

CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG CỦA QUẢ CẦU NANO Gd_2O_3 PHA Eu^{3+} NHẪM ỨNG DỤNG TRONG Y SINH

Nguyễn Thị Ngọc Anh¹, Trần Thị Linh Chi², Phạm Thị Liên^{3,4}, Đỗ Khánh Tùng³,
Nguyễn Thanh Hương^{3,4*}, Trần Kim Anh⁵, Lê Quốc Minh⁵

¹Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, ²Trường Đại học Công nghệ - ĐHQG Hà Nội,

³Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,

⁴Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,

⁵Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng - Trường Đại học Duy Tân

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ được tổng hợp bằng phương pháp hóa học nhiều bước với các tỷ lệ nồng độ mol $[Eu^{3+}]/[Gd^{3+}]$ khác nhau 3, 4, 5, 6 và 7%. Các sản phẩm sau khi tổng hợp được nung ở các nhiệt độ khác nhau 650, 850 và 900 °C. Đặc trưng của các mẫu sau khi tổng hợp và nung được khảo sát bởi nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM), phổ tia X tán xạ năng lượng (EDX) và kỹ thuật phân tích nhiệt vi sai (DTA). Tính chất quang học của các mẫu tổng hợp được khảo sát bằng phương pháp quang phổ phát quang ở nhiệt độ phòng. Kết quả cho thấy $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ thu được có dạng cầu đồng nhất cao với kích thước từ 340 - 440 nm. Các mẫu chế tạo phát quang màu đỏ và đỉnh phát xạ mạnh nhất ở bước sóng 611 nm tương ứng với chuyển dời $^5D_0-^7F_2$ của ion Eu^{3+} . $Gd_2O_3:6\%Eu^{3+}$ được ủ ở 850 °C thể hiện sự phát quang mạnh, đây là một vật liệu có triển vọng trong việc đánh dấu và nhận dạng cho các ứng dụng y sinh.

Từ khóa: Huỳnh quang; quả cầu nano; Gd_2O_3 ; $Gd_2O_3:Eu^{3+}$; tổng hợp hóa học nhiều bước

Ngày nhận bài: 09/9/2020; Ngày hoàn thiện: 02/10/2020; Ngày đăng: 27/11/2020

FABRICATON AND OPTICAL PROPERTIES OF $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ NANOSPHERE FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Nguyen Thi Ngoc Anh¹, Tran Thi Linh Chi², Pham Thi Lien^{3,4}, Do Khanh Tung³,
Nguyen Thanh Huong^{3,4*}, Tran Kim Anh⁵, Le Quoc Minh⁵

¹Hanoi National University of Education,

²VNU University of Engineering and Technology (VNU-UET),

³Institute of Materials Science – VAST,

⁴Graduate University of Science and Technology – VAST,

⁵Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University

ABSTRACT

In this work, $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ was synthesized by a multi-step chemical method with different molar concentration ratios $[Eu^{3+}]/[Gd^{3+}]$ of 3, 4, 5, 6 and 7%. The synthesized products were annealed at different temperatures of 650, 850 and 900 °C. The as-synthesized and annealed samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and differential thermal analysis (DTA) techniques. The optical properties of the synthesized samples were investigated by photoluminescence spectroscopy at room temperature. The results indicate that the synthesized $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ have highly spherical uniform morphology with the size range of 340 - 440 nm. The samples produced red luminescence and the strongest emission peak at 611 nm corresponding to $^5D_0-^7F_2$ transition of Eu^{3+} ions. The synthesized $Gd_2O_3:6\%Eu^{3+}$ annealing at 850 °C exhibited strong luminescence, this is a promising materials in labeling and identification for biomedical applications.

Keywords: Photoluminescence; nanosphere; Gd_2O_3 ; $Gd_2O_3:Eu^{3+}$; multisteps chemical method

Received: 09/9/2020; Revised: 02/10/2020; Published: 27/11/2020

* Corresponding author. Email: nthuongims@gmail.com

1. Giới thiệu

Vật liệu nano phát quang đã trở thành công cụ quan trọng không thể thay thế trong y sinh học với hàng loạt các ứng dụng trong chẩn đoán và chữa trị bệnh [1]-[3]. Các vật liệu phát quang nano như vật liệu nano chấm lượng tử bán dẫn [4], vật liệu nano cacbon [5], [6] và vật liệu nano phát quang chứa đất hiếm [7], [8] được xem như nhóm vật liệu đầy triển vọng để ứng dụng trong y sinh. Vật liệu nano phát quang chứa đất hiếm là một trong những đối tượng được nhiều nhóm quan tâm nghiên cứu nhờ những ưu điểm nổi trội như hiệu suất phát quang cao, thời gian sống huỳnh quang dài [9], [10]. Trong đó, vật liệu huỳnh quang đất hiếm chứa ion kích hoạt Eu^{3+} pha tạp trên mạng nền là Gd_2O_3 có tính chất quang khá nổi trội nhờ khả năng phát quang ở vùng ánh sáng đỏ đặc trưng với vạch phổ hẹp và sắc nét. Với các phương pháp chế tạo vật liệu Gd_2O_3 pha tạp Eu^{3+} khác nhau, hình dạng sản phẩm tạo thành cũng khác nhau, như phương pháp hóa ướt thu được vật liệu dạng ống nano [11], phương pháp tổng hợp hóa học sử dụng polyol cho các sản phẩm dạng phiến [12]. Tuy nhiên, trong ứng dụng y sinh của vật liệu nano, đối tượng được quan tâm nhiều nhất là vật liệu dạng cầu với độ đồng nhất cao, mang lại các ưu điểm trong bọc vỏ, gắn kết sinh học, chức năng hóa... Trong bài báo này, chúng tôi đã tổng hợp vật liệu Gd_2O_3 pha tạp Eu^{3+} dạng cầu bằng phương pháp hóa học nhiều bước với chất tạo khuôn mềm urê và kết hợp với quá trình xử lý nhiệt phù hợp. Các tính chất phát quang của quả cầu nano đã được khảo sát chi tiết nhằm định hướng tới những ứng dụng trong đánh dấu y sinh.

2. Phương pháp nghiên cứu

Trên cơ sở các thí nghiệm đã được tiến hành của nhóm nghiên cứu [13], vật liệu Gd_2O_3 pha tạp Eu^{3+} với các tỷ lệ nồng độ mol của $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{Gd}^{3+}]$ khảo sát là 3, 4, 5, 6 và 7% được chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa học nhiều bước với sự tham gia của urê. Sự

thay đổi trong nghiên cứu này là các tỷ lệ nồng độ của Eu^{3+} được khảo sát một cách hệ thống và sự thay đổi kích thước quả cầu khi tăng thời gian phản ứng cũng được xem xét. Trong quá trình tổng hợp vật liệu, urê đóng vai trò là khuôn mềm giúp hình thành quả cầu. Các hóa chất được sử dụng là những hóa chất có độ tinh khiết cao: Gadolinium (III) nitrate exahydrate ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 99.9% (Sigma-Aldrich), Europium (III) nitrate pentahydrate ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 99.9% (Sigma-Aldrich), Urê (Merck), etanol (Merck), nước khử ion,....

Các dung dịch được pha với nồng độ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,05M, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05M, urê 0,5M. Các bước tiến hành thực nghiệm như sau:

Bước 1: Nhỏ giọt hỗn hợp dung dịch gồm 3,15 ml $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,05M và 60 ml $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05M vào bình cầu dung tích 500 ml chứa dung dịch urê 0,5M. Khuấy đều hỗn hợp dung dịch trong 2 tiếng.

Bước 2: Nâng nhiệt độ dung dịch lên 85 °C và duy trì trong thời gian 80 phút. Sản phẩm thu được là kết tủa màu trắng của $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$, sản phẩm này được rửa và ly tâm 2 lần bằng nước khử ion, 2 lần bằng ethanol và sấy khô ở 70 °C trong vòng 24 giờ.

Vật liệu nền Gd_2O_3 cũng được tổng hợp với các bước tương tự như trên với các chất tham gia phản ứng là $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05M và urê 0,5M.

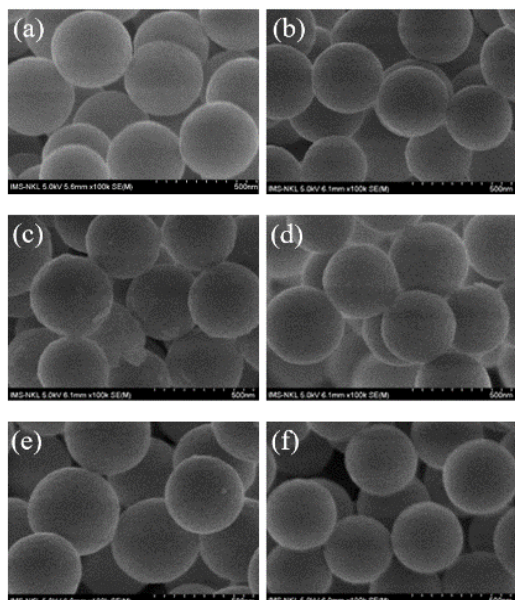
Bước 3: Sản phẩm thu được ở bước 2 tiếp tục được nung theo quy trình ở nhiệt độ cao 650 °C, 850 °C và 900 °C trong thời gian 2h. Sản phẩm nhận được sau quá trình nung là $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Hình thái học, cấu trúc, thành phần và các đặc trưng quang học của vật liệu chế tạo được khảo sát bằng các phép đo FESEM, EDX (Hitachi S4800), X-ray (Equinox 5000), phân tích nhiệt (Labsys evo TG- DTA 1600) và huỳnh quang (Jobin-Yvon iHR550) tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. Kết quả và bàn luận

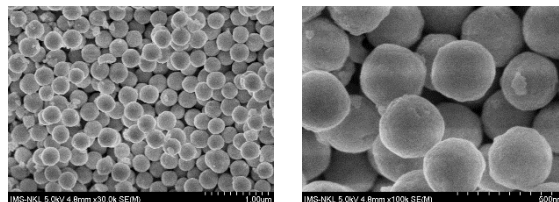
3.1. Kết quả đo FESEM

Hình 1 là kết quả đo FESEM của $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Eu^{3+}$ với các tỷ lệ nồng độ mol $[Eu^{3+}]/[Gd^{3+}]$ là 0; 3; 4; 5; 6; 7% khi được sấy ở 70 °C trong 24 giờ, thang đo 500 nm. Các kết quả FESEM cho thấy mẫu thu được có dạng hình cầu. Các quả cầu tạo thành có kích thước nano với sự đồng đều khá cao. Đường kính của các quả cầu dao động trong khoảng 350 nm đến 440 nm. Khi không pha tạp Eu^{3+} (hình 1a), sản phẩm thu được là những quả cầu nano khá đồng đều với đường kính khoảng 360 nm – 370 nm. Khi pha tạp Eu^{3+} với các tỷ lệ mol khác nhau của $[Eu^{3+}]/[Gd^{3+}]$ là 3; 4; 5; 6; 7% vẫn thu được sản phẩm là các quả cầu đồng đều. Với nồng độ thấp nhất là 3%, kích thước quả cầu nằm vào khoảng 340 nm – 350 nm. Với nồng độ pha tạp 4%, đường kính của quả cầu nano là 370 nm – 380 nm. Khi tăng nồng độ Eu^{3+} lên 5%, quả cầu tăng kích thước lên 390 nm – 400 nm. Sản phẩm thu được khi pha tạp Eu^{3+} 6% có kích thước 420 nm – 430 nm. Tuy nhiên, khi nồng độ pha tạp là 7%, đường kính của quả cầu giảm còn 350 nm – 360 nm.



Hình 1. Ảnh FESEM của mẫu $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Eu^{3+}$ với các tỷ lệ nồng độ $[Eu^{3+}]/[Gd^{3+}]$ là 0% (a), 3% (b), 4% (c), 5% (d), 6% (e), 7% (f) sấy ở 70°C trong 24 giờ.

Khi phân tích sơ bộ các kết quả đo FESEM có thể nhận thấy với nồng độ Eu^{3+} pha tạp là 6 % thu được các quả cầu nano đồng đều nhất, tỷ lệ nồng độ này sẽ được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

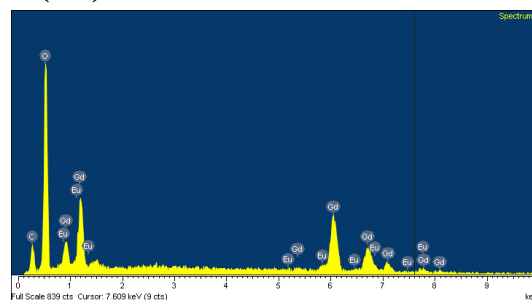


Hình 2. Ảnh FESEM của mẫu $Gd_2O_3:7\%Eu^{3+}$ xử lý nhiệt ở 650°C.

Hình 2 là kết quả đo FESEM của mẫu $Gd_2O_3:7\%Eu^{3+}$ sau khi xử lý ở nhiệt độ 650 °C. Các kết quả cho thấy quả cầu $Gd_2O_3:7\%Eu^{3+}$ có đường kính giảm đi so với khi xử lý ở 70 °C do sự bay hơi của các dung môi hữu cơ và sự phân hủy nhóm OH và CO_3 để tạo thành Gd_2O_3 . Kích thước của quả cầu co lại khoảng 11 - 12% và có đường kính trong khoảng 320 – 330 nm. Bề mặt quả cầu xốp hơn nhưng vẫn giữ được tính toàn khối, không bị nứt, vỡ sau khi xử lý nhiệt.

3.2. Kết quả đo EDX

Hình 3 trình bày kết quả đo EDX của mẫu $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:6\%Eu^{3+}$. Các kết quả cho thấy sự có mặt của Gd, O, C và Eu trong mẫu $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:6\%Eu^{3+}$.

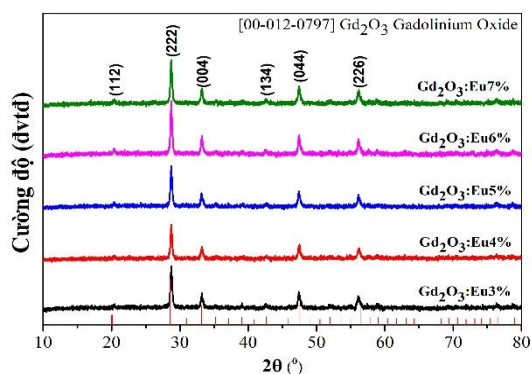


Hình 3. Phổ EDX của $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:6\%Eu^{3+}$

3.3 Kết quả đo X-ray

Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ với các tỷ lệ nồng độ mol $[Eu^{3+}]/[Gd^{3+}]$ là 3; 4; 5; 6; 7% xử lý ở 650 °C được trình bày trong hình 4. Các kết quả từ giải đồ cho thấy khi thay đổi nồng độ pha tạp Eu^{3+} , các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu là đơn pha với cấu trúc lập phương và các đỉnh đặc

trung hoàn toàn phù hợp với thẻ chuẩn (00-012-0797) của Gd_2O_3 . Điện hình ở vị trí góc 2θ là $28,7^\circ$ tương ứng với mặt mạng (222) cho thấy cường độ nhiễu xạ lớn nhất tương ứng với vật liệu Gd_2O_3 pha tạp Eu^{3+} với nồng độ 6%.

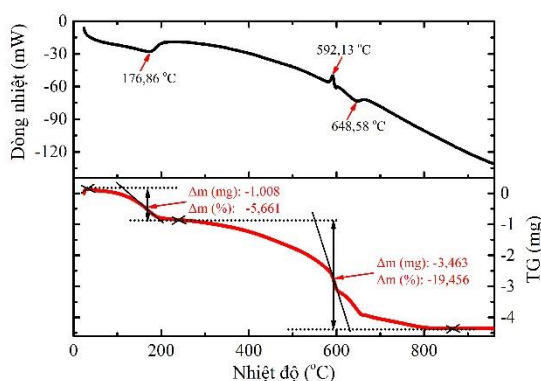


Hình 4. Nhiều xạ tia X của vật liệu $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ với các tỷ lệ nồng độ $[Eu^{3+}]/[Gd^{3+}]$ từ 3 đến 7%

3.4. Kết quả đo TGA

Kết quả đo TGA của mẫu $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : 6\% \text{Eu}^{3+}$ sau khi chế tạo được biểu diễn ở hình 5. Giảm đồ TGA cho thấy sự thay đổi của khối lượng khi nung mẫu lên đến nhiệt độ 950°C trải qua 2 giai đoạn chính:

- Giai đoạn 1: Trong khoảng nhiệt độ từ 23 °C đến 240 °C, khối lượng giảm 5,661% tương ứng với một đỉnh thu nhiệt ở 176,86 °C do sự bay hơi của các phân tử nước.



Hình 5. Phô TGA của $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O: 6\%Eu^{3+}$

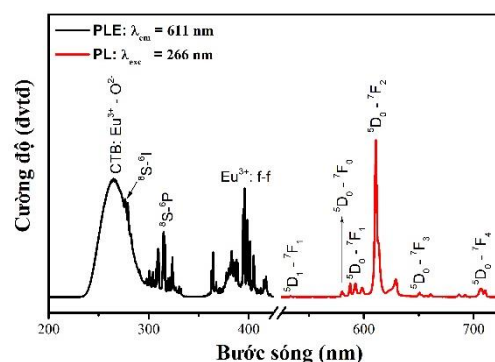
- Giai đoạn 2: Trong khoảng nhiệt độ từ 240 °C đến 880 °C, khối lượng giảm 19,456% với một đỉnh tỏa nhiệt ở 592,13 °C và một đỉnh thu nhiệt ở 648,58 °C do sự phân hủy của các nhóm hydroxyl và cacbonat.

Trên 880 °C không thấy sự thay đổi lớn về khối lượng. Các điểm nhiệt độ trên có thể xem là nhiệt độ chuyển pha của vật liệu, từ đó ta lựa chọn các chế độ xử lý nhiệt của vật liệu ở 650 °C, 850 °C, 900 °C và khảo sát tính chất quang của vật liệu tại các nhiệt độ xử lý này.

3.5. Kết quả đo huỳnh quang

Các phép đo kích thích huỳnh quang (PLE) và huỳnh quang (PL) được thực hiện với các mẫu $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ với các tỷ lệ nồng độ $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{Gd}^{3+}]$ khác nhau và mẫu $\text{Gd}_2\text{O}_3:6\%\text{Eu}^{3+}$ được xử lý ở các nhiệt độ 650, 850 và 900 °C.

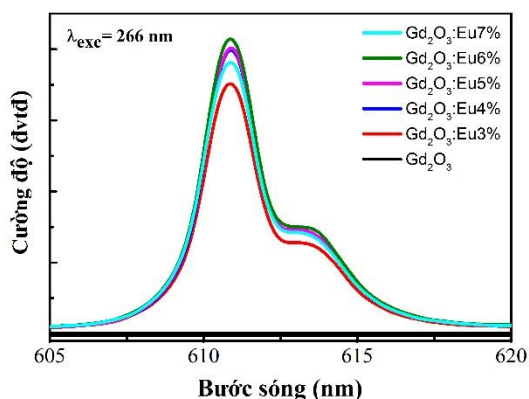
3.5.1. Phổ kích thích huỳnh quang



Hình 6. Phổ kích thích huỳnh quang và huỳnh quang của vật liệu $Gd_2O_3:6\%Eu^{3+}$

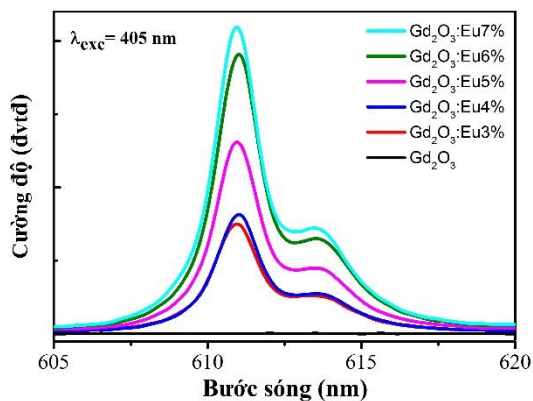
Hình 6 là kết quả đo phổ PLE và PL của vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3:6\%\text{Eu}^{3+}$ được xử lý ở 650°C quan sát ở bước sóng phát xạ 611 nm. Phổ PLE cho thấy hấp thụ mạnh tại bước sóng 266 nm là do chuyển dời điện tử truyền điện tích (CTB) giữa Eu^{3+} - O^{2-} [14], đỉnh hấp thụ yếu 272 và 275 nm tương ứng với dịch chuyển $^8\text{S}_{7/2} - ^6\text{I}_J$ ($J = 11/2, 9/2, 7/2$), đỉnh hấp thụ 305 và 310 nm tương ứng với dịch chuyển $^8\text{S}_{7/2} - ^6\text{P}_J$ ($J = 3/2, 5/2, 7/2$) là các đỉnh hấp thụ đặc trưng của Gd^{3+} [15]. Các dải kích thích tại các bước sóng 394 nm có nguồn gốc từ các tâm Eu^{3+} tương ứng với các chuyển dời điện tử f-f giữa các mức năng lượng thuộc cấu hình 4f6 của Eu^{3+} [15]. Từ kết quả đo phổ PLE của vật liệu, tiến hành đo phổ PL của vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ với bước sóng kích thích tương ứng với vùng hấp thụ đặc trưng của Gd^{3+} và Eu^{3+} là 266 nm và 405 nm.

3.5.2. Phổ huỳnh quang của $Gd_2O_3:Eu^{3+}$



Hình 7. Phổ huỳnh quang của vật liệu $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ với các nồng độ pha tạp khác nhau kích thích ở bước sóng 266 nm

Hình 7 trình bày phổ PL của vật liệu $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ với tỷ lệ nồng độ $[Eu^{3+}]/[Gd^{3+}]$ là 3, 4, 5, 6, và 7% kích thích ở bước sóng 266 nm. Các kết quả cho thấy phổ huỳnh quang thu được ở vùng ánh sáng màu đỏ với các chuyển dời đặc trưng của Eu^{3+} là $^5D_0 - ^7F_n$ với $n = 0, 1, 2, 3$. Các đỉnh phát xạ ở bước sóng 588, 592, 611 và 629 nm tương ứng với các chuyển dời $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$; $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$; $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (hình 5).



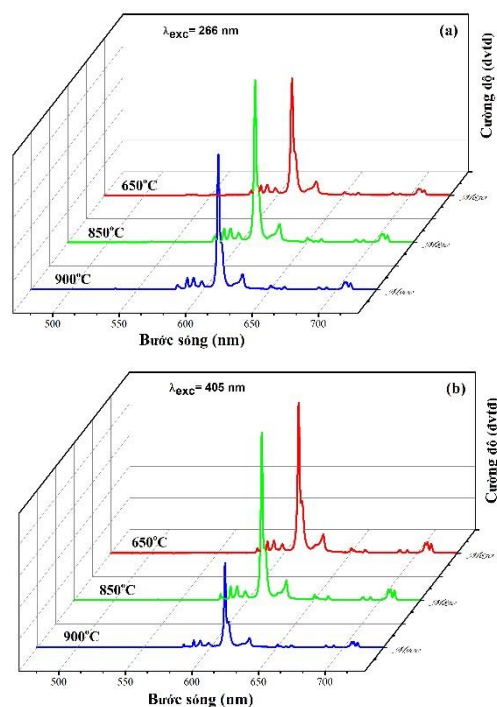
Hình 8. Phổ huỳnh quang của vật liệu $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ với các nồng độ pha tạp khác nhau kích thích ở bước sóng 405 nm

Trong đó, đỉnh có cường độ mạnh nhất ở bước sóng 611 nm. Kết quả thu được cho thấy, khi kích thích ở bước sóng 266 nm, vùng hấp thụ đặc trưng của Gd^{3+} , cường độ phát quang tăng khá tuyến tính với việc tăng nồng độ Eu^{3+} pha tạp vào nền Gd_2O_3 và mẫu

phát quang tốt nhất là mẫu $Gd_2O_3:6\%Eu^{3+}$. Bên cạnh đó, các mẫu Gd_2O_3 pha Eu^{3+} phát quang mạnh có thể do đóng góp của quá trình truyền năng lượng từ Gd^{3+} sang Eu^{3+} .

Trong hình 8, dưới kích thích của bước sóng 405 nm, vẫn thu được các đỉnh phát quang mạnh ở vùng ánh sáng màu đỏ tương ứng với các chuyển dời $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$; $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$; $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ của Eu^{3+} . Khi pha tạp Eu^{3+} , kích thích 405 nm, vùng hấp thụ đặc trưng của Eu^{3+} , cường độ phát quang của vật liệu tăng tỷ lệ thuận với nồng độ Eu^{3+} pha tạp vào nền Gd_2O_3 .

3.5.3. Phổ huỳnh quang của $Gd_2O_3:6\%Eu^{3+}$ xử lý ở nhiệt độ 650, 850 và 900 °C



Hình 9. Phổ huỳnh quang $Gd_2O_3:6\%Eu^{3+}$ xử lý ở các nhiệt độ 650, 850 và 900 °C kích thích ở các bước sóng 266 nm (a) và 405 nm (b)

Hình 9 biểu diễn phổ huỳnh quang của $Gd_2O_3:6\%Eu^{3+}$ được xử lý ở các nhiệt độ 650, 850 và 900 °C với các bước sóng kích thích 266 nm (a) và 405 nm (b). Kết quả cho thấy các đỉnh phát quang cực đại thu được ở các bước sóng 588, 592, 611 và 629 nm. Cường độ phát quang thay đổi theo nhiệt độ xử lý vật liệu. Cụ thể, khi mẫu được kích thích ở cả hai

bước sóng 266 nm và 405 nm thì cường độ đỉnh phát xạ mạnh nhất đối với mẫu được nung ở 850 °C do ở nhiệt độ này, cấu trúc pha của vật liệu đã ổn định.

Từ các kết quả trên cho thấy vật liệu có khả năng phát quang tốt khi xử lý ở nhiệt độ cao, thích hợp cho các ứng dụng trong đánh dấu, nhận dạng y sinh dựa trên hình ảnh huỳnh quang.

4. Kết luận

Đã chế tạo thành công quả cầu nano $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ và $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Eu}^{3+}$ có độ đồng đều cao, đường kính trong khoảng 340 nm – 440 nm khi được sấy ở 70°C. Cấu trúc của vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ khi ủ ở 650°C là đơn pha với cấu trúc lập phương (cubic). Các kết quả huỳnh quang cho thấy vùng phát xạ đặc trưng của vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ là ở vùng ánh sáng đỏ với đỉnh phát quang mạnh nhất ở 611 nm. Khi kích thích ở bước sóng 266 nm và 405 nm, cường độ phát quang tốt nhất đối với mẫu $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 6\% \text{Eu}^{3+}$ nung ở 850 °C.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.03-2017.53. Các tác giả chân thành cảm ơn Phòng thí nghiệm Quang hoá Điện tử, Phòng thí nghiệm Trọng điểm Quốc gia về Vật liệu và Linh kiện Điện tử, Viện Khoa học vật liệu; Phòng thí nghiệm LAN, Trường Đại học Duy Tân đã tạo điều kiện trong việc thực hiện các thí nghiệm và đo đạc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1]. A. Garrido-hernandez, "Synthesis by hydrothermal process of lanthanide orthophosphates for optical applications," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 18, no. 11, pp. 675-684, 2016.
- [2]. R. G. M. Semiannikova, B. Griffiths, K. Khan, L. J. Barber, A. Woolston, Ge. Spain, K. Loga, B. Challoner, R. Patel, M. Raney, A. Swain, J. Thomas, A. Bryant, C. Saffery, N. Fotiadis, S. Guettler, D. Mansfield, A. Melcher, T. Powles, S. Rao, D. Watkins, I. Chau, N. Matthews, F. Wallberg, N. Starling, D. Cunningham, and M. Gerlinger, "CEA expression heterogeneity and plasticity confer resistance to the CEA-targeting bispecific immunotherapy antibody cibisatamab (CEA-TCB) in patient-derived colorectal cancer organoids," *Journal for Immunotherapy of Cancer*, vol. 7, no. 1, pp. 1-14, 2019.
- [3]. I. Mármol, C. Sánchez-de-Diego, A. P. Dieste, E. Cerrada, and M. J. R. Yoldi, "Colorectal carcinoma: A general overview and future perspectives in colorectal cancer," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 18, no.197, pp.1-39, 2017.
- [4]. M. X. Zhao, and E. Z. Zeng, "Application of functional quantum dot nanoparticles as fluorescence probes in cell labeling and tumor diagnostic imaging," *Nanoscale Research Letters*, vol. 10, no. 1, pp. 1-9, 2015.
- [5]. S. Iravani, and R. S. Varma, "Green synthesis, biomedical and biotechnological applications of carbon and graphene quantum dots. A review," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 18, pp. 703-727, 2020, doi: 10.1007/s10311-020-00984-0.
- [6]. N. Panwar, A. M. Soehartono, K. K. Chan, S. Zeng, G. Xu, J. Qu, P. Coquet, K. Yong, and X. Chen, "Nanocarbons for Biology and Medicine: Sensing, Imaging, and Drug Delivery," *Chemical Reviews*, vol. 119, no. 16, pp. 9559-9656, 2019.
- [7]. A. Escudero, A. I. Becerro, C. Carrillo-Carrión, N. O. Núñez, M. V. Zyuzin, M. Laguna, D. González-Mancebo, M. Ocaña, and W. J. Parak, "Rare earth based nanostructured materials: synthesis, functionalization, properties and bioimaging and biosensing applications," *Nanophotonics*, vol. 6, no. 5, pp. 881-921, 2017.
- [8]. H. Dong, S. Du, X. Zheng, G. Lyu, L. Sun, L. Li, P. Zhang, C. Zhang, and C. Yan, "Lanthanide Nanoparticles: From Design toward Bioimaging and Therapy," *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 19, pp. 10725-10815, 2015.
- [9]. V. Kumar, S. Singh, R. K. Kotnala, and S. Chawla, "GdPO₄: Eu³⁺ nanoparticles with intense orange red emission suitable for solar spectrum conversion and their multifunctionality," *Journal of Luminescence*, vol. 146, pp. 486-491, 2014.
- [10]. L. Hernández-adame, A. Méndez-blas, J. Ruiz-garcía, J. R. Vega-acosta, F. J. Medellín-rodríguez, and G. Palestino, "Synthesis, characterization, and photoluminescence properties of Gd³⁺:Tb oxysulfide colloidal particles," *Chemical Engineering Journal*, vol. 258, no. 6, pp. 136-145, 2014.

- [11]. G. Jia, K. Liu, Y. Zheng, Y. Song, M. Yang, and H. You, "Highly Uniform $\text{Gd}(\text{OH})_3$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanotubes: Facile Synthesis and Luminescence Properties," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 6050-6055, 2009.
- [12]. N. M. Maalej, A. Qurashi, A. A. Assadi, R. Maalej, M. N. Shaikh, M. Ilyas, and M. A. Gondal, "Synthesis of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanoplatelets for MRI and fluorescence imaging," *Nanoscale Research Letters*, vol. 10, no. 1, 10:215, 2015.
- [13]. T. K. Anh, N. T. Huong, P. T. Lien, D. K. Tung, V. D. Tu, N. D. Van, W. Strek, and L. Q. Minh, "Great enhancement of monodispersity and luminescent properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}@$ Silica nanospheres," *Materials Science & Engineering B*, vol. 241, pp. 1-8, 2019.
- [14]. A. Jain, G. A. Hirata, M. H. Farías, and F. F. Castellón, "Synthesis and characterization of (3-Aminopropyl)trimethoxy-silane (APTMS) functionalized $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor with enhanced quantum yield," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 6, p. 65601, 2016.
- [15]. W. U. Yanli, X. U. Xianzhu, L. I. Qianlan, and Y. Ruchun, "Synthesis of bifunctional $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals and their applications in biomedical imaging," *Journal of Rare Earths*, vol. 33, no. 5, pp. 529-534, 2015.