

FABRICATION, STUDY OF OPTICAL PROPERTIES AND ENERGY TRANSFER PROCESS OF Eu^{3+} ION- DOPED CdSSe TERNARY SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS

Nguyen Xuan Ca¹, Nguyen Thi Hien¹, Vu Xuan Hoa¹, Nguyen Trung Kien¹, Nguyen Thi Minh Thuy², Nguyen Thanh Tung³, Pham Thi Ngoc Dung³, Pham Minh Tan^{3*}

¹TNU - University of Sciences, ²TNU - University of Education, ³TNU - University of Technology

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	22/8/2022	CdS _{0.5} Se _{0.5} (CdSSe) ternary nanocrystals (NCs) doped with the rare earth Eu^{3+} ions have been successfully fabricated by wet chemical method in ODE solvent. The shape and structure of the NCs were investigated by using transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) measurements. The optical properties of the NCs were investigated through excitation spectroscopy, fluorescence and fluorescence lifetime. The emission spectra of the Eu^{3+} ion doped CdSSe NCs show five emission peaks at 507 nm, 588 nm, 620 nm, 652 nm and 699 nm, corresponding to the excitonic emission of the CdSSe host, and the $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$ and $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$ transitions of Eu^{3+} ion. The energy transfer processes from CdSSe host to Eu^{3+} ions and between the Eu^{3+} ions have been studied and explained in detail. CdSSe NCs doped with Eu^{3+} ions have a much longer lifetime than undoped CdSSe NCs, they have many potential applications in the fields of photovoltaics, photocatalysis and biomarkers.
Revised:	31/8/2022	
Published:	31/8/2022	

KEYWORDS

CdSSe
Nanocrystals
Optical properties
Rare earths
Energy transfer

CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG VÀ QUÁ TRÌNH TRUYỀN NĂNG LƯỢNG TRONG CÁC NANO TINH THỂ BÁN DẪN BA THÀNH PHẦN CdSSe PHA TẠP ION Eu^{3+}

Nguyễn Xuân Ca¹, Nguyễn Thị Hiền¹, Vũ Xuân Hòa¹, Nguyễn Trung Kiên¹, Nguyễn Thị Minh Thủy², Nguyễn Thanh Tùng³, Phạm Thị Ngọc Dung³, Phạm Minh Tân^{3*}

¹Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên, ²Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên

³Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	22/8/2022	Các nano tinh thể (NC) ba thành phần CdS _{0.5} Se _{0.5} (CdSSe) pha tạp ion Eu^{3+} đã được chế tạo thành công bằng phương pháp hoá ướt trong dung môi không liên kết ODE. Hình dạng và cấu trúc của các NC đã được khảo sát thông qua các phép đo hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và nhiễu xạ tia X (XRD). Tính chất quang của các NC đã được nghiên cứu thông qua phổ kích thích huỳnh quang, quang huỳnh quang và thời gian sống huỳnh quang. Phổ phát xạ của các NC CdSSe pha tạp ion Eu^{3+} cho thấy 5 đỉnh phát xạ tại các bước sóng 507 nm, 588 nm, 620 nm, 652 nm và 699 nm tương ứng với phát xạ exciton của nền CdSSe, và các chuyển mức $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$ và $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$ của ion Eu^{3+} . Quá trình truyền năng lượng từ nền CdSSe đến các ion Eu^{3+} và giữa các ion Eu^{3+} đã được nghiên cứu và giải thích chi tiết. Các NC CdSSe pha tạp các ion Eu^{3+} có thời gian sống dài hơn rất nhiều các NC CdSSe không pha tạp, chúng có nhiều tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực quang điện, quang xúc tác và đánh dấu sinh học.
Ngày hoàn thiện:	31/8/2022	
Ngày đăng:	31/8/2022	

TỪ KHÓA

CdSSe
Nano tinh thể
Tính chất quang
Đất hiếm
Truyền năng lượng

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6385>

* Corresponding author. Email: tanpm@tnut.edu.vn

1. Mở đầu

Các vật liệu phát quang thường được pha tạp thêm các ion đất hiếm để tăng cường khả năng phát xạ như các mạng nền thủy tinh silicate, silicate alumino và CAS ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) [1] – [3]. Với mong muốn tạo ra loại vật liệu ứng dụng để làm laser diốt, Larry và các cộng sự đã cùng nhau nghiên cứu và sau đó đã tạo ra loại vật liệu CAS pha tạp kim loại chuyển tiếp Cr^{4+} [4]. Các nghiên cứu khác về các tính chất phát quang của vật liệu pha tạp hoặc đồng pha tạp các ion Eu^{3+} , Er^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} ... cũng đã được tiến hành [5] – [7]. Trong khoảng hai thập niên gần đây, các nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu pha tạp các ion đất hiếm vào trong các nano tinh thể (NC) bán dẫn. Một trong các công bố sớm nhất về NC bán dẫn pha tạp các ion đất hiếm là nghiên cứu về CdSe:Eu của Orlando E. Raola và cộng sự [8]. Các nhà khoa học đã pha tạp thành công các ion Eu^{3+} vào vị trí các ion Cd^{2+} trong các NC CdSe với kích thước khoảng 5 nm bằng cách điều chỉnh nhiệt độ phản ứng. Gijo Jose và các cộng sự [9], [10] đã nghiên cứu thấy hiệu ứng tăng cường huỳnh quang từ các ion Eu^{3+} trong các NC tinh thể CdSe trong nền silica. Các NC bán dẫn CdSe:Eu được chuyển vào nền silica bằng phương pháp Sol-Gel. Bằng việc sử dụng phép đo từ phổ huỳnh quang, kết quả thu được đã cho thấy cường độ phát xạ đặc trưng của Eu tăng lên đáng kể trong các NC CdSe . Nguyên nhân của hiện tượng này là do sự truyền năng lượng tạo ra từ sự tái kết hợp giữa điện tử và lỗ trống trong CdSe sang các ion đất hiếm và sự truyền năng lượng được tạo ra bởi quá trình hồi phục chéo giữa các mức năng lượng giống nhau của ion Eu^{3+} .

Vật liệu nano bán dẫn chứa ion đất hiếm (RE-NCs) có thời gian sống huỳnh quang rất dài (lên đến hàng chục ms), độ dịch chuyển Stock lớn, độ rộng phổ hẹp, thân thiện với cơ thể người và môi trường (khi được bọc bởi các lớp vỏ phù hợp) rất thích hợp cho các ứng dụng trong sinh y học [10] – [12]. Nổi bật là phương pháp đánh dấu huỳnh quang và các phương pháp điều trị quang nhiệt, quang động học dựa vào vật liệu RE-NCs. Với những tiến bộ vượt bậc về tổng hợp vật liệu bằng phương pháp hóa đã phát hiện một số vật liệu nano RE-NCs có hiệu suất phát quang rất cao, lên đến trên 80% [11]. Mặt khác các nguyên tố đất hiếm phát quang mạnh, vạch hẹp trong vùng màu đỏ rất thuận tiện trong các ứng dụng quang điện tử và sinh y học [13]. Hơn nữa bằng cách thay đổi kích thước hạt, thành phần nền và thay đổi các loại tạp đất hiếm phù hợp, các nano RE-NCs có thể phát xạ ở các màu sắc đặc trưng rất phù hợp với lĩnh vực chiếu sáng và các ứng dụng trong nông nghiệp để tăng năng suất cây trồng [14].

Trong bài báo này, chúng tôi chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của các NC ba thành phần CdSSe pha tạp các ion Eu^{3+} . Cơ chế truyền năng lượng từ mạng nền CdSSe đến các ion Eu^{3+} và giữa các ion Eu^{3+} đã được nghiên cứu và giải thích chi tiết. Các NC CdSSe pha tạp các ion Eu^{3+} có thời gian sống dài hơn rất nhiều các NC CdSSe không pha tạp, chúng có nhiều tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực quang điện, quang xúc tác và đánh dấu sinh học.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Bột CdO (99,98%), muối europium acetate hydrate ($\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{H}_2\text{O}$, 99,99%), dung môi 1-octadecene (ODE, 98%), axit oleic (OA, 98%), bột lưu huỳnh (S, 99,9%), bột Selen (S, 99,9%), toluene (99,9%), isopropanol (99,9%) và tri-n-octylphosphine (TOP, 99%) được mua từ hãng Sigma-Aldrich. Tất cả các phản ứng chế tạo các NC được thực hiện trong môi trường khí Ar siêu sạch (99,9995%).

2.2. Chế tạo các nano tinh thể CdSSe:Eu

Dung dịch 1 chứa các ion Cd^{2+} được tạo thành bằng cách hòa CdO với OA và ODE tại nhiệt độ 200°C khuấy trộn trong 60 phút. Dung dịch 2 chứa các ion Eu^{3+} được tạo bằng cách trộn muối $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{H}_2\text{O}$ trong TOP và ODE ở nhiệt độ khoảng 100°C khuấy trộn trong 60 phút. Dung dịch 3 chứa các ion Se^{2-} , S^{2-} được tạo thành bằng cách trộn Se và S (theo tỉ lệ 1/1) trong TOP và ODE tại nhiệt độ 100°C khuấy trộn trong 30 phút. Trộn dung dịch 1 với dung dịch 2 và đun nóng

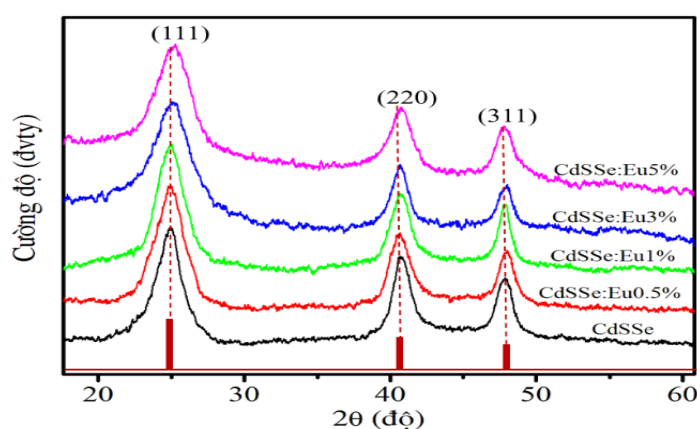
hỗn hợp đến nhiệt độ 280°C. Tại nhiệt độ này, dung dịch 3 được bơm nhanh vào bình phản ứng chứa hỗn hợp hai ion Cd^{2+} và Eu^{3+} tạo ra các NC CdSSe:Eu^{3+} . Mẫu chế tạo xong được để nguội tự nhiên xuống nhiệt độ phòng và ly tâm làm sạch để thực hiện các phép đo tiếp theo.

2.3. Khảo sát các tính chất của NC

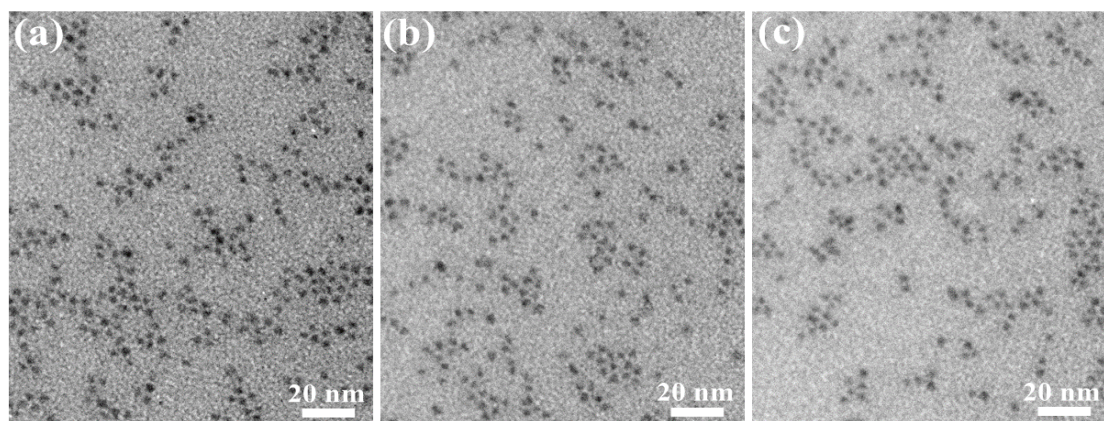
Để nghiên cứu các tính chất quang học, phổ kích thích, quang huỳnh quang và thời gian sống được đo trên thiết bị FLS (hãng Edingburgh, Anh) với nguồn kích là đèn Xe 450W. Hình dạng và hình thái bề mặt của NC được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JOEL-JEM 1010). Cấu trúc tinh thể của các NC được xác định bằng máy đo nhiễu xạ tia X (Siemens, D5005) được trang bị nguồn bức xạ Cu-K α .

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc và hình dạng của các nano tinh thể CdSSe và CdSSe:Eu



Hình 1. Giản đồ XRD của các QD CdS và CdS:Eu với nồng độ Eu khác nhau



Hình 2. Ảnh TEM của các: (a) NC CdSSe , (b) CdSSe:Eu 1% và (c) CdSSe:Eu 5%

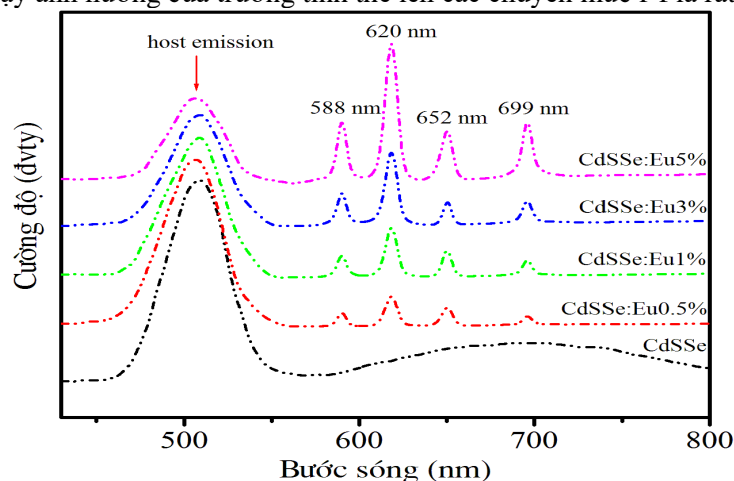
Hình 1 biểu diễn giản đồ nhiễu xạ tia X của các nano tinh thể (NC) CdSSe và CdSSe:Eu với các nồng độ Eu thay đổi từ 0,5-5%. Kết quả quan sát từ hình 1 cho thấy các NC CdSSe và CdSSe:Eu đều có cấu trúc Zin Blende (ZB). Giản đồ nhiễu xạ tia X của các NC cho thấy các đỉnh nhiễu xạ mở rộng hơn do kích thước cỡ nm của chúng. Ba đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các vị trí góc 2θ lần lượt tại 24,89°, 40,73° và 47,83° được gán cho các mặt phẳng mạng (111), (220) và (311) [15]. So với các NC CdSSe thì các đỉnh nhiễu xạ của các NC CdSSe:Eu dịch nhẹ về phía góc 2θ lớn hơn khi tăng nồng độ Eu^{3+} cho thấy xuất hiện ứng suất trong mạng tinh thể và giảm hàng số mạng tinh thể. Sự giảm hàng số mạng của các NC CdSSe:Eu với sự tăng nồng độ Eu là do sự thay thế nhiều hơn

của ion Eu^{3+} với bán kính nhỏ ($0,95\text{\AA}$) [16] cho các ion Cd^{2+} có bán kính lớn hơn ($0,98\text{\AA}$) [16]. Kết quả này chứng tỏ các ion Eu^{3+} đã đi vào được mạng nền của các NC CdSSe.

Để xác định kích thước và hình dạng của các NC, chúng tôi tiến hành chụp ảnh TEM của 3 mẫu CdSSe, CdSSe:Eu 1% và CdSSe:Eu 5%, kết quả được quan sát trên Hình 2. Từ ảnh TEM có thể thấy các NC có hình dạng tựa cầu, kích thước khoảng 5 nm và phân bố khá đồng đều. Kết quả này chứng tỏ toluene phân tán rất tốt các NC. Từ ảnh TEM có thể thấy sự pha tạp ion Eu^{3+} vào các NC CdSSe không làm thay đổi đáng kể kích thước và hình dạng của các NC.

3.2. Tính chất phát xạ

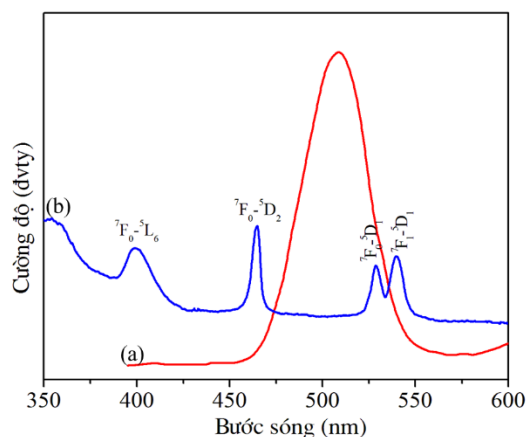
Hình 3 biểu diễn phổ phát xạ của các NC CdSSe và CdSSe:Eu³⁺ với nồng độ Eu thay đổi từ 0,5 - 5% dưới bước sóng kích thích 394 nm. Phổ phát xạ của các NC CdSSe cho thấy 1 dải phát xạ rộng từ 450-550 nm, có đỉnh tại vị trí 507 nm. Dải phát xạ này do các điện tử chuyển từ vùng dẫn tái hợp với các lỗ trống trong vùng hoá trị, còn được gọi là phát xạ exciton. Đỉnh phát xạ rộng có cường độ thấp trong vùng từ 600-900 nm của các NC CdSSe là phát xạ của các trạng thái bề mặt, phát xạ tạp chất hoặc sai hỏng mạng tinh thể. Với các NC CdSSe:Eu bên cạnh phát xạ exciton còn quan sát thấy bốn đỉnh phát xạ ở các bước sóng 588, 620, 652 và 699 nm. Những đỉnh phát xạ này do chuyển điện tử trong các mức $4f^6$ của ion Eu^{3+} từ mức $^5\text{D}_0$ tới các mức $^7\text{F}_1, ^7\text{F}_2, ^7\text{F}_3, ^7\text{F}_4$ tương ứng [17] – [19]. Có thể nhận thấy các chuyển mức trên có đỉnh phổ khá nhọn so với đỉnh phát xạ exciton của nền. Điều này là do các điện tử ở mức $4f^6$ của ion Eu^{3+} được che chắn bởi các lớp $5s^2$ và $5p^6$, vì vậy ảnh hưởng của trường tinh thể lên các chuyển mức f-f là rất nhỏ.



Hình 3. Phổ phát xạ của các NC CdSSe và CdSSe:Eu với nồng độ Eu khác nhau

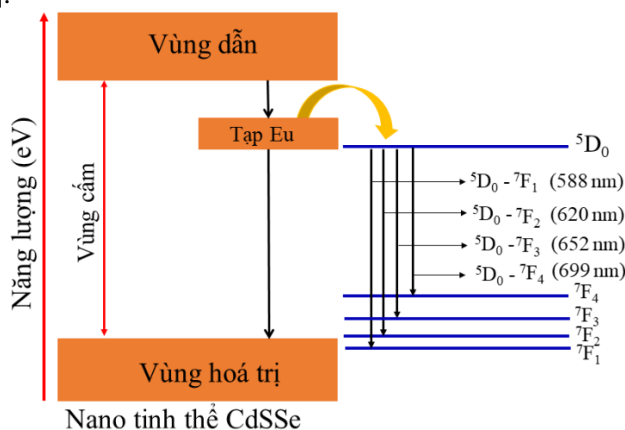
Trong các NC CdSSe pha tạp ion Eu^{3+} , phổ phát xạ xuất hiện đỉnh huỳnh quang tại bước sóng 652 nm tương ứng với chuyển mức $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$. Theo lý thuyết các dịch chuyển này bị cấm bởi quy tắc lọc lựa chẵn – lẻ của Laporte. Tuy nhiên trong nghiên cứu này, sự xuất hiện của các chuyển mức $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$ (652 nm) trong phổ phát xạ của các NC CdSSe pha tạp Eu là do sự trộn hàm sóng của các trạng thái $^7\text{F}_{0,3}$ và trạng thái $^7\text{F}_2$ gây ra nhiễu loạn bậc 3 của trường tinh thể [21]. Trong phổ phát xạ của các NC CdSSe:Eu³⁺, chuyển mức $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ (620 nm) có cường độ lớn nhất, nó được gọi là chuyển mức siêu nhạy cảm [16] do cường độ của nó chịu ảnh hưởng bởi tính chất của môi trường xung quanh nhiều hơn so với cường độ của những chuyển mức lưỡng cực điện khác, trong khi đó cường độ của chuyển mức $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ (là chuyển mức lưỡng cực từ được phép) ít phụ thuộc môi trường xung quanh. Vì vậy tỉ số $R = I(^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1)$ có thể được sử dụng để xác định hiệu suất huỳnh quang trong vật liệu. Các giá trị R thu được với các NC CdSSe:Eu³⁺ nồng độ 0,5%; 1%; 3%; 5% lần lượt là 2,52; 2,97; 2,33; 2,28. Trong phổ phát xạ của ion Eu^{3+} chuyển mức $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ thường được sử dụng để chuẩn hóa phổ phát xạ của ion Eu^{3+} trong các mạng nền

khác nhau [20], [21]. Sự tách vạch phát xạ của chuyển mức này cũng cung cấp các thông tin về các nhóm đối xứng của vật liệu trong lân cận của các ion Eu^{3+} . Với các NC CdSSe:Eu $^{3+}$, chuyển mức $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ không bị tách ra vì vậy có thể kết luận các ion Eu^{3+} có thể đã định xứ tại các vị trí đối xứng lập phương của cấu trúc ZB [21].



Hình 4. Phổ phát xạ của các NC CdSSe và phổ kích thích huỳnh quang của các NC CdSSe:Eu 1%

Như quan sát trong Hình 4 đỉnh kích thích tại 530 nm ($^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_1$) của ion Eu^{3+} bị bao phủ hoàn toàn bởi vùng phát xạ (450-550 nm) của các NC CdSSe. Điều này cho thấy hiệu quả của quá trình truyền năng lượng từ nền CdSSe tới các ion Eu^{3+} là lớn. Quá trình truyền năng lượng từ nền CdSSe tới các ion Eu^{3+} có thể giải thích bởi sơ đồ trong Hình 5. Khi được kích thích bởi bước sóng 394 nm, điện tử từ vùng hoá trị của các NC CdSSe nhảy lên vùng dẫn tạo nên các lỗ trống ở vùng hoá trị và hình thành exciton liên kết. Exciton này di chuyển trong mạng tinh thể CdSSe và có thể bị bắt bởi các ion Eu^{3+} . Trong trường hợp này năng lượng của exciton được truyền tới mức năng lượng của ion Eu^{3+} . Hơn nữa photon phát ra do tái hợp điện tử lỗ trống cũng có thể bị tái hấp thụ bởi các ion Eu^{3+} tại mức $^7\text{F}_0$ do sự che phủ giữa vùng kích thích $^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_1$ của ion Eu^{3+} và phát xạ exciton của NC CdSSe. Sau đó ion Eu^{3+} hồi phục nhanh về mức $^5\text{D}_0$ bởi quá trình đa phonon và cuối cùng hồi phục về trạng thái cơ bản $^7\text{F}_j$ ($j=0-6$) bởi các phát xạ đặc trưng. Vì vậy trong các NC CdSSe:Eu $^{3+}$ mạng nền CdSSe đóng một vai trò như một tâm nhạy cảm với huỳnh quang của ion Eu^{3+} với bước sóng kích thích 394 nm. Quá trình truyền năng lượng hiệu quả từ nền CdSSe đến các ion Eu^{3+} là một bằng chứng rõ ràng, một lần nữa khẳng định rằng các ion Eu^{3+} đã đi được vào mạng nền CdSSe [21].



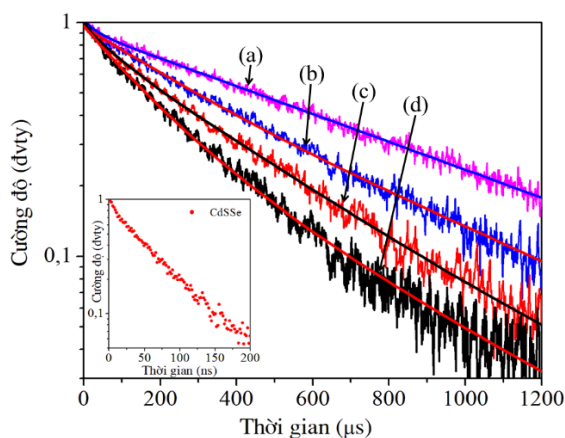
Hình 5. Cấu trúc vùng năng lượng của các NC CdSSe và CdSSe:Eu

Quan sát trong Hình 4 nhận thấy cường độ đỉnh phát xạ của CdSSe giảm nhanh khi tăng của nồng độ Eu^{3+} . Hiệu suất của quá trình truyền năng lượng từ nền CdSSe tới các ion Eu^{3+} có thể được xác định thông qua phương trình [19], [22].

$$\eta_{\text{ET}} = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

Trong đó, I và I_0 là cường độ phát xạ tích phân của đỉnh phát xạ 507 nm của các NC CdSSe khi có mặt và vắng mặt của ion Eu^{3+} . Từ phổ phát xạ của các NC CdSSe: Eu^{3+} các giá trị η_{ET} được tính toán và cho bởi Bảng 1. Kết quả thu được cho thấy hiệu suất của quá trình truyền năng lượng tăng từ 18,75% đến 62,5% khi nồng độ ion Eu^{3+} tăng từ 0,5 - 5%. Giá trị của η_{ET} tăng chứng tỏ tốc độ truyền năng lượng tăng từ CdSSe đến ion Eu^{3+} và không xảy ra hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ khi nồng độ Eu lên tới 5%.

3.3. Huỳnh quang phân giải thời gian



Hình 6. Đường cong huỳnh quang phân giải thời gian của mức ${}^5\text{D}_0$ của các NC CdSSe:Eu thu tại bước sóng 620 nm (chuyển mức ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) dưới bước sóng kích thích 560 nm. Hình bên trong là đường cong huỳnh quang phân giải thời gian của đỉnh 507 nm của các NC CdSSe.

Hình 6 biểu diễn đường cong phân giải thời gian của mức ${}^5\text{D}_0$ cho một số mẫu. Những đường cong này được thu tại bước sóng phát xạ 620 nm (chuyển mức ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) dưới bước sóng kích thích 560 nm. Để xác định thời gian sống đối với các NC, đường cong suy giảm huỳnh quang được làm khớp với ba hàm e mũ, biểu diễn bởi phương trình [19], [22]:

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 A_i e^{-t/\tau_i} \quad (2)$$

Thời gian sống PL có thể được tính từ biểu thức:

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^3 A_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^3 A_i \tau_i} \quad (3)$$

Kết quả làm khớp đường cong suy giảm huỳnh quang của các NC với phương trình (2) thu được các giá trị của thời gian phân rã τ_1 , τ_2 , τ_3 . Thời gian sống huỳnh quang τ được xác định theo phương trình (3), các giá trị làm khớp và tính toán được cho trong bảng 1. Với các NC CdSSe thời gian sống huỳnh quang có giá trị là 59 ns. Với các NC CdSSe pha tạp Eu, các giá trị τ_{exp} được cho bởi Bảng 1, giảm từ 698 - 263,7 μs khi nồng độ Eu^{3+} tăng từ 0,5-5%. Chúng ta đã biết rằng thời gian sống của mức kích thích bất kỳ có thể được tính toán bởi lí thuyết J-O [16], [20]. Với NC CdS: Eu^{3+} , sử dụng lý thuyết J-O [16], [21], thời gian tính toán τ_{cal} của mức ${}^5\text{D}_0$ với

các mẫu được cho bởi Bảng 1. Các dữ liệu cho thấy rằng thời gian sống thực nghiệm nhỏ hơn thời gian sống tính toán cho mọi trường hợp. Tỷ số giữa τ_{exp} và τ_{cal} liên quan đến quá trình truyền năng lượng [19].

Lý thuyết J-O xem xét tất cả chuyển mức từ $^5D_0 \rightarrow ^7F_i$ là bức xạ, tuy nhiên trong thực tế luôn có quá trình truyền năng lượng không phát xạ giữa các ion Eu^{3+} . Tốc độ truyền năng lượng (W_{ET}) và hiệu suất lượng tử (η) của quá trình truyền năng lượng không phát xạ giữa các ion Eu^{3+} được tính toán bởi phương trình [14], [16]:

$$W_{ET} = \frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_{cal}} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{cal}} \times 100 \quad (5)$$

Kết quả tính toán cho W_{ET} và η được cho bởi Bảng 1. Có thể thấy rằng tốc độ truyền năng lượng tăng dần đến tương tác giữa các ion Eu^{3+} tăng khi nồng độ tạp tăng. Kết quả này cũng dẫn đến giảm thời gian sống cũng như hiệu suất truyền năng lượng giữa các ion Eu^{3+} . Điều này có thể giải thích là do khi tăng nồng độ Eu thì khoảng cách giữa các ion gần hơn, dẫn đến tăng cường cơ chế tái hấp thụ giữa các ion Eu^{3+} .

Bảng 1. Các giá trị thời gian sống thực nghiệm (τ_{exp}), thời gian sống tính toán (τ_{cal}) và các tham số truyền năng lượng trong các NC CdSSe:Eu.

Mẫu	τ_{cal}	τ_{exp}	η (%)	W_{ET} (s ⁻¹)	η_{ET} (%)
CdSSe	-	59 ns	-	-	-
CdSSe:Eu0,5%	799,5	698 μ s	87,3	181,9	18,75
CdSSe:Eu1%	759,8	491,3 μ s	64,7	719,3	34,67
CdSSe:Eu3%	739,4	372,6 μ s	50,4	1331,9	47,5
CdSSe:Eu5%	710,5	263,7 μ s	37,1	2384,7	62,5

4. Kết luận

Các nano NC CdS_{0,5}Se_{0,5} pha tạp Eu^{3+} với nồng độ thay đổi từ 0,5 - 5% đã được chế tạo thành công bằng phương pháp hoá ướt. Các NC chế tạo được đều có cấu trúc ZB, có hình dạng tựa cầu và kích thước khoảng 5 nm. Sự pha tạp các ion Eu^{3+} với nồng độ lên đến 5% không làm thay đổi hình dạng, kích thước và cấu trúc của các NC CdSSe. Bên cạnh phổ phát xạ của nền CdSSe tại 507 nm, phổ phát xạ của các NC CdSSe pha tạp Eu^{3+} còn quan sát thấy 4 đỉnh phát xạ tại các bước sóng 566 nm, 620 nm, 652 nm và 699 nm tương ứng với chuyển mức $^5D_0 - ^7F_1$, $^5D_0 - ^7F_2$, $^5D_0 - ^7F_3$ và $^5D_0 - ^7F_4$ của ion Eu^{3+} . Cường độ huỳnh quang của các ion Eu^{3+} được tăng cường đáng kể nhờ quá trình truyền năng lượng từ nền CdSSe. Hiệu suất của quá trình truyền năng lượng này tăng từ 18,75 đến 62,5% khi nồng độ ion Eu^{3+} tăng từ 0,5 - 5%. Các NC CdSSe pha tạp các ion Eu^{3+} có thời gian sống dài hơn rất nhiều (lên đến vài trăm μ s) so với các NC CdSSe không pha tạp (chỉ 59 ns), điều này giúp chúng có nhiều tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực quang điện, quang xúc tác và đánh dấu sinh học.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2021-TNA-06 và B2022-TNA- 36.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/REFERENCES

- [1] G. Tiwari, N. Brahme, D. P. Bisen, S. K. Sao, and R. Sharma, "Thermoluminescence and Mechanoluminescence Properties of UV- Irradiated Ca₂Al₂SiO₇: Ce³⁺, Tb³⁺ Phosphor," *Physics Procedia*, vol. 76, pp. 53-58, 2015.
- [2] F. C. Lu, L. J. Bai, W. Dang, Z. P. Yang, and P. Lin, "Structure and Photoluminescence of Eu²⁺ Doped Sr₂Al₂SiO₇ Cyan-Green Emitting Phosphors," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 4, pp. 27-30, 2014.

- [3] G. Li, M. Li, L. Li, H. Yu, H. Zou, L. Zou, S. Gan, and X. Xu, "Luminescent properties of $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Ce^{3+} , Eu^{2+} phosphors for near UV-excited white light-emitting diodes," *Materials Letters*, vol. 65, pp. 3418-3420, 2011.
- [4] D. M. Laary, H. A. Toomas, and H. T. C. Bruce, "Crystal growth and spectroscopic properties of Cr^{4+} in $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ and $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$," *Optical Material*, vol. 1, pp. 91-100, 1992.
- [5] W. Pan, G. Ning, Y. Lin, and X. Yang, "Sol-gel processed Ce^{3+} , Tb^{3+} codoped white emitting phosphors in $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$," *Journal of Rare Earths*, vol. 26, pp. 207-210, 2008.
- [6] Y. Gong, Y. Wang, Y. Li, and X. Xu, " Ce^{3+} , Dy^{3+} Co-Doped White-Light Long-Lasting Phosphor: $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ Through Energy Transfer," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, pp. 208-211, 2010.
- [7] V. D. Phan, X. Q. Vu, D. T. Luong, P. T. Vu, X. C. Nguyen, X. H. Vu, and V. T. Ho, "Energy transfer and white light emission of KGdF_4 polycrystalline co-doped with $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ions," *Optical Materials*, vol. 92, pp. 174-180, 2019.
- [8] O. E. Raola and G. F. Strouse, "Synthesis and Characterization of Eu-Doped Cadmium Selenide Nanocrystals," *Nano Lett.*, no. 2, pp. 1443-1447, 2002.
- [9] G. Jose, G. Jose, V. Thomas, C. Joseph, M. A. Ittyachen, and N. V. Unnikrishnan, "Fluorescence enhancement from Eu^{3+} ions in CdSe nanocrystal containing silica matrix hosts," *Materials Letters*, vol. 57, pp. 1051-1055, 2003.
- [10] G. Jose, G. Jose, V. Thomas, C. Joseph, M. A. Ittyachen, and N. V. Unnikrishnan, "Optical Characterization of Eu^{3+} Ions in CdSe Nanocrystal Containing Silica Glass," *Journal of Fluorescence*, vol. 14, pp. 733-738, 2004.
- [11] J. Cichos, M. Karbowski, D. Hreniak, and W. Stręk, "Influence of coating on the photoluminescence of Tb^{3+} doped ZnSe/ZnS core-shell quantum dots," *Journal of rare earths*, vol. 34, pp. 828-832, 2016.
- [12] W. Jeong, K. S. Hui, K. N. Hui, Y. R. Cho, and K. M. Cho, "Tunable emission properties of CdSe/CdS quantum dots by Ce doping," *J. Mater. Sci.: Mater Electron*, vol. 28, pp. 17331-17337, 2017.
- [13] S. Das and K. C. Mandal, "Optical downconversion in rare earth (Tb^{3+} and Yb^{3+}) doped CdS nanocrystals," *Materials Letters*, vol. 66, pp. 46-49, 2012.
- [14] N. D. Vinh, P. M. Tan, P. V. Do, S. Bharti, V. X. Hoa, N. T. Hien, N. T. Luyen, and N. X. Ca, "Effect of dopant concentration and the role of ZnS shell on optical properties of Sm^{3+} doped CdS quantum dots," *RSC Advances*, vol. 11, pp. 7961-7971, 2021.
- [15] Y. Kelestemur, D. Dede, K. Gungor, C. F. Usanmaz, O. Erdem, and H. V. Demir, "Alloyed Heterostructures of $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ Nanoplatelets with Highly Tunable Optical Gain Performance," *Chem. Mater.*, vol. 29, pp. 4857-4865, 2017.
- [16] P. M. Tan, N. X. Ca, N. T. Hien, H. T. Van, P. V. Do, L. D. Thanh, V. H. Yen, V. P. Tuyen, Y. Peng, and P. T. Tho, "New insights on the energy transfer mechanisms of Eu-doped CdS quantum dots," *Phys.Chem.Chem.Phys*, vol. 22, pp. 6266-6274, 2020.
- [17] M. Prasun, M. S. Chad, M. Y. Adrienne, N. L. Daniel, H. W. David, and P. Stephane, "Lanthanide sensitization in II-VI semiconductor materials: a case study with terbium (III) and europium (III) in zinc sulfide nanoparticles," *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, pp. 4031-4041, 2011.
- [18] H. Akazawa and H. Shinjima, "Switching photoluminescence channels between dopant Eu^{2+} and Eu^{3+} ions in ZnO thin films by varying the post-annealing conditions," *J. Appl. Phys*, vol. 120, pp. 1-8, 2016.
- [19] S. Xu, P. Li, Z. Wang, T. Li, Q. Bai, J. Sun, and Z. Yang, "Luminescence and energy transfer of $\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ in LiBaBO_3 phosphors with tunable-color emission," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 9112-9121, 2015.
- [20] K. Binnemans, "Interpretation of europium(III) spectra," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 295, pp. 1-45, 2015.
- [21] D. V. Phan, V. X. Quang, H. V. Tuyen, T. Ngoc, V. P. Tuyen, L. D. Thanh, N. X. Ca, and N. T. Hien, "Structure, optical properties and energy transfer in potassium-alumino-borotellurite glasses doped with Eu^{3+} ions," *J. Lumin.*, vol. 216, 2019, Art. no. 116748.
- [22] N. Liu, W. Zhou, L. Xu, L. Tong, J. Zhou, W. Su, Y. Yu, J. Xu, and Z. Ma, "Enhanced luminescence of $\text{ZnSe}:\text{Eu}^{3+}/\text{ZnS}$ core-shell quantum dots," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, pp. 2353-2356, 2012.