

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG VÀ QUÁ TRÌNH TRUYỀN NĂNG LƯỢNG TRONG CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ BÁN DẪN ZnO PHA TẠP ION Eu^{3+}

Study of the optical properties and energy transfer process in Eu^{3+} ion-doped ZnO semiconductor quantum dots

Phạm Thị Thủy*, Lê Thị Thanh Thúy

Trường Đại học Sài Gòn

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, các chấm lượng tử ZnO pha tạp Eu^{3+} với nồng độ từ 0.5 đến 4.0 mol% được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa trong môi trường nước. Cấu trúc và thành phần của vật liệu được nghiên cứu bằng giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ tán xạ năng lượng tia X. Kết quả cho thấy các chấm lượng tử thu được có cấu trúc wurtzite và ion Eu^{3+} được pha tạp thành công vào mạng tinh thể ZnO. Phổ hấp thụ UV-Vis cho thấy sự dịch đỏ của đỉnh hấp thụ khi tăng nồng độ Eu^{3+} , phản ánh sự giảm nhẹ độ rộng vùng cấm. Phổ huỳnh quang ghi nhận các vạch hẹp đặc trưng của ion Eu^{3+} . Kết quả đo thời gian sống phát quang trung bình (τ) cho thấy sự giảm dần của τ khi tăng nồng độ pha tạp, phù hợp với cơ chế truyền năng lượng và dập tắt không bức xạ giữa các ion Eu^{3+} . Cơ chế truyền năng lượng từ nền ZnO sang ion Eu^{3+} được phân tích, làm rõ vai trò của ZnO như nguồn hấp thụ và truyền năng lượng hiệu quả cho các mức phát xạ nội $4f$ của Eu^{3+} . Những kết quả này khẳng định tiềm năng ứng dụng của ZnO: Eu^{3+} trong các thiết bị phát quang, hiển thị và cảm biến quang học.

Từ khóa: chấm lượng tử, Eu^{3+} , ZnO, tính chất quang, truyền năng lượng.

Abstract

In this study, Eu^{3+} -doped ZnO quantum dots with concentrations ranging from 0.5 to 4.0 mol% were synthesized by the co-precipitation method in aqueous medium. The structure and composition of the materials were studied by X-ray diffraction and energy dispersive X-ray spectroscopy, which showed that the obtained quantum dots had a wurtzite structure and Eu^{3+} was successfully doped into the ZnO crystal lattice. The UV-Vis absorption spectrum showed a red shift of the absorption peak with increasing Eu^{3+} concentration, reflecting a slight decrease in the band gap. The photoluminescence spectrum recorded narrow lines characteristic of Eu^{3+} ions. The photoluminescence lifetime (τ) measurements showed a gradual decrease of the average τ with increasing doping concentration, consistent with the mechanism of energy transfer and non-radiative quenching between Eu^{3+} ions. The mechanism of energy transfer from ZnO substrate to Eu^{3+} ions is analyzed, clarifying the role of ZnO as an efficient absorber and energy transfer source for the $4f$ internal emission levels of Eu^{3+} . These results confirm the potential application of ZnO: Eu^{3+} in luminescent devices, displays and optical sensors.

Keywords: quantum dots, Eu^{3+} , ZnO, optical properties, energy transfer.

*Tác giả liên hệ: phamthithuy@sgu.edu.vn

1. Mở đầu

Chấm lượng tử (QD) bán dẫn là các hạt có kích thước dao động từ vài đến vài chục nm, trong đó các hạt mang điện bị giới hạn chuyển động theo ba chiều không gian, tạo ra các mức năng lượng rời rạc tương tự nguyên tử [1, 2]. Nhờ hiệu ứng giam giữ lượng tử, các QD có thể điều chỉnh phổ hấp thụ và phát xạ bằng cách thay đổi kích thước hạt, cấu trúc hoặc thành phần vật liệu. Chúng sở hữu các đặc tính quang học nổi bật như phổ phát xạ hẹp, độ lệch Stokes nhỏ, hiệu suất lượng tử cao và khả năng chống suy giảm quang [3, 4]. Các QD đã và đang được ứng dụng rộng rãi trong thiết bị hiển thị, cảm biến sinh học, năng lượng mặt trời, và gần đây là trong công nghệ lượng tử [4, 5]. Việc phát triển các hệ QD mới, đặc biệt là các QD không chứa kim loại độc hại, đang là hướng nghiên cứu tiềm năng nhằm đáp ứng yêu cầu về hiệu suất và an toàn môi trường.

Chấm lượng tử ZnO là các hạt nano bán dẫn thuộc nhóm oxide kim loại, có độ rộng vùng cấm ~ 3.3 eV và năng lượng kích thích lớn (~ 60 meV) ở nhiệt độ phòng [6]. Các QD ZnO có các đặc tính quang và điện tử thay đổi đáng kể so với vật liệu khối. Nhờ vào khả năng phát quang mạnh, phổ phát xạ có thể điều chỉnh, và độ bền hóa học cao, các QD ZnO đã thu hút sự quan tâm trong nhiều ứng dụng như cảm biến sinh học, hiển thị huỳnh quang, thiết bị phát quang và thu năng lượng mặt trời [7, 8]. Ưu điểm nổi bật của các QD ZnO là khả năng tổng hợp đơn giản, chi phí thấp, thân thiện với môi trường và dễ pha tạp hoặc biến tính bề mặt để cải thiện hiệu suất phát xạ. Gần đây, các nghiên cứu tập trung vào việc cải thiện hiệu suất phát quang, khắc phục sai hỏng bề mặt và tối ưu hóa các tính chất điện tử của các QD ZnO để phục vụ các ứng dụng quang – điện tử và y sinh tiên tiến [6, 9].

Ion đất hiếm hóa trị ba Europi (Eu^{3+}) là một trong những ion phát quang được nghiên cứu nhiều nhất trong lĩnh vực vật liệu nhờ khả năng phát xạ đỏ mạnh thông qua các chuyển dời trong lớp $4f-4f$, đặc biệt là chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [10, 11]. Các chuyển dời này ít bị ảnh hưởng bởi trường tinh thể xung quanh, tạo ra phổ phát xạ hẹp, đơn sắc và bền vững với thời gian. Khi được pha tạp vào mạng nền ZnO, các ion Eu^{3+} không chỉ bổ sung phát xạ đỏ đặc trưng mà còn mở rộng phổ ứng dụng quang học của vật liệu [8, 12]. Sự pha tạp này tạo nên hệ vật liệu phát quang hai kênh: một kênh từ ZnO và một kênh từ Eu^{3+} , cho phép điều chỉnh phổ phát xạ linh hoạt bằng cách thay đổi bước sóng kích thích [13]. Ngoài ra, Eu^{3+} còn có vai trò như các tâm bắt giữ điện tử, giúp giảm tái kết hợp không bức xạ và nâng cao hiệu suất lượng tử. Các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng ZnO: Eu^{3+} có hiệu suất quang xúc tác vượt trội so với ZnO không pha tạp, do tăng khả năng hấp thụ ánh sáng và phân tách tải điện hiệu quả hơn [12, 14]. Những ưu điểm này khiến hệ ZnO: Eu^{3+} trở thành vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng trong hiển thị, chiếu sáng rắn, cảm biến sinh học và năng lượng tái tạo.

Trong nghiên cứu này, các QD ZnO pha tạp ion Eu^{3+} với nồng độ thay đổi được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa trong môi trường nước. Các mẫu được tinh chế và nghiên cứu các đặc trưng bằng các phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ năng lượng tia X, phổ hấp thụ UV-Vis và phổ huỳnh quang để khảo sát cấu trúc, thành phần và tính chất quang. Ảnh hưởng của nồng độ pha tạp đến cấu trúc và tính chất quang của vật liệu đã được nghiên

cứu. Đồng thời, cơ chế truyền năng lượng từ ZnO sang các ion Eu^{3+} cũng được nghiên cứu và giải thích chi tiết.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Kẽm axetat dihydrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), natri hydroxit (NaOH), europi nitrat pentahydrat ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) và chất hoạt động bề mặt Polyvinylpyrrolidone (PVP) được mua từ hãng Sigma-Aldrich và sử dụng trực tiếp mà không qua tinh chế thêm. Nước khử ion được dùng làm dung môi trong toàn bộ quá trình tổng hợp.

2.2. Quy trình tổng hợp các QD ZnO pha tạp Eu^{3+}

Các QD ZnO pha tạp Eu^{3+} (ký hiệu: $\text{ZnO}:\text{xEu}^{3+}$, với $\text{x} = 0.5\text{--}4.0\text{ mol\%}$) được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa trong môi trường nước. Một lượng thích hợp $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong nước khử ion và khuấy từ liên tục ở nhiệt độ phòng trong vòng 30 phút để tạo dung dịch tiền chất. Tiếp theo, chất hoạt động bề mặt PVP được bổ sung để ngăn ngừa sự kết tụ của các hạt và dung dịch được khuấy trong 30 phút để đảm bảo sự đồng nhất. Đồng thời, NaOH được hòa tan riêng biệt trong nước khử ion và khuấy từ trong 15 phút. Dung dịch NaOH sau đó được nhỏ giọt từ từ vào dung dịch chứa các ion kim loại dưới khuấy liên tục, đồng thời duy trì độ pH=12 cho đến khi hình thành kết tủa trắng. Hệ phản ứng tiếp tục được khuấy thêm trong 1 giờ để đảm bảo quá trình phản ứng hoàn tất và các hạt nano được hình thành ổn định.

Kết tủa thu được được ly tâm ở 5000 vòng/phút trong 10 phút, sau đó rửa nhiều lần bằng nước khử ion để loại bỏ hoàn toàn các ion Na^+ và CH_3COO^- dư thừa. Sản phẩm sau rửa được đem sấy khô trong tủ sấy ở 60°C qua đêm. Cuối cùng, bột khô được nghiền nhẹ để thu được vật liệu dạng bột mịn.

2.3. Phương pháp phân tích

Cấu trúc tinh thể của các QD được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị SIMEMS D5005 (Bruker, Đức) với bức xạ $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54056\text{ \AA}$). Thành phần nguyên tố của mẫu được phân tích bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX, model JEOL JSM-5610). Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV–Vis) được ghi nhận bằng máy Jasco V-770 (Varian). Phổ phát quang (PL) và đường cong thời gian sống huỳnh quang được đo bằng hệ thống quang phổ FLS1000 tích hợp đèn Xe 450 W. Tất cả các phép đo đều được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

3. Kết quả và thảo luận

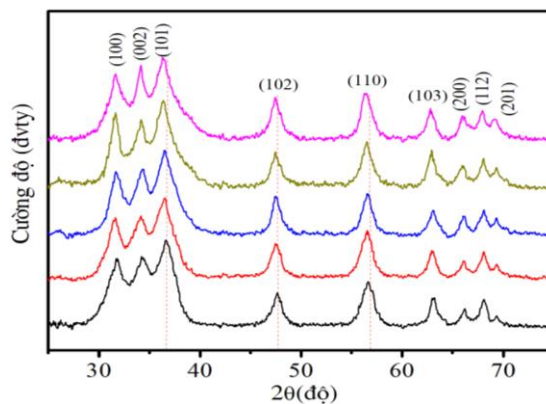
3.1. Phân tích cấu trúc và thành phần

Hình 1 biểu diễn giản đồ nhiễu xạ tia X của các QD ZnO không pha tạp và pha tạp ion Eu^{3+} . Với các QD ZnO không pha tạp xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ghi nhận tại các góc nhiễu xạ 2θ và các mặt phẳng tương ứng, lần lượt là 31.63 (100); 34.42 (002); 36.16 (101); 47.41 (102); 56.45 (110); 62.70 (103); 66.07 (200); 67.67 (112) và 68.81 (201). Các đỉnh nhiễu xạ

tia X của mẫu ZnO phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS 36-1451 [8, 15]. Kết quả này chứng tỏ các QD ZnO có cấu trúc lục giác (wurtzite). Sự mở rộng được quan sát thấy ở tất cả các đỉnh XRD do kích thước nm của mẫu ZnO. Giảm độ nhiễu xạ tia X của các QD ZnO pha tạp Eu^{3+} cũng có các đỉnh nhiễu xạ tương tự QD ZnO, chứng tỏ các QD ZnO pha tạp Eu^{3+} cũng có cấu trúc lục giác. Hình ảnh ô cơ sở của ZnO pha tạp Eu^{3+} có cấu hình lục giác được minh họa trong Hình 2. Các đỉnh nhiễu xạ của các QD ZnO pha tạp Eu^{3+} dịch chuyển nhẹ về phía các góc nhiễu xạ 2θ nhỏ hơn khi tăng nồng độ pha tạp. Sự dịch chuyển này được cho là do sự thay thế các ion Zn^{2+} với bán kính nhỏ hơn (0.74 Å) bằng các ion Eu^{3+} với bán kính lớn hơn (0.95 Å), dẫn đến tăng hằng số mạng [8, 16]. Sự thay thế này làm căng mạng ZnO, gây ra sự giãn nở nhỏ và sự dịch chuyển tương ứng trong các đỉnh nhiễu xạ về phía các góc thấp hơn (do khoảng cách giữa các nguyên tử lớn hơn). Kích thước tinh thể (D) của các QD được xác định từ sự mở rộng của các đỉnh nhiễu xạ, sử dụng phương trình Debye-Scherrer [17]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Trong đó, λ là bước sóng tia X, β là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ (100), và θ là góc nhiễu xạ Bragg.



Hình 1. Giảm độ nhiễu xạ tia X của các QD ZnO và ZnO pha tạp Eu^{3+} lần lượt 0.5, 1, 2 và 4% từ dưới lên

Đối với cấu trúc wurtzite, hằng số mạng a và c có thể được tính toán bằng định luật Bragg. Hằng số mạng liên quan đến chỉ số Miller (h, k, l) theo công thức sau [17, 18]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Với d_{hkl} được xác định bởi phương trình Bragg [18]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3)$$

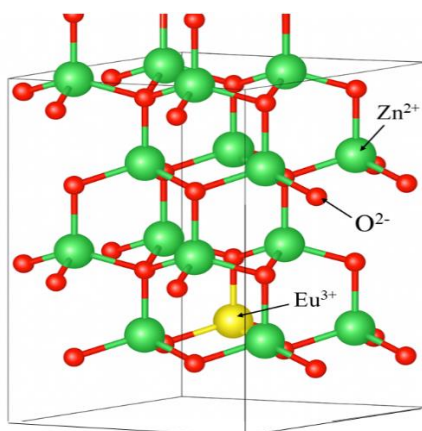
Thể tích ô cơ sở của cấu trúc lục giác được tính toán thông qua các hằng số mạng a và c theo phương trình [18]:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (4)$$

Các thông số được tính toán từ dữ liệu XRD, bao gồm a , c , 2θ , β , V , và D được trình bày trong Bảng 1.

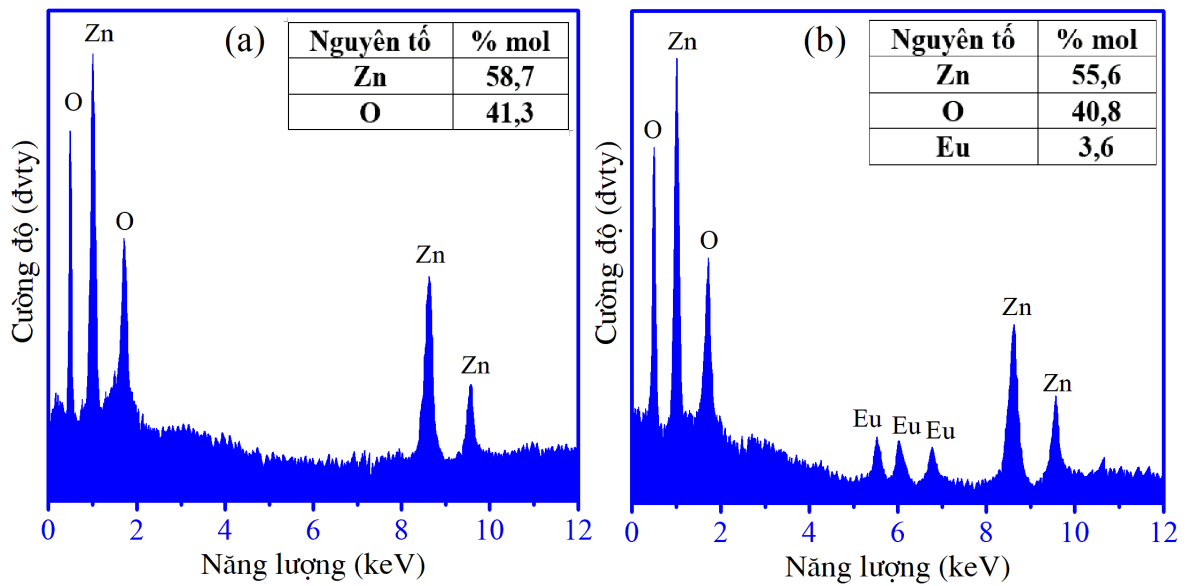
Bảng 1. Các tham số mạng tinh thể của các QD ZnO pha tạp ion Eu^{3+} .

Mẫu	a (Å)	c (Å)	2θ (101)	$\beta \times 10^{-2}$ (rad)	$V(\text{Å}^3)$	D (nm)
ZnO	3.249	5.627	36.16°	3.14	51.44	4.65
ZnO:Eu0.5%	3.252	5.633	36.14°	3.05	51.59	4.78
ZnO:Eu1%	3.254	5.636	36.10°	3.08	51.68	4.73
ZnO:Eu2%	3.257	5.641	36.07°	3.11	51.82	4.70
ZnO:Eu4%	3.259	5.645	36.01°	3.09	51.92	4.71



Hình 2. Ô cơ sở của các QD ZnO pha tạp ion Eu^{3+} với cấu trúc lục giác

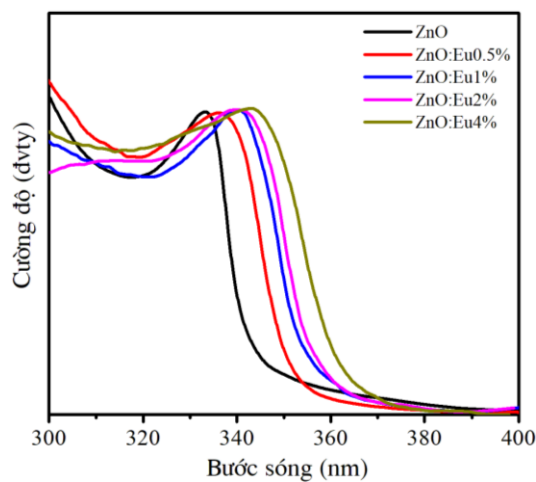
Phổ tán xạ năng lượng (EDX) của mẫu ZnO tinh khiết và ZnO pha tạp Eu^{3+} 4% được trình bày trong Hình 3. Phổ EDX trong Hình 3 thể hiện rõ các đỉnh đặc trưng cho các nguyên tố có mặt trong mẫu. Đối với mẫu ZnO tinh khiết, ba đỉnh của Zn được ghi nhận tại các vị trí khoảng 1.01 keV (L_α), 8.6 keV (K_α) và 9.6 keV (K_β), trong đó đỉnh L_α chiếm cường độ mạnh nhất [19]. Bên cạnh đó, oxy cũng xuất hiện với hai đỉnh gần nhau trong vùng năng lượng thấp (~ 0.52 và 1.82 keV), cho thấy sự hiện diện rõ ràng của O và khả năng tồn tại của oxy trên bề mặt hoặc các nhóm OH^- có trong mẫu [19]. Trong mẫu ZnO pha tạp Eu^{3+} 4%, ngoài các đỉnh Zn và O kể trên, còn xuất hiện ba đỉnh mới của Eu tại vùng 5–7 keV, tương ứng với các vạch L_α , L_β đặc trưng của nguyên tố này. Điều này chứng minh quá trình pha tạp Eu^{3+} đã diễn ra thành công. Tỷ lệ nguyên tử của Eu^{3+} thực tế trong mẫu đạt 3,6%, trong khi tỷ lệ của Zn và O giảm nhẹ. Đặc biệt, không phát hiện thêm bất kỳ nguyên tố lạ nào, cho thấy quá trình tổng hợp vật liệu được kiểm soát tốt.



Hình 3. Phổ EDX của: (a) các QD ZnO và (b) ZnO:Eu³⁺ 4%

3.2. Tính chất hấp thụ

Phổ hấp thụ của các QD bán dẫn cung cấp các thông tin về độ rộng vùng cấm, kích thước hạt và các chuyển dời điện tử trong các QD bán dẫn. Phổ hấp thụ của các QD ZnO và ZnO pha tạp Eu³⁺ được thể hiện trong Hình 4. Đối với các QD ZnO, phổ hấp thụ quan sát rõ một đỉnh hấp thụ ở bước sóng khoảng 334 nm. Đỉnh hấp thụ này là đỉnh hấp thụ exciton thứ nhất tương ứng với sự dịch chuyển của điện tử từ vùng hóa trị lên vùng dẫn do sự chuyển dời $1S_{3/2}-1Se$ [8, 20].



Hình 4. Phổ hấp thụ của các QD ZnO và ZnO pha tạp Eu³⁺.

Năng lượng của đỉnh hấp thụ exciton thứ nhất (trong trường hợp đỉnh hấp thụ này rõ nét) của các QD bán dẫn được coi gần đúng là năng lượng vùng cấm của chúng. Do hiệu ứng giam giữ lượng tử, vị trí của đỉnh này phụ thuộc vào kích thước của các QD. Các QD nhỏ hơn biểu hiện đỉnh này ở bước sóng ngắn hơn, trong khi các QD lớn hơn biểu hiện ở

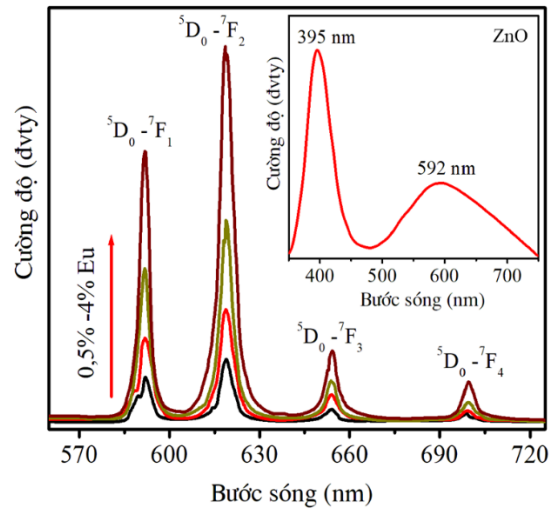
bước sóng dài hơn. Đối với bán dẫn ZnO khối, độ rộng vùng cấm khoảng 3.38 eV ở nhiệt độ phòng, tương ứng với đỉnh hấp thụ thứ nhất khoảng 366 nm [12, 14].

Một đặc điểm đáng chú ý trong phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu ZnO pha tạp Eu^{3+} là đỉnh hấp thụ đầu tiên có xu hướng dịch chuyển nhẹ về phía bước sóng dài hơn khi nồng độ Eu^{3+} tăng dần. Hiện tượng dịch đỏ này phản ánh sự giảm nhẹ độ rộng vùng cấm (E_g), và có thể được lý giải bởi một số cơ chế vật lý đặc trưng. Thứ nhất, sự thay thế ion Zn^{2+} bởi ion Eu^{3+} có bán kính lớn hơn tạo ra biến dạng cục bộ trong mạng tinh thể, đồng thời dẫn đến sự hình thành các khiếm khuyết mạng, đặc biệt là lỗ trống oxy. Các khiếm khuyết này có thể hình thành các mức năng lượng trong vùng cấm, làm hẹp vùng cấm hiệu dụng. Thứ hai, khi nồng độ Eu^{3+} tăng, tương tác giữa các ion pha tạp và môi trường mạng nền ZnO cũng tăng lên, gây ra hiệu ứng màn chắn điện tử và làm thay đổi cấu trúc vùng năng lượng, dẫn đến dịch chuyển đỉnh hấp thụ về phía năng lượng thấp hơn. Ngoài ra, trong một số trường hợp, pha tạp Eu^{3+} còn có thể thúc đẩy sự phát triển kích thước hạt nhẹ, làm suy giảm hiệu ứng lượng tử hóa – yếu tố vốn góp phần làm mở rộng vùng cấm trong các hạt nano kích thước nhỏ. Như vậy, sự dịch chuyển đỏ của đỉnh hấp thụ là bằng chứng quan trọng cho thấy mức độ pha tạp Eu^{3+} ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc điện tử và tính chất quang học của các QD ZnO.

3.3. Tính chất phát xạ

Những thay đổi trong đặc tính hấp thụ UV-Vis khi pha tạp Eu^{3+} không chỉ phản ánh sự biến đổi của cấu trúc vùng năng lượng mà còn gợi mở khả năng ảnh hưởng trực tiếp đến các quá trình phát xạ. Do đó, để làm rõ hơn vai trò của ion Eu^{3+} trong đặc tính phát quang của hệ vật liệu, phổ huỳnh quang của các QD ZnO pha tạp Eu^{3+} đã được khảo sát và phân tích chi tiết. Phổ phát xạ (PL) của các QD ZnO và ZnO pha tạp Eu^{3+} dưới ánh sáng kích thích 325 nm được trình bày trong Hình 5. Với các QD ZnO, phổ PL (hình nhỏ bên trong) gồm 2 đỉnh phát xạ tại 395 nm và 592 nm. Đỉnh phát xạ có cường độ mạnh tại 395 nm là phát xạ đặc trưng của nền ZnO do điện tử chuyển từ vùng dẫn về vùng hoá trị, có nguồn gốc từ các quá trình tái hợp exciton [8, 12]. Trong khi đó đỉnh phát xạ có cường độ nhỏ tại 592 nm là phát xạ có nguồn gốc từ các trạng thái bề mặt, sai hỏng mạng tinh thể hoặc tạp chất [13, 14]. Với các QD ZnO pha tạp Eu^{3+} , trong vùng bước sóng từ 550-730 nm, quan sát thấy 4 đỉnh phát xạ hẹp xuất hiện ở các bước sóng 592 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 618 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 654 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$) và 699 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) [21, 22].

Các đỉnh phát xạ quan sát được bắt nguồn từ các chuyển dời điện tử bên trong cấu hình $4f^6$ của ion Eu^{3+} . Trong mạng nền ZnO, các mức năng lượng của Eu^{3+} chịu tác động phân tách do trường tinh thể, tuy nhiên ảnh hưởng này tương đối hạn chế nhờ vào hiệu ứng che chắn của các orbital $5s^2$ và $5p^6$. Sự che chắn này làm suy giảm tương tác giữa các điện tử $4f$ và trường tinh thể, từ đó dẫn đến sự tồn tại của các dải phát xạ hẹp, đặc trưng cho các chuyển dời nội $4f-4f$ vốn có [23]. Sự gia tăng nồng độ Eu^{3+} từ 0.5% đến 4% dẫn đến sự tăng cường đáng kể cường độ phát xạ, chủ yếu do mật độ các tâm phát xạ tăng.



Hình 5. Phổ PL của các QD ZnO và ZnO pha tạp Eu^{3+} .

3.4. Thời gian sống của mức kích thích $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$

Thời gian sống của mức kích thích $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (618 nm) của ion Eu^{3+} là một thông số quan trọng phản ánh đặc tính phát xạ và hiệu suất lượng tử của vật liệu. Chuyển mức này là một quá trình phát xạ điện từ bị cấm theo quy tắc chọn lựa điện môi, nên thường có thời gian sống tương đối dài, dao động trong khoảng vài trăm micro giây đến vài mili giây, tùy thuộc vào môi trường mạng nền [23]. Trong vật liệu huỳnh quang như ZnO, thời gian sống dài chứng tỏ vai trò hạn chế của các quá trình dập tắt không bức xạ. Sự thay đổi thời gian sống theo nồng độ Eu^{3+} còn phản ánh hiệu ứng dập tắt do nồng độ [21, 22]. Kết quả đo thời gian sống giúp đánh giá hiệu quả truyền năng lượng và mức độ tương tác giữa các ion phát xạ. Hình 6 biểu diễn đường cong phân rã PL của quá trình chuyển dời $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (618 nm) của các ion Eu^{3+} . Thời gian sống của các mẫu được xác định từ đường cong phân rã huỳnh quang bằng cách làm khớp nó với hai hàm e mũ, được cho bởi phương trình [8, 24]:

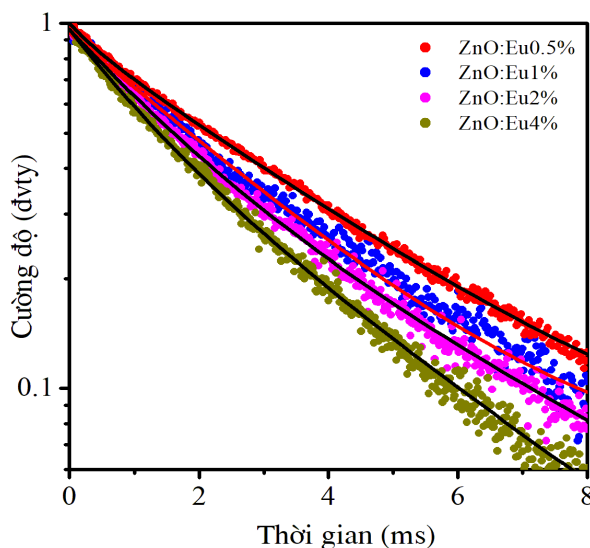
$$I(t) = I_0 + A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (5)$$

trong đó, τ_i là thời gian sống của tâm phát xạ i và A_i là hệ số. Trong biểu thức (5), τ_1 và τ_2 là các thời gian sống đặc trưng của hai kênh suy giảm huỳnh quang của ion Eu^{3+} , phản ánh sự không đồng nhất của môi trường phát xạ trong vật liệu. Thành phần τ_1 (ngắn) thường liên quan đến các ion Eu^{3+} nằm gần bề mặt hạt hoặc gần các khuyết tật, nơi các quá trình dập tắt không bức xạ chiếm ưu thế. Ngược lại, τ_2 (dài) được gán cho các ion Eu^{3+} nằm sâu trong mạng tinh thể ZnO, chịu ảnh hưởng ít hơn của khuyết tật và có phát xạ bức xạ hiệu quả hơn.

Thời gian sống trung bình được tính bằng biểu thức sau:

$$\langle \tau \rangle = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (6)$$

Thời gian sống trung bình phụ thuộc vào hệ số mũ và thời gian sống của từng thành phần i .



Hình 6. Đường cong huỳnh quang phân giải thời gian của các QD ZnO và ZnO pha tạp Eu^{3+} đo tại 618 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).

Các tham số A_i , τ_i và $\langle \tau \rangle$ của đỉnh phát xạ 618 nm được tính toán cho tất cả các nồng độ và được liệt kê trong Bảng 2.

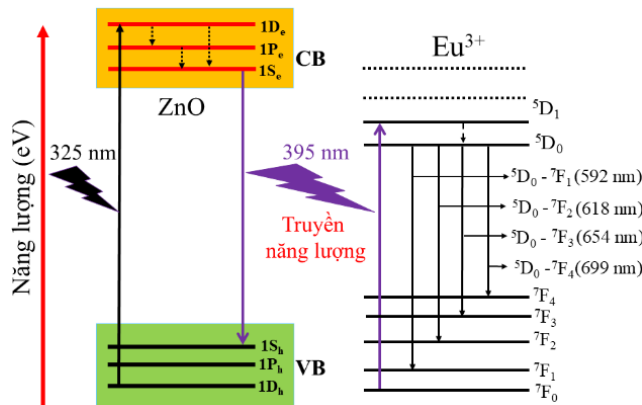
Bảng 2. Các hằng số thu được từ sự làm khớp đường cong suy giảm huỳnh quang của các QD ZnO pha tạp ion Eu^{3+} .

Mẫu	A_1 (%)	t_1 (ms)	A_2 (%)	t_2 (ms)	$\langle t \rangle$ (ms)
ZnO:Eu 0.5%	33.67	0.98	66.33	3.45	3.14
ZnO:Eu 1%	29.54	0.88	70.46	2.98	2.75
ZnO:Eu 2%	31.98	0.65	68.02	2.76	2.55
ZnO:Eu 4%	34.79	0.43	65.21	2.25	2.08

Kết quả trong Bảng 2 cho thấy sự suy giảm rõ rệt của thời gian sống phát quang khi nồng độ Eu^{3+} tăng. Đây là biểu hiện điển hình của cơ chế "dập tắt do nồng độ" – một hiện tượng phổ biến trong các hệ vật liệu phát quang pha tạp [25]. Ở nồng độ thấp, các ion Eu^{3+} phân bố thưa thớt trong mạng tinh thể ZnO, dẫn đến xác suất tương tác giữa các tâm phát xạ rất nhỏ, do đó thời gian sống phát quang tương đối dài. Tuy nhiên, khi mật độ ion Eu^{3+} tăng, khoảng cách trung bình giữa các ion giảm, làm gia tăng các quá trình không bức xạ như trao đổi năng lượng giữa các ion lân cận, hình thành cặp hoặc cụm Eu^{3+} , và truyền năng lượng đến các tâm bẫy hoặc khuyết tật cấu trúc [24, 25]. Những cơ chế này làm gia tăng tốc độ mất năng lượng không bức xạ, dẫn đến suy giảm thời gian sống huỳnh quang theo nồng độ pha tạp.

3.5. Truyền năng lượng từ nền ZnO tới các ion Eu^{3+}

Quá trình truyền năng lượng từ nền ZnO đến các ion Eu^{3+} đóng vai trò quan trọng trong việc kích hoạt phát quang đặc trưng của các chuyển mức nội $4f$ của Eu^{3+} [8]. Sơ đồ của quá trình truyền năng lượng từ nền ZnO đến các ion Eu^{3+} được quan sát trên Hình 7.



Hình 7. Cấu trúc vùng năng lượng và quá trình truyền năng lượng từ nền ZnO đến ion Eu^{3+} .

Quá trình truyền năng lượng được giải thích như sau: khi các QD $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ được kích thích bởi tia UV có bước sóng 325 nm, điện tử trong QD ZnO được kích hoạt từ vùng hoá trị (VB) lên vùng dẫn (CB), tạo thành các cặp điện tử-lỗ trống (exciton). Các điện tử hồi phục về trạng thái $1S_e$ và tái hợp với lỗ trống ở trạng thái $1S_h$ và phát ra bức xạ bước sóng ~ 395 nm. Thay vì phát xạ ra ngoài, năng lượng từ sự tái hợp này có thể được truyền sang các ion Eu^{3+} nằm gần bề mặt hoặc bên trong mạng tinh thể ZnO thông qua cơ chế truyền năng lượng không bức xạ. Mũi tên tím trong sơ đồ biểu thị sự truyền năng lượng từ trạng thái phát xạ của ZnO đến mức kích thích $^5D_1$ của ion Eu^{3+} . Sau khi được kích thích, ion Eu^{3+} trải qua các quá trình hồi phục không bức xạ về mức $^5D_0$, đây là mức phát xạ chính của ion đất hiếm này. Từ mức $^5D_0$, các chuyển dời $4f-4f$ tạo ra các vạch phát quang sắc nét tại các bước sóng đặc trưng như 592 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 618 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 654 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$) và 699 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$). Quá trình truyền năng lượng này cho phép khai thác đặc tính phát xạ hẹp và hiệu quả cao của Eu^{3+} , đồng thời tận dụng khả năng hấp thụ mạnh của ZnO trong vùng UV để nâng cao hiệu suất phát quang tổng thể của vật liệu $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$. Điều này có ý nghĩa quan trọng trong thiết kế các vật liệu phát quang tiên tiến cho ứng dụng LED, hiển thị hoặc cảm biến sinh học.

4. Kết luận

Các chấm lượng tử ZnO pha tạp Eu^{3+} với nồng độ từ 0.5 đến 4.0 mol% đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa trong nước. Phân tích XRD cho thấy tất cả các mẫu đều có cấu trúc lục giác wurtzite, với sự dịch chuyển đỉnh nhiễu xạ về góc thấp khi tăng nồng độ Eu^{3+} , phản ánh sự giãn mạng do thay thế ion Zn^{2+} bằng Eu^{3+} . Kích thước tinh thể của các QD thay đổi từ 4.65 đến 4.78 nm. Phổ EDX của mẫu ZnO pha tạp Eu^{3+} 4% đã xác nhận sự hiện diện của Eu^{3+} với hàm lượng nguyên tử khoảng 3,6%, đồng thời không

phát hiện tạp chất ngoài ý muốn. Phổ UV–Vis ghi nhận đỉnh hấp thụ dịch nhẹ về bước sóng dài hơn theo nồng độ Eu^{3+} , cho thấy sự giảm nhẹ vùng cấm. Phổ PL thể hiện rõ các vạch phát xạ đặc trưng của Eu^{3+} ở 592, 618, 654 và 699 nm, trong đó vạch 618 nm (${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_2$) có cường độ mạnh nhất. Cường độ phát quang của các ion Eu^{3+} tăng khi nồng độ tăng từ 0.5% đến 4%. Thời gian sống trung bình tương ứng giảm từ 3.14 ms xuống còn 2.08 ms, xác nhận hiệu ứng dập tắt không bức xạ. Cơ chế truyền năng lượng từ phát xạ của nền ZnO sang các ion Eu^{3+} đã được xác định, kết quả này cho phép khai thác phát xạ đỏ hiệu quả từ Eu^{3+} khi kích thích bằng ánh sáng UV. Kết quả nghiên cứu cho thấy hệ $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ có thể phát xạ hai kênh, với khả năng điều chỉnh cường độ và phổ phát xạ thông qua điều khiển nồng độ pha tạp, hứa hẹn cho các ứng dụng trong hiển thị và cảm biến quang học.

Xung đột lợi ích: Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về lợi ích.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sài Gòn thông qua đề tài mã số CS.2025.A2.050.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K. Wang, Z. Chen, Y. Li and Y. Zhang, “Top-down produced CdSe quantum dots as an ultrasensitive SERS platform for the detection of uric acid”, *Mater. Chem. Front.*, vol. 7, pp. 1624-1632, 2023.
- [2] K. He, X. Yu, L. Qin and Y. Wu, “CdS QDs: Facile synthesis, design and application as an “on- off” sensor for sensitive and selective monitoring Cu^{2+} , Hg^{2+} and Mg^{2+} in foods”, *Food Chem.*, vol. 390, pp. 133116, 2022.
- [3] C.D. Sahm, A. Ciotti, E.M. Torres, V. Badiani, K. Sokołowski, G. Neri, A.J. Cowan, M.G. Melchor, E. Reisner, “Tuning the local chemical environment of ZnSe quantum dots with dithiols towards photocatalytic CO_2 reduction”, *Chem. Sci.*, vol. 13, pp. 5988-5998, 2022.
- [4] N.X. Ca, H.T. Van, P.V. Do, L.D. Thanh, P.M. Tan, N.X. Truong, V.T.K. Oanh, N. T. Binh, N.T. Hien, “Influence of precursor ratio and dopant concentration on the structure and optical properties of Cu-doped ZnCdSe-alloyed quantum dots”, *RSC Adv.*, vol. 10(43), pp. 25618-25628, 2020.
- [5] A. Arivarasan, S. Bharathi, S.E. Arasi, S. Arunpandiyar, M.S. Revathy, R. Jayavel, “Investigations of rare earth doped CdTe QDs as sensitizers for quantum dots sensitized solar cells”, *J. Lumin.*, vol. 219, pp. 116881, 2020.
- [6] N. Jin, H. Li, F. Liu and Y. H. Xie, “Microstructure and Luminescence Properties of Tb^{3+} Doped ZnO Quantum Dots”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 16, pp. 3592-3596, 2016.
- [7] K. A. Malik, J. H. Malik, A. A. Bhat, I. Assadullah and R. Tomar, “Trap assisted visible light luminescent properties of hydrothermally grown Gd doped ZnO nanostructures”, *Vacuum.*, vol. 183, pp. 109832, 2021.

- [8] T. T. T. Huong, N. T. Sa, N. T. M. Thuy, P. V. Hao, N. H. Thao, N. T. Hien, and N. X. Ca, “Eu³⁺-doped ZnO quantum dots: structure, vibration characteristics, optical properties, and energy transfer process”, *Nanoscale Adv.*, vol. 7, pp. 909 - 921, 2025.
- [9] Q. Li, Y. Zhang, M. Zhang, W. Cheng, B. Liao and M. Ying, “Structural, electrical and magnetic properties of Gd-doped and (Al, Gd) codoped ZnO films”, *J. Alloys Compd.*, vol. 933, pp. 167744, 2023.
- [10] M. Zagrai, R.C. Suci, S. Rada, M.E. Pica, and S. Pruneanu, “Structural and optical properties of Eu³⁺ ions in lead glass for photonic applications,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 569, pp. 120988, 2021.
- [11] L. Zhang, X. Zhang, C. Zhao, and X. Xiao, “Effects of Eu³⁺ doping on the luminescence properties of novel Sr₂CaLa(VO₄)₃ from partial substitution of Sr²⁺ by Ca²⁺ in Sr₃La(VO₄)₃”, *Ceram. Int.*, vol. 47, pp. 34323–34332, 2021.
- [12] M. Kumar, G. Singh, M.S. Chauhan, “Europium (Eu³⁺) - doped ZnO nanostructures: Synthesis, characterization, and photocatalytic, chemical sensing and preliminary assessment of magnetic properties”, *Ceramics International*, vol. 47, pp. 17023-17033, 2021.
- [13] N. Wu, Q. Luo, X. Qiao and C. Ma, “The preparation of a Eu³⁺-doped ZnO bifunctional layer and its application in organic photovoltaics”, *Mater. Res. Express.*, vol. 2, pp. 125901, 2015.
- [14] A. Ishizumi, Y. Taguchi, A. Yamamoto, Y. Kanemitsu, “Luminescence properties of ZnO and Eu³⁺-doped ZnO nanorods”, *Thin Solid Films*, vol. 486, pp. 50-52, 2005.
- [15] X. Su, X. Zhao, C. Cui, N. Xi, X.L. Zhang, H. Liu, X. Yu, Y. Sang, “Influence of Wurtzite ZnO Morphology on Piezophototronic Effect in Photocatalysis”, *Catalysts*, vol. 12, pp. 946. 2022.
- [16] G. Barsisa, A. Belay, G. Beyene, C. Seboka, K. Gudishe, “Synthesis Europium (Eu³⁺) Doped Zinc Oxide Nanoparticles via the Co-Precipitation Method for Photocatalytic Applications”, *Nano Biomedicine and Engineering*, vol. 14, pp. 58-70, 2022.
- [17] R. Jenkins and R. L. Snyder, “Diffraction Theory”, *John Wiley & Sons, Inc*, vol. 138, pp. 47-95, ISBN: 9780471513391, 1996.
- [18] L. T. T. Huong, N. P. Hung, N. T. Ha, N. T. Luyen, N. T. Hien, N. X. Ca, and N. T. M. Thuy, “Chemically synthesized CdSe quantum dots induce apoptosis in AGS gastric cancer cells via ROS generation”, *Nanoscale Adv.*, vol. 7, pp. 572 -582, 2025.
- [19] I. M. Alibe, K. A. Matori, E. Saion, A. M. Ali, M. H. M. Zaid, “The influence of calcination temperature on structural and optical properties of ZnO nanoparticles via simple polymer synthesis route”, *Science of Sintering*, vol. 49, pp. 263-275, 2017.

- [20] Q. Wang, G. Xu, G. Liu, T. Li, Y. Li, C. Liu, “Water-dispersible, fluorescent color-tunable zinc oxide quantum dot preparation for anti-counterfeiting”, *Ceramics International*, vol. 51, pp. 13625-13633, 2025.
- [21] 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.
- [22] N. T. M. Thuy, T. T. T. Huong, N. T. Hien, N. T. Luyen, N. T. Kien, N. T. K. Van, P. M. Tan, N. D. Vinh, T. Ngoc and N. X. Ca, “Eu³⁺ singly-doped and Eu³⁺/Sm³⁺ co-doped ZnS quantum dots: structure, optical properties and energy transfer”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 26, pp. 25488-25500, 2024.
- [23] J. Zhao, H. Gao, H. Xu, Z. Zhao, H. Bu, X. Cao, L. He, Z. Yang, J. Sun, “Structure and photoluminescence of Eu³⁺ doped Sr₂InTaO₆ red phosphor with high color purity”, *RSC Adv.*, vol. 11, pp. 8282-8289, 2021.
- [24] N. T. Kien, V. D. Lam, P. V. Duong, N. T. Hien, N. T. Luyen, P. V. Do, N. T. Binh, N. X. Ca, “New insights on the optical properties and upconversion fluorescence of Er-doped CoAl₂O₄ nanocrystals”, *RSC Adv.*, vol. 14, pp. 3712-3722, 2024.
- [25] D. Gao, Y. Li, L. Cheng, S. Liu, S. Xu, X. Li, J. Zhang, X. Zhang, Y. Cao, Y. Wang, X. Wang, Y. Zhang, X. Sha, L. Wang, B. Chen, “Concentration effects of fluorescence quenching and optical transition properties of Dy³⁺ doped NaYF₄ phosphor”, *J. Alloy. Compd.*, vol. 895, pp. 162616, 2022.

Ngày nhận bài: 21/9/2025

Ngày chấp nhận đăng: 31/3/2026