

Chế tạo, nghiên cứu tính chất quang và quá trình truyền năng lượng trong các nano tinh thể ZnO đồng pha tạp các ion Ce³⁺ và Tb³⁺

Nguyễn Thị Minh Thủy¹, Nguyễn Thanh Bình¹, Đặng Thị Hương¹, Ngô Tuấn Ngọc¹, Nguyễn Xuân Ca², Nguyễn Thị Hiền², Phạm Minh Tân^{3*}

¹Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên;

²Viện Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên;

³Khoa Khoa học Cơ bản và Ứng dụng, Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp, Đại học Thái Nguyên.

*Email: tanpm@tnut.edu.vn

Nhận bài: 01/10/2022; Hoàn thiện: 16/11/2022; Chấp nhận đăng: 12/12/2022; Xuất bản: 28/12/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.84.2022.101-108>

TÓM TẮT

Các nano tinh thể (NC) ZnO đồng pha tạp các ion Ce³⁺ và Tb³⁺ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp Sol-Gel. Sự hiện diện và hàm lượng của các nguyên tố có trong mẫu được khảo sát thông qua phổ tán sắc năng lượng (EDX). Cấu trúc, kích thước tinh thể và sự pha tạp thành công các ion đất hiếm (RE) vào mạng nền ZnO được nghiên cứu và chứng minh bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Tính chất quang của các NC ZnO đồng pha tạp các ion Ce³⁺ và Tb³⁺ được nghiên cứu thông qua phổ kích thích (PLE) và quang huỳnh quang (PL). Quá trình truyền năng lượng từ các ion Ce³⁺ tới các ion Tb³⁺ đã được nghiên cứu và giải thích chi tiết. Các NC ZnO pha tạp các ion Ce³⁺ và Tb³⁺ hoàn toàn không độc hại và có thể được điều khiển các đặc trưng quang học nhờ thay đổi nồng độ ion Tb³⁺. Kết quả nghiên cứu này mở ra nhiều khả năng ứng dụng của vật liệu trong các lĩnh vực chiếu sáng và đánh dấu sinh học.

Từ khóa: ZnO; Ion Ce³⁺ và Tb³⁺; Pha tạp; Tính chất quang; Truyền năng lượng.

1. MỞ ĐẦU

Trong vài thập kỷ gần đây, các nano tinh thể (NC) bán dẫn được quan tâm và nghiên cứu nhiều do các tính chất quang học độc đáo của chúng mà các bán dẫn khối cùng loại không có được như thay đổi bước sóng phát xạ khi thay đổi kích thước hạt, hiệu suất phát xạ cao và thời gian sống huỳnh quang dài. Các NC bán dẫn có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực chiếu sáng, đánh dấu sinh học, quang điện tử và pin mặt trời [1-3]. Các NC bán dẫn đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu nhiều của các nhà khoa học chủ yếu là các hợp chất bán dẫn họ A₂B₆ như CdSe, CdS, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO [4-7]. Các hợp chất chứa Cd thường khá độc với con người và môi trường nên không thích hợp cho các ứng dụng sinh học. Trong các NC bán dẫn kể trên, ZnO là một hợp chất bán dẫn thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu do các tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị quang điện tử, pin mặt trời, và các ứng dụng y sinh [8-10]. ZnO là chất bán dẫn vùng cấm thẳng với độ rộng vùng cấm khoảng 3,4 eV và bán kính Bohr exciton nhỏ cỡ 2,5 nm. ZnO không độc hại, thân thiện với môi trường và ổn định về mặt hóa học hơn các hợp chất khác trong nhóm bán dẫn họ A₂B₆ [9]. Do năng lượng vùng cấm lớn nên ZnO rất thích hợp là vật liệu nền để pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp (KLCT) hoặc các ion đất hiếm (RE) để tăng cường thêm tính chất điện, từ và quang của vật liệu.

Các nguyên tố đất hiếm hóa trị ba là các tâm quang học có khả năng phát quang rất tốt với đặc trưng phổ phát xạ hẹp, ít chịu ảnh hưởng của mạng nền và thời gian sống huỳnh quang dài. Các NC bán dẫn vùng cấm rộng là các vật liệu nền phù hợp để pha tạp các ion đất hiếm, khi đó, các ion đất hiếm sẽ đóng vai trò là các tâm phát xạ [11]. Các NC bán dẫn pha tạp với các ion đất hiếm hóa trị ba giúp cải thiện đáng kể hiệu suất quang lượng tử, tăng độ bền nhiệt và thời gian phát quang cũng như giảm hiện tượng tự dập tắt huỳnh quang do không có sự tự hấp thụ và chuyển hóa năng lượng [12]. Bước sóng và thời gian phát xạ của các NC pha tạp các ion RE có

thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi thành phần và nồng độ của các ion RE. Các ion RE hoạt động như những tâm phát quang trong các NC bán dẫn pha tạp, do đó, các NC pha tạp các ion RE được coi là những ứng cử viên đầy triển vọng cho các ứng dụng chiếu sáng [13]. Trong số các ion RE, xeri (Ce) là một nguyên tố có khá nhiều trong tự nhiên và thường được sử dụng để chế tạo vật liệu phát quang màu xanh lam trong khi Terbium (Tb) chủ yếu được sử dụng để chế tạo vật liệu phát quang màu vàng và cam. Do phổ huỳnh quang của Ce^{3+} chồng chập với các dải PLE của một số ion RE^{3+} (ví dụ Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , ...) nên Ce^{3+} thường được sử dụng như các tâm tăng nhạy cho huỳnh quang của các ion đất hiếm khác khi chúng được đồng pha tạp trong các vật liệu huỳnh quang. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, trong các vật liệu đồng pha tạp các ion Ce^{3+} và Tb^{3+} sẽ tăng cường hiệu suất phát xạ của các ion Tb^{3+} do quá trình truyền năng lượng [14].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả chế tạo các NC bán dẫn ZnO đồng pha tạp các ion Ce^{3+} và Tb^{3+} bằng phương pháp Sol-Gel. Thành phần, cấu trúc của các NC được nghiên cứu thông qua phổ tán sắc năng lượng (EDX) và giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Các tính chất quang được nghiên cứu thông qua phổ hấp thụ, kích thích quang, quang phát quang và thời gian sống huỳnh quang. Cơ chế truyền năng lượng từ các ion Ce^{3+} tới các ion Tb^{3+} đã được nghiên cứu và giải thích chi tiết.

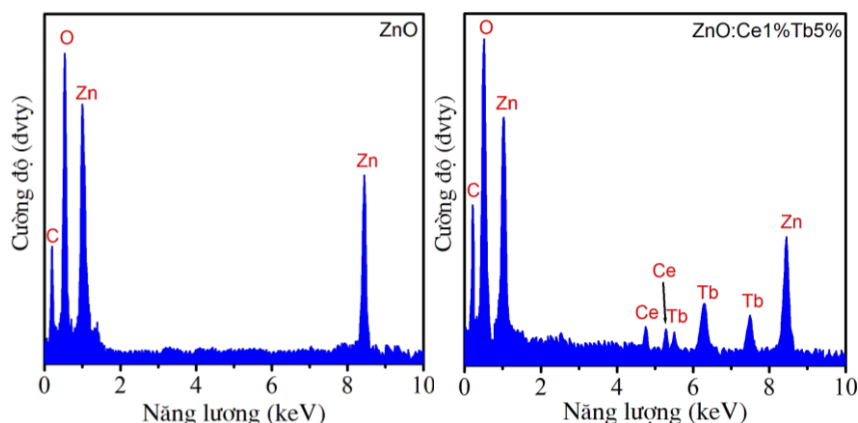
2. THỰC NGHIỆM

Các nano ZnO pha tạp các ion Ce^{3+} và Tb^{3+} được tổng hợp bằng phương pháp Sol-Gel. Trong quá trình này, muối Zn-axetat, Ce-axetat và Tb-axetat được sử dụng làm tiền chất của Zn^{2+} , Ce^{3+} và Tb^{3+} . Các loại muối này được trộn để thu được dung dịch 0,2 mM trong 100 ml etanol ở nhiệt độ phòng. Dung dịch ban đầu có màu trắng đục, dạng huyền phù. Tỷ lệ mol của Zn-axetat trên Ce-axetat và Tb-axetat thay đổi tùy theo nồng độ của Ce^{3+} và Tb^{3+} . Sau đó, hỗn hợp được chuyển vào một thiết bị chưng cất và đun sôi trong điều kiện khuấy trộn mạnh ở 90 °C cho đến khi dung dịch chuyển sang trong suốt (gọi là Sol. A). Tiếp theo, 10 mM bột LiOH.2H₂O được pha trong 50 ml etanol. Dung dịch huyền phù này được giữ trong bể rung siêu âm ở nhiệt độ phòng trong 30 phút để thu được dung dịch đồng nhất (gọi là Sol. B). Thêm từng giọt dung dịch Sol. B vào dung dịch Sol. A trong điều kiện khuấy trộn mạnh ở 90 °C và sau đó đặt trong bể rung siêu âm để một giờ ở nhiệt độ phòng. Để tách các NC ZnO, ZnO: Ce^{3+} và ZnO: Ce^{3+} , Tb^{3+} từ dung dịch, chúng tôi thực hiện quy trình rửa sau. Hexane được thêm vào hỗn hợp cho đến khi tạo thành dung dịch đục. Hexan hòa tan tất cả các sản phẩm phụ của quá trình chế tạo và các NC ZnO, ZnO: Ce^{3+} và ZnO: Ce^{3+} , Tb^{3+} bị tách ra khỏi dung dịch như kết tủa. Kết tủa sau đó được thu thập và phân tán lại trong etanol. Quá trình rửa trên được lặp lại trong 5 lần, cuối cùng các NC ZnO, ZnO: Ce^{3+} và ZnO: Ce^{3+} , Tb^{3+} được làm khô trong không khí và được thu thập lại dưới dạng bột.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu thành phần

Để xác định các ion Ce^{3+} và Tb^{3+} có pha tạp được vào mạng nền ZnO hay không, chúng tôi sử dụng phép đo EDX để xác định thành phần của các nguyên tố có trong mẫu. Để tránh tình trạng các ion Ce^{3+} và Tb^{3+} bám trên bề mặt các NC, chúng tôi tiến hành ly tâm làm sạch các NC trong isopropanol 3 lần. Hình 1 là phổ EDX của các NC ZnO pha tạp 1% Ce^{3+} và 5% Tb^{3+} . Sự hiện diện của các nguyên tố Zn, O, Ce, Tb trong mẫu được thể hiện rõ với các đỉnh đặc trưng tại các năng lượng tương ứng của chúng. Ngoài ra, sự có mặt của nguyên tố C là kết quả tồn dư của ligand và dung môi trong quá trình chế tạo. Giải tích hàm lượng của các nguyên tố có trong mẫu, thu được các giá trị 41.2, 54.3, 3.8 và 0.7% tương ứng với các nguyên tố Zn, O, Tb và Ce. Kết quả giải tích thành phần các nguyên tố cho thấy tỷ lệ thực tế các ion Ce^{3+} và Tb^{3+} thực tế pha tạp vào được mạng tinh thể chỉ là 0.7 và 3.8%, thấp hơn tỷ lệ thực tế tương ứng là 1 và 5%.



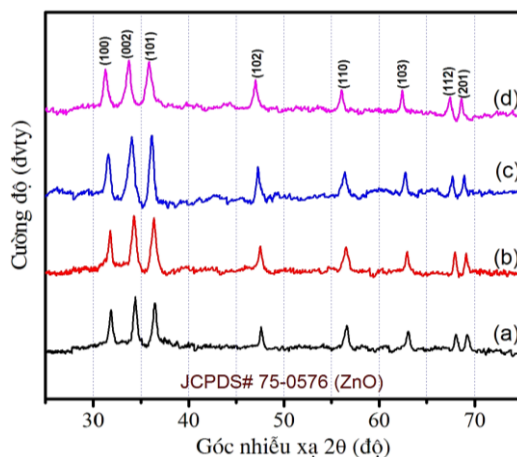
Hình 1. Phổ EDX của các NC ZnO và ZnO:Ce1%Tb5%.

3.2. Nghiên cứu cấu trúc

Để nghiên cứu cấu trúc của các NC cũng như khẳng định chắc chắn sự thay thế của các ion Ce^{3+} và Tb^{3+} vào vị trí của các ion Zn^{2+} trong mạng nền, chúng tôi tiến hành đo XRD của các NC, kết quả được quan sát trên hình 2. Kết quả quan sát trên hình 2 cho thấy các NC ZnO và ZnO: Ce^{3+} , Tb^{3+} đều có cấu trúc tinh thể kiểu lục giác (Wurtzite) với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các mặt phẳng mạng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) và (201). Ngoài các đỉnh nhiễu xạ trên, không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ khác, chứng tỏ không xuất hiện các hợp chất khác có trong mẫu. Kích thước của các NC được xác định theo công thức Debye-Sherrer [14]:

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

Trong đó, β là độ rộng ở một nửa của cường độ cực đại (FWHM) của đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc nhiễu xạ θ , λ là bước sóng tia X ($\lambda = 0,154$ nm) và K là hằng số được lấy là 0,9. Kích thước của các NC được tính toán và cho bởi bảng 1.



Hình 2. Giản đồ XRD của các NC: (a) ZnO; (b) ZnO:Ce1%; (c) ZnO:Ce1%Tb1%; (d) ZnO:Ce1%Tb5%.

Sử dụng XRD và phương trình dưới đây [7], các tham số mạng a và c của cấu trúc lục giác cũng được tính toán và trình bày trong bảng 1.

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

Thể tích (V) của ô cơ sở của cấu trúc lục giác được tính theo phương trình (3):

$$V = 0,866a^2c \quad (3)$$

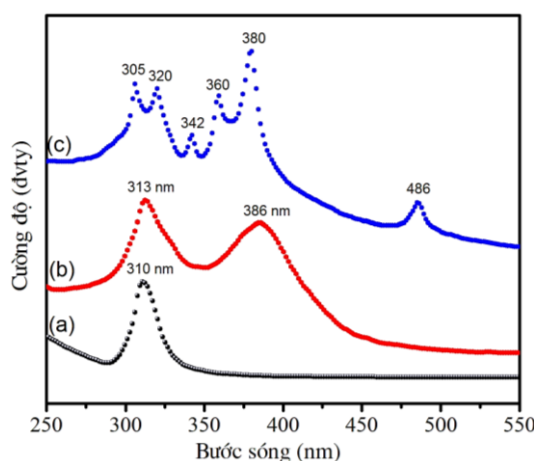
Kết quả quan sát trong bảng 1 cho thấy các hằng số mạng a và c tăng khi tăng nồng độ Ce^{3+} và Tb^{3+} . Như vậy, rõ ràng sự thay đổi của các hằng số mạng a và c là kết quả của quá trình pha tạp các ion Ce^{3+} và Tb^{3+} vào mạng tinh thể ZnO. Cần lưu ý rằng, kích thước nguyên tử của Tb và Ce lớn hơn của Zn, vì vậy, sự thay thế của ion Zn^{2+} bằng các ion Ce^{3+} và Tb^{3+} trong mạng tinh thể ZnO sẽ dẫn đến sự giãn nở của mạng tinh thể. Sự dịch chuyển của các đỉnh nhiễu xạ khi tăng nồng độ Ce^{3+} và Tb^{3+} là một bằng chứng thực nghiệm rất xác đáng chứng minh các ion Ce^{3+} và Tb^{3+} đã đi vào được mạng tinh thể thay thế vị trí của các ion Zn^{2+} .

Bảng 1. Các hằng số mạng, kích thước tinh thể và thể tích ô cơ sở của các mẫu.

Mẫu	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	d (nm)
ZnO	3.243	5.2	1.603	47.36	14.5
ZnO:Ce1%	3.244	5.202	1.603	47.407	13.7
ZnO:Ce1%Tb1%	3.247	5.204	1.602	47.513	13.1
ZnO:Ce1%Tb5%	3.251	5.208	1.601	47.667	12.6

3.3. Nghiên cứu tính chất quang

Thông tin về các mức năng lượng của nền và tạp có thể được tìm thấy khi nghiên cứu phổ kích thích huỳnh quang của các NC ZnO pha tạp. Hình 3 biểu diễn phổ kích thích huỳnh quang của các NC ZnO, ZnO:Ce1% và ZnO:Ce1%Tb5%.

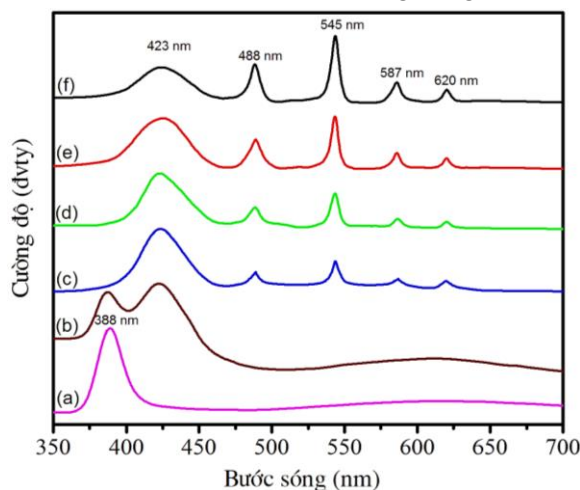


Hình 3. Phổ PLE của các NC ghi tại 545nm: (a) ZnO; (b) ZnO:Ce1%; (c) ZnO:Ce1%Tb1%.

Với các NC ZnO, quan sát thấy một dải kích rộng có đỉnh tại bước sóng 310 nm, đỉnh kích thích này là đỉnh kích thích xuất hiện do điện tử chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn của các NC ZnO. Đối với các NC ZnO:Ce1%, ngoài đỉnh kích thích của vật liệu nền tại 313 nm còn quan sát thấy một dải kích thích rộng có đỉnh ở 386 nm, đỉnh này được quy cho chuyển mức $4f^15d^0 \rightarrow 4f^05d^1$ đặc trưng của ion Ce^{3+} [14]. Dải kích thích rộng nằm trong vùng tử ngoại này của ion Ce^{3+} cho thấy sự phát xạ của các ion Ce^{3+} rất có lợi để kích thích cho quá trình phát xạ của ion Tb^{3+} . Phổ PLE của các NC ZnO:Ce1%Tb1% gồm 6 đỉnh kích khác tại các bước sóng 305, 320, 342, 360, 380 và 486 nm ghi tại 545 nm. Các đỉnh kích thích này được gán cho các quá trình chuyển đổi trong cấu hình $4f^8$ của ion Tb^{3+} từ mức cơ bản 7F_6 tương ứng đến các mức 5H_7 , 5L_6 , 5G_2 , 5D_2 , 5G_4 , 5G_6 , 5D_3 và 5D_4 [8, 14].

Tính chất phát quang và quá trình truyền năng lượng trong các NC ZnO pha tạp đồng thời Ce^{3+} và Tb^{3+} phụ thuộc mạnh vào nồng độ của các tâm cho và nhận, trong bài báo này chúng tôi cố định nồng độ Ce là 1% và thay đổi nồng độ Tb từ 0.5 đến 5%. Hình 4 biểu diễn phổ quang

huỳnh quang (PL) của các NC ZnO, ZnO:Ce1% và ZnO:Ce1%Tb0.5-5%. Phổ PL của các NC ZnO quan sát thấy 1 đỉnh phát xạ mạnh ở bước sóng 388 nm, đây là đỉnh phát xạ do tái hợp của điện tử ở vùng dẫn với lỗ trống ở vùng hóa trị, còn được gọi là phát xạ vùng-vùng [11, 13]. Vị trí của đỉnh này phụ thuộc vào kích thước của các NC ZnO trong khi độ rộng của nó thì phụ thuộc vào sự phân bố kích thước của các NC ZnO. Nếu các NC ZnO có kích thước đồng đều thì đỉnh phát xạ này hẹp còn nếu các NC ZnO có kích thước không đồng đều thì đỉnh phát xạ này rộng.



Hình 4. Phổ PL của các NC: (a) ZnO; (b) ZnO:Ce1%; (c) ZnO:Ce1%Tb0.5%; (d) ZnO:Ce1%Tb1%; (e) ZnO:Ce1%Tb3%; (f) ZnO:Ce1%Tb5% kích thích ở 305 nm.

Với các NC ZnO:Ce1%, phổ PL ngoài đỉnh phát xạ vùng- vùng còn xuất hiện thêm một đỉnh phát xạ ở bước sóng khoảng 423 nm, đỉnh phát xạ này là do chuyển mức $4f \rightarrow 5d$ đặc trưng của ion Ce^{3+} [14]. Đỉnh tại 423 nm thực chất là tổng hợp của hai chuyển mức phát xạ $5d_1 - {}^2F_{7/2}$ và $5d_1 - {}^2F_{5/2}$ tương ứng với hai bước sóng 461 và 402 nm, hình 5. Đối với các NC ZnO đồng pha tạp Ce^{3+} và Tb^{3+} , ngoài đỉnh phát xạ của ion Ce^{3+} tại 423 nm, phổ phát xạ còn bao gồm bốn đỉnh nhọn ở khoảng bước sóng 488, 545, 587 và 620 nm. Bốn đỉnh phát xạ này là do điện tử chuyển từ mức 5D_4 đến các mức 7F_j ($j = 6, 5, 4, 3$) tương ứng của ion Tb^{3+} [14]. Các đỉnh phát xạ do các chuyển mức ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 1-6$) và ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0-2$) đặc trưng của ion Tb^{3+} không được quan sát thấy. Sự vắng mặt của các quá trình chuyển đổi này có thể do hai nguyên nhân: năng lượng phonon cao trong ZnO và mức 5D_3 nằm rất gần hoặc trong vùng dẫn, điều này dẫn đến sự tự ion hóa hạt tải vào vùng dẫn.

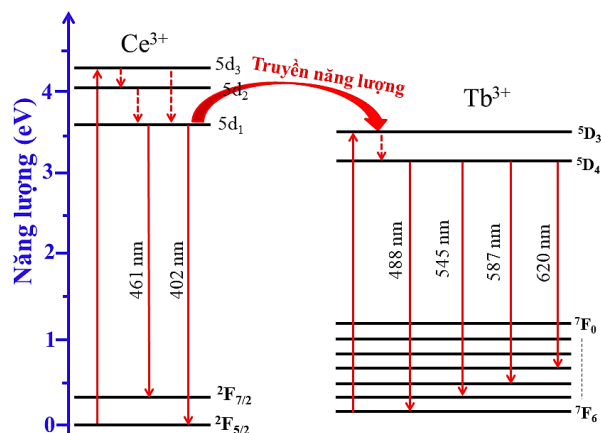
3.4. Quá trình truyền năng lượng

Quá trình truyền năng lượng từ ion Ce^{3+} đến ion Tb^{3+} là hoàn toàn có thể xảy ra do phổ phát xạ của ion Ce^{3+} bao trùm phổ kích thích của ion Tb^{3+} . Khi ion Ce^{3+} được kích thích bởi bước sóng 325 nm, điện tử của nó bị kích thích và chuyển lên mức năng lượng cao hơn. Một phần năng lượng mà ion Ce^{3+} hấp thụ được sẽ được phát ra với dải phát xạ rộng, có đỉnh ở bước sóng 423 nm và một phần truyền sang mức năng lượng 5D_3 của các ion Tb^{3+} gần nhất. Sau đó, điện tử ở mức 5D_3 sẽ hồi phục về mức thấp hơn 5D_4 và cuối cùng nó chuyển về các mức năng lượng 7F_j ($j = 3, 4, 5, 6$). Sơ đồ của quá trình truyền năng lượng này có thể quan sát trên hình 5.

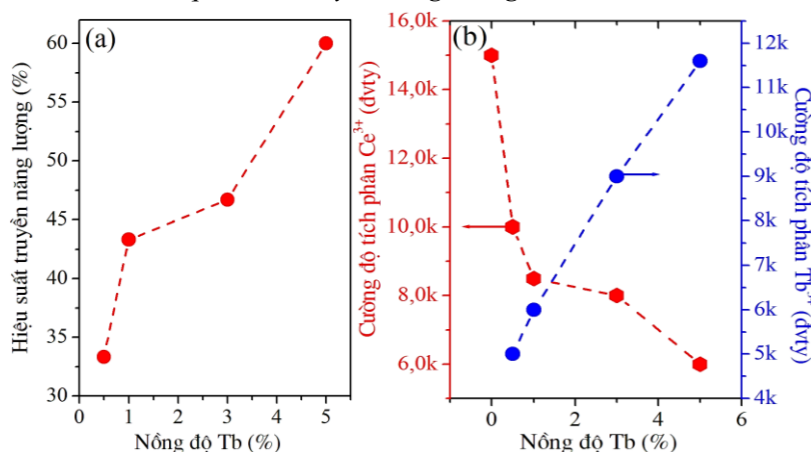
Kết quả quan sát trên hình 4 cho thấy khi tăng nồng độ Tb^{3+} , trong khi cường độ các đỉnh phát xạ của Tb^{3+} tăng thì cường độ các đỉnh phát xạ của Ce^{3+} lại giảm. Kết quả thú vị này chỉ có thể được giải thích bởi quá trình truyền năng lượng từ Ce^{3+} tới Tb^{3+} . Hiệu suất của quá trình truyền năng lượng từ Ce^{3+} sang Tb^{3+} có thể được tính toán sử dụng phương trình [11]:

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

Trong đó, I và I_0 là cường độ phát quang của đỉnh phát xạ Ce^{3+} (tại 423 nm) trong trường hợp có và không có ion Tb^{3+} .



Hình 5. Sơ đồ của quá trình truyền năng lượng từ ion Ce^{3+} đến ion Tb^{3+} .



Hình 6. (a) Hiệu suất của quá trình truyền năng lượng từ Ce^{3+} tới Tb^{3+} khi thay đổi nồng độ Tb, (b) Sự thay đổi của cường độ phát xạ tích phân của Ce^{3+} và Tb^{3+} khi thay đổi nồng độ Tb.

Hình 6a biểu diễn hiệu suất của quá trình truyền năng lượng từ Ce^{3+} tới Tb^{3+} khi thay đổi nồng độ Tb, hình 6b biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ phát xạ tích phân vào nồng độ Tb. Các giá trị tính toán của η_{ET} thu được là 33.4, 42.9, 46.7 và 60% tương ứng với nồng độ Tb lần lượt là 0,5, 1, 3, và 5%. Hiệu suất truyền năng lượng từ Ce^{3+} tới Tb^{3+} tăng gần 2 lần khi nồng độ của ion Tb^{3+} tăng từ 0,5 đến 5%. Kết quả thu được chứng minh rằng phát xạ của ion Tb^{3+} được tăng cường đáng kể bởi sự phát xạ của ion Ce^{3+} . Các giá trị thu được của η_{ET} chỉ ra rằng sự phát xạ của các ion Tb^{3+} rất nhạy cảm với sự truyền năng lượng kích thích từ các ion Ce^{3+} .

4. KẾT LUẬN

Các NC ZnO đồng pha tạp các ion Ce^{3+} với nồng độ cố định 1% và Tb^{3+} với nồng độ thay đổi từ 0.5-5% đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp hóa ướt. Kết quả giải tích từ phổ EDX chứng tỏ sự có mặt của các nguyên tố và cho thấy hàm lượng thực tế của các nguyên tố có trong mẫu nhỏ hơn các giá trị theo tính toán lý thuyết. Kết quả thu được từ XRD cho thấy các NC có cấu trúc Wurzite, các đỉnh nhiễu xạ dịch về phía góc nhỏ khi tăng nồng độ Tb và kích thước tinh thể của các NC thu được khoảng từ 12 - 14 nm. Phổ kích thích của các NC cho thấy các đỉnh kích thích tại 290, 375, 306, 321, 344, 360, 380 và 484 nm tương ứng với chuyển mức vùng-vùng của nền ZnO, chuyển mức $4f^15d^0 \rightarrow 4f^05d^1$ của ion Ce^{3+} và các chuyển mức từ $7F_6$

đến các mức 5H_7 , $^5L_6+^5G_2$, $^5D_2+^5G_4$, 5G_6 , 5D_3 và 5D_4 của ion Tb^{3+} . Phổ phát xạ của các NC pha tạp Ce^{3+} và Tb^{3+} quan sát thấy các đỉnh phát xạ đặc trưng của nền ZnO, ion Ce^{3+} và ion Tb^{3+} . Từ phổ PL cho thấy, cường độ phát xạ các đỉnh của Tb^{3+} tăng và cường độ các đỉnh phát xạ của Ce^{3+} lại giảm khi tăng nồng độ Tb. Hiện tượng này được giải thích bởi quá trình truyền năng lượng từ các ion Ce^{3+} tới các ion Tb^{3+} . Hiệu suất của quá trình truyền năng lượng từ Ce^{3+} tới Tb^{3+} tăng từ 33.4 - 60% khi nồng độ Tb tăng từ 0.5 - 5%. Kết quả này chỉ ra rằng sự phát xạ của các ion Tb^{3+} rất nhạy cảm với sự truyền năng lượng kích thích từ các ion Ce^{3+} .

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên trong đề tài mã số CS.2021.16.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. J. Guo, Y. Chen, Y. Zhang, Y. Xu, Y. Zhou, X. Zhang, X. Gao, "Shape-Dependent Linear Dichroism Spectra of Colloidal Semiconductor Nanocrystals", *Langmuir*, Vol. 37, pp. 7611 - 7616, (2021).
- [2]. L. Yanbing, Y. Yuan, N. Hu, N. Jin, D. Xu, R. Wu, H. Shen, O. Chen, L. S. Li, "Thick-Shell CdSe/ZnS/CdZnS/ZnS Core/Shell Quantum Dots for Quantitative Immunoassays", *ACS Applied Nano Materials*, Vol. 4, pp. 2855 - 2865, (2021).
- [3]. J. Selvaraj, A. Mahesh, V. Asokan, V. Baskaralingam, A. Dhayalan, T. Paramasivam, "Phosphine-Free, Highly Emissive, Water-Soluble Mn:ZnSe/ZnS Core-Shell Nanorods: Synthesis, Characterization, and in Vitro Bioimaging of HEK293 and HeLa Cells", *ACS Applied Nano Materials*, Vol. 1, pp. 371 - 383, (2018).
- [4]. J. Bera, A. Betal, A. Sharma, U. Shankar, A. K. Rath, S. Sahu, "CdSe Quantum Dot-Based Nanocomposites for Ultralow-Power Memristors", *ACS Appl. Nano Mater.*, Vol. 5, pp. 8502 - 8510, (2022).
- [5]. F. Costantino, L. Gavioli, P. V. Kamat, "A Bipolar CdS/Pd Photocatalytic Membrane for Selective Segregation of Reduction and Oxidation Processes", *ACS Physical Chemistry Au.*, Vol. 2, pp. 89 - 97, (2022).
- [6]. M. Chhetri, P. V. Kamat, "Vectorial Charge Transfer across Bipolar Membrane Loaded with CdS and Au Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 125, pp. 6870 - 6876, (2021).
- [7]. Y. C. Chen, T. C. Liu, Y. J. Hsu, "ZnSe-0.5N₂H₄ Hybrid Nanostructures: A Promising Alternative Photocatalyst for Solar Conversion", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, pp. 1616 - 1623, (2015).
- [8]. C. N. Valdez, A. M. Schimpf, D. R. Gamelin, J. M. Mayer, "Proton-Controlled Reduction of ZnO Nanocrystals: Effects of Molecular Reductants, Cations, and Thermodynamic Limitations", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 138, pp. 1377 - 1385, (2016).
- [9]. S. Faisal, H. Jan, S. A. Shah, S. Shah, A. Khan, M. T. Akbar, M. Rizwan, F. Jan, Wajidullah, N. Akhtar, A. Khattak and S. Syed, "Green Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles Using Aqueous Fruit Extracts of Myristica fragrans: Their Characterizations and Biological and Environmental Applications", *ACS Omega*, Vol. 6, pp. 9709 - 9722, (2021).
- [10]. S. Roy, S. Pramanik, S. Bhandari, A. Chattopadhyay, "Surface Complexed ZnO Quantum Dot for White Light Emission with Controllable Chromaticity and Color Temperature", *Langmuir*, Vol. 33, pp. 14627 - 14633, (2017).
- [11]. 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).
- [12]. N. T. Hien, N. X. Ca, N. T. Kien, N. T. Luyen, P. V. Do, L. D. Thanh, H. T. Van, S. Bharti, Y. Wang, N. T. M. Thuy, P. M. Tan, "Structural, optical properties, energy transfer mechanism and quantum cutting of Tb³⁺ doped ZnS quantum dots", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 147, pp. 109638, (2020).
- [13]. N. T. Hien, Y. Y. Yu, K. C. Park, N. X. Ca, T. T. K. Chi, B. T. T. Hien, L. D. Thanh, P. V. Do, P. M. Tan, P. T. T. Ha, "Influence of Eu doping on the structural and optical properties of Zn_{1-x}EuxSe quantum dots", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 148, pp. 109729, (2021).
- [14]. N.X. Ca, N.D. Vinh, S. Bharti, P.M. Tan, N.T. Hien, V.X. Hoa, Y. Peng, P.V. Do, "Optical properties of Ce³⁺ and Tb³⁺ co-doped ZnS quantum dots", *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 883, p. 160764, (2021).

ABSTRACT**Synthesis, optical properties and energy transfer
in ZnO nanocrystals co-doped with Ce³⁺ and Tb³⁺ ions**

ZnO nanocrystals (NCs) co-doped with Ce³⁺ and Tb³⁺ ions were successfully synthesized by Sol-Gel method. The presence and content of elements in the sample were determined through energy dispersive spectroscopy (EDX). The structure, crystal size of ZnO NCs co-doped with rare earth ions (RE) were investigated by using X-ray diffraction (XRD). The optical properties of ZnO NCs co-doped with Ce³⁺ and Tb³⁺ ions were investigated through excitation and fluorescence spectroscopy. The energy transfer process from Ce³⁺ ions to Tb³⁺ ions has been studied and explained in detail. The ZnO NCs co-doped with Ce³⁺ and Tb³⁺ ions are completely non-toxic and can be controlled the optical properties by varying the Tb concentration. The results of this study show many possible applications of the material in the fields of lighting and biomarkers.

Keywords: ZnO; Ce³⁺ and Tb³⁺ ions; Doped; Optical properties; Energy transfer.