



Chế tạo và nghiên cứu tính chất của vật liệu nano phát quang GdPO₄:Tb, Eu Synthesis & PL study of GdPO₄:Tb, Eu nanophosphor

Thái Thị Diệu Hiền^{1,2}, Phạm Đức Roãn¹, Nguyễn Đức Hội¹, Ngô Khắc Không Minh^{2,3,4}, Nguyễn Vũ^{3,4*}

¹ Khoa Hóa học, Đại học Sư Phạm Hà Nội

² Đại học Nam Cần Thơ

³ Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

⁴ Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: nguyenvu@ims.vast.ac.vn; nkkminh1512@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 20/5/2021

Keywords:

GdPO₄:Eu³⁺, Tb³⁺, combustion synthesis, nanomaterials, luminescence

ABSTRACT

Tb³⁺ and Eu³⁺ ions co-doped containing monoclinic GdPO₄ nanocrystals were successfully obtained by a straightforward combustion method. The crystal structure and optical characteristics were investigated by methods: XRD, photoluminescence spectra (PL). The XRD result indicates the GdPO₄:10%Tb, x%Eu had monoclinic phase and the average particle size was about 10 nm. Under excitation wavelength at 394 nm, photoluminescent emission spectra of GdPO₄:10%Tb, x%Eu nanopowders show strong characteristic emission of Eu³⁺ ions and no characteristic emission of Tb³⁺ ions was found. However, under the excitation of 273 nm or 368 nm, the emission spectra of the samples were shown characteristic emission of Tb³⁺ ions with ⁵D₄ - ⁷F_J (J=3-6) transitions and Eu³⁺ ions with ⁵D₀-⁷F_J (J=0-4) transitions.

Giới thiệu chung

Trong những thập niên gần đây, công nghệ nano đóng vai trò rất quan trọng trong một số lĩnh vực như quang xúc tác, thiết bị hiển thị, pin năng lượng mặt trời, dẫn truyền thuốc, công nghệ LED[1-6]. Trong đó, GdPO₄ pha tạp ion đất hiếm là một số những vật liệu được nghiên cứu rất nhiều vì GdPO₄ là mạng nền có độ ổn định về nhiệt và hóa học cao. Hơn nữa, do có bán kính ion gần bằng nhau nên Gd³⁺ dễ dàng bị thay thế bởi các ion đất hiếm như Eu³⁺, Tb³⁺... Năm 2018, T.T.D.Hien và các cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp đến tính chất của vật liệu GdPO₄:Eu[7]. Kết quả chỉ ra rằng khi nhiệt độ tổng hợp từ 300 đến 500°C, pha tinh thể hình thành là

hexagonal (GdPO₄.H₂O). Tuy nhiên, khi nhiệt độ tổng hợp từ 700°C trở lên, tinh thể chuyển hoàn toàn sang pha monoclinic (GdPO₄). Dưới bước sóng kích thích 273 nm, phổ huỳnh quang của vật liệu GdPO₄:Eu thể hiện các chuyển dời đặc trưng của ion Eu³⁺ ⁵D₀-⁷F_J (J = 0-4). Có rất nhiều phương pháp để tổng hợp vật liệu như thủy nhiệt[8], sol-gel[9], phương pháp phản ứng pha rắn[10] và phản ứng nổ[11,12]. Trong những năm gần đây, chúng tôi đã sử dụng phương pháp phản ứng nổ để tổng hợp nhiều loại vật liệu. Phương pháp này dựa trên phản ứng oxy hóa – khử giữa tác nhân oxy hóa là gốc nitrat (NO₃⁻) và tác nhân khử là các chất hữu cơ có chứa nhóm amino (-NH₂). Năm 2017, T.T.D.Hien và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu YPO₄:Tb bằng phản ứng nổ [13,14] và nghiên cứu tính

chất quang của vật liệu. Kết quả cho thấy, nhiệt độ tối ưu để tổng hợp vật liệu là 800°C, dưới kích thích 220nm, phổ huỳnh quang gồm các vạch hẹp tương ứng với các chuyển dời $^5D_4 - ^7F_J$ ($J=3-6$) của Tb^{3+} .

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu $GdPO_4:10\%Tb, x\%Eu$ ($x=1, 2, 3, 4, 5$) bằng phản ứng nổ ở nhiệt độ nung là 800°C, xét ảnh hưởng của nồng độ ion đồng pha tạp Eu^{3+} đến cấu trúc, và tính chất quang của vật liệu.

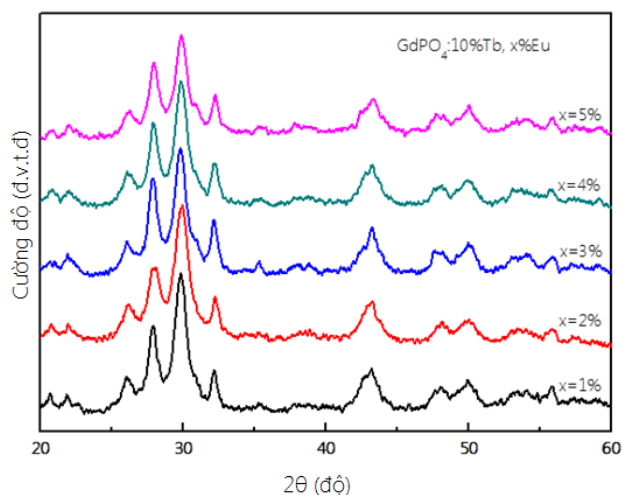
Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất dùng để tổng hợp vật liệu gồm Gd_2O_3 (Aldrich 99.99%), $Tb(NO_3)_3.5H_2O$ (Aldrich 99.99%), Eu_2O_3 (Aldrich 99.99%), ure (Merck) và các dung dịch: HNO_3 65 % (Merck), H_3PO_4 85% (Merck), NH_3 25 % (Merck) và nước cất 2 lần. Các dung dịch $Gd(NO_3)_3$, $Tb(NO_3)_3$ và $Eu(NO_3)_3$ được điều chế từ các tiền chất ban đầu $Gd_2O_3, Tb(NO_3)_3.5H_2O, Eu_2O_3$ và HNO_3 . Lấy một lượng thể tích chính xác các dung dịch muối $Gd(NO_3)_3, Tb(NO_3)_3$ và $Eu(NO_3)_3$ với tỉ lệ phù hợp cho vào cốc thủy tinh, cô cạn để đuổi HNO_3 trong dung dịch. Sau khi cô cạn nhiều lần, hỗn hợp muối nitrat của các kim loại được hòa tan bằng 5 ml nước cất được dung dịch đồng nhất, thêm tiếp vào một lượng ure thích hợp, khuấy từ 30 phút ở 50°C thu được dung dịch 1. Chuẩn bị hỗn hợp $NH_3 + H_3PO_4$ (tỉ lệ ion PO_4^{3-} và ion Ln^{3+} là 1:1), khuấy từ 30 phút ở 50°C thu được dung dịch 2. Cho từ từ dung dịch 2 vào dung dịch 1, khuấy từ 1 giờ sau đó đem cô cạn. Sấy sản phẩm ở 80°C qua đêm thu được hỗn hợp bột màu trắng. Hỗn hợp này được nung ở 800°C trong 1 giờ để thu được vật liệu $GdPO_4:Tb, Eu$.

Vật liệu được kiểm tra cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X được ghi trên máy D8 ADVANCE Bruker, phòng Hóa Phân tích, Viện Hóa Học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang được đo trên thiết bị NanoLog (Horiba Jobin Yvon), Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Đại học Bách Khoa Hà Nội.

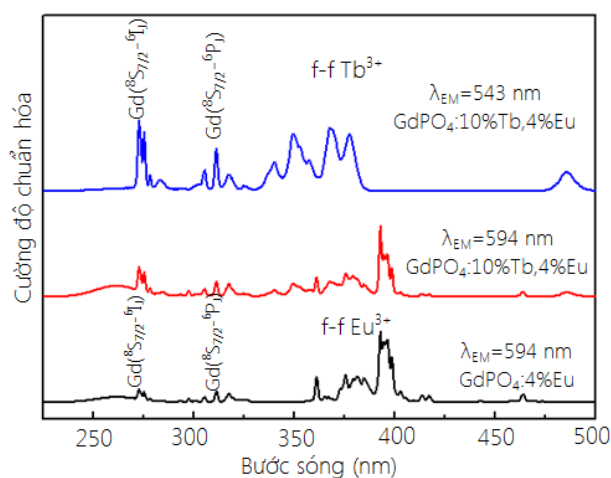
Kết quả và thảo luận

Giản đồ XRD của vật liệu $GdPO_4: 10\%Tb, x\%Eu$ nung ở nhiệt độ 800°C được trình bày ở Hình 1 cho thấy pha tinh thể của mạng nền $GdPO_4$ đã hình thành là đơn pha và chỉ tồn tại pha monoclinic, phân tử nước đã tách hoàn toàn khỏi tinh thể $GdPO_4$, không ghi nhận được các pha tạp trên giản đồ tia X.



Hình 1: Giản đồ XRD của vật liệu $GdPO_4:10\%Tb, x\%Eu$ nung ở 800°C

Các đỉnh nhiễu xạ ghi nhận các giá trị 2θ hoàn toàn trùng khớp với thẻ chuẩn JCPDS 084-0920. Kích thước tinh thể trung bình được tính theo công thức Scherrer của các mẫu vật liệu $GdPO_4:10\%Tb, x\%Eu$ ($x=1,2,3,4,5$) lần lượt là 10, 9, 11, 10 và 11 nm. Như vậy, cấu trúc và kích thước tinh thể thay đổi không đáng kể khi nồng độ ion Eu^{3+} thay đổi từ 1 - 5% do bán kính ion Tb^{3+} và Eu^{3+} chênh lệch không đáng kể.



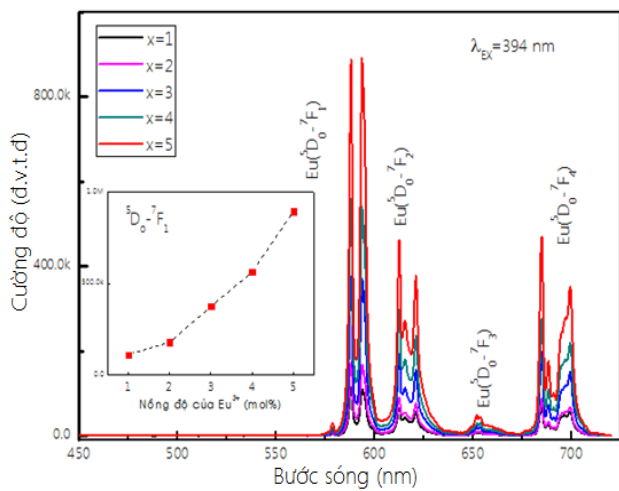
Hình 2: Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $GdPO_4: 10\%Tb, 4\%Eu$ và $GdPO_4:4\%Eu$ cho phát xạ ở các bước sóng 543 và 594 nm.

Phổ kích thích huỳnh quang được trình bày ở Hình 2 cho thấy ở cả hai loại vật liệu $GdPO_4: 10\%Tb, 4\%Eu$ và $GdPO_4:4\%Eu$ đều xuất hiện các chuyển dời đặc trưng của Gd^{3+} , cụ thể là: vạch ở 273 nm được quy cho chuyển dời $^8S_{7/2} - ^6I_{11/2}$; vạch ở 275 nm được quy cho chuyển dời $^8S_{7/2} - ^6I_{9/2}$, vạch ở 277 nm được quy cho chuyển dời $^8S_{7/2} - ^6I_{7/2}$; và các vạch ở 310 và 312 nm tương ứng được gán với các chuyển dời $^8S_{7/2} - ^6P_{5/2}$, $^8S_{7/2} - ^6P_{7/2}$ [3,4,15]. Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $GdPO_4: 10\%Tb, 4\%Eu$ cho phát xạ 594 nm cho

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.034>

thấy ngoài các vạch kích thích đặc trưng của ion Gd^{3+} còn xuất hiện một số vạch kích thích nằm trong khoảng 300-500 nm tương ứng các quá trình chuyển dời đặc trưng f - f của Tb^{3+} và cả Eu^{3+} [11,12,16]. Trong đó, hai vạch kích thích đặc trưng rõ nét nhất là các chuyển dời ${}^7F_6 - {}^5L_{10}$ ở 368 nm của Tb^{3+} và chuyển dời ${}^7F_0 - {}^5L_6$ ở 394 nm của Eu^{3+} .

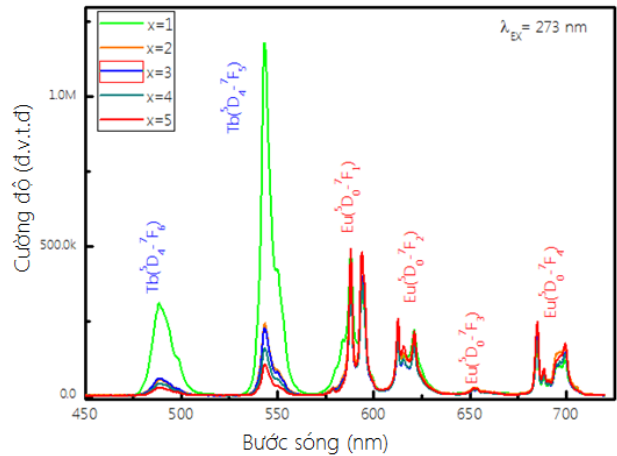
Trong khi đó, phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $GdPO_4: 10\%Tb, 4\%Eu$ cho phát xạ 543 nm cho thấy ngoài các vạch kích thích đặc trưng của ion Gd^{3+} , chỉ xuất hiện các vạch kích thích tương ứng với các chuyển dời f-f của Tb^{3+} nằm trong khoảng 300-500 nm mà không xuất hiện các đỉnh ứng với các quá trình chuyển dời f - f đặc trưng của Eu^{3+} [15,16].



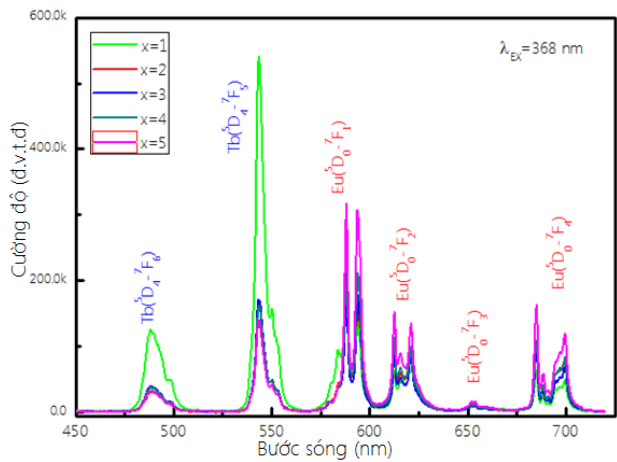
Hình 3: Phổ huỳnh quang của vật liệu $GdPO_4: 10\%Tb, x\%Eu$ nung ở $800^\circ C$ dưới bước sóng kích thích 394 nm

Phổ huỳnh quang của vật liệu $GdPO_4: 10\%Tb, x\%Eu$ nung ở $800^\circ C$ dưới kích thích của bước sóng 394 nm được trình bày ở Hình 3. Với các mẫu có nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} khác nhau đều thể hiện các chuyển dời đặc trưng của ion Eu^{3+} cụ thể là các vạch ở bước sóng 594 nm (${}^5D_0 - {}^7F_1$), 612 nm (${}^5D_0 - {}^7F_2$), 651 nm (${}^5D_0 - {}^7F_3$) và 684 nm (${}^5D_0 - {}^7F_4$). Trong đó, cường độ của chuyển dời lưỡng cực từ (${}^5D_0 - {}^7F_1$) trội hơn so với chuyển dời lưỡng cực điện (${}^5D_0 - {}^7F_2$) [7,11,12].

Phổ huỳnh quang ở Hình 3 cũng cho thấy không ghi nhận được phát xạ ở 487 nm và 543 nm vì không có sự hấp thụ của Tb^{3+} tại bước sóng 394 nm. Đồ thị sự phụ thuộc giữa cường độ của chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_1$ với nồng độ ion Eu^{3+} cho thấy: cường độ huỳnh quang tăng lên đáng kể khi nồng độ pha tạp Eu^{3+} tăng. Điều này được giải thích là số tâm phát quang tăng khi nồng độ ion pha tạp tăng lên, do đó làm tăng cường độ phát quang. Trong nghiên cứu này, nồng độ ion Eu^{3+} chưa đủ lớn để nhận thấy được sự dập tắt huỳnh quang.



Hình 4: Phổ huỳnh quang của vật liệu $GdPO_4: 10\%Tb, x\%Eu$ dưới bước sóng kích thích 273 nm

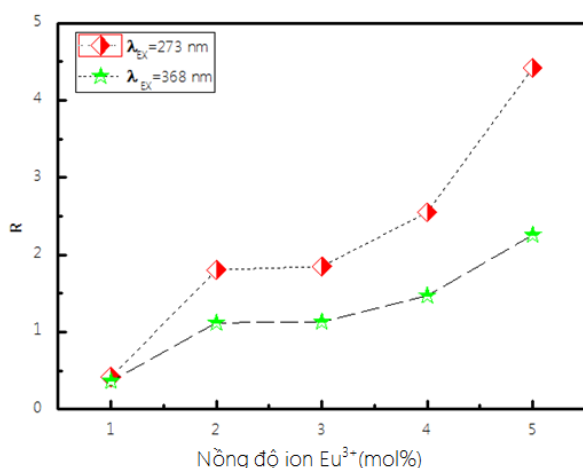


Hình 5: Phổ huỳnh quang của vật liệu $GdPO_4: 10\%Tb, x\%Eu$ dưới bước sóng kích thích 368 nm

Phổ huỳnh quang của vật liệu $GdPO_4: 10\%Tb, x\%Eu$ ở hai bước sóng kích thích 273 và 368 nm được trình bày ở Hình 4 và Hình 5 cho thấy với tất cả các mẫu có nồng độ pha tạp Eu^{3+} khác nhau đều thể hiện rõ rệt các chuyển dời đặc trưng của ion Tb^{3+} tại những bước sóng 487 nm (${}^5D_4 - {}^7F_6$), 543 nm (${}^5D_4 - {}^7F_5$) và các chuyển dời đặc trưng của Eu^{3+} tại những bước sóng 594 nm (${}^5D_0 - {}^7F_1$), 612 nm (${}^5D_0 - {}^7F_2$), 651 nm (${}^5D_0 - {}^7F_3$), 684 nm (${}^5D_0 - {}^7F_4$) [13,14]. Với mẫu có nồng độ ion Eu^{3+} thấp ($x=1$), chuyển dời ${}^5D_4 - {}^7F_5$ tương ứng với phát xạ của ion Tb^{3+} có cường độ rất mạnh. Tuy nhiên, khi nồng độ ion Eu^{3+} tăng dần ($x=2-5$), cường độ của chuyển dời ${}^5D_4 - {}^7F_5$ giảm xuống đáng kể và các chuyển dời đặc trưng của ion Eu^{3+} (${}^5D_0 - {}^7F_j$) có cường độ tăng lên. Kết quả này có thể cho thấy, ion Eu^{3+} có thể nhận năng lượng kích thích từ mạng nền $GdPO_4$ hoặc có thể nhận năng lượng kích thích từ ion Tb^{3+} .

Gọi R là tỉ lệ cường độ huỳnh quang giữa hai chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_1$ (594 nm) và ${}^5D_4 - {}^7F_5$ (543 nm). Trong đó chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_1$ ở 594 nm là phát xạ màu đỏ cam

của ion Eu^{3+} và chuyển dời ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_5$ ở 543 nm là phát xạ màu xanh của Tb^{3+} . Hình 6 là đồ thị sự phụ thuộc của tỉ lệ R này đối với nồng độ ion Eu^{3+} . Ở cả hai bước sóng kích thích 273 và 368 nm, tỉ lệ R đều tăng dần. Tuy nhiên, đồ thị ở bước sóng kích thích 273 nm có độ dốc lớn hơn. Kết quả này có thể ứng dụng điều chỉnh màu sắc phát quang của vật liệu cụ thể là vật liệu sẽ phát quang mạnh về vùng ánh sáng màu xanh khi giảm nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} dưới bước sóng kích thích 368 nm và phát quang mạnh về vùng ánh sáng màu đỏ khi tăng nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} dưới bước sóng kích thích 273 nm.



Hình 6: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa nồng độ Eu^{3+} với tỉ lệ cường độ huỳnh quang tại bước sóng 594 nm và 543 nm của vật liệu $\text{GdPO}_4: 10\%\text{Tb}, x\%\text{Eu}$ dưới bước sóng kích thích 273 nm và 368 nm

Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu $\text{GdPO}_4:\text{Tb},\text{Eu}$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp phản ứng nổ ở nhiệt độ 800°C. Vật liệu thu được là đơn pha với cấu trúc tinh thể monoclinic với kích thước trung bình khoảng 10 nm. Vật liệu $\text{GdPO}_4: 10\%\text{Tb}, x\%\text{Eu}$ dưới bước sóng kích thích 394 nm chỉ thể hiện các chuyển dời đặc trưng của ion Eu^{3+} trong đó cường độ phát xạ của chuyển dời lưỡng cực từ là mạnh nhất. Tuy nhiên, dưới bước sóng kích thích 273 nm hoặc 368 nm, phổ huỳnh quang của vật liệu thể hiện các chuyển dời đặc trưng của ion Tb^{3+} và cả các chuyển dời đặc trưng của ion Eu^{3+} . Điều này cho thấy đã xảy ra quá trình truyền năng lượng từ mạng nền hoặc ion Tb^{3+} đến ion Eu^{3+} .

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

1. Y. Wu, X. Xu, X. You, Q. Xiao, Journal of Rare Earths 38 (2020) 1086-1092. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.008>
2. M. Kumari, S. Mondal, P. K. Sharma, Journal of Alloys and Compounds 776 (2019) 654-665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.286>
3. P. T. Lien, N. T. Huong, T. T. Huong, H. T. Khuyen, N. T. N. Anh, N. D. Van, N. N. Tuan, V. X. Nghia, L. Q. Minh, Journal of Nanomaterials (2019) Article ID 3858439. <https://doi.org/10.1155/2019/3858439>
4. J. Yang, X. Wang, L. Song, N. Luo, J. Dong, S. Gan, L. Zou, Optical Materials 85 (2018) 71-78. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.08.043>
5. Y. Wang, H. Zhang, S. Qu, C. Su, Journal of Alloys and Compounds 677 (2016) 266-270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.242>
6. P. Halappa, A. Mathur, M.H. Delville, C. Shivakumara, Journal of Alloys and Compounds 740 (2018) 1086-1098. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.087>
7. T. T. D. Hien, P. D. Roan, N. T. Thanh, D. M. Tien, N. Vu, Vietnam J. Chem. 56 (2018) 793-797. <https://doi.org/10.1002/vjch.201800089>
8. M. Janulevicius, V. Klimkevicius, A. Vanetsev, V. Plausinaitiene, S. Sakirzanovas, A. Katelnikovas, Materials Today Communications 23 (2020) 100934. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.100934>
9. A. R. Camacho, F. J. C. Romo, A. G. Murillo, J. Oliva, C.R. Garcia, Materials Letters 226 (2018) 34-37. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.117>
10. V. Kumar, G. Wang, Journal of Luminescence 199 (2018) 188-193. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.037>
11. K. K. M. Ngo, V. Nguyen, T. K. G. Lam, T. K. Hoang, M. T. Dinh, M. Stefanski, K. Grzeszkiewicz, D. Hreniak, Int. J. Nanotechnol. 17 (2020) 623-635. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2020.111329>
12. N. K. K. Minh, T. B. Luan, L. T. K. Giang, N. T. Thanh, Tran T. K. Chi, D. Hreniak, N. Q. Luan, N. Vu, Materials Transactions 61 No. 8 (2020) 1564-1568. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-MN2019027>
13. T. T. D. Hiên, P. Đ. Roãn, Đ. T. T. Trang, N. Vũ, Tạp chí Hóa học 55 2e (2017) 64-67.
14. T. T. D. Hiên, P. Đ. Roãn, Đ. T. T. Trang, L. T. K. Giang, N. Vũ, Tạp chí Hóa học 55 3e (2017) 158-161.
15. L. Lan, L. Guangmin, W. Dajian, T. Yi, Z. Xiaosong, Technological Sciences 49 (2006) 408-413. <https://doi.org/10.1007/s11431-006-2001-6>
16. F. Hu, X. Wei, Y. Qin, S. Jiang, X. Li, S. Zhou, Y. Chen, C. Dua, M. Yin, Journal of Alloys and Compounds 674 (2016) 162-167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.040>