

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NANO PHÁT QUANG $GdPO_4:Tb$ ĐƯỢC TỔNG HỢP BẰNG PHẢN ỨNG NỔ

STUDY ON THE PROPERTIES OF $GdPO_4:Tb$ NANOPHOSPHORS SYNTHESIZED BY COMBUSTION METHOD

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

¹Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

²Trường Đại học Nam Cần Thơ

³Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Tác giả liên hệ: nguyenvu@ims.vast.ac.vn

(Nhận bài: 02/9/2020; Chấp nhận đăng: 15/11/2020)

Tóm tắt - Vật liệu nano phát quang $GdPO_4:Tb^{3+}$ được điều chế thành công bằng phương pháp phản ứng nổ. Cấu trúc, vi hình thái và tính chất quang của vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp: Nhiễu xạ tia X (XRD), SEM, phổ kích thích huỳnh quang, phổ phát xạ huỳnh quang, thời gian sống. Vật liệu thu được sau khi nung ở $800^\circ C$ là đơn pha với cấu trúc tinh thể monoclinic, kích thước hạt trung bình khoảng 20 nm. Phổ huỳnh quang của các mẫu $GdPO_4:Tb$ với nồng độ ion pha tạp khác nhau đều có hình dạng tương tự nhau và thể hiện đầy đủ tính chất quang của ion Tb^{3+} dưới kích thích 273 nm. Nồng độ ion pha tạp Tb^{3+} tối ưu trong nghiên cứu này là 10 mol%. Đồng thời, thời gian sống của mẫu vật liệu $GdPO_4:10mol\%$ là dài nhất đạt 5,4 ms.

Từ khóa - $GdPO_4:Tb$; vật liệu phát quang; phản ứng nổ; vật liệu nano.

1. Đặt vấn đề

Trong những thập niên gần đây, vật liệu vô cơ ngày càng đóng vai trò quan trọng trong một số lĩnh vực như quang xúc tác, thiết bị điện quang, dẫn truyền thuốc hay công nghệ LED [1, 2]. Trong đó, các gadolinium orthophosphate pha tạp ion đất hiếm có ký hiệu chung $GdPO_4:RE$ đã được quan tâm nhiều trong thời gian qua, đây cũng là mạng nền rất quan trọng, có độ ổn định về nhiệt và hóa học cao do ở phân lớp 4f đã lấp đầy một nửa trong cấu hình electron của Gd^{3+} . Hơn nữa, do có bán kính ion gần bằng nhau nên Gd^{3+} dễ dàng bị thay thế bởi các ion đất hiếm như Eu^{3+} , Tb^{3+} ... Đã có nhiều công trình nghiên cứu chế tạo vật liệu vô cơ bằng các phương pháp khác nhau: Thủy nhiệt [3], sol-gel [4], phương pháp phản ứng pha rắn [5]... Phương pháp phản ứng nổ là phương pháp dựa trên phản ứng oxy hóa - khử giữa tác nhân oxy hóa là gốc nitrat (NO_3^-) và tác nhân khử là các chất hữu cơ có chứa nhóm amino ($-NH_2$). Năm 2017, T.T.D. Hiền và các cộng sự đã nghiên cứu tính chất của vật liệu $YPO_4:Tb$ được tổng hợp bằng phản ứng nổ [6], nhiệt độ tổng hợp vật liệu tối ưu là $800^\circ C$. Dưới kích thích 220nm, phổ huỳnh quang gồm các vạch hẹp tương ứng với các chuyển dời $^5D_4 - ^7F_J$ ($J=3-6$) và nồng độ ion pha tạp Tb^{3+} tối ưu là 5 mol% [7]. Năm 2018, cũng bằng phương pháp phản ứng nổ, T.T.D. Hiền và các cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp đến tính chất của vật liệu $GdPO_4:Eu$ [8]. Khi nhiệt độ tổng

Abstract - Tb^{3+} doped $GdPO_4$ nanoparticle phosphors were successfully obtained by a straightforward combustion method. The morphologies, crystal structure and optical characteristics were investigated by methods: XRD, SEM, photoluminescence spectra (PL), and lifetime decay. The $GdPO_4:Tb$ nanoparticles show in good crystallinities with a pure monoclinic phase and the average particle size was about 20 nm. Under excitation wavelength at 273 nm, photoluminescent emission spectra of $GdPO_4:Tb^{3+}$ nanoparticles show strong characteristics emission of Tb^{3+} ions with $^5D_4 - ^7F_J$ ($J=3,4,5,6$) transitions. The best concentration of Tb^{3+} ions was investigated to be 10 mol%. Besides, the lifetime of the sample $GdPO_4: 10mol\%$ is the longest reaching 5,4 ms.

Key words - $GdPO_4:Tb$; nanopowder; combustion method; luminescence.

hợp từ 300 đến $500^\circ C$, pha tinh thể hình thành là hexagonal ($GdPO_4.H_2O$). Mặc khác, khi nhiệt độ tổng hợp trên $700^\circ C$, tinh thể chuyển hoàn toàn sang pha monoclinic ($GdPO_4$).

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả tổng hợp vật liệu $GdPO_4:xmol\%Tb$ ($x=1, 5, 10, 15, 20$) bằng phản ứng nổ ở nhiệt độ nung là $800^\circ C$, xét ảnh hưởng của nồng độ ion pha tạp đến cấu trúc, hình thái và tính chất quang của vật liệu và tìm nồng độ ion pha tạp tối ưu cho quá trình chế tạo vật liệu.

2. Thục nghiệm

Hóa chất dùng để tổng hợp vật liệu gồm Gd_2O_3 (99,99%, Aldrich), $Tb(NO_3)_3.5H_2O$ (99,9%, Aldrich), ure (99%, 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 $Gd(NO_3)_3$ 0,2M và $Tb(NO_3)_3$ 0,02M được điều chế từ các tiền chất ban đầu Gd_2O_3 , $Tb(NO_3)_3.5H_2O$ và HNO_3 . Quy trình tổng hợp vật liệu $GdPO_4:Tb$ được thể hiện trong Hình 1.

Vật liệu được kiểm tra cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X được ghi trên máy D8 Advance-Bruker tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (ĐHQGHN). Các ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu bột được ghi trên máy S-4800 (Hitachi) tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương. Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang được đo trên hệ đo NanoLog (Horiba Jobin Yvon),

¹ Hanoi National University of Education (Thái Thị Diệu Hiền, Nguyễn Đức Hội, Phạm Đức Roãn)

² Nam Can Tho University (Thái Thị Diệu Hiền, Ngô Khắc Không Minh)

³ Vietnam Academy of Science and Technology (Ngô Khắc Không Minh, Nguyễn Vũ)

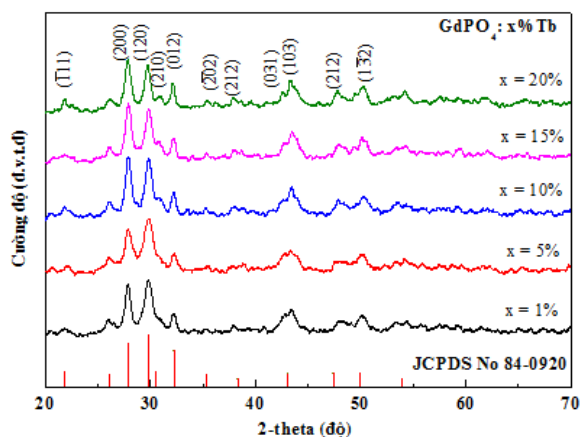
Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Đại học Bách khoa Hà Nội.



Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu GdPO₄:Tb

3. Kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu GdPO₄: xmol%Tb³⁺ nung ở nhiệt độ 800°C trong 2 giờ được trình bày ở Hình 2 cho thấy, vật liệu thu được đơn pha có cấu trúc tinh thể monoclinic với các thông số mạng a=6.6525Å, b=6.8451 Å và c=6.3342 Å phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS 84-0920. Bên cạnh đó, không ghi nhận được các pha tạp trên giản đồ nhiễu xạ tia X đồng nghĩa không xuất hiện pha tinh thể hexagonal (GdPO₄.H₂O) cũng có nghĩa là phân tử nước đã tách hoàn toàn khỏi tinh thể GdPO₄. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở 2θ =21,72°; 27,83°; 29,72°; 30,85°; 32,10°; 35,40°; 37,87°; 42,52°; 43,23°; 47,80° và 50,20° tương ứng với các mặt phẳng mạng (111), (200), (120), (210), (012), (202), (212), (031), (103), (212) và (132) [9].



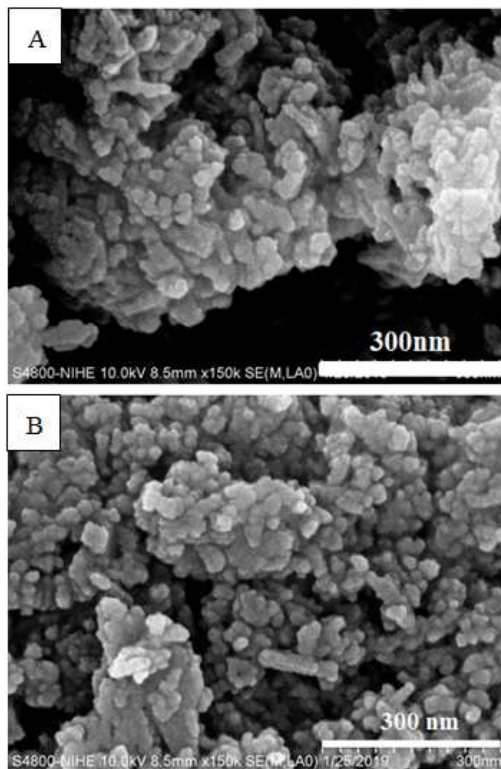
Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ của vật liệu GdPO₄: x%Tb³⁺

Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu được tính theo công thức Scherrer lần lượt là 8; 10; 10; 10; 12 nm tương ứng với các mẫu có nồng độ ion pha tạp 1; 5; 10; 15; 20mol% Tb³⁺. Như vậy, khi nồng độ Tb³⁺ tăng từ 1 – 20 mol%, kích thước tinh thể thay đổi không rõ rệt.

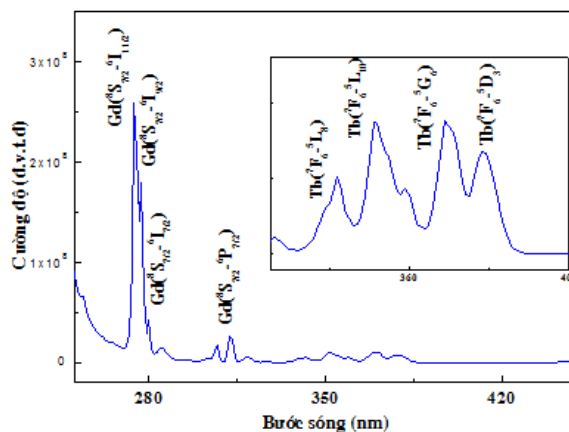
Tóm lại, giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu GdPO₄:Tb³⁺ được điều chế bằng phương pháp nổ cho thấy: vật liệu thu

được là đơn pha, không ghi nhận được sự xuất hiện của tạp chất. Bên cạnh đó, vật liệu hình thành có độ đồng nhất cao, có kích thước nanomet và sự thay đổi nồng độ pha tạp không gây ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc, hình thái của vật liệu.

Ảnh SEM của vật liệu GdPO₄: 5mol%Tb³⁺ và GdPO₄:10mol%Tb³⁺ nung ở 800°C được trình bày ở Hình 3 cho thấy vật liệu thu được có hình dạng tựa cầu và tương đối đồng đều, kích thước tinh thể trung bình khoảng 20 nm. Kết quả này cũng tương đồng với kết quả nhận được từ phương pháp nhiễu xạ tia X của vật liệu.



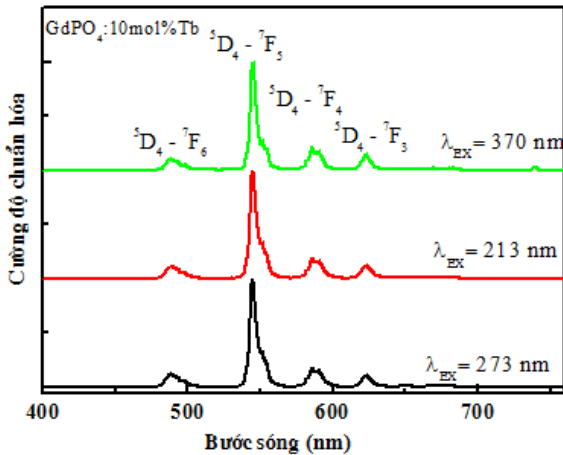
Hình 3. Ảnh SEM của vật liệu GdPO₄:5mol%Tb³⁺ (A) và GdPO₄:10mol%Tb³⁺ (B) nung ở 800°C



Hình 4. Phổ kích thích của vật liệu GdPO₄: 10mol%Tb³⁺ cho phát xạ ở các bước sóng 543 nm; hình nhỏ là phóng đại một đoạn phổ kích thích này trong vùng bước sóng 330-400 nm

Phổ kích thích được trình bày ở Hình 4 gồm hai dãy vạch kích thích đặc trưng của Gd³⁺ và Tb³⁺. Các vạch kích thích ở 273 nm và 275 nm được quy cho các chuyển dời tương ứng là ⁸S_{7/2} - ⁶I_{11/2} và ⁸S_{7/2} - ⁶I_{9/2}. Bên cạnh đó, các vạch ở 277, 310 và 312 nm được quy cho các chuyển dời

tương ứng là $^8S_{7/2} - ^6I_{7/2}$, $^8S_{7/2} - ^6P_{5/2}$ và $^8S_{7/2} - ^6P_{7/2}$ của ion Gd^{3+} . Các vạch kích ở 317, 325, 340, 350, 368, 378 nm chính là các vạch thích trực tiếp của ion Tb^{3+} từ trạng thái cơ bản 7F_6 lên các trạng thái kích thích. Cụ thể là các chuyển dời $^7F_6 - ^5H_7$ ở 317 nm, $^7F_6 - ^5D_1$ ở 325 nm, $^7F_6 - ^5L_7$ ở 340 nm, $^7F_6 - ^5L_9$ ở 350 nm, $^7F_6 - ^5L_{10}$ ở 368 nm và $^7F_6 - ^5G_6$ ở 378 nm do các chuyển dời điện từ $4f - 4f$ của ion Tb^{3+} [2,10, 11, 12].

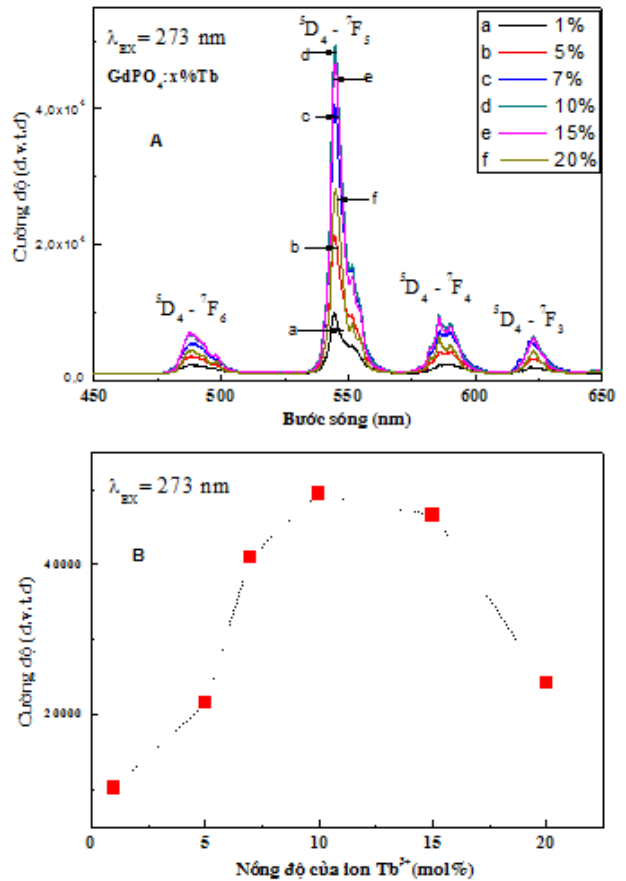


Hình 5. phổ huỳnh quang chuẩn hóa của vật liệu $GdPO_4: 10mol\%Tb^{3+}$ với những bước sóng kích thích khác nhau

Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của vật liệu $GdPO_4: 10mol\% Tb^{3+}$ được kích thích ở các bước sóng khác nhau (213, 273 và 270 nm) được trình bày ở Hình 5 cho thấy tất cả đều có hình dạng tương tự nhau (vị trí và tỷ lệ cường độ các vạch phổ). Các điện tử khi được kích thích lên các trạng thái kích thích có năng lượng cao hơn sẽ hồi phục không phát xạ về mức kích thích có năng lượng thấp nhất, trong trường hợp này là 5D_4 và sau đó chuyển dời phát xạ nhận được khi điện tử hồi phục về mức năng lượng cơ bản 7F_j ($j = 3 - 6$) [5-12]. Bên cạnh đó có sự truyền năng lượng từ Gd^{3+} tới Tb^{3+} khi hai ion này cùng nằm trong một mạng tinh thể bởi vì phổ phát xạ huỳnh quang có dạng tương tự nhau trong cả hai trường hợp kích thích ở bước sóng 273 nm và 370 nm.

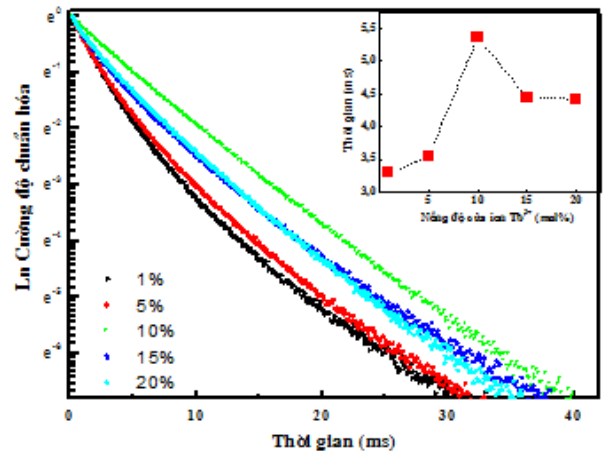
Dưới bước sóng kích thích 273 nm, phổ huỳnh quang của vật liệu $GdPO_4: xmol\%Tb^{3+}$ được trình bày ở Hình 6 cho thấy: tất cả các mẫu vật liệu có nồng độ ion pha tạp khác nhau đều thể hiện các chuyển dời đặc trưng của Tb^{3+} $^5D_4 - ^7F_j$ ($J=3-6$). Phổ huỳnh quang gồm các vạch hẹp, sắc nét cụ thể là: tại 487 nm ($^5D_4 - ^7F_6$), 543 nm ($^5D_4 - ^7F_5$), 587 nm ($^5D_4 - ^7F_4$) và 623 nm ($^5D_4 - ^7F_3$) [5-11] trong đó phát xạ $^5D_4 - ^7F_5$ có cường độ trội hơn so với các chuyển dời còn lại. Phổ huỳnh quang cũng cho thấy khi nồng độ pha tạp Tb^{3+} tăng từ 1 đến 10 mol%, cường độ huỳnh quang được cải thiện đáng kể. Tuy nhiên, khi nồng độ ion pha tạp Tb^{3+} vượt quá 10 mol%, cường độ huỳnh quang lại suy giảm. Điều này được giải thích rằng, khi nồng độ ion pha tạp tăng, số tâm phát quang tăng dẫn đến cường độ huỳnh quang tăng lên. Tuy nhiên, khi nồng độ ion Tb^{3+} tăng cao, khi đó xảy ra quá trình phục hồi ngang giữa các ion Tb^{3+} lân cận dẫn đến giảm hiệu suất phát xạ. Đây còn gọi là hiện tượng dập tắt huỳnh quang về nồng độ. Như vậy, hiệu ứng dập tắt huỳnh quang xảy ra khi nồng độ ion Tb^{3+} lớn hơn 10 mol. Kết quả này khá phù hợp với nghiên cứu của

N.T. Huong và cộng sự [13], đối với vật liệu $GdPO_4.H_2O: xmol\%Tb^{3+}$ chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt, ở đó cường độ phát quang mạnh nhất được thu nhận trên mẫu pha tạp 7 mol% Tb^{3+} .



Hình 6. Phổ huỳnh quang của vật liệu $GdPO_4: xmol\%Tb^{3+}$ nung ở $800^\circ C$ dưới bước sóng kích thích 273 nm (A) và cường độ chuyển dời $^5D_4 - ^7F_5$ phụ thuộc vào nồng độ Tb^{3+} (B)

Các đường cong suy giảm huỳnh quang đối với các mẫu vật liệu $GdPO_4: xmol\%Tb$ được trình bày ở Hình 7 cho chuyển dời $^5D_4 - ^7F_5$, bước sóng kích thích và phát xạ tương ứng là 273 và 543 nm.



Hình 7. Đường cong suy giảm huỳnh quang của các vật liệu $GdPO_4: xmol\%Tb$ ($x=1, 5, 10, 15, 20$)

Có thể thấy rằng, thời gian phát xạ của ion Tb^{3+} trong tất cả các mẫu được xác định phương trình:

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad [14]$$

Trong đó, I là cường độ huỳnh quang tại thời điểm t . A_1, A_2 là tham số, τ là thời gian sống.

Thời gian sống trung bình được tính theo công thức sau: $\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$ [14]. Thời gian sống tăng khi nồng độ ion Tb^{3+} tăng và đạt giá trị lớn nhất khi nồng độ ion Tb^{3+} là 10 mol%. Tuy nhiên, khi nồng độ ion Tb^{3+} vượt quá 10 mol% thì thời gian sống bị suy giảm. Điều này cũng do nồng độ ion Tb^{3+} tăng lên, khoảng cách giữa hai ion sẽ ngắn lại, cũng có nghĩa là mức độ tương tác giữa chúng sẽ tăng lên và xảy ra sự truyền năng lượng giữa các ion cho nhau. Đây cũng là nguyên nhân làm suy giảm thời gian sống.

Bảng 1. Decay time của các vật liệu $GdPO_4:xmol\%Tb$ ($x=1, 5, 10, 15, 20$)

x (%)	1	5	10	15	20
A_1	0,790	0,620	0,861	0,599	0,344
τ_1 (ms)	1,753	1,489	5,618	5,113	1,468
A_2	0,312	0,466	0,175	0,459	0,707
τ_2 (ms)	4,736	4,456	2,298	1,566	4,854
τ (ms)	3,293	3,543	5,363	4,439	4,419

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu $GdPO_4:Tb$ 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 20 nm. Sự thay đổi nồng độ ion pha tạp không gây ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc, hình thái vật liệu và kích thước hạt. Dưới kích thích 273 nm, vật liệu phát xạ màu xanh, phổ huỳnh quang thể hiện các chuyển dời phát xạ đặc trưng $^5D_4 - ^7F_J$ ($J=3-6$) của Tb^{3+} trong đó chuyển dời $^5D_4 - ^7F_5$ ở 543 nm có cường độ mạnh nhất. Hiệu ứng dập tắt huỳnh quang xảy ra khi nồng độ ion Tb^{3+} lớn hơn 10 mol%. Thời gian sống dài nhất khi nồng độ Tb^{3+} là 10 mol%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Yanyan Cao, Peng Sun, Yingmin Liang, Rongrong Wang, Xiao Zhang, "Sol-precipitation-hydrothermal synthesis and luminescence of $GdPO_4:Tb^{3+}$ submicron cubes", *Chemical Physics Letters*, 651, 2016, 80–83.
- [2] Junfeng Yang, Xiaoxue Wang, Lina Song, Nan Luo, Jianchao Dong, Shucai Gan, Lianchun Zou, "Tunable luminescence and energy transfer properties of $GdPO_4:Tb^{3+}, Eu^{3+}$ nanocrystals for warm-white LEDs", *Optical Materials*, 85, 2018, 71–78.
- [3] J. Yang, H. Xiong, J. Dong, C. Yang, S. Gan, L. Zou, "Facile hydrothermal synthesis and luminescent properties of Sm^{3+}/Eu^{3+} codoped $GdPO_4$ phosphors", *J. Phys. Chem. Solids*, 111, 2017, 355–363.
- [4] V. Kumar, P. Rani, D. Singh, S. Chawla, "Efficient multiphoton upconversion and synthesis route dependent emission tunability in $GdPO_4:Ho^{3+}, Yb^{3+}$ nanocrystals", *RSC Adv.*, 4, 2014, 36101–36105
- [5] Weihua Di, Xiaojun Wang, Baojiu Chen, Huasheng Lai, Xiaoxia Zhao, "Preparation, characterization and VUV luminescence property of $YPO_4:Tb$ phosphor for a PDP", *Optical Materials*, 27, 2005, 1386–1390
- [6] Thái Thị Diệu Hiền, Phạm Đức Roãn, Đinh Thị Thu Trang, Nguyễn Vũ, "Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất của vật liệu nano phát quang $YPO_4:Tb$ được tổng hợp bằng phản ứng nổ", *Tạp chí Hóa học*, 55 2e, 2017, 64–67.
- [7] Thái Thị Diệu Hiền, Phạm Đức Roãn, Đinh Thị Thu Trang, Lâm Thị Kiều Giang, Nguyễn Vũ, "Ảnh hưởng của nồng độ ion pha tạp đến tính chất của vật liệu nano phát quang $YPO_4:Tb$ được tổng hợp bằng phản ứng nổ", *Tạp chí Hóa học*, 55 3e, 2017, 158–161.
- [8] Thái Thị Diệu Hiền, Phạm Đức Roãn, Nguyễn Trọng Thanh, Đinh Mạnh Tiên, Nguyễn Vũ, "Effect of calcination temperature on phase evolution and photoluminescent properties of $GdPO_4:Eu^{3+}$ nanoparticle phosphors synthesized by combustion method", *Vietnam Journal of Chemistry*, 56, 2018, 793–797.
- [9] K. Park, M.H. Heo, "Enhanced photoluminescence of $GdPO_4:Tb^{3+}$ under VUV excitation by controlling ZnO content and annealing temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2011, 9111–9115.
- [10] Jiayue Tian, Fangbo Zhang, Yu Han, Xi Zhao, Chunyan Chen, Cuimiao Zhang, Guang Jia, "Template-directed synthesis, properties, and dual-modal bioapplications of multifunctional $GdPO_4$ hierarchical hollow spheres", *Applied Surface Science*, 475, 2019, 264–272.
- [11] Fangfang Hu, Xiantao Wei, Yanguang Qin, Sha Jiang, Xinyue Li, Shaoshuai Zhou, Yonghu Chen, Chang-Kui Duan, Min Yin, "Yb³⁺/Tb³⁺ co-doped $GdPO_4$ transparent magnetic glass-ceramics for spectral conversion", *Journal of Alloys and Compounds*, 674, 2016, 162–167.
- [12] Nguyễn Đức Hội, Chế tạo và nghiên cứu tính chất phát quang của vật liệu nano $GdPO_4: Tb^{3+}$ và Eu^{3+} hoặc Bi^{3+} bằng phương pháp phản ứng nổ, Luận văn thạc sĩ Hóa học Đại học Sư phạm Hà Nội, 2019.
- [13] Phạm Thị Lien, Nguyễn Thanh Hương, Trần Thu Hương, Hoàng Thị Khuyen, Nguyễn Thị Ngọc Anh, Nguyễn Đức Văn, Nguyễn Ngọc Tuan, Vũ Xuân Nghĩa, and Lê Quốc Minh, "Optimization of Tb^{3+}/Gd^{3+} Molar Ratio for Rapid Detection of Naja Atra Cobra Venom by Immunoglobulin G-Conjugated $GdPO_4 \cdot nH_2O:Tb^{3+}$ Nanorods", *Journal of Nanomaterials*, 2019, 1–8. doi.org/10.1155/2019/3858439
- [14] Ye Jin, Jiahua Zhang, Weiping Qin, "Photoluminescence properties of red phosphor $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$ for UV-pumped light-emitting diodes", *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 2013, 263–266.