



Chế tạo và tính chất của vật liệu nano phát quang $YVO_4:Ho$ và $YVO_4:Ho,Bi$ bằng phương pháp phản ứng nổ
Synthesis and properties of $YVO_4:Ho$ and $YVO_4:Ho,Bi$ luminescent nanomaterials by combustion method

Nguyễn Vũ^{1,2*}, Nguyễn Thị Thời³, Phạm Đức Roãn³, Nguyễn Mạnh Hùng³, Lâm Thị Kiều Giang^{1,2}, Đinh Mạnh Tiến¹

¹*Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội 10000, Việt Nam*

²*Học viện Khoa học và Công Nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội 10000, Việt Nam*

³*Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội 10000, Việt Nam*

*Email: nguyenvu@ims.vast.ac.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/5/2021

Accepted: 15/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

$YVO_4:Ho$ and $YVO_4:Ho, Bi$,
combustions synthesis,
nanophosphors

ABSTRACT

$YVO_4:Ho$ and $YVO_4:Ho,Bi$ nanophosphors were synthesized via combustion synthesis using urea as fuel and metal nitrates as precursor. Structures, morphologies and optical properties of $YVO_4:Ho$ and $YVO_4:Ho,Bi$ nanophosphors annealed at 900 °C were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), photoluminescent (PL) and photoluminescent excitation (PLE) spectra. The clearly YVO_4 tetragonal phase was obtained. The average diameters for the phosphor particles are 20-30 nm. The nanophosphors could be excited by 320 nm which correspond to the VO_4 absorption and then PL spectra of $YVO_4:Ho$ and $YVO_4:Ho,Bi$ nanophosphors are described by the $5F_8, 5S_2 - 5I_8, 5F_5 - 5I_8$ và $5F_4, 5S_2 \rightarrow 5I_7$ transitions of Ho^{3+} ions at 543, 655 and 755 nm. The effects of Ho^{3+} and Bi^{3+} concentrations on structure and optical properties have been investigated.

Giới thiệu chung

Vật liệu nano phát quang pha tạp đất hiếm là một trong những lĩnh vực nghiên cứu hấp dẫn được các nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm bởi các ứng dụng đa dạng trong thực tế của chúng. Vật liệu phát quang pha tạp thường bao gồm một mạng chủ (mạng nền) và các tâm kích hoạt (còn gọi là tâm huỳnh quang). Một trong các vật liệu phát quang nổi tiếng có thể kể đến như $YVO_4:Eu^{3+}$ với mạng nền là YVO_4 và

tâm phát quang là Eu^{3+} . Các vật liệu phát quang YVO_4 pha tạp ion đất hiếm có thời gian sống khá dài nên được ứng dụng nhiều hơn trong kỹ thuật chiếu sáng hiệu suất cao, trong các màn hình phẳng phân giải cao, trong đánh dấu bảo mật và đánh dấu huỳnh quang y sinh, hoặc làm cảm biến sinh hóa. Việc pha tạp thêm vào mạng nền các ion khác, nồng độ pha tạp khác nhau nhằm mục đích nhận được các tính chất quang mong muốn như hiệu suất phát quang, màu phát xạ [1-7]. Vật liệu YVO_4 đồng pha tạp đất hiếm như Ho^{3+} và

Bi^{3+} (kí hiệu $\text{YVO}_4:\text{Ho,Bi}$) có thể cho phát xạ màu xanh ứng với chuyển mức $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 - ^5\text{I}_8$ ở bước sóng khoảng 543 nm, và phát xạ đỏ ứng với chuyển mức $^5\text{F}_5 - ^5\text{I}_8$ mà $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$ ở bước sóng khoảng 655 và 755 nm [4].

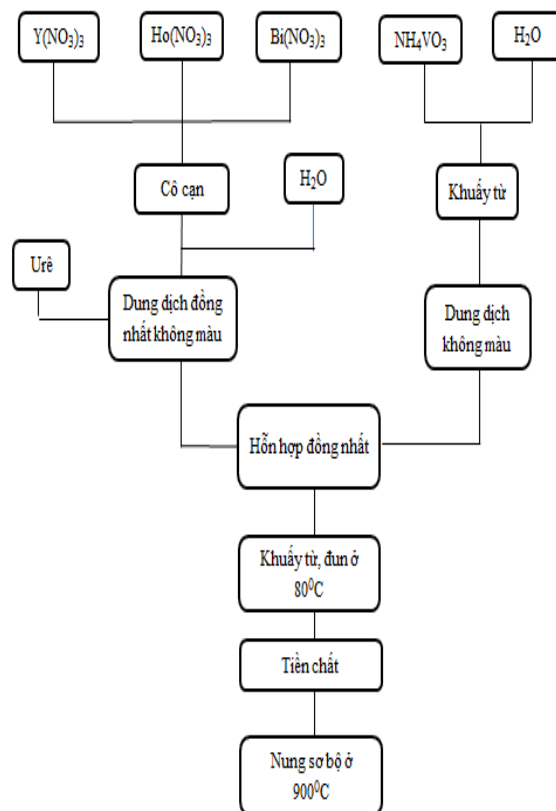
Việc tổng hợp vật liệu $\text{YVO}_4:\text{Ho,Bi}$ có thể dùng nhiều phương pháp khác nhau như thủy nhiệt, sol-gel, phương pháp phản ứng pha rắn... Tuy nhiên phản ứng nổ là một phương pháp chế tạo vật liệu khá ưu việt với những tính chất vượt trội như sản phẩm thu được có độ đồng nhất cao, giá thành thấp, thiết bị dùng cho việc tổng hợp đơn giản, có thể tổng hợp vật liệu với quy mô lớn mà trên thế giới chưa có nhiều công trình nghiên cứu.^[1,2,3,5] Nhóm nghiên cứu chúng tôi cũng đã thành công trong việc chế tạo vật liệu nano $\text{YPO}_4:\text{Tb}$, $\text{GdPO}_4:\text{Tb}$ (phát xạ xanh) và $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, $\text{GdPO}_4:\text{Eu}$ ^[9] (phát xạ đỏ) với kích thước tinh thể 20-30 nm.

Bài báo này trình bày kết quả tổng hợp vật liệu $\text{YVO}_4:x\%\text{Ho}$ ($x = 0-5$) và $\text{YVO}_4:3\%\text{Ho},a\%\text{Bi}$ ($a=0-6$) bằng phương pháp phản ứng nổ, với tiền chất được sử dụng là muối nitrat kim loại và urê làm nhiên liệu cho phản ứng oxy hóa – khử. Ảnh hưởng của nồng độ pha tạp (được định nghĩa là % số mol Ho và % số mol Bi trong tổng lượng ion kim loại) đến tính chất quang của vật liệu được khảo sát.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu $\text{YPO}_4:\text{Ho,Bi}$ được chế tạo bằng phương pháp phản ứng nổ từ các tiền chất là Y_2O_3 , Ho_2O_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , NH_4VO_3 và urê làm nhiên liệu cho phản ứng oxy hóa khử, theo quy trình như mô tả trong.^[3,8] Ở đó, các dung dịch muối $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ tương ứng nhận được khi hòa tan các oxit Y_2O_3 và Ho_2O_3 trong dung dịch HNO_3 . Các dung dịch này sau đó được đưa vào hệ phản ứng với tỉ lệ mol thích hợp để nhận được các sản phẩm cuối cùng có nồng độ pha tạp khác nhau $\text{YPO}_4:x\%\text{Ho}$ ($x = 0 - 5$), $\text{YPO}_4:3\%\text{Ho},a\%\text{Bi}$ ($a = 0-6$) và quy trình tổng hợp vật liệu được mô tả như trên hình 1. Vật liệu $\text{YPO}_4:\text{Ho}$ và $\text{YPO}_4:\text{Ho,Bi}$ nhận được khi nung ở 900 °C trong 1 h.

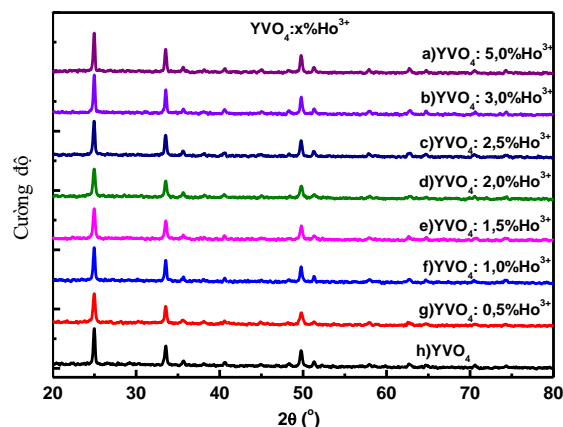
Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu đo trên máy D8 – ADVANCE – Bruker tại Khoa Hóa trường Đại học Khoa học tự nhiên- Đại học quốc gia Hà Nội. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được thực hiện trên hệ S-4800 (Hitachi) tại Viện vệ sinh Dịch tễ Trung ương. Phổ huỳnh quang được đo trên hệ đo của viện AIST - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.



Hình 1: Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{YPO}_4:\text{Ho}$ và $\text{YPO}_4:\text{Ho,Bi}$

Kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc và hình thái học của vật liệu tổng hợp được. Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu YVO_4 không pha tạp và các mẫu $\text{YVO}_4:\text{Ho}$ với các nồng độ pha tạp Ho từ 0,5 đến 5 %. Kết quả cho thấy vật liệu có cấu trúc tinh thể tốt, các vật liệu tổng hợp được đều có cấu trúc tứ phương (tetragonal) của YVO_4 .



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{YVO}_4:x\%\text{Ho}$ nung ở 900°C trong 1 h

Các đỉnh nhiễu xạ đều phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS No. 082 – 1973 của YVO_4 , không ghi nhận được các đỉnh nhiễu xạ lạ, như vậy vật liệu thu được là đơn pha và không lẫn tạp chất. Các đỉnh nhiễu xạ tương tự nhau, vị trí các đỉnh nhiễu xạ thay đổi không đáng kể. Kích thước của tinh thể được tính toán dựa theo công thức Scherrer $D = (0,89\lambda)/(\beta\cos\theta)$ với D là kích thước trung bình của tinh thể, λ là bước sóng của tia X (nguồn tia X là $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,1541 \text{ nm}$), β và θ tương ứng là độ bán rộng của vạch nhiễu xạ (FWHM) và góc nhiễu xạ. Kết quả cho thấy, kích thước trung bình của các mẫu là khoảng 22-28 nm. Những kết quả này cho thấy sự pha tạp Ho^{3+} không gây ảnh hưởng lớn đến cấu trúc và kích thước hạt của vật liệu.

Hình 3 trình bày ảnh SEM (độ phóng đại 200000 lần) của vật liệu $\text{YPO}_4:1\%\text{Ho}$ được nung ở 900°C trong 1 h. Ảnh SEM cho thấy hạt vật liệu có kích thước khá đồng đều, biên hạt rõ ràng và kích thước trung bình của hạt vật liệu vào khoảng 20 - 30 nm. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả thu được từ giản đồ XRD của vật liệu.

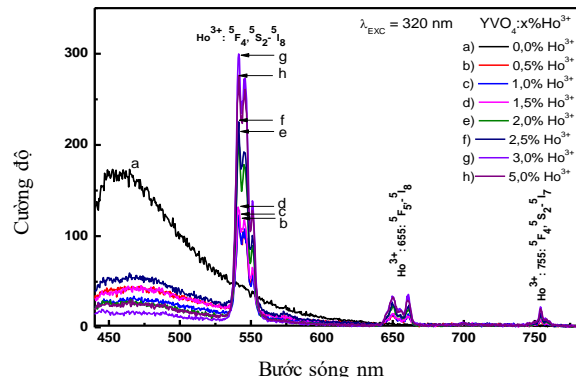


Hình 3: Ảnh SEM của vật liệu $\text{YVO}_4:\text{Ho}$

Qua việc khảo sát các mức năng lượng kích thích của ion Ho^{3+} , chúng tôi nhận thấy ion Ho^{3+} có thể hấp thụ năng lượng tại các bước sóng 361nm (ứng với chuyển mức $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_2$), 448 nm, 485 nm và 463 nm (ứng với chuyển mức $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_1$, $^5\text{G}_6$, $^3\text{K}_8$) theo nghiên cứu của J. A. Capobianco và các cộng sự [6] và ngoài ra ta có thể chọn kích thích vào mạng nền YVO_4 mạng nền truyền năng lượng cho ion Ho^{3+} phát quang ở bước sóng 320 nm. Chúng tôi quyết định chọn bước sóng kích thích 320 nm là bước sóng kích thích cho các phép đo huỳnh quang của YVO_4 pha tạp Ho^{3+} .

Dưới sự kích thích ở bước sóng 320 nm, thấy xuất hiện một dải phát xạ màu xanh trong khoảng bước sóng từ 430-600 nm (hình 4). Dải rộng này được cho là do sự chuyển đổi năng lượng của quỹ đạo phân tử của mạng nền vanadat (VO_4). Đặc biệt thấy rằng với mẫu $\text{YVO}_4: 0\%$

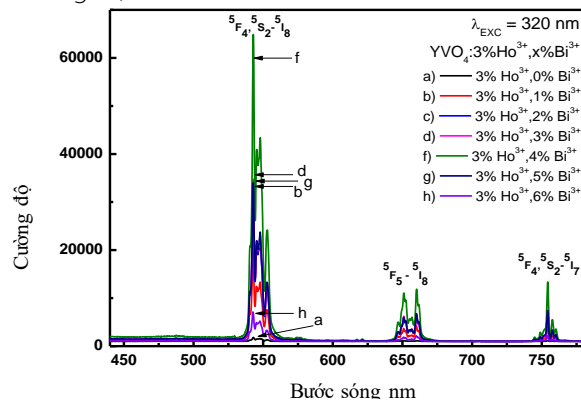
dải phát xạ của VO_4 phát xạ lớn, còn với các mẫu có pha tạp Ho^{3+} cho thấy dải này phát xạ yếu hơn điều đó chứng tỏ có hiện tượng truyền năng lượng từ mạng nền VO_4 cho ion pha tạp Ho^{3+} .



Hình 4: Phổ huỳnh quang của vật liệu $\text{YPO}_4:x\%\text{Ho}$ ($x = 0-5$)

Phổ huỳnh quang biểu diễn những phát xạ đặc trưng của ion Ho^{3+} ở ba bước sóng ở 543 nm tương ứng với chuyển rời từ $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ có phát xạ màu vàng lục, còn ở 655 nm và 755 nm tương ứng với chuyển dời $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ và $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$ cho ta phát xạ màu đỏ. Trong mạng nền YVO_4 thì vạch phát quang ở 543 nm của Ho^{3+} là vạch phát quang chính, phát quang với cường độ lớn nhất.

Khi nồng độ ion đất hiếm pha tạp tăng từ 0,5 đến 3 % thì cường độ hấp thụ năng lượng của mạng nền càng giảm, phát xạ ứng với chuyển dời f-f của ion đất hiếm càng tăng, khi tiếp tục tăng nồng độ pha tạp ion đất hiếm đến 5% thì cường độ phát xạ của ion đất hiếm lại giảm dần. Sự suy giảm cường độ huỳnh quang khi nồng độ pha tạp tăng được quy cho hiệu ứng dập tắt về nồng độ.



Hình 5: Phổ huỳnh quang của vật liệu $\text{YPO}_4:3\%\text{Ho}, x\%\text{Bi}$ ($x = 0-6$)

Từ những kết quả trên chúng tôi chọn nồng độ pha tạp Ho là 3 % mol để thực hiện đồng pha tạp Ho với Bi . Trong nghiên cứu này, nồng độ Bi đồng pha tạp là 1, 2, 3, 4, 5 và 6 %.

Phổ huỳnh quang của vật liệu YVO_4 đồng pha tạp $3\%Ho^{3+}, x\%Bi^{3+}$ (hình 5) không nhận thấy sự phát quang đáng kể của mạng nền YVO_4 . Phổ huỳnh quang không ghi nhận phát xạ của Bi^{3+} , việc thêm Bi^{3+} không làm ảnh hưởng đến vị trí chuyển dời phát xạ đặc trưng $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$, $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ và $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_7$ của ion Ho^{3+} nhưng gây ảnh hưởng đến cường độ phát xạ. Khi pha tạp 1% Bi thì cường độ huỳnh quang tại bước sóng 543 nm tăng gấp 4,1 lần, cường độ huỳnh quang tăng dần khi nồng độ Bi^{3+} tăng và đạt cực đại khi nồng độ Bi^{3+} đồng pha tạp là 4% khi đó huỳnh quang tăng gấp 37,1 lần so với mẫu 3% Ho^{3+} không pha tạp Bi^{3+} . Khi tăng nồng độ Bi^{3+} đồng pha tạp vượt quá 4% thì cường độ huỳnh quang giảm. Kết quả này khẳng định sự có mặt của ion Bi^{3+} trong thành phần vật liệu làm tăng cường độ phát quang, vật liệu vẫn giữ nguyên được các phát xạ đặc trưng mà lại giảm được chi phí vật liệu. Vật liệu đã thể hiện đầy đủ và rõ rệt tính chất quang học.

Kết luận

Vật liệu $YVO_4:x\%Ho$ và $YVO_4:3\%Ho, a\%Bi$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp phản ứng nổ khi nhiệt độ nung mẫu là 900 °C. Vật liệu thu được là đơn pha, không ghi nhận sự xuất hiện của các pha tạp chất và có kích thước 20 - 30 nm. Kích thước vật liệu khá đồng đều, có biên hạt rõ ràng và khi thay đổi nồng độ ion pha tạp thì kích thước hạt có thay đổi nhưng không đáng kể. Vật liệu thể hiện phát xạ màu xanh (cực đại ở 543 nm) và đỏ (cực đại ở 655 và 755 nm) dưới bức xạ kích thích 320 nm tương ứng với các chuyển dời phát xạ đặc trưng $^5F_8, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8, ^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ và $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_7$ của ion Ho^{3+} . Nồng độ pha tạp Ho tối ưu nhất là 3% mol với vật liệu $YVO_4:x\%Ho$ và nồng độ pha tạp Bi tối ưu nhất là 4% mol đối với vật liệu $YVO_4:3\%Ho, a\%Bi$.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn Khoa Hóa học thuộc Đại học Khoa học Tự nhiên, Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương và Viện AIST thuộc Đại học Bách khoa Hà Nội đã hỗ trợ chúng tôi trong các phép đo.

Tài liệu tham khảo

1. L. Yang, S. Peng, M. Zhao, L. Yu, *Opt. Mater. Express* 8(12) (2018) 3805-3819. <https://doi.org/10.1364/OME.8.003805>
2. C. R. Patra, R. B. Charya, S. Patra, S. Basu, P. Mukherjee, D. Mukhopadhyay, *J. Nanobiotechnol* 4(11) (2006) 4-11. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-4-11>
3. A. Bao, H. Lai, Y. Yang, W. Xu, C. Tao, H. Zhang, H. Yang, *J. Crystal Growth* 310(19) (2008) 4394-4399. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.06.048>
4. N. K. Giri, D. K. Rai, and S. B. Rai, *J. Appl. Phys* 104(11) (2008) 113107-113112. <https://doi.org/10.1063/1.3033516>
5. V. Kumar, P. Rani, D. Singh, S. Chawla, *Roy. Soc. Chem.* 4(68) (2014) 36101-36105. <https://doi.org/10.1039/C4RA04795H>
6. J. A. Capobianco, J. C. Boyer, F. Vetrone, A. Speghini, M. Bettinelli, *Chem. Mater* 14(7) (2002) 2915-2921. <https://doi.org/10.1021/cm011584m>
7. L. Chen, Y. Jiang, Y. Yang, J. Huang, J. Shi, S. Chen, *J. Phys* 42(21) (2009) 21510-21507. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/21/215104>
8. W. J. Park, M. K. Jung, D. H. Yoon, *Sensors and Actuators B*, 126(1) (2007) 324-327. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.02.033>
9. T.T.D. Hien, P.D. Roan, N.T. Thanh, D.M. Tien, N. Vu, *Vietnam J. Chem.*, 56(6) (2018) 793-797. <https://doi.org/10.51316/jca.2021.127>