

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO PHÁT QUANG $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ VÀ $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHẢN ỨNG NỔ

Nguyễn Vũ¹, Nguyễn Đức Văn¹, Đinh Xuân Lộc¹, Đỗ Hùng Mạnh¹ và Phạm Đức Roãn²

¹*Viện Khoa học vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

²*Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội*

Đến Tòa soạn 11-9-2010

Abstract

$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ nanophosphors were prepared via combustion synthesis using urea as fuel and metal nitrates as precursor. Characterization of prepared materials was investigated by thermogravimetric and differential thermal analysis, infrared spectra, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and photoluminescent spectra. The photoluminescent spectra of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ are described by the well-known ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_J$ transition ($J = 1, 2, 3, 4$) of Eu^{3+} ions with the strongest emission in the red region for $J = 2$. $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ shows green emission corresponding to the ${}^2\text{H}_{11/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ and ${}^4\text{S}_{11/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ transitions of Er^{3+} ion. The effects of synthesis conditions on structure and optical properties have been investigated.

1. GIỚI THIỆU

Nghiên cứu tổng hợp, các thuộc tính quang học cũng như khả năng ứng dụng của vật liệu phát quang có cấu trúc nano chứa các ion đất hiếm luôn thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trong và ngoài nước [1-5]. Gần đây, hướng nghiên cứu khoa học và công nghệ xử lý bề mặt các vật liệu nano phát triển rất mạnh mẽ [6-9]. Trong đó, phương pháp đánh dấu huỳnh quang sinh học sử dụng các chấm lượng tử bán dẫn CdS, CdSe, bị hạn chế do tính khó thân thiện với con người và môi trường [7, 9]. Đánh dấu huỳnh quang (HQ) của các hạt nano phát quang pha tạp các nguyên tố đất hiếm có thuận lợi do chúng có phổ HQ hẹp và ổn định, dịch chuyển stoke lớn và thời gian sống phát quang dài nhằm ngăn ngừa được hầu hết HQ tự phát của các mẫu sinh học, hơn nữa loại vật liệu này lại thân thiện với con người và môi trường [7,8]. Trong phương pháp đánh dấu truyền thống, ánh sáng kích thích ở vùng tử ngoại gây nên phát xạ ở vùng khả kiến. Mặt khác, nếu có thể tổng hợp vật liệu phát quang chuyển đổi ngược (kích thích ở vùng hồng ngoại cho phát xạ ở vùng khả kiến) có hiệu suất cao, có kích thước đủ nhỏ thì có thể được sử dụng như những chất đánh dấu HQ mới cho các phân tử sinh học nhằm tránh được những bất lợi do HQ tự phát của các phân tử sinh học hay sự phá hủy các phân tử sinh học khi kích thích bằng ánh sáng tử ngoại [9].

YVO_4 là một trong các mạng chủ thích hợp để pha tạp các ion đất hiếm. Từ lâu, vật liệu $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ được sử dụng là chất phát quang màu đỏ trong ống

tia catot, đèn huỳnh quang... [10-13]. Vật liệu nano $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ có thể phát sáng rất mạnh tại vùng đỏ (619 nm) khi kích thích bằng ánh sáng tử ngoại [1, 5, 8, 14]. Vì vậy, vật liệu nano $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ được coi là rất có triển vọng trong các ứng dụng y sinh, hay đánh dấu bảo mật [8, 14, 15]. Nhiều phòng thí nghiệm đã đi sâu vào nghiên cứu vật liệu $\text{YVO}_4:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+} \dots$) có kích thước nanomet [15, 16]. Chẳng hạn, Hou [15] đã tổng hợp được các hạt nano $\text{YVO}_4:\text{RE}^{3+}$ và $\text{Y}(\text{P}_{0.8}\text{V}_{0.2})\text{O}_4:\text{RE}^{3+}$ phát xạ các màu khác nhau khi thay đổi ion kích hoạt và nồng độ ion kích hoạt. Khi Er^{3+} được pha tạp trong YVO_4 , vật liệu phát xạ màu xanh dưới kích thích tử ngoại (280 nm), và đặc biệt là cho phát xạ chuyển đổi ngược về vùng xanh khi được kích thích ở vùng hồng ngoại (980 nm) [16, 17].

Tổng hợp và nghiên cứu tính chất của vật liệu nano $\text{YVO}_4:\text{RE}^{3+}$ là một vấn đề rất hấp dẫn về khoa học và thực tiễn. Theo Buissette [18], việc tổng hợp được vật liệu $\text{YVO}_4:\text{RE}^{3+}$ có chất lượng tốt là một vấn đề khó khăn. Tuy nhiên, cho đến nay đã có nhiều phương pháp hóa học được áp dụng để tổng hợp thành công loại vật liệu này như phương pháp thủy nhiệt [1, 5, 17], sol-gel [11, 15, 16], phun nung [12], đông kết tủa [18], tổng hợp trong dung môi polyol [19]... Khatkar và cộng sự [20, 21] đã tổng hợp $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ và $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ bằng phương pháp phản ứng nổ, với các tác nhân ban đầu là urea và các muối nitrat kim loại, tuy nhiên, sản phẩm nhận được ở kích cỡ micromet.

Phương pháp phản ứng nổ là một phương pháp

khá hiệu quả để tổng hợp vật liệu nano. Đây là phương pháp chế tạo với những thiết bị đơn giản, phù hợp với điều kiện trong nước, mà vẫn có thể tạo được vật liệu có chất lượng. Hơn nữa, việc tổng hợp có giá thành thấp và có thể thực hiện ở quy mô lớn [22]. Cơ sở của phương pháp phản ứng nổ là nhờ phản ứng oxi hóa khử giữa tác nhân oxi hóa, thường là nhóm $-NO_3$ chứa trong muối nitrat của kim loại, với các tác nhân khử là nhiên liệu hữu cơ chứa nhóm amino ($-NH_2$). Các tiền chất được sử dụng là các muối nitrat của kim loại có trong thành phần của vật liệu; các tác nhân khử thường dùng là urea, glyxin, cacbohydrazit.... Nhóm amin có hai chức năng chính là tạo phức với cation kim loại, do đó làm tăng khả năng hoà trộn đồng nhất các ion kim loại, và cung cấp nhiên liệu cho phản ứng nổ [10, 22]. Vì vậy, phương pháp phản ứng nổ đã được áp dụng để tổng hợp một số loại vật liệu nền khác nhau như Y_2O_3 [2, 23], YSZ (ZrO_2 được ổn định bởi Y_2O_3) [24], TiO_2 [25], $SrAl_2O_4$ [26], $LaPO_4$ [27]...

Kế thừa kết quả tổng hợp vật liệu nano $Y_2O_3:Eu^{3+}$ [23], báo cáo này tập trung vào tổng hợp vật liệu nano $YVO_4:Eu^{3+}$ và $YVO_4:Er^{3+}$ bằng phương pháp phản ứng nổ nhằm định sử dụng trong đánh dấu bảo mật. Đây là lần đầu tiên chúng tôi áp dụng phương pháp phản ứng nổ trong việc tổng hợp vật liệu $YVO_4:RE^{3+}$. Do vậy, để nghiên cứu điều kiện công nghệ tổng hợp vật liệu chúng tôi tiến hành trên đối tượng đơn giản hơn là $YVO_4:Eu^{3+}$. Trong báo cáo này, nhiệm vụ trước tiên được đặt ra là tổng hợp và nghiên cứu tính chất của vật liệu nano $YVO_4:Eu^{3+}$, bước tiếp theo là áp dụng những điều kiện công nghệ tìm được để tổng hợp các vật liệu nano $YVO_4:Er^{3+}$.

2. THỰC NGHIỆM

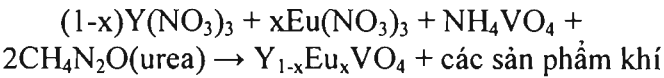
Các dung dịch $Y(NO_3)_3$, $Eu(NO_3)_3$ được lấy theo nồng độ pha tạp của Eu^{3+} là 5 % mol và được cô cạn trên bếp nóng có điều chỉnh nhiệt độ, quá trình cô cạn được lặp lại 3 lần để loại hết axit dư. Sau đó, 5 ml nước cất được thêm vào để nhận được dung dịch hỗn hợp $Y(NO_3)_3$ và $Eu(NO_3)_3$. Urea tiếp tục được hòa tan vào dung dịch. NH_4VO_3 được hoà tan bằng 10 ml nước. Vì NH_4VO_3 khó tan nên ta giữ quá trình tan ở 70°C. Hai dung dịch này từ từ được trộn lẫn vào nhau, rồi được cô cạn đến khi được chất rắn màu vàng nhạt. Mẫu tiền chất được nung ở 500°C trong 1 giờ (tốc độ nâng nhiệt là 10 °C/phút), sau đó được nghiền bằng cối mã não trong vòng 5 phút. Mẫu được cho vào lò nung ở nhiệt độ 500, 550, 600, 700, 750 và 800°C trong 1 giờ. Mẫu nung ở 600°C được khảo sát với các thời gian nung khác nhau (1, 2 và 4 giờ). Các mẫu $YVO_4:Er^{3+}$ được tổng hợp theo qui trình tương tự, nhiệt độ nung là 600 và 700°C trong 1 giờ.

Các đường phân tích nhiệt DTA, DTG, DTGA được ghi trên máy DSC 131 (Setaram) tại Khoa Hoá

học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên với lượng tiền chất sử dụng cho mỗi phép phân tích từ 10 đến 20 mg. Mẫu được đo trong môi trường không khí, và trong chân không, tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút. Giản đồ nhiễu xạ tia X của $YVO_4:RE^{3+}$ được ghi trên máy Siemens D5000, bức xạ $CuK\alpha$, tại Viện khoa học Vật liệu. Phổ hồng ngoại của $YVO_4:Eu^{3+}$ được đo dưới dạng viên nén KBr tại Viện Hóa học. Các ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu bột $YVO_4:RE^{3+}$ được ghi trên máy S-4800 (Hitachi) tại Viện Khoa học Vật liệu. Phổ HQ được đo trên hệ đo HQ phân giải cao thuộc Viện Khoa học Vật liệu: kích thích bằng LED tử ngoại (370 nm); hệ đo phân giải tốt hơn 0,02 nm nhờ máy đơn sắc iHR550 (tán sắc bằng cách từ 1800 GR/mm); đầu thu CCD Synapse làm lạnh đến -70 °C. Phổ kích thích HQ được ghi trên quang phổ kế FL322 Jobin Yvon Spex, với đèn xenon 450 W làm nguồn kích thích.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

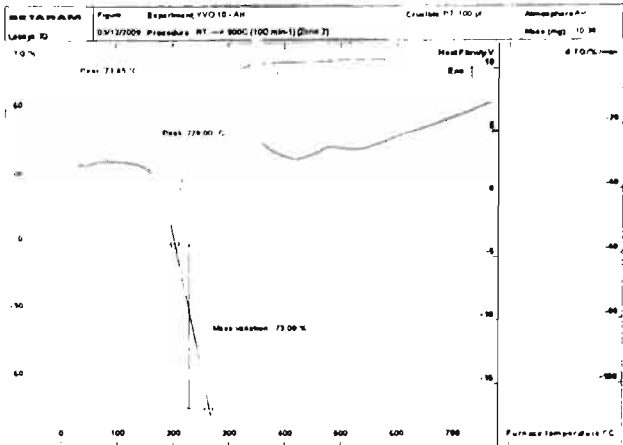
Hình 1 trình bày giản đồ DTA và TGA của mẫu tiền chất $YVO_4:Eu^{3+}$ trong không khí. Giản đồ DTA cho thấy có một hấp thu nhiệt yếu ở dưới 100°C, và một hấp thu nhiệt mạnh ở khoảng 200°C. Các quá trình này kèm theo sự giảm khối lượng không đáng kể (thể hiện trên đường DTG và DTGA). Chúng tôi cho rằng chúng tương ứng với quá trình mất nước và quá trình nóng chảy của urea. Các quá trình hóa học chủ yếu xảy ra trong khoảng nhiệt từ 200 – 500°C với một pic tỏa nhiệt mạnh ở 229°C (đường DTA) kèm theo sự giảm khối lượng lớn (73%, đường TGA). Quá trình này có thể liên quan đến sự cháy nổ xảy ra trong hệ phản ứng với sự phân hủy của urea và gốc nitrat. Trong khoảng nhiệt độ từ 500 đến 600°C hầu như không còn sự giảm khối lượng nào, tuy nhiên vẫn còn những tỏa nhiệt yếu, điều này có thể liên quan đến sự hình thành tinh thể YVO_4 . Ở nhiệt độ lớn hơn 600°C, các đường DTA và TGA không cho thấy sự tỏa hay hấp thu nhiệt, cũng như sự giảm khối lượng. Một điểm đáng lưu ý là không có sự khác biệt đáng kể ở các giản đồ phân tích nhiệt trong môi trường khí trơ (Ar) và trong không khí, cho thấy không có sự ảnh hưởng của oxi đến các phản ứng hóa học xảy ra trong hệ. Các kết quả phân tích nhiệt này phù hợp với kết quả công bố của Khatkar [20], phương trình của phản ứng như sau:



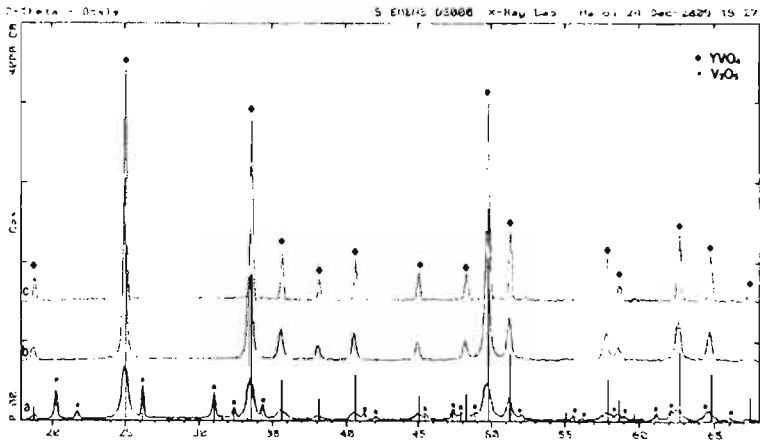
Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $YVO_4:Eu^{3+}$ nung ở các nhiệt độ khác nhau (500, 600 và 750°C) trong 1 giờ. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nung ở 500°C cho thấy các pha tinh thể của mạng nền YVO_4 đã được hình thành; các đỉnh nhiễu

xạ mở rộng là bằng chứng cho thấy các tinh thể YVO_4 có kích cỡ nanomet. Tuy nhiên, mẫu nung ở 500°C còn xuất hiện pha tinh thể V_2O_5 . Mẫu nung ở 600°C thể hiện rõ các pha tinh thể của mạng nền YVO_4 ; vật liệu $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ nhận được là đơn pha cho thấy chúng tôi đã thành công trong việc chế tạo vật liệu. Mẫu nung ở 750°C cũng chỉ thể hiện các vạch nhiễu xạ của tinh thể YVO_4 , đồng thời vạch nhiễu xạ hẹp hơn chứng tỏ hạt tinh thể có kích thước

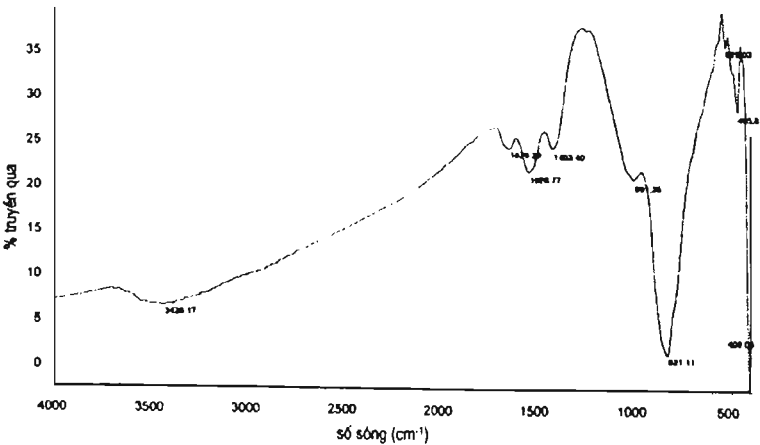
lớn hơn. Kết quả cho thấy khi nhiệt độ nung tăng thì cường độ vạch nhiễu xạ tăng, pha tinh thể của mẫu hoàn thiện hơn và kích thước hạt tinh thể lớn hơn. Hình 3 trình bày phổ hồng ngoại của mẫu $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ nung ở 750°C trong 1 giờ. Phổ hồng ngoại xuất hiện các vân hấp thụ nhọn, mạnh ở 821 và 409 cm^{-1} ; ngoài ra còn có các vân yếu, tù ở 3426 , 1629 , 1527 , 1403 , 991 cm^{-1} và các vân yếu, nhọn ở



Hình 1: Giàn đồ DTA, TGA và DTGA của mẫu tiền chất $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ trong môi trường không khí



Hình 2: Giàn đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ nung ở 500°C (a), 600°C (b) và 750°C (c) trong 1 giờ; vạch thẳng đứng: (♦) thẻ chuẩn của YVO_4 (JCPDS 17-0341), (*) thẻ chuẩn của V_2O_5 (JCPDS 41-1426)

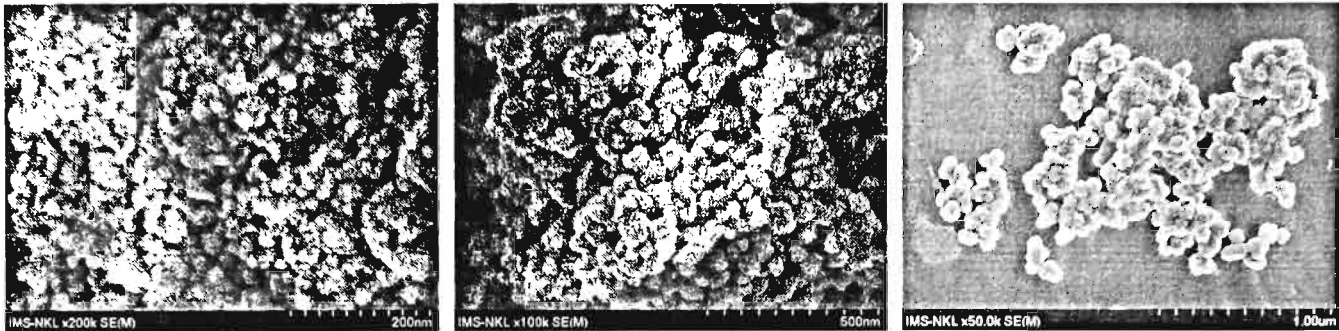


Hình 3: Phổ hồng ngoại của mẫu $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ chế nung ở 750°C trong 1 giờ

525 , 466 cm^{-1} Theo Wu [28], vân 823 cm^{-1} tương ứng với hấp thụ của liên kết V-O (của nhóm VO_4^{3-}),

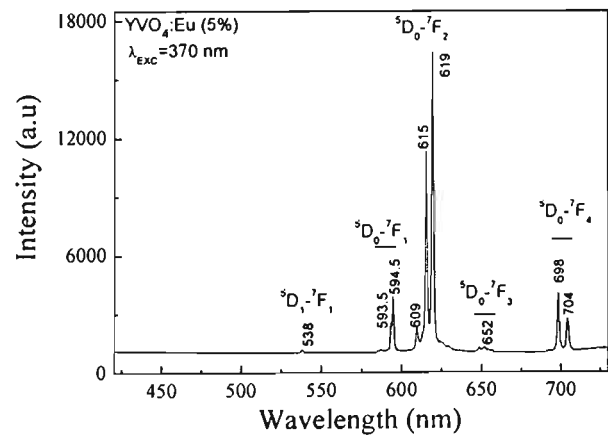
vân 456 cm^{-1} được gán với hấp thụ của liên kết Y(Eu)-O, còn các vân 3433 và 1629 cm^{-1} tương ứng được quy cho các dao hóa trị đối xứng và dao động biến dạng của nước. Cũng vậy, theo Zharkouskay [29], vân $3500\text{ - }3300\text{ cm}^{-1}$ được gán với dao động hóa trị đối xứng của nước và vân 1630 cm^{-1} được quy kết cho dao động biến dạng của nước. Theo Yu [16], phổ hồng ngoại của mẫu YVO_4 có vân phổ ở 472 cm^{-1} được quy cho dao động của liên kết Y-O; vân phổ ở 805 cm^{-1} được gán với hấp thụ của liên kết V-O (của nhóm VO_4^{3-}); vân phổ hấp thụ của liên kết V-O dịch về phía năng lượng cao hơn khi nhiệt độ nung mẫu tăng (805 cm^{-1} với mẫu nung ở 400°C , 811 cm^{-1} với mẫu nung ở 500°C , 823 cm^{-1} với mẫu nung ở 600 và 700°C).

Từ những phân tích trên, chúng tôi cho rằng vân nhọn, mạnh ở 821 cm^{-1} là do hấp thụ của liên kết V-O (của nhóm VO_4^{3-}), vân nhọn yếu ở 466 cm^{-1} là do hấp thụ của liên kết Y(Eu)-O. Các vân yếu, từ ở 3426 , 1629 cm^{-1} được gây nên bởi các dao động hóa trị đối xứng và dao động biến dạng của nước hấp thụ trên bề mặt vật liệu. Các vân yếu, từ ở 1527 , 1403 cm^{-1} liên quan đến sự hấp phụ của khí CO_2 từ môi trường trên bề mặt vật liệu [2, 11]. Theo Zhang [11], các dải hấp thụ trong vùng $1100\text{ - }1650\text{ cm}^{-1}$ chưa bị biến mất mặc dù nhiệt độ nung mẫu $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ lên đến 1000°C (trong 4 giờ) và được giải thích do sự hấp phụ của H_2O và CO_2 . Kết quả phân tích hồng ngoại khẳng định một lần nữa sự tạo thành của vật liệu $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$.



Hình 4: Ảnh SEM của vật liệu $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ được nung ở 500°C (trái), 600°C (giữa) và 750°C (phải) trong 1 giờ

Hình 4 trình bày ảnh SEM của vật liệu $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ với các điều kiện tổng hợp khác nhau. Ảnh SEM ghi nhận được cho thấy các hạt kích thước khá đồng đều. Kích thước hạt của mẫu nung ở 500°C (trong 1 giờ) ở dưới 20 nm , của mẫu nung ở 600°C ở khoảng $30\text{ - }50\text{ nm}$ và của mẫu nung ở 750°C ở khoảng $60\text{ - }80\text{ nm}$.



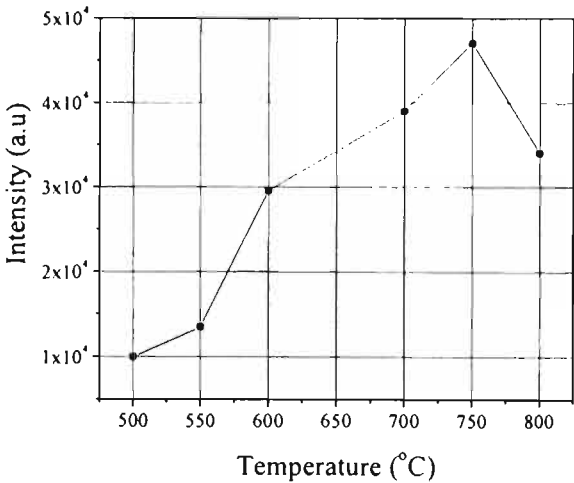
Hình 5: Phổ HQ của mẫu $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ được nung ở 750°C trong 1 giờ

Dưới kích thích ở 370 nm , các mẫu $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ cho phát xạ màu đỏ. Phổ huỳnh quang (HQ) của mẫu $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ (hình 5) ghi nhận được các đỉnh phát xạ hẹp tại các bước sóng $593,5$, $594,5$, 609 , 615 , 619 , 698 và 704 nm , trong đó hai vạch phổ 615 và

619 nm có cường độ mạnh nhất. Các phát xạ tại $593,5$, $594,5$ và được quy cho chuyển dời $^5\text{D}_0\text{ - }^7\text{F}_1$ của ion Eu^{3+} , còn các phát xạ tại 609 , 615 và 619 nm được gán với chuyển dời $^5\text{D}_0\text{ - }^7\text{F}_2$ của ion Eu^{3+} [1,5,10-13]. Theo thuyết trường tinh thể, do tương tác với trường tinh thể lân cận mà mức năng lượng $^7\text{F}_2$ của Eu^{3+} bị phân chia thành nhiều mức năng lượng khác nhau. Dịch chuyển $^5\text{D}_0\text{ - }^7\text{F}_2$ là dịch chuyển lưỡng cực điện, là chuyển dời được phép khi mạng tinh thể không có tâm đối xứng đảo. Trong khi đó, nếu vật liệu mạng nền có tâm đối xứng đảo thì phát xạ của chuyển dời $^5\text{D}_0\text{ - }^7\text{F}_1$ của ion Eu^{3+} (chuyển dời được phép bởi lưỡng cực từ) sẽ chiếm ưu thế [10, 22]. Việc ghi nhận phổ HQ với phát xạ trội hơn ứng với chuyển dời $^5\text{D}_0\text{ - }^7\text{F}_2$ của ion Eu^{3+} cho thấy ion Eu^{3+} được định xứ trong môi trường không có tâm đối xứng đảo của mạng nền YVO_4 .

Chúng tôi đã tiến hành chế tạo song song hai loại mẫu $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ và $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ có cùng nồng độ 5% về số mol của Eu^{3+} . Mẫu $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ được chế tạo theo phương pháp nổ [23] với các hoá chất ban đầu là $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ và urea. Các hợp phần ban đầu trong thí nghiệm này gần giống nhau, riêng mẫu vanadat có thêm NH_4VO_3 . Đối với mẫu $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, chuyển dời $^5\text{D}_0\text{ - }^7\text{F}_2$ của ion Eu^{3+} chủ yếu được quan sát thấy ở 611 nm ; chuyển dời $^5\text{D}_0\text{ - }^7\text{F}_1$

của ion Eu^{3+} được quan sát thấy ở 587, 593, 599,5 nm. Sự khác biệt nhỏ trong vị trí đỉnh phát quang liên quan tới tính đối xứng của tinh thể trong hai mạng nền khác nhau. Đặc biệt, mẫu $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ xuất hiện đỉnh phát xạ tại 580 nm liên quan đến chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ của ion Eu^{3+} . Đó là do chuyển mức bị cấm này (quy tắc chọn lọc chắn lẻ) được giải phóng một phần. Theo [10,22], khi Eu^{3+} ở vị trí không có đối xứng đảo thì quy tắc chọn lọc ngăn cấm tính chắn lẻ được giải phóng ở mức độ khác nhau và có thể xảy ra các dịch chuyển lưỡng cực điện cho phép nhưng yếu. Thêm vào đó, phổ HQ của vật liệu $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ không xuất hiện vạch phổ ở 611nm, chứng tỏ vật liệu $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ chế tạo bằng phương pháp phản ứng nổ không có sự pha lẫn của $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$



Hình 6: Cường độ HQ (đỉnh 619 nm) của các mẫu $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nung ở nhiệt độ khác nhau trong 1 giờ

Trong quá trình tiến hành thực nghiệm, chúng tôi đã tổng hợp 3 mẫu với điều kiện xử lý ban đầu khác nhau với việc thay đổi tỉ lệ urea: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ tương ứng là 5:1, 10:1 và 20:1 ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ký hiệu chung cho $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$) có cùng các điều kiện xử lý ban đầu. Kết quả cho thấy rằng không có sự khác biệt về bước sóng phát xạ, lẫn cường độ HQ. Điều đó cho thấy những tỉ lệ urea: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ban đầu mà chúng tôi đã áp dụng để tổng hợp vật liệu không ảnh hưởng đáng kể đến tính chất của sản phẩm thu được. Với các mẫu nung ở 500°C trong 1 giờ, cường độ HQ yếu hơn rất nhiều so với các mẫu nung ở 600°C, 700°C và 750°C; tuy nhiên phổ HQ của chúng vẫn thể hiện được đầy đủ những đặc trưng của vật liệu $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Tín hiệu HQ yếu hơn liên quan đến cấu trúc tinh thể kém hoàn thiện hơn của các mẫu nung ở nhiệt độ thấp (500°C), mặt khác nó có thể liên quan đến lượng dư của pha V_2O_5 . Do vậy, tỉ lệ $\text{NH}_4\text{VO}_3:\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ cũng đã được khảo sát: chúng tôi đã so sánh hai mẫu dùng dư 5 và 10% NH_4VO_3 với mẫu không dư NH_4VO_3 . Cường độ HQ giảm khi tỉ lệ $\text{NH}_4\text{VO}_3:\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ tăng, đó là bằng

chứng cho thấy lượng dư của pha V_2O_5 làm giảm cường độ HQ của vật liệu. Ảnh hưởng nhiệt độ nung mẫu đến cường độ HQ ở đỉnh 619 nm các mẫu $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ được thể hiện trên hình 6. Ở nhiệt độ thấp (500-550 °C), mẫu phát HQ yếu. Cường độ HQ tăng mạnh khi mẫu được nung ở 600 °C, tiếp tục tăng đến khi đạt cực đại ở 750 °C và giảm khi mẫu được nung ở 800 °C. Ảnh hưởng thời gian nung mẫu đến cường độ HQ cũng được khảo sát. Kết quả cho thấy cường độ HQ không có sự thay đổi đáng kể khi thời gian nung mẫu kéo dài (1, 2, 4 giờ). Điều đó cho thấy thời gian nung mẫu không cần phải kéo dài trên 1 giờ.

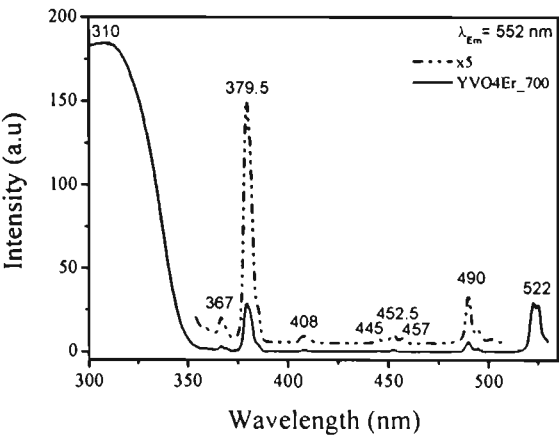
Các điều kiện công nghệ được nghiên cứu trong quá trình chế tạo $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ đã được áp dụng để chế tạo thành công các vật liệu nano phát quang $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ cũng cho thấy các pha tinh thể của mạng nền YVO_4 đơn pha đã hình thành. Phổ kích thích và phổ HQ của mẫu $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ (2 %) nung ở 700 °C được trình bày trên hình 7 và 8. Phổ kích thích HQ có các vạch kích thích tại 367, 379,5, 408, 452,5, 490 và 522 nm, do các chuyển dời điện tử từ mức cơ bản $^4\text{I}_{15/2}$ của ion Er^{3+} . Ngoài ra, phổ kích thích còn có một dải kích thích mạnh ở dưới 340 nm với cực đại ở 310 nm. Dải kích thích này liên quan đến sự hấp thụ kích thích của nhóm VO_4^{3-} . Dưới kích thích ở bước sóng 310 nm mẫu $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ phát xạ màu xanh lá cây với hai dải phát xạ ở 520-535 nm và 543-560 nm đặc trưng cho HQ 4f-4f của ion Er^{3+} . Phát xạ ở 520-535 nm được quy cho chuyển dời $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ của ion Er^{3+} , còn các phát xạ ở 543-560 nm là do chuyển dời $^4\text{S}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ của ion Er^{3+} [2,16,17]. Ion Er^{3+} có thể nhận được năng lượng kích thích ở nhiều vùng bước sóng khác nhau như 410, 440, 488, 367, 379,5, 408, 452,5, 490 và 522, 670, 800, 980 nm... để chuyển lên các trạng thái kích thích tương ứng; sau đó là các quá trình hồi phục xuống những mức năng lượng thấp hơn mang lại các quá trình HQ trải rộng từ vùng khả kiến đến vùng hồng ngoại. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng kích thích 310 nm. Kích thích này không phải là kích thích trực tiếp vào ion Er^{3+} mà là vào mạng chủ VO_4^{3-} . HQ nhận được từ ion Er^{3+} có được là nhờ vào sự truyền năng lượng từ nhóm vanadat tới ion Er^{3+} [17].

4. KẾT LUẬN

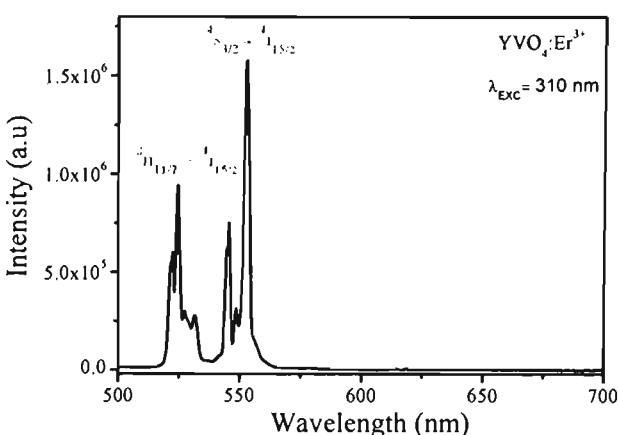
Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu nano phát quang $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ bằng phương pháp phản ứng nổ, với quy trình chế tạo vật liệu ổn định. Nhiệt độ để nhận được mẫu nano $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ đơn pha là 600°C với thời gian nung là 1 giờ. Vật liệu chế tạo được có dạng tựa cầu với kích thước khá đồng đều. Kích

thước hạt của mẫu nung ở 500°C (trong 1 giờ) dưới 20 nm, của mẫu nung ở 600°C ở khoảng 30 – 50 nm và của mẫu nung ở 750°C ở khoảng 60 – 80 nm. Phổ HQ của vật liệu nano $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ thể hiện các chuyển dời phát xạ đặc trưng của ion Eu^{3+} một lần nữa khẳng định chúng tôi đã thành công trong việc chế tạo vật liệu. Ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ đến tính chất của vật liệu đã được nghiên cứu: thời gian nung

mẫu không ảnh hưởng nhiều đến cường độ HQ, trong khi đó cường độ HQ mạnh nhất với mẫu nung ở 750 °C. Các điều kiện công nghệ được nghiên cứu trong quá trình chế tạo $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ đã được áp dụng để chế tạo thành công các vật liệu nano phát quang $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$. Phổ HQ của các mẫu $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ thể hiện các chuyển dời đặc trưng $^2\text{H}_{11/2}-^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{11/2}-^4\text{I}_{15/2}$ của các ion Er^{3+}



Hình 7: Phổ kích thích HQ của mẫu $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ nung ở 700°C trong 1 giờ



Hình 8: Phổ HQ của mẫu $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ nung ở 700°C trong 1 giờ; mẫu được kích thích ở 310 nm

Lời cảm ơn. Kinh phí thực hiện được tài trợ từ đề Nafosted mã số 103.03.81.09. Xin chân thành cảm ơn ThS. Trần Thị Kim Chi, ThS. Đào Ngọc Nhiệm đã giúp đỡ chúng tôi trong các phép-thực nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K. Riwotzki, M. Haase. J. Phys. Chem. B, 102, 10129 (1998).

2. J. A. Capobianco, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 3203 (2000).

3. T. K. Anh, et al. J. Lumin., 102 - 103, 391 (2003).

4. N. M. Thùy, N. Vũ, Đ. X. Lộc, T. K. Chi, N. Q. Liêm, Tuyển tập báo cáo Hội nghị vật lý toàn quốc lần thứ VI, Hà Nội, Tr. 206 (2005).

5. Y. Wang, et al. Opt. Commun., 282, 1148 (2009).

6. I. L. Medintz, et al. Nat. Mater., 4, 435 (2005).

7. C.R. Patra, et al. J. Nanobiotech., 4: 11, doi: 10.1186/1477-3155-4-11 (2006).

8. J. Kang, et al. Talanta, 71, 1186 (2007).

9. D.K. Chatterjee, et al. Biomater., 29, 937 (2008).

10. Shigeo Shionoya, William M. Yen, Phosphor Handbook, CRC. Press LLC (1999).

11. H. Zhang, et al. J. Sol. Sta. Chem., 177, 2649 (2004).

12. Y. H. Zhou, J. Lin. Opt. Mater., 27, 1426 (2005).

13. L. Chen, et al. Mater. Res. Bull., 41, 158 (2006).

14. D. Giaume, et al. Prog. in Sol. Sta. Chem., 33, 99 (2005).

15. Z. Hou, et al. Chem. Mater., 20, 6686 (2008).

16. M. Yu, et al. Chem. Mater., 14, 2224 (2002).

17. Y. Sun, et al. Chem. Mater., 18, 2726 (2006).

18. V. Buissette, et al. Surf. Sci., 532 - 535, 444 (2003).

19. C. Feldmann. Sol. Sta. Sci., 7, 868 (2005).

20. S. D. Han, S. P. Khatkar, et al. Mater. Sci. and Eng. B, 129, 126 (2006).

21. S. P. Khatkar, et al. Bull. Electrochem., 22, 97 (2006).

22. Nguyễn Vũ, Luận án Tiến Sĩ, Viện Khoa học Vật liệu, Viện KHCN Việt Nam (2007).

23. N. Vu, et al. J. Lumin., 122 - 123, 776 (2007).

24. I. Kaus, et al. J. Nanomaterials, V. 2006, ID 49283 (2006).

25. A. Marimuthu, Giridhar Madras. Ind. Eng. Chem. Res., 47, 2182 (2008).

26. Z. Fu, et al. J. Phys. Chem. B, 109, 14396 (2005).

27. S. Gallini, et al. Chem. Mater., 17, 4154 (2005).

28. X. Wu, et al. J. Phys. Chem. B, 110, 15791 (2006).

29. A. Zharkouskay. et al, J. Mater. Sci., 44, 3936 (2009).

Liên hệ: **Nguyễn Vũ**
Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
Email: nguyenvu@ims.vast.ac.vn.