

TỔNG HỢP VẬT LIỆU BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHẢN ỨNG NỔ VÀ TÍNH CHẤT CỦA $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ KÍCH THƯỚC NANOMET

Nguyễn Vũ^{1*}, Phạm Đức Roãn², Tạ Minh Thắng³, Trần Thị Kim Chi¹,
Mẫn Hoài Nam¹, Nguyễn Thị Thanh¹

¹Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

³Trường Cao đẳng Dược Phú Thọ

Đến Tòa soạn 05-01-2015; Chấp nhận đăng 26-8-2015

Abstract

Eu (III)-doped LaPO_4 nanophosphors were prepared via combustion synthesis using urea as fuel and metal nitrates as precursor. Structures, morphologies, and photoluminescent properties of the $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, photoluminescent and excitation photoluminescent spectra. The average diameters for the phosphor particles are 5-20 nm. The effects of Eu(III) doping process and heating temperature on structure and optical properties of nanophosphors have been investigated. $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ phosphors show the intense peak at 594 nm corresponding to the $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ transition of Eu (III) in inversion symmetry sites.

Keywords. $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$, combustion synthesis, nanomaterials, nanophosphors, luminescent.

1. GIỚI THIỆU

Vật liệu nano phát quang đang là vấn đề được giới khoa học trên thế giới quan tâm do có rất nhiều định hướng ứng dụng thực tế. Việc chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của vật liệu nano nền LaPO_4 , pha tạp các ion đất hiếm như Eu(III), Tb(III), Ce(III), Sm(III), Er(III), ... đang thu hút nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước trong việc tổng hợp, nghiên cứu tính chất và khả năng ứng dụng. Việc thay đổi ion pha tạp, nồng độ pha tạp nhằm mục đích nhận được các tính chất quang mong muốn như hiệu suất phát quang, màu phát xạ [1-9]. Vật liệu LaPO_4 pha tạp ion đất hiếm như Eu(III) (ký hiệu, $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$) cho phát xạ màu đỏ cam với phát xạ trội ứng chuyển mức $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ của ion Eu(III) ở khoảng 583-595 nm do vật liệu có tâm đối xứng đảo [1-6].

Việc tổng hợp và nghiên cứu tính chất quang của vật liệu $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ hiện còn là đối tượng nghiên cứu hấp dẫn. Người ta đã sử dụng nhiều phương pháp khác nhau nhằm chế tạo được các vật liệu này, trong đó có các phương pháp: tổng hợp trong dung môi nhiệt độ sôi cao, thủy nhiệt, sol-gel, phương pháp phản ứng pha rắn... để chế tạo vật liệu $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$. Cho đến nay, trên thế giới chưa có nhiều công trình nghiên cứu chế tạo vật liệu nền LaPO_4 bằng phương pháp phản ứng nổ [10-12]. Việc tổng hợp vật liệu nano phát quang $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ và $\text{YVO}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ đã được

tiến hành bằng phương pháp phản ứng nổ [13-15].

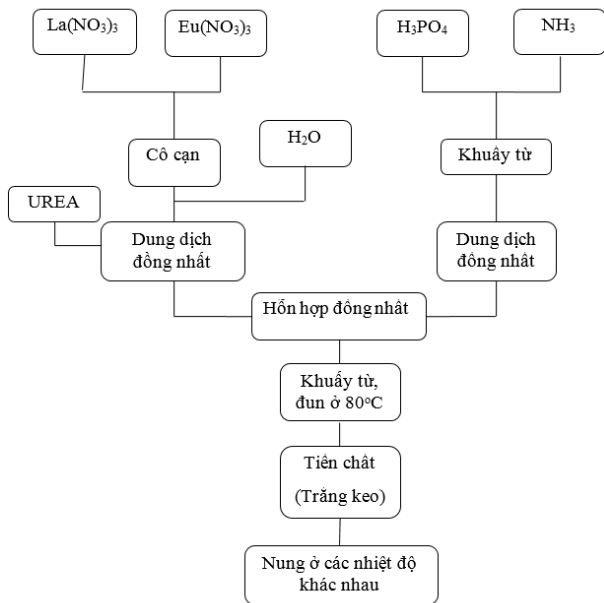
Bài báo này trình bày kết quả tổng hợp vật liệu $\text{LaPO}_4:x\%\text{Eu}$ ($x = 1-9$) bằng phương pháp phản ứng nổ, sử dụng tiền chất là muối nitrat của kim loại và urê làm nhiên liệu cho phản ứng oxi hóa - khử. Ảnh hưởng của nồng độ pha tạp (được định nghĩa là tỉ lệ % mol của ion pha tạp Eu so với tổng lượng ion kim loại) đến tính chất quang của vật liệu được khảo sát, ngoài ra ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu khoảng từ 500 đến 900 °C để tìm ra nhiệt độ nung tối ưu cho quá trình hình thành vật liệu cũng được nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

Vật liệu $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ được chế tạo bằng phương pháp phản ứng nổ (theo quy trình như mô tả trong hình 1) từ các tiền chất là $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, NH_3 , H_3PO_4 , và urê làm nhiên liệu cho phản ứng oxi hóa - khử. Vật liệu $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}$ được nung ở các nhiệt độ khác nhau từ 500-900 °C trong 1 giờ; các mẫu có nồng độ pha tạp thay đổi $\text{LaPO}_4:x\%\text{Eu}$ ($x = 1, 3, 5, 7, 9$) cùng được nung ở 900 °C trong 1 giờ.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu được ghi trên máy Siemens D5000, bức xạ CuK_α tại Viện Khoa học Vật liệu. 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 huỳnh quang phân giải cao iHR550 tại phòng thí nghiệm trọng điểm Viện Khoa học Vật liệu: sử dụng nguồn kích thích bằng lade 266 nm.



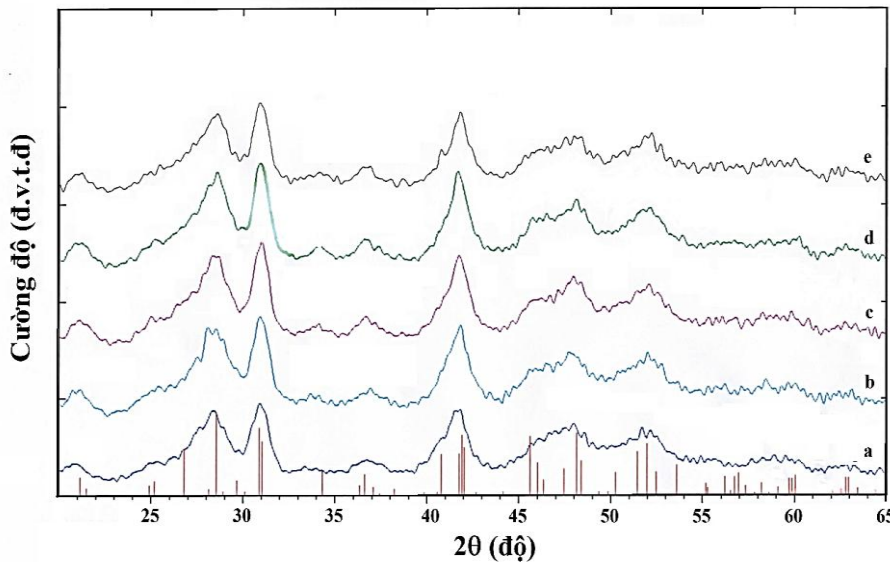
Hình 1: Quy trình tổng hợp vật liệu LaPO₄:Eu

3. 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 XRD của vật liệu LaPO₄:5%Eu nung ở các nhiệt độ khác nhau trong khoảng 500-900 °C. Kết quả cho thấy vật liệu có cấu trúc tinh thể tốt, khá phù hợp với các kết quả đó công bố về cấu trúc vật liệu LaPO₄. Giản đồ cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu nung ở các nhiệt độ khác nhau đều phù hợp với thể chuẩn JCPDS 32-0493 của LaPO₄ và không có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ lạ được quan sát. Điều đó chứng tỏ các vật liệu thu được là đơn pha và thể hiện cấu trúc của mạng nền LaPO₄. Độ rộng của vạch nhiễu xạ có giảm xuống khi tăng nhiệt độ nung nhưng không thực sự rõ rệt. Dựa vào độ mở rộng của vạch nhiễu xạ tia X, kích thước 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 ở đây là CuK_α, $\lambda = 0,1541$ nm), β và θ tương ứng là độ bán rộng của vạch nhiễu xạ và góc nhiễu xạ được sử dụng trong phép phân tích. Kết quả cho thấy, kích thước trung bình của các mẫu LaPO₄:5% Eu nung ở 500, 600, 700, 800 và 900 °C tương ứng là 5,4, 6,2, 6,4, 7,6 và 7,7 nm. Như vậy, khi tăng nhiệt độ nung vật liệu kích thước hạt có tăng lên nhưng không đáng kể. Các kết quả vừa nêu cho thấy trong khoảng nhiệt độ nung từ 500 đến 900 °C không có sự chuyển pha. Điều này có thể do năng lượng nhiệt bên ngoài biến đổi trong khoảng nhiệt độ này chưa đủ gây ra những biến đổi lớn.



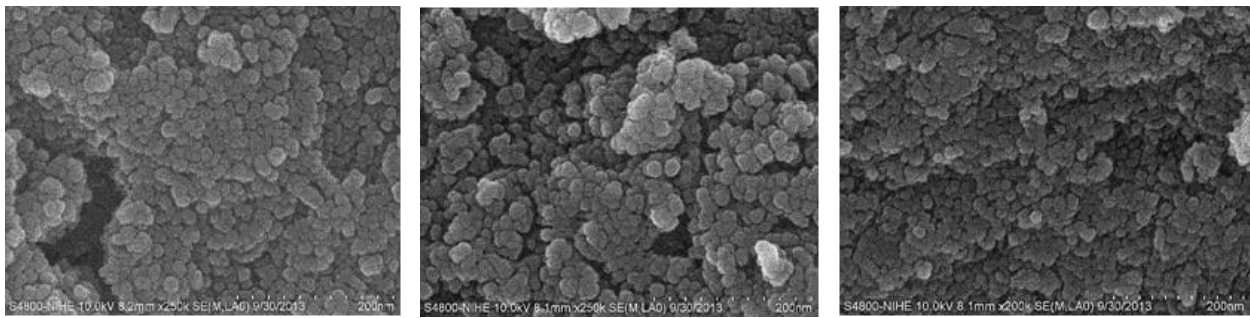
Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của LaPO₄:Eu nung ở các nhiệt độ khác nhau: 500 (a), 600 (b), 700 (c), 800 (d) và 900 °C (e); vạch thẳng đứng là thể chuẩn 32-0493 của LaPO₄

Hình 3 trình bày các ảnh SEM tiêu biểu của vật liệu LaPO₄:5% Eu được nung ở các nhiệt độ khác nhau (500, 700 và 900 °C) trong 1 giờ. Ảnh SEM, cho thấy hạt vật liệu có dạng tựa cầu, kích thước khá

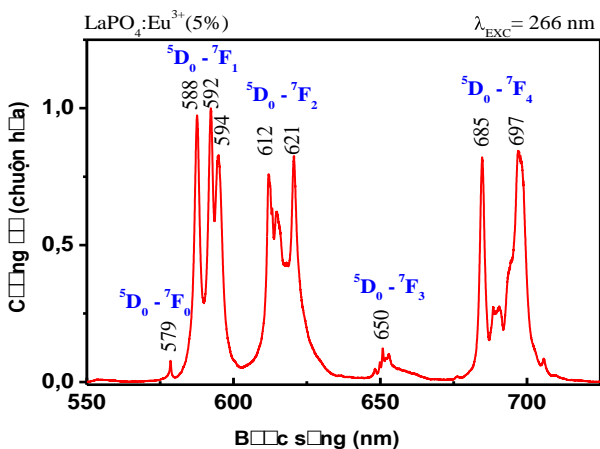
đồng đều và chủ yếu ở dưới 20 nm. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả thu được từ giản đồ XRD của vật liệu.

Huỳnh quang của vật liệu LaPO₄:5%Eu đo ở

hiệt độ phòng, kích thích bằng lade được trình bày trên hình 4.



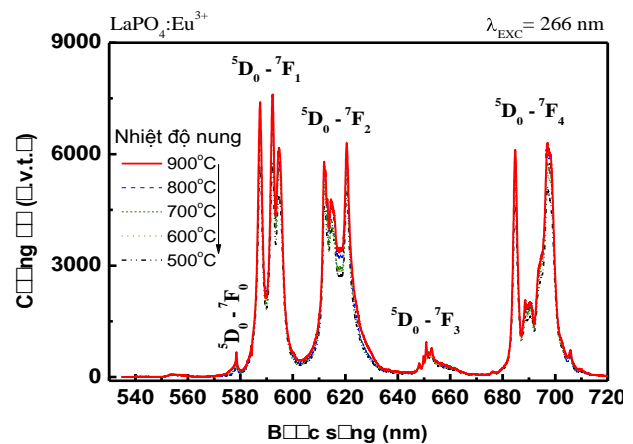
Hình 3: Ảnh SEM của các mẫu LaPO₄: 5 % Eu nung ở 500 (trái), 700 (giữa) và 900 °C (phải)



Hình 4: Phổ huỳnh quang của LaPO₄:Eu (5 %), kích thích ở 266 nm

Phổ huỳnh quang gồm các vạch hẹp tương ứng với các chuyển dời $^5D_0 - ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) của ion Eu. Các đỉnh tiêu biểu là 579 nm ($^5D_0 - ^7F_0$); 588, 592, 594 nm ($^5D_0 - ^7F_1$); 612, 621 nm ($^5D_0 - ^7F_2$); 650 nm ($^5D_0 - ^7F_3$); 685, 697 nm ($^5D_0 - ^7F_4$). Về huỳnh quang của Eu^{3+} , chuyển dời $^5D_0 - ^7F_1$ là chuyển dời lưỡng cực từ được phép và cường độ của nó phụ thuộc vào môi trường xung quanh của ion $Eu(III)$; chuyển dời $^5D_0 - ^7F_2$ là chuyển dời lưỡng cực điện được phép và cường độ của nó nhạy với cấu trúc định xứ của ion $Eu(III)$; chuyển dời $^5D_0 - ^7F_0$ là chuyển dời bị cấm và được giải phóng một phần tùy theo đối xứng của tinh thể, chuyển dời này chỉ nhận được khi ion $Eu(III)$ được đặt vào vị trí đối xứng thấp. Do đó, ion $Eu(III)$ được sử dụng làm đầu dò cấu trúc để xác định môi trường định xứ trong tinh thể [7]. Theo kết quả chỉ ra trên hình 4, cường độ huỳnh quang ứng với chuyển dời $^5D_0 - ^7F_0$ là rất yếu, chứng tỏ LaPO₄ có tính đối xứng cao. Phát xạ ứng với chuyển dời $^5D_0 - ^7F_1$ trội hơn so với các phát xạ ứng với các chuyển dời khác là do trong vật liệu LaPO₄ có tâm đối xứng đảo. Phổ huỳnh quang mà chúng tôi ghi nhận được phù hợp với các công trình đã công bố [1-3, 5, 7].

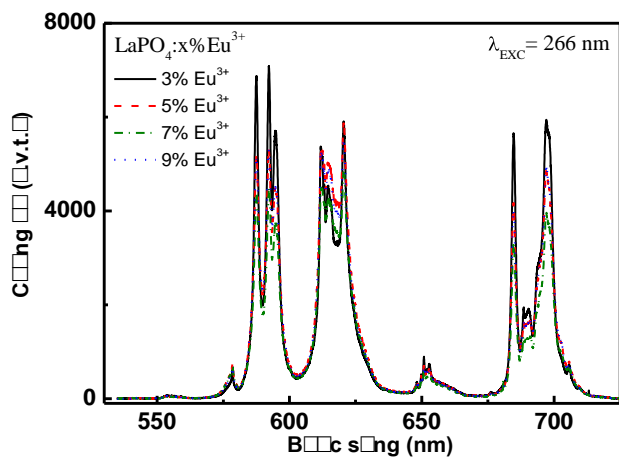
Hình 5 trình bày phổ huỳnh quang của vật liệu LaPO₄:5%Eu được nung ở các nhiệt độ khác nhau, mẫu được kích thích ở bước sóng 266 nm và được giữ nguyên các điều kiện đo (để so sánh được). Phổ huỳnh quang ghi nhận được có dạng tương tự nhau (vị trí và tỉ lệ cường độ các vạch phổ), cường độ huỳnh quang tăng nhẹ theo nhiệt độ nung mẫu có thể liên quan tới sự hoàn thiện hơn cấu trúc tinh thể.



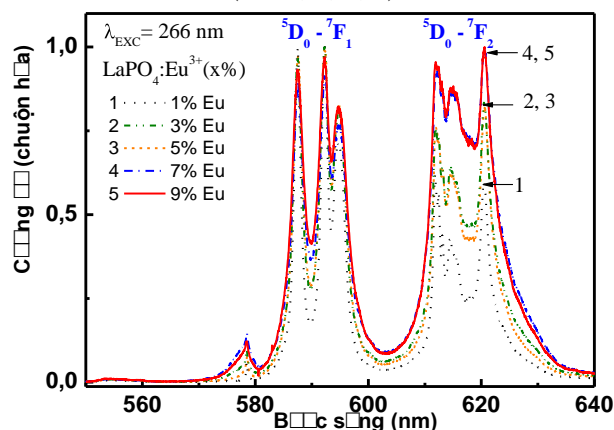
Hình 5: Phổ huỳnh quang của LaPO₄:Eu (5 %) theo nhiệt độ nung mẫu từ 500 đến 900 °C

Để kiểm tra ảnh hưởng của nồng độ $Eu(III)$ lên tính chất phát quang, $Eu(III)$ đã được pha vào mạng nền LaPO₄ với các nồng độ khác nhau. Hình 6 và 7 trình bày phổ huỳnh quang của LaPO₄:Eu với các nồng độ Eu trong khoảng 1-9 %. Có thể nhận thấy, cường độ huỳnh thay đổi không đáng kể khi nồng độ $Eu(III)$ tăng (hình 6). Từ phổ huỳnh quang cho thấy với nồng độ 5 % chưa thể hiện sự dập tắt huỳnh quang do cơ chế truyền cộng hưởng giữa các ion làm tiêu tán năng lượng kích thích. Trong vật liệu khối, sự dập tắt nồng độ đã xảy ra với mức pha tạp trên. Tuy nhiên, tỉ lệ cường độ phát xạ ứng với chuyển dời $^5D_0 - ^7F_2$ so với cường độ tương ứng với chuyển dời $^5D_0 - ^7F_1$ tăng khi tăng nồng độ pha tạp $Eu(III)$

(hình 7). Điều này có thể do khi lượng Eu(III) trong vật liệu tăng, tính đối xứng của tinh thể mạng chủ LaPO_4 giảm (do sự sai khác về bán kính ion của Eu(III) và La(III)), dẫn đến phát xạ trội của chuyển dời lưỡng cực từ $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ trong vật liệu có tâm đối xứng đảo giảm và tăng dần phát xạ do chuyển dời lưỡng cực điện $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ đặc trưng cho vật liệu không có tâm đối xứng đảo.



Hình 6: Phổ huỳnh quang của $\text{LaPO}_4:x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x = 3, 5, 7, 9$)



Hình 7: Phổ huỳnh quang đã được chuẩn hóa của $\text{LaPO}_4:x\% \text{Eu}$ ($x = 1, 3, 5, 7, 9$) trong khoảng 550-640 nm

4. KẾT LUẬN

Vật liệu $\text{LaPO}_4:5\% \text{Eu}$ đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng nổ. Vật liệu thu được là đơn pha và không ghi nhận được sự xuất hiện của các pha tạp chất. Sự pha tạp và thay đổi nhiệt độ nung mẫu không gây nhiều ảnh hưởng đến cấu trúc, hình thái của vật liệu, sự tăng nhiệt độ nung từ 500-900 °C không xảy ra sự thay đổi lớn nào về kích thước hạt. Phổ huỳnh quang của vật liệu $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ đều thể hiện các chuyển dời phát xạ đặc trưng ($^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$, $J = 0 - 4$) của Eu(III). Phổ huỳnh

quang của vật liệu $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ thay đổi không đáng kể khi tăng nồng độ Eu pha tạp hoặc thay đổi nhiệt độ nung mẫu từ 500-900 °C.

Lời cảm ơn. Kinh phí thực hiện được tài trợ từ đề tài cơ sở cấp Viện Khoa học Vật liệu. Kết quả được thực hiện tại Phòng thí nghiệm trọng điểm về vật liệu và linh kiện điện tử, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yuguo Yang. *Synthesis and luminescent properties of $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ microspheres*, Materials Science and Engineering B, **178**, 807-810 (2013).
2. M. Haase, K. Riwozki, H. Meysamy, A. Kornowski. *Synthesis and properties of colloidal lanthanide-doped nanocrystals*, Journal of Alloys and Compounds, **303-304**, 191-197 (2000).
3. Piaoping Yang, Zewei Quan, Chunxia Li, Zhiyao Hou, Wenxin Wang, Jun Lin. *Solvothermal synthesis and luminescent properties of monodisperse $\text{LaPO}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln}: \text{Eu}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) particles*, Journal of Solid State Chemistry, **182**, 1045-1054 (2009).
4. Na Niu, Piaoping Yang, Yan Wang, Wenxin Wang, Fei He, Shili Gai, Dong Wang. *$\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, and $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ nanocrystals: Oleic acid assisted solvothermal synthesis, characterization, and luminescent properties*, Journal of Alloys and Compounds, **509**, 3096-3102 (2011).
5. V. Vistovskyy, N. Mitina, A. Shapoval, T. Malyy, A. Gektin, T. Konstantinova, A. Voloshinovskii, A. Zaichenko. *Luminescence properties of $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ nanoparticles of surface active oligoperoxide as template*, Optical Materials, **34**, 2066-2070 (2012).
6. Kazuaki Toyoura, Naoyuki Hatada, Yoshitaro Nose, Tetsuya Uda, and Isao Tanaka. *First-principles thermodynamics of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ pseudobinary system*, Physical Review B, **84**, 184301 (2011).
7. Blasse G., B. C. Grabmaier. *Luminescent Materials*, Springer, Berlin (1994).
8. Dinh Xuan Loc, Tran Thi Kim Chi, Tran Thu Huong, Nguyen Vu, Tran Kim Anh, Wieslaw Streck, Le Quoc Minh. *Synthesis and characterization of core/shell structured nanophosphors $\text{CePO}_4:\text{Tb}@ \text{LaPO}_4$ by solvothermal method*, Journal of Rare Earths, **29(12)**, 1147-1151 (2011).
9. Hoang-Duy Nguyen, Sun-ilMhoa, In-HyeongYeo. *Preparation and characterization of nanosized $(\text{Y}, \text{Bi})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Y}(\text{V}, \text{P})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ redphosphors*, Journal of Luminescence, **129**, 1754-1758 (2009).
10. Ye Jin, Weiping Qin, Jisen Zhang, Yan Wang, Chunyan Cao, Jishuang Zhang, Xinguang Ren, Guofeng Wang, Guodong Wei, Lili Wang, Longzhen Jin, Peifen Zhu. *$\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles - A novel red phosphor*, Materials Letters, **62**, 3146-3148

- (2008).
11. S. Gallini, J. R. Jurado, and M. T. Colomer. *Combustion Synthesis of Nanometric Powders of LaPO₄ and Sr-Substituted LaPO₄*, Chemical Materials, **17**, 4154-4161 (2005).
 12. Mounir Ferhi, Karima Horchani-Naifer, Mokhtar Férid. *Combustion synthesis and luminescence properties of LaPO₄:Eu (5 %)*, Journal of Rare Earths, **27**, 182-186 (2009).
 13. Nguyễn Vũ, Nguyễn Đức Văn, Đinh Xuân Lộc, Đỗ Hùng Mạnh và Phạm Đức Roãn. *Tổng hợp vật liệu nano phát quang YVO₄:Eu³⁺ và YVO₄:Er³⁺ bằng phương pháp nổ*, Tạp chí Hóa học, **49(2)**, 204-209 (2011).
 14. Nguyen Vu, Tran Thi Kim Chi, and Nguyen Duc Van. *Combustion synthesis and characterization of Er³⁺-doped and Er³⁺, Yb³⁺-codoped YVO₄ nanophosphors oriented for luminescent biolabeling application*, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, **2(4)**, 412898 (5pp) (2011).
 15. Phạm Đức Roãn, Nguyễn Đình Cường, Nguyễn Đức Văn, Dương Thị Giang, Nguyễn Vũ. *Tổng hợp vật liệu nano phát quang GdVO₄:Eu³⁺ bằng phương pháp phản ứng nổ*, Tạp chí Hóa học, **51(3AB)**, 344-347 (2013).

Liên hệ: **Nguyễn Vũ**

Viện Khoa học Vật liệu

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: nguyenvu@ims.vast.ac.vn.