BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

NGÔ KHẮC KHÔNG MINH

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC VẬT LIỆU NANO Ln_3PO_7 (Ln=La, Gd) PHA TẠP ION Eu^{3+}

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ
VẬT LIỆU QUANG HỌC, QUANG ĐIỆN TỬ VÀ QUANG TỬ
Mã số: 9 44 01 27

Hà Nội, 2024

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học 1: TS. Nguyễn Vũ
Người hướng dẫn khoa học 2: TS. Lâm Thị Kiều Giang

Phản biện 1: PGS.TS. Lê Tiến Hà
Phản biện 2: PGS.TS. Nguyễn Văn Quy
Phản biện 3: PGS.TS. Nguyễn Tư

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi … giờ…, ngày … tháng … năm 20….

Có thể tìm hiểu luận án tại:
1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

Cho đến hiện nay, vật liệu nano phát quang trên nền phosphate pha tạp các ion đất hiếm được nhiều nhóm nghiên cứu quan tâm đến vì những đặc tính thú vị như: hiệu ứng phát xạ dài, mức độ dập tắt huỳnh quang theo nhiệt độ thấp, hiệu suất lượng tử lại cao. Như đã biết, ion La^{3+}có cấu hình $4f^0$, do đó nó không ảnh hưởng đến huỳnh quang của ion trung tâm. Bên cạnh đó, ion Gd^{3+} có cấu hình lớp vỏ electron bán bão hòa $4f^7$, có tính chất thuận từ mạnh - nghĩa là chúng nhiễm từ tính khi đặt trong từ trường ngoài. Hơn nữa, năng lượng chuyển mức kèm chuyển điện tích và năng lượng chuyển dời f - f của ion Gd^{3+} cao hơn các nguyên tố đất hiếm khác nên nó không gây hiện tượng dập tắt huỳnh quang đối với các ion đất hiếm khác. Vì vậy, các vật liệu phát quang có nền phosphate của La^{3+} và Gd^{3+} có nhiều tính chất vô cùng thú vị. Trong hệ mạng nền Ln_2O_3-P_2O_5, các vật liệu đã và đang được tập trung nghiên cứu là $LnPO_4$, Ln_3PO_7, LnP_3O_9… Hiện nay, vật liệu $LnPO_4$:Eu đã nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học ở Việt Nam nói riêng và trên thế giới nói chung. Tuy nhiên, đến thời điểm hiện tại, số lượng công trình nghiên cứu về vật liệu Ln_3PO_7:Eu trên thế giới còn rất ít và chưa có công trình nghiên cứu nào về vật liệu này ở Việt Nam. Chính vì thế, Ln_3PO_7 :Eu là đối tượng được chúng tôi chọn nghiên cứu nhằm tìm ra điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu.

Có rất nhiều phương pháp để chế tạo vật liệu dạng hạt nano như phương pháp phản ứng pha rắn, phương pháp sol-gel, phương pháp đồng kết tủa, phương pháp phản ứng nổ… Năm 2008, Ye Jin và các cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu La_3PO_7 bằng phản ứng nổ, sử dụng glyxin làm tác nhân cho phản ứng oxy hóa khử. Thời gian gần đây, nhóm nghiên cứu của tác giả Nguyễn Vũ cũng đã chế tạo thành công vật liệu gadolini phosphate và gadolini oxide bằng phương pháp phản ứng nổ, sử dụng urea là tác nhân. Vì vậy, chúng tôi chọn phương pháp để chế tạo vật liệu là phương pháp phản

ứng nổ, sử dụng urea làm tác nhân cho phản ứng oxy hóa khử bởi vì đây là một trong những phương pháp đơn giản nhằm thu được vật liệu có kích cỡ nanomet, có thể tổng hợp vật liệu với quy mô lớn.

Lý thuyết Judd-Ofelt ra đời đánh dấu một bước ngoặt trong việc nghiên cứu tính chất quang học của ion đất hiếm. Nội dung quan trọng của lý thuyết Judd-Ofelt chính là việc tính toán được các thông số cường độ (Ω = 2, 4, 6), các thông số này chỉ phụ thuộc vào mạng nền và ion đất hiếm mà không phụ thuộc vào chuyển dời cụ thể nào và được tính từ phổ hấp thụ và huỳnh quang. Chỉ với 3 thông số này chúng ta có thể đánh giá được tính bất đối xứng của trường tinh thể cũng như tính chất liên kết giữa ion đất hiếm và mạng nền. Ngoài ra, từ các thông số cường độ, ta còn có thể sử dụng để tiên đoán các tính chất quang học khác của vật liệu như xác suất chuyển dời, thời gian sống, hiệu suất lượng tử, tỉ số phân nhánh huỳnh quang. Dựa vào các thông số quang học này ta có thể biết được khả năng ứng dụng của vật liệu.

Từ sự phân tích, đánh giá các kết quả nghiên cứu của các nhà khoa học về vật liệu phát quang có mạng chủ là Ln_3PO_7 (Ln=La, Gd) chúng tôi chọn đề tài "***Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của các vật liệu nano Ln_3PO_7 (Ln=La, Gd) pha tạp ion Eu^{3+}***" nhằm nghiên cứu tiếp nối những yếu tố mà các công trình công bố trước đây chưa được đề cập đến.

Mục tiêu của luận án:

- Công bố qui trình tổng hợp vật liệu nano phát quang Ln_3PO_7:Eu^{3+} (Ln = La, Gd) với qui mô phòng thí nghiệm và các yếu tố nhằm nâng cao đặc tính phát quang của vật liệu (nhiệt độ phản ứng, nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} và ion tăng nhạy Bi^{3+}).
- So sánh tính chất quang học giữa các vật liệu trong hệ mạng nền Ln_2O_3-P_2O_5 (Ln=La, Gd) pha tạp ion Eu^{3+} bằng các thông số cường độ và phát xạ nhằm định hướng ứng dụng chiếu xạ ánh sáng đỏ.

Các nhiệm vụ chính của luận án:

- Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano phát quang pha tạp Eu^{3+} bằng phương pháp phản ứng nổ, sử dụng urea làm nhiên liệu.
- Vật liệu sau khi tổng hợp được nghiên cứu cấu trúc, hình thái và tính chất quang.
- Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố: nhiệt độ, nồng độ pha tạp đến sự hình thành và tính chất vật liệu. Từ đó tìm ra điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của ion tăng nhạy Bi^{3+} đến tính chất quang của vật liệu $Ln_3PO_7:Eu^{3+}$.
- Vận dụng lý thuyết Judd-Ofelt để tính toán các thông số quang học của vật liệu.

Luận án cung cấp cách nhìn tổng thể việc tổng hợp và làm tăng đặc tính phát quang tạo ra các chất phát quang kích cỡ nanomet nền La_3PO_7, Gd_3PO_7 kích hoạt bởi ion đất hiếm Eu^{3+}, khảo sát ảnh hưởng của ion tăng nhạy Bi^{3+}.

Điểm mới của luận án:

-Tổng hợp được vật liệu nano phát quang $La_3PO_7:Eu^{3+}$, $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$ bằng phương pháp phản ứng nổ, sử dụng urea làm nhiên liệu.

-Nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố: nhiệt độ tổng hợp, nồng độ ion pha tạp đến tính chất quang của hai vật liệu $La_3PO_7:Eu^{3+}$, $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$.

-Nghiên cứu ảnh hưởng của ion Bi^{3+} đến tính chất quang của hai vật liệu $La_3PO_7:Eu^{3+}$, $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$.

-So sánh được tính chất quang giữa các loại vật liệu trong hệ mạng nền Ln_2O_3-P_2O_5 (Ln=La, Gd) pha tạp Eu^{3+} bằng các số liệu cụ thể thông qua vận dụng lý thuyết Judd-Ofelt.

Bố cục của luận án:

Ngoài phần mở đầu, kết luận, danh mục các ký hiệu và chữ viết tắt, danh mục các bảng, danh mục các hình ảnh và hình vẽ, danh mục các công trình đã công bố liên quan đến luận án và tài liệu tham khảo, nội dung luận án được trình bày trong 4 chương:

Chương 1: Tổng quan vật liệu nano chứa ion đất hiếm phát quang trên nền Ln_3PO_7

Chương 2: Thực nghiệm và các phương pháp nghiên cứu

Chương 3: Nghiên cứu cấu trúc và tính chất quang của vật liệu nano $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$

Chương 4: Nghiên cứu cấu trúc và tính chất quang của vật liệu nano $La_3PO_7:Eu^{3+}$

Các kết quả chính của luận án đã được công bố trong 2 công trình khoa học quốc tế thuộc danh mục ISI và 2 công trình khoa học trong nước có uy tín.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1 Vật liệu nano: Giới thiệu về vật liệu nano và hai phương pháp chính để chế tạo vật liệu nano.

1.2 Vật liệu huỳnh quang: Giới thiệu về quá trình truyền năng lượng.

1.3 Vật liệu nano phát quang chứa ion đất hiếm

- Giới thiệu cấu tạo lớp vỏ điện tử của ion đất hiếm hóa trị III, các ion cho phát xạ mạnh trong vùng khả kiến và các ion cho phát xạ trong vùng hồng ngoại.
- Giới thiệu sơ lược về mức năng lượng 4f, đặc trưng cho mỗi ion thuộc họ lanthanide
- Giới thiệu các chuyển dời hấp thụ quang học trong vùng năng lượng của các mức 4f, đặc trưng của ion đất hiếm Gd^{3+}, Eu^{3+}.

-Giới thiệu cơ chế dập tắt huỳnh quang do nồng độ

1.4 Lý thuyết Judd-Ofelt: Trình bày cách xác định thông số cường độ Ω_λ các chuyển dời quang học của ion Eu^{3+} và cách xác định các thông số phát xạ

1.5 Tổng quan về vật liệu Ln_3PO_7

- Trình bày ảnh hưởng của mạng chủ lên tính chất huỳnh quang của ion Eu^{3+}. Ở trong các mạng chủ khác nhau, các tính chất quang học của tâm phát xạ

này cũng khác nhau bởi vì môi trường xung quanh của tâm huỳnh quang có sự thay đổi.

- Giới thiệu các công trình nghiên cứu trong và ngoài nước về hai vật liệu $La_3PO_4:Eu^{3+}$ và $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$.

CHƯƠNG 2: CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM

2.1 Phương pháp chế tạo vật liệu $Ln_3PO_7:Eu^{3+}$ (Ln=La, Gd)

- Đánh giá ưu và nhược điểm của một số phương pháp như: phương pháp phản ứng pha rắn, phương pháp sol-gel, phương pháp thủy nhiệt, phương pháp thủy nhiệt.
- Giới thiệu về phương pháp phản ứng nổ. sử dụng urea làm nhiên liệu.

2.2 Chế tạo vật liệu $Ln_3PO_7:Eu^{3+}$ (Ln=La, Gd) bằng phương pháp phản ứng nổ

Vật liệu Ln_3PO_7: 5% Eu^{3+} (Ln= La, Gd) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng nổ (theo quy trình được mô tả trong hình 2.1) từ các tiền chất $Ln(NO_3)_3$, $Eu(NO_3)_3$, H_3PO_4, NH_3 và sử dụng urê làm nhiên liệu cho phản ứng oxi hóa - khử.

Trước tiên, lấy một lượng phù hợp dung dịch muối nitrat kim loại có trong thành phần vật liệu vào cốc thủy tinh và được cô cạn để đuổi hết axit dư (quá trình cô cạn được lặp lại 3 lần). Sau lần cô cạn thứ 3, hỗn hợp muối nitrat của các kim loại được hòa tan thành dung dịch bằng 2 ml nước. Dung dịch muối này được cho thêm 0.3 gam urê, đun trong 30 phút ở 70^{o}C, có khuấy từ và có nắp đậy, thu được dung dịch 1 không màu.

Ở một cốc khác hòa tan dung dịch NH_3 2M và dung dịch H_3PO_4 0,5M theo lệ mol là 1:1. Hỗn hợp trên được khuấy đều trong 30 phút thu được dung dịch 2 không màu.

Sau đó dung dịch 2 ở trên được nhỏ từ từ vào dung dịch 1 thấy xuất hiện vẩn đục màu trắng. Hỗn hợp này được đun tiếp trong 30 phút, ở 70^{o}C, có nắp đậy. Sau đó, bỏ nắp, lấy con khuấy từ ra và tiếp tục cô cạn để thu được

mẫu tiền chất của vật liệu. Mẫu tiền chất của vật liệu được sấy ở 80°C, sau đó đem nung sơ bộ ở 500°C trong 30 phút với tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút.

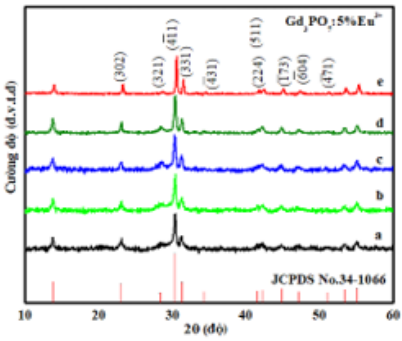
Vật liệu sau nung sơ bộ ở 500°C đem nghiền nhỏ rồi tiếp tục chia ra thành 5 phần và được nung ở các nhiệt độ khác nhau từ 500 - 900°C trong 1 giờ với tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút thu được vật liệu.

2.3 Các phương pháp xác định cấu trúc, vi hình thái và tính chất quang của vật liệu

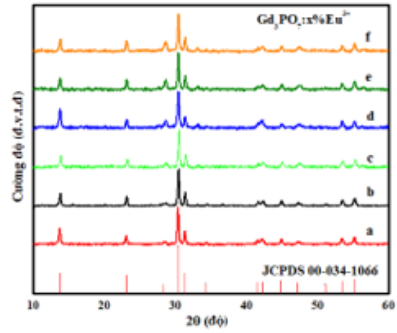
- Xác định cấu trúc, vi hình thái: giới thiệu các phương pháp XRD, FT-IR, SEM, TEM.
- Xác định tính chất quang: Phương pháp phổ huỳnh quang, phương pháp xác định thời gian sống huỳnh quang.

CHƯƠNG 3: NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$

3.1. Cấu trúc, hình thái của vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$

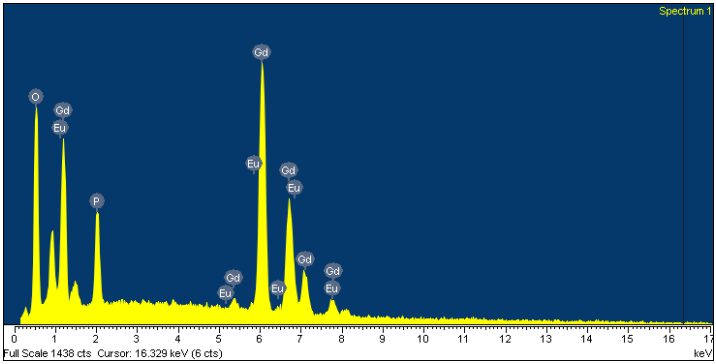


Hình 3.2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của Gd_3PO_7:5% Eu^{3+} được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau: 500°C(a), 600°C(b), 700°C(d), 800°C(d), 900°C(e)



Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu Gd_3PO_7: x% Eu^{3+} ở 900°C (x=0,1(a), 1(b), 3(c), 5(d), 7(e), 9(f))

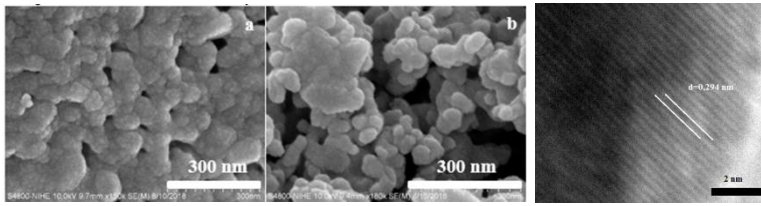
Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu Gd_3PO_7: 5% Eu^{3+} với nhiệt độ tổng hợp từ 500 đến 900ºC được trình bày ở Hình 3.2. Kết quả cho thấy, pha tinh thể của mạng nền Gd_3PO_7 đã được ghi nhận: mẫu nhận được là đơn pha, cấu trúc tinh thể tốt, các vạch nhiễu xạ phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS 34 – 1066, không nhận thấy sự xuất hiện của pha tạp. Tất cả các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc của pha tinh thể monoclinic. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Gd_3PO_7:x%Eu^{3+} với nồng độ ion pha tạp khác nhau (x = 0,1, 1, 3, 5, 7, 9) được trình bày ở Hình 3.3. Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu Gd_3PO_7:x%Eu^{3+} trong khoảng 24- 26 nm.



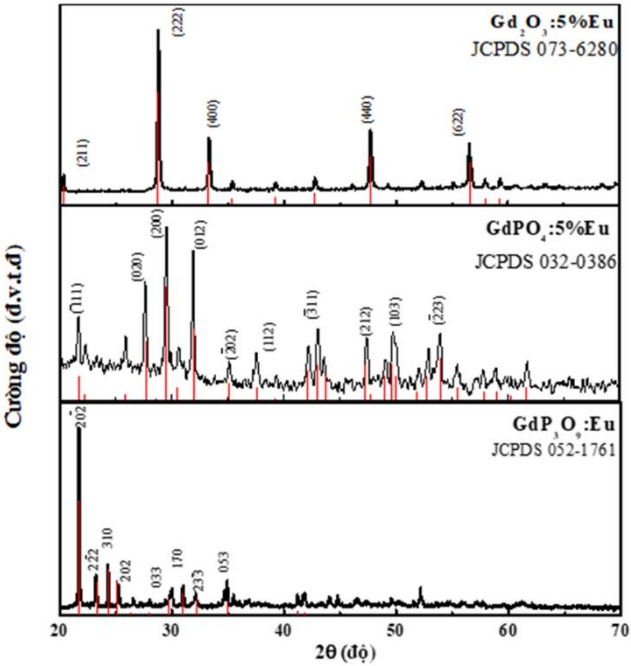
Hình 3. 4 Kết quả phân tích EDX của vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+}

Qua việc phân tích EDX cho thấy mẫu vật liệu có sự hiện diện của các nguyên tố hóa học Gd, Eu, P và O, không có tạp chất nào khác. Tỉ lệ phần trăm khối lượng và phần trăm nguyên tử của các nguyên tố trong mẫu xấp xỉ với thành phần hóa chất ban đầu. Kết quả này chứng tỏ thành phần nguyên tố của vật liệu được phân bố khá đồng đều.

Ảnh SEM của hai mẫu vật liệu Gd_3PO_5:5%Eu^{3+} (Hình 3.6) cho thấy hạt vật liệu có dạng tựa cầu khi nung ở 500 và 900ºC, có kích thước khá đồng đều, kích thước của hạt vật liệu là khoảng 20-30 nm.



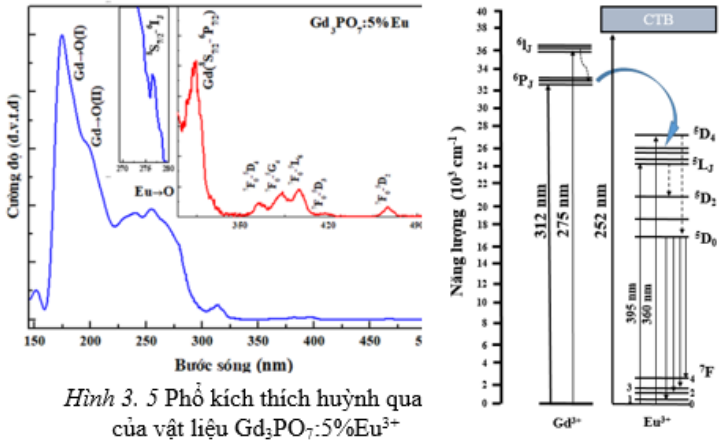
Hình 3. 1 Ảnh SEM của vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+} nung ở 500ºC(a) và 900ºC(b)



Hình 3. 2 Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu Gd_2O_3:5%Eu, $GdPO_4$:5%Eu và GdP_3O_9:5%Eu

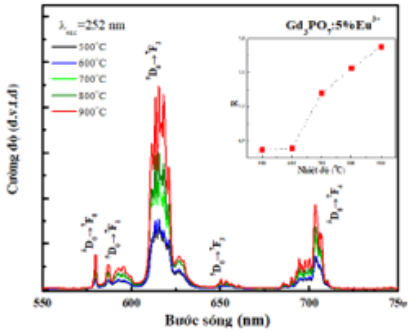
Ba loại vật liệu khác trong hệ mạng nền Gd_2O_3-P_2O_5 là Gd_2O_3:5%Eu, $GdPO_4$:5%Eu và GdP_3O_9:5%Eu cũng được nghiên cứu nhằm mục đích so sánh tính chất với vật liệu Gd_3PO_7:Eu. Giản đồ nhiễu xạ tia X của ba loại vật liệu Gd_2O_3:5%Eu, $GdPO_4$:5%Eu và GdP_3O_9:5%Eu được trình bày trong Hình 3.8. Kết quả cho thấy, tất cả các vật liệu tổng hợp được là đơn pha,

không xuất hiện pha tạp trên giản đồ. Chứng tỏ tất cả các vật liệu đã được tổng hợp thành công bằng phản ứng nổ.

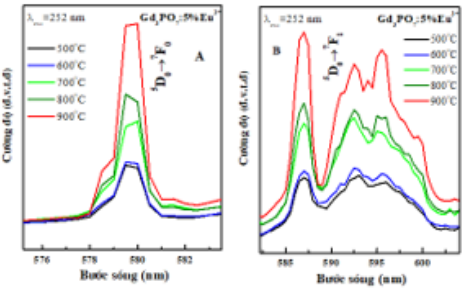


Hình 3. 5 Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+}

Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+} được trình bày ở Hình 3.9 ứng phát xạ ở bước sóng 615 nm bao gồm ba dải kích thích rộng và một vài vạch hẹp. Dải rộng quan sát được ở quanh 260 nm là vùng truyền điện tích giữa O^{2-} and Eu^{3+}. Dải rộng xung quanh 155 nm được cho là vùng hấp thụ của PO_4^{3-}. Tín hiệu hấp thu quanh 200 nm là vùng truyền điện



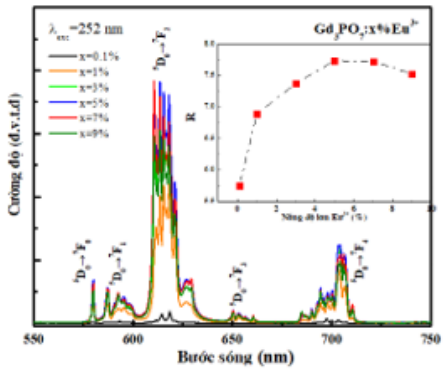
Hình 3.6 Phổ huỳnh quang của các mẫu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+} được tổng hợp ở các nhiệt độ khác



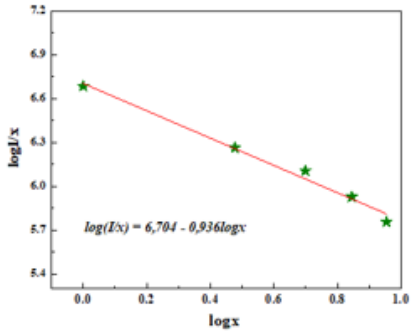
Hình 3. 7 Phổ huỳnh quang ứng với các chuyển dời $^5D_0 - {}^7F_0$ (A) và $^5D_0 - {}^7F_1$ (B) của vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+}

tích giữa Gd→O. Các vạch hẹp nằm trong dải từ 320 – 550 nm tương ứng với các chuyển dời f-f của Eu^{3+}.

Phổ huỳnh quang của các mẫu vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+} được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày ở Hình 3.11 cho thấy chuyển dời $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ có cường độ mạnh nhất. Vì thế, ion Eu^{3+} chiếm các vị trí tâm đối xứng không đảo trong mạng nền Gd_3PO_7. Dải phổ từ 577 nm đến 582 nm ứng với chuyển dời $^5D_0$ – $^7F_0$ (Hình 3.12A) có hai đỉnh, vì vậy phải tồn tại hai vị trí tâm Eu^{3+} trong mạng nền Gd_3PO_7. Bên cạnh đó, quan sát phổ huỳnh quang của chuyển dời $^5D_0$ - $^7F_1$ (Hình 3.12B) nhận thấy có nhiều hơn ba đỉnh phát quang khác nhau thuộc vùng phát xạ của chuyển dời này. Kết quả này chứng minh có nhiều hơn một vị trí tâm Eu^{3+} trong mạng nền Gd_3PO_7. Chúng tôi tính được giá trị thông số B_{20} của các mẫu Gd_3PO_7 :5%Eu^{3+} được nung ở 500, 600,700, 800 và 900°C lần lượt là 722, 722, 717, 707 và 704 cm^{-1}. Giá trị B_{20} có xu hướng giảm khi nhiệt độ nung mẫu tăng. Thông số B_{20} của vật liệu Gd_3PO_7 :5%Eu^{3+} có trị số khá lớn. Đây chính là nguyên nhân dẫn đến sự xuất hiện của chuyển dời $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ trong phổ phát xạ của Gd_3PO_7 :5%Eu^{3+}.



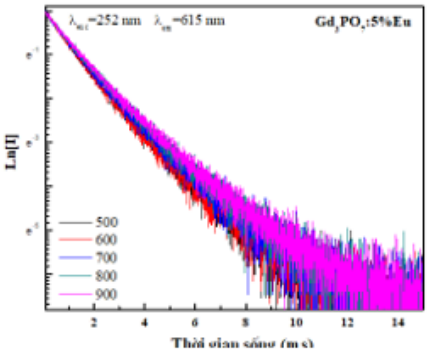
Hình 3.9 Phổ huỳnh quang của các mẫu Gd_3PO_7:x%Eu^{3+} nung ở 900°C



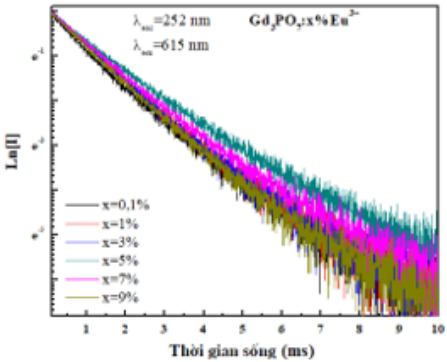
Hình 3. 8 Sự phụ thuộc của log(I/x) theo logx của vật liệu Gd_3PO_7:x%Eu^{3+}

Hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ xảy ra khi nồng độ ion Eu^{3+} lớn

hơn 5 mol%. Khoảng cách tới hạn giữa các tâm phát quang Eu^{3+} được tính theo công thức Blasse là 6,039 Å. Hình 3.14 là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của log(I/x) theo logx của vật liệu Gd_3PO_7:x%Eu^{3+}. Kết quả cho thấy hệ số góc bằng -0,936, từ đây ta tính được Q = 2,808, giá trị này gần với Q = 3. Vì vậy, có thể nói, tương tác trao đổi đóng vai trò chủ yếu trong quá trình dập tắt huỳnh quang.



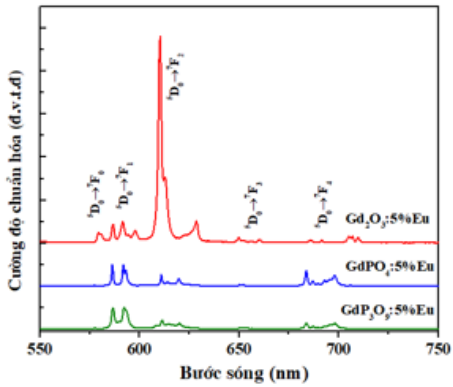
Hình 3.10 Đường cong suy giảm huỳnh quang của các vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+} nung ở nhiệt độ khác nhau



Hình 3.11 Đường cong suy giảm huỳnh quang của vật liệu Gd_3PO_7:x%Eu^{3+}

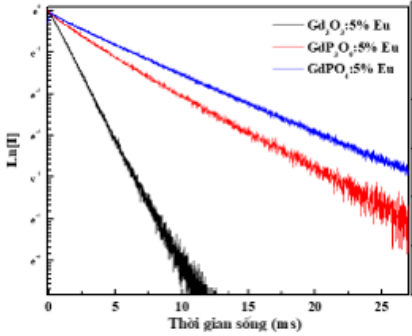
Có thể nhận thấy rằng thời gian phát xạ của ion Eu^{3+} trong tất cả các mẫu được xác định phương trình: $I = A_1\exp(-t/\tau_1) + A_2\exp(-t/\tau_2)$. Thời gian sống huỳnh quang của mẫu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+} là 1,78 ms.

Tỉ số phân nhánh của chuyển dời $^5D_0$-$^7F_2$ đối với hai vật liệu Gd_2O_3:5%Eu^{3+} và Gd_3PO_7:5%Eu^{3+} rất cao (đều trên 70%). Bên cạnh đó, vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+} có giá trị R là 7,73, cao nhất trong hệ vật liệu Gd_2O_3-P_2O_5. Điều này cho thấy được vật liệu Gd_3PO_7:Eu^{3+} có độ bất đối xứng của của trường ligand và hiệu suất huỳnh quang phát xạ đỏ cao nhất trong bốn loại vật liệu.



Vật liệu	β_{exp} ($^5D_0$-$^7F_1$)(%)	β_{exp} ($^5D_0$-$^7F_2$)(%)	β_{exp} ($^5D_0$-$^7F_4$)(%)	R
Gd_2O_3:5%Eu	16,05	78,16	5,79	4,87
Gd_3PO_7:5%Eu	9,23	71,42	19,35	**7,73**
$GdPO_4$:5%Eu	34,83	25,52	39,65	0,73
GdP_3O_9:5%Eu	49,40	29,32	21,28	0,59

Hình 3. 13 Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của Gd_2O_3:5%Eu^{3+}, $GdPO_4$:5%Eu^{3+} và GdP_3O_9:5%Eu^{3+}



Vật liệu	β_{exp} (%) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	β_{cal} (%) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	τ_R (ms)	τ_{exp} (ms)	η (%)
Gd_2O_3:5%Eu	78,16	77,74	2,939	1,800	61,24
Gd_3PO_7:5%Eu	71,42	71,23	2,281	1,785	78,22
$GdPO_4$:5%Eu	25,52	25,58	8,746	6,800	77,74
GdP_3O_9:5%Eu	29,32	29,68	6,971	4,76	68,28

Hình 3. 19 Đường cong suy giảm huỳnh quang của vật liệu Gd_2O_3:5%Eu^{3+} $GdPO_4$:5%Eu^{3+} và GdP_3O_9:5%Eu^{3+}.

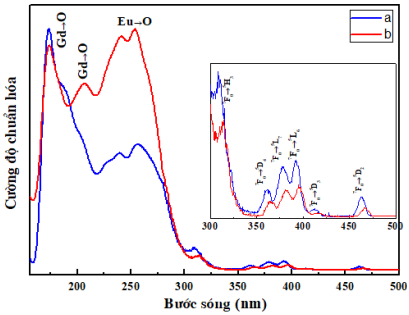
Kết quả thời gian sống thực nghiệm trung bình của vật liệu Gd_2O_3:5%Eu^{3+} là 1,8 ms cũng tương đương với thời gian sống của vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+} (1,785 ms), đối với mẫu $GdPO_4$:5%Eu^{3+} khá dài với giá trị là 6,8 ms. Thời gian sống huỳnh quang của vật liệu GdP_3O_9:5%Eu^{3+} là 4,76 ms. Về hiệu suất lượng tử, giá trị lớn nhất đối với vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+}(78,22%), kế đến là vật liệu $GdPO_4$:5%Eu^{3+}(77,74%).

Bảng 3. 1 Các thông số cường độ Ω_λ của Eu^{3+} pha tạp trong hệ mạng nền Gd_2O_3-P_2O_5

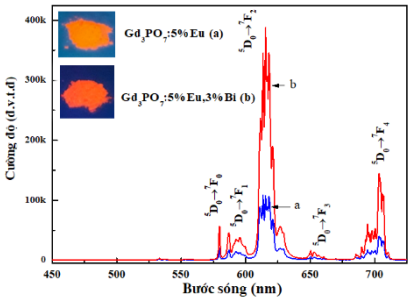
Vật liệu	Ω_2 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	Ω_4 ($\times 10^{-20}$ cm^2)
Gd_2O_3:5%Eu^{3+}	6,95	1,16
Gd_3PO_7:5%Eu^{3+}	11,86	5,78
$GdPO_4$:5%Eu^{3+}	1,17	3,70
GdP_3O_9:5%Eu^{3+}	1,02	1,30
La_3PO_7:5%Eu	9,11	3,91
TiO_2:5%Eu^{3+}	7,48	4.03
$BaO.Bi_2O_3.B_2O_3$:Eu^{3+}	7,35	3,45
$KLa(PO_3)_4$:5%Eu^{3+}	1,88	3,54

Kết quả tính toán các thông số cường độ Ω_λ (λ=2,4) của hệ vật liệu Gd_2O_3-P_2O_5 cho thấy giá trị Ω_2 của vật liệu $GdPO_4$:5%Eu^{3+}, GdP_3O_9:5%Eu^{3+} có giá trị rất thấp. Thế nhưng đối với vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+}, giá trị Ω_2 lớn hơn rất nhiều so với các vật liệu còn lại trong cùng hệ mạng nền. Điều này chứng tỏ độ bất đối xứng của ligand và độ đồng hóa trị của liên kết Eu^{3+}-ligand lớn hơn rất nhiều so với các vật liệu được so sánh. Giá trị Ω_4 của vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+} tính toán được là 5,78. Kết quả này cũng cho thấy, với bốn vật liệu trong hệ mạng nền Gd_2O_3-P_2O_5, vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+} có độ cứng của môi trường xung quanh ion Eu^{3+} là thấp nhất.

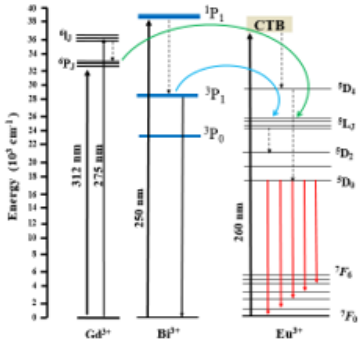
Quan sát phổ kích thích huỳnh quang và phổ huỳnh quang của các mẫu có sự đồng pha tạp của ion Bi^{3+} cho thấy sự truyền năng lượng cộng hưởng từ Bi^{3+} sang Eu^{3+} trong vật liệu Gd_3PO_7:Eu^{3+}.



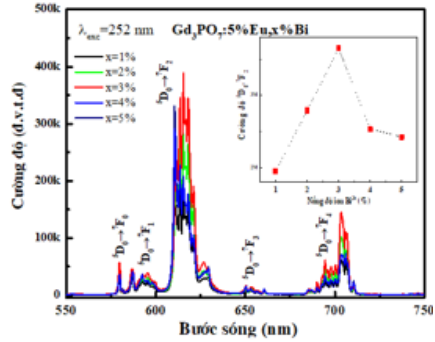
Hình 3.21 Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu (a) và Gd_3PO_7:5%Eu,3%Bi(b)



Hình 3. 22 Phổ huỳnh quang của vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu (a) và Gd_3PO_7:5%Eu,3%Bi (b)



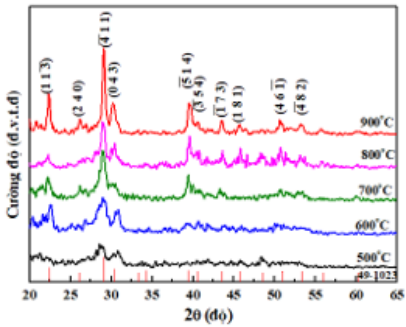
Hình 3. 23 Sơ đồ truyền năng lượng của vật liệu Gd_3PO_7:Eu,Bi



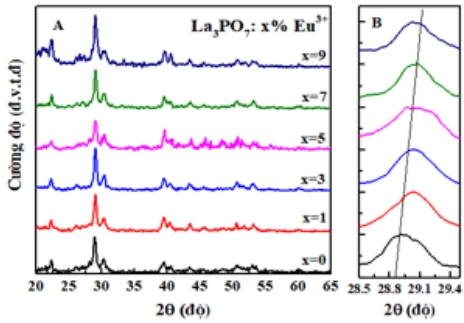
Hình 3. 24 Phổ huỳnh quang của vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu, x%Bi

Trong nghiên cứu này, nồng độ ion đồng pha tạp Bi^{3+} tối ưu là 3 mol%. Cơ chế tương tác chủ yếu giữa các ion Eu^{3+} và Bi^{3+} là tương tác lưỡng cực-lưỡng cực (d-d). Hình 3.22 cho thấy sự khác biệt về tính chất quang giữa hai mẫu vật liệu không có mặt ion Bi^{3+} và mẫu có pha tạp 3 mol% ion Bi^{3+} (cường độ huỳnh quang của mẫu có sự hiện diện của ion Bi^{3+} tăng lên hơn 3,5 lần). Kết quả này là do sự truyền năng lượng cộng hưởng giữa ion Eu^{3+} và ion Bi^{3+}.

CHƯƠNG 4: NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO $La_3PO_7:Eu^{3+}$

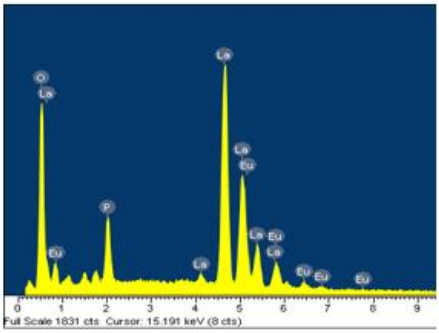


Hình 4. 2 Giản đồ nhiễu xạ tia X của La_3PO_7: 5% Eu^{3+} được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau

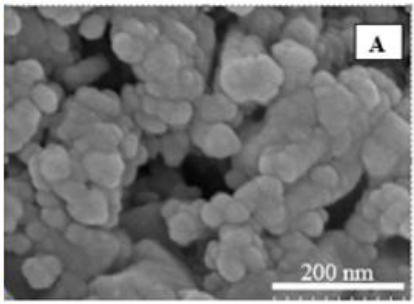


Hình 4. 3 Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu La_3PO_7: x% Eu^{3+} ở 800°C

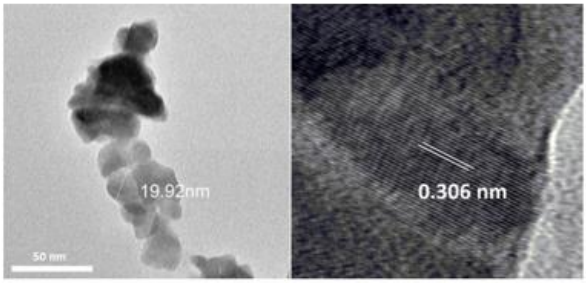
Khi vật liệu được tổng hợp ở nhiệt độ cao hơn (từ 700 đến 900ºC), tất các đỉnh nhiễu xạ hoàn toàn phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS 49 – 1023 của La_3PO_7, không nhận thấy sự xuất hiện của pha tạp. Vì vậy, có thể thấy vật liệu tổng hợp được cấu trúc tinh thể tốt, đơn pha. Hình 4.3 cho thấy: tất cả các vật liệu nhận được đều đơn pha, không ghi nhận sự xuất hiện pha tạp. Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu La_3PO_7:x%Eu^{3+} (x = 0-9) khoảng 18 - 19 nm. Kết quả của phép đo EDX cho thấy xuất hiện các đỉnh năng lượng đặc trưng cho các nguyên tố La, Eu, O và P. Anh SEM cho thấy vật liệu có dạng tựa cầu có kích thước khá đồng đều, kích thước của hạt vật liệu là khoảng 10-20 nm. Ảnh HR-TEM quan sát thấy mặt phẳng ($\bar{4}11$) ứng với khoảng cách giữa các mặt phẳng lân cận là 0,306 nm.



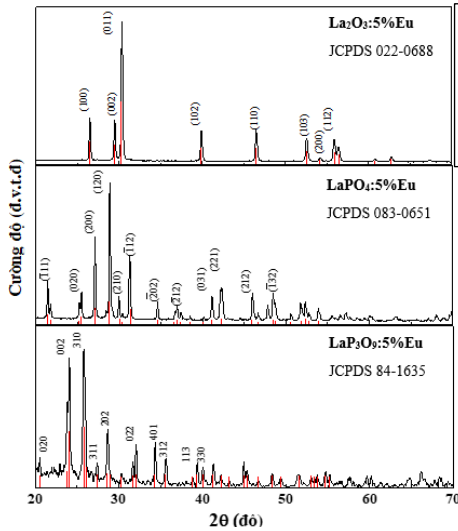
Hình 4. 4 Kết quả phân tích EDX của vật liệu La_3PO_7:5%Eu^{3+}



Hình 4. 6 Ảnh SEM của vật liệu La_3PO_7:5%Eu^{3+}

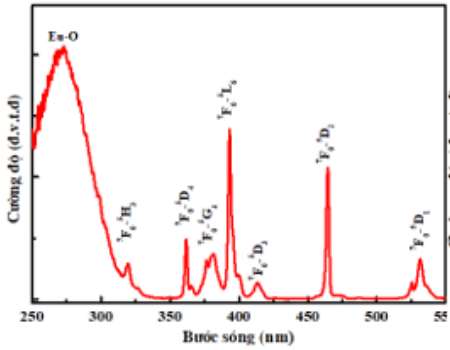


Hình 4. 7 HR-TEM và giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu La_3PO_7:5%Eu^{3+}

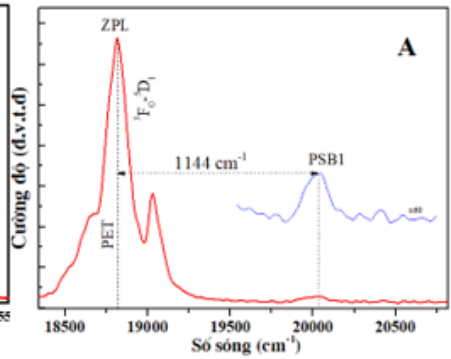


Hình 4. 1 Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu La_2O_3:5%Eu, $LaPO_4$:5%Eu và LaP_3O_9:5%Eu

Kết quả XRD ở Hình 4.8 cho thấy đã tổng hợp thành công 3 loại vật liệu La_2O_3:5%Eu, $LaPO_4$:5%Eu và LaP_3O_9:5%Eu với mục đích so sánh tính chất quang với vật liệu La_3PO_5:Eu

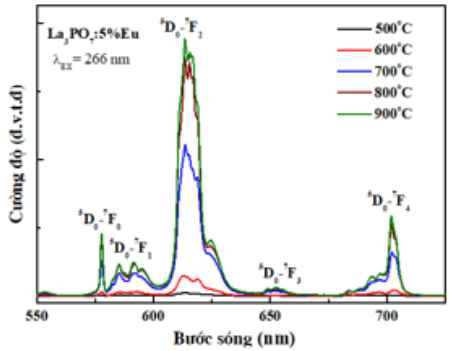


Hình 4. 10 Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu La_3PO_7:5%Eu^{3+}

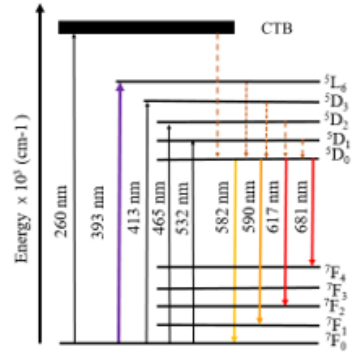


Hình 4. 11 Phổ phonon sideband của các chuyển dời $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$

Kết quả tính toán thông số liên kết điện tử - phonon (g) tương ứng với chuyển dời $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ là 0,0179. Khi giá trị g càng nhỏ thì tương tác điện tử - phonon kém có nghĩa là xác suất chuyển dời phát xạ lớn làm cho cường độ phát quang tăng.

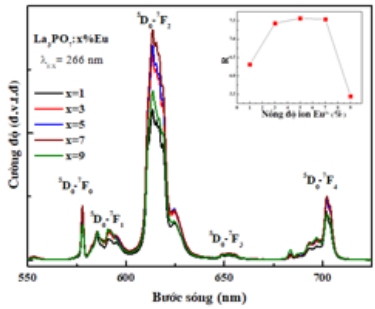


Hình 4. 12 Phổ huỳnh quang của các mẫu La_3PO_7:5%Eu^{3+} được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau

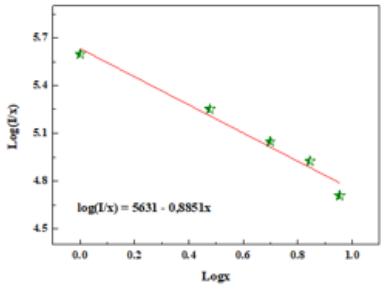


Hình 4. 13 Sơ đồ minh họa các mức năng lượng và chuyển dời quang học trong vật liệu La_3PO_7:Eu^{3+}

Giá trị R và β_{exp} của chuyển dời $^5D_0 - {}^7F_2$ tăng khi nhiệt độ nung mẫu tăng từ 500°C đến 900°C. Kết quả này cho thấy hiệu suất huỳnh quang của dải phát xạ đỏ và độ bất đối xứng của trường tinh thể mà ion Eu^{3+} chiếm giữ tăng. Đặc biệt, đối với 2 mẫu vật nung ở 800°C và 900°C, giá trị β_{exp} đều trên 70%.

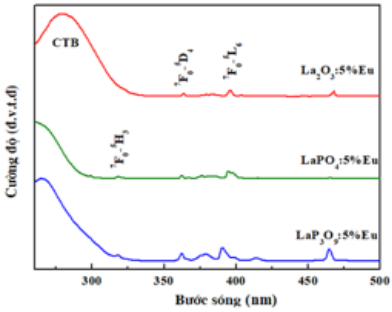


Hình 4. 11 Phổ huỳnh quang của các mẫu La_3PO_7:x%Eu^{3+}

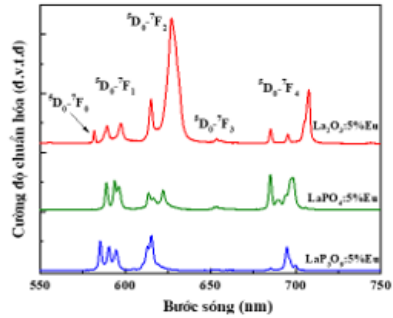


Hình 4. 10 Sự phụ thuộc của log(I/x) theo logx của vật liệu

Sự dập tắt huỳnh quang về nồng độ xảy ra khi nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} vượt quá 5 mol%. Tương tác trao đổi đóng vai trò chủ yếu trong quá trình dập tắt huỳnh quang này



Hình 4. 19 Phổ kích thích huỳnh quang của các vật liệu La_2O_3:5%Eu^{3+}, $LaPO_4$:5%Eu^{3+} và LaP_3O_9:5%Eu^{3+}



Hình 4. 20 Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của La_2O_3:5%Eu^{3+}, $LaPO_4$:5%Eu^{3+} và LaP_3O_9:5%Eu^{3+}

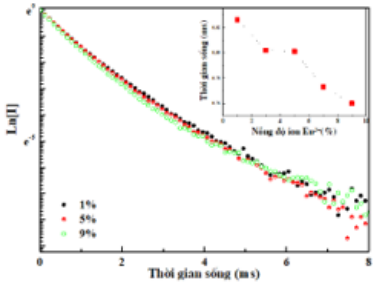
Từ phổ huỳnh quang Hình 4.20, các thông số quang học được tính toán ở Bảng 4.1 để so sánh tính chất quang của các loại vật liệu trong hệ mạng nền La_2O_3-P_2O_5 pha tạp Eu^{3+}.

Bảng 4. 9 Tỉ số phân nhánh thực nghiệm các chuyển dời $^5D_0$-$^7F_{1,2,4}$ của các vật liệu trong hệ mạng nền La_2O_3-P_2O_5 pha tạp Eu^{3+}

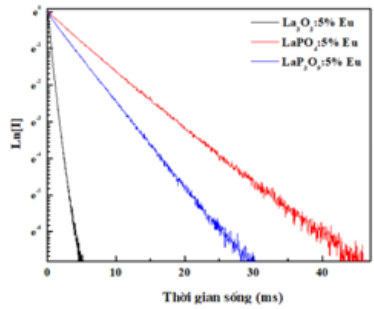
Vật liệu	β_{exp} ($^5D_0$-$^7F_1$)(%)	β_{exp} ($^5D_0$-$^7F_2$)(%)	β_{exp} ($^5D_0$-$^7F_4$)(%)	R
La_2O_3:5%Eu^{3+}	16,72	63,70	19,57	3,81
La_3PO_7:5%Eu^{3+}	11,12	**69,34**	19,54	**6,23**
$LaPO_4$:5%Eu^{3+}	42,93	31,54	25,53	0,73
LaP_3O_9:5%Eu^{3+}	40,43	39,23	20,34	0,97
CAS: Eu^{3+} [99]				2,03
Gd_3PO_7:5%Eu^{3+}	9,23	71,42	19,35	7,73
$Sr_3B_2O_6$:Eu^{3+}				2,67

Với vật liệu $LaPO_4$:5%Eu^{3+}, tỉ số phân nhánh của chuyển dời $^5D_0$-$^7F_1$ tương ứng với phát xạ cam có giá trị cao nhất 42,93% tương ứng với R = 0,73. Kết quả này cho thấy ion Eu^{3+} chiếm giữ những vị trí tâm đối xứng trong mạng nền $LaPO_4$. Với vật liệu LaP_3O_9:5%Eu^{3+}, tỉ số phân nhánh của chuyển dời $^5D_0$-$^7F_1$ và $^5D_0$-$^7F_2$ có giá trị gần bằng nhau (R=0,97). Với hai vật liệu La_2O_3:5%Eu^{3+} và La_3PO_7:5%Eu^{3+}, tỉ số phân nhánh của chuyển dời $^5D_0$-$^7F_2$

ứng với phát xạ đỏ có giá trị rất cao. Đặc biệt, với La_3PO_7:5%Eu^{3+}, tỉ số này có giá trị cao nhất là 69,34%, tương ứng với R = 6,23.



Hình 4. 15 Đường cong suy giảm huỳnh quang của vật liệu La_3PO_7:x%Eu^{3+}



Hình 4. 14 Đường cong suy giảm huỳnh quang của các mẫu vật liệu La_2O_3:5%Eu^{3+}, $LaPO_4$:5%Eu^{3+} và LaP_3O_9:5%Eu^{3+}

Đối với các mẫu La_3PO_7:x%Eu^{3+}, thực nghiệm cho thấy, khi khi nồng độ ion Eu^{3+} tăng thì thời gian sống bị suy giảm. Thời gian sống huỳnh quang của vật liệu La_3PO_7:5%Eu^{3+} là 0,801 ms. Thời gian sống huỳnh quang trung bình của các mẫu vật liệu La_2O_3:5%Eu^{3+} là 0,584 ms ngắn hơn so với thời gian sống huỳnh quang của vật liệu La_3PO_7:5%Eu^{3+}. Kết quả thời gian sống huỳnh quang tính toán được đối với mẫu $LaPO_4$:5%Eu^{3+} khá dài với giá trị là 5,85 ms. Thời gian sống huỳnh quang của vật liệu LaP_3O_9:5%Eu^{3+} là 4,01 ms.

Bảng 4. 10 Giá trị Ω_2, Ω_4, thời gian sống huỳnh quang τ, hiệu suất lượng tử η và tiết diện phát xạ cưỡng bức $\sigma(\lambda_P)$ của chuyển dời $^5D_0 - {}^7F_2$ của vật liệu La_3PO_7:x%Eu^{3+}

Vật liệu	**Ω_2 ($\times10^{-20}$ cm^2)**	**Ω_4 ($\times10^{-20}$ cm^2)**	**$\sigma(\lambda_P)$ (10^{-22} cm^2)**	**τ_R (ms)**	**τ_{exp} (ms)**	**η (%)**
La_3PO_7:1%Eu	8,84	3,66	28,1	1,300	0,826	63,54
La_3PO_7:3%Eu	9,21	3,81	26,7	1,246	0,802	64,37
La_3PO_7:5%Eu	9,22	3,82	29,3	1,244	0,801	64,39
La_3PO_7:7%Eu	9,37	3,81	27,6	1,228	0,773	62,95
La_3PO_7:9%Eu	8,76	3,69	29,7	1,440	0,760	52,78

Bảng 4. 11 Các thông số cường độ Ω_λ của Eu^{3+} pha tạp trong hệ mạng nền La_2O_3-P_2O_5

Vật liệu	**Ω_2 ($\times10^{-20}$ cm^2)**	**Ω_4 ($\times10^{-20}$ cm^2)**
La_2O_3:5%Eu^{3+}	6,07	3,83
La_3PO_7:5%Eu^{3+}	9,22	3,82
$LaPO_4$:5%Eu^{3+}	1,17	1,95
LaP_3O_9:5%Eu^{3+}	1,50	1,71
Gd_3PO_7:5%Eu^{3+}	11,12	6,71
$Sr_2Al_2SiO_7$:Eu^{3+}	3,60	1,68
$Lu_2Ti_2O_7$:5%Eu^{3+}	5,02	2,58
$YAlO_3$:Eu^{3+}	2,11	6,53

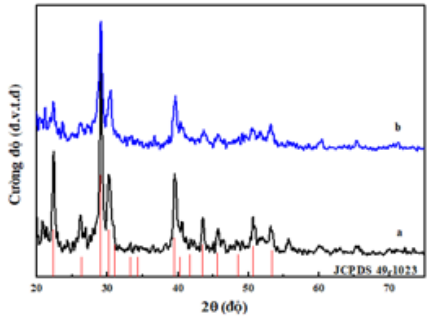
Kết quả tính toán ở Bảng 4.11 cho thấy, giá trị Ω_2 của vật liệu La_3PO_7:5%Eu^{3+} là 9,22, nhỏ hơn giá trị Ω_2 của Gd_3PO_7:5%Eu^{3+}(11,12) nhưng lớn hơn so với vật liệu La_2O_3:5%Eu^{3+} và $Lu_2Ti_2O_7$:5%Eu^{3+}, lớn hơn đáng kể so với vật liệu $LaPO_4$:5%Eu^{3+}, LaP_3O_9:5%Eu^{3+}, $Sr_2Al_2SiO_7$:Eu^{3+} và $YAlO_3$:Eu^{3+}. Ngoài ra, giá trị Ω_4 của vật liệu La_3PO_7:Eu^{3+} tương đương so với vật liệu La_2O_3:5%Eu^{3+},cao hơn hẳn so với các vật liệu $LaPO_4$:5%Eu^{3+}, LaP_3O_9:5%Eu^{3+}.Tuy nhiên, độ cứng của vật liệu La_3PO_7:5%Eu^{3+} lại cao hơn so với vật liệu Gd_3PO_7:5%Eu^{3+}.

Bảng 4. 1 Các thông số phát xạ của ion Eu^{3+} pha tạp trong hệ mạng nền La_2O_3-P_2O_5

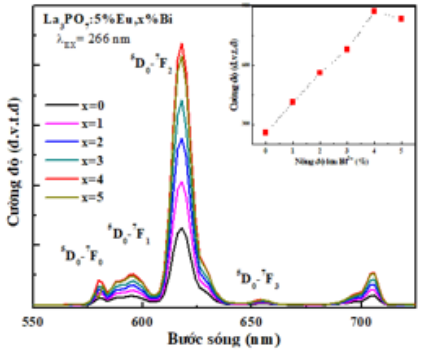
Vật liệu	**β_{exp} (%)** $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$	**β_{cal} (%)** $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$	**τ_R (ms)**	**τ_{exp} (ms)**	**η (%)**
La_2O_3:5%Eu^{3+}	63,70	63,83	1,800	0,584	32,44
La_3PO_7:5%Eu^{3+}	69,34	70,14	1,244	0,801	**64,39**
$LaPO_4$:5%Eu^{3+}	31,54	31,33	8,271	5,850	**70,73**
LaP_3O_9:5%Eu^{3+}	39,23	39,02	7,789	4,013	51,52

Các thông số phát xạ của các vật liệu trong hệ mạng nền La_2O_3-P_2O_5: vật liệu La_3PO_7:5%Eu^{3+} có tỉ số phân nhánh của chuyển dời $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ rất cao (69,34%), giá trị lớn hơn đối với các vật liệu còn lại trong cùng hệ mạng nền và không có sự chênh lệch nhiều giữa giá trị thực nghiệm là lý thuyết. Bên

cạnh đó, về hiệu suất lượng tử, giá trị này cao nhất tương ứng với vật liệu $LaPO_4$:5%Eu^{3+} (70,73%), kế đến là vật liệu La_3PO_7:5%Eu^{3+} (64,39%).



Hình 4.22 Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu La_3PO_7:5%Eu (a) và La_3PO_7:5%Eu,4%Bi(b)



Hình 4. 23 Phổ huỳnh quang của vật liệu La_3PO_7:5%Eu,x%Bi

Kết quả XRD cho thấy, vật liệu La_3PO_7:5%Eu,4%Bi đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp phản ứng nổ. Kích thước tinh thể trung bình tính theo công thức Debye-Scherrer là khoảng 30 nm. Phổ huỳnh quang Hình 4.23 cho thấycường độ huỳnh quang tăng dần khi nồng độ ion Bi^{3+} tăng từ 1 đến 4 mol% nhưng lại có dấu hiệu bị suy giảm khi nồng độ ion Bi^{3+} là 5 mol%. Cơ chế tương tác chủ yếu giữa các ion Eu^{3+} và Bi^{3+} là tương tác trao đổi.

Bảng 4. 2 Các thông số cường độ $\Omega_{2,4}$ của Eu^{3+} và tỉ số phân nhánh của chuyển dời $^5D_0$-$^7F_2$ của các vật liệu La_3PO_7:5%Eu,x%Bi

Vật liệu La_3PO_7:5%Eu,x%Bi	**Ω_2 ($\times10^{-20}$ cm^2)**	**Ω_4 ($\times10^{-20}$ cm^2)**	**β_{exp}(%)** $^5D_0$-$^7F_2$
x=0	9,15	3,88	69,34
x=1	9,54	3,85	70,08
x=2	9,97	3,97	70,14
x=3	10,06	3,99	70,40
x=4	10,05	3,98	70,32
x=5	8,92	3,67	69,83

KẾT LUẬN CỦA LUẬN ÁN

Về cơ bản, đề tài "***Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của các vật liệu nano Ln_3PO_7 (Ln=La, Gd) pha tạp ion Eu^{3+}***" đã hoàn thành được mục tiêu nghiên cứu ban đầu với các kết quả và đóng góp mới như sau:

1. Đã chế tạo thành công hai loại vật liệu $La_3PO_7:Eu^{3+}$ và $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$ bằng phương pháp phản ứng nổ, sử dụng urea làm nhiên liệu cho phản ứng. Xây dựng được quy trình chế tạo mẫu. Các kết quả nghiên cứu cấu trúc và hình thái học chỉ ra vật liệu có cấu trúc monoclinic, các hạt vật liệu có dạng tựa cầu với kích thước trung bình trong khoảng 20-30 nm, đáp ứng tốt cho các nghiên cứu về quang phổ.
2. Các kết quả phân tích phổ huỳnh quang và phép đo thời gian sống huỳnh quang của hai vật liệu $La_3PO_7:Eu^{3+}$ và $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$ đã cho thấy ion Eu^{3+} chiếm ít nhất hai vị trí khác nhau trong mạng nền, hiện tượng dập tắt huỳnh quang xảy ra khi nồng độ ion Eu^{3+} vượt quá 5 mol%, cơ chế dập tắt huỳnh quang được xác định là tương tác trao đổi. Xác định được thời gian sống thực nghiệm của các mẫu. Quan sát được hiệu ứng tương tác điện tử - phonon trong vật liệu $La_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ thông qua phổ phonon sideband, tính toán được hằng số liên kết điện tử - phonon.
3. Lần đầu tiên, tính chất quang học của bốn loại vật liệu trong hệ mạng nền Ln_2O_3-P_2O_5 (Ln = La, Gd) được so sánh thông qua lý thuyết Judd-Ofelt. Việc xác định các thông số cường độ $\Omega_{2,4}$ độ bất đối xứng của trường ligand và độ đồng hóa trị của liên kết RE^{3+}-ligand trong hai vật liệu $La_3PO_7:Eu^{3+}$ và $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$ cao hơn các vật liệu khác trong hệ mạng nền Ln_2O_3-P_2O_5 (Ln = La, Gd). Tuy nhiên, "độ cứng" của môi trường xung quanh ion Eu^{3+} lại thấp hơn. Bên cạnh đó, các

thông số phát xạ: tiết diện phát xạ cưỡng bức, tỉ số phân nhánh, hiệu suất lượng tử cũng được xác định. Kết quả cho thấy, hiệu suất lượng tử và tỉ số phân nhánh của chuyển dời $^5D_0 - {}^7F_2$ của hai loại vật liệu La_3PO_7:5%Eu^{3+} và Gd_3PO_7:5%Eu^{3+} đều có giá trị cao, phù hợp cho việc khai thác ứng dụng chiếu xạ ánh sáng đỏ.

4. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của ion Bi^{3+} đến tính chất quang của hai loại vật liệu La_3PO_7:Eu^{3+} và Gd_3PO_7:Eu^{3+}. Kết quả cho thấy có sự truyền năng lượng cộng hưởng từ Bi^{3+} sang Eu^{3+} giúp cải thiện đáng kể cường độ huỳnh quang.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1- Tổng hợp được vật liệu nano phát quang La_3PO_7:Eu^{3+}, Gd_3PO_7:Eu^{3+} bằng phương pháp phản ứng nổ, sử dụng urea làm nhiên liệu.

2- Nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố: nhiệt độ tổng hợp, nồng độ ion pha tạp đến tính chất quang của hai vật liệu La_3PO_7:Eu^{3+}, Gd_3PO_7:Eu^{3+}.

3- Nghiên cứu ảnh hưởng của ion Bi^{3+} đến tính chất quang của hai vật liệu La_3PO_7:Eu^{3+}, Gd_3PO_7:Eu^{3+}.

4- So sánh được tính chất quang giữa các loại vật liệu trong hệ mạng nền Ln_2O_3-P_2O_5 (Ln=La, Gd) pha tạp Eu^{3+} bằng các số liệu cụ thể thông qua vận dụng lý thuyết Judd-Ofelt.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

1. Ngo K. K. Minh, Tran B. Luan, Lam T. K. Giang, Nguyen T. Thanh, Tran T. K. Chi, Dariusz Hreniak, Ngo Q. Luan, Nguyen Vu, 2020, Preparation and Optical Properties of $La_3PO_7:Eu^{3+}$ Nanophosphors Synthesized by Combustion Method, *Materials Transactions*, 61(8), pp. 1564-1568.

2. Khac Khong Minh Ngo, Vu Nguyen, Thi Kieu Giang Lam, Thi Khuyen Hoang, Manh Tien Dinh, Mariusz Stefanski, Karina Grzeszkiewicz, Dariusz Hreniak, 2020, Effect of calcination temperature on optical properties of $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$ nanophosphors synthesised by the combustion method, *Int. J. Nanotechnol*, 17(7-10), 623-635

3. Ngo Khac Khong Minh, Lam Thi Kieu Giang, Nguyen Trong Nghia, Nguyen Vu, 2018, Properties emission of $La_3PO_7:Eu^{3+}$, Bi^{3+} nanophosphors synthesized by combustion method, *Vietnam J. Chem*, 56 (6E2), 300-303.

4. Ngô Khắc Không Minh, Ngô Quốc Luân, Phan Thanh Phường, Phạm Thanh Tùng, Lâm Thị Kiều Giang, Nguyễn Vũ, 2023, Nghiên cứu tính chất quang của vật liệu nano Gd_2O_3:Eu bằng thuyết Judd-Ofelt, *Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam*, 12(1), 106-110.