

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 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$) PHA TẠP
ION Eu^{3+}**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ
VẬT LIỆU QUANG HỌC, QUANG ĐIỆN TỬ VÀ QUANG TỬ**

Hà Nội, 2024

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 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$) PHA TẠP
ION Eu^{3+}**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ

VẬT LIỆU QUANG HỌC, QUANG ĐIỆN TỬ VÀ QUANG TỬ

Mã số: 9 44 01 27

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. TS. Nguyễn Vũ
2. TS. Lâm Thị Kiều Giang

Hà Nội, 2024

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đây công trình này là nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của TS. Nguyễn Vũ và TS. Lâm Thị Kiều Giang. Các kết quả nghiên cứu trong luận án hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Tác giả

Ngô Khắc Không Minh

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc đến TS. Nguyễn Vũ và TS. Lâm Thị Kiều Giang, những người Thầy đã luôn luôn động viên, giúp đỡ tôi rất tận tình trong toàn bộ quá trình thực hiện luận án.

Tôi cũng chân thành cảm ơn tất cả quý thầy cô ở Học viện Khoa học và Công nghệ, cán bộ phòng Quang hóa điện tử, Viện Khoa học vật liệu đã tạo mọi điều kiện thuận lợi để tôi hoàn thành luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn TS. Nguyễn Trọng Thành, PGS.TS Phan Văn Độ đã có những góp ý sâu sắc trong quá trình thực hiện luận án. Tôi cũng xin chân thành cảm ơn TS. Nguyễn Thanh Hùng, TS. Hoàng Thị Khuyên, TS. Trần Thu Hương. TS. Phạm Thị Liên, TS. Ngô Quốc Luân đã động viên, khích lệ, cho tôi những lời khuyên hữu ích trong quá trình thực hiện luận án.

Sau cùng, tôi xin cảm ơn NCS Thái Thị Diệu Hiền, thầy Trần Quốc Sử và tất cả đồng nghiệp, bạn bè và người thân trong gia đình đã luôn động viên, giúp đỡ cho tôi rất nhiều trong quá trình học tập và nghiên cứu.

Hà Nội, ngày 24 tháng 6 năm 2024

Tác giả

Ngô Khắc Không Minh

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	iv
MỤC LỤC	v
DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT	ix
DANH MỤC CÁC HÌNH.....	x
DANH MỤC CÁC BẢNG	xiii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1	5
TỔNG QUAN VẬT LIỆU NANO CHỨA ION ĐẤT HIẾM PHÁT QUANG TRÊN NỀN Ln_3PO_7	5
1.1. Vật liệu nano	5
1.2. Vật liệu huỳnh quang	6
1.3. Vật liệu nano phát quang chứa ion đất hiếm.....	8
1.3.1. Cấu tạo vỏ điện tử và tính chất quang của ion đất hiếm hóa trị ba.....	8
1.3.2 Sơ lược về mức năng lượng 4f.....	10
1.3.3 Chuyển dời hấp thụ quang học trong vùng năng lượng của các mức 4f	12
1.3.4. Sự dập tắt huỳnh quang do nồng độ ion pha tạp.....	14
1.4 Lý thuyết Judd-Ofelt.....	17
1.4.1. Xác định thông số cường độ Ω_λ các chuyển dời quang học của ion Eu^{3+}	18
1.4.2 Ý nghĩa các thông số cường độ (Ω_λ).....	19
1.4.3 Xác định các thông số phát xạ theo lý thuyết Judd - Ofelt	20
1.5. Tổng quan về vật liệu Ln_3PO_7	21
1.5.1. Ảnh hưởng của mạng chủ lên tính chất huỳnh quang của ion Eu^{3+}	21
1.5.2. Các công trình nghiên cứu vật liệu Ln_3PO_7	22

CHƯƠNG 2	25
CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM	25
2.1 Phương pháp chế tạo vật liệu $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ (Ln=La, Ga)	25
2.1.1 Phương pháp phản ứng pha rắn	25
2.1.2 Phương pháp Sol-gel.....	25
2.1.3 Phương pháp thủy nhiệt	26
2.1.4 Phương pháp phản ứng nổ	27
2.2 Chế tạo vật liệu $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ (Ln=La, Gd) bằng phương pháp phản ứng nổ	28
2.2.1 Hóa chất	28
2.2.2 Pha các dung dịch muối tiền chất	29
2.2.3 Chuẩn độ xác định nồng độ ion đất hiếm	30
2.3 Các phương pháp xác định cấu trúc, vi hình thái và tính chất quang của vật liệu.....	33
2.3.1 Phương pháp phân tích nhiệt	33
2.3.2 Phương pháp phổ hồng ngoại	34
2.3.3 Phương pháp nhiễu xạ tia X.....	34
2.3.4 Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)	34
2.3.5 Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	35
2.3.6 Phương pháp phổ huỳnh quang	36
2.3.7 Phương pháp xác định thời gian sống huỳnh quang.....	37
CHƯƠNG 3	39
NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$	39
3.1. Cấu trúc, hình thái của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$	39
3.1.1 Kết quả phân tích nhiệt.....	39
3.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc của vật liệu.....	40
3.1.3 Ảnh hưởng của nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} đến cấu trúc của vật liệu.....	42
3.1.4 Kết quả phân tích EDX.....	43
3.1.5 Kết quả phân tích phổ hồng ngoại	44

3.1.6 Kết quả phân tích ảnh SEM và HR-TEM.....	45
3.3. Tính chất quang của vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$	48
3.3.1 Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$	48
3.3.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp đến tính chất quang của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$	50
3.3.3 Ảnh hưởng của nồng độ ion pha tạp đến tính chất quang của vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$	54
3.3.4. Thời gian sống huỳnh quang của vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$	57
3.4. Tính chất quang của các vật liệu $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, $GdPO_4:5\%Eu^{3+}$ và $GdP_3O_9:5\%Eu^{3+}$	60
3.4.1 Phổ kích thích huỳnh quang của các vật liệu $Gd_2O_3:5\%Eu^{3+}$, $GdPO_4:5\%Eu^{3+}$ và $GdP_3O_9:5\%Eu^{3+}$	60
3.4.2 Phổ huỳnh quang của các vật liệu $Gd_2O_3:5\%Eu^{3+}$, $GdPO_4:5\%Eu^{3+}$ và $GdP_3O_9:5\%Eu^{3+}$	61
3.4.3 Thời gian sống huỳnh quang của các mẫu $Gd_2O_3:5\%Eu^{3+}$, $GdPO_4:5\%Eu^{3+}$ và $GdP_3O_9:5\%Eu^{3+}$	62
3.5. Các thông số cường độ Judd-Ofelt và thông số phát xạ của hệ vật liệu $Gd_2O_3-P_2O_5$ pha tạp ion Eu^{3+}	63
3.6. Ảnh hưởng của ion Bi^{3+} đến tính chất quang của vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$	66
KẾT LUẬN CHƯƠNG 3	74
CHƯƠNG 4	76
NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO $La_3PO_7:Eu^{3+}$	76
4.1. Cấu trúc, hình thái của vật liệu $La_3PO_7:Eu^{3+}$	76
4.1.1 Kết quả phân tích nhiệt.....	76
4.1.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc của vật liệu.....	77
4.1.3 Ảnh hưởng của nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} đến cấu trúc của vật liệu.....	79
4.1.4 Kết quả phân tích EDX.....	80
4.1.5 Kết quả phân tích phổ hồng ngoại	82
4.1.6 Kết quả phân tích SEM và HR-TEM.....	83

4.2 Nghiên cứu cấu trúc và hình thái của các vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}$	84
4.3. Tính chất quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$	87
4.3.1 Phổ kích thích huỳnh quang và phonon sideband của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	87
4.3.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp đến tính chất quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	89
4.3.3 Ảnh hưởng của nồng độ ion pha tạp đến tính chất quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	93
4.3.4 Thời gian sống huỳnh quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$	97
4.4. Tính chất quang của các vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$	98
4.4.1 Phổ kích thích huỳnh quang của các vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$	98
4.4.2 Phổ huỳnh quang của các vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$	99
4.4.3 Thời gian sống huỳnh quang của các loại vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$	101
4.5. Các thông số cường độ Judd-Ofelt và thông số phát xạ của hệ vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ pha tạp ion Eu^{3+}	102
4.6. Ảnh hưởng của ion Bi^{3+} đến tính chất quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$	104
KẾT LUẬN CHƯƠNG 4	109
KẾT LUẬN CỦA LUẬN ÁN	110
TÀI LIỆU THAM KHẢO	111

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tên đầy đủ
FT-IR	Fourier Transform-Infrared Spectroscopy <i>Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier</i>
PL	Photoluminescence <i>Huỳnh quang</i>
PLE	Photoluminescence Excitation <i>Kích thích huỳnh quang</i>
SEM	Scanning Electron Microscope <i>Kính hiển vi điện tử quét</i>
HR-TEM	High resolution Transmission electron microscopy <i>Kính hiển vi điện tử truyền qua có độ phân giải cao</i>
TG	Thermogravimetry <i>Phân tích nhiệt trọng lượng</i>
DTA	Differential Thermal Analysis <i>Phân tích nhiệt vi sai</i>
EXC	Excitation wavelength <i>Bước sóng kích thích</i>
EM	Emission wavelength <i>Bước sóng phát xạ</i>
NR	Non radiation <i>Chuyển dời không phát xạ</i>
XRD	Xray diffraction

DANH MỤC CÁC HÌNH

<i>Hình 1. 1.</i> Sơ đồ của quá trình huỳnh quang: A là trạng thái cơ bản, A* là trạng thái kích thích, R là hồi phục bức xạ, NR là hồi phục không bức xạ.	6
<i>Hình 1. 2.</i> Quá trình truyền năng lượng khi có mặt ion tăng nhảy.	7
<i>Hình 1. 3</i> Sơ đồ truyền năng lượng của ion Gd^{3+} sang Eu^{3+} [27].....	8
<i>Hình 1. 4</i> Giản đồ các mức năng lượng của các ion RE^{3+} (Dieke) [27]	11
<i>Hình 1. 5</i> Sơ đồ cấu trúc năng lượng của ion Eu^{3+}	14
<i>Hình 1. 6</i> Sơ đồ cơ chế dập tắt huỳnh quang do sự di trú năng lượng.....	15
<i>Hình 1. 7</i> Sự phục hồi chéo giữa các cặp tâm.....	15
<i>Hình 1. 8</i> Sơ đồ chuyển dời quang học.....	16
<i>Hình 1. 9</i> Phổ huỳnh quang của Eu^{3+} trong các vật liệu $LaPO_4:Eu^{3+}$ (trái) [10] và $La_3PO_7:Eu^{3+}$ (phải) [55].	22
<i>Hình 1. 10</i> Cấu trúc tinh thể Ln_3PO_7 [56]	23
<i>Hình 2. 1</i> Sơ đồ tổng hợp vật liệu nano phát quang $Ln_3PO_7:Eu$ bằng phương pháp phản ứng nổ	33
<i>Hình 2. 2</i> Hệ HR-TEM (JEM 2100, HSX: Jeol, Japan).....	36
<i>Hình 2. 3</i> Sơ đồ khối một hệ đo huỳnh quang thông thường.....	36
<i>Hình 3. 1</i> Giản đồ phân tích nhiệt mẫu tiền chất của vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$	39
<i>Hình 3.2.</i> 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)	41
<i>Hình 3.3.</i> 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)).....	42
<i>Hình 3. 4</i> Kết quả phân tích EDX của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$	43
<i>Hình 3. 5</i> Phổ hồng ngoại của vật liệu $Gd_3PO_7: 5\% Eu^{3+}$	44
<i>Hình 3. 6</i> Ảnh SEM của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ nung ở 500°C(a) và 900°C(b).....	45
<i>Hình 3. 7</i> Ảnh HR-TEM của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ được nung ở 900°C.	46
<i>Hình 3. 8</i> Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu $Gd_2O_3:5\%Eu$, $GdPO_4:5\%Eu$ và $GdP_3O_9:5\%Eu$	47
<i>Hình 3. 9</i> Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$	49
<i>Hình 3. 10</i> Sơ đồ mức năng lượng của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ với các cơ chế kích thích, truyền năng lượng và chuyển dời phát xạ	50
<i>Hình 3.11</i> Phổ huỳnh quang của các mẫu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau.....	51
<i>Hình 3. 12</i> Phổ huỳnh quang ứng với các chuyển dời $^5D_0 - ^7F_0$ (A) và $^5D_0 - ^7F_1$ (B) của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$	53
<i>Hình 3.13</i> Phổ huỳnh quang của các mẫu $Gd_3PO_7:x\%Eu^{3+}$ nung ở 900°C	54

<i>Hình 3. 14</i> Sự phụ thuộc của $\log(I/x)$ theo $\log x$ của vật liệu $Gd_3PO_7:x\%Eu^{3+}$	56
<i>Hình 3.15</i> Đường cong suy giảm huỳnh quang của các vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ nung ở nhiệt độ khác nhau	57
<i>Hình 3.16</i> Đường cong suy giảm huỳnh quang của vật liệu $Gd_3PO_7:x\%Eu^{3+}$	58
<i>Hình 3.17</i> Phổ kích thích huỳnh quang của các vật liệu $Gd_2O_3:5\%Eu^{3+}$, $GdPO_4:5\%Eu^{3+}$ và $GdP_3O_9:5\%Eu^{3+}$	60
<i>Hình 3. 18</i> Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của $Gd_2O_3:5\%Eu^{3+}$, $GdPO_4:5\%Eu^{3+}$ và $GdP_3O_9:5\%Eu^{3+}$	61
<i>Hình 3. 19</i> Đường cong suy giảm huỳnh quang của vật liệu $Gd_2O_3:5\%Eu^{3+}$ $GdPO_4:5\%Eu^{3+}$ và $GdP_3O_9:5\%Eu^{3+}$	63
<i>Hình 3.20</i> Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu$ (a) và $Gd_3PO_7:5\%Eu,3\%Bi$ (b)	67
<i>Hình 3.21</i> Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu$ (a) và $Gd_3PO_7:5\%Eu,3\%Bi$ (b)	68
<i>Hình 3. 22</i> Phổ huỳnh quang của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu$ (a) và $Gd_3PO_7:5\%Eu,3\%Bi$ (b)	69
<i>Hình 3. 23</i> Sơ đồ truyền năng lượng của vật liệu $Gd_3PO_7:Eu,Bi$	70
<i>Hình 3. 24</i> Phổ huỳnh quang của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu, x\%Bi$	70
<i>Hình 3. 25</i> Sự phụ thuộc của $\log(I/C)$ theo $\log C$ của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+},x\%Bi^{3+}$	72
<i>Hình 3. 26</i> Đường cong suy giảm huỳnh quang của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu,x\%Bi$ ($x=0, 3$) ..	74
<i>Hình 4. 1</i> Giản đồ phân tích nhiệt vật liệu $La_3PO_7:Eu^{3+}$	76
<i>Hình 4. 2</i> Giản đồ nhiễu xạ tia X của $La_3PO_7: 5\% Eu^{3+}$ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau	77
<i>Hình 4. 3</i> Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $La_3PO_7: x\% Eu^{3+}$ ở $800^\circ C$	80
<i>Hình 4. 4</i> Kết quả phân tích EDX của vật liệu $La_3PO_7:5\%Eu^{3+}$	80
<i>Hình 4. 5</i> Phổ hồng ngoại của vật liệu $La_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ nung ở $800^\circ C$	82
<i>Hình 4. 6</i> Ảnh SEM của vật liệu $La_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ nung ở $500(A), 800(B)$ và $900^\circ C(C)$	83
<i>Hình 4. 7</i> HR-TEM và giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $La_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ nung ở $800^\circ C$	83
<i>Hình 4. 8</i> Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu $La_2O_3:5\%Eu$, $LaPO_4:5\%Eu$ và $LaP_3O_9:5\%Eu$	85
<i>Hình 4. 9</i> Ảnh SEM của các vật liệu trong hệ $La_2O_3-P_2O_5$ (gồm $La_2O_3:5\%Eu$, $LaPO_4:5\%Eu$, $La_3PO_7:5\%Eu$ và $LaP_3O_9:5\%Eu$)	86
<i>Hình 4. 10</i> Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $La_3PO_7:5\%Eu^{3+}$	87
<i>Hình 4. 11</i> Phổ phonon sideband của các chuyển dời ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ và ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ trong vật liệu $La_3PO_7:5\%Eu^{3+}$	89
<i>Hình 4. 12</i> Phổ huỳnh quang của các mẫu $La_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau: $500^\circ C, 600^\circ C, 700^\circ C, 800^\circ C$ và $900^\circ C$	90
<i>Hình 4. 13</i> Sơ đồ minh họa các mức năng lượng và chuyển dời quang học trong vật liệu $La_3PO_7:Eu^{3+}$	91
<i>Hình 4. 14</i> Tỷ số phân nhánh thực nghiệm (Hình A) và tỷ lệ R (Hình B) của các mẫu $La_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau	91
<i>Hình 4. 15</i> Sự tách đỉnh của chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_1$ của vật liệu $La_3PO_7:5\%Eu^{3+}$	93
<i>Hình 4. 16</i> Phổ huỳnh quang của các mẫu $La_3PO_7:x\%Eu^{3+}$ nung ở $800^\circ C$	94

<i>Hình 4. 17</i> Sự phụ thuộc của $\log(I/x)$ theo $\log x$ của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$	95
<i>Hình 4. 18</i> Đường cong suy giảm huỳnh quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$	97
<i>Hình 4. 19</i> Phổ kích thích huỳnh quang của các vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$	98
<i>Hình 4. 20</i> Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$	100
<i>Hình 4. 21</i> Đường cong suy giảm huỳnh quang của các mẫu vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$	102
<i>Hình 4. 22</i> Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$ (a) và $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},4\%\text{Bi}$ (b)	105
<i>Hình 4. 23</i> Phổ huỳnh quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},x\%\text{Bi}$	106
<i>Hình 4. 24</i> Sự phụ thuộc của $\log(I/C)$ theo $\log C$ của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+},x\%\text{Bi}^{3+}$	107

DANH MỤC CÁC BẢNG

<i>Bảng 1. 1.</i> Cấu hình điện tử và đặc trưng lượng tử của các ion nguyên tố đất hiếm [43].....	8
<i>Bảng 1. 2</i> Giá trị $\ U^\lambda\ ^2$ của các chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=2,4,6$) của ion Eu^{3+}	19
<i>Bảng 3. 1</i> Hằng số mạng và kích thước trung bình của các hạt vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau.	41
<i>Bảng 3. 2</i> Tỷ lệ phần trăm khối lượng và phần trăm mol nguyên tử của các nguyên tố trong mẫu vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	44
<i>Bảng 3. 3</i> Hằng số mạng và kích thước hạt trung bình của các bốn vật liệu trong hệ mạng nền $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	48
<i>Bảng 3. 4</i> Giá trị tỉ số phân nhánh $\beta_{\text{exp}}({}^5D_0 - {}^7F_2)$ và tỉ số R của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở các nhiệt độ khác nhau.....	52
<i>Bảng 3. 5</i> Các giá trị $\log(I/x)$ và $\log x$ của các mẫu vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$	55
<i>Bảng 3. 6</i> Giá trị tỉ số phân nhánh $\beta_{\text{exp}}({}^5D_0 - {}^7F_2)$ và tỉ số R của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$	57
<i>Bảng 3. 7</i> Thời gian sống của các vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ được tổng hợp ở nhiệt độ nung khác nhau	58
<i>Bảng 3. 8</i> Thời gian sống của các vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=0,1, 1, 3, 5, 7, 9$).....	59
<i>Bảng 3. 9</i> Giá trị R và tỉ số phân nhánh thực nghiệm của các vật liệu trong hệ mạng nền $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ pha tạp Eu^{3+}	62
<i>Bảng 3. 10</i> Giá trị Ω_2, Ω_4 , thời gian sống huỳnh quang τ , hiệu suất lượng tử η và tiết diện phát xạ cường bức $\sigma(\lambda_p)$ của chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_2$ của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở các nhiệt độ khác nhau.	63
<i>Bảng 3. 11</i> Giá trị Ω_2, Ω_4 , thời gian sống huỳnh quang τ , hiệu suất lượng tử η và tiết diện phát xạ cường bức $\sigma(\lambda_p)$ của chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_2$ của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$	64
<i>Bảng 3. 12</i> Các thông số cường độ Ω_λ của Eu^{3+} pha tạp trong hệ mạng nền $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	65
<i>Bảng 3. 13</i> Các thông số phát xạ của Eu^{3+} pha tạp trong hệ mạng nền $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	66
<i>Bảng 3. 14</i> Các giá trị $\log(I/C)$ và $\log C$ của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}, x\%\text{Bi}$	71
<i>Bảng 3. 15</i> Các thông số cường độ Ω_λ của Eu^{3+} trong các vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}, x\%\text{Bi}$ ($x=1, 2, 3, 4, 5$)	72
<i>Bảng 3. 16</i> Các thông số phát xạ của Eu^{3+} pha tạp trong trong các vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}, x\%\text{Bi}$ ($x=0, 3$).....	74
<i>Bảng 4. 1</i> Hằng số mạng và kích thước trung bình của các hạt vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau.	78
<i>Bảng 4. 2</i> Hằng số mạng, thể tích ô cơ sở và kích thước trung bình của các hạt vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0-9$).	79
<i>Bảng 4. 3</i> Tỷ lệ phần trăm khối lượng và phần trăm mol nguyên tử của các nguyên tố trong mẫu vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	81
<i>Bảng 4. 4</i> Năng lượng phonon và thông số liên kết điện tử - phonon trong vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	89

<i>Bảng 4. 5</i> Giá trị tỉ số phân nhánh β_{exp} của chuyển dời ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ và tỉ số R của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở các nhiệt độ khác nhau	92
<i>Bảng 4. 6</i> Các giá trị $\log(I/x)$ và $\log x$ của các mẫu vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$	95
<i>Bảng 4. 7</i> Giá trị tỉ số phân nhánh $\beta_{\text{exp}} ({}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2)$ và tỉ số R của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$	96
<i>Bảng 4. 8</i> Thời gian sống của các vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=1,3,5,7,9$)	97
<i>Bảng 4. 9</i> Tỉ số phân nhánh thực nghiệm các chuyển dời ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_{1,2,4}$ của các vật liệu trong hệ mạng nền $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ pha tạp Eu^{3+}	100
<i>Bảng 4. 10</i> 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 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$	103
<i>Bảng 4. 11</i> Các thông số cường độ Ω_λ của Eu^{3+} pha tạp trong hệ mạng nền $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	103
<i>Bảng 4. 12</i> Các thông số phát xạ của ion Eu^{3+} pha tạp trong hệ mạng nền $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	104
<i>Bảng 4. 13</i> Các giá trị $\log(I/C)$ và $\log C$ của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}, x\%\text{Bi}$	107
<i>Bảng 4. 14</i> Các thông số cường độ $\Omega_{2,4}$ của Eu^{3+} và tỉ số phân nhánh của chuyển dời ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ của các vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}, x\%\text{Bi}$	108

MỞ ĐẦU

Nhiều thập niên qua, vật liệu nano phát quang đã thu hút được sự quan tâm đặc biệt của các nhà khoa học trên thế giới. Rất nhiều công trình nghiên cứu dẫn đến sự ra đời của nhiều sản phẩm được ứng dụng trong các lĩnh vực như: khoa học vật liệu, năng lượng, môi trường, điện tử, y sinh học và nông nghiệp [1-5]. 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 [6]. Bên cạnh đó, vật liệu nano nền phosphate có thể ứng dụng trong lĩnh vực y sinh, dùng để đánh dấu huỳnh quang trong cơ thể sống vì chúng không gây độc hại (ion PO_4^{3-} có nhiều trong cơ thể con người chủ yếu trong xương, răng).

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 [7, 8].

Trong hệ mạng nền $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, các vật liệu đã và đang được tập trung nghiên cứu là LnPO_4 , Ln_3PO_7 , LnP_3O_9 ... Hiện nay, vật liệu $\text{LnPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ đã nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học ở Việt Nam nói riêng và trên thế giới nói chung. Ion đất hiếm Eu^{3+} có cấu hình là $4f^6$ với 6 electron độc thân, có số lượng tử từ tổng cộng là 3 nên trạng thái cơ bản có mức năng lượng cơ bản là ${}^7\text{F}_J$ ($J=1-6$). Vật liệu pha tạp ion Eu^{3+} cho phát xạ đỏ với bước sóng nằm trong khoảng từ 590 đến 720 nm [9]. Các nghiên cứu về vật liệu nano phát quang pha tạp ion Eu^{3+} đã được công bố rất nhiều từ phòng Quang hóa điện tử, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, bao gồm cả vật liệu $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ và $\text{GdPO}_4:\text{Eu}$. Năm 2015, nhóm nghiên cứu của tác giả Nguyễn Vũ đã tổng hợp thành công vật liệu $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ bằng phản ứng nổ [10]. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của nhiệt độ nung và nồng độ ion pha tạp đến tính chất quang của vật liệu đã được khảo sát. Phổ phát xạ của vật liệu $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ đều thể hiện các chuyển dời đặc trưng của ion Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_J$, $J = 0 - 4$). Trong đó, cường độ của chuyển dời ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ là rất yếu. Điều này có nghĩa là vật liệu LaPO_4 có tính đối xứng cao. Bên cạnh đó, cường độ của chuyển dời ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ trội hơn so với cường độ của các chuyển dời còn lại do vật liệu LaPO_4 có

tâm đối xứng đảo. Sự thành công trong việc nghiên cứu vật liệu LnPO_4 đã được khẳng định và mở ra những ứng dụng thiết thực cho đời sống.

Tuy nhiên, đến thời điểm hiện tại, số lượng công trình nghiên cứu về vật liệu $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ trên thế giới còn rất ít và chưa có công trình nghiên cứu nào về vật liệu này ở Việt Nam. Năm 2009, Bing Yan, Jianfeng Gu đã tổng hợp thành công vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ bằng phản ứng pha rắn và đồng kết tủa [11]. Gần đây nhất, năm 2013, Ye Jin, Jiahua Zhang, Weiping Qin cũng đã tổng hợp thành công vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ bằng phản ứng pha rắn [12]. Tất cả công trình nghiên cứu của các tác giả trước đây đều công bố tính chất quang của vật liệu như: Phổ huỳnh quang gồm các vạch hẹp tương ứng với các chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ ($J = 0 - 6$) của ion Eu^{3+} . Các đỉnh tiêu biểu là 579 nm ứng với chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$; 587, 594 nm ứng với chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$; 615 nm ứng với chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$; 652 nm ứng với chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$; 702 nm ứng với chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$. Trong đó, phát xạ ứng với chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ trội hơn hẳn so với các chuyển dời còn lại. Tuy nhiên, các nghiên cứu trước đây chưa trình bày ảnh hưởng của các yếu tố như nhiệt độ tổng hợp, nồng độ ion pha tạp, ion tăng nhạy... đến tính chất quang của vật liệu. Chính vì thế, $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ 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 [13], phương pháp sol-gel [14, 15], phương pháp đồng kết tủa [16, 17], phương pháp phản ứng nổ [10, 18]... 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 [19]. 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 [10, 20]. 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.

Việc quan tâm đến nghiên cứu quang phổ của các ion đất hiếm đã gây khó khăn cho các nhà khoa học khi cố gắng hiểu tính chất quang phổ của chúng theo quan điểm lý thuyết lượng tử. Vào đầu thế kỷ XX, thời điểm đó việc xác định các thông số cường độ của các chuyển dời quang học trong ion đất hiếm (mang yếu tố định lượng) là việc không thể thực hiện được. Lý thuyết Judd-Ofelt ra đời đánh dấu một bước ngoặt trong việc nghiên cứu tính chất quang học của ion đất hiếm [21-24]. Nội dung quan trọng của lý

thuyết Judd-Ofelt chính là việc tính toán được các thông số cường độ ($\Omega = 2, 4, 6$), 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 [23].

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 ($\text{Ln}=\text{La, Gd}$) chúng tôi chọn đề tài “**Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của các vật liệu nano Ln_3PO_7 ($\text{Ln}=\text{La, Gd}$) 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. Luận án này được tiến hành nghiên cứu và thực hiện tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Mục tiêu của luận án:

- Công bố qui trình tổng hợp vật liệu nano phát quang $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd}$) 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 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln}=\text{La, Gd}$) 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 $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$.

- 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 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 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 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của ion Bi^{3+} đến tính chất quang của hai vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$.
- So sánh được tính chất quang giữa các loại vật liệu trong hệ mạng nền $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln}=\text{La, Gd}$) pha tạp Eu^{3+} bằng các số liệu cụ thể thông qua vận dụng lý thuyết Judd-Ofelt.

Phương pháp nghiên cứu:

Luận án được nghiên cứu bằng các phương pháp nghiên cứu thực nghiệm và kết hợp sử dụng mô hình lý thuyết Judd-Ofelt để nghiên cứu các đặc trưng quang học của các vật liệu nano phát quang.

Vật liệu sau khi chế tạo được nghiên cứu cấu trúc, hình thái học bằng các phương pháp XRD, FT-IR, EDX, SEM, HR-TEM.

Tính chất quang học của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp phổ huỳnh quang, phương pháp xác định thời gian sống huỳnh quang.

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 $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$

Chương 4: Nghiên cứu cấu trúc và tính chất quang của vật liệu nano $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$

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 VẬT LIỆU NANO CHỨA ION ĐẤT HIẾM PHÁT QUANG TRÊN NỀN Ln_3PO_7

1.1. Vật liệu nano

Vật liệu nano là vật liệu có kích thước nằm trong khoảng từ 1nm đến 100nm. Mỗi nguyên tử được tự do thể hiện toàn bộ tính chất của nó khi các hạt vật liệu có kích thước nanomet. Đây chính là nguyên nhân làm cho vật liệu nano nhiều tính chất nổi trội, điển hình là các tính chất điện [25], quang [26], từ [27]... Các đặc tính này đã thúc đẩy việc nghiên cứu để tạo ra các loại vật liệu nano mới đáp ứng cho nhiều nhu cầu ứng dụng thực tiễn khác nhau. Dựa vào mục đích ứng dụng của các vật liệu nano, người ta có thể phân loại như sau: Vật liệu nano được ứng dụng trong các lĩnh vực điện tử, quang học, quang điện tử và quang tử, trong công nghiệp, trong sinh học, y tế, nông nghiệp và môi trường. Trong đó, phải kể đến những thành tích vượt bậc của vật liệu nano phát quang về công nghệ ứng dụng do các tính chất mới lạ mà chúng mang lại. Một trong những ứng dụng nổi trội của chúng liên quan đến thời gian sống, hiệu suất lượng tử, hiệu ứng truyền năng lượng, hiện tượng dập tắt huỳnh quang và hiệu ứng huỳnh quang chuyển đổi ngược [28-31]. Vật liệu nano phát quang chứa ion đất hiếm có khả năng cho rất nhiều ứng dụng, từ những vật dụng rất phổ thông như màn hình của tivi, một thiết bị gắn gũi với con người hiện nay là máy vi tính, thiết bị nhà nào cũng có đó là đèn ống huỳnh quang hay các thiết bị cảm biến, laser [32, 33] đến những ứng dụng trong công nghệ hiện đại như: màn hình dao động, màn hình plasma hay một trong những ứng dụng trong y học hiện đại như là một công cụ hữu ích, hỗ trợ trong việc chuẩn đoán bệnh, đánh dấu tế bào ung thư [34, 35]... Ngoài ra, trong các lĩnh vực điện tử hàng không hay vật lý hạt nhân chúng cũng đóng vai trò rất quan trọng [36, 37]...

Có 2 phương pháp chính để chế tạo vật liệu nano:

+ Phương pháp thứ nhất: từ trên xuống (hay còn gọi là top-down) [38], xuất phát từ vật liệu ban đầu các kích cỡ lớn (nhỏ nhất là micromét), sau đó vật liệu được làm giảm xuống kích thước nanomet. Trong phương pháp này kích thước của vật liệu có thể được điều chỉnh khá tốt. Sản phẩm tạo ra cũng có đặc trưng vật lý rất rõ. Tuy nhiên, để thực hiện phương pháp này đòi hỏi chúng ta phải có hệ thống máy móc, trang thiết bị hiện đại.

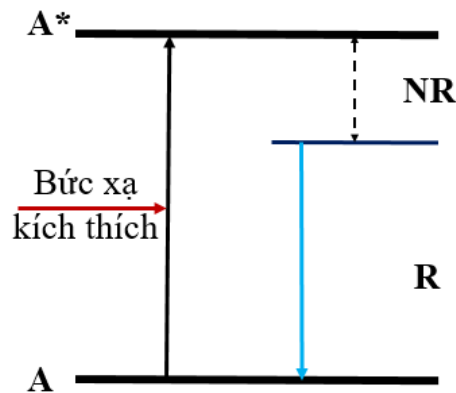
+ Phương pháp thứ hai: từ dưới lên (bottom-up) [39, 40], chủ yếu sử dụng các phương pháp hóa học để hình thành vật liệu có kích thước nano từ các đơn vị rất nhỏ là nguyên

tử hay phân tử. Đây là phương pháp đang được rất nhiều sự quan tâm của các nhóm nghiên cứu trên thế giới bởi vì dễ thực hiện, không đòi hỏi các thiết bị phức tạp, hiện đại. Bên cạnh đó, phương pháp này có thể dùng để chế tạo vật liệu nano với quy mô lớn.

1.2. Vật liệu huỳnh quang

Vật liệu có tác dụng biến một số dạng năng lượng thành bức xạ điện từ được gọi là vật liệu huỳnh quang. Bức xạ điện từ này có thể nằm trong vùng khả kiến, có thể nằm trong vùng hồng ngoại hoặc tử ngoại. Có nhiều loại năng lượng kích thích khác nhau trong quá trình huỳnh quang: Quang huỳnh quang là quá trình kích thích bằng bức xạ điện từ, huỳnh quang catot nếu kích thích bằng chùm electron năng lượng cao phát ra từ catot, khi kích thích vật liệu bởi điện trường sẽ là điện huỳnh quang hoặc huỳnh quang tia X nhận được nếu kích thích vật liệu bằng chùm tia X [41, 42].

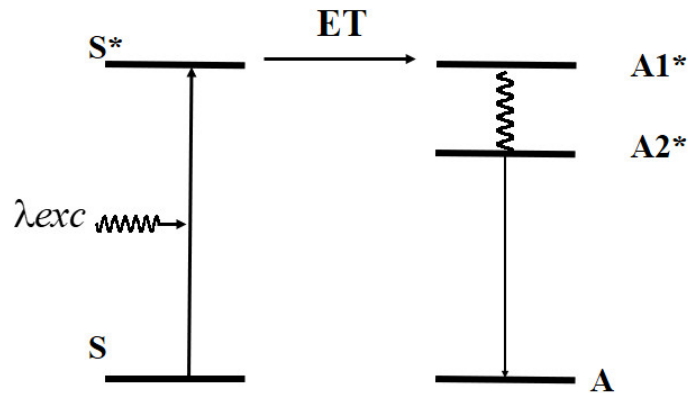
Vật liệu huỳnh quang có cấu tạo gồm hai thành phần chính đó là mạng chủ và tâm huỳnh quang hay còn gọi là tâm kích hoạt. Cụ thể: với vật liệu huỳnh quang là $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ thì: La_3PO_7 gọi là mạng chủ, Eu^{3+} gọi là tâm kích hoạt. Hình 1.1 là sơ đồ của quá trình huỳnh quang. Cơ chế của quá trình huỳnh quang được mô tả như sau: Đầu tiên, tâm kích hoạt sẽ hấp thụ bước xạ kích thích, các điện tử ở tâm kích hoạt sẽ ở một trạng thái mới gọi là trạng thái kích thích.



Hình 1. 1. Sơ đồ của quá trình huỳnh quang: A là trạng thái cơ bản, A* là trạng thái kích thích, R là hồi phục bức xạ, NR là hồi phục không bức xạ.

Hình 1.1 cho thấy, quá trình này chuyển từ trạng thái cơ bản A sang trạng thái A*. Trạng thái này không bền, điện tử nhanh chóng phục hồi về trạng thái cơ bản ban đầu và phát xạ bức xạ R. Ngoài ra, quá trình hồi phục không bức xạ NR cũng xảy ra bên cạnh quá trình phát bức xạ R. Quá trình này là do một phần năng lượng được sử dụng để kích thích các dao động mạng. Quá trình này cần phải giảm thiểu để tạo ra các vật liệu

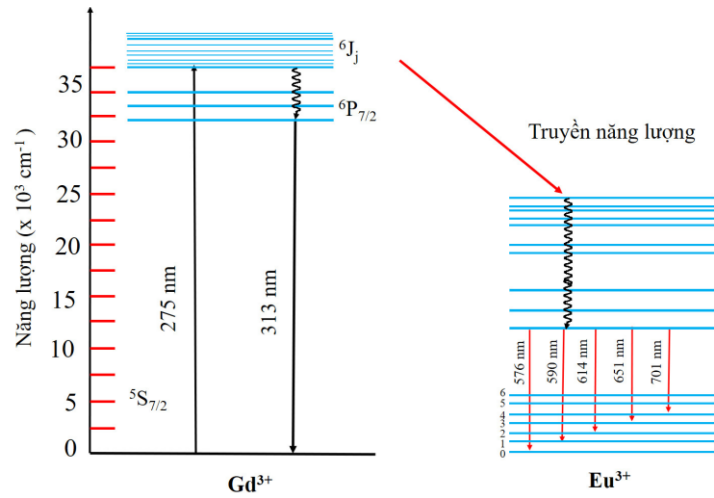
huỳnh quang có hiệu suất cao. Trong nhiều trường hợp, bức xạ kích thích có thể được hấp thụ bởi các nhóm ion khác mà không phải là ion kích hoạt, các ion này gọi là ion tăng nhạy, các ion này hấp thụ ánh sáng kích thích rồi truyền năng lượng cho các ion kích hoạt. Cụ thể đối với vật liệu $Gd_3PO_7:Eu,Bi$: Gd_3PO_7 gọi là mạng chủ, ion Eu^{3+} gọi là ion kích hoạt, ion Bi^{3+} gọi là ion tăng nhạy. Quá trình hấp thụ và phát xạ diễn ra như sau: mạng nền sau khi được kích thích bởi ánh sáng tử ngoại, ion tăng nhạy sẽ nhận được năng lượng từ mạng nền và chuyển sang trạng thái kích thích gọi là S^* . Sau đó, quá trình truyền năng lượng xảy ra (ET) từ trạng thái kích thích S^* sang cho ion kích hoạt và chuyển ion này lên trạng thái kích thích gọi là A_1^* . Sau đó xảy ra quá trình phục hồi về trạng thái cơ bản (bao gồm quá trình phục hồi không phát xạ về mức A_2^* và quá trình phát xạ A_2^* về A) (Hình 1.2)



Hình 1. 2. Quá trình truyền năng lượng khi có mặt ion tăng nhạy.

Trong nhiều trường hợp, không phải các ion kích hoạt hay ion tăng nhạy nhận năng lượng kích thích mà là mạng chủ đóng vai trò này (trường hợp này thường xảy ra khi các ion kích hoạt có nồng độ thấp). Đối với trường hợp này, mạng chủ sẽ đóng vai trò như ion tăng nhạy, nghĩa là mạng chủ sẽ nhận năng lượng kích thích và truyền tới ion kích hoạt. Với $Gd_3PO_7:Eu$: ion Gd^{3+} có thể đóng vai trò là ion tăng nhạy khi hấp thụ năng lượng ở bước sóng 273 nm sau đó truyền năng lượng cho ion phát xạ Eu^{3+} . Hình 1.3 là sơ đồ truyền năng lượng của Gd^{3+} cho Eu^{3+} . Cơ chế truyền năng lượng của Gd^{3+} cho Eu^{3+} như sau: khi nhận được năng lượng kích thích, điện tử trong Gd^{3+} từ mức năng lượng cơ bản lên mức năng lượng kích thích và luôn có xu hướng giải phóng năng lượng để trở về mức năng lượng cơ bản. Quá trình phục hồi về mức năng lượng ${}^6P_{7/2}$ của ion Gd^{3+} , năng lượng giải phóng được truyền sang mức năng lượng kích thích của ion Eu^{3+} .

Ion Eu^{3+} sau khi nhận được năng lượng kích thích sẽ bắt đầu các quá trình hồi phục và phát xạ photon.



Hình 1. 3 Sơ đồ truyền năng lượng của ion Gd^{3+} sang Eu^{3+} [27]

1.3. Vật liệu nano phát quang chứa ion đất hiếm

1.3.1. Cấu tạo vỏ điện tử và tính chất quang của ion đất hiếm hóa trị ba

Cho đến nay có 17 nguyên tố được công bố, trong đó họ lanthanide có 15 nguyên tố từ La ($Z=57$) đến Lu ($Z=71$) và 2 nguyên tố khác là Sc ($Z=21$) và Y (nguyên tố $Z=39$). Cấu hình electron các nguyên tử trung hòa là $[\text{Xe}] 4f^n 5d^{0-1} 6s^2$ ($n=0-14$), các ion Ln^{3+} có cấu hình electron lớp vỏ là $4f^n 5s^2 5p^6$, trong đó $n=0-14$ được trình bày cụ thể ở Bảng 1.1. Họ lanthanide gồm các nguyên tố từ Ce tới Lu có từ 1 đến 14 điện tử lấp dần vào cấu hình điện tử lớp 4f. Các ion Y^{3+} , La^{3+} và Lu^{3+} không có các quá trình kích thích và huỳnh quang ở trong hoặc gần vùng ánh sáng nhìn thấy do chúng không có điện tử ở lớp 4f nên không có các mức năng lượng điện tử có thể đem lại quá trình này. Các ion từ Ce^{3+} đến ion Yb^{3+} có các tính chất huỳnh quang đa dạng ở vùng nhìn thấy vì lớp 4f bị điện tử lấp dần tạo ra các mức năng lượng gây ra những tính chất đặc trưng riêng của từng nguyên tố. Chính vì thế, các ion này thường được sử dụng làm tâm kích hoạt trong các vật liệu phát quang.

Bảng 1. 1. Cấu hình điện tử và đặc trưng lượng tử của các ion nguyên tố đất hiếm [43]

Số hiệu nguyên tử	Ion	Nguyên tố tương ứng	Điện tử 4f	S	L	J	Trạng thái
21	Sc ³⁺	Ar					
39	Y ³⁺	Kr					
57	La ³⁺	Xe	4f ⁰	0	0	0	
58	Ce ³⁺		4f ¹	1/2	3	5/2	² F _{5/2}
59	Pr ³⁺		4f ²	1	5	4	³ H ₄
60	Nd ³⁺		4f ³	3/2	6	9/2	⁴ I _{9/2}
61	Pm ³⁺		4f ⁴	2	6	4	⁵ I ₄
62	Sm ³⁺		4f ⁵	5/2	5	5/2	⁶ H _{5/2}
63	Eu ³⁺		4f ⁶	3	3	0	⁷ F ₀
64	Gd ³⁺		4f ⁷	7/2	0	7/2	⁸ S _{7/2}
65	Tb ³⁺		4f ⁸	3	3	6	⁷ F ₆
66	Dy ³⁺		4f ⁹	5/2	5	15/2	⁶ H _{15/2}
67	Ho ³⁺		4f ¹⁰	2	6	8	⁵ I ₈
68	Er ³⁺		4f ¹¹	3/2	6	15/2	⁴ I _{15/2}
69	Tm ³⁺		4f ¹²	1	5	6	³ H ₆
70	Yb ³⁺		4f ¹³	1/2	3	7/2	² F _{7/2}
71	Lu ³⁺	4f ¹⁴	0	0	0		

Theo nguyên lý Pauli số lượng tử moment động lượng quỹ đạo (L) của obitan 4f là 3 ($L = 3$), có 7 trạng thái ($2L + 1$), với mỗi trạng thái chỉ có tối đa là 2 điện tử. Theo quy tắc Hund: trong một phân lớp, ứng với một giá trị xác định của L, các điện tử sẽ được phân bố thế nào để tổng số spin của chúng có trị số lớn nhất, và tổng moment động lượng quỹ đạo là cực đại, phù hợp với tổng spin cực đại. Moment tổng cộng (J) là tổ hợp của moment động lượng quỹ đạo (L) và moment spin (S), được xác định theo công thức:

$$J = L - S \text{ khi số điện tử trong lớp } 4f \text{ nhỏ hơn } 7$$

$$J = L + S \text{ khi số điện tử trong lớp } 4f \text{ lớn hơn } 7$$

Cũng theo Hund: một trạng thái điện tử được kí hiệu $^{2S+1}L_J$ trong đó L được biểu diễn bởi các chữ: S, P, D, F... tương ứng với $L = 0, 1, 2, 3...$ Bán kính ion của các

nguyên tố đất hiếm thường không có sự chênh lệch nhiều, và giảm dần theo thứ tự từ nguyên tố La tới Lu, dẫn đến trong quá trình đồng pha tạp, chúng có khả năng thay thế lẫn nhau. Sự thay đổi cấu trúc của các trạng thái phối trí của chúng cũng do sự giảm dần bán kính ion gây ra.

Dựa vào khả năng phát xạ, các nguyên tố đất hiếm có thể được phân chia thành hai nhóm như sau [44]:

+ Các ion phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến là Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} . Trong đó, ion Eu^{3+} có thể cho phát xạ màu đỏ rất mạnh trong vùng từ 610 - 630 nm tương ứng với chuyển dời ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ hoặc đỏ cam trong vùng 585-600 nm tương ứng với chuyển dời ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$; trong khoảng 543 nm, ion Tb^{3+} phát quang màu xanh lá cây tương ứng với chuyển dời ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_5$. Các dải phát xạ của các nguyên tố khác là Sm^{3+} : 643 nm (${}^4\text{G}_{5/2} - {}^6\text{H}_{11/2}$), Dy^{3+} : 573 nm (${}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_{13/2}$), Tm^{3+} : 465 nm (${}^1\text{D}_2 - {}^3\text{F}_4$).

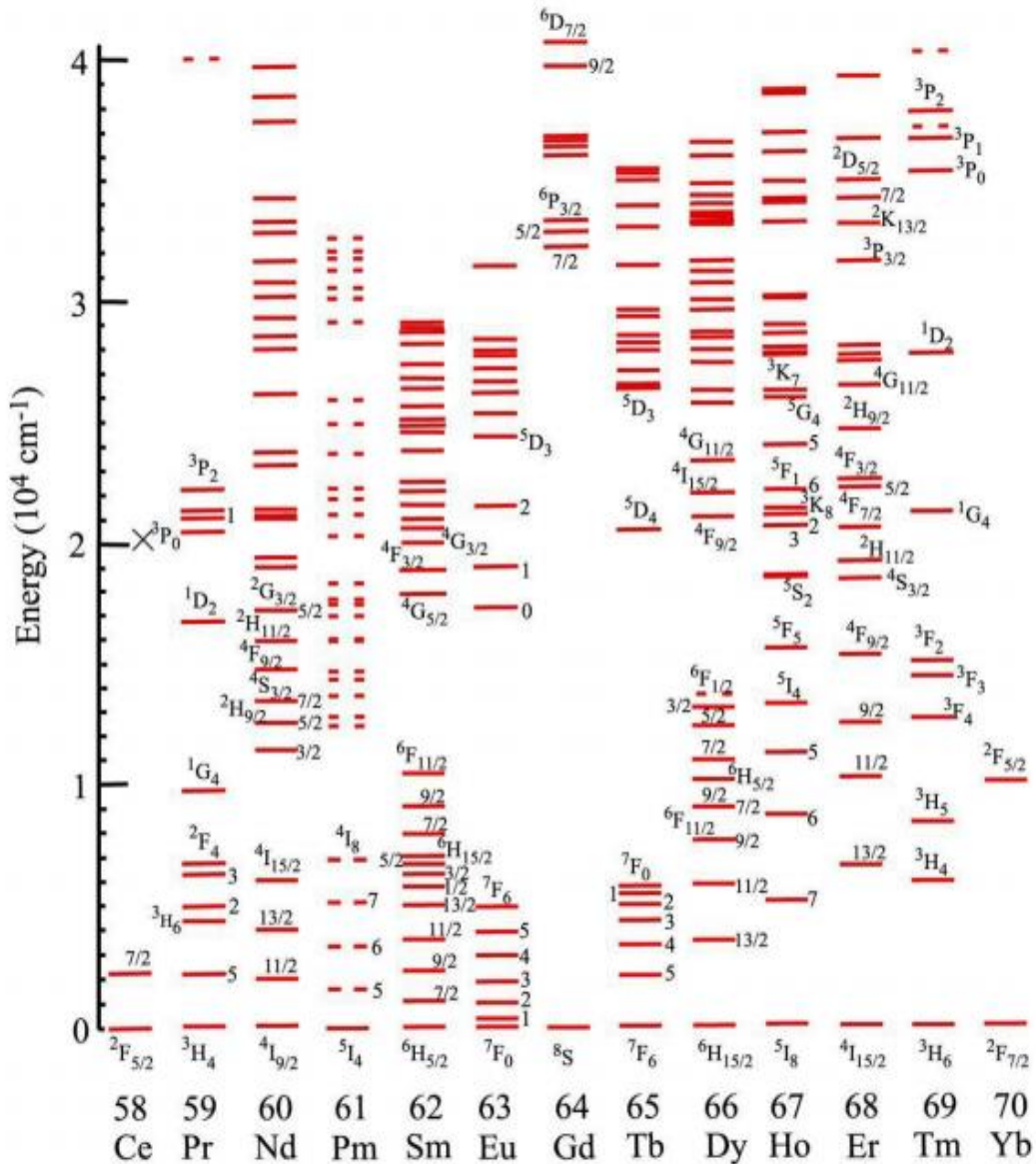
+ Các ion: Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} cho phát xạ trong vùng hồng ngoại gần. Đặc biệt đối với trường hợp ion Er^{3+} , có hai chuyển dời đặc trưng bên cạnh một số chuyển dời spin bị cấm đó là: chuyển dời ${}^4\text{S}_{3/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ nằm trong vùng khả kiến ở khoảng 550 nm và chuyển dời ${}^4\text{I}_{13/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ ở 1550 nm trong vùng hồng ngoại gần.

Các điện tử quang học của ion đất hiếm hầu như ít bị ảnh hưởng do các điện tử ở phân lớp 4f được che chắn tốt. Vì vậy, tương tự như phổ nguyên tử, phổ phát quang của các ion đất hiếm pha tạp trong các đơn tinh thể là tập hợp các vạch hẹp. Ngoài đặc điểm này, ion đất hiếm còn có các tính chất đặc biệt khác như: phổ phát xạ được phân bố trong nhiều vùng với bước sóng khác nhau, thời gian sống tương đối dài, một số nguyên tố cho phát xạ rất mạnh. Với những tính chất đặc biệt này, ion đất hiếm được ứng dụng như thiết bị chiếu sáng, thiết bị quang học, laser, khuếch đại quang, sensor [45-48]...

1.3.2 Sơ lược về mức năng lượng 4f

Các mức năng lượng điện tử 4f là đặc trưng cho mỗi ion thuộc họ lanthanide. Các mức năng lượng này ít bị ảnh hưởng môi trường xung quanh vì các điện tử 4f được bao bọc bởi các lớp vỏ điện tử $5s^2$ và $5p^6$ ở bên ngoài lấp đầy. Các electron ở các phân lớp 5d và 6s của các nguyên tử đất hiếm thường bị cho đi trong quá trình ion hóa. Vì thế, số electron ở phân lớp 4f vẫn được giữ nguyên khi các nguyên tử đất hiếm ở dạng ion. Tính chất này hoàn toàn ngược lại với tính chất của các ion kim loại chuyển tiếp, trong đó các electron 3d nằm ở các quỹ đạo ngoài cùng nên chịu ảnh hưởng của môi trường và trường tinh thể. Hình 1.4 là giản đồ Dieke trình bày giản đồ cấu trúc mức năng lượng của các

ion đất hiếm hóa trị III (RE^{3+}). Độ rộng của các vạch trong Hình 1.4 biểu diễn sự tách mức năng lượng của ion RE^{3+} dưới tác dụng của trường tinh thể.



Hình 1. 4 Giải đồ các mức năng lượng của các ion RE^{3+} (Dieke) [27]

Các điện tử 4f của ion đất hiếm nằm sâu bên trong nên tương tác yếu với mạng tinh thể (năng lượng đóng góp từ tương tác này chỉ khoảng 0,01 eV), nhưng lại tương tác khá mạnh với nhau. Mặc dù các nguyên tố đất hiếm đã nằm tại các nút mạng tinh thể nhưng chúng vẫn có các mức năng lượng đặc trưng riêng. Các mức này ít chịu ảnh hưởng của trường tinh thể. Phổ huỳnh quang (PL) của các vật liệu phát quang pha tạp ion đất hiếm bao gồm những vạch hẹp đặc trưng cho mỗi ion đất hiếm đó. Mỗi mức năng lượng của điện tử lớp 4f được xác định bằng các số lượng tử S, L, J. Dưới ảnh hưởng của trường

trình thể, các mức này bị tách thành một số phân mức do hiệu ứng Stark. Số các mức phụ bị tách ra chủ yếu là mức $(2J + 1)$ và $(J + 1/2)$. Các mức này còn phụ thuộc vào tính chất đối xứng của các ion đất hiếm trong trường tinh thể. Sự phát quang của các nguyên tố đất hiếm có nguồn gốc từ các chuyển dời điện tử giữa các mức 4f sẽ có hai khả năng đó là chuyển dời lưỡng cực điện và lưỡng cực từ. Các chuyển dời lưỡng cực điện ở các ion tự do 4f bị cấm bởi tính chẵn lẻ, nhưng trở nên chuyển dời được phép một phần do sự trộn lẫn các quỹ đạo có tính chẵn lẻ khác nhau vì thành phần trường tinh thể lẻ. Quy tắc lọc lựa trong trường hợp này là $\Delta J \leq 6$ (ngoại trừ $0 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 1, 0 \rightarrow 3, 0 \rightarrow 5$). Mức độ chuyển dời phụ thuộc vào tính đối xứng của ion trong chất nền. Trong khi đó các chuyển dời lưỡng cực từ ít chịu ảnh hưởng tính đối xứng trường tinh thể, do các chuyển dời này là được phép chẵn lẻ. Quy tắc lọc lựa trong trường hợp này là $\Delta J = 0, \pm 1$ (ngoại trừ $0 \rightarrow 0$).

1.3.3 Chuyển dời hấp thụ quang học trong vùng năng lượng của các mức 4f

Trong vùng năng lượng của các mức 4f, có hai chuyển dời hấp thụ quang học khác nhau đó là:

- Chuyển dời truyền điện tích: $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}L^{-1}$ trong đó L là trường ligand (ligand là số anion bao quanh tạp). Trong khi chuyển dời này, các điện tử của anion lân cận được truyền đến quỹ đạo 4f của ion tạp.

- Chuyển dời $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ xảy ra trong ion tạp khi một điện tử 4f được truyền từ 4f tới quỹ đạo 5d.

Cả hai chuyển dời đều được phép và thể hiện quá trình hấp thụ quang học mạnh. Chuyển dời $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}L^{-1}$ của ion Eu^{3+} có năng lượng nhỏ, mức năng lượng này gần bằng mức thấp nhất của trạng thái 4f, có giá trị khoảng $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Vì vậy tương tác giữa các mức này với các mức 4f có thể xảy ra và cho bức xạ ứng với chuyển dời $f \rightarrow f$. Trong trường hợp các mức năng lượng của trạng thái $4f^{n-1}L^{-1}$ hoặc $4f^{n-1}5d$ thấp hơn năng lượng của các mức 4f, khi đó xuất hiện chuyển dời quang học trực tiếp từ các mức kích thích này xuống trạng thái cơ bản. Phổ huỳnh quang trong trường hợp này thay đổi phụ thuộc vào sự tách mức năng lượng trong ion tạp gây bởi trường tinh thể khi các nguyên tố đất hiếm nằm trong các mạng nền khác nhau.

Đặc trưng của ion đất hiếm Gd^{3+} [49]

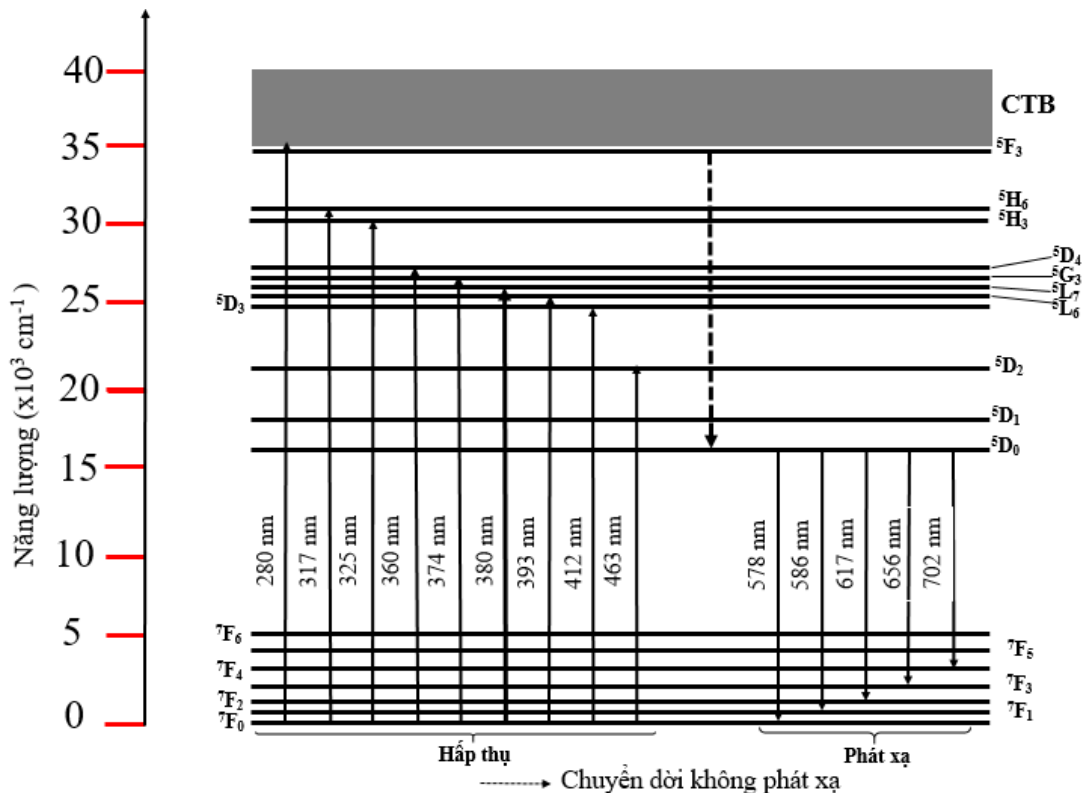
Cấu hình electron của Gd là $[Xe]4f^75d^16s^2$, ion Gd^{3+} có cấu hình electron là $[Xe]4f^7$ với 7 electron độc thân. Do đó 8S_0 là trạng thái cơ bản của ion Gd^{3+} và $^6P_{7/2}$ là trạng thái kích thích có mức năng lượng thấp nhất. Khoảng cách năng lượng giữa trạng

thái cơ bản và trạng thái có mức năng lượng thấp nhất theo giản đồ Dieke là $3,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Vì vậy, ion Gd^{3+} chỉ hấp thụ những bức xạ thuộc vùng tử ngoại (có năng lượng lớn). Khi chuyển mức năng lượng ${}^6\text{P}_{7/2} - {}^8\text{S}_0$ của ion Gd^{3+} tương ứng một đỉnh huỳnh quang ở bước sóng 312 nm nên đỉnh phát xạ này (vì có năng lượng khá lớn) có khả năng kích thích huỳnh quang với một số ion đất hiếm khác.

Vì năng lượng chuyển mức kèm chuyển điện tích của tất cả các ion đất hiếm hóa trị III còn lại nhỏ hơn năng lượng ion Gd^{3+} nên ion Gd^{3+} không gây ra hiệu ứng dập tắt huỳnh quang đối với các ion đất hiếm khác. Vì thế, hợp chất của ion Gd^{3+} rất phù hợp là mạng chủ để pha tạp các ion đất hiếm khác.

Đặc trưng của ion đất hiếm Eu^{3+} [50]

Cấu hình electron của ion Eu^{3+} là $[\text{Xe}]4f^6$. Như vậy, số lượng tử spin tổng là $S = 3$, số lượng tử obitan tổng là $M_l = +3$. Vì vậy mà ion Eu^{3+} có trạng thái cơ bản là ${}^7\text{F}_J$ (với $J = 0 - 6$). Bên cạnh đó, vì ion Eu^{3+} có lớp vỏ $4f^6$ nên nó có thể nhận thêm một điện tử và xuất hiện các trạng thái truyền điện tích có năng lượng thấp. Khác với mức 5d, mức 4f cũng chịu sự tác động của trường tinh thể nhưng yếu hơn nhiều. Vì vậy, sự tách mức do trường tinh thể của 4f cũng hẹp hơn nhiều so với mức 5d. Không giống như quá trình chuyển dời 4f - 5d, sự dịch chuyển điện tử này tương ứng với quá trình chuyển dời quang học cho phép. Do vậy, ion Eu^{3+} cho phát xạ vạch trong vùng nhìn thấy.



Hình 1. 5 Sơ đồ cấu trúc năng lượng của ion Eu^{3+}

Khi ion Eu^{3+} được kích thích lên mức năng lượng cao, nó sẽ nhanh chóng hồi phục về mức năng lượng thấp hơn và phát xạ các vạch trong vùng khả kiến tương ứng với các dịch chuyển từ mức bị kích thích $^5\text{D}_0$ về các mức $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) của cấu hình $4f^6$ (Hình 1.5). Đây là nguyên nhân vì sao vật liệu pha tạp ion Eu^{3+} trong các mạng nền khác nhau có phát xạ ánh sáng đỏ đặc trưng và có rất nhiều ứng dụng trong thực tế.

Phát xạ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ rất thích hợp để xác định xác suất chuyển dời dẫn tới sự xuất hiện các vạch phổ sắc nét của ion Eu^{3+} . Nếu các ion Eu^{3+} chiếm giữ các vị trí đối xứng đảo của mạng tinh thể, chuyển dời giữa các mức của cấu hình $4f^n$ bị cấm một cách nghiêm ngặt do quy tắc chọn lọc chẵn lẻ đối với chuyển dời lưỡng cực điện (ED). Chúng chỉ có thể xuất hiện với cường độ rất yếu nhờ chuyển dời lưỡng cực từ (MD), tuân theo quy tắc chọn lọc $\Delta J = 0, \pm 1$ (nhưng dịch chuyển $J = 0$ đến $J = 0$ bị cấm), hoặc nhờ chuyển dời ED dao động.

Nếu ion Eu^{3+} chiếm giữ vị trí có tâm đối xứng không đảo, thành phần trường tinh thể lẻ có thể trộn các trạng thái có tính chẵn lẻ đối nhau vào các mức của cấu hình $4f^n$. Các chuyển dời ED lúc này không bị cấm chặt chẽ nữa. Một số chuyển dời với $\Delta J = 0, \pm 2$ rất nhạy với hiệu ứng này.

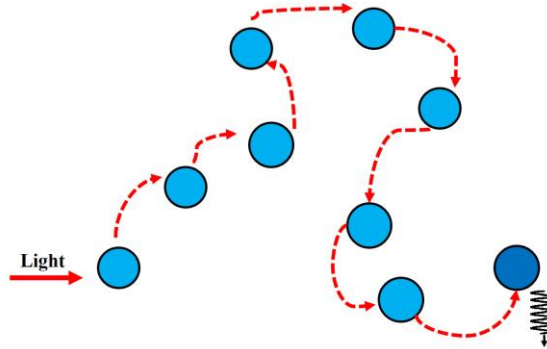
1.3.4. Sự dập tắt huỳnh quang do nồng độ ion pha tạp

Trong trường hợp vật liệu phát quang, khi nồng độ pha tạp thấp, cường độ huỳnh quang tăng cùng với sự tăng của nồng độ tạp và đạt cực đại tại một ngưỡng nồng độ nào đó, và giảm dần khi nồng độ pha tạp được tăng thêm. Hiện tượng suy giảm cường độ huỳnh quang tại một nồng độ xác định được gọi là sự dập tắt huỳnh quang theo nồng độ hoặc sự tự dập tắt (self quenching). Sự truyền năng lượng hiệu suất rất cao trong các tâm huỳnh quang là nguyên nhân gây ra hiện tượng này. Sự dập tắt huỳnh quang xảy ra tại một ngưỡng nồng độ của ion pha tạp. Ở nồng độ này, khoảng cách trung bình giữa hai ion (tâm phát quang) đủ ngắn để xảy ra quá trình truyền năng lượng. Hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ có thể được giải thích theo hai cơ chế là sự di trú năng lượng (energy migration) và phục hồi chéo (cross-relaxation).

Cơ chế thứ nhất: Sự di trú năng lượng

Do quá trình truyền năng lượng hiệu suất cao, năng lượng kích thích có thể di chuyển qua một số tâm phát quang trước khi phát xạ. Tuy nhiên, vẫn có sự tồn tại các

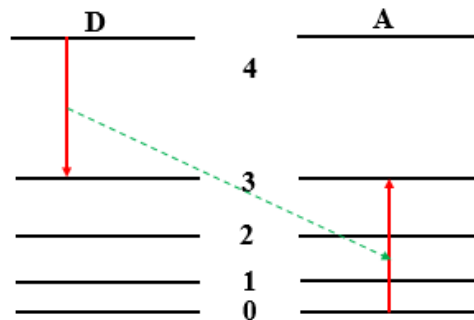
khuyết tật ngay cả khi tinh thể tinh khiết nhất, chúng gọi là các tâm accepto và năng lượng kích thích cuối cùng sẽ được truyền về cho chúng. Các tâm này khi phục hồi về trạng thái cơ bản sẽ phát xạ đa phonon hoặc sẽ phát xạ hồng ngoại. Các tâm accepto này được gọi là các bẫy dập tắt (Hình 1.6)



Hình 1. 6 Sơ đồ cơ chế dập tắt huỳnh quang do sự di trú năng lượng

Cơ chế thứ hai: Phục hồi chéo

Bản chất của cơ chế này là việc truyền năng lượng cộng hưởng giữa hai tâm rất gần nhau do cấu trúc mức năng lượng đặc biệt của chúng. Hình 1.7 giản đồ năng lượng đơn giản minh họa cho hiện tượng phục hồi chéo, trong đó $E_4 - E_3 = E_3 - E_0$. Giả sử rằng với các tâm riêng biệt, chuyển dời phát xạ từ mức 4 về mức 3 sẽ chiếm ưu thế. Tuy nhiên, khi hai tâm này ở gần nhau thì sự truyền năng lượng cộng hưởng có thể xuất hiện. Khi tâm D phục hồi từ mức 4 về mức 3, năng lượng được giải phóng sẽ được hấp thụ bởi tâm A đang ở mức cơ bản và tâm này sẽ chuyển lên mức 3, không có phát xạ photon trong chuyển dời từ mức 4 về mức 3 của tâm D. Sau đó cả hai tâm sẽ phục hồi về trạng thái cơ bản thông qua phát xạ phonon hoặc hồng ngoại. Như vậy, huỳnh quang của tâm D ứng với chuyển dời từ mức 4 về mức 3 đã bị dập tắt.



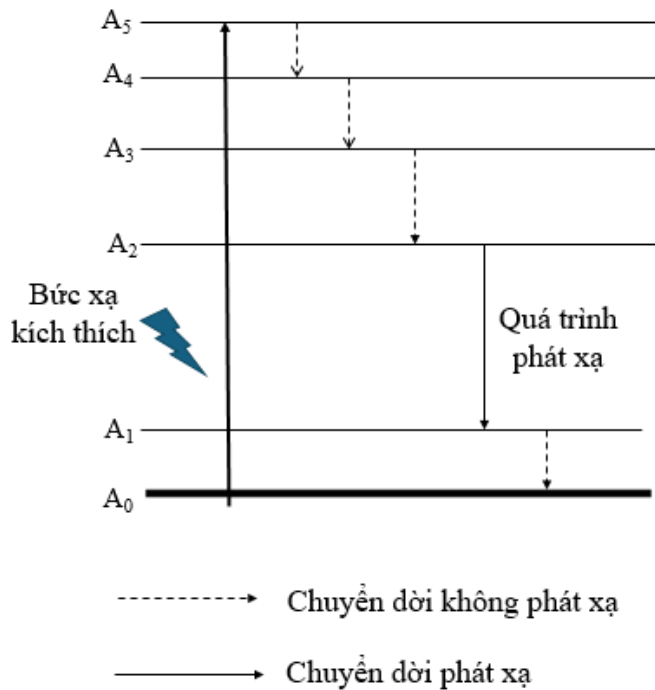
Hình 1. 7 Sự phục hồi chéo giữa các cặp tâm

Theo lý thuyết của Dexter và Blasse, khoảng cách tới hạn R_c của quá trình truyền năng lượng được tính như biểu thức sau [51]:

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.1)$$

Trong đó: X_c là nồng độ ion pha tạp mà tại đó cường độ phát quang bắt đầu suy giảm, N là số cation trong ô cơ sở và V là thể tích ô cơ sở.

1.3.5. Phổ phonon sideband (PSB)



Hình 1. 8 Sơ đồ chuyển dời quang học

Sơ đồ chuyển dời quang học ở Hình 1.8 cho thấy, khi nhận được năng lượng kích thích, các điện tử chuyển từ mức năng lượng A_0 đến A_5 . Chênh lệch năng lượng giữa các mức A_5 đến A_2 nhỏ hơn nhiều so với chênh lệch năng lượng giữa hai mức A_2 và A_1 . Khi chênh lệch năng lượng giữa hai trạng thái kích thích đủ nhỏ, điện tử có khuynh hướng chuyển dời về mức thấp hơn không phát xạ bức xạ mà. Khi đó, chuyển dời này phát phonon và năng lượng được giải phóng ở dạng nhiệt làm nóng mạng chủ. Khi đó, ta có thể thu được phổ dao động của mạng nền (thường là rất bé) bên cạnh phổ kích thích của điện tử. Phổ này được gọi là phổ phonon sideband (PSB) [52].

Tùy vào bản chất vật liệu, cấu trúc năng lượng của tâm phát quang và độ nhạy của thiết bị đo mà ta có thể hoặc không thu được phổ PSB. Khi khoảng cách giữa hai mức năng lượng liên kề của điện tử không quá gần nhau (lớn hơn nhiều so với năng lượng phonon) thì nếu phát hiện dải năng lượng bé nằm trong khoảng này thì đó là năng lượng phonon. Ngoài ra, độ nhạy của thiết bị cũng ảnh hưởng đến khả năng quan sát thấy năng lượng phonon trong vật liệu khi thực hiện đo phổ. Phân tích phổ PSB cho biết thông tin về giá trị của các phonon có trong mạng nền vật liệu và mức độ tương tác giữa phonon và điện tử [52].

Đối với ion Eu^{3+} , phổ PSB cho biết các thông tin về cấu trúc cục bộ xung quanh các ion đất hiếm trong mạng nền, tính toán được giá trị năng lượng của các dao động xung quanh ion Eu^{3+} . Các chuyển dời ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ và ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ là chuyển dời điện tử thuần túy (PET- pure electronic transition). Các dải phát xạ yếu nằm giữa các chuyển dời ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ và ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ trong phổ kích thích phát quang chính là phổ PSB. Khoảng cách năng lượng giữa PSB và chuyển dời điện tử thuần túy chính là năng lượng của một phonon sinh ra do dao động mạng xung quanh vị trí ion Eu^{3+} . Để mô tả sự liên kết giữa mode dao động và chuyển dời điện tử thuần túy, người ta thường dùng đại lượng g gọi là hằng số liên kết điện tử - phonon, được tính toán bằng công thức sau:

$$g = \frac{\int I_{PSB} d(\lambda)}{\int I_{PET} d(\lambda)} \quad (1.2)$$

Trong đó I_{PET} là cường độ của chuyển dời điện tử thuần túy và I_{PSB} là cường độ của dải phonon sideband tương ứng.

1.4 Lý thuyết Judd-Ofelt

Năm 1962, hai nhà khoa học là Brian R. Judd ở trường Đại học California ở Berkley và Goerge S. Ofelt ở trường Đại học Johns Hopkins ở Baltimore đã đồng thời công bố lý thuyết về cường độ của các vạch đất hiếm trong vật rắn [53, 54]. Tuy có một chút khác nhau về 2 phương pháp hình thành lý thuyết nhưng cách tiếp cận và các giả thiết được sử dụng để đi đến kết quả cuối cùng lại khá giống nhau. Judd sử dụng phổ hấp thụ quang học, còn Ofelt dùng phổ tinh thể để cùng đi đến “Cường độ của các vạch phổ của các ion đất hiếm”. Từ đó, đã hình thành lý thuyết Judd-Ofelt (J-O) về cường độ của phổ các ion đất hiếm. Lý thuyết JO là lý thuyết bán thực nghiệm, cho phép xác định cường độ của các chuyển dời hấp thụ và huỳnh quang của các ion đất hiếm.

1.4.1. Xác định thông số cường độ Ω_λ các chuyển dời quang học của ion Eu^{3+}

Lý thuyết J-O có thể được sử dụng để đánh giá cấu trúc của môi trường cục bộ xung quanh ion đất hiếm cũng như tính toán các thông số quang học của ion đất hiếm. Chìa khóa của lý thuyết J-O chính là ba thông số cường độ Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$). Các thông số này thường được tính từ phổ hấp thụ. Tuy nhiên, với ion Eu^{3+} , chúng ta có thể tính các thông số cường độ từ phổ phát xạ do ion Eu^{3+} sở hữu các mức năng lượng đặc biệt.

Chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_1$ là chuyển dời lưỡng cực từ (MD) cho phép. Cường độ của chuyển dời này chỉ phụ thuộc vào vật liệu thông qua giá trị chiết suất. Cường độ của chuyển dời này thường không đổi và được sử dụng làm tiêu chuẩn nội để đánh giá độ bất đối xứng của phối tử và hiệu suất huỳnh quang của chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_2$. Xác suất chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_1$ được tính theo công thức sau:

$$A_{\text{MD}}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) = \frac{64\pi^4 \nu^3 n^3 S_{\text{md}}}{3h(2J+1)} \quad (1.3)$$

Trong đó h là hằng số Planck, ν (cm^{-1}) là năng lượng chuyển dời, J là tổng moment góc, n là chiết suất của vật liệu. S_{md} là lực vạch của chuyển dời lưỡng cực từ, đại lượng này không phụ thuộc vào nền. Giá trị của A_{md} chỉ phụ thuộc vào chiết suất của vật liệu và có thể tính được dựa vào các tài liệu tham khảo theo công thức:

$$\frac{A_{\text{md}}}{A'_{\text{md}}} = \left(\frac{n}{n'} \right)^3 \quad (1.4)$$

Trong đó, A'_{md} và n' là xác suất chuyển dời và chiết suất của vật liệu tham khảo. Đối với hệ vật liệu $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$), ba chuyển dời lưỡng cực điện được quan tâm là ${}^5D_0 - {}^7F_{2,4,6}$ được sử dụng trong việc tính toán các thông số J-O. Xác suất chuyển dời lưỡng cực điện được tính theo công thức:

$$A_{\text{ED}}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J) = \frac{64\pi^4 \nu_J^3}{3h(2J+1)} e^2 \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \|U^{(\lambda)}\|^2 \quad (1.5)$$

Trong đó, ν_J là năng lượng của chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, e là điện tích của electron, $\|U^{(\lambda)}\|^2$ là yếu tố ma trận rút gọn kép của toán tử tenxơ đơn vị hạng $\lambda = 2, 4, 6$. Cụ thể, các giá trị đặc trưng $\|U^{(\lambda)}\|^2$ đối với chuyển mức năng lượng ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$ của ion Eu^{3+} được trình bày ở Bảng 1.2

Bảng 1. 2 Giá trị $\|U^\lambda\|^2$ của các chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=2,4,6$) của ion Eu^{3+}

Chuyển dời	$\ U^2\ ^2$	$\ U^4\ ^2$	$\ U^6\ ^2$
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	0.00324	0	0
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	0	0.00229	0
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	0	0	0.00023

Như vậy, thông số Ω_λ có thể được đánh giá thông qua việc xác định tỷ số cường độ giữa các chuyển mức năng lượng ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$ với cường độ của chuyển mức năng lượng ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ theo công thức:

$$\frac{\int I_J dv}{\int I_1 dv} = \frac{A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6})}{A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)} = \left[\frac{e^2}{S_{md1}} \right] \left[\frac{v_J}{v_1} \right]^3 \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \|U^{(\lambda)}\|^2 \quad (1.6)$$

trong đó, diện tích các dải phát quang ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,4,6}$ xác định từ thực nghiệm trên phổ huỳnh quang. S_{md} được tính từ hai phương trình (1.2). Như vậy, ta thu được hệ gồm ba phương trình như sau:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\int I_2 dv}{\int I_1 dv} = \left[\frac{e^2}{S_{md}} \right] \left[\frac{v_2}{v_1} \right]^3 \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9n^3} \right] \times \Omega_2 \times \|U^{(2)}\|^2 \quad (1.7)$$

$$\frac{A_4}{A_1} = \frac{\int I_4 dv}{\int I_1 dv} = \left[\frac{e^2}{S_{md}} \right] \left[\frac{v_4}{v_1} \right]^3 \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9n^3} \right] \times \Omega_4 \times \|U^{(4)}\|^2 \quad (1.8)$$

$$\frac{A_6}{A_1} = \frac{\int I_6 dv}{\int I_1 dv} = \left[\frac{e^2}{S_{md}} \right] \left[\frac{v_6}{v_1} \right]^3 \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9n^3} \right] \times \Omega_6 \times \|U^{(6)}\|^2 \quad (1.9)$$

Giải hệ ba phương trình (1.6), (1.7) và (1.8) ta thu được các giá trị Ω_λ .

1.4.2 Ý nghĩa các thông số cường độ (Ω_λ)

Phương trình tổng quát cho các thông số cường độ JO được viết lại là:

$$\Omega_\lambda \propto \frac{|A_{fp}|^2 \langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r' | 4f \rangle^2}{[E(4f^n) - E(4f^{n-1}5d)]^2} \quad (1.10)$$

Trong đó:

+ ΔE_{nl} là sự chênh lệch năng lượng giữa các cấu hình $4f^n$ và các cấu hình kích thích $4f^{n-1}5d$

+ A_{tp} là số hạng lẻ trong khai triển trường tinh thể tĩnh, đại lượng này liên quan đến độ bất đối xứng của trường tinh thể;

+ Các số hạng còn lại ở tử số là các tích phân bán kính, với r là phần bán kính của hàm số sóng gần đúng một điện tử. Sự đóng góp quan trọng nhất cho sự trộn các trạng thái chính là của quỹ đạo có độ chẵn lẻ ngược $5d$.

Vì $t = \lambda - 1$ cho nên Ω_6 bị ảnh hưởng bởi tích phân bán kính $\langle 4f | r^6 | 5d \rangle$ mạnh hơn Ω_2 và Ω_4 . Do đó, nó nhạy hơn đối với sự thay đổi trong mật độ điện tử của các quỹ đạo $4f$ và $5d$. Vì thế, có thể nói Ω_6 liên quan tới các hiệu ứng khoảng cách xa như độ cứng hoặc độ nhớt của vật liệu. Trong khi đó, Ω_2 nhạy với sự thay đổi của môi trường xung quanh ở khoảng cách gần. Hay nói cách khác, Ω_2 liên quan đến các tính chất của môi trường cục bộ quanh các ion đất hiếm như tính bất đối xứng, độ phân cực của trường ligand và tính chất của liên kết giữa ion đất hiếm và các anion thuộc mạng nền. Như vậy, Ω_2 liên quan tới độ đồng hóa trị và sự thay đổi cấu trúc ở vùng gần ion đất hiếm (hiệu ứng khoảng cách gần) còn Ω_4 và Ω_6 liên quan tới các hiệu ứng khoảng cách xa. Tác giả Walrand và Binnemans đã chỉ ra rằng thông số Ω_4 có xu hướng biến đổi giống như Ω_6 [55]. Như vậy, các thông số Ω_4 và Ω_6 được xem như các đại lượng đặc trưng cho độ cứng của môi trường xung quanh ion đất hiếm.

1.4.3 Xác định các thông số phát xạ theo lý thuyết Judd - Ofelt

Sau khi xác định được các thông số cường độ Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$), cùng với chiết suất của vật liệu, ta có thể xác định các thông số phát xạ như:

- Xác suất chuyển dời của các vạch phát xạ $A_{J'J}$
- Tỷ số phân nhánh của phổ huỳnh quang β_R
- Thời gian sống của mức kích thích τ_R
- Hiệu suất lượng tử (η)

Ý nghĩa của các đại lượng này được giải thích như sau:

Xác suất chuyển dời từ trạng thái kích thích J xuống trạng thái J' đặc trưng cho cường độ huỳnh quang của chuyển dời $J \rightarrow J'$.

$$A(J, J') = A_{ed} + A_{md} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3 (2J+1)} \left[n \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 S_{ed} + n^3 S_{md} \right] \quad (1.11)$$

Tổng xác suất chuyển dời và thời gian sống của mức kích thích J:

$$A_T(J) = \sum_{J'} A_{JJ'} \quad (1.12)$$

$$\tau_R(J) = \frac{1}{A_T(J)} \quad (1.13)$$

Hiệu suất lượng tử là thông số để đánh giá hiệu suất phát quang của một vật liệu. Đại lượng này được đo bằng tỉ số giữa số photon phát ra và số photon tới trong cùng thời gian. Lý thuyết J-O đã chỉ ra rằng hiệu suất lượng tử chính là tỉ số thời gian sống thực nghiệm và thời gian sống được tính theo lý thuyết:

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{cal}}} \quad (1.14)$$

Tỉ số phân nhánh: được dùng tiên đoán cường độ tương đối của dải huỳnh quang từ một mức kích thích. Tỉ số phân nhánh lý thuyết được tính theo công thức:

$$\beta_R(J \rightarrow J') = \frac{A_{JJ'}}{A_T(J)} \quad (1.15)$$

Tiết diện phát xạ cưỡng bức $\sigma(\lambda_p)$: đặc trưng cho khả năng phát xạ cưỡng bức của một chuyển dời phát xạ nào đó. Các đại lượng này được xác định theo các công thức sau:

$$\sigma(\lambda_p) = \left(\frac{\lambda_p^4}{8\pi n^2 \Delta\lambda_{\text{eff}}} \right) A_{JJ'} \quad (1.16)$$

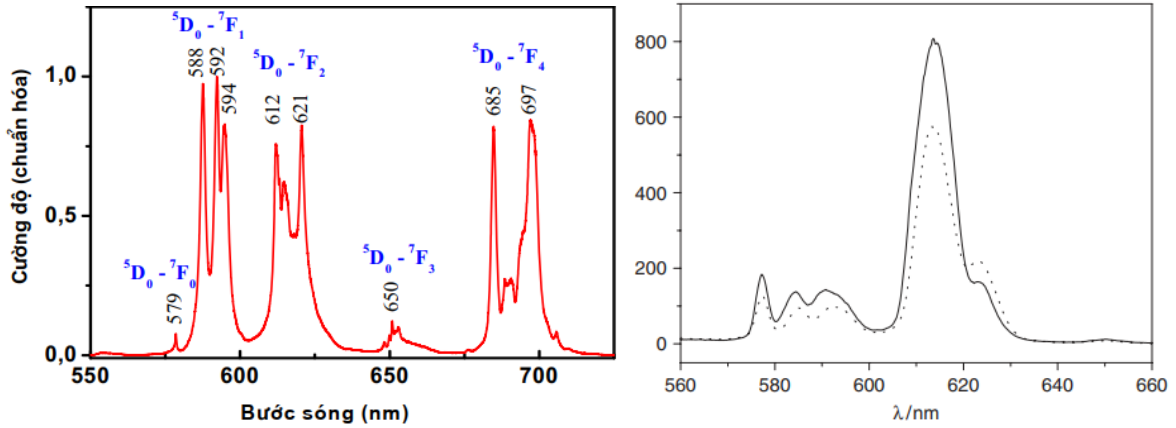
trong đó, λ_p là bước sóng của bức xạ đỉnh, $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ là độ rộng hiệu dụng của chuyển dời tìm được bằng cách chia diện tích của dải huỳnh quang cho độ cao trung bình của nó.

1.5. Tổng quan về vật liệu Ln_3PO_7

1.5.1. Ảnh hưởng của mạng chủ lên tính chất huỳnh quang của ion Eu^{3+}

Với cùng một nguyên tố pha tạp nhưng 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

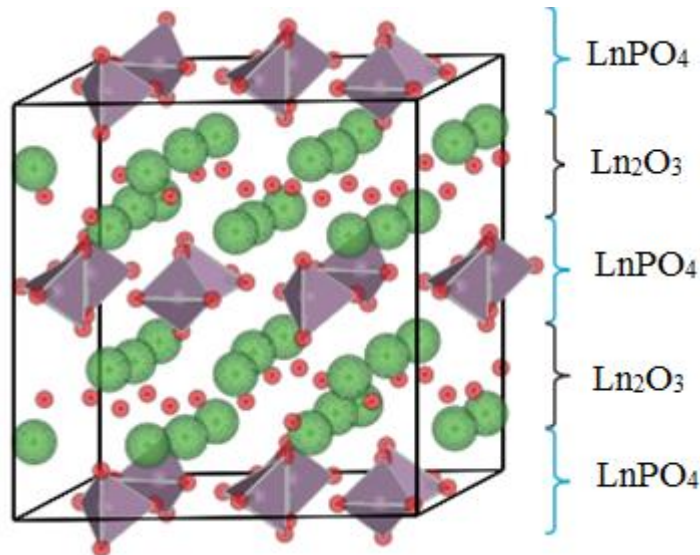
tâm huỳnh quang có sự thay đổi. Vì thế, tính chất quang của mọi vật liệu huỳnh quang có thể được phán đoán nếu biết được sự ảnh hưởng của mạng chủ đến tính chất quang của một tâm quang học.



Hình 1. 9 Phổ huỳnh quang của Eu^{3+} trong các vật liệu $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (trái) [10] và $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ (phải) [56].

Từ Hình 1.8 ta có thể thấy rằng tuy cùng là phát xạ của ion Eu^{3+} nhưng hai phổ này khác nhau rõ rệt vì hai vật liệu có sự khác nhau về cấu trúc tinh thể. Cấu trúc tinh thể của $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ có độ bất đối xứng cao, do đó các vạch phát xạ tương ứng với chuyển dời lưỡng cực điện ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ là rất mạnh. Trong khi đó, ion Eu^{3+} trong mạng nền LaPO_4 chiếm giữ các vị trí tâm đối xứng đảo, do đó các vạch phát xạ tương ứng với chuyển dời ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ (cho phép bởi chuyển dời lưỡng cực từ và phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể) là trội hơn [56].

1.5.2. Các công trình nghiên cứu vật liệu Ln_3PO_7



Hình 1. 10 Cấu trúc tinh thể Ln_3PO_7 [57]

Ln_3PO_7 gồm một lớp LnPO_4 liên kết với một lớp Ln_2O_3 (Hình 1.9). Cho đến nay, ở Việt Nam chưa có công bố nào về vật liệu $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$. Trên hệ thống Science Direct đã công bố 9 công trình liên quan đến vật liệu Ln_3PO_7 pha tạp ion đất hiếm ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$).

Vật liệu La_3PO_7

Năm 2007, Shaozhe Lu và Jishen Zhang đã tổng hợp thành công vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ bằng phương pháp vi sóng [56]. Vật liệu thu được đơn pha, tinh thể có cấu trúc pha monoclinic với kích thước trung bình khoảng 80 nm. Tác giả đã nghiên cứu phổ huỳnh quang của vật liệu dưới những bước sóng kích thích khác nhau. Kết quả nhận được như sau: dưới những bước sóng kích thích khác nhau, phổ huỳnh quang thu được đều có hình dạng tương tự nhau, đều thể hiện các chuyển dời đặc trưng của Eu^{3+} , trong đó chuyển dời ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ có cường độ mạnh hơn chuyển dời ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$. Điều này chứng tỏ Eu^{3+} chiếm vị trí tâm đối xứng không đảo trong mạng nền La_3PO_7 . Bên cạnh đó, vị trí của vùng truyền điện tích (CTB) có sự thay đổi trong phổ kích thích huỳnh quang tương ứng với bước sóng phát xạ khác nhau: 591, 613, 625 nm. Điều này được tác giả giải thích là do sự thay đổi độ dài liên kết Eu-O cũng đồng nghĩa là ion Eu^{3+} chiếm giữ tại hai vị trí có tính đối xứng khác nhau trong mạng nền La_3PO_7 .

Năm 2008, Ye Jin và các cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ bằng phản ứng nổ [19], sử dụng glycin làm tác nhân cho phản ứng oxy hóa khử. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ giữa glycin và gốc NO_3^- đến tính chất quang của vật liệu. Vật liệu thu được sạch pha với cấu trúc tinh thể là monoclinic, với kích thước tinh thể trung bình khoảng 21 nm. Cường độ phát xạ đỏ (${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$) tốt nhất khi tỷ lệ giữa glycin và gốc NO_3^- là 2,7:1.

Năm 2009, Bing Yan và Jianfeng Gu đã tổng hợp thành công vật liệu La_3PO_7 bằng phản ứng pha rắn và phương pháp đồng kết tủa [11]. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung, chất hoạt động bề mặt (PEG hoặc CTAB) đến hình dạng, cấu trúc tinh thể và tính chất quang của vật liệu. Tất cả các mẫu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ đều có cấu trúc tinh thể pha monoclinic. Tuy nhiên, thông số mạng khác nhau khi sử dụng hai phương pháp. Vật liệu thu được từ phương pháp đồng kết tủa có hình thái khác nhau như dạng khối, dạng thanh nano hoặc dạng vảy. Vật liệu ở cả hai phương pháp đều thể hiện tính chất quang đặc trưng của ion Eu^{3+} với các chuyển dời ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$) trong đó phát xạ đỏ ở 610 nm của chuyển dời ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ có cường độ mạnh nhất. Việc thêm chất hoạt động bề mặt hoặc sự gia tăng nhiệt độ nung làm cho cường độ của chuyển dời ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ tăng lên rõ rệt.

Vật liệu Gd_3PO_7

Năm 2001, ZENG Xiao-Qing và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ bằng phản ứng pha rắn [13]. Khảo sát tính chất quang của vật liệu trong vùng UV và VUV. Kết quả cho thấy, vật liệu phát quang mạnh ở vùng 618 nm ứng với chuyển dời $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ của ion Eu^{3+} dưới kích thích 209 nm. Tác giả đã cho thấy sự hấp thụ năng lượng của Gd^{3+} và quá trình truyền năng lượng cho các ion Eu^{3+} .

Năm 2008, Ye Jin và các cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ bằng phản ứng nỏ ở 900°C trong 2 giờ, sử dụng glycin làm tác nhân cho phản ứng oxy hóa khử [58]. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ giữa glycin và gốc NO_3^- đến tính chất quang của vật liệu. Kết quả XRD cho thấy: vật liệu đơn pha, các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS 34-1066. Ảnh SEM cho thấy vật liệu có dạng hình cầu với kích thước trung bình khoảng 40 nm. Cường độ phát xạ đỏ ($^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$) mạnh nhất khi tỷ lệ giữa glycin và gốc NO_3^- là 1,6:1. Tác giả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ lên phổ phát xạ huỳnh quang để chứng minh độ ổn định tốt, rất thích hợp cho các ứng dụng dưới kích thích của UV.

Gần đây nhất, năm 2013, Ye Jin, Jiahua Zhang, Weiping Qin đã chế tạo thành công vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ bằng phản ứng pha rắn [12]. Tác giả khảo sát phổ phát xạ huỳnh quang dưới bước sóng kích thích 394 nm, nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ lên phổ phát xạ huỳnh quang để chứng minh độ ổn định tốt, rất thích hợp cho các ứng dụng UV LED. Thời gian sống huỳnh quang ở mức $^5\text{D}_0$ cho phát xạ 617 nm là $\tau=0,845$ ms cũng được tác giả phân tích trong nghiên cứu này.

Tổng quan về các công trình nghiên cứu vật liệu $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ cho thấy có sự khác biệt về tính chất quang học so với vật liệu $\text{LnPO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Tuy nhiên, số lượng công trình nghiên cứu về vật liệu $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ còn rất khiêm tốn, chưa so sánh được sự khác biệt về mặt tính chất quang với vật liệu $\text{LnPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ bằng các thông số cụ thể. Bên cạnh đó, các công trình công bố trước đây chưa trình bày các điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu. Vì vậy, trong luận án này, chúng tôi chọn hai vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ và $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ để nghiên cứu nhằm bổ sung những phần nào còn hạn chế trong các nghiên cứu trước đây.

CHƯƠNG 2

CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM

2.1 Phương pháp chế tạo vật liệu $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ (Ln=La, Ga)

Hiện nay, có nhiều phương pháp được nghiên cứu và áp dụng rộng rãi để tạo ra các vật liệu nano. Các phương pháp này có thể được chia thành hai nhóm chính: phương pháp vật lý và phương pháp hóa học. Trong phạm vi luận án này, phương pháp được chọn để tổng hợp vật liệu là phương pháp hóa học. Chúng tôi đã đánh giá cả ưu điểm và nhược điểm của một số phương pháp hóa học để tạo vật liệu nano. Kết quả cho thấy, phản ứng nổ là một phương pháp hiệu quả để tạo vật liệu nano trong môi trường phòng thí nghiệm, đặc biệt khi làm việc với lượng mẫu lớn.

2.1.1 Phương pháp phản ứng pha rắn

Phương pháp phản ứng pha rắn dùng để chế tạo các vật liệu gốm oxit phức hợp khá đơn giản với khả năng thành công cao. Trong phương pháp phản ứng pha rắn, các nguyên liệu ban đầu được phối trộn theo tỷ lệ nhất định, sau đó được nghiền nhỏ, trộn cho đều rồi ép thành viên và nung. Khi nung mẫu ở nhiệt độ cao, phản ứng sẽ xảy ra theo tỷ lệ cho trước. Ưu điểm của phương pháp này là đơn giản, dễ thực hiện và có thể tổng hợp được một lượng lớn mẫu. Tuy nhiên, phương pháp này tồn tại những nhược điểm là phản ứng ở nhiệt độ rất cao, nguyên liệu phải ở trạng thái rất mịn, phải có xúc tác tiếp xúc giữa các pha rắn là lớn nhất, vì vậy đòi hỏi phải có sự nén ép các pha lại với nhau. Bên cạnh đó, vật liệu thu được có kích thước cỡ micromet hình thái không đồng đều.

2.1.2 Phương pháp Sol-gel

Bản chất của quá trình sol-gel là dựa trên các phản ứng thủy phân và ngưng tụ các tiền chất. Bằng cách điều chỉnh tốc độ của hai phản ứng trên ta sẽ thu được sản phẩm mong muốn. Nguyên liệu ban đầu để tổng hợp vật liệu bằng phương pháp sol-gel có thể là các muối kim loại dễ thủy phân, các alkoxit kim loại hoặc các phức chất.

Ưu điểm của phương pháp sol - gel:

- Sản phẩm tạo thành có độ đồng nhất, độ tinh khiết cao do sự trộn lẫn các chất ở quy mô phân tử.
- Có thể tiến hành ở nhiệt độ thấp, độ kết khối thấp nên bề mặt riêng lớn, sản phẩm thu được có thể ở dạng hình sợi, dạng màng mỏng, dạng bột hay khối.

- Cho phép kiểm soát được các quá trình ở tất cả các giai đoạn của phản ứng, sản phẩm thu được có tính chất như mong muốn.

- Có thể không chế được kích thước và hình thái học của hạt.

Nhược điểm của phương pháp sol - gel:

- Liên kết trong màng kém bền vững.

- Độ chống mài mòn không cao.

- Độ xốp rất khó để điều khiển.

- Khi xử lí ở nhiệt độ cao, sản phẩm dễ bị rạn nứt.

- Phương pháp này đòi hỏi chi phí cao đối với những vật thô.

- Trong quá trình tạo màng bị hao hụt rất nhiều.

- Rất khó tìm được điều kiện công nghệ tối ưu.

2.1.3 Phương pháp thủy nhiệt

Thủy nhiệt là phương pháp dùng để tổng hợp vật liệu nano với kích thước tinh thể nhỏ cỡ μm đến nm một cách hiệu quả. Phản ứng thủy nhiệt xảy ra trong dung dịch (nước là môi trường phản ứng), xảy ra ở nhiệt độ cao (trên 100°C), áp suất cao hơn 1 atm và diễn ra trong hệ kín. Dung dịch trong phản ứng thủy nhiệt là tiền chất được hòa tan trong nước hoặc dung môi thích hợp. Với nhiệt độ cao, áp suất cao, các tiền chất liên tục được hòa tan đến khi vượt qua khỏi điểm giới hạn bão hòa. Sản phẩm thu được khi quá trình kết tinh tự phát sẽ xảy ra tại một điểm quá bão hòa nhất định nào đó, nồng độ các chất tan trong dung dịch giảm.

Ưu điểm của phương pháp thủy nhiệt:

- Không tiêu tốn nhiều năng lượng, ít gây hại đến môi trường.

- Thay đổi nhiệt độ có thể không chế kích thước hạt.

- Có thể kiểm soát được hình thái của vật liệu thu được.

- Vật liệu thu được có độ tinh khiết cao.

- Nguồn nguyên liệu phản ứng đa dạng.

- Độ đồng nhất của sản phẩm cao.

Nhược điểm của phương pháp thủy nhiệt:

- Các hạt thu được thường hay bị kết tập với nhau.
- Trong quá trình phản ứng phải sử dụng chất hoạt động bề mặt.

2.1.4 Phương pháp phản ứng nổ

Nguyên tắc của phương pháp phản ứng nổ là dựa trên phản ứng oxi hóa – khử giữa các tác nhân oxi hóa thường được sử dụng là gốc nitrate (NO_3^-) từ muối nitrate của kim loại. Nhiên liệu cho phản ứng thường là các hợp chất hữu cơ có nhóm amin ($-\text{NH}_2$) và cũng là tác nhân khử của phản ứng. Sản phẩm nhận được sau khi xảy ra phản ứng bốc cháy trong lò nung ở nhiệt độ dưới 500°C . Nhóm amine có hai nhiệm vụ chính đó là làm nhiên liệu cho phản ứng nổ và tạo phức với cation kim loại để làm tăng khả năng hòa tan của muối trong dung dịch.

Tiền chất sau khi trộn lẫn trong dung dịch, sau đó được làm khô và nung đến nhiệt độ thích hợp, khi đó phản ứng cháy nổ xảy ra. Đây là phản ứng oxi hóa - khử kèm theo sự tỏa nhiệt mãnh liệt (quan sát thấy trên giản đồ phân tích nhiệt), nó có thể nhanh chóng đốt nóng hệ lên tới nhiệt độ trên 1600°C .

Phương pháp phản ứng nổ khá linh hoạt, dễ dàng thực hiện với dụng cụ không quá phức tạp. Phương pháp này có thể điều khiển kích thước hạt bằng cách thay đổi các điều kiện của phản ứng (nhiệt độ, thời gian nung mẫu...). Bên cạnh đó, ưu điểm của phản ứng này so với phản ứng pha rắn là sản phẩm có độ đồng nhất tốt hơn rất nhiều. Thêm vào đó, phương pháp phản ứng nổ có thể áp dụng với quy mô công nghiệp, tổng hợp vật liệu với một lượng lớn.

Qua việc phân tích các phương pháp chế tạo vật liệu, chúng ta có thể nhận thấy rằng: mỗi phương pháp đều mang những ưu điểm riêng và đồng thời cũng có những hạn chế cụ thể. Trong trường hợp phản ứng pha rắn, ưu điểm đáng chú ý là quy trình chế tạo không quá phức tạp và dễ dàng thực hiện. Tuy nhiên, sản phẩm thu được thường không có sự đồng nhất cao và vật liệu hình thành có kích thước hạt lớn. Phương pháp sol-gel cũng được rộng rãi áp dụng để tạo vật liệu nano và được đánh giá là hiệu quả. Tuy vậy, phương pháp này cũng có nhược điểm như chi phí cao (do sử dụng alkoxide kim loại và tác nhân tạo phức), yêu cầu kiểm soát nhiệt độ chặt chẽ và khó khăn trong việc tìm kiếm điều kiện tối ưu cho phản ứng. Hoặc trong trường hợp phương pháp thủy nhiệt, phản ứng yêu cầu điều kiện áp suất cao và cần sử dụng các thiết bị đặc biệt.

Trong nghiên cứu của luận án này, phương pháp tổng hợp vật liệu được lựa chọn là phương pháp phản ứng nổ vì:

- Đây là phương pháp dễ thực hiện trong phòng thí nghiệm, có thể chế tạo một lượng lớn vật liệu.
- Nhiệt độ tổng hợp không quá cao như phản ứng pha rắn, làm giảm sự tiêu tốn nhiên liệu.
- Phương pháp phản ứng nổ sử dụng urea làm nhiên liệu dùng để tổng hợp đối tượng vật liệu là Ln_3PO_7 chưa có công trình nào trên thế giới đề cập đến. Đây cũng là điểm mới của luận án trong tổng hợp vật liệu.

2.2 Chế tạo vật liệu $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ (Ln=La, Gd) bằng phương pháp phản ứng nổ

Trên cơ sở những ưu điểm của phương pháp phản ứng nổ, các hệ vật liệu nano phát quang trong nghiên cứu của luận án được tổng hợp bằng phản ứng nổ cùng với các trang thiết bị của Viện Khoa học vật liệu, Viện Hóa học, Viện Vật lý, Đại học Cần Thơ và Đại học Bách Khoa Hà Nội.

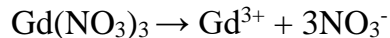
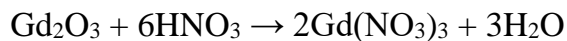
2.2.1 Hóa chất

- Gd_2O_3 (Aldrich, 99,9%)
- La_2O_3 (Aldrich 99,99%)
- Eu_2O_3 (Aldrich, 99,99%)
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99,99%)
- Urea (99%, Merck)
- HNO_3 65% (Merck)
- H_3PO_4 85% (Merck)
- NH_3 25% (Merck)
- Arsenazo III
- EDTA tinh thể ở dạng $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- CH_3COOH (99,8%, Scharlau)
- $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- Murexide
- NaOH 1M (dung dịch chuẩn)

2.2.2 Pha các dung dịch muối tiền chất

Pha dung dịch $Gd(NO_3)_3$ 0,2M

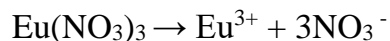
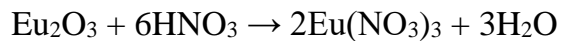
Dùng cân phân tích, cân 9,0625 gam Gd_2O_3 (99,99%) sau đó cho vào cốc thủy tinh, thấm ướt bằng nước cất sau đó thêm từ từ 7,50 mL HNO_3 63% vào cốc, đun nóng hỗn hợp để được dung dịch trong suốt.



Sau đó cô cạn đến khi kết tinh hoàn toàn thành muối nitrate. Hòa tan muối nitrate thu được bằng 20 mL nước cất, 5 mL HNO_3 63%, cho dung dịch này vào bình định mức 250 mL. Chuẩn độ lại dung dịch sau khi pha để xác định nồng độ chính xác của dung dịch $Gd(NO_3)_3$.

Pha dung dịch $Eu(NO_3)_3$ 0,02M

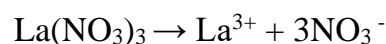
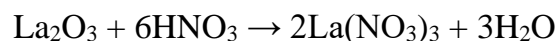
Dùng cân phân tích, cân 0,3519 gam Eu_2O_3 (99,99%) sau đó cho vào cốc thủy tinh, thấm ướt bằng nước cất sau đó thêm từ từ 1 mL HNO_3 63% vào cốc, đun nóng hỗn hợp để được dung dịch trong suốt.



Sau đó cô cạn đến khi kết tinh hoàn toàn thành muối nitrate. Hòa tan muối nitrate thu được bằng 20 mL nước cất, 2 mL HNO_3 63%, cho dung dịch này vào bình định mức 100 mL. Chuẩn độ lại dung dịch sau khi pha để xác định nồng độ chính xác của dung dịch $Eu(NO_3)_3$.

Pha dung dịch $La(NO_3)_3$ 0,2M

Cân 8,1452 g La_2O_3 bằng cân phân tích và cho vào cốc thủy tinh 250 mL. La_2O_3 được thấm nước cất cho ướt đều, sau đó thêm 7,5 mL dung dịch HNO_3 63% vào cốc, đun nóng hỗn hợp để thu được dung dịch trong suốt.



Sau khi La_2O_3 tan hết, cô cạn dung dịch để thu được $La(NO_3)_3$. Sau đó, $La(NO_3)_3$ được hòa tan bằng 20 mL nước cất, 5 mL HNO_3 63% tạo thành dung dịch trong suốt. Dung

dịch $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ được chuyển vào bình định mức và định mức đến 250 mL. Chuẩn độ lại dung dịch sau khi pha để xác định nồng độ chính xác của dung dịch $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

Pha dung dịch $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 0,02M

Dùng cân phân tích cân chính xác 0,9698 gam $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cho vào cốc thủy tinh, sau đó thêm 20 mL nước cất, khuấy từ 30 phút để hòa tan hoàn toàn $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Dung dịch $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ được cho vào bình định mức 100mL, dùng HNO_3 để điều chỉnh pH của dung dịch trong khoảng 1-2.

2.2.3 Chuẩn độ xác định nồng độ ion đất hiếm

Pha đệm acetate (pH = 4,75): Dung dịch đệm được pha từ acid acetic và muối sodium acetate. Pha nồng độ của acid acetic 0,5M và muối sodium acetate 0,5M, sau đó trộn theo thể tích bằng nhau, lắc kỹ rồi đem xác định lại pH của dung dịch đệm trên máy đo pH. Điều chỉnh pH bằng dung dịch CH_3COOH hoặc NaOH .

Pha thuốc thử arsenazo III nồng độ 10^{-3}M : Cân chính xác 0,0411 gam thuốc thử arsenazo III đem hòa tan và định mức thành 50 mL dung dịch bằng dung dịch đệm acetate, lắc kỹ cho tan hết.

Pha dung dịch EDTA 0,01M

EDTA được sử dụng ở dạng $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Lấy một lượng hóa chất cần thiết chuyển vào cốc thủy tinh rồi sấy ở nhiệt độ 60°C trong khoảng thời gian 2 giờ, sau đó để nguội.

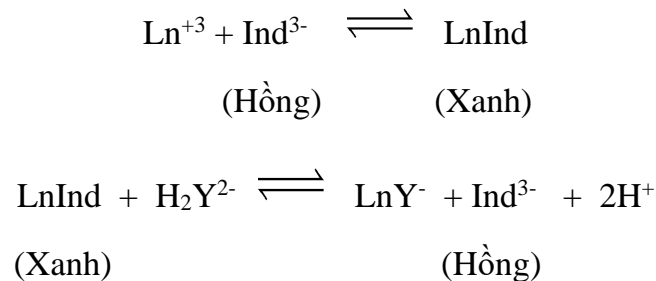
EDTA được cân chính xác với khối lượng 3,7224 gam, chuyển toàn bộ lượng chất vào cốc rồi thêm nước cất và khoảng 20 mL NH_3 đặc cho dễ tan. Sau đó, lọc dung dịch để loại phần cặn bẩn, chuyển dung dịch vào bình định mức 1 lít, và thêm nước đến vạch rồi lắc đều ta thu được dung dịch EDTA với nồng độ 0,01M.

Chuẩn độ xác định nồng độ chính xác của dung dịch EDTA bằng dung dịch chuẩn Ca^{2+} 0,01M: Lấy chính xác 10mL dung dịch Ca^{2+} 0,01M bằng pipet vào erlen 250 mL, thêm tiếp 50 mL nước cất, 5 mL dung dịch NaOH 1M và một ít chỉ thị murexide, lắc đều. Cho từ từ dung dịch EDTA trên buret xuống erlen đến khi dung dịch chuyển từ màu hồng sang màu tím thì ngừng. Đọc thể tích dung dịch EDTA trên buret. Lặp lại thí nghiệm 3 lần, lấy kết quả trung bình. Tính nồng độ chính xác của dung dịch EDTA.

Áp dụng phương pháp chuẩn độ tạp phức với chỉ thị arsenazo III. Các ion đất hiếm La^{3+} , Gd^{3+} và Eu^{3+} có hằng số cân bằng tạo phức với EDTA lần lượt là 15,5; 17,37 và 17,35,

rất bền nên việc chuẩn độ rất thuận lợi, có rất nhiều chỉ thị để xác định điểm tương đương. Cụ thể trong chuẩn độ này, chỉ thị được chọn là arsenazo III. Đây là một thuốc thử hữu cơ trong phân tử chứa các liên kết đôi C=C, N=N-, liên kết liên hợp. Do vậy, chúng tạo ra phức bền với các ion kim loại trong các môi trường khác nhau.

Khi cho ion đất hiếm Ln^{3+} tạo phức với arsenazo III tại $\text{pH} = 4,5$ tạo phức có màu xanh lá cây. Cho từ từ dung dịch EDTA đã biết nồng độ chính xác vào thực hiện quá trình chuẩn độ. Phản ứng xảy ra như sau:



Trong đó: Ind^{3-} : Thuốc thử ở dạng phân ly; H_2Y^{2-} : Complexon (III)

Điểm tương đương của phép chuẩn độ là thời điểm dung dịch chuyển từ màu xanh sang màu hồng. Thực hiện chuẩn độ như sau:

Chuẩn độ xác định nồng độ dung dịch Gd^{3+}

Cho EDTA 0,01M vào Buret, chỉnh đến vạch 0. Cho 1 mL dung dịch Gd^{3+} vào erlen 250 mL, thêm khoảng 10 mL dung dịch đệm acetate và 3 giọt chỉ arsenazo III thu được dung dịch có màu xanh. Tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch EDTA đến khi dung dịch chuyển từ màu xanh sang màu hồng thì dừng lại. Đo thể tích và tính lại nồng độ của dung dịch Gd^{3+} .

Chuẩn độ xác định nồng độ dung dịch Eu^{3+}

Cho EDTA 0,01M vào Buret, chỉnh đến vạch 0. Cho 5 mL dung dịch Eu^{3+} vào erlen 250 mL, thêm khoảng 10 mL dung dịch đệm acetate và 3 giọt chỉ arsenazo III thu được dung dịch có màu xanh. Tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch EDTA đến khi dung dịch chuyển từ màu xanh sang màu hồng thì dừng lại. Đo thể tích và tính lại nồng độ của dung dịch Eu^{3+} .

Chuẩn độ xác định nồng độ dung dịch La^{3+}

Cho EDTA 0,01M vào Buret, chỉnh đến vạch 0. Cho 1 mL dung dịch La^{3+} vào erlen 250 mL, thêm khoảng 10 mL dung dịch đệm acetate và 3 giọt chỉ arsenazo III thu

được dung dịch có màu xanh. Tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch EDTA đến khi dung dịch chuyển từ màu xanh sang màu hồng thì dừng lại. Đo thể tích và tính lại nồng độ của dung dịch La^{3+} .

Chuẩn độ mẫu trắng

Cho EDTA 0,01M vào Buret, chỉnh đến vạch 0. Cho 20 mL nước cất vào erlen 250 mL, thêm khoảng 10 mL dung dịch đệm acetate và 3 giọt chỉ arsenazo III thu được dung dịch có màu xanh. Tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch EDTA đến khi dung dịch chuyển từ màu xanh sang màu hồng thì dừng lại. Đo thể tích và tính lại nồng độ của ion đất hiếm trong nước cất.

2.2.4 Quy trình tổng hợp vật liệu nano $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ bằng phương pháp phản ứng nổ

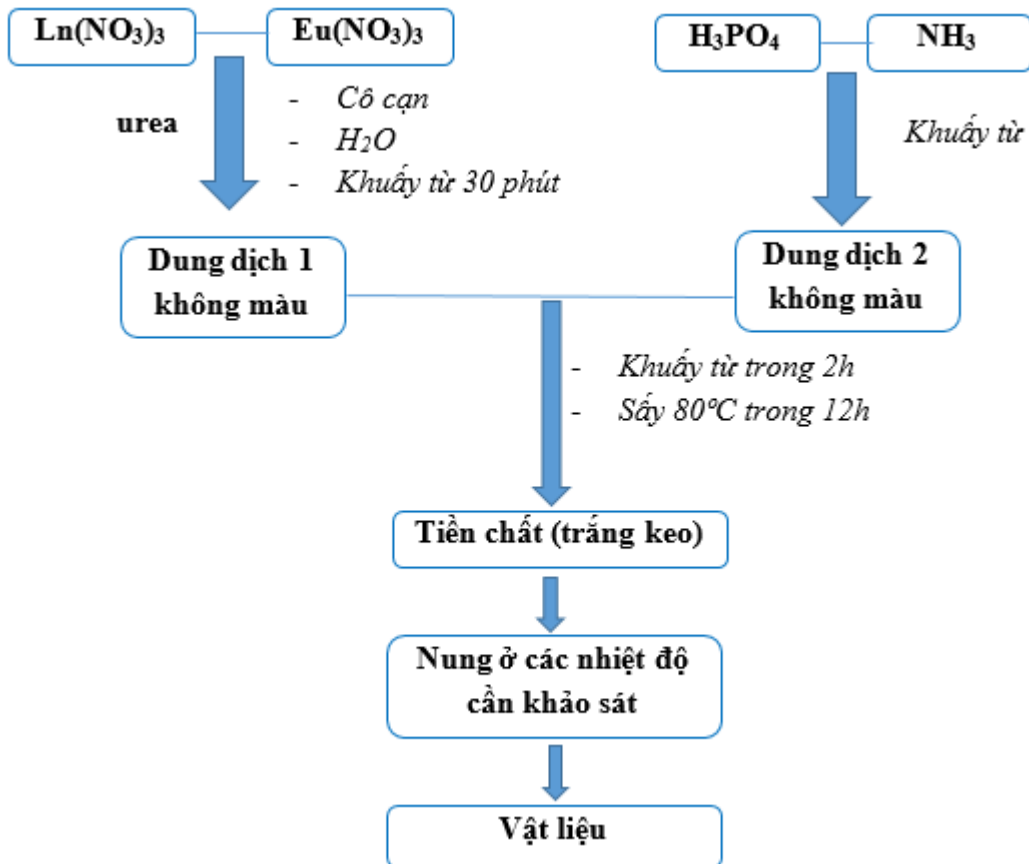
Vật liệu $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng nổ theo quy trình được mô tả trong Hình 2.1 từ các tiền chất $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, H_3PO_4 , NH_3 và sử dụng urea làm tác nhân khử cho phản ứng. Quy trình điều chế 1 mmol vật liệu $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ như sau:

Bước 1: dùng pipet lấy chính xác thể tích của các dung dịch muối nitrate kim loại ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$) với tỉ lệ phù hợp với vật liệu mong muốn tổng hợp được cho vào cốc thủy tinh, sau đó cô cạn để đuổi hết acid HNO_3 dư (quá trình này được lặp lại 3 lần). Hỗn hợp sau khi cô cạn được hòa tan trong 10 mL nước cất. Thêm tiếp urea, đậy nắp, khuấy từ trong 30 phút thu được dung dịch số 1 (không màu).

Dung dịch số 2 được chuẩn bị như sau: 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 từ trong thời gian 30 phút.

Bước 2: Cho từ từ đến hết dung dịch số 2 vào dung dịch số 1. Sau đó, đun hỗn hợp trong 30 phút ở 70°C , đậy nắp.

Bước 3: Cô cạn hỗn hợp để thu được mẫu tiền chất. Đem sấy mẫu tiền chất của vật liệu ở 80°C trong 12 giờ, sau đó đem nung sơ bộ ở 500°C với thời gian 30 phút trong không khí. Vật liệu sau nung sơ bộ ở 500°C đem nghiền nhỏ rồi tiếp tục nung ở các nhiệt độ cần khảo sát với thời gian nung là 1 giờ trong môi trường không khí để thu được vật liệu thành phẩm.



Hình 2. 1 Sơ đồ tổng hợp vật liệu nano phát quang $\text{Ln}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ bằng phương pháp phản ứng nổ

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

2.3.1 Phương pháp phân tích nhiệt

Đây là phương pháp phân tích mà trong đó các tính chất vật lý cũng như hóa học của mẫu được đo một cách liên tục như những hàm của nhiệt độ. Nhiệt độ ở đây thay đổi có quy luật được định sẵn (thông thường thay đổi tuyến tính theo thời gian). Dựa trên cơ sở lý thuyết về nhiệt động học, từ sự thay đổi các tính chất đó ta có thể xác định được các thông số yêu cầu của việc phân tích. Mẫu được phân tích trong môi trường argon, trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến $900\text{-}950^\circ\text{C}$ với tốc độ nâng nhiệt là $10^\circ\text{C}/\text{phút}$.

Các kết quả phân tích nhiệt của luận án được thực hiện tại Phòng Vật liệu vô cơ - Viện khoa học vật liệu trên thiết bị TG-DTA/DSC (France).

2.3.2 Phương pháp phổ hồng ngoại

Phương pháp quang phổ hồng ngoại là một trong những kỹ thuật phân tích rất hiệu quả dùng để xác định độ tinh khiết, phân tích định lượng, xác định cấu trúc phân tử, phán đoán về tính đối xứng của phân tử, nghiên cứu động học phản ứng. Phương pháp này hoạt động dựa trên sự tương tác của các bức xạ điện từ trong miền hồng ngoại vào các mẫu nghiên cứu. Mỗi nhóm chức sẽ hấp phụ tần số hồng ngoại đặc trưng. Dựa vào các tín hiệu ghi nhận được trên phổ hồng ngoại, ta có thể biết được các nhóm chức đặc trưng và các liên kết có trong phân tử. Các mẫu vật liệu trong nghiên cứu của luận án được tiến hành đo phổ hồng ngoại FT-IR (Nicolet iS10, Thermo Scientific) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam với độ phân giải tiêu chuẩn $0,4 \text{ cm}^{-1}$ (đa dạng từ 64 đến $0,4 \text{ cm}^{-1}$), độ tuyến tính theo tiêu chuẩn ASTM $< 0,1\%T$, tỷ lệ tín hiệu so với độ nhiễu trong 1 phút là 35:1, độ chính xác bước sóng: $0,01 \text{ cm}^{-1}$ tại 2000 cm^{-1} và tính năng quét nhanh (Rapid scan): 40 lần/giây. Mẫu đo phải được nghiền mịn, sau đó được trộn và ép với hợp chất KBr theo tỉ lệ khối lượng 1/50.

2.3.3 Phương pháp nhiễu xạ tia X

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) là phương pháp cơ bản, hiệu quả được dùng để xác định cấu trúc tinh thể, kiểm tra độ tinh khiết của vật liệu. Bên cạnh đó, dựa vào các vạch nhiễu xạ ta có thể xác định được các hằng số mạng và thể tích của ô đơn vị. Ngoài ra, phương pháp nhiễu xạ tia X còn có thể xác định kích thước hạt thông qua công thức Scherrer: $D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta}$, với D là kích thước tinh thể trung bình (nm), λ là bước sóng của tia X, θ là góc nhiễu xạ (độ), β là độ bán rộng phổ (FWHM) (rad).

Phép đo nhiễu xạ tia X các mẫu được thực hiện trên nhiễu xạ kế tia X, D8 ADVANCE-Bruker tại khoa Hóa học, trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội, sử dụng vạch kích thích Cu-K α có bước sóng 1,54056 Å.

2.3.4 Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM), là một loại kính hiển vi có thể tạo ra ảnh với độ phân giải cao của bề mặt mẫu vật bằng cách sử dụng một chùm điện tử hẹp quét trên bề mặt mẫu. Thông qua việc ghi nhận và phân tích các bức xạ từ tương tác của chùm điện tử với bề mặt của mẫu vật liệu, ảnh của mẫu vật liệu được tạo ra. Năng suất phân giải phụ thuộc vào đường kính của chùm tia điện tử hội tụ chiếu lên mẫu, độ phóng đại của ảnh SEM thường từ vài nghìn cho đến vài trăm nghìn lần.

Đây là phương tiện nghiên cứu rất phổ biến và hiệu quả cho các nhà nghiên cứu trong việc phân tích vi hình thái bề mặt vật liệu.

Phân tích thành phần bằng phổ tán sắc năng lượng tia X

Phổ tán sắc năng lượng EDX hoặc EDS là kỹ thuật phân tích thành phần hóa học của vật rắn dựa vào việc ghi lại phổ tia X phát ra từ vật rắn do tương tác với các bức xạ (mà chủ yếu là chùm điện tử có năng lượng cao trong các kính hiển vi điện tử). Nguyên lý phép phân tích EDX: khi chùm điện tử có mức năng lượng cao được chiếu vào vật rắn, nó sẽ tương tác với các lớp điện tử bên trong của nguyên tử vật rắn, phổ tia X đặc trưng với nguyên tử của mỗi chất có mặt trong chất rắn sẽ được ghi nhận cho ta các thông tin về các nguyên tố hóa học có mặt trong mẫu cũng như tỉ phần các nguyên tố này.

Các mẫu nghiên cứu của luận án được phân tích với thiết bị SEM HITACHI S-4800 tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương Hà Nội. Độ phóng đại cao nhất có thể đạt đến 800.000 lần, độ phân giải có thể đạt đến 2 nm ở hiệu điện thế 1 kV.

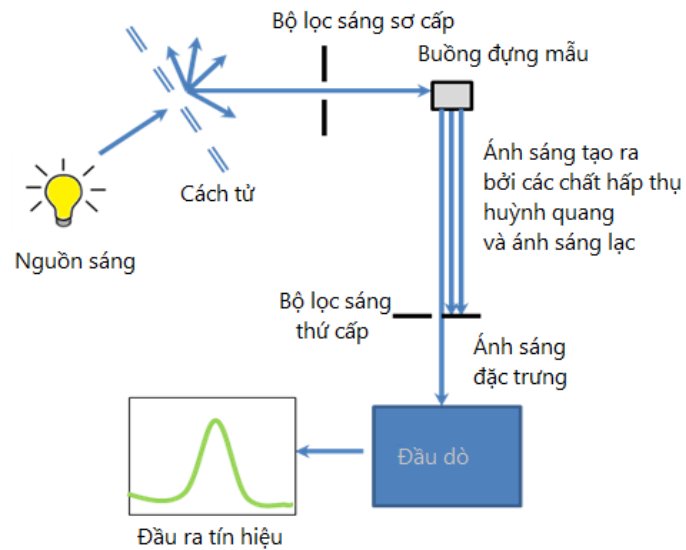
2.3.5 Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

TEM là một kỹ thuật hiển vi để tạo ảnh vi cấu trúc bên trong vật rắn nhờ sử dụng hệ thấu kính từ cho khả năng phóng đại từ vài trăm tới hàng triệu lần thông qua việc ứng dụng chùm điện tử có năng lượng cao (có thể từ vài chục kV tới vài trăm hoặc thậm chí trên 1000 kV) chiếu xuyên qua mẫu vật mỏng (không quá 200 nm). Kính hiển vi điện tử truyền qua có cấu trúc tương tự kính hiển vi quang học. Điểm khác biệt là người ta dùng chùm điện tử đơn sắc có năng lượng cao được phát ra từ súng điện tử thay cho chùm ánh sáng khả kiến và các thấu kính quang học cũng được thay thế bằng thấu kính điện từ. Hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (HR-TEM) không những cho phép quan sát ảnh vi cấu trúc của vật rắn mà còn có thể quan sát được sự tương phản của các lớp nguyên tử trong cấu trúc tinh thể của vật rắn. Đây là một trong những phương pháp nghiên cứu cho phép quan sát vi cấu trúc tới cấp độ nguyên tử. Các kết quả nghiên cứu của luận án được thực hiện tại phòng Hiển vi điện tử, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trên thiết bị JEM 2100 HSX: Jeol, Nhật Bản có thể phát: 200 kV; sợi đốt: LaB6; độ phân giải giữa hai điểm: 0,23 nm; độ phân giải giữa hai đường: 0,14 nm; độ phân giải cao khoảng 1 nm.



Hình 2. 2 Hệ HR-TEM (JEM 2100, HSX: Jeol, Japan)

2.3.6 Phương pháp phổ huỳnh quang



Hình 2. 3 Sơ đồ khối một hệ đo huỳnh quang thông thường

Phổ kích thích huỳnh quang (PLE) biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ phát quang ứng với một bức xạ xác định theo các bước sóng kích thích khác nhau. Kết quả phép đo phổ kích thích huỳnh quang cung cấp thông tin về vùng bước sóng nhạy huỳnh quang của vật liệu hay nói cách khác giúp nghiên cứu tìm ra vùng bước sóng kích thích cho hiệu suất huỳnh quang tối ưu tại vùng bước sóng phát xạ của vật liệu.

Phổ huỳnh quang hay phổ phát quang (PL) biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ ánh sáng phát quang ứng với một bức xạ kích thích xác định. Phổ PL cho phép nghiên cứu sự chuyển dời giữa các mức năng lượng điện tử có thể là các vạch hẹp hoặc dải rộng tùy thuộc vào tâm quang học và trường tinh thể.

Nguồn ánh sáng kích thích có thể là đèn thủy ngân, đèn xenon, hay các diod phát quang và lazer, ánh sáng phát ra từ mẫu đo gồm ánh sáng phản xạ và ánh sáng huỳnh quang. Sau khi che chắn ánh sáng phản xạ (ánh sáng kích thích), tín hiệu được đưa vào máy đơn sắc. Độ phân giải càng cao của phổ huỳnh quang càng giúp cho chúng ta xác định chính xác các quá trình vật lý quang học liên quan. Các nghiên cứu của luận án được thực hiện trên thiết bị NanoLog (Horiba Jobin Yvon), Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Đại học Bách Khoa Hà Nội.

2.3.7 Phương pháp xác định thời gian sống huỳnh quang

Khi một điện tử chuyển lên trạng thái kích thích, nó có xu hướng chuyển về các trạng thái có mức năng lượng thấp hơn. Thời gian sống của một mức kích thích được định nghĩa là giá trị nghịch đảo của xác suất phát xạ tự nhiên cho chuyển dời phát xạ đó. Ngay sau khi quá trình kích thích xảy ra, mật độ tích lũy điện tử ở trạng thái kích thích suy giảm theo thời gian. Nếu trong vật liệu chỉ có một tâm phát quang duy nhất, ta sẽ thu được đồ thị trong đó chỉ có một giá trị thời gian sống huỳnh quang, và phương trình có dạng như sau:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (2.1)$$

Trong công thức trên các kí hiệu I là cường độ huỳnh quang tại thời điểm t , I_0 cường độ bức xạ ngay khi ngừng kích thích, τ thời gian sống huỳnh quang.

Nếu trong vật liệu có hai tâm phát quang, ta sẽ thu được đồ thị trong đó có hai giá trị thời gian sống huỳnh quang, và phương trình có dạng như sau:

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (2.2)$$

Trong đó, I là cường độ huỳnh quang, các kí hiệu A_1 , A_2 là các hệ số, còn các kí hiệu τ_1 ; τ_2 : thời gian sống huỳnh quang từ các tâm khác nhau nằm trong vật liệu. Khi đó, thời gian sống trung bình được tính bằng công thức:

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (2.3)$$

Các thí nghiệm đo phổ huỳnh quang phân giải thời gian được thực hiện ở hệ đo Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer của Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

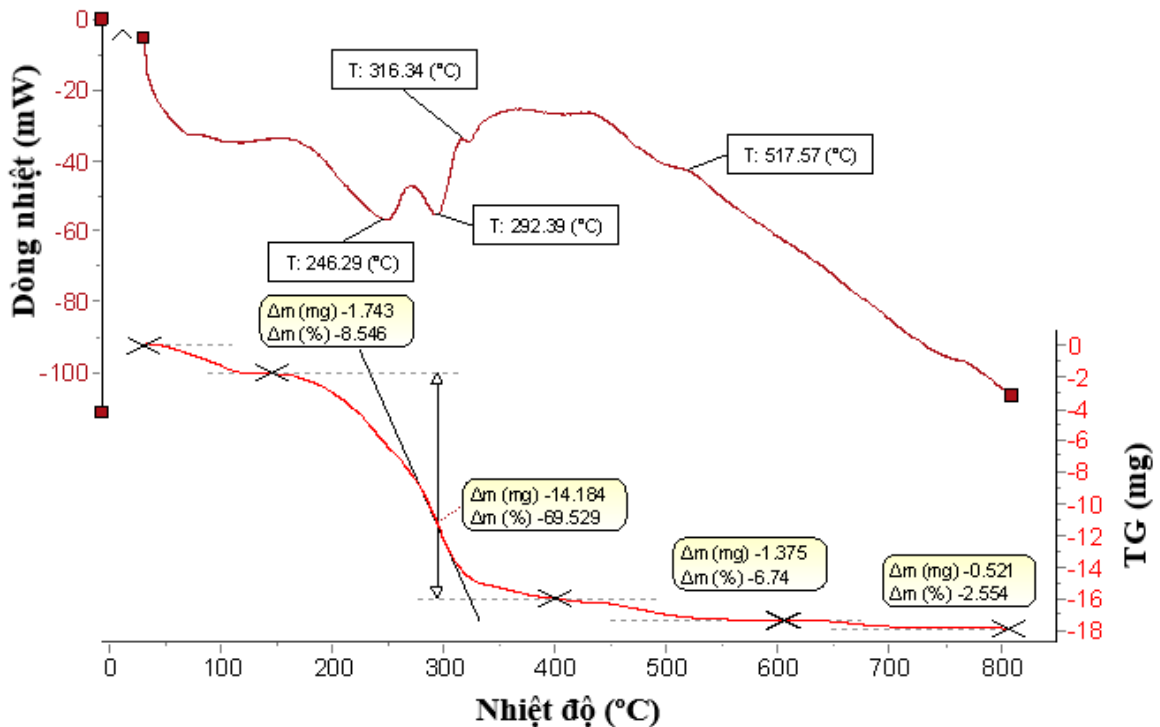
CHƯƠNG 3

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 $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$

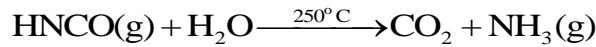
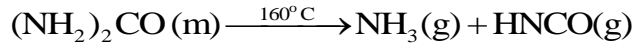
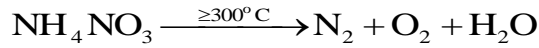
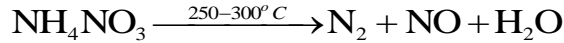
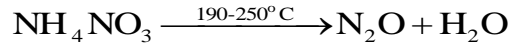
3.1.1 Kết quả phân tích nhiệt

Phân tích nhiệt mẫu tiền chất của vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$ để nghiên cứu sự biến đổi của mẫu theo nhiệt độ (Hình 3.1). Mẫu tiền chất của vật liệu được phân tích trong môi trường argon, khoảng nhiệt độ phân tích là từ nhiệt độ phòng đến 800°C với tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút.

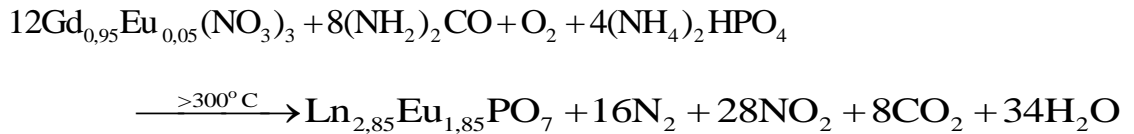


Hình 3. 1 Giản đồ phân tích nhiệt mẫu tiền chất của vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$

Trên đường cong TG có ba vùng giảm khối lượng. Lần giảm khối lượng thứ nhất xảy ra khi nhiệt độ dưới 150°C với độ giảm khối lượng 8,5% tương ứng với một hiệu ứng thu nhiệt ở nhiệt độ khoảng 100°C. Nguyên nhân giảm khối lượng này được giải thích là do quá trình bay hơi của nước hấp thụ, nước kết tinh. Sự suy giảm khối lượng ở vùng thứ hai xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 150 - 300°C với độ giảm khối lượng là 69,5%. Trong giai đoạn này có hai hiệu ứng thu nhiệt ở 246°C và 292°C được gán cho quá trình phân hủy các hợp chất như: NH_4NO_3 , $(NH_2)_2CO$ [59]...



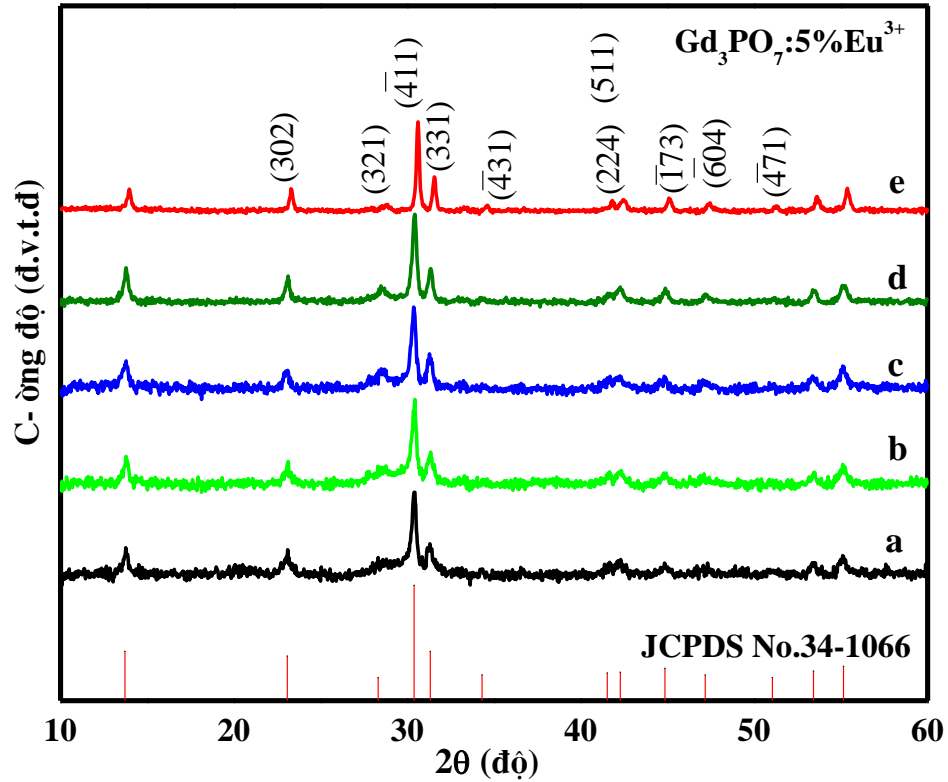
Vùng giảm khối lượng thứ 3 quan sát được trong khoảng nhiệt độ từ 300 đến 700°C với độ giảm khối lượng là 9,5%. Quan sát giản đồ phân tích nhiệt thấy có ba hiệu ứng tỏa nhiệt trong giai đoạn này ở 316°C, 369°C và 450°C. Điều này được giải thích là do phản ứng đốt cháy của nitrat, urea và oxy.



Ở nhiệt độ trên 700°C, khối lượng hầu như không thay đổi và không có các hiệu ứng nhiệt xảy ra, có nghĩa là không có phản ứng hóa học xảy ra trong giai đoạn này. Điều này cũng có nghĩa là tinh thể đã được hình thành và vật liệu tương đối ổn định. Vì vậy, khoảng nhiệt độ được lựa chọn để tổng hợp vật liệu là 500 đến 900°C. Vật liệu sau khi tổng hợp được nghiên cứu cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.

3.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc của vật liệu

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 900°C 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 với thông số nhóm không gian C_m ; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 107,5^\circ$; $\gamma = 90^\circ$. Kết quả này cho thấy, quá trình pha tạp 5 mol% ion Eu^{3+} không làm ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể vật liệu Gd_3PO_7 . Một vài đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở $2\theta = 23,27^\circ, 28,45^\circ, 30,37^\circ, 31,41^\circ, 34,37^\circ, 41,62^\circ, 42,36^\circ, 44,88^\circ$ và $47,25^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng (302), (321), ($\bar{4}11$), (331), ($\bar{4}31$), (224), (511), ($\bar{1}73$) và ($\bar{6}04$). Kết quả này phù hợp với công bố của Ye Jin [12, 58].



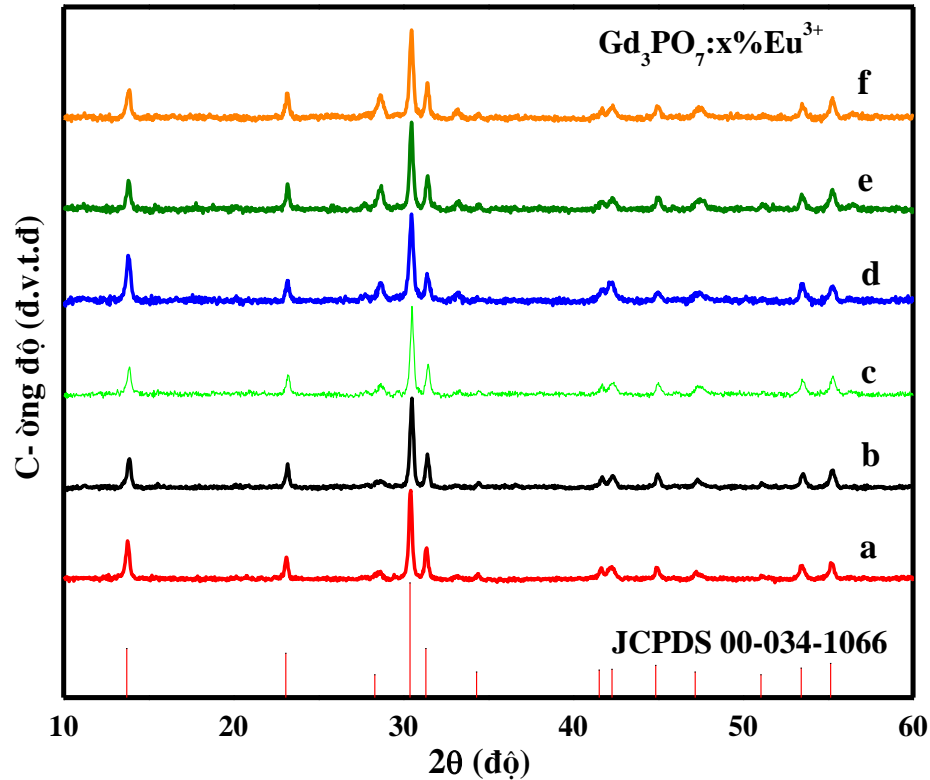
Hình 3.2. Giảm độ nhiễu xạ tia X của $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau: 500°C(a), 600°C(b), 700°C(d), 800°C(d), 900°C(e)

Bảng 3. 1 Hằng số mạng và kích thước trung bình của các hạt vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau.

Vật liệu	Hằng số mạng			β (rad)	D (nm)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)		
$Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ nung ở 500°C	12,024	15,601	13,887	0,00797	18
$Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ nung ở 600°C	12,026	15,606	13,883	0,00766	18
$Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ nung ở 700°C	12,022	15,602	13,881	0,00760	19
$Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ nung ở 800°C	12,025	15,603	13,886	0,00593	24
$Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ nung ở 900°C	12,025	15,602	13,883	0,00560	25

Có thể thấy rằng, vật liệu đã được hình thành ngay ở nhiệt độ 500°C nhưng tín hiệu yếu, vạch nhiễu xạ rộng. Tuy nhiên, khi nhiệt độ nung tăng từ 600 đến 900°C, các đỉnh nhiễu xạ trở nên hẹp chứng tỏ tinh thể ngày càng có sự hoàn thiện. Bên cạnh đó, độ rộng của vạch nhiễu xạ cực đại giảm (Bảng 3.1) đồng nghĩa với kích thước tinh thể trung bình tăng. Theo kết quả tính toán, kích thước tinh thể trung bình của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ tăng trong khoảng 18 nm đến 25 nm khi nhiệt độ nung tăng từ 500°C đến 900°C (Bảng 3.1). Như vậy, khi nhiệt độ nung tăng lên, kích thước tinh thể trung bình cũng có xu hướng tăng lên. Hiện tượng này là do khi tăng nhiệt độ nung, các hạt có xu hướng kết tập lại. Tuy nhiên, sự thay đổi về nhiệt này chưa đủ gây ra những thay đổi lớn. Kết quả này phù hợp với kết quả thu được từ phương pháp phân tích nhiệt.

3.1.3 Ảnh hưởng của nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} đến cấu trúc của vật liệu



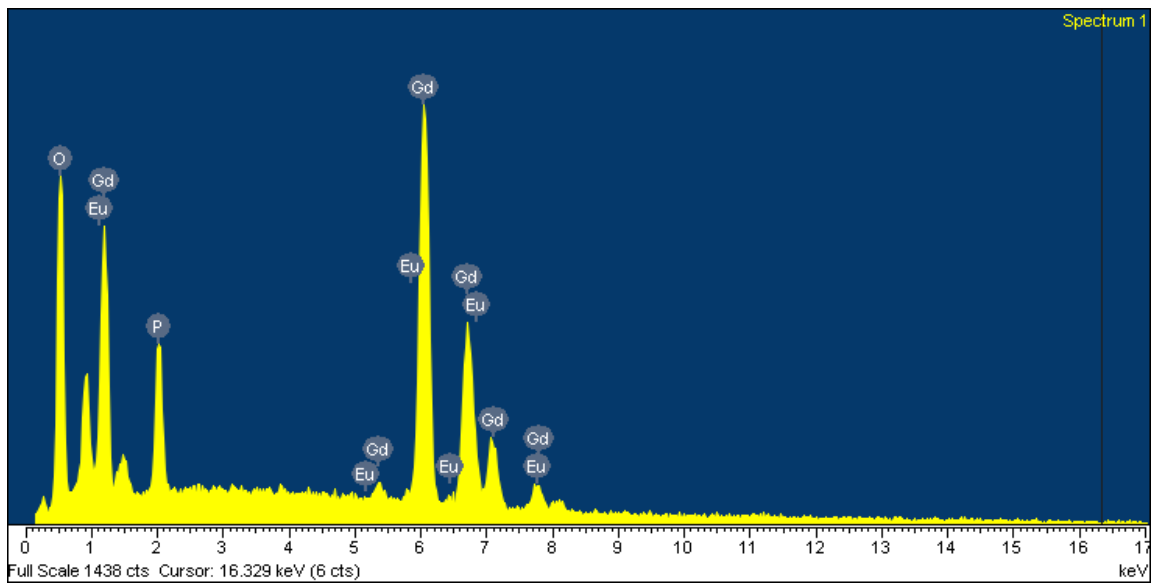
Hình 3.3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $Gd_3PO_7: x\% Eu^{3+}$ ở 900°C ($x=0,1(a)$, 1(b), 3(c), 5(d), 7(e), 9(f))

Giản đồ nhiễu xạ tia X của 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 cho thấy: tất cả các vật liệu nhận được đều đơn pha, không ghi nhận sự xuất hiện pha tạp. Tất cả các đỉnh nhiễu xạ đều phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS 34 – 1066 của vật liệu Gd_3PO_7 . Kích thước tinh thể trung

ình của các mẫu vật liệu $Gd_3PO_7:x\%Eu^{3+}$ với $x = 0, 1, 3, 5, 7, 9$ lần lượt là 24, 24, 25, 24, 25 và 26 nm. Rõ ràng là kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu hầu như không có sự thay đổi đáng kể. Điều này được giải thích là do bán kính của ion Eu^{3+} (1,21 Å) không có sự chênh lệch lớn so với bán kính của ion Gd^{3+} (1,19 Å) [60, 61]. Hơn nữa, sự tương đồng về cấu hình điện tử đóng vai trò quan trọng trong việc hạn chế hình thành pha tạp, ổn định cấu trúc tinh thể trong các mẫu vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$.

3.1.4 Kết quả phân tích EDX

Mẫu vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ được tiến hành phân tích EDX để xác định thành phần hóa học của vật liệu.



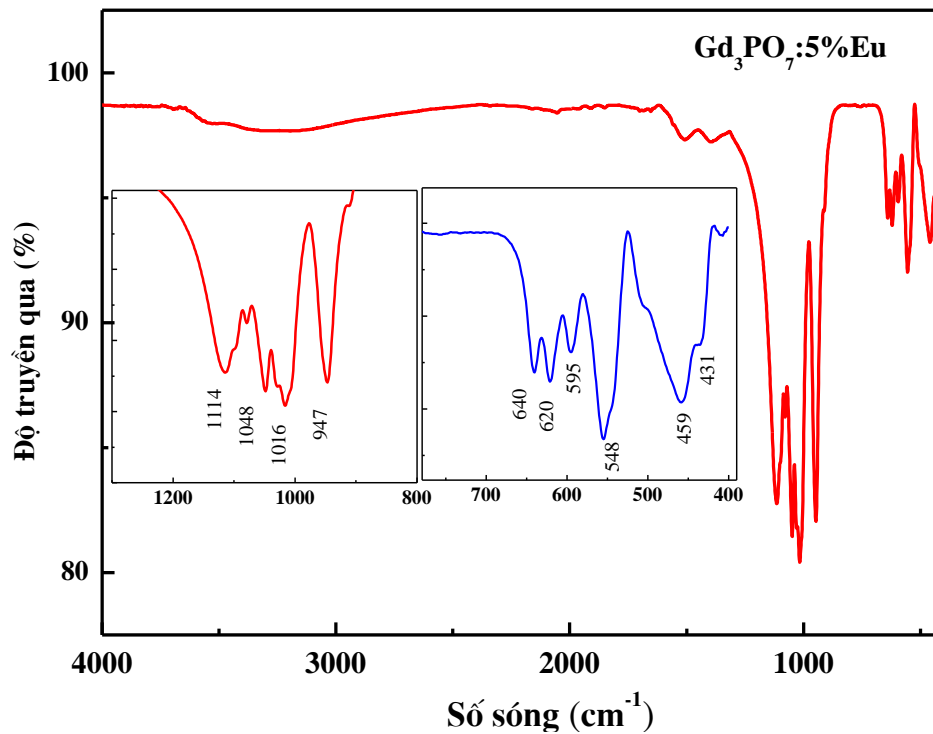
Hình 3. 4 Kết quả phân tích EDX của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$

Kết quả phân tích EDX của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ được thể hiện ở Hình 3.4. Phép đo EDX được thực hiện ở ba vị trí khác nhau và lấy giá trị trung bình (kết quả trình bày ở Bảng 3.2). 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. Tỷ 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.

Bảng 3. 2 Tỷ lệ phần trăm khối lượng và phần trăm mol nguyên tử của các nguyên tố trong mẫu vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$

Nguyên tố	Gd		Eu		O		P	
	Khối lượng (%)	Mol nguyên tử (%)	Khối lượng (%)	Mol nguyên tử (%)	Khối lượng (%)	Mol nguyên tử (%)	Khối lượng (%)	Mol nguyên tử (%)
Vị trí 1	72,18	25,08	3,76	1,35	18,93	64,54	5,13	9,03
Vị trí 2	73,06	26,04	3,75	1,38	18,15	63,48	5,04	9,10
Vị trí 3	72,46	25,29	3,69	1,33	18,83	64,51	5,02	8,87
Trung bình	72,57	25,47	3,73	1,35	18,64	64,18	5,06	9,00

3.1.5 Kết quả phân tích phổ hồng ngoại

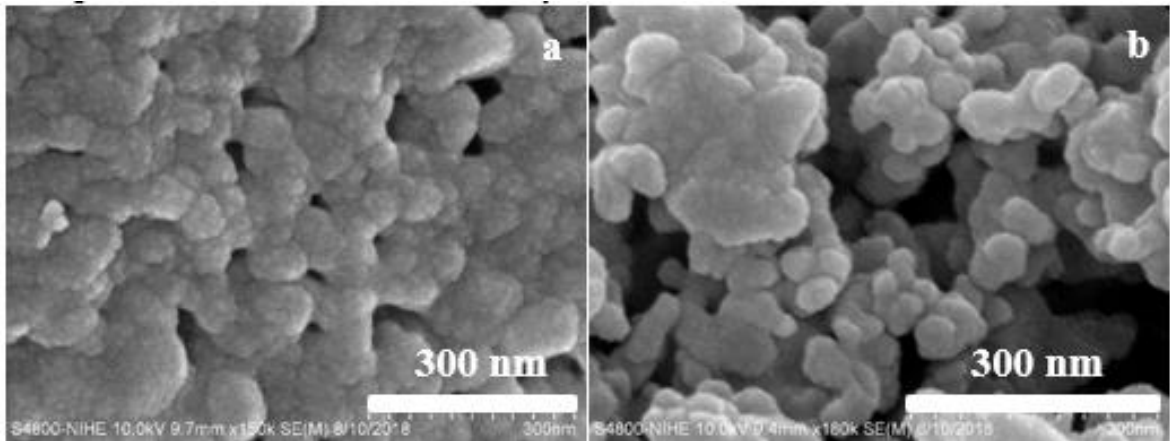


Hình 3. 5 Phổ hồng ngoại của vật liệu $Gd_3PO_7: 5\% Eu^{3+}$

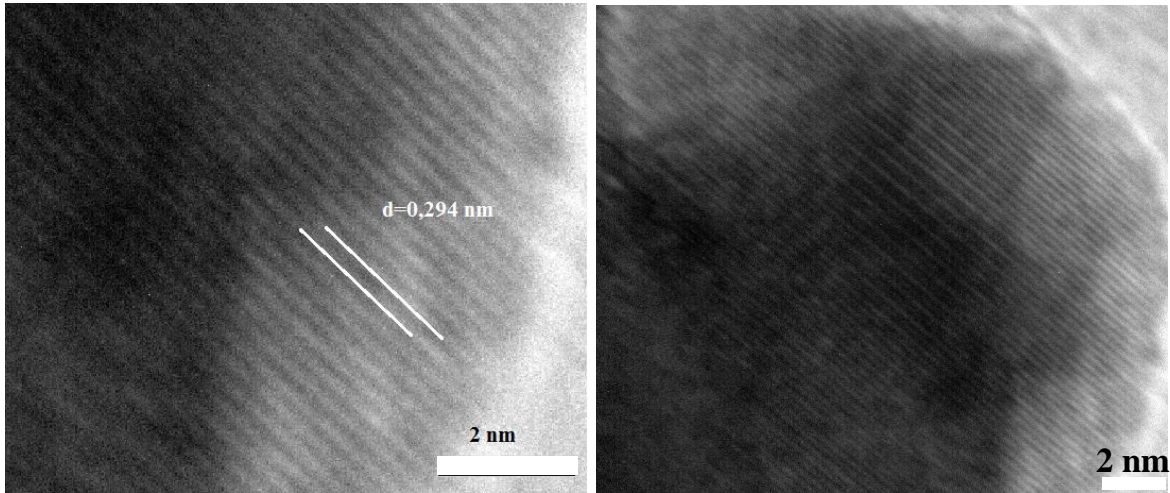
Kết quả phổ hồng ngoại của vật liệu $Gd_3PO_7: 5\% Eu^{3+}$ được trình bày ở Hình 3.5 làm sáng tỏ thêm về thành phần hóa học, các liên kết tồn tại trong vật liệu. Vùng hấp thụ từ 900 đến 1200 cm^{-1} là tín hiệu dao động của nhóm PO_4^{3-} . Trong đó, tín hiệu ở 947 cm^{-1} là dao động giãn đối xứng của liên kết P-O [62, 63], tín hiệu ở 1048 và 1114 cm^{-1} là dao động giãn bất đối xứng của liên kết P-O. Thêm vào đó, các tín hiệu ở 554 và 620 cm^{-1} được gán cho tín hiệu dao động uốn bất đối xứng và tín hiệu hấp thụ ở 459 cm^{-1} là tín hiệu đặc trưng của dao động uốn đối xứng của liên kết P-O trong nhóm PO_4^{3-} . Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Pramod Halappa năm 2018 [63]. Ngoài ra, quan sát vùng số sóng thấp, dao động ở quanh vùng 459 và 548 cm^{-1} , đây là tín hiệu dao động đặc trưng của liên kết Gd-O trong sự hình thành pha Gd_2O_3 [64]. Như vậy, kết quả phổ hồng ngoại cho thấy trong thành phần của vật liệu có sự tồn tại các liên kết đặc trưng của $GdPO_4$ và Gd_2O_3 . Điều này phù hợp với cấu trúc của vật liệu Gd_3PO_7 . Vì thế, thông qua kết quả của phương pháp nhiễu xạ tia X và phương pháp phổ hồng ngoại, có thể khẳng định rằng vật liệu Gd_3PO_7 đã được tổng hợp thành công.

3.1.6 Kết quả phân tích ảnh SEM và HR-TEM

Ảnh SEM của hai mẫu vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ (Hình 3.6) cho thấy hạt vật liệu có dạng tựa cầu khi nung ở 500 và 900°C, có kích thước khá đồng đều, kích thước của hạt vật liệu là khoảng 20-30 nm. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả tính toán kích thước hạt từ phương pháp nhiễu xạ tia X của vật liệu.



Hình 3. 6 Ảnh SEM của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ nung ở 500°C(a) và 900°C(b)



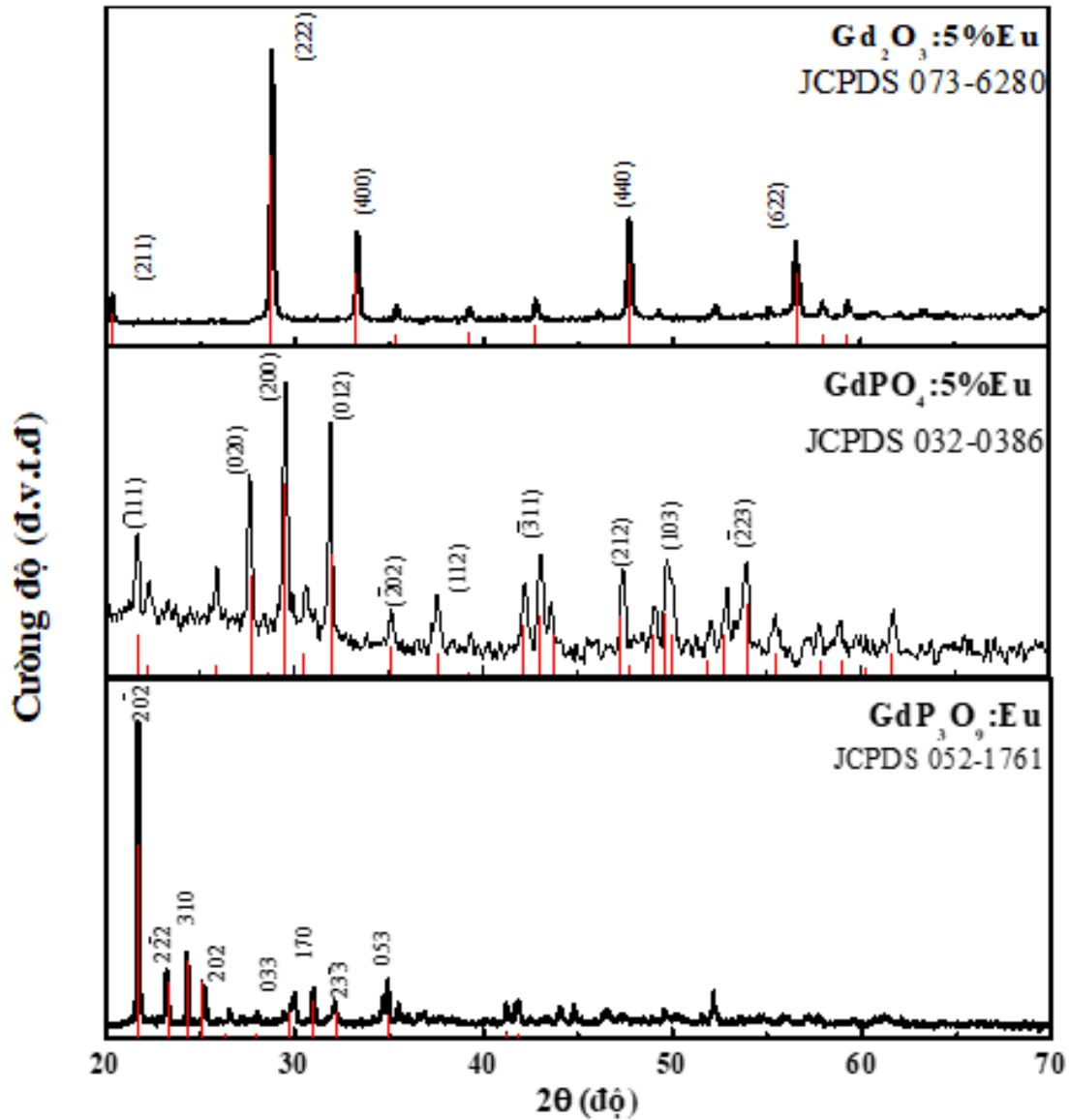
Hình 3. 7 Ảnh HR-TEM của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ được nung ở 900°C .

Ảnh HR-TEM của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 900°C (Hình 3.7) cho thấy khoảng cách giữa mặt phẳng không gian tán xạ (d) đo được là 2,94 Å tương ứng với mặt phẳng mạng ($\bar{4}11$). Mặt phẳng ($\bar{4}11$) được quan sát thấy chiếm đa số trong ảnh HR-TEM. Điều này cũng phù hợp với kết quả nhiễu xạ tia X khi cường độ của đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 30,37^\circ$ là mạnh nhất.

3.2. Cấu trúc của các loại vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{GdP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$

Ba loại vật liệu khác trong hệ mạng nền $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ là $\text{Gd}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}$, $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}$ và $\text{GdP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}$ cũng được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng nổ ở nhiệt độ 900°C (sử dụng urea làm nhiên liệu) nhằm mục đích so sánh tính chất với vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ trong hệ mạng nền $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Các vật liệu sau khi tổng hợp cũng được nghiên cứu cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của ba loại vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}$, $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}$ và $\text{GdP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}$ 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. Vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}$ có cấu trúc tinh thể cubic, các vạch nhiễu xạ hoàn toàn phù hợp với thể chuẩn JCPDS 073-6280. Một vài đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở $2\theta = 20,3^\circ, 28,7^\circ, 33,3^\circ, 47,7^\circ, 56,5^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng (211), (222), (400), (440) và (622). Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Li QingBei (2011) [65]. Vật liệu $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}$ có cấu trúc tinh thể monoclinic. Tất cả các đỉnh nhiễu xạ đều phù hợp với thể chuẩn JCPDS 32-0386. Một số đỉnh nhiễu xạ quan sát được ở $2\theta = 21,63^\circ, 25,90^\circ, 27,56^\circ, 29,55^\circ, 31,90^\circ, 35,10^\circ, 37,52^\circ, 43,09^\circ, 47,42^\circ$ và $49,59^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng ($\bar{1}11$), (020), (200), (120), (012), ($\bar{2}02$), (112), ($\bar{3}11$), (212), và (103). Kết

quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu của T.T.D.Hien năm 2018 [20] và Vineet Kumar năm 2014 [66].



Hình 3. 8 Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu $Gd_2O_3:5\%Eu$, $GdPO_4:5\%Eu$ và $GdP_3O_9:5\%Eu$

Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $GdP_3O_9:5\%Eu$ (Hình 3.8) cũng cho thấy vật liệu ghi nhận được là đơn pha GdP_3O_9 , tất cả các vạch nhiễu xạ đều phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS 052-1761, vật liệu thu được có cấu trúc pha orthorhombic. Các vạch nhiễu xạ hẹp, sắc nét, chất lượng tinh thể tốt. Kích thước hạt trung bình của ba loại vật liệu nằm trong khoảng 28 nm đến 33 nm (Bảng 3.3). Kết quả này cũng cho thấy, các loại vật liệu $Gd_2O_3:5\%Eu$, $GdPO_4:5\%Eu$ và $GdP_3O_9:5\%Eu$ đã được tổng hợp thành công

bằng phương pháp phản ứng nổ, các hạt thu được có kích cỡ nm, chất lượng tốt, là cơ sở tin cậy cho các nghiên cứu tiếp theo trong luận án.

Bảng 3. 3 Hằng số mạng và kích thước hạt trung bình của các bốn vật liệu trong hệ mạng nền $Gd_2O_3-P_2O_5$

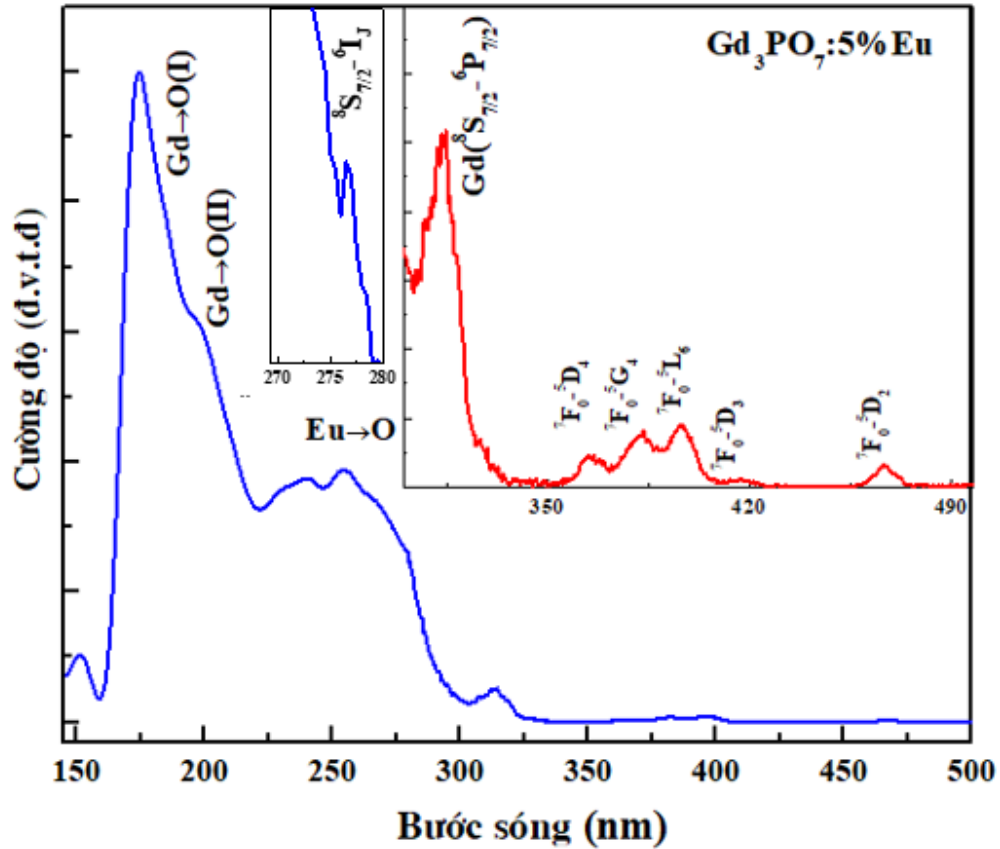
Vật liệu	Hằng số mạng			D (nm)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
$Gd_2O_3:5\%Eu$	10,79	10,79	10,79	28
$GdPO_4:5\%Eu$	6,653	6,845	6,334	30
$GdP_3O_9:5\%Eu$	8,463	11,061	7,192	33
$Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$	12,025	15,602	13,883	25

3.3. Tính chất quang của vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$

Tính chất quang của vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$ được nghiên cứu bằng phương pháp phổ huỳnh quang, nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ion pha tạp, nhiệt độ nung mẫu đến tính chất quang nhằm tìm ra điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu.

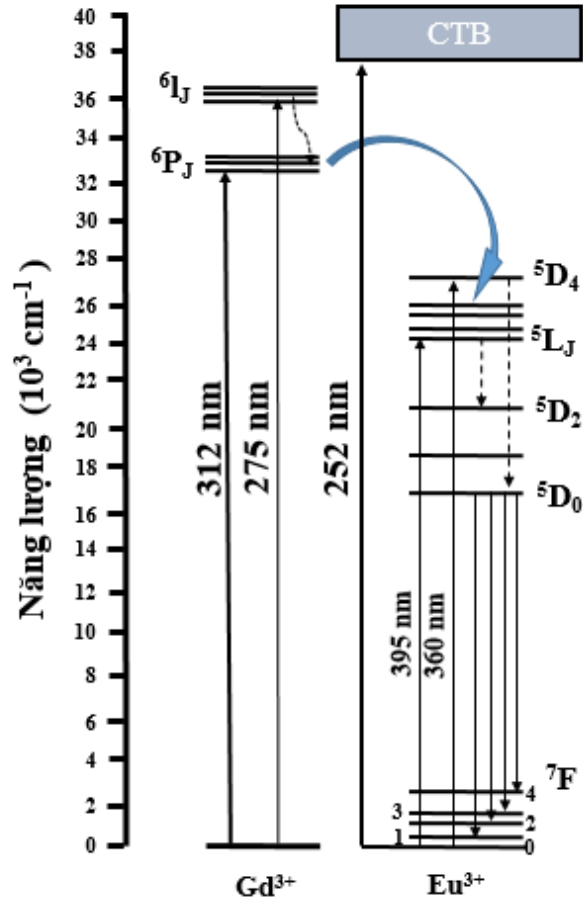
3.3.1 Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$

Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ được trình bày ở Hình 3.9 tương 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-} . Trong mạng nền Gd_3PO_7 tồn tại 2 dạng liên kết Gd-O, một là tồn tại trong $GdPO_x$, hai là tồn tại dạng Gd-O-Gd [13]. Vì vậy, tín hiệu hấp thụ quanh 200 nm là vùng truyền điện 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+} do năng lượng điện tử chuyển dời từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích. Cụ thể là các chuyển dời ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ở 362 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$ ở 382 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ở 393 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ ở 413 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ở 465 nm [67].



Hình 3. 9 Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$

Ngoài các vạch kích thích đặc trưng của ion Eu^{3+} nêu trên, phổ kích thích huỳnh quang Hình 3.9 còn cho thấy tín hiệu hấp thụ ở 300-320 nm là chuyển dời $^8S_{7/2} - ^6P_J$ của ion Gd^{3+} , tín hiệu hấp thụ ở 275 nm được biết đến là chuyển dời $^8S_{7/2} - ^6I_J$ của Gd^{3+} . Xác suất phục hồi đa phonon từ 6I_J về 6P_J là rất nhỏ [23]. Bên cạnh đó, các mức kích thích 6I_J và 6P_J lại bị chồng chập với vùng CTB giữa O-Eu [66]. Do đó, năng lượng từ mức 6I_J của ion Gd^{3+} có thể được truyền sang ion Eu^{3+} [68]. Quá trình truyền năng lượng còn có thể xảy ra bằng cách di chuyển năng lượng ở các mức 6I_J về 6P_J của ion Gd^{3+} sang ion Eu^{3+} . Hiện tượng này được giải thích do khoảng cách giữa các ion Gd^{3+} rất gần nhau trong mạng tinh thể nên năng lượng kích thích sẽ di chuyển qua các ion Gd^{3+} lân cận và cuối cùng bị ion Eu^{3+} bắt giữ. Như vậy, trong vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$, ion Gd^{3+} đóng vai trò là ion tăng nhạy cho tâm phát quang Eu^{3+} . Quá trình truyền năng lượng này được ở sơ đồ Hình 3.10.

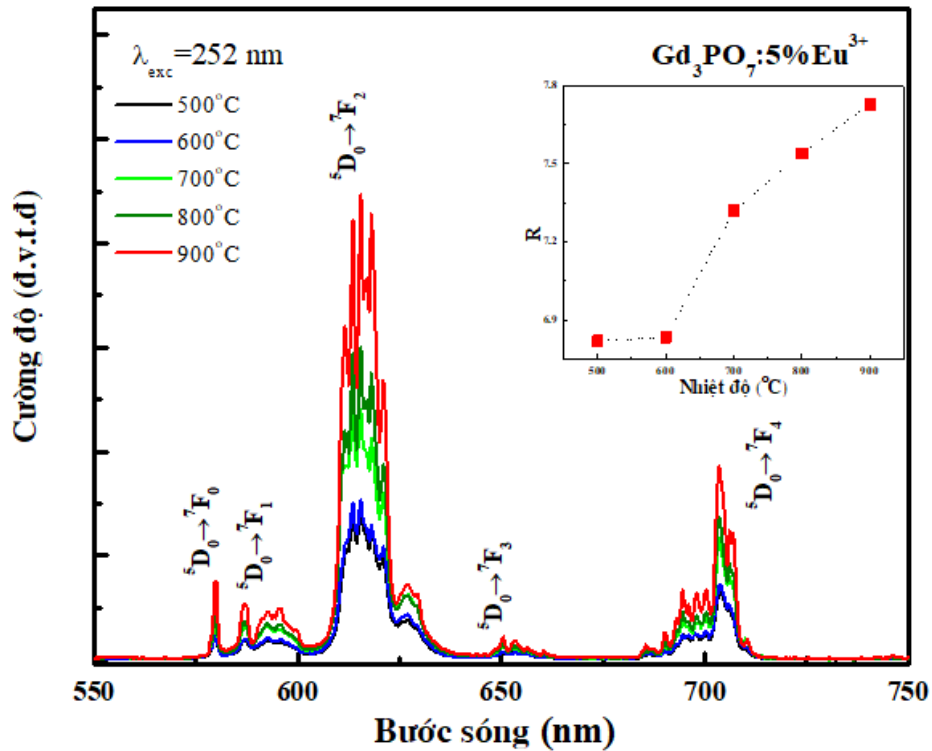


Hình 3. 10 Sơ đồ mức năng lượng của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ với các cơ chế kích thích, truyền năng lượng và chuyển dời phát xạ

3.3.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp đến tính chất quang của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$

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: dưới bước sóng kích thích 252 nm, phổ huỳnh quang của tất cả các mẫu đều có hình dạng tương tự nhau, vị trí cực đại, độ rộng phổ của các dải phát xạ không thay đổi nhiều và đều thể hiện đầy đủ các chuyển dời đặc trưng $^5D_0 - ^7F_J$ ($J = 0 - 4$) của ion Eu^{3+} . Cụ thể là chuyển dời $^5D_0 - ^7F_0$ tại 579 nm, chuyển dời lưỡng cực từ $^5D_0 - ^7F_1$ tại 594 nm, chuyển dời lưỡng cực điện $^5D_0 - ^7F_2$ tại 615 nm, bên cạnh đó còn quan sát thấy 2 chuyển dời $^5D_0 - ^7F_3$ tại 650 nm và $^5D_0 - ^7F_4$ ở quanh vùng 703 nm [58, 69]. Trong đó, chuyển dời $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ có cường độ mạnh nhất. Về huỳnh quang của ion Eu^{3+} , chuyển dời $^5D_0 - ^7F_1$ là chuyển dời lưỡng cực từ cho phép vì thỏa mãn qui tắc lọc lựa $\Delta J = 1$. Cường độ của chuyển dời này không phụ thuộc nền. Do đó, chuyển dời phát xạ $^5D_0 - ^7F_1$ thường được xem là tiêu chuẩn nội để đánh giá

độ lớn của các chuyển dời phát xạ khác trong phổ huỳnh quang. Chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_2$ là chuyển dời lưỡng cực điện cho phép và cường độ của nó nhạy sự đối xứng định xứ quanh các ion Eu^{3+} [70]. Phổ huỳnh quang ở Hình 3.11 chỉ ra rằng chuyển dời lưỡng cực điện ${}^5D_0 - {}^7F_2$ có cường độ trội hơn so với các chuyển dời còn lại. Vì thế, ion Eu^{3+} chiếm các vị trí tâm đối xứng không đảo trong mạng nền Gd_3PO_7 . Kết quả này phù hợp với công bố của Ye Jin năm 2013 [58].



Hình 3.11 Phổ huỳnh quang của các mẫu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau

Gọi R là tỉ số tích phân cường độ huỳnh quang của chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_2$ và chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_1$ (công thức 3.1), $\beta_{\text{exp}}({}^5D_0 - {}^7F_2)$ là tỉ số phân nhánh thực nghiệm của chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_2$ được xác định bằng tỉ số tích phân cường độ huỳnh quang của chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_2$ và tích phân cường độ của toàn dải phát xạ trong phổ huỳnh quang (công thức 3.2).

$$R = \frac{\int I_{{}^5D_0 - {}^7F_2}}{\int I_{{}^5D_0 - {}^7F_1}} \quad (3.1)$$

$$\beta_{exp} = \frac{\int I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)}{\sum_{J=0-4} \int I(^5D_0 \rightarrow ^7F_J)} \quad (3.2)$$

Độ lớn giá trị R cho biết thông tin của môi trường vị trí tâm Eu^{3+} chiếm giữ, độ đồng hóa trị giữa ion Eu^{3+} với các ligand. Trong đó:

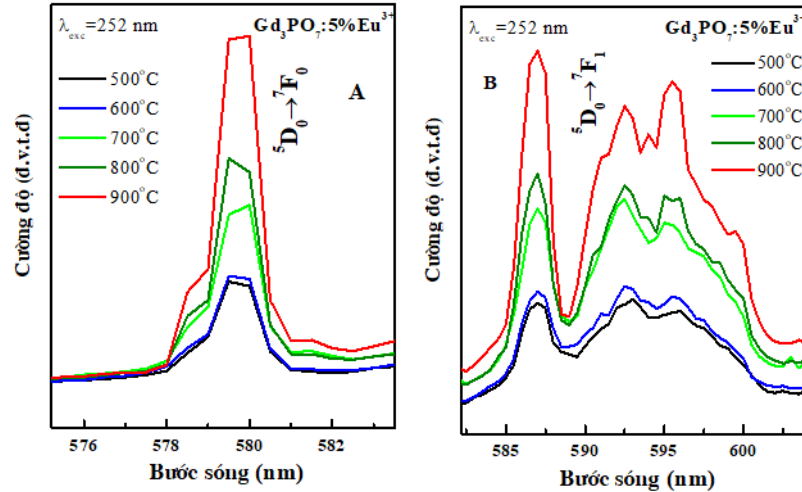
+ Khi $R \leq 1$: Độ bất đối xứng của trường ligand thấp (tâm đảo) [71].

+ Khi $R \gg 1$: Độ bất đối xứng của trường ligand cao. Giá trị R có thể đạt đến vài trăm đơn vị trong một số trường hợp (siêu nhạy) [71]. Vì thế, ion Eu^{3+} được sử dụng làm đầu dò quang học để đánh giá về cấu trúc của môi trường cục bộ tại vị trí chúng chiếm giữ [41, 72]. Bên cạnh đó, giá trị R và β_{exp} của chuyển dời $^5D_0 - ^7F_2$ luôn được quan tâm để nghiên cứu ứng dụng tính chất phát xạ đỏ của vật liệu pha tạp ion Eu^{3+} .

Bảng 3. 4 Giá trị tỉ số phân nhánh β_{exp} ($^5D_0 - ^7F_2$) và tỉ số R của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở các nhiệt độ khác nhau

Mẫu vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	β_{exp} (%) $^5D_0 - ^7F_2$	R
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 500°C	67,85	6,89
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 600°C	67,88	6,91
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 700°C	69,15	7,32
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 800°C	70,68	7,54
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 900°C	71,42	7,73

Kết quả tính toán ở Bảng 3.4 cho thấy giá trị R và β_{exp} của chuyển dời $^5D_0 - ^7F_2$ tăng khi nhiệt độ nung tăng từ 500°C đến 900°C . Kết quả này chứng tỏ 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 [73]. Vì vậy, chúng tôi chọn nhiệt độ 900°C để tổng hợp vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ trong các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3. 12 Phổ huỳnh quang ứng với các chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_0$ (A) và ${}^5D_0 - {}^7F_1$ (B) của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$

Đối với chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_0$ của ion Eu^{3+} ($J = J' = 0$), theo lý thuyết Judd-Ofelt, đây là các mức không suy biến và là chuyển dời bị cấm [53, 54, 71]. Nhưng thực nghiệm ở phổ huỳnh quang của các mẫu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ (Hình 3.11) vẫn thu được phát xạ của chuyển dời này. Hiện tượng này là do hiệu ứng trộn số lượng tử J , nghĩa là có sự pha trộn hàm sóng giữa $J = 0$ và $J = 2$.

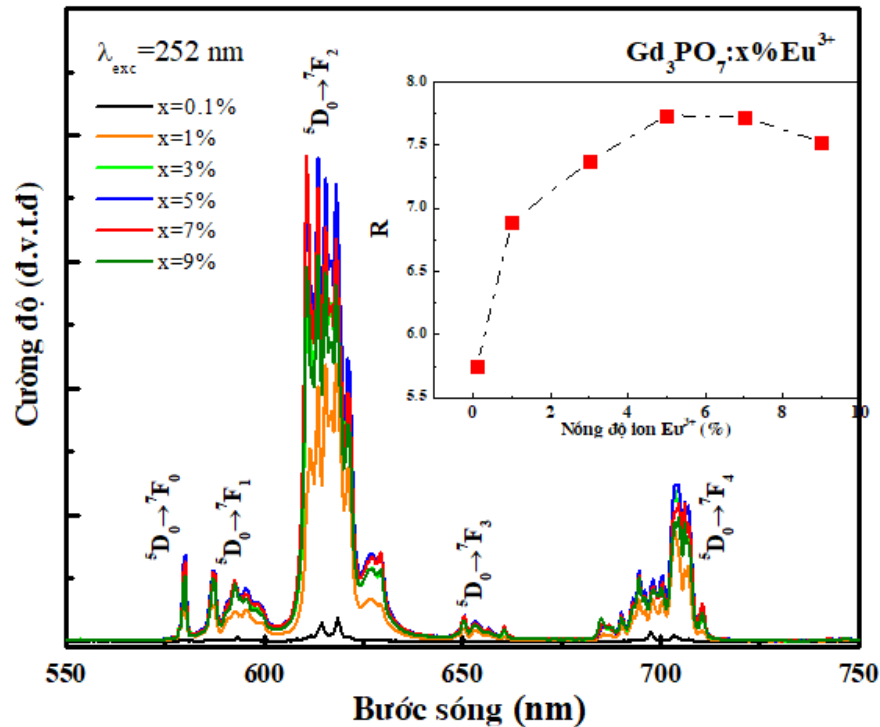
Dải phát quang chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_0$ cũng chỉ ra sự sai khác về vị trí của ion Eu^{3+} trong vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$. Theo lý thuyết Judd-Ofelt, chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_0$ chỉ có một đỉnh duy nhất trên phổ phát quang do nó không bị tách mức trong trường tinh thể đối với bất kỳ vị trí đối xứng nào [52]. Tuy nhiên, 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, chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_1$ là chuyển dời có số lượng tử $J = 1$ do đó sẽ tồn tại tối đa 3 đỉnh phát quang ($2J+1$) khi ion Eu^{3+} nằm trong trường tinh thể. Tuy nhiên, 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 .

Với ion Eu^{3+} , sự tách mức năng lượng từ 7F_0 đến 7F_2 là khoảng 960 cm^{-1} đối với vật liệu có nền là Gd_3PO_7 , số hạng bậc 2 trong khai triển trường tinh thể B_{20} (công thức 3.3) sẽ đánh giá được cường độ của các chuyển dời cấm ${}^5D_0 - {}^7F_0$ và ${}^5D_0 - {}^7F_3$ [73].

$$\frac{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_0)}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)} = \frac{4B_{20}^2}{75\Delta_{20}^2} \quad (3.3)$$

Trong đó, B_{20} là thông số trường tinh thể bậc 2, Δ_{20} (cm^{-1}) là khoảng cách năng lượng từ mức 7F_0 đến 7F_2 , $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_0)$ và $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ là cường độ tích phân của các chuyển dời $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ và $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Dựa vào phổ huỳnh quang Hình 3.11 và công thức 3.3, chúng tôi tính được giá trị thông số B_{20} của các mẫu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ 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 $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ có trị số khá lớn, tương đương với vật liệu KABTE (766-842 cm^{-1}) [73]. Đây chính là nguyên nhân dẫn đến sự xuất hiện của chuyển dời $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ trong phổ phát xạ của $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ mặc dù chuyển dời này cũng bị cấm bởi lý thuyết Judd-Ofelt. Tuy nhiên, trường tinh thể trong vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ yếu hơn so với các vật liệu khác đã được nghiên cứu như $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1365 cm^{-1}) [74] hay $\text{Ca}(\text{PO}_3):\text{Eu}^{3+}$ (1600 cm^{-1}) [75].

3.3.3 Ảnh hưởng của nồng độ ion pha tạp đến tính chất quang của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$



Hình 3.13 Phổ huỳnh quang của các mẫu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 900°C

Có thể nhận thấy rằng, cường độ huỳnh quang tăng lên đáng kể khi nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} tăng từ 1 đến 5 mol% và có dấu hiệu bão hòa khi nồng độ Eu^{3+} là 7 mol%, sau đó bị suy giảm khi nồng độ ion này đạt 9 mol% (Hình 3.13). Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} thì cường độ phát quang lại giảm dần. Như vậy, hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ xảy ra khi nồng độ ion Eu^{3+} lớn hơn 5 mol%. Vì thế, trong nghiên cứu này, nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} tối ưu là 5 mol%. Để tìm hiểu cơ chế dập tắt huỳnh quang theo nồng độ, chúng tôi tính khoảng cách tới hạn giữa các tâm phát quang Eu^{3+} được tính theo công thức Blasse (công thức 1.1) [51, 63]: Đối với mạng tinh thể của Gd_3PO_7 , $N = 4$ [63], $V = 2605,37 \text{ \AA}^3$, $X_c = 5 \text{ mol\%}$. Trong nghiên cứu này, giá trị R_c tính toán được là $6,039 \text{ \AA}$. Một số công trình nghiên cứu đã sử dụng phương pháp Dexter để nghiên cứu cơ chế tương tác giữa các ion đất hiếm. Mối liên hệ giữa cường độ phát xạ và nồng độ ion kích hoạt được mô tả theo phương trình sau [63]:

$$\frac{I}{x} = \frac{k}{\beta x^3} \quad (3.4)$$

Trong đó: I là tổng cường độ huỳnh quang, x là nồng độ ion pha tạp, k và β là các hằng số với cùng điều kiện kích thích. Từ phương trình (3.4), giá trị Q có thể được xác định bằng phương trình sau thông qua phương pháp đồ thị [23]:

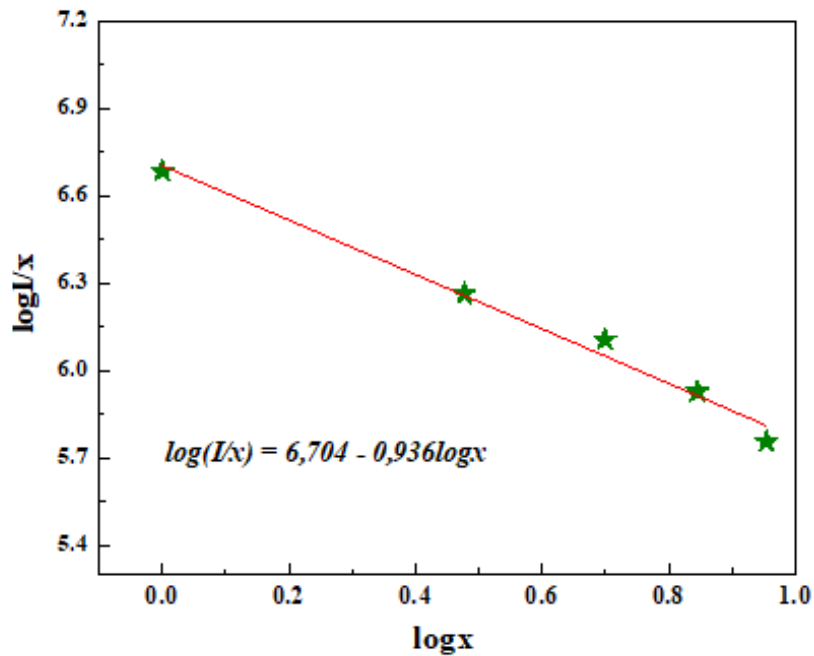
$$\log \frac{I}{x} = A - \frac{Q}{3} \log x \quad (3.5)$$

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa $\log \frac{I}{x}$ và $\log x$ là một đường thẳng có hệ số góc là $-\frac{Q}{3}$, với Q có thể nhận các giá trị 3, 6, 8 hoặc 10 tương ứng với tương tác trao đổi, tương tác lưỡng cực-lưỡng cực (d-d), lưỡng cực-tứ cực (d-q) và tứ cực-tứ cực (q-q) [63, 76].

Hình 3.14 là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\log(I/x)$ theo $\log x$ của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x = 1, 3, 5, 7, 9$) với các số liệu trình bày ở Bảng 3.5. 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 do nồng độ của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$.

Bảng 3. 5 Các giá trị $\log(I/x)$ và $\log x$ của các mẫu vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$

Vật liệu	Tổng cường độ	$\log(I/x)$	$\log x$
Gd ₃ PO ₇ :1%Eu	4852885	6,686	0
Gd ₃ PO ₇ :3%Eu	5504870	6,263	0,477
Gd ₃ PO ₇ :5%Eu	6380740	6,106	0,699
Gd ₃ PO ₇ :7%Eu	5927555	5,928	0,845
Gd ₃ PO ₇ :9%Eu	5136109	5,756	0,954



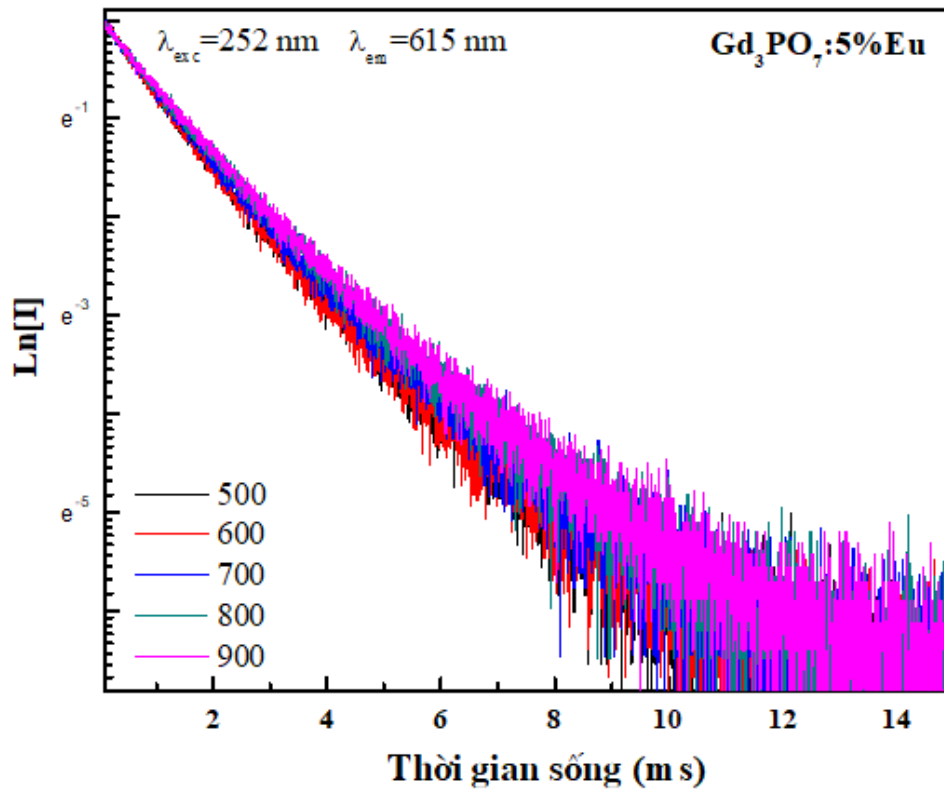
Hình 3. 14 Sự phụ thuộc của $\log(I/x)$ theo $\log x$ của vật liệu Gd₃PO₇:x%Eu³⁺

Để đánh giá hiệu suất huỳnh quang của dải phát xạ đỏ và độ bất đối xứng của trường tinh thể mà ion Eu³⁺ chiếm giữ đối với các mẫu có nồng độ ion pha tạp khác nhau, chúng tôi tính các giá trị $\beta_{\text{exp}}(^5D_0 - ^7F_2)$ (công thức 3.2) và R (công thức 3.1). Kết quả được trình bày ở Bảng 3.6 cho thấy, tỉ số phân nhánh của chuyển dời ⁵D₀ – ⁷F₂ có giá trị lớn (đều trên 50%). Trong đó, hai mẫu có nồng độ ion pha tạp Eu³⁺ là 5 mol% và 7 mol% có hệ số β_{exp} lần lượt là 71,42% và 71,74%. Giá trị thông số R đạt giá trị lớn nhất (7,74) khi nồng độ ion Eu³⁺ là 5 mol%.

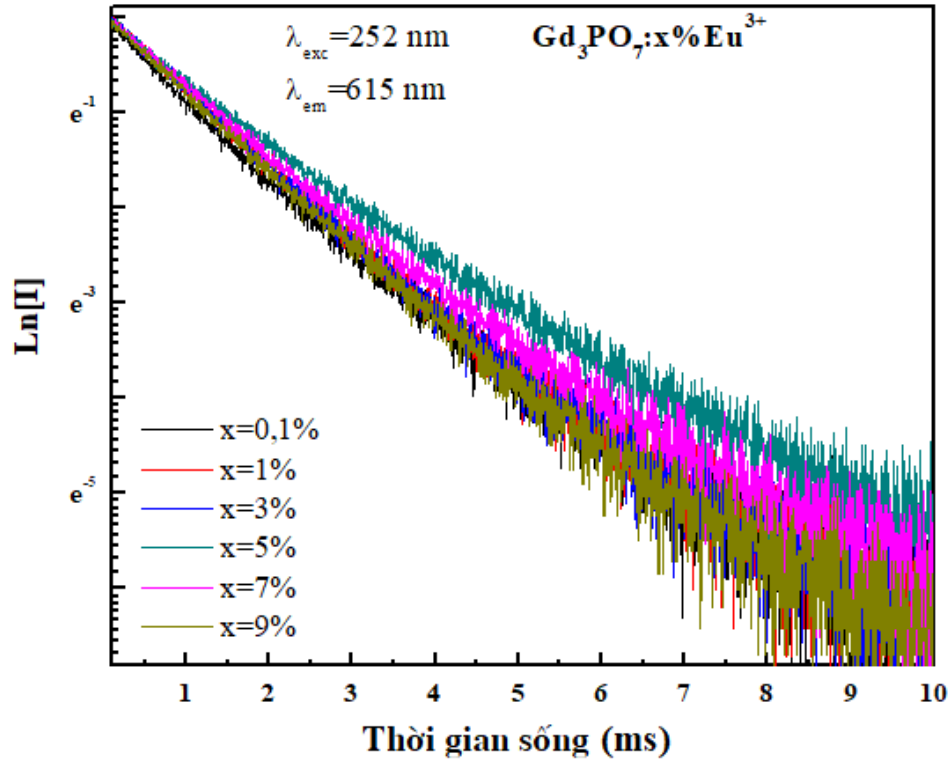
Bảng 3. 6 Giá trị tỉ số phân nhánh $\beta_{\text{exp}}(^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2)$ và tỉ số R của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$

Mẫu vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$	$\beta_{\text{exp}} (\%)$ $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$	R
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:0,1\%\text{Eu}^{3+}$	65,55	5,75
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:1\%\text{Eu}^{3+}$	69,78	6,89
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:3\%\text{Eu}^{3+}$	70,16	7,37
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	71,42	7,74
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:7\%\text{Eu}^{3+}$	71,74	7,72
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:9\%\text{Eu}^{3+}$	70,63	7,52

3.3.4. Thời gian sống huỳnh quang của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$



Hình 3.15 Đường cong suy giảm huỳnh quang của các vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở nhiệt độ khác nhau



Hình 3.16 Đường cong suy giảm huỳnh quang của vật liệu $Gd_3PO_7:x\%Eu^{3+}$

Hình 3.15 và Hình 3.16 trình bày các đường cong suy giảm huỳnh quang của các mẫu vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ được tổng hợp từ 500 đến 900°C và các mẫu $Gd_3PO_7:x\%Eu^{3+}$. Có thể nhận thấy rằng thời gian phát xạ của ion Eu^{3+} trong tất cả các mẫu được xác định phương trình: $I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$. Giá trị thời gian sống thực nghiệm của tất cả mẫu được bày trong Bảng 3.7 và Bảng 3.8. Đối với các mẫu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ có nhiệt độ nung khác nhau, giá trị thời gian sống huỳnh quang tăng khi nhiệt độ nung tăng. Điều này có thể giải thích là do quá trình phục hồi không phát xạ bị hạn chế khi nhiệt độ nung tăng từ 500 đến 900°C [66] và cũng làm suy giảm các bẫy dập tắt huỳnh quang sinh ra từ các khuyết tật xung quanh bề mặt ion Eu^{3+} [68].

Bảng 3. 7 Thời gian sống của các vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$ được tổng hợp ở nhiệt độ nung khác nhau

Nhiệt độ	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C

A_1	0,742	0,363	0,356	0,381	0,432
τ_1 (ms)	0,973	1,978	2,078	2,152	2,124
A_2	0,328	0,701	0,696	0,648	0,624
τ_2 (ms)	1,991	0,963	1,026	1,090	1,096
τ (ms)	1.456	1,486	1,561	1,661	1,785

Bảng 3. 8 Thời gian sống của các vật liệu $Gd_3PO_7:x\%Eu^{3+}$ ($x=0,1, 1, 3, 5, 7, 9$)

x (%)	0,1	1	3	5	7	9
A_1	0,494	0,091	0,039	0,412	0,133	0,512
τ_1 (ms)	1,175	2,526	3,427	2,133	2,490	1,225
A_2	0,494	0,985	1,026	0,614	0,911	0,512
τ_2 (ms)	1,175	1,129	1,176	1,098	1,197	1,225
τ (ms)	1,175	1,369	1,400	1,783	1,499	1,225

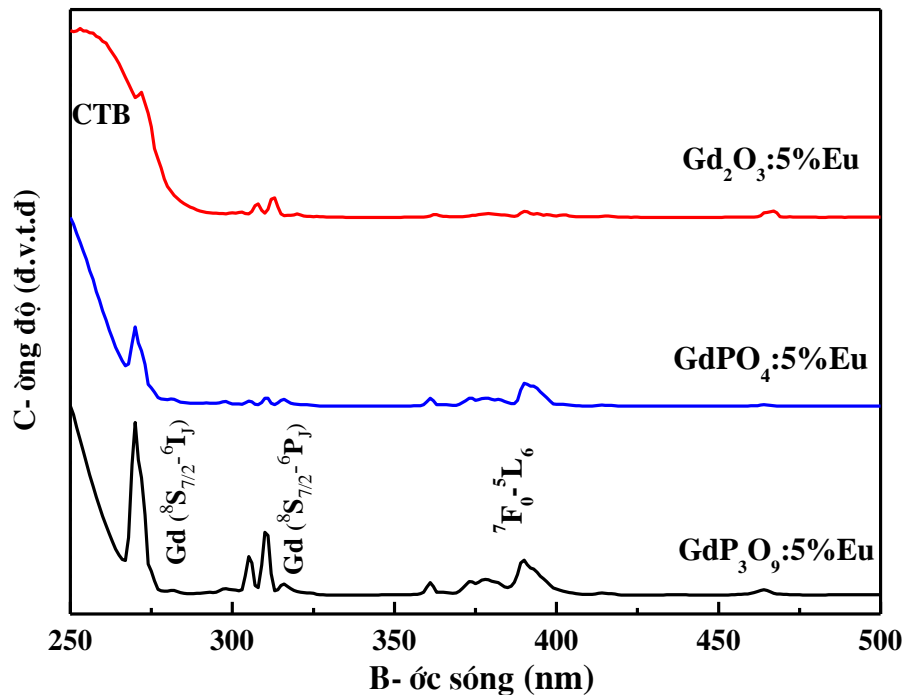
Quan sát giá trị thời gian sống huỳnh quang của các mẫu có nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} thay đổi ở Bảng 3.8 nhận thấy: giá trị thời gian sống tăng khi nồng độ ion Eu^{3+} tăng từ 0,1 đến 5 mol%. Hầu hết các vật liệu phát quang, khi được kích thích bởi bước sóng đặc trưng thì thời gian sống giảm. Sự tăng thời gian sống huỳnh quang này có liên quan đến quá trình truyền năng lượng từ ion Gd^{3+} sang ion Eu^{3+} đã trình bày ở sơ đồ Hình 3.10 và phổ kích thích huỳnh quang Hình 3.9. Hiện tượng tăng thời gian sống ở mức 5D_0 là do sự di trú năng lượng qua các ion Gd^{3+} và sau đó bị ion Eu^{3+} bắt giữ. Sự tăng nồng độ ion Eu^{3+} làm cho quá trình này xảy ra dễ dàng hơn. Bên cạnh đó, hiện tượng thời gian sống huỳnh quang tăng cũng chứng tỏ tốc độ bắt năng lượng của ion Eu^{3+} lớn hơn tốc độ phục hồi phát xạ. Tuy nhiên, khi nồng độ ion Eu^{3+} tăng đến một giới hạn nào đó, khoảng cách giữa hai ion Eu^{3+} sẽ ngắn lại, cũng có nghĩa là mức độ tương tác giữa chúng sẽ tăng

lên. Kết quả là làm hạn chế quá trình phục hồi phát xạ. Bảng 3.8 cho thấy, khi nồng độ ion Eu^{3+} vượt quá 5 mol%, thời gian sống huỳnh quang của vật liệu bị suy giảm.

3.4. Tính chất quang của các vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{GdP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$

Ba loại vật liệu là $\text{Gd}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{GdP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$ cũng được nghiên cứu tính chất quang bằng phương pháp phổ huỳnh quang nhằm mục đích so sánh tính chất quang giữa các loại vật liệu trong hệ mạng nền $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ pha tạp Eu^{3+} .

3.4.1 Phổ kích thích huỳnh quang của các vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{GdP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$

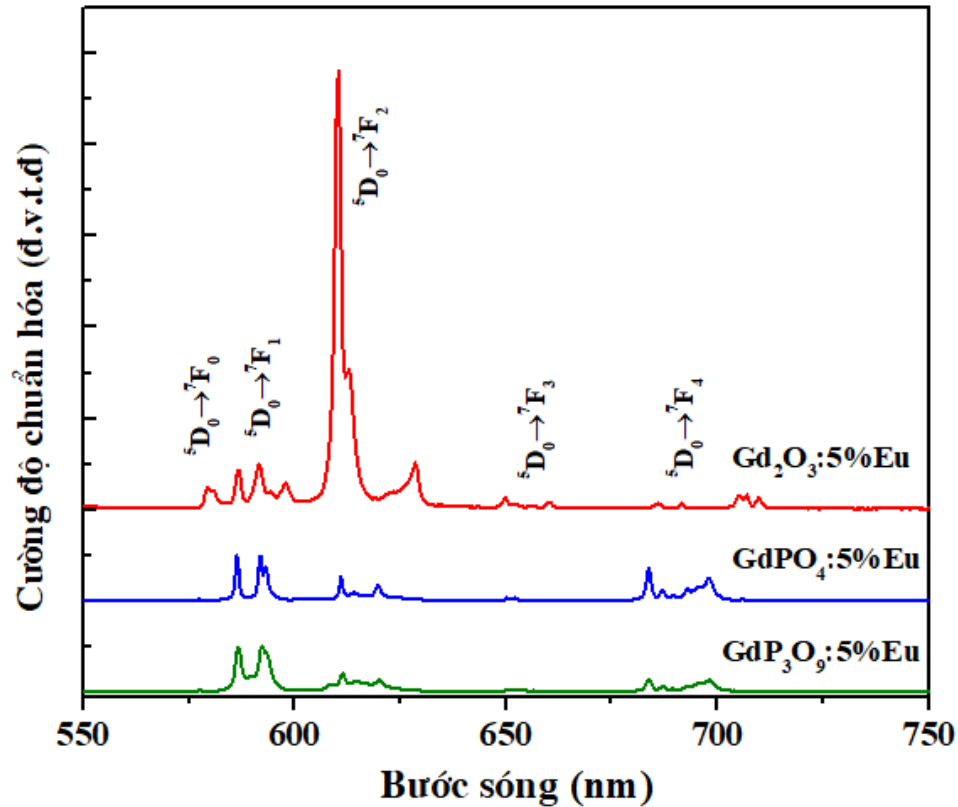


Hình 3.17 Phổ kích thích huỳnh quang của các vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{GdP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$

Phổ kích thích huỳnh quang của các vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ được trình bày ở Hình 3.17. Tất cả các phổ kích thích của ba loại vật liệu đều bao gồm một dải rộng ở vùng bước sóng ngắn và một dải các vạch hẹp ở vùng bước sóng dài. Vùng dải rộng quanh 250-260 nm là vùng truyền điện tích (CTB) do electron di chuyển từ orbital 2p của oxy sang orbital trống của ion Eu^{3+} . Một dải các vạch hẹp ở vùng bước sóng dài (350-500 nm) do chuyển dời 4f của europium. Ngoài ra, phổ kích thích huỳnh quang của cả ba loại vật liệu Hình 3.17 còn cho ta thấy các chuyển

dời đặc trưng của Gd^{3+} nằm chồng chập với vùng truyền điện tích giữa O^{2-} và Eu^{3+} chứng tỏ có sự truyền năng lượng từ ion Gd^{3+} sang Eu^{3+} , cụ thể là vạch ở 275 nm tương ứng với chuyển dời ${}^8S_{7/2}-{}^6I_1$ và các vạch ở 309 và 312 nm được quy cho các chuyển dời tương ứng là ${}^8S_{7/2}-{}^6P_{5/2}$, ${}^8S_{7/2}-{}^6P_{7/2}$ [65].

3.4.2 Phổ huỳnh quang của các vật liệu $Gd_2O_3:5\%Eu^{3+}$, $GdPO_4:5\%Eu^{3+}$ và $GdP_3O_9:5\%Eu^{3+}$



Hình 3. 18 Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của $Gd_2O_3:5\%Eu^{3+}$, $GdPO_4:5\%Eu^{3+}$ và $GdP_3O_9:5\%Eu^{3+}$

Vì cường độ của dải ${}^5D_0-{}^7F_1$ ít phụ thuộc vào nền cho nên phổ huỳnh quang của ba loại vật liệu $Gd_2O_3:5\%Eu^{3+}$, $GdPO_4:5\%Eu^{3+}$ và $GdP_3O_9:5\%Eu^{3+}$ được chúng tôi chuẩn hóa theo cường độ của dải ${}^5D_0-{}^7F_1$ (Hình 3.18) để so sánh tính chất quang của ion Eu^{3+} giữa các mạng nền khác nhau. Dưới bước sóng kích thích 253 nm, phổ huỳnh quang của vật liệu $Gd_2O_3:5\%Eu^{3+}$ bao gồm các vạch hẹp tương ứng với các chuyển dời đặc trưng ${}^5D_0 - {}^7F_j$ ($J = 0 - 4$) của ion Eu^{3+} . Giống với vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$, chuyển dời lưỡng cực điện ${}^5D_0 - {}^7F_2$ của vật liệu $Gd_2O_3:5\%Eu^{3+}$ có cường độ mạnh nhất cũng có nghĩa là ion Eu^{3+} chiếm vị trí có độ bất đối xứng cao trong mạng nền Gd_2O_3 . Tuy nhiên,

phổ huỳnh quang của vật liệu $GdPO_4:5\%Eu$ và $GdP_3O_9:5\%Eu$ lại có những điểm khác biệt. Dưới bước sóng kích thích 394 nm, phổ huỳnh quang đối với cả hai loại vật liệu này đều có cường độ của chuyển dời lưỡng cực từ $^5D_0 - ^7F_1$ trội, có nghĩa là ion Eu^{3+} chiếm vị trí có tâm đối xứng đảo trong mạng nền.

Bảng 3. 9 Giá trị R và tỉ số phân nhánh thực nghiệm của các vật liệu trong hệ mạng nền $Gd_2O_3-P_2O_5$ pha tạp Eu^{3+}

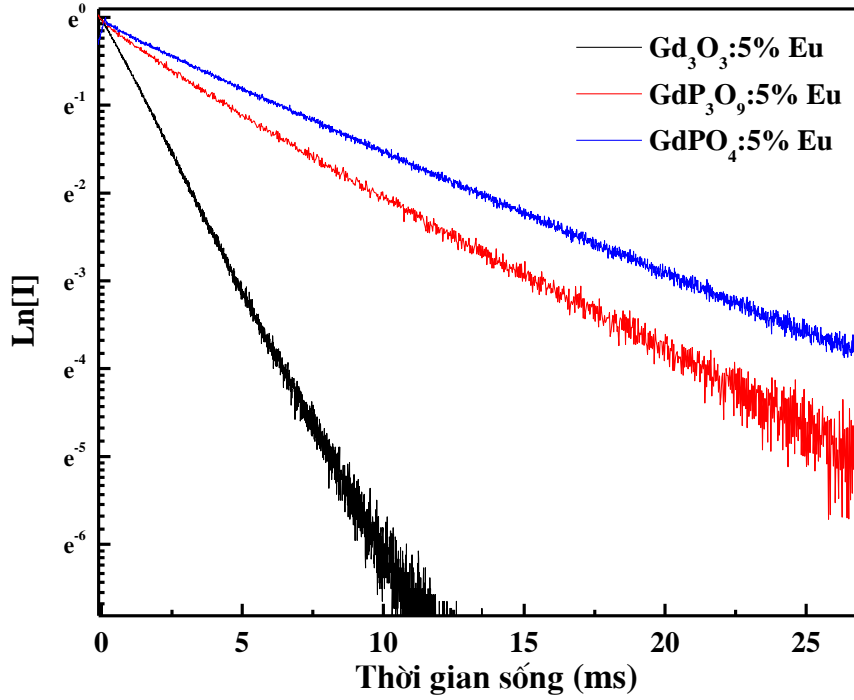
Vật liệu	β_{exp} ($^5D_0-^7F_1$)(%)	β_{exp} ($^5D_0-^7F_2$)(%)	β_{exp} ($^5D_0-^7F_4$)(%)	R
$Gd_2O_3:5\%Eu^{3+}$	16,05	78,16	5,79	4,87
$Gd_3PO_7:5\%Eu^{3+}$	9,23	71,42	19,35	7,73
$GdPO_4:5\%Eu^{3+}$	34,83	25,52	39,65	0,73
$GdP_3O_9:5\%Eu^{3+}$	49,40	29,32	21,28	0,59

Kết quả tính toán ở Bảng 3.9 cho thấy 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.

3.4.3 Thời gian sống huỳnh quang của các mẫu $Gd_2O_3:5\%Eu^{3+}$, $GdPO_4:5\%Eu^{3+}$ và $GdP_3O_9:5\%Eu^{3+}$

Có thể thấy rằng, dưới bước sóng kích thích là 253 nm và phát xạ là 612 nm, thời gian phát xạ của ion Eu^{3+} của vật liệu được $Gd_2O_3:5\%Eu^{3+}$ (Hình 3.19) được xác định bằng hàm mũ đơn có phương trình: $I=I_0\exp(-t/\tau)$. 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). Kết quả nghiên cứu này cũng tương đồng với kết quả của Ruby Priya (2021) [64]. Bên cạnh đó, với bước sóng kích thích và phát xạ lần lượt là 394 và 594 nm, thời gian phát xạ của ion Eu^{3+} trong cả hai mẫu vật liệu $GdPO_4:5\%Eu^{3+}$ và $GdP_3O_9:5\%Eu^{3+}$ (Hình 3.19) cũng được xác định bằng hàm mũ đơn.

Kết quả thời gian sống tính toán được đối với mẫu $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ khá dài với giá trị là 6,8 ms. Thời gian sống huỳnh quang của vật liệu $\text{GdP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$ là 4,76 ms, ngắn hơn đối với vật liệu $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$.



Hình 3. 19 Đường cong suy giảm huỳnh quang của vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{GdP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$.

3.5. Các thông số cường độ Judd-Ofelt và thông số phát xạ của hệ vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ pha tạp ion Eu^{3+}

Các giá trị thông số cường độ Ω_2 , Ω_4 của các mẫu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở các nhiệt độ khác nhau được liệt kê ở Bảng 3.10. Giá trị Ω_2 và Ω_4 có xu hướng tăng khi nhiệt độ nung mẫu tăng. Giá trị Ω_2 tăng chứng tỏ độ bất đối xứng của ligand và độ đồng hóa trị của liên kết Eu^{3+} -ligand tăng. Ngoài ra, giá trị Ω_4 cũng cho biết độ cứng của môi trường xung quanh ion Eu^{3+} trong $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ có xu hướng giảm khi nhiệt độ nung tăng. Trên cơ sở phân tích Judd-Ofelt trên, các thông số phát xạ như tiết diện phát xạ cưỡng bức của chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ và hiệu suất lượng tử cũng được đề cập đến trong Bảng 3.10. Tất cả cả mẫu đều có tiết diện phát xạ cưỡng bức lớn (trong khoảng 27.10^{-22}cm^2), hiệu suất lượng tử cao và có xu hướng tăng khi cải thiện nhiệt độ nung mẫu.

Bảng 3. 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 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở các nhiệt độ khác nhau.

Vật liệu	Ω_2 ($\times 10^{-20}$ cm²)	Ω_4 ($\times 10^{-20}$ cm²)	$\sigma(\lambda_P)$ (10^{-22} cm²)	τ_R (ms)	τ_{exp} (ms)	η (%)
Gd ₃ PO ₇ :5%Eu ³⁺ 500°C	10,86	5,45	26,4	2,179	1,456	66,91
Gd ₃ PO ₇ :5%Eu ³⁺ 600°C	10,89	5,58	26,8	2,209	1,486	67,27
Gd ₃ PO ₇ :5%Eu ³⁺ 700°C	11,19	5,62	26,6	2,217	1,561	70,41
Gd ₃ PO ₇ :5%Eu ³⁺ 800°C	11,68	5,57	27,0	2,224	1,661	74,68
Gd ₃ PO ₇ :5%Eu ³⁺ 900°C	11,86	5,78	27,4	2,281	1,785	78,22

Bảng 3. 11 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 Gd₃PO₇:x%Eu³⁺

Vật liệu	Ω_2 ($\times 10^{-20}$ cm²)	Ω_4 ($\times 10^{-20}$ cm²)	$\sigma(\lambda_P)$ (10^{-22} cm²)	τ_R (ms)	τ_{exp} (ms)	η (%)
Gd ₃ PO ₇ :0,1%Eu ³⁺	9,87	5,45	28,7	1,775	1,175	66,38
Gd ₃ PO ₇ :1%Eu ³⁺	10,78	5,69	29,0	1,995	1,369	68,62
Gd ₃ PO ₇ :3%Eu ³⁺	11,23	5,64	28,5	2,007	1,400	69,76
Gd ₃ PO ₇ :5%Eu ³⁺	11,86	5,78	27,4	2,281	1,785	78,22
Gd ₃ PO ₇ :7%Eu ³⁺	10,98	5,59	27,9	2,114	1,499	70,91
Gd ₃ PO ₇ :9%Eu ³⁺	10,89	5,61	28,1	1,788	1,225	68,51

Đối với các mẫu vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\% \text{Eu}^{3+}$ nung ở 900°C có sự thay đổi nồng độ ion pha tạp, các giá trị thông số cường độ Ω_2 , Ω_4 được trình bày ở Bảng 3.11. Nhận thấy, giá trị Ω_2 của tất cả các mẫu đều lớn, nhất là mẫu có sự pha tạp 5 mol% ion Eu^{3+} (11,86). Giá trị Ω_4 và tiết diện phát xạ cưỡng bức của chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ hầu như ít phụ thuộc vào sự thay đổi nồng độ ion Eu^{3+} . Trong đó, giá trị Ω_4 nằm trong khoảng 5,5-5,8, giá trị tiết diện phát xạ cưỡng bức nằm trong khoảng $28\text{-}29 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$. Các mẫu vật liệu đều có hiệu suất lượng tử cao. Khi nồng độ ion Eu^{3+} tăng từ 0,1 đến 9 mol%, hiệu suất lượng tử cũng có sự chênh lệch nhiều giữa các mẫu. Hiệu suất lượng tử đạt giá trị lớn nhất khi nồng độ ion Eu^{3+} là 5 mol% (78,22%).

Bảng 3. 12 Các thông số cường độ Ω_λ của Eu^{3+} pha tạp trong hệ mạng nền $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

Vật liệu	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	Tài liệu
$\text{Gd}_2\text{O}_3:5\% \text{Eu}^{3+}$	6,95	1,16	Luận án
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\% \text{Eu}^{3+}$	11,86	5,78	Luận án
$\text{GdPO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$	1,17	3,70	Luận án
$\text{GdP}_3\text{O}_9:5\% \text{Eu}^{3+}$	1,02	1,30	Luận án
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\% \text{Eu}$	9,11	3,91	Mục 4.5
$\text{TiO}_2:5\% \text{Eu}^{3+}$	7,48	4,03	[77]
$\text{BaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$	7,35	3,45	[78]
$\text{KLa}(\text{PO}_3)_4:5\% \text{Eu}^{3+}$	1,88	3,54	[79]

Kết quả tính toán các thông số cường độ Ω_λ ($\lambda=2,4$) (Bảng 3.12) của hệ vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ cho thấy giá trị Ω_2 của vật liệu $\text{GdPO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$, $\text{GdP}_3\text{O}_9:5\% \text{Eu}^{3+}$ có giá trị rất thấp. Thế nhưng đối với vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\% \text{Eu}^{3+}$, giá trị Ω_2 lớn hơn rất nhiều so với các vật liệu còn lại trong cùng hệ mạng nền, thậm chí lớn hơn cả vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\% \text{Eu}^{3+}$. So với các mạng nền khác như $\text{TiO}_2:5\% \text{Eu}^{3+}$, $\text{BaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$, $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4:5\% \text{Eu}^{3+}$, giá trị Ω_2 của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\% \text{Eu}^{3+}$ cũng lớn hơn rất nhiều. 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. Bên cạnh đó, giá trị Ω_4 của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\% \text{Eu}^{3+}$ tính toán được là 5,78. So với các vật liệu khác trong Bảng 3.12, giá trị

này trội hơn hẳn, thậm chí lớn hơn cả vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$. Kết quả này cũng cho thấy, với bốn vật liệu trong hệ mạng nền $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ có độ cứng của môi trường xung quanh ion Eu^{3+} là thấp nhất.

Bảng 3. 13 Các thông số phát xạ của Eu^{3+} pha tạp trong hệ mạng nền $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

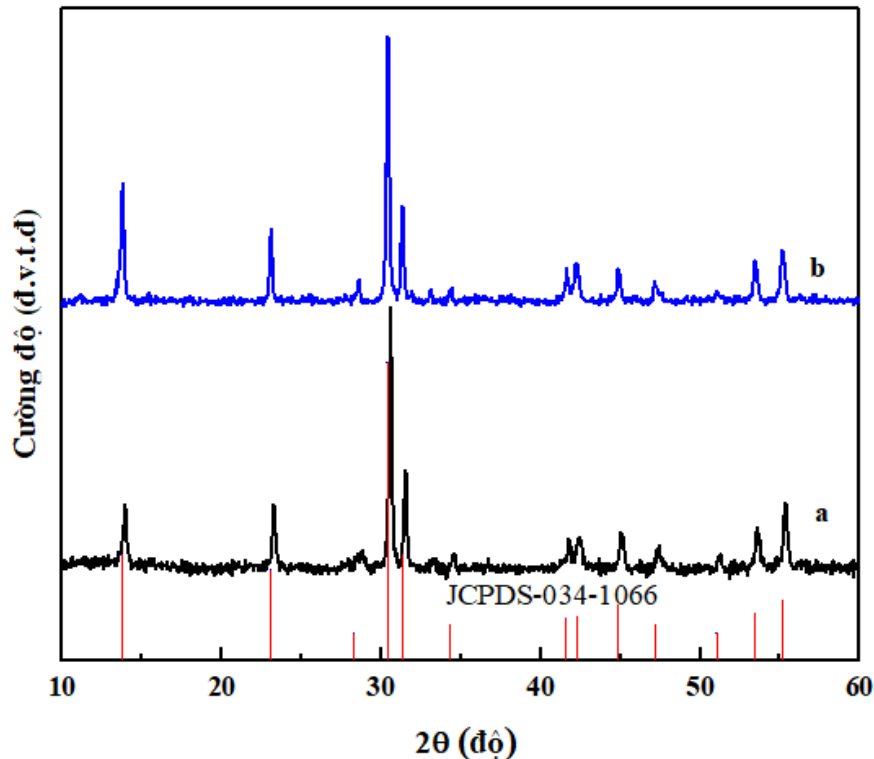
Vật liệu	β_{exp} (%) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	β_{cal} (%) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	τ_{R} (ms)	τ_{exp} (ms)	η (%)
$\text{Gd}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$	78,16	77,74	2,939	1,800	61,24
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	71,42	71,23	2,281	1,785	78,22
$\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$	25,52	25,58	8,746	6,800	77,74
$\text{GdP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$	29,32	29,68	6,971	4,76	68,28

Kết quả tính toán các thông số phát xạ của các vật liệu trong hệ mạng nền $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ được trình bày ở Bảng 3.13 cho thấy không sự khác biệt lớn giữa tỉ số phân nhánh thực nghiệm và lý thuyết của chuyển dời $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Giá trị này đối với hai vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ lần lượt là 78,16 và 71,42%, lớn hơn rất nhiều đối với hai vật liệu còn lại trong hệ mạng nền và cũng lớn hơn so với vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ (70%). Về hiệu suất lượng tử, giá trị lớn nhất đối với vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ (78,22%), kế đến là vật liệu $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ (77,74%). Kết quả này cho thấy được vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ có tiềm năng ứng dụng về quang học rất cao do tỉ số phân nhánh của chuyển dời quang học $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ trên 70% và hiệu suất lượng tử cũng có giá trị lớn.

3.6. Ảnh hưởng của ion Bi^{3+} đến tính chất quang của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$

Từ kết quả nghiên cứu về tính chất của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ trình bày ở mục 3.2, vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},x\%\text{Bi}$ được tổng hợp ở 900°C với mục đích nghiên cứu sự ảnh hưởng của ion tăng nhạy Bi^{3+} đến tính chất quang của vật liệu.

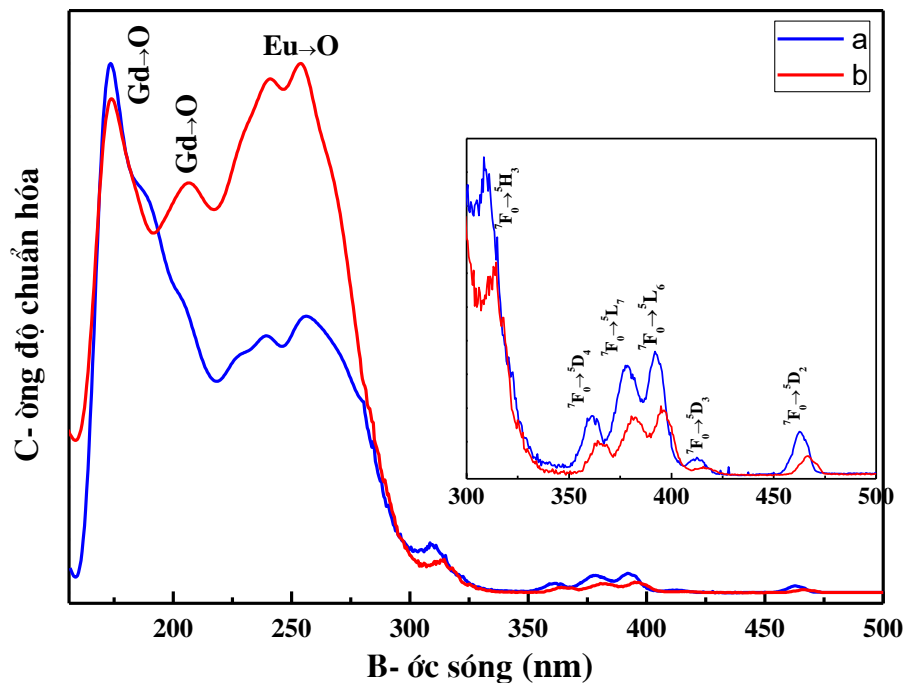
Hình 3.20 là giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},3\%\text{Bi}$. Kết quả cho thấy vật liệu tổng hợp được là đơn pha Gd_3PO_7 , cấu trúc tinh thể monoclinic, tất cả các vạch nhiễu xạ đều phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS 34-1066, không xuất hiện pha tạp trên giản đồ. Kết quả này cho thấy, việc pha tạp thêm 3 mol% ion Bi^{3+} đã không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của vật liệu. Qua đó cũng chứng tỏ rằng chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},3\%\text{Bi}$ bằng phương pháp phản ứng nổ, các ion Eu^{3+} và Bi^{3+} đều phân tán tốt trong mạng nền Gd_3PO_7 . Kích thước tinh thể trung bình được là 27 nm, không có sự khác biệt lớn so với kích thước của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$ (trình bày trong mục. 3.2). Kết quả này là do bán kính của ion Eu^{3+} là 1,12 Å, bán kính của Gd^{3+} là 1,19 Å cũng xấp xỉ với bán kính của Bi^{3+} là 1,17 Å [61, 80, 81].



Hình 3.20 Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$ (a) và $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},3\%\text{Bi}$ (b)

Hình 3.21 là phổ kích thích huỳnh quang của hai mẫu vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$ và $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},3\%\text{Bi}$. Nhận thấy rằng phổ kích thích huỳnh quang của hai mẫu vật liệu đều bao gồm dải rộng và các vạch hẹp. Các vạch hẹp nằm trong dải từ 320 đến 500 nm xuất phát từ các chuyển dời f-f của ion Eu^{3+} do chuyển dời điện tử từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích. Phần dải rộng bao gồm 2 vùng chính đó là: vùng dải rộng thứ nhất quanh 200 nm là vùng truyền điện tích của Gd-O [13]. Vùng dải rộng thứ hai quanh

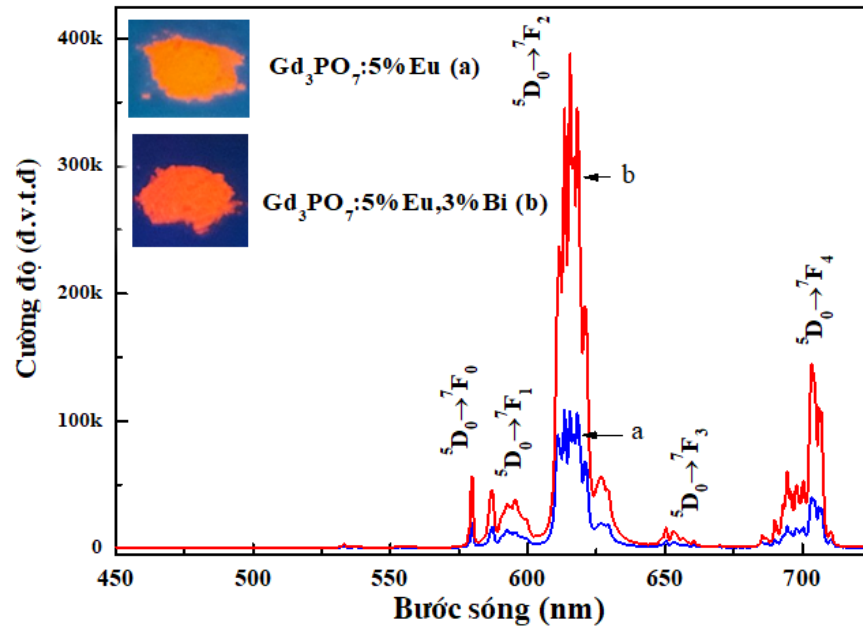
260 nm được biết đến là vùng truyền điện tích Eu-O [69]. Bên cạnh đó, tín hiệu hấp thụ ở 275 nm được biết đến là chuyển dời $^8S_{7/2} - ^6I_1$ và vùng quanh 312 nm là chuyển dời $^8S_{7/2} - ^6P_1$ của Gd^{3+} . Ngoài ra, vạch kích thích của ion Bi^{3+} ở quanh 250 nm ứng với chuyển dời điện tử từ trạng thái cơ bản 1S_0 lên mức năng lượng kích thích 1P_1 [80, 82]. Quan sát phổ kích thích huỳnh quang Hình 3.21 có sự khác biệt giữa hai mẫu có pha tạp ion Bi^{3+} và không có pha tạp ion Bi^{3+} . Ở vật liệu đồng pha tạp hai ion Eu^{3+} và Bi^{3+} , phổ kích thích huỳnh quang trong vùng 220 nm đến 310 nm tương ứng với các tín hiệu của dải truyền điện tích của $O^{2-}Eu^{3+}$, chuyển dời điện tử $^1S_0 - ^1P_1$ của Bi^{3+} và $^8S_{7/2} - ^6P_1$ của Gd^{3+} . Bên cạnh đó, phát xạ ở 394 nm tương ứng với chuyển dời $^3P_1 - ^1S_0$ của ion Bi^{3+} lại chồng chập với vạch kích thích $^7F_0 - ^5L_6$ của ion Eu^{3+} [80]. Như vậy, theo thuyết Dexter, hiện tượng này là sự truyền năng lượng cộng hưởng từ Bi^{3+} sang Eu^{3+} trong vật liệu Gd_3PO_7 .



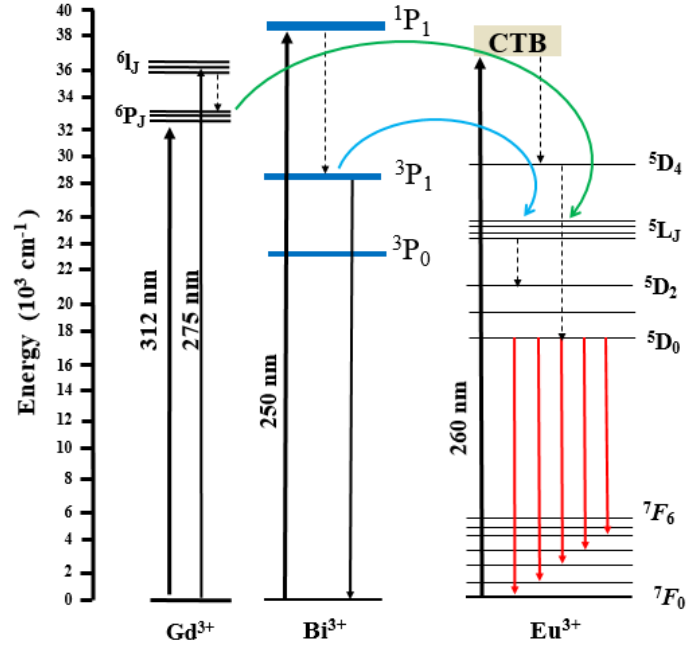
Hình 3.21 Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu$ (a) và $Gd_3PO_7:5\%Eu,3\%Bi$ (b)

Năm 2020, Le Zhang và Xiaodong Sun đã công bố dưới kích thích 272 nm, vật liệu Ca_2LaTaO_6 pha tạp Bi^{3+} cho dải phát xạ từ 400 đến 575 nm với đỉnh phát xạ ở 543 nm tương ứng với chuyển dời $^3P_1 - ^1S_0$ của ion Bi^{3+} [80]. Tuy nhiên, phổ huỳnh quang của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu,3\%Bi$ (Hình 3.22) lại không có tín hiệu phát xạ của ion Bi^{3+} trong vùng 400 đến 575 nm. Mặc khác, tổng cường độ huỳnh quang của mẫu vật liệu

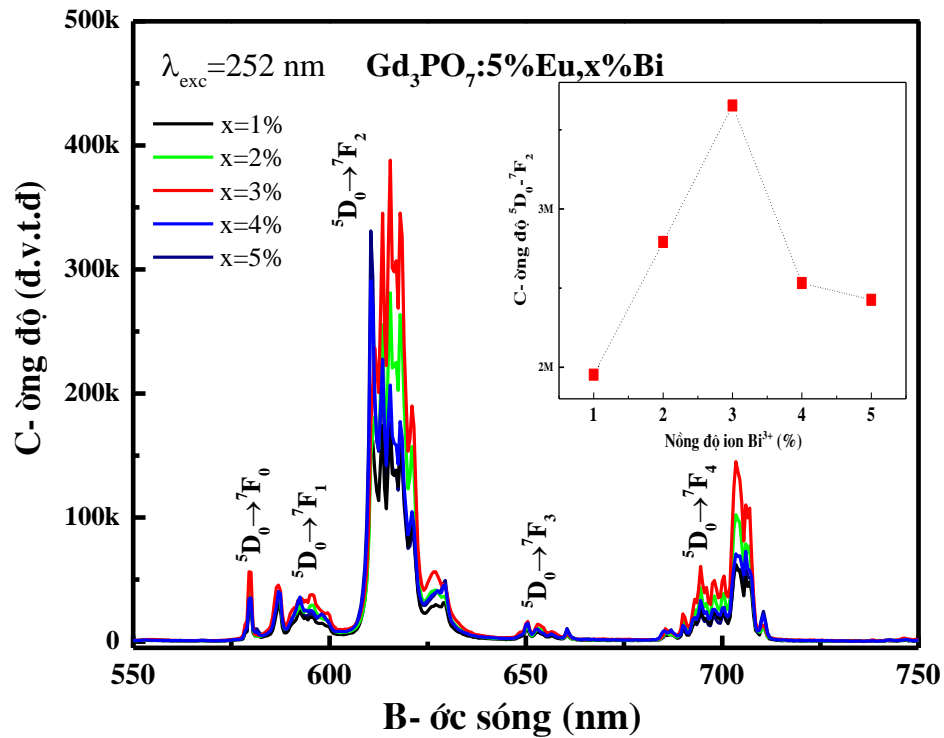
$Gd_3PO_7:5\%Eu,3\%Bi$ có giá trị lớn gấp 4 lần mẫu vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu$. Kết quả này chứng minh có sự truyền năng lượng cộng hưởng giữa ion Eu^{3+} và ion Bi^{3+} trong vật liệu $Gd_3PO_7:Eu, Bi$ với sơ đồ truyền năng lượng trình bày ở Hình 3.23.



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 $Gd_3PO_7:5\%Eu, x\%Bi$

Phổ huỳnh quang của các vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu, x\%Bi$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) được trình bày ở Hình 3.24. Dưới bước sóng kích thích 252 nm, phổ huỳnh quang của các mẫu

vật liệu đều thể hiện đầy đủ các chuyển dời đặc trưng ${}^5D_0-{}^7F_J$ ($J=1-4$) của ion Eu^{3+} trong đó chuyển dời lưỡng cực điện ${}^5D_0-{}^7F_2$ trội nhất. Chứng tỏ việc pha tạp thêm ion Bi^{3+} không làm ảnh hưởng đến đặc trưng quang học của ion Eu^{3+} . Tuy nhiên có sự thay đổi rất rõ rệt giữa các mẫu có nồng độ ion Bi^{3+} khác nhau về cường độ phát xạ. Có thể nhận thấy, cường độ huỳnh quang tăng dần khi nồng độ ion Bi^{3+} tăng từ 1 đến 3% nhưng khi nồng độ Bi^{3+} vượt quá 3 mol% thì cường độ huỳnh quang lại có dấu hiệu suy giảm. Vì vậy, trong nghiên cứu này, nồng độ ion đồng pha tạp Bi^{3+} tối ưu là 3 mol%. Để tìm hiểu cơ chế truyền năng lượng từ ion Bi^{3+} sang ion Eu^{3+} , chúng tôi tính khoảng cách tới hạn R_c giữa ion Bi^{3+} và ion Eu^{3+} bằng phương trình (1.1), trong đó $V = 2602 \text{ \AA}^3$, $X_c = 8 \text{ mol\%}$ là tổng nồng độ của ion Bi^{3+} và ion Eu^{3+} , $N = 4$. Khoảng cách R_c tính toán được là 5,37 Å. Chúng tôi tìm mối liên hệ giữa cường độ phát xạ và nồng độ ion kích hoạt bằng phương trình (3.5) với các giá trị $\log(I/C)$ và $\log C$ được trình bày ở Bảng 3.14 (với C là tổng nồng độ của ion Bi^{3+} và ion Eu^{3+}).

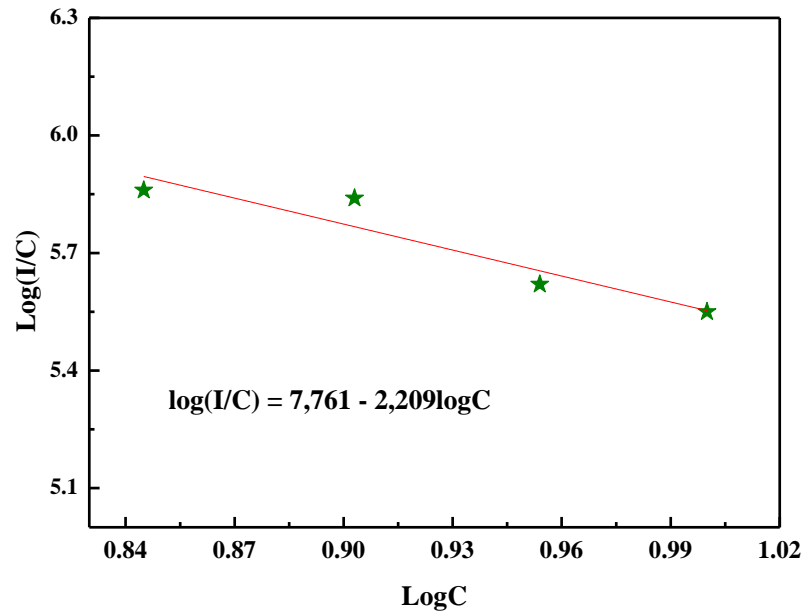
Bảng 3. 14 Các giá trị $\log(I/C)$ và $\log C$ của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}, x\%\text{Bi}$

Vật liệu	Tổng cường độ	$\log(I/C)$	$\log C$
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}, 1\%\text{Bi}$	2939055	5,69	0,778
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}, 2\%\text{Bi}$	5124068	5,86	0,845
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}, 3\%\text{Bi}$	5585212	5,84	0,903
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}, 4\%\text{Bi}$	3828380	5,62	0,954
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}, 5\%\text{Bi}$	3590173	5,55	1

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\log(I/C)$ theo $\log C$ (Hình 3.25) cho kết quả hệ số góc $Q/3$ bằng 2,209. Từ đó, ta tính được $Q = 6,627$, giá trị này gần với $Q = 6$. Như vậy, cơ chế tương tác chủ yếu giữa các ion Eu^{3+} và Bi^{3+} là tương tác lưỡng cực-lưỡng cực (d-d) [52].

Quan sát Hình 3.22 để nhận 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+} . Dễ nhận thấy, cường độ huỳnh quang của mẫu có sự hiện diện của ion Bi^{3+} tăng lên hơn 3,5 lần. Theo nghiên cứu của Lei Chen và các cộng sự năm 2009 và 2010, kết quả này là do sự truyền năng lượng

cộng hưởng giữa ion Eu^{3+} và ion Bi^{3+} [83, 84]. Bảng 3.9 là các thông số cường độ để thấy rõ hơn sự khác biệt giữa vật liệu có và không có pha tạp ion Bi^{3+} .



Hình 3. 25 Sự phụ thuộc của $\log(I/C)$ theo $\log C$ của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+},x\%\text{Bi}^{3+}$

Bảng 3. 15 Các thông số cường độ Ω_λ của Eu^{3+} trong các vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},x\%\text{Bi}$ ($x=1, 2, 3, 4, 5$)

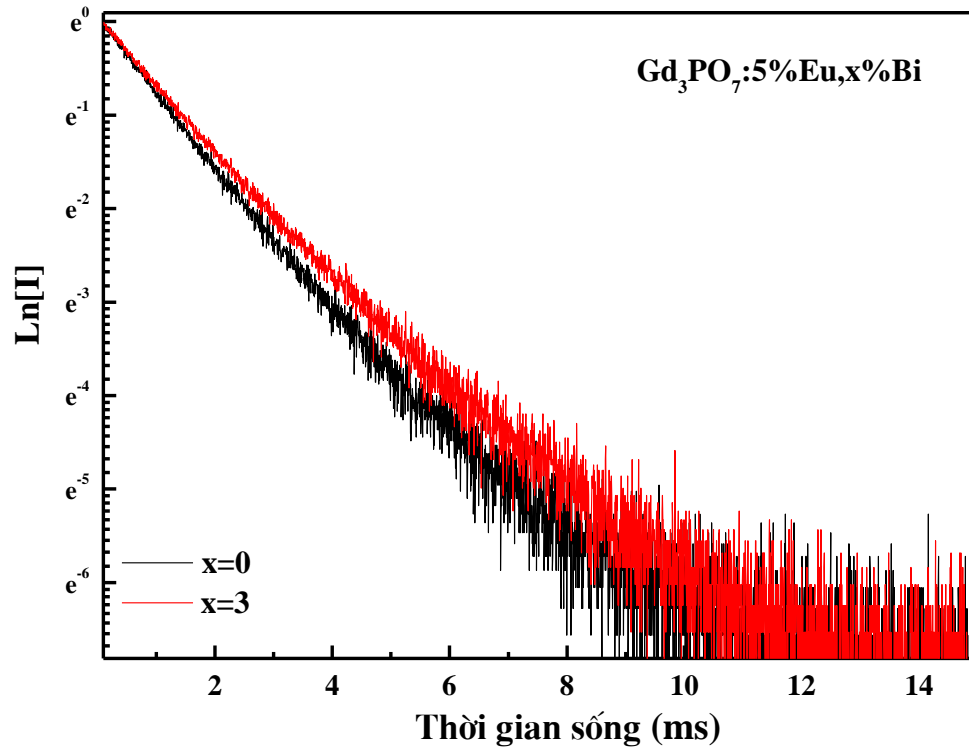
Vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},x\%\text{Bi}$	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$
x=0	11,80	5,78
x=1	11, 74	5,83
x=2	11,92	5,87
x=3	11,94	6,02
x=4	11,71	5,91
x=5	11,69	5,74

Kết quả các thông số cường độ ở Bảng 3.15 cho thấy tất cả các mẫu đều có thông số Ω_2 rất lớn. Điều này thể hiện tất cả các mẫu vật liệu đều độ bất đối xứng của ligand

và độ đồng hóa trị trong liên kết Eu^{3+} -ligand cao. Trong đó, giá trị Ω_2 của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},3\%\text{Bi}$ có giá trị lớn nhất (11,94). Tuy nhiên, khi nồng độ ion Bi^{3+} lớn hơn 3 mol%, giá trị Ω_2 lại giảm. Điều này cho thấy, khi nồng độ ion Bi^{3+} càng tăng thì phần nào ảnh hưởng đến cấu trúc của tinh thể nên giá trị Ω_2 cũng thay đổi. Ngoài ra, giá trị Ω_4 cũng biến đổi tương tự như giá trị Ω_2 , giá trị Ω_4 cũng đạt giá trị lớn nhất khi nồng độ ion Bi^{3+} là 3 mol%. Giá trị Ω_4 càng lớn thì độ cứng của môi trường mà ion Eu^{3+} được đặt vào càng thấp.

Đường cong suy giảm huỳnh quang của hai mẫu vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$ và $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},3\%\text{Bi}$ được trình bày ở Hình 3.26. Có thể thấy rằng thời gian phát xạ của ion Eu^{3+} trong cả hai mẫu được xác định theo phương trình: $I = A_1\exp(-t/\tau_1) + A_2\exp(-t/\tau_2)$. Kết quả thời gian sống trung bình của các mẫu vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},3\%\text{Bi}$ là 1,798 ms không có sự chênh lệch nhiều so với mẫu không có sự pha tạp ion Bi^{3+} là 1,785 ms.

Kết quả các thông số phát xạ của hai mẫu vật liệu có và không có sự hiện diện của ion Bi^{3+} trong vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$ được trình bày trong Bảng 3.16. Có thể nhận thấy, không có sự khác biệt nhiều giữa tỉ số phân nhánh của chuyển dời ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ theo lý thuyết và thực nghiệm và tỉ số này ở con số rất cao (trên 70%). Bên cạnh đó, giá trị này giữa hai mẫu vật liệu có và không có mặt ion Bi^{3+} cũng không có sự chênh lệch đáng kể. Kết quả tính toán hiệu suất lượng tử cho thấy: cả hai vật liệu đều có hiệu suất lượng tử cao (78,22 và 79,41%) và vật liệu có pha tạp thêm ion Bi^{3+} có sự cải thiện hơn về hiệu suất (1,19%).



Hình 3. 26 Đường cong suy giảm huỳnh quang của vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu,x\%Bi$ ($x=0, 3$)

Bảng 3. 16 Các thông số phát xạ của Eu^{3+} pha tạp trong các vật liệu $Gd_3PO_7:5\%Eu,x\%Bi$ ($x=0, 3$)

Vật liệu	β_{exp} (%) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	β_{cal} (%) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	τ_R (ms)	τ_{exp} (ms)	η (%)
$Gd_3PO_7:5\%Eu$	71,42	71,23	2,281	1,785	78,22
$Gd_3PO_7:5\%Eu,3\%Bi$	70,94	70,64	2,264	1,798	79,41

KẾT LUẬN CHƯƠNG 3

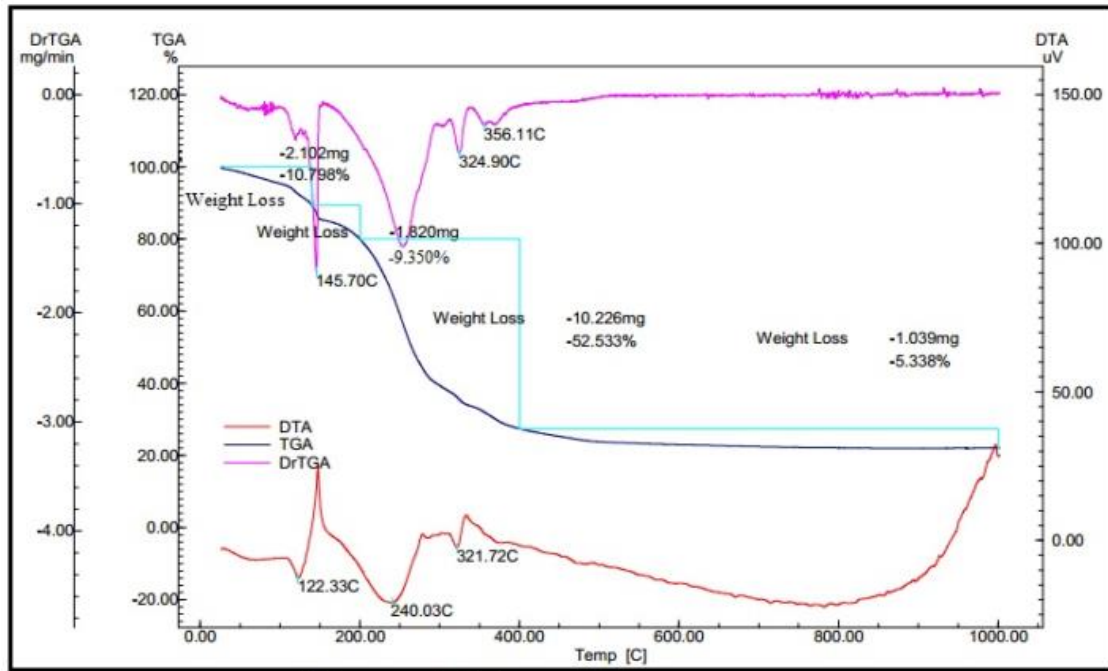
1. Đã tổng hợp thành công các vật liệu nano phát quang $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ bằng phương pháp phản ứng nổ. Vật liệu sau khi tổng hợp được nghiên cứu cấu trúc, hình thái bằng các phương pháp phân tích nhiệt, phổ hồng ngoại, XRD, EDX, SEM, TEM. Kết quả vật liệu thu được có cấu trúc tinh thể monoclinic, các hạt vật liệu có hình dạng tựa cầu với kích thước trung bình khoảng 15-25 nm.
2. Đã nghiên cứu tính chất quang của vật liệu thông qua phương pháp phổ huỳnh quang. Khảo sát ảnh hưởng điều kiện tổng hợp đến tính chất của vật liệu (nhiệt độ nung, nồng độ ion pha tạp) nhằm tìm ra điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu. Tính toán được thời gian sống huỳnh quang của các loại vật liệu. Kết quả là phổ huỳnh quang của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ đều thể hiện các chuyển dời đặc trưng của ion Eu^{3+} ($^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$). Trong đó, chuyển dời lưỡng cực điện $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ có cường độ mạnh nhất với tỉ số phân nhánh là 71%. Nồng độ ion pha tạp tối ưu là 5 mol% và tương tác trao đổi đóng vai trò chủ yếu trong quá trình dập tắt huỳnh quang do nồng độ. Thời gian sống của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$ tổng hợp ở 900°C là 1,785 ms.
3. So sánh với các vật liệu khác trong hệ mạng nền $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ thông qua lý thuyết Judd-Ofelt thông qua các thông số cường độ $\Omega_{2,4}$. Kết quả là vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$ có độ bất đối xứng ligand, đồng hóa trị của liên kết Eu^{3+} -ligand cao, độ cứng của môi trường xung quanh ion Eu^{3+} thấp. Hiệu suất lượng tử đối với vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ cũng có giá trị tương đối cao (78,22%) và xấp xỉ với vật liệu $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}$ là 77,74%.
4. Đã nghiên cứu được sự ảnh hưởng của Bi^{3+} đến tính chất quang của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$. Kết quả cho thấy ion Bi^{3+} đóng vai trò ion tăng nhạy. Khi đồng pha tạp ion Bi^{3+} , cường độ huỳnh quang của vật liệu cải thiện rất rõ rệt. Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, nồng độ ion đồng pha tạp Bi^{3+} tối ưu là 3 mol%.

CHƯƠNG 4

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$

4.1. Cấu trúc, hình thái của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$

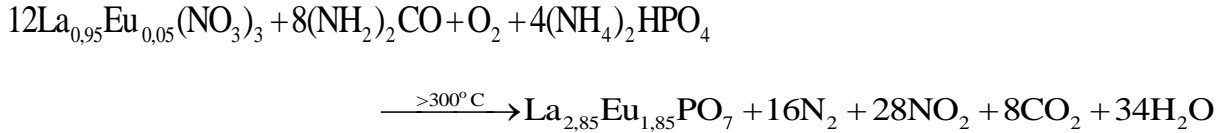
4.1.1 Kết quả phân tích nhiệt



Hình 4. 1 Giản đồ phân tích nhiệt vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$

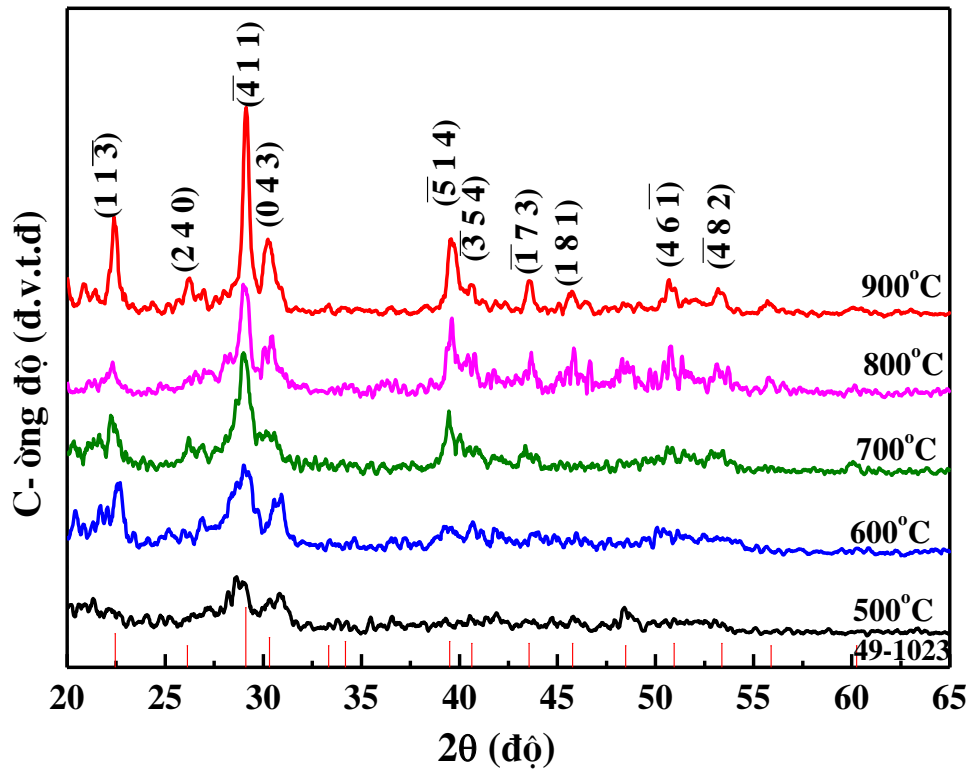
Sử dụng phương pháp phân tích nhiệt mẫu tiền chất của vật liệu nhằm nghiên cứu các quá trình nhiệt động học của vật liệu theo nhiệt độ (Hình 4.1). Quá trình phân tích mẫu tiền chất của vật liệu được diễn ra trong môi trường argon, khoảng nhiệt độ phân tích là từ nhiệt độ phòng đến 1000°C với tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút. Thực hiện các phép đo TG / DTA để xác định ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình chuyển pha và cũng để hiểu các phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình nung mẫu. Trên đường cong TG có ba vùng khối lượng bị giảm. Vùng suy giảm khối lượng thứ nhất xảy ra khi nhiệt độ dưới 150°C với độ giảm khối lượng là 10,8% tương ứng với hiệu ứng thu nhiệt ở 122°C. Quá trình này được giải thích là do sự bay hơi của nước hấp thụ trong mẫu. Vùng suy giảm khối lượng thứ hai (9,4%) trong khoảng nhiệt độ từ 150 đến 200°C kèm theo một hiệu ứng tỏa nhiệt ở 150°C do phản ứng cháy của urea. Sự suy giảm khối lượng thứ ba với độ giảm khối lượng 52,5% xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 200 đến 400°C. Quan sát đường cong DTA cho thấy có cả hai hiệu ứng thu nhiệt và tỏa nhiệt xảy ra trong quá

trình này. Hiệu ứng thu nhiệt ở 240°C và 322°C được gán cho phản ứng phân hủy các thành phần có trong mẫu tiền chất như: NH_4NO_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$... Bên cạnh đó, trên DTA còn xuất hiện một hiệu ứng tỏa nhiệt ở 340°C. Điều này có thể là do phản ứng đốt cháy của nitrat, urea và oxy.



Trong khoảng nhiệt độ từ 500 đến 1000°C, quan sát TG và DTA hầu như không đổi. Điều này cho thấy không có phản ứng hóa học và biến đổi pha xảy ra trong vật liệu. Từ những kết quả phân tích nhiệt ở trên, khoảng nhiệt độ 500 đến 900°C được lựa chọn để khảo sát sự hình thành pha tinh thể của vật liệu. Các mẫu sau khi tổng hợp được sẽ phân tích cấu trúc và hình thái thông qua các phương pháp nhiễu xạ tia X, SEM và HR-TEM.

4.1.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc của vật liệu



Hình 4. 2 Giản đồ nhiễu xạ tia X của $\text{La}_3\text{PO}_7: 5\% \text{Eu}^{3+}$ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7: 5\% \text{Eu}^{3+}$ với nhiệt độ tổng hợp từ 500 đến 900°C được trình bày ở Hình 4.2. Có thể thấy rằng giản đồ nhiễu xạ tia

X của các hạt nano khi được tổng hợp ở 500-600°C có tín hiệu yếu, vạch nhiễu xạ mở rộng. Tuy nhiên, khi vật liệu được tổng hợp ở nhiệt độ cao hơn (từ 700 đến 900°C), tất cả 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. Bên cạnh đó, khi nhiệt độ tăng từ 700 đến 900°C, các đỉnh nhiễu xạ trở nên hẹp, sắc nét hơn chứng tỏ tinh thể ngày càng có sự hoàn thiện. Tất cả các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc của pha tinh thể monoclinic thuộc nhóm không gian C_m ; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 109,98^\circ$; $\gamma = 90^\circ$. Một vài đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở $2\theta = 22,3^\circ, 26,1^\circ, 29,1^\circ, 30,2^\circ, 39,5^\circ, 40,6^\circ, 43,5^\circ, 45,6^\circ, 50,7^\circ$ và $53,2^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng $(11\bar{3})$, (240) , $(\bar{4}11)$, (043) , $(\bar{5}14)$, $(\bar{3}54)$, $(\bar{1}73)$, (181) , $(46\bar{1})$ và $(\bar{4}82)$. Các kết quả này đều phù hợp với các công bố của Ye Jin năm 2008 [19] và Bing Yan năm 2009 [11]. Ngoài ra, khi nhiệt độ nung tăng từ 500 đến 900°C, độ rộng của vạch nhiễu xạ cực đại giảm xuống, kích thước tinh thể trung bình tăng từ 7 nm đến 23 nm (Bảng 4.1). Điều này được giải thích là do các hạt có xu hướng kết tập lại khi tăng nhiệt độ nung. Kết quả này cũng hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được từ phương pháp phân tích nhiệt.

Bảng 4. 1 Hằng số mạng và kích thước trung bình của các hạt vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau.

Vật liệu	Hằng số mạng			β (rad)	D (nm)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)		
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 500°C	13,080	13,581	12,427	0,0178	7
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 600°C	13,082	13,586	12,429	0,0161	9
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 700°C	13,087	13,581	12,425	0,0136	10
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 800°C	13,087	13,586	12,428	0,0079	18
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 900°C	13,087	13,585	12,430	0,0062	23

Có thể nhận thấy, việc tăng nhiệt độ nung từ 500 đến 900°C đã tăng tỉ lệ hình thành pha La_3PO_7 và đồng thời cũng thấy được sự ổn định pha cấu trúc vật liệu. Bên cạnh đó, trên giản đồ nhiễu xạ tia X Hình 4.2 không quan sát thấy các vạch nhiễu xạ của

pha Eu_2O_3 và EuPO_4 . Điều này chứng tỏ việc pha tạp 5 mol% Eu^{3+} đã không làm thay đổi cấu trúc vật liệu nền La_3PO_7 và ion Eu^{3+} đã phân tán tốt trong mạng nền.

4.1.3 Ảnh hưởng của nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} đến cấu trúc của vật liệu

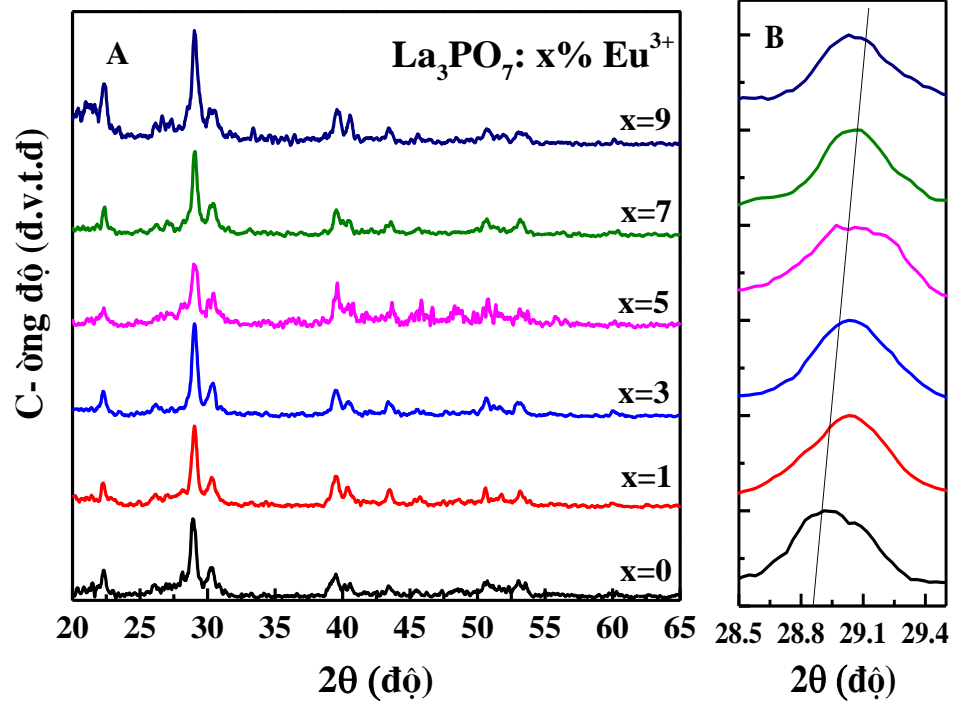
Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$ với nồng độ ion pha tạp khác nhau ($x = 0, 1, 3, 5, 7, 9$) được trình bày ở Hình 4.3 cho thấy: tất cả các vật liệu nhận được đều đơn pha, không ghi nhận sự xuất hiện pha tạp. Tất cả các đỉnh nhiễu xạ đều phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS 49 – 1023 của vật liệu La_3PO_7 . Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0-9$) khoảng 18 - 19 nm. Như vậy, các mẫu với nồng độ ion pha tạp khác nhau có kích thước tinh thể trung bình hầu như ít thay đổi và không khác nhiều so với mẫu không pha tạp. Vì vậy, có thể khẳng định rằng việc pha tạp ion Eu^{3+} không làm thay đổi cấu trúc mạng nền La_3PO_7 .

So sánh vạch nhiễu xạ trong khoảng $2\theta = 28,5 - 29,5^\circ$ (Hình 4.3B), chúng tôi thấy rằng các đỉnh nhiễu xạ có xu hướng dịch chuyển về phía góc 2θ lớn. Tuy nhiên, sự sai lệch này không đáng kể, không làm phá vỡ cấu trúc mạng, không hình thành pha tạp khác. Hiện tượng này là do sự chênh lệch giữa bán kính ion Eu^{3+} (1,21 Å) và bán kính ion La^{3+} (1,06 Å) [85] không nhiều nên khi thay đổi nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} trong cùng một điều kiện tổng hợp thì kích thước tinh thể trung bình và vị trí đỉnh nhiễu xạ của các mẫu vật liệu không có sự thay đổi đáng kể.

Bảng 4. 2 Hằng số mạng, thể tích ô cơ sở và kích thước trung bình của các hạt vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0-9$).

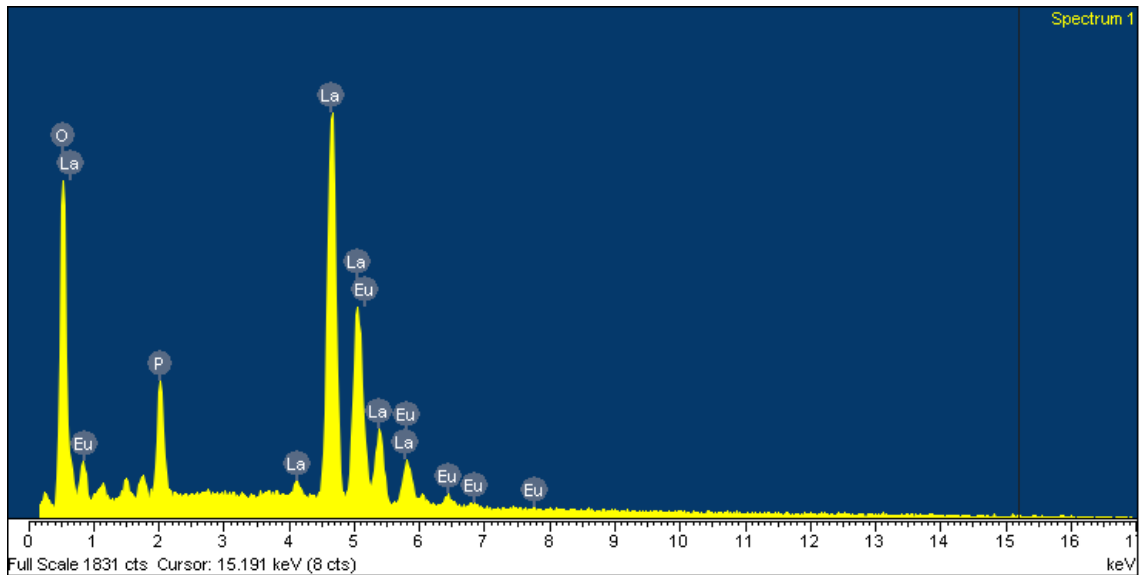
Vật liệu	Hằng số mạng			V (Å ³)	D (nm)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)		
$\text{La}_3\text{PO}_7:0\%\text{Eu}^{3+}$	13,085	13,585	12,429	2209,37	18
$\text{La}_3\text{PO}_7:1\%\text{Eu}^{3+}$	13,085	13,585	12,429	2209,37	18
$\text{La}_3\text{PO}_7:3\%\text{Eu}^{3+}$	13,086	13,586	12,428	2209,53	18
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	13,087	13,586	12,428	2209,70	18
$\text{La}_3\text{PO}_7:7\%\text{Eu}^{3+}$	13,087	13,585	12,429	2209,71	19

$\text{La}_3\text{PO}_7:9\%\text{Eu}^{3+}$	13,088	13,586	12,430	2210,22	18
--	--------	--------	--------	---------	----



Hình 4. 3 Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $\text{La}_3\text{PO}_7: x\% \text{Eu}^{3+}$ ở 800°C

4.1.4 Kết quả phân tích EDX



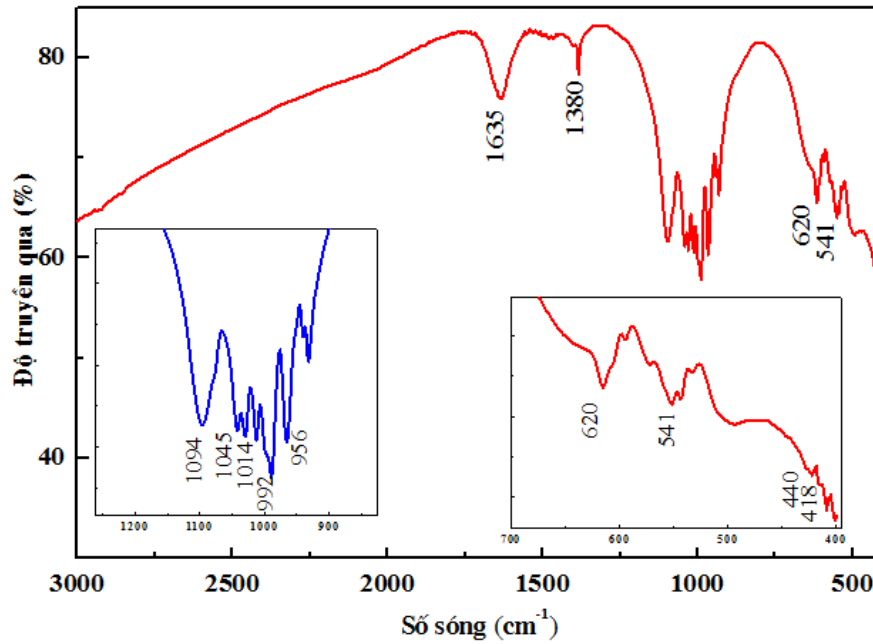
Hình 4. 4 Kết quả phân tích EDX của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\% \text{Eu}^{3+}$

Tiến hành phép đo EDX mẫu $\text{La}_3\text{PO}_7: 5\% \text{Eu}^{3+}$ để xác định thành phần nguyên tố trong mẫu. Quan sát Hình 4.4 cho thấy việc xuất hiện các đỉnh năng lượng đặc trưng cho các nguyên tố La, Eu, O và P đã chứng minh sự tồn tại của các nguyên tố này trong thành phần của mẫu vật liệu. Bảng 4.4 trình bày kết quả của phép đo EDX được thực hiện ở ba vị trí khác nhau và lấy giá trị trung bình. Kết quả cho thấy thành phần nguyên tố phân bố tương đối đồng đều, tỉ lệ phần trăm khối lượng và phần trăm nguyên tử của các nguyên tố trong mẫu không có sự chênh lệch nhiều so với thành phần nguyên liệu ban đầu. Vì vậy, có thể nói chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ bằng phương pháp phản ứng nổ.

Bảng 4. 3 Tỉ lệ phần trăm khối lượng và phần trăm mol nguyên tử của các nguyên tố trong mẫu vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$

Nguyên tố	La		Eu		O		P	
	Khối lượng (%)	Mol nguyên tử (%)	Khối lượng (%)	Mol nguyên tử (%)	Khối lượng (%)	Mol nguyên tử (%)	Khối lượng (%)	Mol nguyên tử (%)
Vị trí 1	69,29	27,92	4,18	1,54	19,29	57,45	7,24	13,09
Vị trí 2	72,51	27,63	4,09	1,42	19,32	63,97	4,08	6,97
Vị trí 3	70,26	26,06	4,21	1,43	19,27	62,10	6,26	10,41
Trung bình	70,69	27,20	4,16	1,46	19,29	61,17	5,86	10,17

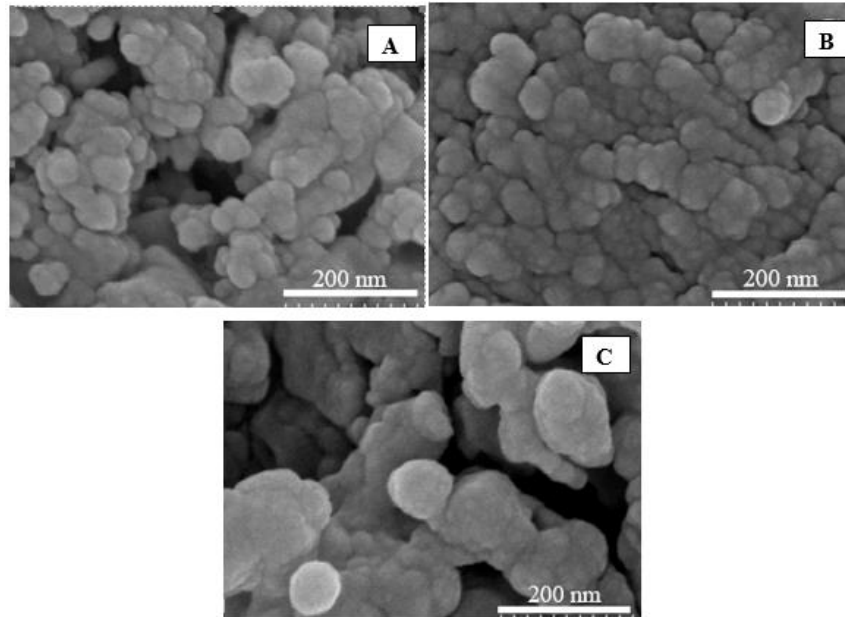
4.1.5 Kết quả phân tích phổ hồng ngoại



Hình 4. 5 Phổ hồng ngoại của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 800°C

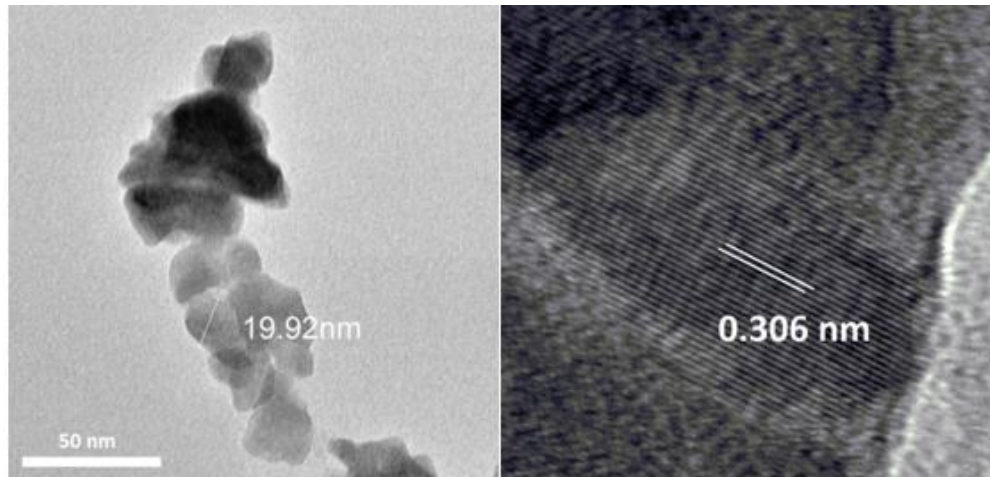
Phổ hồng ngoại là một minh chứng về thành phần và liên kết hóa học của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ được trình bày ở Hình 4.5. Dải hấp thụ mạnh trong vùng có số sóng từ 900 đến 1200 cm^{-1} là dao động đặc trưng của nhóm PO_4^{3-} [86]. Trong đó, tín hiệu ở 956 cm^{-1} là dao động giãn đối xứng của P-O. Cả hai dao động giãn bất đối xứng của liên kết P-O và biến dạng bất đối xứng O-P-O tách làm bốn tín hiệu ở 992 , 1014 , 1045 , 1094 cm^{-1} [87]. Thêm vào đó, tín hiệu ở 541 và 620 cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn của liên kết O=P-O và O-P-O. Kết quả này phù hợp với công bố của Ruisen Zhou năm 2016 [86]. Bên cạnh đó, các tín hiệu quan sát được ở vùng số sóng thấp hơn (418 và 440 cm^{-1}) đặc trưng cho các dao động của liên kết La-O trong pha La_2O_3 [88]. Ngoài ra, trên phổ IR còn quan sát được tín hiệu dao động của liên kết O-H ở 1635 cm^{-1} và dao động uốn của liên kết C-O ở 1380 cm^{-1} [89]. Điều này được giải thích là do La_2O_3 là một base mạnh, hơn nữa do vật liệu có kích thước nanomet nên có diện tích bề mặt tiếp xúc lớn nên vật liệu dễ dàng hấp thụ CO_2 và H_2O trong không khí. Kết quả phổ IR cho thấy trong thành phần của vật liệu có sự tồn tại của pha LaPO_4 và pha La_2O_3 , điều này phù hợp với kết quả đăng tải của tác giả Kazuaki Toyoura năm 2011 [90]. Từ các kết quả của các phép đo nhiễu xạ tia X và phổ hồng ngoại cho thấy vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp phản ứng nổ.

4.1.6 Kết quả phân tích SEM và HR-TEM



Hình 4. 6 Ảnh SEM của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 500(A), 800(B) và 900°C(C)

Hình 4.6 là ảnh SEM của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ cho thấy hạt vật liệu có dạng tựa cầu khi nung ở các nhiệt độ khác nhau, có kích thước khá đồng đều, kích thước của hạt vật liệu là khoảng 10-20 nm. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả xác định kích thước hạt từ XRD của vật liệu.



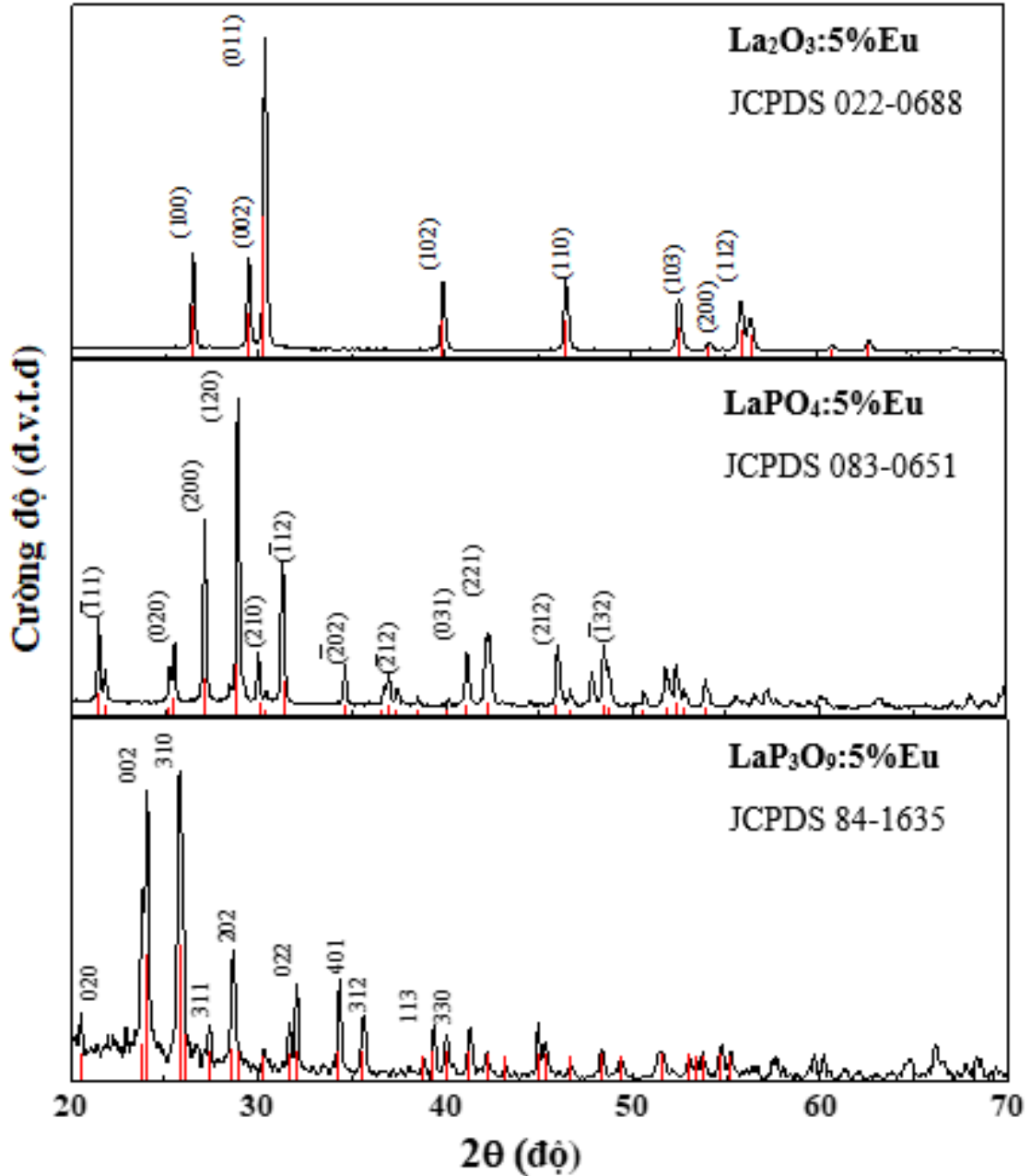
Hình 4. 7 HR-TEM và giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 800°C

Ảnh HR-TEM của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ (Hình 4.7) cho thấy, các hạt nano có hình dạng tựa hình cầu với đường kính trung bình khoảng 20 nm. Khoảng cách giữa các mặt phẳng lân cận là 0,306 nm ứng với mặt phẳng $(\bar{4}11)$ của tinh thể monoclinic La_3PO_7

quan sát được trên giản đồ nhiễu xạ tia X. Mặt phẳng ($\bar{4}11$) được quan sát thấy chiếm đa số trong ảnh HR-TEM. Điều này cũng trùng khớp với kết quả của XRD khi cường độ của đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 29,1^\circ$ là mạnh nhất.

4.2 Nghiên cứu cấu trúc và hình thái của các vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}$

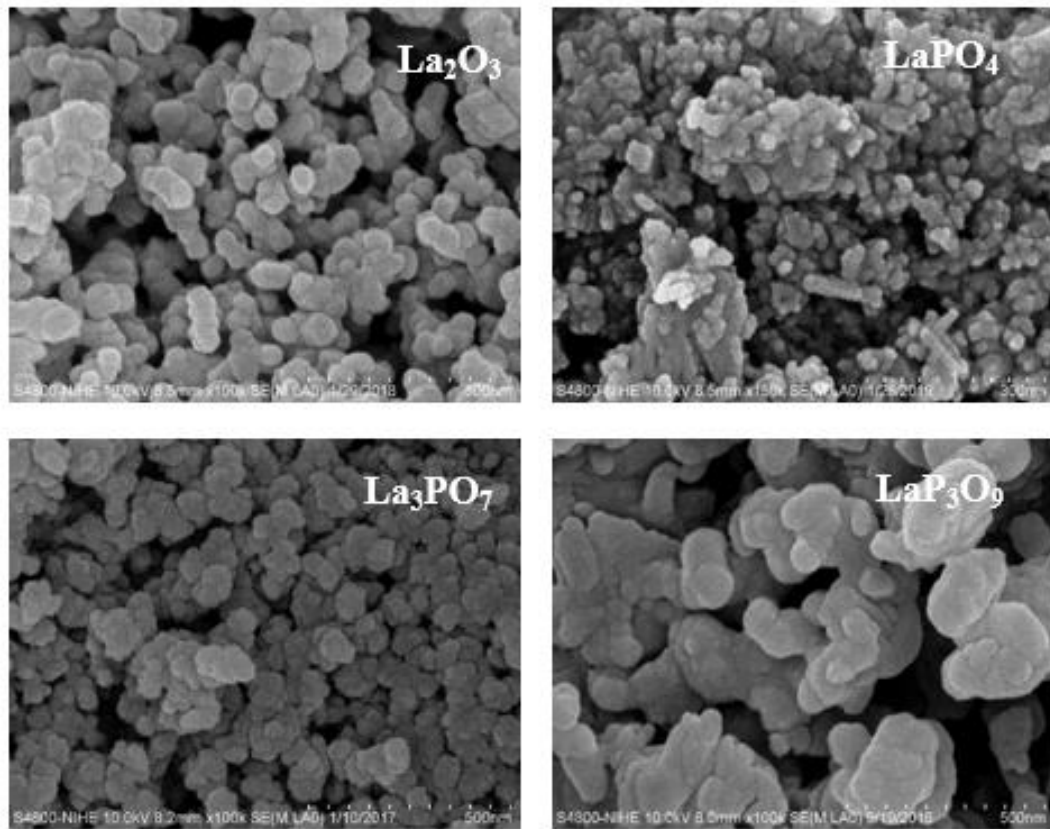
Để so sánh tính chất của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ với các vật liệu khác trong hệ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, chúng tôi tổng hợp ba loại vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}$ bằng phương pháp phản ứng nổ trong cùng điều kiện công nghệ. Kết quả phép đo nhiễu xạ tia X của ba loại vật liệu được trình bày trong Hình 4.8. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}$ cho thấy, vật liệu ghi nhận được là đơn pha, có cấu trúc tinh thể hexagonal với các thông số mạng $a = b = 3,945 \text{ \AA}$, $c = 6,151 \text{ \AA}$. Các vạch nhiễu xạ hoàn toàn phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS 022-0688 và không xuất hiện pha tạp trên giản đồ. Một vài đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở $2\theta = 26,45^\circ$, $29,52^\circ$, $30,36^\circ$, $39,97^\circ$, $46,46^\circ$, $52,56^\circ$, $54,20^\circ$ và $55,79^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng (100), (002), (011), (102), (110), (103), (200) và (112) [91]. Kích thước trung bình của tinh thể là 32 nm.



Hình 4. 8 Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}$

Đối với vật liệu $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}$, giải đồ nhiễu xạ tia X cho thấy vật liệu tổng hợp được là đơn pha với cấu trúc tinh thể monoclinic với các thông số mạng là $a = 6,840 \text{ \AA}$, $b = 7,070 \text{ \AA}$, $c = 6,450 \text{ \AA}$, không thấy xuất hiện pha tạp trên giải đồ. Tất cả các đỉnh nhiễu xạ đều phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS 083-065. Một vài đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở $2\theta = 21,30^\circ$, $25,40^\circ$, $27,12^\circ$, $28,85^\circ$, $29,96^\circ$, $31,31^\circ$, $34,60^\circ$, $36,91^\circ$, $41,12^\circ$, $42,22^\circ$, $45,90^\circ$ và $48,48^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng $(\bar{1}11)$, (020), (200), (120), (210), $(\bar{1}12)$,

$(\bar{2}02)$, $(\bar{2}12)$, (031) , (221) , (212) và $(\bar{1}32)$ [72]. Kích thước trung bình của tinh thể là 24 nm. Kết quả phép đo nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}$ chỉ ra vật liệu tổng hợp được là đơn pha, có cấu trúc tinh thể orthorhombic với các thông số mạng là $a = 11,303 \text{ \AA}$, $b = 8,648 \text{ \AA}$, $c = 7,397 \text{ \AA}$, các đỉnh nhiễu xạ hoàn toàn phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS 84-1635. Một vài đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở $2\theta = 20,57^\circ$, $23,96^\circ$, $25,79^\circ$, $27,41^\circ$, $28,65^\circ$, $30,03^\circ$, $34,31^\circ$, $35,65^\circ$, $39,26^\circ$ và $39,98^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng (020) , (002) , (310) , (311) , (202) , (022) , (401) , (312) , (113) và (330) [92]. Kích thước trung bình của tinh thể là 26 nm.



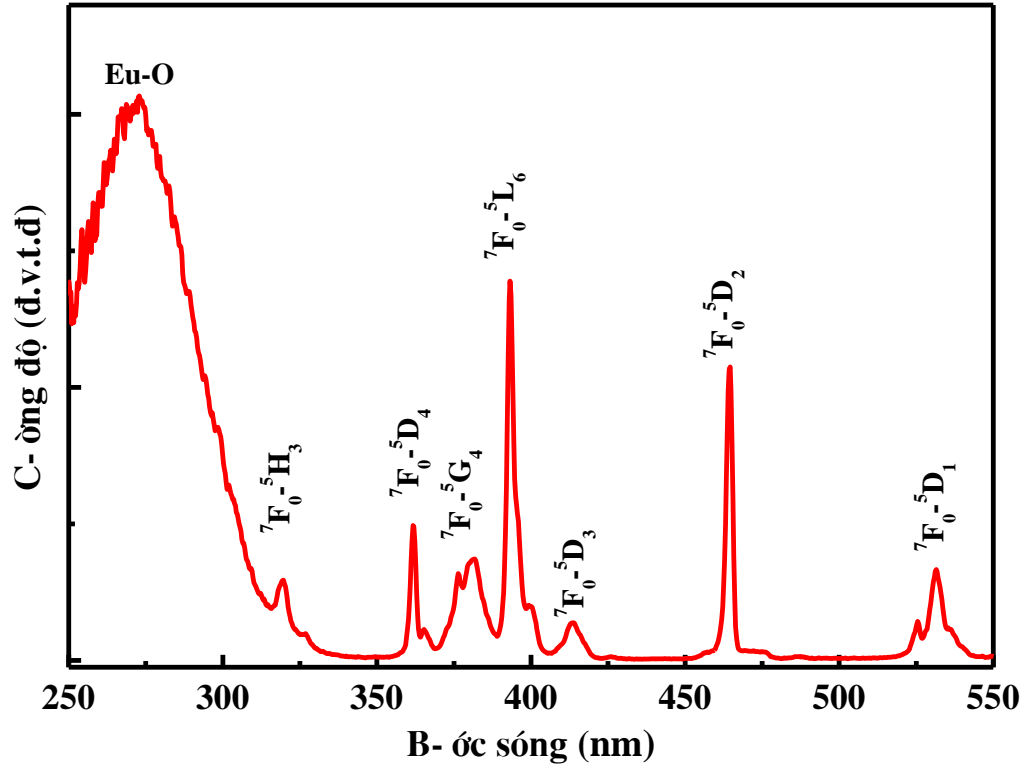
Hình 4. 9 Ảnh SEM của các vật liệu trong hệ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (gồm $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}$, $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}$)

Ảnh SEM của các vật liệu trong hệ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ được trình bày ở Hình 4.9 cho thấy, các hạt vật liệu đều có hình dạng tựa cầu, kích thước khá đồng đều với kích cỡ trung bình khoảng 20-30 nm. Kích thước hạt của vật liệu thông qua việc phân tích ảnh SEM cũng phù hợp với kết quả phân tích XRD. Vì vậy, có thể nói rằng, các vật liệu trong hệ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp phản ứng nổ.

4.3. Tính chất quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$

Tính chất quang của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp phổ huỳnh quang. Qua việc khảo sát ảnh hưởng của nồng độ pha tạp, nhiệt độ nung mẫu đến tính chất quang nhằm tìm ra điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu.

4.3.1 Phổ kích thích huỳnh quang và phonon sideband của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$



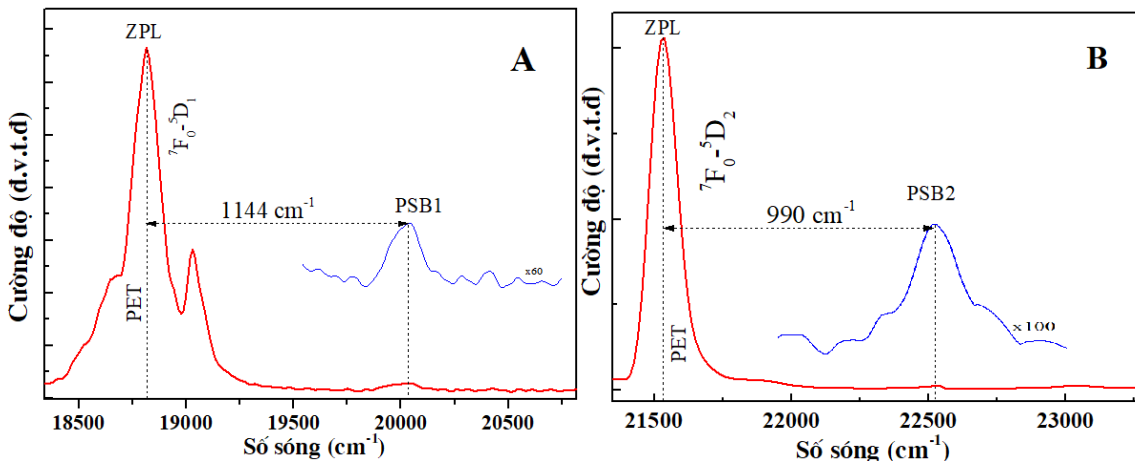
Hình 4. 10 Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$

Phổ kích thích huỳnh quang tương ứng với phát xạ 614 nm được trình bày ở Hình 4.10 bao gồm một dải rộng và nhiều vạch hẹp. Dải kích thích rộng quan sát được quanh 260 nm là dải truyền điện tích (CTB) giữa O^{2-} và Eu^{3+} do sự di chuyển electron từ orbital 2p của oxi sang orbital không lấp đầy e ở phân lớp 4f của Eu^{3+} [20, 93]. Các vạch phổ hẹp nằm trong dãy từ 320 – 550 nm xuất phát từ các chuyển dời f-f của Eu^{3+} do chuyển đổi từ trạng thái cơ bản lên các mức ở trạng thái kích thích như ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{D}_2$... sau đó sẽ hồi phục về các mức kích thích thấp hơn bằng quá trình đa phonon và cuối cùng sẽ về mức kích thích thấp nhất là ${}^5\text{D}_0$. Sự phát quang của vật liệu là do điện tử ở mức ${}^5\text{D}_0$ chuyển về trạng thái cơ bản ${}^7\text{F}_J$. Cụ thể là các chuyển dời ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_3$ ở 319 nm, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ ở 362 nm,

${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$ ở 382 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ở 393 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ ở 413 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ở 465 nm và ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ ở 532 nm [19, 93, 94].

Theo lý thuyết, trong khoảng giữa các mức năng lượng ứng với các chuyển dời ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ (413 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm) và ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (532 nm) không tồn tại bất kỳ mức năng lượng nào của ion Eu^{3+} [52]. Quan sát chi tiết hơn trên phổ kích thích huỳnh quang Hình 4.10, ngoài các vạch có cường độ lớn, còn xuất hiện một số vạch kích thích có cường độ rất yếu. Nguồn gốc của các vạch này là do sự đóng góp của phonon và đây chính là phổ phonon sideband (PSB) [71]. Các chuyển dời điện tử từ mức 7F_0 lên mức ${}^5D_{1,2,3}$ gọi là các chuyển dời điện tử thuần túy (Pure Electron Transition - PET), phổ tương ứng với chúng là các vạch zero phonon - ZPL [71]. Sự kết hợp đồng thời năng lượng giữa chuyển dời điện tử thuần túy và dao động của mạng nền sẽ tạo ra các dải phonon sideband. Đối với vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$, các vạch kích thích tại bước sóng 465 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) và 532 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$) có liên quan đến dao động mạng nền (phonon), tại nút mạng có sự tham gia của ion Eu^{3+} . Cường độ của dải PSB phụ thuộc vào mức độ liên kết giữa PET với các nhóm dao động của ligand và được đánh giá qua giá trị của thông số liên kết điện tử - phonon (g) được xác định bằng công thức 1.2 [71].

Phân tích và tính toán từ phổ phonon sideband Hình 4.11, ta sẽ thu được thông tin về mức độ liên kết điện tử - phonon, năng lượng phonon. Năng lượng phonon được tính bằng hiệu năng lượng giữa vạch phonon sideband và vạch chuyển dời điện tử thuần túy tương ứng [95]. Hình 4.11A là phổ phonon sideband của chuyển dời ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$. Ta nhận thấy xuất hiện dải phonon có năng lượng trong khoảng 1144 cm^{-1} . Hình 4.11B là phổ phonon sideband của chuyển dời ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$. Đối với chuyển dời này, ta thấy tồn tại dải phonon có năng lượng khoảng 990 cm^{-1} . Kết quả xác định thông số liên kết điện tử - phonon và năng lượng phonon được trình bày ở Bảng 4.4.



Hình 4. 11 Phổ phonon sideband của các chuyển dời ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ và ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ trong vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$

Bảng 4. 4 Năng lượng phonon và thông số liên kết điện tử - phonon trong vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$

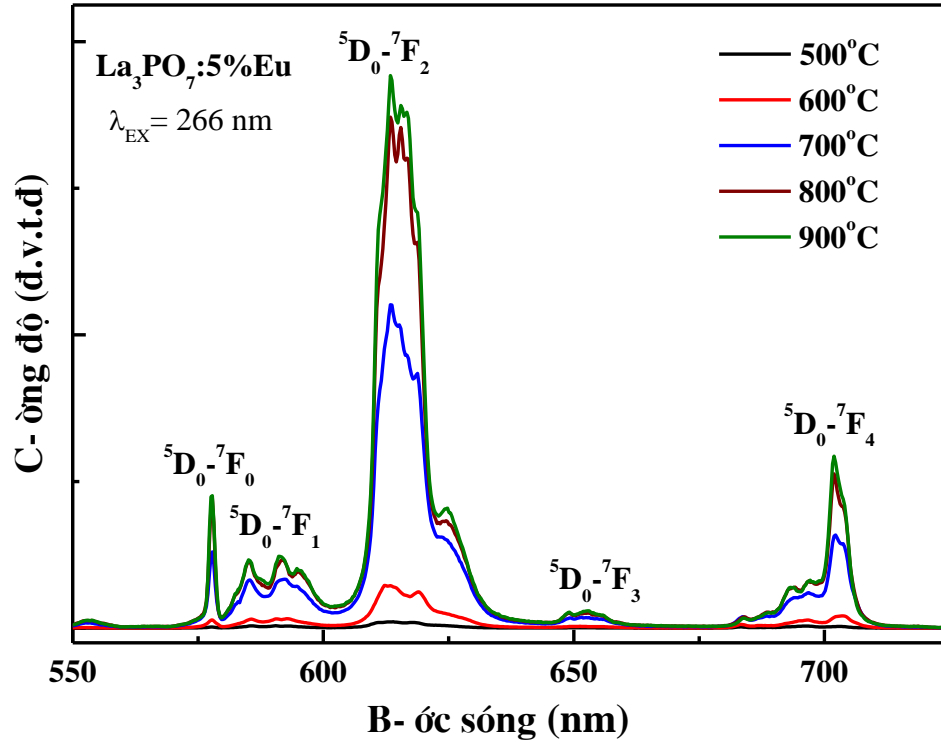
Chuyển dời	ZPL (cm^{-1})	E_{phonon} (cm^{-1})	G
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	18815	1144	0,0412
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	21534	990	0,0179

Kết quả tính toán thông số liên kết điện tử - phonon (g) tương ứng với chuyển dời ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ là 0,0412 nhỏ hơn so với vật liệu thủy tinh fluoroaluminoborate Na và Ca pha tạp Eu^{3+} (0,07) [71] nhưng lại lớn hơn so với vật liệu $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6: \text{Eu}^{3+}$ (0,012) [52]. Đối với chuyển dời ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, giá trị thông số liên kết điện tử - phonon tính được là 0,0179 lớn hơn so với vật liệu thủy tinh fluoroaluminoborate Na và Ca pha tạp Eu^{3+} (0,011) nhưng lại nhỏ hơn so với vật liệu $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,059) [96]. 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.

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại (mục 4.1.5) đã chỉ ra năng lượng dao động của nhóm PO_4^{3-} nằm trong dải từ 900 cm^{-1} đến 1200 cm^{-1} . Kết hợp với phân tích kết quả phổ phonon sideband, chúng tôi cho rằng năng lượng trong các dải sideband có mối liên quan đến năng lượng dao động của các nhóm trong phổ hồng ngoại. Cụ thể là năng lượng phonon trong Bảng 4.4 được qui cho năng lượng dao động của liên kết P – O (992 cm^{-1} và 1045 cm^{-1}).

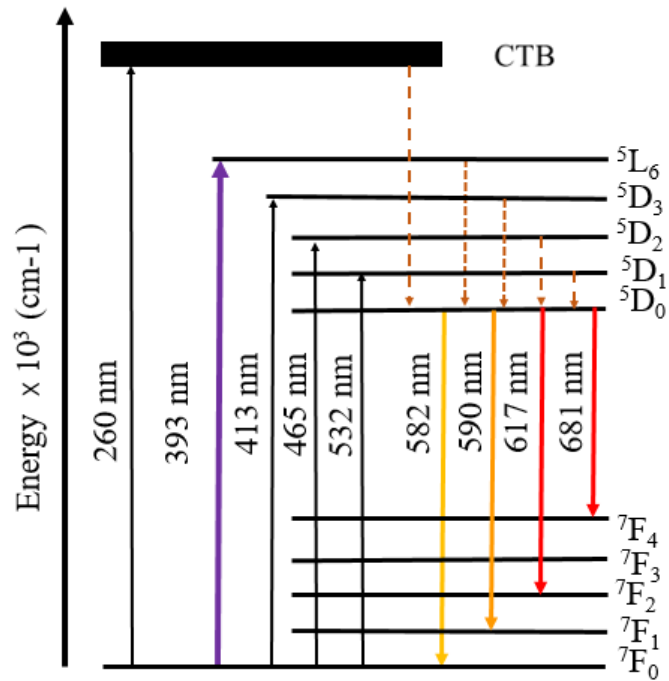
4.3.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp đến tính chất quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$

Phổ huỳnh quang của các mẫu vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau dưới bước sóng kích 266 nm được trình bày ở Hình 4.12. Phổ huỳnh quang gồm các vạch hẹp tương ứng với các chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_J$ ($J = 0 - 4$) của ion Eu^{3+} .

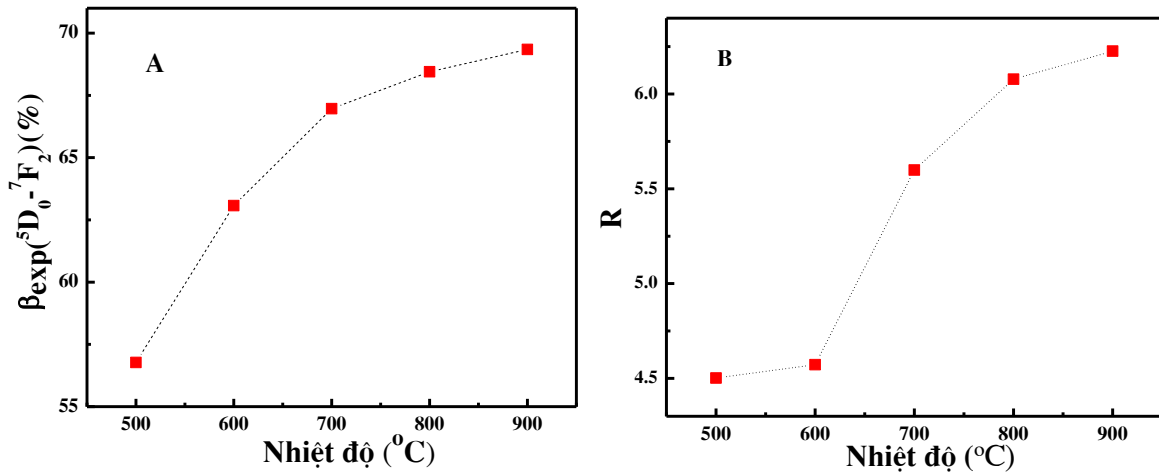


Hình 4. 12 Phổ huỳnh quang của các mẫu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau: 500°C , 600°C , 700°C , 800°C và 900°C .

Các đỉnh tiêu biểu là 578 nm ứng với chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$; 591 nm ứng với chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$; 614 nm ứng với chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$; 653 nm ứng với chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$ và 702 nm ứng với chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$ [19, 97]. Phổ huỳnh quang ở Hình 4.12 cho thấy chuyển dời $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ trội hơn hẳn so với các chuyển dời còn lại vì ion Eu^{3+} chiếm những vị trí mà ở đó trường ligand có độ bất đối xứng nhất định trong mạng nền La_3PO_7 . Ghi nhận này phù hợp với các công trình đã công bố của Bing Yan [11] và Ye Jin [19]. Từ kết quả phân tích phổ huỳnh quang, giản đồ các mức năng lượng và các chuyển dời quang học có thể xảy ra của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ được minh họa ở hình 4.13.



Hình 4. 13 Sơ đồ minh họa các mức năng lượng và chuyển dời quang học trong vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$



Hình 4. 14 Tỉ số phân nhánh thực nghiệm (Hình A) và tỉ lệ R (Hình B) của các mẫu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau.

Như đã trình bày ở chương 3, tỉ số phân nhánh thực nghiệm (β_{exp}) được xác định bằng công thức 3.2 và tỉ số R được tính bằng công thức 3.1 trong quang phổ của ion Eu^{3+} là thông số quan trọng để đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu [23]. Khi chuyển dời quang học có tỉ số phân nhánh β_{exp} trên 50% thì các ứng dụng khuếch đại quang học hoặc laser của vật liệu có triển vọng rất cao.

Bảng 4. 5 Giá trị tỉ số phân nhánh β_{exp} của chuyển dời ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ và tỉ số R của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở các nhiệt độ khác nhau

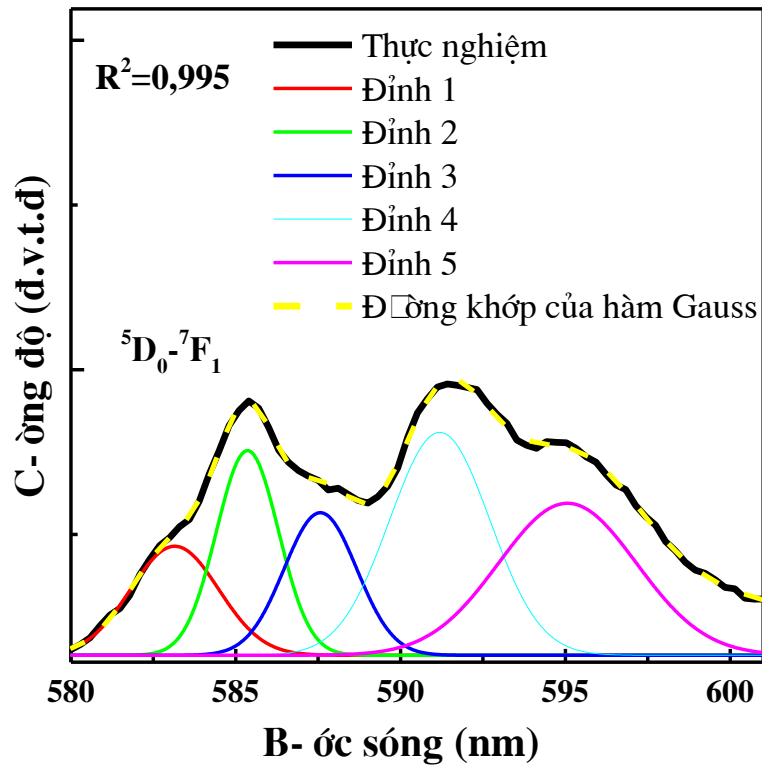
Mẫu vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	β_{exp} (%) ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$	R
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 500°C	56,77	4,50
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 600°C	63,07	4,57
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 700°C	66,96	5,60
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 800°C	68,45	6,08
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 900°C	69,34	6,23

Kết quả phổ huỳnh quang của các mẫu có nhiệt độ nung từ 500°C đến 900°C được trình bày ở Hình 4.12 cho thấy : khi nhiệt độ nung từ 700°C đến 900°C, phổ huỳnh quang đều thể hiện các đỉnh phát xạ đặc trưng của ion Eu^{3+} , vị trí cực đại và độ rộng phổ của các dải phát xạ không có sự thay đổi. Tuy nhiên cường độ huỳnh quang cải thiện rất nhiều so với các mẫu nung ở 500 và 600°C. Kết quả này phù hợp với kết quả thu được từ phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả tính toán ở Bảng 4.5 cho thấy, giá trị R và β_{exp} của chuyển dời ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ tăng khi nhiệt độ nung mẫu tăng từ 500°C đến 900°C và được minh họa ở Hình 4.14. 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} (Bảng 4.5) đều trên 70%. Vì vậy, chúng tôi chọn nhiệt độ nung mẫu là 800°C để tổng hợp vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ cho các nghiên cứu tiếp theo.

Quan sát phổ huỳnh quang Hình 4.12, ta thấy có tín hiệu phát xạ của chuyển dời ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$. Hiện tượng này là do có sự pha trộn hàm sóng giữa $J = 0$ và $J = 2$. Sự tách mức năng lượng từ ${}^7\text{F}_0$ đến ${}^7\text{F}_2$ là khoảng 1015 cm^{-1} đối với vật liệu có nền là La_3PO_7 . Áp dụng công thức 3.3, ta tính được số hạng bậc 2 trong khai triển trường tinh thể B_{20} đối với các mẫu vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 500, 600, 700, 800 và 900°C lần lượt là 887, 886, 887, 888 và 887 cm^{-1} . Ta nhận thấy, giá trị B_{20} gần như ít thay đổi khi tăng nhiệt độ nung. Giá trị B_{20} của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ lớn hơn so với vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ (mục 3.3.2). Kết quả này cũng giải thích được sự xuất hiện của dải phát

xạ ${}^5D_0 - {}^7F_3$ trên phổ huỳnh quang Hình 4.12 có nguyên nhân từ sự trộn hàm sóng của các trạng thái 7F_3 và 7F_2 .

Nhận thấy, dải phổ 580-601 nm tương ứng với chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_1$ có nhiều đỉnh nhỏ tách biệt sau khi làm khít với tổ hợp các hàm Gauss (Hình 4.15). Theo lý thuyết, phát xạ ứng với chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ có thể tách tối đa 3 đỉnh theo hiệu ứng Stark ($2J+1$). Tuy nhiên, kết quả trên Hình 4.15 cho thấy có 5 hàm Gauss tương ứng với 5 vị trí đỉnh phát xạ khác nhau thuộc vùng phát quang của chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Kết quả này chứng tỏ có nhiều hơn một vị trí tâm ion Eu^{3+} trong mạng nền La_3PO_7 .

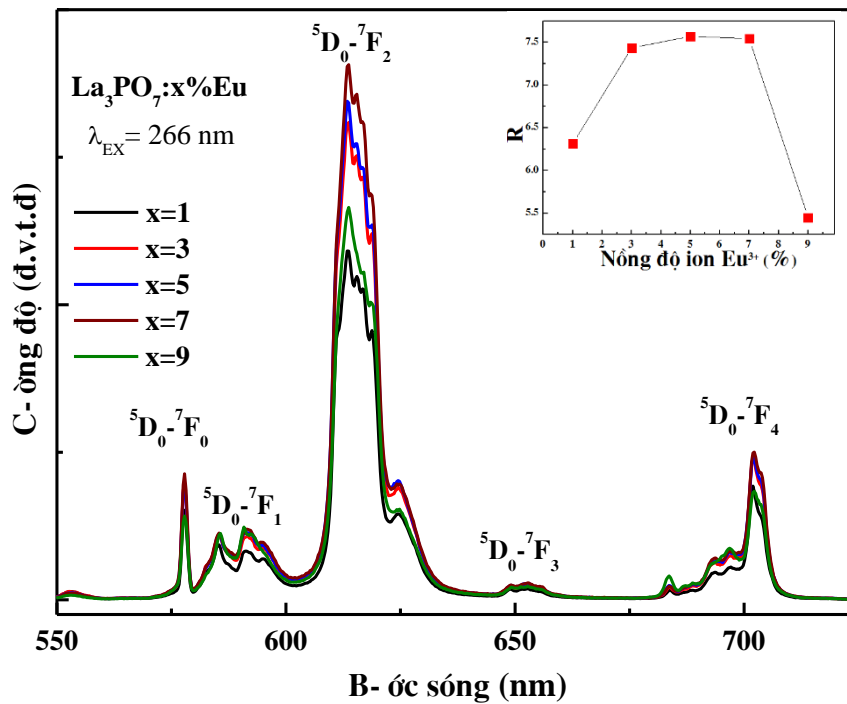


Hình 4. 15 Sự tách đỉnh của chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_1$ của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$

4.3.3 Ảnh hưởng của nồng độ ion pha tạp đến tính chất quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$

Phổ huỳnh quang của các mẫu vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 800°C được kích thích bởi bước sóng 266 nm được trình bày ở Hình 4.16. Phổ huỳnh quang của tất cả các mẫu được thực hiện trong cùng một điều kiện đo, cùng một khay chứa mẫu, thể tích các mẫu vật liệu đều như nhau. Kết quả thu được phổ huỳnh quang của các mẫu đều có hình dạng tương tự nhau bao gồm các vạch hẹp, sắc nét tương ứng với các chuyển dời

đặc trưng của ion Eu^{3+} là ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ ($J = 0 - 4$). Trong đó chuyển dời lưỡng cực điện ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ có cường độ trội nhất.



Hình 4. 16 Phổ huỳnh quang của các mẫu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$ nung ở 800°C
($x = 1, 3, 5, 7, 9$)

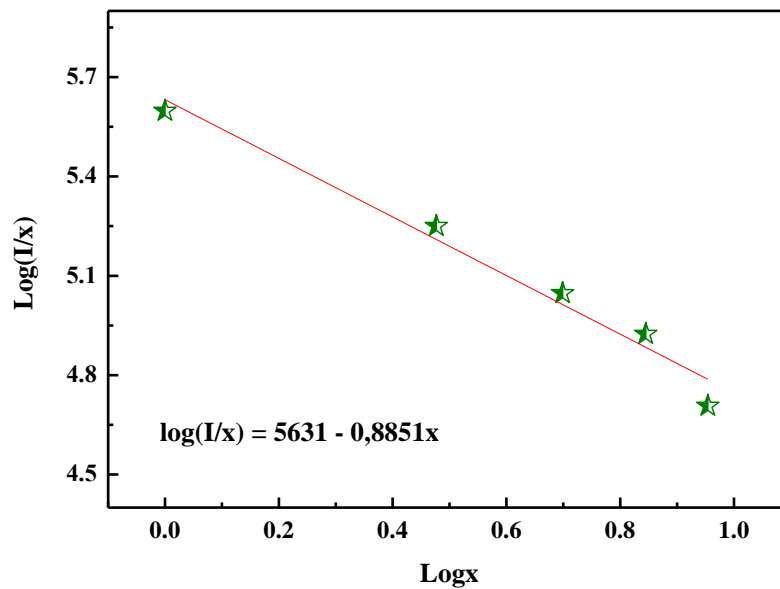
Có thể nhận thấy rằng, cường độ huỳnh quang tăng lên đáng kể khi nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} tăng từ 1 đến 5 (% mol) và có dấu hiệu bão hòa khi nồng độ Eu^{3+} là 7 (% mol). Điều này được giải thích rằng khi nồng độ ion pha tạp tăng, số tâm phát quang tăng dẫn đến cường độ huỳnh quang tăng lên. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} thì cường độ phát quang lại giảm dần. Hiện tượng này còn gọi là sự dập tắt huỳnh quang về nồng độ. Như vậy, trong nghiên cứu này nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} tối ưu là 5 mol%.

Để tìm hiểu cơ chế dập tắt huỳnh quang theo nồng độ, chúng tôi tính khoảng cách tối hạn giữa các tâm phát quang Eu^{3+} được tính theo công thức Blasse (công thức 1.1) [51, 63]. Đối với mạng tinh thể của La_3PO_7 , $N=4$, $V=2208,531 \text{ \AA}^3$, $X_c=5 \text{ mol\%}$. Trong nghiên cứu này, giá trị R_c tính toán được là $5,95 \text{ \AA}$.

Chúng tôi tìm hiểu cơ chế tương tác giữa các ion đất hiếm bằng phương pháp Dexter (mục 3.3.3). Mối liên hệ giữa cường độ phát xạ và nồng độ ion kích hoạt được trình bày ở Bảng 4.6.

Bảng 4. 6 Các giá trị $\log(I/x)$ và $\log x$ của các mẫu vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$

Vật liệu	Tổng cường độ	$\log(I/x)$	$\log x$
$\text{La}_3\text{PO}_7:1\%\text{Eu}$	396149	5,598	0
$\text{La}_3\text{PO}_7:3\%\text{Eu}$	533283	5,250	0,477
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$	557073	5,047	0,699
$\text{La}_3\text{PO}_7:7\%\text{Eu}$	587911	4,924	0,845
$\text{La}_3\text{PO}_7:9\%\text{Eu}$	458709	4,707	0,954

Hình 4. 17 Sự phụ thuộc của $\log(I/x)$ theo $\log x$ của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$

Hình 4.17 là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\log(I/x)$ theo $\log x$ của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x = 1, 3, 5, 7, 9$) với các số liệu trình bày ở Bảng 4.6. Đồ thị cho kết quả hệ số góc bằng $-0,8851$. Từ công thức 3.5, ta tính được $Q = 2,655$ gần với giá trị $Q = 3$. Vì vậy, có thể nói, tương tác trao đổi đóng vai trò chủ yếu trong quá trình dập tắt huỳnh quang do nồng độ của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$.

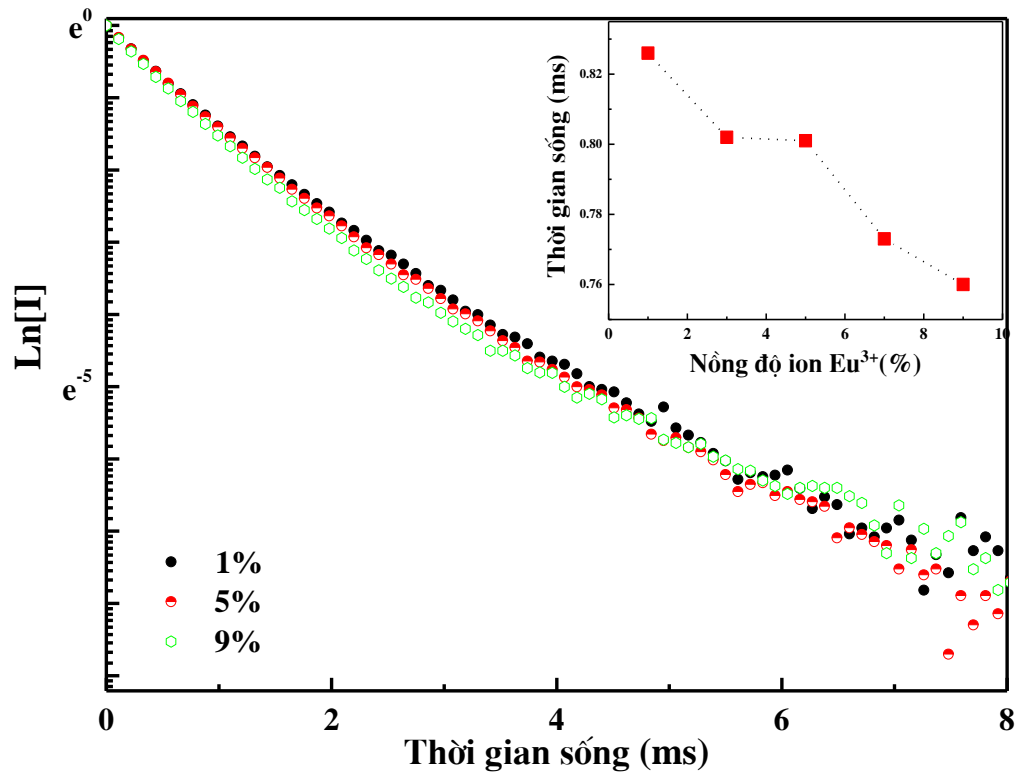
Tính bất đối xứng của trường ligand và hiệu suất huỳnh quang của dải đỏ 614 nm của các mẫu có nồng độ ion pha tạp khác nhau trong vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ được nghiên

cứu thông qua các thông số R (công thức 3.1) và $\beta_{\text{exp}}(^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2)$ (công thức 3.2). Kết quả được trình bày trong Bảng 4.7 cho thấy khi nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} là 5 mol% và 7 mol%, giá trị β_{exp} lần lượt là 69,17% và 69,5%, lớn hơn các mẫu còn lại. Giá trị R cũng đạt giá trị lớn nhất ($R=7,57$) khi nồng độ ion Eu^{3+} là 5 mol%. Vì vậy, nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} chúng tôi sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo là 5 mol%.

Bảng 4. 7 Giá trị tỉ số phân nhánh $\beta_{\text{exp}}(^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2)$ và tỉ số R của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$

Mẫu vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$	$\beta_{\text{exp}}(\%)$	R
$\text{La}_3\text{PO}_7:1\%\text{Eu}^{3+}$	68,52	6,31
$\text{La}_3\text{PO}_7:3\%\text{Eu}^{3+}$	68,76	7,43
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	69,17	7,57
$\text{La}_3\text{PO}_7:7\%\text{Eu}^{3+}$	69,50	7,54
$\text{La}_3\text{PO}_7:9\%\text{Eu}^{3+}$	66,25	5,45

4.3.4 Thời gian sống huỳnh quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$



Hình 4. 18 Đường cong suy giảm huỳnh quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$

Các đường cong suy giảm huỳnh quang của ba mẫu vật liệu đại diện là $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x = 1,5,9$) được trình bày ở Hình 4.17 cho chuyển dời $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$, bước sóng kích thích và phát xạ tương ứng là 266 và 614 nm. Thời gian phát xạ của ion Eu^{3+} trong tất cả các mẫu được xác định phương trình: $I = A_1\exp(-t/\tau_1) + A_2\exp(-t/\tau_2)$. Kết quả thời gian sống huỳnh quang trung bình của các mẫu vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$ được trình bày ở Bảng 4.8.

Bảng 4. 8 Thời gian sống của các vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=1,3,5,7,9$)

x (%)	1	3	5	7	9
A_1	0,646	0,601	0,734	0,421	0,720
τ_1 (ms)	0,554	0,538	0,586	0,488	0,522
A_2	0,352	0,397	0,264	0,576	0,277
τ_2 (ms)	1,082	1,014	1,115	0,888	1,063

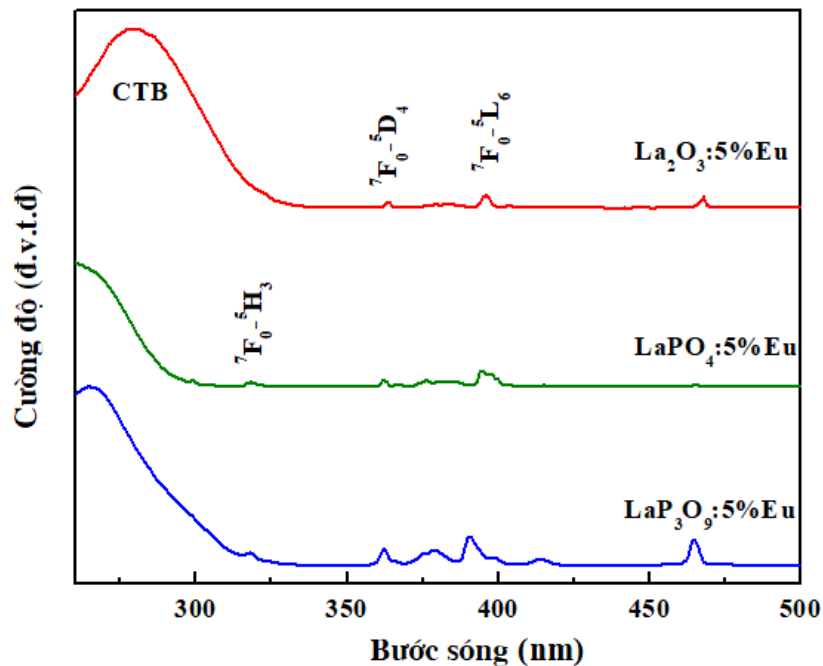
τ (ms)	0,826	0,802	0,801	0,773	0,760
-------------	-------	-------	-------	-------	-------

Thực nghiệm cho thấy, khi nồng độ ion Eu^{3+} tăng thì thời gian sống bị suy giảm. Kết quả này được giải thích như sau: khi nồng độ ion Eu^{3+} tăng lên thì khoảng cách giữa hai ion Eu^{3+} lân cận sẽ ngắn lại. Điều này làm cho mức độ tương tác giữa các ion Eu^{3+} sẽ tăng lên. Do đó, ở trạng thái kích thích xảy ra sự truyền năng lượng giữa các ion cho nhau. Vì vậy, giá trị thời gian sống huỳnh quang bị suy giảm.

4.4. Tính chất quang của các vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$

Ba loại vật liệu trong hệ mạng nền $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ bao gồm $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$ cũng được nghiên cứu tính chất quang bằng phương pháp phổ huỳnh quang nhằm so sánh với tính chất quang học của $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ thông qua các thông số quang học.

4.4.1 Phổ kích thích huỳnh quang của các vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$

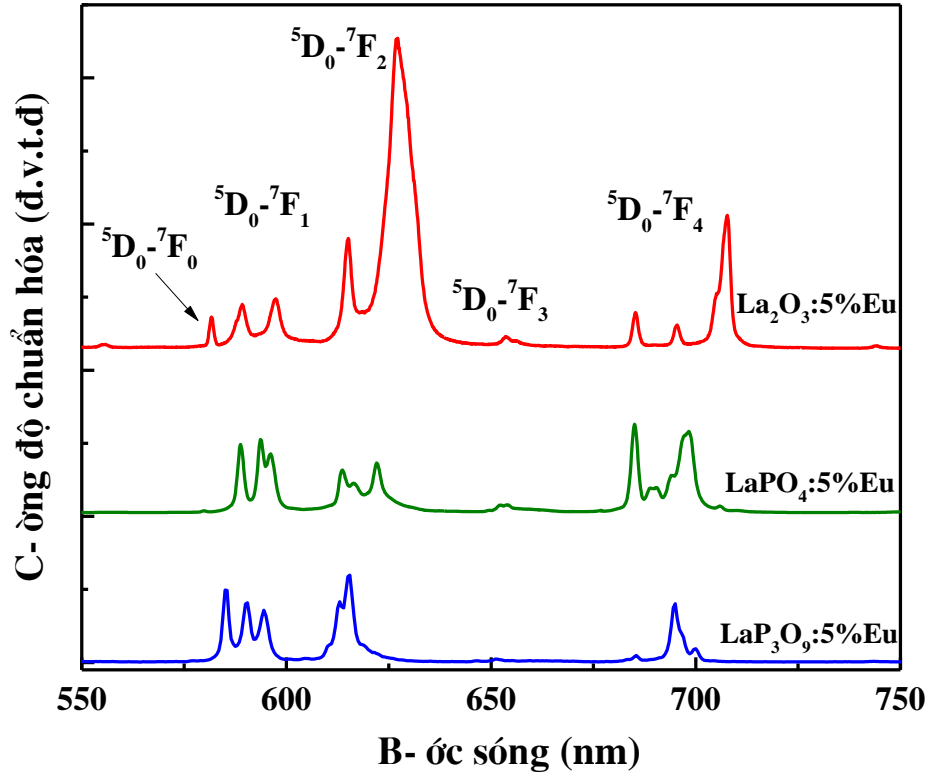


Hình 4. 19 Phổ kích thích huỳnh quang của các vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$

Phổ kích thích huỳnh quang của các vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$ được trình bày ở Hình 4.19 đều bao gồm một dãy rộng ở vùng bước sóng ngắn và một dãy các vạch hẹp ở vùng bước sóng dài. Vùng dãy rộng là vùng truyền điện tích (CTB) do electron di chuyển từ orbital 2p của oxy sang orbital trống của ion Eu^{3+} . Một dãy các vạch hẹp ở vùng bước sóng dài (350-500 nm) do chuyển dời f-f của europium [69].

4.4.2 Phổ huỳnh quang của các vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$

Phổ huỳnh quang của ba loại vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$ được chuẩn hóa theo cường độ của dải ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ (Hình 4.20) nhằm so sánh tính chất quang của ion Eu^{3+} trong các mạng nền khác nhau. Khi kích thích bởi bước sóng 280 nm, phổ huỳnh quang của vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$ bao gồm các vạch hẹp tương ứng với các chuyển dời đặc trưng ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ ($J = 0 - 4$) của ion Eu^{3+} . Giống với vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$, chuyển dời lưỡng cực điện ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ có cường độ mạnh nhất cũng có nghĩa là ion Eu^{3+} chiếm vị trí không có tâm đối xứng đảo trong mạng nền La_2O_3 . Phổ huỳnh quang của hai vật liệu $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}$ có những điểm khác biệt. Đối với phổ huỳnh quang của vật liệu $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$, cường độ của chuyển dời ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ yếu hơn chuyển dời lưỡng cực từ ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$. Với vật liệu $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}$, cường độ của chuyển dời ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ tương đương với chuyển dời ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$. Kết quả này chứng tỏ trong hai vật liệu $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}$, vị trí có trường tinh thể bất đối xứng mà ion Eu^{3+} chiếm là ít [96].



Hình 4. 20 Phổ huỳnh quang chuẩn hóa của $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$

Kết quả tính toán ở Bảng 4.9 cho thấy, với vật liệu $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$, tỉ số phân nhánh của chuyển dời ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ 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 [98]. Với vật liệu $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$, tỉ số phân nhánh của chuyển dời ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ và ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ có giá trị gần bằng nhau ($R=0,97$). Với hai vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$, tỉ số phân nhánh của chuyển dời ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ ứng với phát xạ đỏ có giá trị rất cao. Đặc biệt, với $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$, tỉ số này có giá trị cao nhất là 69,34%, tương ứng với $R = 6,23$. Vì vậy, ion Eu^{3+} chiếm ở vị trí có độ bất đối xứng cao trong mạng nền La_3PO_7 , cao hơn những vật liệu đã công bố gần đây như CAS: Eu^{3+} (2,03) [99], $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ (2,67) [52] nhưng lại thấp hơn so với vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ (mục 3.4).

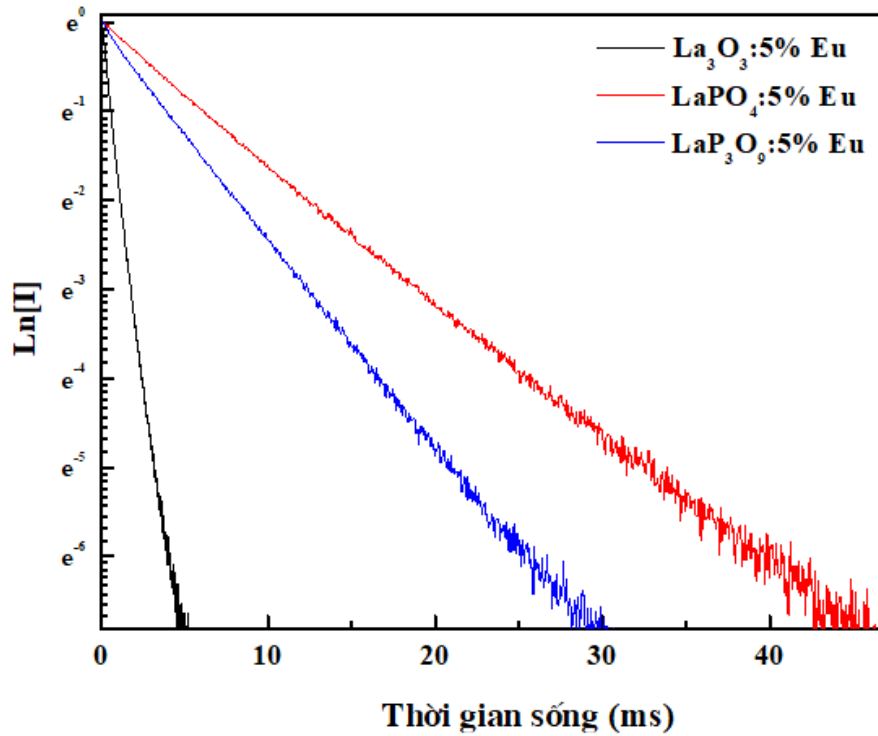
Bảng 4. 9 Tỉ số phân nhánh thực nghiệm các chuyển dời ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_{1,2,4}$ của các vật liệu trong hệ mạng nền $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ pha tạp Eu^{3+}

Vật liệu	β_{exp}	β_{exp}	β_{exp}	R
----------	----------------------	----------------------	----------------------	---

	(⁵ D ₀ - ⁷ F ₁)(%)	(⁵ D ₀ - ⁷ F ₂)(%)	(⁵ D ₀ - ⁷ F ₄)(%)	
La ₂ O ₃ :5%Eu ³⁺	16,72	63,70	19,57	3,81
La ₃ PO 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 ₃ O ₉ :5%Eu ³⁺	40,43	39,23	20,34	0,97
CAS: Eu ³⁺ [99]				2,03
Gd ₃ PO ₇ :5%Eu ³⁺	9,23	71,42	19,35	7,73
Sr ₃ B ₂ O ₆ :Eu ³⁺ [52]				2,67

4.4.3 Thời gian sống huỳnh quang của các loại vật liệu La₂O₃:5%Eu³⁺, LaPO₄:5%Eu³⁺ và LaP₃O₉:5%Eu³⁺

Hình 4.21 là đường cong suy giảm huỳnh quang của vật liệu La₂O₃:5%Eu³⁺ với bước sóng kích thích là 280 nm và phát xạ là 620 nm. Thời gian phát xạ của ion Eu³⁺ trong mẫu vật liệu được xác định bằng hàm mũ đơn. Kết quả thời gian sống trung bình của các mẫu vật liệu La₂O₃:5%Eu³⁺ là 0,584 ms ngắn hơn so với thời gian sống huỳnh quang của vật liệu La₃PO₇:5%Eu³⁺ (0,801 ms). Hình 4.21 cũng biểu diễn đường cong suy giảm huỳnh quang của các mẫu vật liệu LaPO₄:5%Eu³⁺ và LaP₃O₉:5%Eu³⁺ với bước sóng kích thích và phát xạ lần lượt là 394 và 594 nm. Có thể thấy rằng, thời gian phát xạ của ion Eu³⁺ trong cả hai mẫu cũng được xác định bằng hàm mũ đơn. Kết quả thời gian sống huỳnh quang tính toán được đối với mẫu LaPO₄:5%Eu³⁺ khá dài với giá trị là 5,85 ms. Thời gian sống huỳnh quang của vật liệu LaP₃O₉:5%Eu³⁺ là 4,01 ms, ngắn hơn đối với vật liệu LaPO₄:5%Eu³⁺.



Hình 4. 21 Đường cong suy giảm huỳnh quang của các mẫu vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\% \text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ và $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\% \text{Eu}^{3+}$

4.5. Các thông số cường độ Judd-Ofelt và thông số phát xạ của hệ vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ pha tạp ion Eu^{3+}

Đối với các vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x = 1,3,5,7,9$) nung ở 800°C , chúng tôi cũng tính các thông số cường độ Ω_2 và Ω_4 và được trình bày trong Bảng 4.10 (Ω_6 không tính được do điều kiện thực nghiệm không ghi nhận được phát xạ này) nhằm đánh giá cấu trúc và sự liên kết trong vùng lân cận của các ion đất hiếm. Các giá trị Ω_2 nhận được là khá cao và có sự xu hướng tăng khi nồng độ ion Eu^{3+} tăng từ 1 đến 7 mol% sau đó giảm khi nồng độ ion Eu^{3+} là 9 mol%. Tuy nhiên, sự thay đổi thông số Ω_2 không quá lớn chứng tỏ việc pha tạp từ 1 đến 9 mol% ion Eu^{3+} không làm thay đổi bản chất liên kết Eu^{3+} -ligand. Kết quả này cũng phù hợp sự thay đổi tỉ số R ở Bảng 4.7. Các thông số Ω_4 ít thay đổi, không phụ thuộc vào nồng độ ion Eu^{3+} , có giá trị nằm trong khoảng 3,7-3,8. Ngoài ra, từ các giá trị thông số cường độ, các thông số phát xạ cũng được xác định như: Thời gian sống huỳnh quang, tiết diện phát xạ cưỡng bức và hiệu suất lượng tử. Các kết quả tính toán cho thấy, tiết diện phát xạ cưỡng bức $\sigma(\lambda_p)$ của chuyển dời $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ trong $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ có giá trị lớn (trong khoảng $27 - 30 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$). Hiệu suất lượng tử của các mẫu đều có giá trị cao (trên 50%) và đạt giá trị cao nhất (64,39%) khi nồng độ ion Eu^{3+} là 5 mol%.

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 $\text{La}_3\text{PO}_7:x\%\text{Eu}^{3+}$

Vật liệu	Ω_2 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	Ω_4 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	$\sigma(\lambda_P)$ (10^{-22} cm^2)	τ_R (ms)	τ_{exp} (ms)	η (%)
$\text{La}_3\text{PO}_7:1\%\text{Eu}^{3+}$	8,84	3,66	28,1	1,300	0,826	63,54
$\text{La}_3\text{PO}_7:3\%\text{Eu}^{3+}$	9,21	3,81	26,7	1,246	0,802	64,37
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	9,22	3,82	29,3	1,244	0,801	64,39
$\text{La}_3\text{PO}_7:7\%\text{Eu}^{3+}$	9,37	3,81	27,6	1,228	0,773	62,95
$\text{La}_3\text{PO}_7:9\%\text{Eu}^{3+}$	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 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

Vật liệu	Ω_2 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	Ω_4 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	Tài liệu
$\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$	6,07	3,83	Luận án
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	9,22	3,82	Luận án
$\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$	1,17	1,95	Luận án
$\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$	1,50	1,71	Luận án
$\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	11,12	6,71	Phần 3.5
$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$	3,60	1,68	[76]
$\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	5,02	2,58	[100]
$\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$	2,11	6,53	[101]

Kết quả tính toán ở Bảng 4.11 cho thấy, giá trị Ω_2 của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ là 9,22, nhỏ hơn giá trị Ω_2 của $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ (11,12) nhưng lớn hơn so với vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$, lớn hơn đáng kể so với vật liệu $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$ [76] và $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ [101]. Điều này có nghĩa là độ bất đối xứng ligand, đồng hóa trị của liên kết Eu^{3+} -ligand trong $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ là cao hơn so với các vật liệu còn lại trong hệ mạng nền $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ và cao hơn một số mạng nền khác được so sánh. Ngoài ra, giá trị Ω_4 của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ tương đương so với vật liệu $\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$, cao hơn hẳn so với các vật liệu $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$. Điều này có nghĩa là độ cứng của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ thấp hơn so với các vật liệu $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$ và các vật liệu $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ được so sánh ở Bảng 4.11. Tuy nhiên, độ cứng của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ lại cao hơn so với vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ được nghiên cứu ở mục 3.5.

Bảng 4. 12 Các thông số phát xạ của ion Eu^{3+} pha tạp trong hệ mạng nền $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

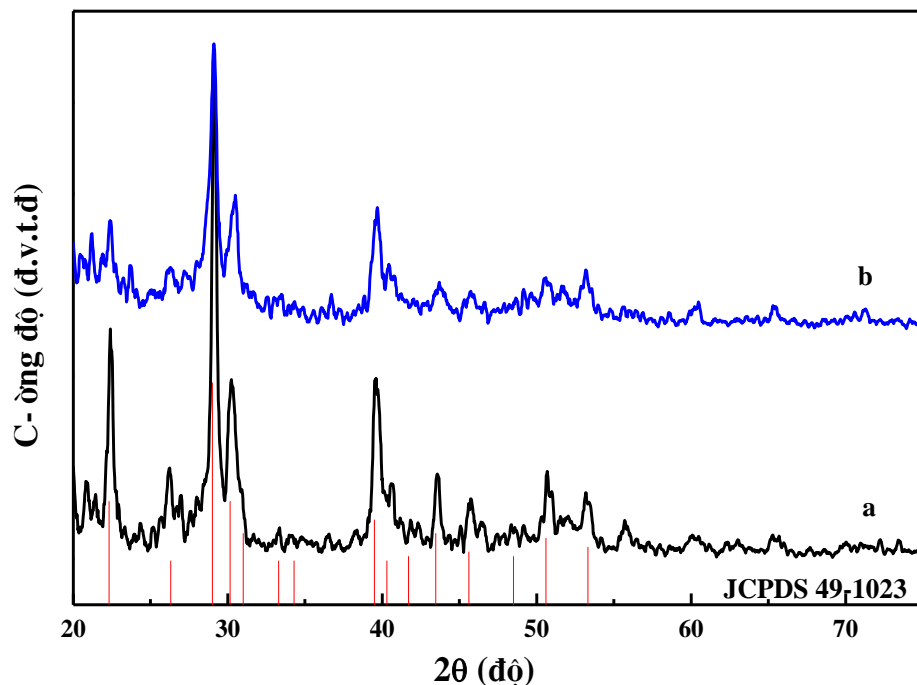
Vật liệu	β_{exp} (%) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	β_{cal} (%) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	τ_{R} (ms)	τ_{exp} (ms)	η (%)
$\text{La}_2\text{O}_3:5\%\text{Eu}^{3+}$	63,70	63,83	1,800	0,584	32,44
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$	69,34	70,14	1,244	0,801	64,39
$\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$	31,54	31,33	8,271	5,850	70,73
$\text{LaP}_3\text{O}_9:5\%\text{Eu}^{3+}$	39,23	39,02	7,789	4,013	51,52

Các thông số phát xạ của các vật liệu trong hệ mạng nền $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (Bảng 4.12) cho thấy vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ có tỉ số phân nhánh của chuyển dời ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 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 $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ (70,73%), kể đến là vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ (64,39%).

4.6. Ảnh hưởng của ion Bi^{3+} đến tính chất quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$

Giản đồ nhiễu xạ tia X của hai mẫu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$ và $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},4\%\text{Bi}$ được trình bày ở Hình 4.22. Kết quả cho thấy các vạch nhiễu xạ của hai mẫu đều trùng nhau về vị trí 2θ và đều phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS 49-1023 của vật liệu La_3PO_7 với cấu

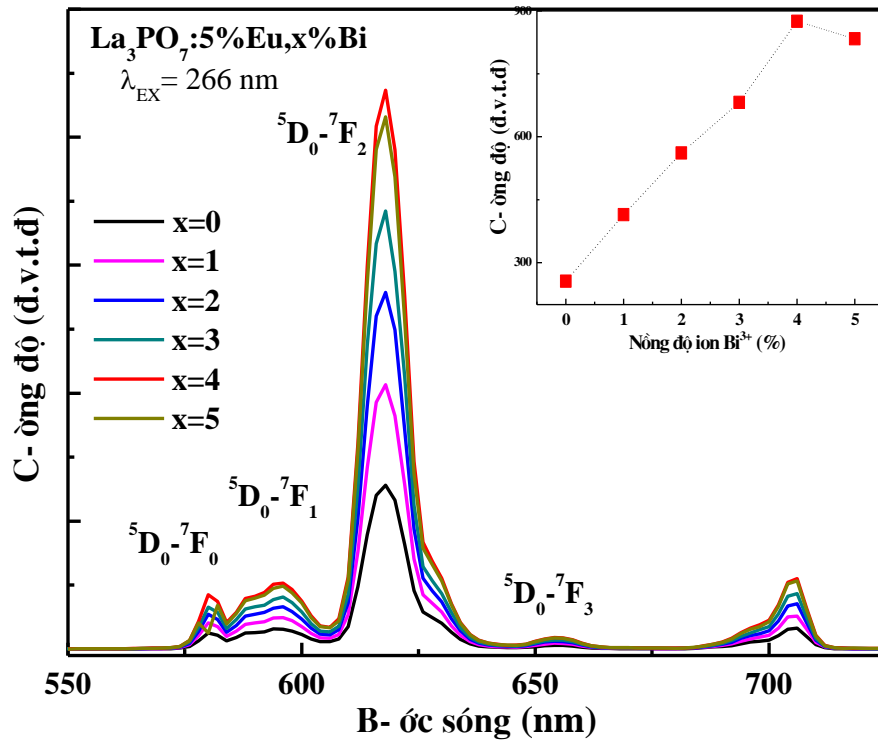
trúc tinh thể monoclinic, không xuất hiện các pha tạp khác trên giản đồ. Kết quả này chứng tỏ cả hai vật liệu đều có cùng cấu trúc tinh thể, có nghĩa việc pha tạp đồng thời hai ion Eu^{3+} và Bi^{3+} đã không làm thay đổi cấu trúc mạng nền La_3PO_7 . Vì vậy, có thể nói vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},4\%\text{Bi}$ 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, không có sự khác biệt nhiều với bán kính của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$ (23 nm) đã trình bày mục 4.1. Kết quả này là do bán kính của ion Bi^{3+} (1,17 Å) cũng xấp xỉ với bán kính của ion La^{3+} (1,06 Å) [102].



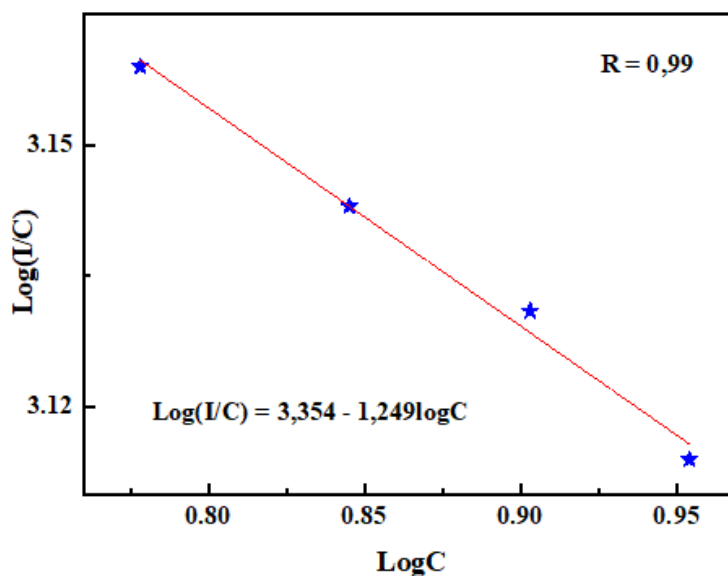
Hình 4. 22 Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$ (a) và $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},4\%\text{Bi}$ (b)

Dưới bước sóng kích thích 266 nm, phổ huỳnh quang của các vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},x\%\text{Bi}$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$) (Hình 4.23) đều có hình dạng tương tự nhau và đều thể các chuyển dời điển hình ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_J$ ($J=0-4$) của ion Eu^{3+} . Trong đó chuyển dời lưỡng cực điện ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ có cường độ trội hơn các chuyển dời còn lại. Điều này cho thấy việc pha tạp thêm ion Bi^{3+} không làm thay đổi tính chất quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$. Tuy nhiên, có sự cải thiện rõ rệt về cường độ huỳnh quang. Dễ dàng nhận thấy, cường 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%. Để tìm hiểu cơ chế truyền năng lượng

từ ion Bi^{3+} sang ion Eu^{3+} , khoảng cách tới hạn R_c giữa ion Bi^{3+} và ion Eu^{3+} được tính bằng phương trình (1.1), trong đó $V = 2210 \text{ \AA}^3$, $X_c = 9 \text{ mol\%}$ là tổng nồng độ của ion Bi^{3+} và ion Eu^{3+} , $N = 4$. Kết quả tính toán giá trị R_c là $4,89 \text{ \AA}$. Chúng tôi tìm mối liên hệ giữa cường độ phát xạ và nồng độ ion kích hoạt bằng phương trình (3.5) với các giá trị $\log(I/C)$ và $\log C$ được trình bày ở Bảng 4.13 (với C là tổng nồng độ của ion Bi^{3+} và ion Eu^{3+}).



Hình 4. 23 Phổ huỳnh quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},x\%\text{Bi}$



Hình 4. 24 Sự phụ thuộc của $\log(I/C)$ theo $\log C$ của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+},x\%\text{Bi}^{3+}$

Bảng 4. 13 Các giá trị $\log(I/C)$ và $\log C$ của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}, x\%\text{Bi}$

Vật liệu	Tổng cường độ	$\log(I/C)$	$\log C$
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},1\%\text{Bi}$	8646	3,159	0,778
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},2\%\text{Bi}$	9731	3,143	0,845
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},3\%\text{Bi}$	10813	3,131	0,903
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},4\%\text{Bi}$	11903	3,121	0,954
$\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},5\%\text{Bi}$	11697	3,070	1

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\log(I/C)$ theo $\log C$ ở Hình 4.24 cho kết quả hệ số góc Q/3 bằng 1,249. Từ đó, ta tính được $Q = 3,747$, giá trị này gần với $Q = 3$. Như vậy, cơ chế tương tác chủ yếu giữa các ion Eu^{3+} và Bi^{3+} là tương tác trao đổi.

Quan sát phổ huỳnh quang của hai mẫu vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$ và $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},4\%\text{Bi}$ nhận thấy cường độ huỳnh quang cải thiện hơn 3 lần khi pha tạp

thêm 4 mol% ion Bi^{3+} . Các thông số cường độ $\Omega_{2,4}$ của ion Eu^{3+} trong các vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},x\%\text{Bi}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$) được trình bày ở Bảng 4.14 để có sự so sánh cụ thể hơn về tính chất các mẫu vật liệu này.

Kết quả các thông số cường độ ở Bảng 4.13 cho thấy giá trị Ω_2 của các vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},x\%\text{Bi}$ cũng có giá trị lớn có nghĩa là tất cả các mẫu vật liệu đều độ bất đối xứng của ligand và độ đồng hóa trị trong liên kết Eu^{3+} -ligand cao. Nhận thấy khi nồng độ ion Bi^{3+} là 3 hoặc 4 mol%, giá trị Ω_2 đạt giá trị cao nhất trong các mẫu vật liệu ($\Omega_2 = 10,06$ và $10,05$). Tuy nhiên khi đồng độ ion Bi^{3+} đạt 5 mol%, giá trị Ω_2 bị suy giảm. Hiện tượng này được giải thích là khi nồng độ ion Bi^{3+} tăng cao sẽ phần nào làm ảnh hưởng đến cấu trúc của tinh thể vật liệu, vì vậy mà giá trị Ω_2 cũng bị thay đổi. Giá trị Ω_4 hầu như có xu hướng tăng khi nồng độ ion Bi^{3+} tăng từ 1 đến 4 mol% nhưng không đáng kể và có dấu hiệu bị giảm khi nồng độ ion Bi^{3+} đạt 5 mol%. Bảng 4.14 còn cung cấp thông tin về tỉ số phân nhánh thực nghiệm của phát xạ đỏ (chuyển dời ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$) của các mẫu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},x\%\text{Bi}$. Kết quả cho thấy, khi pha tạp thêm từ 1 đến 4 mol% ion Bi^{3+} vào các mẫu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$, giá trị tỉ số phân nhánh thực nghiệm của chuyển dời ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ có xu hướng tăng nhưng không đáng kể (độ chênh lệch cao nhất 0,8%) và có xu hướng giảm khi nồng độ ion Bi^{3+} đạt 5 mol%. Vì vậy, trong nghiên cứu này, nồng độ ion đồng pha tạp Bi^{3+} tối ưu là 4 mol%.

Bảng 4. 14 Các thông số cường độ $\Omega_{2,4}$ của Eu^{3+} và tỉ số phân nhánh của chuyển dời ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ của các vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},x\%\text{Bi}$

Vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu},x\%\text{Bi}$	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\beta_{\text{exp}}(\%)$ ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$
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 CHƯƠNG 4

1. Đã tổng hợp thành công vật liệu nano phát quang $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ bằng phương pháp phản ứng nổ. Vật liệu sau khi tổng hợp được nghiên cứu cấu trúc, hình thái bằng các phương pháp phân tích nhiệt, phổ hồng ngoại, XRD, EDX, SEM, TEM.
2. Đã nghiên cứu tính chất quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}$ thông qua phương pháp phổ huỳnh quang. Tính toán thời gian sống huỳnh quang, thông số liên kết điện tử - phonon. Kết quả cho thấy chuyển dời lưỡng cực điện $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ có cường độ mạnh nhất với tỉ số phân nhánh là 69%. Nồng độ ion pha tạp Eu^{3+} tối ưu là 5 mol%, sự dập tắt huỳnh quang theo nồng độ xảy ra theo cơ chế trao đổi. Thời gian sống của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}$ tổng hợp ở 900°C là 0,801 ms.
3. Đã so sánh tính chất quang của bốn loại vật liệu trong hệ mạng nền $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ pha tạp ion Eu^{3+} thông qua lý thuyết Judd-Ofelt. Tính toán các giá trị thông số cường độ Ω_λ ($\lambda=2,4$) của các loại vật liệu. Trên cơ sở đó, các giá trị thông số phát xạ cũng được tính toán như: hiệu suất lượng tử, tiết diện phát xạ cưỡng bức, tỉ số phân nhánh.
4. Đã nghiên cứu được sự ảnh hưởng của Bi^{3+} đến tính chất quang của vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$. Kết quả cho thấy, việc đồng pha tạp ion Bi^{3+} sẽ giúp cường độ huỳnh quang tăng lên đáng kể (hơn 3 lần). Nồng độ ion Bi^{3+} tối ưu là 4 mol%.

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 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$) 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 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ và $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 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 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ và $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 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 $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ 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 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) 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 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ và $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ cao hơn các vật liệu khác trong hệ mạng nền $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$). 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 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ của hai loại vật liệu $\text{La}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ và $\text{Gd}_3\text{PO}_7:5\%\text{Eu}^{3+}$ 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 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ và $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$. 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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bhushan, B., *Springer Handbook of Nanotechnology*. 2004, Berlin, Germany: Springer-Verlag.
2. Charles P. Poole, J.F.J.O., *Introduction to Nanotechnology*. 2003, New York, USA: Wiley-Interscience.
3. Jang, C., S.M. Lee, K. Cheol, *Optical characteristics of YVO₄:Eu³⁺ phosphor in close proximity to Ag nanofilm: emitting layer for mirror-type displays*. *ChoiOptics Express*, 2012. **20**(3): p. 2143-2148.
4. Zhu, H., *Nanomaterials under High Pressure*. 2010, Texas Tech University: USA.: Doctor of Philosophy.
5. Hester, R.E., R.M. Harrison, *Nanotechnology: Consequences for human health and the Environment*. 2007, Cambridge, UK: RCS publishing.
6. Kompe.K, B.H., Storz.J, Lobo.A, Adam.S, Moller.T and Haase.M, *Green – Emitting CePO₄: Tb / LaPO₄ Core – Shell Nanoparticles with 70% photoluminescence Quantum Yield*. *Agrew. Chem. Int. Ed.* , 2003. **42**: p. 5513-5516.
7. Nhâm, H., *Hóa học Vô cơ tập 3*. 2005: Nhà xuất bản Giáo dục.
8. Phạm Đức Roãn, N.T.N., *Các nguyên tố hiếm và hóa phóng xạ*. 2009, Nhà xuất bản Đại học Sư phạm.
9. Vũ, N., *Chế tạo và nghiên cứu tính chất của các vật liệu nano Y₂O₃:RE³⁺ (RE = Eu, Tb, Er, Yb)*, in *Luận án Tiến sĩ Khoa học vật liệu*. 2007, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam: Hà Nội.
10. Nguyễn Vũ, P.Đ.R., Tạ Minh Thắng, Trần Thị Kim Chi, Mẫn Hoài Nam, Nguyễn Thị Thanh, *Tổng hợp vật liệu bằng phương pháp phản ứng nổ và tính chất của LaPO₄:Eu kích thước nanomet*. *Tạp chí Hóa học*, 2015. **53**(4): p. 480-484.
11. Yan, B. and J. Gu., *Controlled chemical co-precipitation and solid phase synthesis, microstructure and photoluminescence of La₃PO₇:Eu³⁺ phosphors*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009. **355**: p. 826–829.
12. Ye Jin, J.Z., Weiping Qin, *Photoluminescence properties of red phosphor Gd₃PO₇:Eu³⁺ for UV-pumped light-emitting diodes*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. **579**: p. 263-266.
13. ZENG Xiao-Qing, H.G.-Y., YOU Hong-Peng, WU Xue-Yan, KIM Chang-Hong, *Luminescent Properties of Gd₃PO₇:Eu in UV/VUV Region*. *CHIN.PHYS.LETT.*, 2001. **18**(5): p. 690-691.
14. Haiping Zhang, M.L., Zhiliang Xiu, Guangjun Zhou, Shufen Wang, Yuanyuan Zhou, Shumei Wang, *Influence of processing conditions on the luminescence of YVO₄:Eu³⁺ nanoparticles*. *Materials Science and Engineering B*, 2006. **130**: p. 151 – 157.
15. A. Rosas Camacho, F.d.J.C.R., A. García Murillo, J. Oliva, C.R. García, *Sol-gel synthesis and up-conversion luminescence of GdPO₄–Gd₃PO₇: Yb³⁺, Ln³⁺ (Ln = Er, Ho, Tm) phosphor*. *Materials Letters*, 2018. **226**: p. 34-37.

16. Le Van Vu , D.T.M.H., Vu Thi Hai Yen and Nguyen Ngoc Long, *Synthesis and Optical Characterization of Samarium Doped Lanthanum Orthophosphate Nanowires*. Materials Transactions, 2015. **56**(9): p. 1422-1424.
17. Stefan Lis, M.R., Tomasz Grazy, Anna Zep, Ewa Goreck, Michael Giersigac, , *Eu³⁺ and Tb³⁺ doped LaPO₄ nanorods, modified with a luminescent organic compound, exhibiting tunable multicolouremission*. RSC Adv. , 2014: p. 46305-46312.
18. Mounir Ferhi, K.H.-N., Mokhtar Férid, *Combustion synthesis and luminescence properties of LaPO₄: Eu (5%)*. Journal of rare earths, 2009. **27**(2): p. 182.
19. Jin, Y., et al., *La₃PO₇:Eu³⁺ nanoparticles — A novel red phosphor*. Materials Letters, 2008. **62**: p. 3146–3148.
20. Hien, T.T.D., et al., *Effect of calcination temperature on phase evolution and photoluminescent properties of GdPO₄:Eu³⁺ nanoparticle phosphors synthesized by combustion method*. Vietnam J. Chem, 2018. **56**(6): p. 793-797.
21. Lai H., B.A., Yang Y., Tao Y., and Yang H., *Correlation of photoluminescence of (La, Ln) PO₄:Eu³⁺ (Ln = Gd and Y) phosphors with their crystal structures*. J. Nanopart. Res., 2008. **10**: p. 1355.
22. Lavin V., M.I.R., Jayasankar C.K, Troster Th., *Pressure-induced energy transfer processes between Sm³⁺ ions in lithium flourborate glasses*. Phys. Rev., 2002. **B66**: p. 064207.
23. Độ, P.V., *Nghiên cứu tính chất quang của ion đất hiếm sm³⁺ và dy³⁺ trong một số vật liệu quang học họ florua và oxit*, in *Luận án tiến sĩ vật lý*. 2016, Học viện khoa học và công nghệ.
24. Mart n I. R., R.g.V.D., Rodr guez-Mendoza U. R , Lav n V., Montoya E., and Jaque D., *Energy transfer with migration. Generalization of the Yokota–Tanimoto model for any kind of multipole interaction*. J. Chem. Phys., 1999. **111**: p. 1191-1194.
25. M. X. Zhao, E.Z.Z., *Application of functional quantum dot nanoparticles as fluorescence probes in cell labeling and tumor diagnostic imaging*. Nanoscale Res. Lett, 2015. **10**(1): p. 1–9.
26. Laguna, D.G.-M., M. Ocaña and W. J. Parak, *Rare earth based nanostructured materials: synthesis, functionalization, properties and bioimaging and biosensing applications*. Nanophotonics, 2017. **6**(5): p. 881–921.
27. Liên, P.T., *Nghiên cứu chế tạo, tính chất của vật liệu nano GdPO₄:Tb³⁺ và Gd₂O₃:Eu³⁺ định hướng ứng dụng trong y sinh*, in *Luận án Tiến Sĩ Khoa học Vật liệu*. 2020: Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
28. Ling Zhu, X.L., Xiang dong Liu, Qin Li, Jiayan Li, *Facile sonochemica synthesis of CePO₄:Tb/LaPO₄ core/shell nanorods with highly improved photoluminescent properties*. Nanotechnology, 2006. **17**: p. 4217-4222.
29. K mpe. K, H.B., Jorg Storz, Arun Lobo, Sorin Adam, Thomas Moller, Markus Haase, *Green-Emitting CePO₄:Tb/LaPO₄ Core-Shell Nanoparticles with 70% Photoluminescence Quantum Yield*. Angew. Chem. Int Ed, 2003. **42**: p. 5513-5516.

30. Jean Claude Borucet, F.K.F., *Quantum efficiency of diffusion limited energy transfer in La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO₄*. J. of Chem. Phys 1974. **60**: p. 34-40.
31. Ha Kyun Jung, J.-S.O., Sang-II Seok, Tack Hyuck Lee, *Preparation and luminescence properties of LaPO₄:Er,Yb nanoparticles*. J. of Lumines 2005. **114**: p. 307-312.
32. Jones, E.D., *Light emitting diodes (LEDS) for general illumination, Published by Optoelectronics Industry Development Association*. 2001, Sandia National Laboratories.
33. Prasad, P.N., *Nanophotonics*. 2004, New York: John Wiley & Sons.
34. Minh, L.Q., T.T.T. Huong, N.T. Huong, H.T. Khuyen, N.T. Binh, Đ.K. Tung, T.K. Anh, N.Đ. Hien, L.T. Luan, N.T.Q. Nguyen, Đ.M. Dung, N.N.A.Thu, and N.V. Man, *Development of a fluorescent label tool based on lanthanide nanophosphors for viral biomedical application*. Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol, 2012. **3**: p. 035003.
35. Patra, C.R., R. Bhattacharya, S. Patra, S. Basu, P. Mukherjee, and D. Mukhopadhyay, *Inorganic phosphate nanorods are a novel fluorescent label in cell biology*. J. Nanobiotechnology, 2006. **4**(11): p. 1-15.
36. Kuchibhatla, S.V.N.T., A.S. Karakoti, D. Bera, S. Seal, *One dimensional nanostructured materials*. Prog. Mater. Sci., 2007. **52**(5): p. 699- 913.
37. Hosokawa M., N.K., Naito M., Y. T., *Nanoparticle technology handbook*. 2007, UK.: Elsevier, Oxford.
38. Triệu, N.Đ., *Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hóa học*. 1999: Nxb Đại học Quốc gia Hà Nội.
39. Xia, Y., P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and applications* Adv. Mater. **15**(5): p. 353-389.
40. R. G. M. Semiannikova, B.G., K. Khan, L. J. Barber, *CEA expression heterogeneity and plasticity confer resistance to the CEA-targeting bispecific immunotherapy antibody cibisatamab (CEA-TCB) in patient-derived colorectal cancer organoids*. J. Immunother. Cancer, 2019. **7**(1): p. 1–14.
41. Phan Văn Thích, N.Đ.H., *Giáo trình huỳnh quang*. 2004, Hà Nội: Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
42. Blasse. G, G.B.C., *Luminescent Materials*. 1994, Berlin: Springer.
43. Yen, W.M., S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*. 1999, Florida, USA: CRC Press.
44. Wenbo Bu, H.C., Zile Hua, Zhicheng Liu, Weimin Huang, Lingxia Zhang, Jialin Shi, *Surfactant-assisted synthesis of Tb(III)-doped cerium phosphate single-crystalline nanorods with enhanced green emission*. App Phys Letter 2004. **85**: p. 4307.
45. Hebbink, G.A., *Luminescent materials based on lanthanide ions. Basic properties and application in NIR-LEDs and optical amplifiers*. 2002, Twente of University.
46. Bao, J., R. Yu, J. Zhang, X. Yang, D.Wang, J. Deng, J. Chen, X. Xing, *Controlled synthesis of terbium orthophosphate spindle-like hierarchical nanostructures with improved photoluminescence*. Eur. J. Inorg. Chem., 2009. **16**: p. 2388-2392.

47. Xiong, D.B., Z.J. Zhang, L.D. Gulay, M.B. Tang, H.H. Chen, X.X. Yang, J.T. Zhao, *Hydrothermal synthesis, crystal structure and physical properties of a new gadolinium phosphite hydrate*. Inorg. Chim. Acta, 2009. **362**(9): p. 3013-3018.
48. L.Yu, H.J.L., *The progress of photoluminescent properties of rare earth ions doped phosphate one dimensional nanocrystals*. J. Nanomaterials, 2010: p. 461309(1-6).
49. Bose, T.S.a.A.C., *Photoluminescence and energy transfer process in Gd₂O₃:Eu³⁺, Tb³⁺*. AIP Conference Proceedings, 2016. **1731**: p. 3–6.
50. Vinh, L.T., *Chế tạo, nghiên cứu tính chất của vật liệu nano YVO₄:Eu³⁺ và EuPO₄.H₂O thử nghiệm ứng dụng đánh dấu huỳnh quang y sinh*, in *Luận án Tiến sĩ Khoa học Vật liệu*. 2017, Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
51. Chi, N.T.K., *Nghiên cứu chế tạo bột huỳnh quang ứng dụng trong chế tạo điốt phát quang ánh sáng trắng trên cơ sở các vật liệu oxit kim loại pha tạp đất hiếm*. 2020, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
52. Tuyền, H.V., *Nghiên cứu chế tạo và tính chất quang của vật liệu borate Sr₃B₂O₆:Eu³⁺ và Sr₃B₂O₆:Eu²⁺*. 2017, Học Viện Khoa Học và Công Nghệ: Viện Hàn Lâm Khoa Học và Công Nghệ Việt Nam.
53. G.S., O., *Intensities of crystal spectra of rare earth ions*. J. Chem. Phys., 1962. **37**: p. 511-520.
54. B.R., J., *Optical Absorption intensities of rare earth ions*. Phys. Rev., 1962. **127**: p. 750-761.
55. Walrand C.G, B.K., *Spectral intensities of f-f transitions*. Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths. Vol. 25. 1998: Elsevier.
56. Shaozhe Lu, J.Z., *Study on UV excitation properties of Eu³⁺-doped rare earth phosphates*. Journal of Luminescence 2007. **122**: p. 500–502.
57. Kazuaki Toyoura, N.H., Yoshitaro Nose, Tetsuya Uda, Isao Tanaka, *First-principles thermodynamics of La₂O₃-P₂O₅ pseudobinary system*. Physical review B 2011. **84**: p. 184301e.
58. Ye Jin, W.Q., Jisen Zhang, Xianmin Zhang, Yan Wang, Chunyan Cao, *Synthesis of Gd₃PO₇:Eu³⁺ nanospheres via a facile combustion method and optical properties*. Journal of Solid State Chemistry 2008. **181**: p. 724–729.
59. Peter M. Schaber, J.C., Steven Higgins, Daniel Thielen, Bill Anspach, Jonathan Brauer, *Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel*. Thermochemica Acta, 2004. **424**: p. 131-142.
60. C. Lorbeer, F.B., J. Cybinska, H. Eckert, A.-V. Mudring, *Charge compensation in RE³⁺ (RE=Eu, Gd) and M⁺ (M=Li, Na, K) co-doped alkaline earth nanofluorides obtained by microwave reaction with reactive ionic liquids leading to improved optical properties*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**: p. 9439-9450.
61. Sattayaporn, S., *Study of Pr³⁺ or Nd³⁺ doped single crystals or transparent ceramics for visible laser emissions*. 2018, King Mongkut's University of Technology North Bangkok (Rayong campus).

62. Junfeng Yang, H.X., Jianchao Dong, Chunming Yang, Shucaï Gan, Lianchun Zou, *Facile hydrothermal synthesis and luminescent properties of Sm³⁺/Eu³⁺ codoped GdPO₄ phosphors*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2017. **111**: p. 355-363.
63. Pramod Halappa, A.M., Marie-Helene Delville, C. Shivakumara, *Alkali metal ion co-doped Eu³⁺ activated GdPO₄ phosphors: Structure and photoluminescence properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. **740**: p. 1086-1098.
64. Ruby Priya, M.M.-D., Sanjay Kumar, O.P. Pandey, *Morphological and optical studies of Gd₂O₃:Eu nanostructures synthesized via sacrificial template directed co-precipitation route*. Optics and Laser Technology, 2021. **143**: p. 107357.
65. LI QingBei, L.J., WU JiHuai, LAN Zhang, WANG JiangLi, WANG Yue, and H.M. PENG FuGuo, XIAO YaoMing, *Preparation of Gd₂O₃:Eu³⁺ downconversion luminescent material and its application in dye-sensitized solar cells*. Materials Science, 2011. **56**(28-29): p. 3114-3118.
66. Vineet Kumar, S.S., R.K. Kotnala, Santa Chawla, *GdPO₄:Eu³⁺ nanoparticles with intense orange red emission suitable for solar spectrum conversion and their multifunctionality*. Journal of Luminescence, 2014. **146**: p. 486-491.
67. D. Hreniak, E.Z., L. Keçin'ski, W. Strek, *Structural and spectroscopic studies of Lu₂O₃/Eu³⁺ nanocrystallites embedded in SiO₂ sol-gel ceramics*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2003. **64**: p. 111-119.
68. N. Shanta Singh, R.S.N., L. Romila Dev, 3 N. Yaiphaba, *Luminescence study of Eu³⁺ doped GdVO₄ nanoparticles: Concentration, particle size, and core/shell effects*. Journal of Applied Physics, 2008. **104**: p. 104307.
69. Khac Khong Minh Ngo, V.N., Thi Kieu Giang Lam, Thi Khuyen Hoang, Manh Tien Dinh, Mariusz Stefanski, Karina Grzeszkiewicz, Dariusz Hreniak, *Effect of calcination temperature on optical properties of Gd₃PO₇:Eu³⁺ nanophosphors synthesised by the combustion method*. Int. J. Nanotechnol, 2020. **17**(7/8/9/10): p. 623-634.
70. Binnemans, K., *Interpretation of europium(III) spectra*. Coordination Chemistry Reviews, 2015. **295**: p. 1-45.
71. Thành, N.T., *Nghiên cứu quá trình Hole-Burning phổ bền vững trong một số vật liệu thủy tinh oxit pha tạp Eu*, in *Luận án Tiến sĩ Khoa học Vật liệu*. 2016, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
72. Sudeshna Ray, G.B.N., Prachi Tadge, Nidhi Malvia, Vinita Rajput, Vibha Chopra, S.J. Dhoble, *Size and shape-tailored hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline LaPO₄:Eu³⁺ phosphor*. Journal of Luminescence 2018. **194**: p. 64-71.
73. Do Van Phan, V.X.Q., Ho Van Tuyen, Tran Ngoc, Vu Phi Tuyen, Luong Duy Thanh, Nguyen Xuan Ca, Nguyen Thi Hien, *Structure, optical properties and energy transfer in potassium-aluminoborotellurite glasses doped with Eu³⁺ ions*. J. Lumin., 2019. **216**: p. 116748.
74. A. K. Parchur, R.S.N., *Behaviour of electric and magnetic dipole transitions of Eu³⁺, ⁵D₀-⁷F₀ and Eu-O charge transfer band in Li⁺ co-doped YPO₄:Eu³⁺*. RSC Advances, 2012. **2**: p. 10859-10868.

75. Goro Nishimura, T.K., *Local field in glass probed by laser-induced fluorescence-line narrowing in Ca(PO₃)₂:Eu³⁺*. Physical Review B, 2005. **37**(15): p. 9075.
76. Ho Van Tuyen, D.T.T., Nguyen Manh Son, Do Van Phan, *Judd–Ofelt Parameters of Eu³⁺ and Energy Transfer of Ce³⁺/Eu³⁺ in Sr₂Al₂SiO₇ Materials*. Journal of ELECTRONIC MATERIALS, 2019. **48**: p. 7799–7805.
77. Mikhail G. Brik, Ž.M.A., Katarina Vuković, Miroslav D. Dramićanin, *Judd–Ofelt Analysis of Eu³⁺ Emission in TiO₂ Anatase Nanoparticles*. Materials Transactions, 2015. **56**(9): p. 1416-1418.
78. A. V. Egorysheva, V.D.V., A. A. Chistyakov, Yu. A. Kuzishchin, V. M. Skorikov, T. D. Dudkina, *Luminescence of EuropiumDoped BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ Glasses*. , Inorganic Materials, 2010. **46**(12): p. 1384-1390.
79. M. Ferhi, C.B., K. Horchani-Naifer, H. Elhouichet, M. Ferid, *Judd–Ofelt analysis of spectroscopic properties of Eu³⁺ doped KLa(PO₃)₄*. Journal of Luminescence, 2015. **157**: p. 21-27.
80. Yongyan Xu, K.Z., Chun Chang, *Effects of Bi³⁺ co-doping on structure and luminescence of SrZn₂(PO₄)₂-based phosphor*. Journal of Materials Science, 2020. **31**: p. 10072–10077.
81. Kyeong Youl Jung, J.H.H., Dae Sung Kim, Byung-Ki Choi, Wkang-Jung Kang, *Aerosol Synthesis of Gd₂O₃:Eu/Bi Nanophosphor for Preparation of Photofunctional Pearl Pigment as Security Material*. Journal of the Korean Ceramic Society, 2018. **55**(5): p. 461-472.
82. Tao Wang, H.Y., Zhijun Wang, Panlai Li, *Luminescence Properties and Energy Transfer in SrLa₂Sc₂O₇ Co-Doped with Bi³⁺/M (M = Eu³⁺, Mn⁴⁺, or Yb³⁺)*. Materials, 2022. **15**: p. 8040.
83. Lei Chen, Y.J., Yungguang Yang, Jian Huang JunYan Shi, Shifu Chen *The energy transfer of Bi³⁺ Eu³⁺ and Bi³⁺ Tb³⁺ in YBO₃ host to produce light*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2009. **42**: p. 215104.
84. Lei Chen, K.-J.C., Chun - Che Lin, Cheng - I Chu, Shu- Fen Hu, Min- Hung Lee, Ru- Shi Liu *Combinatorial Approach to the Development of a Single Mass YVO₄:Bi³⁺,Eu³⁺ Phosphor with Red and GreenDual Colors for High Color Rendering White Light- Emitting Diodes*. Journal of Combinatorial Chemistry, 2010. **12**(4): p. 587- 594.
85. Nguyễn Huy Sinh, V.V.K., Phạm Thế Tân, *Chế tạo và nghiên cứu quá trình tạo thành đơn pha perovskite trong hệ hợp chất La_{1-x}Sr_xCoO₃ (x=0,1; 0,3; 0,5)*. Tạp chí Khoa học Kỹ thuật và Công nghệ, 2019. **61**(6).
86. Zhou, R., M. Lv, and X. Li;, *The effect of HNO₃ on morphology, phase transformation, and luminescence properties of LaPO₄:Eu³⁺ phosphors*. Optical Materials, 2016. **51**: p. 89-93.
87. Wang, Z., et al., *Tartrate promoted hydrothermal growth of highly [001] oriented (La_{0.95} – xBi_xEu_{0.05})PO₄ (x = 0–0.01) nanowires with enhanced photoluminescence*. Materials & Design, 2017. **126**: p. 115-122.
88. Yu, L., et al., *Controllable synthesis and luminescence properties of one-dimensional La₂O₃ and La₂O₃:Ln³⁺ (Ln = Er, Eu, Tb) nanorods with different aspect ratios*. Journal of Luminescence, 2021. **229**: p. 117663.

89. Mentasti, L., et al., *Development of a simple process to obtain luminescent YVO₄:Eu³⁺ nanoparticles for Fiber Optic Dosimetry*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. **829**: p. 154628.
90. Toyoura, K., et al., *First-principles thermodynamics of La₂O₃-P₂O₅ pseudobinary system*. Physical Review B, 2011. **84**: p. 184301.
91. Linkang Yu, Y.H., Runlian Lin, Kun Ge, Cuimiao Zhang, Jinchao Zhang, Guang Jia, *Controllable synthesis and luminescence properties of one-dimensional La₂O₃ and La₂O₃:Ln³⁺ (Ln = Er, Eu, Tb) nanorods with different aspect ratios*. Journal of Luminescence, 2021. **229**: p. 117663.
92. Vajeeston Nalini, R.H., Truls Norby, *Defects and transport properties of Sr-doped LaP₃O₉*. Solid State Ionics, 2010. **181**: p. 1264–1269.
93. Jovanovic, D.J., et al., *Annealing effects on the microstructure and photoluminescence of Eu³⁺-doped GdVO₄ powders*. Optical Materials, 2013. **35**: p. 1797–1804.
94. Ray, S., et al., *Size and shape-tailored hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline LaPO₄:Eu³⁺ phosphor*. Journal of Luminescence, 2018. **194**: p. 64-71.
95. Pisarska, J., et al., *Phonon Sideband Analysis and Near-Infrared Emission in Heavy Metal Oxide Glasses*. materials 2021. **14**: p. 121.
96. Hà, H.M., *Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của nanofluorit pha tạp đất hiếm LaF₃:RE³⁺ (RE³⁺: Sm³⁺, Ho³⁺, Eu³⁺)*, in *Luận án tiến sĩ Vật lý*. 2019, Trường đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội.
97. Dieke, G.H., H.M. Crosswhite, and H. Crosswhite, *Spectral and energy levels of Rare Earth Ions in Crystals*. 1968, New York: Interscience.
98. Yunjiang Yang, A.W., He Bai, Jinrong Bao, Wenxian Li, Ying Liu, *Synthesis of LaPO₄:Eu nanofibers with enhanced photoluminescence quantum yield*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **879**: p. 160477.
99. Tiến, Đ.T., *Chế Tạo Và Nghiên Cứu Đặc Trưng Quang Phổ Của Vật Liệu Phát Quang Trên Nền Silicate Alumino Kiềm Thổ Pha Tạp*. 2020, Đại học Huế.
100. Katarina Vukovic, S.C., Milica Sekulic, and Miroslav D. Dramicanin, *Analysis of luminescence of Eu³⁺ doped Lu₂Ti₂O₇ powders with Judd-Ofelt theory*. Journal of Research in Physics, 2015. **38**(1): p. 23 - 32.
101. Yuhao Wang, P.Z., Jiayu Liao, Zhenqiang Chen, *Enhanced broadband orange-red emission of Eu³⁺ via Sm³⁺ co-doping in YAlO₃ single crystal*. Optical Materials 2021. **11**(10): p. 3345.
102. Nguyễn Huy Sinh, V.V.K., Phạm Thế Tân, *Chế tạo và nghiên cứu quá trình tạo thành đơn pha perovskite trong hệ hợp chất La_{1-x}Sr_xCoO₃ (x=0,1; 0,3; 0,5)*. Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 2019. **61**(6): p. 47-50.