

Tổng hợp vật liệu phát quang NaYF₄ pha tạp ion đất hiếm Eu³⁺ bằng phương pháp thủy nhiệt ứng dụng trong chế tạo mực in bảo mật

- Cao Thị Mỹ Dung
- Nguyễn Văn Thôn
- Trần Thị Thanh Vân

Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG-HCM
Email: ctmdung@hcmus.edu.vn

(Bài nhận ngày 20 tháng 03 năm 2017, nhận đăng ngày 10 tháng 04 năm 2017)

TÓM TẮT

Bột nano NaYF₄ pha tạp Eu³⁺ được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 180 °C trong 24 giờ, sau đó được nung ở 500 °C trong không khí. Kết quả phân tích XRD cho thấy vật liệu NaYF₄ chế tạo được có cấu trúc pha β và sự hiện diện của ion Eu³⁺ không làm thay đổi cấu trúc của hạt nano. Khi được kích thích bằng ánh sáng tử ngoại có bước sóng 395 nm, vật liệu phát quang **Từ khóa:** vật liệu phát quang, NaYF₄, mực in bảo mật

mạnh ở 3 vùng phổ ở bước sóng 592nm, 615nm và 689-695nm tương ứng với các dịch chuyển ⁵D₀→⁷F₁, ⁵D₀→⁷F₂, ⁵D₀→⁷F₃ đặc trưng của Eu³⁺. Trong nghiên cứu này, hạt nano được sử dụng để chế tạo mực in theo công thức mực in thông dụng, cho thấy tính bảo mật tốt, chỉ phát quang ánh sáng màu đỏ cam khi được chiếu xạ dưới bước sóng 254 nm.

MỞ ĐẦU

Ngày nay, vật liệu nano đã thu hút được sự quan tâm chú ý của rất nhiều nhà khoa học cả trong và ngoài nước, và một trong những tính chất quan trọng trở thành đối tượng nghiên cứu hấp dẫn đó là tính chất quang học. Vật liệu nano phát quang có ứng dụng thực tiễn trong các kỹ thuật truyền thông, hiển thị hình ảnh, chiếu sáng, đánh dấu huỳnh quang, công nghệ in bảo mật và nghiên cứu ứng dụng vào y sinh học [1-3]. Trong những ứng dụng đó, mực in phát quang sử dụng nguyên vật liệu nền fluorite pha tạp ion đất hiếm đang được quan tâm nghiên cứu do tính bảo mật cao. Hiệu suất phát quang, màu phát xạ của vật liệu phụ thuộc vào sự lựa chọn mạng nền, nồng độ chất kích hoạt, nồng độ chất tăng nhạy cũng như điều kiện và phương pháp tổng hợp vật liệu [1,2]. Europium (Eu) đặc trưng bởi quá trình chuyển mức ⁵D₀→⁷F₀.

cho phát xạ đỏ đồng thời hiệu suất phát quang cao dưới kích thích tử ngoại UV. Vật liệu nano NaYF₄ pha tạp ion Eu³⁺ cho phát quang mạnh tại vùng màu đỏ với cực đại 615 nm, trong đó, NaYF₄ đóng vai trò là mạng nền, Eu³⁺ đóng vai trò là ion phát quang (được gọi là ion kích hoạt), phát xạ mạnh nhất ở bước sóng 615 nm và hai vùng phát xạ tương đối yếu hơn ở 584 và 697 nm. Các phương pháp khác nhau đã được sử dụng để tổng hợp vật liệu nano phát quang như phương pháp thủy nhiệt, đồng kết tủa, tổng hợp trong dung môi polyol [4-6]. Trong đó, phương pháp thủy nhiệt có những lợi thế vượt trội như: nhiệt độ tổng hợp tương đối thấp (dưới 250 °C), kích thước, cấu trúc và hình thái học của sản phẩm phụ thuộc vào các điều kiện thủy nhiệt và dễ dàng được điều chỉnh, độ tinh khiết của sản phẩm cao do sự tái kết tinh xảy ra trong dung

dịch thủy nhiệt. Vật liệu NaYF_4 thể hiện tính chất là một nền pha tạp ion đất hiếm tốt khi cấu trúc tinh thể tương ứng với pha β [7,8]. Trong công trình nghiên cứu này, phương pháp thủy nhiệt được chọn để tổng hợp hạt nano $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, đồng thời khảo sát cấu trúc, tính chất quang và bước đầu ứng dụng vào chế tạo mực in bảo mật.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Bột nano NaYF_4 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt theo quy trình gồm 2 giai đoạn: giai đoạn 1 là chế tạo bột tiền chất (muối stearate đất hiếm), giai đoạn 2 là quá trình hoàn thiện phản ứng trong bình thủy nhiệt (autoclave) để tạo ra bột nano.

Giai đoạn 1: Dung dịch 1 gồm 0,2987 g muối nitrate yttrium $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,8534g stearic acid $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ và 15 mL ethanol được hòa tan trong bình cầu 1 cổ bằng máy khuấy từ gia nhiệt ở 50°C trong 30 phút, sau đó dung dịch 1 được nâng nhiệt lên 78°C . Dung dịch 2 chứa 0,119 g NaOH rắn được hòa tan trong 2 mL ethanol, dùng ống nhỏ giọt nhỏ từ từ dung dịch 2 vào bình cầu chứa dung dịch 1, hỗn hợp được khuấy từ trong 50 phút, sau đó quay li tâm với tốc độ 3500 vòng/phút trong 15 phút thu được tủa màu trắng. Rửa tủa 3 lần với ethanol, sau đó sấy ở 100°C trong 12 giờ, thu được muối yttrium stearate (YS) (bột tiền chất).

Giai đoạn 2: Dung dịch 1 gồm 7,8 mL nước cất 2 lần; 11,7 mL ethanol; 3,9 mL oleic acid được khuấy từ trong 15 phút để tạo hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, rót dung dịch 1 vào hỗn hợp chứa 0,75 g bột tiền chất và 0,1644 g muối NaF. Hỗn hợp được khuấy từ trong 30 phút, sau đó siêu âm 15 phút, thu được một dung dịch huyền phù dạng keo. Rót dung dịch vào bình Teflon, gia nhiệt ở 180°C trong 24h, để dung dịch hạ nhiệt về nhiệt độ phòng. Dung dịch sau thủy nhiệt có màu vàng cánh gián. Tiến hành quay li tâm, lấy kết tủa, rửa kết tủa 3 lần với hỗn hợp ethanol và chloroform (tỉ

lệ 6:1), sau đó rửa với ethanol 3 lần. Cuối cùng sấy tủa thu được ở 100°C trong 12 h, thu được bột nano NaYF_4 .

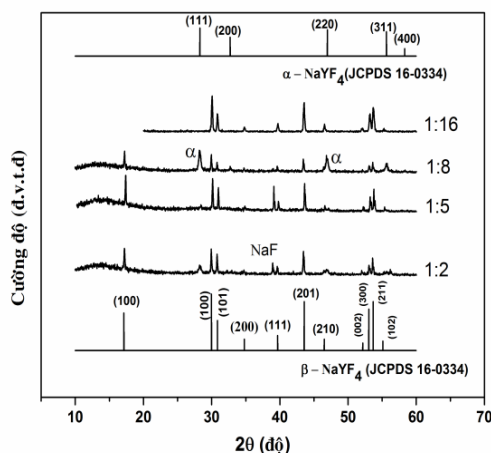
Quy trình tổng hợp bột nano NaYF_4 pha tạp Eu^{3+} ($\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$) giống với quy trình tổng hợp bột nano NaYF_4 , trong đó tạp chất Eu được đưa vào giai đoạn 1 bằng cách cho muối $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và muối $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cùng tham gia phản ứng để tạo muối tiền chất là muối stearate đất hiếm. Khối lượng muối $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ được tính dựa vào số mol theo tỉ lệ pha tạp của ion Eu^{3+} . Trong công trình này, chúng tôi tiến hành pha tạp Eu^{3+} vào NaYF_4 với các nồng độ lần lượt là 5 % và 10 % mol.

Tính chất cấu trúc của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên thiết bị BRUKER XRD-D8 ADVANCE, Đức. Phổ tán xạ Raman được ghi nhận bằng phổ kế micro Raman LABRAM 300 (Horiba JOBIN YVON) để kiểm tra cấu trúc và các tạp chất hữu cơ trong vật liệu. Hình thái học của vật liệu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) sử dụng hệ đo Jeol JEM-1400, Japan. Tính chất quang vật liệu được khảo sát bằng phổ phát quang (PL) và phổ kích thích phát quang (PLE) trên hệ đo Horiba Nanolog với ánh sáng kích thích từ đèn Xenon ứng với bước sóng 395 nm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc vật liệu NaYF_4

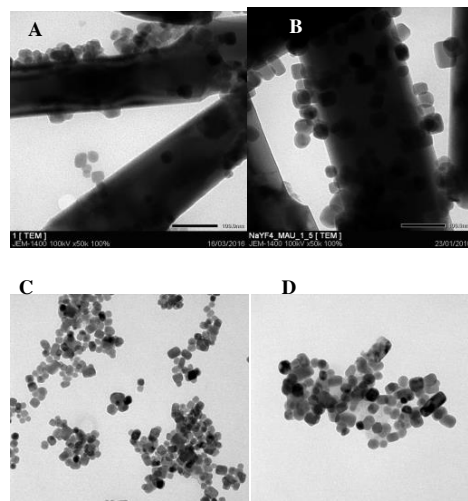
Để đánh giá vai trò của axit oleic lên cấu trúc vật liệu, đồng thời đưa ra điều kiện tổng hợp tối ưu, bột nano NaYF_4 được khảo sát theo tỉ lệ giữa muối yttrium stearate (YS) và oleic acid (OA). Các nồng độ khảo sát bao gồm các tỉ lệ số mol tương ứng $(n_{\text{YS}}:n_{\text{OA}}) = 1:2, 1:5, 1:8, 1:16$. Mẫu được sấy ở nhiệt độ 100°C trong không khí. Kết quả khảo sát được đánh giá qua giản đồ nhiễu xạ XRD (Hình 1) và ảnh TEM (Hình 2).



Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu NaYF₄ với các tỉ lệ YS:OA khác nhau

Kết quả XRD cho thấy các mẫu với tỉ lệ YS:OA tương ứng là 1:2, 1:5, 1:8, ngoài sự xuất hiện của các đỉnh tại vị trí góc $2\theta = 29,99^\circ; 30,82^\circ; 34,80^\circ; 39,68^\circ; 43,50^\circ; 46,58^\circ; 51,98^\circ; 53,19^\circ; 53,64^\circ$ và $55,14^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (110), (101), (200), (111), (201), (210), (002), (300), (211) và (112) của pha β - hexagonal NaYF₄ thì trong giản đồ XRD còn xuất hiện thêm các đỉnh đặc trưng cho pha α của NaYF₄ ở vị trí $2\theta = 28,27^\circ; 32,69^\circ; 46,9^\circ; 55,66^\circ; 58,29^\circ$ ứng với các mặt mạng (111), (200), (220) và (311). Khi tăng tỉ lệ YS:OA lên 1:16 thì các đỉnh đặc trưng của cấu trúc pha α hoàn toàn biến mất và mẫu gần như tinh khiết không có lẫn những tạp chất khác.

Ảnh hưởng của hàm lượng oleic acid lên hình dạng của mẫu cũng được thể hiện trong ảnh TEM. Khi tăng tỉ lệ OA thì vật liệu không còn bị kết dính dạng thanh nữa có thể giải thích là do oleic acid đóng vai trò là chất hoạt động bề mặt, do đó tăng hàm lượng OA sẽ làm các hạt tách rời nhau dễ dàng hơn hay nói cách khác các hạt có kích thước



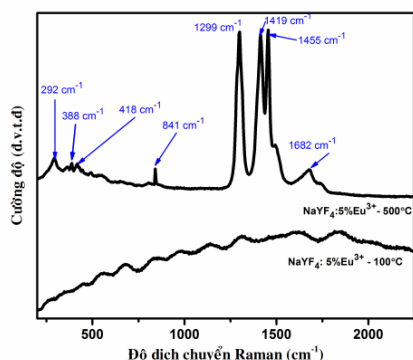
Hình 2. Ảnh TEM của mẫu NaYF₄ với các tỉ lệ YS:OA

A) Tỉ lệ 1:2 B) Tỉ lệ 1:5 C) Tỉ lệ 1:8 D) Tỉ lệ 1:16

nhỏ hơn [13]. Do đó tỉ lệ YS:OA = 1:16 được lựa chọn để tổng hợp bột NaYF₄ pha tạp Eu. Kết quả phân tích giản đồ XRD cho thấy kích thước tinh thể trung bình khoảng 38nm. Từ kết quả ảnh TEM, phần mềm Visilog được sử dụng để tính toán sự phân bố kích thước hạt và cho thấy kích thước hạt trung bình khoảng 45nm.

Cấu trúc vật liệu NaYF₄:Eu

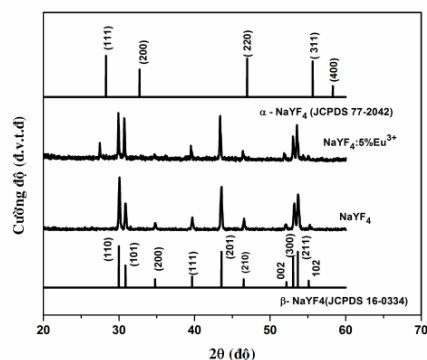
Để loại bỏ các ligand hữu cơ và tăng cường phát quang của Eu³⁺, các mẫu được nung ở 500°C với các thời gian ủ khác nhau. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên cấu trúc và tính chất quang của NaYF₄:Eu được nghiên cứu bằng phổ Raman, XRD và phổ phát quang. Các mẫu được nung ở 500 °C với tỉ lệ tạp ion Eu³⁺ được chọn là 5 % và 10 % mol. Ở đây nhiệt độ 500 °C được chọn bởi vì ở các nhiệt độ nung cao hơn mẫu thay đổi màu sắc chuyển sang màu xám. Các liên kết đặc trưng và cấu trúc của vật liệu một lần nữa được kiểm tra lại khi pha tạp ion Eu.



Hình 3. Phổ Raman của mẫu $\text{NaYF}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ ở nhiệt độ 100°C và 500°C

Phổ tán xạ Raman (Hình 3) được sử dụng để phân tích các liên kết đặc trưng trong mẫu, mẫu bột nano pha tạp 5 % mol Eu^{3+} nung ở 100°C không thể hiện các liên kết đặc trưng trên phổ Raman, điều này có thể được giải thích là do hiện tượng huỳnh quang của các chất hữu cơ còn trong mẫu bao phủ các đỉnh tán xạ. Phổ Raman của mẫu nung ở 500°C thể hiện 2 vùng đỉnh phổ rõ ràng, cách biệt nhau. Vùng có số sóng từ 200cm^{-1} đến 500cm^{-1} gồm các đỉnh phổ 292 , 388 và 418cm^{-1} đây là vùng đặc trưng cho các dao động của NaYF_4 pha β [9]. Vùng thứ 2 có số sóng lớn hơn 1000cm^{-1} là các dao động đặc trưng cho hợp chất hữu cơ. Đỉnh tại số sóng 1299cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-H ($-\text{CH}_2-$ của dãy ankane), đỉnh kép có số sóng 1419cm^{-1} và 1455cm^{-1} là dao động biến dạng đặc trưng cho liên kết C-H ($\text{R}-\text{CH}_2$), đỉnh có số sóng 1682cm^{-1} là đỉnh đặc trưng cho dao động hóa trị không bão hòa của liên kết $\text{C}=\text{C}$ (*trans*), đây là những liên kết đặc trưng của oleic acid [10].

So sánh giản đồ XRD của mẫu không pha tạp và pha tạp 5% mol Eu^{3+} ở Hình 4 cho thấy sự hiện diện của các ion Eu^{3+} không làm thay đổi cấu trúc của tinh thể NaYF_4 pha β . Hơn nữa, vị trí các đỉnh nhiễu xạ vẫn giữ nguyên không đổi và không có sự xuất hiện của đỉnh mới chứng tỏ các ion đất



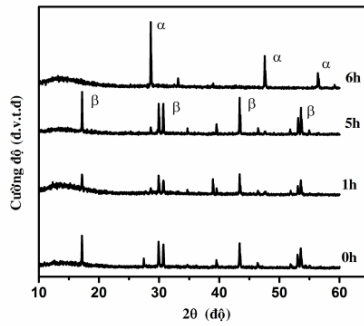
Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ XRD của mẫu NaYF_4 không pha tạp và pha tạp 5%mol Eu^{3+}

hiếm Eu^{3+} đã vào thay thế ion Y^{3+} trong mạng tinh thể của NaYF_4 .

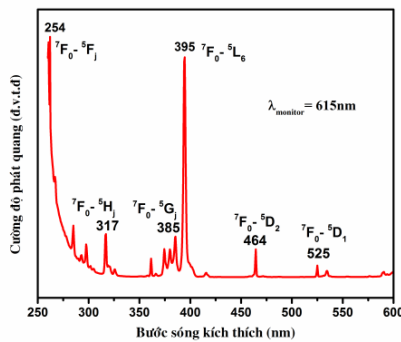
Quá trình nung mẫu ở 500°C với các thời gian nung khác nhau cũng không làm thay đổi cấu trúc β của NaYF_4 . Tuy nhiên, khi tăng thời gian nung lên 6 giờ thì NaYF_4 chuyển hoàn toàn sang pha α (Hình 5).

Phổ quang phát quang của vật liệu $\text{NaYF}_4:\text{Eu}$

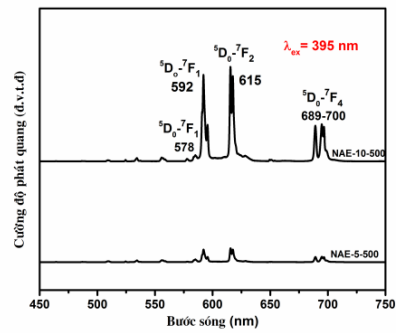
Phổ kích thích phát quang (PLE) trên Hình 6 của mẫu $\text{NaYF}_4:5\% \text{mol Eu}^{3+}$ được đo ở bước sóng phát xạ 615nm có sự xuất hiện của các đỉnh hấp thụ hẹp đặc trưng cho sự dịch chuyển của điện tử từ trạng thái cơ bản ${}^7\text{F}_0$ lên các trạng thái kích thích của ion Eu^{3+} [11]. Ngoài ra, bờ hấp thụ mạnh ở bước sóng 254nm là do dịch chuyển truyền điện tích [12]. Phổ PL của mẫu $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ pha tạp với các nồng độ 5 % và 10 % mol cho thấy sự xuất hiện ba vùng phổ ở bước sóng: 592 , 615 và vùng $689-695\text{nm}$, tương ứng với các dịch chuyển: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ và ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ đặc trưng của Eu^{3+} (Hình 7). Sự cạnh tranh về cường độ của hai đỉnh tại bước sóng 592nm và 615nm cho phát quang màu đỏ cam. Phổ phát quang cho thấy cường độ phát quang tăng khi tăng nồng độ pha tạp ion đất hiếm. Tuy nhiên, để xác định được ngưỡng nồng độ pha tạp Eu gây ra dập tắt phát quang thì cần có thêm dữ liệu ở các nồng độ tạp cao hơn.



Hình 5. Giản đồ XRD của mẫu NaYF₄:5% Eu nung ở 500°C với các thời gian nung mẫu khác nhau



Hình 6. Phổ PL của mẫu NaYF₄:5% mol Eu³⁺



Hình 7. Phổ PL của mẫu NaYF₄:Eu với nồng độ pha tạp 5% và 10% mol Eu³⁺

Thử nghiệm chế tạo mực in

Để thử nghiệm chế tạo mực in phát quang, đầu tiên mẫu NaYF₄:Eu³⁺ (5 % mol Eu³⁺) được nung ở 500°C trong 5 giờ. Dung dịch gồm nước khử ion và poly (vinyl alcohol) (PVA- [CH₂CH(OH)]_n) được khuấy từ với tốc độ 500 vòng/phút trong 15 phút ở 40°C. Sau đó diethylene glycol (DEG-(HOCH₂CH₂)₂O); glycerol (C₃H₅(OH)₃) và urea ((NH₂)₂CO) được cho vào khuấy trong 10 phút để tạo dung dịch đồng nhất. Diethylene glycol và glycerol sẽ tạo độ nhớt và sức căng bề mặt của mực, urea là tác nhân giúp ổn định độ nhớt cho toàn bộ dung dịch, tránh hiện tượng tạo gel của mẫu khi để ở nhiệt độ phòng trong thời gian dài. Bột NaYF₄: 5 % mol Eu³⁺ với tỉ lệ 16 %wt. được cho vào dung dịch và khuấy từ trong 50 phút để tạo hỗn hợp dung dịch huyền phù màu trắng sữa. Dung dịch mực in được siêu âm gia nhiệt trong 30

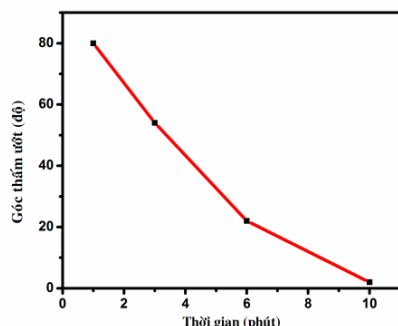
phút để tạo huyền phù phân tán đều, dễ dàng cho việc đưa vào ứng dụng.

Với quy trình chế tạo trên, mực in được tiến hành khảo sát độ thấm ướt, ở đây số liệu từ hình ảnh được xử lý bằng phần mềm Image J. Nhỏ giọt mực trên bề mặt giấy A4 và khảo sát trong 10 phút, nhận thấy góc thấm ướt giảm theo thời gian, kết quả thể hiện ở Hình 8. Độ thấm ướt được đo bằng góc thấm ướt, là góc hình thành giữa tiếp tuyến của giọt chất lỏng tại điểm tiếp xúc giữa pha khí với bề mặt pha lỏng. Chất lỏng thấm ướt hoàn toàn khi $\theta = 0^\circ$, nó hoàn toàn không thấm ướt khi $\theta = 180^\circ$. Sau 10 phút, giọt mực hầu như đã thấm vào trong giấy.

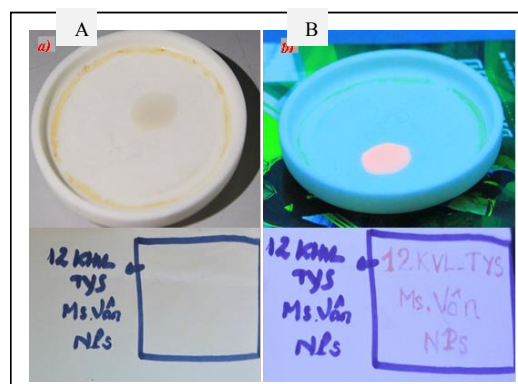
Màu sắc của mực in được chế tạo theo quy trình trên trước khi chiếu UV bước sóng 254nm có

màu trắng đục nhưng sau khi chiếu UV có màu đỏ cam (Hình 9). Kết quả này cho thấy tính bảo mật của mực in chế tạo được. Tuy nhiên, để tăng tính

bảo mật hơn nữa, cần phải tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ tạp lên cường độ phát quang và tỉ lệ giữa các dung môi trong công thức mực in.



Hình 8. Góc thấm ướt của dung dịch mực in theo thời gian



Hình 9. Ảnh mực in A) trước khi chiếu UV và B) sau khi chiếu bằng bức xạ UV 254nm

KẾT LUẬN

Bột nano $\text{NaYF}_4:\text{Eu}$ được chế tạo theo phương pháp thủy nhiệt, sau đó nung ở $500\text{ }^\circ\text{C}$ trong 5 giờ ở môi trường không khí thể hiện hoàn toàn cấu trúc pha β -hexagonal. Quá trình pha tạp Eu^{3+} không ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của chất nền NaYF_4 . Khi hàm lượng tạp tăng thì cường độ phát

quang của các ion Eu^{3+} tăng. Bước đầu thử nghiệm cho thấy mực in sử dụng vật liệu $\text{NaYF}_4:5\% \text{ mol } \text{Eu}^{3+}$ cho phát quang ánh sáng màu đỏ cam khi được kích thích bằng ánh sáng tử ngoại có bước sóng 254 nm.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh (ĐHQG-TPHCM) trong khuôn khổ đề tài mã số C2017-18-07.

Synthesis of NaYF_4 doped with Eu^{3+} ions by hydrothermal method for the application in the security printing

- Cao Thi My Dung
- Nguyen Van Thon
- Tran Thi Thanh Van

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

NaYF_4 nanocrystals doped with Eu^{3+} ions have been prepared by hydrothermal method at $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 hours, then they were treated at $500\text{ }^\circ\text{C}$ in air. The result of XRD showed NaYF_4 nanocrystals existed hexagonal β phase. The structure of NaYF_4 was not affected by the

presence of rare earth ion. Under excitation at 395 nm, the PL spectra have emission bands at 592, 615 and 689–695 nm attributed to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ transitions of Eu^{3+} ion. $\text{NaYF}_4:\text{Eu}$ NPs possess a high security properties upon an excitation at 254 nm.

Keyword: luminescent, NaYF₄, security printing

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. H. Qiu, Enhanced Upconversion Luminescence in Yb³⁺/Tm³⁺-codoped fluoride active core/active shell/inert shell nanoparticles through directed energy migration, *Nanomaterials*, 4, 1, 55, (2014).
- [2]. S.Chen, Size-dependent cytotoxicity of europium doped NaYF₄ nanoparticles in endothelial cells, *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, 43, 330, (2014).
- [3]. C.W. Liu, Hydrothermal synthesis of Eu³⁺-doped NaYF₄ downconversion materials for silicon-based solar cells applications, *IEEE Xplore*, 15345576, 187 (2015).
- [4]. Boyer, Synthesis of colloidal upconverting NaYF₄: Er³⁺/Yb³⁺ and Tm³⁺/Yb³⁺ monodisperse nanocrystals, *Nano Lett.*, 7, 847 (2007).
- [5]. J. Shan, A single-step synthesis and the kinetic mechanism for monodisperse and hexagonal-phase NaYF₄:Yb, Er upconversion nanophosphors, *Nanotechnology*, 20, 27, 275603 (2009).
- [6]. L. Xianjia, A novel synthesis method and up-conversion properties of hexagonal-phase NaYF₄:Er nano-crystals, *Journal of rare earths*, 31, 3, 267 (2013).
- [7]. M. Ding, Simultaneous morphology manipulation and upconversion luminescence enhancement of β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ microcrystals by simply tuning the KF dosage, *Scientific Reports*, 5, 12745, 1(2015).
- [8]. C. Lin, Highly Luminescent NIR-to-Visible upconversion thin films and monoliths requiring no high-temperature treatment, *Chem. Mater.*, 21, 3406 (2009).
- [9]. M. Banski, Selective excitation of Eu³⁺ in the core of small β -NaGdF₄ nanocrystals, *J. Mater. Chem. C*, 1, 801 (2013).
- [10]. J.R. Beattie, A critical evaluation of Raman spectroscopy for the analysis of lipids: Fatty acid methyl esters, *Lipids*, 39, 407(2004).
- [11]. S.K. Gupta, Multifunctional pure and Eu³⁺ doped β -Ag₂MoO₄ - Photoluminescence, Energy Transfer Dynamics and Defect induced properties, *Dalton Transactions*, 44, 19097–19110 (2015).
- [12]. L. Yu, Local structure and photoluminescent characteristics of Eu³⁺ in ZnO – SiO₂ glasses, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 43, 3, 355 (2007).
- [13]. X. Liu, A simple and efficient synthetic route for preparation of NaYF₄ upconversion nanoparticles by thermo-decomposition of rare-earth oleates, *CrystEngComm*, 16, 5650 (2014).