

Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Eu^{3+} lên cấu trúc và tính chất phát quang của vật liệu nano $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$

Lê Thụy Thanh Giang^{1,2}, Cao Thị Mỹ Dung^{2,3,*}, Trần Thị Thanh Vân^{2,3}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Khoa Vật lý – Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP.HCM

²Đại học Quốc gia TP.HCM

³Khoa Khoa học và Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP.HCM

Liên hệ

Cao Thị Mỹ Dung, Đại học Quốc gia TP.HCM

Khoa Khoa học và Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP.HCM

Email: ctmdung@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 2020-05-14
- Ngày chấp nhận: 2020-12-19
- Ngày đăng: 2021-2-01

DOI: 10.32508/stdjns.v5i1.913



Bản quyền

© ĐHQG TP.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, tinh thể nano NaYF_4 cấu trúc lục giác (hexagonal) pha tạp ion đất hiếm Eu^{3+} ($\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$) được chế tạo bằng phương pháp nhiệt dung môi ở nhiệt độ 180°C trong 24 giờ. Phổ dao động thể hiện các liên kết hữu cơ đặc trưng cho dao động của oleic acid trên bề mặt vật liệu. Sự hiện diện của các nguyên tố Na, Y, F và Eu được xác nhận thông qua phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy cấu trúc tinh thể lục giác của vật liệu nền NaYF_4 không thay đổi khi nồng độ pha tạp 5% mol và xuất hiện thêm pha tinh thể lập phương khi tăng nồng độ pha tạp đến 10% mol. Kết quả tính toán từ dữ liệu XRD và ảnh TEM cho thấy kích thước tinh thể tăng nhẹ theo nồng độ pha tạp ion Eu^{3+} . Kết quả khảo sát phổ quang phát quang (PL) dưới bước sóng kích thích 395 nm chỉ ra rằng tỷ lệ giữa bức xạ màu cam và màu đỏ có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi nồng độ pha tạp chất và nồng độ pha tạp Eu^{3+} tối ưu cho cường độ phát quang cao nhất là 7% mol. Đồng thời, dạng phổ PL và tỉ số tích phân cường độ giữa bức xạ màu đỏ và màu cam đưa ra bằng chứng cho thấy một phần ion Eu^{3+} thay thế ở vị trí Y^{3+} của mạng tinh thể nền. Do đó, $\text{NaYF}_4:\text{Eu}$ có thể là vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng trong y sinh học, quang điện tử.

Từ khóa: bức xạ đỏ, bức xạ cam, cấu trúc lục giác, NaYF_4 , nhiệt dung môi, pha tạp Eu^{3+}

GIỚI THIỆU

Vật liệu nano pha tạp các ion đất hiếm hóa trị 3 có vùng phát quang trải dài từ vùng khả kiến đến hồng ngoại đang thu hút nhiều nghiên cứu do đặc tính phát quang mạnh, vạch phổ hẹp và thời gian sống dài. Hiệu suất phát quang của các ion đất hiếm phụ thuộc nhiều vào mạng nền, nồng độ pha tạp và các phương pháp tổng hợp¹⁻³. Vì vậy, việc nghiên cứu các phương pháp chế tạo hạt nano pha tạp đất hiếm có hiệu suất phát quang cao, độ mịn, độ đồng đều cao và khả năng phân tán trong các dung môi khác nhau cũng như việc lựa chọn mạng nền cho pha tạp đất hiếm là rất quan trọng. Trong các phương pháp tổng hợp vật liệu nano từ trước đến nay, phương pháp nhiệt dung môi gần đây đã được sử dụng nhiều và đã thành công trong tổng hợp vật liệu nano phát quang pha tạp đất hiếm bởi nhiều nhóm nghiên cứu⁴⁻⁷. Các vật liệu nền gốc oxide hoặc fluoride thường được chọn để pha tạp đất hiếm gồm SnO_2 ⁸, TiO_2 ⁹, Y_2O_3 ¹⁰, YVO_4 ¹¹, NaYF_4 ^{12,13} ... Trong đó, vật liệu nền gốc fluoride đặc biệt được quan tâm do tính ưu việt của nó như bền hóa học ngoài ra năng lượng phonon thấp ($\sim 350\text{ cm}^{-1}$) do đó hạn chế được các quá trình tái hợp không bức xạ, vì vậy đây được xem là một mạng nền lí tưởng cho việc pha tạp các ion đất hiếm¹⁴. Tinh thể NaYF_4 tồn tại hai cấu trúc alpha - lập phương và

beta - lục giác, trong đó cấu trúc lục giác sẽ bền hơn và có đặc tính quang phát quang tốt hơn cấu trúc lập phương^{15,16}. Do đó yêu cầu đặt ra cho các nhà nghiên cứu là điều khiển các thông số chế tạo như nhiệt độ và thời gian nhiệt dung môi, tỉ lệ giữa các tiền chất, chất hoạt động bề mặt... để tạo ra được vật liệu nano NaYF_4 cấu trúc lục giác.

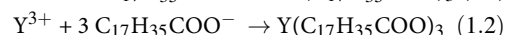
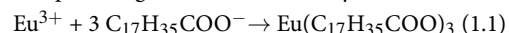
Nghiên cứu này, nhằm chế tạo được các hạt nano tinh thể NaYF_4 pha tạp Eu^{3+} có cấu trúc lục giác và nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ pha tạp lên cấu trúc, tính chất phát quang của vật liệu.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

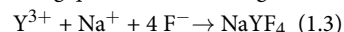
Quy trình chế tạo hạt nano NaYF_4 không pha tạp và pha tạp Eu^{3+} với các nồng độ khác nhau được thực hiện qua 2 giai đoạn được mô tả chi tiết ở Hình 1. Các phản ứng xảy ra trong mỗi giai đoạn được thể hiện ở phương trình 1.1, 1.2 và 1.3.

Giai đoạn 1: Tổng hợp muối RE stearate

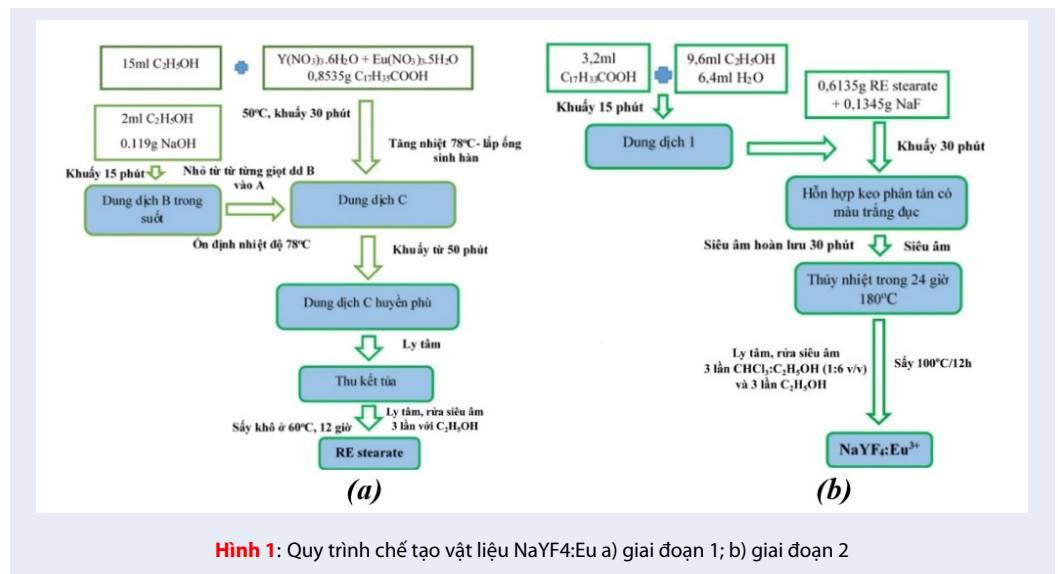
Các phản ứng tạo muối stearate xảy ra:



Giai đoạn 2: Phản ứng tạo hạt nano NaYF_4 xảy ra trong quá trình nhiệt dung môi ở 180°C trong 24 giờ.



Trích dẫn bài báo này: Giang L T T, Dung C T M, Vân T T T. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Eu^{3+} lên cấu trúc và tính chất phát quang của vật liệu nano $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(1):984-992.



Hình 1: Quy trình chế tạo vật liệu NaYF₄:Eu a) giai đoạn 1; b) giai đoạn 2

Các mẫu NaYF₄ không pha tạp và pha tạp với các nồng độ khác nhau (2%, 5%, 7% và 10% mol) được ký hiệu lần lượt là: Na, Na2E, Na5E, Na7E và Na10E. Trong quá trình rửa hạt, sử dụng đầu phát siêu âm Hielscher Ø7mm công suất lớn 50-100W được sử dụng để phân tán đều các hạt nano trong dung môi ethanol. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên thiết bị BRUKER XRD-D8 ADVANCE, Đúc với bước sóng tia X là $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$. Phổ Raman được ghi nhận trên phổ kế micro-Raman XploRA (Horiba JOBIN YVON) sử dụng laser kích thích 532 nm. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) trong vùng 500-3000 cm^{-1} được ghi trên máy Bruker Vertex70. Hình thái của vật liệu được nghiên cứu bằng thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) Philips CM30, trong đó mẫu bột được phân tán trong ethanol và huyền phù được nhỏ trên lưới đồng. Phân bố kích thước hạt được xác định dựa vào ảnh TEM và phần mềm ImageJ. Phổ kích thích huỳnh quang và quang phát quang được đo trên phổ kế Nanolog (Horiba) sử dụng nguồn đèn kích thích Xenon.

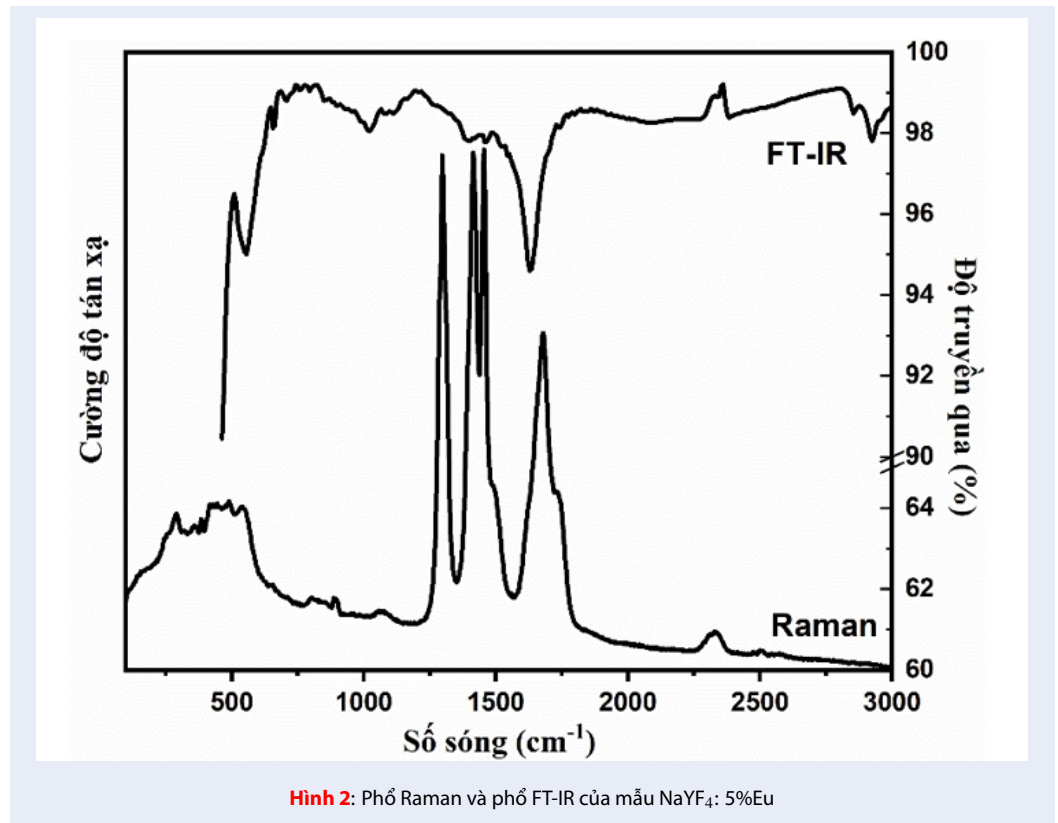
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc tính cấu trúc và hình thái vật liệu

Phổ Raman và FT-IR của mẫu NaYF₄ pha tạp 5% mol Eu³⁺ được sử dụng để phân tích cấu trúc và dao động của các hợp chất hữu cơ còn lại trong mẫu (Hình 2). Phổ Raman thể hiện vùng đặc trưng cho dao động của mạng nền cấu trúc tinh thể lục giác của NaYF₄ với số sóng từ 200-500 cm^{-1} gồm các đỉnh phổ 292 cm^{-1} , 388 cm^{-1} và 418 cm^{-1} ^{17,18}. Vùng phổ có số sóng lớn hơn 1000 cm^{-1} là của các dao động đặc trưng

cho hợp chất hữu cơ. Những liên kết đặc trưng của acid oleic (C₁₇H₃₃COOH) tương ứng đỉnh tại số sóng 1299 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-H (-CH₂- của dây alkane). Ngoài ra, trên phổ Raman và FT-IR đều quan sát thấy các dao động của oleic acid tương ứng liên kết C-H (R-CH₂) với đỉnh kép có số sóng trong vùng 1419 cm^{-1} và 1455 cm^{-1} , dao động hóa trị không bão hòa của liên kết C=C (Trans) có số sóng trong vùng 1682 cm^{-1} ¹⁹. Các đỉnh tại số sóng 2931 cm^{-1} và 2847 cm^{-1} là dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của liên kết C-H (R-CH₂-R), đỉnh tại 1172 cm^{-1} đặc trưng cho dao động xoắn CH₂- trong chuỗi carboxylate của oleic acid cũng xuất hiện trong phổ hồng ngoại của mẫu²⁰.

Hình 3 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu NaYF₄ không pha tạp và pha tạp Eu³⁺ với các nồng độ khác nhau (5 và 10% mol). Giản đồ XRD của mẫu chuẩn (JPCDS 16-0334) cũng được đưa vào để so sánh. Phổ của mẫu NaYF₄ không pha tạp chỉ xuất hiện các đỉnh tại vị trí góc 2 theta = 17,23°; 29,99°; 30,82°; 34,80°; 39,68°; 43,50°; 46,58°; 51,98°; 53,19°; 53,64° và 55,14° tương ứng với các mặt mạng (100), (110), (101), (200), (111), (201), (210), (002), (300), (211) và (102) của cấu trúc lục giác pha beta. Đối với các mẫu pha tạp 5% và 10% mol, giản đồ XRD cũng xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc lục giác của vật liệu nền NaYF₄. Riêng mẫu pha tạp 10% mol xuất hiện thêm các đỉnh ở vị trí 2 theta = 28,5°; 47°; 56,3° tương ứng với mặt mạng (111), (220) và (311) của cấu trúc lập phương pha alpha (JPCDS 77-2042). Kết quả này cho thấy sự pha tạp Eu³⁺ không dẫn đến sự hình thành các pha trung gian giữa Eu³⁺ và vật liệu nền NaYF₄ mặc dù nồng độ pha tạp lên



Hình 2: Phổ Raman và phổ FT-IR của mẫu NaYF₄: 5%Eu

đến 10% mol. Các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của NaYF₄ trong mẫu pha tạp dịch chuyển nhẹ về phía góc nhiễu xạ nhỏ (Hình 3 - ảnh phóng đại) chứng tỏ đã xuất hiện ứng suất căng trong mạng tinh thể của NaYF₄. Điều này được giải thích là do các ion Eu³⁺ có bán kính 0,947 Å lớn hơn bán kính của ion Y³⁺ 0,9 Å nên khi Eu³⁺ được pha tạp trong mạng nền NaYF₄ và quá trình Eu³⁺ thay thế vị trí của ion Y³⁺ xảy ra sẽ tạo ra ứng suất căng trong mạng nền.

Để xác định các hằng số mạng a, c của tinh thể NaYF₄ cấu trúc lục giác từ dữ liệu XRD, công thức (1.4) được sử dụng.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.4)$$

Trong đó: h, k, l là chỉ số Miller của mặt mạng tinh thể; d là khoảng cách giữa các mặt mạng; a và c là các hằng số mạng của ô đơn vị.

Ngoài ra, công thức Halder-Wagner-Langford cũng được sử dụng để tính kích thước tinh thể trung bình có xét đến ứng suất mạng tinh thể epsilon²¹.

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*} \right)^2 = D^{-1} \frac{\beta^*}{(d^*)^2} + \left(\frac{\epsilon}{2} \right)^2 \quad (1.5)$$

trong đó: $\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ và $d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$, với β là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ (FWHM), θ : góc nhiễu xạ, λ

= 1,504 Å. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\left(\frac{\beta^*}{d^*} \right)^2$ theo $\frac{\beta^*}{(d^*)^2}$ được fit theo hàm tuyến tính. Giá trị cắt trục tung của đồ thị cho giá trị ứng suất epsilon và độ dốc của đường tuyến tính là nghịch đảo của kích thước tinh thể. Trong nghiên cứu này, giá trị ứng suất tính từ dữ liệu XRD có giá trị rất nhỏ, vì vậy sự mở rộng vạch nhiễu xạ phân lớn là do đóng góp của kích thước tinh thể. Kết quả tính kích thước tinh thể, hằng số mạng được thể hiện ở Bảng 1.

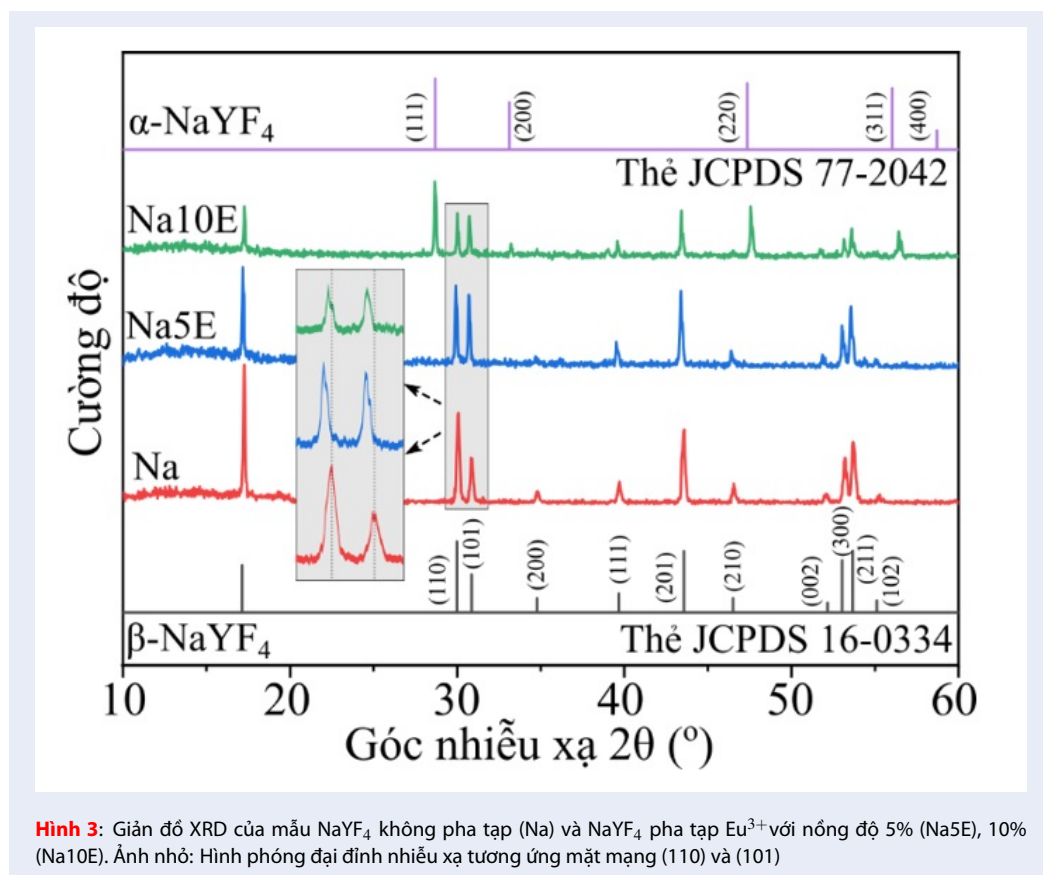
Kết quả cho thấy kích thước tinh thể trung bình tăng nhẹ theo nồng độ Eu³⁺ trong khi hằng số mạng a, c và thể tích ô đơn vị thay đổi không đáng kể theo nồng độ pha tạp. Từ các kết quả thu được cho thấy sự pha tạp Eu³⁺ vào mạng nền NaYF₄ ảnh hưởng không đáng kể đến pha tinh thể của vật liệu dù nồng độ pha tạp lên đến 10% mol.

Hình thái và kích thước hạt

Để kiểm tra hình thái và kích thước hạt, phương pháp phân tích kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được sử dụng. Ảnh TEM (Hình 4) cho thấy đa số các hạt NaYF₄:Eu có dạng hình cầu, phân bố rời rạc và khá đồng nhất. Kết quả phân tích thống kê kích thước hạt của mẫu NaYF₄ không pha tạp và pha tạp 5% mol Eu³⁺ cho thấy hàm phân bố kích thước hạt tuân theo

Bảng 1: Kết quả tính hằng số mạng a, c; kích thước tinh thể D và thể tích ô đơn vị V

Mẫu	D (nm)	a = b (Å)	c (Å)	V(Å ³)
Na	45,7	0,5931	0,351	0,3205
Na5E	49,6	0,5954	0,352	0,3236
Na10E	52,2	0,5925	0,344	0,3136



Hình 3: Giản đồ XRD của mẫu NaYF₄ không pha tạp (Na) và NaYF₄ pha tạp Eu³⁺ với nồng độ 5% (Na5E), 10% (Na10E). Ảnh nhỏ: Hình phóng đại đỉnh nhiễu xạ tương ứng mặt mạng (110) và (101)

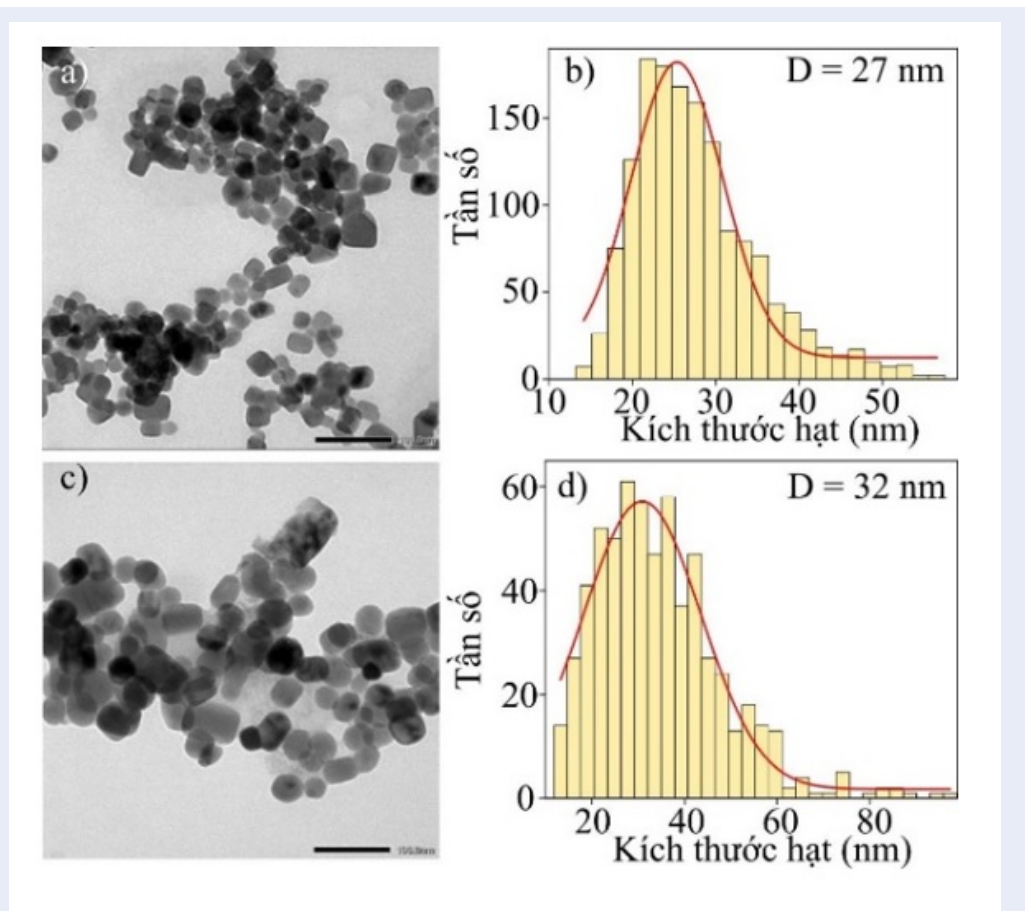
phân bố Gauss và kích thước hạt trung bình tương ứng là 27 nm và 32 nm. Kích thước hạt nhỏ hơn so với dữ liệu XRD tuy nhiên khuynh hướng kích thước hạt tăng theo nồng độ pha tạp thì hoàn toàn phù hợp với tính toán từ XRD.

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

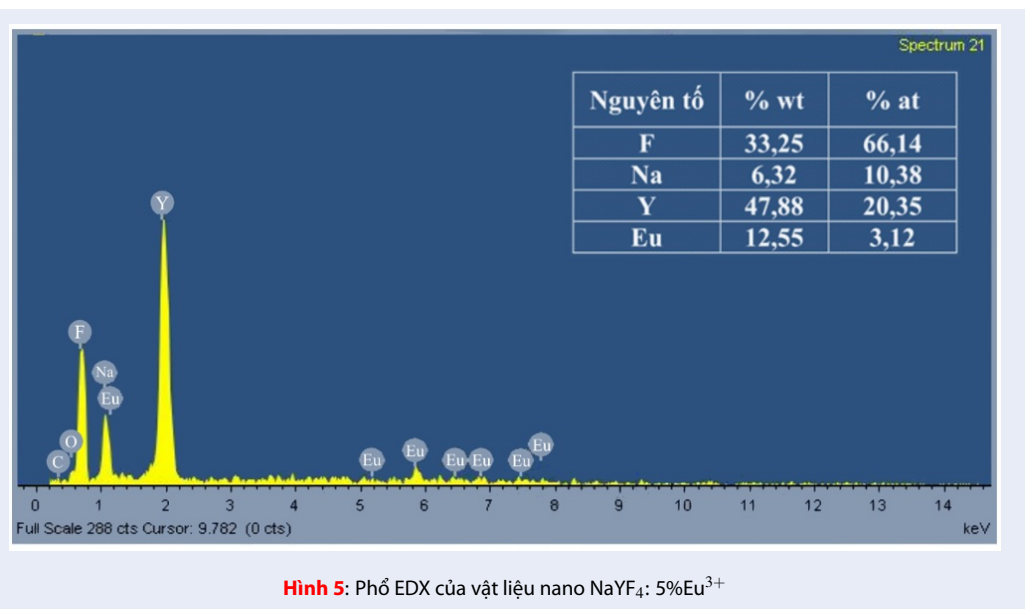
Thành phần các nguyên tố trong mẫu được phân tích trên phổ tán xạ năng lượng tia X (Hình 5). Phổ EDX của mẫu vật liệu NaYF₄: 5%Eu³⁺ thể hiện các đỉnh đặc trưng cho các nguyên tố Na, Y, F và Eu. Ngoài ra trên phổ còn có sự xuất hiện đỉnh đặc trưng của nguyên tố C và O, tuy nhiên cường độ đỉnh rất thấp do đó có thể bỏ qua.

Đặc tính phát quang của vật liệu

Trong nghiên cứu mà chúng tôi đã công bố²², phổ kích thích phát quang PLE thể hiện vùng phổ rộng ở 254 nm đặc trưng cho vùng dịch chuyển điện tích của ion Eu³⁺. Các đỉnh hấp thụ sắc nét ở bước sóng 317 nm, 360 nm, 385 nm, 395 nm, 464 nm và 525 nm tương ứng với dịch chuyển hấp thụ từ trạng thái cơ bản ⁷F₀ lên các trạng thái kích thích ⁵H₅, ⁵D₄, ⁵G₄, ⁵L₆, ⁵D₂ và ⁵D₁ của ion Eu³⁺, trong đó dịch chuyển ⁷F₀ - ⁵L₆ có cường độ hấp thụ mạnh nhất. Kết quả này cho thấy để kích thích vật liệu NaYF₄:Eu phát quang hiệu quả nhất cần sử dụng bước sóng 395 nm để kích thích trực tiếp các ion pha tạp.



Hình 4: Ảnh TEM và đồ thị phân bố kích thước hạt của (a, b) mẫu NaYF₄ không pha tạp và (c, d) mẫu NaYF₄:5%Eu³⁺



Hình 5: Phổ EDX của vật liệu nano NaYF₄: 5%Eu³⁺

Phổ quang phát quang (PL)

Phổ PL của các mẫu với nồng độ pha tạp Eu^{3+} khác nhau (2%, 5%, 7% và 10% mol) được thu dưới bước sóng kích thích 395 nm được trình bày ở Hình 6a. Để so sánh cường độ phát quang của các mẫu thì điều kiện đo các mẫu được giữ cố định. Phổ PL của các mẫu đều xuất hiện đỉnh phổ ở bước sóng 578 nm, 592 nm, 615 nm và 2 đỉnh kép 689-700 nm, tương ứng với các dịch chuyển phát xạ từ trạng thái kích thích $^5\text{D}_0$ xuống các trạng thái $^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 4$) đặc trưng của ion Eu^{3+} . Mỗi đỉnh phổ đều có sự tách thành các mức năng lượng của ion Eu^{3+} bị tách thành các mức tế vi dưới ảnh hưởng của trường tinh thể xung quanh do hiệu ứng Stark²³. Dạng phổ này chỉ quan sát được khi các ion đất hiếm phân tán trong trường tinh thể của các hạt nano NaYF_4 . Nói cách khác, các ion Eu^{3+} ở vị trí thay thế ion Y^{3+} của mạng nền. Trong các dịch chuyển $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ thì dịch chuyển $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ là dịch chuyển moment lưỡng cực từ hầu như không thay đổi theo trường tinh thể và dịch chuyển $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ là dịch chuyển moment lưỡng cực điện rất nhạy với trường tinh thể. Vì vậy, tỉ số cường độ giữa dịch chuyển dipole điện và dipole từ cho phép dự đoán được trường tinh thể xung quanh các ion Eu^{3+} và thường được gọi là tỷ số bất đối xứng²⁴. Kết quả tính tỉ số tích phân cường độ đỉnh (Hình 7) cho thấy tỉ số bất đối xứng tương đối nhỏ và tăng theo nồng độ pha tạp từ 1,1 đến 1,4 ứng với phần trăm Eu^{3+} là 2% đến 10% mol, chứng tỏ một phần ion pha tạp đã ở trong mạng tinh thể của vật liệu nền²⁵. Như vậy, các ion Eu^{3+} khi được pha tạp vào vật liệu NaYF_4 chúng có thể ở vị trí của Y^{3+} hoặc ở bề mặt của hạt nano tinh thể NaYF_4 .

Kết quả tính tích phân cường độ phát quang chỉ ra rằng cường độ phát quang tăng theo nồng độ pha tạp từ 2% đến 7% mol, điều này được giải thích là do khi tăng nồng độ pha tạp tức là tăng số lượng tâm phát quang dẫn đến tăng số lượng photon phát ra. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nồng độ đến 10% mol thì cường độ phát quang lại giảm do có sự truyền năng lượng giữa các ion phát quang và hiệu ứng này được biết như hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ. Như vậy, nồng độ pha tạp tối ưu để cho cường độ phát quang cao nhất của vật liệu $\text{NaYF}_4:\text{Eu}$ trong nghiên cứu là 7% mol. Ngoài ra, giản đồ tọa độ màu CIE-1931 (Hình 6b) cho thấy vật liệu có xu hướng chuyển từ màu cam sang đỏ khi tăng nồng độ pha tạp. Từ các kết quả trên cho thấy bước sóng phát quang có thể được điều khiển bằng cách thay đổi nồng độ pha tạp.

KẾT LUẬN

Các hạt nano tinh thể NaYF_4 cấu trúc lục giác pha với các nồng độ ion Eu^{3+} khác nhau được chế tạo thành

công bằng phương pháp nhiệt dung môi ở nhiệt độ 180°C trong thời gian 24 giờ. Các hạt nano có dạng hình cầu với kích thước hạt trung bình khoảng 50 nm. Khi tăng nồng độ pha tạp lên đến 10% mol, cấu trúc của mạng nền NaYF_4 không thay đổi nhưng kích thước hạt tăng lên 10%. Nồng độ tạp chất có thể điều khiển bước sóng phát quang thay đổi từ màu cam sang màu đỏ. Ngoài ra, hình dạng và cường độ tương đối của đỉnh phát quang cho thấy một phần ion Eu^{3+} pha tạp đã thay thế vào vị trí nút mạng tinh thể của vật liệu nền. Cường độ phát quang mạnh nhất ứng với nồng độ pha tạp Eu^{3+} là 7% mol. Với các tính chất quang nổi bật trên, vật liệu nano $\text{NaYF}_4:\text{Eu}$ có nhiều tiềm năng được ứng dụng trong các lĩnh vực như y sinh học, công nghệ in và quang điện tử.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự tài trợ của Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia cho đề tài mã số 103.03- 2018.326.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

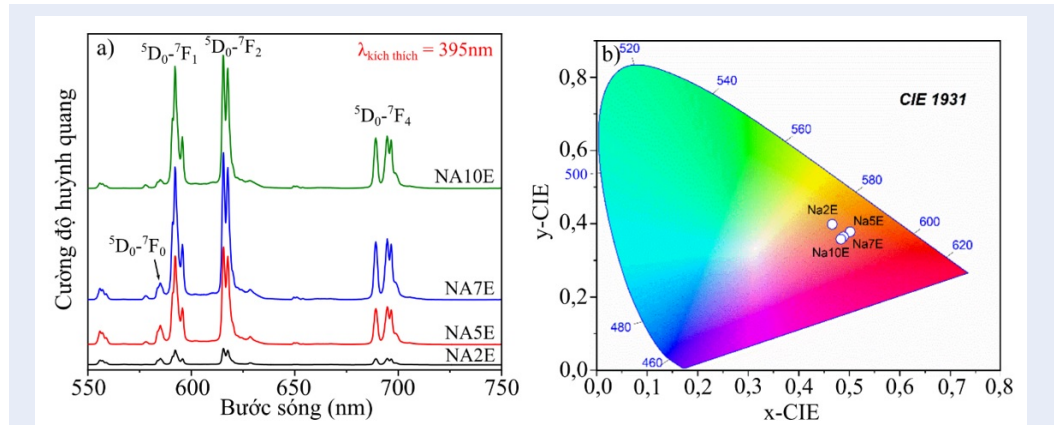
Chữ viết tắt Ý nghĩa
 CIE Giản đồ tọa độ màu
 EDX Phổ tán xạ năng lượng tia X
 Eu Europium
 F Fluor
 FT-IR Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
 JPCDS Thư viện phổ chuẩn phép đo nhiễu xạ
 Na Natri
 PLE Huỳnh quang kích thích
 PL Quang phát quang
 TEM Kính hiển vi điện tử truyền qua
 XRD Nhiễu xạ tia X
 Y Yttrium

TUYÊN BỐ XUNG ĐỘT LỢI ÍCH (CONFLICT OF INTEREST)

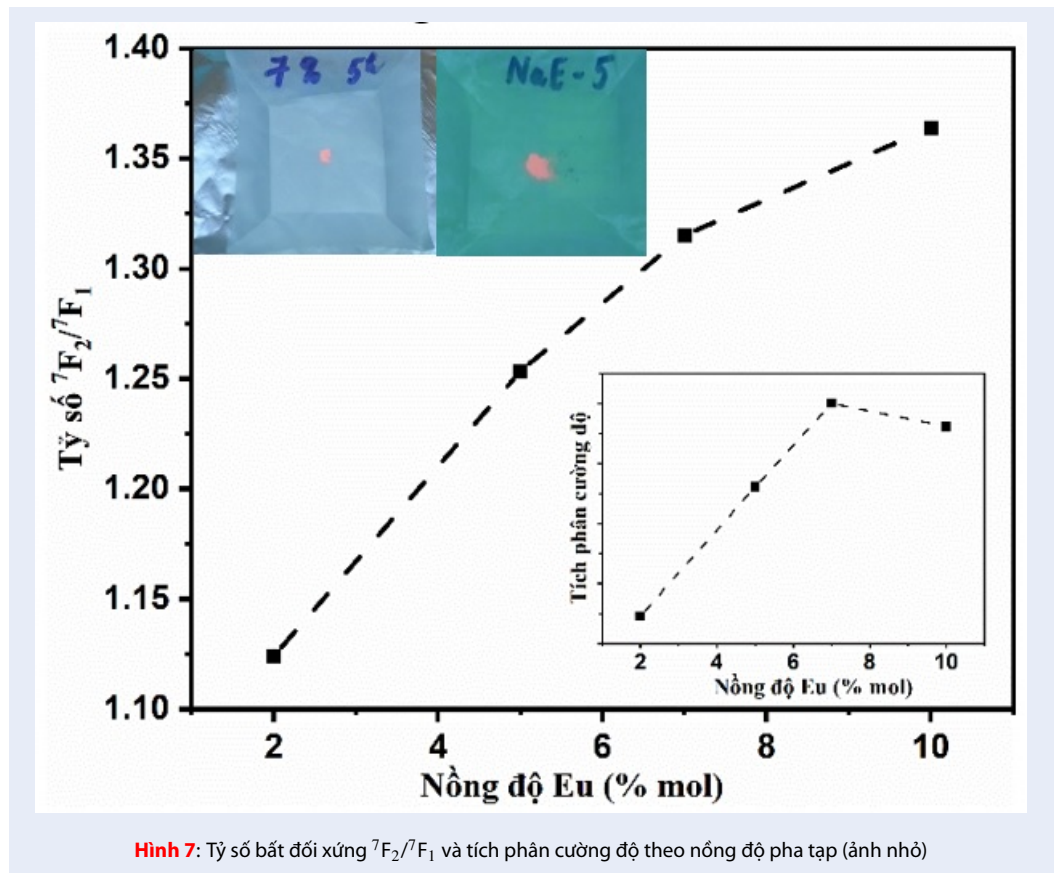
Các tác giả đã tuyên bố rằng không có lợi ích cạnh tranh nào tồn tại.

TUYÊN BỐ ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ (AUTHOR CONTRIBUTION)

1. Lê Thụy Thanh Giang: viết bản thảo, phân tích số liệu, hình ảnh, đồ thị
2. Cao Thị Mỹ Dung: chế tạo vật liệu, phân tích các số liệu, hình ảnh, đồ thị
3. Trần Thị Thanh Vân: chỉnh sửa bản thảo, đóng góp các lý luận khoa học.



Hình 6: a) Phổ quang phát quang và b) Giản đồ tọa độ màu CIE-1931 của các mẫu $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ với nồng độ khác nhau



Hình 7: Tỷ số bất đối xứng $^7F_2/^7F_1$ và tích phân cường độ theo nồng độ pha tạp (ảnh nhỏ)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Zhang X, Lin J. Facile and mass production synthesis of β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺/Tm³⁺ 1D microstructures with multicolor up-conversion luminescence. *Chem Commun.* 2011;47(44):12143–12145. PMID: 21993339. Available from: <https://doi.org/10.1039/c1cc15194k>.
- Yi GS, Chow GM. Synthesis of hexagonal-phase NaYF₄: Yb, Er and NaYF₄: Yb, Tm nanocrystals with efficient up-conversion fluorescence. *Adv Funct Mater.* 2006;16(18):2324–2329. Available from: <https://doi.org/10.1002/adfm.200600053>.
- Wang X, Zhuang J, Peng Q, Li Y. A general strategy for nanocrystal synthesis. *Nature.* 2005;437(7055):121–124. PMID: 16136139. Available from: <https://doi.org/10.1038/nature03968>.
- Wang X, Zhuang J, Peng Q, Li Y. Hydrothermal synthesis of rare-earth fluoride nanocrystals. *Inorg Chem.* 2006;45(17):6661–6665. PMID: 16903720. Available from: <https://doi.org/10.1021/ic051683s>.
- Wang M, Xu S-K. Two-phase solvothermal synthesis of rare-earth doped NaYF₄ upconversion fluorescent nanocrystals. *Mater Lett.* 2009;63(2):325–327. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.10.028>.
- Rahman P, Green M. The synthesis of rare earth fluoride based nanoparticles. *Nanoscale.* 2009;1(2):214–224. PMID: 20644840. Available from: <https://doi.org/10.1039/b9nr00089e>.
- Liu C-W, Cheng C-L, Yang J-Y, editors. Hydrothermal synthesis of Eu³⁺-doped NaYF₄ downconversion materials for silicon-based solar cells applications. *International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD); IEEE.* 2015; Available from: <https://doi.org/10.1109/AM-FPD.2015.7173238>.
- Singh G, Singh RC. Highly sensitive gas sensor based on Er-doped SnO₂ nanostructures and its temperature dependent selectivity towards hydrogen and ethanol. *Sens Actuators B Chem.* 2019;282:373–383. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.086>.
- Chang M, Song Y. SiO₂@TiO₂: Sm³⁺ with diverse phase structure and morphology: photoluminescence and simulated solar light-activated photodegradation properties. *ChemistrySelect.* 2019;4(9):2832–2845. Available from: <https://doi.org/10.1002/slct.201803518>.
- Pandey A, Dey R, Rai VK. Sensitization effect of Yb³⁺ in up-conversion luminescence of Eu³⁺-codoped Y₂O₃ Phosphor. *J Phys Chem.* 2013;3(5):1. Available from: <https://doi.org/10.4172/2161-0398.1000129>.
- Anh TK, Minh LQ. Luminescent nanomaterials containing rare earth ions for security printing. *Int J Nanotechnol.* 2011;8(3-5):335–346. Available from: <https://doi.org/10.1504/IJNT.2011.038210>.
- Jia J, Dong J, Fan L, Wu J. Improved photovoltaic performance of perovskite solar cells by utilizing down-conversion NaYF₄: Eu³⁺ nanophosphors. *J Mater Chem C.* 2019;7(4):937–942. Available from: <https://doi.org/10.1039/C8TC05864D>.
- Haase M, Schäfer H. Upconverting nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition.* 2011;50(26):5808–5829. PMID: 21626614. Available from: <https://doi.org/10.1002/anie.201005159>.
- Huang J, Chen N. Growth of β -NaYF₄: Eu³⁺ Crystals by the solvothermal method with the aid of oleic acid and their photoluminescence properties. *Materials.* 2019;12(22):3711. PMID: 31717898. Available from: <https://doi.org/10.3390/ma12223711>.
- Liang X, Wang X, Li Y. Synthesis of NaYF₄ nanocrystals with predictable phase and shape. *Adv Funct Mater.* 2007;17(15):2757–2765. Available from: <https://doi.org/10.1002/adfm.200600807>.
- Chen D, Huang P, Wang Y. Dopant-induced phase transition: a new strategy of synthesizing hexagonal upconversion NaYF₄ at low temperature. *Chem Commun.* 2011;47(20):5801–5803. PMID: 21491047. Available from: <https://doi.org/10.1039/c0cc05722c>.
- Mnasri W, Ammar S. The first one-pot synthesis of undoped and Eu doped β -NaYF₄ nanocrystals and their evaluation as efficient dyes for nanomedicine. *Mater Sci Eng C.* 2019;94:26–34. PMID: 30423708. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.09.024>.
- Banski M, O'Brien P. Selective excitation of Eu³⁺ in the core of small β -NaGdF₄ nanocrystals. *J Mater Chem C.* 2013;1(4):801–807. Available from: <https://doi.org/10.1039/C2TC00132B>.
- Beattie JR, Moss BW. A critical evaluation of Raman spectroscopy for the analysis of lipids: fatty acid methyl esters. *Lipids.* 2004;39(5):407–419. PMID: 15506235. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11745-004-1245-z>.
- Mishra S, Siesler H. An ab initio and DFT study of structure and vibrational spectra of γ form of oleic acid: comparison to experimental data. *Chem Phys Lipids.* 2010;163(2):207–217. PMID: 19941842. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2009.11.006>.
- Halder N, Wagner C. Analysis of the broadening of powder pattern peaks using variance, integral breadth, and Fourier coefficients of the line profile. *Adv X-Ray Anal.* Springer. 1966;p. 91–102. Available from: https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7633-0_8.
- Cao TD, Tran TV. Synthesis of NaYF₄ doped with Eu³⁺ ions by hydrothermal method for the application in the security printing. *Science and Technology Development Journal-Natural Sciences.* 2017;1(6):185–191. Available from: <https://doi.org/10.32508/stdjns.v1i6.628>.
- Arai T, Adachi S. Simple wet chemical synthesis and photoluminescence characterization of SnO₂: Eu³⁺ reddish-orange phosphor. *J Lumin.* 2014;153:46–53. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.03.011>.
- Thanh BQ, Chien ND. Correlation between SnO₂ nanocrystals and optical properties of Eu³⁺ ions in SiO₂ matrix: relation of crystallinity, composition, and photoluminescence. *J Lumin.* 2015;163:28–31. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.03.002>.
- Van TT, Cao TD, Lam QV. Emission of Eu³⁺ in SiO₂-ZnO glass and SiO₂-SnO₂ glass-ceramic: Correlation between structure and optical properties of Eu³⁺ ions. *J Non Cryst Solids.* 2017;459:57–62. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.040>.

Effect of Eu^{3+} doping concentration on the structural and luminescence properties of $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles

Le Thuy Thanh Giang^{1,2}, Cao Thi My Dung^{2,3,*}, Tran Thi Thanh Van^{2,3}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

In our study, hexagonal- $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles were synthesized by the solvothermal method at 180°C for 24 hours. The typical vibrational spectrum showed the appearance of characteristic organic modes of oleic acid in the sample. The presence of elements such as Na, Y, F and Eu was indicated in the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). X-ray diffraction (XRD) patterns revealed that the NaYF_4 host possessed the hexagonal structure when the doping contents below 5 mol%. At the Eu^{3+} amount of 10 mol%, the XRD appeared additional peaks of cubic phase of NaYF_4 host. Both XRD and TEM data showed that the crystal sizes increase slightly as a function of Eu^{3+} doping concentration. Under an excitation at 395 nm, photoluminescence (PL) spectra revealed that the ratio of emission intensity between orange and red were controlled by changing the doping concentration. The optimal doping concentration was about 7 mol% for achieving the highest emission intensity. Moreover, PL data also demonstrated that a part of ions Eu^{3+} could occupy at Y^{3+} sites in the crystal structure of NaYF_4 . Because of their outstanding luminescent properties, $\text{NaYF}_4:\text{Eu}$ nanoparticles would be the potential material for applications in biomedical medicine, optoelectronics.

Key words: Eu^{3+} doping, hexagonal, NaYF_4 , orange emission, red emission, solvothermal

¹Faculty of Physics and Engineering Physics, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City

²Vietnam National University Ho Chi Minh City

³Faculty of Materials Science and Technology, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City

Correspondence

Cao Thi My Dung, Vietnam National University Ho Chi Minh City

Faculty of Materials Science and Technology, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City

Email: ctmdung@hcmus.edu.vn

History

- Received: 2020-05-14
- Accepted: 2020-12-19
- Published: 2021-2-01

DOI : 10.32508/stdjns.v5i1.913



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Giang L T T, Dung C T M, Van T T T. **Effect of Eu^{3+} doping concentration on the structural and luminescence properties of $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(1):984-992.