

TỔNG HỢP HẠT NANO PHÁT QUANG $CePO_4:Tb$ TRONG DUNG MÔI NHIỆT ĐỘ SÔI CAO BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Đinh Xuân Lộc, Nguyễn Vũ

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 11-9-2010

Abstract

$CePO_4:Tb$ luminescent nanoparticles were successfully synthesized by hydrothermal method in high-boiling solvents such diethylene glycol (DEG) and tris(2-ethylhexyl)-phosphate (TEHP) at 200°C for 4 hours. FESEM images show that synthesized nanoparticles are uniform in size and spherical in shape with a diameter about 20-50 nanometers. Results from X-ray diffraction patterns exhibit the phase structure of materials are monazite $CePO_4:Tb$ with monoclinic structure. $CePO_4:Tb$ nanoparticles emit strongly in green region under 325 nm excitation wavelength from the He - Cd laser. The photoluminescent spectra are described by using the well-known $^5D_4 - ^7F_J$ transitions ($J = 6, 5, 4, 3$) of Tb^{3+} ions. The influence of synthesis time maintaining response to morphology, crystal structure, and fluorescence of nanomaterials will be discussed.

1. GIỚI THIỆU

Vật liệu phát quang đất hiếm có cấu trúc nano đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu. Tính chất quang mạnh của vật liệu nano so với vật liệu khối đã được phát hiện với hiệu ứng phát xạ dài, hiệu suất lượng tử huỳnh quang cao và mức độ dập tắt huỳnh quang theo nhiệt độ thấp. Các photphat đất hiếm phát quang được ứng dụng nhiều trong chiếu sáng hiệu năng cao, trong hiển thị hình ảnh, trong đánh dấu bảo mật, đánh dấu y sinh, làm cảm biến sinh hoá, [1 - 3]. Họ vật liệu $LnPO_4$ pha tạp Eu, Tb phát huỳnh quang các màu đỏ và xanh lá cây được sử dụng trong đèn huỳnh quang ba màu, trong màn hình tivi thế hệ mới. Các vật liệu Ceri photphat ở dạng cấu trúc đơn tà (monoclinic) và lục giác (hexagonal) còn được ứng dụng nhiều trong gốm chịu nhiệt, trong chế tạo vật liệu chịu nhiệt và chịu sự ma sát [2, 3].

Phương pháp keo tụ trong dung môi nhiệt độ sôi cao và phương pháp thủy nhiệt là những phương pháp khá mới để tạo thành các hạt vật liệu nano. Ứng dụng phương pháp keo tụ trong dung môi nhiệt độ sôi cao, một số nhóm nghiên cứu đã tạo được vật liệu nhóm A_2B_6 và TiO_2 trong trioctylphosphin oxit (TOPO); InP và InAs trong trioctylphosphin (TOP) [1,4]; $LaPO_4:Eu$ trong tris(2-ethylhexyl)-phosphat (TEHP) [5]. Với phương pháp thủy nhiệt, các nhóm: Hua Gong đã tổng hợp được nano ZnSe trong axit mecapto axetic [6], Yajuan Sun đã tổng hợp được nano phát quang $YVO_4:Er$ trong môi trường kiềm [7], LixinYu đã tổng hợp được $GdPO_4:Tb$ trong môi

trường kiềm [8], Ming Guo Ma đã tổng hợp được nano core/shell (lõi/vỏ) $CePO_4/LaPO_4$ và nano core/shell $CePO_4/C$ trong môi trường H_2O [9, 10]... Tuy vậy, trong phương pháp thủy nhiệt, các hạt vật liệu thu được thường có cỡ hạt khá to và khó đạt được sự đồng đều. Dùng phương pháp keo tụ trong dung môi nhiệt độ sôi cao, các hạt vật liệu thu được có kích thước nhỏ nhưng phải tổng hợp trong môi trường khí trơ và việc khống chế nhiệt độ ổn định ở 200°C là rất khó cũng như thường phải kéo dài thời gian tổng hợp trong nhiều giờ.

Chúng tôi đã kết hợp hai phương pháp này lại để tổng hợp hạt nano phát quang $CePO_4:Tb$ bằng dung môi dietylen glycol (DEG) và tris(2-ethylhexyl)-phosphat (TEHP) ở nhiệt độ 200°C trong 4 giờ. Kết quả thu được vật liệu có dạng cầu, có cấu trúc tinh thể kiểu monazite, kích thước cỡ 20 - 50 nm và khá đồng đều, có hiệu suất phát quang cao. Một số điều kiện công nghệ bước đầu được khảo sát để đạt được mẫu có cấu trúc mong muốn, kích thước nhỏ, phát quang mạnh. Các nghiên cứu vi hình thái, cấu trúc pha của tinh thể và huỳnh quang của vật liệu đã được tiến hành ở nhiệt độ phòng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Axit ortho photphoric dạng tinh thể, các dung

dịch muối đất hiếm như $Ce(NO_3)_3$ và $Tb(NO_3)_3$, dietylen glycol (DEG), trioctyl amin (TOA), tris(2-etylhexyl)-photphat (TEHP)...

2.2. Tổng hợp vật liệu

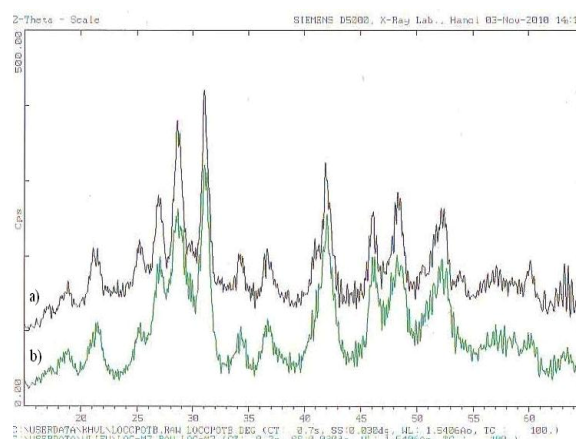
Dung dịch hỗn hợp gồm $Ce(NO_3)_3$ và $Tb(NO_3)_3$ được lấy theo nồng độ pha tạp 5%, được cô cạn ở nhiệt độ $80^\circ C$. Sau đó, hỗn hợp muối được hòa tan trong dung môi DEG (hoặc TEHP) bằng việc khuấy mạnh và nâng nhiệt độ hỗn hợp lên trên $100^\circ C$. Ở một nhánh khác, TOA và axit H_3PO_4 được hòa tan trong DEG (hoặc TEHP). Dung dịch này được nhỏ giọt vào dung dịch muối chứa đất hiếm trong DEG (hoặc TEHP) ở trên để không bị kết tủa trong hỗn hợp phản ứng. Cuối cùng, hỗn hợp được cho vào cốc teflon, rồi được đưa vào autoclave (nồi hấp). Nhiệt độ của autoclave được nâng lên với tốc độ $5^\circ C/phút$ và giữ ở $200^\circ C$ trong 4 giờ, rồi để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Dung dịch keo thu được ở dạng trong suốt không màu. Các hạt nano $CePO_4:Tb$ thu được bằng ly tâm ở tốc độ cao, rửa bằng nước khử ion và etanol nhiều lần. Kết tủa sau đó được sấy khô trong chân không ở $75^\circ C$, thu được bột mịn màu trắng, xốp, không hút ẩm trong điều kiện bảo quản bình thường. Mẫu bột mịn được kiểm tra cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy SIEMEN - D5000, kích thước hạt được xác định bằng ảnh hiển vi điện tử quét FESEM (Hitachi, S4800). Phổ huỳnh quang của vật liệu được đo trên hệ đo huỳnh quang, kích thích bằng laser He-Cd có bước sóng 325 nm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trên các giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu bột $CePO_4:Tb$ đã tổng hợp được (hình 1a và 1b), ta thấy vật liệu có tinh thể dạng pha monazite $CePO_4$ của cấu trúc monoclinic khi so sánh với thẻ chuẩn 32-0199, phù hợp với kết quả đã công bố về cấu trúc vật liệu $CePO_4 \cdot xH_2O$ với $x = 0$ của nhóm Karpowich [11]. Các vạch nhiễu xạ mở rộng cho thấy vật liệu chế tạo được bằng cả hai loại dung môi đều có kích thước cỡ nanomet.

Ảnh FESEM trên hình 2a và 2b cho chúng ta thấy vật liệu $CePO_4:Tb$ tổng hợp được có kích thước khoảng 20-50nm, hạt có dạng hình cầu khi được tổng hợp trong cả hai dung môi DEG và TEHP. Tuy nhiên ta có thể quan sát thấy sự kết tụ của các hạt ở mẫu tổng hợp bằng DEG. Hiện tượng này có thể được giải thích như sau: do bề mặt các hạt keo tích điện lớn và năng lượng tự do cao nên không bền về mặt nhiệt động, vì vậy luôn có xu hướng kết đám để giảm bề mặt riêng về trạng thái bền hơn [12]. Mẫu được tổng hợp bằng dung môi TEHP được chụp FESEM khi hãy còn ở dạng keo, do đó, ta thấy rõ

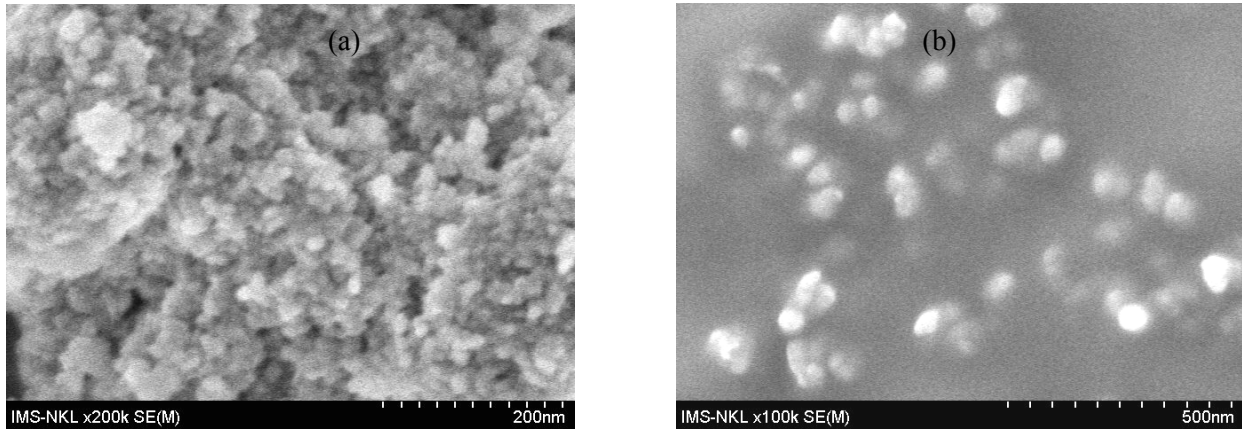
từng hạt nano $CePO_4:Tb$. Trong quá trình tổng hợp, do hỗn hợp phản ứng ở trong trạng thái tĩnh, không được khuấy trộn mạnh, nên sự keo tụ của dung môi keo tụ trực tiếp chưa bao quanh hết các hạt nano $CePO_4:Tb$ trong quá trình hình thành tinh thể. Hoặc có thể lượng dung môi keo tụ tính toán còn ít so với lượng mẫu tinh thể $CePO_4:Tb$, vì vậy các hạt tinh thể được tạo thành còn tụ lại thành đám nhỏ hai, ba hạt mà chưa tách rời hẳn ra thành từng hạt cầu riêng biệt. Qua khảo sát, chúng tôi thấy nếu kéo dài thời gian tổng hợp trong dung môi TEHP, thì vật liệu thu được lại có dạng hình thanh.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $CePO_4:Tb$ tổng hợp trong các dung môi DEG (a) và TEHP (b)

Dưới kích thích bằng laser He-Cd có bước sóng 325 nm, vật liệu phát xạ màu xanh lá cây. Hình 3a và 3b trình bày phổ huỳnh quang của vật liệu nano $CePO_4:Tb$. Phổ huỳnh quang thu được của vật liệu tổng hợp từ cả hai dung môi đều tương tự và có gồm bốn dải phát xạ hẹp đặc trưng cho huỳnh quang của ion pha tạp Tb^{3+} với vị trí của các đỉnh phổ là: 489, 543, 583 và 618 nm, trong đó đỉnh phổ ở vị trí 543 nm là mạnh nhất. Các đỉnh phổ này tương ứng được quy cho các chuyển dời điện tử 4f của ion Tb^{3+} từ mức kích thích 5D_4 về trạng thái cơ bản 7F_j (với $j = 6, 5, 4, 3$). Các phổ huỳnh quang của vật liệu thu được này hoàn toàn phù hợp với kết quả của các nhóm khác thu được bằng thực nghiệm và tính toán lý thuyết [13-16]. Phổ huỳnh quang không xuất hiện phát xạ ứng với sự chuyển điện tử từ mức 5D_3 bởi quá trình phục hồi ngang: $^5D_3 + ^7F_6 \rightarrow ^5D_4 + ^7F_0$ [15].

Các dải phổ thu được có sự tách đỉnh tương đối tốt: với dải phổ ứng với vùng 543 nm ta có thể quan sát thấy ba đỉnh. Chúng tôi đã sử dụng kết quả vị trí các mức năng lượng do sự tách Stark đối với các mức 5D_4 , 7F_5 trong cấu trúc tinh thể của $Tb:Y_3Ga_5O_{12}$ [17] để xác định vị trí các vạch phát xạ ứng với sự chuyển của điện tử từ mức về các mức Stark. Số mức Stark tối đa là $2J+1$, nên 5D_4 có tối



Hình 2: FESEM của mẫu CePO₄:Tb tổng hợp trong dung môi DEG (a) và TEHP (b)

đa 9 mức Stark và ⁷F₅ có 11 mức Stark. Do vậy, số vạch phổ do chuyển mức ⁵D₄ → ⁷F₅ gây bởi sự tách Stark xuất hiện khá nhiều và sự chồng chập của chúng gây ra sự mở rộng của các đỉnh phổ nhận được.

Vì các mức ⁵D₄ và ⁷F_j đều có sự tách Stark, đồng thời phép đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng, nên ta thấy có sự mở rộng của các đỉnh phổ. Sự tách Stark trên phổ huỳnh quang nhận được là tương đối tốt (do có thể đo được ngay cả ở nhiệt độ phòng) cho thấy hạt vật liệu CePO₄:Tb thu được sau phản ứng đã kết tinh khá tốt. Huỳnh quang của vật liệu cũng cho thấy rằng, dù dùng dung môi nào để tổng hợp, các đỉnh huỳnh quang cũng không thay đổi.

Thời gian duy trì phản ứng tổng hợp ở đây có ảnh hưởng khá mạnh đến hình thái của vật liệu. Trong phản ứng tổng hợp với dung môi là TEHP, khi kéo dài thời gian lên 7 đến 9 giờ thì vật liệu thu được sẽ có dạng thanh nano. Tuy nhiên, thời gian duy trì phản ứng lại không làm ảnh hưởng vị trí các đỉnh phổ phát quang của vật liệu, khi kéo dài thời gian phản ứng lên 10 hay 13 giờ ta vẫn thấy dạng phổ huỳnh quang không thay đổi. Thời gian duy trì phản ứng cũng ảnh hưởng đến cấu trúc pha của tinh thể [18], nếu thời gian phản ứng kéo dài thì cấu trúc pha của tinh thể cũng thay đổi. Cấu trúc pha của tinh thể vật liệu CePO₄:Tb sẽ chuyển thành dạng monoclinic hoặc dạng hexagonal tùy theo phản ứng duy trì ở thời gian ngắn hay dài hàng chục giờ.

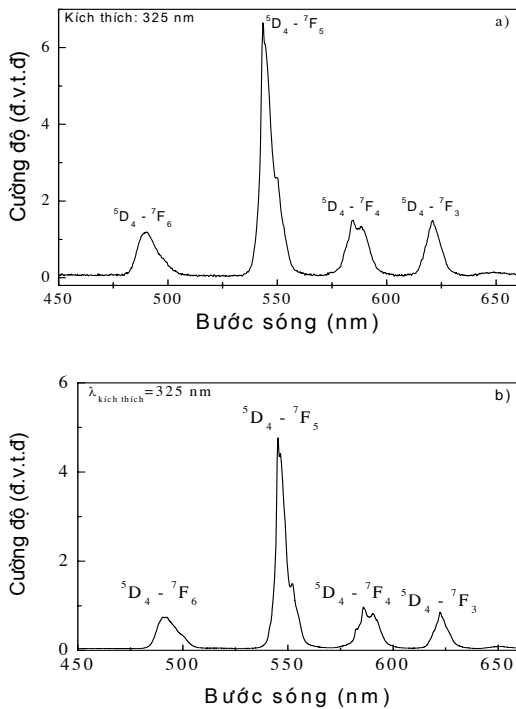
Như vậy, tùy theo ý định sử dụng loại cấu trúc tinh thể nào, ta có thể điều chỉnh thời gian phản ứng dài hay ngắn để đạt được cấu trúc tinh thể cũng như hình thái của vật liệu theo ý muốn.

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu CePO₄:Tb có kích thước nano bằng phương pháp thủy nhiệt dùng dung môi keo tụ ở nhiệt độ sôi cao với các dung môi khác nhau là diethylenglycol và tris(2-etylhexyl)-phosphat.

Vật liệu có tinh thể dạng pha monoclinic của cấu trúc monazite là đặc trưng, có huỳnh quang mạnh ở vùng màu xanh lá cây khi được kích thích bằng laser He-Cd có bước sóng 325 nm. Chúng tôi đã bước đầu khảo sát được ảnh hưởng của yếu tố thời gian đến hình thái hạt nano, cấu trúc pha tinh thể cũng như huỳnh quang của vật liệu.

Với việc dùng dung môi keo tụ nhiệt độ sôi cao vào phương pháp thủy nhiệt, chúng tôi đã giảm được thời gian, đơn giản được quá trình khống chế nhiệt độ, không phải sử dụng môi trường khí trơ trong tổng hợp vật liệu.



Hình 3: Phổ huỳnh quang của mẫu CePO₄:Tb tổng hợp trong dung môi DEG (a) và TEHP (b)

Lời cảm ơn. Xin chân thành cảm ơn các thạc sĩ: Đỗ Hùng Mạnh, Trần Đăng Thành, Trịnh Đức Thiện và Trần Thị Kim Chi đã tận tình giúp đỡ chúng tôi trong các phép đo đánh giá kết quả. Các thí nghiệm tổng hợp hạt nano $CePO_4:Tb$ được thực hiện tại Phòng Thí nghiệm Trọng điểm nhà nước về Vật liệu và Linh kiện điện tử, Viện Khoa học Vật liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. W. Bu, et al. Appl. Phys. Lett., 85, 4307 (2004).
2. Maas Hasen, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 41, 2495 (2002).
3. Feldmann, et al. Adv. Funct. Mater., 13, 511 (2003).
4. Th. Andreev, et al. Appl. Phys. Lett., 87, 021906 (2005).
5. Nguyễn Thị Minh Thủy, et al. Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ 5, tr. 211 (2006).
6. Hua Gong, et al. Ceramics Inter., 34, 1085 (2008).
7. Yajuan Sun, et al. Chem. Mater., 18, 2726 (2006).
8. Lixin Yu, et al. Mater. Lett., 61, 4374 (2007).
9. Ming Guo Ma, et al. J. All. and Comp., 492, 559 (2010).
10. Ming Guo Ma, et al. Mater. Lett., 63, 2513 (2009).
11. L.Karpowich, et al. J. Sol. State Chem., 180, 840 (2007).
12. Nguyễn Hữu Phú. Hóa lý và Hóa keo, Nxb. Giáo dục, 226 (2002).
13. G. S. Ofelt, J. of Chem. Phys., 38, 2171 (1963).
14. G. Wakefield, et al., J. of Phys. and Chem. of Sol., 60, 503 (1999).
15. Shigeo Shionoya, et al. Phosphor Handbook, CRC Boston London New York Wasington, D.C, by CRC. Press LLC (1999).
16. Nguyen Vu, et al. J. Korean Physics Society, Vol. 52 (5), 1514 (2008).
17. K. A. Gschneidner, et al. Handbook on the physics and chemistry of rare Earths, North-Holland Publishing Company, Vol. 5 (1979).
18. J. Bao, et al. Scripta Mater., 62, 133 (2010).