

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO Gd_2O_3 PHA TẠP ION EUROPI (III)

Đến toàn soạn 15-07-2024

**Phạm Thị Liên^{1*}, Tống Quang Công¹, Vũ Thị Hồng Hà², Phạm Đức Thắng³,
Lê Thị Hội⁴, Nguyễn Thanh Hương¹, Nguyễn Vũ¹, Hoàng Thị Khuyên¹,
Lâm Thị Kiều Giang¹, Đinh Mạnh Tiến¹**

1. Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

2. Trường Đại học Phenikaa

3. Khoa vật lý, trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội

4. Trường Đại học Y Hà Nội

*Email: pliendhtn@gmail.com

SUMMARY STUDY ON THE OPTICAL PROPERTIES OF EUROPIUM (III) ION DOPED Gd_2O_3 NANO MATERIAL

The $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles were synthesized by a chemical method with urea as a reactant to control the ratio of different Eu^{3+} activation centers: 2, 4, 6, 8, 10, and 12 mol% to find the optimal concentration for the best fluorescence. The characteristics and luminescent properties of the $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ material were analyzed through FESEM, XRD, and fluorescence measurements. The obtained material had a diameter of 140-220nm, and the fluorescence emitted red light with the characteristic shifts from 5D_0 to 7F_J ($J=0-6$), the shift from 5D_0 to 7F_2 was the strongest emission peak corresponding to the wavelength of 611nm. The analysis of area fraction based on the fluorescence spectrum of the material showed that the luminescence intensity of $Gd_2O_3:8\%Eu^{3+}$ was 36 times higher than that of $Gd_2O_3:2\%Eu^{3+}$. The CIE color coordinates showed that $Gd_2O_3:8\%Eu^{3+}$ was most suitable for lighting and fluorescence applications with coordinates $x = 0,6473$; $y = 0,3378$.

Keywords: $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles, CIE color, chemical method, characteristic Eu^{3+} .

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ngày nay các nghiên cứu về phốt pho đỏ mới đang được quan tâm [1-3]. Vật liệu Sesquioxide đất hiếm là một trong những loại nền phốt pho điển hình cho các tâm kích hoạt phát ra quang phổ đỏ. Trong số các tâm kích hoạt như vậy, Europi hóa trị ba thường được sử dụng nhiều nhất. Màu đỏ của lân quang với chất hoạt hóa Eu^{3+}

được xác định bằng sự phân bố cường độ giữa các dải phát quang có nguồn gốc từ trạng thái 5D_0 ở mức cao hơn và kết thúc ở mức trạng thái 7F_J ở mức thấp ($J=0-6$) [1, 3]. Quá trình chuyển đổi $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ quá nhạy cảm thường chiếm ưu thế trong các chất lân quang vì cường độ dao động lớn của nó gây ra bởi trường tinh thể thuận lợi để ngăn ngừa tổn thất không bức xạ. Sự phân bố cường độ của các chuyển tiếp giữa

các thành phần riêng lẻ của các quỹ đạo d sau khi chúng đã bị chia do tác động của trường tinh thể trong dải phát quang này thay đổi từ mạng nền này sang mạng nền khác và thường thì cường độ phát xạ lớn nhất nằm trong khoảng từ 610 đến 620 nm.

Trong số các *Sesquioxide* đất hiếm, mạng nền Gd_2O_3 hấp dẫn do tính chất quang học, độ bền hóa học tốt, độ ổn định nhiệt và năng lượng phonon thấp [4]. Hơn nữa, gadolini là một nguyên tố đất hiếm có đặc tính thuận từ và có thể được sử dụng trong chụp cộng hưởng từ (MRI), chụp ảnh huỳnh quang, chụp X-quang cắt lớp vi tính (CT) và liệu pháp bắt Neutron chữa bệnh ung thư [1, 3, 4]. Điều này giúp có thể phát triển các hợp chất dựa trên Gd_2O_3 như vật liệu có khả năng đa chức năng với cả tính chất phát quang và từ tính. Mặt khác, các vật liệu phát quang thường được pha tạp thêm các ion đất hiếm để tăng cường khả năng phát xạ, khi pha tạp Eu^{3+} vào mạng nền Gd_2O_3 làm tăng cường khả năng phát quang. Nguyên nhân của hiện tượng này là do sự truyền năng lượng được tạo ra bởi quá trình hồi phục chéo giữa các mức năng lượng giống nhau của ion Eu^{3+} . Vật liệu nano chứa ion đất hiếm có thời gian sống huỳnh quang rất dài (lên đến hàng chục ms), độ dịch chuyển Stock lớn, độ rộng phổ hẹp, thân thiện với cơ thể người và môi trường (khi được bọc bởi các lớp vỏ phù hợp) rất thích hợp cho các ứng dụng trong sinh y học [5-11]. Nổi bật là phương pháp đánh dấu huỳnh quang và các phương pháp điều trị quang nhiệt, quang động học dựa vào vật liệu đất hiếm. Biến dạng mạng trong Gd_2O_3 pha tạp Eu^{3+} là không đáng kể do bán kính

nguyên tử giữa Gd^{3+} và Eu^{3+} gần như giống hệt nhau 0,094 và 0,095nm. Các ion Eu^{3+} thay thế các ion Gd^{3+} trong $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ và chiếm các vị trí mạng C2 và S6 trong pha lập phương và ba vị trí không tương đương (A, B và C) trong giai đoạn đơn nghiêng, tương ứng [3]. Ion Eu^{3+} bị kích thích bởi mức năng lượng $4f^n$ trong hầu hết các nghiên cứu trước đây, hiếm khi của CTB (chuyển dời điện tích) [3].

Với những tiến bộ vượt bậc về tổng hợp vật liệu bằng phương pháp hóa đã phát hiện một số vật liệu nano đất hiếm có hiệu suất phát quang rất cao, lên đến trên 80% [1]. Ba cấu trúc được tìm thấy trong *Sesquioxide* Gd_2O_3 bao gồm là pha lục giác ($P3m1$), pha lập phương ($Ia3$) và pha đơn nghiêng ($C2/m$). Các nghiên cứu toàn diện nhất về sự phát quang được thực hiện đối với Eu^{3+} ở khối (cubic) c- Gd_2O_3 [1,3]. Trong nghiên cứu này chúng tôi sẽ nghiên cứu tính chất quang của vật liệu $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ thuộc pha tinh thể khối để ứng dụng trong chiếu sáng, chụp ảnh y sinh.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Hóa chất sử dụng trong tổng hợp vật liệu $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ là $Gd(NO_3)_3.6H_2O$ của (Sigma-Aldrich), 99,9% tinh khiết, $Eu(NO_3)_3.6H_2O$ (Sigma-Aldrich) tinh khiết 99,9%, Urê ($CO(NH_2)_2$) (Sigma-Aldrich), nước khử ion.

2.2. Quy trình tổng hợp

Cho hỗn hợp dung dịch gồm $Eu(NO_3)_3.5H_2O$ 0,05 M và $Gd(NO_3)_3.6H_2O$ 0,05M vào cốc thủy tinh dung tích 100 mL (dung dịch 1), khuấy

đều, (thay đổi tỷ lệ $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ là 2, 4, 6, 8, 10, 12% ở các phản ứng khác nhau). Ở một bình cầu 500 mL khác, cho dung dịch Urê 0,5 M vào bình sau đó nhỏ giọt hỗn hợp dung dịch 1 ở trên vào. Khuấy đều hỗn hợp dung dịch trong 2 h. Nâng nhiệt độ dung dịch lên 85°C và duy trì trong thời gian 70 phút. Sản phẩm thu được là kết tủa màu trắng của $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Eu}^{3+}$ được ly tâm 2 lần bằng nước khử ion, 2 lần bằng ethanol và sấy khô ở 70°C trong vòng 24 giờ. Sản phẩm này được tiếp tục xử lý ở nhiệt độ cao (700°C) trong thời gian 5 giờ.

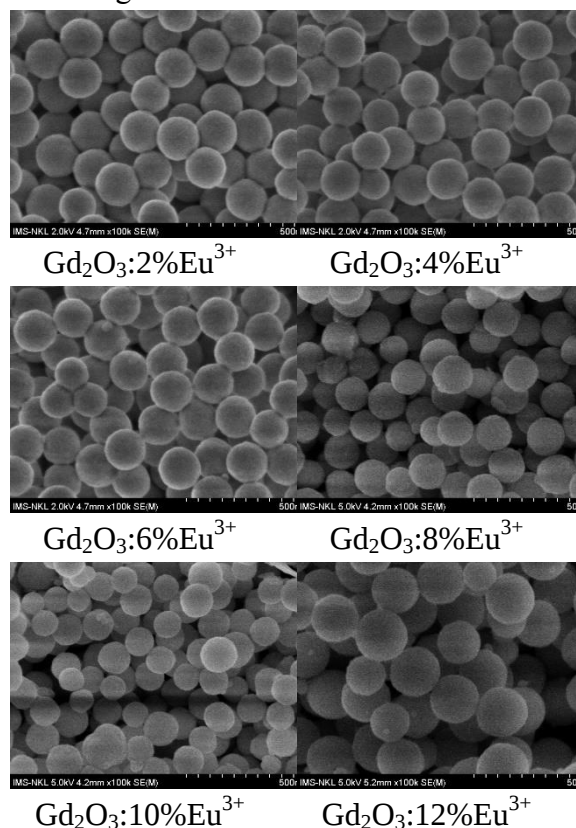
Trong nghiên cứu này, hình thái học, đặc tính của các hạt tổng hợp được phân tích bằng phương pháp FESEM, X-ray (XRD), huỳnh quang.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình thái học của các hạt nano $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Khi pha tạp Eu^{3+} với các tỷ lệ mol khác nhau của $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ là 2, 4, 6, 8, 10 và 12% thu được sản phẩm là các quả cầu đồng đều. Với nồng độ Eu^{3+} pha tạp thấp là 2 % quả cầu nano thu được có đường kính 140 - 160 nm. Khi nồng độ Eu^{3+} pha tạp 4 % thu được quả cầu nano đường kính là 150 - 190 nm. Với nồng độ Eu^{3+} pha tạp 6 % sản phẩm tạo thành là các quả cầu nano có đường kính 185-195 nm. Sản phẩm thu được khi Eu^{3+} pha tạp 8 % là các quả cầu nano có đường kính 180-190 nm. Khi pha tạp 10 % vật liệu thu được quả cầu có đường kính 180-200 nm và với tỷ lệ nồng độ Eu^{3+} pha tạp cao lên đến 12% vẫn thu được quả cầu với đường kính 175-220 nm. Đường kính thay đổi tỷ lệ pha tạp cũng làm ảnh hưởng đến

hình kích thước của vật liệu và có xu hướng tăng kích thước thì tỷ lệ pha tạp Eu^{3+} tăng.

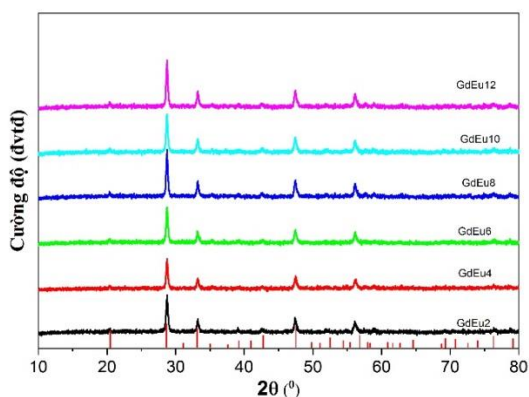


Hình 1. FESEM của vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ tỷ lệ $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ là 2; 4; 6; 8; 10; 12%.

3.2. Khảo sát phổ XRD của các hạt nano $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Phân tích XRD được thực hiện trên máy đo nhiễu xạ tia X Equinox 5000 dạng bột với bức xạ $\text{Cu K}\alpha$ ở $\lambda = 1,5406\text{\AA}$.

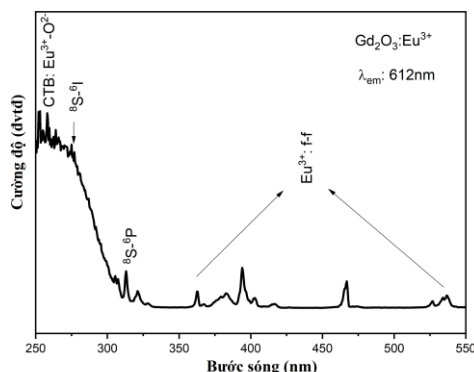
Tất cả các đỉnh có thể quan sát được ở góc 2θ : 28,70; 33,10; 47,60; 56,40; và 59,10 tương ứng với các mặt phản xạ (211), (222), (400), (332), (431), (422), và (662) đặc trưng cho pha cấu trúc tinh thể khối (cubic) phù hợp với thẻ chuẩn (JCPDS số 110604). Các nồng độ pha tạp Eu^{3+} khác nhau không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của vật liệu.



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ tỷ lệ Eu^{3+}/Gd^{3+} là 2 (GdEu2); 4 (GdEu4); 6 (GdEu6); 8 (GdEu8); 10 (GdEu10); 12% (GdEu12)

3.3. Phân tích phổ kích thích huỳnh quang của các hạt nano $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

Phổ kích thích huỳnh quang (PLE) được đo trên máy Fluorolof FL3-2-2 Horiba (Mỹ) với bước sóng phát xạ 612nm.



Hình 3. Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $Gd_2O_3:8\%Eu^{3+}$

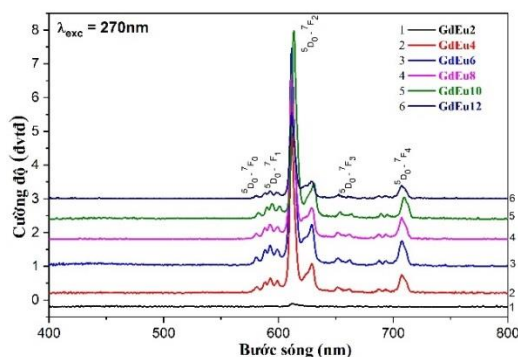
Hình 3 cho thấy các dải cường độ mạnh nhất trong phổ kích thích nằm trong khoảng từ 200 đến 300 nm với đỉnh cực đại nằm ở khoảng 250nm, 270nm. Dải này bắt nguồn từ chuyển dời điện tử truyền điện tích giữa $Eu^{3+} - O^{2-}$ (LMCT). Trong phạm vi 320–600 nm, phổ PLE chứa các đỉnh phát xạ hẹp do chuyển tiếp cấu hình 4f - 4f của Eu^{3+} . Phạm vi 300–320 nm cho thấy các vạch ở bước sóng

305 nm và 310 nm bắt nguồn từ các chuyển tiếp nội cấu hình 4f – 4f của Gd^{3+} . Các dải kích thích tại các bước sóng 394, 467 và 534 nm có nguồn gốc từ các tâm Eu^{3+} tương ứng với các chuyển dời điện tử f-f giữa các mức năng lượng thuộc cấu hình 4f⁶ của Eu^{3+} . Đỉnh hấp thụ tại bước sóng 394 nm ứng với chuyển dời $^7F_0 - ^5L_6$. Trên cơ sở phổ kích thích của vật liệu chúng tôi tiến hành đo phổ huỳnh quang của vật liệu tại bước sóng kích thích 270nm.

3.4. Kết quả khảo sát phổ huỳnh quang của các hạt nano $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

Phổ huỳnh quang được đo trên máy Fluorolof FL3-2-2 Horiba (Mỹ), thực hiện kích thích tại bước sóng 270nm.

Hình 4 thể hiện phổ phát quang của các hạt nano $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ được thu ở bước sóng kích thích 270nm bị chi phối bởi chuyển tiếp 4f-4f của các ion Eu^{3+} trong phạm vi 570-750nm. Trong pha tinh thể cubic $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, cấu trúc các dải phát quang bắt nguồn từ trạng thái 5D_0 và kết thúc ở 7F_J ($J=0-6$), đặc biệt là các dải phát xạ mạnh nhất của $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ với đỉnh phát xạ khoảng 611 nm, là do C_{3i} đối xứng tâm và môi trường anion C_2 không đối xứng tâm của Eu^{3+} [1,3].



Hình 4. Phổ huỳnh quang của vật liệu $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ tỷ lệ Eu^{3+}/Gd^{3+} là 2; 4; 6; 8; 10; 12%.

Các dải quan sát được trong phạm vi 570-580, 580-605, 605-645, 645-675 và 675-725 nm tương ứng với các chuyển dời từ 5D_0 bị kích thích mức ion Eu^{3+} xuống mức trạng thái cơ bản 7F_J ($J = 0-4$). Vùng bước sóng 570-580 nm tương ứng quá trình chuyển dời $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Đối với một vị trí không tương đương của ion Eu^{3+} trong cấu trúc tinh thể, quá trình chuyển dời này chứa một đỉnh duy nhất với cường độ thường là thấp nhất trong số dải của 5D_0 .

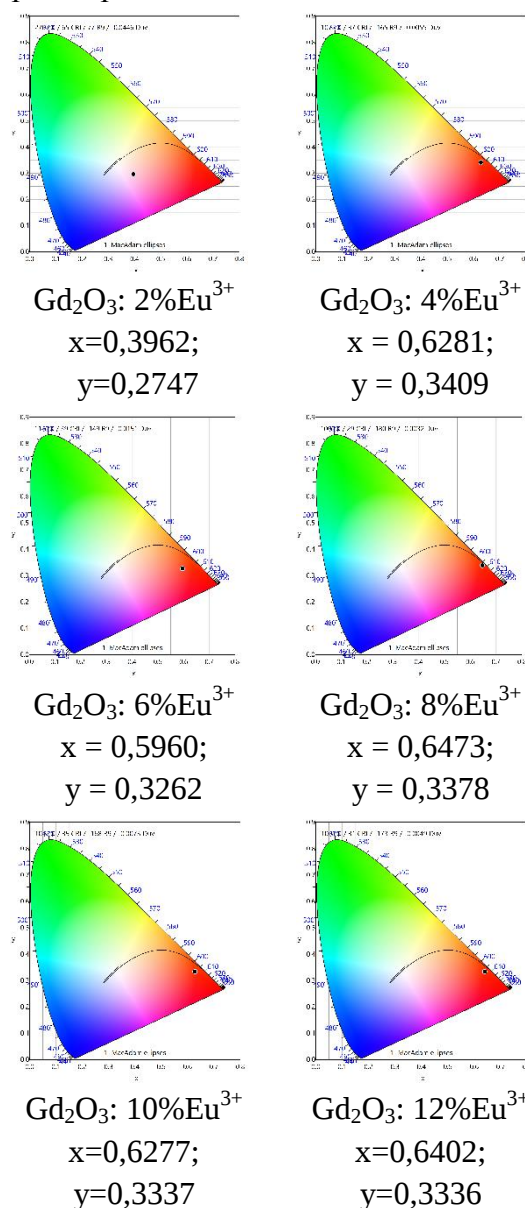
Tích phân diện tích trung bình của các đỉnh phát quang ta được $S_{GdEu2}=2,27$; $S_{GdEu4}=51,35$; $S_{GdEu6}=73,29$; $S_{GdEu8}=82,7$; $S_{GdEu10}=55,63$; $S_{GdEu12}=59,46$ như vậy ta thấy với mẫu nồng độ pha tạp 8% là tốt nhất, và tỷ lệ tích phân diện tích của S_{GdEu8}/S_{GdEu2} là 36 lần, cho thấy khi tỷ lệ pha tạp Eu^{3+} tăng lên thì cường độ huỳnh quang cũng tăng lên và đến khi tỷ lệ mol Eu^{3+}/Gd^{3+} là 10 % cường độ huỳnh quang bắt đầu giảm xuống do hiệu ứng dập tắt nồng độ. Với tỷ lệ mol Eu^{3+}/Gd^{3+} là 8 % cho cường độ huỳnh quang mạnh nhất.

3.5. Phân tích tọa độ CIE của các hạt nano $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

Tọa độ màu CIE thu được từ phổ huỳnh quang của các hạt nano $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ được đánh dấu trên sắc độ CIE 1931. Sự thay đổi màu sắc của ánh sáng phát ra từ các mẫu được xác nhận bởi tọa độ màu được tính toán tương ứng.

Hình 5 cho thấy giá trị của tọa độ màu (x, y) tìm được là ($x=0,3962$; $y=0,2747$) đối với $Gd_2O_3:2\%Eu^{3+}$; $x = 0,6281$; $y = 0,3409$ đối với $Gd_2O_3:4\%Eu^{3+}$; $x = 0,5960$; $y = 0,3262$ đối với $Gd_2O_3:6\%Eu^{3+}$; $x = 0,6473$; $y = 0,3378$ đối với $Gd_2O_3:8\%Eu^{3+}$; $x=0,6277$; $y=0,3337$ đối

với $Gd_2O_3:10\%Eu^{3+}$; $x=0,6402$; $y=0,3336$ đối với $Gd_2O_3:12\%Eu^{3+}$. Giá trị CIE của các mẫu $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ tổng hợp được rơi vào vùng màu đỏ. Theo Ủy ban tiêu chuẩn truyền hình quốc gia (NTSC), giá trị lý tưởng của tọa độ màu đỏ là (0,67; 0,33) [1]. Điều này chứng tỏ hạt nano $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ thích hợp cho các thiết bị phát quang và tỷ lệ pha tạp 8% là phù hợp nhất.



Hình 5: Tọa độ màu của $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ tỷ lệ Eu^{3+}/Gd^{3+} là 2; 4; 6; 8; 10; 12%.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này vật liệu $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ được tổng hợp bằng phương pháp hóa học nhiều bước, thu được hình thái vật liệu dạng hạt với kích thước từ 140-220nm và phát ra ánh sáng màu đỏ với dịch chuyển đặc trưng từ $^5\text{D}_0$ đến $^7\text{F}_J$ ($J=0-6$), với đỉnh phát xạ mạnh nhất tại bước sóng 611nm. Dựa vào phổ huỳnh quang ta thấy cường độ phát xạ của $\text{Gd}_2\text{O}_3:8\%\text{Eu}^{3+}$ gấp 36 lần so với cường độ phát xạ của $\text{Gd}_2\text{O}_3:2\%\text{Eu}^{3+}$, qua phân tích tọa độ màu CIE cho thấy $\text{Gd}_2\text{O}_3:8\%\text{Eu}^{3+}$ phù hợp nhất cho các ứng dụng chiếu sáng và phát quang với tọa độ $x = 0,6473$; $y = 0,3378$. Do vậy có thể dùng nồng độ này làm điều kiện tối ưu để ứng dụng trong tương lai.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện dưới sự hỗ trợ tài chính từ nguồn đề tài ĐTĐL.CN-26/23

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Anton I. Kostyukov, Valeriy N. Snytnikov, Vladimir N. Snytnikov, Marianna I. Rakhmanova, Nadezhda Y. Kostyukova, Arcady V. Ishchenko, Svetlana V. Cherepanova, Alexander S. Krylov, Aleksandr S. Aleksandrovsky, (2021). Synthesis, structure and photoluminescent properties of $\text{Eu}:\text{Gd}_2\text{O}_3$ nanophosphor synthesized by cw CO_2 laser vaporization. *Journal of Luminescence*, **235**, 118050.
- [2] R. Priya, M. Michalska-Domanska, S. Kumar, O.P. Pandey, (2021). Morphological and optical studies of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanostructures synthesized via sacrificial template directed co-precipitation route. *Optics & Laser Technology*, **143**, 107357.
- [3] C. Liu and J. Liu, (2006). Judd-Ofelt Intensity Parameters and Spectral Properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 20277-20281.
- [4] A.B. Garg, A. Muñoz, S. Anzellini, J. Sánchez-Martín, R. Turnbull, D. Díaz-Anichtchenko, C. Popescu, D. Errandonea, (2024). Role of GdO addition in the structural stability of cubic Gd_2O_3 at high pressures: Determination of the equation of states of GdO and Gd_2O_3 . *Materialia*, **34**, 102064.
- [5] D. Dosev, M. Nichkova, M.Liu, B. Guo, G.Y. Liu, Y. Xia, B. D. Hammock, I. M. Kennedy, (2005). Application of luminescent $\text{Eu}:\text{Gd}_2\text{O}_3$ nanoparticles to the visualization of protein micropatterns. *J. Biomed. Optic.*, **10** (6), 1-7.
- [6] A. I. Kostyukov, T. V. Markelova, A.A. Nashivochnikov, V. N. Snytnikov, E. A. Suprun, and V. N. Snytnikov, (2024). Laser synthesis of oxide nanoparticles with controlled gas condensation. *Environmental Engineering & Technology e Journal*,
- [7] L. Liu and X. Chen, (2007). Energy levels, fluorescence lifetime and Judd-Ofelt parameters of Eu^{3+} in Gd_2O_3 nanocrystals. *Nanotechnology*, **18**, 255704 (8pp)
- [8] R.Priya, O.P. Pandey, S. J. Dhoble, (2021). Review on the synthesis, structural and photo-physical properties of Gd_2O_3 phosphors for various luminescent applications. *Optics & Laser Technology*, **135**, 106663.
- [9] D. Dhar, M. Mohan and R. Poddar, (2020). Assessment of Gd_2O_3 nanoparticles as exogenous imaging contrast agent for swept source optical coherence tomography. *Laser Phys.*, **30**, 015601 (8pp).

- [10] A. Aldalbahi, M. Rahaman, A. A. Ansari, (2019). Mesoporous silica modified luminescent $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ nanoparticles: physicochemical and luminescence properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **89**, 785–795.
- [11] J. B. Gruber, U. V. Valiev, G. W. Burdick, S. A. Rakhimov, M. Pokhrel, D. K. Sardar, (2011). Spectra, energy levels, and symmetry assignments for Stark components of $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ in gadolinium gallium garnet ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$). *Journal of Luminescence* 131, **9**, 1945–1952.