

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU

ĐINH XUÂN LỘC

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANÔ $YVO_4:Eu^{3+}$;
 $CePO_4:Tb^{3+}$ VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG CỦA CHÚNG

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

Hà Nội. 2013

VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU

ĐINH XUÂN LỘC

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANÔ $YVO_4:Eu^{3+}$;
 $CePO_4:Tb^{3+}$ VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG CỦA CHÚNG**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

Chuyên ngành: Vật liệu Điện tử

Mã số: 62. 44. 50. 01

HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

1. GS. TS. Lê Quốc Minh
2. PGS. TS. Trần Kim Anh

Hà Nội. 2013

LỜI CẢM ƠN

- Với lòng biết ơn sâu sắc, tôi xin chân thành gửi lời cảm ơn tới GS.TS. Lê Quốc Minh, và PGS.TS. Trần Kim Anh, những người thầy đã tận tình hướng dẫn tôi hoàn thành luận án này.

- Xin chân thành cảm ơn các bạn: TS. Nguyễn Vũ, TS. Trần Thị Kim Chi, TS. Đào Ngọc Nhiệm, TS. Trần Thu Hương, TS. Nguyễn Thanh Hoàng, TS. Ứng Thị Diệu Thúy, TS. Đỗ Hùng Mạnh, TS. Nguyễn Đức Văn, TS. Trần Đăng Thành đã nhiệt tình giúp đỡ tôi trong suốt thời gian tôi làm luận án.

- Xin chân thành cảm ơn các anh chị, các bạn phòng Vật liệu Quang điện tử, phòng Quang hoá điện tử, Viện Khoa học Vật liệu: Viện Trưởng GS. TS. Nguyễn Quang Liêm, GS. TS. Nguyễn Xuân Phúc, PGS. TS. Lê Văn Hồng, PGS. TS. Phạm Thị Minh Châu, PGS. TS. Phạm Thu Nga, TS. Nguyễn Công Tráng, PGS. TS. Phan Vĩnh Phúc, PGS. TS. Nguyễn Xuân Nghĩa, KSC. Đặng Quốc Trung, PGS. TS. Trần Đại Lâm, TS. Vũ Đình Lãm, PGS. TS. Nguyễn Huy Dân, TS. Vũ Phi Tuyền và các bạn đồng nghiệp đã luôn đồng viên, giúp đỡ, khích lệ tôi trong suốt thời gian tôi thực hiện luận án.

- Xin chân thành cảm ơn Phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu và Linh kiện điện tử - Viện Khoa học Vật liệu, Bộ Giáo dục và Đào tạo, Viện Khoa học Vật liệu đã tạo điều kiện thuận lợi để tôi hoàn thành luận án.

- Cuối cùng xin dành những lời cảm ơn sâu nặng nhất đến những người thân thương trong gia đình tôi: Bố, mẹ, vợ, con, các anh chị em và các cháu đã giành cho tôi những tình cảm, động viên, chia sẻ cho tôi rất nhiều trong những năm tháng làm việc vất vả này.

LỜI CAM ĐOAN

- Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của GS.TS. Lê Quốc Minh và PGS.TS. Trần Kim Anh, đã thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Các số liệu, kết quả nêu trong luận án được trích dẫn từ các bài báo đã và sắp được xuất bản của tôi và các cộng sự. Các số liệu, kết quả này là trung thực và chưa từng được ai công bố trong các công trình khác.

TÁC GIẢ LUẬN ÁN

Đình Xuân Lộc

Danh mục các ký hiệu và chữ viết tắt

1. Các chữ viết tắt

DTA	Phân tích nhiệt vi sai	FESEM	Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
TGA	Phân tích nhiệt trọng lượng	TEM	Kính hiển vi điện tử truyền qua
EM	Phát xạ	FWHM	Độ bán rộng cực đại
ET	Truyền năng lượng	HĐBM	Hoạt động bề mặt
EXC	Kích thích	RE	Đất hiếm
V; P; T	V: thể tích; P: áp suất; T: nhiệt độ	Nồi hấp	Nồi hấp chịu áp suất cao (autoclave)

2. Các ký hiệu

λ	Bước sóng	τ	Thời gian sống
λ_{EX}	Bước sóng kích thích	I	Cường độ
λ_{Anal}	Bước sóng phân tích	t	Thời gian
T^0	Nhiệt độ nung	d	Khoảng cách
t_a	Thời gian nung	ν	Tần số
θ	Góc nhiễu xạ tia X	η	Hiệu suất lượng tử phát quang
$\alpha(\nu)$	Hệ số hấp thụ	β	Độ bán rộng cực đại

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

Số bảng		Trang
Bảng 1.1	Sự giảm dần của bán kính ion từ nguyên tố La÷Lu	13
Bảng 1.2	Một vài dạng cấu trúc và trạng thái ổn định của octo photphat	27
Bảng 1.3	Nhiệt độ nóng chảy ($^{\circ}\text{C}$) của LnPO_4	28
Bảng 3.1	Nồng độ của Y^{3+} , Eu^{3+} và VO_4^{3-} trong mạng YVO_4	51
Bảng 4.1	So sánh thông số cấu trúc tinh thể CePO_4 kiểu mạng đơn tà	75

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

Hình 1.1	Sơ đồ mức năng lượng của ion huỳnh quang A	7
Hình 1.2	Sự truyền năng lượng từ ion tăng nhảy tới ion kích hoạt	8
Hình 1.3	Cấu trúc một hệ vật liệu phát quang đồng pha tạp	9
Hình 1.4	Mối quan hệ giữa tỉ số nguyên tử bề mặt và số lớp nguyên tử	10
Hình 1.5	Sơ đồ truyền năng lượng	16
Hình 1.6	Sự truyền năng lượng và phát xạ của cặp ion Ce^{3+} và Tb^{3+}	16
Hình 1.7	Sơ đồ mức năng lượng của ion Tb^{3+} bị tách do tương tác	17
Hình 1.8	Giản đồ Dieke	18
Hình 1.9	Sơ đồ các mức năng lượng của Ce^{3+} với Tb^{3+}	23
Hình 1.10	Cấu trúc của vật liệu YVO_4 kiểu mạng tetragonal	24
Hình 1.11	Phổ huỳnh quang của Eu^{3+} trong vật liệu $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ và $\text{Na}(\text{Lu}, \text{Eu})\text{O}_2$	25
Hình 1.12	Cấu trúc của vật liệu CePO_4 kiểu mạng đơn tà	29
Hình 2.1	Giản đồ Kennedy về mối quan hệ của các điều kiện P.V.T	31
Hình 2.2	Cốc teflon và autoclave chế tạo tại Viện Khoa học Vật liệu	32
Hình 2.3	Phương pháp keo tụ nhiệt độ sôi cao chế tạo hạt đơn phân tán	34
Hình 2.4	Hiện tượng nhiễu xạ tia X xảy ra trên các lớp nguyên tử	38
Hình 2.5	Kính hiển vi điện tử quét FESEM	39
Hình 2.6	Kính hiển vi điện tử truyền qua TEM	40
Hình 2.7	Sơ đồ khối hệ đo kích thích huỳnh quang	42
Hình 2.8	Sơ đồ khối hệ đo huỳnh quang thông thường	43
Hình 2.9	Hệ đo huỳnh quang tại Viện Khoa học Vật liệu	44
Hình 2.10	Sơ đồ hệ đo huỳnh quang phân giải thời gian	47
Hình 2.11	Hệ đo huỳnh quang NANOLOG iHR 320 – Đại học Bách Khoa Hà Nội	47

Hình 3.1	Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu nano $YVO_4:Eu^{3+}$	50
Hình 3.2	Ảnh FESEM và TEM của mẫu $YVO_4:Eu^{3+}$ chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt	52
Hình 3.3	Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $YVO_4:Eu$ chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt	52
Hình 3.4	Phổ huỳnh quang của mẫu bột $YVO_4:Eu^{3+}$ kích thích 370 nm	53
Hình 3.5	Phổ huỳnh quang của mẫu bột $YVO_4:Eu^{3+}$ với các nồng độ khác nhau	54
Hình 3.6	Phổ huỳnh quang của các mẫu nano $YVO_4:Eu^{3+}$ ứng với các thời gian tổng hợp khác nhau	54
Hình 3.7	Phổ huỳnh quang phân giải thời gian của mẫu bột $YVO_4:Eu^{3+}$ kích thích 337 nm	55
Hình 3.8	Đồ thị suy giảm thời gian huỳnh quang của mẫu bột $YVO_4:Eu^{3+}$ ở 619 nm dưới kích thích 337 nm	56
Hình 3.9	Phổ huỳnh quang của mẫu bột $YVO_4:Eu^{3+}$ kích thích 325nm	56
Hình 3.10	Một số mẫu in thử dùng mực huỳnh quang chế tạo bằng vật liệu $YVO_4:Eu^{3+}$	58
Hình 4.1	Quy trình tổng hợp vật liệu $LnPO_4:R$ ($R = Ce, Tb, Eu$) bằng phương pháp thủy nhiệt	60
Hình 4.2	Ảnh FESEM của mẫu vật liệu hạt $CePO_4:Tb^{3+}$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt dùng $(NH_4)_2.HPO_4$	61
Hình 4.3	XRD của mẫu vật liệu hạt $CePO_4:Tb^{3+}$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt dùng $(NH_4)_2.HPO_4$	62
Hình 4.4	Phổ huỳnh quang của mẫu vật liệu hạt $CePO_4:Tb^{3+}$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với $(NH_4)_2.HPO_4$	62
Hình 4.5	Ảnh FESEM của mẫu vật liệu thanh $CePO_4:Tb^{3+}$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt dùng Na_3PO_4 ở nhiệt độ 100^0C thời gian 8 giờ và 15 giờ	63
Hình 4.6	XRD của mẫu vật liệu nano thanh $CePO_4:Tb^{3+}$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt dùng $Na_3PO_4.12H_2O$ thời gian 8 giờ	64
Hình 4.7	XRD của mẫu vật liệu nano thanh $CePO_4:Tb^{3+}$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt dùng $Na_3PO_4.12H_2O$ thời gian 15 giờ	64
Hình 4.8	Phổ huỳnh quang của mẫu vật liệu hạt $CePO_4:Tb^{3+}$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt dùng $Na_3PO_4.12H_2O$	65

Hình 4.9	Bình cầu chế tạo vật liệu nanô phát quang $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}5\%$ bằng phương pháp keo tụ trực tiếp trong dung môi nhiệt độ sôi cao	66
Hình 4.10	Quy trình chế tạo vật liệu $\text{LnPO}_4:\text{R}$ (R= Ce, Tb,) bằng phương pháp keo tụ trực tiếp trong dung môi nhiệt độ sôi cao	67
Hình 4.11	FESEM của mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ tổng hợp trong DEG và TEHP bằng phương pháp keo tụ trực tiếp trong dung môi nhiệt độ sôi cao	67
Hình 4.12	Phổ huỳnh quang của mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ tổng hợp trong dung môi DEG bằng phương pháp keo tụ trực tiếp trong dung môi nhiệt độ sôi cao	68
Hình 4.13	Phổ huỳnh quang của mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ tổng hợp trong dung môi TEHP bằng phương pháp keo tụ trực tiếp trong dung môi nhiệt độ sôi cao	68
Hình 4.14	Quy trình chế tạo mẫu $\text{LnPO}_4:\text{R}$ (R= Ce, Tb, Eu) bằng phương pháp dung nhiệt	70
Hình 4.15	Mẫu keo $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ tổng hợp trong dung môi TEHP bằng phương pháp dung nhiệt	70
Hình 4.16	FESEM của mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ tổng hợp trong DEG và TEHP bằng phương pháp dung nhiệt	71
Hình 4.17	FESEM của mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ tổng hợp trong TEHP bằng phương pháp dung nhiệt ở áp suất cao	71
Hình 4.18	XRD của các mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ tổng hợp trong dung môi DEG và TEHP bằng phương pháp keo tụ trong dung môi nhiệt độ sôi cao và phương pháp dung nhiệt.	72
Hình 4.19	Phổ huỳnh quang của mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ tổng hợp trong dung môi DEG và TEHP bằng phương pháp dung nhiệt	73
Hình 4.20	X RD của mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+} 5\%$ chế tạo bằng phương pháp dung nhiệt sấy ở 60°C (A) và ủ ở 500°C (B) trong không khí	74
Hình 4.21	Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+} 5\%$ sau khi được ủ ở nhiệt độ 950°C trong môi trường không khí so với các thẻ chuẩn của CePO_4 và CeP_3O_9	76
Hình 4.22	Phổ hồng ngoại của mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ từ Na_3PO_4 (a) và $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ trong TEHP tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt (đã rửa khá sạch dung môi)	77
Hình 4.23	Phổ hồng ngoại của mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ tổng hợp trong TEHP bằng phương pháp dung nhiệt (chưa rửa sạch dung môi)	78

Hình 4.24	Giản đồ hiệu ứng nhiệt của mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ từ Na_3PO_4	79
Hình 4.25	Giản đồ hiệu ứng nhiệt của mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ tổng hợp trong TEHP bằng phương pháp dung nhiệt	80
Hình 4.26	Phổ phân tích nhiệt vi sai của mẫu bột $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 5% trong các môi trường không khí và môi trường khí trơ Ar.	81
Hình 4.27	Các phổ hấp thụ của các dung dịch keo $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 5% pha loãng bằng TEHP	84
Hình 4.28	Phổ huỳnh quang của mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ dạng keo tổng hợp trong dung môi TEHP bằng phương pháp dung nhiệt	85
Hình 4.29	Phổ huỳnh quang của mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ sấy khô và ủ nhiệt	86
Hình 4.30	Phổ huỳnh quang mẫu bột $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 5% sấy ở nhiệt độ 60°C .	87
Hình 4.31	Phổ huỳnh quang của $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ đo ở nhiệt độ thấp	88
Hình 4.32	Đồ thị biểu diễn sự truyền năng lượng của ion Ce^{3+} cho ion Tb^{3+} tại các cặp mức năng lượng $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ ($J = 6,5,4,3..$)	89
Hình 4.33	Phổ kích thích huỳnh quang của mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$	91
Hình 4.34	Đường cong suy giảm thời gian huỳnh quang của $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ dạng thanh tổng hợp từ Na_3PO_4 dạng hạt cầu tổng hợp trong dung môi TEHP bằng phương pháp dung nhiệt	92
Hình 4.35	Phổ huỳnh quang của mẫu vật liệu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ theo nồng độ ion Tb^{3+}	93
Hình 4.36	Phổ huỳnh quang của mẫu vật liệu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 5% theo thời gian chế tạo	94
Hình 4.37	Phổ huỳnh quang của mẫu vật liệu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 5% theo nhiệt độ chế tạo (đo theo kích thích 325 nm)	96
Hình 4.38	Mô hình giải thích ảnh hưởng của pH tới hình thái và kích thước của hạt vật liệu	97
Hình 4.39	Phổ huỳnh quang của mẫu vật liệu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 5% theo pH phản ứng	98
Hình 4.40	Mô hình hạt vật liệu khi có các phần tử dung môi bao bọc xung quanh	99
Hình 4.41	Giải thích cơ chế hình thành thanh vật liệu của các nhóm Yuebin Li, Minhua cao	101
Hình 4.42	Phổ huỳnh quang của mẫu vật liệu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 5% theo áp suất phản ứng	102
Hình 4.43	Phổ huỳnh quang của mẫu vật liệu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 5% theo theo nhiệt độ ủ mẫu	103

Hình 4.44	Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ mẫu lên phổ huỳnh quang của mẫu vật liệu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 5%	103
Hình 4.45	Ảnh của đèn neonsign khi chưa phóng điện và khi phóng điện phát ánh sáng màu xanh lá cây	104
Hình 5.1	Mô hình cấu trúc của mẫu vật liệu nanô $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ bọc 1, 2 và 3 lớp vỏ LaPO_4	107
Hình 5.2	Ảnh TEM của mẫu vật liệu hạt $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ nanô lõi	109
Hình 5.3	Ảnh TEM của mẫu vật liệu nanô $\text{CePO}_4:\text{Tb@LaPO}_4$	109
Hình 5.4	XRD của mẫu vật liệu nanô $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ lõi, $\text{CePO}_4:\text{Tb@LaPO}_4$ và $\text{CePO}_4:\text{Tb@YPO}_4$	110
Hình 5.5	Phổ EDS của mẫu vật liệu nanô $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ và vật liệu $\text{CePO}_4:\text{Tb@LaPO}_4$	111
Hình 5.6	Phổ hấp thụ của vật liệu nanô $\text{CePO}_4:\text{Tb@LaPO}_4$	112
Hình 5.7	Phổ huỳnh quang của các mẫu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ lõi (1) và $\text{CePO}_4:\text{Tb@LaPO}_4$ với tỷ lệ lõi /vỏ 1:1M (2) và 1:3M (3)	113
Hình 5.8	Phổ huỳnh quang của mẫu vật liệu $\text{CePO}_4:\text{Tb@LaPO}_4$ (tỷ lệ lõi /vỏ = 1:2(mol)) so sánh với phổ huỳnh quang của mẫu vật liệu lõi $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$	114
Hình 5.9	So sánh phổ huỳnh quang của $\text{CePO}_4:\text{Tb@LaPO}_4$ nanô cấu trúc lõi /vỏ có độ dày lớp vỏ bọc 1 lần, 2 lần và 3 lần	115
Hình 5.10	Phổ huỳnh quang của vật liệu nanô $\text{CePO}_4:\text{Tb@LaPO}_4$ đo ở nhiệt độ thấp	116
Hình 5.11	Phổ kích thích huỳnh quang của $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ lõi (2) $\text{CePO}_4:\text{Tb@LaPO}_4$ (1) và phổ huỳnh quang của $\text{CePO}_4:\text{Tb@LaPO}_4$ (3)	117
Hình 5.12	Phổ huỳnh quang của các vật liệu nanô $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ được bọc các loại vỏ phát phát đất hiếm khác nhau	119
Hình 5.13	Ảnh hưởng của khuyết tật đối với hạt nanô không bọc vỏ và bọc vỏ	120
Hình 5.14	Đồ thị suy giảm huỳnh quang của mẫu thanh $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ khi chưa bọc vỏ (a) và khi được bọc vỏ LaPO_4 (b)	121
Hình 5.15	Đồ thị suy giảm thời gian huỳnh quang của mẫu hạt keo hình cầu $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ khi chưa bọc vỏ và sau khi được bọc vỏ LaPO_4	122