



# CƠ CHẾ PHÁT QUANG CỦA CÁC ION ĐẤT HIẾM $\text{Eu}^{3+}$ VÀ $\text{Sm}^{3+}$ TRÊN NỀN $\text{TiO}_2$ NANO

Nguyễn Trung Dương<sup>1,2\*</sup>, Nguyễn Mạnh Sơn<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Phân hiệu ĐHH tại Quảng Trị, Đường Điện Biên Phủ, Đông Lương, Đông Hà, Quảng Trị

<sup>2</sup> Trường Đại học Khoa học, Đại Học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

**Tóm tắt.** Bài báo này trình bày nghiên cứu về các tính chất phát quang của các ion đất hiếm trên nền  $\text{TiO}_2$  nano tổng hợp bằng phương pháp sử dụng axit Sulfuric. Các hạt nano được khảo sát bởi các phương pháp nhiễu xạ tia X và ảnh hiển vi điện tử truyền qua. Các kết quả thu được cho thấy có một sự khác biệt rõ ràng trong cơ chế phát quang giữa các hạt nano  $\text{TiO}_2$  pha tạp  $\text{Eu}^{3+}$  và  $\text{Sm}^{3+}$ .

**Từ khóa :**  $\text{TiO}_2$  nano, tính chất quang của  $\text{Eu}^{3+}$  và  $\text{Sm}^{3+}$

## 1 Mở đầu

Do có nhiều tính chất dị thường và khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực mà  $\text{TiO}_2$  kích thước nano đã và đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu.  $\text{TiO}_2$  nano là một tác nhân quan trọng trong quang xúc tác [1], chuyển đổi năng lượng mặt trời thành năng lượng điện [2], quang phân nước thành nhiên liệu hydro [3].

Với đặc tính ổn định nhiệt cao, rất bền, không độc và có nhiều tính chất quang học nổi bật,  $\text{TiO}_2$  cấu trúc nano được xem là loại vật liệu nền mới đầy tiềm năng để pha tạp ion đất hiếm (RE). Vật liệu phát quang  $\text{TiO}_2$  cấu trúc nano pha tạp ion đất hiếm đang được quan tâm nghiên cứu và phát triển do có độ chói và hiệu suất phát quang cao trong vùng nhìn thấy. Đây là nhóm vật liệu có tiềm năng trong việc chế tạo các thiết bị hiển thị [4], các linh kiện quang điện tử [5] và laser rắn [6].

Do  $\text{TiO}_2$  có nhiều dạng thù hình và các ion RE có cấu trúc điện tử đặc biệt, vì vậy, việc nghiên cứu tính chất phát quang của chúng sẽ mang lại nhiều thông tin mới. Cho đến nay, câu hỏi về cơ chế truyền năng lượng giữa mạng nền  $\text{TiO}_2$  có cấu trúc tinh thể khác nhau với các ion đất hiếm, cũng như vị trí của các ion đất hiếm trong mạng nền  $\text{TiO}_2$  vẫn chưa được các nhà khoa học giải thích rõ ràng. Như vậy, việc nghiên cứu các vấn đề trên không chỉ có ý nghĩa về mặt khoa học mà cả về mặt thực tiễn.

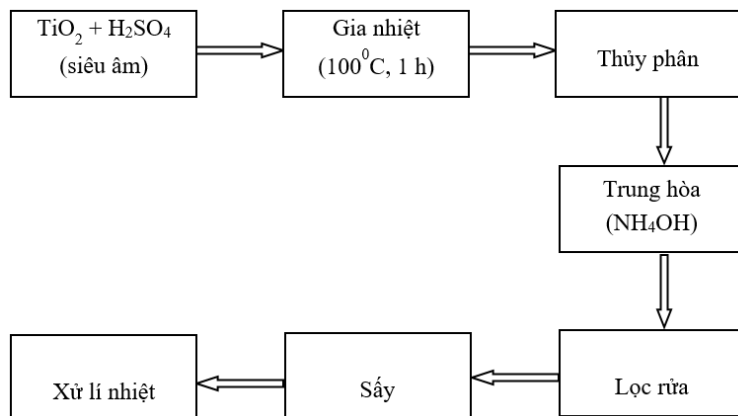
\* Liên hệ: [nguyentrungduongps@gmail.com](mailto:nguyentrungduongps@gmail.com)

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu tính chất phát quang của các ion đất hiếm ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) trên nền các hạt  $\text{TiO}_2$  nano đồng thời tập trung giải thích cơ chế phát quang của các ion đất hiếm này.

## 2 Thực nghiệm

### 2.1 Quy trình chế tạo $\text{TiO}_2$ nano

$\text{TiO}_2$  nano được chế tạo bằng phương pháp sử dụng axit Sulfuric [7]. Quy trình chế tạo được mô tả trong Hình 1. Cân 10 gam  $\text{TiO}_2$  anatase kích thước  $\mu\text{m}$  cho vào 20ml dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc (98%), hỗn hợp này được phân tán bằng siêu âm công suất 100W trong thời gian 15 phút. Tiếp đó, hỗn hợp được cho vào cốc thủy tinh và gia nhiệt ở nhiệt độ  $100^\circ\text{C}$  trong 1h. Sản phẩm sau khi gia nhiệt được thủy phân bằng nước cất 2 lần sau đó được trung hòa bằng dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  cho đến độ pH bằng 8 rồi thực hiện lọc rửa nhiều lần để loại bỏ các thành phần không mong muốn sau đó sấy ở nhiệt độ  $70^\circ\text{C}$  trong 24 h. Sản phẩm cuối cùng thu được là bột  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Bột này được xử lý ở các nhiệt độ trong khoảng  $250^\circ\text{C}$  đến  $1000^\circ\text{C}$ .



Hình 1. Quy trình chế tạo  $\text{TiO}_2$  nano bằng phương pháp axit sulfuric

### 2.2 Chế tạo vật liệu $\text{TiO}_2$ nano pha tạp $\text{RE}^{3+}$

Vật liệu  $\text{TiO}_2$  cấu trúc nano pha tạp ion  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE}^{3+}$  được lựa chọn là  $\text{Sm}^{3+}$  và  $\text{Eu}^{3+}$ ) được chế tạo theo 2 bước:

+ Bước 1, chế tạo dung dịch  $\text{TiO}_2$  cấu trúc nano. Cho 0,5 gam bột  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  tác dụng với hỗn hợp 20 mL dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  và 10 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Khi  $\text{TiO}_2$  tan hoàn toàn thì cho thêm 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  để tạo ra dung dịch có màu vàng nhạt;

+ Bước 2 là chế tạo vật liệu  $\text{TiO}_2$  có cấu trúc nano pha tạp ion  $\text{RE}^{3+}$ . Hoà tan  $\text{RE}_2\text{O}_3$  trong dung dịch  $\text{HNO}_3$  cùng với một lượng nước cất vừa đủ để thu được dung dịch muối  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$  0,01M. Cuối cùng, cho dung dịch  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  hoặc  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  vào dung dịch  $\text{TiO}_2$  với các tỉ lệ nồng

độ ( $RE^{3+}/(Ti + RE)$ ) khác nhau (từ 0,1%mol đến 15% mol). Sau đó hỗn hợp được khuấy bằng máy khuấy từ kết hợp với việc gia nhiệt để thu lại hỗn hợp dưới dạng bột. Bột này được đem nung ở các nhiệt độ khác nhau từ 250°C đến 950°C trong 2h.

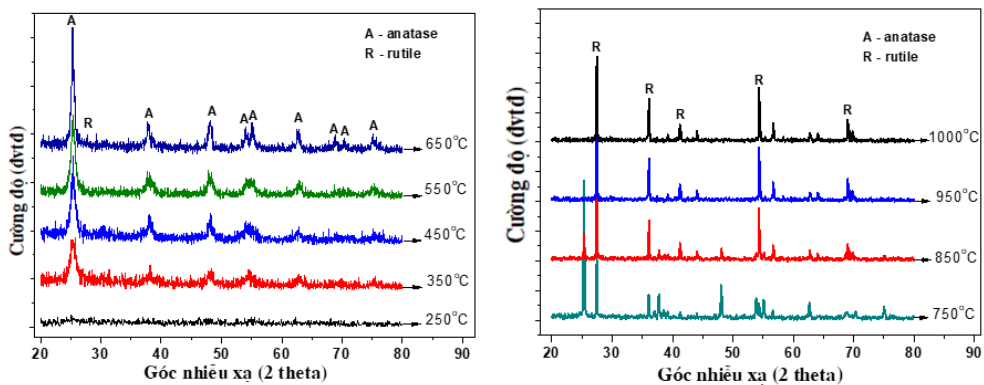
### 2.3 Các phương pháp phân tích

Cấu trúc, vi cấu trúc và pha tinh thể của bột  $TiO_2$  được đo bằng máy nhiễu xạ tia X (Siemen D-5005) với tia bức xạ là  $Cu-K\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) có bước quét là  $0,03^\circ$ . Kích thước và hình dạng các hạt  $TiO_2$  nano được đo bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL JEM-1010 Electron Microscope, HV=80 kV. Các phép đo phổ phát quang của vật liệu  $TiO_2$  nano pha tạp ion  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  được đo trên phổ kế huỳnh quang FL 3-22hORIBA. Sử dụng hệ đo GENNESYS UV-VIS để xác định các chuyển dời hấp thụ của vật liệu  $TiO_2$  nano pha tạp các ion đất hiếm.

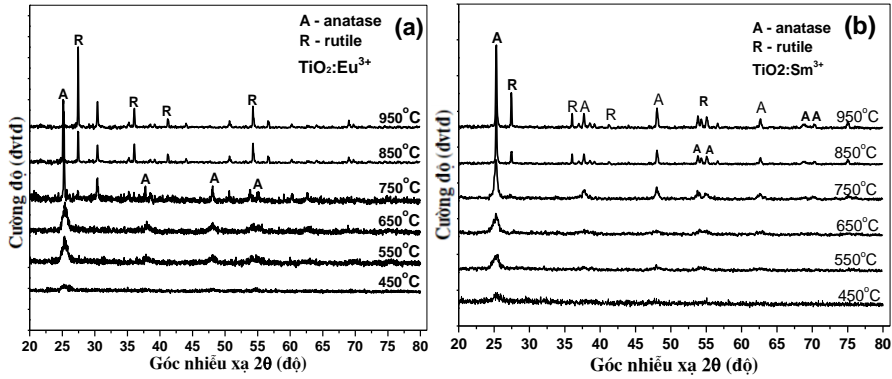
## 3 Kết quả và thảo luận

### 3.1 Cấu trúc pha tinh thể

Từ kết quả đo nhiễu xạ tia X trên hình 2 cho thấy, khi nhiệt độ nung mẫu thấp hơn 350°C, các mẫu  $TiO_2$  nano có cấu trúc vô định hình, khi nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350°C đến dưới 650°C các hạt  $TiO_2$  nano có cấu trúc tinh thể pha anatase đặc trưng bởi các đỉnh nhiễu xạ tại góc  $2\theta$  bằng 25,28°; 37,78°; 48,05°; 54,1°; 55,01°; 62,61°; 68,9°; 70,7° và 75,3° có các chỉ số Miller tương ứng là (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) và (215) [8]. Khi nhiệt độ nung của mẫu khoảng 650°C, pha rutile được hình thành được đặc trưng bởi các đỉnh nhiễu xạ tại  $2\theta$  bằng 27,41; 36,05; 41,34; 54,32; và 68,99 tương ứng với các chỉ số Miller là (110), (101), (111), (211), và (301) [9]. Vật liệu có cấu trúc hỗn hợp cả hai pha anatase và rutile trong khoảng nhiệt độ từ 650°C đến dưới 1000°C. Khi nhiệt độ nung mẫu lên đến 1000°C vật liệu có cấu trúc hoàn toàn pha rutile.



**Hình 2.** Giải đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu  $TiO_2$  được nung ở nhiệt độ từ 250°C đến 1000°C trong thời gian 2h



**Hình 3.** Giải đồ nhiễu xạ tia X của TiO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> (1% mol) (a), TiO<sub>2</sub>: Sm<sup>3+</sup> (1% mol) (b) được nung từ 450°C đến 950°C

Giải đồ nhiễu xạ tia X của TiO<sub>2</sub> pha tạp 1% mol Eu<sup>3+</sup> và TiO<sub>2</sub> pha tạp 1% mol Sm<sup>3+</sup> được biểu diễn trên hình 3. Các mẫu nung ở 450°C có thành phần pha tinh thể chủ yếu là vô định hình. Trong khi, các mẫu TiO<sub>2</sub> chưa pha tạp lại có cấu trúc anatase. Khi nhiệt độ nung mẫu tăng lên, độ kết tinh pha anatase tăng lên theo nhiệt độ nung. Tuy nhiên, ở cùng một nhiệt độ, các mẫu pha tạp Eu<sup>3+</sup> có độ kết tinh pha anatase cao hơn. Nhiệt độ chuyển pha từ Anatase sang Rutile vào khoảng 750°C trong khi đối với các mẫu không pha tạp vào khoảng 650°C. Tỷ lệ pha Anatase, X<sub>A</sub>, trong mẫu được tính toán bởi phương trình sau [10]:

$$X_A(\%) = \frac{I_A}{I_A + 1.265I_R} \times 100$$

Mặt khác, với sự gia tăng nhiệt độ, độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ (101) và (110) giảm. Điều này chứng tỏ kích thước tinh thể tăng khi nhiệt độ xử lý mẫu tăng. Kích thước trung bình của tinh thể được tính toán bằng phương trình Debye – Scherrer [10]

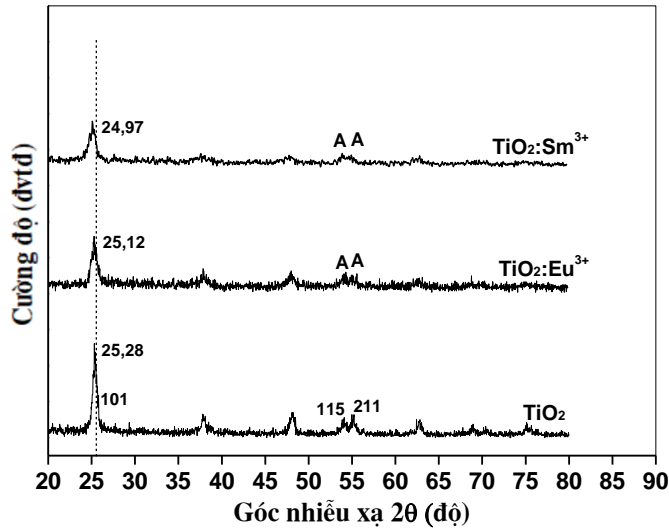
$$D = \frac{k\lambda}{b \cos \theta}$$

Tỷ lệ pha anatase-rutile và kích thước tinh thể phụ thuộc nhiệt độ nung mẫu được liệt kê trong bảng 1.

**Bảng 1.** Tỷ lệ % pha anatase-rutile và kích thước hạt của TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> (1% mol) và TiO<sub>2</sub>: Sm<sup>3+</sup> (1% mol) theo nhiệt độ nung mẫu

Nhiệt độ	Kích thước tinh thể (nm)		X <sub>A</sub> (%)	
	TiO <sub>2</sub> :Eu (1 % mol)	TiO <sub>2</sub> :Sm (1 % mol)	TiO <sub>2</sub> :Eu (1 % mol)	TiO <sub>2</sub> :Sm (1 % mol)
550	7,9	6,96	100	100
650	9,81	8,72	100	100
750	14,75	10,85	90,1	93,2
850	45,08	26,4	72,13	80,1
950	58,61	45,9	19,61	66,67

Phép đo nhiễu xạ tia X của các mẫu pha tạp 1% mol  $\text{Eu}^{3+}$  và 1% mol  $\text{Sm}^{3+}$  nung ở  $550^\circ\text{C}$  được thể hiện trên hình 4.

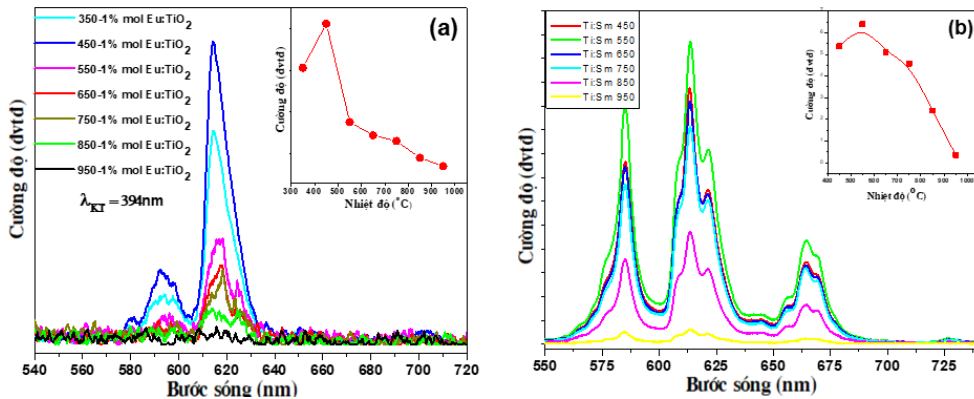


**Hình 4.** Giải đồ nhiễu xạ tia X của  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2: \text{Eu}^{3+}$  (1% mol) và  $\text{TiO}_2: \text{Sm}^{3+}$  (1% mol) được nung tại  $550^\circ\text{C}$  trong 2h

Tại cùng nhiệt độ nung ( $550^\circ\text{C}$ ), đối với các mẫu pha tạp đất hiếm đỉnh nhiễu xạ tại mặt mạng (101) bị dịch về phía trái so với mẫu  $\text{TiO}_2$  không pha tạp. Điều này sẽ được chúng tôi giải thích trong các mục sau của bài báo này.

### 3.2 Phổ phát quang của $\text{TiO}_2$ pha tạp $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$

Tính chất huỳnh quang của  $\text{TiO}_2$  pha tạp các ion đất hiếm ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) được khảo sát bằng phép đo phổ phát quang theo nhiệt độ nung mẫu và theo nồng độ pha tạp. Kết quả đo phổ phát quang được trình bày trong hình 5 và hình 6.

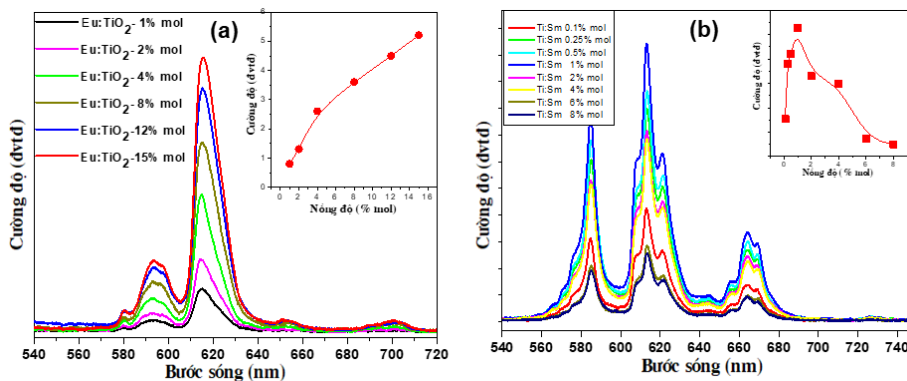


**Hình 5.** Phổ phát quang của  $\text{TiO}_2: \text{Eu}$  (1% mol) (a) và của  $\text{TiO}_2: \text{Sm}$  (1% mol) (b) theo nhiệt độ nung mẫu từ  $350^\circ\text{C}$  đến  $950^\circ\text{C}$  trong 2h

Trên hình 5a, phổ phát quang của TiO<sub>2</sub> pha tạp 1% mol Eu<sup>3+</sup> theo nhiệt độ nung mẫu (từ 350°C đến 950°C) được đo tại nhiệt độ phòng, kích thích bởi bức xạ 394 nm. Kết quả trên hình 5a cho thấy, bức xạ của ion Eu<sup>3+</sup> trên nền TiO<sub>2</sub> nano trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Phổ phát quang có dạng phổ vạch, với các vạch phổ xuất hiện tại các đỉnh ở bước sóng vào khoảng 579 nm, 595 nm, 615 nm, 655 nm và 703 nm tương ứng với bức xạ của các chuyển dời của ion Eu<sup>3+</sup>: <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub>, <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>, <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>, <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub> và <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> [11]. Trong đó, cường độ huỳnh quang tại đỉnh 615 nm (tương ứng với bức xạ của chuyển dời <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>) mạnh nhất. Ở nhiệt độ dưới 450°C, cường độ huỳnh quang tăng theo nhiệt độ và mạnh nhất vào khoảng 450°C sau đó, cường độ phát quang của các mẫu giảm khi tiếp tục tăng nhiệt độ. Ở nhiệt độ khoảng 950°C, hầu như không còn quan sát thấy hiện tượng phát quang. Liên hệ với gián đồ nhiễu xạ tia X đã thảo luận ở phần trước, ở vào khoảng nhiệt độ dưới 450°C, cấu trúc pha tinh thể của TiO<sub>2</sub> pha tạp 1% mol Eu<sup>3+</sup> chủ yếu có cấu trúc vô định hình. Khi nhiệt độ nung mẫu tăng lên trên 450°C, các mẫu có cấu trúc tinh thể dạng anatase. Độ kết tinh pha Anatase tăng theo nhiệt độ và có sự trộn lẫn giữa hai pha (Anatase và Rutile) khi nhiệt độ nung mẫu nằm trong khoảng từ 750°C đến 950°C.

Phép đo phổ phát quang của TiO<sub>2</sub> nano pha tạp ion Sm<sup>3+</sup> được nung từ 450 đến 950°C nhằm nghiên cứu tính chất phát quang của vật liệu này trong vùng khả kiến tại nhiệt độ phòng với kích thích bằng bức xạ 365 nm được biểu diễn trên hình 5b. Ion Sm<sup>3+</sup> cũng có khả năng phát ra bức xạ trong vùng nhìn thấy. Phổ bức xạ của ion Sm<sup>3+</sup> cũng có dạng phổ vạch. Các vạch phổ tập trung tại các đỉnh có bước sóng vào khoảng 580 nm, 613 nm, 666 nm và 730 nm tương ứng với các chuyển dời của điện tử: <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>, <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>7/2</sub>, <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>9/2</sub> và <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> của ion Sm<sup>3+</sup>, trong đó đỉnh tại bước sóng 613 nm có cường độ mạnh nhất [12].

Trên hình 6a, phổ phát quang của các mẫu TiO<sub>2</sub> nano pha tạp Eu<sup>3+</sup> theo các nồng độ khác nhau (từ 1% mol đến 15% mol) được nung tại 450°C trong 2h. Vị trí các vạch bức xạ về cơ bản không thay đổi khi nồng độ tạp thay đổi. Khi nồng độ pha tạp tăng lên, cường độ phát quang của các mẫu tăng trong khoảng từ 1% mol đến 15% mol. Ở đây chúng tôi không quan sát thấy hiện tượng dập tắt theo nồng độ.



Hình 6. Phổ phát quang của TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> (a) và TiO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> (b) theo nồng độ

Phổ phát quang theo nồng độ của  $\text{TiO}_2$  nano pha tạp ion  $\text{Sm}^{3+}$  được nung ở  $550^\circ\text{C}$  được biểu diễn trên hình 6b. Khi pha tạp các ion  $\text{Sm}^{3+}$  với nồng độ từ 0,1% mol đến 6% mol (hình 6b), chúng tôi quan sát thấy hiện tượng dập tắt theo nồng độ. Cụ thể, khi nồng độ pha tạp của ion  $\text{Sm}^{3+}$  tăng lên, cường độ huỳnh quang của các mẫu tăng trong khoảng 0,1% mol đến 1% mol và đạt cực đại ứng với nồng độ  $\text{Sm}^{3+}$  là 1% mol. Khi tiếp tục tăng nồng độ tạp lên quá 1% mol thì cường độ huỳnh quang lại giảm, nồng độ pha tạp ion  $\text{Sm}^{3+}$  càng tăng thì cường độ huỳnh quang càng giảm mạnh.

Như vậy, khác với việc pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$ , hiện tượng dập tắt nồng độ xảy ra đối với trường hợp pha tạp  $\text{Sm}^{3+}$ . Rõ ràng có sự khác nhau cơ bản về cơ chế phát quang của các ion  $\text{Eu}^{3+}$  và  $\text{Sm}^{3+}$  trên nền  $\text{TiO}_2$  nano. Như trên hình 5a và 5b cho thấy, cường độ bức xạ huỳnh quang của các ion  $\text{Eu}^{3+}$  mạnh nhất trên nền  $\text{TiO}_2$  vô định hình, trong khi cường độ bức xạ huỳnh quang của các ion  $\text{Sm}^{3+}$  lại mạnh nhất trên nền  $\text{TiO}_2$  có cấu trúc anatase. Để giải thích được điều này cần phải có những nghiên cứu sâu về mặt cấu trúc của vật liệu đã chế tạo. Theo như một số nghiên cứu đã công bố, ion  $\text{Eu}^{3+}$  có khả năng nằm tại ba vị trí khác nhau trong mạng tinh thể  $\text{TiO}_2$  nano mà ở tại các vị trí đó đều phát ra các bức xạ trong vùng nhìn thấy [13]. Cụ thể, các ion  $\text{Eu}^{3+}$  có thể định xứ ở các vị trí gần bề mặt của mạng tinh thể  $\text{TiO}_2$  (vị trí I) hoặc nằm tại vị trí sai hổng mạng Vacancy Oxi (vị trí II). Cuối cùng là một số các ion  $\text{Eu}^{3+}$  có thể chui vào mạng tinh thể để thay thế vị trí  $\text{Ti}^{4+}$  (vị trí III). Trong khi, các ion  $\text{Sm}^{3+}$  chỉ có thể phát ra các bức xạ trong vùng nhìn thấy chỉ khi nó nằm ở vị trí thay thế ion  $\text{Ti}^{4+}$  trong mạng tinh thể  $\text{TiO}_2$  anatase. Mặc dù bán kính của ion  $\text{Sm}^{3+}$  (0,0964 nm) lớn hơn bán kính của ion  $\text{Ti}^{4+}$  (0,074 nm) để thay thế vào vị trí của  $\text{Ti}^{4+}$  nhưng với các mức năng lượng phù hợp của  ${}^6\text{H}_j$  đã chứng minh rằng ion  $\text{Sm}^{3+}$  đã chui vào mạng tinh thể để thay thế vị trí các ion  $\text{Ti}^{4+}$  gây ra hiện tượng phát quang [14]. Từ việc nghiên cứu phổ phát quang theo nồng độ trên hình 6 kết hợp với giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu  $\text{TiO}_2$  pha tạp  $\text{Eu}^{3+}$ , pha tạp  $\text{Sm}^{3+}$  đã đưa ra trên hình 4 chúng tôi đưa ra nhận định: Sự phát quang của ion  $\text{Eu}^{3+}$  trên nền  $\text{TiO}_2$  nano chủ yếu do các ion  $\text{Eu}^{3+}$  định xứ ở các vị trí gần bề mặt, còn đối với trường hợp của  $\text{Sm}^{3+}$  là do các ion  $\text{Sm}^{3+}$  thay thế vị trí của ion  $\text{Ti}^{4+}$  trong mạng tinh thể  $\text{TiO}_2$  anatase. Điều này có thể được giải thích như sau. Giản đồ nhiễu xạ tia X trên hình 4 cho thấy, ở cùng nhiệt độ nung mẫu là  $550^\circ\text{C}$ , đối với các mẫu pha tạp có định nhiễu xạ tại mặt mạng (101) bị dịch về phía trái so với mẫu  $\text{TiO}_2$  không pha tạp. Mẫu pha tạp  $\text{Sm}^{3+}$  bị dịch mạnh hơn so với mẫu pha tạp  $\text{Eu}^{3+}$ , cụ thể là góc  $2\theta$  tương ứng bằng  $24,97^\circ$  và  $25,12^\circ$  so với mẫu không pha tạp là  $25,28^\circ$ . Ngoài ra, khi quan sát 2 đỉnh tại  $54,1^\circ$  và  $55,1^\circ$  tương ứng với mặt mạng (105) và (211) của pha anatase chúng ta thấy đối với các mẫu  $\text{TiO}_2$  không pha tạp hai đỉnh này tách ra khá rõ rệt, mẫu pha tạp 1% mol  $\text{Eu}^{3+}$  không còn thấy rõ nét còn đối với mẫu pha tạp 1% mol  $\text{Sm}^{3+}$  thì hai đỉnh này dường như nhập lại thành 1 đỉnh. Điều này có thể được giải thích, ở nhiệt độ nung mẫu là  $550^\circ\text{C}$ , các ion  $\text{Eu}^{3+}$  phần lớn định xứ gần bề mặt tạo nên các liên kết RE - O - Ti ở gần bề mặt, do đó góc nhiễu xạ bị lệch đi so với mẫu không pha tạp. Năng lượng liên kết trên bề mặt vật liệu đã ngăn cản quá trình hình thành pha tinh thể (anatase) đồng thời hạn chế sự phát triển của cỡ hạt. Đối với mẫu pha tạp  $\text{Sm}^{3+}$ , theo một số nghiên cứu, ion  $\text{Sm}^{3+}$

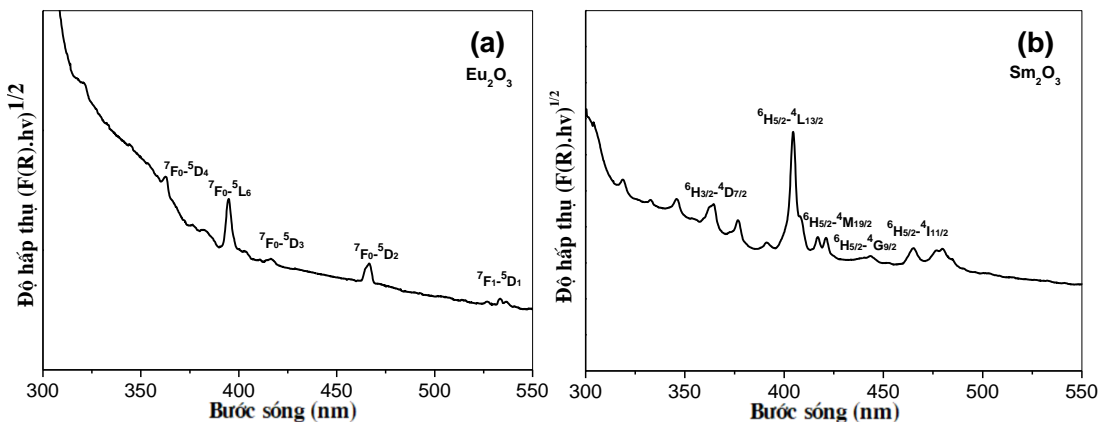
phần lớn có khả năng thay thế ion  $Ti^{4+}$ . Khi thay thế, ion  $Sm^{3+}$  đã gây ra sự mất cân bằng về mặt điện tích (do  $Sm^{3+}$  có điện tích +3 còn  $Ti^{4+}$  có điện tích +4) đồng thời gây biến dạng ô cơ sở và gây ra sự thay đổi trong trật tự mạng gần. Kết quả phân tích nhiễu xạ phù hợp với nhận định của chúng tôi. Tuy nhiên, để khẳng định điều này chúng tôi cần phải có những nghiên cứu sâu hơn về mặt cấu trúc. Để có thêm căn cứ xác định vị trí các ion đất hiếm định xứ trong mạng tinh thể của  $TiO_2$  nano gây ra hiện tượng phát quang, chúng tôi thực hiện phép đo phổ hấp thụ UV-Vis của  $TiO_2$  nano pha tạp các ion đất hiếm.

### 3.3 Phép đo phổ hấp thụ

Các chuyển dời hấp thụ của các tâm đất hiếm ( $Eu^{3+}$  và  $Sm^{3+}$ ) được xác định thông qua phép đo phổ hấp thụ UV-Vis. Phổ hấp thụ của  $Eu_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$  và của các ion  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  pha tạp  $TiO_2$  nano được biểu diễn trên hình 7 và hình 8.

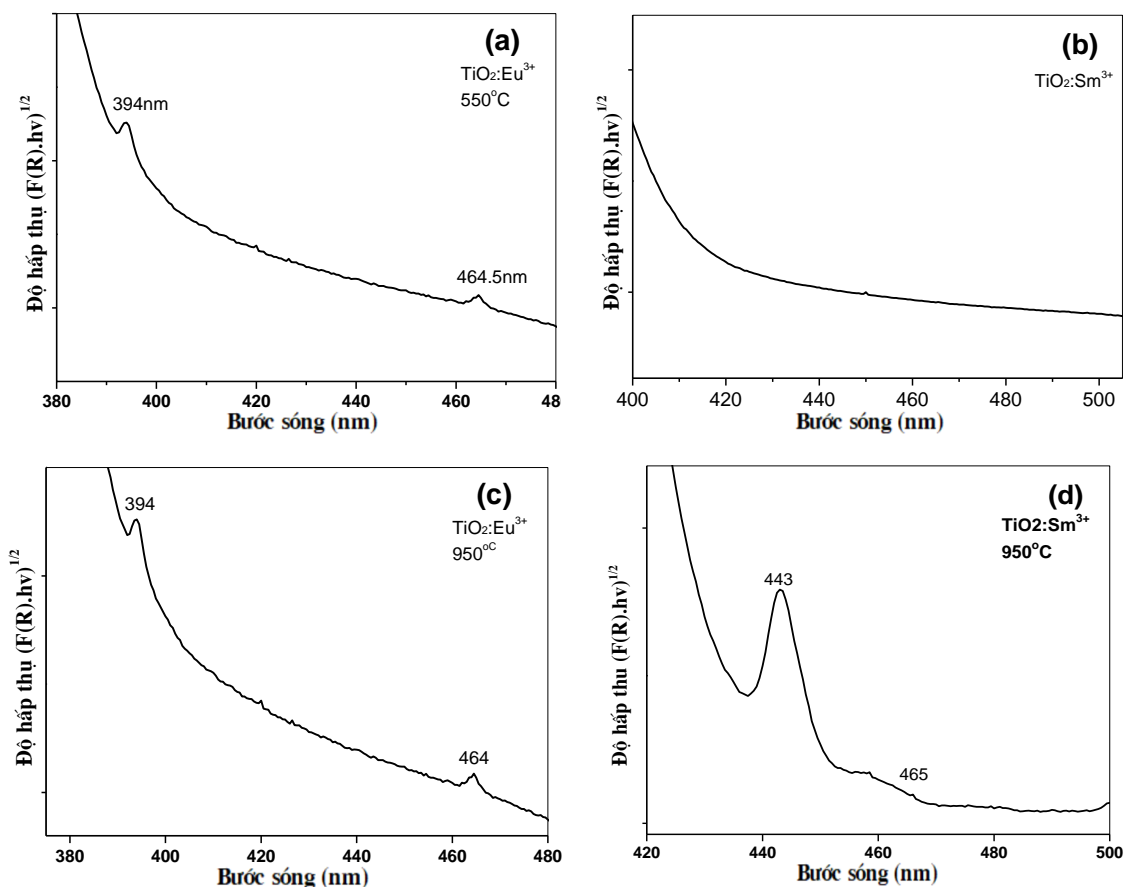
Từ hình 7a phổ hấp thụ của  $Eu_2O_3$  xuất hiện các chuyển dời hấp thụ tại 362,5 nm, 394 nm, 416 nm, 466 nm 533 nm tương ứng với các chuyển dời hấp thụ  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ , và  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ , [15]. Trên hình 7b là phổ hấp thụ của  $Sm_2O_3$  với các vạch phổ xuất hiện tại 345 nm, 364 nm, 376 nm, 391 nm, 404 nm, 416 nm, 443 nm, 465 nm và 477 nm tương ứng với các chuyển dời hấp thụ  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4D_{7/2}$ ,  ${}^6H_{3/2} \rightarrow {}^4D_{7/2}$ ,  ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^4D_{7/2}$ ,  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4L_{15/2}$ ,  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4L_{13/2}$ ,  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4M_{19/2}$ ,  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$ ,  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ,  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , đặc trưng của  $Sm_2O_3$  [16].

Phổ hấp thụ của các mẫu  $TiO_2$  pha tạp 1% mol  $Eu^{3+}$  và  $TiO_2$  pha tạp 1% mol  $Sm^{3+}$  nung tại  $550^\circ C$  và  $950^\circ C$  được biểu diễn trên hình 8. Tại nhiệt độ nung mẫu là  $550^\circ C$ , các mẫu pha tạp 1% mol  $Eu^{3+}$  xuất hiện các đỉnh hấp thụ tại 394 nm và 465,5 nm (hình 8a). Hai vị trí này gần như trùng với hai đỉnh hấp thụ của  $Eu_2O_3$  tương ứng với hai chuyển dời hấp thụ  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  và  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ . Chúng tôi không quan sát thấy hiện tượng tương tự đối với mẫu pha tạp 1% mol  $Sm^{3+}$ . Nhưng khi nhiệt độ nung mẫu lên đến  $950^\circ C$  chúng tôi lại quan sát thấy các vạch phổ xuất hiện tại 443nm và 465nm tương ứng với hai chuyển dời hấp thụ  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$  và  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  của  $Sm_2O_3$  (hình 8d).



Hình 7. Phổ hấp thụ UV-Vis của  $Eu_2O_3$  (a) và  $Sm_2O_3$  (b) đo tại nhiệt độ phòng





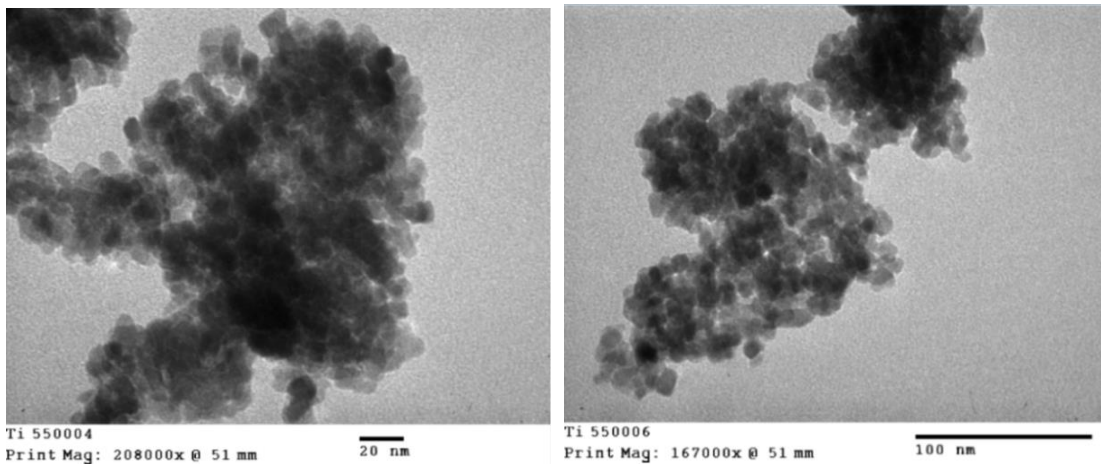
Hình 8. Phổ hấp thụ TiO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> (1% mol, 550°C) (a), TiO<sub>2</sub>: Sm<sup>3+</sup> (1% mol, 550°C) (b), TiO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> (1% mol, 950°C) (c), TiO<sub>2</sub>: Sm<sup>3+</sup> (1% mol, 950°C) (d)

Điều này có thể được giải thích như sau. Do các ion Eu<sup>3+</sup> phần lớn định xứ gần bề mặt TiO<sub>2</sub> nên khi nhiệt độ nung mẫu tăng lên sẽ hình thành một lượng Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nằm ngay trên bề mặt TiO<sub>2</sub>. Còn đối với các mẫu pha tạp Sm<sup>3+</sup>, ở nhiệt độ nung mẫu là 550°C, phần lớn Sm<sup>3+</sup> chui vào mạng tinh thể của TiO<sub>2</sub> để thay thế vị trí của Ti<sup>4+</sup>. Khi nhiệt độ nung mẫu tăng đến 950°C, với sự hình thành của pha rutile, các ion Sm<sup>3+</sup> do có các mức năng lượng không phù nên không thể chui vào mạng tinh thể của TiO<sub>2</sub> để thay thế vị trí Ti<sup>4+</sup> [14]. Do đó, các ion Sm<sup>3+</sup> chủ yếu nằm trên bề mặt TiO<sub>2</sub> dễ dàng kết hợp với Oxi để tạo thành Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

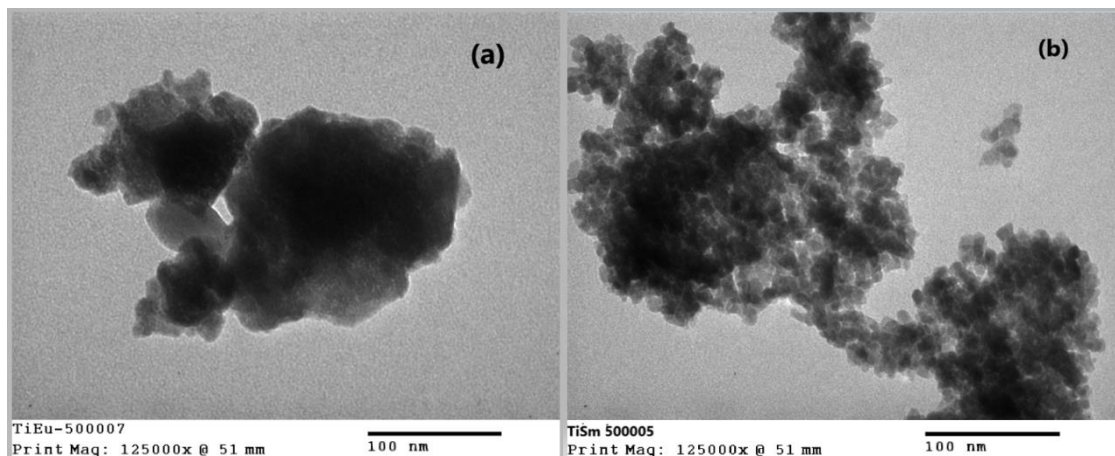
### 3.4 Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Trên hình 9 là ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu TiO<sub>2</sub> được nung ở nhiệt độ 550°C trong 2h. Từ các ảnh TEM đã chỉ ra rằng, các hạt TiO<sub>2</sub> tổng hợp được có dạng hình cầu với độ đồng đều cao, kích thước khoảng từ vài nm đến vài chục nm.

Khi xem xét ảnh TEM của các mẫu pha tạp  $\text{Eu}^{3+}$  và  $\text{Sm}^{3+}$  ở cùng một điều kiện công nghệ chế tạo mẫu (cùng nồng độ pha tạp 1% mol và nhiệt độ nung tại  $500^\circ\text{C}$ ), chúng tôi thấy ảnh TEM của mẫu pha tạp  $\text{Sm}^{3+}$  rõ nét hơn, biên hạt tách rời nhau, rõ nét giống như ảnh TEM của các mẫu  $\text{TiO}_2$  chưa pha tạp (hình 9). Ảnh TEM của mẫu pha tạp  $\text{Eu}^{3+}$  không được rõ nét, biên hạt không được rõ ràng (hình 10). Theo chúng tôi, do mẫu pha tạp  $\text{Sm}^{3+}$  nung ở  $500^\circ\text{C}$ , ion  $\text{Sm}^{3+}$  phần lớn chui vào mạng tinh thể của  $\text{TiO}_2$  nên không có hoặc chỉ một lượng nhỏ  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  hình thành nằm ngay trên bề mặt mẫu. Đối với mẫu pha tạp  $\text{Eu}^{3+}$  được nung tại  $500^\circ\text{C}$  phần lớn các ion  $\text{Eu}^{3+}$  định xứ trên gần bề mặt do đó dễ dàng kết hợp với Oxi để tạo thành các hạt  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nằm chèn vào vị trí biên hạt kết quả là các ảnh TEM không còn được rõ nét.



Hình 9. Ảnh TEM  $\text{TiO}_2$  nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 2h



Hình 10. Ảnh TEM  $\text{TiO}_2: \text{Eu}^{3+}$  (a),  $\text{TiO}_2: \text{Sm}^{3+}$  (b) nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 2h

## 4 Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp vật liệu TiO<sub>2</sub> nano bằng phương pháp sử dụng axit sulfuric. Các hạt TiO<sub>2</sub> nano có dạng hình cầu với kích thước từ vài nm đến vài chục nm. Các ion đất hiếm (Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) khi pha tạp vào nền mạng TiO<sub>2</sub> nano đã phát ra các bức xạ trong vùng nhìn thấy. Tuy nhiên, có sự khác biệt cơ bản về cơ chế vật lý đối với các ion đất hiếm này. Cụ thể là, hiện tượng phát quang của ion Eu<sup>3+</sup> chủ yếu do các ion Eu<sup>3+</sup> định xứ ở gần bề mặt của mạng nền TiO<sub>2</sub> vô định hình trong khi các ion Sm<sup>3+</sup> chui vào mạng tinh thể của TiO<sub>2</sub> anatase thay thế vị trí Ti<sup>4+</sup> và gây ra hiện tượng phát quang.

### Tài liệu tham khảo

1. Garcia-Segura, Sergi and Brillas, Enric (2017), "Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 31, pp. 1-35.
2. Fan, Jiajie, Li, Zhenzhen, Zhou, Wenyuan, Miao, Yucong, Zhang, Yaojia, Hu, Junhua, and Shao, Guosheng (2014), "Dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles/nanobelts double-layered film with improved photovoltaic performance", *Applied Surface Science*. 319, pp. 75-82.
3. Enzhou, Liu, Limin, Kang, Yuhao, Yang, Tao, Sun, Xiaoyun, Hu, Changjun, Zhu, Hanchen, Liu, Qiuping, Wang, Xinghua, Li, and Jun, Fan (2014), "Plasmonic Ag deposited TiO<sub>2</sub> nano-sheet film for enhanced photocatalytic hydrogen production by water splitting", *Nanotechnology*. 25(16), p. 165401.
4. Dino A. Pardo, Ghassan E. Jabbour, and Nasser Peyghambarian (2000), "Application of Screen Printing in the Fabrication of Organic Light-Emitting Devices", *Advanced Materials*. 12 (17), pp. 1249 - 1252.
5. Cho, Er-Chieh, Huang, Jui-Hsiung, Li, Chiu-Ping, Chang-Jian, Cai-Wan, Lee, Kuen-Chan, and Huang, Jen-Hsien (2015), "The optoelectronic properties and applications of solution-processable titanium oxide nanoparticles", *Organic Electronics*. 18, pp. 126-134.
6. Fan Fan, Yueyang Yu, Seyed Ebrahim Hashemi Amiri, David Quandt, Dieter Bimberg, and C. Z. Ning (2017), "Fabrication and room temperature operation of semiconductor nano-ring lasers using a general applicable membrane transfer method", *Applied Physics letters*. 110 (17), p. 171105.
7. Nguyễn Trùng Dương, Nguyễn Mạnh Sơn, Trương Văn Chương (2016), "Cấu trúc và vi cấu trúc của TiO<sub>2</sub> nano chế tạo bằng phương pháp sử dụng axit Sulfuric", *Tạp chí khoa học Đại học Huế*. tập 117, số 3, Tr 65-69.
8. AishaMalik, S. Hameed, M. J. Siddiqui, M. M. Haque, andM.Muneer (2013), "Influence of Ce Doping on the Electrical and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> and Its Photocatalytic Activity for the Degradation of Remazol Brilliant Blue R", *International Journal of Photoenergy*. 2013, p. 768348 (9).
9. Th.Nando Singh, Th.Gomti Devi and Sh.Dorendrajit Singh (2016), "Photoluminescence study of TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> @ SiO<sub>2</sub> core-shell and pre phases of TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *International Journal of Luminescence and applications*. 6 (3), pp. 172-182.
10. Mizusawa, Kenji Sakurai and Mari (2010), "X-ray Diffraction Imaging of Anatase and Rutile", *Analytical Chemistry*. 82, pp. 3519–3522.
11. Yu, Hai Liu and Lixin (2013), "Preparation and Photoluminescence Properties of Europium Ions Doped TiO<sub>2</sub> Nanocrystals", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 13, pp. 5119–5125.

12. Fan Fan, Yueyang Yu, Seyed Ebrahim Hashemi Amiri, David Quandt, Dieter Bimberg, and C. Z. Ning (2017), "Fabrication and room temperature operation of semiconductor nano-ring lasers using a general applicable membrane transfer method", *Applied Physics letters*. 110 (17), p. 171105.
13. Antić, Željka, Krsmanović, Radenka M., Nikolić, Marko G., Marinović-Cincović, Milena, Mitrić, Miodrag, Polizzi, Stefano, and Dramićanin, Miroslav D. (2012), "Multisite luminescence of rare earth doped TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*. 135(2), pp. 1064-1069.
14. Cao, Yuechan, Zhao, Zongyan, Yi, Juan, Ma, Chenshuo, Zhou, Dacheng, Wang, Rongfei, Li, Chen, and Qiu, Jianbei (2013), "Luminescence properties of Sm<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Synthesis, characterization, and mechanism", *Journal of Alloys and Compounds*. 554, pp. 12-20.
15. Eraiah, K Keshavamurthy and B (2015), "Influence of europium (Eu<sup>3+</sup>) ions on the optical properties of silver lead borate glasses", *Bull. Mater. Sci.* 38 (5), pp. 1381–1384.
16. A. Chitti Babu, T.Sambasiva Rao, D.V.Krishnareddy, M. Rami Reddy (2018), "Spectroscopic Properties of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Co-Doped Pbo-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses", *International Journal of Engineering Science Invention*. 7 (3), pp. 2319 – 6726.

## PHOTOLUMINESCENCE MECHANISM OF THE RARE EARTH IONS Eu<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> DOPED INSIDE TiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES

Nguyễn Trùng Dương<sup>1,2\*</sup>, Nguyễn Mạnh Sơn<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Hue university Quang Tri Campus, Dien Bien Phu st., Dong Luong, Dong Ha, Quang Tri, Vietnam

<sup>2</sup> University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

**Abstract.** The paper studies the luminescence properties of the rare earth ions doped inside TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized using sulfuric acid method. Nanoparticles are investigated by means of X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The obtains results of show that there exists a clear difference in the optical mechanism of Eu<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> nanoparticles, optical properties of Eu<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup>