

## ẢNH HƯỞNG CỦA TRI-SODIUM CITRATE DIHYDRATE ĐẾN HÌNH THÁI HỌC, TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO PHÁT QUANG $TbPO_4.H_2O$

Lê Thị Vinh<sup>1</sup>, Hà Thị Phương<sup>2</sup>, Hoàng Thị Khuyên<sup>3,4</sup>, Nguyễn Mạnh Hùng<sup>1</sup>,  
Lê Đức Bảo Phúc<sup>5</sup>, Nguyễn Thu Hà<sup>1</sup>, Phan Diệu Hằng<sup>2</sup>, Trần Thu Hương<sup>3,4\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Mỏ địa chất Hà Nội, <sup>2</sup>Trường Đại học Y Hà Nội,

<sup>3</sup>Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,

<sup>4</sup>Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,

<sup>5</sup>Trường Đại học Sư phạm I Hà Nội

### TÓM TẮT

Vật liệu nano phát quang chứa ion đất hiếm với độ ổn định cao, dễ chế tạo, dễ chức năng hóa bề mặt và thân thiện môi trường rất hữu ích cho ứng dụng trong y sinh. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả khảo sát ảnh hưởng của tri-sodium citrate dihydrate đến hình thái học, tính chất quang của vật liệu nano phát quang  $TbPO_4.H_2O$  được tổng hợp bằng phương pháp hóa ướt. Kích thước, hình thái học và tính chất quang của chúng được quan sát trên kính hiển vi điện tử phát trường, phổ tán xạ năng lượng EDX, hệ đo nhiễu xạ tia X và phổ huỳnh quang. Vật liệu nano  $TbPO_4.H_2O$  có dạng thanh với độ dài từ  $500 \div 800$  nm và độ rộng từ  $50 \div 80$  nm. Sự có mặt của tri-sodium citrate dihydrate (0,1M) đã làm thay đổi hình thái học của vật liệu từ dạng thanh sang dạng khối chữ nhật (chiều dài ngắn hơn từ  $100 \div 200$  nm, chiều rộng từ  $10 \div 30$  nm) và cải thiện khả năng phát quang của chúng. Vật liệu nano  $TbPO_4.H_2O$  phát xạ ánh sáng xanh tại bước sóng 488; 540; 585 và 618 nm ứng với các chuyển dời đặc trưng  $^5D_4-^7F_j$  ( $J = 6, 5, 4, 3$ ) của ion  $Tb^{3+}$ . Kết quả cho thấy vật liệu nano  $TbPO_4.H_2O$  có khả năng ứng dụng trong đánh dấu huỳnh quang y sinh.

**Từ khóa:** Khoa học vật liệu; vật liệu nano; phát quang;  $TbPO_4.H_2O$ ; dạng thanh.

*Ngày nhận bài: 30/7/2020; Ngày hoàn thiện: 31/8/2020; Ngày đăng: 31/8/2020*

## THE EFFECT OF TRI-SODIUM CITRATE DIHYDRATE ON MORPHOLOGICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF $TbPO_4.H_2O$ NANOPHOSPHORS

Le Thi Vinh<sup>1</sup>, Ha Thi Phuong<sup>2</sup>, Hoang Thi Khuyen<sup>3,4</sup>, Nguyen Manh Hung<sup>1</sup>,  
Le Duc Bao Phuc<sup>5</sup>, Nguyen Thu Ha<sup>1</sup>, Phan Dieu Hang<sup>2</sup>, Tran Thu Huong<sup>3,4\*</sup>

<sup>1</sup>Hanoi University of Mining and Geology, <sup>2</sup>Hanoi Medical University,

<sup>3</sup>Institute of Materials Science – VAST, <sup>4</sup>Graduate University of Science and Technology – VAST,

<sup>5</sup>Hanoi National University of Education

### ABSTRACT

Luminescent materials doped with rare earth ions which have advantages of high stability, non-complex fabrication, easy surface functionalization, friendly to environment have been very promising materials in biomedical applications. In this report, we present a number of results achieved of the effect of tri-sodium citrate dihydrate agents on morphology and optical properties of  $TbPO_4.H_2O$  nanophosphors. These nanophosphors were successfully synthesised using wet chemistry techniques. Morphological, structure and optical properties of  $TbPO_4.H_2O$  nanophosphors were investigated by field emission scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray, X-ray diffraction and photoluminescence spectroscopy. The mean size of  $TbPO_4.H_2O$  nanorods is about  $50 \div 80$  nm in diameter and  $500 \div 800$  nm in length. The presence of tri-sodium citrate dihydrate (0.1M) have changed the morphology of the nanophosphors from a rods to a rectangular form (with a length of about  $100 \div 200$  nm and a width of about  $10 \div 30$  nm) and improve the luminescent ability of the nanophosphors. The green emission spectrum of  $TbPO_4.H_2O$  nanophosphors is composed of four well-resolved peaks at 488 nm, 540 nm, 585 nm and 618 nm, which correspond to the  $^5D_4-^7F_j$  ( $J = 6, 5, 4, 3$ ) transitions of  $Tb^{3+}$  ions. These results show high potential application of  $TbPO_4.H_2O$  nanophosphors for the development of fluorescent labelling in biomedicine.

**Keywords:** Materials science; nanomaterials; photoluminescence;  $TbPO_4.H_2O$ ; nanorods

*Received: 30/7/2020; Revised: 31/8/2020; Published: 31/8/2020*

\* Corresponding author. Email: [tthuongims@gmail.com](mailto:tthuongims@gmail.com)

## 1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, kết quả sử dụng vật liệu nano phát quang trong sinh học và y học đã đạt những thành tựu có tính đột phá thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới và trong nước [1]-[6]. Với những ưu điểm nổi bật như độ ổn định cao; phát quang mạnh; dễ chế tạo; dễ chức năng hóa và thân thiện với môi trường, các vật liệu nano phát quang thường được sử dụng nhiều trong đánh dấu huỳnh quang, làm cảm biến trong xét nghiệm và chẩn đoán [7]-[12]. Trên cơ sở đó, một số nhóm các nhà khoa học ở Việt Nam cũng đã tập trung nghiên cứu hệ vật liệu phát quang chứa các nguyên tố Eu, Tb, Yb, Er và đã đạt được một số kết quả ban đầu [13]-[17]. Đặc biệt, vật liệu nano chứa ion  $Tb^{3+}$  đất hiếm có độ ổn định cao, dễ chế tạo và dễ chức năng hóa, phát quang vùng màu xanh. Vì vậy, chúng có triển vọng lớn trong việc đưa vào tế bào sinh học, ứng dụng làm tác nhân đánh dấu huỳnh quang y sinh [18]-[20]. Tuy nhiên, việc khảo sát hình thái học, tăng hiệu quả phát quang của vật liệu nano chứa ion  $Tb^{3+}$  còn chưa được đề cập nhiều. Vì vậy, việc triển khai các nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano chứa ion  $Tb^{3+}$  có thể điều khiển được ở kích thước nano và cải thiện khả năng phát quang của vật liệu nhằm ứng dụng trong y sinh là rất cần thiết. Trong bài báo này, chúng tôi thông báo một số kết quả ban đầu về nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano  $TbPO_4 \cdot H_2O$  sử dụng tri-sodium citrate dihydrate bằng phương pháp hóa ướt. Hình thái học, cấu trúc và tính chất quang của vật liệu được xác định bằng kính hiển vi điện tử phát trường, phân tích nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ năng lượng (EDX) và phổ huỳnh quang. Các kết quả cho thấy, tri-sodium citrate dihydrate có khả năng thay đổi hình thái học và tăng cường cường độ phát quang của vật liệu. Vật liệu tổng hợp được phát quang mạnh trong vùng màu xanh ứng với các chuyển dời đặc trưng  $^5D_4$ - $^7F_j$  ( $J = 6, 5, 4, 3$ ) của ion  $Tb^{3+}$  có thể ứng dụng làm tác nhân đánh dấu huỳnh quang nhận dạng trong y sinh.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất

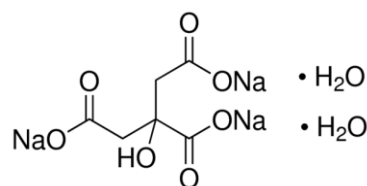
Các hóa chất được sử dụng trong quá trình tổng hợp vật liệu:  $Tb(NO_3)_3 \cdot H_2O$  (Aldrich, 99,9%),  $NH_4H_2PO_4$  (Merck, 99%),  $NH_4OH$  (25%),  $NaOH$  (Merck),  $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$  (tri-sodium citrate dihydrate) (Merck, 99%) và  $C_2H_5OH$  (Merck, 96%).

### 2.2. Phương pháp chuẩn bị mẫu

Vật liệu nano  $TbPO_4 \cdot H_2O$  được chế tạo bằng phương pháp hóa ướt. Quy trình tổng hợp được mô tả như sau: Cho vào bình cầu 50 ml dung dịch  $Tb(NO_3)_3$  0,025 M; 50 ml dung dịch  $NH_4H_2PO_4$  0,025 M;  $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$  với nồng độ mol thay đổi từ 0,025M đến 0,1M và khuấy trong 6 giờ. Hỗn hợp sản phẩm sau khi đã điều chỉnh pH ( $pH = 5 \div 6$ ) bằng dung dịch  $NH_4OH$  tiếp tục được thủy nhiệt trong 24 giờ ở  $200^\circ C$ . Sản phẩm thu được li tâm, rửa sạch bằng nước khử ion và sấy ở  $60^\circ C$  trong 24 giờ.

Kích thước, hình thái học, cấu trúc của vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử phát trường (FESEM, Hitachi), hệ đo nhiễu xạ tia X (Siemens D5000 với  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Phổ huỳnh quang được đo trên hệ IHR 550 HORIBA với bước sóng kích thích 355 nm.

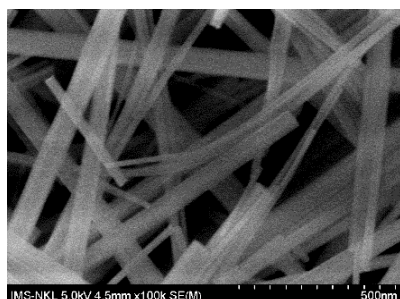
## 3. Kết quả và thảo luận



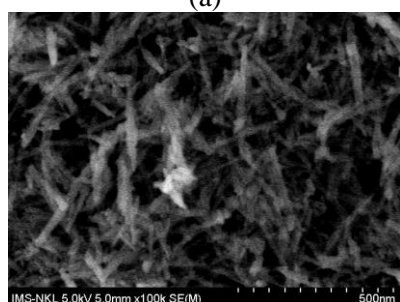
**Hình 1.** Cấu trúc phân tử tri-sodium citrate dihydrate

Tri-sodium citrate dihydrate có công thức:  $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$  (Hình 1). Đây là muối natri của axit citric kết hợp với hai phân tử nước. Chúng tồn tại ở dạng tinh thể, tan nhiều trong nước (92 g/100 g  $H_2O$ ) và khá bền với nhiệt (khoảng  $300^\circ C$  mới bắt đầu bị phân hủy). Hơn nữa, citrat còn có thể đóng vai trò như tác nhân kiềm, tác nhân đệm, tác nhân tách hoặc có thể làm chất nhũ hóa nên muối này thường được dùng nhiều trong các nghiên cứu về sinh học. Vì vậy, chúng tôi đã sử dụng tri-sodium

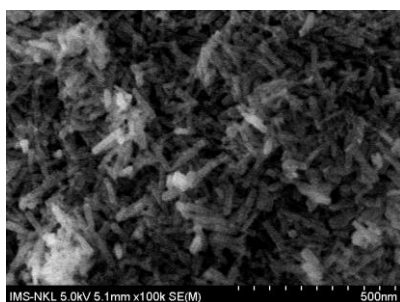
citrate dihydrate để tổng hợp vật liệu có thể điều khiển hình thái học và tăng cường tính chất quang của vật liệu.



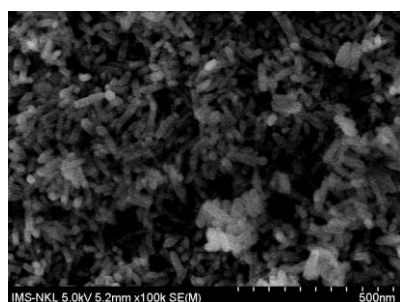
(a)



(b)



(c)



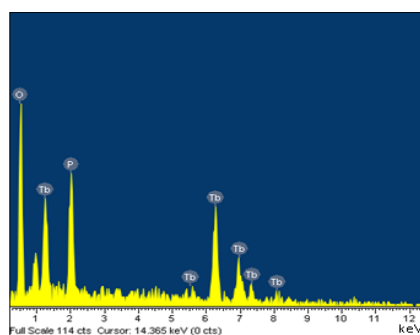
(d)

**Hình 2.** Ảnh FESEM của mẫu nano phát quang  $TbPO_4.H_2O$  (a) và  $TbPO_4.H_2O$  với tri-sodium citrate dihydrate 0,025M (b); 0,05M (c); 0,1M (d) ủ ở 200 °C, 24 giờ.

Hình thái học của các mẫu nano phát quang  $TbPO_4.H_2O$  (a) và  $TbPO_4.H_2O$  với tri-sodium

citrate dihydrate ở nồng độ 0,025M (b); 0,05M (c) và 0,1M (d) được ủ ở 200°C trong 24 giờ được trình bày trên hình 2. Ảnh FESEM của mẫu  $TbPO_4.H_2O$  trong hình 2a khi không có tri-sodium citrate dihydrate, vật liệu được hình thành có dạng thanh với chiều dài khoảng 500 ÷ 800 nm và độ rộng khoảng 50 ÷ 80 nm. Khi có mặt của tri-sodium citrate dihydrate với nồng độ mol thay đổi từ 0,05M lên 0,1M, vật liệu thu được có dạng thanh ngắn hơn và chuyển dần sang dạng khối chữ nhật với chiều dài khoảng 50 ÷ 80 nm và chiều rộng khoảng 10 ÷ 30 nm như trong hình 2 (b, c, d). Điều này chứng tỏ chất đệm tri-sodium citrate dihydrate có thể điều chỉnh được hình thái học của vật liệu  $TbPO_4.H_2O$ .

Để xác định thành phần các nguyên tố trong vật liệu tổng hợp được, chúng tôi tiến hành đo phổ EDX. Thành phần của mẫu nano  $TbPO_4.H_2O$  với tri-sodium citrate dihydrate 0,1M được thể hiện trên hình 3. Kết quả cho thấy trong thành phần của các mẫu đã tổng hợp được có mặt các nguyên tố Tb; P; O và không thấy lẫn tạp chất lạ.



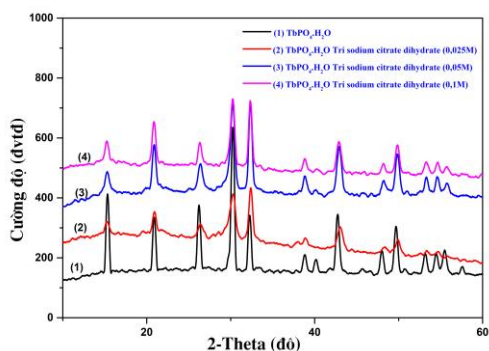
**Hình 3.** Kết quả phân tích EDX của mẫu nano  $TbPO_4.H_2O$  với tri-sodium citrate dihydrate 0,1M

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố của mẫu cũng được trình bày trong bảng 1.

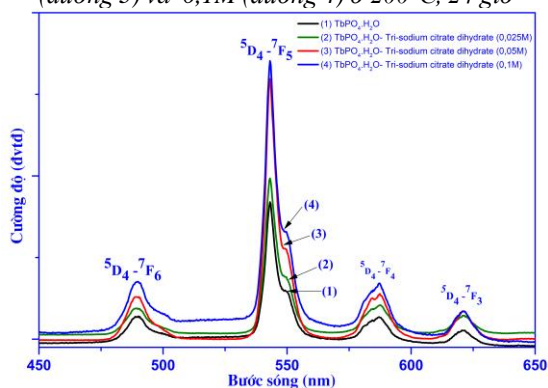
**Bảng 1.** Kết quả phân tích EDX của mẫu  $TbPO_4.H_2O$  với tri-sodium citrate dihydrate 0,1M

Nguyên tố	Khối lượng %	Nguyên tử %
O	40,52	77,86
P	13,31	13,21
Tb	46,17	8,93
<b>Tổng số</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nano phát quang  $TbPO_4 \cdot H_2O$  không có tri-sodium citrate dihydrate (đường 1) và có tri-sodium citrate dihydrate với nồng độ 0,025M (đường 2); 0,05M (đường 3); 0,1M (đường 4) ủ ở 200°C, 24 giờ được minh họa trên hình 4.



**Hình 4.** Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nano phát quang  $TbPO_4 \cdot H_2O$  (đường 1),  $TbPO_4 \cdot H_2O$  có tri-sodium citrate dihydrate 0,025M (đường 2); 0,05M (đường 3) và 0,1M (đường 4) ở 200°C, 24 giờ



**Hình 5.** Phổ huỳnh quang của mẫu nano phát quang  $TbPO_4 \cdot H_2O$  (1) và  $TbPO_4 \cdot H_2O$  với tri-sodium citrate dihydrate 0,025M (2); 0,05M (3); 0,1M (4) ủ ở 200°C, 24 giờ

Quan sát trên giản đồ cho thấy, tất cả các mẫu đều có các đỉnh nhiễu xạ ở tại các góc  $2\theta$ : 15,4; 20,8; 26,1; 30,2; 32,4; 38,8; 42,9; 49,8; 53,2; 54,6; 55,8° tương đương với cấu trúc hexagonal  $TbPO_4 \cdot H_2O$  phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 20-1244. Kết quả cho thấy, các mẫu  $TbPO_4 \cdot H_2O$  tổng hợp được đều có cấu trúc hexagonal. Hơn nữa, với sự có mặt của tri-sodium citrate dihydrate ở các nồng độ mol khác nhau, ta quan sát thấy độ rộng các vạch tăng. Điều này cũng phù hợp khi kích thước

của các thanh ngắn lại. Ngoài ra, từ các đỉnh nhiễu xạ sắc nét trong giản đồ nhiễu xạ tia X có thể nhận thấy rằng các mẫu đều được kết tinh tốt.

Yêu cầu của vật liệu dùng để ứng dụng trong y sinh là vật liệu phải có kích thước nano, phát quang tốt. Kết hợp các nghiên cứu về hình thái học, cấu trúc của vật liệu chúng tôi tiến hành khảo sát tính chất phát quang của các vật liệu nêu trên. Hình 5 trình bày kết quả đo phổ phát xạ huỳnh quang của mẫu nano  $TbPO_4 \cdot H_2O$  (đường 1) và  $TbPO_4 \cdot H_2O$  với tri-sodium citrate dihydrate 0,025M (đường 2); 0,05M (đường 3); 0,1M (đường 4) ủ ở 200°C, 24 giờ với bước sóng kích thích 355 nm. Kết quả cho thấy, các đỉnh phát xạ trên các mẫu nằm trong vùng có bước sóng từ 400 đến 700 nm. Cả 4 mẫu vật liệu tổng hợp đều phát xạ tốt vùng ánh sáng xanh tại các bước sóng 488, 540, 585 và 618 nm lần lượt tương ứng với các chuyển dời đặc trưng  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  và  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  của ion Tb(III), vạch phát xạ mạnh nhất ở 540 nm. Hơn nữa, cường độ phát quang của vật liệu nano  $TbPO_4 \cdot H_2O$  với tri-sodium citrate dihydrate (0,1M) cao hơn cường độ phát quang của vật liệu nano  $TbPO_4 \cdot H_2O$  có hàm lượng tri-sodium citrate dihydrate thấp và vật liệu  $TbPO_4 \cdot H_2O$  không có tri-sodium citrate dihydrate khi kích thích tại bước sóng 355 nm. Sự tăng cường độ phát quang có thể do tri-sodium citrate dihydrate là một chất hoạt động bề mặt, các anion citrate có thể hấp phụ chọn lọc trên số mặt tinh thể nano  $TbPO_4 \cdot H_2O$  dẫn đến sự tăng tính dị hướng. Điều này chứng tỏ chất đệm tri-sodium citrate dihydrate làm tăng cường độ phát quang của vật liệu. Tính chất phát quang trong vùng nhìn thấy này làm tiền đề quan trọng cho việc ứng dụng vật liệu  $TbPO_4 \cdot H_2O$  để nhận dạng tế bào, virus trong đánh dấu huỳnh quang y sinh.

#### 4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công các vật liệu nano phát quang  $TbPO_4 \cdot H_2O$  (a) và  $TbPO_4 \cdot H_2O$  với tri-sodium citrate dihydrate ở các nồng độ 0,025M; 0,05M và 0,1M ở 200°C, 24 giờ

bằng phương pháp hóa ướt. Vai trò của chất đệm tri-sodium citrate dihydrate đã làm thay đổi hình thái học của vật liệu từ dạng thanh (chiều dài khoảng  $500 \div 800$  nm, độ rộng khoảng  $50 \div 80$  nm) sang dạng khối chữ nhật (với chiều dài khoảng  $100 \div 200$  nm và chiều rộng khoảng  $10 \div 30$  nm) và cải thiện khả năng phát quang của chúng. Vật liệu nano  $TbPO_4 \cdot H_2O$  dạng khối hình chữ nhật có cấu trúc hexagonal, phát huỳnh quang tốt ở ánh sáng xanh ứng với các chuyển dời đặc trưng  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  và  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  của ion Tb(III). Với tính chất này, vật liệu nano phát quang dạng khối hình chữ nhật  $TbPO_4 \cdot H_2O$  tổng hợp được có khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là trong đánh dấu huỳnh quang y sinh.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ bởi đề tài mã số B2019-MDA-04, Bộ Giáo dục và Đào tạo. Các tác giả chân thành cảm ơn Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia về vật liệu và linh kiện điện tử, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện để thực hiện.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1]. K. L. Wong, G. L. Law, M. B. Murphy, P. A. Tanner, W. T. Wong, L. P. Kwan-Sing, and L. M. Hon-Wah, "Functionalized europium nanorods for in vitro imaging," *Inorganic Chemistry*, vol. 47, pp. 5190-5196, 2008.
- [2]. D. Giaume, M. Poggi, D. Casanova, G. Mialon, K. Lahlil, A. Alexandrou, T. Gacoin, and J. P. Boilot, "Organic functionalization of luminescent oxide nanophosphors toward their application as biological probes," *Langmuir*, vol. 24, pp. 11018-11026, 2008.
- [3]. H. T. Phuong, T. T. Huong, H. T. Khuyen, L. T. Vinh, D. T. Thao, N. T. Huong, P. T. Lien, and L. Q. Minh, "Synthesis and structural characterization of  $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}@silica-N=Folic$  acide nanophosphors for bioimaging," *Journal of Rare earth*, vol. 37, no. 11, pp. 1183-1187, 2019.
- [4]. Z. Wang, Z. Xu, X. Shi, X. Wang, Q. Zhu, and J. Guang Li, "Unprecedented rapid synthesis of  $REPO_4$  monospheres (RE=La-Lu lanthanide and Y) and investigation of multi-color photoluminescence," *Chemical Engineering Journal*, vol. 343, pp. 16-27, 2018.
- [5]. T. T. Do, N. M. Le, T. N. Vo, T. N. Nguyen, T. H. Tran, and T. K. H. Phung, "Cancer Stem Cell Target Labeling and Efficient Growth Inhibition of CD133 and PD-L1 Monoclonal Antibodies Double Conjugated with Luminescent Rare-Earth  $Tb^{3+}$  Nanorods," *Applied Sciences*, vol. 10, p. 1710, 2020.
- [6]. Y. Shi, Y. Wang, D. Wang, B. Liu, Y. Li, and L. Wei, "Synthesis of Hexagonal Prism (La, Ce, Tb)  $PO_4$  Phosphors by Precipitation Method," *Crystal Growth & Design*, vol. 12, pp. 1785-1791, 2012.
- [7]. J. Yang, G. Li, C. Peng, C. Li, C. Zhang, Y. Fan, Z. Xu, Z. Cheng, and J. Lin, "Homogeneous one-dimensional structured  $Tb(OH)_3:Eu^{3+}$  nanorods: Hydrothermal synthesis, energytransferandtunable luminescence properties," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, pp. 451-457, 2010.
- [8]. R. Yu, J. Bao, X. Yang, J. Z. Jinxia, D. J. Chen, and X. Xing, "Controlled synthesis of tetragonal terbium orthophosphate nanostructures through a solvothermal route," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 37, no. 2-5, pp. 145-151, 2011.
- [9]. J. Bao, R. Yu, J. Zhang, X. Yang, D. Wang, J. Deng, J. Chen, and X. Xing, "Controlled synthesis of terbium orthophosphate spindle-like hierarchical nanostructures with improved photoluminescence," *European Journal of Inorganic Chemistry*, no. 16, pp. 2388-2392, 2009.
- [10]. C. R. Patra, G. Alexandra, S. Patra, D. S. Jacob, A. Gedanken, A. Landau, and Y. Gofer, "Microwave approach for the synthesis of rhabdophane-type lanthanide orthophosphate (Ln=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd and Tb) nanorods under solvothermal conditions," *New Journal of Chemistry*, vol. 29, pp. 733-739, 2005.
- [11]. P. T. Lien, N. T. Huong, T. T. Huong, H. T. Khuyen, N. T. N Anh, N. D. Van, N. N. Tuan, V. X. Nghia, and L. Q. Minh, "Optimization of  $Tb^{3+}/Gd$  Molar Ratio for Rapid Detection of Naja Atra Cobra Venom by Immunoglobulin G-Conjugated  $GdPO_4 \cdot nH_2O:Tb^{3+}$  Nanorods," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2019, pp. 1-8, 2019.
- [12]. Y. Chen, X. W. Wei, K. L. Wu, and X. W. Liu, "A facile hydrothermal route to flower-like single crystalline  $EuPO_4 \cdot H_2O$ ," *Letters*, vol. 89, pp. 108-110, 2012.



- [13]. T. T. Huong, L. T. Vinh, T. K. Anh, H. T. Khuyen, H. T. Phuong, and L. Q. Minh, "Fabrication and Optical characterization of multimorphological nanostructured materials containing Eu(III) in phosphate matrices for biomedical application," *New Journal of Chemistry*, vol. 38, pp. 2114-2119, 2014.
- [14]. Q. M. Le, T. H. Tran, T. H. Nguyen, T. K. Hoang, T. B. Nguyen, K. T. Do, K. A. Tran, D. H. Nguyen, T. L. Le, T. Q. Nguyen, M. D. Dang, N. A. T. Nguyen, and V. M. Nguyen, "Development of a fluorescent label tool based on lanthanide nanophosphors for viral biomedical application," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 3, no. 3, pp. 035003-035013, 2012.
- [15]. T. T. Huong, T. K. Anh, H. T. Khuyen, L. D. Tuyen, D. X. Loc, T. N. Dat, V. D. Tu, L. T. Vinh, and L. Q. Minh, "Study on Optical properties of  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  ions contained Nanorods for Application in Biomedical Fluorescent Label," *Vietnam Journal of Science and Technology*, vol. 50, no. 1A, pp. 126-132, 2012.
- [16]. L. T. Vinh, H. T. Phuong, H. T. Khuyen, and T. T. Huong, "Optical characterization of Europium phosphate nanophosphors for biomedical application," *Journal of Military Science and Technology Research*, Special Issue CBES2, pp. 143-149, 2018.
- [17]. T. H. Tran, K. A. Tran, T. K. Hoang, T. H. Pham, and Q. M. Le, "Fabrication and properties of Terbium photphate nanorods," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 3, no. 1, pp. 1-4, 2012.
- [18]. S. Q. Yana, "Luminescence of  $BiPO_4:Tb^{3+}$  Nanowires by a Hydrothermal Process," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 30, pp. 591-594, 2015.
- [19]. D. Yue, W. Luo, W. Lu, R. Wang, C. Li, J. Chang, and Z. Wang, "A Facile Synthesis and Optical Properties of Bundle-Shaped  $TbPO_4 \cdot H_2O$  Nanorods," *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2013, pp. 1-5, 2013.
- [20]. L. Zhang, H. You, M. Yang, and Y. Song, "Facile one-pot synthesis and luminescence of hexagonal  $TbPO_4 \cdot nH_2O$  hollow spheres," *Materials Letters*, vol. 67, no. 1, pp. 256-258, 2012.