



Trường Đại học Quy Nhơn, 02 – 04/11/2019

Hội nghị VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU TOÀN QUỐC LẦN THỨ XI

TUYỂN TẬP BÁO CÁO
Quyển 2

HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU
TOÀN QUỐC LẦN THỨ XI

Quyển 2



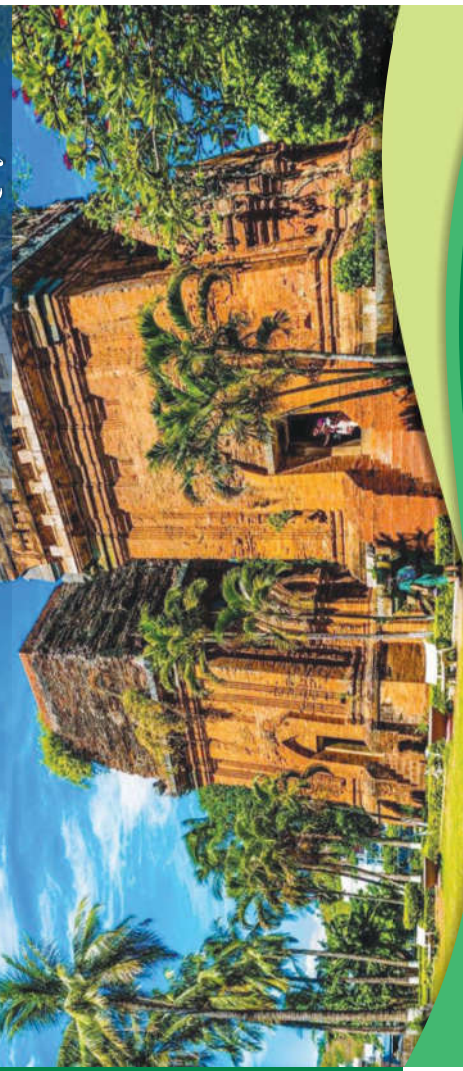
ISBN: 978-604-98-7506-9



Sách không bán



NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI



MỤC LỤC

ẢNH HƯỞNG CỦA ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA HẠT NANO FePd CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA SIÊU ÂM, Nguyễn Hoàng Lương, Nguyễn Thị Bích Ngọc, Trương Thành Trung, Lưu Mạnh Kiên, Phi Thị Hương, Chu Tiên Dũng Trần Thị Hồng, Nguyễn Hoàng Nam.....	1
CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA HẠT NANO TỪ $L1_0$ Fe ₆₃ Pd ₃ , Trương Thành Trung, Nguyễn Hoàng Nam, Phi Thị Hương, Chu Tiên Dũng, Nguyễn Hoàng Lương	5
NGHIÊN CỨU CHỨC NĂNG HÓA NHÓM COOH LÊN HẠT NANO Fe ₃ O ₄ NHẪM ỨNG DỤNG TÁCH CHIẾT TẾ BÀO TRONG MÁU, Phi Thị Hương, Lưu Mạnh Kiên, Trần Thị Vân Anh, Nguyễn Hoàng Nam.....	9
ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ DƯ La LÊN CẤU TRÚC TINH THỂ, TÍNH CHẤT TỪ VÀ TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN TRONG HỢP CHẤT La _x Fe _{1,05} Si _{1,95} , Vương Văn Hiệp, Đỗ Thị Kim Anh, Ngạc An Bang, Sái Công Doanh, Nguyễn Duy Thiện, Huỳnh Đăng Chính, Hoàng Nam Nhật	13
SPUTTERING SOFT MAGNETIC CORE THIN FILMS FOR MINIATURE PLANAR FLUXGATE MAGNETOMETERS, Luong Van Su, To Thanh Loan.....	18
CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT TỪ CỦA CÁC HẠT Y _{3-x} Ce _x Fe _{5-x} Mg _x O ₁₂ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL, Đào Thị Thủy Nguyệt, Vũ Thị Hoài Hương, Trần Thị Việt Nga, Nguyễn Phúc Dương	23
NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO LAI TRÊN NỀN GRAPHEN OXIT VÀ HẠT NANO TỪ Fe ₃ O ₄ , Bùi Thị Huệ, Nguyễn Thị Thu Thảo, Ngô Thị Huyền Ngân, Nguyễn Thị Lan	27
NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA HẠT NANOCOMPOSITE ZnFe ₂ O ₄ /ZnO, Đinh Khắc Huy, Tô Thanh Loan, Nguyễn Kim Thanh, Hoàng Mạnh Chung, Nguyễn Phúc Dương.....	32
ẢNH HƯỞNG CỦA LỚP ZnO LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA HỆ HẠT NANOCOMPOSITE CuFe ₂ O ₄ /ZnO, Tô Thanh Loan, Nguyễn Kim Thanh, Đinh Khắc Huy, Nguyễn Xuân Thấu	37
FABRICATION AND MAGNETIC PROPERTIES OF CoFe ₂ O ₄ /CoFe ₂ /SiO ₂ NANOPARTICLES, N. T. H. Thi, T. T. V. Nga, N. T. Lan, N. Q. Minh, N. K. Thanh.....	41
PROPERTIES OF AMORPHOUS Fe ₂ Co-Fe ₂ CoO ₄ AND Fe ₂ Co NANOMATERIALS WITH PVP COATING, Nghiem Phuong Thao, Tran Minh Thi, Nguyen Mau Lam, Le Thi Hong Hai, Pham Thi Thanh Nguyen Hai Yen	46
DỊCH CHUYỂN VÁCH DOMAIN TRONG DÂY NANO HỢP KIM Ni ₈₀ Fe ₂₀ , Hoàng Đức Quang, Cao Xuân Hữu, Nguyễn Hoài Thương Đào Vĩnh Ái, Tống Duy Hiển.....	51
TÍNH CHẤT TỐI HẠN CỦA VẬT LIỆU La _{0,7} Sr _{0,3} Mn _{1-x} M _x O ₃ (M = Co, Ni), Đinh Chí Linh, Nguyễn Thị Dung, Trần Đăng Thành.....	62
TÍNH CHẤT TỪ VÀ HIỆU ỨNG TỪ NHIỆT CỦA HỆ HỢP KIM NGUỘI NHANH Fe _{81-x} Cr _{x+4} B ₂ Nd ₃ Zr ₁₀ , Nguyễn Hải Yến, Nguyễn Hoàng Hà, Nguyễn Huy Ngọc, Phạm Thị Thanh, Nguyễn Huy Dân.....	68
NGHIÊN CỨU MỞ RỘNG VÙNG CHIẾT SUẤT ÂM SỬ DỤNG CẤU TRÚC LƯỚI ĐĨA ĐA LỚP DỰA TRÊN LAI HÓA PLASMON, Nguyễn Thị Hiền , Nguyễn Xuân Ca, Nguyễn Văn Khiển, Nguyễn Thanh Tùng, Vũ Đình Lâm.....	73

HẤP PHỤ XANH METHYLENE TỪ VẬT LIỆU TỔ HỢP NANO OXIT SẮT TỬ/Ag/THAN SINH HỌC, Nguyễn Thị Luyến, Trần Quang Huy, Nguyễn Xuân Ca.....	510
KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CHẤT MÀU METHYLENE BLUE CỦA VẬT LIỆU GRAPHENE HYDROGEL, Nguyễn Xuân Sáng, Trần Thị Mai Thy, Lưu Thị Lan Anh, Võ Quang Mai.....	516
ĐIỀU CHẾ TỔ HỢP ỐNG NANO TiO ₂ VÀ HẠT NANO Ag NHẪM CẢI THIẾN KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY METHYLENE BLUE, Nguyễn Xuân Sáng, Phạm Đông Nhân, Nguyễn Như Hùng, Võ Quang Mai.....	520
SỰ PHÁT QUANG CỦA DÂY NANO Si CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ẮN MÒN HÓA HỌC CÓ SỰ TRỢ GIÚP CỦA KIM LOẠI Ag – MACE, Ngô Ngọc Hà, Nguyễn Thị Ngọc Lâm, Lê Thành Công, Nguyễn Trường Giang, Nguyễn Đức Dũng	524
TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU MỘT SỐ ĐẶC TRƯNG QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP CHỨA PHỨC CHẤT Eu(III), Hoàng Thị Khuyên, Bùi Minh Thắng Phạm Thị Liên, Nguyễn Thanh Hương, Nguyễn Đức Văn, Trần Thu Hương, Nguyễn Thị Ánh Hương, Lê Quốc Minh.....	529
TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT ĐẶC TÍNH CỦA VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP Fe ₃ O ₄ -TiO ₂ -Ag, Mai Quân Đoàn, Hoàng Văn Tuấn, Vũ Ngọc Phan, Lê Anh Tuấn	534
NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG KHÁNG KHUẨN CỦA VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP ĐA CHỨC NĂNG CoFe ₂ O ₄ -GO-Ag, Mai Mai, Lê Thị Tâm, Trần Quang Huy, Chu Xuân Quang, Hoàng Văn Tuấn, Lê Anh Tuấn	538
TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO LAI HÓA Ag@GO DƯỚI TÁC DỤNG CỦA TIA TỬ NGOẠI, Phùng Nhật Minh, Ngô Xuân Đình, Hoàng Văn Tuấn, Lê Anh Tuấn	543
NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO PHÁT QUANG CHUYỂN ĐỔI NGƯỢC NaYF ₄ :Yb ³⁺ , Er ³⁺ @NaYF ₄ ỨNG DỤNG CHO Y SINH, Hà Thị Phương, Trần Thu Hương, Lê Thị Vinh, Hoàng Thị Khuyên, Lê Đắc Tuyên, Lê Quốc Minh.....	548
ẢNH HƯỞNG CỦA TỈ LỆ Si/Ge LÊN TỐC ĐỘ TÁI HỢP CỦA CÁC HẠT TẢI ĐIỆN TRONG TINH THỂ NANO SiGe, Ngô Ngọc Hà, Nguyễn Đức Dũng.....	553
CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA ĐƠN TINH THỂ SnSe KHẢO SÁT TRONG VÙNG NHIỆT ĐỘ THẤP, Đinh Thị Mỹ Hào, Phạm Kim Ngọc, Nguyễn Hữu Tuấn, Raja Das, Dương Anh Tuấn	557
CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT NHẠY KHÍ CỦA VẬT LIỆU ỐNG NANO α -Fe ₂ O ₃ THUẦN VÀ KHI BIẾN TÍNH BỀ MẶT BẰNG Ni ²⁺ , Đặng Đức Nhật, Vũ Thành Đồng, Lê Thị Chinh, Vũ Xuân Hiền, Đặng Đức Vượng, Nguyễn Đức Chiến	561
TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU BaMgAl _{10-2x} O ₁₇ :(xMn ⁴⁺ , xMg ²⁺) CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP NỒ, N. T. Huyền, T. T. K. Nguyệt, D. T. Tùng, N. Tư, Đ. Q. Trung, N. V. Quang, T.T.T. Nga, T. T. Đức, P. T. Huy	564
ƯU THẾ ỨNG DỤNG CỦA VẬT LIỆU BaMgAl _{10-2x} O ₁₇ :x(Mn ⁴⁺ , Mg ²⁺) CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL CITRATE CHO WLED, T. T. K. Nguyệt, Đ. Q. Trung, N. T. Huyền, T. T. Đức, P. T. Huy	569
NGHIÊN CỨU SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ TỔNG HỢP ĐẾN TÍNH CHẤT QUANG CỦA HẠT NANO ZnO PHA TẬP Ga (GZO), Huỳnh Thị Bích Hào, Nguyễn Thị Thu Hiền, Hoàng Văn Hoàn Ngô Văn Chính Chu Đức Thành Nguyễn Duy Cường	574
NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA THÀNH PHẦN VÀ ĐỘ ẨM LÊN CẢM BIẾN NHẠY KHÍ DỰA TRÊN VẬT LIỆU TỔ HỢP CNT/WO ₃ , Dương Vũ Trường, Nguyễn Công Tú, Lưu Thị Lan Anh, Nguyễn Đức Chiến, Lương Hữu Bắc, Nguyễn Hữu Lâm	578

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO PHÁT QUANG CHUYỂN ĐỔI NGƯỢC $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+} @ \text{NaYF}_4$ ỨNG DỤNG CHO Y SINH

Hà Thị Phương^{1,2,3}, Trần Thu Hương^{1,2*}, Lê Thị Vinh⁴,
Hoàng Thị Khuyên^{1,2}, Lê Đắc Tuyên⁵ và Lê Quốc Minh^{1,2,6}

¹ Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam, số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

² Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam, số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

³ Bộ môn Hóa học, Trường Đại học Y Hà Nội, số 1 Tôn Thất Tùng, Hà Nội.

⁴ Bộ môn Hóa học, Trường Đại học Mỏ địa chất, 18 Phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội.

⁵ Bộ môn Vật lý, Trường Đại học Mỏ địa chất, 18 Phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội.

⁶ Trường Đại học Duy Tân, K7/25 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam.

*Email: tthuongsims@gmail.com

Tóm tắt:

Gần đây, việc sử dụng vật liệu nano phát quang tạo công cụ đánh dấu huỳnh quang (fluorescent labelling) nhằm ứng dụng trong y sinh học đạt hiệu quả cao và đang được quan tâm nghiên cứu. Trong các loại vật liệu nano phát quang, vật liệu nano phát quang chứa đất hiếm, đặc biệt, là loại vật liệu nano $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ rất có tiềm năng do chúng có cường độ phát quang ổn định, bền và dễ tương thích sinh học. Ngoài ra chúng còn có hiệu ứng phát quang chuyển đổi ngược, trong đó ánh sáng vùng hồng ngoại gần kích thích ít bị các mô hấp thụ nên có thể xuyên sâu vào cơ thể tạo điều kiện cho chẩn đoán và chữa trị bệnh nan y đặc biệt là ung thư rất hiệu quả. Trong bài báo này chúng tôi trình bày một số kết quả về nghiên cứu tính chất quang của vật liệu nano $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ bằng phương pháp thủy nhiệt, sau đó vật liệu này được bọc lớp NaYF_4 . Cấu trúc, hình thái học của các vật liệu nano được xác định bằng các phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X, FESEM. Tính chất quang của vật liệu được khảo sát thông qua phổ huỳnh quang. Các kết quả bước đầu cho thấy vật liệu $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+} @ \text{NaYF}_4$ có dạng thanh với chiều dài khoảng 200-600 nm, đường kính khoảng 100 đến 200 nm, có hiệu ứng phát quang chuyển đổi ngược có thể ứng dụng làm tác nhân đánh dấu huỳnh quang nhận dạng tế bào.

Từ khóa: Phát quang chuyển đổi ngược, $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, phương pháp thủy nhiệt.

GIỚI THIỆU

Vật liệu nano phát quang chứa đất hiếm trở ngày càng được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu, đặc biệt vật liệu nano chứa ion đất hiếm phát quang chuyển đổi ngược [1-5]. Khi kích thích vật liệu này bằng ánh sáng hồng ngoại sẽ thu được phát xạ trong vùng khả kiến nên chúng đã trở thành một trong những đối tượng nghiên cứu mới và được công nhận trong nhiều lĩnh vực từ chăm sóc sức khỏe đến an ninh, năng lượng [6,7].

Với ứng dụng chăm sóc sức khỏe, các vật liệu nano phát quang chuyển đổi ngược có hai ưu thế cơ bản so với vật liệu phát quang thông thường. Trước hết, việc dùng nguồn kích thích hồng ngoại giúp giảm thiểu tối đa khả năng tự phát quang của đối tượng và nâng cao độ tương phản của các vi hình ảnh. Hơn nữa, ánh sáng hồng ngoại thân thiện với cơ thể người, không gây biến đổi tế bào, có thể xuyên được vài milimet

vào mô người nên sẽ tác dụng sâu hơn vào vùng tổn thương.

Ở Việt Nam, tuy chỉ mới tiếp cận với công nghệ nano nhưng cũng đã có những bước chuyên quan trọng, tạo ra sức hút mới đối với các nhà khoa học. Một số nhóm nghiên cứu cũng đã tập trung nghiên cứu hệ vật liệu phát quang chuyển đổi ngược $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ và có một số kết quả nghiên cứu ứng dụng trong ngành năng lượng [8,9]. Sự kết hợp của công nghệ nano và sinh học cho phép ứng dụng các vật liệu huỳnh quang kích thước nano vào mục đích dò tìm, phát hiện các phân tử sinh học ứng dụng trong các bộ cảm biến và ảnh y sinh. Tuy nhiên để ứng dụng vật liệu này trong y sinh cần phải tăng cường cường độ phát quang của vật liệu.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày một số kết quả về nghiên cứu tính chất quang của vật liệu nano $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ được bọc NaYF_4 nhằm tăng cường tính chất quang của vật liệu. Vật liệu có dạng thanh dài khoảng 200 đến 600 nm,

đường kính khoảng 100 đến 200 nm có khả năng phát quang cao. Cấu trúc, hình thái học của các thanh nano được xác định bằng các phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X, FESEM, tương ứng. Tính chất quang được khảo sát thông qua phép đo phổ huỳnh quang. Các kết quả bước đầu cho thấy vật liệu $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ @ NaYF_4 phát quang mạnh có triển vọng ứng dụng trong y sinh.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Vật liệu nano phát quang chuyển đổi ngược $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Để tổng hợp các vật liệu nano này chúng tôi sử dụng các hóa chất tinh khiết như: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99,9%) $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99,9%), $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99,9%), NH_4F (Merk, 99,9%), polyethylene glycol PEG 20000, ethylene glycol EG, Ethanol (Merk), nước khử ion.

Phương pháp chuẩn bị mẫu

Tổng hợp vật liệu nano $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ như sau:

Trước tiên, pha hỗn hợp dung dịch gồm các tiền chất đất hiếm: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05M, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,05M, và $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,0025M với tỉ lệ mol $\text{Y}^{3+}: \text{Yb}^{3+}: \text{Er}^{3+}$ là: 79,5:20:0,5. Khuấy đều trong 15 phút thu được dung dịch A. Cho từ từ dung dịch NaOH và ethanol vào dung dịch A và tiếp tục khuấy 120 phút thu được dung dịch B.

Nhỏ từ từ dung dịch NaF 0,75M vào dung dịch B được dung dịch C. Cho từ từ dung dịch NaOH và polyethylene glycol – PEG 20 000 vào dung dịch A Dung dịch C sau khi khuấy 120 phút được cho vào bình autoclave ở 180°C - 200°C trong 10-24 giờ. Sản phẩm thu được đem li tâm, lọc rửa nhiều lần bằng nước khử ion, sấy ở 70°C trong 10-60 giờ.

Bọc vật liệu chuyển đổi ngược: ($\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) bằng NaYF_4

Quá trình bọc vật liệu $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ bằng NaYF_4 như sau:

* Chuẩn bị 3 dung dịch:

- Dung dịch 1: Cho 3 ml NaOH 0,375M cùng với 12 ml H_2O thực hiện khuấy từ 10 phút.

- Dung dịch 2: Cho 17,5 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ cùng với 1 ml EG và 11,85 ml Y^{3+} , sau đó khuấy từ trong 30 phút.

- Dung dịch 3: Cho 5 mg $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phân tán trong 5 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, lắc 10 phút.

Sau khi pha được 3 dung dịch trên, vật liệu $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ được bọc NaYF_4 như sau:

- Cho dung dịch 1 vào dung dịch 2, khuấy từ 10 phút được dung dịch A.

- Nhỏ từ từ dung dịch 3 vào dung dịch A, khuấy từ tiếp 30 phút được dung dịch B.

- Nhỏ từ từ 12 ml NaF vào dung dịch B, khuấy từ 30 phút được dung dịch C.

- Tăng nhiệt độ dung dịch C lên 100°C và tiếp tục khuấy từ trong 3 giờ-5 giờ thu được dung dịch D.

- Để nguội dung dịch D về nhiệt độ phòng rồi đem rửa và ly tâm. Sản phẩm thu được đem sấy ở 60°C trong 24 giờ thu được sản phẩm dạng bột.

Phương pháp nghiên cứu

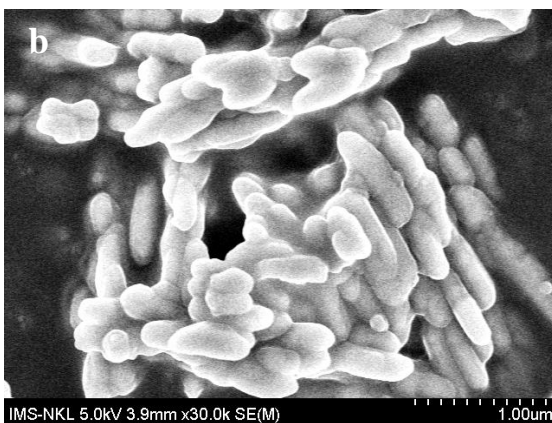
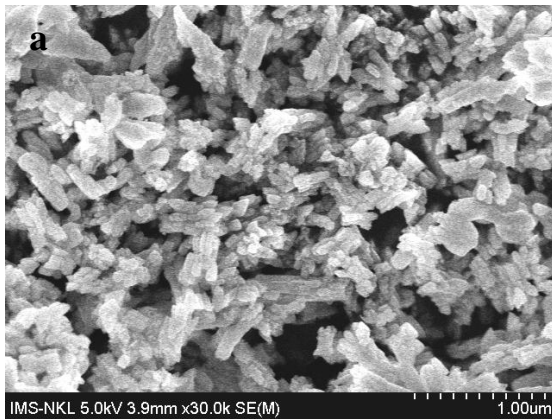
Hình thái học của vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử phát trường (FESEM, Hitachi - field emission scanning electron microscopy). Cấu trúc của vật liệu được xác định trên hệ đo nhiễu xạ tia X (Siemens D5000 với $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ trong khoảng $10^\circ \leq \theta \leq 80^\circ$). Phổ huỳnh quang của vật liệu được đo trên hệ đo phổ kế phân giải cao -Model: IHR 550 với bước sóng kích thích 980 nm thuộc Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình thái học của vật liệu

Hình thái học của các mẫu được quan sát trên kính hiển vi điện tử phát trường. Hình 1 trình bày ảnh FESEM của mẫu $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ và $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ @ NaYF_4 được ủ ở 190°C , 24 giờ. Kết quả ảnh FESEM cho thấy, đối với mẫu $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (Hình 1a) vật liệu có hình dạng thanh với chiều dài khoảng 100 nm-500 nm, đường kính khoảng 100 đến 150 nm và không bị kết dính. Với sự có mặt của NaYF_4 , (Hình 1b) vật liệu vẫn có dạng thanh với kích thước lớn hơn với chiều dài khoảng 200 nm-600 nm, đường kính khoảng 100 đến 200 nm. Điều đó chứng tỏ sự có mặt của lớp bọc NaYF_4 làm tăng kích thước vật liệu khoảng 50 nm - 100 nm và không làm thay đổi hình thái học của vật liệu. Kết quả chụp FESEM cho thấy, các vật liệu $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ sau khi bọc lớp NaYF_4 đều có

dạng thanh và có chiều dài khoảng 200 nm-600 nm, đường kính khoảng 100 đến 200 nm.



Hình 1: Ảnh FESEM của mẫu NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ (1a) và NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ @ NaYF₄ (1b) được ủ ở 190°C, 24 giờ.

Cấu trúc của vật liệu

Phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X.

Hình 2 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ được ủ ở 190°C, 24 giờ. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc 2θ: 17,1°; 29,9°; 30,8°; 34,7°; 43,5°; 46,5°; 53,2°; 55,3°; 62,3°; 71,03° và 86,7°. Đối chiếu với thẻ chuẩn JCPDS số 28-1192 của tinh thể β-NaYF₄ (hexagonal) trong thư viện ICDD cho thấy, vị trí các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với thẻ chuẩn và tương ứng với các họ mặt phẳng mạng (hkl): (100), (101), (200), (201), (210), (300), (211), (102), (220), (311), (321). Do đó, vật liệu NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ có cấu trúc pha hexagonal β-NaYF₄. Kiểu mạng hexagonal β-NaYF₄ với các hằng số mạng $a = 5,960 \text{ \AA}$, $c = 3,510 \text{ \AA}$ và $V = 107,98 \text{ \AA}^3$. Ngoài các đỉnh nhiễu xạ của pha β-NaYF₄ không quan sát thấy các đỉnh lạ ở giản đồ XRD của mẫu. Các đỉnh nhiễu xạ sắc nét trong

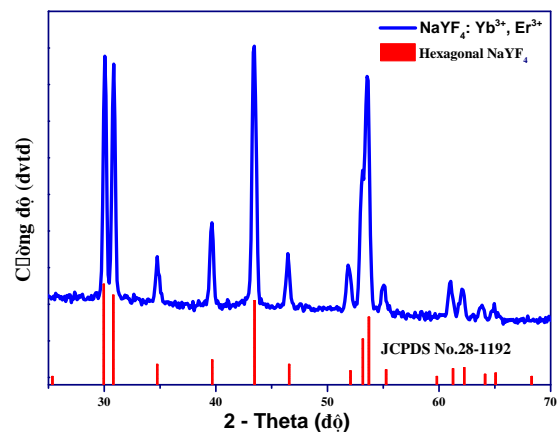
giản đồ cho thấy các mẫu đã được kết tinh. Mặt khác, hằng số mạng tinh thể và thể tích ô mạng của mẫu vật liệu NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt được tính toán bằng phần mềm Celref.

Bảng 1: Các đặc trưng cấu trúc mạng tinh thể β-NaYF₄ của vật liệu NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt.

Mẫu	NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	JCPDS 28-1192
a (Å)	5,968	5,960
c (Å)	3,517	3,510
V (Å ³)	108,499	107,980

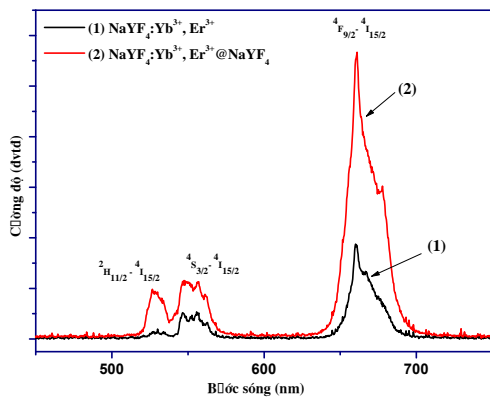
Bảng 1 trình bày kết quả tính toán hằng số mạng tinh thể a và thể tích ô mạng V của mẫu vật liệu NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ có cấu trúc β-NaYF₄ bằng phần mềm Celref từ giản đồ XRD (Hình 2). Kết quả cho thấy, hằng số mạng tinh thể a và thể tích ô mạng V của vật liệu NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ trên có giá trị gần với giá trị trong thẻ chuẩn JCPDS 28-1192.

Như vậy, kết quả trên giản đồ XRD của mẫu NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ phù hợp với kết quả trên thẻ chuẩn JCPDS số 00-028-1192. Ngoài các đỉnh nhiễu xạ của pha β-NaYF₄ trên giản đồ XDR của mẫu không quan sát thấy đỉnh lạ. Điều này cho thấy, các mẫu được kết tinh và tinh khiết.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ được ủ ở 190°C, 24 giờ.

Kết quả đo phổ huỳnh quang

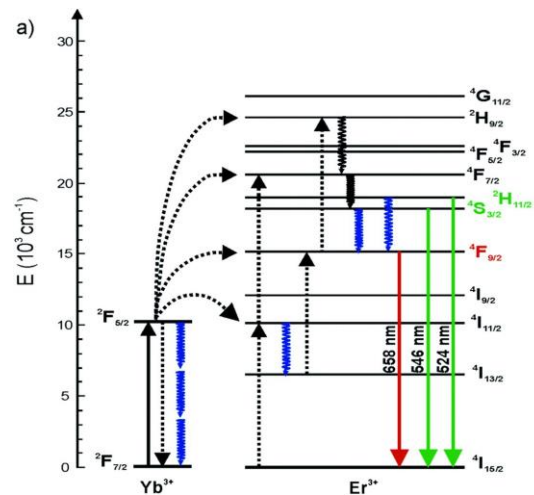


Hình 3: Phổ huỳnh quang của vật liệu NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ trước và sau khi bọc vỏ: NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ (1) và NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ @NaYF₄ (2) được ủ ở 190°C, 24 giờ tại λ_{ex} = 980 nm.

Yêu cầu của vật liệu dùng để ứng dụng trong đánh dấu huỳnh quang y sinh là vật liệu phải phát quang có kích thước nano. 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 NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ trước và sau khi bọc vỏ: NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ (1) và NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ @NaYF₄ (2) được ủ ở 190°C, 24 giờ được thể hiện trên Hình 3. Kết quả phổ huỳnh quang cho thấy, khi kích thích tại λ_{ex} = 980 nm, các mẫu đều phát xạ bước sóng từ 510 – 570 nm và 630 - 680 nm ứng với các chuyển dời ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} (đỉnh 520 nm); ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} (đỉnh 550 nm) và ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} (đỉnh 650 nm) đặc trưng của ion Er³⁺. Các vật liệu đều phát quang đỏ khi kích thích tại bước sóng 980 nm. Đối với vật liệu bọc, cường độ phát quang cao hơn vật liệu chưa bọc gấp 2 lần.

Quá trình phát quang chuyển đổi ngược của vật liệu NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ trong đó Yb³⁺ là yếu tố tăng nhạy (sensitizer), Er³⁺ là yếu tố kích hoạt (activator) được thể hiện trên Hình 4 [10] và được mô tả như sau: Sau khi hấp thụ năng lượng kích thích vùng hồng ngoại, ion Yb³⁺ sẽ chuyển từ trạng thái cơ bản ²F_{7/2} lên trạng thái ²F_{5/2} và truyền năng lượng cho ion Er³⁺ ở mức ⁴I_{11/2}. Ở mức ⁴I_{11/2}, ion Er³⁺ đồng thời hấp thụ hai loại năng lượng (của chính nguồn bơm và của ion Yb³⁺) và chuyển lên mức ⁴F_{7/2}, sau đó hồi phục không phát xạ và hồi phục phát xạ về các mức năng lượng thấp hơn (giống trường hợp của Er³⁺). Quá trình truyền năng lượng từ Yb³⁺ (trạng thái ²F_{5/2}) về Er³⁺ (trạng thái ⁴I_{11/2}) phụ thuộc vào nồng độ ion donor (Yb³⁺) và ion acceptor (Er³⁺). Thực nghiệm cho thấy, khi tăng nồng độ donor

thì tỉ số cường độ phát xạ vùng màu xanh lá cây/màu đỏ sẽ giảm và điều này cũng phù hợp với một số nghiên cứu đã được công bố [11-14]. Sau khi hồi phục không phát xạ về mức ⁴I_{9/2}, điện tử có thể tiếp tục hấp thụ năng lượng kích thích và chuyển lên mức ⁴G_{11/2} mới hồi phục không phát xạ về các mức có năng lượng thấp hơn và cuối cùng là phát xạ từ các mức ²H_{9/2}, ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} và ⁴F_{9/2} về mức cơ bản ⁴I_{15/2}. Như vậy có thể thấy, từ các kết quả thu được mẫu NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ với tỉ lệ mol Y³⁺: Yb³⁺: Er³⁺ là : 79,5:20:0,5 có phát xạ vùng màu đỏ.



Hình 4. Sơ đồ năng lượng và các quá trình bức xạ, không bức xạ của vật liệu pha tạp Yb³⁺, Er³⁺.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tổng hợp thành công tổng hợp vật liệu phát quang chuyển đổi ngược NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ sử dụng phương pháp thủy nhiệt. Đã tiến hành bọc vật liệu NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ bằng NaYF₄. Vật liệu nano NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ @NaYF₄ có dạng thanh với chiều dài khoảng 200-600 nm, đường kính khoảng 100 đến 200 nm. Vật liệu có cấu trúc pha hexagonal β -NaYF₄. Các vật liệu nano không bọc và bọc NaYF₄ đều có hiệu ứng phát quang chuyển đổi ngược vùng màu đỏ. Sau khi bọc NaYF₄ cường độ huỳnh quang tăng lên gấp 2 lần. Sản phẩm vật liệu nano NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ @NaYF₄ sau khi bọc NaYF₄ đã làm tăng khả năng phát quang chuyển đổi ngược của vật liệu tạo tiền đề ứng dụng trong y sinh.

Lời cảm ơn

Công trình này được hỗ trợ kinh phí nghiên cứu từ Đề tài mã số 103.03-2017.66 thuộc Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED). Ngoài ra, các tác giả xin chân

thành cảm ơn sự hỗ trợ của Phòng thí nghiệm Quang Hoá Điện tử, Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia về Vật liệu và linh kiện điện tử, Viện Khoa học Vật liệu đã tạo điều kiện tốt để thực hiện công trình này.

Tài liệu tham khảo

1. W. Zheng, P. Huang, D. Tu, E. Ma, H. Zhuab, and X. Chen, *Chem. Soc. Rev*, 44, pp. 1379-1415 (2015).
2. P. Du, L. Luo, and J.S. Yu, *RSC Adv*, 6, pp. 94539-94546 (2016).
3. J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, and F. Li, *Chem. Rev*, 115, pp. 395-465 (2015).
4. D. Vennerberg and Z. Lin, *Sci. Advan. Mater*, 3, pp. 26-40 (2011).
5. A.B. Chinen, C.M. Guan, J.R. Ferrer, S.N. Barnaby, T.J. Merkel, and C.A. Mirkin, *Nanoparticle Probes for the Detection of Cancer Biomarkers, Cells, and Tissues by Fluorescence*. *Chem Rev*, 115(19), pp. 10530-10574 (2015).
6. G. Chen, H. Ågren, T.Y. Ohulchanskyya, and P.N. Prasad, *Chem. Soc. Rev*, 44, pp. 1680-1713 (2015).
7. Y. Ma, M. Chen, M. Li, *Materials Letters* 139, 22–25 (2015).
8. K. Giang, L. Marciniak, D. Hreniak, T. K. Anh, and L. Q. Minh, *Journal of Electronic Materials*, 45(10), 4790-4795 (2016).
9. N. Vu, L. Q. Duong, N. D. Van, and T. K. Anh, *Proceedings of IWNA 2011*, November 10-12, 2011, Vung Tau, Vietnam. NMD-P184, pp 804-806 (2011).
10. R. Arppe, I. Hyppänen, N. Perälä, R. Peltomaa, M. Kaiser, C. Würth, S. Christ, U.R. Genger, M. Schäferlinga, and T. Soukkaa, *Nanoscale*, 7, pp. 11746-11757 (2015).
11. M.V. DaCosta, S. Doughan, Y. Han, and U.J. Krull, *Anal. Chim. Acta*, 832, pp. 1-33 (2014).
12. X. Wang, T. Xu, Y. Bua, and X. Yan, *RSC Adv*, 6, pp. 22845-22851 2016.
13. C. Homann, L. Krukewitt, F. Frenzel, B. Grauel, C. Würth, U. Resch-Genger, and M. Haase, *Angewandte Chemie International Edition*, 57(28), pp. 8765-8769 (2018).
14. L. T. K. Giang, T. K. Anh, N. T. Binh, L. Q. Minh, *IWAMSN2010 - Hanoi, Vietnam*, pp. 101 (2010).