**TRANG THÔNG TIN LUẬN ÁN**

Tên đề tài luận án: Chế tạo và khảo sát tính chất quang phát quang của vật liệu SiO2-SnO2: Er3+/Yb3+ và NaYF4: Er3+/Yb3+

Ngành: Quang Học

Mã số ngành: 62440109

Họ tên nghiên cứu sinh: Cao Thị Mỹ Dung

Khóa đào tạo: 2016

Người hướng dẫn khoa học: (ghi rõ học hàm, học vị, họ và tên CBHD):

PGS.TS. Trần Thị Thanh Vân

TS. Nguyễn Thái Ngọc Uyên

Cơ sở đào tạo: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG.HCM

**1. TÓM TẮT NỘI DUNG LUẬN ÁN**:

Luận án chế tạo vật liệu quang phát quang dựa trên ion đất hiếm và khảo sát sự ảnh hưởng của các thông số chế tạo lên tính chất quang phát quang của vật liệu. Các cơ chế quang phát quang của vật liệu được lý giải trong nội dung luận án dựa trên các phép đo có độ tin cậy cao. Vật liệu cho phát quang cường độ cao trong vùng khả kiến và hồng ngoại phù hợp với ứng dụng trong lĩnh vực quang điện tử, in bảo mật và đánh dấu y sinh. Để làm rõ vai trò của các vật liệu nền khác nhau lên tính chất quang phát quang của ion đất hiếm, hai nhóm vật liệu nền là oxit gốm thủy tinh SiO2-SnO2 và flourite NaYF4 đồng pha tạp ion đất hiếm Erbium (Er3+) và Ytterbium (Yb3+) đã được khảo sát.

Vật liệu gốm thủy tinh SiO2-SnO2 chế tạo bằng phương pháp sol-gel, với nhiệt độ nung 900°C trong 5 giờ, có độ truyền qua 65% trong vùng khả kiến. Vật liệu có cấu trúc tinh thể rutile với hằng số mạng a, c trung bình 0,47 nm và 0,32 nm. Các hạt nano tinh thể SnO2 kích thước 5 nm phân bố đồng nhất trong nền SiO2 vô định hình, do đó nồng độ ion đất hiếm pha tạp vào chất nền với lượng lớn (1% mol Er3+, 2% mol Yb3+) vẫn không xảy ra hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ. Các phép phân tích phổ FT-IR, Raman và XPS xác nhận các liên kết đặc trưng của chất nền SiO2-SnO2 và các liên kết của chất pha tạp Er3+, Yb3+ trong nền. Dưới bức xạ kích thích phù hợp, vật liệu thể hiện các vùng phát quang đặc trưng của ion Er3+ tương ứng vùng khả kiến (xanh lục 520÷560 nm; đỏ 630÷680 nm) và hồng ngoại (1350 nm). Cơ chế phát quang chuyển đổi thuận DC được ghi nhận với hai bước sóng kích thích gián tiếp: kích thích ion Sn4+ (350 nm) cho phát quang vùng khả kiến, hồng ngoại và kích thích ion Yb3+ (980 nm) cho phát quang vùng hồng ngoại. Với kích thích gián tiếp 350 nm, thời gian sống trung bình của bức xạ 1550 nm là 557 μs so với kích thích trực tiếp 488 nm là 63,4 μs. Cơ chế phát quang chuyển đổi ngược UC được xác nhận thông qua quá trình kích thích gián tiếp Yb3+ (980 nm) cho phát quang vùng khả kiến. Kết quả tính toán từ phổ quang phát quang theo công suất xác nhận quá trình hấp thu hai photon với giá trị n là 1,63 và 1,62 tương ứng phát xạ màu xanh lục và đỏ.

Bằng phương pháp chế tạo thủy nhiệt ở nhiệt độ 180°C trong 24 giờ với tỉ lệ YS:OA là 1:24, vật liệu NaYF4 có cấu trúc lục giác với hằng số mạng tinh thể a = 0,59 nm, c = 0,35 nm và kích thước hạt < 60 nm. Ảnh hưởng của nồng độ tạp chất lên cấu trúc không đáng kể với tỉ lệ Er3+ thay đổi 1÷3% mol và Yb3+ thay đổi 5÷25% mol. Sự có mặt của tâm nhạy quang Yb3+ làm tăng tỉ lệ tích phân cường độ phát quang Iđỏ/xanh lục lên 85 lần với nồng độ pha tạp 25% mol so với mẫu không có Yb3+. Tuy nhiên, hiện tượng dập tắt phát quang đã giới hạn nồng độ tâm phát quang Er3+ chỉ đến 1% mol. Cơ chế phát quang chuyển đổi ngược của vật liệu được xác nhận với n = 1,81 và 1,72 tương ứng phát quang đỏ và xanh lục.

Phổ quang phát quang cho thấy các ion Er3+ đóng vai trò là tâm phát quang trong vật liệu SiO2-SnO2:Er, Yb và NaYF4:Er, Yb. Phát quang của vật liệu là kết quả của quá trình kích thích gián tiếp và trực tiếp Er3+. Sự truyền năng lượng hiệu quả giữa Sn4+ - Er3+, Sn4+ - Yb3+ và Yb3+ - Er3+ dẫn đến cường độ phát quang trong vùng khả kiến và hồng ngoại của Er3+ được tăng cường một cách đáng kể. Tương quan giữa chất nền khác nhau lên tính chất phát quang của vật liệu được luận giải từ các kết quả phân tích phổ PL, PLE và phổ PL theo công suất. Kết quả xác nhận cơ chế phát quang chuyển đổi thuận (hấp thu một photon) và chuyển đổi ngược (hấp thu hai photon) của vật liệu pha tạp ion đất hiếm không phụ thuộc chất nền với vị trí các đỉnh phát quang đặc trưng và dạng phổ không thay đổi. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với lý thuyết về cấu hình electron của ion đất hiếm. Ngoài ra, các kết quả cho thấy chất nền chỉ ảnh hưởng đến cường độ phát quang của vật liệu.

**2. NHỮNG KẾT QUẢ MỚI CỦA LUẬN ÁN**:

- Quy trình chế tạo vật liệu gốm thủy tinh trong suốt dạng khối SiO2-SnO2 pha tạp ion đất hiếm Er, Yb bằng phương pháp sol-gel và quy trình chế tạo vật liệu bột NaYF4 pha tạp Er, Yb bằng phương pháp thủy nhiệt đã được hoàn thiện. Với quy trình đó cấu trúc tinh thể, hình thái và tính chất quang của vật liệu có thể được điều khiển bằng cách thay đổi các thông số chế tạo như nhiệt độ thủy nhiệt và nồng độ ion đất hiếm pha tạp.

- Xác nhận sự có mặt của các ion đất hiếm Er3+, Yb3+ phân tán đồng nhất trong vật liệu nền cũng như sự tồn tại của chúng ở vị trí xen kẽ hoặc thay thế thông qua các phép đo huỳnh quang tia X (XPS), tán sắc năng lượng tia X (EDX), phát quang (PL, PLE).

- Phổ quang phát quang (PL) cho thấy các ion Er3+ đóng vai trò là tâm phát quang trong vật liệu SiO2-SnO2: Er, Yb và NaYF4: Er, Yb. Phát quang của Er3+ là kết quả của quá trình kích thích gián tiếp và trực tiếp Er3+. Sự truyền năng lượng hiệu quả giữa Sn4+ - Er3+, Sn4+ - Yb3+ và Yb3+ - Er3+ dẫn đến cường độ phát quang trong vùng khả kiến và hồng ngoại của Er3+ được tăng cường một cách đáng kể.

- Ảnh hưởng của vật liệu nền gốm thủy tinh SiO2-SnO2 và tinh thể NaYF4 lên tính chất phát quang của Er3+ đã được luận giải từ các kết quả phân tích phổ quang phát quang (PL), phổ kích thích phát quang (PLE) và phổ phát quang theo công suất. Kết quả chứng minh rằng cơ chế phát quang, dạng phổ của ion đất hiếm không phụ thuộc vào vật liệu nền và vật liệu nền chỉ ảnh hưởng đến cường độ phát quang của Er3+.

**3.** **CÁC ỨNG DỤNG/ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG TRONG THỰC TIỄN HAY NHỮNG VẤN ĐỀ CÒN BỎ NGỎ CẦN TIẾP TỤC NGHIÊN CỨU**

Vật liệu SiO2-SnO2: Er, Yb trong suốt trong vùng khả kiến và cho phát quang mạnh trong vùng hồng ngoại với bức xạ 1535 nm do đó phù hợp với ứng dụng trong lĩnh vực quang điện tử. Vật liệu này có thể được sử dụng để chế tạo sợi quang với hệ ống dẫn sóng phẳng 70SiO2–SnO2:0,5Er3+ với khả năng giam giữ ánh sáng cao và tổn hao truyền tải thấp (0,6 ± 0,2 dB/cm ở 1542 nm).

Vật liệu NaYF4: Er, Yb với ưu điểm nổi bật là phát quang màu xanh lục với cường độ rất mạnh. Vật liệu này cũng đã được nhóm nghiên cứu sử dụng để chế tạo mực in phát quang cho phương pháp in lụa, từ đó làm cơ sở để thử nghiệm các phương pháp in khác như in phun hoặc in 3D. Vật liệu còn cho thấy có thể chức năng hóa các nhóm chức cacboxyl (-COOH), silanol (-SiOH) hoặc amin (-NH2). Nhóm nghiên cứu đã thành công gắn nhóm cacboxyl và amin trên bề mặt hạt. Bước tiếp theo sẽ sử dụng các hạt nano phát quang sau khi được chức năng hóa để đánh dấu tế bào và phát triển các cảm biến quang học.

|  |  |
| --- | --- |
| **TẬP THỂ CÁN BỘ HƯỚNG DẪN**  PGS.TS. Trần Thị Thanh Vân  TS. Nguyễn Thái Ngọc Uyên | **NGHIÊN CỨU SINH**  Cao Thị Mỹ Dung |

**XÁC NHẬN CỦA CƠ SỞ ĐÀO TẠO**

**HIỆU TRƯỞNG**

**THESIS INFORMATION**

Thesis title: Synthesis and investigation of photoluminescent properties of SiO2-SnO2: Er3+/Yb3+ and NaYF4: Er3+/Yb3+

Speciality: Optics

Code: 62440109

Name of PhD Student: Cao Thi My Dung

Academic year: 2006

Supervisor: Associate Professor Trần Thị Thanh Vân

Doctor Nguyễn Thái Ngọc Uyên

At: VNUHCM - University of Science

**1. SUMMARY**:

The thesis has synthesized luminescent materials co-doped with rare earth ions (REs) and investigated the effects of synthesis parameters on the photoluminescent properties of the materials. The luminescent mechanism of the materials is explained based on highly reliable measurements. These materials exhibit high intensity luminescence in the visible and infrared regions suitable for applications in the fields of optoelectronics, security printing and biomedical imaging. To confirm the role of the host materials on the luminescent properties of REs, the host materials SiO2-SnO2 and NaYF4 co-doped with Erbium (Er3+) and Ytterbium (Yb3+) were studied in this thesis.

The glass-ceramic material SiO2-SnO2 is made by the sol-gel method after heating at 900°C for 5 hours with a transmittance of about 65% in the visible region. The material has a rutile structure with average lattice constants a = 0.47 nm and c = 0.32 nm. SnO2 crystalline nanoparticles with a size of 5 nm are uniformly dispersed in the amorphous SiO2 matrix, so the concentration of REs doped into the host is high (1% mol Er3+, 2% mol Yb3+) without quenched luminescence concentration, thereby increasing luminescence intensity. FT-IR, Raman and XPS spectroscopy analyzes confirmed the characteristic vibrations of SiO2-SnO2 and the bonds of Er3+, Yb3+ dopants with the host. Under appropriate excitation, the material exhibits a characteristic emission band of Er3+ ions corresponding to the visible (green 520÷560 nm; red 630÷680 nm) and infrared (1350 nm) regions. The down-conversion (DC) luminescence mechanism is confirmed by two indirect excitation processes by Sn4+ ion (350 nm) and Yb3+ ion (980 nm). With indirect excitation (350 nm), the average lifetime of 1550 nm radiation is 557 μs, longer than 488 nm direct excitation, which is 63.4 μs. The upconversion mechanism (UC) was confirmed through indirect excitation of Yb3+ (980 nm) for emission in the visible region. The linearly fitted n values from the power intensity function are 1.63 and 1.62 for green and red emission, respectively.

By hydrothermal method at a temperature of 180°C for 24 hours with YS:OA ratio of 1:24, NaYF4 has a hexagonal structure with a lattice constant a = 0.59 nm, c = 0.35 nm and particle size < 60 nm. The change in doping concentrations has no effect on the structure of host matrix with the ratio of Er3+ increasing from 1% mol to 3% mol and Yb3+ increasing from 5% mol to 25% mol. The presence of 25% mol Yb3+ increased the integrated intensity ratio of Ired/green by 85-fold compared to the sample without Yb3+. However, the concentration quenching limited the concentration of Er3+ to 1 mol%. The UC mechanism of the material is demonstrated with n = 1.81 and 1.72 for red and green emission, respectively.

Photoluminescence spectra show that Er3+ ions act as activators in the SiO2-SnO2:Er, Yb and NaYF4:Er, Yb materials. The emission is the result of indirect and direct excitation of Er3+ ions. The efficient energy transfer between Sn4+ - Er3+, Sn4+ - Yb3+ and Yb3+ - Er3+ leads to a significant enhancement of the emission intensity in the visible and infrared regions of Er3+ ions. The correlation between different hosts on the luminescent properties of the materials is explained from the results of PL, PLE spectra. They confirmed that the DC mechanism (one photon absorption) and UC mechanism (two photon absorption) of REs-doped materials are independent of the host due to both the site of the emission peaks and spectral shape does not change. These results arre completely consistent with the electron configuration theory of REs. In addition, the results showed that the host only affects the luminescent intensity of the materials.

**2. NOVELTY OF THESIS**:

- The process of synthesis the transparent glass ceramic bulk materials SiO2-SnO2 co-doped with Er3+/Yb3+ by sol-gel method and the process of manufacturing NaYF4 nano powders co-doped with Er3+/Yb3+ by hydrothermal method has been established. The crystal structure, morphology, and optical properties of the material can be controlled by varying fabrication parameters such as hydrothermal temperature and doping concentration.

- Confirm the presence of Er3+/Yb3+ ions uniformly dispersed in the host as well as their location in interstitial or alternative sites through X-ray fluorescence measurements (XPS), energy dispersive X-rays (EDX), photoluminescence (PL, PLE).

- Photoluminescence (PL) spectra showed that Er3+ ions role as activators in SiO2-SnO2: Er3+/Yb3+ and NaYF4: Er3+/Yb3+ materials. The emission of materials results from indirect and direct excitation of Er3+ ions. The efficient energy transfer between Sn4+ - Er3+, Sn4+ - Yb3+ and Yb3+ - Er3+ results in the visible and infrared luminescence intensity of Er3+ to be significantly enhanced.

- The influence of the host material on the luminescent properties of Er3+ has been explained from PL and PLE spectra analysis. The results showed that the luminescence mechanism and spectral shapes of REs do not depend on the host material, but the hosts have significant influence on the luminescence intensity of Er3+.

**3**. **APPLICATIONS/ APPLICABILITY/ PERSPECTIVE**

SiO2-SnO2: Er3+/Yb3+ materials are transparent in the visible region and emit strongly in the infrared region with emission of 1535 nm, thus suitable for applications in optoelectronics. This material can be used to fabricate optical fibers with a 70SiO2–30SnO2:0.5Er3+ planar waveguide system with high confinement and especially, low losses of 0.6 ± 0.2 dB/cm at 1542 nm.

NaYF4: Er3+/Yb3+ material has outstanding advantages with intense green emission. This material has also been used by our group to make luminescent ink for screen printing, thereby testing other printing methods such as inkjet or 3D printing. These material also shows that it can be functionalized with carboxyl (-COOH), silanol (-SiOH) or amine (-NH2) groups. Our group successfully attached carboxyl and amine groups on the surface of material. The next step will be to use functionalized fluorescent nanoparticles for label cells application and develop optical sensors.

|  |  |
| --- | --- |
| **SUPERVISOR**  Tran Thi Thanh Van  Nguyen Thai Ngoc Uyen | **PhD STUDENT**  Cao Thi My Dung |

**CERTIFICATION**

**UNIVERSITY OF SCIENCE**

**PRESIDENT**