

## HUYỀN QUANG CỦA VẬT LIỆU $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ PHA TẠP ION ĐẤT HIẾM Eu, Dy

**Nguyễn Mạnh Sơn<sup>\*1</sup>, Tạ Thị Sĩ<sup>1</sup>, Đỗ Thanh Tiến<sup>1,2</sup>, Phạm Như Ái<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế;

<sup>2</sup>Khoa Cơ bản, Trường Đại học Nông Lâm, Đại học Huế, 102 Phùng Hưng, Huế;

<sup>3</sup>Trường THCS Nguyễn Trãi, Đông Hà, Quảng Trị.

\*Email: [manhson03@yahoo.com](mailto:manhson03@yahoo.com)

### Tóm tắt

Vật liệu phát quang  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  đồng pha tạp các ion đất hiếm Eu và  $\text{Dy}^{3+}$  có cấu trúc pha tứ giác, được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Tính chất phát quang của vật liệu  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  pha tạp Eu phụ thuộc điều kiện môi trường nung mẫu, phổ bức xạ của mẫu là dải rộng có cực đại ở khoảng 515 nm đặc trưng cho bức xạ của ion  $\text{Eu}^{2+}$  khi mẫu nung trong môi trường khử và bức xạ của mẫu có dạng các vạch hẹp đặc trưng cho bức xạ của ion  $\text{Eu}^{3+}$  trong mạng nền khi mẫu nung trong môi trường không khí. Phát quang của mẫu  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  đồng pha tạp Eu và  $\text{Dy}^{3+}$  cũng có đặc trưng phát quang tương tự, trong đó vật liệu  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  là vật liệu có đặc trưng lân quang dài.

**Từ khóa:**  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , ion đất hiếm, huỳnh quang, lân quang dài

### GIỚI THIỆU

Vật liệu phát quang đã và đang được nhiều nhà nghiên cứu trong và ngoài nước quan tâm ngày càng nhiều do ứng dụng của chúng trong đời sống và khoa học. Nhiều năm gần đây, vật liệu trên nền aluminat kiềm thổ pha tạp  $\text{Eu}^{2+}$  đồng kích hoạt ion đất hiếm hóa trị 3 như  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  và  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  [1, 2, 3, 4] đã được chế tạo và nghiên cứu rộng rãi. Gần đây, vật liệu trên nền silicate-alumino kiềm thổ ( $\text{Sr, Ca})_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  đã được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [5, 6, 7]. Silicat kiềm thổ là mạng nền thích hợp đối với vật liệu phát quang, ổn định hóa học cao và khả năng chịu nước tốt hơn nhiều so với vật liệu trên nền sunfua và aluminat. Ngoài ra, các vật liệu lân quang trên nền silicate có độ chói cao hơn và lân quang dài hơn các vật liệu trước đó [7]. Báo cáo này trình bày các kết quả nghiên cứu về đặc trưng quang phổ của vật liệu phát quang  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  đơn pha tạp (Eu, Dy) và đồng pha tạp (Eu, Dy) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn trong môi trường khử và không khí.

### THỰC NGHIỆM

Vật liệu phát quang  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  pha tạp các ion đất hiếm (Eu, Dy) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn trong môi trường không khí và trong môi trường khử bằng than hoạt tính.

Các phối liệu gồm  $\text{SrCO}_3$  (99,9%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99%),  $\text{SiO}_2$  (99,9%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99,9%) và  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99,9%) được cân theo tỉ lệ hợp thức.  $\text{B}_2\text{O}_3$  sử dụng làm chất chảy, với tỉ lệ là 4% khối lượng sản phẩm. Phối liệu được nghiền trộn bằng cối mã não trong thời gian 2 giờ, sau đó hỗn hợp được nung ở nhiệt độ  $1200^\circ\text{C}$  trong 1 giờ.

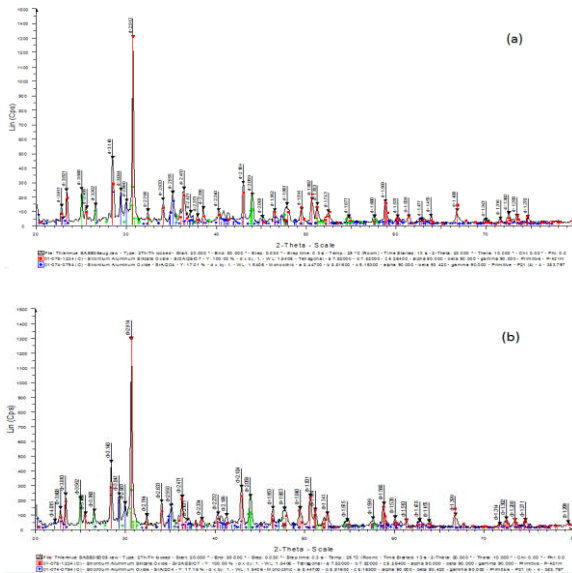
Giản đồ nhiễu xạ tia X thực hiện bởi nhiễu xạ kế Bruker D8-Advance, phổ phát quang (PL) và phổ kích thích phát quang (PLE) thực hiện bằng phổ kế huỳnh quang FL3-22 của Horiba.

### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$  và  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  chỉ ra trên hình 1. Kết quả phân tích cấu trúc cho thấy, các giản đồ nhiễu xạ xuất hiện các vạch đặc trưng của  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  với cấu trúc tinh thể tứ giác có các thông số mạng:  $a = b = 7,82 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,26 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , với nhóm không gian P-42<sub>1</sub>m. Bên cạnh đó vẫn còn một lượng rất bé thành phần pha của  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ .

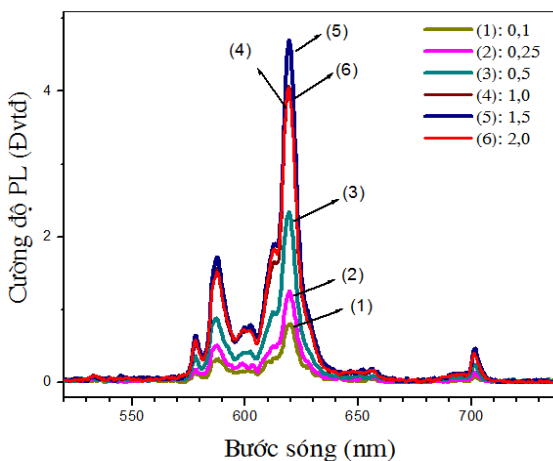
Trạng thái hóa trị của ion Europium trong vật liệu phát quang chịu ảnh hưởng bởi điều kiện công nghệ. Khi nung trong môi trường khử ion Europium thường tồn tại ở trạng thái hóa trị +2 và khi nung trong môi trường không khí ion này thường tồn tại ở trạng thái hóa trị +3. Phổ phát quang của vật liệu  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  pha tạp Europium nung trong môi trường không khí, kích thích bởi

bức xạ 365 nm, có nồng độ ion Eu thay đổi chỉ ra trên hình 2. Phổ xuất hiện các vạch hẹp có cực đại ở bước sóng khoảng 578, 587, 619, 656 và 701 nm tương ứng với dịch chuyển giữa các trạng thái điện tử  ${}^5D_0 - {}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) đặc trưng cho ion  $\text{Eu}^{3+}$ , phổ PL không xuất hiện dải rộng của ion  $\text{Eu}^{2+}$ . Phổ có cường độ bức xạ cực đại ứng với nồng độ ion  $\text{Eu}^{3+}$  là 1,5 %mol.



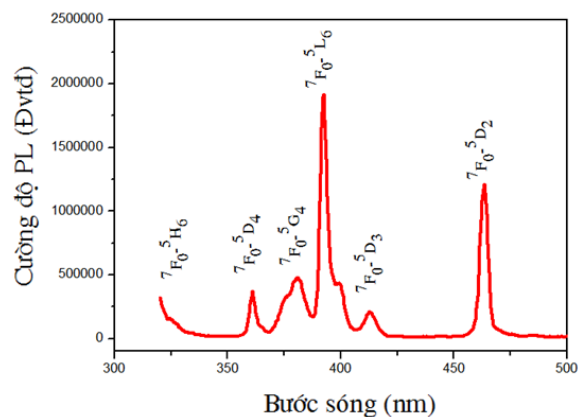
Hình 1: Giải đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$  (a) và  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  (b)

Phổ kích thích phát quang của  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$  (1,5 %mol) ở bước sóng bức xạ 619 nm trình bày ở hình 3. Phổ gồm các vạch hẹp đặc trưng chuyển dời điện tử trong cấu hình điện tử  $4f^6$  từ trạng thái cơ bản  ${}^7F_0$  đến các trạng thái kích thích khác nhau, dịch chuyển kích thích phát quang mạnh nhất ứng với chuyển dời  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  ở bước sóng 394 nm.

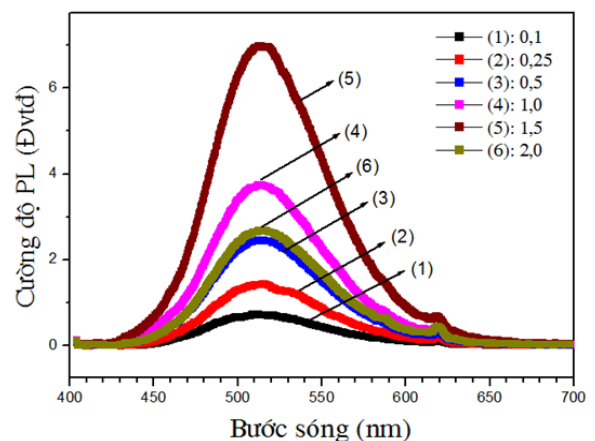


Hình 2: Phổ phát quang của  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$  ( $x\%$ mol), với  $x = 0,1 \div 2,0$

Phổ phát quang của vật liệu  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  pha tạp Europium nung trong môi trường khử, kích thích bởi bức xạ 365 nm, có nồng độ ion Eu thay đổi chỉ ra trên hình 4. Các phổ đều có dạng dải rộng có cực đại ở khoảng 515 nm, phổ bức xạ dải rộng này đặc trưng cho chuyển dời bức xạ của ion  $\text{Eu}^{2+}$  trong mạng nền do dịch chuyển từ trạng thái có cấu hình điện tử  $4f^65d^1$  đến trạng thái có cấu hình điện tử  $4f^7$ . Phổ phát quang còn xuất hiện một vạch hẹp đặc trưng cho chuyển dời  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  của ion  $\text{Eu}^{3+}$  với cường độ rất bé. Điều này chứng tỏ rằng  $\text{Eu}^{3+}$  đã được khử khá tốt thành ion  $\text{Eu}^{2+}$  trong quá trình chế tạo vật liệu và ion  $\text{Eu}^{2+}$  đóng vai trò là tâm phát quang trong mạng nền  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ . Cường độ bức xạ lớn nhất ứng với mẫu có nồng độ ion  $\text{Eu}^{2+}$  là 1,5 %mol.



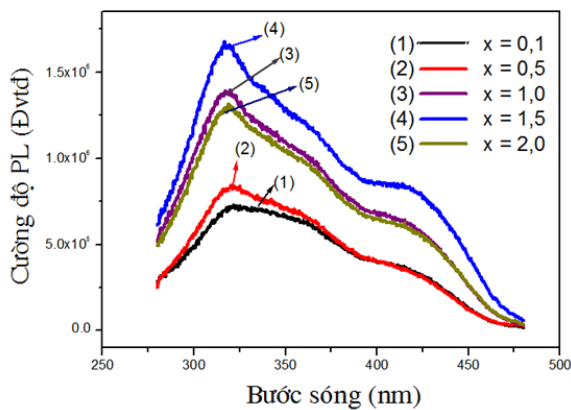
Hình 3: Phổ kích thích phát quang của  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$  (1,5 %mol)



Hình 4: Phổ phát quang của  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$  ( $x\%$ mol), với  $x = 0,1 \div 2,0$

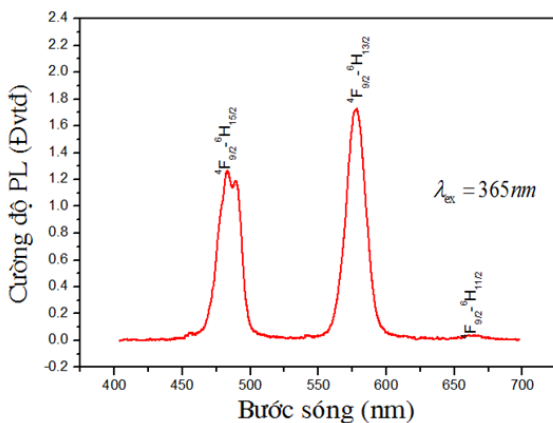
Phổ kích thích phát quang (PLE) của các mẫu  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$  với nồng độ ion  $\text{Eu}^{2+}$  khác nhau từ 0,1 đến 2,0%mol, đo ở bức xạ có bước sóng 515 nm đặc trưng cho chuyển dời kích thích của

ion  $\text{Eu}^{2+}$  trong mạng nền  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  được trình bày trên hình 5. Phổ PLE xuất hiện trong khoảng 275 nm đến 460 nm tổ hợp nhiều dải rộng, có cực đại ở khoảng 320 nm. Phổ PLE dải rộng là do chuyển dời hấp thụ từ trạng thái cơ bản của cấu hình điện tử  $4f^7$  ( $^8\text{S}_{7/2}$ ) đến trạng thái kích thích của cấu hình điện tử  $4f^65d$  của ion  $\text{Eu}^{2+}$ . Phổ PLE cho thấy, vật liệu phát quang này có thể hấp thụ hiệu quả năng lượng bức xạ của LED màu xanh hoặc bức xạ từ ánh sáng mặt trời.



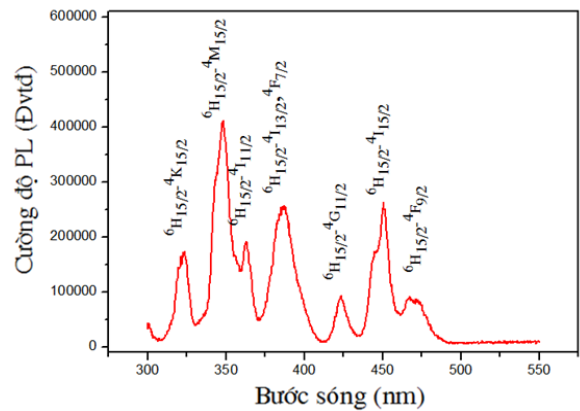
Hình 5: Phổ PLE của  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$  ( $x$  %mol), với  $x = 0,1 \div 2,0$

Phổ phát quang của  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Dy}^{3+}$  (1 %mol) nung trong môi trường không khí, kích thích bởi bức xạ 365 nm, chỉ ra trên hình 6. Phổ PL xuất hiện các vạch hẹp có cực đại ở bước sóng khoảng 482, 578 và 665 nm tương ứng với dịch chuyển giữa các trạng thái điện tử  $^4\text{F}_{7/2} - ^6\text{H}_j$  ( $J = 15/2, 13/2, 11/2$ ) đặc trưng cho ion  $\text{Dy}^{3+}$ . Phổ có cùng dạng như nhau khi mẫu nung trong môi trường khử.



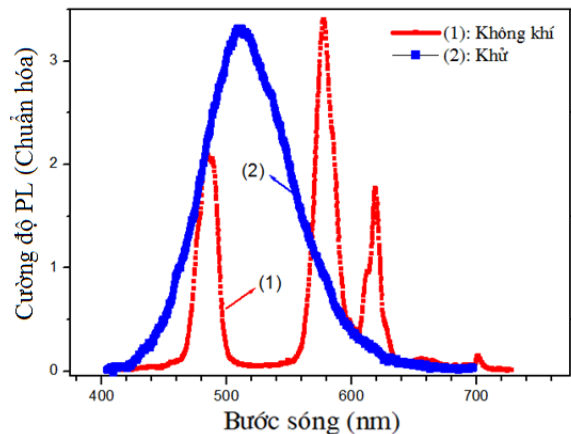
Hình 6: Phổ phát quang của  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Dy}^{3+}$

Phổ kích thích phát quang (PLE) của  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Dy}^{3+}$  (1% mol) ứng với bức xạ phát quang có bước sóng 575 nm được chỉ ra trên hình 7. Phổ PLE bao gồm các vạch hẹp, tương ứng với các chuyển dời đặc trưng 4f-4f từ trạng thái cơ bản  $^6\text{H}_{15/2}$  lên các trạng thái kích thích khác nhau của cấu hình điện tử  $4f^9$  của ion  $\text{Dy}^{3+}$  [8].



Hình 7: Phổ PLE của  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Dy}^{3+}$

Kết quả khảo sát phổ phát quang của mẫu  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  đồng pha tạp  $\text{Eu}, \text{Dy}^{3+}$  khi nung mẫu trong môi trường không khí và môi trường khử chỉ ra trên hình 8. Với mẫu khi nung trong môi trường không khí, phổ PL chỉ xuất hiện các vạch hẹp đặc trưng phát quang của ion  $\text{Eu}^{3+}$  và ion  $\text{Dy}^{3+}$ . Trong khi đó, với mẫu nung trong môi trường khử phổ PL chỉ xuất hiện dải rộng đặc trưng cho ion  $\text{Eu}^{2+}$ , đồng thời mẫu có khả năng bức xạ lân quang dài. Kết quả này chỉ ra rằng, trong vật liệu  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ; ion  $\text{Eu}^{2+}$  đóng vai trò tâm bức xạ và ion  $\text{Dy}^{3+}$  đóng vai trò



Hình 8: Phổ Phát quang của  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}, \text{Dy}^{3+}$  khi nung trong môi trường không khí (1) và trong khí khử (2)

tâm bẫy nhằm bắt hạt tải khi bị kích thích và sau đó giải phóng nhiệt, năng lượng này kích thích ion  $\text{Eu}^{2+}$  bức xạ hình thành cơ chế lân quang dài của vật liệu.

### KẾT LUẬN

Các vật liệu  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  đơn pha tạp ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ) và đồng pha tạp ( $\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ) được chế tạo và nghiên cứu. Các kết quả đã chỉ ra, phát quang của vật liệu  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Eu}^{2+}$  có hiệu suất cao, phát bức xạ màu xanh lá, có khả năng hấp thụ bức xạ từ LED xanh nhằm tạo ra LED trắng. Vật liệu  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  phát bức xạ màu xanh lá, là vật liệu lân quang dài có triển vọng ứng dụng.

### Tài liệu tham khảo

1. Nguyen Manh Son, Le Thi Thao Vien, Le Van Khoa Bao, Nguyen Ngoc Trac, *Journal of Physics: Conference Series*, 187, 012017 (2009).

2. Yoon ah Roh, Young Hyun Song, Takaki Masaki and Dae Ho Yoon, *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 17, No. 4, pp. 300-303 (2016).

3. Bingyan Qu, Bo Zhang, Lei Wang, Rulong Zhou and Xiao Cheng Zeng, *Chem. Mater.*, 27 (6), pp. 2195-2202 (2015).

4. C. Lucas, V. Rodrigues, Hermi F. Brito, Jorma Hölsä and Mika Lastusaari, *Optical Materials Express*, Vol. 2, Issue 4, pp. 382-390 (2012).

5. Ishwar Prasad Sahu, *Journal of Luminescence*, Vol. 167, pp. 278-288 (2015).

6. A. Jadhav, A. S. Gour and B. P. Chandra, *International Science Journal*, Vol. 2, No 1, pp. 2348-6058 (2015).

7. Yuelel Ding et al., *Journal of Luminescence*, Vol. 129, pp. 294-299 (2008).

8. Y. C. Li, Y. H. Chang, Y. F. Lin, Y. Sh. Chang, Y. J. Lin, *J. Alloys and Compounds*, 439, pp. 367-375 (2007).