

ĐẶC TRƯNG PHÁT QUANG CỦA VẬT LIỆU $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ PHA TẠP ION ĐẤT HIẾM

Nguyễn Mạnh Sơn^{1,*}, Đỗ Thanh Tiến², Trần Thương Thiên³, Nguyễn Thị Quy¹

¹Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế;

²Khoa Cơ bản, Trường Đại học Nông Lâm, Đại học Huế, 102 Phùng Hưng, Huế;

³Phòng Giáo dục Vĩnh Linh, Quảng Trị.

*Email: manhson03@yahoo.com

Tóm tắt

Vật liệu phát quang $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ đơn pha tạp (Ce^{3+} , Eu^{2+}) và đồng pha tạp các ion đất hiếm (Eu , Dy^{3+}) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Kết quả khảo sát giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy, vật liệu có cấu trúc đơn pha, pha tứ giác. Phổ phát quang của $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ đơn pha tạp (Ce^{3+} , Eu^{2+}) có dạng dải rộng, cực đại ở 420 nm và 443 nm do dịch chuyển điện tử của ion Ce^{3+} hoặc Eu^{2+} trong mạng, tương ứng. Trong khi đó, phổ phát quang của vật liệu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Eu^{2+} , RE^{3+} (RE^{3+} : Dy^{3+}) chỉ gồm dải rộng có cực đại ở 443 nm đặc trưng phát quang của ion Eu^{2+} và vật liệu có đặc trưng lân quang dài. Các đặc trưng phát quang của vật liệu này được trình bày và thảo luận.

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

GIỚI THIỆU

Trong kỹ thuật chiếu sáng và hiển thị, vật liệu phát quang đóng vai trò quan trọng trong việc chế tạo các loại đèn huỳnh quang, đèn LED, đó là các loại đèn chiếu sáng có hiệu suất cao, tiết kiệm năng lượng. Trong số đó, vật liệu phát quang pha tạp ion đất hiếm được sử dụng rộng rãi trong nhiều ứng dụng khác nhau, do chúng không độc hại, thân thiện với môi trường, có độ chói và tuổi thọ cao [1]. Trong vài năm qua, LED trắng kích thích bởi bức xạ tử ngoại gần kết hợp với các vật liệu phát quang màu đỏ, xanh lá cây, xanh đã thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. Những vật liệu phát bức xạ ánh sáng nhìn thấy với hiệu suất phát quang cao dưới kích thích tử ngoại gần hay ánh sáng màu xanh đã được ứng dụng trong chế tạo LED trắng. Vật liệu silicate alumino kiềm thổ đã thu hút nhiều sự chú ý và trở thành một hướng nghiên cứu thú vị trong lĩnh vực vật liệu phát quang vì tính ổn định hóa học cao và khả năng kháng nước so với các vật liệu trên nền sulfit và aluminate [2-5]. Ngoài ra, vật liệu phát quang trên nền silicate còn thể hiện tính chất lân quang dài, độ chói cao, đã được nhiều nhóm nghiên cứu quan tâm. Vật liệu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Ce^{3+} đơn tinh thể có khả năng phát quang kéo dài và có thể được sử dụng trong vật liệu laser rắn [4]. Tinh thể $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Ce^{3+} , Tb^{3+} là một vật liệu hấp dẫn cho ứng dụng phát quang hoặc tinh thể nhấp nháy [6]. Gần đây, các vật liệu trên nền

silicate alumino kiềm thổ pha tạp các ion đất hiếm đang được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu về hiện tượng nhiệt phát quang và cơ phát quang [2, 4]. Báo cáo này trình bày các kết quả nghiên cứu về đặc trưng phát quang của vật liệu phát quang màu xanh $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ đơn pha tạp Ce^{3+} , Eu và đồng pha tạp Eu , Dy^{3+} chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn.

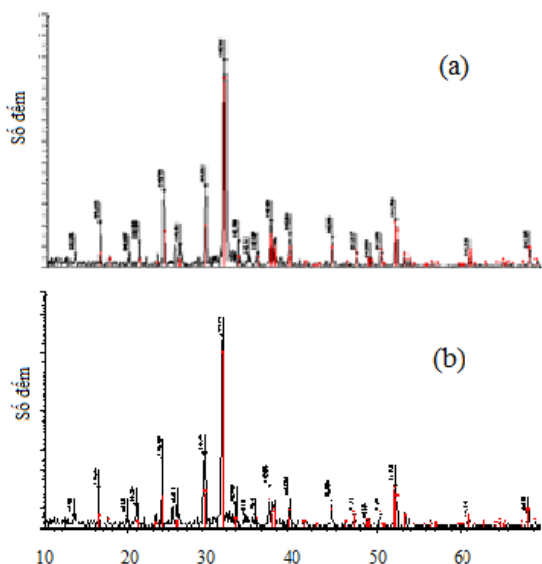
THỰC NGHIỆM

Vật liệu phát quang $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ đơn pha tạp (Ce^{3+} , Eu) hoặc đồng pha tạp Eu , Dy^{3+} được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các nguyên liệu sử dụng gồm: CaCO_3 (99,9%, Trung Quốc), Al_2O_3 (99%, Trung quốc), SiO_2 (99,9%, Hàn quốc) và CeO_2 (99,9%, Merck). Eu_2O_3 (99,9%, Merck). Dy_2O_3 (99,9%, Merck). Hỗn hợp được cân theo tỉ lệ hợp thức, chất chảy B_2O_3 được thêm vào là 4% khối lượng sản phẩm như là chất chảy. Phối liệu được nghiền trộn bằng cối mã não trong thời gian 2 giờ, sau đó hỗn hợp được nung ở nhiệt độ 1250°C trong 1 giờ, trong môi trường khử khí CO hoặc trong không khí.

Giản đồ nhiễu xạ tia X thực hiện bởi nhiễu xạ kế Bruker D8-Advance, phổ PL và phổ 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 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ và $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Ce}^{3+}$ (0,25% mol) nung trong môi trường khí khử CO chỉ ra trên hình 1. Kết quả phân tích cấu trúc cho thấy, các vật liệu có cấu trúc đơn pha, pha tứ giác, không ảnh hưởng của việc pha tạp, có các thông số mạng: $a = b = 7,677 \text{ \AA}$, $c = 5,059 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, với nhóm không gian $P-42_1m$.



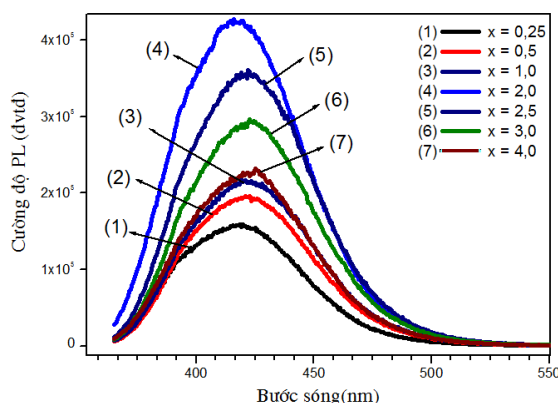
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ và $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Ce}^{3+}$ (0,25% mol)

Vật liệu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Ce}^{3+}$

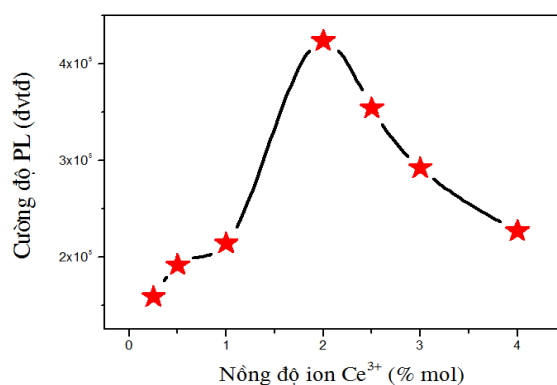
Phổ phát quang của hệ mẫu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Ce}^{3+}$ (x% mol) nung trong môi trường khí khử CO, kích thích bằng bức xạ có bước sóng 350 nm được chỉ ra trên hình 2, không quan sát được phát quang của vật liệu nền $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Kết quả chỉ ra rằng, khi pha tạp một lượng rất nhỏ ion Ce^{3+} (0,25 % mol) mẫu đã có hiện tượng phát quang, chứng tỏ vật liệu này có độ nhạy và độ chói cao phù hợp với nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực chiếu sáng và hiển thị. Phổ phát quang của hệ mẫu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Ce}^{3+}$ với nồng độ ion Ce^{3+} khác nhau, kích thích bằng bức xạ có bước sóng 350 nm đều có dạng dải rộng, cực đại bức xạ tại bước sóng cỡ 420 nm. Phổ bức xạ dải rộng này đặc trưng cho chuyển dời bức xạ của ion Ce^{3+} trong mạng nền do dịch chuyển từ trạng thái có cấu hình điện tử 5d đến trạng thái có cấu hình điện tử 4f ($^5\text{F}_{5/2}$ và $^2\text{F}_{7/2}$). Phổ PL của vật liệu này có dạng dải rộng kéo dài từ 365 nm đến 550 nm cho thấy ion Ce^{3+} thích hợp cho việc

dùng làm tâm tăng nhạy trong các vật liệu đồng pha tạp phát bức xạ vùng nhìn thấy.

Khi thay đổi nồng độ tạp ion Ce^{3+} cường độ bức xạ cực đại của vật liệu thay đổi nhưng dạng dải rộng của phổ không thay đổi. Cường độ bức xạ cực đại tăng khi nồng độ Ce^{3+} tăng và đạt cực đại với nồng độ Ce^{3+} là 2,0% mol. Nếu tiếp tục tăng nồng độ ion Ce^{3+} vào mạng nền thì cường độ bức xạ cực đại giảm do hiệu ứng dập tắt phát quang vì nồng độ. Sự phụ thuộc của cường độ bức xạ cực đại vào nồng độ ion Ce^{3+} được thể hiện trên hình 3.



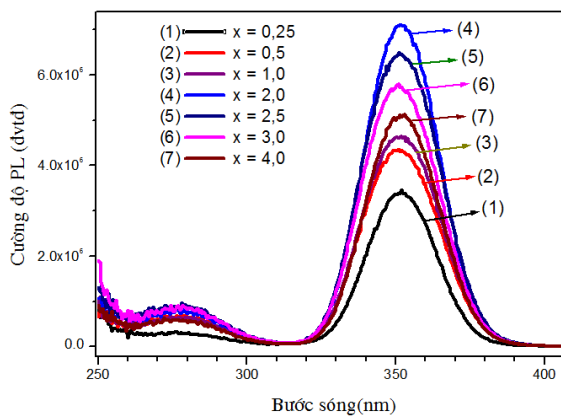
Hình 2: Phổ phát quang (PL) của $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Ce}^{3+}$ (x% mol), với $x = 0,25 \div 4,0$



Hình 3: Sự phụ thuộc của cường độ phát quang cực đại vào nồng độ tạp ion Ce^{3+}

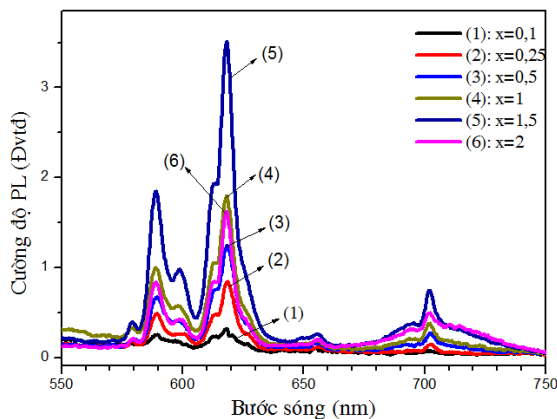
Phổ kích thích phát quang (PLE) của các mẫu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Ce}^{3+}$ (x% mol), với nồng độ ion Ce^{3+} khác nhau từ 0,25 đến 4,0% mol, đo ở bức xạ có bước sóng 420 nm đặc trưng cho chuyển dời kích thích của ion Ce^{3+} trong mạng nền $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ được trình bày trên hình 4. Phổ PLE xuất hiện trong khoảng 250 nm đến 390 nm gồm 2 dải rộng, có cực đại ở khoảng 280 nm và 350 nm, trong đó dải có cực đại ở 350 nm có cường độ mạnh. Phổ PLE dải rộng là do chuyển dời hấp thụ từ trạng thái cơ bản của cấu hình điện tử

$4f^1$ ($^5F_{5/2}$ và $^2F_{7/2}$) đến các trạng thái kích thích $4f^05d^1$ bị chia tách bởi trường tinh thể quanh ion Ce^{3+} [2, 3].



Hình 4: Phổ kích thích phát quang (PLE) của $Ca_2Al_2SiO_7: Ce^{3+}$ (x% mol), với $x = 0,25 \div 4,0$

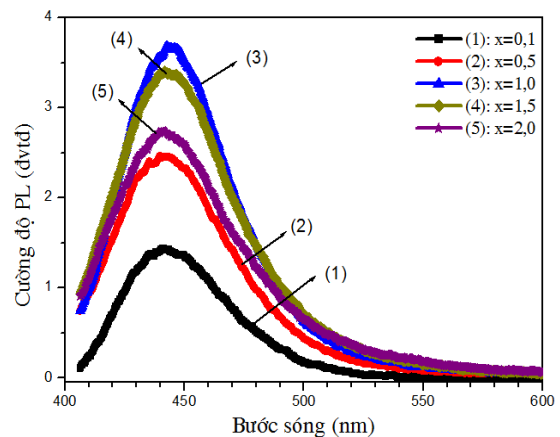
Vật liệu $Ca_2Al_2SiO_7: Eu$



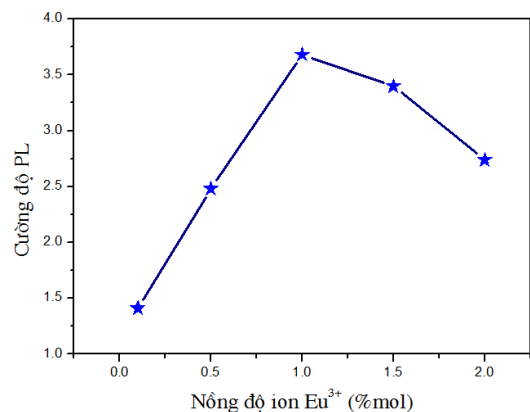
Hình 5: Phổ phát quang của của $Ca_2Al_2SiO_7: Eu^{3+}$ (x% mol), với $x = 0,1 \div 2,0$

Phổ phát quang của vật liệu $Ca_2Al_2SiO_7$ 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 5. Phổ xuất hiện các vạch hẹp có cực đại ở bước sóng khoảng 578, 589, 618, 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 Eu^{3+} , phổ PL không xuất hiện dải rộng của ion Eu^{2+} . Khi tăng nồng độ ion Eu^{3+} từ 0,1 %mol đến 1,5 %mol cường độ bức xạ cực đại tăng và đạt giá trị lớn nhất ứng với nồng độ ion Eu^{3+} là 1,5 %mol, tiếp tục tăng nồng độ ion Eu^{3+} cường độ bức xạ cực đại giảm do hiệu ứng dập tắt nồng độ.

Trạng thái hóa trị của ion Europium trong vật liệu phát quang chịu ảnh hưởng mạnh bởi điều kiện công nghệ. Khi nung trong môi trường khử ion Europium thường tồn tại ở trạng thái hóa trị +2. Phổ phát quang của vật liệu $Ca_2Al_2SiO_7$ 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 6. Các phổ đều có dạng dải rộng có cực đại ở khoảng 443 nm, phổ bức xạ dải rộng này đặc trưng cho chuyển dời bức xạ của ion 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 $4f^7$, phụ thuộc mạnh vào trường tinh thể của mạng nền. Phổ phát quang này không xuất hiện các vạch hẹp đặc trưng cho các chuyển dời $^5D_0 - ^7F_J$ của ion Eu^{3+} . Điều này chứng tỏ rằng Eu^{3+} đã được khử hoàn toàn thành ion Eu^{2+} trong quá trình chế tạo vật liệu và ion Eu^{2+} đóng vai trò là tâm phát quang trong mạng nền $Ca_2Al_2SiO_7$.



Hình 6: Phổ phát quang của $Ca_2Al_2SiO_7: Eu^{2+}$ (x% mol), với $x = 0,1 \div 2,0$

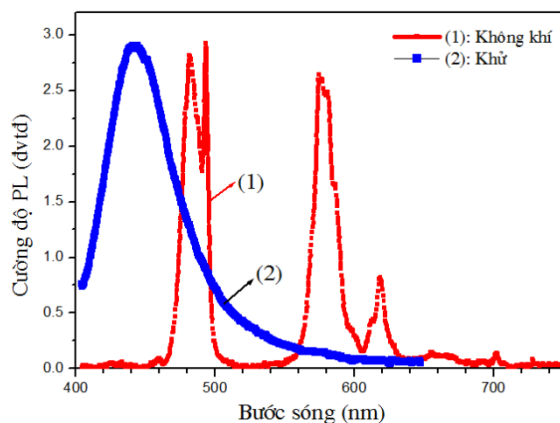


Hình 7: Sự phụ thuộc của cường độ phát quang cực đại vào nồng độ tạp ion Eu^{2+}

Ảnh hưởng của cường độ phát quang cực đại vào nồng độ tạp ion Eu^{2+} được chỉ ra trên hình 7. Cường độ bức xạ mạnh nhất ứng với mẫu có nồng độ ion Eu^{2+} là 1,0 %mol, với nồng độ lớn hơn sẽ xảy ra hiện tượng dập tắt cường độ phát quang vì nồng độ

Vật liệu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Eu, Dy^{3+}

Phổ phát quang của các mẫu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ đồng pha tạp Eu (0,5 %mol), Dy^{3+} (1% mol) 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 xuất hiện các vạch hẹp đặc trưng cho ion Eu^{3+} và ion Dy^{3+} , các ion này đều đóng vai trò tâm phát quang. Trong khi đó, phổ PL của mẫu này nung trong môi trường khử chỉ xuất hiện dải rộng, có cực đại ở 443 nm, đặc trưng cho ion Eu^{2+} như đã trình bày trên hình 5, đồng thời mẫu có khả năng bức xạ lân quang dài.



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

Kết quả này chỉ ra rằng, trong vật liệu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Eu^{2+} , Dy^{3+} , ion Eu^{2+} đóng vai trò tâm bức xạ và ion Dy^{3+} đóng vai trò tâm bẫy. Khi chiếu bức xạ kích thích vào mẫu, hình thành các hạt tải tự do, các ion Dy^{3+} có khả năng bắt

các hạt tải tự do này và sau đó các hạt tải này giải phóng nhiệt, năng lượng này kích thích ion Eu^{2+} bức xạ hình thành cơ chế lân quang dài của vật liệu. Hiện tượng lân quang dài của vật liệu sẽ được nghiên cứu kỹ hơn sau này.

KẾT LUẬN

Vật liệu phát quang $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ đơn pha tạp (Ce^{3+} hoặc Eu) và đồng pha tạp Eu, Dy^{3+} được chế tạo, vật liệu có cấu trúc đơn pha, pha tứ giác. Vật liệu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ đơn pha tạp Ce^{3+} , Eu^{2+} phát bức xạ màu xanh, phổ PL có dạng dải rộng, cực đại ở 420 nm và 443 nm, tương ứng. Vai trò tâm kích hoạt của ion Eu trong mạng nền phụ thuộc vào điều kiện công nghệ chế tạo mẫu. Vật liệu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ đồng pha tạp Eu^{2+} , Dy^{3+} có khả năng phát lân quang dài, bức xạ màu xanh.

Tài liệu tham khảo

1. Koen Van den Eeckhout, Dirk Poelman and Philippe F. Smet, Materials, 6, pp. 2789-2818 (2013).
2. Nobuhiro Kodama et al., Applied Physics Letters, Vol. 75, No. 12, pp. 1715-1717 (1999).
3. Geetanjali Tiwari et al., J. Mater Sci: Mater Electron, Vol. 27, pp. 6399-6407 (2016).
4. Ishwar Prasad Sahu. Journal of Luminescence, Vol. 167, pp. 278-288 (2015).
5. Q. Zhang et al., J. Applied Physics A Materials Science & Processing, Vol. 88, pp. 805–809 (2007).
6. Geetanjali Tiwaria, Nameeta Brahma, D. P. Bisena, Sanjay Kumar Saoa and Ravi Sharmab, Physics Procedia, Vol.76, pp. 53-58 (2015).