

ĐẶC TRƯNG QUANG PHỔ CỦA VẬT LIỆU PHÁT QUANG $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$

Đỗ Thanh Tiên^{1,2*}, Nguyễn Mạnh Sơn², Lê Văn Tuất², Dương Tân Tiên³

¹Khoa Cơ bản, Trường Đại học Nông Lâm, Đại học Huế;

²Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế;

³Trường THPT Sơn Mỹ, Tịnh Khê, Quảng Ngãi.

*Email: dothanhtien@huaf.edu.vn

Tóm tắt: Vật liệu phát quang $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ đồng pha tạp các ion đất hiếm Eu^{2+} và Nd^{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, khi mẫu được nung thiêu kết ở nhiệt độ 1280 °C trong 1 giờ. Phổ bức xạ của $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ có dạng dải rộng, cực đại ở 520 nm do dịch chuyển điện tử d-f của ion Eu^{2+} trong mạng. Phổ hấp thụ của $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ bao gồm các vạch hẹp, ứng với cực đại hấp thụ ở bước sóng 512 nm, 527 nm, 587 nm, 614 nm đặc trưng cho chuyển dời hấp thụ của ion Nd^{3+} . Các đặc trưng phát quang của vật liệu này được trình bày và thảo luận.

Từ khóa: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, Eu^{2+} , Nd^{3+} , quang phát quang.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, công nghệ chế tạo LED trắng đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu nhằm thay thế các thiết bị chiếu sáng đang sử dụng là đèn huỳnh quang và đèn sợi đốt truyền thống do các ưu điểm vượt trội: hiệu suất phát quang cao, tuổi thọ dài, thiết kế linh hoạt, tránh được ô nhiễm thủy ngân. Trong công nghệ chế tạo LED trắng, vật liệu phát quang đóng vai trò rất quan trọng nên việc chế tạo vật liệu phát quang đang là vấn đề được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. 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 sulfite và aluminate [1-3]. Trong mạng nền $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS), ion Eu^{2+} phát bức xạ dải rộng có cực đại khoảng 520 nm, đây cũng chính là vùng hấp thụ mạnh của ion Nd^{3+} , đây là cơ sở cho việc đề xuất cơ chế truyền năng lượng Eu^{2+} - Nd^{3+} trong mạng nền này.

Báo cáo này trình bày các kết quả nghiên cứu về đặc trưng phát quang của vật liệu phát quang $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ đồng pha tạp Eu^{2+} , Nd^{3+} chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn.

2. THỰC NGHIỆM

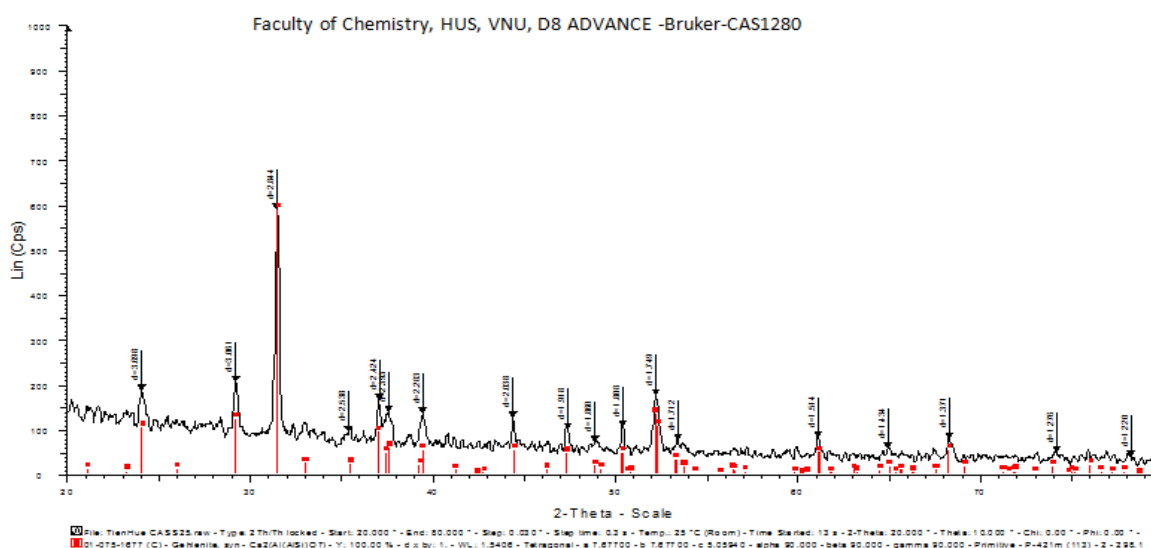
Vật liệu phát quang $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS) đồng pha tạp ion Eu^{2+} và ion Nd^{3+} được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các nguyên liệu sử dụng gồm: CaCO_3 (99,9%, Trung Quốc), Al_2O_3 (99%, Trung quốc), SiO_2 (99,9%, Hàn quốc) và Eu_2O_3 (99,9%, Merck), Nd_2O_3 (99,9%, Merck). Hỗn hợp được cân theo tỉ lệ hợp thức, chất chảy B_2O_3 được thêm vào với tỉ lệ 4% khối lượng sản phẩm. Phối liệu được nghiền trộn bằng cối mã nã trong thời gian 1 giờ, sau đó hỗn hợp

được nung ở nhiệt độ 1280 °C trong 1 giờ. Các mẫu CAS: Eu^{2+} (0,5 %mol), Nd^{3+} (x %mol) đã chế tạo với nồng độ ion Nd^{3+} thay đổi (x = 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5) được nung trong môi trường khử là khí CO. Cấu trúc của vật liệu chế tạo được khảo sát bằng phép đo nhiễu xạ tia X được ghi trên hệ Bruker D8-Advance. Phổ phát quang (PL) thực hiện bằng phổ kế huỳnh quang FL3-22 của hãng Horiba Jobin Yvon, Hoa Kỳ với nguồn kích thích là đèn Xenon XFOR – 450W. Phổ hấp thụ được thực hiện trên hệ đo Genesys 10S UV-Vis.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ đồng pha tạp ion Eu^{2+} và ion Nd^{3+}

Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ nung ở nhiệt độ 1280 °C, trong môi trường khử khí CO, được biểu diễn trên hình 1.



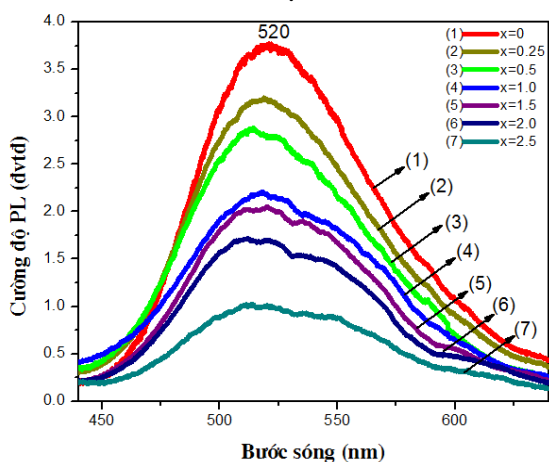
Hình 1. Giản đồ XRD của CAS: Eu^{2+} (0,5 %mol), Nd^{3+} (0,5 %mol), nung trong môi trường khử khí CO

Kết quả phân tích cho thấy, các mẫu có cấu trúc pha mong muốn là $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, có các thông số mạng: $a = b = 7,69000 \text{ \AA}$, $c = 5,06750 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, với nhóm không gian P-42₁m, thuộc pha tứ giác (Tetragonal). Mặt khác, giản đồ nhiễu xạ không xuất hiện các đỉnh đặc trưng của các ion đất hiếm cũng như các thành phần phối liệu ban đầu. Điều này chứng tỏ rằng, các ion đất hiếm khi được pha tạp vào mạng nền với hàm lượng bé không làm thay đổi cấu trúc pha của vật liệu.

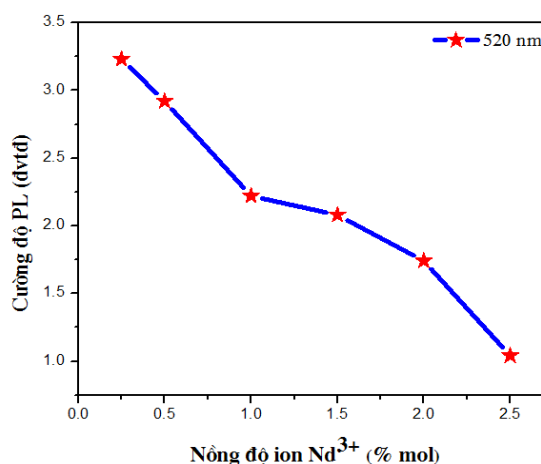
3.2. Đặc trưng quang phổ của vật liệu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ đồng pha tạp ion Eu^{2+} và ion Nd^{3+}

Để khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ ion Nd^{3+} lên cường độ phát quang cực đại của ion Eu^{2+} , hệ vật liệu CAS: Eu^{2+} (0,5 %mol), Nd^{3+} (x %mol) với x = 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2,0; 2,5 đã được chế tạo. Hình 2 biểu diễn phổ PL của hệ CAS: $\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ được kích thích bằng bức xạ 405 nm. Kết

quả chỉ ra phổ bức xạ có một dải rộng ứng với cực đại có bước sóng tại 520 nm do chuyển dời $4f^65d^1-4f^7$ của ion Eu^{2+} , không xuất hiện bất cứ vạch bức xạ nào của ion Nd^{3+} trong vùng phổ này, điều này chứng tỏ trong vật liệu CAS: Eu^{2+} đồng pha tạp ion Nd^{3+} thì ion Eu^{2+} giữ vai trò là tâm phát quang. Sự phụ thuộc của cường độ phát quang cực đại vào nồng độ ion Nd^{3+} được thể hiện trên hình 3, khi nồng độ pha tạp ion Nd^{3+} tăng thì cường độ bức xạ cực đại ứng với bước sóng 520 nm của ion Eu^{2+} giảm. Điều này được giải thích: khi tăng nồng độ pha tạp ion Nd^{3+} sẽ làm tăng mật độ tâm hấp thụ trong mạng nền. Nguyên nhân là do bức xạ 520 nm nằm trong vùng hấp thụ mạnh của ion Nd^{3+} [4]. Ngoài ra, phổ phát quang của mẫu CAS: Eu^{2+} , Nd^{3+} không xuất hiện vạch nào đặc trưng của ion Eu^{3+} , điều này chứng tỏ vật liệu CAS: Eu^{2+} , Nd^{3+} khi được nung trong môi trường khử là khí CO thì Eu^{3+} đã được khử hoàn toàn thành Eu^{2+} .

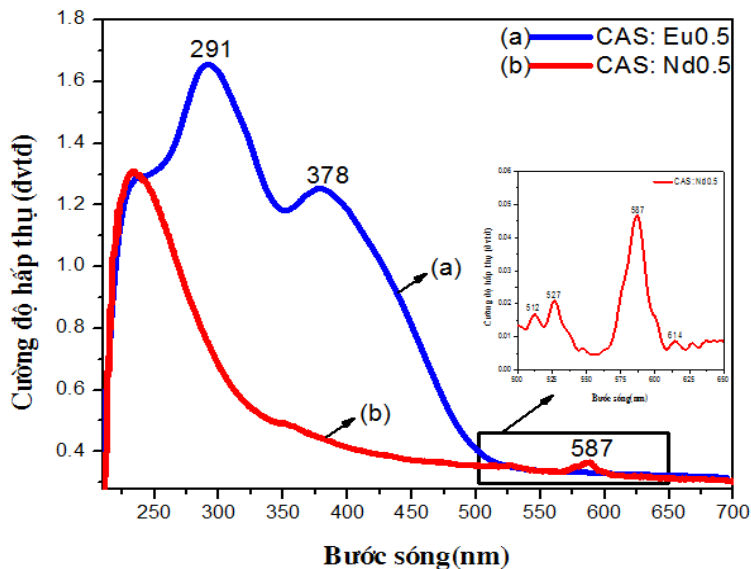


Hình 2. Phổ PL của mẫu CAS: Eu^{2+} (0,5 %mol), Nd^{3+} (x %mol) với x = 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2,0; 2,5 kích thích bằng bức xạ 405 nm

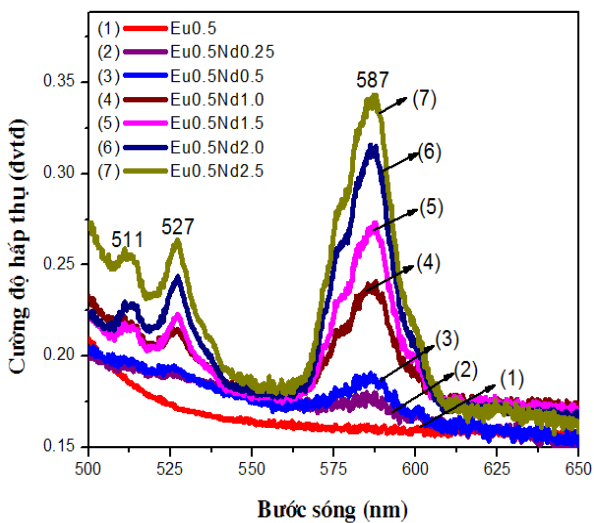


Hình 3. Sự phụ thuộc của cường độ phát quang cực đại vào nồng độ ion Nd^{3+} trong mẫu CAS: Eu^{2+} (0,5 %mol), Nd^{3+} (x %mol)

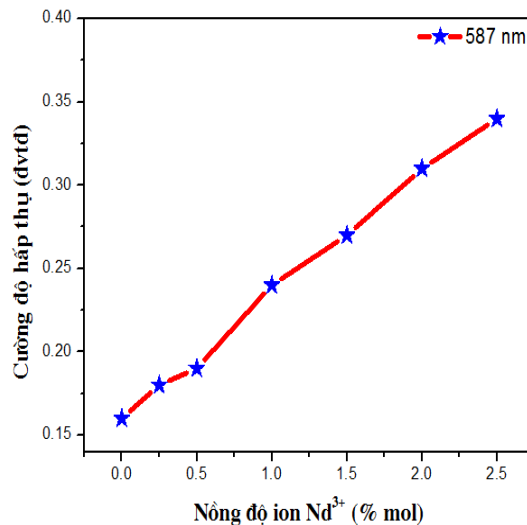
Phổ hấp thụ của mẫu CAS: Eu^{2+} (0,5 %mol) được trình bày như ở hình 4(a). Phổ có dạng dải rộng trải dài từ 200 nm đến 500 nm, có cực đại ở khoảng 291 nm và 378 nm. Phổ hấp thụ dải rộng là do chuyển dời hấp thụ từ trạng thái cơ bản $^8S_{7/2}$ của cấu hình điện tử ($4f^7$) đến trạng thái kích thích của cấu hình điện tử $4f^65d^1$ của ion Eu^{2+} . Kết quả cho thấy, vật liệu này có thể hấp thụ hiệu quả năng lượng bức xạ của LED màu xanh lam hoặc bức xạ ánh sáng mặt trời. Đồng thời, phổ hấp thụ của mẫu CAS: Nd^{3+} (0,5 %mol) được khảo sát và chỉ ra trên hình 4(b) gồm một dải rộng từ 200 nm đến 325 nm đặc trưng cho chuyển dời truyền điện tích của ion Nd^{3+} và các vạch hẹp trong khoảng từ 500 nm đến 650 nm với các đỉnh ở 512 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$), 527 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$), 587 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$), 614 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$) tương ứng với các chuyển dời hấp thụ của ion Nd^{3+} [4, 5].



Hình 4. Phổ hấp thụ của mẫu CAS: Eu^{2+} (0,5 %mol) (a) và mẫu CAS: Nd^{3+} (0,5 %mol) (b)



Hình 5. Phổ hấp thụ của mẫu CAS: Eu^{2+} (0,5 %mol), Nd^{3+} (x %mol) với x = 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2,0; 2,5



Hình 6. Sự phụ thuộc của cường độ hấp thụ cực đại vào nồng độ ion Nd^{3+} trong mẫu CAS: Eu^{2+} (0,5 %mol), Nd^{3+} (x %mol)

Ngoài ra, phổ PL của các mẫu CAS: Eu^{2+} (0,5 %mol), Nd^{3+} (x %mol) trên hình 2 cho thấy, hình dạng phổ dải rộng của Eu^{2+} có sự thay đổi khi thay đổi nồng độ ion Nd^{3+} , thể hiện là sự suy giảm cường độ và sự thay đổi hình dáng do hiện tượng hấp thụ bức xạ phát ra từ ion Eu^{2+} . Bằng việc trừ phổ phát quang của mẫu đơn pha tạp CAS: Eu^{2+} (0,5 %mol) với các mẫu đồng pha tạp

CAS: Eu^{2+} (0,5 %mol), Nd^{3+} (x %mol) trong khoảng bước sóng từ 500 nm đến 650 nm, kết quả thu được như trên hình 5. Đây chính là phổ hấp thụ của ion Nd^{3+} trong mẫu đồng pha tạp như đã khảo sát trên hình 4.

Phổ hấp thụ đều có dạng vạch hẹp với cực đại hấp thụ tại 512 nm, 527 nm, 587 nm đặc trưng cho chuyển dời hấp thụ của ion Nd^{3+} [4]. Đồ thị mô tả sự phụ thuộc của cường độ hấp thụ cực đại vào nồng độ ion Nd^{3+} trong mẫu CAS: Eu^{2+} (0,5 %mol), Nd^{3+} (x %mol) được chỉ ra trên hình 6. Kết quả cho thấy, khi tăng nồng độ pha tạp ion Nd^{3+} thì cường độ hấp thụ của ion Nd^{3+} tăng lên, đây chính là nguyên nhân làm cho cường độ phát quang ở cực đại 520 nm đặc trưng cho bức xạ của ion Eu^{2+} giảm khi đồng pha tạp Nd^{3+} (hình 2). Ngoài ra, các kết quả thu được từ hình 2 và hình 5 cho thấy, có sự chồng phủ giữa phổ bức xạ dải rộng từ 450 nm đến 650 nm của ion Eu^{2+} và phổ hấp thụ của ion Nd^{3+} trong khoảng bước sóng từ 500 nm đến 650 nm làm xuất hiện hiện tượng truyền năng lượng từ ion Eu^{2+} sang ion Nd^{3+} [4].

4. KẾT LUẬN

Vật liệu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ đồng pha tạp các ion đất hiếm Eu^{2+} và Nd^{3+} được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Phổ PL của mẫu CAS: Eu^{2+} , Nd^{3+} có dạng dải rộng, cực đại bức xạ ở bước sóng 520 nm đặc trưng cho ion Eu^{2+} . Bức xạ của ion Eu^{2+} bị hấp thụ bởi ion Nd^{3+} hình thành hiện tượng truyền năng lượng từ ion Eu^{2+} đến ion Nd^{3+} trong mạng nền $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Geetanjali Tiwari, Nameeta Brahme, Ravi Sharma, Bisen D. P., Sanjay Kumar Sao, Ugendra Kumar Kurrey (2016). Enhanced long-persistence of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Ce^{3+} phosphors for mechanoluminescence and thermoluminescence dosimetry. *J Mater Sci: Mater Electron*, Vol. 27, pp. 6399–6407.
- [2]. Q. Zhang, J. Wang, M. Zhang, W. Ding, Q. Su (2007). Enhanced photoluminescence of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Eu^{3+} by charge compensation method, *Applied Physics*, 88, pp. 805–809.
- [3]. Geetanjali Tiwari, Nameeta Brahme, Ravi Sharma, Bisen D. P., Sanjay Kumar Sao, Ishwar Prasad Sahu (2016). $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Ce^{3+} phosphors for mechanoluminescence dosimetry. *The journal of biological and chemiscal luminescence*, Vol. 23, No. 1, pp. 15-23.
- [4]. R.A. Talewar, C.P. Joshi, S.V. Moharil (2016), Near infrared emission and energy transfer in Eu^{2+} - Nd^{3+} co-doped $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$, *Optical Materials*, Vol. 55, pp. 44–48.
- [5]. Cong Tian, Xi Chen, Yu Shuibao (2015), Concentration dependence of spectroscopic properties and energy transfer analysis in Nd^{3+} doped bismuth silicate glasses, *Solid State Sciences*, Vol. 48, pp. 171-176.