



CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ PHA TẠP EUROPIUM

Đỗ Thanh Tiến^{1,2*}, Nguyễn Mạnh Sơn², Lê Trung Cang³

¹Khoa Cơ bản, Trường Đại học Nông Lâm, Đại học Huế, 102 Phùng Hưng, Huế;

²Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế;

³Trường THPT Võ Nguyên Giáp, Quảng Ngãi;

Tóm tắt: Vật liệu phát quang $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (SAS) pha tạp ion đất hiếm Eu có cấu trúc pha tứ giác đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn với nhiệt độ nung thiêu kết 1250°C, thời gian nung 120 phút, hàm lượng chất chảy B_2O_3 (4 %wt). Phổ phát quang (PL) của vật liệu $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ pha tạp Eu^{2+} có dạng dải rộng, cực đại ở 513nm. Trong khi đó, phổ PL của vật liệu $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ pha tạp Eu^{3+} gồm các vạch hẹp, ứng với cực đại bức xạ ở bước sóng 590 nm và 619 nm. Vai trò tâm kích hoạt của ion Eu trong mạng nền phụ thuộc vào điều kiện công nghệ chế tạo. Ảnh hưởng của công nghệ chế tạo và đặc trưng quang phổ của vật liệu này được trình bày và thảo luận.

Từ khóa: Vật liệu phát quang, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, Europium.

1 Mở đầu

Nhiều năm gần đây, vật liệu phát quang trên nền aluminate kiềm thổ pha tạp các nguyên tố đất hiếm như SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} ; CaAl_2O_4 : Eu^{2+} , Nd^{3+} và BaAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} đã được chế tạo và nghiên cứu rộng rãi [1-4]. Gần đây, vật liệu lân quang dài trên nền silicate alumino kiềm thổ $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ đã được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [5-12]. Silicate alumino kiềm thổ có tính ổn định hóa học cao và khả năng chịu nước tốt hơn nhiều so với vật liệu phát quang trên nền sunfua và aluminate nên thích hợp làm mạng nền của vật liệu phát quang. Ngoài ra, các vật liệu lân quang trên nền silicate phát bức xạ có độ chói cao và lân quang dài hơn các vật liệu trước đó [12]. Do đó, vật liệu phát quang trên nền silicate alumino kiềm thổ $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ pha tạp được xem như là một trong những vật liệu đầy hứa hẹn và đã thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học, trở thành một chủ đề hấp dẫn trong lĩnh vực vật liệu phát quang.

Trong xu hướng phát triển của các vật liệu phát quang nói chung, nhiều nhóm nghiên cứu trong nước và trên thế giới đã và đang quan tâm tìm kiếm công nghệ chế tạo vật liệu phát quang đơn giản mà tiết kiệm chi phí nhất. Trong các công trình nghiên cứu gần đây, vật liệu phát quang đã được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như: phương pháp đồng kết tủa, phương pháp sol-gel, phương pháp phản ứng pha rắn, phương pháp nổ,... Mỗi phương

* Liên hệ: dothanhtien@huaf.edu.vn

pháp đều có những ưu và nhược điểm [2, 6,10]. Báo cáo này trình bày quy trình công nghệ và tính chất quang của vật liệu phát quang $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (SAS) pha tạp ion Europium được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn nung trong môi trường khử và không khí.

2 Thực nghiệm

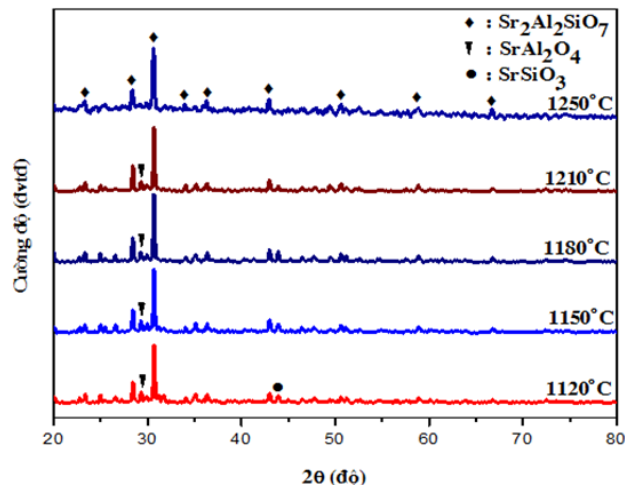
Vật liệu phát quang SAS pha tạp ion Europium được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn trong môi trường không khí hoặc trong môi trường khử khí CO. Các phối liệu ban đầu gồm: SrCO_3 (99,99%), Al_2O_3 (99%), SiO_2 (99,9%), Eu_2O_3 (99,99%), B_2O_3 (99%) được cân theo tỷ lệ hợp thức. Phối liệu được nghiền trộn bằng cối mã nã trong thời gian 2 giờ, sau đó hỗn hợp được nung thiêu kết ở các nhiệt độ, thời gian, hàm lượng chất chảy khác nhau.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu được ghi trên máy XRD D8 ADVANCE, Bruker (Đức). Phổ phát quang (PL) và phổ kích thích phát quang (PLE) thực hiện bằng phổ kế huỳnh quang FL3-22 của hãng Horiba Jobin Yvon, Hoa Kỳ.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ nung thiêu kết đến cấu trúc của vật liệu SAS: Eu

Công nghệ chế tạo vật liệu chịu ảnh hưởng bởi nhiều thông số như: Nhiệt độ nung, thời gian nung và hàm lượng chất chảy,... Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến cấu trúc của vật liệu SAS: Eu, thời gian nung là 2 giờ và hàm lượng chất chảy B_2O_3 là 4%wt sản phẩm được chọn không đổi. Cấu trúc của vật liệu được khảo sát ở các nhiệt độ nung thiêu kết khác nhau, lần lượt là: 1120, 1150, 1180, 1210 và 1250°C. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu SAS: Eu ở nhiệt độ nung thiêu kết khác nhau trong không khí được biểu diễn ở hình 1. **Error! Reference source not found.**



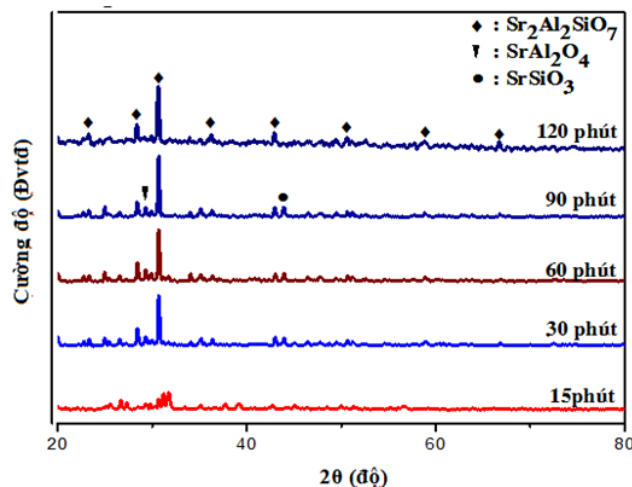
Hình 1. Giản đồ XRD của SAS: Eu (0,25 %mol), nung ở các nhiệt độ khác nhau

Kết quả nhiễu xạ trên hình 1 cho thấy, vật liệu được chế tạo ở các nhiệt độ nung thiêu kết này đều hình thành chủ yếu pha $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ mong muốn. Tuy nhiên, khi nung thiêu kết với các nhiệt độ từ 1120 đến 1210°C, bên cạnh pha $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ cấu trúc tứ giác với tỉ phần khá lớn, vật liệu còn tồn tại pha SrAl_2O_4 và pha SrSiO_3 với tỉ phần bé, khi nhiệt độ tăng lên thì tỉ phần 2 pha SrAl_2O_4 và SrSiO_3 giảm. Ở nhiệt độ nung thiêu kết 1250°C, vật liệu chỉ tồn tại $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ cấu trúc pha tứ giác. Ngoài ra, trên giản đồ nhiễu xạ không xuất hiện các đỉnh đặc trưng của các ion đất hiếm. Điều này chứng tỏ, 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 [2].

3.2 Ảnh hưởng của thời gian nung thiêu kết đến cấu trúc của vật liệu SAS: Eu

Sau khi xác định được nhiệt độ nung thiêu kết tối ưu là 1250°C và hàm lượng B_2O_3 là 4 %wt sản phẩm, được chọn không đổi, khoảng thời gian nung thiêu kết được khảo sát lần lượt là: 15, 30, 60, 90 và 120 phút. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu SAS: Eu ở các khoảng thời gian nung thiêu kết khác nhau được biểu diễn ở hình 2.

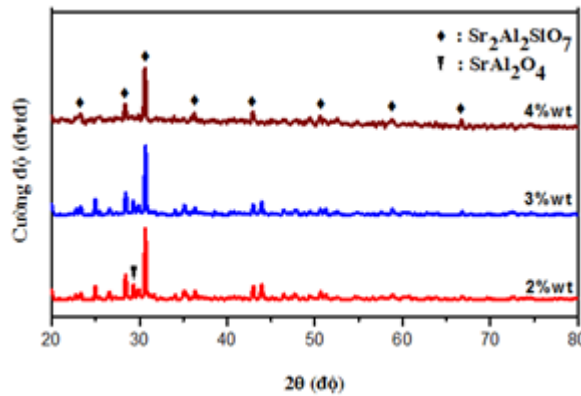
Kết quả nhiễu xạ tia X trên hình 2 cho thấy, vật liệu chế tạo nung ở nhiệt độ 1250 °C với các khoảng thời gian khác nhau ảnh hưởng rất lớn đến việc hình thành pha của vật liệu. Vật liệu nung thiêu kết trong thời gian 15 phút thì pha $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ xuất hiện với tỉ phần rất bé, khi tăng thời gian nung mẫu từ 30 phút đến 90 phút thì pha $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ xuất hiện với tỉ phần lớn, tuy nhiên vẫn còn tồn tại 2 pha không mong muốn là SrAl_2O_4 và pha SrSiO_3 . Khi mẫu được nung với thời gian 120 phút, vật liệu chỉ tồn tại $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ cấu trúc pha tứ giác mà không còn tồn tại pha SrAl_2O_4 và pha SrSiO_3 . Như vậy, thời gian nung thiêu kết có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình tạo pha cấu trúc của vật liệu.



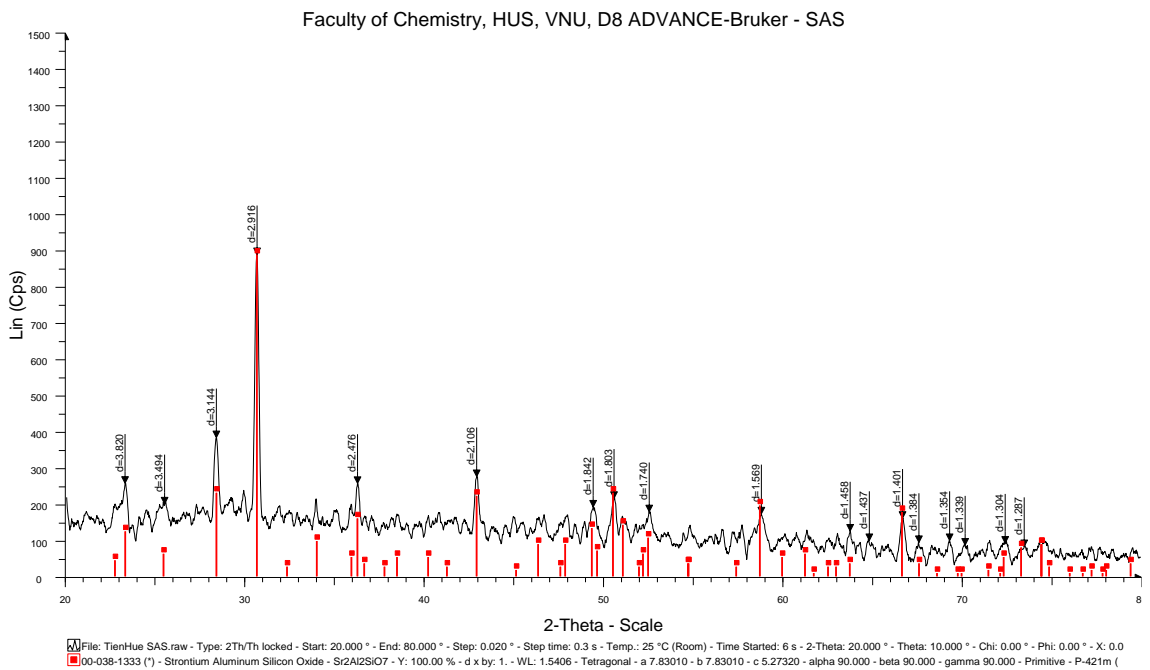
Hình 2. Giản đồ XRD của SAS: Eu (0,25 %mol), nung với các thời gian khác nhau

3.3 Ảnh hưởng của hàm lượng chất chảy B₂O₃ đến cấu trúc của vật liệu SAS: Eu

Từ hai kết quả khảo sát trên, nhiệt độ nung thiêu kết và thời gian nung tương ứng là 1250°C và 120 phút được chọn. Ảnh hưởng của hàm lượng chất chảy B₂O₃ đến cấu trúc của vật liệu được khảo sát với hàm lượng B₂O₃ được thay đổi từ 2 %wt đến 4 %wt. Kết quả khảo sát giản đồ nhiễu xạ tia X được thể hiện trên hình 3. Các mẫu đều có cấu trúc pha Sr₂Al₂SiO₇, trong giản đồ nhiễu xạ không xuất hiện pha của các thành phần phối liệu cũng như các tạp chất tồn tại trong mạng nền. Tuy nhiên, với hàm lượng B₂O₃ nhỏ hơn 3%wt, trong mẫu tồn tại một lượng rất nhỏ của pha SrAl₂O₄. Vật liệu có pha tối ưu ứng với hàm lượng B₂O₃ là 4 %wt.



Hình 3. Giản đồ XRD của SAS: Eu (0,25 %mol), với hàm lượng chất chảy thay đổi



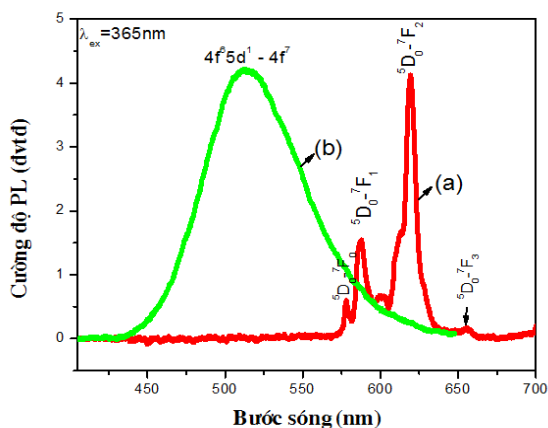
Hình 4. Giản đồ XRD của SAS: Eu (0,25 %mol)

Sau khi khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố như: nhiệt độ nung thiêu kết, thời gian nung, hàm lượng chất chảy B_2O_3 . Công nghệ chế tạo vật liệu SAS tối ưu đã chỉ ra: mẫu được nung ở nhiệt độ thiêu kết là $1250^\circ C$, trong thời gian 120 phút và hàm lượng chất chảy B_2O_3 là 4%wt. Kết quả khảo sát giản đồ nhiễu xạ được biểu diễn trên hình 4, vật liệu thu được có cấu trúc đơn pha $Sr_2Al_2SiO_7$, cấu trúc tinh thể tứ giác có các thông số mạng: $a = b = 7,82000 \text{ \AA}$, $c = 5,26400 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, với nhóm không gian P-42₁m khi so sánh với giản đồ XRD của mẫu chuẩn, như chỉ ra trên hình 4. Mặt khác, trên 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 của vật liệu.

3.4 Đặc trưng quang phổ của vật liệu SAS pha tạp Europium

Ion Europium pha vào các mạng nền thường tồn tại ở hai trạng thái hóa trị là Eu^{2+} hoặc Eu^{3+} , phụ thuộc vào điều kiện công nghệ chế tạo, môi trường phản ứng trong quá trình nung mẫu. Thông thường ion Europium này tồn tại trạng thái hóa trị Eu^{2+} khi mẫu được nung trong môi trường khử và trạng thái Eu^{3+} khi mẫu được nung trong môi trường oxy hoá (không khí).

Hình 5(a) trình bày phổ phát quang (PL) vật liệu SAS: Eu^{3+} kích thích bằng bức xạ có bước sóng 365nm. Phổ phát quang của SAS: Eu^{3+} bao gồm các vạch hẹp, tương ứng với quá trình chuyển dời từ trạng thái kích thích 5D_0 về trạng thái cơ bản 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$). Bức xạ có cực đại ở 590nm tương ứng với chuyển dời lưỡng cực từ $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ của ion Eu^{3+} và quá trình chuyển dời này hầu như không thay đổi theo cường độ trường tinh thể. Bức xạ ở 619nm tương ứng với chuyển dời lưỡng cực điện $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ của ion Eu^{3+} , chuyển dời này phụ thuộc vào sự đối xứng của trường tinh thể. Bức xạ tại 590nm và 619nm là hai bức xạ có cường độ mạnh. Hai đỉnh bức xạ khác tại 578nm và 655nm có cường độ tương đối yếu, tương ứng với các chuyển dời $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ và $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ đặc trưng của ion Eu^{3+} [13]. Trong phổ bức xạ của SAS: Eu^{3+} không quan sát thấy dải rộng đặc trưng của ion Eu^{2+} . Chứng tỏ rằng, khi mẫu nung trong môi trường không khí ion Eu tồn tại ở trạng thái hóa trị Eu^{3+} .

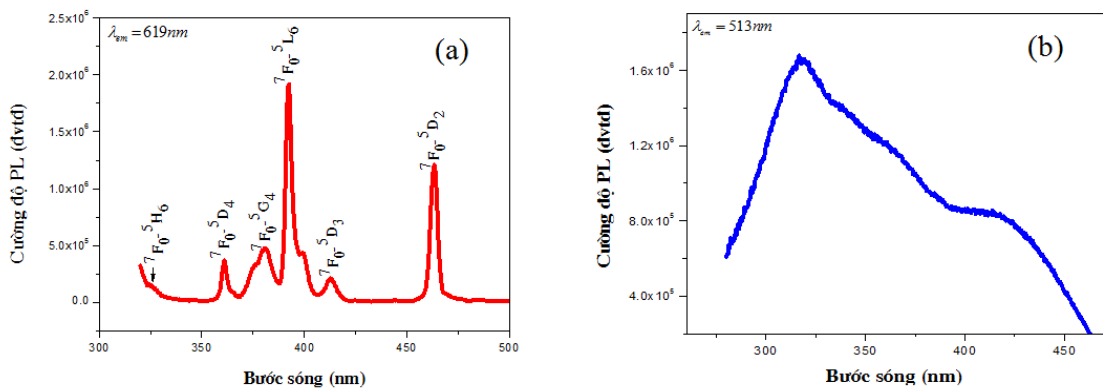


Hình 5. Phổ PL của mẫu SAS: Eu (0,25 %mol), kích thích bằng bức xạ có bước sóng 365nm nung trong môi trường không khí (a), nung trong môi trường khử (b)

Hình 5(b) trình bày phổ PL của vật liệu SAS: Eu^{2+} (0,25 %mol) khi nung trong môi trường khử của khí CO, kích thích bằng bức xạ có bước sóng 365nm. Phổ phát quang có dạng dải rộng, cực đại bức xạ tại bước sóng 513nm. 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 $4f^7$. Phổ PL không xuất hiện các vạch hẹp đặc trưng cho các chuyển dời $^5D_0\text{-}^7F_j$ của ion Eu^{3+} . Điều này chứng tỏ rằng, các ion 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 SAS [2, 9].

Phổ kích thích phát quang (PLE) của SAS: Eu^{3+} ứng với bức xạ có bước sóng 619 nm được biểu diễn trong hình 6(a). Phổ PLE của vật liệu phát quang SAS: Eu^{3+} xuất hiện một số vạch hẹp nằm trong khoảng bước sóng từ 330-500 nm được gán cho sự chuyển dời kích thích f-f của ion Eu^{3+} . Vạch có cường độ mạnh nhất tại 393 nm, tương ứng với chuyển dời $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ của ion Eu^{3+} . Các đỉnh kích thích yếu khác tại 325 nm, 361 nm, 381 nm, 412 nm và 463 nm được cho là quá trình chuyển dời nội cấu hình 4f-4f của các ion Eu^{3+} trong mạng nền, có thể được gán cho các chuyển dời tương ứng $^7F_0 \rightarrow ^5H_6$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow ^5G_4$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ [13].

Hình 6(b) trình bày phổ PLE của mẫu SAS: Eu^{2+} ứng với bức xạ có bước sóng 513nm đặc trưng cho chuyển dời kích thích của ion Eu^{2+} trong mạng nền SAS. Phổ PLE trong khoảng 280nm đến 460nm gồm nhiều dải rộng, dải có cường độ mạnh với cực đại ở 320nm. Phổ PLE dải rộng là do chuyển dời hấp thụ từ trạng thái cơ bản của cấu hình điện tử $4f^7$ ($^8S_{7/2}$) đến trạng thái kích thích với cấu hình điện tử $4f^65d^1$ của ion Eu^{2+} [1]. Phổ PLE có dạng dải rộng kéo dài từ 280nm đến 460nm cho thấy vật liệu phát quang này có khả năng hấp thụ hiệu quả năng lượng bức xạ trong vùng tử ngoại gần đến bức xạ màu xanh. Vật liệu này có thể sử dụng cho việc chế tạo LED trắng.



Hình 6. Phổ PLE của mẫu SAS: Eu^{3+} , đo ở bức xạ có bước sóng 619 nm (a); và mẫu SAS: Eu^{2+} , đo ở bức xạ có bước sóng 513 nm (b)

4 Kết luận

Vật liệu phát quang $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ pha tạp ion đất hiếm Eu 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 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ khi nung ở nhiệt độ 1250°C trong thời gian 120 phút với hàm lượng chất chảy là 4%wt. Kết quả khảo sát phổ phát quang cho thấy, trạng thái hoá trị của ion Europium trong mạng nền phụ thuộc điều kiện công nghệ. Phổ bức xạ của mẫu là dải rộng có cực đại ở khoảng 513nm đặc trưng cho bức xạ của ion Eu^{2+} khi mẫu nung trong môi trường khí CO và có dạng các vạch hẹp đặc trưng cho bức xạ của ion Eu^{3+} khi mẫu nung trong môi trường không khí.

Tài liệu tham khảo

1. Baochang Cheng, Liting Fang, Zhaodong Zhang, Yanhe Xiao, Shuijin Lei (2011), BaAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} Nanotube Synthesis by Heating Conversion of Homogeneous Coprecipitates and Afterglow Characteristics, *The Journal of Physical Chemistry*, (115), 1708-1713.
2. Nguyen Manh Son, Le Thi Thao Vien, Le Van Khoa Bao and Nguyen Ngoc Trac (2009), Synthesis of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphorescence nanosized powder by combustion method and its optical properties, *Journal of Physics: Conference Series*, (187), 1-6.
3. Nguyen Ngoc Trac, Nguyen Manh Son, Phan Tien Dung (2014), The role of co-doping rare earth ion Gd^{3+} in the photoluminescence characteristics of CaAl_2O_4 : Eu^{2+} , Gd^{3+} phosphors, *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, (3), 1800-1802.
4. Shin-Hei Choi, Nam-Hoon Kim, Young-Hoon Yun, Sung-Churl Choi (2006), Photoluminescence properties of SrAl_2O_4 and CaAl_2O_4 long-phosphorescent phosphors synthesized by an oxalate coprecipitation method, *Journal of Ceramic Processing Research*, (7), 62- 65.
5. 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*, (27), 6399–6407.
6. Geetanjali Tiwari, Nameeta Brahme, R. Sharma, Bisen D. P, Sanjay Kumar Sao, Manisha Singh (2015), Fracto-mechanoluminescence and thermoluminescence properties of UV and γ -irradiated $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Ce^{3+} phosphor, *The Journal of Biological and Chemical Luminescence*, (12), 155-163.
7. Li Xu, Guan Li, Yang Zhiping, Zhang Wei, Wen Jianwei (2009), Preparation and luminescence properties of blue phosphor $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Ce^{3+} , *Journal of the Chinese Ceramic Society*, (37), 1919-1923.
8. Ishwar Prasad Sahu, D. P. Bisen, Nameeta Brahme, Raunak Kumar Tamrakar (2015), Studies on the luminescence properties of europium doped strontium alumino - silicate phosphors by solid state reaction method, *J. Mater Sci: Mater Electron*, (155), 125-137.
9. Fa-Chun Lu, Li-Jing Bai, Wei Dang, Zhi-Ping Yang, Peng Lin (2015), Structure and Photoluminescence of Eu^{2+} Doped $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ Cyan-Green Emitting Phosphors, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, (4), 27-30.
10. Guanghuan Li, Mengmeng Li, Linlin Li, Hong Yu, Haifeng Zou, Lianchun Zou, Shucai Gan, Xuechun Xu (2011), Luminescent properties of $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Ce^{3+} , Eu^{2+} phosphors for near UV- excited white light-emitting diodes, *Materials Letters*, (65), 3418–3420.
11. Ishwar Prasad Sahu (2015), Luminescence Enhancement of Bluish - Green $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Eu^{2+} Phosphor By Dysprosium Codoping, *Journal of Luminescence*, (167), 278-288.

12. Yuelei Ding, Yixuan Zhang, Zhiyu Wang, Wen Li, Dali Mao, Haibo Han, Chengkang Chang (2009), Photoluminescence of Eu single doped and Eu/Dy codoped $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ phosphors with long persistence, *Journal of Luminescence*, (129), 294-299.
13. Hai Yan Jiao, YuHua Wang (2012), A potential red-emitting phosphor $\text{CaSrAl}_2\text{SiO}_7$: Eu^{3+} for near-ultraviolet light-emitting diodes, *Physica B*, (407), 2729-2733.

PREPARATION TECHNOLOGY AND LUMINESCENT PROPERTIES OF EUROPIUM DOPED $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ PHOSPHOR

Do Thanh Tien^{1,2*}, Nguyen Manh Son², Le Trung Cang³

¹ Faculty of Basic Science, University of Agriculture and Forestry, Hue University

² Faculty of Physics, University of Sciences, Hue University

³ Vo Nguyen Giap High School, Quang Ngai;

Abstract. Europium doped $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (SAS) phosphors have tetragonal crystalline structure that were successfully prepared by solid state reaction method at the optimal condition: sintering temperature 1250°C, annealing time 120 min and content of the flux B_2O_3 4 %wt. Luminescent spectra of Eu^{2+} ion doped $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ phosphor have a broad band with peak at 513nm. While luminescent spectra of Eu^{3+} ion doped $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ phosphor consist of narrow lines peaked at about 590nm, 619nm. In the $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ lattice, Europium ions role the activation centers that their valence status depends on the technology condition. Influence of the technology and the spectroscopic properties of the phosphors were presented and discussed.

Keywords: Phosphor, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, Europium