

TỔNG HỢP VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA BỘT HUỖNH QUANG PHÁT XẠ ÁNH SÁNG MÀU ĐỎ/VÀNG-LỤC VÀ LAM $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ CHO WLED

Tổng Thị Hảo Tâm^{1,2}

¹Viện Công nghệ Thông tin kinh tế (SITE), Trường Đại học Kinh tế quốc dân (NEU),
207 đường Giải Phóng, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST),
01 đường Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

Email: haotamit@yahoo.com

Đến Tòa soạn: 15/7/2016; Chấp nhận đăng: 4/12/2016

TÓM TẮT

Với mục đích nghiên cứu chế tạo ra loại vật liệu huỳnh quang có sự ổn định hóa học và độ bền nhiệt cao, có thể ứng dụng cho chế tạo WLED trong nước, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu chế tạo vật liệu $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}$ bằng phương pháp đồng kết tủa đi từ các nguồn vật liệu ban đầu là các muối nitorat. Đây là một loại bột huỳnh quang mới với thành phần mạng nền gồm hai pha, pha $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7(x\text{CaO.MgO.2SiO}_2, x = 2)$ và pha $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8(x\text{CaO.MgO.2SiO}_2, x = 3)$. Trong bài viết này chúng tôi đi sâu vào trình bày các kết quả nghiên cứu của mình về tính chất quang của vật liệu bột huỳnh quang $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ ($x = 2, 3$). Eu^{3+} pha tạp vào mạng nền $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2$, dưới kích thích ở bước sóng tử ngoại, sẽ cho phát xạ vùng ánh sáng đỏ, trong đó đỉnh phát xạ tại 613 nm có cường độ mạnh nhất. Eu^{2+} pha tạp vào mạng nền $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ($x = 2, 3$), dưới kích thích ở bước sóng tử ngoại, sẽ cho phát xạ vùng ánh sáng màu vàng-lục (530 nm) và vùng ánh sáng màu lam (450 nm) với cường độ phát xạ tương đương khi kích thích bởi đèn Xe bước sóng 370 nm. Nồng độ tạp Eu^{2+} tối ưu pha vào mạng nền cỡ 5 %mol. Với tính chất quang như trên, bột huỳnh quang $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}$ mà chúng tôi chế tạo dự đoán có thể kết hợp tốt với UV LED hoặc BLUE LED để tạo ra WLED.

Từ khoá: bột huỳnh quang; $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$; huỳnh quang; bột huỳnh quang phát xạ đỏ/vàng-cam.

1. GIỚI THIỆU

Điốt phát ánh sáng trắng (WLED) dựa trên bột huỳnh quang là thế hệ nguồn sáng thứ tư, nhờ lợi thế về tiết kiệm năng lượng, tuổi thọ lâu dài, kích thước nhỏ, không có thủy ngân và là nguồn phát ánh sáng rắn [1], đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trong và ngoài nước để đáp ứng yêu cầu ngày càng tăng ở nhiều lĩnh vực đặc biệt trong lĩnh vực chiếu sáng. Đa số các WLED thương mại hiện nay trên thị trường đều được chế tạo từ sự kết hợp bột huỳnh quang phát xạ ánh sáng vàng YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$): Ce^{3+} kết hợp với BLUE LED

(điốt phát xạ màu xanh lam) hoặc là sự kết hợp của nhiều loại bột huỳnh quang phát ánh sáng đơn sắc kết hợp với BLUE LED. Trong đó YAG:Ce³⁺ là một trong các loại bột huỳnh quang đầu tiên được nghiên cứu ứng dụng cho chế tạo WLED và đã trở thành bột huỳnh quang thương mại, nó hấp thụ mạnh vùng ánh sáng màu lam (450 - 470 nm) và phát xạ mạnh vùng ánh sáng màu vàng (500 - 650 nm). Tuy nhiên, sự kết hợp này có một số nhược điểm là ánh sáng của nguồn WLED tạo thành có hệ số truyền đạt màu CRI thấp và nhiệt độ màu cao [2 - 4] do sự phát xạ của bột huỳnh quang YAG:Ce³⁺ thiếu hàm lượng ánh sáng đỏ [5, 6]. Đây cũng là vấn đề đặt ra cho các nhà nghiên cứu về cách tiếp cận tạo WLED trên cơ sở bột huỳnh quang cũng như nghiên cứu chế tạo các loại bột huỳnh quang cho LED để cải thiện các thông số trên. Trong quá trình nghiên cứu chế tạo vật liệu huỳnh quang cho LED, các nhà nghiên cứu luôn đặt các mục tiêu nghiên cứu về độ bền, hiệu suất phát quang cũng như khả năng ứng dụng vào thực tế của các vật liệu này. Trong thời gian gần đây, các vật liệu huỳnh quang trên nền hợp chất của các oxit kim loại kiềm thổ, oxit Magiê và oxit của Silic, xMO.Mg.2SiO₂ (M = Ca, Sr, Ba), pha tạp Eu đã được quan tâm nghiên cứu hướng ứng dụng cho WLED vì sự ổn định hóa học và độ bền nhiệt của cấu trúc mạng nền. Đồng thời loại vật liệu huỳnh quang này có dải kích thích và dải phát xạ rộng, cường độ phát quang mạnh, phạm vi màu sắc tương ứng với các bước sóng phát xạ màu lục, màu lam và vàng là rất thích hợp để tạo ra đèn WLED có thể cải thiện được các chỉ số CRI, nhiệt độ màu, v.v. [7, 8]. Bằng phương pháp đồng kết tủa chúng tôi đã chế tạo thành công bột huỳnh quang xMgO.Mg.2SiO₂:Eu với thành phần mạng nền gồm hai pha, pha Ca₂MgSi₂O₇ (x = 2) và pha Ca₃MgSi₂O₈ (x = 3). Trong bài viết này chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu của mình về tính chất quang của bột huỳnh quang xMgO.Mg.2SiO₂:Eu. Ion Eu³⁺ pha tạp vào mạng nền xMgO.Mg.2SiO₂ cho dải phát xạ rộng vùng ánh sáng đỏ gồm các vạch phát xạ có đỉnh tại các vị trí 590, 613, 654 và 700 nm tương ứng với các chuyển rời phát xạ lần lượt ⁵D₀ → ⁷F_j (j = 1, 2, 3, 4) đặc trưng của Eu³⁺ khi được kích thích bước sóng tử ngoại. Ion Eu²⁺ pha tạp vào mạng nền xMgO.Mg.2SiO₂, dưới kích thích tử ngoại, cho hai vùng phát xạ rộng có cực trị tương ứng tại bước sóng ~ 450 và 530 nm. Dải phát xạ màu lam (~ 450 nm) là do phát xạ của Eu²⁺ trong mạng nền Ca₃MgSi₂O₈, dải phát xạ màu vàng-lục (~ 530 nm) là do phát xạ của Eu²⁺ trong mạng nền Ca₂MgSi₂O₇, tương ứng với các chuyển tiếp phát xạ 4f⁶5d¹ → 4f⁷ đặc trưng của Eu²⁺ trong các trường tinh thể mạng nền khác nhau.

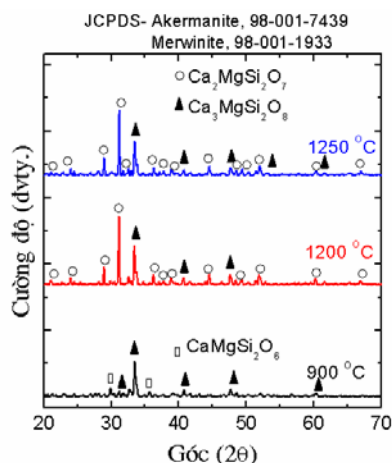
2. THỰC NGHIỆM

Bột huỳnh quang xCaO.MgO.2SiO₂:Eu³⁺/Eu²⁺ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa dùng các nguồn vật liệu ban đầu là TEOS ((C₂H₅O)₄Si), Eu₂O₃ và các muối nitorat của kim loại Ca(NO₃)₂.4H₂O, Mg(NO₃)₂.6H₂O, đồng thời sử dụng HNO₃ và nước cất H₂O để hòa tan các tiền chất, sử dụng NH₄OH để tạo kết tủa trong quá trình chế tạo mẫu. Lượng ion Eu pha tạp được thay đổi từ 2 ÷ 8 %mol. Các vật liệu nguồn được hòa tan, pha trộn với tỉ lệ được tính toán trước thành hỗn hợp đồng nhất sau quá trình khuấy trộn, tiếp theo dung NH₄OH đưa vào hỗn hợp này tạo kết tủa đồng thời các chất dưới dạng các hidroxit, hỗn hợp kết tủa được sấy sơ bộ ở nhiệt độ 200 °C trong 24 giờ cho một hỗn hợp bột khô. Các mẫu chất chế tạo được tiến hành theo quy trình hai bước, ban đầu mẫu bột khô được thiêu kết ở nhiệt độ từ 900 - 1250 °C trong môi trường không khí trong thời gian 3 giờ để thu được mẫu bột pha tạp Eu³⁺, sau đó mẫu bột pha tạp Eu³⁺ tiếp tục được thiêu kết trong 2 giờ ở nhiệt độ tương ứng trong môi trường khí khử yếu (10%H₂90%N₂), đây là quá trình khử Eu³⁺ thành Eu²⁺, để thu được sản phẩm cuối cùng là mẫu bột pha tạp Eu²⁺. Vật liệu huỳnh quang dạng bột xCaO.MgO.2SiO₂:Eu (x = 2, 3) thu được ở nhiệt độ thiêu kết 1250 °C.

Các phép đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện ở nhiệt độ phòng trên hệ SIEMENS D5005 có Anot là Cu, bước sóng tia X là $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, góc đo 2-theta được quét từ: 10° - 80° , bước quét là: $0,03^\circ/1 \text{ sec}$ và công suất tia X cỡ 750 W tại Trường Đại học khoa học tự nhiên (Hà Nội). Phổ EDS của các mẫu chất chúng tôi nghiên cứu được thực hiện đo trên hệ FESEM-JEOL/JSM-7600F (tích hợp đầu đo EDS) tại Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST) Đại học Bách khoa Hà Nội. Mẫu bột mà chúng tôi nghiên cứu chế tạo được phân tích với thiết bị hiển vi điện tử quét phát xạ trường FESEM-S4800 (Hitachi, Japan) tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương (Hà Nội) và FESEM-JEOL/JSM-7600F tại Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST) Đại học Bách khoa Hà Nội. Chúng tôi đã khảo sát phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang của mẫu ở nhiệt độ phòng trên hệ đo phổ huỳnh quang NanoLog spectrofluorometer, HORIBA Jobin Yvon tại viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST) Đại học Bách khoa Hà Nội. Sử dụng đèn kích thích Xe 450W, giải phổ của đèn Xe từ 250 – 2500 nm. Sử dụng Detector CCD với cách tử 1200 g/mm (vạch/mm) và độ tán sắc của cách tử bằng 2,1 nm/mm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

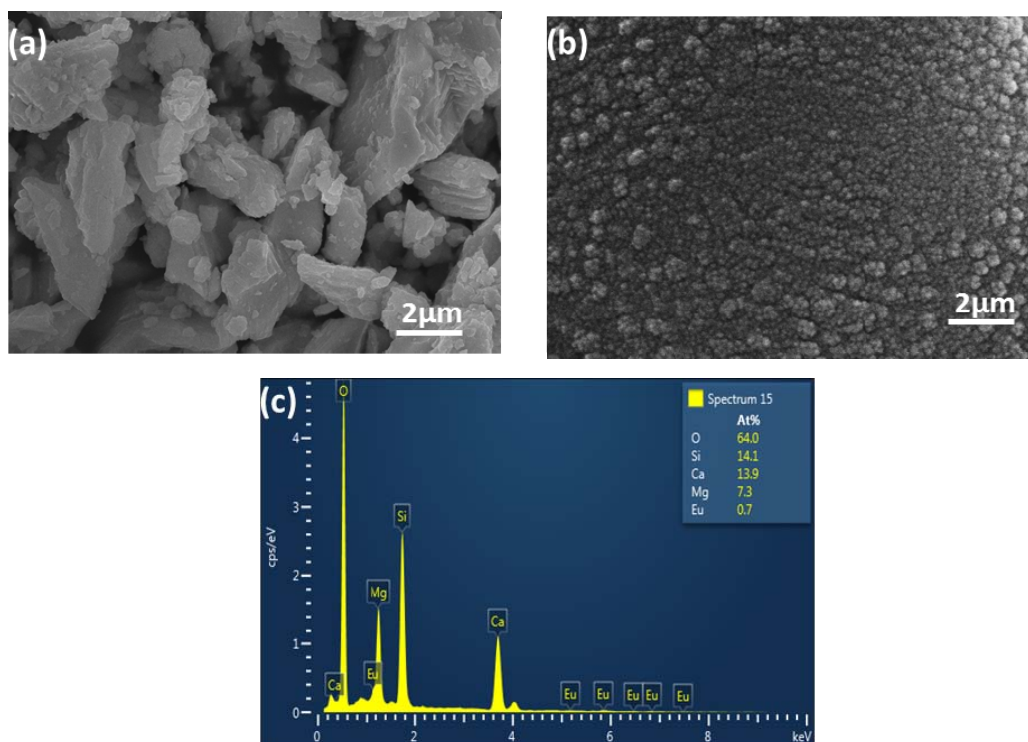
3.1. Cấu trúc và hình thái của vật liệu



Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu bột huỳnh quang đã được thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau 900, 1200 và 1250 °C trong môi trường không khí với thời gian 3 giờ.

Hình 1 là kết quả khảo sát phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của 3 mẫu bột được thiêu kết ở ba nhiệt độ khác nhau là 900, 1200 và 1250 °C trong môi trường không khí với thời gian 3 giờ. Kết quả thể thấy, khi thiêu kết ở nhiệt độ thấp (900 °C) trong mẫu tồn tại ba pha tinh thể khác nhau là Ca₃MgSi₂O₈ ($x\text{CaO.MgO}.2\text{SiO}_2$, $x = 3$), Ca₂MgSi₂O₇ ($x\text{CaO.MgO}.2\text{SiO}_2$, $x = 2$) và CaMgSi₂O₆ ($x\text{CaO.MgO}.2\text{SiO}_2$, $x = 1$), trong đó pha Ca₃MgSi₂O₈ là pha chủ yếu, và một hàm lượng rất nhỏ hai pha Ca₂MgSi₂O₇ và CaMgSi₂O₆. Khi nhiệt độ thiêu kết tăng lên đến 1200 °C, trong khi cường độ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha Ca₃MgSi₂O₈ thay đổi không đáng kể, pha CaMgSi₂O₆ hầu như biến mất, thì cường độ của các đỉnh nhiễu xạ liên quan đến pha Ca₂MgSi₂O₇ tăng rất mạnh. Dẫn tới, ở nhiệt độ thiêu kết 1200 °C, Ca₂MgSi₂O₇ đã trở thành pha có tỷ lệ lớn nhất trong mẫu. Khi mẫu được thiêu kết ở 1250 °C, cấu trúc pha của vật liệu không thay đổi đáng kể so với mẫu thiêu kết ở 1200 °C và chỉ bao gồm hai pha Ca₂MgSi₂O₇ và Ca₃MgSi₂O₈. Như vậy ở điều kiện công nghệ với nhiệt độ thiêu kết 1250 °C ở môi trường không khí trong 3 giờ, bột huỳnh quang pha tạp Eu với cấu trúc mạng nền $x\text{CaO.MgO}.2\text{SiO}_2$ gồm hai

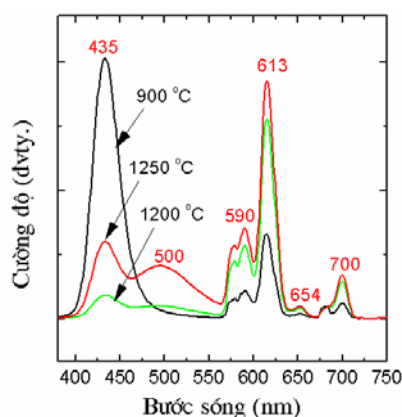
pha, pha $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ($x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$, $x = 3$) có cấu trúc tinh thể monoclinic và pha $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ($x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$, $x = 2$) có cấu trúc tinh thể tetragonal.



Hình 2. Ảnh FESEM của mẫu bột sau khi được sấy khô ở 200 °C (a), của mẫu bột huỳnh quang $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:0,04\text{Eu}^{3+}$ sau khi được thiêu kết ở 1250 °C trong môi trường không khí trong 3 giờ (b) và phổ EDS của của mẫu bột huỳnh quang $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:0,04\text{Eu}^{3+}$ sau khi được thiêu kết ở 1250 °C trong môi trường không khí trong 3 giờ (c).

Hình thái hạt của bột huỳnh quang được nghiên cứu qua phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (FESEM). Hình 2 là ảnh FESEM của mẫu bột sau khi được sấy khô ở 200 °C (a) và của mẫu bột huỳnh quang $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:0,04\text{Eu}^{3+}$ sau khi được thiêu kết ở 1250 °C trong môi trường không khí trong 3 giờ (b). Kết quả cho thấy, mẫu bột sấy khô tạo bởi các đám hạt lớn với hình dạng và kích thước khác nhau, trong khi mẫu bột huỳnh quang $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:0,04\text{Eu}^{3+}$ có dạng hạt hình cầu tương đối đồng đều kích thước cỡ nm, các hạt này có xu hướng cụm lại thành các hạt lớn hơn. Thông số về thành phần hóa học của cấu trúc $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ mà chúng tôi chế tạo được kiểm tra thông qua phép phân tích thành phần hóa học sử dụng thiết bị đo phổ tán sắc năng lượng (EDS) tích hợp trong kính hiển vi điện tử quét có độ phân giải siêu cao Jeol JSM-7600F. Kết quả như chúng tôi đã nhận được được minh họa trên hình 2(c), cho thấy sự có mặt của các nguyên tố Ca, Mg, Si, O và Eu phù hợp với hợp phần hóa học của $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$.

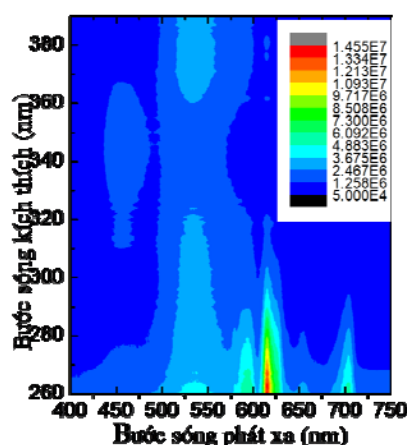
3.2. Tính chất quang của vật liệu



Hình 3. Phổ PL của mẫu bột $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:0,04\text{Eu}^{3+}$ khi được thiêu kết 3 giờ trong môi trường không khí ở các nhiệt độ 900, 1200 và 1250 °C dưới cùng bước sóng kích thích 360 nm.

Chúng tôi tiến hành đo phổ huỳnh quang (PL) của các mẫu bột huỳnh quang $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ sau khi được thiêu kết 3 giờ trong môi trường không khí ở các nhiệt độ khác nhau 900 °C, 1200 °C và 1250 °C. Kết quả phổ được thể hiện như trên Hình 3. Kết quả đo phổ huỳnh quang cho thấy, đối với tất cả các mẫu bột huỳnh quang $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$, dải phát xạ đỏ đặc trưng của Eu^{3+} đã được quan sát thấy với các đỉnh phát xạ tại 590, 613, 654 và 700 nm. Các đỉnh phát xạ này tương ứng với các chuyển rời phát xạ lần lượt ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$) của Eu^{3+} trong mạng nền. Trong đó đỉnh phát xạ tại 613 nm tương ứng với chuyển rời phát xạ ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ có cường độ mạnh nhất. Ở nhiệt độ thiêu kết 1250 °C, với sự hình thành ổn định hai pha $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ và $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, bột huỳnh quang thu được cho cường độ phát xạ đỏ của Eu^{3+} ở tất cả các đỉnh phổ là mạnh nhất. Ngoài phát xạ đỏ đặc trưng của Eu^{3+} , trong phổ huỳnh quang (hình 3) còn có thêm hai dải phát xạ rộng: một dải phát xạ màu lam có vị trí đỉnh ~ 435 nm, và một dải phát xạ màu lục có đỉnh tại vị trí ~ 500 nm. Chúng tôi cho rằng, hai dải phát xạ này có nguồn gốc là phát xạ của Eu^{2+} trong các mạng nền $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ khác nhau. Sự có mặt của Eu^{2+} trong các mẫu bột huỳnh quang của chúng tôi, có thể là do trong quá trình thiêu kết vật liệu, dưới tác dụng của nhiệt độ thiêu kết cao đã xảy ra quá trình chuyển Eu^{3+} thành Eu^{2+} (mà không cần môi trường khí khử). Ở nhiệt độ thiêu kết 900 °C, ion Eu^{2+} khi vào cấu trúc mạng nền $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, có thể thay thế vào vị trí Ca(I) và dịch chuyển phát xạ $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ của Eu^{2+} tại vị trí này xảy ra cho phát xạ dải màu lam đỉnh 435 nm [9-11]. Ở nhiệt độ thiêu kết cao hơn (1200 °C và 1250 °C), ngoài pha $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ trong mẫu còn hình thành thêm pha $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, sự có mặt của pha $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ theo chúng tôi có thể chính là nguồn gốc của dải phát xạ màu lục. Dải phát xạ màu lục do đó có thể được giải thích là do chuyển tiếp phát xạ $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ của Eu^{2+} trong mạng nền $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ [11-13]. Sự tăng cường độ phát xạ của đỉnh phát xạ màu lục khi nhiệt độ thiêu kết tăng từ 1200 lên 1250 °C, có thể liên quan đến sự hình thành và phát triển ổn định của pha tinh thể $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ khi tăng nhiệt độ thiêu kết.

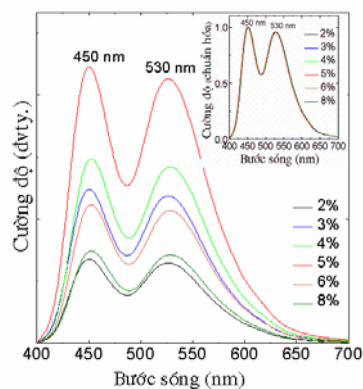
Sự phụ thuộc của cường độ phát xạ của bột huỳnh quang $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:0,04\text{Eu}^{3+}$ vào bước sóng kích thích được thể hiện trên Hình 4. Kết quả nhận được cho thấy, bột huỳnh quang cho phát xạ vùng màu đỏ có cường độ cao nhất khi được kích thích bởi các bước sóng từ ~ 260 - 300 nm, cho phát xạ vùng màu lam có cường độ cao nhất khi được kích thích bởi các bước sóng từ ~ 310 - 370 nm và cho phát xạ vùng màu vàng-lục khi được kích thích các bước sóng từ ~ 260 - 320 nm và 360 - 390 nm.



Hình 4. Sự phụ thuộc cường độ huỳnh quang vào bước sóng kích thích của mẫu bột $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:0,04\text{Eu}^{3+}$ được thiêu kết 3 giờ trong không khí ở nhiệt độ 1250 °C.

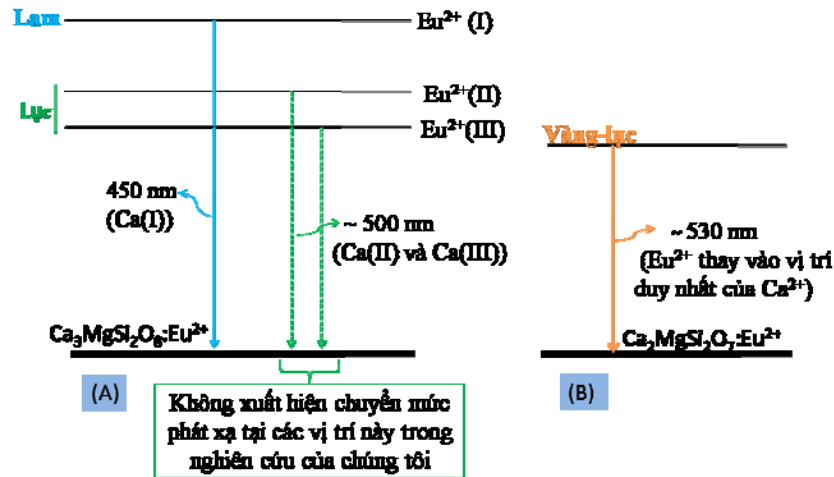
Để nghiên cứu tính chất quang của vật liệu $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$, chúng tôi đã tiến hành đo phổ huỳnh quang của các mẫu bột huỳnh quang $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ với nồng độ Eu^{2+} khác nhau ($x = 0,02- 0,08$) được thiêu kết 3 giờ trong môi trường không khí sau đó tiếp tục thiêu kết 2 giờ trong môi trường khí khử ($10\%\text{H}_2/90\%\text{N}_2$) ở cùng nhiệt độ 1250 °C dưới cùng bước sóng kích thích 370 nm, kết quả thu được được trình bày trên Hình 5. Với sự tồn tại của hai pha $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ và $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ trong thành phần bột huỳnh quang nhận được sau khi thiêu kết ở nhiệt độ 1250 °C, phổ phát xạ của mẫu được đăng trung bởi hai vùng phát xạ có cường độ tương đương và cực trị tương ứng tại bước sóng ~ 450 và 530 nm. Chúng tôi cho rằng, dải phát xạ màu lam (~ 450 nm) có nguồn gốc là do dịch chuyển phát xạ $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ của Eu^{2+} trong mạng nền $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ với nhận định rằng Eu^{2+} pha tạp đã thay thế vào vị trí Ca(I) của ion Ca^{2+} trong mạng nền $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ và dải phát xạ màu vàng-lục (~ 530 nm) có nguồn gốc do sự dịch chuyển phát xạ $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ của Eu^{2+} trong mạng nền pha $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ [8, 11, 13-26] khi Eu^{2+} thay thế vào vị trí đối xứng duy nhất của Ca^{2+} trong mạng nền $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Các phát xạ của Eu^{2+} khi thay thế vào các vị trí khác nhau của Ca trong cấu trúc mạng nền được mô tả trong Hình 6. Trong mạng nền cấu trúc monoclinic $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, cation Ca^{2+} có 3 vị trí khác nhau. Mỗi vị trí này có số phối trí với oxy là khác nhau và độ dài liên kết Ca-O ở mỗi vị trí này là khác nhau, một vị trí với số phối trí 12-Ca(I) và hai vị trí với số phối trí 10-Ca(II,III). Trong đó Ca(I)-O có độ dài liên kết là lớn nhất nên ảnh hưởng của trường tinh thể lên vị trí này là nhỏ nhất và khi Eu^{2+} thay thế vị trí Ca(I) sẽ cho dải phát xạ màu lam. Còn hai vị trí Ca(II, III) có độ dài liên kết Ca-O ngắn hơn nên ảnh hưởng của trường tinh thể lên hai vị trí này mạnh hơn và khi Eu^{2+} thay thế vào các vị trí này sẽ cho dải phát xạ màu lục [18, 21 - 23] (Hình 6(A)) và trong nghiên cứu này của chúng tôi không có sự phát xạ của Eu^{2+} tại hai vị trí này. Trong mạng nền cấu trúc tetragonal $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, Ca^{2+} chiếm một vị trí duy nhất (vị trí đối xứng Cs) phối trí bởi 8 nguyên tử oxy, Eu^{2+} khi thay thế vào vị trí duy nhất này của Ca^{2+} cho dải phát xạ màu lục [24] (Hình 6(B)). So sánh với kết quả nghiên cứu trong báo cáo của Q. Su và các cộng sự [25], vật liệu huỳnh quang $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ được nghiên cứu chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn đi từ các vật liệu ban đầu là CaCO_3 , MgO , H_2SiO_3 , SiO_2 , H_3BO_3 và Eu_2O_3 . Mẫu được nung ở nhiệt độ 1300 °C trong 6 giờ với môi trường khử yếu. Khi kích thích vật liệu với các bước sóng trong vùng UV, mẫu phát xạ hai dải màu ở 450 nm (lam) và 535 nm (vàng-lục). Cường độ phát xạ của 2 đỉnh này phụ thuộc vào bước sóng kích thích và cường độ 2 đỉnh mạnh nhất khi kích thích ở bước sóng 375 nm, nhưng đối với mọi bước sóng kích thích thì cường độ phát xạ đỉnh 450 nm là rất

yếu so với đỉnh 535 nm. Rõ ràng kết quả này khác với kết quả nghiên cứu của chúng tôi đã thu được, đỉnh 450 nm trong nghiên cứu của chúng tôi có cường độ mạnh tương đương với đỉnh 530 nm do sự hình thành cấu trúc 2 pha tương ứng trong kết quả XRD thu được như theo phân tích ở trên. Cũng theo nghiên cứu này [25], Q. Su chưa làm rõ sự xuất hiện vai phát xạ yếu xung quanh vị trí 450 nm.



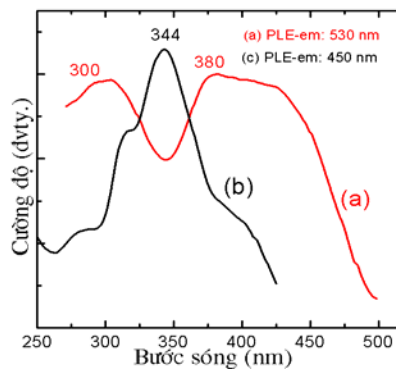
Hình 5. Phổ huỳnh quang của các mẫu $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 2, 3$) với các nồng độ pha tạp khác nhau khi được thiêu kết ở nhiệt độ 1250 °C dưới bước sóng kích thích 370 nm. Hình chèn là phổ phát xạ của các mẫu trên với cường độ được chuẩn hóa.

Sự phụ thuộc của cường độ phổ phát xạ vào nồng độ Eu^{2+} pha tạp cũng được thể hiện trên Hình 5. Khi nồng độ Eu^{2+} pha tạp vào vật liệu tăng (với hàm lượng nhỏ hơn 5 % mol) cường độ của cả hai đỉnh phát xạ 450 nm và 530 nm cùng tăng lên. Cường độ phát xạ đạt giá trị cực đại tại nồng độ pha tạp 5% mol. Tiếp tục tăng nồng độ Eu^{2+} pha tạp, thì cường độ phát xạ của mẫu lại giảm mạnh. Như vậy, nồng độ pha tạp Eu^{2+} thích hợp vào mạng nền $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ($x = 2, 3$) cho cường độ phát quang mạnh nhất ở cả hai dải phát xạ màu lam (450 nm) và vàng (530 nm) là vào cỡ 5% mol. Như vậy đã có hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ, khi nồng độ tâm phát quang Eu^{2+} lớn hơn giá trị tới hạn, có thể có sự kết đám của các ion Eu^{2+} dẫn đến sự tương tác và truyền năng lượng giữa các ion Eu^{2+} với nhau. Sự tương tác và truyền năng lượng này là không phát xạ và có thể gây ra bởi các quá trình sau: i) do quá trình tái hấp thụ phát xạ của ion Eu^{2+} ; ii) do tương tác trao đổi giữa các ion Eu^{2+} ; iii) do tương tác lưỡng cực lưỡng cực giữa các ion Eu^{2+} . Như quan sát kết quả đo phổ huỳnh quang của mẫu bột huỳnh quang $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ và phổ huỳnh quang chuẩn hoá theo cường độ (hình chèn trong hình 4) cho thấy ngoài sự thay đổi về cường độ thì hình dạng phổ nhận được là cân xứng và không thay đổi theo sự thay đổi của nồng độ pha tạp (không xuất hiện sự mở rộng phổ khi nồng độ tăng). Do đó, có thể nhận định là sự dập tắt huỳnh quang do quá trình tái hấp thụ phát xạ đã không xảy ra. Mặt khác, để tương tác trao đổi xảy ra giữa hai ion Eu^{2+} thì khoảng cách hiệu dụng (R_c) giữa chúng vào cỡ 5 Å, còn với tương tác lưỡng cực lưỡng cực thì giá trị này vào cỡ 19 Å [25, 26]. Trong nghiên cứu của chúng tôi xác định được $R_c \approx 17,7$ Å. Rõ ràng ở khoảng cách này thì giữa hai ion Eu^{2+} không thể xảy ra tương tác trao đổi (ii). Như vậy chúng tôi cho rằng, nguyên nhân của sự dập tắt huỳnh quang do nồng độ ở trên là do tương tác lưỡng cực lưỡng cực xảy ra giữa các ion Eu^{2+} .



Hình 6. Mô hình mô tả các phát xạ của Eu^{2+} khi thay thế vào các vị trí khác nhau trong mạng nền $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ và $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$.

Phổ kích thích huỳnh quang (PLE) Hình 7 cho thấy khi được kích thích bởi bước sóng phù hợp (trong vùng UV) vật liệu $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ có thể cho phổ phát xạ có cường độ mạnh trong cả hai vùng màu lam và màu vàng-lục. Đặc biệt, phổ kích thích huỳnh quang của đỉnh 530 nm cho thấy, đỉnh phát xạ này có thể kích thích tốt bởi các nguồn kích có bước sóng từ 300-475 nm, có thể sử dụng trong chế tạo WLED dùng cả nguồn kích là UV LED và BLUE LED.



Hình 7. Phổ PLE tương ứng với hai đỉnh phát xạ 530 nm (a) và 450 nm (b) của bột huỳnh quang $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:0,04\text{Eu}^{2+}$ ($x = 2, 3$) thiêu kết ở nhiệt độ 1250 °C.

4. KẾT LUẬN

Khi được kích thích bởi nguồn kích thích bước sóng 370 nm, bột huỳnh quang $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 2, 3$) phát xạ các dải hẹp thuộc vùng ánh sáng đỏ từ 590 – 700 nm tương ứng với chuyển tiếp phát xạ $5d - 4f$ đặc trưng của Eu^{3+} trong mạng nền $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$. Trong đó phát xạ 613 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) có cường độ mạnh nhất. Ngoài ra, phổ phát xạ của vật liệu còn có thêm hai dải phát xạ rộng trong vùng màu xanh lam (435 nm) và màu xanh lục (500 nm). Sự xuất hiện của hai dải phát xạ này được giải thích là do sự chuyển trạng thái hoá trị của ion Eu^{3+} thành ion Eu^{2+} dưới tác dụng của nhiệt độ thiêu kết cao và thời gian thiêu

kết dài. Cụ thể hơn, phát xạ màu lam và phát xạ màu lục được cho là chuyển mức phát xạ $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ của Eu^{2+} tương ứng trong mạng nền $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ và $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Bột huỳnh quang $x\text{CaO.MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 2, 3$) hấp thụ mạnh bước sóng kích thích từ ngoại cho phổ huỳnh quang bao gồm hai dải phát xạ: phát xạ màu lục với đỉnh tại bước sóng 450 nm và màu vàng-lục với đỉnh tại bước sóng 530 nm. Đây là hai dải phát xạ đặc trưng của Eu^{2+} trong mạng nền $x\text{CaO.MgO}.2\text{SiO}_2$. Chuyển mức phát xạ $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ của Eu^{2+} trong mạng nền $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ cho vùng phát xạ màu lam (450 nm), trong khi cho phát xạ ánh sáng màu vàng-lục (530 nm) trong mạng nền $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Nồng độ tạp Eu^{2+} tối ưu pha vào mạng nền $x\text{CaO.MgO}.2\text{SiO}_2$ ($x = 2, 3$) cho cả hai dải phát xạ màu lam và màu vàng-lục có cường độ lớn nhất là vào cỡ 5 %mol. Kết quả khảo sát sự phụ thuộc của cường độ phát xạ vào bước sóng kích thích và phổ kích thích huỳnh quang của đỉnh 530 nm cho thấy, cả hai đỉnh phát xạ 450 và 530 đều có thể kích thích tốt bởi các nguồn kích thích ngoại, trong đó đỉnh 530 nm có dải kích thích rộng từ 300-475 nm, có khả năng phù hợp tốt cho ứng dụng trong chế tạo WLED dùng cả nguồn kích là UV LED và BLUE LED.

Lời cảm ơn. Nội dung nghiên cứu nằm trong khuôn khổ thực hiện và được tài trợ bởi đề tài Chương trình chiếu sáng rắn (Bộ Giáo dục và Đào tạo) mã số B2011-01-20-CT, Quỹ Quốc gia về Phát triển Khoa học và Công nghệ (Nafosted) mã số 103,06-2.011,04 và Dự án chương trình sáng kiến nghiên cứu VLIR-UOS ZEIN2010RIP07.

TÀI LIỆU THĂM KHẢO

1. Niu X., Xun J., Zhang Y. - The spectroscopic properties of Dy^{3+} and Eu^{3+} co-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) phosphors for white LED. *Materials International* **25** (2015) 195-200.
2. Yadav P.J., Joshi C.P., Moharil S.V. - Long-lasting luminescence in garnet-based phosphors prepared by combustion synthesis. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* **22** (2013) 157-162.
3. Gupta K.V.K., Muley A., Yadav P., Joshi C.P., Moharil S.V. - Combustion synthesis of YAG:Ce and related phosphors. *Applied Physics B* **105** (2011) 479-484.
4. Yadav P., Muley A.A., Joshi C.P., Moharil S.V., Muthal P.L., Dhopte S.M. - Combustion synthesis of compounds in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* **21** (2012) 124-133.
5. Song Y.H., Choi T.Y., Senthil K., Masaki T., Yoon D.H. - Enhancement of photoluminescence properties of green to yellow emitting $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor by AlN addition for white LED applications. *Materials Letter* **67** (2012) 184-186.
6. Chen W.Q., Jo D.S., Song Y.H., Masaki T., Yoon D.H. - Synthesis and photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺ phosphor using a liquid-phase precursor method. *Journal of Luminescence* **147** (2014) 304-309.
7. Lin C. C. and Liu R.S. - Advances in Phosphors for Light-emitting Diodes, *The Journal of Physical chemistry Letters* **2** (2011) 1268-1277.
8. Bhatkar V.B., Bhatkar N.V. - Combustion Synthesis and Photoluminescence Characteristics of Akermanite: A Novel Biomaterial. *International Journal Of Advanced Engineering Sciences And Technologies* **5** (2011) 184-186.
9. Ma L., Wang D.J., Mao Z., Lu Q., and Yuan Z. - Investigation of Eu-Mn energy transfer in $\text{A}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ (A=Ca, Sr, Ba) for light-emitting diodes for plant cultivation. *Applied Physics Letters* **93** (2008) 144101-1 - 144101-3.

10. XiXian L., WangHe C. & Fei S. - The development of silicate matrix phosphors with broad excitation band for phosphor-converted white LED. *Chinese Science Bulletin* **53** (2008) 2923-2930.
11. Ito M. and Morioka M. - Growth of diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) single crystal by the Czochralski technique. *Geochemical Journal* **40** (2006) 625-629.
12. Aitasalo T., Hölsä J., Kirm M., Laamanen T., Lastusaari M., Niittykoski J., Raud J., Valtonen R. - Persistent luminescence and synchrotron radiation study of the $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ materials. *Radiation Measurements* **42** (2007) 644-647.
13. Pan W., Ning G., Zhang X., Wang J., Lin Y., Ye J. - Enhanced luminescent properties of long-persistent $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor prepared by the co-precipitation method. *Journal of Luminescence* **128** (2008) 1975-1979.
14. Sharma S.K., Yoder H.S., Matson D.W. - Raman study of some melilites in crystalline and glassy states. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52** (1988) 1961-1967.
15. Aitasalo T., J. Hassinen, Hölsä J., Laamanen T., Lastusaari M., Malkamäki M., Niittykoski J., Novák P. - Synchrotron radiation investigations of the $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ persistent luminescence materials. *Journal Of Rare Earths* **27** (2009) 529-538.
16. Yao S., Li Y., Xue L., and Yan Y. - Photoluminescent properties of the monoclinic $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor prepared by the combustion-assisted synthesis method. *Phys. Status Solidi A* **207**(9) (2010) 2164-2169.
17. Aitasalo T., Holsa J., Laamanen T., Lastusaari M., Lehto L., Niittykoski J., Pelle F. - Luminescence Properties Of Eu^{2+} Doped Dibarium Magnesium Disilicate, $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$. *Ceramics – Silikaty* **49** (2005) 58-62.
18. Laamanen T. - Defects in persistent luminescent materials, PhD Thesis, University of Turku, 2011.
19. Ma L., Wang D.J., Mao Z., Lu Q., and Yuan Z. - Investigation of Eu–Mn energy transfer in $\text{A}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ (A=Ca, Sr, Ba) for light-emitting diodes for plant cultivation. *Applied Physics Letters* **93** (2008) E1-E4.
20. Kim J. S., Jeon P. E., Choi J. C., and Park H. L. -Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor. *Applied Physics Letters* **84** (2004) 2931-2933.
21. Huang L, Lin H, Wang X, Liu X. - Spectra and crystallographic sites of Ce^{3+} in $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$. *Spectroscopy and Spectral Analysis* **3** (2008) 265-267.
22. Lin Y., Zhang Z., Tang Z., Wang X., Zhang J., Zheng Z. - Luminescence properties of a new long afterglow Eu^{2+} and Dy^{3+} activated $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ phosphor. *Journal of the European Ceramic Society* **21** (2001) 638-685.
23. Yonesaki Y., Takei T., Kumada N., Kinomura N. - Crystal structure of Eu^{2+} -doped $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (M: Ba, Sr, Ca) compounds and their emission properties. *Journal of Solid State Chemistry* **182** (2009) 547-554.
24. Chang C.K. and Chena T.M. - White light generation under violet-blue excitation from tunable green-to-red emitting $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Mn}$ through energy transfer. *Applied Physics Letters* **90** (2007) 161901-1–161901-3.
25. Zhang M., Wang J., Ding W., Zhang Q., Su Q. - Luminescence properties of $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ (M = Ca, Sr) phosphors and their effects on yellow and blue LEDs for solid-state lighting. *Optical Materials* **30** (2007) 571–578.

26. Jiang L., Chang C., Mao D., Feng C. - Concentration quenching of Eu^{2+} in $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor. *Materials Science and Engineering B* **103** (2003) 271–275.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF RED/YELLOW-GREEN AND BLUE-EMITTING $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ PHOSPHORS FOR WLED

Tong Thi Hao Tam^{1,2}

¹*School of information technology for economics (SITE), National Economics University (NEU), Hanoi, Vietnam*

²*Advanced Institute for Science and Technology (AIST) Hanoi University of Science and Technology, Vietnam*

*Email: haotamit@yahoo.com

With the purpose of manufacturing the phosphors exhibiting chemical stability and high temperature resistance, and potential for WLED application, we have conducted a research on fabrication of $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}$ material by co-precipitation method from the original source material of the nitrate salt. This is a new type of phosphor powders with background components including two phases, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ($x\text{CaO.MgO.2SiO}_2$, $x = 2$) phase and $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ($x\text{CaO.MgO.2SiO}_2$, $x = 3$) phase. In this article we focus to present a research on optical properties of phosphor powder $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ ($x = 2, 3$). The Eu^{3+} doped $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2$, under UV excitation, emit red light at 613 nm emission with the strongest intense. Eu^{2+} doped into the $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ($x = 2, 3$) host, under UV light excitation, emit yellow-green (530 nm) and blue (450 nm) of equivalent emission intensity when excited by 370 nm wavelength. The Eu^{2+} concentration optimal for the network was found to be of 5% mol. The above results suggest that the fabricated $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ ($x = 2, 3$) phosphors are promising red/yellow-green and blue-emitting phosphors for the application in UV or BLUE pumped phosphor-converted WLEDs.

Keywords: phosphors powder; $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$; photoluminescence; red, yellow-green and blue- emitting phosphor.