

CƠ CHẾ PHÁT QUANG CỦA ION Dy^{3+} TRONG MẠNG NỀN $Ca_2Al_2SiO_7$ **Đỗ Thanh Tiến^{1,2*}, Nguyễn Mạnh Sơn²**¹Khoa Cơ bản, Trường Đại học Nông Lâm, Đại học Huế²Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

*Email: dothanhtien@hvae.edu.vn

*Ngày nhận bài: 7/5/2019; ngày hoàn thành phản biện: 19/6/2019; ngày duyệt đăng: 02/7/2019***TÓM TẮT**

Vật liệu phát quang $Ca_2Al_2SiO_7$ pha tạp ion đất hiếm 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 bức xạ của vật liệu $Ca_2Al_2SiO_7:Dy^{3+}$ gồm các vạch hẹp có cường độ bức xạ cực đại ở bước sóng 478 nm, 575 nm và 664 nm đặc trưng cho chuyển dời của ion Dy^{3+} . Cơ chế phát quang, cơ chế dập tắt cường độ vì nồng độ, tọa độ màu CIE của hệ mẫu $Ca_2Al_2SiO_7:Dy^{3+}$ (x %mol) cũng được trình bày và thảo luận.

Từ khóa: $Ca_2Al_2SiO_7$, ion Dy^{3+} , phát quang, dập tắt cường độ vì nồng độ.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu phát quang đã được phát hiện và ứng dụng rộng rãi trong đời sống cũng như trong khoa học, đặc biệt là trong lĩnh vực chiếu sáng, quang điện tử, thông tin quang. Việc phát triển các vật liệu phát quang có rất nhiều các ứng dụng thiết thực và chính sự xuất hiện của các vật liệu phát quang có nhiều đặc tính tốt đã tạo ra những thay đổi lớn trong lĩnh vực chiếu sáng và hiển thị. Tuy nhiên, không dừng lại ở đó, ngày nay vật liệu phát quang vẫn đang là một đề tài được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Việc tìm kiếm các vật liệu mới và cải tiến phương thức chế tạo là động lực thúc đẩy sự phát triển ngành quang phổ ứng dụng.

Gần đây, vật liệu phát quang trên nền silicate-alumino kiềm thổ $Ca_2Al_2SiO_7$ đã được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Silicat-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 aluminat nên thích hợp làm mạng nền trong vật liệu phát quang [1-4]. Do đó, các vật liệu phát quang nói chung và vật liệu trên nền silicate-alumino kiềm thổ $Ca_2Al_2SiO_7$ pha tạp các ion đất hiếm nói riêng được xem như là một trong những vật liệu đầy hứa hẹn và 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. Các nghiên cứu tính chất phát quang của vật liệu phát quang trên nền $Ca_2Al_2SiO_7$ pha tạp các ion đất hiếm đang là vấn đề thời sự, bởi $Ca_2Al_2SiO_7$ có các tính chất đặc biệt, chẳng hạn như chi phí thấp, tính ổn định nhiệt và ổn định hóa học cao và đặc biệt là hấp thụ mạnh bức xạ ở vùng tử ngoại gần,... có khả năng chế tạo LED trắng [2, 5, 6, 7]. Báo cáo này trình bày các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Dysprosium đến tính chất quang của vật liệu $Ca_2Al_2SiO_7$ được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn.

2. THỰC NGHIỆM

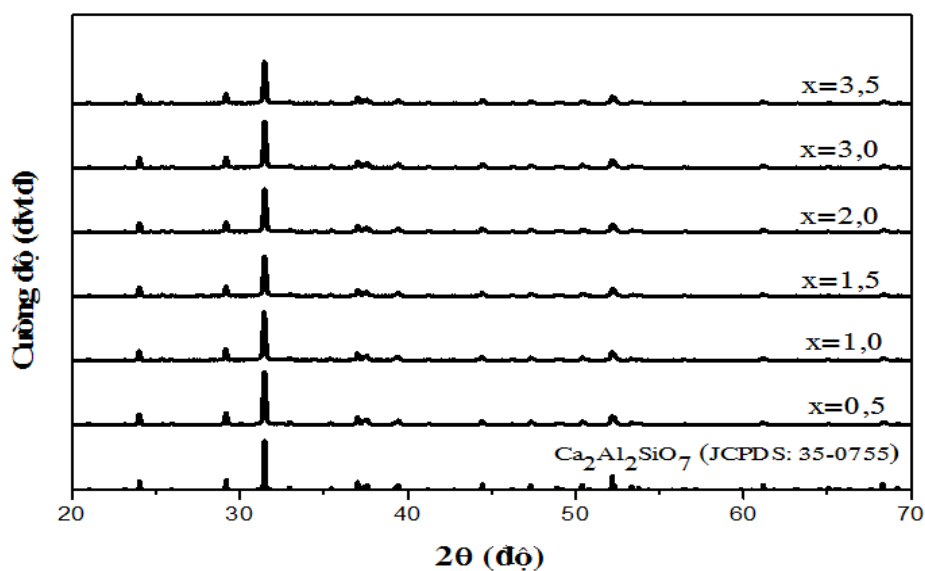
Vật liệu phát quang $Ca_2Al_2SiO_7$ (CAS) pha tạp ion Dy^{3+} được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các nguyên liệu sử dụng gồm: $CaCO_3$ (99,9%, Trung Quốc), Al_2O_3 (99%, Trung quốc), SiO_2 (99,9%, Hàn quốc) và Dy_2O_3 (99,9%, Merck). Hỗn hợp được cân theo tỉ lệ hợp thức, chất chảy B_2O_3 được thêm vào với tỉ lệ 4% khối lượng sản phẩm. Phôi liệu được nghiền trộn bằng cối mã não trong thời gian 1 giờ, sau đó hỗn hợp được nung ở nhiệt độ $1280^\circ C$ trong 1 giờ. Hệ mẫu tiến hành khảo sát là: CAS: Dy^{3+} (x %mol), với x = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 3,5.

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.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu $Ca_2Al_2SiO_7$: Dy^{3+}

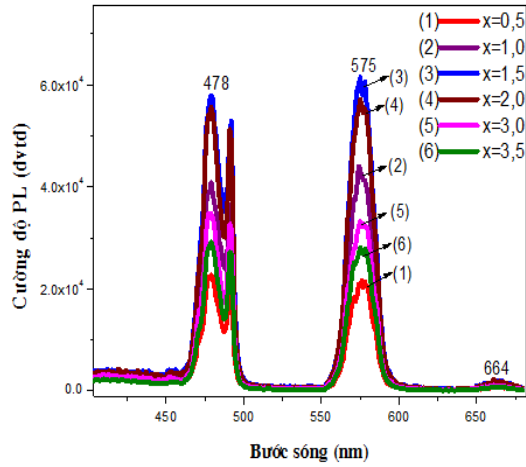
Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của hệ mẫu CAS: Dy^{3+} (x %mol), được biểu diễn trên hình 1.



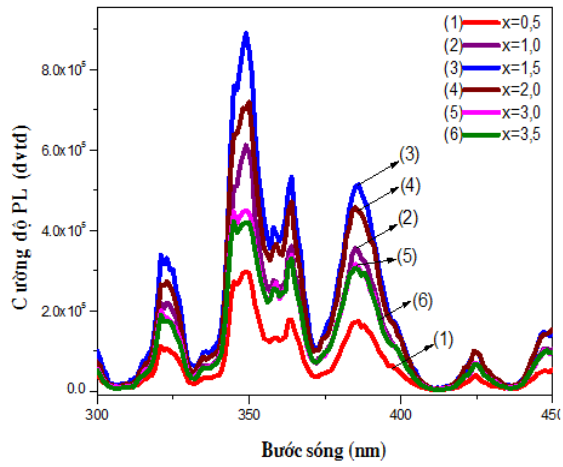
Hình 1. Giản đồ XRD của hệ mẫu $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Dy}^{3+}$ (x %mol)

Kết quả phân tích trên hình 1 cho thấy, vật liệu có cấu trúc pha mong muốn là $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, với nhóm không gian P-42₁m, thuộc pha tứ giác (Tetragonal) phù hợp với thẻ chuẩn của pha $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (JCPDS: 35-0755) [3, 8]. Cấu trúc pha $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ có độ lặp lại rất cao khi thay đổi nồng độ pha tạp ion Dy^{3+} từ 0,5 %mol đến 3,5 %mol. Mặt khác, giản đồ nhiễu xạ không xuất hiện các đỉnh đặc trưng của 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].

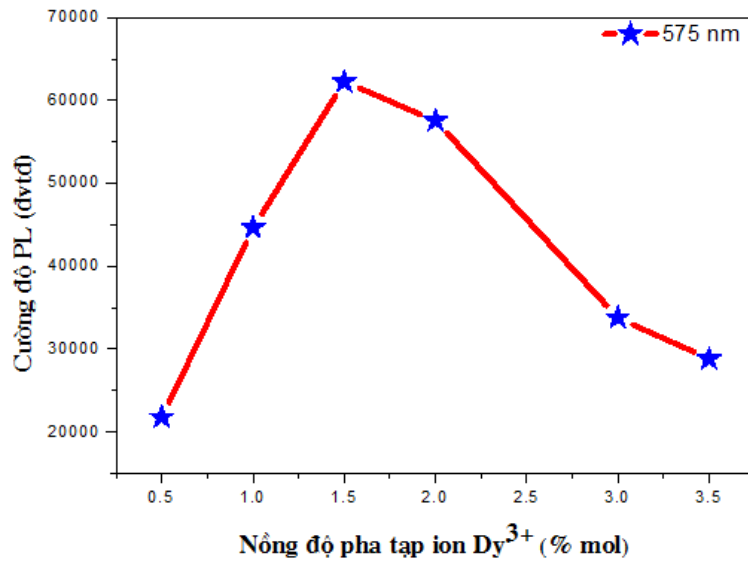
3.2. Đặc trưng quang phổ của vật liệu $Ca_2Al_2SiO_7$ pha tạp ion Dy^{3+}



Hình 2. Phổ PL của $Ca_2Al_2SiO_7:Dy^{3+}$ (x %mol) ($\lambda_{ex} = 350$ nm)



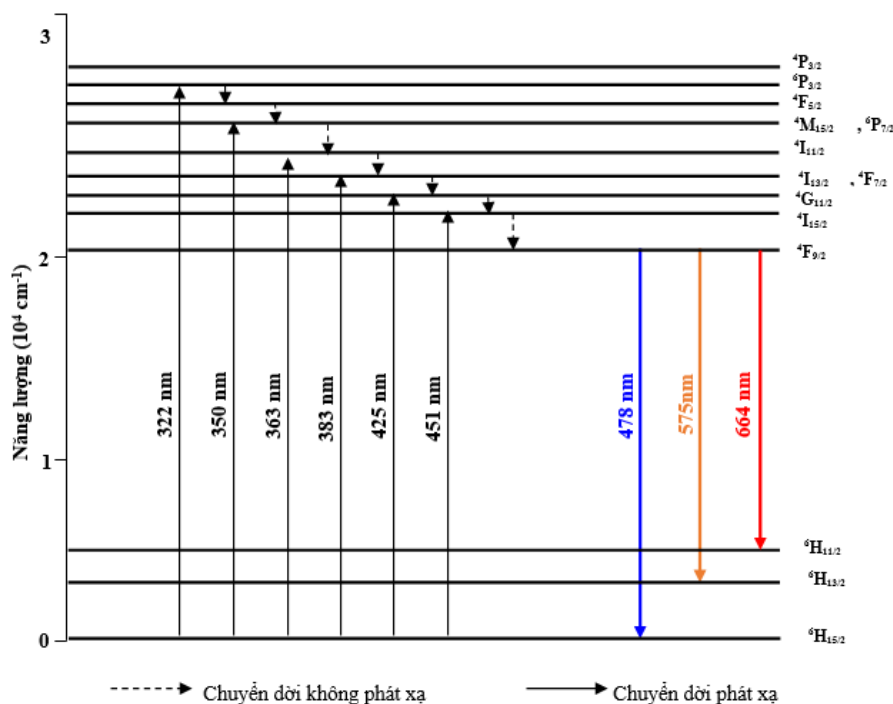
Hình 3. Phổ PLE của $Ca_2Al_2SiO_7:Dy^{3+}$ (x %mol) ($\lambda_{em} = 575$ nm)



Hình 4. Sự phụ thuộc của cường độ phát quang cực đại vào nồng độ ion Dy^{3+} .

Phổ PL của CAS: Dy^{3+} (x %mol) kích thích bằng bức xạ có bước sóng 350 nm được thể hiện trong hình 2. Phổ PL bao gồm các vạch hẹp, ứng với cực đại bức xạ ở bước sóng 478 nm, 575 nm và 664 nm. Trong đó, hai vạch ứng với bước sóng tại 478 nm và 575 nm có cường độ mạnh, đó chính là các chuyển dời $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ và chuyển dời $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ của ion Dy^{3+} . Trong đó, chuyển dời $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ với $\Delta J = 2$ nên là dịch chuyển rất nhạy [4, 9]. Ngoài ra bức xạ 664 nm tương ứng với chuyển dời $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ của ion Dy^{3+} có cường độ yếu. Kết quả cho thấy, ion Dy^{3+} khi pha tạp vào mạng nền CAS giữ vai trò là tâm phát quang.

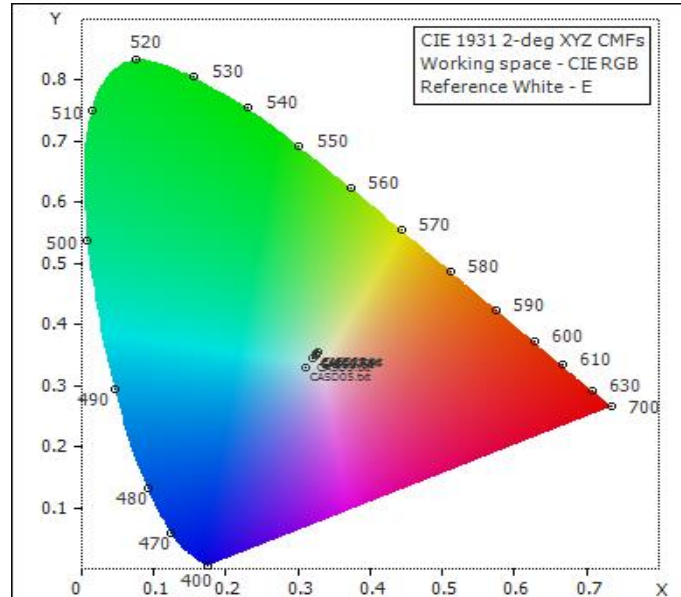
Phổ PLE của CAS: Dy³⁺ (x %mol) được khảo sát ứng với bức xạ phát quang có bước sóng 575 nm được chỉ ra trên hình 3. Phổ PLE bao gồm các vạch hẹp, có đỉnh ở 322 nm ($^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$), 350 nm ($^6H_{15/2} \rightarrow ^4M_{15/2}, ^6P_{7/2}$), 363 nm ($^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), 383 nm ($^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4F_{7/2}$), 425 nm ($^6H_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$), 451 nm ($^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), tương ứng với các chuyển dời đặc trưng từ trạng thái cơ bản $^6H_{15/2}$ đến các trạng thái kích thích khác nhau của cấu hình điện tử 4f⁹ của ion Dy³⁺ [10]. Các phổ PL và PLE của hệ mẫu CAS: Dy³⁺ (x %mol) đều giống nhau về hình dạng và vị trí các đỉnh, chỉ khác nhau về cường độ cực đại của bức xạ. Hình 4 mô tả sự thay đổi của cường độ phát quang cực đại vào nồng độ ion Dy³⁺. Kết quả thu được cho thấy, khi pha tạp ion Dy³⁺ với nồng độ từ 0,5 đến 1,5 %mol thì cường độ bức xạ tại bước sóng 575 nm của ion Dy³⁺ tăng dần và đạt cực đại ứng với nồng độ 1,5 %mol, khi nồng độ ion Dy³⁺ vượt trên 1,5 %mol thì cường độ bức xạ bắt đầu giảm dần, nguyên nhân do dập tắt vì nồng độ.



Hình 5. Các chuyển dời hấp thụ và bức xạ của ion Dy³⁺ trong mạng nền Ca₂Al₂SiO₇

Các kết quả thu được từ phổ PL và phổ PLE của vật liệu CAS: Dy³⁺ có thể mô tả các chuyển dời hấp thụ và bức xạ của ion Dy³⁺ trong mạng nền CAS như trên hình 5. Giản đồ chỉ ra các quá trình chuyển dời tham gia vào quá trình phát quang của vật liệu CAS: Dy³⁺. Khi vật liệu phát quang CAS: Dy³⁺ được kích thích bởi các bức xạ trong vùng tử ngoại đến ánh sáng xanh, các ion Dy³⁺ được kích thích và chuyển dời từ trạng thái cơ bản đến các trạng thái kích thích. Do sự chênh lệch năng lượng giữa các mức năng lượng cao là bé, các điện tử kích thích dịch chuyển hồi phục không bức xạ đến trạng thái kích thích thấp $^4F_{9/2}$, sau đó chúng hồi phục bức xạ tương ứng với các chuyển dời $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$ (J = 15, 13, 11) có cực đại ở 478 nm, 575 nm và 664 nm [10].

Bên cạnh đó, tọa độ màu CIE của hệ mẫu CAS: Dy^{3+} (x %mol) được kích thích bằng bức xạ có bước sóng 350 nm đều có tọa độ x, y nằm trong vùng bức xạ màu trắng vàng (hình 6).



Hình 6. Tọa độ màu CIE của hệ mẫu CAS: Dy^{3+} (x %mol) được kích thích bằng bức xạ có bước sóng 350 nm.

3.3. Cơ chế dập tắt cường độ phát quang do nồng độ trong vật liệu CAS: Dy^{3+}

Sự dập tắt cường độ phát quang vì nồng độ đối với vật liệu CAS: Dy^{3+} bắt đầu xuất hiện khi nồng độ ion Dy^{3+} đạt 1,5 %mol như ở hình 4. Theo lý thuyết về hiện tượng dập tắt nồng độ của Dexter và Blasse, khoảng cách tới hạn (R_c) của quá trình truyền năng lượng được tính như biểu thức sau [11]:

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3} \quad (1)$$

Ở đây, x_c là nồng độ tới hạn, tức là nồng độ pha tạp mà tại đó cường độ phát quang bắt đầu suy giảm. N là số cation trong ô cơ sở và V là thể tích ô cơ sở [12]. Đối với vật liệu CAS, $V = 299,672 \text{ \AA}^3$, $N = 2$ [13], $x_c = 0,015$ (từ hình 4). Thay các giá trị này vào biểu thức (1), giá trị R_c tính được vào khoảng 26,7 Å. Cơ chế dập tắt phát quang do nồng độ là do quá trình truyền năng lượng không phát xạ. Các quá trình truyền năng lượng không phát xạ này có thể là: tương tác trao đổi điện tích, quá trình tái hấp thụ hoặc tương tác đa cực điện.

Trong cơ chế tương tác trao đổi điện tích xảy ra ở khoảng cách tới hạn bé, thường là nhỏ hơn 5 Å [12]. Do đó, cơ chế này không thể dùng để giải thích quá trình dập tắt cường độ phát quang trong vật liệu CAS. Đối với cơ chế quá trình tái hấp thụ

xảy ra khi có sự chồng phủ giữa phổ phát quang của tâm tăng nhạy và phổ hấp thụ của tâm kích hoạt [14]. Trong trường hợp vật liệu CAS: Dy³⁺, ion Dy³⁺ đóng vai trò tâm phát quang và không xuất hiện tâm tăng nhạy. Vật liệu không tồn tại tâm tăng nhạy nên vai trò của quá trình tái hấp thụ không được sử dụng.

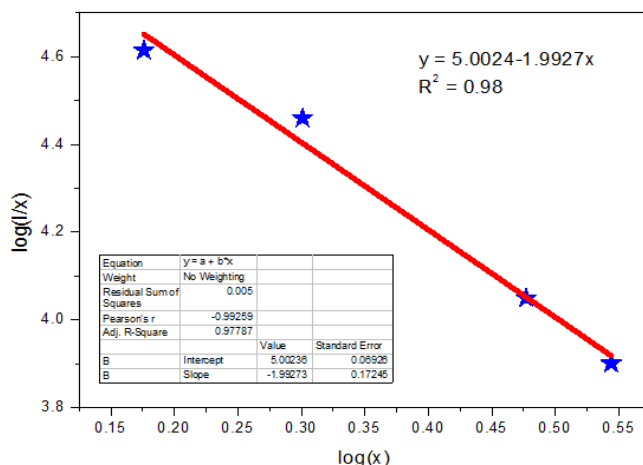
Do đó, cơ chế dập tắt cường độ phát quang do nồng độ gây ra bởi quá trình tương tác đa cực điện được sử dụng để giải thích. Theo Dexter sự phụ thuộc của cường độ bức xạ phát quang vào nồng độ tâm kích hoạt tuân theo phương trình sau [14]:

$$\frac{I}{x} = \frac{K}{1 + \beta(x)^{Q/3}} \quad (2)$$

Ở đây, I là cường độ phát quang của vật liệu CAS: Dy³⁺, K và β là các hằng số với cùng điều kiện kích thích, x là nồng độ tâm kích hoạt. Thông số Q nhận các giá trị 6, 8, 10 tương ứng cho các quá trình tương tác lưỡng cực-lưỡng cực (d-d), lưỡng cực-tứ cực (d-q), tứ cực-tứ cực (q-q). Giá trị Q có thể xác định thông qua đồ thị:

$$\log\left(\frac{I}{x}\right) = c - \frac{Q}{3} \log x \quad (3)$$

Đồ thị biểu diễn $\log(I/x)$ theo $\log(x)$ của vật liệu CAS: Dy³⁺ ứng với các nồng độ ion Dy³⁺ khác nhau được trình bày ở hình 7. Hệ số góc của đồ thị xác định bằng -1,9927 và tính được giá trị Q = 5,9781, rất gần với 6. Kết quả này cho thấy tương tác lưỡng cực-lưỡng cực (d-d) đóng vai trò chính trong cơ chế dập tắt cường độ phát quang do nồng độ của vật liệu CAS: Dy³⁺.



Hình 7. Mối liên hệ giữa $\log(I/x)$ và $\log(x)$ của CAS: Dy³⁺ (x %mol)

4. KẾT LUẬN

Hệ vật liệu $Ca_2Al_2SiO_7$ pha tạp ion đất hiếm Dy^{3+} đã chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Vật liệu CAS có cấu trúc đơn pha, tinh thể pha tứ giác. Phổ PL của mẫu CAS: Dy^{3+} có dạng vạch hẹp, có cực đại ở bước sóng 478 nm, 575 nm và 664 nm đặc trưng cho ion Dy^{3+} phát bức xạ màu trắng vàng. Cường độ bức xạ của vật liệu thay đổi theo nồng độ ion Dy^{3+} và đạt giá trị lớn nhất khi nồng độ ion Dy^{3+} là 1,5 %mol. Tương tác lưỡng cực-lưỡng cực (d-d) đóng vai trò chính trong cơ chế dập tắt cường độ phát quang do nồng độ của vật liệu CAS: Dy^{3+} .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Jr. Gschneidner K. A, Bünzli J. C. G and Pecharsky V. K (2007). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier B.V. All rights reserved.
- [2]. Mengmeng Li, Guanghuan Li, Linlin Li, Hong Yu, Haifeng Zou, Lianchun Zou, Shuca Gan, Xuechun Xu (2011). Luminescent properties of $Sr_2Al_2SiO_7$: Ce^{3+} , Eu^{2+} phosphors for near UV-excited white light-emitting diodes, *Materials Letters*, Vol. 65, pp. 3418-3420.
- [3]. XueYu Penghui Yang, HonglingYu, TingmingJiang, XuhuiXu, ZhengwenYang, Dacheng Zhou, ZhiguoSong, YongYang, ZongyanZhao, JianbeiQiu (2013). $Ca_2Al_2SiO_7$: Bi^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} : Apotential single-phased tunable-color-emitting phosphor, *Journal of Luminescence*, Vol. 135, pp. m206-210.
- [4]. Do Thanh Tien, Nguyen Manh Son, Le Van Tuat, Le Ngoc Liem (2018). Energy Transfer between Ce^{3+} - Dy^{3+} in $Ca_2Al_2SiO_7$: Ce^{3+} , Dy^{3+} Phosphor, *Materials Science and Engineering*, doi: 10.20944/preprints201811.0584.v1.
- [5]. Nameeta Brahme, Geetanjali Tiwari, R. Sharma, Bisen D. P, Sanjay Kumar Sao, Manisha Singh (2015). Fracto-mechanoluminescence and thermoluminescence properties of UV and γ -irradiated $Ca_2Al_2SiO_7$: Ce^{3+} phosphor, *The journal of biological and chemiscal luminescence*, Vol. 12, pp. 155-163.
- [6]. C R LiMao, H Y Jiao, Q Chen, P Y Wang and R C Cai (2018). Enhancement of red emission intensity of $Ca_2Al_2SiO_7$: Eu^{3+} phosphor by MoO_3 doping or excess SiO_2 addition for application to white LEDs, *Materials Science and Engineering*, doi:10.1088/1757-899X/292/1/012058.
- [7]. Yuhua Wang, Yu Gong, Yanqin Li, and Xuhui Xu (2010). Ce^{3+} , Dy^{3+} Co-Doped White-Light Long-Lasting Phosphor: $Sr_2Al_2SiO_7$ Through Energy Transfer, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 157, No. 6, pp. 208-211.
- [8]. Pan Huanhuan Cai Jinjun, and Wang Yi (2010). Luminescence properties of red-emitting $Ca_2Al_2SiO_7$: Eu^{3+} nanoparticles prepared by sol-gel method, *Rare Metals*, Vol. 30, No. 4, pp. 374-380.
- [9]. Baochang Cheng, Liting Fang, Zhaodong Zhang, Yanhe Xiaoand, 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*, Vol. 115, pp. 1708-1713.

- [10]. 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*, Vol. 167, pp. 278-288.
- [11]. Nameeta Brahme Geetanjali Tiwari, 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 chemical luminescence*, Vol. 23, No. 1, pp. 15-23.
- [12]. Grabmainer B. G, Blasse G. (1994). *Luminescent Materials*, Springer-Verlag.
- [13]. Dexter D. L (1953), A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 21, No. 5, pp. 836-850.
- [14]. Nameeta Brahme, Geetanjali Tiwari, 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.

LUMINESCENCE MECHANISM OF ION Dy^{3+} IN $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ PHOSPHORS

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

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

²Faculty of Physics, University of Sciences, Hue University

*E-mail: dothanhtien@huaf.edu.vn

ABSTRACT

Dy^{3+} ion doped $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ phosphors were prepared by the solid-state reaction. The X-ray patterns of the prepared samples showed that the $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ material has single-phased tetragonal structure. The emission spectra of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Dy^{3+} shows the narrow lines with the maximum emission at wavelength 478 nm, 575 nm, 664 nm characterize the electronic transitions of Dy^{3+} ion. Mechanism of concentration quenching, luminescence mechanism, CIE color coordinates of the $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Dy^{3+} (x %mol) samples have also been presented and discussed.

Keywords: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, concentration quenching, Dy^{3+} , luminescent.



Đỗ Thanh Tiến sinh ngày 12/05/1992 tại Thừa Thiên Huế. Năm 2014 ông tốt nghiệp cử nhân Vật lý tại trường Đại học Khoa học, ĐH Huế. Năm 2016, ông tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Quang học tại Trường Đại học Khoa học, ĐH Huế. Từ năm 2017 đến nay, ông giảng dạy tại Trường Đại học Nông lâm, ĐH Huế. Từ năm 2017 đến nay, ông là nghiên cứu sinh tiến sĩ chuyên ngành Quang học tại Trường Đại học Khoa học, ĐH Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Quang học, đặc biệt là vật liệu phát quang ứng dụng trong chế tạo đèn LED.



Nguyễn Mạnh Sơn sinh ngày 01/01/1961 tại Thừa Thiên Huế. Ông tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý tại trường Đại học Tổng hợp Huế năm 1982 và nhận học vị tiến sĩ năm 1997 tại Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Ông được phong học hàm phó giáo sư năm 2009. Từ năm 1982 đến nay, ông công tác tại khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Quang học vật rắn.