

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT PHÁT QUANG CỦA Eu^{2+} VÀ Dy^{3+} TRONG VẬT LIỆU NỀN ALUMINATE

STUDY ON LUMINESCENCE OF Eu^{2+} , Dy^{3+} IN THE ALUMINATE

Lê Văn Thanh Sơn¹, Đinh Thanh Khấn¹, Lê Vũ Trường Sơn¹, Phan Liễn¹, Trịnh Ngọc Đạt¹, Bê Kim Giáp²

¹Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng; lvtson@ued.udn.vn

²Trường Cao đẳng Sư phạm Cao Bằng

Tóm tắt - Vật liệu phát quang $\text{BaAl}_2\text{O}_4:1,0\% \text{Eu}^{2+}$; x% Dy^{3+} đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Cấu trúc tinh thể và tính chất phát quang của các vật liệu được nghiên cứu bằng các phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) và quang phát quang. Kết quả phân tích XRD cho thấy, vật liệu BaAl_2O_4 chế tạo được có cấu trúc pha lục giác và sự pha tạp của ion Eu^{2+} ; Dy^{3+} không làm thay đổi cấu trúc của vật liệu. Khi được kích thích bằng bước sóng 350 nm, phổ phát quang của vật liệu có dạng đám rộng với đỉnh phổ khoảng 495 nm (Đặc trưng của phát xạ Eu^{2+} tương ứng với chuyển dời $4f^65d \rightarrow 4f^7$) và đỉnh 575 nm của Dy^{3+} ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$) với cường độ thấp. Mặt khác, khi tăng nồng độ pha tạp ion Dy^{3+} cường độ phát quang của ion Eu^{2+} cũng tăng nhưng dạng phổ gần như không thay đổi. Điều này chứng tỏ, ion Eu^{2+} đóng vai trò là tâm phát quang còn ion đồng kích hoạt Dy^{3+} đóng vai trò là tâm tăng nhạy.

Abstract - Phosphors $\text{BaAl}_2\text{O}_4:1,0\% \text{Eu}^{2+}$; x% Dy^{3+} are synthesized with the solid phase reaction method. The structure and photoluminescent properties of the phosphors are investigated using X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) measurements. XRD analysis results show that, the BaAl_2O_4 materials fabricated have a hexagonal phase structure and the doping of Eu^{2+} ions; Dy^{3+} does not change the structure of the materials. When excited with a wavelength of 350 nm, PL spectra of material have a wide band form with the peak at about 495 nm (Characterized by Eu^{2+} emission corresponding to displacement $4f^65d \rightarrow 4f^7$) and the peak 575 nm of Dy^{3+} ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$) with low intensity. On the other hand, when increasing the concentration of doped Dy^{3+} ion, luminescence intensity of Eu^{2+} ion also increases but the spectra do not change. These results clearly indicate that the Eu^{2+} ion acts as a luminescence center and doping Dy^{3+} ion acts as a sensitizer.

Từ khóa - Phát quang; ion Eu^{2+} và Dy^{3+} ; nền Aluminate.

Key words - Luminescent; Eu^{2+} and Dy^{3+} ions; Aluminate.

1. Giới thiệu

Các tính chất phát quang của nền aluminate kiềm thổ pha tạp các ion đất hiếm đã thu hút nhiều sự chú ý đáng kể từ các nhà khoa học. Nền aluminate có tính ổn định hóa học cao, cũng như bản chất không độc hại, không phóng xạ và đặc biệt tạo ra nhiều bất liên quan đến khuyết tật hơn khi chúng được pha tạp với các ion đất hiếm [1-5].

Tâm quang học thông thường là một ion (kim loại chuyển tiếp hoặc đất hiếm) hay là các khuyết tật ... Trong đó, huỳnh quang từ các tâm đất hiếm là một trong các hướng nghiên cứu mạnh và liên tục do yêu cầu về nguồn phát quang học và khuếch đại quang. Để tăng hiệu suất của quá trình phát quang, người ta tiến hành pha tạp đồng thời hai loại tâm quang học trong cùng một mạng nền. Trong đó, một tâm được sử dụng làm tâm tăng nhạy cho tâm phát quang chính [6]. Ngoài ra, bằng việc điều chỉnh nồng độ của các tâm quang học và thành phần nền, chúng ta sẽ điều chỉnh được tỉ lệ giữa các dải quang phổ và do đó có thể tạo ra các vật liệu phát quang có màu sắc như mong muốn [7, 8].

Do sự phát xạ dải rộng nên các ion Eu^{2+} , Mn^{2+} và Ce^{3+} được đặc biệt quan tâm, chúng thường được sử dụng để tăng nhạy cho các tâm đất hiếm khác như Sm^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} và Tb^{3+} [6]. Một số tâm quang học đã được nghiên cứu như: Ce^{3+} - Tb^{3+} [6], Eu^{3+} - Sm^{3+} [7], Eu^{2+} - Dy^{3+} [3-5, 9], Eu^{2+} - Mn^{2+} [10], Ce^{3+} - Eu^{2+} [2, 11].

Với mục đích tăng hiệu suất phát quang của vật liệu, nhóm tác giả tiến hành chế tạo và nghiên cứu vật liệu $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$; Dy^{3+} . Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu ban đầu về vật liệu $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$; Dy^{3+} . Cụ thể là các khảo sát về cấu trúc mạng nền và đặc trưng quang phát quang (PL) của vật liệu được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn.

2. Thực nghiệm

Vật liệu phát quang BaAl_2O_4 pha tạp các ion đất hiếm (Eu^{2+} ; Dy^{3+}) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn trong môi trường khử bằng than hoạt tính.

Với các tiền chất gồm BaCO_3 (99,9%), Al_2O_3 (99,0%), Eu_2O_3 (99,9%) và Dy_2O_3 (99,9%) được cân theo tỉ lệ thích hợp. H_3BO_3 sử dụng làm chất chảy, với tỉ lệ là 5% khối lượng sản phẩm. Hỗn hợp được nghiền trộn trong máy nghiền hành Retsch MM 400 trong thời gian 45 phút với tần số 15 Hz, sau đó hỗn hợp được nung ở nhiệt độ 1300°C trong 2 giờ và gia nhiệt $10^\circ\text{C}/1$ phút.

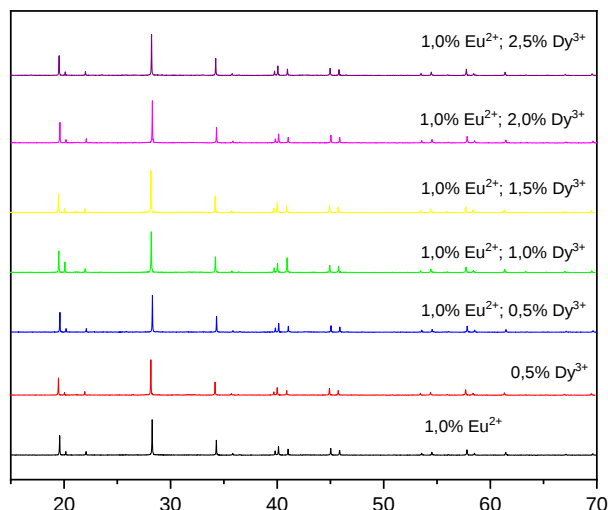
Mẫu thu được được kiểm tra giản đồ pha qua phương pháp XRD bởi nhiễu xạ kế Bruker D8-Advance, phổ phát quang (PL) và phổ kích thích phát quang (PLE) thực hiện bằng phổ kế huỳnh quang FL3-22 của hãng Horiba. Các phép đo đều được tiến hành tại phòng thí nghiệm Khoa học vật liệu, Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phổ nhiễu xạ tia X

Kết quả phân tích cấu trúc cho thấy, các phổ nhiễu xạ xuất hiện các vạch đặc trưng của BaAl_2O_4 với cấu trúc tinh thể lục giác có các thông số mạng: $a = 10,488\text{\AA}$; $c = 8,7904\text{\AA}$.

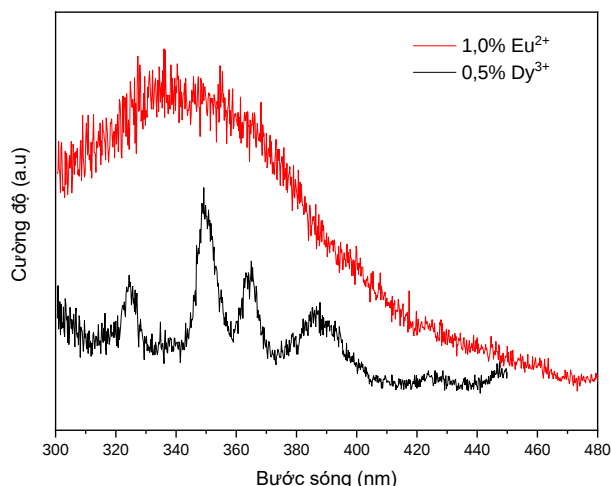
Ngoài ra, các đỉnh nhiễu xạ của BaAl_2O_4 rất mạnh tại các vị trí có góc nhiễu xạ 2θ bằng $19,609^\circ$; $28,291^\circ$; $34,316^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể 200, 202, 220. Các kết quả phù hợp với thể chuẩn PDF 00-017-0306 BaAl_2O_4 . Do nồng độ pha tạp nhỏ (một vài %mol Eu^{2+} và Dy^{3+}) vật liệu $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$; Dy^{3+} giữ nguyên cấu trúc tinh thể vật liệu nền BaAl_2O_4 .



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của các vật liệu

3.2. Phổ kích thích

Để xác định bức xạ kích thích phù hợp cho vật liệu $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}; \text{Dy}^{3+}$ trước hết cần tiến hành đo phổ PLE của vật liệu ứng với bức xạ phát quang của Eu^{2+} là 500 nm [4], Dy^{3+} là 575 nm [12]. Kết quả phép đo được biểu diễn trên Hình 2.



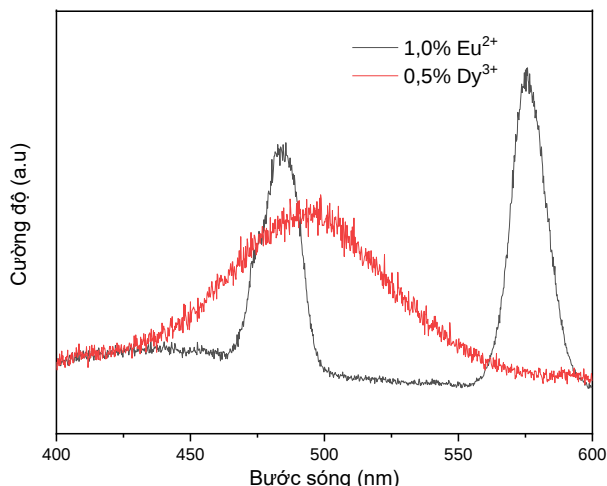
Hình 2. Phổ PLE của $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ và $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Dy}^{3+}$

Ta thấy, phổ PLE của ion Eu^{2+} là một dải phổ rộng có đỉnh khoảng 350 nm (tương ứng với chuyển dời $4f-5d$ của ion Eu^{2+}) ở bước sóng phát xạ 500 nm [4]. Phổ PLE của ion Dy^{3+} gồm các vạch hẹp đặc trưng 325 nm, 350 nm, 370 nm, 383 nm, trong đó đỉnh 350 nm là cao nhất (tương ứng với các chuyển dời ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$) ở bước sóng phát xạ 575 nm [12]. Như vậy, để vật liệu $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}; \text{Dy}^{3+}$ phát bức xạ hiệu quả ta sử dụng bước sóng kích thích 350 nm. Từ những phân tích đó, trong các phép đo khảo sát phổ PL tiếp theo của vật liệu $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}; \text{Dy}^{3+}$ nhóm tác giả đều sử dụng bước sóng kích thích là 350 nm.

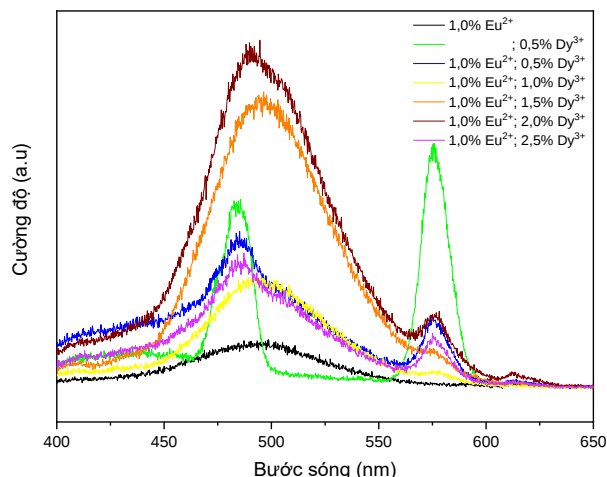
3.3. Phổ phát quang

Phổ PL của mẫu $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ và $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Dy}^{3+}$ kích thích bởi bức xạ 350 nm được trình bày trên Hình 3. Phổ PL của mẫu $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ là một dải rộng có đỉnh ở

khoảng 500 nm ($4f^65d \rightarrow 4f^7$) đặc trưng cho chuyển dời của ion Eu^{2+} [4]. Phổ PL của mẫu $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Dy}^{3+}$ gồm các vạch hẹp đặc trưng cho chuyển dời của ion Dy^{3+} : 478 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$) và 575 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) [12].



Hình 3. Phổ PL của $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ (1,0%) và $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Dy}^{3+}$ (0,5%) kích thích bởi bức xạ 350 nm



Hình 4. Phổ PL của các vật liệu

Khi thay đổi nồng độ ion Dy^{3+} trong khoảng từ 0,5% đến 2,5% mol và giữ nguyên nồng độ ion Eu^{2+} là 1,0% mol, kết quả cho thấy:

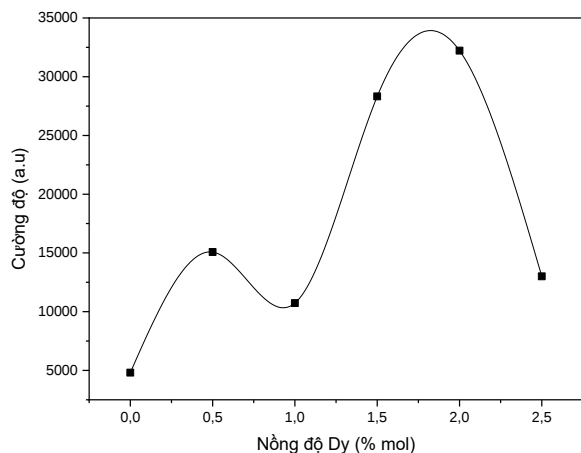
- Các phổ đều có dạng một dải rộng có cực đại ở khoảng 495 nm (Eu^{2+}), một phổ hẹp có cực đại ở khoảng 575 nm (Dy^{3+}) với cường độ thấp. Ngoài ra, còn xuất hiện đỉnh 613 nm tương ứng với chuyển dời ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ của ion Eu^{3+} cường độ rất thấp.

- Khi tăng nồng độ pha tạp ion Dy^{3+} thì cường độ phát quang của ion Eu^{2+} cũng tăng nhưng dạng phổ gần như không thay đổi.

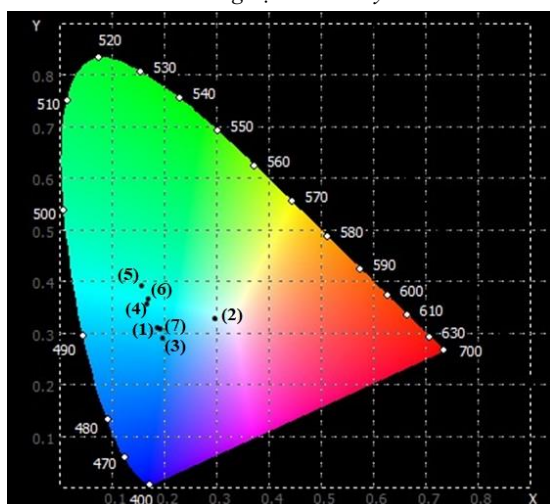
Điều này chứng tỏ, ion Eu^{2+} đóng vai trò là tâm phát quang còn ion đồng kích hoạt Dy^{3+} đóng vai trò là tâm tăng nhạy. Cơ chế của sự tăng cường độ này sẽ được nghiên cứu trong thời gian tới.

Hình 5 biểu diễn sự ảnh hưởng của nồng độ ion Dy^{3+} lên cường độ phát quang của ion Eu^{2+} . Kết quả cho thấy khi có đồng pha tạp ion Dy^{3+} thì cường độ của phát quang của ion Eu^{2+} tăng lên đáng kể. Cường độ phát quang tốt

nhất ứng với 1,0% Eu^{2+} ; 2,0% Dy^{3+} nhưng khi tiếp tục tăng nồng độ ion Dy^{3+} thì cường độ phát quang của ion Eu^{2+} giảm đáng kể. Đây là hiện tượng dập tắt huỳnh quang do tăng nồng độ ion Dy^{3+} .



Hình 5. Sự phụ thuộc cường độ phát quang của ion Eu^{2+} (1,0%) vào nồng độ của ion Dy^{3+}



Hình 6. Tọa độ màu CIE của các vật liệu đã chế tạo

(1): $\text{BaAl}_2\text{O}_4:1,0\% \text{Eu}^{2+}$ (2): $\text{BaAl}_2\text{O}_4:0,5\% \text{Dy}^{3+}$

(3): $\text{BaAl}_2\text{O}_4:1,0\% \text{Eu}^{2+};0,5\% \text{Dy}^{3+}$

(4): $\text{BaAl}_2\text{O}_4:1,0\% \text{Eu}^{2+};1,0\% \text{Dy}^{3+}$

(5): $\text{BaAl}_2\text{O}_4:1,0\% \text{Eu}^{2+};1,5\% \text{Dy}^{3+}$

(6): $\text{BaAl}_2\text{O}_4:1,0\% \text{Eu}^{2+};2,0\% \text{Dy}^{3+}$

(7): $\text{BaAl}_2\text{O}_4:1,0\% \text{Eu}^{2+};2,5\% \text{Dy}^{3+}$

Bằng việc điều chỉnh nồng độ của các tâm quang học chúng ta sẽ điều chỉnh được tỉ lệ giữa các dải quang phổ và do đó có thể tạo ra các vật liệu phát quang có màu sắc khác nhau.

4. Kết luận

Sự phát quang của vật liệu $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}; \text{Dy}^{3+}$ hình

thành bởi bức xạ của ion Eu^{2+} do chuyển dời điện tử từ trạng thái kích thích $4f^65d$ đến trạng thái $4f^7$ là chủ yếu, bên cạnh đó còn xuất hiện 2 đỉnh: 575 nm của ion Dy^{3+} ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$) với cường độ thấp, 613 nm của ion Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) với cường độ rất thấp. Khi đồng pha tạp ion Dy^{3+} cường độ phát quang của ion Eu^{2+} tăng lên đáng kể nhưng dạng phổ gần như không thay đổi. Màu phát quang của vật liệu chế tạo được có màu xanh, phù hợp cho việc chế tạo các vật liệu lân quang. Hơn nữa, việc đồng pha tạp ion Dy^{3+} vào vật liệu $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ làm tăng hiệu suất phát quang của ion Eu^{2+} . Ion Eu^{2+} đóng vai trò là tâm phát quang chính còn ion đồng kích hoạt Dy^{3+} đóng vai trò là tâm tăng nhạy. Với mẫu $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}; \text{Dy}^{3+}$ (1,0%; 2,0%) có cường độ phát quang tốt nhất.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng trong đề tài có mã số B2017-ĐN03-17.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Kailash Anandrao Gedekar., Sangeeta P. Wankhede., Sanjiv V. Moharil., "Synthesis and comparative study of Ce^{3+} ion in calcium aluminates", Springer Science+Business, (2017).
- [2] K. A. Geadekar., S. P. Wankhede., S. V. Moharil., R. M. Belekar., "d-f luminescence of Ce^{3+} and Eu^{2+} ions in BaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 and CaAl_2O_4 phosphors", Journal of Advanced Ceramics, 6(4), (2017), 341 – 350.
- [3] Robert Ianos., Radu Lazău., Renato Cristian Boruntea., "Solution combustion synthesis of bluish-green $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors", Ceramics International, 41(2), (2014), 3186-3190.
- [4] Junfeng Ma., Dongxiao Fan., Bingbing Niu and Xueina Lan., "Enhanced afterglow property of $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor by adding Li_2CO_3 ", Functional Materials Letters, Vol. 10, No.3, (2017), 1750020.
- [5] Marja Malkamäki., Adrie J.J. Bos., Pieter Dorenbos., Mika Lastusaari., Lucas C.V. Rodrigues., Hendrik C. Swart., Jorma Hölsä., "Persistent luminescence excitation spectroscopy of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ", Physica B: Physics of Condensed Matter, (2020), 411947.
- [6] Lai L.P., Sheng W.S., Ling Z.S., Jun Z.F., Zheng X., " $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$: A novel tunable emitting phosphor for white light-emitting diodes", Chin. Phys B. 21, (2012), 127804.
- [7] Lin H., Yang D., Liu G., Ma T., Zhai B., An Q., Yu J., Wang X., Liu X., Pun E.Y.B., "Optical absorption and photoluminescence in Sm^{3+} - and Eu^{3+} -doped rare-earth borate glasses", J. Lumin. 113, (2005), 121-128.
- [8] Cheng Z.D., Wei Ch.G., Liang L.Z., Guo S.Z., Bei Q.J., "Spectroscopic Properties and Energy Transfer in $\text{Tb}^{3+}-\text{Sm}^{3+}$ Co-Doped Oxyfluoride Glasses", Acta Photonica Sinica 37, (2008), 71-73.
- [9] Ye R., Cui Z., Hua Y., Deng D., Zhao S., Li Ch., Xu S., " $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped white light emission glass ceramics under UV light excitation", J. Non-Cryst. Solids 357, (2011), 2282-2285.
- [10] Ke W.Ch., Lin Ch.Ch., Liu R.Sh., Kuo M.Ch., "Energy Transfer and Significant Improvement Moist Stability of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ as a Phosphor for White Light-Emitting Diodes", J. Electrochem. Soc. 157, (2010), 307-309.
- [11] Chang Ch.K., Chen T.m., " $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$: A potential single-phased white-emitting borate phosphor for ultraviolet light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett. 91, (2007), 081902.
- [12] Ishwar Prasad Sahu, "Luminescence properties of dysprosium doped barium aluminosilicate phosphors prepared by the solid state reaction method", Mater Electron, (2016), 081902.