

PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU HUỖNH QUANG $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$

Tống Thị Hảo Tâm^{1,2*}, Nguyễn Duy Hùng¹, Nguyễn Đức Chiến^{1,3}, Phạm Thành Huy¹

¹Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Viện Công nghệ thông tin kinh tế, Trường Đại học Kinh tế quốc dân

³Viện Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đền Tòa soạn 10-01-2014

Abstract

Phosphor materials based on rare-earths ion doped akermanites have recently attracted interest of many scientist groups in and outside the country due to their potential applications in white light emitting diodes. In this paper we present results of our research on the fabrication, structure and optical properties of $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor - a phosphor that has the ability to emit light both in the blue and green regions. The method used for preparation of the material is co-precipitation method. The obtained phosphor material has $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ akermanites network structure with high chemical and thermal stability. Under an UV excitation, the phosphors showed two strong broad emission bands, namely blue and yellowest-green bands, peaking at 450 nm and 530 nm, respectively, which can be attributed to the transitions of the Eu^{2+} ion in the host lattice. The material is therefore very promising for applications in lighting device in general and especially for white light emitting diodes to its two emission bands which are two of three primary colors of the white light.

Keywords: $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor, PL, LED.

1. GIỚI THIỆU

Mặc dù là một lĩnh vực nghiên cứu mới trên thế giới, cho đến nay có khá nhiều các nghiên cứu về vật liệu phát quang pha tạp đất hiếm cho ứng dụng trong chế tạo diot phát quang ánh sáng trắng (WLEDs) được công bố; nhiều loại vật liệu sau nghiên cứu chế tạo cũng đã đưa vào chuyên gia, sản xuất ở quy mô lớn và đạt được các thành tựu nhất định. Ở trong nước, đây là một lĩnh vực nghiên cứu rất mới, mặc dù đã có một số nghiên cứu khởi tạo ban đầu, tuy nhiên trong điều kiện công nghệ còn nhiều hạn chế, nhiều vấn đề về hiệu suất phát quang, độ bền và khả năng ứng dụng vào thực tế của các vật liệu này vẫn chưa được nghiên cứu và giải quyết một cách hệ thống. Tổng quan các kết quả nghiên cứu đã công bố cho thấy, trong giai đoạn đầu, hầu hết các bột huỳnh quang dùng cho WLEDs đều là các vật liệu dựa trên chất nền là hợp chất của lưu huỳnh (ví dụ như $\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+}$ hay $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$...) [1, 2]. Tuy nhiên, nhóm vật liệu huỳnh quang này có sự ổn định về hóa học thấp, dẫn tới hạn chế độ bền và thời gian làm việc của WLEDs. Nhằm giải quyết vấn đề này, nhóm vật liệu thứ hai đã được nghiên cứu cho WLEDs là các vật liệu huỳnh quang trên nền của hợp chất nitơ (ví dụ như $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$...), với

cấu trúc mạng nền có độ ổn định về hóa học và độ ổn định nhiệt cao hơn [3÷5]. Gần đây, các vật liệu phosphors trên nền akermanites pha tạp Eu đã được quan tâm nghiên cứu cho ứng dụng trong WLEDs do sự ổn định hóa học và độ bền nhiệt tốt hơn của cấu trúc mạng nền. Đồng thời loại vật liệu phosphor 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 đỏ, màu lục và màu lam là rất thích hợp để tạo ra WLEDs [1]. Một trong số các bột phosphors tiềm năng trên nền akermanites pha tạp Eu, là $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$. Các nghiên cứu về cấu trúc và tính chất quang của vật liệu này đã được công bố bởi một số nhóm nghiên cứu như nhóm Q. Su [6], nhóm J. Holsa [7÷9], nhóm L. Jiang [10] và nhóm C.K. Chang [11]. Một điểm chung của các kết quả công bố là công thức được lựa chọn của vật liệu là $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ (tương ứng với $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2$; $x = 2$) và vật liệu được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn từ các nguồn vật liệu ban đầu là muối cacbonat và các oxit kim loại. Các vật liệu nguồn được trộn với tỷ lệ thích hợp và được thiêu kết ở nhiệt độ cao từ 1300÷1350 °C để tạo nên pha $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ [6÷11].

Với mục đích nghiên cứu để chế tạo ra loại vật liệu phosphor akermanites có sự ổn định hóa học và

độ bền nhiệt cao, có thể ứng dụng trong chế tạo WLED trong nước, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu chế tạo vật liệu $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ bằng phương pháp đồng kết tủa và đi từ các nguồn vật liệu ban đầu là các muối nitrat. Khác với các kết quả đã được công bố trước đây về chế tạo $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ bằng phương pháp phản ứng pha rắn, trong phương pháp đồng kết tủa, để chế tạo ra phosphor $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$, nhiệt độ thiêu kết vật liệu thấp hơn, chỉ cỡ 1250 °C. Các thông số phản ứng như độ pH có thể điều chỉnh dễ dàng cho phép điều khiển được kích thước hạt. Bằng phương pháp này, chúng tôi đã chế tạo được một loại phosphor mới mà thành phần gồm hai pha chính là pha $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ($x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$; $x = 2$) và pha $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ($x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$; $x = 3$). Khi Eu^{2+} pha tạp vào vật liệu, trong trường tinh thể của pha $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ sẽ cho phát xạ vùng ánh sáng màu vàng-lục và trong trường tinh thể pha $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ sẽ cho phát xạ vùng ánh sáng màu lam với cường độ phát xạ tương đương khi kích thích ở 370 nm [12]. Với tính chất quang như trên, phosphor $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ mà chúng tôi chế tạo dự đoán có thể kết hợp tốt với UV LED để tạo ra WLEDs. Các kết quả thực nghiệm về chế tạo và tính chất của vật liệu sẽ được trình bày chi tiết trong bài báo này.

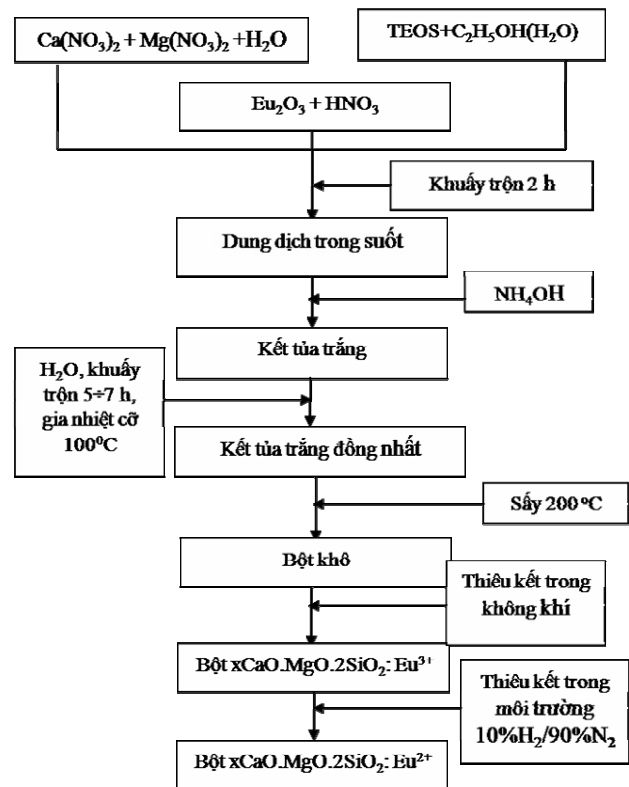
2. THỰC NGHIỆM

Vật liệu $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ được chúng tôi chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa từ các vật liệu ban đầu dễ tìm và giá thành không cao.

Với lượng các chất ban đầu được pha theo tỉ lệ tính toán, chúng tôi đã chế tạo vật liệu phosphor $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ theo quy trình được thể hiện trên hình 1. Trước hết các muối $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ được hòa tan trong nước khử ion (H_2O) bằng máy khuấy từ. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) được thủy phân trong dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (H_2O), trong thời gian 1 giờ (hệ dung dịch được khuấy bằng máy khuấy từ trong suốt thời gian phản ứng). Sau đó, hai dung dịch nhận được, được trộn với nhau và tiếp tục dùng máy khuấy từ khuấy đều hỗn hợp dung dịch trong thời gian 1 giờ.

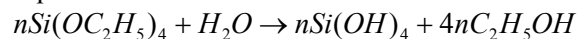
Song song với quá trình trên, Eu_2O_3 được hoà tan trong HNO_3 , rồi rót từ từ dung dịch đã hòa tan này vào hỗn hợp dung dịch trên. Hỗn hợp dung dịch hòa tan của các muối, TEOS và Eu_2O_3 được tiếp tục khuấy trộn trong thời gian 2 giờ. Tiến hành nhỏ từ từ dung dịch NH_4OH vào dung dịch để tạo kết tủa đồng thời các kim loại dưới dạng các hydroxit. Tiếp tục khuấy đều hỗn hợp và đồng thời gia nhiệt tại 100 °C trong khoảng thời gian từ 5÷7 giờ, với mục đích hòa trộn hỗn hợp kết tủa này và đồng thời để nước còn

lại trong hỗn hợp bay hơi, chúng tôi nhận được hỗn hợp kết tủa đồng đều. Kết tủa nhận được sau đó được sấy ở nhiệt độ 200 °C trong thời gian 4 giờ để thu được bột mịn màu trắng. Đây chính là bột phosphor gốc mà chúng tôi sử dụng để chế tạo bột huỳnh quang $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ bằng cách thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau trong môi trường không khí. Vật liệu cuối cùng $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ nhận được bằng cách khử bột $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ trong môi trường khí khử 10% H_2 + 90% N_2 ở nhiệt độ 1250 °C trong 2 giờ.

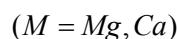
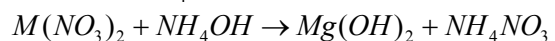


Hình 1: Quy trình chế tạo vật liệu $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$

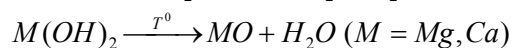
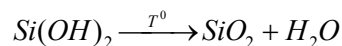
Trong quy trình điều chế, TEOS được thủy phân theo quá trình sau:



Các muối được hòa tan trong nước và tạo kết tủa khi nhỏ từ từ NH_4OH :



Khi được thiêu kết, các oxit hình thành theo quá trình:



Bột phosphor thu được có mạng nền là dạng hợp phần hóa học của các oxit $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$.

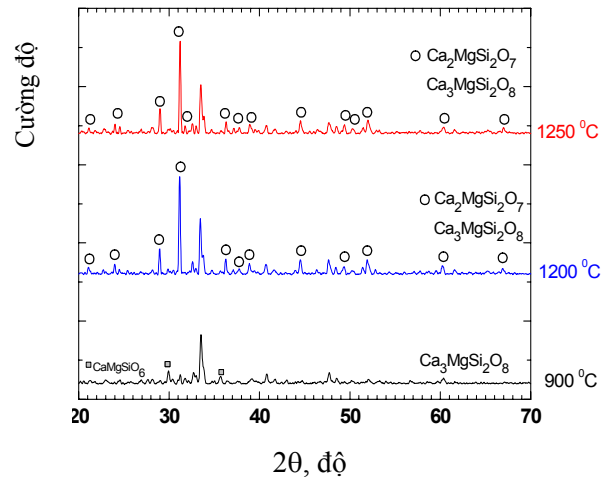
Cấu trúc của vật liệu được chúng tôi nghiên cứu thông qua phép đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD) ở nhiệt độ phòng trên hệ SIEMENS D5005 với anot là Cu, bước sóng tia X là 1,54056 Å, góc đo 2-theta được quét từ 10° – 80° , bước quét là $0,03^\circ/1$ giây và công suất tia X cỡ 750 W. Các phép đo quang được thực hiện trên hệ đo NANO LOG, dùng nguồn kích thích là đèn xenon.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trên hình 2 là kết quả khảo sát phổ XRD của 3 mẫu bột được thiêu kết ở ba nhiệt độ khác nhau là 900, 1200 và 1250 °C. Từ hình 2 có thể thấy, khi thiêu kết ở nhiệt độ thấp 900 °C trong mẫu tồn tại 3 pha tinh thể khác nhau là $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ và $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, trong đó pha $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ là pha chủ yếu, và một hàm lượng rất nhỏ pha $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ và $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Khi nhiệt độ thiêu kết tăng lên đến 1200 °C, trong khi cường độ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ thay đổi không đáng kể, pha $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ hầu như biến mất, thì cường độ của các đỉnh nhiễu xạ liên quan đến pha $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ tăng rất mạnh. Điều này cho thấy ở nhiệt độ thiêu kết 1200 °C, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 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 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ và $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$. Như vậy, khi thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau 900, 1200 và 1250 °C thì sự hình thành pha $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ là tương đối ổn định ngay ở nhiệt độ thấp (900 °C) và tỷ lệ pha này hầu như không đổi. Trong khi đó tỷ lệ thành phần pha $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ tăng mạnh theo nhiệt độ thiêu kết và chỉ đạt trạng thái ổn định ở nhiệt độ cao cỡ 1250 °C.

Theo các tài liệu đã công bố [6÷11], $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ có cấu trúc dạng akermanite, với cấu trúc tinh thể tetragonal, thuộc nhóm không gian $P4_2/m$ tương ứng với ô cơ sở có kích thước $a = b = 7,8658$ Å, $c = 4,8138$ Å. Cấu trúc bao gồm các lớp của cation Ca^{2+} và lớp của các đơn vị liên kết $\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ nằm xen kẽ nhau theo phương vuông góc với phương tinh thể theo trục c (hình 3). Ở đó Si_2O_7 được tạo thành do ion O_1 trong mạng nền kết nối hai tứ diện SiO_4 thành một đơn vị liên kết (Si_2O_7). Trong mạng tinh thể có 3 vị trí độc lập của các ion Ca^{2+} , Mg^{2+} và Si^{4+} . Cation Ca^{2+} trong mạng nền chiếm một vị trí duy nhất (vị trí đối xứng Cs) phối hợp bởi 8 nguyên tử oxy với độ dài liên kết Ca-O trung bình là 2,573 Å, và cả hai cation Mg^{2+} và Si^{4+} chiếm vị trí liên kết với các O^{2-} trong khối tứ diện với một khoảng cách Mg-O và Si-O có giá trị trung bình lần lượt bằng 1,916 Å và 1,624 Å. Dựa vào bán

kính ion hiệu quả của các cation với số lượng phối hợp khác nhau, có thể dự đoán rằng khi pha tạp Eu^{2+} vào $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, ion Eu^{2+} thích hợp chiếm vị trí của ion Ca^{2+} vì bán kính ion của Eu^{2+} (1,25 Å) tương thích với Ca^{2+} (1,12 Å) và vì mặt khác, bán kính của Si^{4+} (0,26 Å) và Mg^{2+} (0,57 Å) trong mạng nền là quá nhỏ để Eu^{2+} có thể thay thế. Eu^{2+} khi thay thế vào vị trí duy nhất Ca^{2+} cho dải phát xạ màu lam [11].



Hình 2: Phổ XRD của vật liệu $x\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$: $-4\% \text{Eu}^{2+}$ sau khi đã được thiêu kết ở các nhiệt độ 900, 1200 và 1250 °C

Hợp chất của $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ có cấu trúc tinh thể monoclinic (hình 4), thuộc nhóm không gian $P2_1/m$, bao gồm khối tứ diện SiO_4 và khối ngũ diện MgO_6 , tương ứng với thông số của ô cơ sở là $a = 13,079$ Å, $b = 5,357$ Å, $c = 9,308$ Å và $\beta = 91,4^\circ$. Khác với cấu trúc tetragonal, trong cấu trúc monoclinic, 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 [13÷15].

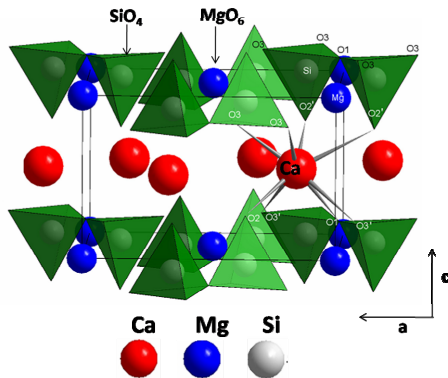
Ngoài ra, trên giản đồ XRD của vật liệu chế tạo được không xuất hiện thành phần pha chứa Eu, điều này chứng tỏ khi pha tạp vào mạng nền, Eu đã thay thế vào các vị trí của ion Ca^{2+} trong tinh thể mạng nền.

Bảng 1 so sánh thông số ô cơ sở của cấu trúc tinh thể của vật liệu trong nghiên cứu của chúng tôi với kết quả trong một số nghiên cứu khác. Kết quả

trong bảng cho thấy các thông số gần tương đương nhau.

Bảng 1: Thông số cấu trúc của các hợp chất $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ và $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$

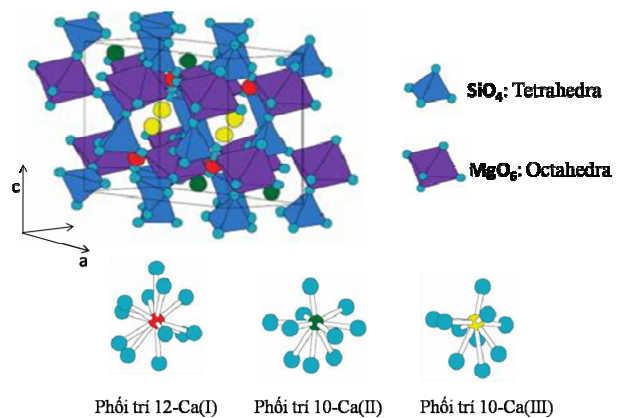
Hợp chất	Cấu trúc tinh thể, nhóm không gian	Đơn vị cấu trúc (Ô cơ sở)
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	Tetragonal, $P\bar{4} 2_1m$	$a = b = 7,8338 \text{ \AA}$ $c = 5,0082 \text{ \AA}$ [11] Số liệu thực nghiệm: $a = b = 7,8658 \text{ \AA}$ $c = 4,8138 \text{ \AA}$
$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	Monoclinic, $P2_1/m$	$a = 13,254 \text{ \AA}$ $b = 5,293 \text{ \AA}$ $c = 9,328 \text{ \AA}$ $\beta = 91,90^\circ$ [14] Số liệu thực nghiệm: $a = 13,079 \text{ \AA}$ $b = 5,357 \text{ \AA}$ $c = 9,308 \text{ \AA}$ $\beta = 91,4^\circ$



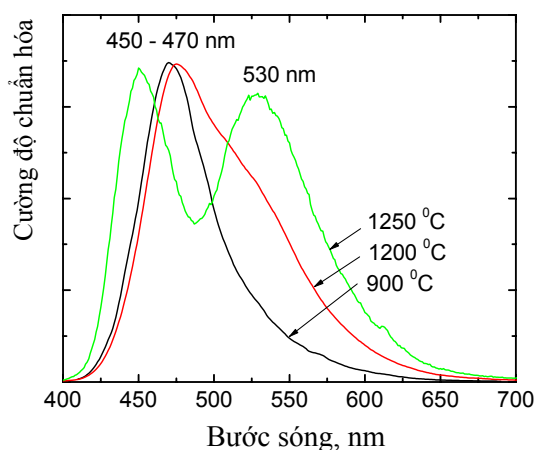
Hình 3: Cấu trúc tetragonal của $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$; Vị trí đối xứng của Ca: Phối trí 8-Ca [15]

Hình 5 là phổ phát xạ (PL) của các mẫu bột $x\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\% \text{Eu}^{2+}$ thiêu kết ở các nhiệt độ 900, 1200 và 1250 °C khi được kích thích bởi đèn Xenon bước sóng 370 nm. Ở nhiệt độ thiêu kết 900 °C, phổ PL nhận được chỉ bao gồm một đỉnh phát xạ mạnh trong vùng xanh lam với cực đại phổ tại bước sóng ~ 470 nm. Phổ có dạng bất đối xứng nhẹ và mở rộng hơn về phía bước sóng dài, cho thấy dường như tồn tại một dải phát xạ có cường độ yếu trong vùng này. Đối với mẫu được thiêu kết ở nhiệt độ 1200 °C, trong cùng điều kiện kích thích 370 nm, trong khi cường độ đỉnh 470 nm thay đổi không

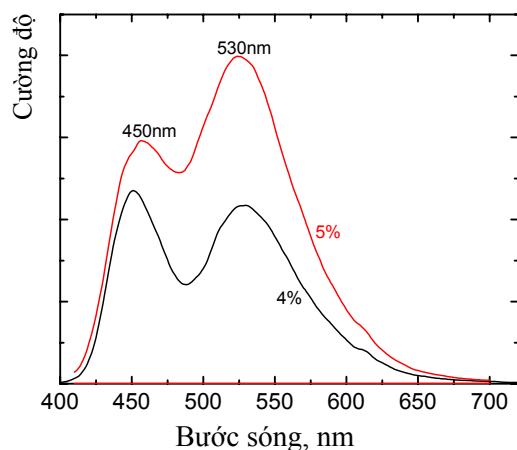
đáng kể, dạng phổ phát xạ đã thay đổi với sự hình thành một vai phát xạ tại bước sóng ~530 nm. Kết quả này rõ ràng cho thấy sự hình thành của vùng phát xạ thứ hai tại ~530 nm trong mẫu được thiêu kết tại 1200 °C. Ở nhiệt độ thiêu kết 1250 °C, phổ phát xạ của mẫu được đăng trung bởi hai vùng phát xạ có cường độ gần tương đương và cực trị tương ứng tại bước sóng ~ 450 và 530 nm. Kết hợp với kết quả đo phổ XRD như đã trình bày ở trên, chúng tôi cho rằng, dải phát xạ màu lam (~ 450-470 nm) là do chuyển mức phát xạ của tâm phát quang Eu^{2+} trong mạng nền $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ hoặc $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ và dải phát xạ màu lục (~530 nm) là do phát xạ của Eu^{2+} trong mạng nền $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. So sánh với kết quả nghiên cứu tương tự của Q. Su et al. [6], vật liệu phosphor $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 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 1573 K 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 (blue) và 535 nm (yellowish-green). 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, Q. Su et al. chưa đưa ra các kết quả cụ thể để chỉ ra sự hình thành cấu trúc pha của vật liệu, đơn pha hay đa pha. Và nghiên cứu chưa làm rõ sự xuất hiện vai phát xạ yếu xung quanh vị trí 450 nm.



Hình 4: Cấu trúc monoclinic của $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$; Các vị trí khác nhau của Ca [16]



Hình 5: Phổ phát xạ (PL) của $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2: -4\% \text{Eu}^{2+}$ khi được thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau trong môi trường không khí trong 3 giờ và được khử trong môi trường khí N_2/H_2 ở nhiệt độ 1250 °C trong 2 giờ, bước sóng kích thích 370 nm



Hình 6: Phổ phát xạ của $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ với các nồng độ pha tạp khác nhau khi được thiêu kết ở 1250 °C trong môi trường không khí 3 giờ và tiếp tục được thiêu kết trong môi trường khí khử N_2/H_2 2 giờ, dưới bước sóng kích thích 370 nm. Và XRD tương ứng của các mẫu chất này

Như vậy có thể cho rằng, với việc hình thành ổn định 2 pha $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ và $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ khi được thiêu kết ở nhiệt độ 1250 °C, cho thấy hai dải phát xạ rõ ràng, dải màu lam và dải màu vàng lục. Dải màu lam vẫn là do sự chuyển tiếp phát xạ $4f-5d$ của Eu^{2+} trong mạng nền của pha $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ nhưng có sự dịch chuyển sang vùng bước sóng ngắn xung quanh vị trí đỉnh 460 nm. Dải màu vàng-lục xung quanh vị trí đỉnh 530 nm do sự chuyển tiếp phát xạ $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ của Eu^{2+} trong mạng nền pha $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$.

Hình 6 là phổ phát xạ của hai mẫu bột $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ với nồng độ Eu^{2+} pha tạp 4 và 5% cùng được thiêu kết ở nhiệt độ 1250 °C. Tương tự như trong hình 5, đối với mẫu được thiêu

kết ở 1250 °C, phổ PL nhận được bao gồm hai đỉnh phát xạ tách biệt với cực trị ~ 450 và 530 nm. Như vậy, các mẫu chất cũng đều cho phát xạ dải rộng với hai dải màu lam và màu vàng-lục lân cận xung quanh vị trí đỉnh tương ứng lần lượt là 450 nm và 530 nm. Kết quả chứng tỏ sự ổn định về tính chất quang của vật liệu với các điều kiện mà chúng tôi nghiên cứu chế tạo mẫu.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu huỳnh quang mới $x\text{CaO.MgO.2SiO}_2: \text{Eu}^{2+}$ đã được nghiên cứu chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa đi từ nguồn vật liệu ban đầu tương đối dễ tìm kiếm và có thể mua với giá thành không cao. Với phương pháp này tương đối dễ tiến hành đồng thời có thể dễ dàng điều khiển độ pH và liên kết ion của môi trường kết tủa để khống chế được kích thước hạt và đồng thời tác động lên thành phần và diện tích bề mặt của vật liệu. Với các điều kiện về nhiệt độ và thời gian thiêu kết mẫu mà chúng tôi nghiên cứu, bột huỳnh quang chúng tôi chế tạo có thành phần pha chính là $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ và pha $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$. Dạng cấu trúc của các thành phần pha này có sự ổn định hóa học và độ bền nhiệt tốt. Đồng thời loại vật liệu phosphor này có dải phát xạ rộng khi kích thích bởi bước sóng tử ngoại, cường độ phát quang mạnh, phạm vi màu sắc mà nó tương ứng với các bước sóng phát xạ màu lục và màu vàng-lam, rất thích hợp để tạo ra đèn WLED.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được tài trợ bởi Chương trình chiếu sáng rắn (Bộ Giáo dục và Đào tạo), mã số B2011-01-20-CT.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. C. Lin and R. S. Liu. *Advances in Phosphors for Light-emitting Diodes*, The Journal of Physical Chemistry Letters, **2**, 1268-1277 (2011).
2. Anant A. Setlur. *Phosphors for LED-based Solid-State Lighting*, The Electrochemical Society Interface, 32-36 (2009).
3. N. Hirosaki, R. J. Xie, and K. Kimoto. *Characterization and properties of green-emitting β -SiAlON:Eu²⁺ powder phosphors for white light-emitting diodes*, Applied Physics Letters, **86**, 211905 (2005).
4. Rong-Jun Xie and Naoto Hirosaki. *Eu²⁺ doped Ca- α -SiAlON: A yellow phosphor for white light-emitting diodes*, Applied Physics Letters, **84(26)**, 5404-5406 (2004).
5. L. Yuhuan, L. Rushi. *New Rare-Earth Containing (Sr_{1-x}Eu_x)₂Al₂Si₁₀N₁₄O₄ Phosphors for Light-Emitting*

- Diodes*, Journal of Rare Earths, **25**, 392-395 (2007).
6. M. Zhang, J. Wang, W. Ding, Q. Zhang, Q. Su. *Luminescence properties of $M_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ ($M = Ca, Sr$) phosphors and their effects on yellow and blue LEDs for solid-state lighting*, Optical Materials, **30**, 571-578 (2007).
 7. J. Hölsä, J. Niittykoski, M. Kirm, T. Laamanen, M. Lastusaari, P. Novak and J. Raud. *Synchrotron Radiation Study of the $M_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ Persistent Luminescence Materials*, ECS Transactions, **6(27)**, 1-10 (2008).
 8. J. Hölsä, M. Kirm, T. Laamanen, M. Lastusaari, J. Niittykoski, and J. Raud. *Synchrotron Radiation Study of $Ca_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ Persistent Luminescence Material*, ECS Transactions, **6**, 833-834 (2008).
 9. T. Aitasalo, J. Hölsä, M. Kirm, T. Laamanen, M. Lastusaari, J. Niittykoski, J. Raud, R. Valtonen. *Persistent luminescence and synchrotron radiation study of the $Ca_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, R^{3+}$ materials*, Radiation Measurements, **42**, 644-647 (2007).
 10. L. Jiang, C. Chang, D. Mao, C. Feng. *Concentration quenching of Eu^{2+} in $Ca_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ phosphor*, Materials Science and Engineering B, **103** (2003).
 11. C. K. Chang and T. M. Chen. *White light generation under violet-blue excitation from tunable green-to-red emitting $Ca_2MgSi_2O_7:Eu, Mn$ through energy transfer*, Applied Physics Letters, **90**, 161901 (2007).
 12. T. T. H. Tam, N. V. Du, N. D. Chien, P. T. Huy, N. T. K. Lien, N. D. Hung. *Preparation and characterization of blue, green-emitting $M_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ ($M: Sr, Ba, Ca$) phosphors for white light-emitting diodes*, International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (ICAMN), **978-604-911-247-8**, 183-186 (2012).
 13. Y. Yonesaki, T. Takei, N. Kumada, N. Kinomura. *Crystal structure of Eu^{2+} -doped $M_3MgSi_2O_8$ ($M: Ba, Sr, Ca$) compounds and their emission properties*, Journal of Solid State Chemistry, **182**, 547-554 (2009).
 14. C. H. Park, S. T. Hong, D. A. Keszler. *Superstructure of a phosphor material $Ba_3MgSi_2O_8$ determined by neutron diffraction data*, Journal of Solid State Chemistry, **182**, 496-501 (2009).
 15. T. Laamanen. *Defects in persistent luminescent materials*, PhD Thesis, University of Turku (2011).
 16. W. B. Im, Y. I. Kim, H. S. Yoo, and D. Y. Jeon. *Luminescent and Structural Properties of $(Sr, Ba)MgSiO:Eu$: Effects of Ba Content on the Eu^{2+} Site Preference for Thermal Stability*, Inorganic Chemistry, **48**, 557-564 (2009).

Liên hệ: **Tống Thị Hảo Tâm**

Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ,
 Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
 40F, Tạ Quang Bửu, Hà Nội
 Email: haotamit@yahoo.com
 ĐT: 0913520505.