

**CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG CỦA  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{RE}$** 

Lê Xuân Diễm Ngọc

Nhận bài:

03 – 01 – 2017

Chấp nhận đăng:

28 – 03 – 2017

<http://jshe.ued.udn.vn/>

**Tóm tắt:** Vật liệu phát quang  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  pha tạp ion đất hiếm (RE) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn, nung thiêu kết trong môi trường khử bằng khí CO. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy vật liệu chế tạo được có cấu trúc tinh thể lục phương. Phổ kích thích phát quang và phổ phát quang của  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  và  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$  cũng được tìm hiểu. Kết quả phân tích cho thấy phổ kích thích của  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  gồm hai đám rộng nằm trong vùng tử ngoại và xanh lam, phổ phát quang có dạng đám rộng đặc trưng cho ion  $\text{Eu}^{2+}$ ; phổ kích thích của  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$  gồm hai đám nằm trong vùng tử ngoại, phổ phát quang có dạng đám rộng trong vùng tử ngoại gần- xanh lam cho thấy ion  $\text{Ce}^{3+}$  thích hợp làm tâm tăng nhạy trong các vật liệu đồng pha tạp phát bức xạ vùng nhìn thấy.

**Từ khóa:** vật liệu phát quang; đất hiếm; LED; phổ phát quang; phổ kích thích.

**1. Giới thiệu**

Hiện nay, công nghệ chế tạo LED trắng đang được các nhà khoa học quan tâm phát triển nhằm thay thế cho các thiết bị chiếu sáng đang sử dụng là đèn huỳnh quang và đèn nóng sáng truyền thống do các ưu điểm vượt trội: hiệu suất phát quang cao, tuổi thọ dài, thiết kế linh hoạt, tránh được sự ô nhiễm thủy ngân [2]. Đặc biệt, công nghệ chế tạo LED trắng càng trở nên đầy hứa hẹn khi nó giúp con người tiết kiệm được năng lượng. Trong công nghệ LED trắng, vật liệu phát quang đóng vai trò rất quan trọng nên việc chế tạo được vật liệu phát quang có hiệu năng cao, được kích thích bằng bức xạ tử ngoại hoặc xanh, có thể phát ra các bức xạ trong vùng khả kiến trở thành vấn đề khoa học công nghệ được quan tâm hàng đầu. Phổ phát quang của LED trắng sử dụng vật liệu phát quang phụ thuộc chủ yếu vào ion tạp và cấu trúc tinh thể của mạng nền. Các loại vật liệu phát quang có mạng nền dạng kiềm - kiềm thổ silicate theo các nghiên cứu trước đây cho thấy nó là mạng nền thích hợp để pha tạp các ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp. Các vật liệu này khi pha tạp có thể được kích thích bằng các bức xạ trong vùng tử ngoại gần - xanh và phát các

bức xạ trong vùng khả kiến, độ nhạy phát quang cao đáp ứng tốt yêu cầu về vật liệu phát quang chế tạo LED trắng. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày việc chế tạo và khảo sát tính chất quang của  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{RE}$ .

**2. Thục nghiệm**

Vật liệu  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{xRE}$  ( $\text{RE}=\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ ) ( $x = 0,5; 0,75; 1,0; 1,5$  và  $2,0\%$  mol) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các vật liệu ban đầu bao gồm  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  và  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  hoặc  $\text{CeO}_2$  được cân theo tỷ lệ hợp thức để tạo thành sản phẩm mong muốn. Vật liệu ban đầu được phối trộn và nghiền mịn trong cối mã nã trong thời gian 1 giờ. Sau đó, vật liệu được nén viên định hình rồi nung thiêu kết ở  $850^\circ\text{C}$  trong thời gian 3 giờ. Toàn bộ quá trình nung thiêu kết được thực hiện trong môi trường khử bằng khí CO sinh ra nhờ đốt cháy Cacbon ở nhiệt độ cao. Mục đích của quá trình nung trong môi trường khử là nhằm đưa ion Eu về hóa trị II và ion Ce về hóa trị III. Vật liệu sau khi chế tạo được nghiền mịn và thực hiện phân tích cấu trúc tinh thể trên nhiễu xạ kế tia X Bruker D8 - Advance (Đức), phép đo phổ quang phát quang và phổ kích thích phát quang trên hệ đo quang phổ FL3-22 của hãng Horiba Jobin Yvon.

**3. Kết quả và thảo luận**

\* Liên hệ tác giả

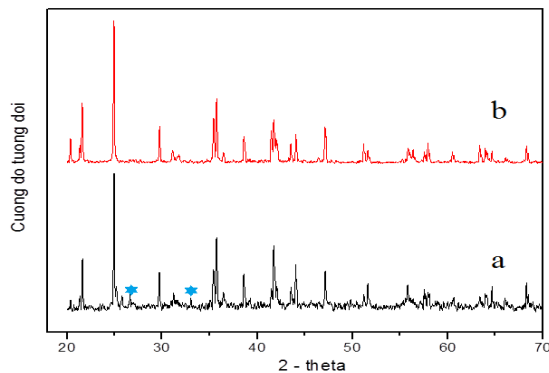
Lê Xuân Diễm Ngọc

Trường Đại học Khoa học - Đại học Huế

Email: lengoc126@gmail.com

### 3.1. Khảo sát cấu trúc vật liệu

Sau khi chế tạo được vật liệu, chúng tôi tiến hành kiểm tra cấu trúc dựa vào phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Đối với hệ vật liệu này, nhóm tác giả Ye Li [5] và Mubiao Xie [4] nhận thấy cấu trúc pha của hệ vật liệu  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  phù hợp với file dữ liệu JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 47-0120 của  $\text{Li}_2\text{EuSiO}_4$ , do đó chúng tôi cũng sử dụng file dữ liệu này để kiểm tra cấu trúc của hệ vật liệu mà chúng tôi đã chế tạo.



**Hình 1.** Ảnh XRD của  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x=0,5$  %mol), nung thiêu kết ở  $850^\circ\text{C}$  trong 1 giờ (a) và trong 3 giờ (b)

Hình 1 là ảnh XRD của  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  pha tạp 0,5% mol  $\text{Eu}^{2+}$  khi nung ở  $850^\circ\text{C}$  trong thời gian 1 giờ (đường a) và trong 3 giờ (đường b). Kết quả cho thấy trên đường a ngoài pha tinh thể mong muốn còn có các đỉnh của những pha tinh thể khác không mong muốn chưa xác định. Tuy nhiên, nếu tăng thời gian nung thiêu kết từ 1 giờ thành 3 giờ thì giảm đi nhiễu xạ X ở đường cong b cho thấy vật liệu thu được là hoàn toàn đơn pha, việc pha tạp ion  $\text{Eu}^{2+}$  không làm ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể. Tinh thể có cấu trúc kiểu lục phương (hexagonal), các thông số mạng  $a=b=5.02700\text{\AA}$ ;  $c=12.47000\text{\AA}$ ;  $\alpha=\beta=90^\circ$ ;  $\gamma=120^\circ$ , thể tích ô mạng  $V=272,9\text{\AA}^3$ . Như vậy, điều kiện công nghệ chế tạo vật liệu  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  là nung thiêu kết ở  $850^\circ\text{C}$  trong 3 giờ.

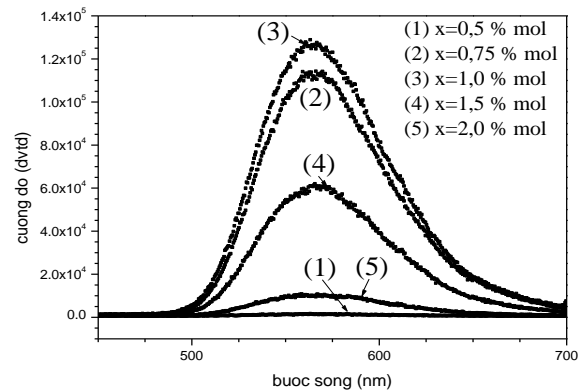
### 3.2. Khảo sát phổ phát quang và phổ kích thích của vật liệu $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$

#### - Phổ phát quang của $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$

Phổ phát quang của hệ mẫu  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$  (x% mol) nung trong môi trường khí khử  $\text{CO}$ , kích thích bằng bức xạ có bước sóng 410nm được chỉ ra trên Hình 2. Phổ phát quang có dạng đám rộng đặc trưng cho ion

$\text{Eu}^{2+}$ , hình dạng phổ phát quang của các mẫu vật liệu với nồng độ tạp  $\text{Eu}^{2+}$  khác nhau là tương tự nhau với cực đại bức xạ ở bước sóng khoảng 563nm. Cường độ bức xạ tăng dần khi nồng độ tạp tăng và đạt cực đại ứng với nồng độ  $x=1,0\%$  mol, sau đó cường độ bức xạ giảm do hiệu ứng dập tắt vì nồng độ.

Trong mạng tinh thể của  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ , có hai vị trí mà ion  $\text{Eu}^{2+}$  có thể thay thế khi được pha tạp vào trong vật liệu nền, đó là vị trí của ion  $\text{Li}^+$  và của ion  $\text{Sr}^{2+}$ . Phổ phát quang của vật liệu  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$  thu được có dạng đám rộng và chỉ có một đỉnh, có nghĩa là ion  $\text{Eu}^{2+}$  khi đi vào mạng nền chỉ có thể thay thế vào một trong hai vị trí nêu trên mà thôi. Xét về phương diện hình thái, phổ XRD cho thấy  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  đồng hình với  $\text{Li}_2\text{EuSiO}_4$  nên  $\text{Eu}^{2+}$  có khả năng thay thế vị trí của  $\text{Sr}^{2+}$ . Xét về phương diện tương tác lực của ion, bán kính tương tác ion của ion  $\text{Li}^+$  là  $0,73\text{\AA}$ , ion  $\text{Sr}^{2+}$  là  $1,26\text{\AA}$  và của  $\text{Eu}^{2+}$  là  $1,25\text{\AA}$  cho thấy ion  $\text{Eu}^{2+}$  phù hợp với  $\text{Sr}^{2+}$  hơn là  $\text{Li}^+$ . Từ phân tích ở trên, có thể dự đoán rằng khi pha tạp ion  $\text{Eu}^{2+}$  vào trong vật liệu nền  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  thì ion  $\text{Eu}^{2+}$  sẽ chiếm vị trí của ion  $\text{Sr}^{2+}$  trong mạng nền.

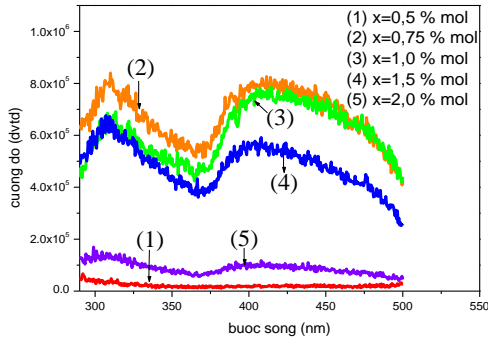


**Hình 2.** Phổ phát quang (PL) của vật liệu  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$  (x %mol), kích thích bằng bức xạ có bước sóng 410nm

#### - Phổ kích thích của $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$

Phổ kích thích phát quang (PLE) của của mẫu  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$  (x% mol) được khảo sát ứng với bức xạ phát quang có bước sóng 565nm đặc trưng cho chuyển dời kích thích của ion  $\text{Eu}^{2+}$  trong mạng  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  được trình bày trên Hình 3. Phổ PLE gồm hai dải rộng, có cực đại ở khoảng 310nm và 410nm. Các dải này được quy

cho chuyển dời được phép  $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d$  của ion  $\text{Eu}^{2+}$ . Khi nồng độ thay đổi, cường độ phát quang của các mẫu thay đổi nhưng vị trí của các đám kích thích phát quang không thay đổi.



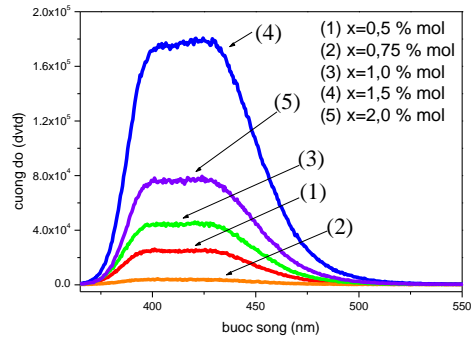
**Hình 3.** Phổ kích thích phát quang vật liệu  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{xEu}^{2+}$  ( $x$  %mol), ở bước sóng bức xạ 565nm

### 3.3. Khảo sát phổ phát quang và phổ kích thích của vật liệu $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{xCe}^{3+}$

- Đặc trưng phổ phát quang của vật liệu  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{xCe}^{3+}$

Đối với vật liệu  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  pha tạp ion Cerium, chúng tôi đã tiến hành nung thiêu kết vật liệu trong môi trường khử bằng khí CO nhằm chuyển các ion Ce về hóa trị III.

Phổ phát quang của hệ vật liệu  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{xCe}^{3+}$  ( $x = 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0\%$  mol) khi được chiếu xạ bởi bức xạ 350nm được chỉ ra trên Hình 4. Kết quả cho thấy phổ PL có dạng đám rộng trong vùng tử ngoại gần-xanh lam, như vậy ion  $\text{Ce}^{3+}$  thích hợp cho việc dùng làm tâm tăng nhạy trong các vật liệu đồng pha tạp phát bức xạ vùng nhìn thấy. Khi thay đổi nồng độ tạp ion  $\text{Ce}^{3+}$  cường độ bức xạ cực đại của vật liệu thay đổi nhưng dạng dải rộng của phổ không thay đổi. Cường độ bức xạ tăng dần khi nồng độ tạp  $\text{Ce}^{3+}$  tăng dần bắt đầu từ 0,5% mol và đạt cực đại với nồng độ 1,5% mol, sau đó cường độ bức xạ giảm do hiệu ứng dập tắt vì nồng độ.

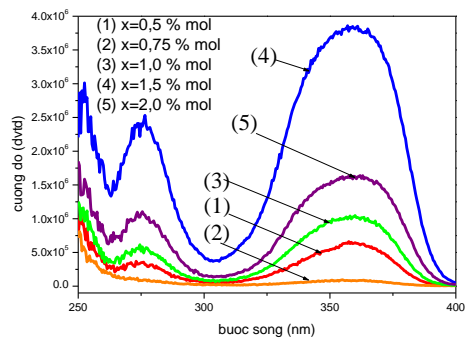


**Hình 4.** Phổ phát quang của vật liệu  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{xCe}^{3+}$  ( $x$  %mol), kích thích bằng bức xạ có bước sóng 350nm

Tương tự như  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  pha tạp ion Europium, do bán kính tương tác của ion  $\text{Ce}^{3+}$  là 1,004Å gần với bán kính tương tác ion của  $\text{Sr}^{2+}$  hơn so với ion  $\text{Li}^{2+}$  nên khi vào mạng nền, ion  $\text{Ce}^{3+}$  có xu hướng chiếm giữ vị trí của  $\text{Sr}^{2+}$ .

- Đặc trưng phổ kích thích phát quang của vật liệu  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{xCe}^{3+}$

Phổ kích thích phát quang (PLE) của của mẫu  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{xCe}^{3+}$  ( $x$ % mol), với nồng độ tạp ion  $\text{Ce}^{3+}$  khác nhau, thay đổi từ 0,5 đến 2,0% mol, ứng với bức xạ phát quang có bước sóng 420nm đặc trưng cho chuyển dời kích thích của ion  $\text{Ce}^{3+}$  trong mạng nền được trình bày trên Hình 5. Phổ PLE của vật liệu này gồm 2 dải có cực đại lần lượt ở khoảng 275nm và 359nm. Đây là nguyên nhân mà vật liệu  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$  có thể được kích thích tốt bằng các bức xạ tử ngoại.



**Hình 5.** Phổ kích thích phát quang của vật liệu  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{xCe}^{3+}$  ( $x$ % mol), đo ở bức xạ phát quang có bước sóng 420nm

### 3.4. Đánh giá

Vật liệu phát quang nền  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  pha tạp ion đất hiếm  $\text{Eu}^{2+}$  hoặc  $\text{Ce}^{3+}$  được nung thiêu kết trong môi trường khử bằng khí CO ở nhiệt độ  $850^\circ\text{C}$  trong thời gian 3 giờ. Nhiệt độ và thời gian nung thiêu kết mà chúng tôi đã thực hiện thấp hơn so với các nhóm tác giả khác đã công bố [1], [3], [4]. Vật liệu thu được có cấu trúc đơn pha, phát quang mạnh, cho bức xạ phát quang trong vùng khả kiến. Vật liệu  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}$  phát bức xạ trong vùng tử ngoại - xanh trong khi vật liệu  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$  lại hấp thụ mạnh trong vùng này, điều này mở ra khả năng truyền năng lượng từ tâm  $\text{Ce}^{3+}$  sang tâm  $\text{Eu}^{2+}$  khi ta đồng pha tạp cả hai loại đất hiếm trên vào trong cùng một mạng nền.

### 4. Kết luận

Vật liệu silicate kiềm - kiềm thổ  $\text{Li}_2(\text{Ca}, \text{Sr})\text{SiO}_4$  là mạng nền có sự ổn định hóa học cao, ít hút ẩm. Vật liệu nền sau khi pha tạp ion đất hiếm Eu hoặc Ce có khả năng phát quang các bức xạ trong vùng khả kiến, cường độ phát quang đạt cực đại ứng với nồng độ pha tạp không lớn lắm nên tiết kiệm đất hiếm. Do khả năng truyền năng lượng từ ion  $\text{Ce}^{3+}$  sang ion  $\text{Eu}^{2+}$  nên cần chế tạo và nghiên cứu cơ chế truyền năng lượng của hệ vật liệu khi đồng pha tạp cả hai loại ion đất hiếm này.

### Tài liệu tham khảo

- [1] Dotsenko V.P., Levshov S.M., Berezovskaya I.V., Stryganyuk G.B., Voloshinovskii A.S., Efrushina N.P. (2010), "Luminescent properties of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  ions in strontium litho-silicate  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ ", *Journal of Luminescence*, 131, pp.310-315.
- [2] Hong He, Renli Fu, Xinran Zhao, Xiufeng Song, Zhengwei Pan, Shaodong Zhang, Zhonghua Deng, Yongge Cao (2010), "Crystal structure and luminescent properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$  with a polymorph for white LEDs", *ECS electrochemical and solid-state letters*, 13, pp.21-24.
- [3] Hong He, Renli Fu, Hai Wang, Xiufeng Song, Zhengwei Pan, Xinran Zhao, Xueliang Zhang, Yongge Cao (2008), " $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphor prepared by the Pechini method and its application in white light emitting diode", *J.Mater. Res.*, pp.23, 12.
- [4] Mubiao Xie, Hongbin Liang, Yan Huang, Ye Tao (2012), "Yellow-white emission of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  doped  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  under low-voltage electron-beam excitation", *Optics express* 15891, 20, pp.14.
- [5] Ye Li, Chenchen Ni, Chun Che Lin, Fengjuan Pan, Ru-shi Liu, Jing Wang (2014), "Enhancement of UV absorption and near-infrared emission of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  for Ge solar spectral convertor", *Optical materials*, 36, pp.1871-1873.

## CREATING AND INVESTIGATING LUMINESCENT PROPERTIES OF $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{RE}$

**Abstract:**  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  phosphor doped with rare earth (RE) were prepared using a high temperature solid-state reaction technique with CO gas. The X-ray diffraction (XRD) result showed that the material produced had a hexagonal crystal structure. The photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE) of  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$  were also investigated. Analysis results showed that the PLE spectrum of  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  had two wide bands in the UV blue region; the PL spectrum had a wide band typical of the  $\text{Eu}^{2+}$  ion; the PLE spectrum of  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$  had two bands in the UV region and the PL spectrum shaped like a wide band in the near blue UV region showed that the  $\text{Ce}^{3+}$  ion could function as an energy transfer ion in many co-doped phosphor materials that emit visible radiation.

**Key words:** phosphor; rare earth; LED; photoluminescence; photoluminescence excitation.