

DOI:10.22144/ctu.jvn.2022.111

TÍNH CHẤT QUANG CỦA BỘT HUỖNH QUANG SRMGAL₁₀O₁₇ ĐỒNG PHA TẠP CR³⁺, NA⁺ ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỦA NHẪM ỨNG DỤNG TRONG CHIẾU SÁNG RẮN

Nguyễn Thị Kim Chi^{1*}, Đỗ Hoài Trung², Phạm Thị Kim Trung², Dương Văn Luân², Võ Tấn Đạt², Nguyễn Thị Kim Yến² và Nguyễn Mai Cao Hoàng Phương Lan³

¹Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

²Sinh viên ngành Vật lý kỹ thuật K44, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

³Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Thị Kim Chi (email: chinguyen@ctu.edu.vn)

ABSTRACT

Far-red emitting SrMgAl₁₀O₁₇ co-doped Cr³⁺ and Na⁺ materials have been studied and fabricated by the co-precipitation method. The phase structure, morphology, composition, and luminescent performance of the phosphor were investigated in detail by X-ray diffraction (XRD), field emission-scanning electron microscopy (FESEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), photoluminescence (PL), and photoluminescence excitation (PLE). The analysis results showed that the materials had a strong absorption at 547 nm and far-red emission in the wide spectral region from 650 nm to 750 nm with a maximum peak at 691 nm. The optimal doping concentrations were 0.3 mol% Cr³⁺ and 5 mol% Na⁺. The addition of Na⁺ co-doping to the SrMgAl₁₀O₁₇ matrix helps to increase the emission centers leading to an increase in luminescence spectral intensity. The fabricated fluorescent powder had a long lifetime. Experimental coating on LED chips showed that the far-red emission spectrum had color coordinates $x = 0.2909$, $y = 0.2776$, color temperature (CCT) of 6489K, and color rendering index (CRI) of 86.5. Research results show that the fluorescent powder SrMgAl₁₀O₁₇ co-doped with Cr³⁺ and Na⁺ has potential applications in solid lighting.

TÓM TẮT

Vật liệu SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp Cr³⁺ và Na⁺ phát xạ đỏ xa đã được nghiên cứu chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Cấu trúc pha, hình thái, thành phần và tính chất quang của mẫu đã được khảo sát bằng nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), phổ huỳnh quang (PL) và phổ huỳnh quang kích thích (PLE). Kết quả phân tích cho thấy vật liệu hấp thụ mạnh ở 547 nm và phát xạ đỏ xa trong vùng phổ rộng từ 650 nm đến 750 nm với đỉnh cực đại ở 691 nm. Nồng độ pha tạp tối ưu là 0,3% mol Cr³⁺ và 5% mol Na⁺. Việc đồng pha tạp thêm Na⁺ vào mạng nền SrMgAl₁₀O₁₇ giúp làm tăng các tâm phát xạ dẫn đến cường độ phổ phát quang tăng. Bột huỳnh quang chế tạo có thời gian sống dài. Thử nghiệm phủ lên chip LED cho thấy phổ phát xạ đỏ xa có tọa độ màu $x = 0,2909$; $y = 0,2776$, nhiệt độ màu (CCT) 6489K, chỉ số hoàn màu (CRI) 86,5. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp Cr³⁺ và Na⁺ có tiềm năng ứng dụng trong chiếu sáng rắn.

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 22/05/2022

Ngày nhận bài sửa: 04/07/2022

Ngày duyệt đăng: 18/07/2022

Title:

Luminescence properties of Cr³⁺, Na⁺ Co-Doped SrMgAl₁₀O₁₇ phosphor prepared by the co-precipitation method applied for LED in solid-state lighting

Từ khóa:

Bột huỳnh quang, diod phát ánh sáng, đồng kết tủa, SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp Cr³⁺, Na⁺

Keywords:

Co-precipitation, LED, SrMgAl₁₀O₁₇: Cr³⁺, Na⁺, phosphor

1. GIỚI THIỆU

Chiếu sáng trạng thái rắn là sử dụng đèn LED bán dẫn để tạo ra ánh sáng thay vì sử dụng các sợi hoặc các chất khí giống như trong bóng đèn sợi đốt hoặc đèn huỳnh quang. Loại ánh sáng này mang lại nhiều lợi ích, chẳng hạn như tăng hiệu suất năng lượng, màu sắc và chất lượng ánh sáng tốt hơn, độ bền và kéo dài thời gian sống (Cao et al., 2016; Ding et al., 2016). Có hai hướng tiếp cận chính: i – chiếu sáng dân dụng cho các led chiếu sáng trắng, ii – chiếu sáng chuyên dụng cho các led nông nghiệp công nghệ cao, đã và đang nghiên cứu rộng rãi trong những năm gần đây và ngày càng được ứng dụng mạnh mẽ trong chiếu sáng nhằm thay thế các loại bóng đèn chiếu sáng truyền thống (Shur & Zukauskas, 2005).

Hiện nay, các bóng đèn chiếu sáng trắng dựa trên diode phát ánh sáng (LED) được chế tạo ra bằng cách kết hợp blue led (diode phát ánh sáng xanh dương) với bột huỳnh quang phát xạ ánh sáng vàng YAG: Ce³⁺ nhằm tạo ra ánh sáng trắng có hiệu suất ổn định. Tuy nhiên, nhược điểm của sự kết hợp này là chất lượng ánh sáng trắng không cao vì chỉ số hoàn màu (CRI) thấp và nhiệt độ màu (CCT) cao (Chi et al., 2018). Nguyên nhân là do thiếu thành phần ánh sáng đỏ, do đó cần nghiên cứu tổng hợp các loại bột huỳnh quang phát ánh sáng đỏ có giá thành thấp nhằm bổ sung vùng ánh sáng đỏ để tăng chất lượng ánh sáng cho các WLED. Bên cạnh đó, lĩnh vực chiếu sáng chuyên dụng cũng đang được quan tâm nhất là ánh sáng ở vùng hồng ngoại gần hay đỏ xa có ảnh hưởng đến sự sinh trưởng và phát triển ở thực vật cũng như các quá trình sinh lý của chúng, do đặc thù hấp thụ ánh sáng của lá cây chủ yếu trong vùng từ ánh sáng tử ngoại tới xanh lam và đỏ xa tới hồng ngoại gần (<750 nm) nên các đèn LED chiếu sáng chuyên dụng trong nông nghiệp chủ yếu được chế tạo hoặc sản xuất dựa trên các chip LED phát xạ trong vùng từ tử ngoại đến xanh lam kết hợp với bột huỳnh quang phát quang trong vùng đỏ xa tới hồng ngoại. Tuy nhiên, nhược điểm của sự kết hợp này là bột huỳnh quang sau khi thành phẩm thường có giá thành khá cao so với các đèn WLED sử dụng trong chiếu sáng dân dụng. Do đó, việc nghiên cứu và chế tạo một số loại bột huỳnh quang phát ánh sáng trong vùng đỏ xa nhằm chế tạo được các LED chiếu sáng nông nghiệp có giá thành rẻ, có phổ phát quang phù hợp với phổ hấp thụ của cây trồng đã được quan tâm nghiên cứu (Cao et al., 2016; Ding et al., 2016).

Để giải quyết hiệu quả cho cả hai lĩnh vực trên trong việc tìm ra thành phần ánh sáng đỏ, các nhà

nghiên cứu đã tìm hiểu và phát triển các loại bột huỳnh quang phát xạ ánh sáng đỏ dựa trên mạng nền là các gốc ôxít kim loại (Al₂O₃, SrO, MgO, ...) pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp bằng phương pháp đơn giản, ít tốn kém và nhiệt độ nung thiêu kết không cao hứa hẹn đầy tiềm năng ứng dụng trong chiếu sáng rắn (Xie et al., 2004; Park et al., 2006). Trong nghiên cứu này, SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp Cr³⁺ và Na⁺ được chọn chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa.

2. QUY TRÌNH THỰC HIỆN THÍ NGHIỆM

2.1. Vật liệu và hóa chất

Bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp Cr³⁺ và Na⁺ được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Các tiền chất sử dụng gồm Mg(NO₃)₂.6H₂O, Al(NO₃)₃.9H₂O, Sr(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃.9H₂O, NaNO₃ và dung môi NH₄OH ≥ 99%, do hãng Merck sản xuất. Quá trình chế tạo mẫu được tiến hành trong điều kiện phòng thí nghiệm.

2.2. Quy trình chế tạo

Al(NO₃)₃.9H₂O và Cr(NO₃)₃.9H₂O được hòa tan vào nước cất và khuấy từ trong thời gian 30 phút tạo thành dung dịch 1 trong suốt. Hòa tan Sr(NO₃)₂ và NaNO₃ vào nước cất, khuấy từ trong thời gian 30 phút tạo thành dung dịch 2 trong suốt. Mg(NO₃)₂.6H₂O được hòa tan vào nước cất, khuấy từ trong thời gian 30 phút tạo thành dung dịch 3 trong suốt. Ba dung dịch 1, 2, 3 được hòa tan tạo thành dung dịch 4 và khuấy từ trong thời gian 30 phút để dung dịch trở nên trong suốt. NH₄OH được nhỏ từng giọt vào dung dịch 4 cho đến khi pH = 10, sau đó khuấy từ gia nhiệt ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 4 giờ thu được mẫu bột. Mẫu bột tiếp tục được sấy ở nhiệt độ 200°C trong thời gian 2 giờ, sau đó tiến hành nung thiêu kết mẫu ở nhiệt độ từ 900°C đến 1200°C trong khoảng thời gian từ 1 giờ đến 4 giờ trong không khí thu được bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp Cr³⁺, Na⁺.

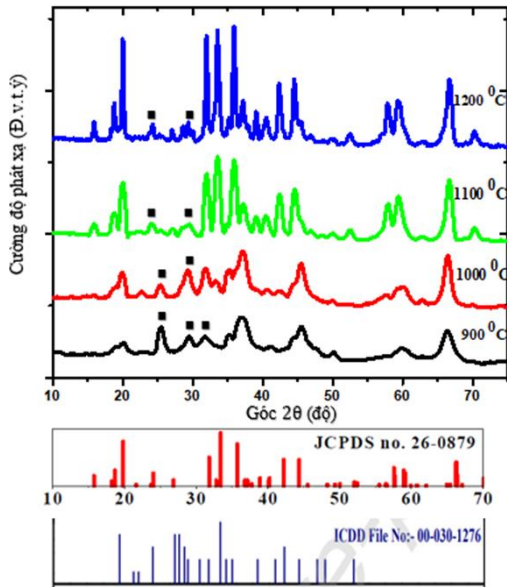
2.3. Các phương pháp khảo sát tính chất vật liệu

Sau khi chế tạo, bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp Cr³⁺ và Na⁺ được khảo sát cấu trúc tinh thể bằng nhiễu xạ tia X trên thiết bị D8 Advance với bức xạ Cu – K α tại $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Hình thái học của vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM). Các tính chất quang của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp đo phổ huỳnh quang (PL) và phổ kích thích huỳnh quang (PLE) trên hệ do NanoLog, Horiba. Các thông số của vật liệu sau khi được phủ lên chip LED sẽ được khảo sát trên quả cầu tích phân G118431CA833116.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu

Cấu trúc pha tinh thể của bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp Cr³⁺ và Na⁺ được nung thiêu kết ở nhiệt độ 900°C, 1000°C, 1100°C và 1200°C trong thời gian 4 giờ sẽ được khảo sát bởi giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD).



Hình 1. Nhiễu xạ tia X của vật liệu SrMgAl₁₀O₁₇: 0,3% mol Cr³⁺ và 5% mol Na⁺ được nung thiêu kết từ 900°C đến 1200°C trong 4 giờ

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇: 0,3% mol Cr³⁺, 5% mol Na⁺ được nung thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau từ 900°C đến 1200°C trong thời gian 4 giờ. Kết quả được so sánh với thẻ chuẩn JCPDS 026 – 0879 cho thấy vật liệu đã hình thành pha tinh thể mạng nền SrMgAl₁₀O₁₇ (Zhong et al., 2017). Tại nhiệt độ nung thiêu kết 900°C, vật liệu đã hình thành pha tinh thể mạng nền SrMgAl₁₀O₁₇, tuy nhiên bên cạnh các đỉnh nhiễu xạ của pha mạng nền SrMgAl₁₀O₁₇, nhiễu xạ tia X còn xuất hiện một số đỉnh của pha phụ SrAl₄O₇ ứng với thẻ chuẩn ICDD 00-030-1276 (Singh et al., 2020). Khi tăng nhiệt độ thiêu kết từ 1000°C đến 1100°C, cường độ của các đỉnh nhiễu xạ cũng tăng. Nhiệt độ thiêu kết tiếp tục được tăng lên đến 1200°C thì cường độ các đỉnh nhiễu xạ của pha mạng nền SrMgAl₁₀O₁₇ tăng mạnh so với mẫu được nung thiêu kết ở nhiệt độ 1100°C. Bên cạnh đó, các đỉnh nhiễu xạ của pha phụ SrAl₄O₇ giảm đáng kể. Nguyên nhân là do khi nung ở nhiệt độ thấp 900°C và 1000°C, pha tinh thể chỉ mới bắt đầu hình thành ứng với đỉnh phổ thấp, ngoài ra còn có sự xuất hiện của các pha phụ

do Cr³⁺ chưa hoàn toàn thế vào vị trí của Al³⁺, sự dao động nhiệt giữa các mạng tinh thể chậm, cấu trúc mạng chưa dần nở dần đến sự xuất hiện của pha SrAl₄O₇ và tinh thể có kích thước nhỏ. Khi tăng nhiệt độ nung thiêu kết lên 1100°C và 1200°C các pha phụ SrAl₄O₇ bắt đầu suy giảm, pha đặc trưng SrMgAl₁₀O₁₇ với đỉnh phổ nhiễu xạ cao và hẹp về hai bên chứng tỏ đã hình thành các đơn tinh thể với độ kết tinh, độ tinh khiết cao và kích thước lớn tương ứng với các góc nhiễu xạ 2θ: 20, 32, 34, 36, 42, 44, 58, 59 và 67 độ. Tuy nhiên, ở nhiệt độ nung thiêu kết tại 1200°C vẫn còn xuất hiện một đỉnh phổ nhỏ của pha SrAl₄O₇, nguyên nhân là do ở nhiệt độ nung thiêu kết tại 1200°C cũng chưa phải là nhiệt độ nung tối ưu cho hệ vật liệu này. Theo Han et al., (2019) để hình thành dạng phổ nhiễu xạ của SrMgAl₁₀O₁₇ đúng theo thẻ chuẩn JCPDS 026-0879 thì mẫu phải được nung ở nhiệt độ cao hơn 1200°C. Do sự tương đồng về điện tích, bán kính ion (Cr³⁺ ~ 0,063 nm; Al³⁺ ~ 0,0535 nm) nên ion Cr³⁺ pha tạp vào đã thay thế vị trí của ion Al³⁺ mà không làm phá hỏng mạng nền SrMgAl₁₀O₁₇.

Từ độ bán rộng của các đỉnh nhiễu xạ tia X và thông số đo của nhiễu xạ kế, tinh thể trung bình được tính toán kích thước bằng cách áp dụng công thức Scherrer (Patterson, 1939).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Trong đó:

D: Kích thước tinh thể.

K = 0,89: hệ số hiệu chỉnh.

λ: Bước sóng tia X nhiễu xạ (λ_{Cu-Kα} = 0,154 nm).

β: Độ bán rộng của vạch nhiễu xạ.

θ: Góc nhiễu xạ (độ /radian).

Bảng 1: Bảng tính toán kích thước tinh thể ở 900, 1000, 1100 và 1200°C

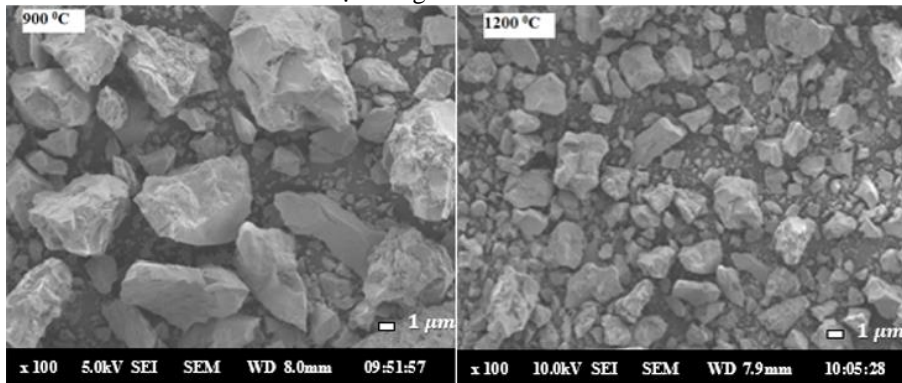
Nhiệt độ nung thiêu kết (°C)	Góc nhiễu xạ 2θ (độ)	Kích thước tinh thể (nm)
900	37	~ 5
1000	37	~ 8
1100	35,75	~ 10
1200	35,75	~ 17

3.2. Hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu

Quan sát ảnh FESEM của bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇: Cr³⁺ và Na⁺ được nung thiêu kết tại

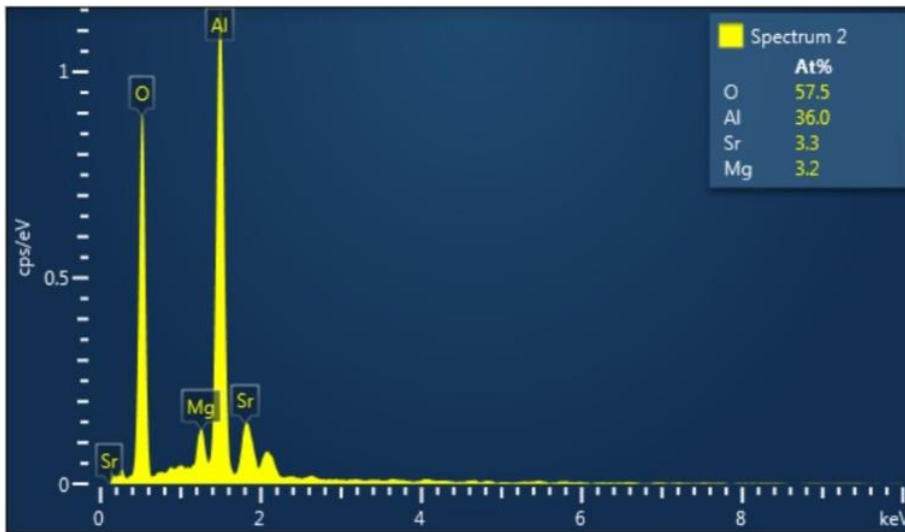
nhệt độ 900°C trong thời gian 4 giờ cho thấy vật liệu đã hình thành dạng hạt với đường biên vật liệu rõ ràng, kích thước hạt không đồng đều đối với những hạt lớn có kích thước trung bình khoảng 5 μm và những hạt nhỏ kích thước trung bình khoảng 1 μm. Nguyên nhân kích thước hạt không đồng đều là do khi nung ở nhiệt độ thấp pha tinh thể chỉ mới bắt đầu hình thành, ion Cr³⁺ chưa hoàn toàn thay vào vị trí của Al³⁺ (do sự tương đồng về bán kính ion) dẫn đến hạt có kích thước lớn. Khi mẫu được nung

thieu kết tại nhiệt độ 1200°C (Hình 2) cho thấy ở nhiệt độ này pha tinh thể đã hình thành, ion Cr³⁺ đã hoàn toàn thế vào vị trí của Al³⁺ trong mạng nên dẫn đến bề mặt của các hạt có sự tương đồng và phân bố kích thước hạt đồng đều, kích thước hạt trung bình cỡ 3 μm và có dạng là hình nhiều mặt. Kết quả cho thấy, vật liệu hình thành kích thước hạt và kết tinh tốt nhất khi được nung ở 1200°C, phù hợp để ứng dụng trong lĩnh vực chiếu sáng rắn hiện nay.



Hình 2. Ảnh FESEM của mẫu được nung thiêu kết tại 900°C và 1200°C trong 4 giờ

3.3. Phân tích thành phần các nguyên tố của vật liệu



Hình 3. Phổ EDX của mẫu vật liệu SrMgAl₁₀O₁₇: 0,3%mol Cr³⁺, 5%mol Na⁺ được nung thiêu kết ở 1200°C trong 4 giờ

Kết quả phân tích cho thấy không có nguyên tố nào khác ngoài Sr, Mg, Al, O trong phổ EDX. Đồng thời, phổ cho thấy tỉ lệ thành phần gần đúng với tỉ lệ hỗn hợp của các hợp chất ban đầu. Tuy nhiên, kết quả cho thấy không ghi nhận được tín hiệu của nguyên tố Cr và Na, điều này có thể được lý giải là do hàm lượng pha tạp là nhỏ so với độ phân giải và sai số của phép đo này (Chi et al., 2018).

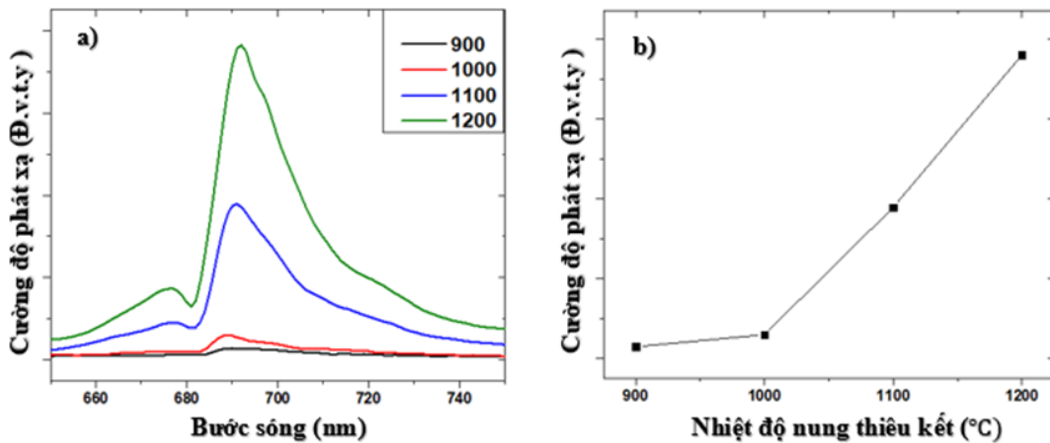
3.4. Tính chất phát quang của bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp Cr³⁺ và Na⁺

Tính chất quang là một trong những tính chất quan trọng của vật liệu huỳnh quang, do đó việc khảo sát và phân tích tính chất quang của vật liệu được tập trung nhằm giải thích cho các tính chất

mới, tối ưu các điều kiện chế tạo để thu bột huỳnh quang có khả năng ứng dụng tốt nhất cho LED. Bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp Cr³⁺ và Na⁺ được khảo sát tính chất quang qua các phép đo phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang, khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung, nồng độ pha tạp lên tính chất quang của vật liệu. Đặc biệt, khảo sát sự gia tăng cường độ phát quang của vật liệu SrMgAl₁₀O₁₇ khi đồng pha tạp Cr³⁺ và Na⁺ vào mạng nền so với vật liệu SrMgAl₁₀O₁₇ chỉ pha tạp Cr³⁺ đã được nghiên cứu.

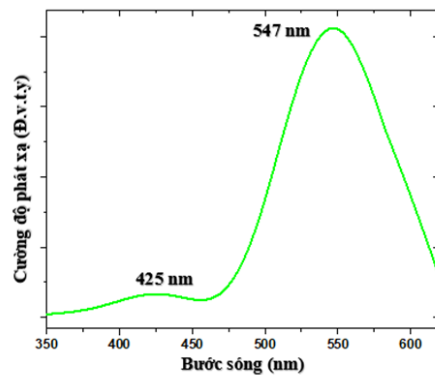
3.4.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung thiêu kết lên tính chất quang của vật liệu

Để tìm ra nhiệt độ nung thiêu kết tốt nhất cho vật liệu huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp ion Cr³⁺ và Na⁺, các mẫu lần lượt được nung thiêu kết ở nhiệt độ từ 900°C đến 1200°C trong 4 giờ nhằm tìm ra nhiệt độ nung thiêu kết tối ưu mà tại đó chất lượng của bột huỳnh quang là tốt nhất.



Hình 4. a) Phổ PL của mẫu nung thiêu kết từ nhiệt độ 900°C đến 1200°C trong 4 giờ và b) đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang vào nhiệt độ nung

Quan sát phổ PL (Hình 4) của vật liệu cho thấy tại nhiệt độ nung thiêu kết 900°C và 1000°C, hình dạng và cường độ phổ PL đặc trưng cho sự phát xạ của ion Cr³⁺ vẫn chưa được hình thành rõ ràng. Nguyên nhân là khi nung ở nhiệt độ thấp, pha tinh thể chỉ mới hình thành dẫn đến sự dao động nhiệt của các ion Cr³⁺ khi thế vào vị trí của ion Al³⁺ và ion Na⁺ vào vị trí của ion Sr²⁺ trong mạng nền chậm làm cho các tâm phát xạ hình thành với số lượng ít. Chính vì vậy, cường độ PL thấp và chưa rõ ràng. Khi tăng nhiệt độ nung thiêu kết từ 1100°C đến 1200°C, cường độ PL tăng mạnh so với các vùng nhiệt độ khác. Phổ PL của mẫu bao gồm một đỉnh phổ nổi bật ở bước sóng 691 nm trong vùng phổ rộng từ 650 nm đến 750 nm. Đỉnh phổ tại bước sóng 691 nm tương ứng với sự chuyển mức năng lượng của các điện tử trong vùng cấm ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ của ion Cr³⁺, cho thấy Cr³⁺ đã chiếm một số vị trí trong cấu trúc bát diện của ion Al³⁺. Mẫu được nung thiêu kết ở nhiệt độ 1200°C được cho là tối ưu, do có cường độ phát quang cao nhất và rõ nhất trong nghiên cứu này.



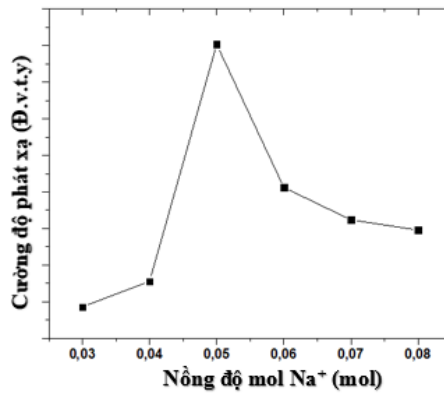
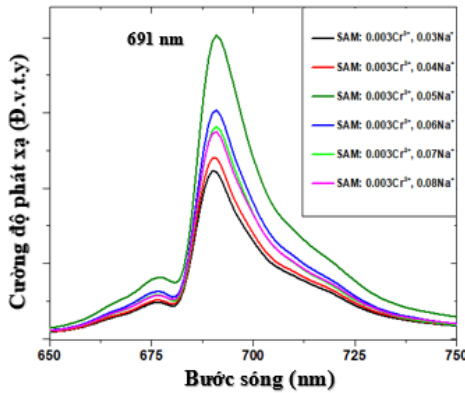
Hình 5. Phổ PLE của bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇: Cr³⁺, Na⁺ được nung thiêu kết ở 1100°C trong 4 giờ

Quan sát phổ PLE (Hình 5) của mẫu khi nung ở nhiệt độ 1100°C trong thời gian 4 giờ cho thấy vật liệu hấp thụ trong vùng ánh sáng xanh lam đến vùng ánh sáng nhìn thấy với hai đỉnh tại 425 nm và 547 nm tương ứng với bước sóng phát xạ 691 nm. Nguyên nhân của sự hấp thụ này là do sự chuyển dời

của các điện tử từ trạng thái cơ bản $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$ (vùng ánh sáng tử ngoại) và sự chuyển dời từ $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ (vùng ánh sáng màu xanh lam). Kết quả cho thấy bột huỳnh quang chế tạo được có thể kết hợp

với chip UV-LED ứng dụng trong chiếu sáng trắng và chiếu sáng trong nông nghiệp.

3.4.2. Ảnh hưởng của nồng độ Na^+ pha tạp lên tính chất quang của vật liệu



Hình 6. a) Phổ PL của SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp 0,3% mol Cr³⁺, (3 – 8%mol) Na⁺ và b) đồ thị biểu diễn quan hệ giữa cường độ phát xạ với nồng độ pha tạp Na⁺

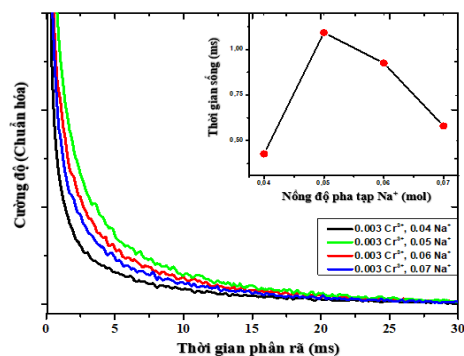
Sau khi xác lập được hai thông số quan trọng là nhiệt độ nung và bước sóng kích thích tốt nhất, sự ảnh hưởng của nồng độ Na⁺ lên cường độ phát quang của bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇: 0,3% mol Cr³⁺, Na⁺ được tiến hành nghiên cứu. Tỷ lệ % mol pha tạp của ion Na⁺ trong mạng nền SrMgAl₁₀O₁₇: 0,3% mol Cr³⁺ từ 3% đến 8%. Hình 6 cho thấy ở nhiệt độ phòng, phổ PL của bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇: 0,3% mol Cr³⁺ ứng với nồng độ Na⁺ khác nhau.

cho nhau. Đây cũng là nguyên nhân làm suy giảm thời gian sống. Dựa vào kết quả tính toán của Jin et al. (2013), thời gian sống trung bình cho từng mẫu được tính thông qua Bảng 2.

Bảng 2. Thời gian sống trung bình của vật liệu theo nồng độ pha tạp

x (mol)	0,04	0,05	0,06	0,07
Thời gian sống trung bình	0,428	1,092	0,925	0,580
τ (ms)				

Ở Hình 6, hình dạng phổ PL của SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp 0,3% mol Cr³⁺ và Na⁺ gần như không đổi nhưng cường độ đỉnh phát xạ do phụ thuộc nhiều vào nồng độ pha tạp Na⁺. Cường độ PL tăng lên khi tăng nồng độ pha tạp Na⁺ từ 3% đến 5% mol, nhưng sau đó giảm khi nồng độ vượt quá 5% mol (Hình 6). Đây là hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu của Nguyen & Nguyen (2019) trên mạng nền SrMgAl₁₀O₁₇. Như vậy, nồng độ pha tạp tốt của mẫu nghiên cứu là SrMgAl₁₀O₁₇: 0,3% mol Cr³⁺ và 5% mol Na⁺.



Hình 7. Đường cong phân rã của SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp 0,003 mol Cr³⁺ và x mol Na⁺ (x=0,04; 0,05; 0,06; 0,07)

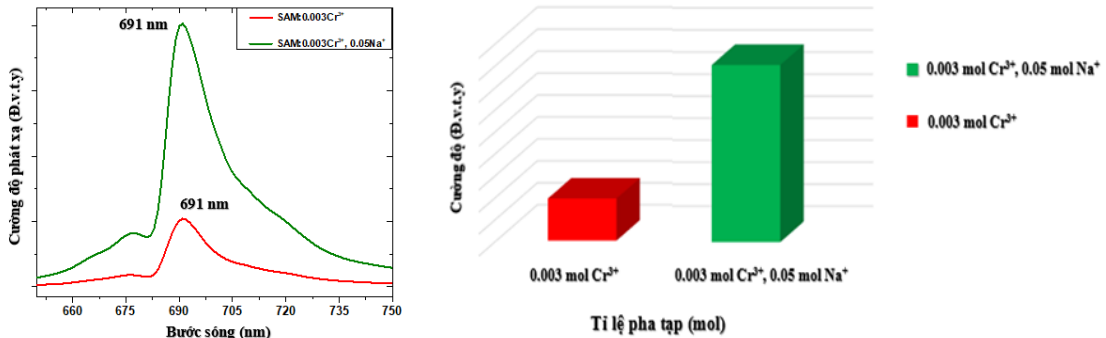
Nồng độ pha tạp của vật liệu cũng ảnh hưởng lên thời gian phân rã của mẫu. Tiến hành khảo sát thời gian sống của mẫu theo nồng độ pha tạp, kết quả cho thấy thời gian sống của bột huỳnh quang tăng khi tăng nồng độ mol pha tạp Na⁺ từ 4% đến 5% và đạt giá trị lớn nhất tại 5%. Khi nồng độ mol Na⁺ vượt quá 5 % thì thời gian sống suy giảm (Hình 7). Do nồng độ ion Na⁺ tăng lên, khoảng cách giữa hai ion ngắn lại, khi đó mức độ tương tác giữa chúng sẽ tăng lên và xảy ra sự truyền năng lượng giữa các cặp ion

3.4.3. So sánh cường độ PL của SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp Cr³⁺, Na⁺ và SrMgAl₁₀O₁₇ đơn pha tạp Cr³⁺ nung thiêu kết ở 1100°C trong 4 giờ

So sánh cường độ PL của mẫu SrMgAl₁₀O₁₇ đơn pha tạp 0,3% mol Cr³⁺ với mẫu SrMgAl₁₀O₁₇ đồng

pha tạp ion 0,3% mol Cr³⁺, 5% mol Na⁺ đều được nung thiêu kết ở nhiệt độ 1100°C trong thời gian 4 giờ. Ở Hình 8 cho thấy cường độ phát quang của mẫu khi pha tạp thêm Na⁺ tăng 288% so với mẫu chỉ đơn pha tạp Cr³⁺. Nguyên nhân là do ion Cr³⁺ khi thay vào vị trí của Al³⁺ trong mạng nền với vai trò giúp hình thành các tâm phát quang, còn việc pha thêm Na⁺ vào sẽ giúp tăng các tâm phát xạ và làm hạn chế quá trình truyền năng lượng giữa các cặp Cr³⁺ - Cr³⁺. Điều này dẫn đến cường độ phổ PL của

bột huỳnh quang đồng pha tạp ion Cr³⁺, Na⁺ có cường độ PL cao hơn bột huỳnh quang chỉ đơn pha tạp ion Cr³⁺. Ngoài ra, ion Na⁺ giúp làm cân bằng điện tích nhằm tránh những sai hỏng về mạng nền do các ion đơn pha tạp gây ra, chẳng hạn như SrMgAl₁₀O₁₇ đơn pha tạp Mn⁴⁺ dẫn đến hình thành các lỗ trống không phát xạ khi Mn⁴⁺ thế vào vị trí của Al³⁺ và đây cũng chính là điểm yếu của các loại vật liệu đơn pha tạp.

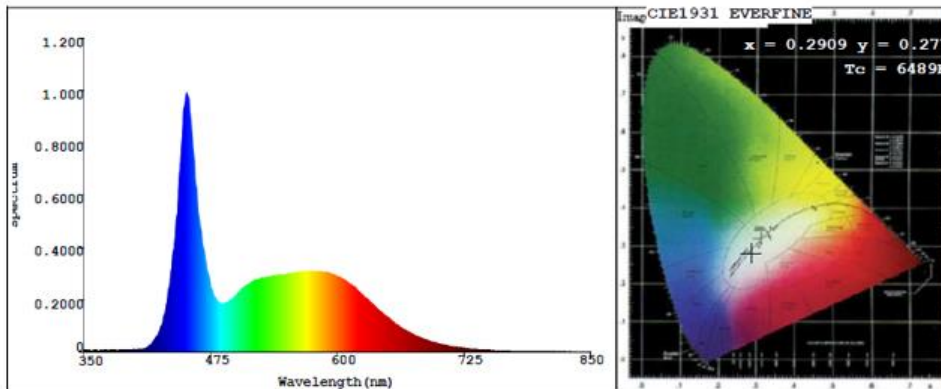


Hình 8. So sánh cường độ PL của mẫu SrMgAl₁₀O₁₇: 0,3% mol Cr³⁺ và SrMgAl₁₀O₁₇: 0,3 % mol Cr³⁺, 5 % mol Na⁺ nung thiêu kết 1100 °C trong 4 giờ

3.5. Thử nghiệm bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇ : Cr³⁺, Na⁺ trong chế tạo LED

Để đánh giá tiềm năng ứng dụng của bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇: 0,3% mol Cr³⁺, 5% mol Na⁺

trong lĩnh vực chiếu sáng dân dụng bằng cách kết hợp giữa bột huỳnh quang chế tạo được kết hợp với bột huỳnh quang phát xạ màu đỏ vàng (630 nm) và bột màu xanh lá (537 nm) thương mại, sau đó được phủ lên chip LED xanh dương (460 nm).



Hình 9. a) Phổ phát xạ trên Chip LED sử dụng bột SrMgAl₁₀O₁₇: 0,3% mol Cr³⁺, 5% mol Na⁺, b) Bảng tọa độ màu (CIE) của mẫu

Thông qua thực nghiệm, bột huỳnh quang thương mại được sử dụng có và không có kết hợp bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇:Cr³⁺, Na⁺ phủ vào chip LED kết hợp sử dụng qua cầu tích phân và phần mềm HAAS để khảo sát CRI với dòng điện 100 mA. Kết quả cho thấy khi phủ bột huỳnh quang chế tạo được kết hợp bột thương mại lên chip LED thu được

hình dạng phổ phát xạ (Hình 9) cho thấy mẫu bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇: 0,3% mol Cr³⁺, 5% mol Na⁺ được nung thiêu kết tại nhiệt độ 1200°C có tọa độ màu (x = 0,2909, y = 0,2776) theo chương trình tính toán CIE1931, CCT là 6489K nằm trong vùng ánh sáng trắng và có CRI là 86.5 (>85). Khi chỉ sử dụng bột huỳnh quang thương mại phủ vào chip

LED, kết quả CCT là 6059K và CRI là 78,4. Kết quả thử nghiệm minh chứng rằng việc thêm thành phần ánh sáng đỏ bước sóng 691 nm của bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇: 0,3% mol Cr³⁺, 5% mol Na⁺ trong nghiên cứu này có nhiều tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực chiếu sáng dân dụng nói chung và chuyên dụng nói riêng.

4. KẾT LUẬN

Bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp ion Cr³⁺, Na⁺ phát xạ đỏ xa đã được nghiên cứu chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Phổ phát xạ cực đại ở 691 nm trong vùng phổ rộng từ 650 đến 750 nm với nồng độ pha tạp tối ưu là 0,3%

mol Cr³⁺ và 5% mol Na⁺. Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp Cr³⁺ và Na⁺ cho thấy vật liệu hấp thụ mạnh vùng bước sóng tử ngoại cho đến vùng ánh sáng xanh lam với hai đỉnh cực đại tại 425 nm và 547 nm. Bột huỳnh quang chế tạo có thời gian sống dài 1,092 ms. Thử nghiệm phủ lên chip LED cho thấy phổ phát xạ có tọa độ màu x = 0,2909, y = 0,2776, CCT là 6489K, CRI là 86,5. Khảo sát này cũng cho thấy hiệu quả của bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇ khi đồng pha tạp 0,3% mol Cr³⁺ và 5% mol Na⁺. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng bột huỳnh quang SrMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp Cr³⁺ và Na⁺ có tiềm năng ứng dụng trong chiếu sáng rắn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Cao, R., Xue, H., Yu, X., Xiao, F., Wu, D., & Zhang, F. (2016). Luminescence properties and synthesis of SrMgAl₁₀O₁₇: Mn⁴⁺ red phosphor for white light-emitting diodes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(4), 3489-3493. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11793>
- Chi, N. T. K., Tuan, N. T., Lien, N. T. K., & Nguyen, D. H. (2018). Red Emission of SrAl₂O₄: Mn⁴⁺ Phosphor for Warm White Light-Emitting Diodes. *Journal of Electronic Materials*, 47(8), 4571-4587. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6320-8>
- Chi, N. T. K., Quang, N. V., Tuan, N. T., Kien, N. D. T., Trung, D. Q., Huy, P. T., Tam, P. Đ., & Nguyen, D. H. (2019). Deep red emitting MgAl₂O₄: Cr³⁺ phosphor for solid state lighting. *Journal of Electronic Materials*, 48(9), 5891-5899. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07358-5>
- Ding, X., Zhu, G., Geng, W., Wang, Q., & Wang, Y. (2016). Rare-earth-free high-efficiency narrow-band red-emitting Mg₃Ga₂GeO₈: Mn⁴⁺ phosphor excited by near-UV light for white-light-emitting diodes. *Inorganic Chemistry*, 55(1), 154-162. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02048>
- Han, Y. J., Shi, L., Liu, H., & Zhang, Z. W. (2019). A novel far red-emitting phosphor SrMgAl₁₀O₁₇: Cr³⁺ for warm w-LEDs. *Optik*, 195, 162014. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.11.166>
- Jin, Y., Zhang, J., & Qin, W. (2013). Photoluminescence properties of red phosphor Gd₃PO₇: Eu³⁺ for UV-pumped light-emitting diodes. *Journal of alloys and compounds*, 579, 263-266. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.047>
- Nguyen, T. K. C., & Nguyen, D. H. (2019). Synthesis and Optical Properties of SrMgAl₁₀O₁₇:Mn⁴⁺ for Phosphor Conversion Solid State Lighting Devices. *VNU Journal of Science: Mathematics-Physics*, 35(4) 59-65.
- doi: <https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4359>
- Patterson, A. L. (1939). The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical review*, 56(10), 978. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
- Park, J. K., Choi, K. J., Yeon, J. H., Lee, S. J., & Kim, C. H. (2006). Embodiment of the warm white-light-emitting diodes by using a Ba²⁺ codoped Sr₃SiO₅: Eu phosphor. *Applied Physics Letters*, 88(4), 043511. <https://doi.org/10.1063/1.2166471>
- Shur, M. S., & Zukauskas, R. (2005). Solid-state lighting: toward superior illumination. *Proceedings of the IEEE*, 93(10), 1691-1703. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2005.853537>
- Singh, V., Lakshminarayana, G., & Wagh, A. (2020). Sol-gel synthesis and fluorescence features of SrAl₄O₇: Sm³⁺ phosphors. *Optik*, 204, 163908. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163908>
- Xie, R. J., Hirotsaki, N., Sakuma, K., Yamamoto, Y., & Mitomo, M. (2004). Eu²⁺-doped Ca-α-SiAlON: A yellow phosphor for white light-emitting diodes. *Applied physics letters*, 84(26), 5404-5406. <https://doi.org/10.1063/1.1767596>
- Zhong, J., Xu, W., Chen, Q., Yuan, S., Ji, Z., & Chen, D. (2017). Mn⁴⁺, Li⁺ co-doped SrMgAl₁₀O₁₇ phosphor-in-glass: application in high-power warm w-LEDs. *Dalton Transactions*, 46(30), 9959-9968. <https://doi.org/10.1039/C7DT02090B>