

DOI:10.22144/ctu.jvn.2022.040

TÍNH CHẤT QUANG CỦA BỘT HUỖNH QUANG $MgAl_2O_4$ ĐỒNG PHA TẠP Cr^{3+} VÀ Na^+ ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỬA

Nguyễn Thị Kim Chi^{1*}, Nguyễn Vũ Phương Thanh², Phạm Minh Sang², Võ Minh Khang², Đỗ Hoài Trung² và Đinh Mạnh Tiến³

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

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

³Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

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

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 17/09/2021

Ngày nhận bài sửa: 28/10/2021

Ngày duyệt đăng: 22/04/2022

Title:

Luminescence properties of Cr^{3+} , Na^+ Co-Doped $MgAl_2O_4$ phosphor prepared by the co-precipitation method

Từ khóa:

Bột huỳnh quang, đồng kết tủa, $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} , Na^+

Keywords:

Phosphor, co-precipitation, $MgAl_2O_4$: Cr^{3+} , Na^+

ABSTRACT

In this work, $MgAl_2O_4$: Cr^{3+} , Na^+ phosphor has been studied and prepared by 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 (EDS) and steady-state photoluminescence (PL) spectra. The $MgAl_2O_4$: Cr^{3+} , Na^+ phosphor emits a deep red light that peaked at 689 nm phase when doped with 2.5% mole Cr^{3+} concentration and 5% mole Na^+ . This investigation also showed the efficiency of co-doping Cr^{3+} and Na^+ to which increase luminescence intensity. The PLE spectrum shows that phosphor strongly absorbs the near-ultraviolet wavelength to the visible light band with two peaks at 420 nm and 550 nm. Thus, $MgAl_2O_4$: Cr^{3+} , Na^+ phosphor may be a good deep red-emitting phosphor for solid-state lighting applications.

TÓM TẮT

Bột huỳnh quang $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ đã được nghiên cứu và chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Cấu trúc pha, hình thái, thành phần và các tính chất quang của mẫu đã được khảo sát bằng nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) và phổ phát xạ huỳnh quang (PL). Bột $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ cho thấy bột phát xạ trong vùng ánh sáng đỏ xa và có đỉnh phát quang cực đại ở 689 nm với nồng độ pha tạp tối ưu là 2,5% mol Cr^{3+} và 5% mol Na^+ . Khảo sát này cũng cho thấy hiệu quả của việc đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ làm tăng cường độ phát quang. Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ hấp thụ mạnh vùng bước sóng tử ngoại gần đến vùng ánh sáng nhìn thấy với hai đỉnh cực đại tại 420 nm và 550 nm. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng bột huỳnh quang $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ có tiềm năng ứng dụng trong chiếu sáng rắn.

1. GIỚI THIỆU

Bóng đèn chiếu sáng dựa trên các diode phát quang ánh sáng trắng (WLED) đã và đang dần thay thế các bóng đèn chiếu sáng truyền thống nhờ các ưu điểm vượt trội như tiết kiệm năng lượng, tuổi thọ cao và thân thiện với môi trường. Cùng với sự thay thế các bóng đèn truyền thống trong chiếu sáng dân dụng, 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 lớn đến sự sinh trưởng và phát triển ở thực vật cũng như các quá trình sinh lý của chúng do ánh sáng của các đèn sử dụng điốt phát quang (LED) dễ điều khiển, phổ ánh sáng có thể điều chỉnh cho phù hợp với các yêu cầu sử dụng khác nhau (Cao et al., 2016; Ding et al., 2016). Đồng thời, đèn LED cũng được sử dụng để tăng cường sự trao đổi chất, ra hoa và cải thiện chất lượng cây trồng nhờ các đặc tính như hiệu suất năng lượng, tuổi thọ cao, thông lượng photon và tính linh hoạt của LED (Al Murad et al., 2021). Tuy nhiên, việc nghiên cứu, chế tạo và thương mại hóa các đèn chip LED có bức xạ đỏ, đỏ xa hiện vẫn chưa được phát triển, do nguyên liệu đầu vào có giá thành cao và điều kiện bảo quản cũng rất nghiêm ngặt nhằm tránh sự oxy hóa. Nên các sản phẩm chip LED hiện nay trên thị trường đa phần đều phát xạ ở vùng ánh sáng vàng, dẫn đến chỉ số hoàn màu (CRI) thấp và nhiệt độ màu (CCT) cao làm cho chất lượng ánh sáng và màu sắc của sản phẩm thấp.

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu và chế tạo bột huỳnh quang phát xạ đỏ, đỏ xa trên nền tinh thể aluminate đang dần phát triển cả trong nước và ngoài nước. Bột huỳnh quang $Y_3Al_5O_{12}$ pha tạp ion kim loại đất hiếm Eu^{3+} được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa phát xạ cực đại ở bước sóng 710 nm với cường độ huỳnh quang nổi trội phát xạ trong vùng ánh sáng đỏ xa, mở ra tiềm năng ứng dụng trong chế tạo các thiết bị chiếu sáng công nghệ cao (Thu et al., 2016). Bột huỳnh quang $MgSrAl_{10}O_{17}$ đồng pha tạp Eu^{2+} và Cr^{3+} được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn có bước sóng phát xạ trong vùng ánh sáng đỏ xa với đỉnh phát xạ cực đại tại 693 nm được dùng để cải thiện hiệu suất của pin mặt trời (Shao et al., 2011). Bột huỳnh quang $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Eu^{3+} , Na^+ bằng phương pháp sol – gel, với đỉnh phát xạ cao nhất ở 612.5 nm. Nghiên cứu này cho thấy hiệu quả tối ưu của việc đồng pha tạp Eu^{3+} và Na^+ . Mặt khác, ion Na^+ còn giúp cho bột huỳnh quang hấp thụ tốt vùng ánh sáng lam kích thích, làm tăng cường độ phát quang và giảm các sai hỏng mạng do ion Eu^{3+} gây ra (Wiglus et al., 2012). Tuy nhiên, hầu hết các bột

huỳnh quang trên đều được chế tạo trên cơ sở mạng nền là các gốc aluminate pha tạp ion kim loại đất hiếm đất tiên, phần lớn phương pháp chế tạo được sử dụng là phương pháp nỏ, pha rắn, sol – gel, nhiệt độ tạo thành pha tinh thể cao gây tiêu tốn năng lượng.

Với mục đích chế tạo thành công bột huỳnh quang phát xạ vùng ánh sáng đỏ xa trên cơ sở mạng nền là các tinh thể spinel $MgAl_2O_4$ pha tạp ion kim loại chuyển tiếp nhằm hướng đến ứng dụng trong chiếu sáng rắn bằng một phương pháp đơn giản, ít tốn kém và nhiệt độ nung thiêu kết tương đối thấp, nhóm nghiên cứu đã chọn chế tạo $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ bằng phương pháp đồng kết tủa.

2. QUY TRÌNH THỰC NGHIỆM CHẾ TẠO

2.1. Vật liệu và hóa chất

Bột huỳnh quang $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Các nguyên liệu sử dụng gồm $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $NaNO_3$ và dung dịch NH_4OH có độ sạch đạt chuẩn phân tích $\geq 99,99\%$, 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

Hòa tan $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ và $NaNO_3$ vào nước cất, khuấy từ trong 30 phút tạo thành dung dịch 1 trong suốt. Hòa tan $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ và $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ vào nước cất, khuấy từ trong 30 phút tạo thành dung dịch 2 trong suốt. Tiếp tục hòa tan dung dịch 1 và dung dịch 2 trong 30 phút tạo thành dung dịch 3. Nhỏ từng giọt NH_4OH vào dung dịch 3 đến khi pH = 10, sau đó khuấy từ gia nhiệt $80^\circ C$ trong 4 giờ thu được mẫu bột. Mẫu bột tiếp tục được sấy ở nhiệt độ $200^\circ C$ trong 2 giờ, sau đó tiến hành nung thiêu kết mẫu ở nhiệt độ từ $900^\circ C$ đến $1200^\circ C$ trong khoảng thời gian từ 1 giờ đến 4 giờ trong không khí, thu được bột huỳnh quang $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ .

2.3. Các phương pháp khảo sát tính chất vật liệu

Bột huỳnh quang $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ sau khi chế tạo được khảo sát cấu trúc tinh thể bằng nhiễu xạ tia X trên thiết bị D8 Advance với bức xạ $Cu - K\alpha$ tại $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Hình thái học của vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) trên thiết bị JSM 7600F, JEOL. Thành phần các nguyên tố có trong vật liệu được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) trên thiết bị Oxford Instruments X-Max 50 tích hợp với

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 đo NanoLog, Horiba được trang bị nguồn xenon 450 W bằng thông rộng làm nguồn kích thích ánh sáng từ tia cực tím đến hồng ngoại gần.

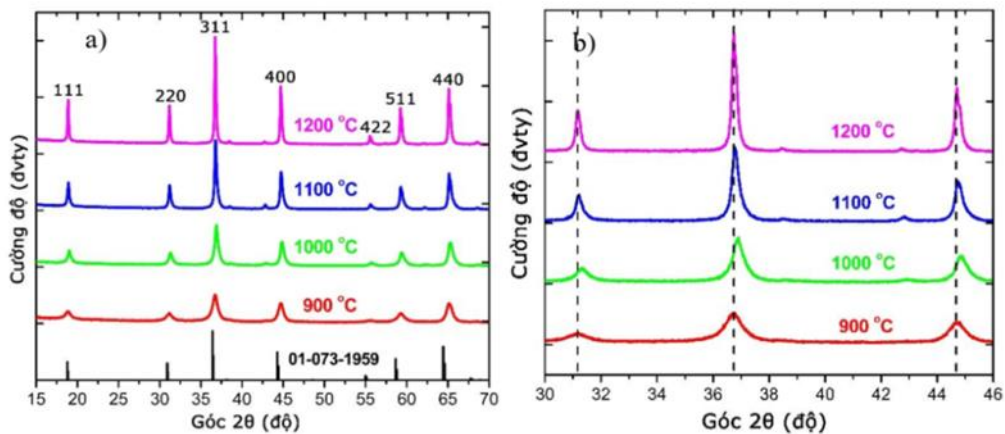
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc tinh thể vật liệu

Cấu trúc tinh thể mạng nền là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến tính chất quang và hiệu suất phát quang của bột huỳnh quang. Chính vì vậy, trước khi tiến hành các nghiên cứu tiếp theo, cấu trúc tinh thể, các yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể và độ sạch pha được ưu tiên khảo sát nhằm tìm ra điều kiện chế tạo tốt nhất đối với mạng nền $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ .

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy bột huỳnh quang $MgAl_2O_4$: 2,5% Cr^{3+} và 5% Na^+ được nung thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau đã hình thành pha tinh thể của mạng nền $MgAl_2O_4$, không có sự thay đổi hay hình thành pha mới trong quá trình đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ . Các đỉnh nhiễu xạ có cường độ cao tương ứng với các mặt mạng (311), (440) và (400), các đỉnh có cường độ thấp hơn tương ứng với các mặt mạng (111), (220), (422) và

(511). Kết quả này cũng tương ứng với nhiễu xạ tia X chuẩn (JCPDS: 01-073-1959) (Hình 1a). Kết quả quan sát cho thấy khi mẫu nung ở nhiệt độ thiêu kết 900°C đã hình thành pha tinh thể, tuy nhiên các đỉnh nhiễu xạ chưa rõ nét. Khi tăng nhiệt độ nung từ 900°C đến 1100°C, cường độ đỉnh nhiễu xạ tăng và sắc nét hơn, đồng thời độ rộng của các đỉnh thu hẹp lại. Nếu ta tiếp tục tăng nhiệt độ nung thiêu kết lên 1200°C thì cường độ các đỉnh nhiễu xạ của pha tinh thể mong muốn tăng lên khá mạnh so với nung thiêu kết tại 1100°C. Sự thay đổi về tỷ lệ cường độ các đỉnh nhiễu xạ giữa các pha cho thấy nhiệt độ nung thiêu kết có vai trò quan trọng trong sự hình thành pha tinh thể mong muốn. Đồng thời khi tăng nhiệt độ nung thiêu kết, các đỉnh nhiễu xạ tia X có xu hướng dịch chuyển về phía góc 2 θ nhỏ hơn cho thấy sự thay thế ion Al^{3+} ($r_{Al} = 0,54 \text{ \AA}$) bởi các ion Cr^{3+} ($r_{Cr} = 0,62 \text{ \AA}$) và ion Mg^{2+} ($r_{Mg} = 0,72 \text{ \AA}$) bởi các ion Na^+ ($r_{Na} = 1,02 \text{ \AA}$) (Peng et al., 2017). Điều này cho thấy hai ion Cr^{3+} và Na^+ đồng pha tạp thành công vào $MgAl_2O_4$ nhưng không làm thay đổi cấu trúc mạng nền, Cr^{3+} và Na^+ chỉ thay thế một phần các ion Al^{3+} và Mg^{2+} hoặc đi vào các lỗ hổng khuyết tật mạng. Như vậy, với nhiệt độ nung thiêu kết tại 1200°C trong 4 giờ, vật liệu $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ có độ tinh khiết và pha tốt được thu để tiếp tục tiến hành các quá trình nghiên cứu tiếp theo.

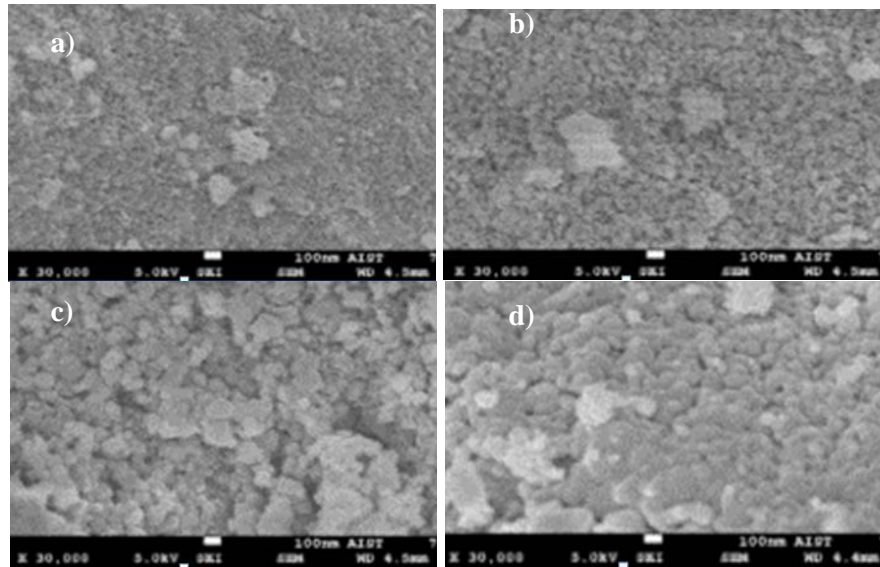


Hình 1. Nhiễu xạ tia X của vật liệu $MgAl_2O_4$: 2,5% Cr^{3+} và 5% Na^+ nung thiêu kết từ 900°C - 1200°C trong 4 giờ (a) và dịch đỉnh phổ theo nhiệt độ nung (b)

3.2. Hình thái bề mặt và kích thước hạt của bột huỳnh quang

Hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu huỳnh quang có ảnh hưởng lớn đến hiệu quả hấp thụ của vật liệu khi kích thích bởi các photon do chip

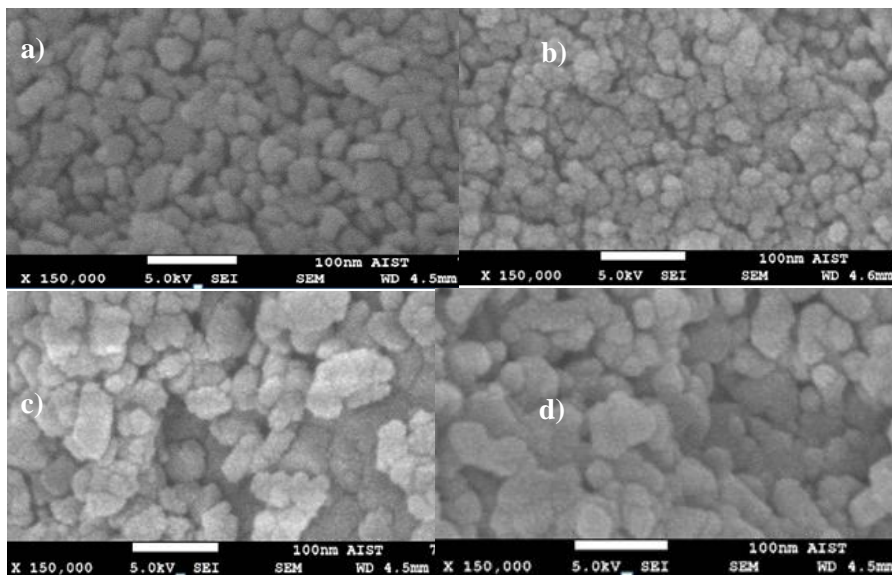
LED phát ra. Trong phương pháp đồng kết tủa, yếu tố ảnh hưởng đến hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu huỳnh quang là nhiệt độ thiêu kết. Trong nghiên cứu này, các mẫu được nung thiêu kết từ 900°C đến 1200°C, sau đó tiến hành chụp ảnh FESEM.



Hình 2. Ảnh FESEM của các mẫu ở chế độ phân giải thấp sau khi nung thiêu kết tại a) 900°C, b) 1000°C, c) 1100°C và d) 1200°C trong 4 giờ

Quan sát ảnh FESEM của bột huỳnh quang $MgAl_2O_4: Cr^{3+}, Na^+$ ở chế độ phân giải thấp trong Hình 2 cho thấy các mẫu nung ở các nhiệt độ khác nhau đều hình thành các khối vật liệu có hình dạng không xác định rõ ràng với bề mặt không được nhẵn. Ở nhiệt độ 900°C, khối vật liệu có kích thước không đồng đều, đường kính từ 200 – 300 nm. Khi tăng nhiệt độ từ 1000°C đến 1200°C, các khối vật liệu có kích thước lớn hơn do các hạt bột huỳnh quang có xu hướng nóng chảy, co cụm và kết đám với nhau.

Hình ảnh FESEM của mẫu với độ phân giải cao hơn ở Hình 3 cho thấy các khối vật liệu có kích thước không đồng đều, ảnh thể hiện rõ các hạt nhỏ có kích thước vào khoảng 50 đến 100 nm tập trung với mật độ cao trên bề mặt của các hạt kích thước lớn. Hình thái bề mặt của $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ quan sát được có dạng tựa hình cầu, khá đều và sắc nét.

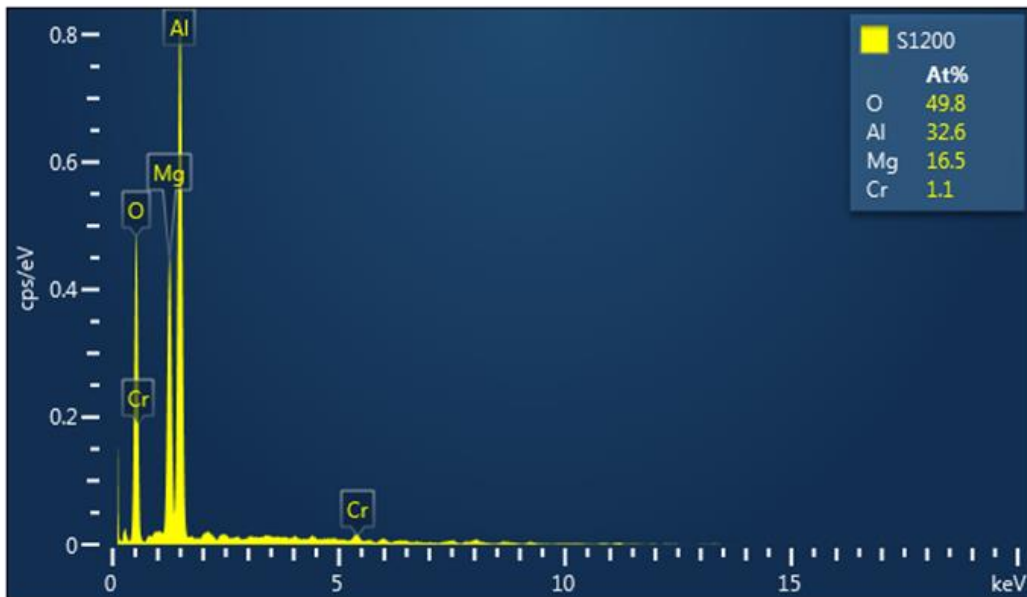


Hình 3. Ảnh FESEM của các mẫu ở chế độ phân giải cao sau khi nung thiêu kết tại a) 900°C, b) 1000°C, c) 1100°C và d) 1200°C trong 4 giờ

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

Để kiểm tra thành phần các nguyên tố có trong mẫu vật liệu, phổ tán sắc năng lượng EDS của mẫu vật liệu $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp 2,5% Cr^{3+} và 5% Na^+ nung thiêu kết ở $1200^\circ C$ trong 4 giờ được đo.

Kết quả cho thấy sự có mặt của các nguyên tố có trong mẫu là Mg, Al, O và Cr, ngoài ra không thấy xuất hiện các nguyên tố lạ (Hình 4). Kết quả này một lần nữa chứng minh mẫu chế tạo được có độ tinh khiết cao. Tuy nhiên, kết quả trên cho thấy không ghi nhận được tín hiệu của nguyên tố Na, điều này có thể giải thích do hàm lượng pha tạp là quá nhỏ so với độ phân giải và sai số của phép đo này (Chi et al., 2018).



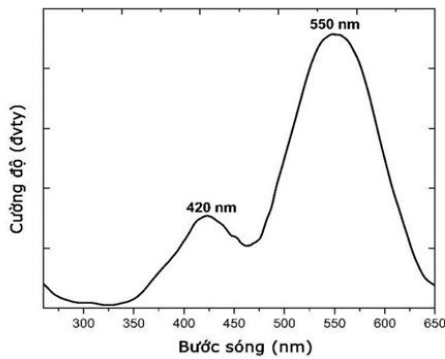
Hình 4. Phổ EDS của bột huỳnh quang $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp 2,5% Cr^{3+} và 5% Na^+ được nung thiêu kết ở $1200^\circ C$ trong 4 giờ

3.4. Tính chất quang của bột huỳnh quang $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+

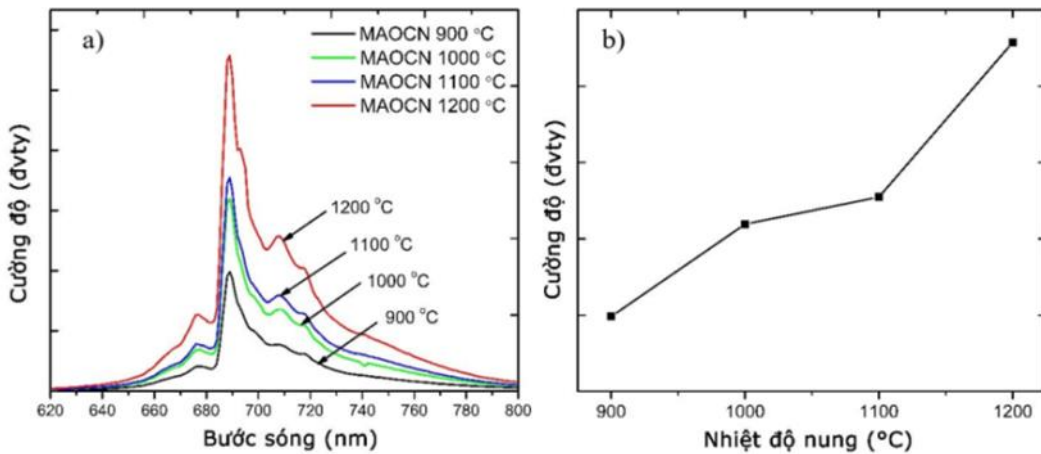
Tính chất quang là một trong những tính chất quan trọng của vật liệu huỳnh quang, do đó việc khảo sát và phân tích tính chất quang của vật liệu được tập trung nhằm giải thích cho các tính chất mới, tối ưu các điều kiện chế tạo để thu bột huỳnh quang có khả năng ứng dụng tốt nhất cho LED. Bột huỳnh quang $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} 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, thời gian 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 $MgAl_2O_4$ khi đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ vào mạng nền so với vật liệu $MgAl_2O_4$ chỉ pha tạp Cr^{3+} đã được nghiên cứu.

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

Quan sát phổ PL (Hình 5) cho thấy nếu nhiệt độ nung thiêu kết tăng từ $900^\circ C$ đến $1100^\circ C$ thì cường độ PL tăng đều. Tiếp tục tăng nhiệt độ nung từ $1100^\circ C$ đến $1200^\circ C$, cường độ PL tăng mạnh so với các vùng nhiệt độ khác. Phổ PL của mẫu bao gồm một đỉnh phổ hẹp nổi bật ở bước sóng 689 nm trong vùng phổ rộng từ 676 nm đến 708 nm. Đỉnh phổ tại 689 nm tương ứng với sự chuyển mức năng lượng của các điện tử trong vùng cấm ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ của ion Cr^{3+} , cho thấy Cr^{3+} đã chiếm một số vị trí trong cấu trúc bát diện của ion Al^{3+} . Ngoài ra, còn có đỉnh phổ 708 nm liên quan đến sự kết hợp của ion Cr^{3+} với các khuyết tật của mạng nền và với tương tác cặp $Cr^{3+} - Cr^{3+}$. Mẫu được nung thiêu kết ở $1200^\circ C$ được cho là tối ưu do có cường độ phát quang cao nhất và rõ nhất trong nghiên cứu này.



Hình 5. a) Phổ PL của mẫu nung thiêu kết từ 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



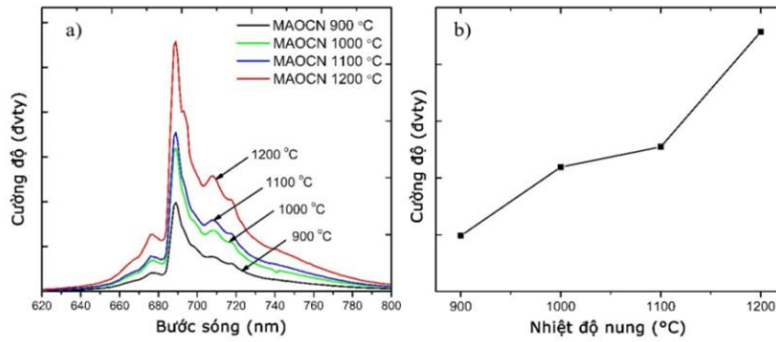
Hình 6. Phổ PLE của $MgAl_2O_4: Cr^{3+}$ và Na^+ khi nung ở nhiệt độ 1200°C trong 4 giờ

3.4.2. Ảnh hưởng của thời gian nung thiêu kết lên tính chất quang của vật liệu

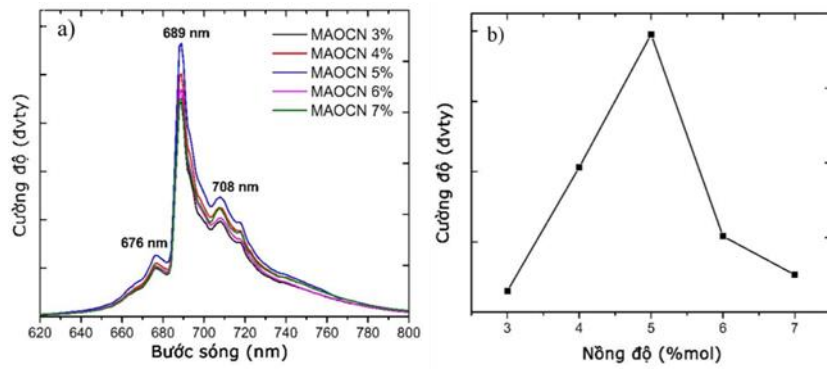
Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung lên tính chất quang của vật liệu khi tiến hành nung thiêu kết vật liệu ở nhiệt độ 1200°C từ 2 giờ đến 5 giờ, cho thấy đỉnh phát xạ 689 nm của mẫu được nung trong 4 giờ cho kết quả tốt nhất khi cường độ phát quang cao và rõ nét nhất (Hình 7). Kết quả này có thể giải thích rằng, ở nhiệt độ nung 1200°C trong 2 giờ, tinh thể của mạng nền chưa hoàn thiện, lượng

Quan sát phổ PLE (Hình 6) của mẫu khi nung ở nhiệt độ 1200°C trong 4 giờ cho thấy phổ PLE nằm trong vùng tử bước sóng tử ngoại gần đến vùng ánh sáng nhìn thấy với hai đỉnh cực đại tại 420 nm và 550 nm. Các vùng phổ hấp thụ này được cho là quá trình chuyển mức năng lượng của điện tử của các ion Cr^{3+} từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích từ $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F)$ và $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(F)$. Kết quả này cũng phù hợp với các công bố trước đó (Chi et al., 2019). Kết quả cũng chỉ ra rằng 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.

ion Cr^{3+} và Na^+ khuếch tán vào mạng nền không đáng kể nên tâm phát xạ của vật liệu còn thấp, dẫn đến cường độ phát quang thấp. Nếu ta tăng nhiệt độ nung thiêu kết thì các ion pha tạp khuếch tán vào mạng nền nhiều hơn, chất lượng tinh thể tốt hơn làm tăng mật độ tâm phát xạ. Tuy nhiên, nếu ta tiếp tục tăng thời gian nung của mẫu thì hiện tượng dập tắt huỳnh quang sẽ xảy ra (Chi et al., 2019). Do đó, cường độ huỳnh quang tăng với đỉnh phát xạ cực đại khi nung ở 1200°C trong 4 giờ được cho là tốt nhất trong nghiên cứu này.



Hình 7. Phổ PL khi nung thiêu kết ở 1200°C từ 2h - 5h (a) và đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ phát xạ với thời gian nung (b)



Hình 8. Phổ PL khi mẫu ở 1200°C trong 4h với nồng độ pha tạp khác nhau (a) và đồ thị biểu diễn quan hệ của cường độ phát xạ với nồng độ (b)

3.4.3. Ảnh hưởng của nồng độ pha tạp lên tính chất quang của vật liệu

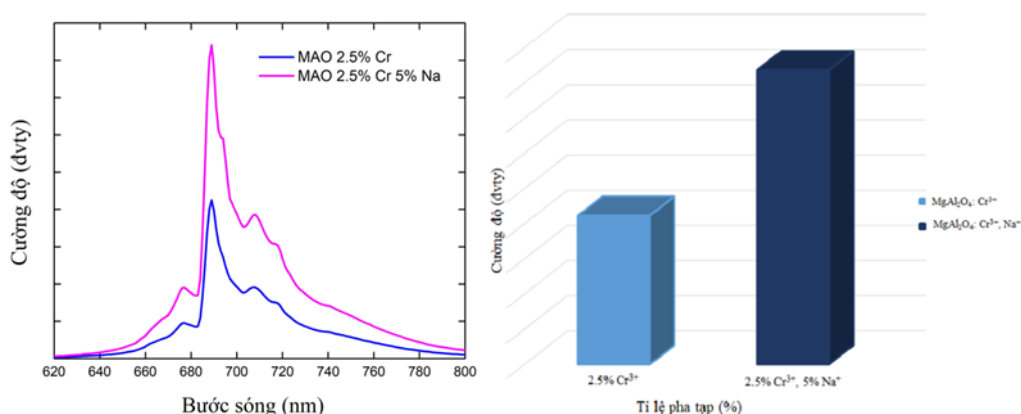
Sau khi xác lập được ba thông số quan trọng là nhiệt độ nung, thời gian nung thiêu kết và bước sóng kích thích tốt nhất, sự ảnh hưởng của nồng độ Na⁺ lên cường độ phát quang của bột huỳnh quang MgAl₂O₄: 2,5% Cr³⁺, Na⁺ được tiến hành nghiên cứu. Tỷ lệ mol% pha tạp của ion Na⁺ trong mạng nền MgAl₂O₄: 2,5% Cr³⁺ từ 3 mol% đến 7 mol%. Hình 8 cho thấy phổ PL ở nhiệt độ phòng của bột huỳnh quang MgAl₂O₄: 2,5% Cr³⁺ ứng với nồng độ Na⁺ khác nhau.

Quan sát phổ PL cho thấy hình dạng phổ PL của MgAl₂O₄ đồng pha tạp 2,5% Cr³⁺ và Na⁺ gần như không đổi nhưng cường độ đỉnh phát xạ đó phụ thuộc nhiều vào nồng độ pha tạp Na⁺. Cường độ PL tăng lên khi tăng nồng độ pha tạp Na⁺ tăng từ 3% mol đến 5% mol nhưng sau đó giảm khi nồng độ vượt quá 5% mol như Hình 8 vì hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ. Kết quả này cũng phù hợp

với các nghiên cứu gần đây (Du et al., 2015). Như vậy, nồng độ pha tạp tốt của mẫu nghiên cứu là MgAl₂O₄: 2,5% Cr³⁺ là 5% Na⁺.

3.4.4. So sánh cường độ PL của MgAl₂O₄ đồng pha tạp Cr³⁺, Na⁺ và MgAl₂O₄ đơn pha tạp Cr³⁺ nung thiêu kết 1200°C trong 4 giờ

So sánh cường độ PL của mẫu MgAl₂O₄ đơn pha tạp 2,5% Cr³⁺ và MgAl₂O₄ đồng pha tạp 2,5% Cr³⁺ và 5% Na⁺ đều được nung thiêu kết 1200°C trong 4 giờ. Kết quả chỉ ra ở Hình 9 cho thấy cường độ phát quang của mẫu khi pha tạp thêm Na⁺ tăng 98% so với mẫu đơn pha tạp 2,5%Cr³⁺. Điều này lý giải là do việc pha tạp thêm ion Na⁺ đã hạn chế quá trình truyền năng lượng giữa các cặp ion Cr³⁺ - Cr³⁺ làm tăng hiệu suất phát quang. Ngoài ra, ion Na⁺ cũng phát huy tác dụng làm giảm sai hỏng mạng nền, đây cũng chính là điểm yếu của các vật liệu đơn pha tạp Cr³⁺.



Hình 9. So sánh cường độ PL của mẫu $MgAl_2O_4: 2,5\% Cr^{3+}$ và $MgAl_2O_4: 2,5\% Cr^{3+}$ và $5\% Na^+$ nung thiêu kết $1200^\circ C$ trong 4 giờ

4. KẾT LUẬN

Bột huỳnh quang $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ phát xạ đỏ xa được chế tạo thành công trong nghiên cứu này bằng phương pháp đồng kết tủa. Phổ có đỉnh phát quang cực đại ở 689 nm trong vùng phổ rộng từ 678 nm đến 708 nm với nồng độ pha tạp tối ưu là 2,5% mol Cr^{3+} và 5% mol Na^+ . Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ cho thấy vật liệu này hấp thụ mạnh vùng bước sóng tử ngoại gần đến vùng ánh sáng nhìn thấy với hai đỉnh cực đại tại 420 nm và 550 nm. Khảo sát

này cũng cho thấy hiệu quả của bột huỳnh quang $MgAl_2O_4$ khi đồng pha tạp 2,5% Cr^{3+} và 5% Na^+ sẽ làm tăng cường độ phát quang lên 98% so với mẫu bột huỳnh quang $MgAl_2O_4$ đơn pha tạp 2,5% Cr^{3+} . Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng bột huỳnh quang $MgAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Na^+ có tiềm năng ứng dụng trong chiếu sáng rắn.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện và hỗ trợ bởi Trường Đại học Cần Thơ thông qua đề tài NCKH cấp cơ sở mã số T2021-36 và TSV2021-57.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Al Murad, M., Razi, K., Jeong, B. R., Muthu Arjuna Samy, P., & Muneer, S. (2021). Light Emitting Diodes (LEDs) as Agricultural Lighting: Impact and Its Potential on Improving Physiology, Flowering, and Secondary Metabolites of Crops. *Sustainability*, 13(4), 1985. doi: <https://doi.org/10.3390/su13041985>
- Cao, R., Xue, H., Yu, X., Xiao, F., Wu, D., & Zhang, F. (2016). Luminescence properties and synthesis of $SrMgAl_{10}O_{17}: Mn^{4+}$ red phosphor for white light-emitting diodes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(4), 3489-3493. doi: <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11793>
- Chi, N. T. K., Quang, N. V., Tuan, N. T., Kien, N. D. T., Trung, D. Q., Huy, Tam, P. D., & Nguyen, D. H. (2019). Deep red emitting $MgAl_2O_4: Cr^{3+}$ phosphor for solid state lighting. *Journal of Electronic Materials*, 48(9), 5891-5899. doi: <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07358-5>
- Chi, N. T. K., Tuan, N. T., Lien, N. T. K., & Nguyen, D. H. (2018). Red Emission of $SrAl_2O_4: Mn^{4+}$ Phosphor for Warm White Light-Emitting Diodes. *Journal of Electronic Materials*, 47(8), 4571-4587. doi: <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6320-8>
- Ding, X., Zhu, G., Geng, W., Wang, Q., & Wang, Y. (2016). Rare-earth-free high-efficiency narrow-band red-emitting $Mg_3Ga_2GeO_8: Mn^{4+}$ phosphor excited by near-UV light for white-light-emitting diodes. *Inorganic Chemistry*, 55(1), 154-162. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02048>
- Du, X., Tian, H., Yao, S., Long, Y., Liang, B., & Li, W. (2015). Spectroscopic properties of $MgAl_{2-x}O_4: xCr^{3+}$ nanoparticles prepared by a high-temperature calcination method. *Physica B: Condensed Matter*, 478, 17-21. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.08.048>
- Peng, Q., Cao, R., Ye, Y., Guo, S., Hu, Z., Chen, T., & Zheng, G. (2017). Photoluminescence properties of broadband deep-red-emitting $Na_2MgAl_{10}O_{17}: Mn^{4+}$ phosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, 725, 139-144. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.077>
- Shao, L. M., Zhao, J. Q., Xia, Z. G., & Jing, X. P. (2011). Photoluminescence and energy transfer of Eu^{2+}, Cr^{3+} co-doped $MgSrAl_{10}O_{17}$. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(10), J300.

Thu, L. D., Trung, D. Q., Lam, T. D., & Anh, T. X. (2016). Fabrication of Far Red Emission Phosphors $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ (YAG:Eu) by Co-precipitation Method. *Journal of Electronic Materials*, 45(5), 2468-2471. doi: <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4379-7>

Wiglusz, R. J., Grzyb, T., Lukowiak, A., Głuchowski, P., Lis, S., & Strek, W. (2012). Comparative studies on structural and luminescent properties of $Eu^{3+}: MgAl_2O_4$ and $Eu^{3+}/Na^+: MgAl_2O_4$ nanopowders and nanoceramics. *Optical Materials*, 35(2), 130-135. doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.07.017>