

## Khảo sát truyền năng lượng và dập tắt nồng độ trong vật liệu phát quang $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$

Investigation on the energy transfer and concentration quenching of  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$   
phosphors

Hò Văn Tuyền<sup>a,b\*</sup>, Nguyễn Hạ Vi<sup>a,b</sup>  
Ho Van Tuyen<sup>a,b\*</sup>, Nguyen Ha Vi<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>a</sup>Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

<sup>b</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>b</sup>Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

(Ngày nhận bài: 30/01/2021, ngày phân biên xong: 06/02/2021, ngày chấp nhận đăng: 26/02/2021)

### Tóm tắt

Vật liệu phát quang calcium aluminosilicate  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:x.\text{Ce}^{3+}, 0,01\text{Sm}^{3+}$  (CAS) ( $x = 0,0; 0,5; \dots; 4,0$  mol%) được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở nhiệt độ cao. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy vật liệu CAS sau khi chế tạo hoàn toàn đơn pha và có cấu trúc tứ giác. Phân tích đặc trưng phát quang cho thấy sự chồng chập giữa phổ phát xạ của  $\text{Ce}^{3+}$  và phổ kích thích của  $\text{Sm}^{3+}$  khi đơn pha tạp vào CAS, điều này dẫn đến quá trình truyền năng lượng (ET) giữa chúng khi được đồng pha tạp. Hiện tượng truyền năng lượng được quan sát thấy khi đồng pha tạp ion  $\text{Ce}^{3+}$  và  $\text{Sm}^{3+}$  vào vật liệu CAS, trong đó  $\text{Ce}^{3+}$  đóng vai trò tâm tăng nhạy và  $\text{Sm}^{3+}$  đóng vai trò tâm kích hoạt. Cơ chế của quá trình truyền năng lượng giữa  $\text{Ce}^{3+}$  và  $\text{Sm}^{3+}$  trong vật liệu CAS được xác định chủ yếu là do tương tác lưỡng cực-lưỡng cực bằng cách sử dụng mô hình Inokuti-Hirayama (IH).

*Từ khóa:* Aluminosilicate; samarium; truyền năng lượng; dập tắt nồng độ.

### Abstract

Calcium aluminosilicate  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:x.\text{Ce}^{3+}, 0,01\text{Sm}^{3+}$  (CAS) ( $x = 0,0; 0,5; \dots; 4,0$  mol%) phosphors were successfully fabricated by solid-state reaction method at high temperature. Results of the X-ray diffraction (XRD) showed the obtained phosphors reach a single phase with tetragonal structure. The analysis of fluorescence feature shows the overlap between the  $\text{Ce}^{3+}$  emission and the  $\text{Sm}^{3+}$  excitation, which leads to the ability of the energy transfer when they are co-doped in CAS material. When  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  ions are co-doped in the CAS phosphor, there is the energy transfer (ET) from  $\text{Ce}^{3+}$  ions to  $\text{Sm}^{3+}$  ions. The mechanism of this ET process is determined due to the dipole-dipole interaction by using Inokuti-Hirayama (IH) model.

*Keywords:* Aluminosilicate, samarium, energy transfer, concentration quenching.

\* Corresponding Author: Ho Van Tuyen; Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam; Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

Email: hovantuyen@duytan.edu.vn

## 1. Giới thiệu

Các nguyên tố đất hiếm (RE) sở hữu các electron hóa trị ở lớp 4f đã trở thành các ứng viên tiềm năng cho việc pha tạp vào các vật liệu phát quang do chúng có các chuyển dời đặc trưng  $4f \rightarrow 4f$  hoặc  $5d \rightarrow 4f$ , nhờ đó tạo ra các đặc điểm huỳnh quang mới cho các vật liệu. Trong những năm gần đây, một số ion  $RE^{3+}$  phổ biến như  $Eu^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ , và  $Tb^{3+}$  đã được đồng pha tạp vào vật liệu calcium aluminosilicate ( $Ca_2Al_2SiO_7$ :CAS) để nghiên cứu các đặc trưng phát quang cũng như nhiệt phát quang của vật liệu [1-5]. Bên cạnh đó, ion  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$  và  $Mn^{2+}$  cũng đã được đồng pha tạp vào CAS để khảo sát quá trình lân quang [6]. Khi đồng pha tạp các ion RE vào vật liệu phát quang, trong một số trường hợp ta có thể quan sát thấy hiện tượng truyền năng lượng (ET). Chẳng hạn như trong vật liệu CAS quá trình truyền năng lượng đã được nghiên cứu cho một số cặp ion như  $Ce^{3+}/Tb^{3+}$ ,  $Ce^{3+}/Mn^{2+}$ , và  $Tm^{3+}/Dy^{3+}$  [7-9], trong đó,  $Ce^{3+}$  và  $Tm^{3+}$  đóng vai trò là tâm tăng nhạy trong khi  $Tb^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  và  $Dy^{3+}$  là các tâm kích hoạt. Quá trình truyền năng lượng cũng đã được nghiên cứu cho các ion  $Bi^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$  đồng pha tạp vào vật liệu CAS, trong đó quá trình ET xảy ra với tiến trình năng lượng được truyền từ  $Bi^{3+}$  sang  $Tb^{3+}$  rồi truyền sang  $Sm^{3+}$  [10]. Tuy nhiên cho đến nay chưa có công bố nào đề cập đến nghiên cứu quá trình truyền năng lượng giữa  $Ce^{3+}$  và  $Sm^{3+}$  trong vật liệu CAS. Như đã biết, ion  $Sm^{3+}$  khi được pha tạp vào vật liệu phát ra bức xạ đỏ do quá trình chuyển dời  $4f \rightarrow 4f$  đặc trưng của điện tử lớp 4f. Trong khi đó, khi pha tạp ion  $Ce^{3+}$  sẽ cho bức xạ có cường độ mạnh và có dạng dải rộng bắt nguồn từ các chuyển dời  $5d \rightarrow 4f$  của  $Ce^{3+}$ . Các chuyển dời  $5d \rightarrow 4f$  này phụ thuộc mạnh vào mạng nền và do đó phát xạ của  $Ce^{3+}$  có thể xảy ra ở trong vùng UV cũng như vùng ánh sáng xanh khi ở trong các mạng nền khác nhau. Trong trường hợp bức xạ của  $Ce^{3+}$  ở

vùng 400 nm thì nó có thể trở thành tâm tăng nhạy cho ion  $Sm^{3+}$  do quá trình truyền năng lượng khi chúng được đồng pha tạp vào chung mạng nền. Trong nghiên cứu này,  $Ce^{3+}$  và  $Sm^{3+}$  được đồng pha tạp vào vật liệu CAS để nghiên cứu đặc trưng phát quang và quá trình truyền năng lượng giữa chúng, đồng thời cơ chế cho quá trình truyền năng lượng cũng được xác định thông qua việc áp dụng mô hình Inokuti-Hirayama cho kết quả đường cong suy giảm huỳnh quang của vật liệu.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Chế tạo vật liệu

Vật liệu  $Ca_2Al_2SiO_7$  pha tạp  $Ce^{3+}$  và  $Sm^{3+}$  được tổng hợp bằng phản ứng pha rắn ở nhiệt độ cao. Tỷ lệ pha tạp của  $Ce^{3+}$  và  $Sm^{3+}$  trong vật liệu CAS được tính bằng mol% và được liệt kê ở Bảng 1. Các tiền chất sử dụng gồm có  $CaCO_3$  (AR),  $Al_2O_3$  (AR),  $SiO_2$  (Sigma),  $CeO_2$  (Merck) và  $Sm_2O_3$  (Merck), các hợp chất được cân theo hợp thức và được nghiền trộn trong 2 giờ. Hỗn hợp sau đó được ép viên và nung ở  $1280^\circ C$  trong môi trường không khí với thời gian 1 giờ, tiếp theo được làm nguội đến nhiệt độ phòng để thu được sản phẩm cuối cùng.

**Bảng 1. Kí hiệu mẫu cho vật liệu  $Ca_2Al_2SiO_7$  pha tạp  $Ce^{3+}$  và  $Sm^{3+}$**

Kí hiệu mẫu	$Ce^{3+}$ (mol%)	$Sm^{3+}$ (mol%)
S10	0,0	1,0
SC05	0,5	1,0
SC10	1,0	1,0
SC15	1,5	1,0
SC20	2,0	1,0
SC25	2,5	1,0
SC30	3,0	1,0
SC40	4,0	1,0
C10	1,0	0,0

### 2.2. Các kĩ thuật phân tích

Cấu trúc của mẫu CAS sau khi tổng hợp được khảo sát bằng kĩ thuật nhiễu xạ tia X sử dụng thiết bị nhiễu xạ D8-Advance-Bruker với

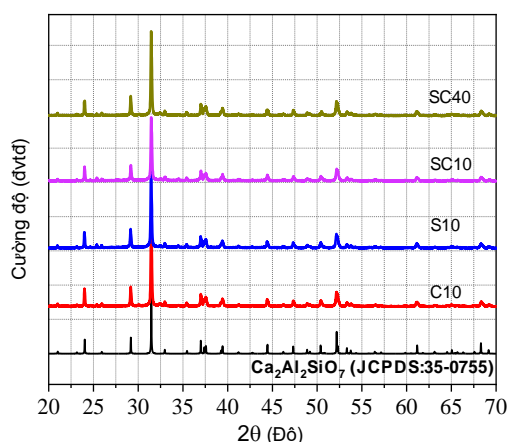
nguồn bức xạ Cu K $\alpha$  (0.154 nm). Hình thái mẫu được ghi nhận bằng ảnh hiển vi điện tử quét SEM-Jeol 6490, JED 2300; Japan. Phổ quang phát quang và kích thích phát quang đo bằng phổ kế FL3-22- Horiba Jobin-Yvon với nguồn kích thích là đèn Xenon - 450W, thời gian sống của bức xạ thu nhận bằng thiết bị Deltahub- Horiba Jobin-Yvon.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Nhiễu xạ tia X và ảnh SEM

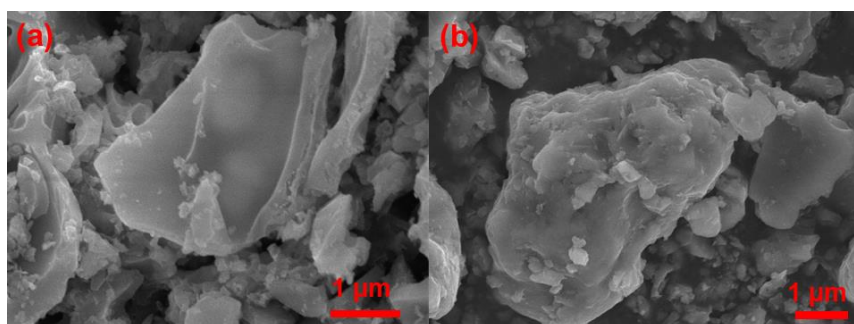
Để khảo sát cấu trúc tinh thể của mẫu sau khi chế tạo, bốn mẫu gồm C10, S10, SC10 và SC40 được tiến hành phân tích nhiễu xạ tia X trong vùng 20°-70°, kết quả được trình bày trên Hình 1. Như có thể thấy, tất cả các đỉnh nhiễu xạ của cả bốn mẫu đều phù hợp với thông số của pha Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (JCPDS No. 35-0755) và hầu như hoàn toàn đơn pha với cấu trúc tứ giác. Điều này cho thấy các điều kiện công nghệ đã được lựa chọn và sử dụng là phù hợp để tổng

hợp các vật liệu phát quang CAS pha tạp Ce<sup>3+</sup> và Sm<sup>3+</sup>.



**Hình 1.** Nhiễu xạ tia X của các mẫu C10, S10, SC10 và SC40

Hình thái và kích thước hạt của hai mẫu C10 và SC10 được khảo sát thông qua ảnh SEM như được trình bày trên Hình 2. Kết quả cho thấy các hạt không đồng nhất, có xu hướng kết tụ tạo thành cụm có kích thước lớn.

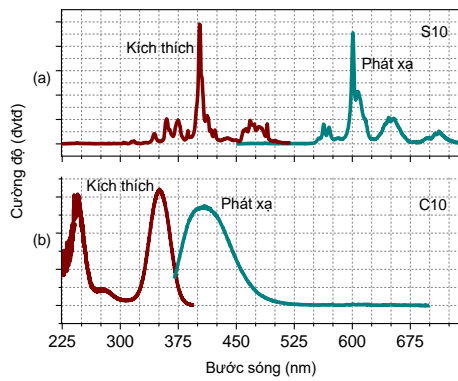


**Hình 2.** Ảnh SEM của mẫu (a) C10 và (b) SC10.

#### 3.2. Quá trình truyền năng lượng của Ce<sup>3+</sup> và Sm<sup>3+</sup> đồng pha tạp vật liệu CAS

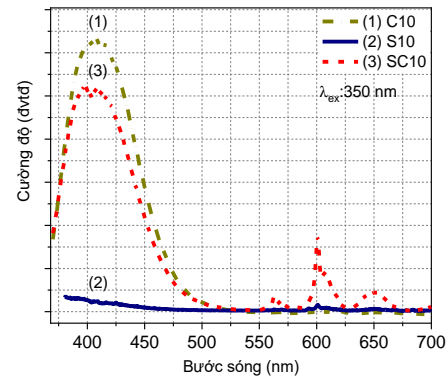
Phổ phát quang (PL) và kích thích phát quang (PLE) tại nhiệt độ phòng của mẫu S10 được trình bày trong Hình 3(a). Phổ kích thích được thu tại bức xạ 602 nm (chuyển dời <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>7/2</sub>) đặc trưng bởi nhiều vạch hẹp trong vùng bước sóng 300-500 nm, chúng có nguồn gốc từ các chuyển dời kích thích từ trạng thái cơ bản <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> đến các mức kích thích của ion Sm<sup>3+</sup> trong mạng nền CAS. Trong đó, đỉnh kích

thích có cường độ mạnh ở bước sóng 402 nm bắt nguồn từ chuyển dời <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> → <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> là bức xạ kích thích tối ưu cho ion Sm<sup>3+</sup>, trong khi các đỉnh kích thích có cường độ bé hơn tại 360 nm, 375 nm, và 468 nm tương ứng với các chuyển dời từ mức <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> lên các mức <sup>4</sup>D<sub>3/2</sub>, <sup>6</sup>P<sub>7/2</sub>, và <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>. Phổ phát quang của Sm<sup>3+</sup> kích thích bằng bức xạ 402 nm gồm ba dải phát xạ mạnh tại vị trí 565 nm, 602 nm và 648 nm, chúng đặc trưng cho các chuyển dời <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>, <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>7/2</sub>, <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>9/2</sub> của ion Sm<sup>3+</sup> [11, 12].



**Hình 3.** Phổ PL và PLE của mẫu (a) S10 và (b) C10.

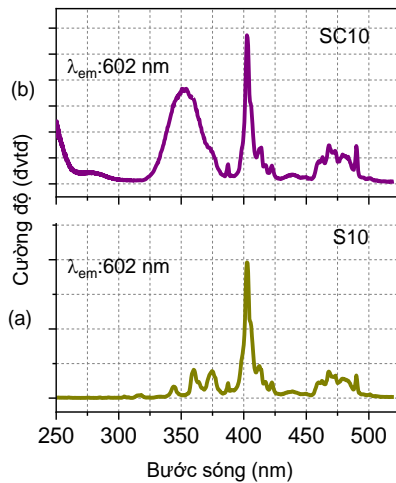
Hình 3(b) trình bày phổ PL và PLE của mẫu C10 đo tại nhiệt độ phòng. Phổ PLE được ghi tại bước sóng bức xạ 420 nm gồm ba đỉnh kích dãi rộng ở 244 nm, 278 nm và 350 nm, chúng bắt nguồn từ các chuyển dời điện tử từ trạng thái cơ bản  $4f$  lên các trạng thái kích thích  $5d$  khác nhau của ion  $Ce^{3+}$ . Đỉnh kích thích ở 350 nm mở rộng đến vùng gần UV của quang phổ, điều này cho thấy vật liệu phù hợp cho ứng dụng với đèn LED UV. Phổ PL được thu bằng kích thích  $\lambda_{ex} = 350$  nm gồm một dải bức xạ rộng với cực đại 420 nm, đây là kết quả của chuyển dời  $5d \rightarrow 4f$  của ion  $Ce^{3+}$  và dải phát xạ này bao phủ hoàn toàn đỉnh kích thích 402 nm của  $Sm^{3+}$  trên Hình 3(a) cho thấy khả năng xảy ra quá trình truyền năng lượng khi hai ion này được đồng pha tạp vào vật liệu CAS. Để khảo sát quá trình truyền năng lượng giữa  $Ce^{3+}$  và  $Sm^{3+}$  trong vật liệu CAS, phổ PL của các mẫu C10, S10 và SC10 đo ở cùng điều kiện kích thích ( $\lambda_{ex} = 350$  nm) đã được thực hiện và trình bày trên Hình 4. Lưu ý rằng, bước sóng kích thích ở 350 nm là bức xạ kích thích tốt cho  $Ce^{3+}$  nhưng lại là không phù hợp đối với  $Sm^{3+}$  (xem lại Hình 3) do đó cường độ phát xạ của  $Sm^{3+}$



**Hình 4.** Phổ PL của các mẫu C10, S10 and SC10 dưới bức xạ 350 nm.

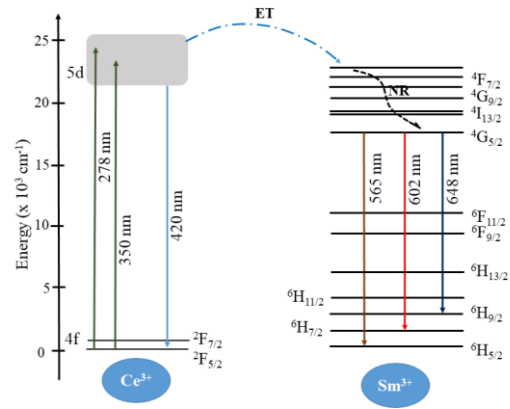
trong mẫu S10 (chỉ có  $Sm^{3+}$ ) rất bé. Trong khi đó cường độ của  $Sm^{3+}$  trong SC10 (đồng pha tạp  $Ce^{3+}$  và  $Sm^{3+}$ ) rất mạnh, điều này chỉ ra rằng có sự truyền năng lượng từ tâm  $Ce^{3+}$  sang  $Sm^{3+}$  trong mẫu SC10. Bên cạnh đó, cường độ phát xạ của  $Ce^{3+}$  tại 420 nm của mẫu SC10 bị suy giảm so với mẫu C10 mặc dù cả hai cùng nồng độ  $Ce^{3+}$  và cùng điều kiện kích thích đã khẳng định thêm cho quá trình truyền năng lượng từ ion  $Ce^{3+}$  sang  $Sm^{3+}$  trong mẫu SC10.

Bên cạnh đó, một bằng chứng khác cho thấy quá trình truyền năng lượng giữa hai ion này được thể hiện qua phổ kích thích phát quang của hai mẫu S10 và SC10 thu tại bước sóng phát xạ 602 nm của  $Sm^{3+}$  như trên Hình 5. Phổ kích thích của mẫu SC10 ở Hình 5(b) ngoài các đỉnh vạch hẹp tương tự như Hình 5(a) đặc trưng cho các chuyển dời  $f \rightarrow f$  của  $Sm^{3+}$  thì còn có dải kích thích rộng ứng với chuyển dời  $f \rightarrow d$  (cực đại ở 350 nm) đặc trưng cho  $Ce^{3+}$ . Điều này chỉ có thể xảy ra khi có sự truyền năng lượng từ  $Ce^{3+}$  sang  $Sm^{3+}$  trong mạng nền CAS như được mô tả trên Hình 6.

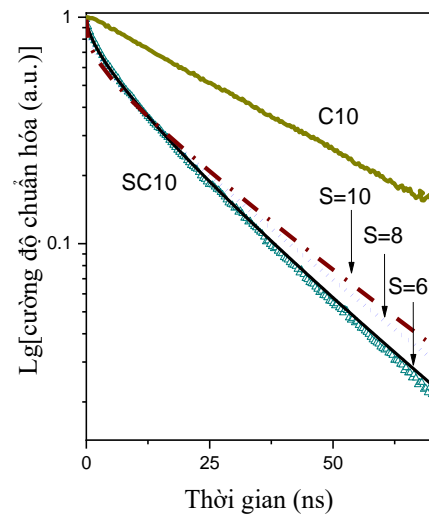


**Hình 5.** Phổ kích thích của (a) S10 và (b) SC10 thu tại bước sóng 602 nm.

Để tìm hiểu cơ chế của quá trình truyền năng lượng từ  $Ce^{3+}$  sang  $Sm^{3+}$  trong vật liệu CAS, đường cong suy giảm huỳnh quang theo thời gian của bức xạ  $Ce^{3+}$  (420 nm) trong mẫu C10 và SC10 đã được đo và trình bày trên Hình 7. Trong đó, đường cong suy giảm huỳnh quang của mẫu C10 được làm khít tốt với hàm lũy thừa đơn  $I(t) = I_0 \cdot \exp(-t/\tau)$  cho kết quả thời gian sống của bức xạ  $Ce^{3+}$  vào khoảng 30,8 ns, giá trị này phù hợp với các quan sát trước đây trong một số vật liệu như  $Li_2SrSiO_4$  (39,96 ns),  $NaAlSiO_4$  (16,28-45,43 ns),  $LiYSiO_4$  (38,1 ns) và  $CaSrSiO_4$  (38,9 ns) [13-16]. Trong khi đó, đường cong suy giảm huỳnh quang của mẫu SC10 phù hợp với quá trình làm khớp bằng hàm lũy thừa kép  $I(t) = A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$ . Trong đó  $\tau_1$  và  $\tau_2$  là hai thành phần của thời gian sống và  $A_1, A_2$  là các hằng số. Thời gian sống trung bình được tính gần đúng bằng biểu thức  $\tau = (A_1 \cdot \tau_1^2 + A_2 \cdot \tau_2^2) / (A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2)$ , và kết quả tính toán được là vào khoảng 17,8 ns. Như vậy có thể thấy, thời gian sống của bức xạ  $Ce^{3+}$  trong mẫu đồng pha tạp (SC10) với  $Sm^{3+}$  bé hơn so với mẫu đơn pha tạp (C10) mà nguyên nhân là do quá trình truyền năng lượng không bức xạ trong mẫu đồng pha tạp gây nên.



**Hình 6.** Mô hình truyền năng lượng từ  $Ce^{3+}$  sang  $Sm^{3+}$  trong vật liệu CAS.



**Hình 7.** Đường cong suy giảm huỳnh quang của bức xạ 420 nm ( $Ce^{3+}$ ) trong mẫu C10 và SC10.

Cơ chế của quá trình truyền năng lượng từ  $Ce^{3+}$  sang  $Sm^{3+}$  trong vật liệu CAS được xác định thông qua mô hình Inokuti-Hirayama (IH), trong đó đường cong suy giảm huỳnh quang của tâm tăng nhạy  $Ce^{3+}$  trong mẫu SC10 là kết quả tương tác đa cực giữa tâm tăng nhạy  $Ce^{3+}$  và tâm kích hoạt  $Sm^{3+}$  được biểu diễn bởi phương trình [17, 18]:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp \left[ \left( \frac{-t}{\tau_0} \right) - \frac{C_A}{C_0} \Gamma \left( 1 - \frac{3}{s} \right) \left( \frac{-t}{\tau_0} \right)^{\frac{3}{s}} \right] \quad (1)$$

Trong đó  $C_A$  và  $C_0$  là nồng độ của tâm tăng nhạy và nồng độ tới hạn, biểu thức  $\Gamma\left(1-\frac{3}{s}\right)$  là hàm gamma và  $\tau_0 = 30,8$  ns là thời gian sống của  $Ce^{3+}$  khi không có mặt của  $Sm^{3+}$ . Giá trị của  $s$  cho biết cơ chế của truyền năng lượng:  $s = 6, 8$  và  $10$  tương ứng với tương tác lưỡng cực – lưỡng cực, lưỡng cực – tứ cực và tứ cực – tứ cực. Như có thể nhìn thấy ở Hình 7, quá trình làm khớp kết quả đo với phương trình (1) cho kết quả tốt nhất khi  $s = 6$ , điều này cho thấy quá trình truyền năng lượng từ  $Ce^{3+}$  sang  $Sm^{3+}$  trong vật liệu SC10 chủ yếu thông qua tương tác lưỡng cực – lưỡng cực.

### 3.3. Dập tắt huỳnh quang của vật liệu CAS với các nồng độ $Ce^{3+}$ khác nhau

Trong phần này, chúng tôi tiến hành khảo sát sự thay đổi cường độ phát quang của hệ vật liệu  $Ca_2Al_2SiO_7:x.Ce^{3+}, 0,01Sm^{3+}$  với các nồng độ  $Ce^{3+}$  khác nhau. Trên Hình 8 là phổ phát quang của hệ mẫu CAS ứng với các nồng độ  $Ce^{3+}$  khác nhau được kích thích bằng bức xạ 350 nm. Sự thay đổi cường độ phát quang  $Ce^{3+}$  ở 420 nm và của  $Sm^{3+}$  ở 602 nm được trình bày ở hình chèn thêm trong Hình 8 cho thấy cả hai bức xạ của  $Ce^{3+}$  và  $Sm^{3+}$  đều tăng lên khi nồng độ  $Ce^{3+}$  tăng từ 0,5 đến 2,0 mol%, sau đó thì suy giảm khi tiếp tục tăng nồng độ pha tạp. Tuy nhiên, nguyên nhân sự thay đổi của cường độ phát xạ của  $Ce^{3+}$  và của  $Sm^{3+}$  là có sự khác nhau: Đối với trường hợp  $Ce^{3+}$ , khi nồng độ pha tạp  $Ce^{3+}$  tăng từ 0,5 lên 2,0 mol% làm tăng nồng độ tâm phát quang trong mẫu, do đó cường độ phát xạ của  $Ce^{3+}$  tăng lên, tiếp tục tăng lượng pha tạp thì làm suy giảm cường độ phát quang của  $Ce^{3+}$  xuất phát từ quá trình dập tắt do nồng độ. Đối với trường hợp của  $Sm^{3+}$ , vì nồng độ  $Sm^{3+}$  được cố định 1,0 mol% do đó khi cường độ tâm  $Ce^{3+}$  được gia tăng thì cũng làm tăng cường độ phát xạ của  $Sm^{3+}$  thông qua quá trình truyền năng lượng, và khi phát xạ của  $Ce^{3+}$  giảm (ở nồng độ cao) thì cũng kéo theo sự suy giảm phát xạ của  $Sm^{3+}$ . Như có thể thấy ở

trong Hình 8, hiện tượng dập tắt nồng độ bắt đầu xảy ra với  $Ce^{3+}$  ở nồng độ 2,0 mol%, nó liên quan đến khoảng cách tới hạn ( $R_c$ ) như đã được Blasse công bố [19]:

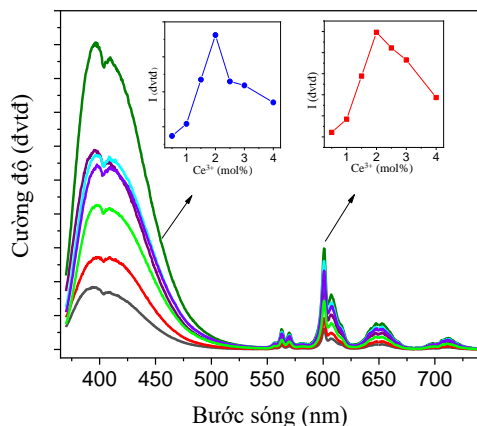
$$R_c = 2 \left( \frac{3V}{4\pi \cdot x_c \cdot N} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Trong đó,  $V$  là thể tích ô cơ sở,  $x_c$  là nồng độ tới hạn và  $N$  là số cation trong ô cơ sở. Đối với vật liệu  $Ca_2Al_2SiO_7:x.Ce^{3+}, 0,01Sm^{3+}$  thì  $V = 299,672 \text{ \AA}^3$ ,  $x_c = 0,03$  ( $Ce^{3+} + Sm^{3+}$ ), và  $N = 2$  [20], từ đây tính được kết quả  $R_c$  vào khoảng 11,0 Å bằng cách sử dụng phương trình (2). Cơ chế của quá trình dập tắt nồng độ là do quá trình truyền năng lượng không phát xạ, nó có thể là tương tác trao đổi hoặc tương tác đa cực điện. Tuy nhiên, quá trình tương tác trao đổi thông thường xảy ra ở khoảng cách bé ( $< 5,0 \text{ \AA}$ ), ở đây khoảng cách tới hạn cho hệ CAS vừa tính được là 11,0 Å, vậy nên tương tác trao đổi không thể là nguyên nhân cho quá trình dập tắt cường độ huỳnh quang của  $Ce^{3+}$ . Do đó, tương tác đa cực điện có thể được xem xét là nguyên nhân của quá trình dập tắt nồng độ trong  $Ca_2Al_2SiO_7:x.Ce^{3+}, 0,01Sm^{3+}$  khi mà nồng độ  $Ce^{3+}$  thay đổi. Theo Dexter, khi nồng độ tạp tăng cao đủ lớn, cơ chế tương tác giữa các ion có thể xác định thông qua mối liên hệ giữa cường độ phát xạ và nồng độ pha tạp theo phương trình như sau [21-23]:

$$\lg\left(\frac{I}{x}\right) = c - \frac{\theta}{3} \lg x \quad (3)$$

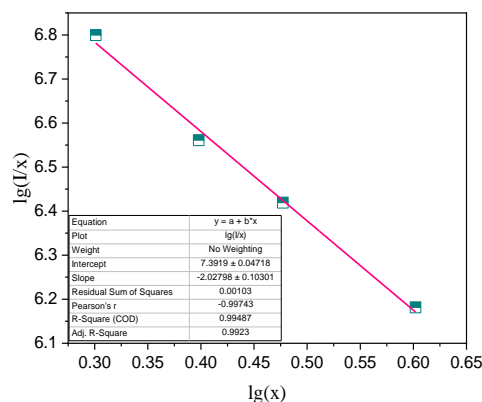
Với  $I$  là cường độ phát xạ của  $Ce^{3+}$ ,  $x$  là nồng độ pha tạp,  $c$  là hằng số và  $\theta = 6, 8, 10$  tương ứng cho tương tác lưỡng cực – lưỡng cực, lưỡng cực – tứ cực và tứ cực – tứ cực. Sử dụng phương trình (3) với nồng độ  $Ce^{3+}$  từ 2,0 mol% đến 4,0 mol%, đồ thị mô tả  $\lg(I/x)$  theo  $\lg(x)$  của vật liệu  $Ca_2Al_2SiO_7:x.Ce^{3+}, 0,01Sm^{3+}$  được trình bày trong Hình 9. Kết quả cho thấy mối quan hệ tuyến tính giữa  $\lg(I/x)$  và  $\lg(x)$  xấp xỉ tốt ( $R^2 = 0,995$ ) với hệ số góc -2,028, từ đây

tính được giá trị của  $\theta = 6,056 (\approx 6)$ . Điều này cho thấy tương tác lưỡng cực – lưỡng cực là cơ chế chính gây ra hiện tượng dập tắt huỳnh



**Hình 8.** Phổ phát quang  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:x.\text{Ce}^{3+}, 0,01\text{Sm}^{3+}$  với nồng độ  $\text{Ce}^{3+}$  thay đổi

quang do nồng độ trong vật liệu  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:x.\text{Ce}^{3+}, 0,01\text{Sm}^{3+}$ .



**Hình 9.** Sự phụ thuộc của  $\log(I/x)$  vào  $\log(x)$  trong vật liệu  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:x.\text{Ce}^{3+}, 0,01\text{Sm}^{3+}$

#### 4. Kết luận

Vật liệu phát quang  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  đồng pha tạp  $\text{Ce}^{3+}$  và  $\text{Sm}^{3+}$  đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở  $1280^\circ\text{C}$ , vật liệu thu được đơn pha có cấu trúc tứ giác. Phổ phát xạ dải rộng của ion  $\text{Ce}^{3+}$  bao phủ tốt đỉnh kích thích cực đại của  $\text{Sm}^{3+}$  dẫn đến xuất hiện quá trình truyền năng lượng từ  $\text{Ce}^{3+}$  sang  $\text{Sm}^{3+}$ . Kết quả phân tích thời gian sống bằng mô hình Inokuti-Hirayama của bức xạ  $\text{Ce}^{3+}$  cho thấy cơ chế của quá trình truyền năng lượng chủ yếu do tương tác lưỡng cực-lưỡng cực. Quá trình dập tắt nồng độ của bức xạ  $\text{Ce}^{3+}$  cũng được quan sát thấy khi nồng độ pha tạp lớn hơn 2,0 mol% và cơ chế của quá trình dập tắt được xác định do tương tác lưỡng cực - lưỡng cực thông qua mô hình của Dexter.

#### Tài liệu tham khảo

[1] P. Le Boulanger, J.-L. Doualan, S. Girard, J. Margerie, R. Moncorge, B. Viana, Excited-state absorption of  $\text{Er}^{3+}$  in the  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  laser crystal, *Journal of Luminescence* 86 (2000) 15-21.  
 [2] Q. Zhang, J. Wang, M. Zhang, W. Ding, Q. Su, Enhanced photoluminescence of  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$  by charge compensation method, *Applied Physics A*, 88 (2007) 805-809.

[3] P. Yang, X. Yu, H. Yu, T. Jiang, D. Zhou, J. Qiu, Effects of crystal field on photoluminescence properties of  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$  phosphors, *Journal of Rare Earths*, 30 (2012) 1208-1212.  
 [4] G. Tiwari, N. Brahme, R. Sharma, D.P. Bisen, S.K. Sao, I.P. Sahu,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}$  phosphors for mechanoluminescence dosimetry, *Luminescence: the journal of biological and chemical luminescence*, 31 (2016) 1479-1487.  
 [5] G. Tiwari, N. Brahme, R. Sharma, D.P. Bisen, S.K. Sao, S. Tigga, Luminescence properties of dysprosium doped di-calcium di-aluminium silicate phosphors, *Optical Materials*, 58 (2016) 234-242.  
 [6] X.-J. Wang, D. Jia, W.M. Yen,  $\text{Mn}^{2+}$  activated green, yellow, and red long persistent phosphors, *Journal of Luminescence*, 102-103 (2003) 34-37.  
 [7] H. Jiao, Y. Wang,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ : A White-Light Phosphor Suitable for White-Light-Emitting Diodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009) J117.  
 [8] V.C. Teixeira, P.J.R. Montes, M.E.G. Valerio, Structural and optical characterizations of  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  nanoparticles produced via a hybrid route, *Optical Materials*, 36 (2014) 1580-1590.  
 [9] T. Abudouwufu, S. Sambasivam, Y. Wan, A. Abudoureyimu, T. Yusufu, H. Tuxun, A. Sidike, Energy Transfer Behavior and Color-Tunable Properties of  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE}^{3+} = \text{Tm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ ) for White-Emitting Phosphors, *Journal of Electronic Materials*, (2018).  
 [10] M. Li, L. Wang, W. Ran, C. Ren, Z. Song, J. Shi, Enhancing  $\text{Sm}^{3+}$  red emission via energy transfer from  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$  based on terbium bridge

- mechanism in  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  phosphors, *Journal of Luminescence*, 184 (2017) 143-149.
- [11] C.K. Jayasankar, P. Babu, Optical properties of  $\text{Sm}^{3+}$  ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 307 (2000) 82–95.
- [12] K. Maheshvaran, K. Linganna, K. Marimuthu, Composition dependent structural and optical properties of  $\text{Sm}^{3+}$  doped boro-tellurite glasses, *Journal of Luminescence*, 131 (2011) 2746-2753.
- [13] H. He, R. Fu, Y. Cao, X. Song, Z. Pan, X. Zhao, Q. Xiao, R. Li,  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  energy transfer mechanism in the  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  phosphor, *Optical Materials*, 32 (2010) 632-636.
- [14] Y. Wan, T. Abudouwufu, T. Yusufu, J. He, A. Sidike, Photoluminescence properties and energy transfer of a single-phased white-emitting  $\text{NaAlSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  phosphor, *Journal of Rare Earths*, 35 (2017) 850-856.
- [15] R. Shi, J. Xu, G. Liu, X. Zhang, W. Zhou, F. Pan, Y. Huang, Y. Tao, H. Liang, Spectroscopy and Luminescence Dynamics of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{LiYSiO}_4$ , *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 4529-4537.
- [16] W.U. Khan, L. Zhou, Q. Liang, X. Li, J. Yan, N.U.R. Rahman, L. Dolgov, S.U. Khan, J. Shi, M. Wu, Luminescence enhancement and energy transfers of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{CaSrSiO}_4$  phosphor, *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (2018) 7612-7618.
- [17] P. Van Do, V.X. Quang, L.D. Thanh, V.P. Tuyen, N.X. Ca, V.X. Hoa, H. Van Tuyen, Energy transfer and white light emission of  $\text{KGdF}_4$  polycrystalline co-doped with  $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  ions, *Optical Materials*, 92 (2019) 174-180.
- [18] J. Llanos, D. Espinoza, R. Castillo, Energy transfer in single phase  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{WO}_6$  phosphors, *RSC Advances*, 7 (2017) 14974-14980.
- [19] G. Blasse, Energy transfer in oxidic phosphors, *Physics Letters A*, 30 (1968) 444-445.
- [20] L. Lin, R. Shi, R. Zhou, Q. Peng, C. Liu, Y. Tao, Y. Huang, P. Dorenbos, H. Liang, The Effect of  $\text{Sr}^{2+}$  on Luminescence of  $\text{Ce}^{3+}$ -Doped  $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , *Inorganic chemistry*, 56 (2017) 12476-12484.
- [21] D.L. Dexter, Theory of Concentration Quenching in Inorganic Phosphors, *The Journal of Chemical Physics*, 22 (1955) 1063.
- [22] T. Ho Van, S. Nguyen Manh, Q. Vu Xuan, S. Bounyavong, Photoluminescence and thermoluminescence characteristics of  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$  yellow phosphor, *Luminescence : the journal of biological and chemical luminescence*, 31 (2016) 1103-1108.
- [23] Y. Song, Q. Liu, X. Zhang, X. Fang, T. Cui, The effect of  $\text{Eu}^{2+}$  doping concentration on luminescence properties of  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$  yellow phosphor, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 3687-3690.