

# Tính chất quang của vật liệu $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ pha tạp ion $\text{Eu}^{3+}$ chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn

Chu Việt Hà<sup>1</sup>, Chu Thị Anh Xuân<sup>2</sup>, Lô Thị Huệ<sup>2</sup>, Bùi Minh Quý<sup>2</sup>, Khiếu Thị Tâm<sup>2</sup>, Nguyễn Phương Thảo<sup>3</sup>, Hồ Kim Dân<sup>4,5</sup>, Lê Tiên Hà<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên, 20 Lương Ngọc Quyến, phường Quang Trung, TP Thái Nguyên, tỉnh Thái Nguyên, Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên, phường Tân Thịnh, TP Thái Nguyên, tỉnh Thái Nguyên, Việt Nam

<sup>3</sup>Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, đường Nguyễn Văn Linh, phường Xuân Hòa, TP Phúc Yên, tỉnh Vĩnh Phúc, Việt Nam

<sup>4</sup>Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Văn Lang, 69/68 Đặng Thùy Trâm, phường 13, quận Bình Thạnh, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

<sup>5</sup>Khoa Công nghệ Ứng dụng, Trường Đại học Văn Lang, 69/68 Đặng Thùy Trâm, phường 13, quận Bình Thạnh, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 10/10/2023; ngày chuyển phản biện 13/10/2023; ngày nhận phản biện 6/11/2023; ngày chấp nhận đăng 9/11/2023

## Tóm tắt

Bột huỳnh quang  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$  đã được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng xảy ra ở pha rắn với nhiệt độ nung thiêu kết ở  $1200^\circ\text{C}$  trong không khí với nồng độ pha tạp 1-6%. Vật liệu thu được có cấu trúc perovskite thuộc nhóm không gian I4/mmm và nồng độ pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$  không làm thay đổi cấu trúc của vật liệu. Nhóm không gian đặc trưng này của vật liệu cũng được khảo sát thông qua phổ tán xạ Raman với các đỉnh đặc trưng ở các vị trí 145, 240, 448 và  $699\text{ cm}^{-1}$ , tương ứng các mode dao động với các trạng thái  $2A_{1g} + 2E_g$  đặc trưng của vật liệu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Kết quả cho thấy, vật liệu hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại và ánh sáng xanh với các đỉnh đặc trưng của mạng nền  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  và ion  $\text{Eu}^{3+}$ , cho phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ với các đỉnh phát xạ đặc trưng của ion  $\text{Eu}^{3+}$  trong mạng nền khi dịch chuyển từ trạng thái kích thích  ${}^5D_0$  về trạng thái  ${}^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, \dots$ ). Hiện tượng dập tắt huỳnh quang cũng được quan sát thấy ở nồng độ pha tạp 4% ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Vật liệu chế tạo được phù hợp cho các ứng dụng phủ trên chip LED nUV-LED.

**Từ khoá:** perovskite,  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp Eu, vật liệu huỳnh quang pha tạp Eu.

**Chỉ số phân loại:** 2.5

## 1. Mở đầu

Diode phát xạ ánh sáng trắng được coi là thiết bị chiếu sáng thế hệ mới dần thay thế các thiết bị chiếu sáng truyền thống như: đèn sợi đốt và huỳnh quang. Bởi những thiết bị chiếu sáng này có những ưu điểm nổi trội so với các thiết bị huỳnh quang truyền thống như độ bền cao, tiết kiệm năng lượng, kích thước nhỏ và không ô nhiễm môi trường vì không phát thải thủy ngân ra môi trường [1-3]. Hiện nay có 3 phương pháp chủ yếu để chế tạo đèn LED phát xạ ánh sáng trắng (WLED) gồm: phủ bột huỳnh quang phát xạ ánh sáng màu vàng như YAG lên diode phát xạ màu xanh lam InGaN [4-6]; phủ các bột huỳnh quang phát xạ ánh sáng xanh lam và ánh sáng màu vàng lên nUV-LED; trộn 3 bột huỳnh quang phát xạ 3 màu cơ bản lên các chip LED. Với phương pháp dùng diode phát xạ màu xanh lam InGaN kết hợp với bột huỳnh quang phát xạ vàng  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  thường cho WLED với chỉ số hoàn màu thấp (thường <80%) vì sự thiếu hụt vùng phát xạ đỏ so với ánh sáng mặt trời ở vùng trên 600 nm [7-10]. Vì vậy, các WLED chế tạo theo công nghệ này thường

có độ chói cao gây hại cho mắt nếu dùng trong các thiết bị chiếu sáng. Do đó, để phát huy những tính ưu việt của loại LED này cần bổ sung một loại bột huỳnh quang phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ dưới sự kích thích của ánh bức xạ của chip blue. Các nghiên cứu chỉ ra rằng, nhóm vật liệu huỳnh quang có cấu trúc perovskite khi pha tạp ion kim loại chuyển tiếp và ion đất hiếm có thể đáp ứng tốt các yêu cầu này [11].

Trong số các vật liệu huỳnh quang có cấu trúc perovskite và perovskite kép thì chúng tôi nhận thấy, nhóm vật liệu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  khi pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$  có thể cho phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ với hiệu suất huỳnh quang cao [12-20].

## 2. Thực nghiệm

Hệ vật liệu  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_4$  pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$  với  $x=0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$  và  $0,6$  được tổng hợp theo phương pháp phản ứng pha rắn truyền thống sử dụng các tiền chất ban đầu, gồm các oxit hoặc muối carbonate của các kim loại tương ứng như:  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  và  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  của Hãng Merck với độ sạch 99,9%. Các bột oxit hoặc muối kim loại này được sấy khô ở nhiệt độ

\*Tác giả liên hệ: Email: letienha@tnu.edu.vn

# Optical properties of $\text{Eu}^{3+}$ - doped $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ phosphor powder synthesised by solid-phase reaction method

Viet Ha Chu<sup>1</sup>, Thi Anh Xuan Chu<sup>2</sup>, Thi Hue Lo<sup>2</sup>, Minh Quy Bui<sup>2</sup>, Thi Tam Khieu<sup>2</sup>,  
Phuong Thao Nguyen<sup>3</sup>, Kim Dan Ho<sup>4,5</sup>, Tien Ha Le<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>University of Education, Thai Nguyen University, 20 Luong Ngoc Quyen Street, Quang Trung Ward, Thai Nguyen City, Thai Nguyen Province, Vietnam

<sup>2</sup>University of Sciences, Thai Nguyen University, Tan Thinh Ward, Thai Nguyen City, Thai Nguyen Province, Vietnam

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Hanoi Pedagogical University 2, Nguyen Van Linh Street, Xuan Hoa Ward, Phuc Yen City, Vinh Phuc Province, Vietnam

<sup>4</sup>Science and Technology Advanced Institute, Van Lang University, 69/68 Dang Thuy Tram Street, Ward 13, Binh Thanh District, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>5</sup>Faculty of Applied Technology, Van Lang University, 69/68 Dang Thuy Tram Street, Ward 13, Binh Thanh District, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 10 October 2023; revised 6 November 2023; accepted 9 November 2023

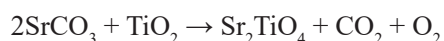
## Abstract:

Fluorescent powder  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ions was synthesised by the solid-phase reaction method with a sintering temperature of  $1200^\circ\text{C}$  in the air with a 1-6% doping concentration. The resulting material has a perovskite structure of  $I4/mmm$  space group, and the  $\text{Eu}^{3+}$  ion doping concentration does not change the material's structure. This characteristic space group of the material was also investigated through the Raman scattering spectrum with characteristic peaks at positions 145, 240, 448, and  $699\text{ cm}^{-1}$  corresponding to vibrational modes with  $2A_{1g} + 2E_g$  characteristic states of  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  material. The results showed that the material absorbs strongly in the ultraviolet and blue light regions with characteristic peaks of the  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  matrix and  $\text{Eu}^{3+}$  ions to emit strongly in the red light region with characteristic emission peaks of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the background network when moving from the excited state  ${}^5D_0$  to state  ${}^7F_j$  ( $j$  is a positive integer number). Fluorescence quenching was also observed at a doping concentration of 4%  $\text{Eu}^{3+}$  ions. The fabricated material is suitable for coating applications on nUV-LED LED chips.

**Keywords:** Eu-doped fluorescent materials, Eu-doped  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , perovskite.

**Classification number:** 2.5

$200^\circ\text{C}$  trong 4 giờ, sau đó được cân theo tỷ lệ hợp thức bằng cân điện tử với độ chính xác  $\pm 0,1\text{ mg}$ . Các mẫu được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn theo phương trình sau:

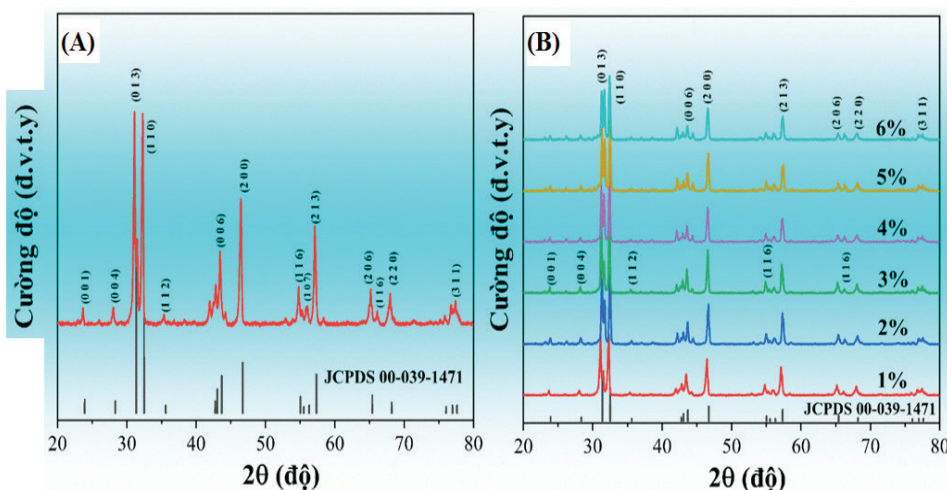


## 3. Kết quả và bàn luận

### 3.1. Khảo sát cấu trúc

Trên hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp 1% ion  $\text{Eu}^{3+}$  cùng với thẻ chuẩn JCPDS 00-039-1471. Kết quả phân tích cho thấy, vật liệu thu được có cấu trúc tứ giác (Tetragonal) thuộc nhóm không gian  $I4/mmm$ . Đây là nhóm không gian đặc trưng của vật liệu có cấu trúc perovskite được kéo dài về phía trục tung khác với cấu trúc perovskite nguyên thủy. Đối chiếu với thẻ chuẩn JCPDS 00-039-1471 thì cấu trúc của vật liệu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  với nhóm không gian  $I4/mmm$  tương ứng với các mặt

phẳng mạng đặc trưng (001), (010), (103), (110), (105), (006), (200), (116), (107), (213), (206), (116), (220) và (311) [21]. Kết quả thu được cho thấy, vị trí các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu tổng hợp được trùng với thẻ chuẩn. Điều đó chứng tỏ rằng, vật liệu thu được có độ kết tinh cao và chất lượng tinh thể tốt.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp 1% (A) và 1-6% Eu (B) nung ở  $1200^\circ\text{C}$ .

Để khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$  đến cấu trúc của vật liệu, chúng tôi đã tiến hành khảo sát gián tiếp nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$  với tỷ lệ 1-6%, kết quả thu được ở hình 1B. Kết quả cho thấy, vị trí các đỉnh nhiễu xạ tia X gần như không thay đổi khi thay đổi nồng độ pha tạp 1-6%. Vị trí các đỉnh nhiễu xạ này với các mặt phẳng mạng (001), (010), (103), (110), (105), (006), (200), (116), (107), (213), (206), (116), (220) và (311) ở vị trí các góc nhiễu xạ  $2\theta=23,67, 28,07, 31,16, 32,26, 35,46, 43,39, 46,48, 54,67, 55,96, 57,07, 65,12, 66,22, 67,99$  và  $77,25^\circ$  gần như không thay đổi khi thay đổi nồng độ pha tạp 1-6%. Kết quả này chứng tỏ rằng, khi pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$  vào mạng nền của vật liệu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của vật liệu. Điều này có thể được giải thích là do các ion  $\text{Eu}^{3+}$  chỉ thay thế các ion  $\text{Sr}^{2+}$  ở trên bề mặt vật liệu hoặc lượng ion  $\text{Sr}^{2+}$  bị thay thế chưa đủ lớn để có thể làm thay đổi cấu trúc tinh thể của vật liệu.

Như vậy, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$  với tỷ lệ 1-6% có chất lượng tinh thể tốt. Trên cơ sở những mẫu vật liệu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$  với tỷ lệ 1-6% này, chúng tôi tiến hành đo phổ tán xạ Raman, phổ kích thích huỳnh quang và phổ huỳnh quang của chúng để khảo sát tính chất quang của vật liệu.

### 3.2. Tán xạ Raman

Để khảo sát các mode dao động dạng trung của vật liệu cũng như ảnh hưởng của sự pha tạp Eu vào mạng nền đến sự liên kết, chúng tôi đã tiến hành đo phổ tán xạ Raman của các mẫu vật liệu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$  với tỷ lệ 1-6% nung thiêu kết ở nhiệt độ  $1200^\circ\text{C}$ . Kết quả thu được ở hình 2A cho thấy, vật liệu có các đỉnh phổ đặc trưng cho các mode dao động của vật liệu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  ở các số sóng: 145, 240, 448 và

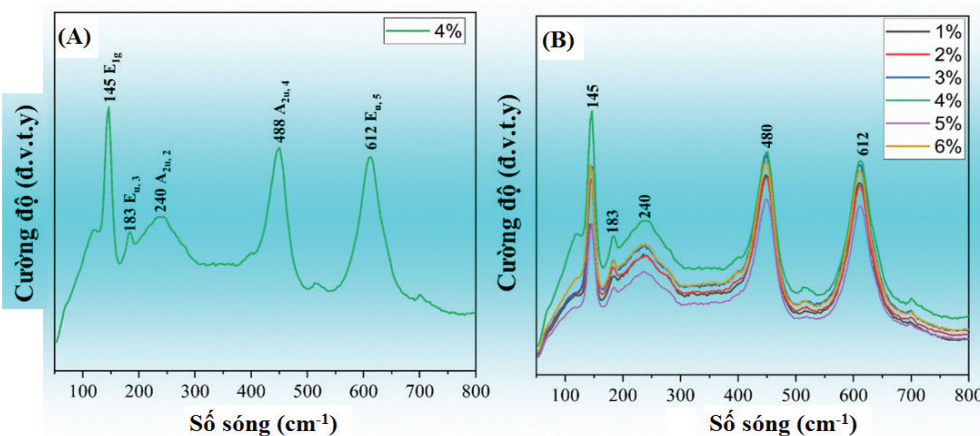
$699\text{ cm}^{-1}$ . Các đỉnh này tương ứng với các mode dao động với các trạng thái  $2A_{1g} + 2E_g$ . Đỉnh  $145\text{ cm}^{-1}$  được gán cho trạng thái  $E_{1g}$  tương ứng với liên kết  $\text{O}_2\text{-Ti-Sr}$ ; đỉnh  $240\text{ cm}^{-1}$  tương ứng mode dao động  $A_{2u}$ ,  $2(\text{Sr-O}_2)$  và các bội của chúng ( $448$  và  $699\text{ cm}^{-1}$ ) [22].

Khi khảo sát phổ tán xạ Raman của các mẫu vật liệu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$  với tỷ lệ 1-6% trên hình 2B thì thấy rằng, vị trí các đỉnh phổ gần như không thay đổi. Điều đó chứng tỏ rằng, quá trình pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$  vào mạng nền vật liệu không làm thay đổi cấu trúc của vật liệu nền. Kết quả thu được này phù hợp với kết quả khảo sát sự phụ thuộc cấu trúc tinh thể của vật liệu vào nồng độ pha tạp khi khảo sát XRD của vật liệu.

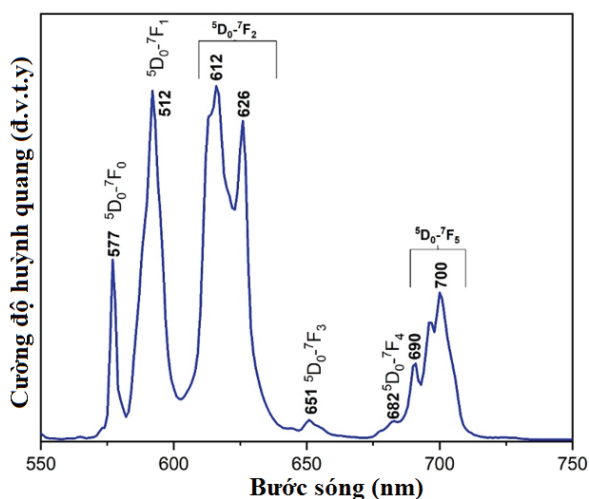
### 3.3. Tính chất quang của vật liệu

Với các mẫu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$  tổng hợp được, chúng tôi tiến hành đo phổ huỳnh quang của chúng ở nhiệt độ phòng. Hình 3 là phổ huỳnh quang của mẫu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp 5% ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Kết quả cho thấy, vật liệu phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ từ khoảng 575 đến 710 nm với các đỉnh phát xạ 577, 592, 612, 626, 650 và 700 nm. Các đỉnh phát xạ này được quy cho quá trình chuyển dời của ion  $\text{Eu}^{3+}$  trong mạng nền tinh thể của vật liệu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Các quá trình chuyển dời này là 577 nm với quá trình dịch chuyển của điện tử từ trạng thái kích thích  $^5D_0$  về trạng thái  $^7F_0$ . Đỉnh 592 nm là quá trình dịch chuyển của điện tử từ trạng thái kích thích  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ; đỉnh vùng phát xạ từ 610-630 nm với hai đỉnh 612 và 626 nm là quá trình dịch chuyển của điện tử từ trạng thái kích thích  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ; đỉnh 650 nm là quá trình dịch chuyển của điện tử từ trạng thái kích thích  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  và đỉnh 700 nm là quá trình dịch chuyển của điện tử từ trạng thái kích thích  $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ . Dải phát xạ 614 và 700 nm tương ứng với các chuyển dời

lượng cực điện  $^5D_0 - ^7F_2$  và  $^5D_0 - ^7F_4$  của ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Về nguyên tắc, các chuyển dời lượng cực điện này bị cấm bởi quy tắc lọc lựa Laporte, tuy nhiên khi ion  $\text{Eu}^{3+}$  nằm trong mạng nền chất rắn, thế trường tinh thể ( $V_{CF}$ ) tác động tới Hamiltonian của ion  $\text{Eu}^{3+}$ , những số hạng lẻ của trường tinh thể có thể tăng cường liên kết giữa các trạng thái chẵn và lẻ, sinh ra trạng thái có độ chẵn lẻ hỗn hợp và điều này sẽ nói lỏng quy tắc Laporte.

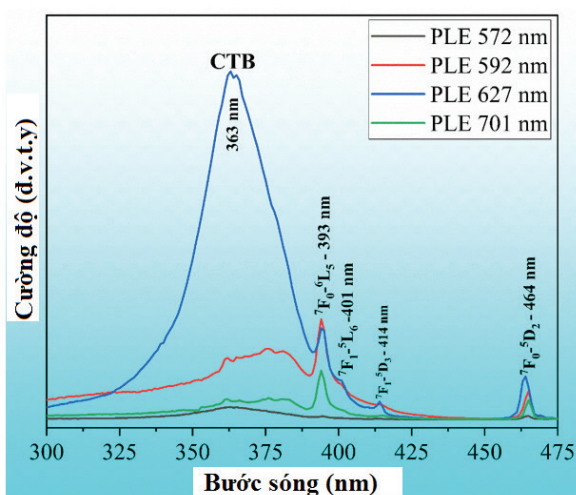


Hình 2. Phổ tán xạ Raman của mẫu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp 4% ion  $\text{Eu}^{3+}$  (A) và các mẫu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp 1-6% ion  $\text{Eu}^{3+}$  (B), nung  $1200^\circ\text{C}$ , đo ở nhiệt độ phòng với bước sóng quét 532 nm.



Hình 3. Phổ huỳnh quang của mẫu Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> pha tạp 5% ion Eu<sup>3+</sup>, nung ở 1200°C, đo ở nhiệt độ phòng với bước sóng kích thích 363 nm.

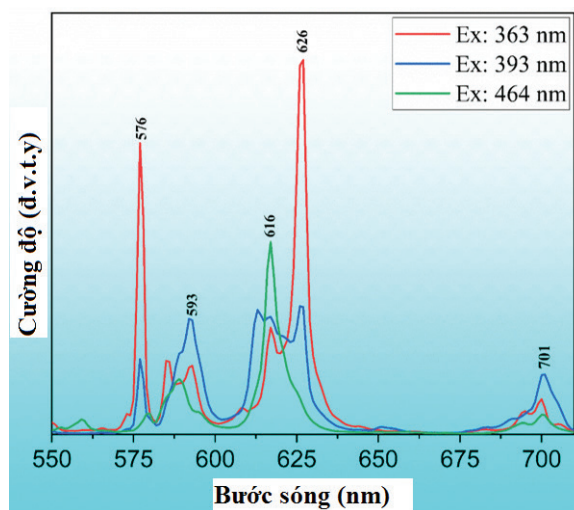
Để khảo sát nguồn gốc của các đỉnh phát xạ này, chúng tôi tiến hành khảo sát phổ kích thích huỳnh quang của chúng, kết quả được thể hiện ở hình 4. Phổ kích thích bao gồm một dải kích thích rộng 325-450 nm và một số đỉnh vạch sắc nét của sự chuyển tiếp đặc trưng của Eu<sup>3+</sup>. Dải rộng này chính là dải truyền điện tích (CTB - Charge transfer band) được gây ra bởi một số quá trình chuyển đổi điện tích. Kết quả thu được cho thấy, vật liệu hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại và tử ngoại gần với dải sóng 300 đến 475 nm. Các đỉnh kích thích quan sát được chủ yếu do sự đóng góp bởi các chuyển dời điện tử từ mức <sup>7</sup>F<sub>0</sub> và <sup>7</sup>F<sub>1</sub> lên các mức năng lượng cao hơn của ion Eu<sup>3+</sup>, tương ứng là <sup>7</sup>F<sub>0</sub> - <sup>5</sup>L<sub>6</sub> (393 nm), <sup>7</sup>F<sub>1</sub> - <sup>5</sup>L<sub>6</sub> (396 nm), <sup>7</sup>F<sub>1</sub> - <sup>5</sup>D<sub>3</sub> (414 nm) và <sup>7</sup>F<sub>0</sub> - <sup>5</sup>D<sub>2</sub> (464 nm).



Hình 4. Phổ kích thích huỳnh quang của mẫu Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> pha tạp 5% ion Eu<sup>3+</sup>, nung ở 1200°C, đo ở nhiệt độ phòng với các đỉnh phát xạ 572, 592, 627 và 701 nm.

Ngoài ra, sự bất đối xứng của vùng hấp thụ CTB của mạng nền trong vùng bước sóng từ 325 đến 390 nm cho thấy, trong vùng kích thích huỳnh quang này có sự chồng chập hàm sóng của mạng nền tinh thể với quá trình hấp thụ của ion Eu<sup>3+</sup> ở các trạng thái hấp thụ từ <sup>7</sup>F<sub>0</sub> - <sup>5</sup>H<sub>3</sub> (296 nm), <sup>7</sup>F<sub>0</sub> - <sup>5</sup>H<sub>6</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub> - <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, <sup>7</sup>F<sub>1</sub> - <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub> - <sup>5</sup>G<sub>4</sub> và <sup>7</sup>F<sub>0</sub> - <sup>5</sup>G<sub>2</sub>. Có thể thấy, cường độ các vạch kích thích tương ứng với các chuyển dời <sup>7</sup>F<sub>0</sub> - <sup>5</sup>L<sub>6</sub>, <sup>7</sup>F<sub>1</sub> - <sup>5</sup>D<sub>3</sub> và <sup>7</sup>F<sub>0</sub> - <sup>5</sup>D<sub>2</sub> khá mạnh và phổ hẹp, trong khi các chuyển dời còn lại có cường độ yếu hơn [2, 7].

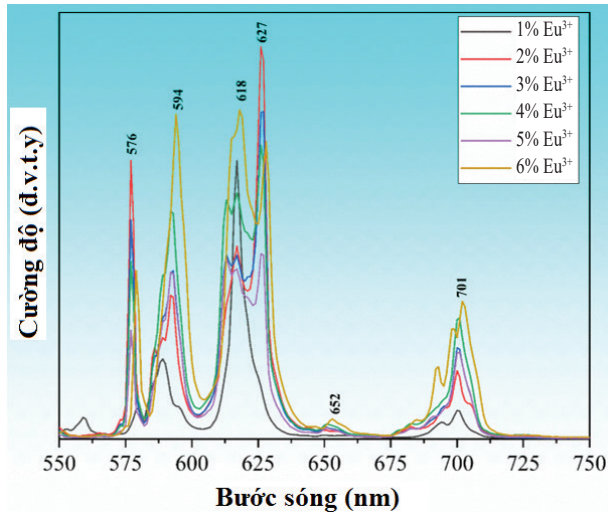
Trên cơ sở vật liệu hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại với các bước sóng phân tích nêu trên. Chúng tôi đã đo phổ huỳnh quang của vật liệu với các bước sóng kích thích khác nhau ở các giá trị 363, 393 và 464 nm để tìm ra bức xạ mà vật liệu có khả năng phát quang tốt nhất. Kết quả thu được ở hình 5 cho thấy, vật liệu phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ. Tuy nhiên, với các bước sóng kích thích khác nhau thì cường độ huỳnh quang của vật liệu là khác nhau nhưng vị trí các đỉnh phát xạ gần như không đổi.



Hình 5. Phổ huỳnh quang của mẫu Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> pha tạp 2% ion Eu<sup>3+</sup>, nung ở 1200°C, đo ở nhiệt độ phòng với bước sóng kích thích 363, 393 và 464 nm.

Với bước sóng kích thích 363 nm (đây là bước sóng hấp thụ mạnh của mạng nền ứng với giải CTB của vật liệu nền Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) thì vật liệu cho phát xạ mạnh ở 2 đỉnh phát xạ 576 và 626 nm. Hai đỉnh phát xạ này hẹp hơn nhiều so với khi kích thích vật liệu ở bước sóng 393 và 464 nm. Kết quả này cho thấy, khi kích thích ở bước sóng 363 nm với bước sóng hấp thụ mạnh của mạng nền và kích thích tâm sâu của các tâm phát xạ từ ion Eu<sup>3+</sup> và quá trình này không ảnh hưởng đến nhiễu loạn do trường tinh thể gây ra. Nhưng khi kích thích ở

bước sóng 393 và 464 nm thì do ảnh hưởng của trường tinh thể và chồng chập hàm sóng của ion  $\text{Eu}^{3+}$  cũng như mạng nền nên các chuyển dời bị cấm do quy tắc lọc lựa được phép, quá trình này làm tăng độ bán rộng của các vạch phổ.



Hình 6. Phổ huỳnh quang của mẫu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp 1-6% ion  $\text{Eu}^{3+}$ , nung ở  $1200^\circ\text{C}$ , đo ở nhiệt độ phòng với bước sóng kích thích 363 nm.

Trên cơ sở vật liệu cho phát xạ tốt nhất khi kích thích ở bước sóng 363 nm. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ pha tạp  $\text{Eu}^{3+}$  lên tính chất quang của hệ vật liệu này. Hình 6 là phổ huỳnh quang của hệ vật liệu  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp  $\text{Eu}^{3+}$  với nồng độ 1-6%, bước sóng kích thích ở 363 nm, đo ở nhiệt độ phòng. Kết quả khảo sát cho thấy, vật liệu phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ với các phát xạ đặc trưng của ion  $\text{Eu}^{3+}$  trong mạng nền của  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Kết quả cho thấy, khi nồng độ pha tạp  $\text{Eu}^{3+}$  tăng lên thì cường độ của các đỉnh huỳnh quang có xu hướng tăng. Kết quả này được giải thích là khi nồng độ pha tạp  $\text{Eu}^{3+}$  tăng lên thì mật độ tâm phát xạ tăng lên làm cho cường độ huỳnh quang của các đỉnh có xu hướng tăng. Tuy nhiên, chúng tôi quan sát thấy ở các vị trí đỉnh phát xạ khác nhau thì cường độ huỳnh quang cực đại ứng với nồng độ pha tạp là khác nhau. Với đỉnh phát xạ 576 và 627 nm thì cường độ đỉnh này đạt giá trị cực đại là 2% Eu; với đỉnh phát xạ 394, 618 và 701 nm thì cường độ cực đại tương ứng với mẫu pha tạp 6% Eu. Kết quả này cho thấy, với đỉnh 576 và 627 nm đã xảy ra hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ ứng với 2%.

#### 4. Kết luận

Trong bài báo này, bột huỳnh quang  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$  với nồng 1-6% được tổng hợp bằng phương pháp phân ứng xảy ra ở pha rắn. Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu là một dải rộng, là quá trình chồng chập của quá trình

hấp thụ mạng nền  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  và ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Cường độ đỉnh kích thích lớn nhất ở vị trí 363 nm, đây là dải hấp thụ CTB của mạng nền. Khi vật liệu được kích thích ở bước sóng 363 nm sẽ cho phát xạ với cường độ lớn nhất. Các đỉnh phát xạ của vật liệu là quá trình chuyển mức năng lượng của ion  $\text{Eu}^{3+}$  trong mạng nền với quá trình dịch chuyển mức năng lượng từ trạng thái kích thích  $^5\text{D}_0$  về  $^7\text{F}_j$ . Hiện tượng dập tắt huỳnh quang của vật liệu trong mạng nền  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  khi pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$  cũng được tìm thấy ở nồng độ pha tạp 2% Eu. Kết quả cho thấy, vật liệu phù hợp cho các ứng dụng trong chiếu sáng trắng khi sử dụng các chip nUV-LED (395 nm) cũng như chip Blue-LED (460 nm).

#### LỜI CẢM ƠN

Bài báo này được hỗ trợ kinh phí bởi đề tài Quỹ Phát triển Khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), mã số 103.03-2020.30. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T. Isobe (2012), "Glycothermally synthesized YAG:Ce<sup>3+</sup> nanophosphors for blue LEDs", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **2(2)**, pp.3012-3017, DOI: 10.1149/2.003302jss.
- [2] B. Viana, S.K. Sharma, D. Gourier, et al. (2016), "Long term *in vivo* imaging with Cr<sup>3+</sup> doped spinel nanoparticles exhibiting persistent luminescence", *Journal of Luminescence*, **170(3)**, pp.879-887, DOI: 10.1016/j.jlum.2015.09.014.
- [3] K. Li, C. Shen (2012), "White LED based on nano-YAG:Ce<sup>3+</sup>/YAG:Ce<sup>3+</sup>,Gd<sup>3+</sup> hybrid phosphors", *Optik*, **123(7)**, pp.621-623, DOI: 10.1016/j.ijleo.2011.06.005.
- [4] K. Park, G. Deressa, D. Kim, et al. (2016), "A stability test of white led with bilayer structure of red InP quantum dots and yellow YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphor", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16(2)**, pp.1612-1615, DOI: 10.1166/jnn.2016.11981.
- [5] Y. Liu, M. Zhang, Y. Nie, et al. (2017), "Growth of YAG:Ce<sup>3+</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eutectic ceramic by HDS method and its application for white LEDs", *Journal of The European Ceramic Society*, **37(15)**, pp.4931-4937, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.014.
- [6] X. Di, X. He, J. Jiang, et al. (2017), "Facile fabrication of Eu<sup>3+</sup> activated YAG:Ce<sup>3+</sup> glass ceramics exhibiting high thermal stability and tunable luminescence for warm white LEDs", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **28**, pp.8611-8620, DOI: 10.1007/s10854-017-6585-3.
- [7] K. Li, C. Shen (2010), "White light LED based on YAG:Ce<sup>3+</sup> and YAG:Ce<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> phosphor", *5<sup>th</sup> Int. Symp. Adv. Opt. Manuf. Test. Technol: Optoelectron. Mater. Devices Detect. Imager, Display, Energy Convers. Technol.*, **7658**, DOI: 10.1117/12.865938.

- [8] M. Liu, B. Shen, K. Wang, et al. (2019), “Highly efficient red-emitting  $\text{Ca}_2\text{YSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$  double perovskite phosphors for warm WLEDs”, *RSC Adv.*, **36**, pp.20742-20748, DOI: 10.1039/c9ra03410b.
- [9] K. Kumari, R.N. Aljawfi, A.K. Chawla, et al. (2020), “Engineering the optical properties of Cu doped  $\text{CeO}_2$  NCs for application in white LED”, *Ceram. Int.*, **46(6)**, pp.7482-7488, DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.246.
- [10] J. Huang, M. Qin, J. Yu, et al. (2019), “ $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:\text{Eu}^{2+}/\text{TiO}_2$ -based composite for methyl orange (MO) decomposition”, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, **125**, DOI: 10.1007/s00339-019-3147-y.
- [11] J.Y. Park, H. Yang (2022), “Development of red-emitting  $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6:\text{Eu}^{3+}$  phosphors for WLED and visualisation of latent fingerprint applications”, *Mater. Today Commun.*, **31**, DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.103391.
- [12] Y. Jia, S. Shen, D. Wang (2013), “Composite  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4/\text{SrTiO}_3(\text{La,Cr})$  heterojunction based photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation”, *J. Mater. Chem. A*, **27**, pp.7905-7912, DOI: 10.1039/c3ta11326d.
- [13] A.M. Srivastava, M. Brik, W.W. Beers, et al. (2020), “On the  $\text{Mn}^{4+}$  R-line Intensity and energy in the perovskite layer of  $\text{SrLaAlO}_4$  and  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ : A comparative study with  $\text{LaAlO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$ ”, *Opt. Mater.*, **109**, DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110372.
- [14] L. Dong, J. Zhao, Q. Li, et al. (2015), “ $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ : A novel blue converting yellow-emitting phosphor for white light-emitting diodes”, *J. Nanomater.*, **16(1)**, DOI: 10.1155/2015/103689.
- [15] B.S. Kwak, J.Y. Do, N.K. Park, et al. (2017), “Surface modification of layered perovskite  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  for improved  $\text{CO}_2$  photoreduction with  $\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{CH}_4$ ”, *Sci. Rep.*, **7**, pp.1-15, DOI: 10.1038/s41598-017-16605-w.
- [16] Z. Li, X. Zhang, J. Hou (2007), “Molten salt synthesis of anisometric  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  particles”, *J. Cryst. Growth.*, **305(1)**, pp.265-270, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.04.017.
- [17] Z. Lu, L. Zhang, L. Wang, et al. (2012), “Concentration dependence of luminescent properties for  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor and its charge compensation”, *J. Nanomater.*, **2012**, DOI: 10.1155/2012/698434.
- [18] X. Wu, Y. Jiao, Q. Ren, et al. (2018), “Photoluminescence and energy transfer in  $\text{Sr}_3\text{La}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ ,  $\text{Sm}$  and  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4:\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$  phosphors”, *Opt. Laser Technol.*, **108**, pp.456-465, DOI: 10.1016/j.optlastec.2018.07.043.
- [19] V. Siruguri, R. Ganguly, P.S.R. Krishna, et al. (2001), “Stability of  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  structure in  $\text{La}_{1.2}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)1.8\text{Mn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ca}_{3-y}\text{La}_y\text{Mn}_2\text{O}_7$ ”, *J. Mater. Chem.*, **11(4)**, pp.1158-1161, DOI: 10.1039/b008304f.
- [20] Z. Mu, Y. Hu, G. Ju (2012), “Luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  in  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ”, *J. Rare Earths.*, **30(8)**, pp.744-747, DOI: 10.1016/S1002-0721(12)60122-7.
- [21] X. Sun, X. Xu (2017), “Efficient photocatalytic hydrogen production over  $\text{La/Rh}$  co-doped Ruddlesden-Popper compound  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **210**, pp.149-159, DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.03.063.
- [22] N. Saini, A. Tripathi, R. Jindal (2021), “A lattice dynamical investigation of the Raman and the infrared wave numbers of Ruddlesden-Popper compound  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ”, *AIP Conf. Proc.*, **2352(1)**, pp.2-7, DOI:10.1063/5.0052397.