

## NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU PHÁT QUANG $Zn_2SiO_4$ PHA TẠP ION $Mn^{2+}$

Nhận bài:

25 – 11 – 2018

Chấp nhận đăng:

20 – 02 – 2019

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

Mai Phước Đạt<sup>a</sup>, Lê Vũ Thái Sơn<sup>a</sup>, Nguyễn Quý Tuấn<sup>a</sup>, Lê Văn Thanh Sơn<sup>a</sup>, Đinh Thanh Khấn<sup>a\*</sup>

**Tóm tắt:** Trong nghiên cứu này, vật liệu phát quang  $Zn_2SiO_4$  pha tạp ion  $Mn^{2+}$  đã được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Cấu trúc và tính chất quang của chúng được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và đo phổ phát quang (PL). Các kết quả XRD cho thấy kích thước tinh thể của vật liệu phát quang cỡ vài trăm nanomet. Các kết quả XRD cũng chỉ ra sự ảnh hưởng của nồng độ ion pha tạp  $Mn^{2+}$  lên cấu trúc tinh thể của vật liệu nền  $Zn_2SiO_4$ , từ đó làm thay đổi cường độ phát quang của vật liệu như thể hiện trong các kết quả đo PL. Các kết quả trên có thể được giải thích dựa trên sự chênh lệch về kích thước của ion pha tạp  $Mn^{2+}$  và ion  $Zn^{2+}$  trong vật liệu nền và hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ.

**Từ khóa:** vật liệu phát quang;  $Zn_2SiO_4$  pha tạp  $Mn^{2+}$ ; cấu trúc tinh thể; hằng số mạng; kích thước hạt.

### 1. Giới thiệu

Các vật liệu phát quang đã và đang được quan tâm nghiên cứu rất nhiều bởi các nhà khoa học do khả năng ứng dụng của chúng trong nhiều lĩnh vực như laser, dẫn sóng, kĩ thuật chiếu sáng, hiển thị, trang trí... Đặc biệt, trong kĩ thuật chiếu sáng và hiển thị, vật liệu phát quang đóng vai trò quan trọng trong việc chế tạo các loại đèn huỳnh quang, đèn LED, đó là các loại đèn có hiệu suất cao, tiết kiệm năng lượng và ít gây ra nguy hại cho môi trường.

Vật liệu phát quang  $Zn_2SiO_4$  pha tạp  $Mn^{2+}$  đã được quan tâm nghiên cứu từ rất sớm. Năm 1994, tác giả C. Barhou và các cộng sự đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của nồng độ ion pha tạp  $Mn^{2+}$  lên tính chất quang của  $Zn_2SiO_4$  pha tạp  $Mn^{2+}$  [1]. Sau đó cũng có nhiều nghiên cứu về nhóm vật liệu này [2-7]. Tuy nhiên, những nghiên cứu này chủ yếu tập trung vào việc nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu phát quang  $Zn_2SiO_4$  pha tạp  $Mn^{2+}$  và khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ ion pha tạp  $Mn^{2+}$  lên tính chất quang của vật liệu này. Trong nghiên

cứu này, nhóm tác giả khảo sát những thay đổi trong cấu trúc tinh thể và tính chất phát quang của vật liệu nền  $Zn_2SiO_4$  khi thay đổi nồng độ pha tạp  $Mn^{2+}$  bằng các phương pháp đo nhiễu xạ tia X (XRD) và đo phổ phát quang (PL). Từ đó, nhóm tác giả nghiên cứu mối liên hệ giữa cấu trúc tinh thể và tính chất quang của vật liệu phát quang  $Zn_2SiO_4$  pha tạp  $Mn^{2+}$ .

### 2. Thực nghiệm

Các mẫu vật liệu  $Zn_2SiO_4$  được chế tạo từ các tiền chất ZnO,  $SiO_2$  và  $H_3BO_3$ . Oxit  $MnO_2$  được pha vào cùng với các tiền chất với các thành phần phần trăm mol khác nhau. Hỗn hợp được nghiền và trộn đều trong vài giờ trước khi được nung ở nhiệt độ  $1200^\circ C$  trong 2 giờ. Các mẫu vật liệu sau khi chế tạo được kí hiệu như Bảng 1.

**Bảng 1.** Các mẫu vật liệu  $Zn_2SiO_4$  pha tạp  $Mn^{2+}$  được chế tạo

| Kí hiệu | % $Mn^{2+}$ | Kí hiệu | % $Mn^{2+}$ |
|---------|-------------|---------|-------------|
| S1      | 0,5         | S6      | 3,0         |
| S2      | 1,0         | S7      | 3,5         |
| S3      | 1,5         | S8      | 4,0         |
| S4      | 2,0         | S9      | 4,5         |

<sup>a</sup>Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng

\* Tác giả liên hệ

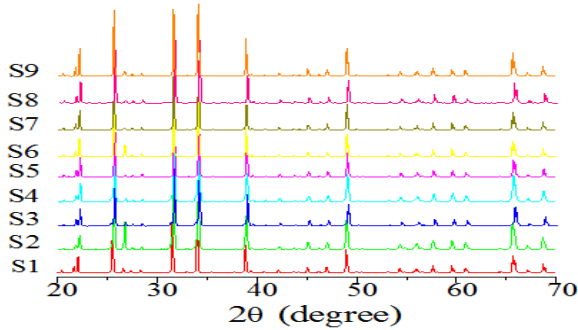
Đinh Thanh Khấn

Email: dtkhan@ued.udn.vn

|    |     |  |  |
|----|-----|--|--|
| S5 | 2,5 |  |  |
|----|-----|--|--|

Cấu trúc tinh thể và tính chất phát quang của các mẫu vật liệu được khảo sát thông qua các phép đo XRD và PL tại phòng thí nghiệm Khoa học Vật liệu của Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng.

### 3. Kết quả và thảo luận

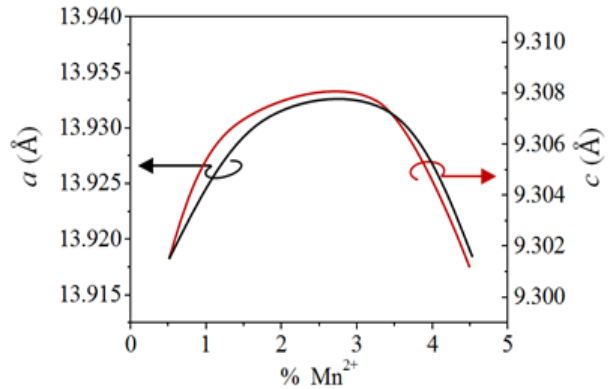


**Hình 1.** Kết quả đo XRD của các vật liệu Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> pha tạp Mn<sup>2+</sup>

Các kết quả đo XRD của các mẫu vật liệu Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> pha tạp Mn<sup>2+</sup> được thể hiện ở Hình 1. Kết quả XRD cho thấy các vật liệu được chế tạo là đơn pha và có cấu trúc tinh thể lục phương (có phổ XRD phù hợp với mẫu chuẩn PDF 00-001-1076 của Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Các hằng số mạng *a* và *c* của Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> được xác định theo công thức:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + kh + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

Trong đó, *d<sub>hkl</sub>* là khoảng cách giữa các mặt mạng (*hkl*). Từ kết quả XRD ở Hình 1, các hằng số mạng *a* và *c* của các mẫu vật liệu với nồng độ pha tạp Mn<sup>2+</sup> khác nhau đã được xác định và được trình bày ở Hình 2. Từ Hình 2, có thể nhận thấy sự thay đổi của các hằng số mạng *a* và *c* theo nồng độ Mn<sup>2+</sup> là giống nhau. Khi nồng độ Mn<sup>2+</sup> tăng từ 0,5 đến khoảng 3,0%, các hằng số mạng có xu hướng tăng. Điều này cho thấy trong khoảng nồng độ pha tạp này sự thay thế của Mn<sup>2+</sup> cho Zn<sup>2+</sup> diễn ra mạnh. Bởi vì bán kính ion của Mn<sup>2+</sup> lớn hơn bán kính ion của Zn<sup>2+</sup> nên khoảng cách giữa các mặt mạng của vật liệu nền Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> có sự mở rộng [8]. Khi nồng độ Mn<sup>2+</sup> vượt quá 3,5%, các hằng số mạng có xu hướng giảm. Kết quả này cho thấy khi nồng độ ion Mn<sup>2+</sup> tăng lên, một phần lớn Mn<sup>2+</sup> được pha tạp không thể xen vào mạng tinh thể của vật liệu nền Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

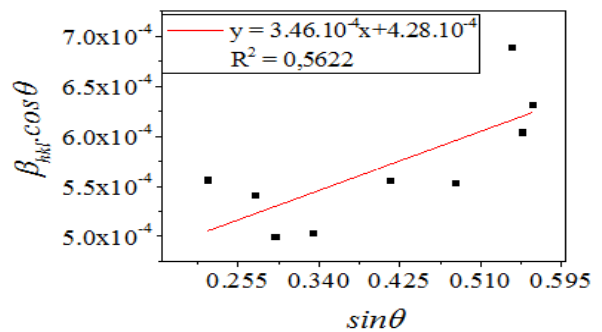


**Hình 2.** Sự phụ thuộc của các hằng số mạng vào nồng độ ion pha tạp Mn<sup>2+</sup>

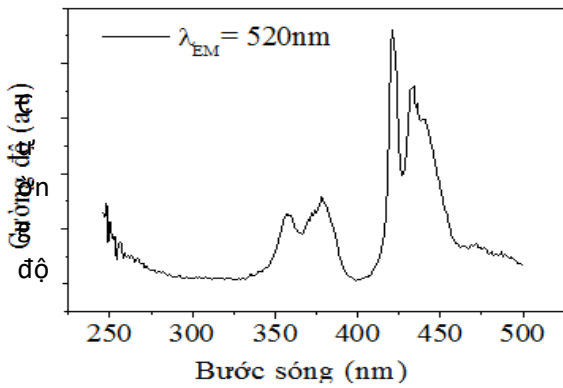
Ngoài ra, từ kết quả XRD kích thước tinh thể của các vật liệu phát quang cũng có thể được xác định dựa vào phương pháp Williamson - Hall (W-H) [9,10]:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \left( \frac{k\lambda}{D} \right) + 4\varepsilon \sin \theta \quad (2)$$

Trong đó,  $\beta_{hkl}$  là độ bán rộng của đỉnh phổ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  là bước sóng tia X, *D* là kích thước tinh thể của vật liệu, *k* = 1 là các hệ số tỉ lệ và  $\varepsilon$  là độ biến dạng của tinh thể. Hình 3 mô tả sự phụ thuộc của  $\beta_{hkl} \cos \theta$  vào  $\sin \theta$  đối với mẫu S2. Từ kết quả thu được ở Hình 3, kích thước tinh thể của mẫu S2 được xác định vào khoảng 360 nm.

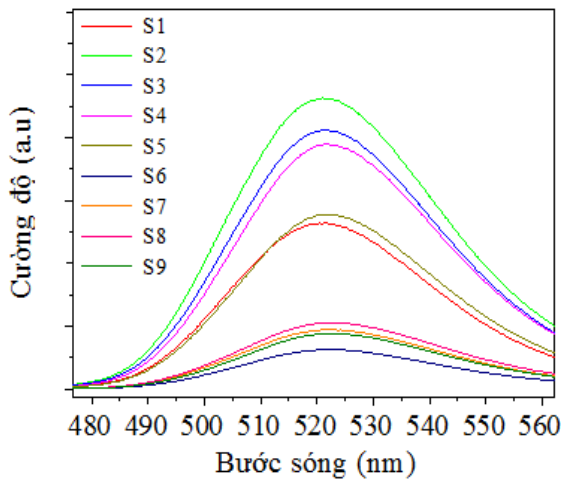


**Hình 3.** Phương pháp W-H xác định kích thước tinh thể trong mẫu vật liệu S2

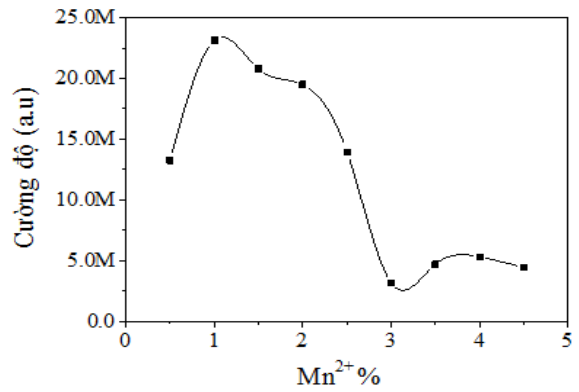


**Hình 4.** Phổ kích thích của  $Mn^{2+}$  trong nền tinh thể  $Zn_2SiO_4$  với bước sóng phát quang 520 nm

Để nghiên cứu ảnh hưởng của việc pha tạp ion  $Mn^{2+}$  lên tính chất phát quang của các mẫu vật liệu, phổ kích thích và phổ phát quang của các vật liệu đã được đo và kết quả được trình bày ở Hình 4 và 5. Hình 4 cho thấy phổ kích thích của vật liệu  $Zn_2SiO_4$  pha tạp  $Mn^{2+}$  gồm nhiều đỉnh tương đối hẹp, cường độ phát quang cao nhất ứng với bước sóng kích thích khoảng 420 nm. Do đó, trong nghiên cứu này chúng tôi chọn bước sóng 420 nm để làm bước sóng kích thích. Hình 5 cho thấy phổ phát quang của  $Zn_2SiO_4$  pha tạp  $Mn^{2+}$  khi được kích thước bởi ánh sáng có bước sóng 420 nm là một đám rộng với đỉnh phổ tại bước sóng khoảng 520 nm, tương ứng với chuyển dời từ  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  [11].



**Hình 5.** Phổ phát quang của  $Mn^{2+}$  trong nền tinh thể  $Zn_2SiO_4$  với bước sóng kích thích 420nm



**Hình 6.** Sự phụ thuộc của cường độ phát quang vào nồng độ  $Mn^{2+}$

Hình 6 biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ phát quang mạnh nhất của các mẫu vật liệu vào nồng độ pha tạp  $Mn^{2+}$ . Dựa vào đồ thị ta thấy sự phát quang tốt nhất của  $Mn^{2+}$  trong nền  $Zn_2SiO_4$  là trong khoảng nồng độ từ 0,5% đến khoảng 2,5%. Khi nồng độ pha tạp từ 3,0% trở đi sự phát quang có hiện tượng dập tắt [11].

Từ các kết quả thu được ở Hình 2 và Hình 6, chúng ta có thể nhận thấy khi nồng độ pha tạp của  $Mn^{2+}$  đưa vào thấp ( $< 2.5\%$ ), hằng số mạng thay đổi nhiều, sự chiếm chỗ của  $Mn^{2+}$  diễn ra mạnh. Điều này dẫn đến cường độ phát quang lớn trong khoảng nồng độ này. Khi nồng độ  $Mn^{2+} > 3\%$ , cấu trúc mạng ổn định hơn do phần lớn  $Mn^{2+}$  đưa vào không xen vào mạng tinh thể của vật liệu  $Zn_2SiO_4$ , dẫn đến kết quả cường độ phát quang giảm đến một giá trị gần như không đổi.

#### 4. Kết luận

Các vật liệu phát quang  $Zn_2SiO_4$  pha tạp ion  $Mn^{2+}$  đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Cấu trúc tinh thể và tính chất phát quang của chúng được nghiên cứu bằng phương pháp XRD và PL. Các kết quả đo XRD cho thấy kích thước tinh thể của các vật liệu phát quang cỡ vài trăm nanomet. Phổ phát quang là một đám rộng đặc trưng của ion  $Mn^{2+}$ . Khảo sát sự thay đổi của cấu trúc mạng và cường độ phát quang của các vật liệu theo nồng độ pha tạp ion  $Mn^{2+}$  cho thấy rõ sự tương quan giữa cấu trúc mạng và cường độ phát quang khi nồng độ ion  $Mn^{2+}$  thay đổi. Kết quả này được giải thích dựa trên sự chênh lệch về kích thước của ion pha tạp  $Mn^{2+}$  và ion  $Zn^{2+}$  trong vật liệu nền và hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện với sự trợ giúp tài chính của Bộ Giáo dục và Đào tạo thông qua đề tài cấp Bộ, mã số KYTH-88.

## Tài liệu tham khảo

- [1] C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloul, and A. Morell (1994).  $Mn^{2+}$  Concentration Effect on the Optical Properties of  $Zn_2SiO_4:Mn$  Phosphors. *Journal of The Electrochemical Society*, 141, 524-528.
- [2] T.H. Choa and H.J. Chang (2003). Preparation and characterizations of  $Zn_2SiO_4:Mn$  green phosphors. *Ceramics International*, 29, 611-618.
- [3] R.P.S. Chakradhar, B.M. Nagabhushana, G.T. Chandrappa, K.P. Ramesh, and J.L. Rao (2004). Solution combustion derived nanocrystalline  $Zn_2SiO_4: Mn$  phosphors: A spectroscopic view. *The Journal of Chemical Physics*, 121, 10250-10259.
- [4] Z.T. Kang, Y. Liu, B.K. Wagner, R. Gilstrap, M. Liu, and C.J. Summers (2006). Luminescence properties of  $Mn^{2+}$  doped  $Zn_2SiO_4$  phosphor films synthesized by combustion CVD. *Journal of Luminescence*, 121, 595-600.
- [5] Q. Lu, P. Wang, and J. Li (2011). Structure and luminescence properties of Mn-doped  $Zn_2SiO_4$  prepared with extracted mesoporous silica. *Materials Research Bulletin*, 46, 791-795.
- [6] K.W. Park, H.S. Lim, S.W. Park, G. Deressa, and J.S. Kim (2015). Strong blue absorption of green  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  phosphor by doping heavy  $Mn^{2+}$  concentrations. *Chemical Physics Letters*, 636, 141-145.
- [7] B.C. Babu, B.V. Rao, M. Ravi, and S. Babu (2017). Structural, microstructural, optical, and dielectric properties of  $Mn^{2+}$ : Willemite  $Zn_2SiO_4$  nanocomposites obtained by a sol-gel method. *Journal of Molecular Structure*, 1127, 6-14.
- [8] S.C. Peter, K. Robert, and D.S. Galusek (2016). Photoluminescence of  $(ZnO)X-Z(SiO_2)Y:(MnO)Z$  green phosphors prepared by direct thermal synthesis: The effect of  $ZnO/SiO_2$  ratio and  $Mn^{2+}$  concentration on luminescence. *Ceramics International*, 15, 16852-16860.
- [9] A.K. Zak, W.H.A. Majid, M.E. Abrishami, and R. Yousefi (2011). X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sciences*, 13, 251-256.
- [10] Y.T. Prabhu, K.V. Rao, V.S.S. Kumar, and B.S. Kumari (2014). X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 4, 21-28.
- [11] M.C. Parmar, W.D. Zhuang, K.V.R. Murthy, X.W. Huang, Y.S. Hu, and V. Natarajan (2009). Role of  $SiO_2$  in  $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$  phosphor used in optoelectronic materials. *Indian Journal of Engineering & Material science*, 16, 185-187.

## STUDY ON STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF $Zn_2SiO_4$ DOPED WITH $Mn^{2+}$

**Abstract:** In this study, luminescence materials  $Zn_2SiO_4$  doped with  $Mn^{2+}$  were fabricated by using the solid state reaction method. The structural and luminescence properties were investigated by using X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) measurements. XRD results show that the crystallite size of the materials is a few hundred nanometers. The results also show the influence of  $Mn^{2+}$  concentration on the crystallite structure of  $Zn_2SiO_4$ , as a result, influencing the luminescence intensity of the materials, as shown in PL results. The obtained results can be explained based on the difference in the size of ions  $Mn^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  and the luminescence quenching phenomenon.

**Key words:** luminescence materials;  $Mn^{2+}$  doped  $Zn_2SiO_4$ ; crystallite structure; lattice constants; crystallite size.