

Ảnh hưởng của đồng pha tạp ion Bi^{3+} lên cường độ phát xạ đỏ của vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$

Influence of the co-doping Bi^{3+} on the red emission intensity of $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ phosphors

Nguyễn Hạ Vi^{a,b}, Hồ Văn Tuyền^{a,b*}
Nguyen Ha Vi^{a,b}, Ho Van Tuyen^{a,b*}

^aViện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^aInstitute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

^bKhoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Trường Công nghệ, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^bFaculty of Environment and Natural Sciences, School of Engineering & Technology, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

(Ngày nhận bài: 20/02/2024, ngày phản biện xong: 26/03/2024, ngày chấp nhận đăng: 13/05/2024)

Tóm tắt

Eu^{3+} và Bi^{3+} đồng pha tạp vật liệu Gd_3PO_7 với các nồng độ Bi^{3+} khác nhau đã được tổng hợp bằng phương pháp pha rắn. Đặc trưng cấu trúc và hình thái bề mặt vật liệu được khảo sát bằng kỹ thuật phân tích nhiễu xạ tia X và ảnh hiển vi điện tử quét SEM. Ảnh hưởng của sự tồn tại ion Bi^{3+} đến sự phát quang phát xạ của ion Eu^{3+} trong mạng nền Gd_3PO_7 được nghiên cứu bằng phổ phát quang và lý thuyết Judd-Ofelt. Trong đó, thông tin về tỉ số cường độ R và tham số cường độ Ω_2 thu từ lý thuyết Judd-Ofelt cho thấy sự gia tăng tính bất đối xứng tại các vị trí Eu^{3+} trong mạng nền Gd_3PO_7 của các mẫu chứa Bi^{3+} . Tọa độ màu CIE và nhiệt độ màu (CCT) cũng được sử dụng để đánh giá phát xạ tổng thể của vật liệu phát quang $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ với các nồng độ Bi^{3+} khác nhau.

Từ khóa: vật liệu Phosphate; Europium; Bismuth; vật liệu phát quang.

Abstract

Eu^{3+} and Bi^{3+} co-doped Gd_3PO_7 host lattice with different Bi^{3+} concentrations have been synthesized via solid state reaction. The structural characteristic and morphology of sample surface were investigated by X-ray diffraction and SEM image techniques. Influence of the existence of Bi^{3+} ions on emission intensity of luminescence Eu^{3+} ions in Gd_3PO_7 host lattice was studied by the photoluminescence spectra and Judd-Ofelt theory. In which, informatin of R ratio and Ω_2 intensity parameter from the Judd-Ofelt theory reveals the increase in the assymetry at Eu^{3+} sites in Gd_3PO_7 host lattices in the sample containg Bi^{3+} ions. The CIE chromaticity coordinates and correlated color temperature (CCT) were also used to characterize the overall emitted emission of $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ phosphors with various Bi^{3+} concentrations.

Keywords: Phosphate materials; Europium; Bismuth; luminescent materials.

*Tác giả liên hệ: Hồ Văn Tuyền

Email: hovantuyen@gmail.com

1. Giới thiệu

Các vật liệu pha tạp ion đất hiếm có hóa trị ba (RE^{3+}) đã được chú ý nghiên cứu nhiều do các ứng dụng trong công nghệ phát sáng và hiển thị trạng thái rắn do quá trình chuyển dời độc đáo của cấu hình $4f^n$ với sự phát xạ sắc nét và cường độ cao [1-3]. Đặc biệt, ion Eu^{3+} thường được sử dụng làm chất kích hoạt quan trọng vì nó phát ra bức xạ màu đỏ từ các chuyển dời ${}^5D_0-{}^7F_J$ ($J = 0, 1, \dots, 6$). Để tăng cường khả năng phát xạ màu đỏ của Eu^{3+} , một số nguyên tố như Al^{3+} , Bi^{3+} , Sc^{3+} được đồng pha tạp để làm thay đổi cường độ phát xạ của ion Eu^{3+} [4, 5]. Trong đó, ion Bi^{3+} có dải phát xạ rộng và cực đại phát xạ thay đổi trong các mạng nền khác nhau và chúng thường được đồng pha tạp với Eu^{3+} để điều chỉnh phát xạ của Eu^{3+} . Một số lượng lớn các vật liệu phát quang đồng pha tạp của Bi^{3+}/Eu^{3+} như $CaMoO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ [6], $Ba_2Y_2Si_4O_{13}:Bi^{3+},Eu^{3+}$ [7], $Lu_2Ge_2O_7:Bi^{3+},Eu^{3+}$ [8], $BaGd_2O_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ [9] đã được nghiên cứu để đánh giá sự tăng cường phát xạ Eu^{3+} do sự tồn tại của ion Bi^{3+} trong mạng nền.

Là một họ vật liệu phát quang quan trọng, vật liệu phát quang dựa trên các hợp chất photphat đã được nghiên cứu rộng rãi vì chúng có những ưu điểm như ổn định nhiệt và nhiệt độ thiêu kết thấp [10]. Vật liệu phát quang photphat chứa anion $(PO_4)^{3-}$ có dải hấp thụ rộng trong vùng 7,75–8,55 eV, do đó photphat đất hiếm có thể được ứng dụng cho đèn huỳnh quang ba màu kích thích bởi ánh sáng VUV [10, 11]. Trong số các vật liệu phát quang họ photphat, Gd_3PO_7 (GPO) pha tạp các ion đất hiếm cũng đã được nghiên cứu cho các ứng dụng vật liệu phát quang hoặc thiết bị chiếu sáng [3, 12] và cả trong ứng dụng hiển thị [11] vì độ bão hòa màu tốt. Tuy nhiên, số lượng các nghiên cứu về vật liệu Gd_3PO_7 pha tạp ion RE chưa nhiều. Có rất ít báo cáo về mạng nền Gd_3PO_7 pha tạp ion đất hiếm mà ta có thể tìm thấy như khảo sát tính chất phát quang của $Gd_3PO_7:Eu$ trong vùng UV/VUV năm

2001 [11]; tổng hợp các hạt nano $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$ bằng phương pháp nổ vào năm 2008 [13] và nghiên cứu đặc tính phát quang của vật liệu phát quang ánh sáng đỏ $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$ ứng dụng cho điốt phát sáng kích thích bởi UV vào năm 2013 [3]. Ngoài ra, năm 2018, hợp chất $GdPO_4-Gd_3PO_7$ pha tạp Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} và Tm^{3+} đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và đã nghiên cứu khả năng phát quang chuyển đổi ngược của hệ vật liệu này [12]. Tuy nhiên, chưa có báo cáo nào nghiên cứu ảnh hưởng của ion Bi^{3+} đến sự phát quang của $Gd_3PO_7:Eu^{3+}$ và các thông số cường độ Judd-Ofelt của phát quang của Eu^{3+} trong mạng nền này cũng chưa được nghiên cứu. Vì vậy, trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của ion Bi^{3+} đến cấu trúc tinh thể và đặc tính phát quang của $Gd_3PO_7:Eu^{3+},Bi^{3+}$ được nghiên cứu thông qua phân tích phổ nhiễu xạ tia X và phổ phát quang. Ngoài ra, các tham số Judd-Ofelt còn được tính toán để ước tính sự thay đổi môi trường tại các vị trí Eu^{3+} trong mạng nền Gd_3PO_7 thông qua các tham số cường độ (Ω_2 and Ω_4), và tỉ số cường độ R .

2. Thực nghiệm chế tạo và kỹ thuật phân tích

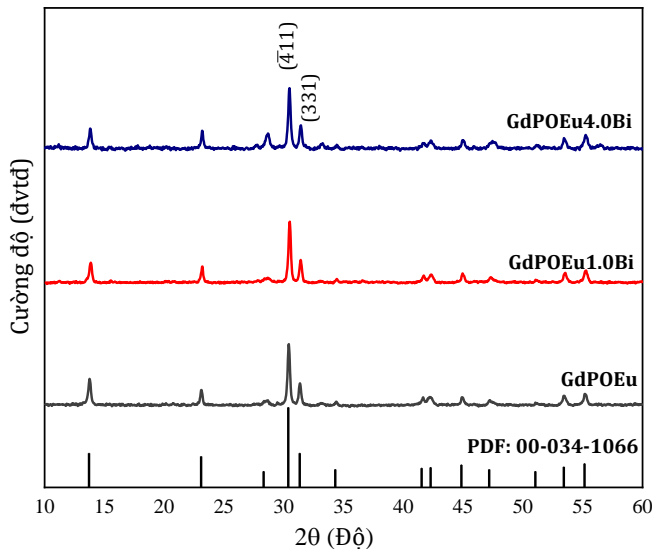
Hệ mẫu $Gd_{3-x}PO_7:Eu^{3+}(3.0 \text{ mol}\%), Bi^{3+}(x \text{ mol}\%)$ ($x = 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$), kí hiệu lần lượt là GdPOEu, GdPOEu1.0Bi, GdPOEu2.0Bi, GdPOEu3.0Bi và GdPOEu4.0Bi, được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn sử dụng các tiền chất ban đầu gồm Gd_2O_3 (Sigma-Aldrich), $(NH_4)_2HPO_4$ (Sigma-Aldrich) và Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich). Những tiền chất ban đầu này được cân và trộn đều thành hỗn hợp đồng nhất trong cối mã nã. Tiếp theo, hỗn hợp được cho vào cốc nung alumina và nung nóng ở nhiệt độ $1050^\circ C$ trong 2 giờ. Sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng, sản phẩm cuối cùng được nghiền thành bột mịn dùng để đo đạc các phép đo phân tích.

Cấu trúc tinh thể của các mẫu chế tạo được đánh giá thông qua nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị D8-Advance-Bruker (Đức) với nguồn bức xạ Cu ($\lambda=1,54078 \text{ \AA}$). Phổ quang

phát quang và phổ kích thích phát quang được đo bằng thiết bị FL3-22 (Horiba) sử dụng đèn Xe-arc 450 W và ảnh SEM được ghi lại bằng kính hiển vi điện tử quét Model JSM-IT200 của JEOL (Nhật Bản).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả cấu trúc tinh thể và hình thái bề mặt của các mẫu $Gd_3PO_7:Eu^{3+},Bi^{3+}$ đã chế tạo



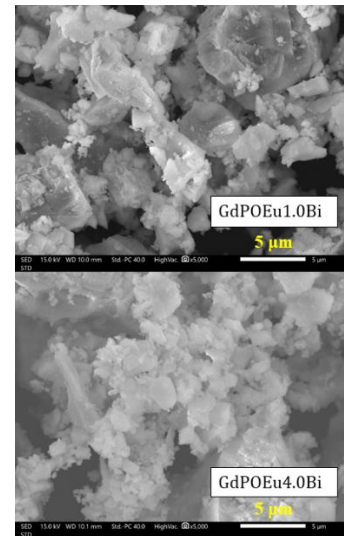
Hình 1. Kết quả nhiễu xạ tia X của các mẫu GdPOEu, GdPOEu1.0Bi và GdPOEu4.0Bi.

Ngoài ra, không quan sát được các pha lạ trong biểu đồ XRD cho thấy rằng các điều kiện tổng hợp vật liệu là phù hợp để thu được vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+},Bi^{3+}$ có cấu trúc đơn pha và nồng độ pha tạp Bi^{3+} đến 4.0 mol% không ảnh hưởng đến cấu trúc vật liệu. Hình 2 trình bày ảnh SEM của các mẫu GdPOEu1.0Bi, và GdPOEu4.0Bi, kết quả cho thấy hình dạng hạt không đồng nhất và các hạt có xu hướng tạo thành cụm với kích thước lớn.

3.2. Ảnh hưởng của Bi^{3+} đến tính chất quang của vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+},Bi^{3+}$

Đặc trưng phát quang của vật liệu Gd_3PO_7 pha tạp ion Eu^{3+} được thể hiện thông qua phổ phát quang (Photoluminescence-PL) và phổ kích thích phát quang (Photoluminescence

Cấu trúc tinh thể của vật liệu $Gd_3PO_7:Eu^{3+},Bi^{3+}$ được khảo sát thông qua phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) và giản kết quả XRD của các mẫu không pha tạp GdPOEu cùng với các mẫu pha tạp GdPOEu1.0Bi, và GdPOEu4.0Bi được mô tả trong Hình 1. Kết quả giản đồ XRD của các mẫu là tương tự nhau và chúng có cấu trúc pha đơn tà (PDF card JCPDS: 34 – 1066) [3, 13] với tham số ô đơn vị $a_0 = 12.02 \text{ \AA}$, $b_0 = 15.60 \text{ \AA}$, $c_0 = 13.88 \text{ \AA}$.

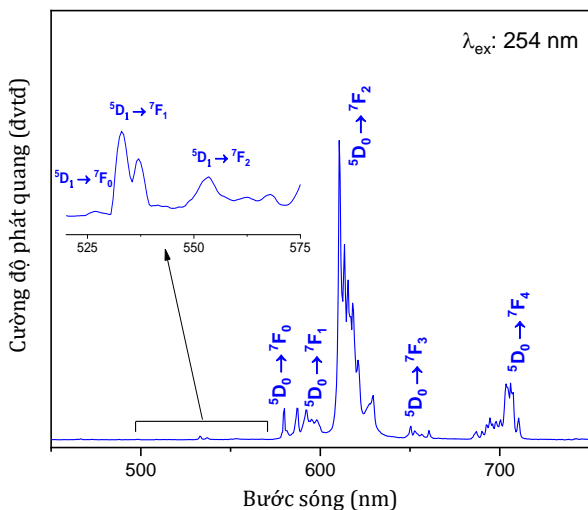


Hình 2. Ảnh SEM của các mẫu GdPOEu1.0Bi, và GdPOEu4.0Bi.

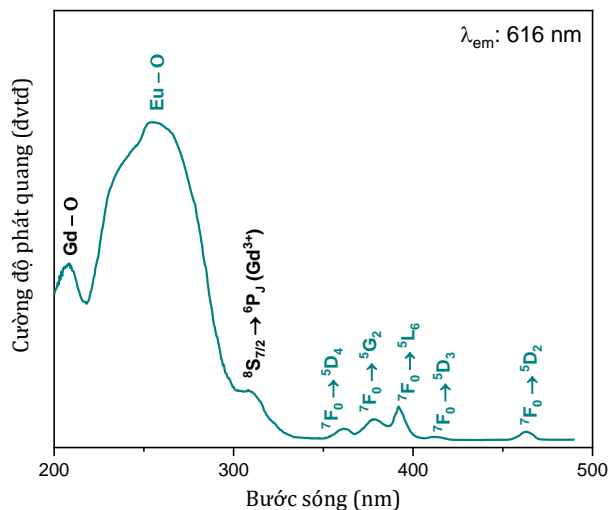
excitation-PLE) được trình bày trên Hình 3 và Hình 4 tương ứng. Phổ PL của mẫu GdPOEu trên Hình 3 được thu tại bước sóng kích thích UV 254 nm, phổ bao gồm các đỉnh sắc nét tương ứng các chuyển dời ${}^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_J$. Trong đó, phát xạ từ mức 5D_1 quan sát được ở vùng 520–575 nm cho thấy các đỉnh ở 527 nm, 537 nm và 553 nm tương ứng với các chuyển dời ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2$) [14]. Các phát xạ từ mức 5D_0 bao gồm 5 đỉnh phát quang mạnh tại 580 nm, 593 nm, 616 nm, 653 nm và 704 nm, chúng tương ứng với các chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) [14]. Chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ có cường độ mạnh nhất ở bước sóng 616 nm và nó mạnh hơn nhiều so với các chuyển dời khác làm cho vật liệu đạt độ bão hòa màu cao [11]. Được biết quá trình chuyển

đời 5D_0 - 7F_0 được quan sát thấy khi các ion Eu^{3+} nằm ở vị trí có tính đối xứng thấp vì quá trình chuyển dời này bị cấm dựa trên lý thuyết Judd-Ofelt [15-17]. Kết quả trên Hình 3 cho thấy sự phát xạ cường độ cao của chuyển dời 5D_0 - 7F_0 ,

điều đó có nghĩa là các ion Eu^{3+} định vị trong môi trường có tính đối xứng thấp và kết quả này phù hợp với cấu trúc đơn tà của mạng nền Gd_3PO_7 ở phần 3.1.



Hình 3. Phổ PL của mẫu GdPOEu dưới kích thích 254 nm.



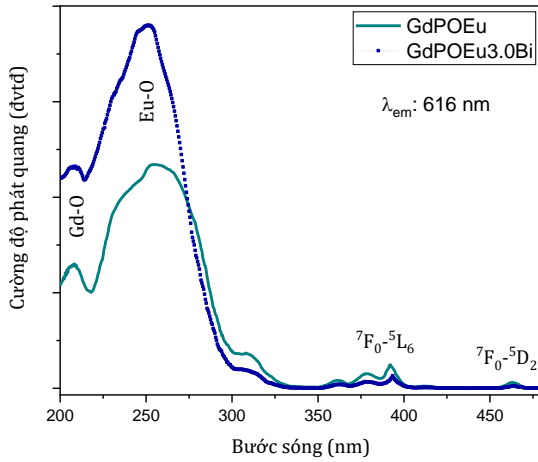
Hình 4. Phổ PLE của mẫu GdPOEu thu tại bước sóng phát quang 616 nm.

Hình 4 mô tả phổ PLE của mẫu GdPOEu được ghi tại bước sóng phát xạ 616 nm (chuyển dời 5D_0 - 7F_2) của Eu^{3+} ở nhiệt độ phòng. Dải truyền điện tích (CTB) được quan sát thấy ở vùng bước sóng 200–300 nm, là kết quả của Eu^{3+} - O^{2-} và đỉnh phát xạ yếu ở 208 nm được gán cho quá trình hấp thụ của nền Gd-O [3, 11, 13] bên cạnh sự chuyển dời ${}^8S_{7/2}$ - 6P_J ở bước sóng 315 nm của các ion Gd^{3+} [18]. Các đỉnh phát quang sắc nét trong vùng bước sóng 340 nm – 480 nm bắt nguồn từ các chuyển dời f-f của các ion Eu^{3+} , gồm các đỉnh có cực đại ở 362 nm (7F_0 - 5D_4), 379 nm (7F_0 - 5G_2), 392 nm (7F_0 - 5L_6), 413 nm (7F_0 - 5D_3) và 464 nm (7F_0 - 5D_2). Bên cạnh đó, phổ PLE của các mẫu có và không có pha tạp ion Bi^{3+} được thể hiện trên Hình 5 được đo ở bước sóng phát xạ 616 nm của ion Eu^{3+} . Phổ PLE của hai mẫu tương tự nhau với dải rộng từ 200-300 nm và các đỉnh sắc nét ở dải 300-480 nm. Tuy nhiên, dải rộng có bước sóng cực đại 254 nm của mẫu GdPOEu3.0Bi có cường độ mạnh hơn mẫu không có Bi^{3+} nên bước sóng 254

nm này được sử dụng để kích thích các mẫu đo PL.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Bi^{3+} đến phát xạ đỏ của Eu^{3+} trong mạng nền Gd_3PO_7 , phổ PL của các mẫu $Gd_3PO_7:Eu^{3+},Bi^{3+}$ với các nồng độ Bi^{3+} khác nhau đã được đo dưới kích thích bằng bức xạ 254 nm, kết quả được thể hiện trong Hình 6. Kết quả trên Hình 6 chỉ ra rằng phát xạ đỏ của quá trình chuyển dời 5D_0 - 7F_2 của Eu^{3+} tăng và đạt cực đại ứng với nồng độ Bi^{3+} 3,0 mol% và sau đó giảm dần khi nồng độ Bi^{3+} cao hơn mặc dù nồng độ Eu^{3+} được cố định. Sự thay đổi cường độ phát xạ đỏ của ion Eu^{3+} (nồng độ Eu^{3+} không đổi) này xuất phát từ sự tồn tại của Bi^{3+} . Có thể lý giải là sự tồn tại của ion Bi^{3+} tác động đến tính bất đối xứng tại các vị trí Eu^{3+} trong mạng nền, dẫn đến sự thay đổi phát xạ Eu^{3+} . Và sự thay đổi này có thể được ước tính bằng lý thuyết Judd-Ofelt (JO) áp dụng cho phát xạ Eu^{3+} . Được biết, các ion Eu^{3+} thường được sử dụng như công cụ mạnh để khảo sát môi trường cục bộ xung quanh các vị trí Eu^{3+} thông qua một

số thông số như tỉ số cường độ phát quang (R) và thông số cường độ $\Omega_{\lambda=2,4,6}$ [19-22]. Giá trị của R được tính từ tỷ số cường độ của các chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ và ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Bởi vì chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (chuyển dời lưỡng cực điện) rất nhạy cảm với sự thay đổi môi trường xung quanh vị trí Eu^{3+} và quá trình chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (chuyển dời lưỡng cực từ) ít bị ảnh hưởng bởi môi trường, do đó giá trị của tỷ lệ R có thể phản ánh sự thay đổi của môi trường cục bộ xung



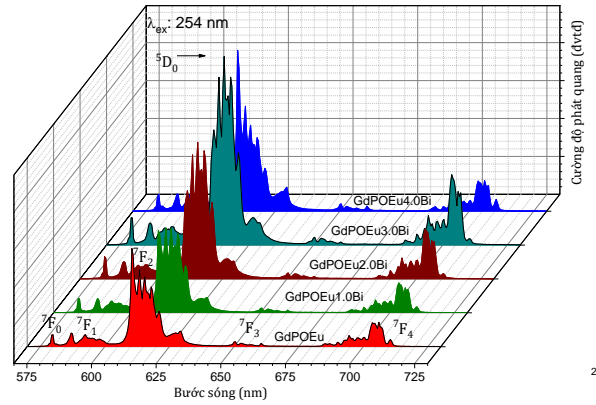
Hình 5. Phổ PLE của các mẫu GdPOEu và GdPOEu3.0Bi thu tại bước sóng phát quang 616 nm.

Từ cường độ phát quang của các chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) trên Hình 6, thông số cường độ $\Omega_{\lambda=2,4,6}$ có thể xác định cho tất cả các mẫu có nồng độ Bi^{3+} khác nhau. Nhìn chung, các thông số $\Omega_{\lambda=2,4,6}$ có thể tính từ phổ hấp thụ [23], phổ kích thích [24, 25] hoặc phổ phát xạ [22, 26]

$$\frac{\int I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6})d\nu}{\int I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)d\nu} \approx \frac{A_{ed}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6})}{A_{md}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)} = \left[\frac{e^2}{S_{md}} \right] \left[\frac{\nu_J}{\nu_1} \right]^3 \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \right] \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \|U^{(\lambda)}\|^2 \quad (1)$$

trong đó $\int I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)d\nu$ và $\int I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6})d\nu$ lần lượt là cường độ tích phân của các chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ và ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$; A_{ed} là xác suất chuyển dời của quá trình chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$ và A_{md} là xác suất chuyển dời của quá trình chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$; ν là số sóng và n là chiết suất; S_{md} là lực vạch của quá trình chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ và giá trị của nó không phụ thuộc

quanh vị trí của Eu^{3+} . Kết quả tỷ lệ R ở các nồng độ ion Bi^{3+} khác nhau được trình bày trong Bảng 1, cho thấy R tăng lên khi nồng độ Bi^{3+} tăng từ 1.0 lên 3.0 mol% và sau đó giảm ở nồng độ cao hơn của Bi^{3+} . Điều này có nghĩa là các vị trí ion Eu^{3+} trong mạng nền Gd_3PO_7 có tính đối xứng thấp hơn và độ phát xạ đỏ của các ion Eu^{3+} có cường độ tốt ứng với nồng độ ion Bi^{3+} là 3.0 mol%.



Hình 6. Phổ PL của hệ mẫu $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ với các nồng độ khác nhau của Bi^{3+} .

của các vật liệu phát quang kích hoạt ion RE^{3+} . Trong nghiên cứu này, phổ phát xạ của Eu^{3+} trên Hình 6 được sử dụng để tính toán các tham số $\Omega_{\lambda=2,4}$ thông qua cường độ phát quang của các chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) theo phương trình sau đây [27, 28]:

vào vật liệu nền; $\|U^{(\lambda)}\|^2$ ($\lambda = 2, 4, 6$) là các phần tử ma trận bình phương rút gọn và giá trị của chúng có thể được tìm thấy là 0,0032, 0,0023 và 0,0003 tương ứng với các chuyển dời ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$ [23]. Với kết quả phổ phát quang của Eu^{3+} trên Hình 6, giá trị của các thông số cường độ $\Omega_{\lambda=2,4}$ ở các nồng độ Bi^{3+} khác nhau đã được tính toán và liệt kê trong Bảng 1.

Bảng 1. Tỷ số cường độ R và thông số cường độ $\Omega_{\lambda=2,4}$ ($\times 10^{20}$ cm²) của Eu^{3+} trong vật liệu Gd_3PO_7 và trong một số vật liệu chứa photphat.

Vật liệu	R	Ω_2	Ω_4	Tltk.
GdPOEu	6.71	10.66	6.46	This work
GdPOEu1.0Bi	7.10	11.20	6.80	This work
GdPOEu2.0Bi	7.29	11.60	7.50	This work
GdPOEu3.0Bi	7.61	12.10	8.3	This work
GdPOEu4.0Bi	7.16	11.4	5.95	This work
$\text{Li}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$	-	0.64	1.99	[29]
$\text{SrBPO}_5: \text{Eu}^{3+}$	2.03	5.50	1.22	[30]
$\text{Ca}_8\text{ZnLa}(\text{PO}_4)_7: \text{Eu}^{3+}$		6.93	0.22	[31]
$\text{LiGd}_5\text{P}_2\text{O}_{13}: \text{Eu}^{3+}$		8.79	6.54	[32]
$\text{LiY}_5\text{P}_2\text{O}_{13}: \text{Eu}^{3+}$		5.40	2.83	[33]

Thông số cường độ Ω_6 không được xác định do giới hạn trong phép đo mà đỉnh phát quang ứng với chuyển dời $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ không thu được. Các thông số $\Omega_{\lambda=2,4}$ của các vật liệu phát quang trên nền photphat khác cũng được liệt kê trong Bảng 1 để so sánh. Nó cho thấy sự thay đổi lớn về giá trị R và Ω_2 giữa các mẫu có và không có Bi^{3+} , đồng thời các giá trị này thay đổi theo sự thay đổi nồng độ Bi^{3+} và đạt giá trị lớn nhất ở nồng độ Bi^{3+} là 3.0 mol%. Kết quả này cho thấy sự tồn tại của ion Bi^{3+} làm tăng cường độ phát xạ của Eu^{3+} . Như đã biết, các thông số R và Ω_2 đặc trưng cho tính bất đối xứng tại các vị trí Eu^{3+} trong mạng nền, do đó kết quả R và Ω_2 của các mẫu có chứa ion Bi^{3+} có giá trị lớn hơn mẫu không chứa Bi cho thấy sự có mặt của Bi^{3+} đã làm tăng tính bất đối xứng tại các vị trí Eu^{3+} trong mạng nền Gd_3PO_7 . Bên cạnh đó, các giá trị R và Ω_2 của vật liệu Gd_3PO_7 trong nghiên cứu này lớn hơn so với các vật liệu phát quang trên nền photphat khác được liệt kê trong Bảng 1

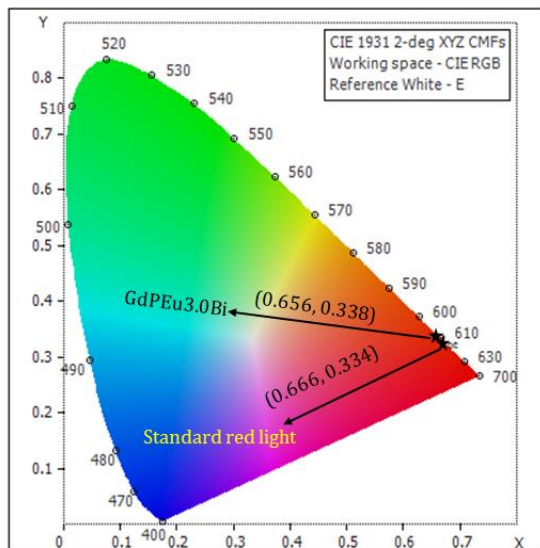
cũng chỉ ra rằng sự bất đối xứng lớn hơn tại các vị trí Eu^{3+} trong Gd_3PO_7 so với các vật liệu phát quang chứa photphat khác.

3.3. Tọa độ màu CIE và nhiệt độ màu tương đối CCT của hệ vật liệu $\text{Gd}_3\text{PO}_7: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$

Bên cạnh phân tích cường độ phát quang và thông số cường độ bằng lý thuyết Judd-Ofelt, tọa độ màu CIE và nhiệt độ màu tương quan (CCT) cũng được sử dụng để khảo sát và mô tả mức phát xạ tổng thể của tất cả các mẫu đã chuẩn bị và kết quả được trình bày trong Bảng 2 và Hình 7. Kết quả cho thấy giá trị CIE (x, y) của mẫu với 3 mol% Bi^{3+} có phát xạ màu đỏ tốt và giá trị CCT của nó cũng lớn hơn so với các mẫu khác. So sánh với tọa độ CIE (0,654, 0,345) của $\text{Gd}_3\text{PO}_7: \text{Eu}^{3+}$ trong tài liệu tham khảo [13], mẫu của chúng tôi (GdPOEu3.0Bi) với sự tồn tại của ion Bi^{3+} đạt đến CIE màu đỏ đậm tốt (0,656, 0,338) và nó gần với ánh sáng đỏ tiêu chuẩn (0,666, 0,334).

Bảng 2. Tọa độ màu CIE (x, y) và nhiệt độ màu tương đối CCT trong hệ mẫu $\text{Gd}_3\text{PO}_7: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$.

Mẫu	CIE (x, y)	CCT (K)
GdPOEu	(0.652, 0.342)	2481
GdPOEu1.0Bi	(0.653, 0.340)	2547
GdPOEu2.0Bi	(0.655, 0.339)	2602
GdPOEu3.0Bi	(0.656, 0.338)	2644
GdPOEu4.0Bi	(0.650, 0.343)	2431



Hình 7. Tọa độ màu CIE của mẫu GdPOEu_{3.0}Bi.

4. Kết luận

Vật liệu phát quang Gd₃PO₇:Eu³⁺,Bi³⁺ được tổng hợp thành công bằng phương pháp trạng thái rắn và tất cả các mẫu có nồng độ Bi³⁺ khác nhau đều đạt đến trạng thái một pha có cấu trúc đơn tà. Phát xạ phát quang của ion Eu³⁺ trong Gd₃PO₇ được tăng cường khi có mặt ion Bi³⁺ và đạt được phát xạ mạnh ở nồng độ Bi³⁺ 3 mol%. Kết quả tỷ lệ R và tham số cường độ Ω₂ tính toán theo lý thuyết Judd-Ofelt cho thấy sự gia tăng tính bất đối xứng tại các vị trí Eu³⁺ trong mạng nền Gd₃PO₇ trong mẫu chứa ion Bi³⁺. Mẫu GPE3Bi có tọa độ màu CIE màu đỏ đậm tốt (0,656, 0,338) gần với ánh sáng màu đỏ tiêu chuẩn.

Tài liệu tham khảo

- [1] D. Geng, G. Li, M. Shang, C. Peng, Y. Zhang, Z. Cheng, J. Lin. (2012). "Nanocrystalline CaYAlO₄:Tb³⁺/Eu³⁺ as promising phosphors for full-color field emission displays". *Dalton Trans*, 41, 3078-3086.
- [2] C. H. Huang, T. M. Chen. (2011). "A Novel Single-Composition Trichromatic White-Light Ca₃Y(GaO)₃(BO₃)₄:Ce³⁺,Mn²⁺,Tb³⁺ Phosphor for UV-Light Emitting Diodes". *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 2349-2355.
- [3] Y. Jin, J. Zhang, W. Qin. (2013). "Photoluminescence properties of red phosphor Gd₃PO₇:Eu³⁺ for UV-pumped light-emitting diodes". *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 263-266.
- [4] Y. Yang, Y. Shi, J. Duan, K. Lu, G. Cheng, Y. Zhao, Z. Huang, P. Li, N. Wei, X. Zhu, J. Qi, T. Lu. (2021). "Photoluminescence enhancement of Gd₂Zr₂O₇:Eu³⁺ red phosphor sensitized by co-doped Al³⁺ ions". *Ceramics International*, 47, 13071-13077.
- [5] X. Li, Z. Zhang, Z. Chen, Y. Wang, X. Huang, Q. Yu, X. Lu. (2009). "Photoluminescence of BaGdB₉O₁₆:Eu³⁺ co-doped Al³⁺ or Sc³⁺ under UV-VUV excitation". *Journal of Rare Earths*, 27, 38-42.
- [6] S. Yan, J. Zhang, X. Zhang, S. Lu, X. Ren, Z. Nie, X. Wang. (2007). "Enhanced Red Emission in CaMoO₄:Bi³⁺,Eu³⁺". *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 13256-13260.
- [7] W. Song, X. Chen, L. Teng, Z. Zheng, J. Wen, F. Hu, R. Wei, L. Chen, H. Guo. (2018). "Energy transfer and color-tunable emission in Ba₂Y₂Si₄O₁₃:Bi³⁺,Eu³⁺ phosphors". *Journal of the American Ceramic Society*, 102, 1822-1831.
- [8] Q. Li, S. Zhang, W. Lin, W. Li, Y. Li, Z. Mu, F. Wu. (2020). "A warm white emission of Bi³⁺-Eu³⁺ and Bi³⁺-Sm³⁺ codoping Lu₂Ge₂O₇ phosphors by energy transfer of Bi³⁺-sensitized Eu³⁺/Sm³⁺". *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 228, 117755.
- [9] H. Wang, X. Chen, L. Teng, D. Xu, W. Chen, R. Wei, F. Hu, X. Sun, H. Guo. (2019). "Adjustable emission and energy transfer process in BaGd₂O₄:Bi³⁺,Eu³⁺ phosphors". *Journal of Luminescence*, 206, 185-191.
- [10] E. Nakazawa, F. Shiga. (1977). "Vacuum ultraviolet luminescence-excitation spectra of RPO₄:Eu³⁺ (R = Y, La, Gd and Lu)". *Journal of Luminescence*, 15, 255-259.
- [11] Z. Xiao-Qing, H. Guang-Yan, Y. Hong-Peng, W. Xue-Yan, K. Chang-Hong, P. Chong-Hong, Y. Byung-Yong, B. Hyun-Sook, P. Cheal-Hee, K. Il-Eok. (2001). "Luminescent Properties of Gd₃PO₇:Eu in UV/VUV Region". *Chinese Physics Letters*, 18, 690.
- [12] A. Rosas Camacho, F.d.J. Carrillo Romo, A. García Murillo, J. Oliva, C.R. García. (2018). "Sol-gel synthesis and up-conversion luminescence of GdPO₄-Gd₃PO₇:Yb³⁺, Ln³⁺ (Ln = Er, Ho, Tm) phosphor". *Materials Letters*, 226, 34-37.
- [13] Y. Jin, W. Qin, J. Zhang, X. Zhang, Y. Wang, C. Cao. (2008). "Synthesis of Gd₃PO₇:Eu³⁺ nanospheres via a facile combustion method and optical properties". *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 724-729.
- [14] L. Zhao, Z. Cao, X. Wei, M. Yin, Y. Chen. (2017). "Luminescence properties of Eu³⁺ doped YBO₃ for temperature sensing". *Journal of Rare Earths*, 35, 356-360.
- [15] B. R. Judd. (1962). "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions". *Physical Review*, 127, 750-761.
- [16] G. S. Ofelt. (1962). "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions". *Journal of Chemical Physics*, 37, 511-520.

- [17] B. M. Walsh. (2006). "Judd-Ofelt theory: Principles and practices". *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing* (403–433). Printed in the Netherlands: Springer.
- [18] K. Y. Jung, J. H. Han, D. S. Kim, B. K. Choi, W. J. Kang. (2018). "Aerosol Synthesis of $Gd_2O_3:Eu/Bi$ Nanophosphor for Preparation of Photofunctional Pearl Pigment as Security Material". *Journal of the Korean Ceramic Society*, 55, 461-472.
- [19] P. Manasa, C.K. Jayasankar. (2016). "Luminescence and phonon side band analysis of Eu^{3+} -doped lead fluorosilicate glasses". *Optical Materials*, 62, 139–145.
- [20] S. Arunkumar, K. Venkata Krishnaiah, K. Marimuthu. (2013). "Structural and luminescence behavior of lead fluoroborate glasses containing Eu^{3+} ions". *Physica B: Condensed Matter*, 416, 88-100.
- [21] N. T. Q. Lien, N. N. Trac, P. V. Do, H. V. Tuyen. (2022). "Judd-Ofelt analysis of Eu^{3+} and adjustable emission in Eu^{3+}/Eu^{2+} co-doped sodium aluminosilicate glasses". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 164, 110637.
- [22] N. T. Q. Lien, H. V. Tuyen, M. Nogami. (2024). "Effects of Na/Al ratio on phonon sideband spectra and luminescent characteristics of Eu^{3+} doped sodium aluminosilicate glasses". *Materials Chemistry and Physics*, 312, 128669.
- [23] P. Babu, C.K. Jayasankar. (2000). "Optical spectroscopy of Eu^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses". *Physica B: Condensed Matter*, 279, 262-281.
- [24] A. Ciric, L. Marciniak, M.D. Dramicanin. (2022). "Self-referenced method for the Judd-Ofelt parametrisation of the Eu^{3+} excitation spectrum". *Scientific Reports*, 12, 563.
- [25] W. Luo, J. Liao, R. Li, X. Chen. (2010). "Determination of Judd-Ofelt intensity parameters from the excitation spectra for rare-earth doped luminescent materials". *Phys Chem Chem Phys*, 12, 3276-3282.
- [26] E.M. Bouabdalli, M.E. Jouad, N. Gaumer, S. Touhtouh, A. Hajjaji. (2023). "Structural, optical behavior and Judd-Ofelt analysis of europium-doped silicophosphate glasses for red-emitting device applications". *Journal of Luminescence*, 256, 119640.
- [27] P. Manasa, C.K. Jayasankar. (2016). "Luminescence and phonon side band analysis of Eu^{3+} -doped lead fluorosilicate glasses". *Optical Materials*, 62, 139-145.
- [28] D. Van Phan, V. X. Quang, H. Van Tuyen, T. Ngoc, V. P. Tuyen, L.D. Thanh, N. X. Ca, N. T. Hien. (2019). "Structure, optical properties and energy transfer in potassium-alumino-borotellurite glasses doped with Eu^{3+} ions". *Journal of Luminescence*, 216, 116748.
- [29] B. Verma, R.N. Baghel, D.P. Bisen, N. Brahme, V. Jena. (2021). "Judd-Ofelt analysis and luminescent characterization of Eu^{3+} activated $Li_2Zr(PO_4)_2$ phosphor". *Optical Materials*, 118, 111196.
- [30] M. Kumar, T.K. Seshagiri, S.V. Godbole. (2013). "Fluorescence lifetime and Judd-Ofelt parameters of Eu^{3+} doped $SrBPO_5$ ". *Physica B: Condensed Matter*, 410, 141-146.
- [31] L. Li, X. Tang, Y. Zheng, Z. Wu, W. Chang, S. Jiang, G. Xiang, X. Zhou. (2018). "A novel dazzling Eu^{3+} -doped whitlockite-type phosphate red-emitting phosphor for white light-emitting diodes" *Journal of the American Ceramic Society*, 101, 4095-4107.
- [32] X. Zhang, L. Zhou, Q. Pang, M. Gong. (2015). "Synthesis, photoluminescence and Judd-Ofelt analysis of red $LiGd_5P_2O_{13}:Eu^{3+}$ phosphors for white LEDs". *RSC Advances*, 5, 54622-54628.
- [33] J. Qiao, L. Wang, Y. Liu, P. Huang, Q. Shi, Y. Tian, C.e. Cui. (2016). "Preparation, photoluminescence and thermally stable luminescence of high brightness red $LiY_3P_2O_{13}:Eu^{3+}$ phosphor for white LEDs". *Journal of Alloys and Compounds*, 686, 601-607.