

Cơ chế khử $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ của $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ trong môi trường không khí và trong khí H_2

Mechanism for reduction of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ in air atmosphere and H_2 gas environment

Hồ Văn Tuyền^{a,b*}, Nguyễn Thị Quỳnh Liên^c, Nguyễn Hạ Vi^{a,b}
Ho Van Tuyen^{a,b*}, Nguyen Thi Quynh Lien^c, Nguyen Ha Vi^{a,b}

^a*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^a*Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam*

^b*Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^b*Faculty of Environment and Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam*

^c*Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Văn Lang, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam*

^c*Faculty of Fundamental Sciences, Van Lang University, Ho Chi Minh City, Vietnam*

(Ngày nhận bài: 28/08/2024, ngày phản biện xong: 02/10/2024, ngày chấp nhận đăng: 14/10/2024)

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, vật liệu $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:1.0 \text{ mol}\% \text{Eu}^{3+}$ (SMSO-1.0Eu) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở 1250°C . Vật liệu sau khi chế tạo được ủ trong môi trường $100\% \text{H}_2$ để đánh giá quá trình khử từ trạng thái Eu^{3+} về Eu^{2+} . Cấu trúc vật liệu được khảo sát bằng nhiễu xạ tia X, kết quả chỉ ra vật liệu thu được đơn pha với cấu trúc tetragonal. Phân tích phổ phát quang dưới kích thích 350 nm và 393 nm cho thấy mẫu sau khi chế tạo trong môi trường không khí có một phần Eu^{3+} được khử về Eu^{2+} . Đối với mẫu ủ nhiệt trong môi trường $100\% \text{H}_2$ thì phần lớn Eu^{3+} khử về Eu^{2+} , tỉ lệ cường độ phát xạ Eu^{2+} tăng lên 87% khi mẫu ủ trong môi trường $100\% \text{H}_2$ ở 700°C trong 2 giờ. Cơ chế quá trình khử từ trạng thái $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ trong mẫu $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ chế tạo trong môi trường không khí liên quan đến quá trình hình thành các vacancy do sự mất cân bằng điện tích. Đối với mẫu ủ nhiệt trong môi trường khí hydro thì quá trình khử $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ liên quan đến sự giải phóng điện tử từ tương tác giữa O^{2-} sẵn có trong nền với phân tử khí H_2 .

Từ khóa: Vật liệu phát quang; $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$; europium; quá trình khử.

Abstract

In this work, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:1.0 \text{ mol}\% \text{Eu}^{3+}$ (SMSO-1.0Eu) materials have been fabricated by solid-state reaction method at 1250°C . Then the prepared samples were annealed in the $100\% \text{H}_2$ gas atmosphere to estimate the reduction process from Eu^{3+} to Eu^{2+} states. The structure of the prepared SMSO-1.0Eu sample is carried out by X-ray diffraction, which indicates that the prepared samples reach the single phase of the tetragonal structure. Analysis of photoluminescence spectra using the excitation wavelengths of 350 nm and 393 nm suggests a part of Eu^{3+} reducing to Eu^{2+} state in the prepared sample in air. For the samples annealing in $100\% \text{H}_2$, almost Eu^{3+} was reduced to Eu^{2+} , and the Eu^{2+} emission ratio increased by 87% as the sample annealed in $100\% \text{H}_2$ at 700°C for 2.0 hrs. Mechanism of reduction process $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ sample synthesized in an air atmosphere relates to the formation of vacancy defects due to the non-equivalence charge. For the samples annealed in a hydrogen atmosphere, the reduction mechanism of Eu^{3+} relates to the released electrons from the reaction between the O^{2-} oxide substrate and H_2 molecules.

Keywords: Luminescent materials; $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$; europium; reduction process.

*Tác giả liên hệ: Hồ Văn Tuyền

Email: hovantuyen@gmail.com

1. Giới thiệu

Các ion đất hiếm (RE) pha tạp vào hợp chất oxide thường phát ra bức xạ của trạng thái RE hóa trị ba và quang phổ của chúng thường đặc trưng bởi các vạch hẹp do các chuyển dời $f-f$ thuộc cấu hình $4f^n$ của các ion RE hóa trị ba. Giữa các ion đất hiếm, Eu^{3+} là tâm phát quang đáng chú ý do chúng bức xạ mạnh trong vùng bước sóng từ cam tới đỏ, phù hợp với các ứng dụng trong khuếch đại quang, vật liệu phát quang và laser [1-4]. Điều thú vị là europium là một trong những nguyên tố có thể tồn tại trạng thái hóa trị hai và phát ra bức xạ dải rộng đặc trưng cho chuyển dời $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ [5-7]. Việc ion này tồn tại ở trạng thái hóa trị hai hay hóa trị ba thì phụ thuộc rất lớn vào mạng nền và điều kiện chế tạo vật liệu. Do đó, để có thể đạt được phát xạ tốt thì trạng thái hóa trị của các ion đất hiếm europium và samarium cần phải được kiểm soát trong quá trình chế tạo.

Vật liệu phát quang $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ pha tạp ion đất hiếm đã và đang thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu bởi chúng có các ưu điểm đáng kể trong tính ổn định lý hóa [8-10]. Đặc biệt các chuyển dời $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ của ion Eu^{2+} trong vật liệu $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ đã được nghiên cứu cho các ứng dụng trong công nghệ LED, lân quang và vật liệu trong nha khoa [8]. Các chuyển dời $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ là các chuyển dời lưỡng cực điện cho phép nên cường độ của chúng phụ thuộc mạnh vào trường tinh thể và cấu trúc mạng nền, do đó phụ thuộc rất lớn vào điều kiện chế tạo. Những phân tích trên cho thấy việc kiểm soát quá trình khử Eu^{3+} về Eu^{2+} trong quá trình chế tạo vật liệu là rất cần thiết để có thể đạt được hiệu quả cao của phát xạ. Do đó, vật liệu $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ pha tạp Eu^{3+} được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn và vật liệu sau khi chế tạo được ủ trong môi trường 100% H_2 tại các điều kiện khác nhau để đánh giá quá trình khử Eu^{3+} về Eu^{2+} .

2. Chế tạo vật liệu và các kỹ thuật phân tích

Vật liệu strontium magnesium silicate pha tạp europium được tổng hợp bằng phương pháp

phản ứng pha rắn tại nhiệt độ cao với thành phần hợp thức như sau: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:1.0 \text{ mol}\% \text{Eu}^{3+}$ (SMSO-1.0Eu). Các tiền chất ban đầu gồm các oxit MgO , SiO_2 , Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich) và muối SrCO_3 , chúng được cân theo tỉ lệ thành phần mẫu sau đó được trộn đều và nghiền mịn bằng cối mã não để tăng độ đồng đều giữa các thành phần hợp chất. Tiếp theo, hỗn hợp được nung ở nhiệt độ 1250°C trong 5.0 giờ với tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Sau đó, mẫu được hạ nhiệt tự do đến nhiệt độ phòng để thu được mẫu bột màu trắng, tiếp tục nghiền mịn mẫu thu được bằng cối mã não trước khi thực hiện các phép đo phân tích cấu trúc và tính chất quang.

Để khảo sát quá trình khử $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ trong vật liệu $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, mẫu SMSO-1.0Eu sau khi chế tạo được nung trong môi trường khí khử 100% H_2 với các thời gian và nhiệt độ khác nhau, kí hiệu tương ứng cho các mẫu lần lượt là:

- + As-prepared: SMSO-1.0Eu sau khi chế tạo,
- + H_2 -400°C-1h: SMSO-1.0Eu sau khi chế tạo được nung trong môi trường 100% H_2 tại nhiệt độ 400°C trong 1 giờ,
- + H_2 -700°C-2h: SMSO-1.0Eu sau khi chế tạo được nung trong môi trường 100% H_2 tại nhiệt độ 700°C trong 2 giờ.

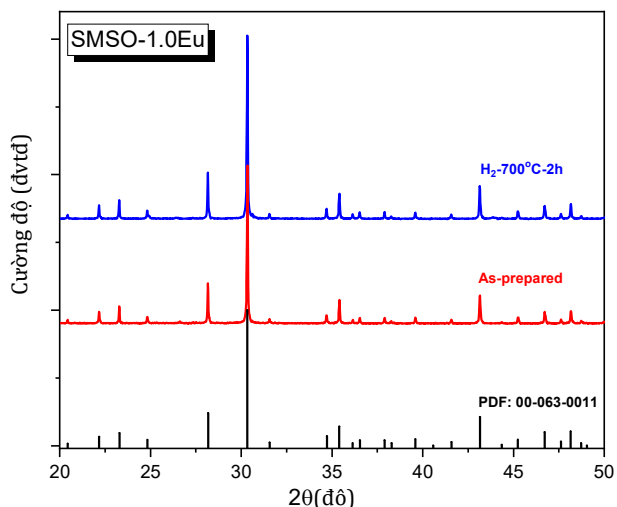
Cấu trúc tinh thể và hình thái bề mặt mẫu sau khi chế tạo được khảo sát bằng nhiễu xạ tia X (XRD) (Bruker, Germany) và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) Jeol 6490-(JED 2300; Japan). Phổ kích thích phát quang và phổ phát quang được đo bằng máy quang phổ FL3-22 (Horiba Jobin-Yvon).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả nhiễu xạ tia X và hình thái bề mặt của mẫu

Hình 1 trình bày kết quả nhiễu xạ tia X của mẫu SMSO-1.0Eu sau khi chế tạo (As-prepared) và nung trong môi trường 100% H_2 tại nhiệt độ 700°C trong 2 giờ (H_2 -700°C-2h). Kết quả XRD cho thấy không có sự khác biệt giữa hai mẫu

As-prepared và H₂-700°C-2h, tất cả đều có các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS card No. 00-063-0011, cho thấy vật liệu hoàn toàn đơn pha với cấu trúc tetragonal. Kết quả này cho thấy các điều kiện chế tạo đã sử dụng là phù hợp để thu được vật liệu đơn pha như mong muốn và



Hình 1. Kết quả nhiễu xạ tia X của mẫu SMSO-1.0Eu sau khi chế tạo (As-prepared) và khi được nung ở 700°C-2 giờ trong môi trường khí H₂ (H₂-700°C-2 h).

quá trình ủ trong môi trường 100% H₂ không làm thay đổi cấu trúc của vật liệu. Hình thái bề mặt mẫu sau khi chế tạo được khảo sát bằng ảnh SEM như được trình bày trên Hình 2. Kết quả cho thấy bề mặt mẫu có các hạt không đồng nhất, kết dính tạo thành các đám có kích thước lớn.

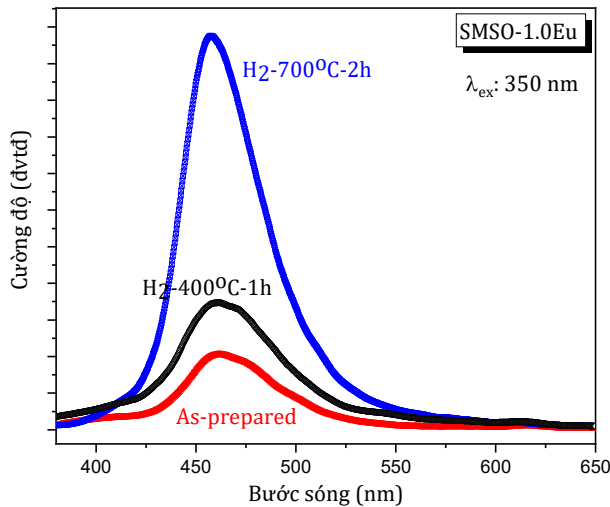


Hình 2. Ảnh SEM của mẫu SMSO-1.0Eu sau khi chế tạo (As-prepared).

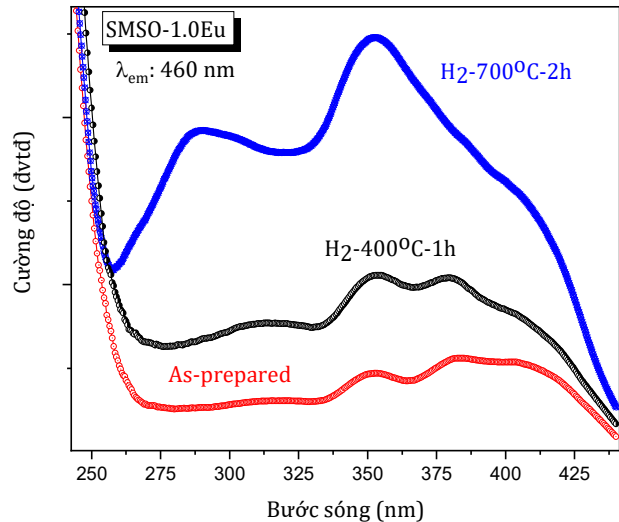
3.2. Quá trình khử $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ trong $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

Ta biết rằng, khi chế tạo vật liệu phát quang pha tạp europium ở trong môi trường không khí thì hầu như chỉ thu được trạng thái hóa trị ba Eu^{3+} . Trong một số điều kiện như nung trong môi trường khí khử, chiếu xạ tia X... thì Eu^{3+} có thể được khử về trạng thái hóa trị hai Eu^{2+} . Trong phần này, các kết quả phân tích để đánh giá quá trình khử Eu^{3+} về Eu^{2+} trong mạng nền $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ được khảo sát và thảo luận. Hình 3 thể hiện kết quả phổ phát quang dưới kích thích 350 nm của các mẫu sau khi chế tạo và sau khi nung trong môi trường 100% H₂. Phổ phát quang (PL: Photoluminescence) của tất cả các mẫu đều có dạng dải rộng đặc trưng cho chuyển dời $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ của ion Eu^{2+} trong mạng nền $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Và các mẫu được nung trong môi

trường H₂ có cường độ mạnh và mẫu H₂-700°C-2h có cường độ phát xạ Eu^{2+} tốt hơn các mẫu khác, điều này là do Eu^{3+} khử tốt về Eu^{2+} trong môi trường khí khử H₂. Bên cạnh đó, như có thể thấy trên Hình 3, ngay cả mẫu As-prepared không xử lý trong môi trường H₂ vẫn thu được phát xạ dải rộng đặc trưng của ion Eu^{2+} , điều này cho thấy một phần Eu^{3+} được khử về Eu^{2+} ngay cả khi chế tạo trong môi trường không khí. Kết quả này phù hợp với một số quan sát trước đây đã chỉ ra trong một số vật liệu như BaMgSiO_4 , $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, và $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [11-13], Eu^{3+} cũng có thể được khử về Eu^{2+} khi chế tạo trong môi trường không khí. Cũng theo các nghiên cứu này, quá trình khử Eu^{3+} về Eu^{2+} liên quan đến quá trình truyền điện tích giữa các vacancy V''_{Ba} (V''_{Ca} , V''_{Sr}) và Eu^{3+} . Cơ chế cụ thể của quá trình này sẽ được trình bày trong phần tiếp theo.



Hình 3. Phổ PL dưới kích thích 350 nm của mẫu SMSO-1.0Eu sau khi chế tạo (As-prepared) và khi được nung trong môi trường khí H₂ ở 400°C-1 giờ (H₂-400°C-1h) và ở 700°C-2 giờ (H₂-700°C-2h).



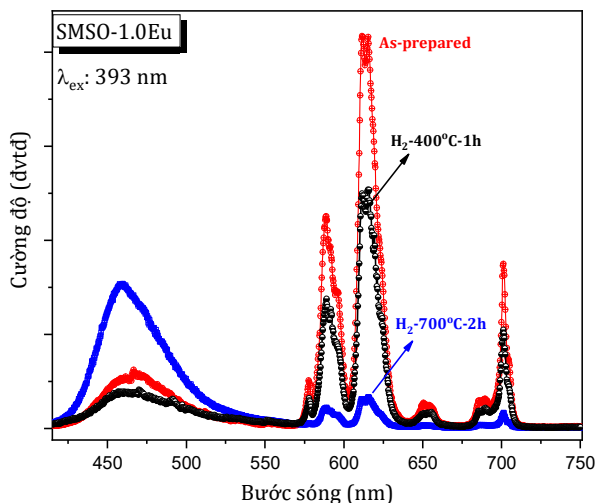
Hình 4. Phổ PLE thu tại bức xạ 460 nm mẫu SMSO-1.0Eu sau khi chế tạo (As-prepared) và khi được nung trong môi trường khí H₂ ở 400°C-1 giờ (H₂-400°C-1h) và ở 700°C-2 giờ (H₂-700°C-2h).

Phổ kích thích phát quang (PLE: Photoluminescence Excitation) thu tại bức xạ phát quang 460 nm của các mẫu sau khi chế tạo và sau khi nung trong môi trường 100% H₂ được trình bày trên Hình 4. Phổ PLE của các mẫu đều có dạng dải rộng cực đại ở 350 nm tương ứng cho chuyển dời kích thích $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ của ion Eu²⁺ trong mạng nền Sr₂MgSi₂O₇. Từ các phổ PLE này, năm đỉnh kích thích có thể được xác định tại các bước sóng 288, 306, 350, 380, và 410 nm do quá trình tách mức của trường tinh thể đối với mức năng lượng 5d của ion Eu²⁺ [14, 15]. Cường độ phổ PLE cũng cho thấy mẫu H₂-700°C-2h có cường độ tốt hơn các mẫu còn lại. Ở đây, các mẫu không nung thêm ở nhiệt độ cao hơn là bởi vì đang sử dụng môi trường 100% H₂ nên sẽ nguy hiểm trong quá trình xử lý ở nhiệt độ cao.

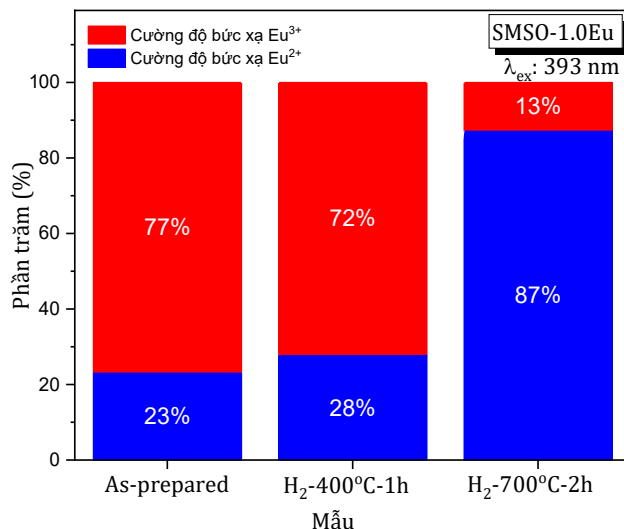
Để có thêm thông tin đánh giá quá trình khử Eu³⁺ về Eu²⁺ trong vật liệu Sr₂MgSi₂O₇, phổ phát quang của các mẫu được đo dưới bức xạ kích thích 393 nm và kết quả được trình bày trên Hình 5. Bức xạ kích thích 393 nm được sử dụng trong trường hợp này là bởi vì đây là bức xạ kích thích

lọc lựa tối ưu kích thích cho Eu³⁺. Bên cạnh đó, bức xạ này cũng thuộc vùng kích thích mạnh cho Eu²⁺ như kết quả phổ PLE trên Hình 4, do đó nó sẽ kích thích tốt đồng thời cho hai trạng thái Eu^{3+/2+} trong vật liệu Sr₂MgSi₂O₇. Kết quả phổ PL trên Hình 5 cho thấy các mẫu phát ra đồng thời bức xạ dải rộng trong vùng 410-550 nm của Eu²⁺ và các bức xạ vạch hẹp ở vùng bước sóng 550-750 nm của Eu³⁺. Sự thay đổi của cường độ phát quang Eu²⁺ và Eu³⁺ theo tỉ lệ phần trăm được trình bày trên Hình 6. Nó cho thấy sự gia tăng cường độ bức xạ Eu²⁺ rất mạnh từ 23% lên 87% khi vật liệu nung trong môi trường khí khử H₂ ở 700°C trong 2 giờ.

Các kết quả phân tích ở trên đã cho thấy: (i) Quá trình khử Eu³⁺ về Eu²⁺ trong vật liệu Sr₂MgSi₂O₇ diễn ra ngay cả khi không nung trong môi trường khí khử, (ii) khi mẫu được nung trong môi trường khí khử 100% H₂ thì quá trình khử Eu³⁺ về Eu²⁺ trong vật liệu Sr₂MgSi₂O₇ diễn ra với tỉ lệ cao. Cơ chế cho quá trình khử ứng với hai trường hợp này sẽ được trình bày ở phần tiếp theo.



Hình 5. Phổ PL dưới kích thích 393 nm của mẫu SMSO-1.0Eu sau khi chế tạo (As-prepared) và khi được nung trong môi trường khí H₂ ở 400°C-1 giờ (H₂-400°C-1h) và ở 700°C-2 giờ (H₂-700°C-2h).



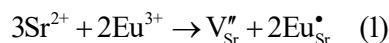
Hình 6. Tỷ lệ phần trăm của cường độ phát xạ Eu³⁺ và Eu²⁺ của mẫu SMSO-1.0Eu sau khi chế tạo (As-prepared) và khi được nung trong môi trường khí H₂ ở 400°C-1 giờ (H₂-400°C-1h) và ở 700°C-2 giờ (H₂-700°C-2h) dưới kích thích 393 nm.

3.3. Cơ chế của quá trình khử Eu³⁺ → Eu²⁺ trong Sr₂MgSi₂O₇

Trong phần này, cơ chế của quá trình khử Eu³⁺ về Eu²⁺ trong mạng nền Sr₂MgSi₂O₇ được trình bày chi tiết. Theo các nghiên cứu trước đây, [13, 16-18], europium khi thay vào các mạng nền chứa các ion kiềm thổ sẽ thay thế vào vị trí của chúng, chẳng hạn như Ba²⁺, Ca²⁺, hoặc Sr²⁺, và sẽ tạo ra các vacancy trong mạng nền khi vật liệu được chế tạo trong môi trường không khí. Chính các vacancy kiềm thổ này sẽ là các nguồn cung cấp electron cho quá trình khử Eu³⁺ về Eu²⁺. Trong trường hợp vật liệu được nung trong môi trường khí khử, sự hiện diện của các oxy xen kẽ trong mạng nền là cần thiết cho quá trình khử của Eu³⁺ [19, 20]. Quá trình cụ thể tương ứng cho hai trường hợp này trong vật liệu Sr₂MgSi₂O₇ sẽ được trình bày ngay sau đây:

Đối với vật liệu trong môi trường không khí (mẫu As-prepared), quá trình khử Eu³⁺ về Eu²⁺ diễn ra như sau: Đầu tiên là do đặc trưng cấu trúc của Sr₂MgSi₂O₇ có thể tồn tại ba vị trí mà ion Eu³⁺ có thể thay thế khi pha tạp vào mạng nền, đó là Sr²⁺, Mg²⁺, và Si⁴⁺. Tuy nhiên, do sự khác biệt

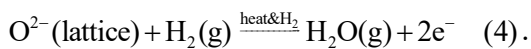
trong bán kính ion của Mg²⁺ (72 pm) và Si⁴⁺ (26 pm) so với Eu³⁺ (109 pm) mà Eu³⁺ không thể thay thế vào vị trí của hai cation này. Bán kính ion của cation còn lại là Sr²⁺ (126 pm) rất gần với bán kính của Eu³⁺ [21]. Do đó, khi ion Eu³⁺ được pha tạp vào mạng nền Sr₂MgSi₂O₇ nó sẽ chiếm lấy vị trí của Sr²⁺ và gây nên sự không cân bằng điện tích. Vậy nên sẽ có hai ion Eu³⁺ thay thế cho ba ion Sr²⁺ để đảm bảo cân bằng điện tích, điều này sinh ra một vacancy strontium V_{Sr}^{''} với điện tích âm và đồng thời sinh ra hai sai hỏng Eu_{Sr}[•] (biểu thức 1) mang điện tích dương tại vị trí của strontium. Các vacancy V_{Sr}^{''} đóng vai trò là các donor và cung cấp electron (biểu thức 2), trong khi hai sai hỏng Eu_{Sr}[•] sẽ là các acceptor để nhận electron. Dưới quá trình kích thích nhiệt, các electron sẽ chuyển từ các V_{Sr}^{''} sang vị trí Eu³⁺ để hoàn thành quá trình khử về trạng thái Eu²⁺ (biểu thức 3):



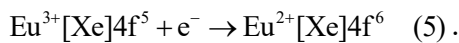
Ở đây V_{Sr}^x là các vacancy Sr trung hòa, và Eu_{Sr}^x chính là các sai hỏng trung hòa tại vị trí Sr cũng

chính là các ion Eu^{2+} . Quá trình khử Eu^{3+} về Eu^{2+} trong môi trường không khí cũng được quan sát thấy trên một số mạng nền silicate như $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, và BaMgSiO_4 [11-13, 17], và chúng đều cho thấy quá trình khử này liên quan đến sự hình thành các vacancy kiềm thổ do sự mất cân bằng điện tích khi Eu^{3+} thay thế vào vị trí các cation hóa trị hai.

Đối với các mẫu nung trong môi trường khí H_2 , một lượng lớn electron sẽ thu được từ oxide nền và phân tử H_2 như biểu diễn sau đây [22]:



Các electron giải phóng ra sẽ khuếch tán vào mạng nền và hoàn thành quá trình khử ion Eu^{3+} như phương trình mô tả sau đây:



Với lượng lớn electron tạo ra, Eu^{3+} sẽ dễ dàng khử về Eu^{2+} và do đó cường độ phát quang Eu^{2+} của các mẫu xử lý trong môi trường khí H_2 sẽ tăng lên như kết quả thu được trên Hình 5 và Hình 6.

4. Kết luận

Vật liệu $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:1.0 \text{ mol}\%\text{Eu}^{3+}$ đã chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở 1250°C , vật liệu thu được đơn pha với cấu trúc tetragonal. Phổ phát quang dưới kích thích 350 nm và 393 nm đã cho thấy mẫu sau khi chế tạo trong môi trường không khí vẫn có một phần Eu^{3+} được khử về Eu^{2+} . Khi mẫu ủ nhiệt trong môi trường 100% H_2 thì Eu^{3+} khử về Eu^{2+} rất tốt, tỉ lệ cường độ phát xạ Eu^{2+} tăng từ 23% (mẫu sau khi chế tạo) lên 87% khi mẫu ủ trong môi trường khí H_2 ở 700°C trong 2 giờ. Cơ chế khử từ Eu^{3+} về Eu^{2+} trong môi trường không khí liên quan đến quá trình hình thành các vacancy do sự mất cân bằng điện tích. Trong khi mẫu nung trong môi trường H_2 thì quá trình khử liên quan đến sự giải phóng điện tử từ phản ứng của O^{2-} sẵn có trong nền với khí H_2 .

Tài liệu tham khảo

- [1] S. Tanabe. (2002). "Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication". *Comptes Rendus Chimie* (5), 815–824.
- [2] C. Zhu, Y. Yang, X. Liang, S. Yuan, G. Chen. (2007). "Rare earth ions doped full-color luminescence glasses for white LED". *Journal of Luminescence* (126), 707-710.
- [3] A.J. Kenyon. (2002). "Recent developments in rare-earth-doped materials for optoelectronics". *Progress in Quantum Electronics* (26), 225–284.
- [4] O.M. Efimov, L.B. Glebov, S. Grantham, M. Richardson. (1999). "Ph otoionization of silicate glasses exposed to IR femtosecond pulses". *Journal of Non-Crystalline Solids* (253), 58–67.
- [5] J. Verwey, G. Dirksen, G. Blasse. (1992). "The luminescence of divalent and trivalent rare earth ions in the crystalline and glass modifications of SrB_4O_7 ". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (53), 367-375.
- [6] J.R. O.. (1991). "Doubly-valent rare-earth ions in halide crystals". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (52), 101-174.
- [7] N.T.Q. Lien, N.N. Trac, P.V. Do, H.V. Tuyen. (2022). "Judd-Ofelt analysis of Eu^{3+} and adjustable emission in $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ co-doped sodium aluminosilicate glasses". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (164), 110637.
- [8] Z. Hu, J. Xu, Y. Wang, L. Xu, Y. Yi, B. Liu, Z. Wang. (2023). "Efficient Photopolymerization of Dental Resin Composites Using the Photoluminescent Long Afterglow of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ". *ACS Omega* (8) 32396–32403.
- [9] W. Liang, W. Zhang, X. Xu, S. Zhang, X. Yao, J. Chen. (2022). "Versatile up-converted emission microcrystals assisted photocuring for dental restorations". *Optical Materials* (128), 112371.
- [10] L. Fernández-Rodríguez, R. Balda, J. Fernández, A. Durán, a.J. Pascual. (2022). "Role of Eu^{2+} and Dy^{3+} Concentration in the Persistent Luminescence of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ Glass-Ceramics". *Materials* (15), 3068.
- [11] M. Peng, Z. Pei, G. Hong, Q. Su. (2003). "The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}$ prepared in air and the luminescence of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor" *Journal of Materials Chemistry* (13) 1202-1205.
- [12] C. Zhang, J. Yang, C. Lin, C. Li, J. Lin. (2009). "Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (M=Ca, Sr, Ba) in air condition" *Journal of Solid State Chemistry* (182), 1673-1678.
- [13] W.B. Dai. (2014). "Mechanism of the reduction and energy transfer between Eu^{2+} and Eu^{3+} in Eu-doped $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ materials prepared in air". *J. Mater. Chem. C* (2), 3951-3959.

- [14] M. Czaja, M. Stasiak, Z. Mazurak. (2017). "Photoluminescence of Ce^{3+} and Eu^{2+} in low-P teresite from the Negev Desert, Israel". *Physics and Chemistry of Minerals* (44), 553-559.
- [15] S. Adachi. (2023). "Review—Photoluminescence Spectroscopy of Eu^{2+} -Activated Phosphors: From Near-UV to Deep Red Luminescence". *ECS Journal of Solid State Science and Technology* (12), 016002.
- [16] B. Liu, Y. Wang, J. Zhou, F. Zhang, Z. Wang. (2009). "The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ and the photoluminescence properties of $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ phosphor". *Journal of Applied Physics* (106), 053102.
- [17] X. Yu, X. Xu, P. Yang, Z. Yang, Z. Song, D. Zhou, Z. Yin, Q. Jiao, J. Qiu. (2012). "Photoluminescence properties and the self-reduction process of $CaAl_2Si_2O_8:Eu$ phosphor". *Materials Research Bulletin* (47), 117-120.
- [18] M. Peng, G. Hong. (2007). "Reduction from Eu^{3+} to Eu^{2+} in $BaAl_2O_4:Eu$ phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of $BaAl_2O_4:Eu$ ". *Journal of Luminescence* (127), 735-740.
- [19] H. Xie, J. Lu, Y. Guan, Y. Huang, D. Wei, H.J. Seo. (2014). "Abnormal reduction, $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$, and defect centers in Eu^{3+} -doped pollucite, $CsAlSi_2O_6$, prepared in an oxidizing atmosphere". *Inorg Chem* (53) 827-834.
- [20] M.V.d.S. Rezende, M.E.G. Valerio, R.A. Jackson. (2015). "Study of $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ reduction in $BaAl_2O_4:Eu$ prepared in different gas atmospheres". *Materials Research Bulletin* (61), 348-351.
- [21] H. Wu, Y. Hu, Y. Wang, F. Kang, Z. Mou. (2011). "Investigation on Eu^{3+} doped $Sr_2MgSi_2O_7$ red-emitting phosphors for white-light-emitting diodes". *Optics & Laser Technology* (43), 1104-1110.
- [22] P.J. Dereń, D. Stefańska, M. Ptak, P. Wiśniewski. (2021). "Method to Measure the Degree of Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} : How Anion and Cation Vacancies Influence the Degree of Reduction". *The Journal of Physical Chemistry C* (125), 24505-24514.