

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG MN PHA TẠP LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU HUỖNH QUANG ÁNH SÁNG ĐỎ $K_2SiF_6:Mn^{4+}$

EFFECT OF MN CONTENT ON STRUCTURE AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ RED PHOSPHOR

Trần Tất Đạt, Nguyễn Duy Hùng, Nguyễn Thị Khôi, Nguyễn Hữu Dũng, Phạm Thành Huy,
Dương Thanh Tùng *

Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST) - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến toàn soạn ngày 22/3/2018, đăng ngày 16/4/2018

Tóm tắt: Nghiên cứu này tập trung khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng tiền chất Mn đối với cấu trúc và tính phát quang của bột huỳnh quang ánh sáng đỏ $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ (KSF:Mn) chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Ban đầu, hàm lượng tiền chất $KMnO_4$ tăng lên, hàm lượng pha tạp Mn trong K_2SiF_6 tăng dẫn đến khả năng phát quang tốt. Tuy nhiên, tiếp tục tăng lượng $KMnO_4$, các sản phẩm phụ Mn^{3+} kết tủa có tính bền vững hơn được hình thành như $KMnF_4$ hoặc K_2MnF_5 , chúng không phải là chất phosphor hiệu quả và kết quả làm giảm sự phát quang quang phổ tổng thể (PL). Cường độ PL tối đa của vật liệu huỳnh quang KSF:Mn đạt được với tỷ lệ Mn/Si khoảng 8,5%.

Từ khóa: Vật liệu huỳnh quang, cường độ huỳnh quang PL, nồng độ pha tạp.

Abstract: This study focuses on the effect of Mn precursor content on structure and photoluminescence properties of $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ (KSF:Mn) red phosphor prepared by co-precipitation method. The increase of Mn precursor ($KMnO_4$) lead to the increase Mn doping of KSF:Mn resulting in high photoluminescence performance. However, further increase $KMnO_4$ content, Mn^{3+} stable byproducts were formed such as $KMnF_4$ or K_2MnF_5 which is not an effective phosphor resulting the reduction of overall photoluminescence (PL) performance. The maximum PL intensity of KSF:Mn red phosphor was reached with the Mn/Si ratio of about 8,5%.

Keywords: Photo-conversion phosphor, PL Intensity, doping concentration.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong vài năm gần đây, đèn LED trắng (WLED) đã được sử dụng rộng rãi trong cả dân dụng và công nghiệp để thay thế các nguồn ánh sáng truyền thống như bóng đèn huỳnh quang, đèn huỳnh quang áp suất cao, đèn huỳnh quang... Do chúng có tuổi thọ dài, hiệu suất chuyển đổi quang - điện cao giúp tiết kiệm năng lượng và thân thiện với môi

trường [1]. Thông thường, nhiệt độ màu tương quan thấp (CCT <4500 K) và chỉ số kết xuất màu cao (CRI, Ra > 70) đồng thời được yêu cầu cho các nguồn WLED tiêu chuẩn chất lượng cao. Hiện nay, hầu hết thương mại InGaN LED kết hợp với YAG phosphor là một phương pháp thuận tiện và hiệu quả để tạo ra WLED. Tuy nhiên, nó mang lại màu lạnh với nhiệt độ màu cao

(CT > 4500K) và chỉ số kết xuất màu thấp (CRI) (<70) do sự thiếu phát xạ trong vùng màu đỏ, dẫn đến giới hạn trong ứng dụng, ví dụ: chiếu sáng trong nhà [2]. Sau đó, các hướng phát triển vật liệu huỳnh quang phát xạ mới để cải thiện WLED đã được đề xuất, bao gồm các vật liệu oxit, sulfide, nitrides, các hợp chất hữu cơ... [3].

Gần đây, vật liệu huỳnh quang mới dựa trên cấu trúc A_2BF_6 kích hoạt bởi ion Mn^{4+} (A = ion kim loại kiềm, B = Si, Ge, Ti, .etc) đã thu được sự chú ý nhiều hơn, đặc biệt là $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ (KSF:Mn). Mn là một nguyên tố đa hóa trị, phổ biến nhất là 0, 2+, 3+, 4+ và 7+. Trong đó Mn^{4+} có cấu hình điện tử $3d^3$. Đây là vật liệu có ưu điểm trong ứng dụng quang do chúng có phổ hấp thụ trong một dải rộng và phát xạ dải hẹp rõ nét do cấu trúc điện tử. Có nhiều phương pháp để chế tạo KSF:Mn bao gồm: phương pháp ăn mòn ướt, phương pháp thủy nhiệt, phương pháp "trao đổi cation" hoặc "trao đổi ion", phương pháp kết tủa... [4]. Trong các phương pháp trên, phương pháp đồng kết tủa có nhiều ưu điểm nhất. Các báo cáo đã chỉ ra rằng phương pháp đồng kết tủa có thể tổng hợp các hợp chất A_2BF_6 với các nguyên tố A và B khá đa dạng; trong khi nếu được tổng hợp bằng các phương pháp khác thì A và B thường giới hạn ở một số nguyên tố nhất định. Ngoài ra, phương pháp đồng kết tủa cũng mang lại các sản phẩm phosphor có chất lượng tinh thể cao và phát quang tốt.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Mn lên cấu trúc và tính chất quang của vật liệu KSF:Mn chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Silic đioxit (SiO_2 ; 99%), kali permanganate ($KMnO_4 \cdot 4H_2O$, 98%), hydrogen peroxide (H_2O_2 , 35%), hydrogen fluoride (HF, 45%),

potassium fluoride (KF, 98%) mua từ Shanghai Chemical Reagent (Trung Quốc). Các hoá chất khác gồm acetone và nước khử ion được mua từ Trung Quốc và Việt Nam. Các hóa chất này được sử dụng mà không cần bất kỳ quá trình tinh chế nào.

2.2. Chế tạo bột phosphor KSF: Mn

Đầu tiên, 0,2 M SiO_2 được hòa tan trong 18 ml HF (40%) cùng với $KMnO_4$ (từ 10, 20, 30, 40 và 50 mM), gọi là dung dịch A. Trong khi đó, 5,2 g KF được thêm vào 30 ml H_2O_2 (35%) để tạo ra dung dịch B. Cả hai dung dịch đều được giữ trong ngăn tủ đá trong 12 giờ và đạt nhiệt độ $\sim -20^\circ C$. Tiếp theo, 2 ml dung dịch B từ từ được nhỏ vào dung dịch A, các kết tủa màu vàng dần dần được hình thành ngay sau đó. Chất kết tủa được lọc, rửa bằng HF 20% và acetone, sau đó sấy khô ở nhiệt độ phòng trong không khí, kết quả là bột màu vàng nhạt.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

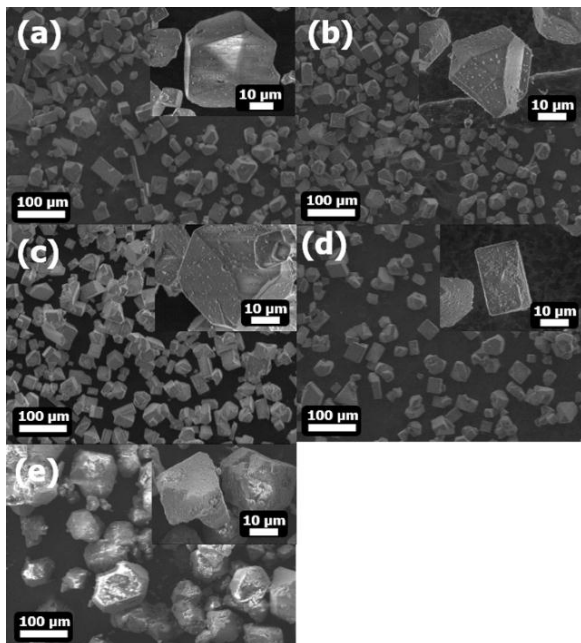
Cấu trúc hình thái học của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (SEM, JSM-7600F, Jeol, Nhật Bản) tại Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Thành phần pha của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD, Siemens Bruker D5000) với bức xạ $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) tại Trường Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội. Phép đo phổ phát xạ và hấp thụ quang huỳnh quang của mẫu được thực hiện tại Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội với thiết bị đo phổ kế (NanoLog, Horiba).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

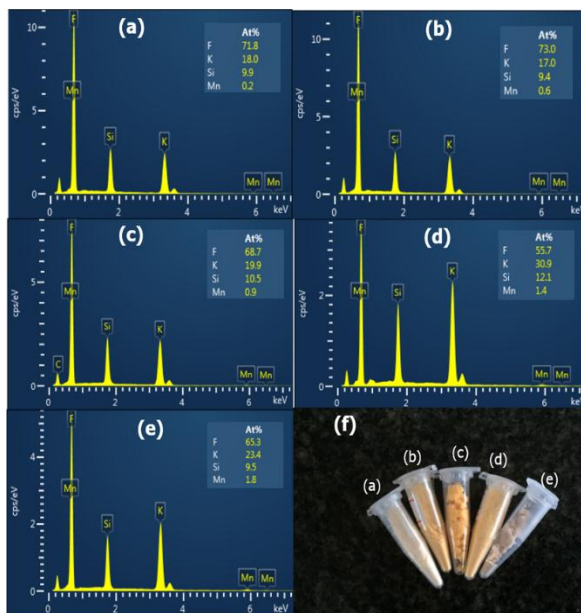
3.1. Chế tạo vật liệu bột huỳnh quang KSF:Mn

Ảnh SEM của KSF:Mn chế tạo với hàm lượng $KMnO_4$ khác nhau được thể hiện trong hình 1. Với sự thay đổi hàm lượng $KMnO_4$ từ

10 đến 30 mM, hình dạng của các hạt photphor không thay đổi nói chung. Tuy nhiên, khi tăng khối lượng KMnO_4 cao hơn đến 50 mM, hình thái bề mặt của các hạt sẽ thay đổi đáng kể. Các hạt nhỏ trông giống như các hạt vô định hình bám trên hạt lớn. Đường biên hạt không sắc nét, cho thấy độ kết tinh kém.



Hình 1. Ảnh SEM mẫu bột KSF pha tạp Mn với nồng độ KMnO_4 đưa vào khác nhau 10 (a); 20 (b); 30 (c); 40 (d), và 50 mM (e)



Hình 2. Phổ EDS của mẫu KSF với các nồng độ pha tạp Mn khác nhau (a-e). ảnh chụp quang học của các mẫu bột chế tạo được (f)

Để kiểm tra thành phần của mẫu bột KSF: Mn chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa với nồng độ KMnO_4 khác nhau, chúng tôi đã thực hiện các phép đo EDS và kết quả được hiển thị trong hình 2. Phân tích EDS cho thấy thành phần cơ bản của hình thái học là F, K, Si, với tỷ số nguyên tử K: Si: F ~ (21,84): (1,02): (66,60). Kết quả gần với thành phần của K_2SiF_6 ; trong khi hàm lượng Mn/Si tăng tuyến tính từ 2; 6,3; 8,5; 11,5 và 18,9 nguyên tử khi nồng độ tiền chất KMnO_4 tăng lần lượt là 5, 10, 15, 20 và 25 mM.

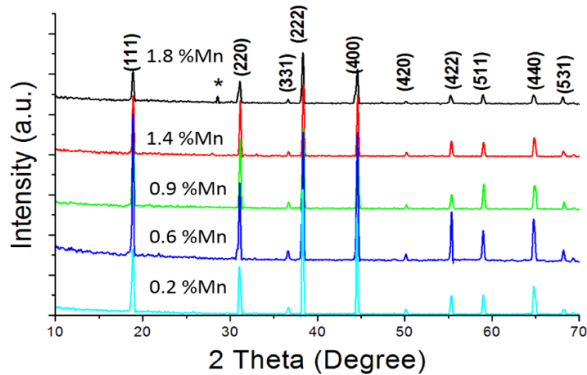
Ảnh chụp quang học của các mẫu bột với hàm lượng Mn khác nhau cho thấy sự khác biệt về màu sắc (xem hình 2 (f)). Bột có hàm lượng Mn thấp cho thấy có màu vàng nhạt (0,2%); khi hàm lượng Mn trong mẫu tăng lên (0,6-0,9%), màu sắc của bột đã thay đổi từ vàng trắng sang màu vàng cam. Tuy nhiên, khi hàm lượng Mn tăng lên 1,4 - 1,8%; bột chuyển sang màu hồng nâu.

Sự hình thành bột KSF: Mn là một quá trình hóa học phức tạp có thể được giải thích đơn giản như sau: khi từ từ đưa dung dịch B vào dung dịch A, các ion $[\text{K}^+]$ và $[\text{SiF}_6^{2-}]$ sẽ tạo thành KSF khi chúng đạt đến ngưỡng giá trị tích số tan: $[\text{K}^+]^2 \times [\text{SiF}_6^{2-}] \geq 4 \times (\text{S}_{\text{KSF}})^3 \sim 1,24 \times 10^{-2}$. Cùng lúc đó, quá trình khử KMnO_4 thành $[\text{MnF}_6^{2-}]$ trong môi trường HF phụ thuộc vào tác nhân khử H_2O_2 .

Khi các ion Mn^{4+} sinh ra không được phân tán trong mạng nền KSF, chúng sẽ bị loại bỏ bằng quá trình lọc rửa. Hơn nữa, ở nồng độ ion Mn cao chúng sẽ tiếp tục bị khử và kết tủa ở dạng Mn^{3+} bền vững như KMnF_4 hoặc K_2MnF_5 ; những sản phẩm phụ này không bị loại bỏ bởi quá trình lọc rửa.

Để đánh giá chất lượng tinh thể của bột photphor, phép đo nhiễu xạ tia X được thực hiện và kết quả được trình bày trong hình 3. Tất cả các đỉnh nhiễu xạ của K_2SiF_6 có thể được gán cho nhóm không gian $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ của pha Cubic K_2SiF_6 (PCPDFWIN, số 81-2264). Với hàm lượng Mn pha tạp từ 0,2 đến 1,4%, không quan sát thấy dấu vết của các pha tạp

chất khác. Điều này cho thấy rằng tất cả các mẫu chế tạo được là đơn pha $\text{K}_2\text{SiF}_6: \text{Mn}^{4+}$ phosphor. Các đỉnh nhiễu xạ sắc nét rõ ràng, cho thấy vật liệu chế tạo có độ kết tinh cao. Tuy nhiên ở hàm lượng Mn cao 1,8%, cường độ của các đỉnh được giảm đáng kể. Một đỉnh lạ xuất hiện ở vị trí của $2\theta = 28,65^\circ$, có thể được gán cho sản phẩm phụ của Mn^{3+} như KMnF_4 hoặc K_2MnF_5 như được mô tả ở trên.

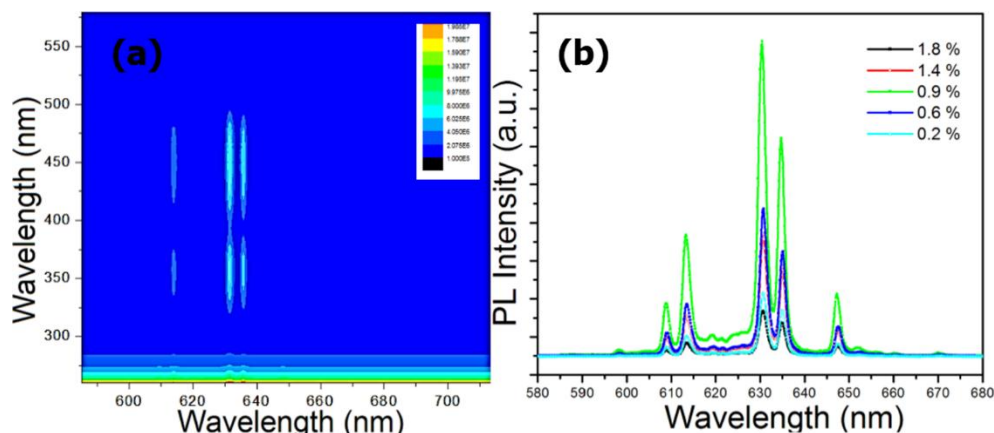


Hình 3. Phổ XRD của mẫu bột KSF:Mn chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa với nồng độ pha tạp khác nhau

3.2. Tính chất quang học của $\text{K}_2\text{SiF}_6: \text{Mn}^{4+}$

Các tính chất quang học của mẫu bột KSF: Mn^{4+} chế tạo được bằng phương pháp đồng kết tủa với nồng độ pha tạp Mn khác nhau được thể hiện trong hình 4. Khi Mn^{4+} được pha tạp trong mạng nền KSF, chúng thay thế vị trí của Si^{4+} . Cấu trúc electron của ion Mn^{4+} được hình thành bởi ba electron trong cấu hình điện tử $3d^3$, được mô tả bởi sơ đồ

Tanabe-Sugano [5]. Chúng có hai dải kích thích rộng nằm trong khoảng từ 320-380 nm và 400-480 nm tương ứng với sự chuyển đổi spin-được cho phép từ trạng thái cơ bản $^4\text{A}_{2g}$ đến trạng thái kích thích $^4\text{T}_{1g}$ và/hoặc $^4\text{T}_{2g}$. Biểu đồ phát quang ánh sáng 3D của mẫu pha tạp 0,9% Mn đã được thể hiện trong hình 4(a), trong đó màu sắc của phổ thể hiện cường độ phát xạ quang khi mẫu được kích thích ở các bước sóng khác nhau. Các kết quả cho thấy mẫu có hai kích thích lớn, dao động từ 320-380 đến 400-480 nm, và ba dải phát xạ hẹp chính ở 614, 631 và 635 nm. Phổ phát xạ quang của mẫu $\text{K}_2\text{SiF}_6: \text{Mn}^{4+}$ với hàm lượng Mn khác nhau (0,2; 0,6; 0,9; 1,4 và 1,8%) với bước sóng kích thích $\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm được quan sát rõ ràng hơn trong hình 4(b). Kết quả tất cả các mẫu cho thấy các dải phát xạ hẹp ở 609 nm, 614 nm, 631 nm 635 nm và 647 nm tương ứng với các chuyển đổi Stokes và anti-Stokes v_i' của các chuyển đổi mức năng lượng $^2\text{E}_g \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ spin bị cấm. Cường độ huỳnh quang PL của mẫu bột KSF: Mn tăng khi hàm lượng Mn tăng từ 0,2% và đạt cực đại ở mức 0,9%. Khi nồng độ Mn tiếp tục tăng (1,4 và 1,8%) cường độ huỳnh quang có xu hướng giảm. Điều này có thể liên quan đến hiện tượng dập tắt huỳnh quang theo nồng độ hoặc sự xuất hiện của các sản phẩm phụ Mn^{3+} (KMnF_4 hoặc K_2MnF_5) không phải là chất phosphor hiệu quả và làm giảm hiệu suất PL của mẫu bột.



Hình 4. Đặc tính hấp thụ và phát xạ của mẫu bột KSF: Mn (a), phổ phát xạ quang huỳnh quang PL ($\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm) của mẫu KSF: Mn với các nồng độ pha tạp Mn khác nhau (b)

4. KẾT LUẬN

Bằng cách thay đổi hàm lượng KMnO_4 chúng tôi đã khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Mn trong mạng nền K_2SiF_6 lên cấu trúc và tính chất quang của mẫu bột thu được. Nhìn chung, hàm lượng KMnO_4 đầu vào có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng pha tạp ion Mn trong mạng nền cũng như các tính chất phát quang của nó. Cụ thể, khi nồng độ KMnO_4 đầu vào tăng từ 5 đến 15 mM (0,5 M SiO_2 , trong nghiên cứu này), tỷ lệ mol Mn/Si tăng từ 2 đến 8,5 %. Cường độ PL

tăng lên khi nồng độ Mn cao hơn, và tối đa là ~ 8,5 % Mn/Si. Tuy nhiên sự gia tăng hàm lượng KMnO_4 đầu vào dẫn tới sự kết tủa các sản phẩm phụ của Mn^{3+} như KMnF_4 hoặc K_2MnF_5 không phải là chất phosphor hiệu quả làm giảm hiệu suất PL của mẫu.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo (MOET) trong đề tài mã số “B2016.BKA.05”.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Pimputkar, J. Speck, S. DenBaars, S. Nakamura, Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna, *Nat. Photonics*, 3, 181 (2009).
- [2] T. Güner, U. Sentürk, M. Demir, Optical enhancement of phosphor-converted wLEDs using glass beads, *Opt. Mater.*, 72, 769-774 (2017).
- [3] P. Pust. A. Wochnik, E. Baumann, P. Schmidt, D. Wiechert, C. Scheu, W. Schnick, $\text{Ca}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ -A Narrow-Band Red-Emitting Nitridolithoaluminate, *Chem. Mater.*, 26, 3544-3549 (2014).
- [4] P. He, H. Wang, S. Liu, W. Hu, J. Shi, G. Wang and M. Gong, $\text{Ca}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{MoO}_4$: A Novel Red Phosphor for Solid-State Lighting Based on a GaN LED, *J. Electrochem. Soc.*, 156, E46-E49 (2009).
- [5] H. Nguyen, C. Lin, M. Fang, R. Liu, Synthesis of $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphors for white LED applications by co-precipitation, *J. Mater. Chem. C*, 2, 10268-10272 (2014).

Thông tin liên hệ: **Dương Thanh Tùng**

Điện thoại: 01642748609 - Email: tung.duongthanh@hust.edu.vn

Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

