

Phát xạ hồng ngoại gần của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} được chế tạo bằng phản ứng pha rắn

Phạm Thị Lan Hương¹, Nguyễn Văn Giang², Hoàng Quang Bắc², Nguyễn Văn Quang^{2*}

¹Khoa Công nghệ Sinh học, Hoá học và Công nghệ Môi trường, Trường Đại học Phenikaa, phường Yên Nghĩa, quận Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, đường Nguyễn Văn Linh, phường Xuân Hoà, TP Phúc Yên, tỉnh Vĩnh Phúc, Việt Nam

Ngày nhận bài 14/6/2024; ngày chuyển phản biện 18/6/2024; ngày nhận phản biện 19/7/2024; ngày chấp nhận đăng 23/7/2024

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu huỳnh quang $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} ($\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$) phát xạ rộng vùng hồng ngoại gần được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Kết quả phân tích XRD cho thấy, vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ được hình thành đơn pha khi nung ở nhiệt độ 950 và 1050°C và hai pha $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6\text{-SnO}_2$ khi nhiệt độ nung lớn hơn 1050°C. Ảnh FESEM cho thấy, hình thái bề mặt của vật liệu nung ở 950°C có dạng hạt với kích thước khoảng 100-300 nm và kích thước hạt ~1 μm ở 1200°C. Kết quả phổ kích thích phát quang (PLE) và phổ huỳnh quang (PL) cho thấy, vật liệu hấp thu trong vùng 260-500 nm, phổ phát xạ mạnh trong dải bước sóng rộng từ vùng đỏ đến hồng ngoại gần với bước sóng cực đại tương ứng tại 797 nm. Dưới điều kiện thực nghiệm, phát xạ NIR với cường độ mạnh nhất được quan sát trong mẫu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:0,7\%\text{Cr}^{3+}$ và ủ tại 1050°C thời gian 5 giờ trong môi trường không khí. Các kết quả của nghiên cứu cho thấy vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ có tiềm năng ứng dụng lớn trong chế tạo đèn NIR LEDs.

Từ khóa: Cr^{3+} ion, $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$, phản ứng trạng thái rắn, phát xạ dải rộng, phát xạ hồng ngoại gần.

Chỉ số phân loại: 2.4, 2.9

A near-infrared emitting of Cr^{3+} -doped $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ materials prepared by a solid-state reaction method

Thi Lan Huong Pham¹, Van Giang Nguyen², Quang Bac Hoang², Van Quang Nguyen^{2*}

¹Faculty of Biotechnology, Chemistry and Environmental Engineering, Phenikaa University, Yen Nghia Ward, Ha Dong District, Hanoi, Vietnam

²Faculty of Chemistry, Hanoi Pedagogical University 2, Nguyen Van Linh Street, Xuan Hoa Ward, Phuc Yen City, Vinh Phuc Province, Vietnam

Received 14 June 2024; revised 19 July 2024; accepted 23 July 2024

Abstract:

In this study, the broadband NIR emitting Cr^{3+} -doped $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ phosphors ($\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$) were fabricated by using the solid-state reaction method. X-ray diffraction analysis (XRD) analysis results showed that the single-phase of $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ materials were formed at 950 and 1050°C. At higher temperatures of 1050°C, two phases of $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6\text{-SnO}_2$ were created. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images indicated that $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ materials annealed at 950°C were granular with particle size in the range of 100-300 nm and reached the maximum particle size of ~1 μm at 1200°C. The results of photoluminescence (PLE) excitation spectra and photoluminescence (PL) spectra showed that the $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ materials which could be well excited in the wavelength range of 260-500 nm, strongly emitted in the broadband near-infrared light region peaking at 797 nm. Under experimental conditions, the highest PL intensity was observed in the $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:0.7\%\text{Cr}^{3+}$ sample annealed at 1050°C for 5 hours in the air. The obtained results indicated that the synthesised $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ materials have great potential for NIR LED applications.

Keywords: broadband, Cr^{3+} ion, $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$, near-infrared emitting, solid-state reaction.

Classification numbers: 2.4, 2.9

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenvanquang83@hpu2.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Sau khi được phát hiện, các bức xạ hồng ngoại đã thu hút sự quan tâm lớn của các nhà khoa học đối với các ứng dụng trong ngành công nghiệp. Các nhà khoa học đã quan tâm nghiên cứu các loại bức xạ này và báo cáo nhiều ứng dụng góp phần vào sự tiến bộ không ngừng của công nghệ hiện đại [1-3]. Trong lĩnh vực chiếu sáng, chúng được ứng dụng chế tạo đèn halogen vonfram, diot laze, lò sưởi và quả cầu Nichrome, pc-NiR LED [1, 2, 4, 5]. Để chế tạo LED hồng ngoại gần (NIR LED), người ta sử dụng các bột huỳnh quang phát xạ hồng ngoại gần và chip LED phù hợp. Các bột huỳnh quang phát xạ hồng ngoại gần đã được nghiên cứu dựa trên các mạng nền pha tạp ion Cr^{3+} như: $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$; $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{Sn}_6\text{O}_{16}:\text{Cr}^{3+}$; $\text{KAlP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$; $\text{GaTaO}_4:\text{Cr}^{3+}$; $\text{LaMgGa}_{11}\text{O}_{19}:\text{Cr}^{3+}$; $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$... [6-11].

Ion Cr^{3+} cho phát xạ vùng đỏ, đỏ xa hoặc hồng ngoại gần phụ thuộc vào mạng nền tương tác [6-11]. Mạng nền $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ được chế tạo từ các oxide Li_2O , ZnO , SnO_2 - đây là các oxide không độc hại, sẵn có và nguồn nguyên liệu dồi dào. Theo tìm hiểu của chúng tôi, hiện nay chưa có công bố nào về vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} . Do đó, việc nghiên cứu phát triển quy trình công nghệ chế tạo và khảo sát tính chất quang của vật liệu huỳnh quang $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} cho phát xạ vùng hồng ngoại gần là vấn đề có nghĩa thực khoa học và thực tiễn.

Trong nghiên cứu này, bột huỳnh quang $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} cho phát xạ hồng ngoại gần được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn với quy trình đơn giản, rẻ tiền và độ lặp lại cao. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và nồng độ pha tạp đến cấu trúc mạng tinh thể, kích thước hạt và tính chất quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} sẽ được nghiên cứu và thảo luận chi tiết.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thực nghiệm

Vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn sử dụng các hoá chất ban đầu: Li_2CO_3 (Sigma, 99,99%), ZnO (Sigma, 99,99%), SnO_2 (Sigma, 99,99%) và $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99,99%). Quy trình tổng hợp bằng phản ứng pha rắn được thực hiện như sau: đầu tiên các tiền chất Li_2CO_3 , ZnO , SnO_2 và dung dịch $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 1 M được trộn trong 50 ml nước cất hai lần và khuấy gia nhiệt trong 3 giờ để thu được hỗn hợp, tiếp tục sấy hỗn hợp ở 150°C trong 4 giờ thu được hỗn hợp khô, nghiền mịn bằng cối mã não. Cuối cùng nung hỗn hợp trong lò nung nhiệt độ từ 950 đến 1200°C , 5 giờ trong không khí thu được vật liệu.

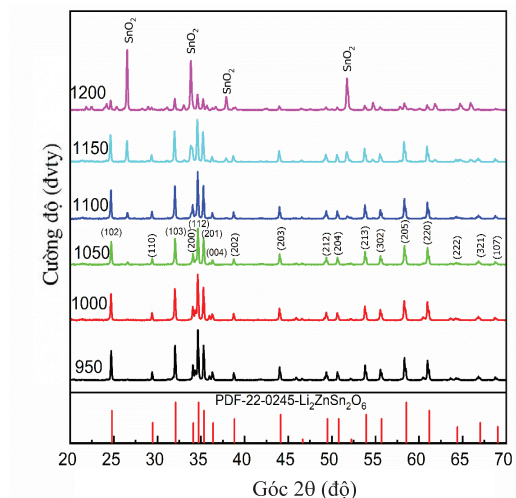
2.2. Phương pháp nghiên cứu

Cấu trúc tinh thể của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} được phân tích bằng phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Siemens D6000 với bước sóng tới $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$ và góc quét 2θ từ 20 đến 70° . Hình thái bề mặt của vật liệu được nghiên cứu bằng hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) trên thiết bị JEOL JSM-7600F. Tính chất quang của các mẫu được nghiên cứu thông qua phép đo phổ phát quang (PL) và phổ kích thích phát quang (PLE) sử dụng thiết bị quang phổ NanoLog (Horiba Jobin Yvon) nguồn kích thích là đèn Xenon với công suất 450W . Các mẫu khảo sát được đo ở nhiệt độ phòng.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Cấu trúc tinh thể

Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% được nung ở nhiệt độ từ 950 đến 1200°C được thể hiện ở hình 1. Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) hình 1 cho thấy, ở độ nung mẫu từ 950 đến 1050°C xuất hiện pha tinh thể $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ với các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí góc $2\theta = 24,69; 29,37; 32,01; 34,05; 34,62; 35,28; 36,3; 38,75; 44; 49,37; 50,64; 53,8; 55,56; 58,34; 60,98; 64,26; 66,83$ và $68,19^\circ$, tương ứng với các mặt phẳng (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), (203), (212), (204), (213), (302), (205), (220), (222), (231) và (107) đặc trưng cấu trúc tinh thể lục giác của $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ và phù hợp với thẻ chuẩn PDF#22-0245. Điều này chứng tỏ vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ đã hình thành ở nhiệt độ 950°C và chất lượng tinh thể tốt ở 1050°C . Bên cạnh đó, ở nhiệt độ nung mẫu từ 950 đến 1050°C chỉ quan sát được đỉnh nhiễu xạ của tinh thể $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$, không thấy xuất hiện pha tinh thể lạ khác, điều này cho thấy trong khoảng nhiệt độ nung mẫu này vật liệu là đơn pha. Ở nhiệt độ nung mẫu từ 1100 đến 1200°C , ngoài những đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tinh thể $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ còn xuất hiện thêm các đỉnh nhiễu xạ ở góc $2\theta = 26,6; 33,78; 37,93$ và $51,79^\circ$, tương ứng với các mặt phẳng (110), (101), (200) và (211) đặc trưng cấu trúc tinh thể tetragonal, P42/mnm của SnO_2 ứng với thẻ chuẩn PDF#41-1445 [12]. Đặc biệt ở nhiệt độ nung mẫu 1200°C các đỉnh đặc trưng cho tinh thể SnO_2 với cường độ khá mạnh, chứng tỏ ở nhiệt độ 1200°C cấu trúc tinh thể $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ đã bị phá huỷ một phần. Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X các mẫu nung ở nhiệt độ từ 950 đến 1200°C không xuất hiện pha tinh thể của Cr_2O_3 , điều này gián tiếp khẳng định ion Cr^{3+} đã nằm trong mạng nền tinh thể $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ [13].



Hình 1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% chế tạo bằng phản ứng pha rắn nung ở nhiệt độ 950-1200°C, 5 giờ trong không khí.

Để xác định vị trí của ion Cr^{3+} thay thế vào ion Li^+ , Zn^{2+} hay Sn^{4+} trong mạng nền, chúng tôi dùng công thức (1) tính tỷ lệ phần trăm sai lệch của bán kính của ion mạng nền và ion pha tạp (D_r), khả năng thay thế chỉ có thể xảy ra khi D_r có giá trị nhỏ hơn 30% [14].

$$D_r = \frac{R_h(\text{CN}) - R_d(\text{CN})}{R_h(\text{CN})} \quad (1)$$

trong đó, R_h và R_d lần lượt là bán kính ion được thay thế trong mạng nền và ion pha tạp; CN là số phối trí. Bán kính của các ion $\text{Li}^+=0,76 \text{ \AA}$; $\text{Zn}^{2+}=0,74 \text{ \AA}$; $\text{Sn}^{4+}=0,69 \text{ \AA}$; $\text{Cr}^{3+}=0,615 \text{ \AA}$ [6], dựa vào công thức (1) tính được D_r ở bảng 1:

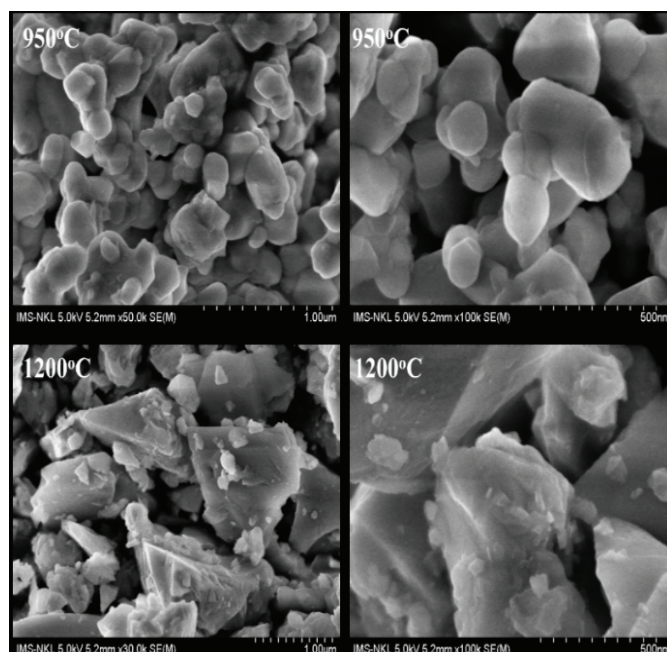
Bảng 1. Giá trị tỷ lệ phần trăm sai lệch (D_r) khi Cr^{3+} thay thế các ion trong mạng nền.

	Li^+	Zn^{2+}	Sn^{4+}
D_r	19,08%	16,89%	10,87%

Từ bảng 1 cho thấy, khi ion Cr^{3+} thay thế ion Sn^{4+} trong mạng nền cho giá trị phần trăm sai lệch nhỏ nhất và nhỏ hơn 30%, do vậy ion Cr^{3+} ưu tiên thay thế Sn^{4+} trong mạng nền [14].

3.2. Hình thái bề mặt của vật liệu

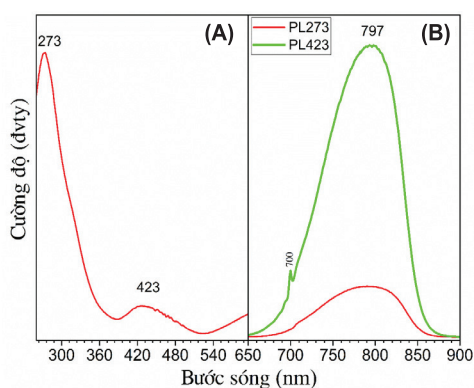
Hình 2 trình bày hình ảnh bề mặt vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% được nung ở 950 và 1200°C, 5 giờ trong không khí được phóng đại 50.000 và 100.000 lần. Kết quả hình 2 cho thấy, nung mẫu ở 950°C biên hạt rõ ràng, kích thước hạt khoảng 100-300 nm; khi nung mẫu ở 1200°C các hạt có xu hướng kết đám và có kích thước hạt lớn nhất cỡ 1 μm .



Hình 2. Ảnh FE-SEM của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% được nung ở 950 và 1200°C, 5 giờ trong không khí.

3.3. Tính chất quang của vật liệu

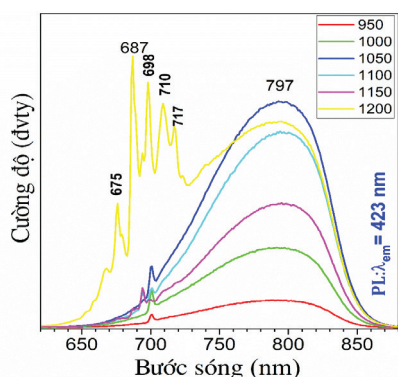
Hình 3 trình bày phổ kích thích phát quang (A) và phổ phát quang (B) của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% được nung ở 1050°C, 5 giờ trong không khí. Kết quả hình 3A cho thấy, khi kích thích tại đỉnh 797 nm vật liệu hấp thụ ở vùng 260-500 nm và hấp thụ cực đại ở bước sóng 273 và 423 nm. Nguyên nhân đỉnh hấp thụ 273 do chuyển mức năng lượng $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (4P), đỉnh hấp thụ 423 nm là do sự chuyển mức năng lượng $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (4F) của ion Cr^{3+} mạng nền $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ [15]. Hình 3A là phổ phát quang của vật liệu khi kích thích bởi bước sóng 273 và 423 nm, kết quả nhận được cho thấy hình dạng phổ tương tự nhau, cho phát xạ vùng đỏ đến hồng ngoại gần và bước sóng cực đại ở bước sóng 797 nm. Nguồn gốc vùng phát xạ và đỉnh phát xạ là do sự chuyển dời mức năng lượng spin cho phép $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ của ion Cr^{3+} trong mạng nền $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ [7, 8, 16]. Kết quả nhận được cũng cho thấy, khi kích thích bởi bước sóng 423 nm cho cường độ phát quang mạnh hơn nhiều khi kích thích bởi bước sóng 273 nm (hình 3B) và điều này được giải thích là do cường độ đèn ở bước sóng 273 nm yếu hơn ở bước sóng 423 nm. Ngoài ra quan sát hình 3B, khi kích thích bằng bước sóng 423 nm còn quan sát đỉnh phát xạ ~700 nm và nguồn gốc của đỉnh phát xạ này được cho là chuyển mức $\text{E}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ (vạch R) của ion Cr^{3+} [17]. Từ những kết quả này thêm khẳng định ion Cr^{3+} đã thay thế vào mạng nền $\text{Li}_2\text{MgSn}_2\text{O}_6$ mới cho những phát xạ và hấp thụ như trên.



Hình 3. Phổ kích thích huỳnh quang đo ở bước sóng 797 nm (A) và phổ phát quang đo ở bước sóng 273 và 423 nm (B) của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% được nung ở 1050°C, 5 giờ trong không khí.

3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất quang của vật liệu

Nhiệt độ ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể và sẽ ảnh hưởng đến tính chất quang của vật liệu, ngoài ra nhiệt độ cũng ảnh hưởng đến khả năng thay thế ion Cr^{3+} vào ion kim loại trong mạng nền. Chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu đến tính chất quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% được nung từ 950 đến 1200°C, 5 giờ trong không khí. Ở nhiệt độ nung mẫu từ 950 đến 1100°C hình dạng phổ không có sự thay đổi, đều cho phát xạ từ vùng đỏ đến hồng ngoại gần với cực đại phát xạ ở đỉnh 797 nm. Cường độ phát xạ mạnh nhất ở nhiệt độ nung mẫu 1050°C. Điều này được giải thích, ở nhiệt độ nung mẫu 950-1050°C chỉ có pha tinh thể $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$, ở nhiệt độ 1100-1200°C xuất hiện thêm pha tinh thể SnO_2 với chất lượng tinh thể kém. Ngoài ra, nhiệt độ nung mẫu 1050°C chất lượng tinh thể tốt hơn khi nung ở nhiệt độ 950 và 1000°C; ở nhiệt độ 1050°C khả năng ion Cr^{3+} thay thế ion Sn^{4+} trong mạng nền cũng tăng lên. Ở nhiệt độ nung mẫu 1150°C hình dạng phổ tương tự khi nung ở 950

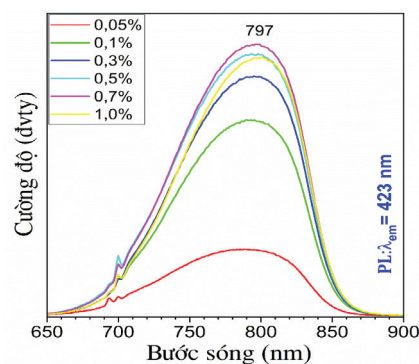


Hình 4. Phổ phát quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% được nung từ 950 đến 1200°C, 5 giờ trong không khí.

đến 1100°C, tuy nhiên xuất hiện đỉnh phát xạ ở 698 nm. Ở nhiệt độ nung mẫu 1200°C ngoài vùng phát xạ hồng ngoại gần, còn quan sát đỉnh phát xạ vùng đỏ và đỏ xa ở các đỉnh phát xạ 675, 687, 698, 710 và 717 nm; nguyên nhân các đỉnh phát xạ này là do sự chuyển dời dải bên phonon trong ion Cr^{3+} [18]. Nguyên nhân phát xạ này là ở 1200°C ngoài pha tinh thể $\text{LiZnSn}_2\text{O}_6$ còn xuất hiện pha tinh thể SnO_2 với chất lượng tinh thể khá tốt.

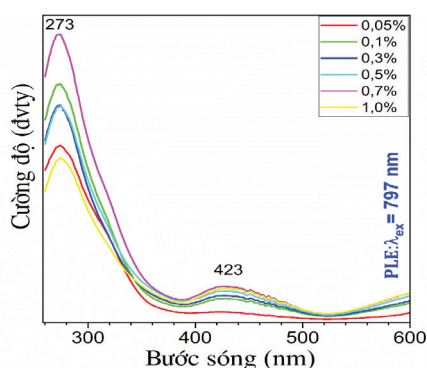
3.5. Ảnh hưởng của nồng độ đến tính chất quang của vật liệu

Hình 5 là phổ phát quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} nồng độ khác nhau được nung ở 1050°C, 5 giờ trong không khí. Kết quả nhận được hình 5 cho thấy, khi nồng độ Cr^{3+} pha tạp từ 0,05 đến 0,7% cường độ huỳnh quang tăng, khi nồng độ pha tạp tăng 1,0% Cr^{3+} cường độ huỳnh quang lại giảm. Điều này được giải thích khi tăng nồng độ đến 0,7% dẫn đến làm tăng tâm ion phát quang và làm tăng cường độ phát quang, tuy nhiên nồng độ cao hơn dẫn đến mật độ các tâm và khoảng cách giữa các tâm bị thu hẹp xuất hiện quá trình truyền năng lượng giữa các ion Cr^{3+} - Cr^{3+} , sự truyền năng lượng làm giảm quá trình tái hợp nên cường độ huỳnh quang giảm [18]. Từ kết quả nhận được cho thấy cường độ huỳnh quang phát xạ mạnh nhất khi nồng độ pha tạp Cr^{3+} là 0,7%.



Hình 5. Phổ phát quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} nồng độ khác nhau được nung ở 1050°C, 5 giờ trong không khí.

Để có thêm khẳng định ảnh hưởng của nồng độ đến tính chất quang của vật liệu, chúng tôi tiến hành đo phổ kích thích phát quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} nồng độ khác nhau được nung ở 1050°C, 5 giờ trong không khí. Phổ kích thích huỳnh quang phụ thuộc vào nồng độ pha tạp được trình bày dưới hình 6. Kết quả phổ kích thích huỳnh quang nhận được ở hình 6 cho thấy hình dạng phổ PLE không có sự thay đổi, tuy nhiên cường độ PLE phụ thuộc rất mạnh vào nồng độ pha tạp. Cường độ PLE đạt giá trị cực đại tại nồng độ pha tạp Cr^{3+} 0,7%. Kết quả này phù hợp với kết quả phổ PL ở hình 5.



Hình 6. Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} nồng độ khác nhau được nung ở 1050°C , 5 giờ trong không khí.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã chế tạo thành công vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ cho phát xạ hồng ngoại gần bằng phương pháp phản ứng pha rắn với quy trình đơn giản, rẻ tiền, độ lặp cao và có thể chế tạo được số lượng lớn. Ở nhiệt độ nung mẫu dưới 1050°C vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ đơn pha, cấu trúc tinh thể lục giác, bề mặt vật liệu có biên hạt rõ ràng và có kích thước 100-300 nm ở nhiệt độ nung 950°C . Khảo sát tính chất quang cho thấy, vật liệu phát xạ mạnh trong vùng hồng ngoại gần tại bước sóng cực đại 797 nm khi kích thích ở 423 nm. Tính chất quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ nung và nồng độ pha tạp. Cường độ phát xạ mạnh nhất của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ thu được khi nung ở 1050°C và nồng độ pha tạp Cr^{3+} 0,7%. Kết quả nhận được cho thấy, vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ có tiềm năng ứng dụng lớn trong chế tạo NIR LEDs.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 thông qua đề tài mã số HPU2.2022-UT-07. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] R. Peamsuwan, P. Waramit, I. Worapun, et al. (2024), "Investigation of tungsten halogen lamp for possible usage as heat source for testing solar collector", *Energy and Built Environ.*, **5**(4), pp.517-528, DOI: 10.1016/j.enbenv.2023.04.002.

[2] H.W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, et al. (2001), *Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications*, Wiley-VCH, 361pp.

[3] V. Rajendran, H. Chang, R.S. Liu (2019), "Recent progress on broadband near-infrared phosphors-converted light emitting diodes for future miniature spectrometers", *Opt. Mater. X*, **1**, DOI: 10.1016/j.omx.2019.100011.

[4] V. Sharma, E.O. Olweny, P. Kapur, et al. (2014), "Prostate cancer detection using combined auto-fluorescence and light reflectance spectroscopy: Ex vivo study of human prostates", *Biomed. Opt. Express*, **5**, DOI: 10.1364/boe.5.001512.

[5] X. Zou, X. Wang, H. Zhang, et al. (2022), "A highly efficient and suitable spectral profile Cr^{3+} -doped garnet near-infrared emitting phosphor for regulating photomorphogenesis of plants", *Chem. Eng. J.*, **428**, DOI: 10.1016/j.cej.2021.132003.

[6] J. Zhong, Y. Zhuo, F. Du, et al. (2022), "Efficient broadband near-infrared emission in the $\text{GaTaO}_4:\text{Cr}^{3+}$ phosphor", *Adv. Opt. Mater.*, **10**, pp.1-8, DOI: 10.1002/adom.202101800.

[7] Q. Shao, H. Ding, L. Yao, et al. (2018), "Photoluminescence properties of a $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor and its applications for broadband near-infrared LEDs", *RSC Adv.*, **8**, pp.12035-12042, DOI: 10.1039/c8ra01084f.

[8] S. Liu, Z. Wang, H. Cai, et al. (2020), "Highly efficient near-infrared phosphor $\text{LaMgGa}_{10}\text{O}_{19}:\text{Cr}^{3+}$ ", *Inorg. Chem. Front.*, **7**, pp.1467-1473, DOI: 10.1039/d0qi00063a.

[9] J. Lai, W. Shen, J. Qiu, et al. (2020), "Broadband near-infrared emission enhancement in $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{Sn}_6\text{O}_{16}:\text{Cr}^{3+}$ phosphor by electron-lattice coupling regulation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **103**, pp.5067-5075, DOI: 10.1111/jace.17157.

[10] H. Zhang, J. Zhong, F. Du, et al. (2022), "Efficient and thermally stable broad-band near-infrared emission in a $\text{KAlP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ phosphor for nondestructive examination", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, pp.11663-11671, DOI: 10.1021/acsami.2c00200.

[11] M.H. Fang, G.N.A.D. Guzman, et al. (2020), "Ultra-high-efficiency near-infrared $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor and controlling of phytochrome", *J. Mater. Chem. C*, **8**, pp.11013-11017, DOI: 10.1039/d0tc02705g.

[12] J. Li, C. Chen, J. Li, et al. (2020a), "Synthesis of tin-glycerate and its conversion into SnO_2 spheres for highly sensitive low-ppm-level acetone detection", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **31**, pp.16539-16547, DOI: 10.1007/s10854-020-04208-7.

[13] J. Li, C.B. Wilson, R. Cheng, et al. (2020b), "Spin current from sub-terahertz-generated antiferromagnetic magnons", *Nature*, **578**, pp.70-74, DOI: 10.1038/s41586-020-1950-4.

[14] L. Shi, Y.J. Han, Z.G. Zhang, et al. (2019), "Synthesis and photoluminescence properties of novel $\text{Ca}_2\text{LaSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ double perovskite phosphor for plant growth LEDs", *Ceram. Int.*, **45**, pp.4739-4746, DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.11.166.

[15] B. Bai, P. Dang, D. Huang, et al. (2020), "Broadband near-infrared emitting $\text{Ca}_2\text{LuScGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ phosphors: Luminescence properties and application in light-emitting diodes", *Inorg. Chem.*, **59**, pp.13481-13488, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01890.

[16] N.T. Huyen, M.T. Tran, N.V. Quang, et al. (2022), "Far-red-emitting Cr^{3+} -doped $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ phosphors with excellent color purity and good quantum efficiency for plant growth LEDs", *Opt. Mater.*, **133**, DOI: 10.1016/j.optmat.2022.113002.

[17] K.S. Choudhari, N.D. Hebbar, S.D. Kulkarni, et al. (2019), " Cr^{3+} doped nanoporous anodic alumina: Facile microwave assisted doping to realize nanoporous ruby and phase dependent photoluminescence", *Ceram. Int.*, **45**(9), pp.12130-12137, DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.115.

[18] N.V. Quang, N.T. Huyen, N. Tu, et al. (2021), "A high quantum efficiency plant growth LED by using a deep-red-emitting $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor", *Dalt. Trans.*, **50**, pp.12570-12582, DOI: 10.1039/d1dt00115a.