



Original Article

Synthesis of $\text{CeO}_2:\text{xEu}^{3+}, \text{yAl}^{3+}$ Nanocrystals by Sol-gel Method and Investigation of Their Optical Properties

Nguyen Van Hai^{1,*}, Mai Ha Anh¹, Dinh Thi Hien¹, Hoang Nhu Van²

¹Hanoi National University of Education, 136 Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

²Phenikaa University, Nguyen Trac, Duong Noi, Hanoi, Vietnam

Received 22nd April 2025

Revised 15th January 2026; Accepted 20th April 2026

Abstract: In the present paper, $\text{CeO}_2:\text{xEu}^{3+}, \text{yAl}^{3+}$ nano phosphors with different concentrations of Eu^{3+} ($x = 0.02, 0.04$ and 0.06) and Al^{3+} ($y = 0.02, 0.04, 0.06,$ and 0.08) were investigated. The as-prepared samples were successfully synthesized by sol-gel method and annealed at $600\text{ }^\circ\text{C}$ to improve crystallinity. These nanoparticles are characterized by X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy, UV-Vis spectroscopy and photoluminescence (PL) studies. X-ray diffraction analysis showed that all the samples exhibit a pure fluorite type of CeO_2 , indicating success in the Eu^{3+} and Al^{3+} doping in the host lattice. In the Raman spectra of the samples occurs the vibrational mode F_{2g} , which is a characteristic band of ceria cubic fluorite lattice. The photoluminescence results revealed that the optimal doping concentration of Eu^{3+} is 0.04 in the CeO_2 host. Moreover, when Al^{3+} ions co-doped in the host, there is an enhancement in the luminescence intensities, and the optimal doping concentration of Al^{3+} is determined to be 0.04 .

Keywords: $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}$, photoluminescence, energy transfer, sol-gel method.

* Corresponding author.

E-mail address: hainv@hnue.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5892>

Tổng hợp hệ vật liệu nano $\text{CeO}_2:\text{xEu}^{3+}, \text{yAl}^{3+}$ bằng phương pháp sol-gel và khảo sát tính chất quang

Nguyễn Văn Hải^{1,*}, Mai Hà Anh¹, Đinh Thị Hiền¹, Hoàng Như Vân²

¹Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Phenikaa, Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 22 tháng 4 năm 2025

Chỉnh sửa ngày 15 tháng 01 năm 2026; Chấp nhận đăng ngày 20 tháng 4 năm 2026

Tóm tắt: Bài báo này trình bày về hệ vật liệu nano phát quang $\text{CeO}_2:\text{xEu}^{3+}, \text{yAl}^{3+}$ với các hàm lượng khác nhau của Eu^{3+} ($x = 0,02; 0,04$ và $0,06$) và Al^{3+} ($y = 0,02; 0,04; 0,06$ và $0,08$). Các mẫu vật liệu đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel, được ủ nhiệt ở 600°C để tăng cường độ kết tinh. Cấu trúc của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS), phổ Raman, phổ hấp thụ UV-Vis và nghiên cứu phổ huỳnh quang (PL). Kết quả trên giản đồ XRD cho thấy các mẫu đều có cấu trúc pha fluorite tinh khiết của CeO_2 , chứng tỏ Eu^{3+} và Al^{3+} được pha tạp thành công vào mạng nền. Trên phổ Raman xuất hiện chế độ dao động F_{2g} , là dải đặc trưng của cấu trúc fluorite. Trên phổ huỳnh quang, cường độ phát huỳnh quang mạnh nhất ở nồng độ Eu^{3+} là $0,04$. Khi pha tạp ion Al^{3+} có sự tăng cường độ huỳnh quang và đạt cực đại ở nồng độ ion Al^{3+} bằng $0,04$.

Từ khóa: $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}$, phổ huỳnh quang, truyền năng lượng, phương pháp sol-gel.

1. Mở đầu

Hiện nay, đi-ốt phát quang (light emitting diodes, LED) được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực do hiệu suất phát sáng cao, tuổi thọ dài, tiết kiệm năng lượng, ít bức xạ nhiệt [1]. Do đó, đèn LED có nhiều ưu điểm hơn so với đèn sợi đốt và đèn huỳnh quang. Đáng chú ý, trong lĩnh vực chiếu sáng nông nghiệp, việc sử dụng đèn LED phát xạ màu đỏ cam ($590 - 740 \text{ nm}$) và màu xanh lam ($410 - 470 \text{ nm}$), trùng với hai vùng hấp thụ của cây trồng, đã thúc đẩy quá trình sinh hóa của cây, góp phần nâng cao năng suất, chất lượng nông sản và rút ngắn thời gian thu hoạch [2, 3]. Do vậy, việc phát triển các loại bột phát quang phát xạ vùng màu đỏ cam, sử dụng nguồn kích thích màu xanh lam, ứng dụng cho chế tạo đèn LED chiếu sáng cho cây trồng đang được quan tâm nghiên cứu rộng rãi.

Trong số các nền nguyên tố đất hiếm, cerium dioxide (CeO_2) là vật liệu nền thích hợp cho nhiều ứng dụng quang học vì tính ổn định ăn mòn, tính chất vật lý và hóa học, độ bền hóa học và sinh học. CeO_2 có cấu trúc lập phương kiểu fluorite với bốn nguyên tử cerium và tám nguyên tử oxygen trong một ô đơn vị [4]. Vật liệu CeO_2 pha tạp ion europium (Eu^{3+}) đã được nghiên cứu rộng rãi về tính chất quang học do khả năng tạo ra các dải hấp thụ và phát quang mạnh vùng màu đỏ cam. Vì vậy, việc chế tạo hạt nano CeO_2 pha tạp Eu^{3+} có cường độ phát quang cao hơn có ý nghĩa rất lớn cho các ứng dụng quang học. Có nhiều cách tiếp cận để tăng cường độ phát quang của hạt nano CeO_2 pha tạp Eu^{3+} , chẳng hạn như một số vật liệu đồng pha tạp các ion tăng nhạy như $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ [4], $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ [5], $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ [6]. Các nghiên cứu khác cho thấy, khi pha tạp một lượng Al^{3+} nhất định vào mạng nền đã cải thiện cường độ phát xạ bằng cách tạo ra sự biến dạng nhẹ cấu trúc mạng nền, ví dụ như các vật liệu: $(\text{Y}, \text{Gd})(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ [7], $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$,

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: hainv@hnue.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5892>

Al^{3+} [8], $\text{Ca}_3\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$, Al^{3+} [9], $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$, Al^{3+} [10]. Tuy nhiên, theo như chúng tôi biết, chưa có nhiều nghiên cứu về hệ vật liệu phát quang CeO_2 đồng pha tạp Eu^{3+} và Al^{3+} .

Trong nghiên cứu này, vật liệu $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ đồng pha tạp Al^{3+} đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel. Cường độ phát quang của vật liệu được nghiên cứu cải thiện thông qua việc kết hợp ion Al^{3+} . Ion Al^{3+} có bán kính 53,5 pm, nhỏ hơn nhiều so với Ce^{4+} (87 pm), nên có thể dễ dàng chiếm các vị trí xen kẽ hoặc thay thế trong mạng nền, ảnh hưởng đến tính đối xứng cục bộ xung quanh các tâm phát quang Eu^{3+} . Điều này có thể làm giảm các trung tâm dập tắt huỳnh quang, làm tăng cường đáng kể cường độ phát huỳnh quang của vật liệu.

2. Thục nghiệm

2.1. Nguyên liệu và phương pháp tổng hợp

Các nguyên liệu ban đầu gồm: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3 , HNO_3 , NH_3 đều có độ tinh khiết phân tích (AR). Đầu tiên, Eu_2O_3 được hòa tan trong dung dịch HNO_3 , còn $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong nước cất để thu được các dung dịch tương ứng là $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,2 M và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M.

Quá trình tổng hợp vật liệu $\text{CeO}_2:\text{xEu}^{3+}$, yAl^{3+} theo phương pháp sol-gel được tiến hành theo các bước như sau:

Bước 1: trộn các dung dịch theo tỉ lệ mol các ion $\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{3+}:\text{Al}^{3+}$ tương ứng là $(100 - x - y):x:y$. Thêm tiếp citric acid với số mol bằng tổng số mol các ion kim loại, điều chỉnh pH bằng dung dịch NH_3 đặc, khuấy từ ở 80 °C cho đến khi dung dịch đặc sánh ở dạng gel.

Bước 2: nung khô gel ở 400 °C trong 4 giờ để loại bỏ các chất hữu cơ.

Bước 3: nghiền sản phẩm trong cối mã nã rồi ủ nhiệt ở 600 °C trong 4 giờ, thu được vật liệu $\text{CeO}_2:\text{xEu}^{3+}$, yAl^{3+} .

2.2. Phương pháp nghiên cứu

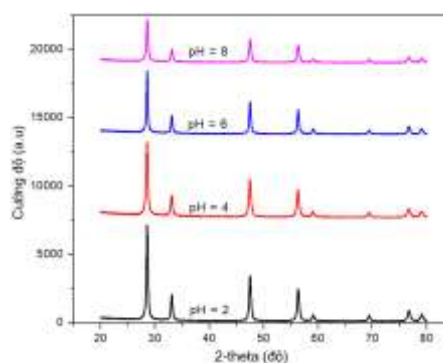
Vật liệu tổng hợp được xác định cấu trúc, hình thái và tính chất quang bằng các phương pháp với máy đo tương ứng như sau: giản đồ XRD (D8-Advance Bruker, tia X là tia $\text{CuK}\alpha$),

phổ DRS (JASCO V-770), ảnh SEM (HITACHI S-4800), phổ EDS (detector HORIBA, model 7593-H gắn trên hệ FESEM HITACHI S-4800) và phổ PL (Nanolog, Horiba Jobin Yvon, nguồn kích thích là đèn xenon 450 W, $\lambda = 250\text{-}800$ nm).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khảo sát điều kiện tổng hợp

Trong phương pháp sol-gel, cấu trúc tinh thể và hình thái vật liệu tổng hợp phụ thuộc mạnh vào pH của quá trình tạo gel. Do vậy, vật liệu đã được tổng hợp ở các giá trị pH = 2, 4, 6, 8, sau đó được ủ nhiệt ở 600 °C và được xác định cấu trúc tinh thể bằng phương pháp XRD (Hình 1a).



Hình 1a. Giản đồ XRD vật liệu $\text{CeO}_2:0,04\text{Eu}^{3+}$ tổng hợp bằng phương pháp sol-gel ở các pH khác nhau.

Kích thước tinh thể trung bình của tinh thể các vật liệu được xác định theo phương trình Scherrer và trình bày ở Bảng 1.

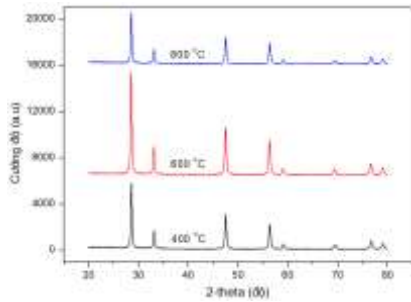
Bảng 1. Kích thước tinh thể trung bình (D) của vật liệu $\text{CeO}_2:0,04\text{Eu}^{3+}$ ở các pH khác nhau

pH tổng hợp vật liệu	2	4	6	8
D (nm)	43	64	77	89

Bảng 1 cho thấy, kích thước tinh thể trung bình tăng khi tăng pH, điều này phù hợp sự gia tăng mức độ thủy phân trong quá trình tạo sol của các ion kim loại.

Tiếp đó, cấu trúc tinh thể và độ kết tinh của vật liệu chịu có ảnh hưởng trực tiếp của nhiệt

độ ủ. Do vậy, vật liệu sau khi được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel tiếp tục được ủ ở nhiệt độ cao. Kết quả xác định cấu trúc tinh thể phụ thuộc vào nhiệt độ ủ 400 °C, 600 °C và 800 °C ở pH = 2 được trình bày ở Hình 1b.



Hình 1b. Giảm đồ XRD vật liệu CeO₂:0,04Eu³⁺ ở các nhiệt độ khác nhau.

Kết quả Hình 1a và Hình 1b cho thấy các vật liệu thu được đều đơn pha và điều kiện ứng với cường độ nhiễu xạ cao nhất ở pH = 2, ủ ở nhiệt độ 600 °C được chọn để tổng hợp vật liệu đồng pha tạp Al³⁺ tiếp theo.

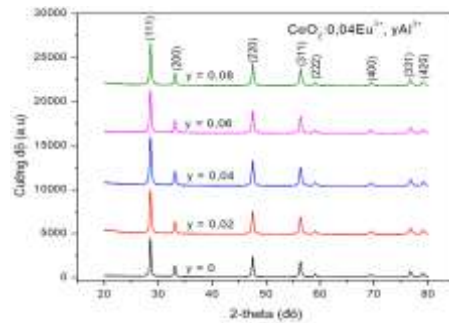
3.2. Xác định cấu trúc, thành phần và hình thái của vật liệu

3.2.1. Xác định cấu trúc, thành phần vật liệu

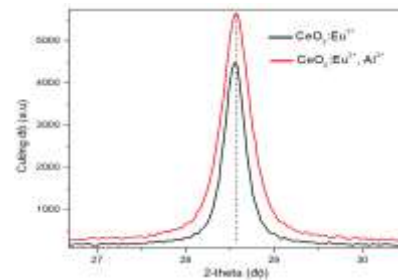
Trước hết, cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Hình 2a trình bày kết quả nhiễu xạ tia X mẫu bột của vật liệu đồng pha tạp Al³⁺ vào CeO₂:Eu³⁺. Cấu trúc tinh thể các vật liệu tổng hợp đều trùng với tinh thể của CeO₂ theo thẻ chuẩn JCPDS số 34-0394 [4, 6]. Như minh họa trên Hình 2a, các đỉnh (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) và (420) (ở các góc 2θ tương ứng là 28,42°; 33,01°; 47,51°; 56,33°; 59,12°; 69,39°; 76,69° và 79,03°) có sự phù hợp tốt với cấu trúc tiêu chuẩn của CeO₂, không quan sát thấy sự xuất hiện các pha khác của Eu và Al, chứng tỏ các ion Eu³⁺ và Al³⁺ đã được pha tạp thành công vào mạng nền CeO₂.

Trên Hình 2b, giảm đồ XRD phóng to trong khoảng góc 2θ từ 27° đến 30° cho thấy, cường độ nhiễu xạ ở mặt phẳng (111) của vật liệu CeO₂:Eu³⁺,Al³⁺ cao hơn so với vật liệu CeO₂:Eu³⁺, chứng tỏ việc đồng pha tạp đã cải thiện được độ kết tinh của mẫu. Hơn nữa, góc

nhiều xạ có sự dịch chuyển không đáng kể chứng tỏ vật liệu đồng pha tạp không gây ảnh hưởng đáng kể đến tính đối xứng cục bộ của tinh thể mạng nền.

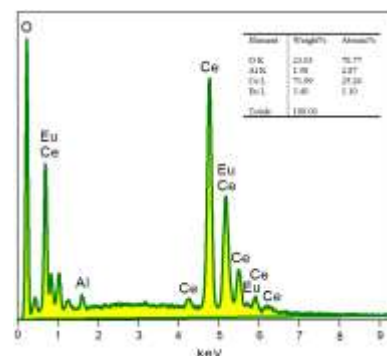


Hình 2a. Giảm đồ XRD của các vật liệu CeO₂:0,04Eu³⁺, yAl³⁺ (y = 0 – 0,08).



Hình 2b. Giảm đồ XRD phóng to của các vật liệu CeO₂:Eu³⁺ và CeO₂:Eu³⁺, Al³⁺ ở mặt phẳng (111).

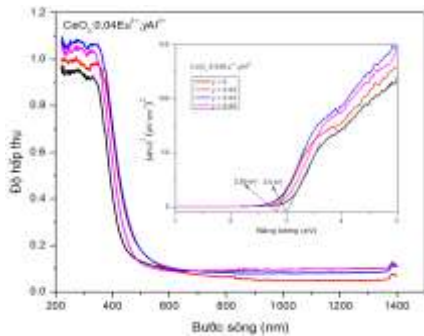
Để xác định thành phần của các nguyên tố, phổ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu CeO₂:0,04Eu³⁺, 0,04Al³⁺ đã được ghi lại. Kết quả chỉ ra trên Hình 3 cho thấy sự có mặt đầy đủ của các nguyên tố trong mẫu vật liệu và không lẫn tạp chất.



Hình 3. Phổ EDS của vật liệu CeO₂: 0,04Eu³⁺, 0,04Al³⁺.

Hình 3 cho thấy, tỉ lệ phần trăm nguyên tử các nguyên tố Ce : Eu gần đúng với tỉ lệ 92 : 4 như thành phần hợp thức. Các nguyên tố còn lại là O và Al đều là nguyên tố nhẹ nên kết quả phân tích EDS có sai lệch đáng kể.

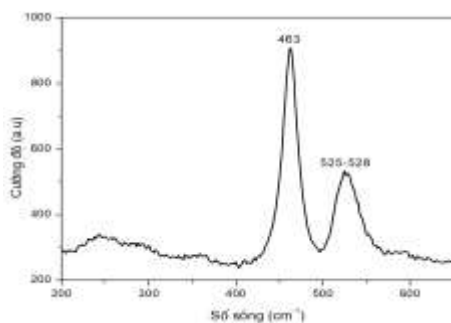
Một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến cường độ phát quang của vật liệu là khả năng hấp thụ năng lượng kích thích vùng tử ngoại để truyền cho tâm phát quang. Do vậy, phổ hấp thụ UV-Vis của các vật liệu đã được ghi lại (Hình 4).



Hình 4. Phổ hấp thụ UV-Vis và giản đồ Tauc của vật liệu $CeO_2:0,04Eu^{3+}, yAl^{3+}$.

Hình 4 cho thấy, vật liệu hấp thụ mạnh bước sóng ở vùng tử ngoại và cường độ hấp thụ tăng khi đồng pha tạp ion Al^{3+} . Đồng thời, bờ hấp thụ có xu hướng chuyển dịch sang vùng bước sóng dài hơn và năng lượng vùng cấm của các vật liệu $CeO_2:0,04Eu^{3+}, yAl^{3+}$ đều giảm so với giá trị 3,2 eV của nền CeO_2 [11] và đạt giá trị nhỏ nhất là 2,82 eV khi $y = 0,04$.

Để nghiên cứu thêm về ảnh hưởng của đồng pha tạp Al^{3+} , việc đo phổ Raman đã được tiến hành (Hình 5).

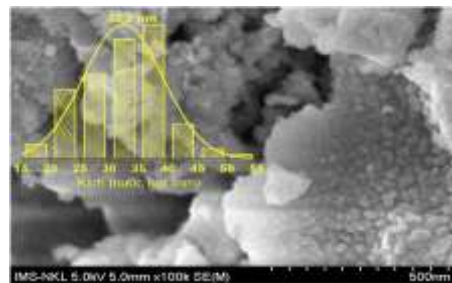


Hình 5. Phổ Raman của vật liệu $CeO_2:0,04Eu^{3+}, 0,04Al^{3+}$.

Trên Hình 5, phổ Raman có các dải chính ở khoảng 463 cm^{-1} tương ứng với chế độ dao động điển hình F_{2g} của ceria kiểu mạng fluorite [4]. Một dải khoảng $525\text{-}528\text{ cm}^{-1}$ có liên quan đến chỗ trống oxygen được tạo ra trong mạng nền CeO_2 . Trong khi đó, không quan sát thấy chế độ dao động Raman của pha Eu_2O_3 ở khoảng 340 cm^{-1} [6]. Kết quả này phù hợp tốt với những kết quả phân tích giản đồ XRD, khẳng định hệ vật liệu là hệ vật liệu đơn pha tinh thể fluorite.

3.2.2. Hình thái vật liệu

Để xác định hình thái và kích thước hạt của vật liệu, ảnh SEM của vật liệu $CeO_2:0,04Eu^{3+}, 0,04Al^{3+}$ đã được ghi lại (Hình 6).

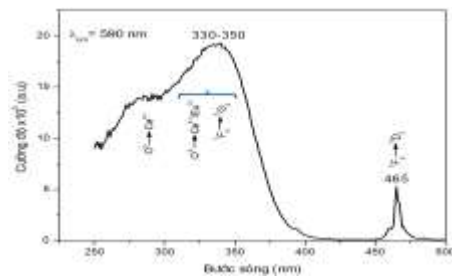


Hình 6. Ảnh SEM và giản đồ phân bố kích thước hạt của vật liệu $CeO_2:0,04Eu^{3+}, 0,04Al^{3+}$.

Kết quả trên Hình 6 cho thấy hình thái vật liệu tương đối kết đám, các hạt nano dạng cầu với kích thước trung bình khoảng 32,3 nm.

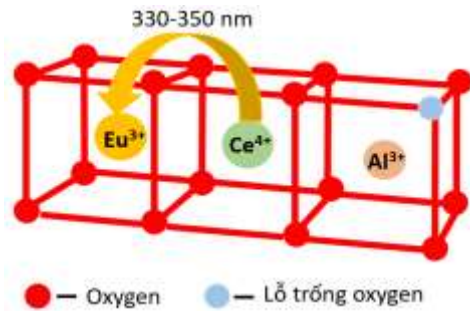
3.3 Khảo sát tính chất huỳnh quang của vật liệu

Để khảo sát tìm bước sóng thích hợp cho phổ huỳnh quang, phổ kích thích huỳnh quang của mẫu $CeO_2:0,04Eu^{3+}$ tại bước sóng phát xạ 590 nm đã được ghi lại (Hình 7a).



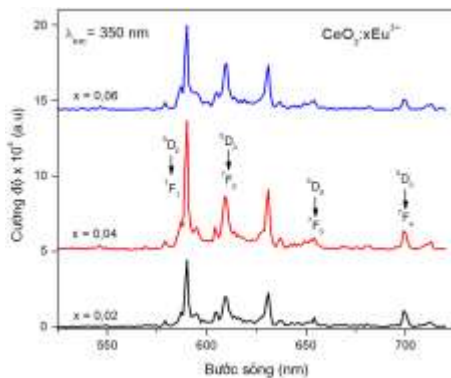
Hình 7a. Phổ kích thích huỳnh quang của mẫu $CeO_2:0,04Eu^{3+}$.

Từ Hình 7a có thể thấy, dải rộng từ 250-300 nm được quy cho dải truyền điện tích (charge transfer band - CTB) từ O^{2-} đến Ce^{4+} của mạng nền, dải rộng từ 330-350 nm ứng với sự chồng lấp giữa quá trình chuyển đổi ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$ của ion Eu^{3+} và CTB ($O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$ và $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$). Đỉnh hấp thụ hẹp ở 465 nm được gán cho chuyển đổi ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ của Eu^{3+} trong mạng nền CeO_2 [4]. Vai trò truyền năng lượng của mạng nền và ion đồng pha tạp được minh họa ở Hình 7b.



Hình 7b. Vai trò của mạng nền và ion Al^{3+} đồng pha tạp đến phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $CeO_2:Eu^{3+}, Al^{3+}$.

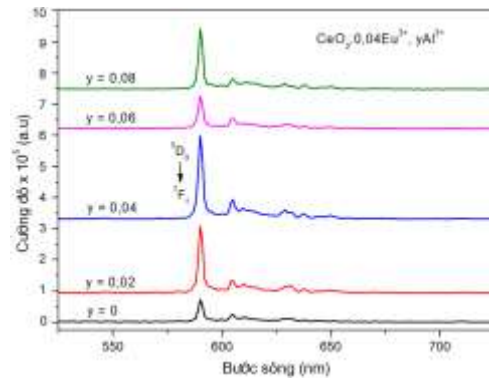
Hình 7a cho thấy, cường độ hấp thụ cực đại xuất hiện trong dải 330-350 nm nên phổ phát xạ huỳnh quang của các mẫu được ghi lại ở bước sóng kích thích trong dải này (Hình 8a).



Hình 8a. Phổ phát xạ huỳnh quang của vật liệu $CeO_2:xEu^{3+}$ ($x = 0,02 - 0,06$).

Hình 8a cho thấy vật liệu $CeO_2:0,04Eu^{3+}$ có cường độ phát quang mạnh nhất. Khi cố định hàm lượng $0,04Eu^{3+}$, cường độ phát xạ huỳnh quang của các vật liệu phụ thuộc vào mạnh vào hàm lượng ion Al^{3+} đồng pha tạp.

Phổ phát xạ của vật liệu $CeO_2:Eu^{3+}, Al^{3+}$ khi kích thích ở 350 nm được trình bày trên Hình 8b. Phổ phát xạ thể hiện hai đỉnh ở bước sóng 590 nm và 610 nm tương ứng với các quá trình chuyển đổi lưỡng cực từ (${}^5D_0-{}^7F_1$) và lưỡng cực điện (${}^5D_0-{}^7F_2$) của Eu^{3+} . Quá trình chuyển đổi lưỡng cực từ (${}^5D_0-{}^7F_1$) chiếm ưu thế khi ion Eu^{3+} ở vị trí đối xứng đảo (inversion symmetry), trong khi quá trình chuyển đổi lưỡng cực điện (${}^5D_0-{}^7F_2$) mạnh nhất khi ion Eu^{3+} ở vị trí bất đối xứng đảo [4, 8].

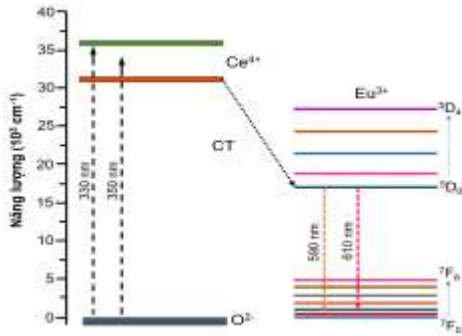


Hình 8b. Phổ phát xạ huỳnh quang của các vật liệu $CeO_2:0,04Eu^{3+}, yAl^{3+}$ ($y = 0 - 0,08$).

Trên Hình 8a và Hình 8b, quá trình chuyển đổi lưỡng cực từ (590 nm) là mạnh nhất so với tất cả các chuyển đổi quan sát được. Hiện tượng này được giải thích rõ ràng dựa trên tính đối xứng môi trường xung quanh Eu^{3+} theo lý thuyết Judd-Ofelt. Trong hệ nền CeO_2 , tính đối xứng của Eu^{3+} tăng lên khi chiếm vị trí đối xứng O_h của mạng fluorite. Điều này có nghĩa là ion Eu^{3+} đã ở vị trí thay thế ion Ce^{4+} trong mạng nền, phù hợp với xác nhận vật liệu đơn pha từ kết quả XRD và Raman. Hơn nữa, khi đồng pha tạp Al^{3+} thì chủ yếu chỉ có chuyển dời ${}^5D_0-{}^7F_1$, các chuyển dời khác như ${}^5D_0-{}^7F_2$, ${}^5D_0-{}^7F_3$ và ${}^5D_0-{}^7F_4$ đều có cường độ thấp, chứng tỏ vật liệu có khả năng phát huỳnh quang với độ tinh khiết màu cao. Hiện tượng chuyển dời lưỡng cực từ (${}^5D_0-{}^7F_1$) có cường độ mạnh nhất cũng quan sát được ở các hệ vật liệu $CeO_2:Eu^{3+}, Bi^{3+}$ [4] và $CeO_2:Eu^{3+}, Li^+$ [6]. Hình 8b cũng chỉ ra rằng, cường độ phát xạ phụ thuộc vào hàm lượng pha tạp Al^{3+} và đạt giá trị cực đại ở hàm lượng $0,04Al^{3+}$. Khi hàm lượng Al^{3+} cao hơn thì

cường độ phát xạ giảm do hiệu ứng dập tắt huỳnh quang.

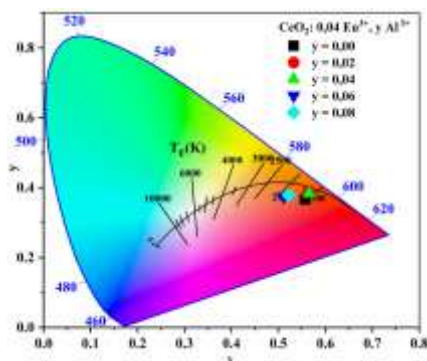
Cơ chế truyền năng lượng của vật liệu CeO₂:Eu³⁺, Al³⁺ được minh họa trên sơ đồ mức năng lượng (Hình 9).



Hình 9. Sơ đồ mức năng lượng của quá trình truyền điện tích giữa dải O²⁻ - Ce⁴⁺ và Eu³⁺.

Dưới sự kích thích ở bước sóng 350 nm, electron trên dải truyền điện tích (electron transfer - CT) O²⁻ - Ce⁴⁺ sẽ hấp thụ tia UV và được kích thích lên mức Ce⁴⁺. Quá trình truyền điện tích O²⁻ - Ce⁴⁺ là cao hơn mức chuyển tiếp 4f-4f của Eu³⁺ và có sự truyền năng lượng từ dải truyền điện tích O²⁻ - Ce⁴⁺ lên mức ⁵D₀ của Eu³⁺. Năng lượng của mức ⁵D₀ của Eu³⁺ bị kích thích sẽ giảm xuống mức ⁷F₁ và ⁷F₂ và tạo ra sự phát xạ đặc trưng mạnh của Eu³⁺.

Ngoài ra, tọa độ màu theo Ủy ban chiếu sáng quốc tế (Commission Internationale de l'Eclairage - CIE) của được thể hiện trên Hình 10 dựa trên các tính toán từ phổ phát xạ của các vật liệu CeO₂:Eu³⁺, Al³⁺ (Bảng 2).



Hình 10. Tọa độ màu CIE của các vật liệu phát quang CeO₂:0,04Eu³⁺, yAl³⁺.

Trên Hình 10, tọa độ màu của các mẫu đồng pha tạp Al³⁺ thuộc về vùng màu cam. Hơn nữa, độ tinh khiết màu của chất phát quang phát xạ ánh sáng cam, trong trường hợp này, được tính bằng công thức (1) [9]:

Độ tinh khiết màu

$$= \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100\% \quad (1)$$

Trong đó (x, y), (x_d, y_d) và (x_i = 0,3333, y_i = 0,3333) lần lượt là tọa độ màu của mẫu nghiên cứu, tọa độ màu của bước sóng chiếm ưu thế và tọa độ màu của nguồn sáng trắng.

Độ tinh khiết màu của các chất phát quang CeO₂:0,04Eu³⁺, yAl³⁺ được hiển thị trong Bảng 2. Khi đồng pha tạp Al³⁺, độ tinh khiết màu của các chất phát quang tăng lên và đạt giá trị lớn nhất ~92% ứng với các vật liệu CeO₂:0,04Eu³⁺, 0,02Al³⁺ và CeO₂:0,04Eu³⁺, 0,04Al³⁺. Giá trị này thấp hơn so với giá trị 96,7% của hệ CaWO₄:0,20Eu³⁺, 0,08Al³⁺ [8] và cao giá trị 91% của hệ Ca₃Sr₃(VO₄)₄:0,05Eu³⁺, 0,06Al³⁺, 0,12K⁺ [9].

Hơn nữa, nhiệt độ màu tương quan (correlated color temperature - CCT) của bột phát quang đã được tính toán để đánh giá bản chất của ánh sáng phát xạ, có thể được xác định bằng phương trình của McCammys [10] và được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2. Tọa độ màu CIE, độ tinh khiết của màu và giá trị CCT của các mẫu nghiên cứu

CeO ₂ :0,04Eu ³⁺ , yAl ³⁺	Tọa độ màu (x, y)	Độ tinh khiết màu (%)	CCT (K)
y = 0	(0,55677, 0,36686)	88,0	1713
y = 0,02	(0,56410, 0,38991)	92,5	1728
y = 0,04	(0,56516, 0,38319)	92,2	1716
y = 0,06	(0,51157, 0,37515)	73,4	1876
y = 0,08	(0,52220, 0,37893)	77,4	1835

Các giá trị CCT ở Bảng 2 có xu hướng tăng từ 1713 K lên 1835 K khi hàm lượng đồng pha tạp Al^{3+} từ 0 – 0,08. Những kết quả này chỉ ra rằng bột phát quang $\text{CeO}_2:0,04\text{Eu}^{3+}, y\text{Al}^{3+}$ có tiềm năng ứng dụng làm chất phát quang màu cam của LED.

4. Kết luận

Các chất phát quang màu đỏ cam $\text{CeO}_2:x\text{Eu}^{3+}, y\text{Al}^{3+}$ đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Kết quả XRD của tất cả các mẫu đều phù hợp với cấu trúc fluorite của CeO_2 tinh khiết. Các mẫu vật liệu được kích thích hiệu quả bằng bức xạ tử ngoại gần (350 nm), cho thấy bước sóng kích thích rất phù hợp với đèn LED tử ngoại gần InGaN hiện đang được sử dụng. Phổ huỳnh quang cho thấy rằng phát xạ tối ưu xảy ra ở hàm lượng 0,04 Eu^{3+} và 0,04 Al^{3+} . Phổ phát xạ xuất hiện các đỉnh ở 590 nm và 610 nm ứng với các chuyển dời $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ và $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Cường độ phát xạ mạnh nhất ứng với chuyển dịch lưỡng cực từ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ trong khi sự chuyển dịch lưỡng cực điện $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ có cường độ thấp. Do đặc tính trên, các chất phát quang nano $\text{CeO}_2:x\text{Eu}^{3+}, y\text{Al}^{3+}$ có tiềm năng ứng dụng làm chất phát màu cam cho đèn LED chiếu sáng nông nghiệp và các thiết bị quang điện tử khác.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hoàn thành trong khuôn khổ đề tài của Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số: B2023-SPH-06.

Tài liệu tham khảo

- [1] T. Yaba, R. Wangkhem, N. S. Singh, Enhanced Red Emission from Bi^{3+} Sensitized $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ as Red Component for Near UV/blue LED Pumped White Light Emission, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 843, 2020, pp. 156022, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156022>.
- [2] Y. Ma, A. Xu, Z. M. Cheng, Effects of Light Emitting Diode Lights on Plant Growth, Development and Traits a Meta-analysis, *Horticultural Plant Journal*, Vol. 7, No. 6, 2021, pp. 552-564, <https://doi.org/10.1016/j.hpj.2020.05.007>.
- [3] X. Zhang, Z. Bian, X. Yuan, X. Chen, C. Lu, A Review on the Effects of Light-emitting Diode (LED) Light on the Nutrients of Sprouts and Microgreens, *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 99, 2020, pp. 203-216, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.02.031>.
- [4] L. Sun, Y. Tan, D. Li, H. Du, D. Guo, Defects and Symmetry Influence on Visible Emission of Bi^{3+} Co-doped $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphor, *Optical Materials*, Vol. 100, 2020, pp. 109654, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109654>.
- [5] D. Kumar, B. P. Singh, M. Srivastava, P. Singh, A. Srivastava, S. K. Srivastava, Structural and Photoluminescence Properties of Thermally Stable Eu^{3+} Activated CaWO_4 Nanophosphor Via Li^+ Incorporation, *Journal of Luminescence*, Vol. 203, 2018, pp. 507-514, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.06.065>.
- [6] W. Huang, Y. Tan, D. Li, H. Du, X. Hu, G. Li, Y. Kuang, M. Li, D. Guo, Improved Photoluminescence by Co-doped Lithium in the Phosphor System $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, *Journal of Luminescence*, Vol. 206, 2019, pp. 432-439, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.072>.
- [7] K. Park, M. H. Heo, H. J. Seo, Improvement in Photoluminescence Properties of $(\text{Y,Gd})(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ Phosphors by Doping Al^{3+} , *Electronic Materials Letters*, Vol. 12, No. 2, 2016, pp. 315-322, <https://doi.org/10.1007/s13391-016-5181-7>.
- [8] S. Bai, Y. Liu, G. Tan, W. Liu, D. Liu, R. Wang, Y. Zhu, S. Ye, H. Ren, Enhanced Quantum Efficiency and Thermal Stability in $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor Based on Structural Modification Induced by Co-doping Al^{3+} , *Journal of Luminescence*, Vol. 225, 2020, pp. 117351, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117351>.
- [9] Y. Wu, M. Chen, K. Qiu, W. Zhang, Q. Tang, Photoluminescence Enhancement of $\text{Ca}_3\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ Red-emitting Phosphors by Charge Compensation, *Optics and Laser Technology*, Vol. 118, 2019, pp. 20-27, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.04.032>.
- [10] S. J. Yoon, J. W. Pi, K. Park, Structural and Photoluminescence Properties of Solution Combustionprocessed Novel ZrO_2 Doped with Eu^{3+} and Al^{3+} , *Dyes and Pigments*, Vol. 150, 2018, pp. 231-240, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.12.012>.
- [11] S. N. Matussin, M. H. Harunsani, M. M. Khan, CeO_2 and CeO_2 -based Nanomaterials for Photocatalytic, Antioxidant and Antimicrobial Activities, *Journal of Rare Earths*, Vol. 41, 2023, pp. 167-181, <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.09.003>.