



Nghiên cứu khả năng tạo dung dịch rắn khi tổng hợp chất phát quang kẽm kiềm thổ silicat pha tạp mangan theo phương pháp kết tủa – tẩm

Study on the formation of solid solution when synthesizing manganese-doped zinc alkaline earth silicate luminescent pigment by impregnation - precipitation method

Nguyễn Thị Thanh^{1,2}, Lê xuân Thành^{1*}

¹*Viện Kỹ Thuật Hóa Học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội*

²*Khoa CNHH&MT, Trường Đại học sư phạm kỹ thuật Hưng Yên*

*Email: thanh.lexuan1@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 23/5/2021

Accepted: 15/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

zinc silicate, luminescence, impregnation –precipitation,

ABSTRACT

This work refers to the research results on the ability to form solid solution when synthesizing the manganese-doped zinc alkaline earth silicate luminescent pigment in the form of $Zn_{1,97-x}M_xMn_{0,03}SiO_4$ (M is magnesium, calcium, strontium and barium) by the precipitation-impregnation method. The samples were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction spectroscopy, luminescence under UV lamp and luminescence spectroscopy at 254 nm excitation wavelength. The results show that when heating the corresponding precipitated precursor at 900 °C for 45 minutes, in general, the ability to form solid solutions decreases when the size difference of alkaline earth metal ions with Zn^{2+} ions increases. Specifically, Mg^{2+} ions create single-phase solid solutions with x varying from 0 to 1. Ca^{2+} ions form solid solutions when x changes from 0 to 0.6. When x = 0.8; in addition to the main phase Zn_2SiO_4 , it also creates $Ca_2ZnSi_2O_7$ with tetragonal structure. The Ba^{2+} ions form solid solutions when x varies from 0 to 0.5. When x = 0.6, in addition to Zn_2SiO_4 , there is also $BaZn_2Si_2O_7$. The Sr^{2+} ions form a solid solution when x = 0.2. For samples with $x \geq 0.4$, in addition to Zn_2SiO_4 , there is also $Sr_2ZnSi_2O_7$; $SrZn_2Si_2O_7/SrO.2ZnO.2SiO_2$. The single - phase solid solutions all have the rhombo H structure of Zn_2SiO_4 , and all have higher luminescence than the multiphase samples. The sample with the largest x, the sample $Zn_{0,97}Mg_{1,0}Mn_{0,03}SiO_4$ had the highest luminescence, emitting green light corresponding to the wavelength of 525 nm when excited by 254 nm UV light.

Giới thiệu chung

Các oxit vô cơ phức hợp sử dụng làm vật liệu từ, bán dẫn, chất màu gốm / chất màu phát quang

thực chất là các dung dịch rắn. Việc nghiên cứu chế tạo các dung dịch rắn dạng oxit phức hợp do vậy đóng vai trò quan trọng trong việc mở rộng và phát triển vật liệu. Chất màu phát quang kẽm

silicat pha tạp mangan, là một dạng dung dịch rắn được sử dụng rộng rãi khi chế tạo các đèn huỳnh quang, ống tia catot, máy dò bức xạ hình ảnh y tế và màn hình plasma [1-4]. Mặc dù được đề cập từ lâu, do có độ bền nhiệt, bền hóa và độ phát quang cao, hiện nay chất phát quang này vẫn được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Do việc thêm các chất pha tạp khác làm thay đổi đặc tính của chất phát quang, nên có nhiều công trình nghiên cứu ảnh hưởng của việc thay thế các ion kim loại kẽm bằng ion kim loại kiềm thổ khi tổng hợp chất phát quang kẽm silicat pha tạp mangan [5-9], và để tạo ra sản phẩm đồng nhất pha (đơn pha) có độ phát quang cao cần có kĩ thuật và điều kiện tổng hợp phù hợp. Tuy nhiên các công trình này chỉ khảo sát với mức độ pha tạp nhỏ với 4 % mol ion kim loại kiềm thổ so với tổng số mol các ion kim loại. Chẳng hạn theo Krasnenko TI và nhóm nghiên cứu khi pha tạp Mg^{2+} , dung dịch rắn $Zn_{1,92-2x}Mn_{2x}Mg_{0,08}SiO_4$ ($x = 0,08$) tạo thành cho cường độ phát quang cao hơn sự phát xạ của $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (hàm lượng ion magie pha tạp cố định 4 % mol so với tổng số mol các ion kim loại) [6]. Việc pha tạp thêm magie ở đây có tác dụng loại bỏ các biến dạng cục bộ của cấu trúc tinh thể kẽm silicat phát sinh khi pha tạp mangan và do vậy làm giảm sự thất thoát năng lượng kích thích gắn liền với các bước nhảy không bức xạ. Tương tự, một số tác giả đã khảo sát ảnh hưởng làm tăng độ phát quang của các ion kim loại kiềm thổ Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} khi tổng hợp chất màu phát quang kẽm silicat pha tạp mangan [5,7-9]

Ngoài việc khảo sát ảnh hưởng của việc đồng pha tạp, có nhiều phương pháp tổng hợp được đề cập khi tổng hợp chất màu phát quang kẽm silicat pha tạp mangan. Phương pháp tổng hợp theo pha rắn được sử dụng phổ biến, tuy nhiên đòi hỏi nhiệt độ nung cao, kích thước hạt lớn, dễ kết khối [10-13]. Phương pháp sol gel cho kích thước hạt nhỏ mịn, tuy nhiên hóa chất đắt, thời gian tạo gel dài [14-16]. Phương pháp kết tủa được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp sản xuất chất màu vô cơ [17]. Ưu điểm của phương pháp này là tiền chất kết tủa tạo thành có cỡ hạt nano, có hoạt tính hóa học cao nên dễ tương tác với nhau khi nung tạo sản phẩm, do vậy có thể nung ở nhiệt độ thấp hơn so với phương pháp phản ứng pha rắn và do vậy tiết kiệm năng lượng hơn. Mặc dù đóng vai trò quan trọng trong công nghiệp, tuy nhiên số công trình nghiên cứu tổng hợp chất màu phát quang kẽm silicat pha tạp Mn^{2+} theo phương pháp kết tủa là không nhiều [18-19]. Xuất phát từ nhận định trên, công trình này đề cập các kết quả nghiên cứu khả năng tạo dung dịch rắn khi tổng hợp chất màu phát quang kẽm/kiềm thổ silicat pha tạp mangan theo phương pháp kết tủa - tẩm. Các mẫu được khảo sát đặc tính theo phương pháp phân tích

nhật, phổ nhiễu xạ tia X, soi độ sáng phát quang dưới đèn UV và đo phổ phát quang (PL) ở bước sóng kích thích 254 nm.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

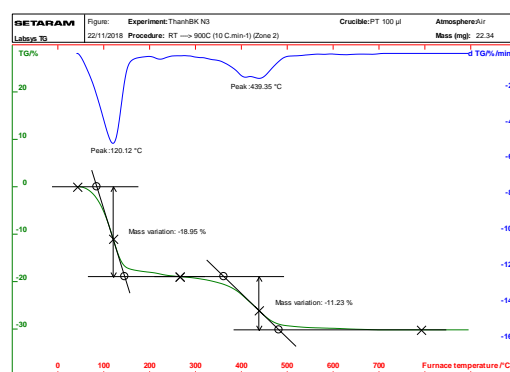
Các hóa chất sau thuộc loại tinh khiết (AR): $MgCl_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , $MnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Thực nghiệm

Các chất phát quang $Zn_{1,97-x}MxMn_{0,03}SiO_4$ được tổng hợp theo phương pháp kết tủa - tẩm. Chẳng hạn để tổng hợp chất phát quang có tỷ lệ các cấu tử ở tiền chất là $Zn_{1,77}Mg_{0,2}Mn_{0,03}SiO_4$, ($x = 0,2$, tỷ lệ $Mg^{2+} = 0,2/2 = 10$ % mol so tổng số mol các ion kim loại) ta tiến hành như sau: Cho 10 ml Na_2SiO_3 1M và 9,7 ml Na_2CO_3 1M vào cốc chứa 17,7 ml $Zn(CH_3COO)_2$ 1M và 2ml $MgCl_2$ 1M. Khuấy hỗn hợp phản ứng trong 20 phút với tốc độ 500 vòng/phút. Lọc và rửa sạch kết tủa thu được bằng nước cất, sau đó tẩm kết tủa bằng 1,2 ml dung dịch $MnCl_2$ 0,25 M, sấy ở 80 °C đến khô, trong quá trình sấy có kết hợp đảo trộn và cuối cùng nung tiền chất thu được ở 900 °C trong thời gian nung 45 phút với tốc độ nâng nhiệt 10 °C/phút. Các mẫu khi thay đổi tỷ lệ mol ion Mg^{2+} hay các ion kim loại khác được tiến hành tương tự với các tỷ lệ tương ứng.

Kết quả và thảo luận

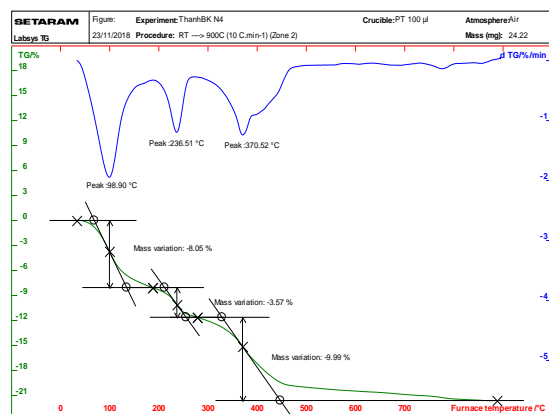
Khảo sát sự biến đổi mẫu tiền chất theo nhiệt độ



Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt mẫu tiền chất kết tủa (1,17) Zn : 0,8 Ca : 0,03Mn : 1Si ($x = 0,8$)

Các mẫu tiền chất được điều chế theo phương pháp kết tủa tẩm như được chỉ ra ở mục 2.2. Tỷ lệ các cấu tử ở tiền chất kết tủa là $(1,97 - x)$ Zn: x M: 0,03 Mn: 1 Si với

M là ion kim loại kiềm thổ. Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu tiền chất khi thay thế kẽm bằng ion canxi và bằng ion bari được chỉ ra ở hình 1 và 2 tương ứng.



Hình 2: Giản đồ phân tích nhiệt mẫu tiền chất kết tủa (1,37) Zn : 0,6 Ba : 0,03Mn : 1Si (x = 0,6)

Do hàm lượng Mn^{2+} nhỏ, 1,5% mol so với tổng số mol của ion kim loại, các biến đổi của mẫu tiền chất theo nhiệt độ chủ yếu liên quan đến các hợp chất của kẽm và ion kim loại kiềm thổ. Ở giản đồ phân tích nhiệt của mẫu tiền chất khi thay thế kẽm bằng canxi (hình 1), ở đường DTG có 3 hiệu ứng giảm khối lượng. Hiệu ứng ở 120,12 °C với độ giảm khối lượng 18,95 %, là do sự mất nước ẩm và nước hydrat của mẫu tiền chất, hiệu ứng nhỏ ở khoảng 236 °C có độ giảm khối lượng không đáng kể, hiệu ứng ở 439,35 °C với độ giảm khối lượng 11,23 % ứng với sự phân hủy kẽm/canxi cacbonat bazo giải phóng nước cấu trúc và CO_2 . Sau khoảng 750 °C, đường phân tích nhiệt TG gần như nằm ngang. Đặc điểm của giản đồ phân tích nhiệt của mẫu tiền chất khi thay thế kẽm bằng magie là khá tương tự.

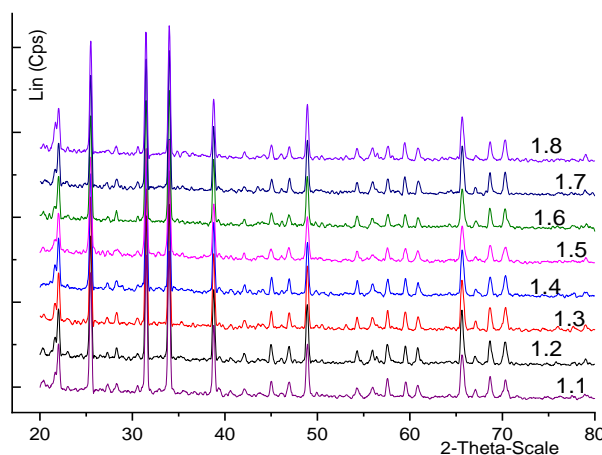
Ở giản đồ phân tích nhiệt của mẫu tiền chất khi thay thế kẽm bằng bari (hình 2), ở đường DTG có 3 hiệu ứng giảm khối lượng rõ rệt. Hiệu ứng ở 98,90 °C với độ giảm khối lượng 8,05 %, là do sự mất nước ẩm và nước hydrat của mẫu tiền chất, hiệu ứng ở khoảng 236,51 °C với độ giảm khối lượng 3,57 % và hiệu ứng ở 370,52 °C với độ giảm khối lượng 9,99 % ứng với sự phân hủy lần lượt kẽm / canxi cacbonat bazo giải phóng nước cấu trúc và CO_2 . Một hiệu ứng giảm khối lượng nhỏ ở khoảng 750 °C với độ giảm khối lượng không đáng kể có lẽ do mất nước cấu trúc của nhóm silicat. Sau khoảng 800 °C, đường phân tích nhiệt TG gần như nằm ngang. Đặc điểm của giản đồ phân tích nhiệt của mẫu tiền chất khi thay thế kẽm bằng stronti là khá tương tự. Kết quả phân tích nhiệt cho thấy, việc lựa chọn nhiệt độ nung 900 °C khi tổng hợp vật liệu ở các mục đề cập dưới đây là phù hợp, do tại nhiệt độ này các mẫu tiền chất đã phân hủy hoàn toàn có khả năng tương tác với nhau tạo ra sản phẩm.

Ảnh hưởng của tỷ lệ $Mg^{2+} : Zn^{2+}$ lên khả năng tạo dung dịch rắn kẽm magie silicat pha tạp mangan

Các mẫu tiền chất được điều chế theo phương pháp kết tủa tẩm như được chỉ ra ở mục 2.2. Tỷ lệ các cấu tử ở tiền chất kết tủa là $(1,97 - x) Zn : x Mg : 0,03 Mn : 1Si$ với x có giá trị lần lượt là 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0 và do vậy hàm lượng magie tương ứng ở các mẫu tiền chất là 0 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 40 %, 50 % (% mol Mg^{2+} so với tổng số mol của các ion kim loại). Đặc điểm của các mẫu tiền chất được chỉ ra ở bảng 1. Giản đồ XRD của các mẫu tiền chất sau nung ở 900 °C trong 45 phút, được chỉ ra ở hình 3.

Bảng 1: Đặc điểm các mẫu tiền chất theo tỷ lệ mol Mg^{2+}

| Mẫu | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 1.6 | 1.7 | 1.8 |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| x | 0 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,8 | 1,0 |
| Mg, % mol | 0 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 |



Hình 3: Phổ chồng XRD của các mẫu $Zn^{2+} : Mg^{2+}$ sau nung ở 900 °C trong 45 phút

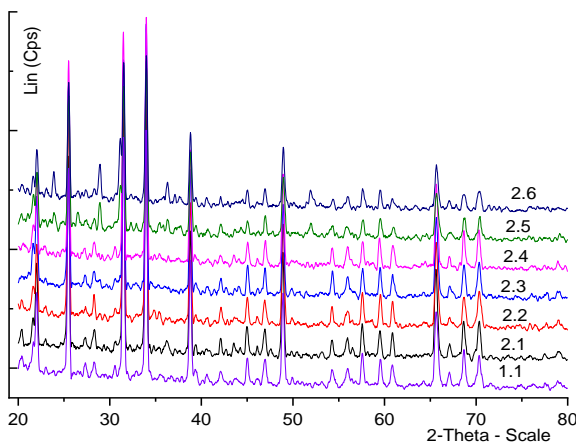
Theo hình 3 tất cả các mẫu đều có cùng dạng phổ nhiễu xạ tia X, chứng tỏ chúng có cùng đặc điểm cấu trúc tinh thể. Với các mẫu có x thay đổi từ 0 - 1, sản phẩm sau nung đều là Zn_2SiO_4 đơn pha cấu trúc rhombo H. Điều này chứng tỏ các ion magie pha tạp đều đi vào chất nền kẽm silicat dưới dạng tạp chất thay thế và sản phẩm tạo thành là dung dịch rắn dạng $Zn_{1,97-x}Mg_xMn_{0,03}SiO_4$ với x có giá trị lần lượt là 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1. Việc tạo thành một dãy dung dịch rắn có thành phần thay đổi trong một phạm vi khá rộng ở đây là do có sự tương tự nhau về công thức phân tử giữa Zn_2SiO_4 và Mg_2SiO_4 , sự giống nhau về điện tích của Mg^{2+} và Zn^{2+} cũng như sự tương đồng về bán kính ion - bán kính của ion Mg^{2+} là 0,72 Å và bán kính ion của ion Zn^{2+} là 0,74 Å [17].

Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ $Zn^{2+} : Ca^{2+}$

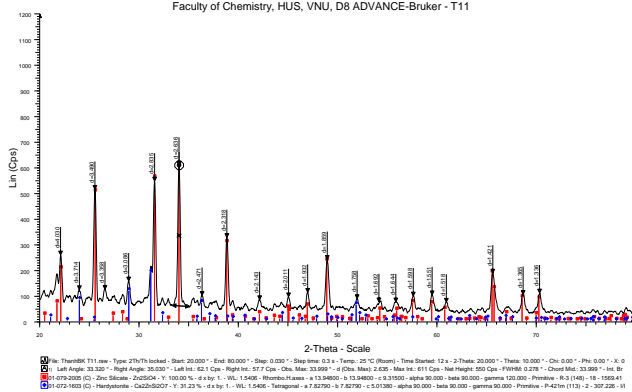
Các mẫu tiền chất được điều chế như được chỉ ra ở mục 2.2 với tỉ lệ phối liệu tương tự mục 3.1, chỉ khác thay magie bằng canxi. Đặc điểm của các mẫu tiền chất chỉ ra ở bảng 2. Phổ chồng XRD của các mẫu sau nung các tiền chất ở 900 °C trong 45 phút, được chỉ ra ở hình 4 và giản đồ XRD của mẫu 2.5 được chỉ ra ở hình 5.

Bảng 2: Đặc điểm các mẫu tiền chất theo tỷ lệ mol Ca^{2+}

| Mẫu | 1.1 | 2.1 | 2.2 | 2.3 | 2.4 | 2.5 | 2.6 |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| x | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,8 | 1,0 |
| Ca, % mol | 0 | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 |



Hình 4: Phổ chồng XRD các mẫu $Zn^{2+} : Ca^{2+}$



Hình 5: Giản đồ XRD của mẫu 2.5 (x = 0,8)

Theo hình 4, với các mẫu 1.1, 2.1 - 2.4 (x = 0 - 0,6), các sản phẩm tạo thành đều là kẽm silicat đơn cấu trúc rhombo H. Điều này chứng tỏ các ion Ca^{2+} pha tạp đều đi vào chất nền kẽm silicat dưới dạng tạp chất thay thế và sản phẩm tạo thành là dung dịch rắn $Zn_{1,98-x}Ca_xMn_{0,02}SiO_4$ với x có giá trị lần lượt là 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6. Theo hình 5, khi giá trị x = 0,8, sản phẩm sau nung ngoài Zn_2SiO_4 còn có $Ca_2ZnSi_2O_7$ cấu trúc tetragonal (tương tự với mẫu có x = 1). Như vậy so với các mẫu khi thay thế kẽm bằng magie, các mẫu khi thay

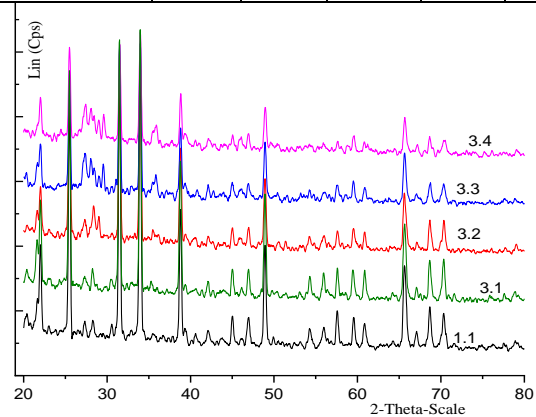
thế kẽm bằng canxi, phạm vi thay đổi tỉ lệ giữa các cấu tử để tạo ra dung dịch rắn là nhỏ hơn. Điều này là do chênh lệch bán kính giữa ion Ca^{2+} và Zn^{2+} là lớn hơn.

Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ $Ba^{2+} : Zn^{2+}$

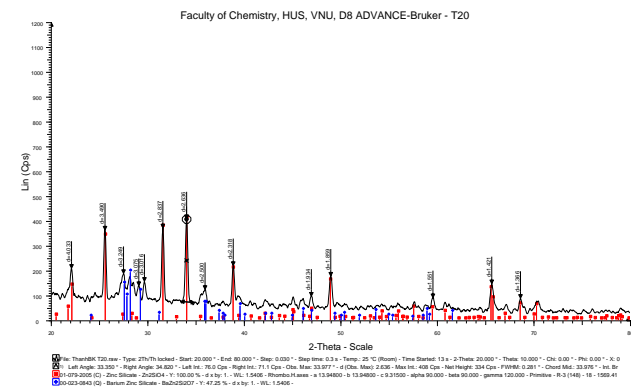
Các mẫu tiền chất được điều chế như được chỉ ra ở mục 2.2 với tỉ lệ phối liệu tương tự mục 3.1, chỉ khác thay magie bằng bari và giá trị x thay đổi từ 0 đến 0,6. Đặc điểm của các mẫu tiền chất chỉ ra ở bảng 3. Phổ chồng XRD của các mẫu sau nung các tiền chất ở 900 °C trong 45 phút, được chỉ ra ở hình 6 và giản đồ XRD của mẫu 3.4 được chỉ ra ở hình 7.

Bảng 3: Đặc điểm các mẫu tiền chất theo tỷ lệ mol Ba^{2+}

| Mẫu | 1.1 | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.4 |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|
| x | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |
| Ba, % mol | 0 | 10 | 20 | 25 | 30 |



Hình 6: Giản đồ XRD của các mẫu $Zn^{2+} : Ba^{2+}$



Hình 7: Giản đồ XRD của các mẫu 3.4

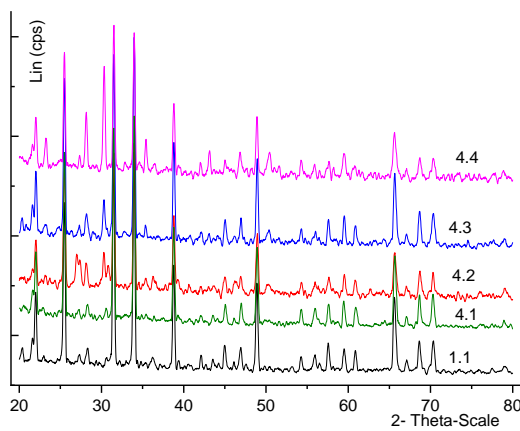
Kết quả XRD chỉ ra rằng, các mẫu từ 3.1 - 3.3 đều có cấu trúc kẽm silicat tương tự mẫu 1.1 (hình 6). Khi tỷ lệ x = 0,6 (mẫu 3.4) theo giản đồ XRD sản phẩm sau nung ngoài kẽm silicat còn tạo thành $BaZn_2Si_2O_7$ (hình 7). Tương tự trường hợp thay thế kẽm bằng canxi, các dung dịch rắn được tạo ra với các giá trị x nhỏ hơn. Điều này là do ion Ba^{2+} có kích thước lớn hơn.

Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ $Sr^{2+}: Zn^{2+}$

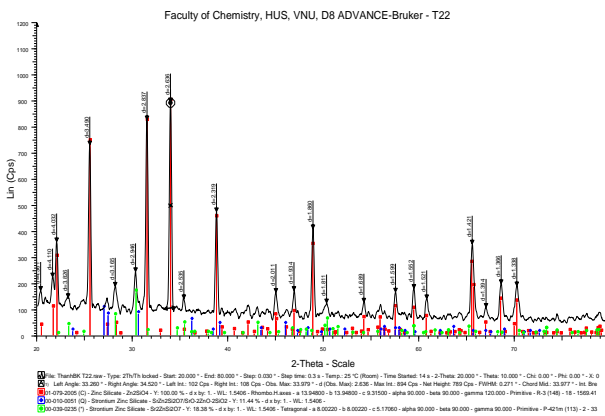
Các mẫu tiền chất được điều chế như được chỉ ra ở mục 2.2 với tỉ lệ phối liệu tương tự mục 3.1, chỉ khác thay magie bằng stronti và x thay đổi từ 0 đến 0,6. Đặc điểm của các mẫu tiền chất chỉ ra ở bảng 4. Phổ chồng XRD của các mẫu sau nung các tiền chất ở 900 °C trong 45 phút, được chỉ ra ở hình 8 và giản đồ XRD của mẫu 4.2 được chỉ ra ở hình 9.

Bảng 4: Đặc điểm các mẫu tiền chất theo tỷ lệ mol Sr^{2+}

| Mẫu | 1.1 | 4.1 | 4.2 | 4.3 | 4.4 |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|
| x | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |
| Sr, % mol | 0 | 10 | 20 | 25 | 30 |



Hình 8: Phổ chồng XRD của các mẫu $Zn^{2+}: Sr^{2+}$

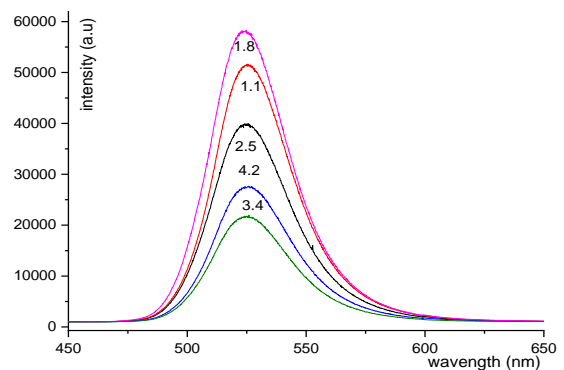


Hình 9: Giản đồ XRD của các mẫu 4.2

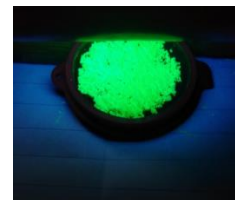
Kết quả XRD chỉ ra rằng, mẫu 4.1 là mẫu dung dịch rắn có cấu trúc kẽm silicat tương tự mẫu 1.1 (hình 8). Với các mẫu có x thay đổi từ 0,4 đến 0,6, sản phẩm tạo thành là đa pha bao gồm các hợp chất Zn_2SiO_4 ; $Sr_2ZnSi_2O_7$; $SrZn_2Si_2O_7/SrO.2ZnO.2SiO_2$, như được minh họa ở hình 9 (mẫu 4.2).

Đánh giá độ phát quang của các mẫu

Khi soi các mẫu dưới đèn UV, các mẫu dung dịch rắn đơn pha đều phát ra ánh sáng xanh lớn hơn các mẫu đa pha. Trên cơ sở kết quả XRD, độ phát quang của các mẫu khi thay thế kẽm bằng ion kim loại kiềm thổ được thực hiện với các mẫu mà có x nhỏ nhất không tạo dung dịch rắn (trừ Mg chọn mẫu có x = 1). Phổ phát quang của các mẫu 1.8; 2.5; 3.4; 4.2 và mẫu so sánh 1.1; được chỉ ra ở hình 10 và màu sắc của mẫu 1.8 khi soi dưới đèn UV được chỉ ra ở hình 11. Theo hình 10 tất cả các mẫu đều phát ra ánh sáng màu lục ứng với bước sóng 525 nm khi kích thích bởi tia UV 254nm. Mẫu 1.8 có thành phần $Zn_{0,97}Mg_{1,0}Mn_{0,03}SiO_4$ có độ phát quang cao nhất. Theo hình 10, phù hợp với kết quả chỉ ra ở hình 11, mẫu 1.8 phát ra ánh sáng màu xanh lục khi soi đèn UV.



Hình 10: Phổ PL của các mẫu 1.1; 1.8; 2.5; 3.4; 4.2



Hình 11: Hình ảnh mẫu 1.8 khi chiếu đèn UV 254 nm

Kết luận

Theo phương pháp kết tủa - tắm, khi thay thế ion Zn^{2+} trong kẽm silicat pha tạp mangan bằng các ion kim loại Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} và nung tiền chất kết tủa tương ứng ở 900 °C trong 45 phút, sản phẩm tạo thành có thể là dung dịch rắn đồng nhất dạng $Zn_{1,97-x}M_xMn_{0,03}SiO_4$ hoặc tạo ra các hợp chất khác. Nhìn chung khả năng tạo dung dịch rắn giảm khi chênh lệch kích thước của các ion kim loại kiềm thổ với ion Zn^{2+} tăng.

Ion Mg^{2+} có thể tạo dung dịch rắn đồng nhất với kẽm silicat pha tạp mangan với x thay đổi từ 0 đến 1. Ion Ca^{2+} có thể tạo dung dịch rắn khi x thay đổi từ 0 đến 0,6. Khi x = 0,8; ngoài pha chính Zn_2SiO_4 , còn tạo thành hợp chất canxi kẽm silicat $Ca_2ZnSi_2O_7$ cấu trúc

tetragonal. Ion Ba^{2+} có thể tạo dung dịch rắn khi x thay đổi từ 0 đến 0,5. Khi $x = 0,6$, ngoài Zn_2SiO_4 , còn có hợp chất kẽm bari silicate $BaZn_2Si_2O_7$. Ion Sr^{2+} tạo dung dịch rắn khi $x = 0,2$. Với các mẫu có $x \geq 0,4$, ngoài Zn_2SiO_4 , còn có $Sr_2ZnSi_2O_7$; $SrZn_2Si_2O_7/SrO.2ZnO.2SiO_2$.

Các dung dịch rắn đơn pha đều có cấu trúc rhombo H của Zn_2SiO_4 , và đều có độ sáng phát quang cao hơn các mẫu đa pha. Mẫu tạo dung dịch rắn có x lớn nhất ($x = 1$) là mẫu 1.8 có thành phần $Zn_{0,97}Mg_{1,0}Mn_{0,03}SiO_4$ có độ phát quang cao nhất, phát ra sáng màu lục ứng với bước sóng 525 nm khi kích thích bởi tia UV 254 nm.

Tài liệu tham khảo

1. Takesue M., Hayashi H., Smith RL. Prog Cryst Growth Charact Mater. 55(3-4) (2009) 98-124. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2009.09.001>
2. Tuller HL. Wide. Kluwer Academic, 1997.
3. Wang C., Wang J., Jiang J., Xin S., Zhu G, J Alloys Compd. 814 (2020) 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152340>
4. Parmar MC, Zhuang WD, Murthy KVR, Huang XW, Hu YS, Natarajan V. R, Indian J. Eng. Mater. Sci. 16(3) (2009) 185-187.
5. Dang L, Tian C, Zhao S, Lu Q, J Cryst Growth, 491 (2018) 126-133. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.03.040>
6. Krasnenko T. I., Zaitseva N. A., Ivanova I. V., Baklanova I. V., Samigullina RF, Rotermel M. V, J Alloys Compd 845 (2020) 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156296>
7. Hao Y, Li X, Song L, Wang Y. Science and Engineering 166 (2010) 122-125. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.10.012>
8. Yu X, Wang Y. J Alloys Compd 497 (2010) 290-294. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.036>
9. Sivakumar V, Lakshmanan A. J Lumin 145 (2014) 420-424. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.08.016>
10. Sivakumar V, Lakshmanan A, Kalpana S, Sangeetha Rani R, Satheesh Kumar R, Jose MT, J Lumin 132 (2012) 1917-1920. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.03.007>
11. Omar NAS, Fen YW, Matori KA, et al., J Mater Sci Mater Electron 27 (2016) 1092-1099. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3856-8>
12. Sohn KS, Cho B, Park HD, J Am Ceram Soc 82 (1999) 2779-2784. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02155.x>
13. Popovici E-J, Ungur L, Ciocan C, et al. Proc. SPIE 4430 (2001) 297-303.
14. Petrovykh KA., Rempel AA., Kortov VS., Buntov EA, Inorg Mater. 51 (2015) 152-157. <https://doi.org/10.1134/S0020168515020156>
15. El Ghoul J, El Mir L. J Lumin 148 (2014) 82-88. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.11.090>
16. Omri K., El Mir L. I J Mater Sci Mater Electro, 27 (2016) 9476-9482. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4996-1>
17. Buxbaum G, Pfaff G. Industrial Inorganic Pigments: Third Edition, (2005).
18. Rivera-Enríquez CE, Fernández-Osorio A, Chávez-Fernández J. J Alloys Compd. 688 (2016) 775-782, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.266>
19. Le Xuan Thanh, Bui Thi Van Anh. Journal of chemistry and application, Vietnam Chemical Society. 4 (64) (2007) 32-34.