

NGHIÊN CỨU PHỔ QUANG HỌC CỦA ION Tb^{3+} VÀ Sm^{3+} ĐỒNG PHA TẠP TRONG THỦY TINH BORAT-KIỀM

• Hoàng Sỹ Tài^(*), Trần Ngọc^(*)

Tóm tắt

Các tính chất phổ của ion Tb^{3+} và Sm^{3+} đồng pha tạp trong thủy tinh borat-kiềm có thành phần $(70-x-y)B_2O_3 \cdot 15Li_2CO_3 \cdot 15Na_2CO_3 \cdot xTb_2O_3 \cdot ySm_2O_3$ (BLN: Tb, Sm), chế tạo bằng phương pháp nung nóng chảy đã được nghiên cứu. Cường độ phát quang phụ thuộc nồng độ pha tạp Tb^{3+} và Sm^{3+} và nồng độ tối ưu của ion Tb^{3+} và Sm^{3+} pha tạp lần lượt là 0,75 mol% và 1,0 mol%. Các kết quả cho thấy vật liệu thủy tinh borat-kiềm đồng pha tạp Tb^{3+} và Sm^{3+} bức xạ ánh sáng kép (màu xanh và màu đỏ) khi được kích thích bằng ánh sáng tử ngoại gần, rất thích hợp để chế tạo đèn LED trắng sử dụng trong kỹ thuật chiếu sáng.

Từ khóa: ion Tb^{3+} và Sm^{3+} , thủy tinh borat-kiềm, dập tắt vì nồng độ.

1. Mở đầu

Trong các nền thủy tinh khác nhau thì thủy tinh borat-kiềm khi được pha tạp các ion đất hiếm (RE) có khá nhiều tính chất đặc biệt bởi thành phần nền và tạp tạo nên. Hệ vật liệu thủy tinh này tập trung các ưu điểm như: năng lượng phonon thấp, ổn định cơ, nhiệt, hóa của các oxide nói chung. Mặt khác, sự có mặt của kim loại kiềm trong thành phần thủy tinh sẽ tạo cho thủy tinh có độ trong suốt cao, ổn định nhiệt và độ hòa tan ion đất hiếm tốt [7], [8], [9]. Ngoài ra, thủy tinh chứa RE là vật liệu có thể dùng như đầu dò rất hiệu quả để đánh giá các môi trường cục bộ xung quanh ion RE vì các chuyển dời f - f của nó cung cấp nhiều thông tin hữu ích về cấu trúc của trường tinh thể xung quanh ion đó [2], [3], [4].

Trong số các ion đất hiếm hóa trị 3 (RE^{3+}) thì ion Sm^{3+} và ion Tb^{3+} phát các vạch bức xạ hẹp hầu như đơn sắc, có thời gian sống dài. Đây là một trong các vật liệu RE được sử dụng nhiều trong sản xuất các thiết bị trong lĩnh vực chiếu sáng vùng nhìn thấy (trong vùng ánh sáng đỏ với ion Sm^{3+} và vùng ánh sáng xanh với ion Tb^{3+}). Tính chất quang của các ion tạp chất trong vật liệu rắn là chủ đề rất được quan tâm [1], [5]. [6], [7], chủ yếu là vì tầm quan trọng của nó trong sự phát triển vật liệu chiếu sáng hiệu suất cao (trạng thái rắn) dùng làm nguồn sáng trắng. Điốt (diode) phát quang ánh sáng trắng với nhiều ưu điểm vượt trội như: tuổi thọ lớn, có khả năng chịu nhiệt và hiệu suất phát quang cao

[5], [8]. Do đó, đèn LED màu trắng được dự đoán sẽ là một nguồn ánh sáng chủ yếu dùng trong lĩnh vực chiếu sáng trong tương lai gần.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu về phổ quang học của ion Tb^{3+} và Sm^{3+} trong thủy tinh borat-kiềm (BLN). Sự bức xạ ánh sáng kép khi được kích thích bằng ánh sáng tử ngoại gần của vật liệu thủy tinh đồng pha tạp Tb^{3+} và Sm^{3+} (BLN: Tb^{3+} , Sm^{3+}) thích hợp để chế tạo đèn LED trắng sử dụng trong kỹ thuật chiếu sáng [9].

2. Thực nghiệm

Thủy tinh BLN: Tb^{3+} , Sm^{3+} đã được chế tạo bằng kỹ thuật nung nóng chảy và làm nguội thông thường. Thành phần hóa học của thủy tinh BNL là $(70-x-y) B_2O_3 \cdot 15Na_2O \cdot 15Li_2O \cdot xTb_2O_3 \cdot ySm_2O_3$. Hợp chất được nung trong không khí ở nhiệt độ 1323 K trong 1,5 giờ và kỹ thuật làm nguội nhanh. Mẫu thủy tinh thu được trong suốt, đồng đều, không có bọt sau đó được cắt, mài, đánh bóng tạo thành hình trụ khối có độ dày $d=1,0$ mm, bán kính $r = 6,0$ mm (được sử dụng trong các phép đo quang phổ); một phần được nghiền lấy hạt kích thước 76-150 μm được sử dụng để đo nhiễu xạ tia X. Phổ phát quang thu được bằng hệ Flourollog - 3 mẫu FL3 - 22 có độ phân giải 0,3 nm, kích thích bằng ánh sáng đèn xenon.

3. Kết quả và thảo luận

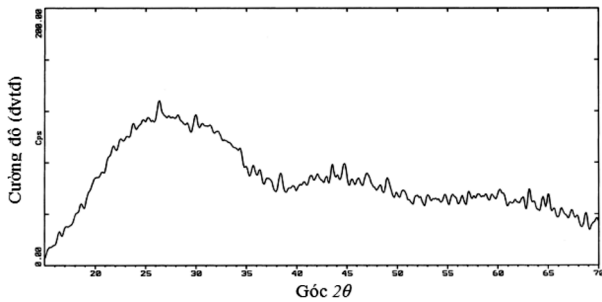
3.1. Phổ nhiễu xạ tia X của thủy tinh BLN: Tb^{3+} , Sm^{3+}

Kiểm tra chất lượng pha kết tinh của thủy tinh bằng việc thực hiện phép đo nhiễu xạ tia X.

^(*) Trường Đại học Quảng Bình.

Hình 1 là giản đồ của phép nhiễu xạ tia X thu được của mẫu BLN nồng độ tạp là 1,0 mol% Tb³⁺ và 1,0 mol% Sm³⁺ đại diện trong nhóm mẫu đã chế tạo được.

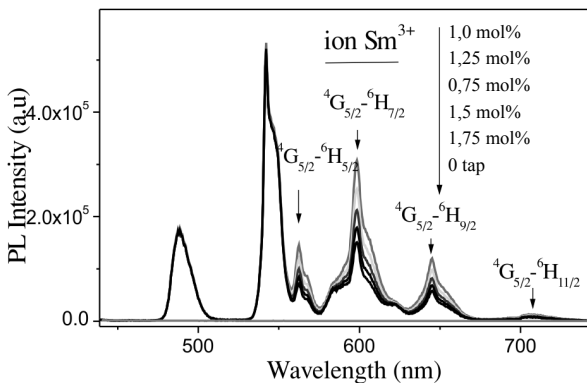
Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu thủy tinh BLN được ghi trong vùng góc 2θ có giá trị từ 10° đến 70°. Phổ gồm một dải nhiễu xạ rộng với vùng nhiễu xạ cực đại tương ứng với góc 2θ ở khoảng 25°. Điều này cho thấy vật liệu có cấu trúc dạng vô định hình, là đặc trưng của vật liệu thủy tinh, kết quả thu được phù hợp với một số công bố về thủy tinh [1], [7].



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu BLN: 1,0 mol% Tb³⁺, 1,0 mol% Sm³⁺

3.2. Phổ phát quang của các ion Tb³⁺, Sm³⁺ trong thủy tinh BLN: Tb³⁺, Sm³⁺

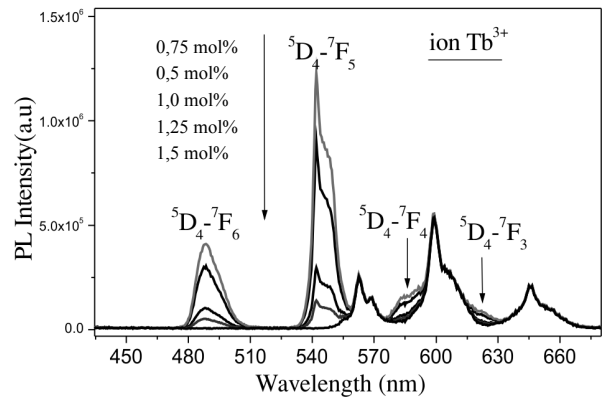
Chúng tôi thực hiện khảo sát phổ phát quang của các mẫu thủy tinh BLN: Tb³⁺, Sm³⁺ khi thay đổi nồng độ mol% của các ion đất hiếm pha tạp.



Hình 2. Phổ phát quang của thủy tinh BLN: 0,75 mol% Tb³⁺, y mol% Sm³⁺ với sự thay đổi của nồng độ ion Sm³⁺

Phổ phát quang của thủy tinh BLN: 0,75Tb³⁺, ySm³⁺, trong đó nồng độ mol% của Tb³⁺ được giữ nguyên là 0,75 mol%, còn nồng độ của ion Sm³⁺ thay đổi từ 0,75 mol% đến 1,75 mol%,

thể hiện ở Hình 2. Chúng tôi thấy rằng, khi thay đổi nồng độ ion Sm³⁺ thì phổ phát quang có sự thay đổi ứng với dải phát quang đặc trưng của ion Sm³⁺ từ 550 nm đến 720 nm, các dải này tương ứng năng lượng được giải phóng bởi các chuyển dời từ mức ⁴G_{5/2} xuống các mức ⁶H_{5/2}, ⁶H_{7/2}, ⁶H_{9/2}, ⁶H_{11/2}. Trong đó, chuyển dời ⁴G_{5/2} xuống mức ⁶H_{7/2} có cường độ lớn nhất trong khoảng từ 590 đến 600 nm. Mặt khác, vị trí xuất hiện các cực đại phát quang của ion Sm³⁺ không chịu ảnh hưởng của ion Tb³⁺, đồng thời sự thay đổi nồng độ của ion Sm³⁺ cũng không ảnh hưởng đến dải phát quang của ion Tb³⁺. Chúng tôi cũng thấy rằng, khi tăng nồng độ mol% của ion Sm³⁺ từ 0,75 mol% đến 1,0 mol% thì cường độ phát quang ứng với dải phát quang đặc trưng của ion Sm³⁺ tăng nhưng khi tiếp tục tăng nồng độ ion Sm³⁺ thì cường độ phát quang giảm.



Hình 3. Phổ phát quang của thủy tinh BLN: x mol% Tb³⁺, 1,0 mol% Sm³⁺ với sự thay đổi của nồng độ ion Tb³⁺

Phổ phát quang của thủy tinh BLN: x Tb³⁺, 1,0 Sm³⁺, trong đó nồng độ mol% của Sm³⁺ được giữ nguyên là 1,0 mol%, còn nồng độ của ion Tb³⁺ thay đổi từ 0,5 mol% đến 1,5 mol%, thể hiện ở Hình 3. Chúng tôi thấy rằng, khi thay đổi nồng độ ion Tb³⁺ thì phổ phát quang có sự thay đổi ứng với dải phát quang đặc trưng của ion Tb³⁺ từ 480 nm đến 660 nm, các dải này tương ứng năng lượng được giải phóng bởi các chuyển dời từ mức ⁵D₄ xuống các mức ⁷F₃, ⁷F₄, ⁷F₅, ⁷F₆. Trong đó chuyển dời ⁵D₄ xuống mức ⁷F₅ có cường độ lớn nhất trong khoảng 540 nm. Mặt khác, vị trí xuất hiện các cực đại phát quang của ion Tb³⁺ không chịu ảnh hưởng của ion Sm³⁺, đồng thời sự thay đổi nồng độ của ion Tb³⁺ cũng không ảnh hưởng đến dải phát

quang của ion Sm^{3+} . Chúng tôi cũng thấy rằng, khi tăng nồng độ mol% của ion Tb^{3+} từ 0,5 mol% đến 0,75 mol% thì cường độ phát quang ứng với dải phát quang đặc trưng của ion Tb^{3+} tăng nhưng khi tiếp tục tăng nồng độ ion Tb^{3+} cường độ phát quang giảm.

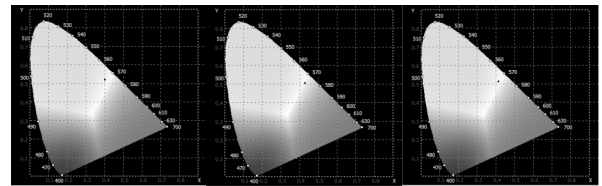
Như vậy, chúng tôi thấy trong hệ thủy tinh này tồn tại hai loại tâm phát quang là Tb^{3+} và Sm^{3+} và sự phát quang của các tâm này là độc lập với nhau. Cường độ phát quang phụ thuộc nồng độ pha tạp Tb^{3+} và Sm^{3+} và nồng độ tối ưu của ion Tb^{3+} và Sm^{3+} pha tạp lần lượt là 0,75 mol% và 1,0 mol%.

3.3. Giải đồ tọa độ màu thủy tinh BLN: Tb^{3+} , Sm^{3+}

Nhằm định hướng ứng dụng vật liệu trong chế tạo các vật liệu quang học, chúng tôi đã tiến hành tính toán và xác định tọa độ màu CIE (Commission Internationale Eclairage 1931). Hình 4 là giản đồ tọa độ màu CIE của thủy tinh BLN: Tb^{3+} , Sm^{3+} khi được kích thích bằng ánh sáng tử ngoại hoặc tử ngoại gần. Chúng tôi thấy rằng, tọa độ màu của bức xạ đã được tính toán và cho giá trị $x = 0,4158$, $y = 0,5121$ ứng với nồng độ tạp BLN: 0,75 mol% Tb^{3+} , 0,75 mol% Sm^{3+} , phổ nằm trong vùng ánh sáng màu vàng và tiếp giáp vùng ánh sáng xanh thể hiện ở Hình 4 (a). Tọa độ màu CIE của thủy tinh BLN Tb^{3+} , Sm^{3+} cho giá trị $x = 0,4289$, $y = 0,5042$ ứng với nồng độ tạp 0,75 mol% ion Tb^{3+} 1,0 mol% ion Sm^{3+} , phổ nằm trong vùng ánh sáng màu vàng Hình 4 (b).

Tương tự, Hình 4 (c) là tọa độ màu CIE của thủy tinh BLN Tb^{3+} , Sm^{3+} với nồng độ tạp 0,75 mol% ion Tb^{3+} và 1,25 mol% ion Sm^{3+} được tính

toán cho giá trị $x = 0,4029$, $y = 0,5199$. Chúng tôi thấy phổ đều nằm trong vùng ánh sáng màu vàng và tiếp giáp vùng ánh sáng màu đỏ.



(a) (b) (c)
Hình 4. Giải đồ tọa độ màu CIE của thủy tinh BLN: Tb^{3+} , Sm^{3+} : (a) BLN: 0,75 mol% Tb^{3+} , 0,75 mol% Sm^{3+} ; (b) BLN: 0,75 mol% Tb^{3+} , 1,0 mol% Sm^{3+} ; (c) BLN: 0,75 mol% Tb^{3+} , 1,25 mol% Sm^{3+}

Như vậy, vật liệu thủy tinh đồng pha BLN: Tb^{3+} , Sm^{3+} bức xạ ánh sáng kép đỏ - xanh khi được kích thích một cách hiệu quả bởi ánh sáng tử ngoại hoặc tử ngoại gần.

4. Kết luận

Các tính chất phổ phát quang của ion Tb^{3+} và Sm^{3+} đồng pha tạp trong thủy tinh borate-kiểm có thành phần $(70-x-y)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot 15\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Sm}_2\text{O}_3$ (BLN: Tb, Sm), chế tạo bằng phương pháp nóng chảy đã được nghiên cứu. Sự dập tắt phát quang xảy ra khi nồng độ chất pha tạp của Tb^{3+} và Sm^{3+} tương ứng là 0,75 mol% và 1,0 mol%. Đặc điểm của các tâm phát quang Tb^{3+} và Sm^{3+} và mối quan hệ giữa chúng đã được thảo luận. Các kết quả cho thấy vật liệu thủy tinh đồng pha tạp Tb^{3+} và Sm^{3+} (BLN: Tb^{3+} , Sm^{3+}) bức xạ ánh sáng kép khi được kích thích một cách hiệu quả bởi ánh sáng tử ngoại hoặc tử ngoại gần, rất thích hợp để chế tạo đèn LED trắng sử dụng trong kỹ thuật chiếu sáng và hiển thị, đặc biệt là nguồn ánh sáng màu trắng./.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Alajerami Y. S. M., Hashim S., Hassan W. M. S. W., Ramli A. T., Kasim A. (2012), "Optical properties of lithium magnesium borate glasses doped with Dy^{3+} and Sm^{3+} ions", *Physica B*, (407), p. 2398-2403.
- [2]. Carnall W. T., Fields P. R., and Rajnak K. (1968), "Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. III. Tb^{3+} ", *J. Chem. Phys.*, (49), p. 4447-4449.
- [3]. Christane Gorller, Walrand and K. Binnemans (1998), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier BV, Amsterdam, Hà Lan.
- [4]. Dexter D. L. (1953), "A theory of sensitized luminescence in solids", *J. Chem. Phys.*, (21), p. 836-850.
- [5]. Lin, H., Pun, E. Y. B., Wang, X., and Liu, X. (2005), "Intense visible fluorescence and energy

transfer in Dy^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} doped rare - earth borate glasses”, *J. Alloys Compounds*, (390), p. 197-201.

[6]. P. V. Do, V. P. Tuyen, V. X. Quang, N. T. Thanh, V. T. T. Ha, N. M. Khaidukov, Y. I. Lee, B. T. Huy (2012), “Judd - Ofelt analysis of spectroscopic properties of Sm^{3+} in K_2YF_5 ”, *J. Alloys Compd*, (520), p. 262-265.

[7]. Rajesh D., Balakrishna A., Ratnakaram Y. C. (2012), “Luminescence, structural and dielectric properties of Sm^{3+} impurities in strontium lithium borate glasses”, *Opt. Mater*, (35), p. 108-116.

[8]. T. Ngoc (2015), “Luminescence characters of Dy^{3+} and Ce^{3+} ions co-doped in alkali metal borate glasses”, *IJEIT*, 4 (10), p. 152-154.

[9]. T. Ngoc (2015), “Optical properties of Dy^{3+} ions in alkali metal borate glass”, *IJEIT*, 4 (8), p. 6-9.

STUDYING OPTICAL SPECTRAL OF Tb^{3+} AND Sm^{3+} IONS CO - DOPED IN ALKALI BORATE GLASSES

Summary

Spectroscopic properties of Tb^{3+} and Sm^{3+} ions doped alkali metal borate glasses ($70-x-y$) $B_2O_3.15Li_2CO_3.15Na_2CO_3.xTb_2O_3.ySm_2O_3$ (BLN: Tb, Sm) fabricated by melting method have been studied. The emission intensity BLN: Tb, Sm glasses is influenced by the Tb^{3+} and Sm^{3+} doping content, and the optimum concentrations of Tb^{3+} and Sm^{3+} are 0,75 mol% and 1,0 mol%, respectively. The results indicate that BLN: Tb^{3+} and Sm^{3+} glasses produce double emission (green to red color) via nearby ultraviolet light stimulation and can be promising for white light emitting diodes.

Keywords: Tb^{3+} and Sm^{3+} ions; alkali metal borate glass, the concentration quenching mechanism.
Ngày nhận bài: 01/3/2018; Ngày nhận lại: 30/6/2018; Ngày duyệt đăng: 08/8/2018.