

ĐẶC TRƯNG QUANG PHÁT QUANG CỦA THỦY TINH CÓ HỢP PHẦN P_2O_5 - CaO - MgO PHA TẠP ION ĐẤT HIẾM

Lê Văn Tuất^(1,*), Đỗ Thanh Tiên⁽²⁾, Đinh Xuân Diễn⁽¹⁾

¹Khoa Vật lý, Trường ĐH Khoa Học, Đại học Huế

²Khoa Cơ bản, Trường ĐH Nông lâm, Đại học Huế

*Email: tuatlevan10@gmail.com

Tóm tắt

Vật liệu phát quang dạng rắn nói chung và vật liệu thủy tinh pha tạp các nguyên tố đất hiếm nói riêng luôn nhận được sự quan tâm, nghiên cứu do những ứng dụng của chúng trong kỹ thuật chế tạo nguồn sáng, sợi quang và laser. Vật liệu thủy tinh phát quang có thành phần P_2O_5 - CaO - MgO và RE_2O_3 (PCM:RE) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn, sử dụng các hóa chất ban đầu là $NH_4H_2PO_4$ - CaO - MgO và các oxit đất hiếm Eu_2O_3 và Tb_4O_7 . Báo cáo này trình bày chi tiết về quy trình chế tạo và các kết quả khảo sát về cấu trúc, đặc trưng phổ quang phát quang (PL) và giá trị tọa độ màu của ánh sáng phát quang của các vật liệu chế tạo được. Các kết quả đó xác nhận thủy tinh PCM:Eu và PCM:Tb có phổ PL mang đặc trưng tương ứng với các chuyển dời phát quang của các ion Eu^{3+} và Tb^{3+} , đó là các tâm phát quang cung cấp bức xạ màu đỏ và màu lục đem lại nhiều ứng dụng thực tiễn.

Từ khóa: thủy tinh phát quang, PCM:RE.

GIỚI THIỆU

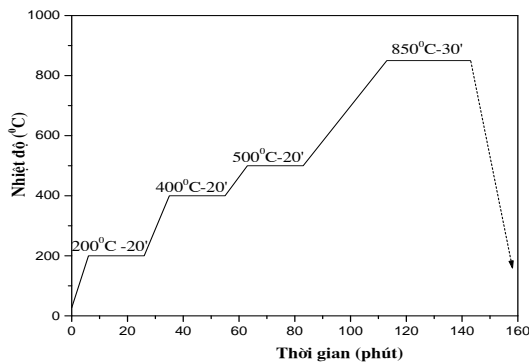
Vật liệu phát quang ngày càng thể hiện vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật như chiếu sáng, hiển thị, sợi quang, laser...[1]. Bên cạnh các loại vật liệu phát quang dạng bột, tinh thể gần đây vật liệu phát quang rắn, dạng thủy tinh, gồm thủy tinh đang được quan tâm nghiên cứu do tính ứng dụng hiệu quả của chúng trong các lĩnh vực, đặc biệt là trong việc chế tạo nguồn sáng, làm môi trường hoạt tính cho laser, sợi quang... Có nhiều loại thủy tinh khác nhau như: thủy tinh borat, thủy tinh phốt phát, thủy tinh silicat, fluoroborate... [1, 2, 3, 4]. Trong số đó thủy tinh phốt phát với thành phần chính là P_2O_5 được đánh giá là có nhiều đặc điểm nổi bật như: độ trong suốt cao, nhiệt độ nóng chảy thấp, độ ổn định nhiệt tốt nên đang được nhiều nhóm các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [2, 3]. Như thông lệ, các ion đất hiếm (RE) cũng được lựa chọn làm tâm phát quang trong nền vật liệu này để tạo ra các vật liệu phát quang cho các bức xạ cơ bản nằm trong vùng phổ quang. Việc chế tạo loại vật liệu này cũng thường sử dụng phương pháp gốm truyền thống, để cho khối lượng vật liệu lớn mà không đòi hỏi quy trình phức tạp và trang thiết bị hiện đại. Chính vì vậy, đây là hướng nghiên cứu đang rất được quan tâm và dẫn đến sự xuất hiện ngày càng nhiều các vật liệu phát quang thuộc hệ vật liệu thủy tinh phốt phát pha tạp [3, 4]. Để phục vụ cho

yêu cầu đào tạo và nghiên cứu khoa học, tại Khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học, Đại học Huế đã thực hiện việc chế tạo vật liệu phát quang thủy tinh phốt phát có hợp phần P_2O_5 , CaO, MgO pha tạp các nguyên tố đất hiếm (RE) bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Báo cáo này trình bày quy trình chế tạo vật liệu và các kết quả nghiên cứu ban đầu về các đặc trưng phổ quang phát quang (PL) của vật liệu chế tạo được.

THỰC NGHIỆM

Thủy tinh phốt phát pha tạp ion đất hiếm có hợp phần gồm các oxit P_2O_5 , CaO, MgO và RE_2O_3 (PCM:RE) với tỉ lệ về % khối lượng tương ứng là: (80-x), 10, 10 và x%wt, sử dụng các phối liệu ban đầu là: $NH_4H_2PO_4$, CaO, MgO, Eu_2O_3 hoặc Tb_4O_7 , được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Quy trình chế tạo gồm các bước: hỗn hợp phối liệu ban đầu được cân theo tỷ lệ hợp thức; nghiền kỹ trong cối mã não 30 phút và cho vào cốc sứ, đưa vào lò điện, nung theo 2 giai đoạn với nhiệt độ được nâng dần và giữ ổn định ở các giá trị: 200°C - 20 phút, 400°C - 20 phút. Sau đó, lấy mẫu ra nghiền lại, ép thành viên, đặt vào khuôn than sạch và nung mẫu ở hai giá trị nhiệt độ: 500°C - 20 phút, 850°C - 30 phút, tắt lò để mẫu nguội trong lò về nhiệt độ phòng. Cuối cùng mẫu được cắt, mài thành viên mỏng, rửa, sấy khô và bảo quản. Toàn bộ quá trình sấy, nung mẫu thực hiện trong lò điện

Wise Therm (Hàn quốc) có quy trình thay đổi nhiệt độ được trình bày trên Hình 1.

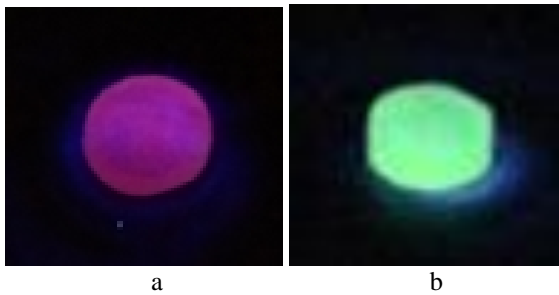


Hình 1: Nhiệt độ lò nung thay đổi theo thời gian khi chế tạo thủy tinh PCM:RE.

Phép đo nhiễu xạ tia X kiểm tra cấu trúc vật liệu thực hiện trên hệ đo D8 ADVANCE, Brucker (Đức). Phép đo phổ PL được thực hiện trên hệ đo sử dụng đơn sắc kế SPM2, nhân quang điện loại M12FGS51 (CHLB Đức), bức xạ kích thích lấy từ đèn Hg. Giá trị tọa độ màu CIE của ánh sáng PL được xác định bằng phần mềm được lập trình bằng ngôn ngữ C# [5].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

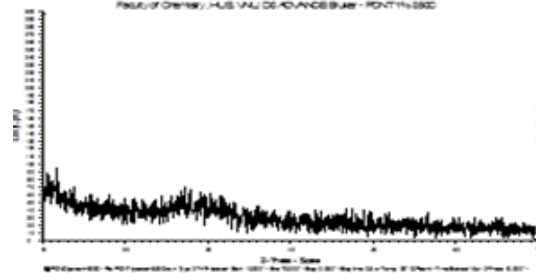
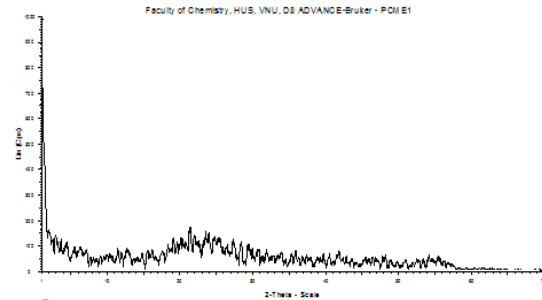
Kết quả chế tạo vật liệu PCM:RE



Hình 2: Ảnh chụp các mẫu PCM:Eu 0,4%wt (a), PCM:Tb 0,4wt (b) quan sát dưới bức xạ tử ngoại lấy từ đèn thủy ngân.

Với quy trình chế tạo vật liệu bằng phương pháp phản ứng pha rắn đã trình bày ở trên, một hệ thống mẫu vật liệu PCM:RE với RE là Eu và Tb đã được chế tạo. Sau khi cắt, mài và đánh bóng tất cả các mẫu đều có dạng viên rắn, hình đĩa tròn, mỏng có đường kính xác định bởi đường kính của khuôn than (~ 8 mm), độ dày và khối lượng khá đồng đều. Quan sát mẫu khi chiếu bức xạ tử ngoại có bước sóng 365nm, tất cả các mẫu PCM:RE đều phát quang, phát ra các bức

xạ đặc trưng của ion Eu^{3+} (màu đỏ) và ion Tb^{3+} (màu lục), xem ảnh chụp trên Hình 2.



Hình 3: Giảm đồ nhiễu xạ tia X: a - mẫu PCM:Eu (1%wt) và b - mẫu PCM:Tb (1%wt).

Hình 3 trình bày kết quả đo giảm đồ nhiễu xạ tia X của hai mẫu vật liệu PCM:Eu (1%wt) và PCM:Tb (1%wt). Ta thấy trên cả hai giảm đồ (a) và (b) không xuất hiện bất cứ một cực đại nhiễu xạ nào trong toàn bộ phương nhiễu xạ với góc 2θ thay đổi từ $0 \div 70$ độ. Kết quả này khẳng định rằng vật liệu chế tạo được có cấu trúc thủy tinh, vô định hình.

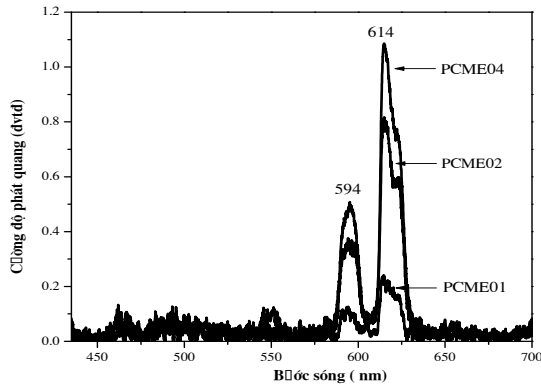
Như vậy, bằng phương pháp phản ứng pha rắn, với quy trình gồm nhiều giai đoạn khá đơn giản chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu phát quang trên nền thủy tinh phát phát, pha tạp các nguyên tố đất hiếm. Đồng thời, do có thể cắt mẫu thành những viên nhỏ có kích thước và khối lượng xác định, khá đồng đều nên việc đo đạc, khảo sát đặc trưng quang phổ đối với mẫu vật liệu này trở nên thuận tiện.

Đặc trưng PL của vật liệu thủy tinh phát quang PCM:Eu

Hình 4 trình bày kết quả đo phổ PL của vật liệu thủy tinh PCM:Eu thay đổi theo nồng độ pha tạp, được kích thích bằng bức xạ 365 nm.

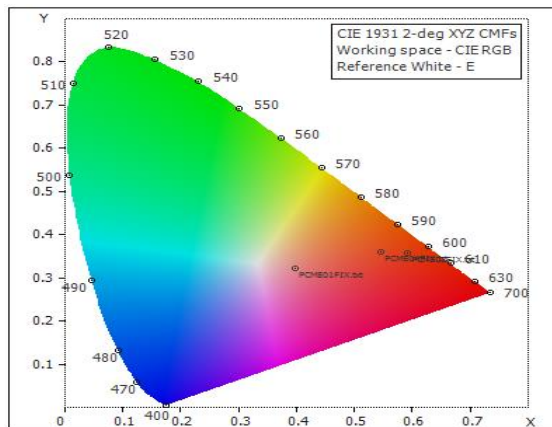
Ta thấy phổ thu được mang đặc trưng phát quang của tâm ion Eu^{3+} , đó là các dải hẹp có cực

đại ở bước sóng 594nm, 614nm là các chuyển dời đặc trưng của ion Eu^{3+} từ $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ ($J = 1,2$) trong nội bộ cấu hình $4f^6$ [1].



Hình 4: Phổ PL của vật liệu PCM:Eu³⁺ thay đổi theo nồng độ pha tạp.

Ta cũng thấy khi nồng độ pha tạp Eu tăng dần từ 0.1%wt đến 0.4%wt thì hình dạng phổ và vị trí các đỉnh không thay đổi mà chỉ cường độ các dải bức xạ tăng dần theo nồng độ pha tạp. Điều này có nghĩa là trong khoảng nồng độ pha tạp Eu^{3+} từ 0.1%wt đến 0.4%wt chưa phát hiện thấy dấu hiệu của sự dập tắt vì nồng độ, có thể pha tạp Eu^{3+} trong mạng nền PCM với giá trị lớn hơn 0.4%wt.



Hình 5. Tọa độ màu ánh sáng phát quang của các mẫu PCM:Eu³⁺, kích thích bằng bức xạ 365nm thay đổi theo nồng độ pha tạp.

Hình 5 trình bày kết quả xác định giá trị tọa độ màu của ánh sáng phát quang từ vật liệu PCM:Eu³⁺, khi kích thích bằng bức xạ 365nm, thay đổi theo nồng độ pha tạp. Với ba nồng độ Eu pha tạp khác nhau, giá trị tọa độ màu thay đổi rõ rệt, cụ thể x tăng dần đến nồng độ pha tạp

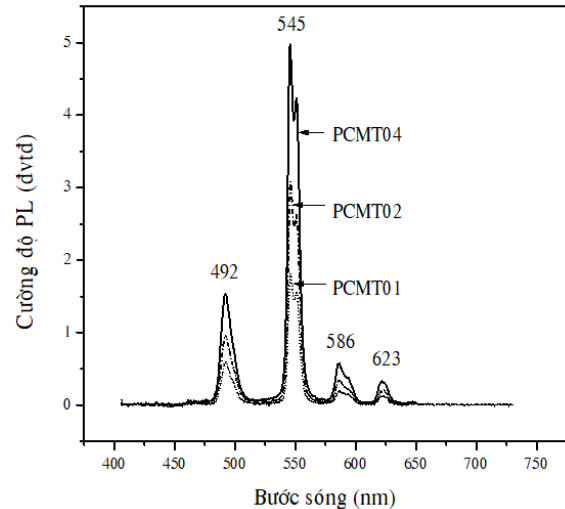
0.2%wt rồi sau đó giảm dần đến nồng độ pha tạp 0.4%wt, trong khi đó giá trị tọa độ y tăng dần theo nồng độ, như liệt kê trên bảng 1. Như vậy, khi pha tạp Eu vào mạng nền thủy tinh PCM, ion đất hiếm Europium tồn tại ở hóa trị 3⁺ và giữ vai trò làm tâm phát quang cho bức xạ màu đỏ.

Bảng 1: Giá trị tọa độ màu của ánh sáng phát quang từ vật liệu PCM:Eu³⁺

| Mẫu PCM:Eu ³⁺ | x | y |
|--------------------------|--------|--------|
| (0,1%wt) | 0.3982 | 0.3226 |
| (0,2%wt) | 0.5919 | 0.3577 |
| (0,4%wt) | 0.5444 | 0.3611 |

Đặc trưng quang phát quang của vật liệu thủy tinh phot phát PCM:Tb

Hình 6 trình bày kết quả đo phổ phát quang của PCM:Tb thay đổi theo nồng độ pha tạp, khi được kích thích bằng bức xạ 365 nm.

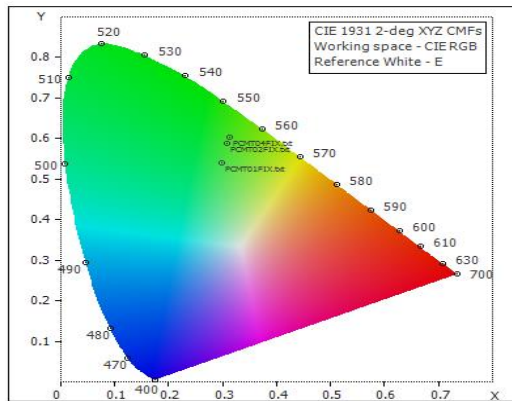


Hình 6: Phổ PL của vật liệu PCM:Tb³⁺ thay đổi theo nồng độ pha tạp.

Ta thấy, khi nồng độ Tb tăng dần từ 0.1% wt đến 0.4%wt thì vị trí các cực đại phổ vẫn không thay đổi, chỉ cường độ các dải bức xạ đặc trưng thay đổi. Phổ phát quang bao gồm các dải phổ vạch hẹp có cực đại ở 492nm, 545nm và 586nm và 623 nm. Quan sát bằng mắt thường, khi kích thích bằng bức xạ 365 nm, mẫu PCM:Tb phát quang màu lục. Phổ quang phát quang này hoàn toàn phù hợp với phổ bức xạ đặc trưng của ion Tb³⁺. Các bức xạ phát ra ứng với các dịch chuyển $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_j$ trong nội bộ cấu hình $4f^8$ của ion

này, dải hẹp ở đỉnh 545 nm ứng với dịch chuyển $^5D_4 - ^7F_5$ có cường độ mạnh nhất - bức xạ màu lục đặc trưng của tâm phát quang ion Tb^{3+} [1]. Trường hợp này ta cũng thấy cường độ tất cả các dải bức xạ tăng dần theo nồng độ, chưa có dấu hiệu của sự dập tắt vì nồng độ, điều đó có nghĩa là có thể pha tạp Tb^{3+} với nồng độ lớn hơn 0,4%wt trong mạng nền PCM.

Hình 7 trình bày kết quả xác định giá trị tọa độ màu của vật liệu thủy tinh PCM:Tb được kích thích bằng bức xạ có bước sóng 365 nm thay đổi theo nồng độ pha tạp.



Hình 7: Tọa độ màu ánh sáng phát quang của các vật liệu PCM:Tb³⁺ thay đổi theo nồng độ pha tạp Tb³⁺.

Giá trị tọa độ màu thu được cũng thay đổi rõ rệt theo nồng độ pha tạp, cả ba mẫu với nồng độ pha tạp Tb^{3+} khác nhau đều cho giá trị tọa độ màu nằm ở vùng ánh sáng màu xanh lục. Khác với trường hợp pha tạp Eu^{3+} , giá trị tọa độ màu x và y cũng thay đổi nhưng đều tăng dần theo nồng độ, như thống kê trên bảng 2.

Bảng 2: Giá trị tọa độ màu của ánh sáng phát quang từ vật liệu PCM:Tb³⁺

| Mẫu PCM:Tb ³⁺ | x | y |
|--------------------------|--------|--------|
| (0,1%wt) | 0.2978 | 0.5390 |
| (0,2%wt) | 0.3073 | 0.5891 |
| (0,4%wt) | 0.3128 | 0.6035 |

Như vậy, khi pha tạp Tb vào mạng nền thủy tinh PCM, ion đất hiếm này cũng tồn tại ở hóa trị 3⁺ và giữ vai trò làm tâm phát quang phát bức xạ màu lục.

KẾT LUẬN

Từ những hóa chất ban đầu thông dụng, dễ tìm kiếm và sử dụng phương pháp truyền thống với quy trình khá đơn giản đã chế tạo thành công vật liệu phát quang thủy tinh pha tạp nguyên tố đất hiếm Eu và Tb. Sản phẩm thu được có dạng viên rắn nhỏ, có kích thước và khối lượng xác định theo ý muốn nên việc khảo sát các đặc trưng quang phổ cũng như triển khai ứng dụng vật liệu sau này rất thuận lợi.

Phổ PL của vật liệu khi kích thích bởi bức xạ tử ngoại thể hiện đặc trưng phát quang của các tâm pha tạp ion đất hiếm hóa trị ba. Vật liệu PCM:Eu phát quang ánh sáng màu đỏ và PCM:Tb phát quang ánh sáng màu lục. Đó là các vật liệu phát các bức xạ màu cơ bản có rất nhiều ứng dụng thực tế, đặc biệt là trong việc tham gia vào việc tìm kiếm vật liệu tổ hợp dạng rắn, phát ánh sáng trắng dùng cho kỹ thuật chiếu sáng và hiển thị.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- G.Blasse, B.C.Grabmaier, (1994), Luminescent materials, Springer-Verlay, Berlin Heidelberg.
- Pisarska J., Sołtys M., Zur L., Pisarski W. A., Jayasankar C. K., Appl. Phys. B (2014) 116:837–845
- Y. Makhkhas and E.H. Sayouty, International Journal of Advances in Chemistry (IJAC) Vol.2, No.1, February 2014; p 23-29.
- Lê Văn Tuất, Vũ Thị Thái Hà, Lê Thị Mến, (2015), Hiệu ứng nhiệt phát quang của thủy tinh phot phát pha tạp Terbi(Tb), Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 9 - SPMS2015, Tp. Hồ Chí Minh, Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội, tr. 279-282.
- Lê Văn Tuất, Đoàn Nhật, Đỗ Thanh Tiến (2015), “Xây dựng chương trình xác định tọa độ màu của ánh sáng phát quang bằng ngôn ngữ lập trình C#”, Tạp chí Khoa học và công nghệ, Trường ĐH Khoa học Huế., Tập: 3, Số: 1, Trang: 35-44.