



NGHIÊN CỨU PHỔ TỌA ĐỘ MÀU CỦA THỦY TINH BORAT - KIỀM ĐỒNG PHA TẠP ION Tb^{3+} VÀ Sm^{3+}

Hoàng Sỹ Tài¹

¹Trường Đại học Quảng Bình

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 28/12/2019

Ngày nhận kết quả bình

duyet:

19/05/2020

Ngày chấp nhận đăng:

03/2021

Title:

Spectrum color coordinates studies of Tb^{3+} and Sm^{3+} ions co - doped in alkali borate glasses

Keywords:

Ion Tb^{3+} và Sm^{3+} , alkali borate glasses, CIE

Từ khóa:

Tb^{3+} and Sm^{3+} ions; alkali metal borate glass, CIE

ABSTRACT

Spectrum color coordinates of Tb^{3+} and Sm^{3+} ions doped alkali metal borate glasses $(70-x-y)B_2O_3.15Li_2O.15Na_2O.xTb_2O_3.ySm_2O_3$ (BLN:Tb,Sm) fabricated by melting method have been studied. The spectrum color coordinates 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 BLN: Ce^{3+} . Tb^{3+} glasses can produce color emission from green to red by properly tuning the relative ratio between Tb^{3+} and Sm^{3+} . The results indicate that BLN: Ce^{3+} . Tb^{3+} may be a promising double emission for white light emitting diodes.

TÓM TẮT

Đặc điểm phổ tọa độ màu của thủy tinh borat-kiềm đồng pha tạp Tb^{3+} và Sm^{3+} có thành phần $(70-x-y)B_2O_3.15Li_2O.15Na_2O.xTb_2O_3.ySm_2O_3$ (BLN:Tb,Sm), chế tạo bằng phương pháp nung nóng chảy đã được nghiên cứu. Phổ tọa độ màu được xem xét phụ thuộc nồng độ pha tạp Tb^{3+} và Sm^{3+} và nồng độ phù hợp cho định hướng chế tạo LED 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.

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 (Rajesh, Balakrishna & Ratnakaram, 2012; Trần Ngọc, 2015a; Trần Ngọc, 2015b). 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 (Carnall, Fields & Rajnak,

1968; Christane Gorller, Walrand & Binnemans, 1998; Dexter, 1953).

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 thuộc lĩnh vực chiếu sáng vùng nhìn thấy (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 (Alajerami, Hashim, Hassan, Ramli & Kasim, 2012; Lin H, Pun, Wang & Liu X, 2005; Phan Văn Độ và cs., 2012; Rajesh, Balakrishna & Ratnakaram, 2012), 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 (Lin và cs., 2005; Trần Ngọc, 2015a). 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 viết này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu về phổ tọa độ màu CIE (Commission Internationale de l'éclairage) của thủy tinh borat-kiềm đồng pha tạp ion Tb^{3+} và Sm^{3+} (BLN: Tb^{3+} , Sm^{3+}). Sự bức xạ ánh sáng kép khi được kích thích bằng ánh sáng tử ngoại gần của vật liệu BLN: Tb^{3+} , Sm^{3+} thích hợp để chế tạo đèn LED trắng sử dụng trong kỹ thuật chiếu sáng (Trần Ngọc, 2015b).

2. THỰC NGHIỆM

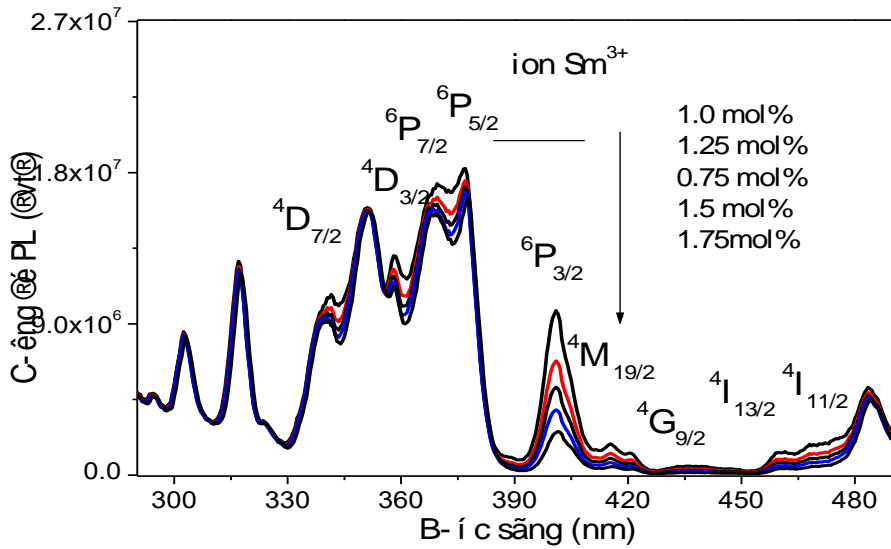
Thủy tinh BLN: Tb^{3+} , Sm^{3+} đã được chế tạo bằng kỹ thuật nung nóng chảy và làm nguội thông thường. Thành phần hóa học của thủy tinh BNL là $(70-x-y) B_2O_3.15Na_2O.15Li_2O.xTb_2O_3.ySm_2O_3$. Hợp chất được nung trong không khí ở nhiệt độ 1323 K trong 1,5 giờ và kỹ thuật làm nguội nhanh. Mẫu thủy 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). Phổ quang học thu được bằng hệ Fluorolog - 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 kích thích của ion Tb^{3+} , Sm^{3+} trong thủy tinh BLN: Tb^{3+} , Sm^{3+}

Chúng tôi thực hiện khảo sát phổ kích thích của các mẫu thủy tinh BLN: Tb^{3+} , Sm^{3+} khi thay đổi nồng độ mol% của các ion đất hiếm pha tạp.

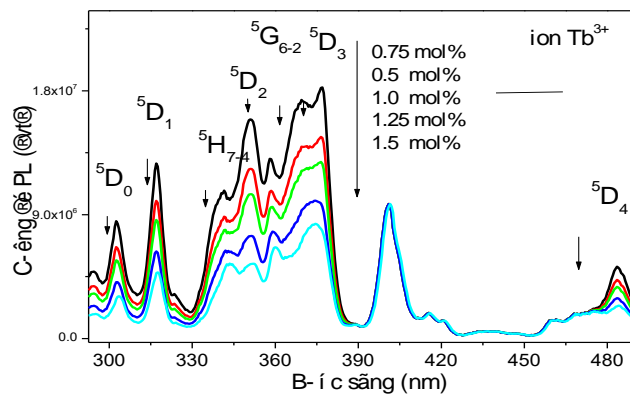
Khi thay đổi nồng độ ion Sm^{3+} thì phổ kích thích (hình 1) có sự thay đổi ứng với dải kích thích đặc trưng của ion Sm^{3+} từ 300 nm đến 500 nm, các cực đại kích thích thu được có nguồn gốc chuyển dời hấp thụ từ mức ${}^6H_{5/2}$ xuống các mức ${}^4I_{11/2}$, ${}^6P_{3/2}$, ${}^4D_{3,5,7/2}$ (Lin và cs, 2005). Vị trí xuất hiện các cực đại kích thích của ion Sm^{3+} không chịu ảnh hưởng của ion Tb^{3+} , đồng thời sự thay đổi nồng độ của ion Sm^{3+} cũng không ảnh hưởng đến dải kích thích của ion Tb^{3+} . Mặt khác, khi tăng nồng độ mol% của ion Sm^{3+} từ 0,75mol% đến 1.0mol% thì cường độ ứng với dải đặc trưng của Sm^{3+} tăng nhưng khi tăng tiếp nồng độ ion Sm^{3+} thì cường độ kích thích giảm.



Hình 1. Phổ kích thích của thủy tinh BLN: 0,75 Tb³⁺, ySm³⁺ với sự thay đổi của nồng độ ion Sm³⁺

Mặt khác, khi thay đổi nồng độ ion Tb³⁺ thì phổ kích thích (hình 2) có sự thay đổi ứng với dải kích thích đặc trưng của ion Tb³⁺ từ 280 nm đến 400 nm, các dải hẹp này tương ứng với 6 chuyển dời hấp thụ từ mức cơ bản ⁷F₆ lên các mức kích thích ⁵D₃, ⁵G₆₋₂, ⁵D₂, ⁵H₇₋₄, ⁵D₁, ⁵D₀ (Lin và cs, 2005). Trong đó chuyển dời ⁷F₆ xuống mức ⁵D₃ ứng với vạch kích thích mạnh nhất. Trong vùng bước sóng từ 390 nm đến 450 nm, các ion Tb³⁺ hoàn toàn không

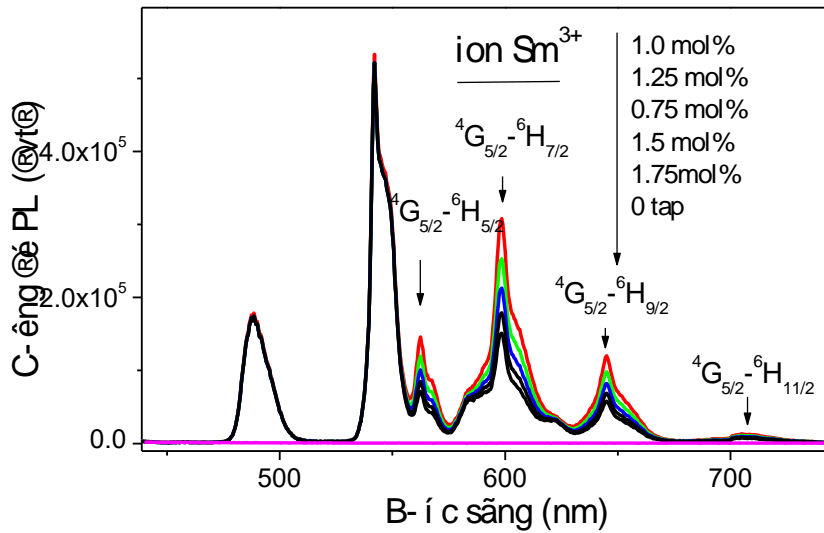
bị kích thích. Vị trí xuất hiện các cực đại kích thích của ion Tb³⁺ không chịu ảnh hưởng của ion Sm³⁺, đồng thời sự thay đổi nồng độ của ion Tb³⁺ cũng không ảnh hưởng đến dải kích thích của ion Sm³⁺. Khi tăng nồng độ mol% của ion Tb³⁺ từ 0,5mol% đến 0,75mol% thì cường độ ứng với dải kích thích đặc trưng của ion Tb³⁺ tăng nhưng khi tiếp tục tăng nồng độ thì cường độ kích thích giảm.



Hình 2. Phổ kích thích của thủy tinh BLN: xTb³⁺, 1,0Sm³⁺ với sự thay đổi của nồng độ ion Tb³⁺

3.2 Phổ huỳnh quang của ion Tb³⁺, Sm³⁺ trong thủy tinh BLN: Tb³⁺, Sm³⁺

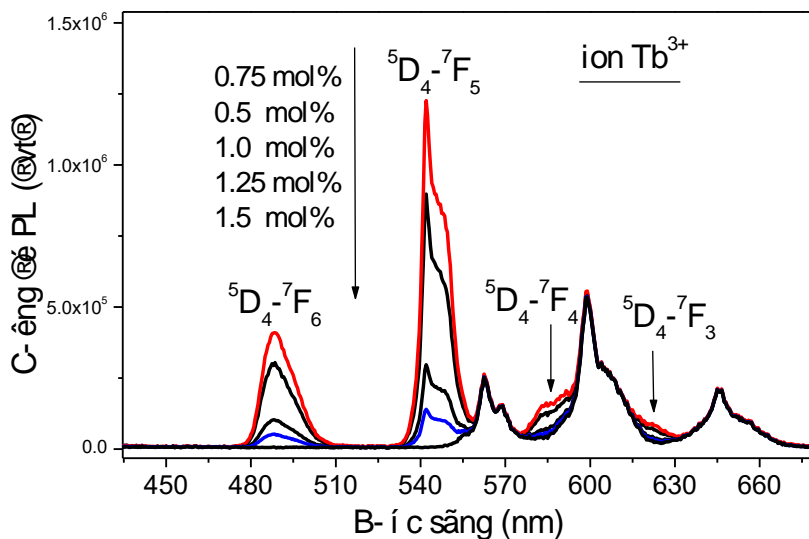
Chúng tôi thực hiện khảo sát phổ huỳnh quang của các mẫu thủy tinh BLN: Tb³⁺, Sm³⁺ khi thay đổi nồng độ mol% của các ion đất hiếm pha tạp.



Hình 3. Phổ huỳnh quang của thủy tinh BLN: 0,75mol% Tb³⁺, y mol%Sm³⁺ với sự thay đổi của nồng độ ion Sm³⁺

Phổ huỳnh quang của ion Sm³⁺ gồm các dải phát xạ (từ 550 nm – 720 nm) đặc trưng của ion Sm³⁺, các dải phát xạ này tương ứng với năng lượng được giải phóng bởi quá trình hồi phục của điện tử từ mức ⁴G_{5/2} xuống các mức ⁶H_x (x = 5/2; 7/2; 9/2; 11/2) (Lin và cs, 2005), trong đó dịch chuyển ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} có cường độ lớn nhất. Phổ huỳnh quang của ion Tb³⁺ gồm các dải phát xạ (từ 480 nm – 660 nm) đặc trưng của ion Tb³⁺, các dải phát xạ này tương ứng với năng lượng được giải phóng bởi quá trình hồi phục của điện tử từ mức ⁵D₄ xuống các mức ⁷F_j (j = 3; 4; 5; 6) (Lin và cs, 2005), trong đó

dịch chuyển ⁵D₄ → ⁷F₅ có cường độ lớn nhất. Phổ huỳnh quang của thủy tinh BLN: Tb³⁺, Sm³⁺ cho thấy rằng khi thay đổi nồng độ ion Sm³⁺ và giữ nguyên nồng độ ion Tb³⁺ và ngược lại thì vị trí xuất hiện các cực đại bức xạ của ion Sm³⁺ và Tb³⁺ không thay đổi. Cường độ phát xạ cực đại của ion Sm³⁺ cũng không có sự ảnh hưởng khi thay đổi nồng độ ion Tb³⁺ và ngược lại. Sự dập tắt phát quang xảy ra khi tăng nồng độ ion Sm³⁺ lên quá 1mol% và Tb³⁺ lên quá 0.75mol%.

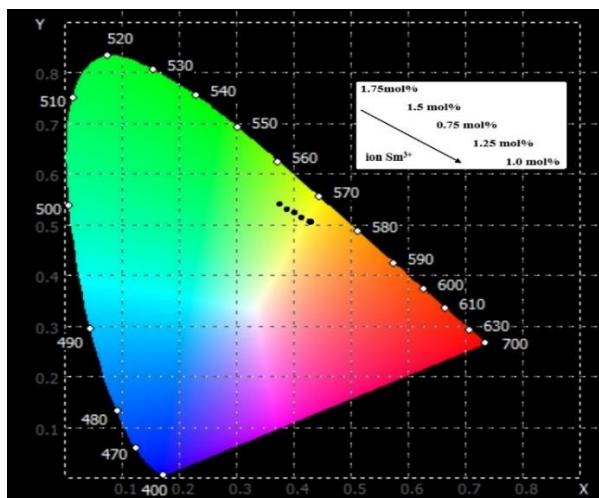


Hình 4. Phổ huỳnh quang của thủy tinh BLN: x mol% Tb³⁺, 1,0mol% Sm³⁺ với sự thay đổi của nồng độ ion Tb³⁺

Như vậy, chúng tôi thấy trong hệ thủy tinh này tồn tại hai loại tâm là Tb³⁺ và Sm³⁺ và các tâm này là độc lập với nhau. Cường độ các cực đại phát quang phụ thuộc nồng độ pha tạp ion Tb³⁺ và Sm³⁺. Kết quả này phù hợp với một số bài báo khác (Lin và cs., 2005), (Tran Ngoc, Phan Thi Hoai Thuong & Hoang Sy Tai, 2019).

3.3 Tọa độ màu CIE thủy tinh BLN: Tb³⁺, Sm³⁺

Nhằm định hướng ứng dụng vật liệu trong chế tạo các vật liệu quang học, chúng tôi đã tiến hành sử dụng chương trình xác định tọa độ màu của ánh sáng phát quang nhằm tính toán xác định tọa độ màu CIE của các mẫu thủy tinh (Lê Văn Tuất & Lê Ngọc Minh, 2014).



Hình 5. Giản đồ tọa độ màu CIE của thủy tinh BLN: 0.75Tb³⁺, ySm³⁺ với sự thay đổi của nồng độ ion Sm³⁺

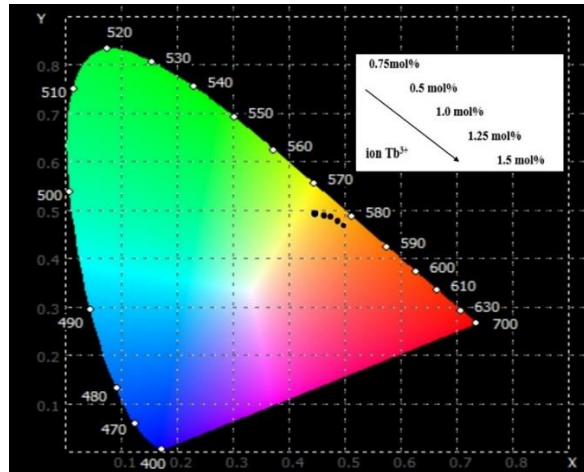
Bảng 1. Tọa độ màu CIE của thủy tinh BLN: 0.75Tb³⁺, ySm³⁺

BLN	x	y
0.75Sm ³⁺	0.4028999	0.5199504
1.0Sm ³⁺	0.4289773	0.5041797
1.25Sm ³⁺	0.4158147	0.5121400
1.5Sm ³⁺	0.3904318	0.5274906
1.75Sm ³⁺	0.3785819	0.5346570

Hình 5 là giản đồ tọa độ màu CIE của thủy tinh BLN: 0.75Tb³⁺, ySm³⁺ khi được kích thích bằng ánh sáng tử ngoại. Tọa độ màu của bức xạ đã được tính toán và cho giá trị (x,y,z) nằm trong vùng ánh sáng màu vàng và tiếp giáp vùng ánh sáng xanh.

Khi giữ nguyên nồng độ Tb³⁺ là 0.75mol% và tăng nồng độ Sm³⁺ từ 0.75mol% lên 1.0 mol% thì tọa độ màu càng gần tới vị trí tọa độ màu phù hợp cho định hướng chế tạo LED trắng nhất, còn khi tăng nồng độ Sm³⁺ từ 1.0mol% lên đến 1.75 mol% thì tọa độ màu càng xa vị trí phù hợp trong các mẫu (Bảng 1). Tọa độ màu phù hợp cho định hướng chế tạo LED trắng nhất trong các mẫu ứng với nồng độ BLN:0.75Tb³⁺,1.0Sm³⁺.

Hình 6 là giản đồ tọa độ màu CIE của thủy tinh BLN:xTb³⁺, 1.0Sm³⁺ khi được kích thích bằng ánh sáng tử ngoại. Tọa độ màu của bức xạ đã được tính toán và cho giá trị (x,y) nằm trong vùng ánh sáng màu vàng và tiếp giáp vùng ánh sáng đỏ. Khi giữ nguyên nồng độ Sm³⁺ là 1.0mol% và tăng nồng độ Tb³⁺ từ 0.5mol% lên 0.75 mol% thì tọa độ màu càng gần tới vị trí tọa độ màu phù hợp cho định hướng chế tạo LED trắng nhất trong các mẫu, còn khi tăng nồng độ Sm³⁺ từ 0.75mol% lên đến 1.25mol% thì tọa độ màu càng xa vị trí đó (Bảng 2). Tọa độ màu phù hợp nhất trong các mẫu ứng với nồng độ BLN:0.75Tb³⁺,1.0Sm³⁺.



Hình 6. Giản đồ tọa độ màu CIE của thủy tinh BLN: xTb³⁺,1.0Sm³⁺ với sự thay đổi của nồng độ ion Tb³⁺
 Bảng 2. Tọa độ màu CIE của thủy tinh BLN: xTb³⁺, 1.0Sm³⁺

BLN	x	y
0.5Tb ³⁺	0.4479204	0.4927236
0.75Tb ³⁺	0.4289773	0.5041797
1.0Tb ³⁺	0.4636074	0.4832368
1.25Tb ³⁺	0.4758702	0.4758207
1.5Tb ³⁺	0.4966470	0.4632557

Như vậy, vật liệu thủy tinh đồng pha BLN: Tb³⁺, Sm³⁺ bức xạ ánh sáng kép đỏ - xanh khi được kích thích một cách hiệu quả bởi ánh sáng tử ngoại hoặc tử ngoại gần. Tọa độ màu tối ưu nhất cho định hướng chế tạo nguồn sáng trắng ứng với nồng độ 0.75mol% ionTb³⁺ và 1.0mol% ion Sm³⁺. Kết quả này là khá phù hợp với một số công bố của các tác giả khác (Lin và cs., 2005; Phan Văn Độ và cs, 2012; Rajesh và cs., 2012; *Tran Ngoc, Phan Thi Hoai Thuong & Hoang Sy Tai, 2019*).

4. KẾT LUẬN

Đặc điểm phổ tọa độ màu của thủy tinh borate-kiềm đồng pha tạp ion Tb³⁺ và Sm³⁺ có trong thành phần $(70-x-y)B_2O_3.15Li_2O.15Na_2O.xTb_2O_3.ySm_2O_3$ (BLN: Tb, Sm), chế tạo bằng phương pháp nóng chảy đã được nghiên cứu. Các kết quả cho thấy vật liệu thủy tinh đồng pha tạp Tb³⁺ và Sm³⁺ (BLN: Tb³⁺, Sm³⁺) bức xạ ánh sáng kép đỏ - xanh khi được kích thích một cách hiệu quả bởi ánh sáng tử ngoại hoặc tử ngoại gần, tọa độ màu phù hợp nhất cho định hướng chế tạo nguồn sáng trắng ứng với nồng độ BLN:0.75Tb³⁺,1.0Sm³⁺; 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

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 Dy³⁺and Sm³⁺ ions”. *Physica B*, 407, 2398-2403.

Carnall W. T., Fields P. R., and Rajnak K. (1968). Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. III. Tb³⁺”. *J. Chem. Phys.*, 49, 4447-4449.

Christane Gorller., Walrand., & K. Binnemans (1998). *Handbook on the Physics and*

Chemistry of Rare Earths, Amsterdam, Hà Lan: Elsevier BV.

- Dexter D. L. (1953). A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, 21, 836-850.
- 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 Sm³⁺ in K₂YF₅. *J. Alloys Compd*, 520, 262-265.
- Lin, H., Pun, E. Y. B., Wang, X., & Liu, X. (2005). Intense visible fluorescence and energy transfer in Dy³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺ and Eu³⁺ doped rare - earth borate glasses. *J. Alloys Compounds*, 390,197-201.
- Rajesh D., Balakrishna A., & Ratnakaram Y. C. (2012). Luminescence, structural and dielectric properties of Sm³⁺ impurities in strontium lithium borate glasses. *Opt. Mater*, 35,108-116.
- T. Ngoc. (2015). Luminescence characters of Dy³⁺ and Ce³⁺ ions co-doped in alkali metal borate glasses. *IJEIT*, 4,152-154.
- T. Ngoc. (2015). Optical properties of Dy³⁺ ions in alkali metal borate glass. *IJEIT*, 4, 6-9.
- Tran Ngoc., Phan Thi Hoai Thuong., Hoang Sy Tai. (2019). Luminescence Properties of Tb, SmCo-doped in Alkali Aluminoborate Glasses. *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics*, 35,21-28.
- Lê Văn Tuất., & Lê Ngọc Minh. (2014). “Chương trình xác định tọa độ màu của ánh sáng phát quang”, *Những tiến bộ trong Vật lý kỹ thuật và ứng dụng*, Hà Nội: Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ.