

ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ TẠP ĐẾN HIỆN TƯỢNG QUANG PHÁT QUANG CỦA GỐM THỦY TINH PHA TẠP ION ĐẤT HIẾM

Lê Văn Tuất, Lê Thị Mỹ Thu*

Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học - Đại học Huế

*Email: lethu9666@gmail.com

TÓM TẮT

Gốm thủy tinh pha tạp các ion đất hiếm có hợp phần P_2O_5 , CaO , Na_2O , MgO và RE_2O_3 - PCNM: RE với RE: Dy, Eu, Tb được chế tạo theo phương pháp phản ứng pha rắn. Kết quả phép đo gián đo nhiễu xạ tia X xác nhận vật liệu chế tạo được có cấu trúc dạng gốm thủy tinh. Việc khảo sát phổ quang phát quang (PL) của vật liệu thu được, khi dùng các bức xạ kích thích thích hợp, cho thấy các ion đất hiếm Dy, Eu và Tb giữ vai trò tâm phát quang, phát các bức xạ đặc trưng của chúng. Báo cáo này trình bày các phân tích, thảo luận về sự dịch chuyển trạng thái của các tâm phát quang đó trong quá trình PL của mỗi vật liệu.

Từ khóa: gốm thủy tinh, PCNM: RE, quang phát quang.

1. MỞ ĐẦU

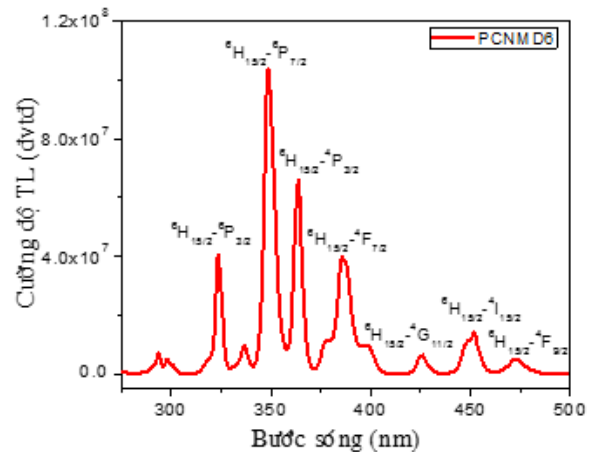
Vật liệu phát quang nói chung cũng như vật liệu thủy tinh và gốm thủy tinh phát quang nói riêng đã và đang được đi sâu nghiên cứu nhằm đáp ứng nhu cầu ngày càng cao của thực tiễn. Vật liệu thủy tinh phát quang có thể chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như: phương pháp phản ứng pha rắn, phương pháp sol-gel,... thường gặp nhất là phương pháp phản ứng pha rắn. Nhiều kết quả nghiên cứu về vật liệu thủy tinh phát quang pha tạp các nguyên tố đất hiếm cho thấy, đây là loại vật liệu có tính ổn định hóa học, hiệu suất phát quang cao và đặc trưng phát quang thay đổi phụ thuộc vào việc pha tạp. Gần đây, một số nghiên cứu kết luận rằng vật liệu gốm thủy tinh pha tạp các ion đất hiếm có đặc trưng phổ phát quang tốt hơn so với vật liệu thủy tinh phát quang giống nhau về hợp phần do nó kết hợp được các tính chất ưu việt của cả vật liệu gốm và thủy tinh [2, 3]. Nghiên cứu của nhóm tác giả Sutatip Thonglem chỉ ra rằng, có thể thu được vật liệu gốm thủy tinh có hợp phần P_2O_5 -CaO- Na_2O -MgO (xuất phát từ các phối liệu ban đầu: $NH_4H_2PO_4$, $CaCO_3$, Na_2CO_3 và $Mg(OH)_2$) bằng kỹ thuật khá đơn giản: ủ thủy tinh cùng thành phần, được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy thông thường, ở nhiệt độ thay đổi trong khoảng từ $525^{\circ}C$ đến $590^{\circ}C$ thời gian 5h. Vật liệu thu được thuộc nhóm vật liệu gốm thủy tinh sinh học, ứng dụng làm răng, xương, khớp xương nhân tạo trong y học [4]. Trong nghiên cứu này, mục tiêu đặt ra là sử dụng phương pháp nóng chảy thông thường tìm kiếm vật liệu phát quang dựa trên vật liệu nền là gốm thủy tinh P_2O_5 -CaO- Na_2O -MgO pha tạp các ion đất

Hình 1 trình bày kết quả phép đo nhiễu xạ tia X của mẫu PCNM: Dy (0,4%wt), ta thấy trên giản đồ xuất hiện một số cực đại nhiễu xạ rất yếu thể hiện sự tồn tại của pha tinh thể $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, còn lại không xuất hiện bất cứ một cực đại nhiễu xạ nào khác, trên toàn bộ miền nhiễu xạ ứng với góc 2θ quét từ 10° đến 70° . Tương tự một số vật liệu khác [1, 5], kết quả này xác nhận, về tổng thể vật liệu có cấu trúc thủy tinh, vô định hình bên cạnh cấu trúc tinh thể có tính chất cục bộ, địa phương của $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Nói cách khác, vật liệu thu được có cấu trúc dạng gốm thủy tinh.

Như vậy, từ các kết quả vừa thu được có thể nhận định rằng: bằng phương pháp truyền thống khá đơn giản, sử dụng các hóa chất ban đầu thông dụng, dễ tìm kiếm chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu gốm thủy tinh phát quang PCNM: Dy nói riêng và PCNM: RE nói chung. Mẫu vật liệu thu được có dạng viên rắn nhỏ, có kích thước và khối lượng xác định, khá đồng đều sẽ tạo điều kiện thuận tiện cho việc đo đạc, khảo sát đặc trưng quang phổ cũng như việc triển khai ứng dụng trong thực tiễn sau này.

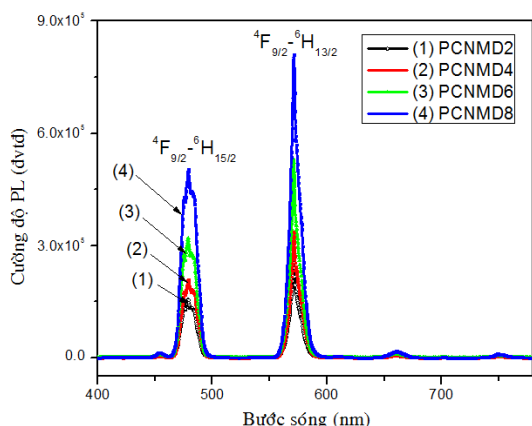
3.2. Quá trình quang phát quang (PL) của gốm thủy tinh PCNM pha tạp Dy

Hình 2 trình bày kết quả đo phổ kích thích phát quang trong vùng phổ từ 275 đến 500nm, của của vật vật liệu gốm thủy tinh PCNM:Dy ứng với bức xạ phát quang đặc trưng của tâm ion Dy^{3+} ở bước sóng 571nm. Ta thấy, phổ kích thích phát quang thu được gồm một số dải phổ khá hẹp có đỉnh ứng với các bức xạ có bước sóng ở 323nm, 349nm, 364nm, 386nm, 425nm, 450nm và 473nm. Chúng được quy cho các dịch chuyển từ trạng thái cơ bản $^6\text{H}_{15/2}$ lên các trạng thái kích thích $^6\text{P}_{3/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, $^4\text{P}_{3/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2}$ và $^4\text{F}_{9/2}$ của ion Dy^{3+} [6]. Từ đó có thể nhận định: để kích thích quá trình PL của vật liệu gốm thủy tinh PCNM: Dy có thể dùng một số bức xạ thuộc vùng phổ UV-Vis, nhưng sự phát quang hình thành hiệu quả nhất là bức xạ có bước sóng khoảng 349nm.

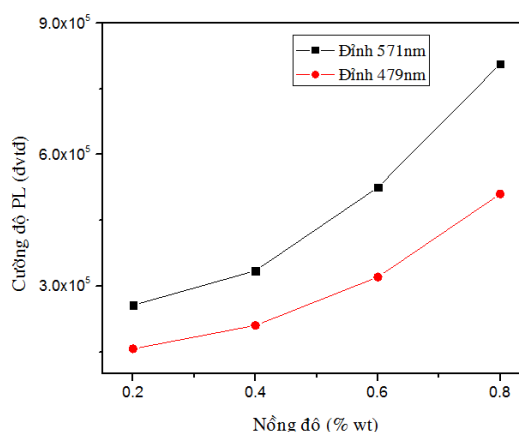


Hình 2. Phổ kích thích phát quang của vật liệu PCNM:Dy (0,6 % wt Dy) tại $\lambda_{em}=571$ nm.

Ảnh hưởng của nồng độ tạp đến hiện tượng quang phát quang của gốm thủy tinh pha tạp ion đất hiếm



Hình 3. Phổ PL của gốm thủy tinh PCNM: Dy³⁺ thay đổi theo nồng độ pha tạp, kích thích bằng bức xạ có bước sóng 350nm.

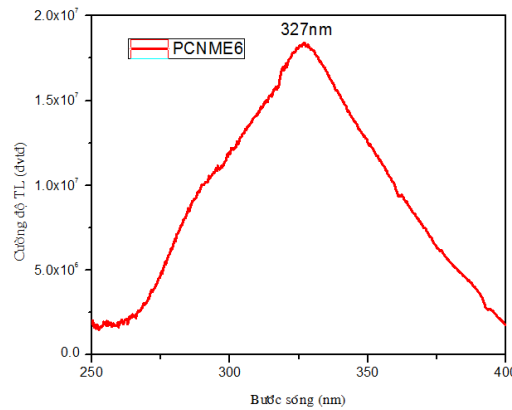


Hình 4. Sự thay đổi cường độ bức xạ ở 571nm và 479nm của gốm thủy tinh PCNM: Dy³⁺ theo nồng độ pha tạp.

Hình 3 trình bày kết quả đo phổ PL của vật liệu PCNM: Dy với nồng độ pha tạp ion Dy³⁺ thay đổi từ 0,2 %wt đến 0,8 %wt, khi kích thích bằng bức xạ 350nm. Ta thấy khi kích thích bằng bức xạ 350nm, phổ PL của gốm thủy tinh PCNM: Dy thể hiện đặc trưng phổ của ion Dy³⁺, trong đó xuất hiện hai dải phổ hẹp, cường độ mạnh ở khoảng 479nm và 571nm, được quy cho hai chuyển dời đặc trưng tương ứng từ trạng thái ⁴F_{9/2} về trạng thái ⁶H_{15/2} và ⁶H_{13/2} trong nội bộ cấu hình điện tử 4f⁹ của ion Dy³⁺. Đồng thời, khi nồng độ pha tạp ion Dy³⁺ tăng dần từ 0,2 đến 0,8wt thì cường độ các dải bức xạ đặc trưng cũng tăng dần, như được biểu diễn trên hình 4, nhưng hình dáng phổ và vị trí của các dải bức xạ đặc trưng không thay đổi. Như vậy có thể đưa ra nhận định, các ion Dy³⁺ giữ vai trò tâm phát quang trong gốm thủy tinh PCNM: Dy và chưa có dấu hiệu dập tắt ánh sáng phát quang trong khoảng nồng độ pha tạp thay đổi từ 0,2 %wt đến 0,8 %wt Dy³⁺.

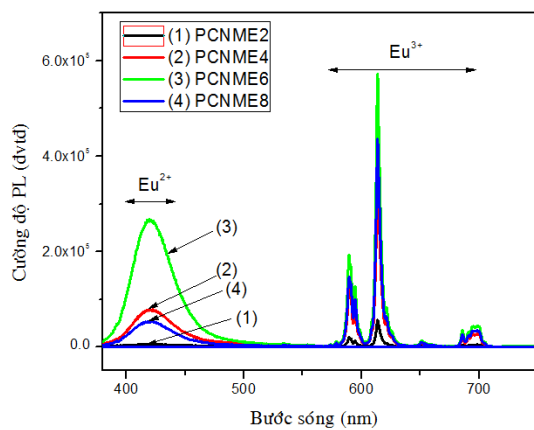
3.3. Quá trình PL của gốm thủy tinh PCNM pha tạp Eu

Như đã biết, trong hầu hết các vật liệu phát quang pha tạp nguyên tố đất hiếm Eu, ion tạp thường tồn tại dưới hai dạng ion Eu²⁺ và Eu³⁺. Trong khi tâm ion Eu²⁺ phát bức xạ dải rộng màu lam có độ chói lớn nhờ dịch chuyển hoàn toàn cho phép trong cấu hình 4f-5d của ion Eu²⁺ thì tâm ion Eu³⁺ phát bức xạ vạch hẹp có bước sóng ở khoảng 580 nm đến 620 nm (bức xạ màu đỏ nhờ dịch chuyển ⁵D₀ – ⁷F_J vốn bị cấm trong nội cấu hình 4f⁶ của của ion Eu³⁺ được nói lỏng một phần do tác dụng của trường tinh thể). Hai bức xạ đặc trưng này được đánh giá là thích hợp nhất để tham gia sự tổ hợp bức xạ cho ánh sáng phát quang màu trắng [6, 7]. Vì vậy, trước hết chúng tôi quan tâm tới quá trình phát quang của tâm ion Eu²⁺ trong vật liệu PCNM: Eu, cụ thể là tìm kiếm bức xạ kích thích hiệu quả nhất đối với tâm ion Eu²⁺ trong vật liệu PCNM: Eu từ kết quả phép đo phổ kích thích.

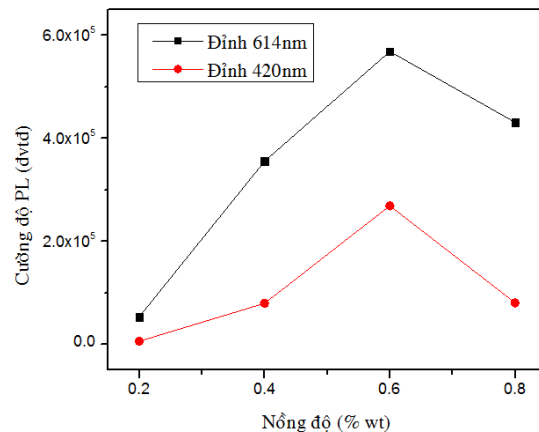


Hình 5. Phổ kích thích phát quang của vật liệu gốm thủy tinh PCNM:Eu (0,6%wt Eu) tại $\lambda_{em}=420$ nm.

Hình 5 trình bày kết quả đo phổ kích thích phát quang của vật liệu gốm thủy tinh PCNM: Eu ứng với bức xạ phát quang đặc trưng của tâm ion Eu^{2+} có bước sóng ở 420nm. Phổ thu được trong vùng tử ngoại gần có dạng dải phổ rất rộng, với đỉnh ở khoảng 327nm. Như vậy, trong trường hợp này để kích thích quá trình PL của tâm ion Eu^{2+} có thể lựa chọn các bức xạ có bước sóng nằm trong khoảng từ 300nm đến 350nm.



Hình 6. Phổ PL của gốm thủy tinh PCNM:Eu thay đổi theo nồng độ, kích thích bằng bức xạ có bước sóng 300nm.



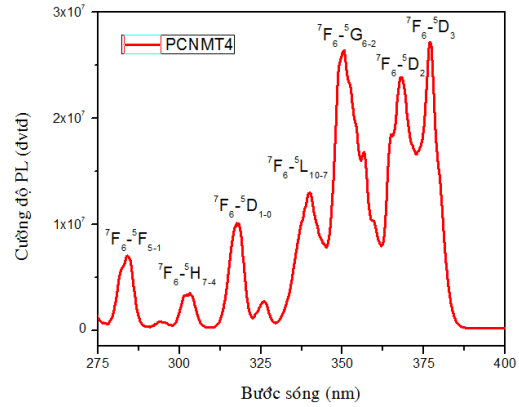
Hình 7. Sự thay đổi cường độ bức xạ đặc trưng của Eu^{2+} và Eu^{3+} theo nồng độ pha tạp trong vật liệu PCNM:Eu.

Hình 6 trình bày kết quả đo phổ PL của PCNM: Eu thay đổi theo nồng độ pha tạp, được kích thích bằng bức xạ có bước sóng 300nm. Ta thấy phổ thu được mang đặc trưng phát quang của cả tâm ion Eu^{2+} và Eu^{3+} . Đám phổ dải rộng có cực đại ở 420nm được quy cho chuyển dời đặc trưng $4f^65d^1-4f^7$, phát bức xạ màu lam của ion Eu^{2+} . Các dải phổ hẹp có đỉnh ở 590nm, 614nm, 651nm, 697nm được quy cho các chuyển dời đặc trưng $^5D_0 - ^7F_J$ ($J = 1, 2, 3, 4, 5$) trong nội cấu hình $4f^6$, phát bức xạ màu đỏ của ion Eu^{3+} [6]. Ta cũng thấy, khi nồng độ pha tạp Eu tăng dần từ 0,2%wt đến 0,8%wt thì hình dạng, vị trí các cực đại trên tất cả các phổ không thay đổi, chỉ cường độ các dải bức xạ đặc trưng cho ion Eu^{2+} và Eu^{3+} thay đổi, chúng cùng có cường độ mạnh nhất ứng với nồng độ pha tạp Eu là 0,6%wt, như được biểu diễn trên hình 7. Điều này

có nghĩa là đối với gốm thủy tinh PCNM:Eu có dấu hiệu dập tắt bức xạ phát quang khi nồng độ pha tạp Eu lớn hơn 0,6% wt.

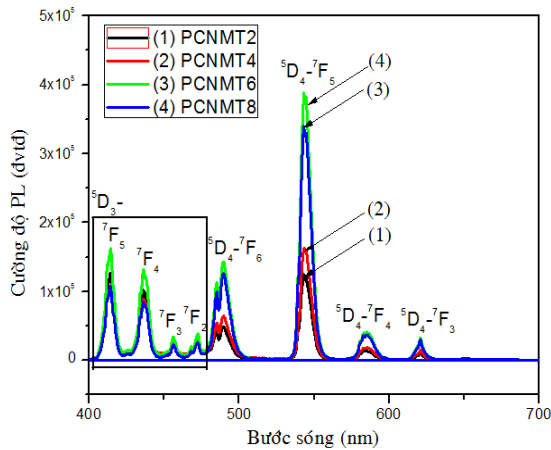
3.4. Quá trình PL của gốm thủy tinh PCNM pha tạp Tb

Hình 8 trình bày kết quả đo phổ kích thích phát quang của vật liệu gốm thủy tinh PCNM: Tb ứng với bức xạ phát quang đặc trưng của tâm ion Tb^{3+} ở bước sóng 543nm. Phù hợp với nhiều kết quả đã có, phổ thu được trong vùng tử ngoại gần, từ khoảng 285nm đến 400nm, bao gồm nhiều dải phổ hẹp, xuất hiện do các dịch chuyển trạng thái ${}^7F_6 \rightarrow {}^5F_j$ ($j = 1, 2, 3, 4, 5$), ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_j$ ($j = 4, 5, 6, 7$), ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_j$ ($j = 0, 1$), ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_j$ ($j = 7, 8, 9, 10$) và ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_j$ ($j = 2, 3, 4, 5, 6$) trong cấu hình điện tử $4f^8$ của ion Tb^{3+} [8].

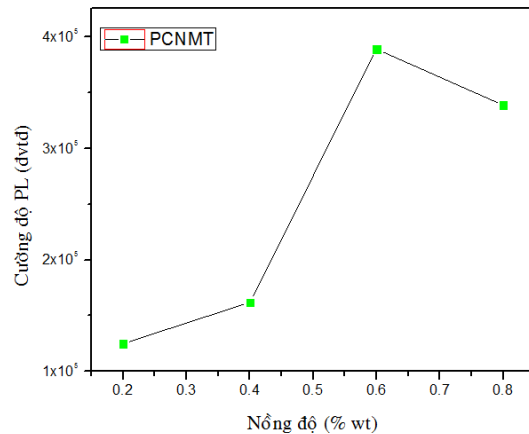


Hình 8. Phổ kích thích phát quang của vật liệu PCNM:Tb (0,4% wt Tb) ứng với bức xạ phát quang tại 543 nm.

Từ kết quả đó cho thấy quá trình phát quang của gốm thủy tinh PCNM: Tb^{3+} xảy ra hiệu quả có thể dùng các bức xạ kích thích có bước sóng ở 350nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_j$ ($j = 2, 3, 4, 5, 6$)), 368nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$) và 377nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$).



Hình 9. Phổ PL của gốm thủy tinh PCNM: Tb^{3+} thay đổi theo nồng độ pha tạp, kích thích bằng bức xạ có bước sóng 370nm.



Hình 10. Sự thay đổi cường độ bức xạ ở 544nm của gốm thủy tinh PCNM: Tb^{3+} theo nồng độ pha tạp.

Hình 9 trình bày kết quả đo phổ PL của PCNM: Tb^{3+} thay đổi theo nồng độ pha tạp, với bức xạ kích thích có bước sóng 370nm. Ta thấy lúc này phổ thu được mang đặc trưng phát quang của tâm ion Tb^{3+} , các dải phổ hẹp có đỉnh ở 414nm, 436nm, 456nm, 472nm ứng với chuyển dời ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ (với $J = 2, 3, 4, 5$) và các dải phổ hẹp có đỉnh ở 490nm, 543nm, 584nm, 621nm ứng với các chuyển dời ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ ($J = 3, 4, 5, 6$) trong cấu hình $4f^8$ của ion Tb^{3+} . Chuyển

dời ${}^5D_4 - {}^7F_5$ cho bức xạ hẹp có cực đại ở bước sóng 543nm có cường độ mạnh nhất, đây là bức xạ đặc trưng đem lại màu lục cho bức xạ phát quang của tâm ion Tb^{3+} [6, 8]. Đồng thời, giống như trường hợp pha tạp Eu, khi nồng độ ion Tb^{3+} tăng dần từ 0,2%wt đến 0,8%wt thì hình dạng, vị trí các cực đại trên tất cả các phổ không thay đổi, chỉ cường độ các dải bức xạ đặc trưng thay đổi, nhưng có cường độ mạnh nhất ứng với nồng độ pha tạp ion Tb^{3+} là 0,6%wt, như đồ thị biểu diễn trên hình 10 đối với bức xạ có bước sóng 543nm. Như vậy, đối với gốm thủy tinh PCNM: Tb^{3+} cũng có dấu hiệu dập tắt bức xạ phát quang khi nồng độ pha tạp lớn hơn 0,6% wt.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu gốm thủy tinh phát quang có hợp phần P_2O_5 , CaO, Na_2O , MgO pha tạp các ion đất hiếm RE (Dy, Eu và Tb) – PCNM: RE đã được chế tạo thành công bằng phương pháp nóng chảy thông thường với nhiệt độ nung thấp hơn 1000°C. Các ion RE^{3+} trong mạng nền PCNM cũng giữ vai trò là tâm phát quang, phát các dải bức xạ đặc trưng của chúng khi được kích thích bằng các bức xạ tử ngoại. Có thể pha tạp nguyên tố Dy với nồng độ cao hơn 0,8% wt nhưng đối với các nguyên tố Eu và Tb nồng độ pha tạp thích hợp là khoảng 0,6% wt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. P. Babu, Kyoung Hyuk Jang, Eun Sik Kim, Liang Shi and Hyo Jin Seoy (2008), “*Optical Properties and White-Light Emission in Dy^{3+} -Doped Transparent Oxyfluoride Glass and Glass Ceramics Containing CaF_2 Nanocrystals*”, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 54, No. 4, April 2009, pp. 1488-1491.
- [2]. C. Pérez-Rodríguez, M.H. Imanieh, L.L Martín, S. Ríos, I.R. Martín, Bijan Eftekhari Yekta (2013), “*Study of the focusing effect of silica microspheres on the upconversion of Er^{3+} - Yb^{3+} codoped glass ceramics*”, Journal of Alloys and Compounds 576 (2013), pp. 363–368.
- [3]. Renguang Ye, Zhiguang Cui, Youjie Hua, Degang Deng, Shilong Zhao, Chenxia Li, Shiqing Xu (2011), “ *Eu^{2+}/Dy^{3+} co-doped white light emission glass ceramics under UV light excitation*”, Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011), pp. 2282–2285.
- [4]. S. Thonglem, G. Rujijanagul, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, K. Pengpat (2012), “*Fabrication of P_2O_5 -CaO- Na_2O glasses doped with magnesium oxide for artificial bone applications*”, Ceramics International.
- [5]. S. Thonglem, K. Pengpat, G. Rujijanagul, S. Eitssayeam, S. Punyanitya, T. Tunkasiri (2010), “*Effects of CaO on Properties of P_2O_5 -CaO- Na_2O Glasses and Glass Ceramics*”, Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.20 No.3 pp.173-177.
- [6]. G.Blasse, B.C.Grabmaier (1994), “*Luminescent materials*“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Ảnh hưởng của nồng độ tạp đến hiện tượng quang phát quang của gốm thủy tinh pha tạp ion đất hiếm

- [7]. Sang Hun Lee, Suk-Rok Bae, Yong Gyu Choi, Woon Jin Chung (2015), “*Eu²⁺/Eu³⁺-doped oxyfluoride glass ceramics with LaF₃ for white LED color conversion*”, *Optical Materials* 41, pp.71–74
- [8]. Dan Li, Xiangting Dong, Wensheng Yu, Jinxian Wang, Guixia Liu (2013). *Fabrication and luminescence of YF₃:Tb³⁺ hollow nanofibers*. Springer Science + Business Media New York 2013, *J Mater Sci: Mater Electron* (2013), pp.3041–3048.

THE IMPACT OF THE DOPED CONCENTRATION ON PHOTOLUMINESCENCE OF GLASS CERAMICS DOPED WITH RARE EARTH IONS

Le Van Tuat, Le Thi My Thu *

Department of Physics, Hue University College of Sciences

**Email: lethu9666@gmail.com*

ABSTRACT

Glass ceramics doped with rare earth ions of P₂O₅, CaO, Na₂O, MgO and RE₂O₃ (PCNM: RE with RE: Dy, Eu, Tb) were fabricated by the solid state reaction method. The diagram of X-ray diffraction patterns confirmed the obtained materials were type of glass ceramics. Surveying luminescence spectra (PL) of the obtained materials when using the appropriate excitation radiation showed that the rare earth ions play the role as luminescent centers, which emit their characteristic radiation. This report presents the analysis and discussion on the transition of luminescent centers in the photoluminescence process of each obtained material.

Keywords: *glass ceramics, PCNM: RE, photoluminescence*