

ĐẶC TRƯNG QUANG PHỔ CỦA BỘT RUBY

Nguyễn Mạnh Sơn^{1*}, Phạm Thị Thanh Tâm², Trần Thương Thiên

¹ Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học - Đại học Huế

² Trường THPT Nguyễn Huệ, TT Đăkđoa, Đăkđoa, Gia Lai

* Email: manhsong03@yahoo.com

TÓM TẮT

Bột Ruby ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$) được chế tạo bằng phương pháp nổ ở nhiệt độ thấp, thời gian ngắn. Kết quả khảo sát giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy vật liệu chế tạo có cấu trúc đơn pha $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum). Phổ phát quang, phổ hấp thụ và phổ kích thích phát quang chỉ ra rằng sự phát quang của bột ruby do chuyển dời điện tử của cấu hình $3d^3$ của ion Cr^{3+} trong mạng. Việc xác định các thông số trường tinh thể và sử dụng giản đồ năng lượng Tanabe-Sugano với cấu hình $3d^3$ có thể giải thích đặc trưng quang phổ của bột ruby.

Từ khóa: ruby, corundum, phương pháp nổ, thông số trường tinh thể.

I. MỞ ĐẦU

Tinh thể ruby tự nhiên có cấu trúc $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) chứa tạp chất ion Cr^{3+} , đây là loại đá quý màu đỏ dùng làm trang sức, có giá trị cao. Tinh thể ruby nhân tạo được chế tạo bằng phương pháp nuôi đơn tinh thể dùng để chế tạo laser ruby và cũng chế tác dùng làm trang sức [1]. Hơn nữa, ruby có độ cứng cao, chỉ kém độ cứng của kim cương, vì thế tinh thể ruby còn được sử dụng làm vật liệu chống mài mòn trong công nghiệp và bột ruby dùng làm bột mài. Gần đây, bột ruby còn dùng làm kem và son môi cho phụ nữ do màu sắc hấp dẫn của loại bột này.

Do đó, việc chế tạo bột ruby có ý nghĩa quan trọng không những về công nghệ mà còn có nhiều ứng dụng trong thực tiễn. Có nhiều phương pháp chế tạo bột ruby như phương pháp phản ứng pha rắn, phương pháp sol-gel, phương pháp đồng kết tủa,... [2, 3, 4] nhưng các phương pháp này đều thực hiện với nhiệt độ nung ủ rất cao ($> 1300^\circ\text{C}$), trong khoảng thời gian dài (vài chục giờ), đặc biệt tiêu tốn điện năng cao.

Gần đây, phương pháp nổ đang được quan tâm nghiên cứu trong việc chế tạo vật liệu [5, 6]. Trong báo cáo này, bột ruby chế tạo bằng phương pháp nổ. Phương pháp này có nhiều ưu điểm: công nghệ đơn giản, nhiệt độ phản ứng thấp, thời gian ngắn và tiết kiệm năng lượng điện. Bột ruby chế tạo được có cấu trúc đơn pha, phát quang màu đỏ, phổ bức xạ có cực đại ở 694,3 nm đặc trưng cho chuyển dời của ion Cr^{3+} trong mạng. Từ các kết quả của phổ hấp thụ và phổ kích thích cho phép xác định các thông số trường tinh thể. Sử dụng giản đồ năng lượng Tanabe-sugano với cấu hình $3d^3$ giải thích đặc trưng quang phổ của bột ruby đã chế tạo

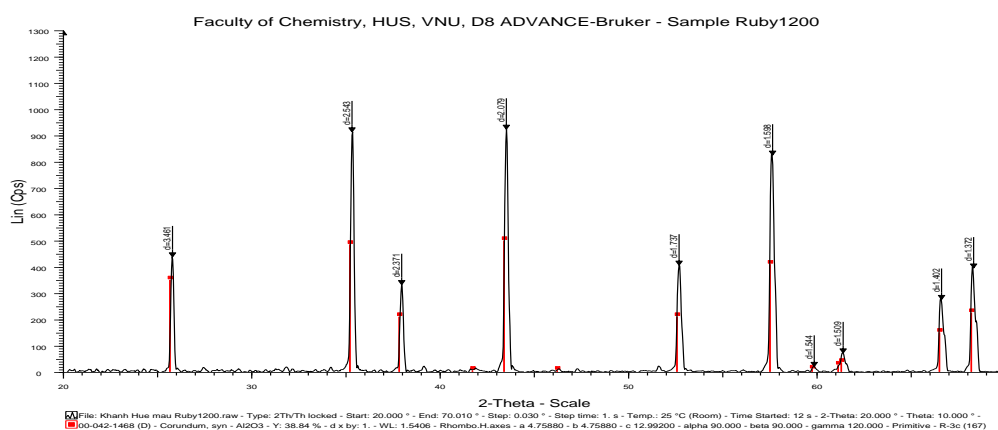
II. THỰC NGHIỆM

Vật liệu dạng bột α - Al_2O_3 pha tạp ion Cr^{3+} (0,6% mol) được chế tạo từ các nguyên liệu: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Các muối kim loại này được hòa tan vào nước cất hai lần để thu được dung dịch có nồng độ thích hợp. Đầu tiên, các muối nitrat kim loại được pha trộn với nhau theo tỉ lệ hợp thức, chất chảy B_2O_3 được thêm vào cùng nhiên liệu urê. Urê được sử dụng như chất cháy. Phản ứng nổ với các điều kiện tối ưu đã khảo sát: nhiệt độ nỏ 520°C , khối lượng B_2O_3 là 4 % khối lượng sản phẩm và hàm lượng urê là 7 lần mol sản phẩm.

Giản đồ nhiễu xạ tia X thực hiện bởi nhiễu xạ kế Bruker D8-Advance, phổ phát quang và phổ kích thích phát quang thực hiện bằng phổ kế huỳnh quang FL3-22 của Horiba và phổ hấp thụ thực hiện trên phổ kế 10S UV-Vis của Mỹ, bột ruby được trộn với KBr theo tỉ lệ khối lượng 5/100 và nén thành viên dạng đĩa tròn.

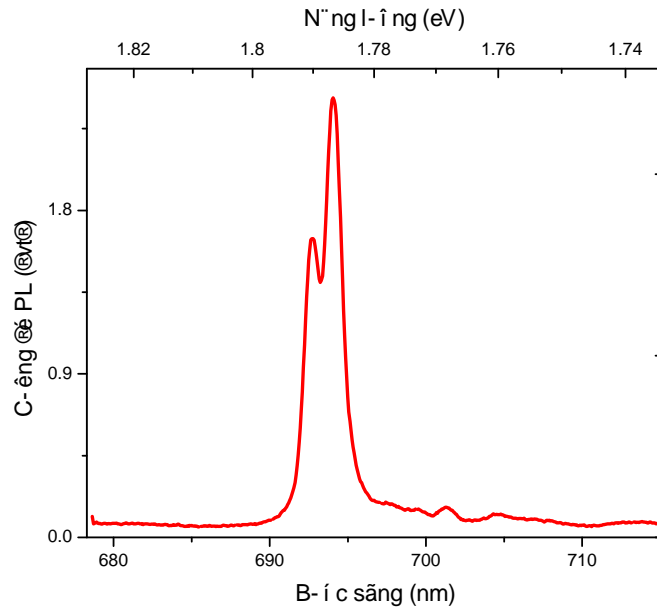
III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc tinh thể:



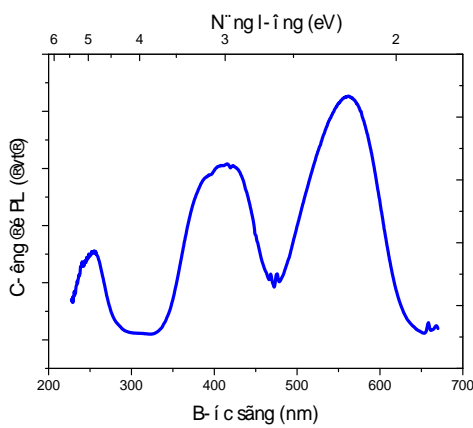
Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu α - Al_2O_3 : Cr^{3+}

Kết quả khảo sát giản đồ nhiễu xạ tia X của bột α - Al_2O_3 : Cr^{3+} chỉ ra trên hình 1. Mẫu đều có cấu trúc đơn pha α - Al_2O_3 cấu trúc lục giác có các thông số mạng: $a = b = 4,758 \text{ \AA}$ và $c = 12,992 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ và $\gamma = 120^\circ$.

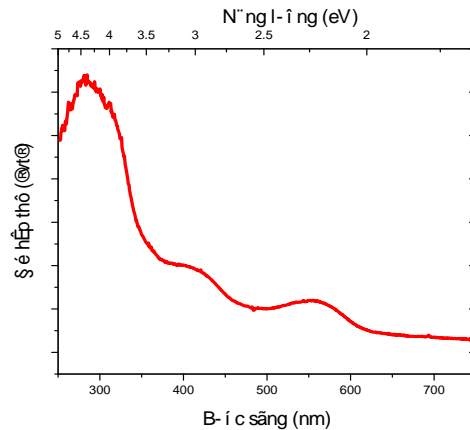


Hình 2. Phổ phát quang của mẫu $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$

Phổ phát quang của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$ kích thích bởi bức xạ 365 nm , trình bày ở hình 2. Phổ phát quang của vật liệu này có dạng các vạch hẹp, ứng với các bước sóng $692,9 \text{ nm}$ và $694,3 \text{ nm}$ tương ứng với vạch R_1 và R_2 và xuất hiện thêm các đỉnh có cường độ bé với cực đại ở bước sóng 701 nm và 704 nm . Đây chính là các vạch N_1 và N_2 , các vạch này do các cặp và đám $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ gây ra.



Hình 3. Phổ kích thích phát quang của $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$ với $\lambda_{\text{em}} = 694 \text{ nm}$



Hình 4. Phổ hấp thụ của $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$

Ion Cr^{3+} thuộc nhóm các ion kim loại chuyển tiếp, có cấu hình điện tử $3d^3$. Trong các trường tinh thể khác nhau ion này có đặc trưng phát quang khác nhau. Sự phát quang của ion

Đặc trưng quang phổ của bột ruby

này chịu ảnh hưởng trường tinh thể thể hiện qua thông số trường tinh thể Dq , thông số Racah B [7]. Thông số Dq biểu diễn theo đơn vị năng lượng:

$$Dq = \frac{E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g})}{10}$$

Trong đó, $E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g})$ là năng lượng của chuyển dời kích thích $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$.

Giá trị của thông số Racah B được đánh giá từ biểu thức:

$$\frac{Dq}{B} = \frac{15(x-8)}{(x^2-10x)}$$

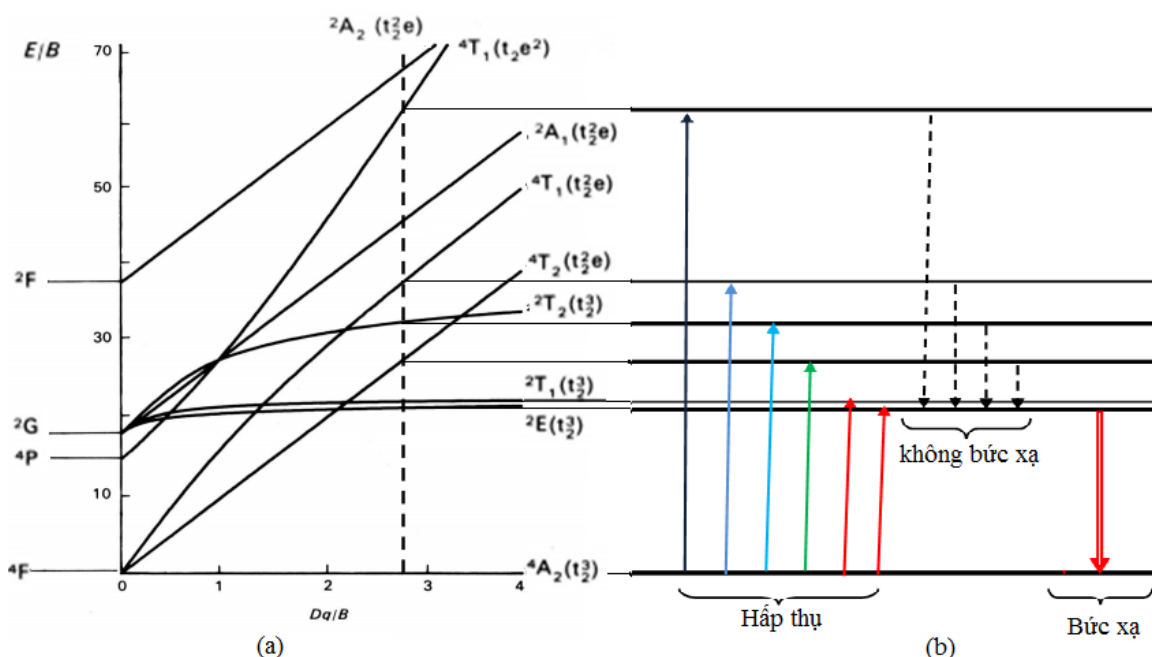
Trong đó:

$$x = \frac{E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}) - E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g})}{Dq}$$

Với $E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g})$ là năng lượng của chuyển dời kích thích $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$.

Kết quả thu được từ phổ kích thích phát quang ở hình 2 hoặc phổ hấp thụ ở hình 4 cho phép xác định thông số trường tinh thể (Dq) của ion Cr^{3+} trong trường tinh thể $\alpha-Al_2O_3$ chế tạo là $Dq = 1790 \text{ cm}^{-1}$ và $Dq/B = 2.75$. Thông số Racah B được xác định là $B = 651 \text{ cm}^{-1}$. Kết quả này chứng tỏ, các ion Cr^{3+} trong tinh thể $\alpha-Al_2O_3$ chiếm ở vị trí trong trường tinh thể mạnh ($Dq/B > 2,3$) và trường tinh thể xung quanh các ion Cr^{3+} trong bột ruby chế tạo là không khác biệt với tinh thể ruby tự nhiên cũng như tinh thể ruby nhân tạo.

Sự hình thành quá trình chuyển dời hấp thụ và phát quang của ion Cr^{3+} trong ruby được giải thích như trong hình 5. Trên cơ sở của giản đồ Tanabe-Sugano của các ion kim loại chuyển tiếp có cấu hình $3d^3$ (hình 5a), các mức năng lượng của ion Cr^{3+} trong trường tinh thể bát diện, chỉ ra trên hình 5b. Quá trình hấp thụ bức xạ xảy ra ứng với các chuyển dời điện tử từ trạng thái cơ bản 4A_2 đến các trạng thái kích thích 4T_2 , $^4T_1(^4F)$, $^4T_1(^4P)$ hình thành các dải rộng ứng với các cực đại ở bước sóng 560 nm, 415 nm và 254 nm, tương ứng. Các vạch hẹp có cường độ yếu ở bước sóng 475 nm và 658 nm ứng với chuyển dời 4A_2 đến $^2T_{2,1}$ và chuyển dời hấp thụ vạch hẹp không phonon từ 4A_2 đến 2E có bước sóng 694 nm. Sau đó, các điện tử hồi phục không bức xạ về trạng thái kích thích thấp 2E và dịch chuyển về trạng thái cơ bản 4A_2 , phát ra bức xạ màu đỏ, ứng với bước sóng 694,3 nm và 692,9 nm (vạch R_1 và R_2) đặc trưng cho ion Cr^{3+} trong mạng nền $\alpha-Al_2O_3$.



Hình 5. Giản đồ Tanabe-Sugano với cấu hình $3d^3$ (a), các dịch chuyển hấp thụ, không bức xạ và bức xạ của ion Cr^{3+} trong bột ruby (b)

IV. KẾT LUẬN

Bột ruby ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3: Cr^{3+}$) có cấu trúc đơn pha, pha lục giác đã được chế tạo thành công bằng phương pháp nổ dung dịch urê-nitrat. Sự phát quang của ion Cr^{3+} trong mạng $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ xuất hiện các vạch hẹp R_1 và R_2 do chuyển dời từ trạng thái 2E đến 4A_2 được giải thích bằng giản đồ năng lượng Tanabe-Sugano ứng với $D_q/B = 2,75$ của cấu hình điện tử d^3 . Ion Cr^{3+} trong mạng thay thế ion Al^{3+} ở vị trí tâm bát diện tương ứng với trường tinh thể mạnh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. V. V. Valyavko and A. A. Mozgo (2002). *Journal of Applied Spectroscopy*, Vol. 69, No. 3, pp.418-422.
- [2]. B. Cheng, Sh. Qu, H. Zhou, Zh. Wang. *J. Physics* (2006). *Chem. B*, 110, pp. 15749-15754.
- [3]. C. Pflitsch, R. A. Siddiqui, B. Atakan (2008). *Appl. Phys. A* 90, pp. 527-532.
- [4]. Trịnh Thị Loan, Nguyễn Ngọc Long, Lê Hồng Hà (2011). *e-J. Surf. Sci. nanotech.*, Vol. 9, pp. 531-535.
- [5]. J. J. Kingsley, N. Manickam and K. C. Patil. *Bull* (1990). *Mater. Sci.*, Vol. 13, No. 3, pp. 179-189.
- [6]. K. Q. Dang and M. Nanko (2004). *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 20, 012004.
- [7]. V. Singh, R. P. S. Chakradhar, J. L. Rao, K. Al-Shamery, M. Haase and Y. D. Jho (2012). *Appl. Phys. B*, 107, pp. 489-495.

SPECTROSCOPY CHARACTERISTIC OF RUBY POWDER

Nguyen Manh Son^{1*}, Pham Thi Thanh Tam², Tran Thuong Thien

¹ Department of Physics, Hue University College of Sciences

² Nguyen Hue High school, Gia Lai province

* Email: manhson03@yahoo.com

ABSTRACT

Ruby powder ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) was synthesized by urea-nitrate solution combustion method with optimal conditions. The studies of X-ray diffraction, photoluminescence were presented. The results showed that the crystalline structure of ruby powder has single hexagonal phase structure ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), emission of ruby has narrow lines with maximum at 694.3 nm and 692.9 nm characterized by the transition of electronic configuration $3d^3$ of ion Cr^{3+} in the lattice. The spectroscopy characteristics of ruby powder can be explained by the Tanabe-Sugano energy diagram with $3d^3$ electronic configuration.

Keywords: combustion method, corundum, crystal field parameters, ruby.