

Tổng hợp và tính chất phát ánh sáng trắng của BaMgAl₁₀O₁₇ đồng pha tạp *terbium, europium*

Synthesis and white light emitting characteristics of *terbium, europium co-doped in* BaMgAl₁₀O₁₇

Võ Thị Thanh Trúc^a, Lê Ngọc Liêm^{b,c,*}
Thanh Trúc Võ Thị^a, Ngọc Liêm Lê^{b,c,*}

^aKhoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Kỹ thuật Y-Dược Đà Nẵng

^bKhoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^cViện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^aBasic Science Faculty, Da Nang University of Medical Technology and Pharmacy

^bFaculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

^cInstitute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

(Ngày nhận bài: 17/06/2020, ngày phản biện xong: 22/06/2020, ngày chấp nhận đăng: 27/6/2020)

Tóm tắt

Vật liệu phát quang BaMgAl₁₀O₁₇ (BAM) đồng pha tạp hai nguyên tố đất hiếm terbi và europium được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel citrate. Hỗn hợp được nung ở 1100 °C trong môi trường khử bằng khí CO. Vật liệu phát quang ba màu xanh dương, xanh lá cây và đỏ tương ứng với đặc trưng phát quang của Eu²⁺, Tb³⁺ và Eu³⁺ khi được kích thích bởi bức xạ có bước sóng 365 nm. Phổ phát quang có cường độ cao và cho dải rộng từ 420 đến 500 nm tương ứng với đặc trưng phát quang của ion Eu²⁺ và Tb³⁺. Phổ phát quang của ion Tb³⁺ cho bức xạ trong vùng màu xanh lá cây, do dịch chuyển trạng thái từ ⁵D₄ sang ⁷F₅. Phổ phát quang cho bức xạ trong vùng màu đỏ, có dải rộng không đối xứng với đỉnh cực đại 620 nm tương ứng với đặc trưng phát quang của ion Eu³⁺ và Tb³⁺. Những kết quả này cho thấy, vật liệu BAM đồng pha tạp terbi và europium có thể được sử dụng làm vật liệu phát ánh sáng trắng.

Từ khóa: BAM; phát ánh sáng trắng.

Abstract

Luminescence of *terbium* and *europium co-doped in* BaMgAl₁₀O₁₇ (BAM) were synthesized using sol-gel citrate method. The mixture was then baked at 1100 °C in a CO reduction environment. Blue, green and red tri-luminescent materials correspond to the luminescent characteristic of Eu²⁺, Tb³⁺ and Eu³⁺ ions when being radiated at 365 nm wavelength. The luminescence spectrum is intense and gives a range of 420 nm to 500 nm (blue), which corresponds to the luminescence characteristics of Eu²⁺ and Tb³⁺. The emission spectrum of Tb³⁺ shows radiation in the zone green due to the state transition from ⁵D₄ to ⁷F₅. The red luminescence of Eu³⁺ and Tb³⁺ shows an asymmetric broad band that peaks at 620 nm. Taken together, our results indicated that *terbium* and *europium co-doped in BAM* can be used as white-light emitting material.

Keywords: BAM; emits white-light.

*Corresponding Author: Le Ngoc Liem; Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam; Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam
Email: liemle09@gmail.com

1. Mở đầu

Gần đây, nhiều công trình nghiên cứu của các tác giả trong và ngoài nước đã thành công trong việc chế tạo vật liệu phát quang BAM pha tạp ion europium phát xạ màu xanh dương với bước sóng 452nm. Họ đã áp dụng phương pháp sol-gel citrate, nung ở nhiệt độ 1200°C. Trong khi đó, phương pháp phản ứng pha rắn có nhiệt độ nung khoảng 1300°C [1]. Với phương pháp sol-gel citrate không những hạ thấp nhiệt độ nung mà vật liệu chế tạo được có tính đồng nhất, độ tinh khiết cao, kích thước vào cỡ nano và điều này đã mở ra nhiều khả năng ứng dụng mới như trong các màn hình có độ phân giải cao, màn hình plasma [2], [3]. Trong lĩnh vực chiếu sáng thì mục tiêu tạo ra ánh sáng trắng có độ trả màu CRI (Color rendering index) cao bằng cách phối trộn ba màu cơ bản đang được các nhà khoa học hướng đến. Một trong những vật liệu phát quang họ aluminate cho hiệu suất phát quang cao đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu là vật liệu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (BAM) pha tạp các ion đất hiếm [4-7]. Như vật liệu BAM pha tạp ion Eu^{2+} phát quang màu xanh dương nhờ các dịch chuyển 4f-5d, và phát quang màu đỏ khi ion europium có hóa trị 3 (Eu^{3+}) nhờ các dịch chuyển trong nội bộ cấu hình 4f ($^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$). Ánh sáng trắng là sự tổng hợp của ba màu cơ bản đó là xanh dương, xanh lá cây và màu đỏ. Nên việc tìm ra ion pha tạp phát quang màu xanh lá cây trên nền vật liệu BAM để phối trộn các vật liệu theo tỉ lệ thích hợp nhằm phát ra ánh sáng trắng là việc cần thiết.

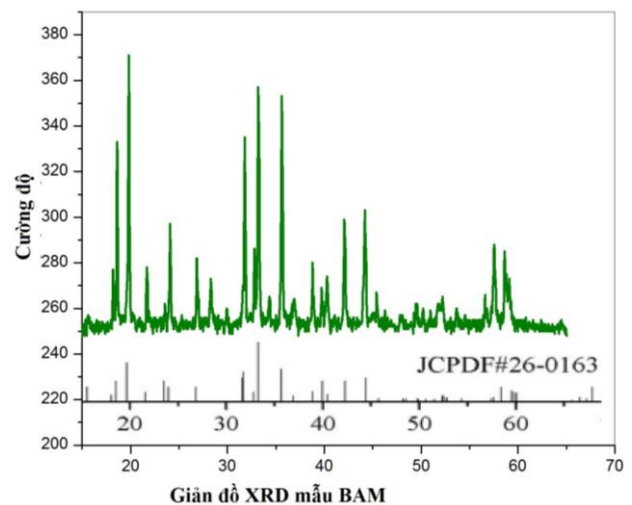
2. Thực nghiệm

Vật liệu BAM đồng pha tạp terbium và europium được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel citrate, các hóa chất ban đầu gồm $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2.4\text{MgCO}_3.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$, Tb_4O_7 , Eu_2O_3 và $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7.\text{H}_2\text{O}$. Sau khi được lấy theo tỉ lệ thích hợp, hỗn hợp dung dịch được khuấy trên bếp từ ở nhiệt độ 75°C trong 4 giờ để cho các chất tan vào dung môi, tiếp theo sấy hỗn

hợp ở nhiệt độ 60°C trong 6 giờ nhằm loại bỏ bớt dung môi, khi đó ta thu được xerogel dạng bột có màu trắng. Tiến hành nung hỗn hợp ở 1100°C với thời gian nung 1 giờ trong môi trường khử bằng khí CO. Kiểm tra cấu trúc vật liệu thu được bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) bởi hệ đo nhiễu xạ kế Bruker D8-Advance tại Khoa Hóa học Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội. Các phổ kích thích phát quang (PLE) và phổ phát quang (PL) của các mẫu được ghi nhận trên hệ đo thương mại FL3-22, tại Phòng Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội và hệ đo tự tạo, tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Huế.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Giảm đồ XRD

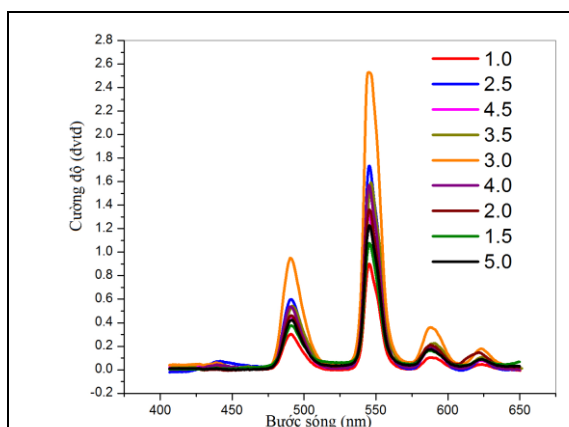


Hình 1. Giảm đồ XRD của mẫu BAM: Tb^{3+} (3%mol).

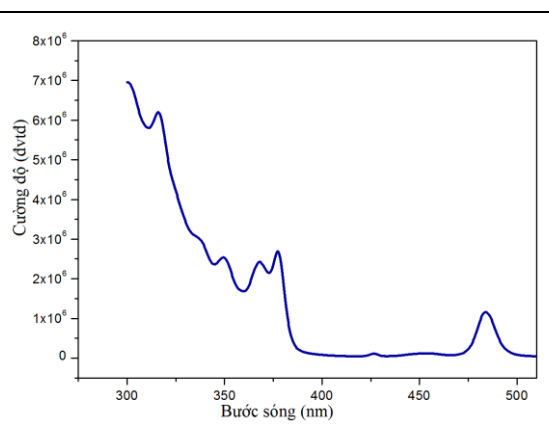
Giảm đồ XRD của mẫu BAM: Tb^{3+} (3%mol) nung ở nhiệt độ 1100 °C trong môi trường khử bằng khí CO được thể hiện trên Hình 1. So sánh giảm đồ nhiễu xạ và thẻ chuẩn JCPDF Card No.26-0163 [8] chúng tôi thấy mẫu chế tạo được tương đối đơn pha, mẫu chỉ xuất hiện đỉnh không mong muốn với cường độ bé tại vị trí $2\theta = 28.33^\circ$ tương ứng đỉnh đặc trưng của BaAl_2O_4 . Vật liệu tổng hợp được có cấu trúc không gian kiểu hexagonal, có các thông số

mạng $a = b = 5.62\text{Å}$, $c = 22.64\text{Å}$ và $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

3.2. Phổ phát quang các mẫu BAM: Tb^{3+} khi thay đổi nồng độ Tb^{3+}



Hình 2. Phổ PL mẫu BAM: Tb^{3+} ($x\%$ mol) với: $x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5$ và 5.0 với $\lambda_{ex}=365\text{ nm}$.

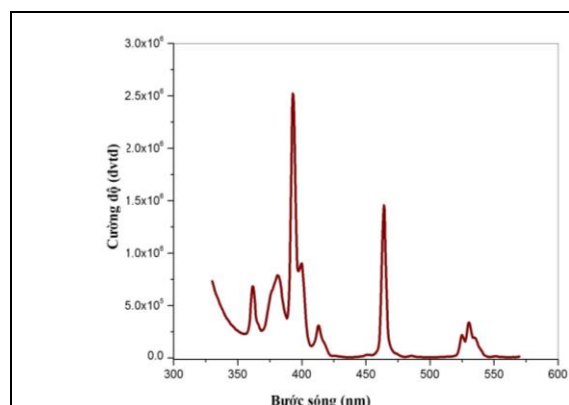


Hình 3. Phổ PLE mẫu BAM: Tb^{3+} (3%mol), $\lambda_{em}=545\text{ nm}$

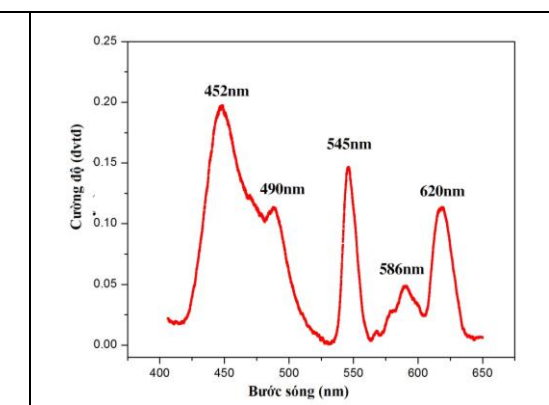
Đo phổ phát quang với bước sóng kích thích $\lambda_{ex} = 365\text{ nm}$ của các mẫu BAM: Tb^{3+} có nồng độ ion Tb^{3+} thay đổi từ 1.0 % mol – 5.0 % mol thể hiện trên Hình 2. Kết quả cho thấy, các phổ thu được có cùng hình dạng, bao gồm một số dải bức xạ khá hẹp có cực đại ở khoảng bước sóng 490, 545, 586 và 620 nm tương ứng với các dịch chuyển từ $^5D_4 - ^7F_J$ ($J=6,5,4,3$), trong nội bộ cấu hình $4f^8$ của ion Tb^{3+} , bức xạ có bước sóng 545 nm (green), ứng với dịch chuyển $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, luôn luôn có cường độ mạnh nhất. Cường độ phát quang tăng khi nồng độ ion Tb^{3+} tăng và đạt giá trị cực đại khi nồng độ

ion Tb^{3+} đạt 3% mol, sau đó cường độ giảm dần khi nồng độ Tb^{3+} lớn hơn 3% mol, có thể do hiệu ứng dập tắt vì nồng độ [9]. Phổ PLE với bước sóng phát quang 545 nm được thể hiện trên hình 3, phổ kích thích có một số dải hẹp trong khoảng từ 300 đến gần 400 nm và một cực đại với cường độ thấp ở 483 nm. Từ đó chúng ta thấy rằng, để vật liệu BAM: Tb^{3+} phát bức xạ 545nm chúng ta có thể dùng các bức xạ kích thích với các bước sóng 320, 350, 365, 378 và 483 nm.

3.3. Phổ phát quang của BAM khi đồng pha tạp terbium và europium



Hình 4. Phổ PLE mẫu BAM : Tb^{3+}, Eu^{3+} , $\lambda_{em}=620\text{ nm}$



Hình 5. Phổ PL mẫu BAM: Tb, Eu , $\lambda_{ex}=365\text{ nm}$

Khi đồng pha tạp 3% mol terbium và 3% mol europium vào mạng nền BAM, trong quá trình nung mẫu đã khử không hoàn toàn Eu^{3+} thành Eu^{2+} , do đó trong mẫu luôn tồn tại ion Eu^{3+} và Eu^{2+} [8]. Phổ kích thích phát quang của mẫu đo ở bước sóng phát quang $\lambda_{em}=620$ nm (ứng với tâm phát quang Eu^{3+}) được thể hiện trên Hình 4, một số vạch hẹp sắc nét trong khoảng từ 350 đến 550 nm đặc trưng cho quá trình chuyển đổi trạng thái f-f của ion Eu^{3+} . Từ phổ PLE thể hiện trên Hình 4, ta có thể nhận thấy để cho tâm phát quang Eu^{3+} phát ra bức xạ 620 nm có thể dùng bức xạ kích thích có bước sóng 365 nm. Đối với tâm phát quang là ion Eu^{2+} để có bức xạ màu xanh dương (blue) ta cũng có thể dùng bức xạ kích thích 365 nm[8]. Như vậy, vật liệu BAM đồng pha tạp Tb và Eu, cho dù europium có hóa trị +2 và +3 nhưng ta có thể dùng bức xạ 365 nm để kích thích ba ion trên. Phổ PL mẫu BAM đồng pha tạp europium và terbium được thể hiện trên Hình 5. Nhìn vào kết quả đo ta thấy có sự xuất hiện các cực đại phổ ở các bước sóng là: 452, 490, 545, 586 và 620 nm, có thể quy đảm bức xạ ở khoảng bước sóng từ 420 đến 500 nm là sự phối trộn bức xạ của hai ion Eu^{2+} và ion Tb^{3+} , bức xạ ở bước sóng 545 nm là đặc trưng phát quang của ion Tb^{3+} và bức xạ trong khoảng 620 nm là sự phối trộn bức xạ của hai tâm ion Eu^{3+} và ion Tb^{3+} . Như vậy đã có bằng chứng cho thấy vật liệu nền BAM đồng pha tạp Tb và Eu cho phổ phát quang có xuất hiện đồng thời ba bức xạ ứng với ba màu cơ bản để tạo thành ánh sáng trắng. Tuy nhiên còn phải điều chỉnh nhiệt độ nung, phương pháp khử, làm chủ được quy trình khử để tạo thành ion Eu^{2+} , Eu^{3+} như mong muốn, nhằm cho phổ phát quang có tỉ lệ về cường độ của ba màu cơ bản tốt nhất để tạo thành ánh sáng trắng.

4. Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu BAM bằng phương pháp sol-gel citrate, vật liệu

chế tạo được có cấu trúc không gian kiểu hexagonal, pha $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ chiếm ưu thế, có các thông số mạng là $a = b = 5.62\text{Å}$, $c = 22.64\text{Å}$ và $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Vật liệu BAM đồng pha tạp terbi và europium cho phổ phát quang có cường độ cao ở các bước sóng 452, 545 và 620 nm, tương ứng với đặc trưng phát quang của các ion Eu^{2+} , Tb^{3+} và Eu^{3+} khi được kích thích bởi bức xạ có bước sóng 365 nm. Nên vật liệu tổng hợp được thỏa mãn điều kiện về ba màu cơ bản để phát ánh sáng trắng.

Tài liệu tham khảo

- [1] Kim Kwang-Bok, Kim Yong-Il, Chun Hui-Gon, Cho Tong-Yul, Jung Jae-Sun, Kang Jun-Gill (2002), Structural and Optical Properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor, Chem. Mater 14, pp.5045-5052
- [2] Jung Ha-Kyun, Lee Dae-Won, Jung Kyeong Youl, Boo Jin-Hyo (2005), Fabrication of dense $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor particles by spray pyrolysis, Journal of Alloys and Compounds 390, pp.189-193.
- [3] Zhang Junying, Zhang Zhongtai, Tang Zilong, Tao Ye, and Long Xin (2002), Luminescent Properties of the $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, M^{2+} ($\text{M}=\text{Nd, Er}$) Phosphor in the VUV Region, Chem. Mater 14, pp.3005-3008.
- [4] Kuo Kuan-Ting, Chen San-Yuan, Cheng Bing-Ming, Lu Hsiao-Chi, Liu Dan-Mo (2006), Improvement of luminescence and deterioration resistance of BAM phosphor in PDP Application, SRMS-5 Conference, pp.148.
- [5] Jüstel Thomas, Bechtel Helmut, Mayr Walter, Wiechert Detlef U. (2003), Blue emitting $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ with a blue body color, Journal of Luminescence 104, pp.137-143.
- [6] Lu Chung-Hsin, Chen Chung-Tao, Bhattacharjee Baibaswata (2006), Sol-gel Preparation and Luminescence Properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors, Journal of Rare earths 24, pp.706-711
- [7] Yonghui Zhou, Jun Lin (2005), Morphology control and luminescence properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphors prepared by spray pyrolysis, Journal of Solid State Chemistry 178, pp.441-117.
- [8] Bitao Liu, Yuhua Wang, Jun Zhou, Feng Zhang, and Zhaofeng Wang, journal of applied physics 106, 053102 2009
- [9] G. Blasse, B.C. Geiabmaier, Luminescent Materials. Springer-Verlag, Berlin, (1994).