

**NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG PHÁT QUANG CỦA
VẬT LIỆU $\text{KMgSO}_4\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$**

Lê Văn Tuất

Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

Nguyễn Duy Linh

Trường Đại học Quảng Nam

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày các kết quả thu được trong việc áp dụng phương pháp hóa ướt để chế tạo vật liệu phát quang nền halosulphate KMgSO_4Cl đơn pha tạp và đồng pha tạp Ce^{3+} , Tb^{3+} . Khảo sát phổ quang phát quang cho thấy: vật liệu nền KMgSO_4Cl có thể pha tạp, đồng pha tạp các ion đất hiếm với giá trị nồng độ lớn; ion Ce^{3+} giữ vai trò là tâm tăng nhạy, ion Tb^{3+} giữ vai trò là tâm phát quang; trong vùng khả kiến, phổ PL của tất cả các vật liệu có bốn đỉnh lần lượt ở khoảng 493, 546, 586 và 623nm ứng với các chuyển dời $^5D_4 - ^7F_J$ ($J=6,5,4,3$) của ion Tb^{3+} ; đỉnh có bước sóng khoảng 546nm - bức xạ màu xanh lá cây - có cường độ mạnh nhất, rất cần thiết để ứng dụng vật liệu trong kỹ thuật chiếu sáng và hiển thị.

1. Giới thiệu

Nhờ một số ưu thế như quy trình chế tạo tương đối đơn giản, hiệu suất quang phát quang cao, có thể ứng dụng dưới dạng vật liệu phát quang nhấp nháy... nên họ vật liệu phát quang nền halosulphate pha tạp các ion đất hiếm (RE), tiêu biểu là $\text{KMgSO}_4\text{Cl}:\text{RE}$, đang được quan tâm nghiên cứu để hướng tới ứng dụng trong kỹ thuật chiếu sáng và một số ứng dụng khác. Kết quả của các nghiên cứu thu được cho thấy vật liệu $\text{KMgSO}_4\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ cho bức xạ màu xanh lam, có cực đại bức xạ ở giá trị bước sóng 435 nm nhờ chuyển dời đặc trưng của tâm Eu^{2+} và vật liệu $\text{KMgSO}_4\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$ phát bức xạ màu đỏ, có giá trị bước sóng ở 612nm và 619nm nhờ chuyển dời đặc trưng của tâm Eu^{3+} . Cả hai vật liệu này đều có hiệu suất phát quang cao [1], [2].

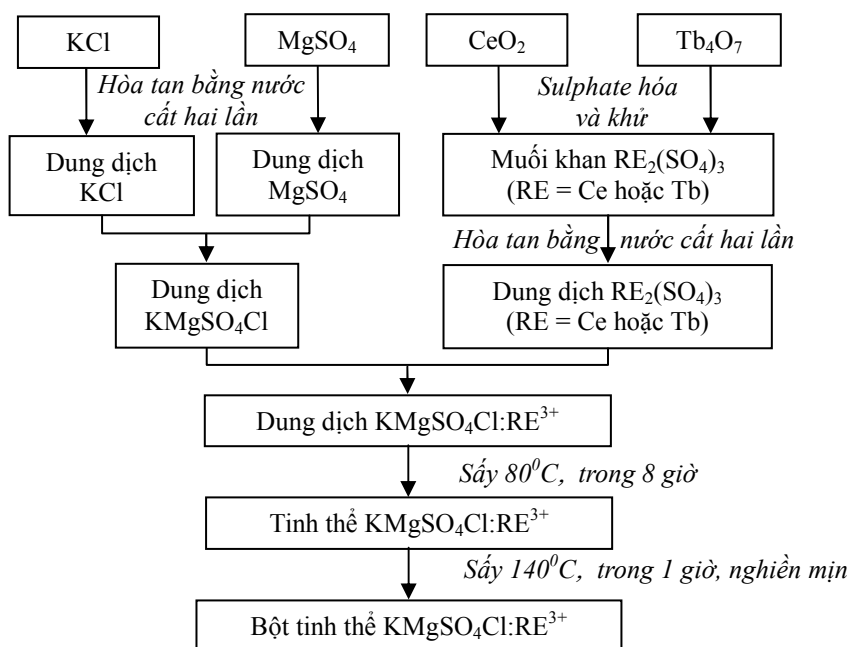
Như vậy, nếu chế tạo được vật liệu phát quang nền KMgSO_4Cl phát bức xạ màu xanh lá cây thì chúng ta có thể thu được vật liệu phát ánh sáng trắng dựa trên sự tổ hợp ba vật liệu thành phần. Đồng thời, ta biết rằng ứng viên số một và thích hợp nhất cho bức xạ xanh lá cây là tâm phát quang ion Tb^{3+} . Chuyển dời $^5D_4 - ^7F_5$ của ion Tb^{3+} cho bức xạ ở khoảng 545nm được dùng phổ biến trong các ứng dụng cần đến bức xạ xanh lá cây có độ chói cao, đặc biệt là khi nó được đồng pha tạp với ion Ce^{3+} [3]. Từ thực tế đó, chúng tôi tiến hành các nghiên cứu chế tạo vật liệu nền KMgSO_4Cl đơn pha tạp ion

Tb³⁺, đồng pha tạp các ion Ce³⁺, Tb³⁺ và khảo sát các đặc trưng phổ PL của chúng để tìm kiếm vật liệu phát ánh sáng trắng hướng tới ứng dụng trong kỹ thuật chiếu sáng cũng như kỹ thuật hiển thị.

Trong bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày những kết quả thu được trong việc khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ các ion pha tạp đến sự phát quang của vật liệu KMgSO₄Cl đơn pha tạp ion Tb³⁺, đồng pha tạp các ion Ce³⁺, Tb³⁺ được chế tạo theo phương pháp hóa ướt cũng như một số nhận định về vai trò của các tâm tạp Tb³⁺, Ce³⁺ trong sự hình thành phổ quang phát quang (PL) của vật liệu này.

2. Thực nghiệm

Các vật liệu phát quang KMgSO₄Cl:Tb³⁺, KMgSO₄Cl:Ce³⁺, Tb³⁺ được chế tạo bằng phương pháp hóa ướt. Các công đoạn chính của phương pháp được mô tả bằng sơ đồ hình 1 [1, 4, 5]. Kết thúc quá trình ta thu được các vật liệu KMgSO₄Cl:Tb³⁺, KMgSO₄Cl:Ce³⁺, Tb³⁺ ở dạng bột và đem bảo quản trong môi trường khan.



Hình 1. Quy trình chế tạo vật liệu bằng phương pháp hóa ướt.

Cấu trúc vật liệu được kiểm tra bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) trên nhiễu xạ kế D8 ADVANCE của hãng Bruker (Đức), với chế độ đo: bức xạ K_α Cu, 40mV, 40mA, detector nhấp nháy, 2θ=10-45⁰, bước quét 0.03⁰/0.3s (Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội).

Các phép đo phổ PL được thực hiện đồng thời trên hai hệ đo: hệ đo thương mại FL322, nguồn kích thích sử dụng đèn Xenon công suất 450W (Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội) và hệ đo tự tạo, sử dụng đơn sắc kế SPM2

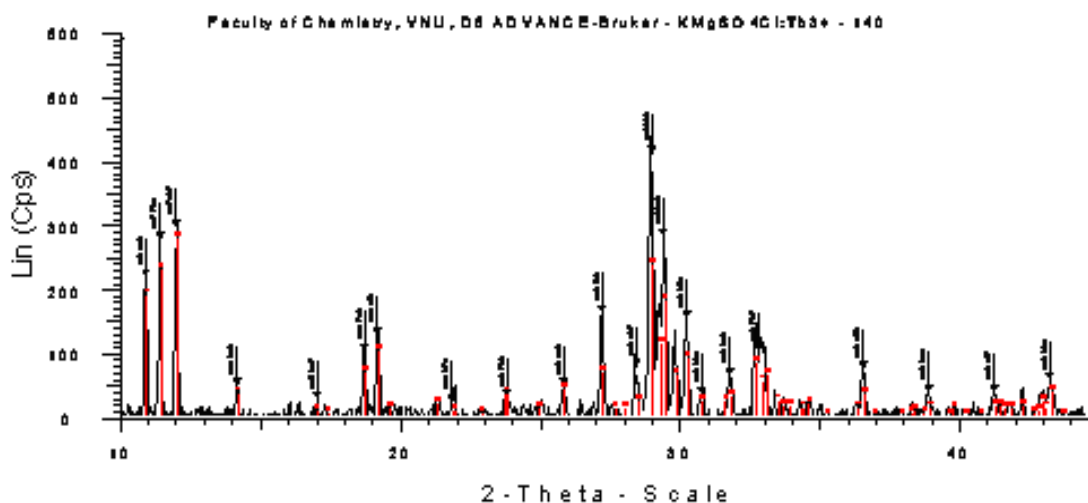
với cách tử 651 vạch/mm, đầu thu nhân quang điện loại M12FQS51, bộ khếch đại lock-in SP510, hệ đo được ghép nối và vận hành bán tự động thông qua máy tính cá nhân (Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế). Tất cả các phép đo được tiến hành với một lượng mẫu bột như nhau và với cùng một chế độ kích thích và ghi nhận tín hiệu phát quang.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kiểm tra cấu trúc vật liệu

Hình 2 trình bày kết quả đo giản đồ XRD của vật liệu chế tạo được. Kết quả đó cho thấy vật liệu thu được có cấu trúc đơn pha, đó là bột tinh thể $\text{KMgSO}_4\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ và có tên khoáng vật là Kainite. Cấu trúc tinh thể thuộc lớp đối xứng đơn tà (monoclinit- β), nhóm không gian $C2/m$ và các thông số mạng là $a=19.72\text{\AA}$, $b=16.23\text{\AA}$, $c=9.53\text{\AA}$, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=94.92^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$. Các thông số cấu trúc đó hoàn toàn phù hợp với số liệu của thư viện nhiễu xạ kế và các nghiên cứu trước đây về loại vật liệu này [4, 5].

Đồng thời, giống như nhiều loại vật liệu phát quang khác, sự pha tạp ion RE với nồng độ không quá lớn không làm thay đổi cấu trúc của mạng tinh thể nền.

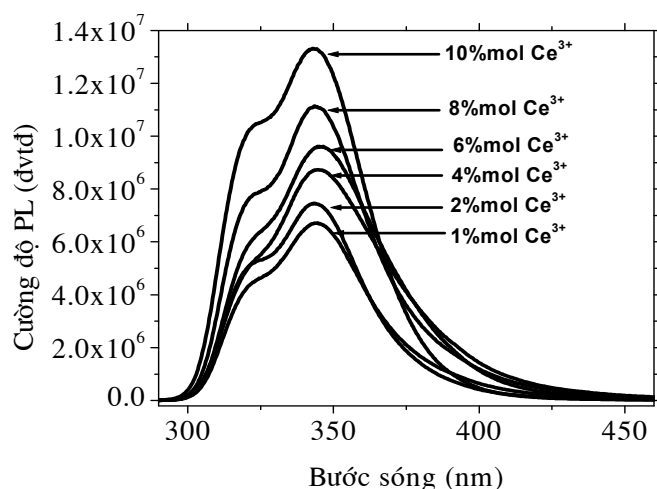


Hình 2. Giản đồ XRD của vật liệu $\text{KMgSO}_4\text{Cl:Tb}^{3+}$

3.2. Khảo sát phổ PL của vật liệu $\text{KMgSO}_4\text{Cl:Ce}^{3+}$ thay đổi theo nồng độ pha tạp

Hình 3 biểu diễn phổ PL của vật liệu $\text{KMgSO}_4\text{Cl:Ce}^{3+}$, kích thích bằng bức xạ có bước sóng 254nm, với nồng độ pha tạp Ce^{3+} thay đổi từ 1, 2, ..., 10 %mol. Ta thấy tất cả các phổ đều có dạng giống nhau, đó là phổ đám trong vùng tử ngoại, có hai đỉnh với cường độ khá mạnh nằm ở khoảng 345 nm và 325 nm, chúng được xem là kết quả gây ra của các chuyển dời tương ứng từ trạng thái kích thích $5d$ về trạng thái cơ bản

$^2F_{5/2}$ và $^2F_{7/2}$ của ion Ce^{3+} . Sự thay đổi nồng độ pha tạp không làm thay đổi cấu trúc phổ mà chỉ làm thay đổi cường độ bức xạ của tâm ion Ce^{3+} . Khi tăng nồng độ pha tạp Ce^{3+} thì cường độ các đỉnh bức xạ đều tăng và chưa có dấu hiệu dập tắt do nồng độ ngay cả khi nồng độ pha tạp Ce^{3+} đạt giá trị khá lớn – 10%mol, kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu đã công bố [1, 3, 5, 6].

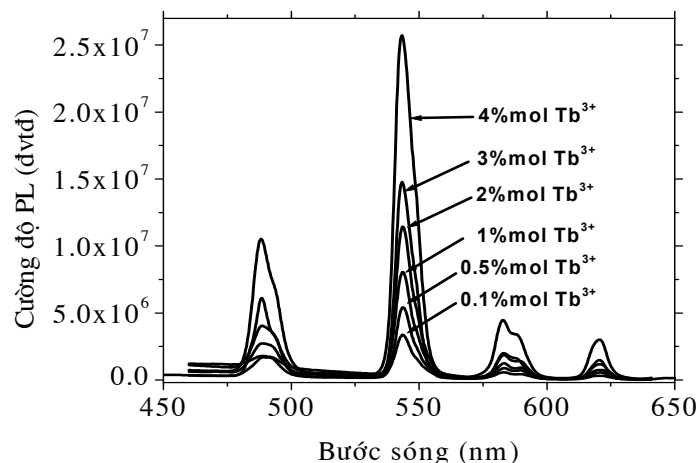


Hình 3. Phổ PL của $KMgSO_4Cl:Ce^{3+}$ thay đổi theo nồng độ pha tạp Ce^{3+} , kích thích bằng bức xạ có bước sóng 254nm.

3.3. Khảo sát phổ PL của vật liệu $KMgSO_4Cl:Tb^{3+}$ thay đổi theo nồng độ pha tạp

Hình 4 trình bày kết quả đo phổ PL của vật liệu $KMgSO_4Cl:Tb^{3+}$, kích thích bằng bức xạ có bước sóng 365 nm, với nồng độ pha tạp Tb^{3+} thay đổi từ 0.1 đến 4%mol. Kết quả này cho thấy, phổ PL của vật liệu đơn pha tạp Tb^{3+} có bốn dải hẹp độc lập nhau có đỉnh ở khoảng 493, 546, 586 và 623 nm, đó chính là bốn bức xạ đặc trưng của tâm ion Tb^{3+} , tương ứng với các chuyển dời $^5D_4 - ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3$). Các dải phổ này có độ rộng nhỏ, trong đó mạnh nhất là dải có đỉnh ở khoảng bước sóng 546 nm (chuyển dời $^5D_4 - ^7F_5$), đây chính là yếu tố để ion Tb^{3+} giữ vai trò chủ đạo trong các ứng dụng cần đến vật liệu phát bức xạ xanh lá cây [3, 7].

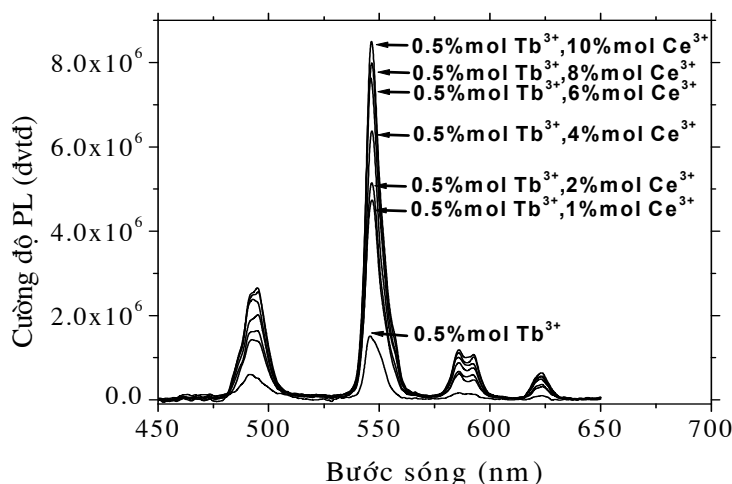
Sự thay đổi nồng độ pha tạp không làm ảnh hưởng đến cấu trúc phổ mà chỉ làm thay đổi cường độ các bức xạ đặc trưng của ion Tb^{3+} theo cùng một quy luật: tất cả đều tăng theo nồng độ pha tạp Tb^{3+} . Giống như đối với tạp ion Ce^{3+} , trường hợp này cũng chưa cho thấy có dấu hiệu dập tắt ánh sáng phát quang vì nồng độ, ngay cả khi nồng độ pha tạp Tb^{3+} đạt giá trị khá lớn - 4%mol. Điều đó đưa đến nhận định rằng có thể pha tạp ion RE cho vật liệu nền $KMgSO_4Cl$ với giá trị nồng độ cao hơn thông thường.



Hình 4. Phổ PL của $KMgSO_4Cl:Tb^{3+}$ thay đổi theo nồng độ pha tạp Tb^{3+} , kích thích bằng bức xạ có bước sóng 365nm.

3.4. Phổ PL của vật liệu $KMgSO_4Cl:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ thay đổi theo nồng độ pha tạp Ce^{3+}

Để khảo sát vai trò và ảnh hưởng của nồng độ pha tạp ion Ce^{3+} đối với sự hình thành phổ PL của vật liệu đồng pha tạp $KMgSO_4Cl:Ce^{3+}, Tb^{3+}$, một loạt mẫu được chế tạo với cùng nồng độ 0.5%mol Tb^{3+} và nồng độ Ce^{3+} thay đổi từ 0 tới 10%mol. Hình 5 biểu diễn kết quả các phép đo phổ PL của loạt mẫu đó trong cùng một điều kiện.



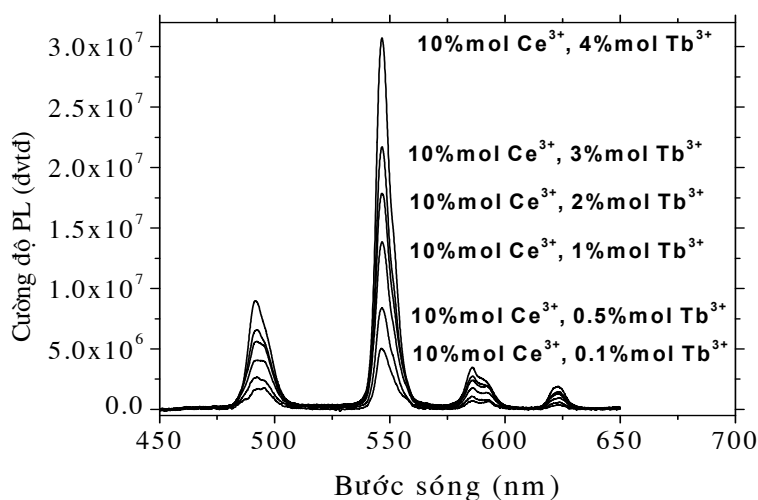
Hình 5. Phổ PL của $KMgSO_4Cl:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ thay đổi theo nồng độ pha tạp Ce^{3+} , kích thích bằng bức xạ có bước sóng 254nm.

Ta thấy, tất cả các phổ đều thể hiện các bức xạ đặc trưng của tâm Tb^{3+} , sự gia tăng nồng độ pha tạp Ce^{3+} không làm thay đổi cấu trúc phổ mà chỉ làm gia tăng cường độ các bức xạ đó và so với tất cả các mẫu đồng pha tạp, các bức xạ đặc trưng của mẫu đơn pha tạp Tb^{3+} có cường độ yếu nhất. Điều đó có nghĩa là, việc đồng pha tạp Ce^{3+} đã làm gia tăng rõ rệt hiệu suất phát quang của tâm Tb^{3+} , và đó là minh chứng rõ ràng cho

vai trò tâm tăng nhạy của ion Ce^{3+} đối với tâm phát quang ion Tb^{3+} . Như vậy, có tồn tại một quá trình truyền năng lượng kích thích từ tâm tăng nhạy Ce^{3+} đến tâm phát quang Tb^{3+} trong quá trình phát quang của vật liệu $KMgSO_4Cl:Ce^{3+},Tb^{3+}$, nói cách khác bức xạ phát quang của tâm Ce^{3+} làm gia tăng hiệu quả phát quang của tâm Tb^{3+} . Quá trình này xảy ra hoàn toàn tương tự như trong vật liệu $KMgSO_4Cl:Ce^{3+},Eu^{2+}$ cũng như các vật liệu khác đồng pha tạp ion Ce^{3+} với các ion đất hiếm khác [1, 3, 5].

3.5. Phổ PL của vật liệu $KMgSO_4Cl:Ce^{3+},Tb^{3+}$ thay đổi theo nồng độ pha tạp Tb^{3+}

Hình 6 trình bày kết quả đo phổ PL của vật liệu $KMgSO_4Cl:Ce^{3+},Tb^{3+}$ với nồng độ pha tạp Ce^{3+} không đổi là 10%mol và nồng độ pha tạp Tb^{3+} thay đổi tương ứng là 0.1, 0.5, 1, 2, 3 và 4%mol. Ta thấy, cũng giống như trường hợp đã khảo sát ở trên với vật liệu $KMgSO_4Cl:Tb^{3+}$, khi nồng độ tâm tăng nhạy Ce^{3+} không đổi, cường độ các bức xạ đặc trưng của Tb^{3+} trong vật liệu $KMgSO_4Cl:Ce^{3+},Tb^{3+}$ cũng tăng dần theo nồng độ tâm Tb^{3+} , chưa có dấu hiệu dập tắt ánh sáng phát quang vì nồng độ trong khoảng nồng độ khảo sát.



Hình 6. Phổ PL của $KMgSO_4Cl:Ce^{3+},Tb^{3+}$ thay đổi theo nồng độ pha tạp Tb^{3+} , kích thích bằng bức xạ có bước sóng 254nm.

Như vậy, có thể kết luận rằng đối với vật liệu nền $KMgSO_4Cl$ có thể pha tạp, đồng pha tạp các ion đất hiếm với giá trị nồng độ khá lớn. Tuy nhiên, kết quả thu được ở đây cho thấy, với nồng độ pha tạp 10%mol Ce^{3+} và 4%mol Tb^{3+} vật liệu đã cho bức xạ phát quang có cường độ đủ mạnh để thực hiện các khảo sát, nghiên cứu khác về đặc trưng quang phổ cũng như định hướng ứng dụng của nó. Vì vậy, hiện tại chưa cần thiết thực hiện tiếp các phép khảo sát tương tự với vật liệu pha tạp, đồng pha tạp ion Ce^{3+} , Tb^{3+} với các giá trị nồng độ lớn hơn nữa.

4. Kết luận

Đã chế tạo thành công vật liệu KMgSO_4Cl pha tạp và đồng pha tạp các ion Ce^{3+} , Tb^{3+} bằng phương pháp hóa ướt. Phổ PL trong vùng khả kiến của vật liệu mang đặc trưng cho các chuyển dời của ion Tb^{3+} , cụ thể gồm bốn bức xạ có đỉnh lần lượt ở khoảng 493, 546, 586 và 623 nm ứng với các chuyển dời ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_J$ ($J=6,5,4,3$) của ion Tb^{3+} . Cường độ mạnh nhất là bức xạ có bước sóng khoảng 546 nm, đó là bức xạ màu xanh lá cây (green) có độ chói cao, đặc biệt cần thiết trong kỹ thuật chiếu sáng và hiển thị bên cạnh các bức xạ xanh lam (blue) và đỏ (red). Trong vật liệu đồng pha tạp, ion Ce^{3+} đóng vai trò tâm tăng nhạy cho tâm phát quang Tb^{3+} . Có thể dùng vật liệu $\text{KMgSO}_4\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} với nồng độ pha tạp: 10%mol Ce^{3+} và một vài %mol Tb^{3+} cho các công việc khảo sát, nghiên cứu về đặc trưng quang phổ cũng như hướng ứng dụng của loại vật liệu phát quang này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Gedam S.C., Dhoble S.I., Moharil S.V. *Eu^{2+} and Ce^{3+} emission in sulphate based phosphor*, Journal of Luminescence, (128), (2008), 1 – 6.
2. Dhoble S.I., Gedam S.C., Nagpure I.M., Godbole S.V. and Bhide M.K. *Photoluminescence and thermoluminescence characteristics of $\text{KXSO}_4\text{Cl}:\text{Eu}$ ($X = \text{Zn}$ or Mg) halosulfate phosphor*”, Journal of physics, (40), (2007), 6039 – 6043.
3. Blasse G., Grabmaier B.C. *Luminescent materials*, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, (1994).
4. Gedam S.C., Dhoble S.I., Moharil S.V. *Dy^{3+} and Mn^{2+} emission in KMgSO_4Cl phosphor*”, Journal of Luminescence, (124), (2007), 120 – 126.
5. Gedam S.C., Dhoble S. I., Moharil S.V. *$5d \rightarrow 4f$ transition in halosulphate phosphor*”, Journal of Luminescence, (126), (2007), 121 – 129.
6. I.V. Berezovskayaa, V.P. Dotsenkoa, N.P. Efrushinaa, A.S. Voloshinovskiiib, C.W.E. van Eijck, P. Dorenbosc, A. Sidorenkoc. *Luminescence of Ce^{3+} ions in alkaline earth borophosphates*. Journal of Alloys and Compounds 391 (2005), 170–176.
7. Chaofeng Zhu, Xiaoluan Liang, Yunxia Yang, Guorong Chen. *Luminescence properties of Tb doped and Tm/Tb/Sm co-doped glasses for LED applications*. Journal of Luminescence 130, (2010), 74–77

STUDY LUMINESCENCE PROPERTIES OF $\text{KMgSO}_4\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ MATERIALS

Le Van Tuat
College of Sciences, Hue University
Nguyen Duy Linh
Quang Nam University

SUMMARY

This paper reports the results of applying the wet chemical method to synthesize the phosphors based on KMgSO_4Cl host doped and co-doped Ce^{3+} , Tb^{3+} ions. The photoluminescent spectra shows that: we can dope and co-dope the rare earth ions with a rather high concentration for the KMgSO_4Cl materials; the Ce^{3+} ion plays the role of sensitizer center and the Tb^{3+} ion is the luminescent center. In addition, in the visible spectra band, the photoluminescent spectra from all of received phosphors present four peaks, at the wavelength of 493, 546, 586 and 623nm, corresponding to the $5D_4 - 7F_J$ ($J=6,5,4,3$) transitions of Tb^{3+} ions, among them the intensity of the 546nm peak (green-color radiation) is the strongest. This radiation is necessary factor for applications in the indicators and light sources.