

ĐẶC TRƯNG QUANG PHỔ CỦA THỦY TINH PHÁT QUANG BaO – B₂O₃ – SiO₂ PHA TẠP Dy₂O₃

Đỗ Nguyễn Tiểu Mi^{1,*}, Lê Văn Tuất²

¹Trường THPT Nguyễn Văn Linh, Phú Yên

²Trường Đại học Khoa học Huế

Ngày nhận bài: 28/07/2020; ngày nhận đăng: 10/09/2020

Tóm tắt

Vật liệu thủy tinh phát quang với tỉ lệ $32 \text{ BaO} - 23 \text{ B}_2\text{O}_3 - (45 - x) \text{ SiO}_2 - x \text{ Dy}_2\text{O}_3$ (trong đó $x = 1.0$ và 1.5), được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Phổ kích thích, phổ quang phát quang của vật liệu xác nhận ion Dy³⁺ giữ vai trò vừa là tâm hấp thụ vừa là tâm phát quang. Giá trị tọa độ màu của ánh sáng phát quang cho thấy khả năng ứng dụng chế tạo đèn LED phát ánh sáng trắng của vật liệu là khả thi.

Từ khóa: BBSD, w-LED, CIE.

1. Mở đầu

Hiện nay, đèn điốt phát quang (Light Emitting Diode - LED) phát ánh sáng trắng (White LED - w-LED) là nguồn sáng được ưu tiên sử dụng trong kỹ thuật chiếu sáng do có nhiều ưu điểm: tiết kiệm năng lượng hơn, tỏa ra nhiệt lượng tối thiểu, tuổi thọ sản phẩm dài, có kích thước nhỏ gọn và giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

Cấu trúc phổ biến hiện nay của w-LED gồm hai phần: một chip LED phát bức xạ tử ngoại hoặc bức xạ màu lam và lớp vật liệu phát quang bao phủ chip LED. Dưới tác dụng kích thích của bức xạ phát ra từ chip LED quá trình quang phát quang của vật liệu bao phủ xảy ra, phối trộn các bức xạ của chip LED và vật liệu phát quang ta thu được ánh sáng trắng phát ra ngoài. Loại cấu trúc này của w-LED được đánh giá là ưu việt do ánh sáng thu được gần giống ánh sáng trắng mặt trời nhất và có độ chói cao, đáp ứng tốt yêu cầu của kỹ thuật chiếu sáng (Xiang-Hong He, et al, 2009; Lokesh Mishra, et.al, 2016; www.osram.org). Vì vậy, việc tìm kiếm các vật liệu phát quang

để chế tạo đèn w-LED đang có tính thời sự và vật liệu thủy tinh phát quang được xem là có lợi thế trong ứng dụng này. Đến nay người ta đã chế tạo được nhiều loại thủy tinh phát quang dựa trên các loại vật liệu nền và chất kích hoạt khác nhau, thường gặp là thủy tinh silicate, thủy tinh borat, thủy tinh photphat... pha tạp các nguyên tố đất hiếm (Rare Earth - RE) hoặc kim loại chuyển tiếp (Transition Metal - TM). Trong đó, đáng chú ý là thủy tinh silicate có thành phần chính là BaO – B₂O₃ – SiO₂ pha tạp các oxit đất hiếm, đây là thủy tinh có độ trong suốt cao, sự ổn định nhiệt tốt, nhiệt độ nóng chảy không quá cao, đặc biệt có khả năng pha tạp các ion RE khá tốt nên có thể tạo ra nhiều thủy tinh phát quang phát ra các bức xạ màu khác nhau (Cosmin TATU, 2013; Ian Ashdown, 2015; Javier Hernández-Andrés et.al, 1999; Lokesh Mishra, et.al, 2016).

Với mong muốn chế tạo được vật liệu thủy tinh có khả năng phát quang hiệu quả, bằng phương pháp phản ứng pha rắn, chúng tôi tiến hành chế tạo vật liệu thủy tinh silicate có hợp phần chính là BaO, B₂O₃, SiO₂ pha tạp Dy₂O₃, theo quy trình

* Email: donguyentieuemi@gmail.com

được đề xuất bởi nhóm tác giả Lokesh Mishra (Lokesh Mishra, et.al, 2016).

Đặc trưng quang phổ cũng như cơ chế quá trình phát quang của vật liệu được tìm hiểu dựa trên việc khảo sát phổ kích thích, phổ quang phát quang (Photo Luminescence - PL) của nó khi kích thích bằng các bức xạ tử ngoại gần. Kết hợp với các kết quả xác định giá trị tọa độ màu CIE (tọa độ màu hay biểu đồ màu chuẩn do Hội đồng quốc tế về bức xạ - Commission International in Emission - đưa ra) của ánh sáng phát quang cho thấy khả năng ứng dụng tốt của vật liệu thu được trong việc chế tạo w-LED.

Bài báo này trình bày chi tiết về các kết quả đó.

2. Thực nghiệm

Thủy tinh phát quang có hợp phần là BaO, B₂O₃, SiO₂ và Dy₂O₃ với tỉ lệ 32

BaO – 23B₂O₃ – (45 - x) SiO₂ – xDy₂O₃ (trong đó x = 1,0 và 1,5), được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn dựa trên các hóa chất ban đầu là BaCO₃, H₃BO₃, SiO₂, và Dy₂O₃. Các hóa chất ban đầu đều là hóa chất phân tích có độ tinh khiết cao, >99%. Sau khi cân theo tỷ lệ hợp thức, xem bảng 1, phối liệu được nghiền, trộn đều trong cối mã nã 30 phút, đưa vào cốc sứ, sau đó nung sơ bộ 300°C - 15 phút. Tiếp theo, phối liệu được nghiền mịn 30 phút, ép viên, đặt vào khuôn than và nung thiêu kết ở 1220°C - 30 phút. Để mẫu trong lò nguội về nhiệt độ phòng, sau đó lấy ra, cắt, mài, đánh bóng và bảo quản. Các mẫu được ký hiệu là BBSD10 và BBSD15 tương ứng với các giá trị pha tạp Dy₂O₃ là 1 %wt và 1,5 %wt.

Bảng 1. Khối lượng hóa chất ban đầu để chế tạo 5g vật liệu BBSD.

Kí hiệu mẫu	Nồng độ Dy (%wt)	Khối lượng các phối liệu (g)			
		H ₃ BO ₃	BaCO ₃	SiO ₂	Dy ₂ O ₃
BBSD10	1,0	2,0427	2,0593	2,2000	0,0500
BBSD15	1,5	2,0427	2,0593	2,1750	0,0750

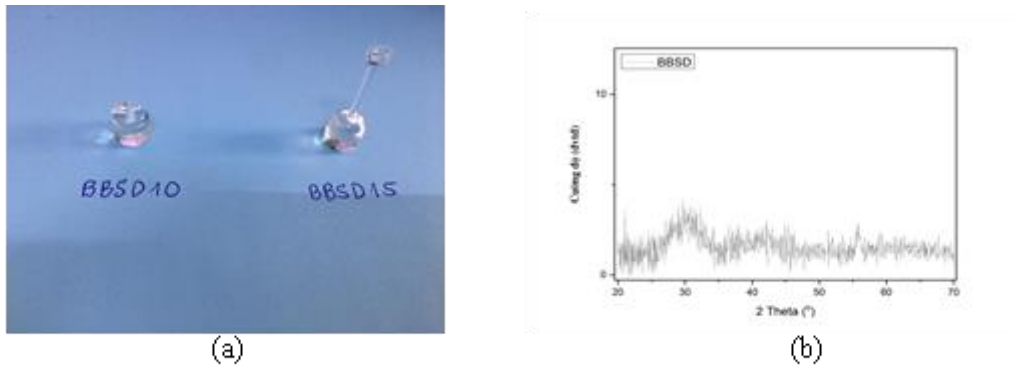
Cấu trúc của vật liệu được kiểm tra bằng phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X trên hệ đo XRD D8 ADVANCE, Bruker (CHLB Đức). Các phép đo phổ kích thích và phổ quang phát quang của chúng tôi được thực hiện trên hệ đo chuyên dụng FL3 - 22 của hãng Horiba Jobin Yvon, Hoa Kỳ. Giá trị tọa độ màu của ánh sáng phát quang (CIE) được xác định bằng phần mềm có sẵn, lập trình bằng ngôn ngữ C# (Lê Văn Tuất và cộng sự, 2015). Việc chế tạo vật liệu và xác định tọa độ màu CIE được thực hiện tại Khoa Vật lý (nay là Khoa Điện, Điện tử và Công nghệ vật liệu), Trường Đại học Khoa học Huế. Phép đo giản đồ nhiễu

xạ tia X thực hiện tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng. Các phép đo phổ kích thích và phổ quang phát quang được thực hiện tại Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả chế tạo vật liệu

Với quy trình như đã nêu trên hai mẫu vật liệu BBSD10 và BBSD15 được chế tạo. Các mẫu vật liệu sau khi chế tạo có dạng rắn, hình trụ, trong suốt dưới ánh sáng mặt trời. Khi quan sát dưới ánh sáng tử ngoại (lấy từ đèn thủy ngân áp suất thấp) mẫu phát quang ánh sáng có màu trắng vàng, xem ảnh chụp trên hình 1a.



Hình 1. Ảnh chụp các mẫu (a) và giản đồ nhiễu xạ tia X (b) của vật liệu chế tạo được.

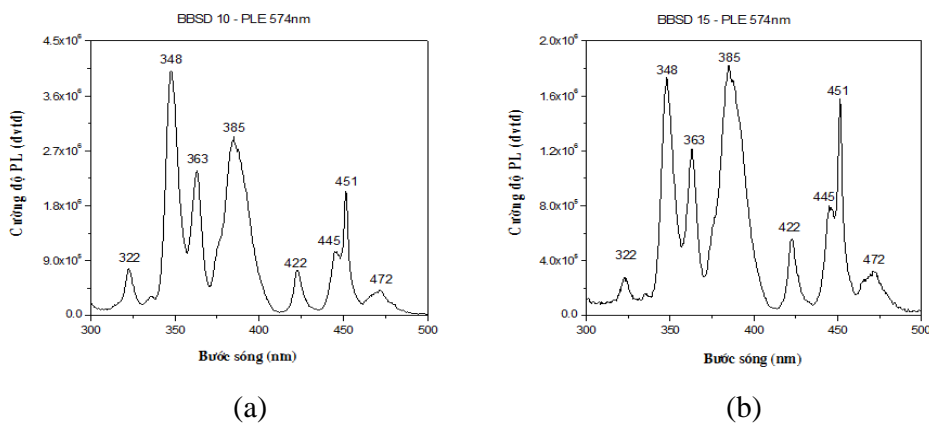
Kết quả đưa ra trên hình 1b cho thấy: Trong toàn vùng nhiễu xạ, góc 2θ thay đổi từ 10° cho tới 70°, không xuất hiện bất cứ một cực đại nhiễu xạ nào - vật liệu thu được có cấu trúc thủy tinh, vô định hình.

Như vậy, các kết quả trên xác nhận rằng: Bằng phương pháp phản ứng pha rắn,

với nhiệt độ và thời gian thiêu kết là 1220°C, 30 phút, chúng tôi đã chế tạo thành công thủy tinh phát quang với hợp phần BaO – B₂O₃ – SiO₂ pha tạp Dy₂O₃.

3.2. Đặc trưng quang phổ của vật liệu BBSD

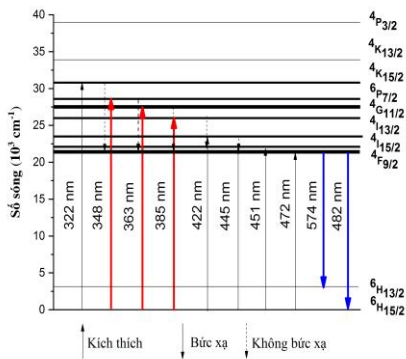
3.2.1. Kết quả khảo sát phổ kích thích của vật liệu BBSD



Hình 2. Phổ kích thích của vật liệu BBSD10 (a) và BBSD15 (b) ứng với bức xạ phát quang ở 574 nm.

Kết quả đo phổ kích thích của hai mẫu BBSD10 và BBSD15, ứng với bức xạ phát quang có bước sóng 574 nm (bức xạ đặc trưng của tâm phát quang Dy³⁺) được đưa ra trên hình 2. Ta thấy phổ kích thích của cả hai mẫu đều giống nhau về hình dạng, cấu trúc - cả hai phổ đều có các cực đại nằm trong vùng bức xạ tử ngoại gần và màu lam (phần đầu vùng khả kiến), ứng với các giá trị bước sóng lần lượt là 322, 348, 363, 385, 422, 445, 451 và 472 nm. Đối

chiếu với giản đồ năng lượng của ion Dy³⁺ (Blasse G., Grabmaier B.C. 1994; J. García Solé et.al, 2005; Jayasankar C. K et.al, 2014) ta có thể quy các cực đại trên phổ kích thích ứng với các dịch chuyển trạng thái - các dịch chuyển hấp thụ năng lượng kích thích từ đó dẫn đến dịch chuyển tái hợp bức xạ của tâm ion Dy³⁺ để phát ra bức xạ đặc trưng có bước sóng 574 nm - theo sơ đồ trên hình 3 dưới đây.



Hình 3. Các dịch chuyển trạng thái dẫn đến phát bức xạ đặc trưng có bước sóng 574 nm của tâm ion Dy^{3+}

Điều đó có nghĩa là: Khi hấp thụ năng lượng từ photon ánh sáng kích thích ion Dy^{3+} chuyển từ trạng thái cơ bản ${}^6H_{15/2}$ lên các trạng thái ${}^4P_{3/2}$, ${}^6K_{13/2}$, ${}^4K_{15/2}$, ${}^6P_{7/2}$, ${}^4G_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$ và ${}^4I_{15/2}$, sau đó dịch chuyển không bức xạ từ các trạng thái đó về trạng thái ${}^4F_{9/2}$ và dẫn đến dịch chuyển ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ phát bức xạ 574nm (Blasse G., Grabmaier B.C. 1994; Jayasankar C. K et.al, 2014).

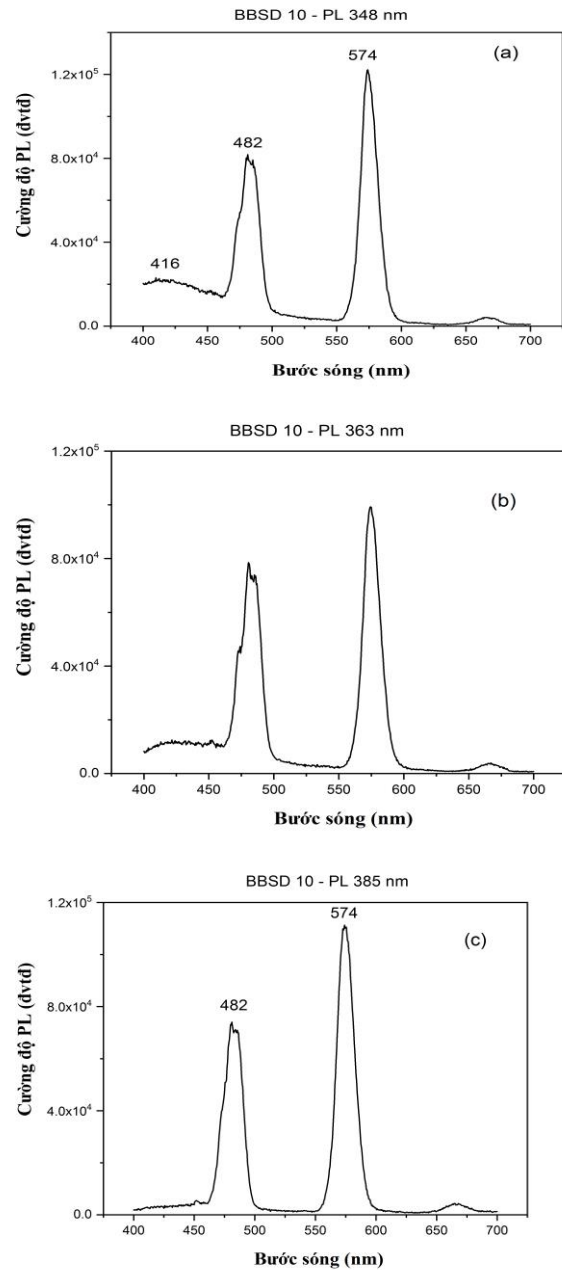
Do vậy, có thể kết luận rằng: Giống như nhiều vật liệu pha tạp đất hiếm Dy khác, trong thủy tinh phát quang BBSĐ các ion Dy^{3+} vừa đóng vai trò là tâm hấp thụ vừa đóng vai trò tâm phát quang trong mạng nền BBS đang khảo sát. Đồng thời, để kích thích quá trình quang phát quang của vật liệu này có thể dùng các bức xạ có bước sóng ở 348 nm, 363 nm, 385 nm và 451 nm. Trong đó hiệu quả nhất là bức xạ có bước sóng ở 348 nm, ứng với chuyển dời hấp thụ ${}^6H_{15/2} - {}^6P_{7/2}$ là chuyển dời lưỡng cực điện cho phép nên thường có cường độ rất mạnh.

3.2.2. Kết quả khảo sát phổ quang phát quang của vật liệu BBSĐ

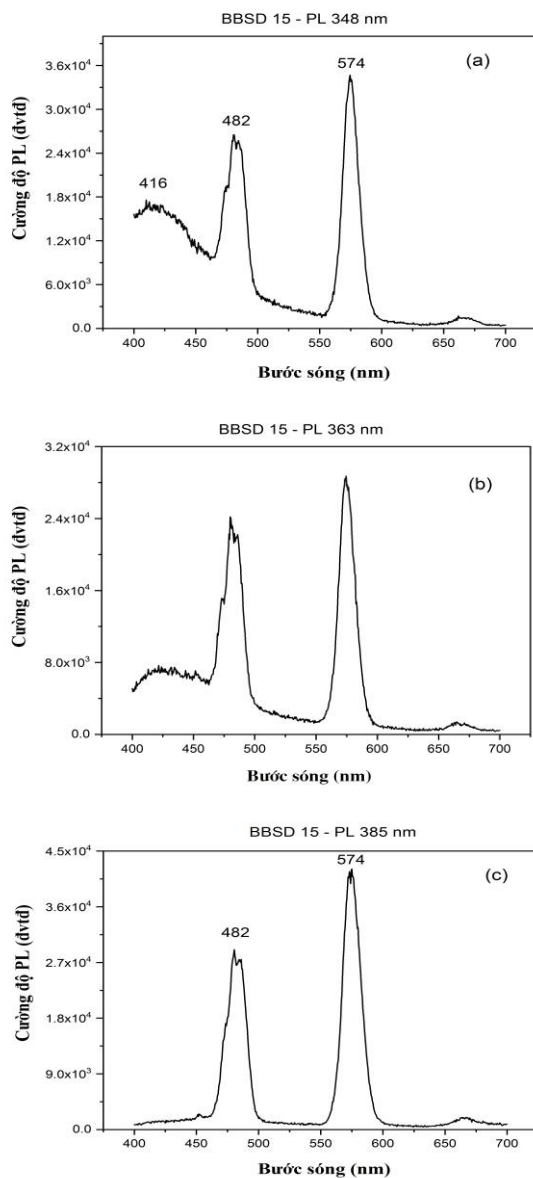
Nhằm mục đích tìm kiếm vật liệu để kết hợp với chip LED phát bức xạ tử ngoại để tạo ra đèn LED phát ánh sáng trắng, chúng tôi quan tâm tới việc khảo sát

phổ quang phát quang của thủy tinh BBSĐ dưới tác dụng kích thích của ba bức xạ tử ngoại có bước sóng ở 348nm, 363 nm và 385 nm.

Kết quả các phép đo phổ đó được đưa ra trên các hình 4 và 5 dưới đây.



Hình 4. Phổ quang phát quang của mẫu BBSĐ10 khi kích thích bằng các bức xạ có bước sóng 348 nm (a), 363 nm (b) và 385 nm (c).



Hình 5. Phổ quang phát quang của mẫu BBSD15 khi kích thích bằng các bức xạ có bước sóng 348 nm (a), 363 nm (b) và 385 nm (c).

Ta thấy, trong toàn bộ vùng bức xạ khả kiến, tất cả các phổ thu được đều thể hiện hai bức xạ phát quang đặc trưng của tâm ion Dy³⁺: Dải bức xạ mạnh hơn, cực đại ở 574 nm ứng với dịch chuyển ⁷F_{9/2} – ⁶H_{13/2}, dải bức xạ có cực đại ở 482 nm ứng với dịch chuyển ⁷F_{9/2} – ⁶H_{15/2}, cơ chế của quá trình đã được biểu diễn trên hình 3.

Bên cạnh đó, ở cả hai vật liệu BBSD10 và BBSD15 khi kích thích bằng

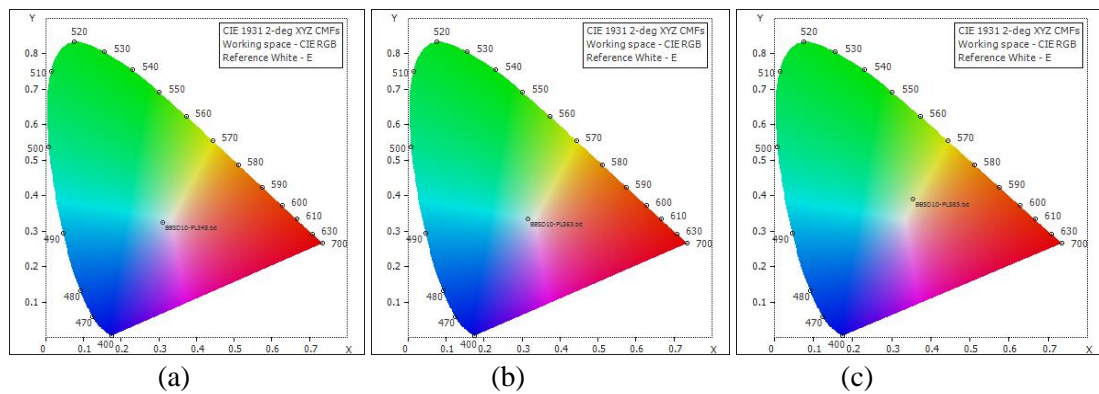
các bức xạ có bước sóng ở 348 nm và 363 nm còn xuất hiện dải phổ rất rộng có cực đại ở 416 nm với cường độ rất yếu, do vậy đó không thể là bức xạ đặc trưng của của tâm ion Dy³⁺. Chỉ khi kích thích bằng bức xạ có bước sóng ở 385 nm thì phổ phát quang mới thuần túy mang các bức xạ đặc trưng của của tâm ion Dy³⁺. Điều này có thể hiểu là: Với các bức xạ có bước sóng ở 348 nm và 363 nm năng lượng photon đủ lớn để kích thích mạng nền dẫn đến sự phát quang của một nguyên tử nào đó trong mạng nền, hoặc kích thích tâm ion Dy²⁺ (do mẫu được thiêu kết trong khuôn than chì và ở nhiệt độ cao tạo ra khí CO là tác nhân khử, chuyển một số ion Dy hóa trị +3 thành ion ion Dy hóa trị +2) dẫn đến dịch chuyển 4f-5d của tâm đó cho bức xạ dải rộng, tương tự như nhiều trường hợp vật liệu pha tạp các ion đất hiếm khác.

Để khẳng định chính xác nguyên nhân xuất hiện dải bức xạ rộng này cần phải tiếp tục có các khảo sát khác cụ thể, chi tiết hơn.

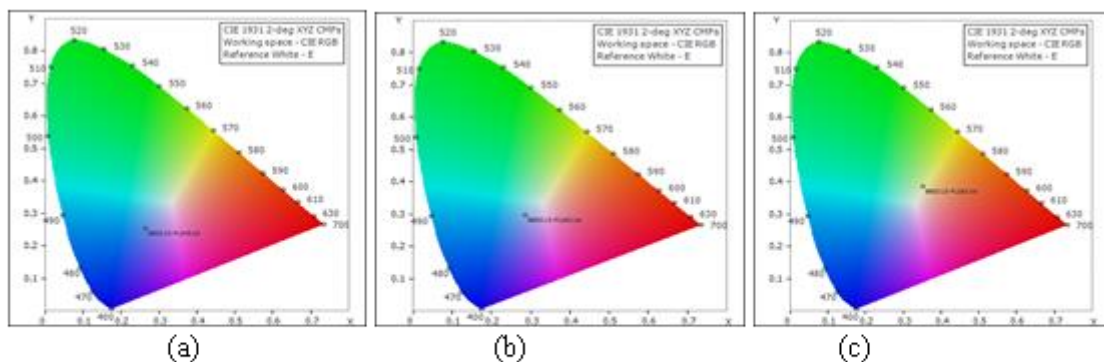
Trước hết, có thể khẳng định rằng: Chúng tôi đã chế tạo được thủy tinh phát quang BBSD bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Trong mạng nền BBSD các ion Dy³⁺ cũng giữ vai trò là tâm phát quang, khi được kích thích trực tiếp bởi các bức xạ có bước sóng 348 nm, 363 nm và 385 nm chúng phát ra các bức xạ đặc trưng ứng với các dịch chuyển ⁷F_{9/2} – ⁶H_J, (J = 15/2, 13/2) trong cấu hình điện tử 4f⁹ của ion Dy³⁺.

3.2.3. Xác định giá trị tọa độ màu – CIE của ánh sáng phát quang

Kết quả xác định tọa độ màu CIE của ánh sáng phát quang từ vật liệu BBSD10 và BBSD15, lần lượt kích thích bởi các bức xạ có bước sóng 348 nm, 363 nm và 385 nm, được trình bày trên hình 6; 7 và thống kê trên bảng 2.



Hình 6. Kết quả xác định giá trị tọa độ màu của ánh sáng phát quang từ mẫu BBSD10, kích thích bằng bức xạ có bước sóng 348 nm (a), 363 nm (b) và 385 nm (c).



Hình 7. Kết quả xác định giá trị tọa độ màu của ánh sáng phát quang từ mẫu BBSD15, kích thích bằng bức xạ có bước sóng 348 nm (a), 363 nm (b) và 385 nm (c).

Bảng 2. Giá trị tọa độ màu của ánh sáng phát quang từ mẫu BBSD10 và BBSD15 khi kích thích bởi các bức xạ tử ngoại.

Mẫu	Bức xạ kích thích	Tọa độ màu CIE	
		x	y
BBSD10	348 nm	0,311	0,323
	363 nm	0,314	0,334
	385 nm	0,355	0,389
BBSD15	348 nm	0,264	0,253
	363 nm	0,285	0,295
	385 nm	0,350	0,385

Từ các kết quả trên ta thấy: Đối với cả hai mẫu vật liệu, khi kích thích bởi ba bức xạ tử ngoại các giá trị tọa độ màu nằm khá gần đường phân chia hai vùng màu lục, màu đỏ và đi qua điểm cân bằng bức xạ, ánh sáng phát quang từ mẫu BBSD10 cho

tọa độ gần đường này hơn. Đồng thời, khi bước sóng của bức xạ kích thích tăng lên thì tọa độ màu tương ứng của ánh sáng phát quang chuyển từ vùng màu lam sang vùng màu vàng.

Từ các kết quả đó ta còn thấy: Đối với mẫu BBSD10, chỉ khi kích thích bằng bức xạ có bước sóng 348 nm và 363 nm mới cho các tọa độ màu nằm khá gần điểm cân bằng bức xạ, chất lượng “ánh sáng trắng” tốt hơn. Cả bốn trường hợp còn lại - mẫu BBSD10, khi kích thích bằng bức xạ có bước sóng 385 nm và mẫu BBSD15, khi kích thích bằng các bức xạ có bước sóng 348 nm, 363 nm và 385 nm - các tọa độ màu đều nằm khá xa điểm cân bằng bức xạ, chất lượng “ánh sáng trắng” kém hơn nhiều hai trường hợp trên (Blasse G., Grabmaier B.C. 1994; Noboru Ohta et.al, 2005; www.osram.org)

Nói cách khác, để hướng tới việc thu được vật liệu ứng dụng chế tạo đèn LED phát ánh sáng trắng, nồng độ pha tạp Dy_2O_3 trong nền thủy tinh BBS có giá trị thích hợp khoảng 1 %wt, đồng thời cần lựa chọn các chip LED phát bức xạ tử ngoại có bước sóng gần với khoảng giá trị 348 nm – 363 nm. Dĩ nhiên, để khẳng định chắc chắn vấn đề này cũng cần các khảo sát tỉ mỉ hơn. Vì như ta đã biết, trong hầu hết các mạng vật liệu nền, tâm phát quang ion Dy^{3+} thường phát bức xạ đặc trưng có các cực đại ở khoảng 480 nm, 570 nm và 660 nm (ứng với dịch chuyển ${}^7F_{9/2} - {}^6H_{15/2}$, ${}^7F_{9/2} - {}^6H_{13/2}$ và ${}^7F_{9/2} - {}^6H_{11/2}$) và nhờ tổ hợp các bức xạ đó người ta thường nói tâm phát

quang ion Dy^{3+} phát ánh sáng “màu trắng vàng” (Blasse G., Grabmaier B.C. 1994; J. García Solé et.al, 2005). Để thu được ánh sáng trắng có chất lượng gần bằng ánh sáng mặt trời dựa trên tâm phát quang này cần phải lựa chọn mạng nền và bức xạ kích thích thích hợp.

4. Kết luận

Vật liệu thủy tinh phát quang BBSD với nồng độ pha tạp Dy_2O_3 là 1 %wt và 1,5 %wt – đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn, dựa trên các hóa chất ban đầu khá thông dụng, dễ tìm kiếm. Việc khảo sát chi tiết phổ kích thích, phổ quang phát quang của vật liệu đã xác nhận ion Dy^{3+} giữ vai trò vừa là tâm hấp thụ năng lượng kích thích vừa là tâm phát quang. Sau khi nhận năng lượng kích thích từ các bức xạ tử ngoại có bước sóng 348 nm, 363 nm và 385 nm chúng phát các bức xạ đặc trưng ứng với các dịch chuyển ${}^7F_{9/2} - {}^6H_J$, ($J = 15/2, 13/2$) trong cấu hình điện tử $4f^9$ của ion Dy^{3+} . Giá trị tọa độ màu CIE của ánh sáng phát quang từ thủy tinh BBSD khi kích thích bởi các bức xạ tử ngoại khác nhau cho thấy: Đối với mẫu BBSD10, khi kích thích bằng bức xạ có bước sóng 348 nm và 363 nm cho chất lượng “ánh sáng trắng” tốt, gần với ánh sáng “trắng tự nhiên”, các trường hợp còn lại chất lượng ánh sáng trắng kém hơn □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Blasse G., Grabmaier B.C. (1994). “*Luminescent material*”, Springer – Verlay, Berlin Heidelberg.
- Cosmin TATU. (2013). *Correlated color temperature determination for LED modules using a digital color sensor*. U.P.B. Sci. Bull., Series A, Vol. 75, Iss. 1, ISSN 1223-7027.
- Ian Ashdown. (2015). *Chromaticity and Color Temperature for Architectural Lighting*. <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/>.
- Javier Hernández-Andrés, Raymond L. Lee, Jr. and Javier Romero. (1999). *Calculating correlated color temperatures across the entire gamut of daylight and skylight chromaticities*. APPLIED OPTICS, Vol. 38, No. 27, 20 September 1999.

- J. García Solé, L.E. Bausá and D. Jaque. (2005). “*An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*”. John Wiley & Sons Ltd, Copyright 2005.
- Jayasankar C. K., Pisarska J., Sołtys M., Zur L., Pisarski W. A. (2014). *Excitation and luminescence of rare earth-doped lead phosphate glasses*, Applied Physics B, Vol. 116, Issue 4, pp. 837-845.
- Lokesh Mishra, Anchal Sharma, Amit K. Vishwakarma, Kaushal Jha, M. Jayasimhadri, B.V. Ratnam, Kiwan Jang, A.S. Rao, R.K. Sinha. (2016). *White light emission and color tunability of dysprosium doped barium silicate glasses*. Journal of Luminescence, 169, pp 121–127.
- Lê Văn Tuất, Đoàn Nhật, Đỗ Thanh Tiến. (2015). Xây dựng chương trình xác định tọa độ màu của ánh sáng phát quang bằng ngôn ngữ lập trình C#. *Tạp chí Khoa học và công nghệ*, Trường ĐH Khoa học Huế, Tập: 3, Số: 1, Trang: 35-44.
- Noboru Ohta (Rochester Institute of Technology, USA), Alan R. Robertson. (2005). *Colorimetry Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Ltd, West Sussex PO19 8SQ, England. Copyright © 2005.
- Xiang-Hong He, Ning Lian, Jian-Hua Sun, Ming-Yun Guan. (2009). *Dependence of luminescence properties on composition of rare-earth activated (oxy)nitrides phosphors for white-LEDs applications*. J Mater Sci (2009) 44:4763–4775.

Spectral characteristics of luminescent glass BaO - B₂O₃ - SiO₂ doped Dy₂O₃

Do Nguyen Tieu Mi^{1,*}, Le Van Tuat²

¹Nguyen Van Linh High School, Phu Yen

²Hue University of Sciences

*Email: donguyentieu mi@gmail.com

Received: July 28, 2020; Accepted: September 10, 2020

Abstract

Photoluminescent glass materials with the ratio of 32 BaO – 23B₂O₃ - (45 - x) SiO₂ - xDy₂O₃ (in which x = 1.0 and 1.5), made by solid state phase reaction method. Excitation spectra and luminescent spectroscopy confirm that Dy³⁺ ions act as both an absorption center and a luminescent center. The color coordinate value of luminescent light shows that it is feasible to make white light LEDs of the materials.

Keywords: BBSD, w-LED, CIE