

CÁC NGHIÊN CỨU VỀ CẦU TERBIUM, CƠ CHẾ TRUYỀN NĂNG LƯỢNG VÀ HIỆN TƯỢNG DẬP TẮT HUỖNH QUANG

Ngô Văn Tâm

Viện Nghiên Cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang

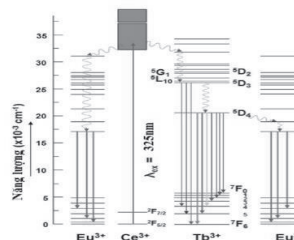
Tóm tắt: Hiện tượng huỳnh quang của diode phát ánh sáng trắng (phosphor-converted white-light-emitting diodes pc-WLEDs) là ứng dụng quang trọng trong việc thay thế các nguồn ánh sáng truyền thống. Chúng có hiệu quả cao hơn nhờ nghiên cứu, ứng dụng quá trình truyền năng lượng. Việc phát triển các vật liệu phát ra dải phổ hẹp, hiệu quả là một trong những mục tiêu để phát triển hệ thống điốt phát quang (LED). Bài báo này mô tả quá trình truyền năng lượng $Ce^{3+} \rightarrow (Tb^{3+})_n \rightarrow Eu^{3+}$ cho phép cảm biến phát xạ vạch $Eu^{3+} 5D_J \rightarrow 7F_0$ bởi quá trình chuyển tiếp hấp thụ $Ce^{3+} 4f_1 \rightarrow 5d_1$ được phép trong vùng quang phổ gần UV và tím. Quá trình truyền năng lượng này được thể hiện trong LaF_3 [1-2].

Từ khóa: Truyền năng lượng, Wleds, LaF_3 , cầu Terbium, chuỗi Terbium, đồng pha tạp Ce, Eu.

1. Mở đầu

LED trên cơ sở tử ngoại gần (n-UV) dựa vào huỳnh quang ba màu, khắc phục được nhược điểm của các loại LED khác về nhiệt độ tạo màu tương quan cao (correlated color temperature) CCT và chỉ số tạo màu thấp (color-rendering index) CRI. Tuy nhiên, LED (n-UV) trên có thể khắc phục lỗi này bởi vì mắt của con người không nhìn thấy tia n-UV (350-370 nm), do đó CRI và CCT được kiểm soát bởi các tỉ lệ của huỳnh quang 3 màu. Sự phát triển của huỳnh quang đỏ mới là then chốt trong nghiên cứu WLEDs dựa trên n-UV do hiệu quả kém của huỳnh quang đỏ truyền thống như $Y_2O_3: Eu^{3+}$ và $Y_2O_2S: Eu^{3+}$ dưới kích thích 350-400 nm [3-4]. Một số phosphor màu đỏ bền như $Lu_2CaMg_2(Si, Ge)_3O_{12}: Ce^{3+}$ và $Ca_4(PO_4)_2O: Eu^{2+}$ gặp phải các thiếu sót của sự hấp thụ trong vùng xanh [10], [11]. Tuy nhiên, đỉnh phát xạ ánh sáng hẹp màu đỏ hoặc màu cam của các ion như Eu^{3+} và Sm^{3+} không được nhạy như quá trình truyền năng lượng trực tiếp của Ce^{3+} hoặc Eu^{2+} vì có sự tồn tại của truyền điện tích kim loại - kim loại (metal-metal charge transfer MMCT), làm giảm khả năng nhạy cảm huỳnh quang [5]. Gần đây, một chuỗi terbium đã được đưa ra như là một trung gian để giảm bớt tác động MMCT trong các nền của YBO_3 bởi A.A Setlur [6]. Một mô hình mới của $S \rightarrow (Tb^{3+})_n \rightarrow A$ đã được hình thành để giải thích sự tăng cường của dòng màu đỏ phát quang cường độ hẹp của n-UV bơm phosphor. Ở đây, "S" thể hiện cho tăng nhạy

cảm với sự chuyển đổi cho phép và "A" thể hiện cho các hoạt hóa với sự chuyển đổi cấm. Jia và cộng sự báo cáo việc tăng cường độ phát quang của các ion Sm^{3+} bằng cách thực hiện $Eu^{2+} \rightarrow (Tb^{3+})_n \rightarrow Sm^{3+}$ trong các nền của $Sr_3Ln(PO_4)_3$ và $Eu^{2+} \rightarrow (Tb^{3+})_n \rightarrow Eu^{3+}$ trong các nền của $Ba_2Ln(BO_3)_2Cl$ là một mô tả ý nghĩa cho các ứng dụng của chuỗi terbium, và các phát xạ có thể điều chỉnh từ màu xanh sang màu cam đã được thực hiện bằng cách tăng hàm lượng của Tb^{3+} , mặc dù hiện tượng hóa trị hỗn hợp các ion europium là không kiểm soát được [7]. Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu quá trình truyền năng lượng từ $Ce^{3+} \rightarrow (Tb^{3+})_n \rightarrow Eu^{3+}$ với nồng độ của Tb^{3+} trên nền LaF_3 chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Nguyên lý quá trình truyền năng lượng có thể được mô tả ở giản đồ hình 1. Quan sát giản đồ ta thấy về cơ bản có hai hình thức truyền năng lượng từ ion Ce sang ion Tb. Hình thức thứ nhất là truyền từ ion Ce sang ion Tb sau đó đến ion Eu. Hình thức thứ hai là truyền trực tiếp từ ion Ce sang ion Eu.



Hình 1. Giản đồ hai hình thức truyền năng lượng Ce $\rightarrow$ Eu³⁺

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo mẫu

Hệ mẫu LaF_3 đồng pha tạp Ce, Eu được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và NaF đã được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ đã được thêm vào cho sự pha tạp. Cetyltrimethylammonium bromide $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (CTAB) phụ gia quá trình kết tủa để kiểm soát

các kích thước hạt. Các hóa chất $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ của hãng SigmaAldrich và $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (CTAB) của hãng Merck. Hệ mẫu được chế tạo có qui trình như hình 2, mẫu thu được là bột trắng mịn, kích thước cụm hạt cỡ vài chục nm.

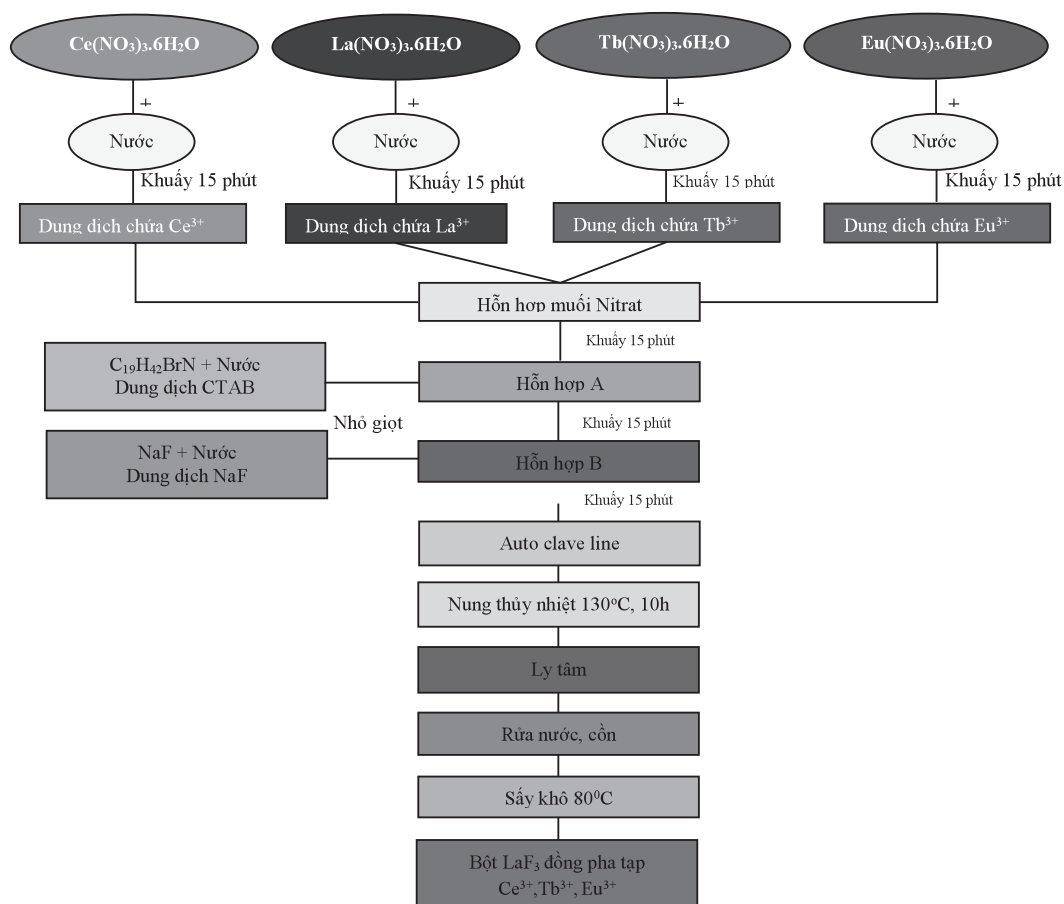
Hệ mẫu được chế tạo có thành phần được mô tả ở **bảng 1**.

Bảng 1. Thành phần các mẫu đồng pha tạp Ce và Tb chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt

Stt	Nồng độ mol% Ce^{3+}	Nồng độ mol % Tb^{3+}	Nồng độ mol % Eu^{3+}	Ký hiệu mẫu
1	1	0.1	1	MTbEu1
2	1	0.5	1	MTbEu2
3	1	1	1	MTbEu3
4	1	2	1	MTbEu4
5	1	5	1	MTbEu5

Mỗi mẫu chế tạo chứa 5 mmol của các ion trong nhóm Lantan, 15 mmol của NaF và 1 mmol của CTAB. Các nitrat, hòa tan trong 24 ml nước, đã được thêm vào CTAB trong 8 ml nước. Sau khi khuấy trong 20 phút, NaF hòa tan trong 8 ml nước được thêm từng giọt. Sau khi

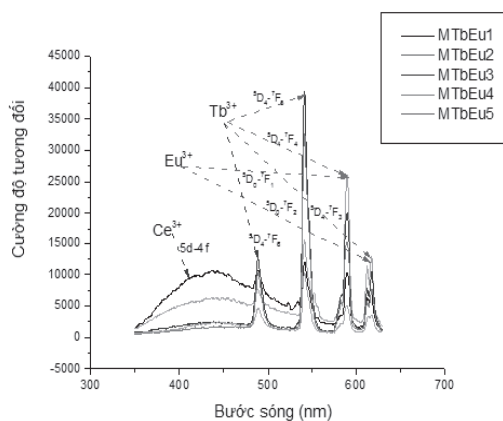
tiếp tục khuấy trong 40 phút, hỗn hợp được chuyển vào một autoclave lined bằng teflon và đun nóng ở 130°C trong autoclave ES 315 Tomy tại Viện Nghiên Cứu và Ứng Dụng Công Nghệ Nha Trang.



Hình 2. Quy trình chế tạo mẫu đồng pha tạp Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} bằng phương pháp thủy nhiệt

2.2. Phổ huỳnh quang.

Phổ huỳnh quang đo trên máy Spectrophotometer Fluorolog-3 FL3-22 (Horiba Jobin Yvon) kích thích bước sóng 325 nm tại Trường Đại Học Duy Tân - Đà Nẵng. Quan sát phổ huỳnh quang chúng ta nhận thấy khi thay đổi nồng độ Tb cường độ đỉnh huỳnh quang của ion Ce giảm dần, cường độ huỳnh quang của Tb tăng dần và cường độ huỳnh quang của Eu^{3+} cũng tăng dần, quan sát hình 3. Có quá trình truyền năng lượng xảy ra trong hệ mẫu này. Nhưng khi nồng độ Tb quá cao ứng với mẫu MTbEu5 thì cường độ huỳnh quang của Tb và Eu giảm xuống xuất hiện hiện tượng dập tắt huỳnh quang Eu^{3+} do nồng độ Tb^{3+} có thể quan sát được trên phổ huỳnh quang của hệ mẫu theo hình 3.



Hình 3. Phổ huỳnh quang của mẫu đồng pha tạp Ce-Tb-Eu chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt.

3. Kết quả và thảo luận

3.1 Cơ chế truyền năng lượng đồng pha tạp ba nguyên tố Ce, Tb, Eu.

Các nhà nghiên cứu đã đưa ra mô hình chuỗi terbium ($\text{Tb}^{3+} - \text{Tb}^{3+} - \text{Tb}^{3+} - \dots$) hình 4(a) để giải thích quá trình truyền năng lượng từ S đến A: $\text{S} \rightarrow (\text{Tb}^{3+})_n \rightarrow \text{A}$ [7], 8. Tuy nhiên, quá trình truyền năng lượng theo " $\text{Tb}^{3+} - \text{Tb}^{3+} - \text{Tb}^{3+} - \dots$ " và một quá trình có những điều không hợp lý vì những lý do sau đây: Xác suất của quá trình truyền năng lượng giữa $\text{Tb}^{3+} - \text{Tb}^{3+}$ thấp do sự chông chéo nhỏ giữa phổ kích thích và phổ huỳnh quang của Tb^{3+} [9]. Vì quá trình truyền

năng lượng theo chuỗi Tb nên xác suất quá trình truyền năng lượng là giảm theo cấp số nhân. Nếu gọi xác suất của quá trình truyền năng lượng của $\text{Tb}^{3+} - \text{Tb}^{3+}$ là p thì $p < 1$, khi đó xác suất của quá trình truyền năng lượng cấp n là $P = p^n$. Để P bằng p^n là cực kỳ thấp khi giá trị trong $(\text{Tb}^{3+})_n$ là lớn hơn 5. Quá trình truyền năng lượng từ S đến A qua chuỗi terbium ($\text{Tb}^{3+} - \text{Tb}^{3+} - \text{Tb}^{3+} - \dots$) là một sự kiện xác suất rất nhỏ. Vì vậy, mô hình chuỗi terbium là không hợp lý lắm. Ở đây, chúng tôi cũng giải thích toàn bộ quá trình của truyền năng lượng cho các cầu nối terbium trong hình 4(b). Toàn bộ quá trình bao gồm bốn giai đoạn [10-12].

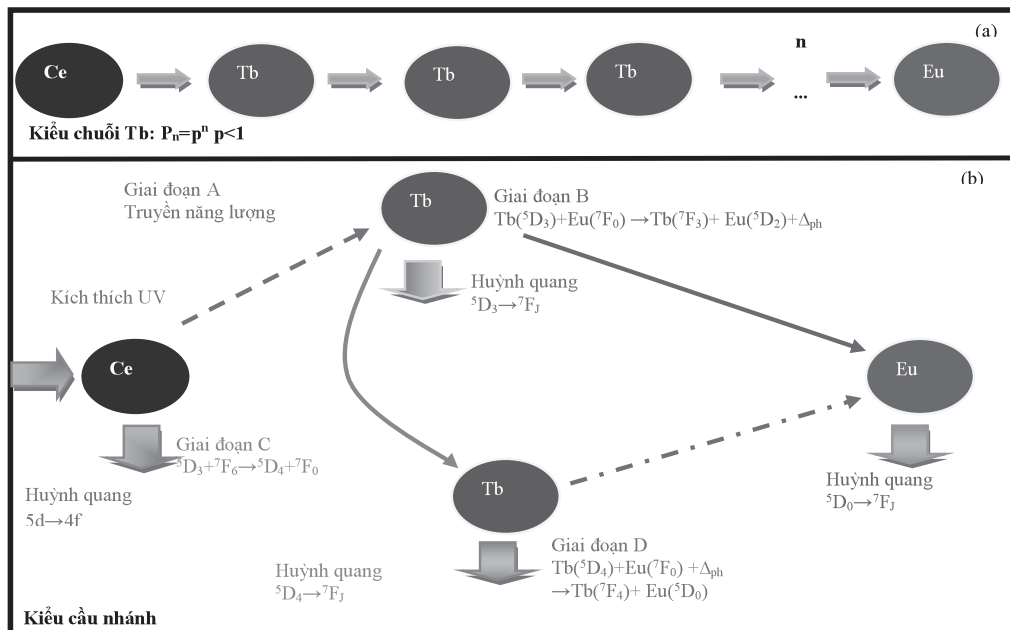
Giai đoạn A: Ion Ce^{3+} , được kích thích bởi ánh sáng UV, có thể truyền năng lượng cho Tb^{3+} ion ở trạng thái nền. Sự tương tác giữa $\text{Ce}^{3+} - \text{Tb}^{3+}$ là rất phổ biến.

Giai đoạn B: Các ion kích thích Tb^{3+} có thể phát huỳnh quang ánh sáng màu xanh yếu của chuyển dời $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ hoặc truyền năng lượng đến Eu^{3+} trong cách $\text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_3) + \text{Eu}^{3+} (^7\text{F}_0) \rightarrow \text{Tb}^{3+} (^7\text{F}_3) + \text{Eu}^{3+} (^5\text{D}_2) + \Delta_{\text{ph}}$, với Δ_{ph} là năng lượng phonon.

Giai đoạn C: Bên cạnh giai đoạn B, một ion kích thích Tb^{3+} có thể giải phóng năng lượng theo cách của nó lồng với terbium khác ion (III) ở trạng thái cơ bản $\text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_3) + \text{Tb}^{3+} (^7\text{F}_6) \rightarrow \text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_4) + \text{Tb}^{3+} (^7\text{F}_0)$, đó là có lợi cho sự phát xạ màu xanh lá cây của $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$.

Giai đoạn D: Năng lượng của Tb^{3+} trong $^5\text{D}_4$ cũng có thể truyền vào Eu^{3+} thông qua các quá trình $\text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_4) + \text{Eu}^{3+} (^7\text{F}_0) + \Delta_{\text{ph}} \rightarrow \text{Tb}^{3+} (^7\text{F}_4) + \text{Eu}^{3+} (^5\text{D}_0)$. Các ion $\text{Eu}^{3+} (^5\text{D}_0)$ phục hồi về trạng thái $\text{Eu}^{3+} (^7\text{F}_{1,2})$ và huỳnh quang.

Từ giản đồ hình 1 cho thấy rằng sự phát xạ của Eu^{3+} bắt nguồn từ mức năng lượng $^5\text{D}_3$ (377-378 nm) và $^5\text{D}_4$ (488 nm) của Tb^{3+} , tương ứng với các giai đoạn B và D. Thời gian phân rã cho $5d \rightarrow 4f$ của Ce^{3+} là càng ngắn cỡ nano giây, trong khi các giá trị cho $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ của Tb^{3+} và $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ của Eu^{3+} là vào khoảng của micro giây, vì vậy ion Tb^{3+} cũng đóng vai trò lưu trữ năng lượng từ Ce^{3+} .



Hình 4. Mô hình truyền năng lượng của chuỗi terbium (a), cầu terbium (b).

3.2 Cơ chế dập tắt huỳnh quang của Eu^{3+} kích hoạt bởi cầu Terbium

Sự dập tắt huỳnh quang của Eu^{3+} kích hoạt bởi các cầu Terbium với một hàm lượng của nồng độ Tb^{3+} được quan sát và báo cáo trong các công trình nghiên cứu trước đó. Tuy nhiên cơ chế dập tắt không rõ ràng. Jia et al [13] cho rằng sự dập tắt nồng độ Tb^{3+} là cơ chế chiếm ưu thế, chúng tôi quan sát được quá trình dập tắt huỳnh quang của Eu^{3+} bắt đầu khi thành phần % mol của Tb^{3+} là 5 ứng với mẫu MTbEu5. Một số công bố cho rằng sự dập tắt huỳnh quang bởi cầu Terbium khi nồng độ của Tb^{3+} là 10% trong $Na_2Ln_2B_2O_7$ ($Ln = Y$ hoặc Gd) [14]. Trong $LaF_3: Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$, ion La^{3+} được thay thế bởi Tb^{3+} có bán kính lớn hơn nhưng không có mối liên hệ cần thiết giữa các hiệu ứng khoảng cách bán kính và hiện tượng dập tắt phát quang. Chúng ta biết trạng thái bề mặt có thể làm thay đổi các tính chất phát quang của các chất phát quang [15]. Các khuyết tật bề mặt đóng vai trò làm trung tâm dập tắt và do đó nó đóng vai trò quan trọng trong sự dập tắt huỳnh quang. Do đó, tác dụng dập tắt có thể là một kết quả số lượng ngày càng tăng đối với các khuyết tật trên bề mặt, trong đó có nguồn gốc từ các thay đổi tỷ số ion đất hiếm (Tb^{3+} , Eu^{3+} , La^{3+}) [16]. Các khuyết tật đó có thể hấp thụ năng lượng từ các trung tâm phát quang của quá trình truyền năng lượng. Do đó, chúng tôi đưa ra một giả thuyết để giải thích hiện tượng phát quang dập tắt trong cầu Terbium: tỷ lệ ion đất hiếm có ảnh hưởng đến các trạng thái bề mặt của các chất phát quang và cuối cùng ảnh hưởng đến số lượng các khuyết

tật bề mặt và cường độ phát xạ của Eu^{3+} . Để kiểm soát quá trình dập tắt huỳnh quang chúng ta phải thử nghiệm để đưa ra tỉ lệ thích hợp, đồng thời phải thử nghiệm chế tạo để giảm tối đa các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình dập tắt huỳnh quang.

4. Kết luận

Các mô hình truyền năng lượng của $Ce^{3+} - (Tb^{3+})_n - Eu^{3+}$ được đưa ra để giải thích vai trò của $(Tb^{3+})_n$ trong truyền năng lượng từ Ce^{3+} đến Eu^{3+} và hiện tượng dập tắt xuất hiện khi pha tạp hàm lượng cao Tb^{3+} . Thuật ngữ "cầu Terbium" được sử dụng để thay thế cho "chuỗi terbi" để thể hiện vai trò của của $(Tb^{3+})_n$ trong truyền năng lượng của $Ce^{3+} - (Tb^{3+})_n - Eu^{3+}$, và các giá trị của n được xác định là nhỏ hơn 3. Cuối cùng các cơ chế dập tắt huỳnh quang của Eu^{3+} với một hàm theo nồng độ của Tb^{3+} đã được nghiên cứu. Trên cơ sở liên quan đến cầu nối Terbium, có thể phát triển ước tính nồng độ $Tb^{3+} - Eu^{3+}$ để tối ưu hóa các tính chất phát quang của Eu^{3+} .

Tài liệu tham khảo:

1. Ye S., Xiao F., Pan Y. X., Ma Y. Y., Zhang Q. Y. (2010), Phosphors in Phosphor-Converted White Light-Emitting Diodes: Recent Advances in Materials, Techniques and Properties. Mater. Sci. Eng, R, 71, 1–34.
2. Huang W.-Y., Yoshimura F., Ueda K., Shimomura Y., Sheu H.-S., Chan T.-S., Chiang C.-Y., Zhou W., Liu R.-S. (2014). Chemical Pressure Control for Photoluminescence of $MSiAl_2O_3N_2: Ce^{3+}/Eu^{2+}$ ($M = Sr, Ba$) Oxynitride Phosphors. Chem. Mater. 26, 2075–2085.

3. Li J.-G., Li X., Sun X., Ishigaki T. (2008). Monodispersed Colloidal Spheres for Uniform $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Red-Phosphor Particles and Greatly Enhanced Luminescence by Simultaneous Gd^{3+} Doping. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 11707–11716.
4. Guo C., Luan L., Chen C., Huang D., Su Q. (2008), Preparation of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Phosphors by a Novel Decomposition Method. *Mater. Lett.* **62**, 600–602.
5. Blasse G., Bril A. (1967), Study of energy transfer from Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ce^{3+} to Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} . *J. Chem. Phys.* **47**, 1920–1926.
6. Setlur A. A. (2012), Sensitizing Eu^{3+} with Ce^{3+} and Tb^{3+} to Make Narrow-Line Red Phosphors for Light Emitting Diodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **15**, J25–J27.
7. Xia Z., Zhuang J., Meijerink A., Jing X. (2013), Host Composition Dependent Tunable Multicolor Emission in the Single-Phase $\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)(\text{BO}_3)_2\text{Cl}$: Eu Phosphors. *Dalton Trans.* **42**, 6327–6336.
8. Wen D., Shi J. A. (2013), Novel Narrow-Line Red Emitting $\text{Na}_2\text{Y}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} Phosphor with High Efficiency Activated by Terbium Chain for Near-UV White LEDs. *Dalton Trans.* **42**, 16621–16629.
9. Jiao M., Guo N., Luo W., Jia Y., Lv W., Zhao Q., Shao B., You H. (2013), Tunable Blue-Green-Emitting $\text{Ba}_3\text{LaNa}(\text{PO}_4)_3\text{F}$: $\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ Phosphor with Energy Transfer for Near-UV White LEDs. *Inorg. Chem.* **52**, 10340–10346.
10. Kuo T.-W., Chen T.-M. (2010), A Green-Emitting Phosphor $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$: Ce^{3+} , Tb^{3+} with Efficient Energy Transfer for Fluorescent Lamp. *J. Electrochem. Soc.* **157**, J216–J220.
11. Liu W.-R., Huang C.-H., Yeh C.-W., Chiu Y.-C., Yeh Y.-T., Liu R.-S. (2013), Single-Phased White-Light-Emitting $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$: Eu^{2+} , Tb^{3+} , Mn^{2+} Phosphors for LED Applications. *RSC Adv.* **3**, 9023–9028.
12. Geng D., Shang M., Zhang Y., Lian H., Cheng Z., Lin J. (2013), Tunable Luminescence and Energy Transfer Properties of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$: $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ Phosphors. *J. Mater. Chem. C*, **1**, 2345–2353.
13. Jia Y., Lu W., Guo N., Lu W., Zhao Q., You H. (2013), Spectral Tuning of The n-UV Convertible Oxynitride Phosphor: Orange Color Emitting Realization via an Energy Transfer Mechanism. *Phys. Chem.* **15**, 13810 - 13813.
14. Guo C., Jing H., Li T. (2012), Green-Emitting Phosphor $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Ce^{3+} , Tb^{3+} for Near-UV LEDs. *RSC Adv.* **2**, 2119–2122.
15. Saha S., Das S., Ghorai U. K., Mazumder N., Gupta B. K., Chattopadhyay K. K. (2013), Charge Compensation Assisted Enhanced Photoluminescence Derived from Li-Codoped MgAl_2O_4 : Eu^{3+} Nanophosphor for Solid State Lighting Applications. *Dalton Trans.* **42**, 12956–12974.
16. Szczeszak A., Grzyb T., Barszcz B., Nagirnyi V., Kotlov A., Lis S. (2013), Hydrothermal Synthesis and Structural and Spectroscopic Properties of the New Triclinic Form of GdBO_3 : Eu^{3+} Nanocrystals. *Inorg. Chem.* **52**, 4934–4940.

STUDIES OF TERBIUM BRIDGE, MECHANISMS OF ENERGY TRANSFER AND LUMINESCENCE QUENCHING

Ngo Van Tam

Nha Trang Institute of Technology research and Application

Abstract: *The fluorescence of a phosphor-converted white-light-emitting diodes pc-WLEDs is an important application in replacing traditional light sources. They are more effective thanks to research and application of energy transmission. Developing materials that emit an efficient, narrow spectrum band was one of the goals for developing light-emitting diode (LED) systems. This paper describes the energy transfer $\text{Ce}^{3+} \rightarrow (\text{Tb}^{3+}) n \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ that allows the sensor to emit lines $\text{Eu}^{3+} 5\text{D}_J \rightarrow 7\text{F}_0$ by the absorption transition $\text{Ce}^{3+} 4f_1 \rightarrow 5d_1$ allowed in the spectral region near UV and purple. . This energy transfer is shown in LaF_3 .*

Key words: *Energy transfer, WLEDs, LaF_3 , Terbium bridge, Terbium chain, co-doped Ce, Eu.*