

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

**BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP ĐẠI HỌC**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO BỘT HUỖNH QUANG PHÁT
XẠ ÁNH SÁNG ĐỎ (RED) ỨNG DỤNG TRONG CHẾ TẠO
ĐÈN HUỖNH QUANG**

Mã số: ĐH2011-07-08

Chủ nhiệm đề tài: Th.S. Lê Tiến Hà

THÁI NGUYÊN, NĂM 2013

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

BÁO CÁO TỔNG KẾT

ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP ĐẠI HỌC

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO BỘT HUỖNH QUANG PHÁT XẠ
ÁNH SÁNG ĐỎ (RED) ỨNG DỤNG TRONG CHẾ TẠO ĐÈN
HUỖNH QUANG**

Mã số: ĐH2011-07-08

Chủ nhiệm đề tài: Th. S. Lê Tiến Hà
Người tham gia thực hiện: PGS. TS. Phạm Thành Huy
PGS. TS. Vũ Thị Kim Liên
TS. Chu Việt Hà

Xác nhận của cơ quan chủ trì đề tài
(ký, họ tên, đóng dấu)

THÁI NGUYÊN, NĂM 2013

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Hiện nay, vấn đề năng lượng, tiết kiệm năng lượng và năng lượng sạch bảo vệ môi trường đang được quan tâm, đầu tư, nghiên cứu trên toàn thế giới. Đối với năng lượng chiếu sáng, theo báo cáo mới nhất của IEA (*Policies for Energy efficient lighting* [22]) chỉ tính riêng các đèn chiếu sáng dây tóc đã tiêu thụ khoảng 7% tổng lượng điện năng tiêu thụ (bằng $\frac{1}{2}$ tổng công suất của tất cả các nhà máy điện hạt nhân). Trong năm 2005, tổng lượng điện năng tiêu thụ của các loại đèn dây tóc là ~ 970 TWh, việc chế tạo và sử dụng các bóng đèn này thải ra môi trường một khối lượng lớn ~ 560 Mt (CO_2), và thủy ngân. Vì vậy việc thay thế các thiết bị chiếu sáng nói chung và các đèn chiếu sáng bằng dây tóc nói riêng bằng các bóng đèn huỳnh quang và huỳnh quang compact là nhu cầu cấp thiết của nhiều quốc gia trên toàn thế giới, trong đó có Việt Nam.

Ở nước ta hiện nay, nguyên liệu bột huỳnh quang dùng trong các bóng đèn huỳnh quang và bóng đèn huỳnh quang ba phổ đa số là nhập từ nước ngoài. Việc chế tạo bột huỳnh quang ứng dụng để phủ trong các đèn huỳnh quang là nhu cầu cấp thiết và sống còn của các nhà máy sản xuất thiết bị chiếu sáng, vì khi chủ động được nguyên vật liệu mới chủ động được công nghệ chế tạo và hạ được giá thành sản phẩm. Trong các thiết bị chiếu sáng phát ánh sáng trắng dùng vật liệu ba phổ thì bột huỳnh quang phát bức xạ màu đỏ chiếm gần 80%. Vì vậy việc nghiên cứu và chế tạo bột huỳnh quang phát bức xạ màu đỏ là cần thiết. Đề tài "*Nghiên cứu chế tạo bột huỳnh quang phát xạ ánh sáng đỏ (Red) ứng dụng trong chế tạo đèn huỳnh quang*" được thực hiện nhằm ứng dụng trực tiếp các kết quả vào việc chế tạo các đèn huỳnh quang ánh sáng đỏ dùng trong nông nghiệp và đèn huỳnh quang compact hiệu suất cao.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Chế tạo bột huỳnh quang phát xạ ánh sáng đỏ (Red), nghiên cứu các cơ chế ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất quang của bột huỳnh quang, phủ thử bột lên bóng đèn huỳnh quang.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Các bột huỳnh quang có pha tạp Eu với các vật liệu nền khác nhau, ứng dụng trong chế tạo đèn huỳnh quang ba phổ.

4. Nội dung nghiên cứu

1. Tổng hợp bột huỳnh quang phát ra bức xạ màu đỏ, ứng dụng trong chế tạo đèn huỳnh quang ba phổ.
2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất quang của vật liệu tổng hợp được.

5. Phương pháp nghiên cứu

- Thực nghiệm tổng hợp bột huỳnh quang.
- Thực nghiệm chụp ảnh SEM, đo phổ nhiễu xạ tia X, phổ kích thích huỳnh quang, phổ quang huỳnh quang.
- Tập hợp và xử lý số liệu

Chương 1

TỔNG QUAN

Hiện nay, công nghệ chiếu sáng tiết kiệm điện năng và thân thiện với môi trường đang được quan tâm nghiên cứu.

Thực tế cho thấy, xu hướng sử dụng các nguồn sáng nhân tạo là các loại đèn huỳnh quang làm nguồn sáng chủ yếu ngày càng nhiều, khiến các nhà cung cấp nguồn sáng ngày càng quan tâm nhiều đến công nghệ, nguyên vật liệu để tạo ra chất lượng ánh sáng tốt hơn. Các loại bột huỳnh quang có dải sóng hẹp, có quang thông lớn và chỉ số truyền màu cao đang hứa hẹn ứng dụng rất nhiều trong việc chế tạo các loại bóng đèn huỳnh quang tiết kiệm năng lượng và chế tạo các loại điốt phát quang ở Việt Nam.

Như chúng ta đã biết, các loại bóng đèn huỳnh quang sản xuất tại Việt Nam hầu hết là sử dụng bột ba màu ngoại nhập nên không chủ động trong sản xuất, mà giá thành sản phẩm lại cao. Vì vậy, việc nghiên cứu công nghệ chế tạo bột huỳnh quang ba màu có hiệu suất cao thay thế cho bột huỳnh quang ngoại nhập để giảm giá thành sản xuất là một trong những nhu cầu cấp thiết, có ý nghĩa thực tiễn cao và rất cần thiết.

1.1. Tổng quan về bột huỳnh quang

Vật liệu huỳnh quang được nghiên cứu chế tạo đề tài là vật liệu có khả năng phát ánh sáng trong vùng quang phổ mà mắt người cảm nhận được khi bị kích thích.

Hiện tượng khi các chất nhận năng lượng kích thích từ bên ngoài và phát ra ánh sáng được gọi là sự phát quang. Tùy theo các loại năng lượng kích thích khác nhau người ta phân thành các loại huỳnh quang khác nhau: năng lượng kích thích bằng ánh sáng được gọi là quang phát quang; năng lượng kích thích bằng điện trường được gọi là điện quang phát quang vv... Quá trình phát quang xảy ra ngay sau khi được kích thích ($t_F \approx ns$) được gọi là huỳnh quang. Còn nếu quá trình phát quang xảy ra chậm ($t_F \approx \mu s$) thì được gọi là sự lân quang.

Khi hấp thụ năng lượng kích thích, nguyên tử, phân tử chuyển từ mức năng lượng ban đầu lên các trạng thái năng lượng khác cao hơn. Nếu phân tử, nguyên tử hấp thụ ánh sáng nằm trong vùng nhìn thấy hoặc vùng tử ngoại thì năng lượng hấp thụ sẽ ứng với các mức điện tử, như vậy sẽ có sự chuyển dời của điện tử trong phân tử từ quỹ đạo này sang quỹ đạo khác. Từ trạng thái kích thích, điện tử trong nguyên tử, phân tử có

thể trở về trạng thái cơ bản bằng các con đường khác nhau: hồi phục không bức xạ hoặc hồi phục bức xạ.

1.1.1. Cơ chế phát quang của bột huỳnh quang

Cơ chế phát quang của vật liệu phụ thuộc vào cấu hình điện tử của các nguyên tử đất hiếm pha tạp, có vai trò là các tâm phát xạ.

Đối với vật liệu huỳnh quang pha tạp gồm hai phần chính:

+ Chất nền (mạng chủ) là những chất có vùng cấm rộng do được cấu tạo từ các ion có cấu hình điện tử lấp đầy nên thường không hấp thụ ánh sáng nhìn thấy.

+ Chất pha tạp (tâm kích hoạt) là những nguyên tử hay ion có cấu hình điện tử với một số lớp chỉ lấp đầy một phần (ví dụ như các ion kim loại chuyển tiếp có lớp d chưa bị lấp đầy, các ion đất hiếm có lớp f chưa bị lấp đầy) sẽ có những mức năng lượng cách nhau bởi những khe không lớn lắm tương ứng với năng lượng ánh sáng nhìn thấy, ta nói chúng nhạy quang học.

Khi kích thích vật liệu bằng bức xạ điện từ, các photon bị vật liệu hấp thụ. Sự hấp thụ có thể xảy ra tại chính tâm kích hoạt hoặc tại chất nền.

Trường hợp thứ nhất: Tâm kích hoạt hấp thụ photon, nó sẽ chuyển từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích, quá trình quay trở về sẽ bức xạ ánh sáng.

Trường hợp thứ hai: Chất nền hấp thụ photon, khi đó điện tử ở vùng hóa trị sẽ nhảy lên vùng dẫn làm sinh ra một lỗ trống ở vùng hóa trị. Sự tái hợp giữa điện tử ở vùng dẫn và lỗ trống ở vùng hóa trị thường không xảy ra mà điện tử và lỗ trống có thể sẽ bị bẫy tại các bẫy, sự tái hợp giữa điện tử và lỗ trống lúc này sẽ không bức xạ ánh sáng.

Một khả năng nữa có thể xảy ra khi chất nền hấp thụ photon đó là điện tử không nhảy hẳn từ vùng hóa trị lên vùng dẫn mà chỉ nhảy lên một mức năng lượng gần đáy vùng dẫn, lúc này điện tử và lỗ trống không hoàn toàn độc lập với nhau mà giữa chúng có một mối liên kết thông qua tương tác tĩnh điện Coulomb. Trạng thái này được gọi là exciton, nó có năng lượng liên kết nhỏ hơn một chút so với năng lượng vùng cấm E_g .

Bán kính Bohr exciton (a_B) được tính theo công thức sau:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar}{m_0 e^2} \left(\frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

Trong đó, ϵ_0 là hằng số điện, ϵ là hằng số điện môi của vật liệu, m_0 là khối lượng nghỉ của điện tử, m_c^* và m_h^* là khối lượng hiệu dụng (là khối lượng đã tính đến những

tác động của trường tinh thể lên tính chất của các hạt tải) tương ứng của điện tử và lỗ trống. Sự tái hợp exciton sẽ bức xạ ánh sáng.

1.1.2. Các đặc trưng của bột huỳnh quang

Hiệu suất huỳnh quang.

Hiệu suất huỳnh quang được tính bằng tổng hiệu suất hấp thụ và hiệu suất lượng tử. Trong đó: Hiệu suất lượng tử được tính bằng công suất phát xạ chia cho công suất hấp thụ.

Mỗi loại vật liệu huỳnh quang cần được tính toán sao cho hiệu suất huỳnh quang cao nhất. Thông thường bóng đèn huỳnh quang có thể đạt hiệu suất huỳnh quang từ 0.55-0.95

Hấp thụ bức xạ kích thích.

Đối với vật liệu huỳnh quang nói chung vùng hấp thụ năng lượng không phải là một dải đều mà thường là hấp thụ mạnh trong một vùng nhất định. Trong bóng đèn hơi thủy ngân áp suất thấp bức xạ kích thích của đèn mạnh nhất ở bước sóng 254nm, vật liệu huỳnh quang cho đèn cần có phổ hấp thụ mạnh trong dải này. Đối với bóng đèn huỳnh quang hơi thủy ngân áp suất cao có hai vùng bức xạ là 220-290nm và 330-390nm do đó loại vật liệu huỳnh quang hấp thụ ở dải bước sóng 380nm cũng cần được chú ý.

Độ ổn định màu

Một số loại vật liệu huỳnh quang có tính chất quang biến đổi theo nhiệt độ. VD bột huỳnh quang halophosphats $3Ca(PO_4)Ca(F,Cl)$ được hoạt hoá bởi Sb^{3+} và Mn^{2+} , phổ bức xạ của Sb^{3+} bị dịch về phía bước sóng ngắn khi nhiệt độ tăng, $LaPO_4:Ce,Tb$ hiệu suất phát quang giảm đến 90% khi nhiệt độ tăng từ nhiệt độ phòng lên 150^0C . Đối với bóng đèn huỳnh quang hơi thủy ngân áp suất thấp, nhiệt độ hoạt động của đèn khoảng 40^0C , đối với đèn thủy ngân áp suất cao, nhiệt độ bên trong có thể tăng đến 350^0C vì thế cần phải có những loại huỳnh quang phù hợp.

Độ bền

Có rất nhiều tác nhân gây ra sự suy giảm phẩm chất của vật liệu như tác động của hóa, nhiệt, điện trường và cơ học xảy ra bên trong. Đối với bóng đèn huỳnh quang hơi thủy ngân áp suất thấp, vật liệu huỳnh quang cần có tính trơ với hơi thủy ngân, không bị phân hủy bởi các bức xạ năng lượng cao. Không tương tác với các ion tạp chất của vật liệu làm thành ống.

Độ đồng đều về hình dạng và kích thước hạt

Trong khối vật liệu huỳnh quang, sau khi sự phát quang diễn ra các tia bức xạ sẽ bị tán xạ, khúc xạ và tương tác với các hạt vật liệu. Thông thường quá trình này sẽ làm

mất đi một phần năng lượng bức xạ do tán xạ và hấp thụ của khối vật liệu. Do vậy, sự phân bố về hình dạng cũng như kích thước của các hạt cũng có vai trò quan trọng ảnh hưởng tới hiệu suất phát quang.

1.2. Các loại bột huỳnh quang

1.2.1. Bột huỳnh quang truyền thống

Bột huỳnh quang truyền thống là các bột huỳnh quang dựa trên nguyên liệu calcium halophosphate. Bột huỳnh quang calcium halophosphate đáp ứng được sự kích thích của bức xạ 254 nm của thủy ngân và bền trong không gian phóng điện của môi trường khí trơ. Bột huỳnh quang calcium halophosphate được hoạt hóa với các ion Sb^{3+} và Mn^{2+} (đã được công bố bởi Mckeag và cộng sự năm 1942). Từ đó bột huỳnh quang halophosphate có các ion kích hoạt Sb^{3+} và Mn^{2+} được sử dụng rộng rãi cho sự phát ra ánh sáng trắng trong bóng đèn huỳnh quang công nghiệp.

1.2.1.1. Cấu trúc mạng nền

Halophosphate với thành phần $Ca_5(PO_4)_3X$ ($X = F, Cl$) là gần với hydroxy-apatite, thành phần chính của xương và răng. Apatite có cấu trúc tinh thể là hexagonan và các nguyên tử Ca xuất hiện ở hai vị trí khác nhau. Các nguyên tử Ca ở vị trí 1 (Ca_I) có số phối trí 6 và được bao quanh bởi 6 nguyên tử O với độ dài trung bình của liên kết Ca_I-O là $2,43 \text{ \AA}$. Các nguyên tử Ca ở vị trí 2 (Ca_{II}) được bao quanh bởi 6 nguyên tử oxi (độ dài trung bình của liên kết $Ca_{II}-O$ là $2,43 \text{ \AA}$) và một nguyên tử halogen(độ dài liên kết $Ca_{II}-O$ là $2,39 \text{ \AA}$). Trong trường hợp halogen là F thì Ca_{II} và những nguyên tử F cùng nằm trên một mặt phẳng tinh thể. Tuy nhiên là khi halogen là Cl thì Ca_I và những nguyên tử Cl không nằm trên cùng một mặt tinh thể.

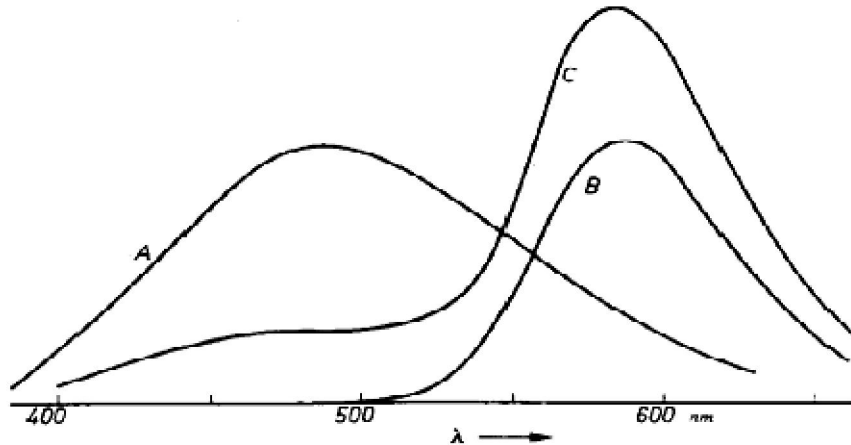
Mặc dù có nhiều bài báo bàn về vị trí của Sb^{3+} và Mn^{2+} nhưng tất cả đều nhất trí cho rằng những ion này có khả năng thay thế các ion Ca^{2+} ở cả 2 vị trí. Ngoài ra tác giả Blasse cũng nhấn mạnh rằng có bằng chứng cho thấy các ion Sb^{3+} cũng có thể ở vị trí trên phosphorus trong mạng lưới bột huỳnh quang.

Tuy nhiên trong khi những ion Mn^{2+} nói chung thường phân bố đồng đều trong toàn tinh thể thì những ion Sb^{3+} được tìm thấy hầu hết trên bề mặt tinh thể [11,26].

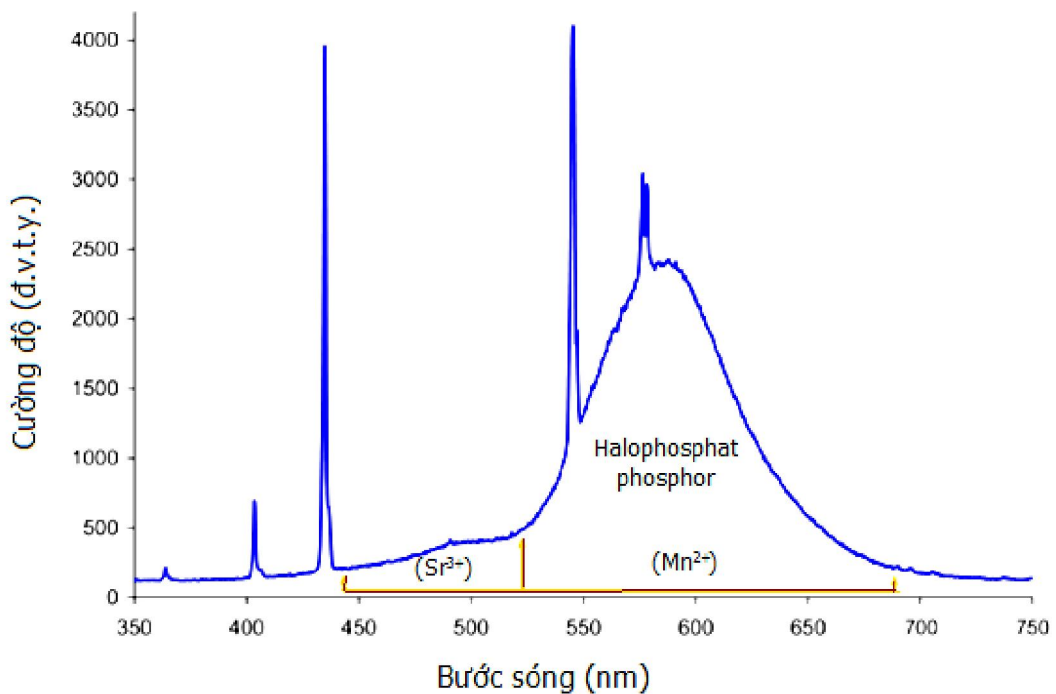
1.2.1.2. Tính chất phát quang của vật liệu

Các bóng đèn huỳnh quang thường sử dụng bột halophosphat với phát xạ chủ yếu là của các ion Sb^{3+} và Mn^{2+} được pha tạp. Bột huỳnh quang halophosphate hoạt hóa bởi Sb^{3+} và Mn^{2+} hấp thụ bức xạ tử ngoại từ hơi thủy ngân trong đèn huỳnh quang và phát ra ánh sáng trắng (hình 1.1). Quá trình phát ra ánh sáng trắng được quy cho sự hấp thụ bức

xạ hơi thủy ngân ở 254nm bởi những ion hoạt hóa Sb^{3+} và phát ra ánh sáng blue (xanh da trời). Một phần năng lượng hấp thụ bởi Sb^{3+} truyền cho những ion hoạt hóa Mn^{2+} và phát ra ánh sáng red-orange (đỏ - cam). Những ion Mn^{2+} hầu như không hấp thụ bức xạ của hơi thủy ngân. Sự kết hợp của các ánh sáng blue và red-orange sinh ra ánh sáng trắng [11]. Sb^{3+} có vùng bức xạ ở 480 nm và Mn^{2+} có vùng bức xạ ~ 580 nm (hình 1.2).



Hình 1.1. Phổ phát huỳnh quang của calcium halophosphate A: Sb^{3+} , B: Mn^{2+} , C: Halophosphate phát ánh sáng trắng [11]



Hình 1.2 Phổ huỳnh quang của bóng đèn sử dụng bột halophosphat

1.2.1.3. Ưu nhược điểm của bột halophosphate

Một trong những ưu điểm lớn nhất của bột halophosphate là nguyên liệu rẻ, dễ chế tạo. Tuy nhiên, một hạn chế lớn của bột huỳnh quang halophosphate là không thể đạt được đồng thời độ sáng cao và hệ số trả màu cao. Cụ thể: Nếu độ sáng cao (hiệu

suất phát quang khoảng 80 lm/W), hệ số trả màu (CRI) khoảng 60. Giá trị CRI có thể được cải thiện lên đến 90 nhưng độ sáng giảm khoảng 50 lm/W [11].

Bột huỳnh quang halophosphate có hiệu suất phát quang và khả năng duy trì huỳnh quang thấp. Nguyên nhân là do các tâm hấp thụ tạo ra từ các bức xạ tử ngoại khả kiến, đó là các tâm phát xạ, gọi là các “tâm màu” và các khuyết tật mạng. Những tâm màu này được hình thành khi khuyết tật trong mạng nền halophosphate bẫy 1 electron hoặc một lỗ trống. Các tâm màu này tạo ra một sự hấp thụ của các bức xạ kích thích trong cả vùng phổ từ tử ngoại xa đến hồng ngoại. Vì vậy những tâm màu này có thể làm giảm hoặc biến đổi độ sáng của bột huỳnh quang do hấp thụ sự phát xạ nhìn thấy của bột huỳnh quang hoặc hấp thụ một phần bức xạ kích thích 254 nm của hơi thủy ngân [26].

1.2.2. Bột huỳnh quang ba phổ

Bột huỳnh quang ba phổ là bột huỳnh quang được chế tạo có sự hoạt hóa của các ion đất hiếm phát xạ ra ba màu cơ bản nhằm tạo ra ánh sáng trắng. Các nguyên tố đất hiếm thường được sử dụng bao gồm Sc, Y, La và các nguyên tố họ lanthanit. Họ lanthanit (Ln) gồm 14 nguyên tố 4f có số thứ tự từ 58 đến 71 trong bảng tuần hoàn Mendêleev. Như vậy, các nguyên tố đất hiếm thuộc nhóm IIIB và chu kỳ 6 của bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học.

Cấu hình electron của các nguyên tử nguyên tố đất hiếm có thể được biểu diễn bằng công thức chung như sau: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 5d^m 6s^2$, trong đó: n thay đổi từ 0 ÷ 14, m chỉ nhận giá trị 0 hoặc 1.

Dựa vào đặc điểm sắp xếp electron trên phân lớp 4f mà các lanthanit được chia thành hai phân nhóm:

Phân nhóm nhẹ (phân nhóm xeri) gồm 7 nguyên tố, từ Ce ÷ Gd:

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^7 5d^1$

Phân nhóm nặng (phân nhóm tecbi) gồm 7 nguyên tố, từ Tb ÷ Lu:

Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
$4f^{7+2}$	$4f^{7+3}$	$4f^{7+4}$	$4f^{7+5}$	$4f^{7+6}$	$4f^{7+7}$	$4f^{7+7} 5d^1$

Tính chất hoá học của các ion đất hiếm có hoá trị 3 tương tự nhau vì lớp vỏ điện tử của chúng đều có cấu hình $[Xe]4f^{N-1}5d^1 6s^2$. Họ Lanthanit bắt đầu từ nguyên tố La^{3+} với lớp vỏ 4f hoàn toàn trống ($4f^0$), tiếp đó Ce^{3+} có một điện tử