

TÍNH TOÁN THAM SỐ RACAH B CHO CÁC ION KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP PHA TẠP TRONG ALUMINATE VÀ SILICATE CALCULATIONS OF THE RACAH PARAMETER B FOR TRANSITION METAL IONS DOPED IN ALUMINATE AND SILICATE

Lê Ngọc Liêm^{1*}, Nguyễn Mạnh Sơn²

¹Trường Đại học Duy Tân, 254 Nguyễn Văn Linh- Đà Nẵng

²Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Huế

Email: liemle09@gmail.com

Tóm tắt:

Vật liệu Aluminate và Silicate được tổng hợp bằng phản ứng pha rắn, được nung trong không khí hoặc trong môi trường khử bằng khí carbon monoxide ở 1200 °C trong 1 giờ. Dựa vào phổ kích thích phát quang thực nghiệm để tính tham số Racah B và hệ số giãn nở đám mây điện tử β . Đối với ion Mn^{4+} hoặc Cr^{3+} pha tạp vào các mạng nền, tham số B tính toán theo hai phương pháp đều cho kết quả gần như nhau. Với vật liệu $MgAl_2O_4$ đơn pha tạp ion Cr^{3+} tính được $\beta = 0,64$ với hệ số β có giá trị nhỏ, nên tương tác giữa đám mây điện tử trường ligand và quỹ đạo điện tử phân lớp d của ion Cr^{3+} là lớn. Vật liệu $CaSiO_3:Mn^{2+}$ có hệ số β lớn tức tương tác giữa đám mây điện tử trường ligand và quỹ đạo điện tử phân lớp d của ion Mn^{2+} là nhỏ, nhưng phổ phát quang dịch về phía màu da cam với bước sóng khoảng 600nm, chứng tỏ năng lượng đa phonon trong mạng nền lớn.

Từ khóa: Tham số Racah B, hệ số giãn nở đám mây điện tử, phổ kích thích phát quang.

Abstract:

Aluminate and silicate materials were synthesized by solid state reaction, is fired in air or in reduced of carbon monoxide at 1200 °C for an hour. Based on the experimental photoluminescence excitation spectrum are provided to calculate the Racah parameter B and the nephelauxetic effect β . For Mn^{4+} or Cr^{3+} ions doped in the host lattice, parameter B is calculated by two methods giving the same result. Materials $MgAl_2O_4$ singly doped Cr^{3+} is calculated to be $\beta = 0,64$ small values of coefficient β mean that should strong interaction between the ligand orbitals with the d-orbitals of Cr^{3+} ions. Material $CaSiO_3: Mn^{2+}$, large value of coefficient β mean that should weak interaction between the ligand orbitals with the d-orbitals of Mn^{2+} ions, but shifting toward the orange luminescence, with a wavelength of about 600nm, demonstrating lattice multiphonon energy in host lattice is large.

Keywords: Racah parameter B, nephelauxetic effect, photoluminescence excitation.

I. GIỚI THIỆU

Ngày nay vật liệu phát quang đã và đang được nghiên cứu, ứng dụng trong kỹ thuật và đời sống. Do đó, các nhóm vật liệu khác nhau đã được tổng hợp ngày càng nhiều, nhất là các nhóm vật liệu aluminate, silicate pha tạp ion kim loại chuyển tiếp[1]. Bước sóng phát quang của ion pha tạp phụ thuộc vào độ mạnh yếu của trường tinh thể. Ion Mn^{2+} trong trường tinh thể yếu thường phát quang màu xanh, trong trường tinh thể mạnh phát quang trong khoảng vùng da

cam đến đỏ, ion Mn^{4+} trong trường tinh thể yếu thường phát quang hồng ngoại, với trường tinh thể mạnh phát ra ánh sáng màu đỏ[2]. Xác định tham số Racah, cũng như hệ số giãn nở đám mây điện tử β để hiểu hơn về tương tác giữa ion tạp và trường tinh thể. Do đó, trong báo cáo này tác giả xác định tham số Racah, hệ số giãn nở β trong các trường tinh thể khác nhau khi pha tạp ion kim loại chuyển tiếp, cũng như so sánh hệ số giãn nở đám mây điện tử của ion Mn^{2+} và ion Mn^{4+} khi pha tạp vào mạng nền $CaAl_2O_4$.

II. THỰC NGHIỆM

Các mẫu vật liệu được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn, tại Phòng Thí nghiệm Quang học- Quang phổ Đại học Khoa học Huế và Đại học Sư phạm Đà Nẵng. Hóa chất dùng trong thí nghiệm được liệt kê ở bảng 1, phối liệu ban đầu được sấy ở 70 °C sau đó cân theo tỷ lệ hợp thức, trộn thêm 4% theo khối lượng B₂O₃ dùng làm chất chảy. Hỗn hợp được nghiền trong 2 giờ, các mẫu được nung trong 1 giờ ở 1200 °C trong môi trường không có chất khử và môi trường khử khí CO. Bắt đầu đưa mẫu vào lò khi nhiệt độ trong lò đạt 1200 °C, riêng mẫu CAO được nung ở 1100 °C, 1150 °C và 1200 °C. Giảm đồ nhiễu xạ tia X thực hiện bởi nhiễu xạ kế Bruker D8-Advance tại Khoa Hóa học, trường Đại học KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội. Phổ phát quang (PL) và phổ kích thích phát quang (PLE) thực hiện bằng phổ kế huỳnh quang FL3-22 của Horiba tại trường Đại học Duy Tân, Việt Nam.

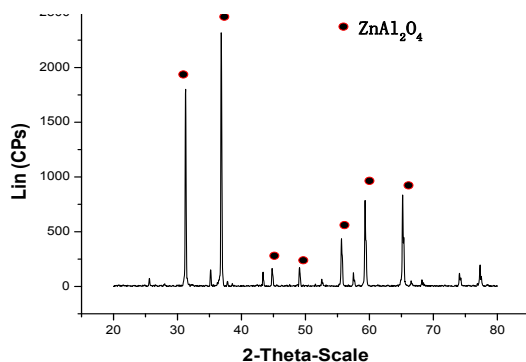
Bảng 1: Hóa chất được sử dụng

Hóa chất	Độ tinh khiết (%)	Nguồn gốc
Al ₂ O ₃	99,99	Hàn Quốc
B ₂ O ₃	99,0	Trung Quốc
CaCO ₃	99,9	Trung Quốc
MnO ₂	99,99	Ấn Độ
Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	99,9	Trung Quốc
MgCl ₂ .4H ₂ O	99,9	Trung Quốc
SiO ₂	99,9	Trung quốc
Cr ₂ O ₃	99,999	Merck

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Vật liệu ZnAl₂O₄: Mn²⁺ (ZAOMn2)

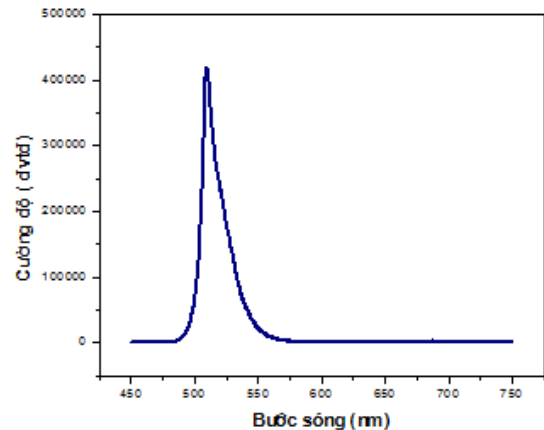
3.1.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X



Hình 1: Giảm đồ nhiễu xạ tia X mẫu ZAOMn2

Mẫu chế tạo được gần như đơn pha, pha ZnAl₂O₄ chiếm ưu thế với cấu trúc cubic, có các thông số mạng a = 8,084 Å ; b = 8,084 Å ; c = 8,084 Å ; α = β = γ = 90⁰. Bên cạnh đó, mẫu vẫn còn xuất hiện pha Al₂O₃ với tỉ lệ rất bé.

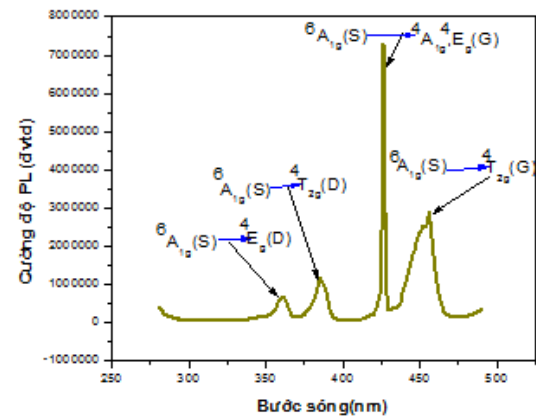
3.1.2. Phổ PL mẫu ZAOMn2 (2%mol Mn)



Hình 2: Phổ PL mẫu ZAOMn2, với λ_{ex}=425nm

Phổ phát quang có cực đại đỉnh ở 510nm ứng với dịch chuyển từ ⁴T_{1g} → ⁶A_{1g} của ion Mn²⁺ trong mạng nền[2],[3].

3.1.3. Phổ PLE mẫu ZAOMn2 (2%mol Mn)



Hình 3: Phổ PLE mẫu ZAOMn2, với λ_{em}=510nm

Chuyển dời từ trạng thái cơ bản ⁶A₁(S) đến các trạng thái kích thích ⁴T_{2g}(G), ⁴A_{1g}, ⁴E_g(G), ⁴T_{2g}(D), ⁴E_g(D)[2], với các bước sóng lần lượt 451, 426, 385, 359 nm.

3.1.4. Tính tham số Racah

Sử dụng các công thức sau:

$$v_1 = E[{}^4A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(G)] - E[{}^6A_{1g}(S)] = 10B+5C \quad (1)$$

$$v_2 = E[{}^4E_g(D)] - E[{}^6A_{1g}(S)] = 17B+5C \quad (2)$$

Lấy (2) trừ (1) ta có: $\nu_2 - \nu_1 = 7B$ (3)

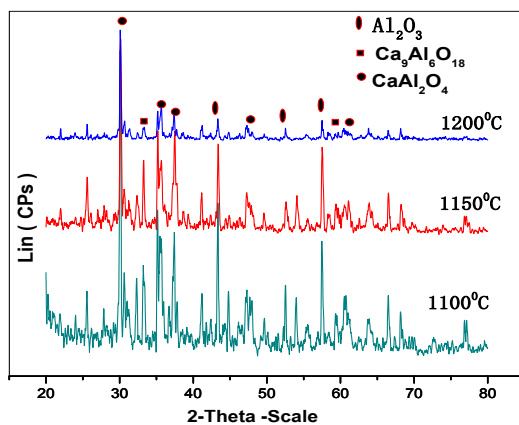
Trong đó $E[{}^6A_1g(S)]$ là mức năng lượng ở trạng thái cơ bản, $E[{}^4A_1g, {}^4E_g(G)]$ và $E[{}^4E_g(D)]$ là các mức năng lượng ở trạng thái kích thích. Hệ số giãn nở đám mây điện tử $\beta = \frac{B}{B_0}$ [4],[5],[6] (4)

Từ phổ PLE ta xác định các chuyển dời như sau $\nu_1 = 23442 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 27817 \text{ cm}^{-1}$ thay vào (3) ta tính được $B = 625 \text{ cm}^{-1}$, thay B và B_0 vào (4) ta tính được $\beta = 0,8$ với $B_0 = 785 \text{ cm}^{-1}$ [4],[7] là tham số Racht của ion Mn^{2+} tự do.

3.2. Vật liệu $CaAl_2O_4:Mn^{2+}$ (CAOMn2)

3.2.1. Giản đồ XRD

Giản đồ XRD của mẫu CAOMn2 nung ở nhiệt độ 1100 °C, 1150 °C và 1200 °C chỉ ra trên hình 4. Các đỉnh đặc trưng của $CaAl_2O_4$ với góc 2θ lần lượt 30°; 35,5°; 37,5°, các đỉnh đặc trưng của $Ca_9Al_6O_{18}$ với 2θ lần lượt 33°; 59,5° của Al_2O_3 với 2θ lần lượt 43,4°, 52,4°, 57,4°. Từ hình 4, tôi thấy mẫu nung ở nhiệt độ 1100 °C đã có xuất hiện pha $CaAl_2O_4$ tuy nhiên vẫn còn xuất hiện pha Al_2O_3 và $Ca_9Al_6O_{18}$ khá nhiều, mẫu nung ở 1200 °C pha $CaAl_2O_4$ chiếm tỉ lệ lớn, pha $Ca_9Al_6O_{18}$ gần như không xuất hiện. Pha $CaAl_2O_4$ có cấu trúc trực thoi, có các thông số mạng $a = 8,740 \text{ \AA}$; $b = 8,100 \text{ \AA}$; $c = 15,130 \text{ \AA}$ và $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ [3],[1].

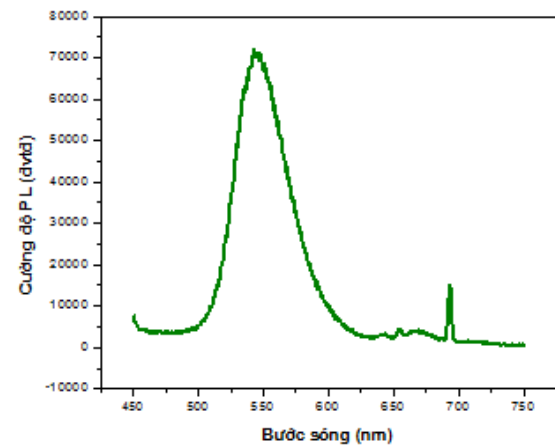


Hình 4: Giản đồ XRD của mẫu CAOMn2

3.2.2. Phổ PL CAOMn2 (2%mol Mn)

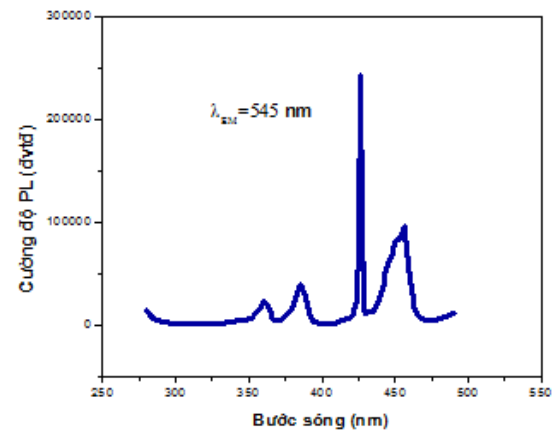
Phổ phát quang mẫu CAOMn2 nung trong môi trường khử bằng hỗn hợp than ép viên được thể hiện trên hình 5. Phổ có đỉnh trong vùng 545nm tương ứng với đặc trưng phát quang của ion Mn^{2+} , ngoài ra còn xuất hiện đỉnh phổ với cường

độ bé trong khoảng bước sóng 650nm tương ứng với đặc trưng phát quang của ion Mn^{4+} , do trong quá trình nung chưa khử hết ion Mn^{4+} thành ion Mn^{2+} [3]



Hình 5: Phổ PL mẫu CAOMn2, với $\lambda_{ex}=425nm$

3.2.3. Phổ PLE mẫu CAOMn2 (2%mol Mn)



Hình 6: Phổ PLE mẫu CAOMn2, $\lambda_{em}=545nm$

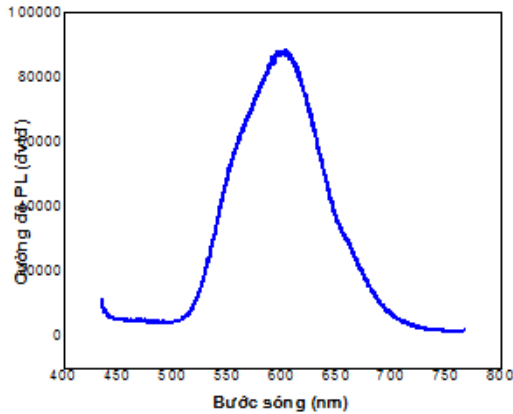
Tiến hành đo phổ kích thích phát quang của mẫu CAOMn2 nung trong môi trường khử khí CO (than) với $\lambda_{em}=545 \text{ nm}$ được thể hiện ở hình 6. Các đỉnh xuất hiện ở phổ PLE của ion Mn^{2+} tương ứng với các dịch chuyển từ trạng thái cơ bản 6A_1 đến các trạng thái kích thích ${}^4T_{2g}(G)$, 4A_1g , ${}^4E_g(G)$, ${}^4T_{2g}(D)$, ${}^4E_g(D)$...Đỉnh phổ ứng với bước sóng 425 nm cho vạch hẹp cường độ lớn, bởi vì mức cơ bản 6A_1 và mức kích thích ${}^4E_g(G)$ ${}^4A_1({}^4G)$ gần như song song.

Ta có $\nu_2 = 27739 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 = 23497 \text{ cm}^{-1}$. Thay vào (3) tính được $B = 606 \text{ cm}^{-1}$ và $C = 3487 \text{ cm}^{-1}$, thay vào (4) tính được $\beta = 0,77$ trong đó $B_0 = 785 \text{ cm}^{-1}$.

3.3. Vật liệu nền $\text{CaSiO}_3: \text{Mn}^{2+}$ (CSOMn2)

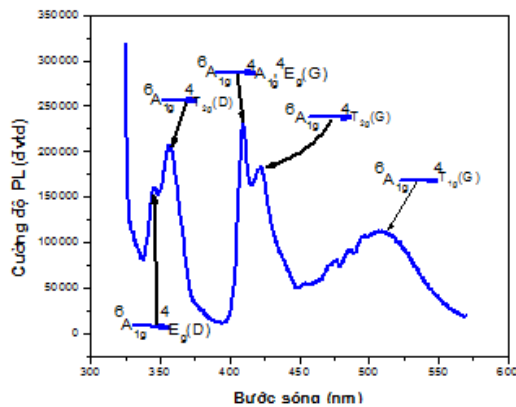
3.3.1. Phổ PL mẫu CSOMn2 (2%mol Mn)

Phổ phát quang có cực đại đỉnh ở 600nm, ứng với dịch chuyển từ mức ${}^4\text{T}_1$ về mức ${}^6\text{A}_1$ của ion Mn^{2+} trong trường tinh thể silicate. Phổ phát quang có đám rộng và dịch về phía bước sóng dài hơn so với trường aluminate.



Hình 7: Phổ phát quang của CSOMn2

3.3.2. Phổ PLE mẫu CSOMn2 (2%mol Mn)



Hình 8: Phổ PLE mẫu CSOMn2

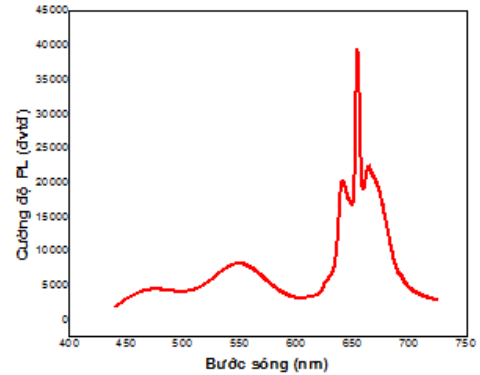
Các đỉnh phổ, và các dịch chuyển trạng thái tương ứng được thể hiện trên hình 8. Các dịch chuyển từ ${}^6\text{A}_1(\text{S})$ đến các trạng thái kích thích ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$, ${}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$, ${}^4\text{A}_{1g}$, ${}^4\text{E}_g(\text{G})$, ${}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$, ${}^4\text{E}_g(\text{D})$ với các bước sóng 509, 423, 409, 357, 345nm.

Ta có $\nu_2 = 28985 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 = 24444 \text{ cm}^{-1}$. Thay vào (3) tính được $B = 649 \text{ cm}^{-1}$ và $C = 3561 \text{ cm}^{-1}$, thay vào (4) tính được $\beta = 0,83$ trong đó $B_0 = 785 \text{ cm}^{-1}$

3.4. Vật liệu $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{4+}$ (CAOMn4)

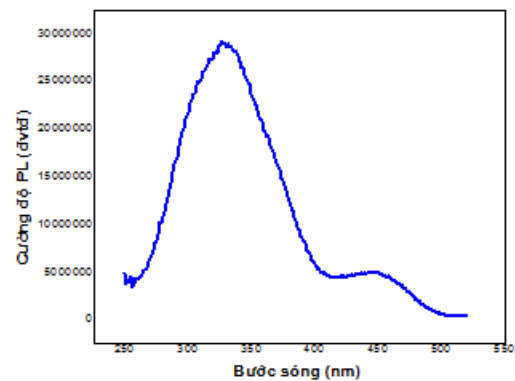
3.4.1. Phổ PL mẫu CAOMn4 (2%mol Mn)

Mẫu CAOMn4 được nung trong môi trường không khí, phổ phát quang có đám rộng, có cực đại đỉnh khoảng 650nm tương ứng với dịch chuyển trạng thái từ mức ${}^2\text{E}$ về ${}^4\text{A}_2$ đặc trưng phát quang của ion Mn^{4+} . Ngoài ra còn xuất hiện đỉnh phổ với cường độ nhỏ ở 545nm, đặc trưng phát quang của ion Mn^{2+} , do trong quá trình nung có một số ion Mn^{4+} bị khử thành ion Mn^{2+} .



Hình 9: Phổ phát quang mẫu CAOMn4 với $\lambda_{\text{ex}} = 425 \text{ nm}$

3.4.2. Phổ PLE mẫu CAOMn4 (2%mol Mn)

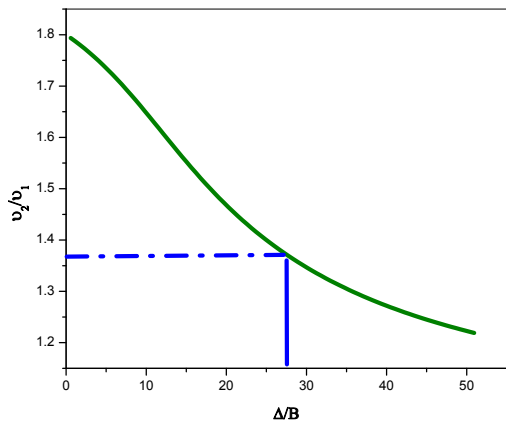


Hình 10: Phổ kích thích phát quang với $\lambda_{\text{em}} = 650 \text{ nm}$

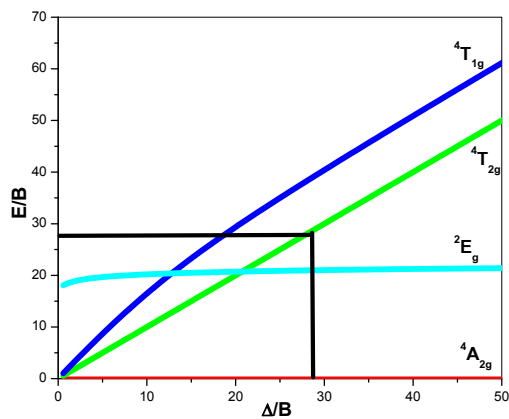
Từ phổ PLE ta thấy phổ có hai dải rộng với cực đại 450 nm và 328 nm ứng với dịch chuyển từ trạng thái cơ bản ${}^4\text{A}_2$ đến các trạng thái kích thích ${}^4\text{T}_1$ và ${}^4\text{T}_2$ của ion Mn^{4+} trong mạng nền.

3.4.3. Tính tham số Racah dựa vào giản đồ Tanabe-Sugano.

Bước sóng 450nm ta có $\nu_1 = 22190 \text{ cm}^{-1}$, bước sóng 328nm ta có $\nu_2 = 30446 \text{ cm}^{-1}$ tỉ số của $\nu_2/\nu_1 = 1,37$. Dựa vào hình vẽ 11 ta có $\Delta/B = 27,4$; từ đồ thị hình 12 với $\Delta/B = 27,4$ ta xác định được $E/B = 27,4$ trong đó $E = 22190 \text{ cm}^{-1}$ từ đây tính được $B = 809 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 22190 \text{ cm}^{-1}$. [8] (Trong đó các ký hiệu ν và E trùng với nhau).



Hình 11: Mối quan hệ giữa v_2/v_1 và Δ/B [8]



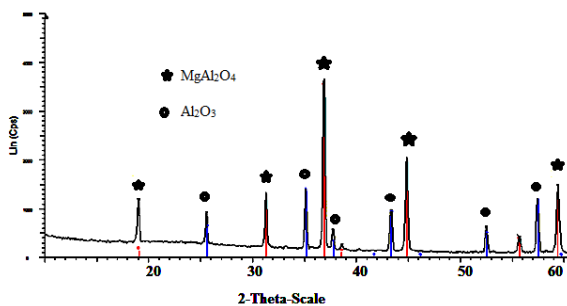
Hình 12: Giải đồ Tanabe-Sugano cho cấu hình d^3 [8]

Tính theo công thức $B = \frac{2v_1^2 + v_2^2 - 3v_1v_2}{15v_2 - 27v_1}$ ta tính được $B = 807\text{cm}^{-1}$. Hệ số giản nở $\beta = B/B_0$ với $B_0 = 1160\text{cm}^{-1}$ [5],[7] là tham số Racah của ion Mn^{4+} tự do, ta tính được $\beta = 0,7$

3.5. Vật liệu $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$ (MAOCr3)

3.5.1. Giải đồ nhiễu xạ tia X mẫu MAOCr3

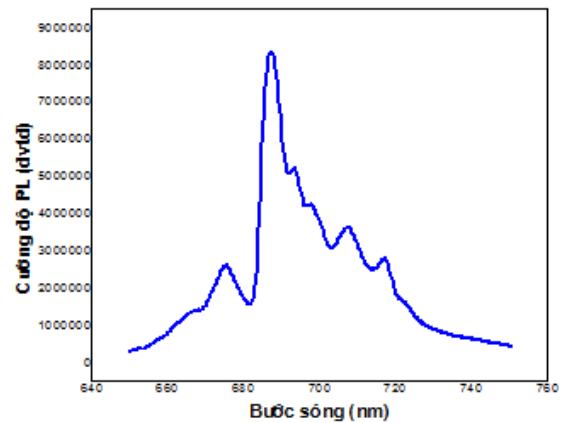
Giải đồ nhiễu xạ được thể hiện trên hình 13, mẫu MAOCr3 chế tạo được khá đơn pha



Hình 13: Giải đồ nhiễu xạ mẫu MAOCr3

Các pic đặc trưng của pha MgAl_2O_4 với góc 2θ lần lượt là $19^\circ, 31,2^\circ, 36,9^\circ, 45^\circ, 69,5^\circ$. pha Al_2O_3 còn xuất hiện với cường độ bé do chưa phản ứng hết.

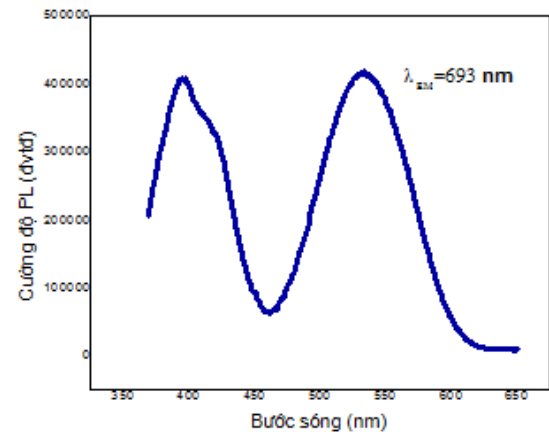
3.5.2. Phổ PL mẫu MAOCr3 (4%mol Cr)



Hình 14: Phổ PL mẫu MAOCr3, với $\lambda_{\text{ex}}=365\text{ nm}$

Mẫu $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$ phát quang màu đỏ với đám rộng, cực đại ở các bước sóng : 665nm, 674nm, 687nm, 693nm, 696nm, 706nm, 716nm

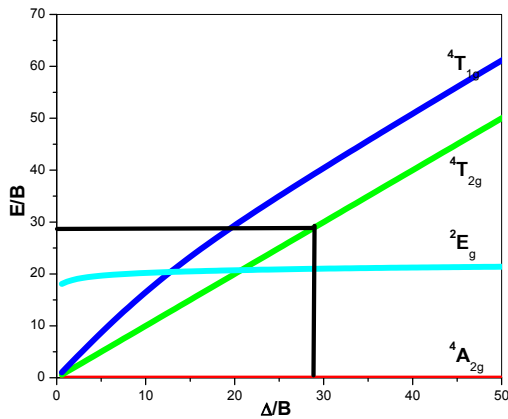
3.5.3. Phổ PLE mẫu MAOCr3 (4%mol Cr)



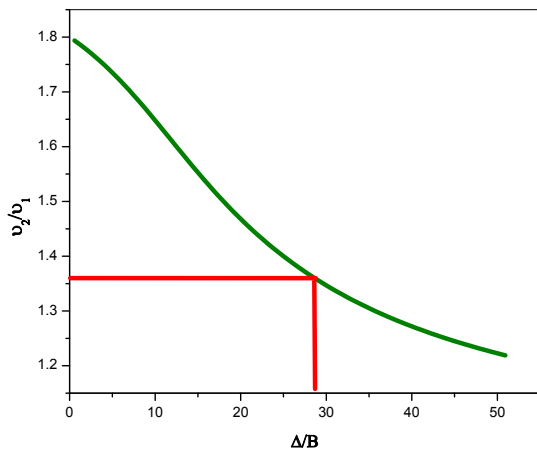
Hình 15: Phổ PLE mẫu MAOCr3, với $\lambda_{\text{em}}=693\text{ nm}$

Từ phổ PLE ta thấy phổ có hai dải rộng với cực đại 530 nm và 390 nm ứng với dịch chuyển từ trạng thái cơ bản 4A_2 đến các trạng thái kích thích 4T_1 và 4T_2 . Hai dải phổ này có dạng đám khá rộng và cường độ rất lớn. Đó là vì hai chuyển dời này là các chuyển dời cho phép spin nên cường độ lớn trong khi các chuyển dời hấp thụ đến các trạng thái 2E , 2T_1 và 2T_2 bị cấm spin, phổ có dạng đám rộng do hai mức 4T_1 và 4T_2 có độ dốc rất lớn so với mức 4A_2 .

Với bước sóng 530nm ta có $\nu_1 = 18867\text{cm}^{-1}$ bước sóng 390nm ta có $\nu_2 = 25641\text{cm}^{-1}$ tỉ số của $\nu_2/\nu_1 = 1,36$. Dựa vào hình vẽ 17 ta có $\Delta/B = 28,5$; từ đồ thị hình 16 với $\Delta/B = 28,5$ ta xác định được $E/B = 28,5$ trong đó $E = 18867\text{cm}^{-1}$ từ đây tính được $B = 662\text{cm}^{-1}$, và $\Delta = 18867\text{cm}^{-1}$.



Hình 16: Giảm đồ Tanabe-Sugano cho cấu hình d^3



Hình 17: Mối quan hệ giữa ν_2/ν_1 và Δ/B

Tính theo công thức $B = \frac{2\nu_1^2 + \nu_2^2 - 3\nu_1\nu_2}{15\nu_2 - 27\nu_1}$ ta tính được $B = 657\text{cm}^{-1}$. Hệ số giảm nở $\beta = B/B_0$ với $B_0 = 1030\text{cm}^{-1}$ [9][10], ta tính được $\beta = 0,64$

KẾT LUẬN

Đối với các điện tử ở cấu hình d^3 ta tính toán theo hai phương pháp đều cho kết quả tham số Racah B khá gần nhau. Tương tác giữa đám mây điện tử khi pha tạp ion Mn^{4+} trong mạng nền CAO mạnh hơn khi pha tạp ion Mn^{2+} . Vật liệu CSO: Mn^{2+} hệ số β có giá trị lớn tức tương tác giữa đám mây điện tử ion Mn^{2+} và mạng nền yếu, theo lý thuyết thì phổ phát quang trong khoảng màu xanh lá cây, nhưng kết quả thực nghiệm phổ phát quang lại dịch về phía màu da

cam, do có sự mất mát năng lượng phonon trong nền CSO lớn. Ngược lại vật liệu MAOCr3 có hệ số β có giá trị khá nhỏ, điều đó chứng tỏ đám mây điện tử đã giãn nở nhiều, tương tác giữa ion Cr^{3+} với mạng nền khá mạnh.

Tài liệu tham khảo

1. Lê Ngọc Liêm, Chế tạo và nghiên cứu vật liệu phát quang dùng trong chiếu sáng nông nghiệp, Tạp chí khoa học & Công nghệ, Trường Đại học Duy Tân, 4(23) (2017) 67–72.
2. G. Blasse., B.C. Geiabmaier, Luminescent Materials. Springer-Verlag, Berlin, (1994).
3. Lê Ngọc Liêm, Nguyễn Mạnh Sơn. Khảo sát quá trình truyền năng lượng từ ion Ce^{3+} sang Mn^{2+} trong $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$, Kỷ yếu Hội nghị Vật lý Thừa Thiên Huế 2016, Nhà xuất bản Đại học Huế, trang 217 – 222.
4. Adam Bartecki and Krzysztof Kurzak, Calculations of the Racah Parameter B and Crystal Field Parameters D_s and D_t for d^2, d^3, d^7, d^8 -Metal Complexes, Bulletin de l'académie polonaise des sciences serie le des sciences chimiques volume XXIX, no 5-6, 1981.
5. E. König, The Nephelauxetic Effect — Calculation and Accuracy of the Interelectronic Repulsion Parameters, Zeitschrift Für Naturforschung, pp.175-212.
6. Yukito Tanabe and Satoru Sugano, On the absorption spectra of complex Ions, Journal of the physical society of Japan, Vol. 9, pp.753-766.
7. Richard L. Electronic spectra of transition metal complexes, Journal of. Chemical. Education., 1963, 40 (3), p 135.
8. Võ Thị Thanh Châu, Nghiên cứu tổng hợp và khảo sát tính chất hấp phụ, hoạt tính xúc tác quang của vật liệu mil-101(Cr). Luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế (2015).
9. M Casalboni, V Ciafardone, G Giuli, B Izzi, E Paris and P Proposito. An optical study of silicate glass containing ions Cr^{3+} and Cr^{6+} , Journal of the physical conden. Matter 8 (1996) 9059–9069. Printed in the UK, (1996).
10. Q.Wei, Investigations of the Optical and EPR Spectra for Cr^{3+} Ions in Diammonium Hexaaqua Magnesium Sulphate Single Crystal, Acta Physica Polonica Vol. 118 (2010).

