

ẢNH HƯỞNG CỦA HỢP PHẦN LÊN TÍNH CHẤT QUANG CỦA ION Eu^{3+} TRONG THỦY TINH

Nhận bài:

02 – 01 – 2019

Chấp nhận đăng:

15 – 03 – 2019

<http://jshe.ued.udn.vn/>

Trần Thị Hồng^{a*}, Lê Văn Thanh Sơn^a, Trần Thị Hương Xuân^a

Tóm tắt: Thủy tinh với hợp phần $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Eu}_2\text{O}_3$ được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy, các tính chất quang của các mẫu thủy tinh này được khảo sát thông qua phổ phát quang và phổ kích thích phát quang. Phân tích chi tiết phổ kích thích phát quang của các mẫu, chúng tôi thấy rằng bên cạnh các vạch kích thích về phía năng lượng cao, xuất hiện các vạch có cường độ yếu, nguồn gốc các vạch này là vạch phonon side band. Phổ phonon side band (PSB) cho phép nghiên cứu trạng thái dao động của mạng nền, năng lượng dao động của các nhóm nguyên tử lân cận và các liên kết với ion Eu^{3+} . Thông qua phổ kích thích, phổ phonon side band tương ứng với chuyển dời điện tử ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$ của ion Eu^{3+} được quan sát. Sự ảnh hưởng của hợp phần lên hằng số liên kết điện tử - phonon của ion Eu^{3+} trong hệ thống các mẫu thủy tinh đã giải thích sự thay đổi trong phổ kích thích.

Từ khóa: ion Eu^{3+} ; ion đất hiếm; thủy tinh; phổ phonon side band; tính chất quang.

1. Giới thiệu

Hiện nay, với sự phát triển nhanh của ngành công nghệ thông tin thì không thể không nói đến vai trò số một của lĩnh vực thông tin quang, vì vậy tập trung nghiên cứu và phát triển các linh kiện quang học dựa trên các vật liệu thủy tinh pha tạp đất hiếm đang là mối quan tâm đặc biệt của các nhà nghiên cứu. Cuộc cách mạng về những ứng dụng của nó cũng đang diễn ra một cách mạnh mẽ, như ứng dụng trong lasers, lasers dẫn sóng, thiết bị khuếch đại quang, sợi quang... [1, 6].

Để có được các ứng dụng như vậy, đầu tiên người ta chú ý tìm các vật liệu có năng lượng phonon nhỏ để giảm quá trình phát xạ nhiệt đa phonon và nâng cao tiết diện quang của các ion pha tạp. Trước đây, thủy tinh Silica có năng lượng phonon khá lớn (1100cm^{-1}). Trong khi đó, thủy tinh Chalcogenide năng lượng phonon khá thấp (khoảng 300cm^{-1}) nhưng thủy tinh Chalcogenide lại không có các tính chất như thủy tinh Silica, đó là sự ổn định cơ, bền hóa và bền cơ học. Vì vậy, thủy tinh có hợp phần $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ đại diện cho sự kết

hợp này (có năng lượng phonon khoảng $650 - 750\text{cm}^{-1}$) [7, 11].

Trong bài báo này, chúng tôi báo cáo các kết quả khảo sát tính chất quang học của các mẫu thủy tinh $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ pha tạp Eu_2O_3 . Bằng phương pháp phổ phonon side band, cấu trúc môi trường cục bộ xung quanh vị trí ion Eu^{3+} đã được nghiên cứu một cách chi tiết.

2. Thục nghiệm

Tất cả các mẫu thủy tinh được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy với các hóa chất ban đầu: H_2BO_3 , TeO_2 , ZnO , Na_2CO_3 và Eu_2O_3 theo tỉ lệ sau:

$20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}59,9\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO}\text{-}10\text{Na}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ (kí hiệu mẫu là BT20);

$30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}49,9\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO}\text{-}10\text{Na}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ (kí hiệu mẫu là BT30);

$40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}39,9\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO}\text{-}10\text{Na}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ (kí hiệu mẫu là BT40);

$50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}29,9\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO}\text{-}10\text{Na}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ (kí hiệu mẫu là BT50);

$60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}19,9\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO}\text{-}10\text{Na}_2\text{O}\text{-}1\text{Eu}_2\text{O}_3$ (kí hiệu mẫu là BT60).

^aTrường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng

* Tác giả liên hệ

Trần Thị Hồng

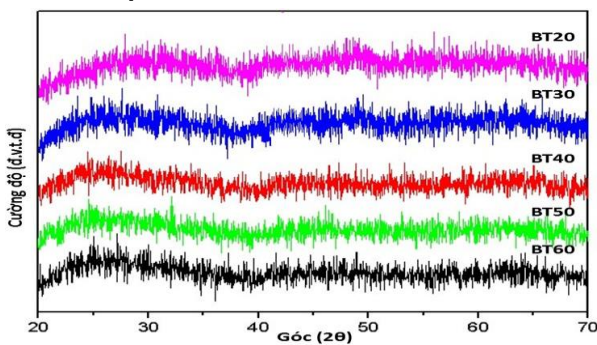
Email: tthong@ued.udn.vn

Các hoá chất được trộn, nghiền với tỉ lệ thích hợp như trên, sấy ở nhiệt độ 100°C trong thời gian 24 giờ và nung ở nhiệt độ 1300°C trong thời gian 2 giờ, sau đó hạ từ từ xuống nhiệt độ phòng. Tất cả các mẫu đều trong suốt, sau đó được mài và đánh bóng trước khi tiến hành các phép đo quang học.

Các mẫu sau khi chế tạo đều được tiến hành kiểm tra cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X trên máy nhiễu xạ XRD - D5000. Phổ phát quang và kích thích phát quang được thực hiện trên hệ thiết bị FL3-22 spectrometer.

3. Kết quả nghiên cứu và khảo sát

3.1. Các đặc tính về cấu trúc



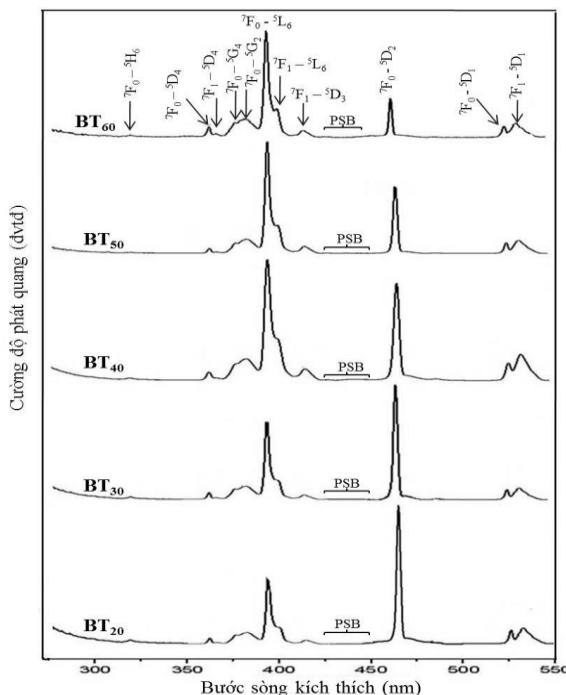
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu BT20, BT30, BT40, BT50 và BT60

Kết quả nhiễu xạ được trình bày trên Hình 1. Từ giản đồ nhiễu xạ cho thấy các mẫu đều có cấu trúc vô định hình. Hay nói cách khác, với quy trình chế tạo vật liệu đã lựa chọn thì hỗn hợp các chất ban đầu đã nóng chảy hoàn toàn và sản phẩm thu được có dạng thủy tinh.

3.2. Phổ kích thích phát quang

Hình 2 trình bày phổ kích thích phát quang của các mẫu đo tại nhiệt độ phòng, được ghi từ tín hiệu phát quang 612 nm của ion Eu^{3+} khi thay đổi năng lượng bức xạ kích thích từ 250 đến 550 nm và tương ứng với các chuyển dời kích thích: ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{H}_6$ (319 nm), ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_4$ (361 nm); ${}^7\text{F}_1 - {}^5\text{D}_4$ (364 nm), ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{G}_4$ (375 nm), ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{G}_2$ (380 nm), ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{L}_6$ (394 nm), ${}^7\text{F}_1 - {}^5\text{L}_6$ (400 nm), ${}^7\text{F}_1 - {}^5\text{D}_3$ (414 nm); ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$ (465 nm); ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_1$ (525 nm); ${}^7\text{F}_1 - {}^5\text{D}_1$ (533 nm). Các dịch chuyển này cho thấy phổ gồm các vạch kích thích đặc trưng cho các chuyển dời f-f của ion Eu^{3+} [12]. Có thể thấy cường độ các vạch kích

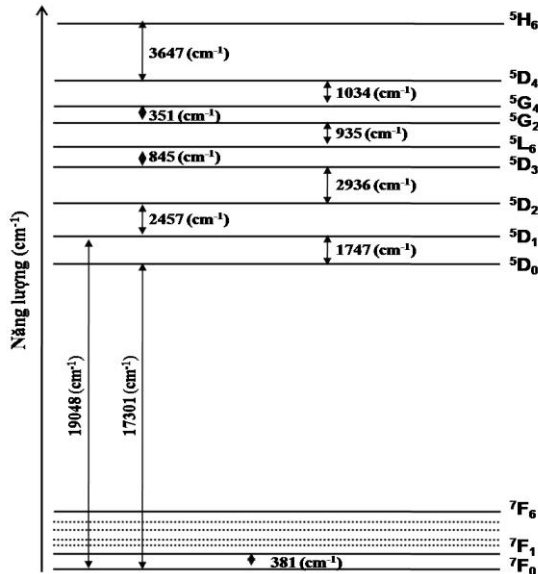
thích tương ứng với các chuyển dời ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{L}_6$ và ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$ khá mạnh và hẹp, trong khi các chuyển dời còn lại có cường độ yếu hơn. Từ kết quả đo phổ kích thích cho thấy các dải kích thích hầu như nằm trong vùng UV, tím, xanh dương và xanh lục tương ứng với vùng hoạt động các nguồn sáng laser và LED trên thị trường hiện nay, đây là điều rất thuận lợi đối với vật liệu phát quang.



Hình 2. Phổ kích thích phát quang của Eu^{3+} trong các mẫu (với $\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$)

Dựa vào phổ kích thích phát quang của các mẫu ta có thể thiết lập giản đồ các mức năng lượng ở các trạng thái kích thích của ion Eu^{3+} trong các mẫu thủy tinh (Hình 3). Cấu trúc các mức năng lượng này cho phép nghiên cứu về tính chất các chuyển dời phát xạ và không phát xạ của vật liệu thủy tinh này. Mặt khác, từ giản đồ các mức năng lượng của ion Eu^{3+} cho thấy hiệu suất phát quang của mức ${}^5\text{D}_1$ có liên quan đến tốc độ truyền năng lượng không bức xạ (W_{NP}) tại mức đó, hiệu suất này bao gồm tốc độ phân rã đa phonon (W_p) và tốc độ phục hồi do truyền năng lượng (W_{ET}). Trong trường hợp với các mẫu thủy tinh BT20, BT30, BT40, BT50 và BT60 do nồng độ ion Eu^{3+} thấp nên hiệu ứng truyền năng lượng có thể bỏ qua. Vì vậy yếu tố quyết định hiệu

suất lượng tử là W_p . Theo lý thuyết Miyakawa - Dexter [13] thì W_p được xác định: $W_p = W_0 \exp \frac{-\alpha \Delta E}{\eta \omega}$, trong đó W_0 là xác suất chuyển dời ngoại suy khi $\Delta E = 0$, khi không phụ thuộc vào bản chất của ion đất hiếm, $\alpha = \ln[\Delta E / (\eta \omega g) - 1]$, ΔE là khe năng lượng đến các mức dưới.



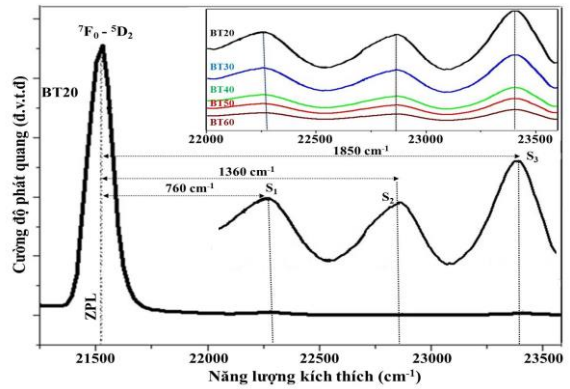
Hình 3. Giản đồ khe năng lượng giữa một số mức ở trạng thái kích thích của ion Eu^{3+} trong mẫu BT60

Như vậy rõ ràng W_{NR} có giá trị lớn hơn ở những vật liệu có năng lượng phonon lớn, đó là lí do tại sao phát quang từ mức 5D_1 , 5D_2 và 5D_3 rất khó tìm thấy trong các vật liệu nhiều B_2O_3 nhưng lại dễ dàng quan sát trong các vật liệu nhiều TeO_2 và ở các vật liệu nhiều B_2O_3 thì hầu hết các điện tử được chuyển về mức 5D_0 rồi mới phát quang, điều này cũng giải thích vì sao tỉ số cường độ của các dải ${}^7F_0 - {}^5L_6$, ${}^7F_0 - {}^5D_2$ có sự thay đổi khi thay đổi hàm lượng B_2O_3 , cụ thể dải kích thích ${}^7F_0 - {}^5L_6$ tăng mạnh ở những mẫu có tỉ lệ B_2O_3 cao hơn như đã quan sát thấy ở trên Hình 2.

** Phổ phonon sideband*

Phân tích chi tiết hơn phổ kích thích phát quang của các mẫu, chúng tôi thấy rằng bên cạnh các vạch kích thích về phía năng lượng cao thì có xuất hiện một số đỉnh kích thích có cường độ yếu (nhỏ hơn cỡ trăm lần

so với cường độ các vạch kích thích đặc trưng của ion Eu^{3+}). Kết quả thu được khá phù hợp với các công bố [14, 15], nguồn gốc của các vạch này được xác định là vạch phonon sideband (PSB) tương ứng với chuyển dời điện tử thuần túy của ion Eu^{3+} , như chuyển dời ${}^7F_0 - {}^5D_2$ có sideband từ 420 nm đến 450 nm.



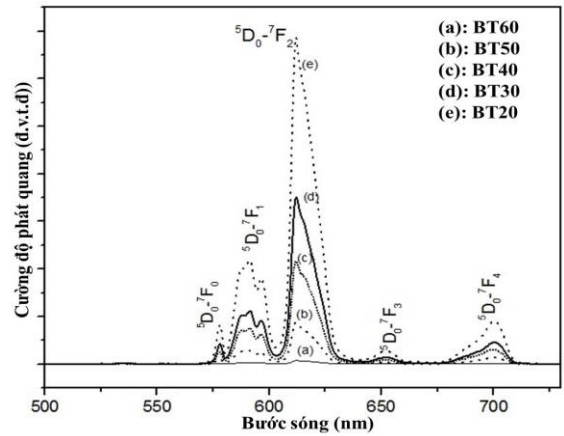
Hình 4. Phổ PSB của chuyển dời ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ của ion Eu^{3+} trong các mẫu BT20, BT30, BT40, BT50 và BT60

Khi kích thích điện tử ở mức cơ bản 7F_0 bằng ánh sáng có năng lượng đúng bằng hiệu của hai mức năng lượng (chẳng hạn ${}^5D_{0,1,2,3}$ và 7F_0) điện tử sẽ chuyển từ mức 7F_0 lên ${}^5D_{0,1,2,3}$ đó là chuyển dời điện tử thuần túy (pure electron transition - PET), phổ tương ứng là các vạch zero - phonon (ZPL). Tuy nhiên, khi kích thích chuyển dời 7F_0 lên ${}^5D_{0,1,2,3}$ bởi ánh sáng có năng lượng cao hơn chút ít; cả các mode dao động xung quanh ion Eu^{3+} cũng như trạng thái điện tử của nó cũng đồng thời được kích thích. Do đó, ta thu được cả chuyển dời zero - phonon và các dải PSB, các dải PSB có năng lượng lớn hơn một chút nhưng có cường độ nhỏ hơn hàng trăm lần so với cường độ của các chuyển dời điện tử thuần túy tương ứng.

Như vậy năng lượng phổ phonon side band thu được trong phổ kích thích tương ứng với quá trình hấp thụ năng lượng dư của phonon tới. Phần năng lượng dư thừa này được truyền cho mạng lân cận ở dạng các phonon. Giá trị năng lượng chênh lệch giữa PET và PSB chính là năng lượng của phonon sinh ra, năng lượng đặc trưng cho thành phần dao động của môi trường cục bộ xung quanh vị trí của ion đất hiếm [16].

Bảng 1. Năng lượng phonon (cm^{-1}) và hằng số liên kết điện tử - phonon tính từ phổ phonon side band của chuyển dời điện tử thuần túy ${}^7F_0 - {}^5D_2$

Mẫu	ZPL(cm ⁻¹) (⁷ F ₀ - ⁵ D ₂)	Hằng số liên kết (g) điện tử - phonon		
		Đỉnh 1	Đỉnh 2	Đỉnh 3
BT20	21505	0,036	0,019	0,022
BT30	21507	0,032	0,023	0,028
BT40	21502	0,026	0,028	0,030
BT50	21510	0,019	0,037	0,035
BT60	21508	0,015	0,040	0,037



Hình 5. Phổ phát quang của các mẫu khi kích thích bởi bước sóng 394 nm

Để mô tả mức độ liên kết giữa mode dao động mạng và chuyển dời thuần túy điện tử người ta thường dùng đại lượng g là lực liên kết điện tử - phonon:

$$g = \frac{A_{PSP}}{A_{PET}} = \frac{\int I_{PSB} d\lambda}{\int I_{PET} d\lambda}, \text{ trong đó } I_{PET} \text{ là cường độ}$$

của chuyển dời điện tử thuần túy và I_{PSB} là cường độ của dải PSB tương ứng. Phân tích và tính toán từ phổ PSB của mẫu BT20, BT30, BT40, BT50 và BT60 ứng với chuyển dời ${}^7F_0 - {}^5D_2$ ta thu được thông tin về độ liên kết điện tử - phonon, năng lượng phonon của các nhóm nguyên tử lân cận ion Eu^{3+} được trình bày chi tiết ở Bảng 1 và khá phù hợp với các công bố [14, 15].

3.3. Phổ phát quang

Phổ phát quang của Eu^{3+} (với bước sóng kích thích 394 nm) trong các mẫu thủy tinh BT₂₀, BT₃₀, BT₄₀, BT₅₀ và BT₆₀ được trình bày trong Hình 5. Phổ phát quang gồm các dải phát xạ đặc trưng của ion Eu^{3+} có các đỉnh tại 578, 591, 612, 652 và 702 nm tương ứng với các dịch chuyển từ mức 5D_0 xuống các mức 7F_j , cụ thể là ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Nguồn gốc phát quang này được xác định trong các tài liệu [2, 5, 8, 10, 14, 15]. Từ kết quả đo phổ phát quang cho thấy ion Eu^{3+} đã liên kết với các thành phần trong mạng nền thủy tinh, vị trí cục đại và độ rộng phổ của các dải phát xạ thay đổi không nhiều khi thành phần TeO_2 và B_2O_3 thay đổi. Đây cũng chính là đặc điểm nổi bật của các điện tử ở lớp 4f trong các ion đất hiếm.

4. Kết luận

Chế tạo thành công các mẫu thủy tinh với các hợp phần $TeO_2 - B_2O_3 - ZnO - Na_2O - Eu_2O_3$ bằng phương pháp nóng chảy. Từ đó tiến hành khảo sát cấu trúc và các tính chất quang của chúng. Bằng phương pháp phổ phonon side band, cấu trúc môi trường cục bộ xung quanh vị trí ion Eu^{3+} đã được nghiên cứu. Hằng số lực liên kết điện tử - phonon cho thấy tỉ lệ hợp phần B_2O_3 và TeO_2 đã ảnh hưởng mức độ liên kết giữa các mode dao động mạng thủy tinh và các chuyển dời điện tử đặc trưng của ion Eu^{3+} .

Tài liệu tham khảo

- [1] A. Agarwal, I. Pal, S. Sanghi and M.P. Aggarwal (2009). Judd–Ofelt parameters and radiative properties of Sm^{3+} ions doped zinc bismuth borate glasse. *Opt. Mater*, 32, 339-344.
- [2] S. Arunkumar, K.V. Krishnaiah, K. Marimuthu, (2013). Structural and luminescence behavior of lead fluoroborate glasses containing Eu^{3+} ions. *Physica B*, 416, 88-100.
- [3] P. Babu, Jang Kyoung Hyuk, Kim Eun Sik, Shi Liang, R. Vijaya, V. Lavín, C.K. Jayasankar, Seo Hyo Jin (2010). Optical properties and energy transfer of Dy^{3+} - doped transparent oxyfluoride glasses and glass - ceramics. *J. Non - Cryst. Solids*, 356, 236-243.
- [4] H. Guo, H. Zhang, J.J. Li, F. Li (2010). Blue-white-green tunable luminescence from $Ba_2Gd_2Si_4O_{13}: Ce^{3+}, Tb^{3+}$ phosphors excited by ultraviolet light. *Opt. Express*, 18, 27257-27262.
- [5] T.T.Hong, P.T.Dung, V.X. Quang (2016). Energy

- transfer process Eu^{3+} ions doped in Tellurite glass. *J. Electro. Mater.*, 45, 2569-2575.
- [6] T.T. Hong, P.D.H.Yen, V.X.Quang, P.T.Dung (2015). Luminescence properties of Ce/Tb/Sm co-doped Tellurite glass for White Leds application. *Mater. Trans.*, 56, 1419-1421.
- [7] A.Biswas, G.S.Maciel, R.Kapoor, C.S. Friend, P.N.Prasad (2003). Er^{3+} -doped multicomponent sol-gel-processed silica glass for optical signal amplification at 1.5 μm . *Appl. Phys. Lett.*, 82 2389-2391.
- [8] K. Maheshvaran, P.K. Veeran, K. Marimuthu (2013). Structural and optical studies on Eu^{3+} doped boro-tellurite glasses. *Solid State Sci*, 17, 54-62.
- [9] O. Ravi, C.M. Reddy, L. Manol, B.D.P. Raju (2012). Structural and optical studies of Sm^{3+} ions doped niobium borotellurite glasses. *J. Mol. Struct.*, 1029, 53-59.
- [10] W. Stambouli, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, N. Koshida (2012). Energy transfer induced Eu^{3+} photoluminescence enhancement in tellurite glass. *J. Lumin.*, 132, 205-209.
- [11] Tao Lili, H. Tsang Yuen, Zhou Bo, Richards Billy, Jha Animesh (2012). Enhanced 2.0 μm emission and energy transfer in $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ triply doped tellurite glass. *J. Non - Cryst. Solids*, 356, 1644-1648.
- [12] J.A. Capobianco, P.P. Proulx, M. Bettinelli, F. Negrisolo (1990). Absorption and emission spectroscopy of Eu^{3+} in metaphosphate glasses. *Phys. Rev. B*, 42, 5936-5943.
- [13] T. Miyakawa, D.L. Dexter (1970). Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states and phonon assisted energy transfer between ions in solids. *Phys.Rev.*, B1(7), 2961- 2969.
- [14] A.M. Babu, B.C. Jamalaih, T.Suhasini, T.S. Rao, L.R. Moorthy (2011). Optical properties of Eu^{3+} ions in lead tungstate tellurite glasses. *Solid State Sci*, 13, 574-578.
- [15] Wada Noriyuki, Kojima Kazuo, Ozutsumi Kazuhiko (2007). Glass composition dependence of Eu^{3+} ion red fluorescence. *J.Lumin.* 126, 53-62.
- [16] S. Rada, V. Dan, M. Rada, E. Culea (2010). Gadolinium-environment in borate-tellurate glass ceramics study by FTIR and EPR spectroscopy. *J.Non-Cryst.Solid*, 356, 474-479.

EFFECTS OF COMPOSITION ON OPTICAL PROPERTY OF Eu^{3+} ION IN GLASSES

Abstract: The glasses with the composition of $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Eu}_2\text{O}_3$ has been synthesized by melt quenching method, their luminescence properties were investigated by excitation and emission spectra. The local structure of the Eu^{3+} ions in the prepared glasses can be explored using phonon side band (PSB) spectra of the Eu^{3+} ions at the high energy side of the ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_0$ transition. Phonon side band associated with the ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_0$ transition deals with the local structure coordinating Eu^{3+} ions and the nature of the vibrations around the Eu^{3+} ion sites. The PSB has been studied to understand the vibration behavior of the lattice in the immediate vicinity of the rare earth ions. In the excitation spectrum, PSB associated with the pure electronic transition ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_0$ at 465 nm is clearly observed. The composition dependence of the electron- phonon coupling strength has been used to explain the variation of the spectroscopic properties of the sample system.

Key words: ion Eu^{3+} ; rare earth ions; glass; phonon side band and optical properties.