TẠP CHÍ KHOA HỌC XÃ HỘI, NHÂN VĂN VÀ GIÁO DỤC

TÍNH CHẤT QUANG CỦA THỦY TINH KIM LOẠI NẶNG PHA TẠP Tb/ Eu

Trần Thị Hồng

Nhận bài: 27 – 06 – 2015 Chấp nhận đăng: 25 – 09 – 2015 http://jshe.ued.udn.vn/

Tóm tắt: Thủy tinh pha tạp Tb³⁺/Eu³⁺ với các hợp phần TeO₂ – B₂O₃ - ZnO - Na₂O - RE₂O₃ (RE=Tb, Eu) 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. Phổ phát quang của mẫu thủy tinh chỉ pha tạp ion Tb³⁺ khi kích thích bằng bước sóng 379nm (⁷F₆→⁵G₆) thì phát ra bức xạ màu xanh đặc trưng tại vùng 543nm (⁵D₄→⁷F₅). Phổ phát quang của mẫu thủy tinh chỉ pha tạp Eu³⁺ khi kích thích bằng bước sóng 394nm (⁷F₀→⁵L₆) thì phát ra bức xạ màu đỏ đặc trưng tại vùng 612nm (⁵D₀→⁷F₂). Với mẫu đồng pha tạp Tb′Eu, khi kích thích bằng bước sóng 379nm thì có sự truyền năng lượng từ Tb³⁺ sang Eu³⁺. Quá trình truyền năng lượng này được giải thích thông qua giản đồ các mức năng lượng.

Từ khóa: ion Tb³⁺; ion Eu³⁺; thủy tinh Tellurite; truyền năng lượng và tính chất quang.

1. Giới thiệu

Một trong những lĩnh vực nghiên cứu được quan tâm nhất hiện nay là phát triển các linh kiện quang học dùng trong viễn thông, sợi quang, khuếch đại quang học, laser rắn, hiển thị 3D dựa trên các vật liệu thủy tinh pha tạp nguyên tố đất hiếm [1-4].

Trước tiên người ta chú ý tìm các vật liệu có năng lượng phonon thấp để giảm xác suất các quá trình phát xạ nhiệt đa phonon và nâng cao tiết diện quang của các ion đất hiếm. Trước đây thủy tinh Silica có năng lượng khá lớn (1100 cm^{-1}), trong khi đó thủy tinh Chalcogenide lại thấp (khoảng 300 cm^{-1}) nhưng vật liệu này lại không có tính chất của thủy tinh Silica, đó là sự ổn định cơ, bền hóa và bền cơ học. Vì vậy, cần phải tìm một loại vật liệu có năng lượng phonon thấp mà có độ bền hóa và độ bền cơ học cao... thì thủy tinh kim lọai nặng với các hợp phần TeO₂ –B₂O₃ - ZnO – Na₂O đại diện cho sự kết hợp này (có năng lượng phonon khoảng 650 -750 cm⁻¹).

Trong bài báo này, chúng tôi báo cáo các kết quả khảo sát tính chất quang học của các mẫu thủy tinh

* Liên hệ tác giả Trần Thị Hồng Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng Email: hongk22@gmail.com TeO₂ –B₂O₃ - ZnO – Na₂O pha tạp Tb₂O₃, pha tạp Eu₂O₃ và đồng pha tạp Tb₂O₃/Eu₂O₃. Từ các phổ phát quang và phổ kích thích phát quang cho thông tin về sự truyền năng lượng từ ion Tb³⁺ sang Eu³⁺, mà không có sự truyền năng lượng từ Eu³⁺ sang Tb³⁺. Sử dụng tọa độ màu, chúng tôi đã xác định được tọa độ màu của các mẫu đã chế tạo.

2. Thực nghiệm

Tất cả các mẫu thuỷ tinh được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy với các hoá chất ban đầu: TeO₂, H₂BO₃, ZnO, Na₂CO₃, Tb₂O₃ và Eu₂O₃ theo tỷ lệ sau:

 $40 TeO_2 \hbox{-} 39 B_2 O_3 \hbox{-} 10 ZnO \hbox{-} 10 Na_2 O \hbox{-} 1Tb_2 O_3$

(kí hiệu mẫu là TTb);

40TeO₂-39B₂O₃-10ZnO-10Na₂O-1Eu₂O₃

(kí hiệu mẫu là TEu);

 $\label{eq:2.38} \begin{array}{l} 40 TeO_2\mathchar`-38B_2O_3\mathchar`-10Na_2O\mathchar`-1Eu_2O_3 \\ (kí hiệu mẫu là TTbEu). \end{array}$

Các hoá chất được trộn, nghiền với tỉ lệ thích hợp như trên và sấy ở nhiệt độ 100°C trong thời gian 24 giờ. Sau đó cho vào lò nung điện với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút từ nhiệt độ phòng lên đến nhiệt độ 1350°C và giữ ở nhiệt độ này trong 2 giờ, sau đó hạ từ từ xuống nhiệt độ phòng. Tất cả các mẫu đều trong suốt, sau đó các mẫu được mài và đánh bóng trước khi tiến hành các phép đo quang học.

3. Kết quả nghiên cứu và khảo sát

3.1. Các đặc tính về cấu trúc

Tất cả các mẫu đều được tiến hành kiểm tra cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X trên máy nhiễu xạ XRD-D5000 SIEMENS tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam. Kết quả nhiễu xạ được trình bày trên hình 1a-c. Từ giản đồ nhiễu xạ cho thấy tất cả các mẫu đều có cấu trúc vô định hình.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TTb (a), TEu (b) và TTbEu (c)

3.2. Tính chất phát quang của các mẫu thủy tinh TTb và TEu

3.2.1. Tính chất phát quang của mẫu TTb





Phổ hấp thụ của mẫu thủy tinh TTb pha tạp Tb³⁺ được ghi trong dải bước sóng từ 330nm - 500nm, trình bày trên Hình 2 và được đo trên hệ UV-Vis-NIR, Carry-5000-Viện Khoa học Vật liệu. Chúng tôi quan sát được các chuyển dời hấp thụ ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ (488nm); ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6 + {}^5D_3$ (379nm); ${}^{7}F_{6} \rightarrow {}^{5}L_{10}$ (370nm); ${}^{7}F_{6} \rightarrow {}^{5}G_{5}$ (360nm); ${}^{7}F_{6} \rightarrow {}^{5}D_{2}$ (359nm); ${}^{7}F_{6} \rightarrow {}^{5}G_{4}$ (354nm) và ${}^{7}F_{6} \rightarrow {}^{5}L_{9}$ (350nm) [5-7].



Hình 3. Phổ phát quang của mẫu TTb

Phổ phát quang của mẫu thủy tinh TTb được trình bày trên Hình 3 với bước sóng kích thích 379nm trên hệ đo FL3-22-Trường Đại học Duy Tân Đà Nẵng, chúng tôi quan sát được các chuyển dời phát quang khá mạnh trong vùng khả kiến: ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$ (488nm); ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ (543nm); ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ (586nm) và ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ (622nm). Trong đó, dịch chuyển từ ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ (543nm) phát quang màu xanh lá cây có cường độ mạnh nhất. Dịch chuyển này có ứng dụng quan trọng trong chiếu sáng và hiển thị hình ảnh.



Hình 4. Phổ kích thích của mẫu thủy tinh TTb

Phổ kích thích của mẫu thủy tinh TTb (ứng với bức xạ phát quang 543nm) được trình bày trên Hình 4, bao gồm các dịch chuyển kích thích: ${}^{7}F_{6}\rightarrow{}^{5}G_{6}$ (379nm); ${}^{7}F_{6}\rightarrow{}^{5}L_{10}$ (370nm); ${}^{7}F_{6}\rightarrow{}^{5}D_{2}$ (359nm) và ${}^{7}F_{6}\rightarrow{}^{5}G_{4}$ (354nm). Trong đó, dịch chuyển ${}^{7}F_{6}\rightarrow{}^{5}G_{6}$ (379nm) có cường độ lớn nhất, điều này cho thấy sử dụng bước sóng 379nm để kích thích cho mẫu thủy tinh TTb phát bức xạ màu xanh lá cây là tối ưu nhất [5-7].

3.2.2. Tính chất quang của mẫu TEu

Phổ hấp thu của mẫu thủy tinh TEu pha tạp Eu³⁺ được ghi trong dải bước sóng từ 350nm - 800nm, trình bày trên Hình 5 và được đo trên hệ UV-Vis-NIR, Carry-5000-Viện Khoa học Vật liệu. Chúng tôi quan sát được các chuyển dời hấp thụ gồm: ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{4}$, ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}G_{4}$, ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}G_{2}, {}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}, {}^{7}F_{1} \rightarrow {}^{5}L_{6}, {}^{7}F_{1} \rightarrow {}^{5}D_{3}, {}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{2},$ ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}, {}^{7}F_{1} \rightarrow {}^{5}D_{1}, {}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{0}$ và ${}^{7}F_{1} \rightarrow {}^{5}D_{0}$ tương ứng với các vùng 362, 376, 382, 394, 401, 415, 465, 526, 534, 579 và 588nm. Trong đó dải hấp thụ ${}^{7}F_{1} \rightarrow {}^{5}L_{6}$ có đỉnh ở 394nm là chuyển dời do thành phần lưỡng cực điện. Chuyển dời này thỏa mãn quy tắc Laporte với số lượng tử J, $\Delta J = 2$, 4, 6 cho trường hợp J = 0. Chuyển mức ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$ có cường độ mạnh hơn tất cả các chuyển dời khác. Dải hấp thụ ${}^{7}F_{0} - {}^{5}D_{2}$ là do chuyển mức lưỡng cực điên được phép vì nó thoả mãn quy tắc Laporte với số lượng tử J, $\Delta J = 2, 4, 6$, dải hấp thụ này còn được gọi là dải siêu nhạy. Ngoài ra, các chuyển dời còn lại thì cường độ của chúng nói chung là nhỏ.



Hình 5. Phổ hấp thụ của mẫu thủy tinh TEu

Phổ phát quang của mẫu thủy tinh TEu được trình bày ở Hình 6 với bước sóng kích thích 394nm và được thực hiện trên hệ đo FL3-22-Trường Đại học Duy Tân Đà Nẵng. Chúng tôi quan sát được các chuyển dời phát quang khá mạnh trong vùng khả kiến: ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ (578nm), ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (591nm), ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ (612nm), ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ (653nm) và ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ (703nm). Trong đó dịch chuyển ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ (612nm) phát quang màu đỏ có cường độ mạnh nhất. Dịch chuyển này cũng có ứng dụng quan trọng trong chiếu sáng và hiển thị hình ảnh.



Hình 6. Phổ phát quang của mẫu TEu

Phổ kích thích của mẫu thủy tinh TEu (ứng với bức xạ 612nm) trình bày ở Hình 7 gồm các dịch chuyển: ${}^{7}F_{0}$ - ${}^{5}F_{4}$ (299nm), ${}^{7}F_{0}$ - ${}^{5}F_{2}$ (304nm), ${}^{7}F_{0}$ - ${}^{5}H_{6}$ (319nm), ${}^{7}F_{0}$ - ${}^{5}H_{7}$ (327nm), ${}^{7}F_{0}$ - ${}^{5}D_{4}$ (361nm), ${}^{7}F_{1}$ - ${}^{5}D_{4}$ (365nm), ${}^{7}F_{0}$ - ${}^{5}G_{4}$ (377nm), ${}^{7}F_{1}$ - ${}^{5}L_{7}$ (382nm), ${}^{7}F_{0}$ - ${}^{5}L_{6}$ (394nm), ${}^{7}F_{1}$ - ${}^{5}L_{6}$ (400nm), ${}^{7}F_{1}$ - ${}^{5}D_{3}$ (414nm), ${}^{7}F_{0}$ - ${}^{5}D_{2}$ (465nm), ${}^{7}F_{1}$ - ${}^{5}D_{2}$ (472nm), ${}^{7}F_{0}$ - ${}^{5}D_{1}$ (526nm) và ${}^{7}F_{1}$ - ${}^{5}D_{1}$ (533nm) [8-11]. Trong đó, cường độ kích thích ở vùng 394nm lớn nhất, điều này lại cho thấy sử dụng bước sóng 394nm kích thích cho mẫu thủy tinh TEu để phát bức xạ màu đỏ là tối ưu nhất.



Hình 7. Phổ kích thích của mẫu thủy tinh TEu

3.3. Tính chất phát quang của các mẫu thủy tinh TTbEu. Sự truyền năng lượng từ Tb3+ sang Eu3+

Sử dụng bước sóng kích thích 379nm cho mẫu thủy tinh đồng pha tạp TTbEu (hình 8.a), ta thu được các chuyển dời phát quang khá mạnh ở các bước sóng 488nm, 543nm, 578nm, 591nm, 612nm, 653nm và 703nm. Khi so sánh với phổ phát quang của hai mẫu TTb (chỉ pha tạp Tb³⁺) và TEu (chỉ pha tạp Eu³⁺) ta có thể rút ra nhận xét: các chuyển dời ứng với bước sóng 488nm và 543nm tương ứng với dịch chuyển ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$ và ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ là của ion Tb³⁺. Còn các chuyển dời ứng với bước sóng 578nm, 591nm, 612nm, 653nm và 703nm ứng với dịch chuyển ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ và ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ của ion Eu³⁺.



Hình 8. Phổ phát quang của mẫu TTbEu (a), TEu (b) và TTb (c)



Hình 9. Giản đồ các mức năng lượng của quá trình truyền năng lượng từ Tb³⁺ sang Eu³⁺

Từ Hình 8 cho thấy khi sử dụng bước sóng 379nm để kích thích cho mẫu đồng pha tạp TTbEu thì cường độ các chuyển dời ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$ và ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ là của ion Tb³⁺ giảm so với mẫu TTb chỉ pha tạp Tb³⁺. Còn cường độ của các chuyển dời ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0,1,2,3,4}$ của Eu³⁺ tăng lên rõ rệt. Điều này chứng tỏ đã có sự truyền năng lượng từ Tb³⁺ sang Eu³⁺ khi sử dụng bước sóng 379nm để kích thích cho mẫu đồng pha tạp. Hay nói cách khác, sự có mặt của Tb³⁺ thì sự phát quang của Eu³⁺ tăng lên. Ta có thể sử dụng giản đồ các mức năng lượng (Hình 9) để lí giải điều này như sau: khi sử dụng bước sóng 379nm để kích thích thì Tb³⁺ từ trạng thái ${}^{7}F_{6}$ dịch chuyển lên ${}^{5}G_{6}$, sau đó dịch chuyển không phát xạ về trạng thái ${}^{5}D_{4}$ của Tb³⁺, nhưng do mức ${}^{5}D_{4}$ của Tb³⁺ nằm gần mức ${}^{5}D_{1}$ và ${}^{5}D_{0}$ của Eu³⁺.nên một phần năng lượng của Tb³⁺ truyền sang cho ${}^{5}D_{1}$ và ${}^{5}D_{0}$ của Eu³⁺ và tiếp tục thực hiện các chuyển dời ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0,1,2,3,4}$ [8-11].

Ngược lại, Hình 10 cho thấy khi dùng bước sóng 394nm để kích thich cho mẫu đồng pha tạp TTbEu thì phổ phát quang của mẫu lúc này chỉ có các chuyển dời đặc trưng ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0,1,2,3,4}$ của Eu³⁺ mà không thấy xuất hiện các chuyển dời của Tb³⁺. Điều này chứng tỏ không có sự truyền năng lượng từ Eu³⁺ sang Tb³⁺ khi kích thích ở bước sóng 394nm.



Hình 10. Phổ phát quang của mẫu TTbEu khi ở kích thích 394nm



Hình 11. Tọa độ màu của mẫu TTbEu (a), TEu(b) và TTb(c)

Sử dụng tọa độ màu (Hình 11) ta xác định tọa độ màu của các mẫu TTb, TEu và TTbEu tương ứng khi kích thích ở bước sóng 379nm, 394nm và 379nm. Từ hình 10 cho biết tọa độ màu của các mẫu như sau: TTb (0,2971; 0,5815; 0,1213); TEu (0,6414; 0,3553, 0,0032) và TTbEu (0,4411; 0,4579; 0,1021). Như vậy, mẫu đồng pha tạp TTbEu phát quang màu vàng cam. Đó là sự trộn của hai bức xạ màu đỏ và xanh lá cây phát ra từ Eu³⁺ và

Trần Thị Hồng

Tb³⁺, màu đỏ của Eu³⁺ dịch chuyển về vùng có bước sóng ngắn hơn, còn màu xanh lá cây của Tb³⁺ dịch chuyển về vùng có bước sóng dài hơn.

4.Kết luận

Chế tạo thành công các mẫu thủy tinh kim loại nặng pha tạp Tb³⁺, pha tạp Eu³⁺ và đồng pha tạp Tb³⁺/Eu³⁺ bằng phương pháp nóng chảy. Từ đó tiến hành khảo sát cấu trúc và các tính chất quang của chúng thông qua phổ hấp thụ, phổ phát quang và phổ kích thích. Qua đó cho biết có sự truyền năng lượng từ Tb³⁺ sang Eu³⁺ mà không có sự truyền năng lượng từ Eu³⁺ sang Tb³⁺ và có sự dịch chuyển tọa độ màu khi đồng pha tạp Tb³⁺/Eu³⁺. Từ đó có thể mở ra hướng nghiên cứu mới là ta có thể pha tạp thêm những thành phần nào đó để cho tọa độ màu dịch chuyển về vùng ánh sáng trắng để chế tạo Led trắng.

Tài liệu tham khảo

- A.Biswas, G.S.Maciel, R.Kapoor, C.S. Friend, P.N.Prasad (2003), Er3+-doped multicomponent sol-gel-processed silica glass for optical signal amplification at 1.5 μm, Appl. Phys. Lett., 82 2389-2391.
- [2] Z.Hu, Y.Wang, E.Ma, F.Bao, Y.Yu, D.Chen (2006), Crystallization and spectroscopic properties investigations of Er3+ doped transparent glass ceramics containing CaF2, Mater. Res. Bull. 41, 217-224.
- [3] P.Babu, Kyoung Hyuk Jang, Eun Sik Kim, Liang Shi and Hyo Jin Seo (2009), Optical properties and White-light emission in Dy3+ -Doped transparent Oxyfluoride glass and glass ceramics containing CaF2 nanocrystal, Journal of the Korean Physical Society, Vol.54.No.4, 1488-1491.

- [4] D. Uma Maheswari, J. Suresh Kumar, L.R. Moorthy, Kiwan Jang, M. Jayasimhadri (2008), Emission properties of Eu3+ ions in alkali tellurofluorophosphate glasses, Physica B 403, 1690–1694.
- [5] G. Lakshminarayana, R.Yang, J.R. Qiu, M.G. Brik, G.A. Kumar, I.V. Kityk (2009), White light emission from Sm3+/Tb3+ codoped oxyfluoride aluminosilicate glasses under UV light excitation, J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 015414-015426.
- [6] Z.Xu, Y.Li, Z.Liu, D.Way (2005), UV and X-ray excited luminescence of Tb3+-doped ZnGa2O4 phosphors, J.Alloys compd., 391, 202-205.
- [7] T.Tsuboi (2004), Optical properties of Ce3+/Tb3+ -codoped borosilicate glass, Eur. Phys. J.Appl.Phys., 26, 95-101.
- [8] P.Babu, C.K. Jayasankar (2000), Optical spectroscopy of Eu3+ ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses, Phys.B 279, 262-281.
- [9] S.Balaji, P.Abdul Azeem (2007), Absorption and emission properties of Eu3+ ions in Sodium fluoroborate glasses, R.R.Reddy. Phys. B 394, 62-68
- [10] K.Marimuthu, R.T.Karunakaran, S. Surendra Babu, G.Muralidharan, S.Arumugam, C.K.Jayasankar (2009), Structural and spectroscopic investigations on Eu3+ doped alkali fluoroborate glasses J.Solid State Sci.11, 1297-1302.
- [11] S.Todoroki, K.Hirao, N.Soga (1992), Local structure around rare-earth ions in indium- and lead-based fluoride glasses with high upconversion efficiency, J.Non-Cryst. Solids 143, 46-51
- [12] S.Surendra Babu, Kiwan Jang, Eun Jin Cho, Hoseop Lee, C.K.Jayasankar (2007), Thermal, structural and optical properties of Eu3+-doped zinc-tellurite glasses, J.Phys.D.Appl.Phys.40, 5767-5771.

OPTICAL PROPERTIES OF HEAVY METAL GLASS DOPED WITH TB/EU IONS

Abstract: The Tb³⁺/Eu³⁺ doped glass with the composition of TeO₂ –B₂O₃ - ZnO – Na₂O – RE₂O₃ (RE=Tb, Eu) is a product resulting from the melt quenching method; the luminescence properties of the glass samples have been examined via excitation and emission spectra. The photoluminescence spectrum of the glass doped singly with Tb³⁺ ion when being excited at λ_{exc} =379 nm (⁷F₆→⁵G₆) showed a prominent green emission at 543 nm (⁵D₄→⁷F₅). The photoluminescence spectrum of the Eu³⁺ doped glass with an excitation at 394 nm (⁷F₀→⁵L₆) revealed a bright red emission at 612 nm (⁵D₀→⁷F₂). The glass sample containing Tb³⁺(1 mol%) co-doped with Eu³⁺ (1mol%) at an excitation of λ_{exc} =379 nm exhibited an energy transfer from Tb³⁺ to Eu³⁺ ions. This energy transfer process can be explained by means of a diagram showing energy levels.

Key words: ion Tb³⁺; ion Eu³⁺; tellurite glass; energy transfer and optical properties.