

## CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT CÁC DỊCH CHUYỂN QUANG CỦA TÂM ION $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ TRONG MẠNG NỀN THỦY TINH CÓ HỢP PHẦN $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{CaO}$ VÀ $\text{ZnO}$

Lê Văn Tuất, Đỗ Thị Thúy Hằng\*, Đỗ Thanh Tiên

Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế

\*Email: thuyhangsply@gmail.com

### TÓM TẮT

Vật liệu thủy tinh phát quang với hợp phần  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$  (PCZ) pha tạp các ion đất hiếm  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE: Eu, Dy) ký hiệu là PCZ:RE, được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy, xuất phát từ phối liệu ban đầu gồm  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  và  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . Cấu trúc thủy tinh của vật liệu được xác nhận bằng kết quả phép đo gián đồ nhiễu xạ tia X. Các dịch chuyển quang của ion  $\text{Eu}^{3+}$  và  $\text{Dy}^{3+}$  trong mạng nền PCZ được khảo sát dựa trên các kết quả đo phổ hấp thụ UV-Vis, phổ kích thích phát quang của vật liệu thu được. Trong quá trình quang phát quang của vật liệu PCZ:Eu<sup>3+</sup> và PCZ:Dy<sup>3+</sup>, các ion  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  giữ vai trò vừa là tâm hấp thụ vừa là tâm phát quang. Tác nhân kích thích hiệu quả nhất để thu được bức xạ đặc trưng của ion  $\text{Eu}^{3+}$  ở bước sóng 612nm và của ion  $\text{Dy}^{3+}$  ở bước sóng 573 nm là ánh sáng tử ngoại có bước sóng tương ứng là 393nm và 349nm. Kết quả đo và các thảo luận đánh giá về các kết quả đó được trình bày trong báo cáo này.

**Từ khóa:** phổ kích thích, phổ hấp thụ, thủy tinh phát quang.

### 1. MỞ ĐẦU

Vật liệu thủy tinh phát quang nói chung cũng như vật liệu thủy tinh phốt phát pha tạp nói riêng đã và đang được quan tâm chế tạo và đi sâu nghiên cứu nhằm đáp ứng nhu cầu ngày càng cao của nhiều lĩnh vực khoa học và kỹ thuật ứng dụng. Vật liệu thủy tinh phát quang phốt phát với thành phần chính là điphospho pentaoxit  $\text{P}_2\text{O}_5$ , là loại thủy tinh có độ trong suốt cao, sự ổn định nhiệt tốt, nhiệt độ nóng chảy thấp, đặc biệt có khả năng pha tạp các ion RE khá tốt [6]. Với công nghệ chế tạo khá đơn giản, không đòi hỏi trang thiết bị, dụng cụ quá phức tạp, phương pháp nóng chảy thường được sử dụng để chế tạo vật liệu thủy tinh phát quang nền thủy tinh phốt phát pha tạp các ion đất hiếm [5, 6, 9].

Các nguyên tố đất hiếm có cấu hình điện tử đặc trưng là lớp điện tử chưa được lấp đầy  $4f^n$  được che chắn bởi các lớp điện tử bên ngoài là 5s và 5p [8]. Chính vì vậy mà các điện tử lớp 4f ít bị ảnh hưởng của trường tinh thể khiến phổ quang học của các ion RE thường là tập hợp các vạch hẹp và có tính chất phổ đặc trưng cho từng nguyên tố. Trong đó, hai nguyên tố đất hiếm Eu và Dy thường được sử dụng để pha tạp vào các mạng nền khác nhau với mục đích tạo

ra ánh sáng trắng [8]. Vì vậy việc tìm hiểu và nghiên cứu phổ hấp thụ của hai nguyên tố này đóng vai trò quan trọng trong việc giải thích cơ chế hấp thụ và bức xạ của từng ion đất hiếm trong thủy tinh phát quang PCZ. Như chúng ta đã biết, đối với ion đất hiếm ở trạng thái tự do, các dịch chuyển hấp thụ bị cấm rất mạnh theo quy tắc chọn lọc chắn lẻ. Tuy nhiên, khi có tác động của trường tinh thể thì quy tắc chọn lọc được nới lỏng, làm xuất hiện các dịch chuyển hấp thụ. Nghiên cứu phổ hấp thụ và tiếp theo là phổ kích thích sẽ cho phép chúng ta đoán nhận các dịch chuyển quang học từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích của các ion đất hiếm pha tạp trong một mạng nền khi chúng nhận năng lượng từ bên ngoài - năng lượng photon ánh sáng [1, 2, 3, 4, 8]. Báo cáo này trình bày về kết quả chế tạo vật liệu thủy tinh phát quang pha tạp các ion đất hiếm bằng phương pháp nóng chảy và thảo luận về kết quả các khảo sát phổ hấp thụ, phổ kích thích của chúng.

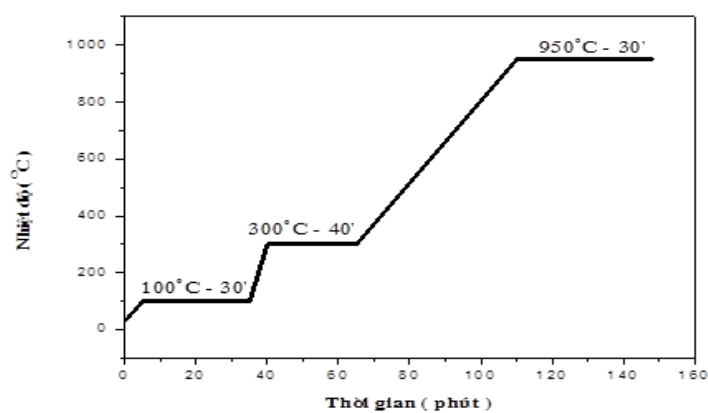
## 2. THỰC NGHIỆM

Chúng tôi sử dụng phương pháp nóng chảy để chế tạo vật liệu thủy tinh phát quang pha tạp các ion đất hiếm. Thành phần phối liệu ban đầu được lựa chọn và liệt kê trong bảng 1.

**Bảng 1.** Thành phần phối liệu

Mẫu	Nồng độ (%wt)		Khối lượng các phối liệu (g)				
	Dy	Eu	$NH_4H_2PO_4$	$CaCO_3$	ZnO	$Dy_2O_3$	$Eu_2O_3$
PCZ	0	0	3,4035	0,8032	0,45	0	0
PCZE15	0	1,5	3,3306	0,8032	0,45	0	0,045
PCZD15	1,5	0	3,3306	0,8032	0,45	0,045	0

Sau khi cân, phối liệu được nghiền, trộn đều trong cối mã nã 30 phút, đưa vào cốc sứ và sấy, nung lần lượt ở  $100^\circ C$  - 30 phút,  $300^\circ C$  - 40 phút. Tiếp theo phối liệu được nghiền mịn, ép viên, đặt vào khuôn than và nung thiêu kết ở  $950^\circ C$  - 30 phút. Để mẫu trong lò nguội về nhiệt độ phòng, sau đó lấy ra, cắt, mài, đánh bóng và cuối cùng được ủ ở nhiệt độ  $300^\circ C$  - 1h để ổn định các tính chất cơ lý. Quy trình thay đổi nhiệt độ lò nung để nung, ủ vật liệu được mô tả trên sơ đồ hình 1.



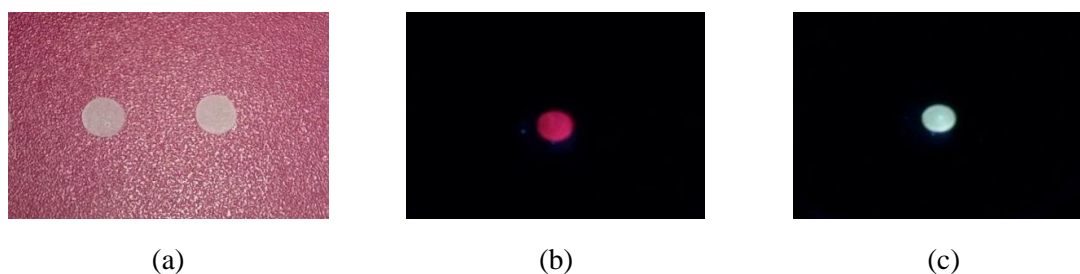
**Hình 1.** Quy trình thay đổi nhiệt độ lò nung mẫu.

Cấu trúc của mẫu vật liệu sau chế tạo được kiểm tra bằng phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X trên hệ đo Bruker D8-Advance-Germany. Các phép đo phổ hấp thụ được thực hiện trên hệ đo Genesys 10S UV-Vis của hãng Thermo. Các phép đo phổ kích thích được thực hiện trên hệ đo chuyên dụng FL3-22 của hãng Horiba Jobin Yvon, Hoa Kỳ.

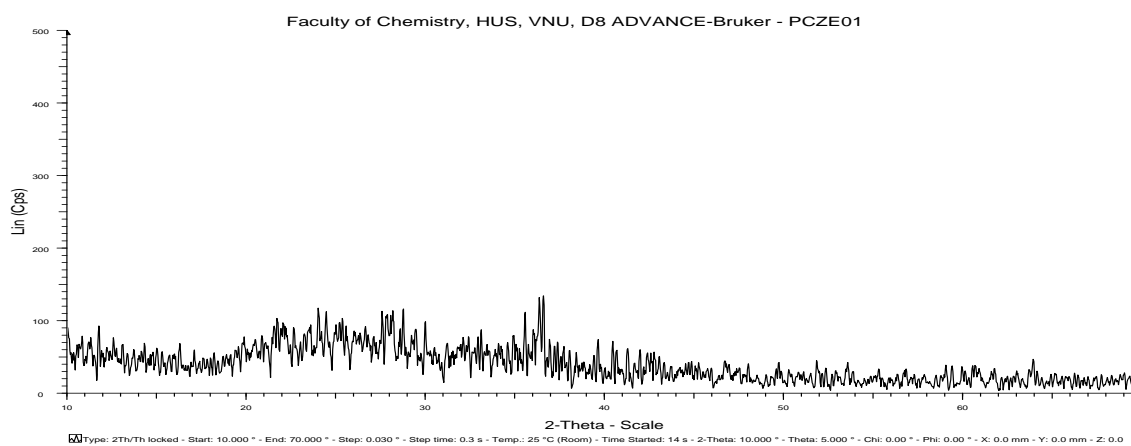
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Chế tạo vật liệu

Các mẫu vật liệu thu được sau chế tạo có dạng viên rắn, hình đĩa tròn, mỏng, cứng và trong suốt. Khi quan sát dưới ánh sáng tử ngoại, chúng phát quang với màu sắc tương ứng của các bức xạ đặc trưng cho tâm ion đất hiếm  $RE^{3+}$ , được đưa ra trong hình 2.



**Hình 2.** Ảnh chụp các mẫu PCZE1.5, PCZD1.5 quan sát dưới ánh sáng ban ngày (a) và ánh sáng tử ngoại (b), (c).

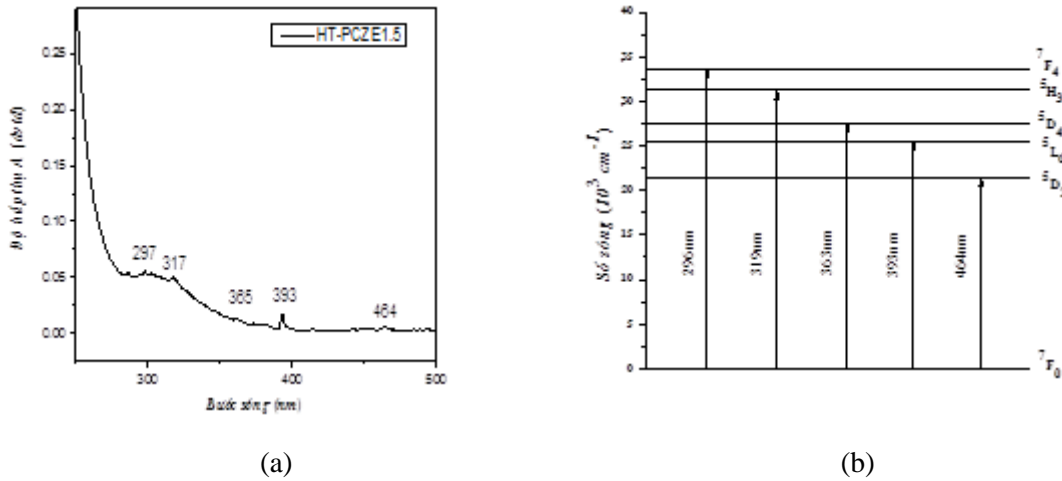


**Hình 3.** Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu PCZ:Eu<sup>3+</sup>

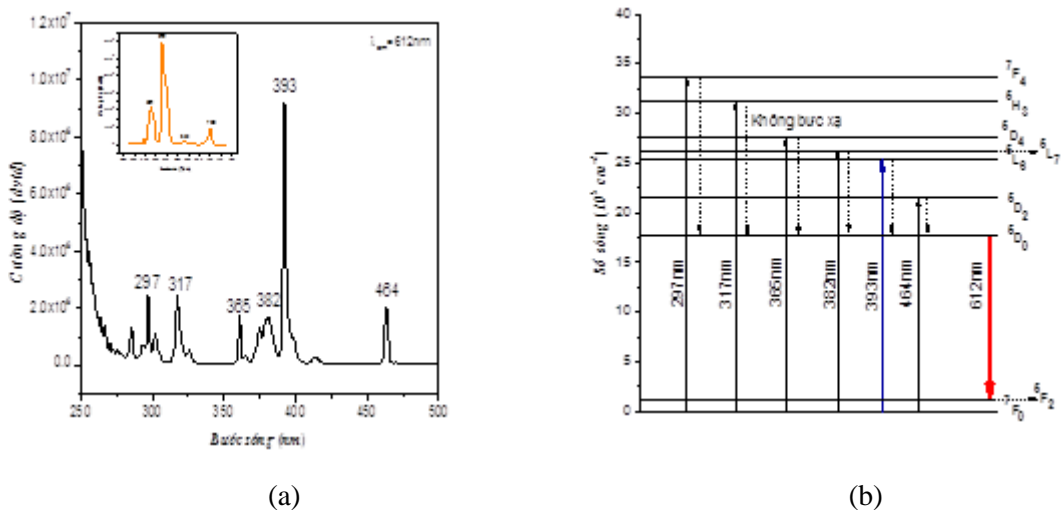
Kết quả phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X, được đưa ra trên hình 3, xác nhận rằng vật liệu thu được có cấu trúc thủy tinh, vô định hình. Như vậy, bằng phương pháp nóng chảy, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu thủy tinh phát quang. Đồng thời, do mẫu có dạng viên rắn, khá đồng đều về kích thước nên rất thuận tiện cho việc thực hiện các phép đo khảo sát đặc trưng quang phổ của vật liệu cũng như thực hiện các ứng dụng sau này.

### 3.2. Phổ hấp thụ, phổ kích thích của tâm ion $\text{Eu}^{3+}$ trong thủy tinh $\text{PCZ}:\text{Eu}^{3+}$

Phổ hấp thụ của vật liệu  $\text{PCZ}:\text{Eu}^{3+}$  khảo sát trong vùng bước sóng từ 250nm đến 500nm được đưa ra trên hình 4a. Ta thấy có một dải hấp thụ rất mạnh trong vùng bức xạ có bước sóng nhỏ hơn 280nm và một dải hấp thụ khá rộng kéo dài từ khoảng bước sóng dưới 300nm đến 350 nm. Giống như trong các vật liệu nền oxit khác pha tạp nguyên tố đất hiếm Eu, các dải hấp thụ đó được quy cho chuyển dời truyền điện tích giữa tâm  $\text{Eu}^{3+}$  với ion  $\text{O}^{2-}$  mạng nền và hấp thụ của chính mạng nền [5, 6]. Đồng thời, trên phổ xuất hiện các dải hấp thụ hẹp có đỉnh ở bước sóng khoảng 297nm, 317nm, 365nm, 393nm và 464nm, có cường độ rất yếu. Các cực đại hấp thụ này được quy cho các chuyển dời từ trạng thái cơ bản  ${}^7\text{F}_0$  lên các trạng thái kích thích  ${}^5\text{F}_4$ ,  ${}^5\text{H}_3$ ,  ${}^5\text{D}_4$ ,  ${}^5\text{L}_6$  và  ${}^5\text{D}_2$  ứng với cấu hình điện tử  $4f^6$  của ion  $\text{Eu}^{3+}$ , có quy tắc chọn lọc được nói lòng một phần và được mô tả trên giản đồ hình 4b [1, 2, 3, 4, 5].



**Hình 4.** Phổ hấp thụ của vật liệu  $\text{PCZ}:\text{Eu}^{3+}$  (a) và các dịch chuyển hấp thụ của tâm ion  $\text{Eu}^{3+}$  (b)

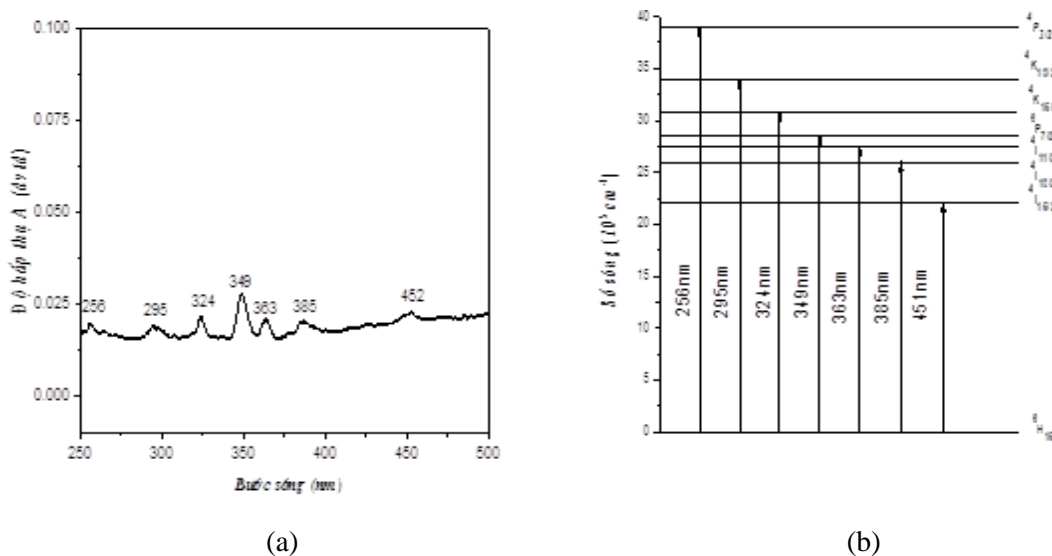


**Hình 5.** Phổ kích thích của vật liệu  $\text{PCZ}:\text{Eu}^{3+}$  ứng với bức xạ phát quang ở 612nm (a); các dịch chuyển hấp thụ và bức xạ tái hợp của tâm ion  $\text{Eu}^{3+}$  (b).

Hình 5a trình bày kết quả đo phổ kích thích của vật liệu PCZ:Eu<sup>3+</sup> được khảo sát ứng với bức xạ phát quang đặc trưng của ion Eu<sup>3+</sup> ở bước sóng 612nm. Ta thấy, hoàn toàn tương đồng với phổ hấp thụ, phổ kích thích lúc này cũng bao gồm một dải rất mạnh ở vùng bức xạ có bước sóng nhỏ hơn 280nm và cũng xuất hiện tất cả các dải hẹp có đỉnh ở giá trị bước sóng 296nm, 319nm, 363nm, 382nm, 393nm và 464nm. Điều đó có nghĩa là tất cả các dịch chuyển hấp thụ, nhận năng lượng kích thích từ bên ngoài đã nêu trên đều dẫn đến dịch chuyển phát quang từ trạng thái <sup>5</sup>D<sub>0</sub> về trạng thái <sup>5</sup>F<sub>2</sub> cho bức xạ đặc trưng ở bước sóng 612nm của tâm phát quang ion Eu<sup>3+</sup>. Nói cách khác, tiếp theo quá trình hấp thụ chuyển ion Eu<sup>3+</sup> từ trạng thái cơ bản <sup>7</sup>F<sub>0</sub> lên các trạng thái kích thích <sup>5</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>H<sub>3</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, <sup>5</sup>L<sub>6</sub> và <sup>5</sup>D<sub>2</sub> là quá trình hồi phục không bức xạ từ các trạng thái kích thích <sup>5</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>H<sub>3</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, <sup>5</sup>L<sub>6</sub> và <sup>5</sup>D<sub>2</sub> về trạng thái <sup>5</sup>D<sub>0</sub> trước khi xảy ra dịch chuyển phát quang từ trạng thái <sup>5</sup>D<sub>0</sub> về trạng thái <sup>5</sup>F<sub>2</sub> của ion Eu<sup>3+</sup> [2, 4]. Toàn bộ cơ chế quá trình kích thích và phát quang đó được mô tả trên giản đồ hình 5b. Đồng thời từ phổ kích thích ta cũng thấy, về nguyên tắc có thể dùng tất cả các bức xạ có bước sóng ở 297nm, 317nm, 365nm, 382nm, 393nm và 464nm để kích thích vật liệu PCZ:Eu<sup>3+</sup> phát bức xạ đặc trưng của ion Eu<sup>3+</sup>, tuy nhiên bức xạ 393nm đem lại sự phát quang hiệu quả nhất.

Như vậy, có thể đưa ra nhận định rằng trong quá trình quang phát quang của vật liệu thủy tinh PCZ:Eu<sup>3+</sup>, ion Eu<sup>3+</sup> vừa là tâm hấp thụ vừa là tâm phát quang và phát bức xạ đặc trưng có bước sóng 612nm mạnh nhất khi kích thích bằng bức xạ tử ngoại có bước sóng 393nm.

### 3.3. Phổ hấp thụ, phổ kích thích của tâm ion Dy<sup>3+</sup> trong thủy tinh PCZ:Dy<sup>3+</sup>

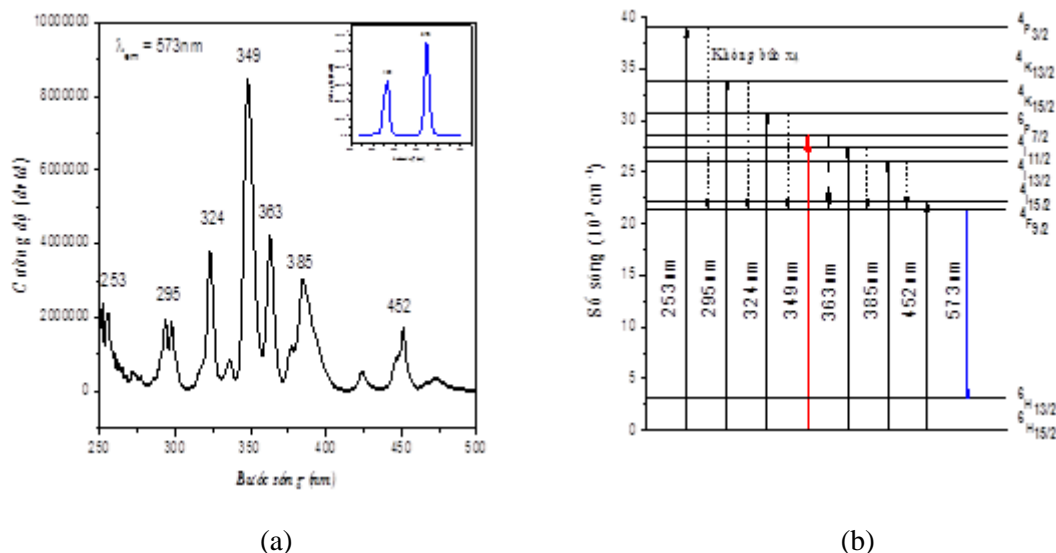


**Hình 6.** Phổ hấp thụ của vật liệu PCZ:Dy<sup>3+</sup> (a) và dịch chuyển hấp thụ của tâm ion Dy<sup>3+</sup> (b).

Tương tự như vật liệu PCZ:Eu<sup>3+</sup> các phép đo phổ hấp thụ, phổ kích thích của vật liệu PCZ:Dy<sup>3+</sup> cũng đã được khảo sát. Hình 6a trình bày kết quả phép đo phổ hấp thụ của vật liệu PCZ:Dy<sup>3+</sup>, ta thấy xuất hiện các dải phổ hẹp, cường độ rất yếu có cực đại ở các bước sóng 256nm, 295nm, 324nm, 349nm, 363nm, 385nm và 452nm. Các cực đại hấp thụ này hoàn toàn phù hợp với các dịch chuyển từ trạng thái cơ bản <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> lên các trạng thái kích thích <sup>4</sup>P<sub>3/2</sub>, <sup>6</sup>K<sub>13/2</sub>,

Chế tạo và khảo sát các dịch chuyển quang của tâm ion  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  trong mạng nền thủy tinh ...

${}^4\text{K}_{15/2}$ ,  ${}^6\text{P}_{7/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{13/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{15/2}$  của ion  $\text{Dy}^{3+}$  có cấu hình  $4f^9$  [2], như biểu diễn trên hình 6b. Ngoài ra, trong vùng bước sóng từ 400 đến 500nm, ta còn thấy có dấu hiệu hấp thụ của mạng chủ [1, 2, 3, 4, 5].



**Hình 7.** Phổ kích thích của vật liệu PCZ:  $\text{Dy}^{3+}$  ứng với bức xạ phát quang ở 573nm (a); các dịch chuyển hấp thụ và bức xạ tái hợp của tâm ion  $\text{Dy}^{3+}$  (b).

Hình 7a trình bày kết quả đo phổ kích thích của vật liệu PCZ:Dy<sup>3+</sup> ứng với bức xạ phát quang đặc trưng của ion Dy<sup>3+</sup> ở bước sóng 573nm. Ta thấy, trên phổ xuất hiện rõ rệt những vạch hẹp thuộc vùng UV – Vis, có đỉnh ở các bước sóng 256nm, 295nm, 324nm, 349nm, 363nm, 385nm, 452nm được quy cho chuyển dời hấp thụ từ trạng thái cơ bản  ${}^6\text{H}_{15/2}$  lên các trạng thái  ${}^4\text{P}_{3/2}$ ,  ${}^6\text{K}_{13/2}$ ,  ${}^4\text{K}_{15/2}$ ,  ${}^6\text{P}_{7/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{13/2}$  và  ${}^4\text{I}_{15/2}$  của ion Dy<sup>3+</sup> [1, 2, 4], xem hình 7b. Trong đó, chuyển dời  ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{P}_{7/2}$  ứng với cực đại ở bước sóng 349nm có cường độ mạnh nhất.

Như vậy, có thể đưa ra nhận định rằng tương tự vật liệu PCZ:Eu<sup>3+</sup>, trong quá trình quang phát quang của vật liệu thủy tinh PCZ:Dy<sup>3+</sup>, ion Dy<sup>3+</sup> vừa là tâm hấp thụ vừa là tâm phát quang và để thu được bức xạ đặc trưng của ion Dy<sup>3+</sup> có bước sóng 573nm thì bức xạ kích thích thích hợp nhất có bước sóng là 349nm.

#### 4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp nóng chảy, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu thủy tinh phát quang PCZ: RE (RE: Eu, Dy). Nhờ quy tắc chọn lọc được nới lỏng khi ở trong mạng nền PCZ các dịch chuyển hấp thụ cũng như kích thích quang của các ion Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> đã xảy ra trong nội bộ cấu hình điện tử tương ứng  $4f^6$  và  $4f^9$  của chúng. Các ion này giữ vai trò vừa là tâm hấp thụ vừa là tâm phát quang. Trong quá trình quang phát quang, bức xạ đặc trưng của ion Eu<sup>3+</sup> (có bước sóng 612nm) và ion Dy<sup>3+</sup> (có bước sóng 573 nm) trong vật liệu nền PCZ được kích thích hiệu quả nhất khi sử dụng ánh sáng có bước sóng tương ứng là 393nm và 349nm.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1]. G.Blasse and B.C Grabmaier (1994). *Luminescent materials*, Springer- Verlay, Berlin Heidelberg,.
- [2]. J. García Solé, L.E. Bausá and D. Jaque (Copyright 2005). *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley & Sons Ltd.
- [3]. Adrian Kitai (Copyright 2008), *Luminescent Materials and Applications*. John Wiley & Son's, Ltd, , ISBN: 978-0-470-05818-3.
- [4]. R.Cees (Copyright 2008), *Luminescence: From Theory to Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-31402-7.
- [5]. Yu-Chun Li, Yen- Hwei Chang, Yu-Feng Lin, Yee-Shin Chang, Yi-Jing Lin (2006). “*Synthesis and luminescent properties of Ln<sup>3+</sup> (Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>)-doped lanthanum aluminum germanate LaAlGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors*”. Journal of Alloys and Compounds 439, 2007, 367–375.
- [6]. V. Venkatramu, P. Babu, C. K. Jayasankar, Th. Tröster, W. Sievers, G. Wortmann (2007). “*Optical spectroscopy of Sm<sup>3+</sup> ions in phosphate and fluorophosphate glasses*”, Optical Materials 29, 1429-1439.
- [7]. M. Jayasimhadri, Kiwan Jang, Ho Sueb Lee, Baojiu Chen, Soung-Soo Yi, and Jung-Hyun Jeong (2009), “*White light generation from Dy<sup>3+</sup>-doped ZnO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses*”, Journal of applied physics 106, 013105.
- [8]. Lê Văn Tuất (2013). *Giáo trình vật lý phát quang*, Nhà xuất bản Đại Học Huế.
- [9]. Lê Văn Tuất, Trần Khánh Nhật (2015). “*Đặc trưng quang phát quang của vật liệu thủy tinh phốt phát đồng pha tạp*”, Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 9 - SPMS2015, Tp. Hồ Chí Minh.

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF OPTICAL TRANSITIONS  
OF  $\text{Eu}^{3+}$  AND  $\text{Dy}^{3+}$  DOPED  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{CaO}$ - $\text{ZnO}$  GLASSES**

**Le Van Tuat, Do Thi Thuy Hang\*, Do Thanh Tien**

*Department of Physics, Hue University College of Sciences*

*\*Email: thuyhangsply@gmail.com*

**ABSTRACT**

*Phosphate luminescent materials PCZ with components of  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ , and  $\text{ZnO}$  doped rare earth ions (PCZ:RE and RE: Eu, Dy) have been prepared by melt method, based on mixture  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . Amorphous state of received materials was confirmed by the X-ray diffraction diagram. The optical transitions of the  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  ion in this host have been examined by excitation spectra and UV - Vis absorption spectra. In the photoluminescence of PCZ: $\text{Eu}^{3+}$  and PCZ: $\text{Dy}^{3+}$ , the  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  ions play the role of both absorption and luminescent center. The most effective stimulus which helps obtain characteristic radiation of  $\text{Eu}^{3+}$  ion at a wavelength 612nm and of  $\text{Dy}^{3+}$  ion at a wavelength of 573 nm is ultraviolet light with wavelengths respectively 393nm and 349nm. The measurement outcomes, evaluations and discussions about those results are presented in this report.*

**Keywords:** *excitation spectra, absorption spectra, luminescent glasses.*