

## Nghiên cứu cấu trúc và tính chất quang của thủy tinh oxit canxi-liti-borat đồng pha tạp ion $Ce^{3+}$ , $Sm^{3+}$

Study the structure and optical properties of  $Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  ions co-doped oxide  
calcium-lithium-borate glass

Trần Ngọc<sup>a,b\*</sup>, Phan Văn Độ<sup>c</sup>  
Tran Ngoc<sup>a,b\*</sup>, Phan Van Do<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>a</sup>Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

<sup>b</sup>Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Trường Công nghệ, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>b</sup>Faculty of Environmental and Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

<sup>c</sup>Trường Đại học Thủy lợi, 175 Tây Sơn, Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

<sup>c</sup>Thuyloi University, 175 Tay Son, Dong Da, Hanoi, Vietnam

(Ngày nhận bài: 11/03/2024, ngày phản biện xong: 01/04/2024, ngày chấp nhận đăng: 10/04/2024)

### Tóm tắt

Thủy tinh oxit canxi-liti-borat (CLB) đã được chế tạo thành công bằng kỹ thuật nung nóng chảy và làm nguội nhanh trong không khí. Cấu trúc mạng tinh thể và một số tính chất vật lý của thủy tinh CLB đơn pha tạp ion  $Sm^{3+}$  và đồng pha tạp các ion  $Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  (CLB:Ce,xSm) đã được xác định thông qua việc phân tích phổ nhiễu xạ tia X, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và phổ hấp thụ. Quá trình truyền năng lượng giữa ion  $Ce^{3+}$  và  $Sm^{3+}$  khi vật liệu tương tác với ánh sáng tím (361 nm) đã được thảo luận thông qua quang phổ kích thích và phổ huỳnh quang. Ngoài ra, phổ tọa độ màu và nhiệt độ màu tương quan đã được xác định. Kết quả cho thấy triển vọng sử dụng vật liệu trong lĩnh vực quang tử và chiếu sáng.

**Từ khóa:** tọa độ màu; thủy tinh CLB; tính chất quang; hấp thụ; nhiệt độ màu.

### Abstract

The oxide calcium-lithium-borate glass (CLB) has been successfully fabricated by the conventional melt quenching technique in the air. The crystal lattice structure and some physical properties of CLB glass single-doped with  $Sm^{3+}$  ions and co-doped with  $Ce^{3+}$  and  $Sm^{3+}$  ions (CLB:Ce,xSm) have been determined through analysis of the X-ray diffraction spectrum, Fourier transform infrared spectra (FTIR) and absorption spectra. The energy transfer process between  $Ce^{3+}$  ions and  $Sm^{3+}$  ions, when the material interacts with violet light (361 nm) has been discussed through excitation and fluorescence spectroscopy. The color coordinate spectrum and color temperature were determined. The results show promise for using the material in the fields of photonics and lighting.

**Keywords:** color coordinate; CLB glass; optical properties; absorption; color temperature.

\*Tác giả liên hệ: Trần Ngọc

Email: tranngoc11@duytan.edu.vn

## 1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, vật liệu thủy tinh borat pha tạp các nguyên tố kim loại chuyển tiếp (TM) hoặc các nguyên tố kim loại đất hiếm (RE) đã được sử dụng nhiều trong các lĩnh vực quang tử, làm nguồn sáng hoặc sử dụng trong đo liều bức xạ ion hóa (bao gồm cả đo liều trong xạ trị) [1, 2, 3]. Xét về cấu trúc của thủy tinh borat, hai nhóm liên kết phổ biến nhất là vòng boroxol ( $B_3O_6$ ) gồm sự kết hợp của ba nhóm đơn vị  $BO_3$  và nhóm diborate ( $B_4O_9^{2-}$ ) gồm sự kết hợp của hai nhóm đơn vị  $BO_3$  với hai nhóm đơn vị  $BO_4$ . Với cấu trúc này, trong thủy tinh borat có khoảng 75% - 80% nguyên tử B nằm trong các vòng boroxol, do đó nó có trật tự trung gian. Ưu điểm của thủy tinh borat là độ trong suốt cao, điểm nóng chảy thấp, ổn định nhiệt cao và khả năng phân tán ion đất hiếm tốt. Nhược điểm của thủy tinh borat nguyên chất là có tính hút ẩm mạnh nên mạng liên kết trong nền thủy tinh dễ bị phá vỡ, vì vậy vật liệu này có độ ổn định hóa học thấp. Mặt khác, do năng lượng phonon cao (khoảng  $1400\text{ cm}^{-1}$  -  $1500\text{ cm}^{-1}$ ), điều này làm tăng khả năng hồi phục đa phonon, dẫn đến làm giảm hiệu suất phát quang của vật liệu. Một số oxit như  $PbO$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Li_2O$ ... có thể làm thay đổi tính chất của chất nền thủy tinh borat khi thêm vào với lượng vừa đủ. Khi có mặt trong thành phần thủy tinh, những oxit này có thể thay đổi cấu trúc mạng tinh thể của thủy tinh và do đó nó được gọi là chất biến tính mạng (modifier). Tùy thuộc vào thành phần hóa học, loại chất biến tính và các điều kiện trong quá trình điều chế sẽ có sự khác biệt về cấu trúc và tính chất vật lý của thủy tinh [4, 5, 6]. Đối với thủy tinh borat pha tạp các nguyên tố RE, khi có chứa thành phần biến tính là oxit kim loại kiềm (AM) sẽ gây ra sự thay đổi cấu trúc trong môi trường cục bộ xung quanh ion RE. Do đường kính của các ion AM đủ nhỏ nên chúng có thể dễ dàng chiếm giữ các vị trí xen kẽ xung quanh các nguyên tử hoặc phân tử borat và do đó chuyển các đơn vị tam giác  $BO_3$  thành đơn vị tứ diện

$BO_4$ . Ngoài ra, các ion AM khi tham gia vào mạng chủ sẽ phá vỡ liên kết oxy bắc cầu và tạo ra các liên kết oxy không bắc cầu, và vì vậy có thể tạo ra các tính chất mới cho hỗn hợp thủy tinh [1, 7, 8]. Trong công trình này, ngoài oxit  $Li_2O$ , chúng tôi bổ sung thêm một lượng vừa đủ oxit  $CaO$ , với hy vọng làm giảm khả năng hút ẩm, tăng độ cứng và do đó làm giảm khả năng hồi phục đa phonon để cải thiện hiệu suất phát quang của vật liệu. Để nâng cao hiệu suất phát quang của các ion  $Sm^{3+}$ , vật liệu được pha tạp đồng thời với các ion  $Ce^{3+}$  nhằm tạo ra sự truyền năng lượng (ET) từ các ion  $Ce^{3+}$  sang  $Sm^{3+}$  làm tăng khả năng phát quang cho ion này, với hy vọng các tính chất này sẽ đáp ứng các yêu cầu đa dạng trong lĩnh vực quang tử hoặc làm nguồn sáng.

## 2. Phương pháp thực nghiệm

Vật liệu thủy tinh CLB có thành phần  $15CaO + 25Li_2O + (60-x-y)B_2O_3 + xSm_2O_3 + yCe_2O_3$  được điều chế bằng kỹ thuật nung nóng chảy trong không khí có sử dụng than (graphit) làm môi trường khử. Các hóa chất thành phần được cân chính xác bằng cân điện tử, trộn kỹ và nghiền thành bột mịn trong cối mã não. Hỗn hợp được cho vào khuôn làm bằng than và nấu chảy trong lò điện ở nhiệt độ  $1100^\circ\text{C}$  trong 1,5 giờ, sau đó được làm nguội nhanh đến nhiệt độ phòng trong không khí. Sản phẩm được ủ ở  $500^\circ\text{C}$  trong 2 giờ sau đó thu được thủy tinh đồng nhất trong suốt. Các mẫu này được cắt, mài và đánh bóng thành các khối tròn có độ dày  $d = 1\text{ mm}$  và đường kính  $r = 5\text{ mm}$  để đo chiết suất  $n$ , mật độ... và các phép đo quang học như phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang... Một phần mẫu được nghiền và tuyển các hạt có kích thước từ 75 đến 150 micron dùng trong phép đo nhiễu xạ tia X.

Quang phổ hấp thụ được thực hiện trên hệ Cary 5E (Varian Instruments, Sugarland, Tex) trong vùng bước sóng 200 nm - 2500 nm với độ phân giải phổ 1 nm. Quang phổ hồng ngoại (FTIR) trong vùng  $400\text{ cm}^{-1}$  -  $3000\text{ cm}^{-1}$  được

đo bằng máy quang phổ Shimadzu FTIR - 8700 (thực hiện ở nhiệt độ phòng). Phổ huỳnh quang và phổ kích thích thu được nhờ sử dụng hệ Fluorolog-3 Model FL3-22, Horiba Jobin Yvon

có độ phân giải 0,3 nm và kích thích bằng ánh sáng của đèn xenon (100 W). Các số liệu thực nghiệm được xử lý trên phần mềm OriginPro 8.0 (2018).

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Cấu trúc và một số tính chất vật lý của thủy tinh CLB:xSm,yCe

##### 3.1.1. Các tính chất vật lý

Thành phần hóa học, ký hiệu mẫu, chỉ số khúc xạ và khối lượng riêng của các mẫu chế tạo được trình bày ở Bảng 1. Có thể thấy rằng: so với mẫu không pha tạp (CLB), các mẫu đơn pha tạp (CLB:Ce và CLB:xSm) và đồng pha tạp (CLB:Ce,xSm) có khối lượng riêng tăng nhẹ từ 3,149 lên 3,150; 3,151 và 3,160 g/cm<sup>3</sup>, dẫn đến chiết suất tăng từ 1,539 lên 1,540; 1,541 và 1,553, tương ứng.

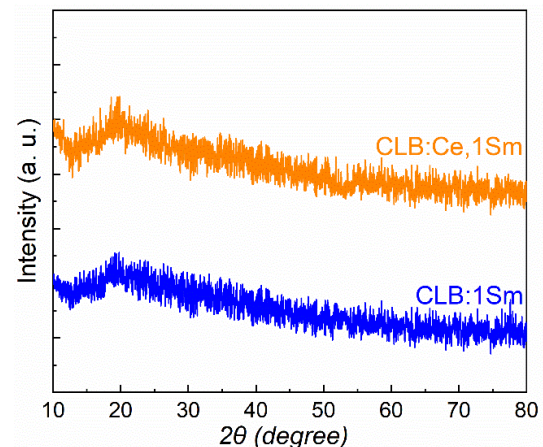
Bảng 1. Thành phần hóa học, ký hiệu mẫu, chỉ số khúc xạ và khối lượng riêng, nhiệt dung riêng và nhiệt độ nóng chảy của các mẫu.

Thành phần hóa học	Ký hiệu mẫu	Chỉ số khúc xạ n	Khối lượng riêng $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Nhiệt dung riêng (J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Nhiệt độ nóng chảy (°C)
15CaSO <sub>4</sub> +25Li <sub>2</sub> O +60 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CLB	1,539	3,149	1,22 - 1,74	1020
15CaSO <sub>4</sub> +25Li <sub>2</sub> O +59.5 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0.5Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CLB:Ce	1,540	3,150	1,22 - 1,74	1020
15CaSO <sub>4</sub> +25Li <sub>2</sub> O +(60-x) B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , xSm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0)	CLB:xSm	1,541	3,151	1,22 - 1,74	1020
15CaSO <sub>4</sub> +25Li <sub>2</sub> O +(59.5-x) B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0.5Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , xSm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CLB:Ce,x Sm	1,553	3,160	1,22 - 1,74	1020

##### 3.1.2. Phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X

Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của hai mẫu thủy tinh đại diện có cùng thành phần nền CLB nhưng pha tạp khác nhau (mẫu CLB:1Sm và CLB:Ce,1Sm). Phổ được ghi trong phạm vi  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  tại nhiệt độ phòng (RT). Phổ XRD cho thấy tán xạ khuếch tán dải rộng trong phạm vi  $15^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$  (có cực đại trong khoảng  $2\theta \sim 19-21^\circ$ ), thể hiện sự rối loạn của cấu trúc liên kết xa giữa kim loại kiềm và borat (L-B). Trong phổ nhiễu xạ của cả hai mẫu đều không xuất hiện các đỉnh sắc nét (đặc trưng cho cấu trúc tinh thể), ngay cả đối với mẫu đồng pha tạp CLB:Ce,1Sm có chứa hàm lượng oxit

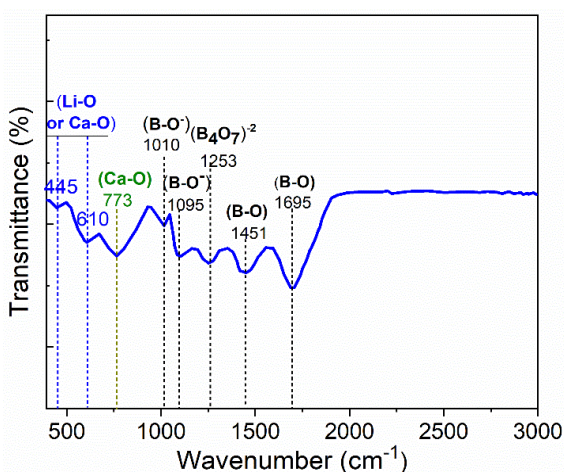
RE tương đối cao (1.5 mol%), điều này khẳng định tính chất vô định hình của thủy tinh [9, 10].



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của thủy tinh CLB:1Sm và CLB:Ce,1Sm (trong dải  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ )

### 3.1.3. Phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Phổ FTIR của thủy tinh CLB được ghi lại ở vùng số sóng  $400\text{ cm}^{-1} - 3000\text{ cm}^{-1}$  như trong Hình 2. Các đỉnh ở  $445\text{ cm}^{-1}$ ,  $610\text{ cm}^{-1}$  và  $773\text{ cm}^{-1}$  được cho là có liên quan đến dao động của các cation kim loại kiềm và kiềm thổ ( $\text{Li}^+$  hoặc  $\text{Ca}^{2+}$ ) của các liên kết (Li-O) hoặc (Ca-O) [11, 12, 13].



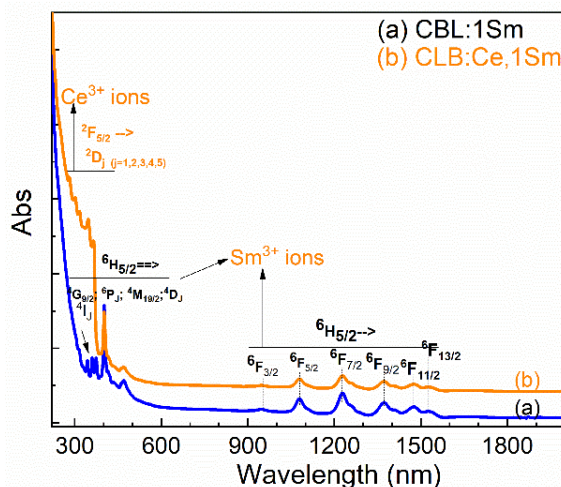
Hình 2. Phổ FTIR của thủy tinh CLB được ghi trong khoảng  $400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$

Các dao động rung liên quan đến mạng CLB bao gồm: các đỉnh ở  $1010$  và  $1095\text{ cm}^{-1}$  là do sự giãn nở của liên kết B-O trong các đơn vị  $\text{BO}_4$ . Các đỉnh ở  $1253$  và  $1451\text{ cm}^{-1}$  lần lượt là của nhóm diborat  $(\text{B}_4\text{O}_7)^{2-}$  và sự giãn kéo dài không đối xứng lượng giác liên kết B-O của các đơn vị  $\text{BO}_3$ . Đỉnh ở  $1695\text{ cm}^{-1}$  được gán cho liên kết B-O trong nhóm pyroborat bị cô lập hoặc dao động kéo dài B-O của các đơn vị ortoborat [13, 14, 15].

### 3.1.4. Phân tích phổ hấp thụ UV-ViS-IR

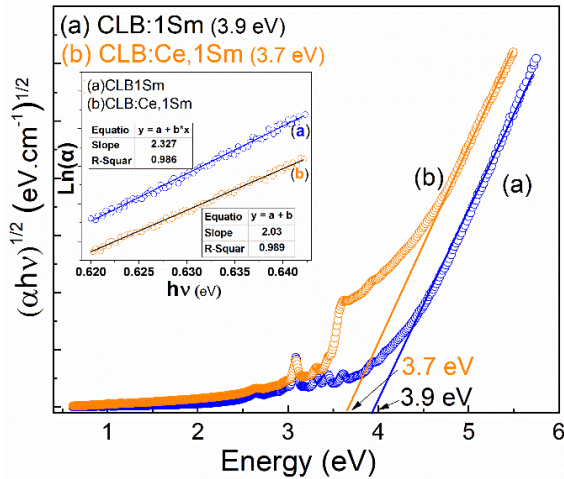
Hình 3 trình bày phổ hấp thụ UV-ViS-NIR của mẫu thủy tinh CLB:1Sm (đường cong (a)) và mẫu CLB:Ce,1Sm (đường cong (b)) trong dải bước sóng từ  $200\text{ nm}$  đến  $2000\text{ nm}$ . Ta thấy tất cả các đỉnh xuất hiện trên phổ hấp thụ đều có sự tương đồng về vị trí bước sóng tương ứng của các ion  $\text{Ce}^{3+}$  và  $\text{Sm}^{3+}$ , điều đó cho thấy độ tinh khiết quang học của các mẫu thủy tinh được chế

tạo [1, 15, 16]. Trên đường cong (a) quan sát thấy các cực đại ở  $320\text{ nm}$ ,  $345\text{ nm}$ ,  $365\text{ nm}$ ,  $375\text{ nm}$  và  $410\text{ nm}$ ,  $470\text{ nm}$  (trong vùng UV-ViS), tương ứng với các chuyển dời từ trạng thái cơ bản  ${}^6\text{H}_{5/2}$  lên các trạng thái kích thích  ${}^4\text{I}_{(J=11/2,13/2)}$ ,  ${}^4\text{G}_{9/2}$ ,  ${}^6\text{P}_{(J=3/2,5/2,7/2)}$ ,  ${}^4\text{M}_{19/2}$  và  ${}^4\text{D}_{(J=3/2,7/2)}$ , trong đó, sự dịch chuyển từ  ${}^6\text{H}_{5/2}$  lên  ${}^6\text{P}_{3/2}$  có cường độ mạnh nhất.



Hình 3. Phổ hấp thụ UV-ViS-IR của mẫu CLB:1Sm (a) và CLB:Ce,1Sm (b).

Trong vùng NIR, quan sát được các cực đại ở  $946\text{ nm}$ ,  $1080\text{ nm}$ ,  $1228\text{ nm}$ ,  $1374\text{ nm}$ ,  $1474\text{ nm}$  và  $1530\text{ nm}$ , tương ứng với sự chuyển dời từ trạng thái cơ bản  ${}^6\text{H}_{5/2}$  lên các trạng thái kích thích  ${}^6\text{F}_{(J=3/2, 2/5, 2/7, 2/9, 2/11, 13/2)}$ . Trên đường cong (b), ngoài các cực đại quan sát được như ở đường cong (a), còn xuất hiện dải hấp thụ (có cường độ cao) nằm trong vùng UV (từ  $250\text{ nm}$  đến  $350\text{ nm}$ ) của ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Dải hấp thụ này là sự tổng hợp của 5 dải con chồng lên nhau với các cực đại ở  $273$ ,  $293$ ,  $317$ ,  $342$  và  $365\text{ nm}$ . Các dải hấp thụ này tương ứng với các chuyển dời từ  $4f^1({}^2\text{F}_{5/2})$  lên các trạng thái cao hơn khác nhau  $5d^1({}^2\text{D}_{(j=1,2,3,4,5)})$ . Các ion  $\text{Ce}^{3+}$  không hấp thụ các photon có bước sóng lớn hơn  $350\text{ nm}$  (trong vùng ViS - NIR) [16, 17, 18, 19, 20]. Nhìn chung các dải xuất hiện trong vùng NIR có độ rộng phổ lớn hơn nhưng cường độ kém hơn các dải ở vùng UV-ViS.



Hình 4. Đồ thị Tauc's của mẫu CLB:1Sm (a) và CLB:Ce,1Sm (b) glass samples (hình chèn vào là đồ thị  $\ln(\alpha)$  theo năng lượng " $h\nu$ ")

Sử dụng đồ thị Tauc để xác định độ rộng vùng cấm quang ( $E_g$ ) của các mẫu CLB:Sm (đường cong a) và CLB:Ce,Sm (đường cong b) như ở Hình 4. Giá trị  $E_g$  xác định được lần lượt là 3,9 eV và 3,7 eV. Điều này cho thấy có một sự thay đổi về cấu trúc của thủy tinh do đã tạo ra các mức năng lượng mới giữa vùng hóa trị và vùng dẫn trong mẫu CLB:Ce,1Sm. Mức độ rối loạn cấu trúc của vật liệu được xác định thông qua giá trị độ rộng  $\Delta E$  của mép dải hấp thụ (năng lượng Urbach) [21, 22]. Bằng cách vẽ đồ thị  $\ln(\alpha)$  theo năng lượng " $h\nu$ " (hình chèn vào trong Hình 4) và xác định độ dốc của vùng tuyến tính gần mép dải hấp thụ. Các giá trị  $\Delta E$  thu được là 0,43 eV (với mẫu CLB:1Sm) và 0,49 eV (với mẫu CLB:Ce,1Sm). Năng lượng Urbach tăng trong mẫu đồng pha tạp (CLB:Ce,1Sm) cho thấy sự gia tăng mất trật tự trong mạng thủy tinh, có thể là do số lượng khuyết tật lớn hơn đã tạo ra số trạng thái cục bộ nhiều hơn trong vùng cấm [21, 22]. Điều này có thể được giải thích rằng ở mức độ pha tạp đủ cao, các tạp chất trong thủy tinh

được cho là sẽ làm xáo trộn cấu trúc của mạng nền do các ion  $RE^{3+}$  đi vào các vị trí xen kẽ xung quanh các nguyên tử B, và do đó chuyển các đơn vị tam giác  $BO_3$  thành đơn vị tứ diện  $BO_4$ . Điều đó có nghĩa là tỷ lệ giữa các đơn vị  $BO_4/BO_3$  tăng lên, chứng tỏ các liên kết oxy không bậc cầu tăng lên [7, 8]. Bởi vì sự kích thích của một electron từ oxy không bậc cầu đòi hỏi ít năng lượng hơn so với oxy bậc cầu, nên đã tạo điều kiện cho sự dịch chuyển của dải hóa trị về phía dải dẫn của ma trận nền và do đó làm giảm độ rộng vùng cấm, đồng thời làm tăng mức độ rối loạn cấu trúc của mạng tinh thể của thủy tinh [7, 8, 18, 19, 20].

Như chúng ta đã biết, lý thuyết Judd-Ofelt (JO) được xây dựng cho kim loại đất hiếm. Các thông số cường độ ( $\Omega_\lambda$ ) rút ra từ lý thuyết này cho phép đánh giá nhiều đặc điểm của môi trường cục bộ xung quanh các ion  $RE^{3+}$ . Trên cơ sở đó, chúng tôi sử dụng lý thuyết này để kiểm tra lại ảnh hưởng của sự đồng pha tạp lên cấu trúc mạng tinh thể của ma trận chủ thông qua các tham số cường độ  $\Omega_\lambda(\lambda=2,4,6)$ . Các thông số này có thể được xác định bằng cách so sánh giá trị lực dao động tử ( $f_{cal}$ ) xác định được từ lý thuyết JO theo phương trình:

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 m c v}{3h(2J+1)} \times \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle \Psi^J | U^\lambda | \Psi^J \rangle \right|^2 \quad \text{với}$$

lực dao động tử đo được từ phổ hấp thụ ( $f_{exp}$ ) bằng công thức Smakula:  $f_{exp} = 4,318 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(\nu) d\nu$  [22, 23]. Các thông số cường độ  $\Omega_\lambda$  đã tính toán cho các mẫu CLB:1Sm và CLB:Ce,1Sm (so sánh với một số nền thủy tinh khác trong các công bố gần đây) được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Bảng giá trị các thông số cường độ tính cho các mẫu thủy tinh chế tạo (có thêm tham khảo trong một số nền thủy tinh khác công bố gần đây)

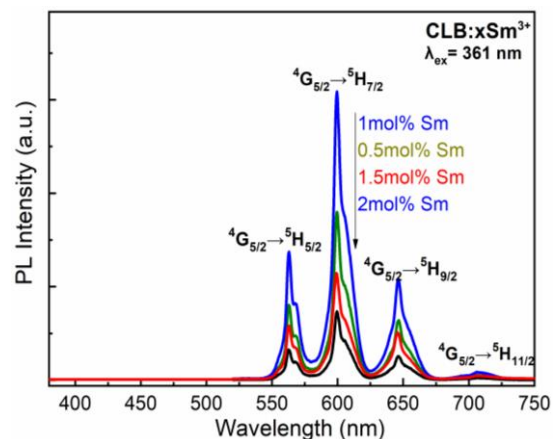
Vật liệu nền thủy tinh	$\Omega_2$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_4$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_6$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	Ref.
CLB:1Sm	7,09	2,30	5,21	Mẫu chế tạo
CLB:Ce,1Sm	7,13	2,35	5,25	Mẫu chế tạo
10Li <sub>2</sub> O-69B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10TeO <sub>2</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,41	2,75	4,59	[3]
40TeO <sub>3</sub> -40B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10K <sub>2</sub> O	4,39	1,67	1,54	[7]
69B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -15NaF	3,29	0,21	0	[7]

Theo lý thuyết JO, các tham số  $\Omega_4$  và  $\Omega_6$  phản ánh đặc tính xếp chặt và độ cứng của vật liệu (rigidity), trong khi giá trị  $\Omega_2$  liên quan đến bản chất cộng hóa trị và tính bất đối xứng của môi trường cục bộ xung quanh các ion RE<sup>3+</sup>. Nói cách khác  $\Omega_2$  liên quan đến các tương tác và hiệu ứng phân cực khác nhau được tạo ra bởi các ion của thành phần biến tính có trong ma trận nền của thủy tinh. Tương tác càng mạnh thì độ mất trật tự của mạng thủy tinh càng tăng thể hiện tham số  $\Omega_2$  càng tăng [22, 23]. Giá trị  $\Omega_2$  tăng đối với mẫu đồng pha tạp cho thấy độ mất trật tự trong các mẫu này lớn hơn. Mặt khác, khi so sánh với nhiều công bố gần đây, giá trị  $\Omega_2$  tính được từ các mẫu của chúng tôi nằm trong nhóm lớn, giá trị này tăng ở mẫu đồng pha tạp CLB:Ce,1Sm (tổng nồng độ pha tạp cao hơn). Điều đó cho thấy mức độ xáo trộn cấu trúc trong mẫu này lớn hơn, điều đó hoàn toàn phù hợp với kết quả tính toán cho sự thay đổi của  $E_g$  và  $\Delta E$  ở trên. Mặc dù kết quả tính toán từ lý thuyết JO không đủ nhạy để chỉ ra những thay đổi tinh vi trong cấu trúc của vật liệu nhưng đây là một bổ sung phù hợp để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ pha tạp đến cấu trúc mạng tinh thể của thủy tinh CLB.

### 3.3. Tính chất bức xạ của thủy tinh CLB:1Sm và CLB:Ce,1Sm

Hình 5 trình bày phổ huỳnh quang của ion Sm<sup>3+</sup> trong thủy tinh CLB:1Sm với các nồng độ Sm khác nhau. Tất cả các đường cong phổ đều xuất hiện bốn dải phát xạ có cực đại ở bước sóng 563 nm, 598 nm, 646 nm và 708 nm, tương ứng

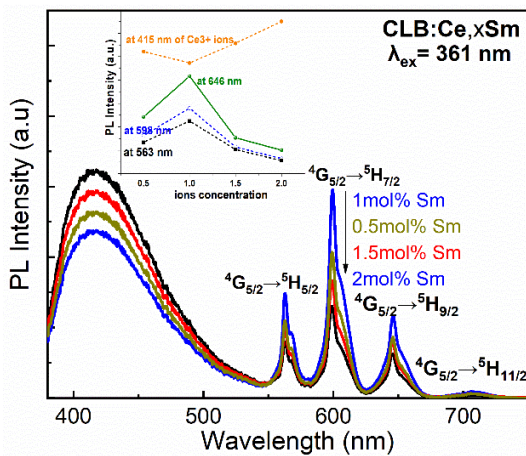
với các chuyển dời từ trạng thái kích thích  $^4G_{5/2} \rightarrow ^5H_{J(J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2)}$  trong cấu hình 4f của ion Sm<sup>3+</sup>. Ba dải đầu tiên đều có cường độ mạnh và độ rộng phổ khá lớn do sự chồng chất của ít nhất hai dải bức xạ thành phần, thể hiện sự tách mức theo hiệu ứng Stark (theo giản đồ mức năng lượng của ion Sm<sup>3+</sup> của Dieke). Dải phát xạ ở bước sóng 563 nm tương ứng với chuyển dời  $^4G_{5/2} \rightarrow ^5H_{5/2}$  (có  $\Delta J = 0$ ) thể hiện đặc tính lưỡng cực từ (MD) chiếm ưu thế và nó không phụ thuộc vào cường độ trường tinh thể xung quanh ion Sm<sup>3+</sup>. Dải phát xạ ở bước sóng 598 nm có cường độ mạnh nhất tương ứng chuyển dời  $^4G_{5/2} \rightarrow ^5H_{7/2}$  (có  $\Delta J = \pm 1$ ) là chuyển dời cho phép MD, nhưng nó bị chi phối bởi cơ chế lưỡng cực điện (ED) và phụ thuộc chủ yếu vào trường tinh thể xung quanh ion Sm<sup>3+</sup>. Dải phát xạ ở bước sóng 646 nm tương ứng với sự chuyển dời giữa  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  hoàn toàn theo cơ chế ED và cường độ của nó có thể bị thay đổi bởi trường phối tử xung quanh vị trí ion Sm<sup>3+</sup>.



Hình 5. Phổ huỳnh quang của thủy tinh CLB:xSm (x = 0.5, 1, 1.5 and 2 mol%) khi kích thích bằng ánh sáng 361 nm

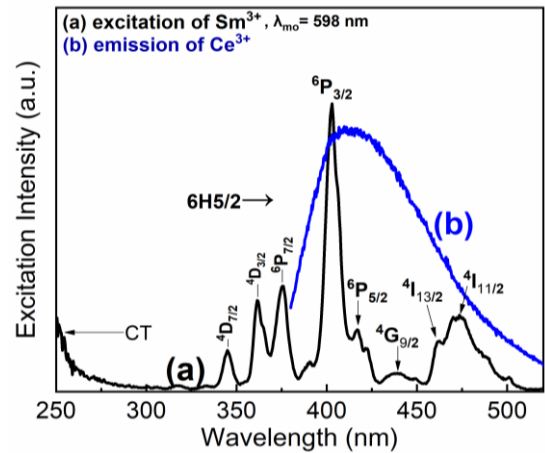
Cường độ phát quang của các dải tăng khi nồng độ ion  $\text{Sm}^{3+}$  trong mẫu tăng và đạt cực đại ở nồng độ ion  $\text{Sm}^{3+}$  là 1 mol%, sau đó cường độ phát quang giảm khi nồng độ ion  $\text{Sm}^{3+}$  tiếp tục tăng 1.5 mol% và 2 mol%. Sự tắt dần phát quang được quan sát thấy khi nồng độ ion  $\text{Sm}^{3+}$  lớn hơn 1 mol, điều này có thể do sự truyền năng lượng cộng hưởng giữa các ion  $\text{Sm}^{3+}$  khi khoảng cách giữa chúng đủ nhỏ. Quá trình này được gọi là quá trình dập tắt phát quang do nồng độ gây ra [17, 18, 24].

Hình 6 là phổ huỳnh quang của các mẫu CLB:Ce,xSm khi bị kích thích bằng ánh sáng có bước sóng 361 nm.



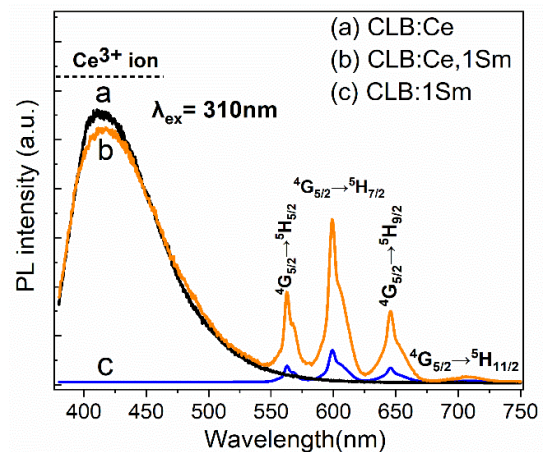
Hình 6. Phổ huỳnh quang của thủy tinh CLB:Ce,xSm ( $x = 0.5, 1, 1.5$  and  $2$  mol%) khi kích thích bằng ánh sáng 361 nm

Ngoài các dải phát xạ trong dải bước sóng từ 500 nm đến 750 nm của ion  $\text{Sm}^{3+}$  còn xuất hiện một dải phát xạ rộng với cường độ rất mạnh trong khoảng 350 nm đến 500 nm (cực đại ở 415 nm) là của ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Ta thấy cho dù nồng độ ion  $\text{Ce}^{3+}$  không đổi (0.5 mol%) nhưng khi thay đổi nồng độ ion  $\text{Sm}^{3+}$  thì cường độ của các dải cũng thay đổi. Hình chèn vào trong Hình 6 cho thấy cường độ phát quang của  $\text{Ce}^{3+}$  giảm rồi tăng, trong khi cường độ phát quang của ion  $\text{Sm}^{3+}$  tăng rồi giảm theo chiều ngược lại khi nồng độ Sm tăng từ 0.5 mol% đến 2 mol%. Cường độ các dải đạt giá trị cực tiểu (đối với ion  $\text{Ce}^{3+}$ ) và cực đại (đối với ion  $\text{Sm}^{3+}$ ) khi nồng độ  $\text{Sm}^{3+}$  là 1 mol%. Điều này chứng tỏ có sự truyền năng lượng từ ion  $\text{Ce}^{3+}$  sang ion  $\text{Sm}^{3+}$ .



Hình 7. Phổ kích thích của mẫu CLB:1Sm (a) (đo ở cực đại 598 nm), và phổ huỳnh quang của mẫu CLB:Ce (b) (kích thích bằng ánh sáng 333 nm)

Để tìm hiểu cơ chế truyền năng lượng này, ta phân tích phổ kích thích của mẫu CLB:1Sm (a) và phổ phát xạ của mẫu CLB:Ce (b) được trình bày tại Hình 7. Có thể thấy, một số dải kích thích của ion  $\text{Sm}^{3+}$  ở bước sóng 403 nm, 417 nm, 438 nm, 462 nm và 473 nm đều nằm trong vùng phát xạ của ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Vì vậy, trong trường hợp này khi xét quá trình truyền năng lượng giữa ion  $\text{Ce}^{3+}$  và ion  $\text{Sm}^{3+}$  không thể loại trừ khả năng tái hấp thụ của ion  $\text{Sm}^{3+}$  từ ánh sáng phát xạ của ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Cơ chế tái hấp thụ có thể được minh chứng bằng kết quả thực nghiệm về phổ huỳnh quang của các mẫu CLB:Ce (đường cong a), CLB:Ce,1Sm (đường cong b) và CLB:1Sm (đường cong c), khi bị kích thích bởi ánh sáng có bước sóng 310 nm được trình bày ở Hình 8.

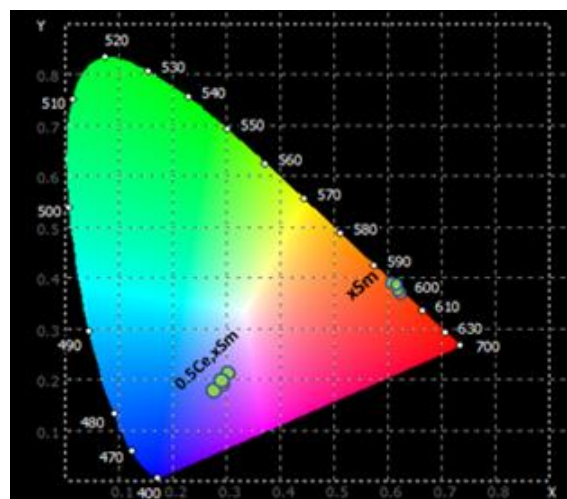


Hình 8. Phổ huỳnh quang của các mẫu CLB:Ce (a), CLB:Ce,1Sm (b) và CLB:1Sm (c) (kích thích bằng ánh sáng 310 nm)

Vì ánh sáng 310 nm nằm ngoài dải kích thích (hoặc kích thích rất yếu) của ion  $\text{Sm}^{3+}$  (xem Hình 7), nên ion  $\text{Sm}^{3+}$  không hấp thụ (hoặc hấp thụ rất yếu) các photon ở bước sóng này, dẫn đến cường độ phát quang của ion  $\text{Sm}^{3+}$  trong mẫu CLB:1Sm (đường cong c) rất yếu. Ngược lại, trong mẫu CLB:Ce,1Sm (đường cong b), cường độ phát quang của ion  $\text{Sm}^{3+}$  khá lớn. Việc tăng cường độ phát quang các dải phổ của ion  $\text{Sm}^{3+}$  trong các mẫu đồng pha tạp  $\text{Ce}^{3+}$  và  $\text{Sm}^{3+}$  đi kèm với sự giảm cường độ phát quang của các ion  $\text{Ce}^{3+}$  (đường cong (b) so với đường cong (a)), đã cho thấy có sự truyền năng lượng từ ion  $\text{Ce}^{3+}$  sang ion  $\text{Sm}^{3+}$ . Điều này minh chứng cho cơ chế truyền năng lượng trong trường hợp này là sự tái hấp thụ. Điều này chỉ xảy ra trong trường hợp phổ phát xạ của chất cho (donor) chồng lên phổ kích thích của chất nhận (acceptor) [8, 9, 18, 19, 24].

### 3.3. Tọa độ màu (CIE) và nhiệt độ màu tương quan (CCT)

Các giá trị tọa độ màu (CIE) và nhiệt độ màu tương quan (CCT) rất hữu ích để kiểm tra chất lượng của nguồn sáng khả kiến. Từ số liệu phổ huỳnh quang thực nghiệm, ta có thể xác định được các giá trị tọa độ màu trên giản đồ CIE-1931 như ở Hình 9.



Hình 9. Giản đồ tọa độ màu CIE-1931 của các mẫu CLB:xSm và CLB:Ce,xSm

Sử dụng phương trình thực nghiệm McCamy [25]:

$$CCT = -437n^3 + 3601n^2 - 6861n + 5514.31$$

(trong đó  $n = (x-x_e)/(y-y_e)$  biểu thị nghịch đảo độ dốc và  $x_e=0.3320$ ,  $y_e = 0.1858$  biểu thị tâm của các đường đẳng nhiệt), chúng ta có thể xác định các giá trị CCT cho các bức xạ tương ứng. Các giá trị CCT < 3200 K được coi là “ấm” và CCT > 4000 K được coi là “mát” trong nhận thức thị giác của con người [26]. Tọa độ màu và nhiệt độ màu tương quan của các mẫu pha tạp đơn CLB:xSm và đồng pha tạp CLB:Ce,1Sm được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3. Tọa độ màu CIE (x,y) và nhiệt độ màu tương quan (CCT) của các mẫu thủy tinh CLB:xSm và CLB:Ce,xSm (x=0.5, 1, 1.5 và 2 mol%).

Mẫu	Tọa độ màu CIE		Nhiệt độ màu CCT (K)	Mẫu	Tọa độ màu CIE		Nhiệt độ màu CCT (K)
	x	y			x	y	
<b>CLB:xSm</b>				<b>CLB:Ce,xSm</b>			
CLB:0.5Sm	0,577	0,412	1752	CLB:Ce,0.5Sm	0,253	0,164	7143
CLB:1Sm	0,578	0,415	1758	CLB:Ce,1Sm	0,290	0,192	7353
CLB:1.5Sm	0,569	0,416	1790	CLB:Ce,1.5Sm	0,234	0,149	6827
CLB.2Sm	0,566	0,408	1772	CLB:Ce,2Sm	0,215	0,134	6852

Phân tích kết quả từ Bảng 3 và Hình 9 ta thấy, với mẫu đơn pha tạp (CLB:xSm) ánh sáng phát xạ trong vùng đỏ và có CCT < 3200K nên được

coi là “ấm” trong nhận thức thị giác của con người. Đối với các mẫu đồng pha tạp CLB:Ce,xSm, ánh sáng bức xạ nằm ở vùng màu



tím và gây ra cảm giác "mát" đối với thị giác (có CCT > 4000K). Như vậy, các ion  $Ce^{3+}$  đã chi phối tỷ lệ pha trộn màu của bức xạ tổng hợp. Đây là một gợi ý tốt để chúng ta có thể điều chỉnh nồng độ của từng loại tạp chất để có được ánh sáng bức xạ ở vùng mong muốn.

#### 4. Kết luận

Thủy tinh oxit canxi-liti-borat (CLB) đã được chế tạo thành công bằng kỹ thuật nung nóng chảy và làm nguội nhanh trong không khí. Cấu trúc vô định hình đặc trưng cho bản chất thủy tinh được xác nhận bằng phổ nhiễu xạ tia X. Các đặc tính cấu trúc và các tính chất quang học của thủy tinh không pha tạp CLB, đơn pha tạp CLB:xSm; CLB:Ce và đồng pha tạp CLB:Ce,xSm đã được nghiên cứu từ việc phân tích phổ FTIR, phổ hấp thụ và phổ phát quang. Quang phổ FTIR cho thấy các đỉnh xuất hiện ở bước sóng  $445\text{ cm}^{-1}$ ,  $610\text{ cm}^{-1}$  và  $773\text{ cm}^{-1}$  liên quan đến các dao động riêng của liên kết (Li-O) hoặc (Ca-O). Các đỉnh xuất hiện trong khoảng  $1000\text{ cm}^{-1}$  -  $1690\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động của các nhóm borat  $BO_3$ ,  $BO_4$  và  $(B_4O_7)^{2-}$ . Khi đồng pha tạp các ion  $Ce^{3+}$  và  $Sm^{3+}$  với nồng độ thấp có thể làm thay đổi khe năng lượng của ma trận nền thủy tinh, trong khi đó ảnh hưởng không đáng kể đến độ rộng của mép dải ( $\Delta E$ ). Quá trình truyền năng lượng giữa ion  $Ce^{3+}$  và  $Sm^{3+}$  được chứng minh bằng sự chồng chất phổ phát xạ và quang phổ kích thích. Phổ tọa độ màu ( $CIE_{(x,y)}$ ) và nhiệt độ màu CCT đã được xác định. Nồng độ pha tạp  $Ce^{3+}$  và  $Sm^{3+}$  có thể chi phối tỷ lệ pha trộn màu của bức xạ tổng hợp. Kết quả cho thấy triển vọng ứng dụng làm vật liệu làm nguồn sáng hoặc trong lĩnh vực quang tử.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Do, P.V.; Tuyen, V.P.; Quang, V.X.; Hung, L. X.; Thanh, L.D.; Ngọc, T.; Tam, N. V. (2016). "Investigation of spectroscopy and the dual-energy transfer mechanisms of  $Sm^{3+}$  doped telluroborate glasses". *Optical Materials* .55, 62-67. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.03.023>.
- [2] B.M. SaiSudha, H.G. Ooi, S.K. Ferrell, P.K. Babu. (2018). "Effect of metal and semiconducting nanoparticles on the optical properties of  $Dy^{3+}$  ions in lead borate glasses". *Mater.Res. Bull.* 92, 191–201. <https://doi.org/10.1016/j.jnocrsol.2017.10.047>.
- [3] Tuyền, V.P.; Quang, V.X.; Do, P.V.; Thanh, L.D.; Ca, N.X.; Hoa, V.X.; Tuat, L.V.; Thi, L.A.; Masayuki Nogami. (2019). "An in-depth study of the Judd-Ofelt analysis, spectroscopic properties and energy transfer of  $Dy^{3+}$  in aluminolithium-telluroborate glasses" *Journal of Luminescence*, 210-435-443. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.009>.
- [4] J. Pisarska. (2009). "Optical properties of lead borate glasses containing  $Dy^{3+}$  ions". *J. Phys. Condens. Matter*, 21. 285101/1–6. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/28/285101>.
- [5] E. Kaewnuam, N. Wantana, H.J. Kim, J. Kaewkhao. (2017). "Development of lithium yttrium borate glass doped with  $Dy^{3+}$  for laser medium, W-LEDs and scintillation materials applications". *J. Non-Cryst. Solids*, 464, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.jnocrsol.2017.03.027>.
- [6] R.R. Jacobs, M.J. Weber, IEEE J. Quant. (2014). "Structural and luminescence properties of  $Dy^{3+}$  doped oxyfluoro-borophosphate glasses for lasing materials and white LEDs Electron". *Journal of Alloys and Compounds*, 12. 102. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.214>.
- [7] B. Shanmugavelu, V.V. Ravi Kanth Kumar. (2014). "Luminescence studies of  $Dy^{3+}$  doped bismuth zinc borate glasses". *J. Lumin.* 146 358; *Anpo, J. Phys. Chem. B* 101, 10631. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.10.018>.
- [8] Do, P.V.; Quang, V.X.; Tuyen, H.V.; Ngọc, T.; Tuyen, V.P.; Thanh, L.D.; Ca, N.X.; Hien, N.T. (2019). "Structure, optical properties and energy transfer in potassium-aluminum-borotellurite glasses doped with  $Eu^{3+}$  ions). *Journal of Luminescence*. 216,116748. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116748>.
- [9] A. Saidu, H. Wagiran, M.A. Saeed, H.K. Obayes, A. Bala, F. Usman. (2018). "Thermoluminescence response of rare earth activated zinc lithium borate glass". *Radiat. Phys. Chem.* 144, 413–418. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.10.004>.
- [10] A. Górný, M. Kuwik, W.A. Pisarski, J. Pisarska. (2020). "Lead borate glasses and glass-ceramics singly doped with  $Dy^{3+}$  for white leds". *Materials (Basel)*. 13, 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma13215022>.
- [11] H. A. Silim. (2006). "Composition Effect on Some Physical Properties and FTIR Spectra of Aluminol - Borate Glasses Containing Lithium, Sodium, Potassium and Barium Oxides". *Egypt. J. Solids*. 29, No.2.
- [12] A. Yadav, S. Khasa, M.S. Dahiya, S. Dalal, A. Hooda, A. Agarwal. (2016). "Synthesis, thermal and

- spectroscopic characterization of lithium bismuth borate glasses containing mixed transition metal ions". *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B*, 57, 146–152. <https://doi.org/10.13036/17533562.57.3.018>.
- [13] B.C. O.O. Tio, N. Gupta, A. Kaur, A. Khanna, F. González, C. Pesquera, R. Iordanova. (2017). "Structure-property correlations in TiO<sub>2</sub>-BiO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses". *J. NonCryst. Solids*. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.05.021>.
- [14] I. Abdullahi, S. Hashim, S.K. Ghoshal. (2019). "Waveguide laser potency of samarium doped BaSO<sub>4</sub>-TeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses: Evaluation of structural and optical quality". *J. Lumin.* 216. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116686>.
- [15] Y.A. Yamusa, R. Hussin, W.N.W. Shamsuri. (2018). "Physical, optical and radiative properties of CaSO<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses doped with Sm<sup>3+</sup> ions". *Chinese J. Phys.* 56 932–943. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.03.025>.
- [16] M.R. Dousti, A.R. Molla, A.C.M. Rodrigues, A.S.S. Camargo. (2017). "Eu<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> co-doped aluminosilicate glasses and transparent glass-ceramics containing gahnite nanocrystals". *Opt. Mater.* 69, 372. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.054>.
- [17] P. Chen, Q. Zhu, T. Takeda, N. Hirosaki, R.J. Xie. (2019). "A promising thermally robust blue-green Li- $\alpha$ -sialon: Ce<sup>3+</sup> for ultraviolet LED-driven white LEDs". *J. Alloys Compd.* 805, 1004. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.180>
- [18] Y.A. Yamusa, R. Hussin, W.N.W. Shamsuri. (2018). "Physical, optical and radiative properties of CaSO<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses doped with Sm<sup>3+</sup> ions". *Chinese J. Phys.* 56, 932–943. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.03.025>.
- [19] B. Ramesh, G. Devarajulu, A.N. Banerjee, B. Deva Prasad Raju, G. Bhaskar Kumar, G.R. Dillip, S.W. Joo. (2015). "Determination of strain, site occupancy, photoluminescent, and thermoluminescent-trapping parameters of Sm<sup>3+</sup> -doped NaSrB<sub>5</sub>O<sub>9</sub> microstructures". *Ceramics International*, 78. 1-12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.055>.
- [20] K.S.V. Sudhakar, M. Srinivasa Reddy, L. Srinivasa Rao, N. Veeraiah. (2008). "Influence of modifier oxide on spectroscopic and thermoluminescence characteristics of Sm<sup>3+</sup> ion in antimony borate glass system". *Journal of Luminescence*. 128, 1791–1798, doi:10.1016/j.jlumin.2008.04.010.
- [21] Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductor*, Plenum, New York (1974).
- [22] F. Urbach. (1953). "The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids". *Phys. Rev.* 92 1324. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>
- [23] B.R.Judd. (1962). "Optical absorption intensities of rare earth ions". *Phys Rev*, 127:750–61.
- [24] G.S.Ofelt. (1962). "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions". *J Chem Phys.* 37, 511–20.
- [25] B.C. O.O. Tio, N. Gupta, A. Kaur, A. Khanna, F. González, C. Pesquera, R. (2017). "Iordanova, Structure-property correlations in TiO<sub>2</sub>-BiO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses". *J. NonCryst. Solids*. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.05.021>.
- [26] C. S. McCamy. (2017). "Color Temperature as an Explicit Function of Chromaticity Coordinates, color research and application". *Wappingers Falls. New York*. 17, 2c, 12590-1804. <https://doi.org/10.1002/col.5080170211>.
- [27] Javier Hernandez-Andre's, Raymond L. Lee, Jr., and Javier Romero. (1999). "Calculating correlated color temperatures across the entire gamut of daylight and skylight chromaticities". *Optical Society of America. OCIS codes: 010.1290, 330.1710, 330.1730*. <https://doi.org/10.1364/AO.38.005703>.