

Nghiên cứu cấu trúc và tính chất quang của thủy tinh Sodium fluoroborate (NaFB_2O_3) pha tạp Dy^{3+}

Study on the Structural and Optical Properties of Dy^{3+} -doped Sodium Fluoroborate (NaFB_2O_3) Glass

Trần Ngọc^{a,b*}, Phan Văn Độ^c
Tran Ngoc^{a,b*}, Phan Van Do^c

^a*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^a*Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*

^b*Khoa Môi trường và Khoa học tự nhiên, Trường Công nghệ và Kỹ thuật, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^b*Faculty of Environmental and Natural Sciences (ENS), School of Engineering and Technology, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*

^c*Trường Đại học Thủy lợi, 175 Tây Sơn, Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam*

^c*Thuyloi University, 175 Tay Son, Dong Da, Ha Noi, Viet Nam*

(Ngày nhận bài: 09/07/2025, ngày phản biện xong: 10/12/2025, ngày chấp nhận đăng: 22/01/2026)

Tóm tắt

Thủy tinh Sodium fluoroborate (NaFB_2O_3) pha tạp Dy^{3+} được chế tạo thành công bằng phương pháp nung nóng chảy ở nhiệt độ 1020 °C trong môi trường khử sử dụng graphite. Cấu trúc và các tính chất quang của thủy tinh đã được nghiên cứu bằng phương pháp phổ quang học như phổ nhiễu xạ tia X, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), quang phổ hấp thụ UV-VIS-NIR, phổ quang huỳnh quang... Bằng cách sử dụng lý thuyết Judd-Ofelt, lực dao động tử thực nghiệm (f_{exp}) và tính toán (f_{cal}), các tham số cường độ $\Omega_{\lambda} (\lambda = 2, 4, 6)$ đã được đánh giá từ phổ hấp thụ. Các tính chất bức xạ như tỷ số cường độ huỳnh quang R, xác suất chuyển dời phát xạ tổng cộng A_T , tiết diện phát xạ σ và tỷ số phân nhánh β_R (của chuyển dời ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) của thủy tinh cũng được tính toán từ phổ huỳnh quang. Sử dụng phương trình định lượng của McCamy, các giá trị tọa độ màu và nhiệt độ màu từ bức xạ tổng hợp của ion Dy^{3+} ở dạng ánh sáng trắng trung tính khi bị kích thích bằng bức xạ 351 nm. Các kết quả nghiên cứu cho thấy thủy tinh $\text{NaFB}_2\text{O}_3:\text{Dy}^{3+}$ là ứng viên phù hợp cho các ứng dụng trong lĩnh vực chiếu sáng (W-LED), vật liệu cho thiết bị lasers hoặc thiết bị cảm biến UV.

Từ khóa: sodium fluoroborate, nhiệt độ màu, lý thuyết Judd-Ofelt, nung nóng chảy

Abstract

Sodium fluoroborate (NaFB_2O_3) glass doped with Dy^{3+} was successfully fabricated by melting method at 1020 °C in reducing environment using graphite. The structure and optical properties of the glass were studied by optical spectroscopy methods such as X-ray diffraction, Fourier transform infrared (FTIR), UV-VIS-NIR absorption spectroscopy, photoluminescence (PL) spectroscopy, etc. By using Judd-Ofelt theory, experimental (f_{exp}) and calculated (f_{cal}) oscillator force, Judd-Ofelt intensity parameters $\Omega_{\lambda} (\lambda = 2, 4, 6)$ were evaluated from the absorption spectrum. The radiant properties such as fluorescence intensity ratio R, total emission transition probability A_T , emission cross section σ and branching ratio β_R (of the ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ transition) of the glass were also calculated from the fluorescence spectrum. Using McCamy's quantitative equation, the color coordinate and color temperature values from the combined emission of Dy^{3+} ions in the form of neutral

*Tác giả liên hệ: Trần Ngọc

Email: daotaoqb@gmail.com

white light when excited by 351 nm radiation were obtained. The results showed that the $\text{NaFB}_2\text{O}_3:\text{Dy}^{3+}$ glass is a suitable candidate for applications in the field of lighting (W-LED), materials for lasers or UV sensors.

Keywords: Sodium fluoroborate, color temperature, Judd-Ofelt theory, melting

1. Giới thiệu

Từ những năm đầu của thế kỷ 21, thủy tinh borate pha tạp các ion đất hiếm (RE) đã được nghiên cứu ứng dụng trong các lĩnh vực như dẫn sóng và thiết bị khuếch đại quang, bộ cảm biến UV hoặc thiết bị nhớ, thiết bị cho màn hình siêu phẳng [1]. Cho đến nay, loại vật liệu này vẫn không ngừng được cải tiến, nâng cao chất lượng và các tính chất vật lý thông qua việc tối ưu hóa các thành phần nền, tạp và công nghệ chế tạo [1, 2]. Các tính chất đặc biệt của thủy tinh borate có thể bắt nguồn từ cấu trúc của thủy tinh borat có chứa nhiều đơn vị cấu trúc đặc biệt như nhóm boroxol và triborat với các dạng tinh thể đa hình tương ứng [1, 3]. Thủy tinh borat chứa oxit kiềm hoặc kiềm thổ đang cho thấy các đặc tính khác thường như điện trở cao, độ bền hóa học tốt, độ cứng cao và nhiệt độ nóng chảy thấp so với kính silicat [3]. Sự có mặt của oxit kiềm hoặc kiềm thổ sẽ làm cho liên kết của boron thay đổi từ phối vị ba thành phối vị bốn và tứ diện BO_4 liên kết các lớp vòng boroxol thành một khung ba chiều [2, 4]. Sự pha tạp vào thủy tinh các ion RE hóa trị 3 như Dy^{3+} , Sm^{3+} hoặc Tb^{3+} đều dẫn đến sự phát xạ quang học của thủy tinh trong vùng khả kiến. Vì vậy, các ion pha tạp này không được ứng dụng nhiều cho các thiết bị quang học hồng ngoại nhưng lại là một mối quan tâm để nghiên cứu ứng dụng cho các thiết bị quang học khả kiến [3, 4, 5]. Hiệu suất phát xạ của ion RE hóa trị ba trong kính oxit cao do kích thích trực tiếp các electron tạo nên các chuyển dời hấp thụ (vốn bị cấm chẵn lẻ) của lớp vỏ 4f của dải năng lượng khả kiến và tử ngoại gần (UV) [6]. Trong nền thủy tinh, ion Dy^{3+} là một chất kích hoạt quang đặc biệt vì hai dải phát xạ vàng-xanh lam chiếm ưu thế trong quang phổ của nó phụ thuộc mạnh vào trường tinh thể của mạng chủ [7,8, 9, 10]. Năng suất phát xạ ánh sáng trắng có thể được

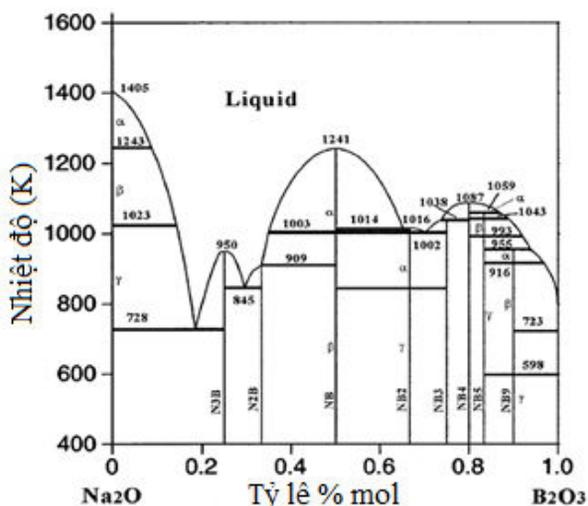
điều chỉnh tối ưu bằng cách điều chỉnh tỷ lệ phát xạ hai dải vàng/xanh lam, vì vậy thủy tinh borate pha tạp Dy^{3+} là ứng viên tiềm năng sử dụng trong kỹ thuật chiếu sáng không cần dùng thủy ngân [11,12,13]. Để tăng thêm độ cứng, độ hòa tan tạp đất hiếm cho sản phẩm thủy tinh, aluminum oxit (Al_2O_3) được thêm vào một lượng vừa đủ (cỡ 5%mol) để không làm ảnh hưởng đến cấu trúc của mạng nền thủy tinh.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu về cấu trúc và các tính chất quang của thủy tinh sodium fluoroborate (NaFB_2O_3) pha tạp Dy^{3+} . Các kết quả nghiên cứu có được từ sự phân tích phổ quang học như phổ nhiễu xạ tia X, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), quang phổ hấp thụ UV-VIS-NIR, phổ quang phát quang (PL)... kết hợp với lý thuyết Judd-Ofelt. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, thủy tinh $\text{NaFB}_2\text{O}_3:\text{Dy}^{3+}$ là ứng viên phù hợp cho các ứng dụng trong lĩnh vực chiếu sáng hoặc vật liệu cảm biến.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Chế tạo vật liệu

Phân tích giản đồ pha của vật liệu hai thành phần $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ được trình bày ở Hình 1 cho thấy có sự xuất hiện các điểm eutectic và peritectic, tùy vào tỷ lệ mol giữa Na_2O và B_2O_3 [2,9,13]. Nhiệt độ nóng chảy của B_2O_3 thuần là khoảng 723–733 K (450–460°C) tạo thành chất lỏng nhớt, còn Na_2O không tồn tại ở dạng đơn lẻ trong điều kiện bình thường, mà được giả định như là một thành phần biến tính mạng (modifier) khi kết pha với B_2O_3 . Dựa trên mô hình CALPHAD và dữ liệu thực nghiệm và phân tích chi tiết giản đồ pha của hệ $\text{NaF}-\text{B}_2\text{O}_3$ bằng cách đối chiếu với hệ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ theo mol Na, ta thấy hệ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ thể hiện nhiều pha rắn stoichiometric như $x\text{Na}_2\text{O}.y\text{B}_2\text{O}_3$ (N_xB_y), mỗi pha có tỷ lệ Na_2O cố định [13].



Hình 1. Giản đồ pha của vật liệu hai thành phần Na₂O-B₂O₃ [13]

Tương ứng trong quá trình chuyển đổi là các pha như $x\text{NaF}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ trong hệ $\text{NaF}-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{NaF}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$; $2\text{NaF}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ hoặc $\text{Na}_3\text{B}_3\text{F}_6\text{O}_3$). Quan sát Giản đồ pha ta thấy có đường pha lỏng (liquidus) uốn lên với cực đại gần $x \approx 0,4-0,5$ ở nhiệt độ $\sim 1173-1273\text{K}$ ($900-1000^\circ\text{C}$) tương ứng. Hai cực tiểu eutectic chứa $\sim 20-30$ mol % NaF đạt nhiệt độ nóng chảy thấp nhất ở khoảng $873-973\text{K}$ ($600-700^\circ\text{C}$) [9]. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu thủy tinh trong suốt và có các tính chất quang tối ưu khi sản phẩm được hình thành pha thứ hai $2\text{NaF}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ tương ứng với nhiệt độ nung trên nhiệt độ nóng chảy ở 973K (700°C) và thời gian nung tại nhiệt độ này phải đủ lớn để đảm bảo hình thành hết pha thủy tinh và hòa tan các tạp chất. Ngoài ra tốc độ làm

nguội phải nhanh (cỡ $9^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}-10^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) để ngăn ngừa sự kết tinh.

Trong nghiên cứu này, thủy tinh NaFB_2O_3 được chế tạo từ những hóa chất ban đầu: B_2O_3 , NaF, Al_2O_3 và Dy_2O_3 của hãng Merck.Ltd có độ tinh khiết 99,99 %, được cân với khối lượng theo tỷ lệ hợp phần mẫu dự kiến: $x\text{NaF}\cdot(94-x)\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1\text{Dy}_2\text{O}_3$ ($x = 20, 25, 30, 35$). Hỗn hợp được nghiền, trộn đều với nhau trong cối sứ, sau đó được nung ở 750°C (trong chén sứ), giữ ở nhiệt độ này trong 2 giờ và làm nguội nhanh (cỡ $9^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}-10^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) xuống nhiệt độ phòng. Mẫu được cắt mài, đánh bóng để phục vụ cho một số phép đo quang học. Thống kê một số thông số vật lý cơ bản xác định trên hệ mẫu thủy tinh $\text{NaFB}_2\text{O}_3:\text{Dy}^{3+}$ được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Thống kê một số thông số vật lý cơ bản xác định trên mẫu thủy tinh $\text{NaFB}_2\text{O}_3:\text{Dy}^{3+}$

Thành phần thủy tinh	Ký hiệu	Chiết suất (n)	Khối lượng riêng $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	Nhiệt dung riêng $(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1})$	Hằng số điện môi (ϵ)	Nhiệt độ nóng chảy ($^\circ\text{C}$)
$20\text{NaF}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 74\text{B}_2\text{O}_3\cdot 1\text{Dy}_2\text{O}_3$	a.20NaFB ₂ O ₃	1.521	2.423	1.52-1.71	2.721	700
$25\text{NaF}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 69\text{B}_2\text{O}_3\cdot 1\text{Dy}_2\text{O}_3$	b.25NaFB ₂ O ₃	1.523	2.435	1.52-1.71	2.755	700
$30\text{NaF}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 64\text{B}_2\text{O}_3\cdot 1\text{Dy}_2\text{O}_3$	c.30NaFB ₂ O ₃	1.526	2.446	1.52-1.71	2.776	700
$35\text{NaF}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 59\text{B}_2\text{O}_3\cdot 1\text{Dy}_2\text{O}_3$	d.35NaFB ₂ O ₃	1.529	2.454	1.52-1.71	2.781	700

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Trạng thái vô định hình và cấu trúc các liên kết của mẫu thủy tinh được xác định bằng nhiễu

xạ tia X (XRD), thực hiện trên hệ D8 ADVANCE sử dụng bức xạ Cu-K α ($\lambda = 1,54056$ Å). Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

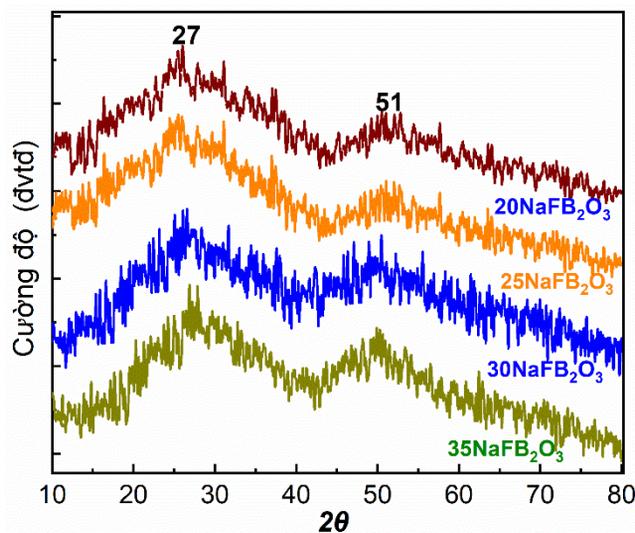
trong dải số sóng $400\text{ cm}^{-1} - 3000\text{ cm}^{-1}$ thực hiện trên hệ Shimadzu FTIR – 8700. Các tính chất vật lý, như chiết suất của thủy tinh được đo bằng khúc xạ kế Abbe 2WAJ WAJ 0-95% AR1000S sử dụng ánh sáng vàng ($\lambda=589\text{nm}$) của đèn natri với $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ (1-bromonaphthalin) được dùng làm chất lỏng tiếp xúc. Khối lượng riêng được đo bằng phương pháp Archimedes, sử dụng xylen làm dung dịch ngâm mẫu. Nhiệt dung riêng của các mẫu được xác định bằng hệ thống đo nhiệt dung riêng đoạn nhiệt SH-3000 series-ADVANCE RIKO. Phổ hấp thụ thực hiện trên hệ Cary 5E (Varian Instruments, Sugarland, Tex) trong vùng bước sóng 200-2500 nm (độ phân giải 1 nm). Phổ huỳnh quang được thu bằng hệ máy Flourollog-3 Model FL3-22 (Horiba Jobin Yvon) với độ phân giải 0,3 nm, kích thích bằng ánh sáng đèn xenon 450 W.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc và một số tính chất vật lý

3.1.1. Phổ nhiễu xạ tia X

Hình 2 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu thủy tinh $x\text{NaFB}_2\text{O}_3$ pha tạp 1%mol Dy_2O_3 , trong dải 2θ từ 10 đến 80° . Kết quả cho thấy các đường cong phổ đều có dạng giống nhau, vị trí, cường độ và độ rộng các dải phổ hầu như rất ít thay đổi khi nồng độ NaF thay đổi trong khoảng 20 đến 35 %mol. Hai đỉnh rộng nằm trong khoảng $20-40^\circ$ và $45-60^\circ$ (2θ) chỉ ra tính vô định hình, không có pha tinh thể sắc nét cho thấy dấu hiệu điển hình của kết cấu thủy tinh. Các đỉnh phổ đều rộng theo trục tọa độ là do sự thay đổi trong kết nối cấu trúc $\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4$ hoặc sự hình thành các cụm BO_3F [4,8,9,11]. Không xuất hiện pha tinh thể NaF nghĩa là các nguyên tử Na và F có thể đi vào mạng borate dưới dạng thay thế hoặc làm biến đổi cấu trúc thủy tinh thay vì kết tinh ra pha NaF riêng biệt. Ngoài ra, sự pha tạp lượng nhỏ Dy_2O_3 (1mol%) không ảnh hưởng tới cấu trúc của phổ.



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu thủy tinh NaFB_2O_3

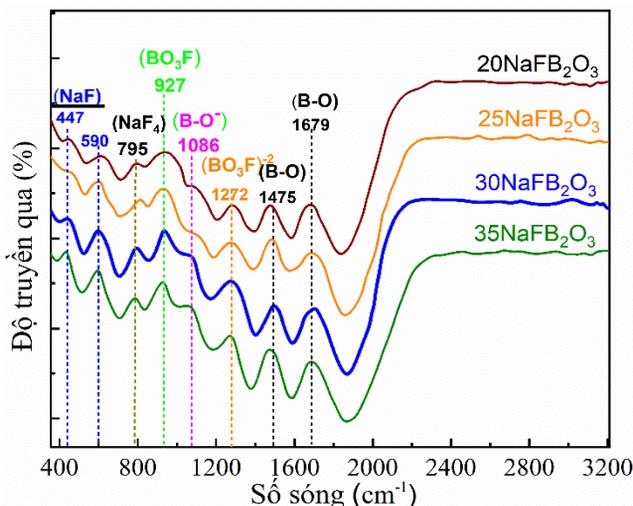
3.1.2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Phổ FTIR của thủy tinh $\text{NaFB}_2\text{O}_3:\text{Dy}^{3+}$ ghi trong khoảng $400-3000\text{ cm}^{-1}$ trình bày ở Hình 3. Kết quả cho thấy các đường cong phổ đều có dạng giống nhau, vị trí các đỉnh phổ hầu như rất ít thay đổi khi nồng độ NaF thay đổi trong khoảng 20 đến 35 %mol. Tuy nhiên có sự tăng

về cường độ của các đỉnh phổ trong khoảng $400-750\text{ cm}^{-1}$. Theo kết quả nghiên cứu của các nhóm tác giả trong các tài liệu [9,11,14] thì các đỉnh ở 447 cm^{-1} , 590 cm^{-1} và 703 cm^{-1} (trong vùng $400-750\text{ cm}^{-1}$) có liên quan đến dao động của các cation kim loại kiềm (Na^+) trong các liên kết NaF và NaF_4 . Điều đó lý giải tại sao cường độ

các đỉnh phổ trong khoảng này tăng khi nồng độ NaF tăng. Các dao động liên quan đến mạng NaFB₂O₃ trong vùng 750–1200 cm⁻¹ là sự kết hợp của dao động tetrahedral như BO₃F và BO₄

hình thành nhờ NaF làm “modifier” chuyển đổi BO₃ → BO₃F hoặc BO₄. Các đỉnh ở 927 và 1086 cm⁻¹ là do sự giãn nở của liên kết B-O trong đơn vị BO₄.



Hình 3. Phổ FTIR của thủy tinh NaFB₂O₃:Dy³⁺ được ghi trong khoảng 400–3000 cm⁻¹.

Trong vùng 1200–2000 cm⁻¹ liên quan đến dao động của vòng BO₃ (trigonal), đỉnh ở 1272 cm⁻¹ liên quan đến chuyển đổi BO₃→BO₃F, đỉnh ở 1475 cm⁻¹ là sự giãn kéo dài không đối xứng lượng giác liên kết B-O của các đơn vị BO₃, đỉnh ở 1679

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 [11,14,15]. Bảng 2 trình bày vị trí, nguồn gốc liên kết và năng lượng liên kết của các dao động trong thủy tinh NaFB₂O₃.

Bảng 2. Các vị trí liên quan đến liên kết, và năng lượng liên kết của các dao động trong thủy tinh NaFB₂O₃

Vị trí đỉnh (cm ⁻¹)	Nguồn gốc dải hấp thụ	Năng lượng liên kết ΔH _f (kJ/mol)	Tài liệu tham khảo
447, 590	Dao động của liên kết NaF	257, 481	[11,15,16]
703	Dao động của liên kết NaF ₄	81	[11,15,16]
927, 1086	Sự Giãn nở của liên kết B-O ⁻ (trong các đơn vị BO ₄)	135	[11,15,16]
1272	Sự chuyển đổi BO ₃ → BO ₃ F	766	[11,15,16]
1477	Sự Giãn kéo dài không đối xứng của liên kết B-O của các đơn vị BO ₃	806	
1679	Liên kết B-O trong nhóm pyroborat bị cô lập hoặc dao động kéo dài B-O của các đơn vị ortoborat	806	[11,15,16]

3.2. Đặc trưng hấp thụ và bức xạ của thủy tinh NaFB₂O₃:Dy

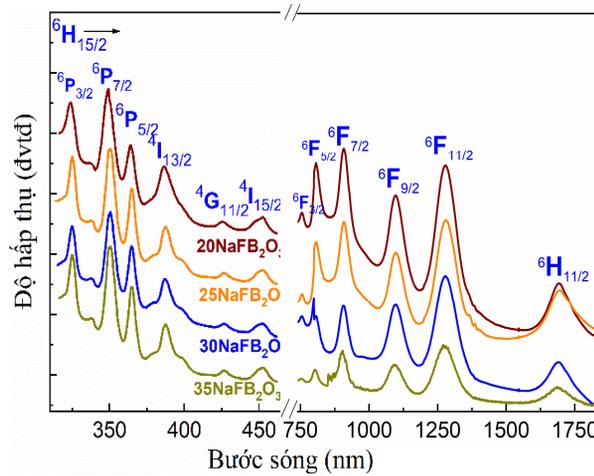
3.2.1. Phân tích phổ hấp thụ

Phổ hấp thụ UV-ViS-NIR của Dy³⁺ trong nền thủy tinh NaFB₂O₃ được trình bày trong các

Hình 3. Trong dải phổ từ 300 nm đến 2000 nm, phổ ghi được được chia thành hai dải: dải UV-ViS với bước sóng từ 300 nm - 500 nm và dải NIR với bước sóng từ 600 nm - 2000 nm. Hình dạng, vị trí và cường độ của các dải hấp thụ trên các đường cong phổ ứng với nồng độ NaF thay

đổi trong khoảng 20 đến 35 %mol gần như giống nhau. Điều đó cho thấy trường tinh thể của thủy tinh (khi thay đổi nồng độ NaF) ít ảnh hưởng đến sự hấp thụ của ion đất hiếm Dy^{3+} . 12 dải hấp thụ sắc nét thu được là kết quả của các chuyển dời từ trạng thái cơ bản ${}^6H_{15/2}$ lên các trạng thái kích thích ${}^6H_{11/2}$ và ${}^6F_{J(J=3/2,5/2,7/2,9/2,11/2)}$ ở vùng bước

sóng dài và ${}^4G_{11/2}$, ${}^4I_{J(J=13/2,15/2)}$, ${}^6P_{J(J=3/2,5/2,7/2)}$ ở vùng bước sóng ngắn. Năng lượng tương ứng với các chuyển dời từ trạng thái cơ bản ${}^6H_{15/2}$ lên tất cả các trạng thái kích thích của ion Dy^{3+} được so sánh với năng lượng v_{aquo} của hệ dung dịch axit pha loãng Dy^{3+} (ion aquo) và được trình bày trong Bảng 3 [11,12,15].



Hình 4. Phổ hấp thụ UV-Vis-NIR của Dy^{3+} trong nền thủy tinh $NaFB_2O_3$

Dựa vào phổ hấp thụ ta có thể tính được lực dao động từ thực nghiệm f_{exp} từ công thức của Smakula: $f_{exp} = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(v) dv = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \frac{A(v)}{c \cdot d} dv$

và lực dao động từ tính toán f_{cal} của các dải hấp thụ bằng công thức [17,18]:

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

$(v) = A/c \cdot d$ (d là chiều dày mẫu, c là nồng độ và A là độ hấp thụ), n là chiết suất của thủy tinh, J là tổng momen động lượng ở trạng thái cơ bản, Ω_{λ} (với $\lambda = 2, 4, 6$) là các tham số cường độ JO. Đại lượng $\|U^{\lambda}\|^2 = \langle \Psi^J | U^{\lambda} | \Psi^J \rangle^2$ là yếu tố ma trận rút

gọn chỉ phụ thuộc vào ion RE và trạng thái chuyển dời đầu - cuối và có thể tính được từ lý thuyết phổ đất hiếm (ở đây các thông số ma trận rút gọn $U^{(\lambda)}$ được lấy từ các số liệu công bố của Carnal [19]). Thông số liên kết (δ) được định nghĩa là $\delta = [(1 - \bar{\beta}) / \bar{\beta}] \times 100$, trong đó $\bar{\beta} = (\sum \beta) / n$ (với $\beta = v_c / v_a$ là hệ số nephelauxetic và v_c là năng lượng của các chuyển dời tương

ứng trong phức chất và ion aquo) được xác định là có giá trị $\bar{\beta} = 1.0063$ [17,18]. Tùy thuộc vào môi trường mạng nền xung quanh ion Dy^{3+} , thông số liên kết (δ) có thể nhận giá trị dương hoặc âm, điều đó phản ánh liên kết cộng hóa trị hoặc liên kết ion giữa ion tạp Dy^{3+} với các ion mạng nền tương ứng. Kết quả tính lực dao động từ f_{cal} và f_{exp} , các thông số cường độ Ω_{λ} ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) cho các chuyển dời, thông số liên kết $\delta \dots$ được trình bày trong Bảng 3.

Kết quả ở Bảng 3 cho thấy $\delta < 0$ nên ion Dy^{3+} tương tác với các ion mạng nền xung quanh thông qua liên kết ion. Giá trị lực dao động từ f_{exp} của chuyển dời ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ lớn nhất, nên chuyển dời này được gọi là chuyển dời siêu nhạy. Giá trị $\Omega_2 = 3,24 > \Omega_4 < \Omega_6$ phản ánh độ đồng hóa trị và tính bất đối xứng của trường liên kết xung quanh vị trí của Dy^{3+} trong nền thủy tinh $NaFB_2O_3$ khá cao. Điều đó có thể giải thích, khi Ω_2 lớn năng lượng liên kết ΔE nhỏ dẫn đến lực dao động từ f lớn do đó sự dẫn đám mây điện tử rộng hay độ đồng hóa trị cao [17,18].

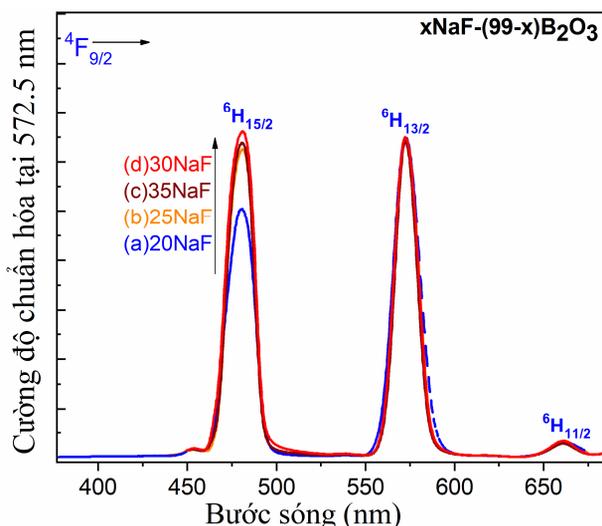
Bảng 3. Năng lượng (cm⁻¹), lực dao động tử (× 10⁻⁶) và độ lệch rms (× 10⁻⁶) và các thông số cường độ Ω_λ xác định được từ phổ hấp thụ của Dy³⁺ trong nền NaFB₂O₃

⁶ H _{15/2} →	⁶ H _{11/2}	⁶ F _{11/2}	⁶ F _{9/2}	⁶ F _{7/2}	⁶ F _{5/2}	⁶ F _{3/2}
K(cm⁻¹)	5888	7800	9090	10985	12343	13229
f _{exp}	1.00	3.55	2,00	2,22	1,65	0,16
f _{cal}	1.02	3.33	2,07	2,00	1,00	0,18
⁶ H _{15/2} →	⁴ I _{15/2}	⁴ G _{11/2}	⁴ I _{13/2}	⁶ P _{7/2}	⁶ P _{5/2}	⁶ P _{3/2}
K(cm⁻¹)	22137	23414	25775	27387	28528	30766
f _{exp}	0,32	0,12	1,27	2,65	1,37	1,59
f _{cal}	0,37	0,05	1,83	2.00	0,71	0,74
δ; rms	δ = -0,082			rms = ± 0,57		
Ω _λ (×10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω ₂ = 3,24		Ω ₄ = 1,30		Ω ₆ = 2,38	

3.2.2. Phân tích phổ huỳnh quang

Đề thấy được ảnh hưởng của nồng độ thành phần biến tính mạng trong cấu trúc nền lên các tính chất bức xạ của ion tạp Dy³⁺, các mẫu thủy tinh khác nhau được chế tạo bằng cách thay đổi thành phần NaF (có nghĩa cũng thay đổi thành

phần B₂O₃) trong hỗn hợp xNaF-(94-x)B₂O₃.5Al₂O₃:1Dy³⁺ (x=20, 25, 30 và 35%mol). Hình 5 trình bày phổ huỳnh quang của Dy³⁺ trong các thủy tinh xNaF-(94-x)B₂O₃.5Al₂O₃:1Dy³⁺, khi kích thích bằng ánh sáng UV 351 nm.



Hình 5. Phổ quang phát quang của Dy³⁺ trong thủy tinh NaFB₂O₃ (λ_{exc}=351nm)
(Phổ được chuẩn hóa cường độ dải phát xạ tại 572.5 nm)

Ba dải phát xạ thu được trên tất cả các đường cong phổ đều có đặc trưng của chuyển dời điện tử 4f của ion Dy³⁺ từ trạng thái ⁴F_{9/2} xuống các trạng thái thấp hơn: ⁶H_{11/2} (660.5 nm-Red), ⁶H_{13/2} (572.5 nm – Yellow) và ⁶H_{15/2} (481.0 nm-Blue).

Vì tỷ lệ cường độ phát xạ màu vàng (Y) trên phát xạ xanh lam (B) (I_Y/I_B) của các ion Dy³⁺ phụ thuộc vào sự không đối xứng của phối tử

mạng nền. Nên để thuận lợi, cường độ phổ phát xạ được chuẩn hóa tại dải phát xạ 572.5 nm cho phép ta dễ dàng so sánh tỷ lệ cường độ hai dải I_Y/I_B theo tỷ lệ thành phần NaF/B₂O₃. Điều đó giúp chúng ta có thể tìm ra được thành phần chất nền tối ưu cho các ứng dụng của vật liệu. Ngoài ra, tỷ lệ cường độ giữa hai chuyển dời chính này (⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} và ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}) còn được dùng để

đánh giá độ bất đối xứng của môi trường xung quanh ion Dy^{3+} . Trong nghiên cứu này, khi thành phần NaF trong hỗn hợp tăng từ 20; 25; 30; 35%mol thì tỷ lệ này giảm 1.3; 1.05; 0.99 sau đó tăng lên 1.02. Kết quả này cho thấy độ bất đối xứng của trường cục bộ xung quanh ion Dy^{3+} thấp nhất khi NaF là 30%mol và B_2O_3 64%mol. Ngoài ra, tỷ lệ $I_Y/I_B = 0.99$ ở thủy tinh này thấp nhất, cho thấy mức độ cộng hóa trị giữa các ion

Dy^{3+} và O^{2-} trong nền thủy tinh 30 %molNaF và 64%mol B_2O_3 là cao nhất [17,18].

Từ các thông số JO và chỉ số khúc xạ n, các đặc tính bức xạ như tỷ số phân nhánh β_R , xác suất chuyển dời phát xạ tổng cộng $A_T(s^{-1})$, tiết diện phát xạ σ (cm^2), thời gian sống τ (μs) và tỷ số cường độ huỳnh quang R đã được xác định và trình bày trong Bảng 4.

Bảng 4. Tỷ số phân nhánh β_R , xác suất chuyển dời phát xạ tổng cộng $A_T(s^{-1})$, tiết diện phát xạ σ (cm^2), thời gian sống τ (μs) và tỷ số cường độ huỳnh quang R của các chuyển dời bức xạ của Dy^{3+}

Thành phần mẫu	${}^4F_{9/2} \downarrow$	β_R	σ ($\times 10^{-22} cm^2$)	$A_T(s^{-1})$	τ (ms)	R
a. 20NaF.5Al ₂ O ₃ .74B ₂ O ₃ .1Dy ₂ O ₃	${}^6H_{11/2}$	0,071	2,23	508	1,469	1.3
	${}^6H_{13/2}$	0,645	16,50			
	${}^6H_{15/2}$	0,224	2,36			
b. 25NaF.5Al ₂ O ₃ .69B ₂ O ₃ .1Dy ₂ O ₃	${}^6H_{11/2}$	0,070	3,36	611	1,486	1.05
	${}^6H_{13/2}$	0,650	19,50			
	${}^6H_{15/2}$	0,280	4,01			
c. 30NaF.5Al ₂ O ₃ . 64B ₂ O ₃ .1Dy ₂ O ₃	${}^6H_{11/2}$	0,074	2,90	809	1,942	0.99
	${}^6H_{13/2}$	0,687	20,20			
	${}^6H_{15/2}$	0,269	3,64			
d. 35NaF.5Al ₂ O ₃ .59B ₂ O ₃ .1Dy ₂ O ₃	${}^6H_{11/2}$	0,081	2,43	711	1,769	1.02
	${}^6H_{13/2}$	0,665	18,50			
	${}^6H_{15/2}$	0,254	3,36			

Kết quả này cho thấy tỷ số phân nhánh β_R và tiết diện phát xạ σ cho giá trị lớn nhất ứng với chuyển dời ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, tiếp theo là ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ và cuối cùng nhỏ nhất ở chuyển dời ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ trong tất cả các mẫu có thành phần khác nhau (đặc biệt là mẫu có thành phần 30NaF.64B₂O₃). Như vậy chuyển dời đáng lưu ý nhất ở đây là ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ của mẫu 30NaF.64B₂O₃ có β_R và σ lớn nhất, phù hợp để ứng dụng cho lasers.

3.2.3. Tọa độ màu (CIE) và nhiệt độ màu (CCT)

Vị trí tọa độ màu của các mẫu thủy tinh $xNaF.5Al_2O_3.(94-x)B_2O_3.1Dy_2O_3$ trình bày ở Hình 6. Khi nồng độ NaF tăng từ 20→25→30%mol, tọa độ màu (x, y) và tốc độ trộn màu (R/G/B) thay đổi: x = 0.3870537 → 0.3659003 → 0.3473749 và y = 0.3856163→0.3775868→0.3573501 và R/G/B =

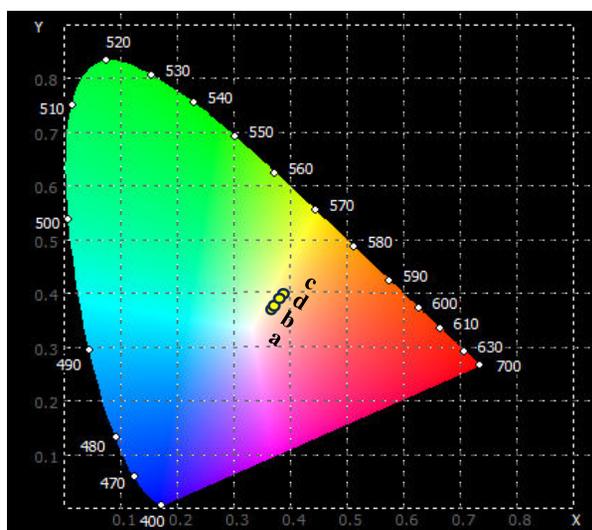
232/240/220 → 229/230/235 → 252/230/250. Khi nồng độ NaF tiếp tục tăng lên 35%mol thì tọa độ màu tăng trở lại (x = 0.3776024 và y = 0.3799654)

Từ những kết quả này, có thể nhận thấy rằng tọa độ màu (x, y) và tốc độ trộn màu (R/G/B) đang tiến về vùng ánh sáng trắng của biểu đồ sắc độ CIE khi nồng độ NaF tăng đến 30%mol.

Các giá trị nhiệt độ màu tương quan (CCT) là công cụ hữu ích để kiểm tra chất lượng của nguồn sáng khả kiến. Khi giá trị CCT < 3200 (K) ánh sáng được coi là "ấm" và CCT > 4000 (K) được coi là "lạnh" trong nhận thức thị giác của con người [20]. Bằng cách sử dụng phương trình định lượng của McCamy [21] được đưa ra dưới đây, ta có thể xác định được các giá trị này: CCT = 449 n³ + 3525 n² + 6823,3 n + 5520,33.

Trong đó $n = (x-x_e)/(y-y_e)$ biểu thị độ dốc nghịch đảo và $x_e = 0,332$, $y_e = 0,186$ biểu thị tâm của các đường đẳng nhiệt. Các giá trị CCT xác

định được cho thủy tinh $x\text{NaF}.5\text{Al}_2\text{O}_3.(94-x)\text{B}_2\text{O}_3.1\text{Dy}_2\text{O}_3$ liệt kê trong Bảng 5.



Hình 6. Tọa độ màu CIE của hệ thủy tinh $\text{NaF}.5\text{Al}_2\text{O}_3.(94-x)\text{B}_2\text{O}_3.1\text{Dy}_2\text{O}_3$ ($x=20; 25; 30; 35$ %mol)

Bảng 5. Tọa độ màu, nhiệt độ màu của hệ mẫu $x\text{NaF}.5\text{Al}_2\text{O}_3.(94-x)\text{B}_2\text{O}_3.1\text{Dy}_2\text{O}_3$

Sample	CIE		CCT (K)
	x	y	
a. $20\text{NaF}.5\text{Al}_2\text{O}_3.74\text{B}_2\text{O}_3.1\text{Dy}_2\text{O}_3$	0.3870537	0.3856163	3952.51
b. $25\text{NaF}.5\text{Al}_2\text{O}_3.69\text{B}_2\text{O}_3.1\text{Dy}_2\text{O}_3$	0.3659003	0.3775868	3951.84
c. $30\text{NaF}.5\text{Al}_2\text{O}_3.64\text{B}_2\text{O}_3.1\text{Dy}_2\text{O}_3$	0.3473749	0.3573501	3951.68
d. $35\text{NaF}.5\text{Al}_2\text{O}_3.59\text{B}_2\text{O}_3.1\text{Dy}_2\text{O}_3$	0.3776024	0.3799654	3952.62

Các giá trị CCT dao động từ 3951.68 đến 3952.62 K, cho thấy tất cả các mẫu thủy tinh chế tạo đều có thể phát ánh sáng trắng trung tính "ấm" khi bị kích thích bằng bức xạ 351 nm. Điều đó cho thấy triển vọng ứng dụng làm vật liệu trong lĩnh vực chiếu sáng (W-LED) [7,8,9,20,21].

4. Kết luận

Thủy tinh sodium fluoroborate (NaFB_2O_3) pha tạp Dy^{3+} được chế tạo thành công bằng phương pháp nung nóng chảy ở nhiệt độ 750 °C trong môi trường khử sử dụng graphite. Bằng cách phân tích giản đồ pha hai thành phần NaF và B_2O_3 cho ta nhiệt độ nung chảy trên 700 °C sẽ hình thành $2\text{NaF}.3\text{B}_2\text{O}_3$. Phổ nhiễu xạ tia X xuất hiện hai dải rộng trong khoảng 20–40° và 45–60° (2θ) chỉ ra tính vô định hình của thủy tinh. Phổ FTIR đã chỉ ra vị trí và tính chất các liên kết NaF, BO_3F , BO tồn tại trong thủy tinh.

Phân tích phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang bằng cách kết hợp công thức bán thực nghiệm của Smakula và lý thuyết Judd – Ofelt, lực dao động tử và các thông số cường độ Ω_λ ($\lambda = 2,4,6$) đã được xác định. Các thông số cường độ này được sử dụng để dự đoán các đặc tính bức xạ bao gồm xác suất chuyển dời bức xạ (A_R), thời gian sống ở trạng thái kích thích (τ_R), tỷ số phân nhánh (β_R), tiết diện phát xạ ($\sigma_{\lambda p}$) cho mức kích thích của Dy^{3+} và các chuyển dời bức xạ: ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J=15/2,13/2,9/2$). Bằng cách sử dụng phương trình định lượng của McCamy, các giá trị tọa độ màu và nhiệt độ màu từ bức xạ tổng hợp của ion Dy^{3+} ở dạng ánh sáng trắng trung tính khi bị kích thích bằng bức xạ 351 nm. Điều đó cho thấy triển vọng ứng dụng của vật liệu trong lĩnh vực chiếu sáng (W-LED), vật liệu cho thiết bị lasers hoặc thiết bị cảm biến UV.

Tài liệu tham khảo

- [1] Zang, X.M. Li, D.S. Pun, E.Y.B. Lin, H. (2017). “Dy³⁺ doped borate glasses for laser illumination”, *Opt. Mater* (7), 2040–2054. <https://doi.org/10.1364/OME.7.002040>.
- [2] Shakhmatkin, B.A & Vedishcheva, N.M. (1997). “Modeling of glass structure in the Na₂O–B₂O₃ system”. *Glass Physics and Chemistry* 23 (5), 319–325.
- [3] T. Ngoc, N.X. Ca, N.V. Ha, L.D. Thanh, T.T.C. Thuy, P.T. Du, N.M. Hung, P. Van Do. (2024). “Thermoluminescence properties of MSO₄-B₂O₃ glasses doped with RE³⁺ (RE = Dy, Sm, Tb) ions and their applicability in radiation dosimetry”, *Opt. Mater* (Amst-149). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115088>.
- [4] Sreekanth Chakradhar, R.P. Ramesha, K.P. Rob, J.L. Ramakrishna, J. (2003). “Mixed alkali effect in borate glasses - EPR and optical absorption studies in xNa₂O–(30-x)K₂O–70B₂O₃ glasses doped with Mn²⁺”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (64), 641–650, PII: S0953-8984(03)39665-1.
- [5] Vu Phi Tuyen, Vu Xuan Quang, Phan Van Do, Luong Duy Thanh, Nguyen Xuan Ca, Vu Xuan Hoa, Le van Tuat, Le Anh Thi, Masayuki Nogami. (2019). “An in-depth study of the Judd-Ofelt analysis, spectroscopic properties and energy transfer of Dy³⁺ in aluminolithium-telluroborate glasses”. *Journal of Luminescence* (210), 435-443, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.009>.
- [6] Kaewnuam, E. Wantana, N. Kim, H.J. Kaewkhao, J. (2017). “Development of lithium yttrium borate glass doped with Dy³⁺ for laser medium, W-LEDs and scintillation materials applications”. *J. Non-Cryst. Solids* (464), 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.027>.
- [7] Swapna, K. S. Mahamuda, T. Sasikala, A. Srinivasa Rao, L. Rama Moorthy. (2013). “Visible fluorescence characteristics of Dy³⁺ doped zinc alumino bismuth borate glasses for optoelectronic devices”. *Ceramics International* (39), 8459–8465. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.028>.
- [8] Anjaiah, J. Laxmikanth, C. Veraiah, N. Kistaiah, P. (2015). “Luminescence properties of Pr³⁺ doped Li₂O.MO.B₂O₃ glasse”, *Journal of Luminescence* (161), 147–153, doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.007
- [9] Osipov, A. A. and Osipova, L. M. (2009). “Structure of Glasses and Melts in the Na₂O–B₂O₃ System from High-Temperature Raman Spectroscopic Data: II. Superstructural Units in Melts”. *Glass Physics and Chemistry* (35), 132–140, DOI:10.1134/S1087659609020023.
- [10] SaiSudha, B.M. Ooi, H.G. Ferrell, S.K. Babu, P.K. (2018). “Effect of metal and semiconducting nanoparticles on the optical properties of Dy³⁺ ions in lead borate glasses”. *Mater. Res. Bull* (92), 191–201. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.047>.
- [11] Azeem, P.A. Balaji. S. Reddy, R.R. (2008). “Spectroscopic properties of Dy³⁺ ions in NaF–B₂O₃–Al₂O₃ glasses”. *Spectrochim. Acta Part A* (69), 183. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.03.028>.
- [12] Uma, V. Maheshvaran, K. Marimuthu, K. Muralidharan, G. (2016). “Concentration-dependent structural, optical and thermal investigations of Dy³⁺-doped sodium fluoroborate glasses”. *Journal of Luminescence* (176), 15-24, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.03.016>
- [13] Levin, E. M. Robbins, C. R & McMurdie, H. F. (1969). “Phase Diagrams for Ceramists”. *The American Ceramic Society*.
- [14] Jusoh, W.N.W. Matori, K.A. Zaid, M.H.M. Zainuddin, N. Khirim, M.Z.A, Rahman, N.A.A. Jalil, R.A. Kul, E. (2019). “Effect of sintering temperature on physical and structural properties of Alumino-Silicate-Fluoride glass ceramics fabricated from clam shell and soda lime silicate glass”. *Results Phys* (12), 1909–1914. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.077>.
- [15] T. Ngoc, N.X. Ca, N.V. Ha, T.T.C. Thuy, N.T. Huong, L.D. Thanh, N. Van Nghia, P. Van Do. (2025). “Thermoluminescence properties of the Li₂B₄O₇:Dy³⁺, Ce³⁺ glasses and their application potential in the dosimetry field”. *Opt. Mater* (158). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116443>.
- [16] Dean, J.A. (1972). *LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY*. McGraw-Hill, Inc. Printed in the United States of America.
- [17] Judd, B.R. (1962). “Optical absorption intensities of rare earth ions”. *Phy Rev* (127).750–61.
- [18] Ofelt, G.S. (1962). “Intensities of crystal spectra of rare-earth ions”. *J. Chem Phys* (37).511-20.
- [19] Carnall, W.T, Fields, P.R. Rajnak, K. (1968). “Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu³⁺”. *J. Chem. Phys* (49). 4450–4455. <https://doi.org/10.1063/1.1669896>.
- [20] McCamy, C.S. (1992). “Color Temperature as an Explicit Function of Chromaticity Coordinates”. *COLOR research and application* (17-2), 12590-1804. <https://doi.org/10.1002/col.5080170211>.
- [21] Hernandez-Andre's, J. Lee, L. Raymond and Javier Romero. (1990). “Calculating correlated color temperatures across the entire gamut of daylight and skylight chromaticities”. *Optical Society of America. OCIS codes: 010 (1290), 330.1730*. <https://doi.org/10.1364/AO.38.005703>.