



Chế tạo và tính chất quang của thủy tinh $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ pha tạp Er^{3+}

Synthesis and Luminescent Properties of Er^{3+} Doped $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ Glasses

Hò Văn Tuyền^{a,b*}, Nguyễn Hạ Vi^{a,b}
Ho Van Tuyen^{a,b*}, Nguyen Ha Vi^{a,b}

^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, School of Engineering and Technology, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*

(Ngày nhận bài: 23/10/2025, ngày phản biện xong: 16/01/2026, ngày chấp nhận đăng: 29/01/2026)

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, thủy tinh boro-tellurite $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ (BTZN) pha tạp Er^{3+} với nồng độ khác nhau được tổng hợp bằng phương pháp nóng chảy nhiệt độ cao. Các nghiên cứu nhiễu xạ tia X đã chỉ ra mẫu sau khi chế tạo có cấu trúc vô định hình đặc trưng của thủy tinh. Ảnh hiển vi điện tử quét, SEM, thể hiện bề mặt mẫu nhẵn, phẳng và đồng đều. Phổ phát quang của thủy tinh thu được dưới kích thích 378 và 532 nm thể hiện các bức xạ trong vùng nhìn thấy ở 530 và 547 nm tương ứng với các chuyển dời phát xạ $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ và $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ và trong vùng hồng ngoại gần tại 980 nm do chuyển dời $^4\text{I}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ của ion Er^{3+} trong nền thủy tinh BTZN gây ra. Cường độ phát quang của các mẫu thay đổi theo nồng độ pha tạp và nồng độ Er^{3+} tối ưu được xác định ở 2.0 mol%.

Từ khóa: thủy tinh, boro-tellurite, Er^{3+} , phát quang hồng ngoại

Abstract

In this study, Er^{3+} -doped boro-tellurite glass with the composition $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ (BTZN) and varying dopant concentrations was fabricated by the high-temperature melt-quenching method. X-ray diffraction (XRD) analysis showed that the prepared samples exhibit an amorphous structure characteristic of glass. Scanning electron microscopy (SEM) images revealed that the sample surfaces are smooth, flat, and homogeneous. The photoluminescence spectra of the glasses, obtained under 378 nm and 532 nm excitation, exhibit visible emissions at 530 nm and 547 nm, corresponding to the $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ transitions, respectively, as well as a near-infrared emission at 980 nm attributed to the $^4\text{I}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ transition of Er^{3+} ions in the BTZN glass matrix. The luminescence intensity of the samples varies with dopant concentration, and the optimal Er^{3+} concentration was determined to be 2.0 mol%.

Keywords: Glass, boro-tellurite, Er^{3+} , infrared luminescence

*Tác giả liên hệ: Hò Văn Tuyền

Email: hovantuyen@gmail.com

1. Giới thiệu

Thủy tinh boro-tellurite chứa các thành phần B_2O_3 , TeO_2 và Na_2O là một loại thủy tinh quan trọng được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau nhờ các đặc tính của B_2O_3 . Thành phần B_2O_3 trong thủy tinh có thể tạo thành các nhóm trigonal borate (BO_3) hoặc tetragonal borate (BO_4) làm tăng tính linh hoạt về cấu trúc và bền hóa học [1, 2]. Cấu trúc thủy tinh chứa borate, tellurite thể hiện tính chất vật lý tốt như độ truyền qua cao, không độc hại, hòa tan tốt các đất hiếm và khối lượng nhẹ [3-5]. Thêm vào đó, một số oxide như Na_2O , Li_2O được thêm vào nhằm giảm nhiệt độ nóng chảy, làm tăng độ bền cơ học của thủy tinh [6, 7]. Do đó, trong các vật liệu thành phần borate thường xuất hiện các oxide Na_2O , Li_2O nhằm gia tăng các tính chất tốt của thủy tinh. Thủy tinh chứa các ion đất hiếm RE được nghiên cứu nhiều cho các mục đích khác nhau như khuếch đại quang học, laser rắn, và vật liệu phát quang [8-10]. Trong số đó, bức xạ của nguyên tố đất hiếm Er^{3+} trải dài từ vùng nhìn thấy sang vùng hồng ngoại và được ứng

dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Bức xạ của Er^{3+} được sử dụng trong khuếch đại quang học trong viễn thông sợi quang với bước sóng làm việc 1530 nm [11, 12], pha tạp vào tinh thể BaF_2 , $(SrBa)F_2$ để dùng trong laser [13, 14], và sử dụng trong hiển thị [15]. Ngoài ra, ion Er^{3+} được đồng pha tạp với Yb^{3+} trong vật liệu nền $Y_7O_6F_9$ để thực hiện quá trình chuyển đổi ngược ánh sáng hiệu quả phù hợp với ứng dụng quang xúc tác hoặc vật liệu pin mặt trời [16]. Cho đến nay, Er^{3+} pha tạp vào thủy tinh TeO_2 - B_2O_3 - ZnO - Na_2O vẫn chưa được nghiên cứu, do đó, trong nghiên cứu này, vật liệu thủy tinh với thành phần TeO_2 - B_2O_3 - ZnO - Na_2O pha tạp các nồng độ Er^{3+} khác nhau sẽ được tổng hợp và khảo sát cấu trúc cũng như tính chất quang của vật liệu thu được.

2. Chế tạo vật liệu và các phép đo phân tích

Hệ mẫu thủy tinh boro-tellurite có thành phần $(30-x)B_2O_3$ - $50TeO_2$ - $10ZnO$ - $10Na_2O$ - $x.Er_2O_3$ ($x = 0.1, 0.5, 1, 2, 3$) được tổng hợp bằng phương pháp nóng chảy. Thông tin tỉ lệ các thành phần trong mẫu và kí hiệu mẫu tương ứng được liệt kê ở Bảng 1.

Bảng 1. Kí hiệu mẫu và tỉ lệ các thành phần tương ứng

Kí hiệu mẫu	Thành phần
BTZN-01Er	$29,9B_2O_3$ - $50TeO_2$ - $10ZnO$ - $10Na_2O$ - $0,1Er_2O_3$
BTZN-05Er	$29,5B_2O_3$ - $50TeO_2$ - $10ZnO$ - $10Na_2O$ - $0,5Er_2O_3$
BTZN-10Er	$29,0B_2O_3$ - $50TeO_2$ - $10ZnO$ - $10Na_2O$ - $1,0Er_2O_3$
BTZN-20Er	$28,0B_2O_3$ - $50TeO_2$ - $10ZnO$ - $10Na_2O$ - $2,0Er_2O_3$
BTZN-30Er	$27,0B_2O_3$ - $50TeO_2$ - $10ZnO$ - $10Na_2O$ - $3,0Er_2O_3$

Các tiền chất gồm có các oxit B_2O_3 , TeO_2 , ZnO , Na_2O và Er_2O_3 được cân theo tỉ lệ thành phần và nghiền trộn bằng cối mã não trong 3,0 giờ để tăng khả năng trộn lẫn của các hợp chất. Hỗn hợp sau đó được cho vào cốc nung để thực hiện quá trình nóng chảy ở nhiệt độ $1250^\circ C$ ở thời gian 2,0 giờ. Sau khi làm nguội, các mẫu được cắt và đánh bóng trước khi thực hiện các phép phân tích cấu trúc và quang phổ.

Cấu trúc pha của vật liệu sau chế tạo được khảo sát bằng kĩ thuật phân tích nhiễu xạ tia X

(D8-Advance; Bruker, Germany) và hình thái bề mặt mẫu được đánh giá bằng ảnh hiển vi điện tử quét SEM (SEM-Jeol 6490, JED 2300; Japan). Phổ phát quang và kích thích phát quang được khảo sát bằng phổ quang phát quang (PL) sử dụng hệ đo FL3-22 Horiba với nguồn kích thích Xe-450W và laser 532 nm.

3. Kết quả và thảo luận

Mẫu TeO_2 - B_2O_3 - ZnO - Na_2O :Er sau khi chế tạo được tiến hành khảo sát cấu trúc pha thông qua phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Các

mẫu BTZN-01Er và BTZN-20Er được sử dụng để phân tích XRD trong vùng nhiễu xạ $20 - 70^\circ$ và kết quả giản đồ XRD được trình bày trên Hình 2. Giản đồ XRD của các mẫu thể hiện phổ nhiễu xạ của các mẫu có hình dạng tương tự nhau và đặc trưng bởi dải rộng ở vị trí 28 và 45° , điều này cho thấy các mẫu thu được có cấu trúc vô định

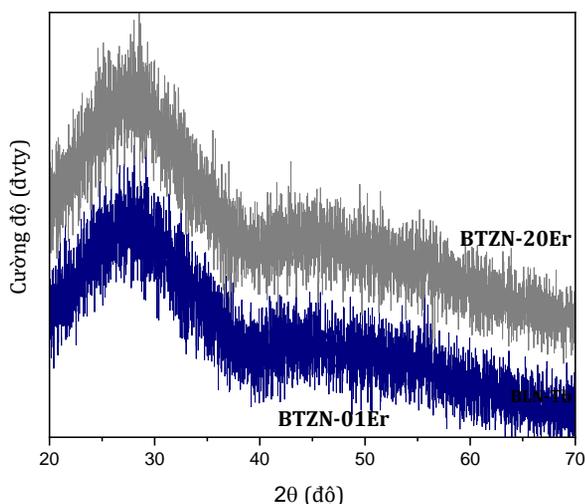


Hình 1. Ảnh mẫu thủy tinh sau khi chế tạo.

Để đánh giá hình thái bề mặt thủy tinh sau chế tạo, mẫu BTZN-01Er được lựa chọn để tiến hành khảo sát ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và kết quả được trình bày trên Hình 3. Ảnh SEM thu được cho thấy mẫu thủy tinh boro-tellurite BTZN-01Er thu được có bề mặt đồng đều và không quan sát thấy sự xuất hiện các tinh thể trên bề mặt dù ở thang đo micromet. Kết hợp kết quả cấu trúc tinh thể từ giản đồ XRD và ảnh hiển vi điện tử quét SEM đã chỉ ra rằng các mẫu vật liệu boro-tellurite $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ pha tạp Er sau khi chế tạo có cấu trúc vô định hình và bề mặt đồng đều.

Phổ phát quang của Er^{3+} thể hiện các bức xạ rất phong phú trải dài từ vùng nhìn thấy tới vùng hồng ngoại. Trong vùng nhìn thấy thường xuất hiện các đỉnh phát xạ hẹp đặc trưng ở 530 nm, 547 nm, và 670 nm tương ứng cho các chuyển dời ${}^2\text{H}_{11/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$, và ${}^4\text{F}_{9/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ [16, 17]. Ở vùng phát xạ hồng ngoại, Er^{3+} có các đỉnh hẹp đặc trưng ở vùng bước sóng 856 nm, 980 nm

hình và có độ lặp lại cao. Bên cạnh đó, các giản đồ XRD không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ hẹp đặc trưng cho cấu trúc tinh thể, kết quả này chỉ ra rằng các thông số công nghệ đã sử dụng là phù hợp để chế tạo thành công vật liệu boro-tellurite $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ pha tạp Er có cấu trúc vô định hình đặc trưng cho thủy tinh.

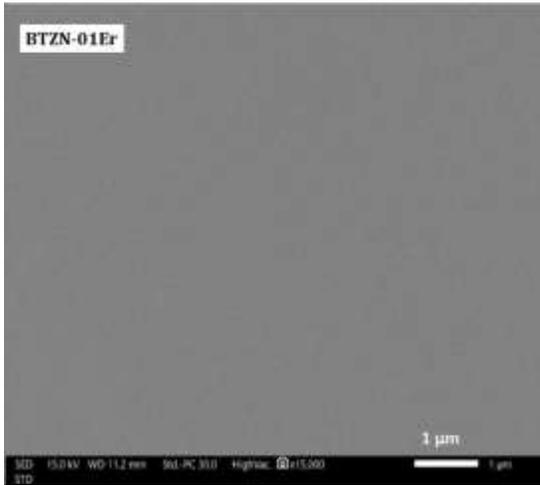


Hình 2. Kết quả nhiễu xạ tia X của các mẫu BTZN-01Er và BTZN-20Er.

và 1540 nm tương ứng với các chuyển dời điện tử ${}^4\text{S}_{3/2} - {}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$, và ${}^4\text{I}_{13/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ [16-18]. Sự đa dạng của các đỉnh bức xạ đã giúp cho Er^{3+} được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau từ chiếu sáng, thông tin quang hay laser. Trên Hình 4 là kết quả phổ phát quang của các mẫu thủy tinh boro-tellurite $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ pha tạp Er đã chế tạo thu tại nhiệt độ phòng dưới kích thích bằng bức xạ 378 nm. Phổ phát quang của các mẫu tương tự nhau, chỉ khác biệt về cường độ bức xạ, trong đó gồm có các đỉnh phát xạ mạnh ở 530 và 547 nm tương ứng với các chuyển dời phát xạ ${}^2\text{H}_{11/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ và ${}^4\text{S}_{3/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ [16, 17] của ion Er^{3+} trong mạng nền thủy tinh BTZN. Kết quả phổ phát quang trên Hình 4 còn cho thấy sự thay đổi cường độ phát xạ theo nồng độ pha tạp Er^{3+} . Khi nồng độ thấp, mật độ tâm quang học bé nên cường độ phát xạ yếu, tiếp tục tăng thì cường độ phát xạ tăng dần và đạt cực đại tại 2.0 mol%. Cường độ phát xạ sau đó giảm dần nếu tiếp tục tăng nồng độ pha tạp, đây là kết

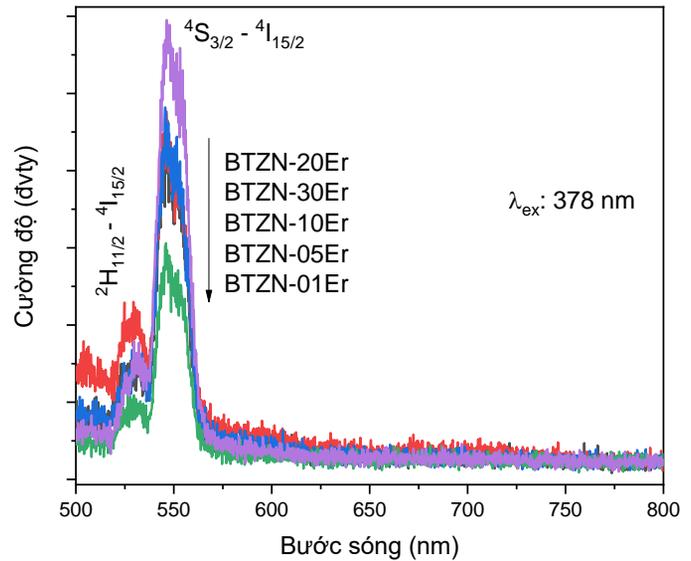
quả của hiệu ứng dập tắt huỳnh quang do nồng độ (concentration quenching effect). Do đó, trong hệ mẫu đã chế tạo, nồng độ Er^{3+} ở mức 2.0

mol% là tốt nhất, thủy tinh $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ pha tạp Er thu được có cường độ tốt hơn so với các mẫu còn lại.



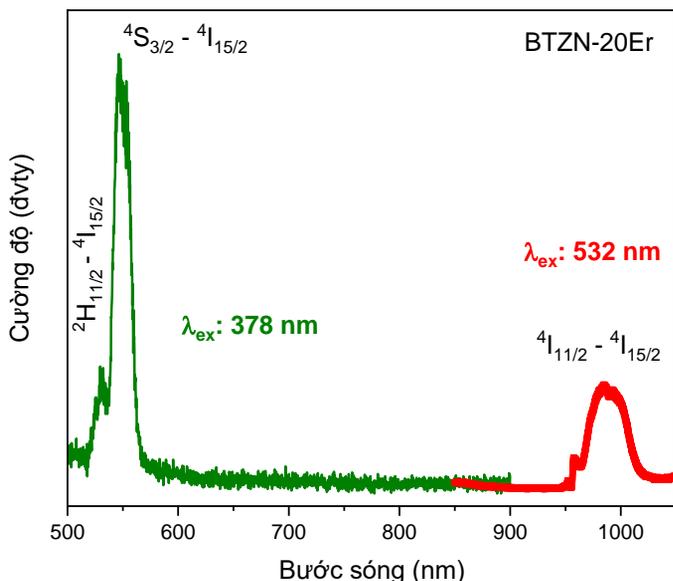
Hình 3. Ảnh SEM của mẫu thủy tinh BTZN-01Er.

Như đã đề cập ở phần trước, bức xạ của Er^{3+} ngoài các đỉnh phát quang hẹp ở vùng nhìn thấy thì còn có nhiều dải ở vùng hồng ngoại với nhiều ứng dụng trong thực tế. Do đó, để tìm hiểu thêm các dải phát xạ hồng ngoại của Er^{3+} trong nền thủy tinh BTZN, mẫu BTZN-20Er được tiến hành phân tích phổ phát quang ứng với kích thích 378 nm từ nguồn Xe 450W và kích thích 532 nm từ nguồn laser, kết quả được trình bày trên Hình 5. Dưới kích thích 378 nm, Er^{3+} phát ra hai bức xạ ở vùng màu xanh lục do các chuyển dời $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$, trong khi kích thích

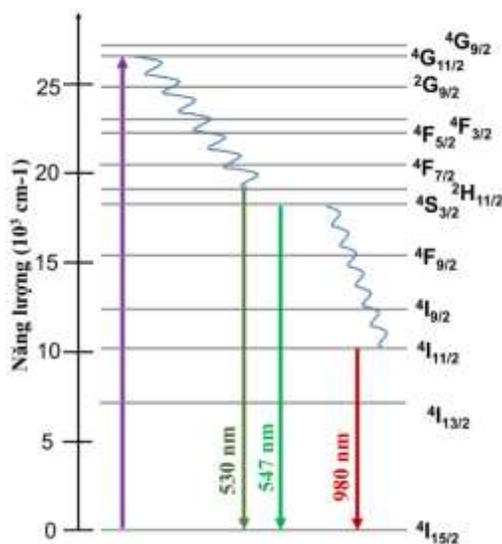


Hình 4. Phổ phát quang của các mẫu sau khi chế tạo dưới kích thích bằng bức xạ 378 nm.

bằng laser 532 nm sẽ thu thêm được bức xạ ở vùng hồng ngoại 980 nm do chuyển dời $^4\text{I}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ của ion Er^{3+} trong nền thủy tinh BTZN gây ra. Đây là chuyển dời quan trọng của Er^{3+} khi nó được sử dụng trong công nghệ sợi quang và các ứng dụng sinh học. Hình 6 là hình ảnh minh họa các chuyển dời của ion Er^{3+} trong nền thủy tinh BTZN đã chế tạo được, trong đó các bức xạ có cường độ mạnh xuất phát từ các mức kích thích $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ về mức cơ bản $^4\text{I}_{15/2}$ của điện tử trong ion Er^{3+} .



Hình 5. Phổ phát quang của mẫu BTZN-20Er dưới kích thích bằng bức xạ 378 nm nguồn Xe 450W và laser 532 nm.



Hình 6. Minh họa các chuyển dời phát xạ của Er³⁺ trong BTZN-20Er.

4. Kết luận

Thủy tinh boro-tellurite (30-x)B₂O₃-50TeO₂-10ZnO-10Na₂O- x.Er₂O₃ (x = 0.1, 0.5, 1, 2, 3) với nồng độ khác nhau được tổng hợp thành công bằng phương pháp nóng chảy ở 1250°C. Kết quả khảo sát nhiễu xạ tia X đã cho thấy thủy tinh sau khi chế tạo có cấu trúc vô định hình. Hình thái bề mặt mẫu thu được đạt độ đồng đều và phẳng thông qua phân tích ảnh hiển vi điện tử quét- SEM. Dưới kích thích 378 và 532 nm, Er³⁺ phát các bức xạ ở cả trong vùng nhìn thấy và vùng hồng ngoại: dưới kích thích 378 nm thể hiện các bức xạ trong vùng nhìn thấy ở 530 và 547 nm tương ứng với các chuyển dời phát xạ ²H_{11/2} - ⁴I_{15/2} và ⁴S_{3/2} - ⁴I_{15/2}; dưới kích thích 532 nm mẫu xuất hiện phát xạ trong vùng hồng ngoại gần tại 980 nm do chuyển dời ⁴I_{11/2} - ⁴I_{15/2} của ion Er³⁺ trong nền thủy tinh BTZN gây ra. Nồng độ pha tạp Er³⁺ tối ưu được xác định ở 2.0 mol% thông qua kết quả phân tích cường độ phát quang của các mẫu thủy tinh.

Tài liệu tham khảo

- [1] J. Shi, L. Wang, H. Xie, S. Yao, X. Pu, Z. Liu, X. Chen, Y. Ding. (2024). "Effect of PbO on the chemical durability of low-temperature PbO-B₂O₃-ZnO glass for cesium immobilization". *Ceramics International*, 50 20851-20859.
- [2] B. Topper, D. Moncke. (2022). "Structure and properties of borate glasses, in: Phosphate and Borate Bioactive Glasses". *The Royal Society of Chemistry*, 162-191.
- [3] G. Lakshminarayana, A.N. Meza-Rocha, O. Soriano-Romero, U. Caldiño, A. Lira, D.-E. Lee, J. Yoon, T. Park. (2022) "Optical and visible and near-infrared fluorescence aspects of Er³⁺, Tm³⁺, and Nd³⁺-doped B₂O₃-rich glasses for fiber amplifiers and NIR lasers". *Journal of Materials Research and Technology*, 18 658-680.
- [4] M.I. Sayyed, M.S. Sadeq, K.S. Shaaban, A.F.A. El-Rehim, A.M. Ali, H.Y. Morshidy. (2023). "Elucidating the effect of La₂O₃-B₂O₃ exchange on structure, optical and radiation shielding improvements of Na₂O-NiO-B₂O₃ glass". *Optical Materials*, 124 114051.
- [5] P. Patra, K. Jayanthi, F. Margit, S.R. Keshri, S. Bysakh, K. Biswas, N.N. Goswami, N.M.A. Krishnan, A.R. Allu, K. Annapura. (2023). "The effect of rare earth (RE³⁺) ionic radii on transparent lanthanide-tellurite glass-ceramics: correlation between 'hole-formalism' and crystallization". *Materials Advances*, 4 2667-2682.
- [6] G. Lakshminarayana, A.N. Meza-Rocha, O. Soriano-Romero, U. Caldiño, A. Lira, D.-E. Lee, J. Yoon, T. Park. (2022). "Exploration of concentration-reliant optical and luminescence aspects of Sm³⁺: B₂O₃-Gd₂O₃-Li₂O-Na₂O-LiF glasses for color displays and visible lasers utilization". *Journal of Alloys and Compounds*, 926 166936.
- [7] Y. Yang, J. Han, H. Zhai, Q. Jiang, B. Wang, L. Shi, S. Chen, X. Wang, X. Cao. (2023). "Investigation of Li₂O/Na₂O effect on the atomic structure and mechanical properties of aluminosilicate glasses

- using molecular dynamics simulation, Raman and NMR spectroscopy". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 617 122504.
- [8] C. Zhu, Y. Yang, X. Liang, S. Yuan, G. Chen. (2007). "Rare earth ions doped full-color luminescence glasses for white LED". *Journal of Luminescence*, 126 707-710.
- [9] O.M. Efimov, L.B. Glebov, S. Grantham, M. Richardson. (1999). "Photoionization of silicate glasses exposed to IR femtosecond pulses". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 253 58–67.
- [10] A.J. Kenyon. (2002). "Recent developments in rare-earth-doped materials for optoelectronics". *Progress in Quantum Electronics*, 26 225–284.
- [11] B. Bouzid. (2014). "Erbium Doped Fiber Laser and Amplifier". *Optics and Photonics Journal* 4 189-193.
- [12] M. Siddiquee, N. Akter, S.M.S. Imran. (2015). "Performances of Erbium-Doped Fiber Amplifier at 980-nm Pump Power in Various Parameter Combinations". *Applied Physics Research*, 7 60-65.
- [13] S. Normani, L. Basyrova, P. Loiko, A. Benayad, A. Braud, A. Hideur, P. Camy. (2023). "Mid-infrared laser operation of Er³⁺-doped BaF₂ and (Sr,Ba)F₂ crystals, *Opt. Lett.*, 15 431-434.
- [14] H. Hu, C. Zhang, a.W.L.a.S.D. Yong Zou. (2025). "Composition-engineered Yb³⁺ and Er³⁺ co-doped bimolybdate and bitungstate mixed crystals for promising solid-state infrared laser application". *CrystEngComm*, 27 2662-2671.
- [15] M. Kaur, D.P. Bisen, N. Brahme, P. Singh, I.P. Sahu. (2016). "Photoluminescence properties of rare-earth-doped (Er³⁺,Yb³⁺) Y₂O₃ nanophosphors by a combustion synthesis method". *Luminescence*, 31 728-737.
- [16] D.-Y. Wang, P.-C. Ma, J.-C. Zhang, Y.-H. Wang. (2018). "Efficient Down- and Up-Conversion Luminescence in Er³⁺-Yb³⁺ Co-doped Y₇O₆F₉ for Photovoltaics". *ACS Applied Energy Materials*, 1 447–454.
- [17] M.T. Berry, P.S. May. (2015). "Disputed Mechanism for NIR-to-Red Upconversion Luminescence in NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺". *The Journal of Physical Chemistry A*, 119 9805–9811.
- [18] A. Jose, S. Gopi, T. Krishnapriya, T.A. Jose, C. Joseph, N.V. Unnikrishnan, P.R. Biju. (2021). "Spectroscopic investigations on 1.53 μ m NIR emission of Er³⁺ doped multicomponent borosilicate glasses for telecommunication and lasing applications". *Materials Chemistry and Physics*, 261 124223.