

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA ION Sm^{3+} VÀ Tb^{3+} ĐỒNG PHA TẠP TRONG THỦY TINH ALUMINOBORATE - KIỀM

Trần Ngọc¹
Trần Thị Hoài Giang²
Hoàng Sỹ Tài²

TÓM TẮT

Thủy tinh aluminoborate-kiềm có thành phần $(70-x-y) \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Tb}_2\text{O}_3$ (ABL: Sm, Tb) được chế tạo thành công bằng phương pháp nung nóng chảy. Các kết quả nghiên cứu bằng phương pháp phổ quang học cho thấy, khi đồng pha tạp thì các ion Tb^{3+} và Sm^{3+} là các tâm phát quang độc lập. Cơ chế truyền năng lượng giữa các ion $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ và $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ đã được thảo luận trên cơ sở quá trình phục hồi chéo. Phổ bức xạ trong dải từ màu xanh (green) đến màu đỏ (red) khi được kích thích bằng ánh sáng tử ngoại gần. Tỷ lệ pha màu R/G/B của bức xạ phát quang có thể điều chỉnh bằng cách thay đổi nồng độ Sm hoặc/và Tb. Vật liệu rất thích hợp để chế tạo đèn LED làm nguồn sáng trắng sử dụng trong kỹ thuật chiếu sáng.

Từ khóa: Ion Sm^{3+} và Tb^{3+} , dập tắt vì nồng độ, thủy tinh aluminoborate-kiềm

1. Mở đầu

Các vật liệu phát quang pha tạp các nguyên tố đất hiếm trên các nền khác nhau luôn được quan tâm nghiên cứu phát triển theo hướng vật liệu chiếu sáng hiệu suất cao, trong đó phải kể đến nhóm các vật liệu thủy tinh oxit. Trong các thủy tinh oxit có sử dụng các former thì thủy tinh aluminoborat-kiềm khi được pha tạp các ion đất hiếm (RE) có khá nhiều tính chất đặc biệt bởi thành phần nền và tạp tạo nên. Hệ vật liệu thủy tinh này tập trung các ưu điểm như: năng lượng phonon thấp, ổn định cơ, nhiệt, hóa của các oxit nói chung. Mặt khác, những biến đổi về cấu trúc nền của thủy tinh thường liên quan đến thành phần hóa học của thành phần biến tính và các điều kiện lý, hóa trong quá trình hình thành thủy tinh. Sự có mặt của oxit nhôm và kim loại kiềm trong thành phần thủy tinh sẽ tạo cho thủy tinh có độ trong suốt cao, ổn định nhiệt, ít bị oxy hóa bề mặt và độ hòa tan ion

đất hiếm tốt [1], [2], [3]. Ngoài ra, thủy tinh chứa RE là vật liệu có thể dùng như đầu dò rất hiệu quả để đánh giá các môi trường cục bộ xung quanh ion RE vì các chuyển dời $f - f$ của nó cung cấp nhiều thông tin hữu ích về cấu trúc của trường tinh thể xung quanh ion đó.

Trong số các ion đất hiếm hóa trị 3 (RE^{3+}) thì ion Tb^{3+} ($4f^8$) và Sm^{3+} ($4f^5$) phát các vạch bức xạ hẹp hầu như đơn sắc, có thời gian sống dài của các trạng thái kích thích. Đây là hai trong các vật liệu RE được sử dụng nhiều trong sản xuất các thiết bị trong lĩnh vực chiếu sáng vùng nhìn thấy (chủ yếu trong vùng ánh sáng xanh (green) và đỏ (red)) [1], [3], [4], [5].

Trong phần lớn các trường hợp đồng pha tạp, quá trình truyền năng lượng giữa các ion đều theo cơ chế cộng hưởng cùng loại hoặc khác loại lân cận. Cơ chế truyền năng lượng cộng hưởng giữa các ion tạp chất trong vật liệu rắn là chủ đề của nhiều nghiên cứu

¹Trường Đại học Duy Tân
Email: tranngoc11@duytan.edu.vn

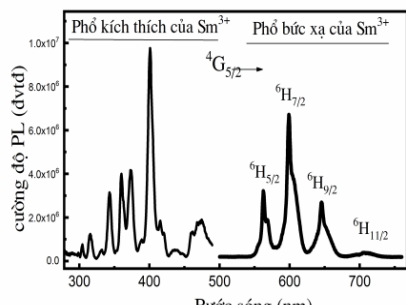
²Trường Đại học Quảng Bình

trong những năm gần đây, chủ yếu là vì tầm quan trọng của nó trong sự phát triển vật liệu lân quang trạng thái rắn chiếu sáng hiệu suất cao. Trong đó thu hút nhiều sự chú ý nghiên cứu là các vật liệu phốt pho đồng pha tạp các ion đất hiếm [5], [6]. Tuy nhiên, với vật liệu thủy tinh đồng pha tạp các nguyên tố đất hiếm thì nghiên cứu chưa nhiều, đặc biệt là thủy tinh aluminoborate-kiềm.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu về các tính chất quang của ion Tb^{3+} và Sm^{3+} trong thủy tinh ABL:Tb,Sm. Cơ chế truyền năng lượng giữa các ion Tb^{3+}/Tb^{3+} và Sm^{3+}/Sm^{3+} đã được thảo luận trên cơ sở quá trình phục hồi chéo. Sự bức xạ ánh sáng trong dải từ màu xanh (green) đến màu đỏ (red) khi được kích thích bằng ánh sáng tử ngoại gần với tỷ lệ pha màu R/G/B của bức xạ phát quang có thể điều chỉnh bằng cách thay đổi nồng độ Sm hoặc/và Tb, điều đó rất thích hợp để chế tạo đèn LED trắng sử dụng trong kỹ thuật chiếu sáng.

2. Thực nghiệm

Thủy tinh aluminoborat - kiềm pha tạp Sm^{3+} hoặc/và Tb^{3+} đã được chế tạo bằng kỹ thuật nung nóng chảy. Thành phần hóa học của thủy tinh ABL là $(70-x-y)B_2O_3.25Li_2O.5Al_2O_3.xSm_2O_3.yTb_2O_3$.



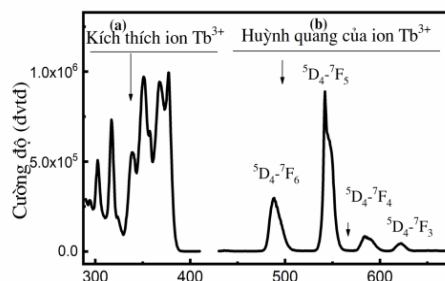
Hình 1: Phổ kích thích và phổ bức xạ của ion Sm^{3+} trong thủy tinh ABL:Sm

Hợp chất được nung trong không khí ở nhiệt độ 1323 K trong 1,5 giờ và kỹ thuật làm nguội nhanh. Mẫu thủy tinh thu được trong suốt, đồng đều, không có bọt sau đó được cắt, mài, đánh bóng tạo thành hình trụ khối có độ dày $d = 1,0$ mm, bán kính $r = 6,0$ mm (được sử dụng trong các phép đo quang phổ); một phần được nghiền lấy hạt có kích thước 76-150 μ m được sử dụng để đo nhiễu xạ tia X. Phổ kích thích và phổ huỳnh quang thu được bằng hệ Fluorolog - 3 (FL3 - 22) của hãng Horiba Jobin Yvon có độ phân giải 0,3 nm, kích thích bằng ánh sáng đèn xenon dải rộng XBO-450 W.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tính chất phổ của ion Sm^{3+} hoặc Tb^{3+} trong thủy tinh ABL:Sm và ABL:Tb

Hình 1 mô tả phổ kích thích và phổ bức xạ phát quang của ion Sm^{3+} trong thủy tinh ABL:Sm. Phổ kích thích được đo trong dải bước sóng từ 270 nm đến 500 nm. Có nhiều cực đại kích thích xuất hiện trong dải bước sóng từ 300 nm đến 500 nm, các cực đại kích thích thu được có nguồn gốc của các chuyển dời hấp thụ từ mức $^6H_{5/2}$ lên các mức $^4I_{11/2}$, $^6P_{3/2}$, và $^4D_{3,5,7/2}$ [1, 2, 7, 8].



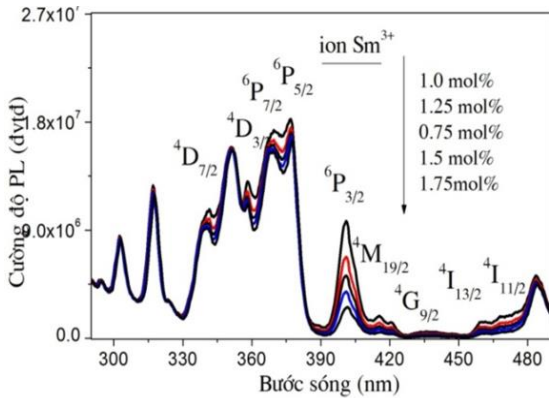
Hình 2: Phổ kích thích và phổ bức xạ của ion Tb^{3+} trong thủy tinh ABL:Tb

Phổ bức xạ phát quang của ion Sm^{3+} được đo trong dải bước sóng từ 500 nm đến 750nm, xuất hiện bốn dải bức xạ ứng với các cực đại ở 562 nm, 600 nm, 646 nm và 707 nm, nguồn gốc của bốn dải bức xạ này ứng với các chuyển dời từ trạng thái kích thích ${}^4\text{G}_{5/2}$ về các trạng thái dưới là ${}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$ và ${}^6\text{H}_{11/2}$ [7], [8], [9], [10]. Nếu so sánh với các chuyển dời hấp thụ trong phổ kích thích, ta thấy khi hấp thụ các photon năng lượng cao (trong vùng tử ngoại), các điện tử 4f của nguyên tử Sm chuyển dời từ mức cơ bản ${}^6\text{H}_{5/2}$ lên các mức cao hơn mức ${}^4\text{G}_{5/2}$ (các mức ${}^6\text{P}_J$ và ${}^4\text{D}_J$) sau đó hồi phục không bức xạ về ${}^4\text{G}_{5/2}$ từ đó thực hiện các chuyển dời phát quang như đã xác định. Phân tích các dải bức xạ cho thấy ba dải cường độ lớn nhưng là các dải hẹp bước sóng (hay tần số) ở 562nm, 600nm và 646nm đều có dạng giống nhau và là sự chồng lấn của ít nhất 2 dải phổ, theo các tác giả trong [1], [3], [9], [10], thì đều là các chuyển dời có nguồn gốc dipole điện. Còn dải có cường độ yếu nhưng là dải rộng về bước sóng ở 707 nm lại có nguồn gốc dipole từ.

Hình 2 mô tả phổ kích thích và phổ bức xạ phát quang của ion Tb^{3+} trong thủy tinh ABL:Tb. Trong dải bước sóng từ 280 nm đến 400 nm, trên phổ kích

thích xuất hiện 6 dải hẹp rõ nét là kết quả của các dịch chuyển hấp thụ từ mức cơ bản ${}^7\text{F}_6$ lên các mức kích thích ${}^5\text{D}_3$ (377 nm), ${}^5\text{G}_{6-2}$ (370 nm), ${}^5\text{D}_2$ (351 nm), ${}^5\text{H}_{7-4}$ (341 nm), ${}^5\text{D}_1$ (317 nm), ${}^5\text{D}_0$ (302 nm). Trong đó, vạch kích thích mạnh nhất có đỉnh tại bước sóng 377 nm, ứng với chuyển dời ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$. Hiệu suất kích thích phát quang phụ thuộc vào nồng độ Tb đưa vào nền ABL, với nồng độ Tb 0,75% mol có trong mẫu thì hiệu suất kích thích phát quang đạt cực đại. Trong vùng bước sóng từ 390 nm - 450 nm, các ion Tb^{3+} hoàn toàn không bị kích thích (không xuất hiện trên phổ). Phổ bức xạ phát quang cho thấy bốn đỉnh ở 487 nm, 541 nm, 584 nm và 621 nm, các dải phát quang này đều có nguồn gốc từ các chuyển dời giữa mức ${}^5\text{D}_4$ và ${}^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) tương ứng [4], [11], [12], [13].

Phân tích phổ phát quang này ta thấy: dải phát quang mạnh nhất ở 541 nm (màu xanh lá cây) tương ứng với chuyển dời từ ${}^5\text{D}_4$ xuống mức ${}^7\text{F}_5$ trong lớp 4f (${}^5\text{D}_4$ - ${}^7\text{F}_5$) có nguồn gốc từ lưỡng cực điện, dải phổ ở 487 nm tuy không mạnh như ở 541 nm nhưng cũng có nguồn gốc từ lưỡng cực điện. Các dải phổ ở 584 và 621nm đều quy cho các chuyển dời lưỡng cực từ cho phép.

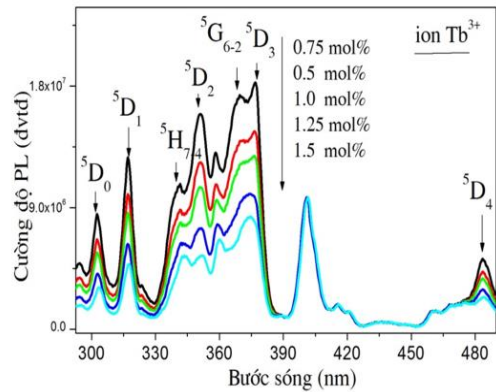


Hình 3: Phổ kích thích của ABL: $0,75Tb^{3+}xSm^{3+}$ ($x = 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75$)

3.2. Tính chất phổ của các ion Sm^{3+} và Tb^{3+} trong thủy tinh ABL:Sm,Tb

3.2.1. Phổ kích thích

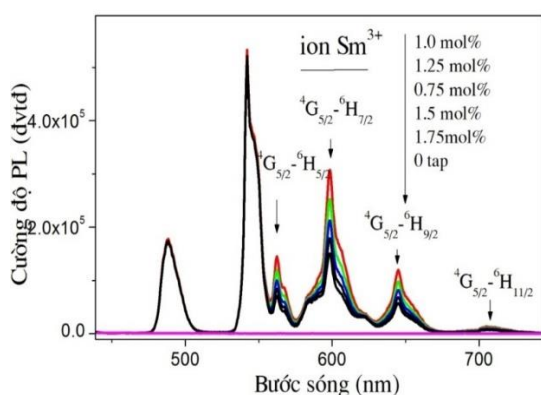
Hình 3 mô tả phổ kích thích của mẫu ABL đồng pha tạp Tb^{3+} , Sm^{3+} với nồng độ $0,75Tb^{3+}xSm^{3+}$ ($x = 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75$). Phổ kích thích của ion có cường độ mạnh trong vùng bước sóng từ 330 nm - 480 nm chỉ ra 9 chuyển dời từ mức cơ bản ${}^6H_{5/2}$ lên các mức kích thích ${}^4I_{11/2}$ (470 nm), ${}^4I_{13/2}$ (459 nm), ${}^4G_{9/2}$ (435 nm), ${}^4M_{19/2}$ (415 nm), ${}^6P_{3/2}$ (401 nm), ${}^6P_{5/2}$ (377 nm), ${}^6P_{7/2}$ (369 nm), ${}^4D_{3/2}$ (358 nm), ${}^4D_{7/2}$ (342 nm) của ion Sm^{3+} . Có thể dễ dàng quan sát thấy các dải kích thích hầu như nằm trong vùng hoạt động của các nguồn sáng laser và LED có bức xạ ánh sáng UV, tím và xanh dương trên thị trường hiện nay. Trong đó, vạch kích thích mạnh nhất tại bước sóng 369 nm, ứng với chuyển dời ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$, đây là chuyển dời thường được sử dụng trong kích



Hình 4: Phổ kích thích của thủy tinh ABL: $1Sm^{3+}yTb^{3+}$ ($y = 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5$)

thích huỳnh quang của ion Sm^{3+} . Trong vùng bước sóng từ 290 nm - 330 nm, các ion Sm^{3+} hoàn toàn không bị kích thích (không xuất hiện trên phổ).

Hình 4 mô tả phổ kích thích của mẫu ABL đồng pha tạp Tb^{3+} , Sm^{3+} với nồng độ $1Sm^{3+}yTb^{3+}$ ($y = 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5$). Trong vùng bước sóng 300 nm - 390 nm chỉ ra 6 chuyển dời từ mức cơ bản 7F_6 lên các mức kích thích 5D_3 (377 nm), ${}^5G_{6-2}$ (370 nm), 5D_2 (351 nm), ${}^5H_{7-4}$ (341 nm), 5D_1 (317 nm), 5D_0 (302 nm) của ion Tb^{3+} [12], [13]. Trong đó, vạch kích thích mạnh nhất có đỉnh tại bước sóng 377 nm, ứng với chuyển dời ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$. Hiệu suất kích thích phát quang phụ thuộc vào nồng độ Tb đưa vào nền ABL, với nồng độ Tb 0,75% mol có trong mẫu thì hiệu suất kích thích phát quang đạt cực đại. Trong vùng bước sóng từ 390 nm - 450 nm, các ion Tb^{3+} hoàn toàn không bị kích thích (không xuất hiện trên phổ).

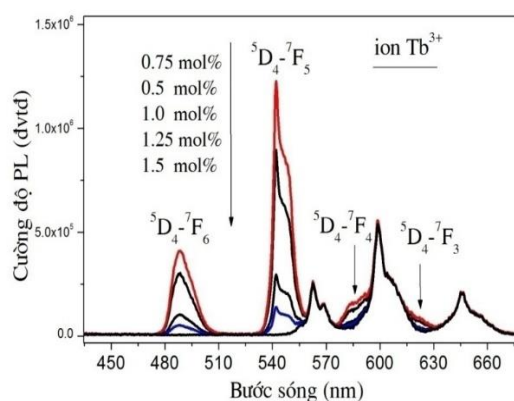


Hình 5: Phổ phát quang của hệ thủy tinh
 ABL: $0,75\text{Tb}^{3+}x\text{Sm}^{3+}$ ($x = 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75$)

3.2.2. Phổ huỳnh quang

Hình 5 mô tả phổ phát quang của hệ thủy tinh ABL: $0,75\text{Tb}^{3+}x\text{Sm}^{3+}$ ($x = 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75$) và hình 6 mô tả phổ phát quang của hệ thủy tinh ABL: $1\text{Sm}^{3+}y\text{Tb}^{3+}$ ($y = 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5$) đồng pha tạp. Ta thấy ở cả hình 5 và hình 6, trong dải bước sóng từ 480 nm – 550 nm là đặc trưng phát quang của ion Tb^{3+} , trong dải bước sóng từ 550 nm đến 660 nm là sự trộn lẫn của hai bức xạ phát quang từ ion Tb^{3+} và Sm^{3+} , còn trong dải bước sóng từ 660nm đến 720nm là bức xạ của ion Sm^{3+} . Nguồn gốc các dải bức xạ này đã được chỉ ra tương ứng trên các hình 5 và hình 6.

Ta thấy rằng, vị trí xuất hiện các cực đại bức xạ của các ion $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ không chịu sự ảnh hưởng bởi sự có mặt của ion kia. Kết quả cho thấy trong hệ thủy tinh này tồn tại 2 loại tâm phát quang là Tb^{3+} và Sm^{3+} và sự phát quang của các tâm này khá độc lập với nhau. Như ở hình 5 cho thấy: trong khi cường



Hình 6: Phổ phát quang của hệ thủy tinh
 ABL: $1\text{Sm}^{3+}y\text{Tb}^{3+}$ ($y = 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5$)

độ phát quang của các dải do ion Tb^{3+} (trong dải từ 480 nm – 550 nm) hầu như không đổi) thì cường độ phát quang tăng theo sự tăng của nồng độ Sm^{3+} có trong mẫu từ 0,75% mol đến 1% mol (ở vùng 550 nm – 720 nm). Sau đó cường độ phát quang giảm nhanh khi ta tiếp tục tăng nồng độ từ 1% mol đến 1,75% mol. Trái lại, ở hình 6 cho thấy cường độ phát quang tăng (trong dải 480 nm – 660 nm) theo sự tăng của nồng độ Tb^{3+} có trong mẫu từ 0,5% mol đến 0,75% mol (các dải liên quan đến Sm thì hầu như không đổi), sau đó cường độ phát quang giảm nhanh khi ta tiếp tục tăng nồng độ từ 0,75% mol đến 1,5% mol. Như vậy, ở đây đã xảy ra sự dập tắt phát quang do nồng độ và ngưỡng cho nồng độ tối ưu là 1% mol (với Sm) và 0,75% mol (với Tb).

Nguyên nhân của sự dập tắt phát quang do nồng độ có thể xảy ra khi khoảng cách trung bình giữa các tâm này đủ nhỏ để xảy ra sự truyền năng lượng không bức xạ. Sự dập tắt phát

quang trong ion Sm^{3+} được giải thích theo cơ chế phục hồi ngang (CR) bằng việc truyền năng lượng cộng hưởng giữa hai tâm liền kề vì chúng có các mức năng lượng tương thích với nhau (hình 7). Các kênh phục hồi ngang trong Sm^{3+} có thể xuất hiện sự truyền năng lượng là:

CR1, ion thứ nhất phục hồi từ mức ${}^4\text{G}_{5/2}$ về ${}^6\text{F}_{5/2}$ và phát ra photon có năng lượng 10525 cm^{-1} , năng lượng này được hấp thụ bởi ion thứ hai đang ở trạng thái cơ bản, ion thứ hai sẽ chuyển lên mức ${}^6\text{F}_{11/2}$ có năng lượng 10480 cm^{-1} ;

CR2, ion thứ nhất sẽ chuyển về mức ${}^6\text{F}_{7/2}$ và phát ra photon 9800 cm^{-1} , ion thứ hai chuyển từ mức ${}^6\text{H}_{5/2}$ lên mức ${}^6\text{F}_{9/2}$ có năng lượng 9200 cm^{-1} ;

CR3, ion thứ nhất sẽ chuyển về mức ${}^6\text{F}_{9/2}$ bằng cách phát ra photon có năng lượng 8514 cm^{-1} và ion thứ hai sẽ chuyển lên mức ${}^6\text{F}_{7/2}$ có năng lượng 8144 cm^{-1} ;

CR4, ion thứ nhất sẽ chuyển về mức ${}^6\text{F}_{11/2}$ bằng cách phát ra photon có năng lượng 7265 cm^{-1} và ion thứ hai sẽ chuyển lên mức ${}^6\text{F}_{5/2}$ có năng lượng 7246 cm^{-1} .

Trong đó CR1 và CR4 là các kênh truyền cộng hưởng vì năng lượng của vạch phát xạ và hấp thụ chỉ khác nhau vài chục cm^{-1} . Các kênh CR2 và CR3 có hiệu năng lượng của vạch hấp thụ và phát xạ khác nhau khoảng 500cm^{-1} , như vậy các kênh truyền này phải có sự tham gia của phonon mạng. Ngoài ra, cũng có thể xuất hiện kênh truyền năng

lượng hoàn toàn cộng hưởng (RET) cũng có thể xảy ra, trong Sm^{3+} là (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$) \rightarrow (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$) [11], [12], [13].

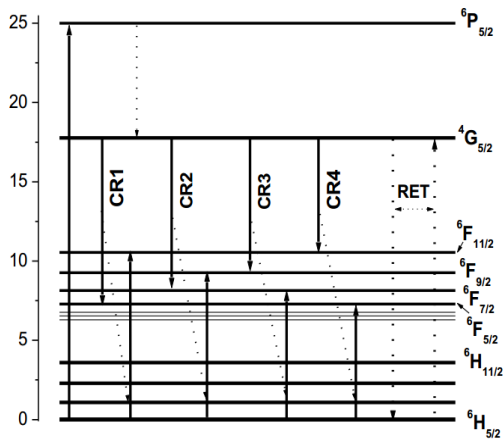
Các đại lượng đặc trưng cho sự truyền năng lượng giữa các ion Sm^{3+} như thông số truyền năng lượng Q, thông số tương tác C_{DA} , khoảng cách ngưỡng R_0 đã được xác định bằng cách sử dụng mô hình Inokuti - Hirayama (IH) [14]. Hình 8 biểu diễn các đường cong làm khớp (fitting decay- FD) của chuyển dời ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ của ion Sm^{3+} với nồng độ 0,25% mol và 1,0% mol. Ta thấy rằng tại nồng độ pha tạp thấp (0,1% mol), đường cong FD là đường exponential đơn do khi đó quá trình truyền năng lượng là không đáng kể. Tuy nhiên, khi nồng độ lớn (1,0% mol), quá trình truyền năng lượng giữa các ion Sm^{3+} xảy ra làm cho đường cong FD không còn là đường exponential đơn. Trong trường hợp này, các tâm quang học phân bố ngẫu nhiên và thời gian kích thích ngắn, đồng thời không tính đến sự di chuyển năng lượng (energy migration - EM) nên đường cong FD sẽ tuân theo công thức: $I_t = I_0 \exp[-(t/t_0) - Q(t/t_0)^{3/5}]$. Thực hiện làm khớp các đường cong thực nghiệm công thức này, trong đó giá trị τ_0 là thời gian sống của mẫu có nồng độ thấp nhất (0,1% mol), chúng tôi đã tìm ra được cơ chế tương tác vượt trội giữa các ion Sm^{3+} trong thủy tinh ABL. Đường cong FD được làm khớp tối ưu với $S = 6$, cho thấy quá trình truyền năng lượng giữa các ion

Sm^{3+} trong tinh thể xảy ra với tương tác vượt trội là tương tác lưỡng cực - tứ cực (DQ). Ngoài ra các cơ chế tương tác đa cực khác (DD hoặc QQ) cũng có thể

xuất hiện nhưng với xác suất nhỏ hơn so với cơ chế DD. Các thông số tương tác Q , C_{DA} , R_0 và W_{DA} đã xác định được ở bảng 1 [3], [4], [14].

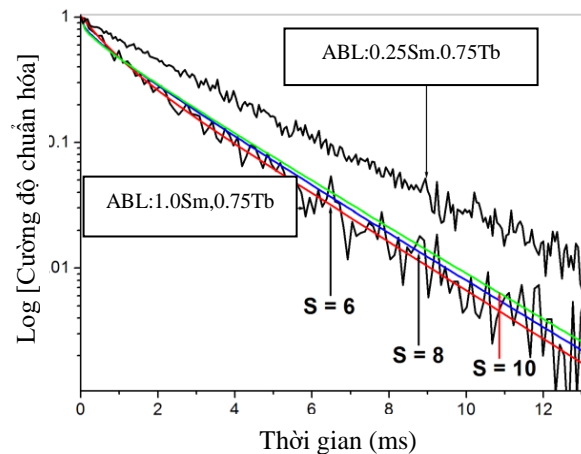
Bảng 1: Thông số truyền năng lượng Q , khoảng cách giữa các ion R , khoảng cách ngưỡng R_0 , thông số tương tác vi mô C_{DA} , xác suất truyền năng lượng thông qua phức hồi chéo W_{DA} , tổng xác suất truyền năng lượng W_{ET} , hiệu suất truyền năng lượng η

Mẫu	Q	$R(\text{Å})$	$R_0(\text{Å})$	$C_{DA}(\text{cm}^6/\text{s})$	$W_{DA}(\text{s}^{-1})$	$W_{ET}(\text{s}^{-1})$	$\eta(\%)$
BLN: 0,5Sm	0,54	9,56	6,84	$0,39 \times 10^{-40}$	35,5	135	73,7



Hình 7: Các kênh phức hồi chéo của ion Sm^{3+} trong thủy tinh ABL:Sm,Tb

Số liệu trong bảng 1 cho thấy tại nồng độ pha tạp 1,0% mol Sm^{3+} thì $W_{DA} > W_{ET}$, hiện tượng này có thể liên quan đến tương tác trao đổi giữa các ion Sm^{3+} . Điều này chỉ ra rằng quá trình truyền năng lượng trong thủy tinh có thể có sự tham gia của di chuyển năng lượng (EM). Quá trình này có thể xảy ra theo cách: một ion Sm^{3+} có thể phục hồi từ mức kích thích $4G_{5/2}$ về mức cơ bản $6H_{5/2}$ bằng cách truyền năng lượng của nó cho một ion gần đó đang ở mức cơ bản, ion thứ hai sẽ chuyển lên mức kích thích $4G_{5/2}$. Năng lượng kích thích có



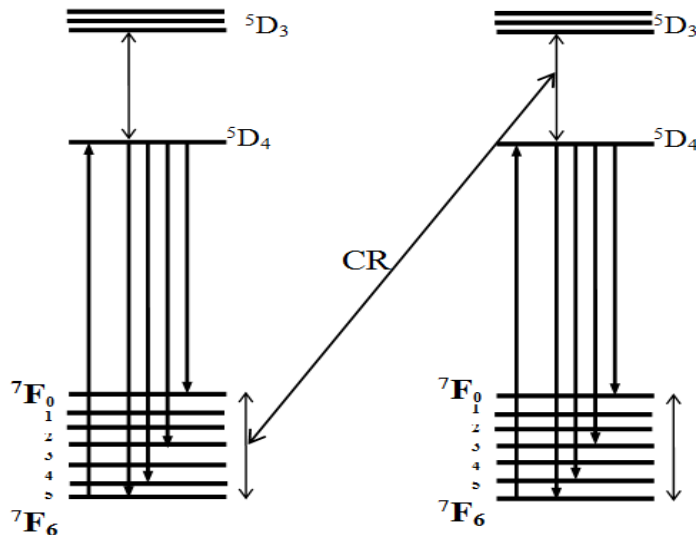
Hình 8: Đường cong FD của Sm^{3+} trong thủy tinh ABL:Sm,Tb

thể di chuyển qua một số lớn ion trước khi phát xạ. Tuy nhiên, trong vật liệu luôn có một lượng xác định các tâm khuyết tật đóng vai trò các bẫy dập tắt và năng lượng kích thích có thể chuyển tới các bẫy này. Cuối cùng, các bẫy dập tắt sẽ phục hồi về trạng thái cơ bản thông qua phát xạ đa phonon hoặc hồng ngoại [11], [12].

Đối trường hợp của ion Tb^{3+} , do cấu trúc mức năng lượng đặc biệt của các ion Tb^{3+} như ở hình 9. Từ kết quả thu được ở hình 6, ta có thể thảo luận trên cơ sở một cơ chế truyền năng lượng cộng

hướng giữa hai ion cùng loại liền kề $Tb^{3+}-Tb^{3+}$. Sự chênh lệch năng lượng của ion Tb^{3+} giữa mức năng lượng 7F_0 và 7F_6 là gần bằng với giữa các mức 5D_3 và 5D_4 , sự suy giảm không bức xạ giữa các mức kích thích từ 7F_0 đến mức 7F_6 theo kênh hồi phục chéo không phát xạ từ 5D_3 đến mức 5D_4 của một ion Tb^{3+} bên cạnh [10], [11], [12], [13]. Xác suất của truyền năng lượng do tương tác đa cực liên quan đến khoảng cách R giữa một donor và một acceptor. Theo lý thuyết Forster Dexter [15], xác suất truyền năng lượng trong một tương tác lưỡng cực -

lưỡng cực tỷ lệ R^{-6} tạo nên một sự dịch chuyển hình chữ thập giữa hai ion liền kề Tb^{3+} : [${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$]; [${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$]. Ngoài ra, một nguyên nhân còn có thể xảy ra là bởi sự tương tác trao đổi giữa các ion cùng loại liền kề, quá trình này xảy ra có tính dây chuyền (bức xạ - tái hấp thụ). Tuy nhiên, cơ chế bức xạ - tái hấp thụ chỉ có tác dụng chỉ khi có một chồng chập của quang phổ phát xạ của tâm kích hoạt xuất hiện [1], nhưng kết quả nghiên cứu quang phổ của ABL: Sm,Tb thì quá trình này khó xảy ra.



Hình 9: Các chuyển dời điện tử và quá trình truyền năng lượng giữa hai ion Tb^{3+} liền kề

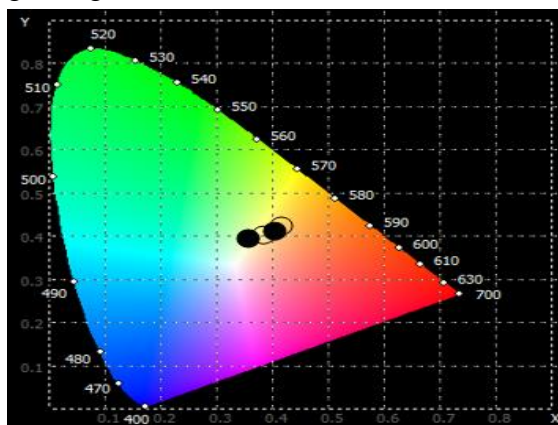
3.3. Tọa độ màu của bức xạ phát quang từ ABL:Sm,Tb

Các kết quả phân tích ở trên đều cho thấy: Khi các ion Sm^{3+} và Tb^{3+} được cùng pha tạp trong nền thủy tinh ABL: xSm,yTb , chúng đều đóng vai trò là các tâm phát quang nhưng sự phát quang của các tâm này khá độc lập, ít bị ảnh hưởng đến nhau, vì vậy vật liệu phát quang sẽ là tổng của cả hai tâm phát quang này. Hình 10 là giản đồ tọa độ màu CIE của hệ mẫu

ABL: $1Sm^{3+}yTb^{3+}$ ($y = 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5$). Nếu giữ nguyên nồng độ Sm và thay đổi nồng độ của Tb, tỷ lệ màu của bức xạ cũng thay đổi: khi nồng độ Tb thay đổi từ 0,5% mol; 0,75% mol; 1% mol; 1,25% mol và 1,5% mol, tọa độ màu thay đổi: R = (244-227); G = (255-255); B = (142-173) và tỷ lệ pha màu: R/G/B là 244/255/142; 240/255/150; 236/255/158; 232/255/166; 227/255/173 tương ứng. Như vậy với vật liệu ABL: $1Sm^{3+}yTb^{3+}$ ta có thể điều chỉnh

tỷ lệ pha màu R/G/B bằng cách thay đổi nồng độ Sm hoặc/và Tb. Đây là vấn đề rất quan trọng trong việc định

hướng ứng dụng vật liệu trong chế tạo LED ánh sáng trắng.



Hình 10: Tọa độ màu CIE của mẫu ABL:1 Sm,yTb

Tọa độ màu: $R=(244-227)$; $G=(255-255)$; $B=(142-173)$ Tỷ lệ pha màu:

$R/G/B=(244-227)/255/(142-173)$ Kết quả màu: đỏ-vàng chanh

4. Kết luận

Thủy tinh aluminoborate-kiềm có thành phần $(70-x-y) B_2O_3 \cdot 25Li_2O \cdot 5Al_2O_3 \cdot xSm_2O_3 \cdot yTb_2O_3$ (ABL:Sm,Tb) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp nung nóng chảy. Các kết quả nghiên cứu bằng phương pháp phổ quang học cho thấy, vật liệu phát bức xạ trong dải từ màu xanh (green) đến màu đỏ (red) khi được kích thích bằng ánh sáng tử ngoại gần.

Khi đồng pha tạp, các ion Tb^{3+} và Sm^{3+} là các tâm phát quang độc lập, sự dập tắt phát quang xảy ra khi nồng độ pha tạp Tb^{3+} và Sm^{3+} lần lượt là 0,75 mol% và 1,0 mol% tương ứng. Tỷ lệ pha màu R/G/B của bức xạ phát quang có thể điều chỉnh bằng cách thay đổi nồng độ Sm hoặc/và Tb. Vì vậy rất thích hợp để chế tạo đèn LED làm nguồn sáng trắng sử dụng trong kỹ thuật chiếu sáng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tran Ngoc, Phan Van Do (2013), "Energy transfer studies of Sm^{3+} ions doped borate glass", *International conference Spectroscopy and applications*, p. 287-292
2. Tran Ngoc and e.at (2014), "Optical properties of Sm^{3+} ions in borate glass", *VNU Journal of Mathematics - Physics*, Vol. 30, No. 1, p. 24-31
3. P. V. Do, V. P. Tuyen, V. X. Quang, N. T. Thanh, V. T. T. Ha, N. M. Khaidukov, Y.I Lee, B. T. Huy (2012), "Judd - Ofelt analysis of spectroscopic properties of Sm^{3+} in K_2YF_5 ", *J. Alloys Compd.* 520, p. 262-265
4. Judd B. R (1962), "Optical Absorption intensities of Rare - Earth ion", *Phys. Rev.* 127, (No3), p.750-761
5. Christane Gorller, Walrand and K. Binnemans (1999), "Spectral intensities of f - f transition", *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 26, p.101-252
6. Alajerami Y.S.M, Hashim S, Hassan W.M.S.W, Ramli A.T, Kasim A (2012),

“Optical properties of lithium magnesium borate glasses doped with Dy³⁺ and Sm³⁺ ions”, *Physica B*. 407, p. 2398-2403

7. Judd B. R (1962), “Optical absorption intensities of Rare-Earth ion”, *Phys. Rev.* Vol. 127, No 3, p. 750-761

8. G. Lakshminarayana, J. Qiu (2009), “Photoluminescence of Pr³⁺, Sm³⁺ and Dy³⁺: SiO₂ - Al₂O₃ - LiF - GdF₃ glass ceramics and Sm³⁺, Dy³⁺: GeO₂ - B₂O₃ - ZnO - LaF₃”, *Physica B*. 404, p. 1169-1180

9. T. Suhasini, J. Suresh Kumar, T. Sasikala, K. Jang, H.S. Lee, M. Jayasimhadri, J.H. Jeong, S.S. Yi, L. Rama Moorthy (2009), “Absorption and fluorescence properties of Sm³⁺ ions in fluoride containing phosphate glasses”, *Opt. Mater.* 31, p. 1167-1172

10. Y.C. Ratnakaram; D. Thirupathi Naidu., (2006), “Spectral studies of Sm³⁺ and Dy³⁺ doped lithium cesium mixed alkali borate glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 352, Issue 8, p. 3914-3922

11. Lin, H., Pun, E. Y. B, Wang, X, and Liu, X (2005), “Intense visible fluorescence and energy transfer in Dy³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺ and Eu³⁺ doped rare - earth borate glasses”, *J. Alloys Compounds*. 390, p. 197-201

12. Bahadur A, Dwivedi Y, Rai S.B, (2014), “Enhanced luminescence and energy transfer study in Tb:Sm codoped lead fluorotellurite glass”, *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomole. Spect*, 11, p. 117-181

13. Cheng Z.D, Wei Ch.G, Liang L.Z, Guo S.Z, Bei Q.J (2008), “Spectroscopic Properties and Energy Transfer in Tb³⁺ - Sm³⁺ Co - Doped Oxyfluoride Glasses”, *Acta Photonica Sinica*, 37, p. 71-73

14. Dexter DL (1953), “A theory of sensitized luminescence in solids”, *J. Chem. Phys.* 21, p. 836-850

15. M. Inokuti, F. Hirayyama (1965), “Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence”, *J. Chem. Phys.* 43, 1978

STUDY ON OPTICAL PROPERTIES OF Sm³⁺ AND Tb³⁺ CO-DOPED IONS IN ALKALI-ALUMINOBORATE GLASS

ABSTRACT

Alkali aluminoborate glasses (70-x-y) B₂O₃. 25Li₂O. 5Al₂O₃. xSm₂O₃. xTb₂O₃ (ABL:Tb,Sm) fabricated by melting method. The research results by optical spectroscopy show that when co-doping, Tb³⁺ and Sm³⁺ ions are independent luminescent centers. The mechanism of energy transfer between Tb³⁺/Tb³⁺ and Sm³⁺/Sm³⁺ ions has been discussed on the basis of cross-regeneration. The emission spectrum ranges from green to red when excited by near ultraviolet light. The R/G/B color phase ratio of luminescent emission can be changed by varying the concentration Sm or/and Tb. The results indicate that ABL:Tb,Sm may be a promising double emission for white light emitting diodes.

Keywords: *Sm³⁺ and Tb³⁺ ions, the concentration quenching, alkali aluminoborate glass*

(Received: 5/11/2020, Revised: 15/11/2020, Accepted for publication: 30/11/2020)