

# PHÂN TÍCH PHỔ QUANG HỌC CỦA THỦY TINH CALCIUM FLUOROBORATE SULPHATE PHA TẠP DYSPROSIUM

Trần Ngọc<sup>1</sup>

Nguyễn Duy Anh Tuấn<sup>2</sup>

## TÓM TẮT

Các đặc tính quang phổ của ion  $Dy^{3+}$  pha tạp trong thủy tinh Calcium Fluoroborate Sulphate (CFBS) chế tạo bằng phương pháp nung nóng chảy đã được nghiên cứu. Bằng cách sử dụng lý thuyết Judd – Ofelt (JO) để phân tích phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang về cấu trúc mạng và các tính chất quang của thủy tinh CFBS: $Dy^{3+}$ . Các thông số cường độ  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ) được sử dụng để dự đoán các đặc tính bức xạ bao gồm lực vạch lưỡng cực điện ( $S_{ed}$ ), lưỡng cực từ ( $S_{md}$ ), xác suất chuyển dời bức xạ ( $A_R$ ), thời gian sống ở trạng thái kích thích ( $\tau_R$ ), tỷ số phân nhánh ( $\beta_R$ ), tiết diện phát xạ ( $\sigma_{\lambda p}$ ) cho mức kích thích của  $Dy^{3+}$  và các chuyển dời bức xạ:  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J = 15/2, 13/2, 9/2$ ). Tính chất nhiệt phát quang của thủy tinh Calcium fluoroborate sulphate cũng đã được nghiên cứu, kết quả cho thấy triển vọng ứng dụng làm vật liệu trong đo liều bức xạ năng lượng cao.

**Từ khóa:** Thủy tinh CFBS, lý thuyết Judd-Ofelt, huỳnh quang

### 1. Đặt vấn đề

Trong các thủy tinh ôxít thì thủy tinh borate được các phòng thí nghiệm quan tâm nghiên cứu khá nhiều. Thủy tinh borate có nhiệt độ nóng chảy thấp, độ ổn định nhiệt cao và có độ hòa tan các ôxít đất hiếm (RE) tốt, là thủy tinh đáp ứng được các yêu cầu của thủy tinh quang học cao cấp [1], [2], [3]. Tuy nhiên, vì năng lượng phonon cao (cỡ 1300 đến 1500  $cm^{-1}$ ) của borat sẽ làm tăng quá trình phát xạ đa phonon của ion RE, làm giảm hiệu suất phát quang của vật liệu. Để hạ thấp năng lượng phonon của vật liệu, thường người ta cho thêm fluoride (có năng lượng phonon thấp) vào hỗn hợp. Sự có mặt của fluoride còn làm tăng độ trong suốt trong vùng từ tử ngoại đến hồng ngoại và tạo khả năng hòa tan đất hiếm cho vật liệu tốt hơn [3], [4], [5], [6].

Trong các nguyên tố RE, ion dysprosium ( $Dy^{3+}$ ) phát xạ trong vùng khả kiến, trong đó dải màu vàng (Y) ở 575 nm tương ứng với chuyển dời  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  và dải màu xanh lam (B) ở 481

nm tương ứng với chuyển dời  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  là các dải chiếm ưu thế trong quang phổ phát xạ. Ngoài ra, còn có chuyển dời quang học vùng hồng ngoại ở 1,3  $\mu m$  rất thích hợp với cửa sổ hồng ngoại thứ nhất dùng trong thông tin quang [7]. Tỷ lệ cường độ của phát xạ màu vàng trên phát xạ xanh lam (Y/B) của ion  $Dy^{3+}$  phụ thuộc vào sự đối xứng của phối tử cấu trúc nên mạng thủy tinh xung quanh ion  $Dy^{3+}$ . Vì vậy, có thể sử dụng tỷ số cường độ hai chuyển dời này để nghiên cứu tính chất, cấu trúc của trường tinh thể của vật liệu [8]. Việc có thể điều chỉnh tỷ lệ Y/B bằng cách điều chỉnh thành phần, nồng độ của cả nền và tạp cho phép người ta nghĩ đến việc sử dụng vật liệu phát quang chứa  $Dy^{3+}$  trong lĩnh vực chiếu sáng. Điều đặc biệt khi dùng loại vật liệu này làm nguồn sáng là không cần dùng bức xạ của thủy ngân để kích thích, vừa bảo vệ môi trường, vừa có hiệu suất phát sáng cao so với đèn phát sáng dùng thủy ngân [9]. Ngoài ra,  $Dy^{3+}$  là một chất kích hoạt nhiệt phát

<sup>1</sup>Trường Đại học Duy Tân

Email: tranngoc11@duytan.edu.vn

<sup>2</sup>Trường Đại học Đồng Nai

Email: nguyenduyanh Tuan@gmail.com

quang rất đặc biệt, vì nó đóng vai trò các tâm, bẫy điện tử rất thích hợp trong các nền đơn tinh thể, đa tinh thể hoặc thủy tinh để sử dụng cho chế tạo liều kế dùng trong đo liều bức xạ ion hóa [10].

Với mục tiêu tìm kiếm vật liệu ứng dụng làm nguồn sáng hoặc chế tạo liều kế đo liều bức xạ ion hóa, thủy tinh Calcium Fluoroborat Sulphate (CFBS) chế tạo bằng phương pháp nung nóng chảy đã được nghiên cứu. Các phân tích dựa trên phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang, nhiệt phát quang thu được từ thực nghiệm kết hợp với sử dụng lý thuyết Judd-Ofelt đã chỉ ra các đặc tính phát quang của vật liệu theo định hướng ứng dụng làm nguồn sáng hoặc chế tạo liều kế đo liều bức xạ ion hóa năng lượng cao.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Chuẩn bị mẫu

Các hóa chất ban đầu dùng để chế tạo thủy tinh bao gồm:  $B_2O_3$ ,  $CaF_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$  và  $CaSO_4$  đều của hãng Merck.Ltd với độ tinh khiết 99,99%. Các mẫu được chế tạo theo hợp phần:  $20CaF_2+64B_2O_3+10Al_2O_3+5CaSO_4+1Dy_2O_3$ . Hỗn hợp được nghiền trộn đều và được nung trong khuôn than ở nhiệt độ 1373 K trong 1,5 giờ, sau đó được làm nguội nhanh về nhiệt độ phòng. Mẫu

thủy tinh thu được sau đó được cắt, mài, đánh bóng tạo thành các mẫu hình trụ khối có độ dày  $d = 1,0$  mm, bán kính  $r = 6,0$  mm để sử dụng trong các phép đo quang phổ.

### 2.2. Phương pháp thực nghiệm

Phổ hấp thụ được ghi lại ở nhiệt độ phòng sử dụng quang phổ kế Varian Cary 5E UV-VIS-NIR (bước sóng quét từ 200 nm – 2500 nm, độ phân giải 1 nm). Phổ huỳnh quang thu được qua 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. Đường cong nhiệt phát quang tích phân được ghi bởi hệ đo thương mại Hashaws TLD-3500 (USA), với tốc độ gia nhiệt cho mẫu  $\beta = 5$  Ks<sup>-1</sup>. Mẫu được chiếu xạ ở nhiệt độ phòng bằng bức xạ tia X, từ máy phát tia X: YPC1, bia bằng kim loại Cu ( $V_{max} = 50$  kV,  $I_{max} = 20$  mA) hoạt động ở chế độ: 30 kV-20 mA (suất liều: 1,17 Gy/s). Chiết suất  $n$  được đo bằng khúc xạ kế Abbe ở bước sóng của Nari (589 nm) với  $C_{10}H_7Br$  (1-bromonaphthalin) dùng làm chất lỏng tiếp xúc. Khối lượng riêng được xác định bằng phương pháp Archimedes sử dụng xylene làm dung dịch ngâm mẫu. Kết quả đo chiết suất và khối lượng riêng của mẫu trình bày trong bảng 1.

**Bảng 1:** Chiết suất và khối lượng riêng của mẫu

Thủy tinh	Ký hiệu mẫu	Chiết suất $n$	Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> )
$20CaF_2+64B_2O_3+10Al_2O_3+5CaSO_4+1Dy_2O_3$	CFBS	1,529	2,444

## 3. Kết quả và thảo luận

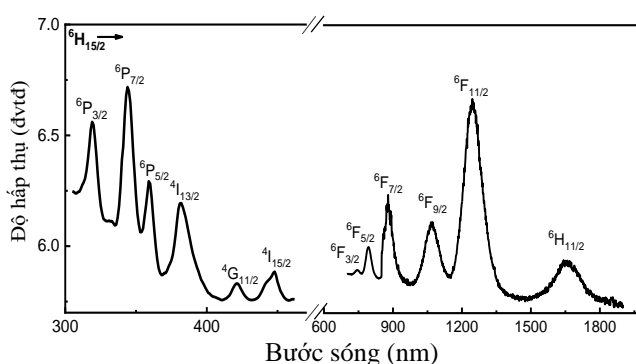
### 3.1. Phổ hấp thụ

Phổ hấp thụ quang học của mẫu thủy tinh CFBS:  $Dy^{3+}$  (đo ở nhiệt độ phòng) trong vùng UV-Vis-NIR được trình bày

ở hình 1. Quang phổ bao gồm 12 dải hấp thụ có các cực đại ở 324, 350, 365, 378, 425, 457, 754, 798, 890, 1082, 1263 và 1657 nm, tương ứng với sự chuyển dời

từ trạng thái cơ bản ( ${}^6H_{15/2}$ ) lên các trạng thái kích thích  ${}^6P_{3/2}$ ,  ${}^6P_{7/2}$ ,  ${}^6P_{5/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4G_{11/2}$  và  ${}^4I_{15/2}$ ,  ${}^6F_{3/2}$ ,  ${}^6F_{5/2}$ ,  ${}^6F_{7/2}$ ,  ${}^6F_{9/2}$ ,  ${}^6F_{11/2}$  và  ${}^6H_{11/2}$  tương ứng của ion  $Dy^{3+}$ . Các chuyển dời trong vùng UV-Vis quan sát được có cường độ nhỏ và chen phủ nhau hơn trong vùng NIR có thể do sự chồng chập giữa các mức  ${}^{2s+1}L_J$  khác nhau trong vùng UV-Vis. Hơn nữa, các chuyển dời từ trạng thái cơ bản  ${}^6H_{15/2}$  đến

các trạng thái kích thích  ${}^6F_J$  (trong vùng UV-Vis) chỉ cho phép spin ( $\Delta S = 0$ ), trong khi đó các chuyển dời trong các trạng thái  ${}^6H_J$  (trong vùng NIR) đều thỏa mãn cho phép spin ( $\Delta S = 0$ ) và cả mômen quỹ đạo ( $\Delta L = 0$ ). Các chuyển dời lên các trạng thái nằm trên  ${}^4I_{13/2}$  không được quan sát thấy trong quang phổ có thể do sự hấp thụ mạnh của nền thủy tinh [8], [9], [10], [11].



**Hình 1:** Phổ hấp thụ của ion  $Dy^{3+}$  trong nền thủy tinh CFBS: $Dy^{3+}$  (trong vùng UV-Vis - NIR)

Ta thấy rằng, tất cả các cực đại đỉnh xuất hiện trên phổ hấp thụ đều thể hiện sự tương đồng về vị trí bước sóng và năng lượng tương ứng của ion  $Dy^{3+}$ . Điều đó cho biết độ tinh khiết quang học của các mẫu thủy tinh đã chế tạo. 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  $Dy^{3+}$  trong các nền thủy tinh được so sánh với năng lượng  $\nu_{aquo}$  của hệ dung dịch axit pha loãng  $Dy^{3+}$  (ion aquo) [12], [13], được trình bày trong bảng 2.

**Bảng 2:** Năng lượng ( $\nu$ ) ( $cm^{-1}$ ) các đỉnh phổ hấp thụ của  $Dy^{3+}$  trong thủy tinh CFBS: $Dy^{3+}$  so sánh với năng lượng  $\nu_{aquo}$  của hệ dung dịch axit pha loãng của ion  $Dy^{3+}$

${}^6H_{15/2} \rightarrow$	${}^6H_{11/2}$	${}^6F_{11/2}$	${}^6F_{9/2}$	${}^6F_{7/2}$	${}^6F_{5/2}$	${}^6F_{3/2}$	${}^4I_{15/2}$	${}^4G_{11/2}$	${}^4I_{13/2}$	${}^6P_{7/2}$	${}^6P_{5/2}$	${}^6P_{3/2}$
CFBS	6032	8022	9347	11354	12592	13442	22420	23739	26182	27833	29031	31333
aquo	5850	7730	9100	11000	12400	13324	22,100	23,400	25.800	27,400	28,550	30,892
$\bar{\beta} = -1,0072$ và $\delta_{CFBS} = -2,057$												

Bản chất của liên kết giữa ion  $Dy^{3+}$  với các phối tử của trường cục bộ xung quanh có thể được xác định thông qua thông số liên kết ( $\delta$ ) theo công thức [11], [12]:

$$\delta = \left[ \frac{1 - \bar{\beta}}{\bar{\beta}} \right] \times 100 \quad (1)$$

Trong đó,  $\bar{\beta} = (\sum \beta) / n$ ; với hệ số tỷ lệ nephelauxetic  $\beta = \nu_c / \nu_a$ , ( $\nu_c$  và  $\nu_a$  là năng lượng của các chuyển dời trong nền thủy tinh được so sánh với năng lượng  $\nu_{aquo}$  của hệ dung dịch axit pha loãng  $Dy^{3+}$  (ion aquo) tương ứng và  $n$  là số mức được sử dụng để tính toán các giá trị  $\bar{\beta}$ ). Thông số liên kết  $\delta$  giữa ion  $Dy^{3+}$  với các phối tử của trường cục bộ của nền thủy tinh CFBS xung quanh ion tạp là:  $\delta_{CBAS} = -2,057$ . Kết quả này có giá trị âm (-) cho thấy: liên kết cục bộ của ion  $Dy^{3+}$  với mạng nền thủy tinh này đều là liên kết ion. Khác với trường hợp các ion đất hiếm khi nằm trong nền tinh thể thì phần lớn đều cho giá trị  $\delta > 0$  (thể hiện liên kết đồng hóa trị), hay như trường hợp cùng một loại nền thủy tinh nhưng khi pha tạp  $Dy^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ... đều cho giá trị  $\delta < 0$ , còn khi pha tạp  $Eu^{3+}$  thì lại cho giá trị  $\delta > 0$  [12], [13], [14].

**Bảng 3:** Lực dao động tử ( $\times 10^{-6}$ ) và độ lệch giữa  $f_{cal}$  và  $f_{exp}$  ( $rms$ ) ( $\times 10^{-6}$ ) của ion  $Dy^{3+}$  trong nền thủy tinh CFBS

${}^6H_{15/2} \rightarrow$	${}^6H_{11/2}$	${}^6F_{11/2}$	${}^6F_{9/2}$	${}^6F_{7/2}$	${}^6F_{5/2}$	${}^6F_{3/2}$	${}^4I_{15/2}$	${}^4G_{11/2}$	${}^4I_{13/2}$	${}^6P_{5/2}$	${}^6P_{7/2}$	${}^6P_{3/2}$
$f_{exp}$	2,00	10,08	3,97	3,96	1,12	0,13	0,50	0,26	2,10	1,20	3,70	2,13
$f_{cal}$	2,17	10,80	3,95	3,25	1,67	0,31	0,75	0,13	3,58	0,75	3,97	1,32
$rms = \pm 0,41$												

Ta có nhận xét rằng các giá trị lực dao động tử thực nghiệm và lực dao động tử tính toán lý thuyết các chuyển dời của ion  $Dy^{3+}$  là khá gần nhau với độ lệch rms là nhỏ so với các công bố trong bảng 4 (với nền thủy tinh thì độ lệch giữa  $f_{cal}$  và  $f_{exp}$  vào cỡ  $\pm 0,5$  trở lên).

Từ phổ hấp thụ ở hình 1, ta có thể tính được lực dao động tử của các chuyển dời hấp thụ thực nghiệm  $f_{exp}$  bằng công thức của Smakula [11]:

$$f_{exp} = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(v) dv = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \frac{A(v)}{c \cdot d} dv \quad (2)$$

Trong đó:  $\epsilon(v) = A/c \cdot d$  ( $d$  là chiều dày mẫu,  $c$  là nồng độ và  $A$  là độ hấp thụ).

Lực dao động tính toán  $f_{cal}$  bằng cách sử dụng công thức bán thực nghiệm của Judd-Ofelt [11, 12]:

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 mc}{3h} \frac{\nu}{2J+1} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle \Psi J | U^{\lambda} | \Psi' J' \rangle \right|^2 \quad (3)$$

Trong đó:  $n$  là chiết suất của thủy tinh,  $J$  là tổng momen động lượng ở trạng thái cơ bản,  $\Omega_{\lambda}$  (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 đầu - cuối của chuyển dời 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 [13]). Kết quả tính toán lực dao động tử cho tất cả các chuyển dời trong thủy tinh CFBS:  $Dy^{3+}$  ở bảng 3.

Các thông số  $\Omega_{\lambda}$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ) đã được xác định và được so sánh với giá trị thông số cường độ JO từ các nền thủy tinh khác đã được công bố gần đây trong bảng 4. Theo lý thuyết JO, cường độ của chuyển dời phát xạ phụ thuộc rất lớn vào đại lượng  $\Omega_2$ , với  $Dy^{3+}$  trong thủy tinh

chứa sulphate canxi (CFBS) thì chuyển dời  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$  có giá trị lực dao động từ  $f_{\text{exp}}$  lớn hơn khá nhiều so với các chuyển dời còn lại (chuyển dời  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$  được gọi là chuyển dời siêu nhảy) và thuộc nhóm lớn nhất trong các nền

thủy tinh được so sánh, điều đó cho thấy hiệu suất chuyển dời phát quang của ion  $\text{Dy}^{3+}$  trong các nền CFBS khá cao. Điều này hoàn toàn phù hợp giữa phân tích lý thuyết với kết quả thực nghiệm [11], [12], [13].

**Bảng 4:** Thông số cường độ theo JO của  $\text{Dy}^{3+}$  ions pha tạp trong các nền thủy tinh khác nhau

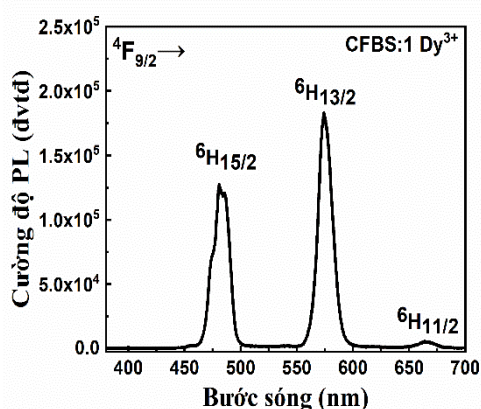
Nền thủy tinh	$\Omega_2(\times 10^{-20}\text{cm}^2)$	$\Omega_4(\times 10^{-20}\text{cm}^2)$	$\Omega_6(\times 10^{-20}\text{cm}^2)$	$\Omega_4/\Omega_6$	Ref.
CFBS: $\text{Dy}^{3+}$	12,14	2,75	4,14	1,50	Báo cáo
NaLTB: $\text{Dy}^{3+}$	9,25	2,87	2,29	1,25	[22]
LiLTB: $\text{Dy}^{3+}$	8,75	2,62	2,07	1,26	[22]
PKMAF: $\text{Dy}^{3+}$	7,04	1,73	1,57	1,10	[21]
NaLTB: $\text{Dy}^{3+}$	9,86	3,39	2,41	1,41	[20]
PKBFA: $\text{Dy}^{3+}$	10,41	2,29	2,07	1,10	[21]
LYB: $\text{Dy}^{3+}$	12,83	3,47	3,43	1,01	[7]

Ta có thể lý giải tại sao  $\Omega_2$  ở thủy tinh có chứa sulphat lại lớn hơn các thủy tinh khác dựa vào độ phân cực như sau: Các ion  $\text{O}^{2-}$  có độ điện âm thấp hơn các ion  $\text{F}^{-1}$  do đó  $\text{O}^{2-}$  có độ phân cực cao hơn, có nghĩa rằng  $\text{O}^{2-}$  có độ đồng hóa trị với các ion RE cao hơn so với  $\text{F}^{-1}$ . Nếu đưa thêm các ion  $\text{S}^{2-}$  vào nền này (qua nhóm  $\text{SO}_4$ ), độ điện âm (theo thang Pauling) theo thứ tự  $\text{S} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{F}$  tăng dần tương ứng bằng  $2,5 \rightarrow 3,5 \rightarrow 4$ , dẫn đến độ phân cực cũng như độ đồng hóa trị giữa ion RE và các ion này sẽ giảm dần và hiển nhiên  $\Omega_2$  tăng dần theo thứ tự đó [13], [14].

### 3.2. Phổ huỳnh quang

Phổ huỳnh quang của  $\text{Dy}^{3+}$  (kích thích bằng ánh sáng tử ngoại có bước sóng  $\lambda = 350 \text{ nm}$ ) trong nền thủy tinh CFBS được trình bày ở hình 2. Khi bị kích thích, các điện tử 4f của ion  $\text{Dy}^{3+}$  từ trạng thái cơ bản chuyển lên các trạng

thái kích thích cao hơn và phục hồi không phát xạ về trạng thái  ${}^4\text{F}_{9/2}$ , sau đó thực hiện các chuyển dời về các mức  ${}^6\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{13/2}$  và  ${}^6\text{H}_{15/2}$  và phát các bức xạ tương ứng với các bước sóng 665 nm, 575 nm và 481 nm. Trong đó, dải màu vàng (Y) ở 575 nm tương ứng với chuyển dời siêu nhảy  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ , và dải màu xanh lam (B) ở 481 nm tương ứng với chuyển dời  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  là các dải chiếm ưu thế trong quang phổ phát xạ. Tỷ lệ cường độ của phát xạ màu vàng và phát xạ xanh lam (Y/B) của các chuyển dời phụ thuộc vào sự không đối xứng của phối tử mạng nền xung quanh ion  $\text{Dy}^{3+}$ . Với thủy tinh CFBS: $\text{Dy}^{3+}$ , tỷ số Y/B = 1,62 là khá cao so với một số thủy tinh khác có chứa  $\text{Dy}^{3+}$ . Điều đó cho thấy mức độ cộng hóa trị giữa các ion  $\text{Dy}^{3+}$  và  $\text{O}^{2-}$  trong nền thủy tinh này khá cao [14], [15].



**Hình 2:** Phổ huỳnh quang của  $Dy^{3+}$  trong thủy tinh CFBS

Từ các thông số JO và chỉ số khúc xạ (chiết suất  $n$ ), các đặc tính bức xạ như cường độ chuyển dời lưỡng cực điện ( $S_{ed}$ ) và lưỡng cực từ ( $S_{md}$ ), xác suất chuyển dời bức xạ ( $A_R$ ), thời gian sống bức xạ ( $\tau_R$ ), tỷ số phân nhánh ( $\beta_R$ ) được tính toán cho mức kích thích  ${}^4F_{9/2}$  kết quả được trình bày trong bảng 5. Ta thấy rằng tỷ số phân nhánh  $\beta_R$  (%) cũng như tiết diện phát xạ  $\sigma$  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  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ , như vậy chuyển dời đáng lưu tâm nhất ở đây là  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ .

**Bảng 5:** Cường độ chuyển dời lưỡng cực điện ( $S_{ed}$ ) và từ ( $S_{md}$ ), xác suất chuyển dời bức xạ ( $A_R$ ), thời gian sống bức xạ ( $\tau_R$ ), tỷ số phân nhánh ( $\beta_R$ ) và tiết diện phát xạ  $\sigma$  tính toán cho các chuyển dời phát xạ từ mức kích thích  ${}^4F_{9/2}$  của ion  $Dy^{3+}$  trong thủy tinh CFBS

Chuyển dời từ ${}^4F_{9/2} \rightarrow$	$S_{ed}$ (cm <sup>2</sup> )	$S_{md}$ (cm <sup>2</sup> )	R	$\beta_R$ (%)	$\sigma_{(sp)}$ $\times 10^{-22}$ (cm <sup>2</sup> )	$A_R$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau_R$ (ms)
${}^6H_{11/2}$	$4,94.10^{-40}$	$4,13. 10^{-41}$	3,846	0,079	5,71	1505	0,664
${}^6H_{13/2}$	$3,29.10^{-39}$	0.00		0,731	42,80		
${}^6H_{15/2}$	$5,64.10^{-40}$	0.00		0,190	5,83		

Tỷ số phân nhánh  $\beta_R$ (%) cũng như tiết diện phát xạ  $\sigma$  của chuyển dời  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  ở thủy tinh CFBS là lớn so với các chuyển dời còn lại, xác suất chuyển dời tổng cộng  $A_R$  từ mức kích thích  ${}^4F_{9/2}$  đến tất cả các mức thấp hơn của thủy tinh CFBS khá lớn và thời gian sống huỳnh quang xác định được có giá trị  $\tau_R = 0,664$  ms là khá dài so với các thủy tinh khác trong bảng 4, vì vậy loại vật liệu này có triển vọng tốt cho ứng dụng trong laser [6], [13], [14]. Ta có nhận xét rằng: thời gian sống tính toán bằng lý thuyết dài hơn thời gian sống thực nghiệm. Điều đó có

thể giải thích là do khi tính thời gian sống theo lý thuyết Judd-Ofelt, chúng ta hoàn toàn không xét đến vai trò của các chuyển dời không bức xạ, nhưng ngược lại ở các kết quả thực nghiệm luôn luôn hiện diện vai trò các chuyển dời không bức xạ, và chính các chuyển dời này đã rút ngắn thời gian sống của mức kích thích  ${}^4F_{9/2}$  [11], [12], [13], [14].

Tỷ số huỳnh quang R ngoài việc dùng để nhận biết huỳnh quang siêu nhạy thì tỷ số này còn dùng để đánh giá độ bất đối xứng của trường ligand lân cận ion  $Dy^{3+}$  và độ đồng hóa trị giữa liên kết Dy-

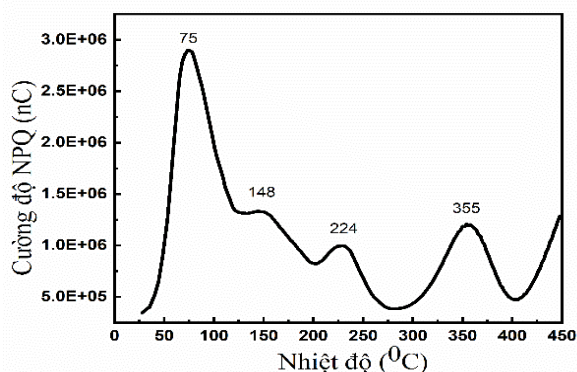
O. Hơn nữa, vì tỷ số huỳnh quang R phụ thuộc vào thông số cường độ  $\Omega_2$ , mà thông số này dùng để giải thích về các hiệu ứng trật tự gần (short range effect), nên có thể nói: tỷ số R và thông số cường độ  $\Omega_2$  sẽ cho ta những thông tin về hiệu ứng trật tự gần, cấu trúc cục bộ của trường tinh thể lân cận ion  $Dy^{3+}$  cũng như độ đồng hóa trị giữa liên kết Dy-O. Khi R càng lớn thì độ bất đối xứng xung quanh  $Dy^{3+}$  và độ đồng hóa trị của liên kết Dy-O càng cao và ngược lại [11], [12], [14], [15], [16], [17]. Ta thấy rằng: tỷ số cường độ huỳnh quang R của ion  $Dy^{3+}$  trong nền thủy tinh CFBS lớn, điều này chứng tỏ huỳnh quang siêu nhạy, độ đồng hóa trị của liên kết Dy-O cũng như độ bất đối xứng xung quanh  $Dy^{3+}$  là rất cao ở thủy tinh có chứa sulphate calcium ( $CaSO_4$ ). Điều đó cũng được khẳng định khi so sánh xác suất chuyển dời của huỳnh quang siêu nhạy  $A_R$  (CFBS) với các nền thủy tinh khác [13], [14], [16].

### 3.3. Nhiệt phát quang

Các liêu kê ở dạng thủy tinh, thường dễ dàng cưa cắt để tạo ra những liêu kê đồng nhất cả về nồng độ tạp, cả về kích thước và hơn thế nữa, công nghệ chế tạo thủy tinh thường đơn giản, có thể chế tạo với mẻ lớn nên giá thành sản phẩm thường thấp. Tuy nhiên, nói chung độ nhạy nhiệt phát quang (NPQ) của các vật liệu thủy tinh không cao, lý do chủ yếu là ở cấu trúc vùng cấm của chúng. Vì các mức bẫy trong vùng cấm không có giá trị gián đoạn rõ ràng và thống nhất như ở đơn tinh thể và đa tinh thể, nên những chuyển dời tạo hiệu ứng NPQ thường xảy

ra trong cấu trúc trật tự gần hay phạm vi cục bộ nào đó.

$CaF_2:Dy$  và  $CaSO_4:Dy$  là hai vật liệu NPQ rất nổi tiếng trong việc chế tạo các liêu kê ứng dụng đo liều vì chúng có độ nhạy liều rất cao, độ ổn định lý hóa tốt, có độ suy giảm tín hiệu theo thời gian và nhiệt độ thấp và dải đáp ứng tuyến tính liều rộng, đỉnh dùng trong đo liều (lân cận  $220^\circ C$ ) lại nằm trong vùng nhạy của các detector [17]. Ngoài ra, borate kiềm (LBO) và kiềm thổ đều là những vật liệu NPQ rất quan trọng vì chúng có diện tích hiệu dụng tương đương mô của con người. Cả ba thành phần đó đều tham gia với mức độ khác nhau trong vật liệu được nghiên cứu ở đây, vì vậy cần thiết phải có sự đánh giá về tính chất NPQ và định hướng khả năng ứng dụng của chúng [18], [19]. Hình 3 là đường cong NPQ tích phân của mẫu CFBS: $Dy^{3+}$  (chiếu xạ tia X có suất liều  $351 Gy$ , các phép đo được thực hiện ngay sau khi chiếu xạ với tốc độ nhiệt  $\beta = 5 Ks^{-1}$ ). Ta thấy rằng cấu trúc đường cong tích phân của mẫu CFBS: $Dy^{3+}$  khá phức tạp, cực đại xuất hiện ở  $75^\circ C$  khá mạnh và ở  $148^\circ C$ ,  $224^\circ C$ ,  $355^\circ C$  yếu hơn. Nếu so sánh với các công bố [18], [19] thì dải có cực đại ở  $75^\circ C$  và  $224^\circ C$  có nguồn gốc từ thành phần  $CaSO_4:Dy$ , còn các cực đại ở  $148^\circ C$  và  $356^\circ C$  có nguồn gốc từ thành phần  $CaF_2:Dy$  [19]. Sử dụng phương pháp vùng tăng ban đầu [18], các thông số động học (năng lượng kích hoạt, thời gian sống và tần số thoát) ứng với các trạng thái bẫy xác định được ở bảng 6.



**Hình 3:** Đường cong nhiệt phát quang tích phân của CFBS:  $Dy^{3+}$  (tia X 351 Gy,  $\beta = 5 Ks^{-1}$ )

**Bảng 6:** Các thông số động học (năng lượng kích hoạt E, thời gian sống  $\tau$  và tần số thoát s) ứng với các trạng thái bẫy trên đường cong NPQ

Thông số động học	75 °C	148 °C	224 °C	356 °C
E (eV)	0,83	0,91	1,09	1,48
$\tau$ (h, y)	32,8h	20,1 y	$2,6 \cdot 10^3$ y	$1,6 \cdot 10^5$ y
s (Hz)	$8,2 \cdot 10^{14}$	$6,1 \cdot 10^{13}$	$5,6 \cdot 10^{12}$	$7,4 \cdot 10^{11}$

Các kết quả ở đây cho thấy hiệu ứng NPQ của vật liệu thủy tinh chứa sulphate là khá mạnh và liên quan giống đến các vật liệu đo liều quen thuộc dạng bột. Giá trị các thông số động học xác định được cho thấy có thể dùng đỉnh ở 224°C hoặc 356°C để đo liều vì đây là các dải bức xạ có độ ổn định tín hiệu tốt theo thời gian và nhiệt độ. Đây là một kết quả lý thú, làm cho chúng ta nghĩ đến các nghiên cứu xa hơn với hy vọng đưa thủy tinh này vào ứng dụng trong lĩnh vực đo liều bức xạ bằng NPQ.

#### 4. Kết luận

Với thủy tinh có chứa sulphate (CFBS) khi pha tạp ion  $Dy^{3+}$ , lý thuyết và thực nghiệm đều cho thấy các chuyển dời có cường độ khá lớn (lớn hơn so với thủy

tinh không chứa sulphate). Trên cơ sở độ phân cực, các lý giải về giá trị  $\Omega_2$  và tỷ số huỳnh quang R giữa các chuyển dời đặc trưng cho sự bất đối xứng của trường tinh thể ở lân cận ion  $Dy^{3+}$ , độ đồng hóa trị giữa liên kết Dy-O đã được chỉ ra. Cho dù đây là vật liệu thủy tinh với cấu trúc vùng cấm, các mức bẫy phân bố gián đoạn không rõ ràng như ở đơn tinh thể và đa tinh thể, nhưng hiệu ứng NPQ của CFBS:  $Dy^{3+}$  khá mạnh, dường như liên quan đến các vật liệu đo liều quen thuộc dạng bột. Đây là một kết quả lý thú, làm cho chúng ta nghĩ đến các nghiên cứu xa hơn với hy vọng đưa thủy tinh này vào ứng dụng trong lĩnh vực đo liều bức xạ bằng NPQ.



**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. P. P. Pawar, S. R. Munishwar, S. Gautam, R. S. Gedam (2017), “Physical, thermal, structural and optical properties of Dy<sup>3+</sup> doped lithium aluminoborate glasses for bright W-LED”, *Journal of Luminescence* 183, 79-88
2. V. Uma, K. Maheshvaran, K. Marimuthu, G. Muralidharan (2016), “Structural and optical investigations on Dy<sup>3+</sup> doped lithium tellurofluoroborate glasses for white light applications”, *Journal of Luminescence*, 176-15-24, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.03.016>
3. Christane Görller, Walrand and K. Binnemans (1998), “Spectral intensities of f – f transition”, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol.25*, pp. 101 – 252
4. J. Pisarska (2009), “Optical properties of lead borate glasses containing Dy<sup>3+</sup> ions”, *J. Phys. Condens. Matter* 21, 285101/1–6
5. E. Kaewnuam, N. Wantana, H. J. Kim, J. Kaewkhao (2017), “Development of lithium yttrium borate glass doped with Dy<sup>3+</sup> for laser medium, W-LEDs and scintillation materials applications”, *J. Non-Cryst. Solids* 464, 96–103
6. H. H. Xiong, L. F. Shen, E. Y. B. Pun, H. Lin (2014), “High-efficiency fluorescence radiation of Dy<sup>3+</sup> in alkaline earth borate glasses”, *Journal of Luminescence*. 153, 227–232
7. S. A. Saleema, B. C. Jamalaiah, M. Jayasimhadri, A. Srinivasa Rao, K. Jang, L. Rama Moorthy (2011), “Luminescent studies of Dy<sup>3+</sup> ion in alkali lead tellurofluoroborate glasses”, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, pp. 78-84
8. G. Tripathi, V.K. Rai, S. B. Rai, “Spectroscopy and upconversion of Dy<sup>3+</sup> doped in sodium zinc phosphate glass”, *Spectrochim Acta A* 2005;62:1120–4
9. S. Tanabe, J. Kang, T. Hanada, N. Soga (1998), “Yellow/blue luminescences of Dy<sup>3+</sup> doped borate glasses and their anomalous temperature variations”, *J Non-Cryst Solids*, 239:170–5
10. S. Surendra Babu, P. Babu, C.K. Jayasankar, W. Siewers, G. Wortmann (2011), *Optical spectroscopy of Dy<sup>3+</sup>: phosphate and fluorophosphates glasses*. *Opt Mater*, 31, 624–31
11. B. R. Judd (1962), “Optical absorption intensities of rare earth ions”, *Phy Rev*, 127:750–61
12. G. S. Ofelt (1962), “Intensities of crystal spectra of rare-earth ions”, *J Chem Phys*, 37, 511–20
13. W. T. Carnal, P. R. Fields, and K. Rajnak (1968), “Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Tm<sup>3+</sup>”, *J. Chem. Phys*, 49, 10, 4424-4442

13. D. K. Sardar, W. M. Bradley, R. M. Yow, J. B. Gruber, B. Zandi (2004), "Optical transitions and absorption intensities of  $Dy^{3+}$  (4f<sup>9</sup>) in YSGG laser host", *J Lumin*, 106:195–203

14. P. V. Do, V. P. Tuyen, V. X. Quang, L. X. Hung, L. D. Thanh, T. Ngoc, N. V. Tam (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>

15. Yang Z, Li B, He F, Luo L, Chen W (2008), "Concentration dependence of  $Dy^{3+}$  1.3 mm luminescence in Ge–Ga–Sb–Se glasses", *J Non-Cryst Solids*, 354:1198–200

16. C. K. Jørgensen, R. Reisfeld (1983), "Judd–Ofelt parameters and chemical bonding", *J Less-Common Met.* 93,107–12

17. D. Wang, Y. Guo, Q. Wang, Z. Chang, J. Liu, J. Luo (2009), "Judd-Ofelt analysis of spectroscopic properties of  $Tm^{3+}$  in K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub>", *Journal of Alloys and Compounds*, 474,1–2, 23-25

18. Horowitz Y. S (1984), *Thermoluminescence and Thermoluminescent dosimetry*, Vol. I, CRC Press

19. H. W. Kui, D. Lo, Y. C. Tsang, N. M. Khaidukov, V. N. Makhov (2006), "Thermoluminescence properties of double potassium yttrium fluorides singly doped with  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  and  $Tm^{3+}$  in response to  $\alpha$  and  $\beta$  irradiation", *Journal of Luminescence* 117, 29-38

## OPTICAL SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF CALCIUM FLUOROBORATE SULPHATE GLASS DOPED WITH DYSPROSIUM

### ABSTRACT

*Spectroscopic properties of  $Dy^{3+}$  ions doped in Calcium Fluoroborate Sulphate glasses (CFBS) fabricated by melting method have been studied. By using Judd – Ofelt (JO) theory to analyze absorption spectrum, fluorescence spectrum for lattice structure and optical properties of CFBS: $Dy^{3+}$  glass. These intensity parameters  $\Omega_{\lambda}$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ) are used to predict radiation properties including electric dipole line force ( $S_{ed}$ ), magnetic dipole ( $S_{md}$ ), radiation displacement probability ( $A_R$ ), lifetime in the state excited state ( $\tau_R$ ), branching ratio ( $\beta_R$ ), emission cross-section ( $\sigma_{\lambda p}$ ) for excitation level of  $Dy^{3+}$  and radiation transitions:  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J = 15/2, 13/2, 9/2$ ). The thermoluminescent properties of Calcium fluoroborate sulphate glass have also been studied, the results show the prospect of application as a material in high energy radiation dosimetry.*

**Keywords:** CFBS glass, Judd-Ofelt theory, fluorescence

(Received: 5/10/2021, Revised: 25/10/2021, Accepted for publication: 1/11/2021)