

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT PHÁT QUANG CỦA ION Er^{3+} TRONG THỦY TINH $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

STUDY ON FABRICATION AND OPTICAL PROPERTIES OF ION Er^{3+} IN $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ GLASS

Trịnh Ngọc Đạt^{1*}, Lê Văn Thanh Sơn¹, Đinh Thanh Khấn¹, Lê Vũ Trường Sơn¹, Phan Liên¹, Nguyễn Tấn Hưng², Huỳnh Thanh Tùng³, Nguyễn Trọng Thành⁴, Đặng Ngọc Toàn⁵

¹Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng

²Viện Khoa học và Công nghệ tiên tiến - Đại học Đà Nẵng

³Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng

⁴Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam

⁵Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Trường Đại học Duy Tân

*Tác giả liên hệ: tndat@ued.udn.vn

(Nhận bài: 17/11/2021; Chấp nhận đăng: 14/12/2021)

Tóm tắt - Vật liệu thủy tinh $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (ZABB) pha tạp ion Er^{3+} với các nồng độ từ 0,1% đến 1,5% được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy. Các phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) đã khẳng định cấu trúc vô định hình và thành phần nguyên tố của vật liệu. Tính chất phát quang cũng được phân tích dựa trên phổ kích thích và phát quang của mẫu. Bước sóng phù hợp nhất để kích thích phát quang cho các mẫu là 378 nm. Phổ phát quang của ion Er^{3+} trong thủy tinh ZABB trong vùng khả kiến gồm 4 đỉnh tại 410 nm, 525 nm, 545 nm và 660 nm tương ứng với các chuyển dời ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ và ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Tọa độ màu của mẫu cũng đã được nghiên cứu và cho thấy, mẫu phát xạ màu xanh lá. Phát xạ mạnh tại vùng khả kiến của vật liệu thủy tinh ZABB pha tạp ion Er^{3+} cho thấy, nó có tiềm năng ứng dụng cao trong sản xuất LED màu xanh lá cây.

Từ khóa - Ion Er^{3+} ; thủy tinh borate; tính chất phát quang; phát xạ xanh lá cây.

1. Giới thiệu

Trong thời đại hiện nay, vật liệu thủy tinh pha tạp đất hiếm có rất nhiều ứng dụng quan trọng trong đời sống, chẳng hạn phát triển laser phát quang chuyển đổi ngược (UCL), khuếch đại quang, hiển thị màu, phân tích y sinh, cảm biến nhiệt độ, cảm biến laser từ xa, viễn thông, truyền dẫn, laser Raman, hệ thống cảm biến đo khoảng cách LIDAR (Light Detection and Ranging) và pin mặt trời, ... [1-4]. Ngoài ra, nhiều nghiên cứu gần đây đã cho thấy, tính hiệu quả của một số vật liệu thủy tinh trong lĩnh vực lá chắn bức xạ [5-7]. Trong số các vật liệu thủy tinh, hệ thủy tinh borate là một vật liệu rất được ưa chuộng bởi một số tính chất nổi trội của chúng. Thủy tinh borate (B_2O_3) là một trong những dạng thủy tinh có độ trong suốt tốt, độ bền hóa học cao, ổn định nhiệt và khả năng pha tạp đất hiếm tốt [8, 9]. Tuy nhiên, cần phải pha thêm các oxit kim loại nặng như Bi_2O_3 vào cùng với thủy tinh borate để làm giảm năng lượng phonon và làm tăng khả năng phát quang của chúng [10]. Ngoài ra, việc pha thêm Bi_2O_3 vào cùng thủy tinh borate có thể tăng dải khuếch

Abstract - $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (ZABB) glasses doped with 0.1% to 1.5% mol of Er^{3+} were prepared by melt quenching method. Measurements of X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) confirmed non-crystalline structure and the composition of samples. Optical properties were analyzed by photoluminescence (PL) excitation and emission spectra. The PL excitation spectra indicated that the most suitable wavelength to excite the luminescence of the samples is 378 nm. The PL emission spectra exhibited 4 peaks at 410 nm, 525 nm, 545 nm, and 660 nm corresponding to electronic transitions of ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, and ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, respectively. The commission Internationale de L'Eclairage chromaticity coordinates were estimated and the results showed that the emission of glass samples was green. Strong emission in the visible region of ZABB glass doped Er^{3+} ion indicated that it can be used in green LED fabricating.

Key words - Ion Er^{3+} ; borate glass; optical properties; green emission.

đại ở vùng 1550 nm lên xấp xỉ 80 nm [11]. Điều này có ý nghĩa cực kỳ lớn trong ứng dụng khuếch đại quang vì có thể giúp mở rộng băng thông, tăng tốc độ truyền dẫn. Hơn nữa, thủy tinh borate có bổ sung bismuth có thể giúp cải thiện các tính chất hóa học và vật lý, từ đó thuận lợi cho quá trình gia công cơ khí và kéo sợi. Vì thế nó thích hợp để sử dụng trong lĩnh vực viễn thông, laser sợi quang có thể điều chỉnh và bộ chuyển đổi quang phổ [12]. Đồng thời, hiện nay việc thêm ZnO vào thủy tinh đang thu hút được nhiều sự quan tâm từ cộng đồng khoa học bởi vì có thể làm cải thiện độ ổn định và làm giảm sự giãn nở vì nhiệt của thủy tinh. Việc bổ sung các oxit kim loại chuyển tiếp như ZnO cũng làm tăng độ nhạy quang học và tính chất quang học phi tuyến của thủy tinh borat vì khối lượng phân tử cao, không độc tính, dung sai phi tuyến bậc ba cao, khả năng chịu bức xạ cao và khả năng chống ẩm. Do đó, ZnO và các vật liệu dựa trên nó trở thành những vật liệu đầy hứa hẹn cho việc phát triển các thiết bị quang điện tử, bộ tập trung năng lượng mặt trời, laser phát tia cực tím và cảm biến khí [13]. Cùng với ZnO thì sự có mặt

¹ The University of Danang - University of Science and Education (Trinh Ngoc Dat, Le Van Thanh Son, Dinh Thanh Khan, Le Vu Truong Son, Phan Lien)

² The University of Danang - Advanced Institute of Science and Technology (Nguyen Tan Hung)

³ The University of Danang - University of Science and Technology (Huynh Thanh Tung)

⁴ Institute of Materials Science - Vietnam Academy of Science and Technology (Nguyen Trong Thanh)

⁵ Duy Tan University (Dang Ngoc Toan)

của Al_2O_3 giúp điều chỉnh cấu trúc mạng của thủy tinh và giúp tăng độ bền cơ và nhiệt của thủy tinh. Al_2O_3 có thể làm giảm sự phân hủy mạng lưới thủy tinh, tăng cường khả năng sản xuất thủy tinh và tăng hệ số giãn nở nhiệt [14, 15].

Ion Er^{3+} là một trong những ion đất hiếm thuộc họ Lanthanide cho phát quang mạnh trong vùng khả kiến và hồng ngoại gần. Vì thế, nó được pha tạp trong rất nhiều nền thủy tinh khác nhau để cho các ứng dụng quang tử, đặc biệt là trong thông tin quang và các thiết bị laser hồng ngoại trong hệ thống cảm biến đo khoảng cách LIDAR [16, 17]. Các nghiên cứu trước đây hầu hết tập trung nhiều vào phát quang vùng hồng ngoại của ion Er^{3+} và vì thế những kết quả phát quang ở vùng khả kiến còn khá khiêm tốn.

Do đó, trong nội dung nghiên cứu này nhóm tác giả đã tập trung chế tạo vật liệu thủy tinh $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ và nghiên cứu các tính chất phát quang của ion Er^{3+} trong vùng khả kiến.

2. Thực nghiệm

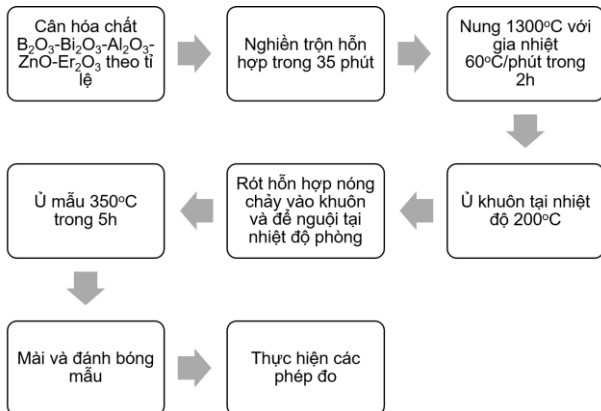
2.1. Vật liệu và hóa chất

Vật liệu thủy tinh với thành phần $(10-x)\text{ZnO-10Al}_2\text{O}_3\text{-10Bi}_2\text{O}_3\text{-70B}_2\text{O}_3\text{-xEr}_2\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$ và $1,5$) được chế tạo bởi phương pháp phản ứng nóng chảy. Các tiền chất bao gồm ZnO , Al_2O_3 , Bi_2O_3 , B_2O_3 và Er_2O_3 được trộn theo tỉ lệ như Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần các tiền chất trong mẫu thủy tinh ZABB (%mol)

STT	Kí hiệu	ZnO	Al_2O_3	Bi_2O_3	B_2O_3	Er_2O_3
1	ZABB	10	10	10	70	0
2	ZABB0.1	9,9	10	10	70	0,1
3	ZABB0.3	9,7	10	10	70	0,3
4	ZABB0.5	9,5	10	10	70	0,5
5	ZABB0.7	9,3	10	10	70	0,7
6	ZABB1.0	9,0	10	10	70	1,0
7	ZABB1.5	8,5	10	10	70	1,5

2.2. Quy trình chế tạo mẫu



Hình 1. Quy trình chế tạo vật liệu thủy tinh $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ pha tạp ion Er^{3+}

Hỗn hợp có thành phần như trên được nghiên trộn trong 35 phút bằng máy nghiền hành tinh RETSCH MM 400 để có được một hỗn hợp đồng nhất. Tiếp theo, hỗn hợp sẽ được nung ở nhiệt độ 1300°C trong 2h trong cốc sứ với tốc độ gia nhiệt $60^\circ\text{C}/\text{phút}$. Sau đó, hỗn hợp nóng

chảy ở nhiệt độ 1300°C sẽ được rót vào khuôn đã được ủ tại 200°C và để nguội tại nhiệt độ phòng. Tiếp theo, mẫu sẽ được ủ lại tại nhiệt độ 350°C trong 5h để ổn định cấu trúc. Cuối cùng, các mẫu được tiến hành mài và đánh bóng để tiến hành các phép đo. Quy trình chế tạo mẫu được thể hiện ở Hình 1 và Hình 2.



Hình 2. Quá trình rót mẫu vào khuôn

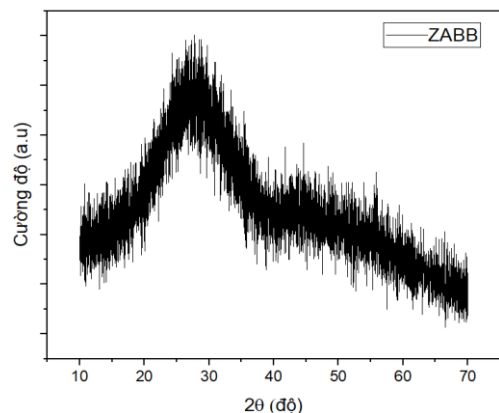
2.3. Thiết bị và phương pháp đo đạc

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng máy nhiễu xạ tia X D8 Advance Eco của Bruker với nguồn $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056\text{Å}$). Thành phần nguyên tố được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) JSM-IT200 của hãng Jeol (Nhật Bản). Các tính chất phát quang của vật liệu được xác định trên hệ đo quang phổ FL3-22C của Horiba (Nhật Bản). Tất cả các phép đo trên đều được thực hiện ở nhiệt độ phòng tại Trung tâm Tính toán hiệu năng cao và Khoa học Vật liệu thuộc Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phổ nhiễu xạ tia X

Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu thủy tinh ZABB với góc 2θ trong khoảng từ $10 - 90^\circ$ được thể hiện ở Hình 3. Nhìn vào Hình 3, có thể thấy giản đồ nhiễu xạ tia X có hình dạng là một đám rộng trong vùng $20-40^\circ$. Đây là giản đồ nhiễu xạ đặc trưng của thủy tinh. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả đã được công bố bởi các nhóm nghiên cứu khác [18, 19].

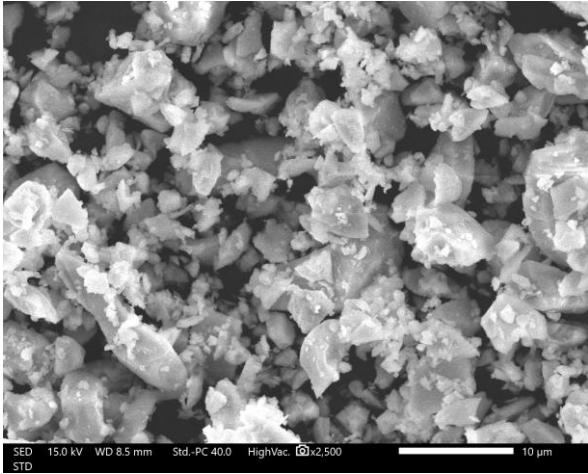


Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu thủy tinh

3.2. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS)

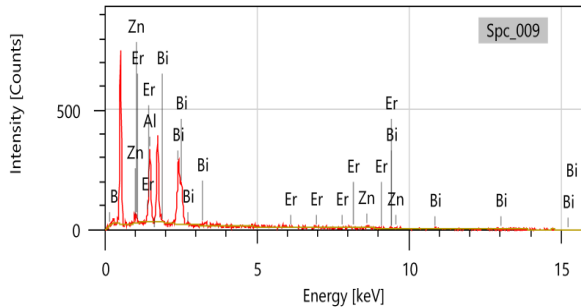
Để xác định chính xác thành phần nguyên tố của vật liệu thủy tinh chế tạo được, mẫu ZABB1.0 được nghiền trong 1h trong cối sứ và được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả được trình bày ở Hình 4. Hình thái và kích

thước của các hạt thu được là không giống nhau.



Hình 4. Ảnh SEM của mẫu ZABB1.0 được nghiên

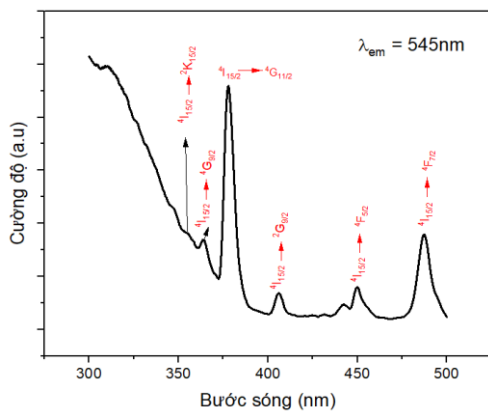
Thành phần hóa học của mẫu thủy tinh ZABB1.0 sau khi đã được nghiền được xác định bằng phổ EDS và kết quả được trình bày ở Hình 5. Từ Hình 5 ta có thể thấy, sự xuất hiện đầy đủ các nguyên tố như kẽm (Zn), nhôm (Al), bismuth (Bi), borate (B), erbium (Er) với các pha khác nhau.



Hình 5. Phổ EDS của mẫu ZABB1.0

3.3. Tính chất phát quang

3.3.1. Phổ kích thích



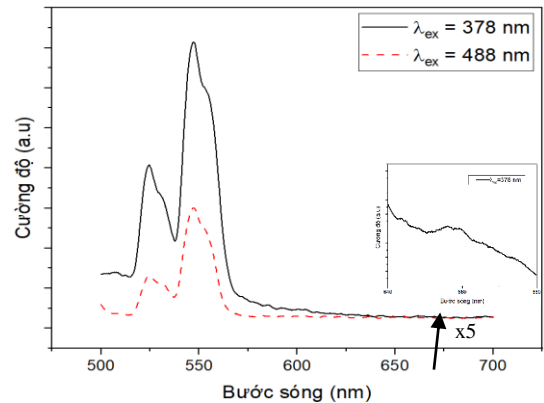
Hình 6. Phổ kích thích của mẫu ZABB1.0 ứng với bức xạ 545nm

Phổ kích thích của vật liệu thủy tinh pha tạp Er^{3+} ZABB1.0 được ghi nhận tại phát xạ 545 nm trong khoảng bước sóng từ 300-500 nm và được thể hiện như trong Hình 6. Dựa vào Hình 6, có thể thấy phổ kích thích của các vật liệu được chế tạo bao gồm các đỉnh tương đối hẹp tại các vị trí 365 nm, 378 nm, 406 nm, 450 nm, 488 nm lần lượt tương ứng với các chuyển dời từ mức năng lượng $^4\text{I}_{15/2}$ lên $^2\text{K}_{15/2}$,

$^4\text{G}_{9/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{G}_{9/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$ và $^4\text{F}_{7/2}$ [26]. Trong số những đỉnh này, các đỉnh tại vị trí 378 nm và 488 nm có cường độ lớn hơn. Do đó, các bước sóng 378 nm và 488 nm thích hợp để kích thích sự phát quang của ion Er^{3+} trong thủy tinh ZABB.

3.3.2. Phổ phát quang

Với ion Er^{3+} , một số nghiên cứu chỉ ra rằng, nó phát quang mạnh ở bước sóng kích thích khoảng 378 nm [23]. Một số nghiên cứu khác lại cho thấy, ion Er^{3+} phát quang mạnh ở bước sóng kích thích khoảng 488 nm [24, 25, 27]. Để kiểm tra phát quang của Er^{3+} trong thủy tinh ZABB, nhóm tác giả tiến hành đo phổ phát quang của các vật liệu được chế tạo tại cả hai bước sóng kích thích trên. Hình 7 mô tả phổ phát quang của mẫu ZABB1.0 với các bước sóng kích thích 378nm và 488nm. Từ Hình 8, ta thấy phổ phát quang của thủy tinh ZABB pha tạp ion Er^{3+} khi được kích thích bởi hai bước sóng trên có dạng giống hệt nhau. Tuy nhiên, cường độ phát quang của mẫu khi được kích thích bằng bước sóng 378nm vượt trội hoàn toàn hơn so với khi được kích thích bằng bước sóng 488nm. Kết quả này cùng với các kết quả đã được công bố của các nhóm tác giả khác, cho thấy bước sóng tối ưu để kích thích Er^{3+} có lẽ phụ thuộc vào loại nền và/hoặc công nghệ chế tạo mẫu. Từ kết quả này, nhóm tác giả quyết định sử dụng bước sóng 378nm để kích thích phát quang ion Er^{3+} trong thủy tinh ZABB.

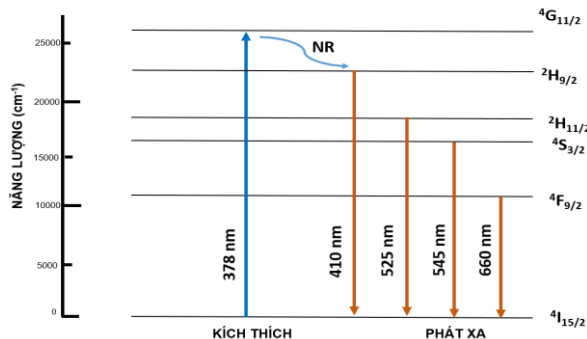


Hình 7. Phổ phát quang của mẫu ZABB1.0 với bước sóng kích thích lần lượt là 378nm và 488nm

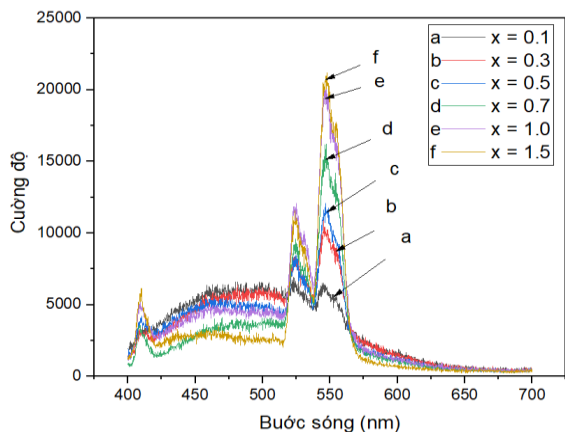
Một điều đáng lưu ý từ Hình 7 là phổ phát quang của ion Er^{3+} trong khoảng từ 500-700nm, ngoài hai đỉnh có cường độ cao tại các bước sóng 525nm và 545nm thì nhóm tác giả cũng phát hiện một đỉnh phổ với cường độ rất thấp ở bước sóng 660nm. Các đỉnh này lần lượt tương ứng với các chuyển dời điện từ $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ và $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ [22, 23]. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu về phát quang của ion Er^{3+} trong các vật liệu khác đã được nghiên cứu trước đây [24, 25].

Quá trình kích thích và phát quang của ion Er^{3+} trong nền thủy tinh ZABB có thể được giải thích dựa vào giản đồ mức năng lượng như trình bày ở Hình 8. Khi kích thích bằng bước sóng 378nm, ion Er^{3+} ở mức nền ($^4\text{I}_{15/2}$) sẽ được kích thích lên mức $^4\text{G}_{11/2}$ thông qua quá trình hấp thụ trạng thái nền (GSA). Đây là quá trình chuyển dời f-f điển hình của ion Er^{3+} [21]. Sau đó, ion Er^{3+} sẽ dịch chuyển không bức xạ từ mức năng lượng $^4\text{G}_{11/2}$ về các mức năng lượng thấp hơn $^2\text{H}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ và $^4\text{F}_{9/2}$. Cuối cùng, từ các mức năng lượng $^2\text{H}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ và $^4\text{F}_{9/2}$, ion Er^{3+} sẽ phát ra các ánh sáng có bước sóng 410nm, 525nm, 545nm và

660 nm lần lượt tương ứng với các dịch chuyển điện tử ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ và ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

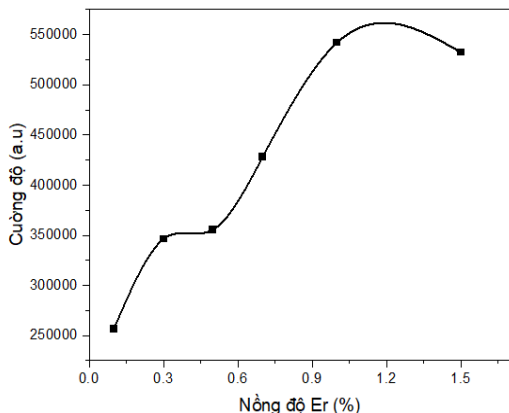


Hình 8. Giản đồ các mức năng lượng của ion Er^{3+} trong thủy tinh ZABB



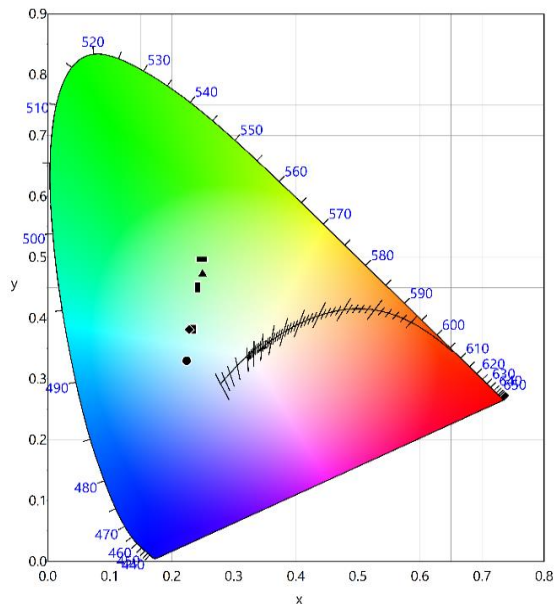
Hình 9. Phổ phát quang các mẫu với nồng độ pha tạp khác nhau, bước sóng kích thích là 378nm

Hình 9 biểu diễn phổ phát quang của các mẫu thủy tinh ZABB với các nồng độ pha tạp của ion Er^{3+} khác nhau (0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0 và 1,5%). Dựa vào Hình 9 có thể thấy, khi tăng nồng độ pha tạp ion Er^{3+} thì cường độ phát quang của mẫu cũng sẽ tăng lên. Nhưng khi tăng đến nồng độ 1,5% thì cường độ bắt đầu giảm xuống. Để xác định chính xác hơn sự thay đổi cường độ phát quang khi thay đổi nồng độ pha tạp, điện tích phổ trong khoảng 515 – 560 nm đã được xác định và kết quả được thể hiện như trong biểu đồ ở Hình 10. Như có thể thấy trong Hình 10, khi tăng nồng độ pha tạp đến 1,5% thì cường độ phát quang bắt đầu giảm. Điều này có thể được giải thích do hiện tượng dập tắt vì nồng độ.



Hình 10. Khảo sát sự suy hao cường độ phát quang với nồng độ pha tạp ion Er^{3+} khác nhau trong vùng từ 515 – 560 nm

3.4. Tọa độ màu

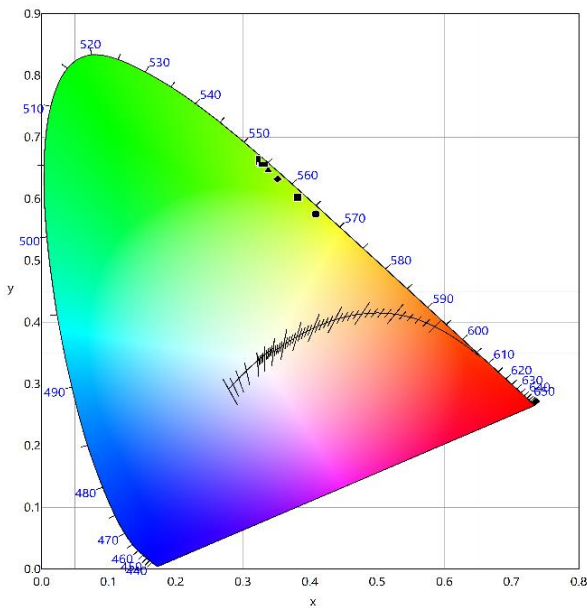


Hình 11. Tọa độ màu của các mẫu thủy tinh pha tạp ion Er^{3+} ứng với bước sóng kích thích 378 nm

Tọa độ màu của các mẫu thủy tinh ZABB pha tạp ion Er^{3+} khi được kích thích tại bước sóng 378nm được thể hiện ở Hình 11. Tọa độ màu này thu được bằng cách sử dụng phần mềm ColorCalculator được phát triển bởi OSRAM SYLVANIA Inc. [20]. Có thể thấy được từ Hình 11, hầu hết các mẫu sẽ cho phát quang màu xanh lá cây. Cụ thể, mẫu ZABB0.1 cho phát quang màu xanh nhạt, có tọa độ màu (0,2241, 0,3298). Mẫu ZABB0.3 và ZABB0.5 có tọa độ màu gần giống nhau ở vị trí lần lượt là (0,2327, 0,3819) và (0,2282, 0,3809). Mẫu ZABB0.7 cho phát quang màu xanh đậm hơn với tọa độ màu (0,2496, 0,4734). Mẫu ZABB1.0 cho phát quang màu xanh lá cây có tọa độ (0,2419, 0,4507) và cuối cùng mẫu ZABB1.5 cho phát quang màu xanh đậm nhất với tọa độ tại (0,2485, 0,4961). Từ Hình 12 có thể thấy, các mẫu khi được kích thích tại bước sóng 488nm sẽ cho phát quang dịch chuyển hẳn về cùng có màu xanh lá cây đậm, tọa độ lần lượt là ZABB0.1 (0,4086, 0,5756) , ZABB0.3 (0,3817, 0,6032) , ZABB0.5 (0,3518, 0,6326), ZABB0.7 (0,3377, 0,6470), ZABB1.0 (0,3232, 0,6623) và ZABB1.5 (0,3302, 0,6557). Tọa độ màu cụ thể của các mẫu được trình bày chi tiết trong Bảng 2. Có thể thấy, được khi càng tăng nồng độ của ion Er^{3+} , phát quang của mẫu thủy tinh sẽ càng dịch chuyển về màu xanh lá cây đậm hơn. Dựa vào các kết quả tọa độ màu ở Bảng 2 có thể thấy rằng thủy tinh ZABB pha tạp ion Er^{3+} có thể ứng dụng trong việc sản xuất LED hoặc có thể là nguồn phát màu xanh lá cây cho các ứng dụng hiển thị [22].

Bảng 2. Bảng tọa độ màu của các mẫu thủy tinh pha tạp ion Er^{3+}

Mẫu	$\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}$		$\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$		Kí hiệu
	x	y	x	y	
ZABB0.1	0,2241	0,3298	0,4086	0,5756	●
ZABB0.3	0,2327	0,3819	0,3817	0,6032	■
ZABB0.5	0,2282	0,3809	0,3518	0,6326	◆
ZABB0.7	0,2496	0,4734	0,3377	0,647	▲
ZABB1.0	0,2419	0,4507	0,3232	0,6623	┃
ZABB1.5	0,2485	0,4961	0,3302	0,6557	■



Hình 12. Tọa độ màu của các mẫu thủy tinh pha tạp ion Er^{3+} ứng với bước sóng kích thích 488 nm

4. Kết luận

Vật liệu thủy tinh $B_2O_3-Bi_2O_3-Al_2O_3-ZnO$ pha tạp Er^{3+} đã được chế tạo thành công bằng phương pháp nóng chảy dập tắt. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu có dạng đám rộng và không có đỉnh nhọn nào chứng tỏ vật liệu chế tạo được là thủy tinh. Phổ tán xạ năng lượng tia X chỉ ra rằng, vật liệu chế tạo được có sự xuất hiện của đầy đủ các nguyên tố gồm Zn, Bi, Al, B, Er. Bước sóng 378 nm là phù hợp nhất để kích thích phát quang cho ion Er^{3+} trong thủy tinh ZABB. Phổ phát quang của vật liệu gồm các đỉnh tại các vị trí 410 nm, 525 nm, 545 nm và 660 nm, tương ứng với các chuyển dời ${}^2H_{19/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ và ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Mẫu thủy tinh ZABB1.0 cho phát quang có cường độ lớn hơn các mẫu còn lại với bước sóng kích thích là 378 nm. Khi tăng nồng độ pha tạp đến 1,5% thì cường độ phát quang bắt đầu giảm. Tọa độ màu của mẫu cho thấy các vật liệu phát quang có màu xanh lá cây. Dựa vào các kết quả đã nghiên cứu có thể thấy, vật liệu thủy tinh ZABB pha tạp ion Er^{3+} có thể ứng dụng trong lĩnh vực sản xuất đèn LED màu xanh lá cây.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Feng, Li, et al, "Optical properties and upconversion in rare earth doped oxyfluoride glasses", *Optik*, 169 (2018): 118-124.
- [2] Reddy, DV Krishna, et al, "Enhancement of the red emission of Eu^{3+} by Bi^{3+} sensitizers in yttrium alumino bismuth borosilicate glasses", *Journal of Molecular Structure*, 1176 (2019): 133-148.
- [3] Mahamuda, Sk, et al, "Visible red, NIR and Mid-IR emission studies of Ho^{3+} doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses", *Optical Materials*, 36.2 (2013): 362-37.
- [4] Annaporani, K., et al. "Investigations on structural and luminescence behavior of Er^{3+} doped Lithium Zinc borate glasses for lasers and optical amplifier applications", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 447 (2016): 273-282.
- [5] Mostafa, A. M. A., et al. "Multi-objective optimization strategies for radiation shielding performance of BZBB glasses using Bi_2O_3 : A FLUKA Monte Carlo code calculations", *Journal of Materials Research and Technology*, 9.6 (2020): 12335-12345.
- [6] Eke, Canel, "Radiation attenuation properties of $B_2O_3-ZnO-Al_2O_3-Bi_2O_3-Sm_2O_3$ glasses", *Radiochimica Acta* (2021).
- [7] Zaid, M. H. M., et al, "Synthesis, mechanical characterization and photon radiation shielding properties of $ZnO-Al_2O_3-Bi_2O_3-B_2O_3$ glass system", *Optical Materials*, 122 (2021): 111640.
- [8] Zhang, Yan, et al, "Influence of Sm_2O_3 on the crystallization and luminescence properties of boroaluminosilicate glasses", *Materials Research Bulletin*, 44.1 (2009): 179-183.
- [9] Swapna, K., et al, "Visible luminescence characteristics of Sm^{3+} doped zinc alumino bismuth borate glasses", *Journal of luminescence*, 146 (2014): 288-294.
- [10] Choi, Yong Gyu, and Jong Heo. "1.3 μm emission and multiphonon relaxation phenomena in $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ glasses doped with rare-earths", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 217.2-3 (1997): 199-207.
- [11] Oprea, Isabella-Ioana, Hartmut Hesse, and Klaus Betzler. "Luminescence of erbium-doped bismuth-borate glasses", *Optical Materials*, 28.10 (2006): 1136-1142.
- [12] Peng, Mingying, and Lothar Wondraczek. "Photoluminescence of $Sr^{2+}P_2O_7:Bi^{2+}$ as a red phosphor for additive light generation", *Optics letters*, 35.15 (2010): 2544-2546.
- [13] Annapurna, K., et al, "Spectral properties of $Eu^{3+}: ZnO-B_2O_3-SiO_2$ glasses", *Journal of Molecular Structure*, 741.1-3 (2005): 53-60.
- [14] Singh, K. J., Sandeep Kaur, and R. S. Kaundal, "Comparative study of gamma ray shielding and some properties of $PbO-SiO_2-Al_2O_3$ and $Bi_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ glass systems", *Radiation Physics and Chemistry*, 96 (2014): 153-157.
- [15] Fernandes, Hugo R., et al. "Effect of Al_2O_3 and K_2O content on structure, properties and devitrification of glasses in the Li_2O-SiO_2 system", *Journal of the European Ceramic Society*, 30.10 (2010): 2017-2030.
- [16] Rajaguguk, Juniastel, Bornok Sinaga, and Jakrapong Kaewkhao. "Structural and spectroscopic properties of Er^{3+} doped sodium lithium borate glasses", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 223 (2019): 117342.
- [17] Yuan, Gao, et al. "Effect of glass network modifier R_2O ($R=Li, Na$ and K) on upconversion luminescence in Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped $NaYF_4$ oxyfluoride glass-ceramics", *Journal of rare earths*, 33.8 (2015): 830-836.
- [18] Pal, I., et al, "Spectroscopic and structural investigations of Er^{3+} doped zinc bismuth borate glasses", *Materials Chemistry and Physics*, 133.1 (2012): 151-158.
- [19] Swapna, K., et al, "Visible luminescence characteristics of Sm^{3+} doped zinc alumino bismuth borate glasses", *Journal of luminescence*, 146 (2014): 288-294.
- [20] Khan, D. T., et al, "Study on luminescent properties of Tb^{3+} and Sm^{3+} co-doped $CaSiO_3$ phosphors for white light emitting diodes", *Materials Research Express*, 7.1 (2019): 016507.
- [21] Singh, Vijay, et al, "Infrared and visible emission of Er^{3+} in combustion-synthesized $CaAl_2O_4$ phosphors", *Journal of luminescence*, 129.11 (2009): 1375-1380.
- [22] Singh, Dhananjay Kumar, and J. Manam, "Efficient dual emission mode of green emitting perovskite $BaTiO_3: Er^{3+}$ phosphors for display and temperature sensing applications", *Ceramics International*, 44.9 (2018): 10912-10920.
- [23] Basavapoornima, Ch, et al, "Spectroscopic and pump power dependent upconversion studies of Er^{3+} -doped lead phosphate glasses for photonic applications", *Journal of Alloys and Compounds*, 699 (2017): 959-968.
- [24] Mariselvam, K., and Juncheng Liu, "A novel Er^{3+} ions doped zirconium magnesium borate glass with very high quantum efficiency for green laser and optical amplifier applications", *Solid State Sciences*, 111 (2021): 106443.
- [25] Aouani, Fatma, et al, "Visible to infrared Down conversion of Er^{3+} doped tellurite glass for luminescent solar converters", *Journal of Alloys and Compounds*, (2021): 162506.
- [26] Chen, Fangze, et al, "Investigation of mid-infrared emission characteristics and energy transfer dynamics in Er^{3+} doped oxyfluoride tellurite glass", *Scientific reports*, 5.1 (2015): 1-11.
- [27] Gonçalves, A., et al. "Luminescence and upconversion processes in Er^{3+} -doped tellurite glasses", *Journal of Luminescence*, 201 (2018): 110-114.