

Phân tích cấu trúc và tính chất quang của thủy tinh Calcium Fluororoborate và Calcium Fluororoborate Sulphate pha tạp dysprosium

Structural analysis and optical properties of dysprosium-doped Calcium Fluororoborate and Calcium Fluororoborate Sulphate glass

Trần Ngọc^{a,b*}
Tran Ngoc^{a,b*}

^aViện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^aInstitute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

^bKhoa Tự nhiên, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^bFaculty of Natural Sciences Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

(Ngày nhận bài: 09/6/2021, ngày phản biện xong: 25/6/2021, ngày chấp nhận đăng: 17/10/2021)

Tóm tắt

Thủy tinh Calcium fluoroborate (CFB) và Calcium fluoroborate sulphate (CFBS) pha tạp ion Dy³⁺ được chế tạo bằng phương pháp nung nóng chảy trong môi trường không khí. Bằng cách sử dụng lý thuyết Judd – Ofelt (JO) để phân tích phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang về cấu trúc mạng, các thông số cường độ Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) đã được xác định cho thủy tinh CFB:Dy³⁺ và CFBS:Dy³⁺. Các thông số cường độ này 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 (τ_R), tỷ số phân nhánh (β_R), tiết diện phát xạ ($\sigma_{\lambda p}$) cho mức kích thích của Dy³⁺ và các chuyển dời bức xạ: ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J=15/2, 13/2, 9/2$). Các tính chất nhiệt phát quang của thủy tinh Calcium fluoroborate có và không chứa 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 CFB, CFBS; lý thuyết Judd-Ofeld; huỳnh quang.

Abstract

Calcium fluoroborate (CFB) glass and Calcium fluoroborate sulphate (CFBS) Dy³⁺ doped were synthesized using conventional melt-quench technique. By using Judd – Ofelt (JO) theory to analyze absorption spectrum, fluorescence spectrum for lattice structure, intensity parameters Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) were determined for CFB:Dy³⁺ and CFBS:Dy³⁺ glass. These intensity parameters 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 (τ_R), branching ratio (β_R), emission cross-section ($\sigma_{\lambda p}$) for excitation level of Dy³⁺ and radiation transitions: ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 15/2, 13/2, 9/2$). The thermoluminescent properties of Calcium fluoroborate glass with and without sulphate have also been studied, the results show the prospect of application as a material in high energy radiation dosimetry.

Keywords: CFB glass, CFBS; Judd-Ofeld theory; fluorescence.

* *Corresponding Author:* Tran Ngoc; Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam; Faculty of Natural Sciences Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam
Email: daotaobq@gmail.com hoặc tranngoc11@duytan.edu.vn

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, một trong những lĩnh vực được quan tâm nghiên cứu là tìm kiếm vật liệu phù hợp tối ưu để chế tạo các linh kiện quang học dùng trong viễn thông, sợi quang, khuếch đại quang học, laser rắn, hiển thị 3D, các thiết bị nhớ, thiết bị màn hình siêu phẳng, bộ cảm biến UV. Phần lớn các thiết bị này hoạt động trong vùng ánh sáng nhìn thấy cũng như trong vùng hồng ngoại và hiện đang được phổ biến rộng rãi với các yêu cầu ngày càng cao về sự đa dạng của nó. Các nghiên cứu cho thấy, để tạo ra những vật liệu như vậy, người ta thường chọn nền là các vật liệu thủy tinh trong suốt thuộc họ borate hoặc họ oxide – fluoride pha tạp các nguyên tố đất hiếm (RE) [1, 2, 3, 4]. Trong các loại thủy tinh ôxít, thì thủy tinh borate được các phòng thí nghiệm quan tâm nghiên cứu khá nhiều, vì khi borate được dùng làm nền cho thủy tinh sẽ tạo ra sản phẩm có độ truyền qua tốt, nhiệt độ nóng chảy thấp, ổn định nhiệt cao, có độ hoà tan lớn các tạp đất hiếm [3, 4]. Trong nhiều trường hợp, có thể bổ sung một lượng Al_2O_3 để tăng độ hoà tan của các ion RE và làm ổn định tính chất vật lý và hoá học của thủy tinh [5]. Tuy nhiên, vì năng lượng phonon cao (cỡ 1300 đến 1500cm^{-1}) của borat sẽ làm tăng quá trình phát xạ đa phonon của ion RE, sẽ làm giảm sự phát quang và hiệu suất lượng tử của vật liệu. Để có thể hạ thấp năng lượng phonon, thường người ta cho thêm thành phần fluoride (có năng lượng phonon thấp) vào hỗn hợp. Sự có mặt của fluoride còn làm tăng độ trong suốt trong vùng tử ngoại đến hồng ngoại và tạo khả năng hoà tan đất hiếm cho vật liệu tốt hơn [6].

Trong các loại đất hiếm, ion dysprosium (Dy^{3+}) phát xạ vùng khả kiến, trong đó dải màu vàng (Y) (575nm) tương ứng với chuyển dời siêu nhạy ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, và dải màu xanh lam (B) (481nm) 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 ion Dy^{3+} phụ thuộc vào sự không đối xứng của phối tử mạng nền. Vì vậy, chúng ta có thể sử dụng tỷ số cường độ hai chuyển dời này để nghiên cứu tính chất, cấu trúc của vật liệu [7]. Mặt khác, hiệu suất huỳnh quang của hai vạch này khá lớn, cùng với việc có thể điều chỉnh tỷ lệ Y/B thông qua việc điều chỉnh thành phần, nồng độ của cả nền và tạp cho phép người ta nghĩ đến việc sử dụng vật liệu chứa dysprosium vào lĩnh vực chiếu sáng. Đối với nguồn sáng dùng loại vật liệu này không cần dùng thủy ngân để kích thích, vừa bảo vệ môi trường và vừa có hiệu suất phát sáng cao so với đèn phát sáng dùng thủy ngân [8]. Thêm nữa, ion Dy^{3+} có chuyển dời quang học vùng hồng ngoại ($1,3$ micromet) thích hợp với cửa sổ hồng ngoại thứ nhất của thông tin quang [9]. Ngoài ra, Dy^{3+} là một chất kích hoạt nhiệt phát 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].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các phân tích phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang về cấu trúc mạng của thủy tinh nền borate pha tạp dysprosium, bao gồm: Thủy tinh Calcium fluoroborate (CFB) và Calcium fluoroborate sulphate (CFBS) pha tạp ion Dy^{3+} . Các phân tích dựa trên phổ quang học thu được từ thực nghiệm cùng với việc sử dụng lý thuyết Judd-Ofelt để chỉ ra các tính chất quang của vật liệu và sự phụ thuộc của nó vào thành phần, nồng độ nền và tạp, công nghệ chế tạo, từ đó định hướng ứng dụng của vật liệu.

2. Thực nghiệm

Các hóa chất ban đầu dùng để chế tạo vật liệu bao gồm B_2O_3 , CaF_2 , Al_2O_3 , Dy_2O_3 , CaSO_4 của hãng Merck.Ltd với độ tinh khiết 99,99%. Hai loại mẫu được chế tạo theo hợp phần: $20\text{CaF}_2.69\text{B}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3.1\text{Dy}_2\text{O}_3$ (CFB: Dy^{3+})

và $20\text{CaF}_2.64\text{B}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3.1\text{Dy}_2\text{O}_3.5\text{CaSO}_4$ (CFBS: Dy^{3+}). Hỗn hợp được nghiền trộn đều và được nung trong không khí ở nhiệt độ 1373K trong 1,5 giờ và kỹ thuật làm nguội nhanh. Mẫu thủy tinh thu được trong suốt, đồng đều, không có bọt. Mẫu sau đó được cắt, mài, đánh bóng tạo thành hình trụ khối có độ dày $d = 1,0\text{mm}$, bán kính $r = 6,0\text{mm}$ (được sử dụng trong các phép đo quang phổ). Một phần được nghiền lấy hạt có kích thước trong khoảng 76-150 μm được sử dụng để đo nhiễu xạ tia X.

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 200nm – 2500nm với độ phân giải 1nm). Phổ huỳnh quang thu được nhờ sử dụng hệ Fluorolog - 3 (FL3 – 22) của hãng Horiba Jobin Yvon có độ phân giải 0,3nm, kích

thích bằng ánh sáng đèn xenon dải rộng XBO-450W. Đường cong nhiệt phát quang tích phân được ghi bởi hệ đo thương mại: Hashaws TLD-3500 (USA). Tất cả các phép đo được thực hiện với tốc độ gia nhiệt cho mẫu $\beta = 5\text{Ks}^{-1}$. Mẫu được chiếu xạ ở nhiệt độ phòng bằng bức xạ tia X, từ máy phát tia X: YPC1, bia bằng kim loại Cu: $V_{\text{max}}: 50\text{kV}$, $I_{\text{max}}: 20\text{mA}$, hoạt động ở chế độ: 30kV-20mA (suất liều: 1,17Gy/s). Chiết suất n được đo bằng khúc xạ kế Abbe ở bước sóng của Nari, 589nm với $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ (1-bromonaphthalin) dùng như chất lỏng tiếp xúc. Khối lượng riêng được xác định bằng phương pháp Archimedes, sử dụng xylene làm dung dịch ngâm mẫu, kết quả trong Bảng 1.

Bảng 1: Chiết suất và khối lượng riêng của các mẫu.

Thủy tinh	Kí hiệu mẫu	Chiết suất n	Khối lượng riêng (g/cm^3)
$20\text{CaF}_2.69\text{B}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3.1\text{Dy}_2\text{O}_3$	CFB	1,534	2,450
$20\text{CaF}_2.64\text{B}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3.1\text{Dy}_2\text{O}_3.5\text{CaSO}_4$	CFBS	1,529	2,444

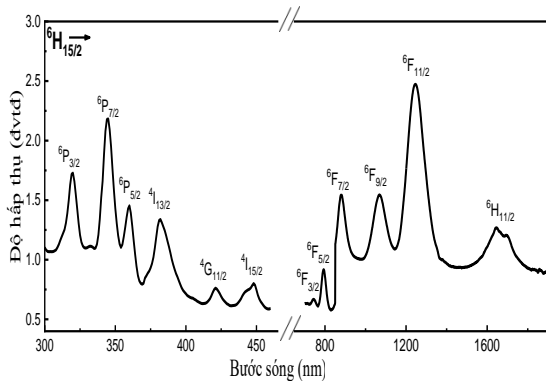
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phổ hấp thụ và phân tích phổ bằng lý thuyết Judd-Ofeld

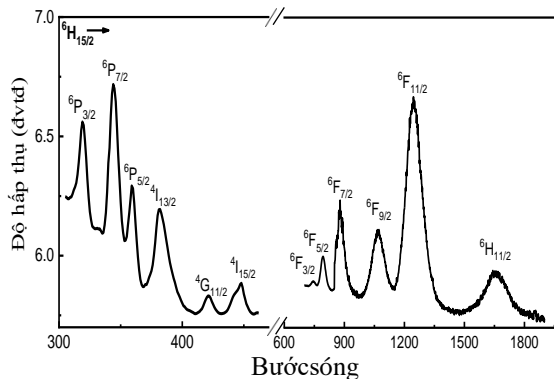
Phổ hấp thụ

Trong dải bước sóng từ 300nm đến 2000nm, phổ hấp thụ của Dy^{3+} trong các nền thủy tinh CFB và CFBS phân bố thành hai dải: từ ngoại-nhìn thấy (UV-Vis) và hồng ngoại (NIR) (Hình 1 và Hình 2). Các dải hấp thụ được cho là kết quả của sự chuyển dời giữa các mức trong cấu hình điện tử $4f^9$, từ trạng thái cơ bản $^6\text{H}_{15/2}$ lên các mức kích thích cao hơn của ion Dy^{3+} . Trong dải UV-Vis (từ 300nm đến 500nm), ghi nhận được 6 cực đại ở 320, 350, 362, 381, 425, 455 và 470nm tương ứng với các chuyển dời từ trạng thái cơ bản $^6\text{H}_{15/2}$ lên các trạng thái kích

thích $^6\text{P}_{3/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$ và $^4\text{I}_{15/2}$ của ion Dy^{3+} . Trong dải NIR (từ 600nm đến 2000nm), phổ ghi nhận được 6 cực đại ở 745, 800, 895, 1090, 1270 và 1675nm, tương ứng với các chuyển dời hấp thụ từ trạng thái cơ bản $^6\text{H}_{15/2}$ lên các trạng thái kích thích $^6\text{F}_{3/2}$, $^6\text{F}_{5/2}$, $^6\text{F}_{7/2}$, $^6\text{F}_{9/2}$, $^6\text{F}_{11/2}$ và $^6\text{H}_{11/2}$. Trong vùng UV, xuất hiện sự chồng chập lên nhau của một số dải hấp thụ của các mức điện tử khác nhau, nên việc gán cho mỗi quá trình chuyển dời riêng biệt là không dễ do sơ đồ mức năng lượng dày đặc của các ion Dy^{3+} . Bên cạnh đó, các dải hấp thụ trong dải bước sóng NIR có cường độ mạnh hơn vì những chuyển dời này phần lớn đều thỏa mãn tốt quy tắc chọn spin $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$, $|\Delta J| \leq 2$.



Hình 1: Phổ hấp thụ của ion Dy³⁺ trong nền thủy tinh CFB (trong vùng UV-ViS - NIR)



Hình 2: Phổ hấp thụ của ion Dy³⁺ trong nền thủy tinh CFBS (trong vùng UV-ViS - NIR)

Năng lượng tương ứng với các chuyển dời từ trạng thái cơ bản ⁶H_{15/2} lên tất cả các trạng thái kích thích được của ion Dy³⁺ trong các nền thủy tinh được so sánh với năng lượng ν_{aquo} của hệ dung dịch axit pha loãng Dy³⁺ (ion aquo) [48] và được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2: Năng lượng (ν) (cm⁻¹) các đỉnh phổ hấp thụ của Dy³⁺ trong hai loại thủy tinh CFB và CFBS so sánh với năng lượng ν_{aquo} của hệ dung dịch axit pha loãng Dy³⁺

⁶ H _{15/2} →	⁶ H _{11/2}	⁶ F _{11/2}	⁶ F _{9/2}	⁶ F _{7/2}	⁶ F _{5/2}	⁶ F _{3/2}	⁴ I _{15/2}	⁴ G _{11/2}	⁴ I _{13/2}	⁶ P _{7/2}	⁶ P _{5/2}	⁶ P _{3/2}
CFB	6032	8020	9351	11273	12598	13437	22415	23727	26105	27770	29015	31305
CFBS	6032	8022	9347	11354	12592	13442	22420	23739	26182	27833	29031	31333
aquo	5850	7730	9100	11000	12400	13324	22100	23400	25.800	27400	28550	30892
$\bar{\beta} = 1,0063$; $\delta_{CBA} = -1,972$ và $\delta_{CBAS} = -2,057$												

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 Dy³⁺. Điều đó cho biết độ tinh khiết quang học của các mẫu thủy tinh đã chế tạo.

Thông số liên kết (δ) được định nghĩa là $\delta = \left[\frac{1 - \bar{\beta}}{\bar{\beta}} \right] \times 100$, trong đó $\bar{\beta} = (\sum \beta) / n$ (với $\beta = \nu_c / \nu_a$ là hệ số nephelauxetic và ν_c là năng lượng của các chuyển dời tương ứng trong phức chất và ion aquo) được xác định từ Bảng 2 có giá trị là $\bar{\beta} = 1,0063$ [11, 12]. Tùy thuộc vào môi trường mạng nền xung quanh ion Dy³⁺, thông số liên kết (δ) có thể nhận giá trị dương hoặc âm, điều đó phản ánh liên kết cộng hóa trị hoặc liên kết ion giữa ion tạp Dy³⁺ với các ion mạng nền tương ứng. Thông số liên kết δ tương ứng với 2 nền thủy tinh CFB và CFBS xác định được là: $\delta_{CBA} = -1,972$ và $\delta_{CBAS} = -2,057$, các

kết quả này đều có giá trị âm (-), cho thấy các liên kết cục bộ của ion Dy³⁺ với mạng nền thủy tinh này đều là liên kết ion. Khác với trường hợp các ion đất hiếm 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 khi pha tạp Dy³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺... đều cho giá trị $\delta < 0$, nhưng nếu pha tạp Eu³⁺ thì lại cho giá trị $\delta > 0$, đây là hiện tượng rất lý thú và chúng tôi đang tìm cách giải thích nó.

Phân tích phổ bằng lý thuyết Judd-Ofelt

Dựa vào phổ hấp thụ ta có thể tính được lực dao động tứ thực nghiệm f_{exp} từ công thức của Smakula:

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

và lực dao động tính toán f_{cal} của các dải hấp thụ bằng công thức:

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

Trong đó: $\alpha(\nu) = A/c \cdot d$ (d là chiều dày mẫu, c

là nồng độ và A là độ hấp thụ), n là chiết suất của thủy tinh, J là tổng momen động lượng ở trạng thái cơ bản, Ω_λ (với $\lambda = 2, 4, 6$) là các tham số cường độ JO. Đại lượng $\|U^\lambda\|^2 = \langle \Psi_J \| U^\lambda \| \Psi_J \rangle^2$ là yếu tố ma trận rút gọn chỉ phụ thuộc vào ion RE và trạng thái chuyển dời đầu - cuối và có thể tính được từ lý thuyết phổ đất hiếm (ở đây các thông số ma trận rút gọn

$U^{(\lambda)}$ được lấy từ các số liệu công bố của Carnal [13]). Kết quả tính toán lực dao động tử cho tất cả các chuyển dời trong hai loại thủy tinh CFB và CFBS ở Bảng 3.

Bảng 3: Lực dao động tử ($\times 10^{-6}$) và độ lệch rms ($\times 10^{-6}$) của Dy^{3+} trong các nền thủy tinh CFB và CFBS

${}^6H_{15/2} \rightarrow$		${}^6H_{11/2}$	${}^6F_{11/2}$	${}^6F_{9/2}$	${}^6F_{7/2}$	${}^6F_{5/2}$	${}^6F_{3/2}$	${}^4I_{15/2}$	${}^4G_{11/2}$	${}^4I_{13/2}$	${}^6P_{5/2}$	${}^6P_{7/2}$	${}^6P_{3/2}$
CAB	f_{exp}	2,06	10,60	4,35	3,45	1,53	0,19	0,72	0,45	3,44	1,62	5,22	3,06
	f_{cal}	2,05	10,20	4,32	3,51	1,62	0,31	0,71	0,13	3,66	0,72	5,25	1,28
	rms	$rms = \pm 0,83$											
CABS	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	$rms = \pm 0,67$											

Ta có nhận xét rằng các giá trị lực dao động tử thực nghiệm và lực dao động tử tính toán lý thuyết của cả hai nền CFB và CFBS là khá gần nhau và độ lệch rms khá nhỏ. Các thông số Ω_λ xác định được ở Bảng 4, kết quả này 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 5.

Bảng 4: Thông số cường độ ($\Omega_\lambda \times 10^{-20} cm^2$) của Dy^{3+} trong một số nền thủy tinh khác nhau

Nền thủy tinh	Ω_2	Ω_4	Ω_6	So sánh: $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$
CFB	10,44	3,64	4,00	$\Omega_2 > \Omega_4 < \Omega_6$
CFBS	12,14	2,75	4,14	$\Omega_2 > \Omega_4 < \Omega_6$

Theo lý thuyết JO, cường độ của chuyển dời phát xạ phụ thuộc mạnh vào đại lượng Ω_2 . Với Dy^{3+} , lực dao động tử f_{exp} của chuyển dời ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ có giá trị lớn hơn khá nhiều so với các chuyển dời còn lại. Mặt khác, lực dao động tử f_{exp} có giá trị lớn nhất đối với thủy tinh có chứa sulphate canxi, đây cũng là nền cho giá trị Ω_2 lớn nhất, vì vậy chuyển dời ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ được gọi là chuyển dời siêu nhạy. Kết quả này hoàn toàn phù hợp giữa phân tích lý thuyết với kết quả thực nghiệm [11, 12]. So sánh các giá

trị thông số cường độ JO của ion Dy^{3+} pha tạp trong các nền CFB và CFBS với một số kết quả công bố gần đây với các thủy tinh khác (Bảng 5), ta thấy rằng giá trị Ω_2 của cả hai loại thủy tinh này đều nằm nhóm cao, điều đó cho thấy hiệu suất chuyển dời phát quang của ion Dy^{3+} trong các nền này khá cao.

Bảng 5: Thông số cường độ theo JO của Dy^{3+} ions pha tạp trong các nền thủy tinh khác nhau

Nền thủy tinh	$\Omega_2 (\times 10^{-20} cm^2)$	$\Omega_4 (\times 10^{-20} cm^2)$	$\Omega_6 (\times 10^{-20} cm^2)$	Ω_4/Ω_6	Ref.
CBA: Dy^{3+}	10,44	3,64	4,00	1,09	Báo cáo
CBAS: Dy^{3+}	12,14	2,75	4,14	1,50	Báo cáo
LYB: Dy^{3+}	12,83	3,47	3,43	1,01	[7]
PKBFA: Dy^{3+}	10,41	2,29	2,07	1,10	[21]
NaLTB: Dy^{3+}	9,86	3,39	2,41	1,41	[20]
NaLTB: Dy^{3+}	9,25	2,87	2,29	1,25	[22]
LiLTB: Dy^{3+}	8,75	2,62	2,07	1,26	[22]
PKMAF: Dy^{3+}	7,04	1,73	1,57	1,10	[21]

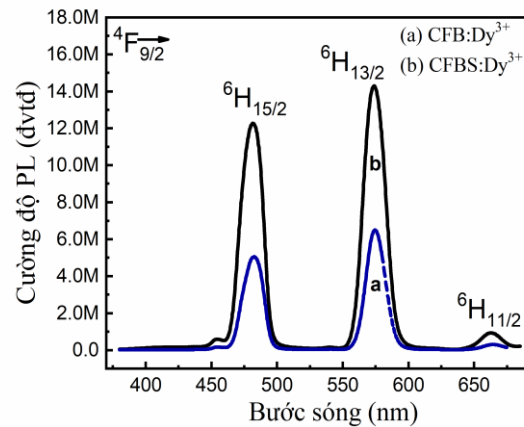
Căn cứ vào độ phân cực, ta có thể lý giải tại sao Ω_2 ở thủy tinh có chứa sulphat lại lớn hơn như sau: Các ion O^{2-} có độ điện âm thấp hơn các ion F^{-1} do đó O^{2-} có độ phân cực cao hơn, có nghĩa rằng O^{2-} có độ đồng hóa trị với các ion RE cao hơn so với F^{-1} . Nếu đưa thêm các ion S^{2-} vào nền này (qua nhóm SO_4), độ điện âm (theo thang Pauling) theo thứ tự $S \rightarrow O \rightarrow F$ 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 Ω_2 tăng dần theo thứ tự đó. Ngoài ra chúng ta cũng có thể căn cứ vào tỷ số cường độ huỳnh quang R của các chuyển dời, điều này sẽ được làm rõ trong phần tiếp theo [14].

3.2. Phổ huỳnh quang và phân tích phổ bằng lý thuyết Judd-Ofeld

Phổ huỳnh quang

Phổ huỳnh quang của Dy^{3+} (kích thích bằng ánh sáng có bước sóng $\lambda=350nm$) trong các nền thủy tinh CFB và CFBS được trình bày ở Hình 3. Khi bị kích thích, các điện tử 4f của ion 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 $4F_{9/2}$, sau đó thực hiện các chuyển dời về các mức $6H_{11/2}$, $6H_{13/2}$ và $6H_{15/2}$ và phát các bức xạ tương ứng với các bước sóng 665nm, 575nm và 480 nm. Trong đó, dải màu vàng (Y) (575nm) tương ứng với chuyển dời siêu nhảy $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$, và dải màu xanh lam (B) (481nm) tương ứng với sự chuyển dời $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$ là các dải chiếm ưu thế trong quang phổ phát xạ. Tỷ lệ cường độ của phát xạ màu vàng trên phát xạ xanh lam (Y/B) của các ion Dy^{3+} phụ thuộc vào sự không đối xứng của phối tử mạng nền. Với CFB: Dy^{3+} , tỷ lệ Y/B = 1,47 thấp hơn so với thủy tinh CFBS: Dy^{3+} là Y/B = 1,62, nhưng là khá cao so với một số

thủy tinh khác. Điều đó cho thấy mức độ cộng hóa trị giữa các ion dysprosi và oxy trong các nền thủy tinh này khá cao [14, 15, 16].



Hình 3. Phổ huỳnh quang của Dy^{3+} ($\lambda_{ex} = 350nm$) trong thủy tinh CFB (a) và CFBS (b)

Phân tích bằng lý thuyết Judd-Ofeld

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 (τ_R), tỷ số phân nhánh (β_R) được tính toán cho mức kích thích $4F_{9/2}$, kết quả được trình bày trong Bảng 6. Ta thấy rằng tỷ số phân nhánh β_R (%) cũng như tiết diện phát xạ σ cho giá trị lớn nhất ứng với chuyển dời $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$, tiếp theo là $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$ và cuối cùng nhỏ nhất ở chuyển dời $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{11/2}$, như vậy chuyển dời đáng lưu tâm nhất ở đây là $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$.

Bảng 6: 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 (τ_R), tỷ số phân nhánh (β_R) và tiết diện phát xạ σ tính toán cho các chuyển dời phát xạ từ mức kích thích $4F_{9/2}$ của ion Dy^{3+} trong thủy tinh CFB và CFBS

Thủy tinh	$4F_{9/2} \rightarrow$	$S_{ed}(cm^2)$	$S_{md}(cm^2)$	R	β_R (%)	$\sigma(\lambda,p) \times 10^{-22}$ (cm ²)	$A_R(s^{-1})$	$\tau_R(ms)$
CFB: Dy^{3+}	$6H_{11/2}$	4,34E-40	3,13E-41	3,484	0,077	5,90	1394	0,717
	$6H_{13/2}$	2,89E-39	0,00E+00		0,717	41,31		
	$6H_{15/2}$	4,64E-40	0,00E+00		0,206	5,95		

CFBS: Dy ³⁺	⁶ H _{11/2}	4,94E-40	4,13E-41	3,846	0,079	5,71	1505	0,664
	⁶ H _{13/2}	3,29E-39	0,00E+00		0,731	42,80		
	⁶ H _{15/2}	5,64E-40	0,00E+00		0,190	5,83		

Mặt khác trong hai mẫu thì tỷ số phân nhánh β_R (%) cũng như tiết diện phát xạ σ của chuyển dời ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ở thủy tinh CFBS lớn hơn so với thủy tinh CFB, vì vậy loại vật liệu này có triển vọng tốt cho laser. 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 lớn hơn thủy tinh CFB vì vậy thời gian sống có giá trị bằng nghịch đảo của xác suất nói trên nên τ_R của thủy tinh CFBS lớn hơn của CFB. Lưu ý, thời gian sống tính toán được thường dài hơn thời gian sống xác định được từ thực nghiệm. Điều đó có thể được 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. Ngược lại ở kết quả thực nghiệm luôn luôn hiện diện vai trò các chuyển dời không bức xạ, chính các chuyển dời này đã rút ngắn thời gian sống của mức kích thích [11, 12, 14, 15, 16, 17].

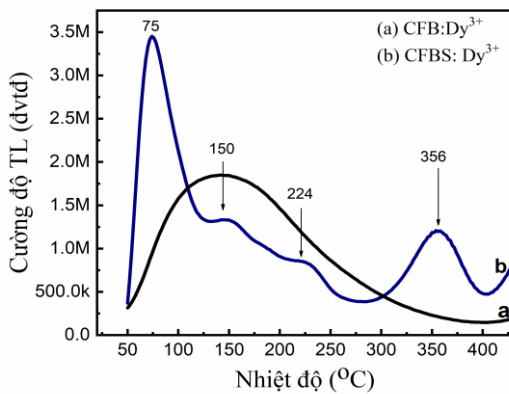
Tỷ số huỳnh quang R ngoài việc dùng để nhận biết huỳnh quang siêu nhạy, thì tỷ số này còn dùng để đánh giá độ bất đối xứng của trường ligand lân cận Dy³⁺ và độ đồng hóa trị giữa liên kết Dy-O. Hơn nữa, vì tỷ số huỳnh quang R phụ thuộc vào thông số cường độ Ω_2 , mà thông số này dùng để giải thích về các hiệu ứng trật tự gần (short range effect), nên có thể nói: Tỷ số R và thông số cường độ Ω_2 sẽ cho ta những thông tin về hiệu ứng trật tự gần, cấu trúc cục bộ của trường tinh thể lân cận ion Dy³⁺ cũng như độ đồng hóa trị giữa liên kết Dy-O. Khi R càng lớn thì độ bất đối xứng xung quanh Dy³⁺ 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 Dy³⁺ trong nền thủy tinh CFBS lớn hơn trong CFB, 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 Dy³⁺ là

rất cao ở thủy tinh có chứa sulphate calcium (CaSO₄). Điều đó cũng được khẳng định khi so sánh xác suất chuyển dời của huỳnh quang siêu nhạy $A_{R(CFBS)} > A_{R(CFB)}$.

3.3. Nhiệt phát quang

Bên cạnh các liệu kê đo liều bức xạ được chế tạo dưới dạng bột và đơn tinh thể, các liệu kê dưới dạng thủy tinh cũng được quan tâm rất nhiều trong việc ứng dụng đo liều bức xạ năng lượng cao. Ở dạng thủy tinh, chúng dễ dàng chế tạo với mẻ lớn, dễ dàng cưa cắt để tạo ra những liệu kê đồng nhất cả về nồng độ tạp và cả về kích thước, hình dáng, và hơn thế nữa, công nghệ chế tạo thủy tinh thường đơn giản và giá thành thấp. CaF₂: Dy và CaSO₄: Dy là hai vật liệu nhiệt phát quang (NPQ) rất nổi tiếng trong việc chế tạo các liệu kê ứng dụng đo liều vì chúng có độ nhạy liều rất cao, độ ổn định lý hóa tốt, có đỉnh dùng trong đo liều (lân cận 220°C) nằm trong vùng nhạy của các detector, có độ suy giảm tín hiệu theo thời gian và nhiệt độ thấp, và dải đáp ứng tuyến tính liều rộng [18]. 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 4 (a,b) là các đường cong NPQ tích phân của hai mẫu CFB: Dy và CFBS: Dy (chiếu xạ tia X có suất liều 351Gy, các phép đo được thực hiện ngay sau khi chiếu xạ), ta thấy rằng nếu đường cong tích phân của mẫu CFB: Dy³⁺ là một dải rộng từ 50°C đến 250°C (cực đại ở 150 °C) thì đường cong tích phân của mẫu CFBS: Dy³⁺ lại khá phức tạp, một cực đại xuất hiện ở 75°C rất mạnh và dài ở 356°C yếu hơn, ngoài ra có các vai ở các vùng 150°C và 224°C. Nếu so sánh

với các công bố [18, 19] thì dải có cực đại ở 75°C và 224°C có nguồn gốc từ thành phần $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, còn vai ở 150°C và đỉnh 356°C có nguồn gốc từ thành phần $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ [19].



Hình 4. Đường cong NPQ tích phân của CFB: Dy (a) và CFBS: Dy (b) ($D_{X\text{-ray}} = 351\text{Gy}$, $\beta = 5^{\circ}\text{Cs}^{-1}$)

Cần phải nói rằng, nói chung độ nhạy NPQ của các vật liệu thủy tinh không cao, lý do chủ yếu là ở cấu trúc vùng cấm của thủy tinh. 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 đấy. Tuy nhiên, các kết quả ở đây cho thấy hiệu ứng NPQ của vật liệu khá mạnh (đặc biệt là thủy tinh chứa sulphate) và liên quan đến các vật liệu đo liều quen thuộc dạng bột. Đây là một kết quả lý thú để thực hiện các nghiên cứu xa hơn với hy vọng đưa thủy tinh này vào ứng dụng trong lĩnh vực đo liều bức xạ [19].

5. Kết luận

Các phân tích phổ về cấu trúc mạng sử dụng lý thuyết Judd–Ofelt cho các thủy tinh Calcium fluoroborate (CFB) và Calcium fluoroborate sulphate (CFBS) pha tạp ion Dy^{3+} đã chỉ ra tính chất hấp thụ, huỳnh quang của hai loại vật liệu này. Với thủy tinh có chứa sulphate (CFBS), lý thuyết và thực nghiệm đều cho thấy các chuyển

dời có cường độ lớn hơn rất nhiều so với thủy tinh không chứa sulphate (CFB). Trên cơ sở độ phân cực, các lý giải về giá trị Ω_2 tính được ở thủy tinh có chứa sulphat lại lớn hơn so với thủy tinh không chứa sulphate. Độ bất đối xứng của trường cục bộ lân cận ion Dy^{3+} , độ đồng hóa trị giữa Dy-O và hiệu ứng trật tự gần đã được chỉ ra thông qua việc tính toán tỷ số huỳnh quang R. Cho dù đây là vật liệu thủy tinh với cấu trúc vùng cấm và các mức bẫy phân bố gián đoạn không rõ ràng như ở đơn tinh thể và đa tinh thể dẫn đến các chuyển dời tạo hiệu ứng NPQ thường xảy ra trong cấu trúc trật tự gần hay phạm vi cục bộ nào đấy. Tuy nhiên, các kết quả ở đây cho thấy hiệu ứng NPQ khá mạnh và dường như liên quan đến các vật liệu đo liều quen thuộc dạng bột. Đây là một kết quả lý thú nó 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^{3+} doped lithium alumino-borate glasses for bright W-LED, *J. Lumin.* 183 79-88.
- [2] P.V. Do, T. Ngọc, N.X. Ca, L. D. Thanh, P. T. T. Nga, T. T. C. Thuy, N. V. Nghia (2021), Study of spectroscopy of Eu^{3+} and energy transfer from Ce^{3+} to Eu^{3+} in sodium-zinc-lead-borate glass, *Journal of Luminescence*, 229, 117660. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117660>.
- [4] 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^{3+} 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^{3+} 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^{3+} in alkaline earth borate glasses, *J. Lumin.* 153, 227–232.

- [7] Tripathi G, Rai VK, Rai SB, Spectroscopy and upconversion of Dy³⁺ doped in sodium zinc phosphate glass, *Spectrochim Acta A* 2005;62:1120–4.
- [8] Tanabe S, Kang J, Hanada T, Soga N (1998), Yellow/blue luminescences of Dy³⁺-doped borate glasses and their anomalous temperature variations, *J Non-Cryst Solids*, 239:170–5.
- [9] S.A. Saleema, B.C. Jamalaiah, M. Jayasimhadri, A. Srinivasa Rao, Kiwan Jang, L. Rama Moorthy, (2011), Luminescent studies of Dy³⁺ ion in alkali lead tellurofluoroborate glasses; *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 112-1, pp.78–84; <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2010.08.017>
- [10] Surendra Babu S, Babu P, Jayasankar CK, Siewers W, Wortmann G (2011), Optical spectroscopy of Dy³⁺: phosphate and fluorophosphates glasses. *Opt Mater*, 31, 624–31.
- [11] Judd BR (1962), Optical absorption intensities of rare earth ions, *Phy Rev*, 127:750–61.
- [12] Ofelt GS (1962). Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J Chem Phys*, 37, 511–20.
- [13] Carnall W.T., Fields P.R., and Rajnak K (1968), Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺, *J. Chem. Phys*, 49, 10, 4424-4442.
- [13] Sardar DK, Bradley WM, Yow RM, Gruber JB, Zandi B (2004), Optical transitions and absorption intensities of Dy³⁺ (4f⁹) 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. Ngọc, N. V. Tam (2016), Investigation of spectroscopy and the dual energy transfer mechanisms of Sm³⁺ 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 Dy³⁺ 1.3 μm luminescence in Ge–Ga–Sb–Se glasses. *J Non-Cryst Solids*, 354:1198–200.
- [16] Jørgensen CK, Reisfeld R (1983). Judd–Ofelt parameters and chemical bonding. *J Less-Common Met.* 93,107–12.
- [17] Wang D., Guo Y., Wang Q., Chang Z., Liu J., Luo J (2009), Judd-Ofelt analysis of spectroscopic properties of Tm³⁺ in K₂YF₅, *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 Ce³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ and Tm³⁺ in response to α and β irradiation, *Journal of Luminescence* 117, 29-38.