

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC
----------

PHẠM THỊ XUÂN

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG
CỦA THỦY TINH TELLURITE PHA TẠP ION Tb^{3+}

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

THÁI NGUYÊN - 2020

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC



PHẠM THỊ XUÂN

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG
CỦA THỦY TINH TELLURITE PHA TẠP ION Tb^{3+}**

Chuyên ngành: Quang học

Mã số: 8 44 01 10

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

Người hướng dẫn: TS. Phan Văn Độ

TS. Vũ Xuân Hòa

THÁI NGUYÊN - 2020

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc tới TS. Phan Văn Độ và TS. Vũ Xuân Hòa, đã hết lòng dạy dỗ, hướng dẫn tôi thực hiện và hoàn thành luận văn này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Khoa vật lý, Trường Đại Học Khoa Học- Trường Đại Học Thái Nguyên, nơi đã tạo điều kiện giúp đỡ cho tôi được học tập và nghiên cứu.

Tôi xin được gửi lời cảm ơn chân thành tới những người thân trong gia đình tôi, cùng thầy cô, bạn bè, đồng nghiệp đã dành cho tôi những tình cảm, động viên và chia sẻ khó khăn, đã cho tôi nghị lực và tinh thần để hoàn thành công việc nghiên cứu của mình.

Tác giả

Phạm Thị Xuân

MỤC LỤC

| | |
|--|-----------|
| LỜI CẢM ƠN | i |
| MỤC LỤC | ii |
| DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU | iv |
| DANH MỤC BẢNG | v |
| DANH MỤC HÌNH | vi |
| MỞ ĐẦU..... | 1 |
| CHƯƠNG I: TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU TELLURITE PHA TẠP ĐẤT HIẾM | 4 |
| 1. 1. Tổng quan về vật liệu thủy tinh | 4 |
| 1.1.1. <i>Khái niệm thủy tinh</i> | 4 |
| 1.1.2. <i>Thủy tinh hỗn hợp B_2O_3-TeO_2</i> | 5 |
| 1.2. Tổng quan lý thuyết đất hiếm | 9 |
| 1.2.1. <i>Các ion đất hiếm hóa trị ba</i> | 9 |
| 1.2.2. <i>Đặc điểm quang phổ của các ion đất hiếm</i> | 10 |
| 1.2.3. <i>Sự tách mức năng lượng của ion RE^{3+}</i> | 11 |
| 1.3. Lý thuyết Judd-Ofelt..... | 12 |
| 1.3.1. <i>Cường độ của các chuyển dời f-f</i> | 12 |
| 1.3.2. <i>Nguyên lý của lý thuyết JO</i> | 14 |
| 1.3.3. <i>Nguyên tắc tính các thông số cường độ Ω_λ từ phổ hấp thụ</i> | 15 |
| 1.3.4. <i>Tính các thông số quang học theo lý thuyết JO</i> | 16 |
| 1.4. Đặc điểm phổ phát xạ của Tb^{3+} | 18 |
| CHƯƠNG II: CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM | 21 |
| 2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu thủy tinh | 21 |
| 2.2. Phương pháp nghiên cứu các tính chất vật lý của vật liệu | 22 |
| 2.2.1. <i>Đo chiết suất của vật liệu</i> | 22 |
| 2.2.2. <i>Đo khối lượng riêng của vật liệu</i> | 23 |
| 2.3 Phương pháp nghiên cứu cấu trúc vật liệu..... | 23 |
| 2.3.1. <i>Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X</i> | 23 |
| 2.3.2. <i>Phương pháp phổ tán xạ Raman và hấp thụ hồng ngoại</i> | 24 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4. Phương pháp nghiên cứu tính chất quang..... | 25 |
| 2.4.1. Phương pháp phổ hấp thụ quang học | 25 |
| 2.4.2. Phương pháp phổ quang huỳnh quang và kích thích huỳnh quang | 26 |
| 2.4.3. Đo thời gian sống của mức kích thích | 27 |
| CHƯƠNG III: KẾT QUẢ CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU THỦY TINH | |
| TELLURITE PHA TẠP ION Tb³⁺ | 29 |
| 3.1. Kết quả chế tạo vật liệu..... | 29 |
| 3.2. Phân tích cấu trúc vật liệu..... | 30 |
| 3.2.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X..... | 30 |
| 3.2.2. Phổ hấp thụ hồng ngoại | 31 |
| 3.3. Nghiên cứu tính chất quang của vật liệu. | 34 |
| 3.3.1. Phổ hấp thụ và thông số liên kết | 34 |
| 3.3.2. Lực dao động tử và thông số cường độ | 37 |
| 3.3.3. Phổ kích thích, phổ huỳnh quang và giảm đồ các mức năng lượng | 40 |
| 3.3.4. Tỷ số phân nhánh từ mức ⁵ D ₄ trong ion Tb ³⁺ | 42 |
| 3.3.5. Thời gian sống và hiệu suất lượng tử của mức ⁵ D ₄ | 43 |
| 3.3.6. Các thông số phát xạ của chuyển dời ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅ | 45 |
| KẾT LUẬN..... | 47 |
| DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN | |
| VĂN..... | 48 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO | 49 |

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU

| Ký hiệu | Ý nghĩa | Đơn vị |
|------------------------------|--|---------------------|
| $A_{JJ'}$ | Xác suất chuyển dời phát xạ giữa trạng thái J và J' | s^{-1} |
| A_{tp} | Số hạng bậc lẻ trong khai triển trường tinh thể tĩnh | - |
| α | Hệ số hấp thụ | - |
| β | Tỉ số phân nhánh | % |
| c | Tốc độ ánh sáng trong chân không | cm/s |
| C | Nồng độ tạp | mol/dm ³ |
| e | Điện tích của electron | esu |
| f | Lực dao động tử | - |
| h | Hằng số Plăng | erg.s |
| \hbar | Hằng số Plăng rút gọn | erg.s |
| $\hbar\omega$ | Năng lượng phonon | eV |
| I | Cường độ huỳnh quang | - |
| J | Moment góc tổng cộng | - |
| η | Hiệu suất lượng tử | % |
| n | Chiết suất của vật liệu | - |
| m | Khối lượng electron | g |
| λ | Bước sóng | nm |
| ν | Năng lượng của chuyển dời | cm ⁻¹ |
| S | Mô men góc spin | - |
| τ | Thời gian sống | ms |
| Ω | Thông số cường độ Judd-Ofelt | cm ² |
| W | Xác suất chuyển dời | s^{-1} |
| σ | Tiết diện phát xạ cưỡng bức | cm ² |
| Σ | Tiết diện phát xạ tích phân | cm |
| $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ | Độ rộng hiệu dụng của dải huỳnh quang | nm |
| $U^{(\lambda)}$ | Yếu tố ma trận rút gọn kép | - |
| ΔE | Khoảng cách giữa hai mức năng lượng | cm ⁻¹ |

DANH MỤC BẢNG

| | |
|--|----|
| <i>Bảng 3.1.</i> Thành phần hóa học, ký hiệu, chiết suất và khối lượng riêng của của các mẫu thủy tinh tellurite. | 30 |
| <i>Bảng 3.2.</i> Năng lượng và nguồn gốc của các dải hấp thụ trong thủy tinh tellurite...34 | 34 |
| <i>Bảng 3.3.</i> Năng lượng chuyển dời (ν_a, ν_c) và thông số liên kết (δ) Tb^{3+} -ligand trong thủy tinh tellurite. | 37 |
| <i>Bảng 3.4.</i> Lực dao động tử tính toán ($f_{TT}, 10^{-6}$) và thực nghiệm ($f_{TN}, 10^{-6}$) của các chuyển dời trong ion Tb^{3+} | 38 |
| <i>Bảng 3.5.</i> Các thông số cường độ $\Omega_{2,4,6}$ (10^{-20} cm^2) của ion Tb^{3+} trong một số nền39 | 39 |
| <i>Bảng 3.6.</i> Các thông số phát xạ từ mức 5D_4 của ion Tb^{3+} trong thủy tinh tellurite (mẫu G30). | 43 |
| <i>Bảng 3.7.</i> Thời gian sống tính toán và thực nghiệm, xác suất chuyển dời không phát xạ, hiệu suất lượng tử của các mẫu thủy tinh tellurite..... | 43 |
| <i>Bảng 3.8.</i> Các thông số phát xạ của chuyển dời $^5D_4 \rightarrow ^5F_5$ của ion Tb^{3+} trong thủy tinh tellurite. | 45 |

DANH MỤC HÌNH

| | |
|---|----|
| <i>Hình 1.1.</i> Sự sắp xếp nguyên tử trong mạng ngẫu nhiên liên tục của tinh thể thạch anh SiO ₂ (trái) và thủy tinh silica SiO ₂ (phải), chấm nhỏ là Si, chấm đen to là O | 4 |
| <i>Hình 1.2.</i> Các cấu trúc đơn vị trong thủy tinh tellurite. a) Cấu trúc đơn vị [TeO ₄]. b) Cấu trúc đơn vị [TeO ₃]- oxi không cầu nối O=TeO ₂ | 7 |
| <i>Hình 1.3.</i> Mô hình 2 chiều vòng boroxol B ₃ O ₆ và các tam giác BO ₃ trong thủy tinh borate. Chấm tròn nhỏ là nguyên tử B, chấm đen to là nguyên tử O..... | 8 |
| <i>Hình 1.4.</i> Cấu trúc nguyên tử của ion đất hiếm (trái) và kim loại chuyển tiếp (phải). | 9 |
| <i>Hình 1.5.</i> Phổ phát xạ của ion Eu ³⁺ trong thủy tinh borotellurite | 11 |
| <i>Hình 1.6.</i> Sự tách mức năng lượng của ion Tb ³⁺ trong trường tinh thể. | 12 |
| <i>Hình 1.7.</i> Giảm đồ một số mức năng lượng và quá trình phát xạ trong ion Tb ³⁺ ... | 18 |
| <i>Hình 1.8.</i> Phổ phát xạ của Tb ³⁺ trong thủy tinh alkali-alumino-telluroborate. | 19 |
| <i>Hình 2.1.</i> Quy trình chế tạo thủy tinh tellurite. | 21 |
| <i>Hình 2.2.</i> Hệ lò nung được dùng để chế tạo thủy tinh tellurite. | 22 |
| <i>Hình 2.3.</i> Hệ thiết bị đo nhiễu xạ tia X tại trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên. | 23 |
| <i>Hình 2.4.</i> Hệ đo phổ hồng ngoại Jasco-FT/IR 6300 tại trung tâm Khoa học Vật liệu, trường Đại học Quốc Gia Hà Nội..... | 24 |
| <i>Hình 2.5.</i> Thiết bị đo phổ hấp thụ Carry 5000, Varian USA, tại Trung tâm Khoa học Vật liệu, Khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. | 25 |
| <i>Hình 2.6.</i> Hệ đo phổ phát quang FL3–22 spectrometer, tại trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng..... | 26 |
| <i>Hình 2.7.</i> Phổ kích thích của ion Eu ³⁺ trong thủy tinh sodium-zinc-lead-borate glass..... | 27 |
| <i>Hình 2.8.</i> Sự suy giảm của cường độ huỳnh quang từ mức ⁴ F _{9/2} trong ion Tb ³⁺ | 28 |
| <i>Hình 3.1.</i> Hình ảnh một số mẫu thủy tinh tellurite. | 30 |
| <i>Hình 3.2.</i> Giảm đồ nhiễu xạ tia X của thủy tinh tellurite. | 31 |
| <i>Hình 3.3.</i> Phổ hấp thụ hồng ngoại của thủy tinh tellurite. | 32 |

| | |
|--|----|
| <i>Hình 3.4.</i> Phân tích các dải hấp thụ hồng ngoại cho mẫu G30. | 33 |
| <i>Hình 3.5.</i> Phổ hấp thụ của Tb^{3+} trong thủy tinh tellurite..... | 35 |
| <i>Hình 3.6.</i> Tách đỉnh của các dải hấp thụ trong vùng chồng chập ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ (G50). | 36 |
| <i>Hình 3.7.</i> Phổ kích thích của Tb^{3+} trong tellurite (mẫu G40) | 40 |
| <i>Hình 3.8.</i> Phổ huỳnh quang của Tb^{3+} trong tellurite. | 41 |
| <i>Hình 3.9.</i> Sử dụng giản đồ một số mức năng lượng để giải thích các quá trình phát xạ và không phát xạ (MP, CR) trong thủy tinh tellurite..... | 42 |
| <i>Hình 3.10.</i> Huỳnh quang suy giảm thời gian của mức 5D_4 | 44 |

MỞ ĐẦU

Huỳnh quang từ các ion đất hiếm hóa trị ba (RE^{3+}) pha tạp trong các vật liệu quang học là một hướng nghiên cứu hấp dẫn các nhà khoa học do ứng dụng phong phú của chúng trong các lĩnh vực: Chiếu sáng, dẫn sóng, laser [1,2]. Một trong những nguyên tố đất hiếm được sử dụng nhiều nhất trong các ứng dụng thực tế là terbium (Tb^{3+}). Do phổ phát xạ của Tb^{3+} chủ yếu nằm trong vùng khả kiến nên Tb^{3+} thường được sử dụng trong các thiết bị chiếu sáng, hiển thị, pin mặt trời [3,4]. Ngoài ra, dải phát xạ màu xanh lá tại bước sóng khoảng 543 nm thường có dạng dải hẹp với cường độ mạnh, vì vậy Tb^{3+} cũng được sử dụng trong chế tạo laser [5-7].

Hiện nay, vật liệu nền được sử dụng cho các thiết bị quang học thường là tinh thể và thủy tinh. Trong đó, các đơn tinh thể pha tạp đất hiếm thường cho các vạch phát xạ hẹp với cường độ mạnh, thời gian sống dài của các mức kích thích, do đó vật liệu này rất thích hợp cho việc chế tạo thiết bị khuếch đại quang và laser rắn [6,8]. Nhược điểm của đơn tinh thể là rất khó chế tạo do yêu cầu ngặt nghèo về công nghệ. So với vật liệu tinh thể, việc sử dụng thủy tinh có nhiều thuận lợi hơn như dễ chế tạo, dễ đạo dánh, dễ điều chỉnh thành phần và dễ thu được các mẫu có kích thước lớn. Ngoài ra tiết diện phát xạ của thủy tinh thường lớn hơn so với tinh thể [7,8]. Trong số các thủy tinh vô cơ thì thủy tinh tellurite có nhiều ưu điểm như năng lượng phonon thấp, chiết suất cao, do đó thủy tinh tellurite pha tạp đất hiếm thường cho hiệu suất phát quang cao [1,4,7]. Tuy nhiên, do hiện tượng tái kết tinh mạnh của TeO_2 nên không thể chế tạo thành công thủy tinh tellurite nguyên chất [9]. Để tránh hiện tượng này, một số thành phần biến đổi mạng (B_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , $Na_2O...$) thường được bổ sung với hàm lượng trên 10% trong quá trình chế tạo thủy tinh [9,10]. Oxit B_2O_3 cũng là một trong những vật liệu đặc biệt, nó đóng vai trò là thành phần biến đổi mạng khi nồng độ nhỏ hơn 30 % và là thành phần hình thành mạng với nồng độ vượt quá 30% [10]. Như vậy, với nồng độ TeO_2 và B_2O_3 cùng vượt quá 30%, mạng thủy tinh hỗn hợp TeO_2 - B_2O_3 được xây dựng dựa trên cả hai thành phần hình thành mạng là tellurite và borate. Sự hiện diện của B_2O_3 trong thủy tinh tellurite sẽ tăng độ bền, giảm nhiệt độ nóng chảy, giảm độ tái kết tinh của vật liệu. Ngoài ra, do sự khác nhau nhiều về bán kính ion Te và B nên luôn có sự tương tác mạnh giữa hai thành