

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

**CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG CỦA THỦY TINH
ZINC-LITHIUM-TELLUROBORATE PHA TẠP EU^3**

**PHAN THỊ NGỌC
LỚP CAO HỌC LÝ K10.B1**

THÁI NGUYÊN, 2018

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	i
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU.....	ii
DANH MỤC CÁC HÌNH TRONG LUẬN VĂN.....	iii
DANH MỤC CÁC BẢNG TRONG LUẬN VĂN.....	v
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG I. LÝ THUYẾT TỔNG QUAN.....	4
1.1. Tổng quan về vật liệu thủy tinh pha tạp đất hiếm.....	4
1.1.1 Sơ lược về thủy tinh.....	4
1.1.2. Thủy tinh hỗn hợp B ₂ O ₃ -TeO ₂	5
1.2. Các đặc điểm quang phổ của ion Eu ³⁺	10
1.2.1. Các ion đất hiếm hóa trị ba	10
1.2.2. Đặc điểm quang phổ của ion Eu ³⁺	11
1.3. Lý thuyết Judd-Ofelt.....	14
1.3.1. Cường độ của các chuyển dời f-f.....	14
1.3.2. Lý thuyết Judd-Ofelt (JO).....	16
1.4. Tổng quan các nghiên cứu về quang phổ của ion Eu ³⁺ trong thủy tinh.....	17
CHƯƠNG II. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	19
2.1. Phương pháp chế tạo thủy tinh	19
2.2. Đo chiết suất của vật liệu.....	21
2.3. Phương pháp nghiên cứu cấu trúc vật liệu.....	22
2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X.....	22
2.3.2. Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại	23
2.4. Phương pháp nghiên cứu tính chất quang của vật liệu	24
2.4.1. Phương pháp đo phổ hấp thụ quang học.....	24
2.4.2. Phương pháp phổ quang huỳnh quang, kích thích huỳnh quang.....	26
2.4.3. Phổ phonon sideband	26
2.4.4. Đo thời gian sống huỳnh quang.....	27
CHƯƠNG III.KẾT QUẢ CHẾ TẠO, PHÂN TÍCH CẤU TRÚC CỦA VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA THỦY TINH ZINC-LITHIUM-TELLUROBORATE.....	29
3.1. Chế tạo và nghiên cứu cấu trúc thủy tinh zinc-lithium-telluroborate	29
3.1.1. Kết quả chế tạo mẫu.....	29
3.1.2. Phân tích cấu trúc thủy tinh zinc-lithium-telluroborate	30
3.2. Phổ hấp thụ quang học và thông số liên kết	32
3.2.1. Phân tích phổ hấp thụ.....	32
3.1.2. Hiệu ứng Nephelauxetic và thông số liên kết.....	34
3.3. Phổ kích thích và phổ phonon sideband	35
3.3.1. Phổ kích thích của ion Eu ³⁺	35

3.2.2. Phổ phonon sideband	37
3.3 Phổ huỳnh quang	39
3.3.1. Phổ huỳnh quang và hiệu suất phát quang của dải đỏ	39
3.3.2. Giảm độ một số mức năng lượng của Eu^{3+} trong thủy tinh ZLTB	42
3.4. Phân tích Judd-Ofelt cho thủy tinh ZLTB: Eu^{3+}	43
3.4.1. Tính các thông số cường độ Ω_λ	43
3.4.2. Đoán nhận đặc điểm của môi trường cục bộ xung quanh ion Eu^{3+}	44
3.4.3. Tiên đoán xác xuất chuyển dời, tỷ số phân nhánh và thời gian sống của một số mức kích thích	47
3.4.4. Thời gian sống của mức $^5\text{D}_0$ và hiệu suất lượng tử phát quang	48
3.4.4. Các thông số huỳnh quang của Eu^{3+} trong thủy tinh ZLTB: Eu^{3+}	50
KẾT LUẬN	52
TÀI LIỆU THAM KHẢO	53
DANH MỤC CÁC CÔNG BỐ SỬ DỤNG TRONG LUẬN VĂN	55

MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, việc phát triển các vật liệu quang học hiệu suất cao dựa trên các mạng nền được pha tạp ion đất hiếm (RE) đang thu hút được sự quan tâm đặc biệt của các nhà khoa học do các ứng dụng đa dạng trong lĩnh vực photonic [1, 2, 3, 4, 5]. Hai loại mạng nền được đặc biệt quan tâm, đó là các nền đơn tinh thể và nền thủy tinh [1, 4]. Các vật liệu huỳnh quang ở dạng đơn tinh thể được biết đến với hiệu suất cao, các vạch phát xạ hẹp, do đó chúng được ứng dụng rộng rãi trong phát xạ laser, khuếch đại quang [1]. Tuy nhiên, tổng hợp đơn tinh thể rất khó khăn, do đó việc chế tạo vật liệu này với số lượng lớn để ứng dụng trong một số lĩnh vực như sợi quang là điều không thể. So với đơn tinh thể thì việc nghiên cứu và sử dụng vật liệu thủy tinh có nhiều thuận lợi hơn, chẳng hạn như: dễ chế tạo, dễ tạo dáng, dễ điều chỉnh thành phần, dễ thu các mẫu khối [1-4]. Do đó, đây là vật liệu được nghiên cứu rất nhiều cho các mục đích ứng dụng khác nhau. Trong số các thủy tinh vô cơ thì thủy tinh borat là một trong những vật liệu thuận lợi nhất cho các nghiên cứu do chúng có nhiệt độ nóng chảy thấp, độ trong suốt cao [7]. Nhược điểm của borat tinh khiết là độ bền hóa rất thấp, năng lượng phonon cao (cỡ 1500 cm^{-1}) điều này làm tăng quá trình phục hồi đa phonon, dẫn đến làm giảm hiệu suất phát quang của vật liệu [8, 9, 10]. Oxit TeO_2 có năng lượng phonon cỡ 750 cm^{-1} , đây là thành phần hình thành mạng thủy tinh có điều kiện, nó chỉ tạo thành thủy tinh khi được thêm thành phần biến đổi mạng như Na, K, Li, Al, Zn..., với hàm lượng trên 10 % [11, 12]. Việc thêm TeO_2 vào thủy tinh borat sẽ tạo thành thủy tinh hỗn hợp có độ bền hóa cao, đồng thời giảm năng lượng phonon, do đó hiệu suất phát quang của vật liệu tăng lên so với thủy tinh borate nguyên chất [1, 9, 10]. Ngoài ra, do vùng truyền qua rộng và tiết diện phát xạ lớn nên thủy tinh tellurite thường được sử dụng trong lĩnh vực sợi quang, laser và khuếch đại quang [6, 11, 12].

Ion europium hóa trị 3 (Eu^{3+}) là ion đất hiếm được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị quang học. Do Eu^{3+} phát xạ mạnh và gần như đơn sắc trong vùng đỏ, ngoài ra thời gian sống của mức kích thích $^5\text{D}_0$ khá dài nên nó được sử dụng làm nguồn phát ánh sáng đỏ trong công nghệ chiếu sáng, laser và đèn LED. Các vật liệu chứa Eu^{3+} thường có hiệu suất chiếu sáng cao hơn so với các nguồn sáng khác [2,3,5, 13].

Ngoài ra, trong khoa học, ion Eu^{3+} còn được sử dụng như một đầu dò quang học để khảo sát các đặc điểm của môi trường cục bộ xung quanh ion đất hiếm [2, 3, 5, 13].

Nghiên cứu định lượng về quang phổ của ion RE^{3+} là nhiệm vụ được đặt ra từ những năm đầu của thế kỷ 20, tuy nhiên do tính phức tạp của bài toán mà đến tận những năm 1960, bài toán này vẫn chưa được giải quyết. Sự ra đời của lý thuyết Judd-Ofelt (JO) vào năm 1962 đánh dấu một bước tiến lớn trong việc nghiên cứu quang phổ của ion RE^{3+} trong các môi trường đồng đặc [14, 15]. Các thông số cường độ Ω_λ ($\lambda = 2,4,6$) là chìa khóa của lý thuyết JO, chúng chỉ phụ thuộc vào nền và loại ion RE^{3+} mà không phụ thuộc vào chuyển dời cụ thể nào. Chỉ với ba thông số này, chúng ta có thể đoán nhận được các đặc điểm của trường ligand và tiên đoán được tất cả các tính chất quang học của vật liệu [1, 6].

Do các ưu điểm của thủy tinh hỗn hợp $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ cũng như vai trò quan trọng của ion Eu^{3+} trong lĩnh vực quang học nên đã có nhiều nghiên cứu trong và ngoài nước về quang phổ của ion Eu^{3+} trong thủy tinh hỗn hợp $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ [2, 3, 5, 13, 18, 20, 21, 23]. Các tác giả đã sử dụng lý thuyết JO như một công cụ hữu hiệu để nghiên cứu tính chất quang và đặc điểm trường tinh thể của vật liệu. Các thông số quang học được tính theo lý thuyết này là cơ sở để định hướng khả năng ứng dụng của vật liệu quang học. Mặc dù vậy, theo tìm hiểu của chúng tôi, có rất ít nghiên cứu chi tiết về ảnh hưởng của tỷ số nồng độ $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TeO}_2$ trong vật liệu lên tính chất quang cũng như cấu trúc trường tinh thể. Vì vậy, trong luận văn, chúng tôi sẽ tiến hành khảo sát sự thay đổi tính chất quang của ion Eu^{3+} cũng như cấu trúc trường tinh thể theo sự thay đổi của tỷ lệ $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TeO}_2$ trong thủy tinh zinc-lithium-borotellurite ($\text{ZnO-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$). Do đó, tên đề tài được chọn là “**Chế tạo và khảo sát tính chất quang của thủy tinh zinc-lithium-telluroborate pha tạp ion Eu^{3+} ”**. Chúng tôi hy vọng rằng các kết quả thu được sẽ đóng góp thêm vào sự hiểu biết về quang phổ của ion Eu^{3+} trong nền thủy tinh hỗn hợp $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$.

Mục tiêu chính của luận văn là:

- + Chế tạo thủy tinh zinc-lithium-telluroborate (ZLTB) pha tạp ion Eu^{3+} .
- + Khảo sát cấu trúc của vật liệu.

+ Nhận định đặc điểm của môi trường cục bộ xung quanh ion đất hiếm và tính các thông số quang học của ion Eu^{3+} trong thủy tinh.

Nội dung nghiên cứu

+ Nghiên cứu phương pháp và chế tạo thủy tinh ZLTB bằng phương pháp nóng chảy. Nghiên cứu cấu trúc của vật liệu được thông qua phổ FTIR, PSB và XRD.

+ Thực hiện các phép đo phổ quang học của tất cả các mẫu như phổ: hấp thụ, kích thích, huỳnh quang và thời gian sống.

+ Sử dụng lý thuyết JO để tính các thông số quang học của Eu^{3+} và đánh giá một số đặc điểm của trường tinh thể.

Bố cục của luận văn

Ngoài phần mở đầu, kết luận, danh mục các hình, tài liệu tham khảo, nội dung chính của luận văn được trình bày trong 3 chương.

Chương 1. Giới thiệu tổng quan về thủy tinh hỗn hợp $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Đặc điểm về các mức năng lượng và quang phổ của các ion RE^{3+} . Nguyên lý và thực hành lý thuyết Judd-Ofelt.

Chương 2. Trình bày một số phương pháp nghiên cứu được sử dụng trong luận văn.

Chương 3. Trình bày kết quả khảo sát về cấu trúc thủy tinh, kết quả đo phổ quang học và tính các thông số quang học của ion Eu^{3+} trong thủy tinh ZLTB.

CHƯƠNG I: LÝ THUYẾT TỔNG QUAN

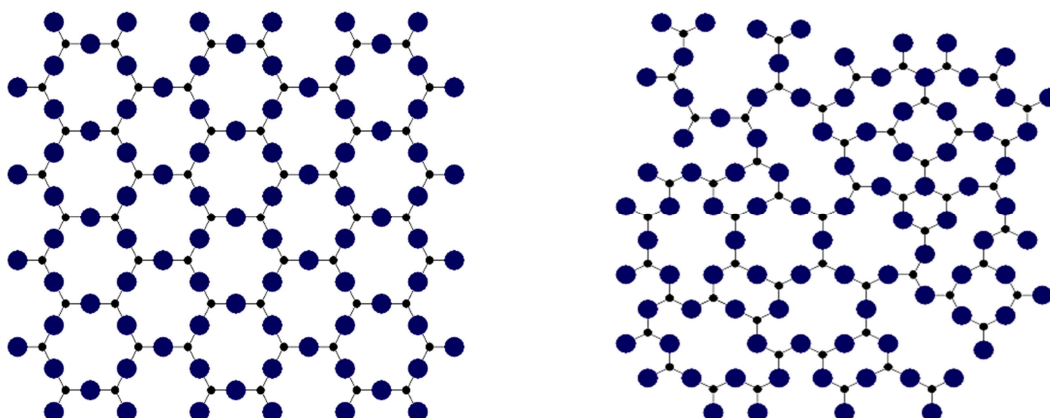
Chương này trình bày: (1) sơ lược về vật liệu thủy tinh, (2) các đặc điểm quang phổ của ion đất hiếm (3) tóm tắt nguyên lý và thực hành về lý thuyết Judd-Ofelt.

1.1. Tổng quan về vật liệu thủy tinh pha tạp đất hiếm

1.1.1 Sơ lược về thủy tinh

Thủy tinh pha tạp đất hiếm là vật liệu vô cơ được nghiên cứu rất nhiều do chúng là vật liệu quan trọng trong nhiều lĩnh vực như năng lượng, công nghệ viễn thông, môi trường ..., ví dụ dùng để chế tạo các linh kiện và thiết bị quang học như tấm hiển thị, bộ nhớ quang, sợi quang học và laser...[7]. Thủy tinh vô cơ là sản phẩm vô cơ nóng chảy được làm nguội đột ngột để có cấu trúc tuy rất rắn chắc nhưng lại là chất vô định hình [1, 2, 3]. Hình 1.1 biểu diễn sự khác nhau trong cấu trúc hệ nguyên tử của tinh thể và thủy tinh SiO_2 [1]. Có thể thấy rằng trong vật liệu tinh thể thì các nhóm nguyên tử sắp xếp theo trật tự xa trong khi ở mạng nền thủy tinh tồn tại sự phân bố ngẫu nhiên các cấu trúc cục bộ, tức là nó không có trật tự xa, nhưng có thể nó có trật tự gần [7].

Về công nghệ, chế tạo thủy tinh thường đơn giản hơn so với chế tạo vật liệu tinh thể, các thông số của quy trình chế tạo như áp suất, nhiệt độ, thời gian v.v.. không bị đòi hỏi khắt khe và dễ dàng thay đổi để đạt được tính chất của vật liệu như mong đợi. Ngoài ra, giá thành chế tạo thủy tinh khá rẻ và có thể dễ dàng thu được các mẫu khối với kích thước lớn [2, 7].



Hình 1.1. Sự sắp xếp nguyên tử trong mạng ngẫu nhiên liên tục của tinh thể thạch anh SiO_2 (trái) và thủy tinh silicat SiO_2 (phải), chấm nhỏ là Si, chấm đen to là O [1]

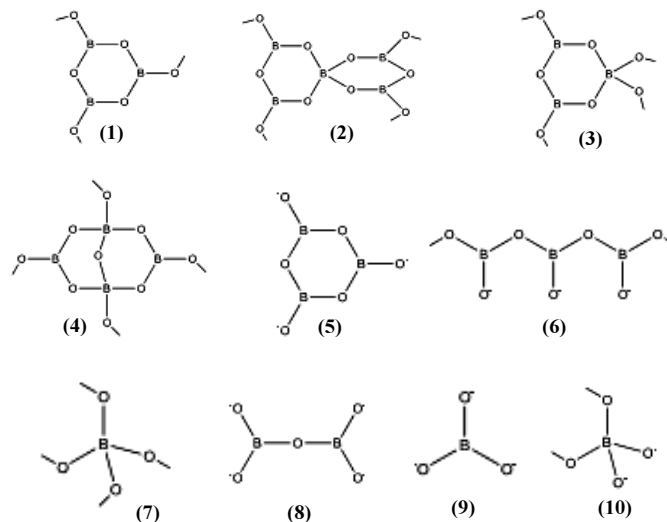
Thủy tinh có thể được chế tạo từ nhiều loại nguyên liệu khác nhau, một số chất có thể dễ dàng tạo thành thủy tinh khi từ trạng thái nóng chảy được làm lạnh đủ nhanh và thường được gọi là chất tạo thủy tinh (glass former), ví dụ SiO_2 , B_2O_3 . Một số oxit như TeO_2 , SeO_2 , MeO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 không thể tự tạo thành thủy tinh nhưng khi phối hợp với một lượng phù hợp một số loại oxit khác, chúng sẽ có thể tạo thành thủy tinh. Do đó chúng được gọi là chất tạo nền thủy tinh có điều kiện (conditional glass formers). Một số oxit như PbO , CaO , K_2O , Na_2O ... tạo ra những thay đổi mạnh mẽ trong tính chất (điểm nóng chảy, độ dẫn...) của nền thủy tinh oxit khi được thêm vào với một lượng nhỏ. Các oxit này cũng thay đổi cấu trúc mạng của thủy tinh và vì thế chúng được gọi là thành phần biến thể của mạng (network modifier). Các cation của thành phần biến tính như kiềm, kiềm thổ và các ion có trạng thái hóa trị cao hơn được phân tán ngẫu nhiên trong mạng nền gắn các anion không liên kết [8].

Thủy tinh vô cơ rất đa dạng, nhưng có thể được phân chia thành một số nhóm cơ bản sau [2]: *thủy tinh oxit* như borate, photphat, silicat...; *thủy tinh halide* như fluorozirconate, fluoroborate và fluorophosphate hay ZnCl_2 , CaF_2 , LaF_3 ...; *thủy tinh calcogenide*: được hình thành khi các nguyên tố nhóm VI (S, Se và Te) kết hợp với các nguyên tố nhóm IV (Si và Ge) và các nguyên tố nhóm V (P, As, Sb và Bi); *thủy tinh metallic*: gồm hai loại là hỗn hợp kim loại-phi kim và kim loại-kim loại; *thủy tinh tellurite* với thành phần hình thành mạng chính là TeO_2 . Mỗi loại thủy tinh có các đặc tính khác nhau nên có thể được ứng dụng trong các lĩnh vực quang học khác nhau.

1.1.2. Thủy tinh hỗn hợp B_2O_3 - TeO_2

Theo lý thuyết Pauling [8], chỉ những nguyên tố có độ âm điện trong khoảng từ 1,7-2,1 (theo thang Pauling) mới là những chất tạo ra các thành phần mạng thủy tinh tốt. Điều này được quan sát thấy trong silic (1,8), photpho (2,1) và boric (2,0) với các thủy tinh tương ứng là thủy tinh silicate, phosphate và borate. Oxit boric (B_2O_3) là chất lý tưởng để hình thành mạng thủy tinh. Thủy tinh borate thể hiện những ưu điểm vượt trội so với các thủy tinh khác như: điểm nóng chảy thấp (khoảng 900-1000°C), độ bền cơ học cao, độ trong suốt cao trong vùng hồng ngoại

và khả kiến [1]. Thủy tinh borate có thể được sử dụng trong các ứng dụng quang tử như vật liệu laser và lõi sợi quang. Việc bổ sung các oxit kim loại kiềm, kiềm thổ và kim loại chuyển tiếp vào thủy tinh để tạo ra sự thay đổi về cách sắp xếp các nguyên tử trong mạng và hình thành loại thủy tinh oxit phức hợp. Thông thường các thành phần biến đổi mạng là các oxit của nhôm, kim loại kiềm hay kiềm thổ, những ion kim loại này khi tham gia vào mạng chủ sẽ phá vỡ các liên kết oxy cầu nối (bridging oxygen, BO) và tạo ra các oxy không cầu nối (non-bridging oxygen, NBO). Sự có mặt của các ôxit kim loại kiềm, kiềm thổ sẽ tạo ra sự thay đổi về cấu trúc của môi trường cục bộ xung quanh ion RE^{3+} và tạo ra các tính chất mới của thủy tinh phức hợp. Các thủy tinh này thường có độ bền hóa học, độ trong suốt và hiệu suất phát quang cao hơn so với thủy tinh borate tinh khiết [1, 8, 9]. Ngoài các kim loại kiềm và kiềm thổ, Al cũng thường được bổ sung vào thủy tinh mặc dù bản thân Al_2O_3 không thể tự hình thành thủy tinh. Khi thêm Al_2O_3 vào một borate, các ion Al^{3+} chỉ có thể thay thế vị trí B^{3+} trong mạng nền. Do sự tương thích về bán kính giữa ion Al^{3+} và các ion RE^{3+} nên các ion RE^{3+} dễ dàng thay thế vị trí của Al^{3+} , tức là việc thêm Al_2O_3 vào thủy tinh sẽ làm tăng khả năng “hòa tan” các ion đất hiếm, qua đó mở rộng phạm vi pha tạp đất hiếm trong thủy tinh [1, 4, 9].



Hình 1.2. Các nhóm cấu trúc điển hình trong mạng thủy tinh borate: (1) vòng boroxol; (2) đơn vị pentaborate; (3) đơn vị triborate; (4) đơn vị diborate; (5) đơn vị metaborate; (6) chuỗi metaborate; (7) BO_4 tetrahedron; (8) đơn vị pyroborate; (9) đơn vị orthoborate; (10) boron–oxygen tetrahedron với 2 BO và 2 NBO [7].

Cấu trúc và các tính chất vật lý của thủy tinh borate đã được nghiên cứu khá nhiều, nhóm cấu trúc đơn vị trong thủy tinh borate là $[BO_3]$, các cấu trúc đơn vị liên kết với nhau để tạo thành 10 nhóm cấu trúc trong mạng thủy tinh borate (hình 1.2). Các nhóm cấu trúc được phát hiện nhờ phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, Raman hoặc cộng hưởng từ hạt nhân. Nhóm cấu trúc phổ biến nhất của thủy tinh borate là tam giác $[BO_3]$ và vòng boroxol B_3O_6 . Vòng boroxol là sự kết hợp của ba nhóm cấu trúc đơn vị $[BO_3]$. Trong thủy tinh borate, khoảng 75-80 % các nguyên tử B nằm trong các vòng boroxol, chính vì thế cấu trúc thủy tinh borate mang tính chất trật tự trung gian [7].

Mặc dù có nhiều ứng dụng thực tế nhưng thủy tinh borate tinh khiết vẫn có một số nhược điểm như: độ bền hóa học thấp, năng lượng phonon cao, điều này dẫn đến hiệu suất phục hồi đa phonon lớn nên hiệu suất lượng tử của thủy tinh borate thường không cao [2, 9, 10]. Để khắc phục những nhược điểm này, người ta thường thêm các kim loại nặng như Pb, Te, Ba... vào thủy tinh borate tinh khiết. Tellurium có độ âm điện bằng 2,1 nên có thể được sử dụng là chất tạo mạng thủy tinh. Tuy nhiên, trong suốt một khoảng thời gian dài, việc chế tạo thủy tinh TeO_2 tinh khiết đã không thành công do sự tái kết tinh trong vật liệu [4, 9, 10]. Trong những năm 1956 và 1957, Barady [11, 13] đã kết hợp TeO_2 với Li_2O để chế tạo ra thủy tinh tellurite. Tác giả sử dụng tia X để nghiên cứu cấu trúc của thủy tinh này và thấy rằng cấu trúc cục bộ của thủy tinh tellurite tương tự như cấu trúc của tinh thể TeO_2 . Bằng các nghiên cứu chi tiết hơn, tác giả đã kết luận rằng các nhóm cấu trúc chính trong tinh thể TeO_2 được giữ nguyên vẹn khi chuyển sang mạng thủy tinh. Như vậy, thủy tinh tellurite có các nhóm cấu trúc đơn vị tương tự như trong tinh thể TeO_2 , tức là bao gồm các nhóm cấu trúc đơn vị $[TeO_3]$ và $[TeO_4]$ (hình 1.3). Các tác giả cũng chỉ ra rằng trong quá trình chế tạo thủy tinh tellurite oxit bằng phương pháp nóng chảy thông thường, để tránh sự kết tinh thì thành phần biến đổi mạng như Li_2O , Na_2O được đưa vào phải chiếm tỉ lệ trên 10%. Thủy tinh tellurite có nhiều ưu điểm vượt trội so với các loại thủy tinh oxit khác như: năng lượng phonon thấp (cỡ 750 cm^{-1}), bền cơ học, bền hóa học, trong suốt từ vùng nhìn thấy đến $4,5\text{ }\mu\text{m}$, hệ số chiết suất và độ hòa tan đất hiếm cao [8, 9]. Các tính chất đặc biệt này đã mở ra khả năng ứng dụng của thủy tinh tellurite trong các lĩnh vực