

Bài báo nghiên cứu

TÍNH CHẤT QUANG CỦA ION KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP TRONG THỦY TINH OXIT ỨNG DỤNG TRONG CHIẾU SÁNG

Trần Thị Hồng

Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng, Việt Nam

Tác giả liên hệ: Trần Thị Hồng – Email: tthong@ued.udn.vn

Ngày nhận bài: 21-01-2024; ngày nhận bài sửa: 02-3-2024; ngày duyệt đăng: 05-3-2024

TÓM TẮT

Vật liệu thủy tinh oxit với các thành phần $B_2O_3 - TeO_2 - ZnO - Na_2O$ pha tạp ion Mn^{2+} có nồng độ thay đổi từ 0% đến 5% được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy. Phép đo nhiễu xạ tia X đã khẳng định cấu trúc vô định hình của vật liệu sau khi chế tạo. Các tính chất quang của vật liệu được khảo sát thông qua phổ phát quang và phổ kích thích phát quang. Phổ phát quang của các mẫu cho thấy dải phát quang có cường độ mạnh ứng với chuyển dời ${}^4T_1(G) - {}^6A_1(G)$ (610 nm) trong vùng màu đỏ. Dựa vào kết quả đo phổ phát quang, chúng tôi xác định được tọa độ màu của tất cả các mẫu khi được kích thích bởi bước sóng 410 nm. Từ kết quả cho thấy vật liệu thủy tinh $B_2O_3 - TeO_2 - ZnO - Na_2O$ pha tạp Mn^{2+} có tiềm năng ứng dụng cao trong sản xuất LED màu, các thiết bị quang tử và ứng dụng hiển thị.

Từ khóa: pha tạp ion Mn^{2+} ; chiếu sáng; tính chất quang; thủy tinh oxit

1. Giới thiệu

Những năm gần đây thì việc tìm kiếm vật liệu mới để sử dụng trong lĩnh vực quang tử đã và đang thu hút nhiều nhà khoa học trong nước và quốc tế quan tâm nghiên cứu. Trong đó, một đối tượng quan trọng phải kể đến là vật liệu quang học trên nền thủy tinh pha tạp kim loại chuyển tiếp và đất hiếm, vì chúng đã có rất nhiều đóng góp to lớn trong sự phát triển của lĩnh vực thông tin quang học, thiết bị khuếch đại, cảm biến quang, thiết bị hiển thị và chiếu sáng (Ami Hazlin et al., 2018; An et al., 2021; Bashar et al., 2019; Deopa et al., 2018; Doddoji et al., 2023; Elkhoshkhany et al., 2017; Mukamil et al., 2022; Sumalatha et al., 2020; Van Tuyen et al., 2023). Trong số các loại thủy tinh vô cơ thì thủy tinh oxit được quan tâm nhiều nhất. Thủy tinh borat được nghiên cứu nhiều nhất trong số các thủy tinh oxit do các tính chất đặc biệt như: độ trong suốt cao, điểm nóng chảy thấp, ổn định nhiệt cao và khả năng phân tán ion đất hiếm cao (An et al., 2021; Bashar et al., 2019; Doddoji et al., 2023; Mukamil et al., 2022; Van Tuyen et al., 2023). Tuy nhiên, thủy tinh borat lại có năng lượng phonon lớn (khoảng $1300-1500\text{ cm}^{-1}$), dẫn đến quá trình phục hồi đa phonon xảy ra mạnh.

Cite this article as: Tran Thi Hong (2024). Optical properties of transition metal ions in oxide glass applied in lighting. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 21(4), 617-628.

Mặt khác, thủy tinh này có chiết suất và tính chất thay đổi theo thời gian do tính chất ngậm nước cao. Vì vậy, chúng sẽ bị già hóa khá nhanh trong môi trường. Để khắc phục các nhược điểm trên, một số oxit kim loại nặng như TeO_2 , PbO_2 , Bi_2O_3 ... thường đưa thêm vào mạng nền tạo ra các loại thủy tinh phức hợp có độ bền cơ học tốt, sức bền hóa học cao, chiết suất và hiệu suất phát quang cao. Đặc biệt, oxit kim loại nặng TeO_2 có năng lượng phonon cỡ 750 cm^{-1} nên việc đưa thêm thành phần này vào thủy tinh borat sẽ làm giảm đáng kể năng lượng phonon của thủy tinh, giảm thiểu quá trình phục hồi đa phonon giữa các mức năng lượng vốn rất gần nhau của các ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp, do đó làm tăng hiệu suất phát quang của vật liệu (An et al., 2021; Bashar et al., 2019; Doddoji et al., 2023; Elkhoshkhany et al., 2017; Mukamil et al., 2022; Van Tuyen et al., 2023).

Khác với các ion đất hiếm thì ion kim loại chuyển tiếp Mn^{2+} có lớp 3d chưa được lấp đầy, định xứ ở quỹ đạo ngoài cùng và chịu ảnh hưởng bởi trường tinh thể. Vì vậy, bước sóng phát quang của ion Mn^{2+} phụ thuộc vào cường độ của trường tinh thể, hay nói cách khác là phụ thuộc vào mạng nền pha tạp (Adachi, 2022; Batista et al., 2021; Batygov et al., 2019; Brekhovskikh et al., 2018; Dong et al., 2019; Hu et al., 2017; Luo et al., 2018; Ni et al., 2021; Ravi Kumar et al., 2018; Wei et al., 2019; Zhang et al., 2019; Zhu et al., 2019).

Với hi vọng kết hợp các đặc tính ưu việt của B_2O_3 và TeO_2 kể trên, cũng như vai trò quan trọng của ion Mn^{2+} trong lĩnh vực quang học nên những năm gần đây có khá nhiều các nghiên cứu về tính chất quang của ion Mn^{2+} trong các nền thủy tinh oxit có các thành phần nền khác nhau (An et al., 2021; Bashar et al., 2019; Batygov et al., 2019; Doddoji et al., 2023; Tran et al., 2019; Tran et al., 2015; Hu et al., 2017; Luo et al., 2018; Ravi Kumar et al., 2018; Van Tuyen et al., 2023). Tuy nhiên, theo chúng tôi được biết chưa có nghiên cứu nào trong và ngoài nước về tính chất quang của vật liệu thủy tinh oxit (với các thành phần $\text{TeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ pha tạp ion Mn^{2+} định hướng ứng dụng trong công nghệ LED phát xạ ánh sáng màu đặc trưng. Chính vì vậy, nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất quang của loại vật liệu này là vấn đề mang tính thời sự, có ý nghĩa lớn về khoa học và thực tiễn.

Trong bài báo này, chúng tôi báo cáo các kết quả khảo sát tính chất quang của ion Mn^{2+} trong thủy tinh $\text{TeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ từ đó định hướng ứng dụng của vật liệu này.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Phương pháp chúng tôi lựa chọn để chế tạo các mẫu thủy tinh nghiên cứu là phương pháp nóng chảy. So với phương pháp sol – gel thì đây là phương pháp đơn giản đã được sử dụng từ lâu nhưng đến nay vẫn được áp dụng rộng rãi do điều kiện công nghệ phát triển. Các thiết bị lò nung ứng dụng trong phương pháp này ngày càng đa dạng và được điều khiển chính xác bằng chương trình nên đã giúp nâng cao được chất lượng của sản phẩm thủy tinh. Quy trình chế tạo mẫu bằng phương pháp nóng chảy cũng khác nhau, một số nhóm tác giả chế tạo mẫu thủy tinh không pha tạp trước, sau đó mẫu thủy tinh được nghiền và bổ sung thành phần pha tạp và hỗn hợp này lại được nung nóng chảy lần hai. Trong khi đó một số

nhóm nghiên cứu khác lại nung nóng chảy hỗn hợp gồm thành phần nền và thành phần pha tạp trong một lần (Ami Hazlin et al., 2018; Bashar et al., 2019; Brekhovskikh et al., 2018; Deopa et al., 2018; Doddoji et al., 2023; Sumalatha et al., 2020). Tất cả các vấn đề trên chủ yếu là tìm quy trình công nghệ chế tạo để sản phẩm thủy tinh thu được có độ đồng nhất cao. Do đó, các yếu tố công nghệ như nhiệt độ, thời gian và môi trường nung rất quan trọng và quyết định đến tính chất của vật liệu. Trên cơ sở này, đồng thời kết hợp với điều kiện và thiết bị thực tế hiện có của phòng thí nghiệm, chúng tôi lựa chọn phương pháp chế tạo vật liệu thủy tinh là phương pháp nóng chảy, quy trình chế tạo mẫu của chúng tôi đơn giản và dễ dàng thực hiện.

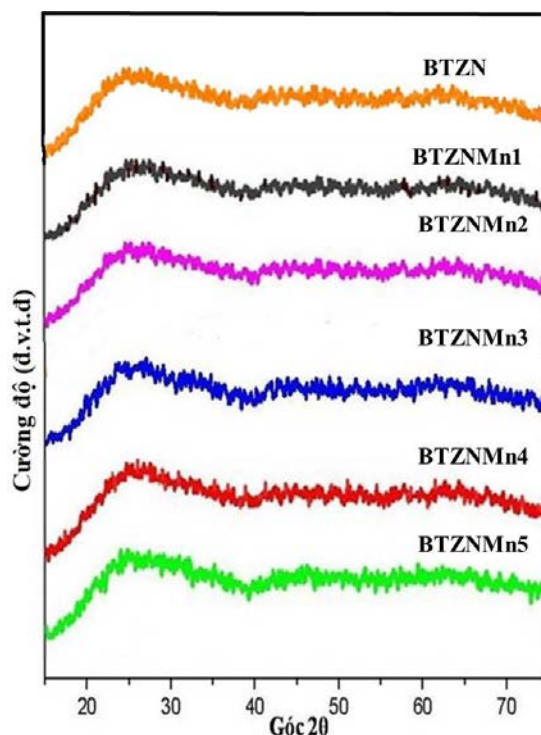
Các mẫu thủy tinh nghiên cứu được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy với các hóa chất ban đầu: B_2O_3 , TeO_2 , ZnO , Na_2O , MnO theo tỉ lệ như sau: $(65 - x)B_2O_3 \cdot 15TeO_2 \cdot 10ZnO \cdot 10Na_2O \cdot xMnO$ (với x là % mol của các chất so với tổng số mol của hỗn hợp, cụ thể $x = 0, 1; 2; 3; 4; 5$). Kí hiệu các mẫu lần lượt là: BTZN, BTZNMn1, BTZNMn2, BTZNMn3, BTZNMn4 và BTZNMn5. Quá trình chế tạo mẫu được thực hiện trên thiết bị lò điện Carbolite(Anh), thông số nhiệt cực đại $1400\text{ }^\circ\text{C}$ với độ chính xác $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Quy trình chế tạo mẫu được thực hiện như sau: các hóa chất được trộn và nghiền với tỉ lệ thích hợp ở nhiệt độ phòng trong môi trường không khí; sấy hỗn hợp đã được nghiền ở nhiệt độ $50\text{ }^\circ\text{C}$ trong thời gian 24 giờ; tiếp theo là nung ở nhiệt độ $1250\text{ }^\circ\text{C}$ trong thời gian 2 giờ trong môi trường không khí và sau đó hạ từ từ xuống nhiệt độ phòng. Tất cả các mẫu đều trong suốt, sau đó được ủ ở nhiệt độ $350\text{ }^\circ\text{C}$ trong 5 giờ để ổn định cấu trúc. Cuối cùng hoàn thiện vật liệu thủy tinh thu được bằng cách cắt, mài và đánh bóng trước khi tiến hành các phép đo quang học.

Tất cả các mẫu sau khi chế tạo đều được tiến hành kiểm tra cấu trúc bằng nhiễu xạ kế D8 Advance Eco của hãng Bruker – Đức (XRD - D5000). Phổ phát quang và kích thích phát quang được thực hiện trên hệ thiết bị FL3-22 spectrometer tại Trung tâm Tính toán hiệu năng cao và Khoa học Vật liệu thuộc Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Các đặc tính về cấu trúc

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ghi trong vùng từ 15° đến 75° được trình bày tương ứng với các đường cong trên Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu là một dải rộng có các vùng nhiễu xạ lớn, có cực đại trong khoảng góc 25° và sự vắng mặt của các vạch hẹp. Với các kết quả này phù hợp với các công bố (Ami Hazlin et al., 2018; Batygov et al., 2019; Deopa et al., 2018; Elkhoshkhany et al., 2017; Hu et al., 2017; Luo et al., 2018; Mukamil et al., 2022; Ravi Kumar et al., 2018; Sumalatha et al., 2020; Van Tuyen et al., 2023). Từ kết quả nhiễu xạ tia X của mẫu cho thấy vật liệu chúng tôi chế tạo có cấu trúc vô định hình. Hay nói cách khác, với quy trình công nghệ chế tạo vật liệu đã lựa chọn thì hỗn hợp các chất ban đầu đã nóng chảy hoàn toàn và sản phẩm thu được có dạng thủy tinh.

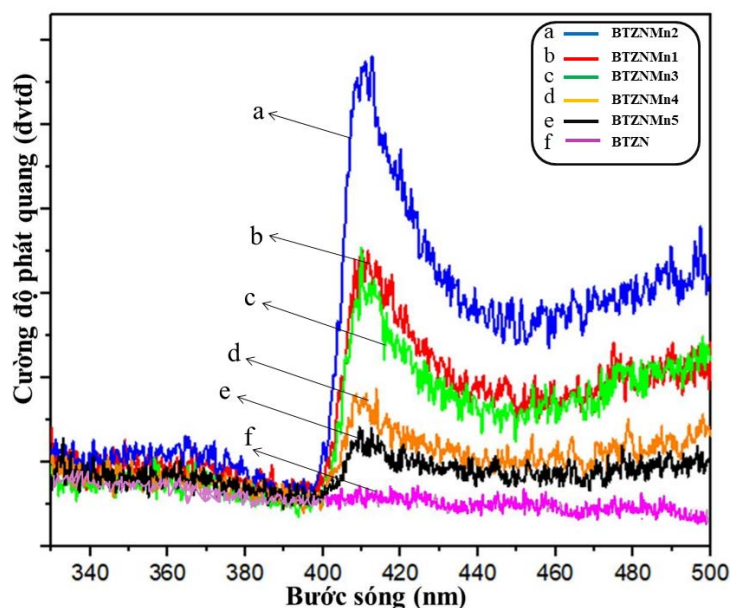


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu BTZN, BTZNMn1, BTZNMn2, BTZNMn3, BTZNMn4 và BTZNMn5

3.2. Các đặc tính về quang học

3.2.1. Phổ kích thích phát quang

Phổ kích thích phát quang của hệ mẫu được thực hiện tại nhiệt độ phòng, được ghi từ tín hiệu phát quang 610 nm khi thay đổi năng lượng bức xạ kích thích trong dải từ 330 đến 500 nm. Hình 2 trình bày kết quả đo phổ kích thích phát quang trong các mẫu BTZN, BTZNMn1, BTZNMn2, BTZNMn3, BTZNMn4 và BTZNMn5 được thực hiện bằng cách ghi sự thay đổi cường độ bức xạ 610 nm ứng với chuyển dời ${}^4T_1(G) - {}^6A_1(G)$ của ion Mn^{2+} khi thay đổi năng lượng kích thích trong dải từ 330 đến 500 nm. Kết quả cho thấy trừ mẫu BTZN không có pha tạp ion Mn^{2+} không có tín hiệu còn các mẫu có pha tạp ion Mn^{2+} thì phổ kích thích phát quang gồm các vùng kích thích đặc trưng của các chuyển dời d – d của ion Mn^{2+} . Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu khác về vùng bước sóng kích thích của ion Mn^{2+} (Adachi, 2022; Batista et al., 2021; Batygov et al., 2019; Dong et al., 2019; Hu et al., 2017; Luo et al., 2018; Ni et al., 2021; Ravi Kumar et al., 2018; Wei et al., 2019; Zhang et al., 2019; Zhu et al., 2019).

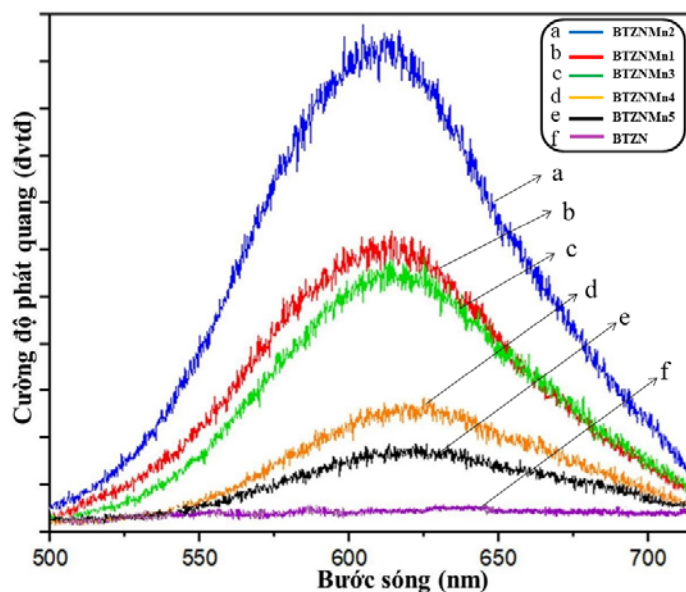


Hình 2. Phổ kích thích phát quang của ion Mn^{2+} trong các mẫu BTZN, BTZNMn1, BTZNMn2, BTZNMn3, BTZNMn4 và BTZNMn5 ($\lambda_{em}= 610\text{ nm}$).

Đối với tất cả các mẫu có pha tạp ion Mn^{2+} thì phổ kích thích phát quang đều có dạng giống nhau gồm dải kích thích có cường độ lớn với vị trí năng lượng tương ứng với bước sóng 410 nm, tương ứng với năng lượng chuyển dời điện tử từ mức ${}^6A_1(S)$ của trạng thái cơ bản đến mức $[{}^4A_1(G), {}^4E(G)]$ của trạng thái kích thích. Cường độ kích thích 410 nm tăng khi tăng nồng độ pha tạp Mn^{2+} đến 2 %mol và sau đó có xu hướng giảm khi tiếp tục tăng nồng độ pha tạp. Từ kết quả đo phổ kích thích phát quang cho thấy dải kích thích nằm trong vùng hoạt động của nguồn sáng Laser và LED trên thị trường hiện nay (Batista et al., 2021; Doddoji et al., 2023; Zhang et al., 2019), đây là điều rất thuận lợi đối với vật liệu phát quang.

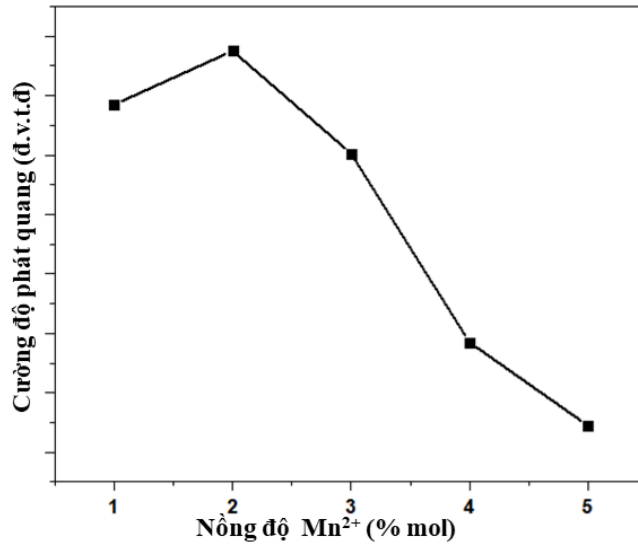
3.2.2. Phổ phát quang

Phổ phát quang của tất cả các mẫu BTZN, BTZNMn1, BTZNMn2, BTZNMn3, BTZNMn4 và BTZNMn5 với bước sóng kích thích 410 nm được thực hiện ở nhiệt độ phòng lần lượt trình bày ở Hình 3. Trừ phổ phát quang của mẫu BTZN không có pha tạp ion Mn^{2+} là không có tín hiệu phát quang thì phổ phát quang của các mẫu có pha tạp ion Mn^{2+} đều gồm dải phát quang rộng trong khoảng từ 550 nm đến 700 nm có cường độ phát xạ cực đại khoảng 610 nm. Năng lượng dải bức xạ ở 610 nm là do chuyển dời điện tử từ mức kích thích ${}^4T_1(G)$ về mức ${}^6A_1(G)$. Nguồn gốc của các dịch chuyển phát quang này được xác định trong các tài liệu (Adachi, 2022; Batista et al., 2021; Batygov et al., 2019; Dong et al., 2019; Hu et al., 2017; Luo et al., 2018; Ravi Kumar et al., 2018; Sumalatha et al., 2020; Wei et al., 2019; Zhang et al., 2019; Zhu et al., 2019).



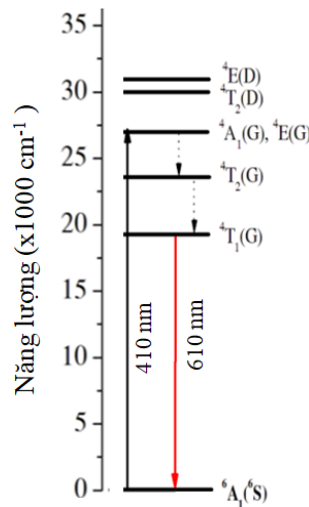
Hình 3. Phổ phát quang của ion Mn^{2+} trong các mẫu BTZN, BTZNMn1, BTZNMn2, BTZNMn3, BTZNMn4 và BTZNMn5 ($\lambda_{ex}=410\text{ nm}$)

Từ kết quả đo phổ phát quang của ion Mn^{2+} trong các mẫu cho thấy ion Mn^{2+} đã liên kết với các thành phần trong mạng nền thủy tinh. Khi sử dụng bước sóng kích thích 410 nm, phổ phát quang của ion Mn^{2+} trong các mẫu có dạng tương tự nhau và vị trí cực đại hầu như không thay đổi nhưng khi thay đổi nồng độ pha tạp thì cường độ dải phát quang 610 nm có sự thay đổi rõ rệt. Hình 4 biểu diễn sự thay đổi cường độ phát quang vùng 610 nm khi thay đổi nồng độ pha tạp. Cụ thể cường độ phát quang của dải phát xạ 610 nm tăng khi tăng nồng độ pha tạp Mn^{2+} đến 2 % mol và sau đó có xu hướng giảm khi tiếp tục tăng nồng độ pha tạp. Hiện tượng dập tắt phát quang do nồng độ thường quan sát được khá phổ biến ở các vật liệu phát quang pha tạp đất hiếm và kim loại chuyển tiếp. Nguyên nhân của sự suy giảm cường độ phát quang là do sự mất mát năng lượng bởi các quá trình truyền năng lượng giữa các tâm quang học trong vật liệu. Vấn đề truyền năng lượng giữa các tâm quang học đã ảnh hưởng đến sự thay đổi cường độ phát quang này sẽ được chúng tôi trình bày chi tiết hơn trong một nghiên cứu khác khi sử dụng các mô hình truyền năng lượng như Foerster (Förster, 1948), Dexter (Dexter, 1953), Inokuti – Hirayama (Inokuti & Hirayama, 1965) để phân tích, từ đó có thể xác định cụ thể các thông số truyền năng lượng cũng như cơ chế tương tác giữa các ion Mn^{2+} . Bên cạnh đó, trong cấu hình điện tử của ion Mn^{2+} thì lớp 3d chưa được lấp đầy, định xứ ở các quỹ đạo ngoài cùng, chịu ảnh hưởng mạnh bởi trường tinh thể. Trong hầu hết các tinh thể, ion Mn^{2+} thường cho dải rộng với độ bán rộng cỡ $1000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ và đỉnh bức xạ ở khoảng 490 nm -750 nm. Vị trí cực đại của dải bức xạ phụ thuộc vào trường tinh thể, có thể thay đổi từ xanh lá đến đỏ thẫm tương ứng với dịch chuyển ${}^4T_1(G)$ về mức ${}^6A_1(G)$. Nguyên nhân là do sự tách mức năng lượng trong trường tinh thể của mức 3d (Batista et al., 2021; Batygov et al., 2019; Hu et al., 2017; Luo et al., 2018; Ravi Kumar et al., 2018).



Hình 4. Sự thay đổi cường độ phát quang vùng 610 nm của ion Mn²⁺ theo nồng độ pha tạp

Từ phổ kích thích phát quang và phổ phát quang của các mẫu pha tạp ion Mn²⁺ ta có thể thiết lập được giản đồ các mức năng lượng ở các mức kích thích cũng như các khe năng lượng giữa các mức. Hình 5 biểu diễn giản đồ các mức năng lượng của ion Mn²⁺. Cấu trúc các mức năng lượng này sẽ cho phép nghiên cứu về tính chất các chuyển dời phát xạ và không phát xạ của vật liệu thủy tinh này. Khi sử dụng bước sóng 410 nm để kích thích thì các ion Mn²⁺ ở trạng thái cơ bản ⁶A₁(S) hấp thụ năng lượng và dịch chuyển lên trạng thái kích thích [⁴A₁(G), ⁴E(G)]. Các ion Mn²⁺ tồn tại ở trạng thái này trong thời gian rất ngắn, sau đó từ trạng thái [⁴A₁(G), ⁴E(G)] nhanh chóng phục hồi không bức xạ về mức có năng lượng thấp hơn ⁴T₁(G). Từ trạng thái ⁴T₁(G) thì nó tiếp tục thực hiện dịch chuyển về trạng thái cơ bản ⁶A₁(S) phát ra các bức xạ đặc trưng của ion Mn²⁺, tương ứng với các dịch chuyển ⁴T₁(G) – ⁶A₁(G): 610 nm (Adachi, 2022; Batygov et al., 2019; Hu et al., 2017; Zhang et al., 2019)

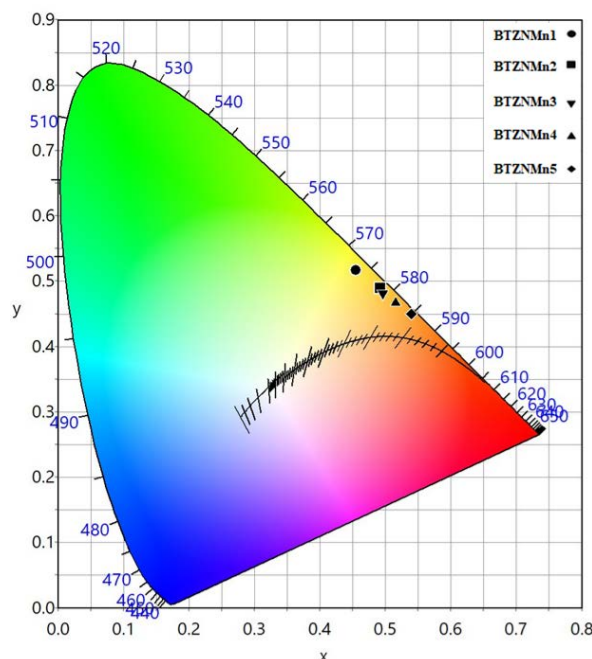


Hình 5. Giản đồ các mức năng lượng của ion Mn²⁺ kích thích ở bước sóng 410 nm

3.2.3. Tọa độ màu

Tọa độ màu CIE được sử dụng để đánh giá màu sắc của bức xạ tổng hợp của hệ mẫu thủy tinh pha tạp Mn^{2+} khi được kích thích bởi bước sóng 410 nm được thể hiện trên Hình 6. Từ Hình 6 cho thấy tọa độ màu của các mẫu phụ thuộc vào nồng độ của ion Mn^{2+} . Cụ thể các mẫu khi được kích thích bởi bước sóng 410 nm thì tọa độ màu dịch chuyển từ màu vàng về màu đỏ cam, tọa độ lần lượt là BTZNMn1 (0,4549; 0,5167), BTZNMn2 (0,4916; 0,4899), BTZNMn3 (0,4956; 0,4825), BTZNMn4 (0,5154; 0,4678), BTZNMn5 (0,5397; 0,4502). Tọa độ màu của các mẫu được trình bày chi tiết ở Bảng 1, từ bảng này cho thấy khi tăng nồng độ pha tạp của ion Mn^{2+} thì tọa độ màu của các mẫu thủy tinh sẽ dịch chuyển từ vùng màu vàng về vùng đỏ cam. Như vậy, cho thấy tính chất phát quang của ion Mn^{2+} ngoài chịu ảnh hưởng mạnh bởi trường tinh thể do cấu hình lớp 3d chưa được lấp đầy và định xứ ở quỹ đạo ngoài cùng, nên màu sắc phát ra sẽ phụ thuộc vào mạng nền pha tạp ví dụ như ion Mn^{2+} khi trong nền thủy tinh Fluorozirconate thì phát quang màu xanh (M. N. Brekhovskikh et al., 2018), trong nền thủy tinh Germanate thì phát quang màu đỏ đến hồng ngoại gần (Luo et al., 2018), còn trong thủy tinh Oxyfluoride thì tùy theo thời gian nung ủ mà bức xạ phát ra có thể thay đổi từ đỏ sang vàng hay xanh lục... (Hu et al., 2017). Đối với hệ mẫu thủy tinh BTZN mà chúng tôi đang nghiên cứu, các nhóm tác giả (Doddoji et al., 2023; Tran et al., 2019; Tran et al., 2015; Van Tuyen et al., 2023) đã pha tạp các ion đất hiếm như Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} cho vùng phát quang màu xanh, đỏ hay đỏ cam tùy thuộc vào ion đất hiếm pha tạp. Nhưng theo chúng tôi được biết thì hệ thủy tinh BTZN pha tạp ion chuyển tiếp Mn^{2+} chưa được nghiên cứu. So với khi pha tạp các ion đất hiếm thì phổ phát quang của ion Mn^{2+} là một dải rộng và tùy theo nồng độ pha tạp mà ta có thể điều chỉnh được vùng phát xạ theo mong muốn, hơn nữa chi phí trong chế tạo mẫu khi pha tạp ion Mn^{2+} rẻ hơn nhiều so với khi pha tạp các ion đất hiếm.

Như vậy, từ các kết quả đo phổ phát quang, phổ kích thích phát quang, tọa độ màu và dựa vào các công bố (Batista et al., 2021; Batygov et al., 2019; Hu et al., 2017; Luo et al., 2018; Ravi Kumar et al., 2018; Zhang et al., 2019) cho thấy vật liệu thủy tinh oxit pha tạp ion Mn^{2+} của chúng tôi nghiên cứu khi được kích thích bằng bước sóng 410 nm có thể phát quang màu vàng hay màu đỏ cam tùy thuộc vào nồng độ pha tạp Mn^{2+} , hay nói cách khác vật liệu này có khả năng điều chỉnh bức xạ dưới sự thay đổi của nồng độ pha tạp nên có thể ứng dụng làm vật liệu chế tạo led phát quang màu cho các ứng dụng hiển thị khi được kích thích bởi bước sóng 410 nm.



Hình 6. Tọa độ màu các mẫu BTZNMn1, BTZNMn2, BTZNMn3, BTZNMn4 và BTZNMn5 ($\lambda_{ex} = 410 \text{ nm}$)

Bảng 1. Tọa độ màu của các mẫu BTZNMn1, BTZNMn2, BTZNMn3, BTZNMn4 và BTZNMn5 ($\lambda_{ex} = 410 \text{ nm}$).

Mẫu	Tọa độ màu		Kí hiệu
	x	y	
BTZNMn1	0,4549	0,5167	●
BTZNMn2	0,4916	0,4899	■
BTZNMn3	0,4956	0,4825	▼
BTZNMn4	0,5154	0,4678	▲
BTZNMn5	0,5397	0,4502	◆

4. Kết luận

Vật liệu thủy tinh $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ pha tạp Mn^{2+} đã được chế tạo thành công bằng phương pháp nóng chảy. Từ phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu chứng tỏ thủy tinh oxit đã chế tạo là vật liệu vô định hình. Dựa vào các kết quả khảo sát tính chất quang, thì tọa độ màu của tất cả các mẫu đã được xác định khi được kích thích bởi bước sóng 410 nm. Từ các kết quả thu được, cho thấy rằng vật liệu thủy tinh oxit $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ pha tạp Mn^{2+} có thể dùng để chế tạo điốt phát quang ánh sáng màu. Trong thời gian tới nếu có điều kiện chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu sâu hơn theo hướng như thay đổi tỉ lệ hợp phần thành phần mạng nền $\text{TeO}_2, \text{B}_2\text{O}_3$; các thành phần làm biến đổi mạng $\text{ZnO}, \text{Na}_2\text{O}$; thay đổi nhiệt độ nung, nhiệt độ ủ và thời gian ủ cũng như thay đổi tỉ lệ pha tạp... để tìm ra các thông số tối ưu của vật liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Adachi, S. (2022). Photoluminescence spectroscopy of Mn^{2+} in zero-thermal expansion $Zn_4B_6O_{13}$ green-emitting phosphor. *Journal of Luminescence*, 246, Article 118814. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118814>
- Ami Hazlin, M. N., Halimah, M. K., & Muhammad, F. D. (2018). Absorption and emission analysis of zinc borotellurite glass doped with dysprosium oxide nanoparticles for generation of white light. *Journal of Luminescence*, 196, 498-503. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.11.054>
- An, J. M., Li, D. S., He, X. Y., Pun, E. Y. B., & Lin, H. (2021). Revealing the multicolor mechanism in borotellurite glass phosphor: From individual emission of dual-modes to WLED applications. *Journal of Luminescence*, 234, Article 117972. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117972>
- Bashar, Kh. A., Lakshminarayana, G., Baki, S. O., Mohammed, A.-B. F. A., Caldiño, U., Meza-Rocha, A. N., Singh, V., Kityk, I. V., & Mahdi, M. A. (2019). Tunable white-light emission from Pr^{3+}/Dy^{3+} co-doped B_2O_3 — TeO_2 PbO - ZnO Li_2O - Na_2O glasses. *Optical Materials*, 88, 558-569. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.12.028>
- Batista, E. A., Silva, A. C. A., de Lima, T. K., Guimaraes, E. V., da Silva, R. S., & Dantas, N. O. (2021). Effect of the location of Mn^{2+} ions in the optical and magnetic properties of ZnO nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 850, Article 156611. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156611>
- Batygov, S. Kh., Brekhovskikh, M. N., Moiseeva, L. V., Makhov, V. N., Kirikova, N. Yu., Shukshin, V. E., & Fedorov, V. A. (2019). Optical Properties of Manganese-Activated Fluorozirconate Glasses. *Inorganic Materials*, 55(11), 1185-1188. <https://doi.org/10.1134/S0020168519110025>
- Brekhovskikh, M., Batygov, S., Moiseeva, L., Solodovnikov, S., Zhidkova, I., Denisov, G., & dsvd, scasdv. (2018). Optical Properties and Electron Paramagnetic Resonance of MnO_2 -Doped Fluorozirconate Glasses. *Inorganic Materials*, 54, 1157-1161. <https://doi.org/10.1134/S0020168518110031>
- Deopa, N., Rao, A. S., Choudhary, A., Saini, S., Navhal, A., Jayasimhadri, M., Haranath, D., & Vijaya Prakash, G. (2018). Photoluminescence investigations on Sm^{3+} ions doped borate glasses for tricolor w-LEDs and lasers. *Materials Research Bulletin*, 100, 206-212. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.019>
- Dexter, D. L. (1953). A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *The Journal of Chemical Physics*, 21(5), 836-850. <https://doi.org/10.1063/1.1699044>
- Doddoji, R., Tuyen, H. V., Hong, T. T., Thanh Son, L. V., Khan, D. T., Dat, T. N., Lien, P., & Dung, P. T. (2023). Visible DC approach by controlling the UV light in (Eu^{3+}/Tb^{3+}) co-activated TBZN glasses for w-LEDs and a-Si solar cells. *Ceramics International*, 49(10), 16341-16351. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.236>
- Dong, Q., Yang, F., Cui, J., Tian, Y., Liu, S., Du, F., Peng, J., & Ye, X. (2019). Enhanced narrow green emission and thermal stability in γ - $AlON: Mn^{2+}, Mg^{2+}$ phosphor via charge compensation. *Ceramics International*, 45(9), 11868-11875. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.069>

- Elkshoshkhany, N., Abbas, R., El-Mallawany, R., & Hathot, S. F. (2017). Optical properties and crystallization of bismuth boro-tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 476, 15-24. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.06.031>
- Förster, Th. (1948). Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Annalen der Physik*, 437(1-2), 55-75. <https://doi.org/10.1002/andp.19484370105>
- Hu, T., Lin, H., Xu, J., Wang, B., Wang, J., & Wang, Y. (2017). Color-tunable persistent luminescence in oxyfluoride glass and glass ceramic containing Mn²⁺: α -Zn₂SiO₄ nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(6), 1479-1487. <https://doi.org/10.1039/C6TC05340H>
- Inokuti, M., & Hirayama, F. (1965). Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence. *The Journal of Chemical Physics*, 43(6), 1978-1989. <https://doi.org/10.1063/1.1697063>
- Luo, H., Cao, J., Li, X., Wang, X., & Peng, M. (2018). Topological tailoring of structure and defects to enhance red to near-infrared afterglow from Mn²⁺-doped germanate photonic glasses. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(43), 11525-11535. <https://doi.org/10.1039/C8TC03477J>
- Mukamil, S., Shahid, N., Sarumaha, C., Khattak, S. A., Wabaidur, S. M., Islam, M. A., Kothan, S., Shoaib, M., Khan, I., Ullah, I., Kaewkhao, J., & Rooh, G. (2022). Spectroscopic investigation of dysprosium doped bismuth-borate glasses for white light application. *Optical Materials*, 127, Article 112291. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112291>
- Ni, Q., Li, M., Zhu, Q., Huo, J., & Wang, Q. (2021). Composition adjustment verifies structure-property correlation in narrow-band green-emitting Zn_{4-x}Mg_xB₆O₁₃: Mn²⁺ phosphor. *Journal of Luminescence*, 236, Article 118101. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118101>
- Ravi Kumar, G., Uday Baskar, S., & Rao, M. C. (2018). Role of Mn²⁺ ions on optical and luminescent properties of CaF₂-Y₂O₃-ZnO-B₂O₃-SiO₂ glasses. *Results in Physics*, 10, 546-557. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.05.046>
- Sumalatha, C., Doddoji, R., Venkateswarlu, M., Rani, P. R., Swapna, K., Mahamuda, Sk., & Rao, A. S. (2020). White light emission from Dy³⁺-doped ZnO + Bi₂O₃ + BaF₂ + B₂O₃ + TeO₂ glasses: Structural and spectroscopic properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 240, Article 118568. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118568>
- Tran, T. H., Pham, Y., Vu, X. Q., & Phan, T. D. (2015). Luminescence Properties of Ce/Tb/Sm Co-Doped Tellurite Glass for White Leds Application. *Materials Transactions*, 56(9), 1419-1421. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MA201509>
- Tran, T. H., Phan, T. D., & Vu, X. Q. (2019). Luminescence studies of Eu³⁺ ions in tellurite glass ceramics. *International Journal of Modern Physics B*, 33, Article 1950179. <https://doi.org/10.1142/S0217979219501790>
- Van Tuyen, H., Hong, T. T., Van Thanh Son, L., Lien, N. T. Q., Doddoji, R., Nguyen, H. B., & Son, L. V. T. (2023). Effects of Ce³⁺/Sm³⁺ co-doping as a luminescent modifier in borotellurite glasses for solid-state lighting. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(10), Article 896. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10265-5>
- Wei, Y., Han, X., Song, E., & Zhang, Q. (2019). Photoluminescence and phosphorescence of Mn²⁺ ion activated green phosphor Na₂ZnSiO₄:Mn²⁺ synthesized by self-reduction. *Materials Research Bulletin*, 113, 90-96. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.01.022>

- Zhang, X., Zhu, Z., Guo, Z., Sun, Z., Yang, Z., Zhang, T., Zhang, J., Wu, Z., & Wang, Z. (2019). Dopant preferential site occupation and high efficiency white emission in $K_2BaCa(PO_4)_2:Eu^{2+},Mn^{2+}$ phosphors for high quality white LED applications. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 6(5), 1289-1298. <https://doi.org/10.1039/C9QI00138G>
- Zhu, Y., Liang, Y., Liu, S., Li, H., & Chen, J. (2019). Narrow-Band Green-Emitting $Sr_2MgAl_{22}O_{36}:Mn^{2+}$ Phosphors with Superior Thermal Stability and Wide Color Gamut for Backlighting Display Applications. *Advanced Optical Materials*, 7(6), Article 1801419. <https://doi.org/10.1002/adom.201801419>

OPTICAL PROPERTIES OF TRANSITION METAL IONS IN OXIDE GLASS APPLIED IN LIGHTING

Tran Thi Hong

University of Science and Education – The University of Da Nang, Vietnam

Corresponding author: Tran Thi Hong – Email: tthong@ued.udn.vn

Received: January 21, 2024; Revised: March 02, 2024; Accepted: March 05, 2024

ABSTRACT

$B_2O_3 - TeO_2 - ZnO - Na_2O$ glasses doped with 0% to 5% mol of Mn^{2+} were prepared using the melt quenching method. Measurements of X-ray diffraction confirmed the non-crystalline structure of samples. Optical properties were analyzed by excitation and emission spectra. The emission spectra showed an intense emission in the 610 nm (red region), a corresponding transition of ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(G)$. From the results of emission spectra, we determined the color coordinates of all samples excited by 410nm wavelength. The results indicated that $B_2O_3 - TeO_2 - ZnO - Na_2O$ glasses doped Mn^{2+} ions can provide a new platform to design and fabricate novel luminescent materials for color LED, photonic devices, and display applications.

Keywords: doped ion Mn^{2+} and lighting; optical properties; oxide glass