

Bài báo nghiên cứu

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT PHÁT QUANG
CỦA VẬT LIỆU THỦY TINH $ZnO - Al_2O_3 - Bi_2O_3 - B_2O_3$
PHA TẠP ION Mn^{2+}

Trịnh Ngọc Đạt*, Lê Văn Thanh Sơn, Phan Liễn, Lê Vũ Trường Sơn,
Lê Thị Như, Nguyễn Thị Thu Hà, Hà Phúc Tuệ Quang, Bùi Quang Hải

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

*Tác giả liên hệ: Trịnh Ngọc Đạt – Email: tndat@ued.udn.vn

Ngày nhận bài: 04-4-2024; ngày nhận bài sửa: 09-7-2024; ngày duyệt đăng: 13-7-2024

TÓM TẮT

Vật liệu thủy tinh ZABB với các thành phần gồm $10 ZnO - 10 Al_2O_3 - 10 Bi_2O_3 - 70 B_2O_3 - x(\%wt) Mn^{2+}$, trong đó x có giá trị từ 0,5-5,0 %wt đã được chế tạo thành công bằng phương pháp nóng chảy. Các mẫu đã chế tạo có cấu trúc vô định hình. Hình thái bề mặt của mẫu đã được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và các thành phần của mẫu đã được xác nhận thông qua phép đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Phổ kích thích (PLE) chỉ ra rằng thủy tinh ZABB pha tạp Mn^{2+} có thể được kích thích trong một vùng rộng ở vùng UV (310-450 nm). Phổ phát quang (PL) của ion Mn^{2+} trong các mẫu thủy tinh ZABB có dạng là các dải rộng, có đỉnh tại bước sóng 595 nm tương ứng với chuyển dời ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$. Tọa độ màu của mẫu đã được nghiên cứu và cho thấy mẫu phát xạ màu đỏ. Những kết quả trên cho thấy vật liệu thủy tinh được nghiên cứu có tiềm năng trong việc ứng dụng chế tạo W-LEDs có chỉ số hoàn màu (CRI) cao.

Từ khóa: thủy tinh Bismuthborate; ion Mn^{2+} ; LEDs; Tính chất phát quang

1. Đặt vấn đề

Vật liệu thủy tinh phát quang là một lĩnh vực được các nhà nghiên cứu đặc biệt quan tâm bởi nó có rất nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực kỹ thuật và đời sống. Cụ thể hơn, các đèn LED đang dần chiếm ưu thế trong lĩnh vực phát quang bởi những đặc tính nổi trội như hiệu suất phát quang cao, tuổi thọ lớn, tiết kiệm điện năng, khả năng ứng dụng ở nhiều kích cỡ khác nhau và thân thiện với môi trường. Cùng với đó, quá trình chế tạo các đèn LED trắng (WLEDs) thương mại cũng dễ hơn và giá thành rẻ. Những tính năng vượt trội này đang giúp WLEDs nhanh chóng thay thế nguồn sáng thông thường trong lĩnh vực đèn pha ô tô, đèn chiếu sáng chung (Steigerwald et al., 2002; Schubert & Kim, 2005). Tuy nhiên, nó cũng

Cite this article as: Trinh Ngoc Dat, Le Van Thanh Son, Phan Lien, Le Vu Truong Son, Le Thi Nhu, Nguyen Thi Thu Ha, Ha Phuc Tue Quang, & Bui Quang Hai (2024). Fabrication and study of luminescence properties of $ZnO-Al_2O_3-Bi_2O_3-B_2O_3$ glass doped with transition metal. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 21(7), 1241-1251.

có điểm cần cải thiện như chỉ số hoàn màu hiện tại của đèn LED trắng (WLEDs) là không cao ($CRI < 75$) vì phổ phát xạ bị thiếu thành phần ánh sáng đỏ (R. Wang et al., 2021; Xia et al., 2019; Zhang et al., 2020). Do đó, việc nghiên cứu vật liệu thủy tinh phát ánh sáng đỏ có giá thành thấp nhằm bổ sung cho vùng bị thiếu để tăng chất lượng ánh sáng cho các WLEDs là cần thiết.

Thủy tinh borate cũng được quan tâm nghiên cứu rộng rãi bởi nó có các đặc tính vật lý có lợi như có độ trong suốt cao và khả năng hòa tan ion đất hiếm tốt. Tuy nhiên, chúng có năng lượng phonon cao, độ bền hóa học tương đối thấp và khả năng hút ẩm cao (Swapna et al., 2014) (Zaid et al., 2021). Vấn đề này có thể được giải quyết bằng cách bổ sung Al_2O_3 . Aluminium oxide có giúp tăng độ bền hóa học cho thủy tinh, giảm sự phá hủy mạng thủy tinh và tăng hệ số giãn nở nhiệt (Zaid et al., 2021). Bên cạnh đó bismuth oxit được thêm vào để cải thiện độ bền hóa học, độ ổn định nhiệt và giảm năng lượng phonon của thủy tinh (Rajesh et al., 2012). Đồng thời, ZnO được sử dụng trong nền thủy tinh này bởi nó có khả năng chịu bức xạ cao, khả năng chống ẩm tốt và không độc hại (Zaid et al., 2021).

Nghiên cứu về vật liệu thủy tinh phát quang pha tạp ion Mn^{2+} đã cho thấy kết quả đầy hứa hẹn trong các ứng dụng khác nhau. Vật liệu pha tạp Mn^{2+} thể hiện các đặc tính phát xạ có thể điều chỉnh được, với tọa độ màu từ xanh đến đỏ (Geng et al., 2022; P. Wang et al., 2023), trong $Zn_4SiO_4: Mn^{2+}$ có màu phát quang là xanh lục hay trong trường hợp $Ca_5(PO_4)_3F: Mn^{2+}$ thì có màu phát quang là màu cam (Kawano et al., 2009).

Trong nghiên cứu này, vật liệu thủy tinh ZABB pha tạp ion Mn^{2+} được chế tạo và nghiên cứu tính chất phát quang ở vùng màu đỏ để định hướng ứng dụng trong việc chế tạo đèn LEDs có chỉ hoàn màu (CRI) cao.

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu, thiết bị và phương pháp đo đạc

Vật liệu thủy tinh ZABB pha tạp ion Mn^{2+} với các thành phần gồm 10 ZnO – 10 Al_2O_3 – 10 Bi_2O_3 – 70 B_2O_3 – x (%wt) Mn^{2+} (x = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0) được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy. Các tiền chất của vật liệu gồm ZnO (99,9%), Al_2O_3 (99,9%), Bi_2O_3 (99,9%), H_3BO_3 (99,9%) và $MnCO_3$ (99,9%) được trộn theo tỉ lệ như Bảng 1.

Bảng 1. Bảng tỉ lệ các chất trong vật liệu

STT	Kí hiệu	ZnO	Al_2O_3	Bi_2O_3	B_2O_3	Mn^{2+} (%wt)
1	ZM0	10	10	10	70	0
2	ZM0.5	10	10	10	70	0,5
3	ZM1.0	10	10	10	70	1,0
4	ZM2.0	10	10	10	70	2,0
5	ZM3.0	10	10	10	70	3,0
6	ZM4.0	10	10	10	70	4,0
7	ZM5.0	10	10	10	70	5,0

Cấu trúc tinh thể hoặc vô định hình của vật liệu được xác định bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng hệ đo nhiễu xạ tia X D8 Advance Eco của Bruker với nguồn Cu-K α ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$).

Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDX) sử dụng hệ đo SEM Jeol JSM-IT200.

Các tính chất phát quang của vật liệu được xác định trên hệ đo quang phổ FL3-22C của Horiba (Nhật Bản) với nguồn Xenon 450W.

Khối lượng riêng (ρ) của các mẫu thủy tinh được xác định bằng phương pháp Acsimet sử dụng cân kỹ thuật và dung dịch để đối sánh là nước cất được xác định bằng biểu thức:

$$\rho = \frac{W_a \rho_b}{W_a - W_b} \quad (1)$$

Trong đó: W_a là khối lượng của mẫu thủy tinh trong không khí, W_b là khối lượng của mẫu thủy tinh trong nước cất, ρ_b là khối lượng riêng của nước cất ($\rho_b = 1,00 \text{ g/cm}^3$).

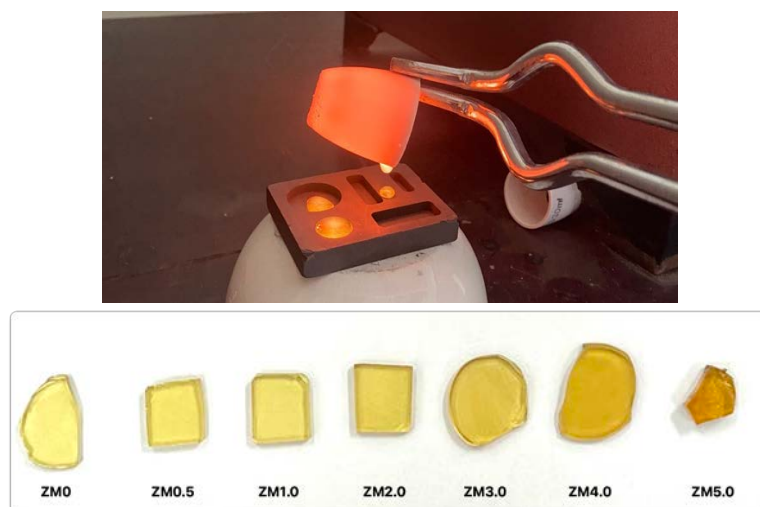
Từ các số liệu về khối lượng riêng, thể tích mol (V_m) của các mẫu được xác định theo biểu thức sau:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (2)$$

Trong đó: M là khối lượng mol (g/mol) và ρ là khối lượng riêng (g/cm 3) của mẫu thủy tinh.

2.2. Quy trình chế tạo mẫu

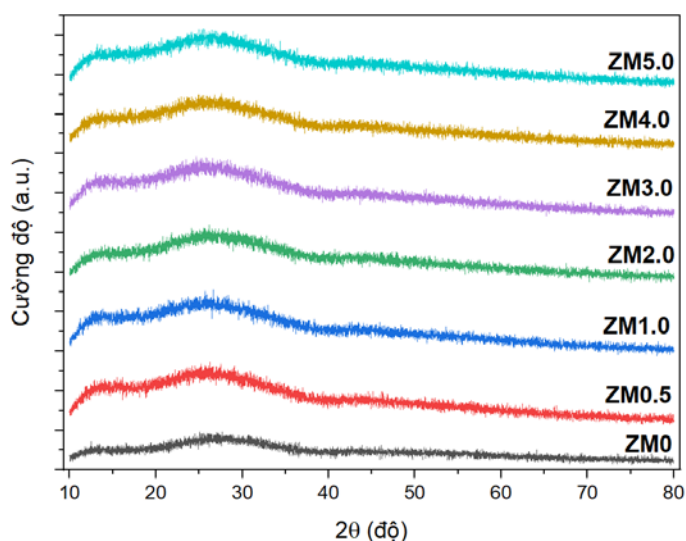
Vật liệu thủy tinh được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy. Đầu tiên, các tiền chất được lựa chọn bao gồm ZnO, Al $_2$ O $_3$, Bi $_2$ O $_3$, H $_3$ BO $_3$ và MnCO $_3$. Sau đó, các tiền chất được cân theo tỉ lệ như ở Bảng 1 sao cho tổng khối lượng tiền chất thu được là 15 g. Tiếp theo, hỗn hợp các tiền chất được nghiền trộn trong máy nghiền hành tinh RESTCH MM400 trong 30 phút với tần số 15 Hz. Sau đó, hỗn hợp đồng nhất được bỏ vào cốc sứ và được nung ở 1300°C trong 1h với tốc độ gia nhiệt 10 độ/phút. Hỗn hợp sau khi nóng chảy sẽ được rót vào khuôn graphite và để nguội tại nhiệt độ phòng, sau đó sẽ được ủ lại tại nhiệt độ 300°C trong 5h để ổn định cấu trúc, giải phóng bọt khí và cuối cùng được mài, đánh bóng để thu được sản phẩm hoàn thiện trước khi được đem đi đo đạc các tính chất (Shelby, 2005). Quá trình rót mẫu thủy tinh và sản phẩm hoàn thiện được thể hiện ở Hình 1.



Hình 1. Quá trình rót mẫu thủy tinh vào khuôn graphite và các mẫu thu được

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD)



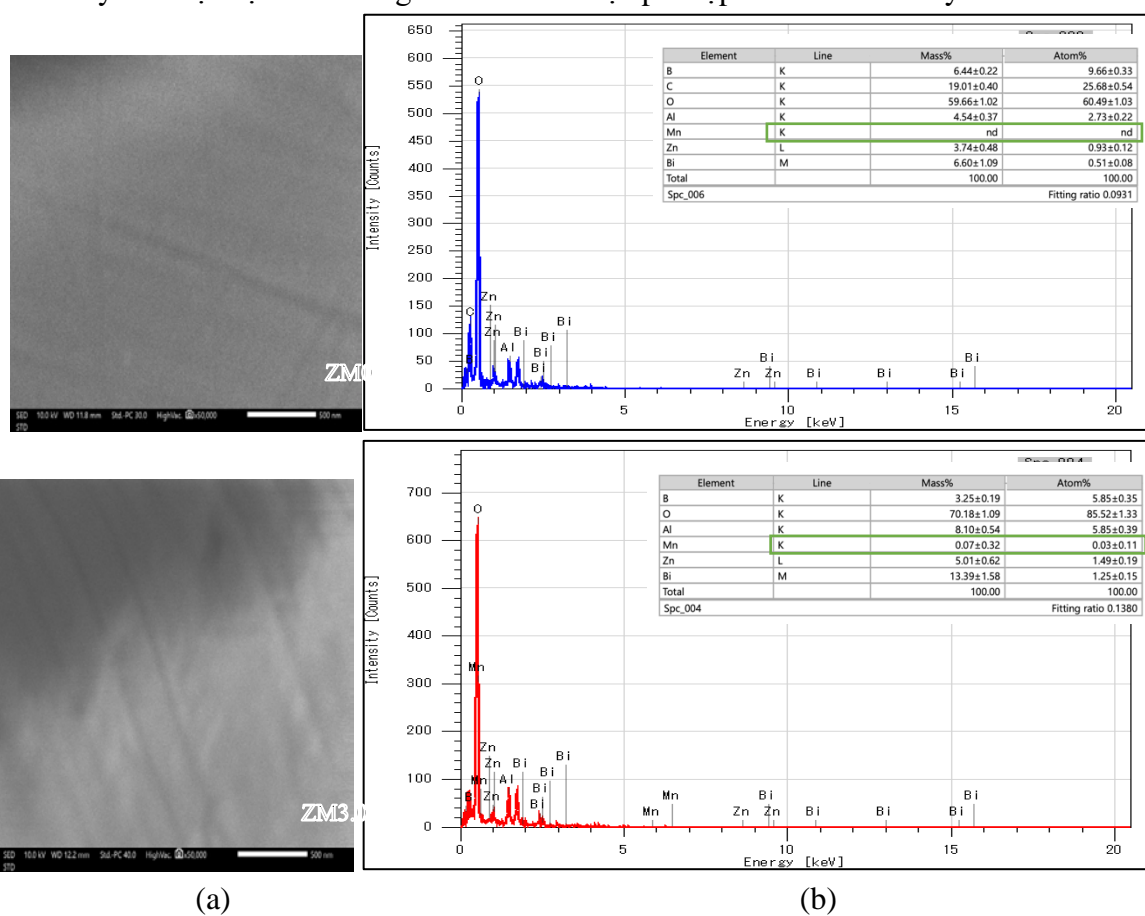
Hình 2. Giảm đồ XRD của vật liệu đã chế tạo

Hình 2 thể hiện giảm đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZM0 → ZM5.0 với góc 2θ trong khoảng từ 10° đến 80° . Từ Hình 2, có thể thấy giảm đồ nhiễu xạ tia X có dạng là các đám rộng với đỉnh nằm trong khoảng từ 20° đến 35° . Điều này cho thấy cấu trúc của vật liệu là vô định hình và đây cũng là giảm đồ nhiễu xạ đặc trưng của thủy tinh. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả đã được nghiên cứu bởi các nhóm nghiên cứu khác (Abdel-Hameed et al., 2019; Doddoji et al., 2023; Peng et al., 2018; Rajesh et al., 2012). Đồng thời, khi khảo sát với tất cả các mẫu ZABB với các nồng độ pha tạp khác nhau, ta thấy sự tương đồng trong giảm đồ XRD, điều này chứng tỏ các mẫu đều là thủy tinh.

3.2. Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố của vật liệu

Hình thái bề mặt của mẫu thủy tinh ZM0 và ZM3.0 được xác định bằng SEM và được thể hiện ở Hình 3 (a). Có thể quan sát ở Hình 3 (a), bề mặt của vật liệu hoàn toàn bằng phẳng và không xuất hiện bất kỳ dấu hiệu tinh thể nào dù ở độ phóng đại lên đến 500 nm. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả đã thu được ở giản đồ XRD.

Ngoài ra, thành phần nguyên tố của vật liệu cũng được nghiên cứu bằng phổ EDX và được thể hiện ở Hình 3 (b). Quan sát Hình 3 (b) có thể thấy tỉ lệ thành phần các nguyên tố đã được thể hiện, tỉ lệ này có sự chênh lệch với tỉ lệ tiền chất ban đầu đưa vào do các nguyên tố khuếch tán không đều trong vật liệu thủy tinh. Tuy nhiên, có thể thấy điều quan trọng là trong mẫu ZM0 không hề có sự xuất hiện của Mn, trong khi mẫu ZM3.0 lại xuất hiện Mn. Điều này thể hiện sự thành công ban đầu của việc pha tạp Mn vào nền thủy tinh ZABB.



Hình 3. (a) Hình thái bề mặt

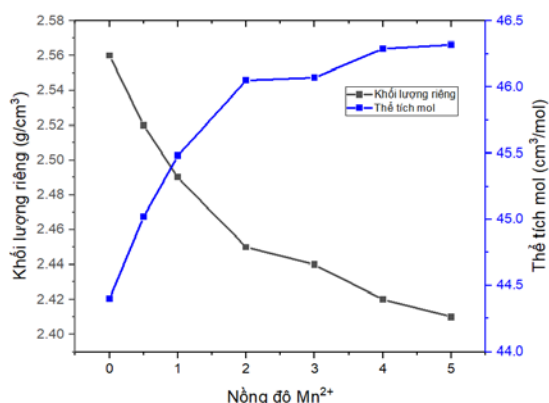
và (b) thành phần nguyên tố của mẫu thủy tinh ZM0 và ZM3.0

3.3. Khối lượng riêng và thể tích mol của vật liệu

Khối lượng riêng và thể tích mol của các mẫu ZM0 → ZM5.0 được trình bày cụ thể trong Bảng 2. Để thấy được sự thay đổi của khối lượng riêng cũng như thể tích mol của mẫu thủy tinh khi tăng nồng độ pha tạp Mn^{2+} , đồ thị biểu diễn sự tương quan giữa khối lượng riêng và thể tích mol được trình bày ở Hình 4.

Bảng 2. Khối lượng riêng và thể tích mol của các mẫu ZM0 → ZM5.0

STT	Kí hiệu	Khối lượng mol (g/mol)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Thể tích mol (cm ³ /mol)
1	ZM0.0	113.66	2,56	44.40
2	ZM0.5	113.45	2,52	45.02
3	ZM1.0	113.24	2,49	45.48
4	ZM2.0	112.83	2,45	46.05
5	ZM3.0	112.42	2,44	46.07
6	ZM4.0	112.02	2,42	46.29
7	ZM5.0	111.63	2,41	46.32



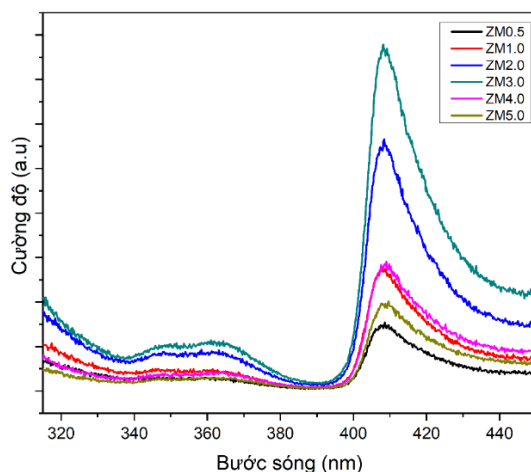
Hình 4. Sự thay đổi khối lượng riêng và thể tích mol của mẫu ZABB pha tạp ion Mn²⁺ ở các nồng độ khác nhau

Nhìn vào Hình 4 có thể thấy được khi tăng nồng độ pha tạp Mn²⁺, khối lượng riêng của mẫu sẽ giảm, điều này có thể được giải thích bằng việc Mn²⁺ khi được pha tạp vào nền sẽ thay thế vị trí của ZnO hoặc Bi₂O₃, bởi vì khối lượng riêng của MnO bằng 5,37 g/cm³ sẽ thấp hơn khối lượng riêng của các oxit khác như ZnO (5,61 g/cm³) và Bi₂O₃ (8,90 g/cm³) (Özkan et al., 1998). Điều này cũng phù hợp với kết quả xác định khối lượng mol của các mẫu thủy tinh thể hiện trong Bảng 2. Vì khối lượng mol của Mn (54,94 g/mol) thấp hơn của Zn (65,38 g/mol) và Bi (208,98 g/mol) nên khi tăng nồng độ pha tạp thì khối lượng mol sẽ càng giảm. Cùng với đó, thể tích mol của các mẫu thủy tinh sẽ tăng khi nồng độ pha tạp Mn²⁺ tăng. Điều này có thể được giải thích bằng việc khi pha tạp Mn²⁺ sẽ làm giảm khoảng cách giữa các phân tử hoặc giảm độ dài liên kết giữa các phân tử trong mạng nền thủy tinh (Pavan Kumar Pothuganti, 2021).

3.4. Tính chất phát quang

3.4.1. Phổ kích thích

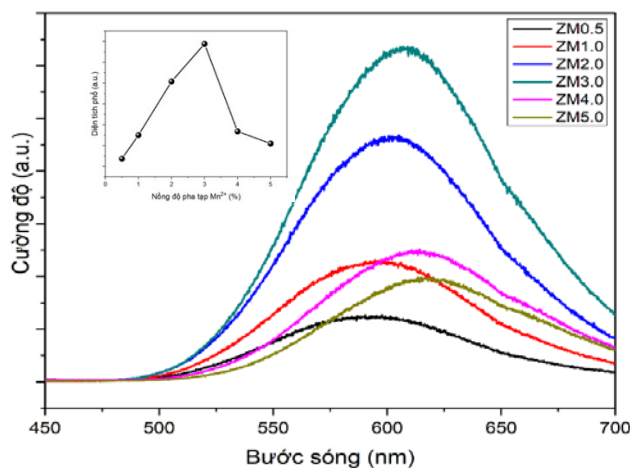
Phổ kích thích (PLE) của các mẫu thủy tinh ZM0 → ZM5.0 với các nồng độ pha tạp khác nhau từ 0,5% đến 5,0 %wt, được khảo sát ứng với bước sóng phát xạ 595 nm trong khoảng bước sóng từ 310-450 nm và được thể hiện trong Hình 5.



Hình 5. Phổ kích thích của mẫu ZABB pha tạp ion Mn^{2+} ở các nồng độ khác nhau ứng với bước sóng phát xạ 595 nm

Từ Hình 5, có thể thấy được phổ kích thích của các mẫu thủy tinh này có dạng là các dải hẹp ở vùng tử ngoại bao gồm các đỉnh tại các vị trí ứng với các bước sóng 348,9 nm; 360,7 nm; 408 nm lần lượt ứng với các chuyển dời từ trạng thái cơ bản 6A_1 lên các trạng thái kích thích 4E (4D), 4T_2 (4D), 4A_1 (4G) (Loutts et al., 1999; Lakshminarayana & Buddhudu, 2006). Trong đó, bước sóng 408 nm có cường độ lớn nhất, phù hợp làm bước sóng kích thích để phát quang vật liệu thủy tinh ZABB pha tạp ion Mn^{2+} . Ngoài ra, khi tăng nồng độ của phổ từ 0,5 đến 5,0% hình dạng phổ thay đổi, cụ thể là đỉnh phổ bắt đầu rộng hơn và cường độ của các đỉnh giảm khi tăng nồng độ từ 3,0%, điều này có thể giải thích rằng khi tăng nồng độ pha tạp của Mn^{2+} thì sẽ ảnh hưởng đến cấu trúc của trường tinh thể, dẫn đến thay đổi các mức năng lượng (Wan et al., 2014).

3.4.2. Phổ phát quang



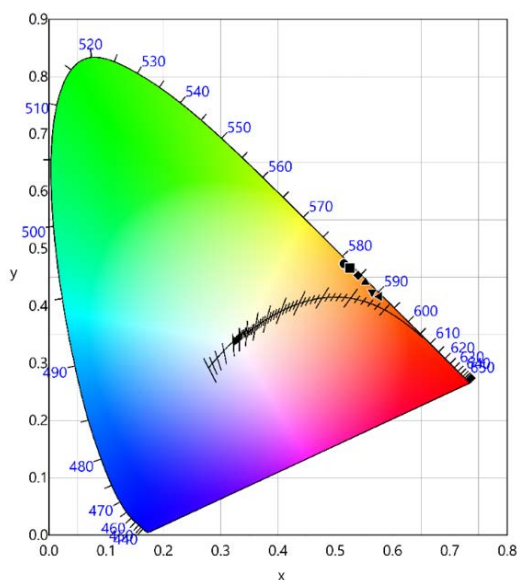
Hình 6. Phổ phát quang của mẫu ZABB pha tạp ion Mn^{2+} ở các nồng độ khác nhau ứng với bước sóng kích thích 408 nm.

Phổ phát quang (PL) của các mẫu ZABB pha tạp ion Mn^{2+} với các nồng độ khác nhau từ 0,5% đến 5,0 %wt, được khảo sát ứng với bước sóng kích thích 408 nm trong khoảng

bước sóng từ 450-700 nm và được thể hiện trong Hình 6. Phổ phát quang của các mẫu có dạng là các dải rộng, có đỉnh tại bước sóng 595 nm tương ứng với chuyển dời từ mức năng lượng ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ (Wan et al., 2014; P. Wang et al., 2023). Mức năng lượng của trạng thái ${}^4T_1(G)$ phụ thuộc rất nhiều vào tương tác ion – ligand của ion Mn^{2+} và dẫn đến các bước sóng phát xạ khác nhau của dải phát ra. Các ion Mn^{2+} phối hợp bát diện thể hiện sự phát xạ màu đỏ dải ở khoảng 600 nm do trường tinh thể mạnh trong khi các ion Mn^{2+} phối hợp tứ diện phát xạ màu xanh lá cây, do trường tinh thể yếu. Điều này đã được giải thích trong giản đồ Tanabe – Sugano cho lớp d^5 của ion Mn^{2+} . Dựa vào điều này có thể thấy được vùng phát quang của Mn^{2+} trong các mẫu thủy tinh đã chế tạo là ở 595 nm, chứng tỏ rằng phối hợp của các ion Mn^{2+} trong nền thủy tinh này là ở thể bát diện. Hình 6 cho thấy cường độ phát quang của các mẫu thay đổi theo nồng độ pha tạp ion Mn^{2+} : Khi tăng nồng độ pha tạp từ 0,5% đến 3,0% thì cường độ phát quang của mẫu tăng dần, nhưng khi tiếp tục tăng nồng độ pha tạp từ 3,0% đến 5,0% thì cường độ phát quang của mẫu bắt đầu giảm dần. Điều này có thể được giải thích do hiện tượng dập tắt vì nồng độ (concentration quenching effect). Hơn nữa, có thể thấy rằng, khi càng tăng nồng độ pha tạp Mn^{2+} , đỉnh phát quang của nó cũng sẽ dịch về hướng bước sóng dài hơn, điều này được nhận định do tương tác giữa các cặp ion Mn^{2+} (Abdel-Hameed et al., 2019).

3.5. Tọa độ màu

Tọa độ màu của các mẫu thủy tinh được xác định bằng phần mềm Color Calculator được cung cấp miễn phí bởi hãng OSRAM. Bước sóng dùng để kích thích cho các mẫu thủy tinh là 408 nm. Kết quả thu được có thể được quan sát ở Hình 7.



Hình 7. Tọa độ màu của các mẫu ZMx ($x = 0.5 \rightarrow 5.0$) với $\lambda_{ex} = 408$ nm

Bảng 3. Tọa độ màu, nhiệt độ màu (CCT) và chỉ số hoàn màu (CRI) của các mẫu ZM0 → ZM5.0

Mẫu	x	y	CCT	CRI	Kí hiệu
ZM0.5	0,5154	0,4732	2477	54	●
ZM1.0	0,5255	0,4661	2336	54	■
ZM2.0	0,5396	0,4533	2134	57	◆
ZM3.0	0,5523	0,4422	1971	58	▲
ZM4.0	0,5642	0,4256	1795	62	▼
ZM5.0	0,5767	0,4163	1667	63	◀

Dựa vào Hình 7, có thể thấy được khi tăng nồng độ pha tạp Mn^{2+} , tọa độ màu sẽ càng dịch về hướng màu đỏ. Tọa độ cụ thể của các màu và kí hiệu được mô tả cụ thể trong Bảng 3. Như vậy, từ các kết quả đo phổ phát quang, phổ kích thích, tọa độ màu và dựa vào các công bố (R. Wang et, 2021; Xia, 2019; Y. Zhang et, 2020) cho thấy vật liệu thủy tinh ZABB pha tạp ion Mn^{2+} của chúng tôi nghiên cứu khi được kích thích bằng bước sóng 408 nm có thể là nguồn sáng màu đỏ giúp định hướng ứng dụng vào việc chế tạo đèn LEDs trắng với chỉ số hoàn màu (CRI) cao bằng cách pha tạp thêm các ion đất hiếm phát quang rộng ở vùng màu xanh dương như Ce^{3+} (Xia, 2019).

4. Kết luận

Vật liệu thủy tinh $ZnO - Al_2O_3 - Bi_2O_3 - B_2O_3$ với các nồng độ pha tạp ion Mn^{2+} từ 0,5%-5,0% đã được chế tạo thành công bằng phương pháp nóng chảy. Giảm đồ XRD của các mẫu vật liệu chế tạo được có dạng là một đám rộng chứng tỏ vật liệu có cấu trúc vô định hình. Phổ EDX chỉ ra rằng, vật liệu chế tạo được có sự xuất hiện đầy đủ của các nguyên tố Zn, Al, Bi, B và Mn. Đồ thị biểu diễn sự tương quan giữa khối lượng riêng và thể tích mol cho thấy khi tăng nồng độ pha tạp Mn^{2+} , khối lượng riêng của mẫu sẽ giảm đồng thời thể tích mol của mẫu tăng. Phổ kích thích của vật liệu cho thấy bước sóng 408 nm là bước sóng thích hợp để kích thích phát quang ion Mn^{2+} trong vật liệu thủy tinh ZABB. Phổ phát quang của các mẫu có đỉnh tại bước sóng 595 nm tương ứng với chuyển dời ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$. Cường độ phát quang của các mẫu tăng khi nồng độ Mn^{2+} tăng và đạt cực đại với nồng độ pha tạp ion Mn^{2+} là 3,0%. Nếu tiếp tục tăng nồng độ pha tạp ion Mn^{2+} thì cường độ phát quang giảm do hiện tượng dập tắt vì nồng độ. Tọa độ màu cho thấy, các mẫu phát quang có xu hướng dịch chuyển về màu đỏ khi tăng nồng độ pha tạp. Với những kết quả nghiên cứu trên, chúng tôi thấy rằng vật liệu thủy tinh $ZnO - Al_2O_3 - Bi_2O_3 - B_2O_3$ pha tạp ion Mn^{2+} có thể ứng dụng trong chế tạo W – LEDs với chỉ số hoàn màu (CRI) cao bằng cách pha tạp thêm các ion đất hiếm phát quang rộng ở vùng màu xanh dương như Ce^{3+} .

❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Abdel-Hameed, S. A. M., Hamdy, Y. M., & Sadek, H. E. H. (2019). Characterization and Luminescence Properties of Mn-Doped Zinc Borosilicate Glasses and Glass-Ceramics. *Silicon*, 11(3), 1185-1192. <https://doi.org/10.1007/s12633-017-9685-z>
- Doddoji, R., Van Tuyen, H., Hong, T. T., Khan, D. T., Dat, T. N., Lien, P., & Dung, P. T. (2023). Visible DC approach by controlling the UV light in (Eu³⁺/Tb³⁺) co-activated TBZN glasses for w-LEDs and a-Si solar cells. *Ceramics International*, 49(10), 16341-16351.
- Geng, R., Zhou, B., Wang, J., Yuan, Q., Pan, Z., Zhao, Y., Wang, L., & Jiang, W. (2022). Self-reduction and enhanced luminescence in transparent Mn²⁺-doped mullite glass-ceramics derived from EMT-type zeolite. *Journal of the American Ceramic Society*, 105(7), 4709-4718.
- Kawano, M., Takebe, H., & Kuwabara, M. (2009). Compositional dependence of the luminescence properties of Mn²⁺-doped metaphosphate glasses. *Optical Materials*, 32(2), 277-280. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2009.08.001>
- Lakshminarayana, G., & Buddhudu, S. (2006). Spectral analysis of Mn²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺: B₂O₃-ZnO-PbO glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 63(2), 295-304.
- Özkan, T. O., Avci, M., Oktay, E., & Erkalfa, H. (1998). Grain growth in MnO-added ZnO—6 wt% Bi₂O₃ ceramic system. *Ceramics International*, 24(2), 151-156.
- Peng, Y., Mou, Y., Wang, H., Zhuo, Y., Li, H., Chen, M., & Luo, X. (2018). Stable and efficient all-inorganic color converter based on phosphor in tellurite glass for next-generation laser-excited white lighting. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(16), 5525-5532.
- Rajesh, D., Ratnakaram, Y. C., Seshadri, M., Balakrishna, A., & Satya Krishna, T. (2012). Structural and luminescence properties of Dy³⁺ ion in strontium lithium bismuth borate glasses. *Journal of Luminescence*, 132(3), 841-849. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2011.08.050>
- Schubert, E. F., & Kim, J. K. (2005). Solid-state light sources getting smart. *Science*, 308(5726), 1274-1278.
- Shelby, J. E. (2005). *Introduction to Glass Science and Technology*. The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781847551160>
- Steigerwald, D. A., Bhat, J. C., Collins, D., Fletcher, R. M., Holcomb, M. O., Ludowise, M. J., Martin, P. S., & Rudaz, S. L. (2002). Illumination with solid state lighting technology. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 8(2), 310-320.
- Swapna, K., Mahamuda, S., Rao, A. S., Sasikala, T., Packiyaraj, P., Moorthy, L. R., & Prakash, G. V. (2014). Luminescence characterization of Eu³⁺ doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for visible red emission applications. *Journal of Luminescence*, 156, 80-86. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2014.07.022>
- Wan, M. H., Wong, P. S., Hussin, R., Lintang, H. O., & Endud, S. (2014). Structural and luminescence properties of Mn²⁺ ions doped calcium zinc borophosphate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 595, 39-45.
- Wang, P., Zhang, W., & Man, S.-Q. (2023). Structure, luminescence and energy transfer of Eu²⁺/Mn²⁺ co-doped SrO-MgO-B₂O₃ glass for full-color emitting WLEDs. *Chemical Physics Letters*, 823, Article 140513.

- Wang, R., Zhang, J., Zhang, Y., Lin, H., Pun, E. Y.-B., & Li, D. (2021). Phosphor-in-glass with full-visible-spectrum emission based on ultra-low melting Sn-FPO glass pumped by NUV LED chips. *Journal of Alloys and Compounds*, 864, Article 158671.
- Xia, L., Yue, Y., Yang, X., Deng, Y., Li, C., Zhuang, Y., Wang, R., You, W., & Liang, T. (2019). Facile preparation and optical properties of Te/Pb-free Y3Al5O12: Ce3+ phosphor-in-glass via a screen-printing route for high-power WLEDs. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(13), 3848-3855.
- Zaid, M. H. M., Matori, K. A., Nazrin, S. N., Azlan, M. N., Hisam, R., Iskandar, S. M., Yusof, N. N., Hila, F. C., & Sayyed, M. I. (2021). Synthesis, mechanical characterization and photon radiation shielding properties of ZnO–Al2O3–Bi2O3–B2O3 glass system. *Optical Materials*, 122, Article 111640. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2021.111640>
- Zhang, Y., Zhang, Z., Liu, X., Shao, G., Shen, L., Liu, J., Xiang, W., & Liang, X. (2020). A high quantum efficiency CaAlSiN3: Eu2+ phosphor-in-glass with excellent optical performance for white light-emitting diodes and blue laser diodes. *Chemical Engineering Journal*, 401, Article 125983.

**FABRICATION AND STUDY OF LUMINESCENCE PROPERTIES
OF ZnO-Al₂O₃-Bi₂O₃-B₂O₃ GLASS DOPED WITH TRANSITION METAL**

*Trinh Ngoc Dat**, *Le Van Thanh Son*, *Phan Lien*, *Le Vu Truong Son*,
Le Thi Nhu, *Nguyen Thi Thu Ha*, *Ha Phuc Tue Quang*, *Bui Quang Hai*

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

**Corresponding author: Trinh Ngoc Dat – Email: tndat@ued.udn.vn*

Received: April 04, 2024; Revised: July 09, 2024; Accepted: July 13, 2024

ABSTRACT

ZABB glass with 10 ZnO – 10 Al₂O₃ – 10 Bi₂O₃ – 70 B₂O₃ – x(%wt) Mn²⁺, doped with varying concentrations of Mn²⁺ (0.5–5.0 %wt), were fabricated using the melt quenching method. The samples exhibited a non-crystalline structure. Surface morphology was analyzed through SEM, and the composition of samples were confirmed using energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. Photoluminescence excitation (PLE) spectra shows that Mn²⁺-doped ZABB glass can be excited across a broad UV range (310-450 nm). The photoluminescence (PL) spectra showed broad emission bands, with a peak at 595 nm corresponding to the ⁴T₁(G) → ⁶A₁(S) transition. The calculated color coordinates indicated red emission from the glass samples. These findings suggest that this glass material is potential for application in manufacturing W – LEDs with a high color rendering index (CRI).

Keywords: Bismuthborate glass; ion Mn²⁺; LEDs; Luminescence properties