NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA THỦY TINH LITHIUM-BORATE-LEAD ĐỒNG PHA TẠP Ce^{3+} VÀ Sm^{3+}

Trần Ngọc[1]
Phan văn Độ[2]
Nguyễn Duy Anh Tuấn[3]

TÓM TẮT

Thủy tinh lithium-borate-lead (plumbum) có thành phần hóa học $58,5B_2O_3+30Li_2O+10PbO+0,5Sm_2O_3+1CeO_2$ (LBPb:Ce,Sm) được chế tạo thành công bằng phương pháp nung nóng chảy ở nhiệt độ 1243K. Các đại lượng đặc trưng về cấu trúc mạng tinh thể và các tính chất vật lý của vật liệu được nghiên cứu bằng phép phân tích phổ hấp thụ, phổ phát quang, phổ kích thích phát quang và nhiệt phát quang. Quá trình truyền năng lượng giữa ion Ce^{3+} và Sm^{3+} trong thủy tinh LBPb:Ce,Sm đã được thảo luận thông qua cơ chế tái hấp thụ. Kết hợp với các kết quả khảo sát và phân tích về nhiệt phát quang cho thấy triển vọng ứng dụng làm vật liệu trong lĩnh vực quang tử hoặc đo liều bức xạ ion hóa năng lượng cao.

Từ khóa: *Thủy tinh lithium-borate-lead, ion Sm^{3+} và Ce^{3+}, cơ chế tái hấp thụ*

1. Đặt vấn đề

Thủy tinh borate khi được pha tạp các ion đất hiếm (RE) có khá nhiều tính chất vật lý đặc biệt bởi thành phần nền và tạp tạo nên. Sự có mặt của thành phần biến tính (modifiers) kim loại kiềm trong thành phần thủy tinh sẽ làm giảm nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp, làm tăng khả năng hòa tan đất hiếm và tạo cho thủy tinh có độ trong suốt cao [1], [2], [3]. Tuy nhiên, vì thủy tinh borate tinh khiết có năng lượng phonon cao (trong khoảng từ 1300 cm^{-1} đến 1500 cm^{-1}), dẫn đến sự mất mát lớn năng lượng hấp thụ, làm giảm hiệu suất phát quang của vật liệu. Để hạ thấp năng lượng phonon cho thủy tinh, thường người ta cho thêm các oxit kim loại nặng có năng lượng phonon thấp như TeO_2, La_2O_3 hoặc PbO vào hỗn hợp. Khi năng lượng phonon của thủy tinh giảm, sẽ làm giảm tỷ lệ các chuyển dời đa phonon (chuyển dời không phát xạ photon), dẫn đến hiệu suất lượng tử của các chuyển dời kích thích tăng lên [1], [3], [4], [5]. Ngoài ra, sự có mặt của oxit kim loại nặng sẽ làm tăng khả năng hòa tan các ion đất hiếm và độ bền của thủy tinh cũng có thể được cải thiện do độ bền hóa học cao của các oxit kim loại này [5].

Do cấu trúc đặc biệt của các ion RE, các chuyển dời quang học chỉ xảy ra trong nội cấu trúc của lớp 4f nên các tính chất hấp thụ và bức xạ của chúng chỉ chịu ảnh hưởng của môi trường cục bộ xung quang các ion này [6]. Vì vậy, phổ quang học của các ion RE sẽ cung cấp nhiều thông tin hữu ích về cấu trúc của trường tinh thể xung quanh nó. Nói cách khác, các ion RE là những đầu dò rất hiệu quả để đánh giá cấu trúc và các tương tác của môi trường cục bộ xung quanh chúng của vật liệu nền [3], [4], [5], [6], [7]. Trong số các ion đất hiếm hóa trị 3 (RE^{3+}), ion Sm^{3+} ($4f^5$) phát các vạch bức xạ hẹp trong vùng ánh sáng nhìn thấy (chủ yếu là vùng đỏ). Các chuyển dời quang học của ion Sm^{3+} có thời gian sống dài ở trạng thái kích thích nên các vật liệu quang học chứa ion Sm^{3+} có nhiều ứng dụng trong lĩnh

[1]Viện Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao – Trường Đại học Duy Tân
Email: tranngoc11@duytan.edu.vn
[2]Trường Đại học Thủy lợi
[3]Trường Đại học Đồng Nai

vực quang tử [5], [6], [7]. Khác với các ion đất hiếm còn lại, ion Ce^{3+} trong nền thủy tinh hay tinh thể đều phát quang dải rộng trong vùng tử ngoại gần (UV), là kết quả của các chuyển dời 5d-4f [8]. Các nghiên cứu đều cho thấy, phần lớn dải ánh sáng bức xạ của ion Ce^{3+} đều nằm trong vùng hấp thụ của các ion RE khác như: Eu^{2+}, Tb^{3+}, Dy^{3+} và Sm^{3+}. Vì vậy, khi được đồng pha tạp trong cùng một nền thì ion Ce^{3+} đóng vai trò là phần tử tăng nhạy, bằng cách chuyển một phần năng lượng hấp thụ được cho các ion RE khác, điều đó sẽ làm tăng hiệu suất phát quang cho các ion RE này [8], [9], [10].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo và các tính chất Vật lý của vật liệu thủy tinh lithium-borate-lead (LBPb) đồng pha tạp các ion Ce^{3+} và Sm^{3+}. Từ phổ hấp thụ, phổ phát quang, phổ kích thích phát quang và nhiệt phát quang thực nghiệm, các đại lượng đặc trưng như độ rộng vùng cấm quang và các tính chất vật lý của thủy tinh được xác định. Cùng với cấu trúc các mức năng lượng của các ion Ce^{3+} và Sm $^{3+}$, cơ chế truyền năng lượng giữa các ion Ce^{3+} và Sm^{3+} được giải thích bằng quá trình tái hấp thụ. Trên cơ sở các phân tích về phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang và nhiệt phát quang, các tính chất quang của vật liệu được thảo luận theo các định hướng ứng dụng vật liệu trong lĩnh vực quang tử và đo liều bức xạ ion hóa năng lượng cao.

2. Thực nghiệm

2.1. Chuẩn bị mẫu

Thủy tinh lithium-borate-lead có thành phần hóa học (60-x-y)B_2O_3-30Li_2O-10PbO-xSm_2O_3.yCeO_2 (LBPb:Ce,Sm) được chế tạo thành công bằng phương pháp nung nóng chảy. Hợp chất được nghiền trộn đều trong cối mã não, sau đó được nung ở nhiệt độ 1243K trong 1,5 giờ trong không khí và sử dụng kỹ thuật làm nguội nhanh về nhiệt độ phòng. Mẫu thủy tinh thu được trong suốt, đồng đều, không có bọt, sau đó được cắt, mài, đánh bóng tạo thành các viên mỏng hình trụ khối có độ dày d = 1,0 mm, bán kính r = 6,0 mm (để sử dụng trong các phép đo quang phổ).

2.2. Phương pháp thực nghiệm

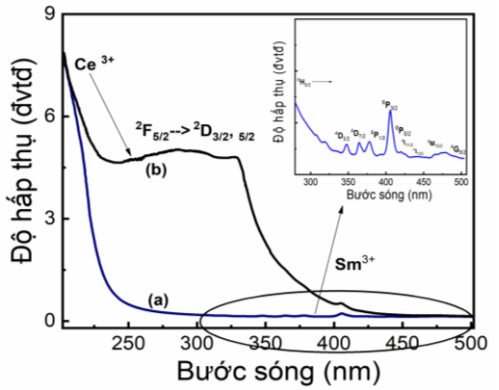
Phổ hấp thụ được ghi lại trong vùng bước sóng từ 200 nm đến 2500 nm (ở nhiệt độ phòng), sử dụng quang phổ kế Varian cary 5E UV-VIS-NIR có độ phân giải 1 nm. Phổ huỳnh quang thu được nhờ sử dụng hệ Flourolog - 3 (FL3 – 22) của hãng Horiba Jobin Yvon có độ phân giải 0,3 nm, kích thích bằng áng sáng đèn xenon dải rộng XBO-450W. Đường cong nhiệt phát quang tích phân được ghi bởi hệ đọc liều thương mại Hashaws TLD-3500 (USA) với tốc độ gia nhiệt $\beta = 5Ks^{-1}$. Việc chiếu xạ cho mẫu được thực hiện ở nhiệt độ phòng bằng nguồn phát tia X: YPC1-Cu (V_{max}=50kV, I_{max}=20mA), hoạt động ở chế độ 30kV-20mA có suất liều $1,1Gys^{-1}$.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phổ hấp thụ của thủy tinh LBPb:Ce^{3+}, Sm^{3+}

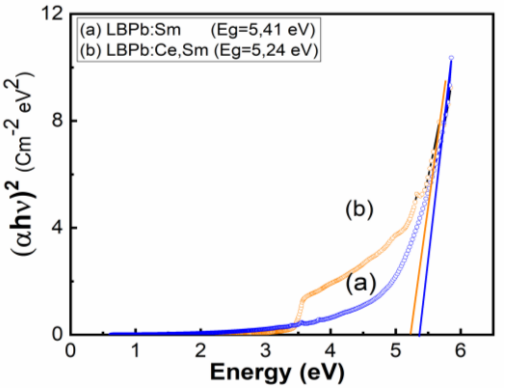
Kết quả đo phổ hấp thụ được trình bày ở hình 1, đường cong (a) là phổ hấp thụ của thủy tinh đơn pha tạp LBPb:Sm^{3+}, đường cong (b) là phổ hấp thụ của thủy tinh đồng pha tạp LBPb:Ce^{3+}, Sm^{3+} trong vùng UV-Vis, hình đưa vào là phổ hấp thụ của ion Sm^{3+} (ở đường cong (a)) trong dải 300 nm đến

500 nm. So sánh hai đường cong phổ (a) và (b) ta thấy, dải hấp thụ rất mạnh ở vùng bước sóng nhỏ hơn 240 nm là hấp thụ của nền thủy tinh LBPb, dải hấp thụ có cường độ mạnh trong vùng bước sóng từ 240 nm đến 400 nm là hấp thụ của ion Ce^{3+} và trong dải bước sóng từ 300 nm đến 500 nm xuất hiện các dải hấp thụ hẹp là của ion Sm^{3+}. Trong dải bước sóng từ 240 nm đến 400 nm, phổ xuất hiện có dạng dải rộng, là kết quả của các dịch chuyển hấp thụ từ các trạng thái $4f^1(^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2})$ đến các trạng thái kích thích $5d^1(^2D_{3/2}, {}^2D_{5/2})$, trong cấu hình năng lượng của ion Ce^{3+} [9], [10].



Hình 1: *Phổ hấp thụ của thủy tinh LBPb:Sm^{3+} (a) và LBPb:Ce^{3+},Sm^{3+} (b) trong vùng UV-Vis*

Trong dải bước sóng từ 300 nm đến 500 nm (cụ thể ở hình đưa vào) xuất hiện các dải hấp thụ hẹp, là kết quả của các chuyển dời hấp thụ từ trạng thái cơ bản $^6H_{5/2}$ lên các trạng thái kích thích cao hơn: ^4I_J (J=11/2,13/2), $^4G_{9/2}$, ^6P_J (J=3/2,5/2,7/2), $^4M_{19/2}$ và ^4D_J (J=3/2,7/2), trong nội cấu hình 4f của ion Sm^{3+} [4], [5], [6], [9]. Sự khác nhau về cấu trúc các dải hấp thụ của các ion Ce^{3+} và Sm^{3+} gợi ý rằng, sự hấp thụ xảy ra ở mỗi ion tạp khá độc lập, ít chịu ảnh hưởng lẫn nhau khi hai ion đất hiếm này được cùng pha tạp với nồng độ thấp trong cùng một nền.

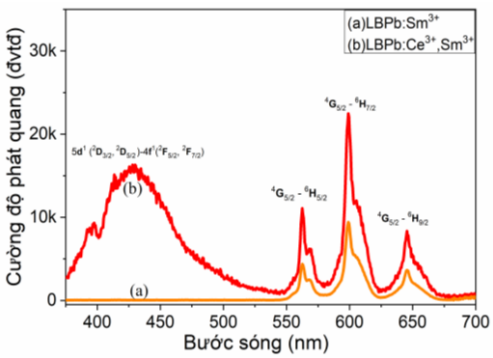


Hình 2: *Giản đồ Tau'c của sự phụ thuộc của $(\alpha hv)^2$ vào năng lượng photon (hv), xác định độ rộng vùng cấm quang học (E_{op}) của thủy tinh LBPb:Sm^{3+} (a) và LBPb:Ce^{3+}, Sm^{3+}(b)*

Độ rộng vùng cấm quang E_{op} của thủy tinh LBPb đơn pha tạp ion Sm^{3+}(a) và đồng pha tạp ion Ce^{3+} và Sm^{3+}(b) được xác định được từ giản đồ Tau'c (hình 2) của sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon ($h\nu$) (với α là hệ số hấp thụ được xác định từ phổ hấp thụ thực nghiệm) là $E_{op(LBPb:Sm)}$= 5,41eV và $E_{op(LBPb:Sm)}$= 5,24eV, tương ứng [11], [12], [13]. Kết quả này cho thấy, sự đồng pha tạp đã làm giảm độ rộng vùng cấm quang học của vật liệu. Điều đó có thể được giải thích rằng, trong trường hợp đồng pha tạp, sự có mặt của các ion tạp với nồng độ tạp chất tăng lên, sẽ làm xáo trộn cấu trúc của mạng nền. Với thủy tinh borate, sự xáo trộn cấu trúc này sẽ kéo theo tỷ lệ giữa các đơn vị BO_4/BO_3 tăng lên, do đó tạo ra sự gia tăng của oxy không bắc cầu trong mạng nền [9]. Như chúng ta đã biết, sự kích thích của một điện tử của oxy không bắc cầu cần ít năng lượng hơn so với oxy bắc cầu. Điều này tạo điều kiện cho sự dịch chuyển của vùng hóa trị về phía vùng dẫn của chất nền. Do đó sẽ làm giảm độ rộng vùng cấm vật liệu [7], [9], [10].

3.2. Phổ phát quang của thủy tinh LBPb: Ce^{3+}, Sm^{3+}

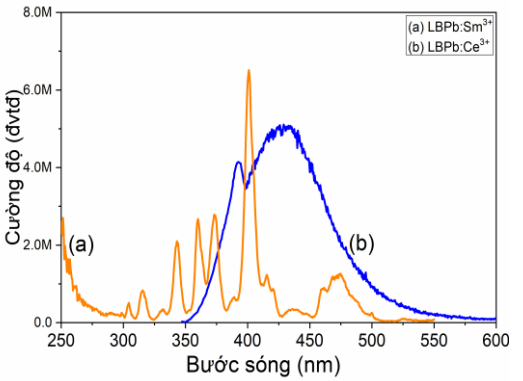
Hình 3 là phổ phát quang của các mẫu thủy tinh LBPb đơn pha tạp 0,5% mol Sm^{3+}(a) và đồng pha tạp 1% mol Ce^{3+} và 0, 5% mol Sm^{3+}(b), khi mẫu bị kích thích bằng ánh sáng có bước sóng 343 nm. Trong dải bước sóng từ 350 nm đến 500 nm, xuất hiện bức xạ dải rộng không đối xứng có cực đại ở 430 nm là đặc trưng của chuyển dời 4f - 5d của ion Ce^{3+}. Dải bức xạ là sự chồng chập của hai dải (bức xạ kép) có các cực đại ở 395 nm và 430 nm, tương ứng với các chuyển dời điện tử từ trạng thái kích thích $5d^1(^2D_{3/2}, {}^2D_{5/2})$ về trạng thái cơ bản $4f^1(^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2})$ [9], [10]. Trong dải bước sóng từ 500 nm đến 700 nm xuất hiện các dải hẹp, đặc trưng cho các chuyển dời bức xạ trong cấu hình 4f (từ trạng thái kích thích cao $^4F_{9/2}$ xuống các trạng thái thấp hơn ^6H_j (j=5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2 và 15/2)) của ion Sm^{3+} [1], [2], [5], [6]. Kết quả này cho thấy, trong mẫu thủy tinh đồng pha tạp, tồn tại hai loại tâm phát quang là ion Ce^{3+} và ion Sm^{3+}, sự phát quang của các tâm này khá độc lập với nhau về hình dạng và vị trí xuất hiện phổ [9], [10].



Hình 3: *Phổ phát quang của các ion Sm^{3+} và Ce^{3+} trong thủy tinh LBPb:0,5Sm^{3+} (a) và LBPb:1Ce^{3+}; 0,5Sm^{3+} (b)*

Nâng cao hiệu suất phát quang của vật liệu là mục tiêu của việc chế tạo vật liệu quang học. Thường có hai cách để đạt được mục tiêu, đó là tối ưu hóa công nghệ chế tạo và tối ưu hóa thành phần, nồng độ chất nền, chất pha tạp. Việc pha tạp đồng thời hai loại đất hiếm trong cùng một mạng nền với mục đích tăng hiệu suất của quá trình phát quang nhờ vào quá trình truyền năng lượng giữa các tâm này, trong đó một tâm được sử dụng với vai trò làm tâm tăng nhạy cho tâm kia. Trong thủy tinh có chứa ion Ce^{3+} và ion đất hiếm khác như Sm^{3+} thì ion Ce^{3+} thường đóng vai trò là tâm tăng nhạy vì phổ phát quang của ion này nằm trong vùng tím (350 nm đến 500 nm), phần lớn nằm chồng lên phổ kích thích của ion Sm^{3+}.

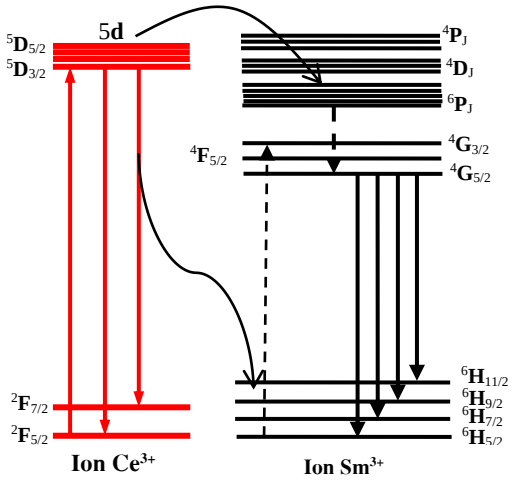
Hình 4 là phổ kích thích của ion Sm^{3+}(a) và phổ phát quang của ion Ce^{3+}(b) trong thủy tinh LBPb, cho thấy sự chồng lên nhau giữa hai phổ ở một số vùng. Dải phát xạ của ion Ce^{3+} trải dài từ 350 nm đến 500 nm (có cực đại trong khoảng 430 nm ứng với chuyển dời $^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, $^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) chồng lấn lên các dải kích thích của ion Sm^{3+} tại vùng bước sóng này bao gồm các dải ở 403 nm, 419 nm, 436 nm ứng với chuyển dời từ mức $^6H_{5/2}$ lên các mức $^6P_{3/2}$, $^4M_{19/2}$, $^4G_{9/2}$. So sánh phổ phát quang của cả hai mẫu (ở hình 3) ta thấy, cường độ phát quang của các dải phổ của ion Sm^{3+} tăng lên trong mẫu đồng pha tạp Ce^{3+} và Sm^{3+} (cho dù nồng độ Sm^{3+} trong cả hai mẫu đều bằng 0,5% mol), chứng tỏ có sự truyền năng lượng từ các ion Ce^{3+} sang ion Sm^{3+} [9], [10]. Cơ chế truyền năng lượng trong trường hợp này được thảo luận là quá trình tái hấp thụ, vì quá trình này chỉ xảy ra trong trường hợp phổ phát xạ của dono chồng lấn lên phổ hấp thụ (hoặc phổ kích thích) của axepto [9], [10]. Nói cách khác, khi một tâm nào đó trong vật liệu phát bức xạ ánh sáng có bước sóng nằm trong vùng hấp thụ của tâm kia thì ánh sáng phát quang này sẽ trở thành ánh sáng kích thích hiệu quả cho tâm quang học đó, kết quả sẽ làm tăng hiệu suất phát quang cho vật liệu.



Hình 4: *Sự chồng lấn giữa phổ phát xạ của ion Ce^{3+} (a) và phổ kích thích của ion Sm^{3+} (b)*

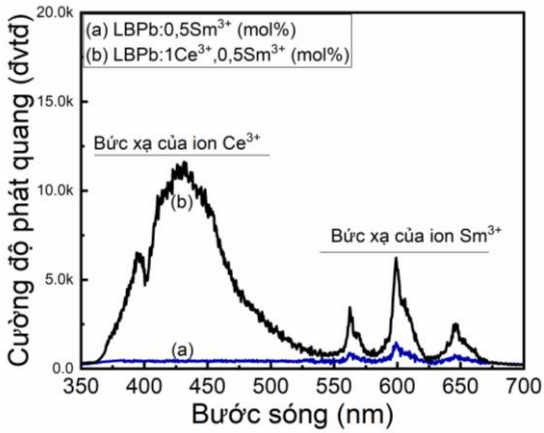
Quá trình truyền năng lượng theo cơ chế tái hấp thụ có thể được giải thích bằng giản đồ các mức năng lượng của ion Ce^{3+} và ion Sm^{3+} đặt cạnh nhau như ở hình 5. Ban đầu, khi bị kích thích, các ion Ce^{3+} có thể hấp thụ năng lượng và thực hiện các chuyển dời từ các trạng thái 4f($^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$) lên các trạng thái

5d($^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$), đồng thời các ion Sm^{3+} hấp thụ và chuyển lên các trạng thái kích thích cao hơn trong nội cấu hình 4f bằng các chuyển dời từ ^6H_j (j=5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2 và 15/2) lên các mức ^6P_J, ^4P_J, ^4G_J và ^4D_J. Sau đó, chúng thực hiện các chuyển dời từ các trạng thái kích thích cao này về các trạng thái cơ bản của chúng để phát bức xạ phát quang đặc trưng cho từng ion. Vì năng lượng của bức xạ phát quang do ion Ce^{3+} phát ra phù hợp tốt với năng lượng để kích thích ion Sm^{3+} nên làm tăng hiệu suất hấp thụ của các ion này, kết quả là cường độ phát xạ của chúng được tăng cường [9], [10].



Hình 5: *Sơ đồ truyền năng lượng từ ion Ce^{3+} sang ion Sm^{3+}trong thủy tinh LBPb:Ce^{3+},Sm^3*

Hình 6 là phổ huỳnh quang của các mẫu LBPb:0,5Sm^{3+} (a) và LBPb:1Ce^{3+},0,5Sm^{3+}(b) khi kích thích bằng ánh sáng có bước sóng 350 nm (các điều kiện kích thích hoàn toàn giống nhau).



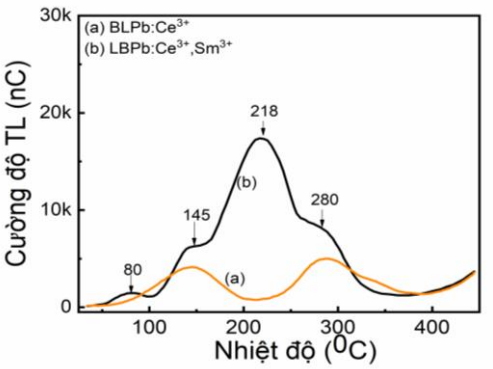
Hình 6: *Phổ phát quang của thủy tinh LBPb:0,5Sm^{3+} (a) và LBPb:1Ce^{3+},0,5Sm^{3+}(b) khi kích thích bằng ánh sáng có bước sóng 350nm*

Vì ánh sáng 350 nm nằm ngoài dải kích thích của ion Sm^{3+} (xem hình 4) nên các ion Sm^{3+} không hấp thụ (hoặc hấp thụ rất yếu) các photon ở bước sóng này, dẫn đến cường độ phát quang của ion Sm^{3+} trong mẫu LBPb:Sm^{3+} (đường cong (a)) rất bé. Ngược lại, ở mẫu LBPb:Ce^{3+},Sm^{3+}, cho dù có cùng nồng độ Sm^{3+} và cùng được kích thích bằng ánh sáng có bước sóng 350 nm, nhưng cường độ phát quang của Sm^{3+} lại khá lớn. Điều này chỉ có thể giải thích là do ánh sáng 350 nm kích thích hiệu quả các ion Ce^{3+} để thực hiện các chuyển dời hấp thụ và bức xạ, một phần năng lượng bức xạ đó được truyền cho ion Sm^{3+} theo cơ chế tái hấp thụ, kết quả là các ion Sm^{+3} thực hiện các chuyển dời quang học để phát bức xạ có cường độ lớn hơn.

3.3. Nhiệt phát quang của thủy tinh LBPb: Ce^{3+}, Sm^{3+}

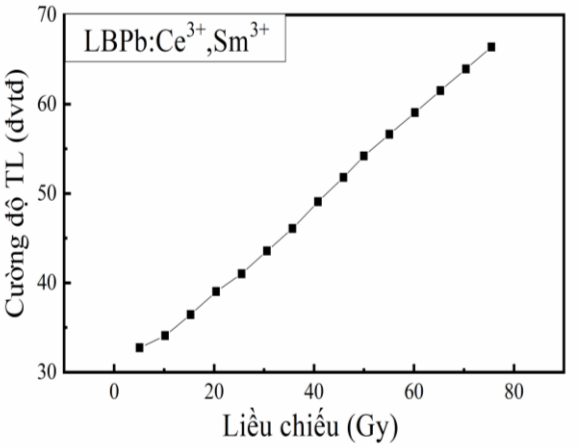
Do thủy tinh có cấu trúc vô định hình nên các quá trình nhiệt phát quang (TL) chỉ xảy ra trong cấu trúc trật tự gần chung quanh các tâm quang học, dẫn đến cấu trúc đường cong tích phân TL thường đơn giản, điều đó thuận lợi cho quá trình phân tích động học của quá trình TL [14]. Mặt khác, thường thì vật liệu thủy tinh hay tinh thể đều có độ nhạy TL kém hơn so với cùng vật liệu đó ở dạng bột. Tuy nhiên, do có độ ổn định tín hiệu, độ chính xác riêng của hiệu ứng TL đối với một lô mẫu rất tốt, cùng với khả năng đáp ứng tuyến tính trong khoảng liều rộng nên loại vật liệu thủy tinh hay đơn tinh thể đều được sử dụng làm liều kế trong đo liều xạ trị và liều cá nhân. Mặt khác, các vật liệu có chứa lithium có khối lượng hiệu dụng Z_{ef} =7,4 (tương đương mô sinh học), rất phù hợp để chế tạo liều kế dùng đo liều xạ trị trong y học hạt nhân [14], [15], [16], [17].

Hình 7 là đường cong nhiệt phát quang tích phân của thủy tinh LBPb:Ce^{3+} (a) và LBPb:Ce^{3+},Sm^{3+} (b). Mẫu được chiếu xạ tia X với liều 5,5kGy và đo trên hệ đo thương mại Hashaws TLD-3500 (USA), với tốc độ gia nhiệt cho mẫu $\beta = 5Ks^{-1}$. Ta thấy cấu trúc đường cong gồm nhiều cực đại chồng chập lẫn nhau, đỉnh có cường độ mạnh nhất ứng với cực đại ở 218^0C. Nhiệt độ cực đại của dải bức xạ ở 218^0C là khá lý tưởng dùng trong đo liều, vì ở nhiệt độ này cường độ của dải thường ổn định, ít bị fading do nhiệt và chưa chạm đến ngưỡng tín hiệu hồng ngoại của hệ đo.



Hình 7: *Đường cong TL tích phân của thủy tinh LBPb:Ce^{3+} (a) và LBPb:Ce^{3+},Sm^{3+} (b) (chiếu xạ tia X với liều 5,5 kGy, tốc độ gia nhiệt $\beta = 5Ks^{-1}$)*

So sánh đường cong (a) của mẫu đơn pha tạp Ce^{3+} với đường cong (b) của mẫu đồng pha tạp Ce^{3+} và Sm^{3+}, ta có nhận xét rằng: các dải có cực đại ở 145^0C và 280^0C đều là bức xạ TL của ion Ce^{3+}, còn các dải có cực đại ở 80^0C và 218^0C đều liên quan đến bức xạ TL của ion Sm^{3+}. Độ sâu bẫy được tính nhanh bằng phương pháp vị trí đỉnh của Urbach cho các dải ở 80^0C, 145^0C, 218^0C và 280^0C là 0,75eV, 0,87eV, 1,1eV và 1,32eV tương ứng [14], [15]. Đường đáp ứng liều bức xạ tia X trong khoảng liều cao được trình bày ở hình 8 cho thấy, đáp ứng liều khá tuyến tính trong khoảng liều từ 10Gy đến 80Gy, ở khoảng liều cao trên 80Gy, đường đáp ứng chưa có dấu hiệu bão hòa. Kết quả này cho thấy khả năng ứng dụng vật liệu này trong chế tạo liều kế đo liều bức xạ ion hóa trong các trường hợp liều cao [16], [17].



Hình 8: *Đường đáp ứng liều tia X trong khoảng liều cao từ 5,1 Gy đến 80 Gy của cường độ đỉnh đo liều trong dải bức xạ TL của thủy tinh LBPb:Ce^{3+},Sm^{3+}*

4. Kết luận

Các tính chất phổ của ion Ce^{3+} và Sm^{3+} đồng pha tạp trong thủy tinh lithium-borate-lead có thành phần (60-x-y)B_2O_3-30Li_2O-10PbO-xSm_2O_3.yCeO_2 (LBPb:Ce,Sm), chế tạo bằng phương pháp nóng chảy đã được nghiên cứu. Cơ chế truyền năng lượng giữa ion Ce^{3+} và Sm^{3+} đã được thảo luận thông qua cơ chế tái hấp thụ. Hiệu suất phát quang của vật liệu có thể được tăng cường bằng cách điều chỉnh nồng độ chất pha tạp. Các kết quả nghiên cứu về phổ quang học cho thấy vật liệu thủy tinh đồng pha tạp Ce^{3+} và Sm^{3+} (LBPb:Ce^{3+},Sm^{3+}) bức xạ ánh sáng kép khi được kích thích một cách hiệu quả bởi ánh sáng tử ngoại. Vì vậy, vật liệu rất thích hợp để chế tạo đèn LED trắng sử dụng trong kỹ thuật chiếu sáng và hiển thị. Độ nhạy nhiệt phát quang của vật liệu, đáp ứng tuyến tính trong khoảng liều rộng, cùng với tính tương đương mô của vật liệu, cho thấy khả năng sử dụng vật liệu để chế tạo liều kế đo liều xạ trị trong y học hạt nhân.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Y.C. Ratnakaram; D. Thirupathi Naidu (2006), "Spectral studies of Sm^{3+} and Dy^{3+} doped lithium cesium mixed alkali borate glasses", *Journal of Non-Crystalline*

Solids, Vol. 352, Issue 8, pp. 3914-3922, https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.06.008

2. Tran Ngoc and Phan Van Do (2013), "Optical spectroscopy of Sm^{3+} ions in the alkali metal borate glass and cross-relaxation of $^4G_{5/2}$ level of f – f transition", *Proceedings of International Conference on Spectroscopy and Applications-Danang – ICSA-2013*, pp. 247-259

3. P.V. Do, V.P.Tuyen, V.X. Quang, L. X.Hung, L.D. Thanh, T. Ngoc, N. V. Tam (2016), "Investigation of spectroscopy and the dual-energy transfer mechanisms of Sm^{3+} doped telluroborate glasses", *Optical Materials*, pp.55-62-67, https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.03.023

4. Do Van Phan, Vu Xuan Quang, Ho Van Tuyen, Tran Ngoc, Vu Phi Tuyen, Luong Duy Thanh, Nguyen Xuan Ca, Nguyen Thi Hien (2019), "Structure, optical properties and energy transfer in potassium-aluminum-borotellurite glasses doped with Eu3+ ions", *Journal of Luminescence*, pp.216,116748, https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116748

5. Christane Görller, Walrand and K. Binnemans (2005), "Spectral intensities of f – f transition", *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 25*, pp. 101-252

6. T. Suhasini, J.Suresh Kumar, T.Sasikala, K.Jang, H.S. Lee, M.Jayasimhadri, J.H.Jeong, S.S. Yi, L.Rama Moorthy (2009), "Absorption and fluorescence properties of Sm^{3+} ions in fluoride containing phosphate glasses", *Opt. Mater. 31*, pp. 1167-1172

7. Y.C. Ratnakaram; D. Thirupathi Naidu (2005), "Influence of mixed alkalies on absorption and emission properties of Sm^{3+} ion in borate glasses", *Physica B, Vol. 358*, pp. 296-307, https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.01.464

8. P. Chen, Q. Zhu, T. Takeda, N. Hirosaki, R.J. Xie (2019), "A promising thermally robust blue-green Li-α-sialon: Ce^{3+} for ultraviolet LED-driven white LEDs", *J. Alloys Compd*, pp. 1004-1012, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.180

9. P.V. Do, T. Ngoc, N.X. Ca, L. D. Thanh, P. T. T. Nga, T. T. C. Thuy, N. V. Nghia (2017), "Study of spectroscopy of Eu^{3+} and energy transfer from Ce^{3+} to Eu^{3+} in sodium-zinc-lead-borate glass", *Journal of Luminescence, Vol. 229*, pp.117660, https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117660

10. M.R. Dousti, A.R. Molla, A.C.M. Rodrigues, A.S.S. Camargo (2017), "Eu^{3+} and Ce^{3+} co-doped aluminosilicate glasses and transparent glass-ceramics containing gahnite nanocrystals", *Opt. Mater, Vol. 69*, pp. 372-377, https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.054

11. F. Urbach (1953), "The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids", *Phys. Rev, Vol. 92*, pp.1324, https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324

12. Demichelis, F., Fall, K., Perner, S. et al (2007), "TMPRSS2: ERG gene fusion associated with lethal prostate cancer in a watchful waiting cohort", *Urologic*

Oncology: Seminars and Original Investigations (Short communication TMPRSS2): Vol.26, pp. 4596–4599, https://doi.org/10.1016/j.urolonc.2007.07.004

13. Tauc (1974), *Amorphous and Liquid Semiconductor*, Plenum, New York, pp. 159–220

14. 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 Ce^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+} and Tm^{3+} in response to α and β irradiation", *Journal of Luminescence, Vol.117*, pp. 29-38, https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.03.012

15. Horowitz Y.S (1984), *Thermolminescence and Thermoluminescent dosimetry*, Vol. I, CRCPress

16. IAEA (2000), *Environmental Radiation*, IAEA

17. Jan van Dam and Ginette Marinello (1999), "Methods for in vivo dosimetry in External Radiotherapy", *Physics for clinucak radiotherapy, Booklet No.* 1, pp.158-193

STUDY ON FABRICATION AND OPTICAL PROPERTIES OF Ce^{3+} AND Sm^{3+} CO-DOPED LITHIUM-BORATE-LEAD GLASS

ABSTRACT

Lithium-borate-lead glass with chemical composition $58{,}5B_2O_3+30Li_2O+10PbO+0{,}5Sm_2O_3+1CeO_2$ (LBPb:Ce,Sm) was successfully developed by the 1243K temperature melting method. Characteristic quantities of the lattice structure and physical properties of the materials are studied by analysis of absorption spectra, luminescence spectroscopy, excitation spectroscopy and thermoluminescence. The energy transfer process between Ce^{3+} and Sm^{3+} ions in LBPb:Ce,Sm glass has been discussed through reabsorption mechanism. Combined with the survey and analysis results of thermoluminescence, it shows the prospect of application as a material in the field of photonics or high-energy ionizing radiation dosimetry.

Keywords: *Lithium-borate-lead glass, $Sm^{3+,}$ and Ce^{3+} ions, the mechanism reabsorption*

(Received: 10/8/2022, Revised: 26/9/2022, Accepted for publication: 28/9/2022)