

DOI:10.22144/ctujos.2025.098

TỔNG HỢP VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA BỘT HUỖNH QUANG ĐỎ $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ ỨNG DỤNG TRONG CHIẾU SÁNG RẮN

Đinh Mạnh Tiến^{1,2}, Trần Nguyễn Hoàng Phan³ và Nguyễn Thị Kim Chi^{3*}

¹Trường Bách Khoa, Trường Đại học Cần Thơ, Việt Nam

²Trường Vật liệu, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Việt Nam

³Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ, Việt Nam

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): chinguyen@ctu.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 18/02/2025

Sửa bài (Revised): 24/04/2025

Duyệt đăng (Accepted): 30/05/2025

Title: Synthesis and luminescence properties of a red phosphor $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ for solid-state lighting applications

Author: Dinh Manh Tien^{1,2}, Tran Nguyen Hoang Phan³ and Nguyen Thi Kim Chi^{3*}

Affiliation(s): ¹Can Tho University, Viet Nam; ²Hanoi University of Science and Technology, Viet Nam

TÓM TẮT

Bột huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ phát xạ đỏ được chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Kết quả cho thấy vật liệu hấp thụ mạnh bước sóng 480 nm và phát xạ trong vùng phổ rộng từ 630 nm đến 730 nm ứng với ba đỉnh phát xạ tại 660 nm, 692 nm và 719 nm. Nồng độ pha tạp tối ưu là 0,7% mol Cr^{3+} và 0,8% mol Mn^{4+} , nhiệt độ nung thiêu kết tại 1200°C trong 4 giờ. Việc pha tạp ion Mn^{4+} và Cr^{3+} vào $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ làm tăng các tâm phát quang giúp phổ phát xạ có cường độ mạnh và vùng phổ mở rộng. Kết quả cho thấy bột huỳnh quang có tiềm năng ứng dụng cho LED chiếu sáng trong nông nghiệp.

Từ khóa: $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$, bột huỳnh quang, diode phát ánh sáng, đồng kết tủa, Mn^{4+}

ABSTRACT

The red-emitting phosphor $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ was successfully synthesized using the co-precipitation method. The results show that the material strongly absorbs at a wavelength of 480 nm and emits in a broad spectral range from 630 nm to 730 nm, with three emission peaks at 660 nm, 692 nm, and 719 nm. The optimal doping concentrations were determined to be 0.7 mol% Cr^{3+} and 0.8 mol% Mn^{4+} , with a sintering temperature of 1200°C for 4 hours. The incorporation of Mn^{4+} and Cr^{3+} ions into $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ enhances the luminescent centers, leading to a higher emission intensity and an expanded spectral range. These results indicate that the phosphor has potential applications in agricultural lighting LEDs.

Keywords: $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$, co-precipitation, light emitting diode, Mn^{4+} , phosphor powder

1. GIỚI THIỆU

Ngày nay, LED đang được sử dụng rộng rãi trong chiếu sáng dân dụng và chiếu sáng chuyên dụng trong nông nghiệp công nghệ cao (Li et al., 2018; Sun et al., 2019). LED là một loại đèn sử dụng

bán dẫn thay vì sử dụng các sợi đốt hoặc khí để phát sáng như đèn sợi đốt hoặc đèn huỳnh quang. Bên cạnh đó, nguồn sáng do LED phát ra có cường độ sáng cao hơn, màu sắc chất lượng sáng tốt hơn. Gần đây, LED chiếu sáng chuyên dụng được sử dụng trong nông nghiệp công nghệ cao được xem là giải

pháp công nghệ trong việc sử dụng ánh sáng đỏ và đỏ xa bổ sung có thể làm thay đổi quá trình này mầm, ra hoa kết quả của cây trồng từ đó thúc đẩy cây trồng tăng trưởng trên cơ sở quang phổ bột huỳnh quang hấp thụ chuyển đổi năng lượng của một phần ánh sáng tím phát ra từ chip LED tím (Huang et al., 2018; Nguyen et al., 2019). LED đỏ và đỏ xa được sử dụng thay thế các đèn chiếu sáng truyền thống trong nông nghiệp trên thị trường thương mại hiện nay mặc dù có hiệu suất phát quang cao nhưng không thân thiện với môi trường, có bước sóng phát xạ đỏ nhỏ dẫn đến độ tương thích với quang phổ hấp thụ tăng trưởng cây trồng kém (Shur & Zukauskas, 2005). Bên cạnh đó, LED đỏ hiện nay có giá thành cao do nguyên liệu đầu vào là các bột huỳnh quang có tâm pha tạp là các ion kim loại đất hiếm đất tiền như Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em}} \sim 612 \text{ nm}$, 702 nm), Sm^{3+} ($\lambda_{\text{em}} \sim 660 \text{ nm}$) (Le et al., 2018; Han et al., 2019). Để khắc phục các hạn chế trên, các nhà khoa học đang nghiên cứu chế tạo bột huỳnh quang phát xạ đỏ và đỏ xa trên cơ sở mạng nền pha tạp ion kim loại chuyển tiếp có giá thành thấp, gần như không gây độc hại với môi trường, có phổ phát xạ phù hợp với cây trồng, có tiềm năng thay thế các bột huỳnh quang phát xạ đỏ trên cơ sở mạng nền pha tạp ion kim loại đất hiếm (Ronda et al., 1998; Xu et al., 2017).

Các ion kim loại chuyển tiếp Cr^{3+} và Mn^{4+} có cấu hình $3d^3$ với lớp electron ngoài cùng chưa được lấp đầy, là một chất pha tạp làm tăng kích hoạt tương tự như ion kim loại đất hiếm nên sự phát quang của chất pha tạp bị tác động mạnh nhiều bởi trường tinh thể của mạng nền dẫn đến phát xạ đỏ và đỏ xa (Singh et al., 2012; Srivastava et al., 2012). Gần đây, tính chất quang của vật liệu trên cơ sở mạng nền fluorua và oxit kim loại pha tạp Cr^{3+} và Mn^{4+} đã được nghiên cứu rộng rãi như K_2TiF_6 : Mn^{4+} , BaSiF_6 : Mn^{4+} , Na_2WO_4 : Mn^{4+} , Ca_2MgWO_6 : Cr^{3+} (Du et al., 2016; Cai et al., 2018; Xu et al., 2018; Jang et al., 2020). Mạng nền $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (BMA) có cấu trúc β -alumina lục giác, độ ổn định nhiệt cao, mạng nền $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ pha tạp với Eu^{2+} cho phát ra ánh sáng có màu xanh lam (Howe et al., 2004; Sai et al., 2011; Kostyukov et al., 2016; Cai et al., 2019). Kết quả ở các nghiên cứu trên cho thấy tiềm năng khi pha tạp Cr^{3+} và Mn^{4+} được pha vào mạng nền $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, điều này mở ra triển vọng ứng dụng chúng trong việc phát triển chip LED phát sáng màu đỏ và đỏ xa trong lĩnh vực nông nghiệp giúp tăng trưởng cây trồng. Vật liệu được chế tạo trong các nghiên cứu trên chủ yếu bằng phương pháp nỏ, phản ứng pha rắn và solgel.

Trong nghiên cứu này, mục đích chế tạo thành công vật liệu huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Cr^{3+} , Mn^{4+} phát xạ đỏ và đỏ xa có giá thành rẻ, có phổ phát quang phù hợp với phổ hấp thụ của cây trồng bằng phương pháp đồng kết tủa. Việc khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung thiêu kết và nồng độ pha tạp đến các đặc tính pha, hình thái, thành phần và tính chất phát quang của vật liệu sẽ được thảo luận có hệ thống và chi tiết nhằm hướng đến ứng dụng trong chiếu sáng rắn.

2. QUY TRÌNH CHẾ TẠO

2.1. Vật liệu và hóa chất

Bột huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Cr^{3+} , Mn^{4+} được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Các tiền chất sử dụng gồm $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ và dung môi $\text{NH}_4\text{OH} \geq 99\%$, do hãng Merck sản xuất. Mẫu được chế tạo trong điều kiện phòng thí nghiệm.

2.2. Quy trình chế tạo

Muối $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ được hòa tan trong nước cất, khuấy đều 30 phút thu được dung dịch trong suốt A. Tương tự, hòa tan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ trong nước cất, khuấy từ 30 phút tạo thành dung dịch B trong suốt. Quá trình tổng hợp được bắt đầu bằng việc hòa tan dung dịch A và B trong 30 phút để tạo thành dung dịch C. Điều chỉnh dung dịch C đến độ pH = 10 bằng cách thêm vào dung dịch 30 ml NH_4OH , sau đó tiến hành khuấy từ và gia nhiệt ở 80°C trong 4 giờ, thu được tiền chất dạng bột. Mẫu bột thu được được sấy ở 200°C trong 2 giờ, sau đó nung thiêu kết trong môi trường không khí ở khoảng nhiệt độ từ 900°C đến 1200°C trong 4 giờ. Sản phẩm cuối cùng là bột huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Cr^{3+} , Mn^{4+} .

2.3. Các phương pháp khảo sát tính chất vật liệu

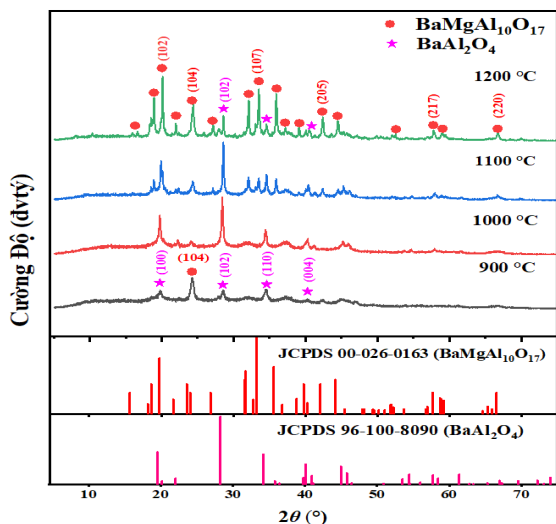
Bột huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Cr^{3+} , Mn^{4+} sau khi tổng hợp được kiểm tra cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên thiết bị D2 Phaser, sử dụng bức xạ Cu – K α với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Hình thái học của vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) thực hiện trên thiết bị JSM 7600F, JEOL. Thành phần các nguyên tố có trong vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), thực hiện trên thiết bị Oxford Instruments X-Max 50 tích hợp với FESEM. Các đặc tính quang của vật liệu được nghiên cứu thông qua phổ huỳnh quang (PL) trên hệ đo NanoLog Horiba, trang bị nguồn kích thích xenon 450 W với băng thông rộng,

cho phép nghiên cứu phổ từ vùng cực tím đến hồng ngoại gần.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu

Cấu trúc pha tinh thể của bột huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: 0,7% mol Cr^{3+} , 0,8% mol Mn^{4+} sẽ được khảo sát bởi giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) sau khi vật liệu nung thiêu kết ở các nhiệt độ 900°C, 1000°C, 1100°C và 1200°C trong 4 giờ.



Hình 1. Nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: 0,7% mol Cr^{3+} và 0,8% mol Mn^{4+} được nung thiêu kết từ 900°C - 1200°C trong 4 giờ

Việc phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) được tiến hành bằng cách cho mẫu bột huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: 0,7% mol Cr^{3+} , 0,8% mol Mn^{4+} được nung thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau từ 900°C đến 1200°C liên tục 4 giờ trong không khí (Hình 1). Kết quả cũng được so sánh với thẻ chuẩn JCPDS 00-026-0163 (Jeet et al., 2020). Kết quả cho thấy ở nhiệt độ 900°C vật liệu bắt đầu hình thành pha tinh thể mạng nền $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ nhưng chỉ thể hiện một đỉnh nhiễu xạ ứng với góc nhiễu xạ $2\theta = 23,5^\circ$. Đáng chú ý, pha phụ BaAl_2O_4 cũng xuất hiện với bốn đỉnh đặc trưng ứng với góc nhiễu xạ $2\theta = 20^\circ, 28,5^\circ, 34,5^\circ, 40,5^\circ$ so với thẻ chuẩn JCPDS 96-100-8090 (Perrotta et al., 1968). Khi nhiệt độ nung thiêu kết tăng lên lên 1100°C, các đỉnh nhiễu xạ của $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ trở nên rõ ràng và sắc nét hơn, đồng thời độ rộng chân phổ giảm đi. Cường độ đỉnh nhiễu xạ của pha phụ BaAl_2O_4 cũng tăng lên đáng kể. Tiếp tục được nung nhiệt độ lên 1200°C, cường độ các đỉnh nhiễu xạ của pha tinh thể mong muốn tăng mạnh so với mẫu ở 1100°C, trong khi cường độ đỉnh của pha phụ BaAl_2O_4 lại giảm đi rõ rệt. Điều này

cho thấy nhiệt độ nung có ảnh hưởng rất lớn đến sự hình thành và phát triển của các pha trong vật liệu. Ở nhiệt độ nung thấp (900°C và 1000°C), pha tinh thể chỉ mới bắt đầu hình thành, dẫn đến đỉnh phổ thấp và số lượng ít. Sự xuất hiện của các pha phụ là ở nhiệt độ thấp, năng lượng nhiệt không đủ để các ion Cr^{3+} và Mn^{4+} khuếch tán và thay thế hoàn toàn vào vị trí các ion Al^{3+} trong mạng tinh thể $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$. Khiết hợp với sự hạn chế về độ dẫn nở mạng, điều này tạo điều kiện hình thành pha BaAl_2O_4 và kích thước tinh thể nhỏ. Khi nhiệt độ nung tăng lên (1100°C và 1200°C), các pha phụ BaAl_2O_4 giảm dần, trong khi pha đặc trưng $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ phát triển mạnh. Đỉnh phổ nhiễu xạ cao và hẹp cho thấy đã hình thành các đơn tinh thể với độ kết tinh, độ tinh khiết cao và kích thước lớn tương ứng với các góc nhiễu xạ $2\theta = 23,5^\circ, 25^\circ, 33,5^\circ, 42,5^\circ, 57,5^\circ$ và $66,5^\circ$. Tuy nhiên, sự xuất hiện một đỉnh phổ nhỏ của pha BaAl_2O_4 vẫn được ghi nhận trong giản đồ XRD của mẫu nung ở 1200°C. Điều này cho thấy rằng, mặc dù nhiệt độ này đã thúc đẩy sự phát triển của pha chính, mẫu vẫn chưa đủ cao để loại bỏ hoàn toàn pha phụ, và do đó nhiệt độ 1200°C chưa phải là nhiệt độ nung tối ưu cho hệ vật liệu này. Theo Nguyen et al. (2020), nhiệt độ nung thiêu kết đóng vai trò quan trọng trong quá trình hình thành pha tinh thể $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$. Để có được phổ nhiễu xạ thực nghiệm tương ứng với thẻ chuẩn JCPDS 00-026-0163, nhiệt độ nung cần cao hơn 1200°C. Điều này thể hiện rõ qua sự thay đổi về tỷ lệ cường độ các đỉnh nhiễu xạ giữa các pha tinh thể mong muốn hình thành theo nhiệt độ nung. Việc tăng nhiệt độ nung thiêu kết dẫn đến sự dịch chuyển các đỉnh nhiễu xạ về phía góc 2θ nhỏ hơn. Điều này cho thấy rằng các ion Al^{3+} ($r_{\text{Al}} = 0,535\text{\AA}$) đã được thay thế bởi các ion Cr^{3+} ($r_{\text{Cr}} = 0,615\text{\AA}$) và ion Mn^{4+} ($r_{\text{Mn}} = 0,53\text{\AA}$) trong trường tinh thể bát diện (Yuan et al., 2020). Kết quả này cho thấy Cr^{3+} và Mn^{4+} đã đồng pha tạp thành công vào cấu trúc $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ nhưng không làm thay đổi cấu trúc mạng nền. Các ion Cr^{3+} và Mn^{4+} có thể thay thế một phần các ion Al^{3+} hoặc lấp đầy các vị trí khuyết tật trong mạng tinh thể. Vì vậy, với nhiệt độ nung thiêu kết 1200°C trong 4 giờ, vật liệu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Mn^{4+} đạt được độ tinh khiết và cấu trúc pha phù hợp cho các nghiên cứu tiếp theo.

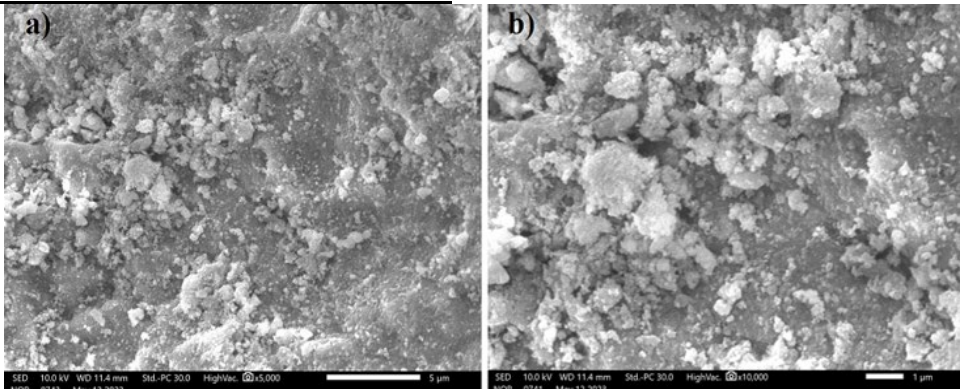
Độ bán rộng của các đỉnh nhiễu xạ tia X kết hợp với các thông số đo từ nhiễu xạ kế cho phép xác định kích thước tinh thể trung bình thông qua công thức Scherrer (Patterson, 1939).

$$R = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}$$

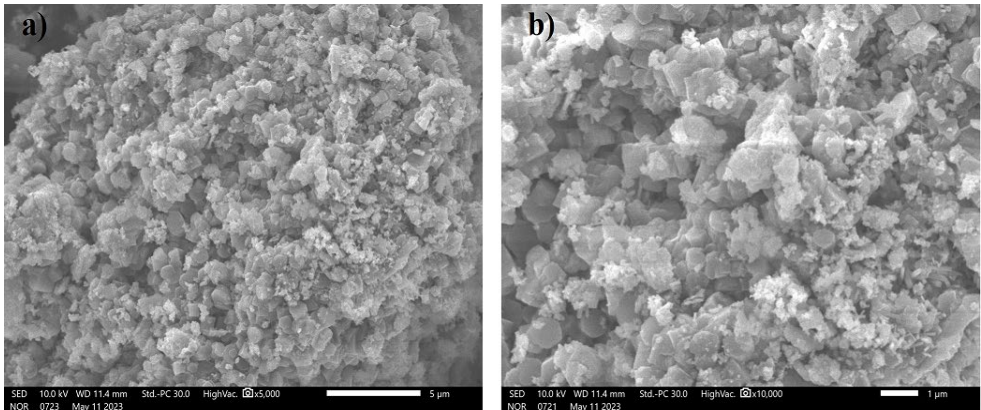
Trong đó: R là kích thước tinh thể, λ là bước sóng tia X ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 0,154 \text{ nm}$), k là thông số hiệu chỉnh (0,89), B là độ rộng bán phổ của vạch nhiễu xạ và θ là góc nhiễu xạ.

Bảng 1. Bảng tính toán kích thước tinh thể ở 900°C, 1000°C, 1100°C và 1200°C

Nhiệt độ nung thiêu kết (°C)	Kích thước tinh thể (nm)
900	~ 13
1000	~ 16
1100	~ 18
1200	~ 53



Hình 2. Ảnh SEM của bột huỳnh quang BaMgAl₁₀O₁₇: 0,7% Cr³⁺, 0,8% Mn⁴⁺ nung thiêu kết tại 900°C trong 4 giờ a) độ phân giải thấp và b) độ phân giải cao



Hình 3. Ảnh SEM của bột huỳnh quang BaMgAl₁₀O₁₇: 0,7% Cr³⁺, 0,8% Mn⁴⁺ nung thiêu kết tại 1200°C trong 4 giờ a) độ phân giải thấp và b) độ phân giải cao

Kết quả quan sát mẫu khi được nung thiêu kết ở nhiệt độ 1200°C cho thấy các khối vật liệu được hình thành từ các lớp tinh thể xếp chồng lên nhau khá đều, có biên sắc nét và kích thước khoảng $1 \mu\text{m}$, các hạt có kích thước nhỏ có xu hướng co cụm và kết đám với nhau hình thành nên các khối vật liệu có kích thước lớn hơn (Hình 3). Vật liệu thể hiện độ kết tinh cao sau khi nung ở 1200°C được minh chứng qua hình thái sắc nét của biên khối vật liệu.

3.2. Hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu

Hình ảnh SEM của bột huỳnh quang BaMgAl₁₀O₁₇: Cr³⁺, Mn⁴⁺ trong Hình 2 cho thấy vật liệu hình thành các đám khối có hình dạng không xác định cho thấy hạt có kích thước không đồng đều, có xu hướng kết tụ lại với nhau thành các đám, bề mặt hạt hình thành chưa rõ ràng, hình thái bề mặt không sắc nét, biên giữa các hạt chưa rõ ràng. Có thể thấy vật liệu khi nung ở 900°C thu được có mật độ kết tinh kém, các spinel chưa hình thành hoàn toàn.

Điều này phù hợp với dữ liệu phân tích trên giản đồ XRD, cho thấy rằng các hạt này là các tinh thể BaMgAl₁₀O₁₇.

3.3. Phân tích thành phần các nguyên tố của vật liệu

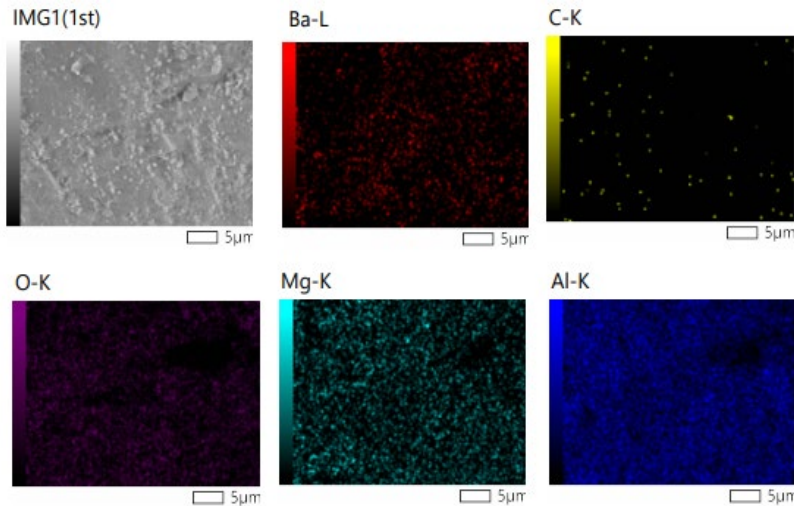
3.3.1. Phân Tích Mapping EDS

Thành phần nguyên tố có trên bề mặt vật liệu được khảo sát bằng kỹ thuật chụp Mapping EDX

trên mẫu vật liệu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ đồng pha tạp 0,7% Cr^{3+} và 0,8% Mn^{4+} , đã được thiêu kết ở 1200°C trong 4 giờ (Hình 4).

Kết quả phân tích mẫu vật liệu tại kích thước $5\text{ }\mu\text{m}$ cho thấy có sự tồn tại của các nguyên tố chính, đó là Ba, Mg, Al, O. Mật độ các nguyên tố phân bố

đều, trong đó Al là nguyên tố được phát hiện nhiều nhất. Ngoài ra còn có sự xuất hiện thêm nguyên tố Cacbon (C). Sự xuất hiện của Cacbon trong mẫu vật liệu được cho là do quá trình đo mẫu có tiếp xúc không khí, để được dùng để đo mẫu cũng là nguyên nhân xuất hiện thành phần Cacbon trong mẫu vật.



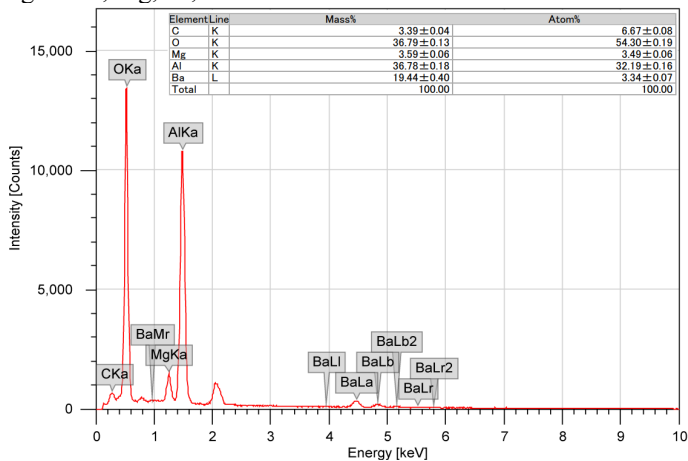
Hình 4. Ảnh phân tích Mapping EDX mẫu vật liệu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: 0,7% Cr^{3+} , 0,8% Mn^{4+} được nung thiêu kết tại 1200°C trong 4 giờ phân tích từ ảnh SEM

3.3.2. Phân tích kết quả đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

Nhằm đảm bảo độ chính xác trong xác định thành phần các nguyên tố của vật liệu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: 0,7% Cr^{3+} , 0,8% Mn^{4+} (nung thiêu kết ở 1200°C), phương pháp đo phổ tán sắc năng lượng EDX đã được áp dụng.

Kết quả phân tích EDX (Hình 5) cho thấy không có nguyên tố nào khác ngoài Ba, Mg, Al, O và thành

phần Cacbon đến từ đế đo. Phổ cho thấy tỉ lệ thành phần các nguyên tố gần đúng với tỉ lệ các tiền chất. Tuy nhiên, việc không phát hiện sự hiện diện của nguyên tố Cr và Mn, điều này có thể được giải thích là do hàm lượng của chúng quá nhỏ so với độ phân giải hiện tại của phép đo EDX và sai số của phép đo này (Nguyen et al., 2018).



Hình 5. Phổ EDX của bột huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: 0,7% Cr^{3+} , 0,8% Mn^{4+} được nung thiêu kết 1200°C trong 4 giờ

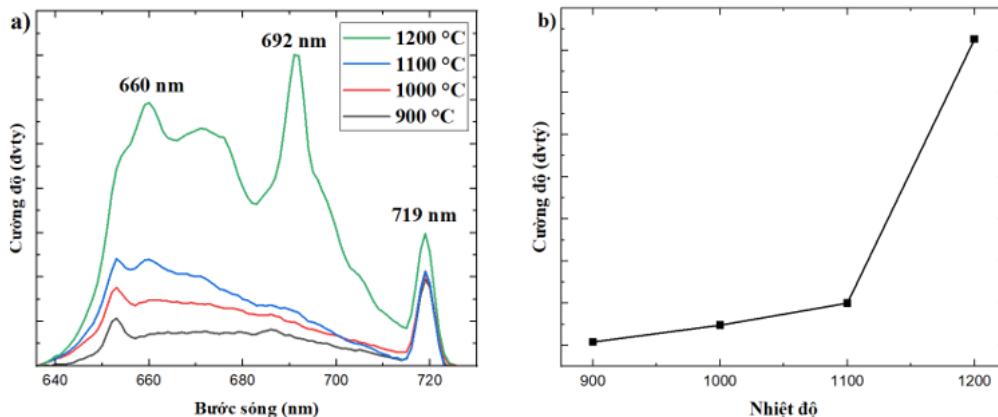
3.4. Tính chất quang của bột huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$

Tính chất quang đóng vai trò then chốt đối với vật liệu huỳnh quang. Do đó tính chất quang của bột huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ đã được khảo sát chi tiết thông qua các phép đo phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang. Việc nghiên cứu được thực hiện nhằm mục đích làm rõ đặc tính quang của vật liệu, đồng thời đánh giá ảnh hưởng

của nồng độ pha tạp và nhiệt độ nung thiêu kết lên tính chất quang, từ đó đề xuất điều kiện chế tạo tối ưu cho ứng dụng trong công nghệ LED.

3.4.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung thiêu kết lên tính chất quang của vật liệu.

Để xác định nhiệt độ nung thiêu kết tốt nhất cho vật liệu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$, các mẫu lần lượt được nung thiêu kết trong 4 giờ ở các nhiệt độ thay đổi khác nhau từ 900°C đến 1200°C.



Hình 6. a) Phổ PL của mẫu nung thiêu kết từ 900°C đến 1200°C trong 4 giờ và b) đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang vào nhiệt độ nung

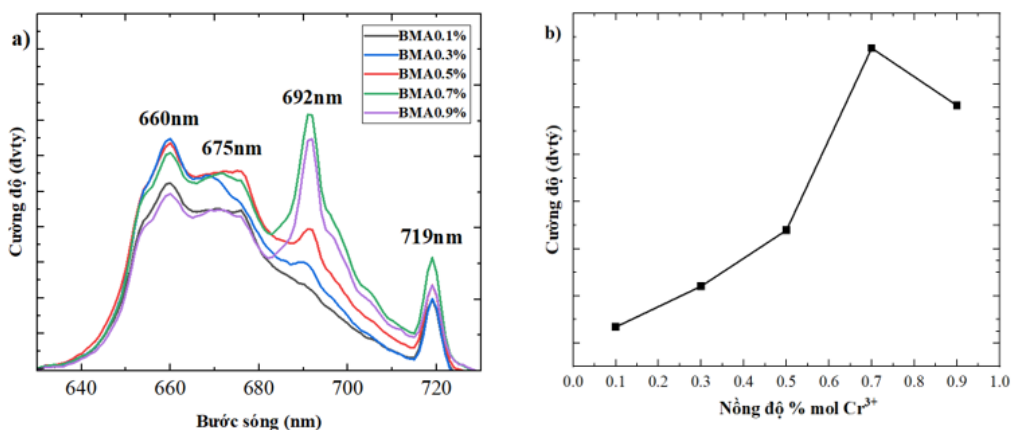
Kết quả quan sát phổ PL (Hình 6) cho thấy khi nhiệt độ nung thiêu kết tăng từ 900°C đến 1100°C thì cường độ PL tăng đều; tiếp tục tăng nhiệt độ nung từ 1100°C đến 1200°C, cường độ PL tăng mạnh so với các vùng nhiệt độ khác. Phổ PL của mẫu bao gồm ba đỉnh phổ nổi bật ở bước sóng 660 nm, 692 nm và 719 nm trong vùng phổ rộng từ 630 nm đến 730 nm. Đỉnh phổ tại 660 nm, 692 nm tương ứng với sự chuyển mức năng lượng của các điện tử trong vùng cấm ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ của ion Cr^{3+} , Mn^{4+} cho thấy Cr^{3+} và Mn^{4+} đã pha tạp thành công và chiếm một số vị trí trong cấu trúc bát diện của ion Al^{3+} . Ngoài ra còn có đỉnh phổ 719 nm liên quan đến sự kết hợp của ion Cr^{3+} với các khuyết tật của mạng nền và với tương tác cặp $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$, đỉnh phổ này xuất hiện gần giống với kết quả chế tạo bằng phương pháp Sol-Gel được tác giả Nguyen et al. (2020) gọi là N-lines phát xạ bởi chuyển dời ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$. Mẫu được nung thiêu kết ở 1200°C được cho là tối ưu do có cường độ phát quang cao nhất và rõ nhất trong nghiên cứu này.

3.4.2. Ảnh hưởng của nồng độ Cr^{3+} pha tạp lên tính chất quang của vật liệu

Sau khi tối ưu nhiệt độ nung thiêu kết, ảnh hưởng của nồng độ % mol Cr^{3+} đến cường độ phát quang

của bột huỳnh quang được nghiên cứu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}, 0,8\% \text{ mol Mn}^{4+}$, giữ cố định nồng độ pha tạp 0,8% mol Mn^{4+} . Nồng độ của Cr^{3+} trong mạng nền $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}, 0,8\% \text{ mol Mn}^{4+}$ được thay đổi từ 0,1% mol đến 0,9% mol. Kết quả ở Hình 7 cho thấy phổ huỳnh quang (PL) được đo ở điều kiện nhiệt độ phòng của bột huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}, 0,8\% \text{ Mn}^{4+}$ ứng với các nồng độ Cr^{3+} khác nhau được nung ở 1200°C trong 4 giờ và được kích thích bởi nguồn sáng có bước sóng 480 nm.

Kết quả quan sát phổ PL của $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ đồng pha tạp 0,8% mol Mn^{4+} và Cr^{3+} cho thấy cường độ PL tăng khi tăng nồng độ pha tạp của Cr^{3+} từ 0,1% mol đến 0,7% mol nhưng sau đó giảm khi nồng độ vượt quá 0,7% mol. Cường độ PL cao nhất tại 0,7% mol, đỉnh phát quang có cường độ cao nằm tại bước sóng 660 nm, 692 nm và 719 nm lần lượt do Mn^{4+} và Cr^{3+} phát xạ. Nếu nồng độ pha tạp tiếp tục tăng lên 0,9% mol Cr^{3+} thì cường độ phát quang giảm mạnh như hình 7 được cho là hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ pha tạp cao.



Hình 7. a) Phổ PL khi mẫu ở 1200°C trong 4 giờ với nồng độ pha tạp khác nhau và b) đồ thị biểu diễn quan hệ của cường độ phát xạ với nồng độ

Để làm sáng tỏ cơ chế dập tắt huỳnh quang theo nồng độ, việc tính toán khoảng cách truyền năng lượng tới hạn R_C được tiến hành, đó là khoảng cách mà xác suất truyền năng lượng bằng xác suất phát xạ của các tâm kích hoạt. Theo Blasse et al. (1986):

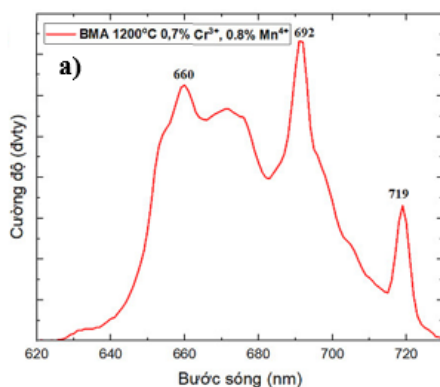
$$R_C \approx 2R \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_C N} \right)^{1/3}$$

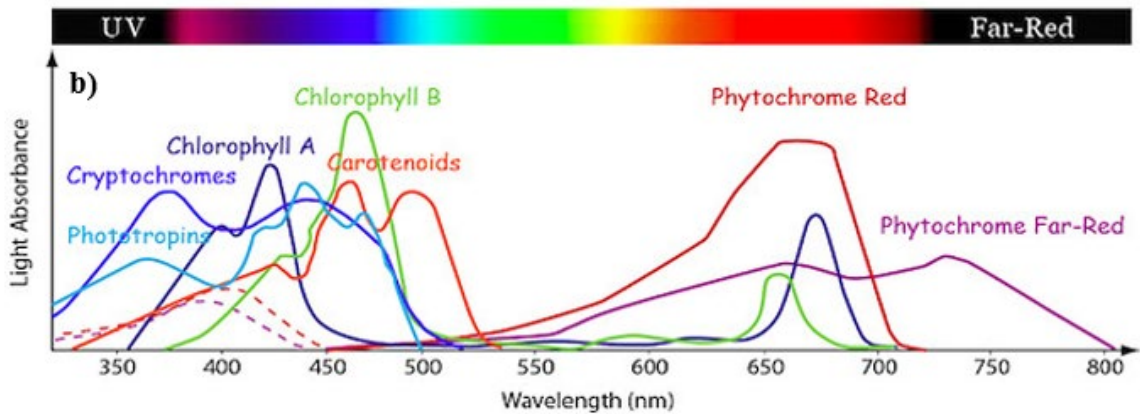
Trong đó: V là thể tích ô đơn vị của tinh thể ($\text{\AA}^3$), X_C là nồng độ pha tạp (mol), N là số vị trí ion pha tạp có thể thay thế trong mạng nền. Với vật liệu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: 0,7% mol Cr^{3+} và 0,8% mol Mn^{4+} , $N = 4$, $X_C = 0,007$ mol và $V = 612,99 \text{ \AA}^3$, giá trị R_C được tính là 34,71 $\text{\AA}$. Khi R_C nhỏ hơn 5 $\text{\AA}$, việc tương tác trao đổi đóng vai trò chính trong quá trình truyền năng lượng giữa các ion kích hoạt. Ngược lại, cơ chế truyền năng lượng sẽ thuộc về tương tác lưỡng cực điện. Do đó, trong trường hợp này, có thể suy ra rằng hiện tượng dập tắt huỳnh quang theo nồng độ chủ yếu xảy ra thông qua tương tác lưỡng cực điện giữa các ion Cr^{3+} trong mạng tinh thể

$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu gần đây trên mạng nền $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (Nguyen et al., 2020; Yuan et al., 2020). Như vậy, nồng độ pha tạp tối ưu trong nghiên cứu này là $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: 0,7% mol Cr^{3+} và 0,8% mol Mn^{4+} .

3.5. So sánh phổ phát xạ của bột huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: 0,7% mol Cr^{3+} , 0,8% mol Mn^{4+} với phổ hấp thụ của cây trồng

Phổ phát xạ đỏ của bột huỳnh quang $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ đồng pha tạp Cr^{3+} , Mn^{4+} chế tạo được đã được so sánh với phổ hoạt tính quang hợp chlorophyll a, chlorophyll b của lá cây trồng. Kết quả cho thấy bước sóng phát xạ của bột huỳnh quang tương đồng với phổ hấp thụ quang hợp, góp phần tăng năng suất quang hợp, giúp cây trồng tăng trưởng, gia tăng quá trình ra hoa, đậu trái và tăng năng suất của cây trồng. Điều này minh chứng cho sản phẩm bột huỳnh quang chế tạo được có thể ứng dụng vào LED chiếu sáng chuyên dụng trong nông nghiệp.





Hình 8. a) Phổ PL của $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: 0,7% mol Cr^{3+} , 0,8% mol Mn^{4+} được ở 1200°C trong 4 giờ và b) phổ hấp thụ của lá cây trồng (Taniguchi et al., 2021)

4. KẾT LUẬN

Bột huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Cr^{3+} , Mn^{4+} phát xạ đỏ và đỏ xa đã được nghiên cứu chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Kết quả phân tích vật liệu cho thấy vật liệu có kích thước hạt trung bình khoảng $1\ \mu\text{m}$, vật liệu hấp thụ mạnh bước sóng ở 480 nm và phát xạ trong vùng phổ rộng từ 630 nm đến 730 nm ứng với ba đỉnh phát xạ cực đại tại 660 nm, 692 nm và 719 nm. Nồng độ pha tạp tối ưu là 0,7% mol Cr^{3+} và 0,8% mol Mn^{4+} , nhiệt độ nung

thiếu kết tốt nhất tại 1200°C trong 4 giờ. Việc đồng pha tạp thêm Mn^{4+} vào mạng nền $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ giúp làm tăng các tâm phát xạ dẫn đến cường độ phổ phát quang tăng và tạo ra vùng phổ rộng. Kết quả so sánh phổ phát xạ của bột huỳnh quang chế tạo được cho thấy phù hợp với phổ hấp thụ của cây trồng. Kết quả nghiên cứu cho thấy bột huỳnh quang $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ đồng pha tạp Cr^{3+} và Mn^{4+} là một vật liệu đầy tiềm năng cho ứng dụng trong LED chiếu sáng trong lĩnh vực nông nghiệp công nghệ cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO (REFERENCES)

- Adachi, S. (2018). Photoluminescence spectra and modeling analyses of Mn^{4+} -activated fluoride phosphors. *Journal of Luminescence*, 197, 119-130.
doi:https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.016
- Blasse, G., & Dirksen, G. J. (1986). Luminescence and crystal structure of LiNbGeO_5 . *Journal of Solid State Chemistry*, 65(2), 283-286.
https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90065-4
- Cai, P., Wang, X., & Seo, H. J. (2018). Excitation power dependent optical temperature behaviors in Mn^{4+} doped oxyfluoride $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(3), 2028-2035.
doi:https://doi.org/10.1039/C7CP07123J
- Caiut, J., Floch, N., Messaddeq, Y., Lima, O. J. D., Rocha, L. A., Ciuffi, K. J., Eduardo, J. N., Geraldo, R. F., & Ribeiro, S. J. (2019). Cr^{3+} doped Al_2O_3 obtained by non-hydrolytic sol-gel methodology. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30, 744-751.
http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180195
- Cao, R., Luo, W., Xu, H., Luo, Z., Hu, Q., Fu, T., & Peng, D. (2016). Luminescence property and emission enhancement of YbAlO_3 : Mn^{4+} red phosphor by Mg^{2+} or Li^+ ions. *Optical Materials*, 53, 169-173.
doi:https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.01.034
- Du, M., Tang, F., Long, J., Ma, C., Yuan, X., Zhang, J., Wen, Z., Ma, R., & Cao, Y. (2016). Optical and thermal behaviors of high efficient K_2TiF_6 : Mn^{4+} red phosphor prepared by modified two-step co-precipitation method. *Materials Research Bulletin*, 83, 316-323.
https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2016.05.011
- Han, B., Liu, B., Zhang, J., & Dai, Y. (2019). $\text{K}_3\text{Yb}_6\text{O}_{12}$: Sm^{3+} : A novel orange-red emitting phosphor for white light emitting diodes. *Optik*, 179, 346-350.
doi:https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.10.221
- Howe, B., & Diaz, A. L. (2004). Characterization of host-lattice emission and energy transfer in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} . *Journal of luminescence*, 109(1), 51-59.
http://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.01.019
- Huang, X., Liang, J., Li, B., Sun, L., & Lin, J. (2018). High-efficiency and thermally stable far-red-emitting NaLaMgWO_6 : Mn^{4+} phosphors for indoor plant growth light-emitting diodes. *Optics*

- letters, 43(14), 3305-3308.
doi:https://doi.org/10.1364/OL.43.003305
- Jang, M. K., Cho, Y. S., & Huh, Y. D. (2020). Preparation of red-emitting BaSiF₆: Mn⁴⁺ phosphors for three-band white LEDs. *Optical Materials*, 101, 109734.
http://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109734
- Jeet, S., & Pandey, O. P. (2020). Enhanced photoluminescence intensity of blue-light-emitting BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ phosphor with Dy³⁺ co-doping. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 1116-1125.
https://doi.org/10.1007/s10854-019-02623-z
- Kostyukov, A., Baronskiy, M., Rastorguev, A., Snytnikov, V., Zhuzhgov, A., & Ishchenko, A. (2016). Photoluminescence of Cr³⁺ in nanostructured Al₂O₃ synthesized by evaporation using a continuous wave CO₂ laser. *RSC Advances*, 6(3), 2072-2078.
http://doi.org/10.1039/c5ra19455e
- Le, T. H., Nguyen, T., Nguyen, V. Q., Cao, X. T., Pham, H. V., Dao, X. V., ... & Pham, T. H. (2018). Effect of doping concentration and sintering temperature on structure and photoluminescence properties of blue/red emitting bi-phase Eu³⁺/Eu²⁺-doped Sr₅(PO₄)₃Cl/Sr₃(PO₄)₂ phosphors. *Materials Research Express*, 5(7), 076516.
http://doi.org/10.1088/2053-1591/aacf3b
- Li, K., Lian, H., & Van Deun, R. (2018). A novel deep red-emitting phosphor KMgLaTeO₆: Mn⁴⁺ with high thermal stability and quantum yield for w-LEDs: structure, site occupancy and photoluminescence properties. *Dalton Transactions*, 47(8), 2501-2505. doi: https://doi.org/10.1039/C7DT04811D
- Nguyen, T. K. C., Nguyen, T. T., Nguyen, T. K. L., & Nguyen, D. H. (2018). Red Emission of SrAl₂O₄: Mn⁴⁺ Phosphor for Warm White Light-Emitting Diodes. *Journal of Electronic Materials*, 47(8), 4571-4587. doi: https://doi.org/10.1007/s11664-018-6320-8
- Nguyen, T. H., Nguyen, T., Tung, Tran. D., Do, Q. T., Dang, D. A., Tran, T. D., ... & Pham, T. H. (2020). Photoluminescent properties of red-emitting phosphor BaMgAl₁₀O₁₇: Cr³⁺ for plant growth LEDs. *Optical Materials*, 108, 110207.
https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110207
- Nguyen, Tu., Bui, V. H., Do, Q. Trung., Duong, A. T., Dang, M. T., Nguyen, D. H., ... & Pham, T. H. (2019). Surface oxygen vacancies of ZnO: a facile fabrication method and their contribution to the photoluminescence. *Journal of Alloys and Compounds*, 791, 722-729.
https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.395
- Patterson, A. L. (1939). The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical review*, 56(10), 978. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978
- Perrotta, A., & Smith, J. V. (1968). The crystal structure of BaAl₂O₄. *Bulletin de Minéralogie*, 91(1), 85-87.
doi:https://doi.org/10.3406/bulmi.1968.6190
- Ronda, C. R., Jüstel, T., & Nikol, H. (1998). Rare earth phosphors: fundamentals and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 275, 669-676.
https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00416-2
- Sai, Q., Xia, C., Rao, H., Xu, X., Zhou, G., & Xu, P. (2011). Mn, Cr-co-doped MgAl₂O₄ phosphors for white LEDs. *Journal of Luminescence*, 131(11), 2359-2364.
http://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.05.046
- Shur, M. S., & Zukauskas, R. (2005). Solid-state lighting: toward superior illumination. *Proceedings of the IEEE*, 93(10), 1691-1703.
https://doi.org/10.1109/JPROC.2005.853537
- Singh, V., Chakradhar, R. P. S., Rao, J. L., Al-Shamery, K., Haase, M., & Jho, Y. D. (2012). Electron paramagnetic resonance and photoluminescence properties of α-Al₂O₃: Cr³⁺ phosphors. *Applied Physics B*, 107, 489-495.
https://doi.org/10.1007/s00340-012-4993-x
- Srivastava, A. M., & Brik, M. G. (2012). The dependence of 10 Dq crystal field parameter for Mn⁴⁺ (3d³ configuration) and the magnitude of 7F₁ level splitting for Eu³⁺ (4f⁶ configuration) on pyrochlore compositions. *Optical Materials*, 35(2), 196-200.
doi:https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.07.026
- Sun, Q., Wang, S., Devakumar, B., Sun, L., Liang, J., & Huang, X. (2019). Synthesis, crystal structure, and photoluminescence characteristics of high efficiency deep red emitting Ba₂GdTaO₆: Mn⁴⁺ phosphors. *ACS Omega*, 4(8), 13474-13480.
doi:https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01787
- Taniguchi, M., & Lindsey, J. S. (2021). Absorption and fluorescence spectral database of chlorophylls and analogues. *Photochemistry and Photobiology*, 97(1), 136-165.
https://onlinelibrary.wiley.com/doi/am-pdf/10.1111/php.13319