

Nghiên cứu khả năng phát xạ đỏ/đỏ xa của ion Mn^{4+} trong mạng nền $Y_3Al_5O_{12}$ - $YAlO_3$ nhằm định hướng ứng dụng trong chiếu sáng cây trồng

Khuất Thị Thu¹, Nguyễn Đình Hoàng Đức¹, Vũ Đình Huân¹, Trần Thị Duyên², Nguyễn Văn Quang³, Nguyễn Hữu Tinh³, Chu Anh Vân³, Vũ Thị Kim Thoa³, Đặng Thị Thu Huyền³, Nguyễn Thế Duyên³, Đỗ Thủy Tiên³, Hoàng Quang Bắc³, Nguyễn Trí Tuấn⁴, Nguyễn Tư⁵, Tống Thị Hào Tâm⁶

¹Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Đại học Phenikaa, phường Dương Nội, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Công nghệ Giao thông Vận tải, 54 Triều Khúc, phường Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

³Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, 32 Nguyễn Văn Linh, phường Xuân Hòa, tỉnh Phú Thọ, Việt Nam

⁴Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ, đường 3/2, phường Ninh Kiều, TP Cần Thơ, Việt Nam

⁵Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Phenikaa, phường Dương Nội, Hà Nội, Việt Nam

⁶Viện Công nghệ Thông tin và Kinh tế số, Đại học Kinh tế Quốc dân, 207 Giải Phóng, phường Bạch Mai, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 10/4/2024; ngày chuyển phản biện 17/4/2024; ngày nhận phản biện 1/5/2024; ngày chấp nhận đăng 5/5/2024

Tóm tắt:

Vật liệu $Y_3Al_5O_{12}$ - $YAlO_3$ pha tạp ion Mn^{4+} (YAG-YAP: Mn^{4+}) được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn có sự hỗ trợ của nghiên cứu hành tinh năng lượng cao. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy, vật liệu tồn tại hai pha chính là $Y_3Al_5O_{12}$ (YAP) và $YAlO_3$ (YAG) khi ủ tại các nhiệt độ lớn hơn 1300°C. Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) chỉ ra rằng, vật liệu YAG-YAP: Mn^{4+} có dạng hạt với kích thước trung bình khoảng 1-5 μm với độ sạch cao. Nghiên cứu phổ kích thích huỳnh quang (PLE) và phổ huỳnh quang cho thấy, vật liệu YAG-YAP: Mn^{4+} có thể được kích thích tốt tại hai bước sóng 305 và 477 nm; phát xạ mạnh trong dải rộng từ vùng ánh sáng đỏ (674 nm) đến đỏ xa (715 nm). Nguồn gốc của phát xạ đỏ và đỏ xa lần lượt được lý giải là do sự chuyển mức điện tử từ ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ của ion Mn^{4+} trong mạng nền YAG và YAP. Dưới điều kiện thực nghiệm của nghiên cứu này, cường độ phổ huỳnh quang mạnh nhất được tìm thấy trong mẫu YAG-YAP: Mn^{4+} pha tạp 0,2% và ủ tại 1300°C trong thời gian 5 giờ ngoài không khí. Các kết quả thu được cho thấy, vật liệu YAG-YAP: Mn^{4+} có tiềm năng lớn trong chế tạo đèn LED chiếu sáng chuyên dụng cho cây trồng.

Từ khóa: bột huỳnh quang, chiếu sáng cây trồng, phản ứng pha rắn, phát xạ đỏ-đỏ xa, $Y_3Al_5O_{12}$ - $YAlO_3$: Mn^{4+} .

Chỉ số phân loại: 1.3, 4.1

Study on the red/far-red emitting Mn^{4+} doped $Y_3Al_5O_{12}$ - $YAlO_3$ phosphors for plant growth lighting

Thi Thu Khuat¹, Dinh Hoang Duc Nguyen¹, Dinh Huan Vu¹, Thi Duyen Tran², Van Quang Nguyen³, Huu Tinh Nguyen³, Anh Van Chu³, Thi Kim Thoa Vu³, Thi Thu Huyen Dang³, The Duyen Nguyen³, Thuy Tien Do³, Quang Bac Hoang³, Tri Tuan Nguyen⁴, Tu Nguyen⁵, Thi Hao Tam Tong⁶

¹Faculty of Materials Science and Engineering, Phenikaa University, Duong Noi Ward, Hanoi, Vietnam

²University of Transport Technology, 54 Trieu Khuc Street, Thanh Xuan Ward, Hanoi, Vietnam

³Department of Chemistry, Hanoi Pedagogical University 2, 32 Nguyen Van Linh Street, Xuan Hoa Ward, Phu Tho Province, Vietnam

⁴College of Science, Can Tho University, 3/2 Street, Ninh Kieu Ward, Can Tho City, Vietnam

⁵Faculty of Fundamental Sciences, Phenikaa University, Duong Noi Ward, Hanoi, Vietnam

⁶School of Information Technology and Digital Economics, National Economics University, 207 Giai Phong Street, Bach Mai Ward, Hanoi, Vietnam

Received 10 April 2024; revised 1 May 2024; accepted 5 May 2024

Abstract:

Mn^{4+} -doped $Y_3Al_5O_{12}$ - $YAlO_3$ phosphor (YAG-YAP: Mn^{4+}) material was successfully fabricated by a solid-state reaction method, supported by a high-energy planetary ball milling. X-Ray Diffraction Pattern (XRD) analysis result shows that the obtained product consists of two main $Y_3Al_5O_{12}$ (YAP) and $YAlO_3$ (YAG) phases when the sample is annealed at higher temperatures of 1300°C. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and X-ray Energy Dispersion X-Ray Spectrum (EDS) spectra indicate that the high-purity YAG-YAP: Mn^{4+} phosphor has a granular form with an average size of about 1-5 μm . By Photoluminescence excitation (PLE) and Photoluminescence spectra investigation, the YAG-YAP: Mn^{4+} phosphor, which could be well excited at two wavelengths of 305 and 477 nm, emits strongly in a wide wavelength range from the red light region (674 nm) to the far red region (715 nm). The peaks at 674 and 715 nm are attributed to the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ transition of Mn^{4+} ions in the YAG and YAP lattices, respectively. Under the experimental conditions, the highest photoluminescence intensity is found in the YAG-YAP:0.2% Mn^{4+} sample after annealing at 1300°C for 5 hours in the air. The obtained results suggest that the synthesised YAG-YAP: Mn^{4+} phosphor material has great potential for application in specialised plant growth LED.

Keywords: phosphors, plant growth lighting, red-far emission, solid-state reaction, $Y_3Al_5O_{12}$ - $YAlO_3$: Mn^{4+} .

Classification numbers: 1.3, 4.1

*Tác giả liên hệ: Email: tunguyen@phenikaa-uni.edu.vn

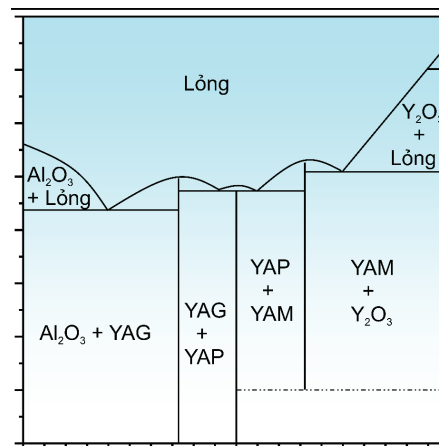
1. Đặt vấn đề

Nông nghiệp luôn là ngành phát triển mạnh trong nền kinh tế của Việt Nam và hiện nay nông nghiệp công nghệ cao đang được chú trọng bởi nó có thể mang lại hiệu quả kinh tế cao [1]. Với mục đích nâng cao năng suất cây trồng và sản lượng nông nghiệp, việc nghiên cứu và áp dụng các công nghệ hiện đại vào nông nghiệp đã và đang thu hút rất nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên toàn thế giới [1]. Chúng ta đều biết rằng, quá trình thúc đẩy sự sinh trưởng của thực vật nhất thiết phải thông qua ba yếu tố cơ bản là: nước, không khí và ánh sáng [2]. Một trong những tác nhân có thể can thiệp bằng cách nhân tạo đó chính là ánh sáng [2]. Hiện nay, việc các bóng đèn thấp sáng cho nông trang vào buổi tối nhằm thúc đẩy quá trình sinh trưởng của thực vật là rất phổ biến. Tuy nhiên, hiểu biết về cơ chế hấp thụ ánh sáng của cây trồng là yếu tố cần thiết trong việc tìm ra các nguồn sáng nhân tạo thích hợp. Các nghiên cứu chỉ ra rằng, cây trồng không hấp thụ hoàn toàn dải ánh sáng tự nhiên (Mặt trời) mà chỉ hấp thụ một số vùng ánh sáng nhất định như vùng xanh lam (450-500 nm) và đỏ - đỏ xa (620-740 nm) [1, 2]. Trong đó, vùng đỏ - đỏ xa được hấp thụ bởi hai sắc tố protein là phytochrome đỏ (660 nm) và phytochrome đỏ xa (730 nm) [2-4]. Nghiên cứu sâu hơn cho thấy, sắc tố protein phytochrome đỏ xa hấp thụ trong dải ánh sáng rộng, với cực đại nằm trong vùng đỏ xa (730 nm) và một phần hấp thụ yếu hơn trong vùng đỏ (660 nm). Do đó, việc nghiên cứu tìm ra loại bột huỳnh quang có thể phát xạ trong dải bước sóng rộng từ đỏ đến đỏ xa là rất cần thiết.

Theo các báo cáo trước đây, dải phát xạ đỏ và đỏ xa thường dựa trên các ion pha tạp kim loại chuyển tiếp, hoặc kim loại đất hiếm như Eu^{3+} [5], Cr^{3+} [6], Mn^{4+} [2].

Mỗi ion đều có các ưu và nhược điểm riêng biệt. Trong đó, Mn^{4+} là ion kim loại chuyển tiếp có phân lớp d chưa điền đầy, các mức chuyển dời năng lượng phù hợp với vùng phát xạ đỏ - đỏ xa khi pha tạp vào trong các mạng nền phù hợp. Hơn nữa, ion Mn^{4+} lại có nguồn vật liệu dồi dào và thân thiện với môi trường, do đó sản phẩm thu được thường có giá thành rẻ [2]. Thêm vào đó, mạng nền được biết đến là một trong những yếu tố quan trọng tác động mạnh mẽ lên vị trí, độ rộng vạch phổ phát xạ và tuổi thọ của bột huỳnh quang. Nhôm ôxít (Al_2O_3) và Yttrium ôxít (Y_2O_3) là các vật liệu nguồn có thể tạo ra các mạng nền có độ bền cơ - nhiệt cao như $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM, đơn nghiêng), YAlO_3 (YAP, perovskite) và $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG, garnet) bằng cách thay đổi tỷ lệ các ôxít đầu vào, cũng như điều kiện chế tạo [7]. Nhận định này được chứng minh rõ ràng hơn thông qua giản đồ pha trình bày tại hình 1 [7]. Cụ thể, theo tỷ lệ cân bằng của các ôxít nguồn Al_2O_3 và Y_2O_3 nhằm tạo ra sản phẩm YAG thì trong khoảng nhiệt độ nhỏ hơn 1400°C , trong khi các pha YAG và YAP hoàn toàn có thể được chế tạo đồng thời

dựa trên tỷ lệ mol% của Y_2O_3 . Với mỗi pha tinh thể khác nhau, sẽ gây ảnh hưởng đến khả năng phát xạ của ion tâm tạp Mn^{4+} là khác nhau. Mặc dù YAG thuộc họ mạng nền garnet còn YAP thuộc họ mạng nền perovskite, nhưng vẫn có sự tương đồng về bán kính ion của Al^{3+} với Mn^{4+} . Cụ thể, xét về số phối trí CN=6 đối với cation Al^{3+} có bán kính $r=0,535$ Å trong cả hai mạng nền YAG và YAP khá tương đồng với bán kính ion Mn^{4+} $r=0,53$ Å. Bên cạnh đó, trong YAG còn có một phần các ion Al^{3+} chiếm vị trí tâm ô tứ diện với số phối trí CN=4. Với vị trí này, bán kính của ion Al^{3+} hoàn toàn trùng lặp với Mn^{4+} (CN=4, $r=0,39$ Å). Khi ion Mn^{4+} thay thế cho ion Al^{3+} trong mạng nền YAG có thể cho phát xạ trong vùng đỏ, và cho phát xạ đỏ xa khi Mn^{4+} thay thế cho ion Al^{3+} trong mạng nền YAP [8]. Do đó, việc nghiên cứu phát xạ đỏ - đỏ xa trên cơ sở mạng nền YAG-YAP pha tạp ion Mn^{4+} có tiềm năng và ý nghĩa hết sức cao trong thực tiễn.



Hình 1. Giản đồ pha Al_2O_3 - Y_2O_3 [7].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung nghiên cứu quy trình chế tạo bột huỳnh quang YAG-YAP pha tạp Mn^{4+} bằng phương pháp phản ứng pha rắn, kết hợp với nghiền bi hành tinh năng lượng cao. Ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ pha tạp lên cấu trúc và tính chất quang của vật liệu YAG-YAP: Mn^{4+} sẽ được thảo luận chi tiết. Tọa độ màu, độ tinh khiết màu, sự phù hợp giữa phổ hấp thụ của sắc tố phytochrome và phổ huỳnh quang của mẫu YAG-YAP: Mn^{4+} cũng được tính toán.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

Trong nghiên cứu này, các hóa chất được sử dụng bao gồm các oxit Al_2O_3 (Merck, độ sạch 99,9%, Xilong Scientific, Trung Quốc) và Y_2O_3 (Merck, độ sạch 99,9%), muối $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, độ sạch 99,7%) và nước cất hai lần.

2.2. Quy trình thực nghiệm

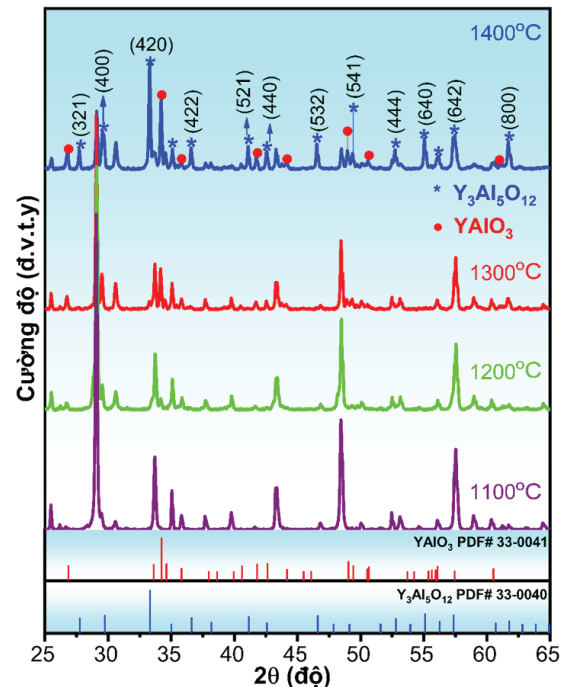
Quy trình tổng hợp vật liệu YAG-YAP:Mn⁴⁺ được thực hiện dựa trên phương pháp phản ứng pha rắn có hỗ trợ nghiền bi hành tinh năng lượng cao. Tỷ lệ từng tiền chất Al₂O₃, Y₂O₃ và MnCl₂.4H₂O được tính toán để chế tạo vật liệu YAG-YAP:x%Mn⁴⁺ (x=0-2,0%mol). Đầu tiên, trộn các vật liệu Al₂O₃, Y₂O₃ và MnCl₂.4H₂O trong 50 ml nước cất hai lần bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng để thu được hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, hỗn hợp đồng nhất được sấy khô tại 120°C trong thời gian 15 giờ ngoài không khí để loại bỏ hoàn toàn lượng nước. Trong bước tiếp theo, hỗn hợp sau quá trình sấy được nghiền bi hành tinh năng lượng cao trong khoảng 30 phút với tốc độ 200 vòng/phút để thu được bột màu trắng. Cuối cùng, bột màu trắng được ủ nhiệt tại các nhiệt độ khác nhau từ 1100 đến 1400°C trong thời gian 5 giờ ngoài không khí để thu được bột huỳnh quang YAG-YAP:x%Mn⁴⁺.

2.3. Các phương pháp phân tích

Cấu trúc tinh thể của các mẫu được nghiên cứu bằng phép đo XRD với góc nhiễu xạ 2 từ 20 đến 80° sử dụng nguồn bức xạ Cu-Kα (=0,1541 nm) trên cơ sở thiết bị đo XRD-D8 Advanced. Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố hóa học trong mẫu được xác định bằng FESEM và EDS sử dụng thiết bị FESEM-JEOL/JSM-7600F. Tính chất phát xạ và kích thích của vật liệu được nghiên cứu bằng phổ huỳnh quang (PL) và PLE dựa trên thiết bị NanoLog (Horiba, Mỹ) với kích thích của đèn Xenon 450W. Tất cả các mẫu được đo ở nhiệt độ phòng.

3. Kết quả và bàn luận

Giản đồ XRD của mẫu YAG-YAP:0,2%Mn⁴⁺ ủ tại các nhiệt độ khác nhau, từ 1100 đến 1400°C trong 5 giờ ngoài không khí được trình bày trên hình 2. Có thể thấy rằng, khi mẫu ủ tại nhiệt độ thấp hơn 1200°C, giản đồ XRD bao gồm các đỉnh nhiễu xạ ứng với các pha tinh thể nguồn Y₂O₃ và Al₂O₃. Cụ thể, các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí 2θ=20,42°, 29,03°, 33,71°, 35,76°, 39,79°, 43,26°, 46,91°, 48,51°, 50,19°, 53,27°, 56,08°, 57,67°, 58,89°, 60,39°, 64,50°, 69,75°, 71,05°, 72,18°, 77,14° và 78,45° ứng với các mặt phẳng (211), (222), (400), (411), (332), (431), (521), (440), (433), (611), (541), (622), (631), (444), (721), (651), (800), (811), (831) và (662) của Y₂O₃ (theo thẻ chuẩn PDF #41-1105) [9] và các đỉnh tại 2θ=25,48°, 35,05°, 37,73°, 43,18°, 52,30°, 66,54° và 68,18° tương ứng với các mặt phẳng (210), (020), (121), (402), (420), (42-4), (424) của Al₂O₃ (theo thẻ chuẩn PDF #50-1496) ở hình 2 [10].



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu YAG-YAP:0,2%Mn⁴⁺ ủ tại các nhiệt độ khác nhau, từ 1100°C đến 1400°C, thời gian 5 giờ trong môi trường không khí.

Khi nhiệt độ ủ tăng lên 1300°C, bên cạnh các đỉnh đặc trưng cho Y₂O₃ và Al₂O₃, giản đồ XRD cho thấy bắt đầu xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ mới đặc trưng cho vật liệu Y₃Al₅O₁₂ (YAG) và YAlO₃ (YAP). Các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ=27,74°, 29,67°, 33,33°, 35,05°, 36,57°, 41,14°, 42,46°, 46,52°, 49,36°, 52,70°, 55,04°, 56,02°, 57,47°, 61,63°, 71,97°, tương ứng với mặt tinh thể (321), (400), (420), (332), (422), (521), (440), (532), (541), (444), (640), (721), (642), (800) và (842) của pha tinh thể YAG (theo thẻ chuẩn PDF #33-0040) [11]. Trong khi đó, các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ=23,88°, 26,74°, 34,12°, 35,74°, 41,75°, 48,95°, 50,68° và 60,61° ứng với các mặt tinh thể (101), (111), (121), (210), (220), (202), (212) và (321) đặc trưng cho pha tinh thể YAlO₃ (theo thẻ chuẩn PDF #33-0041) [12]. Tiếp tục tăng nhiệt độ ủ mẫu lên 1400°C, hai pha tinh thể YAG và YAP chiếm ưu thế trong giản đồ XRD. Điều này khá phù hợp với giản đồ pha Y₂O₃-Al₂O₃ như đã phân tích ở hình 2. Thông qua giản đồ XRD, chúng tôi có thể kết luận rằng, pha tinh thể YAG và YAP bắt đầu được hình thành tại nhiệt độ 1300°C và chiếm ưu thế vượt trội tại 1400°C.

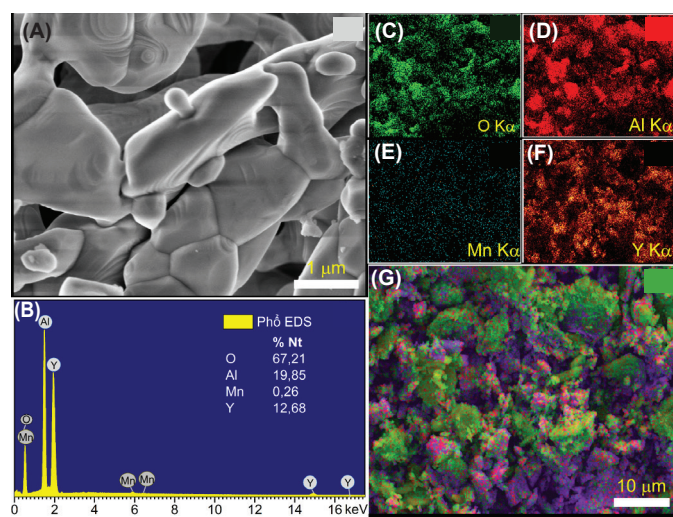
Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng, pha tinh thể YAG với cấu trúc lập phương thuộc nhóm đối xứng không gian Ia3d. Trong cấu trúc này, ion Y³⁺ được đặt trong khối đa diện 12 mặt (YO₈) còn Al³⁺ lần lượt được đặt trong các tâm

khối bát diện AlO_6 và tứ diện AlO_4 theo tỷ lệ 2:3 [13]. Trong khi đó, pha tinh thể YAP thuộc họ mạng nền Perovskite với cấu trúc trực thoi lại được cấu thành bởi các khối 12 mặt YO_8 (CN=8) và khối bát diện của AlO_6 (CN=6) [14]. Do đó, sự pha tạp của ion Mn^{4+} vào hệ mạng nền này hoàn toàn có thể được xét đến trong cả hai pha tinh thể YAG và YAP. Cụ thể, khả năng thay thế của ion Mn^{4+} vào các vị trí ion Al^{3+} trong hai mạng nền này được xác định thông qua công thức sai lệch bán kính sau [15]:

$$D_r = \frac{R_m(CN) - R_d(CN)}{R_m(CN)} \quad (1)$$

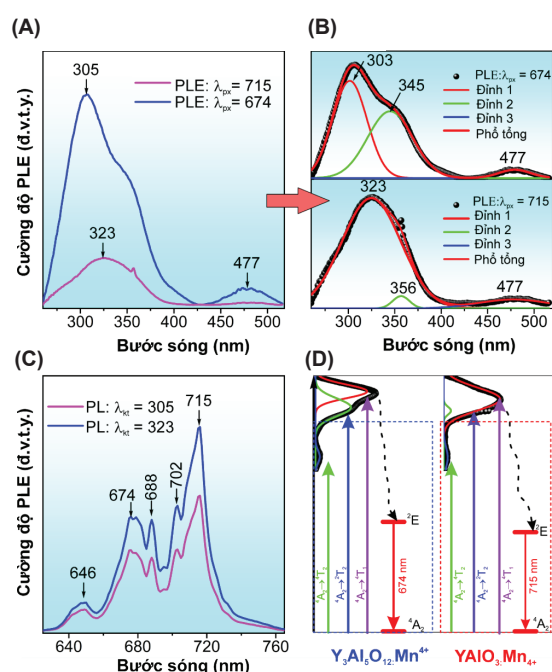
trong đó: $R_m(CN)$ là bán kính ion bị thay thế trong mạng nền; $R_d(CN)$ là bán kính ion thay thế; D_r là độ sai lệch bán kính giữa các ion tạp và ion được thay thế trong mạng nền. CN là số phối trí tương ứng của từng ion.

Theo các báo cáo của các nghiên cứu trước, các tâm tạp có thể được thay thế vào các ion trong mạng nền khi giá trị D_r nhỏ hơn 30% [15]. Với bán kính ion Mn^{4+} tại số phối trí CN=6 là 0,53 Å, độ sai lệch D_r khi xét đến sự thay thế của ion Mn^{4+} vào vị trí của từng ion kim loại trong mạng nền được tính toán dựa trên công thức (1). Kết quả tính toán cho thấy độ sai lệch D_r khi Mn^{4+} ($r=0,53$ Å, CN=6) thay thế cho Al^{3+} ($r=0,535$ Å, CN=6), Al^{3+} ($r=0,39$ Å, CN=4) và Al^{3+} ($r=1,019$ Å, CN=8) có giá trị lần lượt là 0,93; 35,89 và 47,99%. Điều này có nghĩa là ion Mn^{4+} chỉ có thể thay thế cho ion Al^{3+} ($r=0,535$ Å, CN=6) trong cả hai pha YAG và YAP.



Hình 3. Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (A), phổ tán sắc năng lượng tia X (B), phổ tán sắc năng lượng tia X mapping từng nguyên tố (C-F) và phổ tán sắc năng lượng tia X mapping tổng (G) của mẫu YAG-YAP: 0,2%Mn⁴⁺.

Ảnh FESEM của mẫu YAG-YAP:0,2%Mn⁴⁺ ủ tại 1400°C thời gian 5 giờ trong môi trường không khí được trình bày trên hình 3A. Kết quả cho thấy, vật liệu YAG-YAP:0,2%Mn⁴⁺ có dạng hạt với kích thước nằm trong dải rộng từ khoảng 1-5 μm. Phổ EDS trên hình 3B chỉ ra sự hiện diện của tất cả các nguyên tố O (67,21%), Al (19,85%), Mn (0,26%) và Y (12,68%). Không có nguyên tố tạp chất nào khác được phát hiện. Phổ EDS mapping trình bày trên hình 3 (C-F) một lần nữa xác nhận sự có mặt của từng nguyên tố trong mẫu. Thêm vào đó, phổ EDS mapping tổng thể trên hình 3G chỉ ra sự phân bố khá đồng đều của các nguyên tố trong mẫu. Kết quả phân tích phổ EDS chứng tỏ mẫu YAG-YAP:0.2%Mn⁴⁺ sau chế tạo có độ sạch cao.

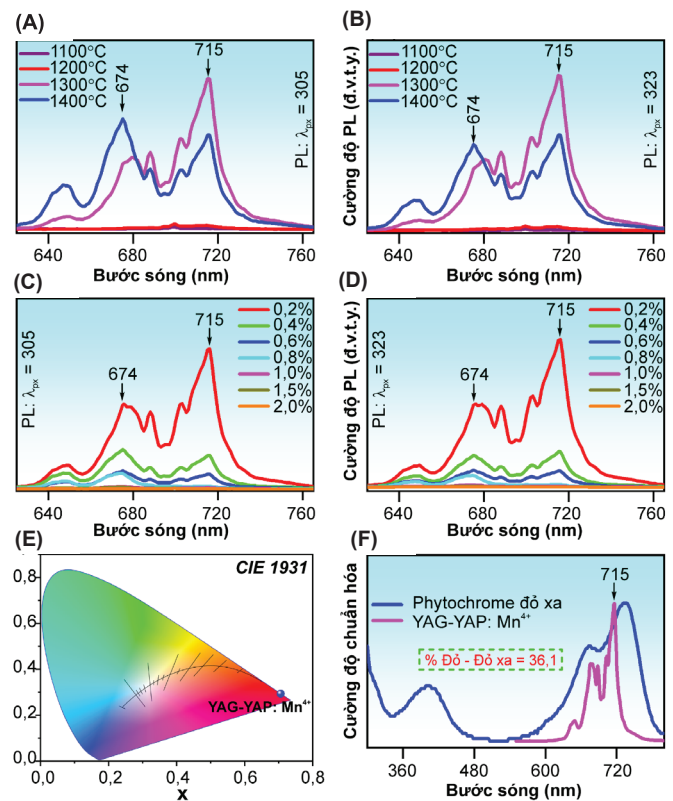


Hình 4. Phổ kích thích huỳnh quang (A) và phổ huỳnh quang (B) được fit thành các đỉnh thành phần của mẫu YAG-YAP:0,2% Mn⁴⁺ đo tại các bước sóng phát xạ đặc trưng 674 và 716 nm. Phổ huỳnh quang của mẫu YAG-YAP:0,2%Mn⁴⁺ ủ tại 1400°C thời gian 5 giờ trong môi trường không khí (C). Sơ đồ mô tả các quá trình hấp thụ và phát xạ của ion Mn⁴⁺ trong mạng nền YAG-YAP (D).

Nhằm đánh giá mức độ đáp ứng về dải phổ phát xạ của vật liệu huỳnh quang YAG:Mn với các vùng hấp thụ đặc trưng của cây trồng, phổ kích thích huỳnh quang PLE và phổ huỳnh quang PL đã được đo. Hình 4A là kết quả nhận được khi đo phổ PLE tại hai bước sóng phát xạ 674 và 715 nm của mẫu vật liệu YAG-YAP:0,2%Mn⁴⁺ ủ tại 1400°C. Cả hai đường phổ đều chỉ ra hai vùng hấp thụ kích thích rõ rệt trong vùng tử ngoại (UV: cực đại trong khoảng 305-323 nm) và vùng khả kiến (cực đại 477 nm). Có sự dịch đỉnh hấp thụ mạnh về phía bước sóng dài (từ 305 về 323 nm) khi

đo phổ PLE tại 674 và 715 nm. Điều này được giải thích là do Mn^{4+} được pha tạp vào hai mạng nền YAG và YAP khác nhau. Phổ PLE còn được fit tốt với 3 đỉnh tại 302, 345 và 477 nm (hình 4B) tương ứng với các chuyển dời điện tử từ ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ và ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ của ion Mn^{4+} khi được đặt trong trường bát diện của mạng nền YAG-YAP [16]. Để minh chứng cho sự thay thế của ion Mn^{4+} trong cả hai mạng nền YAG và YAP, phổ PL kích thích tại hai bước sóng khác nhau 305 và 323 nm đã được thực hiện (hình 4C). Phổ huỳnh quang có thể chia thành 2 vùng rõ rệt: vùng đỏ ứng với 3 bước sóng 646, 674 và 668 nm; vùng đỏ xa ứng với hai bước sóng 702 nm và 715 nm. Một điểm cần lưu ý ở đây là tỷ lệ cường độ phát xạ đỏ/đỏ xa (I_{674}/I_{715}) trong phổ PL, khi kích thích tại 305 nm lớn hơn khi kích thích tại 323 nm. Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng, khi Mn^{4+} thay thế cho Al^{3+} trong YAG sẽ sinh ra phát xạ đỏ và thay thế cho Al^{3+} trong YAP sẽ cho ra phát xạ đỏ xa [8]. Điều này chứng tỏ rằng, trong nghiên cứu của chúng tôi, ion Mn^{4+} đã thay thế đồng thời cho ion Al^{3+} trong cả hai mạng nền YAG và YAP. Do đó, nguồn gốc của phát xạ đỏ (674 nm) và đỏ xa (715 nm) tương ứng với chuyển dời điện tử từ mức ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ của ion Mn^{4+} khi được pha tạp vào vị trí bát diện của Al^{3+} trong mạng nền tinh thể YAG và YAP. Kết quả này cũng khá phù hợp với công bố của Z. Zhou và cs (2019) [8]. Từ các kết quả phân tích trên, chúng tôi đề xuất các quá trình hấp thụ và phát xạ của ion Mn^{4+} trong hai mạng nền YAG và YAP được trình bày trên hình 4D.

Hình 5A và 5B trình bày phổ PL nhận được khi kích thích tại 305 nm và 323 nm của mẫu YAG-YAP:0,2% Mn^{4+} ở các nhiệt độ khác nhau 1100-1400°C thời gian 5 giờ trong môi trường không khí. Tại nhiệt độ ủ thấp (1100 và 1200°C), chỉ có phát xạ trong vùng đỏ đậm tại bước sóng cực đại xung quanh 695 nm với cường độ không đáng kể, các đỉnh phát xạ cũng không biểu hiện rõ rệt. Rõ ràng, các pha nguồn dường như không có sự ảnh hưởng đáng kể lên tính chất quang của Mn^{4+} trong vùng đỏ và đỏ xa. Cường độ phát xạ trong vùng đỏ và đỏ xa chỉ thực sự quan sát rõ nét khi nhiệt độ ủ đạt đến 1300°C. Khi nhiệt độ ủ tăng từ 1300°C lên 1400°C, bên cạnh sự tăng cường phát xạ ở hai vùng đỏ và đỏ xa, chúng tôi còn nhận thấy tỷ lệ cường độ PL I_{674}/I_{715} cũng tăng theo. Điều này có thể được lý giải bởi hai nguyên nhân: thứ nhất là tăng cường khả năng khuếch tán ion Mn^{4+} trong các mạng nền [17] và thứ hai là sự chiếm ưu thế của pha tinh thể YAG so với pha YAP ở nhiệt độ ủ mẫu cao. Điều này cũng khá phù hợp với giản đồ XRD đã được phân tích trên hình 2.



Hình 5. Phổ huỳnh quang của mẫu YAG-YAP:0,2% Mn^{4+} ở các nhiệt độ khác nhau (A, B), phổ huỳnh quang của mẫu YAG-YAP:0,2% Mn^{4+} ở 1300°C kích thích tại 305 và 323 nm (C, D), giản đồ tọa độ màu của mẫu YAG-YAP: Mn^{4+} (E) và độ đáp ứng của phổ phát xạ huỳnh quang của mẫu YAG-YAP: Mn^{4+} với phổ hấp thụ của phytochrome đỏ xa (F).

Ảnh hưởng của nồng độ Mn^{4+} pha tạp lên cường độ huỳnh quang của vật liệu YAG-YAP cũng được nghiên cứu. Hình 5C và 5D trình bày phổ PL nhận được của mẫu YAG-YAP:x% Mn^{4+} ($x=0,2-2,0\%$) ở nhiệt độ 1300°C. Kết quả chỉ ra rằng, mẫu được pha tạp tại 0,2% cho phát xạ với cường độ mạnh nhất, khi kích thích tại cả hai bước sóng 305 và 323 nm. Khi tăng nồng độ pha tạp lớn hơn 0,2%, cường độ PL giảm dần, nhưng tỷ lệ I_{674}/I_{715} tăng dần. Do đó, có thể xảy ra quá trình tái hợp cạnh tranh hoặc/và truyền năng lượng giữa $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{4+}$ xảy ra trong hai mạng nền khác nhau [17]. Việc nghiên cứu pha tạp ở nồng độ thấp hơn 0,2% để tìm ra nồng độ tối ưu cho cường độ phát xạ mạnh nhất cần được thực hiện trong các nghiên cứu trong thời gian sắp tới. Tính toán tọa độ màu cho thấy, tọa độ màu của các mẫu YAG-YAP: x Mn^{4+} ($x=0,2-2,0\%$) nằm ở rìa đỏ trên giản đồ CIE với độ tinh khiết màu lên đến 100% (hình 5E). Trong so sánh với phổ hấp thụ Phytochrome đỏ xa của cây trồng trong vùng nhìn thấy và phổ PL của mẫu YAG-YAP:0,2% Mn^{4+} ở 1300°C, kích thích tại 323 nm có sự phù hợp lên đến 36,1% (hình 5F). Điều này chứng tỏ rằng

liệu YAG-YAP:Mn⁴⁺ chúng tôi chế tạo có tiềm năng trong ứng dụng chế tạo đèn LED chiếu sáng chuyên dụng cho cây trồng.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công bột huỳnh quang Y₃Al₅O₁₂-YAlO₃:Mn⁴⁺ cho phát xạ đồng thời ánh sáng đỏ và đỏ xa bằng phương pháp phản ứng pha rắn có hỗ trợ nghiền bi hành tinh năng lượng cao. Bột huỳnh quang YAG-YAP:0,2% Mn⁴⁺ chế tạo được có dạng hạt với kích thước từ 1-5 μm và có độ sạch cao. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, có thể điều khiển tỷ lệ phát xạ đỏ/đỏ xa bằng cách thay đổi nồng độ pha tạp và nhiệt độ ủ mẫu. Cường độ PL mạnh nhất thu được khi mẫu YAG-YAP pha tạp nồng độ 0,2%Mn⁴⁺ và ủ tại 1300°C trong thời gian 5 giờ ngoài không khí. Tọa độ màu của các mẫu YAG-YAP:xMn⁴⁺ (x=0,2-2,0%) nằm ở rìa đỏ, trên giản đồ CIE với độ tinh khiết màu lên đến 100%. So sánh với phổ hấp thụ phytochrome đỏ xa của cây trồng, tỷ lệ phù hợp phổ PL của mẫu YAG-YAP:Mn⁴⁺ lên đến 36,1%. Các kết quả thu được chứng tỏ vật liệu YAG-YAP:Mn⁴⁺ có thể sử dụng như thành phần phát xạ đỏ - đỏ xa trong ứng dụng chế tạo đèn LED chiếu sáng chuyên dụng cho cây trồng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ thông qua đề tài mã số ĐTĐL.CN-32/2023, thuộc Chương trình phát triển Vật lý giai đoạn 2021-2025. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] M. Legris, Y.C. Ince, C. Fankhauser (2019), “Molecular mechanisms underlying phytochrome-controlled morphogenesis in plants”, *Nature Communication*, **10(1)**, DOI: 10.1038/s41467-019-13045-0.

[2] L. Sun (2019), “Simultaneously enhanced far-red luminescence and thermal stability in Ca₃Al₄ZnO₁₀:Mn⁴⁺ phosphor via Mg²⁺ doping for plant growth lighting”, *Journal of Alloys and Compounds*, **785**, pp.312-319, DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.01.177.

[3] H.W. Siegelman, W.L. Butler (1965), “Properties of phytochrome”, *Annual Review of Plant Physiology*, **16(1)**, pp.383-392, DOI: 10.1146/annurev.pp.16.060165.002123.

[4] M. Li, H. Zhang, X. Zhang, et al. (2018), “Cr³⁺ doped ZnGa₂O₄ far-red emission phosphor-in-glass: Toward high-power and color-stable plant growth LEDs with responds to all of phytochrome”, *Materials Research Bulletin*, **108**, pp.226-233, DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.09.014.

[5] D.Q. Trung, N. Tu, D.D. Anh, et al. (2021), “Far-red-emitting phosphor ZnAl₂O₄:Cr³⁺ for application in plant growth LEDs”, *Journal of Alloys and Compounds*, **884**, DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161077.

[6] L. Shi, Y.J. Han, Y. Zhao, et al. (2019), “Synthesis and photoluminescence properties of novel Sr₃LiSbO₆:Mn⁴⁺ red phosphor for indoor plant growth”, *Opt. Mater.*, **89**, pp.609-614, DOI: 10.1016/j.optmat.2018.12.047.

[7] A.S. Gandhi, C.G. Levi (2005), “Phase selection in precursor-derived yttrium aluminum garnet and related Al₂O₃-Y₂O₃ compositions”, *J. Mater. Res.*, **20(4)**, pp.1017-1025, DOI: 10.1557/JMR.2005.0133.

[8] A. Zhou, S. Zhi (2019), “Research progress and application prospects of transition metal Mn⁴⁺-activated luminescent materials”, *Journal of Materials Chemistry C*, **39(4)**, pp.9143-9161, DOI: 10.1039/C6TC02496C.

[9] G. Huang, H. Zhanglian, Z. Shizhu, et al. (2006), “Synthesis of yttrium oxide nanocrystal via solvothermal process”, *J. Rare Earths.*, **24(1)**, pp.47-50, DOI: 10.1016/S1002-0721(07)60319-6.

[10] P. Wang, W. Bai, D. Chu, et al. (2024), “Mechanism of self-reaction evolution of Fe@Al₂O₃ catalyst for growing carbon nanotube array”, *Vacuum*, **221**, DOI: 10.1016/j.vacuum.2023.112910.

[11] W.H. Chao, R.J. Wu, T.B. Wu (2010), “Structural and luminescent properties of YAG:Ce thin film phosphor”, *J. Alloys Compd.*, **506(1)**, pp.98-102, DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.04.136.

[12] X.X. Ge, Y.H. Sun, C. Liu, et al. (2009), “Influence of combustion reagent and microwave drying method on the characteristics of nano-sized Nd³⁺:YAG powders synthesized by the gel combustion method”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **52**, pp.179-187, DOI: 10.1007/s10971-009-2013-3.

[13] Y. Liu, S. Hu, Y. Zhang, et al. (2020), “Crystal structure evolution and luminescence property of Ce³⁺-doped Y₂O₃-Al₂O₃-Sc₂O₃ ternary ceramics”, *Journal of The European Ceramic Society*, **40(3)**, pp.840-846, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.022.

[14] X. Zhan, Z. Li, B. Liu, et al. (2012), “Theoretical prediction of elastic stiffness and minimum lattice thermal conductivity of Y₃Al₅O₁₂, YAlO₃ and Y₄Al₂O₉”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95(4)**, pp.1429-1434, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05118.x.

[15] K. Li, H. Lian, R.V. Deun, et al. (2019), “A far-red-emitting NaMgLaTeO₆:Mn⁴⁺ phosphor with perovskite structure for indoor plant growth”, *Dyes and Pigments*, **162**, pp.214-221, DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.09.084.

[16] J. Long, Y. Wang, R. Ma, et al. (2017), “Enhanced luminescence performances of tunable Lu_{3-x}Y_xAl₅O₁₂:Mn⁴⁺ red phosphor by ions of Rn⁺ (Li⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Sc³⁺)”, *Inorg Chem*, **56(6)**, pp.3269-3275, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02647.

[17] N.T. Huyen, N. Tu, D.T. Tung, et al. (2020), “Photoluminescent properties of red-emitting phosphor BaMgAl₁₀O₁₇:Cr³⁺ for plant growth LEDs”, *Optical Materials*, **108**, DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110207.