

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ PHOSPHORS BY USING SOLID-STATE REACTION METHOD

Nguyen Van Quang^{1*}, Chu Mai Huong¹, Hoang Quang Bac¹,
Vu Thi Kim Thoa¹, Hoang Minh Tuan², Pham Thi Lan Huong³

¹Hanoi Pedagogical University 2, ²Vinh Phuc Department of Education and Training, ³Phenikaa University

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	11/4/2024	In this study, red-emitting $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ material was synthesized by solid method. The effect of temperature on the crystal structure of $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ was investigated by X-ray diffraction (XRD), and the surface morphology of the material was investigated by field emission scanning electron microscope method (FE-SEM), analysis of optical properties using photoluminescence and photoluminescence excitation (PL, PLE) spectra. XRD results of $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ material show that the material is formed and single-phase when heated at 950 and 1000 °C. When heated at 1050 and 1100 °C, in addition to the crystalline phase of $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$, SnO_2 also appears. Observing the surface morphology of the material calcined at 1000 °C, the grain sizes are about 200 ÷ 500 nm. The excitation spectrum of $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ consists of 260 ÷ 410 nm, 410 ÷ 560 nm, and the emission spectrum consists of two bands peaking at 658 nm and 672 nm.
Revised:	17/6/2024	
Published:	17/6/2024	

KEYWORDS

Solid method
 $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$
 Mn^{4+} ion
 $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$
Red emitting

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHẢN ỨNG PHA RẮN

Nguyễn Văn Quang^{1*}, Chu Mai Hương¹, Hoàng Quang Bắc¹,
Vũ Thị Kim Thoa¹, Hoàng Minh Tuấn², Phạm Thị Lan Hương³

¹Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, ²Sở Giáo dục và Đào tạo Vĩnh Phúc, ³Trường Đại học Phenikaa

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	11/4/2024	Trong nghiên cứu này, vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ phát xạ đỏ được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến cấu trúc tinh thể của $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và hình thái học bề mặt của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), phân tích tính chất quang bằng phép đo phổ phát quang và phổ kích thích phát quang (PL, PLE). Kết quả XRD của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ cho thấy vật liệu được hình thành đơn pha khi nung ở nhiệt độ 950 và 1000 °C, nung ở nhiệt độ 1050 và 1100 °C ngoài pha tinh thể $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ còn xuất hiện pha tinh thể của SnO_2 . Quan sát hình thái bề mặt của vật liệu nung ở 1000 °C, hạt có kích thước trong khoảng 200÷500 nm. Kết quả phổ kích thích phát quang cho thấy vật liệu hấp thụ ở hai vùng 260 ÷ 410 nm, 410 ÷ 560 nm; phổ phát xạ mạnh trong vùng đỏ với các bước sóng cực đại tương ứng tại 658 nm và 672 nm.
Ngày hoàn thiện:	17/6/2024	
Ngày đăng:	17/6/2024	

TỪ KHÓA

Phản ứng pha rắn
 $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$
Ion Mn^{4+}
 $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$
Phát xạ đỏ

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.10118>

* Corresponding author. Email: nguyenvanquang83@hpu2.edu.vn

1. Giới thiệu

Phổ phát xạ của bột phát quang thương mại YAG:Ce³⁺ dùng cho chế tạo WLED hiện nay đang thiếu vùng ánh sáng đỏ dẫn đến chỉ số hoàn màu thấp và nhiệt độ màu cao [1]. Để bổ sung phát xạ vùng đỏ cho WLED, các loại bột phát quang vùng đỏ như M₂Si₅N₈:Eu²⁺ và MAISiN₃:Eu²⁺ được sản xuất trong một số điều kiện đặc biệt và dựa trên phát xạ của ion pha tạp đất hiếm Eu²⁺ [2], [3] nên có giá thành đắt và phụ thuộc vào nguồn cung nguyên tố đất hiếm.

Được biết Mn là kim loại chuyển tiếp có cấu hình điện tử lớp ngoài cùng 3d⁵4s², ion Mn⁴⁺ có cấu hình điện tử hóa trị thuộc lớp 3d³. Phổ phát xạ của ion Mn⁴⁺ có các vùng khác nhau: vùng đỏ (630, 660 nm), đỏ xa (710 nm) và chúng phụ thuộc mạng nền tương tác [4] – [9]. Mn là kim loại chuyển tiếp không độc hại, giá thành rẻ và sẵn có. Mạng nền Li₂ZnSn₂O₆ được tạo ra từ các oxide thành phần như Li₂O, ZnO, SnO₂ là các oxide không độc hại, nguồn cung dồi dào. Vật liệu Li₂ZnSn₂O₆ pha tạp Mn⁴⁺ đã được tổng hợp và nghiên cứu tính chất quang [10], tuy nhiên trong công bố này, tác giả chưa nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến tính chất quang của vật liệu, chưa làm sáng tỏ Mn⁴⁺ thay thế ion Sn⁴⁺ trong mạng nền. Ngoài ra, thành phần Mn ban đầu được sử dụng pha tạp ở dạng MnCO₃ (là muối kết tủa, quá trình nung tạo MnO) nên khả năng thay thế trong mạng nền bị hạn chế [10].

Trong nghiên cứu này, bột huỳnh quang Li₂ZnSn₂O₆ pha tạp Mn⁴⁺ phát xạ màu đỏ được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn với quy trình đơn giản, có độ lặp lại cao. Ngoài ra, chúng tôi sử dụng muối MnCl₂.4H₂O là hợp chất dễ tan nên khả năng khuếch tán và thay thế vào ion trong mạng nền dễ dàng hơn. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến cấu trúc mạng tinh thể, kích thước hạt, tính chất quang của vật liệu. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ % mol pha tạp Mn⁴⁺ đến tính chất quang của vật liệu để tìm ra nồng độ % mol pha tạp tối ưu.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thực nghiệm

Vật liệu Li₂ZnSn₂O₆ pha tạp Mn⁴⁺ được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn sử dụng các hoá chất ban đầu: Li₂CO₃ (sigma; 99,99%), ZnO (sigma; 99,99%), SnO₂ (sigma; 99,99%) và MnCl₂.4H₂O (sigma; 99,99%). Quy trình tổng hợp bằng phản ứng pha rắn được thực hiện như sau: đầu tiên các tiền chất Li₂CO₃, ZnO, SnO₂ và MnCl₂.4H₂O được trộn trong 50 ml nước cất hai lần và khuấy gia nhiệt trong 3 giờ để thu được hỗn hợp, tiếp tục sấy hỗn hợp ở 150 °C trong 3 giờ thu được hỗn hợp khô, nghiền mịn bằng cối mã não. Cuối cùng nung hỗn hợp trong lò nung nhiệt độ từ 950 °C đến 1100 °C, 5 giờ thu được vật liệu.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

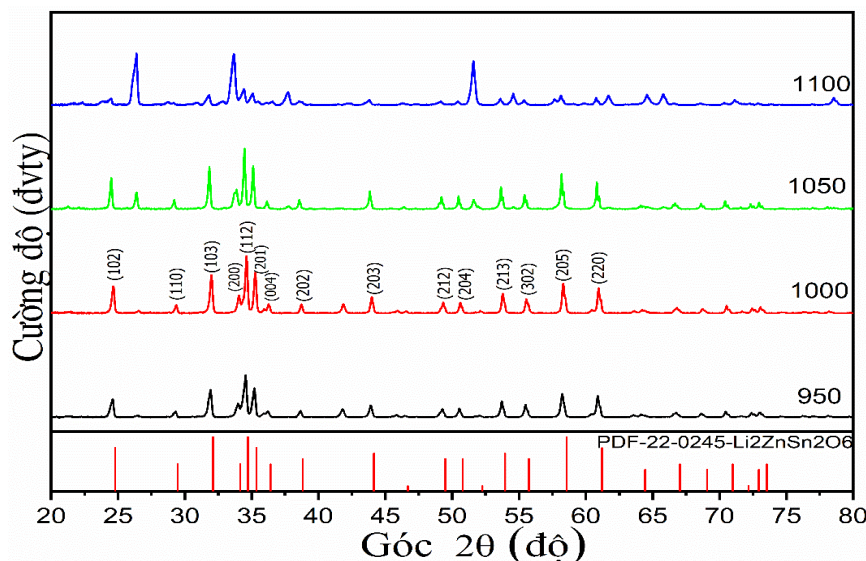
Cấu trúc tinh thể của vật liệu Li₂ZnSn₂O₆:Mn⁴⁺ được phân tích bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Siemens D6000 với bước sóng tới λ_{Cu}=1,5406 Å và góc quét 2θ - 70°. Hình thái bề mặt của vật liệu được nghiên cứu bằng hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) trên thiết bị JEOL JSM -7600F. Tính chất quang của các mẫu được nghiên cứu thông qua phép đo phổ phát quang (PL) và phổ kích thích phát quang (PLE) sử dụng thiết bị quang phổ NanoLog (Horiba Jobin Yvon) nguồn kích thích là đèn Xenon với công suất 450W. Các mẫu khảo sát được đo ở nhiệt độ phòng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu

Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu Li₂ZnSn₂O₆:Mn⁴⁺ được nung ở các nhiệt độ 950, 1000, 1050 và 1100 °C trong 5 giờ. Giản đồ nhiễu xạ tia X trong hình 1 cho thấy có các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí 2θ = 24,78; 29,26; 31,92; 33,94; 34,52; 35,18; 36,22; 38,7; 43,89; 49,2; 50,47; 53,6; 55,49; 58,22; 60,89 ° tương ứng với các mặt phẳng nhiễu xạ (102), (110), (103),

(200), (112), (201), (004), (202), (203), (212), (204), (213), (302), (205) và (220), bộ vạch nhiễu xạ thu được đặc trưng cho cấu trúc tinh thể lục giác của $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ và phù hợp với thể chuẩn PDF #22-0245 [10]. Điều này chứng tỏ, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ bằng phản ứng pha rắn. Bên cạnh đó, kết quả XRD của các mẫu nung ở nhiệt độ 950 °C -1000°C, không xuất hiện các pha tinh thể lạ chứng tỏ vật liệu đơn pha. Tuy nhiên khi nhiệt độ nung tăng trên 1000 °C, ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ chúng tôi còn quan sát thấy sự xuất hiện của 2 đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí góc $2\theta = 26,32$ và $51,58^\circ$. Đây là các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể SnO_2 với thể chuẩn JCPDS#41-1445 [11], điều này chứng tỏ ở nhiệt độ nung mẫu trên 1000 °C vật liệu gồm hai pha tinh thể $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ và SnO_2 .



Hình 1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ 0,5% chế tạo bằng phản ứng pha rắn nhiệt độ nung 950, 1000, 1050 và 1100°C, 5 giờ trong không khí

Để xác định vị trí của ion Mn^{4+} thay thế vào ion Li^+ , Zn^{2+} hay Sn^{4+} trong mạng nền, chúng tôi dùng công thức (1) tính tỷ lệ phần trăm sai lệch của bán kính của ion mạng nền và ion pha tạp (D_r). Khả năng thay thế chỉ có thể xảy ra khi D_r có giá trị nhỏ hơn 30% [12].

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

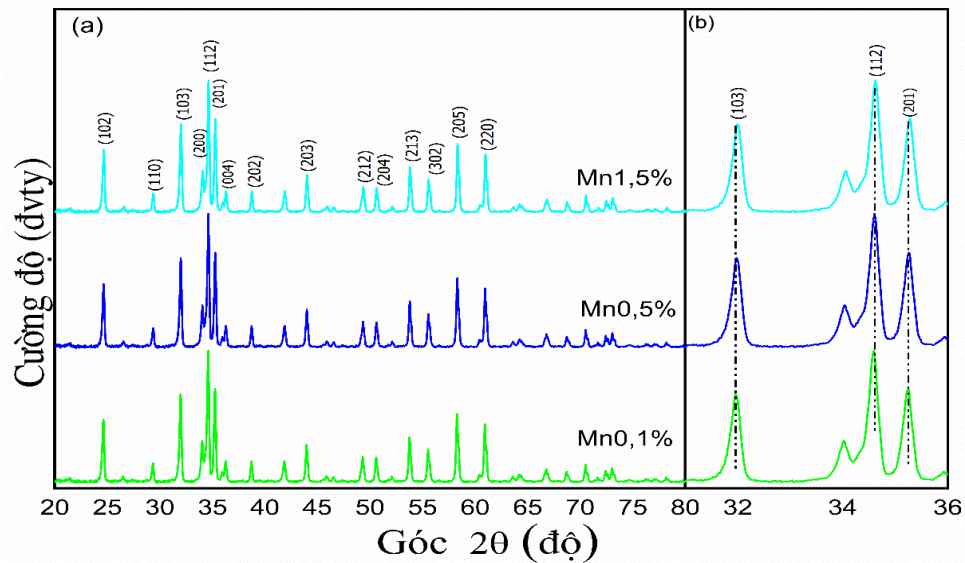
Trong đó, R_h và R_d lần lượt là bán kính ion được thay thế trong mạng nền và ion tạp; CN là số phối trí. Bán kính của các ion $\text{Li}^+ = 0,76 \text{ \AA}$; $\text{Zn}^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$; $\text{Sn}^{4+} = 0,69 \text{ \AA}$; $\text{Mn}^{4+} = 0,53 \text{ \AA}$, dựa công thức (1) tính được D_r ở Bảng 1.

Bảng 1. Giá trị tỉ lệ phần trăm sai lệch (D_r) khi Mn^{4+} thay thế các ion trong mạng nền

	Li^+	Zn^{2+}	Sn^{4+}
D_r	30,2%	28,38%	23,19%

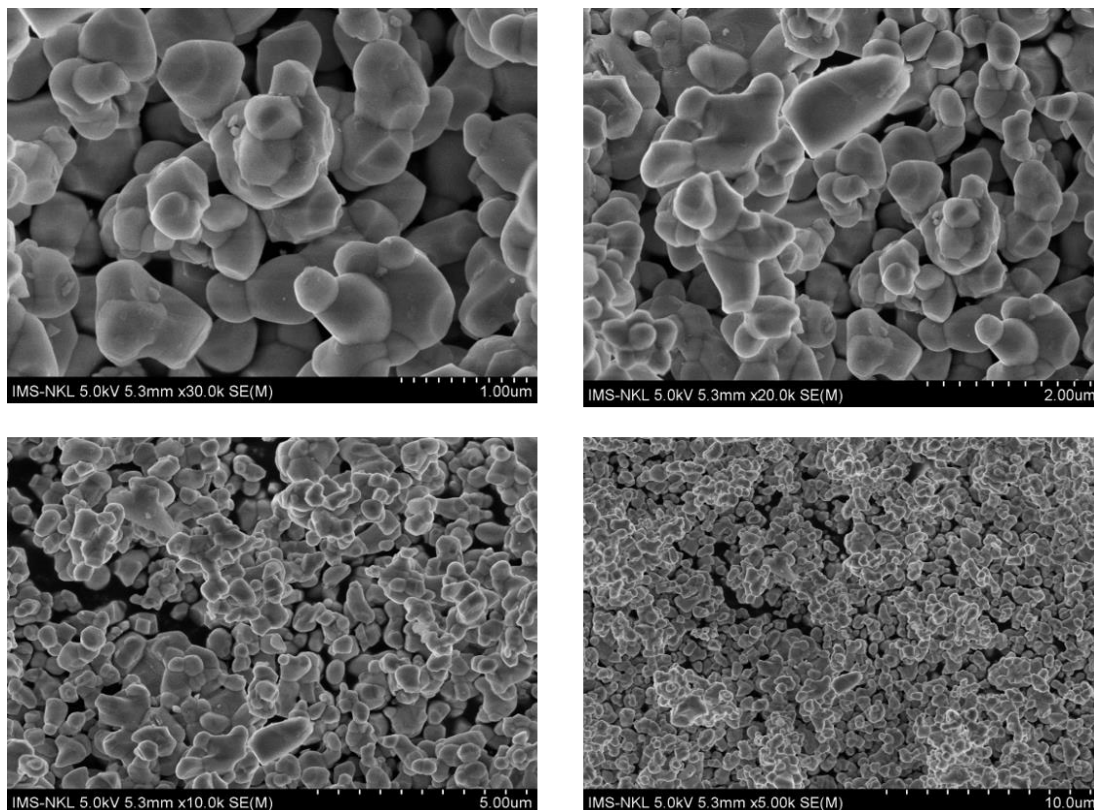
Từ giá trị bảng 1, khi Mn^{4+} thay thế Sn^{4+} có giá trị phần trăm sai lệch nhỏ nhất và nhỏ hơn 30%. Ngoài ra, ion Mn^{4+} và Sn^{4+} có cùng điện tích, nên ion Mn^{4+} ưu tiên thay thế Sn^{4+} trong mạng nền $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ [12].

Hình 2 trình bày ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Mn^{4+} đến cấu trúc tinh thể của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$. Giảm độ nhiễu xạ hình 2a theo nồng độ Mn^{4+} pha tạp 0,1%; 0,5% và 1,5% và hình 2b (tập trung góc $2\theta = 31-35^\circ$). Kết quả hình 2a chỉ ra rằng khi nồng độ pha tạp thay đổi không làm ảnh hưởng cấu trúc tinh thể của vật liệu, tuy nhiên quan sát hình 2b thấy góc 2θ dịch sang phía giá trị lớn hơn. Điều này được giải thích, ion Mn^{4+} (0,53 Å) có bán kính nhỏ hơn bán kính ion Sn^{4+} (0,69 Å) [13].



Hình 2. Cấu trúc tinh thể của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ x% chế tạo bằng phản ứng pha rắn nhiệt độ nung 1000°C , 5 giờ trong không khí

3.2. Hình thái bề mặt của vật liệu



Hình 3. Ảnh FE – SEM của mẫu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ 0,5% được thiêu kết ở 1000°C - 5 giờ, trong không khí

Vật liệu phát quang được sử dụng trong chiếu sáng cần có kích thước đồng đều để mang lại hiệu quả hấp thụ và phát xạ tối ưu. Do đó, hình thái bề mặt có ảnh hưởng lớn đến hiệu quả hấp thụ và phát xạ của vật liệu. Trên cơ sở này, chúng tôi đo hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu

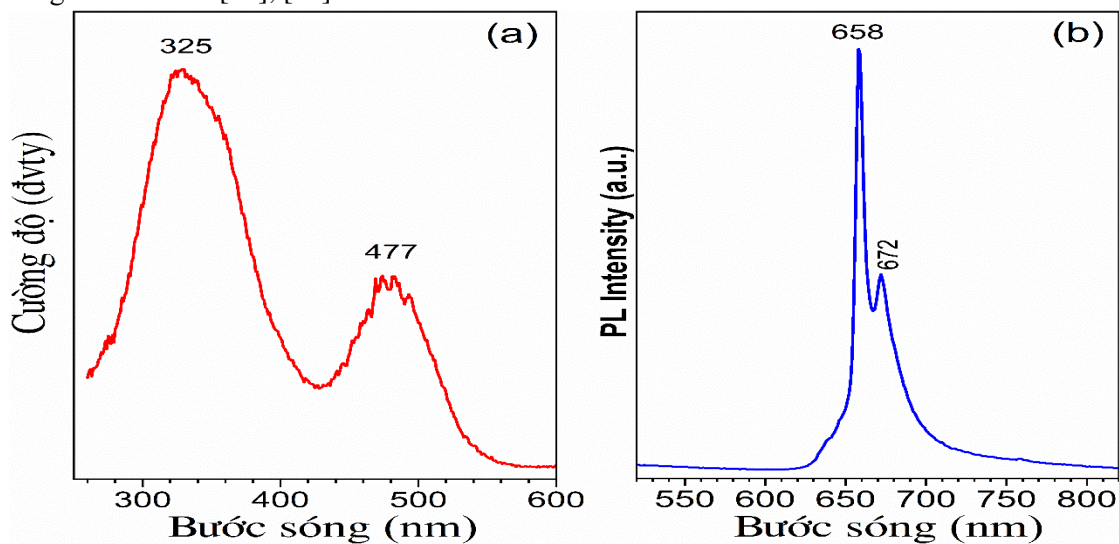
tổng hợp có nhiệt độ thiêu kết khác nhau và nồng độ pha tạp Mn^{4+} khác nhau bằng phương pháp quét kính hiển vi điện tử, và nhận thấy nhiệt độ và nồng độ pha tạp ảnh hưởng đến hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu.

Hình 3 trình bày kết quả đo FE – SEM của vật liệu $Li_2ZnSn_2O_6$ pha tạp Mn^{4+} 0,5% chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở nhiệt độ 1000 °C được phóng đại ở 30000, 20000, 10000 và 3000 lần. Kết quả nhận được cho thấy hạt có biên hạt rõ ràng kích thước từ 200 đến 500 nm.

3.3. Tính chất quang của vật liệu

3.3.1. Phổ phát quang và kích thích phát quang của vật liệu

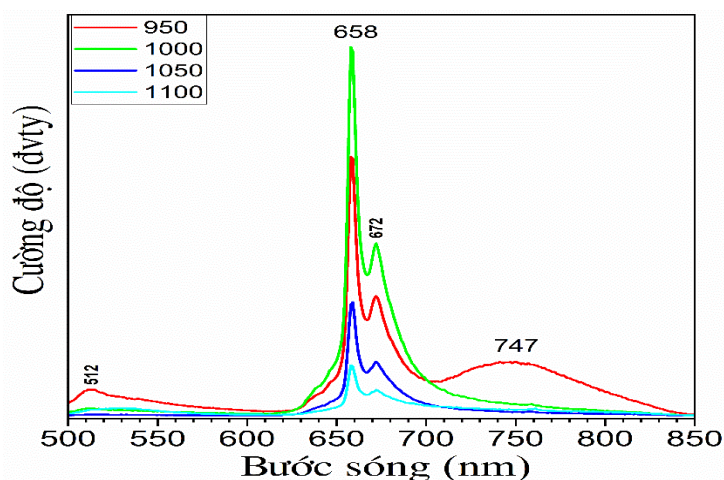
Hình 4 trình bày phổ kích thích phát quang và phổ phát quang của vật liệu $Li_2ZnSn_2O_6: Mn^{4+}$ 0,5% ở nhiệt độ thiêu kết 1000°C. Hình 3a cho thấy khi kích thích đỉnh 658 nm vật liệu hấp thụ ở hai vùng 260 ÷ 410 nm, 410 ÷ 560 nm và đạt cực đại ở các đỉnh ~325 nm, ~477 nm. Nguyên nhân nhân đỉnh phát xạ 325 nm do chuyển dời mức năng lượng $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$, đỉnh phát xạ 477 nm do chuyển dời mức năng lượng $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ [10], [13] – [15]. Hình 3b trình bày phổ phát quang của vật liệu khi kích thích bởi bức xạ có bước sóng 325 nm, phổ phát xạ trong vùng đỏ với cường độ cực đại tại bước sóng 658 nm và cường độ yếu hơn tại bước sóng 672 nm. Nguồn gốc của các đỉnh phát xạ 658 và 672 nm là do chuyển dời điện tử (hay chuyển dời quang học) $^2E \rightarrow ^4A_2$ đặc trưng của ion Mn^{4+} [10], [15].



Hình 4. (a) Phổ kích thích phát quang đo ở bước sóng 658 nm; b) phổ phát quang đo ở bước sóng 325 nm của vật liệu $Li_2ZnSn_2O_6: Mn^{4+}$ 0,5% nung 1000 °C, 5 giờ

3.3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết

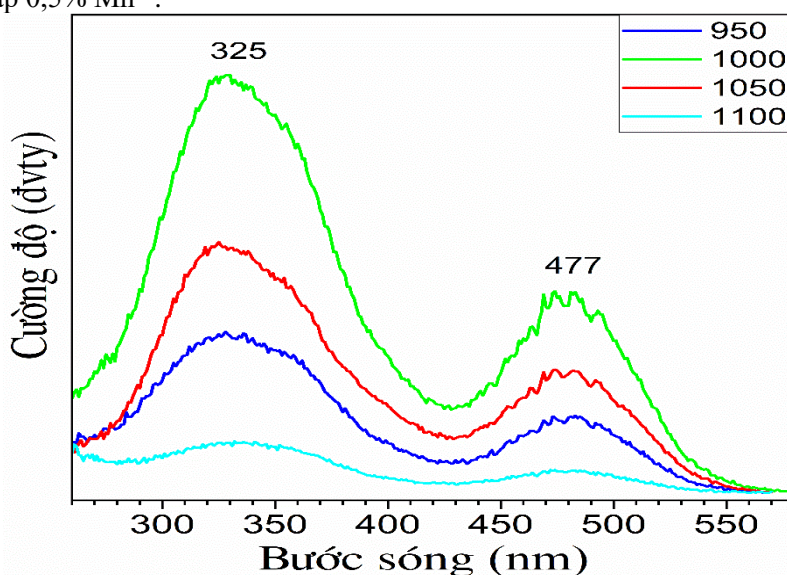
Nhiệt độ nung mẫu ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể và tính chất quang của vật liệu. Chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu đến tính chất quang của vật liệu. Hình 5 trình bày kết quả phổ huỳnh quang của $Li_2ZnSn_2O_6: Mn^{4+}$ 0,5% theo nhiệt độ nung 950, 1000, 1050 và 1100 °C trong 5 giờ. Kết quả nhận được cho thấy, khi nhiệt độ nung tăng hình dạng phổ không có sự thay đổi nhưng cường độ huỳnh quang có sự thay đổi mạnh, ở nhiệt độ nung mẫu 1000 °C cho cường độ phát quang lớn nhất. Điều này được giải thích, khi tăng nhiệt độ đến 1000 °C chất lượng tinh thể tốt nhất và đơn pha; ở nhiệt độ nung mẫu trên 1000 °C, ngoài pha tinh thể $Li_2ZnSn_2O_6$ còn pha tinh thể của SnO_2 . Ở nhiệt độ 1000°C cho cường độ phát quang mạnh hơn 950°C là ở nhiệt độ cao khả năng thay thế ion Mn^{4+} vào ion Sn^{4+} trong mạng nền tăng lên [16].



Hình 5. Phổ phát quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+} 0,5\%$ nung ở 950, 1000, 1050 và 1100 °C đo ở bước sóng 325 nm

Để khẳng định ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất quang của vật liệu, chúng tôi tiến hành đo phổ kích thích phát quang theo nhiệt độ. Kết quả phổ kích thích phát quang nhận được hình 6 cho thấy hình dạng phổ không có sự thay đổi, hấp thụ mạnh ở hai vùng 260 ÷ 410 nm, 410 ÷ 560 nm và đạt cực đại ở các đỉnh ~325 nm, ~477 nm. Tuy nhiên cường độ có sự thay đổi mạnh, tương tự phổ huỳnh quang, phổ kích thích huỳnh quang cường độ mạnh nhất khi nung mẫu ở 1000 °C, điều này hoàn toàn phù hợp với phổ phát quang ở trên.

Từ các kết quả nhận được, vật liệu hấp phụ và phát xạ mạnh nhất khi nung mẫu ở 1000 °C với nồng độ pha tạp 0,5% Mn^{4+} .

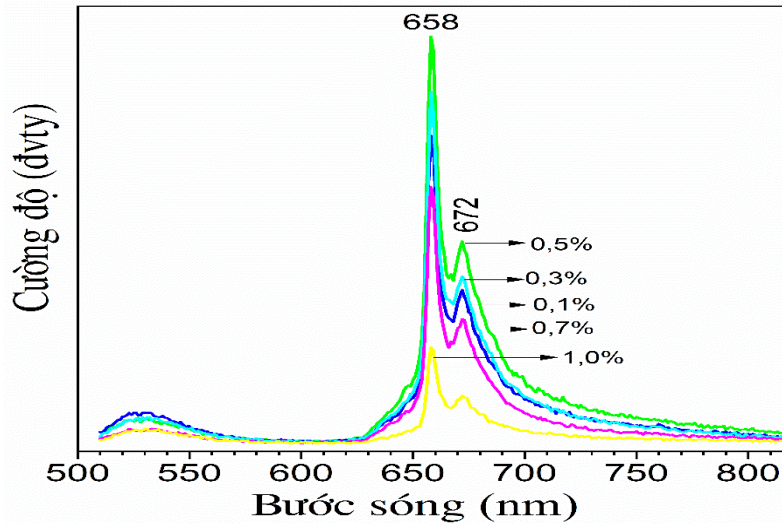


Hình 6. Phổ kích thích phát quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+} 0,5\%$ nung ở 950, 1000, 1050 và 1100 °C được đo ở bước sóng 658 nm

3.3.3. Ảnh hưởng nồng độ

Nồng độ ảnh hưởng đến tính chất quang của vật liệu, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ Mn^{4+} pha tạp đến tính chất quang của vật liệu. Phổ phát quang hình 7 cho thấy, khi nồng độ pha tạp tăng từ 0,1 đến 0,5% thì cường độ huỳnh quang của vật liệu tăng, và khi nồng độ pha tạp tiếp tục tăng đến 0,7% thì cường độ huỳnh quang có xu hướng giảm và giảm mạnh nhất tương

ứng với mẫu có nồng độ 1%. Điều này được giải thích, khi tăng nồng độ pha tạp đến 0,5% thì số lượng tâm phát quang và cường độ huỳnh quang tăng, tuy nhiên khi nồng độ tâm đến 0,7% và cao hơn, mật độ các tâm lớn và khoảng cách các tâm có xu hướng bị thu hẹp nên dẫn đến xuất hiện hiện tượng truyền năng lượng giữa các ion Mn^{4+} - Mn^{4+} , sự truyền năng lượng làm giảm quá trình tái hợp dẫn đến cường độ huỳnh quang giảm [17]. Như vậy khi pha tạp 0,5% cho cường độ phát xạ mạnh nhất.



Hình 7. Phổ phát quang của vật liệu $Li_2ZnSn_2O_6$ pha tạp nồng độ Mn^{4+} khác nhau nung ở $1000^\circ C$, 5 giờ trong không khí được đo ở bước sóng 325 nm

4. Kết luận

Vật liệu $Li_2ZnSn_2O_6:Mn^{4+}$ phát xạ đỏ đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn với quy trình đơn giản không đòi hỏi thiết bị phức tạp và độ ổn định cao. Ở nhiệt độ nung mẫu $1000^\circ C$ vật liệu $Li_2ZnSn_2O_6$ đơn pha, cấu trúc tinh thể lục giác, bề mặt vật liệu có biên hạt rõ ràng và có kích thước $200 \div 500$ nm. Nghiên cứu tính chất quang cho thấy vật liệu phát xạ mạnh trong vùng đỏ, tính chất quang của vật liệu phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ nung và nồng độ pha tạp, vật liệu có cường độ phát xạ mạnh nhất khi nung ở $1000^\circ C$ và nồng độ pha tạp 0,5%.

Các kết quả nghiên cứu cho thấy $Li_2ZnSn_2O_6:Mn^{4+}$ có tiềm năng ứng dụng làm bột phát xạ đỏ chế tạo WLED có CRI cao dưới kích thích chip NUV và blue.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 thông qua đề tài có mã số HPU2.2022-UT-07.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] Z. Wu and Z. Xia, *Phosphors for white LEDs*, Elsevier Ltd, 2018, doi: 10.1016/B978-0-08-101942-9.00005-8.
- [2] T. Y. Shen, Y. Wu, Y.F. Shen, Z.G. Zou, F. Long, and Z. J. Zhang, "Photophysical properties and electronic structure of $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$," *Rengong Jingti Xuebao/Journal Synth. Cryst.*, vol. 43, pp. 1212–1216, 2014.
- [3] S. M. Hwang, J. B. Lee, S. H. Kim, and J. H. Ryu, "A review on inorganic phosphor materials for white LEDs," *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.*, 22, pp. 233–240, 2012, doi: 10.6111/jkcgc.2012.22.5.233.
- [4] H. Donnerberg and R. H. Bartram, "Embedded cluster calculations on $BaTiO_3: Mn^{4+}Ti$," *J. Lumin.*, vol. 60–61, pp. 162–164, 1994, doi: 10.1016/0022-2313(94)90120-1.
- [5] D. Chen, Y. Zhou, and J. Zhong, "A review on Mn^{4+} activators in solids for warm white light-emitting

- diodes," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 86285–86296, 2016, doi: 10.1039/c6ra19584a.
- [6] J. Hu, T. Huang, Y. Zhang, B. Lu, H. Ye, B. Chen, H. Xia, and C. Ji, "Enhanced deep-red emission from $\text{Mn}^{4+}/\text{Mg}^{2+}$ co-doped CaGdAlO_4 phosphors for plant cultivation," *Dalt. Trans.*, vol. 48, pp. 2455–2466, 2019, doi: 10.1039/c8dt04955f.
- [7] S. Adachi and T. Takahashi, "Direct synthesis and properties of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor by wet chemical etching of Si wafer," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, pp. 6–9, 2008, doi: 10.1063/1.2956330.
- [8] A. M. Srivastava and W. W. Beers, "Luminescence of Mn^{4+} in the Distorted Perovskite $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6$," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, pp. L203–L205, 1996, doi: 10.1149/1.1837087.
- [9] Y. Chen, M. Wang, J. Wang, M. Wu, and C. Wang, "A high color purity red emitting phosphor $\text{CaYAlO}_4:\text{Mn}^{4+}$ for LEDs," *J. Solid State Light.*, vol. 1, pp. 2–9, 2014, doi: 10.1186/s40539-014-0015-4.
- [10] R. Cao, X. Liu, K. Bai, T. Chen, S. Guo, Z. Hu, F. Xiao, and Z. Luo, "Photoluminescence properties of red-emitting $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor for solid-state lighting," *J. Lumin.*, vol. 197, pp. 169–174, 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.01.023.
- [11] T. Preethi, K. Senthil, S. Ashokan, B. Sundaravel, and P. Saravanan, "Structural, optical and magnetic properties of SnO_2 nanoparticles synthesized via surfactant-free hydrothermal process," *Mater. Today Proc.*, vol. 47, pp. 2097–2101, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.04.580.
- [12] L. Shi, Y. J. Han, Z. G. Zhang, Z. X. Ji, D. C. Shi, X. Y. Geng, H. Zhang, M. Li, and Z. W. Zhang, "Synthesis and photoluminescence properties of novel $\text{Ca}_2\text{LaSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ double perovskite phosphor for plant growth LEDs," *Ceram. Int.*, vol. 45, pp. 4739–4746, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.11.166.
- [13] L. T. T. Vien, T. T. Nguyen, T. T. Phuong, V. Q. Nguyen, V. H. Bui, A. T. Duong, D. Q. Trung, and P. T. Huy, "Facile synthesis of single phase $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor via high-energy planetary ball milling and post-annealing method," *J. Lumin.*, vol. 215, 2019, Art. no. 116612, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116612.
- [14] M. G. Brik, S. J. Camardello, and A. M. Srivastava, "Influence of Covalency on the $\text{Mn}^{4+} 2\text{Eg} \rightarrow 4\text{A}_2\text{g}$ Emission Energy in Crystals," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, pp. R39–R43, 2015, doi: 10.1149/2.0031503jss.
- [15] J. Lu, Y. Pan, J. Wang, X. Chen, S. Huang, and G. Liu, "Reduction of Mn^{4+} to Mn^{2+} in $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ by co-doping charge compensators to obtain tunable photoluminescence," *RSC Adv.*, vol. 3, pp. 4510–4513, 2013, doi: 10.1039/c3ra22938f.
- [16] M. T. Tran, D. Q. Trung, T. Nguyen, D. D. Anh, L. T. H. Thu, N. V. Du, N. V. Quang, N. T. Huyen, N. D. T. Kien, D. X. Viet, N. D. Hung, and P. T. Huy, "Single-phase far-red-emitting $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ phosphor for application in plant growth LEDs," *J. Alloys Compd.*, vol. 884, pp. 1–13, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161077.
- [17] D. Q. Trung, T. Nguyen, N. V. Quang, M. T. Tran, N. V. Du, and P. T. Huy, "Non-rare-earth dual green and red-emitting Mn-doped ZnAl_2O_4 phosphors for potential application in plant-growth LEDs," *J. Alloys Compd.*, vol. 845, pp. 2–10, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156326.