

SYNTHESIZE, STRUCTURE AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF NANOPARTICLES BaMoO₄ DOPED Eu³⁺ BY HYDROTHERMAL METHOD

Chu Manh Nhuong^{1*}, Nguyen Thi Tho¹, Nguyen Ha Trang¹,
Hoang Tran Bach Duong¹, Do Thi Huyen Trang²

¹TNU - University of Education, ²Thai Nguyen Medical College

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 26/9/2022 Revised: 19/10/2022 Published: 20/10/2022	The article shows the results of studying the characteristic properties and luminescence of nanomaterials BaMoO₄ doped Eu³⁺ (BME). BME nanoparticles (doped 0.1 to 9.0 mol% Eu³⁺) have been successfully synthesized by hydrothermal method. The results of structural study through the X-Ray Diffraction (XRD) showed that the single-phase crystalline BME material was consistent with the tetragonal structure of BaMoO₄ (according to JCPDS card no. 00-029-0193). The characteristic bonding groups of Eu-O, Mo-O and MoO₄²⁻ confirmed by Raman spectroscopy demonstrated the successful doping of Eu³⁺ ions into the matrix lattice. The Field Emission - Scanning Electron Microscope (FE-SEM) images show that the BME material has a relatively uniform nanoparticle size. The diameter is between 19.57 nm and 39.62 nm. The Fluorescence spectrum shows that BME materials have the ability to fluoresce red with great intensity at about 616 nm, corresponding to the ⁵D₀ → ⁷F₂ transition. With superior properties in morphology, structure and red light emitting source, BME nanomaterials have potential of applications in manufacturing white and warm LED light with low energy consumption.
KEYWORDS	
Nanoparticles	
BaMoO ₄	
Eu ³⁺	
Hydrothermal	
616 nm	
Red	

TỔNG HỢP, BƯỚC ĐẦU NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT PHÁT QUANG CỦA NANO BaMoO₄ PHA TẠP ION Eu³⁺ BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Chu Mạnh Nhuong^{1*}, Nguyễn Thị Tho¹, Nguyễn Hà Trang¹,
Hoàng Trần Bạch Dương¹, Đỗ Thị Huyền Trang²

¹Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên, ²Trường Cao đẳng Y tế Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 26/9/2022 Ngày hoàn thiện: 19/10/2022 Ngày đăng: 20/10/2022	Bài báo chỉ ra các kết quả nghiên cứu tính chất đặc trưng và khả năng phát quang của vật liệu nano BaMoO₄ pha tạp ion Eu³⁺ (BME). Vật liệu BME (pha tạp 0,1 đến 9,0 mol% Eu³⁺) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả nghiên cứu cấu trúc thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy, vật liệu BME kết tinh dạng tinh thể đơn pha phù hợp với cấu trúc tứ giác của BaMoO₄ (theo thẻ chuẩn JCPDS 00-029-0193). Các nhóm liên kết đặc trưng Eu-O, Mo-O và MoO₄²⁻ được khẳng định bằng phổ Raman đã chứng minh sự pha tạp thành công ion Eu³⁺ vào mạng nền. Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) cho thấy, vật liệu BME có kích thước hạt nano tương đối đồng đều, đường kính trong khoảng 19,57 nm đến 39,62 nm. Phổ huỳnh quang cho thấy, các vật liệu BME có khả năng phát quang màu đỏ với cường độ lớn tại khoảng bước sóng 616 nm tương ứng với chuyển tiếp ⁵D₀ → ⁷F₂. Với những tính chất ưu việt về hình thái, cấu trúc và là nguồn phát ra ánh sáng đỏ, vật liệu nano BME có tiềm năng ứng dụng trong chế tạo đèn Led ánh sáng trắng, ấm, tiêu hao ít năng lượng.
TỪ KHÓA	
Hạt nano	
BaMoO ₄	
Eu ³⁺	
Thủy nhiệt	
616 nm	
Màu đỏ	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6559>

* Corresponding author. Email: nhuongcm@tnue.edu

1. Mở đầu

Hiện nay, vật liệu phát quang đã và đang được ứng dụng thành công trong nhiều lĩnh vực khoa học kỹ thuật hiện đại. Trong ngành khoa học vật liệu, các nghiên cứu đang quan tâm đến các vật liệu phát quang đất hiếm và định hướng ứng dụng trong các công nghệ mới như vật liệu chỉ thị quang, vật liệu xúc tác, sợi quang học, ứng dụng y sinh và chế tạo các thiết bị chiếu sáng [1] – [4].

Trong các nền vật liệu phát quang, molybdate là một nền vật liệu tiêu biểu với độ bền hóa học và cơ học cao, tính chất quang ổn định, không độc hại, giá thành rẻ. Ngoài ra, nền MoO_4^{2-} có thể hấp thụ bức xạ kích thích vùng tử ngoại và phát xạ ánh sáng khả kiến màu cam hoặc màu lục, rất phù hợp trong chế tạo đèn Led và đèn Laser [5] – [7].

Các ion đất hiếm Re^{3+} (Eu^{3+} 0,950 Å, Tb^{3+} 0,923 Å, Dy^{3+} 0,908 Å,...) có bán kính nhỏ hơn với các ion kim loại M^{2+} (Ca^{2+} 0,99 Å, Sr^{2+} 1,12 Å, Ba^{2+} 1,34 Å,...), nên có thể dùng để thay thế ion M^{2+} trong mạng nền. Khi pha tạp các Re^{3+} vào mạng nền MMoO_4 và kích thích vật liệu bằng tia UV, sẽ xảy ra sự chuyển mức năng lượng giữa MoO_4^{2-} và Re^{3+} , dẫn đến sự phát xạ đặc trưng của ion Re^{3+} với cường độ lớn và đa màu sắc vùng khả kiến [8], [9].

Ion Eu^{3+} có cấu hình electron $[\text{Xe}]4f^6$, do phân lớp 4f chưa bão hòa, nên khi được kích thích bởi tia UV, các electron 4f sẽ chuyển lên trạng thái kích thích, sau đó sẽ chuyển tiếp không phát xạ ($^5\text{D}_4$, $^5\text{G}_4$ và $^5\text{L}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$ và $^5\text{D}_0$) và xảy ra các chuyển tiếp phát xạ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ với $j = 0, 1, 2, 3, 4$). Do đó, ion Eu^{3+} được coi là nguồn phát quang dồi dào và hiệu quả, nhất là khả năng phát xạ màu đỏ ứng với chuyển tiếp $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ của các electron 4f. Do đó, bột vật liệu BaMoO_4 pha tạp Eu^{3+} sẽ có khả năng phát quang màu đỏ với cường độ cao. Mặc dù đã có một số nghiên cứu về pha tạp ion Eu^{3+} , tuy nhiên các kết quả nghiên cứu chưa đầy đủ và hệ thống về các tính chất của vật liệu BaMoO_4 pha tạp ion Eu^{3+} [8] – [10].

Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành tổng hợp các hạt nano BaMoO_4 pha tạp ion Eu^{3+} bằng phương pháp thủy nhiệt. Nghiên cứu các tính chất hình thái bề mặt, cấu trúc tinh thể và khả năng phát quang của vật liệu BME, nhằm định hướng ứng dụng trong chiếu sáng rắn và tiết kiệm năng lượng.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất, dụng cụ thiết bị

- Các hoá chất sử dụng có độ tinh khiết phân tích (hãng Merck), gồm có: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 99,5%; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99%; Eu_2O_3 99,99%; HNO_3 68%.
- Bộ dụng cụ thủy nhiệt (Autoclave); cân điện tử 10^{-4} g; máy khuấy từ; tủ sấy; lò nung.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu tính chất vật liệu

- Pha tinh thể của vật liệu được xác định bằng máy đo nhiễu xạ tia X (D2 Phaser, hãng Bruker, Germany), hoạt động ở 40 kV và 20 mA và sử dụng bức xạ CuK_α ($\lambda = 1,54056$ Å). Bước nhảy quét $0,02^\circ 2\theta$ với tốc độ quét $4^\circ/\text{phút}$ (vận hành tại Khoa Hóa học - Trường ĐHKH, Đại học Thái Nguyên).

- Phổ Raman (XPLORA PLUS - hãng Horiba) được sử dụng để xác định các nhóm chức đặc trưng bề mặt của vật liệu (vận hành tại Viện khoa học và Công nghệ - Trường ĐHKH, Đại học Thái Nguyên).

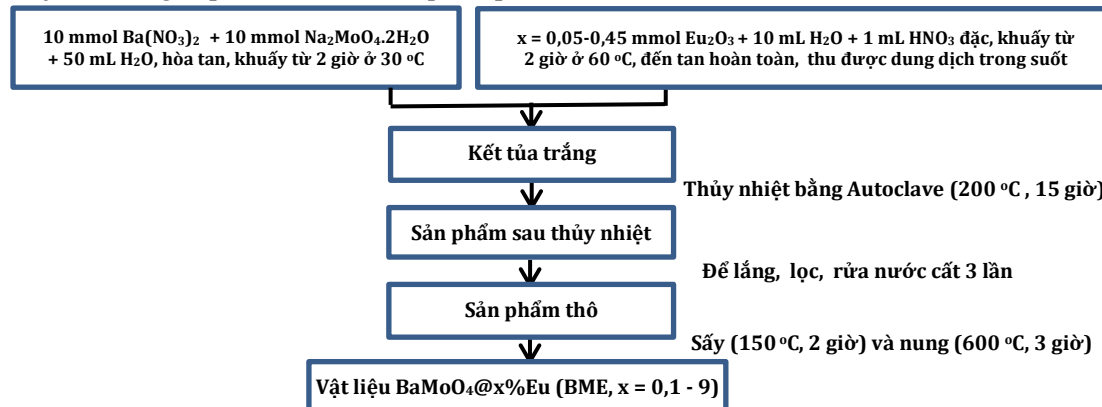
- Hình vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) tích hợp với phổ kế tán sắc năng lượng tia X (EDS) và đầu dò huỳnh quang catot (CL): JEOL JSM-7600F (Mỹ), điện thế hoạt động 5 kV để xác định vi hình thái của vật liệu (vận hành tại Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST), Đại học Bách khoa Hà Nội).

- Phổ kế huỳnh quang Horiba (Mỹ) có khả năng thực hiện các phép đo: bức xạ huỳnh quang từ 180-1550 nm; hấp thụ huỳnh quang từ 250-750 nm; thời gian sống của hạt tải và các phép đo

quang ở nhiệt độ thấp (vận hành tại Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST), Đại học Bách khoa Hà Nội).

2.3. Tổng hợp BaMoO_4 pha tạp ion Eu^{3+} bằng phương pháp thủy nhiệt

Quy trình tổng hợp vật liệu BaMoO_4 pha tạp ion Eu^{3+} được thực hiện theo sơ đồ hình 1 [11], [12].

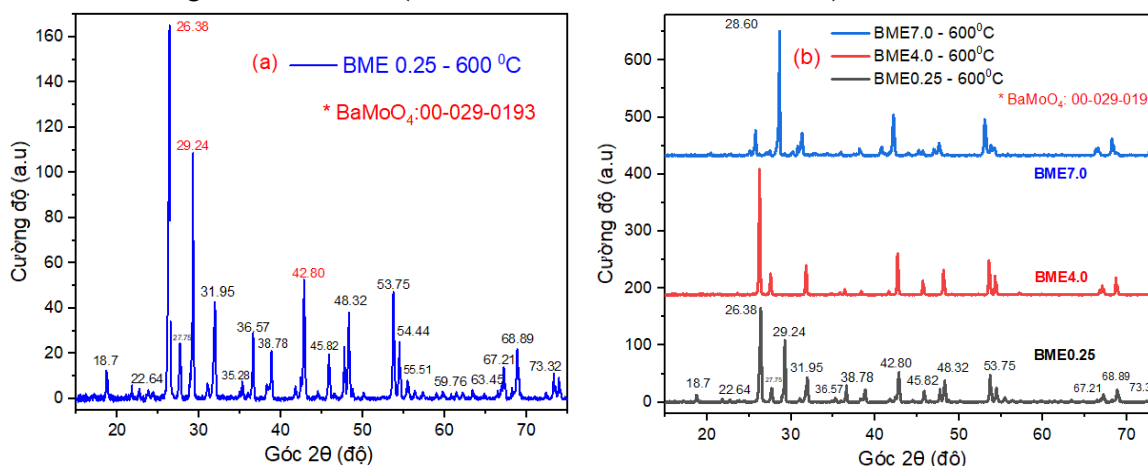


Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu BME bằng phương pháp thủy nhiệt

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng cấu trúc pha tinh thể

Sự hình thành pha tinh thể của một số mẫu BME đại diện ($x = 0,25$; $4,0$ và $7,0$) được khẳng định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 2). Kết quả trên hình 2 cho thấy, tất cả các đỉnh nhiễu xạ tại các góc $2\theta = 26,38^\circ$; $27,75^\circ$; $29,24^\circ$; $31,95^\circ$; $38,78^\circ$; $42,80^\circ$; $48,32^\circ$; $53,75^\circ$ và $54,44^\circ$ tương ứng với các mặt phản xạ (112), (004), (200), (211), (204), (220), (116), (312) và (224) phù hợp với cấu trúc tứ giác của BaMoO_4 (theo thẻ chuẩn JCPDS 00-029-0193) [13], [14].



Hình 2. Giản đồ XRD của các $\text{BaMoO}_4@x\text{Eu}^{3+}$: (a) $x = 0,25$; (b) $x = 0,25$; $4,0$ và $7,0$ nung ở 600°C

Đáng chú ý là, khi xuất hiện ion Eu^{3+} ($0,25 - 7,0$ mol%) không làm thay đổi cấu trúc pha tinh thể của mạng nền BaMoO_4 , các vật liệu BME đều kết tinh ở dạng tứ giác. Do bán kính ion Eu^{3+} ($0,95 \text{ \AA}$) rất gần với bán kính ion Ba^{2+} ($1,34 \text{ \AA}$) hơn là với ion Mo^{6+} ($0,41 \text{ \AA}$), nên ion Eu^{3+} đã thay thế vị trí của ion Ba^{2+} . Điều này giúp ion Eu^{3+} pha tạp thuận lợi vào mạng nền tạo ra tinh thể $\text{BaMoO}_4@x\text{Eu}^{3+}$ với ít khuyết tật, cũng như có khả năng và hiệu suất phát quang tốt. Một số góc nhiễu xạ khác tại: $22,64^\circ$; $35,28^\circ$; $36,57^\circ$; $54,44^\circ$; $67,21^\circ$; $68,89^\circ$ cũng được quan sát thấy trên hình 2 [15] – [17].

Góc β ứng với nửa giá trị cực đại (FWHM) ở ba đỉnh đặc trưng trên giản đồ XRD của các mẫu $\text{BaMoO}_4@\text{Eu}^{3+}$ được chỉ ra trong bảng 1. Kích thước trung bình của tinh thể được tính theo công thức: $D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta}$. Trong đó, D là kích thước trung bình của tinh thể, λ là bước sóng của

tia X (khi nguồn tia X là $\text{CuK}\alpha$, thì $\lambda = 0,1541 \text{ nm}$), θ là góc nhiễu xạ, β là độ rộng ứng với nửa chiều cao của cực đại nhiễu xạ (FWHM).

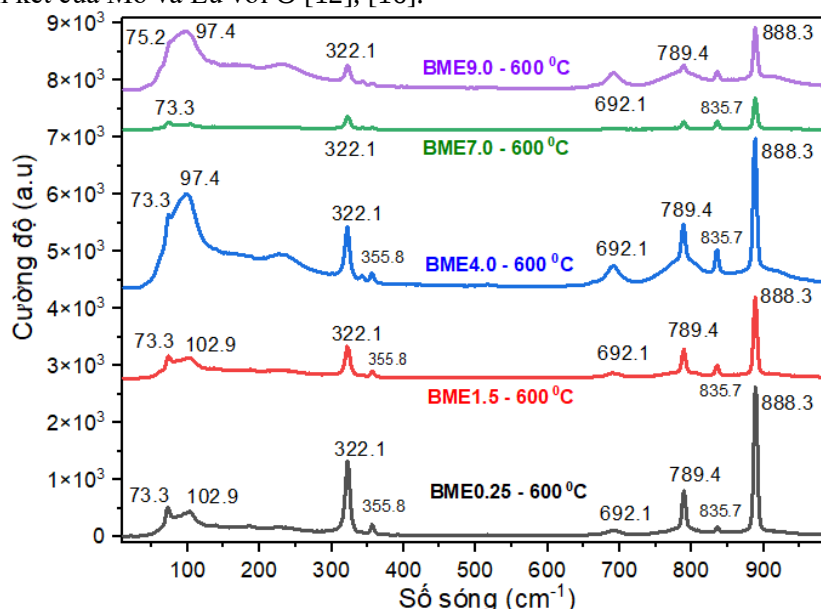
Bảng 1 cho thấy, các vật liệu BME tổng hợp được theo phương pháp thủy nhiệt, có kích thước hạt nanomet, đường kính trung bình của tinh thể trong khoảng 19,57 nm đến 39,62 nm.

Bảng 1. Đường kính trung bình tinh thể ở các đỉnh đặc trưng các vật liệu BME 0,25-7,0% với các góc FWHM tương ứng

Vật liệu	Góc $2\theta \approx 26,38^\circ$		Góc $2\theta \approx 29,24^\circ$		Góc $2\theta \approx 42,80^\circ$	
	FWHM ($^\circ$)	Đường kính (nm)	FWHM ($^\circ$)	Đường kính (nm)	FWHM ($^\circ$)	Đường kính (nm)
BME0.25	0,2451	32,92	0,2247	36,13	0,2453	34,40
BME4.0	0,4123	19,57	0,2049	39,62	0,2245	37,58
BME7.0	0,2053	39,30	0,2455	33,07	0,2249	37,52

3.2. Đặc trưng Raman của vật liệu

Phổ Raman của các mẫu được ghi trong dải số sóng từ 10-1000 cm^{-1} ở nhiệt độ phòng để nghiên cứu các chế độ dao động. Trong 26 chế độ dao động của BaMoO_4 : ($\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u$), có 8 dao động ($4A_u$ và $4E_u$) đặc trưng cho vùng hồng ngoại và 13 dao động (A_g , B_g và E_g) là đặc trưng Raman của vật liệu. Các số sóng dao động Raman đặc trưng cho các liên kết Mo-O, Eu-O và nhóm MoO_4^{2-} trong các mẫu BME được chỉ ra trên hình 3 và bảng 2. Kết quả này khẳng định sự pha tạp thành công của ion Eu^{3+} vào cấu trúc tứ diện của nền BaMoO_4 . Ngoài ra, trên phổ Raman không quan sát thấy bất kỳ sự thay đổi nào trong các dải liên quan đến liên kết của Mo và Eu với O [12], [16].

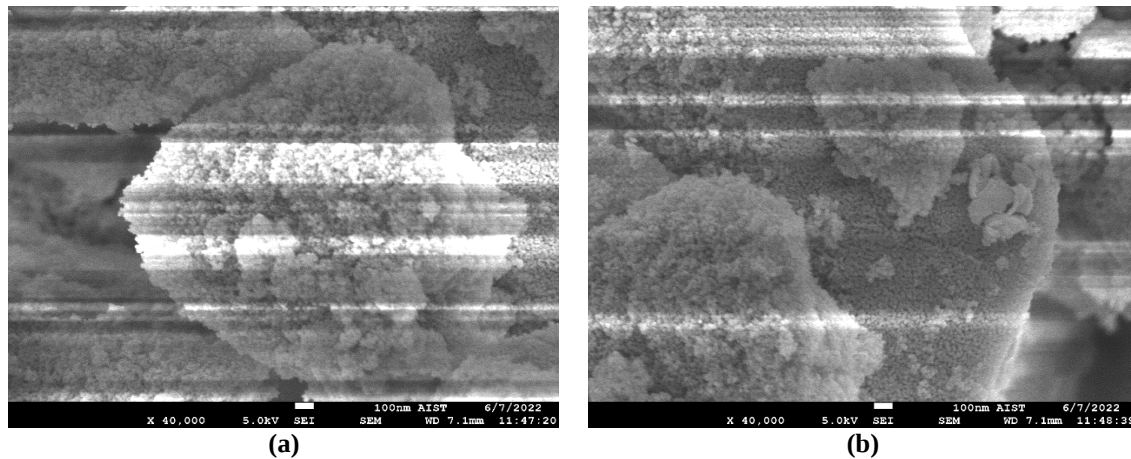


Hình 3. Phổ Raman của các BME 0,25 – 9,0% nung ở 600 °C

Bảng 2. Quy gán các số sóng dao động Raman đặc trưng của vật liệu BME0.25 – 9.0

Số sóng tương ứng (cm^{-1})	Quy gán dao động
322,1	Liên kết Mo-O
355,8	Liên kết Eu-O
(692,1 - 789,4)	nhóm tứ diện $[\text{MoO}_4]$ bất đối xứng
(835,7 - 888,3)	nhóm tứ diện $[\text{MoO}_4]$ đối xứng

3.3. Hình thái hạt của vật liệu BaMoO_4 pha tạp ion Eu^{3+}

**Hình 4.** Ảnh FE-SEM của các BME nung ở 600 °C với: (a) $x = 0,25$; (b) $x = 4,0$

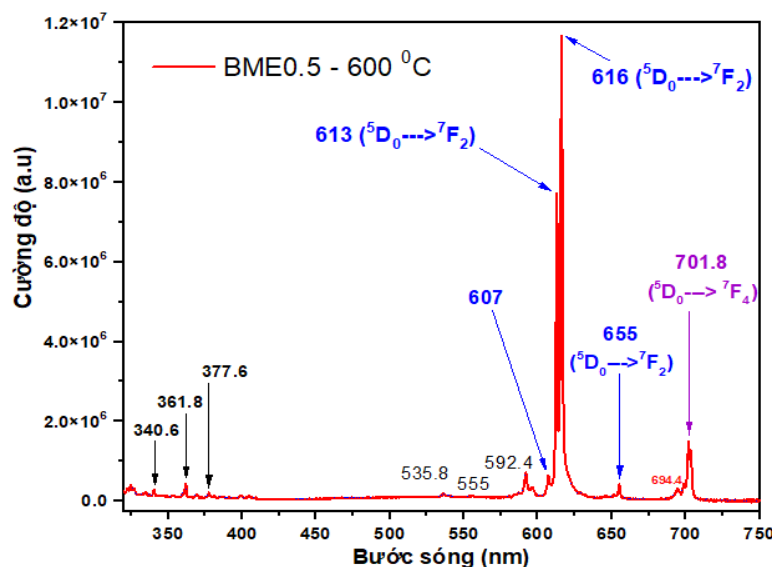
Hình thái hạt của các mẫu $\text{BaMoO}_4@x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x = 0,25$ và $4,0$) nung ở 600 °C được khảo sát thông qua ảnh FE-SEM (hình 4). Ảnh FE-SEM cho thấy, các vật liệu BME có hình thái hạt đồng đều, kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 25 nm. Khi vật liệu tạo thành ở dạng bột và kích thước hạt nhỏ, thì khối lượng vật liệu cần dùng để phủ lên chip Led sẽ ít và tiết kiệm hơn.

3.4. Nghiên cứu phổ phát quang của vật liệu BaMoO_4 pha tạp ion Eu^{3+}

Phổ phát quang của vật liệu BME0.5 được ghi lại bằng cách cố định bước sóng kích thích ở 290 nm và kết quả được chỉ ra trên hình 5. Sự phát xạ rộng trong dải 535,8 - 592,4 nm, là do sự chuyển electron từ trạng thái kích thích sang trạng thái cơ bản của mạng nền và sự thay đổi cường độ của các đỉnh đã cho thấy quá trình truyền điện tích từ phối tử sang kim loại ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) diễn ra rất hiệu quả [8] – [10].

Dưới kích thích 290 nm, phổ phát xạ huỳnh quang của $\text{BaMoO}_4@x\% \text{Eu}^{3+}$ bao gồm một số vạch sắc nét, thuộc về sự phát xạ đặc trưng của các ion Eu^{3+} ứng với chuyển tiếp $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). Trong số các cực đại này, một vạch phát xạ cam do chuyển đổi lưỡng cực từ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (592,4 nm), hai vạch phát xạ yếu (535,8 và 555 nm) tương ứng với sự chuyển đổi lưỡng cực $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ tại vị trí Eu^{3+} bất đối xứng tâm đảo. Các vạch phát xạ đỏ mạnh hơn ở xung quanh 616 nm với ba đỉnh chính được quan sát ở (607; 613; 616 nm) được qui gán cho sự chuyển đổi lưỡng cực $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ của ion Eu^{3+} gây ra bởi sự bất đối xứng tâm đảo tại vị trí Eu^{3+} và sự phá vỡ các quy tắc lọc lựa. Điều này cho thấy cường độ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ bị ảnh hưởng nhiều bởi tính đối xứng xung quanh của ion Eu^{3+} . Sự phát quang mạnh của chuyển dời lưỡng cực điện chứng tỏ các ion Eu^{3+} đã thay thế ion Ba^{2+} trong mạng nền.

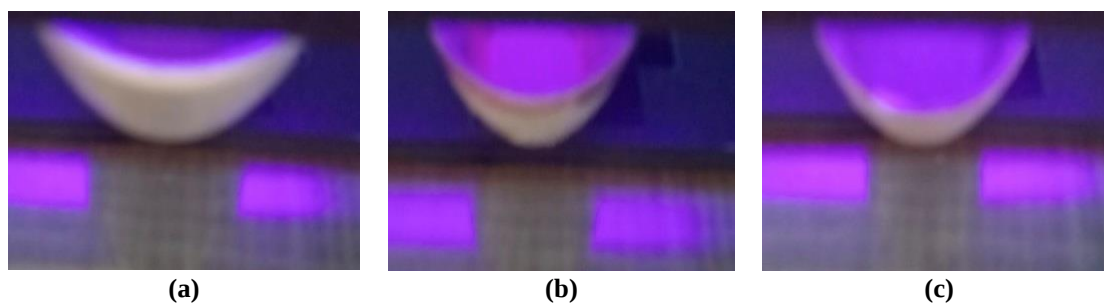
Các cực đại khác được quan sát xung quanh 655 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$); 694,4 và 701,8 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$), tất cả đều là chuyển tiếp lưỡng cực điện. Sự xuất hiện các đỉnh phát xạ trên phổ PL đã chứng minh rằng khi pha tạp ion Eu^{3+} vào BaMoO_4 , xảy ra sự truyền năng lượng hiệu quả từ mạng nền đến các mức năng lượng 4f của ion Eu^{3+} . Kết quả này có sự phù hợp với các đỉnh phát xạ do chuyển tiếp của ion Eu^{3+} trong các nghiên cứu trước [15] – [17].



Hình 5. Phổ phát quang (PL) của BME4.0 ở 600 °C, dưới kích thích UV tại 290 nm

Như vậy, khi kích thích ở 290 nm, các vật liệu BME có khả năng phát ra ánh sáng đỏ với cường độ lớn đặc trưng của ion Eu^{3+} ở bước sóng 616 nm.

Thử nghiệm chiếu đèn UV vào các mẫu vật liệu sau khi nung ở 600 °C, kết quả phát xạ màu đỏ cường độ tốt của các mẫu BaMoO_4 pha tạp 0,25%; 4,0% và 7,0% Eu^{3+} được chỉ ra trên hình 6.



Hình 6. Sự phát quang màu đỏ của các vật liệu BME0.25; BME4.0 và BME7.0 nung ở 600 °C khi chiếu đèn UV

Kết quả chỉ ra trên hình 6 cho thấy, khả năng phát quang của các vật liệu $\text{BaMoO}_4@ \text{Eu}^{3+}$ có xu hướng đạt cường độ tốt nhất ở khoảng nồng độ pha tạp 4,0% Eu^{3+} . Điều này được giải thích dựa trên cơ sở, khi tăng nồng độ Eu^{3+} quá cao, sẽ tăng sự truyền năng lượng giữa các ion Eu^{3+} với nhau, dẫn đến sự dập tắt huỳnh quang ở các nồng độ pha tạp cao hơn 4% mol Eu^{3+} .

Dựa vào những phân tích từ phổ huỳnh quang (hình 4) và thử nghiệm chiếu tia UV (hình 6), các kết quả bước đầu đã chứng minh vật liệu BME có khả năng phát quang ánh sáng đỏ cường độ tốt. Tuy nhiên, cần xác định thời gian sống phát quang của vật liệu để có thể đưa ra được những nhận định tiếp theo. Chúng tôi sẽ tiếp tục mở rộng nghiên cứu thêm vấn đề này trong thời gian tới.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã chế tạo thành công các vật liệu BME pha tạp 0,25-9,0 mol% Eu^{3+} bằng phương pháp thủy nhiệt. Giải đồ XRD cho thấy các mẫu BME tồn tại dạng tứ giác tinh thể đơn pha với có đường kính tinh thể trung bình từ 19,57-39,62 nm. Ảnh FE-SEM cho thấy các hạt BME kích thước đồng đều có đường kính nhỏ hơn 25 nm. Phổ Raman đã chứng minh sự tạo thành các nhóm liên kết Eu-O, O-Mo-O khẳng định sự pha tạp thành công của các ion Eu^{3+} vào mạng nền BaMoO_4 .

Vật liệu BaMoO₄ pha tạp ion Eu³⁺, có khả năng phát quang ánh sáng màu đỏ với cường độ cực đại tại bước sóng 616 nm ứng với chuyển tiếp ⁵D₀ → ⁷F₂ của ion Eu³⁺. Sự phát quang tối ưu khi pha tạp 4,0% mol Eu³⁺ khi nung mẫu ở 600 °C. Kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy, vật liệu BaMoO₄@Eu³⁺ có tiềm năng chế tạo bột huỳnh quang phát xạ đỏ cường độ cao, định hướng ứng dụng trong chế tạo đèn Led phát ánh sáng trắng ấm và tiết kiệm năng lượng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] A. Ansari, P. R. Solanki, and B. D. Malhotra, "Sol-gel derived nanostructured cerium oxide film for glucose sensor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, pp. 263901-263915, 2008.
- [2] X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, and L. W. Chung, "In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots," *Nat. Biotech.*, vol. 22, no. 8, pp. 969-976, 2004.
- [3] A. S. Karakoti, N. A. Monteiro-Riviere, R. Aggarwal, J. P. Davis, R. J. Narayan, W. T. Self, J. McGinnis, and S. Seal, "Nanoceria as antioxidant: synthesis and biomedical applications," *JOM*, vol. 60, pp. 33-37, 2008.
- [4] C. R. Patra, R. B. Charya, S. Patra, S. Basu, P. Mukherjee, and D. Mukhopadhyay, "Inorganic phosphate nanorods are a novel fluorescent label in cell biology," *J. Nanobio.*, vol. 4, 2006, Art. no. 11.
- [5] G. Jia, Y. Song, M. Yang, Y. Huang, L. Zhang, and H. You, "Uniform YVO₄:Ln³⁺ (Ln = Eu, Dy, and Sm) nanocrystals: Solvothermal synthesis and luminescence properties," *Optic. Mater.*, vol. 31, pp. 1032-1037, 2009.
- [6] A. A. Ansari, A. K. Parchur, M. Alam, and A. Azzeer, "Structural and photoluminescence properties of Tb-doped CaMoO₄ nanoparticles with sequential surface coatings," *Materials Chemistry and Physics* vol. 147, pp. 715-721, 2014.
- [7] P. Dixit, V. Chauhan, S. B. Rai, and P. C. Panday, "Realization of neutral white light emission in CaMoO₄:4Dy³⁺ phosphor via Sm³⁺ co-doping," *J. of Alloys and Compounds*, vol. 897, 2022, Art. no. 162820.
- [8] R. L. Tranquilin, L. X. Lovisa, C. R. R. Almeida, C. A. Paskocimas, M. S. Li, M. C. Oliveira, L. Gracia, J. Andres, E. Longo, F. V. Motta, and M. R. D. Bomio, "Understanding the White-Emitting CaMoO₄ co-doped Eu³⁺, Tb³⁺, and Tm³⁺ phosphor through Experiment and Computation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, pp. 18536-18550, 2019.
- [9] Y. Xie, S. Ma, Y. Wang, M. Xu, C. Lu, L. Xiao, and S. Den, "Controlled synthesis and luminescence properties of CaMoO₄:Eu³⁺ microcrystals," *Optical Materials*, vol. 77, pp. 13-18, 2018.
- [10] Y. Zhai, X. Zhao, C. Liu, P. Song, X. Jing, Y. Han, and J. Wang, "CaMoO₄:Dy³⁺, Eu³⁺ phosphors: microwave synthesis, characterization, tunable luminescence properties and energy transfer mechanism," *Optik*, vol. 164, pp. 433-442, 2018.
- [11] X. L. Dinh, V. Nguyen, H. M. Do, and K. A. Tran, "Photoluminescence of CePO₄:Tb³⁺ prepared by hydrothermal method," *APCTP-ASEAN Workshop on Adv. Mater. Sci and Nanotech*, Nha Trang, Vietnam, September 15-21, 2008, pp. 1016-1019.
- [12] J. Liu, H. Lian, and C. Shi, "Improved optical photoluminescence by charge compensation in the phosphor system CaMoO₄:Eu³⁺," *Optical materials*, vol. 29, no. 12, pp. 1591-1594, 2007.
- [13] A. M. Huerta-Flores, I. Juárez-Ramírez, L. M. Torres-Martínez, J. EdgarCarrera-Crespo, T. Gómez-Bustamante, and O. Sarabia-Ramos, "Synthesis of AMoO₄ (A = Ca, Sr, Ba) photocatalysts and their potential application for hydrogen evolution and the degradation of tetracycline in water," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 356, pp. 29-37, 2018.
- [14] A. Klinbumrung, A. Phuruangrat, T. Thongtem, and S. Thongtem, "Synthesis, Characterization and Optical Properties of BaMoO₄ Synthesized by Microwave Induced Plasma Method," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 63, no. 6, pp. 725-731, 2018.
- [15] J. C. Sczancoski, L. S. Cavalcante, N. L. Marana, R. O. da Silva, R. L. Tranquilin M. R. Joya, P. S. Pizani, J. A. Varela, J. R. Sambrano, M. Siu Li, E. Longo, and J. Andrés, "Electronic Structure and optical properties of BaMoO₄ powders," *Current Applied Physics*, vol. 10, pp. 614-624, 2010.
- [16] P. Dixit, V. Chauhan, P. Kumar, and P. C. Panday, "Enhanced photoluminescence in CaMoO₄:Eu³⁺ by Mn²⁺ co-doping," *J. of Luminescence*, vol. 223, 2020, Art. no. 117240.
- [17] O. M. Baby, S. Balamurugan, S. A. Ashika, and T. K. Sana Fathima, "Synthesis and characterization of high NIR reflecting eco-friendly BaMoO₄ pigments in scheelite family," *Emergent mater.*, vol. 5, pp. 1213-1225, 2022.