

SYNTHESIS AND STUDY ON THE CHARACTERISTICS OF NANOMATERIALS BaMoO_4 CO-DOPED Eu^{3+} , Mn^{2+} BY HYDROTHERMAL METHOD

Chu Manh Nhung

TNU - University of Education

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p>Received: 21/4/2023</p> <p>Revised: 08/6/2023</p> <p>Published: 08/6/2023</p>	<p>This article presents the structural and morphological characteristics of the nanomaterials BaMoO_4 co-doped Eu^{3+}, Mn^{2+} (BMEM) which have been successfully synthesized by hydrothermal method. The X-ray diffraction (XRD) shows that the materials BMEM have single-phase crystals and are consistent with the tetrahedral structure of BaMoO_4 (according to JCPDS tag number 029-0193). The characteristic modes and bonding groups of Mo-O, Eu-O, Mn-O and MoO_4^{2-} confirmed by Raman spectroscopy demonstrated the successful co-doped of Eu^{3+} and Mn^{2+} into the host lattice. The EDS spectra confirmed the composition, purity and uniformly distributed density of Eu, Mn, Ba, Mo, O elements in the host matrix. The field emission - scanning electron microscope (FE-SEM) and transmission electron microscope (TEM) images show that the materials BMEM have a relatively uniform nanoparticle size, which is less than 50 nm. Nanomaterials BMEM have outstanding properties in terms of morphology, structure and purity, and have potential applications for white light emitting diodes.</p>
<p>KEYWORDS</p> <p>Nanomaterials</p> <p>BaMoO_4</p> <p>Co-doped</p> <p>Eu^{3+}</p> <p>Mn^{2+}</p> <p>Hydrothermal</p>	

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT VẬT LIỆU NANO BaMoO_4 ĐỒNG PHA TẠP Eu^{3+} , Mn^{2+} BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Chu Mạnh Nhung

Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
<p>Ngày nhận bài: 21/4/2023</p> <p>Ngày hoàn thiện: 08/6/2023</p> <p>Ngày đăng: 08/6/2023</p>	<p>Bài báo chỉ ra các tính chất đặc trưng của vật liệu nano BaMoO_4 đồng pha tạp Eu^{3+}, Mn^{2+} (BMEM) được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy, vật liệu BMEM kết tinh dạng tinh thể đơn pha phù hợp với cấu trúc tứ giác của BaMoO_4 (thẻ chuẩn JCPDS 029-0193). Các chế độ dao động và nhóm liên kết đặc trưng Mo-O, Eu-O, Mn-O và MoO_4^{2-} được khẳng định bằng phổ Raman đã chứng minh sự đồng pha tạp thành công Eu^{3+}, Mn^{2+} vào mạng nền. Phổ EDS đã xác nhận thành phần, độ tinh khiết và mật độ phân bố đồng đều các nguyên tố Eu, Mn, Ba, Mo, O trong nền mẫu. Ảnh FE-SEM và TEM cho thấy, vật liệu BMEM có kích thước hạt nano tương đối đồng đều, đường kính nhỏ hơn 50 nm. Vật liệu nano BMEM có những tính chất nổi bật về hình thái, cấu trúc và độ sạch, tiềm năng ứng dụng trong phát quang ánh sáng trắng.</p>
<p>TỪ KHÓA</p> <p>Nano</p> <p>BaMoO_4</p> <p>Đồng pha tạp</p> <p>Eu^{3+}</p> <p>Mn^{2+}</p> <p>Thủy nhiệt</p>	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7795>

* Email: nhuongcm@tnue.edu

1. Đặt vấn đề

Ngày nay, vật liệu nano đã trở thành một lĩnh vực nghiên cứu sâu rộng trên toàn thế giới nhằm ứng dụng trong các lĩnh vực khoa học công nghệ tiên tiến. Các hướng nghiên cứu về vật liệu nano phát quang nói riêng, nhất là các vật liệu nano phát quang chứa đất hiếm (RE) với những ưu điểm nổi bật là ổn định nhiệt và ổn định hóa học cao, chi phí thấp và hiệu quả phát quang tuyệt vời đang được quan tâm [1]-[5].

L. Krishna Bharat và cộng sự [3] đã tổng hợp các mẫu BaMoO_4 pha tạp ion Eu^{3+} theo một quy trình đơn giản. Vật liệu có cấu trúc pha tứ giác, hình thành các hạt dạng thoi. Các mẫu pha tạp ion Eu^{3+} có thể phát xạ tốt khi bị kích thích với bước sóng tử ngoại (UV, từ 280 đến 315 nm). Khi kích thích ở 296 nm, thời gian sống phát quang của mẫu $\text{BaMoO}_4:7 \text{ mol\%Eu}^{3+}$ đo tại 611 nm là 0,2356 ms. Các giá trị tọa độ màu (CIE) được tính toán dựa trên phổ phát quang (PL) và phổ phát quang catốt (CL) tương tự nhau, đều nằm trong vùng màu đỏ tươi là (0,659; 0,340) và (0,669; 0,331), tương ứng. Các chất phát quang $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ có thể là một ứng cử viên sáng giá cho vùng màu đỏ để phát triển đèn phát sáng trắng (wLED) dựa trên kích thích UV và cho các hệ thống hiển thị phát xạ trường (FED).

Bo Wu và cộng sự [4] đã tổng hợp $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở 1000 °C trong 3 giờ. Tinh thể $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ thu được có dạng hình cầu, phân bố tương đối đồng đều với đường kính trung bình là 2–4 μm , phù hợp với kích thước và hình dạng cần thiết để chế tạo wLED. Các ion Eu^{3+} đã thay thế vị trí tứ giác (S4) của ion Ba^{2+} trong mạng nền BaMoO_4 tạo ra vật liệu $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phát quang màu đỏ cường độ mạnh ở khoảng 613 nm dưới kích thích 394 và 464 nm. CIE của các vật liệu này gần với các giá trị tọa độ màu tiêu chuẩn, rất hữu ích trong việc thu được ánh sáng trắng.

C. Shivakumara và các cộng sự [5] đã tổng hợp vật liệu $\text{BaMoO}_4:(0-5 \text{ mol\%})\text{Eu}^{3+}$ bằng phương pháp đốt cháy gel trong môi trường nitrate–citrate. Vật liệu BaMoO_4 phát xạ trắng khi kích thích ở bước sóng 370 nm. Phổ PL của BaMoO_4 xuất hiện các đỉnh phát xạ rộng ở 465 và 605 nm, trong khi cực đại phát xạ mạnh ở 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). Các hợp chất được kết tinh trong cấu trúc tứ giác kiểu scheelite với nhóm không gian $I4_1a$ (88), các hạt hình cầu kết tụ lại tạo thành các hạt có kích thước siêu nhỏ, kích thước tinh thể trung bình 121-136 nm. Năng lượng vùng cấm của các $\text{BaMoO}_4:(0-5 \text{ mol\%})\text{Eu}^{3+}$ xác định được trong khoảng 4,03 to 4,19 eV. Lý thuyết Judd–Ofelt được áp dụng để đánh giá các thông số cường độ (Ω_2, Ω_4) của $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$, cho thấy xu hướng $\Omega_2 > \Omega_4$, đã xác nhận tính đối xứng thấp tại vị trí Eu^{3+} và cộng hóa trị cao giữa Eu^{3+} và O^{2-} . Tọa độ màu đã xác nhận rằng các vật liệu $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ có khả năng phát quang ánh sáng đỏ, là ứng cử viên tiềm năng cho các ứng dụng wLED, các thiết bị hiển thị cũng như các ứng dụng laser đỏ.

Li Zhao và cộng sự [6] đã tổng hợp thành công $\text{BaMoO}_4:\text{Sm}^{3+}$ bằng phương pháp thủy nhiệt ở 180 °C trong 24 giờ. Vật liệu $\text{BaMoO}_4:\text{Sm}^{3+}$ tổng hợp được dạng tinh khiết đơn pha với cấu trúc bát diện và sự phân bố kích thước hạt khá đồng đều, trung bình là 8,4 μm . Các đỉnh phát xạ chính quan sát được tại 533, 566, 602 và 646 nm. Vật liệu thể hiện hiệu suất phát quang màu đỏ ở bước sóng 646 nm, phù hợp với đi-ốt phát quang UV-LED và LED màu lam. Cường độ phát quang của $\text{BaMoO}_4:\text{Sm}^{3+}$ tăng theo nồng độ pha tạp Sm^{3+} và đạt giá trị tối ưu tại 3 mol% Sm^{3+} , sau đó xảy ra hiện tượng dập tắt huỳnh quang. Khi sử dụng ion Li^+ làm chất bù điện tích, đã làm tăng cường độ phát quang và đạt tối ưu với 2 mol% Li^+ . Vật liệu $\text{BaMoO}_4:\text{Sm}^{3+}$ được điều chế trong nghiên cứu này có thể đóng vai trò là chất phát quang đỏ vượt trội cho đèn LED trắng, bằng cách phối trộn với bột huỳnh quang màu vàng $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ hoặc chip InGaN.

Manjulata Sahu và cộng sự [7] đã tổng hợp $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ bằng phương pháp trùng hợp phức chất với axit xitric và ethylene glycol ở nhiệt độ thấp. Kết quả cho thấy, nồng độ pha tạp Eu^{3+} lên đến 2 mol% không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của mạng nền. Khi chiếu tia UV, mẫu BaMoO_4 tinh khiết có hiện tượng phát xạ nhiều màu, sự phát xạ màu lam và lục được quy gán cho quá trình chuyển đổi $^1\text{T}_2 - ^1\text{A}_1$ của nhóm MoO_4 (khuyết tật nông), trong khi sự phát xạ màu đỏ-cam

của nhóm MoO_3 khiếm khuyết (khuyết tật sâu). Cường độ chuyển tiếp lưỡng cực từ (MDT) được phát hiện là thấp hơn cường độ chuyển tiếp lưỡng cực điện (EDT), cho thấy môi trường hướng tâm đối xứng thấp của các ion Eu^{3+} . Có hai giá trị thời gian sống khác nhau là 11,2 ms (τ_1) (đóng góp của mạng nền) và 693 ms (τ_2) (đóng góp của Eu^{3+} nằm ở vị trí Ba^{2+}) với cường độ lần lượt là 14% và 86%. Hiệu suất truyền năng lượng từ nền sang Eu^{3+} trong điều kiện chuyển tiếp f-f bị cấm đạt 12,6% là thấp hơn so với 76% trong trường hợp chuyển tiếp f-f không bị cấm. Khoảng cách truyền năng lượng tới hạn của Eu^{3+} là 33,81 Å, cao hơn 10 Å và biểu thị các tương tác đa cực điện là phương thức truyền năng lượng duy nhất. Giá trị EDT được tìm thấy là cao hơn so với MDT trong tất cả các mẫu pha tạp Eu^{3+} , biểu thị tính bất đối xứng xung quanh vị trí Eu^{3+} . Điều này cũng được phản ánh với tham số JO (Judo Ofelt), giá trị Ω_2 lớn hơn Ω_4 cho thấy hóa trị cao của Eu^{3+} và môi trường bất đối xứng xung quanh Eu^{3+} trong BaMoO_4 , điều này xảy ra là do Eu^{3+} chiếm vị trí của ion Ba^{2+} bất đối xứng.

Xia Yuhang và cộng sự [8] đã thu được vật liệu gốm thủy tinh ($\text{GC-BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$) bằng kỹ thuật khuấy trộn ở nhiệt độ thường và sau đó gia nhiệt kết tủa trong nền thủy tinh. Phổ kích thích phát quang của $\text{GC-BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ bao gồm các đỉnh phát xạ đặc trưng của ion Eu^{3+} . Phổ phát quang của các $\text{GC-BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ bao gồm một số dải phát xạ sắc nét ở các đỉnh lần lượt là 592, 615, 653 và 702 nm, trong đó đỉnh có cường độ mạnh nhất ở 615 nm. Kết quả nghiên cứu giản đồ XRD và hiển vi điện tử quét SEM cho thấy $\text{GC-BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ có cấu trúc tứ giác, có khả năng phát xạ ánh sáng đỏ rực ứng với (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). Hiệu suất lượng tử của BaMoO_4 pha tạp 0,7 mol% Eu^{3+} đạt 46,3% và thời gian sống phát quang là 2,0716 ms. Kết quả cho thấy gốm thủy tinh $\text{GC-BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ có tiềm năng ứng dụng cho các wLED.

Yuhang Xia và cộng sự [9] đã chế tạo thành công gốm thủy tinh trong suốt (GC) pha tạp Tb^{3+} và đồng pha tạp Eu^{3+} , Tb^{3+} (GC-Tb^{3+} và $\text{GC:Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) bằng kỹ thuật làm nguội nóng chảy và gia nhiệt. Phổ phát xạ của các GC-Tb^{3+} và $\text{GC:Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ bao gồm một số vạch phát xạ sắc nét ở 410, 436, 488, 545, 587 và 622 nm. Trong đó, khi pha tạp 0,7 mol% Tb^{3+} , ánh sáng xanh lục mạnh nhất được phát ra ở 545 nm do quá trình chuyển đổi ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_5$ của ion Tb^{3+} . Thời gian sống phát quang của các vật liệu $\text{GC:y}\%\text{Eu}^{3+}/0,7\%\text{Tb}^{3+}$ ($y = 0 - 1,4$) giảm từ 2,98 – 0,86 ms. Tọa độ màu thay đổi từ màu xanh lục nhạt (0,3144; 0,3913) đến màu vàng (0,4313; 0,4377) có thể thu được bằng cách điều chỉnh nồng độ pha tạp của Eu^{3+} và Tb^{3+} , nhiệt độ màu tương quan (CCT) trong khoảng từ 6174 K - 3302 K. Những kết quả này chỉ ra rằng các $\text{GC:Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ có thể ứng dụng tiềm năng trong lĩnh vực wLED.

Fengjun chun và cộng sự [10] đã chế tạo màng mỏng $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ trên đế Si bằng phương pháp lắng đọng có hỗ trợ polyme (PAD). Màng mỏng $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ có dạng hạt cầu nhỏ, hình thái đồng đều, kích thước hạt trung bình là 0,53-0,72 μm . Cường độ phát xạ của màng mỏng $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tối ưu khi pha tạp 5 mol% Eu^{3+} . Thời gian sống khi pha tạp 1-9 mol% Eu^{3+} trong khoảng 0,6696 - 0,6452 ms. Màng $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phát xạ đỏ mạnh ở 615 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) của Eu^{3+} với CIE là (0,6581; 0,3416) và CCT là 2922 °C và độ tinh khiết màu là rất cao (gần 100%).

Fengmin [11] đã tổng hợp được $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ bằng phản ứng đốt cháy rắn ở nhiệt độ cao. Vật liệu thu được phát ra ánh sáng đỏ tươi ở 614 nm với độ tinh khiết màu cao và sự ổn định nhiệt tốt, có khả năng chế tạo wLED có chỉ số hoàn màu cao.

R. P. Moreira và cộng sự [12] đã tổng hợp thành công các vật liệu phát quang $\text{BaMoO}_4:\text{x mol}\%\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ hoặc W và $\text{x} = 0, 2, 4, 6, 8$ và $10 \text{ mol}\%$) bằng phương pháp đồng kết tủa ở nhiệt độ phòng. Kết quả phân tích XRD cho thấy, tinh thể thu được là đơn pha có độ tinh khiết cao với kích thước tinh thể trung bình khoảng 30 nm. Năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu molybdate và tungstate có giá trị từ (4,35 – 4,45 eV) và (5,18 – 4,30 eV), tương ứng. Đặc tính phát quang của các vật liệu này bị ảnh hưởng đáng kể bởi các dải kích thích LMCT ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$, W^{6+} , Eu^{3+}) cũng như các dải phát xạ đỏ đậm của chúng được gán cho các chuyển tiếp của Eu^{3+} . Các giá trị Ω_2 cao hơn nhiều so với các giá trị Ω_4 , phù hợp thực tế là quá trình chuyển đổi ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ có cường độ cao hơn nhiều so với ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, điều này cho thấy tính đối xứng thấp cục bộ

xung quanh ion Eu^{3+} , do các biến dạng góc trong mạng tinh thể. Do đó, những vật liệu molybdate và tungstate pha tạp Eu^{3+} , có thể phù hợp cho các ứng dụng phát quang.

Trong các công trình trước, chúng tôi đã tổng hợp bột vật liệu BaMoO_4 và CaMoO_4 pha tạp đơn ion Eu^{3+} , nghiên cứu cấu trúc và bước đầu đánh giá khả năng phát quang màu đỏ của vật liệu [13], [14]. Tuy nhiên, khi pha tạp ion Eu^{3+} vào mạng nền MMoO_4 , do sự chênh lệch điện tích giữa Eu^{3+} và M^{2+} , gây nên sự bất đối xứng trường tinh thể. Giải pháp đồng pha tạp thêm ion Mn^{2+} cùng với Eu^{3+} , sẽ tạo ra hiệu ứng bù điện tích tốt và nâng cao khả năng phát xạ đặc trưng của ion Eu^{3+} . Trong phạm vi nghiên cứu này, chúng tôi mô tả quá trình tổng hợp nano BaMoO_4 đồng pha tạp ion Eu^{3+} và Mn^{2+} (BMEM) bằng phương pháp thủy nhiệt và bước đầu chỉ ra các đặc trưng cấu trúc, hình thái của vật liệu.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

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%; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,70%); Eu_2O_3 99,99%; HNO_3 68%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ tuyệt đối ($d = 0,790 \text{ g/cm}^3$).

- Bộ dụng cụ thủy nhiệt (Autoclave); cân điện tử 10^{-4} g; máy khuấy từ; tủ sấy; lò nung.

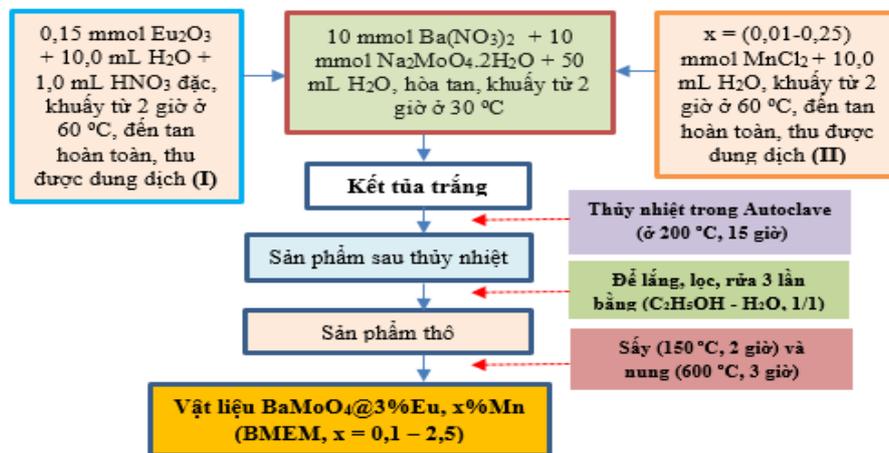
2.2. Các phương pháp nghiên cứu tính chất vật liệu

- 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 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Bước nhảy quét 2θ là $0,02^\circ$ 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 đặc điểm cấu trúc của các nhóm dao động đặc trưng bề mặt của vật liệu (vận hành tại Viện khoa học và Công nghệ - Trường ĐHKH, Đại học Thái Nguyên).

- Hiển 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). Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) thu được bằng kính hiển vi JEOL JEM-1010 (JEOL Techniques, Tokyo, Japan) hoạt động ở điện áp 80 kV (Viện vệ sinh dịch tễ trung ương).

- EDS (Hitachi TM4000Plus) được sử dụng để phân tích thành phần và sự phân bố các nguyên tố trong vật liệu (Phòng thí nghiệm Trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong Phát triển xanh, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN).



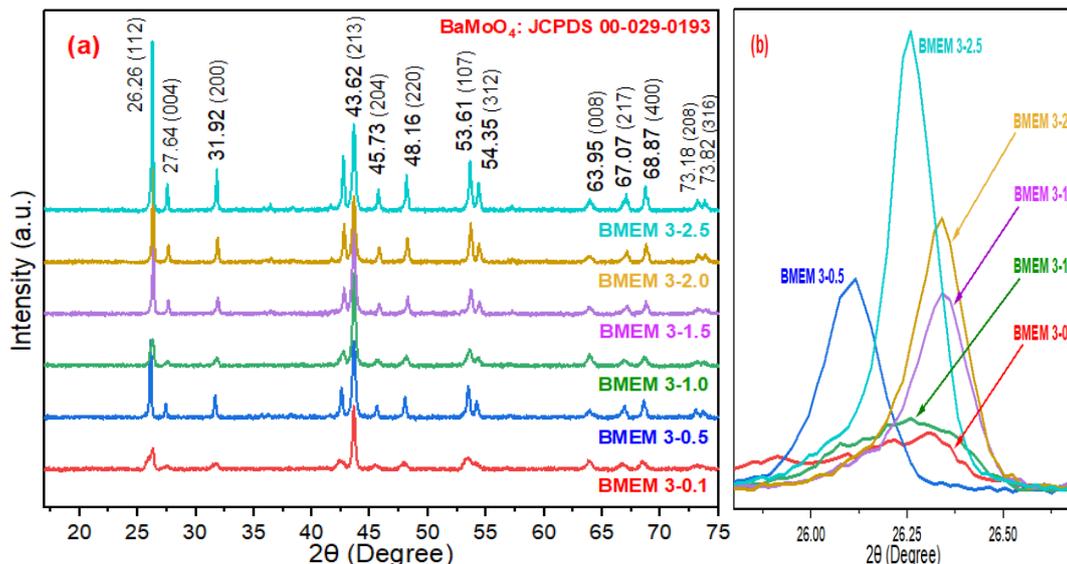
Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu BMEM bằng phương pháp thủy nhiệt

2.3. Tổng hợp $BaMoO_4$ đồng pha tạp Eu^{3+} và Mn^{2+} bằng phương pháp thủy nhiệt

Vật liệu $BaMoO_4$ đồng pha tạp 3% mol ion Eu^{3+} và x% mol Mn^{2+} ($x = 0,1-2,5$) được tổng hợp theo quy trình mô tả trong hình 1 [4], [13], [14]. Các vật liệu được ký hiệu dạng BMEM 3-x.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Cấu trúc pha tinh thể



Hình 2. Giản đồ XRD của vật liệu: (a) BMEM 3-x ($x = 0,1-2,5$);
(b) Phóng to đỉnh chính của XRD (ở $2\theta \sim 26,26^\circ$)

Sự hình thành pha tinh thể của mạng nền $BaMoO_4$ (BMO) và các mẫu BMEM 3-x ($x = 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5$), được chứng minh bằng giản đồ nhiễu xạ tia X trên hình 2(a,b). Kết quả trên hình 2a cho thấy, tất cả các đỉnh nhiễu xạ tại các góc $2\theta = 26,26^\circ; 27,64^\circ; 31,92^\circ; 43,62^\circ; 45,73^\circ; 48,16^\circ; 53,61^\circ; 54,35^\circ; 63,95^\circ; 67,07^\circ; 68,87^\circ; 73,18^\circ$ và $73,82^\circ$ tương ứng với các mặt phản xạ (112); (004); (200); (213); (204); (220); (107); (312); (008); (217); (400); (208); (316) phù hợp với cấu trúc tứ giác của $BaMoO_4$ (theo thẻ chuẩn JCPDS 029-0193) [4]-[10].

Quan sát trên hình 2a nhận thấy, tất cả các mẫu BMEM 3-x ($x = 0,1 - 2,5$) kết tinh ở dạng tứ giác, đơn pha. Khi tăng tổng nồng độ đồng pha tạp của Eu^{3+} và Mn^{2+} không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của mạng nền, tuy nhiên, đã làm biến dạng mạng tinh thể, cụ thể là sự dịch chuyển cực đại của mặt phẳng (112) ở góc $26,26^\circ$ về phía góc lớn hơn (hình 2b). Vì ion Eu^{3+} (1,066 Å) và Mn^{2+} (0,670 Å) có bán kính nhỏ sẽ thay thế cho ion Ba^{2+} có bán kính lớn hơn (1,340 Å), trong khi bán kính ion của Mo^{6+} (0,410 Å), nên các ion Eu^{3+} , Mn^{2+} đã dễ dàng thay thế vị trí của ion Ba^{2+} , tạo ra tinh thể BMEM ít bị khuyết tật, cũng như có các tính chất đặc trưng tốt của vật liệu nano phát quang [1], [4], [5].

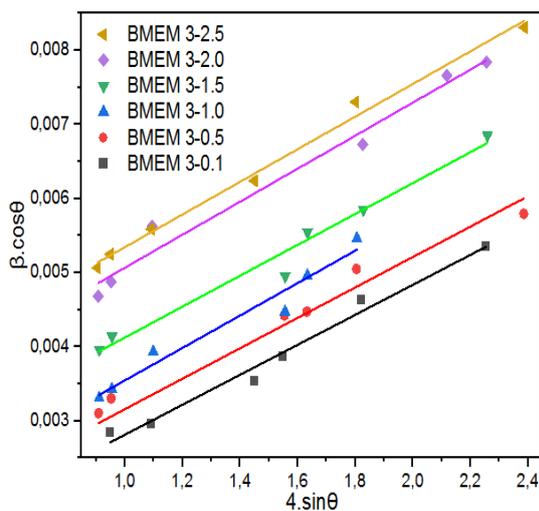
$$\text{Kích thước trung bình của tinh thể được tính theo công thức: } D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

trong đó, D là kích thước trung bình của tinh thể, λ là bước sóng của tia X (khi nguồn tia X là CuK_α , thì $\lambda = 0,15406$ nm), θ là góc nhiễu xạ, góc β là độ rộng ứng với nửa chiều cao của cực đại nhiễu xạ (FWHM). Bảng 1 mô tả góc β và đường kính trung bình tinh thể của các mẫu BMEM.

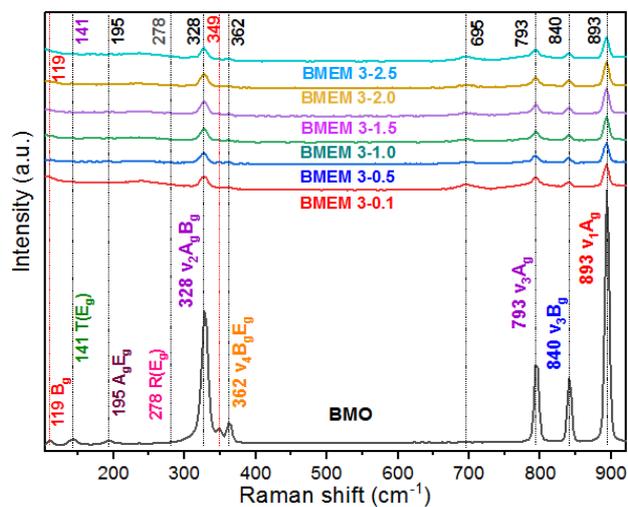
Bảng 1 cho thấy, các vật liệu BME tổng hợp được theo phương pháp thủy nhiệt, có kích thước hạt nanomet, đường kính trung bình của tinh thể trong khoảng 15,12 nm đến 45,28 nm.

Bảng 1. Đường kính trung bình tinh thể ở các đỉnh đặc trưng của vật liệu BMEM 3-x (x = 0,1-2,5) với các góc FWHM tương ứng

Vật liệu	Góc 2θ ≈ 26,26°		Góc 2θ ≈ 43,63°		Góc 2θ ≈ 53,69°	
	FWHM (°)	Đường kính (nm)	FWHM (°)	Đường kính (nm)	FWHM (°)	Đường kính (nm)
BMEM 3-0.1	0,21117	38,21	0,36816	22,98	0,37723	23,34
BMEM 3-0.5	0,19987	40,37	0,35092	24,11	0,32712	26,91
BMEM 3-1.0	0,17815	45,28	0,34615	24,44	0,32411	27,15
BMEM 3-1.5	0,36689	21,99	0,34370	24,62	0,54663	16,01
BMEM 3-2.0	0,59202	13,62	0,24166	35,03	1,04089	08,45
BMEM 3-2.5	0,53347	15,12	0,35955	23,53	0,33050	26,61



Hình 3. Giản đồ William-Hall (W-H) của vật liệu BMEM 3-x (x = 0,1-2,5)



Hình 4. Phổ Raman của BMO và BMEM 3-x (x = 0,1-2,5) nung ở 600 °C

Để nghiên cứu sự biến dạng có trong các tinh thể BMEM được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, chúng tôi sử dụng đồ thị William-Hall (W-H) [6]-[10] theo như phương trình (2).

$$\beta \cos \theta = \varepsilon(4 \sin \theta) + k\lambda/D \tag{2}$$

trong đó: k là hệ số hình dạng (k = 0,9); 'ε' là hệ số biến dạng, phương trình (2) biểu thị mối quan hệ tuyến tính giữa '4sinθ' (trục x) và 'βcosθ' (trục y) (hình 3). Độ dốc 'ε' của đường biểu thị sự biến dạng và phần chặn (λ/D) của đường này trên trục y sẽ cho biết kích thước (D) của hạt. Giá trị hệ số biến dạng 'ε' của các mẫu trong khoảng 1,923.10⁻³ - 2,840.10⁻³.

Khi nồng độ đồng pha tạp Eu³⁺ và Mn²⁺ tăng, kích thước trung bình tinh thể có xu hướng giảm, điều này có thể giải thích như sau: Khi ion Eu³⁺ thay thế ion Ba²⁺ trong mạng nền làm mạng tinh thể co lại (do bán kính ion Eu³⁺ nhỏ hơn bán kính Ba²⁺). Ngoài ra, các ion Eu³⁺, Mn²⁺ còn có thể đi vào các vị trí xen kẽ trong mạng tinh thể làm biến đổi cấu trúc mạng nền BaMoO₄. Sự biến dạng của mạng tinh thể sẽ ức chế sự hình thành và phát triển của tinh thể, dẫn đến giảm kích thước tinh thể. Mặt khác, khi thay Ba²⁺ bằng Eu³⁺, mặc dù có sự bù điện tích của Mn²⁺, tuy nhiên vẫn còn sự chênh lệch điện tích nên hình thành các lỗ trống oxy. Những khiếm khuyết này làm tăng toàn bộ chiều rộng β ứng với nửa chiều cao cực đại nhiễu xạ (FWHM) [1].

3.2. Phổ Raman của vật liệu

Phổ Raman của các mẫu được ghi trong dải số sóng từ 100-950 cm⁻¹ ở nhiệt độ phòng để nghiên cứu các chế độ dao động (hình 4). Kết quả trên hình 4 quan sát thấy có 9 chế độ dao động

Raman của các vật liệu BMEM phù hợp với mẫu nền BMO. Đỉnh Raman ở 893 cm^{-1} được quy gán cho chế độ kéo dài đối xứng O–Mo–O $\nu_1(A_g)$, trong khi các đỉnh Raman ở 840 cm^{-1} và 793 cm^{-1} được gán cho chế độ kéo dài không đối xứng O–Mo–O $\nu_3(B_g)$ và $\nu_3(E_g)$, tương ứng. Chế độ quan sát được ở 362 cm^{-1} có thể được gán cho các chế độ uốn không đối xứng O–Mo–O $\nu(B_g)$ và $\nu_4(E_g)$. Đỉnh tại 328 cm^{-1} được coi là chế độ uốn đối xứng của O–Mo–O $\nu_2(A_g)$. Các chế độ Raman tại 119 cm^{-1} , 141 cm^{-1} , 195 cm^{-1} và 278 cm^{-1} được quy cho chế độ dịch chuyển và xoay ngoài $T(B_g)$, $T(E_g)$, $R(A_g)$ và $R(E_g)$ tương ứng. Các số sóng dao động Raman đặc trưng cho các liên kết Mo-O, Eu-O và nhóm MoO_4^{2-} trong các mẫu BMEM được chỉ ra trong bảng 2. Các kết quả này khẳng định sự thành công khi đồng pha tạp các ion Eu^{3+} , Mn^{2+} vào cấu trúc tứ diện của nền BaMoO_4 [4] – [14].

Bảng 2. Quy gán các số sóng dao động Raman đặc trưng của vật liệu BMEM 3-x ($x = 0, 1, 2, 5$)

Số sóng (cm^{-1})	Quy gán dao động
328 – 349	Liên kết Mo-O
362 – 399	Liên kết Eu-O
433 – 519	Liên kết Mn-O
695 – 793	nhóm tứ diện $[\text{MoO}_4]$ bất đối xứng
840 – 893	nhóm tứ diện $[\text{MoO}_4]$ đối xứng

3.3. Kết quả phân tích phổ EDS

Phổ EDS dạng thành phần và dạng mapping của vật liệu BMEM 3-0.5 được chỉ ra trên hình 5(a, b). Hình 5a đã cho thấy các nguyên tố có mặt trong mẫu BMEM 3-0.5 gồm có: Ba, Mo, O, Eu và Mn, với tổng hàm lượng là 100%, phù hợp với các thành phần chính của mẫu BMEM 3-0.5. Phổ EDS mapping của nano BMEM 3-0.5 (hình 5b) thể hiện sự phân bố đồng đều của các nguyên tố trong mạng nền, được xác nhận bằng màu sắc ánh xạ của từng nguyên tố Eu, Mn, Ba, Mo và O (hình 5c). Kết quả này khẳng định, sự đồng pha tạp thành công các ion Eu^{3+} và Mn^{2+} vào nền BaMoO_4 bằng phương pháp thủy nhiệt, tạo ra các vật liệu nano BMEM đồng nhất và không lẫn các nguyên tố tạp chất khác.

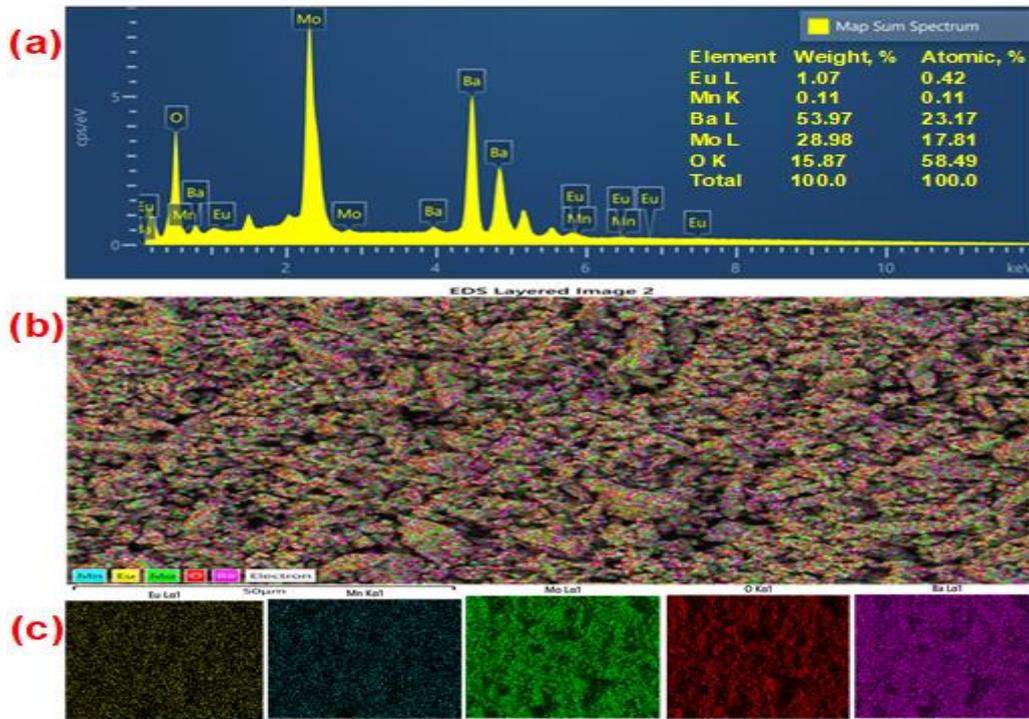
3.4. Hình thái vật liệu BaMoO_4 đồng pha tạp Eu^{3+} và Mn^{2+}

Hình 6(a-d) trình bày các ảnh FE-SEM và TEM của các vật liệu BMEM ($x = 1,0$ và $1,5$) nung ở $600\text{ }^\circ\text{C}$. Ảnh FE-SEM và TEM cho thấy, các hạt BMEM có dạng gần hình cầu, hình thái hạt khá đồng đều trong từng mẫu. Tuy nhiên, khi tăng tổng nồng độ Eu^{3+} và Mn^{2+} vào nền, hình thái và kích thước hạt có sự thay đổi khá lớn. Nguyên nhân có thể do sự khác nhau khá nhiều về bán kính ion của Mn^{2+} so với Eu^{3+} và Ba^{2+} gây nên sự biến dạng của mạng tinh thể là không giống nhau ở các tỷ lệ đồng pha tạp. Ngoài ra, khi nung mẫu, xu hướng nứt vỡ của các hạt tinh thể lớn thành các hạt có kích thước nhỏ hơn. Điều này phù hợp với sự biến đổi kích thước tinh thể tính theo công thức Scherre và giản đồ W-H trong bảng 3. Ảnh FE-SEM và TEM cho thấy, các vật liệu BMEM có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 50 nm .

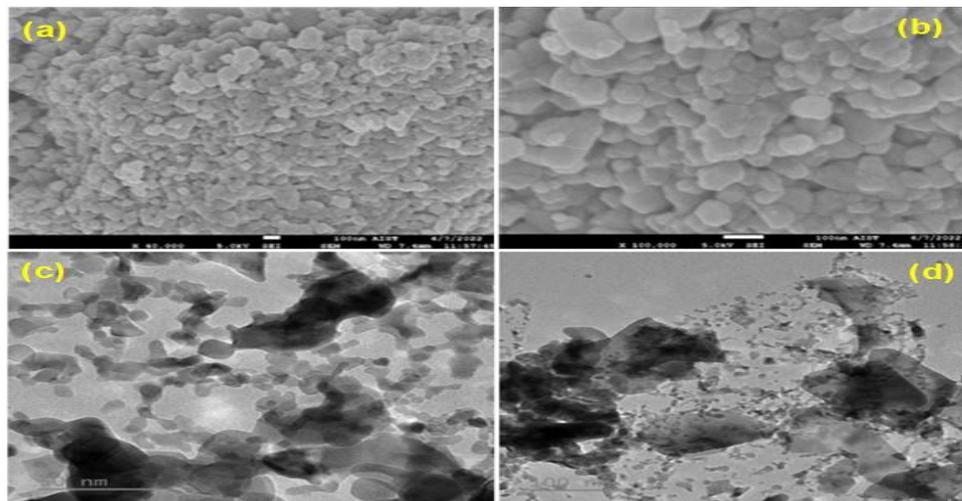
Bảng 3. Kích thước tinh thể (D) của các vật liệu BMEM 3-x tính theo phương trình Scherre và giản đồ W-H

Mẫu	FWHM ($^\circ$) (2 θ ~ 26,26)	Kích thước tinh thể (nm)			
		Công thức Scherre (1)	ϵ	$k\lambda/D$	W-H plot
BMEM 3-0.1	0,21117	38,21	$1,963.10^{-3}$	$1,938.10^{-3}$	71,54
BMEM 3-0.5	0,19987	40,37	$1,923.10^{-3}$	$1,957.10^{-3}$	70,85
BMEM 3-1.0	0,17815	45,28	$1,932.10^{-3}$	$1,917.10^{-3}$	72,33
BMEM 3-1.5	0,36689	21,99	$2,080.10^{-3}$	$2,040.10^{-3}$	67,97
BMEM 3-2.0	0,59202	13,62	$2,230.10^{-3}$	$2,840.10^{-3}$	48,82
BMEM 3-2.5	0,53347	15,12	$1,948.10^{-3}$	$1,940.10^{-3}$	71,47

Các vật liệu BMEM ở dạng bột, có kích thước nano, độ tinh khiết cao, sẽ tiết kiệm khối lượng vật liệu khi thử nghiệm phủ lên chip Led để tạo wLED ánh sáng trắng. Chúng tôi sẽ nghiên cứu và chỉ ra các tính chất quang đặc trưng của nano BMEM trong thời gian tiếp theo.



Hình 5. Phổ EDS của mẫu BMEM 3-0.5: (a) Dạng thành phần; (b) Dạng mapping; (c) Ảnh xạ của các nguyên tố: Eu – vàng, Mn – xanh dương, Mo – xanh lá, O – đỏ, Ba – tím



Hình 6. Ảnh FE-SEM của BMEM 3-x nung ở 600 °C: (a) x = 1,0; (b) x = 1,5 và Ảnh TEM: (c) x = 1,0; (d) x = 1,5

4. Kết luận

Nghiên cứu đã chế tạo thành công các nano BaMoO_4 đồng pha tạp 3 mol% Eu^{3+} và 0,1-2,5 mol% Mn^{2+} (BMEM) bằng phương pháp thủy nhiệt. Giảm độ XRD cho thấy các nano BMEM tồn tại dạng tinh thể tứ giác đơn pha với đường kính tinh thể trung bình từ 15,12-45,28 nm. Các ảnh

FE-SEM và TEM cho thấy các hạt BMEM kích thước đồng đều với đường kính nhỏ hơn 50 nm. Phổ Raman đã chứng minh sự tạo thành các nhóm liên kết Eu-O, Mn-O và O-Mo-O và các chế độ dao động đặc trưng, khẳng định thành công sự đồng pha tạp các ion Eu^{3+} và Mn^{2+} vào mạng nền BaMoO_4 . Phổ EDS dạng thành phần và dạng mapping càng khẳng định thành công của sự đồng pha tạp các ion Eu^{3+} và Mn^{2+} vào mạng nền BaMoO_4 bằng phương pháp thủy nhiệt. Các nano BMEM có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực công nghệ cao, trước hết là nguồn phát quang ánh sáng đỏ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] P. Dixit, V. Chauhan, P. Kumar, and P. C. Pandey, "Enhanced photoluminescence in $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ by Mn^{2+} co-doping," *J. of Luminescence*, vol. 223, 2020, Art. no. 117240, doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117240.
- [2] 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 CaMoO_4 co-doped Eu^{3+} , Tb^{3+} , and Tm^{3+} phosphor through Experiment and Computation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, pp. 18536-18550, 2019.
- [3] L. K. Bharat, S. H. Lee, and J. S. Yu, "Synthesis, structural and optical properties of $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ shuttle like phosphors," *Materials Research Bulletin*, vol. 53, pp. 49–53, 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.02.002.
- [4] B. Wu, W. Yang, H. Liu, L. Huang, B. Zhao, C. Wang, G. Xu, and Y. Lin, "Fluorescence spectra and crystal field analysis of $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors for white light-emitting diodes," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 123, pp.12–17, 2014, doi: 10.1016/j.saa.2013.12.007.
- [5] C. Shivakumara, R. Saraf, S. Behera, N. Dhananjaya, and H. Nagabhushana, "Synthesis of Eu^{3+} -activated BaMoO_4 phosphors and their Judd–Ofelt analysis: Applications in lasers and white LEDs," *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular Spectroscopy and Molecular Biology*, vol. 151, pp. 141–148, 2015, doi: 10.1016/j.saa.2015.06.045.
- [6] Z. Li, Y. Wang, J. Cao, Y. Jiang, X. Zhao, and Z. Meng, "Hydrothermal synthesis and luminescent properties of $\text{BaMoO}_4:\text{Sm}^{3+}$ red phosphor," *Journal of Rare Earths*, vol. 34, no. 2, pp. 143-147, 2016, doi: 10.1016/S1002-0721(16)60006-6.
- [7] M. Sahu, S. K. Gupta, R.M. Kadam, and M.K. Saxena, "Dopant Concentration induced optical changes in $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$: A green and facile approach towards tunable photoluminescent material," *Journal of Luminescence*, vol. 188, pp. 67–74, 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.03.063.
- [8] Y. Xia, X. Zou, H. Zhang, M. Zhao, S. Meng, C. Su, and S. Jing, "Luminescence properties of Eu^{3+} doped BaMoO_4 transparent glass ceramics," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 500, pp. 243-248, 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.08.007.
- [9] Y. Xia, X. Zou, H. Zhang, M. Zhao, X. Chen, W. Jia, C. Su, and J. Shao, "Luminescence and energy transfer studies of Eu^{3+} - Tb^{3+} co-doped transparent glass ceramics containing BaMoO_4 crystallites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 774, pp. 540-546, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.071.
- [10] F. Chun, W. Deng, B. Zhang, W. Li, M. Xie, C. Luo, and W. Yang, "Grain-orientation-engineered textured $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ luminescent thin film," *Ceramics International*, vol. 46, pp. 27238–27243, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.208.
- [11] F. Song, "Synthesis and luminescence of new Eu^{3+} -red-emitting phosphorus $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$ activated with high color purity for white LEDs," *Journal of Luminescence*, vol. 239, 2021, Art. no. 118324, doi: 10.1016/j.jlumin.2021.118324.
- [12] R. P. Moreira, L. H.C. Francisco, I. F. Costa, H. P. Barbosa, E. E.S. Teotonio, M. C.F.C. Felinto, O. L. Malta, and H. F. Brito, "Luminescence properties of $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (M: Mo or W) phosphors derived from co-precipitation reaction," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 937, 2023, Art. no. 168408, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.168408.
- [13] M. N. Chu, T. T. Nguyen, H. T. Nguyen, T. B. D. Hoang, and T. H. T. Do, "Synthesize and study structure and luminescence properties of nanoparticles BaMoO_4 doped Eu^{3+} by hydrothermal method," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 227, no. 16, pp. 100 – 106, 2022, doi: 10.34238/tnu-jst.6559.
- [14] M. N. Chu, L. T. H. Nguyen, X. T. Mai, T. H. Do, T. T. A. Duong, L.T.T. Nguyen, H. V. Pham, M. N. Ha, V. H. Nguyen, H. D. Chau, and T. K. N. Tran, "Temperature affects on the photoluminescence and Judd-Ofelt intensity parameters of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor," *Journal of Luminescence*, vol. 258, 2023, Art. no. 119776, doi: 10.1016/j.jlumin.2023.119776.