

OPTICAL AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF NANO BaMoO₄ CO-DOPED Eu³⁺, Mn²⁺ SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL METHOD

Chu Manh Nhung

TNU - University of Education

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	21/4/2023	This study analyzes the optical properties and luminescence of nano BaMoO ₄ co-doped Eu ³⁺ , Mn ²⁺ (BMEM), which have been successfully synthesized by hydrothermal method. The diffuse reflectance spectrum (DRS) confirmed that nanomaterials BMEM absorb light in the ultraviolet region with bandgap energies about 4.0833 – 4.1250 eV. The photoluminescence excitation and photoluminescence spectra demonstrated that nanomaterials BMEM have the ability to fluoresce red with great intensity at about 616 nm, corresponding to the ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ transition of Eu ³⁺ ions. Mechanism of fluorescence quenching by dipole-dipole interaction, the host efficiently transfers energy to Eu ³⁺ ion with a critical distance of 10.62 Å, the highest luminescence lifetime is 1.06432 ms. With the ability to emit high-intensity red light for a long time, nanomaterials BMEM have the potential to be applied in the manufacture of white, warm and low-energy LEDs.
Revised:	08/6/2023	
Published:	08/6/2023	
KEYWORDS		
Luminescence		
Nano BaMoO ₄		
Eu ³⁺		
Mn ²⁺		
616 nm		
Lifetime		

TÍNH CHẤT QUANG VÀ PHÁT QUANG CỦA NANO BaMoO₄ ĐỒNG PHA TẠP Eu³⁺, Mn²⁺ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Chu Mạnh Nhung

Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	21/4/2023	Nghiên cứu này phân tích các tính chất và khả năng phát quang của vật liệu nano BaMoO ₄ pha tạp Eu ³⁺ , Mn ²⁺ (BMEM) được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Phổ phản xạ khuếch tán (UV-Vis-DRS) cho thấy, các vật liệu BMEM hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại với năng lượng vùng cấm từ 4,0833 – 4,1250 eV. Phổ kích thích phát quang và phổ phát quang cho thấy, các nano BMEM có khả năng phát quang màu đỏ với cường độ lớn tại khoảng bước sóng 616 nm tương ứng với chuyển tiếp ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ của ion Eu ³⁺ . Sự dập tắt huỳnh quang theo cơ chế tương tác lưỡng cực – lưỡng cực, mạng nền truyền năng lượng hiệu quả đến ion Eu ³⁺ với khoảng cách tới hạn là 10,62 Å, thời gian sống phát quang cao nhất là 1,06432 ms. Với khả năng phát quang ánh sáng đỏ cường độ lớn trong thời gian dài, vật liệu nano BMEM có tiềm năng ứng dụng trong chế tạo đèn Led ánh sáng trắng, ấm, tiêu hao ít năng lượng.
Ngày hoàn thiện:	08/6/2023	
Ngày đăng:	08/6/2023	
TỪ KHÓA		
Phát quang,		
Nano BaMoO ₄		
Eu ³⁺		
Mn ²⁺		
616 nm		
Thời gian sống		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7796>

Email: nhuongcm@tnue.edu

<http://jst.tnu.edu.vn>

230

Email: jst@tnu.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Như đã biết, đặc tính phát quang của vật liệu pha tạp ion đất hiếm (RE^{3+}) có thể bị ảnh hưởng mạnh bởi trường tinh thể của mạng nền. Một trong những mạng nền điển hình, đó là molybdate với các tính chất vật lý và hóa học tuyệt vời phù hợp để tổng hợp các vật liệu phát quang mới. Mạng molybdate có cấu trúc scheelite, với dải hấp thụ rộng trong vùng cực tím (UV) và có thể phát xạ màu xanh lam, xanh lục dưới kích thích UV. Khi đưa ion RE^{3+} vào mạng nền MoO_4^{2-} , năng lượng có thể được truyền từ mạng nền sang ion RE^{3+} , dẫn đến sự phát xạ đặc trưng của RE^{3+} . Do đó, cường độ phát xạ cao dự kiến sẽ thu được khi pha tạp RE^{3+} vào MoO_4^{2-} dưới kích thích UV. Các nghiên cứu trước đã cho thấy, vật liệu MoO_4^{2-} pha tạp Eu^{3+} có khả năng phát xạ màu đỏ khi kích thích bằng tia (UV), cho cường độ màu phù hợp và độ ổn định vượt trội [1] - [6].

J. C. Sczancoski và cộng sự [1] đã tổng hợp bột $BaMoO_4$ bằng phương pháp đồng kết tủa, sau đó thủy nhiệt vi sóng ở 140 °C trong các thời gian khác nhau. Giảm đồ XRD và phổ FT-Raman cho thấy rằng, các loại bột này có cấu trúc tứ giác kiểu scheelite. Phổ FT-IR thể hiện một dải hấp thụ lớn nằm ở xung quanh 850,4 cm^{-1} , được quy gán cho các dao động kéo giãn đối xứng Mo–O trong nhóm $[MoO_4]$. Phổ hấp thụ UV-Vis-DRS cho thấy sự giảm mức năng lượng vùng cấm theo sự tăng của thời gian xử lý. Các loại bột $BaMoO_4$ khi được kích thích với các bước sóng khác nhau (350 nm và 488 nm) đã tạo ra các phổ phát quang khác nhau. Hiện tượng này được giải thích thông qua một mô hình dựa trên sự có mặt của các mức năng lượng trung gian (lỗ sâu và lỗ nông) trong vùng cấm.

Bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với sử dụng trisodium citrate làm chất hoạt động bề mặt, Quang Jia và cộng sự [2] đã tổng hợp thành công vật liệu $BaMoO_4:Ln^{3+}$ ($Ln = Eu, Tb, Dy$ và Sm) với độ đồng nhất và phân bố các thành phần nguyên tố khá tốt. Giảm đồ XRD đã chứng minh rằng các ion Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} và Sm^{3+} được pha tạp hiệu quả vào mạng nền $BaMoO_4$. Ảnh SEM và TEM chỉ ra rằng các $BaMoO_4:Ln^{3+}$ thu được dạng tinh thể nano. Vật liệu $BaMoO_4:Ln^{3+}$ ($Ln = Eu, Tb, Dy$ và Sm) thể hiện khả năng phát quang mạnh màu đỏ, lục, lục - vàng và cam-đỏ, tương ứng dưới kích thích cực tím. Thời gian sống của các $BaMoO_4:Ln^{3+}$ ($Ln = Eu, Tb, Dy$ và Sm) tại các bước sóng 617, 545, 573 và 646 nm tương ứng lần lượt là 0,67; 0,72; 0,18 và 0,62 ms, có thể ứng dụng tiềm năng trong lĩnh vực bột phát quang nhẹ và các thiết bị màn hình phẳng tiên tiến.

Các nano kết tinh dạng hình thoi của $BaMoO_4:Eu^{3+}$ đã được L. Krishna Bharat và cộng sự [3] tổng hợp thành công. Vật liệu $BaMoO_4:7 \text{ mol\% } Eu^{3+}$ được kích thích ở 296 nm, cho thời gian sống phát quang tại 611 nm là 0,2356 ms. Li Songchu và cộng sự [4] đã tổng hợp các $MMoO_4:Eu^{3+}$ ($M = Sr, Ba$) bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường có isopropanol. Nghiên cứu cho thấy, có sự ảnh hưởng lớn của nồng độ CTAB và giá trị pH đến hình thái học và tính chất phát quang của các vật liệu. Các vật liệu thu được có dạng hình cầu, kích thước tinh thể trung bình từ 29,2 – 93,5 nm. Cường độ tương đối của dải truyền điện tích CTB trong khoảng 220 - 350 nm và các chuyển tiếp f-f đặc trưng của Eu^{3+} cũng thay đổi theo nồng độ CTAB và giá trị pH. Các vật liệu $MMoO_4:Eu^{3+}$ đều có các chuyển tiếp đặc trưng $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$) tại bước sóng 598, 620, 655 và 710 nm tương ứng.

Ở nghiên cứu trước, chúng tôi đã tổng hợp thành công bột vật liệu $BaMoO_4$ đồng pha tạp ion Eu^{3+} , Mn^{2+} (BMEM) bằng phương pháp thủy nhiệt và chỉ ra các đặc trưng cấu trúc tinh thể tứ giác đơn pha, hạt hình cầu kích thước nano, độ tinh khiết về thành phần và sự phân bố đều các nguyên tố chính Ba, Mo, Eu, Mn và O trong nền mẫu. Trong công bố này, chúng tôi tiếp tục phân tích, đánh giá các tính chất quang của nano BMEM, nhằm định hướng ứng dụng trong chiếu sáng rắn và tiết kiệm năng lượng.

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: $Ba(NO_3)_2$ 99,5%; $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 99%; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (99,70%); Eu_2O_3 99,99%; HNO_3 68%, C_2H_5OH 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

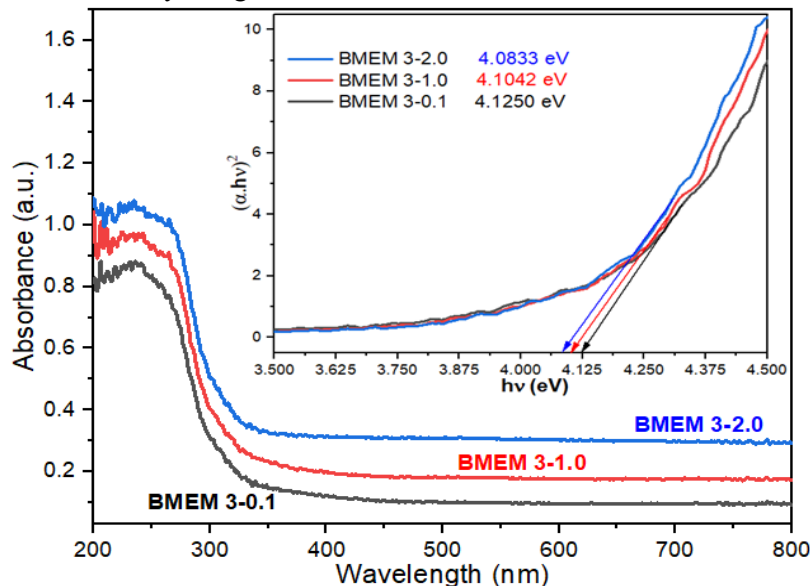
Phổ phản xạ khuếch tán xác định bước sóng hấp thụ và năng lượng vùng cấm E_g của vật liệu được xác định bằng quang phổ UV-Vis-DRS (Carry 5000) (Phòng thí nghiệm Trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong Phát triển xanh, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN).

Phổ kế huỳnh quang NANO LOG (Horiba, Mỹ) được trang bị đèn hồ quang Xe 450 W, bộ đơn sắc kích thích kép và khoảng cách phân kỳ là 0,2 nm, có khả năng thực hiện các phép đo: bức xạ huỳnh quang từ 180-1550 nm; hấp thụ huỳnh quang từ 250-750 nm; phổ kích thích phát quang được đo trong khoảng 250-550 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).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Nghiên cứu phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-DRS và năng lượng vùng cấm

Phổ phản xạ khuếch tán và đường cong năng lượng Kubelka-Munk của vật liệu BMEM 3-x ($x = 0,1 - 2,0$) được trình bày trong hình 1.



Hình 1. Phổ phản xạ khuếch tán và đồ thị Kubelka-Munk xác định độ rộng vùng cấm của BMEM 3-x ($x = 0,1 - 2,0$)

Quan sát trên hình 1 cho thấy, độ dịch chuyển bước sóng hấp thụ của vật liệu BMEM được xác định trong khoảng 300-303 nm, do đó các vật liệu hấp thụ mạnh trong vùng ánh sáng tử ngoại. Đường cong giữa $(\alpha h\nu)^2$ và $h\nu$ của các nano BMEM được tính toán từ các giá trị độ hấp thụ UV-Vis, sử dụng phương trình được đề xuất bởi T. ThongTem và cộng sự [5], [6]:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

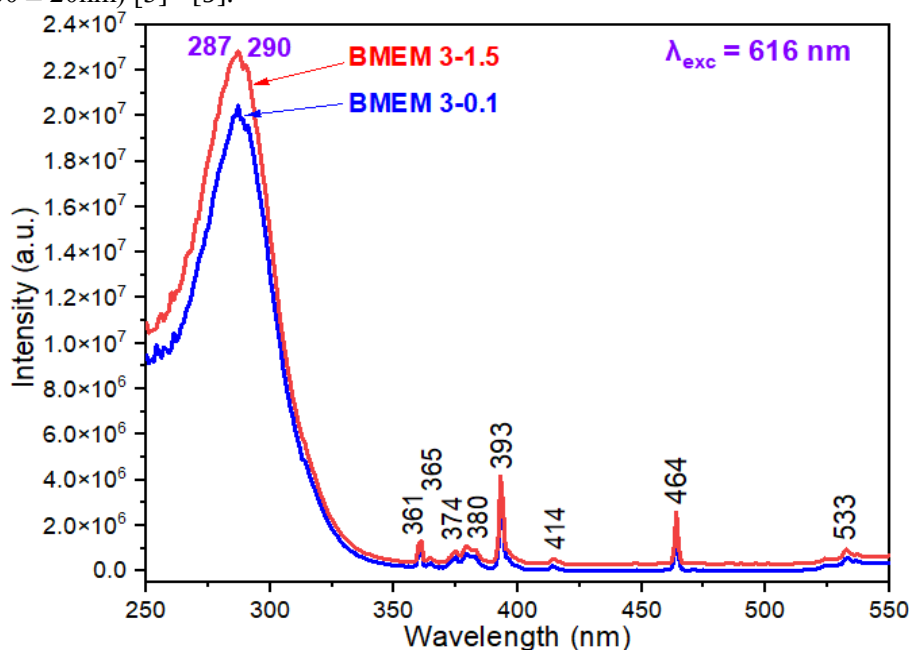
trong đó, α là độ hấp thụ, h là hằng số Planck, ν là tần số photon, E_g là độ rộng vùng cấm và n là giá trị liên quan đến hình thức chuyển đổi electron. Khi $n = 1/2$; 2; $3/2$ và 3, tương ứng với các chuyển đổi là được phép trực tiếp, được phép gián tiếp, bị cấm trực tiếp và bị cấm gián tiếp, tương ứng. Giá trị năng lượng vùng cấm được xác định bởi phép ngoại suy theo đường tuyến tính của đường cong tới khi $\alpha = 0$. Trong nghiên cứu này, các BMEM có quá trình chuyển đổi electron được phép trực tiếp ($n = 1/2$) và năng lượng vùng cấm (E_g) xác định được trong khoảng 4,0833 – 4,1250 eV, là thấp hơn so với các công bố trước [5]-[8]. Phổ phản xạ khuếch tán chứng tỏ khả năng kích thích phát quang của các vật liệu này bằng các bức xạ trong vùng ánh sáng tử

ngoại UV. Ở đây, hiện tượng phát quang quan sát được là do sự chuyển đổi electron 4f-4f của ion Eu^{3+} chứ không phải do sự hấp thụ năng lượng vùng cấm của vật liệu. Những chuyển đổi này xảy ra trong khoảng cách dải của vật liệu [9], [10].

3.2. Nghiên cứu phổ kích thích phát quang của vật liệu BMEM

Phổ PLE của nano BMEM 3-x tại bước sóng kích thích 616 nm, được chỉ ra trên hình 2. Phổ PLE của BMEM 3-x ($x = 0,1; 0,5$), bao gồm hai phần chính chủ yếu: (i) Dải mạnh trong phạm vi từ 250 nm đến 350 nm, có đỉnh ở 287-290 nm, được quy gán cho các trạng thái chuyển điện tích $\text{O}^{2-}/\text{Eu}^{3+}$ (CTB) và sự chuyển điện tích theo khoảng cách của $\text{Mn}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, do sự chuyển electron từ quỹ đạo 2p (oxy) sang lớp 4f trống của Eu^{3+} ; (ii) Một số vạch rõ nét khác quan sát thấy trong khoảng từ 350 nm đến 550 nm, là các đỉnh đặc trưng tương ứng với chuyển tiếp 4f $\rightarrow$ 4f của ion Eu^{3+} thay thế tại vị trí Ba(II) của ion Ba^{2+} .

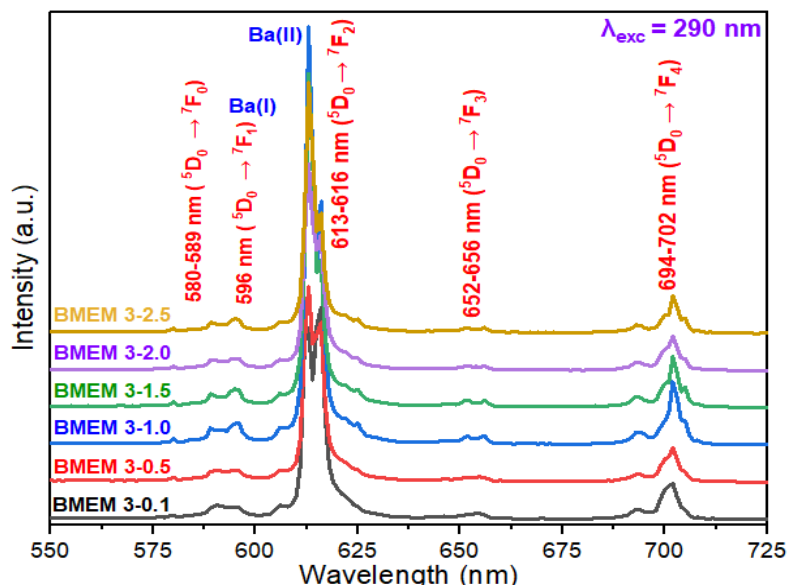
Mức độ phân tách phổ cao trong dải phổ từ 350-550 nm được tạo ra bởi trường tinh thể lớn của mạng nền BaMoO_4 . Các đỉnh quan sát được chủ yếu là do sự chuyển đổi từ mức ${}^7\text{F}_0$ và ${}^7\text{F}_1$ sang các mức năng lượng cao hơn của ion Eu^{3+} : ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (361 nm); ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (366 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_1$ (374 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$ (380 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (414 nm) và ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (533 nm). Đặc biệt, có hai cực đại sắc nét có cường độ cao ở 393 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) và 464 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$), trong đó cực đại hấp thụ ở 393 nm mạnh hơn ở 464 nm. Do đó, các nano phát quang BEMM này phù hợp tốt với không chỉ cho các chip cận UV (Near-UV chips) mà còn cả các chip LED xanh lam (blue-LED chips) ($460 \pm 20\text{nm}$) [3] - [9].



Hình 2. Phổ kích thích phát quang (PLE) của vật liệu BMEM 3-x ($x = 0,1-1,5$) nung ở 600 °C

3.3. Nghiên cứu phổ phát quang của vật liệu BMEM

Phổ phát quang của vật liệu BMEM 3-x được ghi lại bằng cách cố định bước sóng kích thích ở 290 nm và kết quả được chỉ ra trên hình 3. Sự phát xạ rộng trong dải 550 - 580 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 [10] - [12].



Hình 3. Phổ phát quang (PL) dưới kích thích 290 nm của BMEM 3-x ($x = 0,1-2,5$) nung ở 600 °C

Dưới kích thích 290 nm, phổ phát xạ huỳnh quang của BMEM 3-x 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 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (580; 589 nm), vạch phát xạ yếu (596 nm) tương ứng với sự chuyển đổi lưỡng cực từ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) của Eu^{3+} đối xứng tâm đảo thay thế cho vị trí Ba(I). 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 điện ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) của ion Eu^{3+} gây ra bởi sự bất đối xứng tâm đảo tại vị trí Ba(II) và sự phá vỡ các quy tắc lọc lựa. Điều này cho thấy cường độ của chuyển tiếp $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ bị ảnh hưởng nhiều bởi tính đối xứng xung quanh ion Eu^{3+} . Sự phát quang mạnh của chuyển đổi lưỡng cực điện chứng tỏ các ion Eu^{3+} và Mn^{2+} đã thay thế vị trí của ion Ba^{2+} trong mạng nền [12] – [14].

Các cực đại khác được quan sát xung quanh 652 và 656 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$); 694 và 702 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 đồng pha tạp các ion Eu^{3+} , Mn^{2+} vào BaMoO_4 , xảy ra sự truyền năng lượng hiệu quả từ mạng nền và ion Mn^{2+} 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].

Ngoài ra, khi so sánh tỷ lệ cường độ phát xạ tại 2 đỉnh 596 và 656 nm của từng mẫu cho thấy, mẫu BMEM 3-1 có giá trị cao nhất là 2,9033, trong khi các mẫu còn lại có giá trị nhỏ hơn trong khoảng từ 1,6747 đến 2,8262. Cường độ phát quang màu đỏ tăng dần khi tỷ lệ đồng pha tạp tăng từ 0,1 mol% đến 1,0 mol% Mn^{2+} , sau đó giảm dần khi nồng độ Mn^{2+} lớn hơn 1,0 mol%. Điều này là do sự dập tắt huỳnh quang đã được mô tả trong nhiều tài liệu [16].

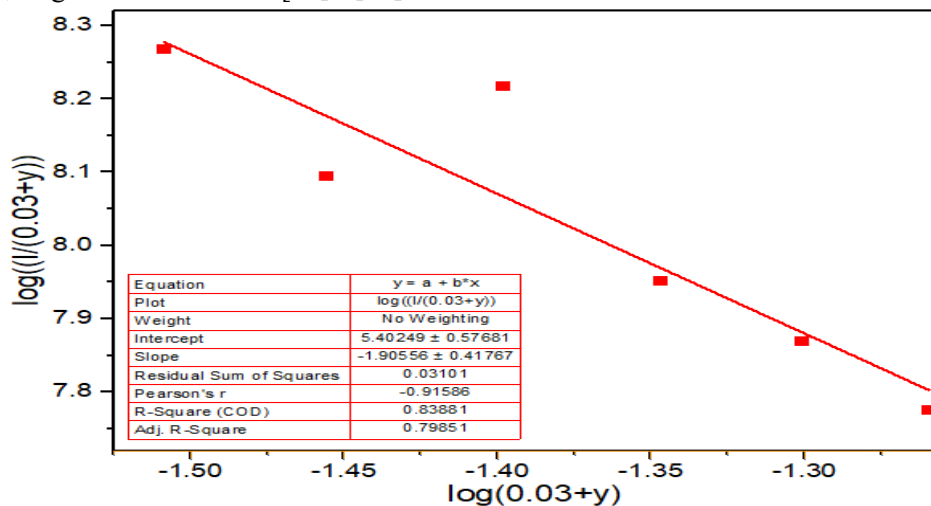
3.4. Cơ chế dập tắt huỳnh quang theo nồng độ đồng pha tạp

Để hiểu rõ hơn về cơ chế dập tắt huỳnh quang theo nồng độ đồng pha tạp, công thức truyền năng lượng của Dexter cho tương tác đa cực và gần đúng của Reisfeld [12], [13], được đưa ra như sau:

$$\log(I/(0,03+y)) = C - (\theta/3)\log(0,03+y) \quad (2)$$

trong đó, I là cường độ phát xạ, y là nồng độ Mn^{2+} , C và θ là các hằng số phù hợp. Giá trị của hằng số θ là 3, 6, 8 và 10 tăng dần theo thứ tự đối với tương tác trao đổi cặp liên kết, lưỡng cực-lưỡng cực, lưỡng cực-tứ cực và tứ cực-tứ cực, tương ứng [15] – [17]. Mối quan hệ giữa cường độ phát quang I tại bước sóng 616 nm và nồng độ ($0,03+y$) được thống kê theo phương trình (2) cho

các mẫu BMEM và được thể hiện trên hình 4. Từ độ dốc ($\theta/3$), chúng tôi tính được giá trị θ là $5,72 \sim 6$, cho thấy cơ chế dập tắt nồng độ chiếm ưu thế của Eu^{3+} và Mn^{2+} trong BaMoO_4 là cơ chế tương tác lưỡng cực-lưỡng cực. Kết quả này có sự phù hợp với các vật liệu phát quang đất hiếm được nghiên cứu trước đó [12] - [16].



Hình 4. Đồ thị $\log(I/(0.03+y)) - \log(0.03+y)$ với cường độ chuyển tiếp (I): $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ của Eu^{3+} trong $\text{Ba}_{0.97-y}\text{Eu}_{0.03}\text{MoO}_4:y\text{Mn}^{2+}$ và nồng độ đồng pha tạp $(0,03+y)$.

Theo kết quả trên hình 3, cường độ phát quang tối đa tại 616 nm thu được với mẫu đồng pha tạp 1,0 mol% Mn^{2+} vào $\text{BaMoO}_4:0.03\text{Eu}^{3+}$. Trong các nano $\text{Ba}_{0.97-y}\text{Eu}_{0.03}\text{MoO}_4:y\text{Mn}^{2+}$, ion Eu^{3+} sẽ chiếm các vị trí của Ba^{2+} , điều này dẫn đến việc tạo ra các khuyết tật mang điện tích dương vì điện tích của các ion Eu^{3+} và Ba^{2+} là khác nhau. Sự đồng pha tạp ion Mn^{2+} có thể bù đắp cho những khiếm khuyết điện tích dương này trong hệ thống và tăng cường đáng kể cường độ phát quang của mẫu $\text{BaMoO}_4:0.03\text{Eu}^{3+}$. Do bán kính của ion Mn^{2+} (0,670 Å) và bán kính của Ba^{2+} (1,340 Å) là khác nhau đáng kể, nên các ion Mn^{2+} có thể dễ dàng khuếch tán vào mạng nền và kết hợp với các ion Eu^{3+} để tạo thành các cặp ion $\text{Eu}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ trong mạng tinh thể. Kết quả là, khi đồng pha tạp Eu^{3+} , Mn^{2+} vào mạng nền, đã gây ra sự biến dạng mạng tinh thể tương đối lớn và làm giảm tính đối xứng của mạng nền, từ đó làm tăng cường độ phát xạ tương ứng với các chuyển tiếp nhất định [10].

3.5. Khoảng cách tới hạn truyền năng lượng R_c

Từ hình 3, có thể quan sát thấy rằng, không có nhiều thay đổi trong các đặc trưng phổ phát quang khi thay đổi tổng nồng độ đồng pha tạp của các ion Eu^{3+} và Mn^{2+} . Tuy nhiên, cường độ phát xạ bắt đầu giảm sau tổng nồng độ đồng pha tạp là 4,0 mol% và quá trình dập tắt diễn ra khi vượt qua 4,0 mol%. Khi nồng độ đồng pha tạp tăng, cường độ phát quang giảm, là do kết quả của sự truyền năng lượng cộng hưởng giữa các ion Eu^{3+} , Mn^{2+} [16], [17]. Nhằm làm rõ hơn về cơ chế dập tắt huỳnh quang theo nồng độ, khoảng cách tới hạn (R_c) để truyền năng lượng đã được tính toán từ các yếu tố hình học của mạng nền bằng cách sử dụng phương trình (3) do Blasse đưa ra [18]:

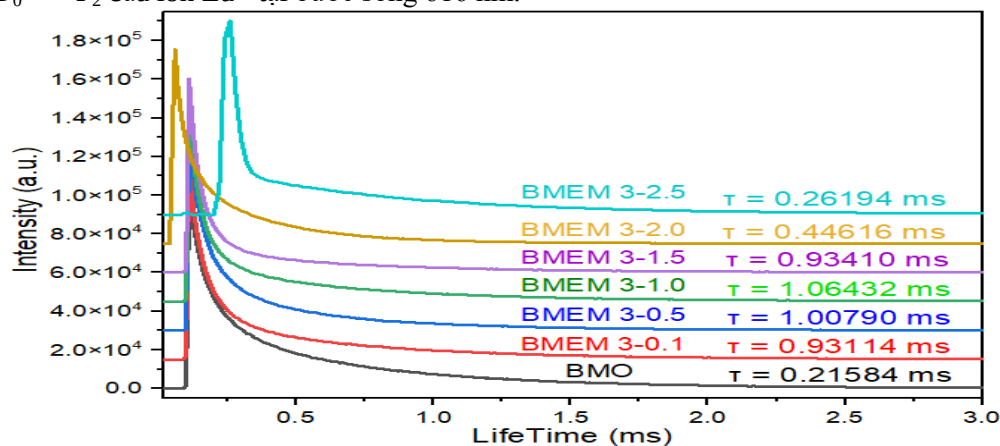
$$r_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

trong đó, R_c là khoảng cách tới hạn giữa ion pha tạp và vị trí dập tắt huỳnh quang, V là thể tích của ô mạng cơ sở, X_c là tổng nồng độ tới hạn của các ion Eu^{3+} , Mn^{2+} và N là số lượng vị trí kết tinh của các ion trong ô mạng cơ sở. Đối với mạng nền BaMoO_4 , $V = 404,91$ Å, $N = 4$ (bốn vị trí trên một ô đơn vị) [16] và $X_c = 0,04$. Dựa vào các giá trị trên, khoảng cách tới hạn r_c được tính

theo công thức (3) là 10,62 Å. Trong trường hợp này, khoảng cách $\text{Eu}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ lớn hơn 10 Å. Do đó, các tương tác trao đổi (cơ chế Dexter) liên quan đến quỹ đạo bị loại trừ. Tương tác điện đa cực liên quan đến sự truyền năng lượng không bức xạ từ chất cho ở trạng thái kích thích và chất nhận ở trạng thái cơ bản được cho là phương thức duy nhất để truyền năng lượng giữa các ion $\text{Eu}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ trong nano phát quang BMEM.

3.6. Phổ thời gian sống của vật liệu BMEM

Hình 5 trình bày phổ thời gian sống phát quang của các vật liệu BMEM, ứng với chuyển tiếp $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ của ion Eu^{3+} tại bước sóng 616 nm.



Hình 5. Đường cong suy giảm phát quang của vật liệu BMEM 3-x (x = 0,1-2,5) nung ở 600 °C

Kết quả trên hình 5 cho thấy, khi tăng nồng độ pha tạp của Mn^{2+} từ 0,1 đến 2,5 mol% thì thời gian phát quang của các BMEM 3-x (x = 0,1- 2,5) có xu hướng tăng từ 0,93114 ms lên 1,06432 ms, sau đó giảm xuống còn 0,44616 - 0,26194 ms khi nồng độ Mn^{2+} cao hơn 1,0 mol%. Qua đó nhận thấy, thời gian sống của tất cả các vật liệu BMEM 3-x (x = 0,1- 2,5) tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt là khá tốt và cao hơn so với các công bố trước [3], [7]. Khi đồng pha tạp vào nền, ion Mn^{2+} có vai trò bù điện tích do sự khác nhau giữa điện tích của ion Eu^{3+} và ion Ba^{2+} được thay thế, làm tăng hiệu quả truyền năng lượng từ nền sang ion Eu^{3+} .

Hiệu suất truyền năng lượng (η) từ BaMoO_4 sang ion Eu^{3+} có thể được tính theo phương trình (4) như sau [16]:

$$\eta = 1 - \tau/\tau_0 \quad (4)$$

trong đó, τ_0 và τ tương ứng là thời gian sống phát quang của mạng nền khi không và có mặt Eu^{3+} . Thời gian sống của mẫu BaMoO_4 trắng là 0,21584 ms và mẫu BMEM 3-1.0 là 1,06432 ms. Giá trị của η tính được trong trường hợp này theo công thức (4) là 79,72%. Điều này đã chứng minh quá trình truyền năng lượng từ mạng nền sang Eu^{3+} là có hiệu quả tốt.

4. Kết luận

Vật liệu BaMoO_4 đồng pha tạp Eu^{3+} và Mn^{2+} , hấp thụ năng lượng vùng tử ngoại với năng lượng vùng cấm khoảng 4,0833 – 4,1250 eV. Dưới kích thích 290 nm, các BMEM có khả năng phát xạ 5 vạch đặc trưng của ion Eu^{3+} ứng với các chuyển tiếp $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (j = 0-4), trong đó vạch phát xạ cường độ mạnh nhất ở 616 nm (màu đỏ rực) ứng với chuyển tiếp $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Sự phát quang ở 616 nm tối ưu khi pha tạp 3,0 mol% Eu^{3+} và 1,0 mol% Mn^{2+} ở nhiệt độ nung mẫu 600 °C. Trong các nano BMEM, mạng nền truyền năng lượng hiệu quả (79,72%) đến ion Eu^{3+} theo cơ chế tương tác lưỡng cực-lưỡng cực và thời gian sống phát quang cao nhất đạt 1,06432 ms. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu BMEM có tiềm năng chế tạo bột huỳnh quang phát xạ đỏ cường độ cao, định hướng ứng dụng trong chế tạo đèn Led ánh sáng trắng ấm và tiết kiệm năng lượng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] 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. S. Li, E. Longo, and J. Andrés, “Electronic Structure and optical properties of BaMoO₄ powders,” *Current Applied Physics*, vol. 10, pp. 614–624, 2010.
- [2] G. Jia, C. Huang, L. Li, C. Wang, X. Song, L. Song, Z. Li, and S. Ding, “Hydrothermal synthesis and luminescence properties of uniform BaMoO₄:Ln³⁺ (Ln = Eu, Tb, Dy, and Sm) microspheres,” *Optical Materials*, vol. 35, no. 2, pp. 285–291, 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2012.08.021.
- [3] L. K. Bharat, S. H. Lee, and J. S. Yu, “Synthesis, structural and optical properties of BaMoO₄:Eu³⁺ shuttle like phosphors,” *Materials Research Bulletin*, vol. 53, pp. 49–53, 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.02.002.
- [4] S. Li, L. Yu, J. Sun, and X. Man, “Synthesis and photoluminescent characteristics of Eu³⁺-doped MMoO₄ (M = Sr, Ba) nanophosphors by a hydrothermal method,” *Journal of Rare Earths*, vol. 35, no. 4, pp. 347–355, 2017, doi: 10.1016/S1002-0721(17)60918-9.
- [5] T. Thongtem, S. Kungwankunakorn, B. Kuntalue, A. Phuruangrat, and S. Thongtem, “Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO₄, SrMoO₄, CaWO₄ and SrWO₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature,” *J. Alloy Compd*, vol. 506, no. 1, pp. 475–481, 2010.
- [6] M. Ghaed-Amini, M. Bazarganipour, M. Salavati-Niasari, and K. Saberyan, “Morphology and photoluminescence of BaMoO₄ micro- and nano-crystals synthesized by coprecipitation method,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 25, pp. 3967–3973, 2015, doi: 10.1016/S1003-6326(15)64045-6.
- [7] C. Shivakumara, R. Saraf, S. Behera, N. Dhananjaya, and H. Nagabhushana, “Synthesis of Eu³⁺-activated BaMoO₄ 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.
- [8] 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 BaMoO₄:Eu³⁺ (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.
- [9] 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 BaMoO₄ doped Eu³⁺ by hydrothermal method,” *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 227, no. 16, 2022, pp. 100 – 106, doi: 10.34238/tnu-jst.6559.
- [10] 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 CaMoO₄:Eu³⁺ nanophosphor,” *Journal of Luminescence*, vol. 258, 2023, Art. no. 119776, doi: 10.1016/j.jlumin.2023.119776.
- [11] S. Sasidharan, G. Jyothi, and K. G. Gopchandran, “Solution combustion synthesis and luminescence dynamics of CaTiO₃:Eu³⁺, Y³⁺ nanophosphors,” *Journal of Luminescence*, vol. 235, 2021, Art. no. 118048, doi: 10.1016/j.jlumin.2021.118048.
- [12] D. L. Dexter and J. H. Schulman, “Theory of concentration quenching in inorganic phosphors,” *J. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 6, pp. 1063–1070, 1954, doi: 10.1063/1.1740265.
- [13] K. Sudarshan, S. K. Gupta, K. Sonawane, and R. M. Kadam, “Room temperature synthesis, concentration quenching study and defect formation in β-Ag₂MoO₄:Dy³⁺ photoluminescence and positron annihilation spectroscopy,” *Journal of Luminescence*, vol. 212, pp. 293–299, 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.04.031.
- [14] Y. Chen, S.-W. Xie, C. Tong, H.-H. Tan, L.-J. Xu, N. Li, and J.-X. Xu, “Preparation of NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺@NaGdF₄:Ce³⁺, Eu³⁺ double-jacket microtubes for dual-mode fluorescent anti-counterfeiting,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 30, pp. 3333–3346, 2020, doi: 10.1016/S1003-6326(20)65465-6.
- [15] B. Devakumar, P. Halappa, and C. Shivakumara, “Dy³⁺/Eu³⁺ co-doped CsGd(MoO₄)₂ phosphor with tunable photoluminescence properties for near-UV WLEDs applications,” *Dyes Pigments*, vol. 137, pp. 244–255, 2017, doi: 10.1016/j.dyepig.2016.10.016.
- [16] M. Sahu, S. K. Gupta, R. M. Kadam, and M. K. Saxena, “Dopant Concentration induced optical changes in Ba_{1-x}Eu_xMoO₄: 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.
- [17] C. Bouzidi, M. Ferhi, H. Elhouichet, and M. Ferid, “Spectroscopic properties of rare-earth (Eu³⁺, Sm³⁺) doped BaWO₄ powders,” *Journal of Luminescence*, vol. 161, pp. 448–455, 2015, doi: 10.1016/j.jlumin.2015.01.053.
- [18] G. Blasse, “Energy transfer in oxidic phosphors,” *Phys. Lett. A*, vol. 28, pp. 444–445, 1968.