

EFFECTS OF Eu^{3+} ION CONTENT ON STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF SrTiO_3 MATERIALS

Chu Viet Ha¹, Nguyen Duy Cu², Duong Thi Thu Huong³, Lo Thi Hue², Chu Thi Anh Xuan²,
 Nguyen Van Hao², Bui Minh Quy², Vu Quang Tung², Pham Quynh Trang¹, Le Tien Ha^{2*}

¹TNU - University of Education, ²TNU - University of Sciences,

³TNU – University of Information and Communication Technology

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 03/11/2022	In order to improve the light quality of white-emitting LEDs, it is necessary to create a material that emits strongly in the red and far red light regions. SrTiO_3 materials doped with Eu^{3+} ions were synthesized by the solid phase reaction method, with a sintering temperature of 1100 °C, with doping concentrations from 1 to 6% atoms. The results of X-ray diffraction pattern analysis show that the material has a perovskite structure with a cubic crystal lattice and high phase purity. When sintering at 1100 °C, the material has a sharp grain boundary, uniformly distributed in size in the range from 300 to 500 nm. The Eu-doped SrTiO_3 material with strong absorption in the infrared region gives strong emission in the red light region, with an emissivity range from 525 to 725 nm, corresponding to the transition from $^5\text{D}_0$ to $^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) of Eu^{3+} ions in the SrTiO_3 lattice. Fluorescence quenching was observed at the doping concentration of 4% Eu^{3+} ions. The resulting material is well suited for coating applications on white light-emitting and specialized LEDs for plant lighting.
Revised: 22/11/2022	
Published: 22/11/2022	
KEYWORDS	
Eu - doped SrTiO_3 material	
Red emission fluorescent powder	
Perovskite structure	
$\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$	
WLED	

ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ ION Eu^{3+} LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU SrTiO_3

Chu Việt Hà¹, Nguyễn Duy Cừ², Dương Thị Thu Hương³, Lô Thị Huế², Chu Thị Anh Xuân²,
 Nguyễn Văn Hào², Bùi Minh Quý², Vũ Quang Tùng², Phạm Quỳnh Trang¹, Lê Tiến Hà^{2*}

¹Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên, ²Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên,

³Trường Đại học Công nghệ Thông tin và Truyền thông - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 03/11/2022	Để cải thiện chất lượng ánh sáng của các đèn LED phát xạ ánh sáng trắng cần tạo ra một loại vật liệu phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ và đỏ xa. Vật liệu SrTiO_3 pha tạp ion Eu^{3+} được chúng tôi tổng hợp bằng phương pháp phản ứng xảy ra ở pha rắn, với nhiệt độ nung thiêu kết 1100 °C, với nồng độ pha tạp từ 1 đến 6% nguyên tử. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy vật liệu có cấu trúc perovskite với mạng tinh thể dạng lập phương với độ tinh khiết pha cao. Khi nung thiêu kết ở 1100 °C, vật liệu có biên hạt rõ nét, có kích thước phân bố đều trong khoảng từ 300 đến 500 nm. Vật liệu SrTiO_3 pha tạp Eu hấp thụ mạnh trong vùng từ ngoại cho phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ, với giải phát xạ từ 525 đến 725 nm, tương ứng với quá trình dịch chuyển từ trạng thái $^5\text{D}_0$ về $^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) của ion Eu^{3+} trong mạng nền tinh thể SrTiO_3 . Hiện tượng dập tắt huỳnh quang quan sát thấy ở nồng độ pha tạp 4% ion Eu^{3+} . Vật liệu thu được đáp ứng tốt cho những ứng dụng phủ trên các LED phát xạ ánh sáng trắng và đèn LED chuyên dụng cho chiếu sáng thực vật.
Ngày hoàn thiện: 22/11/2022	
Ngày đăng: 22/11/2022	
TỪ KHÓA	
Vật liệu SrTiO_3 pha tạp Eu	
Bột huỳnh quang phát xạ đỏ	
Cấu trúc perovskite	
$\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$	
Diot phát xạ ánh sáng trắng.	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6870>

* Corresponding author. Email: letienha@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Vật liệu phát quang có một vai trò quan trọng trong công nghệ hiện đại với các ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như cảm biến quang học, chiếu sáng trạng thái rắn, ống dẫn sóng và thiết bị quang điện tử [1] – [6]. Đặc biệt, có rất nhiều ứng dụng của vật liệu phát quang trong chiếu sáng chất rắn, bao gồm chiếu sáng dân dụng, chiếu sáng nghệ thuật, chiếu sáng đường phố và chiếu sáng phát triển cho thực vật [1], [3]. Cụ thể hơn, trong số các loại photpho khác nhau, sự chú ý về các loại photpho phát ra màu đỏ và đỏ xa gần đây đã nổi lên do sự đóng góp quan trọng của chúng vào quang phổ phát xạ của các điốt phát quang (LED) cho các ứng dụng chiếu sáng làm vườn hoặc chiếu sáng trong nông nghiệp đã được nghiên cứu [1], [3], [6]. Cho đến nay, các photpho phát ra màu đỏ chủ yếu dựa trên các vật liệu phát quang được kích hoạt bằng đất hiếm như các photpho pha tạp các ion Eu^{2+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , và Pr^{3+} [3], [7] – [13] hoặc các kim loại chuyển tiếp như Cr, Mn [6], [14], [15],... Một số bột huỳnh quang truyền thống phát xạ ánh sáng đỏ có thể kể đến như $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ [16], [17]... Tuy nhiên những bột huỳnh quang thương mại này thường có nhiệt độ màu cao, phát xạ mạnh vùng ánh sáng đỏ nên khi ứng dụng trong các LED phát xạ ánh sáng trắng (WLED) thường cho chất lượng ánh sáng thấp (có độ chói cao).

Trong chục năm trở lại đây, đèn LED phát xạ ánh sáng trắng (WLED) được coi là thiết bị chiếu sáng thế hệ mới đang dần dần thay thế các thiết bị chiếu sáng truyền thống như: đèn sợi đốt, đèn huỳnh quang, đèn huỳnh quang compac bởi đèn LED có những ưu điểm vượt trội so với các thiết bị phát quang truyền thống như có độ bền cao, tiết kiệm năng lượng, không ô nhiễm môi trường [18] – [25].

Hiện nay có ba phương pháp chủ yếu để chế tạo đèn LED phát xạ ánh sáng trắng: (1) phủ bột huỳnh quang phát xạ ánh sáng màu vàng lên blue-chip [26]; (2) phủ các bột huỳnh quang phát xạ ánh sáng xanh lam và ánh sáng màu vàng lên UV-chip; và (3) phương pháp trộn ba bột huỳnh quang phát xạ ba màu cơ bản (xanh lục, xanh lam và đỏ) lên các chip LED. Với phương pháp (1) và (2) khi phủ bột huỳnh quang phát xạ vàng $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ lên Blue-chip GaN thì các LED phát xạ ánh sáng trắng với chỉ số hoàn màu thấp (thường $< 80\%$) vì dải phát xạ của những thiết bị này thiếu hụt vùng phát xạ đỏ so với vùng phát xạ của ánh sáng mặt trời ở vùng bước sóng 600 nm [27], [28]. Chính vì vậy, mà các WLED chế tạo theo công nghệ này thường có độ chói cao gây hại cho mắt nếu dùng dài ngày. Với phương pháp thứ (3) khi tiến hành phủ bột huỳnh quang ba phổ lên các chip-LED thì người ta thường dùng các bột huỳnh quang phát xạ đỏ truyền thống như $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ bởi loại bột huỳnh quang này có hiệu suất huỳnh quang cao, có giải phát xạ hẹp trong vùng ánh sáng đỏ. Tuy nhiên phương pháp này cũng không mang lại hiệu quả cao trong việc nâng cao chất lượng của các WLED bởi dải phát xạ của chúng vẫn thiếu hụt một vùng lớn trong vùng ánh sáng đỏ so với dải phát xạ của ánh sáng mặt trời. Do đó, để phát huy những đặc tính nổi bật của WLED thì nhu cầu cấp thiết là bổ sung một loại bột huỳnh quang phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ hoặc đỏ xa dưới sự kích thích của chip blue. Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng nhóm vật liệu huỳnh quang có cấu trúc perovskite khi pha tạp ion đất hiếm hoặc kim loại chuyển tiếp có thể đáp ứng tốt các yêu cầu này [29] – [34]. Nên việc nghiên cứu, chế tạo vật liệu SrTiO_3 pha tạp ion Eu^{3+} phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ và đỏ xa là cần thiết cho việc nâng cao chất lượng của các đèn LED phát xạ ánh sáng trắng.

2. Thực nghiệm

2.1. Thực nghiệm chế tạo

Vật liệu SrTiO_3 pha tạp ion Eu^{3+} được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn với các tiền chất ban đầu gồm SrCO_3 , TiO_2 và Eu_2O_3 . Các tiền chất ban đầu được tính toán theo hợp phần tương ứng với tỷ lệ pha tạp từ 1 đến 6% nguyên tử Eu. Sau đó các tiền chất được nghiền sơ bộ bằng máy nghiền cơ với tốc độ 300 vòng/phút trong ethanol. Sau đó vật liệu được sấy khô, ép viên rồi nung sơ bộ ở 800 °C. Mẫu sau khi nung sơ bộ được phá mẫu, nghiền và ép viên để nung thiêu kết ở nhiệt độ 1100 °C trong khoảng thời gian 12 giờ.

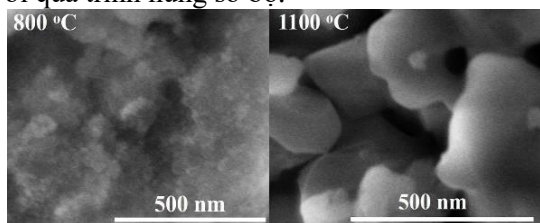
2.2. Thực nghiệm đo đặc và khảo sát hình thái bề mặt, cấu trúc và tính chất quang

Vật liệu sau khi được tổng hợp đã được chúng tôi tiến hành khảo sát hình thái bề mặt bằng ảnh SEM, trên hệ máy HITACHI S-4800; khảo sát cấu trúc trên hệ máy D2-Phaser (Bruker, $K\alpha\text{Cu} = 1,54060 \text{ \AA}$), khảo sát vi cấu trúc của vật liệu trên hệ Micro Raman của Horiba, với bước sóng kích 785 nm và khảo sát tính chất quang của vật liệu trên hệ huỳnh quang Nanolog, Horiba Jobin Yvon dùng đèn Xe với công suất 450 W.

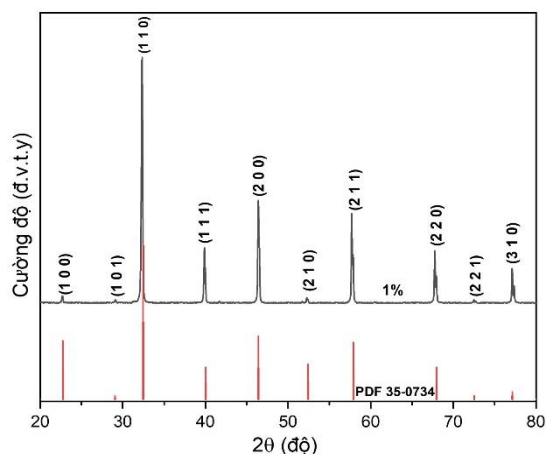
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hình thái bề mặt của vật liệu

Trên hình 1 là ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu ở nhiệt độ nung sơ bộ 800°C và nung thiêu kết ở 1100°C . Kết quả cho thấy với mẫu nung sơ bộ ở 800°C thì kích thước hạt bé, biên hạt hình thành chưa rõ rệt và có kích thước phân bố trong khoảng từ 20 đến 50 nm. Khi nung thiêu kết ở nhiệt độ 1100°C thì thấy kích thước hạt tăng lên và biên hạt hình thành sắc nét, với kích thước phân bố trong khoảng từ 200 đến 500 nm. Kết quả này cho thấy khi nhiệt độ nung thiêu kết tăng lên thì quá trình mọc mầm tinh thể trở nên tốt hơn và các hạt thu được có kích thước lớn hơn so với quá trình nung sơ bộ.

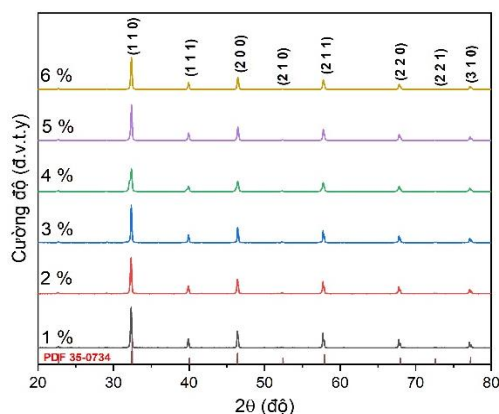


Hình 1. Ảnh SEM của mẫu bột $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nung thiêu kết ở 800 và 1100°C

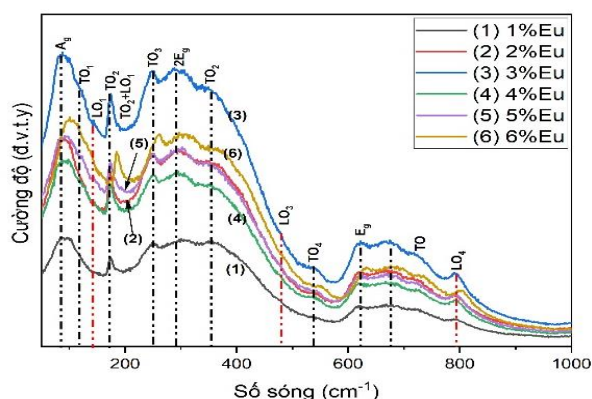


Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu SrTiO_3 pha tạp 1% Eu nung ở nhiệt độ 1100°C

3.2. Cấu trúc tinh thể của vật liệu



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu SrTiO_3 pha tạp từ 1 - 6% Eu nung ở nhiệt độ 1100°C



Hình 4. Phổ tán xạ Raman của mẫu SrTiO_3 pha tạp 1-6% ion Eu^{3+} , nung 1100°C , đo ở nhiệt độ phòng, với bước sóng kích thích 785 nm

Khảo sát cấu trúc tinh thể của mẫu vật liệu bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (trên hình 2) chúng tôi thu được vật liệu có cấu trúc perovskite với nhóm không gian lập phương, với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tương ứng với các mặt phẳng mạng (1 0 0), (1 0 1), (1 1 0), (1 1 1), (2 0 0), (2 1 0), (2 1 1), (2 2 0), (2 2 1), (3 1 0),... [35].

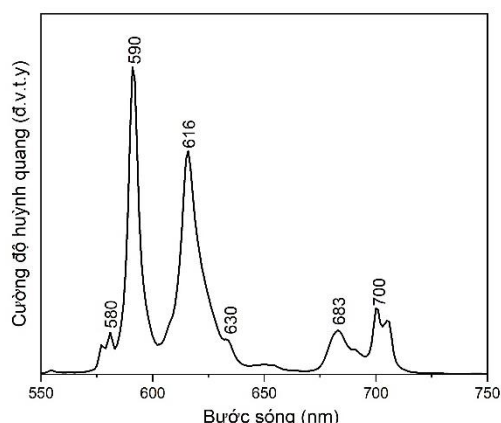
Trên cơ sở đó chúng tôi triển khai khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ pha tạp ion Eu^{3+} đến cấu trúc tinh thể của vật liệu. Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu SrTiO_3 pha tạp Eu từ nồng độ 1 đến 6% nguyên tử. Kết quả cho thấy nồng độ pha tạp Eu không ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của vật liệu.

3.3. Phổ tán xạ Raman của vật liệu

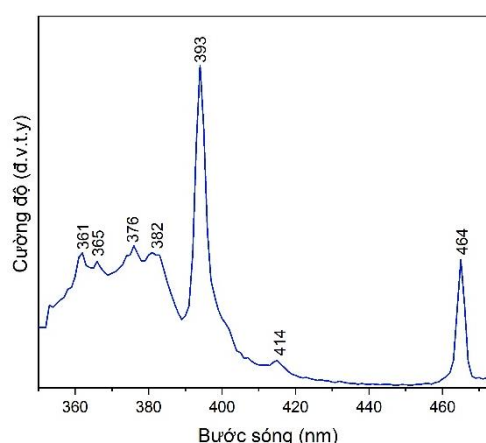
Chúng tôi đã tiến hành khảo sát vi cấu trúc của vật liệu bằng cách đo phổ tán xạ raman của vật liệu với bước sóng kích thích 785 nm trong khoảng từ 50 đến 1000 cm^{-1} .

Hye Ji Jang và các cộng sự đã quan sát thấy các đỉnh phổ của vật liệu này được xác định tại các vị trí 121 cm^{-1} (TO_1); 143 cm^{-1} (LO_1); 172 cm^{-1} ($\text{LO}_1 + \text{TO}_2$); 240 cm^{-1} (TO_3); 327 cm^{-1} (LO_2); 450 cm^{-1} (LO_3); 540 cm^{-1} (TO_4) và 800 cm^{-1} (LO_4) [36]. Phổ tán xạ trên hình 4 cho thấy các đỉnh tán xạ này là những mode dao động đặc trưng của các liên kết O – Ti – O (143 cm^{-1}); O – Sr – O (172 cm^{-1}); Ti – O – Ti (240 cm^{-1}); Ti – O (540 cm^{-1}) trong mạng nền SrTiO_3 . Những đỉnh tán xạ còn lại tương ứng với các dao động ở các mức năng lượng là tổ hợp của các mức năng lượng thuộc các mode dao động đặc trưng của mạng nền SrTiO_3 nói trên và những mode dao động bậc cao hơn [35].

3.4. Tính chất quang của vật liệu



Hình 5. PL của mẫu SrTiO_3 pha tạp 4% ion Eu^{3+} , nung ở 1100°C , đo ở nhiệt độ phòng với bước sóng kích thích 393 nm



Hình 6. Phổ PLE của mẫu SrTiO_3 pha tạp 4% ion Eu^{3+} , nung ở 1100°C , đo ở nhiệt độ phòng với các đỉnh phát xạ 616 nm

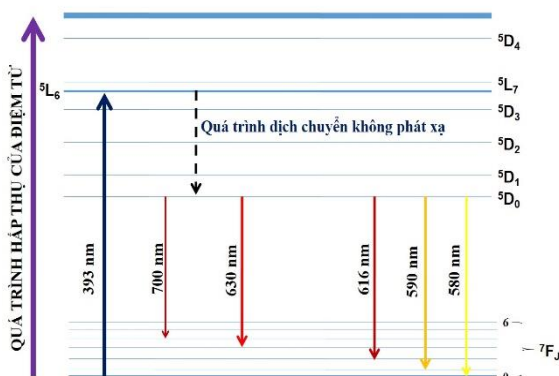
Để khảo sát tính chất quang của vật liệu, chúng tôi đã tiến hành đo phổ huỳnh quang (PL) và phổ kích thích huỳnh quang (PLE) của mẫu ở nhiệt độ phòng. Hình 5 là PL của vật liệu SrTiO_3 pha tạp 4% ion Eu^{3+} . Kết quả cho thấy vật liệu phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ với các đỉnh phát xạ 580, 590, 616, 630, 683 và 700 nm.

Các đỉnh phát xạ này được quy cho quá trình chuyển mức năng lượng của ion Eu^{3+} trong mạng nền tinh thể SrTiO_3 từ trạng thái kích thích $^5\text{D}_0$ về trạng thái $^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) [35]–[37] trong đó đỉnh phát xạ ở vị trí 590 nm có cường độ lớn nhất. Đỉnh phát xạ này là quá trình dịch chuyển năng lượng của ion Eu^{3+} từ trạng thái $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, các đỉnh còn lại gồm 580 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$), 616 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$); 630 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$) và đỉnh từ 680 - 720 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$).

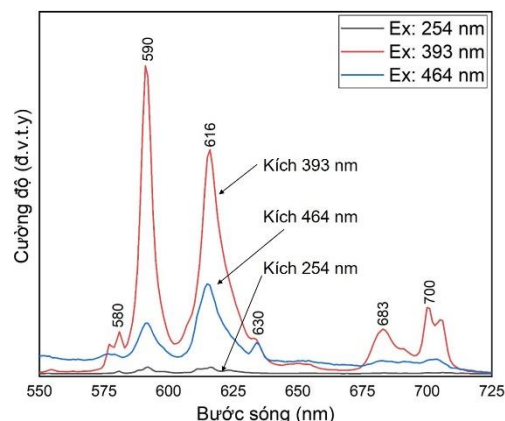
Để khảo sát nguồn gốc của các đỉnh phát xạ này, chúng tôi tiến hành đo phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu ứng với đỉnh phát xạ 616 nm (đỉnh có năng lượng tích phân lớn nhất).

Hình 6 là phổ kích thích huỳnh quang của mẫu SrTiO_3 pha tạp 4% ion Eu^{3+} , đo ở nhiệt độ

phòng, ứng với bước sóng phát xạ 616 nm. Kết quả thu được cho thấy vật liệu có dải kích thích nằm trong khoảng từ 350 đến 500 nm với một dải rộng từ 350 đến 380 nm. Dải kích thích này được cho là quá trình truyền điện tích (CTB) được gây ra bởi một số quá trình chuyển đổi điện tích trong mạng nền SrTiO_3 và một số đỉnh sắc nét ở các vị trí 393, 414 và 464 nm [35]–[37]. Các chuyển dời này gồm: ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{L}_6$ (393 nm), ${}^7\text{F}_1 - {}^5\text{L}_6$ (396 nm), ${}^7\text{F}_1 - {}^5\text{D}_3$ (414 nm), ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$ (464 nm). Nguồn gốc của các chuyển dời mức năng lượng trong dải phát xạ và dải kích thích huỳnh quang của vật liệu có thể được giải thích bởi sơ đồ mức năng lượng sau trên hình 7.



Hình 7. Sơ đồ mức năng lượng của vật liệu SrTiO_3 pha tạp ion Eu^{3+}



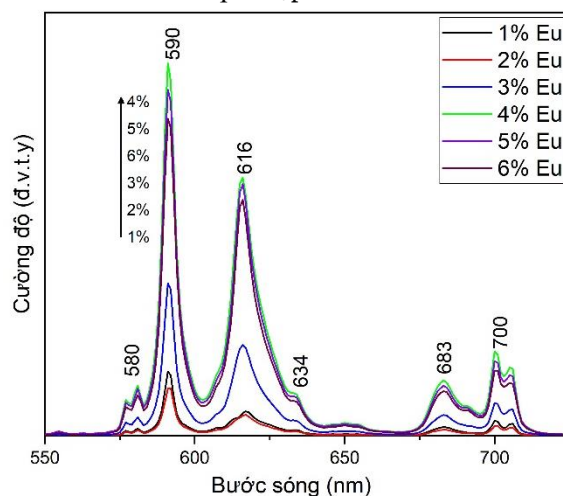
Hình 8. PL của mẫu SrTiO_3 pha tạp 4% ion Eu^{3+} , nung ở $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, đo ở nhiệt độ phòng với bước sóng kích thích 254, 393 và 464 nm

Trên cơ sở vật liệu hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại, tương ứng với quá trình chuyển mức năng lượng của ion Eu^{3+} từ trạng thái cơ bản lên các trạng thái có mức năng lượng cao hơn. Chúng tôi đã tiến hành đo phổ huỳnh quang của vật liệu này với các bước sóng kích thích khác nhau với các giá trị 254 nm (254 nm là bức xạ của hơi thủy ngân dùng trong các đèn huỳnh quang), 393 và 464 nm để tìm ra bức xạ phù hợp mà vật liệu hấp thụ để cho quá trình phát quang tốt nhất. Kết quả thu được trên hình 8 cho thấy, vật liệu khi kích thích ở bước sóng khác nhau thì cường độ huỳnh quang của vật liệu là khác nhau nhưng vị trí các đỉnh phát xạ gần như không đổi. Vật liệu cho phát xạ tốt nhất khi kích thích ở bước sóng 393 nm. Với kết quả này thì vật liệu phù hợp cho ứng dụng trong các LED chuyên dụng phát xạ ánh sáng đỏ hoặc WLED dùng chip UV-LED với bước sóng phát xạ của chip là 395 nm.

Trên cơ sở vật liệu cho phát xạ mạnh nhất khi kích thích ở bước sóng 393 nm. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ ion Eu^{3+} lên tính chất quang của vật liệu, với bước sóng kích thích 393 nm.

Hình 9 là phổ huỳnh quang của mẫu SrTiO_3 pha tạp Eu, với nồng độ pha tạp từ 1 đến 6%, kích thích ở bước sóng 393 nm, đo ở nhiệt độ phòng. Kết quả khảo sát cho thấy rằng vật liệu phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ với các phát xạ đặc trưng của ion Eu^{3+} trong mạng nền SrTiO_3 . Khi nồng độ pha tạp ion Eu^{3+} tăng lên thì cường độ của các đỉnh huỳnh quang có xu hướng tăng nhưng vị trí các đỉnh phát xạ gần như không thay đổi. Kết quả này được giải thích là khi nồng độ pha tạp ion Eu^{3+} tăng lên thì khả năng thay thế của ion Eu^{3+} cho ion Sr^{2+} tăng. Quá trình thay thế này làm mật độ tâm phát xạ tăng lên làm cho cường độ huỳnh quang tăng lên. Khi nồng độ pha tạp lên đến 4% thì cường độ các đỉnh huỳnh quang là lớn nhất. Khi tăng lên trên 4% thì cường độ huỳnh quang có xu hướng giảm. Kết quả này cho thấy trong mạng nền SrTiO_3 thì hiện tượng dập tắt huỳnh quang đã xảy ra ở nồng độ pha tạp lớn hơn 4%. Hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ pha tạp có nhiều nguyên nhân khác nhau, nhưng nguyên nhân chủ yếu là (1) do quá trình chuyển đổi ngược năng lượng giữa các tâm phát xạ khi nồng độ tâm phát xạ lớn; (2) do quá trình

cơ cụm của các ion pha tạp khi ở trạng thái nồng độ cao. Lúc này các ion pha tạp tách khỏi mạng nền và tạo thành các đám oxit của các ion pha tạp.



Hình 9. PL của mẫu SrTiO_3 pha tạp 1 - 6% ion Eu^{3+} , nung ở 1100°C , đo ở nhiệt độ phòng với bước sóng kích thích 393 nm

4. Kết luận

Vật liệu huỳnh quang SrTiO_3 pha tạp ion Eu^{3+} có cấu trúc perovskite với nhóm không gian lập phương. Cấu trúc tinh thể của vật liệu không phụ thuộc vào nồng độ pha tạp ion Eu^{3+} vào mạng nền. Vật liệu có khả năng hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại và tử ngoại gần với các đỉnh kích thích huỳnh quang đặc trưng của ion Eu^{3+} khi chuyển mức năng lượng từ trạng thái cơ bản lên trạng thái có mức năng lượng cao hơn. Vật liệu phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ khi kích thích ở bước sóng 393 nm với các đỉnh phát xạ đặc trưng của ion Eu^{3+} gồm:

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (580 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (590 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (616 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (630 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (680-720 nm). Hiện tượng dập tắt huỳnh quang của vật liệu xảy ra với nồng độ pha tạp 4% ion Eu^{3+} . Vật liệu có khả năng đáp ứng tốt cho các ứng dụng phủ trên các chip UV-LED để tạo ra các LED phát xạ ánh sáng trắng hoặc các đèn LED chuyên dụng cho chiếu sáng thực vật.

Lời cảm ơn

Công trình này được tài trợ bởi Đề tài Khoa học và Công nghệ cấp Bộ thực hiện từ năm 2021 với mã số B2021-TNA-14.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] M. T. Tran, Q. T. Do, T. Nguyen, D. A. Do, T. H. Le, V. D. Nguyen, and T. H. Pham, "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.
- [2] D. Q. Trung, N. V. Quang, M. T. Tran, N. V. Du, N. Tu, N. D. Hung, D. X. Viet, D. D. Anh, and P. T. Huy, "Single-composition Al^{3+} -singly doped ZnO phosphors for UV-pumped warm white light-emitting diode applications," *Dalt. Trans*, vol. 50, pp. 9037-9050, 2021, doi: 10.1039/d1dt00971k.
- [3] M. T. Tran, T. Nguyen, V. Q. Nguyen, D. H. Nguyen, T. H. Le, Q. T. Do, and T. H. Pham, "Excellent thermal stability and high quantum efficiency orange-red-emitting $\text{AlPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors for WLED application," *J. Alloys Compd.*, vol. 853, 2021, doi:10.1016/j.jallcom.2020.156941.
- [4] Y. Zhang, L. Luo, G. Chen, Y. Liu, R. Liu, and X. Chen, "Green and red phosphor for LED backlight in wide color gamut LCD," *J. Rare Earths*, vol. 38, pp. 1-12, 2020, doi: 10.1016/j.jre.2019.10.005.
- [5] J. Qiao, J. Zhao, Q. Liu, and Z. Xia, "Recent advances in solid-state LED phosphors with thermally stable luminescence," *J. Rare Earths*, vol. 37, pp. 565–572, 2019, doi: 10.1016/j.jre.2018.11.001.
- [6] V. Q. Nguyen, T. H. Nguyen, T. Nguyen, Q. T. Do, D. A. Do, M. T. Tran, and T. H. Pham, "A high

- quantum efficiency plant growth LED by using a deep-red-emitting α - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor," *Dalt. Trans.*, vol. 50, pp. 12570–12582, 2021, doi: 10.1039/d1dt00115a.
- [7] L. Muresan, E. J. Popovici, F. Imre-Lucaci, R. Grecu, and E. Indrea, "Studies on $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor with different particle size prepared by wet chemical method," *J. Alloys Compd.*, vol. 483, pp. 346–349, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.08.087.
- [8] Y. Shimokawa, S. Sakaida, S. Iwata, K. Inoue, S. Honda, and Y. Iwamoto, "Synthesis and characterization of Eu^{3+} doped CaZrO_3 based perovskite type phosphors. part II: PL properties related to the two different dominant Eu^{3+} substitution sites," *J. Lumin.*, vol. 157, pp. 113–118, 2015, doi: 10.1016/j.jlumin.2014.08.042.
- [9] T. H. Le, T. K. Nguyen, and T. H. Pham, "Synthesis and Optical Properties of Eu^{2+} and Eu^{3+} Doped SrBP Phosphors Prepared by Using a Co-precipitation Method for White Light-Emitting Devices," *J. Electron. Mater.*, vol. 45, pp. 3356–3360, 2016, doi:10.1007/s11664-016-4460-2.
- [10] Q. Bai, S. Zhao, Z. Xu, and P. Li, "Partial cation substitution of tunable blue-cyan-emitting $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Ce}^{3+}$ for near-UV white LEDs," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, pp. 6213–6226, 2019, doi:10.1111/jace.16501.
- [11] N. Luewarasirikul and J. Kaewkhao, "Light-Emitting $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$ Phosphors for Photonic Materials : Synthesis and Luminescence Properties," *AIP Conference Proceedings*, vol. 2279, pp. 1-8, 2020, doi:10.1063/5.0023233
- [12] K. N. Shinde, S. J. Dhoble, N. Brahme, and A. Kumar, "Combustion synthesis of $\text{Sr}_6\text{AlP}_5\text{O}_{20}:\text{Dy}^{3+}$ submicron phosphor for high dose TL dosimetry," *Radiat. Meas.*, vol. 46, pp. 1886–1889, 2011, doi: 10.1016/j.radmeas.2011.01.015.
- [13] S. H. Dai, Y. F. Liu, and Y. N. Lu, "Preparation of Eu^{3+} doped $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3$ flowers from $(\text{Y,Gd})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ flowerlike precursors: Microwave hydrothermal synthesis, growth mechanism and luminescence property," *J. Colloid. Interface Sci.*, vol. 349, pp. 34–40, 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2010.05.059.
- [14] B. Wang, H. Lin, F. Huang, J. Xu, H. Chen, Z. Lin, and Y. Wang, "Non-Rare-Earth $\text{BaMgAl}_{10-2x}\text{O}_{17}:\text{xMn}^{4+}, \text{xMg}^{2+}$: A Narrow-Band Red Phosphor for Use as a High-Power Warm w-LED," *Chem. Mater.*, vol. 28, 2016, doi:10.1021/acs.chemmater.6b01303.
- [15] X. Yang, C. Pu, H. Qin, S. Liu, Z. Xu, and X. Peng, "Temperature-And Mn^{2+} Concentration-Dependent Emission Properties of Mn^{2+} doped ZnSe Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, pp. 2288–2298, 2019, doi:10.1021/jacs.8b08480.
- [16] M. G. Kwak, J. H. Park, and S. H. Shon, "Synthesis and properties of luminescent $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (15–25wt%) nanocrystals," *Solid State Commun.*, vol. 130, pp. 199–201, 2004, doi:10.1016/j.ssc.2004.01.042.
- [17] E. Yang, G. Li, C. Fu, J. Zheng, X. Huang, W. Xu, and L. Li, " Eu^{3+} doped Y_2O_3 hexagonal prisms: Shape-controlled synthesis and tailored luminescence properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 647, pp. 648–659, 2015, doi:10.1016/j.jallcom.2015.06.016.
- [18] X. Zhang, J. Zhang, J. Huang, X. Tang, and M. Gong, "Synthesis and luminescence of Eu^{2+} doped alkaline-earth apatites for application in white LED," *J. Lumin.*, vol. 130, pp. 554–559, 2010, doi:10.1016/j.jlumin.2009.10.030.
- [19] S. Qiu, H. Wei, M. Wang, S. Zhang, Y. Zhou, L. Xu, X. Wang, and H. Jiao, "Synthesis and photoluminescence of Mn^{4+} activated ternary-alkaline fluoride K_2NaGaF_6 red phosphor for warm-white LED application," *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 50396–30402, 2017, doi:10.1039/c7ra10274g.
- [20] K. Kumari, R. N. Aljawfi, A. K. Chawla, R. Kumar, P. A. Alvi, A. Alshoaibi, A. Vij, F. Ahmed, M. Abu-samak, and S. Kumar, "Engineering the optical properties of Cu doped CeO_2 NCs for application in white LED," *Ceram. Int.*, vol. 46, pp. 7482–7488, 2020, doi:10.1016/j.ceramint.2019.11.246.
- [21] T. Kang, S. Lee, T. Kim, and J. Kim, "Efficient Luminescence of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ nanophosphor and its film applications to LED and Solar cell as a downconverter," *Sci. Rep.*, vol. 10, pp. 1-7, 2020, doi:10.1038/s41598-020-58469-7.
- [22] Z. Yang, L. Yang, C. Ji, D. Xu, C. Zhang, H. Bu, X. Tan, X. Yun, and J. Sun, "Studies on luminescence properties of double perovskite deep red phosphor $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6:\text{Mn}^{4+}$ for indoor plant growth LED applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 802, pp. 628–635, 2019, doi:10.1016/j.jallcom.2019.06.199.
- [23] T. T. H. Pham, D. D. Nguyen, X. H. Vu, T. T. Tran, X. C. Nguyen, V. T. Nguyen, M. T. Pham, H. T. Van, and V. D. Phan, "Synthesis and In-Depth Study of the Mechanism of Silver Nanoplate and

- Nanodecahedra Growth by LED Irradiation for SERS Application," *J. Electron. Mater.*, vol. 49, pp. 5009–5027, 2020, doi:10.1007/s11664-020-08240-5.
- [24] H. Lee and W. J. Chung, "Eu²⁺ doped oxyfluoride glass-ceramic with nepheline as an efficient 400 nm UV-LED color converter," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 104, pp. 4024–4032, 2021, doi: 10.1111/jace.17810.
- [25] T. R. Raman, Y. C. Ratnakaram, and B. D. P. Raju, "Synthesis and spectroscopic investigations on Pr³⁺ doped LiPbB₅O₉ phosphor: A blue converting red phosphor for white LEDs," *Optik (Stuttg)*, vol. 225, pp. 1–30, 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.165758.
- [26] K. Park, G. Deressa, D. Kim, J. Kim, J. Kim, and T. Kim, "A stability test of white led with bilayer structure of red InP quantum dots and yellow YAG:Ce₃₊ phosphor," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 16, pp. 1612–1615, 2016, doi:10.1166/jnn.2016.11981.
- [27] X. Di, X. He, J. Jiang, P. Li, W. Xiang, X. Liang, and T. Shen, "Facile fabrication of Eu³⁺ activated YAG:Ce³⁺ glass ceramics exhibiting high thermal stability and tunable luminescence for warm white LEDs," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, pp. 8611–8620, 2017, doi:10.1007/s10854-017-6585-3.
- [28] B. M. J. Smets, "Phosphors based on rare-earths, a new era in fluorescent lighting," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 283–299, 1987, doi: 10.1016/0254-0584(87)90103-9.
- [29] R. Rajeswari, N. Islavath, M. Raghavender, and L. Giribabu, "Recent Progress and Emerging Applications of Rare Earth Doped Phosphor Materials for Dye-sensitized and Perovskite Solar Cells: A Review," *Chem. Rec.*, vol. 19, pp. 1–25, 2019, doi: 10.1002/tcr.201900008.
- [30] C. Wei, D. Xu, J. Li, A. Geng, X. Li, and J. Sun, "Synthesis and luminescence properties of Eu³⁺ doped a novel double perovskite Sr₂YTaO₆ phosphor," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, pp. 2864–2871, 2019, doi:10.1007/s10854-018-0563-2.
- [31] G. Pan, X. Bai, W. Xu, X. Chen, D. Zhou, J. Zhu, H. Shao, Y. Zhai, B. Dong, L. Xu, and H. Song, "Impurity Ions Codoped Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals with Bright White Light Emission toward Ultraviolet-White Light-Emitting Diode," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, pp. 39040–39048, 2018, doi:10.1021/acsami.8b14275.
- [32] W. Huang, Q. Liu, X. Li, Q. Zhu, L. Wang, and Q. Zhang, "Dy³⁺ doped BaLaMgSbO₆ double perovskite highly efficient white phosphor," *Ceram. Int.*, vol. 45, pp. 15624–15628, 2019, doi:10.1016/j.ceramint.2019.05.073.
- [33] M. Abdi, V. Mahdikhah, and S. Sheibani, "Visible light photocatalytic performance of La-Fe co-doped SrTiO₃ perovskite powder," *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 102, pp. 1–11, 2020, doi:10.1016/j.optmat.2020.109803.
- [34] C. Wei, D. Xu, Z. Yang, J. Li, X. Chen, X. Li, and J. Sun, "Synthesis and Photoluminescence Properties of Eu³⁺ Activated Double Perovskite Ba₂YTaO₆ Red Phosphor," *J. Electron. Mater.*, vol. 48, pp. 5048–5054, 2019, doi:10.1007/s11664-019-07306-3.
- [35] R. F. Gonçalves, A. P. Moura, M. J. Godinho, E. Longo, M. A. C. Machado, D. A. D. Castro, M. S. Li, and A. P. A. Marques, "Crystal growth and photoluminescence of europium-doped strontium titanate prepared by a microwave hydrothermal method," *Ceram. Int.*, vol. 41, pp. 3549–3554, 2015, doi:10.1016/j.ceramint.2014.11.018.
- [36] H. J. Jang, S. J. Park, J. H. Yang, S. M. Hong, C. K. Rhee, D. Kim, and Y. Sohn, "Photocatalytic and photoelectrocatalytic properties of Eu(III)-doped perovskite SrTiO₃ nanoparticles with dopant level approaches," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 132, pp. 1–12, 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2021.105919.
- [37] H. Trabelsi, M. Akl, and S. H. Akl, "Ultrasound assisted Eu³⁺ doped strontium titanate nanophosphors: Labeling agent useful for visualization of latent fingerprints," *Powder Technol.*, vol. 384, pp. 70–81, 2021, doi:10.1016/j.powtec.2021.02.006.