

PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF Cr^{3+} AND Mn^{4+} CO-DOPED $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ MATERIALS SYNTHESIZED BY A SOLID STATE REACTION METHOD

Khuat Thi Thu, Nguyen Tu, Pham Thi Lan Huong*

Phenikaa University

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	11/4/2025	Red to far-red emitting Mn^{4+} and Cr^{3+} co-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ YAG/YAP:(Cr^{3+} , Mn^{4+}) phosphors were successfully synthesized using a solid-state reaction method at high temperature. X-Ray diffraction results indicate that Cr^{3+} and Mn^{4+} ions simultaneously replace Al^{3+} ions in the octahedral $[\text{AlO}_6]$ sites of both host lattices, YAG and YAlO_3 . Field emission scanning electron microscope images show that the YAG/YAP:(Cr^{3+} , Mn^{4+}) materials annealed at 1500 °C have a particle size of approximately 2 μm . Photoluminescence and photoluminescence excitation spectra analysis reveal that the YAG/YAP:(Cr^{3+} , Mn^{4+}) materials exhibit strong emission in the red to far-red region, peaking at 694 nm, and show good excitation at wavelengths of 404 nm and 560 nm. The maximum photoluminescence intensity was recorded for the YAG/YAP sample doped with 1.3% Cr^{3+} and 0.05% Mn^{4+} , which was annealed at 1500 °C for 5 hours in air. The presence of co-doped Mn^{4+} ions enhanced the emission intensity of the YAG/YAP:1.3% Cr^{3+} sample by 3.47 times compared to the YAG/YAP:1.3% Cr^{3+} sample without co-doping. This enhancement is attributed to the energy transfer process from Mn^{4+} ions to Cr^{3+} ions within the YAG/YAP lattices. The results obtained demonstrate that $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ co-doped with Mn^{4+} ions has significant potential for applications in plant growth LEDs.
Revised:	16/6/2025	
Published:	17/6/2025	
KEYWORDS		
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{YAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$		
Ion Mn^{4+} and Cr^{3+}		
Co-doped		
Energy transfer		
Red and far red emission		

TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ ĐỒNG PHA TẠP ION Cr^{3+} VÀ Mn^{4+} CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHẢN ỨNG PHA RẮN

Khuất Thị Thu, Nguyễn Tư, Phạm Thị Lan Hương*

Đại học Phenikaa

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 11/4/2025	Bột huỳnh quang phát xạ đỏ - đỏ xa $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ (YAG/YAP: Cr^{3+}) đồng pha tạp với ion Mn^{4+} được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở nhiệt độ cao. Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X chỉ ra rằng ion Cr^{3+} và Mn^{4+} đồng thời thay thế cho ion Al^{3+} trong ô bát diện $[\text{AlO}_6]$ của hai mạng nền $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), YAlO_3 (YAP). Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường cho thấy vật liệu YAG/YAP:(Cr^{3+} , Mn^{4+}) nung ở 1500 °C có dạng hạt với kích thước cỡ 2 μm . Phân tích phổ huỳnh quang và phổ kích thích huỳnh quang cho thấy vật liệu YAG/YAP:(Cr^{3+} , Mn^{4+}) cho phát xạ mạnh trong vùng đỏ - đỏ xa với đỉnh 694 nm và kích thích tốt ở hai bước sóng 404 nm và 560 nm. Cường độ huỳnh quang cực đại thu được ứng với mẫu YAG/YAP pha tạp 1,3% Cr^{3+} và 0,05% Mn^{4+} nung tại 1500 °C trong thời gian 5 giờ ngoài không khí. Sự có mặt của ion đồng pha tạp Mn^{4+} đã làm tăng cường độ phát xạ mẫu YAG/YAP:1,3% Cr^{3+} lên 3,47 lần so với mẫu đơn pha tạp. Sự tăng cường này được lý giải là do đóng góp của quá trình truyền năng lượng từ ion Mn^{4+} sang Cr^{3+} trong mạng nền YAG/YAP. Bên cạnh đó, mẫu tối ưu có khả năng đáp ứng được 15,54% vùng đỏ - đỏ xa trong phổ hấp thụ của phytochrome đỏ xa P_{fr} . Các kết quả thu được chứng tỏ rằng vật liệu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ đồng pha tạp với ion Mn^{4+} có tiềm năng ứng dụng lớn trong chế tạo đèn LED chiếu sáng chuyên dụng cho cây trồng.
Ngày hoàn thiện: 16/6/2025	
Ngày đăng: 17/6/2025	
TỪ KHÓA	
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{YAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$	
Ion Mn^{4+} và Cr^{3+}	
Đồng pha tạp	
Truyền năng lượng	
Phát xạ đỏ - đỏ xa	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.12548>

* Corresponding author. Email: huong.phamthilan@phenikaa-uni.edu.vn

1. Giới thiệu

Hiện nay, việc nghiên cứu bột huỳnh quang nhằm ứng dụng cho các thiết bị chiếu sáng chuyển đổi huỳnh quang (pc-LED) đã không còn quá xa lạ trong cộng đồng nghiên cứu trong và ngoài nước. Mặc dù đã nhận được rất nhiều sự quan tâm, việc nghiên cứu chế tạo vật liệu huỳnh quang phát xạ đỏ đường như vẫn cần được thực hiện nhằm tối ưu hóa về cường độ, bán độ rộng phổ phát xạ cũng như hiệu suất phát quang. Cho đến nay, rất nhiều các công trình khoa học liên quan đã được công bố mà có thể nhắc đến như: $\text{CaAl}_2\text{O}_9\text{:Mn}^{4+}$ [1], $\text{Ca}_{14}\text{Ga}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}\text{:Mn}^{4+}$ [2], $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Cr}^{3+}$ [3], $\text{LiGaTiO}_4\text{:Cr}^{3+}$ [4]. Có thể thấy rằng công cuộc nghiên cứu bột huỳnh quang phát xạ đỏ gắn liền với các ion Cr^{3+} và Mn^{4+} . Đây là các ion kim loại chuyển tiếp nhóm $3d^3$, với phân lớp d chưa được điền đầy. Thông qua việc chiếm giữ vị trí bát diện trong các trường tinh thể, các mức năng lượng được phân tách mà chuyển mức từ $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ và $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ thường gắn liền với phát xạ đỏ [5], [6]. Nhằm phát huy tốt nhất vai trò phát quang của ion pha tạp, việc lựa chọn một mạng nền huỳnh quang phù hợp là điều tất yếu. Trong đó, sự kết hợp của các oxit Al_2O_3 và Y_2O_3 kéo theo sự hình thành của một loạt các hệ mạng nền vô cùng bền bỉ. Trên cơ sở giản đồ pha đã được báo cáo bởi Gandhi và cộng sự [7], kết quả của sự kết hợp này có thể dẫn đến sự hình thành của ba pha tinh thể $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), YAlO_3 (YAP), $\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (YAM) tùy vào điều kiện chế tạo cũng như tỷ phần vật liệu nguồn khác nhau. Xét đến sự ưa thích hơn của các tâm tạp Cr^{3+} và Mn^{4+} trong trường bát diện thì mạng nền YAG và YAP được ưu tiên xét đến hơn cả [6], [8]. Cho đến nay, hàng loạt các nghiên cứu liên quan đã được triển khai như: YAG: Cr^{3+} [9], [10], YAP: Cr^{3+} [11], YAG: Mn^{4+} [12], YAG/YAP: Mn^{4+} [11], v.v. Song, việc kết hợp đồng thời cả hai ion này vào cùng một hệ mạng nền bao gồm cả vật liệu garnet YAG hay perovskite YAP dường như chưa được suy xét tới. Với sự tương đồng về cấu hình điện tử cũng như sự sai khác không đáng kể của Mn^{4+} ($r = 0,53 \text{ \AA}$; CN = 6) và Cr^{3+} ($r = 0,615 \text{ \AA}$; CN = 6) với Al^{3+} ($r = 0,535 \text{ \AA}$; CN = 6), các ion này hoàn toàn có khả năng tồn tại đồng thời trong cùng một pha tinh thể của $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ và YAlO_3 . Thông qua một số nghiên cứu đã được báo cáo trước đó, với sự tương đồng về cấu hình điện tử, các mức năng lượng đặc trưng của Cr^{3+} và Mn^{4+} tương đối gần nhau, dẫn đến khả năng truyền năng lượng giữa các ion này có thể xảy ra khi được đặt gần nhau [9], [10]. Bên cạnh đó, sự tương đồng này cũng kéo theo khả năng phát xạ tại các dải bức xạ tương đối gần nhau. Thông thường, Mn^{4+} thường thể hiện khả năng phát xạ trong vùng đỏ - đỏ xa, còn Cr^{3+} trong vùng đỏ xa - gần hồng ngoại (NIR). Do đó, việc đưa cả hai ion này vào cùng một mạng nền tinh thể hoàn toàn có thể được mong đợi với các đặc tính phát xạ được cải thiện.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày quy trình chế tạo vật liệu YAG/YAP:(Cr^{3+} , Mn^{4+}) bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở nhiệt độ cao. Ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ đồng pha tạp Mn^{4+} lên tính chất quang của vật liệu YAG/YAP:1,3% Cr^{3+} được nghiên cứu chi tiết. Cơ chế truyền năng lượng từ ion Mn^{4+} sang Cr^{3+} nhằm làm tăng cường phát xạ của vật liệu YAG/YAP:1,3% Cr^{3+} được đề xuất và thảo luận.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

Trong nghiên cứu này, tiền chất được sử dụng bao gồm các oxit Y_2O_3 (99,99%; Merck), Al_2O_3 (99,99%; Merck), các muối tạp $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99%, Merck), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,99%; Merck) và nước khử ion.

2.2. Quy trình thực nghiệm

Hệ vật liệu YAG/YAP:(1,3% Cr^{3+} ; x% Mn^{4+}) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn với sự hỗ trợ của máy nghiền bi hành tinh, ủ ở nhiệt độ cao từ 1000 °C đến 1500 °C. Quy trình cụ thể được thực hiện bao gồm các bước sau: đầu tiên, lượng tiền chất cho từng mẫu trong hệ YAG/YAP: (1,3% Cr^{3+} ; x% Mn^{4+}) ($x = 0 - 0,5\%$ mol) sẽ được tính toán cẩn thận và đem đi cân. Vật liệu nguồn sau đó sẽ được trộn với 20 ml nước khử ion nhằm phân tán các ion pha tạp với các oxit

nguồn. Hỗn hợp ướt sẽ được làm khô nhờ việc sấy trong nhiều giờ tại 120 °C nhằm loại bỏ hơi nước. Việc nghiền trộn và làm nhỏ hạt cho hỗn hợp bột khô được thực hiện với sự hỗ trợ của máy nghiền bi hành tinh. Cuối cùng, hệ mẫu sẽ được đem đi nung ủ trong không khí trong suốt 5 giờ với nhiệt độ được khảo sát lần lượt từ 1000 – 1500 °C. Bột huỳnh quang YAG/YAP:(1,3%Cr³⁺; x%Mn⁴⁺) thu được sau khi mẫu nung được để nguội tự nhiên.

2.3. Phương pháp phân tích

Đặc tính của các mẫu bột huỳnh quang sau đó được khảo sát thông qua các phép đo đặc trưng. Cụ thể, cấu trúc tinh thể của các mẫu được nghiên cứu thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trong dải góc nhiễu xạ 2θ được quét từ 20° đến 80° sử dụng nguồn bức xạ Cu-Kα (λ = 0,1541 nm) trên cơ sở thiết bị đo XRD – D8 Advanced. Hình thái bề mặt và các nguyên tố hóa học của mẫu sẽ được quan sát dưới sự minh họa của ảnh chụp bởi kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) trên cơ sở thiết bị FESEM-JEOL/JSM-7600F. Tính chất phát xạ và kích thích của vật liệu được nghiên cứu bằng phổ huỳnh quang (PL) và phổ kích thích huỳnh quang (PLE) dựa trên thiết bị NanoLog (Horiba, USA) với kích thích của đèn Xenon 450W. Tất cả các mẫu được đo ở nhiệt độ phòng.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả phân tích giản đồ XRD

Hình 1a mô tả cấu trúc pha tinh thể của vật liệu YAG/YAP:(1,3%Cr³⁺; 0,05%Mn⁴⁺) thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X nung tại dải nhiệt độ từ 1000 đến 1500 °C trong 5 giờ ngoài không khí. Theo chiều tăng dần nhiệt độ, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha vật liệu nguồn Al₂O₃ và Y₂O₃ dần được thay thế bởi các đỉnh nhiễu xạ của hai pha tinh thể Y₃Al₅O₁₂ và YAlO₃ mà đã được minh chứng dựa trên hai thẻ chuẩn PDF # 33-0040 và PDF # 33-0041. Sự hiện diện rõ rệt của các pha tinh thể này được quan sát tại 1500 °C. Trong đó, pha tinh thể Y₃Al₅O₁₂ đã được minh họa bởi các mặt tinh thể (321), (400), (420), (332), (422), (521), (440), (532), (541), (444), (640), (721), (642), (800), (840), (842) ứng với vị trí các góc nhiễu xạ 2θ = 27,79°; 29,61°; 33,33°; 35,16°; 36,69°; 41,22°; 42,65°; 46,71°; 48,98°; 52,77°; 55,14°; 56,24°; 57,58°; 61,78°; 70,07°; 72,13° còn pha YAlO₃ được minh chứng thông qua các mặt phẳng (111), (121), (201), (131), (212), (321) đặt tại các vị trí góc 2θ = 26,84°; 34,24°; 38,05°; 44,31°; 50,71°; 60,51°. Cấu trúc của hai pha tinh thể này đã được hiện diện hóa dựa trên công cụ hỗ trợ Vesta mô tả trên Hình 1b. Tại đây, không nhận thấy sự tồn tại của bất cứ pha tinh thể tạp chất nào của Cr và Mn, ngụ ý rằng các ion Cr³⁺ và Mn⁴⁺ đã được thay thế vào ô bát diện [AlO₆] trong hệ mạng nền thành công.

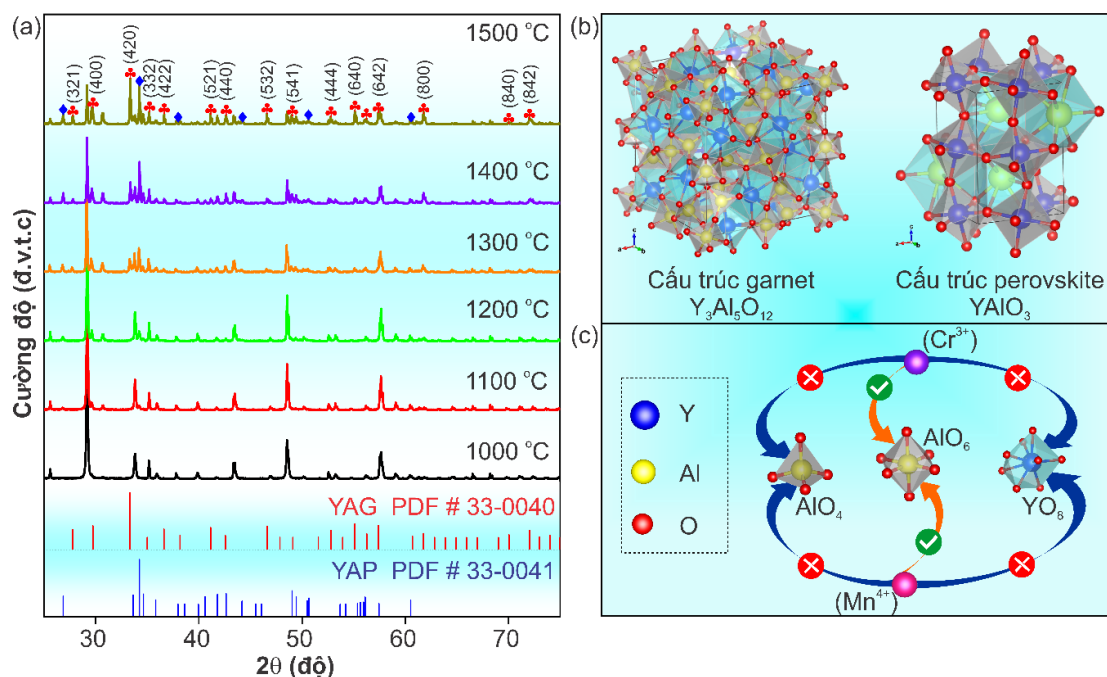
Nhận định về khả năng thay thế này được xác định bởi thông số sai khác bán kính giữa ion pha tạp và ion được pha tạp trong mạng nền Dr mà được minh họa bởi công thức (1) [13]:

$$D_r = \frac{R_m(CN) - R_d(CN)}{R_m(CN)} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó, R_m và R_d lần lượt là bán kính của ion được thay thế và ion thay thế trong mạng nền, CN là số phối trí tương ứng của các ion được xét đến. Dựa trên cơ sở này, sự sai khác bán kính của các ion pha tạp Mn⁴⁺ và Cr³⁺ với các ion trong mạng nền đã được tính toán và trình bày trên Bảng 1. Các ion trong mạng nền chỉ nhường chỗ cho các ion tạp chất khi sai số bán kính giữa chúng D_r nhỏ hơn 30% [13]. Do đó, kết quả chỉ ra trên Bảng 1 đã một lần nữa khẳng định rằng Cr³⁺ và Mn⁴⁺ khi đi vào mạng nền chỉ thay thế vào tâm ô bát diện nơi mà Al³⁺ chiếm giữ.

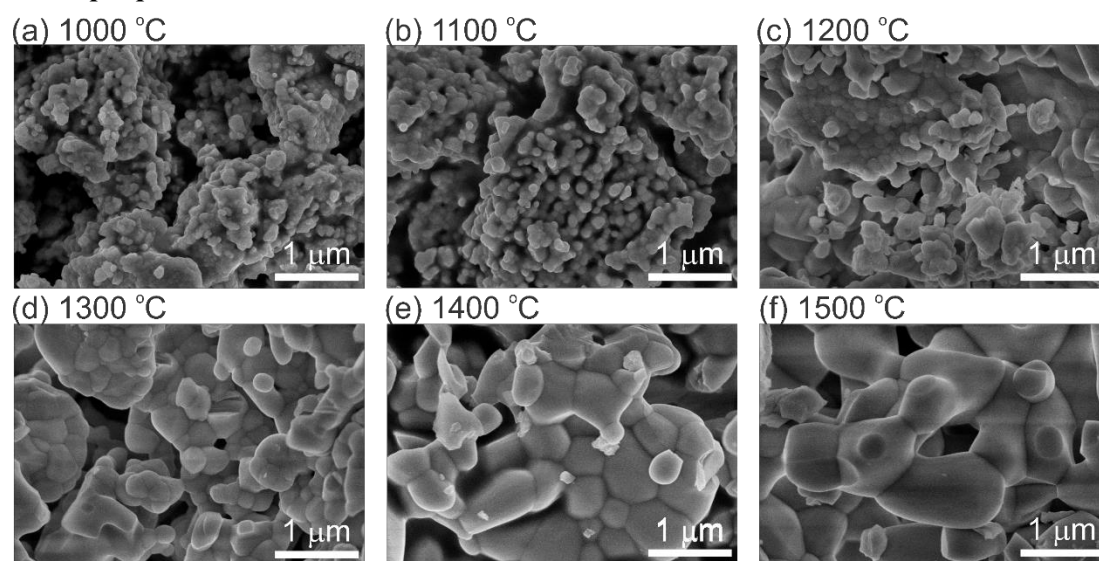
Bảng 1. Bảng thông số D_r giữa các ion pha tạp và ion trong mạng nền

Ion	Bán kính ion (Å)	D _r Cr ³⁺ (%)	D _r Mn ⁴⁺ (%)
Y ³⁺ (CN = 8)	1,019	39,65	47,99
Al ³⁺ (CN = 6)	0,535	14,95	0,94
Al ³⁺ (CN = 4)	0,39	57,69	35,90



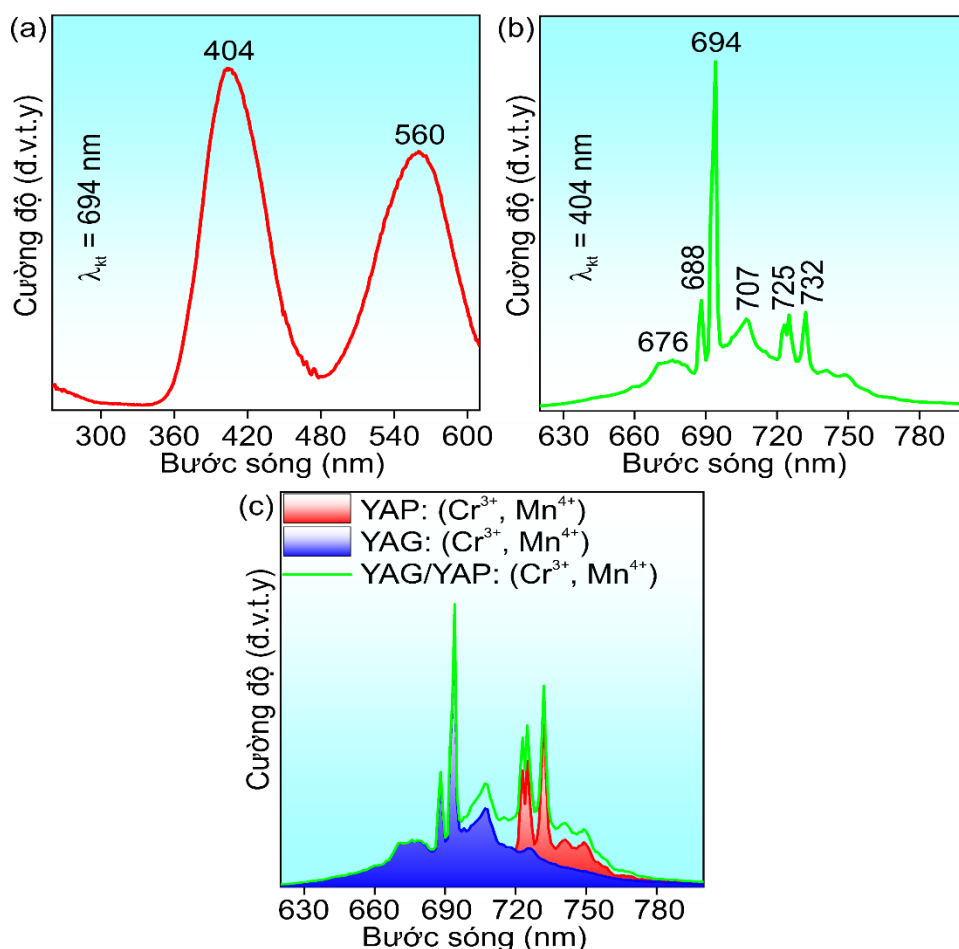
Hình 1. (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu YAG/YAP:(1,3% Cr^{3+} ; 0,05% Mn^{4+}) nung tại nhiệt độ T ($T = 1000 - 1500$ °C) trong 5 giờ ngoài không khí; (b) Cấu trúc tinh thể của pha $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ và YAlO_3 và (c) Cơ chế thay thế ion Cr^{3+} và Mn^{4+} vào mạng nền YAG và YAP

3.2. Kết quả phân tích ảnh FESEM



Hình 2. Ảnh FESEM của mẫu YAG/YAP:(1,3% Cr^{3+} ; 0,05% Mn^{4+}) nung tại nhiệt độ T ($T = 1000 - 1500$ °C) trong 5 giờ ngoài không khí

Hình 2 mô tả ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) của mẫu YAG/YAP:(Cr^{3+} , Mn^{4+}) tại các nhiệt độ khác nhau từ 1000 đến 1500 °C. Kết quả chỉ ra rằng, nhiệt độ là một trong những yếu tố chính thúc đẩy sự phát triển của các hạt bột, biểu hiện ở việc kích thước hạt tăng dần theo chiều tăng nhiệt độ và đạt cực đại tại nhiệt độ 1500 °C, khoảng 2 μm, gần với kích thước của nhiều loại bột huỳnh quang phát xạ tốt đã được nghiên cứu trước đó [14].

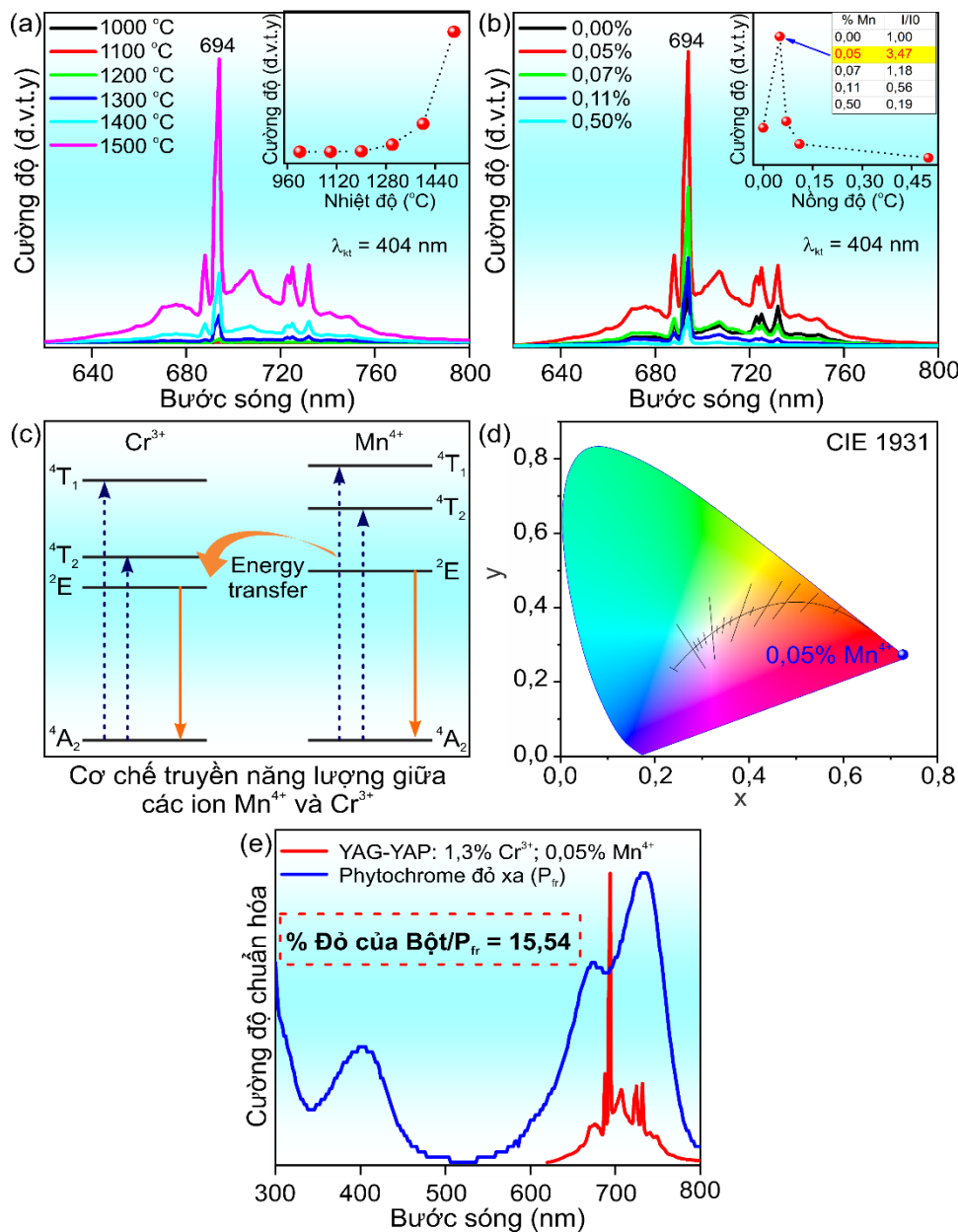


Hình 3. (a) Phổ kích thích huỳnh quang PLE và (b) Phổ huỳnh quang PL của mẫu YAG/YAP: (1,3%Cr³⁺; 0,05%Mn⁴⁺) nung tại 1500 °C trong 5 giờ ngoài không khí; (c) Sự chồng chập phổ PL của YAG: (Cr³⁺, Mn⁴⁺) và YAP: (Cr³⁺, Mn⁴⁺) trong phổ PL của vật liệu YAG/YAP: (1,3%Cr³⁺; 0,05%Mn⁴⁺)

Hình 3 mô tả phổ hấp thụ kích thích huỳnh quang và phổ huỳnh quang của mẫu vật liệu YAG/YAP: (1,3%Cr³⁺; 0,05%Mn⁴⁺). Kết quả quan sát được tại Hình 3a cho thấy rằng mẫu có khả năng hấp thụ tốt tại hai vùng tím và vàng xung quanh bước sóng 404 nm và 560 nm, gắn liền với chuyển mức phát xạ $^4A_2 \rightarrow ^4T_1 (^4F)$ và $^4A_2 \rightarrow ^4T_2 (^4F)$ đặc trưng cho sự hiện diện của ion Cr³⁺ trong trường tinh thể bát diện của hệ mạng nền. Đặc biệt, phổ kích thích dải rộng xung quanh bước sóng 404 nm đáp ứng một phần phổ hấp thụ của phytochrome trong thực vật. Trên cơ sở này, phổ phát xạ dựa trên bước sóng kích thích 404 nm đã được đo và chỉ ra trên Hình 3b. Đỉnh phát xạ R gắn liền với chuyển dời điện tử $^2E \rightarrow ^4A_2$ của Cr³⁺ được gán cho bước sóng 694 nm [15], [16]. Các đỉnh phát xạ với cường độ thấp hơn tại 707, 725, 732 nm gắn liền với các dải dao động phonon Stokes trong khi các đỉnh tại vị trí 676, 688 nm gắn với các dải dao động phonon phản Stokes đặc trưng bởi ion Cr³⁺ hay thậm chí nó có thể được đóng góp bởi các chuyển mức phát xạ của Mn⁴⁺ trong mạng nền YAG/YAP [10], [15]. Tại đây, sự chồng chập phổ phát xạ giữa YAG: (Cr³⁺; Mn⁴⁺) và YAP: Cr³⁺ đã được phân tách và làm rõ. Trong khi YAG: (Cr³⁺, Mn⁴⁺) có thiên hướng phát xạ đỏ nhiều hơn thì YAP: (Cr³⁺, Mn⁴⁺) dường như chiếm ưu thế hơn với phần phát xạ trong vùng đỏ xa (Hình 3c). Do đó, các phép đo tiếp theo sẽ làm rõ sự ảnh hưởng của ion này lên tính chất quang của toàn hệ YAG/YAP: (Cr³⁺, Mn⁴⁺).

Hình 4 tiếp tục đưa ra các cơ sở nhằm xác định được điều kiện chế tạo tối ưu của hệ vật liệu YAG/YAP: (1,3%Cr³⁺; x%Mn⁴⁺) này. Cụ thể, kết quả phổ huỳnh quang của mẫu YAG/YAP: (1,3%Cr³⁺; 0,05%Mn⁴⁺) nung tại nhiệt độ ủ khác nhau trình bày tại Hình 4a đã chỉ ra

ràng mẫu thể hiện phát xạ với cường độ ngày càng cao và rõ rệt khi nhiệt độ ủ tăng dần, gắn liền với hai nguyên nhân. Nguyên nhân thứ nhất được gán với sự hình thành pha tinh thể YAP và YAG theo chiều tăng dần nhiệt độ đã được khảo sát trước đó tại Hình 1a. Thứ hai, cường độ tăng có lẽ do mật độ tạp được khuếch tán vào hệ mạng nền nhiều hơn tại nhiệt độ ủ cao hơn. Bên cạnh đó, Hình 4b đã chỉ ra sự ảnh hưởng đáng kể của ion đồng pha tạp lên tính chất quang của mẫu YAG/YAP:Cr³⁺.



Hình 4. (a) Phổ huỳnh quang theo nhiệt độ ủ của mẫu YAG/YAP:(1,3%Cr³⁺; 0,05%Mn⁴⁺) và (b) Phổ huỳnh quang theo nồng độ pha tạp của Mn⁴⁺ trong hệ YAG/YAP:(1,3%Cr³⁺; x%Mn⁴⁺) nung tại 1500 °C trong 5 giờ ngoài không khí; (c) Cơ chế truyền năng lượng giữa ion Mn⁴⁺ và Cr³⁺ trong mạng nền huỳnh quang YAG/YAP; (d) Giản đồ tọa độ màu CIE và (e) Phổ so sánh sự tương thích với vùng hấp thụ của phytochrome đỏ xa của vật liệu YAG/YAP:(1,3%Cr³⁺, 0,05%Mn⁴⁺)

Cụ thể, với sự có mặt của ion Mn⁴⁺, ban đầu, cường độ phát xạ tăng, nhưng sau đó giảm lại khi nồng độ Mn⁴⁺ vượt quá 0,05% và gần như bị dập tắt hoàn toàn khi nồng độ này đạt đến 0,5%. Giải

thích cho sự tăng cường huỳnh quang khi 0,05% Mn^{4+} được đồng thời đưa vào hệ YAG/YAP: Cr^{3+} , cơ chế truyền năng lượng từ Mn^{4+} sang Cr^{3+} đã được đề xuất tại Hình 4c. Do sự tương đồng về cấu hình điện tử, cũng như bán kính ion, sự pha tạp thay thế của cả hai ion tạp này đều nhắm đến vị trí bát diện $[\text{AlO}_6]$ trong hệ mạng nền, do đó, sự phân tách mức năng lượng trong nó là tương tự nhau. Với sự nhìn hơn về các mức năng lượng, các điện tử của Mn^{4+} khi được kích thích lên các mức cao hơn sẽ có xác suất truyền sang cho Cr^{3+} , góp phần nâng cao khả năng tái hấp thụ và phát xạ của các điện tử trong Cr^{3+} từ trạng thái kích thích về trạng thái cơ bản. Tuy nhiên, khi lượng pha tạp của ion Mn^{4+} được đưa vào càng nhiều, khoảng cách giữa các tâm tạp được rút ngắn và đạt đến tới hạn, dẫn đến hiện tượng truyền năng lượng không phát xạ giữa chúng, gây nên hiện tượng dập tắt huỳnh quang theo nồng độ [17]. Tóm lại, với nồng độ phù hợp 0,05%; Mn^{4+} đã góp phần thúc đẩy cường độ phát quang của mẫu YAG/YAP:1,3% Cr^{3+} lên đến 3,47 lần. Giá trị tăng cường này là đáng chú ý so với báo cáo của nhóm tác giả J. Ou và các cộng sự về hệ vật liệu $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$: Cr^{3+} , Mn^{4+} [18]. Tại đây, với sự góp mặt của Mn^{4+} , phát xạ đặc trưng của cả Cr^{3+} (740 nm) và Mn^{4+} (710 nm) trong mạng nền $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ đã được quan sát đồng thời, góp phần thúc đẩy sự tăng trưởng về cường độ huỳnh quang thêm 1,6 lần so với hệ đơn tạp $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$: Cr^{3+} [18]. Gần đây hơn, việc đồng pha tạp Cr^{3+} và Mn^{4+} vào mạng nền MgAl_2O_4 đã được nhóm tác giả F. Zou thực hiện và báo cáo trên tạp chí Ceramic International vào năm 2024 [19]. Việc chế tạo và khảo sát song song các hệ đơn pha tạp MgAl_2O_4 : Cr^{3+} , MgAl_2O_4 : Mn^{4+} và đồng pha tạp MgAl_2O_4 : Cr^{3+} , Mn^{4+} đã được triển khai. Sự tăng cường phát xạ của hệ đồng pha tạp so với từng hệ đơn pha tạp đã được tác giả làm rõ, song, một giá trị tỷ lệ tăng cường phát xạ nhất định chưa được quan tâm và đề cập trong nghiên cứu này. Khác với nghiên cứu về YAG/YAP:(1,3% Cr^{3+} ; 0,05% Mn^{4+}), kết quả chỉ ra tại đây cho thấy rằng, dưới các bước sóng kích thích khác nhau, sự tăng cường huỳnh quang có thể được đóng góp dựa trên việc truyền năng lượng giữa Cr^{3+} và Mn^{4+} hay khả năng mở rộng phổ bởi phổ phát xạ đồng thời của cả hai ion pha tạp này [19], [20]. Nghiên cứu cơ chế truyền năng lượng từ Mn^{4+} sang Cr^{3+} có thể dựa trên phép phân tích thời gian sống của các mẫu [19]. Hình 4d minh họa tọa độ và màu sắc của mẫu bột huỳnh quang YAG/YAP:(1,3% Cr^{3+} ; 0,05% Mn^{4+}) nung tại 1500 °C trên giản đồ tọa độ màu CIE 1931. Có thể thấy rằng, tọa độ màu của mẫu bột được minh họa tại rìa vùng đỏ của giản đồ, minh họa cho một giá trị độ tinh khiết màu đáng mong đợi, hoàn toàn đáp ứng được vùng hấp thụ màu đỏ của thực vật. Dựa trên tính toán của phần mềm ColorCalculator theo lý thuyết chỉ ra tại công thức (2), giá trị này được ước tính lên đến 100% [20].

$$\text{Độ tinh khiết màu} = \frac{\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2 + (y_d-y_i)^2}} \quad (2)$$

Tại đây, (x, y) ; (x_i, y_i) và (x_d, y_d) lần lượt gắn liền với tọa độ màu minh họa cho sự phát xạ của bột huỳnh quang, sự phát xạ chuẩn của ánh sáng trắng (0,3333; 0,3333) và phát xạ của bước sóng tối ưu. Dải phát xạ của mẫu tối ưu YAG/YAP:(1,3% Cr^{3+} ; 0,05% Mn^{4+}) hoàn toàn nằm trong vùng hấp thụ của phytochrome đỏ xa P_{fr} mà tỷ lệ đáp ứng đã được tính toán và trình bày trên Hình 4e, đạt khoảng 15,54%. Từ các cơ sở này, YAG/YAP:(Cr^{3+} , Mn^{4+}) được đánh giá là vật liệu tiềm năng trong ứng dụng cho đèn LED chiếu sáng trong nông nghiệp.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, sự ảnh hưởng của ion đồng pha tạp Mn^{4+} lên các đặc trưng phát xạ đỏ - đỏ xa của bột huỳnh quang $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$: Cr^{3+} chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn đã được nghiên cứu chi tiết. Phổ phát xạ trải dài trong khoảng từ 620 – 800 nm, xung quanh đỉnh phát xạ R tại vị trí bước sóng 694 nm của chuyển dời $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ đặc trưng bởi ion Cr^{3+} . Với sự có mặt đồng thời của ion Mn^{4+} trong hệ YAG/YAP: Cr^{3+} , cường độ phát xạ của mẫu tối ưu YAG/YAP:1,3% Cr^{3+} ; 0,05% Mn^{4+} tăng thêm 3,47 lần so với mẫu đơn pha tạp YAG/YAP:1,3% Cr^{3+} mà nguyên nhân chính gắn liền với cơ chế truyền năng lượng từ ion Mn^{4+} sang Cr^{3+} . Thông qua tỷ lệ đáp ứng phổ phytochrome trong vùng đỏ - đỏ xa đạt được là 15,54%, tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong nghiên cứu chế tạo đèn LED đỏ - đỏ xa ứng dụng trong nông nghiệp một lần nữa đã được xác nhận.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Bộ Khoa học Công nghệ thuộc Chương trình phát triển Vật lý giai đoạn 2021-2025 dưới mã số ĐTĐL.CN-32/2023.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] Z. Wen-Chen, M. Yang, and L. Hong-Gang, "Local compressibilities of Cr^{3+} and Mn^{4+} octahedral clusters in YAlO_3 crystals," *Phys. B Condens. Matter.*, vol. 407, pp. 4635–4637, 2012.
- [2] Y. Zhong, S. Gai, M. Xia, S. Gu, Y. Zhang, X. Wu, J. Wang, N. Zhou, and Z. Zhou, "Enhancing quantum efficiency and tuning photoluminescence properties in far-red-emitting phosphor $\text{Ca}_{14}\text{Ga}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$: Mn^{4+} based on chemical unit engineering," *Chem. Eng. J.*, vol. 374, pp. 381–391, 2019.
- [3] T. H. Nguyen, T. Nguyen, T. T. Duong, T. Q. Do, D. A. Dao, T. D. Tran, T. T. N. Tran, and T.H. Pham, "Photoluminescent properties of red-emitting phosphor $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$ for plant growth LEDs," *Opt. Mater.*, vol. 108, 2020, Art. no. 110207.
- [4] R. Ma, K. Cheng, J. Long, X. Liu, B. Li, C. Yang, X. Gong, C. Deng, and W. Huang, "A far-red-emitting LiGaTiO_4 : Cr^{3+} phosphor for potential application in plant growth LEDs," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 179, 2024, Art. no. 108527.
- [5] S. Adachi, "Review— Mn^{4+} vs Cr^{3+} : A Comparative Study as Activator Ions in Red and Deep Red-Emitting Phosphors," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 9, 2020, Art. no. 026003.
- [6] B. M. Malysa, "Near infrared broad band emitting Cr^{3+} phosphors for pc-LEDs," PhD Thesis, Utrecht University, 2019.
- [7] A.S. Gandhi and C.G. Levi, "Phase selection in precursor-derived yttrium aluminum garnet and related Al_2O_3 - Y_2O_3 compositions," *J. Mater. Res.*, vol. 20, pp. 1017–1025, 2005.
- [8] M.G. Brik and A.M. Srivastava, "On the optical properties of the Mn^{4+} ion in solids," *J. Lumin.*, vol. 133, pp. 69–72, 2013.
- [9] K.K. Kumarbekov, Z.S. Zhilgildinov, Z.T. Karipbayev, A.M. Zhunusbekov, E.E. Nurmoldin, M.G. Brik, Y. Suchikova, M. Kemere, A.I. Popov, and M.T. Kassymzhanov, "A novel method of preparation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ceramics and its structural and optical characterization," *Opt. Mater.*, vol. 159, 2025, Art. no. 116535.
- [10] A. A. Kravtsov, V. A. Tarala, F. F. Malyavin, D. S. Vakalov, V. E. Suprunchuk, L. V. Tarala, V.A. Lapin, E. V. Medyanik, E. A. Brazhko, and O. M. Chapura, "Optical and luminescent properties of quasi-stoichiometric YAG: Cr^{3+} ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 43, pp. 7085–7095, 2023.
- [11] J. A. Mares, W. Nie, and G. Boulon, "Multisites and energy transfer in Cr^{3+} - Nd^{3+} codoped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and YAlO_3 laser crystals," *Journal de Physique*, vol. 51.15, pp. 1655–1669, 1990.
- [12] J. Jiang, Y. Cheng, W. Chen, Z. Liu, T. Xu, M. He, L. Zhou, R. Yuan, W. Xiang, and X. Liang, " $\text{Mn}^{4+}/\text{Zn}^{2+}$:YAG glass ceramic for light emitting devices," *Mater. Res. Bull.*, vol. 105, pp. 277–285, 2018.
- [13] K. Li, H. Lian, R. V. Deun, and M. G. Brik, "A far-red-emitting NaMgLaTeO_6 : Mn^{4+} phosphor with perovskite structure for indoor plant growth," *Dyes and Pigments*, vol. 162, pp. 214–221, 2019.
- [14] D. T. Le, "Synthesis of the far-red emitting $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and orange to far-red emitting YAG: Eu^{3+} phosphors for application in plant growth fluorescent lamps," PhD Thesis, Hanoi University of Science and Technology, 2016.
- [15] M. Hosseini-fard, H. Goldooz, A. Badii, A. Kazemzadeh, "Preparation and Characterization of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ Nanophosphor by Electrochemical Technique," *Advanced Ceramics Progress*, vol. 6, pp. 30–34, 2020.
- [16] Q. Lin, X. Wu, J. Peng, W. You, X. Ye, and D. Huang, "Near-Unity Internal Quantum Efficiency and High Thermal Stability of $\text{Sr}_3\text{MgGe}_5\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ Phosphor for Plant Growth," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 10, 2025, Art. no. 2402047.
- [17] M. Yuan, X. Yang, and S. Xiao, "Photoluminescence Properties of Mn^{4+} , Cr^{3+} co-doped $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ Phosphor," *ECS J Solid State SC.*, vol. 9, 2020, Art. no. 126002.
- [18] L. Zntio, J. Ou, X. Yang, and S. Xiao, "Luminescence performance of Cr^{3+} doped and Cr^{3+} , Mn^{4+} co-doped $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ phosphors," *Mater. Res. Bull.*, vol. 124, 2020, Art. no. 110764.
- [19] F. Zou, M. Li, X. Ma, and G. Li, "Enhanced red emission of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ phosphor co-doped with alkali metal ions," *Ceram. Inter.*, vol. 50, pp. 37201–37207, 2024.
- [20] Y. Li, J. Zuo, T. Zheng, S. Yang, P. He, J. Zhang, S. Liu, F. Yang, J. Peng, and X. Ye, " Mn^{4+} , Cr^{3+} Co-doped K_2LiGaF_6 Phosphors with Bright Near-Infrared Luminescence," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 12, 2024, Art. no. 2400171.