

Khảo sát tính chất quang của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pha tạp ion Cr^{3+} chế tạo bằng phương pháp khuếch tán nhiệt

Nguyễn Mai Anh¹, Đàm Quang Học¹, Phạm Thị Lan Hương², Nguyễn Văn Quang^{1*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, phường Xuân Hoà, TP Phúc Yên, tỉnh Vĩnh Phúc, Việt Nam

²Khoa Công nghệ Sinh học, Hóa học và Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học Phenikaa, phường Yên Nghĩa, quận Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 8/7/2023; ngày chuyển phản biện 11/7/2023; ngày nhận phản biện 10/8/2023; ngày chấp nhận đăng 15/8/2023

Tóm tắt:

Nghiên cứu này báo cáo quy trình đơn giản chế tạo bột huỳnh quang $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pha tạp Cr^{3+} ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) với các nồng độ khác nhau (0,2-1,5%) bằng phương pháp khuếch tán nhiệt. Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy, vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ có cấu trúc monoclinic. Thêm vào đó, ion Cr^{3+} được tìm thấy đã thay thế cho ion Ga^{3+} trong mạng nền $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Phổ kích thích huỳnh quang (PLE) và phổ huỳnh quang (PL) chỉ ra rằng vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ nhận được có thể kích thích tốt ở bước sóng 442 nm và phát xạ trong dải rộng bước sóng từ 620 đến 850 nm. Dưới điều kiện thực nghiệm, nồng độ Cr^{3+} pha tạp tối ưu để vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ cho phát xạ mạnh nhất là 1,0% mol. Với đặc tính phát xạ trong dải rộng từ đỏ - đỏ xa và hấp thụ trong vùng xanh lam, vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ có tiềm năng lớn trong ứng dụng chế tạo đèn LED chiếu sáng chuyên dụng cho cây trồng. Thêm vào đó, quy trình chế tạo vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ được cho là đơn giản, rẻ tiền và độ lặp lại cao cho phép có thể chế tạo với quy mô số lượng lớn.

Từ khóa: $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, khuếch tán nhiệt, phát xạ đỏ xa.

Chỉ số phân loại: 1.3, 1.4, 2.5

Luminescent properties of Cr^{3+} -doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ materials synthesised by thermal diffusion method

Mai Anh Nguyen¹, Quang Hoc Dam¹, Thi Lan Huong Pham², Van Quang Nguyen^{1*}

¹Faculty of Chemistry, Hanoi Pedagogical University 2, Xuan Hoa Ward, Phuc Yen City, Vinh Phuc Province, Vietnam

²Faculty of Biotechnology, Chemistry and Environmental Engineering, Phenikaa University, Yen Nghia Ward, Ha Dong District, Hanoi, Vietnam

Received 8 July 2023; revised 10 August 2023; accepted 15 August 2023

Abstract:

This study reports a simple fabrication process for producing Cr^{3+} doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) phosphor powder with different concentrations (0.2-1.5%) by thermal diffusion method. The X-ray diffraction pattern (XRD) analysis revealed that the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor has a monoclinic structure. Additionally, the Cr^{3+} ions were found to replace the Ga^{3+} ions in the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ lattice. Photoluminescence excitation (PLE) and photoluminescence (PL) spectra showed that the obtained $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor, which could be well excited by a wavelength of 442 nm, strongly emits in a wide wavelength range from 620 to 850 nm. Under the experimental conditions, the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor exhibited the highest photoluminescence (PL) intensity when doped at 1.0% mol. With characteristic emission in the far-red light region and absorption in the blue light region, the synthesised $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor has great potential for plant growth LED applications. In addition, the process of synthesising $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor has been found to be simple, low-cost, and highly repeatable so that it can be used for large-scale production.

Keywords: far-red emitting, $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, thermal diffusion.

Classification numbers: 1.3, 1.4, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenvanquang83@hpu2.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Cr^{3+} là ion kim loại chuyển tiếp, có cấu hình lớp ngoài cùng $3d^3$, với phân lớp $3d$ chưa được điền đầy số electron, nên dễ dàng nhận các electron kích thích và chuyển hóa thành phát xạ đặc trưng trong vùng đỏ đậm xung quanh bước sóng ~ 695 nm, vùng đỏ xa ~ 700 -750 nm và thậm chí là vùng hồng ngoại ~ 800 -900 nm, tùy thuộc vào tương tác của mạng tinh thể [1-7]. Gallium oxide (Ga_2O_3) được biết đến là chất bán dẫn vùng cấm rộng (cỡ 4,9 eV tại nhiệt độ phòng) [8]. Ga_2O_3 có nhiều tính chất ưu việt như độ bền nhiệt-hóa học cao và có khả năng dẫn điện tốt. Ga_2O_3 có nhiều dạng cấu trúc, trong đó cấu trúc $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ được hình thành ở nhiệt độ cao ($>900^\circ\text{C}$), do đó nó thường có tính ổn định [9-11]. Vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ và các dạng biến tính của nó đã được các nhà khoa học nghiên cứu cho nhiều lĩnh vực ứng dụng khác nhau như: chiếu sáng, năng lượng, xử lý môi trường, cảm biến, an ninh [10]. Trong lĩnh vực chiếu sáng, vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pha tạp các ion kim loại đất hiếm và kim loại chuyển tiếp cho phát xạ trong vùng ánh sáng khác nhau đã được quan tâm nghiên cứu sâu rộng [9, 11-14]. Ví dụ như vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pha tạp Eu^{3+} [15], $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pha tạp Ni^{2+} [7], $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pha tạp Cr^{3+} [9, 11-14], $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ đồng pha tạp Cr^{3+} , In^{3+} [8]. Như đã biết Chlorophyll (a, b), Phytochrome (P_r , P_{fr}) của cây trồng hấp thụ hai vùng bước sóng (400-500 nm) và (600-750 nm) [14], việc chế tạo các điốt phát quang (LED) có phổ phát xạ phù hợp với dải hấp thụ Chlorophyll và Phytochrome của cây trồng được các nhà khoa học trong nước và thế giới quan tâm mạnh mẽ. Hiện nay, các loại bột huỳnh quang thương mại phát xạ đỏ thường được sản xuất trong điều kiện khắc nghiệt và dựa trên ion pha tạp đất hiếm Eu^{2+} ($\text{M}_2\text{Si}_2\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ và $\text{MAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$) [13, 16]. Các sản phẩm thu được thường có giá thành đắt và không thân thiện với môi trường. Các nghiên cứu chế tạo bột huỳnh quang phát xạ đỏ xa vẫn còn hạn chế. Do đó, nghiên cứu chế tạo loại bột huỳnh quang thay thế, khắc phục được các nhược điểm trên và phù hợp với ứng dụng LED cây trồng sẽ là xu hướng tất yếu. Trong nghiên cứu mới nhất về vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pha tạp Cr^{3+} cho phát xạ trong dải rộng từ vùng ánh sáng đỏ đến hồng ngoại gần với cực đại xung quanh bước sóng ~ 730 -740 nm, được đánh giá là khá phù hợp với sắc tố Phytochrome đỏ xa của cây trồng [14]. Tuy nhiên, việc nghiên cứu các điều kiện thực nghiệm ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể và tính chất quang của loại vật liệu này chưa thật sự chi tiết và hệ thống.

Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu đã tập trung nghiên cứu chế tạo vật liệu huỳnh quang $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ bằng phương pháp khuếch tán nhiệt. Đồng thời ảnh hưởng của nồng độ pha tạp đến cấu trúc và tính chất quang của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ sẽ được nghiên cứu và thảo luận chi tiết.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thực nghiệm

Vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ được chế tạo bằng phương pháp khuếch tán nhiệt từ các tiền chất ban đầu gồm Ga_2O_3 (Ga_2O_3 ,

độ sạch 99,8%) và muối chromi (III) nitrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, độ sạch 99,5%). Quy trình thực nghiệm chế tạo vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ gồm các bước sau: đầu tiên, cho hỗn hợp 1,8744 g Ga_2O_3 và lượng $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ với tỷ lệ xác định trong 50 ml nước cất hai lần, sau đó khuấy tan bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, tiếp tục khuấy ở nhiệt độ 100°C cho đến khi tạo hỗn hợp chất rắn ướt. Trong bước tiếp theo, hỗn hợp chất rắn ướt được sấy ở 150°C trong 5 giờ để thu được hỗn hợp chất rắn khô. Cuối cùng, hỗn hợp chất rắn khô được thiêu kết tại nhiệt độ 1400°C , trong không khí 5 giờ để thu được bột huỳnh quang $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$.

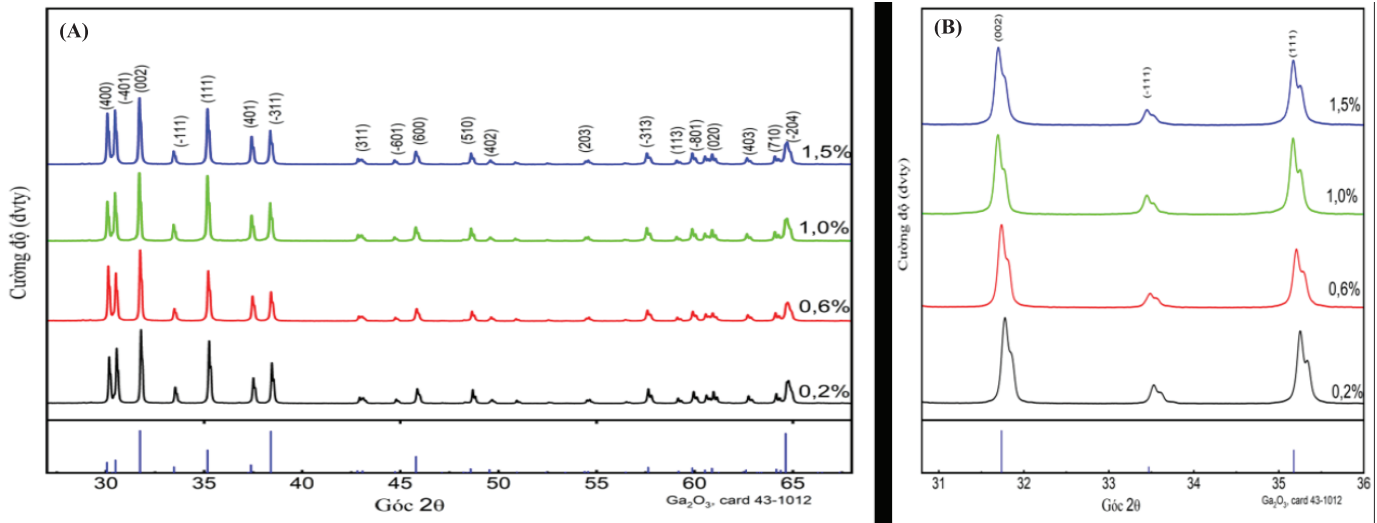
2.2. Phương pháp nghiên cứu

Cấu trúc tinh thể của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ được phân tích bằng phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) dựa trên thiết bị Siemens D6000 với bước sóng tới $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406$ Å và góc quét 25 - 70° . Hình thái bề mặt của vật liệu được nghiên cứu bằng hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) trên cơ sở thiết bị JEOL JSM-7600F. Tính chất quang của các mẫu được nghiên cứu thông qua phép đo phổ huỳnh quang (PL) và phổ kích thích huỳnh quang (PLE) sử dụng thiết bị quang phổ NanoLog (Horiba Jobin Yvon) nguồn kích thích là đèn Xenon với công suất 450 W. Các mẫu khảo sát được đo ở nhiệt độ phòng.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Cấu trúc tinh thể vật liệu

Cấu trúc tinh thể của vật liệu sẽ ảnh hưởng lớn đến tính chất quang của vật liệu. Do đó, trong nghiên cứu này đầu tiên các mẫu nghiên cứu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pha tạp với các nồng độ khác nhau sẽ được phân tích cấu trúc nhờ vào phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Hình 1 trình bày giản đồ XRD của mẫu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:x\%\text{Cr}^{3+}$ ($x=0,2-1,5$) chế tạo bằng phương pháp khuếch tán nhiệt tại 1400°C thời gian 5 giờ trong môi trường không khí. Kết quả XRD nhận được trên hình 1A cho thấy tất cả các mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta = 30,06^\circ; 30,46^\circ; 31,68^\circ; 33,46^\circ; 35,18^\circ; 37,41^\circ; 38,42^\circ; 42,85^\circ; 44,72^\circ; 45,80^\circ; 48,58^\circ; 49,62^\circ; 54,56^\circ; 57,55^\circ; 59,88^\circ; 60,5^\circ; 60,9^\circ; 62,6^\circ; 64,11^\circ; 64,7^\circ; 69,4^\circ$ và $70,3^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng (400), (-401), (002), (-111), (111), (401), (-311), (311), (-601), (600), (510), (402), (203), (-313), (113), (-801), (020), (710), (-204), (403), (420) và (022) của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ với cấu trúc monoclinic (theo thẻ chuẩn JCPDS 43-1012) [14]. Khi tăng nồng độ pha tạp từ 0,2-1,5%, cường độ các đỉnh nhiễu xạ trên giản đồ XRD của các mẫu không thay đổi nhiều và không xuất hiện bất kỳ đỉnh nhiễu xạ mới nào chứng tỏ nồng độ pha tạp Cr^{3+} không ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Tuy nhiên, giản đồ XRD của các mẫu ở độ phóng đại cao hơn (hình 1B) cho thấy có sự dịch vị trí đỉnh nhiễu xạ về góc 2θ nhỏ hơn khi nồng độ pha tạp tăng lên từ 0,2-1,5%. Các nghiên cứu chỉ ra rằng nếu ion có bán kính lớn thay thế cho ion có bán kính bé hơn sẽ làm vị trí đỉnh nhiễu xạ dịch về góc 2θ nhỏ [1-7]. Ngược lại ion có bán kính bé thay thế cho ion có bán kính lớn hơn sẽ làm vị trí đỉnh nhiễu xạ dịch về góc 2θ lớn. Nếu bán kính ion pha tạp và ion thay thế tương



Hình 1. (A) Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:x\%Cr}^{3+}$ ($x=0,2-1,5$) thiêu kết tại 1400°C thời gian 5 giờ trong môi trường không khí, (B) XRD ở góc $2\theta=31-36^\circ$. x là nồng độ pha tạp (%).

tự nhau, vị trí đỉnh XRD thường không bị xô dịch nhưng sẽ gây ra giảm tính đối xứng trong mạng nền [1, 7, 14]. Trong trường hợp của chúng tôi, Cr^{3+} ($r=0,615 \text{ \AA}$) có bán kính gần tương tự với bán kính ion Ga^{3+} ($0,620 \text{ \AA}$), do đó sự thay thế của ion Cr^{3+} cho Ga^{3+} chỉ làm thay đổi tính đối xứng trong mạng nền mà không gây ra sự dịch đỉnh nhiễu xạ như công bố trong tài liệu tham khảo [14].

Thiêu kết tại 1400°C thời gian 5 giờ trong môi trường không khí.

Để xác định kích thước tinh thể của các mẫu nghiên cứu, nhóm nghiên cứu sử dụng công thức Scherrer (1) [9, 14, 16]:

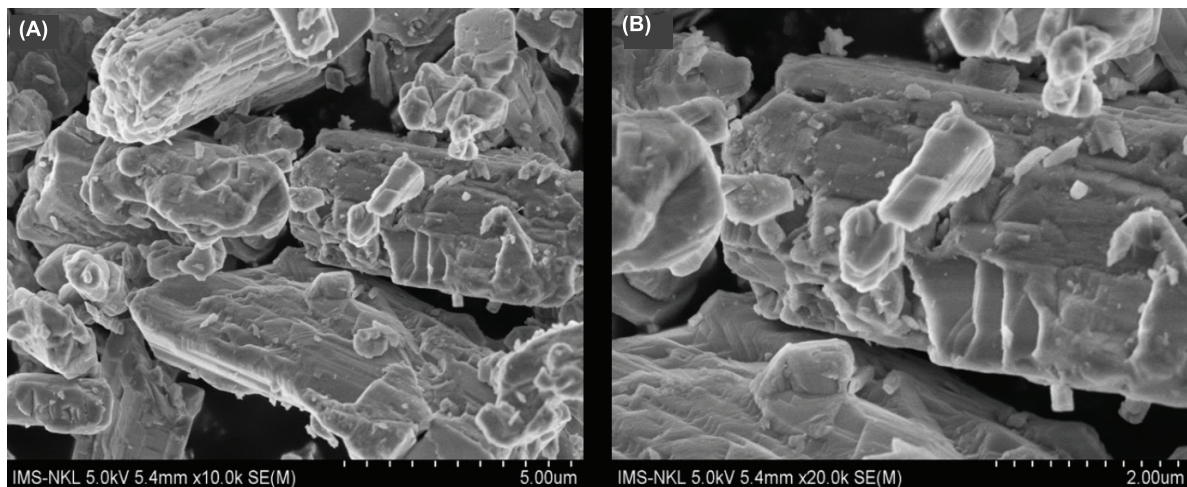
$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

trong đó: D (nm) là kích thước tinh thể; $K=0,9$ và λ ($1,54 \text{ \AA}$) lần lượt là hằng số Scherrer và bước sóng tới của tia X; θ (rad) và β (rad) là góc nhiễu xạ và bán độ rộng vạch phổ.

Tính trên mặt tinh thể (002) tại góc $2\theta=31,68^\circ$, kích thước tinh thể thu được của các mẫu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pha tạp 0,2; 0,6; 1,0 và 1,5% Cr^{3+} lần lượt là 43,45; 43,50; 44,21 và 44,72 nm. Có thể thấy rằng, kích thước tinh thể của các mẫu pha tạp với các nồng độ khác nhau thay đổi không nhiều chỉ dao động từ 43-44 nm, là bằng chứng quan trọng cho thấy sự thay thế của ion Cr^{3+} vào vị trí bán kính tương tự của Ga^{3+} .

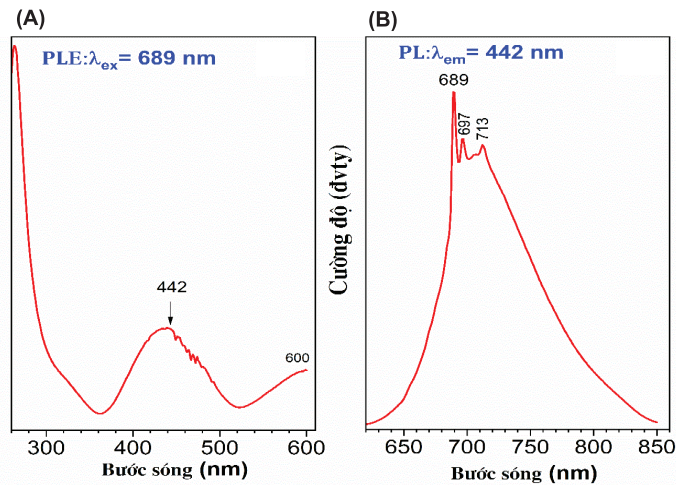
3.2. Hình thái bề mặt vật liệu

Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) của mẫu vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:1\%Cr}^{3+}$ thiêu kết ở 1400°C thời gian 5 giờ trong không khí với hai độ phóng đại khác nhau 10.000 và 20.000 lần được trình bày trên hình 2. Kết quả trên hình 2A cho thấy, vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:1\%Cr}^{3+}$ có dạng hạt với kích thước phân bố không đồng nhất. Hạt nhỏ nhất và hạt to nhất có kích thước khoảng 150 và $5 \mu\text{m}$. Như chỉ ra trên hình 2B, nhóm nghiên cứu nhận thấy rằng các hạt với kích thước bé có xu hướng kết tụ thành các hạt có kích thước lớn hơn.

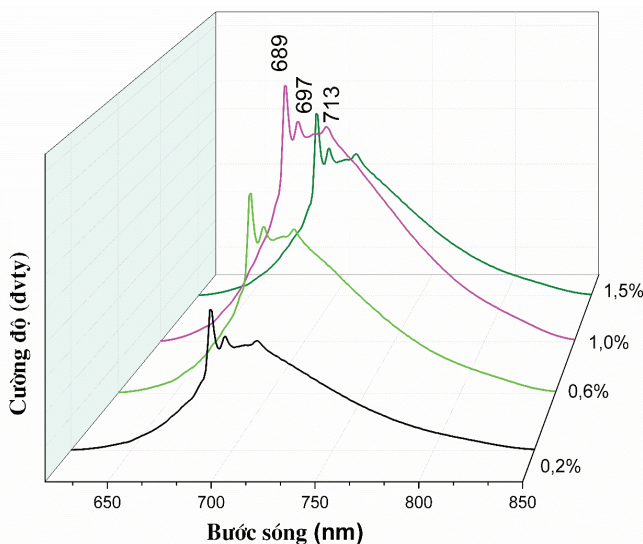


Hình 2. Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) nhận được của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:1,0\%Cr}^{3+}$ thiêu kết ở 1400°C thời gian 5 giờ trong không khí. (A) Phóng đại 10.000 lần; (B) Phóng đại 20.000 lần.

3.3. Tính chất quang của vật liệu



Hình 3. Phổ kích thích huỳnh quang đo tại bước sóng phát xạ 689 nm (A) và phổ kích thích huỳnh quang tại bước sóng 442 nm (B) của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:1.0\%\text{Cr}^{3+}$ thiêu kết ở 1400°C thời gian 5 giờ trong không khí.



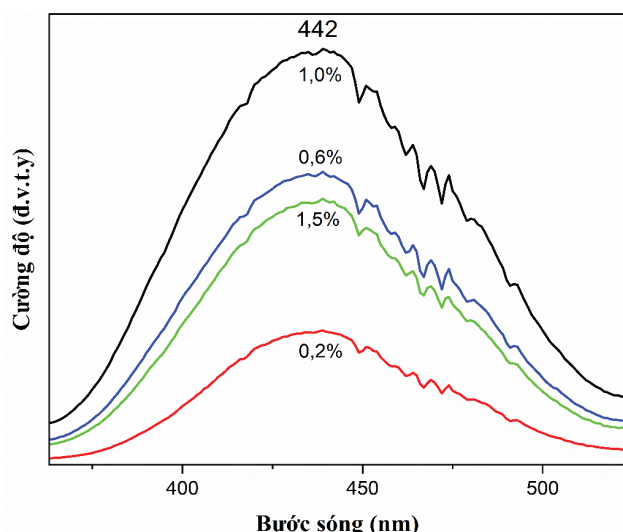
Hình 4. Phổ huỳnh quang tại bước sóng 442 nm của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:x\%\text{Cr}^{3+}$ ($x=0,2-1,5$) thiêu kết tại 1400°C thời gian 5 giờ trong không khí.

Để nghiên cứu tính chất quang của vật liệu, nhóm nghiên cứu sử dụng phép đo phổ PL và phổ PLE của các mẫu. Hình 3 trình bày phổ PLE và PL của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:1\%\text{Cr}^{3+}$ thiêu kết ở 1400°C thời gian 5 giờ trong không khí. Kết quả phổ PLE nhận được trên hình 3A cho thấy, vật liệu hấp thụ mạnh ở ba vùng xung quanh bước sóng: 260-360 nm với cực đại tại 270 nm; 380-510 nm với cực đại tại 442 nm và từ 520 đến lớn hơn 600 nm với cực đại tại khoảng 600 nm. Đỉnh hấp thụ xung quanh 270 nm được lý giải là dịch chuyển

điện tử từ $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ của mạng nền. Trong khi đó hai đỉnh hấp thụ tại 442 nm và 600 nm được cho là do dịch chuyển điện tử từ mức ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ và ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ của ion Cr^{3+} [9, 14, 16]. Phổ PL trên hình 3B cho thấy, vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:1\%\text{Cr}^{3+}$ phát xạ trong dải bước sóng rộng từ 620-850 nm với các đỉnh tại 689, 697 và 713 nm. Đỉnh 697 nm có nguồn gốc từ sự chuyển mức năng lượng tích hợp gồm ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, trong khi hai đỉnh 689 và 713 nm liên quan đến chuyển mức vạch R_1 và R_2 [9, 14]. Kết quả phổ phát xạ thu được của nghiên cứu này cũng khá phù hợp với công bố gần đây [14].

Để khảo sát tìm ra nồng độ pha tạp tối ưu cho phát xạ mạnh nhất, chúng tôi tiến hành đo phổ huỳnh quang của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:x\%\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0,2; 0,6; 1,0$ và $1,5$) thiêu kết ở 1400°C thời gian 5 giờ trong không khí và kết quả thu được chỉ ra trên hình 4. Quan sát kết quả hình 4 cho thấy các mẫu hình dạng phổ huỳnh quang của các mẫu có nồng độ pha tạp khác nhau là không thay đổi, tuy nhiên cường độ của chúng phụ thuộc rất mạnh vào nồng độ pha tạp. Trong khoảng nồng độ pha tạp từ 0,2-1,5%, cường độ PL tăng dần và sau đó nó bị giảm xuống ở nồng độ 1,5%. Hiện tượng cường độ PL giảm xuống ở nồng độ cao (lớn hơn 1%) gọi là hiện tượng dập tắt huỳnh quang theo nồng độ. Có thể giải thích hiện tượng dập tắt huỳnh quang như sau, khi nồng độ tăng từ 0,2-1,0%, mật độ tâm tái hợp tăng dẫn đến cường độ PL tăng theo. Tuy nhiên, khi pha tạp ở nồng độ cao (1,5%), mật độ tâm tái hợp lớn dẫn đến khoảng cách giữa các ion pha tạp $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ gần nhau hơn, khi đó xảy ra quá trình truyền năng lượng từ ion Cr^{3+} này ion Cr^{3+} khác và kết quả là làm cho cường độ PL giảm xuống [2-4]. Do đó, nhóm nghiên cứu có thể kết luận rằng nồng độ pha tạp tối ưu cho phát xạ PL tốt nhất trong nghiên cứu này là 1,0%. Sự hấp thụ trong vùng xanh lam (442 nm) và phát xạ trong dải rộng 620-850 nm của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ cho thấy nó có tiềm năng rất lớn trong định hướng ứng dụng chế tạo đèn LED chuyên dụng cho cây trồng [9, 14, 17].

Để khẳng định nhận định trên, nhóm nghiên cứu đo phổ PLE của các mẫu và kết quả chỉ ra trên hình 5. Có thể thấy rằng, hình dạng phổ PLE của các mẫu cũng không thay đổi khi tăng nồng độ pha tạp từ 0,2-1,5%. Tuy nhiên, cường độ PLE phụ thuộc rất mạnh vào nồng độ. Quy luật thay đổi cường độ PLE gần giống với sự thay đổi cường độ PL trên hình 4. Có nghĩa là cường độ PLE tăng dần ở nồng độ từ 0,2-1,0% và sau đó giảm xuống ở nồng độ 1,5%. Kết quả này chứng minh rằng, mẫu 1,0% hấp thụ mạnh nhất, gián tiếp cho thấy khả năng phát xạ cao nhất như đã được chỉ ra trên hình 4 [2, 3].



Hình 5. Phổ kích thích huỳnh quang đo tại bước sóng phát xạ 689 nm của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:x\%Cr}^{3+}$ ($x=0,2-1,5$) thiêu kết tại 1400°C thời gian 5 giờ trong không khí.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã chế tạo thành công vật liệu phát quang $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ bằng phương pháp khuếch tán nhiệt. Quy trình chế tạo có tính đơn giản, rẻ tiền, độ lặp lại cao cho phép có thể chế tạo với số lượng lớn. Kết quả chỉ ra rằng ion Cr^{3+} đã thay thế vào vị trí của ion Ga^{3+} trong mạng nền $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Bột huỳnh quang thu được có kích thước phân bố rộng từ 150-5 μm , cho phát xạ trong dải rộng từ 620-850 nm và có thể được kích thích tốt bằng hai bước sóng 442-600 nm. Dưới điều kiện thực nghiệm, chúng tôi đã tìm thấy mẫu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pha tạp 1% Cr^{3+} ủ tại 1.400°C thời gian 5 giờ trong môi trường không khí cho phát xạ tốt nhất.

Với đặc tính phát xạ trong dải rộng vùng đỏ - đỏ xa và hấp thụ trong vùng xanh lam (442 nm), vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ có tiềm năng lớn trong chế tạo đèn LED chiếu sáng chuyên dụng cho cây trồng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 qua đề tài có mã số SV.2022.HPU2.01. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] S. Adachi (2021), "Review-photoluminescence properties of Cr^{3+} -activated oxide phosphors", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **10**(2), DOI: 10.1149/2162-8777/abdc01.

[2] N.V. Quang, N.T. Huyen, N. Tu, et al. (2021), "A high quantum efficiency plant growth LED by using a deep-red-emitting $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ phosphor", *Dalt. Trans.*, **50**(36), pp.12570-12582.

[3] M.T. Tran, D.Q. Trung, N. Tu, et al. (2021), "Single-phase far-red-emitting $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ phosphor for application in plant growth LEDs", *Journal of Alloys and Compounds*, **884**(5), pp.1-13, DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161077.

[4] L.Q. Duong, N.T. Tuan, N.V. Quang, et al. (2020), "Synthesis and photoluminescence properties of deep-red-emitting $\text{CaYAlO}_4\text{:Cr}^{3+}$ phosphors", *J. Electron. Mater.*, **49**, pp.7464-7471, DOI: 10.1007/s11664-020-08457-4.

[5] X.S. Wang, J.Q. Situ, X.Y. Ying, et al. (2015), " $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ nanoparticle: A new platform with near infrared photoluminescence for drug targeting delivery and bio-imaging simultaneously", *Acta Biomaterialia*, **22**, pp.164-172, DOI: 10.1016/j.actbio.2015.04.010.

[6] Q. Shao, H. Ding, L. Yao, et al. (2018), "Photoluminescence properties of a $\text{ScBO}_3\text{:Cr}^{3+}$ phosphor and its applications for broadband near-infrared LEDs", *RSC Adv.*, **8**, pp.12035-12042, DOI: 10.1039/C8RA01084F.

[7] S. Zhou, G. Feng, B. Wu, et al. (2007), "Intense infrared luminescence in transparent glass-ceramics containing $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Ni}^{2+}$ nanocrystals", *J. Phys. Chem. C.*, **111**(20), pp.7335-7338, DOI: 10.1021/jp068370i.

[8] L. Li, K. Xu, Y. Wang, et al. (2016), "Enhanced persistent luminescence and photocatalytic properties of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ by In^{3+} doping", *Opt. Mater. Express.*, **6**, pp.164-172, DOI: 10.1364/OME.6.001122.

[9] J. Zhong, Y. Zhuo, F. Du, et al. (2022), "Efficient broadband near-infrared emission in the $\text{GaTaO}_4\text{:Cr}^{3+}$ phosphor", *Adv. Opt. Mater.*, **10**, pp.1-8, DOI: 10.1002/adom.202101800.

[10] S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov, et al. (2016), "Gallium oxide: Properties and applications - A review", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **44**, pp.63-86.

[11] A. Luchechko, V. Vasylytsiv, Y. Zhydashkevskyy, et al. (2020), "Luminescence spectroscopy of Cr^{3+} ions in bulk single crystalline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ", *Journal of Physics D: Applied Physics*, **53**(35), DOI: 10.1088/1361-6463/ab8c7d.

[12] E. Nogales, J.A. García, B. Mndez, et al. (2007), "Red luminescence of Cr in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires", *J. Appl. Phys.*, **101**(3), pp.2-6, DOI: 10.1063/1.2434834.

[13] Y.Y. Lu, F. Liu, Z. Gu, et al. (2011), "Long-lasting near-infrared persistent luminescence from $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ nanowire assemblies", *Journal of Luminescence*, **131**(12), pp.2784-2787, DOI: 10.1016/j.jlumin.2011.07.007.

[14] S.F. Hu, M.H. Fang, R.S. Liu (2020), "Ultra-high-efficiency near-infrared $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ phosphor and controlling of phytochrome", *Journal of Materials Chemistry C*, **32**, DOI: 10.1039/D0TC02705G.

[15] G. Liu, X. Duan, H. Li, et al. (2008), "Preparation and photoluminescence properties of Eu-doped Ga_2O_3 nanorods", *Materials Chemistry and Physics*, **110**(2-3), pp.206-211, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.02.012.

[16] T.Y. Shen, Y. Wu, Y.F. Shen, et al. (2014), "Photophysical properties and electronic structure of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ ", *Journal Synth. Cryst.*, **43**, pp.1212-1216.

[17] S.M. Hwang, J.B. Lee, S.H. Kim, et al. (2012), "A review on inorganic phosphor materials for white LEDs", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.*, **22**, pp.233-240, DOI: 10.6111/JKCGCT.2012.22.5.233.