

Tổng hợp và tính chất quang của vật liệu huỳnh quang $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pha tạp Mn^{4+} phát xạ đỏ đậm ứng dụng cho đèn LED chiếu sáng chuyên dụng cây trồng

Nguyễn Văn Quang*

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, đường Nguyễn Văn Linh, phường Xuân Hoà, TP Phúc Yên, tỉnh Vĩnh Phúc, Việt Nam

Ngày nhận bài 25/1/2022; ngày chuyển phản biện 28/1/2022; ngày nhận phản biện 1/3/2022; ngày chấp nhận đăng 4/3/2022

Tóm tắt:

Bột huỳnh quang phát xạ đỏ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$ được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa và thiêu kết ở nhiệt độ 1000-1500°C trong không khí. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và nồng độ Mn^{4+} đến tính chất quang của vật liệu được nghiên cứu. Kết quả XRD chỉ ra rằng, cấu trúc tinh thể Al_2O_3 mạng tinh thể lục giác có cấu trúc không gian R_3C . Phổ kích thích tồn tại 2 vùng hấp thụ với 2 bước sóng cực đại tại 399 và 568 nm, được gán cho sự chuyển dịch năng lượng $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(F)$ và $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F)$. Dưới bước sóng kích thích 399 và 568 nm, bột huỳnh quang $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:0,1\% \text{Mn}^{4+}$ phát ra ánh sáng màu đỏ mạnh ở bước sóng 694 nm do chuyển mức năng lượng $^2E \rightarrow ^4A_{2g}$. Một đèn LED đỏ được chế tạo bằng cách phủ bột $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:0,1\% \text{Mn}^{4+}$ lên chip violet nằm trong vùng ánh sáng đỏ đậm. Từ những kết quả thu được cho thấy, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$ có tiềm năng trong sản xuất LEDs phát xạ đỏ chiếu sáng chuyên dụng cho cây trồng.

Từ khóa: phát xạ đỏ đậm, phương pháp đồng kết tủa, tăng trưởng thực vật, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$.

Chỉ số phân loại: 2.5

1. Đặt vấn đề

Ánh sáng ảnh hưởng lớn đến quá trình tăng trưởng của cây trồng bởi nó rất cần thiết cho quá trình quang hợp [1, 2]. Diệp lục của cây trồng hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy gồm: ánh sáng xanh dương (425÷490 nm), đỏ (620÷700 nm) và đỏ xa (700÷740 nm) [1-3]. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ có nhiều tính chất ưu việt như: tính chất cơ học tốt, ổn định về mặt hoá học và không độc hại. Đặc biệt, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dễ dàng pha tạp với các kim loại chuyển tiếp và nguyên tố đất hiếm.

Trong số các kim loại chuyển tiếp, ion Mn^{4+} phát quang mạnh cho phát xạ vùng đỏ 660÷700 nm và đỏ xa 700÷740 nm tùy thuộc vào mạng nền nó tương tác. Đã có công trình nghiên cứu bột huỳnh quang Al_2O_3 pha tạp Mn^{4+} cho phát xạ vùng đỏ [4]. Tuy nhiên, chưa có công bố nào nghiên cứu tiềm năng ứng dụng cho LED tăng trưởng thực vật.

Trong nghiên cứu này, bột huỳnh quang $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pha tạp Mn^{4+} phát xạ màu đỏ đã được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với thiêu kết nhiệt trong môi trường không khí. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến cấu trúc mạng tinh thể, kích thước hạt, tính chất quang cũng như ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Mn^{4+} đã được nghiên cứu để tìm ra nồng độ tối ưu. Đặc biệt, thử nghiệm chế tạo LED phát xạ ánh sáng đỏ sử dụng vật liệu Al_2O_3 pha tạp Mn^{4+} và chip violet 410 nm cũng được nghiên cứu. Các kết quả sẽ được thảo luận chi tiết ở phần sau.

*Email: nguyenvanquang83@hpu2.edu.vn

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thực nghiệm

Vật liệu huỳnh quang pha tạp $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với thiêu kết nhiệt trong không khí sử dụng các tiền chất sau: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \geq 98\%$ (Sigma), dung dịch $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ nồng độ 48÷52% (Sigma); NH_3 nồng độ 25% (Sigma).

Quy trình tổng hợp được thực hiện như sau: đầu tiên $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ được hoà tan trong nước cất 2 lần và khuấy ở nhiệt độ phòng tạo hỗn hợp đồng nhất (dung dịch A). Sau đó chuẩn bị dung dịch NH_3 2 M vào cốc thủy tinh (dung dịch B). Đổ từ từ dung dịch A vào B thu được kết tủa. Tiếp theo sấy khô kết tủa ở 180°C, 3 giờ trong không khí. Cuối cùng nung kết tủa khô ở nhiệt độ 1000-1500°C, 5 giờ trong không khí (bảng 1).

Bảng 1. Khối lượng các chất tổng hợp bột huỳnh quang $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$.

Mn^{4+} (% mol)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (μl)
0,05	25,4959	7
0,1	25,48314	14
0,3	25,43212	42
0,5	25,3811	70
0,7	25,33	98
1,0	25,2535	140
1,2	25,2025	168
1,5	25,126	210

Synthesis and luminescence properties of deep-red emitting Mn⁴⁺ doped α-Al₂O₃ for professional LED grow light

Van Quang Nguyen*

Hanoi Pedagogical University 2,

Nguyen Van Linh Street, Xuan Hoa Ward, Phuc Yen District, Vinh Phuc Province, Vietnam

Received 25 January 2022; revised 1 March 2022; accepted 4 March 2022

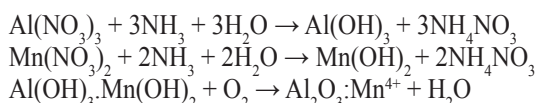
Abstract:

Red-emitting α-Al₂O₃:Mn⁴⁺ fluorescent powders were prepared by co-precipitation method and sintered at 1000 to 1500°C in the air. Effects of sintering temperature and Mn⁴⁺ concentration on the optical properties of the materials were investigated. The X-ray diffraction (XRD) showed that the crystallinity of Al₂O₃ belonged to hexagonal with R₃C space group. The excitation spectrum consisted of two broad intense bands centered at 399 and 568 nm and was assigned to ⁴A_{2g}(F)→⁴T_{1g}(F) and ⁴A_{2g}(F)→⁴T_{2g}(F) transitions, respectively. Under the excitation wavelengths of 399 and 568 nm, the α-Al₂O₃:0.1% Mn⁴⁺ phosphors emitted efficient red light at 694 nm caused by ²E_g→⁴A_{2g} transition. A red LED is made by coating Al₂O₃:0.1% Mn⁴⁺ powder on a violet chip located in the deep-red light region. These results showed that α-Al₂O₃:Mn⁴⁺ has the potential to produce red LED lightings for plants.

Keywords: co-precipitation method, deep-red emitting, plant growth, α-Al₂O₃:Mn⁴⁺.

Classification number: 2.5

Các phản ứng tổng hợp α-Al₂O₃:Mn⁴⁺ gồm:



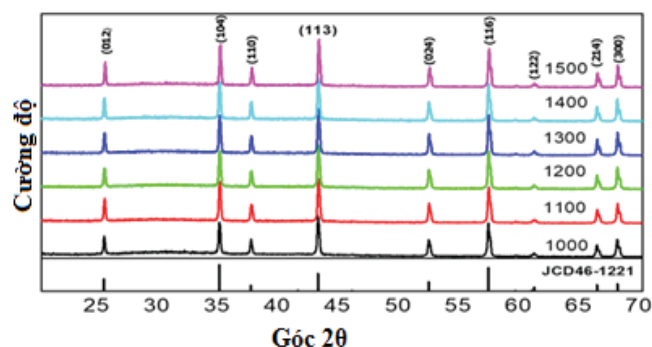
2.2. Phương pháp nghiên cứu

Hình thái bề mặt của vật liệu được quan sát bởi kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, JOLL LSM - 7600F), cấu trúc tinh thể được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD, Rigaku D/MAX-2500) có bước sóng tới λ_{Cu}=1,5406 Å, góc quét 20-70°. Nghiên cứu tính chất quang 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) có 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

Các mẫu XRD của vật liệu α-Al₂O₃:Mn⁴⁺ thiêu kết ở 1000-1500°C, 5 giờ trong không khí và thể chuẩn JCPDS #46-1221 được thể hiện ở hình 1.



Hình 1. XRD của vật liệu α-Al₂O₃:Mn⁴⁺ thiêu kết ở 1000-1500°C, 5 giờ trong không khí.

Kết quả hình 1 cho thấy, đã xuất hiện đỉnh nhiễu xạ ở các góc 2θ=25,511, 35,115, 37,697, 52,371, 57,471, 59,659, 60,999, 65,426 và 68,126 ứng với các mặt phẳng (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214) và (300) của cấu trúc tinh thể Hexagonal α-Al₂O₃ (JCPDS#46-1221). Kết quả nhận được cho thấy, không có sự lệch đỉnh nhiễu xạ bởi vì bán kính của Al³⁺ (0,535 Å) và Mn⁴⁺ (0,53 Å) không có sự khác biệt nhau nhiều [5-9]. Ngoài ra, quan sát kết quả hình 1 không thấy các pha tinh thể khác, điều này chứng tỏ vật liệu thu được đơn pha.

Kích thước tinh thể (D) được tính theo công thức của Scherrer:

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

trong đó K: hằng số (0,9); λ: bước sóng tới XRD (λ=1,54 Å); β: bán độ rộng đỉnh nhiễu xạ cực đại.

Kết quả tính kích thước tinh thể trung bình tương ứng với mặt phẳng (113) của vật liệu khi thiêu kết ở nhiệt độ 1000-1500°C được thể hiện ở bảng 2.

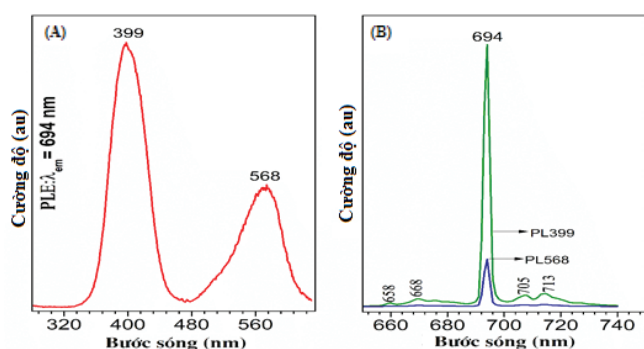
Bảng 2. Kích thước tinh thể trung bình của α-Al₂O₃:0,1%Mn⁴⁺ thiêu kết ở nhiệt độ 1000-1500°C, 5 giờ trong không khí.

Nhiệt độ (°C)	Kích thước (nm)
1000	38,702
1100	38,789
1200	39,627
1300	40,771
1400	41,661
1500	42,497

Kết quả bảng 2 cho thấy, kích thước tinh thể tăng khi nhiệt độ thiêu kết tăng và kích thước trung bình lớn nhất đạt ~42,497 nm, ứng với mẫu nung ở 1500°C, 5 giờ trong không khí.

3.2. Tính chất quang của vật liệu

PLE và PL: Kết quả PLE và PL Al₂O₃:0,1% Mn⁴⁺ thiêu kết ở 1500°C, 5 giờ trong không khí được thể hiện ở hình 2.



Hình 2. Kết quả PLE của $\text{Al}_2\text{O}_3:0,1\% \text{Mn}^{4+}$ tại bước sóng 694 nm (A) và PL $\text{Al}_2\text{O}_3:0,1\% \text{Mn}^{4+}$ tại bước sóng 399 và 568 nm (B).

Quan sát hình 2A cho thấy, khi kích thích tại bước sóng 694 nm phổ hấp thụ ở 2 vùng 320÷460, 480÷600 nm đạt cực đại ở bước sóng 399 và 568 nm. Nguyên nhân vùng hấp thụ này là do sự chuyển mức năng lượng $^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ và $^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ [9-11].

Kết quả hình 2B cho thấy, khi kích thích bằng bước sóng 399 và 568 nm nhận được phổ phát xạ đỉnh cao nhất ở 694 nm, nguyên nhân đỉnh phát xạ là do sự chuyển năng lượng $^2\text{E}_g \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ trong ion Mn^{4+} . Kết quả nhận được cũng chỉ cho rằng, ngoài đỉnh phát xạ 694 nm còn quan sát được các đỉnh nhiễu xạ khác với cường độ yếu hơn ở 658, 668, 705 và 713 nm [9-11]. Nguyên nhân của các đỉnh phát xạ này là do chuyển mức năng lượng spin cấm $^2\text{E}_g \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ và liên kết với sự chuyển tiếp được hỗ trợ phonon của ion Mn^{4+} [12, 13].

Dựa vào giản đồ Tanabe - Sunago tính được tỷ lệ D_q/B theo phương trình sau:

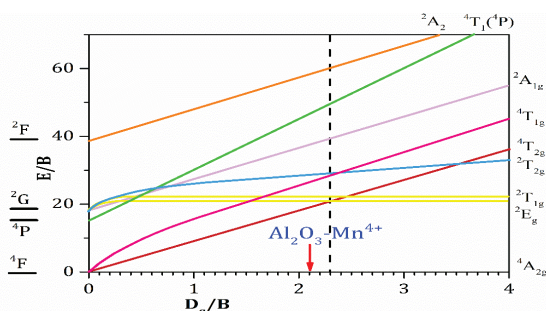
$$D_q = \frac{E(^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g})}{10} \quad (2)$$

$E(^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g})$ là năng lượng chuyển mức $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$

$$\frac{D_q}{B} = \frac{15(x-8)}{x^2-10x} \quad (3)$$

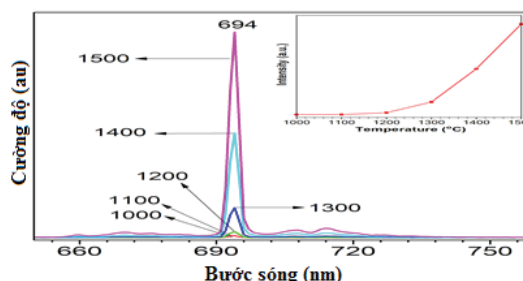
$$x = \frac{E(^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}) - E(^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g})}{D_q} \quad (4)$$

$E(^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g})$ là năng lượng chuyển mức $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$. Từ PLE ở hình 2 và phương trình (2-4) tính được $D_q = 1754,38 \text{ cm}^{-1}$, $x = 2,32$, $D_q/B = 2,32 > 2,3$ [14]. Vậy ion Mn^{4+} trong mạng tinh thể Al_2O_3 chịu tác động trường tinh thể mạnh nên phổ dạng vạch hẹp (hình 3).



Hình 3. Giản đồ Tanabe - Sunago của ion Mn^{4+} trong trường tinh thể $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

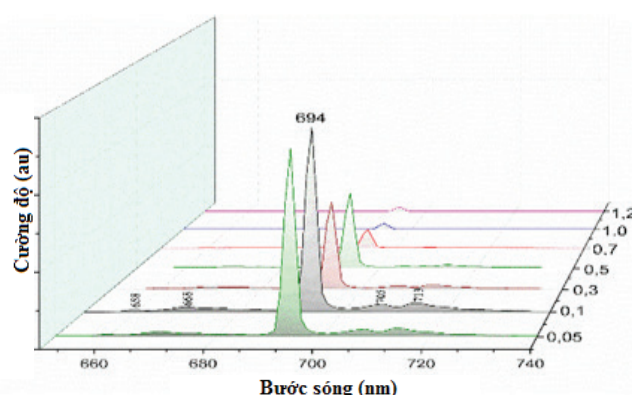
Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất quang của vật liệu: Nhiệt độ thiêu kết ảnh hưởng đến chất lượng tinh thể cũng như khả năng thay thế của ion Mn^{4+} vào ion Al^{3+} trong tinh thể Al_2O_3 . Vì vậy, nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất quang là cần thiết. Hình 4 thể hiện PL của mẫu $\text{Al}_2\text{O}_3:0,1\% \text{Mn}^{4+}$ kích thích tại bước sóng 399 nm khi thiêu kết ở 1000-1500°C, 5 giờ trong không khí.



Hình 4. PL của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3:0,1\% \text{Mn}^{4+}$ kích thích tại bước sóng 399 nm khi thiêu kết ở nhiệt độ khác nhau.

Có thể thấy, phổ PL của các mẫu ở nhiệt độ 1000-1500°C, 5 giờ trong không khí có hình dạng giống nhau. Tuy nhiên, cường độ PL có sự thay đổi, ở nhiệt độ thiêu kết 1000-1200°C thì cường độ huỳnh quang vẫn khá yếu, cường độ huỳnh quang mạnh hơn khi thiêu kết ở 1300°C, tăng khá mạnh khi nhiệt độ thiêu kết ở 1400°C và đạt cực đại ở 1500°C. Nếu tiến hành thiêu kết ở 1600°C thì vật liệu bị nóng chảy. Sự tăng cường độ huỳnh quang khi tăng nhiệt độ thiêu kết được giải thích là do chất lượng tinh thể tốt hơn và khả năng thay thế Al^{3+} bằng Mn^{4+} trong mạng nền Al_2O_3 tăng lên [15].

Ảnh hưởng của nồng độ đến tính chất quang của vật liệu: Nồng độ ion pha tạp cũng ảnh hưởng mạnh đến tính chất quang của vật liệu. Hình 5 là kết quả PL của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3:x\% \text{Mn}^{4+}$ ($x=0,05-1,2$) thiêu kết ở 1500°C, 5 giờ trong không khí khi kích thích tại bước sóng 399 nm.



Hình 5. PL của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3:x\% \text{Mn}^{4+}$ ($x=0,05-1,2$) thiêu kết ở 1500°C, 5 giờ trong không khí khi kích thích tại bước sóng 399 nm.

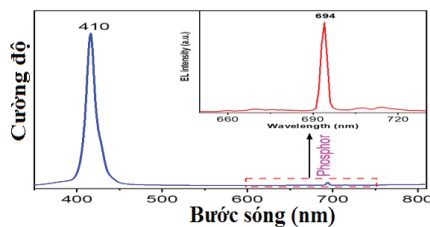
Kết quả hình 5 cho thấy, cường độ huỳnh quang thay đổi nồng độ khi tăng nồng độ pha tạp từ 0,05 đến 0,1%, cường độ huỳnh quang giảm khi tiếp tục tăng nồng độ và cường độ huỳnh quang rất yếu khi nồng độ pha tạp Mn^{4+} ở 1,2%.

Để giải thích cơ chế dập tắt huỳnh quang theo nồng độ, tính khoảng tới hạn R_c , nếu $R_c < 5 \text{ \AA}$ sẽ có sự tương tác giữa các ion Mn^{4+} [9]:

$$R_c \sim 2R = 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{1/3} \quad (5)$$

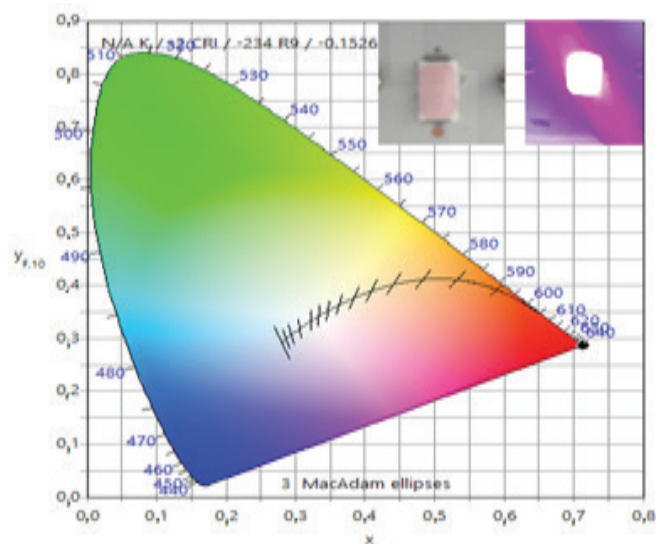
trong đó X_c là nồng độ pha tạp tới hạn; N là số phối trí trong ô cơ sở; V là thể tích ô cơ sở. Trong vật liệu $Al_2O_3:0,1\% Mn^{4+}$, $V=293,9 \text{ \AA}^3$, $X_c=0,1\%$ và $N=6$. Thay các giá trị vào phương trình (5) tính được $R_c=9,4 \text{ \AA}$, lớn hơn $5 \text{ \AA}$ nên không có sự truyền năng lượng giữa các ion Mn^{4+} [9]. Do đó, nguyên nhân dập tắt cường độ bởi nồng độ là do tương tác đa cực giữa các ion Mn^{4+} .

Để ứng dụng chế tạo LED ánh sáng đỏ cho chiếu sáng cây trồng, bột huỳnh quang $Al_2O_3:0,1\% Mn^{4+}$ được trộn với silicon và phủ trên 410 nm chip LED. Hình 6 là kết quả phổ điện quang của LED được chế tạo sử dụng bột huỳnh quang $Al_2O_3:0,1\% Mn^{4+}$ phủ trên chip 410 nm . Kết quả hình 6 cho thấy, khi bột được phủ trên chip 410 nm đã xuất hiện đỉnh phát xạ 694 nm và những đỉnh phát xạ khác với cường độ yếu hơn.



Hình 6. Phổ điện quang của LED khi phủ bột $Al_2O_3:0,1\% Mn^{4+}$ lên chip 410 nm .

Toạ độ màu của bột chế tạo được với $x=0,721$, $y=0,278$ và ánh phát xạ đỏ đậm khi sử dụng dòng điện 60 mA được thể hiện ở hình 7.



Hình 7. Toạ độ màu của bột $Al_2O_3:Mn^{4+}0,1\%$ thiêu kết ở 1500°C , 5 giờ trong không khí.

Các kết quả nhận được chỉ ra rằng, bột huỳnh quang $Al_2O_3:Mn^{4+}$ có tiềm năng trong việc chế tạo LED phát xạ ánh sáng đỏ cho chiếu sáng nông nghiệp.

4. Kết luận

Bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với thiêu kết nhiệt, nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu $\alpha-Al_2O_3$ pha tạp Mn^{4+} . XRD chỉ ra rằng, vật liệu $\alpha-Al_2O_3$ đơn pha cấu trúc hexagonal với cấu trúc không gian R_3C . PLE tại bước sóng 694 nm của vật liệu hấp thụ cực đại ở 2 đỉnh là 399 và 568 nm . Vật liệu phát xạ mạnh nhất ở đỉnh 694 nm , ngoài ra còn quan sát thấy các đỉnh phát xạ với cường độ yếu hơn ở 658 , 668 , 705 và 713 nm . Mẫu cho cường độ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang cao nhất là Al_2O_3 pha tạp $Mn^{4+} 0,1\%$ và thiêu kết nhiệt ở 1500°C .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D.T. Nhut, N.P. Huy, H.T. Tung, et al. (2017), "LEDs and their potential in somatic embryogenesis of *Panax vietnamensis* Ha et Grushv", *Light Emitting Diodes for Agriculture*, **1**, pp.321-330, DOI: 10.1007/978-981-10-5807-3_14.
- [2] R. Wojciechowska, A. Kolton, O.D. Grochowska, et al. (2019), "LED lighting affected the growth and metabolism of eggplant and tomato transplants in a greenhouse", *Open Access CAAS Agricultural Journals*, **47(3)**, DOI: 10.17221/78/2019-HORTSCI.
- [3] R. Peterson, V. Oja, A. Laisk (2001), "Chlorophyll fluorescence at 680 and 730 nm and leaf photosynthesis", *Photosynthesis Research*, **70(2)**, pp.185-196, DOI: 10.1023/A:1017952500015.
- [4] W. Yang, et al. (2010), "Investigations of spin - hamiltonian parameters and defect structure for Mn^{4+} in Al_2O_3 from a two - mechanism mode", *Basic Solid State Phys.*, DOI: 10.1088/0953-8984/17/23/016.
- [5] Y. Zhu, S. i Liu, X.K. Zhang, et al. (2018), "Effects of Cr^{3+} concentration on the crystallinity and optical properties of Cr -doped Al_2O_3 powders by solid-state reaction method", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **382(2)**, DOI: 10.1088/1757-899X/382/2/022037.
- [6] K. Drdlikova, R. Klement, D. Drdlik, et al. (2020), "Processing and properties of luminescent Cr^{3+} doped transparent alumina ceramics", *Journal of The European Ceramic Society*, **40(7)**, pp.2573- 2580, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.010.
- [7] B.C. Gorelik, A.B. Freeman (2013), "Dispersion of electromagnetic waves of a globular resonant photonic crystal with pores filled with $Al_2O_3:Cr^{3+}$ ", *Inorganic Materials*, DOI: 10.7868/s0002337x13060031 (in Russian).
- [8] S. Wang, M.W. Shao, G. Shao, et al. (2008), "Room temperature and long-lasting blue phosphorescence of Cr -doped $\alpha-Al_2O_3$ nanowires", *Chem. Phys. Lett.*, **460(1)**, pp.200-204, DOI: 10.1016/j.cplett.2008.05.089.
- [9] L. Shi, S. Wang, Y. Han, et al. (2020), " $Sr_2LaSbO_6:Mn^{4+}$ far - red phosphor for plant cultivation: synthesis, luminescence properties and emission enhancement by Al^{3+} ions", *Journal of Luminescence*, **221**, DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117091.
- [10] D.Q. Trung, N. Tu, N.V. Quang, et al. (2020), "Non-rare-earth dual green and red - emitting Mn -doped $ZnAl_2O_4$ phosphors for potential application in plan-growth LEDs", *Journal of Alloys and Compounds*, **845**, DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156326.
- [11] Y. Zhong, S. Gai, M. Xia, et al. (2019), "Enhancing quantum efficiency and tuning photoluminescence properties in far - red - emitting phosphor $Ca_{14}Ga_{10}Zn_{10}O_{35}:Mn^{4+}$ based on chemical unit engineering", *Chemical Engineering Journal*, **374**, pp.381-391, DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.201.
- [12] Q. Sun, S. Wang, L. Sun, et al. (2019), " $Ca_9AlO_4:Mn^{4+}, Mg^{2+}$: An efficient far-red-emitting phosphor for indoor plant growth LEDs", *Journal of Alloys and Compounds*, **785**, pp.1198-1205, DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.01.298.
- [13] X. Huang, H. Guo (2018), "Finding a novel highly efficient Mn^{4+} - activated $Ca_3La_2W_2O_{12}$ far - red emitting phosphor with excellent responsiveness to phytochrome PFR: towards indoor plant cultivation application", *Dyes and Pigments*, **152**, pp.36-42, DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.01.022.
- [14] S. Adachi (2019), "Review - tanabe - sugano energy - level diagram and racah parameters in Mn^{4+} - activated red and deep red - emitting phosphors", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **8(12)**, DOI: 10.1149/2.0281912jss.
- [15] K. Choudhari, N.D. Hebbar, S.D. Kulkarni, et al. (2019), " Cr^{3+} doped nanoporous anodic alumina: Facile microwave assisted doping to realize nanoporous ruby and phase dependent photoluminescence", *Ceramics International*, **45(9)**, pp.12130-12137, DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.115.