

ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ PHA TẠP ION Cr^{3+} ĐẾN TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

Nguyễn Thị Hạnh^{1*}, Vũ Thị Kim Thoa¹, Đoàn Thị Vui¹, Nguyễn Thị Thương¹,
Nguyễn Thị Bích Loan¹, Lê Thu Thảo¹, Ngô Thùy Dung¹, Nguyễn Thị Phương Ly¹,
Đương Bích Phương¹, Nguyễn Trung Kiên², Lê Tiên Hà²

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

TÓM TẮT

Bột huỳnh quang ZnAl_2O_4 đồng pha tạp ion Mn^{2+} và ion Cr^{3+} phát xạ màu xanh và đỏ được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel kết hợp với ủ nhiệt trong không khí ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy vật liệu ZnAl_2O_4 có chất lượng tinh thể tốt nhất khi nung ở 1400 °C. Kết quả chụp ảnh FE-SEM cho thấy vật liệu có kích thước hạt tăng dần khi nhiệt độ nung thiêu kết tăng, ở nhiệt độ 1400 °C kích thước hạt phân bố từ vài chục nanomet đến trăm nanomet. Kết quả khảo sát phổ huỳnh quang cho thấy vật liệu phát xạ mạnh trong vùng đỏ - đỏ xa và một giải phát xạ yếu trong vùng ánh sáng xanh. Giải phát xạ yếu với đỉnh huỳnh quang ở bước sóng 511 nm được quy cho quá trình dịch chuyển của ion Mn^{2+} từ trạng thái ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ trong mạng ZnAl_2O_4 . Giải phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ và đỏ xa ở đỉnh phát xạ 686 nm do sự chuyển mức năng lượng của ion Ce^{3+} từ trạng thái ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ trong mạng tinh thể ZnAl_2O_4 . Phổ kích thích huỳnh quang với đỉnh phát xạ 686 nm cho thấy vật liệu hấp thụ mạnh nhất ở bước sóng kích thích 395 nm và 535 nm tương ứng với sự chuyển mức năng lượng của ion Cr^{3+} từ trạng thái cơ bản ${}^4\text{A}_{2g}$ lên các trạng thái kích thích ${}^4\text{T}_{1g}$ và ${}^4\text{T}_{2g}$. Vật liệu cho phát xạ tốt nhất là mẫu ZnAl_2O_4 pha tạp 0,5% ion Mn^{2+} và 0,5% ion Cr^{3+} nung thiêu kết 2 giờ, ở 1400 °C trong không khí.

Từ khóa: *Tính chất quang; kẽm aluminat; sol-gel; huỳnh quang; phát xạ đỏ*

Ngày nhận bài: 28/8/2019; Ngày hoàn thiện: 05/10/2019; Ngày đăng: 22/10/2019

EFFECTS OF ION Cr^{3+} CONCENTRATION ON THE OPTICAL PROPERTIES OF $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ PHOSPHOR POWDER VIA SOL-GEL METHOD

Nguyen Thi Hanh^{1*}, Vu Thi Kim Thoa¹, Doan Thi Vui¹, Nguyen Thi Thuong¹,
Nguyen Thi Bích Loan¹, Ngo Thuy Dung¹, Nguyen Phuong Thao¹, Nguyen Thi Phuong Ly¹,
Duong Bích Phương¹, Nguyen Trung Kiên², Le Tien Ha²

¹Hanoi Pedagogical University 2, ²University of Sciences - TNU

ABSTRACT

Green and red emitting co-doped Mn^{2+} and Cr^{3+} ions ZnAl_2O_4 phosphor powders were successfully manufactured via sol-gel method combined with air annealing at different temperatures. The results of X-ray diffraction show that the ZnAl_2O_4 material has the best crystal quality when heated at 1400 °C. FE-SEM imaging results show that the powder with particle size increases as the sintering temperature increases, at a temperature of 1400 °C the particle size is distributed from several tens of nanometers to hundred nanometers. The results of the fluorescence spectra showed that the material emitted strongly in the reddish-red area and a weak emission in the green light. Weak emission with peak fluorescence at 511 nm is attributed to the transition of Mn^{2+} ions from the state of ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ in ZnAl_2O_4 host. Strong emission in red and far red-light region at 686 nm emission peak due to the energy transfer of Ce^{3+} ions from ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ in ZnAl_2O_4 crystal lattice. Fluorescence excitation spectra with a peak of 686 nm showed that the material is most strongly absorbed at the excitation wavelengths of 395 nm and 535 nm corresponding to the transfer of energy of Cr^{3+} ions from the ${}^4\text{A}_{2g}$ ground state to the excited states of ${}^4\text{T}_{1g}$ and ${}^4\text{T}_{2g}$. The best emitting phosphor is the 0.5% Mn^{2+} and 0.5% Cr^{3+} ions doped ZnAl_2O_4 sample sintered for 2 hours, at 1400 °C in air conditions.

Keywords: *Luminescence propertier; zinc aluminate; phosphor; Red emission.*

Received: 28/8/2019; Revised: 05/10/2019; Published: 22/10/2019

* Corresponding author. Email: nguyenthianh85@hpu2.edu.vn

1. Mở đầu

Vật liệu Spinel $ZnAl_2O_4$ là loại vật liệu điện môi, có độ rộng vùng cấm lớn (khoảng 3,8 eV), khoảng cách giữa vùng cấm và vùng hoá trị ứng với bức xạ của photon tử ngoại [1]. Do đó spinel không hấp thụ bức xạ trong vùng ánh sáng nhìn thấy [2]. Spinel $ZnAl_2O_4$ là một trong những vật liệu nền quan trọng trong chế tạo vật liệu huỳnh quang bởi chúng có nhiều đặc tính quan trọng như độ trong suốt, độ bền hóa học, độ bền cơ học, khả năng chịu nhiệt cao. Chúng kỵ nước và có hiệu suất phát xạ cao khi pha tạp ion đất hiếm hoặc kim loại chuyển tiếp [3]. Với nhiều đặc tính ưu việt trên mà nhóm vật liệu này có nhiều ứng dụng quan trọng trong lĩnh vực quang học như: kỹ thuật laze, cảm biến ứng suất cơ - quang, phủ quang học, màn hình mỏng huỳnh quang, chất xúc tác, vật liệu chịu nhiệt cao [4]. Trong đó vật liệu $ZnAl_2O_4$ được sử dụng để làm mạng nền cho các vật liệu phát quang pha tạp đất hiếm là khá phổ biến [5]–[10].

Vật liệu $ZnAl_2O_4$ pha tạp ion Mn^{2+} cho phát xạ ánh sáng xanh lục đã được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp phản ứng xảy ra pha rắn [2], [10], phương pháp đồng kết tủa [7], phương pháp sol-gel [6]. Tuy nhiên theo Mu-Tsun Tsai và nhóm nghiên cứu thì các công bố về nhóm vật liệu này được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel còn hạn chế. Theo nhóm L.Cornu thì khi pha tạp đồng thời cả ion Mn^{2+} và ion Mn^{4+} vào mạng nền $ZnAl_2O_4$, vật liệu sẽ cho phát xạ trong vùng ánh sáng xanh lục và đỏ, nhưng cường độ vùng ánh sáng xanh lục yếu [8]. Nên khả năng ứng dụng của nhóm vật liệu $ZnAl_2O_4$ pha tạp ion Mn^{2+} là không cao.

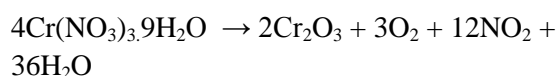
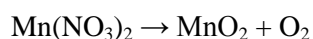
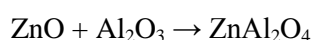
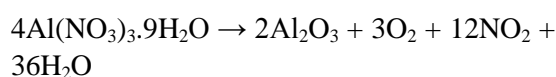
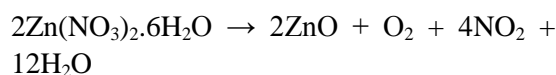
Với mong muốn tổng hợp được vật liệu huỳnh quang trên mạng nền $ZnAl_2O_4$ cho phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ và đỏ xa, định hướng cho ứng dụng vật liệu này trong các thiết bị chiếu sáng trong nông nghiệp, chúng tôi đã đồng pha tạp cả ion Mn^{2+} và ion Cr^{3+} trong mạng nền Spinel $ZnAl_2O_4$ với nồng độ pha tạp ion Cr^{3+} khác nhau, nung ở điều

kiện nhiệt độ khác nhau để xác định được điều kiện công nghệ tối ưu cho quá trình tổng hợp loại vật liệu này cho phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ.

2. Phương pháp nghiên cứu

Hóa chất: Vật liệu $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp ion Mn^{2+} và ion Cr^{3+} được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với các tiền chất ban đầu gồm $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; $Mn(NO_3)_2$; $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; Citric acid. Các hóa chất sử dụng có nguồn gốc Trung Quốc và có độ tinh khiết 99,5%.

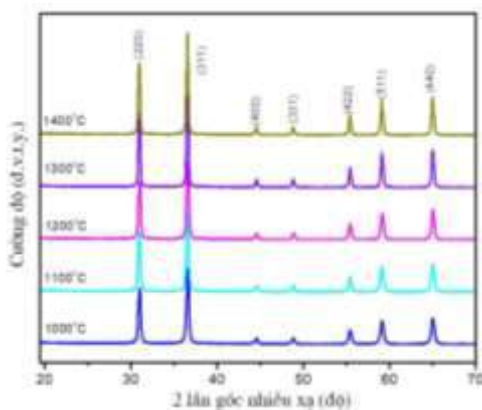
Cách tiến hành: Hòa tan $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; $Mn(NO_3)_2$; $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ và citric acid trong 100 ml nước cất hai lần, khuấy tan muối và acid ở nhiệt độ phòng. Nâng nhiệt độ khuấy lên 80 °C trong 5h thu được gel. Sấy gel ở nhiệt độ 200 °C trong 3 giờ thu được bột khô. Sau đó bột khô được chia nhỏ và đem nung thiêu kết trong không khí từ 1000 - 1400 °C trong 2 giờ thu được bột huỳnh quang $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp ion Mn^{2+} và ion Cr^{3+} . Các phản ứng xảy ra trong quá trình tổng hợp vật liệu này gồm:



Phân tích các tính chất của vật liệu: Để khảo sát, phân tích hình thái bề mặt, cấu trúc tinh thể và tính chất quang của vật liệu, chúng tôi đã tiến hành đo FE-SEM bằng thiết bị FESEM-JEOL/JSM-7600F; phân tích cấu trúc của vật liệu bằng hệ X – Ray D/MAX-2500/PC (Rigaku, Nhật Bản) với nguồn phát Cu-K α ($\lambda = 0,154$ nm); Phân tích tính chất quang bằng hệ Nanolog (HORIBA Jobin Yvon) với nguồn kích là đèn Xenon có công suất 450 W.

3. Kết quả và thảo luận

Chúng tôi đã tiến hành phân tích cấu trúc của tinh thể của vật liệu $ZnAl_2O_4$ pha tạp 0,5% ion Mn^{2+} , và 0,5% ion Cr^{3+} với nhiệt độ nung thiêu kết từ 1000 – 1400 °C. Kết quả phân tích ở Hình 1 cho thấy, vật liệu thu được có cấu trúc đơn pha, với cấu trúc của nhóm spinel $ZnAl_2O_4$ (theo thẻ chuẩn số 65-3104), với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở các vị trí có $2\theta = 31,12^\circ; 36,84^\circ; 44,74^\circ; 49,01^\circ; 55,48^\circ$ và $59,24^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (220), (311), (400), (331), (422) và (511) [2]–[5]. Kết quả này cũng cho thấy cường độ của các đỉnh nhiễu xạ tia X tăng lên và sắc nét hơn khi nhiệt độ nung thiêu kết tăng. Điều này cho thấy chất lượng tinh thể của vật liệu dần hoàn thiện hơn khi nhiệt độ nung thiêu kết tăng.

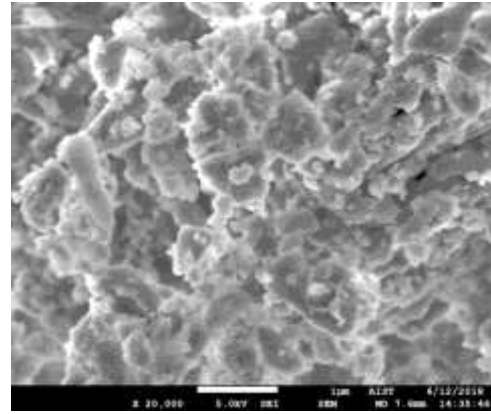


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột huỳnh quang $ZnAl_2O_4$ pha tạp 0,5% ion Mn^{2+} và 0,5% ion Cr^{3+} tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, nung trong không khí từ 1000 °C đến 1400 °C trong thời gian 2 giờ

Kết quả này có thể được giải thích, khi nhiệt độ nung thiêu kết tăng thì quá trình khuếch tán của các nguyên tử vào nhau lớn làm cho chất lượng tinh thể hoàn thiện hơn nên cường độ các đỉnh nhiễu xạ tia X tăng và sắc nét hơn. Việc đồng pha tạp ion Mn^{2+} và ion Cr^{3+} không làm dịch chuyển đỉnh phổ nhiễu xạ tia X có thể được giải thích là khi các ion Mn^{2+} và ion Cr^{3+} thay thế vào mạng nền thì những ion này có bán kính ion xấp xỉ với bán kính của các ion mà chúng thay thế ($R_{Mn^{2+}} = 0,79 \text{ \AA}$; $R_{Zn^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$; $R_{Cr^{3+}} = 0,69 \text{ \AA}$) nên cấu

trúc tinh thể không có sự thay đổi so với khi chưa pha tạp [6]–[8].

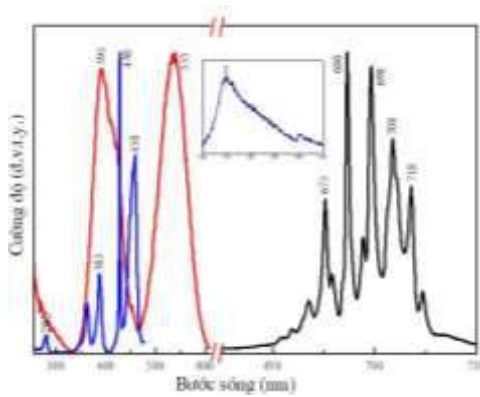
Hình 2 là ảnh FE-SEM của mẫu $ZnAl_2O_4$ nung thiêu kết ở nhiệt độ 1400 °C.



Hình 2. Ảnh FE-SEM của mẫu $ZnAl_2O_4$ nung thiêu kết ở nhiệt độ 1400 °C trong 2 giờ.

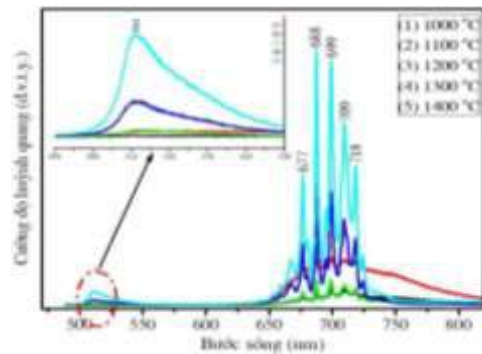
Kết quả cho thấy bột huỳnh quang $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp ion Mn^{2+} và ion Cr^{3+} có kích thước phân bố khá đồng đều trong khoảng từ vài chục nanomet tới vài trăm nanomet. Với kích thước này vật liệu phù hợp cho việc tráng - phủ trên các thiết bị chiếu sáng như đèn huỳnh quang hoặc điốt phát quang.

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) những mẫu tổng hợp được. Kết quả trên Hình 3 cho thấy, vật liệu hấp thụ mạnh trong vùng bước sóng từ 350 nm đến 600 nm với các đỉnh kích thích huỳnh quang 385 nm, 395 nm, 430 nm, 458 nm và 535 nm. Những đỉnh kích thích huỳnh quang này được quy cho là sự hấp thụ của điện tử từ trạng thái $^4A_g \rightarrow ^4T_g$ ứng với ion Cr^{3+} trong mạng nền $ZnAl_2O_4$; các đỉnh phát xạ 511 nm được quy cho quá trình dịch chuyển của electron ứng với ion Mn^{2+} từ trạng thái $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ trong mạng nền $ZnAl_2O_4$; các đỉnh phát xạ 675 nm, 686 nm, 698 nm, 708 nm được quy cho sự dịch chuyển của electron từ trạng thái kích thích $^4E_g \rightarrow ^4A_2$ ứng với ion Cr^{3+} trong mạng nền $ZnAl_2O_4$.



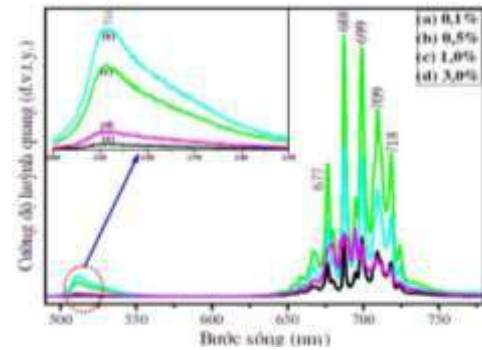
Hình 3. Phổ PL và PLE của các mẫu $ZnAl_2O_4$ pha tạp 0,5% ion Mn^{2+} và 0,5% ion Cr^{3+} nung ở 1400 °C trong 2h, đo ở nhiệt độ phòng

Để khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung thiêu kết đến tính chất quang của vật liệu, chúng tôi đã khảo sát phổ huỳnh quang của nhóm vật liệu này với nhiệt độ nung thiêu kết từ 1000 °C đến 1400 °C. Hình 4 là phổ PL của các mẫu $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp 0,5% ion Mn^{2+} và 0,5% ion Cr^{3+} nung 2 giờ trong không khí, ở nhiệt độ từ 1000 °C đến 1400 °C, đo ở nhiệt độ phòng với bước sóng kích thích 395 nm. Kết quả cho thấy vị trí các đỉnh huỳnh quang gần như thay đổi không đáng kể khi thay đổi nhiệt độ nung thiêu kết. Ở 1000 °C cường độ huỳnh quang của vật liệu rất thấp so với mẫu có cường độ huỳnh quang cao nhất khi nung ở 1400 °C. Kết quả này có thể được giải thích rằng, ở nhiệt độ 1000 °C thì tinh thể của mạng nền chưa được hoàn thiện, các ion Mn^{2+} và ion Cr^{3+} chưa khuếch tán được mạng vào mạng nền đáng kể, nên lượng tâm phát xạ trong vật liệu còn thấp, dẫn đến cường độ huỳnh quang thấp. Khi nhiệt độ nung thiêu kết tăng lên thì các ion Mn^{2+} và ion Cr^{3+} khuếch tán vào mạng nền nhiều hơn, chất lượng tinh thể tốt hơn dẫn đến mật độ tâm phát xạ tăng, nên cường độ huỳnh quang tăng và cường độ các đỉnh đạt giá trị cực đại khi nhiệt độ nung thiêu kết ở 1400 °C. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích cấu trúc của vật liệu bằng phổ nhiễu xạ tia X ở hình 1 là chất lượng tinh thể tốt nhất khi vật liệu nung thiêu kết ở 1400 °C.



Hình 4. Phổ PL của các mẫu $ZnAl_2O_4$ pha tạp Mn^{2+} 0,5%, Cr^{3+} 0,5% nung 2 giờ trong không khí, ở nhiệt độ 1000 °C đến 1400 °C, đo ở nhiệt độ phòng, với bước sóng kích thích 395 nm

Với kết quả vật liệu cho phát xạ tốt nhất ở nhiệt độ nung thiêu kết 1400 °C, chúng tôi tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ ion Cr^{3+} lên tính chất quang của vật liệu. Hình 5 là phổ huỳnh quang của các mẫu $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp 0,5% ion Mn^{2+} và ion Cr^{3+} với các nồng độ 0,1%; 0,5%; 1%; 3% nung thiêu kết trong không khí 2 giờ, ở nhiệt độ 1400 °C, kích thích ở bước sóng 395 nm. Kết quả cho thấy xuất hiện dải phát xạ yếu trong vùng bước sóng từ 500 - 540 nm với đỉnh cực đại là 511 nm và một dải phát xạ mạnh trong vùng đỏ và đỏ xa từ bước sóng 650 - 740 nm với đỉnh cực đại 686 nm.



Hình 5. Phổ PL của các mẫu $ZnAl_2O_4$ pha tạp Mn^{2+} 0,5% nung ở nhiệt độ 1400 °C, với nồng độ Cr^{3+} từ 0,1% đến 3%, đo ở nhiệt độ phòng, với bước sóng kích thích 395 nm

Nguồn gốc các đỉnh phát xạ 511 nm là do sự chuyển mức năng lượng của electron từ trạng thái ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ trong mạng tinh thể $ZnAl_2O_4$ ứng với ion Mn^{2+} [6], [8], [10] ở trong mạng nền. Nguồn gốc đỉnh phát xạ 686 nm do sự chuyển mức năng lượng của ion Cr^{3+} từ trạng

thái ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ trong mạng nền của $ZnAl_2O_4$ [7], [10]–[12].

Kết quả hình 5 cho thấy nồng độ pha tạp ion Cr^{3+} ảnh hưởng đến cường độ huỳnh quang của vật liệu, bột huỳnh quang cho cường độ mạnh nhất là ứng với nồng độ pha tạp 1% ion Cr^{3+} nhưng khi nồng độ ion Cr^{3+} tăng lên thì cường độ huỳnh quang của vùng đỏ lại giảm. Điều này được giải thích khi nồng độ các ion Cr^{3+} tăng lên thì các tâm phát xạ tăng làm cường độ huỳnh quang tăng. Nhưng khi nồng độ pha tạp tăng quá giới hạn 1% thì có hiện tượng truyền năng lượng ngược giữa các tâm phát xạ làm cho cường độ huỳnh quang giảm bởi hiện tượng dập tắt huỳnh quang. Kết quả phân tích cho thấy, vật liệu $ZnAl_2O_4$ đồng ion Mn^{2+} và ion Cr^{3+} cho phát xạ mạnh nhất ứng với mẫu pha tạp 0,5% ion Mn^{2+} và 0,5% ion Cr^{3+} nung ở 1400 °C.

4. Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp ion Mn^{2+} và ion Cr^{3+} bằng phương pháp sol-gel, sử dụng citric acid là chất tạo gel. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu thu được hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại và tử ngoại gần, để cho phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ - đỏ xa ứng với quá trình dịch chuyển năng lượng của ion Cr^{3+} trong mạng nền $ZnAl_2O_4$ và một giải phát xạ yếu ở vùng xanh do quá trình dịch chuyển mức năng lượng của ion Mn^{2+} . Mẫu vật liệu cho phát xạ tốt nhất là mẫu $ZnAl_2O_4$ pha tạp 0,5% ion Mn^{2+} và 0,5% ion Cr^{3+} nung thiêu kết 2 giờ trong không khí, ở 1400 °C. Vật liệu hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại và tử ngoại gần, nên vật liệu phù hợp cho định hướng ứng dụng trong quá trình tráng - phủ lên đèn huỳnh quang sử dụng hơi thủy ngân với phát xạ đặc trưng ở bước sóng 254 nm và 318 nm, cũng như tráng - phủ lên các diot phát quang sử dụng chip LED InGaN với bước sóng kích 395 nm.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ từ nguồn kinh phí khoa học công nghệ của Trường ĐHTN Hà Nội 2 cho đề tài có mã số C.2018.09.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. R. F. Martins and O. A. Serra, "Thin film of $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ synthesized by a non-alkoxide precursor sol-gel method," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 21, no. 7, pp. 1395–1398, 2010.
- [2]. S. K. Sampath and J. F. Cordaro, "Optical Properties of Zinc Aluminate, Zinc Gallate, and Zinc Aluminogallate Spinels," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 3, pp. 649–654, 2005.
- [3]. S. Mathur *et al.*, "Single-Source Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline $ZnAl_2O_4$: Structural and Optical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 9, pp. 1921–1928, 2004.
- [4]. K. Kumar, K. Ramamoorthy, P. M. Koinkar, R. Chandramohan, and K. Sankaranarayanan, "A novel way of modifying nano grain size by solution concentration in the growth of $ZnAl_2O_4$ thin films," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 9, no. 2, pp. 331–335, 2007.
- [5]. M. T. Tsai, Y. X. Chen, P. J. Tsai, and Y. K. Wang, "Photoluminescence of Manganese-doped $ZnAl_2O_4$ nanophosphors," *Thin Solid Films*, vol. 518, no.24 SUPPL., p.e9, 2010.
- [6]. D. Zhang, C. Wang, Y. Liu, Q. Shi, W. Wang, and Y. Zhai, "Green and red photoluminescence from $ZnAl_2O_4:Mn$ phosphors prepared by solgel method," *J. Lumin.*, vol.132, no. 6, pp.1529–1531, 2012.
- [7]. M. G. Brik, J. Papan, D. J. Jovanović, and M. D. Dramićanin, "Luminescence of Cr^{3+} ions in $ZnAl_2O_4$ and $MgAl_2O_4$ spinels: Correlation between experimental spectroscopic studies and crystal field calculations," *J. Lumin.*, vol. 177, pp. 145–151, 2016.
- [8]. L. Cornu, M. Duttine, M. Gaudon, and V. Jubera, "Luminescence switch of Mn-Doped $ZnAl_2O_4$ powder with temperature," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 44, pp. 9512–9522, 2014.
- [9]. Y. Fangli, H. Peng, Y. Chunlei, H. Shulan, and L. Jinlin, "Preparation and properties of zinc oxide nanoparticles coated with zinc aluminate," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 3, pp. 634–637, 2003.
- [10]. S. V. Motloung, F. B. Dejene, H. C. Swart, and O. M. Ntwaeaborwa, "Effects of Cr^{3+} mol% on the structure and optical properties of the $ZnAl_2O_4:Cr^{3+}$ nanocrystals synthesized using sol-

gel process,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 5, pp. 6776–6783, 2015.

[11]. X. Tian, L. Wan, K. Pan, C. Tian, H. Fu, and K. Shi, “Facile synthesis of mesoporous ZnAl_2O_4 thin films through the evaporation-induced self-assembly method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 488, no. 1, pp. 320–324, 2009.

[12]. Y. Huang, F. Yuan, L. Zhang, S. Sun, Q. Wei, and Z. Lin, “Effects of Cr^{3+} ion concentration on the spectral characterization in $\text{Cr}^{3+}:\text{Ca}_{0.93}\text{Mg}_{1.07}\text{Si}_2\text{O}_6$ crystals,” *J. Lumin.*, vol. 211, no. February, pp. 8–13, 2019.