

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

STUDY ON STRUCTURE AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ PHOSPHORS SYNTHESIZED BY A SOL-GEL METHOD

Nguyễn Văn Quang, Đoàn Thị Vui, Nguyễn Thị Hạnh

Khoa Hóa học, Trường ĐHSP Hà Nội 2

Đến Tòa soạn: 5/3/2021

SUMMARY

In this work, deep red-emitting Cr^{3+} -doped $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phosphor ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$) was synthesized via sol-gel method. The effects of Cr^{3+} concentration, and annealing on the crystal structure, and luminescence properties of the obtained phosphors were investigated in detail. XRD patterns analysis shows that the crystallinity of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ phosphor belongs to hexagonal with space group R_3C . The synthesized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ phosphor well excited by two wavelengths of 399 and 561 nm emit strongly in deep-red band peaking at 693 nm which is attributed to ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ transition of Cr^{3+} ions. The highest PL intensity was obtained for the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:0.6 mol\%Cr}^{3+}$ phosphor annealed at 1500°C . A deep-red LED with color coordinates (0.7294, 0.2705) was successfully fabricated by coating the optimal phosphor on NUV chip (400 nm), indicating that the produced $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ phosphor could be used in plant-growth lighting.

Từ khóa: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$, Phổ huỳnh quang (PL), bột huỳnh quang đỏ sâu, phương pháp sol-gel, LEDs.

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây có nhiều công bố về việc chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của ion Cr^{3+} trong các mạng nền khác nhau [1][2][3][4][5]. Nhôm ôxít ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) là vật liệu có nhiệt độ nóng chảy cao, không ưa nước, suất đàn hồi lớn, độ trong suốt quang học cao (độ rộng vùng cấm cỡ 8 eV ở nhiệt độ phòng), chiết suất lớn (vào khoảng 1,76 ở bước sóng 632,8 nm), có độ bền nhiệt - hóa cao, đang được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như cảm biến, transistor hữu cơ và đặc biệt là trong lĩnh vực quang học [6][7][8]. Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pha tạp Cr^{3+} hấp thụ trong vùng ánh sáng tím và xanh lá, cho phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ với hiệu suất quang cao [5][6][9][10][11]. Đây là đặc tính thú vị cho các ứng dụng trong chiếu sáng cây trồng. Có

thể thấy rằng có nhiều phương pháp khác nhau để tổng hợp $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ như thủy nhiệt, đồng kết tủa, sol-gel và mỗi phương pháp đều có các ưu và nhược điểm khác nhau [5][6][9][11][12]. Việc nghiên cứu khảo sát tính chất quang của loại vật liệu này cũng đã được quan tâm sâu rộng. Tuy nhiên, ứng dụng $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ trong chế tạo các đèn LED đỏ chiếu sáng cho cây trong vẫn còn nhiều hạn chế.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo vật liệu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ bằng phương pháp sol-gel. Ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ đến cấu trúc tinh thể và tính chất quang của vật liệu được nghiên cứu chi tiết. Đặc biệt chúng tôi thử nghiệm chế tạo LED phát xạ ánh sáng đỏ bằng cách phủ bột $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ lên chip NUV nhằm ứng dụng trong chiếu sáng cây trồng.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thực nghiệm

Vật liệu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pha tạp Cr^{3+} được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel kết hợp với thiêu kết ở nhiệt độ từ 1000°C đến 1500°C trong môi trường không khí sử dụng các tiền chất ban đầu gồm: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, >98%); $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99,9%) và axit citric (Sigma, 99,5%). Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ bằng phương pháp sol-gel được mô tả chi tiết như sau: Đầu tiên hòa tan các muối $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và axit citric vào trong 50 ml nước khử ion bằng máy khuấy từ tại 120°C trong 5 giờ để thu được gel ướt. Tiếp tục sấy gel ướt này ở 200°C trong 6 giờ thu được gel khô. Cuối cùng ủ gel khô trong không khí ở nhiệt độ độ từ 1000°C đến 1500°C với thời gian 5 giờ thu được bột huỳnh quang $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

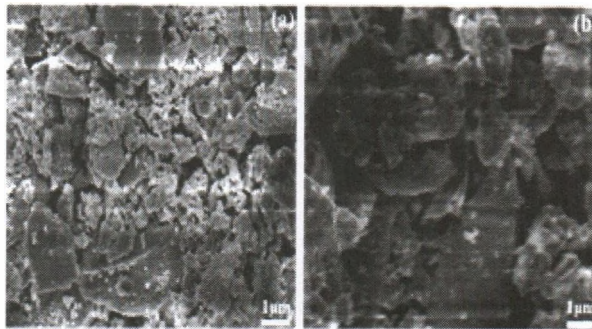
Hình ảnh bề mặt và kích thước hạt của bột $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ được quan sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét phát xạ trường FESEM. Cấu trúc tinh thể của các mẫu được

phân tích bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Rigaku D/MAX-2500/PC với nguồn phát tia X Cu K_α ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). Tính chất quang của vật liệu nghiên cứu bằng phổ huỳnh quang (PL), kích thích huỳnh quang (PLE) sử dụng thiết bị Nanolog (Horiba Jobin Yvon) với bước sóng kích thích của đèn Xenon. Các thông số của đèn LED được đo bằng thiết bị Gamma Scientific RadOMA GS-1290 spectro-radiometer. Tất cả các mẫu đều đo ở nhiệt độ phòng.

3. Kết quả và thảo luận

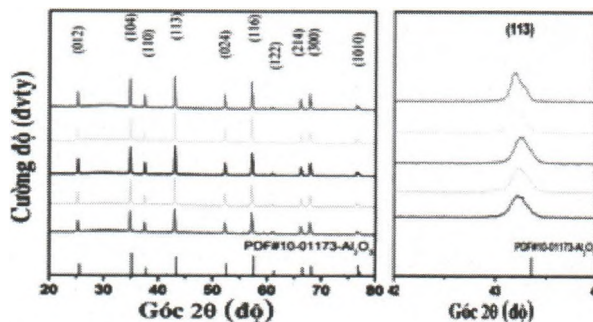
3.1. Hình thái bề mặt của vật liệu

Ảnh FESEM của bột huỳnh quang $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:0,6 \text{ mol\%Cr}^{3+}$ ủ trong không khí tại 1000°C (a) và 1500°C (b) ở 5h được trình bày trên hình 1. Khi ủ ở nhiệt độ thấp 1000°C (Hình 1a) cho thấy vật liệu có dạng hạt với kích thước vài trăm nano mét, tuy nhiên chưa có biên hạt rõ ràng. Tuy nhiên, khi nhiệt độ ủ tăng lên 1500°C , các hạt có xu hướng kết đám vào nhau để hình thành các đám hạt có kích thước lớn hơn (cỡ 1-3 micrô mét) với biên hạt rõ ràng sắc nét.



Hình 1. Ảnh FESEM của mẫu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:0,6 \text{ mol\%Cr}^{3+}$ ủ tại nhiệt độ 1000°C (a) và 1500°C (b)

3.2. Cấu trúc tinh thể của vật liệu



Hình 2. Giản đồ XRD của vật liệu $\text{Al}_2\text{O}_3:0,6 \text{ mol\%Cr}^{3+}$ ủ nhiệt tại các nhiệt độ khác nhau từ 1000°C đến 1500°C , thời gian 5 giờ trong môi trường không khí

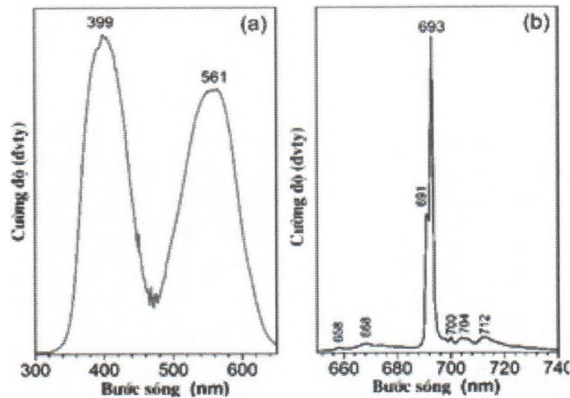
Hình 2 chỉ ra kết quả giản đồ XRD của $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:0,6 \text{ mol\%Cr}^{3+}$ ủ tại các nhiệt độ khác nhau từ 1000°C đến 1500°C , thời gian 5h trong môi trường không khí. Trên hình 2a, có thể thấy rằng, sau khi ủ nhiệt từ 1000°C đến 1500°C , trên giản đồ XRD xuất hiện rõ nét các đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta = 25,26; 34,83; 37,466; 43,133; 52,2; 57,166; 60,966; 66,233; 68$ và $76,67^\circ$ tương ứng với mặt tinh thể (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214), (300) và (1010) đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm khối của vật liệu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (theo thẻ chuẩn JCPDS số 10-01173) [13]. Ở độ phóng đại lớn hơn như chỉ ra trên hình bên phải, đỉnh phát xạ tại mặt (113) bị dịch chuyển nhỏ về góc 2θ nhỏ hơn so với thẻ chuẩn, và sự dịch chuyển này tăng dần với các mẫu ủ ở nhiệt độ cao. Điều này có thể được giải thích là do sự thay thế của ion bán kính lớn Cr^{3+} ($0,74 \text{ \AA}$) cho ion có bán kính nhỏ

hơn Al^{3+} ($0,53 \text{ \AA}$) trong mạng nền $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.3. Tính chất quang của vật liệu

3.3.1. Phổ PLE và PL

Phổ PLE và PL của vật liệu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3: 0,6 \text{ mol\% Cr}^{3+}$ ủ trong môi trường không khí ở 1500°C trong 5 giờ được trình bày trên hình 3. Trên hình 3a chỉ ra rằng vật liệu hấp thụ mạnh ở hai vùng xung quanh bước sóng $\sim 399 \text{ nm}$ và $\sim 561 \text{ nm}$. Trong đó, cường độ hấp thụ ở vùng bước sóng ngắn mạnh hơn và kết quả này cũng khá phù hợp với các công bố gần đây [6][14][12]. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, vùng hấp thụ ở bước sóng ngắn (399 nm) có nguyên nhân từ chuyển dời spin cho phép ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ và vùng hấp thụ ở bước sóng dài hơn (561 nm) liên quan đến sự dịch chuyển dời spin cho phép ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ của ion Cr^{3+} trong mạng tinh thể $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10][11][12].



Hình 3. Phổ PLE đo tại 693 nm (a) và phổ PL kích thích tại 399 nm của $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:0,6 \text{ mol\%Cr}^{3+}$

Giản đồ Tanabe - Sugano cho biết tương tác của trường tinh thể lên ion pha tạp. Theo Tanabe-Sugano nếu tỉ lệ $Dq/B < 2,3$ ion chịu tác động trường tinh thể yếu và cho phát xạ đám, nếu tỉ lệ $Dq/B > 2,3$ ion chịu tác động trường tinh thể mạnh và cho phát xạ vạch hẹp, sắc nét [15]. Dq, B được tính theo công thức (2,3,4) dưới đây:

$$D_q = \frac{E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g})}{10} \quad (2)$$

Ở đây, $E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g})$ là năng lượng chuyển dời kích thích ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$

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

Trong đó,

$$x = \frac{E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}) - E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g})}{D_q} \quad (4)$$

Ở đây, $E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g})$ là năng lượng của chuyển dời kích thích ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$

Từ phổ PLE hình 3a và công thức (2,3,4) chúng tôi tính được $Dq = 1782,5 \text{ cm}^{-1}$; $B = 727,37 \text{ cm}^{-1}$ và $Dq/B = 2,45$ lớn hơn $2,3$ nên Cr^{3+} trong mạng nền $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ chịu tác dụng của trường tinh thể mạnh nên phổ phát xạ Cr^{3+} dạng vạch hẹp.

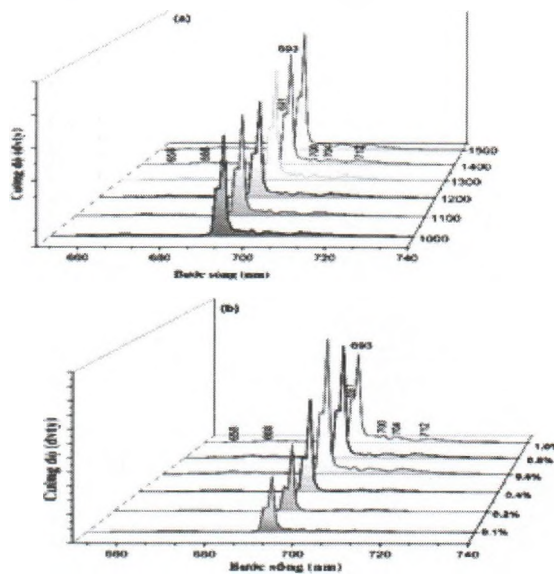
Trên hình 3b cho thấy, phổ huỳnh quang của vật liệu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ cho phát xạ đỏ xa vạch hẹp ở cực đại 693 nm . Ngoài ra, chúng

tôi còn quan sát được các đỉnh phát xạ khác với cường độ yếu hơn ở bước sóng 658, 668, 691, 700, 704 và 712 nm. Đỉnh phát xạ 691 và 693 nm là do sự chuyển dời zero-phonon từ ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_2$ của ion Cr^{3+} trong mạng nền $\alpha-Al_2O_3$ ứng với vạch R_1 và R_2 [12][14]. Các đỉnh phát xạ 658, 668 và 712 nm là do Stokes và anti-Stokes side của vạch R [12].

3.3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ pha tạp đến tính chất quang của vật liệu $\alpha-Al_2O_3:Cr^{3+}$

Phổ PL kích thích tại 399 nm của mẫu $\alpha -$

$Al_2O_3: 0,6 \text{ mol}\%Cr^{3+}$ ủ tại các nhiệt độ khác nhau từ 1000 đến 1500°C được trình bày trên hình 4a. Có thể thấy rằng hình dạng phổ huỳnh quang gần như không thay đổi trong khoảng nhiệt độ 1000 - 1500°C. Tuy nhiên, cường độ PL tăng dần theo nhiệt độ ủ mẫu. Điều này được lý giải bởi hai lý do sau: (i) sự cải thiện chất lượng tinh thể và (ii) sự tăng khả năng thay thế của Cr^{3+} vào ion Al^{3+} trong mạng nền $\alpha-Al_2O_3$ khi tăng nhiệt độ ủ mẫu [11].

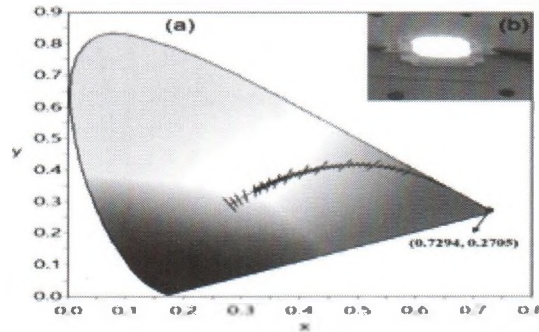


Hình 4. Phổ PL của (a) mẫu $\alpha-Al_2O_3:0,6 \text{ mol}\%Cr^{3+}$ ủ tại các nhiệt độ khác nhau từ 1000°C đến 1500°C, và của mẫu $\alpha-Al_2O_3:x \text{ mol}\%Cr^{3+}$ ($x=0,1-1$) ủ nhiệt tại 1500°C

Hình 4b là phổ PL nhận được của các mẫu $\alpha-Al_2O_3:x \text{ mol}\%Cr^{3+}$ ($x=0,1-1$) ủ nhiệt tại 1500°C, thời gian 5 giờ trong môi trường không khí. Có thể thấy rằng phổ PL của các mẫu có nồng độ pha tạp khác nhau có hình dạng gần như không thay đổi. Tuy nhiên, cường độ phụ thuộc rất mạnh vào nồng độ pha tạp Cr^{3+} . Trong khoảng nồng độ từ 0,1% đến 0,6% cường độ huỳnh quang tăng lên, đạt giá trị cực đại tại 0,6% và nó giảm xuống khi tăng nồng độ từ 0,8% đến 1%. Hiện tượng cường độ PL giảm ở nồng độ cao thường được giải thích là do sự dập tắt huỳnh quang. Khi tăng nồng độ Cr^{3+} làm tăng tâm phát xạ, dẫn đến tăng cường độ PL. Nhưng khi nồng độ tăng lên đủ lớn, dẫn đến sự truyền năng lượng giữa các tâm phát xạ $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ và làm giảm sự tái hợp điện tử [11].

3.4. Tọa độ màu CIE và ảnh phủ LED của vật liệu $Al_2O_3:0,6\%Cr^{3+}$ ủ nhiệt 1500°C

Một đèn LED đỏ được chế tạo bằng cách phủ bột tối ưu lên chip NUV 395 nm. Phổ điện huỳnh quang của đèn LED cho thấy tồn tại hai vùng phát xạ đặc trưng cho chip LED 395 nm và cho bột huỳnh quang $\alpha-Al_2O_3:0,6 \text{ mol}\%Cr^{3+}$. Hình 5b chỉ ra rằng tọa độ màu của đèn LED nằm trong vùng đỏ ($x = 0,7294$; $y = 0,2705$). Hình ảnh sắc nét của LED trên hình chèn nhỏ của hình 5b chứng tỏ chúng tôi đã chế tạo thành công đèn LED đỏ. Những kết quả này cho thấy bột huỳnh quang $\alpha-Al_2O_3:0,6 \text{ mol}\%Cr^{3+}$ chế tạo được có tiềm năng ứng dụng trong đèn LED đỏ chuyên dụng cho cây trồng.



Hình 5. (a) Phổ điện huỳnh quang (a) và tọa độ màu tương ứng (b) của đèn LED đỏ chế tạo bằng cách phủ bột $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:0,6 \text{ mol}\% \text{Cr}^{3+}$ lên chip NUV 395nm

4. Kết luận

Chúng tôi chế tạo thành công bột huỳnh quang $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ bằng phương pháp sol-gel cho phát xạ mạnh vùng ánh sáng màu đỏ đậm. Điều kiện tối ưu để cho cường độ PL mạnh nhất thu được ở mẫu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:0,6 \text{ mol}\% \text{Cr}^{3+}$ ủ tại 1500°C trong thời gian 5 giờ. Một đèn LED đỏ với tọa độ màu ($x = 0,7294; y = 0,2705$) được chế tạo thành công bằng cách phủ bột huỳnh quang tối ưu lên chip LED 395 nm. Kết quả thu được cho thấy bột $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ có tiềm năng lớn trong chế tạo đèn LED đỏ chuyên dụng trong chiếu sáng cây trồng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi nguồn kinh phí Khoa học Công nghệ của trường ĐHSP Hà Nội 2 cho đề tài mã số C.2020-SP2-03.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Z. Wen-Chen, L. Bang-Xing, F. Guo-Ying, and L. Hong-Gang, "Research on the thermal shifts and electron-phonon coupling parameters of R-line for Cr^{3+} and Mn^{4+} ions in YAlO_3 crystals," *J. Lumin.*, vol. 138, pp. 214–217, 2013, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.02.003.
- [2] M. Li *et al.*, " Cr^{3+} doped ZnGa_2O_4 far-red emission phosphor-in-glass: Toward high-power and color-stable

plant growth LEDs with responds to all of phytochrome," *Mater. Res. Bull.*, vol. 108, pp. 226-233, 2018, doi: 10.1016/j.mater-resbull.2018.09.014.

[3] M. Yang, H. You, N. Guo, Y. Huang, and H. Zhang, "Synthesis and luminescent properties of orderly $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ olivary architectures self-assembled by nanoflakes," *CrystEngComm*, 2010, 12, 4141–4145, doi: 10.1039/c0ce00078g.

[4] N. T. Huyen *et al.*, "Photoluminescent properties of red-emitting phosphor $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$ for plant growth LEDs," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 108, no. July, 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110207.

[5] Y. L. Zhu, S. Liu, X. K. Zhang, and Y. Xiang, "Effects of Cr^{3+} concentration on the crystallinity and optical properties of Cr-doped Al_2O_3 powders by solid-state reaction method," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 382, no. 2, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/382/2/022037.

[6] V. Singh, R. P. S. Chakradhar, J. L. Rao, K. Al-Shamery, M. Haase, and Y. D. Jho, "Electron paramagnetic resonance and photoluminescence properties of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphors," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 107, no. 2, pp. 489-495, 2012, doi: 10.1007/s00340-012-4993-x.

(Xem tiếp trang 44)

được sử dụng để gia nhiệt các vật liệu khác.

Những thử nghiệm tiếp theo cho thấy vật liệu mới có khả năng lưu trữ năng lượng trong thời gian tối thiểu 4 tháng. Đây là khía cạnh rất lý thú của phát hiện nói trên, vì nhiều vật liệu đáp ứng nhiệt khác thường tự chuyển đổi về trạng thái cũ chỉ sau vài giờ hoặc vài ngày. Thời gian lưu trữ dài mở ra cơ hội để có thể lưu trữ năng lượng qua các mùa trong năm.

Phương án lưu trữ năng lượng Mặt Trời trong các vật liệu dạng công tắc quang đã được nghiên cứu từ trước đó, nhưng phần lớn đều đòi hỏi vật liệu công tắc quang phải ở dạng lỏng. Vì composit MOF là vật liệu rắn nên

nó bền vững về hóa học và có thể bảo quản dễ dàng, có thể dễ dàng được phát triển thành các lớp sơn phủ hoặc sử dụng như thiết bị riêng rẽ.

Tuy kết quả thử nghiệm cho thấy triển vọng đầy hứa hẹn của vật liệu mới trong việc lưu trữ năng lượng thời gian dài, nhưng mật độ năng lượng của nó chỉ ở mức vừa phải. Vì vậy, các nhà khoa học dự định sẽ tiếp tục nghiên cứu các cấu trúc MOF khác cũng như các dạng vật liệu tinh thể khác với tiềm năng lưu trữ năng lượng lớn hơn ■

LH

Theo Science Daily, 12/2020

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC

(Tiếp theo trang 42)

[7] B. Cheng, S. Qu, H. Zhou, and Z. Wang, "Al₂O₃Cr³⁺ nanotubes synthesized via homogenization precipitation followed by heat treatment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 32, pp. 15749-15754, 2006, doi: 10.1021/jp062246h.

[8] O. Ozuna, G. A. Hirata, and J. McKittrick, "Luminescence enhancement in Eu³⁺-doped α - and γ -Al₂O₃ produced by pressure-assisted low-temperature combustion synthesis," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 8, pp. 1296-1298, 2004, doi: 10.1063/1.1650908.

[9] S. Wang, M. W. Shao, G. Shao, H. Wang, and L. Cheng, "Room temperature and long-lasting blue phosphorescence of Cr-doped α -Al₂O₃ nanowires," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 460, no. 1-3, pp. 200-204, 2008, doi: 10.1016/j.cplett.2008.05.089.

[10] T. T. Loan, N. N. Long, and L. H. Ha, "Synthesis and optical properties of Al₂O₃:Cr³⁺ powders," *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. December, pp. 531-535, 2011, doi: 10.1380/ejssnt.2011.531.

[11] G. Rani and P. D. Sahare, "Structural and photoluminescent properties of Al₂O₃: Cr³⁺ nanoparticles via solution combustion synthesis method," *Adv. Powder Technol.*, vol. 25, no. 2, pp. 767-772, 2014, doi: 10.1016/j.apt.2013.11.009.

[12] K. Drdlikova, R. Klement, D. Drdlik, D. Galusek, and K. Maca, "Processing and properties of luminescent Cr³⁺ doped transparent alumina ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 7, pp. 2573-2580, 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.010.

[13] I. J. Jang *et al.*, "Preparation and characterization of lanthanum hexaaluminate granule for catalytic application in aerospace technology," *ICCM Int. Conf. Compos. Mater.*, pp. 1-5, 2011.

[14] C. Pan, S. Chen, and P. Shen, "Photoluminescence and transformation of dense Al₂O₃: Cr³⁺ condensates synthesized by laser-ablation route," *Crystal Growth* 310 (2008) 699-705 doi: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.089.

[15] S. Adachi, "Spectroscopy of Cr³⁺ activator: Tanabe-Sugano diagram and Racah parameter analysis," *J. Lumin.*, vol. 232, no. October 2020, p. 117844, 2021, doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117844.