

EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE ON STRUCTURE AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ MATERIALS

Vu Thi Kim Thoa*, Nguyen Van Quang, Nguyen Mai Anh, Dam Quang Hoc

Ha Noi Pedagogical University No 2

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 08/4/2022	In this work, Far-red emitting $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ materials were synthesized by the heat diffusion method. The effects of temperature sintered to phase structure and luminescence properties of the phosphors were investigated by X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FESEM), and steady-state photoluminescence (PL). XRD showed that the crystallinity of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor belongs to the Monoclinic with C2/m space group. Photoluminescence excitation (PLE) spectrum shows that obtained phosphor could strongly absorb with two broads at $380 \div 500 \text{ nm}$ and $520 \div >610 \text{ nm}$. Broad photoluminescence (PL) excitation bands at $\sim 600 \div 850 \text{ nm}$ were observed whose intensity increased with the annealing temperature. A far-red LED prototype is obtained by coating the optimum powder on a blue LED chip (450nm). These results showed that $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor has the potential to produce far-red LEDs lighting for plants.
Revised: 23/5/2022	
Published: 25/5/2022	
KEYWORDS	
$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$	
Far-red emitting	
Diffusion method	
Far Red LED	
Agricultural LED Lighting	

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THIÊU KẾT ĐẾN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$

Vũ Thị Kim Thoa*, Nguyễn Văn Quang, Nguyễn Mai Anh, Đàm Quang Học

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 08/4/2022	Trong nghiên cứu này, vật liệu $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phát xạ đỏ xa được tổng hợp bằng phương pháp khuếch tán bề mặt. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến cấu trúc pha tinh thể và tính chất quang của bột huỳnh quang được nghiên cứu bằng gián đồ nhiễu xạ tia X (XRD), quan sát hình thái bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), nghiên cứu tính chất quang bằng phổ huỳnh quang (PL). Kết quả phân tích XRD chỉ ra rằng, vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ có cấu trúc tinh thể Monoclinic với cấu trúc không gian C2/m. Phổ kích thích huỳnh quang (PLE) chỉ ra rằng bột huỳnh quang hấp thụ mạnh với 2 dải rộng $380 \div 500 \text{ nm}$ và $520 \div >610 \text{ nm}$. Dải phát quang (PL) rộng ở bước sóng $\sim 600 \div 850 \text{ nm}$ đã được quan sát thấy, cường độ huỳnh quang tăng khi nhiệt độ thiêu kết tăng. Một LED đỏ xa thu được bằng cách phủ bột tối ưu lên chip xanh dương (450 nm). Những kết quả này cho thấy $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor có tiềm năng tạo ra đèn LED đỏ xa chiếu sáng cho cây trồng.
Ngày hoàn thiện: 23/5/2022	
Ngày đăng: 25/5/2022	
TỪ KHÓA	
$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$	
Phát xạ đỏ xa	
LED ánh sáng đỏ xa	
Phương pháp khuếch tán	
LED chiếu sáng nông nghiệp	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.5831>

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

1. Giới thiệu

Ga_2O_3 có thể tạo thành một số dạng thù hình khác nhau α , β , γ , δ , ϵ [1]. Trong đó, dạng thù hình β - Ga_2O_3 tồn tại ở trên 750 - 900°C [1], đơn tinh thể β - Ga_2O_3 thuộc hệ đơn tinh C2/m và các thông số mạng $a = 12,214 \text{ \AA}$; $b = 3,0371 \text{ \AA}$; $c = 5,7981 \text{ \AA}$; $\beta = 103,83^\circ$ [2]... β - Ga_2O_3 là bán dẫn loại III có nhiều tiềm năng, năng lượng vùng cấm rộng ($E_g = 4,9 \text{ eV}$), có tính ổn định nhiệt và hoá học tuyệt vời, dẫn điện độc đáo và các đặc tính quang học có thể điều chỉnh được thông qua sự pha tạp các ion kim loại có khả năng phát quang như Cr^{3+} , Mn^{2+} , Eu^{3+} ... [3]-[6]. Đặc biệt do tính chất quang nổi bật β - Ga_2O_3 đã được nghiên cứu chế tạo và ứng dụng trong màn hình phẳng, thiết bị chuyển đổi năng lượng mặt trời, bộ phát tia UV, cảm biến khí ổn định nhiệt độ cao, chiếu sáng khẩn cấp, lưu trữ hình ảnh và giả mạo nhận dạng [1]. Ion Cr^{3+} cho phát xạ đỏ đậm $\sim 695 \text{ nm}$, đỏ xa $\sim 700 \div 740 \text{ nm}$ hoặc hồng ngoại $\sim 800 \div 900 \text{ nm}$ tùy thuộc mạng nền mà chúng được pha tạp [7]. Nghiên cứu pha tạp ion Cr^{3+} trong mạng nền β - Ga_2O_3 đã được công bố [8], [6], Cr^{3+} trong mạng nền β - Ga_2O_3 cho phát xạ vùng đỏ đến vùng hồng ngoại ở bước sóng $\sim 650 \div 880 \text{ nm}$, trong đó vùng phát xạ mạnh là vùng đỏ xa $\sim 730 \text{ nm}$. Đây là đặc tính rất thú vị bởi vì trạng thái P_{FR} diệp lục của cây trồng hấp thụ mạnh ở ánh sáng đỏ xa $\sim 730 \text{ nm}$, khi cây được chiếu sáng bằng ánh sáng đỏ ở xa, P_{FR} sau đó sẽ hấp thụ ánh sáng và tự chuyển hóa thành P_R làm kích thích sự phát triển của cây trồng [6], [9]. Tuy nhiên các nghiên cứu trên, các tác giả chưa đề cập ảnh hưởng nhiệt độ thiêu kết đến tính cấu trúc, hình thái và tính chất quang của vật liệu, cũng như thử nghiệm chế tạo LED ánh sáng đỏ xa.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo β - Ga_2O_3 pha tạp Cr^{3+} bằng phương pháp khuếch tán nhiệt, nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến cấu trúc, hình thái và tính chất quang của vật liệu sẽ được thảo luận chi tiết.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu huỳnh quang β - Ga_2O_3 pha tạp Cr^{3+} được chế tạo bằng phương pháp khuếch tán nhiệt với hoá chất ban đầu gồm Ga_2O_3 Sigma-Adrich 99,99%; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Adrich, 99,99%. Cân 3,749 gam Ga_2O_3 , thêm 0,048 gam $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, thêm 50 ml nước cất hai lần. Khuấy đều có gia nhiệt ở 100°C cho đến cạn. Tiếp tục sấy ở 150°C trong 10 giờ. Chia nhỏ lượng mẫu thiêu kết ở nhiệt độ 1000 ÷ 1500°C, 5 giờ trong không khí. Vật liệu sau nung thiêu kết được nghiền nhỏ bằng cối mã não và tiến hành đo đạc các tính chất và thử nghiệm chế tạo LED.

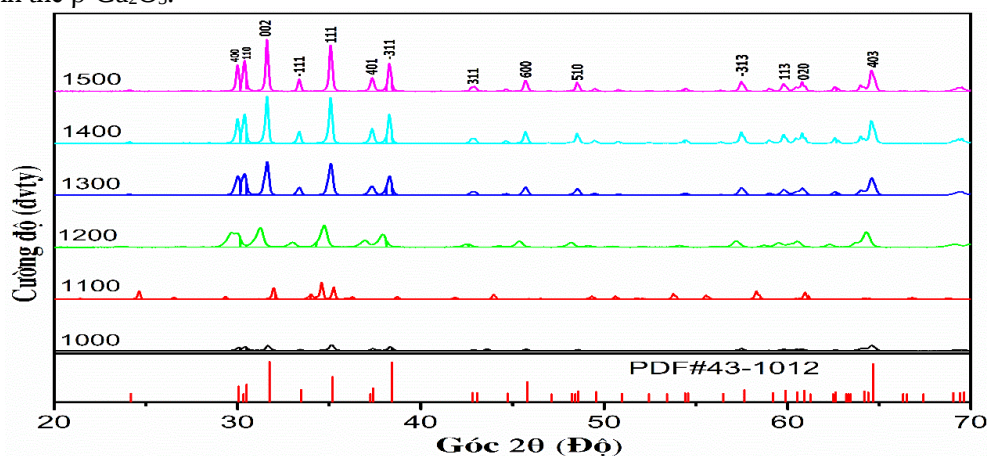
Phân tích cấu trúc tinh thể vật liệu bằng phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X với bước sóng tới $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$ với góc quét $2\theta = 20 \div 70^\circ$. Nghiên cứu hình thái bề mặt vật liệu bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FE-SEM. Nghiên cứu tính chất quang thông qua phép đo phổ huỳnh quang và phổ kích thích huỳnh quang 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 thảo luận

3.1. Cấu trúc tinh thể vật liệu

Cấu trúc tinh thể ảnh hưởng lớn đến tính chất quang của vật liệu. Chúng tôi thực hiện phép đo XRD để kiểm tra sự hình thành tinh thể β - Ga_2O_3 ở nhiệt độ thiêu kết đã hình thành tinh thể chưa, cấu trúc tinh thể thay đổi như thế nào khi thay đổi nhiệt độ thiêu kết. Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của β - Ga_2O_3 pha tạp Cr^{3+} 0,6% chế tạo bằng phương pháp khuếch tán nhiệt ở nhiệt độ từ 1000 đến 1500°C. Kết quả nhận được hình 1 chỉ ra rằng đã hình thành pha tinh thể Monoclinic β - Ga_2O_3 với cấu trúc không gian C2/m do xuất hiện các đỉnh đặc trưng của chúng. Cụ thể, xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở góc $2\theta = 30,07^\circ$; $30,45^\circ$; $31,56^\circ$; $33,35^\circ$; $35,03^\circ$; $37,31^\circ$; $38,3^\circ$; $42,9^\circ$; $45,72^\circ$; $48,54^\circ$; $57,49^\circ$; $59,82^\circ$; $60,86^\circ$; $64,55^\circ$ ứng với các mặt phẳng (400), (110), (002), (-111), (111), (401), (-311), (311), (600), (510), (-313), (113), (020) và (403) của cấu trúc β - Ga_2O_3 (theo thẻ chuẩn (JCPDS#43-1012) [4]. Kết quả cũng chỉ ra rằng, khi tăng nhiệt độ thì chất lượng tinh thể tốt

hơn. Ngoài ra, chúng tôi không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ lạ, điều này chứng tỏ chỉ hình thành pha tinh thể $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}0,6\%$ thiêu kết $1000 \div 1500^\circ\text{C}$, 5 giờ trong không khí
Dựa vào phương trình của Scherrer:

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

D: kích thước tinh thể; K hằng số (0,9); λ : bước sóng tới XRD ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$); β : bán độ rộng đỉnh nhiễu xạ cực đại.

Kết quả tính kích thước tinh thể trung bình tương ứng với mặt phẳng (002) của vật liệu khi thiêu kết ở nhiệt độ từ 1000°C đến 1500°C được chỉ ra ở bảng 1. Kết quả nhận được tại bảng 1 cho thấy, kích thước tinh thể tăng khi nhiệt độ thiêu kết tăng và kích thước trung bình lớn nhất $\sim 45,8 \text{ nm}$ ứng với mẫu nung ở 1500°C , 5 giờ trong không khí.

Bảng 1. Kích thước tinh thể trung bình của $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}0,6\%$ thiêu kết ở nhiệt độ từ 1000°C đến 1500°C , 5 giờ trong không khí

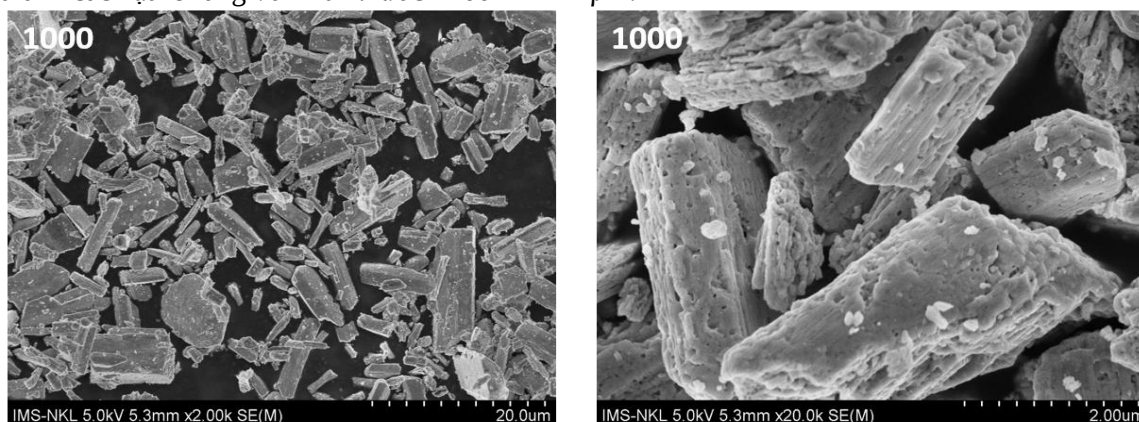
Nhiệt độ	Kích thước (nm)
1000	17,2
1100	19,3
1200	26,8
1300	37,4
1400	43,5
1500	45,8

3.2. Hình thái bề mặt vật liệu

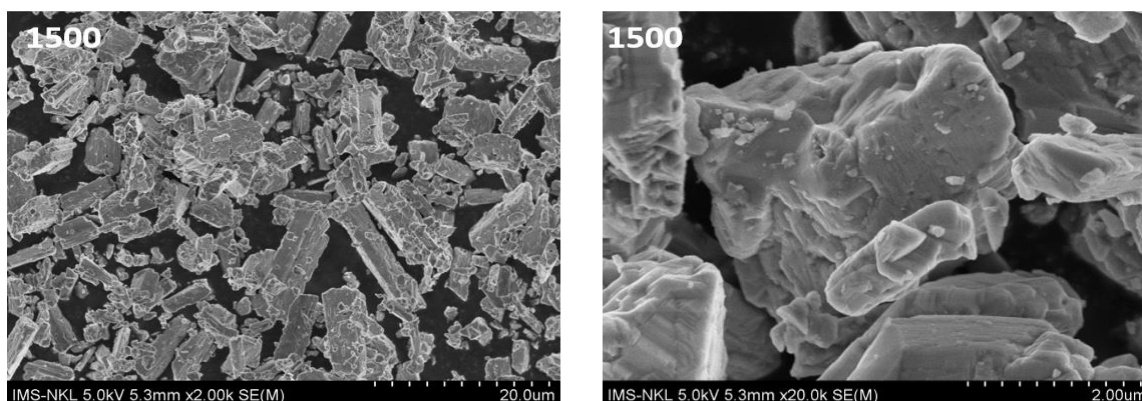
Phép đo hình ảnh bề mặt vật liệu cho biết hình thái và kích thước của vật liệu. Hình 2 là kết quả đo FE-SEM của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pha tạp $\text{Cr}^{3+} 0,6\%$ điều chế bằng phương pháp khuếch tán nhiệt ở nhiệt độ thiêu kết 1000°C khi phóng đại 2000 và 20000 lần. Kết quả nhận được hình 2 cho thấy ở độ phóng đại 2000 lần, vật liệu gồm các thanh có kích thước $\sim 2 \div 20 \mu\text{m}$ được sắp xếp không theo trật tự, phóng đại 20000 lần cho thấy các thanh gồm nhiều hạt dính vào nhau.

Hình 3 là kết quả đo FE-SEM của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pha tạp $\text{Cr}^{3+} 0,6\%$ điều chế bằng phương pháp khuếch tán nhiệt ở nhiệt độ thiêu kết là 1500°C khi phóng đại 2000 và 20000 lần. Kết quả hình 3 cho thấy, khi phóng đại 2000 lần vẫn quan sát các thanh có kích thước $\sim 2 \div 20 \mu\text{m}$ được sắp xếp không theo trật tự, khi phóng đại 20000 lần, không quan sát được các thanh mà là các hạt

kết đám với nhau có kích thước $\sim 200 \text{ nm} \div 2 \text{ }\mu\text{m}$. Như vậy, ở nhiệt độ thiêu kết 1500°C , đã hình thành các hạt rõ ràng với kích thước $\sim 200 \text{ nm} \div 2 \text{ }\mu\text{m}$.



Hình 2. Ảnh FE-SEM của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}0,6\%$ thiêu kết 1000°C , 5 giờ trong không khí



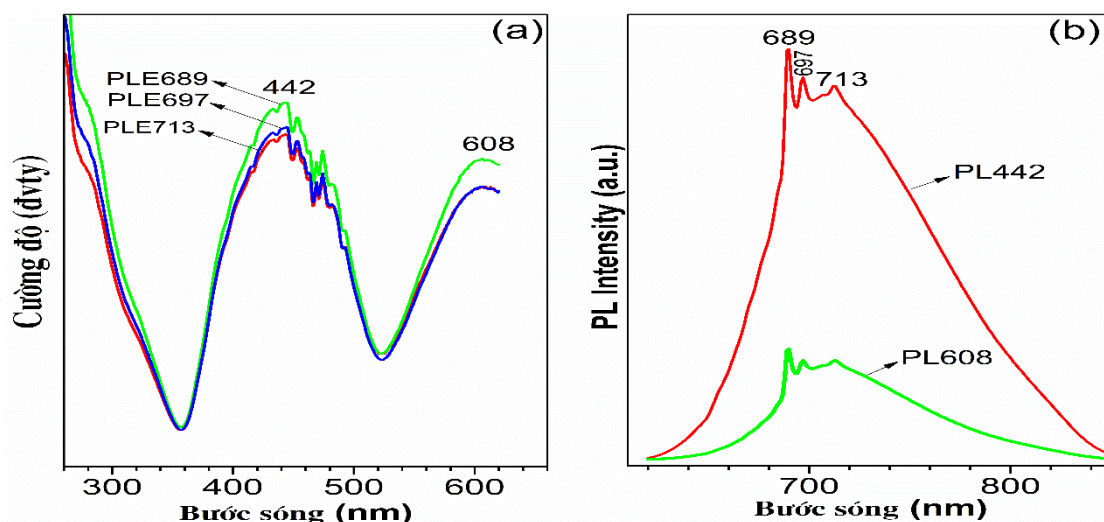
Hình 3. Ảnh FE-SEM của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}0,6\%$ thiêu kết 1500°C , 5 giờ trong không khí

3.3. Tính chất quang của vật liệu

Phổ kích thích huỳnh quang (PLE) và phổ huỳnh quang (PL) của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pha tạp $\text{Cr}^{3+} 0,6\%$ thiêu kết ở 1500°C , 5 giờ trong không khí thể hiện hình 4.

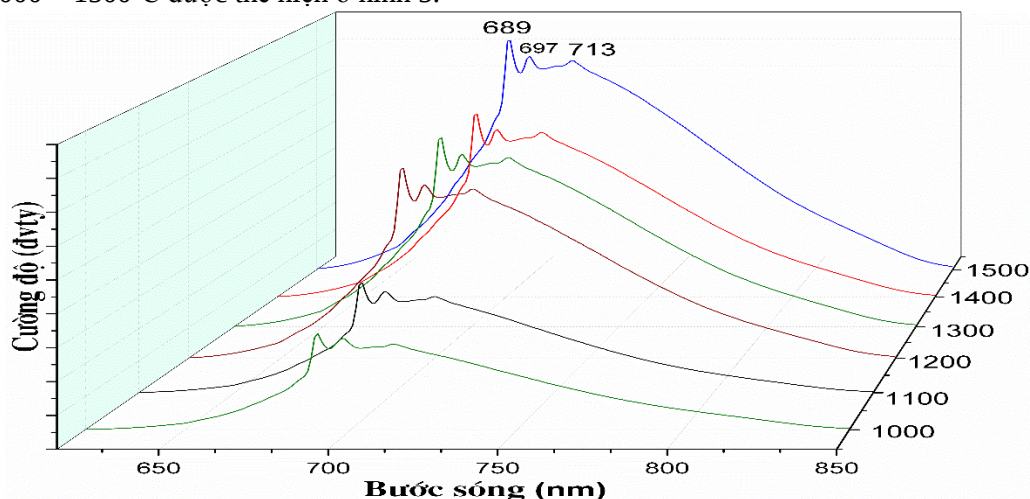
Quan sát kết quả phổ kích thích huỳnh quang 4a cho thấy khi kích thích tại các bước sóng 689, 697 và 713 nm thì phổ hấp thụ của vật liệu ở 2 vùng $380 \div 500 \text{ nm}$; $520 \div >610 \text{ nm}$ (do kính chắn 610 nm nên không đo được sau 610 nm) và đạt cực đại ở bước sóng 442 và 608 nm. Nguyên nhân vùng hấp thụ $380 \div 500 \text{ nm}$ là do sự chuyển mức năng lượng $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$, vùng hấp thụ $520 \div >610 \text{ nm}$ là do sự chuyển mức năng lượng $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ [2], [6]. Kết quả hình 4a cũng cho thấy cường độ kích thích ở bước sóng $689 > 697 > 713 \text{ nm}$. Kết quả phổ huỳnh quang 4b cho thấy vùng phát xạ kéo dài $600 \div 850 \text{ nm}$, nguyên nhân do sự chuyển năng lượng tích hợp $2\text{E} + ^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$, $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ và $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$. Cụ thể, đỉnh 689 do chuyển mức năng lượng $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$, vùng $700 \div 900 \text{ nm}$ do chuyển mức năng lượng $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ [2], [6]. Kết quả 4b cũng cho thấy khi kích thích bằng bước sóng 442 nm cho cường độ gấp khoảng 3,7 lần khi kích thích bằng bước sóng 608 nm.

Đây là đặc tính quý báu bởi vùng phát xạ đỏ xa phù hợp P_{FR} diệp lục [9].



Hình 4. Phổ kích thích huỳnh quang (a) phổ huỳnh quang (b) của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}0,6\%$ thiêu kết 1500°C , 5 giờ trong không khí

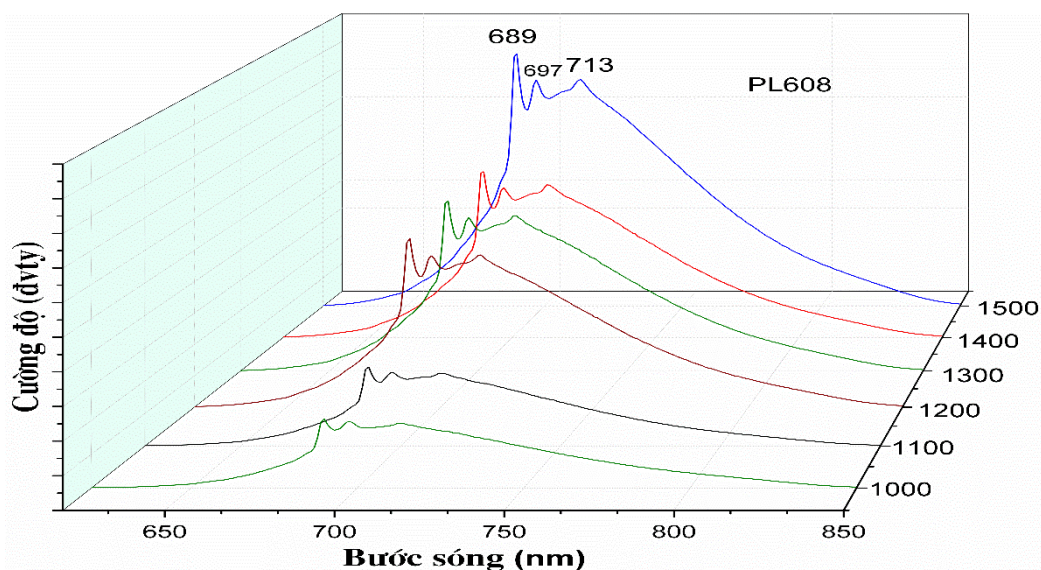
Phổ PL của mẫu khi kích thích bước sóng 442 nm vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}0,6\%$ thiêu kết ở nhiệt độ $1000 \div 1500^\circ\text{C}$ được thể hiện ở hình 5.



Hình 5. Phổ huỳnh quang của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}0,6\%$ thiêu kết $1000 \div 1500^\circ\text{C}$, 5 giờ trong không khí khi kích bằng bước sóng 442 nm

Quan sát kết quả hình 5 cho thấy khi nhiệt độ thiêu kết thay đổi từ 1000 đến 1500°C hình dạng phổ không có sự thay đổi đều cho vùng phát xạ rộng $\sim 600 \div 850$ nm. Tuy nhiên, cường độ có sự thay đổi rõ ràng, khi tăng nhiệt thiêu kết thì cường độ huỳnh quang tăng và đạt cực đại ở 1500°C . Khi tăng nhiệt độ thiêu kết 1600°C thì vật liệu bị chảy. Nguyên nhân tăng cường độ huỳnh quang khi nhiệt độ tăng được giải thích như sau: thứ nhất khi nhiệt độ tăng dẫn đến chất lượng tinh thể tăng, thứ 2 khi nhiệt độ tăng làm cho khả năng thay thế ion Cr^{3+} vào Ga^{3+} trong mạng nền tăng nên làm tăng tâm phát quang [10].

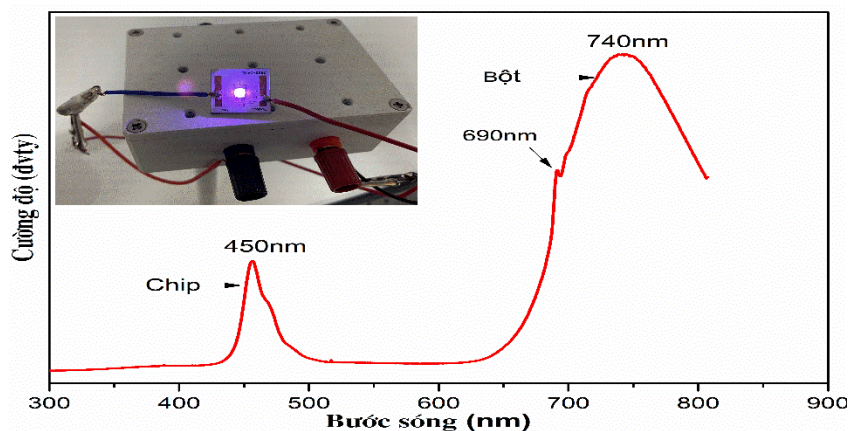
Để thêm khẳng định ảnh hưởng của nhiệt độ tới tính chất quang của vật liệu. Chúng tôi tiến hành đo phổ PL ở bước sóng kích thích 608 nm. Phổ PL của mẫu khi kích thích bước sóng 608 nm vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}0,6\%$ thiêu kết ở nhiệt độ $1000 \div 1500^\circ\text{C}$ được thể hiện tại hình 6. Kết quả hình 6 cũng cho thấy, khi thay đổi nhiệt độ thiêu kết hình dạng phổ không có sự thay đổi và cường độ tăng khi nhiệt độ thiêu kết tăng, cường độ cao nhất khi thiêu kết ở 1500°C .



Hình 6. Phổ huỳnh quang của vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}0,6\%$ thiêu kết $1000 \div 1500^\circ\text{C}$, 5 giờ trong không khí khi kích bằng bước sóng 608 nm

3.4. Thử nghiệm phủ Led

Để nghiên cứu tiềm năng ứng dụng của bột huỳnh quang trong chế tạo LED ánh sáng đỏ xa, chúng tôi tiến hành phủ bột LED lên chip 450 nm và đo phổ điện quang của LED. Hình 7 là phổ điện phát quang của LED được chế tạo từ bột $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}0,6\%$ và chip LED 450 nm.



Hình 7. Phổ điện phát quang của bột $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}0,6\%$ lên chip 450 nm, hình góc bên trái hình ảnh thực tế LED

Phổ điện phát quang hình 7 cho thấy có hai vùng phát xạ, vùng phát xạ với bước sóng cực đại 450 nm đặc trưng cho phát xạ của chip LED và vùng phát xạ với bước sóng cực đại với bước sóng 740 nm đặc trưng cho phát xạ của bột $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}0,6\%$. Kết quả nhận được cũng cho thấy khi phủ lên chip 450 nm vẫn còn đỉnh phát xạ đặc trưng của bột nhưng với cường độ yếu, cường độ phát xạ vùng đỏ xa khá mạnh. Đặc biệt, vùng phát xạ của bột mạnh hơn rất nhiều phát xạ của chip LED, ngoài ra hình ảnh LED góc bên trái màu khá sắc nét. Điều này chứng tỏ vật liệu chế tạo được có khả năng ứng dụng trong chế tạo LED phát xạ ánh sáng đỏ xa chiếu sáng cho cây trồng.

4. Kết luận

Bằng phương pháp khuếch tán nhiệt, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pha tạp ion Cr^{3+} . Kết quả phân tích gián đồ nhiễu xạ tia X cho thấy vật liệu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ đơn pha, dạng

Monoclinic và có cấu trúc không gian C2/m. Quan sát hình thái bề mặt cho thấy khi thiêu kết ở 1500°C, 5 giờ trong không khí, kích thước hạt ~200 nm ÷ 2 µm. Nghiên cứu tính chất quang của vật liệu chỉ ra rằng, vật liệu hấp thụ mạnh vùng 2 vùng 380 ÷ 500 nm; 520 ÷ >610 nm và phát xạ mạnh vùng đỏ và đỏ xa. Nghiên cứu ảnh hưởng nhiệt độ thiêu kết đến cấu trúc tinh thể và tính chất quang của vật liệu, khi thiêu kết ở nhiệt độ 1500°C, 5 giờ cho chất lượng tinh thể tốt nhất và cường độ huỳnh quang mạnh nhất. Phủ LED và đo thông số điện quang của LED, LED cho phát xạ khá sắc nét vùng đỏ xa. Các kết quả nhận được cho thấy β -Ga₂O₃:Cr³⁺ có tiềm năng chế tạo LED phát xạ ánh sáng đỏ dùng cho chiếu sáng nông nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] S. I. Stepanov, V. I. Nikolaev, V. E. Bougrov, and A. E. Romanov, "Gallium oxide: Properties and applications - A review," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 44, pp. 63-86, 2016.
- [2] Y. Wang, K. Xu, D. Li, H. Zhao, and Z. Hu, "Persistent luminescence and photocatalytic properties of Ga₂O₃:Cr³⁺, Zn²⁺ phosphors," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 36, pp. 1798-1801, 2014, doi: 10.1016/j.optmat.2014.03.005.
- [3] C. H. Hsieh, L. J. Chou, G. R. Lin, Y. Bando, and D. Golberg, "Nanophotonic switch: Gold-in-Ga₂O₃ peapod nanowires," *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 3081-3085, 2008, doi: 10.1021/nl0731567.
- [4] H. Zhu, R. Li, and X. Chen, "Eu³⁺ -doped β -Ga₂O₃ nanophosphors: annealing effect, electronic structure and optical spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(10) 4411-4419, 2011, doi: 10.1039/c0cp02520h.
- [5] I. G. Kim, T. H. Yeom, S. H. Lee, Y. M. Yu, H. W. Shin, and S. H. Choh, "Electron paramagnetic resonance studies of Mn²⁺ ions in β -Ga₂O₃ single crystal," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, pp. 4470-4475, 2001, doi: 10.1063/1.1357782.
- [6] Fang, M.-H., Guzman, G. N. A. D., Bao, Z., Majewska, N., Mahlik, S., Grinberg, M., ... Liu, R.-S., "Ultra-High-Efficiency Near-Infrared Ga₂O₃:Cr³⁺ Phosphor and Controlling of Phytochrome," *Mater. Chem. C.*, 2020, doi: 10.1039/D0TC02705G.
- [7] S. Adachi, "Review—Photoluminescence Properties of Cr³⁺ -Activated Oxide Phosphors," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 10, p. 026001, 2021, doi: 10.1149/2162-8777/abdc01.
- [8] Y. Zhong, N. Zhou, M. Xia, Y. Zhou, H. Chen, and Z. Zhou, "Synthesis and photoluminescence properties of novel red-emitting phosphor SrAl₃BO₇:Mn⁴⁺ with enhanced emission by Mg²⁺/Zn²⁺/Ca²⁺ incorporation for plant growth LED lighting," *Ceram. Int.*, vol. 45, pp. 23528-23539, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.08.062.
- [9] S. Fang, S. Fang, T. Lang, T. Lang, T. Han, T. Han, M. Cai, S. Cao, L. Peng, B. Liu, Y. Zhong, A. N. Yakovlev, and V. I. Korepanov, "A novel efficient single-phase dual-emission phosphor with high resemblance to the photosynthetic spectrum of chlorophyll A and B," *J. Mater. Chem. C.*, vol. 8 pp. 6245-6253, 2020, doi: 10.1039/d0tc00811g.
- [10] K. S. Choudhari, D. N. Hebbar, S. D. Kulkarni, C. Santhosh, and S. D. George, "Cr³⁺ doped nanoporous anodic alumina: Facile microwave assisted doping to realize nanoporous ruby and phase dependent photoluminescence," *Ceram. Int.*, vol. 45, pp. 12130-12137, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.03.115.