

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Lp, 78.55.Hx, 78.67.Bf, 79.60.Ht, 81.07.Bc, 81.40.Tv

Вплив структурної розупорядкованості на люмінесцентні властивості $\text{Eu}^{2+/3+}$ в нанорозмірному Al_2O_3

О. В. Хоменко¹, І. В. Березовська¹, М. І. Полетаєв², М. Є. Хлебникова²,
Н. П. Єфрюшина¹, В. П. Доценко¹

¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86,
65080 Одеса, Україна

²Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2,
65082 Одеса, Україна

Показано можливість одержання нанорозмірного (10–70 нм) Al_2O_3 , активованого йонами Eu^{2+} , методом газодисперсної синтези. Методами люмінесцентної спектроскопії встановлено, що у продуктах синтезу частина йонів Eu стабілізується у стані окиснення +2 і випромінює в спектральному діапазоні 360–450 нм з максимумом при $\cong 400$ нм. Кінетика затухання цієї люмінесценції характеризується константою $\tau \cong 405$ нс, що близька до типових значень для переходів $5d \rightarrow 4f$ йонів Eu^{2+} у неорганічних сполуках.

It is shown the possibility of preparation of nanosize (10–70 nm) Eu^{2+} -doped Al_2O_3 by gas-disperse synthesis. By means of luminescent spectroscopy, it is found that some part of Eu ions is stabilized in the +2 oxidation state in the synthesis products and emits in the 360–550 nm range with a maximum at $\cong 400$ nm. Decay kinetics of this luminescence is characterized by a time constant of $\tau \cong 405$ ns, which is close to the typical values for $5d \rightarrow 4f$ transitions of Eu^{2+} ions in inorganic compounds.

Ключові слова: наночастинки, Al_2O_3 , люмінесцентні властивості, Eu , дефекти.

Key words: nanoparticles, Al_2O_3 , luminescence properties, Eu , defects.

(Отримано 4 грудня 2019 р.)

1. ВСТУП

В останній час нанорозмірний оксид алюмінію (Al_2O_3), активований

йонами $\text{Eu}^{2+/3+}$, привертає підвищену увагу дослідників з огляду на перспективи його використання в якості прекурсора для одержання прозорої люмінесцентної кераміки, яка, зокрема, може знайти застосування в дозиметрії йонізуювального випромінювання [1]. Оксид алюмінію (Al_2O_3) існує в численних модифікаціях, але термодинамічно стійкою є лише α -модифікація. В її структурі кожен йон Al^{3+} оточений деформованим (C_3) октаедром з шістьох атомів Оксигену, тоді як в метастабільних модифікаціях (γ , δ , δ^* , θ) йони Al^{3+} займають як тетраедричні (Al_{tetr}), так й октаедричні (Al_{oct}) позиції. Фазові перетворення між цими модифікаціями в основному пов'язані зі змінами в розташуванні атомів Алюмінію в міжвузлях [2].

Для одержання матеріалів на основі Al_2O_3 , активованого $\text{Eu}^{2+/3+}$, використовуються різноманітні методи: іскрове плазмове спікання [1], імпульсне лазерне осадження [3], електролітичне окиснення в плазмі [4, 5], різні варіанти золь-гель-технології [5]. В [3, 6] відзначено факт часткової віднови Eu^{3+} до Eu^{2+} в процесі синтезу без використання додаткового агента-відновника. Так, активовані Eu^{2+} плівки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ було одержано в [3] в процесі імпульсного лазерного осадження. Методами флюоресцентної спектроскопії показано наявність в одержаних плівках двох типів центрів Eu^{2+} , що характеризуються максимумами смуг люмінесценції при 490 і 585 нм. Авторами [4] показано, що в плівках $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, одержаних методом електролітичного окиснення в плазмі, крім Eu^{3+} , присутні також йони Eu^{2+} , які зумовлюють смугу люмінесценції з максимумом при 510 нм. В роботі [1] досліджено люмінесцентні властивості прозорої кераміки на основі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$, одержаної методом іскрового плазмowego спікання. Встановлено, що широку смугу з $\lambda_{\text{макс}} = 410$ нм в спектрі люмінесценції одержаної кераміки зумовлено переходами $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ в йонах Eu^{2+} . В цілому з аналізу літературних даних випливає, що залежно від фазового складу, умов синтезу положення максимуму емісії йонів Eu^{2+} в Al_2O_3 варіює в надзвичайно широкому діапазоні від 400 до 585 нм [1, 3–7]. Причини цього залишаються нез'ясованими.

Мета цієї роботи полягала в одержанні нанорозмірного Al_2O_3 , активованого йонами $\text{Eu}^{2+/3+}$, і вивченні впливу особливостей структури, ступеня розупорядкованості на люмінесцентні властивості домішкових йонів.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки нанорозмірного активованого йонами $\text{Eu}^{3+/2+}$ Al_2O_3 з номінальною концентрацією Eu у 0,001 і 0,01 ат. % було одержано методом газодисперсної синтезу (ГДС), заснованої на горінні порошків металів внаслідок екзотермічних окиснювальних реакцій між ними та газоподібним окиснювачем (як правило, O_2). Як було показа-

но раніше, ГДС забезпечує сприятливу морфологію частинок Al_2O_3 та добру диспергованість кінцевого продукту в різних середовищах [8], що створює потенціал для одержання люмінесцентних керамічних матеріалів шляхом пресування під тиском. Особливості методи та деталі використаної в даній роботі експериментальної установки представлено в [8]. Для одержання активованого йонами Європію Al_2O_3 відповідну кількість оксиду Європію Eu_2O_3 (99,99%) попередньо розчиняли в азотній кислоті HNO_3 (чда). Кристалогідрат оксалату Європію $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ був осаджений з одержаного гарячого розчину (80°C) шляхом додавання концентрованого розчину щавлевої кислоти ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Осад фільтрували та сушили при 100°C протягом 10 год. на повітрі. Після цього розраховані кількості порошку Al (марка АСД-4) з середнім розміром частинок у $4,8 \mu\text{m}$ і $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ретельно змішувалися в етанолі. Після сушіння на повітрі одержані суміші піддавали диспергуванню в струмі азоту й упорскували через внутрішню трубку в потік кисню. Після займання від зовнішнього джерела спостерігалось стійке двофазне дифузійне пилове полум'я. Конденсовані продукти згоряння алюмінію збирали за допомогою поліетилентерефталатного фільтра.

Фазовий склад одержаних зразків аналізували до та після додаткового випалу при температурах $T_{\text{вип}} = 800, 1000, 1130, 1200$ і 1300°C протягом 3 год. на повітрі й у відновлювальному середовищі (СО). Рентгенофазове дослідження (РФА) зразків проводили на автоматизованому дифрактометрі Shimadzu LabX XRD-6000 з використанням випромінення CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Збір даних було виконано в режимі покрокового сканування (2Θ -крок — $0,02^\circ$) з часом рахунку 8 с на одному кроці. Морфологію зразків аналізували за допомогою просвітлювальної електронної мікроскопії (ПЕМ) на електронному мікроскопі Philips EM-400. Спектри випромінення та збудження у видимій і УФ-області спектру реєстрували за кімнатної температури на спектрофлюориметрі Fluorolog FL-3-22 (Horiba Jobin Yvon) з ксеноновою лампою в якості джерела збудження. Аналізу кінетики люмінесценції проводили методом рахування час-корельованих одиничних фотонів при збудженні люмінесценції випроміненням світлодіоди з $\lambda_{\text{макс}} = 330 \text{ нм}$ і тривалістю імпульсу в 1–2 нс.

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Рентгенограму вихідного зразка $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$ (з номінальною концентрацією Eu у 0,01 ат.%) представлено на рис. 1. Вона виявилася аналогічною до дифрактограми нелегованого зразка [9]. Слід також зазначити, що дифракційні рефлекси є гострими та вузькими, що вказує на відносно високий ступінь кристалічності зразка. Із рисунку 1 видно, що положення основних піків добре узгоджується з

даними ICDD PDF 2 (№. 46–1215) для δ^* -модифікації. Згідно з даними РФА, вихідний зразок $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$ є сумішшю метастабільних модифікацій (δ^* , δ , θ) Al_2O_3 , серед яких домінує δ^* -фаза.

Раніше було показано, що крива диференційної термічної аналізи (ДТА) вихідного номінально чистого Al_2O_3 демонструє сильний екзотермічний ефект у діапазоні 1130–1400°C з максимумом при 1296°C, який відповідає переходу метастабільної модифікації оксиду алюмінію (θ) до α -модифікації [10]. Це фазове перетворення добре вивчено, і на даний час відомо, що $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ формується в процесі зародкоутворення та росту кристалітів. У повній відповідності з даними ДТА [10] випал при 800°C не привів до зміни фазового складу вихідних зразків, а випал при 1000°C супроводжувався появою в його складі θ -фази Al_2O_3 . Після випалу при 1130°C домінувальною фазою стає θ -модифікація, проте перетворення $\delta^* \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ конку-

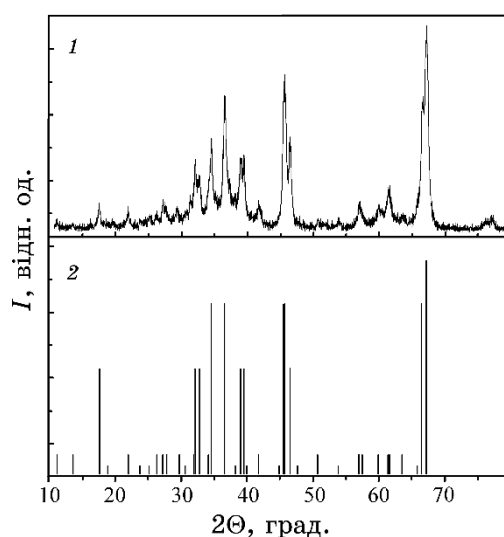


Рис. 1. Порівняння рентгенограми вихідного $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$ (1) із даними ICDD PDF-2 (№. 46-1215) для номінально чистого $\delta^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2).¹

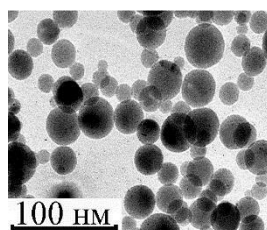


Рис. 2. Мікροфотографія (ПЕМ) вихідного $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$.²

рує з утворенням $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, що виступає в якості основної фази після випалу при 1200°C . Рентгенограма зразка після випалу при 1300°C протягом 3 год. збігається з літературними даними для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, хоча слідові кількості (< 2 мас. %) $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ також були знайдені.

Встановлено, що повне перетворення вихідних зразків в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ відбувається при випалі за температури у 1300°C протягом ≥ 6 год.

На рисунку 2 представлено мікрофотографію (ПЕМ) вихідного $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$. Видно, що частинки зразка мають сферичну форму з діаметром у 10–70 нм, і ніяких явних проявів коалесценції частинок і формування агломератів не спостерігається. Можна припустити, що короткий час, протягом якого частинки піддаються впливу високої температури, і швидке охолодження до кімнатної температури зумовлюють сферичну форму кристалітів і обмежують їхню агрегацію.

На рисунку 3 зіставлено спектри люмінесценції номінально чистого Al_2O_3 й активованого йонами $\text{Eu}^{2+/3+}$ Al_2O_3 (Eu 0,01 ат.%) до і після випалу при 1200°C у відновлювальному середовищі CO. Спектр номінально чистого Al_2O_3 складається з широкої смуги в області 340–550 нм з локальними максимумами при 383 та 395 нм і плечем при ≈ 463 нм. Подібна смуга спостерігається і в спектрі $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$. Видно, що введення Європію в Al_2O_3 приводить до появи в спектрі люмінесценції зразка відносно інтенсивної смуги з максимумом при ≈ 420 нм і ряду смуг в області 570–650 нм, зумовлених $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ переходами ($j = 0-3$) у йонах Eu^{3+} . Із рисунку 3 видно, що випал $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$ у відновлювальному середовищі (CO) за температури у 1200°C супроводжується зникненням смуги з максимумом при 383

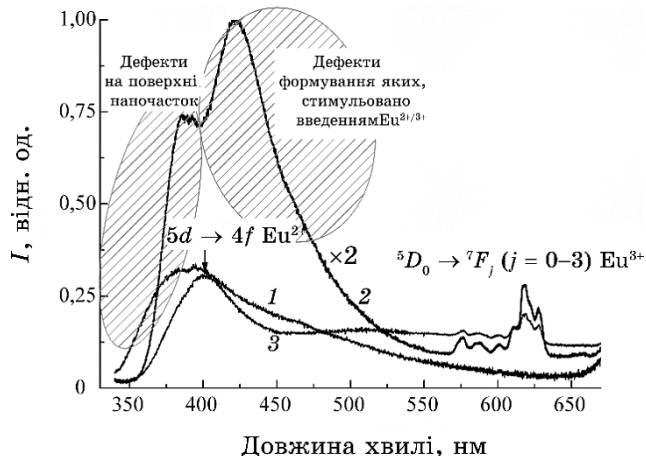


Рис. 3. Спектри люмінесценції номінально чистого Al_2O_3 (1), $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$ до (2) і після (3) випалу при 1200°C . Спектри зареєстровано при $\lambda_{\text{вбуд}} = 325$ нм (293 К).³

нім і зниженням відносної інтегральної інтенсивності люмінесценції в області 400–480 нм. Після випалу у відновлювальному середовищі в спектрі люмінесценції $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$ домінує смуга в області 350–450 нм з $\lambda_{\text{макс}} \cong 400$ нм. Її форма, спектральне положення є характерними для переходів $4f^65d \rightarrow 4f^7$ у йонах Eu^{2+} в оксидних сполуках. Подібна смуга з $\lambda_{\text{макс}} = 410$ нм, яку зумовлено переходами $4f^65d \rightarrow 4f^7$ у йонах Eu^{2+} , спостерігалася раніше в спектрі люмінесценції прозорої кераміки на основі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$, одержаної методом іскрового плазмового спікання [1]. Таким чином, можна зробити висновок, що спектер люмінесценції вихідного $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$ є суперпозицією смуг, зумовлених емісією власних дефектів Al_2O_3 ($\lambda_{\text{макс}} \cong 385$ нм, 420 нм) і переходами $4f^65d \rightarrow 4f^7$ у йонах Eu^{2+} ($\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм). Типовим видом власних дефектів у різних модифікаціях Al_2O_3 є Оксигенові вакансії. Їхня концентрація у $\delta^*\text{-Al}_2\text{O}_3$, одержаному методом ГДС, визначається рядом чинників, в тому числі парціальним тиском O_2 в зоні реакції, швидкістю охолодження продуктів горіння, але очікується, що вона відносно висока, оскільки одним з проміжних продуктів горіння Al є субоксид складу Al_2O_2 [11, 12].

Спектри збудження люмінесценції $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$ залежать від $\lambda_{\text{люм}}$. В інтервалі $\lambda_{\text{люм}} = 370\text{--}530$ нм вони складаються з широких, погано розділених смуг, що ускладнює надійну інтерпретацію їх. На рисунку 4 представлено спектри збудження люмінесценції номінально чистого й активованого $\text{Eu}^{2+/3+}$ Al_2O_3 , зареєстровані при однакових умовах. Видно, що в спектрі номінально чистого зразка домінує широка смуга в області 300–390 нм, типова для дефектів у неорганічних сполуках. Спектер збудження люмінесценції вихідного $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$ відрізняється від спектру номінально чистого Al_2O_3 та є подібним до спектрів, зумовлених переходами $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ в йонах Eu^{2+} у розупорядкованих оксидних системах і сполуках з низькою точковою симетрією позицій, які займають йони Eu^{2+} .

Зроблений раніше висновок про наявність Eu^{2+} також підтверджується аналізом кінетики згасання люмінесценції $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$. На рисунку 5 представлено криву згасання люмінесценції $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$, зареєстровану при $\lambda_{\text{люм}} = 400$ нм. Видно, що вона не є строго експоненційною, однак далека експоненційна стадія кінетики затухання люмінесценції може бути охарактеризована константою $\tau \cong 405$ нс. Ця величина є типовою для переходів $4f^65d \rightarrow 4f^7$ у йонах Eu^{2+} в неорганічних сполуках [13]. Крім того, у випроміненні присутня повільна складова, ймовірно, мікросекундного діапазону, викликана емісією власних дефектів у структурі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На рисунку 6 представлено спектри люмінесценції зразків $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$ (номінальна концентрація Eu — 0,001 і 0,01 ат.%) до і після випалу при 1200°C на повітрі, зареєстровані при $\lambda_{\text{збуд}} = 395$ нм.

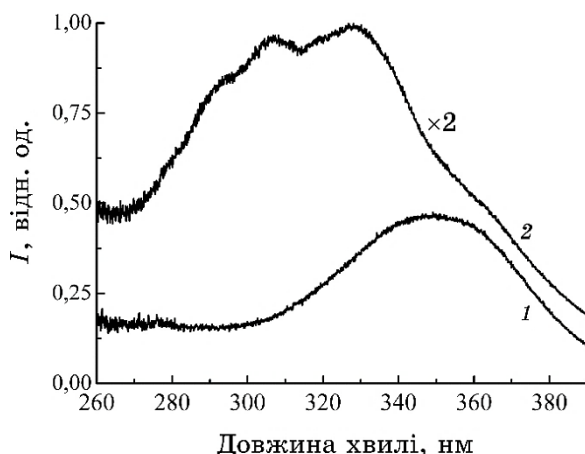


Рис. 4. Спектри збудження люмінесценції номінально чистого (1) й активованого йонами $\text{Eu}^{2+/3+}$ (2) Al_2O_3 , зареєстровані при $\lambda_{\text{люм}} = 410$ нм (293 К).⁴

Видно, що вони складаються з розширених, погано розділених смуг в області 570–710 нм, зумовлених ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ -переходами ($j = 0-4$) у йонах Eu^{3+} , що характерно для розупорядкованих систем. Це узгоджується з літературними даними для Eu^{3+} в метастабільних модифікаціях Al_2O_3 (γ, θ), синтезованих різними хемічними методами [3, 7, 14–16]. Причиною неоднорідного розширення смуг ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ -переходів ($j = 0-4$) у йонах Eu^{3+} є структурна розупорядкованість. Вона може бути викликана як наявністю сформованих у процесі синтезу дефектів (зокрема Оксигенових вакансій), так і деформацією поліедра металу завдяки істотній різниці йонних радіусів Al^{3+} (0,53 Å) і Eu^{3+} (0,95 Å). Як видно з рис. 6, фазовий перехід $\delta^*, \theta \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 після випалу вихідного зразка за температури у 1200°C не супроводжується істотними змінами в спектрах люмінесценції йонів Eu^{3+} . Це означає, що неоднорідне розширення смуг ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ -переходів ($j = 0-4$) у йонах Eu^{3+} зумовлено не стільки наявністю структурних дефектів, скільки деформаціями поліедра металу внаслідок істотної різниці йонних радіусів Al^{3+} і Eu^{3+} .

4. ВИСНОВКИ

Нанорозмірний (10–70 нм) Al_2O_3 , активований йонами $\text{Eu}^{2+/3+}$, одержано методом горіння.

Встановлено, що кінцевий продукт являє собою суміш метастабільних модифікацій (δ^*, δ, θ) Al_2O_3 , серед яких домінує δ^* -фаза. Методами люмінесцентної спектроскопії показано, що в кінцевих продуктах синтезу частина йонів Європію стабілізується в стані окиснення +2. Також виявлено люмінесценцію дефектів різної

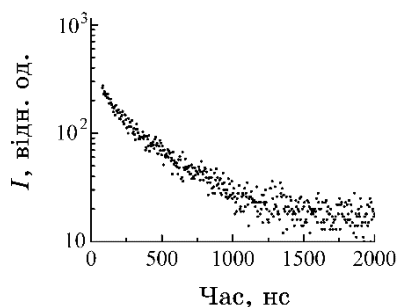


Рис. 5. Крива згасання люмінесценції $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$ (Eu 0,01 ат.%), підданого додатковому випалу за 1200°C у відновлювальній середовищі (CO). Криву зареєстровано при $\lambda_{\text{люм}} = 400 \text{ нм}$.⁵

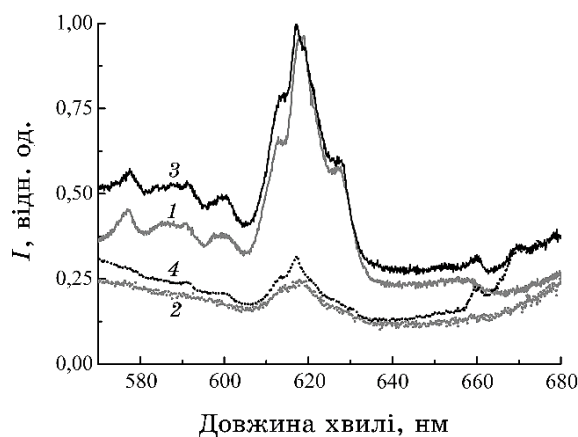


Рис. 6. Спектри люмінесценції йонів Eu^{3+} у вихідному Al_2O_3 (1 — Eu 0,01 ат.%, 2 — Eu 0,001 ат.%) і підданому додатковому випалу за 1200°C на повітрі (3 — Eu 0,01 ат.%, 4 — Eu 0,001 ат.%). Спектри зареєстровано при $\lambda_{\text{збвд}} = 395 \text{ нм}$ (293 К).⁶

природи, що за інтенсивністю випромінювання порівнянна із такою йонів Eu^{2+} .

Встановлено, що неоднорідне розширення смуг ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ -переходів ($j = 0-4$) у йонах Eu^{3+} в δ^* , θ та $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ зумовлено не стільки наявністю структурних дефектів, скільки деформаціями поліедра металу внаслідок істотної різниці йонних радіусів Al^{3+} (0,53 Å) і Eu^{3+} (0,95 Å).

Завдяки сприятливому розподілу частинок за розміром, їхній сферичній морфології нанорозмірний $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$, синтезований методом газозафазного горіння, є перспективним прекурсором для одержання прозорої люмінесцентної кераміки, яка може знайти застосування в дозиметрії йонізуючого випромінювання.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. N. Kawano, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, and T. Yanagida, *Optical Materials*, **88**: 67 (2019); <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.002>.
2. I. Levin and D. Brandon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**: 1995 (1998); <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x>.
3. A. Pillonet, A. Pereira, O. Marty, and C. Champeaux, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**: 375402 (2011); <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/44/37/375402>.
4. K. Smits, D. Millers, A. Zolotarjovs, R. Drunka, and M. Vanks, *Applied Surface Science*, **337**: 166 (2015); <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.085>.
5. S. Stojadinović and R. Vasilic, *J. Lumin.*, **199**: 240 (2018); <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.062>.
6. Y. Yang, B. Wang, A. Cormack, E. Zych, H. J. Seo, and Y. Wu, *Optical Materials Express*, **6**: 2404 (2016); <http://dx.doi.org/10.1364/OME.6.002404>.
7. N. Rakov and G. S. Maciel, *J. Lumin.*, **127**: 703 (2007); <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.04.001>.
8. A. N. Zolotko, N. I. Poletaev, and Ya. I. Vovchuk, *Comb. Expl. Shock Waves*, **52**: 252 (2015); <http://dx.doi.org/10.1134/S0010508215020094>.
9. V. P. Dotsenko, I. V. Berezovskaya, E. V. Zubar, N. P. Efyryushina, N. I. Poletaev, Yu. A. Doroshenko, G. B. Stryganyuk, and A. S. Voloshinovskii, *J. Alloys. Comp.*, **550**: 159 (2013); <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.053>.
10. I. V. Berezovskaya, N. I. Poletaev, M. E. Khlebnikova et al., *Methods Appl. Fluoresc.*, **4**: 034011 (2016); <http://dx.doi.org/10.1088/2050-6120/4/3/034011>.
11. Y. Huang, G. A. Risha, V. Yang, and R. A. Yetter, *Comb. Flame*, **156**: 5 (2009); <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.07.018>.
12. N. I. Poletaev and A. V. Florko, *Comb. Expl. Shock Waves*, **43**: 414 (2007); <http://dx.doi.org/10.1007/s10573-007-0056-8>.
13. S. H. M. Poort, A. Meyerink, and G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, **58**: 1451 (1997); [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(97\)00010-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(97)00010-3).
14. M. A. F. Monteiro, H. F. Brito, M. C. F. C. M. Felinto, G. E. S. Brito, E. E. S. Teotonio, F. M. Vichi, and R. Stefani, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **108**: 237 (2008); <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.045>.
15. O. Ozuna and G. A. Hirata, *Appl. Phys. Lett.*, **84**: 1296 (2004); <http://dx.doi.org/10.1063/1.1650908>.
16. A. A. Kaplyanskiĭ, A. B. Kulinkin, A. B. Kutsenko, S. P. Feofilov, R. I. Zakharchenya, and T. N. Vasilevskaya, *Phys. Solid State*, **40**: 1310 (1998); <http://dx.doi.org/10.1134/1.1130551>.

¹A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, N.A.S. of Ukraine,
86, Lustdorfs'ka Doroga,
UA-65080 Odesa, Ukraine

²I. I. Mechnikov Odesa National University,
2, Dvoryans'ka Str.,
UA-65082 Odesa, Ukraine

¹ Fig. 1. Comparison of x-ray diffraction pattern of as-prepared $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1) with data from ICDD database (PDF 2 #46-1215) for pure $\delta^{\text{+}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2).

² Fig. 2. TEM image of as-prepared $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$.

³ Fig. 3. Emission spectra of as-prepared Al_2O_3 (1), $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$ (2) and sample annealed at 1200°C (3). The spectra were recorded upon excitation with $\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm (293 K).

⁴ **Fig. 4.** Excitation spectra of as-prepared Al_2O_3 (1) and $\text{Eu}^{2+/3+}$ -doped (2) Al_2O_3 recorded for the emission $\lambda_{\text{em}} = 410$ nm (293 K).

⁵ **Fig. 5.** Decay curve for the emission of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+/3+}$ (Eu 0.01 at.%) annealed at 1200°C in reduction atmosphere (CO) ($\lambda_{\text{em}} = 400$ nm).

⁶ **Fig. 6.** Emission spectra of Eu^{3+} ions in as-prepared Al_2O_3 (1—Eu 0.01 at.%, 2—Eu 0.001 at.%) and sample annealed at 1200°C (3—Eu 0.01 at.%, 4—Eu 0.001 at.%). The spectra were recorded upon excitation with $\lambda_{\text{exc}} = 395$ nm (293 K).