

## Tb<sup>3+</sup> 이온이 첨가된 K<sub>2</sub>BaW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 형광체의 합성 및 형광특성

장경혁 · 구재홍 · 서효진<sup>†</sup>  
부경대학교 물리학과

### Synthesis and Luminescence Properties of Tb<sup>3+</sup>-Doped K<sub>2</sub>BaW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Phosphors

Kyoung Hyuk Jang, Jae Heung Koo and Hyo Jin Seo<sup>†</sup>

Department of Physics, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

(2012년 7월 19일 접수 : 2012년 8월 22일 최종수정 : 2012년 8월 22일 채택)

**Abstract** Green phosphors K<sub>2</sub>BaW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Tb<sup>3+</sup>(1.0 mol%) were synthesized by solid state reaction method. Differential thermal analysis was applied to trace the reaction processes. Three endothermic values of 95, 706, and 1055°C correspond to the loss of absorbed water, the release of carbon dioxide, and the beginning of the melting point, respectively. The phase purity of the powders was examined using powder X-ray diffraction(XRD). Two strong excitation bands in the wavelength region of 200-310 nm were found to be due to the WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> exciton transition and the 4f-5d transition of Tb<sup>3+</sup> in K<sub>2</sub>BaW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. The excitation spectrum presents several lines in the range of 310-380 nm; these are assigned to the 4f-4f transitions of the Tb<sup>3+</sup> ion. The strong emission line at around 550 nm, due to the <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> transition, is observed together with weak lines of the <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub>(J = 3, 4, and 6) transitions. A broad emission band peaking at 530 nm is observed at 10 K, while it disappears at room temperature. The decay times of Tb<sup>3+</sup> <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> emission are estimated to be 4.8 and 1.4 ms, respectively, at 10 and 295 K; those of the WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> exciton emissions are 22 and 0.92 μs at 10 and 200 K, respectively.

**Key words** K<sub>2</sub>BaW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Tb<sup>3+</sup>, solid-state reaction, tungstate, green phosphor.

## 1. 서 론

최근 십여 년간 근자외선 및 청색 LED<sup>1,2)</sup>의 등장과 함께 백색, 적색, 녹색 LED 형광체 연구가 광범위하게 이루어져 왔다. LED용 형광물질은 과거의 수은방전에 의한 자외선 여기 형광물질과는 기본적으로 다른 특성을 요구하고 있다. 큰 차이점 중의 하나는 LED 작동 온도 (~120°C)에서 장시간 열적 안정성이 뛰어나야 하고 형광의 열소멸이 최소화되어야 한다. LED 용 형광체로서의 요건을 갖춘 형광물질을 찾기 위하여 단순 산화물(예를 들면 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등)과는 특성이 다른 산소산염계 물질, 즉, 인산염계,<sup>3,4)</sup> 텅스텐산염계,<sup>5)</sup> 붕산염계,<sup>6)</sup> 폴리브덴산염계,<sup>7)</sup> 실리콘산염계,<sup>8,9)</sup> 바나데이트산염계<sup>10,11)</sup> 물질 등에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 근자외선 또는 청색으로 여기하여 적색 및 녹색을 얻기 위한 대표적 희토류 이온은 각각 Eu<sup>3+</sup> 및 Tb<sup>3+</sup> 이다. 현재까지 Eu<sup>3+</sup> 이온이 첨가된 산소산염계 적색 형광체에 대해서는 많은

보고가 있지만 녹색 형광체의 연구는 상대적으로 많지 않다.

첨가된 희토류 이온과 호스트 격자와의 상호작용은 형광체의 형광 효율에 큰 영향을 미친다. 산소산염계의 물질군에서 다가 음이온 MO<sub>n</sub><sup>-m</sup>(M = P, W, B, Mo 등) 들은 각각 독특한 특성을 가지고 있는데 그 중에서 광활성 이온과 격자와의 상호작용이 다가 음이온 MO<sub>n</sub><sup>-m</sup>의 종류에 따라 다르기 때문이다. 텅스텐산염계(WO<sub>n</sub><sup>-m</sup>) 형광체는 물질에 따라 모체 자체의 엑시톤 흡수 및 방출 밴드가 존재하는 경우가 많아 이를 이용한 형광 효율 향상이 가능할 뿐만 아니라 우수한 화학적 안정성을 가지고 있다.<sup>1,2,12,13)</sup> 잘 알려진 텅스텐산 모체 물질은 AWO<sub>4</sub>(A = 2가 알칼리 토류 금속)<sup>13-19)</sup>이며 이미 많은 연구가 보고 되었지만 최근에는 복잡한 조성의 텅스텐산염계 형광체의 연구도 이루어지고 있다. 예를 들면 희토류 이온이 첨가된 Gd<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>,<sup>20)</sup> Gd<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,<sup>20,21)</sup> Ba<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>WO<sub>9</sub>,<sup>22)</sup> M<sub>9</sub>Eu<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>24</sub>(M = Sr, Ca)<sup>23)</sup> 등의 연구가 보고되었는데 대부분의 연구가 Eu<sup>3+</sup> 이온을 활성제로 첨가한 적색 형광체 연구이다. 본 연구에서는 최근에 합성이 보고된 K<sub>2</sub>BaW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(palmierite 구조)<sup>24-28)</sup>에 Tb<sup>3+</sup> 이온을 첨가한

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : hjseo@pknu.ac.kr (H. J. Seo)

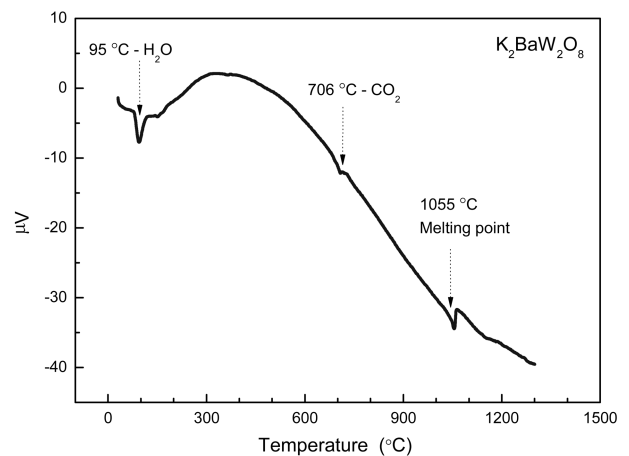
녹색 형광체를 합성하고 여기 스펙트럼, 방출 스펙트럼, 수명 시간을 측정하여 형광의 기본특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

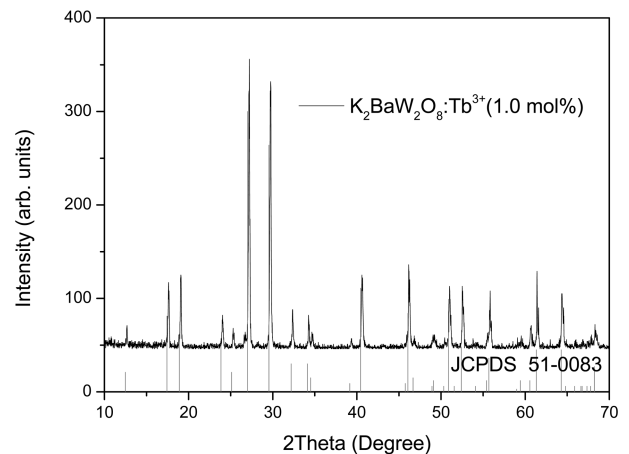
$K_2BaW_2O_8:Tb^{3+}$  (1.0 mol%) 형광체는  $K_2CO_3$  (Sigma-Aldrich, > 99.5%),  $BaCO_3$  (Sigma-Aldrich, > 99.0%),  $WO_3$  (Fluka, > 99.9%),  $Tb_4O_7$  (Sigma-Aldrich, > 99.5%)를 시작 물질로 화학 당량비에 따라 고상법으로 합성하였다. 각 시작 물질을 옥 사발(agate-mortar)에서 균일하게 혼합하고 500°C에서 5 시간 유지한 후 850°C에서 10 시간 소결하였고 다시 950°C에서 10 시간 하소 후 실온까지 자연 냉각하여 시료를 합성하였다. 온도 상승률은 분당 3°C로 일정하게 고정하였다. 합성된 시료는 X-선 회절 분석기(Philips, XPer-MPD diffraction system)를 사용하여 회절 스펙트럼을 측정하였고 조건은 10~70° 범위에 2θ 각도로 Cu target, 40 kV, 30 mA 였다. 실온에서 여기 및 방출 스펙트럼은 시간 분해 형광계(PTI(USA) Laser Strobe TM4)를 사용하였고 여기 광원은 제논 램프였다. 10 및 295 K에서 측정된 방출 형광 및 수명 시간은 펄스 Nd:YAG(Spectron Laser Systems, SL800) 4 차 조화파 266 nm의 레이저를 여기 광원으로 사용하였다. 레이저는 펄스당 8 mJ의 에너지, 10 Hz의 펄스 주기, 5 ns의 펄스 지속 시간이었다. 저온장치(Janis, CCS-100)의 cold finger에 시료를 부착하여 저온에서 측정하였는데 온도는 온도 제어기(Lakeshore, 330)로 조절 하였다. 분광기(Acton Research Corporation, SpectraPro-750)로 방출 형광을 분산하였으며 입사부에 적절한 필터를 사용하여 산란되는 레이저를 제거하였다. 분산된 형광은 광증배관(Hamamatsu, R928)으로 증폭하고 디지털 오실로스코프(Tektronix, DPO-3054)로 신호를 측정하였다. 측정 자료의 수집 및 저장은 개인용 컴퓨터를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

시료의 합성온도를 찾기 위하여 시차열분석 측정을 하였고 Fig. 1과 같은 결과를 얻었다. Fig. 1에서 3 개의 흡열 피크를 확인할 수 있다. 첫 번째 95°C의 흡열 피크는 시작물질에 있던 수분의 증발이고, 두 번째 706°C는  $CO_2$ 의 승화, 1055°C는 합성 물질의 용융 시작 지점이다. 시료는 706~1055°C에서 합성됨을 확인 할 수 있었다. 본 연구에서는 용융점보다 100°C 낮은 온도인 950°C를 소결 온도로 결정하였다. Fig. 2는 합성된  $K_2BaW_2O_8:Tb^{3+}$  (1.0 mol%) 형광체의 X-선 회절 스펙트럼이며 합성된 형광체 시료와 표준 시료 JCPDS 카드(51-0083)를 비교하였다.  $2\theta = 27.24, 29.76^\circ$ 에서 강한 세기의 신호들이

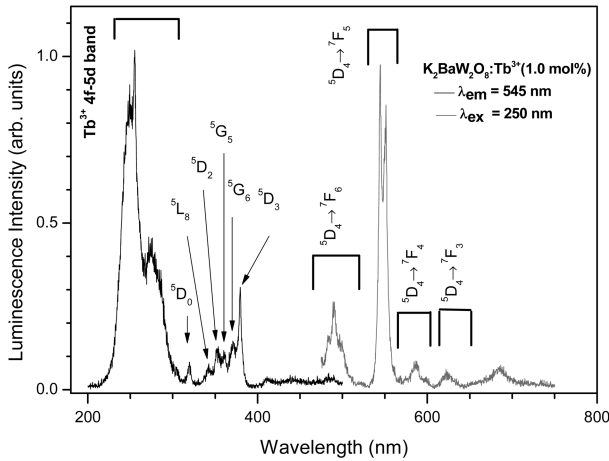


**Fig. 1.** The differential thermal analysis (DTA) curves of the  $K_2BaW_2O_8$ . Three endothermic 95, 706, 1055°C correspond to the loss of absorbed water, carbon dioxide, and the beginning of melting point, respectively.



**Fig. 2.** XRD patterns of  $K_2BaW_2O_8:Tb^{3+}$  (1.0 mol%) phosphor powders. All peak positions and relative peak intensities of the  $K_2BaW_2O_8$  compound agree well with those of the standard XRD pattern (JCPDS 51-0083) and there is no characteristic reflexes of any impurities.

보였으며 합성된 형광체 시료는 표준 시료와 X-선 회절 스펙트럼이 잘 일치하였고 불순물 피크도 보이지 않았으며 상대적인 강도 또한 잘 일치하였다. 이는 첨가  $Tb^{3+}$  이온이 모체격자의 양이온 자리를 차지하고 있고 다른 Tb 화합물은 생성되지 않았음을 의미한다.  $Tb^{3+}$  이온과 모체물질의  $K^+$  및  $Ba^{2+}$  이온의 이온반경을 비교하면  $Tb^{3+}$ 는 배위수 6 일 경우 106.3 pm,  $K^+$  및  $Ba^{2+}$ 는 각각 173 pm(배위수 10) 및 149 pm(배위수 6)이다.<sup>29)</sup> 이온반경과 함께 가전자수를 고려하면  $Tb^{3+}$  이온은  $Ba^{2+}$  자리에 들어가는 것으로 생각된다. 이 경우 전하 중성도(charge neutrality)를 고려할 때 전하보상(charge compensation)을 위하여 두 개의  $Tb^{3+}$  이온이 두 개의  $Ba^{2+}$  자리에 들어가고 한 개의  $Ba^{2+}$  빈자리(vacancy)가 만들어지거나 두 개

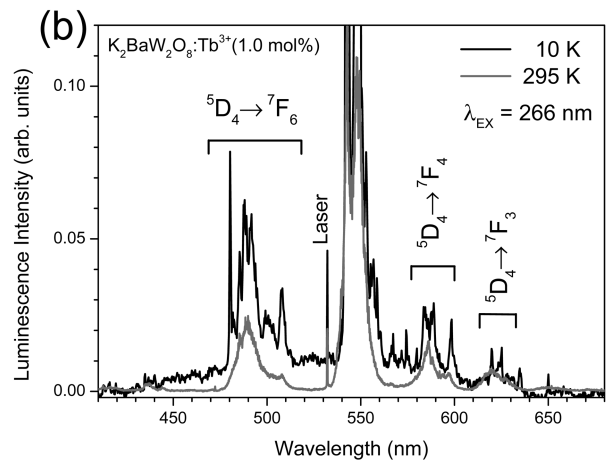
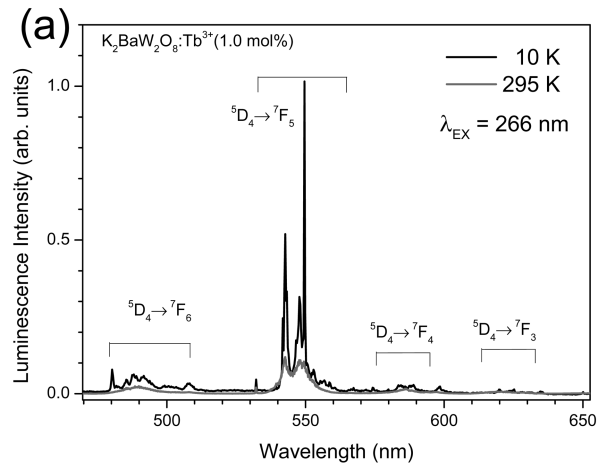


**Fig. 3.** The excitation spectrum of 545 nm emission due to the <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> transition and the emission spectrum under 250 nm excitation of K<sub>2</sub>BaW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Tb<sup>3+</sup> (1.0 mol%).

의 Tb<sup>3+</sup> 이온이 Ba<sup>2+</sup> 자리에 들어가고 주변에 한 개의 산소 이온에 의해 격자 빈틈(interstitial)이 생성될 수 있다.

Fig. 3은 실온에서 측정된 K<sub>2</sub>BaW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Tb<sup>3+</sup>(1.0 mol%) 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 Tb<sup>3+</sup>의 545 nm 형광을 관찰하면서 측정하였고 방출 스펙트럼은 250 nm로 여기하였다. 여기 스펙트럼의 210~310 nm 영역에서 두 개의 강한 여기 밴드가 관찰된다. 이 밴드의 중심 위치는 각각 250, 275 nm 이고 두 밴드 중 하나는 Tb<sup>3+</sup>의 4f-5d의 전이 밴드이며<sup>30)</sup> 나머지 하나는 텅스텐산(WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 엑시톤의 흡수 밴드로 알려져있다.<sup>15,19)</sup> 310 nm 이후의 장파장 영역에서 형광 강도가 약하고 선 폭이 좁은 여러 개의 피크가 관찰된다. 이 피크는 319, 342, 353, 361, 371, 379 nm에 위치하고 각각 Tb<sup>3+</sup>의 4f-4f 전이로 바닥상태의 <sup>7</sup>F<sub>6</sub> 준위에서 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, <sup>5</sup>L<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>2</sub>, <sup>5</sup>G<sub>5</sub>, <sup>5</sup>G<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>3</sub> 로의 전이에 해당한다.<sup>12,31)</sup> 이 중 가장 강한 여기 선은 <sup>7</sup>F<sub>6</sub> → <sup>5</sup>D<sub>3</sub> 전이이다. 방출 스펙트럼에서는 선 폭이 좁은 네 개의 방출 피크 그룹을 확인할 수 있다. 이 피크는 490, 545, 587, 622 nm에 위치하고 각각 Tb<sup>3+</sup>의 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 준위로부터 <sup>7</sup>F<sub>6</sub>, <sup>7</sup>F<sub>5</sub>, <sup>7</sup>F<sub>4</sub>, <sup>7</sup>F<sub>3</sub> 준위로의 전이에 해당한다. 실온에서 측정된 방출 스펙트럼은 열적 효과로 인해 여러 개의 피크가 중첩되어 정확한 피크 위치를 구별하기는 힘들지만 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 전이에 의한 강한 방출 선은 분명히 확인된다. 이 전이선이 Tb<sup>3+</sup>의 대표적인 녹색 형광 스펙트럼 선이다.

Fig. 4는 저온(10 K)과 상온(295 K)에서 펄스 Nd : YAG 레이저의 4 차 조화파 266 nm로 여기하여 얻은 K<sub>2</sub>BaW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Tb<sup>3+</sup>(1.0 mol%)의 방출 스펙트럼이다. 266 nm는 Fig. 3의 여기 스펙트럼에서 확인되는 것처럼 Tb<sup>3+</sup>의 f-d 밴드와 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 엑시톤의 흡수 밴드에 해당한다. 10 K의 스펙트럼은 상온 스펙트럼과 비교하여 형광강도가 강하며 미



**Fig. 4.** (a) The emission spectra of K<sub>2</sub>BaW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Tb<sup>3+</sup> (1.0 mol%) under the excitation at 266 nm at 10 K and room temperature. The enlarged spectra of (b) in which the transition lines are clear from <sup>5</sup>D<sub>4</sub> to <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 3, 4, and 6).

세한 스펙트럼 선들이 확인된다. 특히 상온에서 관찰 되지 않는 넓은 밴드가 약하게 보인다(Fig. 4(b)). 이 밴드는 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 엑시톤의 방출 밴드이고 400~650 nm 영역에서 중심 파장을 530 nm로 하고 반치폭이 약 130 nm이다.<sup>17,19)</sup> WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 엑시톤 형광은 온도가 증가하면 사라지는 경향이 있는데 이는 엑시톤과 호스트 격자와의 강한 상호작용으로 포논에 의한 열적 소멸과(Fig. 5) 포논의 도움에 의한 Tb<sup>3+</sup> 이온으로의 에너지 전달(Fig. 6)이 일어나기 때문이다. 에너지 전달과정은 400~650 nm 영역의 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 엑시톤 형광 에너지는 Tb<sup>3+</sup>의 <sup>7</sup>F<sub>6</sub> → <sup>5</sup>D<sub>4</sub>(490 nm 부근) 흡수 선들과 일치하기 때문에 엑시톤 방출 에너지를 Tb<sup>3+</sup> 이온이 흡수하여 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 준위로 들뜨기 때문에 일어난다.

Fig. 7은 266 nm로 여기한 Tb<sup>3+</sup>의 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 전이 형광(547 nm)의 10 K 및 상온에서의 수명 시간이다. 10 K에서의 수명시간은 4.8 ms인데 비하여 상온에서는 1.4 ms로 짧아졌다. 이는 들뜬 Tb<sup>3+</sup> 이온의 에너지가 포논의 도움을 주변의 격자결함 등의 소멸중심으로 빠른 열적 이

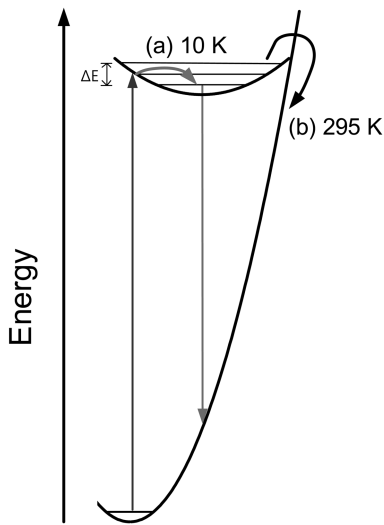


Fig. 5. Schematic configuration coordinate diagram for  $WO_4^{2-}$ .

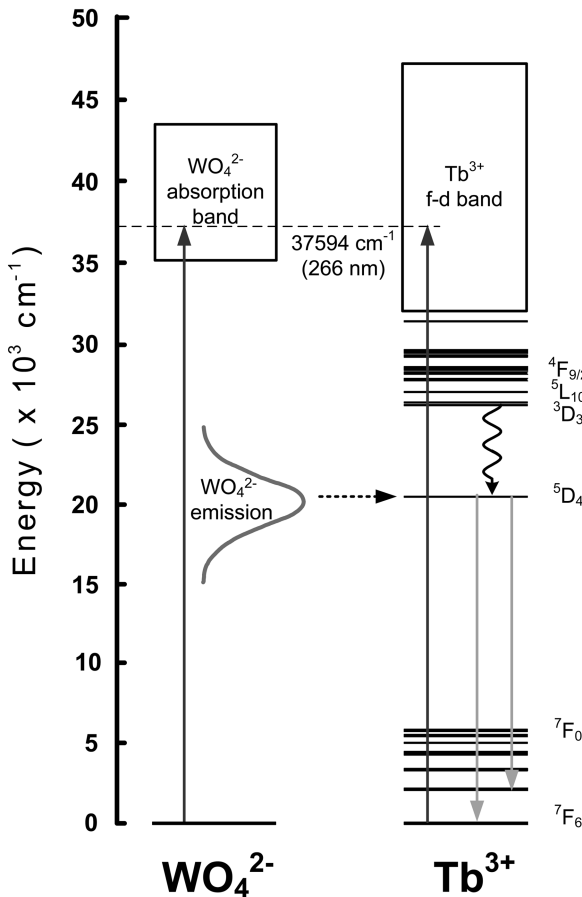


Fig. 6. Energy level diagram of  $Tb^{3+}$  and  $WO_4^{2-}$  exciton state. The absorption and emission transitions are indicated by solid arrows. The dotted horizontal arrow and the wave arrow are for energy transfer and nonradiative relaxation.

완이 일어나기 때문이다.  $Tb^{3+}$ 의 농도가 단지 1.0 mol% 이므로  $Tb^{3+}$  이온들 사이의 거리가 멀어 온도증가에 의

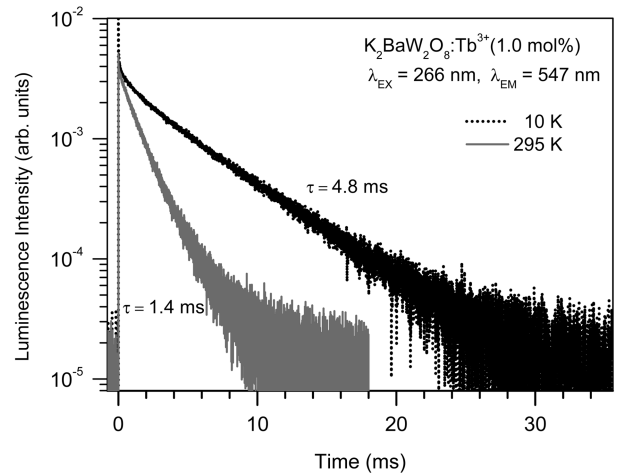


Fig. 7. Decay curves of the  $5D_4 \rightarrow 7F_5$  emission from the  $Tb^{3+}$  ions in  $K_2BaW_2O_8$  at 10 (dotted curve) and 295 K (solid curve).

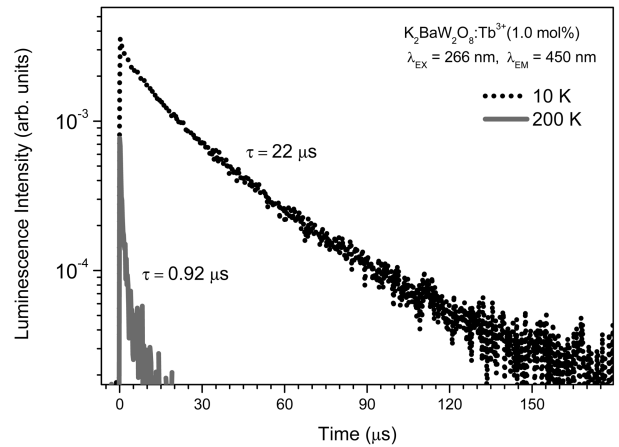


Fig. 8. Decay curves of the  $WO_4^{2-}$  exciton emission at 450 nm under the 266 nm excitation at 10 (dotted curve) and 200 K (solid curve).

한  $Tb^{3+}$  이온 사이의 에너지 확산은 일어나지 않을 것으로 생각된다. 상세한 열적이완 과정은 형광의  $Tb^{3+}$  이온 농도 의존성, 온도 의존성, 동역학 특성의 연구가 더 이루어져야 확인될 것으로 여겨진다. Fig. 8은  $WO_4^{2-}$  엑시톤 형광(450 nm)의 수명시간이다. 10 K에서의 수명시간은  $22 \mu\text{s}$ 로서 이미 알려진  $WO_4^{2-}$  엑시톤 형광의 수명시간(수~100  $\mu\text{s}$ )과 유사한 값을 가짐을 알 수 있다.<sup>17)</sup> 온도가 증가하면서 수명시간이 급격히 줄어들어 200 K에서  $0.92 \mu\text{s}$ 로 짧아졌다. 상온에서는 엑시톤 형광의 세기가 너무 미약하여 의미 있는 수명시간 값을 얻지 못하였다. 10 K와 상온에서의  $Tb^{3+}$  형광의 수명시간 변화에 비해 엑시톤 형광의 수명시간이 매우 급격히 짧아지는 것은  $WO_4^{2-}$  엑시톤과 포논 사이의 상호작용이 아주 크다는 것을 의미한다. 그리고  $Tb^{3+}$ 의  $4f^8$  전자는  $5s^25p^6$  전자 각에 둘러 쌓여있어 포논과의 상호작용이 상대적으로 작기 때문이다.

## 4. 결 론

K<sub>2</sub>BaW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Tb<sup>3+</sup>(1.0 mol%)를 고상법으로 합성하고 X-선 회절 스펙트럼으로 결정성을 확인하였다. 여기 스펙트럼에서는 210~310 nm 영역에서 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 엑시톤 흡수 밴드와 Tb<sup>3+</sup>의 4f-5d 밴드를, 310 nm 이후 장파장 영역에서 Tb<sup>3+</sup>의 4f-4f 전이에 의한 여기 피크를 확인하였다. 방출 스펙트럼에서는 Tb<sup>3+</sup>의 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 준위에서 <sup>7</sup>F<sub>6</sub>, <sup>7</sup>F<sub>5</sub>, <sup>7</sup>F<sub>4</sub>, <sup>7</sup>F<sub>3</sub> 전이를 관찰하였으며 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 전이에 의한 강한 녹색 형광을 관찰하였다. 측정 온도 10 K에서 약한 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 엑시톤 형광이 530 nm를 중심으로 관찰되었으며 상온에서는 거의 사라짐을 확인하였다. <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 전이 형광의 수명 시간은 10 K와 상온에서 각각 4.8, 1.4 ms 였으며 엑시톤 밴드의 10 K 수명시간은 22 μs였고 온도증가에 따라 매우 급격히 짧아졌다.

## 참 고 문 헌

- S. Nakamura, G. Fasol and S. J. Pearton, *The Blue Laser Diode: The Complete Story*, p. 7, Springer Verlag, NY, USA (2000).
- S. Nakamura, *MRS Bull.*, **22**, 29 (1997).
- Y. F. Liu, Z. P. Yang and Q. M. Yu, *J. Alloy. Comp.*, **509**, L199 (2011).
- X. M. Zhang, W. L. Li, K. H. Jang and H. J. Seo, *Curr. Appl. Phys.*, **12**, 299 (2012).
- K. H. Jang and J. H. Koo, *Sae Mulli*, **62**, 928 (2012) (in Korean).
- Y. Wu, D. Ding, S. Pan, F. Yang and G. Ren, *J. Alloy. Comp.*, **509**, 7186 (2011).
- Q. Li, J. Huang and D. Chen, *J. Alloy. Comp.*, **509**, 1007 (2011).
- S. C. Prashantha, B. N. Lakshminarasappa and B. M. Nagabhushana, *J. Alloy. Comp.*, **509**, 10185 (2011).
- K. H. Jang, N. M. Khaidukov, V. P. Tuyen, S. I. Kim, Y. M. Yu and H. J. Seo, *J. Alloy. Comp.*, **536**, 47 (2012).
- Y. M. Moon, S. H. Choi, H. K. Jung and S. H. Lim, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**, 511 (2008) (in Korean).
- J. H. Seo, S. Choi, S. Nahm and H. K. Jung, *Kor. J. Mater. Res.*, **22**, 103 (2012) (in Korean).
- J. Liao, B. Qiu and H. Lai, *J. Lumin.*, **129**, 668 (2009).
- Z. Ju, R. Wei, X. Gao, W. Liu and C. Pang, *Opt. Mater.*, **33**, 909 (2011).
- F. S. Wen, X. Zhao, H. Huo, J. S. Chen, E. Shu-Lin and J. H. Zhang, *Mater. Lett.*, **55**, 152 (2002).
- M. Mai and C. Feldmann, *J. Mater. Sci.*, **47**, 1427 (2012).
- Q. Xiao, Q. Zhou and M. Li, *J. Lumin.*, **130**, 1092 (2010).
- M. J. Treadaway and R. C. Powell, *J. Chem. Phys.*, **61**, 4003 (1974).
- B. Grobelna, B. Lipowska and A. M. Klonkowski, *J. Alloy. Comp.*, **419**, 191 (2006).
- S. Cho and S. W. Cho, *Kor. J. Mater. Res.*, **22**, 215 (2012) (in Korean).
- Q. Zhang, Q. Meng, Y. Tian, X. Feng, J. Sun and S. Lu, *J. Rare Earths*, **29**, 815 (2011).
- Q. Wei and D. Chen, *Optic. Laser Tech.*, **41**, 783 (2009).
- Y. Huang and H. J. Seo, *J. Electrochem. Soc.*, **158**(7), J215 (2011).
- C. Qin, Y. Huang and H. J. Seo, *J. Alloy. Comp.*, **534**, 86 (2012).
- P. Akhmedova, B. Y. Gamataeva and A. M. Gasanaliyev, *Russ. J. Inor. Chem.*, **54**, 779 (2009).
- A. M. Gasanaliyev, P. A. Akhmedova and B. Y. Gamataeva, *Russ. J. Inor. Chem.*, **57**, 274 (2012).
- A. M. Gasanaliyev, G. M. Minkhadzhev and B. Y. Gamataeva, *Russ. J. Inor. Chem.*, **53**, 1325 (2008).
- A. M. Gasanaliyev, G. M. Minkhadzhev and B. Y. Gamataeva, *Russ. J. Inor. Chem.*, **52**, 621 (2007).
- V. D. Zhuravlev, Y. A. Velikodnyi, A. S. Vinogradova-Zhabrova, A. P. Tyutyunnik and V. G. Zubkov, *Russ. J. Inor. Chem.*, **53**, 1632 (2008).
- R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751 (1976).
- T. Hoshina, *Luminescence of Rare Earth Ions*, p. 12, Sony Research Center Rep., Japan (1983) (in Japanese).
- W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4447 (1968).