

CaNb₂O₆:RE³⁺ (RE= Sm, Eu) 형광체의 광학 특성

정운환¹, 조신호^{1,a}

¹ 신라대학교 공과대학 신소재공학과, 녹색융합기술센터

Photoluminescence Properties of CaNb₂O₆:RE³⁺ (RE= Sm, Eu) Phosphors

Woon Hwan Joeng¹ and Shinho Cho^{1,a}

¹ Department of Materials Science and Engineering and Center for Green Fusion Technology, Silla University, Busan 617-736, Korea

(Received April 28, 2014; Revised May 26, 2014; Accepted May 30, 2014)

Abstract: CaNb₂O₆:RE³⁺ (RE=Sm or Eu) phosphor powders were prepared with different contents of activator ions by using solid-state reaction method. The X-ray diffraction patterns exhibited that the phosphors synthesized with different activator ions showed an orthorhombic system with a main (131) diffraction peak. The maximum size of the grain particles, determined from the measurement of scanning electron microscopy, was observed at 0.05 mol of Eu³⁺ ions and at 0.01 mol of Sm³⁺. As for the Eu³⁺-doped phosphor powders, the excitation spectra were composed of a broad band peaked at 278 nm and several weak bands in the range of 350~500 nm, and the highest red emission spectrum was observed at 0.15 mol of Eu³⁺ ions. As for the Sm³⁺-activated phosphor powders, three strong emission bands under excitation at 273 nm were observed at 570, 612, and 659 nm, respectively. The intensities of all the emission bands approached maxima for 0.05 mol of Sm³⁺ ions. The optical properties show that the Eu³⁺- or Sm³⁺-doped CaNb₂O₆ powders are promising red-orange emitting phosphor powders applicable to full-color photonic devices.

Keywords: Phosphor, Solid-state reaction, Photoluminescence

1. 서 론

최근에 디스플레이, 발광 소자, 조명 장치에 응용하기 위하여 희토류 이온이 도핑된 다원소 산화물 형광체의 제조에 상당한 관심이 집중되고 있다 [1-3]. 산화물 형광체는 종래에 음극선관 (cathode-ray tube)과

전계방출 디스플레이에 널리 사용해 온 황화물계 형광체에 비하여 높은 화학적 안정성을 나타내고, 고밀도 전자 충돌의 경우에 황화물이 오염되어 전계 에미터의 열화 현상을 유발하는 황화물계 형광체의 문제점을 개선할 수 있다 [4]. 특히, CaNb₂O₆ (calcium niobate) 물질은 사방정계 (orthorhombic system) 결정 구조를 가지며 자외선으로 여기할 때 상온에서 강한 청색 (457 nm)을 발광하고, 레이저, 홀로그래피와 마이크로파 유전체 분야에 응용할 수 있는 장점을 갖고 있다 [5,6].

백색 발광 소자와 디스플레이 패널을 개발하기 위해서는 높은 색 순도와 발광 효율을 갖는 적색과 주

a. Corresponding author; scho@silla.ac.kr

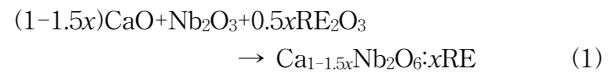
Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

황색 형광체를 개발하는 것이 필요하다. 현재 잘 알려진 적색 형광체인 $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 와 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 물질은 색 순도와 발광 효율에 있어서 상당한 문제를 나타내고 있다 [7]. 이러한 한계를 극복하기 위하여 다양한 합성 방법을 사용하여 여러 모체 결정에 적합한 활성제 이온을 도핑하여 새로운 적주황색 형광체 개발에 상당한 노력을 경주하고 있다 [8-10]. Yan과 Su [8]는 화학 공침법으로 제조한 $Lu_{0.98}Sm_{0.02}VO_4$ 형광체에 파장 243 nm를 입사시켜 602 nm의 주황색 주 피크와 발광 세기가 상대적으로 약한 645 nm의 적색 발광 스펙트럼, 564.5 nm에 피크를 갖는 황색 발광을 관측하였음을 보고하였다. Seo 등 [9]은 수열 반응법을 사용하여 Eu^{3+} 가 도핑된 $(Y_{0.95-x}Al_x)VO_4$ ($0 < x \leq 0.12$) 나노 형광체를 제조하였으며, 가장 강한 발광 피크를 619 nm에서 확인하였으며, 이외에도 580 ~ 720 nm 파장 영역에서 다수의 발광 피크를 관측하였다. Nanto 등 [10]은 0.1 mol% Eu와 Sm이 공동 도핑된 SrS 형광체 분말을 온도 700 ~ 1100°C에서 4 시간 동안 소성하여 합성하였으며, 그 결과 Eu^{2+} 이온의 4f-5d 전이에 의한 460 nm에 피크를 갖는 흡광 스펙트럼과 600 nm의 주황색 발광 스펙트럼을 측정하였다.

본 연구에서는 백색 발광소자로 응용하기 위해 필수적인 고효율의 적색과 주황색 형광체를 개발하기 위하여 모체 결정으로 높은 화학적 안정성을 나타내는 $CaNb_2O_6$ 물질을 선택하였으며, 적색과 주황색 발광을 위하여 각각 Eu^{3+} 와 Sm^{3+} 희토류 원소를 활성제 이온으로 사용하였다. 고상 반응법을 사용하여 활성제 이온의 함량비를 체계적으로 치환 고용하여 형광체 결정 입자의 크기와 모양, 흡광과 발광의 세기와 파장, 결정 구조를 조사하고, 최대 발광 세기를 갖는 형광체를 제조하기 위하여 모체 결정에 도핑되는 최적의 활성제 이온의 함량비를 결정하고자 한다.

2. 실험 방법

$Ca_{1-1.5x}Nb_2O_6:xRE^{3+}$ (RE= Sm, Eu) 형광체 분말 시료는 Sigma-Aldrich 회사에서 구매한 초기 물질 CaO (순도: 99.9%), Nb_2O_5 (99.9%), Eu_2O_3 (99.5%), Dy_2O_3 (99.9%)을 화학양론적으로 준비하였으며, 이때 사용한 희토류 (RE) 이온인 Eu^{3+} 와 Sm^{3+} 의 몰비 (x)를 각각 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol로 변화시켰으며, 반응식은 아래와 같다:



상기의 초기 물질을 정밀 저울기 (Kern, ABT220-4 M)로 측정하여 각 몰비로 분리하여 에탄올, ZrO_2 볼과 함께 각 플라스틱 병에 넣고, 밀봉한 다음에 볼 밀 장치를 사용하여 300 rpm의 속도로 24시간 동안 혼합 및 분쇄하였다. 체를 사용하여 ZrO_2 볼을 걸러낸 후에, 혼합된 용액을 비커에 담아서 50°C의 건조기에서 20시간 동안 건조시켰다. 건조된 혼합물을 아게이트 막자사발에 넣고 곱게 갈아서 80 μ m 크기의 체로 걸러내었고, 각 몰비로 알루미늄 도가니에 담아 튜브형 전기로에 장입하였다. 3°C/min의 속도로 승온시켜 400°C에서 4시간 하소 공정을 실시하였고, 계속 승온시켜 1,100°C에서 5시간 동안 소결 작업을 수행한 후에 상온으로 서냉시켰다. 합성한 형광체 분말의 결정 구조는 X-선 회절법 (X-ray diffraction: XRD, PANalytical, X'Pert MPD)으로 Cu-K α 복사선을 사용하여 가속 전압 40 kV, 전류 30 mA, 회절각 10° ~ 80° 영역에서 스캔 속도 4°C/min으로 조사하였으며, 결정 입자의 미세 표면 형상은 전계형 주사전자현미경 (FE-SEM, Hitachi, S4300)을 사용하여 5 kV에서 20 k 배율로 촬영하였다. 광학 특성은 제논 램프, 400 V의 광증배관 (photomultiplier tube)과 435 nm의 필터를 갖는 형광 광도계 (Scinco, FS-2)를 사용하여 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)와 1(b)는 각각 활성제 이온 Eu^{3+} 와 Sm^{3+} 의 함량비를 0~0.20 mol로 변화시키면서 합성한 $Ca_{1-1.5x}Nb_2O_6:xRE^{3+}$ 형광체 분말 시료의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 활성제 이온 Eu^{3+} 와 Sm^{3+} 의 함량비에 관계없이, 모든 형광체 분말 시료는 약 29.2°에서 최대 회절 세기를 갖는 (131)면에서 발생한 주 피크와 상대적으로 약한 세기를 갖는 11.8°, 23.6°, 51.5°, 60.5°에 중심을 둔 (020), (130), (261), (262)면에서 발생한 피크로 구성되었으며, 형광체 분말의 결정 구조는 JCPDS #39-1392와 일치하는 사방 정계 (orthorhombic system)임을 확인할 수 있었다. 주 회절 피크인 (131)면의 세기는 Eu^{3+} 와 Sm^{3+} 이온의 함량비가 각각 0.05 mol과 0.01 mol일 때 최대였으며,

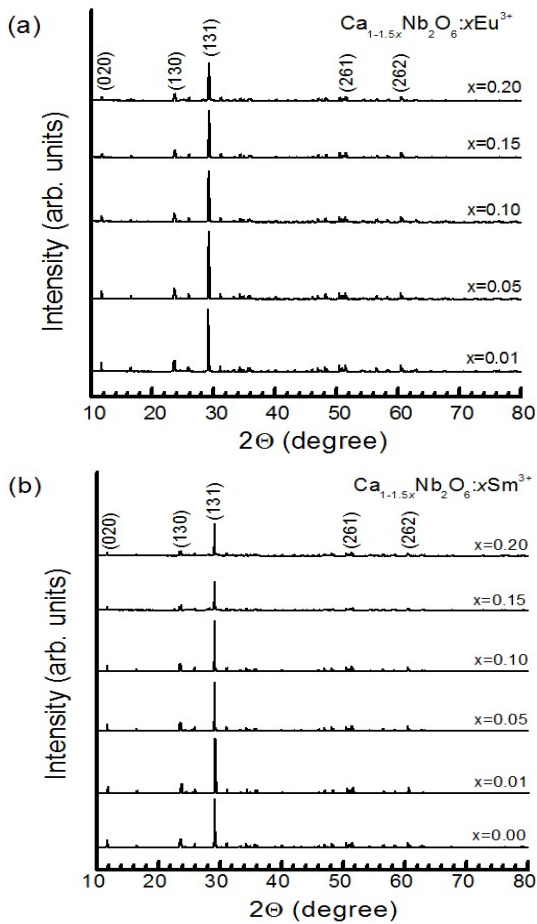


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6:x\text{RE}^{3+}$ phosphor powders synthesized with different contents of (a) Eu^{3+} and (b) Sm^{3+} .

두 활성제 이온의 함량비가 각각 증가함에 따라 주 회절 피크의 세기는 전반적으로 감소하는 경향을 보였다. 주 회절 피크의 반치폭 (full width at half maximum)의 크기는 Eu^{3+} 과 Sm^{3+} 이온의 함량비가 각각 0.05 mol과 0.01 mol일 때 최소였으며, 각 활성제 이온의 함량비가 더욱 증가함에 따라 반치폭의 크기는 증가하는 추세를 보였다. 결정 입자의 평균 크기 d 는 주 피크에서 얻은 회절각 θ , 반치폭 B , X-선의 파장 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)을 잘 알려진 Scherrer식, $d = 0.94\lambda / B \cos\theta$ 에 대입하여 결정할 수 있다 [11]. Eu^{3+} 와 Sm^{3+} 이온을 각각 도핑한 CaNb_2O_6 형광체 분말의 경우에 결정자의 평균 크기는 각각 0.05 mol과 0.01 mol에서 최대를 나타내었으며, 크기는 63~109 nm 이었다.

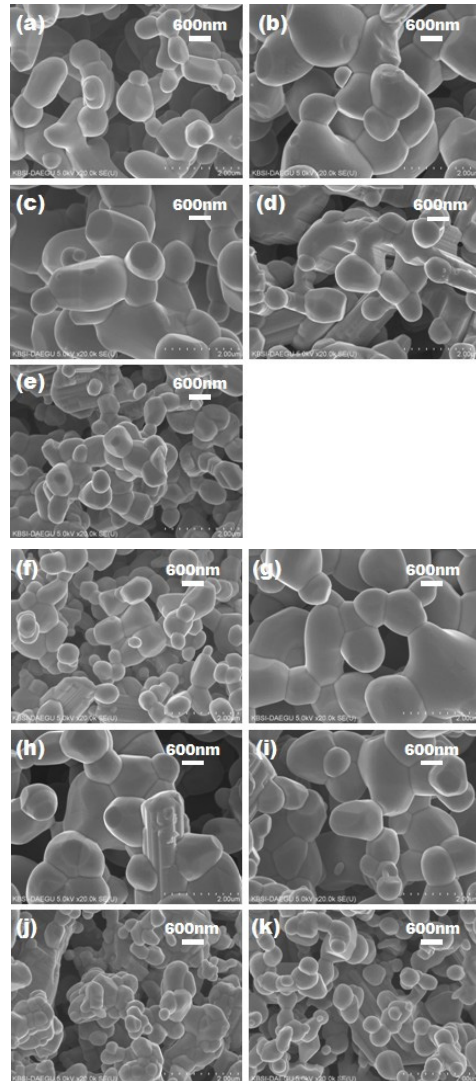


Fig. 2. Surface SEM images of $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6:x\text{RE}^{3+}$ phosphor powders synthesized with different contents of (a-e) Eu^{3+} and (f-k) Sm^{3+} .

그림 2는 Eu^{3+} 이온의 함량비를 (a) $x = 0.01$, (b) 0.05, (c) 0.10, (d) 0.15, (e) 0.20 mol로 변화시켜 합성한 형광체 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 분말과 Sm^{3+} 이온의 함량비를 (f) $x = 0$, (g) 0.01, (h) 0.05, (i) 0.10, (j) 0.15, (k) 0.20 mol로 제조한 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6:x\text{Sm}^{3+}$ 형광체 분말의 미세 표면 형상을 SEM으로 촬영한 것이다. 그림 2(a~e)에서 보듯이, $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말의 경우에 Eu^{3+} 이온의 함량비에 관계없이 결정 입자의 모양은 둥근 조약돌 형태를 나타내었다. Eu^{3+} 이

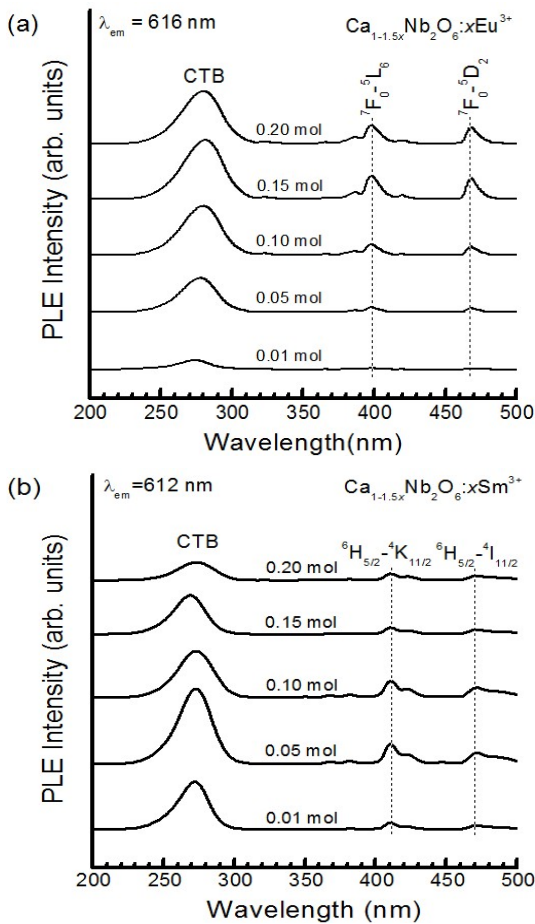


Fig. 3. Excitation spectra of $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6:x\text{RE}^{3+}$ phosphor powders synthesized with different contents of (a) Eu^{3+} and (b) Sm^{3+} .

온의 함량비가 0.01 mol인 경우에 결정 입자의 평균 크기는 740 nm이었으며, Eu^{3+} 이온의 함량비가 0.05~0.10 mol 영역에서 결정 입자의 크기는 상당히 증가하였고, Eu^{3+} 함량비가 더욱 증가한 0.15~0.20 mol 영역에서 입자의 평균 크기는 현저히 감소하였다. 그림 2(f~k)에서 보듯이, Sm^{3+} 가 도핑된 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 형광체 분말의 경우에 Sm^{3+} 이온의 함량비가 0~0.01 mol에서 결정 입자의 평균 크기는 증가하여 0.01 mol에서 최대 크기인 1.1 μm 를 나타내었으며, Sm^{3+} 이온의 함량비가 0.10 mol에서 0.20 mol로 증가함에 따라 입자의 크기는 급격하게 감소하는 경향을 보였다.

그림 3(a)와 3(b)는 두 활성제 이온의 함량비에 따른 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 와 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6:x\text{Sm}^{3+}$ 형광체 분말에서 측정된 흡광 (photoluminescence excitation)

스펙트럼의 결과를 나타낸 것이다. 그림 3(a)에서 보듯이, 방출 파장 616 nm로 제어한 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말의 경우에, Eu^{3+} 이온의 함량비가 0.01~0.20 mol일 때 두 종류의 흡광 스펙트럼이 관측되었다. 한 종류의 흡광 신호는 278 nm를 정점으로 하여 230~320 nm 영역에 걸쳐서 폭넓게 분포하는 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 이온들 사이에 발생한 전하 전달 밴드 (charge transfer band, CTB) 전이 신호에 의한 흡광 스펙트럼이다 [12]. 다른 종류의 흡광 신호는 350~500 nm 파장 영역에서 관측되었는데, 이것은 Eu^{3+} 이온의 $4f^6$ 전자 배열 내에서 발생하는 $4f-4f$ 전이 신호들이다 [13]. 특히, 366, 386, 397, 419, 468 nm에서 관측된 흡광 파장은 모체 결정 내에 위치하는 Eu^{3+} 이온의 바닥 에너지 준위 ${}^7\text{F}_0$ 에서 각각 높은 에너지 준위인 ${}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{L}_7$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{D}_2$ 로 전이하면서 발생한 신호이다 [13]. Eu^{3+} 이온의 함량비가 0.01 mol에서 0.15 mol로 증가함에 따라 CTB에 의한 흡광 신호와 Eu^{3+} 이온에 의한 $4f$ 전이 신호의 세기는 모두 순차적으로 증가하여 0.15 mol에서 최대가 되었으며, Eu^{3+} 이온의 함량비가 더욱 증가한 0.20 mol에서 두 종류의 흡광 신호들의 세기는 감소하였다. 흡광 신호의 세기 변화 이외에도, Eu^{3+} 이온의 함량비가 증가함에 따라 CTB 흡광 신호의 피크 위치가 6 nm 장파장 쪽으로 이동함이 관측되었다. 이 결과들은 활성제 이온 Eu^{3+} 의 함량비가 임계값인 0.15 mol을 초과하면 Eu^{3+} 이온들 사이의 거리가 가까워져서 내부 산란에 의하여 방출하는 빛의 세기가 감소하는 농도 소광 (concentration quenching) 현상으로 설명할 수 있다 [14].

그림 3(b)에서 보듯이, Sm^{3+} 의 몰비가 0.01~0.20 mol인 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6:x\text{Sm}^{3+}$ 형광체 분말의 경우에 두 종류의 흡광 스펙트럼이 관측되었다. 하나는 273 nm를 정점으로 하여 220~310 nm 영역에 걸쳐서 폭넓게 분포하는 $\text{O}^{2-}-\text{Sm}^{3+}$ 이온들 사이에 발생한 CTB에 의한 전이 신호이고, 다른 하나는 350~500 nm 영역에서 발생한 Sm^{3+} 이온의 $4f-4f$ 전이 신호들이다 [15]. Sm^{3+} 이온의 함량비가 0.01 mol에서 0.05 mol로 증가함에 따라 CTB 신호의 세기는 점차적으로 증가하여 0.05 mol에서 최대를 나타내었으며, Sm^{3+} 의 함량비가 0.05 mol 이상으로 증가함에 따라 CTB 신호의 세기는 순차적으로 감소하였다. 350, 368, 382, 410, 422, 471 nm에 피크를 갖는 흡광 신호는 각각 Sm^{3+} 이온의 낮은 에너지 준위인 ${}^6\text{H}_{5/2}$ 에서 높은 에너지 준위인 ${}^3\text{H}_{7/2}$, ${}^4\text{D}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{K}_{11/2}$, ${}^6\text{P}_{5/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ 로 각각 전이하면서 발생한 흡광 스펙트럼이다 [16,17].

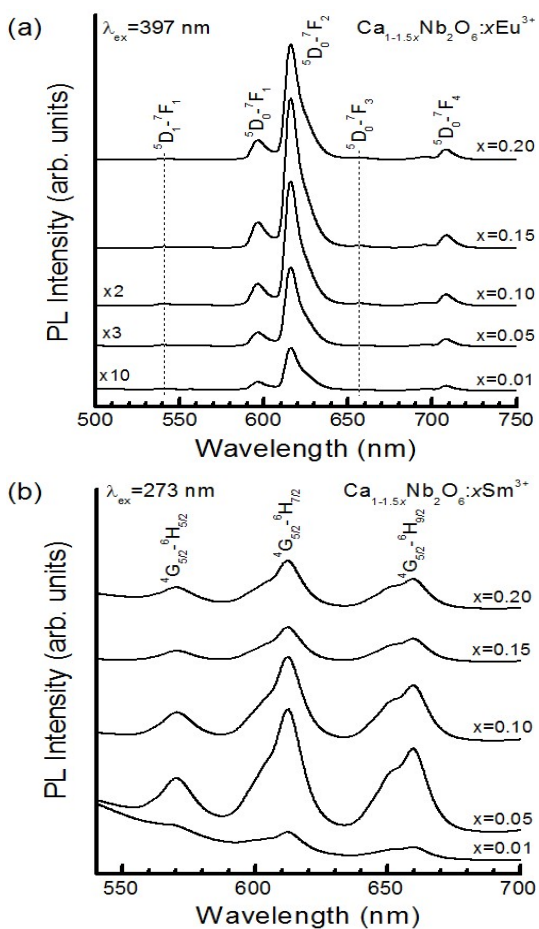


Fig. 4. Emission spectra of $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{xRE}^{3+}$ phosphor powders synthesized with different contents of (a) Eu^{3+} and (b) Sm^{3+} .

그림 4(a)와 4(b)는 각각 397 nm와 273 nm로 여기시킨 Eu^{3+} 와 Sm^{3+} 이온의 함량비에 따라 합성한 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 형광체 세라믹의 발광 (photoluminescence) 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4(a)에서 보듯이, Eu^{3+} 이온의 몰비에 관계없이, 0.01~0.20 mol의 모든 형광체 분말은 발광 세기가 상대적으로 약한 596 nm에 피크를 갖는 주황색 발광과 파장 616 nm를 중심으로 발광 세기가 가장 큰 피크와 상대적으로 약한 657 nm와 708 nm에 피크를 갖는 적색 발광 스펙트럼과 540 nm에 매우 약한 녹색 발광 스펙트럼이 관측되었다. 주황색 발광 스펙트럼은 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 자기 쌍극자 전이 신호이며, 적색 발광 스펙트럼들은 단파장부터 순서대로 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 전이에 의해 유도된 전기 쌍극자 전이 신호이며, 약한 녹색 발광

스펙트럼은 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이 신호로 알려져 있다 [18]. 본 실험의 경우에 Eu^{3+} 이온의 함량비에 관계없이 모든 형광체는 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전기 쌍극자 전이에 의한 적색 발광 (616 nm) 신호의 세기가 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 자기 쌍극자 전이에 의한 주황색 발광의 세기 보다는 훨씬 증가하였다. Eu^{3+} 이온의 농도가 0.01 mol에서 0.15 mol로 증가함에 따라 적색과 주황색 발광 스펙트럼의 세기는 순차적으로 증가하여 0.15 mol에서 최대 발광 세기를 나타내었고, 0.20 mol에서는 농도 소광 현상으로서 발광 세기가 감소하였다. 그림 4(b)에서 보듯이, 파장 273 nm로 여기시킨 Sm^{3+} 이온의 함량비에 따른 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{xSm}^{3+}$ 형광체 분말의 발광 스펙트럼은 Sm^{3+} 이온의 함량비에 관계없이 0.01~0.20 mol의 모든 시료는 Sm^{3+} 이온의 전형적인 세 종류의 발광 신호를 나타내었다. 각각 파장 570, 612, 659 nm에 발광 피크를 갖는 황색, 적주황색, 적색 발광이 관측되었는데, 적주황색 발광의 세기가 다른 두 색의 발광 세기에 비해 강한 발광 스펙트럼을 나타내었다. 상기의 세 발광 신호들은 단파장부터 순서적으로 각각 활성제 이온 Sm^{3+} 의 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 와 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ 전이에 의해 발생한 스펙트럼이다 [19]. 이 결과는 Sm^{3+} 이온이 도핑된 GdVO_4 형광체 분말에서 측정된 결과와 유사하다 [20]. Sm^{3+} 이온의 함량비가 0.05 mol일 때 세 발광 스펙트럼의 세기는 최대를 보였으며, Sm^{3+} 이온의 함량비가 0.05 mol에서 0.20 mol로 증가함에 따라 세 발광 스펙트럼의 발광 세기는 순차적으로 감소하였다. Sm^{3+} 이온의 함량비가 증가함에 따라 모체 격자 내에 위치하는 Sm^{3+} 이온들 사이의 거리가 근접하여 이온들이 서로 뭉치고 입자 크기의 불규칙한 분포로 인하여 발광 세기가 감소하는 것으로 해석할 수 있다 [14].

4. 결론

고상 반응법을 사용하여 활성제 이온 Eu^{3+} 와 Sm^{3+} 의 몰비를 변화시키면서 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{xRE}^{3+}$ 형광체 분말을 합성하였다. 활성제 이온 Eu^{3+} 와 Sm^{3+} 의 몰비가 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{xRE}^{3+}$ 형광체의 결정 구조, 미세 표면의 형상, 광학 특성에 미치는 영향을 체계적으로 조사하였다. 형광체 분말은 두 활성제 이온의 몰비에 관계없이 주 피크는 (131)면에서 발생하였으며 사방정계의 결정 구조를 나타내었다. 결정 입자의 크기는 활성제 이온의 몰비가 증가함에 따라 전체적으로 감

소하는 경향을 보였다. Eu^{3+} 가 도핑된 CaNb_2O_6 형광체 분말의 흡광 스펙트럼은 전하 전달 밴드에 의한 278 nm에 피크를 갖는 넓은 흡광 스펙트럼과 Eu^{3+} 이온에 의한 4f 전이 신호로 구성되었으며, 주 발광 스펙트럼은 616 nm의 적색 발광 신호였다. Sm^{3+} 이온이 치환 고용된 CaNb_2O_6 형광체의 경우에 주 흡광 스펙트럼은 273 nm에 피크를 갖는 CTB 신호였으며, 주 발광 스펙트럼은 612 nm에서 발생하였다. 표면 형상 사진과 발광 스펙트럼의 측정 결과로부터, 발광 스펙트럼의 세기는 결정 입자의 크기 분포가 비교적 균일한 활성제 이온의 함량비에서 증가함을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

- [1] S. J. Lee and S. Cho, *J. Korean Phy. Soc.*, **64**, 135 (2014).
- [2] Y. Jeon and S. Cho, *J. KIEEME*, **26**, 264 (2013).
- [3] J. Sun, J. Xian, Z. Xia, and H. Du, *J. Lumin.*, **130**, 1818 (2010).
- [4] S. Sakuma, H. Kominami, Y. Neo, T. Aoki, Y. Nakanishi, and H. Mimura, *Appl. Surf. Sci.*, **244**, 458 (2005).
- [5] Y. Hsiao, C. Liu, B. Dai, and Y. Chang, *J. Alloy Compd.*, **475**, 698 (2009).
- [6] R. A. Silva, A. S. S. Camargo, C. Cusatis, L. A. O. Nunes, and J. P. Andreetta, *J. Cryst. Growth*, **262**, 246 (2004).
- [7] Z. Wang, L. Shen, B. Li, L. Gao, Y. Zhou, and G. Zhang, *J. Rare Earth*, **28**, 262 (2010).
- [8] B. Yan and X. Q. Su, *Opt. Mater.*, **29**, 547 (2007).
- [9] J. H. Seo, S. Choi, S. Nahm, and H. K. Jung, *Kor. J. Mater. Res.*, **22**, 103 (2012).
- [10] H. Nanto, Y. Hirai, M. Ikeda, M. Kadota, J. Nishishita, S. Nasu, and Y. Douguchi, *Sensor. Actuator.*, **53**, 223 (1996).
- [11] S. Cho and J. K. Woo, *J. Korean Vac. Soc.*, **63**, 1045 (2013).
- [12] Y. Li and G. Hong, *J. Solid State Chem.*, **178**, 645 (2005).
- [13] K. Binnemans and C. Gorller-Walrand, *J. Phys.:Condens. Matter.*, **9**, 1637 (1997).
- [14] J. Zhang, Y. Wang, Z. Zhang, Z. Wang, and B. Liu, *Mater. Lett.*, **62**, 202 (2008).
- [15] Z. Ci, G. Zhu, M. Que, Q. Wang, and Y. Wang, *J. Aust. Ceramic Soc.*, **49**, 58 (2013).
- [16] G. S. R. Raju and S. Buddhudu, *Spectrochim. Acta A*, **70**, 601 (2008).
- [17] Z. J. Zhang, A. Feng, X. Y. Chen, and J. T. Zhao, *J. Appl. Phys.*, **114**, 213518 (2013).
- [18] Q. X. Zheng, B. Li, M. Xue, H. D. Zhang, Y. J. Zhan, W. S. Pang, X. T. Tao, and M. H. Jiang, *J. Supercrit. Fluid.*, **46**, 123 (2008).
- [19] Y. Chen, H. K. Yang, J. W. Chung, B. K. Moon, H. Choi, and J. H. Jeong, *J. Korean Phys. Soc.*, **57**, 1760 (2010).
- [20] S. Cho and S. W. Cho, *J. Korean Vac. Soc.*, **21**, 93 (2012).