

SrSnO₃:Dy³⁺ 백색광 형광체의 발광 특성

신종언, 조신호^a

신라대학교 신소재공학부

Photoluminescence Properties of SrSnO₃:Dy³⁺ White Light-Emitting Phosphors

Johngeon Shin and Shinho Cho^a

Division of Materials Science and Engineering, Silla University, Busan 46958, Korea

(Received August 24, 2017; Revised September 15, 2107; Accepted September 20, 2017)

Abstract: New white-light-emitting SrSnO₃:Dy³⁺ phosphors were prepared using different concentrations of Dy³⁺ ions via a solid-state reaction. The phase structure, luminescence, and morphological properties of the synthesized phosphors were investigated using X-ray diffraction analysis, fluorescence spectrophotometry, and scanning electron microscopy, respectively. All the synthesized phosphors crystallized in an orthorhombic phase with a major (020) diffraction peak, irrespective of the concentration of Dy³⁺ ions. The excitation spectra were composed of a broad band centered at 298 nm, ascribed to the O²⁻-Dy³⁺ charge transfer band and five weak bands in the range of 350~500 nm. The emission spectra of SrSnO₃:Dy³⁺ phosphors consisted of three bands centered at 485, 577, and 665 nm, corresponding to the ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}, ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}, and ⁴F_{9/2}→⁶H_{11/2} transitions of Dy³⁺, respectively. As the Dy³⁺ concentration increased from 1 to 15 mol%, the intensities of all the emission bands gradually increased, reached maxima at 15 mol% of Dy³⁺ ions, and then decreased rapidly at 20 mol% due to concentration quenching. The critical distance between neighboring Dy³⁺ ions for concentration quenching was calculated to be 9.4 Å. The optimal white light emission by the SrSnO₃:Dy³⁺ phosphors was obtained when the Dy³⁺ concentration was 15 mol%.

Keywords: Phosphor, Photoluminescence, Quenching

1. 서론

희토류 원소가 도핑된 발광 물질은 고체 광원, 디스플레이, 레이저, 메디컬 장치 등에 광범위하게 응용되는 중요한 기능성 물질이다 [1-3]. 이러한 희토류 발광 물질은 희토류 이온으로 구성되는 활성제(activator)와 모체 물질(host material)로 구성되며, 활성제 이온은 모체 결정의 종류에 따라 서로 다른 안정적인 에너지 준위와 모체 결정 주위에 반전 대칭(inversion symmetry) 혹은 비반전 대

칭(non-inversion symmetry)의 국소 위치를 차지함으로써 발광 파장과 세기는 다양하게 나타나는 것으로 보고되고 있다 [4]. 최근에 백색광 물질을 개발하기 위하여 기본 삼색인 적색, 녹색, 청색(RGB)을 발광하는 연색 지수가 높은 형광체의 개발에 많은 연구가 진행되고 있다 [5]. 일반적으로 발광 센터로 작용하는 활성제 이온의 농도비를 조절함으로써 백색 광원을 개발할 수 있으나, 열 및 화학적으로 안정한 모체 결정과 RGB 색상을 구현하기 위해 도핑되는 활성제와의 적합한 조합을 선택하는 문제로 인하여 색 순도가 높은 원하는 백색광 물질을 제조함에 있어서 한계에 봉착하였다. 이러한 문제를 해결하고자 본 연구에서는 발광 센터로 현재 널리 사용되고 있는 희토류 원소 중에서 3가의 디스프로슘(dysprosium) 이온(Dy³⁺)이 가시광선 영역에서 갖는 많은 에너지 준위에 주목하여 높은 발광

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

Copyright ©2017 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.

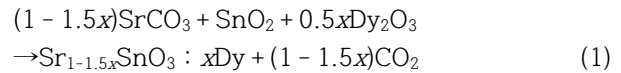
세기를 갖는 백색광 물질을 제조하고자 한다. 디스프로슘 이온의 주 발광 센터는 모체 결정 주위에 위치하는 Dy³⁺ 이온의 반전 대칭 여부에 따라 청색 발광(~485 nm)과 황색 발광(~577 nm)의 세기가 서로 경쟁하며, 상대적으로 약한 적색 발광(~655 nm)이 발생하는 것으로 알려져 있다 [6]. 청색 발광은 Dy³⁺ 이온의 ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} 자기 쌍극자 전이(magnetic dipole transition)에 의해 발생하며, 황색 발광은 Dy³⁺ 이온의 ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} 전기 쌍극자 전이(electric dipole transition)에 의해 발생하기 때문에 모체 결정에 도핑되는 Dy³⁺ 이온의 농도를 제어함으로써 백색광을 실현할 수 있다.

최근 바나듐산염(vanadates), 규산염(silicates), 몰리브덴산염(molybdates), 알루미늄산염(aluminates), 인산염(phosphates), 붕산염(borates), 텅스텐산염(tungstates)과 같은 다양한 종류의 모체 결정에 Dy³⁺ 이온을 도핑하려는 노력이 경주되고 있다 [7,8]. 예를 들면, Zhai 등 [9]은 ZnWO₄ 텅스텐산염 모체 물질에 Dy³⁺ 이온을 도핑하여 백색 형광체를 합성하였음을 보고하였다. Gao 등 [10]은 고체 세라믹 방법을 사용하여 CaMoO₄:Dy³⁺ 몰리브덴산염 형광체를 제작하였으며, Dy³⁺ 이온의 농도가 증가함에 따라 발광 스펙트럼의 감쇠 시간(decay time)이 감소함을 관측하였다. Pavani 등 [11]은 고상반응법으로 서로 다른 소결 온도에서 Sr₂MgAl₂O₆:Dy³⁺ 알루미늄산염 형광체를 합성하여 소결 온도가 1,200°C에서 1,350°C로 증가함에 따라 Dy³⁺의 발광 스펙트럼의 세기가 증가함을 발표하였다.

본 연구에서는 열 및 화학적으로 안정한 페로브스카이트(perovskite) 물질을 모체 결정으로 선택하여 Dy³⁺ 이온의 농도를 변화시키면서 소결 온도 1,000°C에서 백색광 형광체를 제조하여 결정 구조, 입자의 크기, 발광 세기, 농도 소광 현상이 발생하는 활성제 이온 사이의 임계 거리를 조사하였다. 특히, 활성제 이온의 농도 변화에 따른 백색광 형광체의 발광 세기와 색 좌표의 이동을 조사하면서 최적의 백색광을 구현하기 위한 최적의 Dy³⁺ 이온의 농도를 결정하였다.

2. 실험 방법

SrSnO₃:Dy³⁺ 형광체는 고상반응법을 사용하여 합성하였다. 초기 물질 SrCO₃ (순도: 99.9%), SnO₂ (99.9%), Dy₂O₃ (99.9%)을 화학양론적으로 준비하였고, Dy³⁺ 이온의 농도(x)를 0, 1, 5, 10, 15, 20 mol%로 변화시켰다. 화학 반응은 식 (1)과 같다.



초기 물질을 농도별로 분리하여 에탄올, ZrO₂ 볼과 함께 플라스틱 병에 넣고 15시간 동안 볼밀(ball-mill) 작업을 수행한 후에, 80°C에서 10시간 동안 건조 과정을 거쳐서 시료를 막자로 갈아서 6개의 알루미늄 도가니에 담아 전기로에 넣어 3시간 동안 400°C에서 하소 공정과 5시간 동안 1,000°C에서 소결하여 제조하였다 [12].

형광체의 결정 구조는 Cu-K_α 복사선(파장: λ = 0.15406 nm)을 사용하는 X-선 회절 장치(Ultima IV, Rigaku)를 사용하여 회절각 10~70° 영역에서 측정하였다. 형광체의 발광과 흡광 특성은 형광광도계(FS-2, Scinco)를 사용하여 측정하였고, 형광체 표면의 미세 형상은 전자현미경(SEM, CX-200, Coxem)으로 촬영하였다. 모든 측정은 상온에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 모체 결정 SrSnO₃에 도핑되는 활성제 Dy³⁺ 이온 농도의 변화에 따른 X선 회절 결과를 보여 주고 있다. Dy³⁺ 이온의 농도가 0, 1, 5, 10, 15, 20

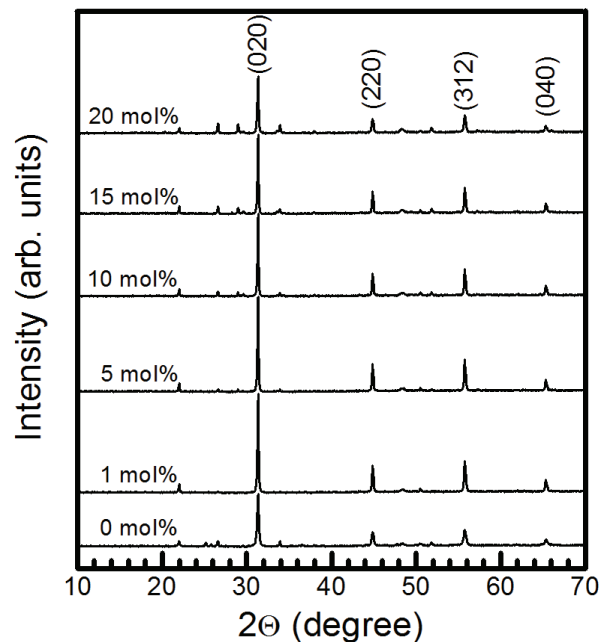


Fig. 1. XRD patterns of SrSnO₃ phosphors doped with different concentrations of Dy³⁺.

mol% 도핑된 모든 형광체의 경우에 네 종류의 상대적으로 강한 회절 피크가 검출되었다. 회절각 $2\theta = 31.32^\circ$ 에서 회절 세기가 가장 강한 피크가 나타났으며, 이 피크는 SrSnO_3 결정의 (020) 면에서 회절된 것이다. (020) 면의 회절 세기에 비하여 상대적으로 약한 피크들이 44.88° , 55.76° , 65.36° 에서 나타났으며, 이 피크들은 각각 (220), (312), (040) 면에서 회절된 피크들이다. Dy^{3+} 이온의 농도가 1 mol%일 때 (020) 면의 회절 세기가 가장 높았다. 모든 시료에서 (020) 면의 회절 세기가 가장 크다는 것은 Dy^{3+} 이온이 도핑된 SrSnO_3 형광체의 결정 구조가 주로 (020) 면으로 우선 배향되어 있음을 나타내는 것이다. Dy^{3+} 이온의 농도가 1 mol%인 경우에 (020) 면의 반치폭(full width at half maximum)의 크기는 0.18° 로써 최소값을 보였다. X-선 회절 결과로부터 합성한 형광체 분말은 ICDD #01-070-4388와 일치하는 사방정계(orthorhombic system)의 결정 구조임을 확인할 수 있었다. (020) 면의 반치폭과 회절각을 Scherrer의 식 [13]에 대입하였을 때, Dy^{3+} 이온이 1 mol% 도핑된 형광체의 결정 입자의 평균 크기는 51 nm로 계산되었다.

그림 2는 SrSnO_3 모체 결정에 Dy^{3+} 이온의 몰비(x)를 (a) $x=0$, (b) 1, (c) 5, (d) 10, (e) 15, (f) 20 mol% 도핑한 경우에 결정 입자의 형상을 나타낸 것이다. 그림 2(a)에서 볼 수 있듯이, Dy^{3+} 이온이 도핑되지 않은 SrSnO_3 결정 입자는 평균 70 nm의 작은 등근 입자들이 서로 결합하여 큰 덩어리를 형성하는 형태를 보이고 있다. 그림 2(b), (c), (d)에서 보듯이, Dy^{3+} 이온의 도핑 농도가 1, 5, 10 mol%로 증가함에 따라 평균 결정 입자의 크기는 증가하여 200 nm의 크기를 나타내었고 서로 용해되어 결합한 모습을 보였다. Dy^{3+} 이온의 농도가 15, 20 mol%로 증가함에 따라 결정 입자의 크기는 점차적으로 감소하여 20 mol%에서는 평균 결정 입자의 크기가 90 nm이었다.

그림 3은 활성제 Dy^{3+} 이온의 농도를 변화시키면서 합성한 $\text{SrSnO}_3:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말을 방출 파장 577 nm로 제어하여 상온에서 측정된 흡광 스펙트럼을 나타낸 것이다. Dy^{3+} 이온의 몰비가 1 mol%인 SrSnO_3 형광체의 흡광 스펙트럼은 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ 이온들 사이의 에너지 전달에 의하여 발생하는 전하 전달 밴드(charge transfer band, CTB)에 해당되는 298 nm에 피크를 갖고 40 nm의 넓은 반치폭을 갖는 흡광 신호와 파장 350~500 nm 구간에서 관측된 Dy^{3+} 이온의 $4f \rightarrow 4f$ 전이 신호에 의해 발생한다섯 종류의 흡광 신호로 구성되었다. 특히, 355, 368, 393, 431, 458 nm에 피크를

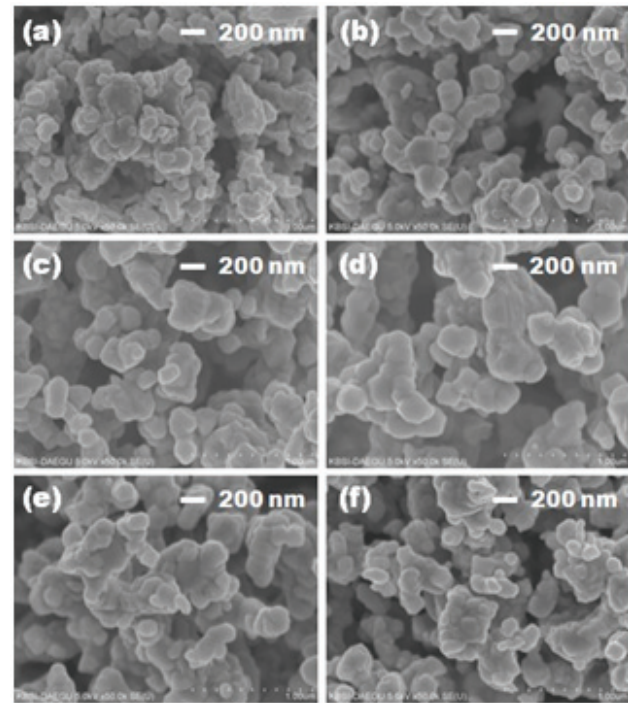


Fig. 2. SEM surface images of SrSnO_3 phosphors synthesized with Dy^{3+} concentrations of: (a) 0, (b) 1, (c) 5, (d) 10, (e) 15, and (f) 20 mol%.

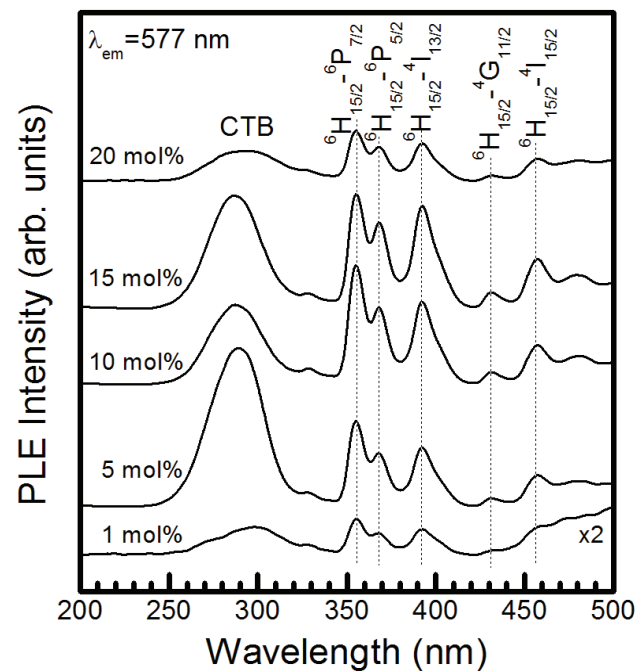


Fig. 3. Excitation spectra of SrSnO_3 phosphors doped with different concentrations of Dy^{3+} .

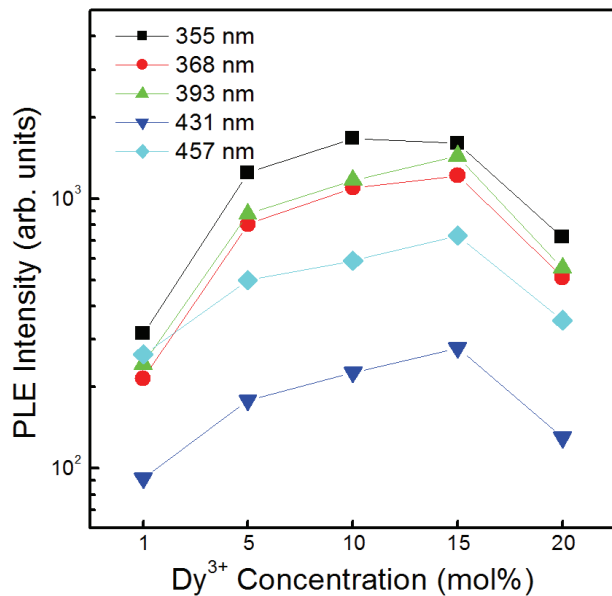


Fig. 4. Dependence of the excitation intensity of SrSnO₃:Dy³⁺ phosphors on the concentration of Dy³⁺.

갖는 흡광 스펙트럼은 Dy³⁺ 이온의 낮은 에너지 준위인 ⁶H_{15/2} 상태에서 높은 에너지 준위인 ⁶P_{7/2}, ⁶P_{5/2}, ⁴I_{13/2}, ⁴G_{11/2}, ⁴I_{15/2} 상태로 각각 전이함으로써 발생한 것이다 [14]. 이 중에서, 가장 강한 흡광 스펙트럼은 Dy³⁺ 이온의 ⁶H_{15/2}→⁶P_{7/2} (355 nm) 전이에 의해 발생하였다. Dy³⁺ 이온의 농도가 1 mol%에서 15 mol%로 증가함에 따라 CTB 전이에 의한 흡광 스펙트럼의 세기는 감소하였으나, Dy³⁺ 이온의 4f→4f 전이에 의한 흡광 스펙트럼의 세기는 증가하는 경향을 보였으며, Dy³⁺의 농도가 15 mol%인 경우에 ⁶H_{15/2}→⁶P_{7/2} (355 nm) 전이에 의한 흡광 신호의 세기는 1 mol%의 경우에 비하여 5배 증가하였고, 20 mol%에서는 급격히 감소하였다(그림 4 참조).

그림 5는 Dy³⁺ 이온의 몰 농도 변화에 따른 SrSnO₃:Dy³⁺ 형광체에서 측정된 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 파장 355 nm로 여기시켰을 때, Dy³⁺ 이온의 몰 농도에 관계없이 모든 형광체 분말은 세 종류의 전형적인 발광 스펙트럼으로 구성되었다. 발광 세기가 강한 485 nm에 피크를 갖는 Dy³⁺ 이온의 ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} 자기 쌍극자 전이(magnetic dipole transition)에 의한 청색 발광 스펙트럼과 577 nm에 피크를 갖는 Dy³⁺ 이온의 ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} 전기 쌍극자 전이(electric dipole transition)에 의한 황색 발광 스펙트럼, 상대적으로 발광 세기가 주 발광 피크의 세기에 비하여 약 16배

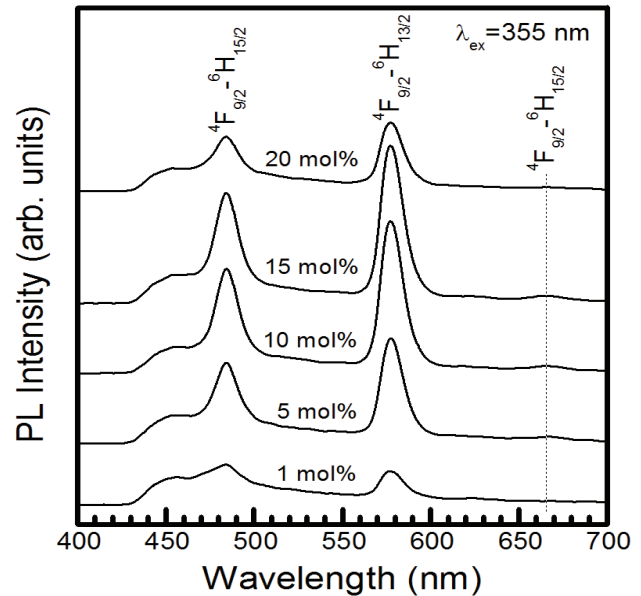


Fig. 5. Photoluminescence spectra of SrSnO₃ phosphors doped with different concentrations of Dy³⁺.

작은 665 nm에 피크를 갖는 ⁴F_{9/2}→⁶H_{11/2} 자기 쌍극자 전이에 의한 적색 발광 스펙트럼이 관측되었다 [15]. Dy³⁺ 이온의 몰 농도가 1 mol%일 때, Dy³⁺ 이온의 ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} (485 nm) 자기 쌍극자 전이에 의한 청색 발광의 세기가 ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} (577 nm) 전기 쌍극자 전이에 의한 황색 발광의 세기에 비하여 1.19배 증가하였으나, Dy³⁺ 이온의 몰 농도가 5~20 mol%인 영역에서는 발광 세기의 크기가 역전되었다. Dy³⁺ 이온의 몰 농도가 5, 10, 15, 20 mol%일 때, ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} (577 nm) 전기 쌍극자 전이에 의한 황색 발광의 세기가 ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} (485 nm) 자기 쌍극자 전이에 의한 청색 발광의 세기에 비하여 각각 1.30, 1.45, 1.43, 1.25배 증가하였다. 전기 쌍극자 전이인 경우에 모체 결정 내에 위치하는 활성제 Dy³⁺ 이온이 비반전 대칭 자리(non-inversion symmetry sites)에 위치하며, 자기 쌍극자 전이의 경우에는 반전 대칭 자리(inversion symmetry sites)에 위치하는 것으로 알려져 있다 [16]. 그러므로 본 연구의 경우에, Dy³⁺ 이온이 1 mol% 도핑된 경우에는 활성제 Dy³⁺ 이온은 SrSnO₃ 모체 격자 내에서 반전 대칭 자리에 위치하나, Dy³⁺ 이온의 몰 농도가 5 mol% 이상 증가하면 Dy³⁺ 이온의 위치가 비반전 대칭 자리로 이동하였다.

그림 6은 Dy³⁺ 이온의 몰 농도가 15 mol%일 때 여기(excitation) 파장을 달리하여 측정된 SrSnO₃:Dy³⁺

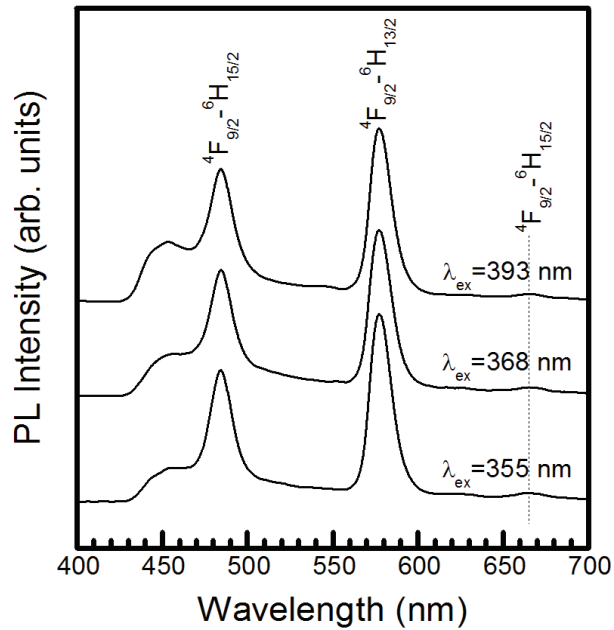


Fig. 6. Dependence of the emission intensity on the excitation wavelength.

형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 파장 355, 368, 393 nm에서 형광체를 각각 여기시켰을 때 형광체의 발광 파장의 변화는 나타나지 않았지만, 발광 세기의 변화는 관측되었다. 세 종류의 여기 파장 중에서 355 nm로 여기시켰을 때, 모든 발광 파장의 세기가 제일 강하였다. 황색(577 nm) 발광 스펙트럼의 경우에, 355 nm로 여기시켰을 때 발광 스펙트럼의 세기는 368 nm로 여기시켰을 때보다 약 1.2배 증가하였다.

그림 7에서 보듯이, Dy^{3+} 이온의 몰 농도가 1 mol%에서 15 mol%로 증가함에 따라 세 종류의 발광 스펙트럼의 세기는 모두 순차적으로 증가하여 15 mol%에서 모든 발광 세기는 최대를 나타내었고, Dy^{3+} 이온의 몰 농도가 20 mol%로 증가함에 따라 모든 발광 스펙트럼의 세기는 농도 소광(concentration quenching) 현상에 의하여 급격하게 감소하였다 [17]. 이 현상은 발광 센터의 역할을 하는 활성제 Dy^{3+} 이온의 몰 농도가 임계 농도(critical concentration)인 15 mol% 이상으로 증가함에 따라 활성제 Dy^{3+} 이온들 사이의 거리가 가까워져서 이온들 사이에 발생하는 비복사선 에너지 전달(non-radiative energy transfer) 현상에 의하여 발광 세기가 감소하는 것으로 해석할 수 있다 [18]. 모체 격자 내에 위치하는 활성제 Dy^{3+} 이온들 사이의 임계 거리(critical distance) R_c 는 Blasse의 식 (2)를

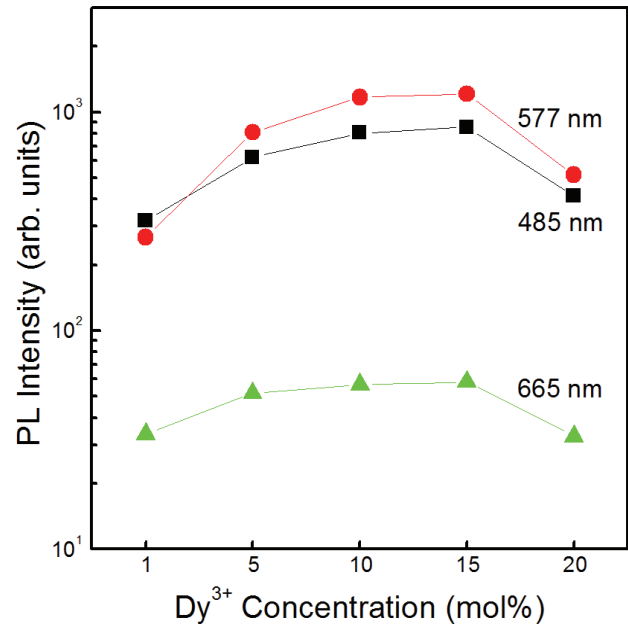


Fig. 7. Dependence of the emission intensity of $SrSnO_3:Dy^{3+}$ phosphors on the concentration of Dy^{3+} .

사용하여 계산할 수 있다 [19].

$$R_c = 2(3V/4\pi\chi_c N)^{1/3} \quad (2)$$

여기서 χ_c 는 Dy^{3+} 이온의 임계 농도, V 는 단위 셀의 체적, N 은 단위 셀당 모체 양이온의 수이다. 본 연구의 경우에, $SrSnO_3$ 모체 격자의 체적과 단위 셀당 양이온의 수는 각각 $V=261.426 \text{ \AA}^3$, $N=4$ 이며, 농도 소광 현상이 발생하는 임계 농도 χ_c 는 15 mol%이므로, 상기의 값을 식 (2)에 대입하여 계산한 임계 거리 R_c 의 값은 $R_c=9.4 \text{ \AA}$ 이었다. 실험 결과를 종합하면, 본 연구에서 합성한 백색 형광체의 경우에 Dy^{3+} 의 몰비가 15 mol%일 때 최대 발광 세기를 갖는 최적의 조건임을 알 수 있다.

그림 8은 파장 355 nm로 여기시켰을 때 Dy^{3+} 이온의 몰 농도를 변화시키면서 합성한 $SrSnO_3:Dy^{3+}$ 형광체의 CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 1931 색 좌표(x, y)를 나타낸 것이다. 숫자 1, 2, 3, 4, 5는 Dy^{3+} 이온의 몰 농도를 각각 1, 5, 10, 15, 20 mol%로 도핑한 $SrSnO_3:Dy^{3+}$ 형광체의 CIE 색 좌표를 표시한 것이다. Dy^{3+} 이온이 1 mol% 도핑된 형광체의 색 좌표는 (0.252, 0.298)으로써, 차가운 백색(cold white)을 보였다. Dy^{3+} 이온의 몰 농도가 5 mol%에서

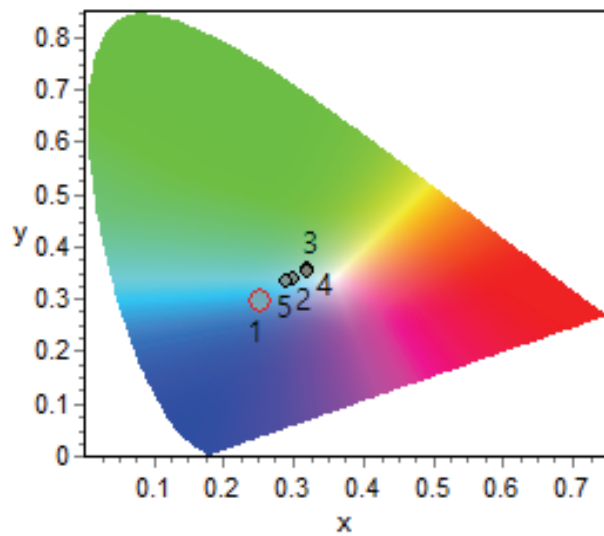


Fig. 8. CIE chromaticity coordinates of $\text{SrSnO}_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphors with different concentrations of Dy^{3+} . Data points 1, 2, 3, 4, and 5 are assigned to Dy^{3+} concentration of 1, 5, 10, 15, and 20 mol%, respectively.

15 mol%로 증가함에 따라, 색 좌표는 (0.300, 0.340)에서 (0.318, 0.351)의 중성 백색(neutral white) 구간으로 이동하였고, Dy^{3+} 의 몰 농도가 20 mol%로 증가함에 따라 차가운 백색으로 이동하는 추세를 나타내었다.

4. 결론

활성제 Dy^{3+} 이온의 몰 농도를 조절하면서 $\text{SrSnO}_3:\text{Dy}^{3+}$ 백색 형광체 분말을 고상반응법으로 합성하였으며, Dy^{3+} 이온의 몰 농도가 형광체의 결정 구조, 결정 입자의 형상과 크기, 발광과 흡광의 세기, 농도 소광 현상을 발생하는 활성제 Dy^{3+} 이온들 사이의 임계 거리를 조사하였다. 모든 형광체의 결정 구조는 사방정계이었으며, 형성된 결정 입자는 평균 크기 200 nm의 둥근 입자들이 서로 결합된 형태를 나타내었다. Dy^{3+} 가 도핑된 SrSnO_3 백색광 형광체의 흡광 스펙트럼은 298 nm에 피크를 갖는 CTB 흡광 스펙트럼과 다섯 종류의 Dy^{3+} 이온의 4f-4f 전이 신호로 구성되었다. 파장 355 nm로 여기시켰을 때 백색광 형광체는 강한 청색(485 nm)과 황색(577 nm) 발광 스펙트럼과 더불어, 발광 세기가 미약한 적색(665 nm) 발광 스펙트럼을 나타내었으며, Dy^{3+} 이온의 몰 농도가 15 mol%일 때 색 좌표 (0.318, 0.351)을 갖는 중성 백색을 나타내었다. 농

도 소광을 유발하는 활성제 Dy^{3+} 이온 사이의 임계 거리는 9.4 Å이었으며, 최대 발광 세기를 갖는 백색광 형광체 제조를 위한 최적의 Dy^{3+} 이온의 농도는 15 mol%임을 제시한다.

REFERENCES

- [1] S. Li, X. Wei, K. Deng, X. Tian, Y. Qin, Y. Chen, and M. Yin, *Curr. Appl. Phys.*, **13**, 1288 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.03.027>]
- [2] X. Zhang, Z. Lu, F. Meng, L. Hu, X. Xu, J. Lin, and C. Tang, *Mater. Lett.*, **79**, 292 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.049>]
- [3] L. Li, R. Li, W. Zi, and S. Gan, *Phys. B*, **458**, 8 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.11.001>]
- [4] G. Han, Y. Wang, C. Wu, and J. Zhang, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 2255 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.07.021>]
- [5] R. Krishnan, J. Thirumalai, S. Thomas, and M. Gowri, *J. Alloys Compd.*, **604**, 20 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.065>]
- [6] J. Lu, J. Zhou, H. Jia, and Y. Tian, *Phys. B*, **476**, 50 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.07.015>]
- [7] A. A. Reddy, M. C. Sekhar, K. Pradeesh, S. S. Babu, and G. V. Prakash, *J. Mater. Sci.*, **46**, 2018 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4851-3>]
- [8] Y. Huang, X. Feng, W. Zhu, and Z. Man, *J. Cryst. Growth*, **250**, 431 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)02417-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02417-X)]
- [9] Y. Zhai, X. Li, J. Liu, and M. Jiang, *J. Rare Earths*, **33**, 350 (2015). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60425-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60425-7)]
- [10] D. Gao, Y. Li, X. Lai, Y. Wei, J. Bi, Y. Li, and M. Liu, *Mater. Chem. Phys.*, **126**, 391 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.10.053>]
- [11] K. Pavani, J. S. Kumar, T. Sasikala, B. C. Jamalaiah, H. J. Seo, and L. R. Moorthy, *Mater. Chem. Phys.*, **129**, 292 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.006>]
- [12] S. Cho, *J. Korean Phys. Soc.*, **69**, 832 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.69.832>]
- [13] T. Sh. Atabaev, H.H.T. Vu, H. K. Kim, and Y. H. Hwang, *J. Korean Phys. Soc.*, **60**, 244 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.60.244>]
- [14] Z. Wang, P. Li, Q. Guo, and Z. Yang, *Optik*, **126**, 731 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.02.040>]
- [15] G. Du, X. Kan, Y. Han, Z. Sun, and W. Guo, *Mater. Lett.*, **74**, 229 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.117>]
- [16] P. Jena, S. K. Gupta, V. Natarajan, M. Sahu, N. Satyanarayana, and M. Venkateswarlu, *J. Lumin.*, **158**, 203

- (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.09.042>]
- [17] I. Omkaram and S. Buddhudu, *Opt. Mater.*, **32**, 8 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.05.010>]
- [18] L. Jiang, C. Chang, D. Mao, and C. Feng, *Mater. Sci. Eng. B*, **103**, 271 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(03\)00261-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(03)00261-7)]
- [19] S. Dutta, S. Som, and S. K. Sharma, *Dalton Trans.*, **42**, 9654 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3DT50780G>]