

Pr₆O₁₁의 함량 및 열처리 조건에 따른 YPO₄:Pr³⁺ 형광체의 발광 특성 연구

김민준, 이성의 

한국공학대학교 신소재공학과

A Study on the Luminescent Characteristics of YPO₄:Pr³⁺ Phosphor by the Content Ratio of Pr₆O₁₁ and Calcination Temperature

Min Jun Kim and Seong Eui Lee

Department of Advanced Material, Tech University of Korea, Si-hung 15073, Korea

(Received September 20, 2023; Revised October 11, 2023; Accepted October 16, 2023)

Abstract: In this study, the praseodymium-doped yttrium phosphate (YPO₄:Pr³⁺) powder, which is well known for its high luminescent efficiency, and long life in the UV range, was synthesized with various content ratios of Pr₆O₁₁ and calcination temperature. Crystal structure and luminescent properties of various phosphor powders based on different concentrations and calcination conditions were characterized by XRD (X-Ray Diffraction) and PL (photoluminescence) spectrometers. From the XRD analysis, the structure of YPO₄:Pr³⁺ which is calcinated at 1,200 °C was stable tetragonal phase and crystal size was calculated about 25 nm by Scherrer equation. PL emission of YPO₄:Pr³⁺ with a different content ratio of Pr₆O₁₁ by excitation $\lambda_{exc}=250$ nm shows that 0.75 mol% phosphor powder has maximum PL intensity and PL decreases with the increase of the ratio of Pr₆O₁₁ up to 1.25 mol% which is caused by changes of crystallinity of phosphor powders. With increasing dopant ratio, photoluminescence Emission decreases due to Concentration quenching, which is commonly observed in phosphors. Currently, 0.75 mol% is considered the optimal doping concentration. A hybrid ultraviolet-emitting device incorporating YPO₄:Pr³⁺ fluorescent material with plasma discharge was fabricated to enhance UV germicidal effects while minimizing ozone generation. UV emission from the plasma discharge device was shown at about 200 nm and 350 nm which caused additional emission of the regions of 250 nm, 315 nm, and 370 nm from the YPO₄:Pr³⁺ phosphor.

Keywords: YPO₄:Pr³⁺, Pr₆O₁₁, PL intensity, Ultra violet, Plasma discharge

1. 서론

자외선(ultra violet, UV) 램프는 200~400 nm대의 자외선을 이용하여 공간이나 표면의 바이러스 및 박테리아를 제

거하고 살균하는 효과를 활용하는 자외선 살균 기술(ultra violet germicidal irradiation, UVGI)로 박테리아, 바이러스 및 원생동물과 같은 미생물의 DNA를 직접적으로 파괴하거나 비활성화를 함으로써 물, 공기를 살균하는 방법으로 널리 활용되고 있다 [1,2]. 상용화된 기술로 시장의 다수를 차지하는 제품은 기체의 방전을 활용한 것으로서 전압을 낮추고 효율을 높여주거나 특정 파장의 광 방출을 위하여 수은(Hg), 납(Pb), 염소(Cl)가 포함된 소재 및 기체 혼합물을 활용하기에 환경에 유해한 문제점이 있다 [3]. 또한, 대기압 또는 저

✉ Seong Eui Lee; selee@tukorea.ac.kr

Copyright ©2024 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.

압에서 동작이 가능한 DBD 플라즈마를 활용한 제품의 경우 이온과 오존에 의한 살균 효과 [4] 및 디스플레이 반도체 분야에서 표면 개질 및 세정을 위한 목적으로 활용할 수 있지만 인체에 유해한 과량의 오존 발생으로 사용자에게 피해를 줄 수 있는 우려가 있어 이러한 문제에 대한 개선이 필요하다.

본 연구에서는 자외선 영역에서 높은 발광 효율과 장 수명, 안정성 등의 우수한 물성을 갖고 있는 $YPO_4:Pr^{3+}$ 를 Pr_6O_{11} 의 함량 및 열처리 조건을 변화시켜 가면서, 졸겔 방식으로 합성하고, XRD (X-ray diffraction)와 여기 파장에 따른 PL 분석을 통하여 결정성에 따른 발광 특성을 평가하였다. 한편, 오존이 발생하는 플라즈마 소자 동작을 최소화 하면서, 자외선 살균효과를 보완할 수 있는 $YPO_4:Pr^{3+}$ 형광체를 결합한 하이브리드 자외선 방출 소자를 제작하였다. 즉 구조가 간단한 단판형 DBD (dielectric barrier discharge) 방전 소자를 제작한 후, 최적화된 $PO_4:Pr^{3+}$ 형광체를 도포하여 복합 소자를 제작하였고, 여기 파장과 그에 따른 소자의 발광 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 $YPO_4:Pr^{3+}$ 합성

$YPO_4:Pr^{3+}$ 를 졸겔 방식으로 합성하기 위하여 그림 1의 순서와 같이 합성을 진행하였다. 합성은 Y_2O_3 (sigma-Aldrich CAS1314-36-9), Pr_6O_{11} (sigma-Aldrich CAS12037-29-5), $(NH_4)_2HPO_4$ (sigma-Aldrich CAS7783-28-0)를 1:1:2 비율을 기준으로 진행하였으며, Pr^{3+} 도펀트의 양을 조정하기 위하여 Pr_6O_{11} 는 0.5 mol%, 0.75 mol%, 1 mol% 그리고 1.25 mol%의 비율로 함량을 변경하며 6% HNO_3 (sigma-Aldrich CAS7697-37-2) 수용액에 10시간 동안 용해시킨 후 산도를 PH4에 맞추기 위해 NH_4OH 적정량 [6]을 첨가하였다. 혼합된 액상을 $150^\circ C$

의 온도에서 4시간 1차 건조하였으며, 1차 건조 후 ethyl alcohol 99.9%에서 분산 세척하였다. 세척 후 ethyl alcohol의 건조를 위해 $60^\circ C$ 의 온도에서 2시간 2차 건조하였으며, $800^\circ C$, $1,000^\circ C$ 및 $1,200^\circ C$ 에서 열처리를 진행하여 합성된 $YPO_4:Pr^{3+}$ 분말을 준비하였다. 이렇게 제작된 분말은 Pr_6O_{11} 의 함량 및 열처리 온도에 따른 결정성 및 광 발광 특성 변화를 비교하기 위하여 XRD (D2 PHASER) 및 PL spectrum (FS-2) 분석을 진행하였다.

단판형 DBD (dielectric barrier discharge) 방전 소자는 두께 1 mm의 알루미나 기판의 앞뒤 면에 Ag 방전전극 [에이디엠티(주) 페이스트]를 스크린 인쇄하여 형성하였다. 기판 앞면에는 최대 2 mm 간격의 원형 전극 패턴을 선 폭 1 mm로 제작하였고, 기판 뒷면에는 단면을 모두 커버하는 사각 형태의 전극을 형성하였다. 인쇄 후 $120^\circ C$ 10분 건조 후, $550^\circ C$ 에서 60분간 소성하여 방전 소자를 완성하였다 [5]. 제작한 단판형 방전 소자에, 상압 방전에 의한 $YPO_4:Pr^{3+}$ 형광체의 방출 스펙트럼의 측정을 위하여 형광체를 에틸셀룰로스 바인더와 혼합하여, 스크린프린팅 한 후 $120^\circ C$ 에서 10분간 건조를 진행하였다. 방출 스펙트럼을 측정하기 위한 전원은 AC power supply (FTlab PDS 2000)를 사용하여 전압 2.7 kV, frequency 30 KHz, duty 20%에서 HAMAMATSU사의 spectrometer (C10083CA)에 optical fiber (A15362-01)를 연결하여 스펙트럼 분포를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $YPO_4:Pr^{3+}$ 분말의 특성

열처리 온도에 따른 $YPO_4:Pr^{3+}$ 분말의 상 변화를 살펴 보기 위하여 $Y_2O_3:Pr_6O_{11}:(NH_4)_2HPO_4 = 1:1:2$ 의 비율로 합성 후 $800^\circ C$, $1,000^\circ C$ 그리고 $1,200^\circ C$ 의 온도에서 4시간 calcination을 진행하였다.



Fig. 1. Process flow chart of $YPO_4:Pr^{3+}$ synthesis and DBD plasma device.

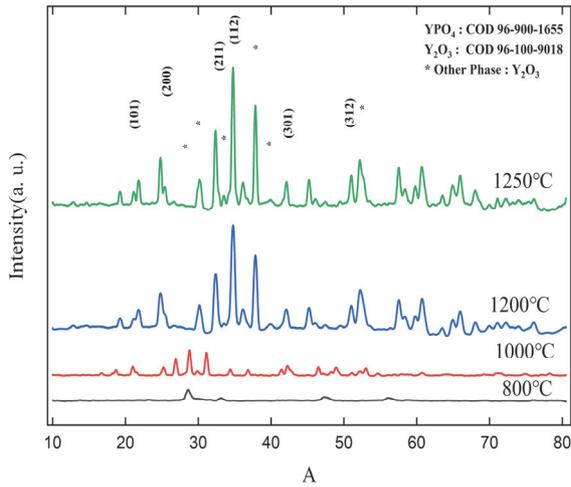


Fig. 2. XRD pattern of $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ of various calcination temperature.

그림 2는 800°C에서 1,000°C, 1,200°C 그리고 1,250°C 까지 온도별 XRD 패턴을 보여준다. 온도가 증가함에 따라 1,200°C 이상에서 tetragonal YPO_4 의 피크들이 점차 결정성이 좋아지며 성장하는 것을 확인하였고, 1,200°C 이상에서는 유사한 양상을 보인다. 합성과정에서 미반응된 Y_2O_3 의 결정이 확인되었으나 상기 결정상에 의한 발광 특성은 영향을 주지 않는 것으로 판단된다 [7]. 그림 3은 Scherrer equation 및 Williamson-hall plot을 활용하여 calcination temperature에 따른 grain 크기와 strain 특성을 비교하였다 [9]. Grain 크기는 800°C 열처리 조건에서 약 10 nm의 크기를 보이고 있으나, 1,200°C 조건에서는 약 25 nm으로 온도가 높아질수록 결정립의 크기는 증가하였다. Strain (ϵ)의 경우 800°C 온도에서 약 6×10^{-3} 으로 격자 간 변형이 크게 나타났으나 1,200°C 열처리의 경우 3×10^{-3} 으로 약 1/2로 격자 변형이 감소하는 것을 보여주고 있다. 이는 열처리 온도가 1,200°C일 경우 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 결정구조가 격자 결함이 감소되면서, 안정적으로 형성되기 때문으로 판단된다 [11].

상압 방전 플라즈마 소자와 융합을 통한 살균 모듈 구성 시 대기압 방전의 특성상 N_2 (335 nm) 혹은 방전에 의해 발생하는 $\text{NO}-\gamma$ (250 nm)에 유래하는 발광이 지배적이기 때문에 방전 소자에 형광체를 도포하였을 경우, 어떠한 자외선 방출 특성을 보일지를 파악하기 위하여, PL spectrum (FS-2)를 이용하여 254 nm ($\lambda_{\text{exc}}=254$ nm) 파장의 여기 광에서 PL 스펙트럼을 우선 확인하였다.

Calcination 온도를 1,200°C로 진행, 1,200°C에서 중심 파장은 347 nm, 1,000°C에서 359 nm로 약 10 nm 이상의 차이를 보여주고 있다. 이는 반응 온도가 높아짐에 따라 형광체 결정성이 증가하면서, 결함에 의하여 발생하는

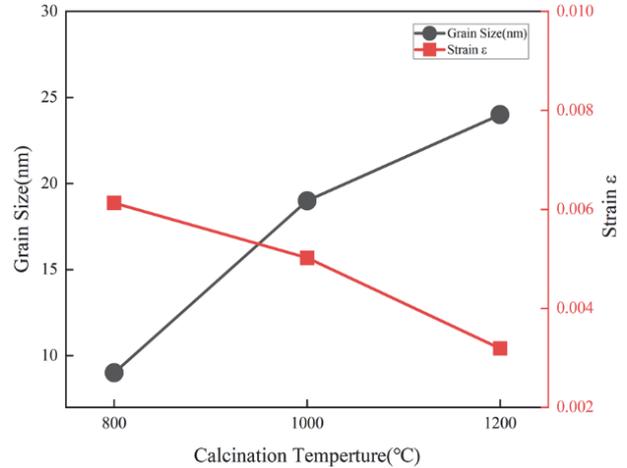


Fig. 3. Comparison of grain size and strain with various calcination temperatures.

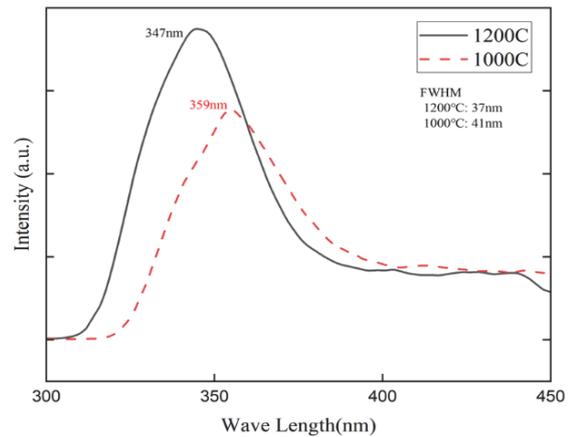


Fig. 4. PL (photo luminescence emission) of $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ at 1,000°C and 1,200°C calcination temperature, $\lambda_{\text{exc}}=254$ nm.

defect 에너지 상태의 밀도가 감소하고, 그에 따라 낮은 에너지에서 천이하는 자외선 발생량이 감소하기 때문으로 판단된다. 이는 앞선 XRD 결과로부터 분석한 1,200°C 합성 시, 결정성이 증가하고 격자 결함이 감소하는 변화 경향과도 일치하는 것으로 나타났다.

그림 5는 1,200°C와 1,000°C에서의 합성한 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 형광체의 에너지 레벨 상태에 대하여 나타내었다. PL emission에 따른 에너지 전이량은 347 nm일 때, 3.57 eV, 359 nm에서 3.45 eV으로 계산되었다 [7,8]. 1,000°C 합성 온도에서는 결함이 완성되지 못한 결정에 의한 결정성 감소 및 격자 결함이 증가하며, 이에 따라 defect에 의한 에너지 레벨이 생성되면서 장파장 발광으로 천이하는 확률이 커지는 것으로 판단된다 [9].

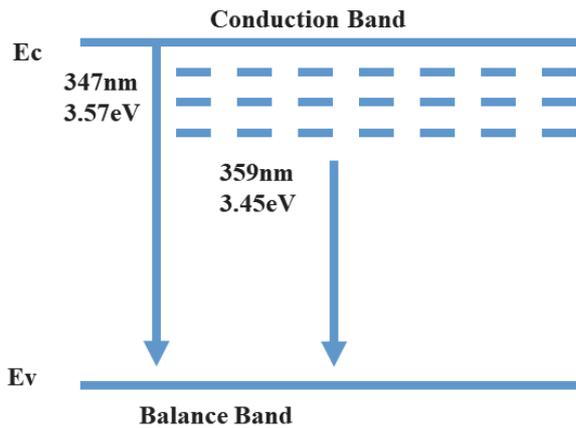


Fig. 5. Energy state of defect level at 1,000°C and 1,200°C calcination temperature.

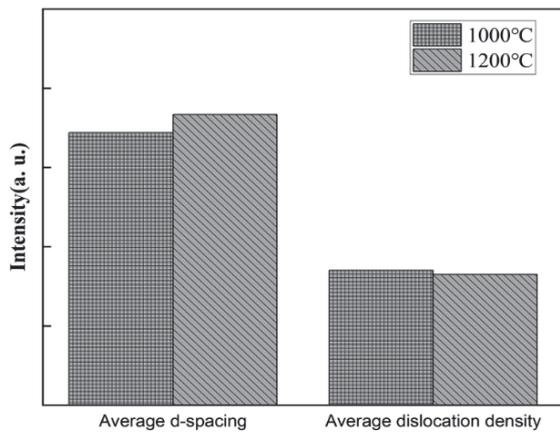


Fig. 6. Average d-spacing and dislocation density of YPO₄:Pr³⁺ at 1,200°C and 1,000°C.

그림 6은 1,000°C와 1,200°C에서 열처리한 YPO₄:Pr³⁺ 형광체의 평균 d-spacing과 평균 dislocation density를 비교한 결과이다. Dislocation density는 재료의 결정에서 unit volume 안의 dislocation의 밀도를 나타낸 것이며, 식 (2)는 dislocation density (δ)를 계산하기 위한 식이다. 이때 D는 average crystallite size이며, 식 (1)은 Scherrer equation으로 K는 Scherrer 상수이고, λ 는 XRD 측정을 위한 파장, β 는 최대 강도 peak의 1/2 FWHM, θ 는 회절각을 나타낸다 [12].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{1}$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{2}$$

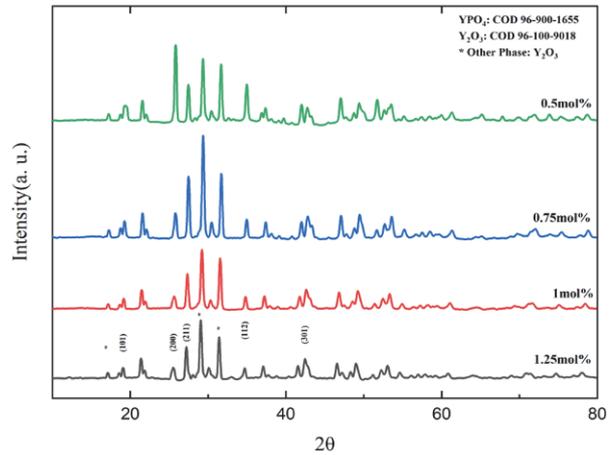


Fig. 7. XRD of YPO₄:Pr³⁺ with Pr₆O₁₁ contents at 1,200°C.

1,200°C 조건에서 d-spacing이 3% 이상 증가하여, 결정 자 간격이 커진 것으로 판단된다. 이로 인해 새로운 원자나 이온의 삽입이 더 쉬워지기 때문에 1,200°C 조건에서는 결정의 성장 시 Pr³⁺ 도펀트가 모체에 상대적으로 원활하게 위치하게 된다 [10]. 따라서 dislocation density는 상대적으로 낮아지게 되며, 이러한 결과로 인해 결정성이 증가하여, PL emission은 짧은 파장의 빛을 방출하게 되는 것으로 판단된다. 그림 7은 YPO₄:Pr³⁺에서 Pr₆O₁₁ 함량에 따른 XRD pattern을 보여주고 있다. Pr₆O₁₁를 0.5 mol%에서 0.25 mol%씩 증량 하여 최대 1.25 mol%까지 변화를 주었고, calcination 온도는 앞선 결과로부터 가장 좋은 발광 스펙트럼 결과를 얻었던 1,200°C로 하였다. XRD data에서 0.5 mol%일 때 YPO₄:Pr³⁺의 (200) 피크와 (211) 피크가 관찰되며, 다른 조성의 경우도 (200), (211) 피크가 형성되고 있음을 볼 수 있다. 하지만 상대적인 피크의 강도가 0.75 mol% 이상의 경우에 (211) 방향의 성장이 (200) 성장보다 우세한 것을 관찰할 수 있다.

그림 8은 XRD 데이터로부터 분석한 Pr₆O₁₁ 조성에 따른 형광체의 average dislocation intensity 및 d-spacing 값을 나타낸 그래프이다. 형광체 도펀트의 역할을 하는 Pr₆O₁₁ 조성이 0.5 mol% 첨가량의 경우 0.75 mol%와 유사한 d-spacing 값을 보였지만 충분하지 못한 도펀트의 양으로 인하여 그림 9에 나타난 바와 같이 PL 강도가 낮은 것을 볼 수 있다. 또한 결정 성장 시 상대적으로 빈 공간에 도펀트가 위치하여 발생시킬 수 있는 dislocation의 양이 적어 average dislocation intensity의 값이 가장 낮은 것으로 판단된다.

도펀트 농도가 0.75 mol일 경우에는 포화상태로 되면서 d-spacing이 다소 증가하고, dislocation intensity도 증

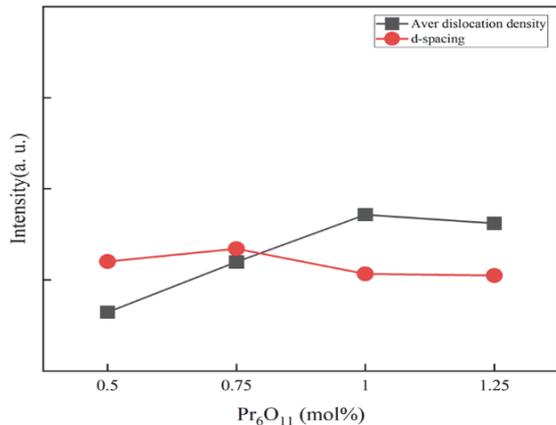


Fig. 8. D-spacing and average dislocation density with various Pr_6O_{11} contents.

가하면서 그림 9에서 볼 수 있듯이 형광체의 PL 강도가 최대값을 갖게 되는 조건에 도달하게 된다. Pr_6O_{11} 을 1 mol% 이상 첨가하게 되면 격자 간 결합의 증가와 dipole-dipole interaction에 의하여, 결정성이 감소하면서, PL 값이 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이는 과잉 첨가된 도펀트 원소에 의한 결합의 증가에 따라 concentration quenching이 발생하게 된 이유로 판단될 수 있다 [13]. Average dislocation density 값이 1 mol% 이상일 때 상대적으로 크게 나타나는 것은 과도한 Pr_6O_{11} 의 함량에 의하여 다수의 결합이 생성되어 average dislocation density 값이 증가하고, 이에 따라 발생하는 결정 내부의 국지적인 구조적 변화에 따라 빛의 흡수 및 방출 특성이 변화되어 그림 9에서 보는 바와 같이, 발광 특성이 감소하는 것으로 판단된다.

그림 9는 Pr_6O_{11} 첨가에 따른 photo-luminescence emission을 $\lambda_{\text{exc}}=250$ nm를 여기 파장으로 측정된 결과이다. PL intensity는 발생된 파장의 적분 값을 나타낸 것이며, XRD에서 얻는 형광체 피크의 최대값을 함께 나타내었다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 Pr_6O_{11} 의 함량이 0.75 mol%에서 PL 발광강도와 XRD의 피크 값이 최대값을 보이고 그 이후 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이에 따라 0.75 mol%가 가장 최적의 도핑 양으로 판단할 수 있다 [14]. 그림 10은 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 형광체가 적용된 UV방출 소자의 상압 방전에서 방출되는 광 스펙트럼에 대한 분석 결과로서 앞서 실험 방법에서 기술한 플라즈마셀 방전 소자에 2.7 kV의 고전압을 인가하여 플라즈마 방전을 발생시켜 생성된 자외선과 방전 소자에 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 형광체가 도포된 복합 소자의 자외선 방출 특성을 나타내었다.

플라즈마 방출 소자의 특성 파장은 200~250 nm 부근 넓고 광범위한 파장 영역과 310, 335, 355, 380 nm 영역에서 확인된다. 한편 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 형광체가 함께 형성된 하이브리

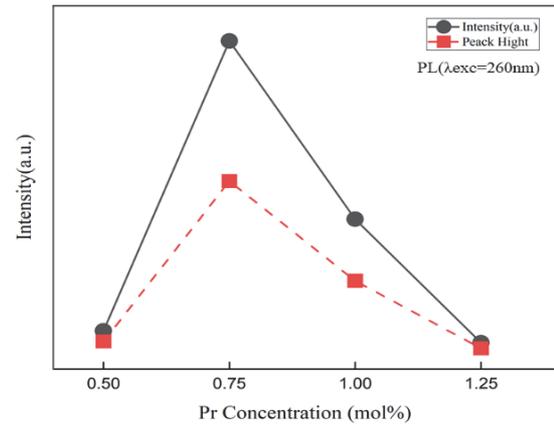


Fig. 9. XRD peak value and PL intensity of $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ as a function of Pr_6O_{11} concentration.

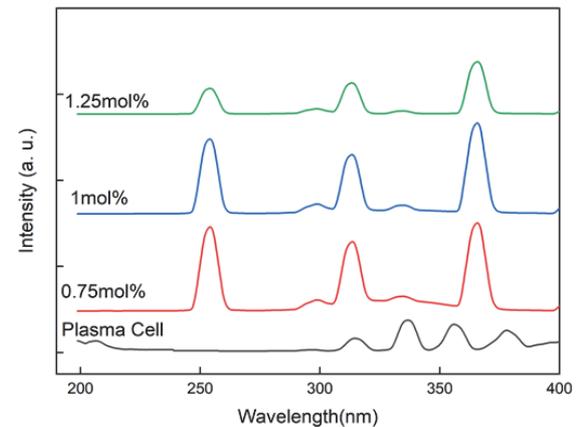


Fig. 10. PL of UV emission plasma device with $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$.

드 디바이스는 250 nm, 310 nm, 370 nm 영역에서 스펙트럼 방출이 추가적으로 확인되었다. 추가로 발생한 250 nm, 310 nm, 370 nm의 자외선은 plasma cell에 의하여 발생한 넓은 영역의 200~250 nm 부근의 여기 파장에 의하여 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 형광체로부터의 발생된 자외선으로 판단된다.

플라즈마 소자에 의하여 여기되어 발생한 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 로부터 방출되는 자외선의 경우도 앞서 그림 9에서 보는 바와 같이 0.75 mol%의 Pr_6O_{11} 도펀트 첨가 시 형광체에서 가장 강도가 높으며, 도펀트 첨가량이 증가함에 따라 발생하는 자외선의 세기가 감소하는 것을 볼 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Pr}_6\text{O}_{11}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 사용하여 UV 방출을 위한 형광체 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 를 졸겔 방식으로 합성하였

다. 형광체의 calcination temperature는 800°C, 1,000°C 그리고 1,200°C에서 진행하였으며, 도펀트의 함량에 따른 변화를 관찰하기 위하여, Pr₆O₁₁의 함량을 0.5에서 1.25 mol%로 변화시켰다. 이에 따른 형광체의 구조 변화를 XRD 분석, PL (photo-luminescence) 분석을 통하여 고찰하였다. XRD 결과를 바탕으로 Scherrer equation 및 Williamson-hall plot을 활용하여 반응 온도에 따른 변화를 살펴본 결과 grain 크기는 800°C 열처리 조건에서 약 10 nm의 크기를 보이고 있으나, 1,200°C 조건에서는 약 25 nm으로 온도가 높아질수록 결정립의 크기는 증가하였다. Strain (ϵ)의 경우 800°C 온도에서 약 6×10^{-3} 으로 격자 간 변형이 크게 나타났으나 1,200°C 열처리의 경우 3×10^{-3} 으로 약 1/2로 격자 변형이 감소하는 것을 보여주고 있다. 이는 열처리 온도가 1,200°C일 경우 YPO₄:Pr³⁺ 결정구조가 격자 결함이 감소되면서, 안정적으로 형성되기 때문으로 판단된다. Pr₆O₁₁ 조성이 0.5 mol% 첨가량의 경우 0.75 mol%와 유사한 d-spacing 값을 보였지만 충분하지 못한 도펀트의 양으로 인하여 PL 강도가 낮아졌고, 도펀트 농도가 0.75 mol일 경우에는 포화상태로 되면서 d-spacing이 다소 증가하고, dislocation Intensity도 증가하면서 PL 강도가 최대값을 갖게 되는 조건에 도달하였다. PL을 통한 광 특성 분석 결과, 1,200°C 합성조건에서는 결정의 성장 시 Pr³⁺ 도펀트가 모체에 상대적으로 원활하게 위치하게 되고 결정성이 증가하여, PL emission 강도가 커지며, 고에너지의 단파장 천이가 발생하였다. Pr₆O₁₁의 함량 0.75 mol%에서 도펀트의 포화로 인한 PL 강도 최대값을 보여주며, 1 mol% 이상에서는 과잉 첨가된 도펀트 원소에 의한 격자 간 결함의 증가와 결정성 감소에 의하여, PL 값이 감소하는 경향을 볼 수 있다. YPO₄:Pr³⁺ 형광체가 적용된 UV 방출 소자의 상압 방전에서 방출되는 광 스펙트럼에 대한 분석결과, 플라즈마 방전소자에서 발생한 200~250 nm의 여기 파장에 의하여, YPO₄:Pr³⁺ 형광체의 250 nm, 310 nm, 370 nm 부근의 자외선 파장이 관찰되었다.

ORCID

Seong Eui Lee

<https://orcid.org/0000-0002-1396-8534>

감사의 글

본 연구는 교육부가 지원하는 한국연구재단(NRF)의 대학중점연구소 지원사업(NRF-2017R1A6A1A03015562)과 2021년도 한국공학대학교 연구년 지원사업으로 수행된 연구임.

REFERENCES

- [1] W. Kowalski, *Ultraviolet Germicidal Irradiation Handbook: UVGI Disinfection Theory* (Springer, 2009) p. 17. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-642-01999-9_2
- [2] S. Korte, M. Broxtermann, and T. Jüstel, *J. Bus. Chem.*, **14**, 106 (2017). doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17455-2>
- [3] T. Jüstel, H. Nikol, and Cees Rond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3084 (1998). doi: [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3773\(19981204\)37:22<3084::aid-anie3084>3.0.co;2-w](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3773(19981204)37:22<3084::aid-anie3084>3.0.co;2-w)
- [4] S. G. Joshi, M. Paff, G. Friedman, G. Fridman, A. Fridman, and A. D. Brooks, *Am. J. Infect. Control*, **38**, 293 (2010). doi: <https://doi.org/10.1016/j.ajic.2009.11.002>
- [5] S. Y. Jeon, D. J. Kim, J. Y. Kim, J. G. Gwon, Y. M. Jeon, G. R. Do, and S. E. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **34**, 56 (2021). doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2021.34.1.56>
- [6] B. Kahouadji, L. Guerbous, A. Boukerika, S. D. Dolić, D. J. Jovanović, and M. D. Dramićanin, *Opt. Mater.*, **70**, 138 (2017). doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.05.027>
- [7] J. Cho, *J. Alloys Compd.*, **865**, 158707 (2021). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158707>
- [8] M. R. Parra and F. Z. Haque, *J. Mater. Res. Technol.*, **3**, 363 (2014). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.07.001>
- [9] Y. S. Vidya, K. S. Anantharaju, H. Nagabhushana, S. C. Sharma, H. P. Nagaswarupa, S. C. Prashantha, C. Shivakumara, and Danithkumar, *Spectrochim. Acta, Part A*, **135**, 241 (2015). doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.151>
- [10] W. F. Zhang, M. S. Zhang, Z. Yin, and Q. Chen, *Appl. Phys. B*, **70**, 261 (2000). doi: <https://doi.org/10.1007/s003400050043>
- [11] T. Ungár and A. Borbély, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3173 (1996). doi: <https://doi.org/10.1063/1.117951>
- [12] A. K. Zak, W.H.A. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi, *Solid State Sciences*, **13**, 251 (2011). doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024>
- [13] 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)
- [14] M. Pal, U. Pal, J. M. Gracia, Y. Jiménez, and F. Pérez-Rodríguez, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 1 (2012). doi: <https://doi.org/10.1186/1556-276x-7-1>