BaZrO₃:Eu³⁺ 적색 형광체의 발광과 농도 소광 특성

응웬티김난, 조신호💿

신라대학교 배터리학과

Luminescence and Concentration Quenching Properties of BaZrO₃:Eu³⁺ Red-Emitting Phosphors

Nguyen Thi Kim Ngan and Shinho Cho

Department of Batteries Science and Engineering, Silla University, Busan 46958, Korea

(Received December 21, 2023; Revised January 11, 2024; Accepted January 11, 2024)

Abstract: Eu^{3+} -doped BaZrO₃ (BaZrO₃: Eu^{3+}) phosphor powders were prepared using a solid-state reaction by changing the molar concentration of Eu^{3+} within the range of 0.5 to 30 mol%. Irrespective of the molar concentration of Eu^{3+} ions, the crystal structures of all the phosphors were cubic. The excitation spectra of BaZrO₃: Eu^{3+} phosphors consisted of an intense broad band centered at 277 nm in the range of 230~320 nm. The emission spectra were composed of a dominant orange band at 595 nm arising from the ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ magnetic dipole transition of Eu^{3+} and two weak emission bands centered at 574 and 615 nm, respectively. As the concentration of Eu^{3+} increased from 0.5 to 10 mol%, the intensities of all the emission bands gradually increased, approached maxima at 10 mol% of Eu^{3+} ions, and then showed a decreasing tendency with further increase in the Eu^{3+} ions due to the concentration quenching. The critical distance between neighboring Eu^{3+} ions for concentration quenching was calculated to be 11.21 Å, indicating that dipole-dipole interaction was the main mechanism of concentration quenching of BaZrO₃: Eu^{3+} phosphors. The results suggest that the orange emission intensity can be modulated by doping the appropriate concentration of Eu^{3+} ions.

Keywords: Phosphor, Luminescence, Concentration quenching

1. 서 론

최근 고체 광원과 전계 발광 소자에 응용할 수 있는 강 한 적색 계열 발광을 구현하기 위하여 적색 계열 발광 에너 지 준위를 갖는 희토류 이온을 도핑하는 산화물 형광체 화 합물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1,2]. 희토류 이 온을 기반으로 하는 적색 발광 계열 형광체의 발광 파장과

🖾 Shinho Cho; shinhocho@gmail.com

Copyright ©2024 KIEEME. All rights reserved.

세기를 결정하는 중요한 요인은 열과 화학적으로 안정하 고 불순물 이온과 잘 결합하는 모체 결정의 선택과 모체 결 정에 주입되는 희토류 이온의 적절한 도핑 농도와 그 화합 물을 소결하는 최적의 온도와 시간과 모체 결정 내에 위치 하는 희토류 이온의 자리 대칭성(site symmetry)과 관련 되는 것으로 알려져 있다 [3]. 활성제 이온이 비반전 대칭 (non-inversion symmetry) 자리에 위치하면 전기 쌍극 자 전이(electric dipole transition)가 주도적으로 발생하 여 발광 파장과 세기는 활성제 이온 주변의 국소적 환경에 따라 매우 민감하게 변한다. 이에 반하여, 활성제 이온이 반전 대칭(inversion symmetry) 자리를 차지하면 자기 쌍극자 전이(magnetic dipole transition)가 지배적이어

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.

서 발광 파장과 세기는 활성제 이온 주위의 환경에 전혀 영 향을 받지 않는다 [4]. 특히, +3가의 Eu, Pr, Sm 희토류 이 온이 적색 계열 발광 센터의 역할을 하는 활성제로 널리 응 용되고 있는데. 이중에서 Eu³⁺ 이온은 다수의 가시광선 영 역의 에너지 준위를 갖고 있는 장점이 있고, Eu³⁺ 이온의 자리 대칭성에 따라 주황색 혹은 적색 발광이 주도적으로 구현되는 것으로 보고되고 있다 [5].

일반적으로 SrZrO₃, BaTiO₃, BaSnO₃와 같은 화학식 ABO₃를 갖는 페로브스카이트(perovskite) 구조는 넓은 밴 드갭과 도핑의 용이성으로 인하여 발광 모체(host crystal) 로 사용하기에 적합하다 [6,7]. BaZrO3는 넓은 밴드갭 에 너지(4~5.6 eV), 높은 유전상수(~50), 우수한 화학, 열 및 기계적 안정성, 높은 녹는점(3,193 K), 4~1,600 K 온도 영 역에서 상 전이(phase transition)가 발생하지 않는 입방 결정 구조를 갖고 있어서 마이크로파 소자, 발광체의 모체 결정, 습도 센서, 열차폐 코팅제, 초전도체 합성용 도가니 를 포함하는 다양한 분야에 응용되고 있다 [8,9]. 예를 들 면, Gupta 등 [10]은 용융염법(molten salt method)을 사 용하여 Eu³⁺ 이온이 도핑된 BaZrO₃ 형광체를 제조하였으 며, 서로 다른 두 파장(279, 395 nm)으로 여기시켜 ⁵D₀→⁷F₀ 전이에 의한 575 nm의 황색 발광과 ⁵D₀→⁷F₃ 전 이에 의한 653 nm 적색 파장의 세기 변화를 관측하였다. Khirade 등 [11]은 졸겔 자동 연소법(sol-gel auto combustion method)을 사용하여 Fe 이온이 도핑된 BaZrO₃ 나노 분말을 합성하였고, Fe 이온의 농도가 증가함 에 따라 산소 빈자리(vacancy)의 농도와 자성(magnetic properties)이 증가함을 발표하였다. Basavaraj 등 [12] 은 알로에 베라(aloe vera) 젤을 계면 활성제로 사용하는 녹색 연소 합성법(green combustion synthesis route) 으로 BaZrO₃:Sm³⁺ 형광체를 제조하였으며, 403 nm로 여 기시켰을 때 Sm³⁺ 이온의 4f→4f 전이에 의한 565, 607, 649 nm에 피크를 갖는 발광 스펙트럼을 관측하였다.

본 연구에서는 모체 결정 BaZrO₃에 서로 다른 농도를 갖는 활성제 Eu³⁺ 이온을 도핑하여 고효율의 주황색 발광 형광체를 제작하였다. 특히, 백색 발광 다이오드에 응용하 기 위한 최대의 주황색 발광 세기를 갖는 최적의 Eu³⁺ 이온 의 농도를 결정하였고, 활성제 이온의 농도 변화에 따른 발 광 세기의 변화와 농도 소광을 일으키는 기본 원리를 조사 하였다.

2. 실 험

BaZrO₃:*x*Eu³⁺ (*x*=0.5~30 mol%) 형광체 분말은 고상반

응법(solid-state reaction method)을 사용하여 합성하 였다. 초기 물질인 BaCO₃ (순도: 99.9%), ZrO₂ (99%), Eu₂O₃ (99.9%)를 화학양론적으로 측정하여 합성하였으며, 이때 불순물로 도핑한 Eu³⁺ 이온의 몰 비(x)를 각각 0, 0.5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mol%로 변화시켰으며, 화학 반 응식은 식 (1)과 같다.

$$(1-1.5x)BaCO_3 + ZrO_2 + 0.5xEu_2O_3 \to Ba_{1-1.5x}ZrO_3:xEu + (1-1.5x)CO_2$$
(1)

플라스틱 병에 정밀 저울을 사용하여 측정한 적정 양의 초기 물질과 직경 3 mm의 ZrO₂ 볼과 에탄올을 넣고 밀봉 한 다음에 20 시간 동안 볼밀(ball-milling) 공정을 수행한 후에, 85℃에서 24시간 동안 오븐에서 건조시켰다. 건조한 물질을 체로 걸러서 각각 몰 비로 알루미나 도가니에 담아 전기로에 넣고, 분당 5℃의 속도로 승온시켜 1,100℃에서 5시간 소결하여 합성하였다.

형광체의 결정 구조는 회절각 10~60° 영역에서 Cu-Kα 복사선(파장: 0.15406 nm)을 사용하는 X-선 회절 장치 (Ultima IV, Rigaku)로 측정하였다. 형광체 분말의 흡광과 발광 스펙트럼, 국제조명위원회(Commission Internationale de l'Eclairage, CIE) 1931 색좌표는 상온에서 제논(Xe) 램프를 광원으로 갖는 형광 광도계(FS-2, Scinco)를 사용 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 활성제 Eu³⁺ 이온의 몰 비를 0.5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mol%씩 변화시키면서 합성한 BaZrO₃ 형광체 분말의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. Eu³⁺ 이온의 몰 비에 관계없이 모든 형광체 분말 시료는 회절각 20=30.20[°] 에서 최대 회절 세기를 갖는 (110)면에서 발생한 회절 피 크와 37.18[°], 43.12[°], 53.54[°]에 상대적으로 약한 회절 세기를 갖는 각각 (111), (200), (211)면에서 발생한 회절 신호 로 구성되었다. 합성한 형광체 분말의 결정 구조는 ICDD #00-006-0399의 회절 상과 일치하는 입방정계(cubic system)였다. 주 회절 피크 (110)의 반치폭(full width at half maximum)은 Eu³⁺ 이온의 몰 비가 10 mol%일 때 0.22[°]로 최소였으며, 30 mol%에서 0.26[°]로 최대였다. Eu³⁺ 이온의 몰 비가 15 mol% 이상으로 증가함에 따라 회 절각 20=28.46[°]에 Eu₂O₃ (111)면의 회절 피크가 나타나기 시작하였다.



Fig. 1. XRD patterns of $BaZrO_3$ phosphors prepared with different concentrations of Eu^{3+} ions.



Fig. 2. Excitation spectra of $BaZrO_3:Eu^{3+}$ phosphors doped with different concentrations of Eu^{3+} ions monitored at 595 nm.

그림 2는 Eu³⁺ 이온의 몰 비를 변화시키면서 합성한 BaZrO₃:Eu³⁺ 형광체 분말을 파장 595 nm로 제어하여 상 온에서 측정한 흡광(photoluminescence excitation) 스 펙트럼을 나타낸 것이다. Eu³⁺ 이온의 몰 비에 관계없이 모 든 형광체 분말은 277 nm에서 피크를 갖고 230~320 nm 영역에 걸쳐 넓게 분포하는 O²⁻→Eu³⁺ 이온들 사이의 에너 지 전달에 의하여 발생하는 전하 전달 밴드(charge transfer band, CTB) 신호만 나타났으며, Eu³⁺ 이온의 4f→4f 전이에 의해 발생하는 흡광 스펙트럼은 검출되지 않았다. 그림 3에서 보듯이, Eu³⁺ 이온의 몰 비가 0.5 mol%에서 10 mol%로 증가함에 따라 CTB 흡광 스펙트럼 의 세기는 계속 증가하여 10 mol%에서 최대값을 나타내 었으나, Eu³⁺ 이온의 몰 비가 더욱 증가하는 15~30 mol% 영역에서 CTB 흡광 스펙트럼의 세기는 순차적으로 감소



Fig. 3. Dependence of the excitation intensity on the concentration of Eu^{3+} .



Fig. 4. Emission spectra of $BaZrO_3:Eu^{3+}$ phosphors doped with different concentrations of Eu^{3+} ions upon excitation at 277 nm.

하였다. 10 mol%에서 CTB의 흡광 세기는 30 mol%에서 흡광 세기에 비하여 약 2.6배 증가하였다.

그림 4는 파장 277 nm로 여기 시킨 Eu³⁺ 이온의 몰 비 변화에 따른 BaZrO₃:Eu³⁺ 형광체 분말의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. Eu³⁺ 이온의 몰 비에 관계없이 모든 BaZrO₃:Eu³⁺ 형광체 분말에서 세 종류의 발광 스펙트럼이 관측되었는데, 발광 신호들은 Eu³⁺ 이온의 대표적인 4f→4f 전이 신호였다. Eu³⁺ 이온의 ⁵D0→⁷F1 자기 쌍극자 전이(magnetic dipole transition)에 의한 발광 세기가 가 장 강한 595 nm에 정점을 갖는 주황색 발광 스펙트럼, ⁵D0→⁷F2 전기 쌍극자 전이(electric dipole transition)에 의한 상대적으로 발광 세기가 작은 615 nm에 피크를 갖는 적색 발광 스펙트럼, ⁵D0→⁷F0 전기 쌍극자 전이에 의한 발 광 세기가 미약한 574 nm의 황색 발광 스펙트럼으로 구성

되었다 [13]. 상기의 BaZrO3:Eu³⁺ 형광체는 근자외선(277 nm)을 여기 광원으로 사용하는 백색 발광 소자와 전계발 광 소자 제작을 위한 주황색 형광체로 응용할 수 있다. 형 광체의 발광 파장의 세기는 모체 결정에 고용 치환되는 활 성제 이온 주위의 환경에 따라 달라지는 것으로 보고되고 있는데, 활성제 이온이 반전 대칭(inversion symmetry) 자리에 위치하면 자기 쌍극자 전이가 주도적으로 발생하 고, 비반전 대칭(non-inversion symmetry) 자리를 차지 하면 전기 쌍극자 전이가 지배적으로 일어난다. 본 연구의 경우에 Eu³⁺ 이온의 몰 비가 0.5, 1, 5, 10, 15, 20, 25 30 mol%일 때 Eu³⁺ 이온의 ⁵D₀→⁷F₁ (595 nm) 자기 쌍극자 전이에 의한 주황색 발광의 세기가 ⁵D₀→⁷F₂ (615 nm) 전 기 쌍극자 전이에 위한 적색 발광의 세기에 비해 각각 2.79. 2.90, 2.75, 2.67, 2.55, 2.51, 1.29, 1.28배 증가하였다. 따라서 활성제 Eu³⁺ 이온은 모체 BaZrO₃결정 내에서 반전 대칭 자리에 위치하는 것으로 해석할 수 있다.

그림 5는 Eu³⁺ 이온의 몰 비 변화에 따른 BaZrO₃:Eu³⁺ 형광체 분말의 발광 스펙트럼(595 nm)의 세기 변화를 나 타낸 것이다. Eu³⁺ 이온의 몰 비가 0.5 mol%에서 10 mol% 로 증가함에 따라 595 nm의 발광 스펙트럼의 세기는 순차 적으로 증가하여 10 mol%에서 발광 세기는 최대를 보였 고, Eu³⁺ 이온의 몰 비가 15 mol%에서 30 mol%로 증가함 에 따라 발광 스펙트럼의 세기는 감소하였다. Eu³⁺ 이온이 15~30 mol%인 영역에서 발광 스펙트럼의 세기가 감소하 는 현상은 발광 센터의 역할을 하는 활성제 Eu³⁺ 이온의 몰 비가 임계 농도(critical concentration)인 10 mol% 이상 으로 증가함에 따라 모체 BaZrO3 결정 내에 위치하는 Eu³⁺ 이온들 사이의 거리가 좁아져서 복사선 재흡수(radiation reabsorption), 교환 상호 작용(exchange interaction), 다중극-다중극 상호 작용(multipole-multipole interaction)이 발생하여 비복사선 에너지 전달(non-radiative energy transfer)에 의한 농도 소광(concentration quenching) 현상 때문에 발생하는 것으로 보고되고 있다 [14]. Eu³⁺ 이온의 몰 비가 증가함에 따라 나타나는 농도 소 광 현상은 다른 모체 격자인 BaWO4에서 관측된 결과와 유 사하였다 [15]. 상기의 세 가지 상호 작용 중에서 어느 상 호 작용이 주도적인 역할을 하는지는 농도 소광 현상이 발 생할 때 모체 BaZrO₃ 결정 내에 위치하는 활성제 Eu³⁺ 이 온들 사이의 임계 거리(critical distance) R_c를 계산하여 파악할 수 있는데, 여기서 임계 거리는 Blasse의 식 (2)를 사용하여 계산할 수 있다 [16].

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

Fig. 5. Dependence of the emission intensity on the concentration of Eu³⁺.

도, N은 단위 셀당 모체 양이온의 수이다. 본 연구의 경우 에, BaZrO₃ 모체 결정의 체적은 V=3.718 Å³, 단위 셀당 양 이온의 수는 N=1, 임계 농도는 χ_c=0.1이므로, 상기의 값 을 식 (2)에 대입하여 계산한 임계 거리는 R_c=11.21 Å이었 다. Blasse의 이론에 의하면 활성제 Eu³⁺-Eu³⁺ 이온 사이 의 임계 거리가 5 Å보다 크면, 다중극-다중극 상호 작용에 의한 기여가 주도적이고, 임계 거리가 5 Å보다 작으면 교 환 상호 작용의 효과가 지배적인 것으로 보고되고 있으므 로 본 연구의 경우에 농도 소광의 주요 원인은 다중극-다 중극 상호작용으로 판단된다 [17]. 다중극 상호 작용에는 쌍극자-쌍극자(dipole-dipole), 쌍극자-사중극자(dipolequadrupole), 사중극자-사중극자(quadrupole-quadrupole) 상호 작용이 존재하는 것으로 알려져 있다 [18]. 세 종류의 상호 작용 중에서 어떤 상호 작용이 지배적인 상호 작용을 하는지는 Dexter가 제안한 활성제 이온의 농도와 발광 세 기 사이의 관계식 (3)을 사용하여 조사할 수 있다 [19].

$$I/C = k/\beta C^{s/3} \tag{3}$$

여기서 C는 활성제 이온의 농도, k와 β는 특정한 상호 작용과 관련된 상수, s는 전기 다중극 상호 작용을 나타내 는 인수이다. 쌍극자-쌍극자 상호 작용의 경우에 s=6, 쌍 극자-사중극자 상호 작용은 8, 사중극자-사중극자 상호 작 용은 10를 나타낸다. 식 (3)의 양변에 로그 함수를 취하면,

$$log(I/C) = (-s/3) log C + log(k/\beta)$$
(4)

으로 주어지므로, 그림 6은 x축을 log C, y축을 log(I/C) 으로 선택하여 측정한 데이터를 표시한 것이다. 농도 소광 여기서 V는 단위 셀의 체적, χ_c는 Eu³⁺ 이온의 임계 농 현상에 근접한 Eu³⁺ 이온의 농도가 10~30 mol%인 영역의





Fig. 6. The curve of log (I/C) vs. log C in Eu³⁺ doped BaZrO₃ phosphors.



Fig. 7. CIE chromaticity diagram of $BaZrO_3$: Eu^{3+} phosphors doped with (1) 0.5%, (2) 20%, and (3) 25% Eu^{3+} .



Fig. 8. Visible images of BaZrO₃:Eu³⁺ phosphors doped with (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 15%, (f) 20%, (g) 25%, and (h) 30% Eu³⁺ under irradiation by 254 nm UV light.

데이터를 가장 잘 맞추는 직선의 기울기 값은 -1.79±0.13 이므로 s의 값은 5.37 ± 0.39 였다. 상기의 값은 쌍극자-쌍 극자 상호 작용의 이론값 6에 가장 가까우므로, 본 연구에 서 Eu^{3+} 이온의 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (595 nm) 자기 쌍극자 전이에서 관측된 농도 소광의 주된 현상은 쌍극자-쌍극자 상호 작용 에 의하여 발생함을 확인할 수 있었다.

색 좌표는 적색계열 발광 형광체 분말을 전계 발광 소재. 광원, 디스플레이 분야에 응용하는 데 있어서 중요한 평가 지표로 사용되고 있다. 그림 7은 파장277 nm로 여기시켰 을 때 Eu³⁺ 이온의 농도를 변화시키면서 합성한 BaZrO₃:Eu³⁺ 형광체 분말에서 발광하는 빛의 CIE 1931 색 좌표를 나타낸 것이다. Eu³⁺ 이온의 몰 농도가 0.5% 도핑 된 형광체 분말의 색 좌표는 (0.591, 0.408)으로써 주황색 발광이었다. 주황색 발광 세기가 최대인 Eu³⁺ 이온의 몰 농 도가 10%일 때 색 좌표는 (0.598, 0.401)이었고, Eu³⁺ 이 온의 몰 농도가 20%, 25%, 30%로 증가함에 따라 형광체 분말의 색 좌표는 각각 (0.582, 0.417), (0.578, 0.421), (0.563, 0.436)으로 이동하였다. 그림 8은 Eu 이온이 각각 (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 15%, (f) 20%, (g) 25%, (h) 30% 도핑된 BaZrO3 형광체 분말에 254 nm의 자외선 램프를 비추었을 때 형광체가 발광한 상을 촬영한 사진을 나타낸 것이다. Eu 이온의 농도에 따른 주황색 발 광을 관측할 수 있다. 상기의 결과는 Eu³⁺ 이온이 도핑된 BaZrO3 형광체 분말은 주황색 발광 소재로 응용할 수 있 는 것을 입증한다.

4. 결 론

고상반응법을 사용하여 Eu³⁺ 이온의 몰 비를 0.5~30 mol% 변화시키면서 BaZrO3:Eu³⁺ 형광체 분말을 합성하 였으며, Eu³⁺ 이온의 몰 비가 형광체 분말의 결정 구조, 발 광과 흡광 스펙트럼의 세기에 미치는 영향, 농도 소광 현상 의 원리를 체계적으로 조사하였다. BaZrO3:Eu³⁺ 형광체 분말의 결정 구조는 Eu³⁺ 이온의 몰 비에 관계없이 모두 입 방정계였다. Eu³⁺ 이온이 도핑된 BaZrO3 형광체 분말의 흡광 스펙트럼은 277 nm에 정점을 갖고 230~320 nm 영 역의 넓은 스펙트럼을 보였다. 파장 277 nm로 여기시켰을 때 형광체의 주 발광 스펙트럼은 Eu³⁺ 이온의 ⁵D₀→⁷F₁자 기 쌍극자 전이에 의한 595 nm에 피크를 갖는 강한 주황 색 발광 신호를 방출하였다. Eu³⁺ 이온의 농도가 증가함에 따라 주황색 발광의 세기는 점차 증가하여 10 mol%에서 최대를 나타내었고, 15~30 mol% 영역에서 발광 세기는 농도 소광 현상을 보였는데, 이것은 쌍극자-쌍극자 상호 작용에 의한 비복사선 에너지 전달로 발생하였다. 본 연구 의 결과로부터 최대 발광 세기를 갖는 주황색 발광 형광체 제조를 위한 최적의 Eu³⁺ 이온의 농도는 10 mol%임을 확 인하였다.

ORCID

Shinho Cho

https://orcid.org/0000-0002-2849-188X

REFERENCES

- S. Cho, J. Korean Phys. Soc., 74, 707 (2019). doi: https://doi.org/10.3938/jkps.74.707
- P. Du and J. S. Yu, *Mater. Res. Bull.*, 70, 553 (2015).
 doi: https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.05.022
- B. Yan and X. Xiao, *Nanoscale Res. Lett.*, 5, 1962 (2010).
 doi: https://doi.org/10.1007/s11671-010-9733-8
- [4] A. K. Parchur and R. S. Ningthoujam, *RSC Adv.*, 2, 10859 (2012). doi: https://doi.org/10.1039/C2RA22144F
- [5] B. S. Tsai, Y. H. Chang, and Y. C. Chen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, H55 (2005).
 doi: https://doi.org/10.1149/1.1921128
- Y. Li and X. Liu, Opt. Mater., 42, 303 (2015).
 doi: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.01.018
- [7] S. Sasikumar, H. Fan, W. Wang, S. Saravanakumar, D. Sivaganesh, and K. Aravinth, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**, 12253 (2021). doi: https://doi.org/10.1007/s10854-021-05854-1
- [8] X. Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoever, J. Eur. Ceram. Soc., 24, 1 (2004).

doi: https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8

Kh. Dhahri, M. Bejar, E. Dhahri, M. J. Soares, M.F.P. Graça, M.
 A. Sousa, and M. A. Valente, *Chem. Phys. Lett.*, **610**, 341 (2014).
 doi: https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.07.057

[10] S. K. Gupta, N. Pathak, and R. M. Kadam, J. Lumin., 169, 106 (2016).

doi: https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.032

- [11] P. P. Khirade, S. D. Birajdar, A. B. Shinde, and K. M. Jadhav, J. Alloys Compd., 691, 287 (2017).
 doi: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.224
- [12] R. B. Basavaraj, S. Kumar, D. P. Aarti, G. Nagaraju, H.M.S. Kumar, R. Soundar, T. S. Shashidhara, H. N. Sumedha, and M. Shahsank, *Inorg. Chem. Commun.*, **128**, 108577 (2021). doi: https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108577
- [13] Z. Hao, J. Zhang, X. Zhang, and X. Wang, *Opt. Mater.*, 33, 355 (2011).
 doi: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.09.035
- [14] W. J. Yang, L. Luo, T. M. Chen, and N. S. Wang, *Chem. Mater.*, 17, 3883 (2005).
 doi: https://doi.org/10.1021/cm050638f
- [15] S. Cho, J. Korean Phys. Soc., 72, 959 (2018).
 doi: https://doi.org/10.3938/jkps.72.959
- [16] G. Blasse, J. Solid State Chem., 62, 207 (1986).
 doi: https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90233-1
- [17] H.A.A. Seed Ahmed, H. C. Swart, P. Bergman, and R. E. Kroon, *Mater. Res. Bull.*, **75**, 47 (2016).
 doi: https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.024
- [18] D. L. Dexter, J. Chem. Phys., 21, 836 (1953).
 doi: https://doi.org/10.1063/1.1699044
- [19] W. B. Im, Y. I. Kim, J. H. Kang, D. Y. Jeon, H. K. Jung, and K. Y. Jung, *J. Mater. Res.*, **20**, 2061 (2005).
 doi: https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0253