

# 고상법으로 합성한 $YVO_4:Eu^{3+}$ 적색 형광체의 비대칭비와 발광 특성

장재영<sup>1</sup>, 안세혁<sup>1</sup>, 방준혁<sup>1</sup>, 마권도<sup>1</sup>, 김춘수<sup>1</sup>, 조신호<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup> 부산과학고등학교

<sup>2</sup> 신라대학교 신소재공학과

## Asymmetry Ratio and Emission Properties of $YVO_4:Eu^{3+}$ Red Phosphors Synthesized by Solid-state Reaction Method

Jaeyoung Jang<sup>1</sup>, Sehyeok Ahn<sup>1</sup>, Junhyuk Bang<sup>1</sup>, Kwondo Ma<sup>1</sup>, Choonsoo Kim<sup>1</sup>, and Shinho Cho<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup> Busan Science High School, Busan 609-310, Korea

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea

(Received March 3, 2012; Revised March 22, 2012; Accepted March 22, 2012)

**Abstract:**  $Y_{1-x}VO_4:Eu_x^{3+}$  red phosphors were synthesized with changing the mol ratios of  $Eu^{3+}$  ions by using the solid-state reaction method. The crystalline structure of phosphors was found to be a tetragonal system with the maximum diffraction intensity at  $25.02^\circ$ . The grain particles showed the truncated hexagonal patterns with a very homogeneous size distribution at 0.05 mol of  $Eu^{3+}$  ion. The excitation spectra of the phosphor ceramics were composed of a broad band centered at 303 nm and weak narrow multilines peaked in the range of 360-420 nm. The dominant emission spectrum was the strong red emission centered at 619 nm due to the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  electric dipole transition. The experimental results suggest that the optimum doping mol ratio of  $Eu^{3+}$  ions for preparing the red phosphors is 0.10 mol with the asymmetry ratio of 5.21.

**Keywords:** Red phosphor,  $YVO_4:Eu$ , Solid-state reaction, Asymmetry ratio

### 1. 서 론

최근에 희토류 이온이 도핑된 형광체를 램프, 플라즈마 디스플레이 패널, 음극선관, 광전 소자, 조명 산업 분야에 응용하기 위한 연구가 상당한 관심을 끌고 있다 [1,2]. 특히, 희토류 이온은 4f-껍질에 존재하는 전자의 독특한 성질 때문에 좁은 밴드폭과 강한 발광 특성을 나타내므로 발광 다이오드, 자석, 촉매, 디스플레이 패널용 형광체로 개발되고 있다. 이러한 발광

소자로 응용하기 위해서는 높은 발광 효율과 단색의 빛을 방출하는 형광체가 필요하다. 특히, 적색 형광은 모든 컬러 색상의 기본이 되는 중요한 색깔임에도 불구하고, 주황색을 비롯하여 다른 색깔의 빛이 함께 방출되어 고 분해능의 스크린과 디스플레이 소자를 구현하는데 문제점이 되어왔으며, 이에 대한 발광 원리가 중요한 논제로 등장하고 있다. 현재 적색 형광체로 폭넓게 사용되고 있는  $YBO_3:Eu^{3+}$  형광체의 경우에도, 활성제  $Eu^{3+}$  이온이 모체 격자 (host lattice) 에 위치하는 자리 대칭성 (site symmetry)에 따라  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  전이에 의한 주황색과  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  전이에 의

한 적색의 발광 세기가 서로 경쟁하고 있다 [3].

높은 발광 효율을 갖는 고순도의 적색 형광체를 개발하기 위하여 많은 연구자들은 다양한 방법으로 상당한 노력을 경주하여 왔다 [4,5]. 이중에, 일부 연구자들은 두 종류의 활성화제 이온을 모체 격자에 동시 도핑 (co-doping)하는 방법을 선택하였으며, 몇몇은 적색 형광체로 널리 사용되고 있는  $YVO_4$  모체 결정 대신에 새로운 모체 격자 혹은 새로운 활성화제 이온을 제안하였으며, 다른 연구자들은 나노 크기의 형광체를 대안으로 제시하는 새로운 합성 방법을 보고하고 있다. 특히, Natarajan 등 [6]은 고상법과 졸겔 방법을 사용하여  $Bi^{3+}$ 와  $Sm^{3+}$ 이온이 동시 도핑된  $YVO_4$  형광체를 제조하였으며, 파장 410 nm으로  $Sm^{3+}$  이온을 여기시킬 때 강한 적색 형광이 방출됨을 발표하였다. Lee 등 [7]은 페치니법을 사용하여  $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$  형광체를 제조하였으며, 모체 Y/Gd의 몰비가 1.2/0.8일 때 가장 강한 612 nm의 적색 발광과 함께 구형의 결정 입자를 얻을 수 있다고 보고하였다.

이트륨 바나듐산염 (yttrium vanadate,  $YVO_4$ )은  $VO_4^{3-}$  이온에서 활성화제  $Sm^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ 와 같은 희토류 이온으로 에너지를 효율적으로 전달하여 다양한 색깔의 강한 빛을 방출하기 때문에 희토류 이온의 우수한 모체 결정으로 알려져 있다 [8]. 또한, 이트륨 바나듐산염의 결정 구조는 공간 그룹  $I_1/amd_1$ 을 갖는 정방정계 (tetragonal system)이며,  $YO_8$  12면체 (dodecahedron)와  $VO_4$  4면체 (tetrahedron)로 구성된다 [9]. 이때 희토류 이온  $Eu^{3+}$ 을 모체 결정  $YVO_4$ 에 치환 고용하면  $Eu^{3+}$  이온은  $Y^{3+}$  자리 (sites)를 차지하여  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  전이에 의한 적색 발광이 주된 발광으로 나타나기 때문에  $Eu^{3+}$ 이온은 강한 고순도의 적색 형광체 제작을 위한 좋은 활성화제 이온으로 응용할 수 있다.

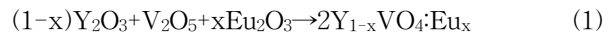
본 연구의 목적은 모체 결정  $YVO_4$ 에 치환 고용되는  $Eu^{3+}$ 이온의 몰비에 따른 모체 격자 내에서  $Eu^{3+}$ 이온이 반전 대칭 (inversion symmetry) 자리에 위치하는지 혹은 비반전 대칭 (non-inversion symmetry) 자리에 채워지는 지를 체계적으로 연구하는데 있다. 이를 수행하기 위하여 전기 쌍극자 전이에 의한 주된 적색 발광의 세기와 자기 쌍극자 전이에 의한 주황색 발광 세기의 비를 나타내는 비대칭비 (asymmetry ratio) 값을 계산하여 모체 격자에 치환 고용되는  $Eu^{3+}$ 이온의 몰비에 따른 특성을 조사한다.  $Y_{1-x}VO_4:Eu_x^{3+}$  형광체 분말은  $Eu^{3+}$  이온의 몰비를 변화시키면서 고상법을 사용하여 합성하였다. 또한,  $Eu^{3+}$ 이온의 몰비

에 따른 형광체 분말의 결정 구조, 표면 형상, 입자의 크기를 관측하여 발광 현상과의 관련성을 파악하였다. 발광 특성은 자외선 파장 303 nm으로 형광체 시료를 여기시켜 가시광 영역에서 발광 파장과 세기를 측정하였다. 총괄적으로  $Eu^{3+}$ 이온의 자리 대칭성의 변화, 흡수와 발광 스펙트럼의 세기에 미치는 영향을 조사하여 고효율의  $Y_{1-x}VO_4:Eu_x^{3+}$  적색 형광체 분말을 합성하기 위한 활성화제  $Eu^{3+}$ 이온의 최적의 몰비를 결정하였다.

## 2. 실험 방법

적색 형광체  $Y_{1-x}VO_4:Eu_x^{3+}$  분말 시료는 초기 물질  $Y_2O_3$  (순도: 99.99%, Sigma-Aldrich Co.),  $V_2O_5$  (99.9%, Sigma-Aldrich Co.),  $Eu_2O_3$  (99.9%, Sigma-Aldrich Co.)을 화학적량으로 준비하여 합성하였다.

이때  $Eu^{3+}$ 의 몰비를 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol로 변화시켰으며, 반응식은



으로 주어진다. 상기의 초기 물질을 정밀 저울로 측량하여 에탄올,  $ZrO_2$ 볼과 함께 플라스틱 병에 넣고 밀봉한 다음에 300 rpm의 속도로 24시간 볼밀 (ball-mill) 작업을 수행하였다.  $ZrO_2$ 볼을 걸러낸 다음에, 혼합 분쇄된 용액을 비커에 담아서 30°C의 건조기에서 20시간 동안 건조하였다.

건조한 시료를 아게이트 막자사발 (agate-mortar)에 넣고 곱게 갈아서 80  $\mu m$  크기의 체로 걸러낸 후에 알루미늄 도가니에 담아 전기로에 장입하여 분당 2°C의 속도로 승온시켜 500°C에서 5시간 하소 공정을 실시한 후에, 온도를 계속 증가시켜 1,100°C에서 5시간 동안 소성하였다.

형광체 분말의 결정 구조는  $Cu-K\alpha$  복사선 (파장: 1.5406 Å)을 사용하는 X-선 회절 장치 (X-ray diffractometer: XRD-6000, Shimadzu)를 사용하여 산란각 10°-70° 영역에서 초당 0.02°의 스캔 속도로 측정하였다. 결정 입자의 크기와 표면 형상은 전계형 주사전자현미경 (field emission-scanning electron microscopy: FE-SEM, Hitachi S4300)으로 조사하였다.

흡수와 형광 스펙트럼은 제논 램프를 광원으로 갖는 형광 광도계 (fluorescence spectrometer, FS-2, Scinco)를 사용하여 관측하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 몰비  $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  mol의 변화에 따라 합성한  $\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$  형광체

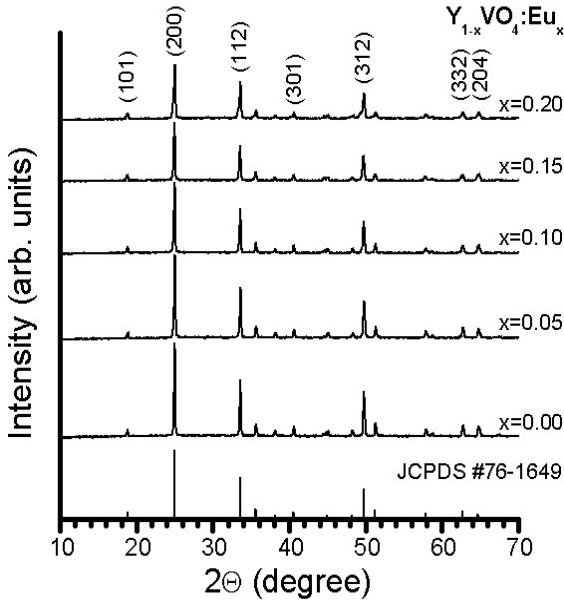


Fig. 1. XRD patterns of  $\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$  phosphor powders synthesized with different  $\text{Eu}^{3+}$  ion mol ratios.

분말 시료를 XRD로 측정된 결과를 나타낸 것이다.  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 몰비에 관계없이 모든 적색 형광체 분말 시료는  $25.02^\circ$ 에 최대 회절 세기를 갖는 주 피크와 상대적으로 약한 세기를 갖는  $18.82^\circ, 33.58^\circ, 40.60^\circ, 49.80^\circ, 62.78^\circ, 64.78^\circ$ 에 중심을 둔 회절 피크들이 관측되었다. 전자는 (200)면에서 발생한 회절 피크이며, 후자는 (101), (112), (301), (312), (332), (204)면에서 회절된 피크들이다 [10]. 이 결과로부터 합성한 형광체 분말은 JCPDS #76-1649와 일치하는 정방정계 (tetragonal system)의 결정 구조를 가짐을 알 수 있었다.  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 몰비가 0.05에서 0.10, 0.15, 0.20 mol로 증가함에 따라 주 회절 피크인 (200)면의 반치폭 (full width at half maximum)의 크기는 순차적으로 증가하였으며, 그 값은 각각  $0.19, 0.19, 0.20, 0.24^\circ$  이었다. (200)면에서 얻은 회절 피크의 데이터를 잘 알려진 Scherrer의 식,  $d = 0.9\lambda / B \cos\theta$  [11]에 대입하여 계산한 결과,  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4:\text{Eu}_{0.05}^{3+}$  형광체 분말의 경우에

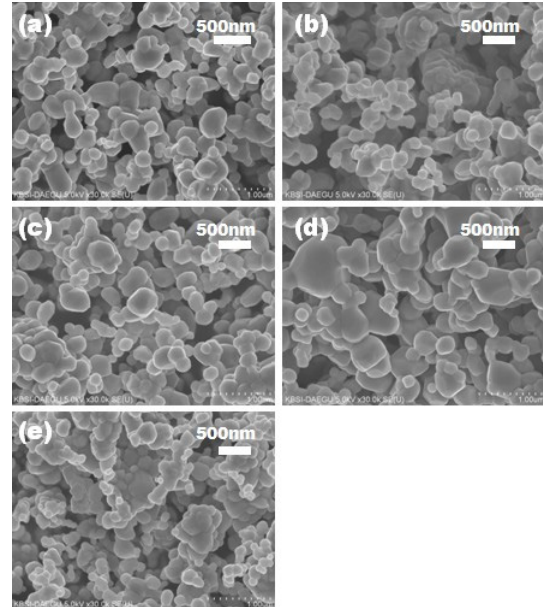


Fig. 2. Surface SEM images of  $\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$  phosphor powders synthesized with various  $\text{Eu}^{3+}$  ion mol ratios of: (a) 0, (b) 0.05, (c) 0.10, (d) 0.15, and (e) 0.20 mol.

결정자 (crystallites)의 평균 크기  $d$ 의 값은  $45$  nm 이었다.

여기서,  $\lambda$ 는 X-선의 파장 ( $\lambda = 0.15406$  nm),  $\theta$ 는 회절각 (단위: 라디안),  $B$ 는 (200) 회절 피크의 반치폭 (단위: 라디안)을 나타낸다.  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 몰비가 더욱 증가함에 따라 평균 결정자의 크기는 감소하는 경향을 나타내었고,  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 몰비가  $0.20$  mol인 경우에 결정자의 평균 크기는 약  $35$  nm 이었다.

그림 2는  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 몰비를 달리하여 합성한  $\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$  적색 형광체 분말에서 형성된 결정 입자의 표면 형상을 SEM으로 촬영한 결과를 나타낸 것이다. 그림 2(a)에서 보듯이,  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 몰비가  $0$  mol인 경우에 평균 크기  $170$  nm를 갖는 작은 육각형 형태의 결정 입자들이 크기  $400$  nm를 갖는 사다리꼴 형태의 결정 입자에 결합된 형상을 나타내었다.  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 몰비가  $0.05$  와  $0.10$  mol로 증가함에 따라 결정 입자의 크기는 비교적 균일한 분포를 가지면서 육각형의 모서리가 잘려나간 형태를 보였다.  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 몰비가  $0.15$  mol인 경우에 전체적으로 결정 입자들의 크기가 증가하면서 체인 형태로 뭉쳐졌으나,  $0.20$  mol의 경우에 결정 입자들의 크기는 현저히 감소함을 볼 수 있었다. 일반적으로 결정 입자의 크기가 크고

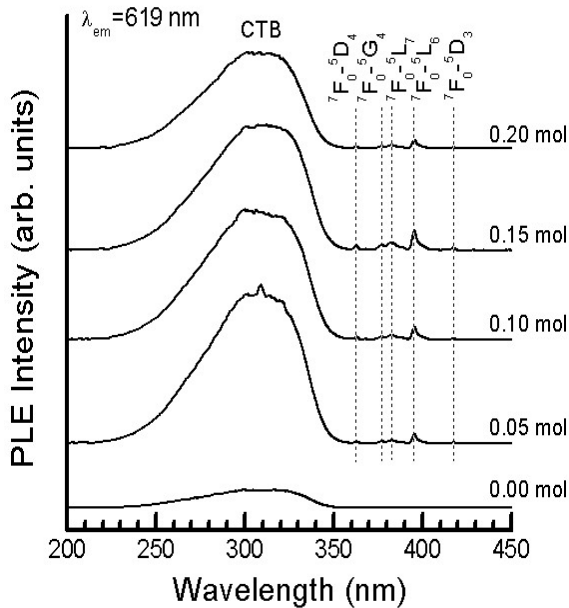


Fig. 3. Photoluminescence excitation spectra of  $Y_{1-x}VO_4:Eu_x^{3+}$  phosphors synthesized with various  $Eu^{3+}$  ion mol ratios.

균일한 분포를 갖거나 혹은 입자의 표면 형상이 구형에 근접한 형광체 분말의 경우에 형광 세기가 증가하는 것으로 발표되고 있다 [12]. 본 연구에서는, 그림 4에서 보듯이 최대 발광 스펙트럼이 관측된 0.10 mol의 경우에 결정 입자의 평균 크기는 비교적 일정한 200 nm 이었으며, 다른 몰비에서 합성한 형광체 결정 입자의 평균 크기는 평균값에서 상당히 벗어나므로 형광 세기에 미치는 영향은 다른 요소 보다는 결정 입자의 일정한 평균 크기를 중요한 변수로 간주할 수 있다.

그림 3은  $Eu^{3+}$ 이온의 몰비에 따라 합성한  $Y_{1-x}VO_4:Eu_x^{3+}$  형광체 시료를 방출 파장 619 nm로 제어한 형광 여기(excitation) 스펙트럼의 결과를 나타낸 것이다.  $Eu^{3+}$ 이온의 몰비가 0 mol일 때 여기 스펙트럼은 관측되지 않았고,  $Eu^{3+}$ 이온의 몰비가 0.05–0.20 mol일 때, 적색 형광체 세라믹은 크게 두 종류의 여기 스펙트럼을 나타내었다. 하나는 303 nm를 정점으로 하여 220–350 nm 영역에 걸쳐서 광범위하게 분포하는 여기 스펙트럼이고, 다른 하나는 396 nm를 중심으로 여기 세기가 매우 약하고 밴드폭이 좁은 다수의 여기 스펙트럼이 관측되었다. 전자는  $Eu^{3+}$  양이온과  $O^{2-}$  음이온들 사이에 발생한 전하 전달 밴드(charge transfer band: CTB)에 의하여 발생한

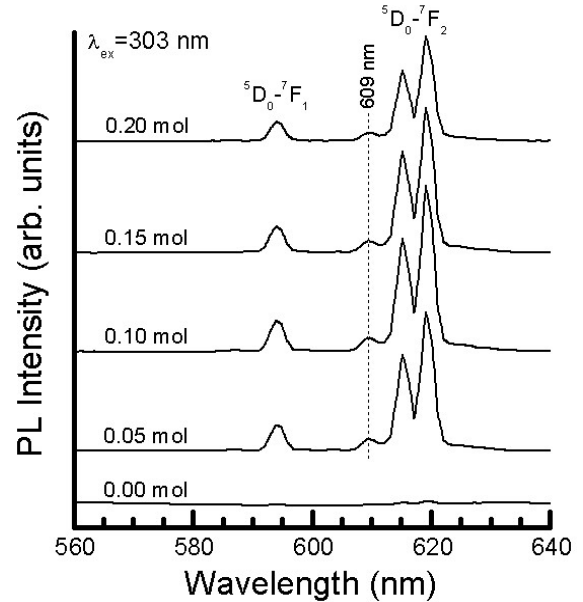


Fig. 4. Photoluminescence emission spectra of  $Y_{1-x}VO_4:Eu_x^{3+}$  phosphors synthesized with various  $Eu^{3+}$  ion mol ratios.

신호이며, 후자는  $Eu^{3+}$ 이온의  $4f^6$  전자 배열 내에서 발생한  $4f-4f$  전이 신호인데, 이 중에서 주 피크인 396 nm의 흡수 파장은 모체 격자 내에 있는  $Eu^{3+}$ 이온의 바닥 상태인  $7F_0$  준위에서 여기 상태인  $5L_6$  에너지 준위로 전이하면서 발생한 신호이며, 매우 약한 363, 376, 382, 418 nm의 흡수 파장은 각각  $7F_0 \rightarrow 5D_4$ ,  $7F_0 \rightarrow 5G_4$ ,  $7F_0 \rightarrow 5L_7$ ,  $7F_0 \rightarrow 5D_3$  전이 신호이다 [13].  $Eu^{3+}$ 이온의 몰비가 0.05 mol일 때 전하 전달 밴드에 의한 최대 여기 신호가 관측되었고,  $Eu^{3+}$ 이온의 몰비가 더욱 증가함에 따라 여기 신호의 세기는 점진적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

그림 4는 파장 303 nm로 여기시킨  $Eu^{3+}$ 이온의 몰비에 따른  $Y_{1-x}VO_4:Eu_x^{3+}$  적색 형광체 분말의 발광(photoluminescence) 스펙트럼을 나타낸 것이다.  $Eu^{3+}$ 이온의 몰비가 0.05 mol인 경우에, 형광체 분말은 발광 세기가 강한 615 nm와 619 nm의 주 피크와 함께, 발광 세기가 매우 약한 609 nm의 피크를 갖는 세 종류의 적색 발광과 주 피크에 비하여 발광 세기가 상대적으로 약한 594 nm에 피크를 갖는 주황색 발광 스펙트럼들이 관측되었다. 이 발광 신호들은  $Eu^{3+}$ 이온의  $5D_0 \rightarrow 7F_j$  ( $j = 1, 2$ ) 전이에 의하여 발광된 스펙트럼들이다. 주황색 발광 스펙트럼은  $j=1$ 에 의한  $5D_0 \rightarrow 7F_1$  자기 쌍극자 전이(magnetic dipole transition)

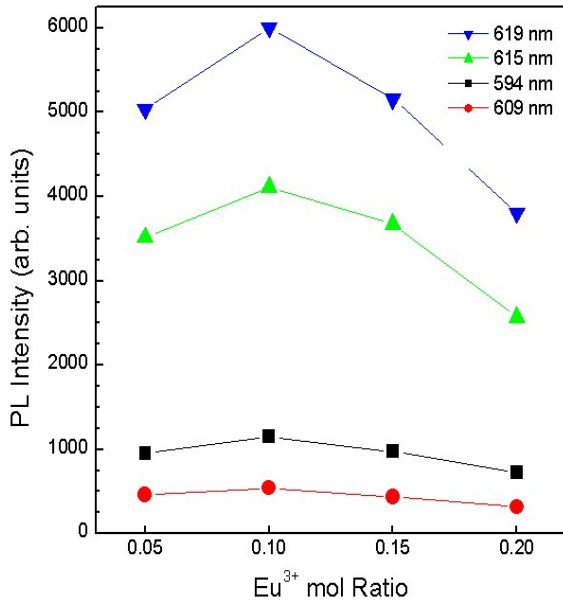


Fig. 5. The emission intensity at peak wavelengths of 594, 609, 615, and 619 nm measured as a function of Eu<sup>3+</sup> ion mol ratio.

신호이며, 세 종류의 적색 발광 스펙트럼들은  $j=2$ 에 의해 방출되는  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  전기 쌍극자 전이 (electric dipole transition) 신호로 알려져 있다 [13]. 그룹 이론 (group theory)에 의하면 결정장 (crystal fields)에 의하여 낮은 에너지 상태인  ${}^7F_1$ 와  ${}^7F_2$ 은 각각 두 개와 세 개의 스타크 (Stark) 성분으로 분리된다 [14]. 본 실험의 경우에, 주황색 발광은 두 개의 피크로 분리되지 않았으나, 적색 발광은 619 nm의 주 피크와 615, 609 nm에 중심을 갖는 총 세 개의 피크로 갈라짐을 확인할 수 있었다. Eu<sup>3+</sup>이온의 몰비가 0 mol인 경우에는 발광 신호가 검출되지 않았다. 그림 5에서 보듯이, Eu<sup>3+</sup>이온의 몰비가 0.05에서 0.10 mol로 증가함에 따라 594, 609, 615, 619 nm의 피크를 갖는 모든 발광 스펙트럼의 발광 세기는 순차적으로 증가하여 0.10 mol에서 최대 발광 세기를 나타내었으나, 0.10 mol 이후에는 급격히 감소하였다. Eu<sup>3+</sup> 이온의 몰비가 더욱 증가함에 따라 발광 세기가 비례하여 계속 증가하지 않고 현저히 감소하기 시작한 것은 Eu<sup>3+</sup>이온의 몰비가 증가하면 모체 격자에서 놓여있는 Eu<sup>3+</sup>이온들 사이의 거리가 근접하여 이온들이 서로 결합함으로써 발광 세기가 감소하는 농도 소광 (concentration quenching) 현상으로 해석 할 수 있다 [15].

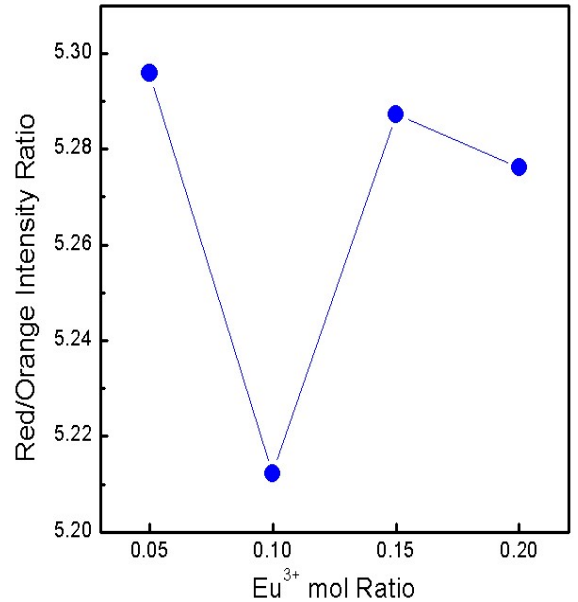


Fig. 6. The emission intensity ratio of the red and orange colors as a function of Eu<sup>3+</sup> ion mol ratio.

일반적으로 전기 쌍극자 전이에 의한 발광 세기와 자기 쌍극자 전이에 의한 발광 세기의 비는 비대칭비로 정의되며, 모체 격자에 치환 고용되는 Eu<sup>3+</sup>이온 주위의 국소적인 환경이 반전 대칭에서 얼마나 변형되는지를 나타내는 척도로 사용되고 있다 [16]. 자기 쌍극자 전이에 의한 주황색 발광이 강한 경우에, Eu<sup>3+</sup>이온은 모체 격자에 대하여 반전 대칭을 갖는 자리에 위치하나, 전기 쌍극자 전이에 의한 적색 발광이 주된 경우에 Eu<sup>3+</sup>이온은 반전 대칭을 갖지 않는 자리를 차지하게 된다. 본 실험에서 이 현상을 조사하기 위하여 전기 쌍극자 전이에 의해 발생하는 619 nm에 피크를 갖는 적색 발광의 세기와 자기 쌍극자 전이에 의해 생성되는 594 nm에 중심을 갖는 주황색 발광 세기의 비를 계산한 결과, Fig. 6에서 보듯이, Eu<sup>3+</sup>이온의 몰비가 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol인 경우에 비대칭비의 값은 각각 5.30, 5.21, 5.29, 5.28 이었다. Eu<sup>3+</sup>이온의 몰비에 관계없이 모든 형광체 시료의 경우에 적색의 발광 세기가 주황색의 발광 세기에 비해서 약 5.3배 증가한 값을 나타내었다. 이 결과는 Eu<sup>3+</sup>이온의 몰비에 관계없이 Eu<sup>3+</sup>이온이 비반전 대칭 자리를 차지하여 적색의 발광 세기가 주황색의 세기에 비하여 강한 빛을 발광함을 나타낸다. 본 연구의 경우에, 최대 적색 발광 세기를 나타내는 0.1 mol의 경우에 비

대칭비와 주 회절 피크의 반치폭은 최솟값을 나타내었다. 그러므로,  $Y_{1-x}VO_4:Eu_x^{3+}$  적색 형광체의 최대 발광 세기는 활성제  $Eu^{3+}$  이온의 몰비를 적절히 선택함으로써 모체 격자 내에서  $Eu^{3+}$  이온 주변의 국소적인 환경을 변화시켜 조절할 수 있다.

#### 4. 결론

$Eu^{3+}$  이온의 몰비를 변화시키면서 고상법을 사용하여  $Y_{1-x}VO_4:Eu_x^{3+}$  적색 형광체 세라믹을 합성하였다. 합성된 형광체 시료의 결정 구조는 정방정계이었으며,  $Eu^{3+}$  이온의 몰비에 관계없이 모든 형광체는  $25.02^\circ$ 에 최대 세기를 갖는 주 회절 피크와 상대적으로 세기가 약한 다수의 회절 피크가 검출되었다. 결정 입자의 표면 형상과 크기는 SEM으로 측정하였으며, 그 결과  $Eu^{3+}$  이온의 몰비가 0 mol인 경우에 큰 사다리꼴 형태의 입자에 평균 크기 170 nm를 갖는 작은 육각형 형태의 결정 입자들이 결합된 형상을 보였다. 여기 스펙트럼의 경우에, 적색 형광체는 303 nm의 피크를 중심으로 넓게 중첩된 전하 전달 밴드에 의한 강한 여기 스펙트럼과  $Eu^{3+}$  이온의 4f-4f 전이 신호에 의해 생성된 다수의 미약한 여기 스펙트럼을 나타내었다.  $Eu^{3+}$  이온의 몰비가 0.10 mol일 때, 합성한  $Y_{1-x}VO_4:Eu_x^{3+}$  형광체의 적색의 발광 세기가 주황색의 세기보다 약 5.2배 강한 발광이 검출되었으며 적색 형광체 합성을 위한 최적의 몰비임을 제시한다.

#### REFERENCES

- [1] D. S. Jo, Y. Y. Luo, K. Senthil, T. Masaki, and D. H. Yoon, *Opt. Mater.*, **33**, 1190 (2011).
- [2] X. Yang, X. Dong, J. Wang, and G. Liu, *Mater. Lett.*, **63**, 629 (2009).
- [3] W. Di, X. Zhao, S. Lu, X. Wang, and H. Zhao, *J. Solid State Chem.* **180**, 2478 (2007).
- [4] X. Su, B. Yan, and H. Huang, *J. Alloys Compd.*, **399**, 251 (2005).
- [5] W. Jadwisienczak, K. Wisniewski, M. Spencer, T. Thomas, and D. Ingram, *Radiat. Meas.*, **45**, 500 (2010).
- [6] V. Natarajan, A. R. Dhobale, and C. H. Lu, *J. Lumin.*, **129**, 290 (2009).
- [7] J. H. Lee, B. C. Ahn, S. B. Jun, and D. K. Lee, *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **23**, 207 (2006).
- [8] A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. J. Eichler, Y. Kuwano, H. Kouta, S. N. Bagayev, T. H. Chyba, J. C. Barnes, T. Murai, and J. Lu, *Laser Phys.*, **11**, 1124 (2001).
- [9] W. J. Park, M. K. Jung, and D. H. Yoon, *Sensor. Actuat.*, **B126**, 324 (2007).
- [10] X. Xiao, G. Lu, S. Shen, D. Mao, Y. Guo, and Y. Wang, *Mater. Sci. Eng.*, **B176**, 72 (2011).
- [11] H. Y. Chen, M. H. Weng, S. J. Chang, and R. Y. Yang, *Ceram. Int.*, **38**, 125 (2012).
- [12] D. W. Kim and S. S. Yi, *Sae Mulli*, **56**, 518 (2008).
- [13] F. W. Kang, Y. H. Hu, H. Y. Wu, and G. F. Ju, *Chin. Phys. Lett.* **28**, 107201 (2011).
- [14] L. S. Wang, X. M. Liu, Z. W. Quan, D. Y. Kong, J. Yang, and J. Lin, *J. Lumin.* **122-123**, 36 (2007).
- [15] J. Zhang, Y. Wang, Z. Zhang, Z. Wang, and B. Liu, *Mater. Lett.*, **62**, 202 (2008).
- [16] M. Nazarov and D. Y. Noh, *J. Rare Earth.*, **28**, 1 (2010).