

Eu³⁺ 이온의 몰 비 변화에 따른 MgMoO₄:Dy³⁺,Eu³⁺ 형광체의 광학 특성

김정대¹, 조신호^{2,a}

¹고려대학교 전기전자공학부

²신라대학교 신소재공학과 녹색융합기술센터

Optical Properties of MgMoO₄:Dy³⁺,Eu³⁺ Phosphors Prepared with Different Eu³⁺ Molar Ratios

Jung Dae Kim¹ and Shinho Cho^{2,a}

¹ School of Electrical Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, Center for Green Fusion Technology, Silla University, Busan 46958, Korea

(Received January 18, 2016; Revised February 20, 2016; Accepted February 22, 2016)

Abstract: The effects of Eu³⁺ doping on the structural, morphological, and optical properties of MgMoO₄:Dy³⁺,Eu³⁺ phosphors prepared by solid-state reaction technique were investigated. XRD patterns exhibited that all the synthesized phosphors showed a monoclinic system with a dominant (220) diffraction peak, irrespective of the content of Eu³⁺ ions. The surface morphology of MgMoO₄:Dy³⁺,Eu³⁺ phosphors was studied using scanning electron microscopy and the grains showed a tendency to agglomerate as the content of Eu³⁺ ions increased. The excitation spectra of the phosphor powders were composed of a strong charge transfer band centered at 294 nm in the range of 230~340 nm and two intense peaks at 354 and 389 nm, respectively, arising from the ⁶H_{15/2}→⁶P_{7/2} and ⁶H_{15/2}→⁴M_{21/2} transitions of Dy³⁺ ions. The emission spectra of the Mg_{0.85}MoO₄:10 mol% Dy³⁺ phosphors without incorporating Eu³⁺ ions revealed a strong yellow band centered at 573 nm resulting from the ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} transition of Dy³⁺. As the content of Eu³⁺ was increased, the intensity of the yellow emission was gradually decreased, while that of red emission band located at 614 nm began to appear, approached a maximum value at 10 mol%, and then decreased at 15 mol% of Eu³⁺. These results indicated that white light emission could be achieved by controlling the contents of the Dy³⁺ and Eu³⁺ ions incorporated into the MgMoO₄ host crystal.

Keywords: Phosphor, Photoluminescence, Doping

1. 서론

최근에 희토류 이온이 도핑된 몰리브덴산염 형광체는

높은 양자 효율과 열적 안정성, 친환경 특성 때문에 상당한 관심을 받고 있다 [1,2]. 특히, 마그네슘 몰리브덴산염(MgMoO₄)은 우수한 화학 및 열적 안정성, 자외선 영역에서 강한 흡수성을 나타내기 때문에 형광체, 촉매, 섬광 소재, 마이크로파 소자, 디스플레이와 광전자 소자를 제작하기 위한 희토류 이온을 도핑하기에 적합한 모체 물질로 응용되고 있다 [3].

희토류 이온이 도핑된 형광체의 발광 파장은 모체

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

격자에서 에너지를 전달 받는 활성제 이온의 종류에 따라 달라지며, 결정 입자의 크기에는 무관하지만 구형과 같은 결정 입자의 형태는 높은 충전 밀도와 낮은 빛 산란으로 인하여 발광 세기를 향상시키는 것으로 보고되고 있다 [4]. 형광체의 발광 파장 제어는 모체 결정에 두 종류의 활성제 이온을 동시 도핑 함으로써 달성할 수 있으며, 최근에 백색 발광 소재를 제조하기 위하여 열적으로 안정한 모체 결정에 적색과 황색을 발광하는 활성제 이온을 동시 도핑하는 방법에 많은 노력이 집중되고 있다. 백색 발광 소재는 고체 레이저, 조명, 디스플레이, 센서와 같은 다양한 영역에 응용할 수 있는 장점이 있다. 주황-적색 (orange-reddish) 계통 발광 물질로는 희토류 물질인 Eu^{3+} 이온의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 의한 강한 주황-적색 (~619 nm) 발광과 Sm^{3+} 이온의 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ 전이에 의한 강한 적색 (~645 nm) 발광이 좋은 후보이며, 청색-황색 계통 발광으로는 Dy^{3+} 이온의 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 전이에 의한 강한 황색 (~577 nm) 발광이 우수한 발광 물질로 알려져 있다 [5-7]. 최근 연구자들은 발광 파장의 제어와 백색 발광을 실현하기 위하여 단일 모체 결정에 두 종류의 활성제 이온을 도핑하는 연구에 집중하고 있다.

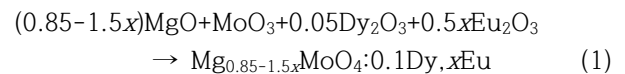
Atabaev 등 [8]은 Eu^{3+} 와 Tb^{3+} 이온이 동시 도핑된 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체 분말에서 Tb^{3+} 와 Eu^{3+} 의 비 (ratio)와 여기 파장을 변화시켜 발광 파장을 적색에서 녹색 영역으로 이동시켰다. Cai 등 [9]은 용해 억제법 (melt quenching method)으로 형성한 Dy^{3+} 와 Eu^{3+} 가 동시 도핑된 알루미늄 붕산염 칼슘 유리 ($\text{Ca}_{0.947}\text{AlB}:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$)에서 여기 파장을 변화시켜 발광 파장을 제어하였다. 파장 365, 388, 453 nm으로 형광체를 여기시켰을 때 백색광을 얻었고, 394와 465 nm로 여기시켜 적주황색 (reddish orange) 빛을 방출하였다.

Joshi와 Dhondiyal [10]은 Eu^{3+} 와 Tm^{3+} 이온을 동시 도핑하여 인산아연 유리 (zinc phosphate glass)를 제조하였고, Tm^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따라 Eu^{3+} 이온에 의한 발광 세기가 감소함을 관측하였으며, 이 현상은 Eu^{3+} 에서 Tm^{3+} 이온으로 비복사성 (non-radiative) 에너지 전달에 의해서 발생한다고 보고하였다.

본 연구에서는 Dy^{3+} 와 Eu^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 $\text{MgMoO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말을 합성하여 결정 구조, 표면과 발광 특성을 조사하였다. 특히, Eu^{3+} 이온의 몰 비 변화가 $\text{MgMoO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 흡광과 발광 파장 및 세기에 미치는 효과를 체계적으로 조사하였다.

2. 실험 방법

$\text{MgMoO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말은 초기 물질 MgO (순도: 99.9%), MoO_3 (99.5%), Eu_2O_3 (99.95%)와 Dy_2O_3 (99.9%)를 화학양론적으로 준비하여 합성하였으며, 활성제 이온인 Dy^{3+} 의 몰 비는 10 mol%로 고정하였다. Eu^{3+} 이온의 몰 비(x)는 각각 0, 0.5, 1, 5, 10, 15 mol%로 변화시켰으며, 화학 반응식은 식 (1)과 같다.



정밀 저울을 사용하여 초기 물질의 정량을 측정하여 플라스틱 병에 넣고 10시간 동안 볼밀(ball-mill)과 60 °C에서 10시간 동안 건조한 후에, 아게이트 막자사발로 건조한 시료를 갈아서 80 μm 의 체로 걸러내고 도가니에 담아 알루미늄 튜브에 넣어 400 °C에서 3시간 동안 하소 공정과 900 °C에서 5시간 동안 소결하여 합성하였다.

형광체 분말의 결정 구조는 X-선 회절법 (X-ray diffraction: XRD, Ultima IV, Rigaku)을 사용하여 회절각 20~70° 영역에서 분당 4°의 스캔 속도로 측정하였고, 표면의 미세 형상은 주사전자현미경 (SEM, COXEM-200)으로 촬영하였다. 흡광과 발광 특성은 상온에서 형광광도계 (FS-2, Scinco)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Dy^{3+} 이온의 몰 비를 10 mol%로 고정하고, Eu^{3+} 이온의 몰 비를 0, 0.5, 1, 5, 10, 15 mol%로 변화시켜 합성한 $\text{MgMoO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 형광체 시료를 XRD로 측정된 것이다. Eu^{3+} 이온의 몰 비에 관계없이 모든 형광체 분말의 주 회절 피크는 26.36°에서 발생하였다. 주 피크 이외에도 상대적으로 약한 회절 세기를 갖는 23.26°, 28.28°, 32.00°, 33.64°, 47.10°, 52.14°에 중심을 갖는 회절 피크들이 관측되었다. 전자의 주피크는 (220)면에서 발생하였으며, 후자는 (021), (311), ($\bar{1}$ 31), ($\bar{2}$ 22), (421), (402)면에서 발생한 회절 피크들이다.

이 결과로부터 $\text{MgMoO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 형광체는 ICDD #01-072-2153과 일치하는 단사정계 (monoclinic system)의 결정 구조임을 확인하였다. 두 활성제 이온의 회절 피크는 검출되지 않았으며, 이것은 활성제 이온이 MgMoO_4

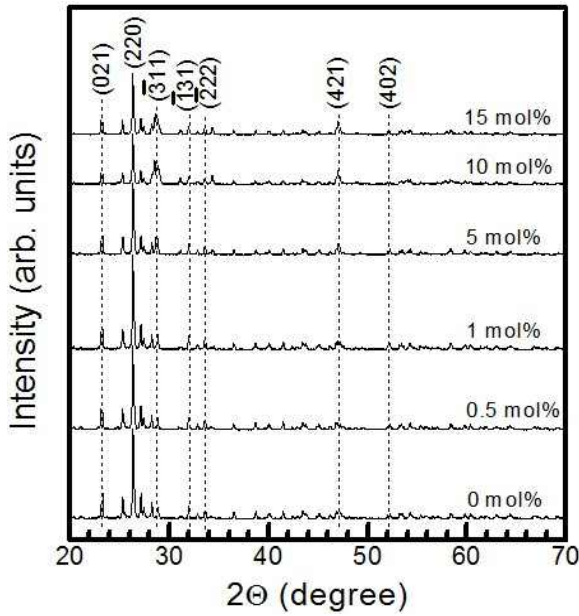


Fig. 1. XRD patterns of MgMoO₄:Dy³⁺,Eu³⁺ phosphors doped with different contents of Eu³⁺.

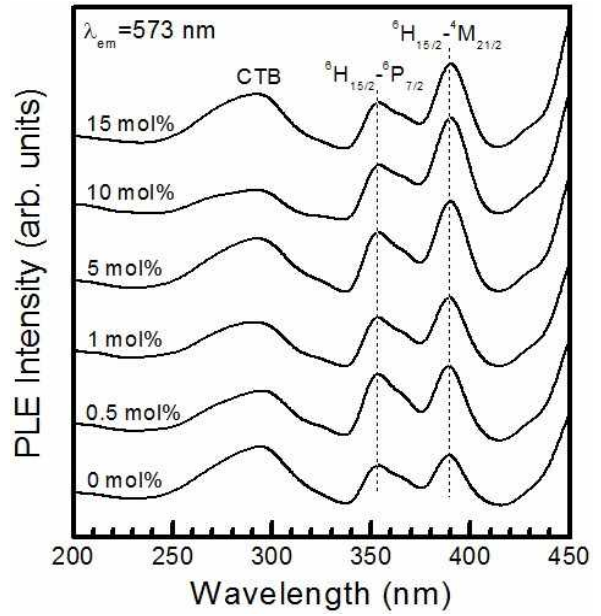


Fig. 3. Excitation spectra of MgMoO₄:Dy³⁺,Eu³⁺ phosphors synthesized with different contents of Eu³⁺.

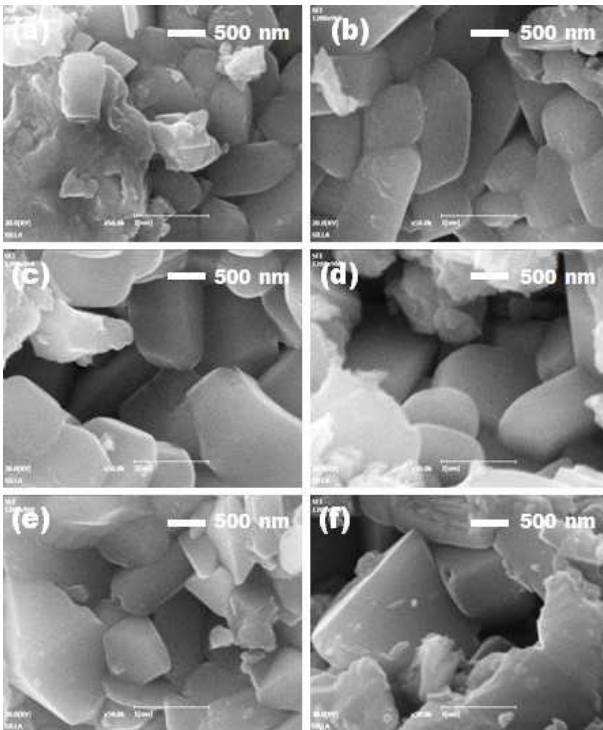


Fig. 2. SEM surface images of the Mg_{0.85-1.5x}MoO₄:10 mol% Dy³⁺,xEu³⁺ phosphors doped with (a) x=0, (b) 0.5, (c) 1, (d) 5, (e) 10, and (f) 15 mol%.

결정 구조에 영향을 미치지 않음을 나타낸다. Eu³⁺ 이온의 몰 비가 1 mol%일 때 주 회절 피크 (220)면의 세기는 최대이었으며, 반치폭 (full width at half maximum)의 크기는 최소였다.

그림 2는 MgMoO₄:Dy³⁺,Eu³⁺ 형광체 분말의 미세 표면 형상을 SEM으로 촬영한 것을 나타낸 것이다. 그림 2(a)에서 보듯이, Mg_{0.85}MoO₄:10 mol% Dy³⁺ 형광체의 경우에 평균 크기 660 nm인 직사면체 형태의 결정 입자들이 서로 엉켜 뭉쳐 있음을 관측할 수 있다. Eu³⁺ 이온의 몰 비가 점점 증가함에 따라 결정 입자의 모서리는 둥글게 깎이면서 불규칙한 비대칭의 입자들이 서로 큰 덩어리를 형성하면서 크기가 증가하는 추세를 보였다. Eu³⁺ 이온의 몰 비가 15 mol%일 때 평균 결정 입자의 크기는 1.4 μm였다.

그림 3은 Dy³⁺ 이온의 몰 비를 10 mol%로 고정하고 Eu³⁺ 이온의 몰 비를 변화시키면서 합성한 MgMoO₄:Dy³⁺,Eu³⁺ 형광체 분말 시료를 발광 파장 573 nm로 제어한 흡광 (absorption) 스펙트럼의 결과를 나타낸 것이다. Eu³⁺ 이온의 몰 비가 0 mol%인 Mg_{0.85}MoO₄:10 mol% Dy³⁺ 형광체 분말의 경우에 294 nm를 정점으로 하여 230-340 nm 파장 영역에 걸쳐서 넓게 분포하는 Dy³⁺-O²⁻ 이온들 사이에 발생하는 전하 전달 밴드 (charge transfer band; CTB)와

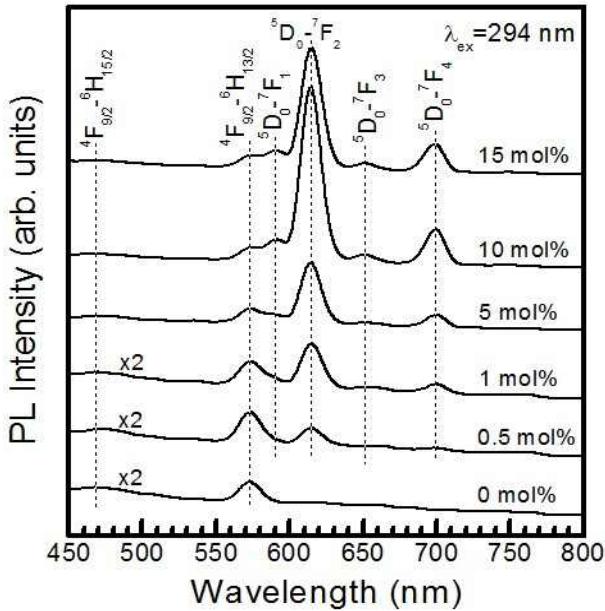


Fig. 4. Photoluminescence spectra of MgMoO₄:Dy³⁺,Eu³⁺ phosphors synthesized with different contents of Eu³⁺.

340~420 nm 영역에 나타나는, 특히 354 nm와 389 nm에 피크를 갖는 두 개의 흡광 신호로 구성되었다. 여기서 두 개의 흡광 스펙트럼의 파장은 Dy³⁺ 이온의 ⁶H_{15/2}→⁶P_{7/2}와 ⁶H_{15/2}→⁴M_{21/2} 전이에 의하여 각각 발생한 흡광 신호들이다 [11]. 세 흡광 신호 중에서 CTB 신호의 흡광 세기가 제일 강한 신호였다. Eu³⁺ 이온의 몰 비가 증가함에 따라 CTB의 흡광 세기는 감소하는 경향을 보였고, 389 nm의 흡광 스펙트럼의 세기는 급속히 증가하여 최대 흡광 세기를 나타내었다.

그림 4는 파장 294 nm로 여기 시켰을 때 Eu³⁺ 이온의 몰 비를 변화시키면서 합성한 MgMoO₄: Dy³⁺, Eu³⁺ 형광체 분말에서 관측된 발광 (photoluminescence) 스펙트럼을 나타낸 것이다. Eu³⁺ 이온이 도핑되지 않은 Mg_{0.85}MoO₄:10mol% Dy³⁺ 형광체 분말의 경우에 발광 스펙트럼은 573 nm에 피크를 갖는 Dy³⁺ 이온의 ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} 전이에 의한 황색 주 발광 신호, 발광 세기가 약한 ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} 전이에 의한 467 nm의 청색 신호와 ⁴F_{9/2}→⁶H_{11/2} 전이에 의한 미약한 661 nm의 적색 발광 신호가 관측되었다 [12]. 여기서 ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} (573 nm) 전이는 선택 규칙 (selection rule) ΔJ=2를 만족하는 전기 쌍극자 전이 (electric dipole transition) 이고, ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} (467 nm) 전이는 ΔJ=3을 충족하는 자기 쌍극자 전이 (magnetic

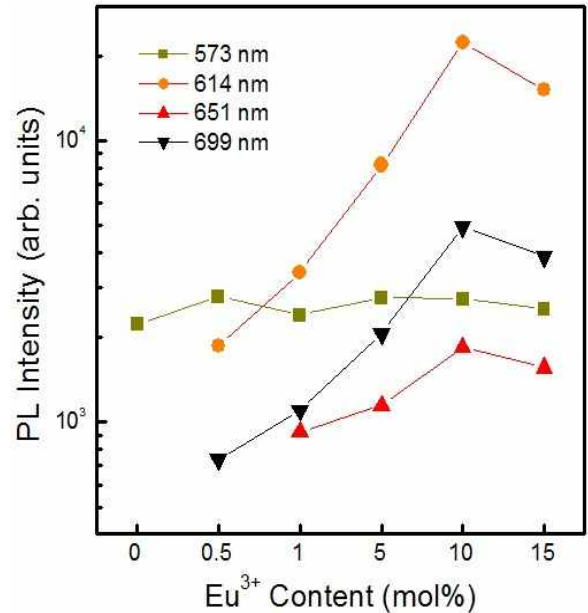


Fig. 5. Intensity of the emission wavelengths as a function of the content of Eu³⁺.

dipole transition) 이다 [13]. 전자의 경우에, 모체 격자 내에 위치하는 활성제 이온은 반전 대칭 (inversion symmetry)이 아닌 국소 자리 (local site)에 위치하고, 후자의 경우에 활성제 이온은 반전 대칭을 갖는 자리에 위치하는 것으로 알려져 있다 [14]. 본 연구에 경우에, ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} 전이에 의한 573 nm에 피크를 갖는 황색 발광 스펙트럼의 세기가 ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} 전이에 의한 467 nm의 청색 발광 스펙트럼의 세기보다 약 1.2배 크기 때문에, MgMoO₄ 모체 격자 내에 위치하는 활성제 이온 Dy³⁺는 반전 대칭이 아닌 자리에 위치한다.

그림 5는 Eu³⁺ 이온의 몰 비 변화에 따른 주요 발광 파장의 세기 변화를 나타낸 것이다. Eu³⁺ 이온의 함량이 0.5와 1 mol% 일 때, Dy³⁺ 이온의 전이에 의한 세 종류의 발광 신호 이외에도, Eu³⁺ 이온에 의한 발광 스펙트럼이 나타나기 시작하였다. 특히, Eu³⁺ 이온의 ⁵D₀→⁷F₂ 전이에 의한 614 nm에 강한 피크를 갖는 주황-적색 (orange-reddish) 발광 스펙트럼과 함께, 상대적으로 발광 세기가 약한 Eu³⁺ 이온의 ⁵D₀→⁷F₄ 전이에 의한 699 nm에 피크를 갖는 적색 발광 신호가 나타났다 [15]. Eu³⁺ 이온의 몰 비가 5 mol%에서 10 mol%로 증가함에 따라, Dy³⁺ 이온에 의한 발광 스펙트럼들의 세기는 현저히 감소하였으며,

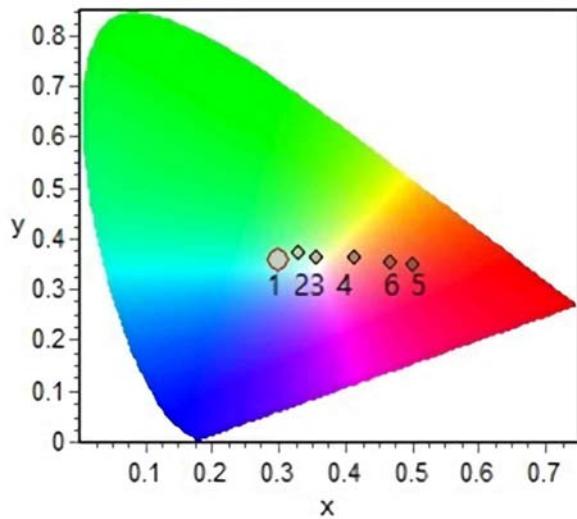


Fig. 6. CIE chromaticity coordinates of the emissions generated from $\text{MgMoO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ phosphors synthesized with different contents of Eu^{3+} .

Eu^{3+} 이온의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이에 의한 590 nm에 피크를 갖는 주황색 발광 신호가 나타나기 시작하였다. Eu^{3+} 이온의 농도가 10 mol% 일 때, Eu^{3+} 이온에 의해 발생하는 모든 발광 스펙트럼의 세기는 최대를 나타내었고, Eu^{3+} 이온의 농도가 15 mol%로 증가함에 따라 모든 발광 스펙트럼의 세기는 감소하였다. 이 현상은 활성제 Eu^{3+} 이온의 농도가 임계값 이상으로 도핑 되면 모체 격자 MgMoO_4 내에 위치하는 Eu^{3+} 이온들 사이의 거리가 가까워져서 Eu^{3+} 이온들이 서로 뭉침으로 인해 발광 세기가 감소하는 농도 소광 (concentration quenching) 현상으로 해석할 수 있다 [16]. 이때 농도 소광 현상이 발생하는 Eu^{3+} 이온들 사이의 임계 거리 (critical distance)는 Blasse의 식 [17], $R_c = 2(3V/4\pi CN)^{1/3}$ 을 사용하여 결정할 수 있다. 여기서 V 는 단위 셀의 체적, C 는 Eu^{3+} 이온의 임계 농도, N 은 단위 셀당 양이온의 수를 나타낸다. 본 실험의 경우에, 모체 결정 MgMoO_4 의 체적과 단위 셀당 양이온의 수는 각각 $V=641.143 \text{ \AA}^3$, $N=8$ 이고, 농도 소광이 발생하기 시작하는 Eu^{3+} 이온의 임계 농도는 10 mol% 이므로, 계산한 임계 거리의 값은 $R_c=1.15 \text{ nm}$ 이었다.

그림 6은 파장 294 nm로 여기 시켰을 때 Eu^{3+} 이온의 몰 비 변화에 따른 CIE (commission internationale de l'Eclairage) 1931 색 좌표 (x, y)를 나

타낸 것이다. 숫자 1, 2, 3, 4, 5, 6은 Eu^{3+} 이온의 몰 비가 각각 0, 0.5, 1, 5, 10, 15 mol%일 때 CIE 색 좌표를 표시한 것이다. Eu^{3+} 이온이 도핑되지 않은 $\text{Mg}_{0.85}\text{MoO}_4:10 \text{ mol\% Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 색 좌표는 (0.301, 0.357)으로써 차가운 백색 (cold white) 발광을 나타냈으나, Eu^{3+} 이온의 몰 비가 0.5와 1 mol%일 때 색 좌표는 (0.331, 0.369)와 (0.355, 0.363)을 갖는 중성 백색 (neutral white)에 근접하였다. Eu^{3+} 이온의 몰 비가 5, 10, 15 mol%로 증가함에 따라 색 좌표는 각각 (0.414, 0.360), (0.501, 0.349), (0.469, 0.352)을 갖는 따뜻한 백색 (warm white)으로 이동함을 관측하였다.

4. 결론

고상반응법을 사용하여 Dy^{3+} 이온의 몰 비를 10 mol%에 고정하고, Eu^{3+} 이온의 몰 비를 변화시켜 $\text{MgMoO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말을 합성하였다. XRD 측정 결과, Eu^{3+} 이온의 몰 비에 관계없이 모든 형광체 분말의 결정 구조는 단사정계이었다. Eu^{3+} 이온의 몰 비가 점점 증가함에 따라 불규칙한 비대칭의 결정 입자들이 서로 큰 덩어리를 형성하면서 크기가 증가하는 추세를 나타내었다.

$\text{MgMoO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 흡광 스펙트럼은 294 nm에 정점을 갖고 230~340 nm 영역에 걸쳐서 넓게 분포하는 전하 전달 밴드와 340~420 nm 영역에 나타나는 두 개의 흡광 신호로 구성되었다. 형광체의 발광 스펙트럼은 Dy^{3+} 이온에 의한 황색 주 발광 스펙트럼과 Eu^{3+} 이온에 의한 발광 신호가 동시에 검출되었다. Eu^{3+} 이온의 몰 비가 점점 증가함에 따라 Dy^{3+} 이온에 의한 573 nm의 황색 발광 신호의 세기는 현저히 감소하였으나, Eu^{3+} 이온에 의한 614 nm의 적색 발광 신호의 세기는 급격히 증가하여 Eu^{3+} 이온의 몰 비가 10 mol% 일 때 최대를 나타내었으나 15 mol%에서는 농도 소광 현상에 의하여 감소하였다. 활성제 Dy^{3+} 와 Eu^{3+} 이온의 몰 비를 조절함으로써 백색광을 구현할 수 있음을 제안한다.

감사의 글

본 연구는 신라대학교 2016년도 교내연구기금으로 수행되었음.

REFERENCES

- [1] L. Y. Zhou, J. S. Wei, L. H. Yi, F. Z. Gong, J. L. Huang, and W. Wang, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 1411 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.11.019>]
- [2] P. Du and J. S. Yu, *Mater. Res. Bull.*, **70**, 553 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.05.022>]
- [3] D. A. Spasskii, V. N. Kolobanov, V. V. Mikhailin, L. Y. Berezovskaya, L. I. Ivleva, and I. S. Voronina, *Opt. Spectrosc.*, **106**, 556 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S0030400X09040171>]
- [4] T. S. Atabaev, M. Kurisu, K. Konishi, and N. H. Hong, *Am. J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2**, 13 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.11648/j.nano.20140201.13>]
- [5] P.F.S. Pereira, I. C. Nogueira, E. Longo, E. J. Nassar, I.L.V. Rosa, and L. S. Cavalcante, *J. Rare Earth.*, **33**, 113 (2015). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60391-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60391-4)]
- [6] H. Lai, A. Bao, Y. Yang, W. Xu, Y. Tao, and H. Yang, *J. Lumin.*, **128**, 521 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.09.027>]
- [7] J. A. Wani, N. S. Dhoble, N. S. Kokode, and S. J. Dhoble, *Adv. Matt. Lett.*, **5**, 459 (2014).
- [8] T. S. Atabaev, J. H. Lee, D. W. Han, Y. H. Hwang, and H. K. Kim, *J. Biomed. Mat. Res. A*, **100**, 2287 (2012).
- [9] J. L. Cai, R. Y. Li, C. J. Zhao, S. L. Tie, and X. Wan, J. Y. Shen, *Opt. Mater.*, **34**, 1112 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.01.013>]
- [10] B. C. Joshi and C. C. Dhondiyal, *Indian J. Pure Ap. Phy.*, **43**, 918 (2005).
- [11] X. Li, L. Guan, M. Sun, H. Liu, Z. Yang, Q. Guo, and G. Fu, *J. Lumin.*, **131**, 1022 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.01.015>]
- [12] Z. Yan, L. Chunhua, N. Yaru, Z. Qitu, and X. Zhongzi, *J. Rare Earth.*, **25**, 99 (2007). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60533-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60533-X)]
- [13] Y. Zhang, W. Gong, J. Yu, H. Pang, Q. Song, and G. Ning, *RSC Adv.*, **5**, 62527 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA12502B>]
- [14] S. Dutta, S. Som, and S. K. Sharma, *Dalton Trans.*, **42**, 9654 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3dt50780g>]
- [15] W. T. Hong, J. H. Lee, H. I. Jang, and H. K. Yang, *J. Korean Phys. Soc.*, **66**, 1895 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.3938/jkps.66.1895>]
- [16] M. Chowdhury and S. K. Sharma, *RCS Adv.*, **5**, 51102 (2015).
- [17] W. B. Dai, J. L. Wang, Y. Y. Ma, and Q. Y. Zhang, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **3**, R251 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/2.0121412jss>]