한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng
Vol.54, No.2, 2021.
https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.2.96

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

〈연구논문〉

석영 기판 위에 증착된 $NaNbO_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 특성에 열처리 온도가 미치는 영향

조신호*

신라대학교 신소재공학과

Effect of Annealing Temperature on the Properties of $NaNbO_3:Eu^{3+}$ Phosphor Thin Films Deposited on Quartz Substrates

Shinho Cho*

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

(Received 14 April, 2021 ; revised 25 April, 2021 ; accepted 27 April, 2021)

Abstract

$NaNbO_3:Eu^{3+}$ phosphor thin films were grown on quartz substrates by radio-frequency magnetron sputtering at a growth temperature of 100 °C, with subsequent annealing at temperatures of 800, 900, and 1000 °C. The effects of annealing temperature on the structural, morphological, and optical properties of the thin films were investigated. The $NaNbO_3:Eu^{3+}$ sputtering target was synthesized by a solid-state reaction of raw materials Na_2CO_3, Nb_2O_5, and Eu_2O_3. The X-ray diffraction patterns exhibited that the thin films had two mixed phases of $NaNbO_3$ and Eu_2O_3. Surface morphologies were investigated by using field emission-scanning electron microscopy and indicated that the grains of the thin film annealed at 1000 °C showed irregular shapes with an average size of approximately 300 nm. The excitation spectra of Eu^{3+}-doped $NaNbO_3$ thin film consisted of a strong charge transfer band centered at 304 nm in the range of 240-350 nm and two weak peaks at 395 and 462 nm, respectively, resulting from the $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ and $^7F_0 \rightarrow {}^5H_2$ transitions of Eu^{3+} ions. The emission spectra under excitation at 304 nm exhibited an intense red band centered at 614 nm and two weak bands at 592 and 681 nm. As the annealing temperature increased from 800 °C to 1000 °C, the intensities of all the emission bands and the band gap energies gradually increased. These results indicate that the higher annealing temperature enhance the luminescent properties of $NaNbO_3:Eu^{3+}$ thin films.

Keywords : Thin Film, Photoluminescence, Annealing

1. 서 론

희토류 이온이 도핑된 형광체는 가시광선 영역의 다양한 색깔의 빛을 방출하기 때문에 전계발광 소자, 디스플레이, 고체 광원 분야에 폭넓게 응용되고 있으며, 연색지수가 높은 백색발광 다이오드 소자 개발에 중요한 역할을 하고 있다 [1-3]. 모체 결정에 도핑되는 희토류 양이온이 방출하는 발광 파장의 세기를 증가시키기 위해서는 높은 화학 및 열적 안정성과 넓은 파장 영역에서 빛을 흡수할 수 있는 적절한 모체 결정을 찾는 것은 필수적이다.

페로브스카이트 산화물 (perovskite oxides)은 화학적으로 안정하고, 카드뮴과 같은 독성 원소를

*Corresponding Author: Shinho Cho
Division of Materials Science and Engineering, Silla University
Tel: +82-51-999-5698; Fax: +82-51-999-5465
E-mail: scho@silla.ac.kr

포함하지 않는 친환경 물질로 구성할 수 있기 때문에 희토류 이온이 도핑되는 형광 소재의 우수한 모체 결정으로 응용할 수 있다. 페로브스카이트 산화물 중에서, ABO_3 (A: Na, La, B: Nb) 구조의 전이금속 산화물의 특성은 A 혹은 B 자리 (site)에 적당한 양의 불순물을 주입함으로써 조정할 수 있으며, 대부분 3가의 희토류 양이온은 우선적으로 B 자리를 차지하고, 일부의 이온 반경이 큰 희토류 양이온은 A 자리에 위치하는 것으로 보고되고 있다 [4].

최근에 낮은 적색 발광의 세기와 연색지수의 문제점을 해결하기 위하여 다양한 종류의 모체 결정에 발광 센터로 작용하는 희토류 이온인 Pr^{3+}, Eu^{3+}, Sm^{3+}을 치환 고용하는 다양한 방법으로 적색 발광 형광체 박막을 제조하는데 상당한 연구가 집중되고 있다. 예를 들면, Krishnan 등 [5]은 펄스 레이저 증착법을 사용하여 유리 기판 위에 Pr^{3+} 이온이 도핑된 $BaMoO_4$ 형광체 박막을 성장시켰으며, 파장 452, 477, 491 nm로 여기시켰을 때 Pr^{3+} 이온의 $^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ 전이에 의한 656 nm의 적색 발광을 관측하였다. Boukerika 등 [6]은 졸겔 방법을 사용하여 석영 기판 위에 Eu^{3+} 이온이 도핑된 YAG 형광체 박막을 코팅하여 박막의 두께가 증가함에 따라 594 nm 주황색 발광과 614 nm의 적색 발광 파장의 세기가 증가함을 발표하였다. Wang 등 [7]은 펄스 레이저 방법을 사용하여 유리와 사파이어 기판 위에 Sm^{3+} 이온이 도핑된 $CaNb_2O_6$ 박막을 증착하였고, 파장 257 nm와 466 nm로 여기시켜 Sm^{3+} 이온의 $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ 전이에 의한 609 nm에 주 피크를 갖는 적주황색 발광을 발진시켰다.

본 연구에서는 라디오파 마그네트론 스터퍼링 방법을 사용하여 석영 기판 위에 페로브스카이트 $NaNbO_3$ 모체 결정을 기반으로 하는 새로운 적색 형광체 박막을 성장하였다. 파장 614 nm의 적색 발광 센터로 Eu^{3+} 이온을 모체 결정에 도핑하였으며, 열처리 온도 변화에 따른 최대 적색 발광 세기를 나타내는 성장 조건을 결정하였으며, 형광체 박막의 결정 구조, 입자의 형상과 두께, 발광 세기와 파장, 투과율, 광학 밴드갭 에너지를 체계적으로 조사하였다.

2. 실 험

$NaNbO_3$:Eu^{3+} 형광체 박막은 라디오파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 증착 온도 100 °C에서 석영 기판 위에 성장시킨 후에 서로 다른 온도 800, 900, 1000 °C에서 급속 열처리를 수행하여 준비하였다. 스퍼터링 타겟은 고상 반응법 (solid-state reaction method)을 사용하여 초기 화학 물질 Na_2CO_3 (순도: 99.9%), Nb_2O_5 (99.9%), Eu_2O_3 (99.9%)을 화학량론적으로 척량한 다음에, 볼밀 (ball milling), 건조 작업을 거쳐서 전기로에 넣어 1100 °C에서 5시간 소결하여 합성하였으며, 소성한 분말 시료는 유압 프레스를 사용하여 20 MPa의 압력을 가하여 직경 1인치, 두께 15 mm를 갖는 원형 소결체로 제조하였다. 세라믹 타겟 뒤면에 두께 1 mm의 무산소 동판을 에폭시로 결합하여 타겟 파손을 방지하였고, 석영 기판을 1 cm x 1 cm의 크기로 절단하여 증류수, 아세톤, 에탄올의 순서로 각각 20분씩 초음파 세척을 실시한 후에 질소 가스로 습기를 제거하고 시편 고정대에 장착하였다. 스퍼터링 챔버의 초기 진공은 로터리 펌프와 터보 분자 펌프를 사용하여 4×10^{-6} Torr로 배기하였고, 증착시 아르곤 가스를 40 sccm 주입하여 30 mTorr로 진공을 유지하였다. 타겟과 기판 사이의 간격은 5 cm로 유지하였고, 증착 온도 100 °C에서 4시간 동안 40 W에서 박막을 증착하였으며, 활성제 Eu 이온이 증발되지 않는 온도 영역 800~1000 °C에서 20분 동안 열처리를 수행한 다음에, 분당 10 °C로 서냉시켰다.

형광체 박막의 결정 구조는 X-선 회절법 (X-ray diffraction: Ultima IV, Rigaku)으로 Cu-K_α 복사선 (파장: 1.5406 Å)을 사용하여 회절각 15°~80° 영역에서 측정하였으며, 박막의 투과율과 흡수율은 자외선-가시광 분광 광도계 (Lambda 365, PerkinElmer)를 사용하여 조사하였다. 형광체 박막의 흡광과 발광 스펙트럼은 형광광도계 (FS-2, Scinco)를 사용하여 상온에서 측정하였으며, 결정 입자의 미세 표면 형상과 두께는 전계형 주사전자현미경 (S-4800, Hitachi)으로 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 은 서로 다른 온도에서 열처리하여 제조한 $NaNbO_3$:Eu^{3+} 형광체 박막을 X-선 회절법으로 측정한 결과를 나타낸 것이다. 900 °C 와 1000 °C 에서 열처리한 $NaNbO_3$:Eu^{3+} 박막의 경우에 $NaNbO_3$ 와 Eu_2O_3 의 두 혼합된 상 (mixed phase)의

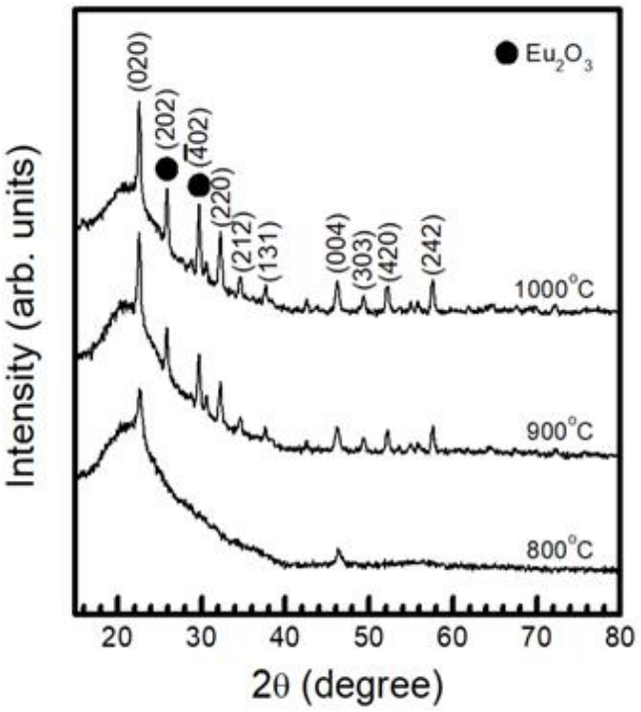

Fig. 1. XRD patterns of $NaNbO_3$:Eu^{3+} thin films annealed at various annealing temperatures.

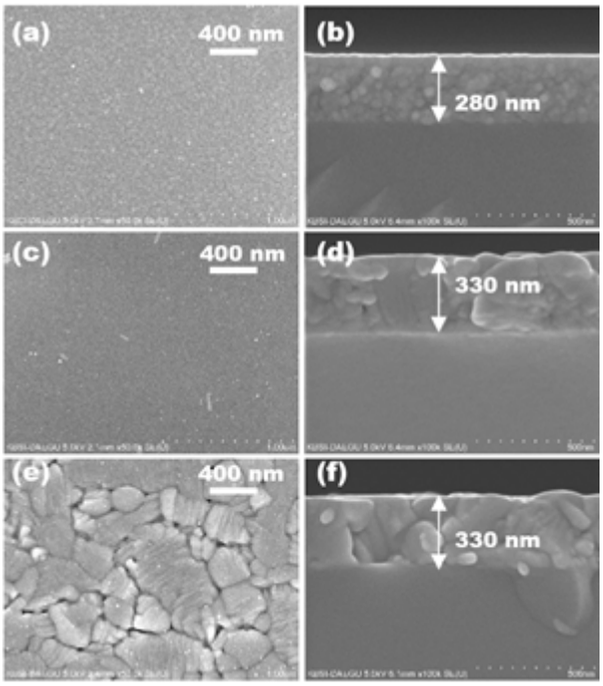

Fig. 2. SEM surface and side images of $NaNbO_3$:Eu^{3+} thin films annealed at various annealing temperatures: (a) and (b) 800 °C, (c) and (d) 900 °C, and (e) and (f) 1000 °C.

피크가 관측되었다. 22.60°, 32.32°, 46.24°, 52.16°, 57.6°에 중심을 둔 회절 피크는 $NaNbO_3$ (ICDD #01-073-0882, 사방정계)의 (020), (220), (004), (420), (242)면에서 발생한 회절 피크이며, 25.96°와 29.76°에 나타나는 회절 피크들은 Eu_2O_3 (ICDD #00-034-0072, 단사정계)의 (202)와 $(\bar{4}02)$ 면에서 발생한 회절 피크들이다. 800 °C 에서 열처리된 박막의 경우에는 $NaNbO_3$ 의 (020)와 (004)면에서 발생한 회절 피크들만 관측되었으나, 열처리 온도가 900 °C 와 1000 °C 로 증가함에 따라 다수의 피크들이 나타났다.

Fig. 2는 서로 다른 온도에서 열처리한 $NaNbO_3$:Eu^{3+} 형광체 박막에서 형성된 결정 입자의 표면 형상과 단면적을 주사전자현미경으로 촬영한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)와 (b)에서 보듯이, 800 °C에서 열처리된 박막의 경우에 나안으로 구별하기 힘들 정도의 약 10 nm의 크기를 갖는 작은 결정 입자들이 박막층을 형성하고 있으며, 석영 기판 위에 성장된 박막의 두께는 280 nm 이었다. 900 °C에서 열처리된 박막의 경우에 결정 입자의 크기는 800 °C에서 형성된 입자의 크기와 비슷하였으나, Fig. 2(e)에서 보듯이 열처리 온도가 1000 °C로 증가함에 따라 결정 입자의 크기는 현저히 증가하여 평균 300 nm의 크기를 갖는 불규칙한 형태를 보였으며 박막의 두께는 330 nm 이었다.

Fig. 3은 자외선-가시광 분광광도계를 사용하여 서로 다른 온도에서 열처리를 수행하여 제작한 $NaNbO_3$:Eu^{3+} 형광체 박막에서 측정한 투과율 (transmittance)과 흡수율 (absorbance) 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 3의 삽입 그림에서 보듯이, 800 °C에서 열처리한 $NaNbO_3$:Eu^{3+} 박막의 흡수단 (absorption edge)은 311 nm에서 발생하였으며, 열처리 온도가 900 °C와 1000 °C로 증가함에 따라 박막의 흡수단은 각각 315 nm와 318 nm로 이동하였다. 형광체 박막의 밴드갭 에너지에 대응되는 파장 280 nm 이하에서는 강한 광흡수 현상이 발생하여 박막의 투과율은 무시할 정도로 작았으며, 투과율이 급속히 증가하는 280~350 nm의 파장 영역은 전이 (transition) 구간이었다. 350~1100 nm의 파장 영역에서 형광체 박막의 평균 투과율은 열처리 온도 800, 900, 1000 °C에서 각각 79.3, 76.6, 74.6% 이었다. 열처리 온도에 관계없이 모든 형광체 박막의 경우에, 350~1100 nm의 파장 영역에서 투과율의 최대값과 최소값 사이에서 진동하는 간섭 무늬 (interference fringes)가 관측되었는데, 이것은 $NaNbO_3$:Eu^{3+} 박막의 표면과 박막-석영 기판의 경계면에서 반사되는 빛 사이에 발생하는 간섭 무늬로써 박막의 표면이 균일하게 성장되었음을 나타내 주는 척도로 알려져 있다 [8]. 상기의 실험 결과는 YAG:Ce 형광체 박막에서 열처리 온도가

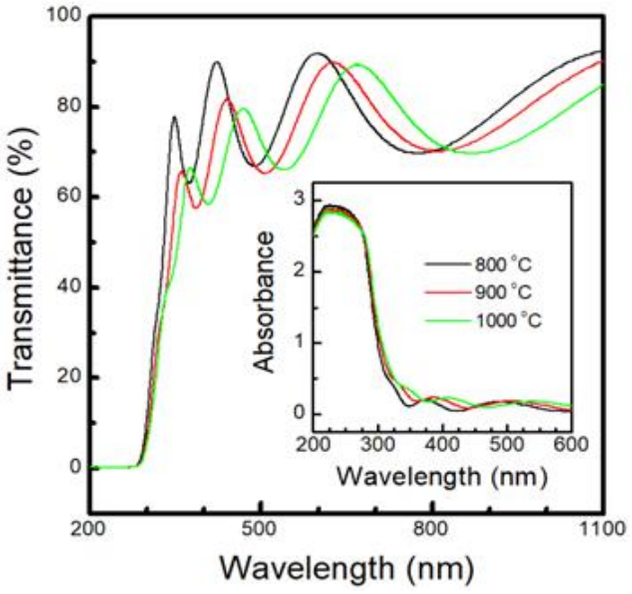

Fig. 3. Transmittance and absorbance (inset) spectra of $NaNbO_3:Eu^{3+}$ thin films annealed at various annealing temperatures.

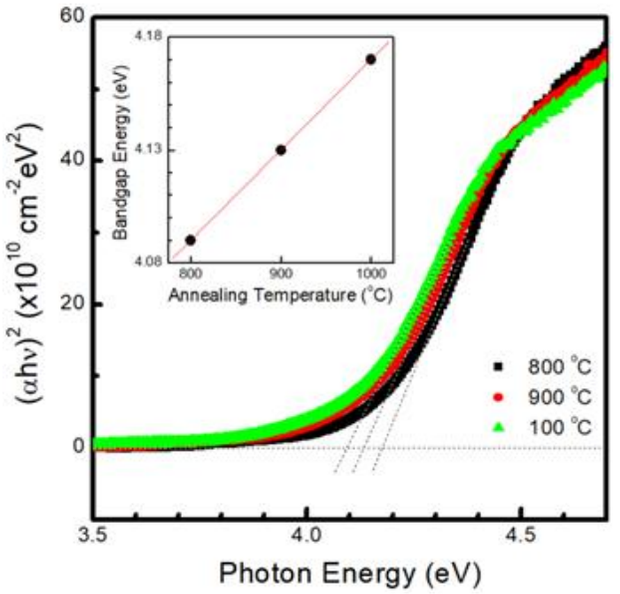

Fig. 4. Optical band gap energy of $NaNbO_3:Eu^{3+}$ thin films annealed at various annealing temperatures.

증가함에 따라 투과율이 감소하는 결과와 유사하였다 [9].

일반적으로 박막의 광학 밴드갭 에너지는 Tauc 모델과 광학 흡수 계수 α의 제곱 함수,

$$(\alpha h\nu)^2 = A\,(h\nu - E_g) \qquad (1)$$

를 사용하여 결정할 수 있다 [10]. 여기서 A는 상수, E_g는 광학 밴드갭 에너지, h는 플랑크 상수, ν는 주파수를 나타낸다. Fig. 4에서 보듯이, 밴드갭 에너지는 흡수 계수의 제곱 $(\alpha h\nu)^2$을 광자 에너지 $h\nu$의 함수로 나타낸 그림에서 급격히 증가하는 흡수 계수의 제곱을 나타내는 데이터를 가장 잘 맞추는 접선을 그어서 y축의 값이 영이 될 때에 x축의 값으로 결정하였다. 800 °C에서 열처리한 $NaNbO_3:Eu^{3+}$ 박막의 밴드갭 에너지는 4.09 eV 이었으며, 열처리 온도가 900, 1000 °C로 증가함에 따라 밴드갭 에너지는 각각 4.13, 4.17 eV로 증가하였다. Fig. 4의 삽입 그림은 밴드갭 에너지를 열처리 온도의 함수로 나타내어 온도 계수를 결정한 결과를 나타낸 것이다. 측정 데이터를 가장 잘 맞추는 선은 $E_g = 4\times10^{-4}T + 3.77\,(eV)$으로 주어졌고, 여기서 T는 열처리 온도 (°C)를 나타낸다. 이것은 열처리 온도가 1 °C 증가함에 따라 밴드갭 에너지는 0.4 meV 증가함을 의미한다. 일반적으로 성장 조건에 따라 박막의 밴드갭 에너지가 증감하는 현상은 박막의 결정성, 결정 입자의 크기와 균일 분포성, 투과율, 도핑 불순물의 농도와 같은 다양한 요인으로 발생하는 것으로 알려져 있다 [11]. 본 연구의 경우에는 Fig. 2의 SEM 데이터에서 보듯이, 열처리 온도가 800 °C에서 1000 °C로 증가함에 따라 급격하게 증가하는 결정 입자의 크기 때문에 박막의 밴드갭 에너지가 증가하는 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 5는 서로 다른 온도에서 열처리한 $NaNbO_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 흡광(photoluminescence excitation) 스펙트럼을 나타낸 것이다. 방출 파장 614 nm로 제어하였을 때, 열처리 온도에 관계없이 모든 형광체 박막은 두 종류의 흡광 스펙트럼을 나타내었다. 하나는 304 nm에 피크를 갖고 240~350 nm의 넓은 파장 영역에 분포하는 Eu^{3+} 양이온과 O^{2-} 음이온들 사이에 발생한 전하 전달 밴드 (charge transfer band, CTB)에 의한 흡광 스펙트럼이고, 다른 종류는 Eu^{3+} 이온의 $4f^6$ 전자 배열 내에서 발생한 4f-4f 전이에 의하여 350~500 nm의 파장 영역에서 관측된 흡광 스펙트럼이다 [12]. 특히, 395 nm와 462 nm에 피크를 갖는 흡광 스펙트럼은 모체 격자 내에 위치하는 Eu^{3+} 이온의 바닥 상태인 $^7F_0$ 에너지 준위에서 $^5L_6$ 와 $^5H_2$ 높은 에너지 준위로 각각 전이하면서 발생한 흡광 스펙트럼이다 [13]. 열처리 온도가 800 °C에서 1000 °C로 증가함에 따라 모든 흡광 스펙트럼의 세기는 순차적으로 증가하였으며, CTB 흡광 스펙트럼의 경우에 1000 °C에서 열처리한 $NaNbO_3:Eu^{3+}$ 박막에서 관측된 흡광 세기는 800 °C에서 열처리한 시료에 비하여 약 4.2배 증가하였다.

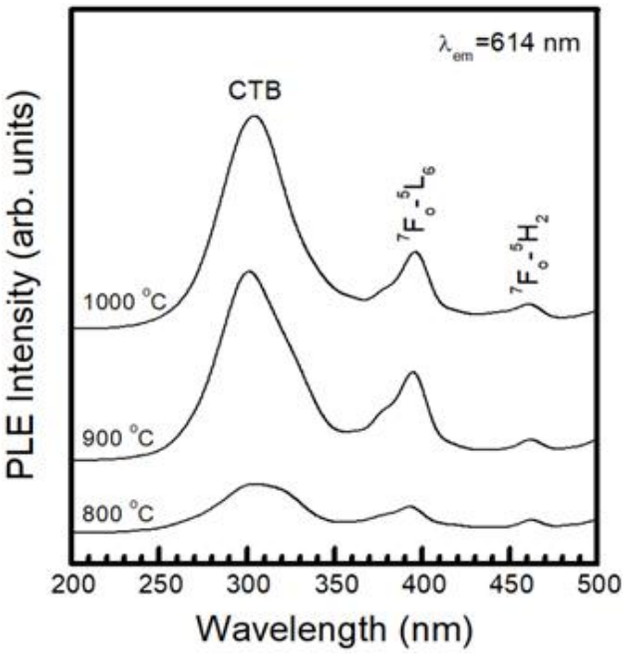

Fig. 5. Excitation spectra of $NaNbO_3:Eu^{3+}$ thin films annealed at various annealing temperatures.

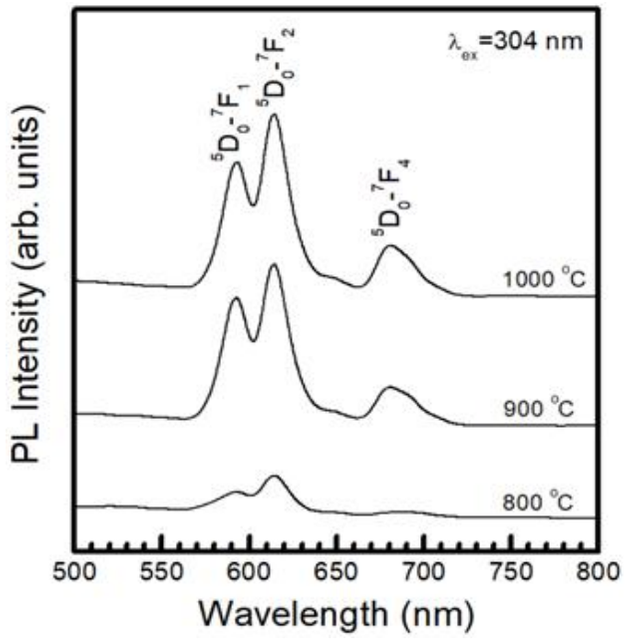

Fig. 6. Photoluminescence spectra of $NaNbO_3:Eu^{3+}$ thin films annealed at various annealing temperatures.

형광체 박막의 발광 스펙트럼은 세 종류의 흡광 스펙트럼 중에서 제일 강한 흡광 세기를 나타내는 304 nm를 선택하여 형광체 박막을 여기시켜 측정하였다. Fig. 6은 열처리 온도를 달리하여 제조한 $NaNbO_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 발광 (photoluminescence) 스펙트럼을 나타낸 것이다. 열처리 온도에 관계없이, 모든 $NaNbO_3:Eu^{3+}$ 박막에서 세 종류의 발광 스펙트럼이 관측되었다. 발광 세기가 제일 강한 614 nm의 적색 발광 스펙트럼을 포함하여 상대적으로 발광 세기가 약한 592 nm에 피크를 갖는 주황색 발광 스펙트럼과 681 nm의 적색 발광 스펙트럼이 나타났다. 상기의 발광 스펙트럼들은 각각 Eu^{3+} 이온의 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전기 쌍극자 전이 (electric dipole transition), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 자기 쌍극자 전이 (magnetic dipole transition), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 전기 쌍극자 전이에 의해 발생한 것이다 [14]. 일반적으로 형광체의 경우에 주 발광 파장과 세기는 모체 격자 내에 위치하는 활성제 이온의 전기 쌍극자 전이와 자기 쌍극자 전이의 경쟁에 의하여 결정되는 것으로 알려져 있다 [15]. 자기 쌍극자 전이의 경우에 모체 격자 내에 위치하는 활성제 이온은 반전 대칭 (inversion symmetry) 자리에 위치하여 주위의 환경에 전혀 영향을 받지 않지만, 전기 쌍극자의 경우에 활성제 이온은 비반전 대칭 자리 (non-inversion symmetry)에 위치하여 활성제 이온 주위의 국소적 환경에 매우 민감하게 반응을 한다 [16]. 본 연구의 경우에 800, 900, 1000 °C에서 열처리를 수행한 $NaNbO_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막에서 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전기 쌍극자 전이에 의한 적색 발광 (614 nm) 스펙트럼의 세기가 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 자기 쌍극자 전이에 의한 주황색 발광 (592 nm)의 세기에 비해 각각 1.6, 1.3, 1.4 배 증가함을 보였다. 이 결과로부터, $NaNbO_3$ 모체 격자 내의 Eu^{3+} 이온은 비반전 대칭 자리에 위치함을 알 수 있다.

4. 결 론

라디오파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 100 °C에서 성장시킨 $NaNbO_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막을 열처리 온도를 변화시키면서 박막의 결정 구조, 투과율과 밴드갭 에너지, 여기 파장과 발광 파장의 세기 변화를 측정하였다. 800 °C와 900 °C에서 열처리한 박막의 경우에 약 10 nm의 작은 결정 입자들이 관측되었으나, 열처리 온도가 1000 °C로 증가함에 따라 결정 입자의 크기는 평균 300 nm로 증가하면서 불규칙한 모양을 보였다. Eu^{3+} 이온이 도핑된 $NaNbO_3$ 박막의 흡광 스펙트럼은 전하 전달 밴드에 의하여 304 nm에 피크를 갖는 넓은 파장 영역의 강한 흡광 스펙트럼과 Eu^{3+} 이온의 4f-4f 전이 신호에 의해 생성된 두 흡광 신호로 구성되었으며, 발광 스펙트럼은 592, 614, 681 nm에 피크를 갖는 적색계열 발광 신호가 관측되었다. 열처리 온도가 800 °C에서 1000 °C로 증가함에 따라 모든 발광 스펙트럼의 세기와 밴드갭 에너지는 증가하였다. 본 실험의 결과로부터 열처리 온도를 조절함으로써 $NaNbO_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 적색 계열 발광의 세기를 제어할 수 있음을 제시한다.

감사의 글

이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2020R1I1A3A04037942).

References

[1] T. Koide, M. Ito, T. Kawai, Y. Matsushima, An Inorganic Electroluminescent Device Using Calcium Phosphate Doped with Eu^{3+} as the Luminescent Layer, Mater. Sci. Eng. B, 178 (2013) 306-310.

[2] J. Fan, C. Yu, C. Qian, X. Fan, G. Zhang, Thermal/luminescence Characterization and Degradation Mechanism Analysis on Phosphor-Converted White LED Chip Scale Packages, Microelectron. Reliab. 74 (2017) 179-185.

[3] Z. Wang, X. Zhao, Z. Guo, P. Miao, X. Gong, Carbon Dots Based Nanocomposite Thin Film for Highly Efficient Luminescent Solar Concentrators, Org. Electron. 62 (2018) 284-289.

[4] D. Alami, Environmental Applications of Rare-Earth Manganites as Catalysts: A Comparative Study, Environ. Eng. Res. 18(4) (2013) 211-219.

[5] R. Krishnan, H. C. Swart, J. Thirumalai, P. Kumar, Depth Profiling and Photometric Characteristics of Pr^{3+} Doped $BaMoO_4$ Thin Phosphor Films Grown Using (266 nm Nd-YAG laser) Pulsed Laser Deposition, Appl. Surf. Sci. 488 (2019) 783–790.

[6] A. Boukerika, L. Guerbous, H. Chelef, L. Benharrat, Preparation and Characterization of Bright High Quality YAG:Eu^{3+} Thin Films Grown by Sol-gel Dip-coating Technique, Thin Solid Films, 683 (2019) 74-81.

[7] Y. Wang, L. Zhang, R. Cao, Q. Miao, J. Qiu, Structure and Properties of $CaNb_2O_6$:Sm^{3+} Thin Films by Pulsed Laser Deposition, Appl. Phys. A. 115 (2014) 1365-1370.

[8] S. Cho, Properties of Nitrogen and Aluminium-codoped ZnO Thin Films Grown with Different Nitrogen Flow Ratios for Solar Cell Applications, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) S443-S446.

[9] W. H. Chao, R. J. Wu, T. B. Wu, Structural and Luminescent Properties of YAG:Ce Thin Film Phosphor, J. Alloys Compd. 506(1) (2010) 98-102.

[10] Sk. F. Ahmed, M. W. Moon, K. R. Lee, Effect of Silver Doping on Optical Property of Diamond like Carbon Films, Thin Solid Films, 517 (2009) 4035-4038.

[11] A. Bouhdjer, A. Attaf, H. Saidi, H. Bendjedidi, Y. Benkhetta, I. Bouhaf, Correlation Between the Strucutural, Morphological, Optical, and Electrical Properties of In_2O_3 Thin Films Obtained by an Ultrasonic Spray Process, J. Semicond. 36(8) (2015) 082002.

[12] L. Y. Zhou, J. S. Wei, L. H. Yi, F. Z. Gong, J. L. Huang, W. Wang, A Promising Red Phosphor $MgMoO_4$:Eu^{3+} for White Light Emitting Diodes, Mater. Res. Bull. 44 (2009) 1411-1414.

[13] Y. Li, X. Liu, Energy Transfer and Luminescence Properties of Ba_2CaMoO_6:Eu^{3+} Phosphors Prepared by Sol-gel Method, Opt. Mater. 42 (2015) 303-308.

[14] Z. Hao, J. Zhang, X. Zhang, X. Wang, $CaSc_2O_4$:Eu^{3+}: A Tunable Full-Color Emitting Phosphor for White Light Emitting Diodes, Opt. Mater. 33 (2011) 355-358.

[15] K. Binnemans, Interpretation of Europium(III) Spectra, Coord. Chem. Rev. 295 (2015) 1-45.

[16] R. Vijayakumar, K. Maheshvaran, V. Sudarsan, K. Marimuthu, Concentration Dependent Luminescence Studies on Eu^{3+} Doped Telluro Fluoroborate Glasses, J. Lumin. 154 (2014) 160-167.