

## 습식공정을 이용한 ZnS:Mn<sup>2+</sup>계 QD의 합성 조건에 따른 광 특성 변화 연구

차지민<sup>a</sup>, 이윤지, 문성철, 이성의

한국산업기술대학교 신소재공학과

### A Study on Photo-Luminescence Spectrum Properties of ZnS:Mn QD Prepared by Wet-Process

Ji Min Cha<sup>a</sup>, Yoon Ji Lee, Seong Cheol Moon, and Seong Eui Lee  
 Department of Advanced Material, Korea Polytechnic, Siheung 15073, Korea

(Received March 15, 2016; Revised December 14, 2016; Accepted December 15, 2016)

**Abstract :** In this study, the physical and optical properties of ZnS:Mn<sup>2+</sup> Quantum Dot prepared by wet-process condition with Mn/Zn ratio was valuated. The powder characteristics and optical behavior were investigated through XRD, TEM and Photo spectrometer excited by various UV light source. We found the main peak of ZnS (111) was shifted by 0.8 degree to low angle position with increasing stirring energy from 200 RPM to 600 RPM, which is thought to be the increase of lattice defects during wet process. The photo luminescence at 600 RPM shows also higher blue intensity which is well correlated with XRD results. With increasing Mn/Zn ratio, the PL intensity become higher and shifted by 8.5nm to right side, by the increment of substitutional Mn<sup>2+</sup> ions.

**Keywords :** ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dot (QD), PL spectrum, Stirring energy, Mn/Zn ratio

#### 1. 서론

최근 정보 표시 소자의 급속한 발전으로 인한 고화질 및 고효율의 디스플레이 소자의 연구가 요구되고 있고, 특히 크기에 따라 다양한 발광 스펙트럼으로 인한 다양한 색 재현성을 나타낼 수 있고, 발광 소멸 시간이 감소되는 양자 구속효과의 특성을 갖는 나노형광체 합성 및 양자점(quantum dot, QD) 연구가 진행 중이다 [1]. 앞선 연구들에서는 양자 효율이 높고 크기 제어가 용이하여 넓은 스펙트럼을 갖는 Cd계, InP계 양자점이 주로 연구가 되고 있지만 환경 및 인체에 유

해하며 높은 공정 안정성이 요구된다 [2]. 또한 양자점을 만들기 위한 공정법 또한 ZnS계 나노형광체는 인체에 무해하며, 3.6 eV의 넓은 밴드 갭을 나타내어 전이 금속 도핑을 통하여 발광 스펙트럼을 조절이 가능하다는 장점이 있다 [3,4]. 따라서 본 연구는 상온 액상법을 이용하여 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 양자점을 합성하였고, 수용액 중합 시, 교반 속도 및 수용액의 Mn/Zn ratio를 조절하여 합성된 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 양자점의 입자 변화에 따른 물리적 및 광학 특성을 관찰하였다.

기존의 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 양자점 제조에 대한 연구는 Cd계 및 InP계 양자점에 비해 인체에 무해하여 Cd계 quantum dot나 InP계 양자점의 캡핑 재료로써 사용되어 왔으며, 주로 특정 단백질의 추적이나, 생물에 대한 특정 원소 추적에 관한 바이오 분야의 연구가 활발히 진행되어 코어로써의 연구는 활발히 진행되지 못하였다고 판단된다.

a. Corresponding author; [hello\\_chaji@naver.com](mailto:hello_chaji@naver.com)

따라서, 본 연구에서는 상온 액상법을 이용한 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 양자점 제조에서 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 합성용액 중합 시, 교반 속도를 조절하여 그에 따른 입자 크기 변화와 구조 변화, 결합에 따른 PL spectrum을 분석하였고, 초기 수용액의 Mn 첨가량을 조절하여 합성 시 합성 원소 사이의 binding energy 변화와 그에 따른 구조 및 PL spectrum을 측정 및 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 양자점 합성

본 연구에서는 다른 공정 프로세스들에 비해 그 과정이 비교적 간단한 상온 액상법을 이용하여 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 양자점을 제조하였으며, 교반 속도 및 Mn/Zn ratio를 각각 조건 별로 변화를 주어 합성 된 입자에 따른 그 특성을 관찰하였다. 모든 실험은 상온의 대기 분위기에서 진행되었으며, 합성에 사용된 시약은 Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (JUNSEI 社), Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (DAEJUNG 社), Na(PO)<sub>3</sub> (ALDRICH 社), Na<sub>2</sub>S (ALDRICH 社)이다.

먼저 D.I water를 용매로 하여 1.2 M의 Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 수용액을 만든다. 그 후 Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O가 D.I water에 완전히 용해되도록 자성이 있는 stirr bar를 이용하여 200 rpm으로 10분간 교반시킨다. 위와 같은 방법으로 Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 수용액을 만들고 완전히 용해시킨 다음, 위의 두 수용액을 중합시킨다. 그 다음, 10분간 stirr bar를 이용하여 200 rpm 속도로 교반시킨다.

위와 같은 방법으로 Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O수용액을 만들고 완전히 용해시킨 다음, 위의 두 수용액을 중합시킨다. 그 다음, 10분간 stirr bar를 이용하여 200 rpm 속도로 교반시킨다. Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O와

Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O가 녹아있는 수용액에 D.I water 50 mL를 주입한 후 안정제 역할을 하는 Na(PO)<sub>3</sub> 를 5.1g 넣어준다. 이를 solution 1이라 한다. Na(PO)<sub>3</sub>이 완전히 용해될 동안 D.I water 10 mL에 Na<sub>2</sub>S 1M 수용액을 준비한다. 이를 solution 2라고 하고, 20분동안 200 rpm으로 저어준 solution 1에 Na<sub>2</sub>S가 용해된 solution 2를 스포이드를 이용하여 1초당 한 방울의 용액을 떨어뜨려 준다.

이 때, solution 1과 solution 2를 중합 시, 교반 속도에 따른 입자의 변화 및 특성을 관찰하기 위하여 stirr bar의 속도를 200 rpm~800 rpm으로 변화시켜 중합 시킨다. solution 2를 모두 solution 1에 주입 후, 30분간 합성이 완료 되도록 교반시킨다. Mn/Zn ratio 조절은 Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O의 수용액을 각각 0.1 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 7 wt%, 9 wt%로 Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O함량을 조절 한 후, 위의 순서대로 ZnS:Mn<sup>2+</sup> Quantum Dot를 합성한다.

합성이 완료 된 후, ZnS의 합성 여부와 결정성 및 구조를 관찰하기 위하여 XRD (Rigaku d-max/2200)를 이용하였으며, 광 발광 특성을 관찰하기 위해 PL spectrum을 측정하였다.

Mn/Zn ratio 실험에서 초기 Mn 첨가량에 따른 구성 원소들간의 binding energy 변화를 XPS를 측정하였다. 또한, 합성 된 용액의 입자 크기는 TEM (FEI Co. Tecnai G2 F20)을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

ZnS:Mn<sup>2+</sup> 양자점 합성 시 교반 속도에 따른 광 특성을 살펴보기 위해 그림 2와 같이 solution 1과 solution 2 수용액을 이용하여 양자점 제조 시, 교반 속도를 각각 표 1에 명시한 바와 같이 200, 400, 600,

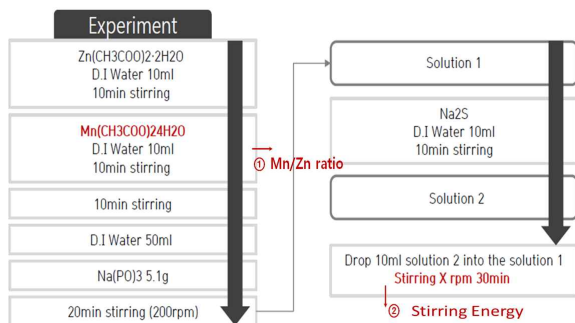
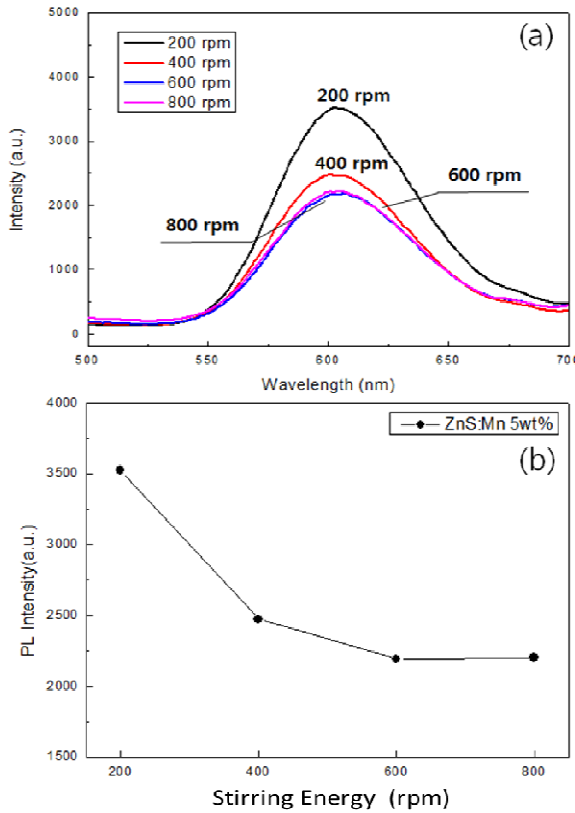


Fig. 1. Wet-process of ZnS : Mn<sup>2+</sup> quantum dot.

Table 1. Synthesis conditions of ZnS:Mn<sup>2+</sup> QD.

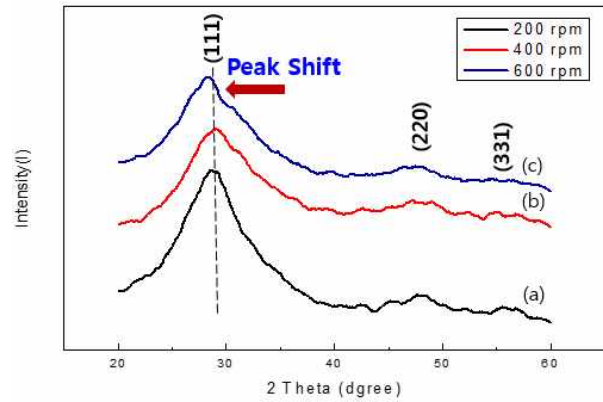
S/Zn ratio (0.8)			
Solution 1		Solution 2	
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O (M)	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (wt%)	Na(PO) <sub>3</sub> (g)	Na <sub>2</sub> S (M)
1.2	0.1	5.1	1
	1		
	3		
	5		
	7		
	9		



**Fig. 2.** PL properties of the ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dot according to the stirring energy 200, 400, 600, and 800 rpm; (a) PL spectrum and (b) PL intensity.

800 rpm으로 조절하여 합성한 각 용액의 PL spectrum을 측정하였고, 그래프로 나타내어 비교하였다. PL spectrum은 액상 상태에서 quartz관을 이용하여 측정하였다. 그림 2(a) 그래프의 PL spectrum peak의 위치를 통해 상온 액상법을 이용하여 제조한 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 양자점은 600 nm 영역의 오렌지 빛 영역에서 발광하고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 그림 2(b) 그래프에서 용액 합성 시, 200 rpm 조건에서 400 rpm, 600 rpm 조건으로 교반 속도를 증가시켰을 때, 각각 PL spectrum의 intensity가 29.8%, 37.2% 감소하는 경향을 보였으며, 600 rpm에서 800 rpm으로 교반 속도를 증가시켰을 때는 더 이상 감소하지 않고 유지되었다.

그림 3은 다음과 같이 식 (1)에 의한 교반 속도 조건에 따른 ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dot의 형성된 입자의 크기와 구조를 분석하기 위하여 Rigaku사의 D/max-2200 XRD 장비를 이용하여 X-ray 회절패턴



**Fig. 3.** XRD diffraction pattern of the ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dot according to the stirring energy (a) 200 rpm, (b) 400 rpm, and (c) 600 rpm.

을 측정 및 분석하였다.

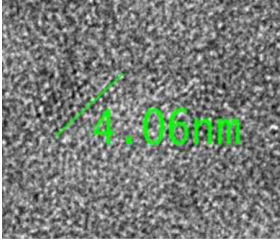
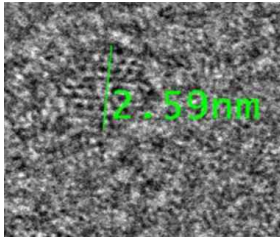
액상 상태의 ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dot을 측정하기 위하여 슬라이드 글라스 위에 1 mL 정도의 양을 스포이드로 이용하여 떨어트린 후, 상온의 진공 분위기에서 24시간 동안 건조시켜 측정하였다.

그림 3의 XRD 회절 패턴을 보면, 상온 액상법을 이용하여 합성한 quantum dot이 안정적으로 Cubic 구조의 ZnS로 합성된 것을 확인 할 수 있으며, solution 1과 2를 합칠 때의 교반 속도가 증가할수록 Peak의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 증가하는데, 이는 식 (1)

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad \text{Debye-Scherrer Verfahren} \quad (1)$$

( $t$  = 입자의 크기,  $K$  = 결정 상수,  $\lambda$  = 입사 X-선의 파장,  $B$  = FWHM,  $\theta_B$  = peak bragg drgee)을 통해 교반 속도가 200 rpm에서 600 rpm으로 증가할수록 입자의 크기가 작아졌다는 것을 알 수 있다 [11,12]. 이러한 결과는 표 2를 통해서도 확인 할 수 있는데, 합성된 ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dot의 입자 크기를 측정하기 위하여 FEI사의 Tecnai G2 F20 모델의 TEM(투과전자현미경)을 이용하였다. 측정 결과, solution 1과 2를 합성 시, 교반 속도가 200 rpm을 때는 형성된 결정의 크기가 4.06 nm 정도였으며, 교반 속도를 600 rpm으로 증가시켰을 때는 2.59 nm로 ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dot의 입자 크기가 감소한 것을 확인하였다. 이러한 결과는 위의 식 (1)과 그림 3의 XRD 결과와도 일치한다.

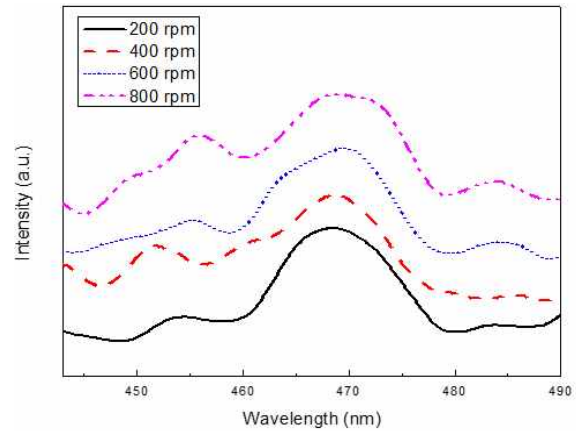
**Table 2.** ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dot particle size according to the stirring energy 200 and 600 rpm (TEM HR image).

Particle size (nm)	
200 rpm	600 rpm
 <p>particle size : 4.06 nm</p>	 <p>particle size : 2.56 nm</p>

그리고, 그림 3의 XRD 측정결과에서 solution 1과 2의 중합 시, 교반 속도가 600 rpm일 때, ZnS peak (111) 방향의 peak가 200 rpm과 400 rpm의 (111) 방향의 peak 위치에서 왼쪽으로 전이되었다는 것을 관찰 할 수 있다. 이러한 결과는 ZnS:Mn 구조 합성 시 결함이 존재할 가능성을 의미하는데, 구조 내에 결함이 존재하는 경우, 에너지를 받아 들뜬 전자가 결함으로 이동하여 여기 되면서 Mn에 의한 orange 발광이 아니라 더 큰 파장 에너지의 Blue 발광을 하게 된다 [5,6]. 아래 식 (2)는 기존 bulk 재료의 밴드갭 에너지와 입자 크기와 질량을 이용하여 생성된 양자점 입자의 밴드갭 에너지를 나타내는 식이다 ( $E_g$ =밴드갭 에너지,  $R$ =입자 크기,  $m_{e,h}$ =전자와 전하의 질량) [7,8]. 입자의 크기가 작아질수록

$$E_g = E_g(bulk) + \left(\frac{h^2}{8R^2}\right) \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right) - \left(\frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R}\right) \quad (2)$$

밴드갭 에너지는 커지고 이는 방출되는 에너지 파장 값이 커짐을 의미한다. 에너지 파장 값이 클수록 스펙트럼에서 단파장 영역인 푸른색의 영역의 빛을 발하는데, 그림 4의 PL spectrum 그래프를 보면 solution 1인 Zn와 Mn이온이 녹아있는 수용액과 solution 2의 S이온이 녹아있는 수용액을 중합시킬 때의 교반 속도가 200 rpm에서 800 rpm으로 증가할수록 blue emission 영역인 460 nm ~ 480 nm의 peak 강도가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 식 (2)에서 알 수 있듯이, 표 2의 결과의 교반 속도가 증가할수록 입자의 크기가 작아짐에 의한 영향과 앞서 언급한 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 합성 시 형성된 구조 내의 결함에 의한 복



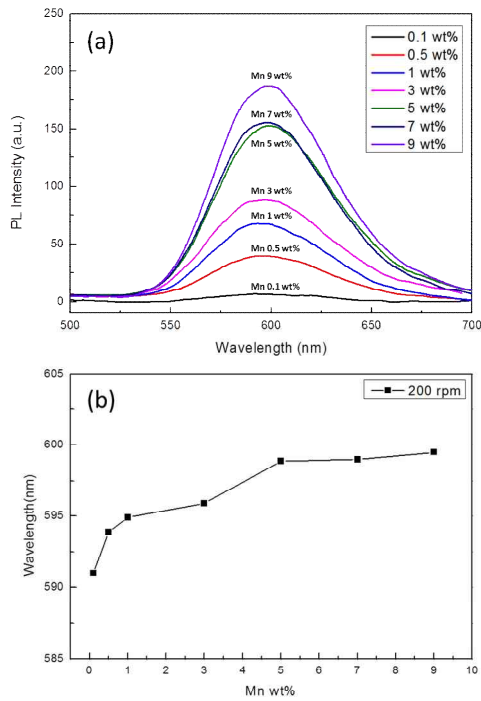
**Fig. 4.** Blue emission range(460 nm ~ 480 nm) peak intensity of ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dot PL spectrum according to stirring energy.

합적 영향인 것으로 사료된다.

앞서 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 양자점 합성 시 물리적인 조건 변화인 교반 속도에 의한 특성 변화를 살펴보았는데, 다음은 화학적 조건 변화에 의한 특성을 살펴보기 위하여 solution 1을 만들 때, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 수용액의 초기 첨가량을 ZnS 첨가량 대비 0.1 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 7 wt%, 9 wt%로 조절하여, 합성된 ZnS:Mn<sup>2+</sup> Quantum Dot의 Mn/Zn ratio에 따른 PL spectrum, XPS를 측정하여 분석하였다.

그림 5는 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 합성 시, 초기 Mn 첨가량 변화에 따른 광 특성 변화를 관찰하기 위하여 PL spectrum을 측정한 것이다. (a)는 각 조건에 따른 PL spectrum 변화 그래프, (b)는 각 PL spectrum peak의 위치 변화를 나타낸 그래프이다. 그림 5(a) 그래프에서 peak의 전반적인 위치는 orange 계열인 600 nm 파장 영역을 나타내고 있으며, Mn 첨가량이 0.1 wt%에서 9 wt%로 증가하였을 때, PL spectrum intensity가 약 15배 가량 증가하였다. 그림 5(b) 그래프를 보면 (a) 그래프의 PL spectrum의 가장 intensity가 강한 Peak의 위치 변화를 그래프로 나타낸 것인데, Mn의 초기 첨가량이 증가할수록 PL spectrum 파장 값이 같이 높아지는 것을 확인 할 수 있다. 이는 (a) 그래프에서 PL spectrum의 위치가 Mn 첨가량이 증가할수록 왼쪽으로 이동하는 것을 의미하는데, Mn의 초기 첨가량이 0.1 wt% 대비 9 wt% 일 때 왼쪽으로 8.5 nm 가량 이동하였다.

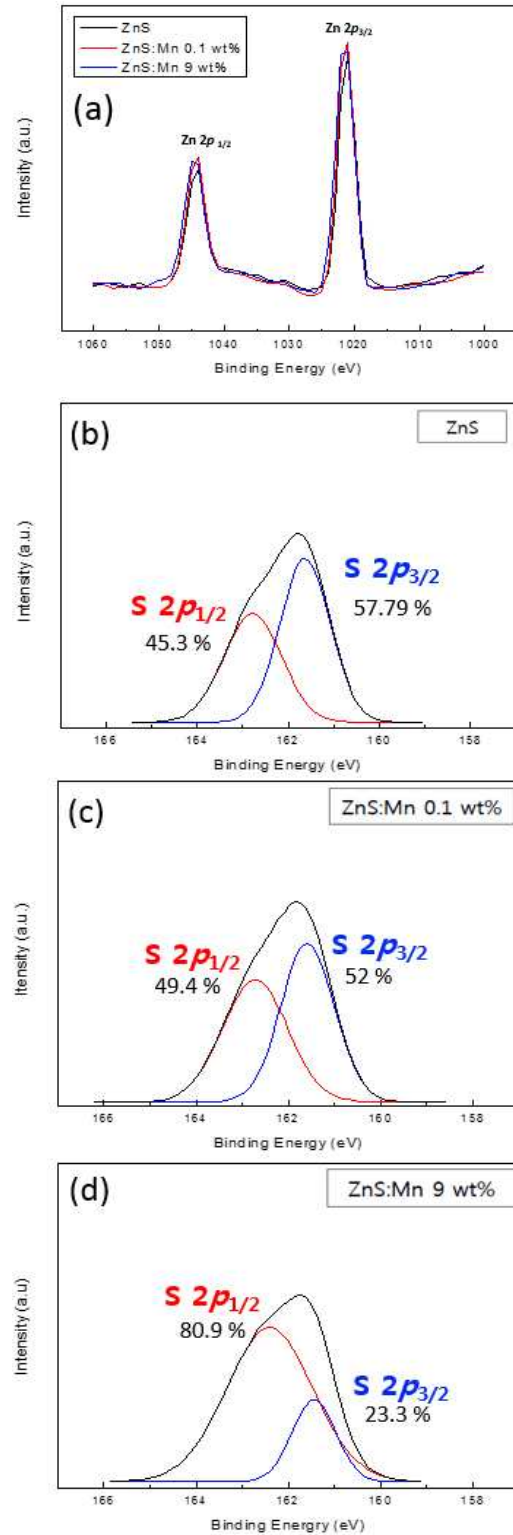
합성된 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 양자점의 각 원자 구조에 따른



**Fig. 5.** PL spectrum of ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dot according to Mn/Zn ratio at stirring energy 200 rpm; (a) PL intensity and (b) PL spectrum peak shift.

binding energy를 측정하기 위하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하였다. 기기 특성 상 고 진공으로 이루어진 챔버 내부에서 측정이 진행되기 때문에, 액상 형태의 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 양자점 시료를 D.I water와 ethanol을 이용하여 세척 후, 수분이 충분히 제거되도록 진공 분위기에서 48시간동안 건조시켰다.

그림 6은 Mn/Zn ratio에 따른 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 양자점의 Mn 첨가량 0.1 wt%, 9 wt%의 시료와 Mn이 첨가되지 않은 채로 합성된 ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dot 시료의 Zn 2*p* 결합의 binding energy 비교 그래프이다. 그림 6(a)와 같이, Zn 결합의 경우, 초기 Mn 첨가량에 따른 시료 별 Binding Energy 변화가 나타나지 않았다. Zn 2*p*<sub>1/2</sub> peak와 Zn 2*p*<sub>3/2</sub> peak 모두 Mn 이온이 도핑되지 않은 ZnS와 peak의 위치 및 형태, 강도 값이 크게 다르지 않았다. 반면, 그림 6(b), (c), (d)와 같이, Mn/Zn ratio에 따른 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 양자점의 S 2*p* 결합의 binding energy는 초기 Mn wt% 첨가량에 따른 양상이 매우 다르게 나타났다. 우선 S 2*p* 결합 peak는 왼쪽 그림 6처럼 다시 S 2*p*<sub>1/2</sub> 결합과 S 2*p*<sub>3/2</sub> 결합으로 나뉘게 되는데, binding energy 값을 보면



**Fig. 6.** XPS data of ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dot according to Mn/Zn ratio; (a) Zn 2*p*<sub>1/2</sub>, Zn 2*p*<sub>3/2</sub> binding energy, and (b), (c), (d) S 2*p* binding energy.

S  $2p_{1/2}$  결합 binding energy 값이 S  $2p_{3/2}$  결합보다 크다는 것을 알 수 있다. S  $2p_{3/2}$  결합의 경우 주로  $S^{6+}$  이온에 의한 결합으로 oxide 및 carbon과 주로 결합하며, S  $2p_{1/2}$  결합은 안쪽의 surfer, zinc와 결합한다. 그림 6(b)에서 Mn이 첨가되지 않은 ZnS의 S  $2p_{1/2}$ 의 결합 강도는 45.3%, S  $2p_{3/2}$ 의 결합 강도는 57.79%이며, 초기 Mn 첨가량이 0.1 wt%인 그림 6(c)는 S  $2p_{1/2}$ 의 결합 강도 49.4%, S  $2p_{3/2}$ 는 52%, 초기 Mn 첨가량이 9 wt%인 (d)의 경우 S  $2p_{1/2}$  결합 강도 80.9%, S  $2p_{3/2}$  23.3%로 Mn/Zn ratio가 증가할수록 S  $2p_{1/2}$ 의 결합 강도는 증가하고, S  $2p_{3/2}$ 의 결합 강도는 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 Mn/Zn ratio가 증가할수록 oxide나 carbon 같은 발광에 기여하지 않는 원소와의 결합의 강도가 감소하고, 광 특성 향상에 기여하는 원소와의 결합이 많아진다는 것을 의미한다 [13]. ZnS 구조 내에서 Zn와 결합하는 S의 결합이 강해진다는 의미는 격자 구조 내에서 Zn 양이온과 치환되는 Mn 양이온과의 결합 강도 또한 증가한다는 것을 의미한다. 이로 인하여 발광에 관여하는 Mn 양이온의 영향이 커지면서 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 양자점의 PL intensity 향상에 기여하는 것으로 사료된다 [10].

#### 4. 결론

ZnS:Mn<sup>2+</sup> 양자점 합성에서 ZnS:Mn<sup>2+</sup> 합성 용액 중합 시, 교반 속도가 200 rpm에서 600 rpm으로 증가하였을 때, 입자 크기가 4.09 nm에서 2.59 nm로 감소하였으며 그와 함께 결정성도 감소하였다. 또한 교반 속도가 빨라지면서 합성 시 결합이 증가한 것으로 사료되며, 이러한 입자 크기 및 결정성 감소, 결합 증가로 인하여 교반 속도가 증가할수록 PL intensity가 감소하고, blue emission peak의 강도는 증가하였다. 초기 Mn 첨가량에 의한 Mn/Zn ratio변화에 의한 특성은 Mn/Zn ratio가 증가할수록 PL intensity가 상승하였다. Mn wt%가 0.1 wt% 대비 9 wt%으로 증가하였을 때, 15배 가량 상승하였다. Binding energy를 측정된 결과, Mn 첨가량이 0.1 wt%에서 9 wt%으로 증가하였을 때, S  $2p_{1/2}$ 의 결합 강도가 31.5 wt% 가량 증가하였다. 이러한 binding energy 결과는 Zn<sup>2+</sup> 자리에 치환되는 Mn 양이온과의 결합이 증가함을 의미하고,

이는 orange 발광의 강도가 증가함을 의미한다. 실제로 PL spectrum에서 peak의 위치가 초기 Mn 첨가량이 증가할수록, orange 영역인 장파장 쪽으로 8.5 nm 가량 이동하는 적색편이 현상이 나타나면서 PL intensity가 증가하였다.

#### REFERENCES

- [1] ICT Brief : "Quantum Dot(QD) recent trend", IITP, Korea., (2004)
- [2] S. Park, Ph. D. Thesis, p. 1, Dankook university, Yongin (2013).
- [3] T. H. Bang and S. H. Choe, *New Physics*, **63**, 1048 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.3938/NPSM.63.1048>]
- [4] J. Ke, X. Li, and Q. Zhao, *Scientific Reports*, **4**, 1 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep05624>]
- [5] P. S. Joicy, R. Saravanan, D. Prabhu, N. Ponpandian, and P. Thangadurai, *RSC Adv.*, **4**, 44592 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA08757G>]
- [6] R. M. Krsmanovic, D. J. Jovanović, Z. Antic, B. Bartova, D. Milivojevića, M. D. Dramićanina, and M. G. Brik, *Journal of Luminescence*, **146**, 133 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.09.032>]
- [7] L. S. Devi, K. Nomita Devi, B. I. Sharma, and H. N. Sarma, *IOSR Journal of applied Physics*, **6**, 6 (2014).
- [8] R. W. Xuan, J. P. Xu, X. S. Zhang, P. Li, C. Y. Luo, Y. Y. Wu, and L. Li, *American Institute of Physics*, **98**, No.041907-1 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3544570>]
- [9] Y. Gao, Q. Zhang, Q. Gao, Y. Tian, W. Zhou, L. Zheng, and S. Zhanga, *Mater. Chem. Phys.*, **115**, 724 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.02.020>]
- [10] G. Murugadoss, B. Rajamannan, and V. Ramasamy, *Journal of Luminescence*, **130**, 2032 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.05.022>]
- [11] R. Sarkar, C. S. Tiwary, P. Kumbhakar, S. Basu, and A. K. Mitra, *Physica E*, **40**, 3115 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2008.04.013>]
- [12] D. Q. Dong, L. Li, X. S. Zhang, Xu Han, and H. P. An, *Chin. Phys. Lett.*, **24**, 2661 (2007).
- [13] J. Y. Park, S. J. Park, J. H. Lee, C. H. Hwang, and K. J. Hwang, *Article in Materials Letters*, **121**, 97 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.012>]