

분무열분해 공정에 의해 제조된 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 발광특성

강희상 · 박승빈 · 구혜영* · 강윤찬*[†]

한국과학기술원 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1

*건국대학교 화학공학과
143-701 서울시 광진구 화양동 1
(2006년 7월 9일 접수, 2006년 8월 11일 채택)

The Photoluminescence Characteristic of $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis

Hee Sang Kang, Seung Bin Park, Hye Young Koo* and Yun Chan Kang*[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea
(Received 9 July 2006; accepted 11 August 2006)

요 약

분무열분해법에 의해 장파장 UV 여기원 하에서 높은 발광세기를 가지는 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 제조하였다. 분무열분해공정 의해 제조된 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 발광특성, 분말 형태 및 결정성에 대해 조사하였다. 분무열분해 공정에 의해 제조된 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 모체를 구성하는 바륨과 스트론튬의 비에 따라 청녹색에서 황색에 이르기까지 다양한 파장대의 색을 구현할 수 있었다. $x=0$ 인 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 경우 발광 중심파장이 500 nm 였으며, $x=2$ 인 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 경우 발광 중심 파장이 554 nm 였다. 분무열분해 공정에 의해 제조된 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 구형의 형상을 띄지만 증공성의 입자 특성을 가졌다. 반면에 후열처리 과정을 거친 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 큰 입자 크기와 불규칙한 형태를 가졌다. $\text{Ba}_{1.488}\text{Sr}_{0.5}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.012}^{2+}$ 형광체가 환원분위기 하에서 후열처리 온도 1,200 °C에서 3시간 동안 후열처리 과정을 거쳤을 때 최적의 발광 세기를 가졌다.

Abstract – $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor particles with the high photoluminescence (PL) intensity under long wavelength ultraviolet (UV) were prepared by spray pyrolysis. The photoluminescence, morphological and crystalline characteristics of $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis were investigated. $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis had various colors from bluish green to yellow by changing the ratio of barium and strontium of the host material. In case of $x=0$, the main emission peak of $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor was 500 nm. In case of $x=2$, the main emission peak of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor was 554nm. $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor particles obtained by spray pyrolysis had spherical shape and hollow structure. On the other hand, the post-treated $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor particles had large size and irregular shape. The $\text{Ba}_{1.488}\text{Sr}_{0.5}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.012}^{2+}$ phosphor particles had the maximum PL intensity after post-treatment at temperature of 1300°C for 3h under reduction atmosphere.

Key words: Phosphor, Silicate, Spray Pyrolysis, LED

1. 서 론

백색 Light Emitting Diode(LED)는 기존 조명기구인 백열전구나 형광등과는 달리 긴수명, 저전력, 고속응답과 그리고 환경친화적이라는 장점으로 인해 차세대 조명광원으로 급부상하고 있다. 이 백색 LED는 다양한 방법에 의해 제조되고 있으며, 그 중에서 비교적

단순하고 복잡한 공정을 거치지 않는 청색 LED 칩을 여기원으로 하여 황색 형광체인 YAG:Ce 형광체를 결합한 방법이 가장 대표적인 방법이다. 그러나 이 방법은 발광 효율이 우수한 반면, 색 온도와 연색지수가 낮기 때문에 태양광에 가까운 백색광을 얻기 어렵다. 그에 비해 Ultraviolet(UV) LED 칩을 여기원으로 하여 적색·녹색·청색(RGB) 형광체를 도포하는 방법은 형광등 램프의 구현 방법과 매우 비슷한 방법으로서 UV LED위에 RGB 형광체를 도포하게 되면 백열전구와 같이 넓은 파장의 스펙트럼을 얻게 되어 색

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yckang@konkuk.ac.kr

온도와 연색지수 조절이 용이하기 때문에 백색 LED 제조에 가장 용이한 방법으로 대두되고 있다[1].

장파장 UV LED를 활용한 백색 광원을 얻기 위해서는 우선 광원의 세기가 큰 LED칩의 개발이 우선시 되어져야 한다. 현재 세계의 선진 연구그룹들은 반도체 제조 기술을 이용하여 발광 효율이 우수한 UV LED 개발에 보다 폭넓고 깊은 노력을 기울이고 있으며 많은 연구 결과들을 내고 있다[2-4]. 또한 이러한 UV LED를 활용한 제품 개발도 폭넓게 이루어지고 있다. 그 대표적인 것이 조명 및 Liquid Crystal Display(LCD)용 후면광원으로 활용하기 위한 백색 LED 개발이지만 여기에 활용하기 위한 형광체의 개발 미비로 많은 어려움을 가지고 있다. 즉, UV LED를 활용하여 백색 LED를 개발하기 위해서는 UV 여기원에 효율이 좋은 적색, 녹색 및 청색의 형광물질 개발이 필수적이다. 지금까지 개발되어진 형광체들은 주로 단파장 UV(< 365 nm)나 전자빔을 여기원으로 했을 때 좋은 효율을 가지고 있다. 따라서 장파장(> 380 nm)에 효율적인 형광체의 개발은 장파장 UV LED를 활용한 백색 LED의 개발에 있어 매우 중요하다.

$Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu^{2+}$, $(Ca,Sr)_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$, $Sr_4Al_4O_{25}:Eu^{2+}$, $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2:Eu^{2+}$ 와 같은 Eu가 도핑된 산화물계 형광체들은 녹색 형광체로 잘 알려져 있으며, 이 녹색 형광체들 중에서 $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu^{2+}$ 형광체는 짧은 잔광시간과 장파장 자외선 영역하에서 높은 발광특성을 보이기 때문에 UV LED용 녹색형광체로 적합하다고 알려져 있으며 주로 고상법에 의해 합성되어진다[5-11]. 형광체는 조성에 따라서 합성 방법에 따른 휘도 변화가 많은 영향을 받는다. $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu^{2+}$ 형광체는 특히 입도 및 표면 특성이 형광체의 발광 특성에 많은 영향을 미친다. 고상법에 의해 합성되는 $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu^{2+}$ 형광체는 고온의 소성 단계에서 평균 입도가 수십 마이크로미터로 성장하기 때문에 밀링 과정이 필요하다. 이러한 밀링 과정에서 $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu^{2+}$ 형광체의 발광 특성이 급격하게 저하되는 특성을 나타낸다. 따라서 미세 형광체 합성이 가능한 액상법 및 기상법에 대한 연구가 필요하다.

미세한 액적을 활용하는 초음파 분무열분해법은 기상 공정으로서 전구체 분말 제조 단계에서 형광체를 구성하는 성분들간의 상분리를 최소화할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 다양한 형광체 합성에 활용되어져 왔다[12-15]. 따라서 본 논문에서는 UV LED용 녹색 발광 형광체로 $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu^{2+}$ 형광체를 초음파 분무열분해법에 의해 합성하고자 하였으며, 이렇게 합성된 $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu^{2+}$ 형광체

의 발광특성, 결정성 및 형상에 대해 조사하였다.

2. 실험

$Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu^{2+}$ 형광체를 제조하기 위하여 분무열분해공정에 이용된 용액은 $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, tetraethyl orthosilicate(TEOS) 및 Eu_2O_3 를 당량비대로 증류수에 녹여 제조하였다. 이렇게 제조한 용액의 총 농도는 0.3 M 이었다. 이 용액으로 초음파 분무열분해법을 이용하여 전구체 분말을 만들었다. 초음파 분무열분해공정은 액적 발생부, 생성된 액적이 고온의 에너지에 의하여 반응을 하는 반응부, 그리고 생성된 입자를 포집하는 포집부로 구분된다. 액적 발생부는 1.7 MHz의 진동수에서 작동하는 산업용 가습기를 사용하였다. 초음파와 액적 발생 장치에 의해 생성되는 액적의 평균 크기는 5 μm 이하이며 균일한 크기 분포를 가진다고 알려져 있다. 초음파와 액적 발생장치에 의해 생성된 액적은 운반기체에 의해 고온의 관형 반응기로 운반되는데 운반기체로는 압축공기를 이용하였다. 6개의 초음파 진동자에 의해 발생된 다량의 액적을 반응기 내부로 원활하게 운반시키기 위해 운반기체의 유량을 45 l/min 로 고정하였으며, 반응부는 길이 1,200 mm, 외경 55 mm인 석영관을 사용하였다. 초음파와 분무 장치에 의해 발생된 다량의 액적이 건조, 석출, 열분해 및 결정화가 일어나는 반응부의 온도는 900 $^{\circ}C$ 로 유지하였다. 결정성을 증가시키고 활성제인 유로피움이 2가의 형태로 모체에 치환될 수 있도록 1,200 $^{\circ}C$ 에서 10% H_2/N_2 혼합가스를 활용하여 3시간 동안 후열처리를 하였다.

형광체의 특성분석은 X선 회절분석기(RIGAKU DMAX-33 X-ray)를 이용해 입자의 결정구조와 상을 분석하였으며, 입자의 형태는 주사전자현미경(PHILIPS XL 30S FEG)을 이용해 분석하였다. 형광체 입자의 발광특성은 Xe 램프를 활용하여 장파장 자외선 영역에서의 발광 특성(PERKIN-ELMER LS50-B)을 측정하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 분무열분해 공정에 의해 모체를 구성하는 바륨과 스트론튬의 비에 따라 합성된 $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu$ 전구체 분말들의 주사전자현미경 사진들이다. 모체를 구성하는 바륨과 스트론튬의 비의 변화에 상관없이 그 입자가 구형의 형상에 다공성 및 증공성인 특성을 가지고 있다. 이는 전형적인 대용량 분무열분해 공정에서 얻어

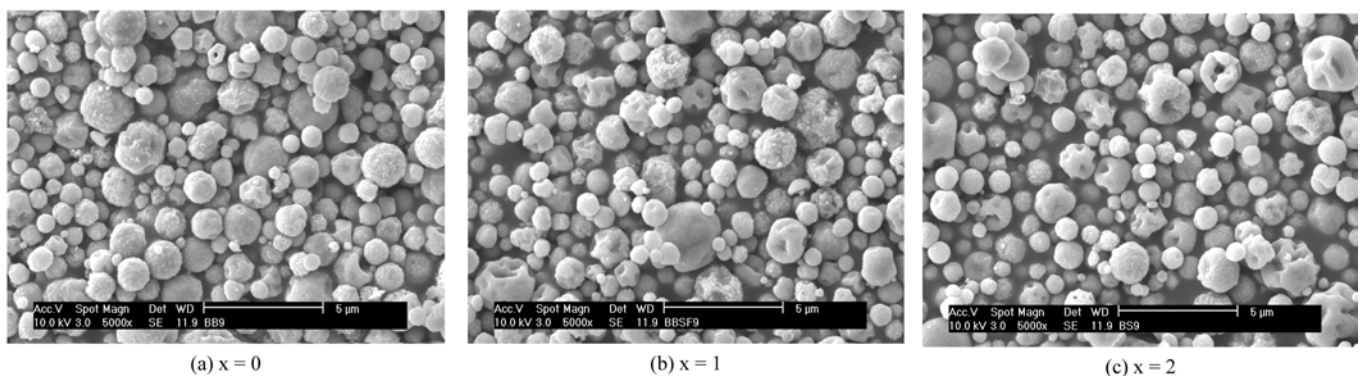


Fig. 1. SEM photographs of as-prepared $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu^{2+}$ phosphor particles.

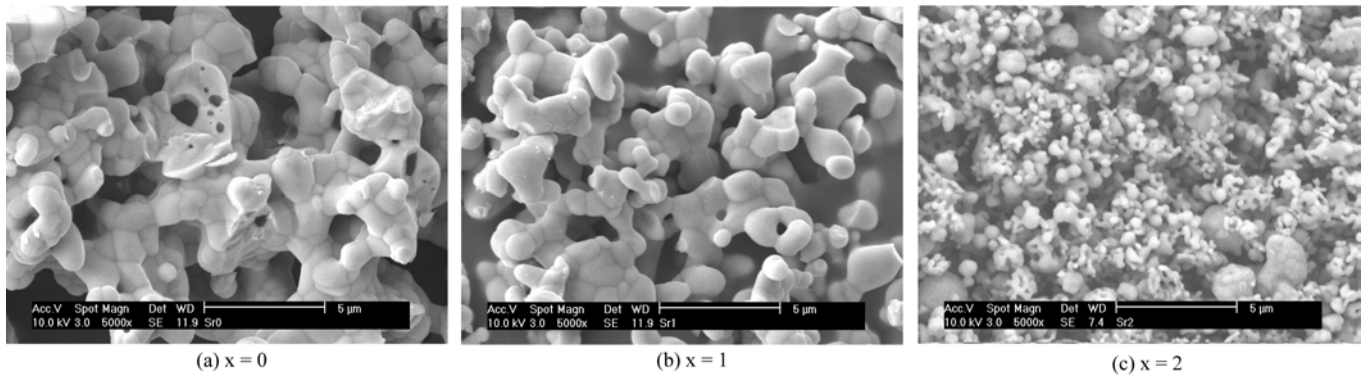


Fig. 2. SEM photographs of post-treated $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor particles.

지는 입자의 형상으로 짧은 체류시간으로 인해 액적 내외부의 건조속도의 차이에 의한 것이다. 이러한 구형의 전구체 분말들은 분무열분해 공정의 짧은 체류시간 때문에 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 형광체의 결정 성장이 일어나지 않았다. 따라서 결정성장 및 활성제의 활성화를 위해서 고온에서의 후열처리 과정이 필요하다. 이러한 후열처리 과정을 거친 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 형광체 분말들의 주사전자 현미경 사진을 Fig. 2에 나타냈다. 모체 조성에서 바륨의 비가 증가할수록 입자의 크기가 커지며, 바륨과 스트론튬의 비에 상관없이 합성된 형광체들은 응집된 형태를 가졌다. 이는 알카리토 금속인 바륨과 스트론튬의 연성에 의해 것으로 사료된다. 분무열분해 공정에서는 짧은 체류시간으로 인해 알카리토 금속인 바륨과 스트론튬의 연성의 영향을 볼 수 없었으나, 장시간의 고온의 후열처리 과정을 거침으로 인해 본래의 구형의 형상을 잃어버리고 심하게 응집이 되었다.

모체를 구성하는 바륨과 스트론튬의 구성비의 변화에 따라 합성된 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 발광 특성을 확인하기 위해 결정성장 및 활성제의 치환을 유도하기 위해 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 3시간 후열 처리하였으며, Eu이 3가에서 2가로 환원되도록 10% H_2/N_2 혼합가스를 후열 처리동안 분당 300 cc로 흘려주었다. Fig. 3은 모체를 구성하는 바륨과 스트론튬 비의 변화에 따른 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 형광체의

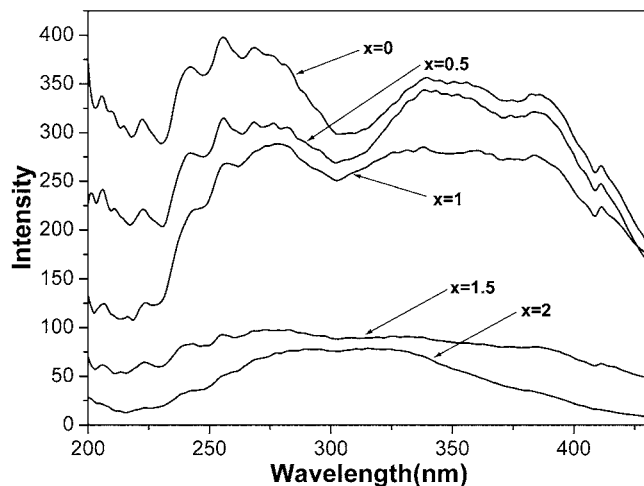


Fig. 3. Excitation spectra of $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis.

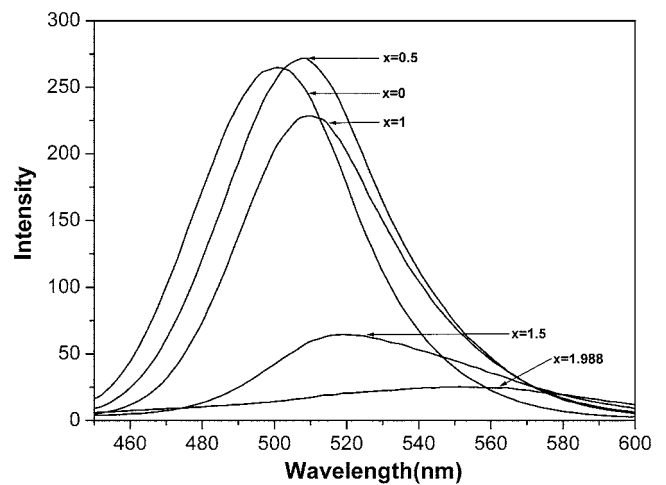


Fig. 4. Emission spectra of $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis.

발광 파장 500 nm 하에서의 여기 스펙트럼들이다. 모체 변화에 상관없이 250 nm에서 430 nm사이에서 넓은 여기 파장을 가졌다. 모체를 구성하는 바륨의 양이 많아질수록 여기 강도가 더 커짐을 확인할 수 있었다. 특히, 380 nm 이상의 장파장 자외선 영역하에서 높은 여기특성을 보임으로 인해 장파장 자외선 LED용 형광체로 응용이 가능함을 보여준다.

Fig. 4는 모체를 구성하는 바륨과 스트론튬의 비의 변화에 따른 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 형광체의 발광 스펙트럼들을 나타낸다. 모든 샘플들의 발광스펙트럼은 410 nm 여기원 하에서 측정하였다. 그림에서 보듯이 x 가 0일 경우 즉, $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 발광 스펙트럼의 중심파장이 청록색 영역인 500 nm 이었으며, x 의 값이 커질수록 중심파장이 장파장 쪽으로 이동하였다. x 가 1.988일 경우 즉, $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 중심파장이 황색 영역인 554 nm 이었다. 또한 x 가 작을수록 발광강도가 높았으며 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 발광강도가 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 발광강도보다 약 3.6배 높았다. 이렇게 모체에 따라 발광강도와 중심파장의 변화가 생기는 이유는 활성제로 Eu^{2+} 를 사용하는 형광체의 경우 발광 스펙트럼이 모체에 크게 의존하여 보라색 파장대에서 적색 파장대까지 넓은 분포를 나타낸다. 다시 말해, 모체내 이온 간의 공유결합, 양이온의 크기, 결

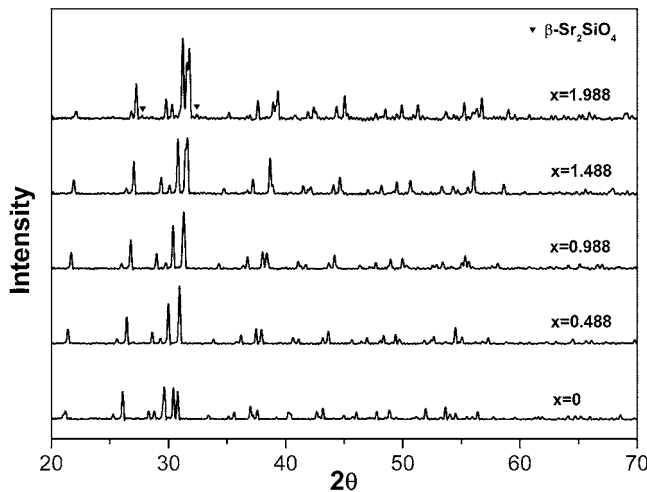


Fig. 5. XRD spectra of post-treated $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor particles.

정장의 강도와 Stokes 천이 등에 따라 Eu^{2+} 이온이 도핑된 형광체의 발광 스펙트럼 중심파장이 크게 영향을 받게 된다[6-9]. 또한 모체의 조성 변화에 따라 활성제인 유토퍼의 최적 농도가 달라지게 되는데 이를 고려하지 않고 일정한 유토퍼 농도하에서 모든 샘플들을 제조하였으므로 모체의 조성 변화에 따라 합성된 형광체의 발광 특성 변화가 많이 일어났다. 형광체의 조성 변화에 따라서 최적의 합성 조건도 변하기 때문에 형광체의 후열처리 조건이 모체의 조성 변화에 따른 형광체의 발광 특성에도 영향을 미쳤다.

Fig. 5는 모체를 구성하는 바륨과 스트론튬의 비율에 따른 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 분말의 X선 회절 스펙트럼들이다. $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 와 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 분말의 경우 JCPDS # 26-1404 과 39-1256와 같은 패턴인 orthorhombic 구조를 가졌으며 모든 샘플들은 같은 결정구조를 가졌다. 또한 이온 반경이 더 작은 Sr^{2+} 이온이 모체를 구성하는 Ba 자리에 치환되게 되면 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 주피크의 2θ 값이 커짐을 확인할 수 있었다. 이는 Sr 이온

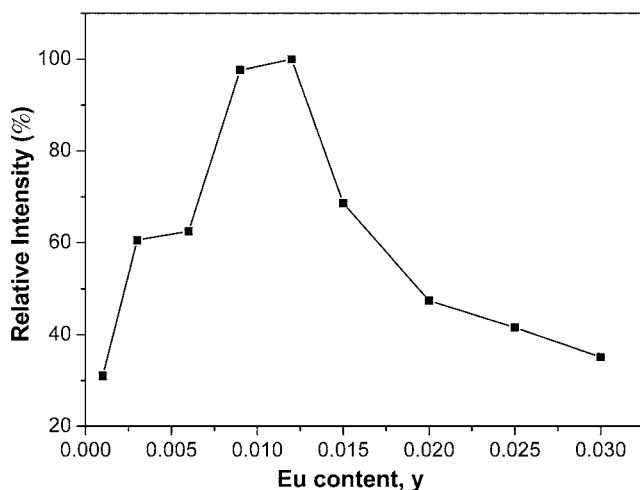


Fig. 6. Photoluminescence intensities of $\text{Ba}_{1.5-y}\text{Sr}_{0.5}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+y}$ phosphor particles as a function of europium content.

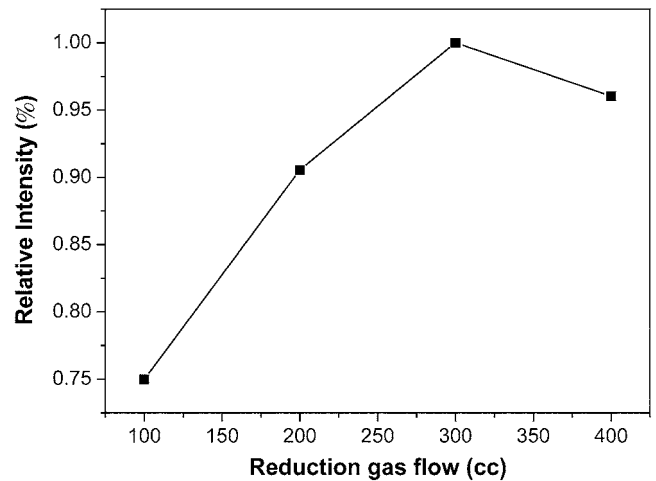


Fig. 7. Relative photoluminescence intensities of $\text{Ba}_{1.488}\text{Sr}_{0.5}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+0.012}$ phosphor particles as a function of H_2/N_2 gas flow rate.

이 Ba 이온보다 이온반경이 작기 때문에 격자상수(a,b,c)가 감소하게 되어 면간격(d)이 작아지기 때문이다.

Fig. 6은 모체를 구성하는 바륨과 스트론튬의 비율 3:1로 고정된 $\text{Ba}_{1.5-y}\text{Sr}_{0.5}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+y}$ 형광체 분말의 활성제 농도에 따른 상대 발광세기를 나타낸다. 이때 $\text{Ba}_{1.5-y}\text{Sr}_{0.5}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+y}$ 형광체의 발광중심파장은 녹색파장대인 506 nm였다. 활성제인 Eu이 모체인 바륨에 $y = 0.012$ 만큼 도핑 되었을 때 가장 높은 발광특성을 보였으며 Eu이 $y > 0.012$ 이상 도핑 되게 되면 농도소광현상(concentration quenching)으로 인해 발광특성이 저하되었다. 즉, 활성제가 일정량 이상 첨가하게 되면 구조적인 불균일성(structural heterogeneity)과 화학적 복잡성(chemical complexity)이 증가하여 발광세기가 감소하게 된다.

Fig. 7은 분무열분해 공정에서 최적화 되어진 조성인 $\text{Ba}_{1.5-y}\text{Sr}_{0.5}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+0.012}$ 형광체의 환원분위기 조건에 따른 상대발광세기를 나타낸다. H_2/N_2 의 혼합 비율은 10%로 고정하였다. 10% H_2/N_2 혼합가스의 양이 증가할수록 $\text{Ba}_{1.5-y}\text{Sr}_{0.5}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+0.012}$ 형광체의 상대 발광세기는 증가하였으며 300 cc/min에서 가장 높은 상대 발광세기를 나타내었다. 10% H_2/N_2 혼합가스를 300 cc/min 이상 흘러주게 되면 오히려 과 환원이 일어나서 발광특성이 저하되었다.

4. 결 론

일반적으로 고상법에 의해 제조되는 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 분무열분해 공정을 이용하여 제조하였다. 모체를 구성하는 바륨과 스트론튬의 비율을 조절함에 따라 청녹색부터 황색에 이르기까지 다양한 파장대의 형광체를 얻을 수 있었다. 이들 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 장파장 여기원하에서 높은 발광특성을 보임으로서 장파장 자외선 LED용 형광체로서의 응용 가능성을 보였다. 그러나 결정성 증가와 활성제인 유토퍼가 3가에서 2가로 환원될 수 있도록 후열처리 과정을 거치면 모체를 구성하는 바륨과 스트론튬의 연성으로 인해 형광체 입자들간의 응집이 발생되고 입자들의 크기가 커졌다. 따라서 장파장 자외선 LED에 적용하기 위해서는 발광휘도를 증가시키면서 형광체의 입도 및 형상을 조절하여야 한다.

참고문헌

1. Hu, Y., Zhuang, W., Ye, H., Wang, D., Zhang, S. and Huang, X., "A Novel Red Phosphor for White Light Emitting Diodes," *J. Alloys Compd.*, **390**, 226-229(2005).
2. Iwaya, M., Terao, S., Sano, T., Ukai, T., Nakamura, R., Kamiyama, S., Amano, H. and Akasaki, I., "Suppression of Phase Separation of AlGaIn During Lateral Growth and Fabrication of High-efficiency UV-LED on Optimized AlGaIn," *J. Cryst. Growth*, **237**, 951-955(2002).
3. Edmond, J., Abare, A., Bergman, M., Bharathan, J., Bunker, K. L., Emerson, D., Habern, K., Ibbetson, J., Leung, M., Russel, P. and Slater, D., "High Efficiency GaN-based LEDs and Lasers on SiC," *J. Cryst. Growth*, **272**, 242-250(2004).
4. Wang, H. X., Li, H. D., Lee, Y. B., Sato, H., Yamashita, K., Sugahara, T. and Sakai, S., "Fabrication of High-performance 370 nm Ultraviolet Light-emitting Diodes," *J. Cryst. Growth*, **264**, 48-52(2004).
5. Barry, T. L., "Fluorescence of Eu^{2+} -activated Phases in Binary Alkaline Earth Orthosilicate Systems," *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 1181-1184(1968).
6. Poort, S. H. M., Janssen, W. and Blasse, G., "Optical Properties of Eu^{2+} -Activated Orthosilicates and Orthophosphates," *J. Alloys Compd.*, **260**, 93-97(1997).
7. Kim, J. S., Jeon, P. E., Choi, J. C. and Park, H. L., "Emission Color Variation of $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (M=Ba, Sr, Ca) Phosphors for Light-emitting Diode," *Solid State Commun.*, **133**, 187-190(2005).
8. Jiang, L., Chang, C., Mao, D. and Feng, C., "Concentration Quenching of Eu^{2+} in $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor," *Mater. Sci. Eng., B*, **103**, 271-275(2003).
9. Chang, C. and Mao, D., "Long Lasting Phosphorescence of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Thin Films by Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **460**, 48-52(2004).
10. Tang, Z., Zhang, F., Zhang, Z., Huang, C. and Lin, Y., "Luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy material prepared by the gel method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 2129-2132(2000).
11. Zhang, X. and Liu, X., "Luminescence Properties and Energy Transfer of Eu^{2+} Doped $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ Phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, **139**(2), 622-625(1992).
12. Roh, H. S., Lee, C. H., Yoon, H. S., Kang, Y. C., Park, H. D. and Park, S. B., "Spherical-shaped $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ Phosphor Particles with $\text{Gd}^{3+}/\text{Li}^+$ Codopant," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(6), 752-756(2002).
13. Roh, H. S., Kang, Y. C. and Park, S. B., "The Effect of Flux Types on the Preparation of Spherical Fine Phosphor Particles," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(2), 195-198(2001).
14. Vanheusden, K., Seager, C. H., Warren, W. L., Tallant, D. R., Caruso, J., Hampden-Smith, M. J. and Kodas, T. T., "Green Photoluminescence Efficiency and Free-carrier Density in ZnO Phosphor Powders Prepared by Spray Pyrolysis," *J. Lumin.*, **75**, 11-16(1997).
15. Lenggono, I. W., Xia, B., Mizushima, H., Okuyama, K. and Kijima, N., "Synthesis of $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$ Phosphor Particles by Spray Pyrolysis," *Mater. Lett.*, **50**, 92-96(2001).