

조합화학을 이용한 망간(2+)과 유로피움(2+)이 첨가된 Barium Hexaaluminate 형광체의 합성 및 광특성 분석

박은석 · 최윤영 · 손기선 · 김창해 · 박희동

한국화학연구소

(1999년 11월 19일 접수)

Synthesis of Barium Hexaaluminate Phosphors Using Combinatorial Chemistry

Eung Suk Park, Yoon Young Choi, Kee-Sun Sohn, Chang Hae Kim and Hee Dong Park

Display Phosphor Group, Korea Research Institute of Chemical Technology, Teajon 305-600, Korea

(Received November 19, 1999)

초 록

본 연구의 목적은 조합화학 기법을 이용하여 형광체의 합성 및 분석 가능성을 타진해 보고, 이를 바리움 알루미네이트계 형광체에 적용하여 최적 조건을 검색하는 데에 있다. 바리움 알루미네이트계 형광체에 Eu²⁺를 도핑하여 청색 형광체를 제조하였고, Mn²⁺와 Eu²⁺를 도핑하여 녹색 형광체를 제조하여 광특성 및 결정성, 입자 형상을 관찰하였다. Ba의 mol 수를 1.3으로 하고, Eu²⁺는 0.06~0.15 mol 도핑하였을 때 435 nm 파장 영역의 강한 청색 발광 스펙트럼을 보였고, Mn²⁺는 0.32 mol, Eu²⁺를 0.08 mol 도핑하였을 때 435 nm 파장 영역에서 약한 청색 발광과 515 nm 파장 영역의 강한 녹색 스펙트럼을 보였다.

ABSTRACT

The main objective of the present investigation is to show the feasibility of combinatorial chemistry by applying this method to phosphor syntheses. In this respect barium hexaaluminate phosphor was prepared by the split-pool combinatorial method, which enabled much more rapid search of optimum compositions of target phosphors than conventional synthetic methods. Barium hexaaluminate phosphors doped with Eu²⁺ exhibit blue emission while those co-doped with Mn²⁺ and Eu²⁺ exhibit green emission. Basically, the phosphor doped with 1.3 mole of Ba and 0.06~0.15 mole of Eu²⁺ exhibit the maximum value of emission intensity at 435 nm. Under the UV and VUV excitations, the barium hexaaluminate phosphor co-doped with Mn²⁺ and Eu²⁺ shows strong green emission.

key words : *BaAl₁₂O₁₉, Eu²⁺, Mn²⁺, Phosphors, Photoluminescence*

1. 서 론

1.1. 조합화학

조합화학은 한번에 여러 물질을 합성 및 탐색하는 기술로 유기 합성 및 신약개발에 활발한 연구가 진행되어 왔다. 최근에는 초전도체 및 형광체 합성에도 적용하여 많은 연구가 진행중이며,¹⁻⁵⁾ 실제로 유용한 결과를 도출하고 있다.^{6,7)} 아직까지는 형광체의 조성 및 활성제 양 등에 관한 활발한 연구가 진행되지 않아서 실험적인 방법에 의존하여 새로운 형광체를 합성하였고, 기존의 100개 미만의 유용한 형광체 역시 합성과 측정을 반복하여 수행하는 방법으로 개발되었다.²⁾ 그러나 기존의 조합화학 방법을 형광체에 적용시 한번에 1,000개 이상의 물질을 동시에 검색할 수 있는 장점이 있지만, 합성된 형광체 샘플의 양이 너무 적어, 정확한 측정 및 평가를 위해서는 기존의 방법(예를 들면 단순고상반응법)으로 다시 합성해야 하는 번거로움이 있다.^{2,6,8)} 조합화학을 이

용한 합성의 가장 큰 관심 중 하나는 합성한 물질의 원하는 데이터를 빠르게 얻는 것인.⁹⁾ 따라서 합성된 형광체 광특성 분석은 CCD(Charge Coupled Devices)를 주로 사용하였으나, 이는 형광체의 스펙트럼 및 XRD 특성을 분석하기에 무리가 있다. 본 실험실에서는 새로이 고안한 반응기를 이용하여 수직으로는 기존의 조합화학 방법에 비해 적지만, 합성한 형광체의 광특성(발광파장, 여기파장 등), 결정성(XRD) 및 입자 형상(SEM) 분석이 가능하고 빌랑 메캐니즘 규명 및 형광체의 최적 조성에 알맞은 형광체 합성이 가능한 반응기 제작 및 이에 맞는 형광체 합성법을 연구하였다.

1.2. 바리움알루미네이트

바리움 헥사알루미네이트는 오랜 동안 마그네토플럼바이트 구조로 알려져 왔으나, 최근 들어 마그네토블럼바이트 구조와 β-알루미나 구조의 중간 형태를 취한다는 보고와^{10,11)} β-알루미나 구조에 가깝고¹²⁻¹⁵⁾ 또한 바리움의 양에 따라 두

가지 상이 존재한다고 보고되었다.

바리움 헥사알루미네이트는 바리움이 적은 경우(Ba-poor, β -알루미나)와 많은 경우(Ba-rich, β' -알루미나)가 존재하며, $x\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 표시할 때 바리움의 적은 경우 $x=0.82$ 이고, 많은 경우에는 $x=1.30 \pm 0.02$ 로 존재한다.^{13,16-18)} 바리움 헥사알루미네이트계열 형광체는 오래 전부터 연구되었고, 최근 들어 Eu^{2+} 를 활성제로 사용하는 삼파장 램프용 청색 형광체¹⁹⁾ 및 Mn^{2+} 를 활성제로 사용하는 PDP용 녹색 형광체로^{20,21)} 연구가 진행중이다. 바리움의 양에 따른 결정학적 특징은 활발히 연구가 진행되었고 바리움 대신 칼슘을 치환시켜 Eu^{2+} 의 녹색 발광 부분을 감소시키고,¹⁹⁾ FWHM(Full Width of Half Maximum) 값을 감소시켰다는 보고는 있으나,^{16,20)} 활성제 Eu^{2+} , Mn^{2+} 의 양 및 바리움의 첨가량에 따른 체계적인 연구는 미흡한 실정이다. 본 실험에서는 조합화학 기법을 이용하여 바리움 알루미네이트계 형광체를 합성하고 광특성 분석을 동시에 할 수 있는 시스템을 고안하여 실험하였다.

2. 실험방법

조합화학 기법을 이용한 형광체 합성을 위해 기존의 알루미나 보드 대신 알루미나 반응기를 제조하였다. 가로 4 cm, 세로 8 cm, 높이 1.2 cm 크기의 알루미나에 부피가 0.5 ml 정도 크기의 21개의 구멍을 뚫은 반응기를 이용하여 형광체를 제조하였다. 이 반응기는 기존의 형광분석기인 LS 50 plate reader에 그대로 적용할 수 있도록 제작한 것이다. 조합화학을 이용한 합성은 split-pool과 parallel의 두 가지로 나눌 수 있다.³⁾ 본 실험에서는 split-pool 방법을 적용하여, 넓은 범위의 대략적인 조성 검색 이후, 가능성 있는 물질의 조성 범위를 점차 줄여나가며 반복 수행하는 방법을 이용하였다. 조합화학 기법을 이용한 형광체 합성을 위해서는 액상반응법이 필수적이라 할 수 있다. 단순 고상반응법을 이용하면, 합성에 많은 시간과 노력이 필요하며 조합화학의 이점을 살리기 어렵다. 본 실험에서는 질산염의 금속 전구체들을 이용하여 혼합, 전조 및 열분해과정을 거쳐 바리움 알루미네이트계 형광체를 합성하였다. 우선 BaCO_3 , Al powder, Eu_2O_3 , MnCO_3 를 질산에 녹인 후, 각각의 조성에 맞게 분취하여 혼합 후 500°C로 건조하고, 25% H_2 가스의 환원 분위기 하에서 1200~1400°C로 2시간 동안 소성하였다. 특히 Eu^{2+} 를 첨가하지 않고, Mn^{2+} 만 도핑한 샘플도 Mn^{3+} 혹은 Mn^{4+} 로 망간이 산화되는 것을 방지하기 위해 환원 분위기 하에서 소성하였다.²²⁾ 소성 후 반응기 내의 샘플은 xenon flash lamp($\Delta t_{1/2}=10 \mu\text{s}$)를 갖는 Perkin Elmer LS 50 형광분광도계를 사용하여 254 nm 파장의 자외선으로 여기시켜 각각 흡수 및 발광 스펙트럼을 측정하였고, VUV, UV로 147, 254 nm의 연속광 측정을 하였다. 언급된 결과들은 같은 시험을 시료 분말의 여러 부위에서 여러 번 측정한 결과

를 토대로 평균하여 나타내었으며, 평균에 대한 편차는 극히 작은 것을 확인하였다. 반응기 내의 샘플을 분취하여 Rigaku 사의 DMAX-33 X선 분말회절기로 결정성을 확인하였고, SEM으로 입자 형상을 관찰하였다.

이에 사용한 알루미나 반응기 및 간단한 실험방법을 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 $(1.30-x)\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}x$ 형광체의 소성 온도 및 활성제 Eu 첨가량에 따른 발광세기를 나타낸 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이, 소성온도가 1200°C에서 1300°C로 높아짐에 따라 발광세기는 2배 이상 향상되었고, 1300°C 이상에서는 큰 변화가 없었다. 따라서 이후 실험한 형광체 샘플은 1350°C에서 소성하였다. 활성제 첨가량은 0.06 mol 까지는 발광세기가 급격히 증가하다가, 0.15 mol 까지는 거의 일정한 발광세기를 보였고, 0.15 mol 이상 첨가시 농도 퀘칭 효과를 보였다. Stevels *et al.*¹²⁾은 Blasse가 제안한 식을 이용하여 spectral overlap으로부터 Eu^{2+} 의 농도 퀘칭시의 x 값을 계산한 결과 $x_c=0.04$ 를 나타내었으나, 본 실험실에서 실험한 결과와는 큰 차이를 보였다. 형광체 합성에 있어 수식을 이용하여 이론적인 예측을 시도하려는 노

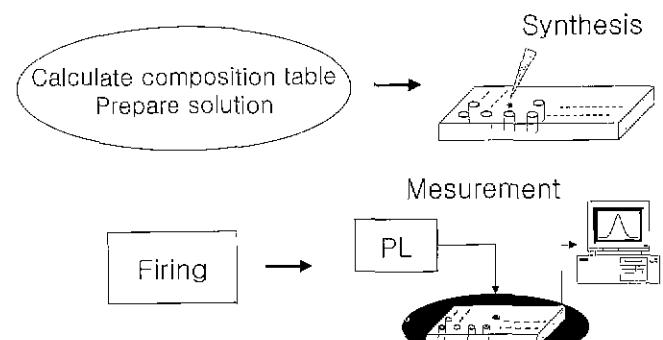


Fig. 1. Schematic diagram of combinatorial chemistry method and reactor.

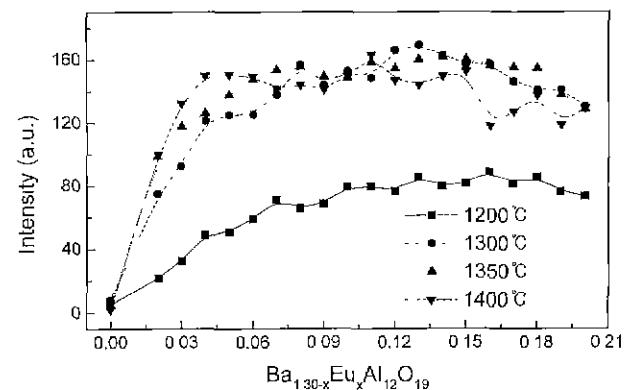


Fig. 2. Emission peak intensity of phosphors as a function of Eu^{2+} concentration and firing temperature.

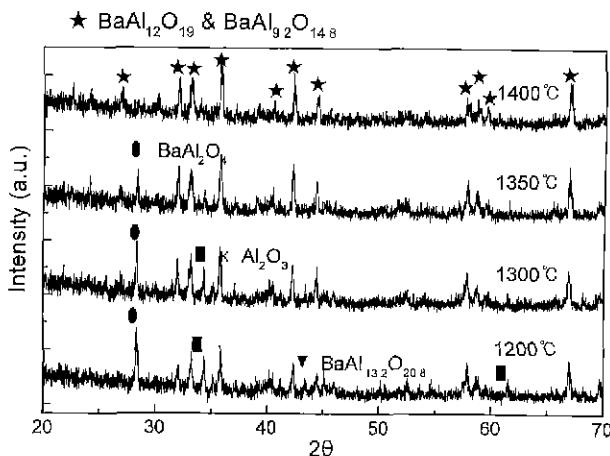


Fig. 3. XRD patterns of phosphors as a function of firing temperature.

력은 오래 전부터 진행되어 왔으나, 아직은 실험한 결과에 의존하고 있는 실정이고 조합화학을 이용한 합성법은 형광체 합성에 큰 편의를 제공할 수 있을 것으로 보인다. 특히 본 실험의 가장 큰 목적 중의 하나인 조합화학용으로 제작한 반응기가 어느 정도 신빙성이 있는지를 확인할 수 있었다. 활성제가 전혀 첨가되지 않은 샘플($x=0$)의 경우 발광을 거의 하지 않는 것으로 나타나고, 반응기 내에서 샘플간의 상호 작용은 아주 미비한 것을 알 수 있어 형광체 합성 실험 적용에 무리가 없을 것으로 판단된다.

Fig. 3은 소성 온도에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

소성 온도가 1350°C 이하에서는 바리움 헥사알루미네이트 외에 다른 상이 존재하였고, 1400°C로 소성시 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction standards) 카드의 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 와 $\text{BaAl}_{9.2}\text{O}_{14.8}$ 상의 공통된 피크와 일치하는 결과를 보였으며, 실제로 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 와 $\text{BaAl}_{9.2}\text{O}_{14.8}$ [¹⁰] 공존하는 것으로 판단된다. 특히 1300°C와 1350°C로 소성시 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 BaAl_2O_4 상이 확인되었으나 발광세기에는 큰 영향을 미치지 않았다. 1200°C로 소성하였을 경우에도 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 와 $\text{BaAl}_{9.2}\text{O}_{14.8}$ 상이 존재하였으나, 상대적으로 다른 화합물($\text{BaAl}_{13.2}\text{O}_{20.6}$)이 많이 존재하고 있으며, 미반응 화합물은 형광체 모체 내에서 killer로 작용하여 발광효율을 크게 떨어뜨리게 된다. 소성온도에 따른 결정성을 조사하기 위해 결정상의 주 피크($2\theta=35.8^\circ$)에 대해 FWHM 값의 변화를 조사하였다. 소성온도가 1200°C에서 1400°C로 증가할 경우 FWHM 값은 약 0.348°에서 0.299°로 감소하였다. 이러한 FWHM 값의 변화는 결정상의 개선 또는 결정립의 크기 변화에 따른 size effect에 의해 나타난 결과로 판단된다. 기존의 고상반응법으로 바리움 알루미네이트 합성시 flux 첨가하여 1500°C 이상,²³⁾ 혹은 flux 없이 1600°C 이상에서¹⁵⁾ 합성한 반면, 조합화학을 이용한 열분해법으로 합성시 1400°C에서 합성이 가능한 것을 XRD 분석에 의해 확인하였다.

Fig. 4는 소성 온도에 따른 입자 형상을 나타낸 것이다. 소성 온도가 1200°C일 때 입자는 주상(株象)으로 서로 엉켜있는 형상을 하고 있으나, 1400°C로 증가함에 따라 뚜렷한 주상형 구조로 성장하여 입자 크기가 증가함을 알 수

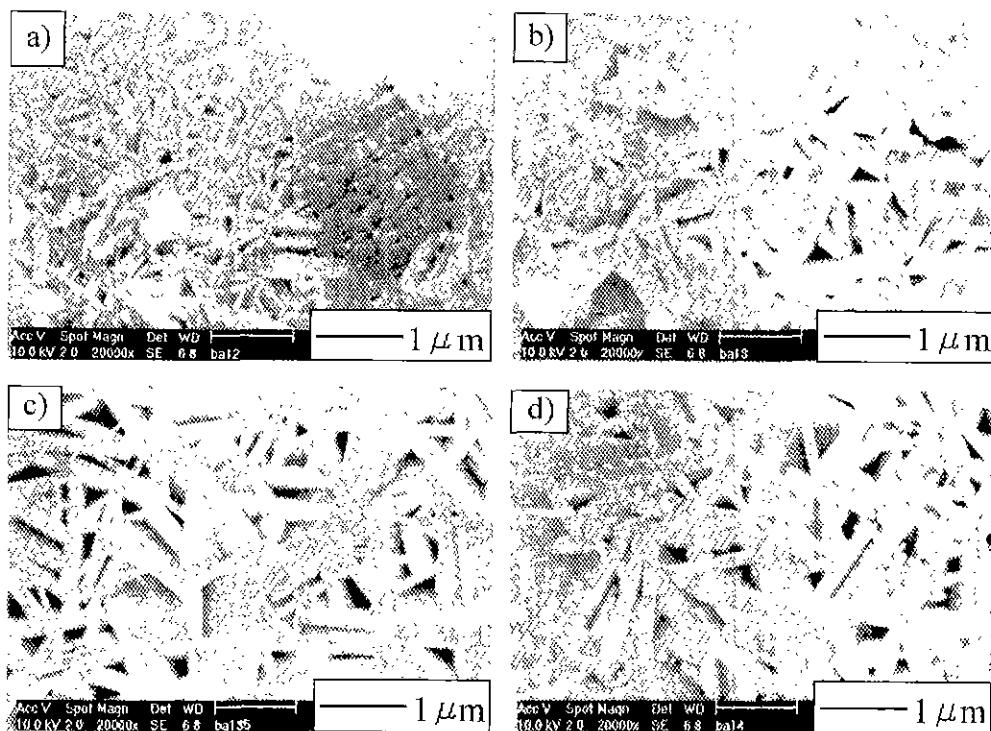


Fig. 4. SEM morphologies of phosphors prepared by combinatorial chemistry method at firing temperature of a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1350°C and d) 1400°C.

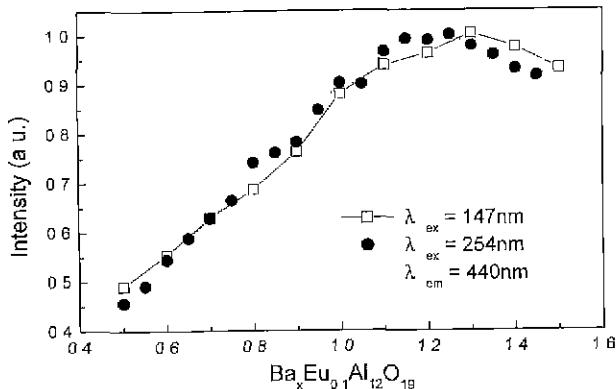


Fig. 5. Emission peak intensity of phosphors as a function of BaO/Al₁₂O₁₈ molar ratios.

있었다.

Fig. 5는 활성제 Eu의 양은 0.1 mol, 모체 Al의 양은 12 mol로 고정시키고, 모체 바리움의 양을 변화시킨 경우 형광체의 발광세기를 측정한 그래프이다. 바리움의 양이 0.5 mol에서 1.3 mol로 증가함에 따라 발광세기는 점차 증가하였으며, 그 이상 첨가시 감소하였다. x BaO · 6 Al₂O₃:Eu 형광체는 x=0.8인 경우와 x=1.3인 경우로 존재하며, x=0.8 일 때는 β-알루미나 구조를, x=1.3일 때는 β'-알루미나 구조를 갖는다.^{16,19)} 바리움의 양이 상대적으로 적을 때(x=0.8)는 발광 휘도 최대 값의 위치는 442 nm이고 바리움의 양이 증가하면서 점점 단파장 쪽으로 이동해서 x=1.3일 때 436 nm에서 발광 휘도 최대 값을 나타내었다. 일반적으로 활성제 Eu이 모체에 치환될 때 Ba 자리에 치환된다고 알려져 있으나,²⁴⁾ Eu이 Ba 자리에 치환되지 않은 경우 Al 자리에 치환되어 녹색 발광을 하는 것으로 최근에 보고된 바 있다.²³⁾ Eu이 Al 자리에 치환될 때 Ba이 많은 경우에 Al³⁺ 공공(vacancies)은 intermediate 층 주위의 스핀넬 블록에 위치하고, Ba이 적은 경우에는 스핀넬 블록의 중간층(middle layer)에 위치하게 된다. Al³⁺ 공공이 동시에 존재하고, 같은 스핀넬 블록 층의 알루미늄 자리에 +2기의 금속 이온이 있을 때는 안정하지 못하다. 같은 스핀넬 블록 층의 Al³⁺ 공공과 Al³⁺ 자리에 있는 금속이온은 스핀넬 블록 층에서의 전기중성도(local electroneutrality)의 deviation²⁵⁾ 발생한다. 따라서 바리움이 많은 경우에는 intermediate 층 주위의 스핀넬 블록에 Eu²⁺ 이온이 치환될 가능성이 상당히 적어진다.²³⁾ 그리하여 바리움이 많은 경우 상대적으로 녹색 발광 영역이 적으며 주파크도 단파장 쪽으로 이동하는 경향을 보이고 있고 이를 Fig. 6에 스펙트럼으로 나타내었다.

Fig. 7은 BaO · 6 Al₂O₃:Mn 형광체에 부활제 Eu²⁺를 첨가하였을 때의 청색 및 녹색의 발광세기를 나타낸 것이다. a)는 Eu²⁺ 농도를 고정하고 Mn²⁺ 농도를 변화시킨 것이고, b)는 Mn²⁺ 농도를 고정하고 Eu²⁺ 농도를 변화시키면서 청색 및 녹색 발광을 조사한 것이다. BaO · 6 Al₂O₃:Mn의 광학적 흡수 및 발광 스펙트럼은 Mn²⁺의 5개의 3d 전자가 tetra-

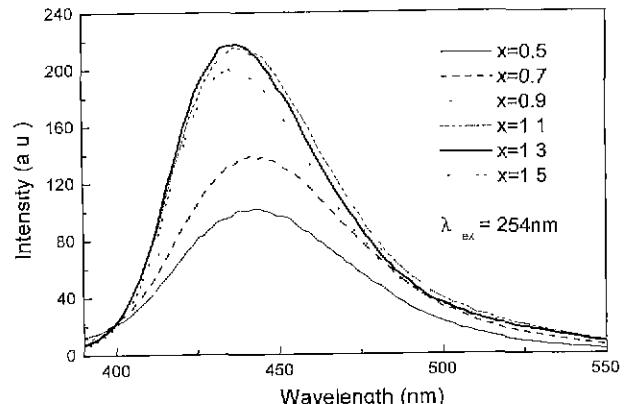


Fig. 6. Emission spectra of phosphors as a function of BaO/Al₁₂O₁₈ molar ratios.

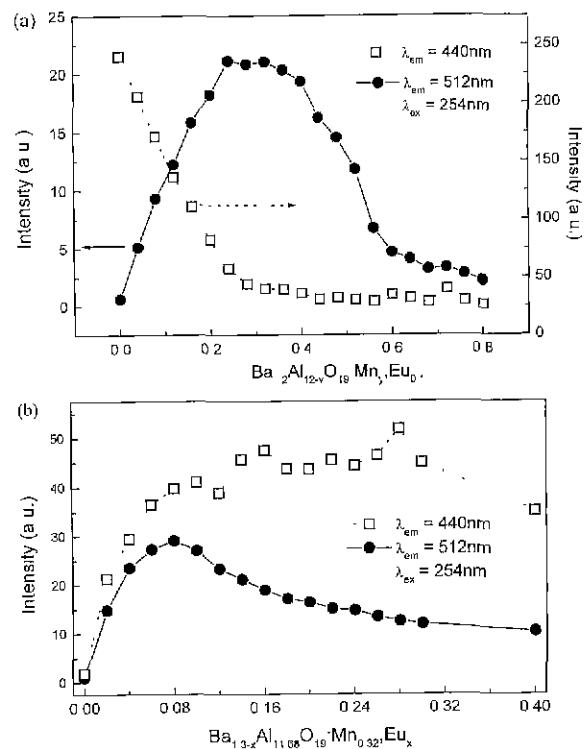


Fig. 7. Emission intensity of phosphors as a function of (a) Mn²⁺ and (b) Eu²⁺ concentrations.

hedral crystal field의 영향 아래에 있을 때의 에너지 준위에 따른 전이이다. 특히 녹색 발광의 $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ 전이는 스핀이 바뀌는 spin flip transition으로 정상적인 spin selection rule에 의하면 금지된 전이이므로 진광 시간은 허용된 전이인 Eu²⁺의 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 에 비해 상당히 길다. 따라서 Ba_{1.3-x}Al_{12-y}O₁₈:Mn_yEu_x 형광체의 녹색 발광은 램프를 끄고 0.05 ms 후에 측정하였고, 청색 발광은 램프를 켜 직후에 측정한 것이다. 그림 a)에서 Mn²⁺의 첨가량이 증가함에 따라 점점 강한 녹색 발광을 하였고, Mn²⁺의 양을 0.2~0.4 mol 첨가하였을 경우 가장 우수한 녹색 발광을 보였으며, 청색 발광은

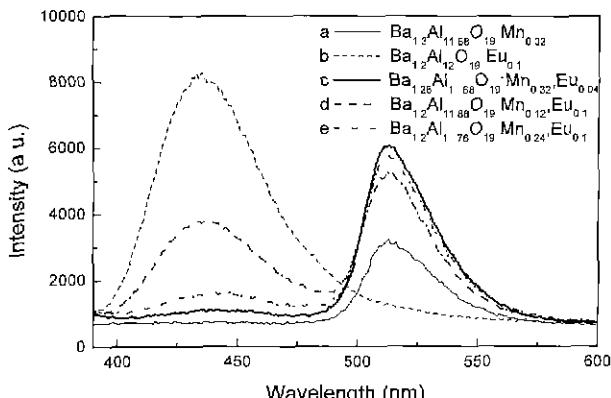


Fig. 8. Emission spectra of phosphors as a function of Eu^{2+} and Mn^{2+} concentrations.

Mn^{2+} 을 첨가할수록 감소하였다. $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ 은 200 nm 이상의 자외선 영역에서는 거의 여기를 하지 않고, 200 nm 이하의 진공자외선(VUV)에 의한 여기는 상대적으로 매우 크므로 그림 b)에서 254 nm UV 여기서 부활제 Eu^{2+} 가 첨가되지 않았을 경우에는 거의 발광을 하지 않았으나, Eu^{2+} 의 양이 증가함에 따라 점점 강한 녹색 발광을 하였고, 0.08 mol 이상 첨가시에는 오히려 감소하였다. 청색 발광 역시 Eu^{2+} 의 양이 증가할수록 점점 우수한 발광을 하였으며, 0.3 mol 이상 첨가시 감소하였다. Fig. 7의 a)와 b)는 측정시 연속광을 사용하지 않고 single shot 측정을 한 경우이므로 Eu^{2+} 청색 발광이 상대적으로 우수한 결과를 보이나, 실제로 연속광을 이용하여 측정시 Eu^{2+} 의 청색 발광은 극히 미비하였고, 주로 Mn^{2+} 의 녹색 발광에 기여하고 소멸하는 것으로 여겨진다. 연속광 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8은 (1.3-x) $\text{BaO} \cdot \text{Al}_{12-y}\text{O}_{18}:\text{Eu}_x\text{Mn}_y$ ($x=0 \sim 0.1$, $y=0 \sim 0.32$) 형광체를 나타낸 것이다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 Mn^{2+} 첨가되지 않은 경우는 청색 발광만 하지만(샘플 b), Mn^{2+} 약간만 첨가되어도 청색 발광은 현저히 감소하고, 녹색 발광의 세기는 더 강해졌다(샘플 d). 특히 샘플 c의 경우 샘플 a에 비해 녹색 발광 휘도가 2배 이상 향상되었다. 첨가된 Mn^{2+} 는 BAM($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$) 계열 형광체의 Mg^{2+} 와 유사한 역할을 한다. 바리움 알루미네이트 형광체에 Mg^{2+} 를 도핑하면, Mg^{2+} 는 Al^{3+} 자리에 치환되어 Eu^{2+} 가 바리움 자리에 치환되도록 도와준다. 그리하여 BAM 계열 형광체는 바리움 알루미네이트계열 형광체에 비해 녹색 발광 영역이 줄어들게 된다.¹⁶⁾ 특히 Al^{3+} 는 octahedral과 tetrahedral의 두 자리에 서로 공존하는데, Mn^{2+} 는 tetrahedral 자리에 치환될 때 녹색 발광을 하는 것으로 알려져 있고, 바리움 알루미네이트에서도 치환된 Mn^{2+} 는 모두 Al^{3+} 의 tetrahedral 자리에 치환될 것으로 사료된다.²²⁾ Al^{3+} 자리에 치환된 Mn^{2+} 와 Ba^{2+} 자리에 치환된 Eu^{2+} 사이의 상호 작용에 의해 청색 발광은 현저히 줄어들고, 매우 강한 녹색 발광을 하는 것으로 알려져 있으나 정확한 메카니즘은 현재 규명되지 않

았다.²⁵⁾ 바리움 알루미네이트에 Eu^{2+} 와 Mn^{2+} 를 동시에 첨가할 경우 Mn^{2+} 는 활성제, Eu^{2+} 가 부활제 역할을 하며, UV는 물론 200 nm이하의 VUV영역에서도 유사한 경향을 보였으며, 우수한 휘도의 PDP용 녹색 형광체로 적용이 가능할 것이다.

4. 결 론

바리움 알루미네이트계열($x \text{ BaO} \cdot 6 \text{ Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}_x\text{Mn}_z$ ($x=0.5 \sim 1.5$, $y=0 \sim 0.2$ $z=0 \sim 0.32$ 범위)) 형광체를 조합화학 기법을 이용하여 제조하였고, 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. 본 실험을 위하여 제작된 조합화학 합성용 반응기를 이용하여 형광체 합성 및 광특성 분석이 가능하였다.
2. x-y $\text{BaO} \cdot 6 \text{ Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}_y$ 형광체는 1300~1400°C에서 우수한 발광 세기를 보였고, $x=1.3$, $y=0.06 \sim 0.15$ 에서 가장 우수한 발광 세기를 나타내었다.
3. x-y $\text{BaO} \cdot 6 \text{ Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}_y$ 형광체에 Mn^{2+} 를 도핑 할 경우 청색 발광은 현저히 줄어들고, UV는 물론 VUV에서도 매우 우수한 발광 세기를 갖는 녹색 형광체를 얻을 수 있었다.

REFERENCE

1. J. Wang, Y. Yoo, G. Chen, I. Takeuchi, X. Sun, H. Chang, X.-D. Xiang and P. G. Schultz, "Identification of a blue photoluminescent composite material from a combinatorial library," *Science*, **279**, 1712-1714 (1998).
2. E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg and X. D. Wu, "A Combinatorial approach to the discovery and optimization of luminescent materials," *Nature*, **389**, 944-948 (1997).
3. W. W. McFarland and W. H. Weinberg, "Combinatorial approaches to materials discovery," *Trends in Biotechnology*, **17**, 107-115 (1999).
4. X. D. Sun, K. A. Wang, Y. Yoo, W. G. Wallace-Freedman, G. Chen, X. D. Xiang and P. G. Schultz, "Solution-phase synthesis of luminescent materials libraries," *Adv. Mater.*, **9**(13) 1046-1049 (1997).
5. E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. McFarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinberg and X. D. Wu, "A Rare-earth phosphor containing one-dimensional chains identified through combinatorial methods," *Science*, **279**, 837-839 (1998).
6. X. D. Sun and X. -D. Xiang, "New phosphor $(\text{Gd}_{2-x}\text{Zn}_x)\text{O}_{3-\delta}:\text{Eu}^{3+}$ with high luminescent efficiency and superior chromaticity," *Appl. Phys. Lett.*, **72**(5), 525-527 (1998).
7. E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. McFarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinberg and X. D. Wu, "X-ray powder structure of Sr_2CeO_4 : a new luminescent material discovered by combinatorial chemistry," *J. Mol. Struct.*, **470**, 229-235 (1998).

8. X. D. Sun, C. Gao, J. Wang and X. -D. Xiang, "Identification and optimization of advanced phosphors using combinatorial libraries," *Appl. Phys. Lett.*, **70**(25), 3353-3355 (1997).
9. P. G. Schultz and X. D. Xiang, "Combinatorial approach to materials science," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **3**, 153-158 (1998).
10. J. M. P. J. Versteegen and A. L. N. Stevels, "The relation between crystal structure and luminescence in β -alumina and magnetoplumbite phases," *J. Lumin.*, **9**, 406-414 (1974).
11. M. Masato, E. Koichi and A. Hiromichi, "Preparation and characterization of large surface area $BaO \cdot 6 Al_2O_3$," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**(10), 3659-3665 (1988).
12. A. L. N. Stevels and A. D. M. S. Pauw, " Eu^{2+} luminescence in hexagonal aluminates containing large divalent or trivalent cations," *J. Electrochem. Soc.*, **123**(5), 691-697 (1976).
13. A. L. N. Stevels, "Effect of non-stoichiometry on the luminescence of Eu^{2+} -doped aluminates with the β -alumina-type crystal structure," *J. Lumin.*, **17**, 121-133 (1978).
14. R. Metselaar and A. M. Hoefsloot, "Electrical transport properties of calcium and barium aluminates," *Sol. State Ionics*, **24**, 305-314 (1997).
15. A. Kahn, T. Gbehi, J. Thery and J. J. Legendre, "Short-range order in barium hexaaluminate (phase I) single crystals," *J. Solid State Chem.*, **74**, 295-303 (1988).
16. B. M. J. Smets and J. G. Verlijssdonk, "The luminescence properties of Eu^{2+} and Mn^{2+} doped barium hexaaluminates," *Mater. Res. Bull.*, **21**, 1305-1310 (1986).
17. S. Kimura, E. Bannai and I. Shindo, "Phase relations relevant to hexagonal barium aluminates," *Mat. Res. Bull.*, **17**, 209-215 (1982).
18. H. W. Zandbergen, F. C. Mijlhoff, D. J. W. Ijdo and G. van Tendeloo, "A model for the structure of $1.31 BaO \cdot 6 M_2O_3$; $M=Al, Ga$; an electron microscopic study," *Mat. Res. Bull.*, **19**, 1443-1450 (1984).
19. B. Smets, J. Rutten, G. Hoeks and J. Verlijssdonk, " $2 SrO \cdot 3 Al_2O_3:Eu^{2+}$ and $1.29 (Ba,Ca)O, 6 Al_2O_3:Eu^{2+}$ Two new blue-emitting phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(7), 2119-2123 (1989).
20. J. Kojike, T. Kojima, R. Toyonaga, A. Kagami, T. hase and S. Inaho, "New tricolor phosphors for gas discharge display," *J. Electrochem. Soc.*, **126**(6), 1008-1010 (1979).
21. M. Pham-Thi, "Barium hexaaluminate green phosphors $Ba O \cdot 6 Al_2O_3:Mn$," *Proc. Electrochem. Soc.*, **97**(29), 246-255 (1998).
22. A. Bergstein and W. B. White, "Manganese-activated Luminescence in $SrAl_{12}O_{19}$ and $CaAl_{12}O_{19}$," *J. Electrochem. Soc.*, **118**(7), 1166-1171 (1971).
23. C. R. Ronda and B. M. J. Smets, "Chemical composition of and Eu^{2+} luminescence in the barium hexaaluminate," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(2), 570-573 (1989).
24. G. Blasse and A. Bril, "Fluorescence of Eu^{2+} -activated lanthanide-earth aluminate," *Philips Res. Repts.*, **23**, 201-206 (1968).
25. J. M. P. J. Versteegen, "A Survey of a group of phosphors, based on hexagonal aluminate and gallate host lattices," *J. Electrochem. Soc.*, **121**(12), 1623-1627 (1974).