

Synthesis and Photoluminescence of the $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ Long Phosphorescence Phosphor

Jin-Woo Park and Jung-Sik Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
(Received March 26, 2006; Accepted June 12, 2006)

$Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 계 촉광성 형광체의 합성과 그의 발광특성

박진우 · 김정식[†]

서울시립대학교 신소재공학과
(2006년 3월 26일 접수; 2006년 6월 12일 승인)

ABSTRACT

In this study, the $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ phosphor were prepared by the solid-state reaction method and its photoluminescence properties were investigated. Starting powders of $SrCO_3$, $BaCO_3$, and Al_2O_3 were mixed with Eu_2O_3 as activator, Dy_2O_3 as co-activator and B_2O_3 as flux. Then, the mixed powders were heated at the temperature of 1100~1400°C for 3 h under the reducing ambient atmosphere of 95%Ar + 5%H₂. The effect of Ba addition from 0.0 to 1.0 mol on photoluminescence was investigated. As the amount of Ba increased, the intensity of emission increased and the optimum long phosphorescence occurred at the amount of 0.1 mol Ba. The optimum sintering condition for long phosphorescent phosphor of $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ ($x=0\sim 1.0$ mol) was found at 1400°C. The excitation spectra showed a broad band of 250~450 nm with maximum peak at 360 nm. The maximum peak intensity of emission spectra occurred at the range of 480~520 nm, depending on Ba content.

Key words : $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4$, Phosphor, Photoluminescence, Long phosphorescence

1. 서 론

촉광재료는 전등이나 태양광 등의 빛의 자극을 받아 에너지를 흡수한 후, 이를 가시광으로 환원하여 어두운 곳에서 발광하는 성질, 즉 촉광성을 가진 재료로서 일반적으로 장잔광성 형광체가 이용되고 있다. 이러한 촉광재료는 중국과 일본에서 11세기에 그리고 유럽에서는 16세기에 발견되었다.¹⁾ 촉광재료는 고속도로, 철도, 항공, 항만 및 빌딩의 전반부 등에 사용되는 형광페인트(luminous paints)로서 사용되어 질 수 있을 뿐만 아니라 형광분말은 투명한 유약에 첨가하여 다양한 세라믹 생산품의 형광 유약으로 사용되어 질 수 있다.^{2,3)} 그리고 야광문자판, 야광시계 등 다양한 활용성을 가지고 있다. 대표적인 촉광성 형광체로 ZnS:Cu가 1920년대부터 연구되었는데, 이 황화물계 촉광성 형광체는 유해원소를 포함하고 있고, 환경적으로 안정하지 못하기 때문에 사용상에 문제점이 있다. 반면 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 촉광성 형광체는 화학적으로 안정하고 내구성이 우수하며 여기원으로서 방사성 물질을 함유하고 있지 않아 안전성이 뛰어난 촉광성 형광체로 최근 널리 이용되고 있다.^{4,6)}

본 연구에서는 황록색과 청록색 발광특성을 나타내는 스트론튬-바륨 알루미늄이트($Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$)계의 촉광성 형광체를 제조하고자 하였으며, $SrAl_2O_4$ 모체결정에 $BaCO_3$ 를 0.0~1.0 mol의 범위로 첨가시키고, 부활제로서 Eu_2O_3 를 공부활제로서 Dy_2O_3 를 사용하였으며, 용제로서 B_2O_3 를 첨가하였다. 소성과정에서 Eu(III)가 Eu(II)로 환원되도록 95%Ar + 5%H₂의 환원분위기에서 고상 반응시켜 촉광성 형광체를 제조했으며, 제조된 형광체에 대해서 Ba 첨가량과 열처리온도에 따른 발광특성과 장잔광 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료

출발원료로서 99.9%이상 고순도 급의 $SrCO_3$ (高純度化學, Japan), $BaCO_3$ (Aldrich, USA), Al_2O_3 (Aldrich, USA) 분말들을 적정 물비로 칭량하고, 부활제와 공부활제로서 Eu_2O_3 와 Dy_2O_3 (Aldrich, USA)을 각각 사용하였다. 각 원료의 조성비(molar ratio)는 ($SrCO_3, BaCO_3$): Al_2O_3 : Eu_2O_3 : Dy_2O_3 = 0.97 : 1.0 : 0.005 : 0.01로 하였다. 또한, 반응온도를 낮추어 모체결정의 입자성장을 촉진시키고 발광효율을 향상시키는 역할을 하는 용제(flux)로서 3 wt%의 B_2O_3 (Aldrich, USA) 분말을 사용하였다.

[†]Corresponding author : Jung-Sik Kim
E-mail : jskim@uos.ac.kr
Tel : +82-2-2210-2758 Fax : +82-2-2215-5863

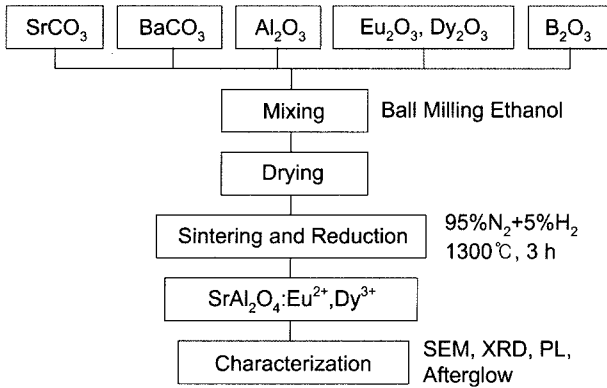


Fig. 1. Flow chart for the preparation of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ($x = 0 \sim 1.0$ mol).

2.2. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 형광물질 합성

Fig. 1은 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ($x = 0 \sim 1.0$ mol) 형광체의 합성 과정을 flow chart로 나타내었다. 먼저 SrCO_3 , BaCO_3 , Al_2O_3 , Eu_2O_3 , B_2O_3 를 소정의 mol비로 되도록 칭량하여 1차적으로 지르코니아 유발에서 혼합시키고, 분말의 비산 방지와 보다 효과적인 혼합을 위하여 에탄올과 혼합하여 24시간 불밀을 이용하여 습식 혼합하였다. 그리고 혼합 때 함유된 에탄올을 제거하기 위하여 130°C 에서 24시간 건조시켰다. 최종적으로 건조된 혼합분말을 알루미늄보트에 넣고 (95%Ar+5%H₂)의 환원분위기 중에서 반응온도 $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ 로 3시간 동안 열처리 하였다. 이때 승온속도는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 일정하게 유지하였다.

2.3. 특성 분석

합성된 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 분말시료의 결정구조를 조사하기 위하여 X-Ray Diffractometer(XRD, Rigaku, DMAX-33)을 이용하였다. 측정조건은 $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$, scan speed = $5^\circ/\text{sec}$, step size = 0.04, target = $\text{CuK}\alpha$, Power = 40 kV-40 mA이었다. 그리고 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-5800) 및 전계방출주사전자현미경(FE-SEM, HITACH S-1400)을 이용하여 분말시료의 형상 및 분포상태를 관찰하였다. 시료의 여기 및 발광스펙트럼은 형광분광광도계(LS50B Luminescence Spectrometer, Perkin Elmer Co.)를 사용하여 조사하였다. 이때의 발광파장은 120 nm/min의 주사속도로 400~600 nm까지 주사하여 얻었다. 한편 여기스펙트럼의 측정은 120 nm/min의 주사속도로 200 nm에서 450 nm까지 주사하여 얻었고, 이때의 발광파장은 520 nm로 고정하였다. 장간광은 태양광과 가장 유사한 Xe 램프로 5분 동안 여기시킨 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 준비된 혼합분말을 (95%Ar+5%H₂) 환원분위

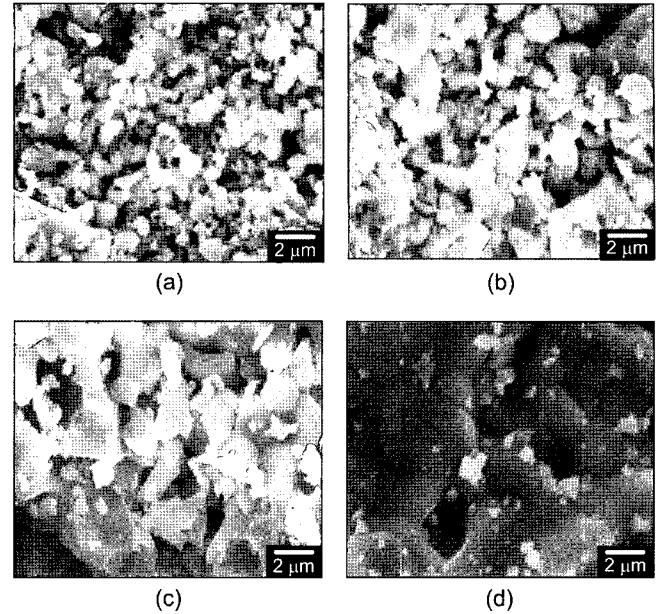


Fig. 2. SEM photographs of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor synthesized at (a) 1100°C , (b) 1200°C , (c) 1300°C , and (d) 1400°C for 3 h, respectively.

기에서 1100°C 에서 1400°C 까지 각각 100°C 간격으로 변화시켜 3시간 동안 소결시킨 분말들의 SEM 사진을 보여 주고 있다. 사진에 나타난 바와 같이 소결과정 동안 입자 성장이 일어났음을 알 수 있다. 즉, 분말이 1100°C 에서 소결된 경우 입자크기가 약 $1\ \mu\text{m}$ 정도이나, 1200°C 이상의 소결온도에서는 입자간 응집이 활발하게 일어나 입자가 성장되었으며 1300°C 에서는 결정입자가 약 $2\ \mu\text{m}$ 정도까지 성장하였다. 이러한 결정입자의 조대화는 특히, 용제로서 첨가한 B_2O_3 가 소결 공정시 용해되어 입자들의 미끄러움이나 회전이 용이하도록 조장함으로써 입자 상호간의 확산반응을 촉진시켰기 때문인 것으로 판단된다. 1400°C 소결온도에서는 B_2O_3 의 심한 유리화로 인하여 용해된 B_2O_3 가 분말들을 포켓모양으로 완전히 덮어버렸음을 알 수 있다.

Fig. 3(a)는 800°C 에서 1400°C 까지 열처리한 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ($x = 0.0$)의 X-선 회절분석 결과이다. SrAl_2O_4 의 주 피크는 $2\theta = 28.4^\circ$ 에 있고 29.3° 과 29.9° 에 각각 제 2와 제 3피크가 인접해 있어 결정화도가 낮은 경우에는 피크 분리가 일어나지 않고 $28 \sim 30^\circ$ 사이에서 넓은 피크가 나타난다. 한편 중간상인 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 의 주피크는 $2\theta = 31.9^\circ$ 에 있다. 800°C 에서 열처리된 분말은 주로 중간상인 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 가 생성되어 있으며, 29° 부근에서 SrAl_2O_4 에 대한 주 피크가 부분적으로 나타나는 것으로 보아 SrAl_2O_4 스피넬상이 일부 생성되었음을 알 수 있다. 소결 온도가 1000°C 가 되면 SrCO_3 와 Al_2O_3 는 거의 사라지고, SrAl_2O_4 의 상이 생성되는 것 이외에 중간상인 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 보다 SrAl_2O_4 가 상대적으로 많이 생성되었다. 1200°C 에서 열처리한 시

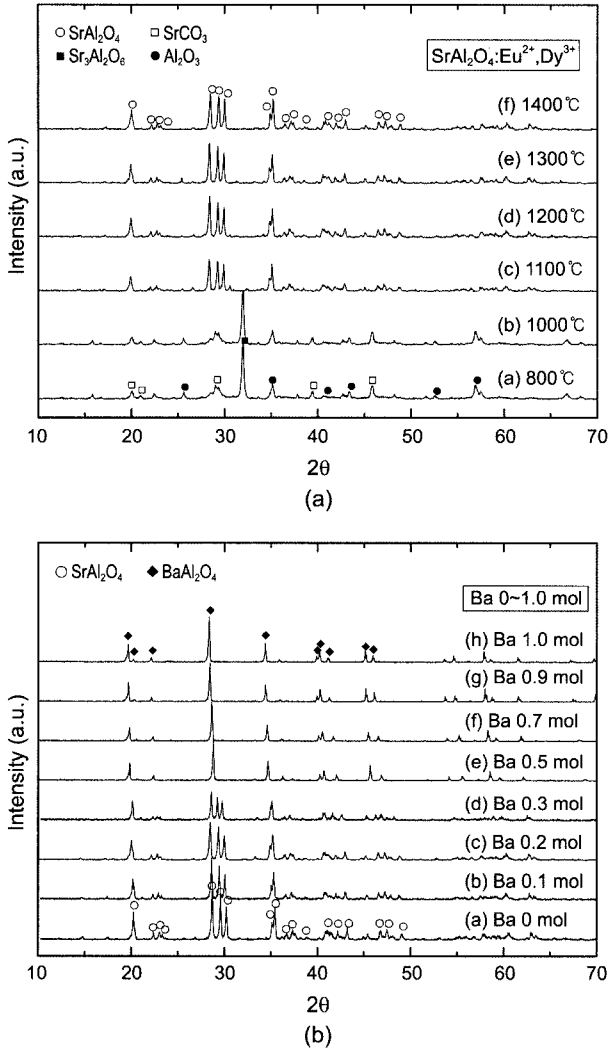


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ with various sintering temperatures (a), and Sr_{1-x}Ba_xAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ (x = 0.0~1.0 mol) phosphors with various Ba contents (b).

편에서는 중간상 Sr₃Al₂O₆가 거의 사라지고 SrAl₂O₄만이 생성되었으며, 소결온도 1300°C와 1400°C 온도에서는 SrAl₂O₄만이 존재하고 다른 중간상은 존재하지 않았다. SrAl₂O₄의 회절피크들은 소결온도가 상승함에 따라 낮은 Bragg 2θ 쪽으로 이동되었는데, 이는 AlO₄의 4면체가 상호 정점을 공유하여 6원환을 이루는 tridymite와 유사한 구조인 SrAl₂O₄의 모체결정에 혼입되는 Eu, Dy와 B 이온의 영향으로 생각할 수 있다.^{7,8)}

이론적으로 SrO와 Al₂O₃가 1:1의 mol비로 첨가되었기 때문에 오직 SrAl₂O₄만 생성이 되어야 한다. 그러나 실제적으로 SrO와 Al₂O₃ 입자의 접촉 부분에서 Sr 이온의 확산에 의해 상이 생성되기 때문에 1000°C 이하의 온도에서는 Sr₃Al₂O₆와 같은 중간상이 생성되며, 형광물질인 SrAl₂O₄ 단일상을 얻기 위해서는 1400°C 이상의 고온 소

결이 필요하다.^{9,10)} 그러나 B₂O₃와 같은 저융점의 용제를 첨가시키면, 첨가된 용제는 새로운 발광 중심을 형성하지는 않으나 모체결정과 부활제를 잘 결합시켜 발광효율을 개선시킬 뿐만 아니라 반응온도를 감소시킨다.¹¹⁾

먼저 Eu는 Eu³⁺과 Eu²⁺의 2가지 이온이 있으나 환원분위기의 반응조건에서는 Eu³⁺가 Eu²⁺로 환원되기 쉬우며, Eu²⁺의 이온반경은 1.170 Å로 Sr²⁺의 이온반경 1.160 Å와 거의 동일하다. 따라서 Eu²⁺가 전하보상(charge compensation) 현상에 의하여 SrAl₂O₄ 결정의 Sr²⁺ 위치에 치환될 때 격자상수의 변화가 거의 일어나지 않을 것으로 생각되며, 이온반경이 0.2 Å인 B³⁺이 Al³⁺(0.57 Å)와 치환된다면 격자상수는 오히려 감소되어 높은 Bragg 2θ 쪽으로 이동할 것이다. 그러므로 격자상수의 증가는 용제로서 첨가한 B₂O₃가 용해되어 B³⁺가 SrAl₂O₄의 격자 내에 치환형이 아닌 침입형의 형태로 고용되었기 때문이라고 생각된다.

Fig. 3(b)는 1400°C에서 열처리한 Sr_{1-x}Ba_xAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ (x = 0~1.0 mol)의 X-선 회절분석 결과이다. Ba 0~0.3 mol까지는 SrAl₂O₄의 회절피크와 유사하고 Ba 0.5~1.0 mol의 경우는 BaAl₂O₄의 회절피크와 유사하게 나타나고 있다.

Fig. 4는 1400°C에서 3시간 소결시킨 SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ 형광체에 대해서 얻은 여기스펙트럼으로서 발광파장을 520 nm로 고정한 후 200 nm에서 500 nm까지 주사하여 측정하였다. 그림에서와 같이 250 nm에서 450 nm의 넓은 파장영역에 걸쳐 여기가 일어나고, 360 nm에서 최대흡수피크를 나타내며 그밖에 260 nm, 330 nm, 380 nm, 420 nm 등에서 여기피크들이 일어나는 복잡한 형태의 여기스펙트럼으로 나타나고 있다. 이러한 여기피크들은 부활제인 Eu²⁺의 4f⁷ → 4f⁶5d¹ 천이에 의한 여기피크들과 공부활제인 Dy³⁺의 결정결함에 의해 형성된 깊은 준위들로부터 일

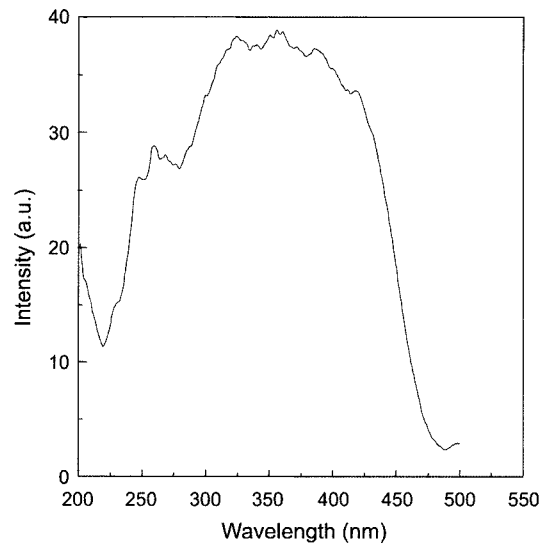


Fig. 4. Excitation spectra of the SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ phosphor synthesized at 1400°C for 3 h in 95%Ar-5%H₂ atmosphere.

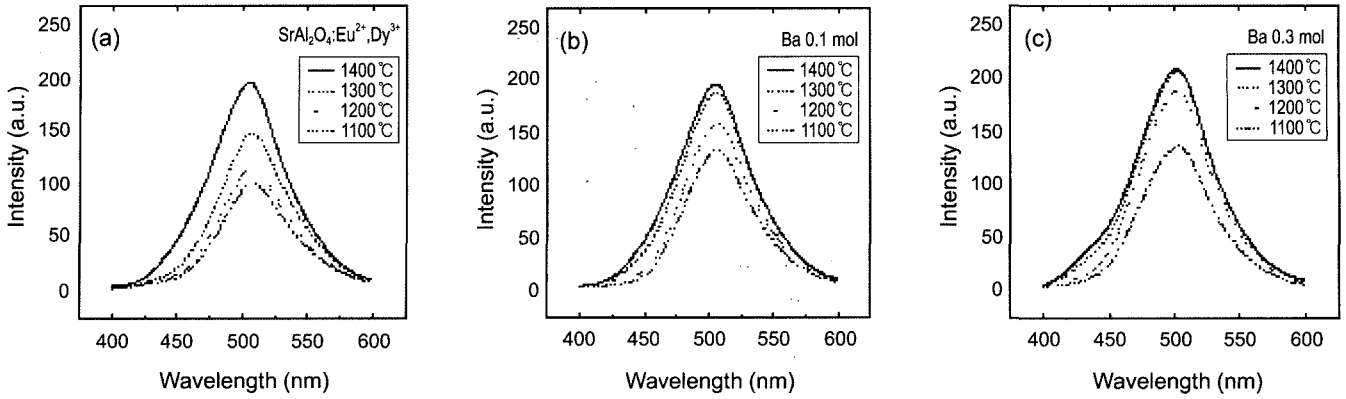


Fig. 5. Emission spectra of the $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ ($x=0\sim 0.3$ mol) as sintering temperature; (a) $x=0.0$, (b) $x=0.1$, and (c) $x=0.3$.

어는 복합적인 여기피크들로 생각된다.¹²⁾ 250~450 nm 범위의 파장은 태양광에도 포함되어 있는 파장영역이므로 $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 형광체는 태양광에 의해서 쉽게 여기되어 발광할 수 있고, 또한 320 nm 이하에서 여기강도가 현저히 저하되는 특성을 지닌 기존의 ZnS:Cu계 보다 단파장인 자외선에서도 발광될 수 있는 형광물질임을 알 수 있다.

Fig. 5는 Ba를 0~0.3 mol 모체결정에 치환시켜 1100~1400°C 3시간 동안 95%Ar+5%H₂의 환원 분위기에서 열처리 시킨 분말 시료의 발광스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기광원으로는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 Xe 램프로부터 발생된 360 nm의 빛을 사용하였다. 그림에서와 같이 $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ ($x=0\sim 0.3$ mol) 형광체의 발광스펙트럼은 황록색의 발광영역인 500~520 nm를 최대 발광파장으로 하는 400~600 nm의 폭넓은 발광스펙트럼을 나타내며, 이는 종래의 축광재료로서 널리 사용되고 있는 ZnS:Cu의 발광파장과 비슷한 파장이다. 그리고 반응온도가 올라갈수록 발광강도는 Ba의 치환된 양에 관계없이 높아졌다. 이와 같이 합성온도 증가에 따른 발광강도의 증가는 환원분위기의 높은 온도에서 Eu^{3+} 이온이 Eu^{2+} 이온으로 쉽게 환원되어 치환됨으로서 안정한 발광중심(luminescence center)을 형성하기 때문인 것으로 사료된다.^{13,14)}

Fig. 6은 Ba를 0~1.0 mol로 첨가하여 발광강도가 가장 좋은 1400°C에서 3시간 열처리 시킨 분말 시료의 발광스펙트럼이다. 이 경우 0~0.3 mol은 500~520 nm에서 발광하는데 비해서 0.5~1.0 mol 치환시킨 것은 480~490 nm에서 발광스펙트럼을 보인다. 그 이유는 치환된 Ba의 양이 0.5 mol 이상 증가함에 따라 $BaAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 의 발광스펙트럼영역인 480~490 nm 청녹색 발광영역 쪽으로 이동함을 보여주고 있다. Fig. 3(b)의 XRD 회절패턴에서도 Ba의 양이 0.5 mol 이상이면 $BaAl_2O_4$ 결정구조가 됨을 보여주었다. 또한 그림에서 알 수 있듯이 발광의 세기는 $BaAl_2O_4$ 형광체가 $SrAl_2O_4$ 형광체보다 상대적으로 더 높게 나타난다.

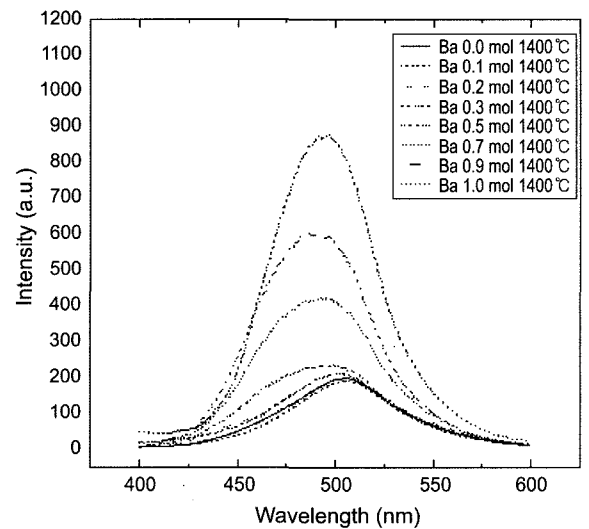


Fig. 6. Emission spectra of the $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ ($x=0\sim 1.0$ mol) phosphors with various Ba contents, synthesized at 1400°C.

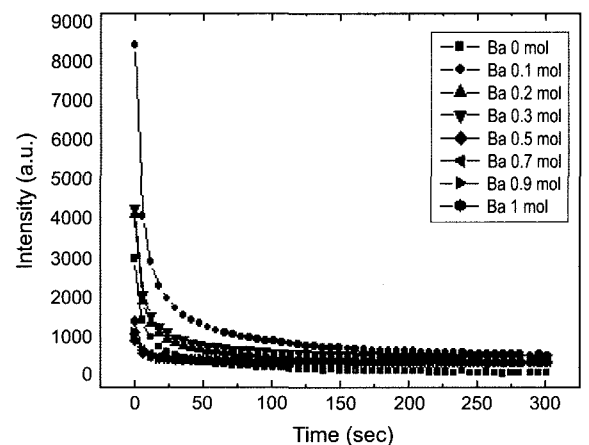


Fig. 7. Decay time characteristics for $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ ($x=0\sim 1.0$ mol) long phosphorescence phosphor with various Ba contents.

Fig. 7은 Sr_{1-x}Ba_xAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ (x = 0~1.0 mol)가 가장 우수한 발광강도를 갖는 1400°C에서 3시간 동안 95%Ar + 5%H₂의 환원분위기에서 열처리한 분말을 태양광과 유사한 백색광을 방출하는 Xe 램프로 5분을 여기시킨 후, 암시야 상태에서 잔광특성을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 잔광강도는 Ba의 첨가량과 관계 없이 시간에 따라 감소하는 경향을 보였다. 또한 Ba의 첨가량에 따라 잔광특성이 변하며, Ba이 첨가된 경우가 첨가되지 않은 경우보다 장잔광 특성이 우수하고 특히 Ba이 0.1 mol일 때 가장 우수한 장잔광 특성을 나타내고 있다. 장잔광 특성은 보통 형광체의 경우 여기파장 360 nm의 여기광에 의해 전자가 4f⁷상태에서 4f⁶5d¹상태로 여기된 후 재차 4f⁷상태로 천이됨에 따라 510 nm에서 발광하는 반면에, 잔광은 단파장의 여기광에 의하여 4f⁶5d¹상태보다 높은 준위에 존재하는 trap 준위에 여기 포획되어 포획된 전자가 열적에너지에 의하여 trap으로부터 해방되어 평형에 도달하기까지 장시간이 소요되기 때문에 생긴다.¹⁵⁻¹⁷⁾

4. 결 론

본 연구에서는 소정의 mol비의 SrCO₃와 Al₂O₃ 혼합물에 BaCO₃를 첨가하고, 부활제와 공부활제로서 각각 Eu₂O₃와 Dy₂O₃를 첨가하고, 용제로서 B₂O₃를 첨가하여 고상반응법으로 Sr_{1-x}Ba_xAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ (x = 0~1.0 mol) 형광체를 합성하였고, 합성된 시료의 물리적 특성, 발광특성과 장잔광 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 고상법으로 만든 Sr_{1-x}Ba_xAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ (x = 0~1.0 mol) 형광체는 발광파장을 520 nm로 고정하여 측정된 여기스펙트럼의 최대 흡수피크는 360 nm이고 250~450 nm의 넓은 범위에서 흡수 스펙트럼이 나타났다.

2. Sr_{1-x}Ba_xAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ (x = 0~1.0 mol) 형광체는 400~600 nm의 폭넓은 발광스펙트럼을 나타내며, 최대발광피크는 Ba 첨가량이 증가될수록 520 nm의 황록색 발광으로부터 480 nm의 청록색 발광 영역으로 이동되었다.

3. Sr_{1-x}Ba_xAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ (x = 0~1.0 mol) 형광체의 발광 및 장잔광 특성은 소결 온도가 높을수록 우수하게 나타났고, Ba의 첨가량에 상관없이 소결 온도가 1400°C에서 최대 발광강도 및 잔광강도를 나타내었다.

4. Ba의 첨가량이 0.5 mol 미만일 경우에는 SrAl₂O₄ 형광체와 동일한 결정구조와 발광특성을 나타내었고, 0.5 mol 이상일 경우에는 BaAl₂O₄ 형광체의 특성을 나타내었다.

5. Sr_{1-x}Ba_xAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ (x = 0~1.0 mol) 형광체의 Ba 첨가량에 따라 잔광특성을 측정된 결과, Ba이 첨가되었을 경우가 첨가되지 않았을 경우보다 우수한 장잔광 특성을 나타내었으며, Ba이 0.1 mol 첨가되었을 때 가장 우수한 장잔광 특성을 나타내었다.

REFERENCES

1. P. Goldberg, "Luminescence of Inorganic Solids," p. 273, Academic Press, New York, 1966.
2. T. Katsumata, T. Nabae, K. Sasajima, S. Komuro, and T. Morikawa, "Effects of Composition on the Long Phosphorescent SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ Phosphor Crystal," *J. Electrochem. Soc.*, **144** L243-44 (1997).
3. Y. Lin, Z. Zhang, F. Zhang, Z. Tang, and Q. Chen, "Preparation of the Ultrafine SrAl₂O₄:Eu, Dy Needle-Like Phosphor and Its Optical Properties," *Mat. Chem. Phys.*, **65** 103-06 (2000).
4. H. Yamamoto and T. Matsuzawa, "Mechanism of Long Phosphorescence of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ and CaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺," *J. Luminescence*, **72-74** 287-89 (1997).
5. K. Kato, I. Tsutai, T. Kamimura, F. Kaneko, K. Shinbo, M. Ohta, and T. Kawakami, "Thermoluminescence Properties of SrAl₂O₄:Eu Sputtered Films with Long Phosphorescence," *J. Luminescence*, **82** 213-20 (1999).
6. T. Matsumata, T. Nabae, K. Sasajima, and T. Matsuzawa, "Growth and Characterization of Long Persistent SrAl₂O₄:Eu and CaAl₂O₄-Based Phosphor Crystals by a Floating Zone Technique," *J. Crystal Growth*, **183** 361-65 (1998).
7. Y.-K. Lee, J.-Y. Kim, B.-K. Kim, and Y.-T. Yu, "Synthesis and After-Grow Characteristics of Eu Activated Sr-Al-O Long Phosphorescent Phosphor," *Kor. J. Mater. Res.*, **8** [8] 737-43 (1998).
8. A. Douy and M. Capron, "Crystallisation of Spray-Dried Amorphous Precursors in the SrO-Al₂O₃ System: A DSC Study," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** 2075-81 (2003).
9. F. P. Glasser and L. S. D. Glasser, "Crystal Chemistry of Some AB₂O₄ Compounds," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [8] 377-80 (1963).
10. H. W. Leverenz, "An Introduction to Luminescence of Solid," p. 77, Dover Pub., New York, 1968.
11. A. Nag and T. R. N. Kutty, "Role of B₂O₃ on the Phase Stability and Long Phosphorescence of SrAl₂O₄:Eu, Dy," *J. Alloys and Comp.*, **354** 221-31 (2003).
12. H. Takasaki, S. Tanabe, and T. Hanada, "Long-Lasting Afterglow Characteristics of Eu, Dy, Co-Doped SrO-Al₂O₃ Phosphor," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104** [4] 322-29 (1996).
13. E. Luria and S. R. Rotman, "Converting Eu²⁺ to Eu³⁺ in Europium-Doped LMA," *J. Luminescence*, **60-61** 67-9 (1994).
14. X. Yu, C. Zhou, X. He, Z. Peng, and S. Yang, "The Influence of Some Processing Conditions on Luminescence of SrAl₂O₄:Eu²⁺ Nanoparticles Produced by Combustion Method," *Mater. Lett.*, **58** 1087-91 (2004).
15. T. R. N. Kutty, R. Jagannathan, and R. P. Rao, "Luminescence of Eu²⁺ in Strontium Aluminates Prepared by the Hydrothermal Method," *Mater. Res. Bull.*, **25** [11] 1355-62 (1990).
16. D. Jia, "Charging Curves and Excitation Spectrum of Long Persistent Phosphor SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺," *Optical Mater.*, **22** 65-9 (2003).
17. T. Katsumata, S. Toyomane, A. Tonegawa, Y. Kanai, U. Kaneyama, K. Shakuno, R. Sakai, S. Komuro, and T. Morikawa, "Characterization of Trap Levels in Long-Duration Phosphor Crystals," *J. Crystal Growth*, **237-239** 361-66 (2002).