

Ca_{1-x}Sr_xS : Mn 형광체의 합성과 광 특성

성혜진 · 허영덕[†]

단국대학교 화학과

Synthesis and Optical Properties of Ca_{1-x}Sr_xS : Mn Phosphors

Hye-Jin Sung and Young-Duk Huh[†]

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(2007년 1월 29일 받음, 2007년 3월 8일 최종수정본 받음)

Abstract A series of Ca_{1-x}Sr_xS : Mn phosphors were synthesized by solid-state reactions. The emission peaks of Ca_{1-x}Sr_xS : Mn is blue shifted from 605 to 570 nm with increasing Sr content. Since Ca_{1-x}Sr_xS : Mn phosphors exhibit strong absorption in region of 254 nm, the emission wavelength of a fluorescent lamp, these phosphors can be used as wavelength tunable emitting phosphors from reddish orange to yellow. We investigated the optical and structural properties of Ca_{1-x}Sr_xS : Mn phosphors.

Key words Ca_{1-x}Sr_xS : Mn, phosphor, fluorescent lamp, alkaline earth sulfide.

1. 서 론

형광등(Fluorescent lamp)은 고효율 광원이면서 제조비용이 저렴하므로 현재 사용되는 광원의 주류를 이루고 있다. 형광등의 구조는 유리관 내에 전자를 방출하기 쉬운 Ba와 Sr 등의 알칼리 토금속의 산화물이 칠해져있는 필라멘트와 소량의 수은과 아르곤이 봉입 되어있다. 기본적인 발광 원리는 필라멘트에 전류가 흐르면 음극으로부터 열전자가 방출되며, 전계에 의해 가속된 전자가 불활성 가스 및 수은이 내장된 방전공간에서 유동하면서 수은과 충돌하게 된다. 이때 전자와 충돌된 수은은 들뜬 상태(excited state)로 있다가 다시 안정한 기저 상태(ground state)로 되돌아오면서 254 nm의 자외선을 방출한다. 방출된 자외선은 형광등의 유리관 내벽에 칠한 각종 형광체를 쬐어주면서 형광체로부터 가시광원을 얻게 된다. 이때 유리관 내벽에 있는 형광체의 종류에 따라 백색, 녹색, 청색 등 여러 종류의 가시광원을 얻을 수 있다.¹⁻⁴⁾

무기 형광체의 구조는 산화물 또는 황화물로 이루어진 모체와 전이금속 또는 란타늄 이온인 활성 이온으로 구성되어 있다. 알칼리 토금속 황화물(alkaline earth sulfide)을 모체로 갖는 형광체는 일반적으로 높은 발광 효율을 갖는다.^{5,6)} 알칼리 토금속 황화물 계열의 형광체에 관한 연구는 주로 CaS를 모체로 사용하여 이루어져

왔다. SrS를 모체로 한 형광체는 불안정하기 때문에 연구에 제한이 있었으나 최근에는 SrS : Ce³⁺와 SrS : Eu²⁺ 등이 박막 전기발광(thin film electroluminescence; TFEL) 평판 패널 디스플레이에 청록색과 적색의 발광체로 각각 사용되고 있다.^{7,8)}

대부분의 디스플레이에 사용되는 형광체는 적색, 녹색, 청색의 삼원색을 발광하는 형광체이다. CaS : Mn와 SrS : Mn 형광체는 각각 605 nm와 570 nm에서 발광한다. 따라서 605 nm와 570 nm는 적색, 녹색, 청색의 삼원색의 영역이 아니므로 상대적으로 삼원색을 발광하는 형광체에 비해서 CaS : Mn와 SrS : Mn 형광체에 대한 연구는 덜 진행되었다. 현재까지 CaS : Mn와 SrS : Mn 형광체에 대한 연구는 CaS : Mn와 SrS : Mn 형광체의 각각의 합성 조건과 광 특성에 한정되었다.^{9,10)} 그리고 CaS : Eu, Mn 형광체에서 Mn²⁺에서 Eu²⁺로 에너지 전달과정에 대한 연구를 진행하였다.¹⁰⁾ 그러나 광고용으로 고유한 색상을 발광하는 형광등을 만들고자 할 때는 원하는 색을 발광하는 형광체가 필요하다. 특히, CaS와 SrS는 비슷한 결정 구조를 가지고 있기 때문에 결정학적으로 서로가 잘 혼합되어 Ca_{1-x}Sr_xS 구조의 결정을 쉽게 얻을 수 있다.¹¹⁾ 본 연구에서는 주황색부터 황색까지 넓은 영역의 색을 발광하는 Ca_{1-x}Sr_xS : Mn 형광체를 합성하고 이들의 광 특성을 확인하고자 하였다. 또한 형광체의 모체의 조성의 변화에 따른 결정 구조가 발광 특성에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. 이러한 연구는 넓은 영역의 다양한 색을 발광하는 형광체들의 조성과 광 특성에 대한 자료로 사용될 것이다.

[†]Corresponding author

E-Mail : ydhuh@dankook.ac.kr (Y. D. Huh)

2. 실험 방법

본 실험에서는 CaS(99.9%, Aldrich), SrS(99.9%, Strem), MnS(99.9%, Aldrich), S(99.998%, Aldrich), NH₄Cl(99.5%, Aldrich)를 사용하였다. 모체인 CaS와 활성제인 MnS의 농도를 맞춘 후 용융제로 NH₄Cl를 무게비 3%로 넣고 소량의 황(sulfur)을 첨가하여 합성하였다. CaS:Mn 형광체의 정확한 구조식 표현은 Ca_{1-y}S:yMn이다. 예를 들어 Ca_{0.99}S:0.01 Mn 합성할 때는 0.99 mol CaS, 0.01 mol MnS와 용융제인 NH₄Cl와 여분의 황을 혼합한 후 소성한다. Ca_{1-y}S:yMn 계열의 형광체를 합성한 결과 y=0.01 일 때 최대 광 효율을 얻었다. 따라서 Ca의 일부를 Sr으로 치환시킨 Ca_{1-x}Sr_xS:Mn 형광체를 합성할 때는 Mn을 0.1 mol%로 고정하였다. 즉, Ca_{1-x}Sr_xS:Mn 형광체의 정확한 구조식은 (Ca_{1-x}Sr_x)_{0.99}S:0.01 Mn이다. 형광체 합성에 사용된 노(furnace)는 상자형 노(Siliconit Muffle furnace, Model IS-F105)이다. 본 실험은 이중도가니를 사용했으며 내부의 도가니에는 합성에 필요한 시료를 넣었고, 외부의 도가니에는 산화를 방지하기 위해서 밀봉된 내부 도가니의 외부에 활성탄을 채웠다. 형광체는 1000°C에서 2시간 소성하여 합성하였다. CaS:Mn 형광체의 수분에 대한 안정성을 확인하고자 CaS:Mn 형광체를 물에 1시간 동안 담근 후 진공 오븐에서 건조시켰다. 이와 같이 얻은 형광체를 기존의 형광체와 동일한 조건에서 분광 측정하여 상대적 발광 효율을 측정하였다.

형광체의 광 특성은 형광 분광 광도계(photoluminescence spectroscopy)를 사용하여 확인하였다. 여기에 사용된 광원은 500 W의 Xe 램프이다. 시료의 표면에 수직으로 여기 광을 쬐어 주었으며, 검출 위치는 여기 광에 대해서 45°로 하였다. 사용된 단색화 장치는 0.275 m의 단색화 장치를 사용하였고, 광증배관은 PHV 400을 사용하였다. X-선 회절 분석은 SIMENS Diffractometer D 5000을 이용하였다. 사용된 조사 광은 Cu K α 이고, 측정 범위는 2 θ = 20~80°로 하였다. 화합물의 표면 구조의 분석은 SEM(scanning electron microscope, Philips XL 30 ESEM-FEG)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 CaS:Mn 형광체의 여기와 발광 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 발광 파장(λ_{em})을 605 nm에 고정하고 측정하였다. 그리고 발광 스펙트럼은 여기 파장(λ_{ex})을 254 nm에 고정하고 측정하였다. CaS:Mn 형광체는 250 nm에서 320 nm 사이의 자외선을 흡수하고 최대 발광 파장은 605 nm로 주황색을 발광한다. 250~320 nm 영역에서의 흡수는 모체인 CaS의 원자가 대 전도띠 전이

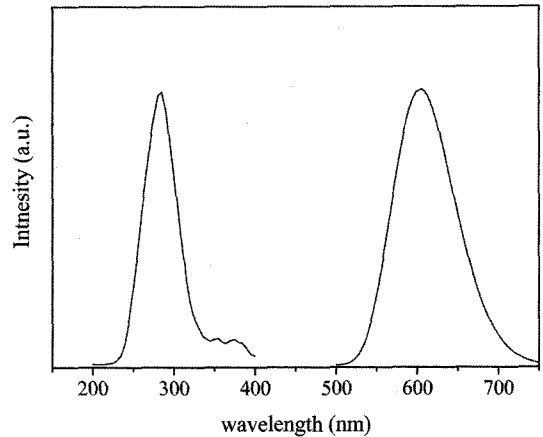


Fig. 1. Photoluminescence excitation ($\lambda_{em} = 605$ nm) and emission ($\lambda_{ex} = 254$ nm) spectra of CaS:Mn phosphor.

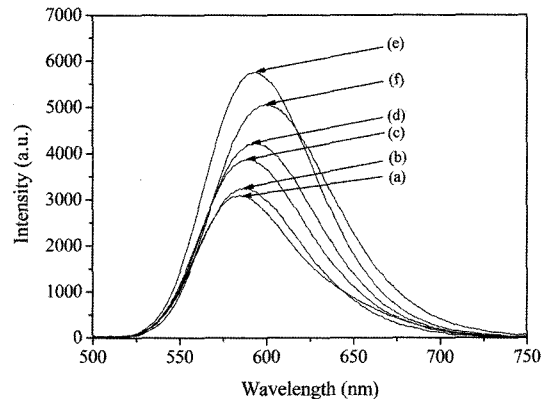


Fig. 2. Photoluminescence emission spectra of Ca_{1-y}S:yMn phosphors: (a) y = 0.0005, (b) y = 0.002, (c) y = 0.004, (d) y = 0.008, (e) y = 0.010, and (f) y = 0.020.

(valence to conduction band transition) 때문에 일어난다. 605 nm에서의 발광은 Mn²⁺의 ⁴T₁ → ⁶A₁ 전이에 의해서 일어난다.¹²⁾ 발광 스펙트럼의 반높이 나비(full width at half maximum; FWHM)는 2,430 cm⁻¹이므로 매우 넓은 폭을 가진 스펙트럼이다. Fig. 2는 Ca_{1-y}S:yMn 형광체의 발광 스펙트럼이다. 활성제인 Mn²⁺ 이온의 농도 변화에 따른 발광 스펙트럼을 확인한 결과, y = 0.01 일 때까지는 Mn²⁺ 이온의 농도가 증가할수록 발광 세기가 증가하였다. y값이 0.01 보다 큰 경우는 Mn²⁺ 이온의 농도가 증가 할수록 발광 세기가 감소된다. 즉, 0.1 mol%까지는 Mn²⁺ 이온의 농도가 증가 할수록 발광 세기가 증가하다가 Mn²⁺ 이온의 농도가 0.1 mol% 이상에서는 이온의 농도가 증가 할수록 발광 세기가 오히려 감소하게 된다. 일반적으로 활성제 이온의 농도가 증가 할수록 발광 세기가 증가하게 된다. 그러나 활성제 이온의 농도가 어느 정도 이상이 되면 활성제 이온 사이의 거리가 가까워지면서 이들 사이의 상호작용이 증가하여 발광 세기가

감소하게 된다. 이러한 현상을 일반적으로 농도 소멸 (concentration quenching)로 설명한다.¹³⁾ 또한 Fig. 2에서 Ca_{1-y}S : yMn 형광체의 발광 스펙트럼의 발광 파장이 Mn²⁺ 이온의 농도가 증가 할수록 장파장으로 이동하는 것을 확인하였다. 이것은 Mn²⁺ 이온의 농도가 증가 할수록 Mn²⁺-Mn²⁺ 상호작용이 증가하면서, 결정장 에너지 (crystal field energy)를 결정하는 변수인 결정장 분리 에너지 값이 증가하기 때문에 발광 파장이 장파장으로 이동한다.¹⁴⁾

Fig. 3은 Ca_{1-x}Sr_xS : Mn 형광체의 X-선 회절 스펙트럼이다. CaS : Mn 형광체와 SrS : Mn은 각각 모체인 CaS와 SrS의 X-선 회절 스펙트럼과 일치한다. CaS(JCPDS 08-0464)와 SrS(JCPDS 08-0489)는 모두 단순 입방 구조를 가지고 있으며, 결정상수는 각각 5.695 Å, 6.020 Å이다. CaS : Mn 형광체의 결정 구조가 CaS의 결정 구조가 거의 같은 것은 Ca²⁺ 이온 위치에 Mn²⁺ 이온이 잘 치환되었음을 의미한다. Ca²⁺ 이온반경은 0.99 Å이고, 치

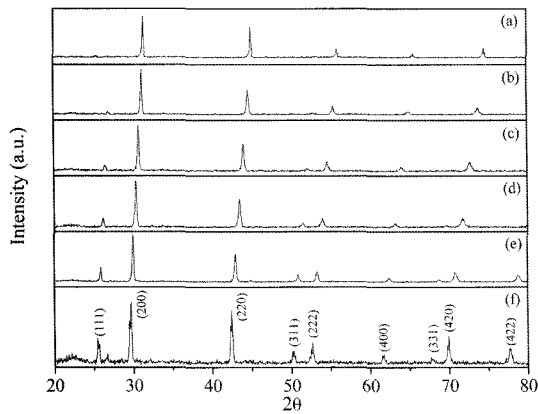


Fig. 3. XRD patterns of Ca_{1-x}Sr_xS : Mn phosphors : (a) x = 0.0, (b) x = 0.2, (c) x = 0.4, (d) x = 0.6, (e) x = 0.8, and (f) x = 1.0.

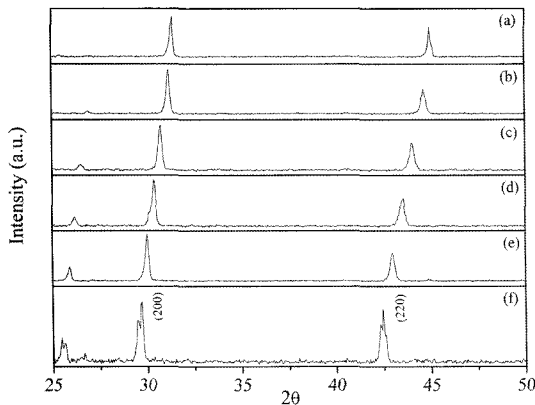


Fig. 4. (200) and (220) peaks of XRD patterns for Ca_{1-x}Sr_xS : Mn phosphors : (a) x = 0.0, (b) x = 0.2, (c) x = 0.4, (d) x = 0.6, (e) x = 0.8, and (f) x = 1.0.

환되는 Mn²⁺ 이온의 반경은 0.80 Å이다.¹⁵⁾ Mn²⁺ 이온의 크기가 Ca²⁺ 이온의 크기보다 작으므로, CaS : Mn 형광체에서 Ca²⁺ 이온 위치에 Mn²⁺ 이온이 잘 치환된다. 마찬가지로, SrS : Mn 형광체의 결정 구조도 SrS의 결정 구조와 거의 같다. Sr²⁺ 이온반경은 1.12 Å이다.¹⁵⁾ Fig. 4는 Fig. 3의 밀리지수 (Miller index)가 (200)와 (220)인 부분을 확대해서 본 X-선 회절 스펙트럼이다. Ca_{1-x}Sr_xS : Mn 형광체에서 Ca²⁺ 이온이 Sr²⁺ 이온으로 치환되는 정도가 클수록 (200)와 (220) 봉우리의 2θ 값이 작아진다. 따라서 Ca_{1-x}Sr_xS : Mn 형광체의 결정격자는 Ca²⁺ 이온이 Sr²⁺ 이온으로 치환 될수록 커짐을 알 수 있다. Fig. 3과 Fig. 4에서 SrS : Mn 형광체의 X-선 회절 스펙트럼은 신호의 크기가 상대적으로 작기 때문에 상대적으로 잡음(noise)이 많다. 따라서 봉우리가 2개로 갈라지는 것은 잡음에 의한 것임을 확인하였다. 상대적으로 SrS : Mn 형광체의 X-선 회절 스펙트럼의 신호가 작은 것은 다른 형광체에 비해서 SrS : Mn 형광체의 결정성이 나빠서 나타나는 현상으로 판단된다. Fig. 5는 Ca_{1-x}Sr_xS : Mn 형광체에서 Sr의 양이 늘어남에 따른 결정 상수 a 값의 상관관계를 나타낸 그래프이다. Fig. 5의 결과는 Sr²⁺ 이 Ca²⁺ 보다 크기 때문에 Sr²⁺ 이온이 많이 치환 될수록 결정격자가 점차 커지는 것을 의미한다. Fig. 5에서 거의 일직 선상으로 a (Å)값이 증가함에 따라 같은 상에서 CaS : Mn 이 SrS : Mn 으로 완전히 잘 치환되었음을 알 수 있다.

Fig. 6은 Ca_{1-x}Sr_xS : Mn 형광체의 발광세기를 표준화시킨 발광 스펙트럼이다. Ca²⁺ 이온이 Sr²⁺ 이온으로 치환 될수록 발광 파장은 단파장으로 이동함을 알 수 있다. CaS : Mn 형광체의 발광 파장은 605 nm이고 SrS : Mn 형광체의 발광 파장은 570 nm이다. Fig. 7은 Fig. 6의 Ca_{1-x}Sr_xS : Mn 형광체의 최대 발광 파장을 파수 (wavenumber : cm⁻¹)로 바꾸어 도시한 것이다. Ca_{1-x}

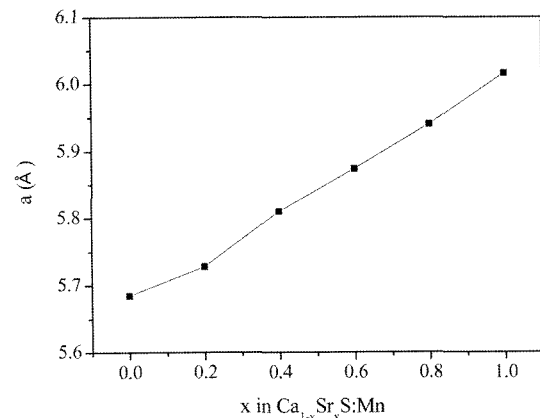


Fig. 5. Lattice parameter a (Å) as a function of mole fraction of Sr in Ca_{1-x}Sr_xS : Mn phosphors.

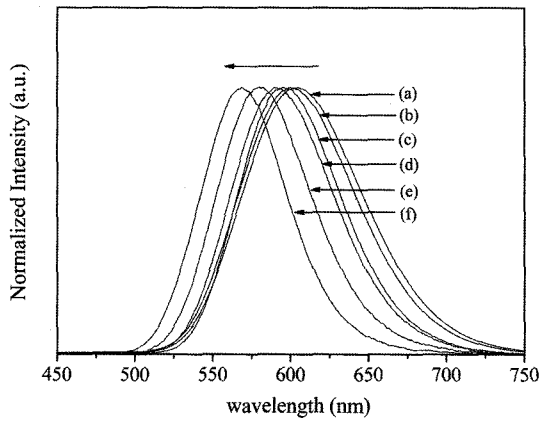


Fig. 6. Photoluminescence emission spectra of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Mn}$ phosphors: (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.2$, (c) $x = 0.4$, (d) $x = 0.6$, (e) $x = 0.8$, and (f) $x = 1.0$.

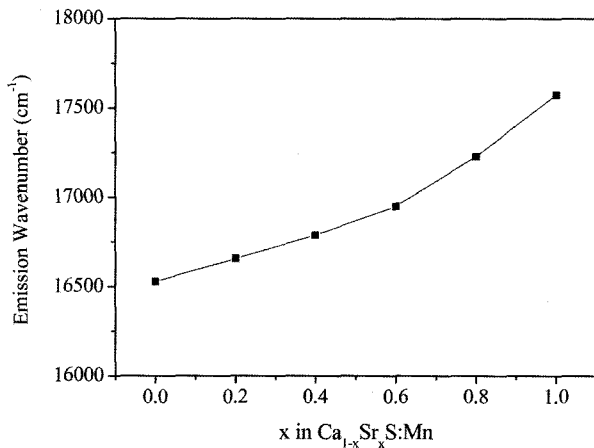


Fig. 7. Emission wavenumber (cm^{-1}) as a function of mole fraction of Sr in $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Mn}$ phosphors.

$\text{Sr}_x\text{S}:\text{Mn}$ 형광체에서 x 값이 치환되는 Sr의 양이 증가함에 따라 파수는 점차 증가함을 알 수 있다. $\text{CaS}:\text{Mn}$ 와 $\text{SrS}:\text{Mn}$ 에서 활성체인 Mn^{2+} 이온에 미치는 결정장 세기는 CaS 와 SrS 의 결정격자에 영향을 받을 것이다. CaS 의 격자는 SrS 의 격자보다 작다. 양이온의 위치에 활성체인 Mn^{2+} 이온이 치환되어 있으므로, $\text{CaS}:\text{Mn}$ 에서 Mn^{2+} 이온과 S^{2-} 와의 거리는 $\text{SrS}:\text{Mn}$ 에서의 Mn^{2+} 이온과 S^{2-} 와의 거리보다 짧다. 따라서 $\text{CaS}:\text{Mn}$ 의 결정장 세기는 $\text{SrS}:\text{Mn}$ 의 결정장 세기보다 크다. Ca^{2+} 이온 위치에 치환된 Mn^{2+} 이온은 정육면체의 중심에 있으며 6개의 S^{2-} 이온으로 둘러싸여 있게 된다. 따라서 Mn^{2+} 이온은 O_h 의 점군(point group) 대칭 구조를 가지므로 $3d^5$ 의 전자 배치는 결정장 분리에 의해서 ${}^4T_1(t^4e^1)$ 과 ${}^6A_1(t^3e^2)$ 로 에너지 준위를 가지게 된다. 결정장 세기가 증가하므로 결정장 분리에 의해서 생긴 Mn^{2+} 이온의 들뜬 상태의 ${}^4T_1(t^4e^1)$ 과 기저 상태의 ${}^6A_1(t^3e^2)$ 의 에너지

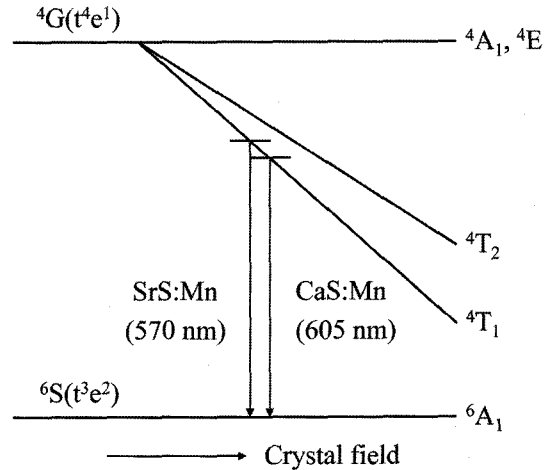


Fig. 8. Schematic energy level diagrams of the Mn^{2+} ions as a function of the crystal field in $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Mn}$ phosphors.

간격은 더 벌어진다. 따라서 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Mn}$ 형광체에서 Ca^{2+} 이온이 Sr^{2+} 이온으로 치환될수록 발광 파장은 단파장으로 이동하게 된다. Fig. 8은 결정장 크기에 따른 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Mn}$ 형광체에 있는 Mn^{2+} 이온의 $3d^5$ 의 ${}^4T_1(t^4e^1)$ 과 ${}^6A_1(t^3e^2)$ 상태의 에너지를 개략적으로 나타낸 것이다. 따라서 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Mn}$ 형광체에서 Ca^{2+} 이온이 Sr^{2+} 이온으로 치환될수록 발광 파장은 단파장으로 이동하게 된다. Fig. 9는 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Mn}$ 형광체의 SEM 사진이다. $\text{CaS}:\text{Mn}$ 에서 $\text{SrS}:\text{Mn}$ 으로 갈수록 다면체 구조의 $2\mu\text{m}$ 에서 $4\mu\text{m}$ 로 결정 크기가 증가함을 확인하였다.

Fig. 10은 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Mn}$ 형광체의 발광 스펙트럼을 commission International de l'Eclairage(CIE) 색 좌표로 나타낸 것이다. $\text{CaS}:\text{Mn}$ 형광체의 스펙트럼의 색 좌표는 $X = 0.566, Y = 0.427$ 이다. $\text{SrS}:\text{Mn}$ 형광체의 스펙트럼의 색 좌표는 $X = 0.449, Y = 0.541$ 으로 이동된다. 따라서 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Mn}$ 형광체에서 Ca^{2+} 이온이 Sr^{2+} 이온으로 치환 될수록 색 좌표가 주황색 영역에서 황색 영역 방향으로 이동됨을 알 수 있다. 이것은 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Mn}$ 형광체에서 Ca^{2+} 이온이 Sr^{2+} 이온으로 치환될수록 발광 파장이 단파장으로 이동하면서 색 좌표도 이동되는 것이다. $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Mn}$ 형광체에서는 Ca^{2+} 이온이 Sr^{2+} 이온으로 치환되는 정도에 따라서 발광 파장을 35 nm 정도 이동시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 자외선 영역에서 잘 여기 되어 주황색에서 황색의 넓은 영역의 다양한 발광 파장을 얻는데 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Mn}$ 형광체가 적합함을 확인하였다.

마지막으로 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Mn}$ 형광체를 형광등에 적용하는데 필요한 자료 중 하나인 수분에 대한 안정성을 확인하고자 하였다. 일반적으로 CaS 와 SrS 화합물은 수분과 반응을 하므로 물에 대한 안정성이 낮은 편이다. 본 연구에서는 $\text{CaS}:\text{Mn}$ 형광체를 대표로 수분에 대한 안

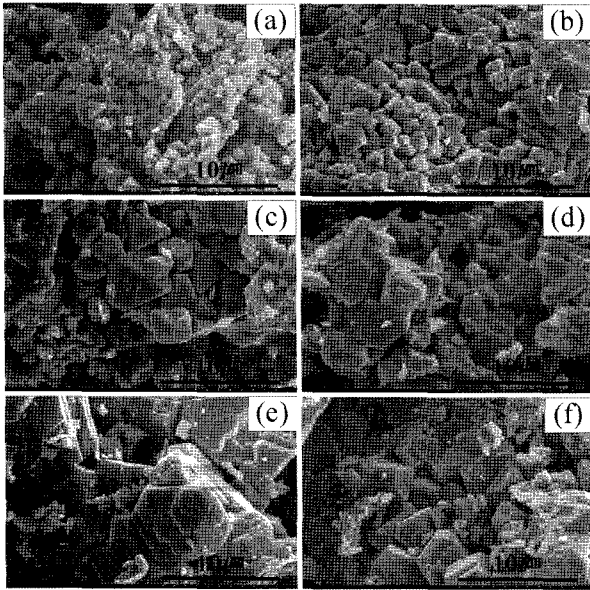


Fig. 9. SEM images of Ca_{1-x}Sr_xS : Mn phosphors: (a) x = 0.0, (b) x = 0.2, (c) x = 0.4, (d) x = 0.6, (e) x = 0.8, and (f) x = 1.0.

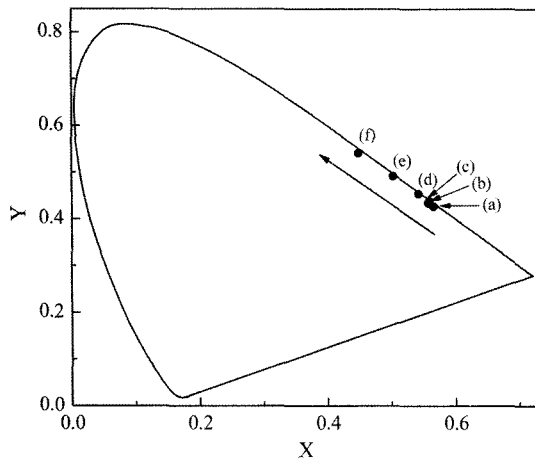


Fig. 10. The CIE chromaticity coordinates of Ca_{1-x}Sr_xS : Mn phosphors: (a) x = 0.0, (b) x = 0.2, (c) x = 0.4, (d) x = 0.6, (e) x = 0.8, and (f) x = 1.0.

정성 실험을 하였다. 합성한 CaS : Mn 형광체를 물에 담근 후 다시 진공 오븐에서 건조 시킨 후 발광 스펙트럼을 측정하였다. 물에 담근 후 측정된 발광 스펙트럼의 세기를 기존의 형광체의 발광 세기와 비교하였을 때 약 67.6%의 세기를 얻었다. 이것은 CaS : Mn 형광체가 수분에 대한 안정성이 매우 나쁨을 의미한다. 만약 CaS : Mn 형광체를 형광등의 내벽에 코팅하여 사용할 때는 CaS : Mn 형광체가 수분에 안정한 조건을 미리 만들어야 할 것이다. 예를 들면 일반적인 형광체의 코팅법으로 사용되는

sol-gel 법으로 SiO₂를 CaS : Mn 형광체 표면에 코팅을 시키면 형광체가 수분에 안정하게 될 것으로 판단된다. 이에 대한 연구는 추후에 계속 별도로 진행하고자 한다.

4. 결 론

자외선 영역의 광원을 흡수해서 주황색에서 황색의 넓은 영역의 색을 발광하는 Ca_{1-x}Sr_xS : Mn 형광체를 합성하였다. 결정장 분리 때문에 Ca_{1-x}Sr_xS : Mn 형광체에서 Ca²⁺ 이온이 Sr²⁺ 이온으로 치환될수록 발광 파장이 단파장으로 이동한다. Ca_{1-x}Sr_xS : Mn 형광체는 자외선 영역인 254 nm에서 강한 흡수를 하고, ⁴T₁ → ⁶A₁ 전이에 의해서 CaS : Mn와 SrS : Mn는 각각 605 nm와 570 nm에서 최대 발광 세기를 가진다. 따라서 형광등에 내벽에 Ca_{1-x}Sr_xS : Mn 형광체를 코팅하면 넓은 영역의 다양한 색을 발광하는 고효율의 형광등을 얻을 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 서울시 산학연 협력사업(No : 10555 m093231)의 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. J. W. Lee, J. Power Electronics, **4**, 19 (1999).
2. K. Kohmoto, Phosphor Handbook, S. Shionoya and W. M. Yen, eds., p. 359, CRC Press, Boca Raton, (1998).
3. W. Lehmann, J. Electrochem. Soc., **130**, 426 (1983).
4. K. Toda and J. Alloys Compd., **408-412**, 665 (2006).
5. J. E. Van Haecke, P. F. Smet and D. Poelman, Spectrochim. Acta B, **59**, 1759 (2004).
6. M. Pham-Thi, J. Alloys Compd., **225**, 547 (1995).
7. M. Leskelä, J. Alloys Compd., **275-277**, 702 (1998).
8. C. J. Summers, B. K. Wagner, W. Tong, W. Park, M. Chaichimsour and Y. B. Xin, J. Cryst. Growth, **214-215**, 918 (2000).
9. B. T. Collins and M. Ling, J. Electrochem. Soc., **143**, 2328 (1996).
10. N. Ruelle, M. Pham-Thi and C. Fouassier, Jpn. J. Appl. Phys., **31**, 2786 (1992).
11. H. S. Hwang, W. G. Lee and Y. W. Kim, New Phys., **34**, 206 (1994).
12. M. M. Yuta and W. B. White, J. Electrochem. Soc., **139**, 2347 (1992).
13. E. Nakazawa, Phosphor Handbook, S. Shionoya and W. M. Yen, eds., p. 108, CRC Press, Boca Raton, (1998).
14. T. Yamase, Inorg. Chim. Acta, **144**, L35 (1986).
15. R. C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed., F187, CRC Press, Boca Raton, (1995).