

초음파 분무 열분해법에 의한 바륨 헥사알루미늄이트($Ba_{1.3}Al_{12}O_{19}:Mn^{2+}$) 제조 및 전구체 종류에 따른 형상과 발광 특성

김경화 · 강윤찬* · 김창해* · 박희동* · 최세영
연세대학교 세라믹공학과, *한국화학연구원 소재 6팀
(2000년 12월 13일 접수)

Synthesis of $Ba_{1.3}Al_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Effect of Precursor Type on Morphology and Photoluminescence

Kyoung Hwa Kim, Yun Chan Kang*, Chang Hae Kim*, Hee Dong Park* and Se-Young Choi

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

*Display Phosphor Group, KRICT, Teajon, 305-600, Korea

(Received December 13, 2000)

초 록

본 연구에서는 PDP용 녹색 형광체의 대안인 $Ba_{1.3}Al_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ 분말을 초음파 분무 열분해법으로 합성하였으며 활성제인 Mn^{2+} 의 첨가량과 모체를 구성하는 바륨 및 알루미늄의 전구체 물질들의 조합을 변화시킴으로써 형광체 분말의 형태 및 발광 특성을 조절하였다. 최적의 발광 휘도를 나타내는 Mn^{2+} 의 농도는 0.25몰을 첨가하였을 때이며 녹색 발광 영역인 517 nm에서 최대 발광 효율을 나타내었다. 바륨의 전구체 물질로는 초산염, 질산염, 염화물 및 수산화물을 사용하였으며 알루미늄 전구체 물질로는 질산염 및 염화물을 사용하였다. 전구체는 합성된 분말의 형상에 영향을 미치는데 구형을 유지하거나 혹은 뭉치거나 구형이 깨지는 등 전구체 조합에 따라 얻어지는 분말의 형태가 달라졌다. 합성된 형광체 분말들은 일반적인 고상 반응의 온도보다 낮은 열처리 온도인 1400°C, 5시간 유지에서도 좋은 VUV 발광 특성을 가졌다. 또한 전구체의 조합은 형광체 발광 효율에도 영향을 미치는데 바륨과 알루미늄은 염화물을, 망간은 질산염을 사용하였을 때 가장 좋은 발광 휘도를 나타내었다.

ABSTRACT

The green emitting barium hexaaluminate phosphor with various compositions of Mn^{2+} and precursor type were prepared by spray pyrolysis. The effect of composition on the luminance of Barium Hexaaluminate particles were investigated and 0.25 mol of Mn^{2+} exhibits the maximum value of emission intensity at 517 nm, which corresponds to green emission. Ba precursors in using ultrasonic spray pyrolysis were acetate, nitrate, chloride, and hydrate. And Al precursors in using ultrasonic spray pyrolysis were nitrate, and chloride. The precursor type affect morphology of powder, which is spherical, aggregated, and broken shape. The optimum post-treatment temperature of $Ba_{1.3}Al_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ for maximum luminance is 1400°C for 5 hrs. The emission intensity with respect to precursor type was studied and the optimum precursor type for maximum intensity in spray pyrolysis was using of Ba-chloride, Al-chloride, and Mn-nitrate

Key words : Barium hexaaluminate, Phosphor, Photoluminescence, Precursor type

1. 서 론

형광체는 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 전계 방출 디스플레이(FED), 형광 램프(FL)등 여러 디스플레이에 사용되고 있으며 각각의 특성에 적합한 물성이 요구되고 있다. 바륨 헥사알루미늄이트에 망간을 첨가한 형광체는 플라즈마 디스플레이 패널용(PDP)으로 산장광이 문제가 되고 있는 아연실리케이트 망간 형광체의 대체 녹색 물질로 주목 받고 있다. 바륨 헥사알루미늄이트는 마그네토플럼바이트 구조로 알려져 왔으나, 최근 들어 마그네토플럼바이트 구조와 β -알루미나 구조의 중간 형태를 취한다는 보고와^{1,2)} β -알루미나 구조

에 가깝고³⁾ 또한 바륨의 양에 따라 두 가지상이 존재한다고 보고되고 있다. 바륨이 적은 경우(Ba-poor)와 바륨이 많은 경우(Ba-rich)가 존재하며, $xBaO \cdot 6Al_2O_3$ 로 표시할 때 바륨이 적은 경우는 $x=0.82$, 많은 경우에는 $x=1.30$ 으로 존재한다.²⁾

산화물계 형광체 분말들은 제조법에 따라서 형태나, 평균 크기 및 발광 특성 등이 많은 영향을 받는다. 이러한 형광체 분말들의 특성은 복잡한 셀 구조를 가지는 플라즈마 디스플레이 등에서 더욱 중요시된다. 셀 내부에 균일한 형광체 코팅막을 얻기 위해서는 구형의 분말이 요구된다. 또한 형광체 분말이 구형을 가지면 형광체 분말의 코팅막에서 발생하는 빛의 산란을 줄여 주고 보다 치밀한 코팅막을 얻을

수 있어 발광 휘도 및 해상도가 좋아진다.⁴⁾

바륨 헥사알루미늄네이트 형광체는 일반적인 고상 합성 방법으로 제조시 산화물들을 출발 물질로 하는데 순수한 조성을 얻기 위해서는 1600°C 이상의 고온이 필요하고 반복되는 열처리 공정과 분쇄 공정이 필요하다.⁵⁾ 이러한 고상 반응으로 얻어지는 분말들은 우선 배향으로 결정이 성장하여 판상형의 모양을 가지기 때문에 코팅을 위한 혼합액을 만드는 과정에서 입자들을 분산시키는데 어려움이 있다. 또한 관벽에 도포하였을 때 제대로 부착되지 않아 미세한 셀 구조를 가지는 디스플레이에서 균일한 형광체층을 형성하는데 어려움이 있다. 이러한 고상법의 문제점들을 해결하기 위해서 액상법 및 기상법 등이 많이 연구되어지고 있다.

최근의 연구들에서 기상 제조법 중의 하나인 분무 열분해법에 의해 구형의 다성분 산화물계 형광체 분말들의 제조가 가능함이 보고되어졌다.^{6,7)} 초음파 분무 열분해법은 하나의 액적이 하나의 입자로 변환되는 기상 합성 방법이다. 초음파 장치로부터 분무된 액적은 반응로 내에서 건조(dry), 침전(precipitation), 분해(decomposition), 결정화(crystallization)의 과정을 거치면서 분체로 합성된다. 이러한 분무 열분해법에 의해 제조되어지는 형광체 분말들은 일반적으로 구형의 형상을 가지고 입자들간의 응집이 없으며 서브 마이크로에서 마이크로 사이의 미세한 크기를 가지고 있다.⁸⁾ 이러한 분무 열분해법의 많은 장점에도 불구하고 폭 넓게 사용되어지지 않는 이유는 얻어지는 분말들이 주로 속이 빈 형태와 다공성을 가지기 때문이다. 분무 열분해법에서 속이 빈 형태의 분말이 얻어지는 이유는 액적의 건조와 열분해 과정에 기인한다. 액적의 건조 과정에서 액적 내부 전체에서 용질들이 동시에 석출이 일어나지 못하고 과포화에 의해 표면에서 먼저 석출이 일어나기 때문에 속이 빈 형태가 얻어진다. 혹은 용질들의 분해과정에서 발생하는 가스들의 압력에 의해 부풀려져 속이 빈 형태의 분말이 얻어지기도 한다.

본 연구에서는 분무 열분해법에서 콜로이드 용액이나 용제를 사용하지 않고 바륨 헥사알루미늄네이트 형광체 분말들의 특성을 최적화 하고자 하였다. 위에 언급한 바와 마찬가지로 분무 열분해법에서 얻어지는 분말들의 특성은 액적의 건조와 용질들의 분해과정에 많은 영향을 받기 때문에 사용되어지는 반응물들의 특성에 많은 영향을 받는다. 즉, 같은 제조 조건에서 반응물들의 건조 특성과 열분해 특성에 따라서 얻어지는 분말들의 특성이 변하게 된다. 따라서 본 연구에서는 망간이 도핑된 바륨 헥사알루미늄네이트 형광체 분말을 구성하는 바륨, 알루미늄 및 망간의 전구체 물질들의 조합을 최적화함으로써 얻어지는 형광체 분말들의 특성을 조절하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 서브 마이크로에서 수 마이크로 크기의 형

광체 분말들을 얻기 위해 필요한 수 마이크로 크기의 액적들을 발생시키기 위해 초음파 액적 발생 장치를 사용하였다. 전구체 물질들은 물에 용해도가 높은 물질들을 선택하였으며 바륨의 출발 물질로는 질산염, 초산염, 수산화물 및 염화물을 사용하였다. 알루미늄의 출발 물질로는 질산염, 및 염화물을 사용하였으며 도핑 물질인 망간의 출발 물질로는 질산염을 사용하였다. 바륨의 조성은 기존에 보고된 바를 토대로 하여 1.3 mol로 고정시키고⁹⁾ Ba_{1.3}Al₁₂O₁₉의 조성에 맞게 전구체 용액을 증류수에 녹여 제조하였다. 금속이온의 총 농도는 0.8 M이었으며 최적의 발광 특성을 얻기 위해 망간의 도핑 농도를 변화시켰다. 운반기체로 사용된 공기의 유량은 2 l/min, 반응로의 온도는 900°C로 고정시키고 실험하였으며 이때의 액적 및 분말들의 반응기내 체류시간은 3 초였다. 생성된 분말들은 결정성을 향상시키기 위해 1150°C 부터 1400°C까지 변화시키면서 5시간 동안 후열처리를 하였고, 망간 이온이 +3나 혹은 +4로 산화되는 것을 방지하기 위해 900°C에서 환원 가스를 사용하여 다시 열처리 하였다. 환원 가스는 5%H₂/95%N₂ 혼합가스를 사용하였고 가스의 유량은 100 ml/min로 유지하였다.

이상의 방법으로 합성된 분말들은 플라즈마 디스플레이에서의 사용 가능 여부를 알아보기 위해 진공 자외선 영역인 147 nm로 여기시켜 발광 스펙트럼을 측정하였다. 측정 장비는 광원으로서 100 nm부터 VU 영역에 이르는 D₂ Lamp를 사용하였고 초점 거리가 20 cm인 UV/VUV emission/excitation monochromator와 PMT(photomultiplier tubes)를 사용하였다. 측정시 진공도는 10⁻⁵ torr이었으며 언급된 결과들은 같은 측정을 시료 분말의 여러 부위에서 여러 번 측정 한 값을 평균하여 나타내었으며, 평균에 대한 편차는 극히 적은 것으로 확인되었다. 분말의 결정성을 확인하기 위하여 Rigaku 사의 DMAX-33 X선 분말 회절기로 타겟은 Cu K_α를 사용하였고, 파워는 40 kV, 15 mA인 상태에서 측정 한 스펙트럼을 분석하였다. 분말의 형상을 관찰하기 위해 분말 표면을 백금으로 코팅한 후 JEOL사의 주사 전자 현미경(SEM), JSM-840 A으로 가속 전압을 20 kV하에서 형태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 소성 온도에 따른 시료의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 출발 물질은 모두 질산염을 사용하였고, 분무된 액적을 900°C의 반응로를 통과시킨 분말을 가지고 후열처리 온도만 달리하여 관찰한 결과이다. 소성 온도가 1150°C 부터 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 데이터의 BaAl₁₂O₁₉ (JCPDS No. 14-107)와 BaAl_{9.2}O_{14.8} (JCPDS No. 33-129)상의 공통된 피크와 일치하는 결과를 보였다. 실제로 BaAl₁₂O₁₉와 BaAl_{9.2}O_{14.8}상이 공존하는 것으로 판단된다.⁹⁾ 기존의 고상 반응법으로 바륨 헥사알루미

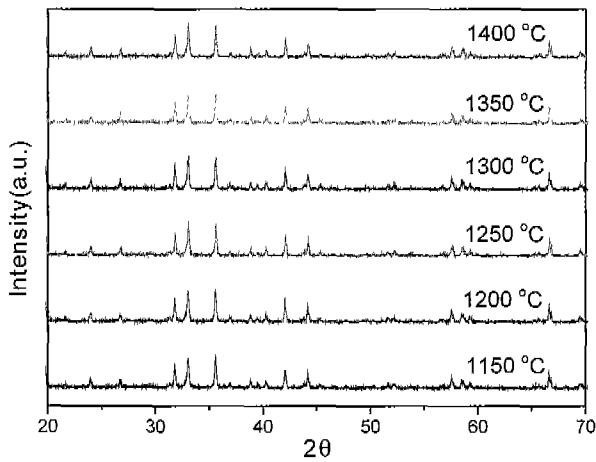


Fig. 1. XRD patterns of phosphors with respect to firing temperature.

네이트 형광체를 제조할 때에는 용제를 첨가할 경우 1500 °C 이상⁴⁾ 혹은 용제 없이 1600 °C 이상에서¹⁰⁾ 합성이 가능한 반면 초음파 분무 열분해법으로 제조할 때에는 1150 °C의 낮은 열처리 온도에서부터 합성이 가능하다는 것을 XRD 분석에 의해 확인하였다. 이와 같은 결과는 분무 열분해법에 의해 생성되는 액적의 내부에서 각각의 구성 성분들의 분포가 좋기 때문으로 사료된다. 수 마이크로 크기의 혼합 용액의 액적들이 건조되면서 발생하는 서브 마이크로 크기

의 입자들 내부에서 각각의 성분들간의 상분리가 일어나도 나노미터 크기의 수준에서 일어나기 때문에 수 마이크로 크기의 산화물들을 출발 물질로 사용하는 고상법에 비해서 낮은 열처리 온도와 짧은 시간에서도 순수한 바륨 헥사알루미네이트 결정이 얻어지는 것이다.¹¹⁾ Fig. 2는 후열처리 온도에 따른 입자 형상을 나타낸 것이다. 후열처리 온도가 1400 °C까지도 입자가 구상을 유지하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 1150 °C에서부터 구형의 입자를 구성하고 있는 바륨 헥사알루미네이트 특유의 판상형이 관찰된다. 입자의 크기는 평균적으로 1~2 μm의 구형임을 확인할 수 있었다. Fig. 3에서는 온도에 따른 형광체의 휘도를 나타내었다. 소성 온도가 증가할수록 휘도가 증가하는 경향을 보이며 1350 °C 이상에서는 큰 변화가 없었다. 따라서 이후 실험한 바륨 헥사알루미네이트 형광체는 활성제의 activation¹²⁾과 본체의 형상을 고려하여 본 연구에서는 후열처리 온도를 1400 °C로 결정하였다.

Fig. 4은 바륨의 양은 1.3 mol로 고정시키고, 알루미늄의 양은 12 mol로 고정시킨 다음 활성제인 망간의 양을 변화시켜 제조한 형광체의 발광 세기를 측정된 결과이다. 출발 물질로는 모두 질산염으로 하였고 망간의 양은 0.05 mol부터 0.5 mol까지 첨가하였다. 147 nm의 진공 자외선으로 여기시켜 측정된 결과 0.05 mol부터 0.25 mol까지 발광 휘도가 증가하나 그 이상 농도에서는 농도 소광 현상에 의해 휘도가 감소하였다. 또한 잘 알려진 바와 같이 바륨 헥

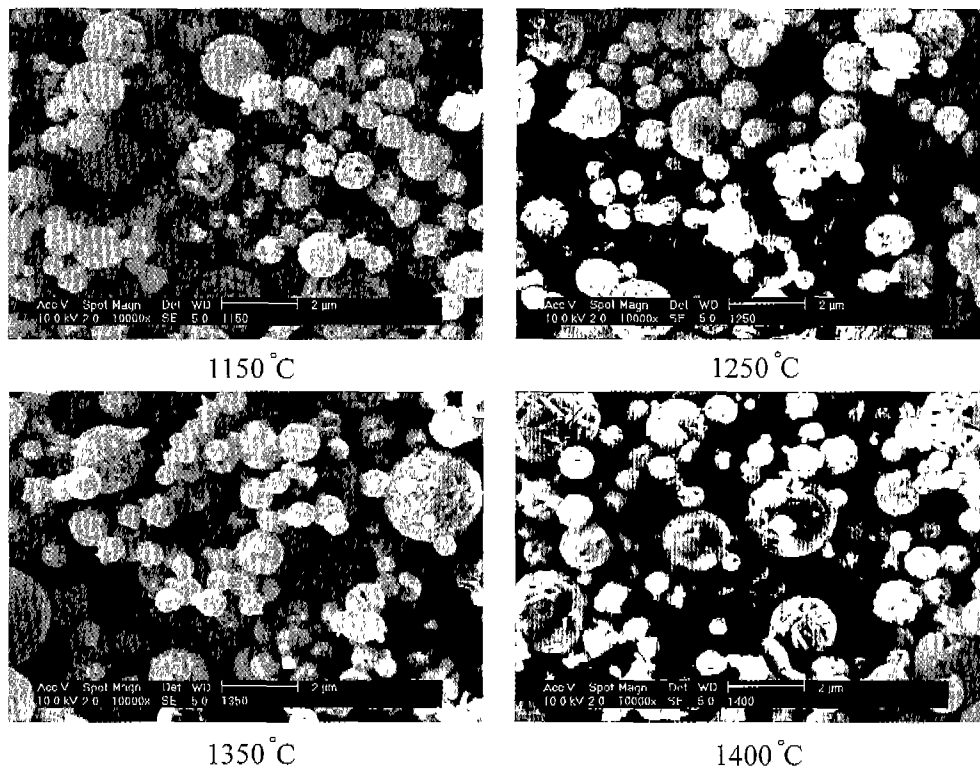


Fig. 2. SEM photographs of $Ba_{1.3}Al_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ as a function of firing temperature.

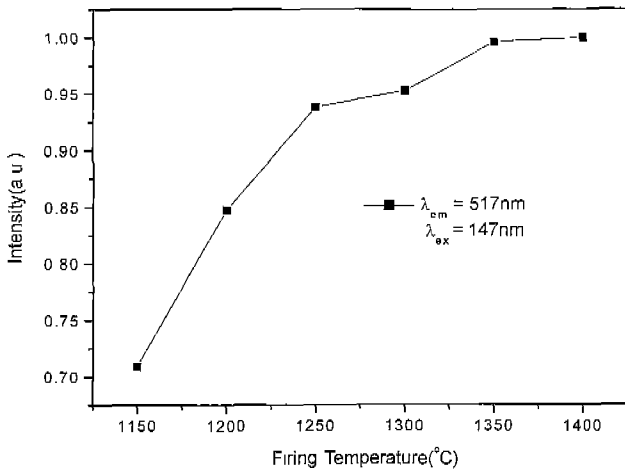


Fig. 3. Emission intensity of $Ba_{1.3}Al_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ as a function of firing temperature.

사알루미네이트에 망간을 첨가한 형광체는 망간의 양에 따라 주 피크의 위치가 변하지 않는데 반하여 현재 PDP용 녹색 형광체로 사용되고 있는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 의 경우는 동일한 활성제임에도 불구하고 망간의 농도가 증가할수록 장파장쪽으로 이동하는 것이 보고되었다.¹³⁾ $Zn_2SiO_4:Mn$ 은 하나의 Mn^{2+} 이온과는 다른 잔광 시간도 매우 짧고 분광학적으로도 다른 스펙트럼을 나타내는 $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ pair를 이루기도 한다.¹⁴⁾ 이러한 $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ pair 때문에 주피크의 위치가 변하게 된다. 반면에 마그네토폴립사이트 구조인 바륨 헥사알루미네이트의 경우 5개의 다른 Al^{3+} 자리가 존재하는데,¹⁵⁾ 망간의 농도가 증가하여도 알루미늄의 5개 자리 중 임의로

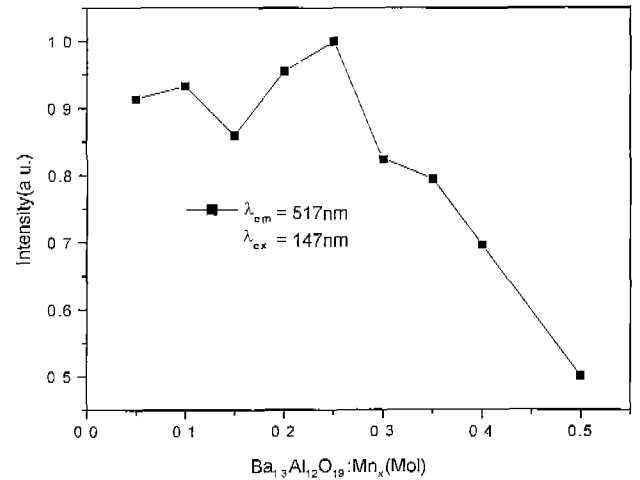


Fig. 4. Emission peak intensity of $Ba_{1.3}Al_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ as a function of Mn^{2+} concentration.

치환되며 이는 바륨 헥사알루미네이트내에서 망간끼리의 pair 나 pair-like entity를 이루지 않음을 반영한다.¹⁴⁾ 따라서 본 실험에서 합성한 바륨 헥사알루미네이트 형광체의 조성은 망간의 양에 따라 주 피크의 이동이 없으므로 바륨 1.3 mol, 알루미늄 12 mol, 그리고 망간은 0.25 mol로 고정시키고 시료를 합성하였다.

Fig. 5는 전구체에 따른 바륨 헥사알루미네이트의 SEM 사진이다. 각각의 전구체는 다음과 같이 염화물은 chl로, 초산염은 acet로, 수산화염은 hyd로, 질산염은 nit로 표기하였고 바륨-알루미늄-망간의 순으로 표기하였다. 대체로 1400°C 열처리 이후에도 구형을 유지하고 있으며 상대적으로 발광 휘

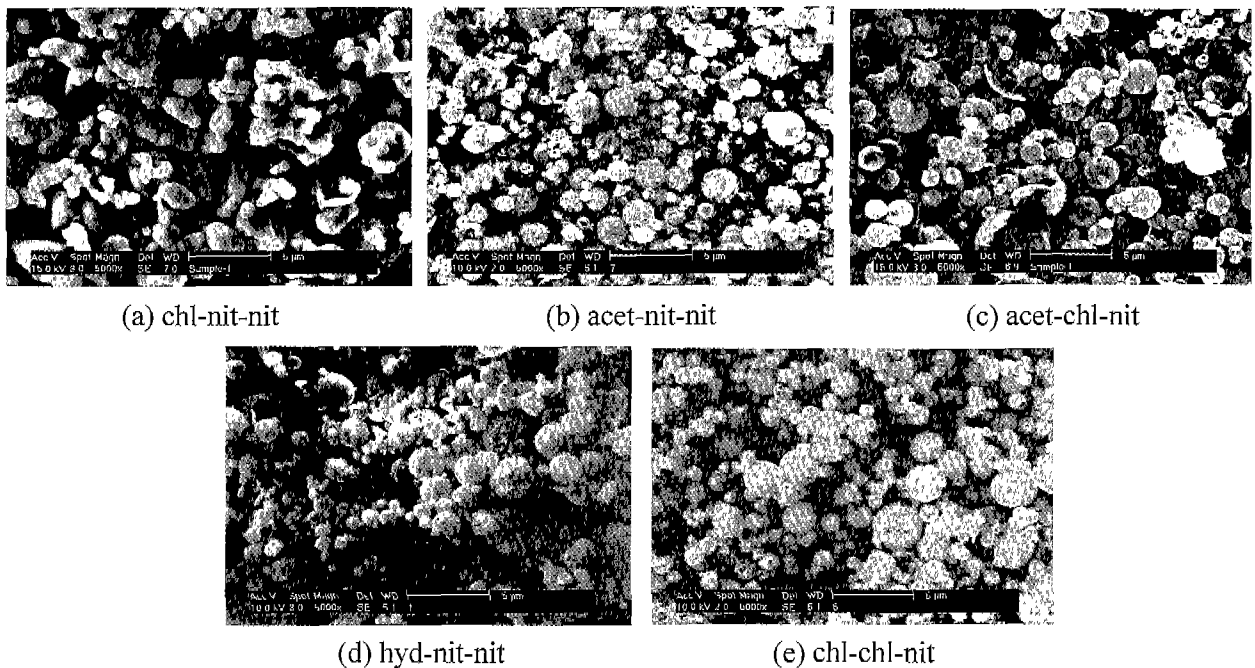


Fig. 5. SEM photographs of phosphors at various precursor type.

도가 떨어지는 acet-chl-nit, chl-nit-nit등에서는 구형이 파괴되어 판상이 많거나 구형이 전혀 남아 있지 않음을 관찰할 수 있다. 특히 chl-nit-nit의 경우 바륨 헥사알루미늄에이트 고유의 결정 성장인 판상이 거의 관찰되지 않으며 구형이 깨지고 서로 엉겨 붙어 있는 것을 관찰하였다. 휘도가 가장 밝은 chl-chl-nit의 경우 입자의 크기가 비교적 균일하며 구형의 내부에 무수히 많은 판상의 바륨 헥사알루미늄에이트를 관찰할 수 있었다. 분무 열분해법에서 얻어진 바륨 헥사알루미늄에이트 형광체 입자들이 구형의 형태를 가지지만 자신들의 고유한 결정의 형태인 판상의 결정 구조는 입자 내부에 생성된 것이다. 단지 분무 열분해법의 공정에서 입자 내부들의 틀이 구형으로 굳어져 버렸기 때문에 결정이 성장하더라도 구형의 형태 내부에서 일어나고 입자의 형태 변화는 일어나지 않는 것이다. Fig. 6은 특히 입자의 형태가 일그러지고 판상이 나타나지 않았던 chl-nit-nit 샘플도 모두 바륨 헥사알루미늄에이트임을 보여주는 XRD 스펙트럼 결과로서 전구체의 영향에 의한 입자 형태 변화임을 알 수 있다.

Fig. 7은 금속 전구체의 종류에 따른 147 nm로 여기시켜 측정된 바륨 헥사알루미늄에이트 형광체의 발광 스펙트럼이다. 일반적으로 많이 사용하는 질산염(nit-nit-nit)전구체보다 염화물(chl-chl-nit)전구체를 사용하여 합성한 분말의 발광 휘도가 가장 큰 것을 확인할 수 있었다. 또한 바륨의 전

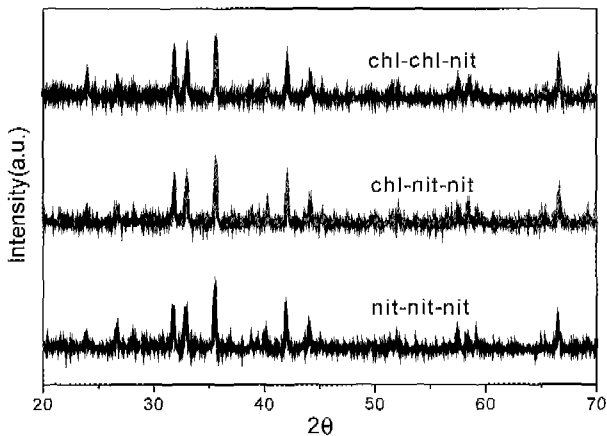


Fig. 6. XRD patterns of phosphors with respect to precursor type.

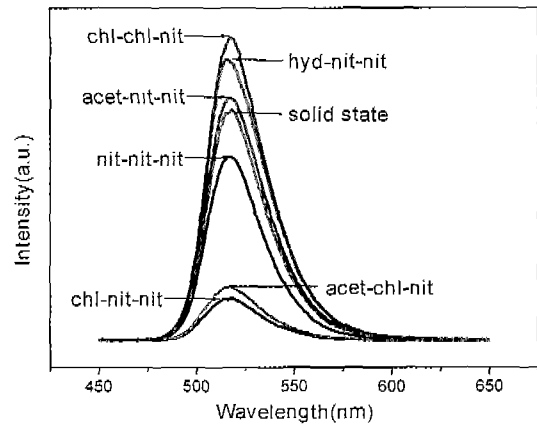


Fig. 7. Emission spectra of phosphors as a function of precursor type.

구체를 변화시키고 알루미늄과 망간의 전구체는 질산염으로 고정하였을 때 역시 발광 휘도가 변하는데 염화바륨을 사용하여 합성한 분말의 발광 휘도가 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이상과 같이 전구체의 선택은 입자의 형태 뿐 아니라 PL 발광에도 영향을 미치는 것을 관찰하였다. 이러한 분무 열분해법에 의해 얻어진 바륨 헥사알루미늄에이트 입자들은 구형을 가지면서 입자들간의 응집이 없고 서브 마이크로에서 수 마이크로 사이의 미세한 크기를 가지기 때문에 일반적인 고상법에 비해 좋은 형광특성을 가진다. 그 이유로서 고상법에 필수적인 분쇄 과정에서 오염 및 입자 표면의 결합 발생으로 인한 발광 특성이 저하되는 반면, 분무 열분해법에서는 입자간 응집이 없으므로 분쇄 과정이 필요 없다. 또한 모체의 구성 성분들과 활성제의 균일한 조성 분포를 가지고 있기 때문에 고상법과는 달리 저온에서 단 한번의 열처리 공정을 거치더라도 순수한 조성의 바륨 헥사알루미늄에이트 형광체 합성이 가능한 것으로 사료된다.⁹⁾ 이상의 결과들을 간략하게 Table 1에 나타내었다.

이러한 바륨 헥사알루미늄에이트의 광학적 흡수 및 발광 스펙트럼은 Mn^{2+} 의 5개의 3d 전자가 tetrahedral crystal field의 영향 아래에 있을 때 에너지 준위에 따른 전이이다. 특히 녹색 발광의 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 전이는 스핀이 바뀌는 spin flip transition으로 정상적인 spin selection rule에 의하면

Table 1. Results of Precursor Effect on Crystallinity, Shape and Luminance

Ba-Al-Mn	Crystallinity	Shape	Intensity (Spray/Solid-State, %)
nit-nit-nit	$BaAl_{12}O_{19}$ and $BaA_{19.2}O_{14.8}$ coexist	crystalline sphere	80%
chl-nit-nit	$BaAl_{12}O_{19}$ and $BaA_{19.2}O_{14.8}$ coexist	irregular agglomerates	20%
acet-nit-nit	$BaAl_{12}O_{19}$ and $BaA_{19.2}O_{14.8}$ coexist	crystalline sphere	105%
acet-chl-nit	$BaAl_{12}O_{19}$ and $BaA_{19.2}O_{14.8}$ coexist	broken sphere	24%
hyd-nit-nit	$BaAl_{12}O_{19}$ and $BaA_{19.2}O_{14.8}$ coexist	crystalline sphere	123%
chl-chl-nit	$BaAl_{12}O_{19}$ and $BaA_{19.2}O_{14.8}$ coexist	crystalline sphere	132%

금지된 전이에 의한다.

4. 결 론

1. 초음파 분부 열분해법으로 바륨 헥사알루미늄네이트 형광체를 합성하였다. 최적의 망간 농도는 0.25 mol이었으며 고상 방법에 비해 낮은 1150°C에서 후열처리하여 합성할 수 있었다. 바륨 헥사알루미늄네이트의 발광 휘도는 1400°C에서 열처리한 분말이 가장 밝은 것으로 확인되었다.

2. 대체로 1400°C에서 열처리한 후에도 구형을 유지하며 응집은 없었으며 입자내 바륨 헥사알루미늄네이트의 고유의 관찰이 관찰되었다. 망간과 알루미늄을 질산염으로 하고 바륨은 염화물을 사용한 경우 응집이 발생하였다.

3. 모체와 활성제를 이루는 금속 이온의 전구체 종류는 입자의 형상과 발광 특성에도 영향을 미쳤으며 가장 좋은 발광 특성은 일반적으로 많이 사용되는 질산염 전구체 보다는 바륨과 알루미늄은 염화물을 망간은 질산염을 사용하였을 때이다.

REFERENCES

1. J. M. P. J. Verstegen and A. L. N. Stevels, "The Relation between Crystal Structure and Luminescence in β -alumina and Magnetoplumbite Phases," *J. Lumin.*, **9**, 406-14 (1974).
2. M. Masato, E. Koichi and A. Hiromichi, "Preparation and Characterization of Large Surface Area $BaO \cdot 6Al_2O_3$," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**(10), 3659-65 (1988).
3. A. L. N. Stevels and A. D. M. S. Pauw, " Eu^{2+} Luminescence in Hexagonal Aluminates Containing Large Divalent of Trivalent Cations," *J. Electrochem. Soc.*, **123**(5), 691-97 (1976).
4. M. Okumura, M. Tamatani, N. matsuda and A. K. Albessard, in *Proceedings of the 4th International Display Workshop* p.629 (1997).
5. C. R. Ronda and B. M. J Smets, "Chemical Composition of and Eu^{2+} Luminescence in the Barium Hexaaluminate," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(2), 570-73 (1989).
6. Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. Lenggoro and K. Okuyama, "Luminescence Characteristics of $Y_2SiO_5:Tb$ Phosphor Particles Directly Prepared by the Spray Pyrolysis Method," *J. Electrochem. Soc.*, **146**(3), 1227-30 (1999).
7. Y. C. Kang and S. B. Park, "Morphology Control of $BaMAl_{10}O_{17}:Eu$ Particles: The Use of Colloidal Solution Obtained from Alkoxide Precursor in Spray Pyrolysis," *J. Electrochem. Soc.*, **147**(2), 799-802 (2000).
8. K. Okuyama, I. W. Lenggoro, N. Tagami, S. Tamaki and N. Tohge, "Preparation of ZnS and CdS Fine Particles with Different Particle Sizes by a Spray Pyrolysis Method," *J. Mat. Sci.*, **32**, 1229-37 (1997).
9. E. S. Park, Y. Y. Choi, K.-S. Sohn, C. H. Kim and H. D. Park, "Synthesis of Barium Hexaaluminate Phosphors Using Combinatorial Chemisry," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(2), 134-39 (2000).
10. 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).
11. Y. C. Kang, H. S. Roh and S. B. Park, "Blue Emitting BAM Phosphor Particles with Spherical Morphology," *HWAHAK KONGHAK*, **37**(6), 921-24 (1999).
12. Y. C. Kang, H. S. Roh and S. B. Park, "Preparation of $Y_2O_3:Eu$ Phosphor Particles of Filled Morphology at High Precursor Concentrations by Spray Pyrolysis," *Avd. Mater.*, **12**(6), 451-53 (2000).
13. C. Bathou, J. Benoit, P. Benalloul and A. Morell, " Mn^{2+} Concentration Effect on the Optical Properties of $Zn_2SiO_4:Mn$ Phosphor," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(2), 524-28 (1994).
14. K.-S. Sohn, E. S. Park, C. H. Kim and H. D. Park, "Photoluminescence Behavior of $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ Phosphor Prepared by Pseudocombinatorial Chemistry Method," *J. Electrochem. Soc.*, **147**(11), 4368-73 (2000).
15. N. Iyi, Z. Inoue, S. Takekawa and S. Kimura, "The Crystal Structure of Barium Hexaaluminate Phase I (Barium β -alumina)," *J. Solid State Chem.*, **52**, 66-72 (1984).