

분무열분해법에 의해 제조된 구형의 녹색 LaPO₄:Tb 형광체의 발광특성

이교광 · 강운찬[†] · 전일운 · 정경열 · 박희동
한국화학연구원 화학소재부

Photoluminescence Characteristics of Spherical-Shaped LaPO₄:Tb Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis

Kyo Kwang Lee, Yun Chan Kang[†], Il woon Zeon, Kyeong Youl Jung and Hee Dong Park
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100,
Jang-dong, Yusong-gu, Daejeon, Korea, 305-600

(2002년 8월 17일 받음, 2002년 9월 16일 최종수정본 받음)

Abstract Fine LaPO₄:Tb phosphor particles with spherical shape were prepared by spray pyrolysis. The influence of the precursor type of phosphorous such as (NH₄)₂HPO₄, NH₄H₂PO₄, (NH₄)₃PO₄ and H₃PO₄ on the morphology and brightness of particles was investigated. As-prepared particles by spray pyrolysis had spherical shape when (NH₄)₂HPO₄ and NH₄H₂PO₄ were used as the precursor of phosphorous. The precursor type of phosphorous affected the photoluminescence intensity of LaPO₄:Tb phosphor particles, but not significant. With changing the content of activator(Tb) and excess of phosphorous, the optimal composition giving the highest photoluminescence intensity was found. The spherical morphology of prepared LaPO₄:Tb particles was completely maintained even after the posttreatment up to 1050°C. When the posttreatment temperature was over 1100°C, the particles did not have the spherical shape anymore. However, the highest photoluminescence intensity of prepared LaPO₄:Tb particles was obtained at 1050°C. The photoluminescence characteristics of prepared LaPO₄:Tb under the vacuum ultraviolet(VUV) illumination was comparable with that of the commercial Zn₂SiO₄:Mn and (La,Ce)PO₄:Tb phosphor particles. At the optimal condition, the decay time of prepared spherical LaPO₄:Tb phosphor particles was about 6.8ms.

Key words: spray pyrolysis, phosphor, LaPO₄:Tb, VUV, PDP

1. 서 론

정보화 시대, 멀티 미디어 시대의 핵심 디바이스로서 평판 디스플레이에 거는 기대는 매우 크다. 벽걸이 TV가 최종 목표인 평판 디스플레이는, 이를 실현하기 위해 LCD, PDP, EL 등의 패널 방식이 서로 경합을 벌이고 있다. 그 중에서도 LCD는 가장 완성도가 높은 평판 패널로서 PC용을 위주로 하여 시장을 급격히 확대시켜 왔다. 그러나 LCD는 대화면에 있어서는 한계가 보이고 있어 다른 방식의 표시 장치에 대한 관심이 집중되고 있다. 그 중에서도 미소셀 방전으로 생성된 자외선으로 형광체를 발광시키는 PDP (Plasma display panel)는 CRT나 LCD에서는 실현하기 어려운 40인치 이상의 대화면의 구현이 용이하여 향후 대화면 벽걸이 TV로서 기대를 받고 있다.^{1,2)}

현재 상용화되고있는 AC형 PDP의 구성 재료로는 전면 및 후면 유리 기판과 전극, 유전체, 격벽, 형광체 등이 있고, 진공 자외선 발광을 위한 방전가스, 방전가스를 밀봉하기 위한 봉합용 재료 등이 있다.³⁾ 상용화된 PDP용 형광체

에는 청색 발광 형광체로서 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu(Eu을 발광 중심으로 한 바륨 마그네슘 알루미늄네이트), 적색 형광체로서 (Y_{0.65}Gd_{0.35})BO₃:Eu(Eu을 발광 중심으로 한이트륨 가돌리늄 붕산염), Y₂O₃:Eu, Gd₂O₃:Eu, 녹색 발광 형광체로서 Zn₂SiO₄:Mn(Mn을 발광 중심으로 한 규산 아연), BaAl₁₂O₁₉:Mn, YBO₃:Tb 등이 사용되고 있으나, 특성 면에서는 청색 형광체의 휘도와 수명, 적색의 색도, 녹색의 잔광시간 및 방전전압 등이 개발과제이다.^{4,5)} 한편, Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 잔광 시간은 Mn 이온의 농도를 증가시켜 감소시킬 수 있으나 휘도의 감소가 수반되는 문제점이 있다.⁶⁾ 따라서, 짧은 잔광시간을 가지면서 높은 발광휘도를 보이는 새로운 녹색 형광체의 개발이 요구된다.

최근 PDP의 고효율화를 위하여 격벽 구조를 변경해서 발광효율을 개선하는 연구도 활발히 진행되고 있다. 현재 출시되고 있는 PDP는 stripe 형태의 격벽 구조를 가진다. 이러한 격벽구조를 개선하여 방전공간과 형광체 도포 면적을 높인 것이 SDR (Segmented electrode in Delta color arrayed Rectangular subpixel) 구조이다. 격벽구조의 변

[†] E-mail: yckang@kriect.re.kr

화는 형광체의 도포방법의 변화를 요구한다. 즉 기존의 stripe 구조에서는 스크린 인쇄기법을 사용하여 약 20 μ m의 두께로 형광체를 도포한다.⁷⁾ 그러나, 격벽의 구조가 SDR 형태로 되고 셀의 크기가 감소할수록 스크린 인쇄기법을 적용할 수가 없다. 따라서, 복잡한 형태를 효율적으로 인쇄할 수 있는 새로운 형광체 도포방법으로 잉크젯 인쇄법이 대두되고 있다. 이러한 인쇄법에서는 노즐을 사용하기 때문에 구형의 형광체 입자가 요구된다. 또한 형광체의 분말이 구형을 가지면 형성된 형광체 코팅막에서 발생하는 빛의 산란을 줄여 주고 보다 치밀한 형광체막을 얻을 수 있어 발광 휘도 및 해상도가 좋아진다.⁸⁾

형광체는 일반적인 고상법으로 제조시 순수한 조성을 얻기 위해서는 고온의 반복적인 열처리 공정과 분쇄 공정이 필요하다. 이러한 방법에 의해 제조된 형광체는 불규칙적인 응집된 입자이고 크기가 크다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 액상법이 형광체 제조에 많이 응용되고 있다.^{9,10)} 반응물이 용해된 용액을 분무시켜 미세한 액적으로 만든 후, 이를 건조, 분해 및 결정화 과정을 거쳐 입자를 제조하는 분무열분해법은 응집이 없는 구형의 미세한 형광체 입자를 제조할 수 있는 방법으로 최근에 널리 각광 받고 있다.^{11,12)}

본 연구에서는 자외선(UV) 영역에서 활발히 연구되어진 포스페이트계 형광체중에서 Tb³⁺가 도핑된 LaPO₄ 형광체를 분무열분해법에 의해 제조하였다.¹³⁾ 진공 자외선(VUV) 영역에서 활성제(Tb)의 농도 및 인(P)의 전구체 종류에 따른 분말 특성 및 발광특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

LaPO₄:Tb 형광체를 제조하기 위하여 초음파 분무열분해법을 도입하였다. 분무열분해공정은 액적 발생부분, 열분해가 일어나는 고온의 전기로, 그리고 발생된 분말을 회수하는 포집장치로 크게 나눌 수 있다. 많은 액적발생을 위하여 초음파 진동자를 6개 사용하였고, 운반기체로 사용한 공기의 유속은 45 l/min으로 하여 대량 발생된 액적이 원활하게 고온의 전기로를 흐르도록 하였다. 석영관의 길이는 1200 mm, 내경은 55 mm였고, 액적의 전기로의 체류시간은 0.6초였다. 전기로의 온도는 생성된 액적의 건조와 열분해가 충분히 일어날 수 있도록 900 $^{\circ}$ C로 고정하였다. 생성된 분말은 테프론 필터를 사용하여 포집하였다.

Lanthanum와 terbium의 전구체로서 La(NO₃)₃·6H₂O와 Tb₂O₃를 사용하였다. 인의 전구체로서 (NH₄)₂HPO₄, NH₄H₂PO₄, (NH₄)₃PO₄ 및 H₃PO₄를 사용하였다. 약간의 질산염이 포함된 종류수에 인과 란탄 전구체를 녹이고 질산으로 미리 녹여둔 테르븀을 각각 당량비로 넣어 용액을 만들었다. 전구체 용액의 총 염농도는 1.0M로 고정시켰다. 최적의 발광특성을 나타내는 조성을 찾기 위하여 Tb의 양을 0.12mol%부터 0.3mol%까지 변화시켜 발광특성을 관찰하였고, 인의 휘발성 때문에 열처리 과정에 소실되는 양을 고려하여 과잉량을 0%부터 20%까지 변화시켜 발광특성을 관찰하였다. 분무열분해공정으로 얻어진 란탄 포스페이트 전구체 분말들의 결정화와 활성제(Tb)의 활성화를

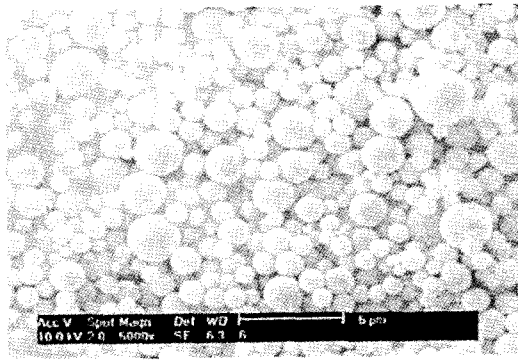
위하여 박스형 고온로에서 700 $^{\circ}$ C에서 1150 $^{\circ}$ C까지 3시간 동안 열처리하였다.

제조되어진 LaPO₄:Tb 형광체 분말들의 결정상을 확인하기 위하여 RIGAKU사의 DMAX-33 X-선 회절분석기를 이용하였다. 분말의 입자형상 및 입자크기를 확인하기 위하여 PHILIPS사의 XL 30S FEG 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)을 사용하여 분말을 관찰하였다. 발광특성을 관찰하기 위하여 Kr 램프를 내장한 진공 형광 분광 광도계로 진공 자외선 영역(VUV)의 147nm 여기광원을 사용하여 측정하고 상용인 Zn₂SiO₄:Mn과 (La,Ce)PO₄:Tb 비교하였다.

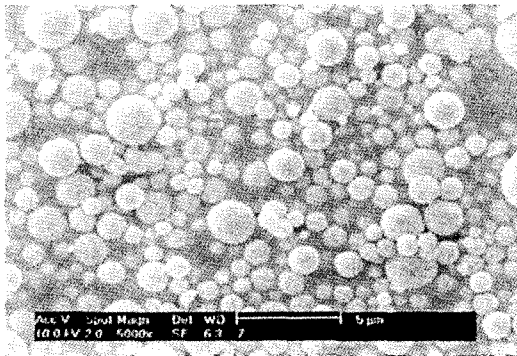
3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 LaPO₄:Tb 입자의 형상변화에 대한 인의 전구체의 영향을 보여주는 전자현미경(SEM) 사진이다. 모든 입자들은 900 $^{\circ}$ C에서 제조되고 후열처리 과정을 거치지 않은 상태이다. Fig. 1(a)와 (b)에서 보면 알 수 있듯이 (NH₄)₂HPO₄와 NH₄H₂PO₄를 사용하였을 경우에는 제조된 입자는 표면이 매끈하고 완벽한 구형을 유지하고 있으나, (NH₄)₃PO₄를 사용하였을 경우에는 찌그러진 입자나 가운데가 구멍이 난 입자들을 관찰할 수 있었다. 또한 H₃PO₄를 사용하였을 경우(Fig. 1(d))에는 깨진 입자도 관찰할 수 있고 입자의 형태가 좋지 않았다. 열처리전의 입자의 형태가 좋지 않은 상태일 경우(Fig. 1(c)-(d)), 열처리 과정 후에도 구형을 유지 못할뿐만 아니라 입자의 형태가 불규칙적인 것을 확인하였다. 회수된 입자들을 1050 $^{\circ}$ C에서 3시간동안 열처리한 후 진공자외선(VUV)에서 발광특성을 관찰한 결과 발광강도가 큰 차이는 없었으나, (NH₄)₂HPO₄를 사용하여 제조된 입자가 가장 높은 발광강도를 나타내었다. 인의 전구체의 변화에 따른 영향을 보면 발광특성에는 큰 영향이 없지만, 입자의 형태에는 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 따라서, 인의 전구체로는 (NH₄)₂HPO₄를 선택하였다.

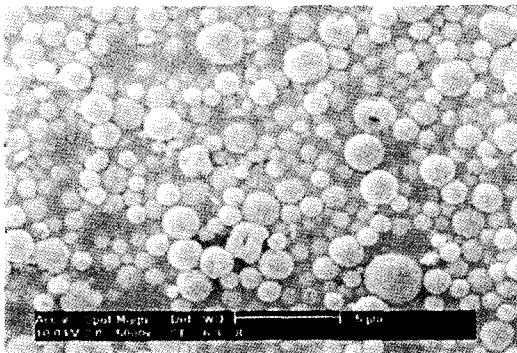
LaPO₄:Tb 입자의 발광특성은 활성제(Tb)의 양과 인(P)의 과잉량에 따라 영향을 받았다. 최적의 발광특성의 조성을 찾기 위하여 활성제(Tb)의 양과 인(P)의 과잉량에 따른 발광강도를 살펴보았다. 3시간동안 1050 $^{\circ}$ C에서 후열처리 과정을 거친 형광체 입자들의 발광강도를 활성제의 농도 및 인의 과잉분율의 함수로 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 보면 알 수 있듯이 인의 과잉량의 증가에 따라 발광강도가 증가하다가, 17% 이상일 경우에는 발광강도가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 인을 17% 과량 첨가하였을 때 발광강도가 약 40% 정도 증가하는 것을 알 수 있었다. 인의 휘발성에 의한 열처리 과정에서의 손실로 인하여 원하는 조성을 얻을 수 없으나, 인을 과량 첨가하여 제조할 경우에는 원하는 조성의 형광체를 얻을 수 있었다. Fig. 2(b)에서 보면 활성제의 양이 증가함에 따라 발광강도가 증가하다가, 0.17mol% 이상에서는 발광강도가 감소하였다. 활성제의 양이 0.12mol%일 때보다 0.17mol%일 때 발광강도가 약 40% 정도 증가하였다. 분무열분해법으로 제조된



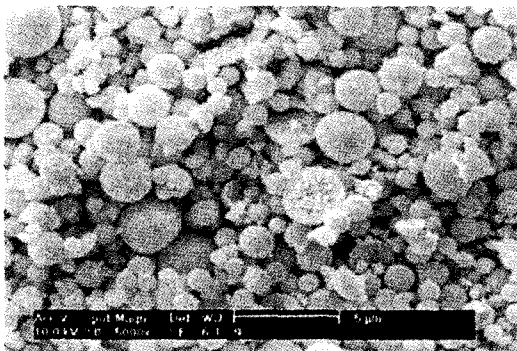
(a) (NH₄)₂HPO₄



(b) NH₄H₂PO₄



(c) (NH₄)₃PO₄



(d) H₃PO₄

Fig. 1. SEM photographs of as-prepared LaPO₄:Tb particles prepared from different phosphorous. (a) (NH₄)₂HPO₄, (b) NH₄H₂PO₄, (c) (NH₄)₃PO₄, (d) H₃PO₄.

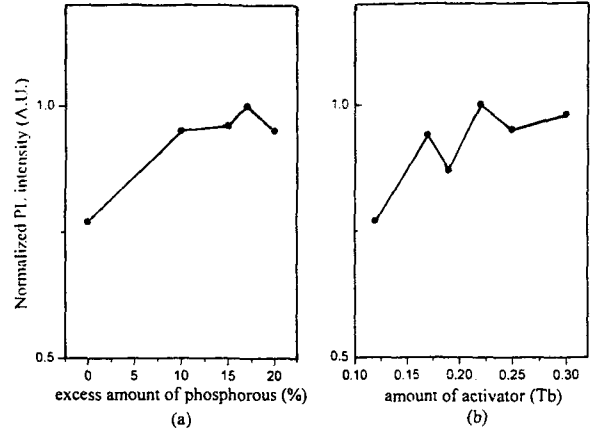


Fig. 2. Effect of phosphorous and activator content on the PL intensity of LaPO₄:Tb particles.

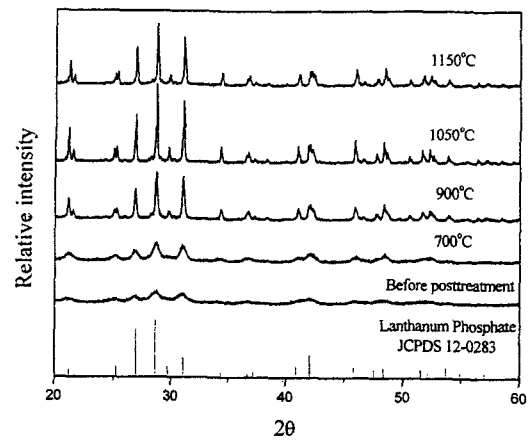


Fig. 3. XRD patterns of LaPO₄:Tb particles post-treated at several temperatures.

Table 1 Crystallite size (D_c) of LaPO₄:Tb particles prepared at different posttreatment temperatures.

Posttreatment temperature(°C)	Crystallite size, D _c (nm)
700	9.7
900	40.6
1000	50.9
1050	53.9
1100	49.4
1150	48.5

LaPO₄:Tb 입자의 최고 발광휘도는 0.17mol%의 활성제와 17%의 과잉인을 사용했을 때 얻었다.

많은 액적 발생을 위한 6개의 초음파 진동자를 사용한 분무열분해공정에서는 직접 제조된 입자들은 고온에서의 체류시간이 0.6초로 짧기 때문에 완전한 건조나 열분해는 일어나지 않거나 결정성장을 하지 못하고 무정형의 상태를 가진다. 따라서, 결정성과 활성제 (Tb)의 활성화를 위하여 후열처리 과정이 필요하다. Fig. 3은 분무열분해법에 의해 최적의 조성으로 제조된 입자를 각각의 온도에서 3시간동안 열처리했을 때의 XRD 결과이다. 열처리 전에는 무정형의 상태에서 열처리 온도가 증가함에 따라 2θ = 28.5°의 부근의 주

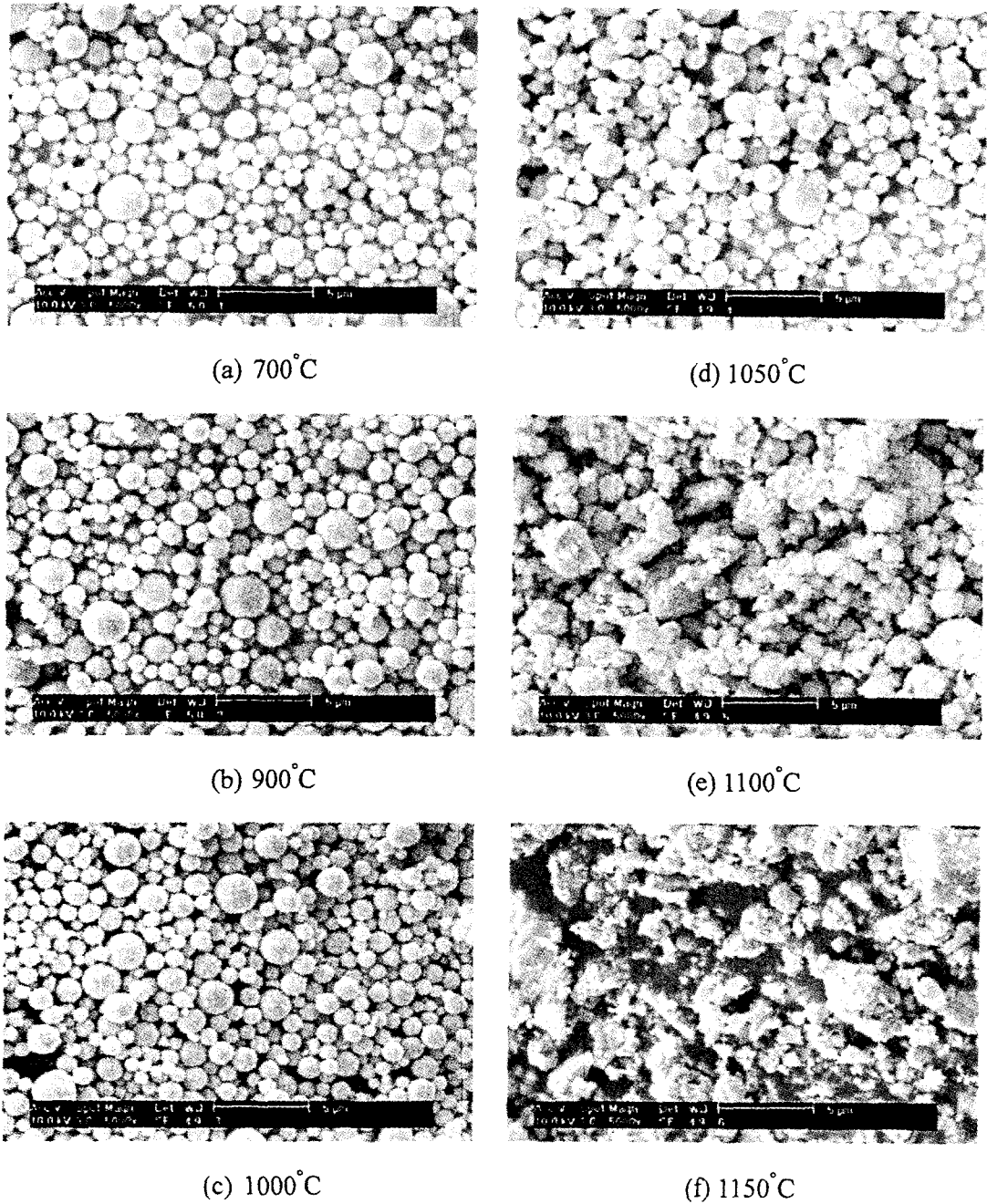


Fig. 4. SEM photographs of $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ particles post-treated at different temperatures. (a) 700°C (b) 900°C (c) 1000°C (d) 1050°C (e) 1100°C (f) 1150°C

피크의 강도가 증가하다가, 1050°C 이상에서는 강도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 열처리 온도에 따른 결정자 크기를 나타낸 Table 1의 결과를 보면 알 수 있다. Table 1은 XRD 스펙트라로부터 Scherrer의 방정식을 이용하여 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ 의 주피크인 $2\theta = 28.5^\circ$ 에서 계산한 결정자 크기를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 결정자 크기가 증가하면서 1050°C에서 가장 큰 값을 가지다 그 이상의 온도에서는 결정자 크기가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 분무열분해법으로 제조된 입자는 낮은 온도인 900°C에서도 순수한 LaPO_4 결정상을 얻을 수 있었다. 분무열분해공정에서 제조된 입자는 짧은 체류시간 때문에 무정형을 가지지만 서브마이크론 크기의 입자 안에서 각각의

성분들이 잘 분산되어 있기 때문에 고상법보다 낮은 온도에서도 순수한 LaPO_4 결정을 얻을 수 있었다.

Fig. 4는 열처리 온도의 변화에 따른 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ 입자들의 전자현미경(SEM) 사진들이다. 1000°C 이하의 낮은 온도의 열처리 과정을 거친 입자들은 매끈한 표면의 구형의 입자를 가지고 있으며 입자의 깨어짐 없는 완벽한 구형을 유지하고 입자간의 응집도 일어나지 않은 것을 알 수 있었다. 그러나 1050°C에서는 입자간의 응집이 조금씩 일어나기 시작하여 1100°C나 1150°C에서는 더 이상 구형을 유지 못하고 불규칙적인 입자의 형태를 나타내고 있다. 따라서, 입자의 형태적인 측면에서 후열처리 온도는 1050°C 이하가 바람직하다.

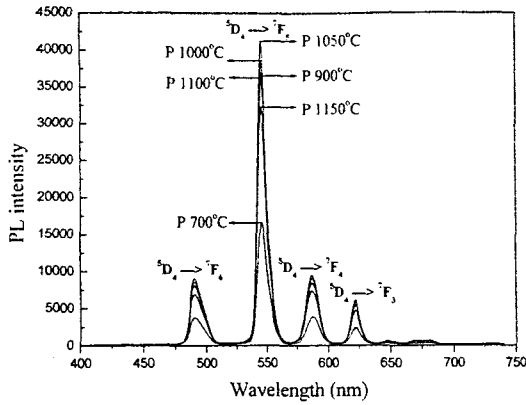


Fig. 5. Photoluminescence spectra of LaPO₄:Tb particles at different posttreatment temperatures. ($\lambda_{exc}=147\text{nm}$)

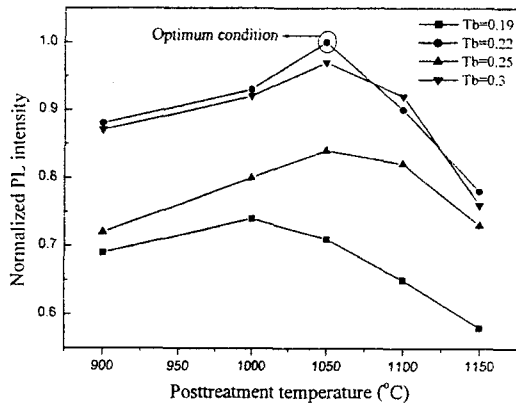


Fig. 6. Photoluminescence intensity of LaPO₄:Tb particles as a function of posttreatment temperature at several activator (Tb) contents. ($\lambda_{exc}=147\text{nm}$)

Fig. 5는 열처리 온도의 변화에 따라 제조된 LaPO₄:Tb 입자들의 147nm의 진공자외선 (VUV)을 여기 에너지원으로 사용하여 얻어진 발광특성을 나타내고 있다. 제조된 LaPO₄:Tb 입자는 480, 547, 580, 620nm에서 4개의 피크들을 가지며, 이들 피크들은 Tb³⁺의 ⁵D₄에서 ⁷F₄의 전이에 의한 결과이다.¹⁴⁾ 열처리 온도가 1050°C까지 증가함에 따라 발광강도가 증가하다가 그 이상의 온도에서는 발광강도가 감소하였다. 열처리 온도와 결정자 크기의 관계를 나타낸 Table 1에서 결정자 크기가 가장 큰 열처리 온도인 1050°C였다. 이것은 열처리 온도 1050°C에서 LaPO₄:Tb 입자가 가장 좋은 결정성을 가짐을 의미한다. 따라서, 발광강도가 1050°C에서 가장 높게 나온 것이다.

LaPO₄:Tb 입자의 발광특성에 활성제의 양과 열처리 온도의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 모든 입자들은 17%의 과잉인을 사용하여 제조된 것들이다. 활성제의 양이 0.19mol%일 경우에만 열처리 온도가 1000°C일 때 가장 높은 발광강도를 나타냈고, 나머지의 경우에는 1050°C일 때 가장 높은 발광강도를 나타냈다. 최고의 발광특성을 갖는 LaPO₄:Tb 입자의 제조조건은 0.17mol%의 활성제의 양과 17% 과잉량의 인으로 제조된 입자를 1050°C의 온도에서 열처리 할 때이다.

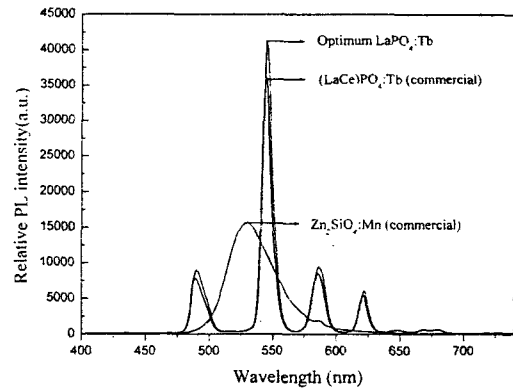


Fig. 7. Photoluminescence spectra of commercial Zn₂SiO₄:Mn and (La,Ce)PO₄:Tb phosphor particles and LaPO₄:Tb particles prepared by spray pyrolysis. ($\lambda_{exc}=147\text{nm}$)

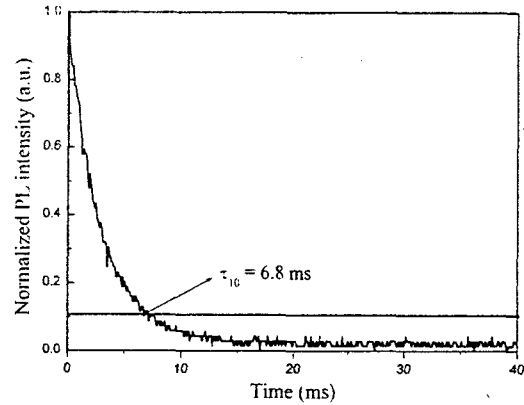


Fig. 8. Decay curve of LaPO₄:Tb particles prepared by spray pyrolysis.

진공 자외선 (VUV) 영역에서, 분무열분해법으로 제조되어진 LaPO₄:Tb 입자의 발광특성을 PDP용 녹색 형광체인 Zn₂SiO₄:Mn과 254nm을 여기 에너지로 하는 램프용으로 사용되고 있는 녹색 형광체인 (La,Ce)PO₄:Tb의 발광특성과 비교하였다. 제조된 LaPO₄:Tb 입자는 4개의 날카로운 피크를 보이지만, PDP용 녹색 형광체인 Zn₂SiO₄:Mn은 525nm 부근에서 넓은 피크를 보이기 때문에 발광특성을 직접 비교할 수가 없다. 따라서, 비시감도곡선의 적분값을 이용하여 발광특성을 비교해 보면, 제조된 LaPO₄:Tb 입자의 밝기가 상용인 Zn₂SiO₄:Mn의 약 93%에 준하였다. 또한, 상용인 (La,Ce)PO₄:Tb와 발광특성을 비교해보면 약 15% 정도 발광특성이 향상되었다. LaPO₄:Tb 형광체는 자외선 (254nm) 영역에서 (La,Ce)PO₄:Tb 형광체에 비해 매우 낮은 발광세기를 가졌으나, 147nm 이하에서는 LaPO₄:Tb 형광체가 오히려 좋은 발광세기를 가졌다.

분무열분해법으로 제조된 LaPO₄:Tb 입자의 잔광시간을 Fig. 8에 나타내었다. 제조된 입자의 잔광시간은 6.8ms였다. PDP용 형광체로 화면상에서 인간의 눈이 인식하는데 우리가 없는 잔광시간은 5ms인데, 잔광시간이 0.1ms 이하로 너무 짧으면 TV 화면상의 점멸 효과가 생기며 10ms 이상으로 너무 길면 상이 겹쳐져 보인다. 분무열분해법으로 제조된 LaPO₄:Tb 입자는 7ms이하로 PDP용 녹색 형광체

로 사용되어질 수 있다고 사료되어진다.

4. 결 론

분무열분해법을 이용하여 구형의 녹색 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ 형광체를 제조하였다. 분무열분해법에 의해 제조된 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ 형광체는 열처리 후에도 응집이 없는 미세한 구형의 입자 특성을 가지고 있었다. 인의 전구체로서 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 와 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 사용하여 매끈한 구형의 입자를 얻을 수 있었다. 활성제의 양과 인의 과잉량 그리고 열처리 온도를 변화 시킴으로써 최적의 발광특성을 갖는 조성과 조건을 조사하였다. 최적의 조건에서 제조된 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ 입자의 발광특성을 상용인 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 와 $(\text{La,Ce})\text{PO}_4:\text{Tb}$ 과 비교할 때 우수한 발광특성을 보였으며 잔광시간은 6.8ms였다. 따라서, 분무열분해법으로 제조된 구형의 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ 입자는 좀더 특성 개선이 이루어질 경우에 PDP용 녹색형광체로 적합하다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. C.H. Kim, I.E. Kwon, C.H. Park, Y.J. Hwang, H.S. Bae, B.Y. Yu, C.H. Pyun and G.Y. Hong, *J. Alloys Comp.*, **311**, 33 (2000).
2. S. Shionoya and W.M. Yen, *Phosphor Handbook*, **623**, CRC Press (1998).
3. T. Justel and H. Nikol, *Adv. Mater.*, **12**(7), 527 (2000).
4. R.P. Rao and D.J. Devine, *J. Lumin.*, **87**, 1260 (2000).
5. E. van der Kolk, P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk, H. Bechtel, T. Justel, H. Nikol, C.R. Ronda and D.U. Wiechert, *J. Lumin.*, **87**, 1246 (2000).
6. K.-S. Sohn, B. Cho, H. Chang and H.D. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2353 (1999).
7. C.K. Yoon, Y.J. Kim, J.H. Seo, M.S. Seo, C.B. Park, W.J. Chung, J.H. Yang and K.W. Whang, *SID's*, **01**, 1332 (2001).
8. M. Okumura, M. Tamatani, N. Matsuda and A. K. Albessard, in *Proceedings of the 4th International Display Workshop*, 629 (1997).
9. Y.C. Kang, I.W. Lenggoro, S.B. Park and K. Okuyama, *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 1855 (1999).
10. Phosphor Research Society (Japan), *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 199.
11. Y.C. Kang, H.S. Roh and S.B. Park, *Adv. Mater.*, **12**(6), 451 (2000).
12. Y.C. Kang and S.B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(2), 799 (2000).
13. S. Buddhudu, C.H. Kam, S.L. Ng, Y.L. Lam, B.S. Ooi, Y. Zhou, K.S. Wong and U. Rambabu, *Mater. Sci. Eng.* **B72**, 27 (2000).
14. U. Rambabu, D.P. Amalnerkar, B.B. Kale and S. Buddhudu, *Mater. Chem. Phys.*, **70**, 1 (2001).