

조합화학을 이용한 CaO-Y₂O₃-Al₂O₃계의 Tb 활성 형광체의 합성 및 검색

윤호신[†] · 김창해* · 강윤찬* · 유승곤 · 박희동*

충남대학교 화학공학과
*한국화학연구원 화학소재연구부

Combinatorial Synthesis and Screening of the Tb-activated Phosphors in the System CaO-Y₂O₃-Al₂O₃

Ho Shin Yoon[†], Chang Hae Kim*, Yun Chan Kang*, Seung Kon Ryu and Hee Dong Park*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daeduk Science Town,
Daejeon 305-764, Korea

*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

(2003년 9월 18일 받음, 2003년 11월 10일 최종수정본 받음)

Abstract We have synthesized some phosphors in the system CaO-Y₂O₃-Al₂O₃ by combinatorial polymerized-complex method. Composition and synthetic temperature of phosphors in the library was screened from the emission intensities of individual samples under VUV excitation. In Tb³⁺-activated CaO-Y₂O₃-Al₂O₃, green phosphors showing good intensity were found to be CaYAl₃O₇, CaYAlO₄, YAlO₃, Y₃Al₅O₁₂, Y₄Al₂O₉.

Key words Phosphor, Combinatorial Chemistry, CaYAl₃O₇, CaYAlO₄.

1. 서 론

미발견된 수많은 화학조성을 가진 화합물들 중에는 유용한 속성을 가진 화합물이 존재할 것이다. 지금까지 모든 합성 가능한 삼성분계 화합물의 1% 이하, 사성분계 화합물의 0.01% 이하의 이미 합성되었다. 기존의 조합화학을 이용한 무기 합성방법은 새로운 조성의 화합물을 합성하고 특성화 하는데 중요한 비율을 차지 하고 있으며, 물리적 특성의 경향이나 수많은 조성을 다루어 기본적인 이해와 체계적인 이론을 전개하는데 중요한 역할을 해 왔다.

본 실험은 조합화학방법을 이용하여 플라즈마 디스플레이 패널용 (PDPs) 녹색 형광체를 대상으로 연구하였다. 조합화학은 한번에 여러 물질을 합성 및 탐색하는 기술로 유기 합성 및 신약개발 분야에서 활발한 연구가 진행되고 있다. 무기 형광물질을 다루는데 있어서, 박막기술에 기반을 둔 조합화학이 이용되었다.¹⁻⁴⁾ 이 방법은 작은 기관에서 동시에 많은 수의 화합물을 합성할 수 있었지만 각 화합물의 양이 너무 적어서 특성화 평가가 어려웠을 뿐 아니라 화합물질이 다양하지 못했고, 박막상태에서의 발광특성이 실제로 산업적으로 응용되는 분말상태의 발광특성과 차이가 있었다. 이에 본 실험에서는 액상법을 기반으로 분말을 제조하기 위해 조합화학방법을 이용하여 형광체를 합성하였다.⁵⁻⁹⁾

본 실험에서는 여러가지 조성의 형광체를 합성하기 위해 고분자 착체중합법을 적용하였다. 이 방법은 과정이 간단하고, 적은 비용으로 낮은 온도에서 합성할 수 있는 장점이 있다. 또한 착체중합법은 수용액에 염으로써 녹아 있는 혼합된 금속 양이온들이 리간드인 구연산과 안정한 착화합물을 형성하는 것을 이용한다. 고분자 착물 전구체는 고분자 결합 내에 양이온들이 균일하게 분산되게 하여 침전 및 양이온의 분리를 막을 수 있어서 균일한 크기의 작은 입자들을 생성할 수 있다.^{3,4)}

삼성분계의 라이브러리는 147 nm 여기하에서 상대적인 PL(photoluminescence) 휘도에 의해 제작되었으며, CaO-Y₂O₃-Al₂O₃계에서 검색 가능한 조성에 대하여 실시하였다. 이 라이브러리로부터 최대 휘도가 항상 단일상에서만 나오는 것이 아니라, 혼합상에서 Tb³⁺ 발광에 의한 최대 휘도가 얻어진다는 것을 확인 할 수 있었다. Eu³⁺ 발광과 비교해 봤을 때, 좋은 모체로 알려져 있는 Y₂O₃는 Tb³⁺에 의한 발광이 오히려 부적당하다. 이것은 Y₂O₃ 모체에 있는 Tb³⁺ 이온 주변의 결정장이 주요 발광전이인 ⁵D₄→⁷F_J 전이에 적합하지 않기 때문이다.

Tb³⁺에 의한 발광 효율을 증대시키기 위한 시도로 Gd₂O₃에 Ca과 Al을 부활성제로 첨가하였을 경우, 특별한 개선 효과가 없었지만 부활성제 이상의 수준으로 다량 첨가했을 경우 새로운 형광체가 검색되었다. 실제로 Gd를 기반으로 한 CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃계에서는 기존에 알려진 Gd_xAl_yO_z와 Ca_xAl_yO_z 외에 CaGdAl₃O₇과 CaGdAlO₄이 새로운 녹색 형광체의 후보물질로 검색되

[†]E-Mail : kubok@kriict.re.kr

었다.¹⁰⁾ 이에 본 실험에서는 물리적 특성이 비슷한 Y를 사용하여 CaO-Y₂O₃-Al₂O₃계에 대한 합성과 검색을 수행하여 기존의 알려진 yttrium aluminate 계열과 Ca_xAl_yO_z 계열의 Ca, Y, Al의 새로운 조성비의 화합물을 제조하여 PL 특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

조합화학을 이용한 삼성분계의 검색을 위해 라이브러리라 불리는 삼각 배열의 조성표를 작성하였다. 삼성분계의 조합 라이브러리는 210개의 다른 조성을 갖는다. 본 실험에서는 조합화학 방법 중 정확한 조성을 알 수 있는 parallel 방법을 적용하여 검색하였다.

Al³⁺ 용액은 Al(NO₃)₃·6H₂O(99.9%)를 증류수에 녹여서 제조하였고, Y³⁺, Ca²⁺, Tb³⁺ 용액은 각각 Y₂O₃(99.9%), CaCO₃(99.9%), Tb₄O₇(99.9%)를 질산에 녹여서 제조하였다. 제조된 Y³⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Tb³⁺ 용액과 citric acid 및 ethylene glycol을 2.5:10의 몰비로 용액을 조성표에 맞게 분취하여 6 ml의 시험관에 넣어 혼합하였다. 각각의 조성에 맞게 제조된 용액의 건조와 중합을 위해 85~140°C에서 열처리 하여 투명한 고분자 전구체를 얻었다. 이어서 유기물질의 제거를 위해 600°C에서 3시간 동안 열처리를 한 후, 공기 중 또는 5% H₂/N₂의 환원 분위기에서 1000~1300°C로 3시간 동안 소성하였다. 각 조성별로 약 0.1 g의 시료 분말을 얻었다. 고분자 착체중합법에 의한 합성방법은 Fig. 1에 도시하였다. 본 실험에 적용된 중합온도 및 유기물 제거온도, 소성온도는 무

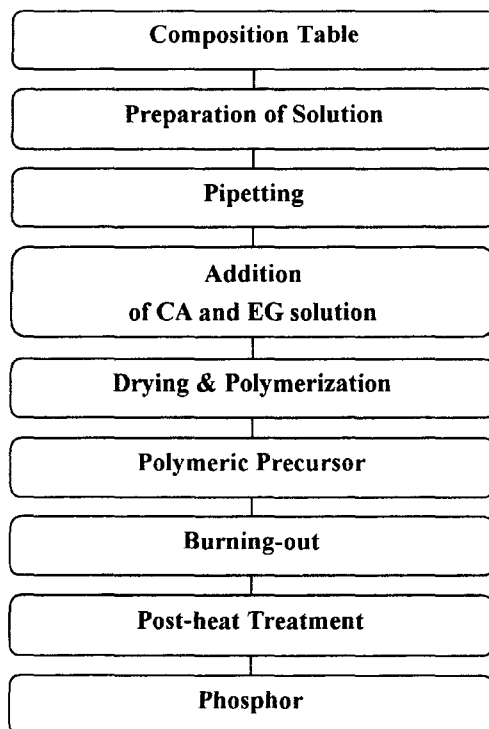


Fig. 1. Flow diagram of phosphor preparation by complex-polymeric combinatorial chemistry method.

게 변화 곡선(TG)과 시차 열 분석(DTA)에 의해 분석된 고분자 전구체의 열분해 특성에 의해 결정된 것이다.

샘플의 분석은 PDP 패널내와 유사한 환경에서 발광 스펙트럼을 측정하기 위해 D₂ 램프와 Kr 램프가 장착된 조합화학 측정용 VUV PL(Photoluminescence)장치를 사용하여 147 nm로 여기시켜 발광 스펙트럼을 측정하였다. 진공외선 영역 측정시 시료가 장착된 용기내부를 TMP (Turbo Molecular Pump)를 이용하여 4×10⁻⁵ torr 이하의 진공으로 유지시켰다. 광특성 분석 후에 높은 발광 휘도를 보이는 시료를 선택하여 X-선 회절(XRD; Rigaku; DMAX-33, CuK α ; scan speed, 4°/min; scan range, 20~80°)분석으로 결정성을 확인하였다. 여기스펙트럼의 측정은 125 nm에서 350 nm까지 측정하였고, 기준물질로는 sodium salicylate를 이용하였다. 휘도는 측정된 발광 스펙트럼과 시감도 곡선의 적분, 즉 $\int_{380}^{780} S(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda$ 을 통해 계산하였다. 여기에서 S(λ)는 CIE 규정에 명시된 시감도 곡선이며, V(λ)은 발광스펙트럼이다. 제시된 라이브러리는 최대 면적을 갖는 시료에 대한 각 시료의 상대적인 값에 의해 만들어졌으며, 농도 변화에 제시된 데이터는 상용 Zn₂SiO₄:Mn의 휘도에 대한 시료의 상대적인 값이다.^{11,12)}

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 조합화학 방법에 의하여 제조된 시료들에 대한 147 nm 여기 하에서의 합성온도와 조성변화에 따른 상대 발광 휘도를 명암의 차이로 나타낸 것이다. 어두운 색일수록 발광 휘도가 높은 것으로, 이로 부터 합성온도에 따른 발광 휘도의 차이를 한눈에 볼 수 있다. 온도 변화에 따라 가장 발광 휘도가 높은 조성 영역은 0.35 < Ca < 0.45, 0.5 < Al < 0.6와 0.3 < Ca < 0.4, 0.15 < Y < 0.25, 0.35 < Al < 0.45 및 0.4 < Y < 0.5, 0.5 < Al < 0.6로 나타났다. 또한 각각의 영역에서 높은 발광 휘도를 나타내는 온도가 다를 수 관찰 할 수 있다. 첫 번째 영역인 0.35 < Ca < 0.45, 0.5 < Al < 0.6은 900°C에서, 두 번째 영역인 0.3 < Ca < 0.4, 0.15 < Y < 0.25, 0.35 < Al < 0.45은 1100°C에서, 세 번째 영역인 0.4 < Y < 0.5, 0.5 < Al < 0.6은 1300°C에서 가장 높은 발광 휘도를 보였다. 전체적인 발광세기는 온도가 증가할수록 증가 하다가 감소하는데 이것은 낮은 온도에서 생성되지 않았던 결정이 온도가 높아지면서 결정이 형성되어 높은 발광휘도를 나타냄을 알 수 있고, 결정 형성 온도 이상의 지속적인 열처리는 상전이나, 입자형상의 변형으로 인하여 발광 휘도가 감소된다.

Fig. 3은 Fig. 2에서 관찰된 각 영역에 대한 X-선 회절 분석 결과이다. 각 영역에서의 분석 결과는 모두 혼합상이 관찰 되었는데, 첫 번째 영역의 샘플 Ca_{0.4}Tb_{0.05}Al_{0.55}O₈는 Ca₃Al₂O₆으로 확인되었다. 두 번째 영역의 샘플 Ca_{0.25}Y_{0.2}Al_{0.4}O₈은 CaYAl₃O₇과 CaYAlO₄의 혼합상으로 확인되었다. 세 번째 영역의 샘플 Y_{0.45}Al_{0.55}O₈은 YAlO₃,

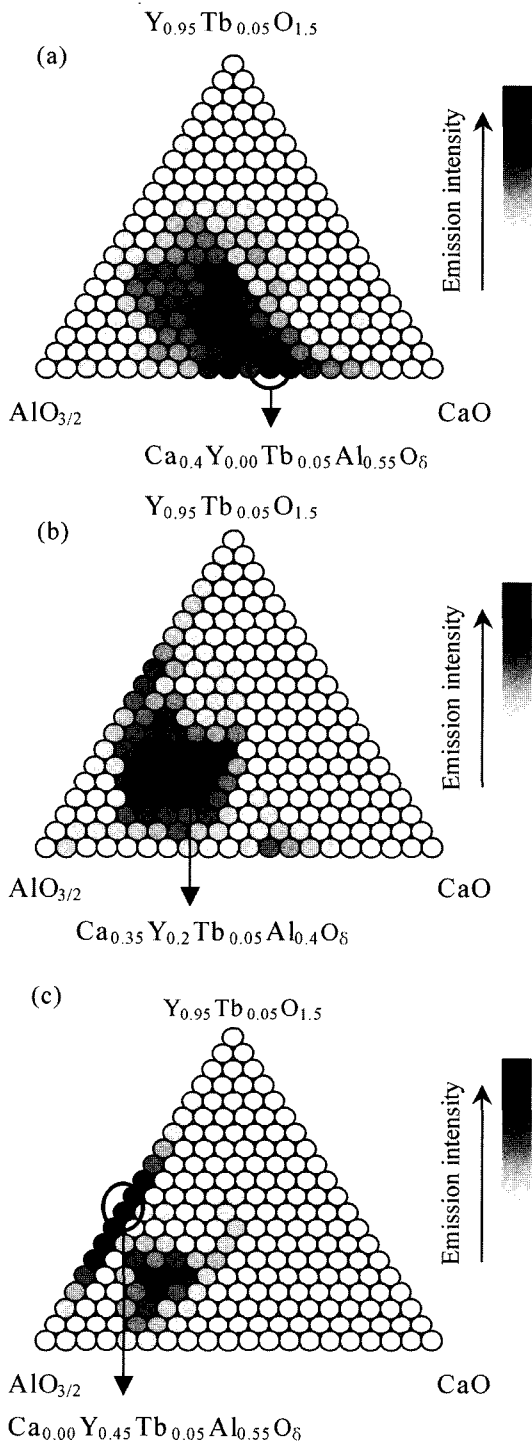


Fig. 2. Library for Tb³⁺ ion in the ternary CaO-Y₂O₃-Al₂O₃ system under 147nm excitation. (a) at 900C in 5% H₂, (b) at 1100C in air, (c) at 1200C in Air

Y₃Al₅O₁₂, Y₄Al₂O₉의 3개 상의 혼합상으로 확인되었다. 혼합상으로 형성되는 것은 라이브러리에서 각 이온 몰 수 변화율이 0.05 mol로써 정확한 화학양론적 정량에 일치하지 않기 때문으로 여겨진다. 따라서 라이브러리를 통해 Tb³⁺를 활성제로 이용했을 때 VUV영역에서 발광 휘도를 나타내는 녹색 형광체로써 Ca₃Al₂O₆, CaAl₁₂O₁₉, CaYAl₃O₇, CaYAIO₄, YAIO₃, Y₃Al₅O₁₂, Y₄Al₂O₉가 이

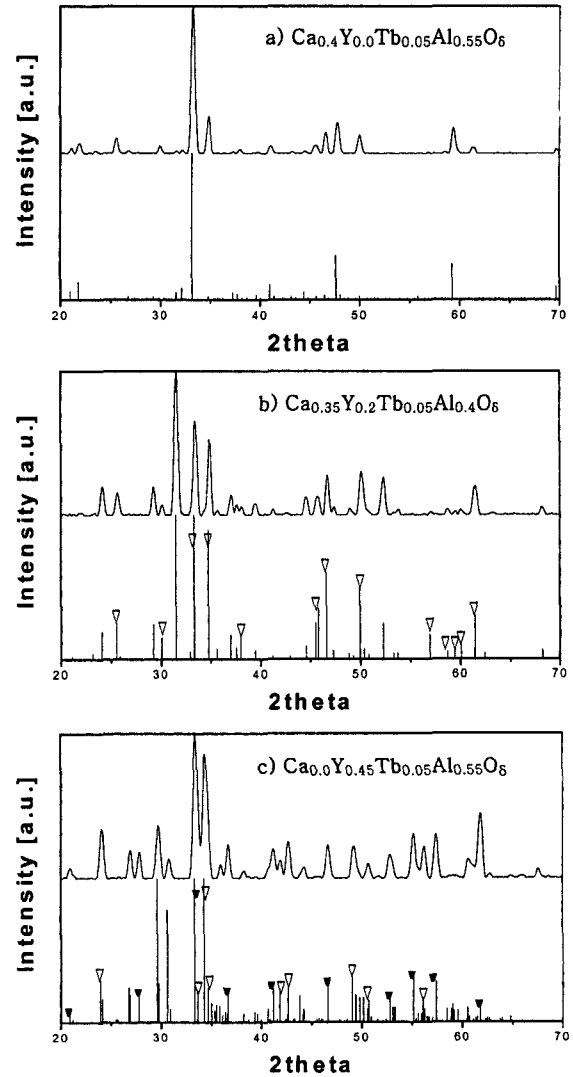


Fig. 3. XRD patterns of some samples with different composition. (a) 38-1429 Ca₃Al₂O₆, (b) ▽: 24-0221 CaYAIO₄, 49-0605 CaYAl₃O₇, (c) ▽: 33-0041 YAIO₃, ▴: 33-0040 Y₃Al₅O₁₂, 34-0368 Y₄Al₂O₉

용 가능하며 각각의 상에 대해 정확한 화학양론에 맞추어 합성하여 각각의 성능을 비교해 볼 필요가 있었다.

Fig. 4는 X선 회절분석에 의해 관찰된 상들 중 좀 더 발광강도가 높았던 시료의 상들을 실제 정확한 화학양론에 맞추어 제조한 시료들의 여기 및 발광 스펙트럼이다. 단일상의 합성은 좀 더 높은 휘도를 보이는 CaYAl₃O₇, CaYAIO₄, YAIO₃, Y₃Al₅O₁₂, Y₄Al₂O₉에 대해서 시행하였다. CaYAl₃O₇, CaYAIO₄는 1100°C에서 재합성 하였고, YAIO₃, Y₃Al₅O₁₂, Y₄Al₂O₉는 1300°C에서 합성하였다. 이 합성온도는 Fig. 2에서 관찰된 결과에 의해 각각의 단일상은 최대발광을 보였던 온도이다. Tb³⁺가 활성화된 YAIO₃, Y₃Al₅O₁₂, Y₄Al₂O₉ 3개의 yttrium aluminate 계열과 두 개의 새로운 형광체 CaYAl₃O₇, CaYAIO₄에 대하여 비교해 보면, CaYAl₃O₇, CaYAIO₄의 혼합상 시료는 Fig. 2(b)에서 최대의 발광을 보였음에도 불구하고 실제 단일상에서는 여기 및 발광강도가 yttrium

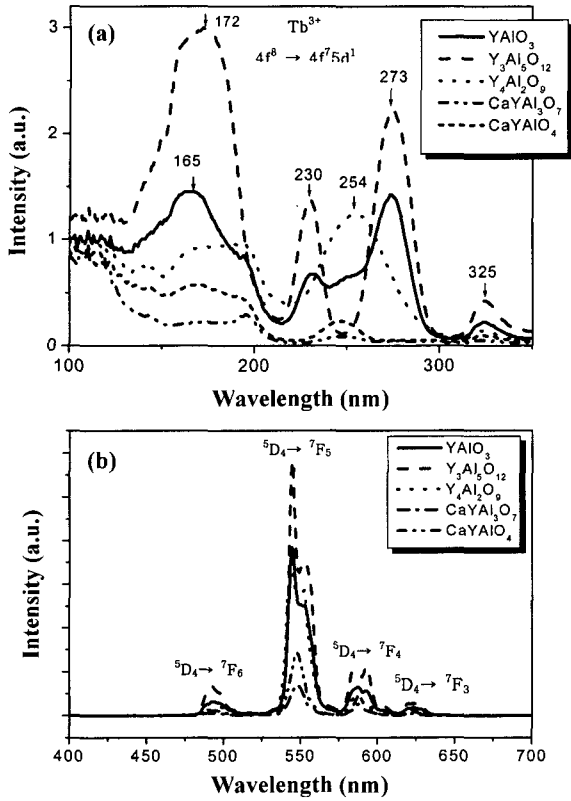


Fig. 4. Excitation (a) and emission spectra (b) of synthesized phosphors; YAlO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, CaYAl_3O_7 , and CaYAlO_4

aluminate계열의 단일상 보다 많이 약하다는 것을 알 수 있다. 문헌에서 같은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드번호를 가지는 $\text{CaGdAl}_3\text{O}_7$ 과 CaGdAlO_4 와 비교해 보면, $\text{CaGdAl}_3\text{O}_7$ 는 240 nm 근처와 275 nm 근처에서 Tb^{3+} 의 $4f_8 \rightarrow 4f^75d^1$ 전이가 일어나고, CaGdAlO_4 는 275 nm 근처에서 Tb^{3+} 의 $4f_8 \rightarrow 4f^75d^1$ 전이가 일어난다고 하였다.^{17,18)} 그러나 Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이 CaYAl_3O_7 과 CaYAlO_4 의 단일상은 각각 $\text{CaGdAl}_3\text{O}_7$, CaGdAlO_4 과 같은 결정구조를 가짐에도 불구하고 200 nm 이후에서는 거의 여기를 하지 않고 있다.

Fig. 5는 CaYAl_3O_7 과 CaYAlO_4 의 혼합상 즉 $\text{Ca}_{0.2}\text{Y}_{0.2-x}\text{Al}_{0.55}\text{O}_8:\text{Tb}_x$ 의 Tb 농도 변화에 따른 발광 휘도의 변화이다. 표시된 점들은 각 Tb^{3+} 농도에서 혼합상의 발광휘도를 나타내며, 그 데이터들에 대해 4차식으로 Fitting 하였다. 이 그래프에 의하면 Tb^{3+} 의 농도가 약 0.025 mol 일 때 최대의 발광을 얻을 수 있다. 이를 Fig. 6의 단일상 CaYAl_3O_7 과 CaYAlO_4 의 발광세기와 비교해 봤을 때 단일상과는 달리 혼합상에서 좋은 발광세기를 보여주고 있다. 이는 다음과 같은 몇 가지 요인으로 추측해 볼 수 있다. 최초 합성 시에 선택된 Tb^{3+} 의 농도, 입자의 크기나 형태 및 표면상태 등이 있을 수 있고 이 밖에 또 다른 요인이 있을 수도 있다. 그러나 첫번째 요인인 Tb^{3+} 의 농도에 대해서는 최초 선택된 Tb^{3+} 의 농도가 두 개 혼합상에 대해 각각 최적의 농도로 작용했을 지도 모른다는 것이다. 그러나 Fig. 6에서 제시된 것

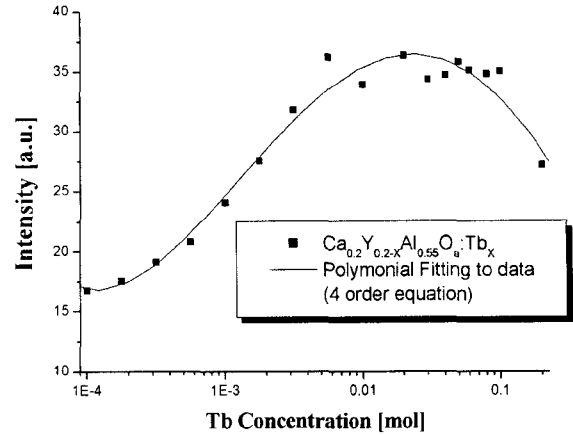


Fig. 5. The concentration quenching behavior of ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ emission of $\text{Ca}_{0.2}\text{Y}_{0.2-x}\text{Al}_{0.55}\text{O}_8:\text{Tb}_x$ phosphors.

처럼 CaYAl_3O_7 과 CaYAlO_4 모두 농도에 따라 발광휘도에 큰 변화가 없으며 비교적 낮은 편이다. 두번째 가능한 요인으로는 입자의 크기나 형태로 인해 나타나는 복사 트래핑(radiation trapping)현상을 들 수 있다. 복사 트래핑은 비복사 에너지 전이(radiationless energy transfer)와는 달리 혼합상의 한 상이 다른 상에 의해 에너지가 잡히게 되는 것으로 만약 이 현상이 발생한다면 Tb^{3+} 의 농도가 커질수록 잔광시간이 길어져야 하지만 실제로 측정결과는 그렇지 않았다. 또 다른 요인으로, 혼합상에서의 높은 발광 휘도는 늘어난 여기 효과의 결과로 볼 수 있다. 즉, 혼합상이 여기 광원을 받으면 다른 상의 입자들 사이의 접촉면 또는 입자 안의 상경계에서 서로 다른 굴절률을 가지기 때문으로 생각할 수 있다. 하지만 아직 어떤 것도 정확한 해답을 주지는 못하며 차후에 좀 더 많은 연구가 필요하리라 여겨진다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 yttrium aluminate계열에서 YAlO_3 는 165 nm 및 273 nm에서 여기 띠가 나타났고, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 는 172 nm, 230 nm 및 273 nm에서, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 는 254 nm 근처에서 여기 띠가 나타났다. 이것은 모두 Tb^{3+} 계 형광체에서 Tb^{3+} 가 직접 빛을 발하는 발광 중심으로 Tb^{3+} 은 ${}^5\text{D}_4$ 준위에서 ${}^7\text{F}_j$ ($j=6, 5, 4, \dots$) 준위로 전이하여 녹색발광을 하기 때문이다.^{17,18)} Tb^{3+} 의 ${}^5\text{D}_3$ 준위에서 ${}^7\text{F}_j$ ($j=6, 5, 4, \dots$) 준위로 전이하는 청색발광 피크도 관찰은 되었지만 최대 발광피크에 비해 아주 미미한 정도였으며, $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Tb}$, $\text{CaYAlO}_4:\text{Tb}$, $\text{YAlO}_3:\text{Tb}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9:\text{Tb}$ 모두 모체에 관계없이 Tb^{3+} 의 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 의 전이에 의해 545 nm에서 최대 발광 피크를 나타내었다. Tb^{3+} 은 전자가 차있는 최외각 전자 껍질이 4f 궤도로서 5s와 5p 궤도에 의해 둘러싸여 있어서 주위의 변화를 거의 받지 않아, 전형적인 발광 스펙트럼을 관찰 할 수 있었다. 위에서 관찰된 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 전이들은 spin selection rule과 parity selection rule에 의하면 금지된 전이지만, spin-orbit coupling에 의해 ${}^5\text{D}_4$ 와 ${}^7\text{F}_j$ 준위가 겹치게 되어 spin rule이 허용되고, crystal field의 영향에 의해 다른 parity를 가진 4f 전자

구조들의 혼합에 의해 odd term을 갖게 되어 parity rule도 부분적으로 허용된다.²⁰⁾

Fig. 6은 CaYAl₃O₇, CaYAlO₄, YAlO₃, Y₃Al₅O₁₂, Y₄Al₂O₉의 5개 상에 대한 147 nm 여기 하에서 Tb³⁺의 농도 변화에 따른 휘도의 변화를 나타낸 것이다. 이로부터 각 형광체 모체의 조성에 따라 최대 발광 휘도를 갖는 활성제의 농도가 다를 수 있음을 관찰할 수 있다. 또한, 활성제의 농도가 어느 정도 이상 높아지면 활성제 이온 사이의 energy migration에 의해 휘도가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 147 nm 여기 하에서 최대의 발광 휘도는 Y_{3-x}Al₅O₁₂:Tb_x(X = 0.1778)에서 볼 수 있었으며, Y_{1-x}AlO₃:Tb_x(X = 0.0562)와 Y_{4-x}Al₂O₉:Tb_x(X = 0.1778)에서도 비교적 좋은 발광 휘도를 보였다. 그러나 CaYAl₃O₇와 CaYAlO₄는 이미 언급했듯이 단일상에서 상대적으로 낮은 발광 휘도를 보였다.

Fig. 7은 앞의 결과에서 좋은 발광 휘도를 보여주는

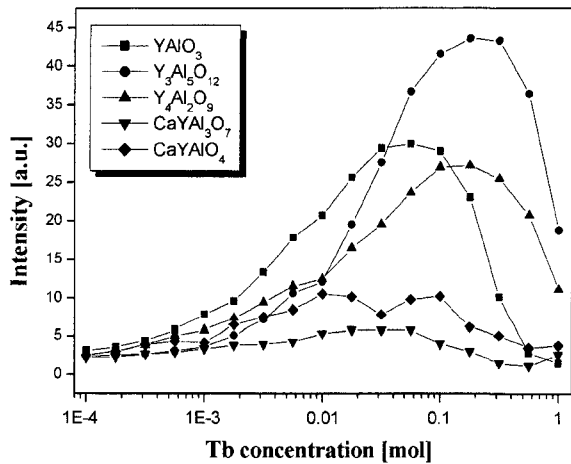


Fig. 6. The concentration quenching behavior of ⁵D₄→⁷F₅ emission of synthesized phosphors; YAlO₃, Y₃Al₅O₁₂, Y₄Al₂O₉, CaYAl₃O₇, and CaYAlO₄.

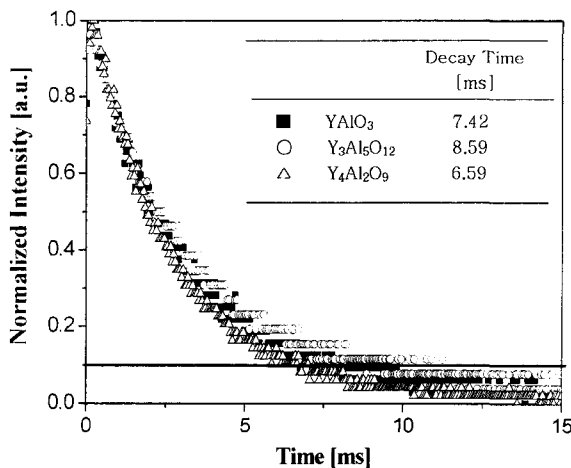


Fig. 7. Decay behavior of ⁵D₄→⁷F₅ emission of synthesized phosphors; YAlO₃, Y₃Al₅O₁₂, and Y₄Al₂O₉.

Y_{3-x}Al₅O₁₂:Tb_x(X = 0.1778), Y_{1-x}AlO₃:Tb_x(X = 0.0562), Y_{4-x}Al₂O₉:Tb_x(X = 0.1778)에 대한 잔광곡선이다. 제시된 데이터는 해당 전이 피크의 최대 발광 세기(545 nm)로 측정된 것이며, ⁵D₄→⁷F₅ 전이에서 발광세기는 계속적으로 감소하였다. Y_{3-x}Al₅O₁₂:Tb_x(X = 0.1778)의 경우 Y 대신 Gd이 치환된 경우와는 달리 저농도에서 ⁵D₃에서 ⁵D₄로 광자 전이인 cross-relaxation으로 발생하는 rising 현상, 즉 잔광곡선이 올라갔다 내려오는 현상은 발견되지 않았다.

4. 결 론

조합화학과 고분자 착체중합법을 이용하여 Tb³⁺이 활성제로 한 CaO-Y₂O₃-Al₂O₃계를 검색하였다. 최대 발광 휘도는 1100°C에서 합성된 Ca_{0.2}Y_{0.2}Al_{0.55}O_α에서 볼 수 있었으며, XRD분석 결과 CaYAl₃O₇과 CaYAlO₄ 이 3:1 정도의 비율로 이뤄진 혼합상이었다. 그러나 CaYAl₃O₇과 CaYAlO₄은 혼합상에서는 좋은 발광을 보여줬으나 단일상에서는 좋은 발광 휘도를 보여주지 못했다. 그 외에 다른 온도영역에서 검색된 3개의 yttrium aluminate 계열 형광체인 YAlO₃, Y₃Al₅O₁₂, Y₄Al₂O₉는 보고된 바와 같이 단일상에서도 좋은 발광 휘도를 보여주었다.

참 고 문 헌

1. E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, and X. D. Wu, *Nature*, **389**, 944 (1997).
2. X. D. Sun, K. A. Wang, Y. Yoo, W. G. Wallace-Freedman, G. Ghen, X. D. Xiang, and P. G. Schultz, *Adv. Mater.*, **9** (13), 1046 (1997).
3. J. Wang, Y. Yoo, G. Chen, I. Takeuchi, X. D. Sun, H. Chang, X. D. Xiang, and P. G. Schult, *Science*, **279**, 1712 (1998).
4. E. W. McFarland, and W. H. Weinberg, *Trends in Biotechnology*, **17**, 107 (1999).
5. X. D. Xiang, *Science*, **268**, 1738 (1995).
6. J. J. Weidner, J. J. Parlow, and D. L. Flynn, *Tetrahedron Letter*, **40**, 239 (1999).
7. S. W. Kaldor, M. G. Siegel, J. E. Fritz, B. A. Dressman, and P. J. Hahn, *Tetrahedron Letter*, **37**, 7193 (1996).
8. M. P. Pechini, *Method of preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Miobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor*, U. S. Pat., (1967).
9. P. E. D. Morgan, H. A. Bump, E. A. Pugar, and J. J. Ratto, *Oxy-Alkoxy Polymer Networks*; L. L. Hench and D. R. Ulrich, Wiley, New York, (1986).
10. C. H. Kim, S. M. Park, J. K. Park, H. D. Park, K. -S. Sohn, and J. T. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 12 (2002).
11. J. Koike, T. KoJima, R. Toyonaga, A. Kagami, T. Hase, and S. Inaho, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1008 (1979).
12. S. Shionoya and W. M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC press, Boca Raton, FL (2000).
13. H. S. Jeon, S. K. Kim, T. W. Kim, S. K. Chang, K. Jeong, J. C. Choi, and H. L. Park, *Mater. Res. Bull.*, **35**, 1477 (2000).

14. D. S. Sumida and T. Y. Fan, *Opt. Lett.*, **19**, 1343 (1994)
15. Danielson, E. Golden, J. H. MaFarland, E. W. Reaves, C. M. Weinberg, W. H. Wu, and X. D., **389**, 944 (1997).
16. H. D. Park, C. H. Kim, H. C. Chang, and K. -S. Sohn, Development of new phosphor materials through combinatorial chemistry and computed material design techniques. EL2002 (2002).
17. L. G. van Uitert and L. F. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3514 (1966).
18. G. Blasse, *Philips Res. Repts.*, **22**, 481 (1967).
19. B. G. Wybourne, Spectroscopic properties of rare earths, Interscience, New York, (1965).
20. H. S. Jeon, S. K. Kim, S. C. Kim, S. H. Park, H. L. Park, and S. -I. Mho, *Solid State Commum.*, **102** (7), 555 (1997)
21. D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, and J. L. Glasper, *Solid State Commu.*, **20**, 673(1976).
22. M. F. Van Der Weg, J. A. Popma, and A. T. Vink, *J. Appl. Phys.*, **57**, 12 (1985).
22. M. Kakihana and T. Okubo, *J. Alloys Compd.*, **266**, 129 (1998).
23. M. L. H. ter Heerdt, S. A. Basun, G. F. Imbusch, and W. M. Yen, *J. Lumin.*, **100**, 115 (2002).