

Sr₄Al₁₄O₂₅ 형광체의 합성과 발광특성

한상혁[†] · 김영진
경기대학교 재료공학과

Synthesis and Luminescent Characteristics of Sr₄Al₁₄O₂₅ Phosphor

Sang Hyuk Han[†] and Young Jin Kim

Department of Materials Science and Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(2004년 4월 22일 받음, 2004년 8월 2일 최종수정본 받음)

Abstract Sr₄Al₁₄O₂₅ was synthesized by solid state reaction with flux. H₃BO₃ was used to synthesize SrO-Al₂O₃ phosphor system as a flux. The effect of doping system such as Eu+Dy, Eu, and Ce on the luminescent properties of Sr₄Al₁₄O₂₅ was investigated. Both PL spectra of Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu and Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu+Dy excited at 390 nm showed greenish-blue emission at about 490 nm, while the emission wavelength was shifted to 400 nm by doping Ce. The reduction of Eu³⁺ ions to Eu²⁺ could be accomplished by the annealing process under N₂[†] vacuum atmosphere, and attributed to the emission at 490 nm. It is verified that Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu phosphor is suitable for white LEDs because of a broad absorption band peaking at 390 nm.

Key words Sr₄Al₁₄O₂₅, white LED, phosphor, CRI, CCT.

1. 서 론

최근 차세대 조명용 백색 LED가 급격히 대두됨에 따라서 백색 LED에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 기존의 백색 LED의 제조법은 InGaN위에 Y₃Al₅O₁₂:Ce (YAG:Ce)형광체를 사용하였지만 이는 색온도가 높고 CRI(Color Rendering Index)가 떨어지는 문제점을 가지고 있으며 최근에는 UV LED와 적, 녹, 청색 형광체의 합성에 의한 제조법이 큰 관심을 받고 있다.^{1,2)} 이 제조법에 사용되는 UV LED의 여기파장은 380~400 nm의 near UV (nUV)이다. 하지만 기존 램프용 상용 형광체는 주로 250 nm 전후의 여기파장을 가지므로 nUV 여기용 형광체의 개발이 시급하다.

Sr₄Al₁₄O₂₅의 일반적인 제조방법으로 flux를 첨가한 고상법의 합성으로 알려져 있으며 축광성 형광체로서 관심을 받았지만, 이 형광체는 400 nm까지도 충분한 여기파장을 가져 nUV 여기용 형광체로 가능성이 있다.³⁻⁵⁾ 또한 SrO와 Al₂O₃의 조합비와 다양한 도펀트를 첨가함으로써 발광파장이 이동되는 특성을 가지고 있어 다양한 색의 구현이 가능하다.^{4,6)}

희토류족 원소인 Eu와 Ce는 각각 모체에 첨가되었을 경우, Eu²⁺와 Ce³⁺로 존재하며 두 경우 모두 d→f로 전이하며 발광하는 것으로 알려져있다.^{7,8)} Dy는 형광체

의 밴드갭에서 trap level을 형성하고 이 trap level 때문에 전자와 홀의 재결합이 늦어져 잔광시간이 길어지게 된다.^{9,10)}

본 실험에서는 Sr₄Al₁₄O₂₅를 고상법으로 합성하고, 도펀트로서 Eu와 Dy, Ce를 첨가하여 각각의 형광체를 합성하고 발광특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 원료물질로는 SrCO₃(Aldrich, 99.9%+), Al₂O₃(Aldrich, 99.9%), Eu₂O₃(Aldrich, 99.99%), Dy₂O₃(Aldrich, 99.99%+), Ce₂O₃(United International Inc., 99.99%), H₃BO₃(고순도화학, 99.99%)를 사용하였다.

형광체의 합성은 SrCO₃와 Al₂O₃를 4:7 비율로 혼합하고 형광체의 합성에 영향을 주는 용제로서 H₃BO₃를 다양한 비율로 첨가하였다. 24시간 불-밀 후 진공튜브브로에서 질소+진공분위기로 1300°C로 5시간 합성하였다. 가열공정 동안 질소가스를 5 ml/min 흘려주었으며 로냉하였다.

일반적으로 Eu³⁺가 Eu²⁺로 환원되기 위해선 환원분위기에서 합성하여야 하지만 최근 연구결과에 따르면 산화분위기에서도 환원이 가능한 것으로 알려졌다¹¹⁾ 본 실험에서는 산화와 환원의 중간분위기인 질소+진공분위기를 택하였다.

[†]E-Mail : chinahan99@dreamwiz.com

$\text{Sr}_{4(1-x)}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 의 형광체를 제조하면서 도펀트는 $\text{Eu}+\text{Dy}$ ($x = 0.01 \sim 0.1$), Eu ($x=0.02 \sim 0.08$), Ce ($x=0.05 \sim 0.07$)로 농도를 변화시키며 발광특성을 관찰하였다. 또한, $\text{Eu}+\text{Dy}$ 의 최적 농도에서 Eu 와 Dy 의 비율을 달리하여 발광특성에 미치는 영향을 관찰하였다.

XRD(X-Ray Diffractometer, SIEMENS D5005)를 이용하여 제조된 형광체의 결정상을 확인하였으며, PL(Photoluminescence, PSI Darsa5000)을 이용하여 발광특성을 분석하였다. 여기용 램프로는 Xe램프를 사용하였다. PL측정시 nUV에서는 여기광과 발광이 겹쳐 제대로 된 발광스펙트럼을 얻을 수 없다. 따라서 본 실험에서는 우선 발광하지 않은 TiO_2 백색분말을 이용하여 여기광만을 측정하고 후 형광체의 발광스펙트럼을 측정하고 여기광을 제거하는 방법을 택하였다.

3. 결과 및 고찰

용제는 분말형 시약을 이용한 합성에서 분말입자를 구형으로 만들어 주며 합성온도 저하 등의 도움을 주는 것으로 알려져있다.^{4,12} $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 형광체에 많이 사용되는 용제인 H_3BO_3 의 함량에 따른 시편의 XRD 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그 결과 용제를 전혀 첨가하지 않은 경우는 SrAl_2O_4 의 상이 관찰되었으며 Al_2O_3 가 잔존하는 것이 관찰되었다. SrAl_2O_4 보다 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 의 녹는점이 더 높기 때문에 우선적으로 1:1비율인 SrAl_2O_4 가 합성되고 반응에 참여하지 못한 Al_2O_3 가 남은 것으로 판단된다.

합성온도에서 용제인 H_3BO_3 는 H_2O 가 기상으로 증발되며 B_2O_3 만이 액상으로 존재한다. 이 액상의 B_2O_3 는

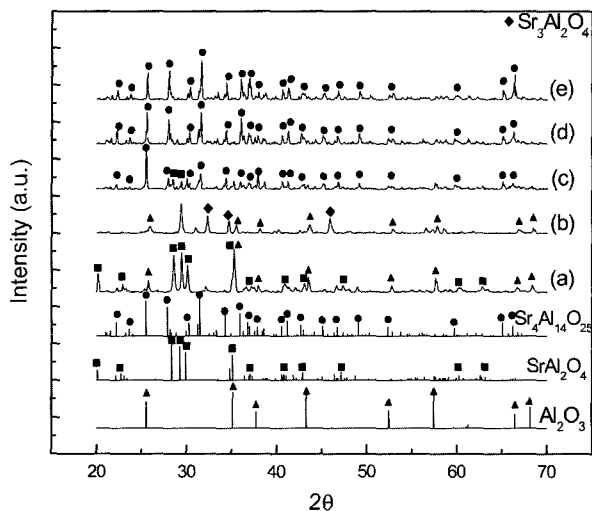


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ with various H_3BO_3 contents (a) 0 mole%, (b) 20 mole%, (c) 40 mole%, (d) 60 mole%, and (e) 80 mole%.

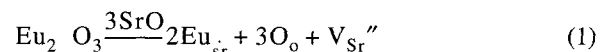
SrO 와 Al_2O_3 입자 사이에 존재하게 되고 이로 인하여 고상 입자들은 재정렬되어 훨씬 효과적으로 충전된다. 따라서 고체상끼리의 반응보다 액상이 존재함에 따라 열적 에너지가 적게 든다. 또한 고체사이의 반응보다 액체를 통하여 확산이 쉬우므로 SrO 와 Al_2O_3 의 반응이 촉진되며 액상에서 발달한 모세관압력 때문에 입자의 치밀화, 조대화가 일어난다.

용제량이 증가할수록 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 상의 합성이 관찰되었으며 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 의 60 mol%의 H_3BO_3 가 첨가되었을 경우 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 의 단일상을 합성할 수 있었다. 또한 80 mol%를 첨가하였을 경우 60 mol%의 경우보다 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 의 XRD 강도가 전체적으로 상승하는 결과를 얻을 수 있었다.

Nag등이 보고한 결과에 따르면 과량의 H_3BO_3 가 첨가될 경우 합성에 도움을 주는 B_2O_3 외에 잔존하는 용제로 인하여 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 등의 2차상이 나타날 수 있다고 보고하였다.⁴ 결론적으로 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 의 합성에서 60 mol% 이상의 용제가 첨가되어야 순수한 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 상을 얻을 수 있었으며 80 mol%로 용제의 양을 늘렸을 때, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 의 결정성이 증가한 것을 알 수 있었다. 따라서 이후의 실험에서는 용제의 양을 80 mole%로 고정시키고 실험을 수행하였다.

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 에서 Sr 과 치환되는 Eu 는 두가지 형태로 존재하게 되는데 첫째, Eu^{2+} 로 존재하였을 경우 $4f^65d^1$ 에서 $4f^7$ 로 전이하며 490 nm를 중심으로 넓은 밴드발광을 하고, 두번째 Eu^{3+} 일 경우에는 $5D_0$ 에서 $7F_1$ 로 전이하며 600 nm 근처에서 좁은 선발광한다. 따라서 2가의 형태는 청록색을, 3가의 형광체는 적색을 발광한다. 본 실험에서 사용되는 Eu_2O_3 가 Eu^{2+} 로 존재하기 위해서는 환원분위기에서 합성하는 것이 일반적이나, 최근연구 결과에서 Eu 가 산화분위기에서도 다음 조건을 만족한다면 Eu^{3+} 에서 Eu^{2+} 로 환원되는 것으로 알려져 있다. (1) 모체에 산화제로 작용할 이온이 없을 것, (2) 모체에 Eu 가 치환될 2가의 양이온자리가 존재할 것, (3) 치환될 양이온의 크기가 Eu^{2+} 의 이온반경과 유사할 것, (4) 모체의 구조가 사면체 양이온 그룹을 가져야 한다는 것이다.^{12,13} $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 는 (1) 모체에 산화제로 작용할 이온이 없으며, (2) Eu 와 치환될 Sr^{2+} 가 존재하고, (3) Sr^{2+} 의 이온반경은 1.18\AA , Eu^{2+} 의 이온반경은 1.17\AA 으로 거의 유사하다. 또한, (4) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 는 AlO_4 의 사면체 양이온 그룹으로 구성되어 있으므로 위 네 가지 조건에 모두 부합하는 물질이다.

위 조건이 충족하였을 때 Eu^{3+} 는 아래식 (1),(2),(3)에 의거하여 Eu^{2+} 로 변화되어 치환된다.



$$V_{Sr}'' = V_{Sr}^x + 2e \quad (2)$$

$$2Eu_{Sr} + 2e = 2Eu_{Sr}^x \quad (3)$$

따라서 본 실험에서는 Eu³⁺에서 Eu²⁺로 환원이 쉬운 환원분위기와 위에서 언급한 산화분위기의 중간성질을 갖는 질소가스를 이용한 중성분위기를 선택하고 우선적으로 Eu와 Dy의 비율을 1:1로 고정시키고 그 두 가지 도펀트의 합을 0.01~0.1 mole로 변화시키며 형광체를 합성하였다. 합성된 Sr₄Al₁₄O₂₅의 결정성장 방향이 발광특성이 미치는 영향을 관찰하기 위해 XRD분석을 실행하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. XRD 분석결과 모든 시료에서 Sr₄Al₁₄O₂₅상이 합성되었고 이차상은 없는 것으로 판별되었다. 특이한 점은 0.04 mole의 도펀트가 첨가되었을 경우 (801)면에서 피크의 강한 상승을 보이나 이것은 다음의 PL 분석결과에서 발광특성에 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 모든 시편에서 Sr₄Al₁₄O₂₅의 주피크인 (421)면을 비롯하여 (420), (021)면도 잘 성장한 것을 보아서 도펀트의 종류나 첨가량이 형광체의 결정성에는 그다지 영향을 주지 않고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 제조된 형광체중 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy 형광체의 여기 스펙트럼이다. 377 nm에서 가장 큰 흡수를 하는 것으로 나타났다. 그러나, 그림에서 보이듯이 흡수파장이 400 nm 이후에도 계속 진행되고 있음을 알 수 있다. 여기광에 따른 발광강도의 변화를 분석한 결과 최대의 흡수파장인 377 nm부터 390 nm까지는 그다지 큰 변화를 보이지 않았으나 400 nm 이후에서는 발광강도가 많이 약해지는 것을 관찰할 수 있었다. 최근의 백색 LED에서 요구하는 형광체의 여기파장은 380 nm 이상의 near UV 이고 본 실험의 Sr₄Al₁₄O₂₅ 형광체는 400 nm 이후부터 발광특성이 약해지는 점을 고려하여 near UV에 해당하는 390 nm로 여기파장을 잡고 실험을 수행하였다.

Fig. 4는 Fig. 2에 나타낸 합성된 형광체의 발광스펙트럼으로서 여기파장은 390 nm이다. 그림에서 보이듯이 Eu와 Dy가 각각 0.03 mole씩 첨가되어 총 0.06 mole의 도펀트가 첨가되었을 경우까지 발광강도가 높아지다가 그 이후로는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 일반적인 형광체에 도펀트를 첨가하였을 때 과량의 도펀트를 첨가하면 발광특성이 나빠진다는 농도소광현상과 잘 일치하였다. 발광파장은 490 nm를 중심으로 넓은 밴드발광이 나타났다. Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy 형광체는 보고된 바에 따르면 Eu²⁺에 의한 490 nm의 중심발광과 400 nm의 약한 밴드발광이 있으며, Eu³⁺에 의한 600 nm 근처의 좁은 선 발광에 나타나는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 그러나 Fig. 4의 발광스펙트럼은 390 nm의 여기파장을 사용했기 때문에 여기파장과 발광파장의 겹침 현상으로 인하여 가

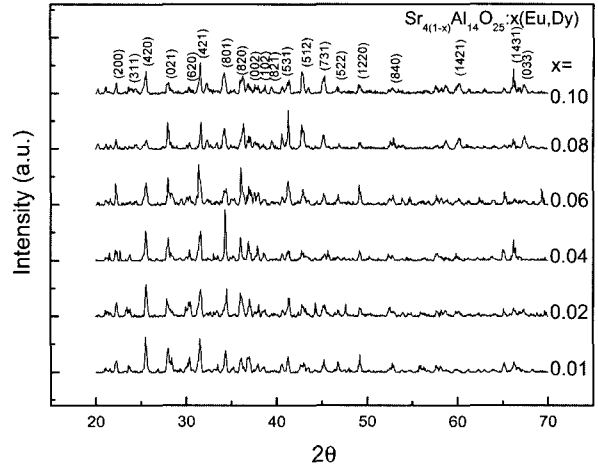


Fig. 2. XRD patterns of Sr₄Al₁₄O₂₅ phosphor with various dopants contents.

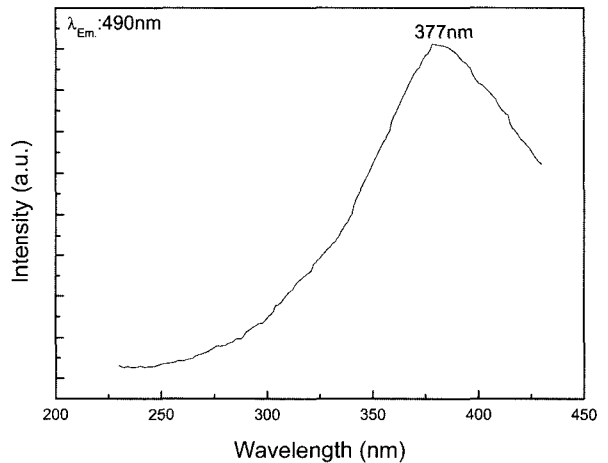


Fig. 3. Excitation spectrum of Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu_{0.03},Dy_{0.03}.

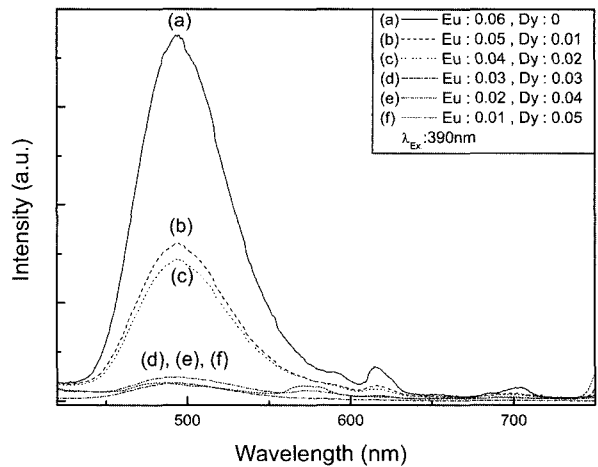


Fig. 4. PL spectra of Sr₄Al₁₄O₂₅ phosphor with various dopants contents.

시광선 영역의 발광과장을 명확히 구분할 수 없었다. 따라서 360 nm에서 여기시킨 PL 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 보고된 바와 일치하게 490 nm에서 높은 발광강도가 관찰되고, 400 nm와 600 nm 근처에서 넓고 약한 스펙트럼이 관찰되고 있다. 600 nm 근처의 Eu^{3+} 에 의한 발광보다 490 nm의 넓은 발광밴드의 강도가 월등히 큰 것을 볼 수 있다. 이는 중성분위기에서도 Eu^{3+} 에서 Eu^{2+} 로의 환원이 가능하였기 때문이다.

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 형광체에서 Eu와 Dy 두 도펀트 사이의 비율을 달리하여 실험을 수행하여 PL 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 도펀트의 총합은 기존의 가장 좋았던 0.06 몰에 고정시킨 뒤 Eu와 Dy의 비율을 달리하여 합성하였으며, XRD 결과에 의하면 도펀트 첨가에 따른 결정상의 변화는 발견되지 않았다. Fig. 5의 PL결과에서 볼 수

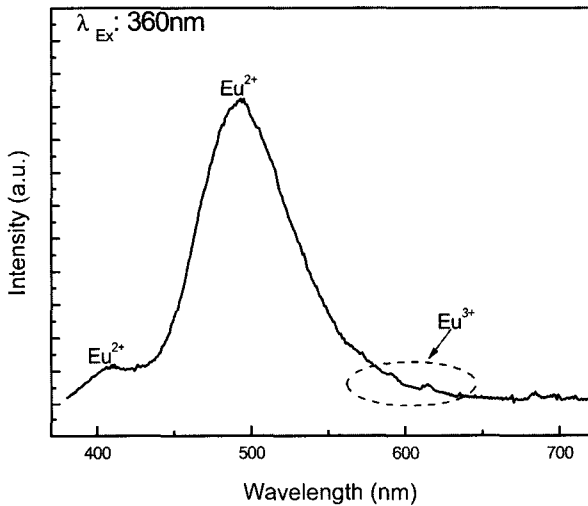


Fig. 5. PL spectrum of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ excited at 360 nm.

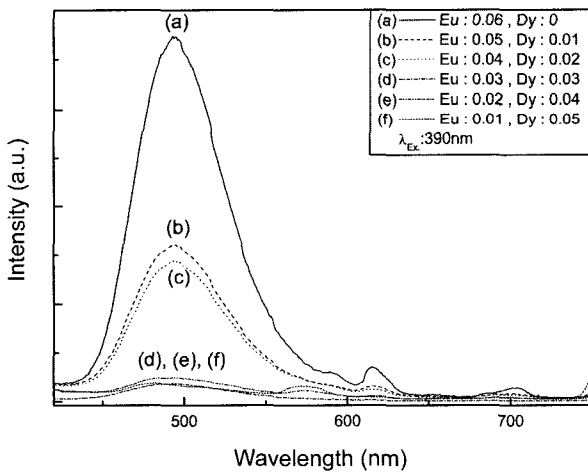


Fig. 6. PL spectra of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ as a function of the ratio of Eu to Dy.

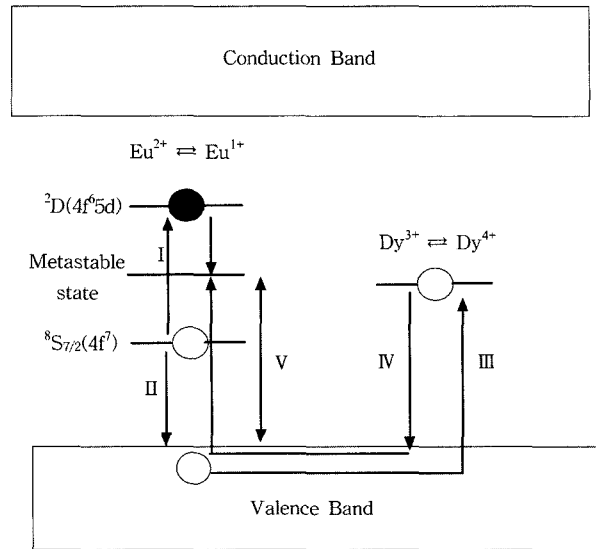


Fig. 7. Luminescent mechanism of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$.^{4,14)}

있듯이 Dy를 첨가하지 않고 Eu만 단독으로 있는 경우가 발광강도가 가장 높으며 이후 Dy의 첨가량이 증가할수록 발광강도가 약해지는 것을 볼 수 있다. 그 이유는 Fig. 7의 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ 의 발광메커니즘으로 설명할 수 있다.

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ 의 발광메커니즘은 그림에서 보듯이 I) UV 흡수에 따라 $4f^7$ 레벨에서 $4f^65d^1$ 레벨로 전자가 이동하며 여기($\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{1+}$), II) $4f^7$ 레벨에서 전자이동에 의해 발생한 다수의 홀이 가전자대로 이동, III) 가전자대로 이동된 홀이 열적으로 활성화되어 Dy^{3+} 에 trap($\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{4+}$), IV) 여기광이 제거되면 trap된 홀이 다시 가전자대로 이동, V) 가전자대로 이동된 홀과 Eu^{1+} 의 전자가 재결합하며 발광한다.

여기광이 제거되어도 IV와 V공정이 발생하여 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ 의 형광체는 잔광시간이 길어지게 되고 이러한 형광체를 측광성형광체라고 부른다. 그러나 만약 Dy가 없을 경우 홀의 trap 레벨이 생성되지 않아 홀은 그대로 가전자대에 머물게 되며 Dy로 이동 및 trap에 사용되는 에너지 손실이 없게된다. 따라서 더 큰 에너지가 발광에 사용되며 Eu만을 첨가하였을 때 발광세기가 강하여진다.

Dy의 첨가가 장잔광에 도움을 주긴 하지만^{9,10)} 본 형광체의 목적이 조명용 백색 LED이므로 장잔광은 그다지 큰 효용성이 없어 Eu만을 첨가한 것이 가장 적합하다고 할 수 있다. 따라서 Eu만의 농도에 따른 형광체를 합성하여 발광특성을 분석하였다. 이 형광체의 흡수파장과 발광과장을 측정하여 Fig. 8, Fig. 9에 각각 나타내었다. 여기스펙트럼 측정 결과, 377 nm에서 최대의 흡수과장을 가지는 것으로 관찰되었다. 이는 Fig. 3에 나타난 Eu와 Dy가 함께 도핑된 형광체의 여기 스펙트럼과

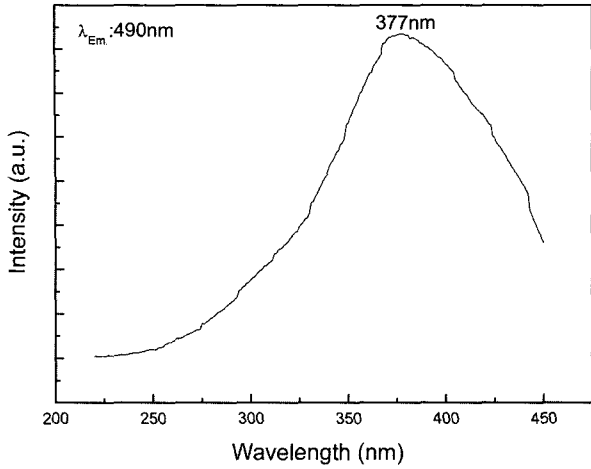


Fig. 8. Excitation spectrum of Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu_{0.06}.

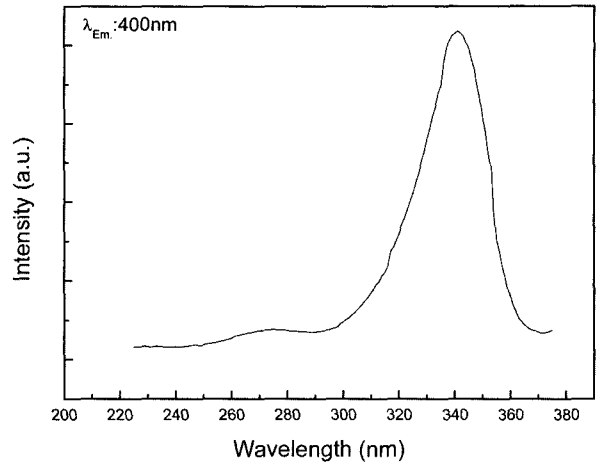


Fig. 10. Excitation spectrum of Sr₄Al₁₄O₂₅:Ce_{0.06}.

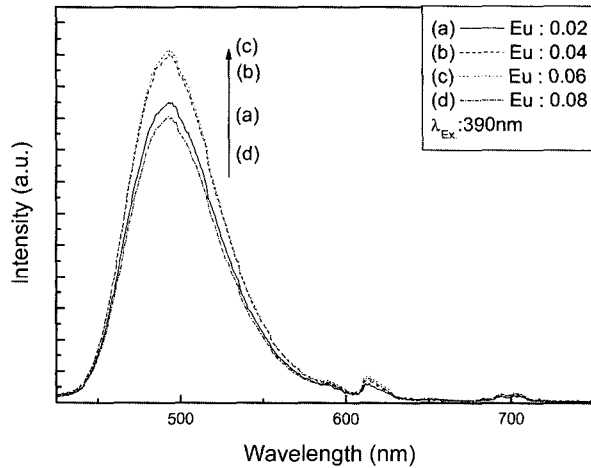


Fig. 9. PL spectra of Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu.

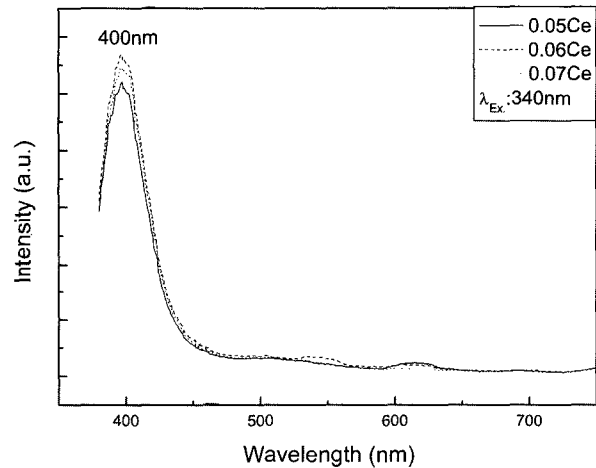


Fig. 11. PL spectra of Sr₄Al₁₄O₂₅:Ce excited at 340 nm.

유사하였다. 측정결과 250 nm부터 450 nm까지 광범위한 파장에서 에너지를 흡수하는 것으로 보아 최근 백색 LED에서 요구하는 near UV 여기용 형광체의 조건에 적합하다고 판단된다. Eu의 농도에 따른 발광강도의 변화는 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu_{0.06} 형광체가 가장 큰 발광강도를 보이는 것으로 확인되었다.

한편, 다른 도펀트의 영향을 보기 위하여 Eu대신 Ce를 첨가하여보았다. 왜냐하면 Ce³⁺는 Eu²⁺와 유사하게 d → f로 전이하며 발광하는 것으로 알려져 있다. 또한 이온반경도 1.18Å으로 Sr²⁺(1.18Å)과 Eu²⁺(1.17Å)와 비슷하다. Ce를 Eu와 같은 0.06 mole을 중심으로 0.05~0.07까지 첨가하여 발광특성을 측정하고 그 결과를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 10의 여기스펙트럼 분석결과 340 nm에서 최대의 흡수파장을 가지는 것으로 측정되었다. 그러나 360 nm 이후에서는 거의 흡수를 하지 않는 것으로 판명되었다. 따라서 백색 LED용 형광체의

적용에는 쉽지 않을 것으로 보인다. Fig. 11에 나타난 Ce 첨가량에 따른 발광특성의 변화에서 400 nm를 중심으로 발광스펙트럼을 얻을 수 있었다. 도펀트 양의 변화에 따른 발광특성의 변화는 미비하였지만 발광파장의 변화가 발생하였다. Eu, 혹은 Eu와 Dy를 함께 첨가한 경우에는 490 nm의 중심이었지만 Ce를 첨가한 경우는 그림과 같이 발광중심이 400 nm로 이동하였다. 또한 최대 여기 파장도 377 nm에서 340 nm로 다소 짧아졌다. 현재 이유는 정확하게 밝히지 못하였지만 이는 Ce³⁺가 Sr₄Al₁₄O₂₅의 밴드갭내에 차지한 Eu²⁺의 에너지 준위와 차이가 있으며 crystal field에 변화를 주었기 때문으로 생각되어진다.

4. 결 론

Sr₄Al₁₄O₂₅ 형광체를 용제를 이용한 고상법으로 합성하

였다. 도펀트로 Eu+Dy, Eu, Ce가 사용되었다. 가장 효율이 좋았던 형광체는 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}_{0.06}$ 이었으며 이 형광체의 흡수파장을 측정된 결과, 377 nm에서 최대흡수 파장을 가졌으며 250 nm~450 nm까지 광범위한 파장에서 흡수파장이 측정되었다. 이는 최근 백색 LED에서 요구하는 near UV여기용 형광체의 조건을 잘 만족한다. Dy는 장 잔광시간에 도움을 주는 것으로 알려져 있지만 발광특성의 감소를 일으키는 요인으로 판명되었다. Ce가 첨가되었을 경우는 340 nm에서 최대흡수파장을 가지며 400 nm에서 발광하여 여기, 발광파장 모두 Eu를 첨가하였을 때 보다 단파장으로 이동하는 경향을 보였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2003-000-10772-0)지원으로 수행되었음.

참고 문헌

1. Y. Narukawa, S. Saijou, Y. Kawakami, S. Fujita, T. Mukai and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(4), 558 (1999).
2. A. M. Srivastava, H. A. Comanzo and T. F. McNulty, USA Patent No.6621211 B1 (2003).
3. X. Yu, C. Zhou, X. He, Z. Peng and S. Yang, *Mater. Lett.*, **58**, 1087 (2004)
4. A. Nag and T. R. N. Kutty, *J. Alloys and Compounds*, **354**, 221 (2003).
5. D. Wang, M. Wang and G. Lu, *J. Mater. Sci.*, **34**, 4959 (1999).
6. P. Yang, M. K. Lu, C. F. Song, D. Xu, D. R. Yuan, D. X. Cai and F. Gu, *Optical Materials*, **20**, 135 (2002).
7. P. Dorenbos, *J. Luminescence*, **104**, 239 (2003).
8. A. Meijerink, J. Nuyten and G. Blasse, *J. Luminescence*, **44**(1-2), 19 (1989).
9. T. Katsumata, S. Toyomane, A. Tonegawa, Y. Kanai, U. Kaneyama, K. Shakuno, R. Sakai, S. Komuro and T. Morikawa, *J. Crystal Growth*, **237-239**, 361 (2002).
10. Y. Lin, Z. Tang and Z. Zhang, *Mater. Lett.*, **51**, 14 (2001).
11. C. K. Chang, L. Jiang, D. L. Mao and C. L. Feng, *Ceramics International*, **30**, 285 (2003).
12. M. Peng, Z. Pei, G. Hong and Q. Su, *Chem. Phys. Lett.*, **371**, 1 (2003).
13. Y. K. Song, S. K. Choi, H. S. Moon, T. W. Kim, S. I. Mho and M. L. Park, *Mater. Res. Bull.*, **32**(3) 337 (1997).
14. Y. Lin, Z. Zhang, Z. Tang, J. Zhang, Z. Zheng and X. Lu, *Mater. Chem. and Phys.*, **70**, 156 (2001).