

화염분무열분해 공정에 의해 합성되어진 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체

강윤찬[†] · 손종락* · 정경열*

건국대학교 화학공학과

*한국화학연구원 화학소재부

$Zn_2SiO_4:Mn$ Phosphor Particles Prepared by Flame Spray Pyrolysis

Y. C. Kang[†], J. R. Sohn* and K. Y. Jung*

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea

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

(2004년 7월 12일 받음, 2004년 8월 18일 최종수정본 받음)

Abstract $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor particles were prepared by a flame spray pyrolysis method. It has been generally known that the high-temperature flame enables fast drying and decomposition of droplets. In the present investigation, the morphology and luminescent property of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor were controlled in a severe flame preparation condition. The particle formation in the flame spray pyrolysis process was achieved by the droplet-to-particle conversion without any evaporation of precursors, which made it possible to obtain spherical $Zn_2SiO_4:Mn$ particles of a pure phase from a droplet. Using colloidal solutions wherein dispersed nano-sized silica particles were adopted as a silicon precursor. $Zn_2SiO_4:Mn$ particles with spherical shape and filled morphology were prepared and the spherical morphology was maintained even after the high-temperature heat treatment, which is necessary to increase the photoluminescence intensity. The $Zn_2SiO_4:Mn$ particles with spherical shape, which were prepared by the flame spray pyrolysis and posttreated at 1150°C, showed good luminescent characteristics under vacuum ultraviolet (VUV) excitation.

Key words phosphor, spray pyrolysis, display.

1. 서 론

플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel, PDP)용 형광체는 플라즈마 상태에서 방출되는 진공자외선을 이용하여 형광체를 여기 발광시키므로 주변 조건인 가스의 종류와 구동전압의 조건에 따라 발광효율이 달라진다. 일반적으로 PDP용 형광체는 Ne과 Xe의 페닝가스 방전 시 발생하는 147 nm와 173 nm 파장을 효율적으로 흡수하여 각각의 고유한 가시광선을 방출시키기 때문에 이 진공자외선 영역에서 강한 흡수가 일어나는 형광체를 선택하는 것이 중요하다. 이러한 진공자외선 흡수 특성은 모체에 따른 성질로 모체의 흡수 특성에 의해 좌우된다. 또한 패널 작동 시 발생하는 열에 의한 빛 소광 현상과 제작 시 가해지는 열처리 공정에 의한 효율 저하에 대한 강한 내성을 갖는 것이 요구되어진다. 이러한 특성 역시 모체의 특성에 좌우되므로 고효율의 흡수 특성과 열적 안정성을 가지는 모체를 선택하는 것이 매우 중요하다. 뿐만 아니라 고른 입도 분포와 구형에 가까운 형상

을 가질수록 좋은 효율을 가지며, 진공자외선이 형광체 내부로 침입할 수 있는 깊이는 수십에서 수백 나노미터에 불과하기 때문에 형광체의 표면 특성이 매우 중요한 것으로 알려져 있다. 현재, 1-5 μm 사이의 입도를 가지는 균일한 형광체가 패널상의 도포공정에 가장 적절한 것으로 밝혀졌다. 따라서 구형의 고른 입도를 가진 형광체를 제조하기 위하여 여러 가지 제조 방법이 이용되고 있다.

PDP용 녹색 형광물질로 가장 많이 사용되어지는 물질로는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 으로 진공자외선 하에서 발광 휘도가 우수한 특성을 가지는 반면에 잔광시간이 길고 방전 전압이 높은 문제점을 가지고 있다.^{1,2)} 이러한 기존 형광물질의 문제점을 어느 정도 해결하기 위해 $YBO_3:Tb$, $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 등이 일부 첨가되어 사용되어지기도 한다. $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에 있어서 잔광시간을 줄이기 위한 방법으로는 활성제인 망간의 도핑량을 증가시키거나 제 2의 도핑 물질을 소량 첨가하는 두 가지 방법이 있다. 활성제인 망간의 도핑량을 증가시켜 잔광시간을 줄이는데 있어서는 진공자외선 하에서의 발광 강도 저하가 수반되는 문제점이 있다. 따라서 망간의 농도는 10-13 mol% 범위내에서 많이 제조되어지며, 이때 녹색 형광물질의 잔

[†]E-Mail : yckang@konkuk.ac.kr

광시간은 5-9 msec 정도이다. 제 2의 도핑 물질 첨가에 의한 녹색 형광물질의 잔광 시간을 감소시키는데 있어서도 발광 휘도 감소가 문제점으로 작용한다. 문헌에는 Ba²⁺, Gd²⁺ 및 Al³⁺/Li⁺ 등의 소량 첨가에 의해 Zn₂SiO₄:Mn 형광물질의 잔광 시간이 수 1-3 msec 정도 줄어드나, 발광 휘도는 10-20% 감소하는 것으로 보고되어져 있다.^{3,4)}

Zn₂SiO₄:Mn 형광물질의 제조에는 고상법, 액상법 및 기상법 모두가 다양하게 적용되어지고 있다. 고상법에 의한 제조 시에는 ZnO, SiO₂ 및 MnCO₃ 분말이 기본 원료로 많이 사용되어지며 NH₄Cl, NH₄F 등이 용제로서 사용되어지기도 한다. 불밀에 의해 원료들을 균일하게 혼합하고 공기 분위기를 하의 1300°C에서 수 시간 동안 소성 공정을 거쳐 결정성이 좋은 분말을 합성하고, 수소/질소 혼합가스를 이용한 환원분위기 하에서 875°C에서 2 시간 동안 망간 성분을 +2가로 환원시켜 최종적으로 Zn₂SiO₄:Mn 형광물질을 얻게 된다. 이러한 고상법에 의한 녹색 형광물질 제조에는 원료 분말의 순도와 입도 특성, 소성 및 환원 온도와 시간, 환원 분위기 등이 중요한 변수로서 작용하게 된다. 액상법은 액상의 상태에서 원료를 균일하게 혼합하므로 고순도의 미립 분말 제조가 가능하다. 액상법에 의한 녹색 형광물질의 제조에는 균일침전법과 졸-겔법이 많이 적용되어진다.⁵⁻⁸⁾ 기상 공정인 분무열분해법에 의한 Zn₂SiO₄:Mn 형광체 분말의 합성에 있어서는 실리콘의 원료로서 TEOS와 fumed silica가 사용되어지며, 아연 및 망간의 원료로는 질산염, 초산염 및 황산염 등이 사용되어진다. 분무열분해법에서도 원료들의 균일한 혼합이 가능하기 때문에 최적의 소성 및 환원 온도와 시간 등은 상기의 균일침전법의 제조 조건과 비슷하다.⁹⁾

본 연구에서는 고온의 화염을 열원으로하는 화염 분무열분해법에 의해 구형의 Zn₂SiO₄:Mn 형광체들을 합성하였다. 화염을 열원으로하는 화염 분무열분해 공정에서는 액적의 건조 및 열분해 속도가 매우 빠르기 때문에 일반적인 분무열분해 고정하에서 보다 분말들의 형태제어가 어렵다.¹⁰⁾ 또한 액적 및 분말이 고온의 화염 내부를 통과하면서 구성 성분들의 휘발이 발생할 수 있기 때문

에 조성 제어에 있어서도 기존의 분무열분해 공정하에서 보다 어렵다. 본 연구에서는 화염의 형성 조건 및 분무용액등의 변화에 따라 합성되어지는 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 형태 및 진공자의선 하에서의 발광 특성 변화 등을 조사하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1에 도시된 화염분무열분해 공정은 액적 발생장치, 생성된 액적이 건조와 열분해가 일어나는 고온의 화염부, 그리고 생성된 분말을 회수하는 분말 포집장치로 되어 있다. 화염은 Fig. 2에 도시한 바와 같이 오중관으로 구성 되어진 노즐을 통해 발생시켰다. 내경 21 mm의 중심관을 통하여 초음파에 의해 생성된 액적을 공기 및 산소를 운반기체로 활용하여 화염 내부를 통과할 수 있도록 제작하였으며, 2 mm의 증첩된 관을 통하여 연료로서 프로판을 운반기체 및 산화기체로서 산소 및 공기를 이용하여 화염을 발생시켰다. 액적 발생부분은 1.7 MHz의 초음파 진동자를 6개 연결하여 사용하였다. 화염 생성을 위한 연료로서는 프로판을 사용하였고 산화기체로서 산소 및 공기를 사용하였다. 화염의 온도 및 액적의 화염과의 접촉시간을 조절하기 위하여 프로판과 산소 및 공기의 비를 조절하였다.

액적 발생을 위한 용액의 제조는 아연 질산염, 망간

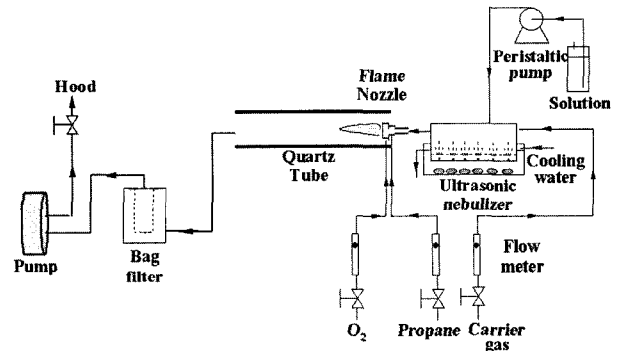


Fig. 1. Schematic diagram of flame spray pyrolysis.

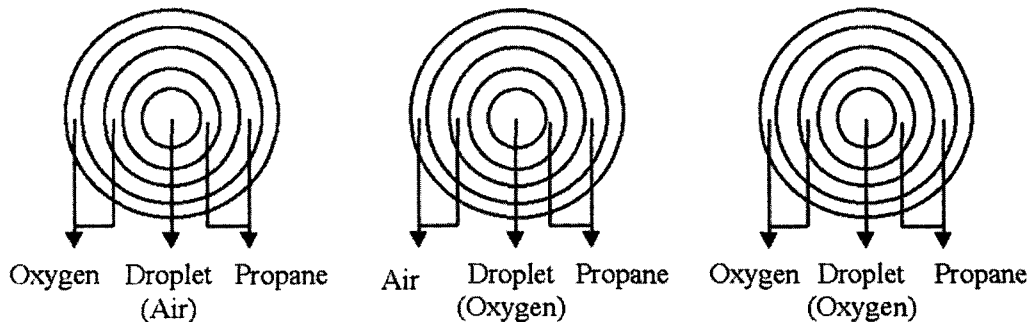


Fig. 2. Specific diagram of nozzle for flame.

황산염, 나노 크기 실리카(Fumed Silica) 그리고 TEOS (Tetraethyl Orthosilicate)를 당량비대로 증류수에 첨가하여 제조하였고, 용액의 총 농도는 2 M로 고정하였다. 활성제인 망간의 도핑농도는 아연 성분의 10몰%로 첨가하였다. 실리콘의 원료로서 나노 크기의 실리카 분말(상품명 Aerosil 200)을 활용한 경우에 있어서는 분무 용액이 콜로이드 상태를 유지하였다. 실리카 분말이 매우 미세하기 때문에 분무용액이 안정하여 분무시키는 동안에 상분리가 일어나지 않아 균일한 조성의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 합성에 적합하였다. 반면에 실리콘의 원료로서 TEOS를 사용한 경우에 있어서는 소량의 질산을 첨가하여 투명한 상태의 분무용액을 얻어 사용하였다.

화염분무열분해공정으로 얻어진 $Zn_2SiO_4:Mn$ 전구체 분말들은 결정성 향상과 도핑제로 사용된 망간의 활성화를 위하여 공기분위기하의 900~1200°C에서 3시간 동안 후열처리 과정을 거쳤다. 이렇게 하여 제조되어진 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 분말의 특성을 측정하기 위하여 RIGAKU 사의 DMAX-33 X-선 회절 분석기를 이용하여 분말의 결정상을 확인하였고, PHILIPS 사의 XL 30S FEG 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)을 사용하여 분말의

입자형상 및 입자크기를 확인하였다. 화염분무열분해법으로 제조한 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 발광특성을 비교하기 위하여 형광체의 발광 특성은 Kr 램프를 내장한 고진공 형광분광 광도계(VUV photoluminescence spectrometer)를 이용하여 실제 PDP의 환경과 유사한 진공 자외선 영역인 147 nm 여기광원으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

화염의 특성을 변화시키기 위해 Fig. 2에 나와 있듯이 산화기체와 운반기체로 활용되어지는 가스의 종류를 변화시켜 여러 시스템으로 형광체 분말을 합성하였다. 운반기체 및 산화기체로서 공기를 사용한 경우에 있어서는 충분한 산소의 공급 부족으로 안정한 화염을 얻기가 어려웠다. 화염 분무열분해 공정에서는 화염의 내부로 물을 다량 함유한 많은 액적을 다량의 운반기체를 이용하여 불어넣어 주기 때문에 안정한 화염의 생성이 필수적이다. 따라서 산화기체 및 운반기체로 모두 산소를 활용한 시스템의 경우에 보다 안정한 화염을 유지시킬 수 있어 화염 분무열분해법에 의한 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 합성

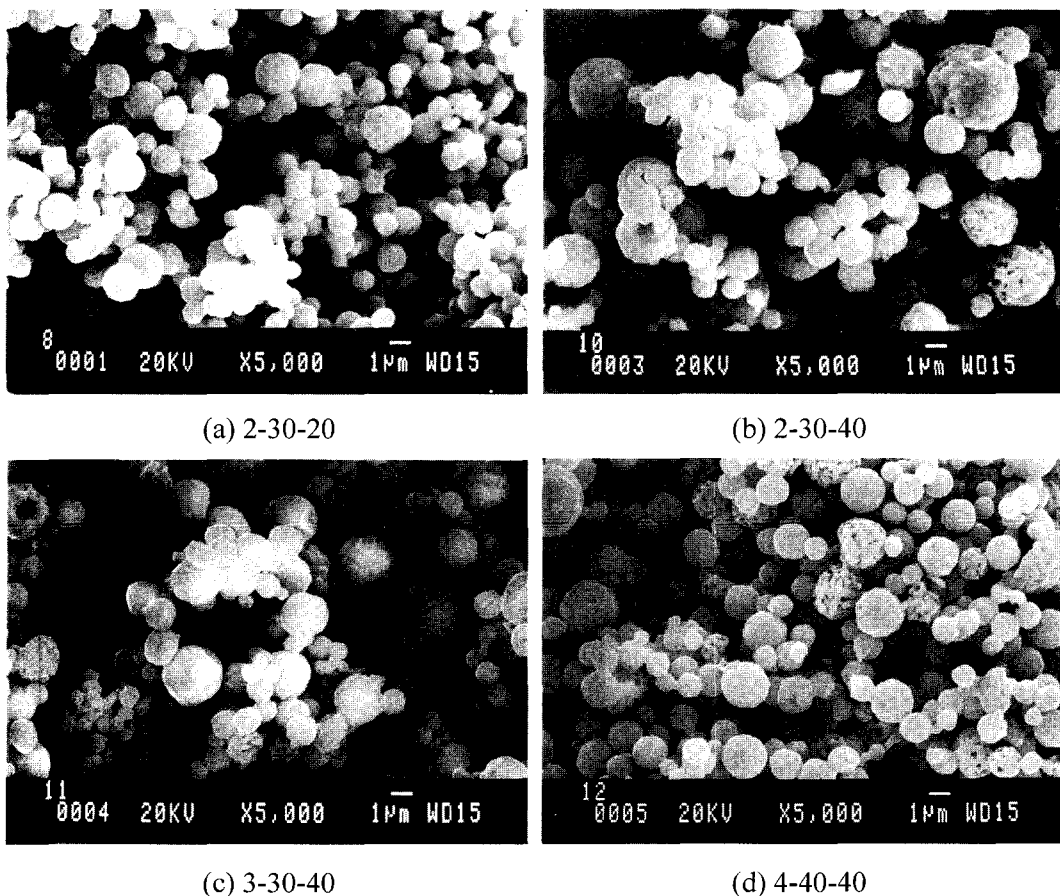


Fig. 3. SEM photographs of the as-prepared particles obtained at different flame conditions (propane-carrier gas-oxygen gas).

에 적합하였다.

화염의 길이 및 온도 변화를 주기 위해 연료로서 사용된 프로판의 유량과 산화기체 및 운반기체로 활용된 산소의 유량을 변화시켜 가면서 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체들을 합성하였다. Fig. 3은 프로판, 운반기체 및 산화기체의 유량 변화에 따라 화염분무열분해 공정에 의해 합성되어진 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 분말들의 전자현미경 사진들이다. 모든 경우에 있어서 실리콘 원료로서는 나노 크기 실리카 분말을 사용한 콜로이드 분무용액을 활용하여 제조되었다. 연료로서 사용되어진 프로판의 유량이 2에서 4 l/min으로 증가하고 산화기체의 유량이 20에서 40 l/min으로 증가되어도 얻어지는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 전구체 분말들은 비슷한 크기 및 형태를 가지고 있다. 얻어진 분말들은 모두 구형의 형상을 가지고 있으며, 구성 성분들의 휘발에 의해 발생되어지는 나노 분말들은 생성되지 않았다. 즉, 액적 및 분말들이 고온의 화염을 통과하더라도 아연, 실리콘 및 망간 성분들의 휘발은 발생하지 않고 하나의 액적으로부터 하나의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 전구체 분말들이 합성되어졌다. 화염의 온도가 높더라도 액적 및 분말들의 화염 통과 시간이 매우 짧기 때문에 휘발에 의한 나노 분말들이 발생되지 않았다. Fig. 3에 나타난 전구체 분말들

을 후열처리 하여 얻어진 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체들의 진공 자외선 하에서의 발광 특성 평가에 있어서는 모두 유사한 발광 세기 및 스펙트럼 모양들을 가졌다. 따라서 본 이후에 합성되어진 형광체들은 프로판과 운반기체 및 산화기체의 유량이 각각 3, 30, 40 l/min의 조건하에서 합성되어졌다.

고온의 화염을 에너지원으로 하여 액적을 건조와 열분해시켜 분말을 제조하는 화염분무열분해 공정은 일반적인 전기로를 활용하는 분무열분해 공정에 비해 제조 조건이 열악하다. 고온의 화염 영역을 통과하는 액적 및 분말의 체류시간이 기존의 전기로에 비해 매우 짧고, 액적의 건조 및 열분해 속도가 매우 빠르기 때문에 제조하고자 하는 분말의 형태 제어가 어렵다. 본 연구에서는 화염분무열분해 공정에 의해 합성되어지는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 형태 및 발광특성의 제어를 위해 분무용액으로서 콜로이드 및 투명 용액을 사용하였다. Fig. 4 및 Fig. 5는 실리콘의 원료로서 나노미터 크기의 fumed silica와 TEOS(Tetraethyl orthosilicate)를 사용하였을 때 합성되어진 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 후열처리 온도에 따른 형태 변화를 나타낸다. 콜로이드 용액으로부터 화염분무열분해 공정에 의해 합성되어진 전구체 분말들은 Fig. 3에서 나타

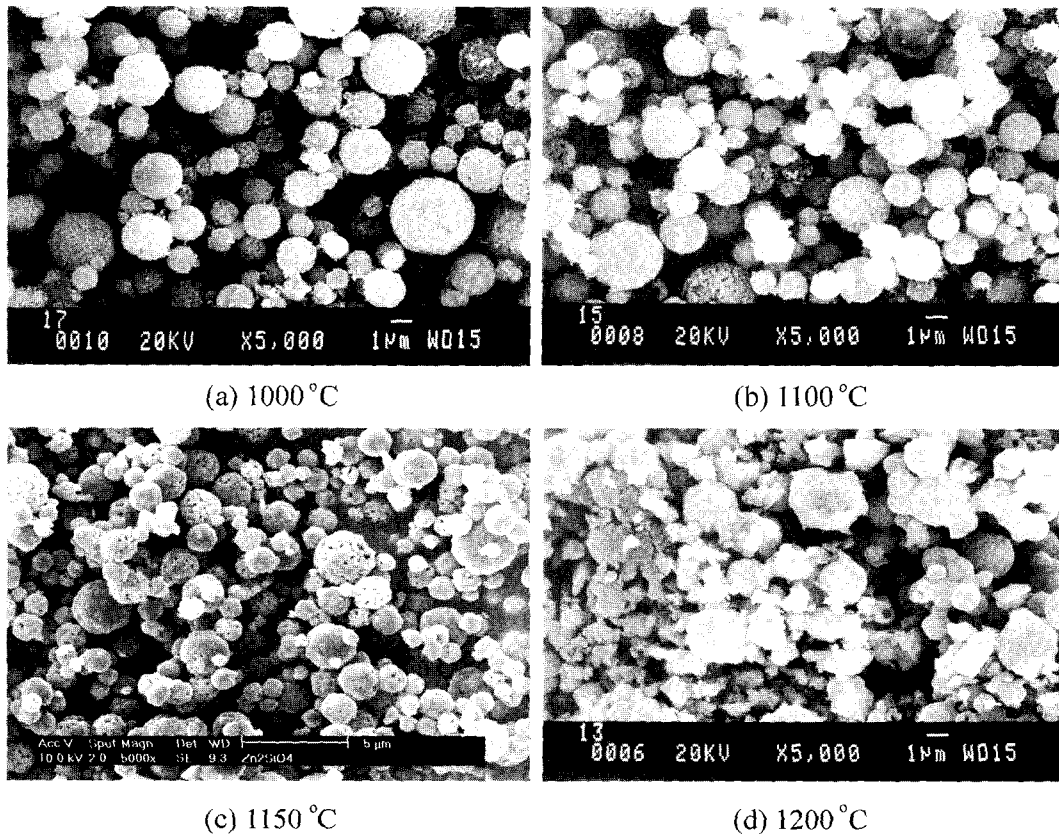


Fig. 4. SEM photographs of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor particles prepared from colloidal solution at different post-treatment temperatures.

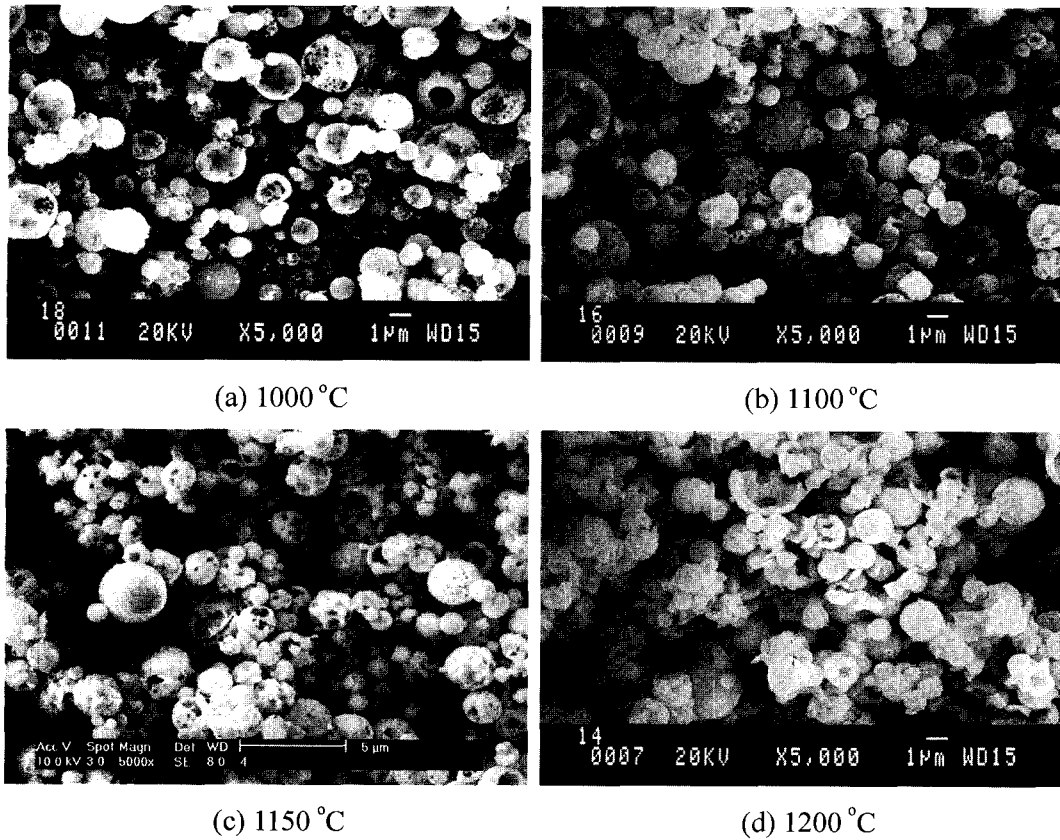


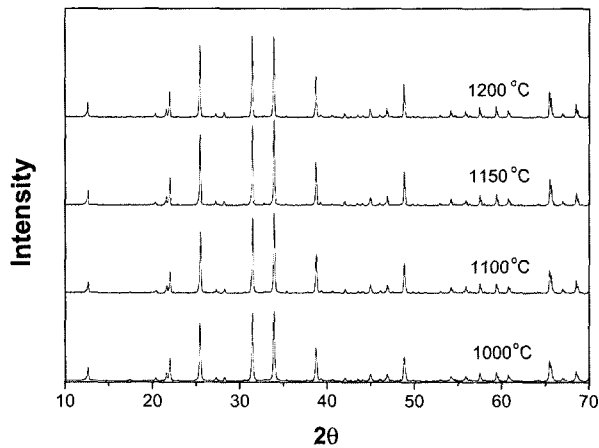
Fig. 5. SEM photographs of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor particles prepared from aqueous solution at different post-treatment temperatures.

낸 것과 같이 구형의 형태를 가지면서 매끈한 표면 특성을 가지고 있다. 반면에 후열처리 과정을 거친 형광체 분말들은 Fig. 4에 나타난 것과 같이 다공성의 형태 특성을 가지고 있다. 고온의 후열처리 과정에서 분말의 결정화가 일어나면서 다공성의 분말 형태로 변화하였다. 후열처리 온도가 $1150^\circ C$ 이하에서는 형광체 분말들이 구형의 형상을 유지하고 있으며 분말들 간의 응집이 많이 발생하지 않았다. $1150^\circ C$ 이하에서 후열처리 온도가 증가할수록 얻어진 형광체 분말들은 결정 성장에 의해 보다 치밀한 구조를 가지고 있다. 반면에 후열처리 온도가 $1200^\circ C$ 에서 얻어진 형광체 분말은 구형의 형상이 사라지고 입자들 간의 응집이 많이 발생하였다.

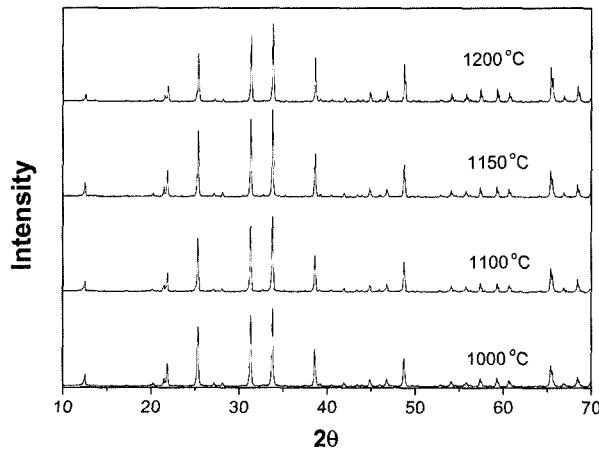
실리콘의 원료로서 TEOS(Tetraethyl Orthosilicate)를 사용하였을 때 합성되어진 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 후열처리 온도에 따른 전자현미경 사진들이 Fig. 5에 나타나 있다. 실리콘의 원료로서 나노 크기 실리카를 사용한 콜로이드 용액으로부터 합성되어진 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체와는 달리 매우 다공성인 특성을 가지고 있다. 고온의 화염 반응기 내부에서 액적의 건조 및 분해속도가 일반 전기로를 활용했을 때 보다 매우 빠르기 때문에 속이 빈 형태의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체가 얻어졌다. 반면에 실리콘의 원

료로서 나노 크기 실리카를 활용한 경우에 있어서는 나노 실리카 입자들이 액적 내부 전체에 골고루 분산되어 있기 때문에, 빠른 액적의 건조 및 분해 단계에 있어서도 내부가 충전된 분말들이 합성되어졌다. TEOS를 활용한 투명용액으로부터 합성되어진 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체도 후열처리 온도가 $1150^\circ C$ 이하에서는 구형의 형상을 유지하고 있으며 입자들 간의 응집은 발생하지 않았다. 또한 후열처리 온도 $1200^\circ C$ 에서는 구형의 형상이 깨어지고 불규칙한 형태를 가지고 있다. 따라서 화염분무 열분해 공정에 의한 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 합성에 있어서 형태 측면에 있어서는 실리콘 원료로서 나노 크기 실리카를 활용한 콜로이드 용액을 적용하는 것이 유리하다.

Fig. 6은 실리콘의 원료로서 나노 크기 실리카와 TEOS를 활용하여 제조한 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 후열처리 온도에 따른 XRD 스펙트럼 들을 나타낸다. 실리콘의 원료에 무관하게 비교적 낮은 온도인 후열처리 온도 $1000^\circ C$ 에서도 모두 순수한 윌레마이트 구조의 Zn_2SiO_4 상을 가지고 있다. 따라서 나노 크기 실리카를 원료로 사용한 콜로이드 용액을 분무용액으로 화염 분무열분해 공정에 적용했을 때에도 용액의 안정성으로 인해 순수한 조성의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체가 얻어짐을 알 수 있다. 또한 화염



(a) Colloidal solution

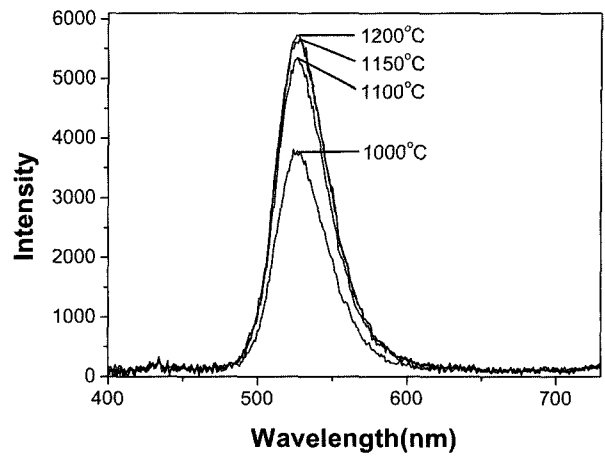


(b) Aqueous solution

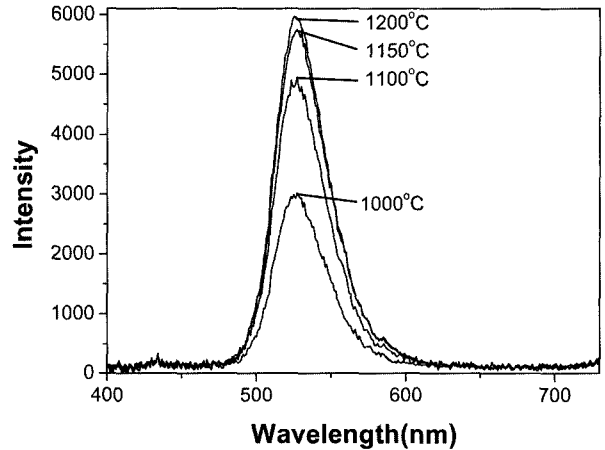
Fig. 6. XRD patterns of Zn₂SiO₄:Mn phosphor particles prepared from colloidal and aqueous solutions.

분무열분해 공정에서는 일반적인 분무열분해 공정에서와 마찬가지로 액적의 건조와 열분해시에 아연과 실리콘 성분들의 혼합이 나노 수준으로 잘 이루어지기 때문에 보다 낮은 후열처리 온도에서도 결정성이 좋은 형광체 분말들이 합성되어졌다.

Fig. 7은 화염분무열분해 공정에 의해 합성되어진 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 후열처리 온도에 따른 진공자외선 하에서의 발광 특성들을 나타낸다. 실리콘 원료의 종류에 무관하게 후열처리 온도가 1000°C에서 얻어진 Zn₂SiO₄:Mn 형광체들은 진공자외선 하에서 낮은 발광 세기를 가지고 있다. Zn₂SiO₄:Mn 형광체들의 XRD 결과에서 후열처리 온도가 1000°C에서 얻어진 Zn₂SiO₄:Mn 형광체는 순수한 조성을 가지고 있고, 1150°C에서 후열처리 한 형광체들과 비교하여 비슷한 결정성을 가지고 있다. 따라서 화염분무열분해 공정에 의해 얻어진 Zn₂SiO₄:Mn 형광체가 1000°C의 후열처리 온도에서 낮은 발광 세기를 갖는 이유는 다른 형광체 제조 공정에서와는 다른 원인에 기인한 것



(a) Colloidal solution



(b) Aqueous solution

Fig. 7. Photoluminescence characteristics of Zn₂SiO₄:Mn phosphor particles at different post-treatment temperatures.

이다. 일반적인 고상 형광체 합성공정에서는 Zn₂SiO₄:Mn 형광체 합성에 있어서 열처리 온도가 1000°C로 낮은 경우에 얻어진 형광체들이 낮은 결정성 및 순수한 조성이 얻어지지 않았기 때문에 진공자외선 하에서 고온에서 후열처리 과정을 거친 형광체들에 비해서 낮은 발광 세기를 나타낸다. 화염분무열분해 공정에서 얻어진 Zn₂SiO₄:Mn 형광체가 1000°C의 후열처리 과정을 거친 후에 좋은 결정성을 가지면서도 충분한 발광 특성을 가지지 못하는 이유는 활성제인 망간 성분의 충분한 환원이 이루어지지 않았기 때문이다. 화염 분무열분해 공정에서 얻어진 Zn₂SiO₄:Mn 형광체는 고온의 후열처리 후에 환원 분위기 하에서 재열처리 과정을 거치지 않더라도 진공자외선 하에서 좋은 발광 특성을 가졌다. 즉, 화염분무열분해 공정에 의해 합성되어진 Zn₂SiO₄:Mn 형광체는 고온의 후열처리 과정을 거치면 추가 환원 공정을 거치지 않더라도 활성제인 망간 성분이 +3가에서 +2가로 충분한 환원이 이루어져 진공자외선 하에서 좋은 발광 특성을 나

타내었다. 반면에 후열처리 온도가 1000°C로 낮은 경우에 있어서는 활성제인 망간 성분의 충분한 환원이 이루어지지 않아 얻어지 형광체들이 충분한 결정성을 가지더라도 진공자외선하에서 낮은 발광 세기를 가졌다. 이러한 화염 분무열분해 공정에 의해 합성되어진 구형 형상의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 진공자외선 하에서 고상 공정에 의해 합성되어진 상용의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체와 유사한 발광 특성을 나타내었다.

4. 결 론

구형 세라믹 및 금속 분말 제조에 많이 활용되어지는 분무열분해 공정에서는 액적의 건조와 열분해를 위해 다양한 에너지원들이 활용되어질 수 있다. 본 연구에서는 에너지원으로서 프로판과 산소를 연료와 산화가스로 활용한 화염을 적용하여 분무열분해 공정에 의해 녹색 발광인 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체를 합성하였다. 일반적으로 액적의 가열 속도가 빠르고 고온에서의 체류시간이 짧으면 속이 빈 형태의 분말들이 얻어진다. 따라서 분무열분해 공정의 용량이 커지면 운반기체의 유량이 증가하고 액적의 가열 속도가 증가하기 때문에 제조하고자 하는 분말의 형태 제어가 어려워진다. 본 연구에서 활용되어진 화염 분무열분해 공정도 액적의 가열속도가 매우 빠르고 화염 내부에서의 체류시간이 매우 짧기 때문에 얻고자 하는 분말의 형태 제어가 어렵다. 본 연구에서는 화염 분무열분해 공정에 의해 제조되어지는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체

의 형태 및 발광 특성들을 고찰하였다. 분무용액으로는 실리콘의 원료로서 fumed silica를 적용한 콜로이드 용액과 TEOS를 적용한 투명용액 두가지를 적용하여 제조하였다. $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 구성성분들의 휘발을 막고 발광 특성이 우수하면서 구형 형상을 갖는 형광체를 얻는데 최적의 화염 조건을 얻었다.

참 고 문 헌

1. T. Miyata, T. Minami, K. Saikai and S. Takata, *J. Lumines.* **60**, 926 (1994).
2. C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloul and A. Morell, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(2), 524 (1994).
3. E. Kolk, P. Dorenbos, C. W. E. Eijk, H. Bechtel, T. Justel, H. Nikol, C. R. Ronda and D. U. Wiechert, *J. Lumines.* **87-89**, 1246 (2000).
4. K. S. Sohn, B. Cho, H. Chang and H. D. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2353 (1999).
5. H. K. Jung, K. S. Sohn, B. Y. Sung and H. D. Park, *J. Inform. Display.* **1**, 35 (2000).
6. R. Morimo and K. Matae, *Mater. Res. Bull.*, **24**, 175 (1989).
7. I. F. Chang, J. W. Brownlow, T. I. Sun and J. S. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3532 (1989).
8. Q. H. Li, S. Komarneni and R. Roy, *J. Mater. Sci.*, **30**, 2358 (1996).
9. Y. C. Kang and S. B. Park, *Mater. Res. Bull.*, **35**, 1143 (2000).
10. K. Y. Jung and Y. C. Kang, *Mater. Lett.*, **58**, 2161 (2004).