

분무열분해법에 의해 제조된 $(Ca, Sr)_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 형광체의 발광 특성

이호민* · 정경열**† · 정하균 · 이종훈*

한국화학연구원 화학소재부
305-343 대전시 유성구 장동 100
*고려대학교 신소재공학과
136-701 서울시 성북구 안암동 5가 1
**공주대학교 화학공학부
314-701 충남 공주시 신관동 182
(2005년 8월 30일 접수, 2006년 4월 5일 채택)

Photoluminescence Characteristics of $(Ca, Sr)_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis

Ho Min Lee*, Kyeong Youl Jung**†, Ha-Kyun Jung and Jong Heun Lee*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Advanced Materials Engineering, Korea University, 1, 5-ka, Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

**Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 182, Shinkwan-dong, Gongju, Chungnam, 314-701, Korea

(Received 30 August 2005; accepted 5 April 2006)

요 약

분무열분해법을 이용하여 $(Ca, Sr)_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 형광체 분말을 제조하고 Eu^{2+} 의 농도, 후열처리온도 변화 및 Ca/Sr 비에 따른 발광특성을 조사하였다. 또한, Ca/Sr의 비율 변화시켜 발광특성의 변화를 관찰하였다. $Ca_2MgSi_2O_7$ 나 $Sr_2MgSi_2O_7$ 분말 모두 1,000 °C 이상의 온도에서 열처리를 했을 때 순수한 정방정계 상이 제조되었다. $Ca_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}_y$ 녹색 형광체는 $Eu^{2+}(y)$ 의 농도가 5 mol%, 후열처리 온도가 1,250°C 일 때 가장 높은 발광 강도는 보였다. $(Ca_{1-x}, Sr_x)_{1.95}MgSi_2O_7:Eu^{2+}_{0.05}$ 의 발광 파장은 Sr의 농도가 증가함에 따른 결정장 감소로 인해 524 nm에서 456 nm로 점진적으로 blue shift 되었다. $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 는 Sr 자리에 약 10 mol% Ca를 치환시킴으로써 청색 형광체의 발광 강도는 크게 향상되었다. 제조된 분말들은 치밀하지 못하고 다공성 구조를 가져 후 열처리 전에는 구형을 유지하였으나 열처리(900~1,300 °C) 후에는 구형의 형상을 잃고 입자들 간의 응집이 발생하였다.

Abstract – $(Ca, Sr)_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ (CMS) phosphor particles were prepared by using a spray pyrolysis process. The luminescent property was optimized by changing the content of Eu and the post-treatment temperature. The luminescence characteristics were also monitored with changing the ratio of Ca to Sr. The pure tetragonal $Ca_2MgSi_2O_7$ or $Sr_2MgSi_2O_7$ particles were obtained when the post-treatment temperature was over 1,000 °C. The highest emission intensity of CMS particles were achieved when the concentration (y) of Eu and the treatment temperature were 0.05 and 1,250 °C, respectively. The emission wavelength (λ_{max}) of $(Ca_{1-x}, Sr_x)_{1.95}MgSi_2O_7:Eu^{2+}_{0.05}$ was gradually shifted from 524 nm to 456 nm with increasing the content of Sr due to the reduction of crystal field strength. The emission intensity and its width of $Sr_2MgSi_2O_7:Eu$ was greatly enhanced by substituting Ca of less than 10 mol% for Sr without any significant peak shift. The morphology of as-prepared particles was spherical, but changed to irregular-shaped one after the post treatment at the temperature range from 900 at 1,300 °C.

Key words: Phosphor, Spray Pyrolysis, Light Emitting Diode, Silicate

1. 서 론

백색발광 LED는 GaN(질화갈륨)계 LED 베어칩에 YAG:Ce 형광체를 도포하고 GaN의 청색발광과 형광체의 황색발광을 혼합하

여 백색을 구현하는 것과 RGB의 3칩을 1패키지화하여 백색 발광시키는 타입으로 실용되고 있다. 비용, 용도, 크기면에서 전자가 중심 시장이다[1]. 그러나 YAG:Ce 형광체를 활용한 백색 LED는 연색성이 나쁘고 자연광과 같은 천연색을 낼 수 없다. 고품질 조명 및 전자기기의 후면광원으로 응용되기 위해서는 고휘도화 뿐만 아니라 이러한 연색성과 색 재현성이 우수한 제품 개발이 필요하다. 최

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kyjung@kongju.ac.kr

근 자외선 발광의 LED와 RGB 형광체를 결합하여 백색을 구현하는 방식은 기존의 청색 LED와 단색 형광체를 활용해서 구현한 것에 비해 우수한 연색성을 얻을 수 있고 또한 천연색 구현이 가능하여 활발한 연구가 진행되고 있다. 자외선 LED에 적용되기 위해서는 380 nm 내지 420 nm 파장 영역에서 우수한 발광 특성을 가지는 형광체가 필요하다. 그러나 현존하는 대부분의 형광체는 가시광선 영역에서 우수한 발광 특성을 내는 YAG:Ce를 제외하면, 일반적으로 알려진 형광체는 380 nm 이상의 장파장 자외선 하에서 발광 세기가 낮다[2, 3]. 따라서 380 nm에서 420 nm 파장의 빛에 의해 우수한 발광특성을 가지는 형광체 개발은 차세대 백색 LED 개발을 위해 필수적이다.

Alkaline earth silicates는 화학적 안정성, 긴 잔광시간, 높은 휘도 등의 장점을 가지기 때문에 형광체 분야에서 많은 관심을 가지고 연구 되었다[4, 5]. 그러나 백색 LED 개발에 필수적인 장파장 자외선 하에서 발광세기가 높은 alkaline earth silicates 형광체에 대한 연구가 부족하다.

형광체는 일반적으로 고상법으로 제조 시 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[6, 7]. 반응물이 용해된 용액을 분무시켜 미세한 액적으로 만든 후, 이를 건조, 분해 및 결정화 과정을 거쳐 입자를 제조하는 분무열분해법은 응집이 없는 구형의 미세한 형광체 입자를 제조와 다성분계 혼합물의 양론비 조절 및 단일상 제조에 유리하다는 장점 때문에 최근에 널리 각광 받고있다[8, 9].

그래서 본 연구에서는 (Ca, Sr)₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ 형광체를 분무열분해법으로 제조하여 Eu²⁺ 농도 변화, 환원 온도 변화를 통한 발광 특성 최적화 및 Sr/Ca 비에 따른 발광 특성을 조사하였다. 최종적으로 자외선 LED용으로 응용가능성을 조사하였다.

2. 실험

(Ca_{1-x}, Sr_x)₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ 형광체를 제조하기 위하여 초음파 분무열분해법을 이용하였다. 분무열분해공정은 액적 발생부, 열분해가 일어나는 고온의 전기로 그리고 발생된 분말을 회수하는 포집장치로 크게 나눌 수 있다. 액적발생을 위하여 초음파 진동자를 6개 사용하였고, 40 L/min의 압축공기를 운반기체로 사용하여 대량 발생된 액적이 원활하게 고온의 전기로를 흐르도록 석영관의 길이는 1,200 mm, 내경은 55 mm가 되도록 하였다. 액적의 전기로의 체류시간은 0.6초였다. 전기로의 온도는 생성된 액적의 건조와 열분해가 일어날 수 있도록 900 °C로 고정하였다. 생성된 분말은 테프론 필터를 사용하여 포집하였다. 전구체 분말의 제조 순서를 Fig. 1에 나타내었다.

Tetra-ethyl-ortho-silicate(Si(OC₂H₅)₄, 98%, Aldrich), Ca(NO₃)₂·4H₂O (99%, Aldrich), Sr(NO₃)₂·4H₂O (99%, Aldrich), Mg(NO₃)₂·6H₂O (99%, Aldrich), Eu₂O₃ (99.99%, High Purity Co.)를 전구체로 사용하여 총 몰 농도 1 M 이 되게 당량비 대로 증류수에 녹였다. TEOS의 2/3 정도의 질산염을 증류수에 먼저 넣은 다음 TEOS를 녹이고 나머지 성분에 대한 질산염을 녹였다. 최적의 발광특성을 나타내는 활성제의 농도를 찾기 위하여 Eu의 양을 Ca 혹은 (Ca+Sr)의 2-8 mol%까지 변화시켰다. 모체 조성의 변화를 위하여 Ca 자리에

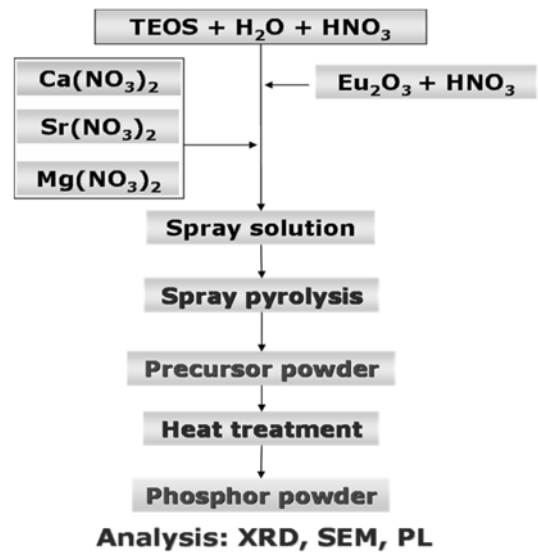


Fig. 1. Flow diagram for the preparation of (Ca,Sr)₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ phosphor particles by spray pyrolysis.

Sr(x)을 0부터 1까지 변화시켰다. 분무열분해공정으로 얻어진(Ca_{1-x}, Sr_x)₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ 분말들은 900 °C 산화분위기에서 1시간 동안 열처리한 후 1,000~1,300 °C에서 H₂(5%)/N₂(95%) 혼합가스를 흘려주면서 5시간 동안 열처리를 하였다. 이렇게 하여 제조된(Ca_{1-x}, Sr_x)₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ 형광체들은 RIGAKU사의 DMAX-33 X-선 회절분석기를 이용하여 결정상을 관찰하였고, JEOL사의 SM-35080 SEM을 사용하여 형태를 관찰하였다. 형광체의 발광특성은 Perkin Elmer사의 LS50B spectromrter을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토론

일반적으로 활성제로 Eu²⁺를 사용하는 형광체의 발광 스펙트럼은 4f⁶5d→4f⁷ 전자 전이에 의한 발광으로, 모체의 종류에 따라 보

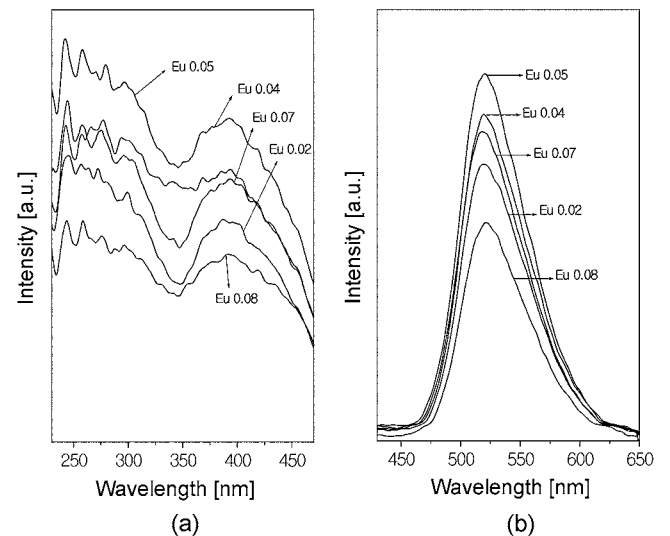


Fig. 2. Excitation (a) and emission (b) spectra of Ca₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ phosphor particles prepared by spray pyrolysis.

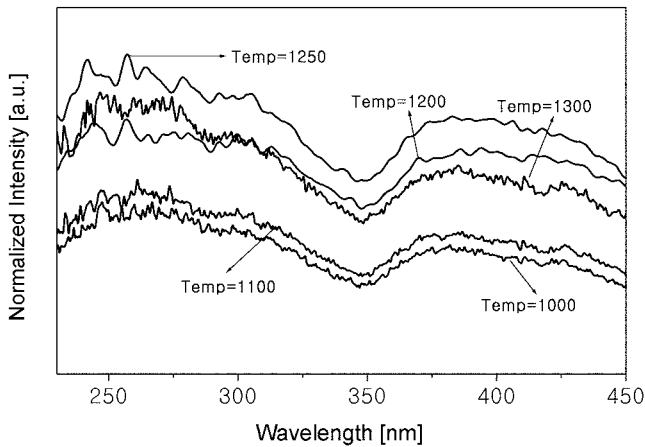


Fig. 3. Excitation spectra of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor particles prepared at different post-treatment temperatures.

라색 파장대에서 적색 파장 대까지 넓은 밴드 폭을 나타낸다[10]. $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Sr}_x)_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 형광체($x=0$)의 발광특성을 Eu 첨가량 (y)을 2-8 mol%까지 변화시켜 주며 관찰하였다. Fig. 2는 Eu 농도에 따른 발광 스펙트럼(Fig. 2(b), $\lambda_{\text{ex}}=394 \text{ nm}$)과 여기 스펙트럼(Fig. 2(a), $\lambda_{\text{em}}=524 \text{ nm}$)을 나타낸 것이다. Eu의 첨가량이 증가함에 따라 발광 강도는 서서히 증가하다가 $y=0.05$ 에서 최대 발광강도를 나타내었고, $y=0.06$ 이상에서는 농도소광(concentration quenching)현상에 의해 발광강도가 감소하였다. 최대 발광을 보이는 Eu양 $y=5 \text{ mol\%}$ 에서 여기 스펙트럼을 보면, 380~420 nm의 파장범위에서 우수한 여기 스펙트럼을 가진다.

Fig. 3은 $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Sr}_x)_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}_{0.05}$ 형광체($x=0$)의 열처리 온도에 따른 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다. 일반적으로 후 열처리 온도를 증가시켜 주면 형광체의 결정성이 증가하여 휘도가 증가한다. 그러나 고온으로 열처리하게 되면 입자의 응집이나 결정구조의 파괴를 유발할 수 있어 오히려 휘도의 감소를 가져올 수 있다. 따라서 최적의 후 열처리 온도는 실험적으로 검증하는 것이 필요하다. 본 연구의 경우 1,250 °C에서 5시간 동안 열처리한 입자가 가

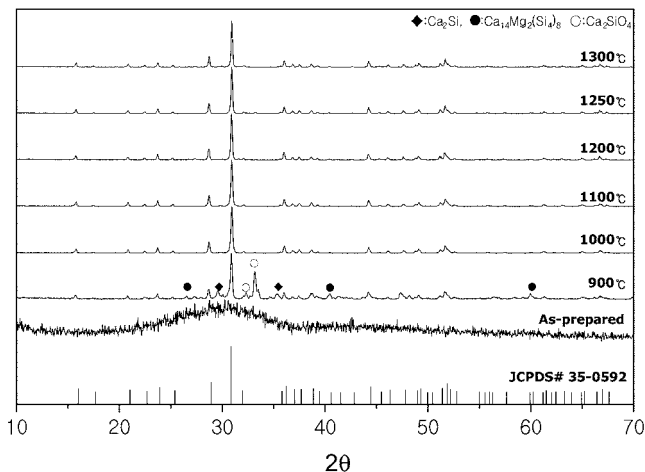


Fig. 4. XRD patterns of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor particles prepared at different post-treatment temperatures.

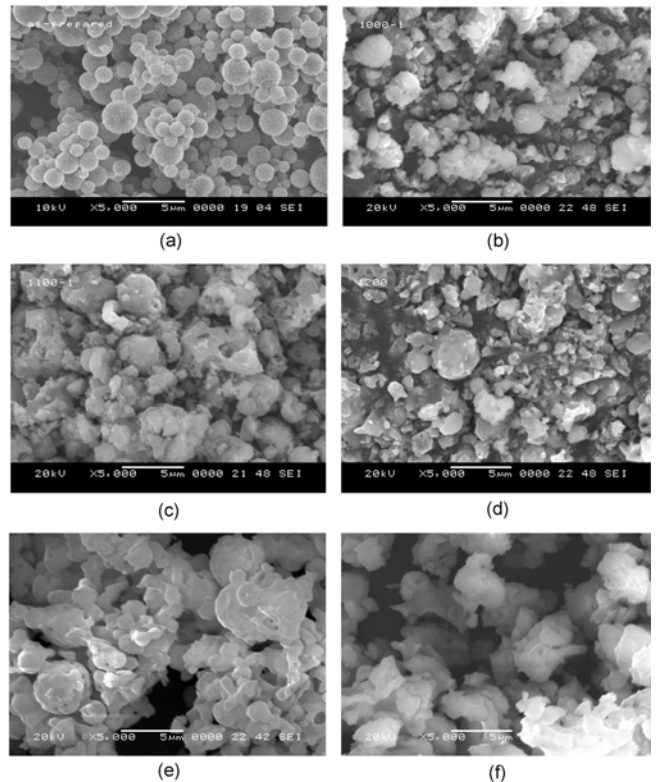


Fig. 5. SEM photographs of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ particles at different post-treatment temperatures; (a) as-prepared, (b) 900 °C, (c) 1,100 °C, (d) 1,200 °C, (e) 1,250 °C, and (f) 1,300 °C.

장 높은 PL 강도를 나타내고 있으며, 1,300 °C에서는 PL 강도가 급격히 떨어지는 것을 알 수 있다. Fig. 4는 $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Sr}_x)_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}_y$ 형광체($x=0$)의 XRD 그림이다. 700 °C에서 제조된 입자들은 결정 성장이 이루어지지 않고 무정형의 입자가 제조되었고, 900 °C에서 $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{Si}_4)_8$, Ca_2SiO_4 , Ca_2Si 와 같은 3가지의 혼합상이 존재한다. 1,000 °C 이상에서 JCPDS# 35-0592와 같은 패턴인 tetragonal 구조의 $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Sr}_x)_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0$) 단일 결정상을 형성한다. 고상법을 통해 제조된 $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Sr}_x)_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0$) 형광체는 1,300 °C 이상의 고온에서 순수한 결정상을 얻을 수 있다[11]. 그러나 분무열분해공정에서 제조된 전구체 분말은 서브마이크론 크기의 입자 안에서 각각의 성분들이 잘 분산되어 있기 때문에 고상법보다 낮은 온도에서도 순수한 결정을 얻을 수 있다. Fig. 5는 제조된 형광체의 주사 전자 현미경 사진이다. 일반적으로 분무열분해 공정으로 제조된 전구체 분말은 구형을 가진다. 900 °C에서 환원한 샘플에서 이미 구형의 형상을 잃어버렸다. 이는 제조된 분말이 치밀한 구조가 아닌 다공성이고, Fig. 4에 보인 것과 같이 결정화가 이루어지면서 응집이 발생한 것으로 판단된다. 후 열처리 온도가 1,250 °C까지는 응집의 정도는 심해지지만 입자의 성장은 관찰되지 않는다. 그러나 후 열처리 온도 1,300 °C에서는 입자의 성장이 크게 이루어져 초기 구형의 형상은 전혀 찾아 볼 수 없다. Fig. 4에 XRD 결과에서는 1,300 °C에서도 불순물 상은 관찰되지 않았다. 그러나 응집이 심해지는 결과는 1,300 °C에서 휘도 저하의 원인으로 판단된다. 불규칙적인 형광체보다 구형의 형광체가 표면 결합이 적어서 휘도 측면에서 유리하다. 따라서 제조된 형광체들의 구형화에

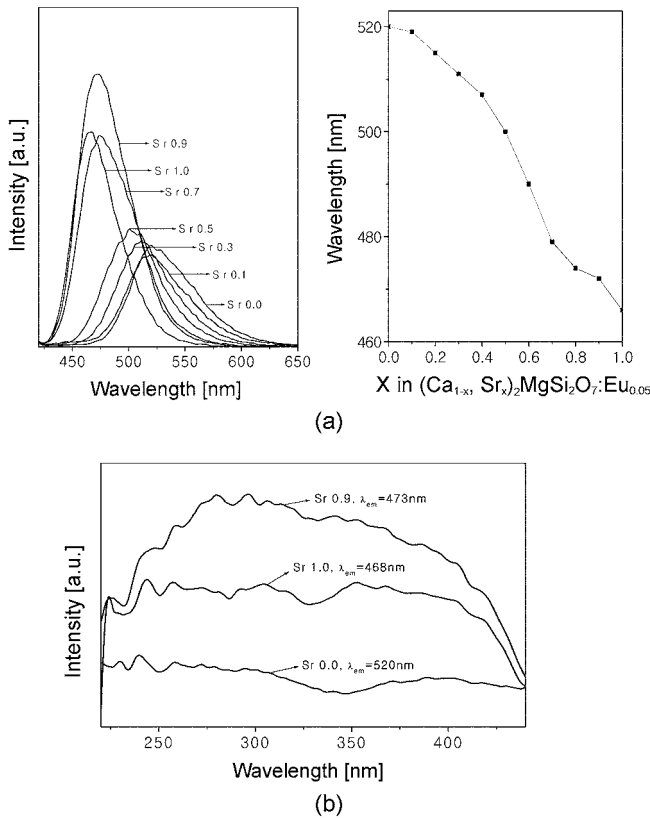


Fig. 6. Emission (a) and excitation (b) spectra of $(Ca_{1-x}, Sr_x)_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ phosphor particles at different ratio of Ca to Sr.

대한 연구가 추가적으로 필요하다. 최종적으로 최적의 후 열처리 온도는 1,250 °C로 결정하고 이후의 샘플들은 모두 1,250 °C에서 열처리하였다.

Fig. 6는 Sr양 변화에 따른 발광 스펙트럼과 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다. $(Ca_{1-x}, Sr_x)_{1.95}MgSi_2O_7:Eu^{2+}_{0.05}$ 에서 x 가 0인 형광체는 발광 스펙트럼의 중심파장이 녹색 영역인 524 nm이었으며, x 양이 증가할수록 중심파장이 단파장 쪽으로 이동하였다. x 가 1인 경우 즉, $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 형광체는 중심파장이 청색 파장인 456 nm이었으며, x 가 증가할수록 발광강도가 높았다. 이렇게 모체에 따라 발광강도와 중심파장의 변화가 생기는 이유는 활성제로 Eu^{2+} 를 사용하는 형광체의 경우 발광 스펙트럼은 모체의 종류 및 결정장 크기에 크게 의존하기 때문이다. 즉, 모체 내 이온 간의 공유결합, 양이온의 크기, 결정장의 강도와 stokes 천이 등에 따라 Eu^{2+} 이온이 도핑된 형광체의 발광 스펙트럼의 중심파장이 크게 영향을 받게 되기 때문이다[12-14]. 결정장 분열 폭이 증가하면 낮은 에너지 즉, 장파장 쪽으로 red shift를 하고, 분열폭이 감소하면 높은 에너지 즉, 단파장 쪽인 blue shift를 하게 된다. 모체성분 중에서 Ca^{2+} , Sr^{2+} 와 활성제인 Eu^{2+} 의 이온반경은 각각 0.99, 1.12와 1.12Å이다. 결정장 이론에 따르면 작은 이온반경을 갖는 입자 자리에 큰 이온반경을 갖는 입자가 치환될 경우 결정장이 감소 한다[15]. 따라서 x 가 증가하면 즉, 모체 내 작은 Ca^{2+} 자리에 큰 Sr^{2+} 이 치환되어 들어가는 양이 많아지게 되면 격자상수가 커지게 되고, Eu^{2+} 주위의 결정장이 감소하게 되어 결정장 분열폭이 감소 하게 되므로 중심파장은 높은 에너지를 가지는 단파장 쪽으로 이동하게 되는 것이다[16].

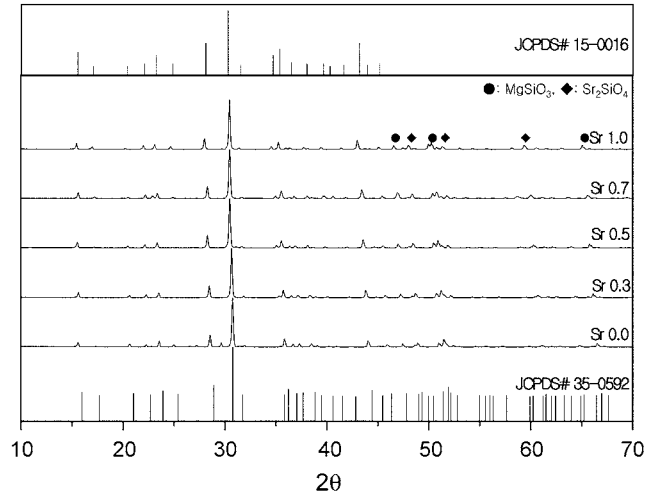


Fig. 7. XRD patterns of $(Ca_{1-x}, Sr_x)_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ phosphor particles prepared by changing the ratio of Ca to Sr.

또한, Fig. 6(a)에 보였듯이 $Ca_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 녹색 형광체의 Ca 자리에 치환시켜 주는 Sr양이 증가하면 연속적으로 결정장이 감소하여 발광 스펙트럼은 연속적으로 움직인다. 즉 $Ca_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 의 발광 스펙트럼과 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 발광 스펙트럼이 동시에 나타나지 않고 단일화된 결정장 크기에 기인한 단일 스펙트럼이 관찰되었다. 여기서 주목할 만 것은 Fig. 6(a)에서 $x=1.0$ 와 0.9 샘플들이다. Sr 대신 Ca로 일부 치환시킴으로써 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 의 청색 형광체의 발광 강도가 크게 증가 되었다. 또한, Fig. 6(b)에 나타난 것과 같이 $x=1.0$ 에 비해 $x=0.9$ 의 샘플이 더욱 우수한 여기 스펙트럼을 가진다. 이는 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 청색 형광체에 Sr 자리에 Ca를 일부 치환시켜 줌으로써 결정장 변화 및 Eu^{2+} 의 발광 전이 효율을 크게 향상시켜줄 수 있음을 시사한다.

Fig. 7은 $(Ca_{1-x}, Sr_x)_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 형광체의 XRD그림이다. Sr 첨가 양이 증가함에 따라서 $Ca_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 중심 peak이 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 중심 peak으로 조금씩 이동하는 것을 확인할 수 있다. 모체인 Ca 자리에 이온반경이 큰 Sr이 치환 되면 주 메인 peak의 2θ값이 작아지게 된다. 이것은 Sr의 이온반경이 Ca보다 크며, 이 때문에 d값이 커지게 되므로 bragg' law에 의해 2θ가 작아지게 되는 것이다. $Sr_2MgSi_2O_7$, $Ca_2MgSi_2O_7$ 두 물질 모두 XRD main peak이 (211)이고, $Sr_2MgSi_2O_7$ (JCPDS# 15-0016)이 $Ca_2MgSi_2O_7$ (JCPDS# 35-0592)보다 격자상수 (a)가 크다. 그러므로 $Sr_2MgSi_2O_7$ 의 $d_{(211)}$ 값이 $Ca_2MgSi_2O_7$ 의 $d_{(211)}$ 값 보다 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 Sr 첨가량이 증가할수록 XRD의 2θ값이 감소하게 된다. Fig. 7에 나타난 것과 같이 x 값의 변화에 대한 불순물 상은 관찰되지 않았고, $x=0.5$ 이하에서는 $Ca_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 이 주상이고, 0.7 이상에서는 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 이 주상으로 제조되었다. 이러한 상 변화는 Fig. 6(a)에서 발광 스펙트럼의 변화와 잘 일치한다. 즉 $x=0.5$ 까지는 녹색 빛이 강하고, 0.7 이상에서는 청색 빛이 강하였다.

4. 결 론

분무열분해법을 이용하여 $(Ca,Sr)_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 형광체를 제조하였다. 후 열처리 온도 1,000 °C 이상에서 불순물상이 없이 정방정구

조의 순수 상이 제조되었다. 제조된 $(\text{Ca,Sr})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 는 380~420 nm 사이의 여기 파장에서 우수한 발광특성을 가졌다. 휘도측면에서 최적의 활성제의 양은 $\text{Eu}=5 \text{ mol\%}$ 였고, 후 열처리 온도는 $1,250^\circ\text{C}$ 였다. Ca와 Sr의 비를 변화시켜 줌으로써 $(\text{Ca,Sr})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 의 발광색을 청색에서 녹색까지 조절 가능하였다. 이는 Ca 자리에 Sr을 첨가에 연속적으로 결정장 세기가 감소하기 때문이다. 제조된 전구체 분말은 구형을 가졌으나 후 열처리 과정에서 구형의 형상이 사라지고 응집이 발생하였다. 이는 제조된 전구체 분말이 치밀한 구조가 아닌 다공성이며 열처리과정에서 전구체 분말이 쉽게 용융/결정화를 이루기 때문이다. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 청색 형광체는 Sr의 일부를 10 mol% 이하의 Ca로 치환시켜 줌으로써 발광 강도 증가를 기할 수 있었다.

감 사

이 연구는 산업자원부의 21세기 프론티어연구개발사업인 차세대 정보디스플레이기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Jüstel, T., Nikol, H. and Ronda, C., "New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays," *Angew. Chem. Ind. Ed.*, **37**, 3084-3103(1998).
- Shon, S. J., "Technology of Hight LED," *J. Korean Institute of Electrical and Electronic Materials Engineers*, **14**, 20-24(2001).
- Hong, C. H., "Recent Research Trend of White LEDs for Semiconductor Lighting," *J. Korean Institute of Electrical and Electronic Materials Engineers*, **14**, 25-31(2001).
- Ling, J., Chengkang, C., Dali, M. and Chuanli, F., "Concentration Quenching of Eu^{2+} in $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor," *Mater. Sci. Eng.*, **B103**, 271-275(2003).
- Ling, J., Chengkang, C., Dali, M. and Chuanli, F., "Luminescent Properties of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ Phosphor Activated by Eu^{2+} , Dy^{2+} and Nd^{3+} ," *Optical Mater.*, **27**, 51-55(2004).
- Kang, Y. C., Lenggoro, I. W., Park, S. B. and Okuyama, K., "Photoluminescence Characteristics of YAG:Tb Phosphor Particles with Spherical Morphology and Non-aggregation," *J. Phys. Chem. Solids.*, **60**, 1885-1858(1999).
- Phosphor Research Society (Japan), Phosphor Hand-book, CRC Press, Boca Raton(1999).
- Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B., "Preparation of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Phosphor Particles of Filled Morphology at High Precursor Concentrations by Spray Pyrolysis," *Adv. Mater.*, **12**, 451-453(2000).
- Kang, Y. C. and Park, S. B., "Morphology Control of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ Particles: The Use of Colloidal Solution Obtained from Alkoxide Precursor in Spray Pyrolysis," *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 799-802 (2000).
- Poort, S. H. M., Reijnhoudt, H. M., van der Kuip, H. O. T. and Blasse, G., "Luminescence of Eu^{2+} in Silicate Host Lattices with Alkaline Earth Ions in a Row," *J. Alloy Comp.*, **241**, 75-81(1996).
- Chengtie, W. and Jiang, C., "Synthesis and Apatite-formation Ability of Akermanite," *Mater. Lett.*, **58**, 2415-2417(2004).
- Poort, S. H. M. and Blasse, G., "The Influence of the Host Lattice on the Luminescence of Divalent Europium," *J. Lumin.*, **72**, 247-249(1997).
- Poort, S. H. M., Blokpoel, W. P. and Blasse, G., "Luminescence of Eu^{2+} in Barium and Strontium Aluminate and Gallate," *Chem. Mater.*, **7**, 1547-1553(1997).
- Ronda, C. R. and Amrein, T., "Evidence for Exchange-induced Luminescence in $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$," *J. Lumin.*, **69**, 245-248(1996).
- Kim, J. S., Park, Y. H., Choi, J. C. and Park, H. L., "Optical and Structural Properties of Eu^{2+} -doped $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$ Phosphor," *J. Electrochem. Soc.*, **152**, H135-H137(2005).
- Oshio, S., Kitamura, K., Shigeta, T., Horii, S. and Matsuoka, T., "Firing Technique for Preparing a BAM: Eu^{2+} Phosphor with Controlled Particle Shape and Size," *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 392-399(1999).