

15-3-10

적색 형광체 $Gd_{2-x-y}Li_xEu_yO_3$ 의 발광 특성

Luminescence Properties of Red Phosphor $Gd_{2-x-y}Li_xEu_yO_3$

조신희*, 변승호**, 김동국***, 박중철****

(Shinho Cho*, Song-Ho Byeon**, Dong-Kuk Kim***, and Jung-Chul Park****)

Abstract

We present a new red phosphor, $Gd_{2-x-y}Li_xEu_yO_3$, with superior luminescent properties compared to the commercially available red phosphor $Y_2O_3:Eu^{3+}$. The phosphor, with a diameter of about 2 μm , consists of the pseudospherical particles in a regular array. The photoluminescence measurements as a function of the laser power and the Eu mole fraction were performed at room temperature. The luminescence intensity linearly increases as both the laser power and the Eu mole fraction increase. As for the dependence on cathodoluminescence, the incorporation of Eu and Li ions into Gd_2O_3 lattice brings about an increase in luminescent efficiency. The highest emission intensity for the phosphor occurs at the applied voltage of 500 V, its value is larger than that of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ powder by 70%.

Key Words : Phosphor, Photoluminescence, Cathodoluminescence

1. 서 론

형광체는 활성제(activator)라 불리는 발광을 일으키는 작은 양의 불순물 원자가 도핑된 불활성 호스트 격자(host lattice)로 구성되며, 빛 발광, 영상과 디스플레이 장치에 응용되는 아주 중요한 물질이다. 현재, 이러한 형광체를 신속하고 효율적인 방법으로 제조하는 것이 이 분야의 주된 관심이다. 무기 발광 물질인 형광체를 음극선관(cathode ray tube: CRT), 플라즈마 디스플레이 패널(plasma display pannel: PDP), 진공 형광 디스플레이(vacuum fluorescent display: VFD), 전계 방출 디스플레이(field emission display: FED)와 같은 발광형 디스플레이 장치와 전계발광 소자(electroluminescent devices)에 광범위하게 사용하고 있다. 발광형

디스플레이는 전자 혹은 광자에 의해 여기(excitation) 되는 형광체를 통하여 정보를 형상화시키는 화상을 제공한다. 많은 연구자들은 $Zn_{0.2}Cd_{0.8}S:Ag, Cl$ 혹은 $Y_2O_2S:Eu$ (빨강), $Zn_{0.65}Cd_{0.35}S:Ag, Cl$ (녹색), $ZnS:Ag, Al$ (파랑)와 같은 황화물계 형광체를 차세대 저전압용 칼라 디스플레이로 각광을 받고 있는 FED에 적용하기 위해 다양하게 연구해 왔다 [1-3]. 그러나, 이러한 황화물계 형광체는 고진공에서 발생하는 황화물 기체에 의해 진공도가 저하되고, 에미터 전극을 오염시켜 전자 방출을 방해하고, 고전압에서만 고효도를 나타내는 단점을 갖고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 현재 $Y_2O_3:Eu$ (빨강), $CaTiO_3:Pr$ (빨강), $ZnGa_2O_4:Mn$ (녹색), $(Zn, Mg)O:Zn$ (파랑)와 같은 산화물계 형광체를 제조하려는 노력이 경주되고 있다 [4]. 일반적으로, 희토류 원소에 의해 활성화되는 산화물계 형광체는 황화물계 형광체에 비하여 색 순도가 우수하고, 화학 및 열적 안정성은 좋으나, 그 종류는 매우 제한되어 있다. 대표적인 산화물계 형광체로, Wickersheim과 Lefever에 의해 개발된 Eu 이온을 도핑한 Y_2O_3 형광체가 있는데 [5], 이 발달형광체는 고발광 효율 (97%)과 색 순도 (610 nm),

* : 신라대학교 광전자공학과, 극초단광전자연구소

(부산광역시 사상구 개법동 산 1-1,

Fax: 051-309-5652, E-mail: scho@silla.ac.kr)

** : 경희대학교 환경응용화학부

*** : 경북대학교 자연과학대학 화학과

**** : 신라대학교 나노소재화학공학부 나노소재공학전공

2001년 7월 27일 접수, 2001년 11월 13일 심사완료

높은 열 및 화학적 안정성을 나타내므로 삼색 램프, FED, 프로젝션 텔레비전 디스플레이 등에 널리 사용되고 있다. 그러나, 비교적 저전압에서 발광 효율은 높지 않다. 특히, FED는 형광체는 방전을 방지하고 디스플레이의 구조적인 특성상 1 kV 이하의 낮은 전압에서 발광 효율이 높아야 한다.

본 연구에서, 저자들은 저전압에서 고발광 효율을 갖는 새로운 적색 형광체 $Gd_{2-x-y}Li_xEu_yO_3$ 의 개발을 보고한다. 새로 합성된 형광체의 발광 특성을 조사하기 위하여 광여기 발광(photoluminescence: PL) 장치와 음극선 발광 장치(cathodoluminescence: CL)를 사용하였으며, 상업용으로 시중에 판매되고 있는 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체와 비교했을 때 500 V의 전압에서 47~69% 향상된 발광 세기를 갖는 우수한 형광체로 측정되었다. 또한, Eu 이온의 몰 농도가 증가함에 따라 발광 스펙트럼의 세기와 반치폭의 값이 어떤 함수로 변해 가는지를 조사하여 합성한 형광체의 발광 메카니즘을 조사하고자 한다. 이것은 단순히 공정상의 변수만을 변화시켜 고휘도를 갖는 형광체를 개발하는 데는 한계가 있기 때문이다.

2. 실험

본 연구에서는 sol-gel 방법을 사용하여 적색 형광체 $Gd_{2-x-y}Li_xEu_yO_3$ ($0.08 \leq x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.15$)를 제조하였다. $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich사 제조, 순도 >99.9%), $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (>99.99%)와 $LiNO_3$ (>99.99%)를 초기 분말 원료로 사용하였다. 이 분말 원료를 화학 양론적으로 계산하여 무게를 측정하고, 금속과 구연산을 1:5의 몰 비율로 혼합하여 용해시킨 후에 NH_4OH 용액을 첨가하여 pH의 값을 4.0~5.0으로 유지하였다. 이 혼합물을 100°C에서 가열하여 검은색 분말의 전구체(precursor)가 만들어지면, 이것을 650°C에서 18 시간, 900°C에서 18 시간 동안 단계별로 전기로에서 열처리하여 합성하였다.

제조된 형광체의 결정 구조는 X-선 회절 장치(XRD: Shimadzu XRD-6000)로 측정하고, JCPDS의 분말 회절 파일을 참조하여 결정하였으며, 형광체의 표면 형상과 입자의 크기는 주사 전자 현미경(SEM: Hitachi S-4200)을 사용하여 조사하였다. Eu 이온의 몰 농도비에 따른 발광 스펙트럼의 피크 에너지와 반치폭의 변화를 측정하기 위하여 여기 광원으로는 최대 출력 50 mW, 파장 325 nm인

헬륨-카드뮴(He-Cd) 레이저를 사용하였다. 레이저 빔은 광학 필터와 렌즈를 거쳐 시료에 입사하며, 시료에서 나오는 발광 신호는 초점거리 75 cm인 분광기(SPEX 1702 monochromator)를 거쳐 광 증배관(photomultiplier)과 광자 계수기(photon counter)에 의해 검출되었다 [6-8]. 음극선 발광 스펙트럼은 상온에서 여러 시료를 한꺼번에 시료 장착대에 부착하고 고진공 상태에서 CL 분광기(Iss-K2)를 사용하여 측정하였다. 0.5~1 kV의 전압과 $10 \mu A/cm^2$ 의 전류 밀도를 공급하여 발생시킨 열전자로 측정하고자 하는 형광체를 여기시켜 형광체에서 방출되는 빛을 집광하여 1 nm의 파장 분해능을 갖는 광섬유를 통하여 검출기에 보내어 CL 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 적색 형광체 $Gd_{2-x-y}Li_xEu_yO_3$ 에서 ($x=0, y=0$), ($x=0, y=0.08$)와 ($x=0.1, y=0.08$)의 화학 조성비를 갖는 시료의 X-선 회절 무늬를 나타낸 것이다. 불순물을 도핑한 두 시료의 결정구조는 입방 결정을 나타내는 기준 시료 Gd_2O_3 와 비교해볼 때 거의 일치하는 회절 무늬를 나타내므로 같은 입방 구조임을 알 수 있다. 즉, $0 \leq x \leq 0.1$ 와 $0 \leq y \leq 0.08$ 영역에 해당되는 불순물 Li와 Eu 이온을 Gd_2O_3 에 도핑하는 경우에 결정 구조는 변하지 않는다. 한편, $GdZn_mO_x$ ($m < 0.3$) 물질에 Eu 이온을 4 몰% 도핑하는 경우에 형광체의 결정 구조는 단상(single phase) 구조를 나타낸다는 보고가 있으며 [9], Eu 이온을 도핑한 Y_2O_3 형광체의 경우에 입방상(cubic phase)을 나타내며 이 시료를 열처리하면 단상인 단사정계(monoclinic) 구조로 변하는 회절 무늬가 관측되었다 [10].

그림 2(a)와 (b)는 Gd_2O_3 에 Eu와 Li 이온을 도핑한 경우에 입자의 형태와 크기를 조사하기 위하여 SEM으로 측정된 사진이다. $Gd_{1.92}Eu_{0.08}O_3$ 시료의 경우에 직경 0.5 μm 보다 작은 입자들이 불규칙하게 뭉쳐져 있고, $Gd_{1.84}Li_{0.08}Eu_{0.08}O_3$ 시료의 경우에 약 2 μm 의 직경을 갖는 유사 구형(pseudo-spherical)의 규칙적인 배열을 갖는 입자들이 관측되었다 [그림 2(a) 및 2(b) 참조]. 이것은 발광센터의 역할을 하는 활성체인 Eu 이온과 함께 Gd_2O_3 격자에 결합된 Li 이온은 Eu 이온의 발광 효율과 입자의 결정성을 증가시키는 촉진제(sensitizer) 역

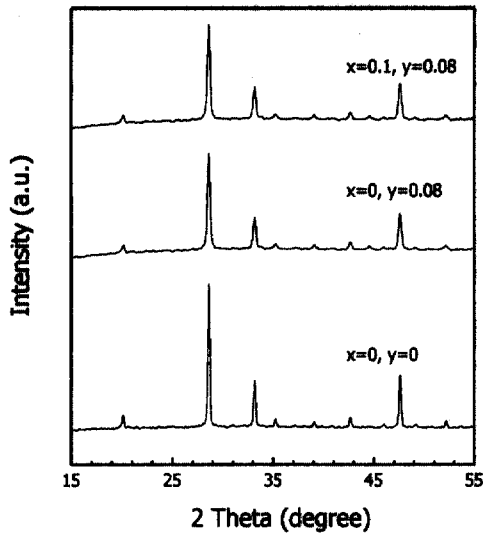


그림 1. $Gd_{2-x-y}Li_xEu_yO_3$ 시료에서 ($x=0, y=0$), ($x=0, y=0.08$), ($x=0.1, y=0.08$)의 조성비를 갖는 시료의 X-선 회절 무늬. 모든 무늬는 입방 결정 구조를 갖는다.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the $Gd_{2-x-y}Li_xEu_yO_3$ samples with ($x=0, y=0$), ($x=0, y=0.08$), and ($x=0.1, y=0.08$). All the spectra are identified by the cubic crystal structure.

할을 하는 것으로 사료된다 [11]. 일반적으로, 형광체의 발광 효율을 증가시키기 위해서는 최적의 화학 조성, 입자 크기의 균일한 분포와 구형의 형태를 갖는 분말 입자의 형성이 요구된다. 구형의 미세 분말 형광체는 형광체 표면에서 발생하는 빛의 산란을 줄이고, 높은 충전 밀도(packing density)를 갖기 때문에 발광 효율이 상당히 높다.

그림 3은 $Gd_{1.9-y}Li_{0.1}O_3$ 물질에 Eu_y 이온의 조성비를 각각 $y=0.03, 0.05, 0.08, 0.15$ 으로 조성한 형광체 시료의 광여기 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. Eu 이온의 조성비가 0.15일 때, 시료의 최대 발광 피크에너지는 611 nm에서 일어났으며, 이 때에 반치폭의 크기는 4.8 meV으로 측정되었다. 이 발광 피크는 활성체 Eu 이온이 여기 준위 5D_0 에서 기저 준위 7F_2 로 전이 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) 할 때 발생한 것이고, 580~600 nm에서 관측된 발광선들은 Eu 이온이 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 전이할 때 발생한 것이다. 단사 정계를 갖는 Eu_2O_3 와 $Y_2O_3:Eu$ 의 경우에 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이에

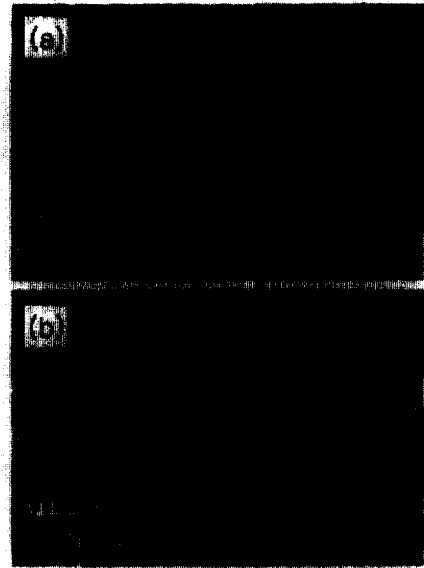


그림 2. 화학적 조성비 (a) ($x=0, y=0.08$)와 (b) $x=0.08, y=0.08$ 를 갖는 $Gd_{2-x-y}Li_xEu_yO_3$ 시료에서 주사 전자 현미경으로 측정된 상.

Fig. 2. SEM images of $Gd_{2-x-y}Li_xEu_yO_3$ samples with (a) ($x=0, y=0.08$) and (b) ($x=0.08, y=0.08$).

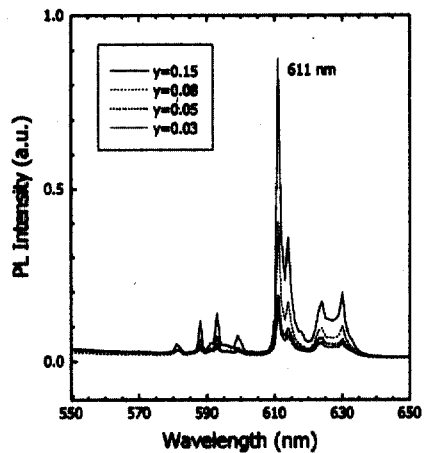


그림 3. Eu 이온의 조성비 $y=0.03, 0.05, 0.08, 0.15$ 를 갖는 $Gd_{1.9-y}Li_{0.1}Eu_yO_3$ 분말 시료의 광여기 발광스펙트럼.

Fig. 3. The PL spectra of the powder samples of $Gd_{1.9-y}Li_{0.1}Eu_yO_3$ with $y=0.03, 0.05, 0.08, 0.15$.

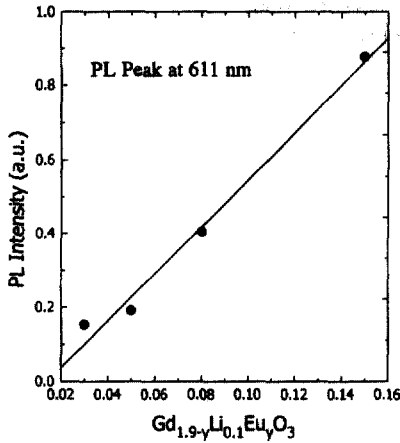


그림 4. Eu 이온의 몰 농도비의 함수로 나타낸 611 nm 발광 피크의 세기.

Fig. 4. The intensity for the 611 nm PL peak as a function of the Eu mole fraction.

의하여 623 nm에서 방출되는 주피크 방출선은 관측되지 않았다 [4]. 이온의 몰 농도가 3%에서 15%로 증가함에 따라 광여기 발광의 세기가 점차적으로 증가하였고 반치폭의 크기는 감소하였으나, 최대 발광 피크 에너지를 발생시킨 파장의 위치는 이동하지 않았다. Eu 이온의 조성비에 따른 발광의 세기를 나타내는 데이터는 그림 4에 표시한 직선, $y = ax + b$ 로 잘 맞추었다. 여기서 y 는 PL의 세기, x 는 Eu 이온의 농도를 나타내고, $a = 6.28$, $b = 0.05$ 로 주어졌다. 이 결과는 가수분해법으로 제작한 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 시료에서 도핑 이온의 농도가 증가함에 따라 발광의 세기가 증가하고, 도핑한 Eu 이온의 농도가 가장 큰 6 몰%에서 발광의 세기가 가장 크게 관측된 다른 실험 결과와 일치한다 [12].

$Gd_{1.75}Li_{0.1}Eu_{0.15}O_3$ 시료의 경우에 여기 광원의 파워(power) 함수에 대한 발광 스펙트럼의 변화를 그림 5에 나타내었다. 레이저 광원의 세기가 10 mW에서 45 mW까지 증가함에 따라 발광 스펙트럼의 세기는 선형적으로 증가하였으나, 최대 발광 피크에너지의 위치는 이동하지 않았다. 45 mW에서 상대적으로 발광 스펙트럼의 세기는 10 mW에서의 세기에 비하여 844% 증가하였다. 삽입 그림에서 보듯이, 레이저 파워가 10 mW 증가할 때 마다 발광 스펙트럼의 세기는 평균 188% 증가하였다.

그림 6은 공급 전압 500 V에서 방출되는

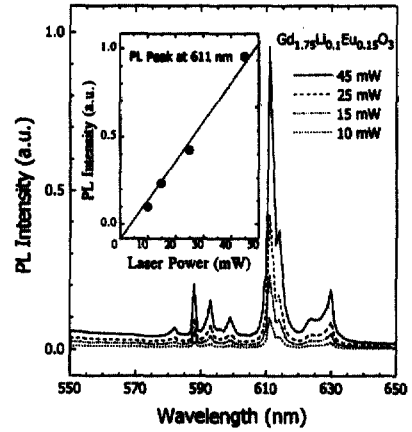


그림 5. $Gd_{1.75}Li_{0.1}Eu_{0.15}O_3$ 시료의 경우에 레이저 파워의 함수로 나타낸 발광의 세기. 삽입 그림은 레이저 파워가 증가함에 따라 광여기 발광의 세기가 점차적으로 증가함을 보이고 있다.

Fig. 5. The PL intensity of $Gd_{1.75}Li_{0.1}Eu_{0.15}O_3$ as a function of the laser power. The inset shows that the PL intensity monotonically increases as the laser power increases.

$Gd_{1.82}Li_{0.1}Eu_{0.08}O_3$ 와 $Gd_{1.92}Eu_{0.08}O_3$ 시료의 CL 발광 스펙트럼과 상업적으로 판매되고 있는 같은 입방 결정 구조를 갖는 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 의 발광 스펙트럼을 비교하여 표시한 것이다. 세 종류 시료의 최대 발광 피크 에너지는 PL 발광과 마찬가지로 같은 위치 611 nm에서 발생하였다. Gd_2O_3 는 Y_2O_3 와 유사한 구조를 가지는 화합물로서 공간군 Ia3에 속하는 입방 구조를 갖는다. 이런 구조의 형태에서 Li 혹은 Eu와 같은 불순물 이온을 도핑하는 경우에 불순물 이온이 Gd 자리를 점유하여 호스트 격자에 의해 흡수된 에너지가 효율적으로 불순물 이온에 전달되어 활성체 Eu 이온을 여기시켜 이완 과정을 거친 후에 바닥 상태로 전이할 때 적색의 발광선을 방출한다. 본 실험에서 Eu 이온과 함께 도핑된 Li 이온은 촉진제이며, 활성체 Eu 이온의 발광 효율을 증가시키는 공동 활성체(co-activator)의 역할을 하는 것으로 판단된다. 이 사실은 Li 이온이 도핑된 적색 형광체 $Gd_{1.82}Li_{0.1}Eu_{0.08}O_3$ 의 CL 발광 세기가 $Gd_{1.92}Eu_{0.08}O_3$ 의 세기보다 113% 향상되었으며, 기준 시료 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 에 비해서는 69% 증가한 결과

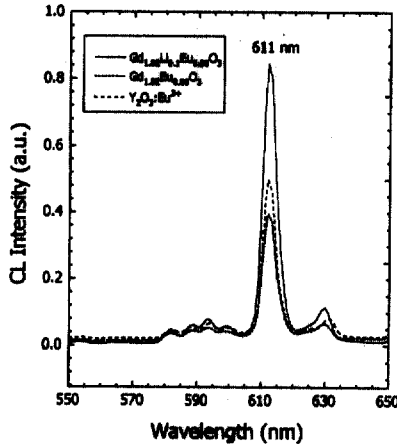


그림 6. 500 V의 공급 전압에서 $Gd_{2-x-y}Li_xEu_yO_3$ 시료의 음극선 여기 발광 스펙트럼.

Fig. 6. The CL spectra of the $Gd_{2-x-y}Li_xEu_yO_3$ samples at the applied voltage of 500 V.

로 기인한다. 특히, Gd_2O_3 구조는 C_2 와 S_6 결과로 기인한다. 특히, Gd_2O_3 구조는 C_2 와 S_6 대칭성을 갖는 결정학적으로 서로 다른 두 자리를 갖는데, Li와 Eu 불순물 이온을 도핑하는 경우에 두 이온이 두 자리를 점유한다. 이 때에 두 자리의 결정학적 점유 비율은 3 : 1이다. 원리적으로 살펴보면, 에너지 준위들 사이의 전이는 활성체 이온들 주위의 결정장(crystal field)의 대칭성에 의하여 상당한 영향을 받는다. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 시료의 경우에 590 nm 근처에서 발광선을 발생시키는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 전이에 대한 611~630 nm에서 발광선을 일으키는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이의 피크 세기의 비는 S_6 대칭성을 갖는 자리에서 보다 C_2 대칭성을 갖는 자리에서 더 크게 나타난다 [13]. $Gd_{2-x-y}Li_xEu_yO_3$ 시료를 구성하는 이온들의 유효 반경(Li-76 pm, Eu-94.7 pm, Gd-93.8 pm)을 고려해 보면, 통계학적으로 Li^+ 와 Eu^{3+} 이온들이 두 자리를 모두 점유하지 않고, 이온 반경이 제일 작은 Li^+ 이온이 고점유도를 갖는 C_2 자리를 차지하여 이 자리의 감소된 대칭성에 의해 발광 특성이 증가하는 것으로 사료된다. 이 결과는 $ZnS:Tm$ 시료에 Li^+ 이온을 도핑하면 Tm^{3+} 주위의 대칭성이 감소하고 에너지 준위가 변하는 데이터와 일치한다 [14]. 불순물 이온의 유효 반경이 Li^+ 이온 보다 큰 경우에 발광 효율이 어떻게 변하는 지를 조사하기 위하여, $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 시료에

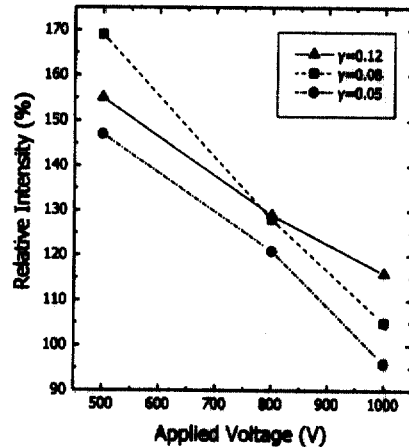


그림 7. Eu 이온의 조성비 $y=0.05, 0.08, 0.12$ 를 갖는 $Gd_{1.9-y}Li_{0.1}Eu_yO_3$ 시료에서 공급 전압의 함수로 나타난 음극선 여기 발광의 세기.

Fig. 7. The CL intensity as a function of the applied voltage for the $Gd_{1.9-y}Li_{0.1}Eu_yO_3$ samples with $y=0.05, 0.08, 0.12$.

유효 반경이 큰 Na^+ (반경 102 pm)와 K^+ (138 pm) 이온을 도핑 하였다. 이 경우에, 공급 전압이 500 V~1kV일 때 CL의 발광 세기는 상용의 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 시료에 비하여 20~40 % 감소하였다. 이 결과로부터, 유효 반경이 큰 이온이 도핑되는 경우에 호스트인 Gd_2O_3 의 결정 성장에 감소되고, 그 결과로 발광 효율이 현저히 감소하였다.

그림 7은 $Gd_{1.9-y}Li_{0.1}Eu_yO_3$ ($y=0.05, 0.08, 0.12$) 시료의 발광 세기를 도핑한 Eu 이온의 농도와 공급한 전압의 함수로 나타낸 것이다. 여기서 상용의 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 시료의 발광 세기를 100%으로 고정시켰다. CL의 세기는 500 V의 저전압에서 도핑된 Eu 이온의 조성비가 $y=0.08$ 일 때에 최대값 170% 이었고, $y=0.05$ 일 때에 최소값 147% 이었다. 반면에, 800 V에서 CL의 세기는 Eu 이온의 조성비가 $y=0.12$ 일 때에 최대값은 129%, $y=0.05$ 일 때에 최소값 121%으로 측정되었다. Eu 이온의 도핑비를 달리한 세 시료에서 최대 발광의 세기는 모두 500 V의 저전압에서 관측되었고, 기존에 사용되는 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체보다 47~70% 증가를 나타내었다. 공급 전압의 크기가 점점 증가함에 따라 CL 세기의 크기는 서로 다른 비율로 도핑된 Eu 이온의 농도에 관계없이 모두 선형적으로 감소하였다.

4. 결론

저전압에서 고효율의 형광 특성을 나타내는 새로운 적색 형광체 $Gd_{2-x-y}Li_xEu_yO_3$ 를 sol-gel 방법으로 합성하였다. 이 시료는 X-선 회절 방법을 사용하여 측정된 결과 Gd_2O_3 와 같은 입방 결정 구조를 가지며, 2~3 μm 크기의 구형의 입자가 형성됨을 SEM으로 관측하였다. Eu 이온을 도핑한 농도비와 레이저 빔의 세기가 증가할수록 발광의 세기가 선형적으로 증가하였으며, CL의 세기는 저전압에서 상용중인 시료보다 최대 70% 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 (주)동학식품의 연구기금지원(조신희) 및 정보통신부의 대학기초연구지원사업(과제번호: 2001-023-3, 변송호, 김동국, 박중철)으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, New York: Springer, 1994.
- [2] S. H. Sohn, D. G. Hyun, A. Yamada, and Y. Hamakawa, "Electroluminescence in Li-codoped ZnS:TmF₃ thin film devices", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 62, No. 9, p. 991, Mar. 1993.
- [3] M. Kottaisamy, R. Jagannathan, R. P. Rao, M. Avudaithai, L. K. Srinivasan, and V. Sundaram, "On the formation of flux grown Y₂O₃:Eu³⁺ red phosphor", *J. Electrochem.* Vol. 142, No. 9, pp. 3205-3209, Sep. 1995.
- [4] A. Konrad, T. Fries, A. Gahn, F. Kummer, U. Herr, R. Tidecks, and K. Samwer, "Chemical vapor synthesis and luminescence properties of nanocrystalline cubic Y₂O₃:Eu", *J. Appl. Phys.*, Vol. 86, No. 6, p. 3129, Sep. 1999.
- [5] S. Shionoya and W. M. Yen, *Phosphor Handbook I*, Boca Raton: CRC Press, 1999.
- [6] 김주승, 서부완, 구할본, "Poly(3-hexylthiophene)의 PL 발광 메카니즘에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 14, No. 2, p. 133, 2001.
- [7] 배상혁, 윤일구, 서대식, 명재민, 이상렬, "PLD 증착 변수에 따른 II-VI족 화합물 ZnO 반도체 박막의 발광 특성 연구", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 14, No. 3, p. 246, 2001.
- [8] 박용규, 성현호, 조황신, 양해석, 이종찬, 박대희, "ZnS 형광체 분말의 결정 결합에 따른 발광 특성 연구", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 13, No. 10, p. 876, 2001.
- [9] X. D. Sun and X. D. Xiang, "New phosphor (Gd_{2-x}Zn_x)O_{3-y}:Eu³⁺ with luminescent efficiency and superior chromaticity", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, No. 5, p. 525, Feb. 1998.
- [10] M. Okumura, M. Tamatani, A. K. Albessard, and N. Matsuda, "Luminescence properties of rare earth ion-doped monoclinic yttrium sesquioxide", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, No. 10, p. 6411, Oct. 1997.
- [11] S. M. Yeh and C. S. Su, "Mixing LiF in Gd₂O₃:Eu to enhance ultraviolet radiation induced thermoluminescent sensitivity after sintering process", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 38, p. 245, 1996.
- [12] Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. Lenggoro, and K. Okuyama, "Preparation of non-aggregated Y₂O₃:Eu phosphor particles by spray pyrolysis method", *J. Mater. Res.* Vol. 14, No. 6, p. 2611, June 1999.
- [13] G. C. Aumuller, W. Kostler, B. C. Grabmaier, and R. Frey, "Luminescence properties of Pr³⁺ in cubic rare earth oxides", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 55, No. 8, p. 767, 1994.
- [14] T. Hatayama, S. Fukumoto, and S. Ibuki, "Photoluminescence on Li-codoped ZnS:Tm phosphor", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 31, No. 10, p. 3383, Oct. 1992.