

에틸렌디아민을 이용하여 Solvothermal Synthesis로 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 나노 입자의 제조

신수철 · 조태환[†]

단국대학교 공업화학과
330-714 충남 천안시 안서동 산29-1
(2003년 5월 1일 접수, 2003년 8월 18일 채택)

Preparation of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Nanoparticles with the Solvothermal Synthesis using Ehtylenediamine

Su-Cheol Shin and Tae-Hwan Cho[†]

Department of Industrial Chemistry, Dankook University, San 29, Anseo-dong, Cheonan 330-714, Korea
(Received 1 May 2003; accepted 18 August 2003)

요 약

에틸렌디아민을 용매로 하여 용매열합성으로 200 °C에서 1-5시간 반응시킨 후 1,000 °C에서 1,400 °C로 2-4시간 동안 대기중에서 열처리 과정으로 Eu가 도핑 된 Y_2O_3 나노 입자를 제조하였다. 1,000 °C에서 2시간 동안 열처리한 결정의 X선 회절패턴은 보고 된 데이터(JCPDS 카드파일 41-1105, a=10.60418 Å)와 거의 일치하는 격자상수 a=10.6029 Å인 순수한 큐빅 상의 Y_2O_3 을 나타내었다. 제조된 형광체의 평균입자 크기는 대략 100 nm로 구형의 형태를 가진다. 열처리 온도가 증가함에 따라 형광체 입자의 크기가 감소하였으며, 또한 형광체의 발광 세기가 증가하였다. PL 스펙트럼 분석 결과, Eu의 농도가 3% 도핑 된 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ (x=0.06) 형광체는 250 nm 파장에서 여기 스펙트럼을 나타내었고, 611 nm 파장에서 주발광 스펙트럼을 나타내었다.

Abstract – Eu doped Y_2O_3 nanoparticles were prepared with the solvothermal synthesis using ethylenediamine solvent at 200 °C for 1-5 h and then annealed in air at from 1,000 °C to 1,400 for 2-4 h. The X-ray diffraction pattern of the crystals annealed at 1,000 °C for 2 h could be indexed as pure cubic cell of Y_2O_3 with the lattice parameter a=10.6029 Å which is very close to the reported value (JCPDS Card File 41-1105, a=10.6041 Å). Average sizes of prepared phosphor particles had about 100 nm, size and spherical morphology. The phosphor particle size decreased and the emission intensity increased as the annealing temperature increased. Through PL spectrum analysis, the 3% Eu doped $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ (x=0.06) phosphor showed the excitation spectrum at 250 nm wavelength and the maximum emission spectrum appeared at 611nm wavelength.

Key words: Phosphors, Solvothermal Synthesis, Photoluminescence, Nanoparticles, $Y_2O_3:Eu^{3+}$

1. 서 론

회도류 금속 및 그들의 화합물은 원자 구조적 특이성으로 인해 다양한 특성을 가지고 있어 촉매, 초전도체 및 형광체 등의 다양한 분야에 사용되고 있다[1]. Eu 이온이 도핑 된 Y_2O_3 는 고휘도와 대기 중에 적합한 안정성을 가지고 있으며, 또한 적용되는 전압에서 화학적 분해를 줄이며, 산화물 형광체에 비해 유해한 성분을 감소시킬 수 있기 때문에 전형적인 디스플레이의 기본적인 삼원색 형광체 물질로서 고 효율을 요하는 평판 표시 소자용 적색 형광체로 널리 사용되고 있다[2]. 우수한 형광체 특성은 미세한 크기와 조밀한 크기의 배열, 미응집 그리고 구형의 입자형태를 가져야 하며, 고분해능과 고효율을 가지는 평판소자는

작은 크기와 구형입자를 가진 형광체를 필요로 한다[3-4]. 나노 크기의 입자(입자의 지름이 <100 nm)는 광학적, 전기적, 구조적으로 좋은 효율을 나타낸다고 알려져 있다[5, 6]. 나노 크기의 재료들은 효과적인 디스플레이 형광체나 낮은 여기 에너지원의 평판 패널 디스플레이에 잠재적인 응용성을 가지고 있으며, 나노 크기의 $Y_2O_3:Eu$ 형광체는 입자 크기가 감소함에 따라 양자 효과가 증가하기 때문에 디스플레이로의 활용이 크게 기대된다[7, 8]. 나노 세라믹 결정을 제조하기 위해서 지난 수년간 분무 열분해, 졸-겔, 공침법, 연소합성법, 수열합성법 같은 합성법이 개발되어 왔다[9-14].

일반적으로, 형광체는 고상법으로 제조되며 형광체의 크기를 수 μm 로 하기 위해서는 볼밀링과 같은 과정을 필요로 하는데, 이로 인해 표면과 격자에 결함이 생겨 발광특성이 감소된다. 또한, 고온에서 장시간 동안의 열처리로 인해 입자의 응집을 초래하고, 입자상이 불균일해진다. 한편 용매열 합성방법은 상대적으로 짧은 공정시간, 낮은 처리 온도, 간

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: thcho@dankook.ac.kr

편한 조작으로 폭이 좁은 입자크기 분포를 가진 나노 입자들을 생성시키는 데에 몇 가지 이점이 있으며 가장 새로운 방법 중의 하나이고 초미세 분말을 합성하기 위한 화학적 방법으로 가장 기대되고 있다[15].

본 연구는 1990년대 이후에 나노 입자크기의 칼코제나이드 계열의 물질합성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 용매열합성법[16-23]을 이용하여 $Y_2O_3:Eu_x^{3+}$ 형광체 합성에 도입함으로써 기존 형광체 합성법과는 다른 새로운 합성법을 이용하여 줄-겔 법과는 달리 값이 싼 금속염을 출발물질로 이용하여 비교적 간단한 방법을 통해 입자의 크기를 대략 100 nm인 미세입자를 합성하였다. 주격자인 Y_2O_3 에 도핑제인 Eu를 3 mol%로 고정시켜[24] $Y_2O_3:Eu_x^{3+}$ 적색형광체의 용매열 합성온도 및 열처리 온도와 시간에 따른 형광체 특성을 연구하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 출발물질은 질산이트륨 [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ Aldrich, 99.9%], 질산유로프 [$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ Aldrich, 99.9%] 및 에틸렌디아민 [$H_2NCH_2CH_2NH_2$, Junsei, 99%]이다. 질산이트륨 일정량 0.001 mol과 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ 의 화학식에 의거하여 유로프의 양을 3 mol%로 고정하여, 정량 후 100 ml의 용적의 테프론 용기에 각각의 금속염을 넣고 에틸렌디아민을 용기의 90%에 해당하는 양인 90 ml를 넣은 후 10분가량 강력히 교반하였다. 테프론 용기를 고압반응기에 장착하고 200 °C에서 각각 1시간에서 5시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 500 ml 비이커에 400 ml 증류수를 넣고 교반한 다음, 수 시간 방치 후 상층 액을 버리고 원심분리기를 이용하여 3회 정도 증류수로 세척한 후 에틸알콜로 세척하여 원심분리하였다. 분리된 침전물은 85 °C에서 하루이상 건조시켰다. 건조된 흰색의 분말을 각각 1,000-1,400 °C에서 2-4시간 가량 대기 중에서 열처리를 하였다. Fig. 1에 이상의 실험방법을 나타내었다.

제조된 입자의 결정상과 열처리 온도의 변화에 따른 결정성을 알아보기 위해 XRD, RINT 2000 wide-angle goniometer 40 kV/40 m를 이용하여 Cu K α radiation($\lambda=1.54178$ Å)하에서 10°-80° 범위로 XRD 분석을 하였다. 입자의 형태를 알아보기 위해 FE-SEM(field emission scanning electron micrograph, S-4300, Hitachi) 촬영을 하였다. 형광체의 발광 특성을 알아보기 위해서 PL(photoluminescence) 장비를 이용하여 여기스펙트럼과 발광스펙트럼을 분석하였다. 입자의 평균사이즈를 알아보기 위해 Zetasizer 3000 HS, Malvern를 이용하여 분석하였다.

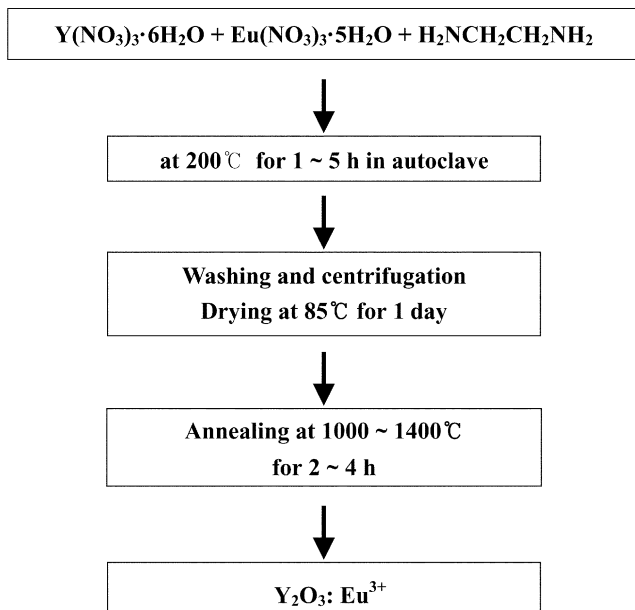


Fig. 1. Flow chart for the sample preparation of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ red phosphors.

3. 결과 및 토론

반응시간과 열처리 온도의 증가에 따른 입자의 결정화를 알아보기 위해서 1,000 °C-1,400 °C사이 2시간-4시간 가량 열처리를 하여 X선 회절 분석을 하였다. Fig. 2(a, b)의 X선 회절 분석 결과를 보면 열처리 이전에 거의 무정형이었으나 (222)면에서 피크가 미세하게 나타났다. 용매열 합성을 통하여 결정성이 미약한 Y_2O_3 상이 형성됨을 알 수 있었고, 합성시간이 길어지면 결정성이 다소 증가 하였다. Fig. 2(c)는 1,000 °C에서 2시간동안 열처리하였을 때 주피크인 (222)면, (400)면, (440)면, (622)면의 패턴이 나타났다. 1,000 °C에서 2시간동안 열처리하였을 때의 격자 상수 $a=10.6029$ Å이며, 이것은 JCPDS Card File 41-1105, $a=10.6041$ Å와 거의 근사한 값을 나타냈는데 이러한 결과는 1,000 °C에서 2시간 동안 열처리 시 순수한 큐빅상(cubic phase)의 결정상이 형성되었음을 나타낸다[15]. Fig. 2(d, e, f)의 X선 회절 패턴 분석 결과, 열처리 온도가 1,200, 1,300, 1,400 °C로 증가함에 따라 제조된 Y_2O_3 의 결정성이 증가 하였다. 본 실험을 통해 산화이트륨의 형성에 대해 가능한 반응 메커니즘을 예측해 볼 때 출발물질인 질산이트륨과 에틸렌디아민을 상온에서 교반하였을 때 이온화된 Y^{3+} 이온은 강한 극성을 가진 에틸렌디아민의 킬레이트(chelate)와 반응하여 배위결합을 하고 상대적으로 안정한 $Y(HN(CH_2)_2)_3^{3+}$ 배위화합물을 형성한다. 반응 시스템에서 온도가 증가함에 따라서 복합체의 안정성은 감소하게 된다. 이러한 배위 화합물로부터 점차적으로 Y^{3+} 이온이 떨어짐으로 용액내의 Y^{3+} 이온의 농도가 증가하게 된다. 이러한 용액 중의 Y^{3+} 이온의 농도는 전 반응에서 반응속도를 효과적으로 조절하고 동일한 시간에서의 반응과 결정화가 가능해진다[25]. 이러한 Y^{3+} 이온의 출발물질인 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 과 에틸렌디아민에 소량 포함되어있는 H_2O 와 반응하여 가수분해를 일으켜 $Y(OH)_3$ 를 형성하는 것으로 예측된다. 상대적으로 고압반응기의 고압은 생성물의 결정화에 효과적으로 작용한다. 제조된 전구체를 1,000 °C에서 2시간 동안 열처리과정을 통해 순수한 큐빅상(cubic phase)인 Y_2O_3 의 결정을 제조하였다. 전체적인 반응에서 에틸렌디아민의 역할은 순수한 나노 결정 성장의 중요한 역할을 하게 되고 용매로서 뿐만 아니라 기본적인 리간드(ligand)로 전체의 용매열합성에서 직접적으로 반응에 참여하며 N-킬레이트 리간드(N-chelate ligand)인 에틸렌디아민은 금속 이온과 안정한 콤플렉스(complex)로 형성되리라 예측된다[26].

Fig. 3에서는 제조된 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$) 형광체의 입자 형태를 알아

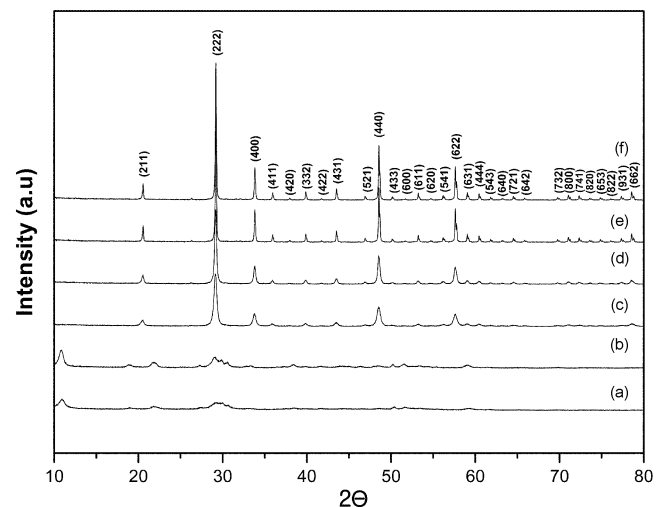


Fig. 2. XRD spectra of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphors; solvothermal synthesis at 200 °C for 1 h (a), at 200 °C for 5 h (b), annealed in air at 1,000 °C (c), annealed in air at 1,200 °C (d), annealed in air at 1,300 °C (e) and annealed in air at 1,400 °C (f).

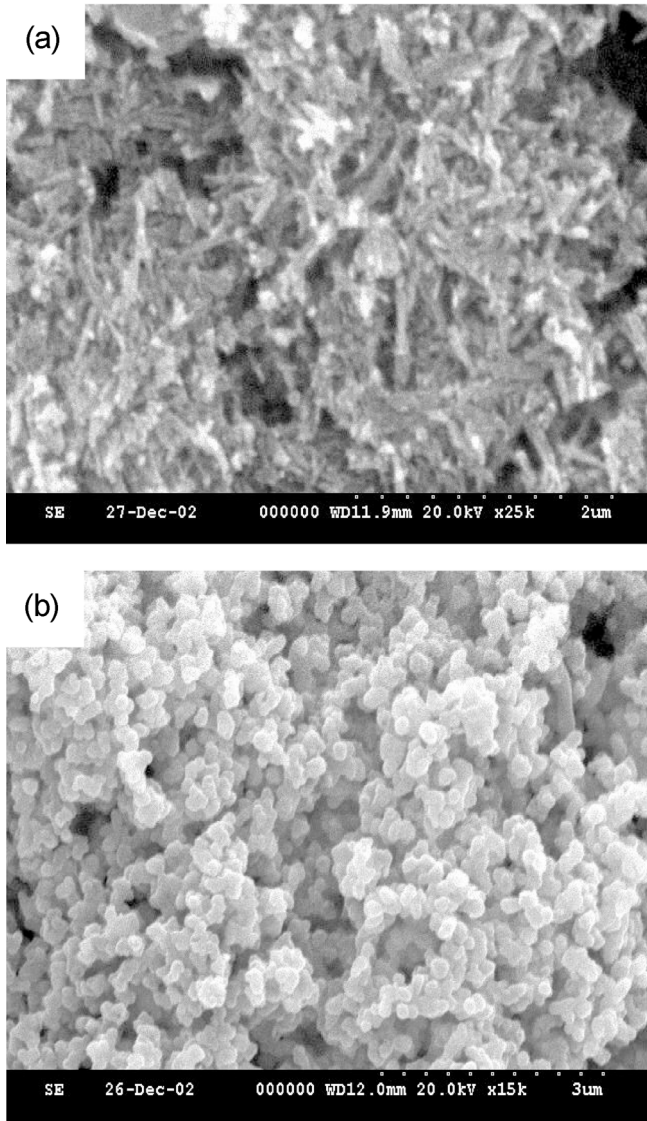


Fig. 3. SEM micrographs of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphors prepared with solvo-thermal synthesis at 200 °C for 1 h (a) and at 200 °C for 3 h (b).

보기 위해 FE-SEM(field emission scanning electron micrograph) 촬영을 하였다. Fig. 3(a)는 200 °C에서 1시간동안 반응시켰을 때의 입자 형태이다. 입자의 모양은 침상모양의 형태로 대략 직경은 150 nm이고 길이는 600 nm이었으며, Fig. 3(b)는 200 °C에서 3시간 반응시켰을 때 제조된 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}(x=0.06)$ 형광체 입자의 형태는 구형을 띠고 FE-SEM의 배율을 2만 배로 증가시켜 촬영한 결과 대략 100 nm 정도의 입자크기를 나타냈다. 여기에서 반응시간에 따른 입자의 성장은 반응시간의 증가에 따라 핵의 성장이 촉진되어 입자의 형태가 구형을 가지는 경향을 보였다.

Fig. 4는 Zetasize로 측정된 입자의 평균 크기와 분포도를 나타낸다. 본 실험에서 용매열 합성으로 제조된 입자와 열처리 후 입자의 평균 크기는 100 nm이었다. Fig. 4(a)에서 200 °C에서 1시간동안 반응 시켰을 경우 92.5 nm의 평균 크기를 가졌다. Fig. 4(b)에서 200 °C에서 3시간동안 반응 시켰을 때의 평균 크기는 89.1 nm이었다. Fig. 4(c)에서 200도에서 5시간동안 합성한 입자의 평균사이즈는 105.4 nm이었다. Fig. 3(a, b)에서 알 수 있듯이 합성 시 입자의 크기는 1시간에서 입자의 형태가 구형의 형태로 성장하였고 입자의 형태가 반응시간 3시간 전후로 구

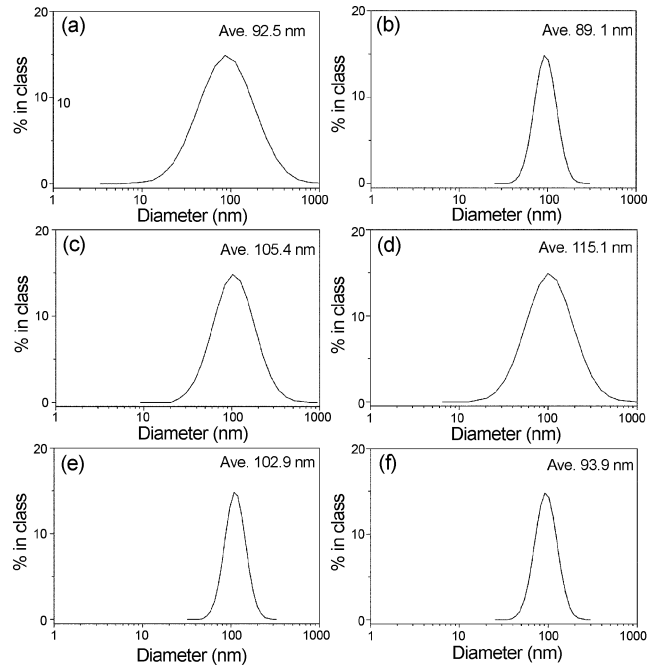


Fig. 4. Zetasizer analysis of powders; at 200 °C for 1 hr(a), at 200 °C for 3 h (b), at 200 °C for 5 h (c), annealed at 1,200 °C for 4 h (d) and annealed in air at 1,300 °C for 4 h (e), and annealed in air at 1,400 °C for 4 h (e).

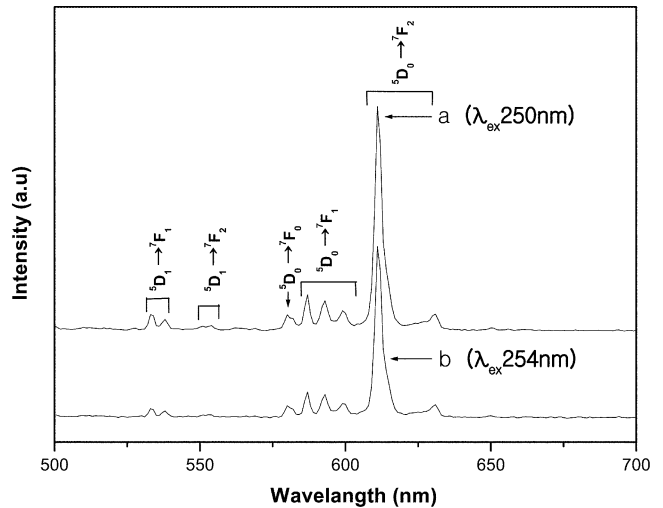


Fig. 5. PL emission spectra of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor annealed in air at 1,300 °C.

형의 형태를 가지며 반응시간이 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하는 경향을 보였다. Fig. 4(d, e, f)는 열처리 온도의 증가에 따른 입자의 평균크기를 분석한 결과, Fig. 4(d)는 200 °C에서 5시간동안 용매열 합성으로 제조된 분말상을 1,200 °C에서 4시간 동안 열처리한 후 입자의 평균크기는 115 nm를 나타내었다. Fig. 4(e)에서는 200 °C에서 5시간동안 용매열 합성으로 제조된 분말상을 1,300 °C에서 입자의 평균사이즈가 102.9 nm를 나타내었다. Fig. 4(f)에서는 200 °C에서 5시간동안 용매열 합성으로 제조된 분말상을 1,400 °C에서 열처리 시 93.9 nm의 평균크기를 가졌다. 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 평균 크기가 105.4 nm인 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}(x=0.06)$ 전구체는 열처리 후 115, 102.9, 93.9 nm로 입자의 평균 크기가 미세 증가한 후 열처리 온도가 1,300 °C 이상에서는 입자의 평균 크기가 감소하였다.

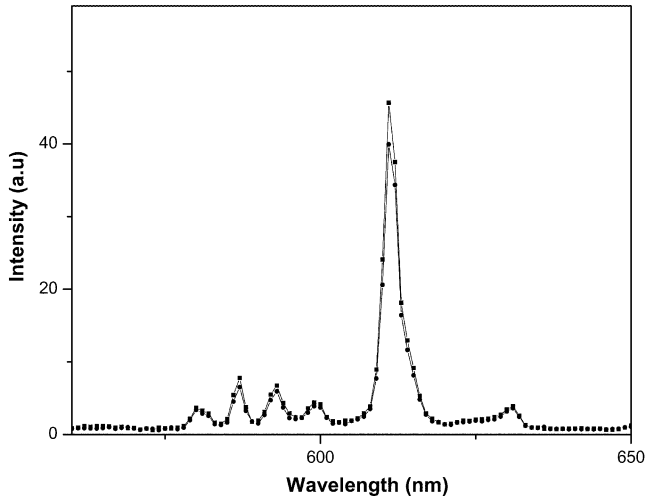


Fig. 6. PL emission Intensity of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphors annealed in air at 1,400 (■) and at 1,300 °C (●).

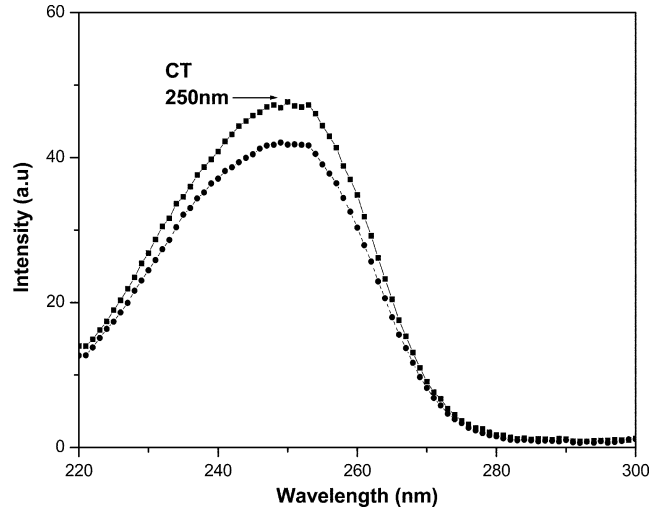


Fig. 7. PL excitation spectra of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor (■: annealed in air at 1,400 °C, ●: annealed in air at 1,300 °C).

Fig. 5는 여기 파장에 따른 형광체의 발광 특성을 PL 스펙트럼으로 분석하였다. Fig. 5(a)는 1,300 °C에서 4시간 열처리 한 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$) 형광체의 발광 스펙트럼이다. 제조된 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$) 형광체의 측정된 여기파장인 250 nm로 여기서서 발광된 스펙트럼을 분석하였다. 큐빅 Y_2O_3 의 결정구조에서 두개의 빈 꼭지점이면 대각선에 위치한 대칭성이 낮은 C_2 구조에서 나타나는 Eu^{3+} 이온에 의한 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이의 전기 쌍극자 전이(electric dipole transition)($\Delta J=2$)인 (611 nm, 630 nm)의 발광 피크를 나타내며 611 nm에서 최대 발광피크를 나타내고 있다. Eu^{3+} 이온에 의한 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 전이의 자기 쌍극자 전이(magnetic dipole transition)($\Delta J=1$)인 587 nm, 593 nm 그리고 599 nm에서 나타나고 있다. 큐빅 Y_2O_3 의 결정구조에서 두개의 빈 꼭지점이 체 대각선에 위치한 S_6 대칭 구조에서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 전이에 의한 580 nm파장이 나타난다[27-28]. Fig. 5(b)는 1,300 °C에서 4시간 열처리 한 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$) 형광체를 일반적인 여기 광원으로 사용되는 254 nm의 자외선 파장으로 여기시킨 발광스펙트럼이다. 250 nm 파장에서 여기 시켰을 때의 발광 휘도가 254 nm로 여기 되었을 때의 발광 휘도보다 미세하게 증가하였고 주 발광스펙트럼을 비롯한 Eu^{3+} 의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 전이에 의한 587 nm, 593 nm, 599 nm의 발광 스펙트럼과 Eu^{3+} 의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 전이에 의한 580 nm 발광스펙트럼의 세기도 미세 증가하였다. 또한 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 전이와 $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ 전이의 여기에 의한 533 nm, 554 nm 부근의 스펙트럼이 미세 증가 하였다. 주 발광 파장인 611 nm 파장의 세기를 비교해 볼 때, 254 nm에서 여기된 발광 스펙트럼의 발광 휘도 보다 주 여기 파장인 250 nm의 광원에서 여기된 발광스펙트럼의 발광휘도가 미세 증가하였다.

Fig. 6은 250 nm 파장의 자외선에 의해 여기된 PL 발광 스펙트럼이다. 열처리 온도를 1,300 °C와 1,400 °C로 증가시켰을 때의 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$) 형광체의 발광세기를 나타낸다. 열처리 온도가 1,300 °C에서 1,400 °C로 증가함에 따라 형광체의 발광세기가 증가됨을 알 수 있고, Fig. 2의 X선 회절분석 결과에서 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 결정성이 증가하는 것처럼 열처리 온도의 증가에 따른 형광체의 발광 세기가 증가 한다.

Fig. 7은 열처리 온도에 따른 PL 스펙트럼의 여기 스펙트럼이다. Eu^{3+} 의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이에 기인된 적색 발광의 여기스펙트럼은 최대 250 nm 부근에서 비대칭 band를 보여준다[27]. $4f^6$ 전자 배열을 가지고 있는 Eu^{3+} 는 결정격자 안에서 O^{2-} 로 둘러 싸여 있고, O^{2-} 에서 전자를 받아들여 전하-전이 상태 전이(charge-transfer state transition)에 의해 빛 에너

지를 흡수한다. O에서 Eu로 전자 전이에 기인된 Eu-O의 전하 전이 밴드로 잘 알려져 있다[28]. 열처리 온도가 1,300 °C에서 1,400 °C로 증가하였을 때 주격자의 흡수파장과 여기스펙트럼의 세기가 증가하였다. 여기스펙트럼의 세기가 증가함에 따라서 발광 스펙트럼의 세기가 증가하리라 예측된다. 제조된 형광체 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$)는 UV 스펙트럼 분석결과 주격자인 $Y_2O_3:Eu$ 의 흡수 파장은 대략 200 nm파장에서 넓은 영역에서 나타나고 최고점이 250 nm 부근의 영역에서 나타난 이 여기 파장은 형광체 모체의 가전자대에서 전도대로 여기서 전도대에서 전자의 광흡수에 기인된다고 예측된다. 제조된 일반적인 $Y_2O_3:Eu$ 형광체의 여기 스펙트럼 영역인 ≈ 254 nm보다 앞선 250 nm에서 여기 되었다. 이러한 주격자의 흡수파장과 여기파장의 변화는 입자 크기의 감소에 따른 형광체 특성이 변화를 보이는 것으로 생각된다.

4. 결 론

에틸렌디아민을 용매로 하여 용매열 합성 하에서 제조된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 는 200 °C에서 3시간 반응시켰을 때 평균 89.1 nm크기를 가지는 구형 형태의 입자로 존재하였으며, 1,000 °C에서 2시간동안 열처리를 하여 순수한 큐빅(cubic) 결정상을 가진 Y_2O_3 를 얻었다. 간단한 방법을 통해 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체를 제조하였으며 반응 시간 증가에 따른 입자의 형태를 FE-SEM분석 결과, 1시간 동안 반응 시켰을 때 분말의 입자 형태는 바늘 모양이지만, 반응시간 3시간을 전후로 해서 구형의 형태로 성장하고 반응시간의 증가에 따라 입자의 크기도 증가하였다. 그러나 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 평균 크기가 감소하였다. PL 스펙트럼 분석을 통해 Eu 농도가 3% 도핑된 Y_2O_3 는 250 nm 파장에서 여기 스펙트럼을 가지고 611 nm 파장에서 주 발광 스펙트럼을 나타내었다. 250 nm 파장의 자외선으로 여기 된 발광 스펙트럼은 254 nm 자외선으로 여기된 발광 스펙트럼과 동일하고, 주 발광 스펙트럼의 발광 세기가 미세 증가하였다. 현재 다양한 용매를 이용하여 적색산화물 형광체를 연구하고 있으며, 본 연구를 통해 용매열 합성은 나노 크기의 세라믹 금속산화물을 합성할 수 있는 새로운 합성법이라 기대된다.

감 사

본 연구는 2003학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Gupta, C. K. and Krishnamurthy, N., "Extractive Mateallurgy of Rare Earths," *Internationals Reviews*, **37**(5), 197-248(1992).
- Kang, Y. C., Roy, H. S. and Park, S. B., "Preparation of $Y_2O_3:Eu$ Phosphor Particles of Filled Morphology at High Precursor Concentrations by Spray Pyrolysis," *Adv. Mater.*, **12**, 451-453(2000).
- Bhargava, R. N., Gallagher, D. and Hong, X., Nurmikio, A., "Optical Properties of Manganese-Doped Nanocrystals of ZnS," *Phys. Rev. Lett.*, **72**(3), 416(1994).
- Vecht, A., Jing, X., Gibbons, C., Ireland, T., Davies, D., Marsh, P. and Newport, A., *SDI Tech. Dig.*, **29**, 1043(1998).
- Baek, J. S., Yu, S. C., Lim, W. Y., Kim, C. S., Kim, T. S. and Kim, C. O., "X-Ray Excited Luminescence and Local Structures in Tb-doped Y_2O_3 Nanocrystals," *J. Appl. Phys.*, **83**(10), 5404-5409(1998).
- Hadjipanayis, G. C., Siegel (eds), R. W., *Nanophase Materials: Synthesis - Properties - Applications; NATOASI Series E.*, **260**, (Kluwer, Dordrecht, 1993).
- Kim, C. H., Il, E. K. C., Park, H., Hwang, Y. J., Bae, H. S., Yu, B. Y., Pyun, C. H. and Hong, G. Y., "Phosphors for Plasma Display Panels," *J. Alloys Comp.*, **311**(1), 33-39(2000).
- Goldburt, E. T., Kulkarni, B., Bhargava, R. N., Taylor, J. and Libera, M., "Size Dependent Efficiency in Tb doped Y_2O_3 Nanocrystalline phosphor," *J. Lumin.*, **72-74**, 1-1043(1997).
- Kang, Y. C., Roh, D. J., Seo, S. B. and Park, H. D., "The Effect of Carbonate Fluxes on the Crystallinity, Morphology, and Photoluminescence Characteristics of $Y_2O_3:Eu$ Phosphor in Spray Pyrolysis," *J. Mater. Science letters*, **19**, 1225-1227(2000).
- Dhanaraj, J., Janganthan, R., Kutty, T. R. N. and Lu, C. H., "Photoluminescence Characteristics of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Nanophosphors Prepared Using Sol-Gel Thermolysis," *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11098-11105(2001).
- Marinez-Rubio, M. I., Ireland, T. G., Silver, J., Fren, G., Gibbons, C. and Vecht, A., "Effect of EDTA on Controlling Nucleation and Morphology in the Synthesis of Ultra Fine $Y_2O_3:Eu$ Phosphors," *Electro-Chemical and Solide-Sate Letters*, **3**(9), 446-449(2000).
- Sun, L., Qian, C., Liao, C., Wang, X. and Yan, C., "Luminescent Properties of Li^+ Doped Nanosized $Y_2O_3:Eu$," *Solid State Communications*, **119**, 393-396(2001).
- Roh, H. S., Kang, Y. C. and Park, S. B., "The Effect of Flux Types on the Preparation of Spherical Fine Phosphor Particles," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(2), 195-198(2001).
- Roh, H. S., Kang, Y. C. and Park, S. B., "The Effect of LiCl Flux on the Characteristics of $Gd_2O_3:Eu$ Phosphor Particles in the Spray Pyrolysis," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(2), 255-258(2000).
- Li, Q., Ding, Y., Wu, H., Liu, X. and Qian, Y., "Fabrication of Layered Nanocrystallites SnS and $\beta-SnS_2$ via a Mild Solution Route," *Mater. Res. Bull.*, **37**, 925-932(2002).
- Hai, B., Tang, K., Wang, C., An, C., Yang, Q., Shen, G. and Qian, Y., "Synthesis of SnS_2 Nanocrystals Via a Solvothermal Process," *J. Crystal Growth*, **225**, 92-95(2001).
- Li, X., Y., Su, H., Qian, Y. and Liu, X., "Synthesis of the Nanocrystalline $\alpha-LiFe_3O_8$ in a Solvothermal Process," *Solid State Ionics*, **120**, 251(1999).
- Li, Y., Liao, H., Fan, Y., Li, L. and Qian, Y., "A Solvothermal Synthesis Route to CdE(E=S, Se) Semiconductor Nanocrystalline," *Mater. Chem. Phys.*, **58**, 87-89(1999).
- Han, Z. H., Li, Y. P., Zhao, H. Q., Yu, S. H., Yin, X. L. and Qian, Y. T., "A Simple Solvothermal Route to Copper Chalcogenides," *Mater. Lett.*, **44**(6), 366-369(2000).
- An, C., Tang, K., Shen, G., Wang, C., Yang, G., Hai, B. and Qian, Y., "Growth of Belt-like SnS Crystals Crystals from Ethylenediamine Solution," *J. Crystal Growth*, **244**, 333(2002).
- Qiao, Z. P., Xie, G., Tao, J., Nie, Z. Y., Lin, Y. Z. and Chen, X. C., "Coordination Polymer Route to Wurtzite ZnS and CdS Nanorods," *J. Solide State Chemistry*, **166**, 49-52(2002).
- Han, Z. H., Li, Y. P., Zhao, H. Q., Yu, S. H., Yin, X. L. and Qian, Y. T., "A Simple Solvothermal Route to Copper Chalcogenides," *Mater. Lett.*, **44**, 366-369(2001).
- Joint Committee for Powder Diffraction Standards, JCPDS Card No.411105 (Joint Committee for Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, 1991).
- Gum, Y. H., Byung, S. J., Young, K. Y. and Jae, S. Y., "Photoluminescence Characteristic of Spherical $Y_2O_3:Eu$ Phosphors by aerosol Pyrolysis," *J. Elecrtrochem. Soci.*, **148**(11), H161-H166(2001).
- Xie, Y., Su, H. L., Qian, X. F., Liu, X. M. and Qian, Y. T., "A Mild One-Step Solvothermal Route to Metal Phosphides(Metal=Co, Ni, Cu)," *J. Solid State Chem.*, **149**(1), 88-91(2000).
- Kim, C. H., Kwon, I. E., Park, C. H., Hwang, Y. J., Bae, H. S., Yu, B. Y., Pyun, C. H. and Hong, G. Y., "Phosphors for Plasma Display Panels," *J. Alloys and Compounds*, **311**, 33-39(2000).
- Blasse, G. and Grabmaier, B. C., "Luminescent Materials," p. 16, 41 Springer-Verlag: New York(1994).
- Silver, J. Martinea-Rubio, M. I., Ireland, T. G., Fern, G. R. and Withnall, R., "Yttrium Oxide Upconverting Phosphors. 3. Upconversion Luminescent Emission from Europium-Doped Yttrium Oxide under 632.8 nm Light Excitation," *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9107-9112(2001).
- Zhang, J., Tang, Z., Zhang, Z., Fu, W., Wing, J. and Lin, Y., "Synthesis of Nanometer $Y_2O_3:Eu$ Phosphor and its Luminescence Property," *Mater. Sci. Engng. A*, **334**(1-2), 246-249(2002).