SrS:Eu²⁺ 적색 형광체의 합성 및 발광특성

김재명 · 김경남 · 박정규* · 김창해 · 장호겸[†]

한국화학연구원 화학소재연구부 형광물질연구팀

^{*}고려대학교 화학과

(2004. 11. 29 접수)

Synthesis and Luminescence Characteristics of SrS:Eu²⁺ Red Phosphor

Jae Myung Kim, Kyung Nam Kim, Joung Kyu Park*,

Chang Hae Kim and Ho Gyeom Jang[†]

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

[†]Dept. of Chemistry and Center for Electro and Photo Responsive Molecules, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received November 29, 2004)

요 약. SrS:Eu²⁺ 형광체는 광자극 발광과 열발광 특성으로 잘 알려진 형광체로서 CRT나 EL과 같은 디스플레이소자 및 센서소자로 사용되고 있다. 이런 특징을 지닌 SrS:Eu²⁺ 적색 형광체를 황화물계의 출발물질과 5% H₂/95% N₂의 혼합가스를 이용하여 고상반응으로 합성하였으며, 발광특성을 조사하였다. 본 연구는 복잡한 공정을 거치지 않을 뿐만 아니라, 유해한 CS₂나 H₂S 기체를 사용하지 않고 고휘도의 SrS:Eu²⁺ 적색 형광체를 제조하였다. 제조된 형광체는 상용형광체에 비해 150% 이상의 높은 발광효율을 보인다. 또한 이렇게 제조된 SrS:Eu²⁺ 형광체의 높은 발광효율 때문에 3파장을 이용한 백색 LED (Light Emitting Diode) 램프의 적색 형광체로 적용될 수 있다.

주제어: SrS:Eu²⁺, LED(Light Emitting Diode), 형광체

ABSTRACT. SrS:Eu²⁺ phosphor has been well known for a long time for its properties of photo-stimulated luminescence and thermoluminescence and has been used for material for display (CRT or EL) or sensor. We have synthesized a SrS:Eu²⁺ red phosphor through the solid-state reaction under the reduction atmosphere (5% H₂/95% N₂) and investigated the luminescent properties. High luminescence efficiency of SrS:Eu²⁺ red phosphor has been obtained through the simple process without toxic gas such as CS₂ or H₂S. The prepared phosphor shows a higher emission intensity (above 150%) than that of commercial phosphor. Also, it is possible to be applied to the red phosphor for white LEDs which is generated to combine three wavelength (Red·Green·Blue) because of the high luminescence efficiency.

Keywords: SrS:Eu²⁺, LED(Light Emitting Diode), Phosphors

서 론

현재 LED(Light Emitting Diode)는 휴대전화기, 교통신호등, 장비의 표시기, 디스플레이용 및 통신용 등에 널리 이용된다. LED는 긴 수명, 저전력, 고속응답 그리고 소형화라는 큰 장점을 지닌다. 이런 특징을 지닌 LED는 1990년대 초반 일본의 Nakamura 교수의

고효율 청색 LED인 InGaN 칩의 발명으로 총천연색 구현이 가능하게 되었으며, 낮은 효율로 인해 단순 표시소자로만 사용되었던 LED가 디스플레이와 램프에 적용될 수 있게 되었다.^{1,2}

현재 LED는 백색을 구현하기 위해 다양한 방법이 모색되어지고 있으며, 그 중에서 비교적 단순하고 복잡한 공정을 거치지 않는 청색 칩에 의한 노란색 형

광체인 YAG:Ce³⁺을 조합한 백색 LED 램프가 제작되어진다.^{2,5} 하지만 이것은 2 파장만을 이용하였기에 장파장 영역의 효율이 떨어지는 큰 단점을 지닌다. 이에 따라 YAG:Ce³⁺ 형광체는 장파장 부분의 보완을 시도하고 있지만 아직도 개선되어야 할 많은 부분을 가지고 있다. 그래서 이를 대체하기 위하여 3 파장을 이용한 백색 LED가 현재 활발히 연구되어지고 있다. 즉 UV 칩이나 청색 칩으로 적·녹·청 삼색의 형광체를 사용하는 방식과 녹색과 적색의 두 형광체의 혼합으로 백색의 램프를 구현하는 방식이다.

따라서 3 파장을 이용한 백색 LED 램프의 제작을 위해서는 장파장 영역에서 높은 발광효율을 보이는 형광체의 개발은 필수적이다. 이에 600 nm에서의 비교적 높고 넓은 발광효율을 보이는 SrS:Eu²⁺ 형광체는 적색의 후보물질로 될 가능성이 있다.

SrS:Eu²⁺ 적색 발광 형광체는 광자극 발광(Photo-stimulated Luminescence)과 열발광(Thermoluminescence) 특성을 보이며, CRT(Cathode Ray Tube), EL(Electroluminescence), IR 센서 그리고 장 잔광성(Long After-Glow) 분야 등에서 널리 사용되고 있다.¹⁻¹³ 기존의 SrS:Eu²⁺ 형광체의 합성방법은 주로 Carbonate나 Oxide 원료의 출발 물질로부터 H₂나 H₂S를 사용해 1차 열처리를 통하여 SrS를 형성한 후 Europium 물질과 용제를 이용하여 N₂나 H₂S를 사용해 1차 열처리를 거친 후 2차 열처리하여 합성 되어졌다.¹⁴⁻¹⁶ 하지만 이 방법은 열처리를 두번 거쳐 합성시간이 오래 걸리는 점과 인체에 유해하고 독성이 있는 CS₂와 H₂S를 사용함으로 제조 공정상의 문제, 그리고 복잡한 합성과정은 거치는 단점을 지닌다. 따라서 CS₂와 H₂S 가스를 사용하지 않고 간단하게 SrS:Eu²⁺ 형광체를 합성하는 방법은 매우 중요하다.

Urbach는 SrS와 SrSO₃의 혼합과 용제 및 Europium 염을 사용해 합성을 시도하였으며 Stripp은 Sr(NO₃)₂ 수용액의 침전법으로 SrSO₄를 얻어 합성하였다.¹⁷ 하지만 이 방법에서도 H₂S를 사용하는 단점은 여전히 가지고 있다. 이에 Robins는 SrS와 EuCl₂ 그리고 용제를 통하여 N₂ 가스를 사용해 합성하였다.¹⁸ 하지만 값비싼 SrS와 EuCl₂를 사용해 대량 합성에는 부적절하다. 따라서 본 연구는 인체에 유해한 가스를 사용하지 않고 다루기 쉬운 5% H₂/95% N₂의 혼합가스를 사용하며, SrSO₄를 사용하여 저비용으로 고휘도의 SrS:Eu²⁺ 형광체 제조 및 백색 LED 램프 제작에

적용이 가능한 적색 형광체를 만드는 데 그 목적이 있다.

실험방법

고휘도의 SrS:Eu²⁺ 적색 발광 형광체는 다양한 Strontium 계와 Europium 계의 출발물질로부터 일반적인 고상반응에 의하여 합성하였다. Strontium 계의 출발물질로는 SrS(3N, Alfa), SrSO₄(2N, Kanto), SrCO₃(3N, High Purity) 그리고 Sr(NO₃)₂ · 5H₂O(3N, High Purity) 등을 사용했으며, Europium의 원료로는 EuS(3N, High Purity), Eu₂O₃(4N, High Purity), Eu(NO₃)₃ · 5H₂O(3N, High Purity), EuF₃(3N, High Purity) 그리고 EuCl₃(3N, High Purity) 등을 이용했다. 본 실험에서 합성하고자 하는 형광체의 정확한 구조식의 표현은 Sr_{1-x}S:Eu이다. 실험과정은 Fig. 1에 도시한 것과 같이 시료가 일정한 조성이 되도록 정량한 다음, 마노 유발(Mortar)에서 보다 효과적인 혼합 및 분쇄를 위해 아세톤을 이용하여 40분 동안 혼합하였다. 그리고 혼합 시 잔류하고 있는 물 또는 아세톤을 제거하기

Fig. 1. Flow chart of the solid-state synthesis method.

위해 70°C에서 1시간 동안 건조시켰다. 이렇게 혼합된 진구체는 Eu^{3+} 이온을 Eu^{2+} 상태로 환원시키기 위 (Tube Furnace)에서 각 합성 최적의 조건을 찾고자 다양한 Strontium과 Europium 원료 등을 사용하여 합성하였으며, 소성온도, 시간, Eu^{2+} 이온의 농도 그리고 기스의 유량 등을 변화시켜 특성을 관찰하였다.

이렇게 고상법에 의해서 제조된 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 적색 발광 형광체 분말의 특성을 조사하기 위해서 다음과 같은 분석을 수행하였다. 형광체의 발광특성은 빛 발광 (Photoluminescence) 및 여기 스펙트럼의 제논 방전램프(Xenon Flash Lamp)를 내장한 Perkin Elmer LS50B spectrometer를 사용하여 측정하였다. 또한 결정성을 확인하기 위해서 Rigaku 사의 DMAX-33 X선 회절 분석기(X-ray Diffractometer)로 타겟은 Cu K_α 를 사용하였고, 파워는 40 kV, 40 mA인 상태에서 측정된 스펙트럼을 분석하였다. 또한 분말의 형상을 관찰하기 위해 분말 표면을 백금으로 코팅한 후 JEOL 사의 JSM-6360 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 가속전압을 20 kV 하에서 형상을 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 SrS의 결정구조를 나타낸 것이다. SrS는 입방정계(Cubic) 구조이며, Fm2m 공간군을 가진다. Sr^{2+} 이온과 S^{2-} 이온들이 서로 교차되어 6배위 결합을 하고 있으며, S^{2-} 이온반경은 1.84Å이므로 1.18Å인 Sr^{2+} 보다 크다.^{16,19,20} 이 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 적색 형광체는 SrS의 구조에서 Sr^{2+} 위치에 Eu^{2+} 이온이 치환된 구조를 보인다. Sr^{2+} 의 6배위일 때의 이온반경이 1.18Å이며, Eu^{2+} 의 이온은 1.17Å이므로 이온 크기가 비슷하여 치

Fig. 2. Crystal structure of SrS.

Fig. 3. Typical PL excitation and emission spectra of $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$.

환이 용이하리라 생각된다.

Fig. 3은 고상법에 의해 제조된 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 전형적인 발광 스펙트럼과 여기 스펙트럼이다. 발광 스펙트럼은 LED에서 주로 사용되는 파장인 405 nm와 465 nm의 여기 파장 하에서 측정하였다. PL 스펙트럼들을 살펴보면 405 nm의 여기 파장 하에서 보다 465 nm에서 높고 넓은 스펙트럼을 나타내었다. 중심 피크는 600 nm에서 나타나는데 이것은 활성제인 Eu^{2+} 이온의 f-d 에너지 전이($4f^7-4f^65d^1$)에 의한 것이다. 여기 스펙트럼을 살펴보면, 400 nm에서 520 nm까지 비교적 높은 흡수밴드를 보이며, 434 nm에서 가장 높은 세기를 나타낸다. 이 영역의 흡수는 도체의 원자가 대 진도띠 전이(Valence-to-Conduction Band Transition) 때문에 일어나며, 480 nm 부근과 525 nm의 흡수는 활성제인 Eu^{2+} 에 기인한 것이다.

Fig. 4의 (a)는 다양한 소성온도에 따른 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 PL 발광스펙트럼이고, (b)는 Eu^{2+} 이온의 농도 변화에 따른 PL 세기를 나타낸 것이다. 우선 (a)를 살펴보면 900°C에서부터 1300°C까지 50°C씩 승온시켜 합성하였으며, 이때 Eu^{2+} 농도는 0.2 mole로 고정하였다. 즉, $\text{Sr}_{0.8}\text{S}:\text{Eu}_{0.2}$ 의 조성을 가지는 형광체의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 900°C부터 점차 발광효율이 증가하고 1050°C에서 가장 높은 발광세기를 보인다. 하지만 그 이상의 온도에서는 휘도가 떨어짐을 살펴볼 수 있다. 이것은 형광체 입자들이 점점 응집이 되고 1300°C에 이르러서는 용융 상태가 되며, PL의 발광효율을 크게 감소시키기 때문이다. 이른바 온도 켄칭에 기인된 것이라 할 수 있다. (b)는 $\text{Sr}_{1-x}\text{S}:\text{Eu}_x$ 조성의 형

Fig. 4. (a) PL emission spectra of SrS:Eu²⁺ phosphors as a function of firing temperature, (b) PL emission intensities of SrS:Eu²⁺ phosphors with respect to Eu²⁺ contents. (λ_{ex} =465 nm)

광체를 0.005 mole부터 0.3 mole까지 Eu²⁺의 농도를 변화시켜 합성하였다. 온도는 1050°C로, 혼합가스의 유량은 100 cc/min으로 고정시켜 실험하였다. 활성제인 Eu²⁺ 농도에 따른 발광특성을 비교해 본 결과, PL에서는 0.2 mole의 Eu²⁺ 이온이 도핑 되었을 때 가장 높은 발광세기를 나타내었다. Eu²⁺의 농도가 0.2 mole 이상이 되면 발광세기가 급격히 감소되는데 이것은 일반적으로 잘 알려진 농도 궤침(Concentration Quenching) 현상 때문이다.^{21,22} 도펀트의 양이 증가함에 따라 활성제들이 서로 응집이 되거나 이온대를 형성하여 비발광 중심이 되거나 킬러(Killer)로 변환이 될 수 있다. 즉, 활성제가 과량 포함되면 모체로부터의 에너지 전이가 잘 이루어 지지 않으며, 또한 바닥상태에서 들뜬 상태로 전이 될 때의 Band gap을 높여 발광 효율에 영향을 끼쳐 PL의 발광세기를 낮춘다.

Fig. 5. XRD patterns of SrS:Eu²⁺ synthesized at various temperature.

고상법에 의해 제조된 형광체의 분말 특성을 Fig. 5에 나타내었다. 700°C에서부터 SrS의 상의 형성이 시작되었으며, 900°C 이상에서부터는 안정한 SrS 상이 나타났다. 700°C에서는 출발물질인 SrSO₄와 EuS의 상이 주를 이루고 미량의 SrS 상이 검색되었다. 900°C에서는 주된 SrS상과 SrSO₄와 EuS가 반응되어 Eu₂O₂S상과 Eu₂O₃ 상이 형성되었으며, 1050°C에서도 SrS와 Eu₂O₂S의 복합상이 나타났다. 1100°C에서는 아주 미량의 Eu₂O₂S가 나타났으며, 그 이상의 온도에서는 SrS의 단일상이 형성 되어진다. 소성온도에 따른 발광 스펙트럼과 XRD의 분석 결과, Eu₂O₃의 상을 일정량 가지게 될 때 가장 좋은 발광효율을 보이며, Eu₂O₃나 SrS의 단일상이 형성 되었을 때는 오히려 낮은 결과를 보인다. 본 연구에서 그 정확한 원인을 규명할 수 없으나 SrS와 Eu₂O₃의 복합상을 형성할 때 높은 발광효율을 보인다는 것은 실험결과로 알 수 있었다.

Fig. 6은 고상법에 의해 혼합된 전구체를 가스의 유량을 변화시키며 합성한 형광체의 발광 스펙트럼과 XRD의 결과이다. 50 cc/min부터 400 cc/min까지 5% H₂/95% N₂의 가스로 환원 분위기를 만들었으며, 서론에서 언급한대로 인체에 유해하고, 환경 오염적인 H₂S 가스를 사용하지 않고 제조 되어졌다. 그림 (a)의 가스의 유량에 따른 PL 발광스펙트럼을 살펴보면 가스의 유량을 100 cc/min으로 하였을 때 가장 좋은 발광효율을 보였다. 가스를 100 cc/min 이상 과량 흘려주었을 때 PL 세기는 점차 떨어지며, 400 cc/min 일 때는 큰 감소를 보였다. 400 cc/min의 유량을 사용한 샘플의 경

Fig. 6. (a) PL emission spectra and (b) XRD patterns of SrS:Eu²⁺ phosphors as a function of flow rate of mixed gas. (λ_{exc} =465 nm)

우 출발물질인 SrSO₄의 산소 상이 혼합가스의 H₂ 가스와 만나 H₂O(g)가 되어 계에서 빠져 나와 SrS 단일상을 형성함을 (b)에서 알 수 있다. 이것은 앞서 Fig. 4에서 언급한 것과 같이 산소상(혼합상)이 존재할 때 높은 발광효율을 보이며, SrS 단일상이 형성될 때는 비교적 낮은 발광효율을 보인다는 설명과 잘 부합된다. 즉, 400 cc/min의 유량의 경우 5% H₂/95% N₂ 가스로 인해 과환원되어 내부의 산소상이 바깥으로 빠져 나오게 되고 쉽게 SrS 단일상이 형성되어 PL의 큰 감소세를 보인다.

Fig. 7은 다양한 출발물질의 변환으로부터 합성된 형광체의 발광특성을 조사하였다. 우선(a)는 Sr계의 출발물질을 변화시켜 합성한 샘플들의 발광 스펙트럼을 나타낸 그림이다. SrS, SrSO₄, SrCO₃, Sr(NO₃)₂·5H₂O 등으로 합성을 시도하였으며, 출발물질 조성에

Fig. 7. PL emission spectra of SrS:Eu²⁺ with respect to the (a) Sr and (b) Eu sources. (λ_{exc} =465 nm)

항이 없는 SrCO₃나 Sr(NO₃)₂·5H₂O 등은 화학식량에 맞게 황을 첨가하여 합성 되어졌다. 출발물질 SrS는 단일상을 형성하기 때문에 Oxygen defect를 가질 때 좋은 발광효율을 보이는 것에 비해 휘도가 떨어진다. 한편 SrCO₃, Sr(NO₃)₂·5H₂O는 이온들의 상태에서 황과 재결합 되어져야 한다. H₂S 분위기가 아닌 혼합가스 하에서 합성 되어져 내부에 산소를 가지고 있어도 낮은 발광효율을 보인다. 따라서 내부에 산소상을 포함하고 있고 황이 결합된 SrSO₄가 가장 좋은 출발물질이라 할 수 있겠다. (b)는 SrSO₄와 Europium을 혼합시켜 합성 되어진 형광체의 발광효율을 비교한 스펙트럼이다. EuS, Eu₂O₃, Eu(NO₃)₃·5H₂O, EuF₃ 그리고 EuCl₃ 등 다양한 출발물질로부터 SrS:Eu²⁺ 형광체를 합성하였다. EuF₃ 그리고 EuCl₃ 등은 할로겐 물질로 소성온도를 낮추며, 또한 SrS:Eu²⁺ 형광체의 합성에 있어 용제 역할을 한다. 하지만 이런 할로겐화 물

Fig. 8. SEM photographs of SrS:Eu²⁺ phosphor.

질들이 용제 역할 뿐만 아니라 SrS 상에 첨가되어 발광효율에 영향을 미쳐 휘도를 낮춘다. Eu₂O₃ 나 Eu(NO₃)₃ · 5H₂O 등도 내부에 산소를 포함하지만 결합에 있어 Europium 이온이 13가 이므로 5% H₂/95% N₂ 혼합가스를 사용하는 본 계에서는 Europium +2가인 EuS가 쉽게 치환되어 발광효율을 높인다. 이온반경에서도 Eu³⁺ 이온은 0.947Å이며, Eu²⁺ 이온의 이온반경은 1.17으로 큰 차이를 보인다. 따라서 혼합가스로부터 환원되어져 치환됨으로 직접적인 EuS보다 더 많은 단계와 에너지를 필요하게 된다. 따라서 본 연구에서 SrS:Eu²⁺ 형광체를 합성하는데 있어 출발물질로 SrSO₄와 EuS를 사용했을 때 높은 발광효율을 보임을 알 수 있다.

합성된 SrS:Eu²⁺ 형광체의 입자크기 및 형태를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, 입자의 크기는 10 µm 내외 이므로 LED에 적용이 가능하다. 또한 체거름(Sieving) 과정과 표면처리로 입자크기와 모양을 제어할 수 있을 것으로 기대된다.

마지막으로 Fig. 9는 상용 SrS:Eu²⁺ 형광체와 본 연구의 최적 조건에 의해 합성된 형광체의 발광효율을 비교한 그림이다. 상용 형광체와 비교해 볼 때 발광강도 면에서 150% 이상을 보임을 살펴볼 수 있다. 이것은 인체에 유해한 H₂S 가스를 사용하지 않을 뿐만 아니라 복잡한 합성과정을 거치지 않으며, 저렴한 비용으로 비교적 손쉬운 고상반응법을 이용하여 합성되어졌다는 큰 장점을 지닌다.

따라서 본 연구에서 합성한 600 nm의 넓고 강한 발광 밴드를 가지며, 400 nm에서 520 nm까지 비교적

Fig. 9. Relative PL emission spectra of synthesized phosphor and commercial SrS:Eu²⁺ phosphor. (λ_{exc} =465 nm)

높은 흡수밴드를 지닌 SrS:Eu²⁺ 형광체는 3파장용 LED의 적색 형광체로서 적용 가능할 것이라고 생각된다.

결론

다양한 출발물질로부터 고상법에 의해 SrS:Eu²⁺ 적색 발광 형광체를 합성하였다. 출발물질은 SrSO₄와 EuS를 사용하며, 열처리 온도가 1050°C이고, 활성제의 농도가 0.2 mole 이며 5% H₂/95% N₂의 혼합가스를 100 cc/min으로 처리했을 때 가장 높은 발광세기를 나타내었다.

또한 결정에서 Eu₂O₃S 상이 첨가되어 불순물 효과를 나타낼 때 높은 휘도를 보이며, 상용 형광체에 비해 150% 이상의 발광강도를 보이는 특징을 지닌다. 이렇게 제조된 형광체는 청색 칩 혹은 자외선 칩과 R·G·B 조합이나 R·G 조합으로 3파장을 이용한 백색 LED 램프 구현에 있어 적색 형광체로서 적용이 가능할 것으로 보인다.

인용문헌

1. S. Nakamura and G. Fasol, The blue laser diode : GaN based light emitters and lasers, Springer, Berlin, 1997, 343.
2. Y. Narukawa et al. Phosphor-conversion white light emitting diode using InGaN near-ultraviolet chip, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002, 41, 371-373.
3. M. Yamada, Y. Narukawa and T. Mukai, Phosphor free high-luminous-efficiency white light-emitting diodes com-

- posed of InGaN multi-quantum well, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, 246-248.
4. C. R. Ronda et al, Rare earth phosphors : fundamentals and applications, *J. Alloy. Comp.* **1998**, *275-277*, 669-676.
 5. R. Mueller-Mach and G. O. Mueller, White light emitting diodes for illumination, *Proc. SPIE*, **2000**, *3938*, 30-41.
 6. R. Pandey, J. E. Jaffe and A. B. Kunz, Ab initio band-structure calculations for alkaline-earth oxides and sulfides, *Phys. Rev.*, **B43**, **1991**, 9228-9237.
 7. H. Nanto et al, A novel image storage sensor using photostimulated luminescence in SrS:Eu,Sm phosphor for electromagnetic waves such as X-rays, UV-rays and visible light, *Sensors and Actuators.*, **1996**, *A53*, 223-226.
 8. R. P. Rao, The preparation and thermoluminescence of alkaline earth sulphide phosphors, *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 3357-3386.
 9. A. Pique et al, Growth of epitaxial doped strontium sulfide thin films by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films.*, **2000**, *377-378*, 803-808.
 10. M. S. Han et al, X-ray photoelectron spectroscopy study of CaS:Eu and SrS:Eu phosphors, *J. Appl. Phys.*, **1993**, *73*, 4546-4569.
 11. J. E. Mapes, S. P. Keller and G. Cherooff, Studies in some Infrared stimuable phosphors, *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 663-676.
 12. S. Albin et al, Stimulated electronic transition concept for an erasable optical memory, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, 715-719.
 13. C. J. Summers et al, Recent progress on the development of full color SrS-based electroluminescent phosphors, *J. Cryst. Growth*, **2000**, *214-215*, 918-925.
 14. W. Primak, R. K. Osterheld and R. Ward, The function of fluxes in the preparation of Infrared sensitive phosphors of the alkaline earth sulfides and selenide, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1283-1287.
 15. H. Ruan et al, Temperature dependence of emission lifetime in electron trapping materials, *Mater. Sci. Eng.*, **2000**, *B76*, 73-75.
 16. W. Primak, H. Kaufman and R. Ward, X-ray Diffraction studies of systems involved in the preparation of alkaline earth sulfide and selenide phosphors, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2043-2046.
 17. K. F. Stripp and R. Ward, The effect of activator concentration on the Infrared-sensitive phosphor, strontium sulfide-samarium, europium, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, 401-406.
 18. L. H. Robins and J. A. Tuchman, Photoluminescence studies of Sm^{2+} in the stimuable phosphor SrS:Eu,Sm, *Phys. Rev.* **1998**, *B57*, 94-103.
 19. R. Khenata et al, First-principle study of structural, electronic and elastic properties of SrS, SrSe and SrTe under pressure, *Physica*, **2003**, *B338*, 208-215.
 20. R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751-756.
 21. H. W. Laverenz, An introduction to luminescent of solids, *Dover, New York*, **1968**, 333-337.
 22. D. L. Dexter and J. H. Schulman, Theory of concentration quenching in inorganic phosphors, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1063-1070.