*Journal of the Korean Chemical Society*
**2006**, *Vol. 50, No. 3*
Printed in the Republic of Korea

# LED용 $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ 황색 형광체의 합성 및 발광특성

**김재명* · 박정규 · 김경남 · 이승재 · 김창해 · 장호겸†**
한국화학연구원 화학소재연구부 형광물질연구팀
†고려대학교 화학과
(2006. 1. 13 접수)

# Synthesis and Luminescent Characteristics of $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ Yellow Phosphor for LEDs

**Jae Myung Kim*, Joung Kyu Park, Kyung Nam Kim, Seung Jae Lee, Chang Hae Kim, and Ho Gyeom Jang†**
*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea*
*†Department of Chemistry and Center for Electro and Photo Responsive Molecules, Korea University, Seoul 136-701, Korea*
(Received January 13, 2006)

**요 약.** 현재 LED는 고휘도 청색 칩의 개발로 인해 단순표시소자로만 이용되던 것이 다양한 분야의 발광소자로 적용되기 시작하였다. 특히, 최근에 InGaN 칩과 황색 형광체(YAG:$Ce^{3+}$)를 이용한 방법이 많이 연구되어지고 있다. 하지만 이 방법은 2 파장을 이용한 것으로 색연지수가 낮은 단점을 지니며, 황색의 YAG:$Ce^{3+}$ 형광체 이외에 450~470 nm의 여기 영역에서 효율적으로 발광하는 형광체가 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 장파장 영역의 여기 특징을 지닌 thiogallate 형광체의 합성을 시도하였다. 그 중에 가장 잘 알려진 $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ 형광체의 모체를 변화시켜 $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ 형광체를 합성하였으며, 발광특성을 조사하였다. 그리고 무해성과 제조 공정의 단순화를 위하여, 황화물질과 5 % $H_2$/95 % $N_2$ 혼합 기체를 $CS_2$와 $H_2S$ 가스 대신에 사용하였다. 이렇게 합성되어진 형광체는 550 nm의 발광 중심을 가지는 황색 형광체로서 300~500 nm에 이르는 넓은 여기원을 통한 발광이 가능하다. 그리고 YAG:$Ce^{3+}$ 형광체와 비교해 볼 때 강도 면에서 110 % 이상을 보이며, UV 영역의 여기적 특성을 이용해 UV LED에도 응용이 가능하다.

**주제어:** LED (Light Emitting Diode), YAG:$Ce^{3+}$, 형광체, $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$, $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$

**ABSTRACT.** Nowadays, LEDs has been applied to the luminescent devices of various fields because of the invention of high efficient blue chip. Recently, especially, the white LEDs composed of InGaN blue chips and a yellow phosphor (YAG:$Ce^{3+}$) have been investigated extensively. With the exception of YAG:$Ce^{3+}$ phosphor, however, there are no reports on yellow phosphor that has significant emission in the 450~470 nm excitation range and this LED system is the rather low color rendering index due to their using two wavelength. Hence, we have attempted to synthesize thiogallate phosphors that efficiently under the long wavelength excitation range in the present case. Among those phosphors, we have synthesized $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ phosphor by change the host material of $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ which is well known phosphor and we investigated the luminescent properties. In order to obtain the harmlessness and simplification of the synthesis process, sulfide materials and mixture gas of 5 % $H_2$/95 % $N_2$ were used instead of the $CS_2$ or $H_2S$ gas. The prepared phosphor shows the yellow color peaking at the 550 nm wavelength and it possible to emit efficiently under the broad excitation band in the range of 300~500 nm. And this phosphor shows high luminescent intensity more than 110 % in comparison with commercial YAG:$Ce^{3+}$ phosphor and it can be applied for UV LED due to excitation property in UV region.

**Keywords:** LED (Light Emitting Diode), YAG:$Ce^{3+}$, phosphor, $SrGa_2S_4$:$Eu^{2+}$, $Sr_2Ga_2S_5$:$Eu^{2+}$

## 서 론

LED (Light Emitting Diode)란 기본적으로 P-N 접합 다이오드 반도체이다. 그 중 Si P-N 접합이 전자 정보혁명의 주역이라면, III-V족 화합물 반도체의 P-N 접합은 빛의 혁명의 주역이라 볼 수 있다. 청색 LED의 경우 발광효율 면에 있어 거의 100%에 가까우며, 전자 이동 속도가 높고 고온 동작이 가능하여 고속, 고전력 전자소자에도 널리 사용된다.[1] 현재 LED의 최종 목표인 조명용 측면에서 LED 광원은 처리속도, 전력소모, 수명 등에서 큰 장점을 지니고 있어 여러 가지 전자제품의 표시부품으로 사용되고 있으며, 빠른 기술개발과 성능 향상으로 가격이 보다 저렴한 고휘도의 제품들이 소개되면서 급속히 확대되는 추세이다.

이들의 고휘도의 LED 칩을 통하여 백색 LED를 다양한 방법으로 제조되어진다. 그 중 가장 일반적인 방법으로 청색 칩과 황색 형광체인 YAG:$Ce^{3+}$ 형광체를 이용하여 2파장의 백색 램프가 제작된다.[2,3] 하지만 아직 색연지수가 75 정도로 낮아서 조명으로 사용시 색의 표현력에 문제가 있다. 따라서 이를 대체할 방법으로 다양한 방법이 모색되어 지는데, 주로 YAG:$Ce^{3+}$ 형광체와 적색 부분을 보완할 형광체의 혼합 또는 실리케이드 형광체를 이용한 연구이다.[4] 특히 YAG:$Ce^{3+}$ 형광체는 일본의 기술선점으로 개발의 제약과 로열티 문제가 있으므로 새로운 형광체의 개발이 요구되어 진다. 따라서 이를 대체할 형광체로 장파장 영역에서 여기적 특징을 지닌 thiogallate 형광체를 선택하여 그 발광특성을 조사하고자 한다.

1972년 Peters 와 Baglio에 의해 thiogallate 형광체가 처음 개발되었고,[5] 이에 의해 thiogallate 형광체는 다양한 디스플레이 분야에 이용되며 지금도 활발한 연구가 진행되고 있다.[6-9] 그 중, $SrGa_2S_4$:$Eu^{2+}$ 형광체는 녹색 발광을 하는 형광체로 높은 발광효율과 훌륭한 색순도로 인해 전계 방출 디스플레이 (Field Emission Display), 음극선 발광 (Cathodoluminescence) 그리고 전장 발광 (Electroluminescence) 분야 등에 널리 사용된다.

이에 따라, 본 연구는 $SrGa_2S_4$의 모체의 조성을 변화시켜 $Sr_2Ga_2S_5$의 형광체를 합성하였으며 발광특성 및 그 응용 가능성을 살펴보고자 한다.

$Sr_2Ga_2S_5$는 처음으로 Kapias에 의해 합성되었으며, 합성방법은 다음과 같다.[10)]

$$2SrS(s) + Ga_2S(g) + S_2(g) = Sr_2Ga_2S_5(s),\ \Delta H^o\ (298\ K) = 718.5 \pm 3\ kJ$$

이후, Davolos는 carbonate와 oxide 물질을 출발물질로 하여 고온에서 $H_2S$ 증기를 흘려주어 합성하였으며, 500 °C에서부터 Ar 가스를 사용해 황의 축합을 막아 합성하였다.[11)] 하지만 이들 방법들은 유해한 독성의 가스를 이용하며, 높은 열처리 온도와 복잡한 공정을 거쳐 합성되는 단점을 지닌다. 따라서 본 연구에서는 이런 유해한 가스를 사용하지 않고 황화물과 5% $H_2$/95% $N_2$의 혼합가스를 사용하여 관(tube) 내부에 환원 분위기를 조성하여 손쉽게 합성하였다.

이렇게 합성되어진 $Sr_2Ga_2S_5$:$Eu^{2+}$ 형광체는 550 nm의 발광중심 밴드를 지니고, 장파장에서 높은 여기적 성질을 나타내 LED용 황색 형광체로 이용이 가능할 것이다. 즉, 현재 주로 이용되고 있는 InGaN 칩과 YAG:$Ce^{3+}$을 이용한 2파장 램프에서 YAG:$Ce^{3+}$ 형광체를 대체할 수 있을 뿐만 아니라 400 nm 영역에서 높은 발광효율을 지녀 UV LED에도 적용될 수 있을 것이다.

## 실험방법

$Sr_2Ga_2S_5$:$Eu^{2+}$ 형광체를 얻기 위해 출발물질로 황화물계 물질(SrS, $Ga_2S_3$, EuS)을 이용하여 고상반응으로 합성하였으며, *Fig.* 1과 같다. 고안된 합성방법은 전형적인 고상반응으로 이루어 졌으며, 혼합 시 마노유발(mortar)에 아세톤을 첨가하여 건식 볼밀(ball-mill)과 습식 볼밀의 중간적 형태를 취하였다. 이는 각 볼밀간의 장점을 모아 빠른 시간 동안 고른 혼합을 할 수 있다는 점이다.

황화물계 물질을 화학양론적으로 계산하여 시료가

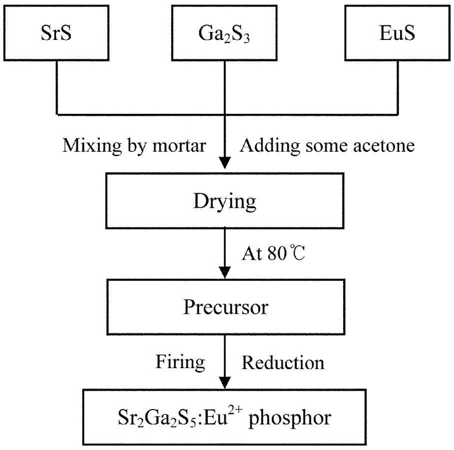



*Fig.* 1. Flow chart of the solid-state synthesis method.

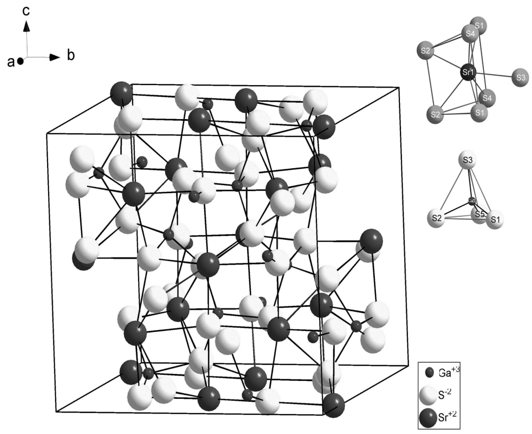



*Fig.* 2. Crystal structure of $Sr_2Ga_2S_5$ phase.

일정의 조성이 되도록 칭량한 다음, 마노유발에서 보다 효과적인 혼합 및 분쇄를 위해 아세톤을 사용하여 40분 동안 혼합하였다. 그리고 혼합 시 잔류하고 있는 아세톤과 수분을 제거하기 위해 80 °C에서 1시간 동안 건조시켰다. 이렇게 혼합되어진 전구체는 $Eu^{2+}$ 이온이 3가 이온 상태로 변하는 것을 막기 위해 시료를 5 % $H_2$/95 % $N_2$ 분위기 하에서 관형로에서 최적의 합성 조건을 찾고자 소성온도, $Eu^{2+}$ 이온농도, 가스의 유량 등을 변화시켰다.

이렇게 합성되어진 형광체는 광 발광특성을 조사하기 위해 xenon 플래시 램프를 내장한 Perkin Elmer사의 LS50B spectrometer를 사용하여 photoluminescence (PL)을 측정하였다. 또한 입자의 결정은 형광체 휘도를 결정하는 중요한 요인이다. 따라서 제조된 형광체의 입자의 결정상과 결정화도를 조사하기 위하여 Rigaku 사의 DMAX-33 X-선 회절분석기를 사용하였으며, Cu-$K_\alpha$, Ni 필터, 40 kV, 40 mA하에 측정되었다. 그리고 입자 특성인 크기, 분포 및 형태를 관찰하기 위하여 JEOL 사의 JSM-6360 주사전자현미경(SEM)으로 가속전압 20 kV하에서 관찰하였다.

## 결과 및 고찰

*Fig.* 2는 $Sr_2Ga_2S_5$의 결정구조를 ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)와 Diamond 프로그램을 통해 나타내었다. $Sr_2Ga_2S_5$는 orthorhombic 구조를 지니며 공간군(space group)으로는 Pbca이다. 단위정의 크기는 a=12.52 Å, b=12.03 Å 그리고 c=11.18 Å을 가지며 z 값이 8로서 한 개의 단위정 마다 16개의 스트론튬, 16개의 갈륨, 40개의 황이 존재한다. 우선 스트론튬은 황과 7배위를 하여 mono-capped trigonalprism의 구조를 가지며, 황과의 거리는 2.98 Å에서 3.19 Å의 거리를 두고 결합되어 있다. 갈륨과 황의 경우, 갈륨 원자 주위에 황이 tetragonal 형태의 배위를 하며 2.22 Å에서 2.24 Å의 거리를 지닌다. 이런 배열을 지닌 $Sr_2Ga_2S_5$의 구조에서 본 연구에서 합성하고자 하는 $Sr_2Ga_2S_5$:$Eu^{2+}$ 형광체는 스트론튬 이온 위치에 유로피윰 이온이 치환된 구조를 보인다. Shannon에 의한 이온반경에 의하면 $Eu^{2+}$ 이온이 7배위일 때의 이온반경을 살펴보면 1.20 Å으로 1.21 Å인 $Sr^{2+}$ 이온에 치환될 수 있음을 알 수 있으며,[12] 치환된 유로피윰 이온은 활성제로 작용하여 발광중심이 된다.

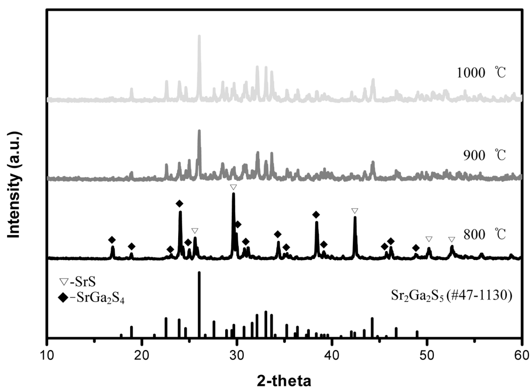



*Fig.* 3. XRD patterns of $Sr_2Ga_2S_5$:$Eu^{2+}$ synthesized in various temperature at (a) 800 °C, (b) 900 °C, and (c) 1000 °C.

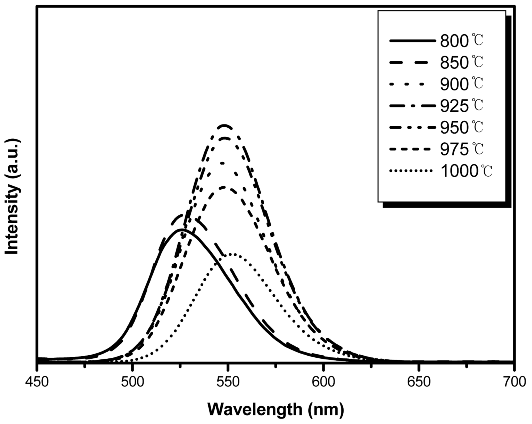
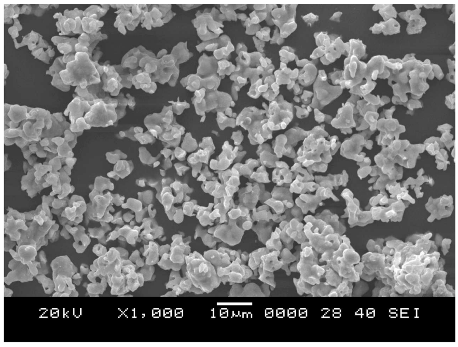


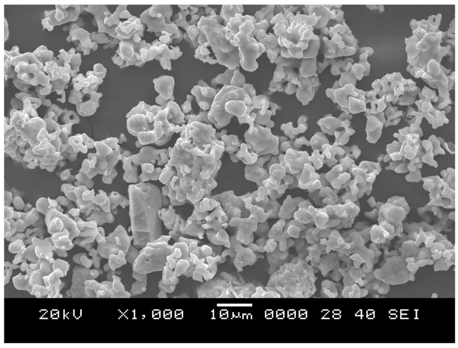

*Fig.* 4. PL emission spectra of $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ phosphors as a function of firing temperature ($\lambda_{ex}$=465 nm).

*Fig.* 3은 소성온도에 따른 $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ 형광체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 우선 800 °C 경우, 출발물질인 SrS와 $SrGa_2S_4$ 결정이 합성 되었으며, 미량의 $Sr_2Ga_2S_5$ 결정이 형성되었다. 이는 합성에 있어 보다 낮은 온도에서 형성되는 $SrGa_2S_4$ 결정이 선행 되었으며, 충분한 결합에너지를 얻지 못한 결정들은 $Sr_2Ga_2S_5$의 조성을 가지지 못하고 과량의 SrS와 $SrGa_2S_4$ 상이 검출되었다. 이는 *Fig.* 4의 소성온도에 따른 PL 발광특성을 통해서도 $SrGa_2S_4$ 상의 확인이 가능하다. 900 °C로 소성시 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드의 $Sr_2Ga_2S_5$(#47-1130)과 피크가 일치하는 결과를 보였다. 1000 °C에서 소성하였을 경우에는 900 °C 보다 더 높은 결정성과 패턴의 일치성을 보였다. 이는 충분한 에너지를 받은 $Sr_2Ga_2S_5$는 입자들이 서로 응집되어 더 좋은 결정성을 나타냄을 예상할 수 있으며, 이는 SEM을 통한 형광체의 입자를 확인하였다(*Fig.* 5).

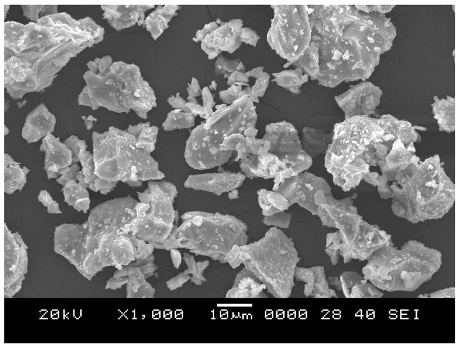
*Fig.* 4는 소성온도에 따른 $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ 형광체의 PL 발광특성을 나타내었다. 800 °C 그리고 850 °C 의 경우, 525 nm 부근에서 중심파장을 가진다. 이는 소성온도에 따른 XRD 패턴에서 언급한 바와 같이 $Sr_2Ga_2S_5$ 상이 형성되지 못하고 $SrGa_2S_4$ 상이 형성됨을 알 수 있다. 이후 온도가 승온 됨에 따라 발광효율은 증대되며, 925 °C에서 가장 높은 발광효율을 보였다. 950 °C부터는 결정상의 성장 및 온도 퀸칭(thermal quenching)의 영향으로 인해 발광효율의 감소가 관찰된다.[13]




(a) 800 ℃




(b) 900 ℃




(c) 1000 ℃

*Fig.* 5. SEM photographs of $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ phosphors in various firing temperature at (a) 800 °C, (b) 900 °C, and (c) 1000 °C.

형광체의 발광효율은 형광체의 광특성 뿐만 아니라 형광체의 표면 특성 및 입경에 영향을 받는다. 즉 형광체가 최적의 발광효율을 가지기 위해서는 입경의 경우 외부의 에너지가 모체 및 활성제에 전달됨에 있어 적당한 침투 깊이를 가져야 하며, 단위면적당 흡수하는 에너지가 커야 한다. 따라서 입자의 크기가 너

무 작게 되면 침투 깊이의 문제가 되며, 너무 크면 단위면적당 흡수하는 에너지가 적으므로 최적의 입경을 찾는 것이 중요하다. 또한 LED 제작 공정에 있어서도 입자의 크기가 20 μm 이하의 크기를 지녀야 한다. 그러므로 *Fig.* 5에 온도의 변화에 따른 입자크기를 SEM 영상을 통해 나타내었다. (a) 800 °C의 경우, 형광체 입자들은 평균 5 μm 내외이며, 입자형상은 대체적으로 구형을 가진다. (b) 900 °C에서는 반응에너지의 증가로 인해 입자들의 응집을 통한 성장이 서서히 관찰되었으며, 입자 또한 10 μm 내외의 크기를 보인다. 1000 °C인 (c)인 경우, 높은 반응에너지를 통해 조대한 입자가 형성되었고 20 μm 이상의 입자가 발생되었다. 이것은 LED용 형광체의 적용이 있어 입자 파쇄공정이나 거친 표면의 후처리 공정이 반드시 필요하다. 따라서 925 °C에서 소성된 $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ 형광체는 10 μm 내외의 크기를 지녀 LED에 이용될 수 있다.

일반적으로 활성제로 $Eu^{2+}$ 이온을 사용하는 형광체의 발광스펙트럼은 바닥상태인 $4f^7$과 여기상태인 $4f^65d$ 사이의 에너지 전이에 의해 넓은 발광밴드를 보이며, 보라색 파장 대에서 적색 파장 대까지 넓은 분포를 나타낸다고 알려져 있다.[14] 또한 이 발광 스펙트럼은 $Eu^{2+}$의 양자효율에 의해 발광효율이 크게 좌우된다. 따라서 $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ 형광체의 발광중심이 되는 활성제의 변화를 통하여 PL 발광특성을 *Fig.* 6에 조사하였다. $Eu^{2+}$ 농도가 증가 될수록 PL 발광효율은 증대되며, $Eu^{2+}$ 이온이 0.05 mole 사용되었을 때($Sr_{1.95}Ga_2S_5:Eu_{0.05}$) 가장 높은 값을 나타낸다. 그 이상의 $Eu^{2+}$ 이온이 사용되면, 오히려 킬러(killer)로 작용되어 발광효율의 감

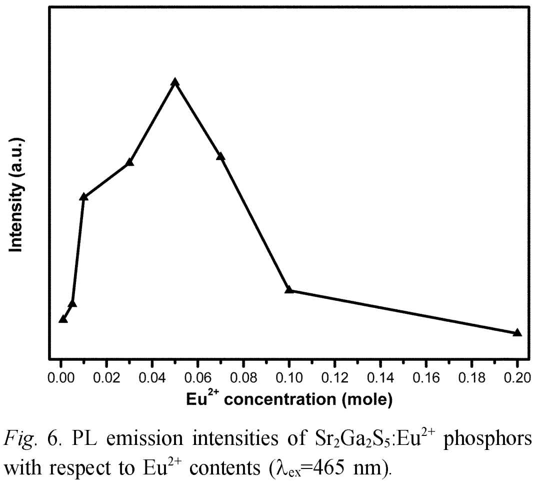



*Fig.* 6. PL emission intensities of $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ phosphors with respect to $Eu^{2+}$ contents ($\lambda_{ex}$=465 nm).

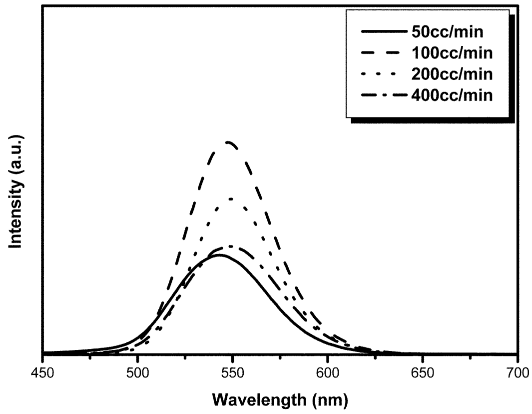



*Fig.* 7. PL emission intensities of $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ phosphors as a function of flow rate of mixed gas ($\lambda_{ex}$=465 nm).

소를 보인다. 즉 일정량 이상의 활성제가 도핑되면, 화학적 복잡성(chemical complexity)과 구조적 불균일성(structural heterogeneity)이 형성되어 에너지 전이를 일으키지 못해 비발광 중심이 된다.[15-17]

합성에 있어 소성온도와 시간 그리고 가스의 유량이 중요하다. *Fig.* 7은 $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ 형광체의 가스유량의 변화에 따른 발광효율을 살펴보았다. 앞서 언급한 것 같이 본 연구에서는 $H_2S$나 Ar 가스를 사용하지 않고 비교적 구하기 쉬우며 유해하지 않은 5% $H_2$/95% $N_2$의 혼합가스를 사용해 합성을 한다는 장점을 지닌다. 따라서 기존의 방법들과 달리 복잡하거나 위험한 기체를 사용하지 않을뿐더러 출발물질을 산화물계를 사용하여 합성할 때 보다 낮은 소성온도를 지니며, 대량합성에 있어서도 용이하다. 그림에서와 같이, 100 cc/min으로 흘려주었을 때 가장 좋은 결과를 나타내었으며 그 이상의 가스유량을 흘려주었을 때는 오히려 감소되는 경향을 살펴볼 수 있다. 이것은 유로피움 이온들이 과량의 수소기체들로 인해 합성 시 내부에 과환원되어 발광특성을 떨어트리는 작용을 한다.

본 연구로부터 최적의 조건에서 합성된 $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ 형광체와 LED 제작에 가장 많이 이용되는 황색 형광체인 $YAG:Ce^{3+}$ 형광체의 PL 발광특성의 비교를 *Fig.* 8에 나타내었다. 우선 중심파장의 경우 $YAG:Ce^{3+}$는 530 nm를 가지며, $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$는 550 nm를 가진다. 우선 465 nm의 파장으로 여기 되었을 경우의 발광 강도를 비교해 볼 때 $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ 형광체는 $YAG:Ce^{3+}$ 형광체보다

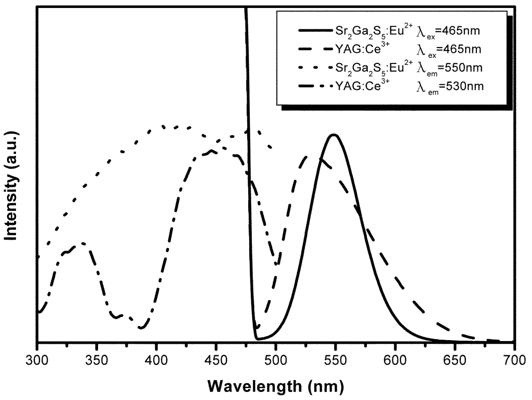



*Fig.* 8. Relative PL emission and excitation spectra of synthesized phosphor and $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ phosphor.

10% 정도 높음을 보인다. 반면 발광효율 면에서 있어 $YAG:Ce^{3+}$ 형광체보다 다소 낮음(30 %)을 살펴볼 수 있다. 하지만 현재 465 nm의 여기를 통한 LED는 차가운 백색(cold white) 계열이기에, 따뜻한 백색을 얻기 위해 UV 칩을 사용한 3파장 램프가 모색되고 있다. 따라서 405 nm에서 낮은 값을 보이는 $YAG:Ce^{3+}$ 형광체는 이용될 수 없으며, 405 nm에서도 높은 값을 보이는 $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ 형광체가 대체될 수 있다.

## 결 론

유로피움이 도핑된 $Sr_2Ga_2S_5$ 형광체를 고상법을 이용해 합성을 하였으며 유해한 $H_2S$와 $CS_2$ 가스를 사용하지 않고 황화물계 물질과 5% $H_2$/98% $N_2$ 기체를 통해 합성하였다. 이렇게 합성된 $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ 형광체에 대해 우리는 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ 형광체는 925 °C에서 3시간 소성하였을 때, 0.05 mole의 유로피움 활성제가 도핑 되었을 때, 그리고 100 cc/min의 혼합가스로 합성하였을 때 가장 우수한 발광세기를 보인다.

2. 합성된 $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ 형광체는 크기가 20 μm이하이며, 균일하여 특별한 공정 없이 LED에 이용되어질 수 있다.

3. 합성된 $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ 형광체는 550 nm의 중심파장을 지녀 $YAG:Ce^{3+}$의 형광체를 대신하여 사용되어질 수 있으며, 400 nm 부근에서도 높은 발광효율을 보여 UV LED에 응용도 가능함을 확인할 수 있었다.

## 인 용 문 헌


1. Nakamura, S.; Fasol, G. "The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers", *Springer, Berlin*, 1997, 343.
2. Narukawa, Y. et al, "Phosphor-conversion white light emitting diode using InGaN near-ultraviolet chip", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, *41*, 371-373.
3. Mueller-Mach, R.; Mueller, G. O. "White light emitting diodes for illumination", *Proc. SPIE.*, **2000**, *3938*, 30-41.
4. Park, J. K. et al, "Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 1647-1649.
5. Peters, T. E.; Baglio, J. A. "Luminescence and structural properties of thiogallate phosphors $Ce^{+3}$ and $Eu^{+2}$ – activated phosphors. Part I", *J. Electrochem. Soc.*, **1972**, *119*, 230-236.
6. Yang, S. et al, "Green phosphor for low-voltage cathodoluminescent applications : $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$", *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *72*, 158-160.
7. Benalloul, P.; Barthou, C.; Benoit, J. "$SrGa_2S_4$:RE phosphors for full color electroluminescent displays", *J. Alloy and Comp.*, **1998**, *275-277*, 709-715.
8. Aidaev, F. S. "Synthesis and luminescent properties of Eu-activated $CaGa_2S_4$ and $SrGa_2S_4$", *Inorg. Mater.*, **2003**, *39*, 96-98.
9. Komatsu, C.; Takizawa, T. "Phase diagram of the SrS-$Ga_2S_3$ system and its application to the single-crystal growth of $SrGa_2S_4$", *J. Crystal Growth.*, **2000**, *210*, 677-682.
10. Kapias, P.; Edwards, J. G. "Vaporization and stability of phases in the SrS-$Ga_2S_3$ system", *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 3649-3656.
11. Davolos, M. R. et al, "Luminescence of $Eu^{2+}$ in strontium and barium thiogallates", *J. Solid State Chem.*, **1989**, *83*, 316-323.
12. Shannon, R. D. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Cryst.*, **1976**, *A32*, 751-756.
13. Chartier, C. et al, "Photoluminescence of $Eu^{2+}$ in $SrGa_2S_4$", *J. Lumin.*, **2005**, *111*, 147-158.
14. Dorenbos, P. "Energy of the first $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ transition of $Eu^{2+}$ in inorganic compounds", *J. Lumin.*, **2003**, *104*, 239-260.
15. Dexter, D. L. and Schulman, J. H. "Theory of concentration quenching in inorganic phosphors", *J. Chem. Phys.*, **1954**, *22*, 1063-1070.
16. Laverenz, H. W. "An introduction to luminescent of solids", *Dover, New York*, 1968, 333-337.
17. Ronda, C. R. and Amrein, T. "Evidence for exchange-induced luminescence in $Zn_2SiO_4$:Mn", *J. Lumin.*, **1996**, *69*, 245-248.