

습식공정에 의한 형광물질 SrAl₂O₄:Eu 분말 합성 및 형광 특성

박우식, 김정식

서울시립대학교 신소재공학과

(Study on the Synthesis of Phosphor, SrAl₂O₄:Eu by Wet Processing and its Characteristics of Photoluminescence)

Woo-Sik Park and Jung-Sik Kim

Department of Materials Science & Engineering, The University of Seoul, Seoul

Abstract

본 연구에서는 수열합성법으로 SrAl₂O₄:Eu 형광체 분말을 합성하여 이들의 발광 특성과 장잔광 특성 등에 대해서 고찰하였다. 증류수에 Sr(NO₃)₂, Al(NO₃)₃·9H₂O, Eu(NO₃)₃·6H₂O 등의 금속염을 용해시킨 용액을 NH₄OH 수용액으로 pH를 적당히 조절하고 고온 고압의 Autoclave 반응용기 내에서 반응시켰다. 이렇게 합성된 분말은 균일한 입도 분포를 나타내었으며, sub-micron 크기의 초미세 분말이었다. 합성된 SrAl₂O₄:Eu 초미세 분말을 Ar-H₂ 가스 환원분위기에서 1100-1400°C 온도로 2시간동안 열처리시켜서 형광 특성을 나타내도록 만들었다. 분말의 여기 및 발광 특성을 측정된 결과, 발광파장을 520 nm로 고정시켜 측정된 여기스펙트럼은 250~450 nm의 넓은 파장영역에 걸쳐 여기가 일어났고, 발광스펙트럼은 520 nm에서 최대 피크를 나타내었다. 또한 10분간 여기 시킨 후 520 nm 파장에 대한 잔광 특성이 1000분 이상 지속되는 우수한 장잔광 특성을 나타내었다.

1. Introduction

인광재료는 전등이나 태양광 등의 빛의 자극을 받아 에너지를 흡수한 후, 이를 가시광으로 환원하여 어두운 곳에서 발광하는 성질, 즉 축광성을 가진 재료로서 일반적으로 장잔광성 형광체가 이용되고 있다. 이러한 축광성 물질은 그간 수많은 연구가 수행되었으며, 그중에서도 특히 CaS, CaSrS, ZnS, ZnCdS와 같은 황화물계 화합물을 모체결정(host)으로 하는 형광체는 체계적으로 많은 연구가 수행되고 있다. 그러나 이들 중에서 황화아연계 형광체(ZnS:Cu)만은 시계 등의 야광문자판이나 방제 표시용 등에 이용되고 있는 정도이나, 이 또한 잔광시간이 짧고 발광의 감쇠가 크다는 결점뿐만 아니라 입자를 미세화시켜 도료화, 잉크화하여 사용할 경우에 잔광휘도가 급격하게 저하되는 결점으로 인하여 사용처가 지극히 제한되어 있는 실정이다. SrAl₂O₄:Eu²⁺계 형광체는 SrO와 Al₂O₃의 화합물인 stuffed tridymite 구조의 SrAl₂O₄ 모체결정에 부활제(activator)로 Eu를 도핑시킨 축광형 형광체로서 초기에는 주로 램프와 음극선관(cathode-ray tube, CRT)등에 응용하고자 연구되었다.[1-3] 또한 최근에는 MAl₂O₄(M=Ba, Sr, Mg, Ca)의 모체결정에 희토류 이온을 부활제로 도핑한 형광체가 장잔광 축광재료로서 우수한 특성을 갖고 있는 것으로 보고되어 과거와 같은 축광성 형광체의 주된 용도인 야광도료는 물론, 다른 형광체의 여기 원으로서도 응용가능성이 크게 기대되고 있다.[4-5] 그러나 이들 형광체의 형광기구 및 장잔광특성 등에 대한 체계적인 연구는 매우 미흡한 상태이다.

본 연구에서는 스피넬형 SrAl₂O₄:Eu 분말을 수열합성법에 의해 초미세 크기로 합성하고 환원분위기에서 열처리함으로써 형광물질을 만들었으며, 합성된 분말의 열처리온도에 따른 발광특성과 장잔광 특성을 고찰하였다.

2. Experimental

출발원료로서 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 등의 금속염을 적정 몰비로 칭량하여 증류수에 완전히 용해시킨 후 NH_4OH 수용액으로 pH를 적당히 조절하고, autoclave 반응기에 넣어 온도 170°C, 압력 7.5 MPa의 고온 고압 상태에서 5시간동안 반응시켜 침전이 일어나도록 하였다. 이때 혼합용액은 교반기로 지속적으로 교반시켜주었다. 그리고 원심분리기로 침전물을 용액으로부터 10000 rpm으로 원심분리 시키고, 분리된 침전물을 증류수와 에탄올로 세척하였다. 그리고 진공건조기로 100°C에서 15시간 동안 건조시킨 후, 잔유물로 남을 수 있는 H_2O 나 OH기를 제거하기 위해 다시 300°C의 온도로 열처리시켰다. 이렇게 합성된 분말에 모체결정과 부활제를 결합시키는 역할을 하는 용제(flux)로서 B_2O_3 (99.998%, Aldrich)를 3wt% 첨가시키고, 최종적으로 95%Ar+5% H_2 의 환원분위기에서 1100°C에서 1400°C까지 100°C간격으로 변화시켜 2시간동안 열처리시켜 형광물질 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 를 합성하였다. 합성된 형광체 분말에 대한 특성평가는 인광재료로서 가장 중요한 발광특성과 장잔광특성을 형광분광광도계(LS50B Luminescence Spectrometer)를 사용하여 조사하였다. 그밖에 XRD(Rigaku D/max-2200, $\text{CuK}\alpha$ radiation), SEM/EDS(JSM-5800)를 사용하여 결정구조 및 미세구조/성분분석을 고찰하였다.

3. Results and Discussion

Fig.1은 수열합성법에 의해 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 합성된 분말은 비교적 구형의 sub-micron 미세입자이며 균일한 분포상태를 보여주고 있다. Fig.2는 소결온도를 1100°C에서 1400°C까지 100°C간격으로 변화시켜 열처리한 X-선 회절분석 결과이다. SrAl_2O_4 는 단사정이며 주피크는 $2\theta=28.4^\circ$ 에 있고 29.3° 과 29.9° 에 각각 제 2와 제 3피크가 인접해 있어 결정도가 낮은 경우에는 피크 분리가 일어나지 않고 $28\sim 30^\circ$ 사이에서 넓은 피크가 나타난다. 한편 중간상인 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 는 입방체이며 주피크는 $2\theta=31.9^\circ$ 에 있다. 800°C에서 열처리된 분말은 주로 중간상인 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 가 생성되어 있으며, 29°부근에서 SrAl_2O_4 에 대한 주 피크가 부분적으로 나타나는 것으로 보아 SrAl_2O_4 스피넬상이 일부 생성되었음을 알 수 있다. 소결 온도가 1000°C가 되면 SrCO_3 와 Al_2O_3 는 거의 사라지고, 중간상인 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 보다 SrAl_2O_4 가 상대적으로 많이 생성되었다. 1200°C에서 열처리한 시편에서는 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 가 사라지고 SrAl_2O_4 만이 생성되었으며, 소결온도 1300°C와 1400°C온도에서는 SrAl_2O_4 만이 존재하고 다른 중간상은 존재하지 않았다. 열처리온도가 증가함에 따라 SrAl_2O_4 의 모든 회절피크가 저 각도 쪽으로 이동하였다. 특히 1200°C와 1400°C의 경우에도 저각도 쪽으로 0.2°정도 이동되었는데, 이는 AlO_4 의 4면체가 상호 정점을 공유하여 6원환을 이루는 tridymite와 유사한 구조인 SrAl_2O_4 의 모체결정에 혼입되는 Eu 및 B 이온의 영향으로 생각할 수 있다. 먼저 Eu는 Eu^{3+} 과 Eu^{2+} 의 2가지 이온이 있으나 환원분위기의 반응조건에서는 Eu^{3+} 가 Eu^{2+} 로 환원되기 쉬우며, Eu^{2+} 의 이온반경은 1.17Å로 Sr^{2+} 의 이온반경 1.16Å와 거의 동일하다. 따라서 Eu^{2+} 가 전하보상(charge compensation)현상에 의하여 SrAl_2O_4 결정의 Sr^{2+} 위치에 치환될 때 격자상수의 변화가 거의 일어나지 않을 것으로 생각되며, 이온반경이 0.2Å인 B^{3+} 이 Al^{3+} (0.57Å)와 치환된다면 격자상수는 오히려 감소되어 고각도 쪽으로 이동할 것이다. 그러므로 격자상수의 증가는 용제로서 첨가한 B_2O_3 가 용해되어 B^{3+} 가 SrAl_2O_4 의 격자중에 치환형이 아닌 침입형의 형태로 고용되었기 때문이라고 생각된다.

Fig.3은 95%Ar+5% H_2 가스 환원분위기의 1300°C에서 2시간 동안 열처리한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체에 대하여 실온에서 발광파장을 520nm로 고정하고 230nm에서 400nm의 범위에서

주사하여 얻은 여기 스펙트럼 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, SrAl₂O₄:Eu 형광체는 250~450nm의 파장영역의 광으로 잘 여기되며, 특히 300~400nm의 자외선에서 고효율적으로 발광한다. 종래의 형광체인 ZnS계 보다 약간 단파장의 자외선에서도 잘 여기되기 때문에 이러한 광을 포함한 태양광에도 잘 발광한다는 것을 나타내고 있다.

Fig.4는 SrAl₂O₄:Eu 형광체에 대하여 초기 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 펄스 제논 램프로 부터 나온 365nm radiation을 가지고 여기시킴에 따라, 녹색의 발광영역인 520nm에서 피크를 갖는 넓은 밴드의 발광 스펙트럼을 보였다. 520nm에 있는 피크는 Eu²⁺의 f-d 천이에 기인한 흡수피크를 갖고 있다. 발광 스펙트럼은 520nm에서 피크를 갖는 스펙트럼으로 육안으로는 밝은 황녹색으로 보인다. 사람의 시신경에 매우 민감한 광의 파장은 암순응에서 510nm로 명순응에서는 550nm이기 때문에 본 연구에서 얻어진 색은 사람에게 있어서 매우 밝게 보이는 색이 된다.

Fig.5는 SrAl₂O₄:Eu 형광체의 잔광특성을 나타낸 그림이다. SrAl₂O₄:Eu 형광체의 잔광 휘도는 ZnS:Cu 형광체에 비교하여 매우 높으며, 또한 잔광의 감혼도 완만하게 나타난다. 인간에 있어서 암순응의 육안에서 충분히 인식 가능한 발광휘도의 레벨은 0.32mcd/m²로 알려져 있기 때문에 본 연구 개발에서 얻은 형광체는 그 휘도까지 감혼하는 데 요하는 시간이 1000분 이상의 장잔광을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

4. conclusion

습식합성법인 수열합성법으로 sub-micron 크기의 SrAl₂O₄:Eu 초미세 분말을 합성할 수 있었으며, Ar-H₂ 환원가스 분위기에서 1100-1400℃ 온도로 2시간동안 열처리하였을 경우, 전형적인 형광 특성을 잘 나타내었다. SrAl₂O₄:Eu 형광체 분말의 XRD 회절분석 결과, 용제로 첨가시킨 B³⁺의 영향에 의해 순수한 스피넬 상, SrAl₂O₄ 보다 회절각(2θ)이 낮은 쪽으로 약간 이동하였다. 분말의 여기 및 발광 특성을 측정된 결과, 발광파장을 520 nm로 고정시켜 측정된 여기스펙트럼은 250~450 nm의 넓은 파장영역에 걸쳐 여기가 일어났고, 발광스펙트럼은 520 nm에서 최대 피크를 나타내었다. 또한 10분간 여기시킨 후 520 nm 파장에 대한 잔광 특성이 1000분 이상 지속되는 우수한 장잔광 특성을 나타내었다.

Acknowledgements

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-000-00338-0) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- [1] T. Peng, H. Yang, X. Pu, B. Hu, Z. Jiang, and C. Yan, *Mater. Lett.*, (in press).
- [2] P. Yang, M. K. Lu, C. F. Song, D. Xu, D. R. Yuan, D. X. Cao, and F. Gu, *Optical Materials*, vol.20, p.135 (2002).
- [3] A. Nag and T.R.N. Kutty, *J. Alloys and Comp.*, vol.354, p.221 (2003).
- [4] P. Yang, M. K. Lu, D. Xu, D. R. Yuan, C. F. Song, Z. Q. Liu, and D. H. Chen, *Mater. Sci. & Eng.*, vol.B96, p.33 (2002).
- [5] 유연태, 김병규, 남철우, *한국재료학회지*, vol.8(11), p.999 (1998).

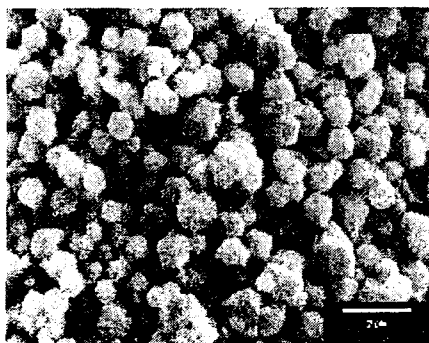


Fig.1 SEM photograph of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ synthesized by hydrothermal synthesis.

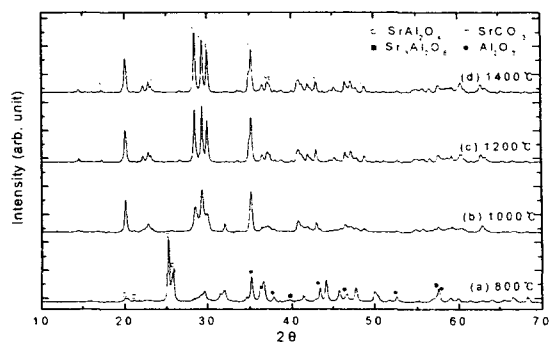


Fig.2 XRD patterns of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor sintered at (a) 800°C, (b) 1000°C, (c) 1200°C and (d) 1400°C.

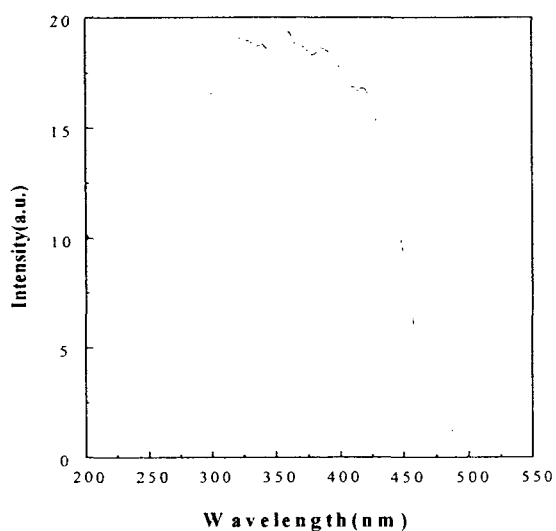


Fig.3 Excitation spectrum of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ monitored at 520nm.

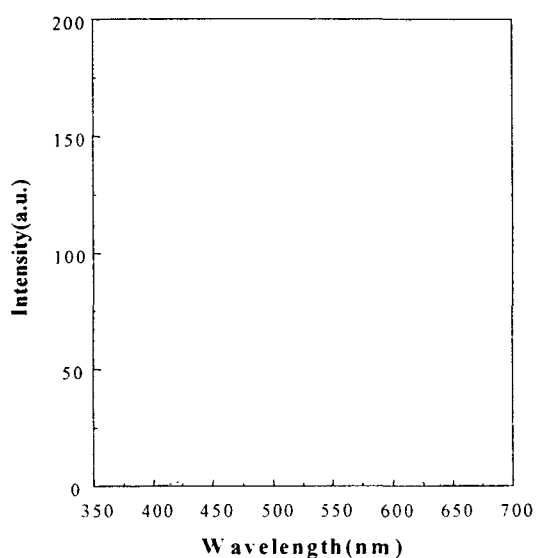


Fig.4 Emission spectrum of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$.

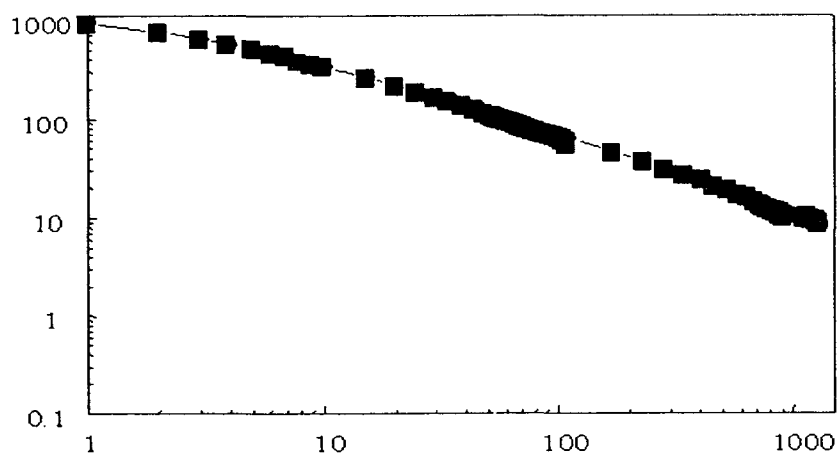


Fig.5 Afterglow decay characteristic of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ with $\log(\text{time})$.