

Eu 부활형 Sr-Al-O계 장잔광 형광체의 합성과 잔광특성

이영기 · 김정열 · 김병규* · 유연태*

위덕대학교 공과대학 반도체공학과
*한국자원연구소 자원활용소재연구부

Synthesis and After-Glow Characteristics of Eu Activated Sr-Al-O Long Phosphorescent Phosphor

Young-Ki Lee, Jung-Yeul Kim, Byung-Kyu Kim* and Yeon-Tae Yu*

Department of Semiconductor Engineering, Ui-Duk University, Kyongju 780-910

*Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Taejeon 305-350

(1998년 5월 18일 받음, 1998년 6월 18일 최종수정본 받음)

초 록 SrAl₂O₄:Eu²⁺를 합성하여 장잔광 촉광재료로서 가장 중요한 발광특성과 장잔광특성을 조사하였다. 용제로서 B₂O₃를 3wt% 첨가한 SrCO₃, Eu₂O₃, Al₂O₃의 혼합분말은 1000°C 이상에서 모체결정인 SrAl₂O₄의 단일상이 형성되었으나, 장잔광 형광체로서 최적의 합성조건은 1300°C, 3시간이었다. 그리고 SrAl₂O₄:Eu²⁺는 부활제인 Eu²⁺의 4f⁶5d¹ → 4f⁷ 전이에 기인하여 황록색 발광영역의 520nm (2.384eV)를 최대 발광파장으로 하는 450~650nm의 폭넓은 발광스펙트럼을 보였으며, 또한 발광파장을 520nm로 고정하여 측정된 여기스펙트럼의 최대 흡수피크는 360nm이고 250nm에서 480nm의 넓은 범위에서 흡수스펙트럼이 관찰되었다.

Abstract The synthesis of SrAl₂O₄:Eu²⁺ phosphor and its properties of both photoluminescence and long-phosphorescent were investigated as a function of sintering condition. Single phase of SrAl₂O₄ was obtained by sintering the mixtures of SrCO₃, Eu₂O₃, Al₂O₃ and 3wt% B₂O₃ powders over 1000°C in Ar/H₂ atmosphere. The optimum sintering condition for the long-phosphorescent phosphor of SrAl₂O₄:Eu²⁺ was found at 1300°C for 3 hours. The PL emission spectrum of SrAl₂O₄:Eu²⁺ shows a maximum peak intensity at 520nm (2.384eV) with a broad emission extending from 450 to 650nm which resulted from the 4f⁶5d¹ → 4f⁷ transition of Eu²⁺ under 360nm excitation. Monitored at 520nm, the excitation spectrum of SrAl₂O₄:Eu²⁺ exhibits a maximum peak intensity at 360nm (3.44eV) with a broad absorption band extending from 250 to 480nm.

1. 서 론

촉광재료는 전등이나 태양광 등의 빛의 자극을 받아 에너지를 흡수한 후, 이를 가시광으로 환원하여 어두운 곳에서 발광하는 성질, 즉 촉광성을 가진 재료로서 일반적으로 장잔광성 형광체가 이용되고 있다. 이러한 촉광성물질은 그간 수많은 연구가 수행되었으며, 그중에서 특히 CaS, CaSrS, ZnS, ZnCdS와 같은 황화물계 화합물을 모체결정(host)으로 하는 형광체는 체계적으로 많은 연구가 수행되고 있다.^{1~3)} 그러나, CaS계 형광체는 대기중의 습기나 탄산가스에 매우 불안정하여 내구성이 저하되며, 또한 ZnCdS계는 공해원소인 Cd를 사용하기 때문에 전혀 사용되지 못하고 있는 실정이다. 그러나 이들 중에서 황화아연계 형광체(ZnS:Cu)만은 시계 등의 야광문자판이나 방제 표시용 등에 이용되고 있는 정도이나, 이 또한 잔광시간이 짧고 발광의 감도가 크다는 결점뿐만 아니라 입자를 미세화시켜 도료화, 잉크화하여 사용할 경우에 잔광회도가 급격하게 저하되는 결점들로 인하여 사용처가 지극히 제한되어 있는 실정이다. 또한 비교적 최근에 개발된 무정형 촉광재료 역시 발광의 감도가 심하고 수명이 짧은 것 등이 결점으로 지적되고

있다. 따라서 종래의 촉광재료에 비하여 고휘도, 장잔광특성뿐만 아니라 화학적·환경학적으로도 안정한 범용의 새로운 촉광재료, 특히 산화물계 장잔광 촉광재료의 개발이 절실히 요구된다.

SrAl₂O₄:Eu²⁺계 형광체는 SrO와 Al₂O₃의 화합물인 stuffed tridymite 구조의 SrAl₂O₄ 모체결정에 부활제(activator)로 Eu를 도핑시킨 촉광형 형광체로서 초기에는 주로 램프와 음극선관(cathode-ray tube, CRT) 등에 응용하고자 연구되었다.^{4~6)} 또한 최근에는 MAl₂O₄(M=Ba, Sr, Ca, Mg)의 모체결정에 피토륨이온을 부활제로 도핑한 형광체가 장잔광 촉광재료로서 우수한 특성을 갖고 있는 것으로 보고되어 과거와 같은 촉광성 형광체의 주된 용도인 야광도료는 물론, 다른 형광체의 여기원으로서도 응용 가능성이 크게 기대되고 있다.^{7~8)} 그러나, 이들 형광체의 형광기구 및 장잔광특성 등에 대한 체계적인 연구는 매우 미흡한 상태이다.

본 연구에서는 촉광재료로서 장잔광특성이 뛰어난 형광체를 제조하기 위하여 소정 mol비의 SrCO₃와 Al₂O₃의 혼합물에 부활제로서 Eu₂O₃를 첨가하여 98%Ar+2%H₂의 환원분위기에서 고상반응시켜 SrAl₂O₄:Eu²⁺를 합성한 후,

장잔광 축광재료로서 가장 중요한 발광특성과 장잔광특성을 조사하였다. 또한 형광체 합성시의 반응온도 및 반응시간 등이 모체결정인 SrAl₂O₄의 형성 및 발광특성에 미치는 영향에 대해서도 조사하였다.

2. 실험방법 및 장치

2.1. 출발원료

본 연구에서 SrAl₂O₄의 모체결정을 합성하기 위한 출발원료는 99.99% 이상의 고순도 SrCO₃와 Al₂O₃의 분말을 사용하였고, 모체결정에 도핑시키기 위한 부활제의 원료로는 99.9% 이상의 Eu₂O₃의 분말이었다. 또한 용제로서는 B₂O₃ (99.99%)의 분말을 사용하였으며, 본 연구에서는 3wt%로 고정하였다.

2.2. 시료의 합성

그림 1은 Eu⁺ 부활형 Sr-Al-O계 형광체의 합성 과정을 flow chart로 나타낸 것이다. 먼저, SrCO₃, Al₂O₃, Eu₂O₃, B₂O₃를 소정의 mol비가 되도록 평량한 후 혼합하였는데, 이때 분말원료의 비산방지와 보다 효과적인 혼합을 위하여 에탄올 중에서 24시간 불밀을 이용하여 습식혼합하였다. 그리고 혼합 후 함유된 에탄올을 제거하기 위하여 130℃에서 24시간 건조하여 시료로서 사용하였다. 고상반응 시료로는 혼합분말을 그대로 사용하거나, 혹은 혼합분말을 200kg/cm²로 일축가압하여 pellet상 (13mmφ)으로 성형하여 사용하였다. 고상반응은 알루미늄튜브의 수직형관상로를 사용하였고, Eu(III)가 Eu(II)로 환원되기 쉬운 환원분위기 (98%Ar+2%H₂의 혼합가스) 중에서 반응온도 1000~1400℃, 반응시간 1~16시간의 조건하에서 실시하였다. 이때 승온속도는 5~7℃/min로 일정하게 유지하였으며 노내온도가 반응온도에 도달하면 일정시간을 유지시켜 소결반응을 실시한 후, 반응로의 온도가 상온에 도달한 다음 시료를 꺼내어 각각의 특성평가를 실시하였다.

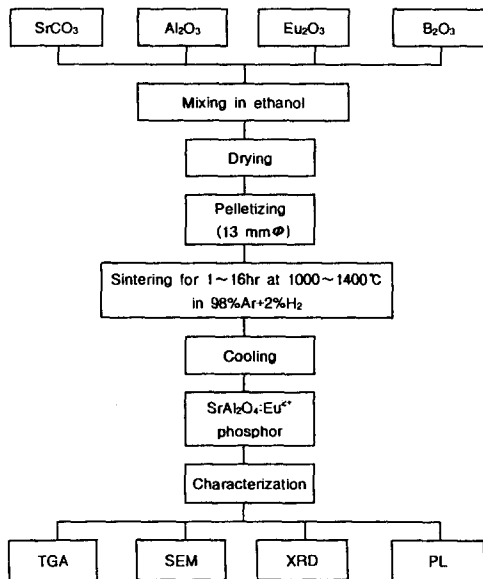


Fig. 1. Flow chart for the sample preparation of Eu-doped Sr-Al-O long phosphorescent phosphor.

2.3. 시료의 특성 분석

합성된 SrAl₂O₄:Eu²⁺계 형광체에 대한 결정구조 및 발광특성은 다음과 같은 분석기기를 사용하여 검토하였다.

2.3.1. 열분석

혼합된 분말시료의 최적의 합성온도를 결정하기 위한 수단으로 electrobalance (Dupon사)를 사용하여 열중량분석(TGA)을 실시하였다. 분석조건은 0.3ml 용량의 알루미늄나도가니에 100mg 정도의 시료를 장입한 후, 98%Ar+2%H₂의 환원분위기중에서 승온속도 20℃/min로 일정하게 유지하여 25~1400℃의 온도범위에서 혼합된 시료의 열분해거동을 조사하였다.

2.3.2. X-선 회절 분석 및 입자 관찰

환원성 분위기에서 합성된 Eu⁺ 부활형 Sr-Al-O계 형광체 분말시료의 결정구조 및 반응성을 조사하기 위하여 일본 Rigaku(주)사의 X-선 회절장치를 사용하였다. 이 때 사용한 X-선의 target는 CuK_α이었고, 30kV-30mA의 동일조건에서 X-선 회절 분석을 하였으며, 본 회절장치에 부착된 computer를 이용하여 측정된 회절패턴으로부터 시료의 결정구조 및 격자상수를 측정하였다. 그리고 분말시료의 형상 및 분포상태는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

2.3.3. 여기 및 발광스펙트럼 분석

시료의 여기 및 발광스펙트럼은 Model 8100 Spectrofluorometer (SLM Instruments, Inc)를 사용하여 조사하였다. 13mmφ pellet(0.7g의 분말원료로 제조)을 pulse Xe 방전램프로부터 360nm에서 여기시켰으며, 이때의 발광파장은 120 nm/min의 주사속도로 400nm에서 700nm까지 주사하여 얻었다. 한편 여기스펙트럼의 측정은 120nm/min의 주사속도로 200nm에서 500nm까지 주사하여 얻었고, 이때의 발광파장은 520nm로 고정하였다.

2.3.4. 장잔광 특성 분석

장잔광특성 분석장비는 자체 제작한 장비로서 장치구성도는 그림 2와 같다. 태양광과 유사한 백색광을 방출하는 Xe 램프가 장착되어 있고, 램프로부터 나온 빛은 지름 40mm의 zoom 렌즈로 excitation monochromator의 입사슬릿에 초점을 맞추어 파장별로 사용할 수 있도록 되어 있으며, 광원 쪽에 사용한 단색화 장치는 GCA/McPERSON사의 제품으로 188 grooves/nm grating을 사용하여 파장

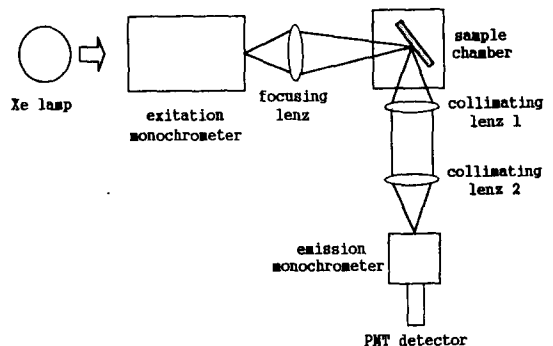


Fig. 2. Schematic diagram of fluorescence detection system.

범위 200~800nm까지 사용할 수 있다. 또한 선택적으로 얻어진 여기광원은 $F/n=1.5$ 인 볼록렌즈를 사용하여 시료에 초점을 맞추었다. 시료에서 방출되는 형광의 측정효율을 높이기 위하여 시료와 검출기 사이에 수집용 렌즈인 $F/n=1.5$ 와 $F/n=7.5$ 인 볼록렌즈를 조합 설치하여 빛을 모아 2차 분광기인 emission monochromator (1200 grooves/nm, focal length=25cm, Oriol Co.)의 입사슬릿 (slit width=100 μ m)으로 보내도록 설치하여 시료에서 방출되는 가시광선 영역의 형광을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SrAl₂O₄:Eu²⁺ 형광체의 합성

모체 결정인 SrAl₂O₄에 Eu 이온으로 부활시킨 형광체를 고상 소결반응으로 합성하였다. 고상 소결반응중에는 원료의 분해, 모체결정의 생성, 부활체의 도입 및 생성한 형광체 입자의 성장 등과 같은 여러 가지 반응이 일어나므로, 먼저 최적의 합성조건을 확립하기 위하여 각 반응조건의 변화에 따른 열적특성과 결정구조 및 반응성 등을 검토하였다.

3.1.1. 시료의 열적 특성

SrAl₂O₄:Eu²⁺ 형광체를 합성하기 위하여 소성전에 SrCO₃:Eu₂O₃:Al₂O₃=0.995:0.005:1의 mol비로 혼합하고 용제로서 B₂O₃을 3wt% 첨가하여 에탄올 중에서 습식혼합한 시료를 건조한 후 열분석을 실시하였다. 열분석은 최적의 소성온도와 시간을 결정하기 위하여 일정한 승온속도에서 열중량 분석하는 방법과 소정의 온도까지 승온시킨 다음, 그 온도에서 일정 시간 유지한 후 다시 일정 승온속도의 조건에서 열중량분석하는 2가지 방법으로 각각 실시하였다.

그림 3은 알루미늄 cell에 장입된 혼합시료(100mg)에 대한 일정 승온속도 (20 $^{\circ}$ C/min) 하에서의 중량변화율 (TGA) 곡선과 TGA 곡선을 미분한 DTGA 곡선의 반응온도와와의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 대략 680 $^{\circ}$ C 부근에서 중량감소가 시작되어 963 $^{\circ}$ C에서 가장 급격한 중량감소를 보였으나, 971 $^{\circ}$ C 이상에서 중량감소를 나타내

지 않았다. 이와 같은 온도에 따른 중량변화는 시료중의 SrCO₃의 열분해에 주로 기인되며, SrCO₃가 680 $^{\circ}$ C 부근에서 열분해함으로써 SrCO₃중의 CO₂가 gas의 형태로 방출되어 중량이 감소하여 971 $^{\circ}$ C 이상에서 전체적으로 18.1%까지 감소되었다. 이는 원료분말에서 CO₂ gas 발생으로 감소되는 이론 중량감소율 17.6%와 분말원료에 흡착되어 있는 소량의 에탄올의 증발(그림중의 100 $^{\circ}$ C 이하의 중량감소율)을 고려하면 거의 일치하는 값이다. 일반적으로 SrCO₃는 1100 $^{\circ}$ C에서 열분해가 일어나 SrO를 생성하고 CO₂ gas를 발생시키는 것으로 알려져 있으나, 본 연구에서는 680 $^{\circ}$ C 부근에서 SrCO₃의 열분해반응이 시작되어 963 $^{\circ}$ C에서 가장 급격한 중량감소를 나타내었는데, 이는 원료 중에 함유된 Al₂O₃가 염기로 작용하여 SrCO₃의 분해반응을 촉진시킨 때문이라 생각된다.

한편, 모체결정인 SrAl₂O₄는 SrO와 Al₂O₃의 고상 소결반응에 의해 생성되므로 C 등이 불순물로서 혼합되지 않은 균일한 결정을 얻기 위해서는 SrCO₃의 분해반응이 완전히 일어난 후, 모체결정이 생성되도록 합성조건을 선택하는 것이 바람직하다고 생각된다. 그림 4는 온도 조건을 변화시키면서 측정된 혼합분말의 열분석결과를 나타낸 것으로 상온에서 800 $^{\circ}$ C까지는 20 $^{\circ}$ C/min의 일정한 승온속도로 승온시킨 다음 800 $^{\circ}$ C에서 2시간 유지하고, 다시 800 $^{\circ}$ C에서 1000 $^{\circ}$ C까지 승온속도 20 $^{\circ}$ C로 승온시킨 열처리조건에서의 중량변화율을 나타낸 것이다. 이와 같은 열분석조건에서 800 $^{\circ}$ C는 그림 3과 SrO-Al₂O₃의 상태도⁹⁾로부터 SrCO₃의 열분해는 일어나지만 SrAl₂O₄가 생성되지 않는 온도이다. 그림에서와 같이 중량감소는 상온에서 800 $^{\circ}$ C까지는 약 5.3%의 중량이 감소하였고, 800 $^{\circ}$ C의 일정온도에서도 10, 30, 60, 80분 후에 각각 10.0, 13.0, 16.5, 17.9%까지 중량이 감소하였으나, 그 이상의 시간에서는 중량변화가 거의 일어나지 않았다.

이상의 열분석결과로부터 혼합분말중의 SrCO₃가 SrO와 CO₂로 분해되는 열분해반응은 680 $^{\circ}$ C와 971 $^{\circ}$ C 사이에서 일어나며, SrAl₂O₄가 생성되지 않는 온도인 800 $^{\circ}$ C에서 2시

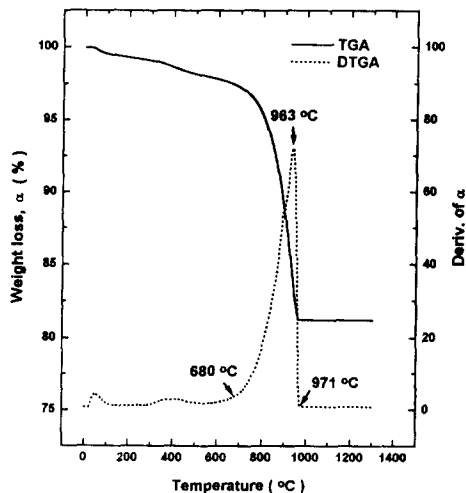


Fig. 3. TGA and DTGA curves of the mixture powder (SrCO₃:Eu₂O₃:Al₂O₃=0.995:0.005:1) as a function of temperature.

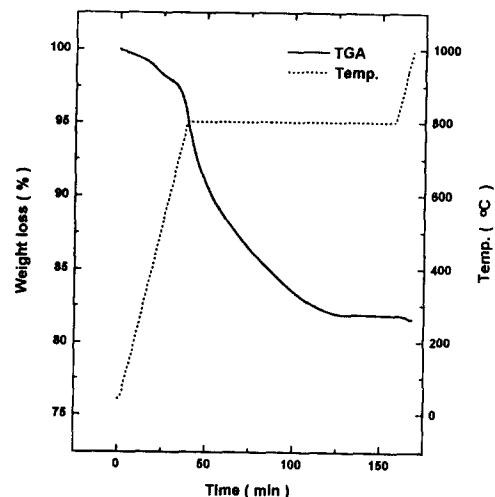


Fig. 4. TGA and Temp. curves of the mixture powder (SrCO₃:Eu₂O₃:Al₂O₃=0.995:0.005:1) as a function of temperature.

간 정도 유지해도 SrCO_3 의 열분해가 완료된다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 본 연구에서는 형광체 합성의 1단계로 800°C 에서 일정한 시간 동안 반응시켜 SrCO_3 를 SrO 로 전환시키는 분해반응단계와, 1000°C 이상의 온도에서 SrO 와 Al_2O_3 의 분말간에 모체결정인 SrAl_2O_4 의 생성과 부활제인 Eu 이온이 모체결정에 혼입되는 반응이 동시에 일어날 수 있는 2단계 열처리조건으로 시료를 합성하였다.

3.1.2. 합성온도에 따른 구조변화

Sr-Al-O 계 장잔광 형광체합성의 최적조건을 조사하기 위하여 열분석시료와 동일한 조성비의 혼합분말을 800°C 에서 2시간 유지한 다음, $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ 의 합성온도에서 각각 소정시간 반응시켜 결정구조 및 반응성 등을 조사하였다.

그림 5는 합성온도를 1000°C 에서 1300°C 까지 100°C 간격으로 변화시켜 2시간 열처리한 시료의 X-선회절분석 결과이다. 이 그림에서 나타내지 않았지만, 합성온도 900°C 에서는 SrAl_2O_4 의 회절피크와 함께 미반응물인 SrO 의 회절피크가 관찰되었다. 그러나 그림에서와 같이 1000°C 이상의 온도에서는 SrAl_2O_4 의 stuffed tridymite 구조를 갖는 단일상이 형성되었는데, Blasse 등에 의하면 용제가 첨가하지 않은 SrCO_3 , Eu_2O_3 , Al_2O_3 의 혼합분말로부터 단일상의 SrAl_2O_4 가 형성되기 위해서는 1400°C 이상의 온도가 요구된다고 보고하였다.⁴⁾ 일반적으로 용제는 새로운 발광 중심을 형성하지는 않으나, 모체결정과 부활제를 잘 결합시

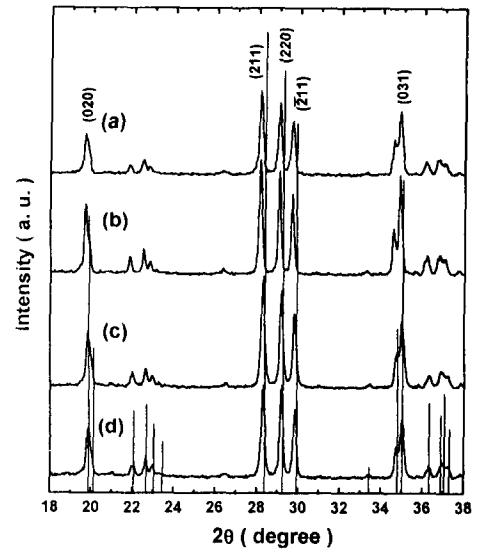
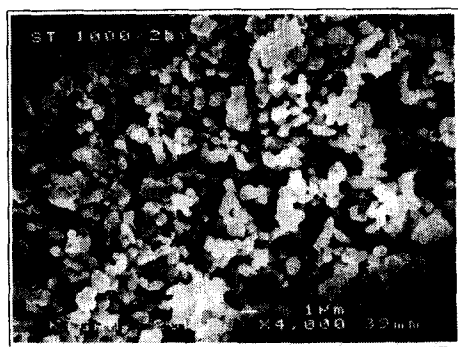
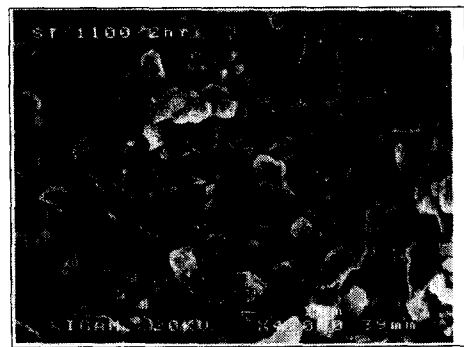


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the $(\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})\text{Al}_2\text{O}_4$ phosphor synthesized at (a) 1000°C , (b) 1100°C , (c) 1200°C and (d) 1300°C for 3 hr, respectively.

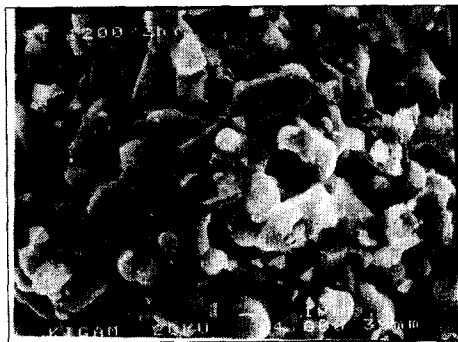
켜서 발광효율을 개선시킬 뿐만아니라 반응온도를 감소시킨다.¹⁰⁾ 따라서 본 연구에서 용제로서 첨가한 B_2O_3 가 반응온도를 저하시켜 1000°C 에서도 SrAl_2O_4 의 단일상이 형성된 것으로 생각된다. 또한 비교를 위하여 그림에서 수직선으로 나타낸 JCPDS카드 (No. 9-39)의 SrAl_2O_4 회절패턴



(a) 1000°C



(b) 1100°C



(c) 1200°C



(d) 1300°C

Fig. 6. SEM photographs of the $(\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})\text{Al}_2\text{O}_4$ phosphor synthesized at (a) 1000°C , (b) 1100°C , (c) 1200°C and (d) 1300°C for 3 hr, respectively.

으로부터 알 수 있는 바와 같이 합성온도가 증가함에 따라 SrAl_2O_4 의 모든 회절피크가 저각도 쪽으로 이동하였다. 특히 1200°C 와 1300°C 의 경우에는 저각도 쪽으로 0.2° 정도 이동되었는데, 이는 AlO_4 의 4면체가 상호 정점을 공유하여 6원환을 이루는 tridymite와 유사한 구조^{11,12)}인 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 1.17\AA 로 Sr^{2+} 의 이온반경 1.16\AA 와 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 0.2\AA 인 B^{3+} 이 Al^{3+} (0.57\AA)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. 이와 같은 거동은 1300°C 에서 합성시간을 각기 달리한 실험에서도 관찰되었는데, 반응시간이 1시간인 경우에는 회절각의 이동이 확인되지 않았으나 2시간의 합성시간에서부터 관찰되기 시작하였으며, 2시간 이상 합성시간을 길게 하여도 피크 형태 및 강도뿐만 아니라 피크의 이동정도 등에서 특별한 변화를 확인할 수 없었다.

그림 6은 합성온도를 1000 에서 1300°C 까지 100°C 간격으로 변화시켜 2시간 소결처리한 시료의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 사진에서와 같이 원료분말은 불규칙한 형상을 갖으며, 소결처리하는 동안에 일반적인 열처리과정에서 나타나는 입자성장이 일어남을 알 수 있다. 즉, 소성온도가 1000°C 인 시료(a)에서는 $1\sim 3\mu\text{m}$ 정도로 매우 미세하였으나, 1200°C 이상의 합성온도에서는 입자성장이 현저하게 일어나 1300°C 에서는 결정입자가 $10\sim 14\mu\text{m}$ 정도까지 성장하였다. 이러한 결정입자의 조대화는 용제로서 첨가한 B_2O_3 가 소결처리를 용해되어 입자들의 미끄럼이나 회전이 용이하도록 조장함으로써 입자상호간의 확산반응을 촉진시켰기 때문이라고 생각된다.

3.2. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 발광특성

일반적으로 형광체의 발광특성은 어떤 파장의 빛에 의하여 주로 여기되며, 또한 어떠한 색깔의 빛으로 발광하는가를 여기스펙트럼과 발광스펙트럼을 측정함으로써 쉽게 조사할 수 있다.

그림 7은 1300°C 에서 3시간 소결시킨 $13\text{mm}\phi$ 의 pellet 상의 시료를 360nm 파장의 pulse Xe 방전램프로 여기시켜 측정된 발광스펙트럼과 여기스펙트럼의 발광특성을 나타낸 것이다. 이때 발광스펙트럼의 측정은 상온에서 $120\text{nm}/\text{min}$ 의 주사속도로 400nm 에서 700nm 까지 주사하여 얻었으며, 여기스펙트럼은 발광파장은 520nm 로 고정하여 200nm 에서 500nm 까지 주사하여 측정하였다. 그림에서와 같이 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 발광스펙트럼은 종래의 측광재료인 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 의 발광파장(530nm)과 거의 같은 황록색 발광영역인 520nm (2.384eV)를 최대 발광파장으로 하는 $450\sim$

650nm 의 폭넓은 발광스펙트럼을 보였는데, 이는 SrAl_2O_4 의 기지에 도핑시킨 부활제인 Eu^{2+} 의 $4f^65d^1\rightarrow 4f^7$ 천이에 의한 특징적인 발광이라 생각된다.^{7,8)} 그리고 결정성이 뛰어난 단결정체에서는 일반적으로 sharp한 발광스펙트럼을 나타내는데 반하여 520nm 발광의 반치폭은 85.7nm 로 매우 넓은 발광스펙트럼을 나타내었는데, 이는 측정시료가 단결정체가 아닌 분말상의 결정입자이기 때문이라 생각된다. 또한 발광파장을 520nm 로 고정하여 측정한 여기스펙트럼에서와 같이 최대 흡수피크는 360nm 이었고 250nm 에서 480nm 의 넓은 범위에서 흡수스펙트럼이 관찰되었는데, 이러한 여기피크들은 SrAl_2O_4 결정의 band gap energy (E_g)가 5.6eV ⁷⁾인 점을 고려하면 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 시료의 결정결함에 의한 깊은 준위들 사이에서 일어나는 여기피크라고 생각된다. 그런데 이러한 여기피크들중에서 그림에서 표시된 4개의 여기피크는 부활제인 Eu^{2+} 의 $4f^7\rightarrow 4f^65d^1$ 천이에 기인된 여기피크⁸⁾이며, 그 이외의 피크들은 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 합성중에 Eu의 부활제가 격자 사이에 들어가 있는 침입형 결함(interstitial defect)이나 결정체 모입상태에서 형성되는 결정입계(grain boundary) 등에 의한 여러 가지 형태의 결정결함에 기인한 깊은 준위들 사이에서 일어나는 복합적인 여기피크들로 생각된다. 따라서 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 최적 여기파장은 360nm 이며, 또한 250nm 에서 450nm 의 범위의 여기파장은 태양광에 많이 포함되어 있는 파장영역이므로 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 실외의 태양광에 의해서도 쉽게 여기되어 발광할 수 있으며, 320nm 이하의 파장에서는 여기강도가 현저히 저하³⁾되는 종래의 측광재료인 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 에 비하여 훨씬 넓은 파장영역의 빛에 의하여 쉽게 여기되어 발광할 수 있는 물질이라고 생각된다.

3.2.1. 온도에 따른 발광특성

야광도료 등에 이용되는 측광재료는 고휘도의 발광특성 뿐만 아니라 잔광시간이 긴 장잔광특성이 요구된다.

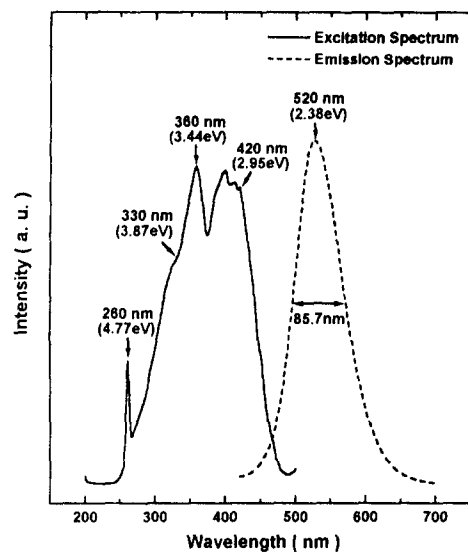


Fig. 7. Emission and excitation spectra of the $(\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})\text{Al}_2\text{O}_4$ phosphor synthesized at 1300°C for 3 hr in Ar/H_2 atmosphere.

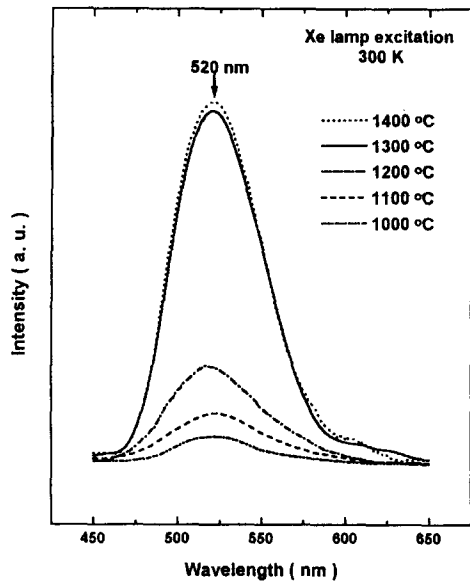


Fig. 8. Emission spectra of the $(\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})\text{Al}_2\text{O}_4$ phosphors synthesized at 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C and 1400°C for 3 hr, respectively.

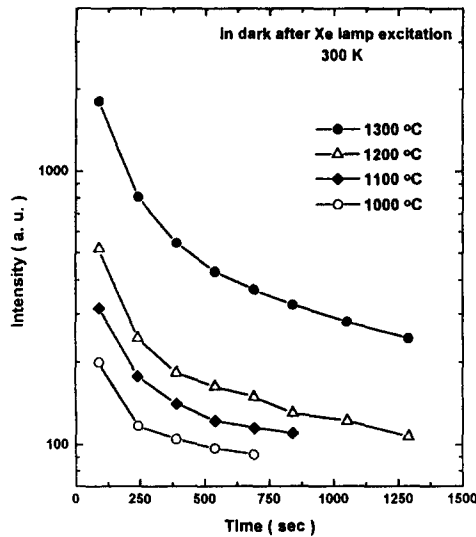


Fig. 9. Phosphorescence characteristics for $(\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})\text{Al}_2\text{O}_4$ phosphors synthesized at 1000°C, 1100°C, 1200°C and 1300°C for 3 hr, respectively.

그림 8은 합성온도를 1000°C에서 1400°C까지 100°C 간격으로 변화시켜 2시간 열처리한 시료의 발광강도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 합성온도에 관계없이 황녹색 발광영역인 520nm(2.384eV)에서 뚜렷한 발광피크를 나타내었으며, 이는 SrAl_2O_4 의 기지에 확산시킨 Eu 불순물 이온의 부활제에 의한 발광으로 생각된다. 그러나, 합성온도가 증가됨에 따라서 발광강도 역시 점차 증가하여 그림에서 알 수 있는 바와 같이 합성온도 1300°C인 경우에 급격한 강도 변화를 나타내었으나, 1300°C 이상의 합성온도에서는 발광피크의 형태나 강도에서 뚜렷한 변화가 관찰되지 않았다. 이와 같은 사실은 그림 5에서와 같이 1000°C 이상의 합성온도에서 단일상의 SrAl_2O_4 가 형성되었다고 할지라도 부활제로 첨가한 Eu_2O_3 중의 Eu^{2+} 이온이 전하보상

현상에 의하여 SrAl_2O_4 결정의 Sr^{+2} 위치에 얼마나 치환되어 안정한 발광중심(luminescence center)을 형성하였는지의 여부와 관계된 것으로 생각된다. 즉 합성온도의 증가에 따른 발광강도의 증가는 환원분위기중에서 Eu^{3+} 이온이 Eu^{2+} 이온으로 환원되어 치환됨으로써 안정한 발광중심을 형성하였기 때문이라 생각된다.¹³⁾

그림 9는 태양광과 유사한 백색광을 방출하는 Xe 램프로 10분간 여기시킨 후, 암상태에서 합성온도에 따른 잔광특성을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 잔광강도는 합성온도에 관계없이 시간에 따라 지수 함수적으로 감소하는 경향을 보였고, 1000초 경과된 후의 발광세기는 90초의 약 1/5정도로 감소되었으며, 특히 1300°C 이상에서 합성한 시료는 300분(6시간) 후에 암상태에서 시료를 보았을 때 육안으로도 측정시료를 구별할 수 있을 정도의 장잔광특성을 나타내었다. 따라서 육안으로 관측 가능한 휘도가 0.32mcd/m²임을 감안하면 6시간 후에도 이 이상의 휘도를 나타내는 잔광특성이 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 장잔광특성은 보통 형광의 경우는 여기과장 360nm의 여기광에 의해 전자가 4f⁷상태에서 4f⁶5d¹상태로 여기된 후 재차 4f⁷상태로 천이됨에 따라 520nm에서 발광하는 반면에, 잔광은 단과장의 여기광에 의하여 4f⁷5d¹상태보다도 높은 준위에 존재하는 trap준위에 여기·포획되어 포획된 전자가 열적에너지($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ 형광체의 경우 200K 이상의 온도)에 의하여 trap으로부터 해방되어 평형에 도달되는데 장시간이 소요되기 때문이다.⁸⁾ 따라서 이와 같이 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ 가 장시간 동안 발광하는 장잔광특성은 축광재료로서 대단히 유효하다는 것을 의미한다.

3.2.2. 시간에 따른 발광특성

그림 10은 최대 발광강도를 보인 1300°C에서 합성시간에 따른 발광강도의 변화를, 그리고 그림 11은 잔광특성을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 시간에 관계없이 황녹색

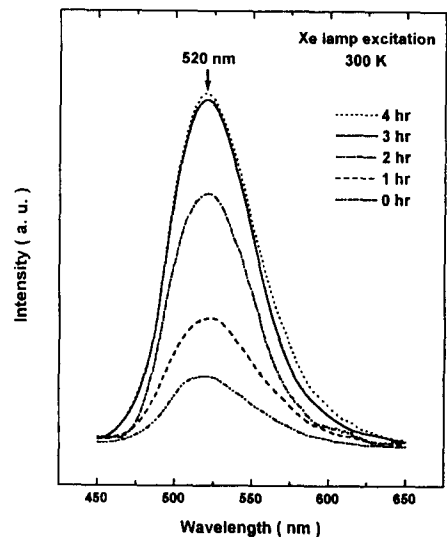


Fig. 10. Emission spectra as function of time for $(\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})\text{Al}_2\text{O}_4$ phosphors synthesized at 1300°C for 3 hr in Ar/H_2 atmosphere.

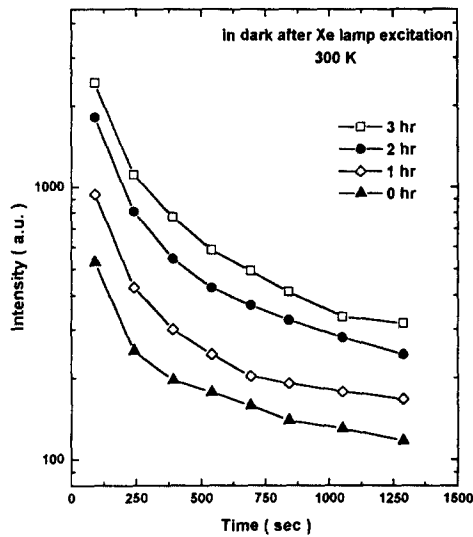


Fig. 11. Phosphorescence characteristics as function of time for $(\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})\text{Al}_2\text{O}_4$ phosphors synthesized at 1300°C for 3 hr in Ar/H_2 atmosphere.

발광영역인 520nm (2.384eV)에서 뚜렷한 발광피크를 나타내었고, 또한 합성시간이 증가됨에 따라 발광강도 역시 점차 증가하였으나 3시간 이상의 합성시간에서는 발광피크의 형태나 강도에서 뚜렷한 변화가 관찰되지 않았다. 또한 그림 11의 잔광특성 역시 합성시간에 관계없이 시간에 따라 지수 함수적으로 감소하며, 합성시간이 길어질수록 잔광강도가 증가하는 경향을 보여 3시간 동안 소결한 시료에서 최대 잔광강도를 나타내었다.

4. 결 론

축광재료로서 장잔광특성이 뛰어난 형광체를 제조하기 위하여 소정 mol비의 SrCO_3 와 Al_2O_3 의 혼합물에 불활제로서 Eu_2O_3 를 첨가하여 $98\%\text{Ar} + 2\%\text{H}_2$ 의 환원분위기에서 고상반응시켜 장잔광성이 우수한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 를 합성한 후, 장잔광 축광재료로서 가장 중요한 발광특성과 장잔광특성을 조사하였다. 또한 형광체 합성시의 반응온도 및 반응시간등이 모체결정인 SrAl_2O_4 의 형성 및 발광특성에 미치는 영향에 대해서도 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 용제로서 B_2O_3 를 3wt% 첨가한 SrCO_3 , Eu_2O_3 , Al_2O_3 의 혼합분말은 1000°C 이상에서 SrAl_2O_4 의 stuffed tridymite 구조를 갖는 단일상이 형성되었다.

2) 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 불활제인 Eu^{2+} 의 $4f^{65}d^1 \rightarrow 4f^7$ 전이에 기인한 황 녹색 발광의 520nm (2.384eV)를 최대 발광파장으로 하는 $450\sim 650\text{nm}$ 의 폭넓은 발광스펙트럼을 보였으며, 또한 발광파장을 520nm 로 고정하여 측정된 여기스펙트럼의 최대 흡수피크는 360nm 이고 250nm 에서 450nm 의 넓은 범위에서 흡수 스펙트럼이 관찰되었다.

3) 축광재료로서 가장 중요한 발광 및 장잔광특성이 우수한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 합성온도는 1300°C 이상이 요구되며, 최대 발광강도 및 잔광강도는 합성시간이 3시간 인 경우에 얻어졌다.

참고 문헌

1. P. Goldberg, Luminescence of Inorganic Solids, Academic Press, New York, 273 (1966)
2. W. van Gool, Philips Res. Repts., 3, 1 (1961)
3. A. Suzuki and S. Shinoya, J. Phys. Soc. Japan, 31, 1455 (1971)
4. G. Blasse W. L. Wanmaker, J. W. ter Vrugt and A. Brill, Philips Res. Repts., 23, 201 (1968)
5. F. C. Palilla, A. K. Levine and M. R. Tomkus, J. Electrochem. Soc., 115, 642 (1968)
6. V. Abbruscato, J. Electrochem. Soc., 118, 930 (1971)
7. T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and T. Murayama, J. Electrochem. Soc., 143, 2670 (1996)
8. H. Takasaki, S. Tanabe and T. Hanada, J. Ceramic Soc. Japan, 104, 322 (1996)
9. F. Ganits et al., Phase Diagrams for Ceramists, R. S. Roth et al. (Editors), The American Ceramic Society, Vol. VI, 136 (1987)
10. H. W. Leverenz, An Introduction to Luminescence of Solid, Dover Pub., New York, 77 (1968)
11. F. P. Glasser and L. S. Dent Glasser, J. Am. Ceramic Soc., 46, 377 (1963)
12. O. Muller and R. Roy, The major Ternary Structural Families, Springer-Verlag, New York, 59 (1974)
13. N. Singh, G. L. Marwaha and V. K. Mathur, Phys. Stat, sol(a) 66, 761 (1981)