

고상반응법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 장잔광 형광체 분말의 빛발광 특성

김병규, 유연태, 엄기석*, 이영기**

한국자원연구소 자원활용소재연구부, 대전, 305-350

*위덕대학교 교양학부, 경주, 780-910

**위덕대학교 반도체공학과, 경주, 780-910

(1999년 5월 1일 접수)

Photoluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ long phosphorescent phosphor powder synthesized by solid-reaction method

Byoung-Gyu Kim, Yeon-Tae Yu, Gi-Seog Eom* and Young-Ki Lee**

Division of Minerals Utilization & Materials, Korea Institute of Geology, Mining & Materials (KIGAM), Daejeon 305-350, Korea

*Division of General Education, Ui-Duk University, Kyongju 780-910, Korea

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

(Received May 1, 1999)

요 약 고상반응법으로 Eu와 Dy을 공부활제로 한 SrAl_2O_4 형광체 분말을 합성한 후, PL(Photoluminescence) 측정 장치를 이용하여 장잔광 촉광재료로서 가장 중요한 발광특성과 장잔광특성을 조사하였다. 10 K의 발광스펙트럼은 청색 파장의 450 nm(2.755 eV)와 녹색 파장의 520 nm(2.384 eV)의 위치에서 뚜렷한 발광피크를 나타내었는데 반하여 300 K에서는 450 nm의 발광피크는 관측되지 않고 주로 520 nm의 발광피크가 관측되었다. 그리고 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 형광체의 잔광세기는 시간에 따라 지수 함수적으로 감소되나 발광의 감쇠속도가 작은 뛰어난 장잔광 특성을 나타내었다.

Abstract Properties of both photoluminescence and long-phosphorescent for Eu, Dy-codoped SrAl_2O_4 powder phosphor synthesized by solid reaction method were investigated by PL instrument. Two intense peaks in the emission spectrum measured at 10 K are observed near 450 nm (2.755 eV) and 520 nm (2.384 eV) wavelength, but at 300 K the main peak of 520 nm wavelength is presented. After the removal of light excitation (360 nm), the excellent after-glow characteristic of the phosphorescence were obtained as a result of low decay time, although the after-glow intensities of phosphor vary exponentially with the times.

1. 서 론

형광체중에는 여기광을 차단한 후에도 장시간 발광을 하는 장잔광 형광체가 있으며, 이러한 장잔광 형광체는 자발광형과 촉광형의 2가지 종류가 있다. 자발광 형광체는 발광이 오래 지속되지만 방사선 물질(Pm-147, Ra-226)을 여기원(exciting source)으로 함유하고 있기 때문에 취급이나 폐기에 문제가 있다. 그러나, 촉광성 형광체는 태양광이나 전등 등에 의한 여기 에너지를 축적하여 그 에너지를 차단한 후에도 장시간 발광하는 형광체로서 야광도료 등에 주로 이용되고 있다. 이러한 촉광성 형광체는 지금까지 많은 연구가 수행되어 왔으며, 특히 황화물계 화합물을 모체

결정(host)으로 하는 형광체는 체계적으로 많은 연구가 수행되었다[1-3]. 그러나 ZnS:Cu(녹색), CaS:Bi(청자색) 등의 대표적인 촉광성 형광체는 황화물계인 모체결정이 화학적으로 불안정하여 자외선에 의해 분해되기 쉽고, 그 결과 휘도가 저하하는 등의 실용적인 면에서의 문제점 때문에 주로 실내용으로 사용이 제한되어 왔다. 따라서 종래의 촉광재료에 비하여 고휘도, 장잔광 특성뿐만 아니라 화학적·환경적으로도 안정한 범용의 새로운 촉광재료, 특히 산화물계 장잔광 촉광재료의 개발이 절실히 요구된다.

$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}$ 형광체는 SrO와 Al_2O_3 의 화합물인 stuffed tridymite 구조의 SrAl_2O_4 모체결정에 부활제(activator)로 Eu를 도핑시킨 형광체로서 초기에는 주로 램프와 음극선관

(cathode-ray tube, CRT) 등에 응용하고자 연구되었다[4-6]. 또한 최근에는 MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$)의 모체결정에 희토류 이온을 부활제로 도핑한 형광체가 장잔광 촉광재료로서 우수한 특성을 갖고 있는 것으로 보고되어 과거와 같은 촉광성 형광체의 주된 용도인 야광도료, 표식용 재료는 물론, 전자재료 등의 여러 분야에 응용이 기대되고 있다[7, 8]. 그러나, 이들 형광체의 형광기구 및 장잔광 특성 등에 대한 체계적인 연구는 매우 미흡한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 98%Ar+2%H₂의 환원분위기에 고상반응을 이용하여 형광체의 발광특성 및 발광효율을 개선하는데 필수 불가결한 물질인 Eu와 Dy을 공부활제로 한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 의 형광체를 제조한 후, Photoluminescence를 이용하여 장잔광 촉광재료로서 가장 중요한 발광특성과 장잔광특성을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료

Sr-Al-O계 형광체의 모체결정인 SrAl_2O_4 를 합성하기 위하여 99.99% 이상의 고순도 SrCO_3 와 Al_2O_3 분말(-325#)을, 그리고 부활제로는 99.9% 이상의 Eu_2O_3 와 Dy_2O_3 분말(-325#)을 사용하였으며, 모체결정과 부활제를 결합시켜서 발광효율 개선에 필요한 용제(flux)로는 B_2O_3 (99.99%, -352#)의 분말을 각각 사용하였다. 먼저 Sr-Al-O계 형광체 합성시 최적조성[9]인 $\text{SrCO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{Dy}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.9850:0.0025:0.0050:1$ 의 일정한 조성비(mol%)로 평량한 후 3 wt% B_2O_3 를 첨가하여 에탄올 중에서 24시간 ball mill을 이용하여 습식혼합하였다. 그리고 혼합 후 함유된 에탄올을 제거하기 위하여 130°C에서 24시간 건조시킨 후, 혼합분말 상태로 사용하거나 혹은 프레스를 이용 200 kg/cm²로 일축가압하여 pellet상(13 mmΦ)으로 성형시켜, 알루미늄 튜브의 관상로에서 고상반응시켜 PL 측정용 시료로서 사용하였다. 이때 고상반응은 지금까지의 연구[9-11]에서 확인된 최적 반응조건인 1300°C, 3시간이었으며, 반응가스 분위기는 Eu^{+3} 이온이 Eu^{+2} 로 환원되기 쉬운 98%Ar+2%H₂의 혼합가스를 반응조에 도입시켜 실시하였다. 이와 같은 조건에서 합성된 형광체는 XRD 측정 결과 SrAl_2O_4 의 단일상이었다.

2.2. Photoluminescence 장치 및 측정

고상반응법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 형광체의 광학적 특성을 조사하기 위한 PL 측정 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 저온 PL 측정은 시료들을 He 가스 폐쇄

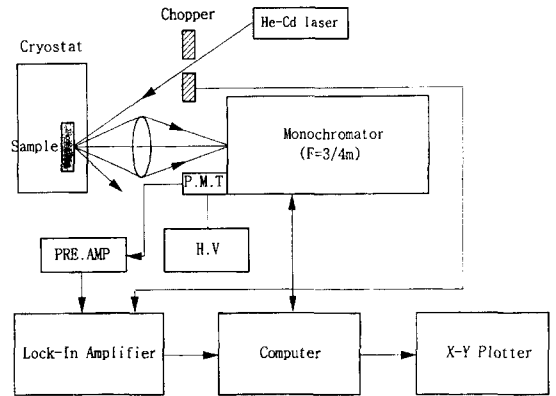


Fig. 1. Block diagram of photoluminescence system.

회로 냉각기(Heliplex, HS-4) 내의 시료 지지대에 crycon grease를 이용하여 부착시켜 수행하였으며, 이때 시료의 최저 온도는 10 K까지 조절할 수 있다. 그리고 발광 스펙트럼을 얻기 위한 여기광으로는 He-Cd laser의 325 nm 파장을 사용하였고, laser로부터 방출되는 불필요한 파장을 걸러 주기 위하여 325 밴드 투과필터를 laser 바로 앞에 설치하였다. 또한 laser광이 입사되는 경로 상에는 여기광을 단속시켜 주기 위하여 light chopper(Rofin, 7500)를 설치하였으며, 이 light chopper의 주파수를 lock-in 증폭기의 참조 신호로 이용하였다. 이때 여기광의 세기는 30 mW이었으며, 그 세기는 시료에 입사되기 직전 laser광 세기 검출기(Spectra Physics 404)로 측정하였다. 시료에서 방출되는 PL 신호는 볼록렌즈로 집속하여 초점거리는 0.75 nm인 단색화장치(SPEX, 1702)로 분광하였는데, 이 단색화 장치는 computer화된 구동기(SPEX, CD2A)에 의하여 파장 단위(Å)로 구동된다. 단색화 장치에 의하여 분광된 PL신호는 광증배관(photomultiplier (PM) tube)에 의하여 광학적 신호가 전기적 신호로 바뀌는데, 이러한 광증배관의 음극에는 -1200V의 직류 고전압을 인가하였다. 광증배관에서 전기적 신호로 바뀌며 1차 증폭된 PL 신호는 lock-in 분석기(EG & G, 5206)에 의해 최종 증폭되는데 앞에서 언급된 light chopper의 주파수를 참조신호로 하고 이 참조신호와 PL 신호와의 위상차이가 lock-in 분석기에 의해 동기되어, 이 동기 증폭된 신호를 아날로그/디지털변환기를 거쳐 컴퓨터로 PL spectrum을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Ar-2%H₂의 환원분위기 중에서 소성온도를 1300°C로 하여 3시간 소성하여 합성한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 의 형광체 분말시료를 325 nm 파장의 He-Cd laser

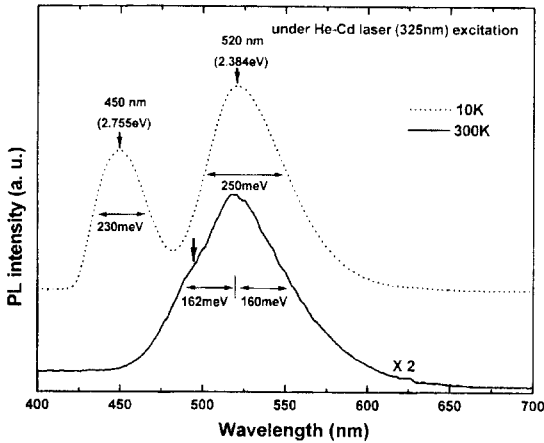


Fig. 2. 10 K and 300 K PL spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ sample under He-Cd laser (325 nm) excitation.

로 조사하면서 10 K의 저온과 300 K에서의 발광특성을 각각 조사한 결과이다. 그림중의 점선으로 표시된 10 K의 발광스펙트럼에서와 같이 청색 파장의 450 nm(2.755 eV)와 녹색 파장의 520 nm(2.384 eV)의 위치에서 뚜렷한 발광피크를 나타내었는데, 이와 같은 450 nm의 발광은 SrAl_2O_4 의 모체에 침입형 결함으로 존재하는 Eu 원자에 의해 만들어지는 깊은 준위에 의한 발광으로 생각되며, 520 nm의 발광은 치환형 결함으로 존재한 Eu^{2+} 이온의 전자가 $4f^7$ 에서 $4f^65d^1$ 로 여기되었다가 $4f^7$ 상태로 되돌아오는 과정 즉 $4f^7-4f^7$ 천이에 의한 발광이라 생각된다[8]. 그러나, 580 nm(2.138 eV) 부근에 Dy^{3+} 의 $4f^{10}-4f^{10}$ 천이에 의한 발광피크가 관찰되지 않은 점으로부터 이 형광체는 Eu만이 발광중심을 제공한다고 생각된다. 그리고 결정성이 뛰어난 단결정체에서는 일반적으로 sharp한 발광스펙트럼을 나타내는데 반하여, 측정시료는 450 nm 발광의 반치폭이 230 meV, 그리고 520 nm 발광의 반치폭은 250 meV로 매우 넓은 발광스펙트럼을 나타내었는데, 이는 PL 측정 시료가 결정성이 뛰어난 단결정체가 아닌 분말상의 결정입자이기 때문이라 생각된다. 그리고 그림에서 실선으로 표시된 300 K에서 측정된 발광스펙트럼에서와 같이 상온(300 K)에서는 450 nm의 발광피크는 관측되지 않고 520 nm(2.384 eV)의 발광피크만이 관측되었으며, 또한 그림에서 화살표로 표시한 497 nm 부근에 또 다른 발광스펙트럼이 중첩되어 있음을 알 수 있다. 10 K에서 이러한 현상이 관측되지 않은 것은 520 nm의 발광이 저온일수록 497 nm 발광에 비해 지배적이기 때문이며, 상온에서 450 nm 발광이 관측되지 않은 것은 $4f^7-4f^7$ 천이에 의한 발광의 일반적인 현상이다. 그리고 300 K에서의 반치폭은 322 meV(좁은 파장쪽이 162 meV, 긴 파장쪽이 160 meV)로 10 K에서의 250 meV 보다 커짐을 알 수 있는데, 이는 온도가 증가함에 따라 열적에너지

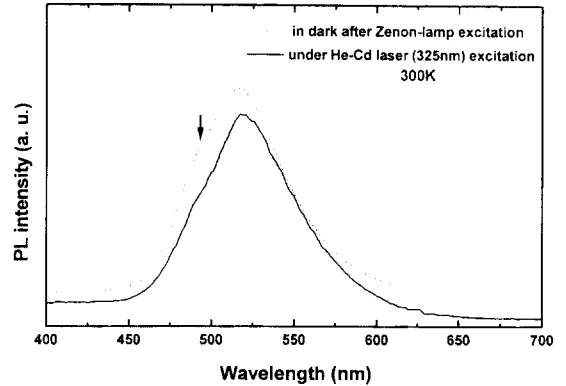


Fig. 3. 300 K PL spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ sample under He-Cd laser (325 nm) excitation.

지의 영향으로 에너지상태의 간격이 넓어졌기 때문이라 생각된다.

Fig. 3은 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 시료를 전과장의 빛이 일정하게 분포하는 Zenon-lamp로 20분 동안 여기시킨 직후 암상태에서 측정된 발광스펙트럼(점선)과 325 nm 파장의 He-Cd laser에 의한 여기상태에서의 발광특성(실선)을 상호 비교하여 나타낸 것으로, 이때 측정온도는 각각 300 K이었다. 그림에서와 같이 520 nm의 발광과 497 nm의 발광이 중첩되어 있는 여기상태에서의 발광스펙트럼과 암상태에서의 발광스펙트럼은 반치폭의 차이만이 관측되었을 뿐 각각의 발광특성에는 커다란 차이점이 없었다. 이는 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 시료가 여기상태와 암상태에서의 발광특성이 거의 동일하다는 것을 의미한다.

Fig. 4는 암상태에서 측정된 결과(Fig. 3)를 피크 분리한 결과로서, 중첩된 2개의 피크가 497 nm(2.493 eV)와

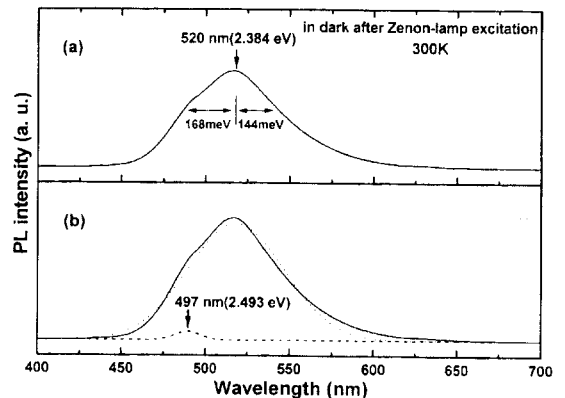


Fig. 4. 300 K PL spectrum (a) and 300 K PL fitting spectra (b) of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ sample in dark after Zenon-lamp (325 nm) excitation.

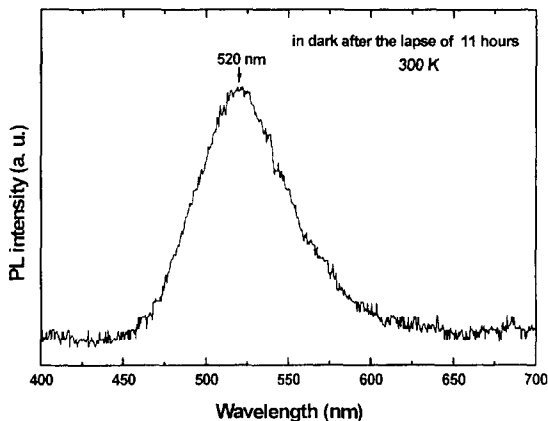


Fig. 5. 300 K PL spectrum of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ sample in dark after the lapse of 11 hrs (Zenon-lamp excitation).

520 nm(2.384 eV)의 파장으로 뚜렷하게 분리되고, 497 nm의 발광보다는 520 nm의 발광이 지배적임을 알 수 있다.

Fig. 5는 Zenon-lamp로 20분 동안 여기시킨 후 11시간 후에 측정된 발광특성으로 Fig. 3의 점선으로 표시된 여기직후의 발광스펙트럼과 비교하였을 때 PL 강도만이 저하되었을 뿐 11시간이 지난 후에도 발광 파장 특성이 그대로 유지되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 장시간 후에도 발광특성이 그대로 유지되는 이유는 단파장의 여기광에 의하여 $4f^75d^1$ 상태보다 높은 준위에 존재하는 trap 준위에 포획된 전자가 열적에너지($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 형광체의 경우 200 K 이상의 온도)에 의하여 trap으로부터 해방되어 평형에 도달되는데 장시간이 소요되기 때문이다. 따라서 이와 같이 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 형광체가 장시간 동안 520 nm의 발광 파장을 그대로 유지하는 발광 특성은 장잔광 형광체로서 대단히 유효하다는 것을 의미한다.

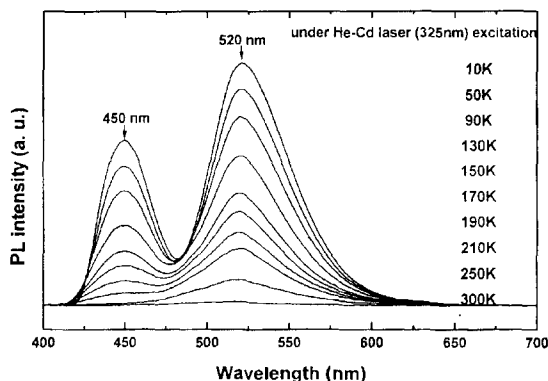


Fig. 6. Temperature dependence of PL spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ sample under He-Cd laser (325 nm) excitation.

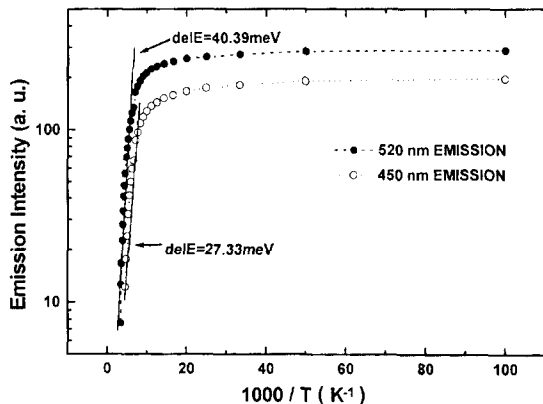


Fig. 7. PL emission intensity versus reciprocal temperature.

Fig. 6은 온도변화에 따른 발광특성의 변화를 알아본 결과로서, 온도가 증가함에 따라 발광세기가 점차 감소되고 있음을 알 수 있다. 그리고 450 nm의 발광이 520 nm의 발광보다 더욱 크게 온도에 의존하여 감소되었으며, 또한 발광에너지 변화, 즉 peak shift가 거의 없음을 알 수 있다. 일반적으로 결정체에서는 온도가 상승함에 따라 격자상수가 커지고, 이로 인하여 band gap energy가 작아짐으로써 발광에너지도 작은 에너지 쪽으로 이동하여야 하나 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 은 전혀 발광에너지가 변하지 않았다. 이것은 PL 측정 시료 자체가 분말상이었기 때문이라 생각된다.

Fig. 7은 450 nm 발광과 520 nm 발광의 온도에 따른 발광세기의 변화를 각각 나타낸 결과이다. 아래의 발광세기(I)와 온도(T)와의 관계식을 이용하여 직선구간의 기울기로부터 각각의 열적 quenching에 의한 활성화에너지를 구한 결과, 450 nm 발광에 대한 발광중심의 활성화에너지는 27.33 meV, 그리고 520 nm 발광의 발광중심의 활성화에너지는 40.39 meV이었다.

$$I(T) = I_0 \exp\left(\frac{\nabla E}{k_B T}\right)$$

이상과 같이 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 분말 시료의 발광특성을 전체적으로 종합해 보면 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 형광체에 있어서 520 nm의 발광은 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 시료가 갖고 있는 결정결함들에 의해 만들어지는 깊은 준위들 사이에서 일어나는 발광으로 생각된다. 이러한 깊은 준위들은 Eu^{+2} 나 Dy^{+3} 의 부활제가 SrAl_2O_4 결정의 Sr 또는 Al 자리(site)에 들어가는 치환형 결함(substitutional defect)에 의해 만들어지는 준위, Eu^{+2} 나 Dy^{+3} 가 격자 사이에 들어가 있는 침입형 결함(interstitial defect)에 의해 만들어지는 준위, 결정체 모임상태에서 형성되는 결정입계

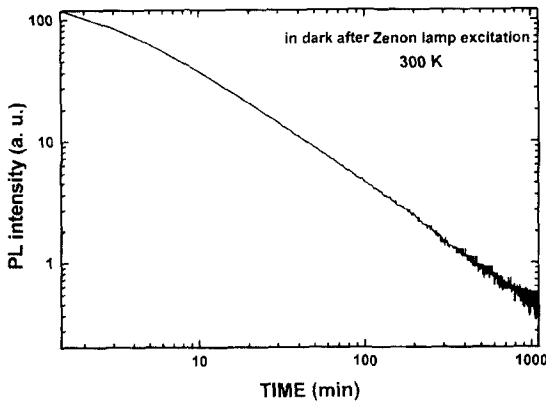


Fig. 8. Time dependence of 300 K PL intensity for $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ sample in dark after Xenon-lamp excitation.

(grain boundary)에서 만들어지는 준위 등 여러 가지 경우가 있을 수 있으므로 이들 준위들에 의한 발광들이 복합적으로 나타나는 것으로 생각된다. 이것은 발광피크의 반치폭이 250 meV로 매우 넓다는 사실로부터 미루어 짐작할 수 있다.

일반적으로 촉광형 형광체의 장잔광 특성은 시간변화에 따른 잔광의 감쇠정도가 작을수록 잔광시간이 길게 된다. Fig. 8은 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 시료를 Xenon-lamp로 20분 동안 여기시킨 후, 시간에 따른 잔광특성을 조사한 것으로 잔광세기는 시간에 따라 지수 함수적(exponential)으로 감소되어, 100분 후에는 초기 잔광세기의 약 1/400분 정도까지 감소되었다. 그러나 총 측정시간 1110분(18.5시간)후에도 암상태에서 시료를 꺼내 보았을 때 육안으로도 측정시료를 구별할 수 있을 정도의 잔광을 나타내었다. 따라서 육안으로 관측 가능한 휘도가 0.32 mcd/m²임을 감안하면 18.5시간 후에도 이 이상의 휘도를 나타내는 장잔광 특성이 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

98%Ar+2%H₂의 환원분위기에서 고상반응법으로 Eu와 Dy를 공부합제로 한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 의 형광체를 제조한 후, Photoluminescence를 이용하여 장잔광 촉광재료로서 가장 중요한 발광특성과 장잔광특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 10 K의 발광스펙트럼은 청색 파장의 450 nm(2.755 eV)와 녹색 파장의 520 nm(2.384 eV)의 위치에서 뚜렷한 발광피크를 나타내었는데 반하여 300 K에서는 450 nm의 발광피크는 관측되지 않고 주로 520 nm의 발광피크가 관측되었다.

2) 450 nm의 발광은 SrAl_2O_4 의 모체결정에 확산시킨 Eu^{2+} 이온의 전자가 $4f^7$ 상태에서부터 $4f^7$ 과 $4f^75d^1$ 상태로 여기되어 $4f^7$ 상태로 되돌아오는 과정, 즉 $4f^7-4f^7$ 천이에 의한 발광이며, 520 nm(2.384 eV)의 발광은 Eu^{2+} 의 $4f^75d^1-4f^7$ 천이에 의한 발광이라 생각된다. 또한 580 nm(2.138 eV) 부근에 Dy^{3+} 의 $4f^{10}-4f^{10}$ 천이에 의한 발광피크가 관측되지 않은 점으로부터 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 형광체의 발광중심은 Eu^{2+} 뿐이라고 생각된다.

3) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 형광체는 여기상태와 암상태에서의 발광특성이 거의 동일하다.

4) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 형광체의 시간에 따른 잔광세기는 시간에 따라 지수 함수적으로 감소되나 총 측정시간 1110분(18.5시간) 후에도 암상태에서 시료를 꺼내 보았을 때 육안으로도 측정시료를 구별할 수 있을 정도로 발광의 감쇠속도가 작은 뛰어난 장잔광 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

- [1] P. Goldberg, Luminescence of Inorganic Solids, (Academic Press, New York, 1966) p. 273.
- [2] W. van Gool, Philips Res. Repts. 3 (1961) 1.
- [3] A. Suzuki and S. Shinoya, J. Phys. Soc. Japan 31 (1971) 1455.
- [4] G. Blasse W.L. Wanmaker, J.W. ter Vrugt and A. Brill, Philips Res. Repts. 23 (1968) 201.
- [5] F.C. Palilla, A.K. Levine and M.R. Tomkus, J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 642.
- [6] V. Abbruscato, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 930.
- [7] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and T. Murayama, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2670.
- [8] H. Takasaki, S. Tanabe and T. Hanada, J. Ceramic Soc. Japan 104 (1996) 322.
- [9] Y.K. Lee, Research Report (Uiduk university), 1 (1998) 1-76.
- [10] Y.K. Lee, J.Y. Kim, B.K. Kim and Y.T. Yu, Korean J. Materials Research, 8 (1998) 737.
- [11] Y.K. Lee and B.K. Kim, J. Korean Association Crystal Growth, 8 (1998) 493.