Journal of the Korean Association of Crystal Growth
Vol. 11, No. 2 (2001) 71-77

Effects of Dy_2O_3 composition for the photoluminescence and long-phosphorescent characteristics of stuffed tridymite $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$ phosphors

Young-Ki Lee† and Byoung-Gyu Kim*

Department of Semiconductor Engineering, Ui-Duk University, Kyongju 780-713, Korea
**Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Daejeon 305-350, Korea*

(Received December 13, 2000)

Abstract We investigated photoluminescence, long-phosphorescent and crystalline properties with various Dy_2O_3 compositions (0.0~9.5 mol%) in $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} phosphor powders prepared by the solid state reaction. The highest emission wavelength (520 nm) of photoluminescence spectra was not affected by the Dy doping concentrations. The $SrAl_2O_4$ single phase which was determined by X-ray diffraction and photoluminescence was appeared for the concentrations of $Dy_2O_3 \leq 1.0$ mol%. After removal of the pulsed Xe-lamp excitation (360nm), also, excellent long-phosphorescent properties of the phosphors were obtained with the concentrations of $Dy_2O_3 \leq 1.0$ mol%, although the decay time for all phosphors decrease exponentially.

Stuffed tridymite계 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$ 형광체의 발광 및 장잔광특성에 미치는 Dy_2O_3의 영향

이영기†, 김병규*

위덕대학교 반도체공학과, 경주, 780-713
*한국자원연구소 자원활용소재연구부, 대전, 305-350

(2000년 12월 13일 접수)

요 약 고상반응법에 의해 제조된 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+}계 형광체에 Dy_2O_3의 농도를 0.0~9.5 mol%까지 변화시켜, Dy_2O_3의 첨가량에 따른 결정특성과 장잔광 축광재료로서 가장 중요한 발광 및 장잔광 특성을 조사하였다. $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+}계 형광체는 Dy_2O_3의 농도에 관계없이 녹색의 520 nm 파장을 최대 발광파장으로 하는 발광스펙트럼을 나타내었고, 발광특성을 크게 저해하지 않는 $SrAl_2O_4$의 단일상을 얻기 위한 농도는 1.0 mol% 이하가 적절하였다. 또한 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} 형광체의 잔광강도는 Dy_2O_3의 농도에 무관하게 시간에 따라 모든 시료에서 지수 함수적으로 감소하나, Dy_2O_3의 농도가 1.0 mol% 이하인 경우에 발광의 감쇠속도가 작은 뛰어난 장잔광특성을 나타내었다.

1. 서 론

현대 생활에 있어서 빛이 차단되었을 때의 안전대책, 안전확보를 위해서는 암흑 속에서 밝고 장시간 빛을 발하는 물질, 즉 축광성 형광체(蓄光性 螢光體)의 필요성이 절실히 요구되며, 특히 최근에는 이러한 축광성 재료의 주된 용도가 야광도료로서는 물론 다른 형광체의 여기원과 유리나 PVC 중에 축광성 형광체를 doping시킨 에너지 절약형 야간조명용 축광판넬에의 응용 가능성 또한 크게 기대되고 있다.

축광성 형광체는 태양광이나 전등 등에 의한 여기 에너지를 축적하여 그 에너지를 차단한 후에도 장시간 발광하는 형광체를 말하며, 이는 아주 오랜 옛날부터 널리 알려져 왔으나 공업적으로 생산되어 일상생활에 사용되기 시작한 것은 20세기에 들어서부터이다. 이러한 축광성 형광체로는 황화물계 화합물(*M*S, *M* = Metal)을 모체결정(host)으로 하는 형광체가 주류를 이루어 왔으며, 지금까지 체계적으로 많은 연구가 수행되었다. 그러나 ZnS : Cu(녹색), CaS : Bi(청자색) 등의 대표적인 축광성 형광체는 황화물계인 모체결정이 화학적으로 불안정하여 자외선에 의해 분해

†Corresponding author
Tel: 054-760-1631
Fax: 054-760-1504
E-mail: yklee@mail.uiduk.ac.kr

되기 쉬워 잔광휘도가 저하되는 실용적인 면에서의 문제점으로 인하여 주로 실내용으로만 사용이 제한되며, 또한 축광성 형광체로서는 잔광시간이 짧고 발광의 감쇠속도가 급격할 뿐만 아니라 입자(粒子)를 미세화시켜 도료화(塗料化)·잉크화하여 사용할 경우에 잔광휘도가 급격하게 저하되는 결점이 있다[1-3]. 따라서 이와 같은 기존의 축광성 형광체의 결점들을 보완한 고휘도·장잔광특성의 새로운 축광성 현광체의 개발이 절실히 요구된다.

최근 일본, 미국을 비롯한 여러 선진국에서는 화학적, 환경학적으로 안정한 범용의 새로운 축광성 형광체, 특히 산화물계 축광성 형광체의 개발에 박차를 기하고 있으며, 아울러 이들의 발광메카니즘과 발광특성 향상을 위한 각종 방안들이 활발히 연구되고 있다[4-8]. 또한 국내에서도 근래에 산화물계 축광성 형광체, 특히 MAl_2O_4(M = Metal)를 모체결정으로 하여 희토류 원소를 doping한 형광체에 관한 연구를 시작하여 기존의 황화물계보다 화학적으로 매우 안정하고 장잔광특성 또한 우수한 축광성 형광체의 합성에는 괄목할만한 성과를 거두었다[9-11]. 그러나 아직까지 이들 재료의 명확한 발광 및 장잔광 메카니즘 규명과 발광특성에 미치는 여러 가지 제 인자들, 특히 형광체 분말 제조 및 형광체의 미세구조가 발광 및 장잔광 특성에 미치는 영향과 관련된 부분의 체계적인 확립이 매우 부족한 실정이다.

일반적으로 발광파장에는 영향을 미치지 않으나 발광중심의 형성에 기여하는 공부활제(co-activator)는 축광성 및 열자극 형광체의 광학적 특성에 영향을 미친다고 알려져 있다. 예를 들면 $ZnS : Cu^+$계 형광체에 공부활제로서 Co를 첨가하면 잔광특성이 개선[12]되고, $SrS : Eu^{2+}$계에서 Sm^{3+}는 적외선 자극 루미네센스(infrared-stimulated luminesence)를 증가[13]시킨다. 또한 $LiF : Mg$계에서 Cu와 P은 열루미네센스(thermoluminesence)의 강도를 증가[14]시키는 역할을 한다. 따라서 본 연구에서는 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$ 형광체에 공부활제로서 Dy_2O_3를 첨가하여, Dy^{3+} 이온이 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+}계 형광체의 여기 및 발광특성과 장잔광특성에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 Dy_2O_3의 농도를 0~9.5 mol%까지 변화시켜 고상반응으로 합성한 후, 합성된 형광체의 발광 및 장잔광특성을 비교 검토함으로써 최적의 공부활제 농도를 도출하고자 하였다.

2. 실험 방법

Sr-Al-O계 형광체의 모체결정인 $SrAl_2O_4$를 합성하기 위하여 99.99 % 이상의 고순도 $SrCO_3$와 Al_2O_3 분말(-325#)을 사용하였고, 부활제(activator) 및 공부활제(co-activator)로는 99.9 % 이상의 Eu_2O_3와 Dy_2O_3 분말(-325#)을 각각 사용하였다. 그리고 모체결정과 부활제를 결합시켜 발광효율을 개선시키는 융제(flux)로는 B_2O_3(99.99 %, -352#)의 분말을 사용하였다. 먼저 본 연구에서는 Sr-Al-O계 형광체 합성시 최적조성[9]인 $SrCO_3 : Eu_2O_3 : Al_2O_3 = 0.995 : 0.005 : 1$의 일정한 조성비(mol 비)에 3 wt% B_2O_3를 첨가한 후, 0~9.5 mol% 범위로 Dy_2O_3를 첨가하여 모체분말을 준비하였다. 준비된 분말 시료는 알루미나의 막자사발에서 혼합한 후, 분말원료의 비산방지와 보다 효과적인 혼합을 위하여 알루미나 ball mill 속에 에탄올과 함께 장입하여 24시간 동안 습식혼합을 병행하였다. 그리고 함유된 에탄올을 제거하기 위하여 130°C에서 24시간 건조한 후 알루미나 보트속에 장입하여 환원성분위기에서 소성시켰다. 고상반응은 알루미나 튜브의 관상로를 사용하였고, 98 %Ar + 2 %H_2의 혼합가스를 반응조에 도입하여 환원성분위기에서 $SrCO_3$의 분해반응이 완전히 일어난 다음 모체결정이 생성되도록 800°C에서 2시간 동안 유지한 후 1300°C, 3시간 동안 실시하였다. 합성된 형광체의 결정구조 및 반응성은 일본 Rigaku(주)사의 X-선 회절장치(XRD)를 사용하였다. 이 때 사용한 X-선의 target는 CuK_α이었고, 40 kV-30 mA의 동일조건에서 X-선 회절 분석을 하였으며, 회절장치에 부착된 computer를 이용하여 측정된 회절패턴으로부터 시료의 결정구조를 측정하였다. 그리고 분말시료의 형상 및 농도분석은 주사전자현미경(SEM)과 WDS(wavelength-dispersive spectrometers)를 이용하여 분석하였다. 시료의 여기 및 발광스펙트럼은 Model 8100 Spectrofluorometer (SLM Instruments, Inc)를 사용하여 360 nm 파장의 pulse Xe 방전램프로 여기시켰으며, 이때의 발광파장은 120 nm/min의 주사속도로 400 nm에서 700 nm까지 주사하여 얻었다. 한편 여기스펙트럼의 측정은 120 nm/min의 주사속도로 200 nm에서 500 nm까지 주사하여 얻었고, 이때의 발광파장은 520 nm로 고정하였다. 그리고 장잔광특성은 태양광과 유사한 백색광을 방출하는 Xe 램프로 10분간 여기시킨 후, 암상태에서 시간변화에 따른 520nm 발광스펙트럼의 강도변화를 측정하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 공부활제(co-activator)는 형광체의 발광파장에는 그리 영향을 미치지 않으나 발광중심의 형성에 기여함으로써 발광특성 및 발광효율을 개선하는 물질이며, 첨가비율에 따라 형광체의 발광특성 및 발광효율에 크게 영향을 미친다.

Fig. 1은 공부활제로서 Dy_2O_3의 농도를 0~9.5 mol%까지 변화시켜 1300°C, 3시간의 일정한 소성조건에서 합성한 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+}계 형광체 시료의 X-선 회절 분

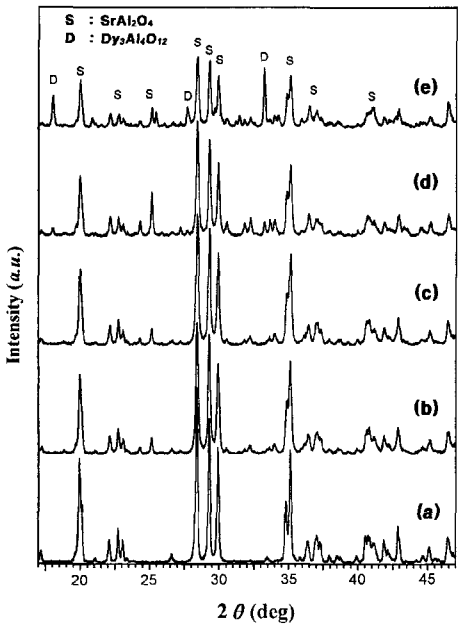

Fig. 1. X-ray diffraction patterns as a function of Dy_2O_3 content (mol%) for the $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} phosphor samples synthesized at 1300°C for 3 h in Ar/H_2 atmosphere: (a) 0; (b) 0.5; (c) 1.0; (d) 2.5; (e) 9.5, respectively.

석결과이다. 그림에서와 같이 Dy_2O_3의 농도가 0~1.0 mol% 까지는 stuffed tridymite 구조의 $SrAl_2O_4$ 단일상이 형성되었다. 그러나 2.5 mol% 이상에서는 그림에서 'D'로 표기한 $Dy_3Al_5O_{12}$의 새로운 상이 형성되었으며, Dy_2O_3의 농도가 증가됨에 따라 $Dy_3Al_5O_{12}$의 회절강도가 더욱 증가하였음을 알 수 있다. 따라서 Dy_2O_3의 첨가량은 $Dy_3Al_5O_{12}$의 생성을 억제하여 Sr-Al-O계 형광체의 모체결정인 $SrAl_2O_4$ 단일상이 생성될 수 있는 정도의 비율로 적절히 조절할 필요가 있으므로 2.0 mol% 이하가 적당하다고 판단된다.

Fig. 2의 (a)와 (b)는 Dy_2O_3가 1.0 mol% 첨가된 시료 [Fig. 1(c)]를 1300°C에서 3시간 동안 합성한 후, 배율을 각기 달리하여 관찰한 SEM 사진을 나타내었다. 사진에서와 같이 합성된 형광체 분말은 미세한 입자들이 응집된 둥그런 형상이었고 입도는 대략 100 μm 정도이었는데, 이는 합성전의 원료분말 입도가 5~10 μm 정도이었음을 고려하면 고상반응중에 입자들간의 국부적인 소결 및 입자성장이 현저하게 일어났음을 의미한다. 그리고 본 논문에는 나타나 있지 않으나 1000°C 이하의 합성온도에서는 원료분말과 거의 유사한 크기의 매우 불규칙한 형상이었으나, 1200°C 이상에서부터 입자성장이 현저하게 일어났음을 알 수 있었다. 그러나 동일한 소성온도에서 합성된 형광체 분말의 평

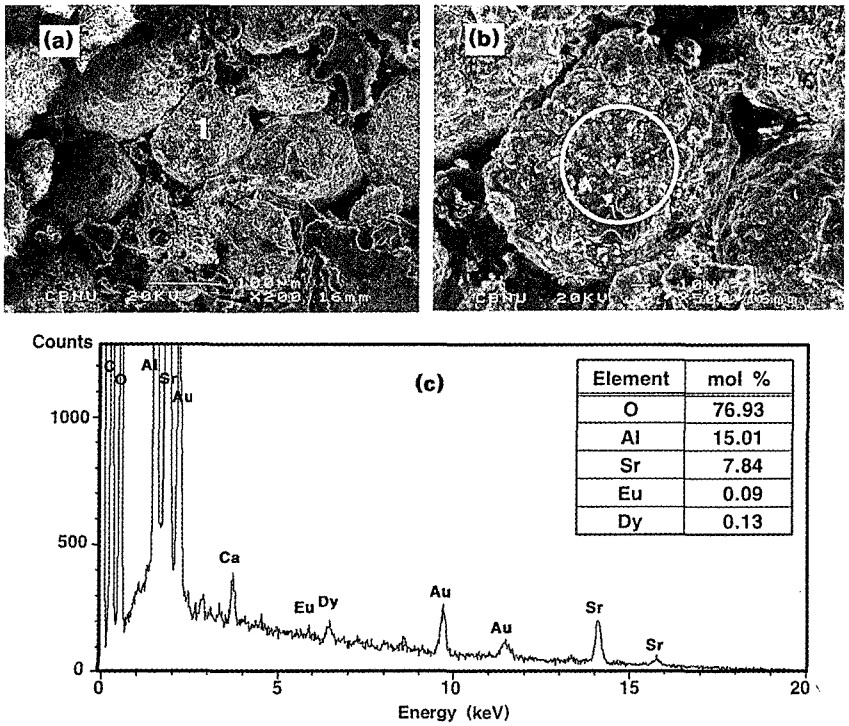

Fig. 2. SEM photographs and WDS spectrum for the $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} phosphor sample [in Fig. 1(c)] synthesized at 1300°C for 3 h, respectively. The WDS spectrum is obtained at position which marked with the white circle on Fig. 1(b).

균일도는 Dy_2O_3의 농도에 무관하게 모든 시료에서 거의 동일하였다. 따라서 이러한 분말입자의 조대화는 융제(flux)로서 첨가한 B_2O_3가 고상반응시 용해되어 입자들의 미끄럼이나 회전이 용이하도록 조장함으로써 입자상호간의 확산반응을 촉진시켰기 때문이라 생각된다. 그리고 Fig. 2(c)는 Fig. 2(b)에서 원으로 표시한 부분의 조성을 SEM에 부착된 WDS를 이용하여 분석한 스펙트럼과 이로부터 결정된 각 원소의 분율(mol%)을 도표로 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 하나의 분말 입자에서 Sr, Al 및 O의 원소이외에도 부활제 및 공부활제로 첨가한 Eu와 Dy의 뚜렷한 피크와 함께 SEM 관찰을 위하여 시료의 표면에 코팅한 Au가 검출되었다. 이는 1300°C의 고상반응에 의하여 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} 형광체가 쉽게 합성될 수 있으며, 또한 표에서 알 수 있는바와 같이 모체 분말의 혼합비와 거의 동일한 조성비의 형광체이었는데, 이는 고상반응중에 혼합한 원소들의 증발과 국부적인 편석 현상 등이 거의 일어나지 않았음을 의미한다.

일반적으로 형광체의 발광특성은 어떤 파장의 빛에 의하여 주로 여기되며, 또한 어떠한 색깔의 빛으로 발광하는가를 여기스펙트럼과 발광스펙트럼을 측정함으로써 쉽게 조사할 수 있다. Fig. 3은 공부활제인 Dy_2O_3의 농도를 0~9.5 mol%까지 변화시켜 제조한 분말상의 형광체 시료를 360 nm 파장의 pulse Xe 방전램프로 여기시키면서 측정한 발광스펙트럼을 나타낸 것이다. 이때 분말상 시료는 2장의 석영판 사이에 고정시켜 상온(300 K)에서 120 nm/

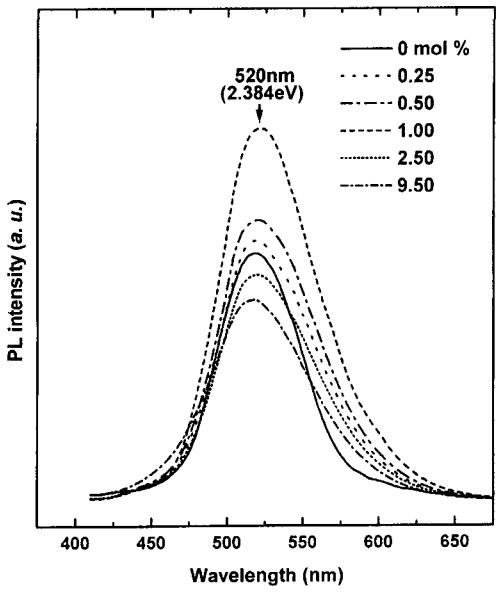

Fig. 3. 300 K PL spectra as a function of Dy_2O_3 content (mol%) for $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} phosphors synthesized at 1300°C for 3 h in Ar/H_2 atmosphere.

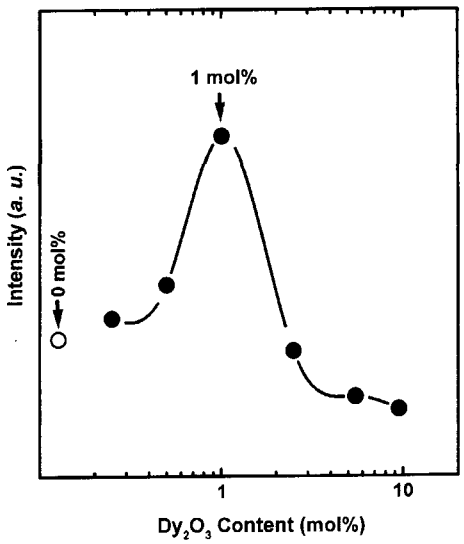

Fig. 4. Variation of maximum PL intensity as a function of Dy_2O_3 content (mol%) for $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} phosphors synthesized at 1300°C for 3 h in Ar/H_2 atmosphere.

min의 주사속도로 400 nm에서 700 nm까지 주사하여 발광스펙트럼을 측정하였다. 그림에서와 같이 Dy_2O_3의 농도에 무관하게 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} 형광체시료의 발광스펙트럼은 종래의 축광재료인 ZnS : Cu의 발광파장(530 nm)과 거의 같은 황록색 발광영역인 520 nm(2.384 eV)를 최대 발광파장으로 하는 450~650 nm의 폭넓은 발광스펙트럼을 나타내었다. 이러한 520 nm의 발광은 $SrAl_2O_4$의 기지에 도핑시킨 부활제인 Eu^{2+}의 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 천이에 의한 특징적인 발광[4-5]이며, 520 nm 파장의 최대 발광강도는 Dy_2O_3의 농도에 의존하여 변화되었다.

Fig. 4는 Fig. 3으로부터 Dy_2O_3의 농도에 따른 520 nm (2.384 eV) 파장의 최대 발광강도 변화를 나타낸 것으로 그림에서와 같이 발광강도는 부활제인 Dy_2O_3의 농도에 크게 의존하며, 1.0 mol%의 Dy_2O_3 농도에서 최대의 발광강도를 나타내었다. 그러나 Dy_2O_3의 농도가 증가됨에 따라 점차 감소하여, 특히 2.5 mol% 이상에서는 Dy_2O_3이 첨가되지 않은 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}의 발광강도보다도 오히려 낮은 급격한 감소 경향을 보였다. 이는 공부활제로서 Dy_2O_3가 1.0 mol% 이하로 첨가되면 순수한 $SrAl_2O_4$의 결정격자중에 Eu^{2+}가 발광중심을, 그리고 Dy^{3+}가 포획중심으로 각각 작용하여 발광특성이 향상되나, 2.5 mol% 이상의 과잉의 경우에는 장잔광 형광체의 모체결정인 $SrAl_2O_4$ 이외에 $Dy_3Al_4O_{12}$의 화합물(Fig. 1 참조)이 형성됨으로써 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+}계 형광체의 발광특성에 영향을 미쳐 발광강도를 감소시켰기 때문이라 생각된다. 따라서 불순물 농도에 민감하게 변화하는 발광특성을 관측할 수 있는 PL에 의한

결과로부터 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}계 형광체의 발광특성을 크게 저해하지 않는 Dy_2O_3의 농도는 1.0 mol% 정도가 바람직하다고 생각된다. 그리고 결정성이 뛰어난 단결정체에서는 일반적으로 sharp한 발광스펙트럼을 나타내는데 반하여, Fig. 3의 520 nm(2.384 eV) 발광스펙트럼의 반치폭은 모든 시료에서 85 nm 이상의 매우 넓은 발광스펙트럼을 나타내었다. 이는 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} 시료가 갖고 있는 결정결함들에 의해 만들어지는 깊은 준위들 사이에서 일어나는 발광과 측정시료가 단결정체가 아닌 분말상의 결정입자이기 때문이라 사료된다. 이러한 깊은 준위들은 Eu^{2+} 및 Dy^{3+} 이온들이 $SrAl_2O_4$ 결정의 Sr^{2+} 또는 Al^{3+} 자(site)에 들어가는 치환형 결함에 의한 준위, Eu^{2+}나 Dy^{3+}가 격자 사이에 들어가는 침입형 결함에 의한 준위, 그리고 다결정체의 결정입계에 의한 준위 등 여러 가지 경우가 있을 수 있으므로 이들 준위들에 의한 발광들이 복합적으로 나타난 결과라고 생각된다. 또한 공부활제인 Dy_2O_3이 첨가됨에 따라, 특히 0.25 mol%의 경우에서조차도 발광스펙트럼의 비대칭성을 확인할 수 있는데, 이는 $SrAl_2O_4$의 결정중에 불순물원자로 doping된 Eu^{2+} 이외에 Dy^{3+}가 또 다른 발광센터(luminescence center) 역할을 함으로써 나타난 결과라고 예측된다.

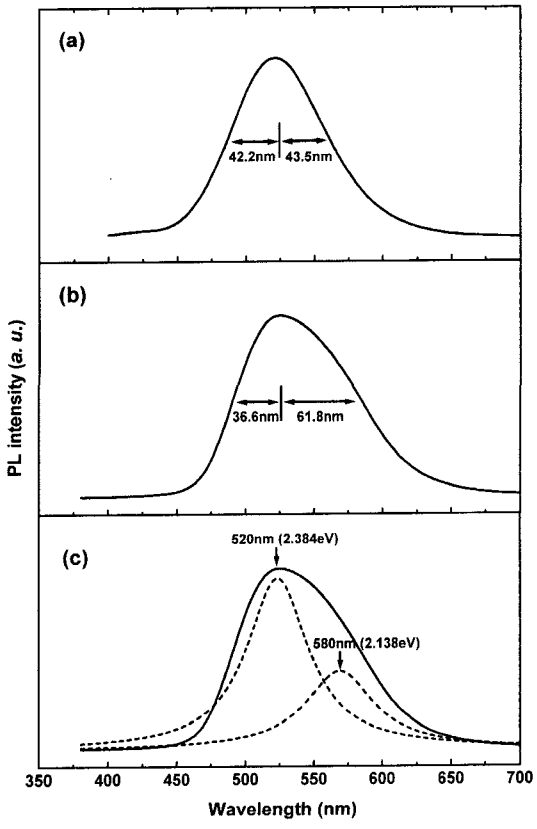

Fig. 5. 300 K PL spectra for $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ (a) and $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} (b) phosphors synthesized at 1300°C for 3 h in Ar/H_2 atmosphere. (c) shows 300 K PL fitting spectra for $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} (b) phosphor.

Fig. 5(a)와 (b)는 공부활제를 첨가하지 않은 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 시료와 공부활제인 Dy_2O_3를 0.5 mol% 첨가하여 제조한 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} 시료를 상호 비교한 발광스펙트럼이다. Fig. 5(a)에서와 같이 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 시료는 뚜렷한 대칭성을 나타내었으나, $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} 시료[Fig. 5(b)]에서는 520 nm 보다 장파장영역에서 Dy_2O_3에 의한 발광스펙트럼의 비대칭성을 확인할 수 있다. 따라서 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$와 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}는 각기 다른 발광특성을 나타낸다고 생각된다. Fig. 5(c)는 Fig. 5(b)를 피크 분리한 결과로서, 중첩된 2개의 피크가 580 nm (2.138 eV)와 520 nm(2.384 eV)의 파장으로 뚜렷하게 분리되고, 580 nm의 발광보다는 황록색 발광영역인 520 nm의 발광이 지배적임을 알 수 있다. Takasaki 등에 의하면 Eu^{2+}의 *d-f* 천이에 의한 발광은 520 nm의 위치에서 피크가 관찰되는 반면, 580 nm 부근의 피크는 Dy^{3+}의 *f-f* 천이에 의한 것이라고 하였다[5]. 따라서 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 형광체의 발광은 *d-f* 천이에 의한 결과로서 520 nm의 위치에서 피크가 관찰되며, $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} 형광체는 Eu^{2+}에 의한 *d-f* 천이와 Dy^{3+}의 *f-f* 천이에 의하여 580 nm와 520 nm의 위치에서 발광피크가 관찰되는 것이라 생각된다.

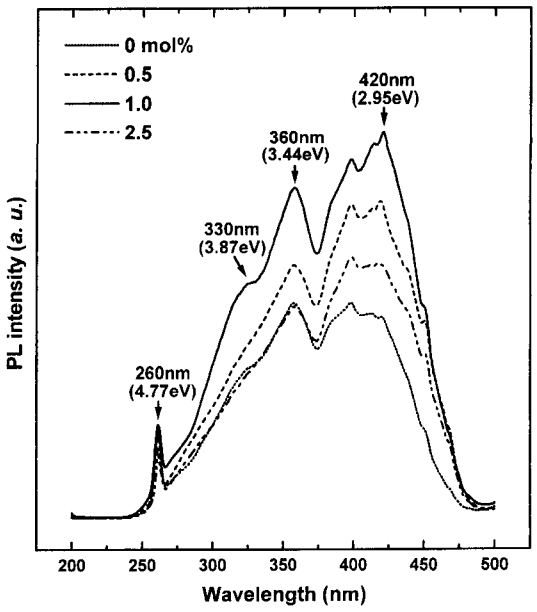

Fig. 6. Emission spectra as a function of Dy_2O_3 content (mol%) for $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} phosphors synthesized at 1300°C for 3 h in Ar/H_2 atmosphere.

Fig. 6은 상온(300 K)에서 발광파장을 520 nm로 고정한 후 200 nm에서 500 nm까지 주사하여 측정한 여기스펙트럼을 나타낸 것으로, 그림에서와 같이 Dy_2O_3의 농도에 무관하게 거의 유사한 형태의 250 nm에서 480 nm의 넓은 파장영역에서 여러 개의 여기피크를 가진 복잡한 스펙트럼이 관찰되었다. 그러나 Dy_2O_3의 농도에 따라 여기강도는 점차 증가되어 1.0 mol%에서 최대의 여기강도를 나타내었고, 그 이상의 농도에서는 오히려 감소되는 농도 의존성을 나타내었다. 또한 Dy_2O_3이 첨가되지 않은 시료에서는 360 nm(3.44 eV)의 피크가 최대 여기피크를 나타내는 반면에, Dy_2O_3가 첨가됨으로써 380 nm 파장 이상의 장파장 영역의 여기강도가 상대적으로 증가되어 420 nm(2.95 eV)의 피크가 최대 여기피크를 나타내었다. 이러한 복잡한 여기피크들은 $SrAl_2O_4$ 결정의 band gap energy(E_g)가 5.6 eV[4]인 점을 고려하면 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} 시료의 결자결함에 의한 깊은 준위들 사이에서 일어나는 여기피크라고 생각된다. 그런데 이러한 여기피크들 중 그림에서 표시된 4개의 여기피크는 부활제인 Eu^{2+}의 $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ 천이에 기인된 여기피크[5]이며, 그 이외의 피크들은 공부활제인 Dy_2O_3의 첨가량에 의존하여 여기강도가 점차 증가된다는 결과로부터 $SrAl_2O_4$ 결정격자중에 고용된 Dy^{3+}의 결정결함에 의한 깊은 준위들 사이에서 일어나는 여기피크라고 생각된다. 이러한 넓은 범위의 파장은 태양광에 많이 포함되어 있는 파장영역이므로 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}계 형광체는 실외의 태양광에 의해서 쉽게 여기되어 발광할 수 있으며,

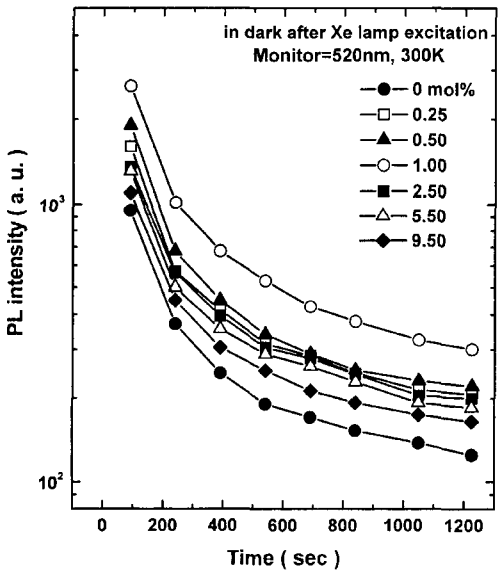

Fig. 7. Phosphorescence characteristics as a function of time for $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} phosphors synthesized at 1300°C for 3 h in Ar/H_2 atmosphere.

또한 320 nm 이하의 파장에서는 여기강도가 현저히 저하[3]되는 기존의 ZnS : Cu에 비하여 넓은 파장영역의 빛으로 쉽게 여기되어 발광할 수 있는 물질이라고 판단된다.

Fig. 7은 태양광과 유사한 백색광을 방출하는 Xe 램프로 10분 동안 여기시킨 후, 암상태에서 Dy_2O_3의 농도에 따른 520 nm 파장의 발광에 대한 잔광특성을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 잔광강도는 모든 시료에서 시간에 따라 지수 함수적으로 감소하였으나, Fig. 3과 4에서와 같이 520 nm 파장의 발광강도가 현저히 저하되는 2.5 mol% 이상의 Dy_2O_3가 첨가된 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}계 시료들조차도 Dy_2O_3이 첨가되지 않은 시료보다 1200초에서도 높은 잔광강도를 나타내었다. 이는 공부활제로서 첨가한 Dy_2O_3이 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}계 형광체의 장잔광특성 개선에 매우 효과적임을 의미한다. 또한 Dy_2O_3의 농도에 따라 잔광강도는 점차 증가되어 1.0 mol%에서 최대의 강도를 나타내었고, 그 이상의 농도에서는 오히려 감소되는 농도 의존성을 나타내었다. 그리고 모든 Dy_2O_3 농도에서 거의 유사한 잔광의 감쇠속도(decay time)를 나타내어 500초 후의 잔광강도는 90초 후에 측정된 잔광강도의 1/6 정도로 급격하게 감소되었으나, 그 이상의 경과시간에서는 훨씬 둔화된 감쇠속도를 나타내었다. 특히 Dy_2O_3가 0.5~1.0 mol% 첨가된 시료들은 300분 후에도 암상태에서 시료를 관찰하였을 때 육안으로도 측정시료를 구별할 수 있을 정도로 잔광의 감쇠가 작은 뛰어난 장잔광특성을 나타내었다. 이러한 장잔광특성은 보통 형광의 경우는 여기파장 360 nm의 여기광에 의해 전자가 $4f^7$ 상태에서 $4f^65d^1$ 상태로 여기된 후 재차 $4f^7$ 상태로 천이됨에 따라 520 nm에서 발광하는 반면에, 잔광은 단파장의 여기광에 의하여 $4f^65d^1$ 상태보다도 깊은 준위에 존재하는 trap 준위에 여기·포획되어 포획된 전자가 열적에너지($SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 형광체의 경우 200 K 이상의 온도)에 의해 trap으로부터 해방되어 평형에 도달되는데 장시간이 소요되기 때문이다[5]. 따라서 공부활제로서 첨가한 Dy_2O_3는 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}계 형광체의 장잔광특성 개선에 매우 효과적이며, 아울러 이러한 장잔광특성은 축광재료로서 대단히 유효하다는 것을 의미한다.

4. 결 론

공부활제로서 Dy_2O_3의 농도를 0~9.5 mol%까지 변화시킨 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}계 형광체를 98 %Ar + 2 %H_2의 환원분위기에서 고상반응법으로 합성한 후, Dy_2O_3의 첨가량에 따른 결정특성과 장잔광 축광재료로서 가장 중요한 발광특성 및 장잔광특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Dy_2O_3가 1.0 mol% 이하로 첨가되면 $SrAl_2O_4$의 단

일상내에 Eu^{2+}가 발광중심을, 그리고 Dy^{3+}가 포획중심으로 각각 작용하여 발광특성이 향상되나, 2.5 mol% 이상의 과잉의 경우에는 장잔광 형광체의 모체결정인 $SrAl_2O_4$ 이외에 $Dy_3Al_4O_{12}$의 화합물이 형성되어 발광특성을 저해시키므로, Dy_2O_3의 최적 농도는 $SrAl_2O_4$의 단일상이 형성될 수 있는 1.0 mol% 이하가 바람직하다.

2) 1300°C에서 3시간 동안 고상반응법에 의해 합성된 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}계 형광체는 모체 분말의 혼합비와 거의 동일한 조성비를 나타내었으며, 동일한 소성온도에서 형광체 분말의 평균입도는 Dy_2O_3의 농도에 무관하게 모든 시료에서 거의 동일하였다.

3) $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}계 형광체의 발광강도 및 여기강도는 부활제인 Dy_2O_3의 농도에 크게 의존하며, 1.0 mol%의 Dy_2O_3 농도에서 최대의 발광강도 및 여기강도를 나타내었다.

4) $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 및 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} 형광체는 Eu^{2+}의 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 천이에 의한 520 nm(2.384 eV) 파장을 최대 발광파장으로 하는 발광스펙트럼을 나타내었다. 그러나 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 형광체의 발광은 *d-f* 천이에 의한 결과로서 520 nm의 위치에서 발광피크가 관찰되는 반면에, $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+} 형광체는 Eu^{2+}에 의한 *d-f* 천이와 Dy^{3+}의 *f-f* 천이에 의하여 580 nm와 520 nm의 위치에서 발광피크가 관찰되었다.

5) 공부활제로서 첨가한 Dy_2O_3는 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}계 형광체의 장잔광특성 개선에 매우 효과적이며, 또한 Dy_2O_3의 농도에 따라 잔광강도는 점차 증가되어 1.0 mol%에서 최대의 잔광강도를 나타내었고, 그 이상의 농도에서는 오히려 감소되는 농도 의존성을 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] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and T. Murayama, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2670.
[5] H. Takasaki, S. Tanabe and T. Hanada, J. Ceramic Soc. Japan 104 (1996) 322.
[6] G. Blasse, W.L. Wanmaker, J.W. ter Vrugt and A. Bril, Philips Res. Repts. 23 (1968) 201.
[7] F.C. Palilla, A.K. Levine and M.R. Tomkus, J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 642.
[8] V. Abbruscato, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 930.
[9] Young-Ki Lee and Byoung-Kyu Kim, Journal of Korean Association of Crystal Growth 8 (3) (1998) 493.
[10] Young-Ki Lee, Jung-Yeul Kim, Byoung-Kyu Kim and Yeon-Tae Yu, Korean Journal of Materials Research 8 (8) (1998) 737.
[11] Byoung-Kyu Kim, Yeon-Tae Yu, Gi-Seog Eom and Young-Ki Lee, Journal of Korean Association of Crystal Growth 9 (3) (1999) 315.
[12] W. Hoogenstraaten, Philips Res. Reps. 13 (1958) 515.
[13] F. Urbach, D. Pearlman and H. Hemmendinger, J. Opt. Soc. Am. 36 (1946) 372.
[14] T. Nakajima, Y. Murayama, T. Matsuzawa and A. Koyano, Nucl. Instrum. Methods 157 (1978) 155.