

착체중합법으로 합성한 SrAl₂O₄의 결정 성장 거동 관찰

김형준[†] · 이현권 · 박정현
연세대학교 세라믹공학과
(2004년 2월 26일 접수; 2004년 4월 2일 승인)

Crystalline Growth Behavior of SrAl₂O₄ Synthesized by the Polymerized Complex Method

Hyung-Joon Kim,[†] Hyun-Kwuon Lee, and Jeong-Hyun Park

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received February 26, 2004; Accepted April 2, 2004)

초 록

SrAl₂O₄를 착체중합법으로 합성하는 과정에 있어서 결정의 성장 거동을 연구하였다. 전구체를 900~1000°C의 온도범위에서 0~10시간동안 열처리하였으며, XRD와 TEM을 이용하여 분석하였다. Scherrer's equation을 이용하여 결정자의 크기를 측정하였으며, 그 변화양상을 관찰하였다. 결정자의 크기는 초기 급격한 증가이후 시간의 제곱근에 따라 증가하였으며, 900, 980, 그리고 1000°C의 온도에서 10시간 열처리 이후에 32, 45, 그리고 59 nm로 성장하였다. 결정성장속도는 열처리 온도가 증가함에 따라 4.5, 9.4, 그리고 18.6 nm/h^{1/2}이었다.

ABSTRACT

SrAl₂O₄ was prepared by polymerized complex method and crystalline growth was investigated. Precursors was annealed at temperatures form 900 to 1000°C, for different time(between 0 and 10 h), and that was determined by Transmittance Electron Microscopy (TEM) and X-Ray Diffractometer (XRD). Crystalline size was calculated by Scherrer's equation and its variation was studied. It increased rapidly in the primary stage and then slowly as a function of square root of time. so, It was grown to 32, 45, and 59 nm after heating treatment at 900, 980, and 1000°C for 10 h respectively. Crystalline growth rates were 4.5, 9.6, and 18.6 nm/h^{1/2} as a addition of heating temperature.

Key words : SrAl₂O₄, Polymerized complex method, XRD, TEM, Growth rate

1. 서 론

Stuffed tridymite 구조를 가지고 있는 SrAl₂O₄는 발광의 부활제인 Eu²⁺를 도핑하여 축광성 형광체로 사용되어 왔다. 이 형광체는 화학적으로 안정하고 내구성이 우수하며, 황화물계 형광체에 주로 사용되는 방사성 물질을 도핑하지 않으므로 안전성이 뛰어난 녹색 장잔광 형광체로 보고되고 있다.^{1,2)} 최근에는 모체결정으로 MAI₂O₄(M=Ba, Sr, Ca, Mg)를 이용한 형광체에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며, 과거에 주로 이용되던 야광도료를 제외한 다른 응용 가능성에 대해서 기대가 커지고 있다. 또한, 이 SrAl₂O₄를 이용한 축광성 형광체의 발광 및 잔광특성을 향상시키기 위하여 합성방법에 대한 연구가 많이 수행되어 왔다.

착체중합법은 낮은 온도에서 미세한 입자크기와 균일한 조성을 갖는 세라믹을 합성하는 방법으로 Pechini에 의해 처음으로 소개되었다.³⁾ Citric acid가 금속이온과 결합하여 안정한 킬레이트를 형성하며 ethylene glycol과 반응하여 polyester chain을 형성하게 된다. 이를 열처리하여 고순도의 균일한 조성의 산화물을 얻을 수 있다. 이 합성법을 형광체의 제조에 이용하는 이유는 제조법이 간단하고, 낮은 온도에서도 합성이 가능하고, 생성되는 입자의 크기가 작으며, 양이온이 전구체 내에 고르게 분포됨으로써 균일한 입자를 얻을 수 있다는 점이다. 또한 형광체의 합성 시 결정의 크기를 제어하는 것은 발광세기 및 효율 등을 결정하는 매우 중요한 과정이다. 이러한 장점들을 이용하기 위해서는 핵생성 단계에서부터 결정성장 단계를 이해해야함은 당연한 것으로 사료된다. 그러나 착체중합법을 이용하여 SrAl₂O₄를 합성하는 경우의 핵생성이나 결정성장과정에 대해서는 많은 연구가 진행되어 있지 않다.

본 연구에서는 유기전구체를 열분해하여 SrAl₂O₄를 합성하는 동안 결정 성장 과정에 대하여 관찰하였다.

[†]Corresponding author : Hyung-Joon Kim
E-mail : vlack@netian.com
Tel : +82-2-2123-2848 Fax : +82-2-2123-2848

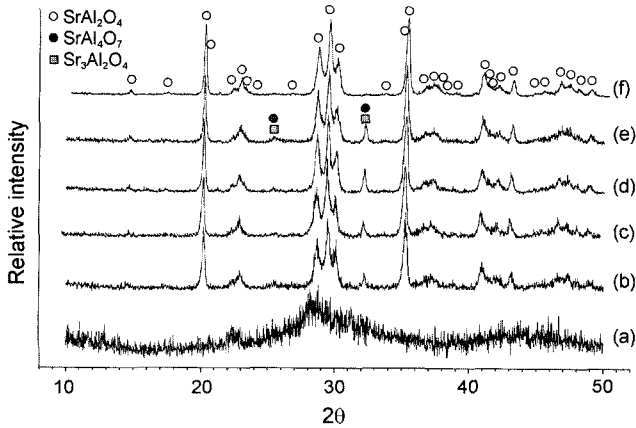


Fig. 1. XRD patterns of powders obtained by heating the precursors in air for (a) 0 h, (b) 0.5 h, (c) 1 h, (d) 3 h, (e) 5 h, and (f) 10 h at 900°C.

2. 실험방법

SrAl₂O₄ 유기 전구체 합성 및 XRD와 TEM 분석 방법은 이미 보고된 논문에 자세하게 설명되어 있다.⁴⁾ 제조된 SrAl₂O₄ 전구체는 900, 980, 그리고 1000°C에서 0~10시간 동안 유지시간을 달리하여 열처리하였다. 열처리 시간에 따른 결정자 크기 측정을 위한 sample만 급랭시켰고, 이외의 모든 sample은 로에서 천천히 냉각시켰다.

3. 결과 및 고찰

900°C에서의 유지 시간에 따른 XRD 패턴들을 Fig. 1에 나타내었다. Sr과 Al 이온의 비가 1:2가 아닌 중간상 (Sr₃Al₂O₆와 SrAl₄O₇)이 생성되었다가 최종적으로는 첨가된 화학량론비와 동일한 SrAl₂O₄만 존재하게 되는 것을 알 수 있다. 물론 생성된 중간상도 짧은 시간내에 다시 최종상으로 전이된다. 이것이 착체중합법의 장점중 하나로서 다른 용액법과는 달리 최종 산화물의 화학량론비를 손쉽게 제어할 수 있다는 것이다. 고상 반응 시 상이 생성되기 위해서는 결정구조에서 원자가 벗어난 후 원자 사이를 통하여 지나갈 수 있는 에너지가 필요하다. 그러나 착체중합법에서는 중간상이 생성되었다 하더라도 금속 이온이 원자 단계에서 유기분과 중합되어 균일하게 분포되어 있기 때문에 매우 작은 에너지로도 유기 전구체의 내부에서 상이 균일한 조성을 갖고 생성될 수 있는 것이다.⁵⁾

Fig. 2는 열처리 시간에 따른 SrAl₂O₄ 분말의 TEM image이다. Fig. 2(b)에서 보이는 입자간 응집은 3차원 망목 구조를 가진 유기 고분자 내에서 균일하게 분포되어 있던 금속양이온이 좁은 입자사이의 간격으로 인해 발생한 치밀화에 의한 것으로 보인다.⁶⁾ Fig. 2(c)는 열처리 시간이 증가함으로써 입자간 necking이 충분히 발생하여 입자의 크기가 매우 커졌음을 알 수 있다.⁷⁾ 그러나 그 크기는

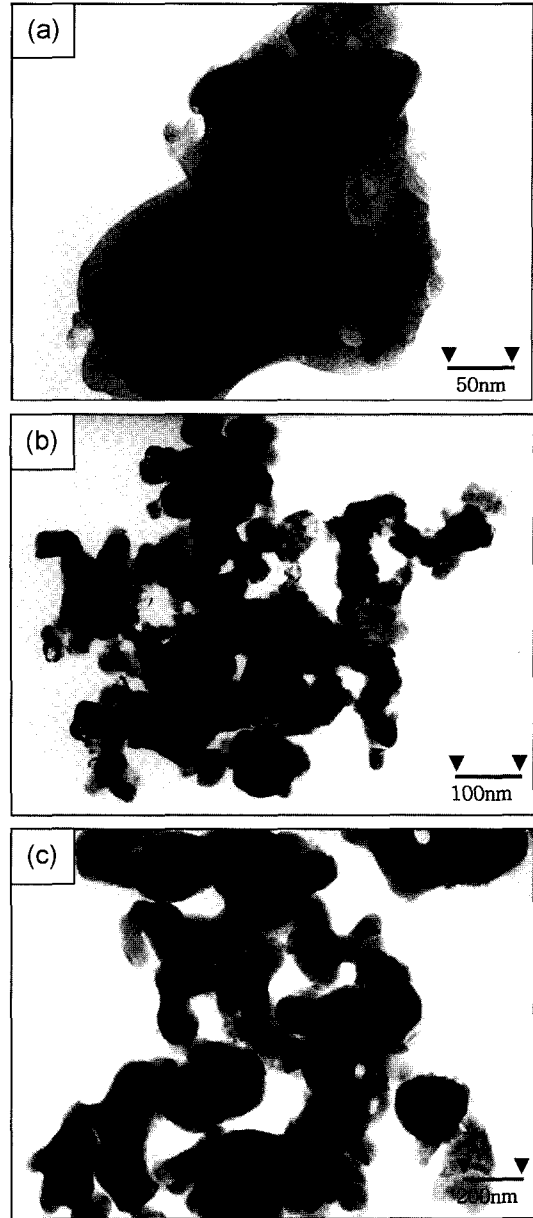


Fig. 2. TEM bright-field images of a powder calcined at 900°C for (a) 0 h, (b) 3 h, and (c) 10 h.

Fig. 1의 XRD 패턴으로부터 계산한 Fig. 3의 결과와 비교해 보아야 한다.

Fig. 3은 여러 온도에서 유지 시간을 달리한 후 급랭시킨 후 낮은 온도에서 열처리하여 잔류응력을 제거한 sample의 XRD 패턴들로부터 계산한 결정 크기 변화이다. 생성된 결정의 크기를 유지하기 위해 급랭하였으며, 이 분말의 특성상 액상을 이용한 급랭은 행할 수 없었다. SrAl₂O₄의 결정자 크기는 Scherrer's equation에 의해 계산되었다.⁸⁾ 측정상의 오차를 줄이기 위하여 피크의 선택은 JCPDS card를 검토하여, 측정하고자 하는 SrAl₂O₄의 피크와 발생 가능한 이차상의 피크가 겹치지 않는 것들 중 계산상

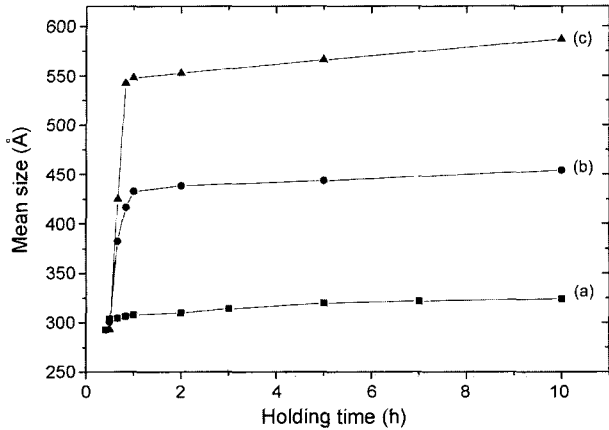


Fig. 3. Effect of calcination time on the mean size of SrAl₂O₄ crystallines at (a) 900°C, (b) 980°C, and (c) 1000°C.

의 오차를 줄이기 위하여 가장 고각의 피크를 이용하였다. 또한 미소 결정의 불균일 변형에 의한 격자 면간격 변화의 영향을 제거하기 위해 열처리한 SiO₂를 이용하여 각 피크에서 계산한 FWHM (Full Width at Half Maximum)을 보정하였다. Fig. 3의 결과를 살펴보면 초기에는 급격한 핵생성 및 성장이 일어남을 알 수 있다. 그 후 성장 속도가 줄어 결정자의 크기가 임계값에 다다른 성장 거동을 보였다. 900, 980, 그리고 1000°C에서 열처리 시간을 증가시켰을 때 결정자의 크기는 각각 32, 45, 그리고 59 nm에 가까워지는 것을 볼 수 있다. 이것은 앞서 말한 바와 같이 Fig. 2에서 보이는 입자들이 Fig. 3에서 계산된 크기의 작은 결정자들이 모여서 이루어져 있음을 의미하는 것이다.

Fig. 3의 성장거동을 시간의 제곱근에 대하여 Fig. 4에 나타내었다. 급격히 성장하던 결정자의 성장 속도가 완만해지는데 걸리는 시간이 900°C에서 1000°C로 갈수록 짧아짐을 알 수 있다. 특히 900°C에서는 결정자의 크기가 임계값을 가지기까지 980°C와 1000에 비해 상당히 오래 걸리는 것을 알 수 있다. 이 결과와 Fig. 1의 XRD 분석 결과를 종합해보면 SrAl₂O₄를 착체중합법으로 합성하는데 있어서는 900°C 부근의 온도와 열처리 시간이 매우 중요함을 알 수 있다.

Fig. 4에서 결정자의 크기가 시간의 제곱근에 비례하는 부분으로부터 결정성장 속도를 계산하여 Table 1에 나타내었다.

4. 결 론

착체중합법으로 SrAl₂O₄를 합성하는 과정 중에 생기는 중간상은 빠른 시간 내에 최종상으로 전이되었다. 열처리 시간을 30분~10시간까지 증가시킴에 따라 900, 980, 그리고 1000°C에서 결정자의 크기는 각각 32, 45, 그리고 59

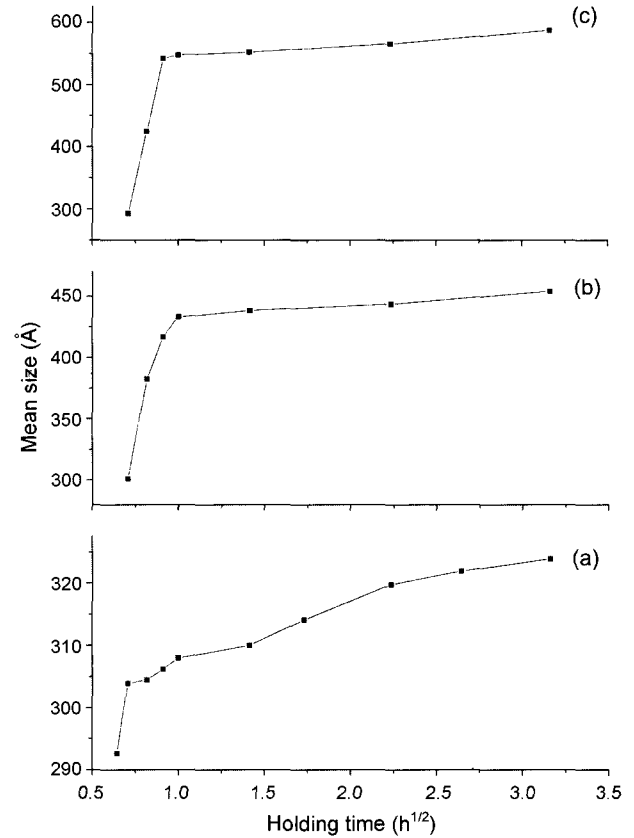


Fig. 4. The mean size of SrAl₂O₄ crystallines at (a) 900°C, (b) 980°C, and (c) 1000°C as a function of square root of time.

Table 1. Crystalline Growth Rates at Different Temperatures

Heating temperature (°C)	Crystalline growth rate (nm/h ^{1/2})
900	4.5
980	9.4
1000	18.6

nm에 가까워짐을 알 수 있었고, 각 온도에서 시간의 제곱근에 비례하는 부분에서 계산된 결정성장속도는 각각 4.5, 9.4, 그리고 18.6 nm/h^{1/2}이었다.

REFERENCES

1. T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, and Y. Murayama, "A New Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺," *J. Electrochem. Soc.*, **143** [8] 2670-73 (1996).
2. H. Takasaki, S. Tanabe, and T. Hanada, "Long-Lasting Afterglow Characteristics of Eu, Dy Codoped SrO-Al₂O₃ Phosphor," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104** [4] 322-26 (1996).
3. M. Pechini, "Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to form a Capacitor," *U.S. Pat. No. 3330697* (1967).
4. H. J. Kim, "Nucleation Growth behavior of SrAl₂O₄ Syn-

- thesized by Polymerized Complex Method," 6-10, in M. E., Thesis, Yonsei University, Seoul, 2000.
5. M. A. Gulgun, O. O. Popoola, and W. M. Kriven, "Chemical Synthesis and Characterization of Calcium Aluminate Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [2] 531-39 (1994).
 6. J. H. Ryu, C. S. Lim, and K. H. Auh, "Synthesis of ZnWO_4 Nanopowders by Polymerized Complex Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 321-26 (2002).
 7. D. Mondelaers, G. Vanhoyland, H. Van den Rul, J. D'Hean, M. K. Van Beal, J. Mullens, and L. C. Van Poucke, "Synthesis of ZnO Nanopowder via an Aqueous Acetate-Citrate Gelation Method," *Mat. Res. Bull.*, **37** [5] 901-14 (2002).
 8. H.-C. Kao and W.-C. Wei, "Kinetics and Microstructural Evolution of Heterogeneous Transformation of γ -Alumina to α -Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [2] 362-68 (2000).