

수열합성법에 의한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 초미세 분말 합성공정 및 형광 특성

박우식 · 김선재* · 김정식[†]

서울시립대학교 신소재공학과

*세종대학교 나노기술연구소

(2003년 10월 17일 접수; 2004년 3월 11일 승인)

Hydrothermal Synthesis of Ultra-fine $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ Powders and Investigation of their Photoluminescent Characteristics

Woo-Sik Park, Sun-Jae Kim,* and Jung-Sik Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

*Sejong Advanced Institute of Nanotechnology, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

(Received October 17, 2003; Accepted March 11, 2004)

초 록

본 연구에서는 수열합성법으로 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체 분말을 합성하여 이들의 발광 특성과 장잔광 특성 등에 대해서 고찰하였다. 증류수에 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 등의 금속염을 용해시킨 용액을 NH_4OH 수용액으로 pH를 적당히 조절하고 고온고압의 Autoclave 반응용기 내에서 반응시켰다. 이렇게 합성된 분말은 균일한 입도 분포를 나타내었으며, sub-micron 크기의 초미세 분말이었다. 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 초미세 분말을 Ar-H_2 가스 환원분위기에서 $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ 온도로 2시간동안 열처리시켜서 형광 특성을 나타내도록 만들었다. 분말의 여기 및 발광 특성을 측정된 결과, 발광파장을 520 nm 로 고정시켜 측정된 여기스펙트럼은 $250 \sim 450 \text{ nm}$ 의 넓은 파장영역에 걸쳐 여기가 일어났고, 발광스펙트럼은 520 nm 에서 최대 피크를 나타내었다. 또한 10분간 여기시킨 후 520 nm 파장에 대한 잔광 특성이 1000초 이상 지속되는 우수한 장잔광 특성을 나타내었다. 그 밖에 SEM, XRD를 이용하여 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체 분말에 대한 미세구조 및 결정구조를 고찰하였다.

ABSTRACT

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ($x=0, 0.1, 0.2, \text{ and } 0.3 \text{ mol}$) phosphor was synthesized by the hydrothermal method and its properties of photoluminescence and long-afterglow were investigated. The mixtures of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salts dissolved in distilled water, after controlling their pH by NH_4OH solution, put into an Autoclave reactor with high temperature and pressure to react. Such synthesized $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ powders showed homogeneous and ultra-fine particles of sub-micron size. In order to have the photoluminescence characteristic, powders were heat treated at $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ for 2 h in Ar/H_2 reduction atmosphere. Photoluminescence spectra showed a excitation along the wide wavelength of $250 \sim 450 \text{ nm}$, and broaden emission with maxima peak at 520 nm . Also, it showed a good long afterglow with decaying over 1000 sec after excitation illumination for 10 min. In addition, the microstructure and crystal structure of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ powders were investigated by an SEM and XRD, respectively.

Key words : Strontium aluminates, Photoluminescence, Hydrothermal synthesis, Afterglow

1. 서 론

축광성재료는 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 특

히 CaS , CaSrS , ZnS , ZnCdS 와 같은 황화물계 화합물을 모체결정(host)으로 하는 형광체는 체계적으로 많은 연구가 수행되고 있다. 그러나, CaSr 계 형광체는 대기중의 습기나 탄산가스에 매우 불안정하여 내구성이 저하되며 또한 ZnCdS 계는 공해원소인 Cd 를 사용하기 때문에 전혀 사용되지 못하고 있는 실정이다. 그러나 이들 중에서 황화아연계 형광체($\text{ZnS}:\text{Cu}$)만은 시계 등의 야광문자판이나 방제 표시용 등에 이용되고 있는 정도이나, 이 또한 잔광 시간이 짧고 발광의 감쇠가 크다는 결점뿐만 아니라 입자를 미세화 시켜 도료화, 잉크화하여 사용할 경우에 잔광회도가 급격하게 저하되는 결점들로 인하여 사용처가

[†]Corresponding author : Jung-Sik Kim

E-mail : jskim@uos.ac.kr

Tel : +82-2-2210-2758 Fax : +82-2-2215-5863

지극히 제한되어 있는 실정이다. 또한 비교적 최근에 개발된 무정형 축광재료 역시 발광의 감도가 심하고 수명이 짧은 것 등이 결점으로 지적되고 있다. 따라서 종래의 축광재료에 비하여 고휘도, 장잔광 특성 뿐만 아니라 화학적·환경학적으로 안정한 범용의 새로운 축광재료, 특히 산화물계 축광재료의 개발이 절실히 요구된다. 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.¹⁻⁴⁾ 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.⁵⁻⁷⁾ 그러나 이들 형광체의 형광기구 및 장잔광특성 등에 대한 체계적인 연구는 매우 미흡한 상태이다.

일반적으로 형광체의 제조는 고상반응법을 사용하며, 이 방법으로 합성된 분말은 결정입자가 크고 불균일하지만 비교적 제조공정이 간단하고 대량생산 및 경제성이 우수하기 때문에 산업용 생산공정에서 주로 사용된다. 한편, 습식합성법은 수열합성법, 공침법, 분무건조법, 졸-겔법 등이 있으며, 액체 중에 존재하는 이온, 분자 등이 응집하여 입자를 생성하기 때문에 미세한 결정질 분말을 얻을 수 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 이 중에서 수열합성법은 금속염이나 수화물을 반응용액과 결정성장의 조절에 필요한 첨가제를 혼합하여 만든 현탁액을 반응용기 안에 넣고 고온 고압 하에서 수열반응을 일으켜 결정입자를 생성한다. 다른 방법과 달리 열처리가 필요 없는 분말을 얻을 수 있고 균일한 입도분포의 초미세 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있다.¹¹⁾

본 연구에서는 스피넬형 SrAl₂O₄:Eu 분말을 수열합성법에 의해 초미세 크기로 합성하고 환원분위기에서 열처리함으로써 형광물질을 만들었으며, 합성된 분말의 발광특성과 장잔광 특성, 그리고 열처리 온도에 따른 미세구조와 결정구조에 관하여 고찰하였다.

2. 실험방법

습식공정법인 수열합성방법을 사용하여 스피넬형 SrAl₂O₄:Eu 초미세 분말을 합성하였다. 출발원료로서 Sr(NO₃)₂, Al(NO₃)₃·9H₂O, Eu(NO₃)₃·6H₂O 등의 금속염을 적정 몰비로 칭량하여 증류수에 완전히 용해시킨 후 NH₄OH 수용액으로 pH를 13 이상으로 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 원

심분리 시키고, 분리된 침전물을 증류수와 에탄올로 세척하였다. 그리고 진공건조기로 100°C에서 15시간동안 건조시킨 후, 잔유물로 남을 수 있는 H₂O나 OH기를 제거하기 위해 다시 300°C의 온도로 열처리시켰다. 이렇게 합성된 분말에 모체결정과 부활제를 결합시키는 역할을 하는 용제(flux)로서 B₂O₃(99.998%, Aldrich)를 3 wt% 첨가시키고,³⁾ 최종적으로 95%Ar + 5%H₂의 환원분위기에서 1100°C에서 1400°C까지 100°C 간격으로 변화시켜 2시간동안 열처리시켜 형광물질 SrAl₂O₄:Eu²⁺를 합성하였다. 합성된 형광체 분말에 대한 특성평가는 축광재료로서 가장 중요한 발광특성과 장잔광특성을 형광분광광도계(LS50B Luminescence Spectrometer)를 사용하여 조사하였으며, 또한 형광체 합성시의 반응온도 및 반응시간 등이 모체결정인 SrAl₂O₄의 형성 및 발광특성에 미치는 영향에 대해서도 조사하였다. 그밖에 XRD(Rigaku D/max-2200, CuKα radiation), SEM/EDS(JSM-5800)를 사용하여 결정구조 및 미세구조/성분분석을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수열합성법에 의한 초미세 분말 형광물질 합성

Fig. 1은 수열합성법에 의해 합성된 SrAl₂O₄:Eu 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 합성된 분말은 비교적 구형의 sub-micron 미세입자이며 균일한 분포상태를 보여주고 있다.

Fig. 2는 합성된 SrAl₂O₄:Eu 분말에 용제(flux)로서 B₂O₃(99.998%, Aldrich)를 3 wt% 첨가시키고, 95%Ar + 5%H₂의 환원분위기에서 온도를 1100°C에서 1400°C까지 각각 100°C 간격으로 변화시켜 2시간동안 소결시킨 분말들의 사진을 나타내었다. 사진에 나타난 바와 같이 소결과정 동안 입자성장이 일어났음을 알 수 있다. 즉, 분말이 1100°C에서 소결된 경우 입자크기가 약 1 μm 정도이나, 1200°C

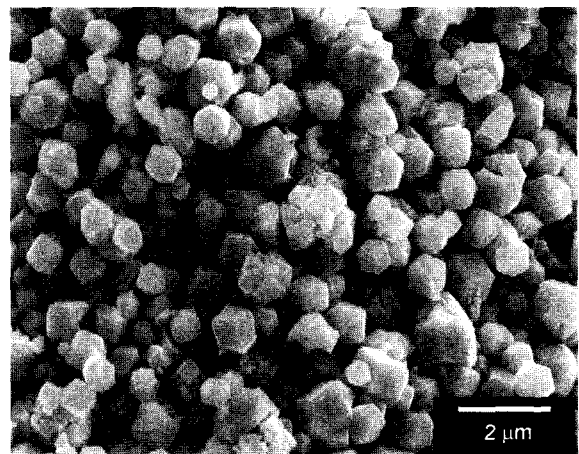


Fig. 1. SEM photograph of the SrAl₂O₄:Eu synthesized by hydrothermal synthesis.

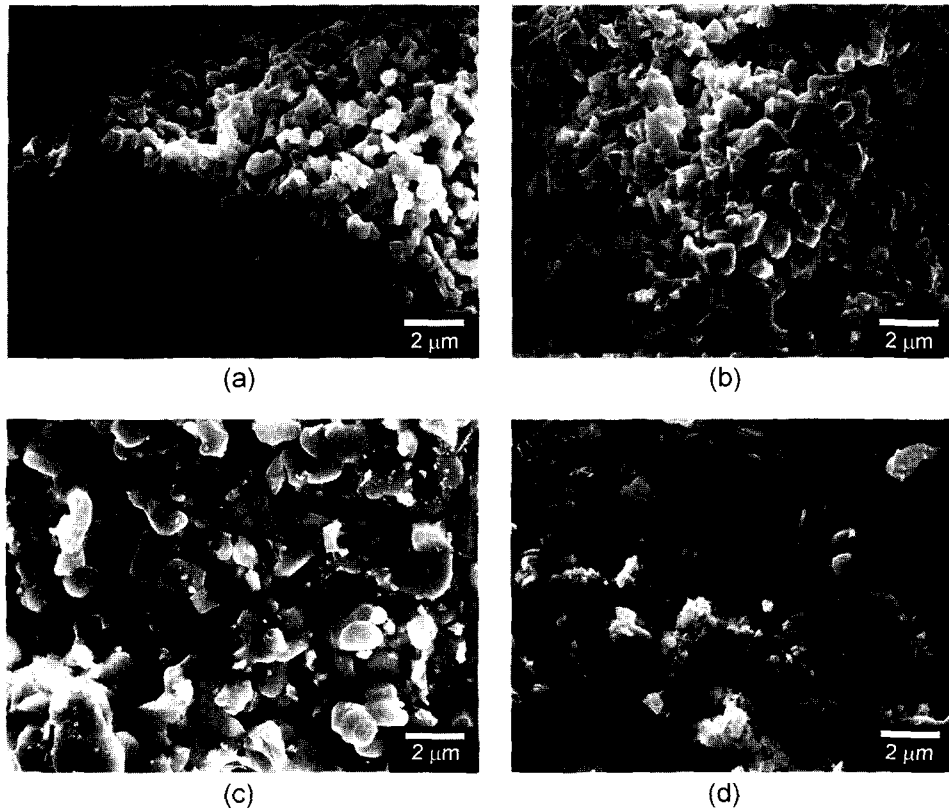


Fig. 2. SEM photographs of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphors sintered at (a) 1100°C , (b) 1200°C , (c) 1300°C , and (d) 1400°C for 2 h, respectively.

이상의 소결온도에서는 입자간 응집이 활발하게 일어나 입자가 성장되었으며 1300°C 에서는 결정입자가 약 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 정도까지 성장하였다. 이러한 결정입자의 조대화는 특히, 용제로서 첨가한 B_2O_3 가 소결공정시 용해되어 입자들의 미끄럼이나 회전은 용이하도록 조장함으로써 입자 상호간의 확산반응을 촉진시켰기 때문인 것으로 판단된다. 1400°C 소결온도에서는 B_2O_3 의 심한 유리화로 인하여 용해된 B_2O_3 가 분말들을 포켓모양으로 완전히 덮어버렸음을 알 수 있다.

Fig. 3은 소결온도를 1100°C 에서 1400°C 까지 100°C 간격으로 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°C 에서 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°C 가 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°C 에서 열처리한 시편에서는 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$

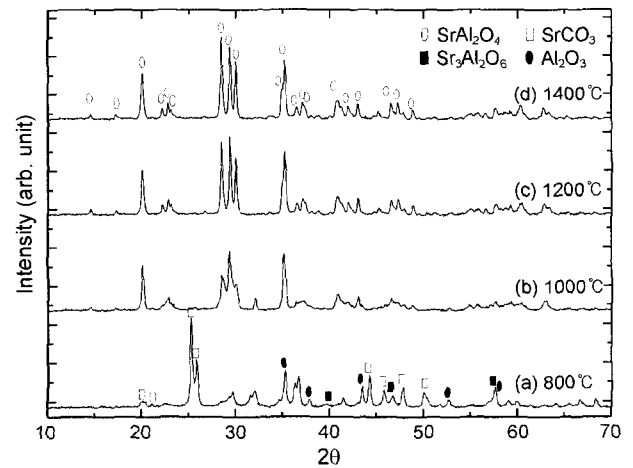


Fig. 3. XRD patterns of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor sintered at (a) 800°C , (b) 1000°C , (c) 1200°C , and (d) 1400°C .

가 사라지고 SrAl_2O_4 만이 생성되었으며, 소결온도 1300°C 와 1400°C 온도에서는 SrAl_2O_4 만이 존재하고 다른 중간상은 존재하지 않았다.

열처리온도가 증가함에 따라 SrAl_2O_4 의 모든 회절피크가 저 각도 쪽으로 이동하였다. 특히 1200°C 와 1400°C 의 경우에도 저각도 쪽으로 0.2° 정도 이동되었는데, 이는 AlO_4

의 4면체가 상호 정점을 공유하여 6원환을 이루는 tridymite와 유사한 구조인 SrAl₂O₄의 모체결정에 혼입되는 Eu 및 B 이온의 영향으로 생각할 수 있다.^{12,13} 먼저 Eu는 Eu³⁺과 Eu²⁺의 2가지 이온이 있으나 환원분위기의 반응조건에서는 Eu³⁺가 Eu²⁺로 환원되기 쉬우며, Eu²⁺의 이온반경은 1.17 Å로 Sr²⁺의 이온반경 1.16 Å와 거의 동일하다. 따라서 Eu²⁺가 전하보상(charge compensation)현상에 의하여 SrAl₂O₄ 결정의 Sr²⁺ 위치에 치환될 때 격자상수의 변화가 거의 일어나지 않을 것으로 생각되며, 이온반경이 0.2 Å인 B³⁺이 Al³⁺(0.57 Å)와 치환된다면 격자상수는 오히려 감소되어 고각도 쪽으로 이동할 것이다. 그러므로 격자상수의 증가는 용제로서 첨가한 B₂O₃가 용해되어 B³⁺가 SrAl₂O₄의 격자 중에 치환형이 아닌 침입형의 형태로 고용되었기 때문이라고 생각된다.

3.2. SrAl₂O₄:Eu²⁺ 형광체의 발광특성

일반적으로 형광체의 발광특성은 어떤 파장의 빛에 의해 주로 여기되며, 또한 어떠한 색깔의 빛으로 발광하는가를 여기스펙트럼과 발광스펙트럼을 측정함으로써 쉽게 조사할 수 있다. Fig. 4는 95%Ar+5%H₂ 가스 환원분위기의 1300°C에서 2시간동안 열처리한 SrAl₂O₄:Eu²⁺ 형광체에 대하여 실온에서 발광파장을 520 nm로 고정하고 230 nm에서 400 nm의 범위에서 주사하여 얻은 여기 스펙트럼 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, SrAl₂O₄:Eu 형광체는 250~450 nm의 파장영역의 광으로 잘 여기되며, 특히 300~400 nm의 자외선에서 고효율적으로 발광한다. 종래의 형광체인 ZnS계¹⁴⁾ 보다 약간 단파장의 자외선에서도 잘 여기되기 때문에 이러한 광을 포함한 태양광에도 잘 발광한다는 것을 나타내고 있다.

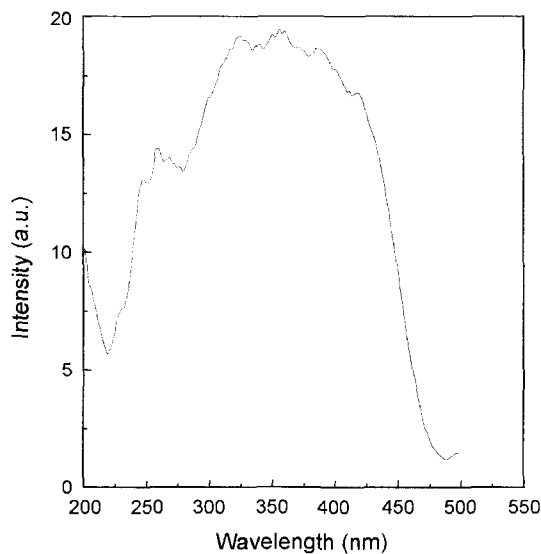


Fig. 4. Excitation spectrum of SrAl₂O₄:Eu monitored at 520 nm.

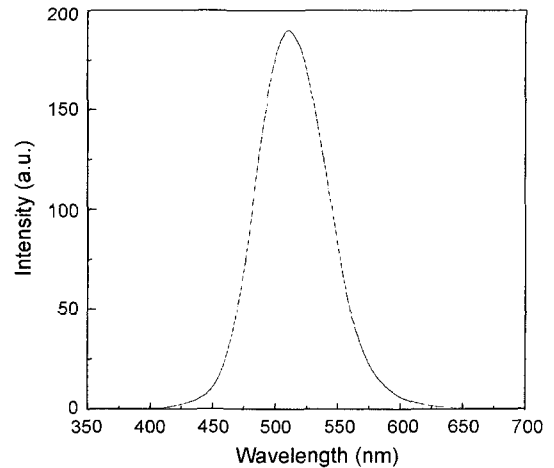


Fig. 5. Emission spectrum of SrAl₂O₄:Eu.

Fig. 5는 SrAl₂O₄:Eu 형광체에 대하여 초기 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 펄스 제논 램프로 부터 나온 365 nm radiation을 가지고 여기시킴에 따라, 녹색의 발광영역인 520 nm에서 피크를 갖는 넓은 밴드의 발광 스펙트럼을 보였다. 520 nm에 있는 피크는 Eu²⁺의 f-d 전이에 기인한 흡수피크를 갖고 있다. 발광 스펙트럼은 520 nm에서 피크를 갖는 스펙트럼으로 육안으로는 밝은 황녹색으로 보인다. 사람의 시신경에 매우 민감한 광의 파장은 암순응에서 510 nm로 명순응에서는 550 nm이기 때문에 본 연구에서 얻어진 색은 사람에게 있어서 매우 밝게 보이는 색이 된다.

Fig. 6은 SrAl₂O₄:Eu 형광체의 잔광특성을 나타낸 그림이다. SrAl₂O₄:Eu 형광체의 잔광휘도는 ZnS:Cu 형광체에 비교하여 매우 높으며,¹⁵⁾ 또한 잔광의 감쇄도 완만하게 나타난다. 인간에 있어서 암순응의 육안에서 충분히 인식 가능한 발광휘도의 레벨은 0.32 mcd/m²로 알려져 있기 때문에 본 연구 개발에서 얻은 형광체는 그 휘도까지 감쇄하는 데 걸리는 시간이 1000초 이상의 장잔광을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

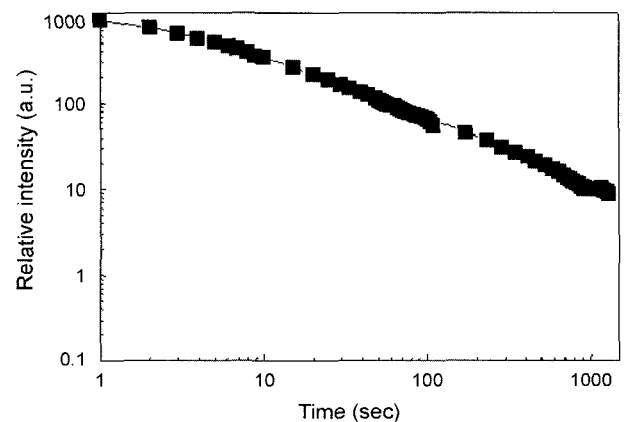


Fig. 6. Afterglow decay characteristic of SrAl₂O₄:Eu with log(time).

4. 결 론

습식합성법인 수열합성법으로 sub-micron 크기의 SrAl_2O_4 :Eu 초미세 분말을 합성할 수 있었으며, Ar- H_2 환원가스 분위기에서 1100–1400°C 온도로 2시간동안 열처리하였을 경우, 전형적인 형광 특성을 잘 나타내었다. SrAl_2O_4 :Eu 형광체 분말의 XRD 회절분석 결과, 용제로 첨가시킨 B^{3+} 의 영향에 의해 순수한 스피넬 상, SrAl_2O_4 보다 회절각 (2 θ)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 1000초 이상 지속되는 우수한 장 잔광 특성을 나타내었다.

감사의 글

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, "Combustion Synthesis and Photoluminescence of SrAl_2O_4 :Eu, Dy Phosphor Nanoparticles," *Mater. Lett.*, (in press).
2. P. Yang, M. K. Lu, C. F. Song, D. Xu, D. R. Yuan, D. X. Cao, and F. Gu, "Effect of Cu^{2+} Ions on the Photoluminescence Characteristics of Ce^{4+} -Doped SrAl_2O_4 ," *Opt. Mater.*, **20** 135-40 (2002).
3. A. Nag and T. R. N. Kutty, "Role of B_2O_3 on the Phase Stability and Long Phosphorescence of SrAl_2O_4 :Eu, Dy," *J. Alloys and Comp.*, **354** 221-31 (2003).
4. P. Yang, M. K. Lu, C. F. Song, D. Xu, D. R. Yuan, G. M. Xia, and S. W. Liu, "Photoluminescence Characteristics and Mechanism of SrAl_2O_4 Co-Doped with Eu^{3+} and Cu^{2+} ," *Inorg. Chem. Comm.*, **5** 919-23 (2002).
5. P. Yang, M. K. Lu, D. Xu, D. R. Yuan, C. F. Song, Z. Q. Liu, and D. H. Chen, "Sensitized Luminescence from Sol-Gel-Derived SrAl_2O_4 Co-Doped with Cu^{2+} and Dy^{3+} ," *Mater. Sci. Eng.*, **B96** 33-6 (2002).
6. Y.-T. Yu, B.-G. Kim, and C.-W. Nam, "Effect of B_2O_3 Addition on Synthesis of Long Phosphorescent SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} Phosphor," *Kor. J. Mater. Res.*, **8** [11] 999-1004 (1998).
7. Y.-K. Lee and B.-G. Kim, "Effects of Dy_2O_3 Coposition for the Photoluminescence and Long-Photoluminescent Characteristics of Stuffed Tridymite SrAl_2O_4 : Eu^{2+} Phosphors," *J. Kor. Assoc. Cryst. Growth*, **8** [3] 493-97 (1998).
8. T. Kodama, Y. Wada, T. Yamamoto, M. Tsuji, and Y. Tamaura, "Synthesis and Characterization of Ultrafine Ni(II)-Bearing Ferrites ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $x=0.14-1.0$)," *J. Mater. Chem.*, **5** [9] 1413-18 (1995).
9. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science; The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," 745-81, Academic Press, New York, 1990.
10. J.-R. Ahn, D.-S. Bae, and J.-S. Kim, " CO_2 Decomposition Properties of Ternary Ferrites Synthesized by The Wet Processing," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [10] 962-67 (2000).
11. J.-S. Kim, J.-R. Ahn, C. W. Lee, Y. Murakami, and D. Shindo, "Morphological Properties of Ultra-Fine (Ni,Zn)-Ferrites and their Ability to Decompose CO_2 ," *J. Mater. Chem.*, **11** [12] 3373-76 (2001).
12. Y.-K. Lee, J.-Y. Kim, B.-K. Kim, and Y.-T. Yu, "Synthesis and After-Grow Characteristics of Eu Activated Sr-Al-O Long Phosphorescent Phosphor," *Kor. J. Mater. Res.*, **8** [8] 737-43 (1998).
13. A. Douy and M. Capron, "Crystallisation of Spray-Dried Amorphous Precursors in the SrO- Al_2O_3 System: A DSC Study," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **23** 2075-81 (2003).
14. G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials," pp. 97-124, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
15. T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, and Y. Murayama, "New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl_2O_4 - Eu^{2+} , Dy^{3+} ," *J. Electrochem. Soc.*, **143** [8] 2670-73 (1996).