

SrAl₂O₄:Eu⁺², Dy⁺³ 장잔광 형광체 합성에 있어서 알루미늄 화합물에 따른 열적거동 및 발광특성 변화

이영기 · 이유기[†]
위덕대학교 반도체전자공학부

Photoluminescence and Thermal Characteristics of SrAl₂O₄:Eu⁺², Dy⁺³ Phosphors Synthesized with Various Aluminum Compounds

Young-Ki Lee and You-Kee Lee[†]

Division of Semiconductor Engineering, Uiduk University, Kyongju 780-910, Korea

(2007년 8월 9일 접수 : 2007년 11월 8일 채택)

Abstract Both photoluminescence and thermal characteristics for SrAl₂O₄:Eu⁺², Dy⁺³ phosphors synthesized with various aluminum compounds (α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, amorphous-Al₂O₃ and Al(OH)₃) were investigated in this study. The formation temperature of the host SrAl₂O₄ crystal is changed by these various aluminum compounds, as a result of the different thermal decomposition temperature of SrCO₃ phase. Among these compounds, the amorphous-Al₂O₃ phase shows the lowest formation temperature of the host SrAl₂O₄ crystal. The PL emission and excitation spectra of SrAl₂O₄:Eu⁺², Dy⁺³ phosphor are not affected by these aluminum compounds. After the removal of the Xenon lamp excitation (360 nm), however, the excellent long-phosphorescent property of the phosphor is obtained by the amorphous-Al₂O₃ phase, although the decay time for all phosphors decrease exponentially.

Key words SrAl₂O₄:Eu⁺², Dy⁺³ Phosphor, Aluminum compound, Photoluminescence, Thermal characteristics.

1. 서 론

장잔광 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 장잔광 형광체는 지금까지 형광체는 수많은 연구가 수행되어 왔으며, 특히 ZnS:Cu(녹색), CaS:Bi(청자색) 등과 같은 대표적인 황화물계 화합물을 모체결정(host)으로 하는 장잔광 형광체는 체계적으로 많은 연구가 수행되었다.¹⁻³⁾ 그러나 최근에는 황화물계 장잔광 형광체에 비하여 화학적, 환경학적으로 안정한 범용의 새로운 장잔광 형광체, 특히 산화물계 형광체의 개발과 아울러 이들 형광체의 발광메카니즘과 발광특성 향상을 위한 각종 방안들이 활발히 연구되고 있다.⁴⁻⁸⁾ 그리고 국내에서도 근래에 산화물계 장잔광 형광체 개발과 관련된 연구를 시작하여 종래의 축광재료인 ZnS:Cu의 발광색(발광파장 $\lambda = 530$ nm)과 거의 같은 황록색 발광($\lambda = 520$ nm)의 SrAl₂O₄:Eu⁺²,

Dy⁺³계 축광성 형광체의 합성에 괄목할만한 성과를 거두었다.⁹⁻¹²⁾

SrAl₂O₄:Eu⁺², Dy⁺³형광체는 SrAl₂O₄ 모체결정에 부활제(activator) 및 공부활제(co-activator)인 Eu와 Dy를 각각 도핑시킨 장잔광 형광체로서, stuffed tridymite 구조의 SrAl₂O₄ 모체결정은 주로 SrCO₃와 Al₂O₃을 사용하여 합성할 수 있다.^{4,12)} 그런데 Al₂O₃의 경우 동일한 화학조성을 가지면서 결정구조 및 물리적, 화학적 특성이 상이한 α 상 및 γ 상의 동질이상(dimorphism) 물질이 있으며, 또한 Al₂O₃분말의 제조방법에 따라 비정질(amorphous)상도 얻어진다. 따라서 SrCO₃와 Al₂O₃분말을 사용하여 고상반응법으로 SrAl₂O₄의 모체결정을 합성할 때, 이와 같은 Al₂O₃의 서로 상이한 물리적, 화학적 특성은 모체결정인 SrAl₂O₄의 형성 온도뿐만 아니라 SrAl₂O₄형광체의 발광 및 장잔광 특성에도 영향을 미칠 것으로 예측된다. 이에 본 연구에서는 α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, amorphous-Al₂O₃ 등과 같은 물리적, 화학적 특성이 다른 3종류의 Al₂O₃분말과, 또한 Al(OH)₃분말을 각각 사용하여 SrAl₂O₄:Eu⁺², Dy⁺³계 장잔광 형광체 제조에 있어서 알루미늄 공급원의 종류에 따른 열적 거동 및 발광 특성 등을 조사하였다.

[†]Corresponding author

E-Mail : leeyk@uu.ac.kr (Y. - K. Lee)

2. 실험 방법

본 연구에서 SrAl₂O₄:Eu⁺²,Dy⁺³계 장잔광 형광체의 모체결정인 SrAl₂O₄를 합성하기 위하여 99.99%의 고순도 SrCO₃분말과 여러 가지 물리적, 화학적 특성이 서로 다른 3종류(α -phase, γ -phase 및 amorphous-phase)의 Al₂O₃분말과 Al(OH)₃분말을 각각 사용하였고, 사용된 분말들 모두 -325mesh의 입도 크기를 나타내었다. 그리고 형광체의 발광특성 및 발광효율 개선에 반드시 필요한 부활제 및 공부활제로는 99.9%의 Eu₂O₃분말과 Dy₂O₃분말을 각각 사용하였고, 또한 모체결정과 부활제를 결합시켜 발광특성에 영향을 미치는 용제(flux)로서 B₂O₃(99.99%)분말을 3wt%로 일정하게 첨가하였다.

SrCO₃, Eu₂O₃, Dy₂O₃에 여러 가지 알루미늄 공급원을 SrAl₂O₄:Eu⁺²,Dy⁺³계 장잔광 형광체 합성을 위한 최적조성비⁹⁾인 SrCO₃:Eu₂O₃:Dy₂O₃:Al compound = 0.9850:0.0025:0.0050:1의 일정한 조성비(mol ratio)로 각각 평량한 후 원료분말을 준비하였다. 준비된 분말시료는 알루미늄나 막사사발에서 혼합한 후, 분말시료의 비산방지보다 효과적 혼합을 위하여 알루미늄나 ball mill 속에 에탄올과 함께 장입하여 24시간 동안 습식혼합을 병행하였다. 그리고 함유된 에탄올을 제거하기 위하여 130°C에서 24시간 건조한 후 알루미늄나 보트속에 장입하여 환원성 분위기(Ar/H₂의 혼합가스)에서 고상반응시켰다. 이때 시료로는 혼합분말을 그대로 사용하거나, 혹은 0.7 g의 혼합분말을 200 kg/cm²로 일축가압하여 pellet상(13 mm Φ)으로 성형하여 사용하였다. 고상반응은 알루미늄나 튜브의 수직형관상로를 사용하였고, Eu(III)가 Eu(II)로 환원되기 쉬운 98%Ar + 2%H₂의 혼합가스를 5 cc/min로 일정하게 흘려주면서 600°C~1300°C, 3시간의 조건하에서 실시하였다. 이때 승온속도는 5°C/min로 일정하게 유지하였고, 반응로의 온도가 상온에 도달한 다음 합성된 시료를 꺼내어 Al 공급원의 종류에 따른 특성평가를 다음과 같은 분석기기를 사용하여 각각 조사하였다.

Al 공급원에 따른 분말시료의 열적 거동은 Thermo-electrobalance (Seico Instruments Inc.)를 사용하여 온도 변화에 따른 중량변화율(TG)을 실시하여 조사하였다. 이때 분석조건은 0.3 ml 용량의 백금(Pt)제 도가니에 일정 조성비로 각각 혼합된 ~30 mg 정도의 분말시료를 장입한 후, 98%Ar + 2%H₂의 환원가스를 5 cc/min로 일정하게 흘려주면서 승온속도 5°C/min로 일정하게 유지하여 30~1030°C의 온도범위에서 실시하였다. 그리고 환원성 분위기에서 합성된 시료의 결정구조 및 반응성을 조사하기 위하여 일본 Rigaku(주)사의 X-선 회절장치를 사용하였으며, 이때 사용한 X-선의 target는 CuK α 이었고, 50 kV-250 mA의 동일조건에서 X-선 회절 분석을 하였다. 또한 SrAl₂O₄:Eu⁺²,Dy⁺³계 장잔광 형광체의 여기 및 발광특성

분석은 Spectrofluorometer(Model 8100, SLM Instruments, Inc)를 사용하여 여기 및 발광스펙트럼으로부터 조사하였다. 이때 발광스펙트럼은 13 mm Φ 의 pellet을 360nm의 pulse Xe 방전램프로 여기시켜 120 nm/min의 주사속도로 400 nm에서 700 nm까지 주사하여 얻었다. 그리고 여기스펙트럼의 측정은 120 nm/min의 주사속도로 200 nm에서 500 nm까지 주사하여 얻었으며, 이때 발광파장은 520 nm로 고정하였다. 또한 장잔광 형광체의 가장 중요한 장잔광 특성은 태양광과 유사한 백색광을 방출하는 Xe 램프로 10분간 여기시킨 후, 암상태에서 시간변화에 따른 520 nm 발광스펙트럼의 강도변화를 측정하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 Al₂O₃의 경우 동일한 화학조성을 가지면서 결정구조 및 물리적, 화학적 특성이 상이한 α 상 및 γ 상의 동질이상과, 또한 Al₂O₃ 분말의 제조방법에 따른 비정질(amorphous)상이 존재하며, 이러한 각 상의 독특한 특성은 stuffed tridymite 구조의 SrAl₂O₄ 모체결정 형성에 영향을 미칠 것으로 사료된다. 따라서 α , γ , amorphous 상등과 같은 3종류 Al₂O₃와 Al(OH)₃ 분말을 각각 사용하여 Al 공급원의 종류에 따른 상대적인 열적 거동을 열중량분석을 실시하여 조사하였다.

Fig. 1은 Al 공급원이 첨가되지 않은 SrCO₃:Eu₂O₃:Dy₂O₃=0.9850:0.0025:0.0050 (mol ratio) 혼합 분말시료의 온도변화에 따른 중량변화율(TG)을 나타낸 것이다. 그리고 그림에서 DTG곡선은 TG곡선을 1차 미분한 것으로, 이는 TG곡선보다 중량변화에 따른 반응시작온도(onset temp.), 반응최대온도(peak temp.) 및 종료온도(final temp.)등을 보다 명확하게 구할 수 있으며, 또한 매우 미소한 중량변화의 검출과 근접한 영역에서 다중 및

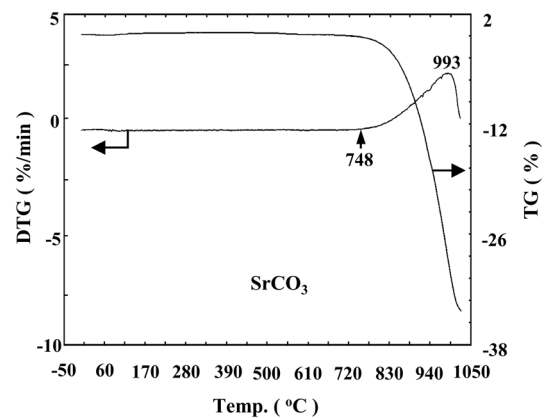


Fig. 1. TG and DTG curves of the mixture powder (SrCO₃:Eu₂O₃:Dy₂O₃ = 0.9850:0.0025:0.0050, mol ratio) as a function of temperature.

복합물질의 중량변화를 명확하게 구분할 수 있어 널리 이용되는 분석 방법이다. 그림에서와 같이 748°C 부근에서 중량감소가 시작되어 993°C에서 가장 급격한 중량감소를 보였는데, 이는 혼합 분말중의 SrCO_3 가 748°C부근에서 열분해반응이 시작되어 SrCO_3 중의 CO_2 성분이 gas 형태로 방출됨으로써 중량 감소가 일어난 것으로 사료된다.

Fig. 2는 $\text{SrCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{Dy}_2\text{O}_3 : \text{amorphous-Al}_2\text{O}_3 = 0.9850 : 0.0025 : 0.0050 : 1$ 의 혼합 분말에 대한 TG곡선과 DTG곡선을 나타낸 것으로 amorphous- Al_2O_3 가 첨가된 경우, 661°C부근에서부터 중량감소가 시작되어 887°C에서 가장 급격한 중량감소를 보였고, 922°C이상에서는 거의 중량변화를 나타내지 않았다. 이러한 온도에 따른 중량변화의 주된 요인은 시료중의 SrCO_3 가 661°C부근에서부터 열분해가 일어나 922°C이상에서 전체적으로 거의 18%까지 감소되는 SrCO_3 의 열분해반응에 의한 것으로 판단되며, 이는 원료분말에서 CO_2 gas 발생으로 인한 이론 중량감소율 17.6%와 분말원료에 흡착되어 있는 소량의 에탄올의 증발(그림중의 100이하의 중량감소율)을 고려하면 거의 일치하는 값이다. 그러나 Al 공급원이 첨가되지 않은 Fig. 1에서와 같이 SrCO_3 단독의 경우에는 748°C에서부터 열분해가 일어나 중량감소가 일어나는 반면에, amorphous- Al_2O_3 가 혼합된 시료에서는 Fig. 1과 비교하여 87°C이하의 온도인 661°C부근에서부터 SrCO_3

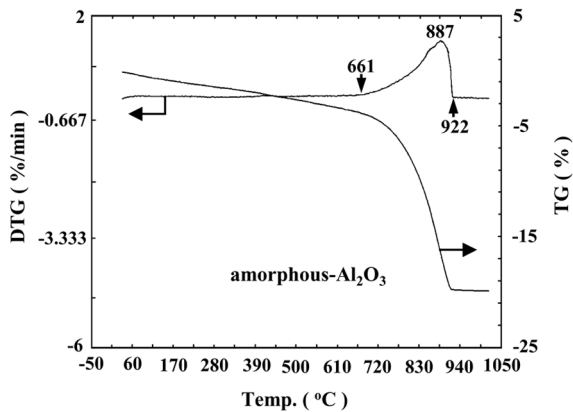
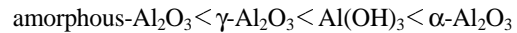


Fig. 2. TG and DTG curves of the mixture powder ($\text{SrCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{Dy}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.9850 : 0.0025 : 0.0050 : 1$, mol ratio) as a function of temperature. The Al_2O_3 powder is an amorphous-phase.

의 열분해반응이 시작되어 887°C에서 가장 급격한 중량 감소를 나타내었다.

Table 1은 Al 공급원의 종류에 따른 열분석(TG, DTG) 결과 및 상대적인 비교를 위한 SrCO_3 에 대한 결과를 종합한 것으로, 표에서 보는 바와 같이 SrAl_2O_4 모체결정 합성을 위한 혼합 분말에서 Al 공급원의 종류에 따라 SrCO_3 의 열분해 온도가 상이하였으며, 특히 amorphous- Al_2O_3 가 첨가된 시료의 경우 가장 낮은 온도에서 열분해반응이 시작되었고, 전체적으로 다음과 같은 순으로 SrCO_3 의 열분해반응이 일어났다.



이러한 Al 공급원의 종류에 따른 열적거동의 차이는 SrAl_2O_4 모체결정의 형성온도가 변화될 수 있음을 의미한다.

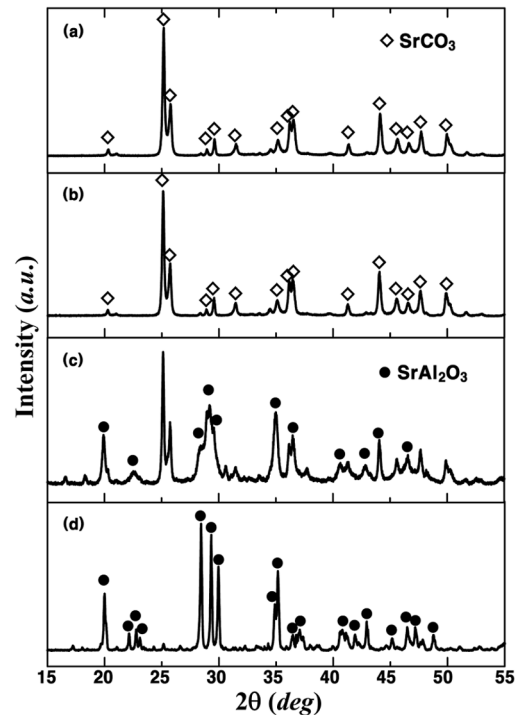


Fig. 3. XRD patterns of the mixture powder [$\text{SrCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{Dy}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.995 : 0.025 : 0.0050 : 1$, mol ratio] as a function of temperature. The Al_2O_3 powder is an amorphous-phase. (a) as-mixing (b) 600°C (c) 800°C (d) 1300°C.

Table 1. Onset, peak and final temperatures for various aluminum compounds.

Sample	Onset temp. (°C)	Peak temp. (°C)	Final temp. (°C)
SrCO_3	748	993	1023
amorphous- Al_2O_3	661	887	922
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	740	932	974
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	669	920	957
$\text{Al}(\text{OH})_3$	700	890	929

Fig. 3은 Fig. 2의 열중량분석 실험과 동일한 조성비의 혼합 분말을 600°C~1300°C에서 3시간 동안 고상반응시켜 제조한 형광체 시료의 XRD 결과이다. 그림에서와 같이 합성온도 600°C까지는 Fig. 2의 열중량분석 결과와 일치하여 혼합된 입자들간의 반응을 관찰할 수가 없었으나, Fig. 3(c)에서와 같이 800°C의 온도에서 미반응물인 SrCO₃의 회절피크와 함께 장잔광 형광체의 모체결정인 stuffed tridymite구조의 SrAl₂O₄ 회절피크가 형성되어, 1000°C이상의 온도(Fig. 3(d))에서는 거의 순수한 SrAl₂O₄의 단일상이 형성되었다. Blasse등⁶⁾에 의하면 용체가 첨가되지 않은 SrCO₃, Eu₂O₃, Al₂O₃의 혼합분말로부터 단일상의 SrAl₂O₄가 형성되기 위해서는 1400°C이상의 온도가 요구된다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 이들의 연구결과보다 훨씬 낮은 온도에서도 SrAl₂O₄가 형성되었는데, 이는 본 연구에서 용체로서 첨가한 B₂O₃의 영향이외에도 특히 Al 공급원으로 첨가한 amorphous-Al₂O₃가 반응온도를 저하시켜 1000°C의 저온에서도 SrAl₂O₄의 단일상이 형성된 것으로 생각된다.

Fig. 4는 본 연구에서 검토된 3종류의 Al₂O₃와 Al(OH)₃ 분말이 각각 첨가된 혼합 분말시료를 800°C에서 3시간

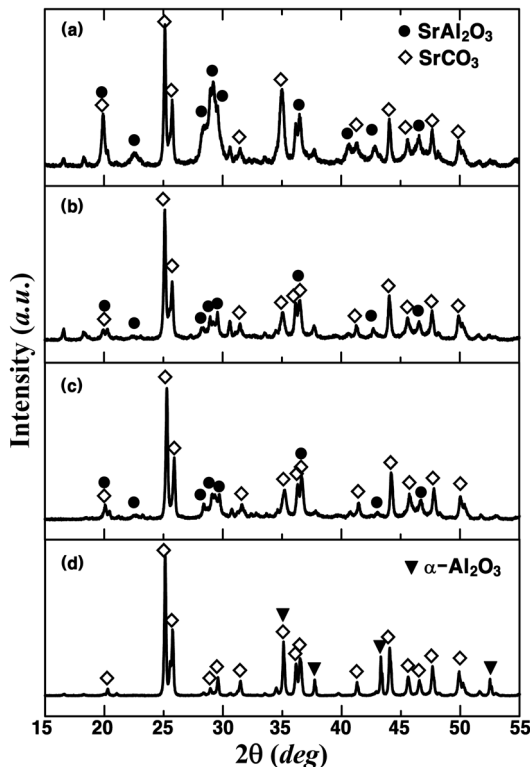


Fig. 4. XRD patterns of SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ phosphor synthesized with various Al sources at 800 for 3h. The mol ratio is SrCO₃ : Eu₂O₃ : Dy₂O₃ : Al₂O₃ = 0.995 : 0.025 : 0.0050 : 1. (a) amorphous-Al₂O₃ (b) γ -Al₂O₃ (c) Al(OH)₃ (d) α -Al₂O₃.

고상반응시켜 제조한 형광체 시료의 XRD 결과이다. 그림에서와 같이 γ -Al₂O₃, amorphous-Al₂O₃ 및 Al(OH)₃분말이 첨가된 시료는 800°C에서도 장잔광 형광체의 모체결정인 stuffed tridymite구조인 SrAl₂O₄회절피크가 관찰되었으나, α -Al₂O₃의 경우는 SrAl₂O₄의 회절피크를 관찰할 수 없었다. 이와 같은 실험 결과로부터 3종류의 Al₂O₃ 분말 (α -, γ - 및 amorphous-phase)과 Al(OH)₃분말의 열적 특성이 서로 상이하여 SrAl₂O₄상의 형성 온도가 변화될 수 있음을 알 수 있고, 또한 이러한 반응온도의 차이에 기인하여 stuffed tridymite계 SrAl₂O₄형광체의 발광 및 장잔광 특성에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

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

Fig. 5는 amorphous-Al₂O₃분말이 첨가된 일정조성비(Fig. 2의 시료)의 혼합분말을 1300°C에서 3시간 고상반응시켜 제조한 형광체(13 mm Φ pellet상)의 발광스펙트럼과 여기스펙트럼을 각각 나타낸 것이다. 이때 발광스펙트럼은 상온에서 360 nm 파장의 pulse Xe 방전램프로 여기시켜 120 nm/min의 주사속도로 400~700 nm까지 주사하여 측정하였으며, 여기스펙트럼은 발광파장을 520 nm로 고정하여 200~500 nm까지 주사하여 측정하였다. 그림에서와 같이 SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺계 형광체의 발광스펙트럼은 종래의 축광재료인 ZnS : Cu의 발광파장(530 nm)과 거의 같은 황록색 발광영역인 520 nm(2.384 eV)를 최

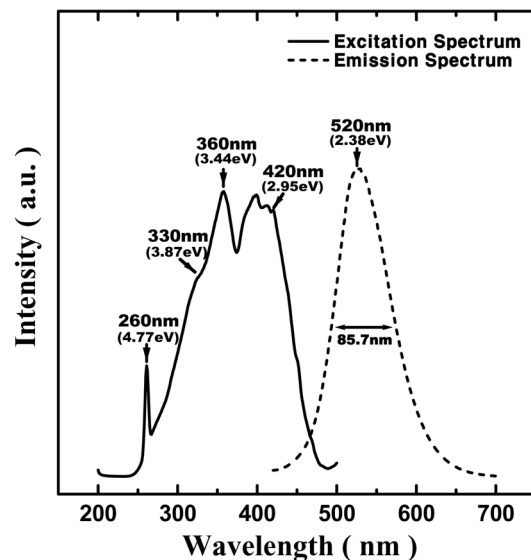


Fig. 5. Emission and excitation spectra of SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ phosphor synthesized with the mixture powder (SrCO₃ : Eu₂O₃ : Dy₂O₃ : Al₂O₃ = 0.9850 : 0.0025 : 0.0050 : 1, mol ratio) at 1300°C for 3hr in Ar/H₂ atmosphere. The Al₂O₃ powder is an amorphous-phase.

대 발광과장으로 하는 발광스펙트럼을 보였는데, 이는 SrAl_2O_4 의 모체결정에 도핑시킨 부활제인 Eu^{2+} 의 $4f^6 5d^1 4f^7$ 천이에 의한 특징적인 발광이라 생각된다.^{4,5)} 그리고 결정성이 뛰어난 단결정체에서는 일반적으로 sharp한 발광스펙트럼을 나타내는데 반하여, 520 nm 발광의 반치폭은 ~ 85.7 nm로 매우 넓은 발광스펙트럼을 나타내었는데, 이는 측정시료가 결정성이 뛰어난 단결정체가 아닌 분말상의 결정입자이기 때문이라 생각된다.¹³⁾ 또한 발광과장을 520 nm로 고정하여 측정한 여기스펙트럼에서와 같이 최대 흡수피크는 360 nm이었고 250 nm에서 480 nm의 넓은 범위에서 흡수스펙트럼이 관찰되었는데, 이러한 여기피크들은 SrAl_2O_4 결정의 band gap energy(E_g)가 5.6eV ⁴⁾인 점을 고려하면 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{+3}$ 계 형광체의 결정결함에 의한 깊은 준위들 사이에서 일어나는 여기피크라고 생각된다. 그런데 이러한 여기피크들 중에서 그림 5에 표시된 4개의 여기피크는 부활제인 Eu^{2+} 의 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ 천이에 기인된 여기피크⁵⁾이며, 그 이외의 피크들은 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{+3}$ 계 형광체의 격자 사이에 들어가 있는 여러 가지 원소, 즉 부활제, 공부활제 및 용제 등에 의한 침입형 결함(interstitial defect)이나 결정입계(grain boundary) 등에 의한 결정결함과 관련된 깊은 준위들 사이에서 일어나는 복합적인 여기피크들로 생각된다. 따라서 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 최적 여기과장은 360 nm이며, 또한 250~450 nm 범위의 여기과장은 태양광에 많이 포함되어 있는 파장영역이므로 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{+3}$ 계 형광체는 실외의 태양광에 의해서도 쉽게 여기되어 발광할 수 있으며, 또한 320 nm 이하의 파장에서는 여기강도가 현저히 저하되는 종래의 촉광재료인 $\text{ZnS}:\text{Cu}^3$ 에 비하여 훨씬 넓은 파장영역의 빛에 의하여 쉽게 여기되어 발광할 수 있는 물질이라고 생각된다. 그리고 여기에는 나타내지 않았지만 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 분말을 각각 혼합하여 제조한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{+3}$ 계 형광체들의 발광스펙트럼과 여기스펙트럼은 Fig. 5와 거의 유사한 발광특성을 나타내었는데,¹⁴⁾ 이는 Al 공급원의 종류에 따른 열적 특성 차이에 기인하여 SrAl_2O_4 모체결정의 형성온도에는 영향을 미치나 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{+3}$ 계 형광체의 발광스펙트럼과 여기스펙트럼, 즉 발광특성에는 거의 영향을 미치지 않았음을 의미한다.

일반적으로 야광도료 등에 이용되는 장잔광 형광체는 고휘도의 발광특성뿐만 아니라 잔광시간이 긴 장잔광 특성이 요구되며, 이러한 장잔광 특성은 시간변화에 따른 발광의 감쇠속도가 작을수록 잔광시간이 길게 된다.

Fig. 6은 α -, γ - 및 amorphous-phase의 Al_2O_3 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 분말이 각각 첨가된 일정조성비의 혼합분말을 1300°C 에서 3시간 고상반응시켜 제조한 형광체의 시간변화에 따른 잔광특성을 조사한 것으로, 이때 잔광특성은 태양광과 유사한 백색광을 방출하는 Xe 램프로 10분간

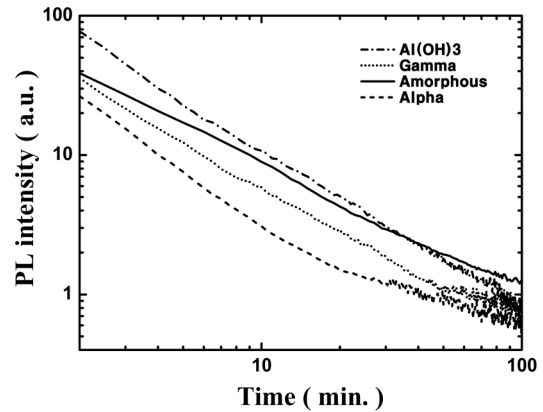


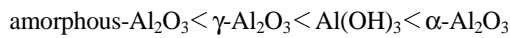
Fig. 6. Phosphorescence characteristics as a function of time for $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors synthesized with various aluminum sources at 1300°C for 3h in Ar/H_2 atmosphere.

여기시킨 후, 암(dark)상태에서 시간변화에 따른 520 nm 발광스펙트럼의 강도변화를 측정하여 평가하였다. 그림에서와 같이 모든 형광체의 잔광강도는 Al 공급원의 종류에 무관하게 시간에 따라 거의의 지수 함수적(exponential)으로 감소하는 경향을 보였으며, 15분 경과된 후의 발광세기는 초기강도의 약 1/5정도까지 감소되었다. 그러나 300분(6시간)후에도 암상태에서 육안으로 측정시료를 구별할 수 있을 정도의 장잔광 특성을 나타내었다. 따라서 육안으로 관측 가능한 휘도가 $0.32\text{ mcd}/\text{m}^2$ 임을 감안하면 6시간 후에도 모든 형광체가 이 이상의 휘도를 나타내는 장잔광 특성이 있음을 알 수 있었다. 이러한 장잔광 특성은 보통 형광의 경우는 여기과장 360 nm의 여기광에 의해 전자가 $4f^7$ 상태에서 $4f^6 5d^1$ 상태로 여기된 후 재차 $4f^7$ 상태로 천이됨에 따라 520 nm에서 발광하는 반면에, 잔광은 단과장의 여기광에 의하여 $4f^7 5d^1$ 상태보다도 높은 준위에 존재하는 trap준위에 여기·포획되어 포획된 전자가 열적에너지($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ 형광체의 경우 200 K 이상의 온도)에 의하여 trap으로부터 해방되어 평형에 도달되는데 장시간이 소요되기 때문이다.⁵⁾ 그리고 그림에서와 같이 Al 공급원을 달리한 형광체에서 초기강도는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 첨가된 형광체가 가장 우수하였으나, 장잔광 형광체에 있어서 가장 중요한 특성인 발광의 감쇠속도는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, amorphous- Al_2O_3 의 순으로 작아짐을 알 수 있고, 이러한 Al 공급원의 종류에 따른 발광의 감쇠속도는 Table 1에서와 같이 온도변화에 따른 중량변화율(TG)로 측정된 SrCO_3 의 열분해 순서(amorphous- $\text{Al}_2\text{O}_3 < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Al}(\text{OH})_3 < \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)와 동일하였다. 따라서 Al 공급원의 종류에 따른 장잔광 특성 차이는 Al 공급원의 열적 특성 차이에 기인하여 SrAl_2O_4 모체결정의 형성온도에 영향을 미치고, 이로 인하여 stuffed tridymite계 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{+3}$ 형광체의 장잔광 특성에 영향을 미친 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, amorphous-Al₂O₃ 등과 같은 3종류의 알루미늄과 Al(OH)₃의 분말을 각각 사용하여 Al 공급원의 종류에 따른 SrAl₂O₄계 모체결정의 열적 거동과 발광 특성 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SrAl₂O₄ 모체결정 합성을 위한 혼합 분말에서 Al 공급원의 종류에 따라 SrCO₃의 열분해 온도가 상이하였으며, 특히 amorphous-Al₂O₃가 첨가된 시료의 경우 가장 낮은 온도(660°C)에서 열분해반응이 시작되었고, 전체적으로 다음과 같은 순으로 SrCO₃의 열분해반응이 일어났다.



2. SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy⁺³계 형광체는 Al 공급원의 종류에 무관하게 Eu²⁺의 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 천이에 기인된 황록색 발광의 520 nm(2.384 eV)를 최대 발광파장으로 하는 450~650 nm의 폭넓은 발광스펙트럼을 보였으며, 또한 발광파장을 520 nm로 하여 측정된 여기스펙트럼의 최대 흡수 피크는 360 nm이었고 태양광에 의해서도 쉽게 여기될 수 있는 250~450 nm의 넓은 파장범위에서 흡수스펙트럼이 관찰되었다.

3. 장잔광 형광체에 있어서 가장 중요한 특성인 발광의 감쇠속도는 α -Al₂O₃, Al(OH)₃, γ -Al₂O₃, amorphous-Al₂O₃ 순이었고, 이러한 Al 공급원의 종류에 따른 발광

의 감쇠속도는 온도변화에 따른 중량변화율(TG)로 측정된 SrCO₃의 열분해 순서와 동일하였다.

참 고 문 헌

1. P. Goldberg, Luminescence of Inorganic Solids, Academic Press, New York, 273 (1966).
2. W. van Gool, Philips Res. Repts., **3** (1961).
3. A. Suzuki and S. Shinoya, J. Phys. Soc., **31**, 1455 Japan (1971).
4. T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and T. Murayama, J. Electrochem. Soc., **143**, 2670 (1996).
5. H. Takasaki, S. Tanabe and T. Hanada, J. Ceramic Soc., **104**, 322 Japan (1996).
6. G. Blasse W. L. Wanmaker, J. W. ter Vrugt and A. Brill, Philips Res. Repts., **23**, 201 (1968).
7. F. C. Palilla, A. K. Levine and M. R. Tomkus, J. Electrochem. Soc., **115**, 642 (1968).
8. V. Abbruscato, J. Electrochem. Soc., **118**, 930 (1971).
9. Y. K. Lee, Research Report (Uiduk university) (1998).
10. Y. K. Lee and B. K. Kim, J. Korean Association of Cryst. Growth, **8**(3), 493 (1998).
11. Y. K. Lee, J. Y. Kim, B. K. Kim and Y. T. Yu, Korean J. Mater. Res., **8**(8), 737 (1998).
12. B. K. Kim, Y. T. Yu, G. S. Eom and Y. K. Lee, J. Korean Association of Cryst. Growth, **9**(3), 315 (1999).
13. T. Katsumata, T. Nabae, K. Sasajima, J. Matsuzawa, J. Cryst. Growth, **183**, 361-365 (1998).
14. Y. K. Lee, Research Report (Uiduk university) (1999).