

Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₄:Eu²⁺ 형광체의 상전이 및 발광특성에 관한 연구

박윤진 · 송현돈* · 정상현** · 이지희 · 황민하 · 김영진†

경기대학교 재료공학과

*(주)에피플러스, **(주)대주 전자재료

Phase Transformation and Luminescent Properties of Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₄:Eu²⁺ Phosphors

Yun Jin Park, Hyundon Song*, Sang Hyun Jung**, Jee Hee Lee, Min Ha Hwang and Young Jin Kim†

Dept. of Materials Science and Engineering, Kyonggi University

*EPIPLUS Inc, Eyon-Hansan Industrial Park, Pyongtaek, Korea

**DAEJOO ELECTRONIC MATERIALS Co., Shiwha Ind. Estate IRA-110, Shiheung, Korea

(2007년 11월 19일 접수 : 2007년 12월 10일 채택)

Abstract The phase transformations and luminescent properties of Eu-doped Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₄ phosphors were investigated. Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₄:Eu²⁺ phosphors were synthesized by a solid-state reaction with a flux, H₃BO₃. A phase transformation from monoclinic CaAl₂O₄ to monoclinic SrAl₂O₄ was observed as the x values increased. A high-temperature hexagonal phase of SrAl₂O₄ was formed during this transformation as an intermediate phase under an H₂ atmosphere due to oxygen vacancies; this did not occur in an air atmosphere. Accordingly, the emission spectra shifted from a blue region to a green region as x increased.

Key words strontium-aluminates, calcium-aluminates, luminescence, europium, phase transformation.

1. 서 론

반도체 조명으로 LED(Light emitting diode)는 에너지를 절약하고 환경오염을 감소시키는데 도움을 주는 것으로 알려져 있다. 현재 nUV(near ultraviolet)로 여기시키는 백색 LED의 개발이 중요한 논점이 되고 있으며, 이에 따라서 적합한 형광체의 개발도 많은 연구가 진행되고 있다.

Eu²⁺가 도핑된 알칼리 토류 알루미늄이트(alkaline-earth aluminates) 형광체는 높은 발광강도, 긴 발광시간, 우수한 발광색 그리고 화학적 안정성이 뛰어나기 때문에 백색 LED용 발광재료의 모재로서 널리 연구되어 왔다.¹⁻³⁾ 특히 CaAl₂O₄, SrAl₂O₄ 그리고 Sr₄Al₁₄O₂₅화합물이 가장 많이 이용되고 있으며, 각각 청색/녹색 영역에서 강한 발광을 보인다.^{4,6)} Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy 형광체는 잔광시간이 길게 나타나는 축광체로 널리 알려져 있다. 이는 여기광이 제거된 후에도 Dy에 의해서 생성된 홀의 trap 레벨에서 Eu¹⁺의 전자와 재결합에 의한 것이다.⁷⁾

CaAl₂O₄와 SrAl₂O₄는 트리디마이트(tridymite) 타입의 단사정 (monoclinic) 구조를 가지며 각각 P2₁/n과 P2₁의

공간군에 속한다.^{2,6)} SrAl₂O₄의 경우 650°C 이하에서는 단사정으로 존재하지만 650°C 이상에서는 상전이가 발생하여 육방정 (hexagonal)으로 존재한다. 육방정 SrAl₂O₄는 단사정 SrAl₂O₄보다 더 높은 발광 효율을 갖고 있으나 불안정하여 상온에서 존재하는 것이 어렵다고 보고되어 있다.⁸⁻⁹⁾

최근 구조적 특성과 발광특성에 대한 관심이 증가하고 있는 CaAl₂O₄-SrAl₂O₄ 시스템 형광체는 Sr 원자가 Ca 자리를 치환함으로써 전자 전이가 발생하며, 그로 인해 길게 지속되는 잔광 특성을 갖는다.

보고된 연구에 의하면 Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₄:Eu²⁺에서 양이온 치환 비율에 따라서 합성상과 발광특성이 변하는 것으로 알려져 있다.^{1,10-11)} 그러나 결정상 전이와 발광특성 간의 관계에 대하여 자세히 언급되고 있지 못하며, 양이온 치환 비율에 따라서 발광파장의 이동에 대하여 각기 다른 결과를 보고하고 있다. Chen et al.은 Sr의 첨가에 따라 청색이동 (blue shift)이 발생한다고 하였으며, 이러한 현상을 Sr의 농도 증가에 따른 결정장 세기의 감소로 설명하였다. 반면에 Ju et al.은 Sr 첨가에 따라 적색이동 (red shift)이 일어난다고 상반된 결과가 보고되고 있다. 따라서 본 실험에서는 이에 대한 정확한 메커니즘을 규명하기 위하여 양이온 치환 비율에 따른 상전이 특성을 분석하고

†Corresponding author

E-Mail : yjkim@kyonggi.ac.kr (Y. J. Kim)

이에 따른 발광특성 변화에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 고상 반응에 의한 분말 합성을 시도하였다. 원료 물질로는 Al_2O_3 (Aldrich, 99.99%)와 CaCO_3 (High Purity Chemical, 99.99%) 그리고 SrCO_3 (Aldrich, 99.9%)를 사용하였으며, CaCO_3 와 SrCO_3 는 1100°C 에서 하소하여 각각 CaO 와 SrO 로 제조하여 사용하였다. 도펀트로는 Eu_2O_3 (Aldrich, 99.99%)를 사용하였으며 1 mol%를 첨가하였다. 알루미늄에이트계 화합물은 합성온도가 높기 때문에 용제를 첨가하여 합성온도를 낮추고자 하였으며, 용제로는 H_3BO_3 를 선택하여 사용하였다. H_3BO_3 는 합성온도에서 H_2O 가 증발되고 액상의 B_2O_3 만이 CaO/SrO 와 Al_2O_3 입자 사이에 존재함으로써 고상입자를 재정렬 시켜 높은 밀도와 낮은 기공성을 갖게 한다. 또한 반응을 촉진시키고 모재의 표면에 활성제가 균일하게 분포될 수 있도록 하여 발광특성을 향상시키는 역할을 하는 것으로 보고되어 있다.¹²⁻¹³⁾ 혼합된 분말 시료는 24시간 동안 건조 불밀 한 후, 1300°C 에서 3시간 동안 열처리 하였다. 열처리는 각각 산화분위기와 5% $\text{H}_2 + 95\%\text{N}_2$ 가스를 50 cc/min 흘려주는 환원분위기에서 하였다. 냉각 속도는 열처리온도에서 600°C 까지는 $1.67^\circ\text{C}/\text{min}$, 상온까지는 $2.4^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 냉각하였다.

합성된 형광체의 결정상은 XRD(X-ray diffractometer, PHILIPS X'PERT)를 이용하여 관찰하였다. X-선의 파장은 1.5406\AA (Cu α)이었으며, 주사각도는 $20\text{--}70^\circ$ 이고, 주사속도는 $0.14^\circ/\text{sec}$ 이다. 발광특성은 Xe 램프를 여기 광원으로 사용하는 PL(Photoluminescence, PSI Darsa-5000) 시스템으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (2 mol%)에서 x 에 따른 XRD 패턴의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. $x=0$ 에서 단사정 CaAl_2O_4 (M-CA) 단일상이 합성되었으며, x 의 증가에 따라서 M-CA의 주피크인 30.1° 에서의 (220)피크가 연속적으로 낮은 각도로 이동하는 것을 볼 수 있었다. 이는 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 에서 Ca^{2+} 자리에 치환되는 Sr^{2+} 의 크기 (1.31\AA)가 Ca^{2+} 의 크기 (1.18\AA)보다 크기 때문이다.¹¹⁾ $x=0.81$ 이 되면서 육방정 SrAl_2O_4 (H-SA)이 주도하는 결정상으로 상전이가 일어나며, $x=1$ 이 되면서 다시 단사정 SrAl_2O_4 (M-SA) 단일상으로 상전이가 일어나는 것을 알 수 있었다. 한편 매우 소량의 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 가 이차상으로 관찰 되었으나 본 실험의 결과에는 거의 영향을 주지 못하고 있었다.

JCPDS 데이터로부터 볼 수 있듯이 M-CA와 H-SA는 거의 같은 XRD 패턴을 보이고 있으므로 이들 두 상을

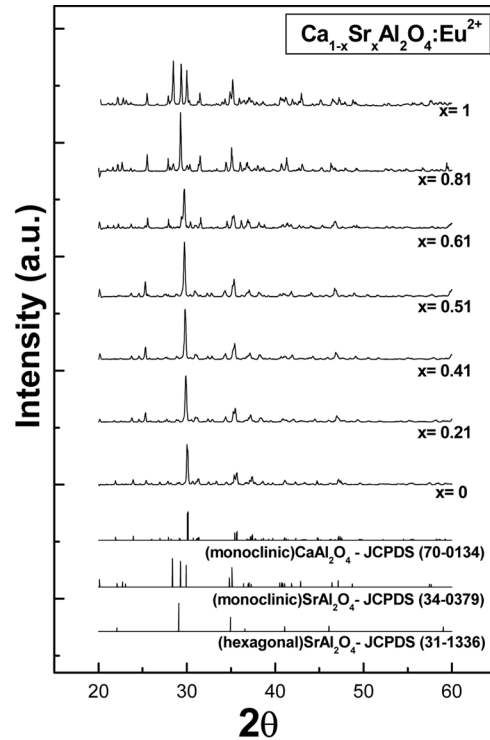


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ powders fired at H_2 atmosphere as a function of x .

정확히 구분할 수 없었다. 따라서 XRD 방법으로는 $x=0.21\text{--}0.81$ 까지의 구간에서 M-CA와 H-SA에 대한 정확한 분석은 할 수 없었으나, 주도적인 상이 어느 것인지는 판단할 수 있었다.

Prodjosantoso and Kennedy에 의하면 Rietveld 법으로 분석한 결과 x 에 따라서 한 개의 상에서부터 세 개의 상 (M-CA, H-SA, M-SA)이 모두 존재할 수도 있다고 보고하고 있다.¹⁴⁾ 즉, $x=0$ 에서 M-CA 단일상이 존재하다가 x 의 증가에 따라서 M-CA, H-SA, M-SA의 3개 상이 공존하고 그 후 H-SA와 M-SA가 공존하다가 $x=1$ 이 되면서 M-SA 단일상이 합성된다고 보고하고 있다.

앞서 기술한 바와 같이 XRD 방법으로는 몇 개의 상이 공존하는 지는 정확히 알 수 없었으나, Fig. 2의 PL 스펙트럼으로부터 주도하는 상이 무엇인지는 판단할 수 있었다. 또한 이를 Fig. 3과 같이 x 에 따른 발광피크 위치변화로 나타내 보았다.

PL 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 (I) 영역인 $x=0\text{--}0.41$ 까지는 450 nm 근처에서 청색 발광을 하고 있다. Eu^{2+} 가 치환된 M-CA의 경우가 청색 발광을 하고 SA의 경우는 녹색 발광을 하므로 청색발광을 하는 $x=0.21\text{--}0.41$ 에서는 M-CA상이 주도하고 있음을 알 수 있었다. 한편 $x=0$ 인 경우의 M-CA 단일상의 PL 피크보다는 $x=0.21\text{--}0.41$ 인 경우 적색이동이 관찰되고 있다. 이는 Ca^{2+} 와 이온 크기가 다른 Sr^{2+} 의 치환에 따라서 Eu^{2+} 주위

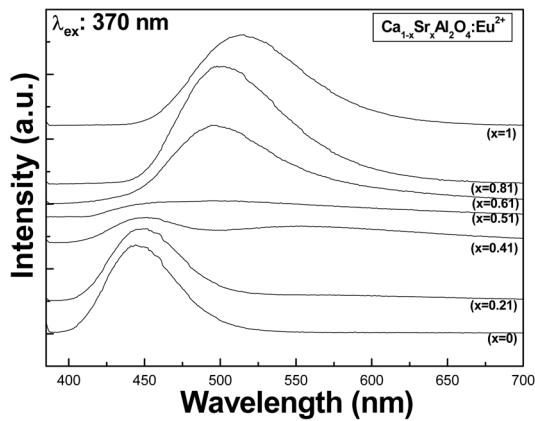


Fig. 2. PL spectra of Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₄:Eu²⁺ powders fired at H₂ atmosphere as a function of x.

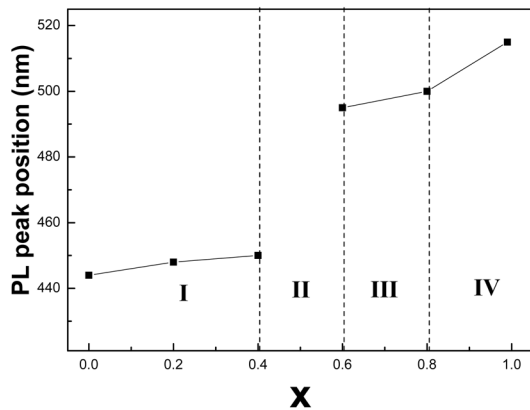


Fig. 3. PL peak positions of Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₄:Eu²⁺ powders fired at H₂ atmosphere as a function of x.

의 결정장에 변화가 생겼기 때문이다. 발광은 Eu²⁺이온의 4f⁷(⁸S_{7/2}) 기저상태와 4f⁶5d¹의 여기 상태 사이에서 에너지 전이에 의해 일어난다.^{5,12)} 결정 격자와 강하게 결합하고 있는 Eu²⁺이온의 5d 전자는 주위 격자의 변형에 매우 민감하기 때문에 모재의 결정구조에 따라 치환된 Eu²⁺의 결정장이 변하게 되며, 이로 인해 4f와 5d mixed state가 분리되어 발광특성의 차이를 가져온다고 생각된다.

x = 0.51이 되면서(II영역) PL 스펙트럼의 피크가 거의 평탄해지는 것으로 보아 M-CA와 H-SA가 거의 같은 양으로 공존하여 상호 발광 간섭에 의해서 특정 파장에서 피크가 보이지 않고 있음을 알 수 있었다. 보고된 바에 의하면 Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₄:Eu²⁺ 형광체내에서 활성제인 Eu²⁺가 Ca_{0.5}Sr_{0.5}Al₂O₄ 격자의 Ca²⁺/Sr²⁺ 자리를 무질서하게 치환하면 결정장이 갈라지게 되고 갈라진 결정장의 상호작용에 의해 5d 레벨에 변화가 발생하여 발광파장이 완만하게 나타난다고 보고하고 있다.^{1,11)} (III)영역인 x = 0.61~0.81이 되면서 500 nm 근처에서의 녹색 발광으로 급격히 변하고 있다. 이로 보아 청색 발광을 하는 M-CA상

보다는 녹색 발광을 하는 H-SA이 주도하는 결정상으로 전이가 일어났다고 볼 수 있다. 즉, 이 영역에서는 Ca 자리를 Sr이 치환한 것이 아니라, 반대로 Sr 알루미늄이 트를 모재로 Ca가 Sr 자리를 치환했다고 봐야한다. (IV) 영역의 x = 1이 되면서 발광피크는 적색이동이 일어나고 M-SA의 단일상이 관찰되고 있다. 그러나 H-SA 상에서 M-SA가 되면서 발광 강도는 약간 감소하고 있었다. H-SA에서 M-SA로의 상전이에 대한 설명은 뒤에 기술하고 있다.

단일상이라는 가정하에서는 양이온 치환의 관점에서 보면 Sr²⁺의 이온반경이 Ca²⁺ 보다 크기 때문에 결정장의 세기가 약해지므로 x = 0.61~1의 영역에서 Sr²⁺의 증가에 따라 청색이동이 일어나야 한다. 하지만 앞서 기술한 바와 같이 본 실험에서는 적색이동이 발생하였다. 그 이유는 이 구간에서 주도상은 SA이지만 소량의 CA상도 공존하고 있기 때문이다. 즉, 서로 다른 크기의 양이온 치환에 따른 결정장 변화보다는 두 상의 공존에 의해 발생된 내부 응력의 영향을 더 크게 받았기 때문에 적색이동이 일어난 것이다.

Sr의 첨가량에 따른 Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₄:Eu²⁺의 여기 스펙트럼은 Fig. 4과 같으며, 320 nm~380 nm의 파장에서 광범위한 흡수가 일어나고 있는 것을 볼 수 있다. x = 0인 경우 330 nm부근에서 가장 강한 흡수를 보였으나, Sr의 양이 증가함에 따라 370 nm 부근의 흡수 세기가 점점 증

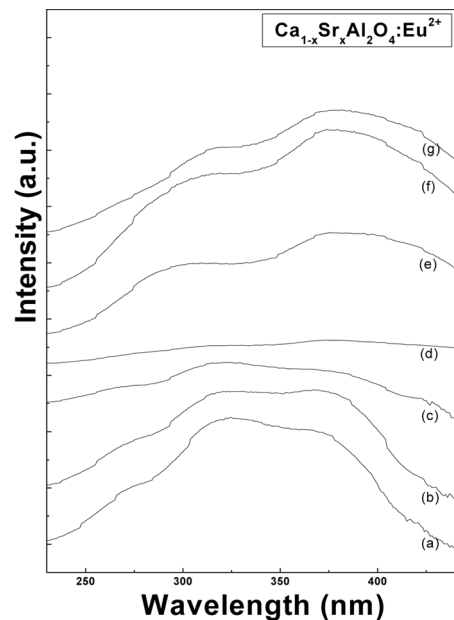


Fig. 4. PL excitation spectra of Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₄:Eu²⁺ phosphors fired at H₂ atmosphere as a function of x. (a) λ_{em}: 440 nm (x = 0), (b) λ_{em}: 450 nm (x = 0.21), (c) λ_{em}: 450 nm (x = 0.41), (d) λ_{em}: 490 nm (x = 0.51), (e) λ_{em}: 490 nm (x = 0.61), (f) λ_{em}: 500 nm (x = 0.81) and (g) λ_{em}: 500 nm (x = 1)

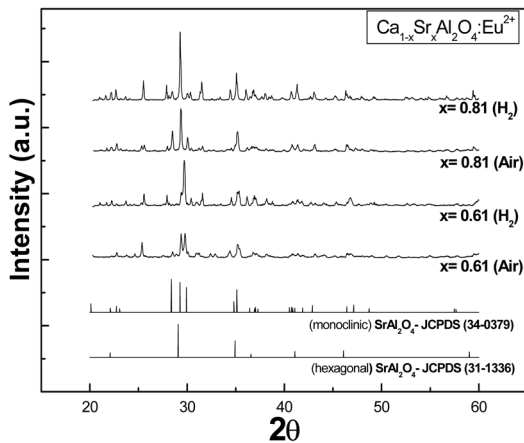


Fig. 5. XRD patterns of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.61\sim 0.81$) phosphors fired at H_2 and air atmospheres, respectively.

가하고 있으며, $x = 0.6$ 이상이 되면 370 nm 부근에서 가장 강한 흡수를 하는 것을 알 수 있다. 370 nm 는 SA의 주 여기 파장으로¹⁵⁾ 0.61 mol 이상의 Sr이 첨가됨에 따라 CA에서 SA로 상전이가 발생하여 에너지를 흡수하는 모재의 변화에 의해 여기 파장의 위치 및 모양이 변하게 된 것이다.

앞서 기술된 바와 같이 영역 (IV)에서는 H-SA가 고온 안정상임에도 불구하고 주도적인 상으로 나타나고 있다. 저온 안정상인 M-SA와 H-SA 사이의 전이온도는 650°C 로서 상온에서는 H-SA가 얻어지기 매우 힘들다. 이미 보고된 바에 의하면 H-SA상을 얻기 위하여 일반적으로 급속 냉각 방법을 이용하고 있다.¹⁶⁻¹⁷⁾

Shi et al.에 의하면 상온에서의 H-SA의 합성에는 산소 공공이 기여할 수 있다고 보고하고 있다.⁸⁾ 따라서 본 실험에서는 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.61\sim 0.81$)를 환원분위기와 산화분위기에서 각각 합성하였으며, 그 결과는 Fig. 5의 XRD와 같다. 그림에서 볼 수 있듯이 환원 분위기에서 합성한 시편의 경우 H-SA가 주도적인 상을 보이고 있었으나, 산화 분위기에서 합성한 것은 H-SA 이외에도 M-SA가 뚜렷이 관찰되고 있었다. 이로 보아 산소 공공이 H-SA의 합성에 기여하고 있음을 확인할 수 있었다. 즉, 산소 공공은 불안정상인 H-SA를 안정화시키는 역할을 한다고 생각된다. 그러나 산화분위기에서 열처리를 함으로써 산소 공공이 산소로 채워지게 되고, 불안정상인 H-SA에서 안정상인 M-SA 상으로의 상전이가 일어나게 된 것이다.

4. 결 론

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 Sr의 첨가량에 따라 M-CA, H-SA 그리고 M-SA로 상전이가 발생하였으며 그에

따라 PL 특성도 변화였다. M-CA에서 H-SA로의 상전이는 환원분위기에서만 발생하였으며, 산화분위기에서는 나타나지 않았다. 환원분위기 하에서 고온상인 H-SA가 상온에서도 합성된 것은 산소공공 때문이다. 이는 산화분위기에서 열처리한 시편의 경우 고온상인 H-SA의 생성이 억제된 것으로부터 알 수 있었다. $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 에서 Sr 양의 증가에 따른 상전이는 PL특성에 영향을 주었다. M-CA가 주도상인 영역에서는 450 nm 근처에서 청색발광을 하였고 H-SA와 M-SA가 주도상인 영역에서는 500 nm 근처에서 녹색발광을 하고 있었다.

감사의 글

본 연구는 2006학년도 경기대학교 학술연구비(연구그룹연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. L. T. Chen, C. S. Hwang, I. L. Sun and I. G. Chen, *J. Lumin.*, **118**, 12 (2006).
2. T. Aitasalo, J. Hilsa, H. Jungner, M. Lastusaari, J. Niittykoski, M. Paekkinen and R. Valtonen, *Opt. Mater.*, **26**, 113 (2004).
3. Z. Fu, S. Zhou, Y. Yu and S. Zang, *Chem. Phys. Lett.*, **395**, 285 (2004).
4. T. Aitasalo, J. Hilsa, H. Jungner, M. Lastusaari and J. Niittykoski, *J. Alloys Comp.*, **341**, 76 (2002).
5. T. Aitasalo, J. Hilsa, H. Jungner, M. Lastusaari and J. Niittykoski, *J. Lumin.*, **94**, 59 (2001).
6. J. Hilsa, H. Jungner, M. Lastusaari and J. Niittykoski, *J. Alloys Comp.*, **323**, 326 (2001).
7. Y. Lin, Z. Zhang, Z. Tang, J. Zhang, Z. Zheng and X. Lu, *Mater. Chem. Phys.*, **70**, 156 (2001).
8. W. S. Shi, H. Yamada, K. Nishikubo, H. Kusaba and C. N. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, H97 (2004).
9. D. Ravichandran, S. T. Johnson, S. Erdei, R. Roy and W. B. White, *Display*, **19**, 197 (1999).
10. L. T. Chen, C. S. Hwang, I. G. Chen and S. J. Chang, *J. Alloys Comp.*, **426**, 395 (2006).
11. S. H. Ju, S. G. Kim, J. C. Choi, H. L. Park, S.-I. Mho and T. W. Kim, *Mater. Res. Bull.*, **34**, 1905 (1999).
12. T. -P. Tang, C. -M. Lee and F. -C. Yen, *Ceram. Int.*, **32**, 665 (2006).
13. C. Chang, D. Mao, J. Shen and C. Feng, *J. Alloys Compd.*, **348**, 224 (2003).
14. A.K. Prodjosantoso and B.J. Kennedy, *Mater. Res. Bull.*, **38**, 79 (2003).
15. C. Zhu, Y. Yang, G. Chen, S. Baccaro, A. Cecilia and M. Falconieri, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 1721 (2007).
16. S. Ito, S. Banno, K. Suzuki and M. Inagaki, *Z. Phys. Chem., Neuw Folge*, **105**, 173 (1977).
17. D. D. Jia, B. Q. Wu and J. Zhu, *Chin. Phys.*, **9**, 69 (2002).