Thermal Stability of SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ with Long Afterglow Phosphorescence

Jin-Ho Kim[†], Seung-Yong Lee, Tae-Ho Kim, Kyu-Sung Han, Kwang-Taek Hwang, and Woo-Seok Cho

Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

(Received August 24, 2014; Revised October 24, 2014; Accepted November 4, 2014)

SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광안료의 고온안정성에 관한 연구

김진호[†] · 이승용 · 김태호 · 한규성 · 황광택 · 조우석

한국세라믹기술원 이천분원

(2014년 8월 28일 접수 ; 2014년 10월 24일 수정 ; 2014년 11월 4일 채택)

ABSTRACT

Oxide phosphorescent phosphor has an wide application in ceramic art and decoration due to its chemical and mechanical properties. Here, phosphorescent properties of strontium aluminate phosphor ($SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$) emitting yellowish-green light was investigated with thermal treatment at 1250°C under air and reducing atmosphere. The characterizations of thermally treated samples were analyzed using X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), fluorescence spectrometer. $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ still showed a good phosphorescent properties after annealing process in reducing atmosphere, while phosphorescence of $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ annealed in air seriously degraded, due to oxidation of Eu^{2+} to Eu^{3+} ions. It was also observed that $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ annealed in reducing atmosphere emitted yellowish-green light during 3 h after being exposed to sunlight.

Key words : Phosphorescent phosphor, $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} , Reducing atmosphere, Heat treatment, Afterglow

1.서 론

소득증대에 따른 소비패턴의 변화는 제품의 감성디자 인 수요에 대한 증가로 나타나고 있다. 또한 인간의 생활 과 경제활동이 다양해지고 활발해짐에 따라 야간 및 어 두운 곳에서 장시간 빛을 내고 컬러특성을 보이는 제품 에 대한 수요가 증가하고 있다. 축광성(Phosphorescent) 형 광체는 태양광이나 전등 등의 빛을 흡수한 후, 어두운 곳 에서 수십 분간 발광하는 것으로 빛의 흡수-발광-흡수-발 광을 몇 회라도 반복할 수 있는 특성을 가지고 있다.¹⁾ 현 재 일반적으로 사용되고 있는 축광성 형광체는 ZnS:Cu, Cas:Bi, (Ca,Sr)S:Bi, (Zn,Cd)S:Cu 등 황화물계 형광체가 주 류를 이루고 있다. 그러나 황화물계 축광체는 대기 중의 습기나 탄산가스에 매우 불안정하여 내구성이 저하되며, Cd과 같은 환경규제물질을 사용하기 때문에 이용에 제약 이 따른다.²⁾ 따라서, 장잔광(afterglow) 특성이 우수할 뿐 만 아니라, 화학적, 환경적으로도 안정한 산화물계 축광 재료에 대한 연구가 진행되고 있다.1-3)

SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체는 보고된 산화물계 축광재 료 중에서 가시광 영역에서 가장 우수한 잔광특성과 화 학적 안정성을 갖는 것으로 알려져 있다. SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체는 Stuffed tridymite 구조를 갖으며, SrAl₂O₄ 모상결정에 첨가된 부활제(activator)인 Eu²⁺ 이온의 4f-5d 천이에 기인하며 장잔광 특성은 공부활제(coactivator)로 첨가되는 Dy³⁺에 의한 정공(hole)의 포획(trap) 현상에 의 하여 설명된다. SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체는 발광시 yellow-green 컬러를 나타내며, 합성 및 사용조건에 따라 축광특성이 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁴⁻⁸⁾

고온의 제조공정을 필요로 하는 도자기, 타일 등과 같 은 요업제품 분야에서 최근 다양한 조건에서 발색이 가 능한 축광안료 활용에 대한 수요가 증가하고 있다. 따라 서 본 연구에서는 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체의 고온의 열처리 조건에 따른 축광특성의 변화를 확인하고 그 원 인을 고찰하였다. 특히 고온(1250°C) 열처리 조건을 산업 도자 공정에서 적용하는 공기(산화) 분위기 열처리 조건 과 LPG 가스를 사용하는 환원분위기 열처리 조건에서 진 행함으로서 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체를 내열제품, 도자 제품 등과 같은 다양한 응용분야에 활용이 가능한지에 대 하여 확인하였다.

[†]Corresponding author : Jin-Ho Kim

E-mail : jino.kim@kicet.re.kr

Tel:+82-31-645-1432 Fax:+82-31-645-1488

2. 실험 방법

SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체는 뉴라온(NRP 7040 YG)사 의 분말형태 제품을 구입하여 사용하였다. Fig. 1(a)는 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체의 SEM 분석 결과이며, 약 30 μm의 크기를 가지는 입자가 고르게 분포되어 있는 것 을 알 수 있다. EDX 분석결과에서 Sr과 Al이 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체의 주요 성분임을 알 수 있으며, Eu와 Dy 원소가 검출되었다. Table 1은 사용된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체에 대한 XRF 원소분석 결과이며, 모상결정의



(c)

Fig. 1. SEM images and elemental analysis of thermal-treated (1250°C) SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors: (a) Standard, (b) Air atmosphere, and (c) Reducing atmosphere.

Table 1. XRF Chemical Analysis Results of $SrAl_2O_4: Eu^{2+}$ Dy^{3+} Phosphor

No.	Components	Phosphor Mass%
1	SrO	90.0
2	Al_2O_4	6.34
3	P_2O_5	0.661
4	Eu_2O_3	0.572
5	Dy_2O_3	0.433
6	BaO	0.599
7	CaO	0.395

SrO와 Al₂O₃ 외에 미량의 Dy₂O₃, Eu₂O₃, P₂O₅가 검출되 었다. SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체는 분위기제어가 가능한 가스로에서 5°C/min 승온속도로 1250°C에서 1시간동안 유 지하여 열처리하였다. 공기분위기 열처리는 특별한 가스 공급없이 진행되었으며, 환원분위기 열처리는 전기로 내 부가 900°C에서 도달하였을 때부터 혼합가스(Air + LPG) 를 유입하여 진행하였다.

열처리 전후의 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체 결정구조를 분석하기 위하여 X-ray diffractometer (XRD, Rigaku, D/ MAX2500VL/PC)를 측정하였으며, X-ray fluorescence (XRF, Rigaku, ZSX-PRIMUS) 분석을 통하여 조성분석을 수행하였다. SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체의 미세구조를 관 찰하기 위하여 시료표면에 Pt 코팅 후 scanning electron microscopy (SEM, Jeol, JSM-6390) 분석을 수행하였으며, 시 료의 표면에 존재하는 원소를 조사하기 위하여 energydispersive X-ray spectroscopy (EDX, Oxford instruments, INCAx-act) 분석을 진행하였다. SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺의 발 광 및 축광특성은 Xenon 플래시 램프를 내장한 PSI사의 DARSA PRO-5200 SYSTEM를 사용하여 photoluminescence (PL) 측정하였다. 마지막으로 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체 를 자연광에 20분 노출 후 암실상자로 이동하여 시간진 행에 따른 장잔광(afterglow) 특성의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 1250°C 고온에서 공기와 환원분위기로 열처리 된 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체의 XRD 분석결과이다. Fig. 2(a)에서 열처리되지 않은 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 축광



Fig. 2. X-ray diffraction patterns of thermal-treated (1250°C) $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ phosphors : (a) Standard, (b) Air atmosphere, and (c) Reducing atmosphere.

2	Standard	Air atmosphere	Reducing atmosphere
Xs (Å)	462	476	470
$I_{(\bar{2}11)}/I_{(421)}$	18.05	10.66	12.27

Table 2. Crystal Structure Parameters of Thermal-treated (1250°C) SrAl₂O₄ : Eu²⁺, Dy³⁺ Phosphors

체(Standard 표기)의 XRD 결과는 SrAl₂O₄가 main phase 이며, Sr₄Al₁₄O₂₅와 같은 미량의 second phase가 존재함을 보여주고 있다. Fig. 2(b), (c) 결과에서 standard 샘플과 비 교하여 열처리 조건에 따른 새로운 second phase 생성 및 변화 거동은 관찰되지 않고 있다. Table 2에서 SrAl₂O₄ main phase에 해당하는 28° 영역의 (211) peak의 결정자 크기(Xs)는 열처리 전후의 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체에 대하여 큰 차이가 보이지 않는다. 반면에 회절강도 I_{....}과 Sr₄Al₁₄O₂₅ second phase에 해당하는 25° 영역의 (421) peak의 회절강도(I421)를 비교해보면 열처리된 샘플의 경 우 I₍₇₁₁₎/I₍₄₂₁₎ 값이 감소하는 경향을 보이고 있다. E. Karacaoglu등은 SrAl₂O₄ phase가 800℃ 이상의 고온에서 불안정성을 갖는다고 보고한 바 있으며⁹⁾, Table 2의 결과는 1250°C 고온에서의 열처리는 SrAl₂O₄ main pahse보다는 Sr₄Al₁₄O₂₅ second phase의 성장이 더 진행되었음을 보여 주고 있다.¹⁰⁾

Fig. 1(b), (c) 결과에서 1250°C 고온에서 열처리된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체는 standard 샘플(Fig. 1(a))과 비교하여 입 도 및 형태의 변화가 관찰되지 않았다. 또한 EDX를 통한 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체 표면의 조성분석에서도 열처 리 전후에 따른 조성 변화는 관찰되지 않았다.

Fig. 3은 열처리 전후의 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체의 PL 특성을 보여주고 있다. Fig. 3(a)에서 열처리되지 않은 standard 샘플의 경우 중심파장 360 nm 영역에서 여기 (excitation)되는 것을 알 수 있으며, 환원조건에서 열처리 된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체는 여기되는 중심파장이 370 nm 영역에 intensity가 standard 샘플과 비교하여 약간 감소하는 경향을 보여주고 있다. 반면에 공기분위기에서 열처리한 샘플의 경우 360 nm 영역에서 여기되고 있지 만, intensity가 현저히 감소하는 경향을 보이고 있다. Fig. 3(b)는 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체의 발광특성을 보 여주고 있다. Standard 샘플과 환원분위기에서 열처리된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체는 530 nm 파장의 녹색광에 해당하는 가시광영역의 발광스펙트럼이 관찰되는 반면에 공기분위기에서 열처리된 샘플의 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축 광체는 500 nm 영역의 발광 스펙트럼이 관찰되지만 intensity가 현저히 감소하는 것을 볼 수 있다. 열처리 조 건에 따른 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체의 PL 특성 변화는 부활제로 첨가되는 Eu 원소의 원자가 변화에 따른 것으 로 판단된다. 일반적으로 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체는



Fig. 3. (a) Excitation and (b) emission spectra of thermaltreated (1250° C) SrAl₂O₄ : Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors.

Eu²⁺가 Eu³⁺로 산화되면 발광특성이 현저하게 감소하는 것으로 알려져 있으며¹¹⁾, 따라서 공기분위기 열처리 진행 에 따라 Eu²⁺ → Eu³⁺로 산화가 진행되는 것으로 판단된 다. 반면에 환원분위기에서는 1250°C의 고온 열처리 조건 에도 불구하고, Eu²⁺ → Eu³⁺의 산화를 막아줌으로써 PL 특성이 유지되는 것을 알 수 있다. 1250°C 환원 열처리 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체는 열처리되지 않은 standard 시 편과 동일하게 360 nm 영역에서의 여기파장으로 실외의 태양광에 의하여 쉽게 여기되어 발광될 수 있음을 보여 주고 있으며, SrAl₂O₄ 결정의 에너지 밴드갭(Eg)이 5.6 eV 인점을 고려하면 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 시료의 결정결함에 의한 깊은 준위들 사이에서 일어나는 여기피크임을 알 수 있다. 또한 530 nm를 최대파장으로 하는 450-650 nm 영 역의 폭넓은 발광스펙트럼은, SrAl₂O₄ 모상에 첨가된 Eu 부활제의 4f⁶5d¹ → 4f⁷ 천이에 의한 전형적인 발광스펙스 트럼 특징을 보여주고 있다.

Fig. 4는 열처리 전후의 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체의 시간에 따른 장잔광특성을 보여주고 있다. 앞서 발광특성 이 현저히 낮아진 공기분위기에서 열처리된 SrAl₂O₄:Eu²⁺,



Fig. 4. The photo decay properties of thermal-treated (1250° C) SrAl₂O₄ : Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors.

Dy³⁺ 축광체는 장잔광 특성이 측정되지 않았다. 발광특성 은 standard 시편 대비 환원분위기에서 열처리된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체에서 발광 강도가 낮아진 반면에 장잔 광 특성의 경우 standard 시편과 환원분위기 열처리의 경 우 동일하게 유지되는 것을 확인할 수 있다. SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체의 장잔광 특성은 공부활제인 Dy³⁺에 의한 정공(hole)의 포획(trapping)에 의한 것으로 알려져 있 으며, 환원분위기에서 고온의 열처리는 발광 후 잔광특성 에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 열처리 전후의 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체 분 말을 야외 자연광에서 20분 노출 후 암실상자로 옮겨서 시간에 따른 장잔광특성을 관찰한 결과를 보여주고 있다. Standard 시편과 환원분위기 열처리 시편은 암실에서 녹 색 발광을 하는 반면에, 공기분위기에서 열처리한 시편의 경우는 발광현상이 전혀 관찰되지 않는다. 시간이 경과함 에 따라 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체의 발광 강도는 점차 감소하고, 3시간 경과 후 거의 사라지는 것을 알 수 있다. 결과에서 standard 시편과 환원분위기 열처리 시편의 잔 광특성은 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다.

4.결 론

녹색 발광 특성을 보이는 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체에 대한 고온의 열처리 조건에 따른 축광특성 변화에 대하 여 분석하였다. SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체의 열처리 조 건은 산업도자제품에서 적용되는 열처리 조건(1250°C 1 시간 유지, 공기분위기 & LPG 환원분위기)을 적용하여 실험이 진행되었다. 고온의 열처리에 따른 SrAl₂O₄ main phase의 변화는 관찰되지 않았지만, Sr₄Al₁₄O₂₅ second phase의 성장이 진행되는 것을 확인하였다. 환원분위기에서 열처리된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체는 360 nm와 530 nm



Fig. 5. Afterglow photographs of thermal-treated (1250°C) $SrAl_2O_4$: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors.

파장대에서 각각 여기 및 발광되며, intensity 역시 standard 시편과 비교하여 약간의 감소를 보일 뿐 큰 차이가 관찰 되지는 않는다. 반면에 공기분위기에서 열처리된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체는 PL 특성이 현저히 저하되 는 경향을 보이며 이는 부활제인 Eu의 산화거동(Eu²⁺ → Eu³⁺)에 의한 것으로 판단된다. 환원분위기에서 열처리된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광체는 우수한 장잔광 특성을 보 이며, 자연광에서 20분 노출 후 암실상자 내에서 3시간 경과될 때까지 발광현상이 관찰되었다. 따라서 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 환원분위기에서 고온 열처리를 진행하는 청자 제품 및 다양한 도자제품의 디자인재료로서 활용이 가능 하다는 것을 알 수 있다.

REFERENCES

- Y. Y. Choi, "Synthesis and Characterization of Long Phosphorescent Oxide Phosphors Activated with Rare Earth Elements(*in Korean*)," Chonbuk National University, Jeonju, 2004.
- 2. S. G. Kang, "The Phosphorescent Characteristics and Synthesis of SrAl₂O₄ : Eu²⁺, Dy³⁺ Phosphor by Solid Reaction Method(*in Korean*)," Kangwon National University, Chuncheon, 2004.
- D. Ravichandran, S. T. Johnson, S. Erdei, R. Roy, and W. B. White, "Crystal Chemistry and Luminescence of the Eu²⁺-Activated Alkaline Earth Aluminate Phosphors," *Display*, **19** [4] 197-203 (1999).
- J. S. Kim, "Synthesis of the Nano-sized SrAl₂O₄ Phosphors by Wet Processing and its Photoluminescence Properties(*in*)

Korean)," J. Kor. Ceram. Soc., 45 [8] 477-81 (2008).

- 5. H. Yoshida, S. Fujino, and T. Kajiwara,,"Aterglow Luminance Property of Phosphorescent Phosphor SrAl₂O₄ : Eu²⁺, Dy³⁺-glass Composites," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118** [1381] 784-87 (2010).
- X. Yu, C. Zhou, X. He, Z. Peng, and S. Yang, "The Ifluence of Some Processing Conditions on Luminescence of SrAl₂O₄: Eu²⁺ Nanoparticles Produced by Combustion Method," *Mater. Lett.*, **58** [6] 1087-91 (2004).
- 7. R. Aroz, V. Lennikov, R. Cases, M. L. Sanjuan, G. F. de la Fuente, and E. Munoz, "Laser Synthesis and Luminescence Properties of $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} Phosphors," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32** [16] 4363-69 (2012).
- 8. D. S. Kshatri, Ayush Khare, and P. Jha, "Effects of Dy Con-

centration on Luminescent Properties of $SrAl_2O_4$: Eu Phosphors," *Optik*, **124** [17] 2974-78 (2013).

- E. Karacaoglu and B. Karasu, "The Effects of Re-firing Process Under Oxidizing Atmosphere and Temperatures on the Properties of Strontium Aluminate Phosphors," *Mater. Res. Bull.*, 48 [10] 3702-06 (2013).
- M. N. Kim and K. Y. Jung, "Synthesis and Luminescence Enhancement of Strontium Aluminate Green Phosphor via Spray Pyrolysis(*in Korean*)," *Kor. Chem. Eng. Res.*, 49 [5] 594-99 (2011).
- S. Y. Kaya, E. Karacaoglu, and B. Karasu, "Effect of Al/Sr Ratio on the Luminescence Properties of SrAl₂O₄ : Eu²⁺, Dy³⁺ Phosphors," *Ceram. Int.*, **38** [5] 3701-06 (2012).