Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 15, No. 6 (2005) 225-228

Growth of long persistent $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} phosphor single crystals by the Verneuil method

Kyung-Ju Nam† and Jong-Keon Choi

Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received November 3, 2005)
(Accepted December 5, 2005)

Abstract We have grown the long persistent $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} phosphor single crystal by Verneuil method. The obtained single crystals were long persistent phosphorescence peaking at $\lambda = 520$ nm with a size of about 5 mm diameter, 55 mm length. The melting temperature of $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} measured $T_{mp} = 1968^oC$. The optimum composition was $SrCO_3 : Al(OH)_3 : Eu_2O_3 : Dy_2O_3 = 1 : 2 : 0.015 : 0.02$. Flow rate of $H_2 : O_2$ is about 4 : 1. Growthing rate is about 5 mm/hr. The spectra of the phosphorescence from the crystals are quite similar to those obtained with sintered powders used for luminous pigments. The crystalline structure of long persistent $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} phosphor single crystal was determined by X-ray diffraction.

Key words $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+}, Phosphor single crystal, Phosphorescence, Verneuil method

베르누이법 의한 장잔광성 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} 단결정 성장

남경주†, 최종건

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2005년 11월 3일 접수)
(2005년 12월 5일 심사완료)

요 약 본 연구에서는 장잔광성 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} 단결정을 베르누이법으로 성장시켰다. 성장된 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} 단결정은 지름이 5 mm, 길이는 55 mm이다. 상온(300 K)과 저온(15 K)에서 각각 photoluminescence를 측정한 결과, 상온에서는 $\lambda = 526$ nm에서만 나타났으나, 저온에서는 454 nm 영역과 526 nm 영역에서 발광피크를 나타내었다. 이는 형광도료로 사용되는 분말과 유사한 결과이다. 결정성장 시 적외선 광고온계로 녹는점을 측정한 결과는 1968°C였다. 결정을 성장시키는 최적의 조성은 $SrCO_3 : Al(OH)_3 : Eu_2O_3 : Dy_2O_3 = 1 : 2 : 0.015 : 0.02$이고 $H_2 : O_2$의 혼합비는 약 4 : 1이다. 성장속도는 시간당 5 mm이다. 성장된 단결정의 결정구조는 XRD로 측정하였다.

1. 서 론

인간의 생활영역이 야간시간까지 확대되었고, 갑작스러운 사고로 인한 에너지 차단 시 어두운 곳에서의 표식 도구, 즉 형광물질에 대한 연구가 활발해졌다. $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} 단결정은 자외선 또는 가시광선으로부터 여기 에너지를 축적하여, 여기 광원을 제거 후에도 축적한 에너지를 빛으로 장시간 방출하는 특성을 가지고 있는 인광물질이다. 또한 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+}의 산화물계 인광물질은 화학적으로 안정하여 내구성이 우수하며 Cd (카드뮴)와 같은 방사선 물질을 포함하고 있지 않아 환경학적으로도 안전하다. $SrAl_2O_4$의 분말형태의 연구[1, 2]는 activator에 따른 잔광특성에 관한 연구[3, 4]와 합성방법에 관한 연구[5, 6] 등 국내외적으로 활발히 진행되고 있으나 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} 단결정 성장에 관한 연구는 국내에서 아직 보고된바 없다. 분말형태의 인광성 물질은 투명한 도료나 코팅에 의한 사용으로 한정되어 있고 수분에 민감하여 노출되면 휘도가 급격히 저하되는 단점을 갖는다. 이에 보다 안정적인 bulk 상태의 단결정 성장에 대한 연구를 필요로 한다. 본 연구에서는 도가니와의 반응성 및 오염문제를 방지할 수 있고 2000°C까지 비교적 쉽게 올릴 수 있어 고융점 산화물의 성장에 적절한 베르누이법[7]으로 장잔광성 $SrAl_2O_4$ 단결정 성장을 시도하였다. activator로는 Eu_2O_3, Dy_2O_3를 사용하였고 기존의 연구를 바탕으로 조성비를 계획하여 최적의 성장조건을 정립하고자 하였다.

†Corresponding author
Tel: +82-61-330-3242
Fax: +82-61-330-3252
E-mail: namkyungju@hotmail.com

2. 실험 방법

출발원료로는 $SrCO_3$, $Al(OH)_3$을 모체로 사용하였고 activator로는 Eu_2O_3를, co-activator로는 Dy_2O_3를 사용하였다. 원료는 에틸 알코올과 함께 12시간 ball mill로 습식 혼합하여 건조과정을 거친 후 980°C에서 4시간 하소하였다. 하소한 원료는 180 mesh로 통과시켜 단결정 성장 시 원활한 원료공급이 이루어질 수 있도록 60°C 건조기에서 24시간 보관하여 충분히 건조시켜 원료로 사용하였다. 결정 성장로는 2시간 동안 예열하여 원료가 용융하기에 적절한 온도를 유지하도록 하였다. 수소와 산소의 유량은 각각 16~20 ml/min, 4~6 ml/min로 약 4 : 1의 비율로 환원성이 강한 분위기에서 결정을 성장하였다. 성장속도는 약 5 mm/hr가 가장 최적의 속도였다. 결정 성장을 마치면 수소와 산소의 유량을 조금 낮추어 약 40분간 유지한 후 급격한 온도변화를 방지하기 위해 관찰구를 막고 수소와 산소를 소화한 후 로냉하였다. Fig. 1에 본 실험의 공정을 나타내었다. 본 연구에서 성장된 단결정의 특성을 알아보기 위해 X-ray diffractoneter로 성장된 단결정의 결정구조를 알아보았고, photoluminescence

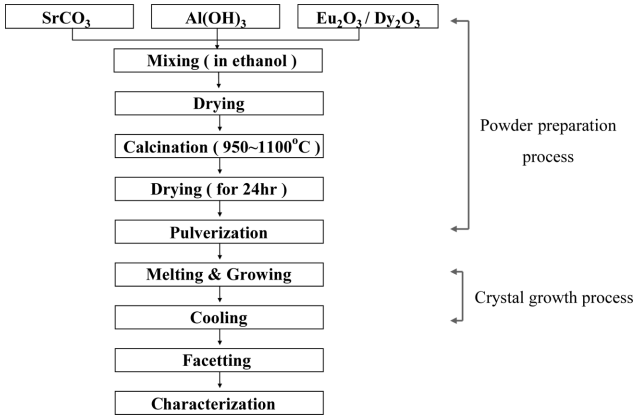


Fig. 1. Experimental procedure.

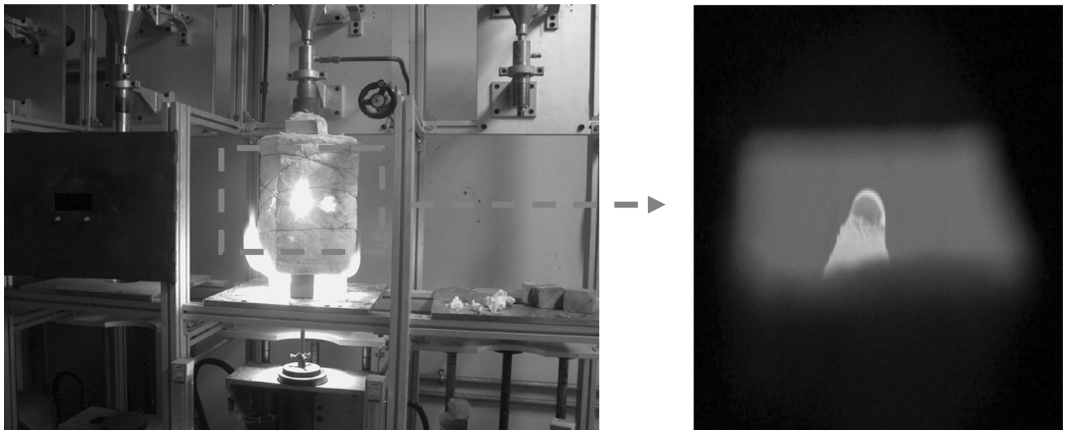
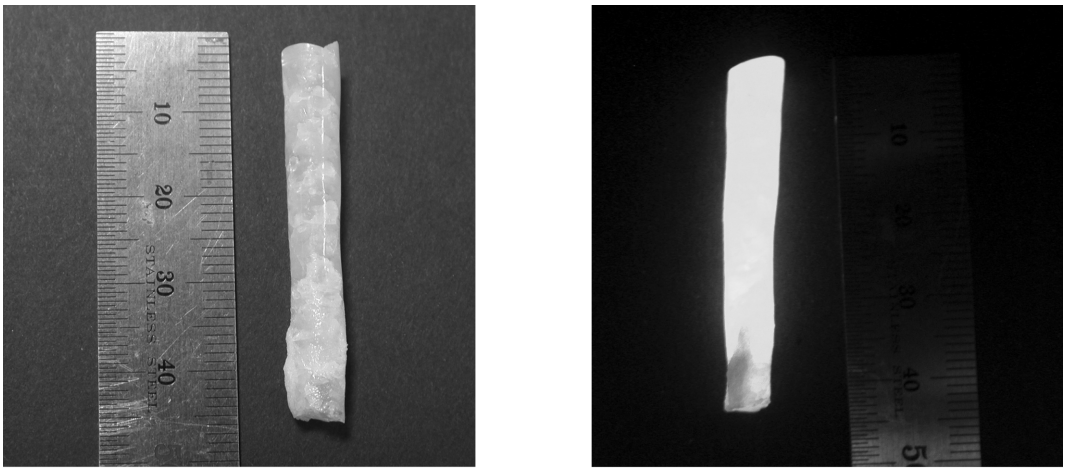


Fig. 2. Growth apparautus and image of growing state of long persistent $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} phosphor single crystal.



(a) (b)

Fig. 3. (a) Image of as-grown $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} phosphor single crystal by the Verneuil method, and (b) its afterglow image.

(PL)와 UV-visible spectroscopy로 광학적인 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} 단결정을 성장한 베르누이 장치와 성장로에서 결정이 성장되고 있는 사진이다. 성장 시 계면의 양상은 convex한 양상을 보였으며 원료 분말의 용융이 양호함을 관찰할 수 있었다. 성장속도가 빨라지면 결정 속에 용융이 덜 된 원료가 남아있어 결정의 질에 영향을 미쳤다. 또한, 속도를 너무 늦추면 수소와 산소 불꽃이 결정 상부에 머무는 시간이 길어져 overflow 현상이 쉽게 발생하고 경제적이지 못한 단점이 있다. Fig. 3의 (a)는 본 연구에서 베르누이법으로 성장시킨 장잔광성 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} 단결정의 사진이고 (b)는 동일시료에 10분간 여기광원(3W)을 쬐인 후의 잔광사진이다. 결정성장 시 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} 단결정의 용융점은 성장 중 적외선 광고온계로 측정하였고 1968°C(측정계기오차 ±20°C)임을 알 수 있었다. Fig. 4는 X-ray diffractoneter 분석 결과로 (a) $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} 단결정 (성장방향으로 컷팅) (b) 동일한 조성으로 성장시킨 단결정을 분쇄한 powder를 측정하여 비교하였다. JCPDS 카드와 비교한 결과 $SrAl_2O_4$로 성장하였음을 확인할 수 있었고 (a) 단결정 측정결과에서는 (−112), (112)을 확인할 수 있었다. 이중 intensity가 좋은 (112)에 대한 배향성을 알기 위해 pole figure를 측정하였고 (112)의 배수면인 (224)에 대해 측정하였다. Fig. 5는 (224)의 pole figure의 3D 결과이다. 성장방향이 (112)방향으로 성장하였음을 알 수 있었다. Fig. 6는 상온(300 K)에서 측정한 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} 단결정의 PL spectra이며, 성장축의 수평인 면과 수직인 면의 차이를 알아보기 위해 같은 실험으로 얻은 단결정을 시편으로 제작하여 동일조건하에

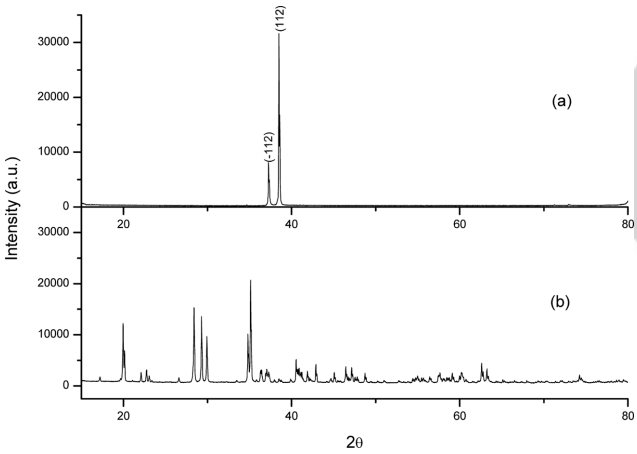


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} phosphor; (a) single crystal, (b) pulverized single crystal.

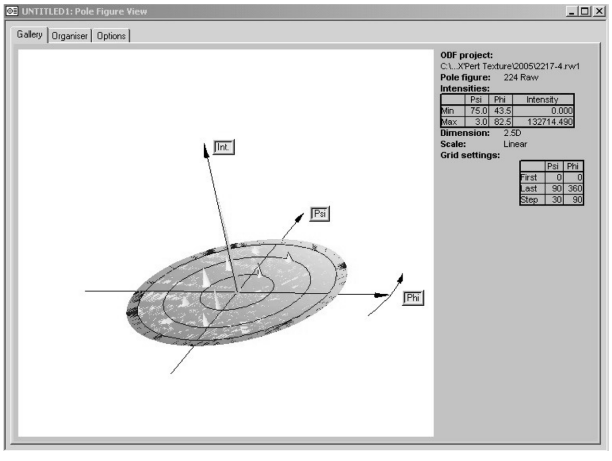


Fig. 5. Pole figure image for (112) plane of $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} phosphor single crystal.

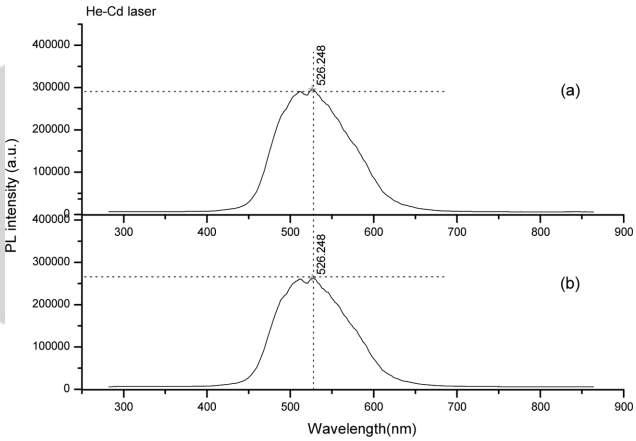


Fig. 6. Photoluminescence spectra (300 K) of $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} phosphor single crystal; (a) parallel plane and (b) perpendicular plane to growth direction.

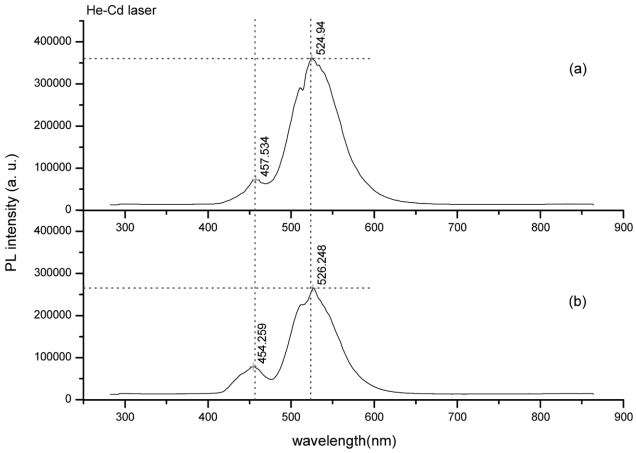


Fig. 7. Photoluminescence spectra (15 K) of $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} phosphor single crystal; (a) parallel plane and (b) perpendicular plane to growth direction.

서 각각 측정하였다. 측정결과, 526 nm에서 녹색의 발광 pick를 확인할 수 있었고 성장축과 평행한 면의 Intensity가 더 높게 나타남을 알 수 있었다. 온도변화 시 차이점을 알아보기 위해 저온에서의 Photoluminescence를 측정하였다. Fig. 7은 저온(15 K)에서 측정한 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} 단결정의 PL Spectra이며, 상온과 동일한 방법으로 각각 측정하였다. 상온에서는 관찰되지 않았던 청색영역의 454 nm, 457 nm과 524 nm에서 발광 pick를 확인할 수 있었으나 상대적으로 Intensity가 낮고 인간이 가장 쉽게 인식할 수 있는 영역이 500~580 nm의 녹색 영역이기 때문에 녹색의 발광색 만을 관찰할 수 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

장잔광성 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} 단결정을 베르누이법으로 성장시켰다. 최적의 조성은 $SrCO_3$: $Al(OH)_3$: Eu_2O_3: Dy_2O_3= 1 : 2 : 0.015 : 0.02이고 이때, $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+}의 단일상만을 얻을 수 있었다. 실험 시 연료로 사용한 H_2: O_2의 혼합비는 약 4 : 1이었다. 성장속도가 시간당 5 mm일 때 결정성이 가장 양호함을 알 수 있었다. 성장방향은 (112)면이 월등히 우세함을 알 수 있었다. PL측정결과, 454 nm 영역과 524 nm에서 발광pick를 관찰할 수 있었고 측정면에 따라 PL intensity가 달라질 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and Y. Murayama, "A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+}", J. Electrochem. Soc. 143(8) (1996) 2670.

[2] L. Yuanhua, Z. Zhongtai, Z. Feng, T. Zilong and C. Qingming, "Preparation of the ultrafine $SrAl_2O_4$: Eu, Dy needle-like phosphor and its optical properties", Materials Chemistry and Physics 65 (2000) 103.

[3] Y. Ping, K. L. Meng, F. S. Chun, W. L. Su, X. Dong, R. Y. Duo and F. C. Xiu, "Preparation and tunable photoluminescence characteristics of Ni^{2+} : $SrAl_2O_4$", Optical Materials 24 (2003) 575.

[4] D. Ravichandran, S. T. Johnson, S. Erdei, R. Roy and W. B. White, "Crystal chemistry and luminescence of the Eu^{2+}-activated alkaline earth aluminate phosphors", Displays 19 (1999) 197.

[5] D. Andre and C. Mickael, "Crystallisation of spray-dried amorphous precursors in the SrO-Al_2O_3 system: a DSC study", J. European Ceramic Society 23 (2003) 2075.

[6] J. Sánchez-Benítez, A. de Andrés, M. Marchal, E. Cordoncillo, M. Vallet Regi and P. Escribano, "Optical study of $SrAl_{1.7}B_{0.3}O_4$: Eu, R (R = Nd, Dy) pigments with long-lasting phosphorescence for industrial uses", J. Solid State Chem. 171 (2003) 273.

[7] C. H. L. Goodman, Crystal Growth Theory and Techniques, Plenum press, New York and London (1978) p.109.