

Characteristics and thermal stability of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ long afterglow phosphors synthesized solid state reaction and polymerized complex method

Tae-Ho Kim^{*,**}, Hae-Jin Hwang^{**}, Jin-Ho Kim^{*}, Kwang-Taek Hwang^{*} and Kyu-Sung Han^{*,†}

^{*}Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), Icheon 17303, Korea

^{**}School of Material Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received August 26, 2016)

(Revised September 6, 2016)

(Accepted September 23, 2016)

Abstract Characteristics of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphorescent phosphors synthesized by solid state reaction and polymerized complex method were comparatively analyzed. In order to evaluate thermal stability of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphorescent phosphors at high temperature, phosphorescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ were investigated with thermal treatment at 1250°C under reducing atmosphere, which was the general heat treatment conditions for ceramic manufacturing process. The phosphorescent properties of thermally treated $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors synthesized by solid state reaction and polymerized complex method were investigated. The crystal structure and crystallite size were observed through XRD analysis. Microstructure and particle size of thermally treated $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors were analyzed by SEM and PSA. Photoluminescence and afterglow characteristics of thermally treated $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphorescent phosphors were measured by spectrofluorometer.

Key words $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, Phosphorescence, Thermal stability, Long afterglow phosphor, Raw material

고상반응법과 착체중합법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체의 특성 및 열적 안정성 평가

김태호^{*,**}, 황해진^{**}, 김진호^{*}, 황광택^{*}, 한규성^{*,†}

^{*}한국세라믹기술원, 이천분원, 17303

^{**}인하대학교 신소재공학부, 인천, 22212

(2016년 8월 26일 접수)

(2016년 9월 6일 심사완료)

(2016년 9월 23일 게재확정)

요약 고상반응법과 착체중합법 두 합성법에 의해 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체 분말의 특성을 비교 분석하였다. 열적 안정성을 평가하기 위해 산업 도자 제조공정에서 사용되는 열처리 조건(1250°C , 1시간 유지, LPG 환원분위기)을 적용하여 고상반응법과 착체중합법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체 분말의 열처리 전후의 축광 특성 변화를 관찰하였다. 두 합성법으로 합성된 분말과 고온 열처리 전후의 분말은 XRD 분석을 통해 결정구조 및 결정자 크기 변화를 확인하였고, SEM과 PSA 분석을 이용하여 미세구조 및 입자 크기 변화를 관찰하였다. Spectrofluorometer 분석을 통해 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체의 여기 및 발광 특성, 장잔광 특성 변화를 확인하였다.

1. 서론

산화물계 축광성 형광체 중에서 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체는 화학적 안정성과 함께 가시광 영역에서 가장 우수한 잔광 특성을 갖는 것으로 보고되고 있다[1-

3]. $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체의 발광 특성은 SrAl_2O_4 모상 결정에 첨가된 활성제인 Eu^{2+} 이온의 4f-5d 전이에서 기인되며, 장잔광 특성은 부활성제로 첨가되는 Dy^{3+} 에 의한 정공의 포획 현상에 의하여 나타난다. $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체는 발광 시 녹색을 나타내며, 합성 공정 및 사용 조건에 따라 축광 특성이 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다[1-6]. 특히 고온의 소성 공정이 사용되는 타일과 도자기 등과 같은 세라믹

[†]Corresponding author

E-mail: kh389@kicet.re.kr

제품 분야에 활용되기 위해서는 고온에서의 열적 안정성이 필수적으로 요구된다.

일반적으로 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체는 고상반응법을 이용하여 합성되며, 고온 합성 공정으로 인해 결정 입자가 크고 불균일하지만 우수한 축광 특성을 나타낸다고 보고된 바 있다[8]. 고상반응법은 비교적 제조 공정이 간단하여 대량 생산이 용이하고 경제성이 우수하기 때문에 산업용 생산 공정에서 주로 사용된다[8, 9]. 하지만 고상반응법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체 분말은 입도가 크고 불규칙하여 보다 응용성이 뛰어난 잉크나 도료용 소재로 활용하는데 제한이 있다. 따라서 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체를 잉크나 도료용 소재로 활용하는 경우 미립화 공정이 필수적으로 요구되는데, 분쇄 과정에서 불순물이 혼입되거나 결정 내 잔류 응력이 발생하여 축광 특성이 저하될 수 있는 문제점이 있다. 축광 특성은 형광체의 입경이 지나치게 작아지면 저하되는 경향이 있으며, 미세 분말이 사용되는 잉크, 복사기용 토너, 섬유 염료 등의 분야에 축광성 형광체의 응용을 제한하는 요인으로 작용하게 된다. Roh 등은 축광성 형광체의 입도가 감소되면 광학적 특성을 포함한 여러 가지 물리적 특성이 크게 변화한다고 보고하였으며[10], 일반적인 경우 축광성 형광체의 발광 특성은 분말 입도와 결정성에 강하게 의존한다고 알려져 있다[11, 12]. 한편, 액상법은 수열합성법, 착체중합법, 공침법, 분무건조법, 졸-겔법 등이 있으며 액체 중에 존재하는 이온, 분자 등이 응집되어 입자를 형성하기 때문에 미세한 결정질 분말을 얻을 수 있다[13-15]. 이 중에서 착체중합법은 금속 원소와의 결합을 기본으로 하며 최종 산화물의 금속염을 함유하는 유기 용매로 출발 물질로 하여 고분자 전구체를 얻은 후 최종적으로 원하는 분말을 제조하는 방법으로 균질한 다성분계 분말 합성이 가능하고, 고상반응법에 비해 상대적으로 저온 합성이 가능한 장점이 있다[16, 17].

본 연구에서는 고상반응법과 착체중합법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체 분말의 특성을 비교 분석하고 두 합성법으로 합성된 분말의 열적 안정성을 연구하였다. 특히 산업 도자 제조 공정에서 사용하는 고온 열처리 공정 조건인 온도(1250°C) 및 분위기(LPG 가스를 사용하는 환원 분위기)에서 진행함으로써 고상반응법과 착체중합법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체의 고온 열처리 전후의 축광 특성 변화에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

고상반응법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성

형광체 분말(뉴라인, NRP 7040 YG)과 착체중합법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체 분말을 사용하여 실험을 진행하였다. 착체중합법으로 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체 분말을 합성하는 과정은 다음과 같다. Ethylene glycol($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)과 citric acid($\text{HOOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$)를 4:1로 혼합 후 교반하여 용해시킨 물질에 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2: \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}: \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}: \text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0.097: 0.2: 0.001: 0.002$ 의 몰 비로 각각 차례대로 반응시켰다. 합성이 끝난 용액을 heating mantle로 300°C 에서 가열하여 액체를 증발시켜 얻은 분말 상태의 전구체(black powder)를 500°C 에서 유기물을 제거한 뒤 1400°C 에서 하소하였다. 하소 공정 후, 축광 특성을 나타내기 위해 Ar(95%)과 H_2 (5%) 혼합 가스를 이용하여 1000°C 에서 환원 열처리를 진행하였다. 최종적으로 고온 열처리 후 두 가지 합성법으로 제조된 축광성 형광체 분말의 특성을 알아보기 위해 환원 분위기 제거가 가능한 가스로서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온 속도로 1250°C 에서 1시간 동안 유지하여 열처리하였으며(Fig. 1). 온도가 900°C 에 도달하였을 때부터 Air와 LPG 가스를 각각 5 L/min와 0.7 L/min로 혼합 유입하여 진행하였다.

고상반응법과 착체중합법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체의 고온 열처리 전후 결정구조 및 결정자 크기 변화를 분석하기 위하여 X-ray diffractometer (XRD, Rigaku, D/MAX2500VL/PC)를 측정하였다. 고온 열처리 전후의 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체의 미세구조 및 입자 크기 변화를 관찰하기 위하여 시료 표면에 Pt 코팅 후 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Jeol, JSM-6390)와 particle size distribution analyzer(PSA, Horiba, LA-950V2)을 통해 비교 분석하였다. 고온 열처리 전후에 따른 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광체의 PL 및 장잔광 특성 변화는 xenon lamp를 내장

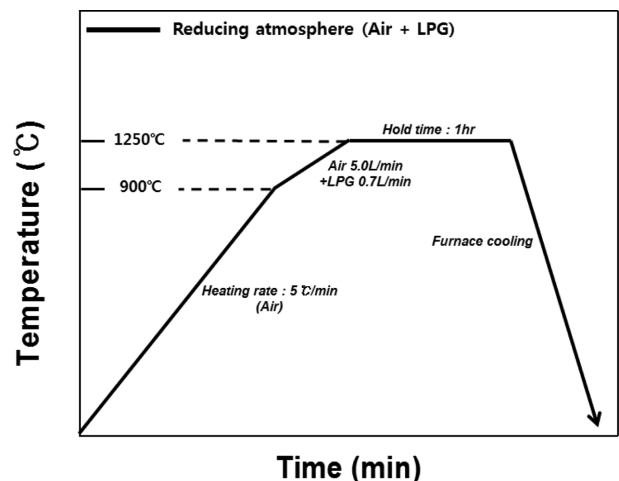


Fig. 1. Heating profile of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors for the thermal stability evaluation.

한 spectrofluorometer(FP-8000, JASCO)를 사용하여 측정하였고, 태양광에 20분 노출한 후 시간에 따른 잔광 특성의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

고상반응법과 착체중합법으로 합성된 SrAl₂O₄: Eu²⁺,

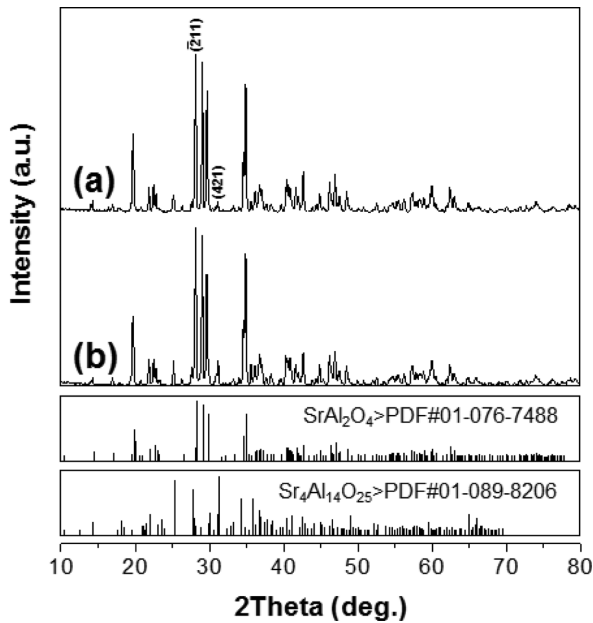


Fig. 2. XRD patterns of SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors synthesized by solid state reaction: (a) before thermal treatment and (b) after thermal treatment.

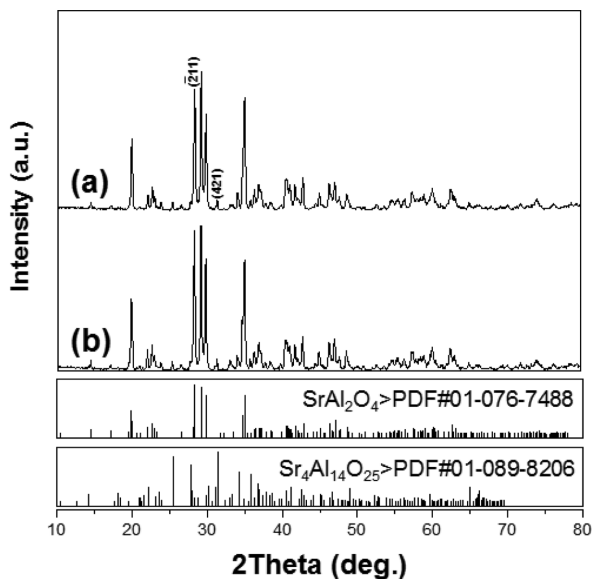


Fig. 3. XRD patterns of SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors synthesized by polymerized complex method: (a) before thermal treatment and (b) after thermal treatment.

Dy³⁺ 측광성 형광체에 대한 1250°C 고온에서 열처리 전후의 XRD 분석 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 2(a)의 고상반응법으로 합성된 분말과 Fig. 3(a)의 착체중합법으로 합성된 분말의 XRD 패턴을 비교 분석한 결과 두 합성법의 분말 모두 main phase로 단사정(monoclinic)의 SrAl₂O₄가 확인되었고, second phase로 사방정(orthorhombic)의 Sr₄Al₁₄O₂₅가 확인되었다. SrAl₂O₄는 온도에 따라서 존재하는 결정상이 달라지는 특성을 가지는데 650°C 이상에서는 육방정(hexagonal)으로 존재하지만 650°C 이하에서는 단사정(monoclinic)으로 존재한다. 육방정(hexagonal) SrAl₂O₄는 단사정(monoclinic) SrAl₂O₄보다 더 높은 발광 효율을 갖고 있으나 불안정하여 상온에서 존재하는 것이 어렵다고 보고되어 있다 [11]. Fig. 2(a)와 Fig. 3(a)의 두 가지 합성법으로 제조된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 측광성 형광체의 분말의 XRD 패턴은 육방정(hexagonal) SrAl₂O₄ 피크가 아닌 단사정(monoclinic)의 SrAl₂O₄ 피크가 나타난 것으로 판단된다. Fig. 2의 고상반응법과 Fig. 3의 착체중합법으로 합성된 분말의 열처리 전후 XRD 패턴을 비교 분석한 결과 main phase로 단사정(monoclinic)의 SrAl₂O₄가 second phase로 사방정(orthorhombic)의 Sr₄Al₁₄O₂₅가 존재하고 있는 것이 확인되었고, 열처리에 따른 새로운 phase의 생성 및 변화 거동은 관찰되지 않았다. Table 1에 고상반응법과 착체중합법으로 합성된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 측광성 형광체의 결정자 크기(Xs)를 나타내었다. SrAl₂O₄ main phase 결정자 크기(Xs₍₂₁₁₎)를 비교 분석한 결과 고상반응법으로 합성된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 측광성 형광체의 분말이 543 Å로 착체중합법으로 합성된 분말 476 Å에 비해 main phase의 결정성이 우수한 것이 관찰되었다. 고상반응법으로 합성된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 측광성 형광체는 SrAl₂O₄ main phase에 해당하는 28° 영역의 (211) peak의 결정자 크기(Xs)는 열처리 전후에 대하여 큰 차이가 보이지 않는 반면에 착체중합법에서 합성된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 측광성 형광체의 경우 열처리 후 결정자 크기가 다소 증가하는 경향이 관찰되었다. 또한 회절 강도 I₍₂₁₁₎와 Sr₄Al₁₄O₂₅ second phase에 해당하는 31° 영역의 (421) peak의 회절 강도(I₍₄₂₁₎)를 비교해보면 열처리 전 1.12에서 1.04로, 착체중합법에서 합성된 분말의

Table 1
Crystallite size of SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors

Synthesis method	Solid state reaction		Polymerized complex method	
	Before	After	Before	After
Xs ₍₂₁₁₎ (Å)	543	545	476	483
I ₍₂₁₁₎ /I ₍₄₂₁₎	1.12	1.04	1.42	1.21

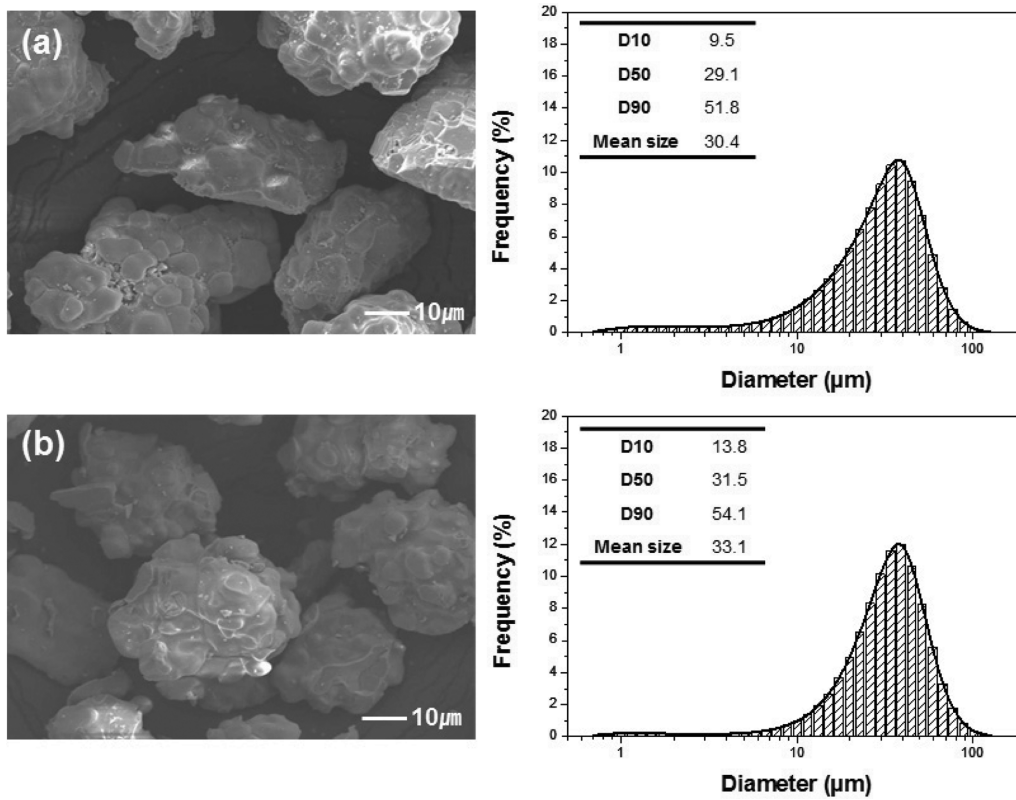


Fig. 4. SEM images and particle size distributions of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors synthesized by solid state reaction: (a) before thermal treatment and (b) after thermal treatment.

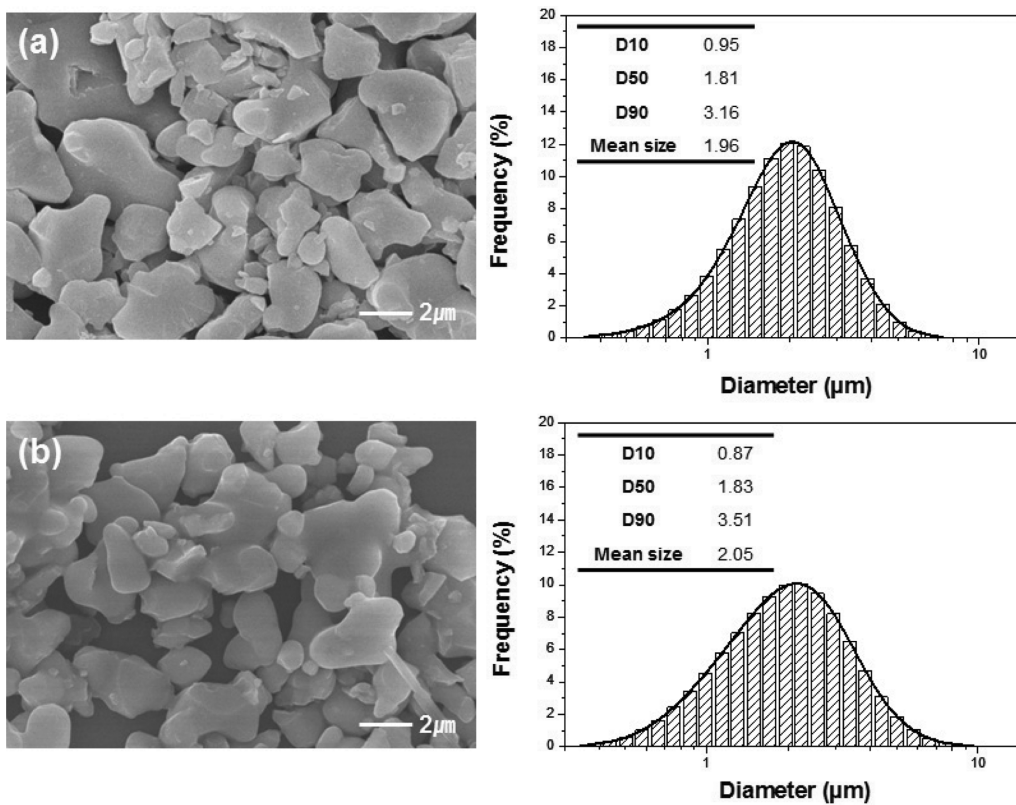


Fig. 5. SEM images and particle size distributions of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors synthesized by polymerized complex method: (a) before thermal treatment and (b) after thermal treatment.

경우 1.42에서 1.21로 감소하는 경향을 보이고 있다. E. Karacaoglu 등은 SrAl_2O_4 phase가 800°C 이상의 고온에서 불안정성을 갖는다고 보고한 바 있으며[18], Table 1의 결과는 1250°C 고온에서의 열처리된 SrAl_2O_4 main phase보다는 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ second phase의 성장이 더 진행되었음을 보여주고 있다[19].

고상반응법과 착체중합법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체의 1250°C 고온 열처리 전후의 SEM 사진과 입도 분포를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. PSA 분석을 이용하여 평균 입자 크기를 확인한 결과 Fig. 4(a)의 고상반응법으로 합성된 분말은 $30.4 \mu\text{m}$, Fig. 5(a)의 착체중합법으로 합성된 분말은 $1.96 \mu\text{m}$ 로 확인되었고, 고상반응법에 비해 착체중합법으로 합성된 분말이 입도가 균일하게 분포되어 있는 것이 관찰되었다. Fig. 4(a)와 (b), Fig. 5(a)와 (b)를 비교하여 보면 고상반응법과 착체중합법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체 분말은 열처리 전후의 미세구조의 변화는 관찰되지 않았고, 열처리 전후 평균 입자 크기는 고상반응법으로 합성된 분말은 $30.4 \mu\text{m}$ 에서 $33.1 \mu\text{m}$, 착체중합법으로 합성된 분말은 $1.96 \mu\text{m}$ 에서 $2.05 \mu\text{m}$ 로 약간 증가하

는 경향을 보였다.

고상반응법과 착체중합법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체의 고온 열처리 전후의 여기 및 발광 특성을 Fig. 6에서 보여주고 있다. Fig. 6(a)와 (b)에서 실선으로 표기된 열처리 전의 고상반응법으로 합성된 분말과 착체중합법으로 합성된 분말을 비교 분석한 결과 착체중합법으로 합성된 분말의 여기 및 발광 스펙트럼의 intensity가 다소 감소하는 경향을 보인다. 축광성 형광체의 발광 특성은 입자 크기 및 결정성에 강하게 의존한다고 알려져 있는데[11, 12] 고상반응법으로 합성된 분말이 착체중합법으로 합성된 분말에 비해 main phase의 결정성과 입자 크기가 크기 때문이라고 판단된다. Fig. 6(a)에서 고상반응법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체의 경우 열처리 전후 분말은 여기 스펙트럼에서 최대 여기 파장이 361 nm 로 관찰되었고, 발광 스펙트럼은 최대 발광 파장이 521 nm 로 확인되었다. 열처리 후의 분말의 여기 및 발광 스펙트럼 intensity는 약 13%로 열처리 전과 비교하여 약간 감소하는 경향을 보인다. 여기 스펙트럼의 주요 peak는 250 nm , 320 nm , 360 nm 영역에서 나타나며, 이는 활성제인 Eu와 부활성제인 Dy가 치환형이나 침입형으로 SrAl_2O_4 결정 격자에 들어가면서 생성된 여러 가지 형태의 결정 결함에 기인된 깊은 준위들 사이에서 일어나는 복합적인 여기 peak들로 판단된다[20, 21]. 발광 스펙트럼은 녹색광에 해당하는 가시광 영역의 발광 특성이 관찰되었고, 이는 SrAl_2O_4 모상에 첨가된 Eu 활성제의 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 전이에 의한 전형적인 발광 스펙트럼 특징을 보여준다[4, 5]. Fig. 6(b)에서 착체중합법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체의 경우 여기 스펙트럼에서 최대 여기 파장은 360 nm 로 관찰되었고, 발광 스펙트럼에서 최대 발광 파장이 518 nm 로 확인되었다. 고상반응법과 착체중합법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체 분말의 발광 파장이 520 nm 와 518 nm 로 약간의 차이를 보이는 이유는 X. Lu 등은 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광체는 청색의 발광을 나타낸다고 보고한 바 있으며[22], 앞서 Table 1에서 언급한 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ second phase 성장의 영향으로 판단된다[23]. 또한, 열처리 후의 분말은 열처리 전의 분말과 비교하여 여기 및 발광 스펙트럼의 intensity는 약 26%로 감소하는 경향을 보였다.

고상반응법과 착체중합법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체의 고온 열처리 전후의 장잔광 특성을 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)의 고상반응법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체 열처리 전후의 분말과 Fig. 7(b)의 착체중합법으로 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체 열처리 전후의 분말 모두 잔광 intensity는 시간의 흐름에 따라 감소하였다. Fig. 7(a)에서 열처리 전후 고상반응법으로 합성

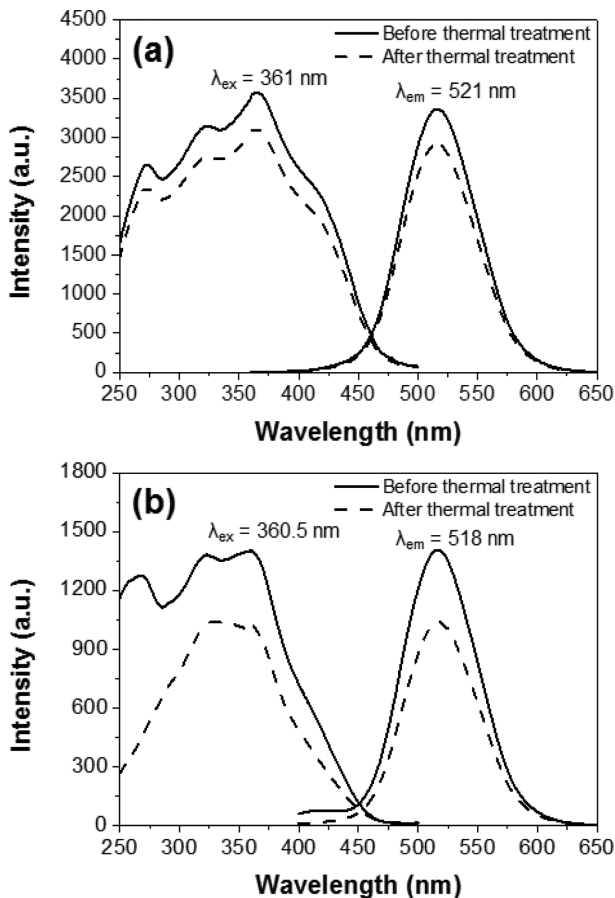


Fig. 6. Excitation and emission spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors synthesized by (a) solid state reaction and (b) polymerized complex method.

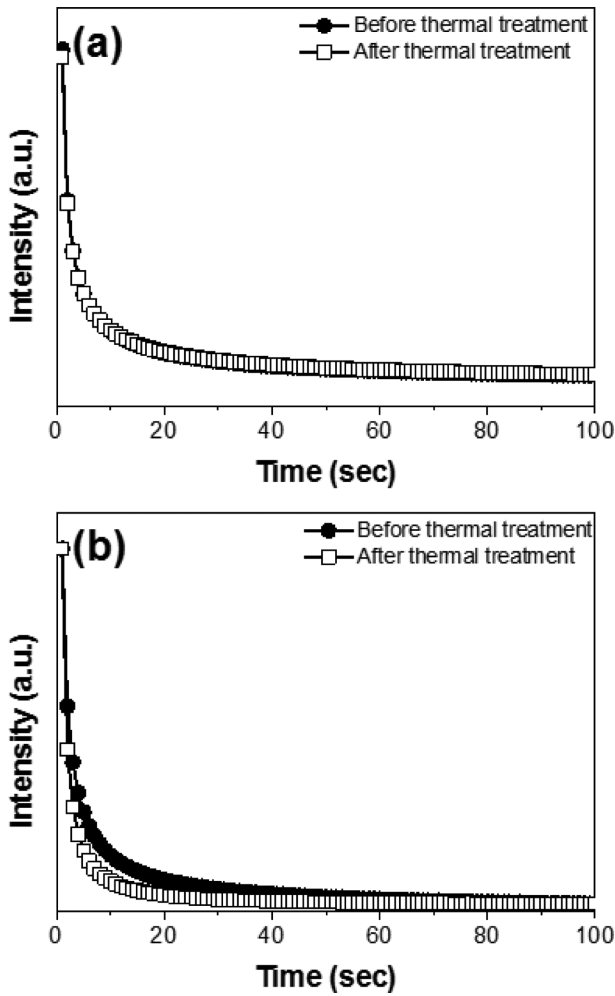


Fig. 7. Decay time curves of SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors synthesized by (a) solid state reaction and (b) polymerized complex method.

된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광성 형광체 분말의 장잔광 특성의 경우 큰 차이를 보이지 않는 반면에, Fig. 7(b)에서 착체중합법으로 합성된 분말은 다소 감소하는 경향을 보였다. 보고에 따르면 축광성 형광체의 경우 입자 크기가 미립화됨에 따라 축광체 입자 자체의 결합, 즉 표면 및 결정입계 등의 증가로 인하여 잔광 감쇠 속도가 커지기 때문에 잔광 시간이 짧아지는 것으로 알려져 있다 [24]. 따라서 Fig. 7에서 잔광 특성의 차이는 앞서 언급한 Fig. 4와 Fig. 5의 분석 결과와 같이 축광성 형광체의 입자 크기에 기인한 것으로 판단된다.

장잔광 곡선은 rapid-decaying 영역과 이후에 나타나는 slow-decaying 영역으로 나타난다. 보고에 따르면 Eu²⁺ 이온은 발광 중심이고 Dy³⁺ 이온은 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광성 형광체의 트랩으로 장잔광 특성은 Dy³⁺에 의한 정공의 포획 현상에 의하여 설명된다[25]. 즉, Eu²⁺의 여기 과정에서 발생하는 정공은 부활성제인 Dy³⁺ 혹은 음이온 결합에 의해 포획되고, 이 포획된 정공은 느

린 속도로 방출되면서 Eu²⁺의 전자와 재결합하게 된다 [26]. Eu²⁺ 전자가 4f⁷ 상태에서 4f⁶5d¹ 상태로 여기 되는 시간이 짧기 때문에 rapid-decaying 영역이 나타난다. 전자가 여기 된 후 바로 4f⁷로 천이되지 않고 단파장의 여기 광에 의하여 4f⁶5d¹ 상태보다 깊은 준위에 존재하는 트랩 준위에 여기 및 포획되고, 이 포획된 전자가 열에너지에 의해 다시 트랩으로부터 해방되어 평형상태에 도달하기까지 장시간이 소요되기 때문에 slow-decaying 영역이 발생한다[27, 28]. 장잔광 곡선은 지수함수(bi-exponential function)로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$I = C_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + C_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)$$

I는 축광성 형광체의 intensity이고, C₁과 C₂는 상수, t는 시간 그리고 τ₁과 τ₂는 지수함수에 대한 감쇠 시간이다. 장잔광 곡선을 bi-exponential 식에 fitting하여 rapid-decaying 영역의 감쇠 시간(τ₁)과 slow-decaying 영역의 감쇠 시간(τ₂) 값을 Table 2에 계산하였다. 고상반응법으로 합성된 분말은 열처리 전후의 rapid-decaying 영역에서의 감쇠 시간(τ₁) 값은 변화가 없었고, slow-decaying 영역에서의 감쇠 시간(τ₂) 값은 열처리 전의 분말에 비해 다소 감소하였으나 잔광 특성은 크게 변화되지 않았다. 착체중합법으로 합성된 분말은 열처리 전후를 비교한 결과 두 영역의 감쇠 시간(τ₁, τ₂) 값 모두 감소하는 경향

Table 2
Decay time of SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors

Synthesis method	Solid state reaction		Polymerized complex method	
	Before	After	Before	After
Thermal treatment	Before	After	Before	After
τ ₁ (sec)	2.19	2.19	1.27	1.06
τ ₂ (sec)	13.69	13.32	12.89	12.01

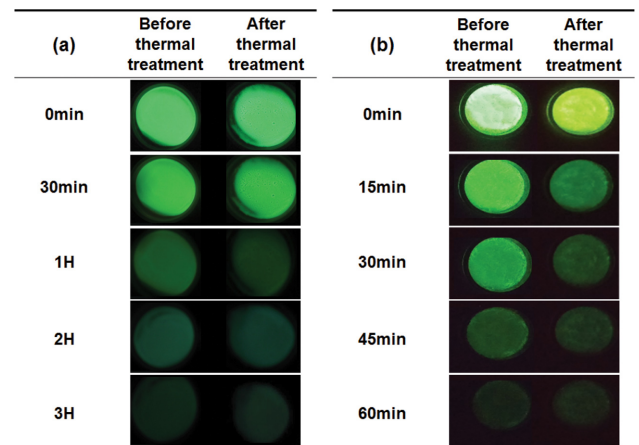


Fig. 8. Long afterglow properties of SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors synthesized by (a) solid state reaction and (b) polymerized complex method.

을 보였다.

Fig. 8에 고상반응법과 착체중합법으로 합성된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광성 형광체의 고온 열처리 전후의 분말을 태양광에서 20분 노출 후 빛이 없는 곳에서 시간 변화에 따른 장잔광 특성을 관찰한 결과를 나타내었다. Fig. 8(a)와 (b) 모두 녹색 발광을 확인하였고, 시간이 경과함에 따라 발광 강도가 점차 감소되는 것이 관찰되었다. Fig. 8(a)에서 고상반응법으로 합성된 분말은 열처리 전후 잔광특성이 거의 변화가 없는 것을 알 수 있었고, 3시간 이후 잔광 특성이 유지되는 것이 확인되었다. 착체중합법으로 합성된 분말의 Fig. 8(b)는 고온 열처리 후 분말의 잔광 특성은 다소 감소하는 것으로 보이나 태양광 노출 후 1시간 이후 잔광 특성이 유지되는 것을 관찰하였다. 고상반응법으로 합성된 분말 Fig. 8(a)가 착체중합법으로 합성된 분말 Fig. 8(b)에 비해 우수한 잔광 특성을 갖는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 고상반응법과 착체중합법으로 합성된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광성 형광체의 특성을 비교 분석하고 두 합성법에 대한 열적 안정성에 대한 축광 특성 변화를 분석하였다. SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광성 형광체의 고온 열처리 조건은 산업 도자 제품에서 적용되는 열처리 조건(1250°C, 1시간 유지, LPG 환원 분위기)을 적용하였다. 고상반응법으로 합성된 분말과 착체중합법으로 합성된 분말은 SrAl₂O₄ main phase와 Sr₄Al₁₄O₂₅ second phase의 결정상이 확인되었다. 고상반응법으로 합성된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광성 형광체 분말은 착체중합법으로 합성된 분말에 비해 SrAl₂O₄ main phase의 결정성이 우수하였고, 입자크기가 큰 양상을 보이며 이에 따라 우수한 여기 및 발광 특성과 잔광 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 고온 열처리에 따른 SrAl₂O₄ main phase의 변화는 고상반응법으로 합성된 분말의 경우 거의 관찰되지 않았지만, 착체중합법으로 합성된 분말은 열처리 후 다소 결정성이 증가하였고, 두 합성법 모두 고온 열처리된 분말의 Sr₄Al₁₄O₂₅ second phase의 성장이 진행되었다. 고온 열처리 전후 축광성 형광체 분말의 형상 및 평균 입자 크기는 거의 변화가 없었다. 고상반응법으로 합성된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광성 형광체의 고온 열처리된 분말은 361 nm와 520 nm 파장 영역에서 각각 여기 및 발광되며, 여기 및 발광 intensity 역시 열처리 전의 축광체 분말과 비교하여 약간의 감소를 보일 뿐 큰 차이는 없었다. 반면에 착체중합법으로 합성된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광성 형광체의 고온 열처리된 분말의 여기 및 발광 파장은 각각 360 nm와 518 nm 파장

으로 큰 변화가 없었으나 여기 및 발광 intensity는 열처리 전 분말에 비해 다소 감소되었다. 이는 고온 열처리 공정 중 Sr₄Al₁₄O₂₅ second phase 성장이 PL 특성에 영향을 준 것으로 판단된다. 두 합성법에 의해 고온 열처리된 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 축광성 형광체의 시간 진행에 따른 잔광 특성을 관찰한 결과 열처리 전의 분말과 비교하여 거의 변화가 없었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 지원하는 신기초도자산업기반구축 사업(BUS010025000)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- [1] H. Yoshida, S. Fujino and T. Kajiwara, "Afterglow luminescence property of phosphorescent phosphor SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺-glass composites", J. Ceram. Soc. 118 (2010) 784.
- [2] K.J. Nam and J.K. Choi, "Growth of long persistent SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor single crystal by the verneuil method", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 15 (2005) 225.
- [3] B.S. Park and J.K. Choi, "Synthesis and luminescent properties of a new green CaZrO₃: HO³⁺ long persistent phosphors", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 18 (2008) 109.
- [4] J.S. Kim, "Synthesis of the nano-sized SrAl₂O₄ phosphors by wet processing and its photoluminescence properties", J. Kor. Ceram. Soc. 45 (2008) 477.
- [5] X. Yu, C. Zhou, X. He, Z. Peng and S. Yang, "The influence of some processing conditions on luminescence of SrAl₂O₄: Eu²⁺ nanoparticles produced by combustion method", Mater. Lett. 58 (2004) 1087.
- [6] D.S. Kshatri, A. Khare and P. Jha, "Effects of Dy concentration on luminescent properties of SrAl₂O₄: Eu phosphors", Optik 124 (2013) 2974.
- [7] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and Y. Murayama, "A new long phosphorescent phosphor with high brightness, SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺", J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2670.
- [8] K.J. Choi, J.K. Park, K.N. Kim, C.H. Kim and H.K. Kim, "Luminescence characteristics of Sr₃MgSi₂O₈: Eu blue phosphor for light emitting diodes", J. Kor. Ceram. Soc. 41 (2004) 573.
- [9] J.W. Park and J.S. Kim, "Synthesis and photoluminescence of the Sr_{1-x}Ba_xAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ long phosphorescence phosphor", J. Kor. Ceram. Soc. 13 (2006) 333.
- [10] H.S. Roh, C.H. Lee, H.S. Yoon, Y.C. Kang, H.D. Park and S.B. Park, "Spherical-shaped Zn₂SiO₄: Mn phosphor particles with Gd³⁺/Li⁺ codopant", J. Korean Inst. Chem. Eng. 40 (2002) 752.
- [11] W.J. Park, S.G. Yoon and D.H. Yoon, "Photolumines-

- cence properties of Y_2O_3 Co-doped with Eu and Bi compounds as red-emitting phosphor for white LED”, *J. Electroceram.* 17 (2006) 41.
- [12] A. Pandey and V.K. Rai, “Improved luminescence and temperature sensing performance of Ho^{3+} - Yb^{3+} - Zn^{2+} : Y_2O_3 phosphor”, *Dalton Trans.* 42 (2013) 11005.
- [13] J.I. Ahn, C.H. Han and H.D. Park, “Luminescence properties of Zn_2SiO_4 : Mn, (M=Cr, Ti) green phosphors prepared by sol-gel method”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 40 (2003) 637.
- [14] S.H. Kim and T.H. Cho, “Preparation and properties of Eu^{2+} Doped Y_2O_3 nanoparticles with a solvothermal synthesis using the ethylene glycol”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 40 (2003) 709.
- [15] H.J. Kim and J.H. Park, “Crystalization of $SrAl_2O_4$ synthesized by polymerized complex method”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 41 (2004) 439.
- [16] R.V. Chebiam, A.M. Kannan, F. Prado and A. Manthiram, “Comparison of the chemical stability of the high energy density cathodes of lithium-ion batteries”, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 624.
- [17] M. Yoshio, H. Noguchi, J. Itoh, M. Okada and T. Mouri, “Preparation and properties of $LiCo_xMn_xNi_{1-x-y}O_2$ as a cathode for lithium ion batteries”, *J. Power Sources* 90 (2000) 176.
- [18] 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 (2013) 3702.
- [19] M.N. Kim and K.Y. Jung, “Synthesis and luminescence enhancement of strontium aluminate green phosphor via spray pyrolysis”, *Korean Chem. Eng. Res.* 49 (2011) 594.
- [20] 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 Compd.* 354 (2003) 221.
- [21] D. Jia, “Charging curves and excitation spectrum of long persistent phosphor $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} ”, *Opt. Mater.* 22 (2003) 65.
- [22] N. Suriyamurthy and B. Panigrahi, “Luminescence studies during combustion synthesis of a long afterglow phosphor $Sr_4Al_{14}O_{25}$: Eu^{2+} , Dy^{3+} ”, *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 16 (2009) 178.
- [23] X. Lu, M. Sun, J.Y. Zhang and T.Y. Wang “Effect of mixing process on the luminescent properties of $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} long afterglow phosphors”, *J. Rare Earths* 28 (2010) 150.
- [24] Y.K. Lee, J.Y. Kim, B.K. Kim and Y.T. Yu “Synthesis and afterglow characteristics of eu activated Sr-Al-O long phosphorescent phosphor”, *Korean J. Mater. Res.* 8 (1998) 737.
- [25] A. Meijerink and G. Blase, “Photostimulated luminescence and thermally stimulated luminescence of some new X-ray storage phosphors”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 24 (1991) 626.
- [26] Victor Abbruscato, “Optical and electrical properties of $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} ”, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 930.
- [27] J. Holsa, H. Jungner, M. Lastusaari and J. Niittykoski, “Persistent luminescence of Eu^{2+} doped alkaline earth aluminates, MA_2O_4 : Eu^{2+} ”, *J. Alloys and Comp.* 323 (2001) 326.
- [28] E. Nakazawa and T. Mochida, “Traps in $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} phosphor with rare-earth ion doping”, *J. Luminescence* 72 (1997) 236.