

Synthesis of long afterglow phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ by skull melting method

Chang-Min Ryu and Jeong-Won Seok[†]

Department of Gem and Precious Metals, Dongshin University, Naju 58245, Korea

(Received December 5, 2016)

(Revised January 3, 2017)

(Accepted January 6, 2017)

Abstract $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphorescent phosphors were synthesized by skull melting method. The molar ratio of oxides in the phosphors synthesized by the skull melting technique was $\text{SrCO}_3 : \text{Al}(\text{OH})_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{Dy}_2\text{O}_3 = 1 : 2 : 0.015 : 0.02$. Crystal structure and surface morphology were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis. Optical properties of the synthesized $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ were measured by photoluminescence (PL) spectrometer for in-depth study on the excitation, emission and afterglow properties. From the PL measurements, it was found that excitation occurred in the wavelength range from 300 to 420 nm with peak position at 360 nm. The emission spectrum showed a broad curve in the wavelength from 450 to 600 nm with peak position at 530 nm. $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors exhibited afterglow properties with emission that lasted for a long period.

Key words Skull melting method, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, Long phosphorescent phosphors, Excitation, Emission

스킬용융법에 의한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체 합성

류창민, 석정원[†]

동신대학교 보석귀금속학과, 나주, 58245

(2016년 12월 5일 접수)

(2017년 1월 3일 심사완료)

(2017년 1월 6일 게재확정)

요약 스킬용융법으로 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 형광체 합성을 하였으며, 합성한 형광체의 산화물 몰비는 $\text{SrCO}_3 : \text{Al}(\text{OH})_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{Dy}_2\text{O}_3 = 1 : 2 : 0.015 : 0.02$ 였다. 결정구조 및 표면 형상은 X-선 회절분석과 주사전자현미경으로 규명하였다. 합성한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 의 광학적 특성인 여기, 발광 및 장잔광 특성의 심도 있는 연구를 위해 PL(photoluminescence) 분광계로 측정하였다. PL 측정을 통해 360 nm 영역에서 여기(excitation)되고, 300~420 nm의 파장까지 여기가 일어남을 확인하였다. 발광(emission)스펙트럼은 450~600 nm의 파장에서 폭넓은 스펙트럼을 보였으며, 530 nm에서 최대 발광파장을 나타내었다. $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 형광체는 오랜 시간 동안 발광하는 장잔광 특성을 나타내었다.

1. 서론

장잔광 특성을 가진 축광성 형광체는 현재까지 꾸준한 연구가 진행되고 있다. 특히 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 는 초기에 램프와 음극선관(CRT) 등에 응용하고자 연구되었으며, 최근에는 도자기, 타일 등과 같은 요업분야에 사용되고 있다[1, 2]. 축광이란 전등이나 태양광 등의 에너지를 흡수하여 이 에너지를 어두운 곳에서 발광하는 것으로, 이를 지속적으로 반복할 수 있는 특성을 가지고 있다

[3]. 대표적인 축광성 형광체는, 황화물계 축광성 재료인데 이는 대기 중에서 습기와 탄산가스에 불안정하며, 유해원소들을 포함하고 있어 환경적으로 문제점이 있다. 이에 환경적, 화학적으로 안정한 산화물계 축광성 형광체에 대한 개발이 꾸준히 진행되고 있으며, 아울러 발광 특성과 발광 메커니즘 향상을 위한 연구도 진행되고 있다[4, 5]. 녹색계 축광체인 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 는 화학적으로 안정하고, 환경적으로도 안전하기에 많은 분야에서 국내외적으로 특성연구 및 합성연구가 진행되고 있다[6-8]. 하지만 분말형태의 축광성 물질들은 사용적인 부분에서 한정되고, 수분에 의하여 휘도가 저하되는 단점이 있다. 본 연구에서는 보다 안정적인 결정을 성장시키기 위

[†]Corresponding author
E-mail: jwseok@dsu.ac.kr

Table 1
The experimental composition of strontium aluminate

Compound	Ratio	
	mol%	g
SrCO_3	1	952.43
$\text{Al}(\text{OH})_3$	2	1006.48
Eu_2O_3	0.015	17.03
Dy_2O_3	0.02	24.06
Total		2,000.00

하여 고주파 유도가열에 의한 Skull melting법을 사용하였다[9, 10]. Skull melting법은 기존의 합성법에 비해 원료 준비 과정이 비교적 간단하고, 자체 도가니(self-crucible)가 형성되므로 도가니로부터의 오염이 비교적 적다. 그리고 온도 제한이 없고, 원료의 가열시간이 짧은 장점이 있다.

2. 실험 방법

출발원료로 Table 1에서와 같이 $\text{SrCO}_3 : \text{Al}(\text{OH})_3$ 을 1 : 2 mol% 비율로 하였으며, 부활제(activator)로 Eu_2O_3 은 0.015 mol%, 공부활제(coactivator)로 Dy_2O_3 을 0.02 mol%로 하여 총 2 kg을 준비하였다. 준비한 원료는 2시간 동안 ball mill한 후 1000°C 에서 4시간 동안 하소하였다. 하소한 원료는 냉각도가니에 충전시키고 고주파 유도가열을 이용하여 용융시켰다. 산화물은 상온에서는 비저항이 높기 때문에 유도가열에 의한 가열이 어려움으로 원료의 초기 가열을 위해 카본링을 원료 중앙에 위치시켰다. 고주파 유도가열기에 파워를 인가한 후 20분만에 커플링(coupling)이 일어났으며, 원료가 완전히 용융되는 시간은 30분 정도 소요되었다. 원료가 완전히 용융된 다음 용액을 1시간 유지시켰으며, 5 mm/h로 도가니를 하강하여 3시간 동안 성장시켰다. 성장이 완료된 후 고주파 유도가열기의 전원을 끄고 자연냉각 시켰으며, 이때 사용한 coil turn수는 2turn, 주파수는 약 3.4 MHz 이다. 합성한 ingot은 미분쇄하여 XRD(X-Ray Diffraction)

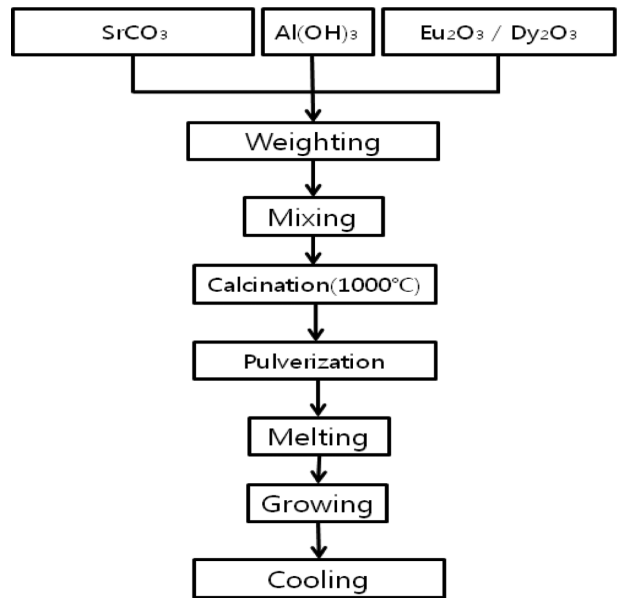


Fig. 1. Flow chart for the preparation of the phosphor, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

측정을 통해 결정구조를 분석하였으며, SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 형상을 관찰, Photoluminescence를 사용하여 여기 및 발광스펙트럼을 측정하였다. Fig. 1에 Skull melting 실험과정을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 Skull meting법으로 합성한 후 도가니에서 분리시킨 잉곳(ingot)으로서 사이즈는 $\text{Ø}105 \times \text{H}100$ mm 정도 되며, (b)는 ingot을 반으로 쪼갠 사진이다. 반으로 쪼갠 ingot에서 중앙부분에 보여지는 흑색 띠는 초기 발열을 위해 추가한 카본이 완전히 휘발하지 못해 생성된 것이며, 이는 고주파 유도가열기의 출력 파워가 낮음에 기인한 것이라 판단된다. (c)는 잉곳을 광원 제거 후 암실에서의 발광모습의 사진이다. 이 사진에서 편의상 잉곳의 상부 방향을 Z, 측면을 X 또는 Y축으로 정하였다. Fig. 3은 잉곳의 Z축 면을 양면 가공하여 빛이 있는 상



Fig. 2. Photograph of phosphorescent phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ingot; (a) before split and (b) cross section (c) under darkness of the synthetic ingot by skull melting method.

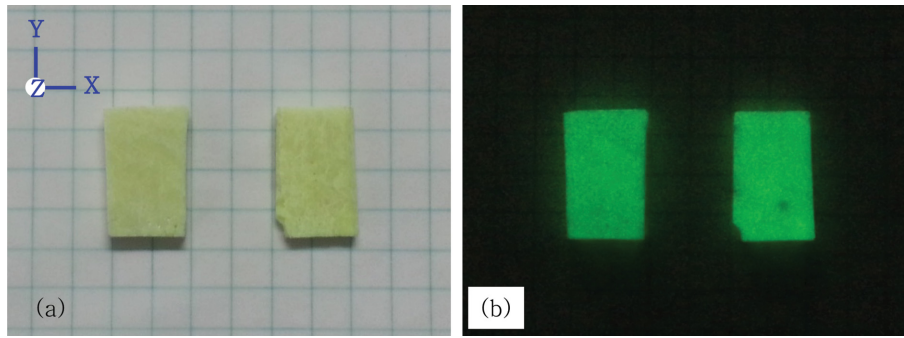


Fig. 3. Photograph of double side polished $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$; (a) under not darkness (b) under darkness.

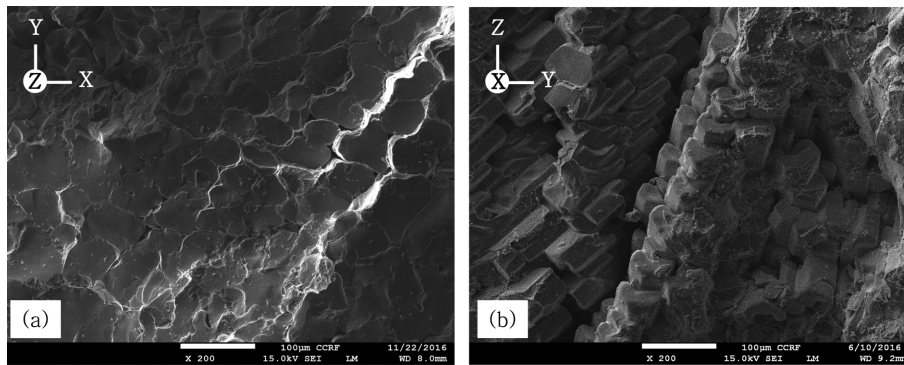


Fig. 4. SEM micrographs of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ingot: (a) is Z-axis plan (200), (b) is X-axis plan (200).

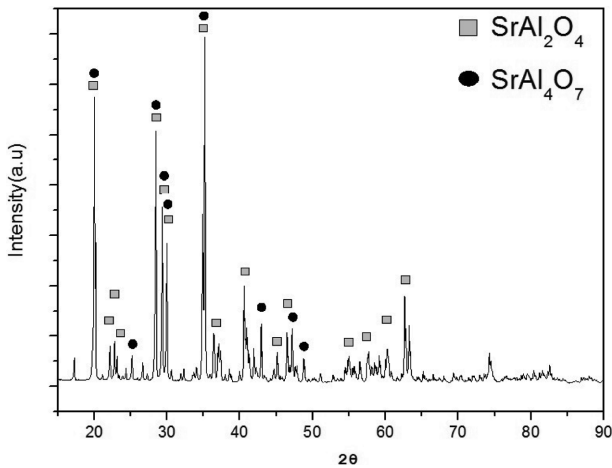


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ phosphor.

태(a)와 광원을 제거 후 암실(b)에서 촬영한 사진이다. 빛이 없는 상태에서는 녹색의 축광성을 나타내었다. Fig. 4는 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 미세구조 관찰을 위해 물리적 충격을 가해 쪼갠 후, 시료표면에 Pt 코팅하여 SEM을 촬영한 것으로 (a)는 Z축 면, (b)는 X축 면의 형상이다. 사진에서 보여지는 것과 같이 상부 폭은 약 50 μm , 측면 길이는 약 100 μm 정도이며 polycrystal이 주상형태로 성장되었음을 알 수 있다. (b)에서는 성장된

주상들이 서로 다른 방향으로 성장함에 따른 grain boundary를 관찰할 수 있었다. Fig. 5는 이곳을 미분쇄하여 XRD를 측정된 결과로서 monoclinic상의 SrAl_2O_4 으로 합성된 것임을 확인하였다. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 형광체는 stuffed tridymite 구조를 갖고 있으며, 열역학적 특성으로 650°C에서 가역적 상전이를 하는데, 650°C 이상에서 hexagonal로 존재하며 650°C 이하에서는 monoclinic으로 존재한다. XRD 분석으로 얻어진 평균 격자상수는 $a = 8.4346$, $b = 8.8214$, $c = 5.1616$ Å이며, α 및 $\gamma = 90^\circ$, $\beta = 93.46^\circ$ 로 측정되었으며, 체적 값은 $V = 383.68$ Å³으로 JCPDF의 monoclinic 체적 값($V = 383.797$ Å³)과 거의 일치하였다. 또한 측정된 데이터에서 SrAl_4O_7 의 second phase가 존재(NO. 30-1276)하였는데, second phase의 주 피크는 35.193°에 있다. 이에 35.121°에서 측정된 (031) 피크는 SrAl_2O_4 와 SrAl_4O_7 피크의 보상간섭으로 인한 피크로 판단된다. Fig. 6(a)는 이곳을 미분쇄하여 측정된 excitation spectra이다. 여기스펙트럼은 280~450 nm까지 브로드하게 측정되었으며, 중심파장은 370 nm 영역에서 여기(excitation)되는 것을 볼 수 있다. 기존의 ZnS:Cu 형광체는 320 nm 이하 파장에서 여기강도가 저하되는 것에 비하여 더 넓은 영역에서의 여기됨을 보여주며, 위 범위의 파장은 태양광에도 포함되는 파장으로, 실내뿐 아니라 태양광에도 쉽게 여기되며, 또한 발광할 수 있음을 보여주고 있다. 335(3.70 eV), 370(3.35 eV), 400(3.10

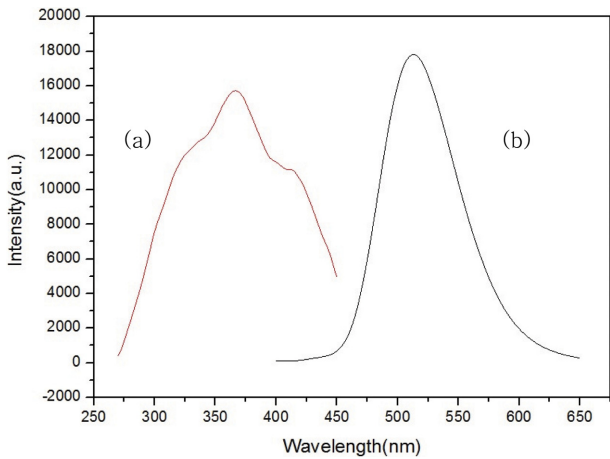


Fig. 6. (a) Excitation and (b) emission spectra of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor.

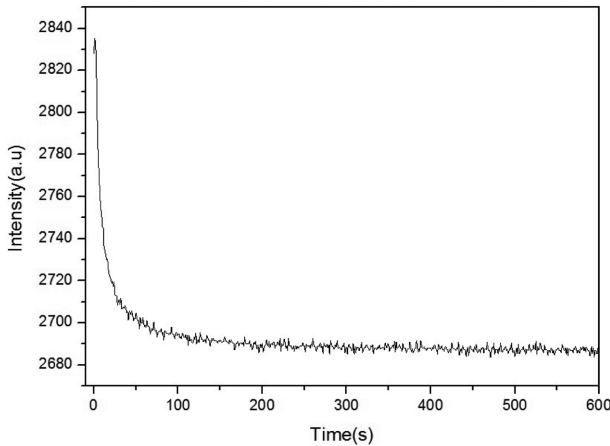


Fig. 7. Decay time curves for $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor.

eV), 414(2.99 eV) nm의 여기 피크는 SrAl_2O_4 결정의 에너지 밴드갭(E_g)이 5.6 eV인 점을 고려하면 Eu^{2+} 가 $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ 으로 천이된 결과와 치환형 또는 침입형으로 SrAl_2O_4 결정격자에 들어가면서 여러 가지 형태의 결합에 의한 것이다[11]. Fig. 6(b)는 잉곳을 미분쇄하여 측정된 emission spectra로서 황록색 발광영역인 450~600 nm의 발광 특성이 보이며, 510 nm에 최대 발광 스펙트럼을 나타내었다. 이는 Eu^{2+} 가 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 으로 천이된 결과라 할 수 있다. Fig. 7은 시료에 Xenon Lamp 백색광으로 10분 동안 여기 시킨 후 잔광특성을 측정된 결과이다. 광원을 제거 후 급격히 잔광강도가 줄어 들지만 그 이후로 600초 이상 잔광이 유지되는 것을 볼 수 있다. 육안으로 관측할 수 있는 휘도가 0.32 mcd/m^2 인 점을 감안한다면 매우 오랜 시간 동안 잔광이 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 잔광형상의 원인은 전자가 기저상태인 $4f^7$ 에서 $4f^65d^1$ 로 여기 된 후 바로 $4f^7$ 상태로 바로 천이되지 않고 정공(hole)에 포획(trapping)되는 현상으로, 즉 부활제인 Eu^{2+} 가 doner로, 공부활제인 Dy^{3+}

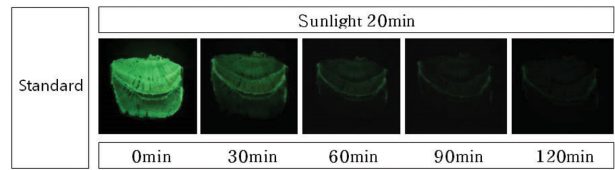


Fig. 8. Long afterglow properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor.

는 acceptor로 에너지준위가 생성되어, 에너지를 받은 전자는 여기 상태에서 hole center와 재결합하면서 발광하며 여기 후 포획된 정공이 느린 속도로 해방되면서 평형 상태까지 도달하는 시간이 오래 소요되기 때문이다[12, 13]. Fig. 8은 skull melting법으로 합성된 ingot을 태양광에 20분 노출시킨 후, 암실에서 시간에 따른 발광의 모습을 보여준다. 시간이 지남에 따라서 발광의 강도가 점차 감소하는 것을 확인하였고, 2시간 이상 발광하며 장잔광이 유지되는 것을 확인하였다.

Skull melting법에 의한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체 합성은 기존의 방법들(수열법, 졸겔법, 고상반응법)에 비해 원료 준비과정이 비교적 간단하며, 합성시간 또한 빠르다는 장점이 있다. 다만 항 후 실험에서 보다 적절한 주파수 설정 및 용액 상태 유지를 통해 카본을 휘발 시킨다면 보다 양질의 형광체를 얻을 수 있다 사료된다.

4. 결 론

출발원료를 $\text{SrCO}_3 : \text{Al}(\text{OH})_3 = 1 : 2$, $\text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{Dy}_2\text{O}_3 = 0.015 : 0.02 \text{ mol}\%$ 로 추가하여 Skull melting법으로 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체를 합성하였다. 고주파 유도가열기는 2turn 코일을 사용, 출력 주파수는 3.4 MHz였으며, 냉각도가니를 시간당 5 mm로 하강하여 3시간 동안 성장시켰다. 합성된 잉곳은 XRD를 측정한 결과 monoclinic 상의 SrAl_2O_4 임을 확인하였으며, 평균 격자상수는 $a = 8.4346$, $b = 8.8214$, $c = 5.1616 \text{ \AA}$ 이며, α 및 $\gamma = 90^\circ$, $\beta = 93.46^\circ$ 로 측정되었다. 또한 SrAl_4O_7 의 second phase 존재도 확인되었다. 여기 및 발광 특성검사에서는 Eu^{2+} 가 $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ 으로, 또는 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 천이됨에 따른 280~450 nm에서의 여기 및 450~600 nm의 발광특성이 측정되었으며, 여기스펙트럼의 중심파장은 370 nm, 최대 발광 510 nm에 나타났다. 합성한 잉곳은 2시간 이상 발광하며 장잔광이 유지되었다.

References

[1] T.R.N. Kutty, R. Jagannathan and R.P. Rao, "Luminescence of Eu^{2+} in strontium aluminates prepared by the hydrothermal method", Mat. Res. Bull. 25(11) (1990)

- 1355.
- [2] J.H. Kim, S.Y. Lee, T.H. Kim, K.S. Han, K.T. Hwang and W.S. Cho, "Thermal stability of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ with long afterglow phosphorescence", *J. Korean Ceram. Soc.* 51(6) (2014) 618.
- [3] Y.Y. Choi, "Synthesis and characterization of long phosphorescent oxide phosphors activated with rare earth elements (in Korean)", Chonbuk National University, Jeonju (2004).
- [4] P. Boutinaud, D. Boyer, A. Perthue, R. Mahiou, E. Cavalli and M.G. Brik, "Spectroscopic investigations on SrAl_2O_4 polymorphs", *J. Lumin.* 159 (2015) 158.
- [5] Z. Yanan, P. Zengyuan, W. Jian, G. Mingqiao, S. Sijin, H. Zehua, Z. Jiahe, G. Jiabin and J. Fusheng, "Effect of light conversion agent on luminous properties of a new down-converting material $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ /light conversion agent", *J. of Rare Earths* 34(5) (2016) 483.
- [6] L.K.S. de Herval, Y. Tuncer Arslanlar, M. Ayvacikli, F. Iikawa, J.A. Nobrega, P.S. Pizani, Y. Galvão Gobato, N. Can, M. Henini and M.P.F. de Godoy, "Enhancement of the luminescence intensity by co-doping Mn^{2+} into Er^{3+} -doped SrAl_2O_4 ", *J. Lumin.* 163 (2015) 17.
- [7] A. Douy and M. Capron, "Crystallisation of spray-dried amorphous precursors in the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ system: a DSC study", *J. Eur Ceram. Soc.* 23(12) (2003) 2075.
- [8] H. Du, W. Shan, L. Wang, D. Xu, H. Yin, Y. Chen and D. Guo, "Optimization and complexing agent-assisted synthesis of green $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors through sol-gel process", *J. Lumin.* 176 (2016) 272.
- [9] A. Baermann, W. Guse and H. Saalfeld, "Characterization of different $(\text{Me}, \text{Zr})\text{O}_2$ single crystals grown by the "skull-melting" technique", *J. Cryst. Growth* 79(1) (1986) 331.
- [10] V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko, V.M. Tatarintsev and V.T. Udovenchik, "Melting refractory dielectrics by direct high-frequency heating in a "cold" container", *Izv. Akad. Nauk SSSR* (2) (1973) 235.
- [11] A. Nag and T.R.N. Kuty, "Role of B_2O_3 on the phase stability and long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ ", *J. Alloys and Comp.* 354 (2003) 221.
- [12] J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari and J. Niittykoski, "Persistent luminescence of Eu^{2+} doped alkaline earth aluminates, $\text{MAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ ", *J. of Alloy. Compd.* 323 (2001) 326.
- [13] E. Nakazawa and T. Mochida, "Traps in $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ phosphor with rare-earth ion doping", *J. Lumin.* 72 (1997) 236.