

## Effects of $B_2O_3$ composition for the photoluminescence and after-glow characteristics of $SrAl_2O_4 : Eu^{+2}, Dy^{+3}$ phosphors

Young-Ki Lee<sup>†</sup> and Gi-Seog Eom

Division of Semiconductor & Electronic Engineering, Uiduk University, Kyongju 780-910, Korea

(Received May 12, 2004)

(Accepted June 1, 2004)

**Abstract** Both photoluminescence and the long-phosphorescent properties for  $SrAl_2O_4 : Eu^{+2}, Dy^{+3}$  phosphor powder synthesized by the solid phase reaction were investigated as a function of  $B_2O_3$  composition (0~10 wt%). The highest emission wavelength (520 nm) of photoluminescence spectra was not affected by  $B_2O_3$  concentration. The highest emission intensity was obtained by the concentration of 3 wt%  $B_2O_3$ . After the removal of the Xenon lamp excitation (360 nm), also, the excellent long-phosphorescent property of the phosphors was obtained by the concentration of 3 wt%  $B_2O_3$ , although the decay times for all phosphors decreased exponentially.

**Key words**  $SrAl_2O_4 : Eu^{+2}, Dy^{+3}$  phosphor, Solid phase reaction, Flux,  $B_2O_3$ , Photoluminescence, Emission wavelength, Long-phosphorescent, Decay time

## $SrAl_2O_4 : Eu^{+2}, Dy^{+3}$ 장잔광 형광체에 있어서 발광 및 장잔광특성에 미치는 $B_2O_3$ 의 영향

이영기<sup>†</sup>, 엄기석

위덕대학교 반도체전자공학부

(2004년 5월 12일 접수)

(2004년 6월 1일 심사완료)

**요약** 용제(flux)로서  $B_2O_3$ 의 농도를 0~10 wt%까지 변화시킨  $SrAl_2O_4 : Eu^{+2}, Dy^{+3}$ 계 장잔광 형광체를 고상반응법으로 합성한 후,  $B_2O_3$ 의 첨가량에 따른 결정특성과 장잔광 촉광재료로서 가장 중요한 발광 및 장잔광 특성을 조사하였다.  $SrAl_2O_4 : Eu^{+2}, Dy^{+3}$ 계 형광체는  $B_2O_3$ 의 농도에 관계없이 520 nm 파장을 최대 발광파장으로 하는 발광스펙트럼을 나타내었고, 3 wt%의  $B_2O_3$  농도에서 최대 발광강도를 나타내었다. 그리고  $SrAl_2O_4 : Eu^{+2}, Dy^{+3}$  형광체의 잔광강도 역시  $B_2O_3$ 의 농도에 무관하게 시간에 따라 모든 시료에서 지수 함수적으로 감소하였으나,  $B_2O_3$ 의 농도가 3 wt%인 경우에 발광의 감쇠속도가 작은 뛰어난 장잔광특성을 나타내었다.

### 1. 서론

장잔광 촉광재료는 태양광이나 전등 등에 의한 여기 에너지를 축적하여 그 에너지를 차단한 후에도 장시간 발광하는 형광체로서 야광도료 등에 주로 이용되고 있다. 이러한 축광성 장잔광 형광체는 지금까지 많은 연구가 수행되어 왔으며, 특히 황화물계 화합물을 모체결정(host)으로 하는 형광체는 체계적으로 많은 연구가 수행되었다[1]. 그러나  $ZnS : Cu$ (녹색),  $CaS : Bi$ (청자색) 등의 대표적인 축광성 형광체는 황화물계인 모체결정이 화

학적으로 불안정하여 자외선에 의해 분해되기 쉽고, 그 결과 휘도가 저하되는 등의 실용적인 면에서의 문제점 때문에 주로 실내용으로 사용이 제한되어 왔다. 따라서 종래의 축광재료에 비하여 고휘도, 장잔광특성 뿐만 아니라 화학적·환경적으로도 안정한 범용의 새로운 축광재료, 특히 산화물계 장잔광 촉광재료의 개발이 절실히 요구된다.

$SrAl_2O_4 : Eu^{+2}, Dy^{+3}$ 는  $SrO$ 와  $Al_2O_3$ 의 화합물인 stuffed tridymite 구조의  $SrAl_2O_4$  모체결정에 부활제(activator) 및 공부활제(co-activator)인  $Eu$ 와  $Dy$ 를 각각 도핑시킨 형광체로서 초기에는 주로 램프와 음극선관(cathode-ray tube, CRT) 등에 응용하고자 연구되었다[2-5]. 그러나 최근에  $SrAl_2O_4$  이외에도  $MAl_2O_4$ ( $M = Ba, Sr, Ca, Mg$ )의 모체결정에 희토류이온을 부활제로 doping한 형광체가

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-54-760-1631  
Fax: +82-54-760-1639  
E-mail: yklee@uiduk.ac.kr

ZnS : Cu, CaS : Bi 등의 형광체에 비하여 장잔광 촉광재료로서 우수한 특성을 갖고 있는 것으로 보고되어 과거와 같은 촉광성 형광체의 주된 용도인 야광도료는 물론, 다른 형광체의 여기원으로서도 응용 가능성이 크게 기대된다[6-8]. 따라서 일본, 미국을 비롯한 여러 선진국에서는 화학적·환경적으로 안정한 범용의 새로운 촉광재료, 특히 산화물계 장잔광 촉광재료의 개발에 박차를 가하고 있으며, 아울러 형광체의 발광 현상 규명에도 많은 노력을 기울이고 있다. 또한 국내에서도 근래에 산화물계 촉광성 형광체, 특히  $MAI_2O_4$ 를 모체결정으로 하여 희토류 원소를 doping한 형광체에 관한 연구를 시작하여 기존의 황화물계보다 화학적으로 매우 안정하고 장잔광 특성 또한 우수한 촉광성 형광체의 합성에는 괄목할만한 성과를 거두었다. 그러나 아직까지 이들 재료의 명확한 발광 및 장잔광 메커니즘 규명과 발광특성에 미치는 여러 가지 제 인자들, 특히 형광체 분말 제조 및 형광체의 미세구조가 발광 및 장잔광 특성에 미치는 영향과 관련된 부분의 체계적인 확립이 매우 부족한 실정이다.

일반적으로 형광체는 온도, 시간, 분위기 등의 합성조건뿐만 아니라 모체결정에 첨가되는 부활제, 공부활제, 용제(flux) 등에 따라 그 특성이 크게 좌우된다. 이 중에서 용제는 소성중에 모체결정의 결정성장을 촉진시켜 형광체의 특성을 개선하기 위하여 첨가하는 물질이며, 일반적으로 용제의 용점이 소성온도보다 낮은 물질은 입자성장 및 속도를 촉진하며 용점이 높을수록 그 효과가 작다. 특히 ZnS계 형광체에 있어서 용제로서 많이 사용되는 NaCl,  $CaCl_2$  등의 염화물은 반응온도를 감소시켜 모체결정의 입자성장뿐만 아니라 모체결정에 부활제 및 공부활제의 확산을 촉진시켜 발광효율을 개선한다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 용점이  $450^\circ C$ 로 비교적 낮은  $B_2O_3$ 를  $SrAl_2O_4:Eu^{+2},Dy^{+3}$  형광체의 용제(flux)로서 첨가하여,  $B_2O_3$ 가  $SrAl_2O_4:Eu^{+2},Dy^{+3}$  형광체의 발광 특성과 장잔광특성 등에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고  $B_2O_3$ 의 농도를 0~10 wt%까지 변화시켜 고상반응법으로 합성한 후,  $B_2O_3$  농도에 따른  $SrAl_2O_4:Eu^{+2},Dy^{+3}$  형광체의 발광 및 장잔광특성을 검토하여 최적의 용제(flux) 농도를 도출하고자 하였다.

## 2. 실험방법 및 장치

Sr-Al-O계 형광체의 모체결정인 stuffed tridymite 구조의  $SrAl_2O_4$ 를 합성하기 위하여 99.99% 이상의 고순도  $SrCO_3$ 와  $Al_2O_3$  분말(-325#)을 사용하였고, 부활제(activator) 및 공부활제(co-activator)로는 99.9% 이상의  $Eu_2O_3$ 와  $Dy_2O_3$  분말(-325 mesh)을 각각 사용하였다. 그리고 모체결정의 입자성장과 부활제 및 공부활제의 확산을 촉진시켜 발광효율을 개선시키는 용제(flux)로서는  $B_2O_3$ (99.99%, -352 mesh)의 분말을 사용하였다.

먼저 본 연구에서는 Sr-Al-O계 형광체 합성시 최적 조성인  $SrCO_3:Eu_2O_3:Dy_2O_3:Al_2O_3 = 0.9850:0.0025:0.0050:1$ 의 일정한 조성비(mol ratio)로 평량한 후, 0~10 wt%까지  $B_2O_3$ 를 변화시킨 원료분말을 준비하였다. 준비된 분말시료는 알루미늄아 막자사발에서 혼합한 후, 분말시료의 비산방지와 보다 효과적인 혼합을 위하여 알루미늄아 ball mill속에 에탄올과 함께 장입하여 24시간 동안 습식혼합을 병행하였다. 그리고 함유된 에탄올을 제거하기 위하여  $130^\circ C$ 에서 24시간 건조한 후 알루미늄아 보트속에 장입하여 환원성분위기에서 소성시켰다. 고상반응용 시료로는 혼합분말을 그대로 사용하거나, 혹은 혼합분말을  $200 kg/cm^2$ 로 일축가압하여 pellet상(13 mmφ)으로 성형하여 사용하였다. 고상반응은 알루미늄아튜브의 수직형관상로를 사용하였고, 98%Ar + 2%H<sub>2</sub>의 혼합가스를 반응조에 도입하여 환원성분위기에서  $SrCO_3$ 의 분해반응이 완전히 일어난 다음 모체결정이 생성되도록  $800^\circ C$ 에서 2시간 동안 유지한 후  $1300^\circ C$ , 3시간 동안 실시하였다. 합성된 형광체의 결정구조 및 반응성은 일본 Rigaku(주사의 X선 회절장치(XRD)를 사용하였다. 이때 사용한 X선의 target는  $CuK\alpha$ 이었고, 30 kV-30 mA의 동일조건에서 X선 회절 분석을 하였으며, 회절장치에 부착된 computer를 이용하여 측정된 회절패턴으로부터 시료의 결정구조를 측정하였다. 그리고 분말시료의 형상 및 농도분석은 주사전자현미경(SEM)과 WDS(wavelength-dispersive spectrometers)를 이용하여 분석하였다. 또한 고상반응법으로 합성된  $SrAl_2O_4:Eu^{+2},Dy^{+3}$  형광체의 광학적 특성은 Fig. 1의 모식도와 같은 PL 측정 장치를 이용하였다. 이때 발광 스펙트럼을 얻기 위하여 여기광으로는 He-Cd laser의 325 nm 파장을 사용하였고, laser로부터 방출되는 불필요한 파장을 걸러 주기 위하여 325 밴드 투과필터를 laser 바로 앞에 설치하였다. 또한

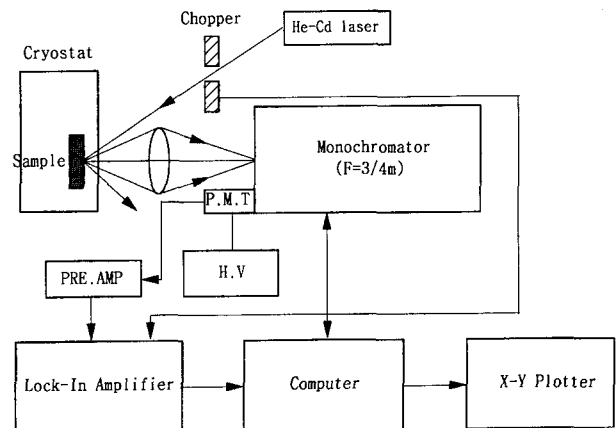


Fig. 1. Block diagram of photoluminescence system.

laser광이 입사되는 경로 상에는 여기광을 단속시켜 주기 위하여 light chopper(Rofin, 7500)를 설치하였으며, 이 light chopper의 주파수를 lock-in 증폭기의 참조 신호로 이용하였다. 이때 여기광의 세기는 30 mW이었으며, 그 세기는 시료에 입사되기 직전 laser광 세기 검출기(Spectra Physics 404)로 측정하였다. 시료에서 방출되는 PL신호는 볼록렌즈로 집속하여 초점거리는 0.75 nm인 단색화장치(SPEX, 1702)로 분광하였는데, 이 단색화 장치는 computer화된 구동기(SPEX, CD2A)에 의하여 파장 단위(Å)로 구동된다. 단색화 장치에 의하여 분광된 PL신호는 광증배관(photomultiplier(PM) tube)에 의하여 광학적 신호가 전기적 신호로 바뀌는데, 이러한 광증배관의 음극에는 -1200 V의 직류 고전압을 인가하였다. 광증배관에서 전기적 신호로 바뀌며 1차 증폭된 PL 신호는 lock-in 분석기(EG & G, 5206)에 의해 최종 증폭되는데 앞에서 언급된 light chopper의 주파수를 참조 신호로 하고 이 참조신호와 PL 신호와의 위상차이가 lock-in 분석기에 의해 동조되어, 이 동조 증폭된 신호를 아날로그/디지털변환기를 거쳐 컴퓨터로 PL 스펙트럼을 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

일반적으로 용제(flux)는 소성중에 모체결정의 입자성

장뿐만 아니라 모체결정에 부활제 및 공부활제의 확산을 촉진시킴으로써 소량의 부활제 및 공부활제가 고효율의 발광중심(luminescence center)을 형성함으로써 발광효율이 개선된다고 알려져 있다.

Fig. 2는 용제인 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도를 0~10 wt%까지 변화시켜 1300°C, 3시간의 일정한 소성조건에서 합성한 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>+2</sup>, Dy<sup>+3</sup>계 형광체 시료들의 SEM사진 결과이다. 사진에서와 같이 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도에 무관하게 합성된 형광체 분말들은 미세한 입자들이 응집된 둥그런 형상이었고, 분말 입도는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도가 증가됨에 따라 점차 증가되어 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 시료[Fig. 2(a)]에 비하여 7 wt% 첨가된 시료[Fig. 2(d)]의 경우 거의 2배 정도인 80 μm 정도를 나타내었다. 이는 합성전의 원료분말 입도가 5~10 μm 정도이었음을 고려하면 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 시료일지라도 1300°C, 3시간의 고상반응중에 입자들간의 국부적인 소결 및 입자성장이 현저하게 일어났음을 의미한다. 그리고 본 논문에는 나타나있지 않으나 1000°C 이하의 합성온도에서는 원료분말과 거의 유사한 크기의 매우 불규칙한 형상이었으나, 1200°C 이상에서부터 국부적인 소결 및 입자성장이 현저하게 일어났음을 알 수 있었다. 이러한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 분말입도의 조대화는 용제로서 첨가한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 고상반응시 용해되어 입자들의 미끄럼이나 회전은 용이하도록 조장함으로써 입자상호간의 확산반응을 촉진시켰기 때문이라고 생각된다.

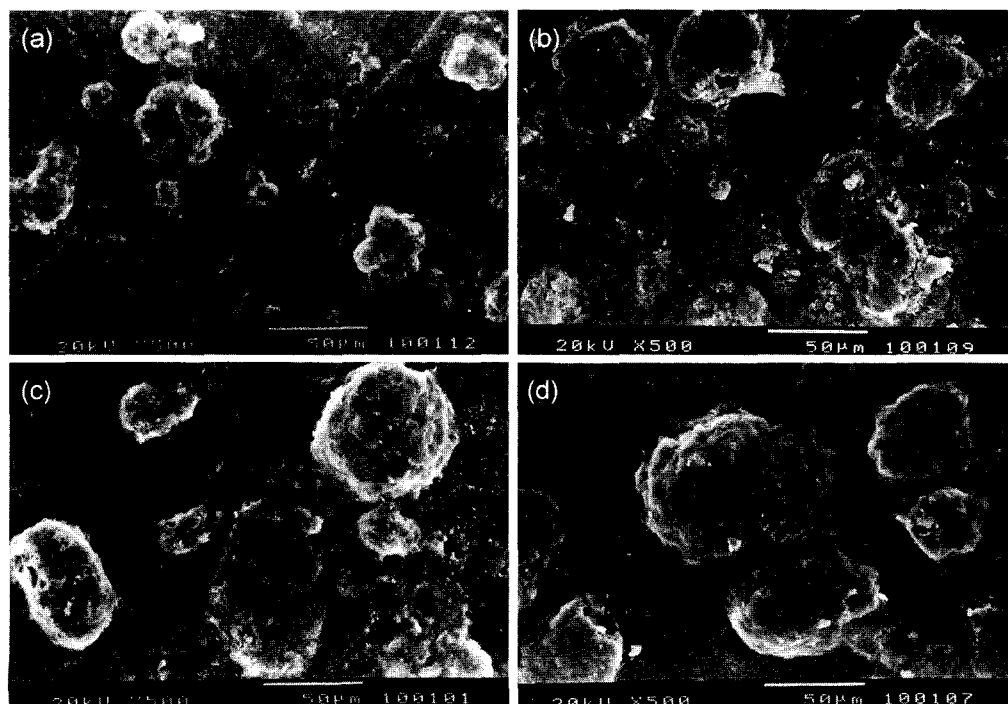


Fig. 2. SEM photographs for SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>+2</sup>, Dy<sup>+3</sup> phosphor synthesized with various B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content at 1300°C for 3 hr in Ar/H<sub>2</sub> atmosphere. (a) 0 wt% (b) 1 wt% (c) 3 wt% (d) 7 wt%.

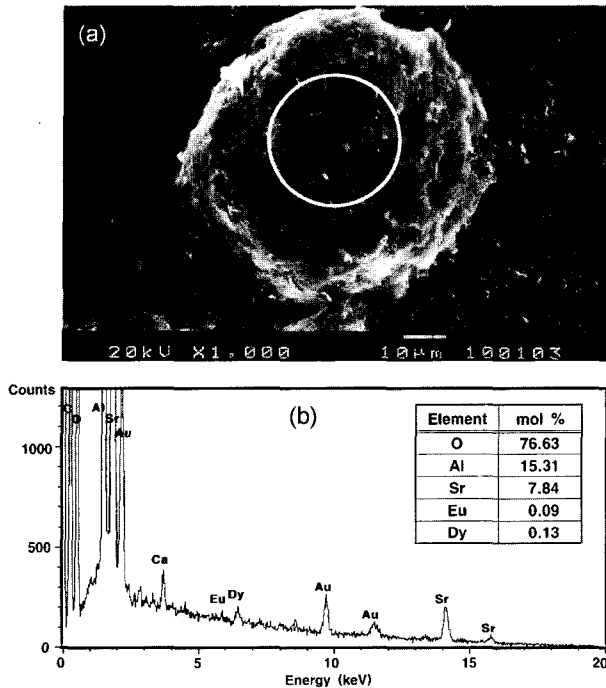


Fig. 3. SEM photograph and EDX spectrum for  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$  phosphor sample [in Fig. 2(c)] synthesized at  $1300^\circ\text{C}$  for 3 hr, respectively. The WDS spectrum is obtained at position which marked with the white circle on Fig. 3(a).

Fig. 3(a)는  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 농도가 5 wt%인 시료[Fig. 2(c)]를 고배율로 관찰한 SEM 사진이며, Fig. 3(b)는 Fig. 3(a)에서 원으로 표시한 부분의 조성을 SEM에 부착된 WDS를 이용하여 분석한 스펙트럼과 이로부터 결정된 각 원소의 분율(mol%)을 도표로 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 하나의 분말 입자에서 Sr, Al 및 O의 원소이외에도 부활제 및 공부활제로 첨가한 Eu와 Dy의 뚜렷한 피크와 함께 SEM 관찰을 위하여 시료의 표면에 코팅한 Au가 검출되었다. 이는  $1300^\circ\text{C}$ 의 고상반응에 의하여  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$  형광체가 쉽게 합성될 수 있으며, 또한 표[Fig. 3(b)]에서 알 수 있는바와 같이 혼합 분말시료의 혼합비와 거의 동일한 조성비의 형광체이었는데, 이는 고상반응중에 첨가 원소의 증발 및 극부적인 편석 현상 등이 거의 일어나지 않았음을 의미한다.

일반적으로 형광체의 발광특성은 어떤 파장의 빛에 의하여 주로 여기되며, 또한 어떠한 색깔의 빛으로 발광하는가를 여기스펙트럼과 발광스펙트럼을 측정함으로써 쉽게 조사할 수 있다.

Fig. 4는 용제인  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 농도를 0~10 wt%까지 변화시켜 제조한 분말상의 형광체 시료를 325 nm 파장의 He-Cd laser로 여기시키면서 측정된 발광스펙트럼을 나타낸 것이다. 이때 분말상 시료는 2장의 석영판 사이에 고정시켜 상온(300 K)에서 120 nm/min의 주사속도로 400 nm에서 700 nm까지 주사하여 발광스펙트럼을 측정하였다. 그림에서와 같이  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 농도에 무관하게  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:$

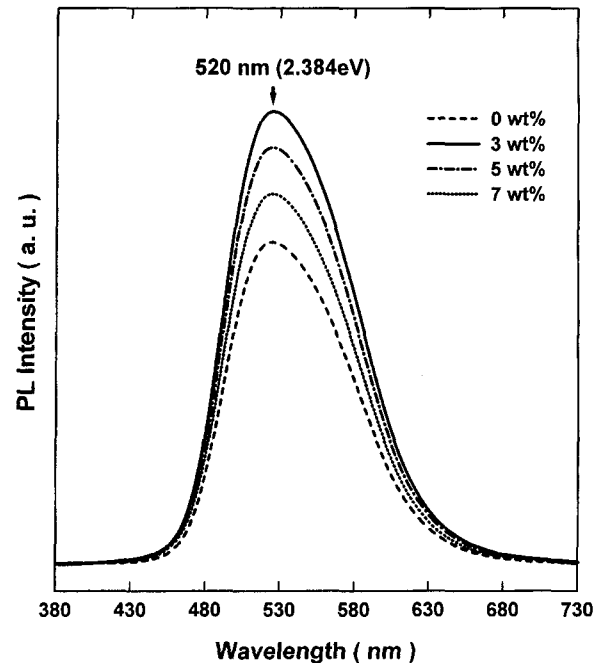


Fig. 4. 300 K PL spectra as a function of  $\text{B}_2\text{O}_3$  content (wt%) for  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$  phosphor synthesized at  $1300^\circ\text{C}$  for 3 h in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  atmosphere.

$\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$  형광체시료의 발광스펙트럼은 종래의 축광재료인  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 의 발광파장(530 nm)과 거의 같은 황록색 발광영역인 520 nm(2.384 eV)를 최대 발광파장으로 하는 450~650 nm의 폭넓은 발광스펙트럼을 나타내었다. 이러한 520 nm의 발광은 stuffed tridymite 구조의  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ 의 기지에 doping시킨 부활제인  $\text{Eu}^{+2}$ 의  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  천이에 의한 특징적인 발광[2-3]이며, 520 nm 파장의 최대 발광강도는  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 농도에 의존하여 변화되었다. 그리고 결정성이 뛰어난 단결정체에서는 일반적으로 sharp한 발광스펙트럼을 나타내는데 반하여, Fig. 4의 520 nm (2.384 eV) 발광스펙트럼의 반치폭은 모든 시료에서 90 nm 이상의 매우 넓은 발광스펙트럼을 나타내었다. 이는  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$  시료가 갖고 있는 결정결함들에 의해 만들어지는 깊은 준위들 사이에서 일어나는 발광과 측정시료가 단결정체가 아닌 분말상의 결정입자이기 때문이라 사료된다. 이러한 깊은 준위들은  $\text{Eu}^{+2}$  및  $\text{Dy}^{+3}$  이온들이  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  결정의 Sr 또는 Al 자리(site)에 들어가는 치환형 결함에 의한 준위,  $\text{Eu}^{+2}$ 나  $\text{Dy}^{+3}$ 가 격자 사이에 들어가는 침입형 결함에 의한 준위, 그리고 다결정체의 결정입계에 의한 준위 등 여러 가지 경우를 고려할 수 있으므로 이들 준위들에 의한 발광들이 복합적으로 나타난 결과라고 생각된다. 또한  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 농도에 무관하게 모든 시료에서 발광스펙트럼의 비대칭성을 확인할 수 있는데, 이는  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ 의 결정중에 doping된  $\text{Dy}^{+3}$ 가 또 다른 발광센터(luminescence center) 역할을 함으로써 나타난 결과라고 예측된다.

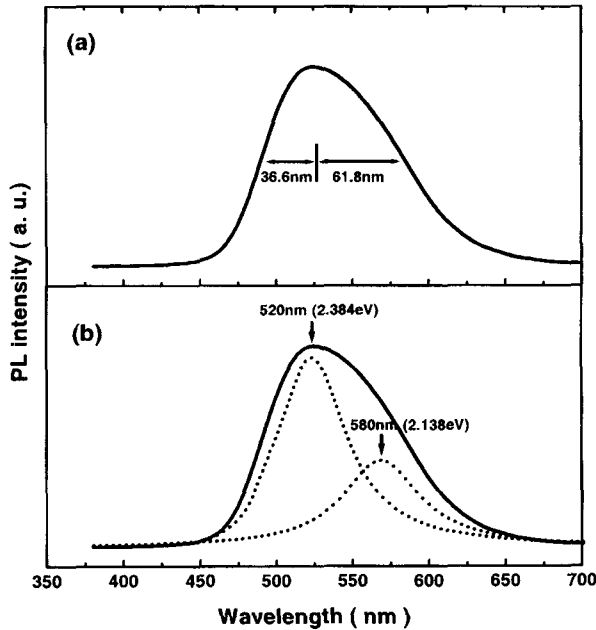


Fig. 5. 300 K PL spectrum for SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>+2</sup>,Dy<sup>+3</sup> (a) phosphor synthesized with 3 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1300°C for 3 h in Ar/H<sub>2</sub> atmosphere, and (b) shows 300 K PL fitting spectra for SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>+2</sup>,Dy<sup>+3</sup> phosphor.

Fig. 5(a)는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3 wt% 첨가하여 제조한 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>+2</sup>,Dy<sup>+3</sup> 시료의 발광스펙트럼으로, 그림에서와 같이 520 nm보다 장파장영역에서 발광스펙트럼의 비대칭성을 확인할 수 있다. 그리고 Fig. 5(b)는 Fig. 5(a)를 피크 분리한 결과로서, 중첩된 2개의 피크가 580 nm(2.138 eV)와 520 nm(2.384 eV)의 파장으로 뚜렷하게 분리되고, 580 nm의 발광보다는 520 nm의 발광이 지배적임을 알 수 있다. Takasaki 등에 의하면 Eu<sup>+2</sup>의 d-f 전이에 의한 발광은 520 nm의 위치에서 피크가 관찰되는 반면, 580 nm 부근의 피크는 Dy<sup>+3</sup>의 f-f 전이에 의한 것이라고 하였다[3]. 따라서, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>+2</sup>,Dy<sup>+3</sup> 형광체는 Eu<sup>+2</sup>에 의한 d-f 전이와 Dy<sup>+3</sup>의 f-f 전이에 의하여 580 nm와 520 nm의 위치에서 발광피크가 관찰된 것이라 생각된다.

Fig. 6은 Fig. 4로부터 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도에 따른 520 nm (2.384 eV) 파장의 최대 발광강도 변화를 나타낸 것으로 최대 발광강도는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도에 크게 의존하며, 3 wt%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도에서 최대 발광강도를 나타내었다. 그러나 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도가 더욱 증가됨에 따라 점차 감소하여, 특히 7 wt% 이상에서는 급격한 감소 경향을 나타내었다. 이는 용제로서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 시료의 경우, 동일한 합성온도라고 할지라도 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 시료에 비하여 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 단일상 형성을 위한 반응온도가 상대적으로 저하되어 모체결정의 입자성장(Fig. 2 참조)뿐만 아니라 부활제 및 공부활제의 확산을 촉진시켜 Eu<sup>+2</sup>나 Dy<sup>+3</sup>가 고효율의 발광중심(luminescence center)을 형성함으로써 발광효율이 개선된 것으로 판단된다. 그러나 5 wt% 이

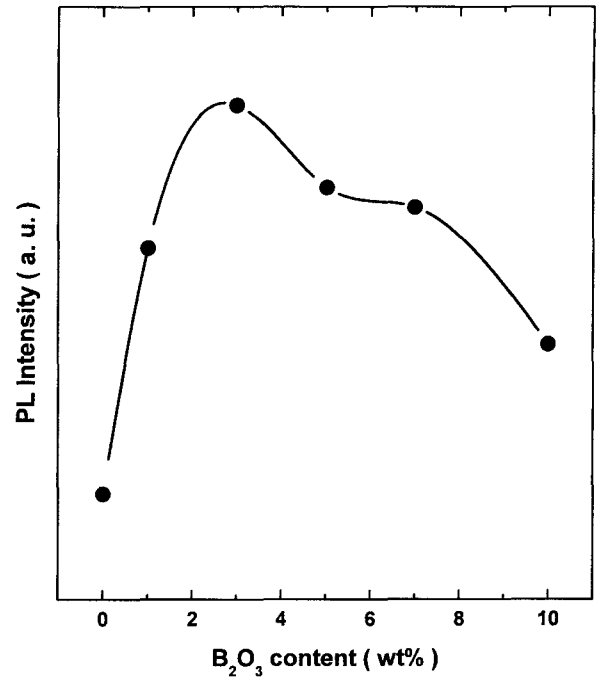


Fig. 6. Variation of the maximum PL intensity as a function of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content (wt%) for SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>+2</sup>,Dy<sup>+3</sup> phosphor synthesized at 1300°C for 3 h in Ar/H<sub>2</sub> atmosphere.

상의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 경우, 여기에서 나타내지 않았지만 X-선 분석 결과 모체결정인 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 이외에 20.8°와 67.3° 부근에서 Aluminum Borate(AlBO<sub>3</sub>) 화합물에 해당되는 뚜렷한 회절피크가 확인되었으며, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도가 증가됨에 따라 AlBO<sub>3</sub>의 회절강도는 더욱 증가하였다. 따라서 용제로서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량은 AlBO<sub>3</sub>의 생성을 억제하여 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 단일상이 생성될 수 있는 정도의 비율로 적절히 조절할 필요가 있으므로 3 wt% 정도가 바람직하다.

Fig. 7은 태양광과 유사한 백색광을 방출하는 Zenon 램프로 10분 동안 여기시킨 다음, 암상태에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도에 따른 520 nm 파장의 발광에 대한 잔광특성을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 잔광강도는 모든 시료에서 시간에 따라 지수 함수적으로 감소하였으나, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 시료들 모두 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 시료보다 1200초가 경과된 후에도 높은 잔광강도를 나타내었다. 이는 용제로서 첨가한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>+2</sup>,Dy<sup>+3</sup>계 형광체의 장잔광특성 개선에 매우 효과적임을 의미한다. 또한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도에 따른 잔광강도는 Fig. 4와 6의 발광강도 거동과 유사하게 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도가 증가됨에 따라 점차 증가되어 3 wt%에서 최대 강도를 나타내었고, 그 이상의 농도에서는 오히려 감소되는 농도 의존성을 나타내었다. 그리고 모든 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도에서 거의 유사한 잔광의 감쇠속도(decay time)를 나타내어 500초 후의 잔광강도는 90초 후에 측정된 잔광강도의 1/6 정도로 급격하게

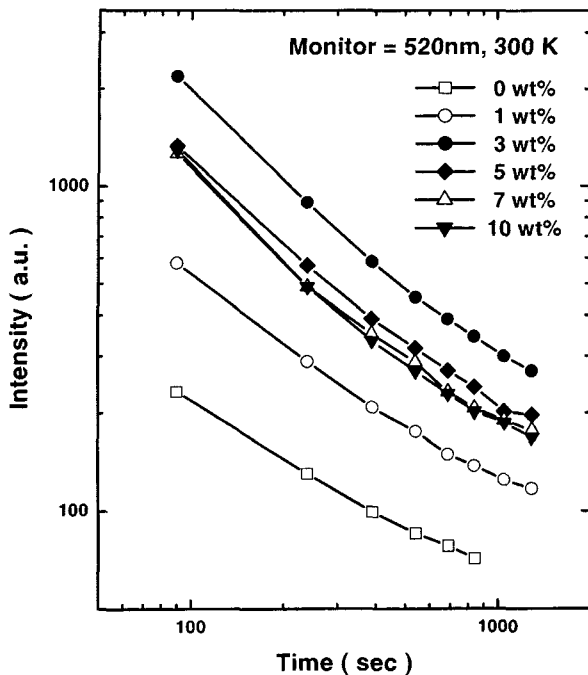


Fig. 7. Phosphorescence characteristics as a function of time for  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$  phosphor synthesized at  $1300^\circ\text{C}$  for 3 h in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  atmosphere.

감소되었으나, 그 이상의 경과시간에서는 훨씬 둔화된 감쇠속도를 나타내었다. 특히  $\text{B}_2\text{O}_3$ 가 3~5 wt% 첨가된 시료들은 300분 후에도 암상태에서 시료를 관찰하였을 때 육안으로도 측정시료를 구별할 수 있을 정도로 잔광의 감쇠가 작은 뛰어난 장잔광특성을 나타내었다. 이러한 장잔광특성은 보통 형광의 경우는 여기파장 360 nm의 여기광에 의해 전자가  $4f^7$  상태에서  $4f^65d^1$  상태로 여기된 후 재차  $4f^7$  상태로 천이됨에 따라 520 nm에서 발광하는 반면에, 잔광은 단파장의 여기광에 의하여  $4f^65d^1$  상태보다도 깊은 준위에 존재하는 trap 준위에 여기·포획되어 포획된 전자가 열적에너지( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$  형광체의 경우 200 K 이상의 온도)에 의해 trap 준위로부터 해방되어 평형에 도달되는데 장시간이 소요되기 때문이다 [5]. 따라서 용제로서 첨가한  $\text{B}_2\text{O}_3$ 는  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ 계 형광체의 장잔광특성 개선에 매우 효과적이며, 아울러 이러한 장잔광특성은 축광재료로서 대단히 유효하다는 것을 의미한다.

#### 4. 결 론

용제인  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 농도를 0~10 wt%까지 변화시킨  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ 계 장잔광 형광체를 98%Ar + 2% $\text{H}_2$ 의 환원분위기에서 고상반응시켜 합성한 후,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 첨가량에 따

른 결정특성과 장잔광 축광재료로서 가장 중요한 발광 및 장잔광 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 용제인  $\text{B}_2\text{O}_3$  첨가는  $\text{AlBO}_3$ 의 생성을 억제하여  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ 계 형광체의 모체결정인  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  단일상이 생성될 수 있는 3 wt% 정도가 바람직하다.

2)  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$  형광체는  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 농도에 무관하게  $\text{Eu}^{+2}$ 의  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  천이에 의한 520 nm(2.384 eV)의 황록색 발광과  $\text{Dy}^{+3}$ 의  $4f^{10} \rightarrow 4f^{10}$  천이에 의한 580 nm(2.138 eV)의 발광피크가 관찰되었다.

3)  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 농도에 따른 520 nm(2.384 eV) 파장의 최대 발광강도는  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 농도에 크게 의존하며, 3 wt%의  $\text{B}_2\text{O}_3$  농도에서 최대 발광강도를 나타내었다. 그러나  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 농도가 더욱 증가됨에 따라 점차 감소하여, 특히 7 wt% 이상에서는 급격한 감소 경향을 나타내었다.

4)  $\text{B}_2\text{O}_3$ 는  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ 계 형광체의 장잔광특성 개선에 매우 효과적이며, 또한  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 농도에 따라 잔광강도는 점차 증가되어 3 wt%에서 최대의 잔광강도를 나타내었고, 그 이상의 농도에서는 오히려 감소되는 농도의존성을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] P. Goldberg, "Luminescence of inorganic solids" (Academic Press, New York, 1966) p.273.
- [2] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and T. Murayama, "A new long phosphorescent phosphor with high brightness,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ ", J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2670.
- [3] H. Takasaki, S. Tanabe and T. Hanada, "Long-lasting afterglow characteristics of Eu, Dy codoped  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  Phosphor", J. Ceramic Soc. Japan 104 (1996) 322.
- [4] V.V. Zhurov, A.A. Bush, S.A. Ivanov, S. Yu. Stefanovich and B.N. Bomanov, "Oxygen-tetrahedral  $\text{AB}_2\text{O}_4$  crystals (A = Ba, Sr; B = Al, Ga): preparation, properties, and phase transition characteristics", Sov. Phys. Solid State 33 (1991) 960.
- [5] T.R.N. Kutty, R. Jagannathan and R.P. Rao, "Luminescence of  $\text{Eu}^{+2}$  in strontium aluminates prepared by the hydrothermal method", Mat. Res. Bull. 25(11) (1990) 1355.
- [6] T. Katsumata, T. Nabae, K. Sasajima, S. Komuro and T. Morikawa, "Effects of composition on the long phosphorescent  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$  phosphor crystal", J. Electrochem. Soc. 144 (1997) L243.
- [7] F.C. Palilla, A.K. Levine and M.R. Tomkus, "Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type  $\text{MA}_2\text{O}_3$  activated by divalent europium", J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 642.
- [8] V. Abbruscato, "optical and electrical properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ ", J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 930.