

Growth of long persistent $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 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 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor single crystal by Verneuil method. The obtained single crystals were long persistent phosphorescence peaking at $\lambda = 520 \text{ nm}$ with a size of about 5 mm diameter, 55 mm length. The melting temperature of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ measured $T_{mp} = 1968^\circ\text{C}$. The optimum composition was $\text{SrCO}_3 : \text{Al(OH)}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{Dy}_2\text{O}_3 = 1 : 2 : 0.015 : 0.02$. Flow rate of $\text{H}_2 : \text{O}_2$ is about 4 : 1. Growth 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 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor single crystal was determined by X-ray diffraction.

Key words $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, Phosphor single crystal, Phosphorescence, Verneuil method

베르누이법 의한 장잔광성 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 단결정 성장

남경주[†], 최종건

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2005년 11월 3일 접수)

(2005년 12월 5일 심사완료)

요약 본 연구에서는 장잔광성 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 단결정을 베르누이법으로 성장시켰다. 성장된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 단결정은 지름이 5 mm, 길이는 55 mm이다. 상온(300 K)과 저온(15 K)에서 각각 photoluminescence를 측정한 결과, 상온에서는 $\lambda = 526 \text{ nm}$ 에서만 나타났으나, 저온에서는 454 nm 영역과 526 nm 영역에서 발광피크를 나타내었다. 이는 형광도료로 사용되는 분말과 유사한 결과이다. 결정성장 시 적외선 광고온계로 녹는점을 측정한 결과는 1968°C 였다. 결정을 성장시키는 최적의 조성은 $\text{SrCO}_3 : \text{Al(OH)}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{Dy}_2\text{O}_3 = 1 : 2 : 0.015 : 0.02$ 이고 $\text{H}_2 : \text{O}_2$ 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 표식도구, 즉 형광물질에 대한 연구가 활발해졌다. $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 단결정은 자외선 또는 가시광선으로부터 여기 에너지를 축적하여, 여기 광원을 제거 후에도 축적한 에너지를 빛으로 장시간 방출하는 특성을 가지고 있는 인광물질이다. 또한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 의 산화물계 인광물질은 화학적으로 안정하여 내구성이 우수하며 Cd(카드뮴)와 같은 방사선 물질을 포함하고 있지 않아 환

경학적으로도 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 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 단결정 성장에 관한 연구는 국내에서 아직 보고된 바 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°C 까지 비교적 쉽게 올릴 수 있어 고용점 산화물의 성장에 적절한 베르누이법[7]으로 장잔광성 SrAl_2O_4 단결정 성장을 시도하였다. activator로는 Eu_2O_3 , Dy_2O_3 를 사용하였고 기존의 연구를 바탕으로 조성비를 계획하여 최적의 성장 조건을 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_3 를, co-activator로는 Dy_2O_3 을 사용하였다. 원료는 에틸 알코올과 함께 12시간 ball mill로 습식 혼합하여 건조과정을 거친 후 980°C 에서 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. 1

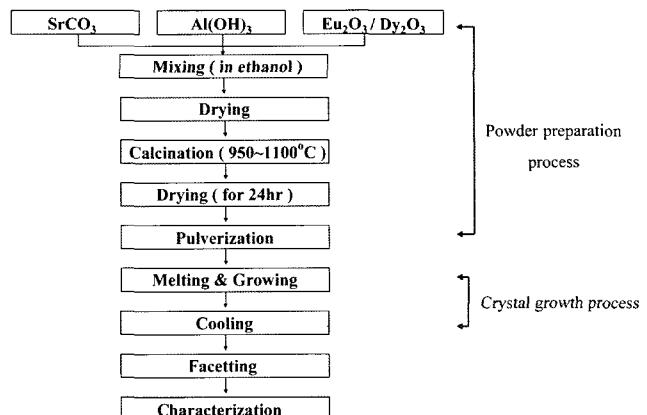


Fig. 1. Experimental procedure.

에 본 실험의 공정을 나타내었다. 본 연구에서 성장된 단결정의 특성을 알아보기 위해 X-ray diffractometer로 성장된 단결정의 결정구조를 알아보았고, photoluminescence

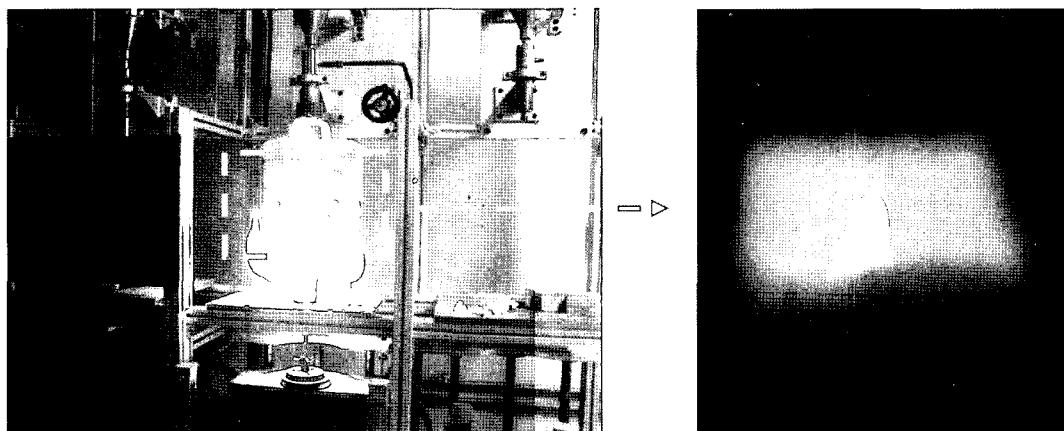


Fig. 2. Growth apparatus and image of growing state of long persistent $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor single crystal.

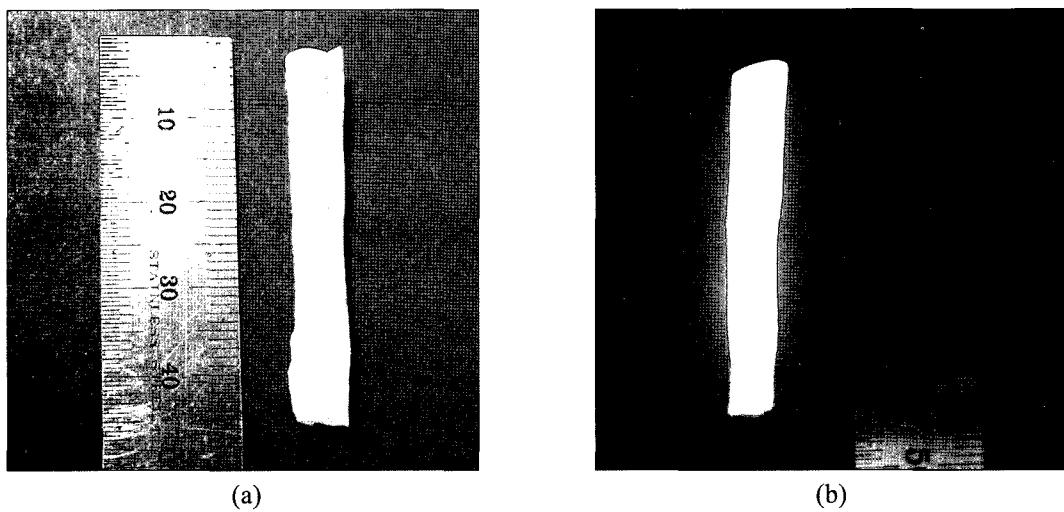


Fig. 3. (a) Image of as-grown $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor single crystal by the Verneuil method, and (b) its afterglow image.

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

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 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 장간광성 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 단결정의 사진이고 (b)는 동일시료에 10분간 여기광원(3W)을 쬐인 후의 찬광사진

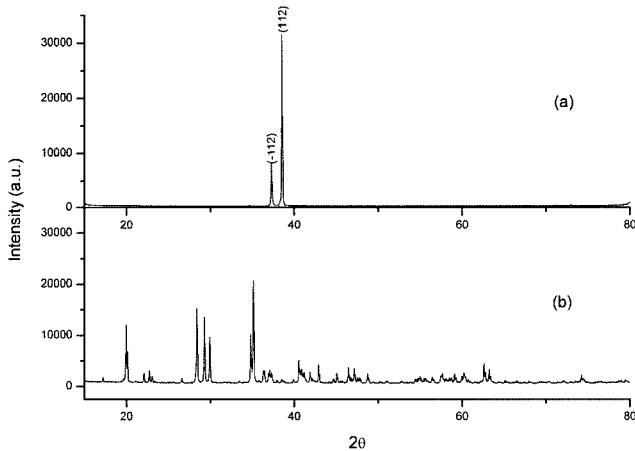


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor; (a) single crystal, (b) pulverized single crystal.

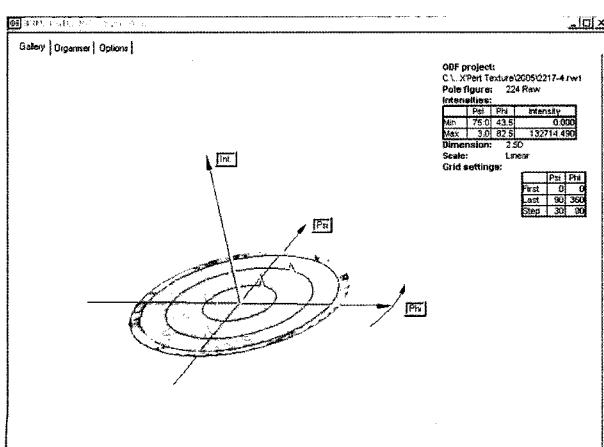


Fig. 5. Pole figure image for (112) plane of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor single crystal.

이다. 결정성장 시 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 단결정의 용융점은 성장 중 적외선 광고온계로 측정하였고 1968°C (측정계기오차 $\pm 20^{\circ}\text{C}$)임을 알 수 있었다. Fig. 4는 X-ray diffractometer 분석 결과로 (a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 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 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 단결정의 PL spectra이며, 성장축의 수평인 면과 수직인 면의 차이를 알아보기 위해 같은 실험으로 얻은 단결정을 시편으로 제작하여 동일조건하에

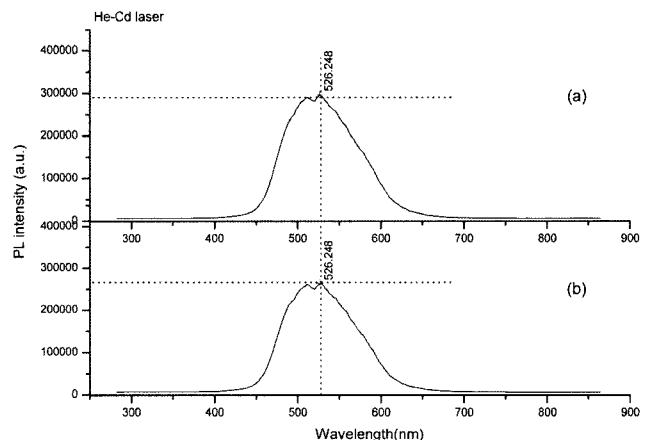


Fig. 6. Photoluminescence spectra (300 K) of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor single crystal; (a) parallel plane and (b) perpendicular plane to growth direction.

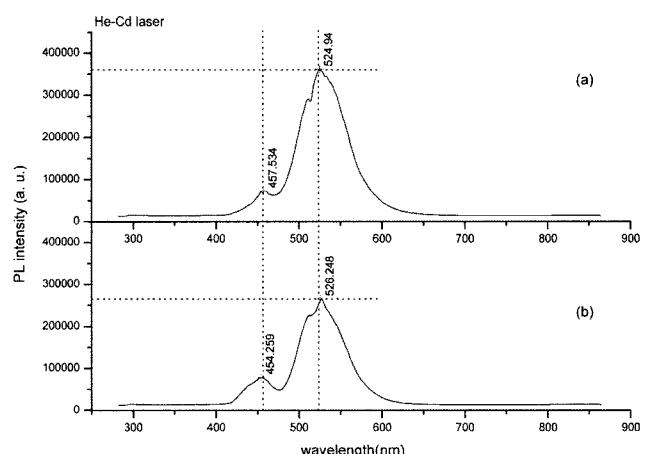


Fig. 7. Photoluminescence spectra (15 K) of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor single crystal; (a) parallel plane and (b) perpendicular plane to growth direction.

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 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 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 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 단결정을 베르누이법으로 성장시켰다. 최적의 조성은 $\text{SrCO}_3 : \text{Al(OH)}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{Dy}_2\text{O}_3 = 1 : 2 : 0.015 : 0.020$ 이고 이때, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 의 단일상만을 얻을 수 있었다. 실험 시 연료로 사용한 $\text{H}_2 : \text{O}_2$ 의 혼합비는 약 4 : 1이었다. 성장속도가 시간당 5 mm일 때 결정성이 가장 양호함을 알 수 있었다. 성장방향은 (112)면이 월등히 우세함을 알 수 있었다. PL측정 결과, 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, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ", J. Electrochem. Soc. 143(8) (1996) 2670.
- [2] L. Yuanhua, Z. Zhongtai, Z. Feng, T. Zilong and C. Qingming, "Preparation of the ultrafine $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ 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 $\text{Ni}^{2+} : \text{SrAl}_2\text{O}_4$ ", 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 $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ system: a DSC study", J. European Ceramic Society 23 (2003) 2075.
- [6] J. Sánchez-Benítez, A. de Andrés, M. Marchal, E. Cordóncillo, M. Vallet Regi and P. Escribano, "Optical study of $\text{SrAl}_{1.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{R}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Dy}$) 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.