Eu³⁺-doped A₃Al_{1-z}In_zO₄F (A = Ca, Sr, Ba, z = 0, 0.1)의 합성과 형광특성

김여진 · 박상문[†]

신라대학교 에너지융합화학과

Preparation and Luminescent Property of Eu³⁺-doped A₃Al_{1-z}In_zO₄F (A = Ca, Sr, Ba, z = 0, 0.1) Phosphors

Yeo-Jin Kim and Sangmoon Park[†]

Department of Engineering in Energy and Applied Chemistry, Silla University, Busan 617-736, Korea

(2011년 10월 19일 접수 : 2011년 11월 4일 최종수정 : 2011년 11월 7일 채택)

Abstract A_{3-2x/3}Al_{1-z}In_zO₄F:Eu³⁺ (A = Ca, Sr, Ba, x = -0.15, z = 0, 0.1) oxyfluoride phosphors were simply prepared by the solid-state method at 1050°C in air. The phosphors had the bright red photoluminescence (PL) spectra of an A_{3-2x/3}Al_{1-z}In_zO₄F for Eu³⁺ activator. X-ray diffraction (XRD) patterns of the obtained red phosphors were exhibited for indexing peak positions and calculating unit-cell parameters. Dynamic excitation and emission spectra of Eu³⁺ activated red oxyfluoride phosphors were clearly monitored. Red and blue shifts gradually occurred in the emission spectra of Eu³⁺ activated A₃AlO₄F oxyfluoride phosphors when Sr²⁺ by Ca²⁺ and Ba²⁺ ions were substituted, respectively. The concentration quenching as a function of Eu³⁺ contents in A_{3-2x/3}AlO₄F:Eu³⁺ (A = Ca, Sr, Ba) was measured. The interesting behaviors of defect-induced A_{3-2x/3}Al_{1-z}In_zO_{4-α}F_{1-δ} phosphors with Eu³⁺ activator are discussed based on PL spectra and CIE coordinates. Substituting In³⁺ into the Al³⁺ position in the A_{3-2x/3}AlO₄F:Eu³⁺ oxyfluorides resulted in the relative intensity of the red emitted phosphors noticeably increasing by seven times.

Key words oxyfluoride, Eu³⁺ activator, concentration quenching, defect-induced phosphor.

1. 서 론

전자총 여기 형광체, 자외선 여기 형광체, 그리고 백라이트에 의한 발광 형광체 등으로 Eu³⁺ 이온이 활성화된 Y₂O₃, Y₂O₂S, YVO₄들이 사용되어왔으며, 이들은 또한 디스플레이 장치에 중요한 평판 소재용 붉은색 형광체로 다양하게 연구 되고 있다. Eu³⁺로 활성화된 붉은색 형광체는 현재까지도 형광체 연구에 광범위하게 이용되고 있으며, 특히 Eu³⁺는 활성물질로서 연구 되어지고 있는 희토류 금속이온들 중 대표적인 이온이다.¹⁾ Eu³⁺ 이온이 치환된 형광체들을 이용해서 Eu³⁺(4f⁶)의 전기 쌍극자 전이와 자기 쌍극자 전이들의 광학적 논의가 다양한 모체와 구조 내 배위에 따라서 활발히 연구 되어왔다.^{2,3)}

일반적으로 백색 LED 구현을 위해서는 푸른색 칩 (GaInN)과 단일 오렌지색 YAG:Ce 형광체가 조합되어 사용되고 있다. 한편, 백색 LED의 연색지수가 낮은점이

LED 용 형광체의 색 구현에 단점으로 작용하고 있다. 이를 보완하기 위해 CaAlSiN₃:Eu 붉은색 형광체 등을 혼합하는 노력이 부단히 이루어지고 있기도 하다. EuKNaTaO₅ 형광체의 경우 흡수가 푸른색 칩의 발광 파장에 적합한 450 에서 550 nm 사이에서 발생하며, 발광은 전기 쌍극자 전이에 의한 밝은 붉은색을 보이는 형광체이기도 하다.⁴⁾

또한 Near-UV LED에 적용이 가능한 LED용 형광체로 희토류 금속이온이 없이 모체 자체의 결함으로 유도된 자기 발광물질(활성제가 없는 물질)인 오렌지색의 Sr_{3-2x/3}-Al_{0.9}In_{0.1}O_{4-α}F_{1-δ} 옥시플로라이드 형광체 개발이 본 연구실에서 활발히 진행되어 왔다. 결함으로 유도된 오렌지색 옥시플로라이드 형광체에 붉은색 영역 색 구현 향상을 위해서 Eu³⁺ 활성체를 미량 치환하여 붉은색 발광이 더욱 강조된 형광체 실험을 시행하기도 하였다.^{5,6)} Fig. 1에서 보여준 Sr₃AlO₄F 옥시플로라이드는 I4/mcm 공간그룹을 가지며, Sr(1)AlO₄³⁻ 층과 Sr(2)F³⁺층의 c 축을 따라 정렬되어 배열되면서 음이온이 정렬되어 있는 특이한 구조를 가진다.^{7,8)} 10배위와 8배위를 가지는 다른 두 가지 Sr²⁺ 양이온 자리가 있으며, 큰 원자인 Ba²⁺ 이온은

[†]Corresponding author
E-Mail : spark@silla.ac.kr (S. Park)

Fig. 1. Crystallographic structure of Sr₃AlO₄F oxyfluoride host lattice.⁸⁾

10배위의 Sr(1) 자리를 선호하며, 반면에 작은 Ca²⁺ 양이온은 8배위의 Sr(2) 자리를 선호하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 Eu³⁺가 치환된 Sr₃AlO₄F 옥시플로라이드 형광체에 Ca²⁺와 Ba²⁺ 양이온을 치환하고 또한 활성체 농도를 다양화하여 체계적 형광특성 변화 연구를 수행하였다. Eu³⁺ 이온이 활성화된 A_{3-2x/3}Al_{1-z}In_zO₄F (A = Ca, Sr, Ba, x = 0 ~ 0.1, y = 0, 0.1) 형광체들은 공기 중에서 고상반응법으로 쉽게 제조되었다. 합성된 형광체들은 XRD 분석을 통해 상의 불순물 여부를 관찰을 하였으며, Sr²⁺ 이온 대신 Ca²⁺와 Ba²⁺을 치환 함으로 변화된 단위격자 계산도 함께 수행 되었다. Eu³⁺로 활성화된 붉은색 옥시플로라이드 형광체들은 흡수 발광 광루미네스스(Photoluminescence, PL) 스펙트럼으로 광 특성을 자세히 연구하였다. A_{3-2x/3}AlO₄F:Eu_x³⁺ 형광체에 Eu³⁺ 양을 조절 함으로써 농도 소광 현상을 관찰하였다. Eu³⁺ 활성화체가 치환된 A_{3-2x/3}Al_{0.9}In_{0.1}O_{4-α}F_{1-δ} 형광체의 PL 광 현상들과 색 좌표가 함께 모니터링 되었다.

2. 실험 방법

A_{3-2x/3}Al_{1-z}In_zO₄F:Eu_x³⁺ (A = Ca, Sr, Ba, x = 0 ~ 0.1, y = 0, 0.1) 형광체 합성을 위해 출발물질로 SrCO₃ (99.9% Aldrich)와 SrF₂ (99% Alfa), BaCO₃ (99.95% Alfa), CaCO₃ (99.95% Alfa), Al₂O₃ (99.95% Alfa), In₂O₃ (99.9% Alfa) Eu₂O₃ (99.9% Alfa)가 사용 되었다. 먼저 원하는 조성을 위해 출발물질들은 정량 되었다. 그리고 시료가 일정한 조성이 되도록, 유발에서 20분간 혼합하였다. 잘 혼합된 출발물질들은 공기 중에서 900°C에서 세 시간 그리고 1050°C에서 세 시간 열을 가해 소성되었다. 한편, 가열 후 과정마다 물질들은 유발에서 연속적으로 혼합 되었다. 결합을 유도하기 위해서 900°C에서 5%H₂/95%Ar

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of calculated (a) Sr₃AlO₄F host lattice and observed (b) Sr₃AlO₄F:Eu_{0.1}, (c) Sr_{2.5}Ca_{0.5}AlO₄F:Eu_{0.1}, (d) Sr_{2.1}Ca_{0.9}AlO₄F:Eu_{0.1}, (e) Sr_{2.5}Ba_{0.5}AlO₄F:Eu_{0.1} and (f) Sr_{2.1}Ba_{0.9}AlO₄F:Eu_{0.1} phosphors.

혼합 가스를 이용하였다. 합성된 형광체의 결정성과 상을 확인하기 위해서 X-선 회절분석기(Shimadzu XRD-6000 powder diffractometer, CuK α radiation)로 측정 되었으며, 형광 특성은 형광 분광 광도계 (Sinco Fluoromate FS-2)로 측정되었다. 단위격자의 계산은 CELREF 프로그램 (Least squares refinement program)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Eu³⁺ 이온이 활성화된 옥시플로라이드 형광체는 고상법에 의해 1050°C에서 최종 합성되었다. Fig. 2에서 보여주는 것 같이 계산된 XRD 패턴(a)와 합성한 XRD 패턴(b)-(f)를 비교하여 볼 때 다른 불순물은 관찰 되지 않았다. Fig. 2(a)는 Sr₃AlO₄F 무기결정 구조 데이터(ICSD 50736)의 X-선 회절 패턴에서 계산된 값을 얻을 수 있었다. 이전 연구에서 A.K. Prodjosantoso 등 저자들은 음이온이 정렬된 Sr₃AlO₄F 옥시플로라이드 구조에 Ca²⁺와 Ba²⁺를 Sr²⁺ 대신 치환하여 solid-solution 실험을 Synchrotron source를 이용하여 시행하였다.⁷⁾ Ca²⁺와 Ba²⁺ 양이온들이 치환될 때 Sr₃AlO₄ 옥시플로라이드 구조가 단일상을 유지하면서 치환되는 양이온들의 한계량을 살펴 보았으며, 이들 치환 한계는 Sr_{3-x}A_xAlO₄F 옥시플로라이드의 구조에 x ~ 1일 때 최대 한계치임을 밝혔다. 본 연구에서는 Eu³⁺ 이온이 활성화된 Sr_{3-x}A_xAlO₄F에 x = 0.9까지 치환하여 실험을 수행 하였으며, 합성된 형광체들의 X-선 회절 패턴들은 Fig. 2 (b) Sr₃AlO₄F:Eu_{0.1}, (c) Sr_{2.5}Ca_{0.5}AlO₄F:Eu_{0.1}, (d) Sr_{2.1}Ca_{0.9}AlO₄F:Eu_{0.1}, (e) Sr_{2.5}Ba_{0.5}AlO₄F:Eu_{0.1}, (f) Sr_{2.1}Ba_{0.9}AlO₄F:Eu_{0.1}에 나타내었다. 합성된 형광물질들의 회절 패턴은 I4/mcm 공간 그룹으로 배정되어있으며 Sr₃AlO₄F:Eu_{0.1}에 Sr²⁺ 보다 작은 원자 Ca²⁺와 큰 원자인 Ba²⁺의 추가에 따라 각각 피크들의 2 θ 위치들이 높아지

Table 1. Unit-cell parameters of Eu-containing red oxyfluoride phosphors.

Phosphors	Cell Parameters (Å)	
	a	c
$\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$	6.77(1)	11.09(1)
$\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$	6.71(1)	11.03(1)
$\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.9}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$	6.67(2)	11.02(2)
$\text{Sr}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$	6.83(1)	11.135(1)
$\text{Sr}_{2.1}\text{Ba}_{0.9}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$	6.86(4)	11.223(4)

거나 낮아지는 현상을 보였으며 이는 Sr^{2+} 이온에 크기가 작은 Ca^{2+} 를 치환했을 때와 큰 Ba^{2+} 이온을 치환했을 때 단위격자의 크기가 작아지거나 커지는 일치된 결과를 각각 보여주었다. 단위 격자 계산을 통해 cell parameters (a, c)를 계산하였으며, 이를 Table 1에 정리하였다. 형광체 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$ 의 격자상수는 $a=6.77(1)$ Å, $c=11.09(1)$ Å의 값을 보였고, 작은 Ca^{2+} 의 치환에 따른 형광체 $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$ 격자는 $a=6.71(1)$ Å, $c=11.03$ Å로 감소하였고, 그리고 $\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.9}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$ 에서는 $a=6.67(2)$ Å, $c=11.02(2)$ Å로 더욱 감소하는 현상을 보였다. 한편, 큰 Ba^{2+} 이온의 치환에 따른 형광체 $\text{Sr}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$ 격자는 $a=6.83(1)$ Å, $c=11.135(1)$ Å로 증가하였고 그리고 $\text{Sr}_{2.1}\text{Ba}_{0.9}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$ 는 $a=6.86(4)$ Å, $c=11.223(4)$ Å로 더욱 증가하는 현상을 보였다. 흥미 있게도, 감소와 증가된 격자상수 a와 c를 비교해 보면 Ca^{2+} 이온의 치환으로 a의 증가가 그리고 Ba^{2+} 이온 치환으로는 c의 증가가 상대적으로 두드러진다.

Fig. 3은 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$ 의 여기(200 - 500 nm)와 발광 (500 - 700 nm) 스펙트럼을 보여 준다. Fig. 3의 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$ 여기 스펙트럼은 두 가지 영역으로 나눌 수 있다. 첫 번째 영역은 중심 피크가 300 nm 근처에 있는 밴드로 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 의 전하 전이에 의해 발생하는 CTB (charge transfer band)로 비교적 큰 여기 밴드로 관찰되었다. 다

Fig. 3. The excitation and emission PL spectra of $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$ phosphor. **Fig. 4.** The excitation and emission PL spectra of $\text{Sr}_{3-x}\text{A}_x\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$ (A = Ca, Ba; (a), (f) $x=0.1$, (b), (g) $x=0.3$, (c), (h) $x=0.5$, (d), (i) $x=0.7$ and (e), (j) $x=0.9$).

른 영역의 여기 스펙트럼은 350에서 500 nm의 영역에 위치하며 비교적 여기 세기가 작고 밴드가 아닌 선 스펙트럼으로 뾰족한 피크들이 관찰된다. 이들은 Eu^{3+} 이온의 f-f 전이에 따른 결과이다. 주요 붉은색 발광 피크는 500 - 800 nm 범위에서 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 에 할당된 전자전이 피크들이 보였으며, 이들 중 몇몇의 약한 세기의 피크들과 함께 가장 큰 발광 세기의 피크는 620 nm에 위치한 Eu^{3+} 의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전기 쌍극자 전이에 의해 구현 되었다.^{9,10)}

Fig. 4에서는 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$ 에 Sr^{2+} 보다 작은 Ca^{2+} 와 큰 원자인 Ba^{2+} 의 치환을 시행함에 따라 여기와 발광 피크의 변화를 살펴 보았다. 각각의 겹쳐진 스펙트럼에서 아래의 스펙트럼(검은색)은 Ca^{2+} 가 치환된 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$ 옥시플로라이드 여기와 발광 스펙트럼이고 위의 스펙트럼(붉은색)은 Ba^{2+} 가 치환되었을 때의 그림이다. Fig. 4(a)와 (f)는 $\text{Sr}_{3-x}\text{A}_x\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$ (A = Ca, Ba)에 $x=0.1$ 일 때의 여기 발광 스펙트럼이며 (b)(g)는 $x=0.3$, (c)(h)는 $x=0.5$, (d)(i)는 $x=0.7$, 그리고 (e)(j)는 $x=0.9$ 일 때의 각각의 형광체 PL 스펙트럼을 보여 주고 있다. Perovskite 구조를 가지는 CaNbO_2N 의 격자에서 Ca^{2+} 이온을 Sr^{2+} 와 Ba^{2+} 이온으로 치환함으로써 밴드갭의 증가가 관찰된 것과 같이, 본 연구에서도 같은 경향을 보였다.¹¹⁾ Fig. 4(a)에서 (e)에서 보여 주는 것 같이 $\text{Sr}_{3-x}\text{A}_x\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}$ 에 Ca^{2+} 이온과 Ba^{2+} 이온 치환량을 증가 함으로써 Ca^{2+} 치환된 형광체의 흡수 밴드는 단 파장 쪽으로 이동하였고 Ba^{2+} 이온의 치환이 증가 된 경우는 장 파장 쪽으로 흡수 분포가 점차 증가 하였다. 비교된 두 여기 스펙트럼의 중심 피크의 격차는 더욱 커지는 경향을 보였다. 한편 Fig. 4(f)에서 (j)의 발광 피크에서는 Ca^{2+} 이온의 치환에 따

Fig. 5. (a) The relative intensity of Sr_{2.5-2x/3}A_{0.5}AlO₄F:Eu_x (A = Ca, Ba) as a function of Eu³⁺ (x = 0.001 – 0.15) concentrations and (b) the relative intensity of Sr_{2.85-y}A_yAlO₄F:Eu_{0.1} as a function of A (y = 0.1 – 0.9) contents.

라 붉은색편이(아래 스펙트럼, 검은색) 그리고 Ba²⁺ 이온의 치환에 따라서 청색편이 (위의 스펙트럼, 붉은색) 결과를 보여주고 있다. 이는 Sr_{3-x}A_xAlO₄F:Eu_{0.1}에 Ca²⁺와 Ba²⁺ 치환으로 결정 격자가 각각 작아지고 그리고 증가 함으로써 결정장 분리의 증가와 감소가 발생하였고, 이에 따라 장파장으로서의 붉은색편이와 단파장으로서의 청색편이의 결과를 잘 보였다.¹²⁾

Fig. 5(a), (b)는 Sr_{2.5-2x/3}A_{0.5}AlO₄F:Eu_x (A = Ca, Ba, x = 0.001 - 0.15)와 Sr_{2.85-y}A_yAlO₄F:Eu_{0.1} (y = 0.1 - 0.9)에 대한 상대적인 발광 피크 크기를 비교 하였다. Sr_{2.5-2x/3}Ba_{0.5}AlO₄F:Eu_x에 Eu³⁺ 이온의 농도를 x = 0.001에서부터 0.15 까지 다양하게 변화시켜 발광 스펙트럼을 관찰 하였다. Eu³⁺ 이온의 농도가 x = 0.05에 이를 때에 모든 형광체에서 급격한 발광세기 증가를 보였으며, 이후 x = 0.1에 까지 계속적으로 원만한 증가가 이루어졌다. 그리고 이후 x = 0.15까지는 큰 변화가 없는 평이한 발광세기를 보였다. 모체에 Eu³⁺ 이온의 농도가 증가 함으로써 활성제가 일정량 이상 첨가되면 발광특성이 저하되는 농도 소광 현상의 결과로 예상된다. Eu³⁺ 이온을 10% (x = 0.1)로 고정하여 Ca²⁺와 Ba²⁺의 치환량에 따른 상대적 발광세기를 관찰하였다. Sr_{2.85-y}A_yAlO₄F:Eu_{0.1} 형광체에 y양을

Fig. 6. The excitation and emission spectra of Sr_{2.4985}A_{0.5}AlO₄F:Eu_{0.001}, Sr_{2.4985}A_{0.5}Al_{0.9}In_{0.1}O₄F:Eu_{0.001}, and Sr_{2.4985}A_{0.5}Al_{0.9}In_{0.1}O₄F_{1.5}:Eu_{0.001} phosphors when (a) A = Ca, (b) A = Sr, (c) = Ba.

변화 시켜 최대 발광 크기를 조사해 보았으며 이들의 결과는 Fig. 5(b)에 보인다. 공통적으로 Ca²⁺와 Ba²⁺의 치환 양이 y = 0.5에서 최대 발광 크기를 보였으며 치환량이 더욱 증가 할 수록 발광 스펙트럼 상대적인 세기는 뚜렷한 감소를 보였다.

이전 보고에서 결함에 의해 옐로우색 Sr_{2.85}Al_{0.9}In_{0.1}O_{4-α}F_{1.5} 형광을 보였으며, 이에 Eu³⁺ 이온을 첨가하여 붉은색을 강조하는 색 구현 발광 연구를 수행 하였다.^{5,6)} 본 연구에서는 Sr²⁺ 이온 대신 Ca²⁺ 이온과 Ba²⁺ 이온을 치환하여 여기와 발광 스펙트럼을 비교 관찰하였고 CIE 색좌표(Commission International de l'Eclairage (1931 CIE))의 변화를 알아 보았다. Fig. 6(a-c)는 각각Ca²⁺ 이온이

Table 2. The corresponding chromaticity Commission International de l'Eclairage (CIE) coordinates based on Eu^{3+} -doped oxyfluoride phosphors.

Phosphors	CIE values	
	x	y
$\text{Sr}_{2.4985}\text{Ca}_{0.5}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.001}$ (Ex = 295 nm)	0.628	0.371
$\text{Sr}_{2.4985}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.001}$ (Ex = 295 nm)	0.613	0.371
$\text{Sr}_{2.4985}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{4-\alpha}\text{F}_{1-\delta}:\text{Eu}_{0.001}$ (Ex = 295 nm)	0.508	0.412
$\text{Sr}_{2.4985}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{4-\alpha}\text{F}_{1-\delta}:\text{Eu}_{0.001}$ (Ex = 330 nm)	0.405	0.505
$\text{Sr}_{32.9985}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.001}$ (Ex = 299 nm)	0.619	0.372
$\text{Sr}_{2.9985}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.001}$ (Ex = 299 nm)	0.626	0.370
$\text{Sr}_{2.9985}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{4-\alpha}\text{F}_{1-\delta}:\text{Eu}_{0.001}$ (Ex = 299 nm)	0.591	0.376
$\text{Sr}_{2.9985}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{4-\alpha}\text{F}_{1-\delta}:\text{Eu}_{0.001}$ (Ex = 340 nm)	0.493	0.452
$\text{Sr}_{2.4985}\text{Ba}_{0.5}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.001}$ (Ex = 300 nm)	0.619	0.375
$\text{Sr}_{2.4985}\text{Ba}_{0.5}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.001}$ (Ex = 300 nm)	0.623	0.373
$\text{Sr}_{2.4985}\text{Ba}_{0.5}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{4-\alpha}\text{F}_{1-\delta}:\text{Eu}_{0.001}$ (Ex = 300 nm)	0.583	0.382
$\text{Sr}_{2.4985}\text{Ba}_{0.5}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{4-\alpha}\text{F}_{1-\delta}:\text{Eu}_{0.001}$ (Ex = 340 nm)	0.525	0.432

치환된 옥시플로라이드 형광체, Sr^{2+} 만 존재하는 옥시플로라이드 형광체, 그리고 Ba^{2+} 이온이 치환된 옥시플로라이드 형광체들로 된 PL 스펙트럼들을 보여 준다. 최고 여기를 보이는 일정한 여기원 파장에서 각각의 발광 스펙트럼을 모니터링 하였고, 이를 통해 CIE 좌표를 Table 2에 정리하였다. $\text{Sr}_{2.4985}\text{Ca}_{0.5}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.001}$ 형광체의 발광은 여기원 파장으로 Ex = 295 nm에 고정 했으며, Ba^{2+} 이온이 치환된 $\text{Sr}_{2.4985}\text{Ba}_{0.5}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.001}$ 형광체의 경우 여기원 파장으로 Ex = 300 nm로 고정 하였다. In^{3+} 가 Al^{3+} 에 10% 치환되면서 옥시플로라이드 형광체들의 여기 스펙트럼의 장파장 쪽에 새로운 밴드를 형성하였다. 이를 동그라미 선으로 Fig. 6에 표시하였다. 이는 InO_4 에 의한 새로운 흡수가 형성되었음을 알 수 있다. 흥미롭게도 $\text{Sr}_{2.9985}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.001}$ 과 $\text{Sr}_{2.4985}\text{Ba}_{0.5}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.001}$ 의 여기와 발광 스펙트럼이 상대적인 세기가 In^{3+} 치환 전과 상당히 크게 증가함을 볼 수 있다. 특히 $\text{Sr}_{2.4985}\text{Ba}_{0.5}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.001}$ 의 경우 약 7배의 발광 세기가 증가 되었으며, $\text{Sr}_{2.9985}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.001}$ 경우는 약 5배 증가 되었다. In^{3+} 의 치환은 Eu^{3+} 로 활성화된 $\text{Sr}_{2.5-2x/3}\text{A}_{0.5}\text{AlO}_4\text{F}$ 형광체의 발광세기를 향상시키는 증감제로서의 역할도 하고 있음을 알 수 있다.^{13,14)} 한편, 5% H_2 /95%Ar의 마일드한 환원분위기에서 결함을 유도한 모든 $\text{Sr}_{2.9985}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{4-\alpha}\text{F}_{1-\delta}:\text{Eu}_{0.001}$, $\text{Sr}_{2.4985}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{4-\alpha}\text{F}_{1-\delta}:\text{Eu}_{0.001}$, 그리고 $\text{Sr}_{2.4985}\text{Ba}_{0.5}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{4-\alpha}\text{F}_{1-\delta}:\text{Eu}_{0.001}$ 형광체들은 결함으로 인해 365 nm 근처에 동그라미로 표시된 새로운 흡수 밴드가 형성 되었다.^{5,6)} $\text{Sr}_{2.4985}\text{A}_{0.5}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.001}$ (A = Ca, Sr, Ba)와 $\text{Sr}_{2.4985}\text{A}_{0.5}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.001}$ 의 형광체 경우는 Table 2에 정리된 것 같이 붉은색을 나타내는 영역의 색 좌표에서 크게 벗어나지를 았으나, 결함으로 유

도된 형광체들의 경우, CIE 좌표가 $\text{Sr}_{2.4985}\text{Ba}_{0.5}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{4-\alpha}\text{F}_{1-\delta}:\text{Eu}_{0.001}$ (Ex = 340 nm)에 대해서 $x = 0.525$, $y = 0.432$, $\text{Sr}_{2.9985}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{4-\alpha}\text{F}_{1-\delta}:\text{Eu}_{0.001}$ (Ex = 340 nm)는 $x = 0.493$, $y = 0.454$, 그리고 $\text{Sr}_{2.4985}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{4-\alpha}\text{F}_{1-\delta}:\text{Eu}_{0.001}$ (Ex = 330 nm)에 대해서는 $x = 0.405$, $y = 0.505$ 로 역동적으로 변화하였다. Ba^{2+} 에서 Sr^{2+} 그리고 Ca^{2+} 이온이 포함된 옥시플로라이드 형광체들의 경우 CIE 좌표는 발광이 오렌지색에서 초록색 쪽으로 이동되는 경향을 명확히 알 수 있었다.

4. 결 론

Eu^{3+} 가 치환된 옥시플로라이드 형광체가 밝은 붉은색 형광특성을 보여주었다. Eu^{3+} 이온이 활성화된 $\text{A}_{3-2x/3}\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_4\text{F}$ (A = Ca, Sr, Ba, $x = 0 \sim 0.1$, $z = 0, 0.1$) 형광체들을 공기 중에서 고상반응법으로 쉽게 제조 하였으며, 합성된 형광체들은 XRD 분석을 통해 단일상 여부를 관찰을 하였다. Sr^{2+} 이온 대신 Ca^{2+} 와 Ba^{2+} 로 치환함에 따라 단위격자가 각각 감소 그리고 증가함을 알 수 있었다. Eu^{3+} 로 활성화된 붉은색 옥시플로라이드 형광체들의 여기와 발광의 다양한 스펙트럼을 모니터링 할 수 있었다. $\text{A}_{3-2x/3}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_x^{3+}$ 형광체에 Eu^{3+} 양을 조절함으로써 농도 소광 현상을 관찰하였으며, $\text{Sr}_{2.5-y}\text{A}_y\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}_{0.1}^{3+}$ (A = Ca, Ba)에서는 y가 0.5에서 최고의 발광 크기를 보였다. Eu^{3+} 활성화체가 치환된 $\text{A}_{3-2x/3}\text{Al}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{4-\alpha}\text{F}_{1-\delta}$ 형광체의 현상들을 PL 스펙트럼으로 비교 되었으며, Ba^{2+} 에서 Sr^{2+} 그리고 Ca^{2+} 이온이 포함된 옥시플로라이드 형광체들의 색 좌표가 오렌지색에서 초록색이 강조되는 쪽으로 이동되는 다양한 발광 경향을 보였다.

감사의 글

본 연구는 산학협동재단 2010년 산학 Fellowship과 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구 사업입니다(2011-0010756).

참 고 문 헌

1. S. Shionoya and W. H. Yen, Phosphor handbook, p. 840, CRC Press, USA (1998).
2. H. E. Hoefdraad, J. Solid State Chem., **15**, 175 (1975).
3. M. Buijs, A. Meyerink and G. Blasse, J. Lumin., **37**, 9 (1987).
4. I. P. Roof, M. D. Smith, S. Park and H.-C. zur Loye, J. Am. Chem. Soc., **131**, 4202 (2009).
5. S. Park and T. Vogt, J. Am. Chem. Soc., **132**, 4516 (2010).

6. S. Park and T. Vogt, J. Phys. Chem. C, **114**, 11576 (2010).
7. A. K. Prodjosantoso, B. J. Kennedy, T. Vogt and P. M. Woodward, J. Solid State Chem., **172**, 89 (2003).
8. S. Park, J. Lumin., **132**, 875 (2012).
9. H. Li, S. Zhang, S. Zhou, X. Cao and Y. Zheng, J. Phys. Chem. C, **113**, 13115 (2009).
10. J. Huang, L. Zhou, Z. Wang, Y. Lan, Z. Tong, F. Gong, J. Sun and L. Li, J. Alloy. Comp., **487**, L5 (2009).
11. B. Siritanaratkul, K. Maeda, T. Hisatomi and K. Domen, ChemSusChem, **4**, 74 (2011).
12. M. Nazarov and C. Yoon, J. Solid State Chem., **179**, 2529 (2006).
13. J. Nayak, S. Kimura and S. Nozaki, J. Lumin., **129**, 12 (2009).
14. J. Jeong, M. Jayasimhadri, H. S. Lee, K. Jang, S. S. Yi, J. H. Jeong and C. Kim, Phys. B Condens. Matter, **404**, 2016 (2009).