

Eu²⁺, Nd³⁺를 도핑시킨 BaAl₂O₄ 형광체의 광학 및 장잔광특성

김정환 · 김병규* · 이동규

충북대학교 공업화학과 · * 한국지질자원연구원
(2002년 5월 3일 접수 ; 2002년 6월 10일 채택)

Optical and Long After-Glow Characteristics of Eu²⁺, Nd³⁺ doped BaAl₂O₄ Phosphorescent Crystals

Jeong-Hwan Kim · Byung-Gyu Kim* · Dong-Kyu Lee

Dept. of Industrial Chemical Engineering Chungbuk National University,
Cheongju 361-763, Korea

* Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea
(Received May 3, 2002 ; Accepted June 10, 2002)

Abstract : In recent days, the study of a new phosphorescent phosphor has been performed in order to overcome the defect of sulfide phosphor and increase the brightness and long after-glow characteristic of phosphorescent phosphor. Particularly, sulfide phosphor usually used is so chemically unstable that the study of oxide phosphors are processing. Eu²⁺, Nd³⁺doped Ba-Al-O phosphors sintered at 600~1500°C for 2hours had the PL emission spectrum and after-glow over 1200°C. In this system, as the mole concentration of alumina increases, emission bands of phosphors moved from 500nm to 380nm. The optimum concentration of flux was 5wt% and after-glow characteristics of phosphors were found at the host material molar ratio (BaCO₃:Al₂O₃), 1:1 and 1:3.

Keywords : phosphors, photoluminescence, BaAl₂O₄, rare-earth metals, trap.

1. 서론

장잔광 특성을 가지는 형광체에는 자발광형과 축광형의 두 가지 종류가 있다. 이중 자발광 형광체는 여기원으로 방사선 물질을 이용하므로 사용 및 폐기 등의 환경적 문제가 있어 사용에 제한이 있다. 그러나, 축광성 형광체는 태양 광이나 전등등에 의한 여기에너지를 축적하여 에너지를 차단한 후에도 장시간 발광하는 형광체로써 야광도료 등에 주로 이용되고 있다[1-3].

축광성 형광체에 대해서는 지금까지 많은 연구가 수행되어 왔으며, 특히 황화물계 화합물을 모체결정(host)으로 하는 형광체는 체계적으로 많은 연구가 수행되고 있다. 그러나 ZnS:Cu(녹색), CaS:Bi(청자색) 등의 대표적인 축광성 형광체는 황화물계인 모체결정이 화학적으로 불안정하여 자외선에 의해 분해되기 쉽고, 습기에 매우 약한 단점을 갖고있다. 그 결과 휘도가 저하되는 등의 실용적인 면에서의 문제점 때문에 주로 실내용으로 사용이 제한되어 왔다. 그러므로

환경친화적이고 화학적으로 안정하며 기존의 황화물계 보다 높은 휘도와 장잔광의 특성을 가지는 축광재료의 개발이 절실히 요구된다. 특히 산화물 계 축광재료가 위의 조건을 만족하는 물질로 생각되어진다[1,2,4,5].

최근에 녹색을 내는 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 계 형광체의 제조와 장잔광 특성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 축광성 형광체의 발광은 부활제 Eu^{2+} 이온의 4f-5d 전이에 기인하는 것으로 생각되고 있다. 또한 장잔광의 특성은 공부활제로써 첨가되는 Dy^{3+} 이온에 의한 정공의 포획현상으로 설명되고 있다. 즉 Eu^{2+} 이온의 여기과정에서 발생하는 정공은 공부활제 Dy^{3+} 이온 혹은 음이온 결합에 의해 포획되고, 이 포획된 정공은 느린 속도로 해방되면서 Eu^{2+} 이온의 전자와 재결합하게 된다. 이러한 과정이 장잔광 특성을 나타내는 일반적인 메카니즘이라고 생각되고 있다[1,3,5,6]. 위와 같은 산화물계 형광체는 알루미늄, 실리카와 II A족을 결합하여 모체결정을 제조 후 여기에 부활제로써 희토류 이온과 공부활제를 도핑하여 장잔광 형광체를 제조하는 것으로 보고되었다. 그러나 II A족을 사용한 형광체에 대한 연구는 앞으로 연구되어야 할 분야이다.

본 연구에서는 축광 재료로서 장잔광특성이 뛰어난 형광체를 제조하기 위하여 모체는 II A족의 원소인 Ba를 포함한 BaCO_3 와 화학적으로 안정한 물질인 Al_2O_3 를 부활제로서 Eu_2O_3 와 공부활제로써 Dy_2O_3 와 Nd_2O_3 를 용융제로써 B_2O_3 를 첨가하였으며 소성과정에서 Eu(III) 가 Eu(II) 로 환원되도록 96%Ar+4%H₂의 환원분위기에서

고상반응시켜 형광체를 제조하여 발광특성과 장잔광특성을 조사하였다. 또한 형광체 합성시의 반응온도 및 반응시간 등이 모체결정에 미치는 영향에 대해서도 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시료

본 연구에서 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} 의 모체결정을 합성하기 위한 원료물질은 99.9% 고순도의 Aldrich Chemical Co. 제품으로서 BaCO_3 와 Al_2O_3 의 분말을 사용하였고, 모체결정에 도핑시키기 위한 부활제의 원료로는 고순도의 Aldrich Chemical Co. 제품으로 Eu_2O_3 의 분말이고 공부활제로써 99.9% Nd_2O_3 의 분말이었다. 용융제로서는 Wako Pure Chemical Ind. 제품의 B_2O_3 분말을 사용하였다.

2.2. 시료의 합성

BaCO_3 , Al_2O_3 , Eu_2O_3 , Nd_2O_3 와 용융제로 쓰인 B_2O_3 을 이용한 실험범위에서는 Al_2O_3 의 첨가량에 따른 발광스펙트럼 및 잔광을 확인하기 위하여 Al_2O_3 의 몰비를 1~4mol로 변화시키고 이에 대해서 용융제의 최적 조건을 확인하기 위하여 1~7wt% 비로 하여 구성하였으며, Table 1에서와 같은 몰비와 중량비가 되도록 혼합하고 Fig. 1과 같은 제조공정으로 실험하였다. 소성온도는 600~1500°C, 소성시간은 약 2시간 동안 실시하였다.

Table 1. Composition of Reaction Material for $\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ -doped Ba-Al-O

No.	BaCO_3 (mol)	Al_2O_3 (mol)	Eu_2O_3 (m mol)	Nd_2O_3 (m mol)	B_2O_3 (wt%)
BAEN1~4	1	1	5	10	1,3,5,7
BAEN5~8	1	2	5	10	1,3,5,7
BAEN9~12	1	3	5	10	1,3,5,7
BAEN13~16	1	4	5	10	1,3,5,7

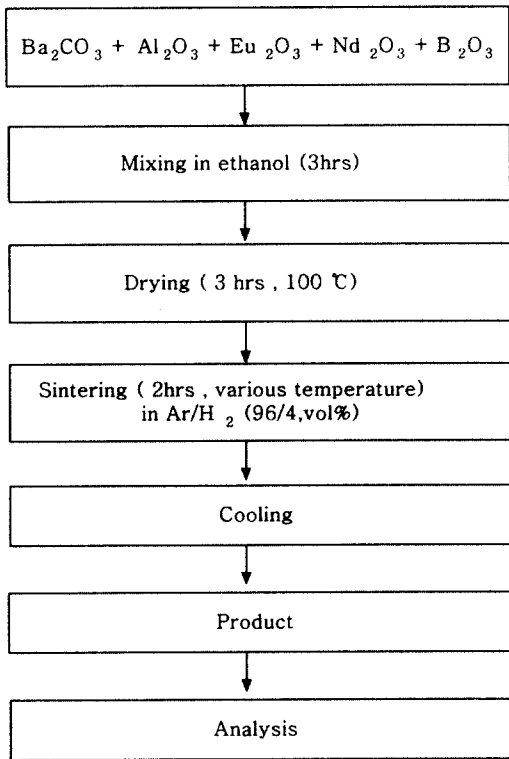


Fig. 1. Preparation procedure of Eu²⁺, Nd³⁺-doped Ba-Al-O.

2.3. 시료의 특성 분석

합성된 Eu, Dy 부활형 Ba-Al-O 계 형광체 분말시료의 결정구조 및 반응성을 조사하기 위하여 XRD (Model RTP300RC , Rigaku Co.) 를 사용하여 결정상을 확인하기 위해 10~70° 의 2θ 범위에서 구조를 확인하였다. 분석조건 은 target을 CuKα, 스캔속도는 10° /min로 하였다. 그리고 분말시료의 형상 및 분포상태는 SEM(Model S-2500c, Hitachi Co.)을 이용하여 관찰하였다. 시료의 여기 및 발광스펙트럼은 spectrofluorometer (Model 1800, SLM Instruments Inc.)를 사용하여 조사하였으며, 이때 Xe-lamp를 사용하여 340nm에서 여기시켰으며, 이때의 발광파장은 400~700nm까지 주사하여 얻었다. 여기스펙트럼은 발광파장을 500nm로 고정 후 200~480nm까지 주사하여 얻었다. 잔광은 2000 lux D₆₅-lamp를 여기원으로 하여 약 10분간 여기 시킨 후 Minolta(Co)의 LS-110을 이용하여 잔광을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 형광체 BaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD에 의한 분석을 수행하였다. Fig. 2는 BaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺형광체의 온도에 따른 XRD 분석결과이다. 각각 600°C와 800°C 하에서 소성된 형광체는 2θ 값이 23°, 24° 와 41° 부근에서 주된 회절피크를 가지는데 JCPDS 표준값과 비교한 결과 BaCO₃ 결정의 XRD 회절선을 나타내고 있다. 1200°C 이상의 온도범위에서 소성된 형광체에서는 2θ 값이 19°, 28°, 34° 와 40° 부근에서 주된 회절피크를 나타내었다. JCPDS 표준값과 비교한 결과 BaAl₂O₄ 결정이 나타내는 XRD 회절선 값과 일치하는 것으로 확인되었다. 800°C 이하의 온도 범위 하에서 BaCO₃가 Al₂O₃와 혼상으로 존재하고 있으며, 1200°C 이상의 온도 하에서는 BaAl₂O₄ 결정을 확인할 수 있었다.

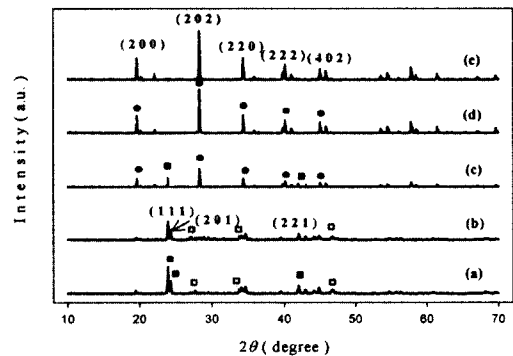


Fig. 2. XRD pattern of BAEN-3 at various temperature.

(a)600°C, (b)800°C, (c)1000°C, (d)1200°C, (e)1400°C.

(●)BaAl₂O₄ main peak, (■)BaCO₃ main peak, (□)Nd₂O₃ main peak.

Fig. 3은 BaCO₃의 몰비를 1mol로 고정시키고 Al₂O₃ mol수를 변화시킨 형광체의 XRD 분석결과이다. Al₂O₃ mol수가 증가함에 따라서 BaAl₂O₄ 결정이 가지는 회절피크는 확인되었으나 상당히 많은 잔 피크들을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 과량의 Al₂O₃ 첨가로 인한 것으로 사료되었다.

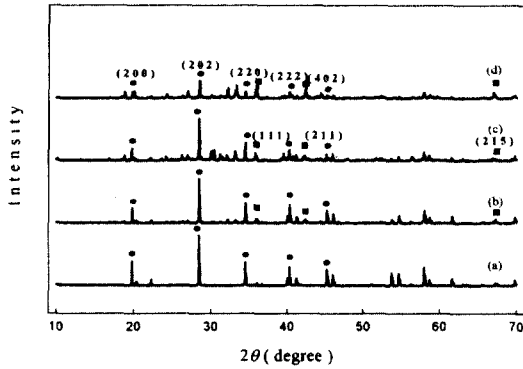


Fig. 3. XRD pattern of $\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ -doped Ba-Al-O at various host material with different molar ratio ($\text{BaCO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$) sintered at 1400°C . (a) 1:1, (b) 1:2, (c) 1:3, (d) 1:4. (●) BaAl_2O_4 main peak and (■) Al_2O_3 main peak.

Fig. 4는 BaCO_3 와 Al_2O_3 를 각각 1:1의 몰비로 하고 부활제와 공부활제로서 Eu_2O_3 와 Nd_2O_3 를 각각 0.005mol과 0.01mol로 혼합하여 고상 반응법에 의해 혼합된 형광체를 $800\sim 1400^\circ\text{C}$ 온도의 범위에서 열처리하여 제조된 형광체의 입자 크기와 표면상태를 확인하기 위해 얻은 결과이다. Fig. 4와 같이 제조된 형광체는 불규칙한 형상을 나타내며, 입자성장이 일어남을 알 수 있었다. (a)는 800°C 하에서 2시간 동안 열처리한 화합물로서 이 온도범위 하에서는 BaCO_3 의 분해반응이 일어나지 않아 얻고자 하는 BaAl_2O_4 를 확인 할 수 없었으나, Fig. 4(b), (c)와 (d)에서 나타내는 것과 같이 온도가 증가함에 따라 BaAl_2O_4 입자를 나타냈으며 온도의 증가에 따라 입자의 크기도 증가하였다. 소성온도가 1400°C 일 때 입자의 크기가 약 $2\sim 6\mu\text{m}$ 범위가 되었으며, Fig. 4에서 나타난 입자크기의 변화는 소성온도의 증가에 따른 일반적인 입자성장으로

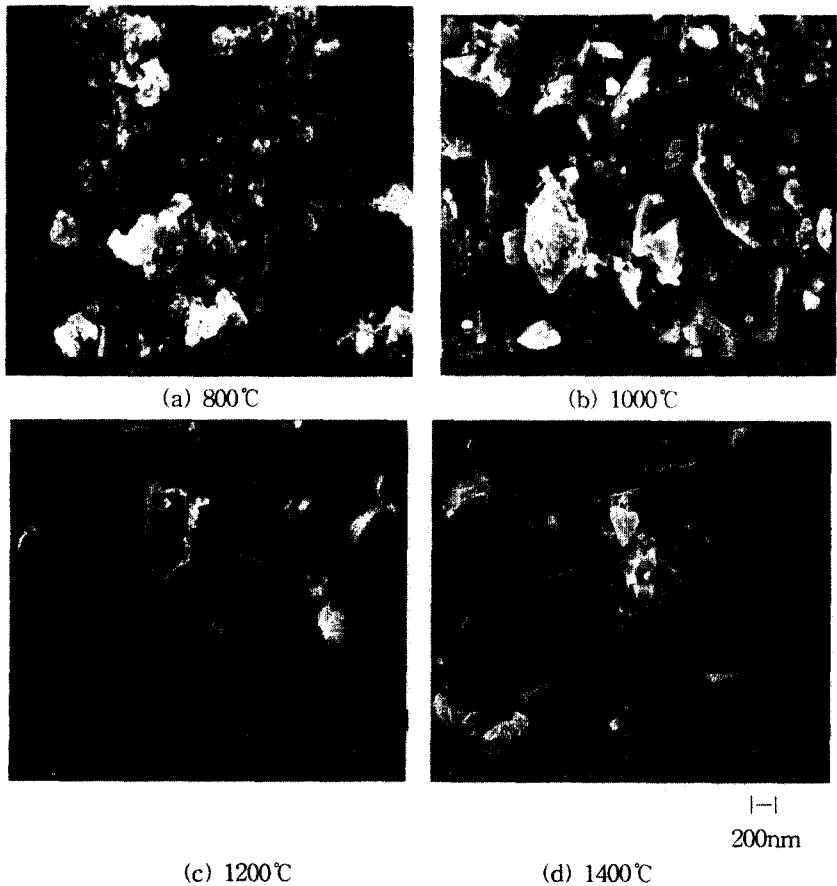


Fig. 4. SEM micrographs of BAED-10 at various temperature.

사료되었다[5,14]. Fig. 5는 BaCO₃와 Al₂O₃의 몰비가 1:3이며, 부활제와 공부활제로써 Eu₂O₃와 Nd₂O₃를 각각 0.005mol과 0.01mol로 하였고, 용융제로써 B₂O₃를 5wt% 혼합하여 고상 반응법으로 1400℃에서 2시간 동안 열처리한 형광체의 SEM사진을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 제조된 형광체는 응집되어 있지 않았는데, 이는 Al₂O₃의 과량첨가에 의한 것으로 생각되었다.



Fig. 5. SEM micrograph of BAEN-11 doped Ba-Al-O sintered at 1400°C.

Fig. 6은 BaCO₃와 Al₂O₃의 몰비를 1:1로 하여 BaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺를 pulse Xe 방전램프로 여기시켜 측정한 발광 및 여기스펙트럼의 발광특성을 나타낸 것이다. 발광스펙트럼의 측정은 상온 하에서 380~780nm범위에서 주사하여 얻었으며, 여기 스펙트럼은 발광파장을 500nm로 고정하여 200~480nm의 범위에서 측정하였다. Fig. 6과 같이 형광체는 청녹색 발광영역을 보였는데, 모체중심 BaAl₂O₄에 도핑시킨 부활제인 Eu²⁺의 4f⁶5d¹→4f⁷전이에 의한 발광이라 해석되었다[1-8]. 공부활제인 Nd³⁺의 전이에 의한 발광피크가 관찰되지 않은 점으로부터 형광체는 Eu²⁺만이 발광중심을 제공한다고 생각되었다. 발광파장을 500nm로 고정한 여기 스펙트럼에서는 최대 흡수피크가 340nm이었고, 250~440nm의 넓은 흡수스펙트럼을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 다양한 모체조성비를 가지는 BaCO₃와 Al₂O₃의 몰비를 각각 1:1, 1:2, 1:3, 1:4의 조성비로 했을 때의 Eu²⁺, Nd³⁺-doped Ba-Al-O 형광체의 발광스펙트럼을 나타낸 결과이다. Fig.

7과 같이 Al₂O₃의 몰수가 증가할수록 발광스펙트럼이 낮은 파장 쪽으로 이동함을 확인할 수 있었는데, Al₂O₃의 몰수가 증가함에 따라 Eu²⁺의 전이상태에 영향을 주는 결정장이 변화하여 부활제의 전이상태를 변화시켜 발광스펙트럼이 이동한 것으로 해석되었다.

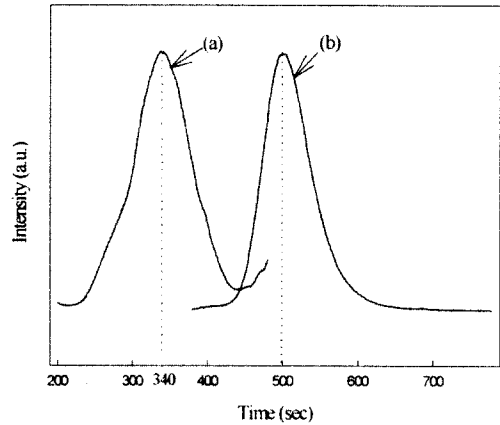


Fig. 6. Emission and excitation spectrum of BAEN-3 sintered at 1400°C.

- (a) emission spectrum of BaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺
- (b) excitation spectrum of BaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺

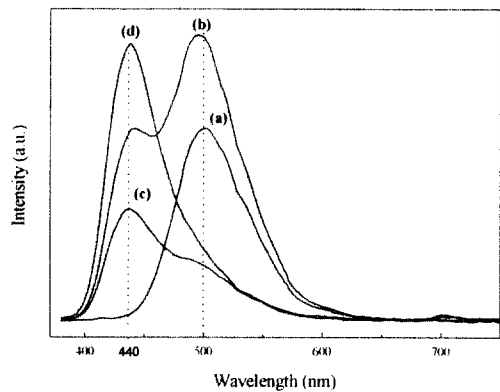


Fig. 7. Emission Spectra for Eu²⁺, Nd³⁺ -doped Ba-Al-O sintered at 1400°C with different host material molar ratio.

- (a) BaCO₃:Al₂O₃ = 1 : 1,
- (b) BaCO₃:Al₂O₃ = 1 : 2,
- (c) BaCO₃:Al₂O₃ = 1 : 3,
- (d) BaCO₃:Al₂O₃ = 1 : 4.

Fig. 8~10은 형광체의 잔광을 측정된 것으로서, 상온 하에서 여기원으로 2000 lux D₆₅-lamp를 사용하여 약 10분간 여기 시킨 후 어두운 상태에서 잔광 특성을 확인한 것이다. Fig. 8은 BaCO₃와 Al₂O₃의 몰비를 1:1로 하고 부활제와 공부활제를 Eu₂O₃와 Nd₂O₃의 몰수를 0.005mol과 0.01mol로 혼합하여 온도에 따른 장잔광 특성을 나타낸 그림이다. Fig. 2에서 1200℃ 이상의 온도에서 BaAl₂O₄ 결정 구조를 가지는 결과를 가지고 형광체를 각각의 온도 하에서 2시간 동안 열처리하였다. Fig. 8과 같이 1200℃ 이상의 온도 하에서 모두 장잔광 특성을 확인할 수 있었는데, 1400℃ 하에서 장잔광 특성이 가장 뛰어났고, 1400℃ 부근의 온도에서 형광체는 알맞은 트랩의 깊이와 밀도를 가지는 것으로 나타났다. Fig. 9는 부활제와 공부활제를 Fig. 8과 같이 혼합하고 모체의 조성비를 다양하게 하여 제조된 형광체의 장잔광 특성을 나타낸 결과이다. 모체 조성비가 (BaCO₃:Al₂O₃) 1:1과 1:3일 때 다른 조성비의 형광체보다 더 긴 장잔광 특성을 가짐을 확인할 수 있었다. 각각의 조성비에 따라서 모체가 가지는 트랩의 밀도와 깊이를 변화하는 것을 알 수 있었고, 근소한 차이지만 모체 조성비가 1:3일 경우, 가장 긴 장잔광 특성과 알맞은 트랩 깊이와 밀도를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 10은 형광체의 합성에 있어서 결정 성장을 촉진시키고 부활제의 결정 침투를 쉽도록 하는 용융제로 B₂O₃을 첨가하여 1400℃ 하에서 2시간 동안 열처리한 형광체의 장잔광 특성을 나타낸 결과이다. 용융제의 첨가량이 5wt%일 때 최대값을 나타내었고, 7wt% 이상의 용융제의 첨가는 오히려 특성을 저하시키는 결과를 초래하였다. 용융제의 첨가가 5wt%까지는 결정 내부의 균일 변형이 있으며, 5wt% 이상의 첨가에서는 더 이상의 변화가 없다고 보고되었다[7,8]. 용융제의 첨가에 의해서 발생하는 형광체 결정 내부의 균일 변형이 장잔광에 영향을 끼치는 것을 확인할 수 있었다.

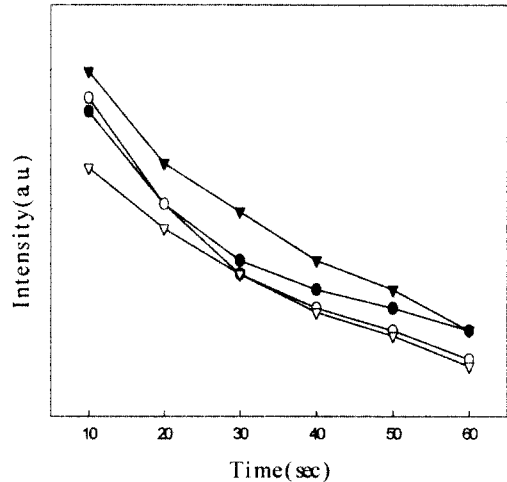


Fig. 8. After glow characteristics for BaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺ sintered at various temperature. (●;1200℃, ○;1300℃, ▼;1400℃ and ▽;1500℃)

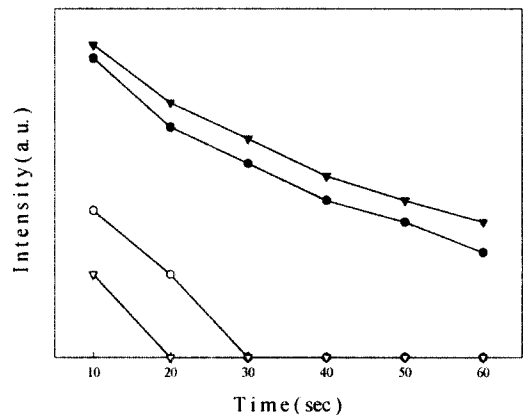


Fig. 9. After glow characteristics for Eu²⁺, Nd³⁺-doped Ba-Al-O at various host material molar ratio. (●; BaCO₃:Al₂O₃ = 1 : 1, ○; BaCO₃:Al₂O₃ = 1 : 2, ▼; BaCO₃:Al₂O₃ = 1 : 3, ▽; BaCO₃:Al₂O₃ = 1 : 4)

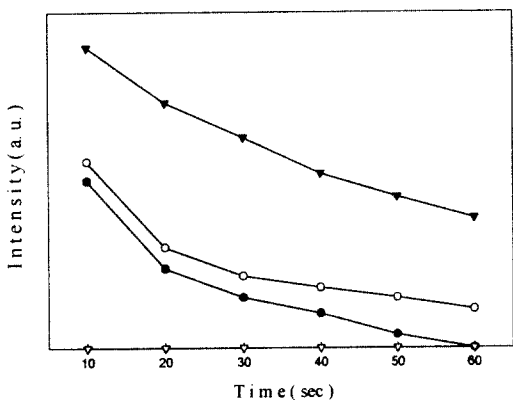


Fig. 10. After glow characteristics for Eu²⁺,Nd³⁺-doped Ba-Al-O (host material molar ratio 1:3) at various B₂O₃ wt%. (●; B₂O₃(1wt%), ○; B₂O₃(3wt%), ▼; B₂O₃(5wt%), ▽; B₂O₃(7wt%))

4. 결론

고상 반응법에 의해 Eu²⁺, Nd³⁺ 이온이 도핑된 Ba-Al-O계의 화합물을 일정한 몰비로 혼합한 후 환원분위기 하에서 2시간 동안 소성하여 얻은 시편의 형광 특성을 측정하여 비교 검토한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. Eu₂O₃와 Nd₂O₃를 도핑시킨 Ba-Al-O계 형광체에서 각 조성에 대한 조성물의 최적 조건은 모체중심의 몰비가 1:3, 부활제와 공부활제의 농도가 각각 0.005mol과 0.01mol임을 확인하였다.
2. BaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺ 형광체의 발광스펙트럼은 500nm를 최대 발광파장으로 하는 450~580nm의 폭넓은 발광파장을 확인 할 수 있었다. 발광파장을 500nm로 고정하여 측정된 여기 스펙트럼에서는 최대 흡수피크가 340nm로 250~440nm의 넓은 흡수스펙트럼을 확인할 수 있었고, 부활제로 사용된 Eu(II)만이 발광중심이 되고 공부활제는 발광 및 여기스펙트럼에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.
3. 제조된 형광체는 부활제와 공부활제의 첨가

량 변화에 관계없이 발광 및 여기스펙트럼은 거의 일정하였으며, 모체중심의 BaCO₃와 Al₂O₃의 몰비가 작을시는 영향을 받지 않았으나, Al₂O₃의 몰비가 커질 때는 발광스펙트럼이 낮은 파장쪽으로 이동하는 것을 확인하였다. Al₂O₃의 몰비가 증가함에 따라 발광중심이 되는 Eu(II)의 에너지준위 변화에 의해 결정장이 변화함을 확인할 수 있었다.

4. 공부활제로 Nd³⁺의 도입이 BaAl₂O₄:Eu²⁺ 형광체보다 긴 잔광특성을 확인하였고 공부활제들이 형광체내에서 모체의 알맞은 트랩깊이와 밀도를 가지게 하는 포획 중심의 역할을 함을 알 수 있었다.
5. 용융제로 사용된 B₂O₃의 첨가량이 5wt%일 때 잔광의 최대값을 나타내었고, 7wt% 이상의 용융제의 첨가는 오히려 잔광 특성을 저하시키는 결과를 초래하였다.

참고문헌

1. T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, and Y. Murayama, *J. Electronchem. Soc.*, **143**, 2670 (1996).
2. H. Yamamoto and T. Matsuzawa, *J. Luminescence*, **72-74**, 287 (1997).
3. T. Katsumata, T. Nabae, K. Sasajima, and T. Matsuzawa, *J. Crystal Growth*, **183**, 361 (1998).
4. R. SaKai, T. Katsumata, S. Komuro, and T. Morikawa, *J. Luminescence*, **85**, 149 (1999).
5. Byoung-Byu Kim, Yeon-Tae Yu, Gi-Seong Eom, and Yong-Ki Lee, *J. Kor. Asso. Crystal Growth*, **9**, 315 (1999).
6. T. Matsuzawa, K. Sasajima, T. Nabae S. Komuro, and T. Morikawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **13**, 413 (1999).
7. Y. Lin, Z. Zhang, F. Zhang, Z. Tang, and Q. Chen, *Material Chem. Physics*, **65**, 103 (2000).
8. H. Matsui, C. N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, and X. G. Zheng, *J. Electronchem. Soc.*, **147**, 4692 (2000).