

분무열분해법으로 제조된 SrAl₂O₄:Ho³⁺ 녹색 형광체의 발광특성

정경열[†] · 김우현

공주대학교 화학공학부
31080 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24
(2014년 12월 9일 접수, 2014년 12월 26일 수정본 접수, 2014년 12월 31일 채택)

Luminescence Characterization of SrAl₂O₄:Ho³⁺ Green Phosphor Prepared by Spray Pyrolysis

Kyeong Youl Jung[†] and Woo Hyun Kim

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam 31080, Korea
(Received 9 December 2014; Received in revised form 26 December 2014; accepted 31 December 2014)

요 약

Ho³⁺가 도핑된 SrAl₂O₄ 상향전환 형광체 분말을 분무열분해법으로 제조하고 활성제의 농도, 후 열처리 온도 변화에 따른 결정학적 구조와 발광 특성을 조사하였다. 또한 유기 첨가제 사용에 따른 형광체의 결정구조, 표면적 및 휘도 변화를 조사하였다. SrAl₂O₄:Ho³⁺는 Ho³⁺의 ⁵F₄/⁵S₂→⁵I₈ 전이에 기인한 강한 녹색 발광을 보였다. 가장 높은 발광 강도를 보이는 Ho³⁺ 농도는 0.1%였고, 그 이상의 농도에서는 활성 이온간 쌍극자-쌍극자 상호 작용에 의해 농도소강이 일어나 발광 휘도는 급격히 감소하였다. 여기 광원의 전력 세기에 따른 발광 휘도 변화 관찰로부터 SrAl₂O₄:Ho³⁺의 녹색 발광은 2광자가 관여된 바닥상태흡수-여기상태흡수 과정을 통해 효율적으로 일어남이 확인되었다. 합성된 분말의 주 상은 단사정계이고 일부 육방정계 상이 존재하였다. 후 열처리 온도를 1000 °C에서 1350 °C로 증가시키기에 따라 SrAl₂O₄:Ho³⁺는 육방정계 상이 줄어들면서 단사정계의 결정성이 향상되었다. 그러나 1350 °C에서도 일부 육방정계 상은 존재하였다. 구연산(CA)과 에틸렌 글리콜(EG)을 첨가해준 분무 용액으로부터 제조한 경우, 육방정계 상이 없는 순수한 단사정계 상으로 향상된 결정성을 가지는 SrAl₂O₄:Ho³⁺가 제조되었다. 또한 유기 첨가제와 함께 N,N-Dimethylformamide(DMF)를 분무용액에 넣어 줌으로써 형광체의 표면적을 크게 감소시킬 수 있었다. 그 결과 CA/EG/DMF를 넣고 제조한 SrAl₂O₄:Ho³⁺ 형광체는 유기 첨가물 없이 제조한 형광체에 비해 발광 휘도가 약 168% 향상되었다. 이러한 휘도 증대는 SrAl₂O₄:Ho³⁺ 형광체의 결정상이 순수해졌고, 결정성 증대와 표면 결함을 최소화시킨 결과라고 결론 지었다.

Abstract – Ho³⁺ doped SrAl₂O₄ upconversion phosphor powders were synthesized by spray pyrolysis, and the crystallographic properties and luminescence characteristics were examined by varying activator concentrations and heat-treatment temperatures. The effect of organic additives on the crystal structure and luminescent properties was also investigated. SrAl₂O₄:Ho³⁺ powders showed intensive green emission due to the ⁵F₄/⁵S₂→⁵I₈ transition of Ho³⁺. The optimal Ho³⁺ concentration in order to achieve the highest luminescence was 0.1%. Over this concentration, emission intensities were largely diminished via a concentration quenching due to dipole-dipole interaction between activator ions. According to the dependence of emission intensity on the pumping power of a laser diode, it was clear that the upconversion of SrAl₂O₄:Ho³⁺ occurred via the ground state absorption-excited state absorption processes involving two near-IR photons. Synthesized powders were monoclinic as a major phase, having some hexagonal phase. The increase of heat-treatment temperatures from 1000 °C to 1350 °C led to crystallinity enhancement of monoclinic phase, reducing hexagonal phase. The hexagonal phase, however, did not disappear even at 1350 °C. When both citric acid (CA) and ethylene glycol (EG) were added to the spray solution, the resulting powders had pure monoclinic phase without forming hexagonal phase, and led to largely enhancement of crystallinity. Also, N,N-Dimethylformamide (DMF) addition to the spray solution containing both CA and EG made it possible to effectively reduce the surface area of SrAl₂O₄:Ho³⁺ powders. Consequently, the

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kyjung@kongju.ac.kr

‡이 논문은 공주대학교 박규영 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

SrAl₂O₄:Ho³⁺ powders prepared by using the spray solution containing CA/EG/DMF mixture as the organic additives showed about 168% improved luminescence compared to the phosphor prepared without organic additives. It was concluded that both the increased crystallinity of high-purity monoclinic phase and the decrease of surface area were attributed to the large enhancement of upconversion luminescence.

Key words: Upconversion, Phosphor, Luminescence, SrAl₂O₄, Spray Pyrolysis

1. 서 론

형광체는 외부로부터 에너지를 흡수하여 고유의 가시광선을 내는 물질로 모체와 활성제로 구성되며 여기 에너지원에 따라 다양한 응용처를 가지고 있다. 발광 색과 휘도는 모체의 조성과 활성제의 종류에 크게 영향을 받으며 응용분야에 따라 최적의 모체와 활성제를 찾는 것이 중요하다. 최근 긴 파장의 근적외선(near infrared, NIR)를 짧은 파장의 가시광으로 전환시킬 수 있는 upconversion(UC) 형광체가 많은 관심을 받고 있다. 이는 UC 형광체가 3차원 디스플레이, 광저장 장치, 의료진단, 센서, 태양전지, 보안 잉크 등 다양한 응용처를 가지기 때문이다[1].

UC 현상은 1960년대 발견되었지만[2], 연구는 1990년대 980 nm 고출력 InGaAs 레이저 다이오드가 개발되면서 가속화되어 왔다. UC 형광체의 활성제로는 란타 계열의 Tm³⁺, Er³⁺, Ho³⁺ 등이 주로 이용되고 증감제로 Yb³⁺를 사용한다[2-4]. UC 현상은 비선형 anti-Stokes shift에 기인한 것으로 낮은 에너지의 빛이 2번 이상의 여기 과정을 통해 낮은 에너지의 광자를 높은 에너지의 광자로 방출하는 것을 말한다[5]. 모체에 도핑된 Ln³⁺ 활성제가 바닥상태 흡수(ground state absorption, GSA)와 여기상태 흡수(excited state absorption, ESA) 또는 활성제간 에너지 전달 전이(energy transfer upconversion, ETU)를 통해 여기된 전자는 가시광 빛을 내면서 다시 바닥 상태로 되돌아 간다. UC 형광체의 모체로 불소계 화합물이 주를 이루어 왔는데 이 중 -NaYF₄를 모체로 한 연구가 가장 많이 차지한다[6,7]. 이는 NaYF₄가 낮은 포논 에너지를 가져 발광효율이 높기 때문이다. 그러나 불소계 모체는 화학적, 열적 및 기계적 안정성이 좋지 않다는 단점이 있고, 까다로운 합성 조건을 요구해 응용처에 실제 적용시키는데 많은 한계가 있다[8]. 이에 반해 산화물계 모체를 기반으로 한 UC 형광체는 화학적, 열적 안정성이 뛰어나기 때문에 최근 많은 연구가 진행되고 있다[9-11].

UC는 Ln³⁺ 이온들의 4f 궤도의 내부 전이에 의해 일어나는데 이 4f 궤도는 채워진 5s와 5p 궤도에 의해 감싸져 있기 때문에 모체의 조성이나 결정장에 영향을 크게 받지는 않아 선 발광을 한다. 그럼에도 불구하고 모체의 종류에 따라 주 발광 파장은 차이를 가지는데 이는 효율적인 발광이 일어나는 에너지 준위가 모체의 조성에 영향을 받기 때문이다. 또한 형광체 모체 조성은 란타 이온들의 발광효율에 크게 영향을 준다. 이는 도핑된 활성제 간의 에너지 전달이 모체의 결정장이나 포논 에너지에 영향을 받기 때문이다. 회트류가 도핑된 SrAl₂O₄는 높은 발광 효율과 긴 잔광특성을 가지는 촉광체나 발광다이오드용 형광체로 연구되어 왔다[12-14]. SrAl₂O₄는 낮은 포논 에너지(465 cm⁻¹)를 가질 뿐만 아니라 열 및 화학적으로 높은 안정성을 가지고 있어 UC 형광체 모체로 적합하다. 최근 Rakov 등은 연소합성법으로 제조한 SrAl₂O₄:Er³⁺/Yb³⁺ 도핑된 SrAl₂O₄를 제조하여 UC 특성을 조사하였다[15]. 합성된 형광체는 980 nm 레이저 여기 하에서 강한 녹색 빛을 낼 수 있음을 확인하였다. 그러나 Ho³⁺가 도핑된 SrAl₂O₄의 UC 특성에 대한 연구는 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 SrAl₂O₄:Ho³⁺ UC 형광체를 합성하고 발광 특성을 조사하였다. 형광체의 발광 특성은 합성법에 따라 차이를 가지는데 불순물 상 없이 높은 결정성의 모체를 제조하는 것이 중요하다. 다 성분계인 SrAl₂O₄ 기반 형광체의 기존 합성법은 주로 고상법이다. 고상법으로 다성분계 화합물을 제조시 순수한 결정상을 얻기 위해서는 고온에서 장시간 열처리가 필요하고 또한 미세화를 위해 밀링과 수세 과정을 거친다. 이에 반해 분무열분해법은 대표적인 기상합성법으로 수초 이내에 다량의 분말을 연속적으로 제조할 수 있다. 특히, 분무 열분해법은 다성분계 기능성 분말의 조성을 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이 때문에 분무열분해법이 다양한 형광체 제조에 이용되고 있다[16-21]. 본 연구에서는 SrAl₂O₄:Ho³⁺ UC 형광체를 분무열분해법으로 제조하였고, 활성제인 Ho³⁺ 농도 및 후 열처리 온도가 발광 강도에 미치는 영향, 농도 소강 및 UC 발광 메커니즘에 대해 조사하였다. 또한 유기 첨가제를 분무용액에 첨가하여 발광 휘도를 개선시키는 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

분무열분해 공정을 이용한 Sr_(1-x)Al₂O₄:Ho_x UCP 제조하기 위해 strontium nitrate(Aldrich, 99%), aluminum nitrate nonahydrate(Aldrich, 98%), Holmium oxide(Aldrich, 99.9%)를 각각 Sr, Al 및 Ho의 전구체로 사용하였다. 구연산(Aldrich, 99.5%), 에틸렌 글리콜(Aldrich, 99.8%), 그리고 N,N-Dimethylformamide(Aldrich, 99.8%)를 유기 첨가제로 사용하였다. 분무열분해 장치는 1.7 MHz의 진동 17개로 구성된 액적 발생기, 석영관(직경 55 mm, 길이 1200 mm), 그리고 테플론 백필터로 구성하였다. 분무 용액은 필요한 Ho₂O₃를 질산으로 용해시킨 후 Sr 및 Al 전구체를 녹여 200 mL의 맑은 수용액으로 제조하였다. 분무 용액의 총 몰 수는 0.5 M, 부피는 400 mL로 고정시켰고 Ho의 농도는 Sr 성분 기준 0.01~2.0%까지 변화시켜 주었다. 유기 첨가제를 사용하는 경우는 전구체 염의 농도를 0.25 M로 하고 활성제 량을 고정시킨 상태에서 구연산과 에틸렌 글리콜은 각각 0.3 M, 그리고 N,N-Dimethylformamide은 1.0 M로 해 주어 분무용액을 제조하였다. 분무용액은 액적 발생기를 이용하여 액적화시킨 후 운반기체(공기, 20 L/min)에 의해 석영 반응기 내로 넣어 주었다. 이때 석영관의 온도는 900 °C로 고정하였다. 석영관을 지나면서 건조 열분해되어 형성된 분말은 관 출구에 설치된 테플론 백필터로 회수하였다. 회수한 전구체 분말은 결정화와 Ho³⁺의 활성화를 위해 1000, 1100, 1200, 그리고 1350 °C에서 공기 분위기 하에서 3시간 동안 열처리 하였다.

후 열처리를 거친 샘플들의 결정구조는 X-ray diffraction(Rigaku, MiniFlex600) 측정을 통해 분석하였고, 발광 특성 분석을 위해 975 nm 레이저(Optoenergy, PL980P330J)를 여기 광원으로 사용하고 형광분석기(Perkin Elmer, LS 55, Fluorescence spectrometer)를 이용하여 발광하는 빛의 스펙트럼을 측정하였다. 발광 스펙트럼은 파장 400~800 nm 범위에서 형광분석기의 slit 15, scan speed는 300 nm/sec의 조건에서 측정하였다. 여기 광원의 세기를 50~600 mA 범위에서 50 mA

단위로 변화시켜 주면서 발광 특성을 측정하였다. 후 열처리된 분말의 표면적은 ASAP 2000을 이용하여 질소 흡착 등온선을 측정하고 BET법에 의해 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 분무열분해법으로 제조한 SrAl₂O₄:Ho³⁺ UC 형광체의 발광 스펙트럼과 Ho³⁺ 활성화제의 에너지 준위를 나타낸 것이다. 합성된 형광체는 555 nm에서 강한 녹색 빛을 갖는데, 이는 여기된 광자가 Ho³⁺의 ⁵F₄ 혹은 ⁵S₂ 에너지 준위에서 ⁵I₈의 기저 상태로 떨어지면서 내는 빛이다. 녹색 빛 외에 3개의 작은 피크들이 관찰되는데, 이는 각각 Ho³⁺의 ⁵F₃→⁵I₈(492 nm), ⁵F₅→⁵I₈(672 nm), 그리고 ⁵F₄/⁵S₂→⁵I₇(765 nm) 전이에 기인한 것들이다. 이로부터 SrAl₂O₄는 UC 형광체의 모체로서 적합하고 Ho³⁺ 활성화이온 도핑하면 강한 녹색 발광을 구현할 수 있음을 확인하였다.

형광체 모체의 결정성은 발광 강도에 크게 영향을 준다. 높은 발광을 얻기 위해서 형광체 분말은 불순물 상이 없는 순수한 결정상과 높은 결정을 가져야 한다. 분무열분해법으로 제조한 전구체 분말은 짧은 체류시간 때문에 결정상을 형성하지 못하고 또한 Ho³⁺ 활성화제가 결정격자 내로 치환되어 들어가지 못하기 때문에 발광을 하지 않는다. 따라서 후 열처리를 통해 높은 결정성을 갖는 분말을 만들고 동시에 Ho³⁺ 이온을 결정 격자 내로 치환시켜 활성화를 시키는 것이 필요하다. 본 연구에서는 합성된 전구체 분말을 1000 °C에서 1350 °C까지 후 열처리 온도를 변화시키면서 발광특성을 조사하였다. Fig. 2는 후 열처리를 달리하여 제조한 분말의 XRD 스펙트럼이다. 후 열처리한 형광체 분말은 JCPDS # 34-0379 단사정계(monoclinic)의 SrAl₂O₄ 상을 가진다. 그러나 열처리 온도 1100 °C까지는 Sr₉Al₆O₁₈이 불순물 상으로 존재한다. 육방정계(hexagonal, JCPDS # 31-1336) 구조의 SrAl₂O₄의 (102) 면의 회절 피크는 2θ~29.09°에서 관찰되고 이는 단사정계 (220) 면의 회절 피크 2θ~29.3°와 겹친다. 따라서 육방정계 상의 존재는 단사정계 (220) 면의 회절 강도에 영향을 준다. Henderson과 Tayler는 단사정계(M)와 육방정계(H)가 공존할 때 식 (1)과 같이 R 값으로부터 육방정계 상의 존재를 검정할 수 있다고 제안하였다[22].

$$R = \frac{\bar{2}11_{mon}}{220_{mon} + 102_{hex}} \quad (1)$$

여기서, $\bar{2}11_{mon}$ 와 220_{mon} 는 단사정계 구조의 각 면의 회절 피크들의 강도이고, 102_{hex} 는 육방정계 구조의 가장 강한 회절 피크의 강도이

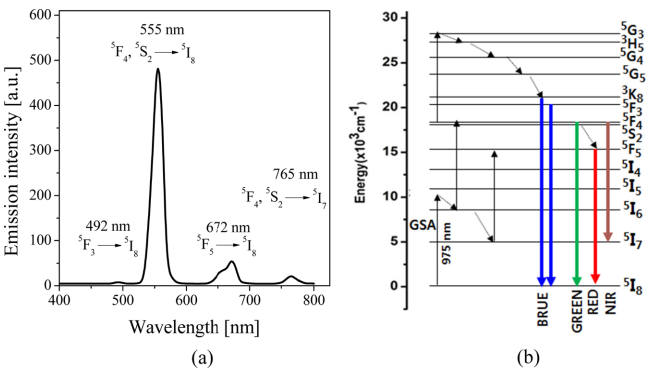


Fig. 1. (a) Emission spectrum of SrAl₂O₄:Ho³⁺ phosphor under 975 nm excitation and (b) energy level diagram of Ho³⁺ activators.

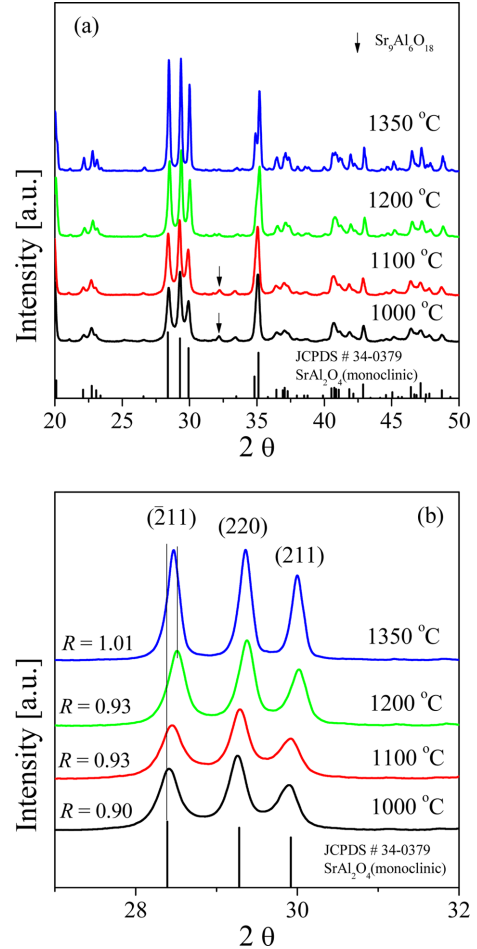


Fig. 2. XRD patterns of SrAl₂O₄:Ho³⁺ UCP powders calcined at various temperatures: (a) full spectra (b) enlarged patterns for (-211), (220) and (211) planes.

다. 육방정계 구조가 존재하지 않는 순수한 단사정계 존재하면 R_s 1.09가 되어야 한다. 만약 R 값이 1.09 보다 작다면 육방정계 상이 존재한다고 판단할 수 있다. 식 (1)을 사용하여 계산된 R 값을 Fig. 2(b) 내에 표시하였다. 후 열처리 온도가 증가함에 따라 R 값은 증가하였다. 이는 점차적으로 육방정계 상이 없어지고 단사정계 상이 많이 형성된다는 것을 의미한다. 즉 분말이 후 열처리 온도가 증가함에 따라 육방정계 상이 점차적으로 단사정계 상으로 전환된다고 볼 수 있다. 하지만 모든 열처리 영역에서 R 값은 1.09 이하이다. 따라서 1350 °C일 때에도 일부 육방정계 구조의 SrAl₂O₄가 존재한다.

SrAl₂O₄ 상의 $\bar{2}11$ 결정면에 대한 회절각 및 반가폭(full width at half maximum, FWHM) 값들을 Sherrer식에 대입하여 후 열처리 온도 변화에 따른 결정자 크기 변화를 관찰하였다. 계산된 결정자 크기는 1,000 °C에서 21.7 nm, 1,100 °C에서 24.6 nm, 1,200 °C에서 30.8 nm, 1,350 °C에서 47.5 nm로 후 열처리 온도가 증가함에 따라 점차적으로 증가했다. 즉 후 열처리의 온도가 높아짐에 따라 결정성이 증가하였다. 발광이 효율적으로 일어나기 위해서는 Ho³⁺ 이온이 결정격자의 Sr 자리에 치환되어야 한다. Ho³⁺ 이온 반경은 0.105 nm이고 Sr²⁺ 이온 반경은 0.127 nm이다. Fig. 2(b)에 나타낸 것과 같이 SrAl₂O₄의 회절 피크 중 주 회절 피크들은 오른쪽을 이동되어 있고, 이동 폭이 후 열처리 온도 1200 °C까지 점차적으로 커진다. 이는 Ho³⁺ 이온이 효과적으로 결정

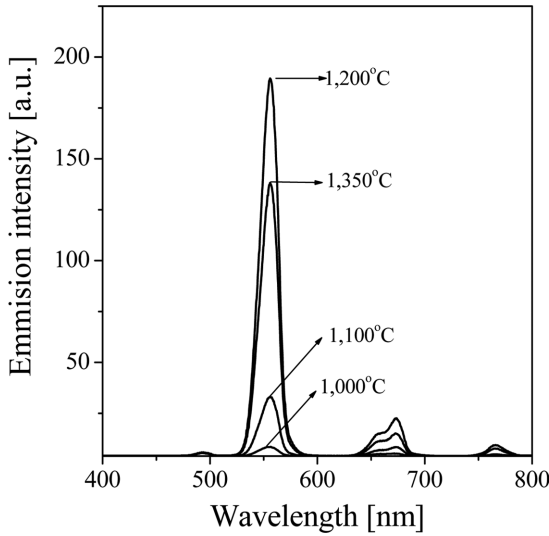


Fig. 3. Emission spectra (Sr_{0.999}, Ho_{0.001})Al₂O₄ UCP powders calcined at various temperatures.

격자 내로 치환되어 들어갔음을 의미한다. 그러나 1350 °C에서는 회절 각도가 1200 °C에 비해 작아졌다. 이는 결정격자 내로 치환된 Ho³⁺ 이온이 1350 °C에서는 다시 빠져 나온 결과로 해석된다.

합성된 SrAl₂O₄:Ho³⁺ UC 형광체의 후 열처리 온도에 따른 발광 특성을 조사하여 Fig. 3에 나타내었다. 1000 °C에서 열처리한 분말은 낮은 발광 세기를 보인다. 이는 XRD에서 보인 것과 같이 Ho 이온이 결정격자 내로 효과적으로 치환이 이루어지지 않은 결과이다. 발광 세기는 후 열처리 온도 1200 °C까지 급격히 증가하다가 1350 °C에서 다시 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 형광체의 발광 휘도는 결정상이 순수해지고 또한 결정성이 증가함에 따라 증가한다. XRD 결과에서 후 열처리 온도가 1000 °C에서 1350 °C로 증가함에 따라 결정상이 순수해졌고 결정성도 증가하였다. 따라서 후 열처리 온도에 따른 휘도 증가는 Ho³⁺ 활성 이온들이 SrAl₂O₄ 결정격자 내로 치환 정도가 증가하고 결정성이 증가 했기 때문이다. 그러나 1350 °C에서 휘도 감소한 것은 XRD 결과에서 보였듯이 Ho³⁺ 활성이온이 결정격자에서

일부 빠져 나왔기 때문이다. 이상의 결과로부터 분무열분해법으로 합성된 SrAl₂O₄:Ho³⁺ UC 형광체의 높은 발광 휘도를 얻기 위한 가장 적절한 후 열처리 온도는 1200 °C로 결정하였다.

활성 이온의 농도는 형광체 발광 휘도에 영향을 주는 주요 인자이다. 활성 이온의 증가는 발광 사이트 수가 증가하는 것과 같기 때문에 발광 휘도는 증가한다. 하지만 활성 이온이 임계 농도 이상이 되면 활성이온 간 비발광 에너지 전달이 일어나 휘도를 감소시키는 농도 소강 현상이 발생한다. 이러한 임계 농도는 합성 방법에 따라 차이를 보인다. 그 이유는 결정격자 내에서 활성 이온들의 분포도가 달라지기 때문이다. 따라서 최적의 활성 이온 농도는 실험적을 통해 결정해야 된다. Fig. 4(a)는 Ho³⁺ 활성 이온의 농도를 달리하여 합성한 형광체의 발광 스펙트럼이고, Fig. 4(b)는 녹색 발광 강도를 Ho³⁺의 농도의 함수로 나타낸 것이다. 중심 발광 위치는 Ho³⁺의 농도에 영향을 받지 않았다. 이는 발광이 Ho³⁺의 f-f 전위에 의해 일어나는데 f 궤도는 채워진 5s와 5p 궤도에 의해 감싸져 있기 때문에 모체의 결정장에 영향을 받지 않기 때문이다. 또한 Ho³⁺ 농도에 상관없이 녹색 발광이 가장 강하다. 이는 활성 이온의 농도에 상관없이 주 발광은 ⁵F₄/⁵S₂→⁵I₈ 전이에 의해 이루어진다는 것을 의미한다.

발광 강도는 Ho³⁺ 농도가 증가함에 따라 급격히 증가하다가 점차적으로 감소하였다. 가장 높은 발광 세기는 Ho³⁺의 농도가 0.1%일 때 이다. 0.1% 보다 높은 농도에서는 발광 세기가 급격한 감소하는데 이는 활성 이온간 비발광 전위가 일어났기 때문이다. 이러한 농도 소강 현상은 교환 상호작용 또는 쿨롱 상호작용의 결과로 비발광 에너지 전이에 의해 일어난다. 농도소광 결과로부터 에너지 전이에 대한 임계 거리(R_c)는 다음 식을 이용하여 계산할 수 있다[23].

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3} \quad (2)$$

여기서, V는 단위 셀 부피, N은 단위 셀 내에 Z 원자 수, 그리고 x_c는 농도 소강이 일어 나는 활성 이온의 몰 분율이다. 단사정계 SrAl₂O₄의 V=382.75Å³, N=4이며, 실험 결과로부터 얻은 x_c=0.001이다. 이를 이용해서 계산한 임계거리는 약 56 Å이다. 교환 상호작용은 약 5 Å 이내에서 일어난다고 알려져 있다. 따라서 SrAl₂O₄:Ho³⁺ 형광체의 농도 소광은 교환 상호작용이 아닌 쿨롱 상호작용에 기인한 것이다.

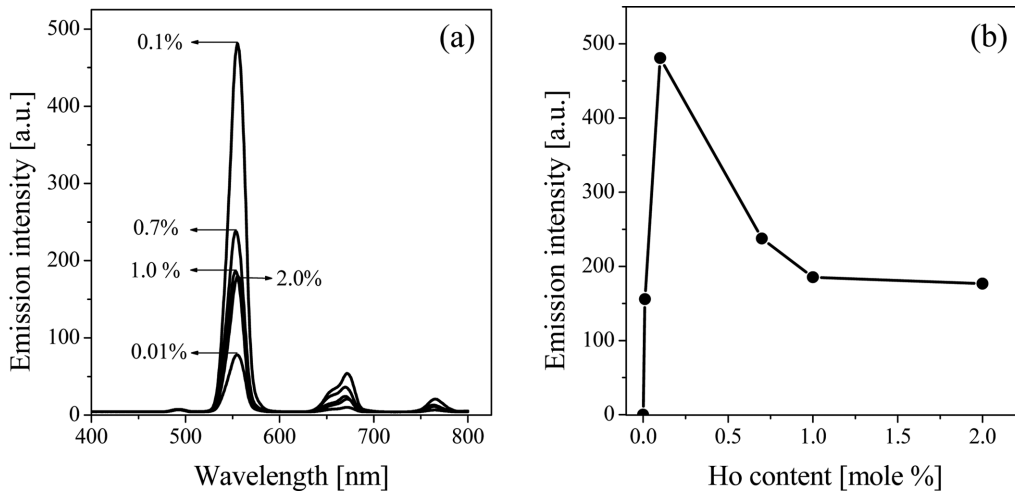


Fig. 4. (a) Emission spectra for SrAl₂O₄:Ho³⁺ UCs prepared with changing the content of Ho³⁺ and (b) changes in the intensity of green emission as a function of Ho³⁺ concentration.

쿨롱 효과에 의한 에너지 전달은 공진에 참여하는 전자 오비탈의 극성 종류에 따라 쌍극자-쌍극자(dipole-dipole), 쌍극자-사극자(dipole-quadrupole), 사극자-사극자(quadrupole-quadrupole) 상호작용으로 나눌 수 있다. 활성 이온당 발광 강도는 식(3)으로 표현된다[24].

$$\frac{I}{x} = \frac{K}{1 + \beta x^{Q/3}} \quad (3)$$

여기서, I 는 발광 강도, x 는 활성제의 농도이고, K 및 β 는 상호작용 상수이다. Q 는 쿨롱 상호작용의 특징을 짓는 변수로 $Q=6, 8, 10$ 은 각각 쌍극자-쌍극자, 쌍극자-사극자, 사극자-사극자 전이를 의미한다. $\beta x^{Q/3} \gg 1$ 라고 가정하면, 식(3)은 아래와 같이 나타낼 수 있다[25].

$$\ln\left(\frac{I}{x}\right) = A - \frac{Q}{3} \ln(x) \quad (A = \ln K - \ln \beta) \quad (4)$$

농도 소강이 일어나는 임계 농도 이상에서 $\ln(I/x)$ 를 $\ln(x)$ 의 함수로 나타낸 후 기울기 값으로부터 Q 값을 얻을 수 있다. Fig. 5는 $\ln(I/x)$ -

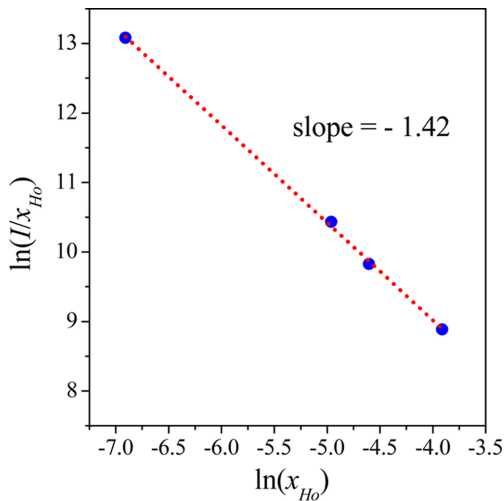


Fig. 5. A plot of $\ln(I/x_{Ho})$ v.s. $\ln(x_{Ho})$ for $SrAl_2O_4:Ho^{3+}$ UC phosphor particles prepared by spray pyrolysis.

$\ln(x)$ 플롯으로 기울기가 -1.42이고 $Q \approx 6$ 이 된다. 따라서 $SrAl_2O_4$ 에서 Ho^{3+} 의 발광 소광은 쌍극자-쌍극자 상호작용에 의해 이루어진다고 결론지었다.

UC 발광 강도는 NIR 레이저의 pumping power와 $I \propto P^n$ 의 함수 관계가 있다. 여기서 I 는 발광 세기이며, P 는 레이저의 pumping power이고, n 은 UC에 관여한 NIR 광자의 수이다. 975 nm 레이저의 전류 밀도를 변화시켜 주면서 발광 세기 변화를 조사하였고, 그 결과를 Fig. 6(a)에 나타내었다. 발광 강도는 전류밀도가 증가하면 증가한다. 이는 유입되는 NIR 광자 수가 많아지기 때문이다. Fig. 6(b)는 녹색(555 nm)에서 발광 강도를 pumping power($P=I \times V$)의 함수로 나타낸 것이다. $\ln(I)-\ln(P)$ 플롯에서 기울기 값은 약 2.1이다. 즉 녹색 발광은 2개의 NIR 광자에 의해 일어난다. Ho^{3+} 은 NIR 빛을 흡수하여 $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$ 로 여기(GSA)된 후 다시 NIR 빛을 받아서 $^5I_6 \rightarrow ^5F_4$ 전이(ESA)가 일어난 후 녹색 가시광을 내면서 기저상태로 떨어진다. 따라서 $SrAl_2O_4:Ho^{3+}$ 형광체의 UC 발광은 GSA-ESA 과정을 통해 일어난다.

형광체의 휘도를 높이기 위해서는 $SrAl_2O_4$ 가 순수한 단상정계를 가져야 하고, 높은 결정성과 내부 결함이 없는 상태로 제조하는 것이 필요하다. XRD 분석(Fig. 2)에서 보였듯이 제조한 형광체 분말은 단상정계가 주상을 이루지만 육방정계 상이 포함되어 있다. 이를 개선해 주기 위해 본 연구에서는 구연산(citric acid, CA)과 에틸렌 글리콜(ethylene glycol, EG)을 분무 용액 제조 단계에서 첨가해 주었다. CA는 전구체 용액 내에서 Sr과 Al 염과 착물을 형성하여 균일한 침전을 유도할 수 있고, 또한 EG와 반응하여 겔화되기 때문에 국부적인 침적을 막는 효과가 있다. 치밀한 구조의 분말을 만들기 위해 Dimethylformamide(DMF)를 건조 조절제(drying control chemical agent, DCCA)로 사용하였다. Fig. 7은 유기 첨가제를 사용하여 제조한 $SrAl_2O_4:Ho^{3+}$ 형광체를 1200 °C에서 열처리한 후 측정된 발광 스펙트럼과 XRD 분석 결과이다. 유기첨가제 없이 제조한 샘플에 비해 CA와 EG를 첨가하여 제조한 경우 발광 세기는 약 124%였고, DMF를 추가적으로 넣어 제조한 샘플의 경우 발광세기는 268%였다. 합성한 샘플들에 대해 발광세기, 결정자 크기, R값, 그리고 BET 표면적을 Table 1에 정리하였다. 결정자 크기는 유기 첨가제를 넣어 줌으로써 크게 증가하였다. 이는 결정성이 향상되었다는 것을 의미한다. XRD

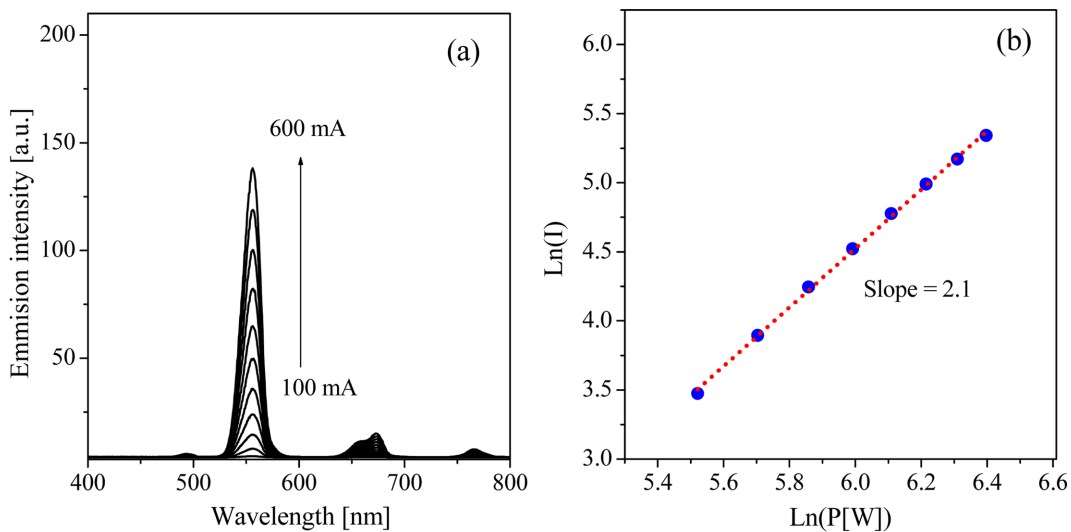


Fig. 6. (a) Emission spectra of $SrAl_2O_4:Ho_{0.001}^{3+}$ phosphors calcined at 1200 °C and (b) Ln-Ln plot of emission intensity as a function of pumping power.

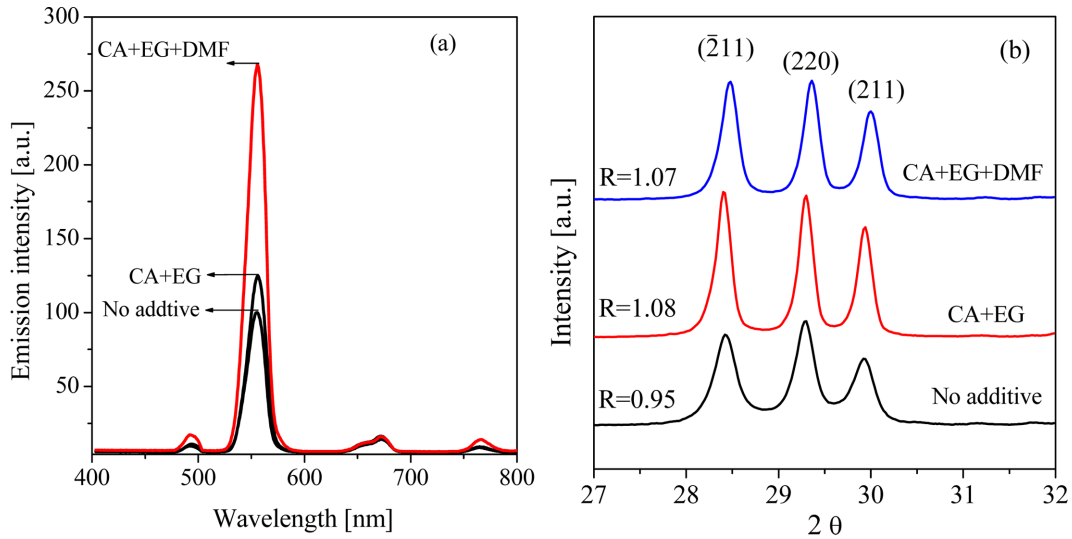


Fig. 7. Effect of organic additives on emission spectra (a) and XRD patterns (b) for SrAl₂O₄:Ho_{0.001}³⁺ powders prepared by spray pyrolysis.

Table 1. Summary of emission intensity, crystallite size, R value, and BET surface area of SrAl₂O₄:Ho³⁺ upconversion phosphor particles prepared by spray pyrolysis

Additive type	Relative emission intensity [%]	Crystallite size [nm]	R value	Surface area [m ² /g]
No additive	100	28	0.95	5.4
CA+EG	124	43	1.08	2.5
CA+EG+DMF	268	40	1.07	1.6

결과와 식 (2)를 이용해 계산한 R 값을 계산하였다. 첨가제를 사용하지 않은 경우 R=0.95이고, CA와 EG를 넣어 준 경우와 CA, EG 및 DMF를 넣고 제조한 경우 각각 R=1.08과 R=1.07로 이론적인 값에 가까웠다. 이러한 R 값 변화로부터 유기 첨가제를 넣어 준 경우 육방정계 구조는 점차적으로 없어지고 순수한 단사정계 구조의 SrAl₂O₄가 형성되었다는 것을 확인하였다. BET 표면적도 유기 첨가물 없이 제조한 경우 5.4 m²/g이지만 유기 첨가물 CA+EG+DMF를 넣어 준 경우 1.6 m²/g으로 크게 감소하였다. 이러한 표면적 감소는 분말이 치밀한 구조를 가지며 표면 결함이 크게 줄어들었다는 것을 의미한다. 이러한 결과로부터 CA 및 EG를 유기 첨가제로 사용함으로써 순수한 단사정계의 SrAl₂O₄를 제조 가능하고 결정성 향상이 가능함을 확인하였다. 나아가 CA/EG와 함께 DMF를 추가적으로 넣어 줌으로써 고순도 결정상과 높은 결정성을 유지하면서 표면적이 작은 형광체 분말을 제조할 수 있었고 그 결과 SrAl₂O₄:Ho³⁺의 발광 휘도는 약 126% 향상되었다.

4. 결 론

분무열분해법을 이용하여 SrAl₂O₄:Ho³⁺ UC 형광체 분말을 제조하고 후 열처리 온도, 활성제의 농도 및 유기 첨가제 사용에 따른 결정학적 구조 및 발광 특성을 조사하였다. 합성된 형광체는 Ho³⁺의 ⁵F₄/⁵S₂→⁵I₈ 전이에 기인한 녹색 발광이 효율적으로 일어남을 확인하였다. 발광 휘도 측면에서 가장 적절한 후 열처리 온도 및 활성제 농도는 각각 1200 °C와 0.1%였다. Ho³⁺의 농도가 0.1% 이상이 되면 활성 이온간 쌍극자-쌍극자 상호 작용에 의한 농도 소강이 일어남을

확인하였다. XRD 분석에서 합성된 형광체 분말의 주 상은 단사정계이고 일부 육방정계 상이 존재함을 확인하였다. 구연산과 에틸렌 글리콜을 첨가하여 제조한 SrAl₂O₄:Ho³⁺ 형광체는 육방정계 상이 없는 순수한 단사정계 상을 가졌고 결정성이 크게 향상되어 발광 휘도가 크게 향상되었다. 또한 구연산 및 에틸렌 글리콜과 함께 DMF를 추가적으로 첨가해 줌으로써 결정상의 순도와 결정성을 높게 유지하면서 표면적을 크게 줄일 수 있었다. 그 결과 구연산/에틸렌 글리콜/DMF를 넣고 제조한 SrAl₂O₄:Ho³⁺ 형광체는 유기 첨가물 없이 제조한 형광체에 비해 약 168% 높은 휘도를 보였다.

References

- Hasse, M. and Schäfer, H., "Upconverting Nanoparticles," *Angw. Chem. Int. Ed.*, **50**, 5808-5829(2011).
- Li, X., Zhang, F. and Zhao D., "Highly Efficient Lanthanide Upconverting Nanomaterials: Progress and challenges," *Nano Today*, **8**, 643-676(2013).
- DaCosta, M. V., Doughan, S., Han, Y. and Krull, U. J., "Lanthanide Upconversion Nanoparticles and Application in Bioassays and Bioimaging: A Review," *Anal. Chim. Acta*, **832**, 1-33(2014).
- Sun, Q.-C., Munderoor, H., Ribot, J. C., Singh, V., Smalyukh, I. I. and Nagpal, P., "Plasmon-enhanced Energy Transfer for Improved Upconversion of Infrared Radiation in Doped-lanthanide Nanocrystals," *Nano Lett.*, **14**, 101-106(2014).
- Auzel F., "Upconversion and Anti-stokes Processes with f and d ions in Solids," *Chem. Rev.*, **104**, 139-173(2004).
- Jiao, Y., Gao, X., Lu, J., Chen, Y., He, W., Chen, X., Li, X. and Li, R., "Hydrothermal Synthesis of the Intense Green Photoluminescence of Hexagonal Phase NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ Microcrystals," *J. Alloys Comp.*, **549**, 245-253(2013).
- Zeng, J.-H., Su, J., Li, Z.-H., Yan, R.-X. and Li, Y.-D., "Synthesis and Upconversion Luminescence of Hexagonal-phase NaYF₄:Yb,Er³⁺ Phosphors of Controlled Size and Morphology," *Adv. Mater.*, **17**, 2119-2123(2005).
- Wang, Z., Gu, F., Wang, Z. and Han, D., "Solvochemical Synthesis of CeO₂:Er/Yb Nanorods and Upconversion Luminescence Charac-

- terization," *Mater. Res. Bull.*, **53**, 141-144(2014).
9. Joshi, C., Rai, A., Dwivedi, Y. and Rai, S. B., "Color Tunable Emission from $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ Phosphor Prepared by Combustion Method," *J. Lumin.*, **132**, 806-810(2012).
 10. Singh, V., Rai, V. K., Al-Shamery, K., Haase, M. and Kim S. H., "NIR to Visible Frequency Upconversion in Er^{3+} and Yb^{3+} Codoped ZrO_2 Phosphor," *Appl. Phys. A*, **113**, 747-753(2013).
 11. Das, S., Reddy, A. A. and Prakash, G. V., "Strong Green Upconversion Emission from $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped KCaBO_3 Phosphor," *Chem. Phys. Lett.*, **504**, 206-210(2011).
 12. Shin, H., Ullah, S. and Chung K., "Effect of Nominal Substitution of Dy^{3+} for Host Cations in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor on Phase Evolution and Long Afterglow Luminescence," *J. Alloys Comp.*, **544**, 181-187(2012).
 13. Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M.-H., Garcia, A. and Mercier, T. L., "Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-lasting Phosphors Eu^{2+} -doped SrAl_2O_4 with Codopants Dy^{3+} and B^{3+} ," *Chem. Mater.*, **17**, 3904-3912(2005).
 14. Chen, I.-C. and Chen, T.-M., "Sol-gel Synthesis and the Effect of Boron Addition on the Phosphorescent Properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ Phosphors," *J. Mater. Res.*, **16**, 644-651(2001).
 15. Rakov, N. G. and Maciel, G. S., "Infrared-to-visible Frequency Upconversion in SrAl_2O_4 Powders Containing Er^{3+} and Yb^{3+} ," *Appl. Phys. B*, **98**, 435-438(2010).
 16. Kim, J. H. and Jung, K. Y., "Preparation and Luminescence Characterization of Fine-sized $\text{LaSr}_2\text{AlO}_5:\text{Ce}$ Phosphor Prepared by Spray Pyrolysis," *J. Lumin.*, **131**, 1487-1491(2011).
 17. Cho, J. S., Lee, S. M., Jung, K. Y. and Kang, Y. C., "Large-scale Production of Fine-sized $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ Phosphor Microspheres with a Dense Structure and Good Photoluminescence Properties by a Spray-drying Process," *RSC Adv.*, **4**, 43606-43611(2014).
 18. Jung, K. Y., Lee, H. W., Kang, Y. C., Park, S. B. and Yang, Y. S., "Luminescent Properties of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn},\text{Eu}$ Green Phosphor Prepared by Spray Pyrolysis Under VUV Excitation," *Chem. Mater.*, **17**, 2729-2734(2005).
 19. Jung, K. Y., Lee, H. W. and Jung, H. K., "Luminescent Properties of $(\text{Sr},\text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{B}^{3+}$ Particles as a Potential Green Phosphor for UV LEDs," *Chem. Mater.*, **18**, 2249-2255(2006).
 20. Jung, K. Y., Lee, D. Y., Kang, Y. C. and Park, S. B., "Size-dependent Luminescent Properties of Hollow and Dense $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ Blue Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 1072-1080(2004).
 21. Kim, M. N. and Jung, K. Y., "Synthesis and Luminescence Enhancement of Strontium Aluminate Green Phosphor Via Spray Pyrolysis," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 594-599(2011).
 22. Henderson, C. M. B. and Taylor, D., "The structural Behavior of the Nepheline Family: (1) Sr and Ba Aluminate (MAl_2O_4)," *Miner. Mag.*, **45**, 111-127(1982).
 23. Wang, D., Yin Q., Li, Y. and Wang, M., "Concentration Quenching of Eu^{2+} in $\text{SrO6Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor," *J. Mater. Sci.*, **37**, 381-393(2002).
 24. Jung, K. Y. and Jung, H.-K., "Luminescence Optimization of Eu-doped $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}$) Red Phosphor Using Spray Pyrolysis," *J. Lumin.*, **130**, 1970-1974(2010).
 25. Wang, D., Yin, Q., Li, Y. and Wang, M., "Concentration Quenching of Eu^{2+} in $\text{SrOAl}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor," *J. Lumin.*, **97**, 1-6(2002).