Effect of Heat-treatment Atmosphere on Photoluminescence of Eu-doped Li-Al-O System

Jeong Seog Kim*, Chae Il Cheon**, and Ki-Woong Chae**†

*Department of Display Engineering, Hoseo University, Asan, Chungnam 336-795, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Hoseo University, Asan, Chungnam 336-795, Korea

(Received September 11, 2013; Revised November 1, December 20, 2013; Accepted December 20, 2013)

열처리 분위기가 Eu 이온이 첨가된 Li-Al-O계 형광체 특성에 미치는 영향

김정석* · 천채일** · 채기웅**†

*호서대학교 디스플레이공학과

**호서대학교 신소재공학과

(2013년 9월 11일 접수 ; 2013년 11월 11일, 12월 20일 수정 ; 2013년 12월 20일 채택)

ABSTRACT

New green phosphor is synthesized by reducing $\text{LiAlO}_2 : x\text{Eu}^{3+}$ phosphors in a low pressure H_2 atmosphere. The $\text{LiAlO}_2 : x\text{Eu}^{3+}$ prepared by a solid state reaction method is reported as red phosphor. The effect of the reduction treatment on the $\text{LiAlO}_2 : x\text{Eu}^{3+}$ on the crystalline phase change and photoluminescence (PL) property are characterized. The reduced phosphor had a broad green light spectrum centered at 524 nm. The PL intensity of the reduced phosphor increased to a maximum at the reduction temperature of 1100°C . The PL intensity decreased with a further increase in the reduction temperature. The crystalline phase constituting the reduced phosphor varied with the temperature. A new crystalline phase $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ was observed at 1100°C . The origin of the green-light emission is discussed in relation to the crystalline phase change.

Key words : Phosphor, Europium, Lithium aluminate, Reduction atmosphere

1. 서 론

LED 칩의 발광효율 및 형광체 기술의 급속한 발전으로 LED는 다양한 전자디스플레이소자의 부품으로 사용이 되고 있으며, 에너지 절감 및 친환경 이슈와 관련하여 이들 소자의 산업적 적용은 앞으로도 빠르게 진행될 것으로 판단된다. 그런데 이들 소자의 성능향상과 수명연장을 위해서는 우수한 발광효율 및 연색성을 갖는 형광체 조성과 제조 공정의 개발이 필수적이다. 기존 형광체 및 새로운 형광체 개발에 있어서 중요한 역할을 해 온 재료는 주로 희토류 이온들이다. 특히, Eu 이온은 다양한 세라믹스 기지상에 첨가되어 우수한 형광특성을 보여 주고 있다.^{1,2)} 물론, 이러한 희토류 금속이온에 의한 형광 특성은 모체 (기지재료, 세라믹 재료)의 종류에 따라 크게 영향을 받는다.

한편, 형광체의 일반적인 제조방법은 고상합성법^{3,4)}, 졸-겔법^{5,6)}, 열수방법⁷⁾ 및 연소합성법^{8,9)} 등으로 다양하게 적

용되고 있다. 이들 중 고상합성법이 가장 간단하며 손쉽게 형광물질을 합성할 수 있는 방법으로 알려져 있는데, 합성하는 과정에서 합성온도, 그리고 합성 후 이루어지는 환원 열처리¹⁰⁾와 온도 등의 여러 변수들이 형광체의 물성을 좌우하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 적색형광체인 Eu 이온이 첨가된 LiAlO_2 ($\text{LiAlO}_2:\text{Eu}^{3+}$)을 이용하여 고상합성법으로 합성하고 새로운 열처리공정을 도입하여 새로운 녹색 형광체를 제조하였다. 그리고 형광체의 결정상 변화, 발광특성 변화, 및 발광기구 등을 고찰하였다. 기존에 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 계를 이용한 형광체는 거의 보고된 바가 없으며, 이제까지 알려진 것으로는 LiAlO_2 에 Eu 또는 Fe를 첨가한 적색형광체가 보고되어 있다.^{6,8)} LiAlO_2 는 잘 알려져 있지 않은 형광체이나 열적으로 안정한 결정구조를 가지고 있어 형광체 및 고체 레이저 모체로서 적합한 물성을 가진 것으로 보고되었다.^{11,12)} 본 연구에서는 진공 환원분위기 열처리를 통해 새로운 녹색형광체를 제조하는 것을 목적으로 하였다. 기존에 보고된 형광체 조성인 $\text{LiAlO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 에 진공환원분위기라는 새로운 공정을 도입함으로써 Li-Al-O : Eu계에서 새로운 형광체 물질을 개발할 수 있는 가능성을 제시하였다.

†Corresponding author : Ki-Woong Chae

E-mail : chaekw@hoseo.edu

Tel : +82-41-540-5765 Fax : +82-41-548-3502

2. 실험 방법

본 연구에서 Eu 이온이 첨가된 LiAlO_2 형광체는 2단계를 거쳐 제조하였다. 최종 형광체 조성물은 $\text{LiAlO}_2 : x\text{Eu}$ 로 나타내어진다. 첫 단계로, 출발원료를 Li_2CO_3 , Al_2O_3 (AKP-50, Sumitomo) 및 Eu_2O_3 (99.9% STREM Co.)로 하여 Eu/Li의 몰비(x)가 0.01, 0.1, 0.2, 0.5가 되도록 원료 분말의 조성을 맞추었고, 일반적인 고상합성법으로 합성하였다. 각각의 조성에 따라 칭량된 분말들은 알코올을 용매로 막자사발을 이용하여 혼합하였다. 이후 건조하고, 고순도의 알루미늄나 도가니에 넣어 850°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온시켜 공기 중의 분위기에서 5시간 동안 열처리하였다. 이후 분쇄하고 1100°C 에서 5시간 동안 다시 한번 열처리함으로써 1단계의 적색형광체를 얻었다.

이렇게 얻어진 Eu 이온이 첨가된 LiAlO_2 형광체 분말을 가지고 다시 2단계 열처리공정을 실시하였다. 알루미늄나 도가니에 넣어 흑연 발열체의 소결로에서 진공 환원분위기 처리를 하였다. 환원 분위기는 진공소결로의 내부를 0.01 torr까지 진공으로 만들고, 이후 고순도 수소(99.999%)를 흘려 챔버의 내부압력을 1 torr로 유지하면서 1000°C , 1100°C , 그리고 1200°C 의 온도에서 각각 5시간 동안 열처리를 실시하여 최종형광체를 제조하였다.

각각의 단계에서 얻어진 분말들은 XRD로 상분석을 행하였으며, UV-VIS Fluorescence Spectrometer를 이용하여 PL (Photoluminescence) 특성을 측정하였다. 아울러, 합성된 분말들의 미세조직을 주사전자현미경 (SEM) 및 EDX로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 LiAlO_2 에 Eu 이온 ($\text{Eu}/\text{Li} = 0.1$)을 첨가하여 일반적인 고상합성법으로 1100°C 에서 합성하여 얻은 형광체 분말의 여기-발광 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼 (a)에서 200 ~ 500 nm에 걸친 광범위한 파장영역에서 흡수가 일어나고 있으며, 최대 여기파장은 283 nm인 것을 알 수 있다. 최대 여기파장인 283 nm를 조사하여 얻은 발광스펙트럼 (b)로부터 590 ~ 620 nm의 좁은 영역에서 발광 파장이 관찰되며, 주 발광피크는 614 nm인 것을 알 수 있다. 즉, Eu 이온이 첨가된 LiAlO_2 형광체는 전형적인 적색 형광체임을 확인할 수 있다. Eu^{3+} 이온이 첨가된 LiAlO_2 형광체는 이미 적색 형광체로 보고된 바 있다.⁶⁾ 그런데 일반적인 고상합성법으로는 형광체 합성이 불가능하였고, 졸-겔법이나 연소법을 통한 합성으로 제조된 형광체에서만 적색발광이 나타나는 것으로 보고되었다.^{6,8)} 연소법에 의한 합성에서는 합성한 이후에 열처리하면 형광특성이 사라지는 것을 보고하였다.⁸⁾ 이렇게 일반적인 고상합성법으로 제조된 LiAlO_2 으로부터 적색발광 형광체를 얻을 수

Fig. 1. PL spectrum of Eu-doped $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ($\text{Eu}/\text{Li} = 0.1$). The samples were annealed at 1100°C in air for 5 h: (a) the excitation spectrum measured while observing the emission line at 614 nm and (b) the emission spectrum measured under the 283 nm excitation.

Fig. 2. Crystal structure of (a) the $\gamma\text{-LiAlO}_2$ and (b) octahedral interstitial site.

없는 이유로는 첨가되는 Eu^{3+} 이온의 크기가 모체인 Li^{+1} 및 Al^{+3} 이온의 크기와 비교하여 상대적으로 매우 커서 일반적인 고상합성법으로는 치환이 일어나지 못하기 때문으로 알려져 있다.⁸⁾ 그러나 본 연구에서는 기존 보고와는 달리 고상반응법에 의해서도 우수한 적색 발광 특성을 얻을 수 있었다.

Fig. 2(a)는 LiAlO_2 의 결정구조 (SG P4_21_2 , $a = b = 5.16 \text{ \AA}$, $c = 6.26 \text{ \AA}$)를 보여준다. 두 양이온 (Li^{+1} , Al^{+3})은 모두 사면체 배위를 형성한다. Li^{+1} 와 Al^{+3} 이온이 형성한 4면체 배위의 체적 (tetrahedron volume)은 각각 $3.8 \text{ \AA}^3$ 과 $2.77 \text{ \AA}^3$ 이다. 이들 사면체 배위 자리에 있는 Li^{+1} ($0.73 \text{ \AA}$) 및 Al^{+3} ($0.53 \text{ \AA}$) 이온들의 크기는 Eu^{3+} 이온 ($1.08 \text{ \AA}$)보다 매우 작기 때문에 Eu^{3+} 이온은 이 사면체 배위 자리에 치환되기가 어렵다고 판단된다. 반면에 이 단위정의 중심 ($1/2, 1/2, 1/2$)에 존재하는 양이온이 채워져 있지 않은 6배위 자리의 체적 (팔면체 부피 = $12.9 \text{ \AA}^3$)은 매우 크기 때문에 (Fig. 2(b)), Eu^{3+} 이온이 이 자리 ($1/2, 1/2, 1/2$)를 침입형으로 채울 수 있을 것으로 예상된다.

Fig. 1에서 $\text{LiAlO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체가 보여주는 적색 형광 특성은 Eu^{3+} 이온에 의해 나타나는 전형적인 f-f 전이 (transition) 및 charge transfer state (CTS)임을 알 수 있다. 발광스펙트럼 (b)에서 주피크인 614 nm는 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이 (electric dipole transition)에 의해, 그리고 595 nm에서 관찰되는 작은 피크는 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이 (magnetic dipole transition)에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다.^{1,2)} $\text{LiAlO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 공기 중에서 합성할 때 원료로 사용한 Eu_2O_3 중에서 일부 Eu 이온은 LiAlO_2 결정격자 내에 고용 되어 존재하고, 나머지는 고용이 안 되어 Eu_2O_3 로 남아 있게 된다. 따라서 Fig. 1에서 적색 발광은 고용된 Eu^{3+} 이온과 고용이 되지 않고 남아 있는 Eu_2O_3 로부터 발생한 것으로 판단된다.

한편, Eu^{3+} 이온이 Eu^{2+} 이온으로 환원되는 경우 5d-4f 전이에 의해 발광 천이가 나타나는데, 이때 5d 에너지 레벨이 모체의 결정장 (crystal field)에 의해 영향을 받기 때문에 녹색에서 파란색에 이르는 광범위한 발광특성이 나타난다. 본 연구에서도 Eu^{3+} 이온을 환원시켜 새로운 형광특성을 구현하기 위해 수소에 의한 환원 및 진공분위기를 이용하여 열처리를 실시하였다.

Fig. 3은 LiAlO_2 에서 Eu/Li의 몰비를 0.01, 0.1, 0.2 그리고 0.5로 변화시킨 조성을 1100°C에서 1단계 가소성하여 적색형광체를 만들고, 이를 또다시 1100°C에서 1 torr의 수소 환원 분위기에서 5시간 열처리 (2단계 환원 분위기처리)하여 얻은 형광체 분말의 여기-발광 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼 (Fig 3(a))에서는 250~480 nm의 넓은 영역에서 완만한 형태의 흡수 파장이 관찰되고 있으며, 이때 최대 흡수피크는 396 nm인 것을 알 수 있다. (b)는 발광스펙트럼으로 524 nm에서 가장 큰 피크 값을 보이며, 460~650 nm 영역의 넓은 곡선으로 관찰되고 있어 전형적인 녹색형광체 특성을 보이고 있다. 즉, Fig. 1에서 관찰되던 적색 형광체 LiAlO_2 가 1 torr 압력의 수소 환원분위기 열처리에 의해 여기 및 발광스펙트럼이 녹색 형광체로 변화하였다. 한편, Eu/Li의 몰비에 따라 발광 강도값이 변화하고 있는데, Eu 이온의 첨가량이 증가 (Eu/Li = 0.2) 할수록 강도값이 증가하다가 이후로 감소하고 있다.

LiAlO_2 에 첨가된 Eu 이온은 환원분위기 처리에 의해 524 nm에서 최대 발광 강도값을 보이는 녹색 형광체로 변화하였다. Fig. 4는 수소 환원 분위기 처리를 통해 얻어진 LiAlO_2 형광체를 254 nm 및 365 nm (사진 오른쪽 아래)의 여기파장으로 조사하여 눈으로 관찰한 결과이다. Fig. 4의 왼쪽 아래는 동일 시편들을 자연광 아래서 얻은 사진이다. 1100°C에서 1단계 열처리한 LiAlO_2 (LA : Eu/Li = 0.1)는 적색 형광특성을 보이고 있으며, 이후 수소 환원분위기 처리에 의해 녹색형광체로 변화한 것을 확인할 수 있다. Fig. 1의 여기-발광 스펙트럼에서 예상할 수 있듯이 LiAlO_2 는 적색 형광특성을 보일 때는 365 nm에

Fig. 3. PL spectrum of Eu-doped $\gamma\text{-LiAlO}_2$ (Eu/Li = 0.01, 0.1, 0.2, 0.5). The samples were annealed at 1100°C in air for 5 h and then reduced under vacuum with 1 torr H_2 at 1100°C for 5 h: (a) the excitation spectrum measured while observing the emission line at 524 nm and (b) the emission spectrum measured under the 396 nm excitation.

서는 거의 발광을 하지 못하다가 (오른쪽 사진의 흰색 화살표 표시) 254 nm에서 밝은 적색 형광 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다. 환원 열처리에 의해 녹색 형광체로 변화한 경우에는 Fig. 3의 여기-발광 스펙트럼에서 예측할 수 있듯이 254 nm 및 365 nm에서 모두 Eu/Li = 0.01(RX0)과 Eu/Li = 0.1(RX1)의 조성보다는 Eu/Li = 0.2(RX2)에서 가장 밝은 발광강도를 보이는 것을 확인할 수 있으며, 이후 Eu 이온의 첨가량이 증가하면 (Eu/Li = 0.5(RX5)) 오히려 발광강도가 감소하는 것 (Fig. 3의 결과와 일치)을 관찰할 수 있다. 이는 형광체에서 발광 센터 (activator) 이온의 농도가 일정값 이상으로 증가하면 발광강도가 감소하는 전형적인 concentration quenching 현상으로 이해된다. Fig. 5는 수소 환원 열처리 온도가 발광강도값에 미치는 영향을 확인하고자 Eu/Li = 0.1 조성의

Fig. 4. Photographs of Eu doped γ -LiAlO₂ samples under 254 (upper part) and 365 nm (inset on the lower right) UV light. Inset on the left shows a photograph 22 h of the same samples under natural light. LA indicates Eu-doped γ -LiAlO₂ (Eu/Li = 0.1) annealed at 1100°C in air for 5 h and RX0 ~ RX5 indicates reduced samples (Eu/Li = 0.01, 0.1, 0.2, 0.5) under vacuum with 1 torr H₂ at 1100°C for 5 h.

LiAlO₂ 형광체 분말을 선택하여 1000, 1100, 그리고 1200°C에서 5시간 환원 열처리하여 얻은 형광체의 발광 강도값의 변화이다. 1100°C에서 열처리한 경우가 가장 우수한 발광 강도값을 보이고 있어 환원 열처리 온도에 따라 발광강도값이 영향을 받는 것을 알 수 있다.

한편, 수소 환원열처리에 의한 상변화를 관찰하기 위해서 LiAlO₂ : 0.1Eu 형광체에 대해 환원 열처리 전후의 XRD 분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)는 Eu 이온을 첨가하지 않은 모체 LiAlO₂ 만을 합성하여 관찰한 결과이며, (b)는 Eu 이온을 첨가하여 1100°C에서 5시간 고상합성법으로 반응시켜 얻은 적색 형광체 LiAlO₂ : 0.1Eu³⁺의 결과이다. Fig. 6의 (c)~(e)는 (b)의 적색 형광체를 다시 1000°C, 1100°C, 그리고 1200°C에서 각각 수소를 흘리며 1 torr의 분위기에서 5시간 환원 열처리하여 녹색형광체로 변화시킨 이후의 결과들이다.

우선, Fig. 6 (a)로부터 1100°C 공기 중에서 합성한 LiAlO₂는 정방정 (tetragonal)의 γ -LiAlO₂상 (JCPDS 75-0905, 정삼각형 ▲으로 표시)임을 확인할 수 있다. 여기에 Eu₂O₃를 첨가하여 공기 중에서 재합성한 LiAlO₂ : 0.1Eu³⁺ (b)는 입방정 Eu₂O₃ (JCPDS 86-2476, 정사각형 ■으로 표시)와 정방정의 γ -LiAlO₂상이 동시에 관찰되고 있다. 이는 첨가된 Eu₂O₃가 완전히 고용되지 않고 일부 Eu₂O₃로 남아있는 것을 의미한다.

한편 Fig. 6(c)는 Fig 6(b)의 적색 형광체를 1000°C에서 1 torr의 진공에서 수소를 흘리며 환원시킨 경우로 환원 전에는 관찰되지 않던 새로운 피크들이 관찰된다. 온도를

Fig. 5. Relative PL intensity of Eu-doped γ -LiAlO₂ (Eu/Li = 0.1) according to reduction temperatures under vacuum with 1 torr H₂ for 5 h.

Fig. 6. XRD patterns of (a) γ -LiAlO₂ (Eu/Li = 0.1) and (b) Eu-doped γ -LiAlO₂ (Eu/Li = 0.1) samples annealed at 1100°C in air for 5 h. (c) ~ (e) prepared by reduction of (b) sample under vacuum with 1 torr H₂ at 1000, 1100, and 1200°C for 5 h, respectively (▲ : γ -LiAlO₂, ■ : cubic Eu₂O₃, ▼ : monoclinic Eu₂O₃, * : Li₂Al₄O₇, β : β-Al₂O₃).

증가시켜 열처리 온도를 1100°C로 한 경우 (Fig. 6(d))에는 새로운 피크의 강도가 더욱 증가하고 있는데, 이 새로운 상은 소량의 단사정 (monoclinic) Eu₂O₃ (화살표로 표시)과 Li₂Al₄O₇ (JCPDS 87-1279, *로 표시)상으로 확인되었다. 즉, 초기의 적색 형광체의 모체였던 γ -LiAlO₂상은 1100°C에서의 환원 열처리에 의해 거의 사라지고, 새롭게 합성된 Li₂Al₄O₇가 주된 상으로 관찰되고 있다. 1200°C로 환원 열처리 온도를 더욱 증가시키는 경우 (Fig 6(e))에는 1100°C에서 주된 상이었던 Li₂Al₄O₇상은 사라지고 β-Al₂O₃ (β로 표시)상이 주된 상 (phase)으로 생성되는 것을 알 수 있다.

Fig. 5와 Fig. 6의 결과로부터 진공의 수소 환원열처리에 의해 Li-Al-O계에서의 녹색 형광 특성과 발광강도값은 환원열처리에 의해 생성되는 $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ 상의 생성과 밀접한 관계가 있는 것을 알 수 있다. 즉, 진공의 환원열처리에 의해 초기의 주상인 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 상이 1000°C 에서 사라지고 새로운 $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ 상이 관찰되면서 녹색 형광특성을 보이게 되며, 새로이 합성된 $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ 상이 주된 상으로 관찰되는 1100°C 에서 녹색의 최대 발광강도값을 보인다. 이후 1200°C 에서의 환원열처리에 의해 $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ 상의 피크값이 약해지면 발광강도값이 감소하고 있다. $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ 상은 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 계에서 관찰되는 상 (phase)중의 하나로 알려져 있다.⁹⁾ 지금까지는 이 화합물에서는 Eu 이온의 첨가에 의한 녹색 형광특성이 보고된 바는 없다. Eu_2O_3 가 첨가된 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 에서 수소를 이용한 진공 환원열처리에 의해 $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ 상이 형성되고, $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ 상에 의해 녹색 형광체 특성과 발광강도 값이 변화하고 있다. $\gamma\text{-LiAlO}_2$: Eu 계 형광체에서 환원 열처리에 의해 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 상이 $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ 으로 변화하고, 열처리 온도가 증가하면서 다시 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상으로 변화하는 상변화 현상은 Li 원소의 증발에 기인하는 것으로 여겨진다. 즉, 1 torr의 진공 환원분위기에서 Li 이온의 증발로 Li 이온 성분이 결핍된 상으로의 변화가 진행된 것으로 생각된다.

Fig. 7(a)는 $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ 의 결정구조(SG Fd-3m, $a = b = 7.91 \text{ \AA}$)¹³⁾를 보여준다. 결정구조학적으로 이 조성은 $(\text{Li}_{0.25}\text{Al}_{0.75})_2(\text{Li}_{0.75}\text{Al}_{1.25})_2\text{O}_7$ 으로 나타낼 수 있다. $(\text{Li}_{0.25}\text{Al}_{0.75})_2$ 와 $(\text{Li}_{0.75}\text{Al}_{1.25})_2(\text{A})$ 를 각각 A, B 자리로 한다면 A 자리는 4면체 산소배위를 하고, B 자리는 8면체 산소배위를 한다. 4면체 및 8면체 산소배위에서 배위다면체의 체적 및 양이온 (A/B)- O^{2-} 결합거리는 각각 $2.90 \text{ \AA}^3/9.29 \text{ \AA}^3$, $1.78 \text{ \AA}/1.94 \text{ \AA}$ 이다. 배위다면체의 체적 (volume) 및 결합거리로 볼 때 Eu^{2+} 이온은 8면체 배위자리에 치환될 가능성이 크다. Fig. 2(b)는 $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ 의 결정구조 내에 8면체 격자간 자리 ($1/8 \ 1/8 \ 1/8$)의 위치와 가상적 배위를 나타낸다. 이 8면체 배위 다면체의 체적은 $10.9 \text{ \AA}^3$, 다면체 중심에서 O^{2-} 이온 중심까지의 거리는 $2.0 \text{ \AA}$ 으로서 이 비워진 격자간 자리도 Eu 이온의 부분적으로 차지할 가능성이 있다.

$\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ 는 스피넬구조에서 파생된 결정구조로, Fig. 7(a)에 나타낸바와 같이 산소자리의 점유율 (occupancy)이 0.875로, 산소이온이 부분적으로 채워진 defective 구조이다. 따라서 형광체 내에 Eu 이온이 치환되는 과정에서 필요한 charge balance나 또는 고온에서 환원처리하는 과정에서 Eu^{3+} 가 Eu^{2+} 로 환원될 때 필요한 charge balance는 산소자리의 occupancy가 변화됨으로써 쉽게 만족시켜질 수 있다고 판단된다.

한편, Fig. 6의 XRD 데이터를 통해 수소 환원열처리에 의해 녹색형광 특성을 보이는 시편에서도 여전히 단사정

Fig. 7. Crystal structure of (a) the $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ and (b) octahedral interstitial sites.

의 Eu_2O_3 상이 관찰되고 있다. 일반적으로 Eu_2O_3 는 적색 형광특성을 보인다. 그러나 Eu_2O_3 상은 진공 ($\sim 10 \text{ torr}$)의 수소 환원열처리가 이루어지는 경우 Eu_2O_3 자체의 발광 (적색) 특성은 거의 사라지는 것으로 보고된 바 있다.¹⁴⁾ 따라서 Fig. 6의 XRD에서 관찰되는 Eu_2O_3 상은, 일부는 팔면체 격자공간에 침입하고 나머지 Li-Al-O계에 포함되지 못한 것으로, 수소 환원열처리가 이루어진 $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$: Eu계에서는 형광특성에는 어떠한 영향도 미치지 못할 것으로 판단되며, 따라서 새롭게 형성된 $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ 상에 의해 녹색형광 특성이 구현되는 것으로 여겨진다.

Fig. 8은 Fig. 6에서 분석한 각각의 형광체 분말을 주사 전자현미경으로 관찰한 미세조직사진들이다. Fig 8(a)는 Fig. 6(b) 형광체를, Fig. 8의 (b)~(d)는 각각 Fig. 6의 (c)~(e) 형광체 분말의 미세조직이다. Fig. 8(a)의 환원열처리 전의 미세조직에서는 뚜렷하게 두 개의 상이 관찰되는 것을 알 수 있다. EDX 분석과 Fig. 6의 결과로부터 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 의 크기로 관찰되는 작은 크기의 밝은 입자들은 Eu_2O_3 이었으며, 이러한 작은 입자들을 포함하고 있는 기지상 입자는 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 로 판단되었다. $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 의 경우 $20 \sim$

Fig. 8. SEM images for Eu-doped γ -LiAlO₂ (Eu/Li = 0.1) annealed at 1100°C in air for 5 h (a) and then reduced under vacuum with 1 torr H₂ at 1000, 1100, and 1200°C for 5 h, respectively ((b) ~ (d)).

60 μ m의 불규칙한 크기로 합성된 것은 원료분말로 첨가된 낮은 녹는점 (723°C)의 Li₂CO₃에 의해 열처리 중 액상소결과 같은 반응이 진행되었기 때문으로 생각된다. 한편 이렇게 합성된 γ -LiAlO₂를 수소의 진공 환원분위기에서 열처리하는 경우 Fig. 8(b)~(d)와 같은 미세조직의 변화가 얻어진다. 우선 환원 열처리 온도가 증가함에 따라 합성된 분말의 입자크기가 감소하고 있다. Fig. 8(d)에서 1200°C에서 환원시키는 경우 모든 입자가 2 μ m 정도로 모두 작아진 것을 알 수 있다. Fig. 6의 XRD 결과로부터 환원 열처리에 의해 Li₂Al₄O₇의 새로운 상이 생성되고 최종적으로는 β -Al₂O₃상이 생성되는 것은 환원열처리 전의 γ -LiAlO₂의 상분해를 통해 이루어지는 것으로 판단된다. 즉, 녹는점이 낮고 증기압이 높은 Li 이온이 1 torr의 진공 분위기에서 휘발하여 이루어지는 것으로 여겨진다. 환원 열처리 온도가 증가할수록 Li 이온의 휘발이 활발히 진행되어 Li 이온이 적은 Li₂Al₄O₇상이 형성되었다가 이후 더 높은 열처리온도에서 더 많은 Li 이온의 휘발로 β -Al₂O₃상으로 변화하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

고상합성법을 통해 Eu₂O₃가 첨가된 γ -LiAlO₂의 적색형광체를 합성하였고, 이렇게 제조된 적색형광체를 수소를 이용한 진공 환원열처리를 통해 새로운 녹색형광체를 얻을 수 있었다. 고상합성법으로 합성된 γ -LiAlO₂ : Eu³⁺는 283 nm에서 최대 여기파장을 보였으며, 최대 발광파장은 614 nm로 전형적인 적색형광체 특성을 보여 주었다. 그러나 이후 수소를 이용하여 1 torr의 진공 환원 분위기에 열처리 하는 것에 의해 396 nm에서 최대 흡수피크를 보이며 250~480 nm의 넓은 영역에서 완만한 형태의 흡

수 파장이 관찰되었고, 발광스펙트럼은 460~650 nm의 넓은 곡선을 이루며 524 nm으로 최대 발광피크를 보이는 전형적인 녹색형광체로 변화하였다.

γ -LiAlO₂ : 0.1 Eu³⁺를 진공 환원 열처리하는 경우 1000°C에서 1100°C로 열처리 온도가 증가할수록 PL 강도값은 증가하였고 γ -LiAlO₂상은 Li₂Al₄O₇상으로 변화하였다. 그러나 열처리 온도를 더욱 증가시켜 1200°C에서 열처리하는 경우 대부분이 β -Al₂O₃상으로 변화하면서, 발광 강도값도 급격히 감소하였다. 이는 진공 환원 열처리에 의해 녹는점이 낮은 Li 이온의 휘발에 의한 상변화로 판단되며, 미세조직의 관찰에서도 열처리 온도가 증가할수록 입자크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Eu 이온이 +3에서 +2로 환원되면서 녹색형광체 특성을 보였으며, Li 이온의 휘발에 기인한 Li₂Al₄O₇상의 생성이 발광강도값을 대폭 향상 시켰다.

Acknowledgment

본 논문은 2012년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원 (2012-0279)을 받아 수행된 연구임.

REFERENCES

1. C. R. Ronda, T. Justel, and H. Nikol, "Rare Earth Phosphors: Fundamentals and Applications," *J. Alloys Comp.*, **275-277** 669-76 (1998).
2. W. M. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, Second Edition, pp. 204-207, CRC Press, 2006.
3. K. W. Chae, C. I. Cheon, and J. S. Kim, "Photoluminescence of Al₂O₃:xCr₂O₃ Solid Solution and Application as the Additive for Improving CRI of Red Phosphor," *J. Kor Ceram. Soc.*, **47** [2] 122-26 (2010).
4. K. W. Chae, T. R. Park, C. I. Cheon, N. I. Cho, and J. S. Kim, "The Enhancement of Luminescence in Co-doped Cubic Eu₂O₃ Using Li⁺ and Al³⁺ Ions," *J. Lumin.*, **131** [12] 2597-605 (2011).
5. C. H. Lu, H. C. Hong, and R. Jagannathan, "Sol-gel Synthesis and Photoluminescence Properties of Cerium-ion Doped Yttrium Aluminium Garnet Powders," *J. Mater. Chem.*, **12** 2525-30 (2002).
6. X. Yang, G. Ning, X. Li, and Y. Lin, "Synthesis and Luminescence Properties of a Novel Eu³⁺ Doped γ -LiAlO₂ Phosphor," *Mater. Lett.*, **61** [25] 4694-96 (2007).
7. F. Wang, X. Fan, D. Pi, Z. Wang, and M. Wang, "Hydrothermal Synthesis and Luminescence Behavior of Rare-earth-doped NaLa(WO₄)₂ Powders," *J. Solid State Chem.*, **178** [3] 825-30 (2005).
8. N. Suriyamurthy, B. S. Panigrahi, and A. Natarajan, "Luminescence Study of Iron Doped Lithium Aluminate Phosphor," *Mater. Sci. Eng., A*, **403** [1-2] 182-85 (2005).
9. M. A. Kale, C. P. Joshi, and S. V. Moharil, "Combustion Synthesis of Some Compounds in the Li₂O-Al₂O₃ System,"

- Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **21** [1] 19-24 (2012).
10. K. W. Chae, T. R. Park, C. I. Cheon, N. I. Cho, and J. S. Kim, "Enhanced Phase Miscibility and Luminescence by Inducing Oxygen Vacancies in $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-\delta}$ under a Strongly Reducing Atmosphere," *J. Lumin.*, **136** 109-116 (2013).
 11. J. Becerril, P. Bosch, and S. Bulbulian, "Synthesis and Characterization of γ -LiAlO₂," *J. Nucl. Mater.*, **185** [3] 304-07 (1991).
 12. U. Hommerich, Y. Shen, and K. Bray, "High Pressure Luminescence Studies of Cr^{4+} Doped Laser Materials," *J. Lumin.*, **72-74** 139-140 (1997).
 13. M. Kriens, G. Adiwidjaja, W. Guse, K. H. Klaska, C. Lathe, and H. Saalfeld, "The Crystal-structures of LiAl₅O₈ and Li₂Al₄O₇," *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **8** 344-50 (1996).
 14. K. W. Chae, T. R. Park, C. I. Chen, N. I. Cho, and J. S. Kim, "Luminescence Enhancement by the Reduction-oxidation Synthesis in Monoclinic RE₂O₃ (RE = Eu, Gd) Phosphors Containing Eu⁺³ Activator," *J. Lumin.*, **132** 2293-301 (2012).