

유로피움-활성화 칼슘 알루미늄 실리케이트 형광체 연구

Study of Europium-activated Calcium Aluminium Silicate Phosphors

황정하¹, 박주석¹, 장보윤^{1,a}, 남 산², 김준수¹, 유순재³

(Jung-Ha Hwang¹, Ju-Seok Park¹, Bo-Yun Jang^{1,a}, Sahn Nahm², Joon-Soo Kim¹, and Soon-Jae Yu³)

Abstract

Europium(Eu^{2+} or Eu^{3+})-activated calcium aluminium silicate phosphors were synthesized for the first time and the structures and luminescence characteristics of these phosphors were investigated. The phosphors in this study emitted blue, green, and even red light depending on the starting materials and annealing conditions for synthesis. In addition, the structure was also changed when the different starting materials were used. When CaCO_3 was used as a starting material, tetragonal $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ was formed. However, pure green light was emitted when the annealing was conducted in reduced atmosphere and red one was emitted by annealing in air. In the case of CaSiO_3 as a starting material, triclinic $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ was formed and only pure blue emission was observed. Moreover, this blue phosphor exhibited higher intensity than that of commercial YAG:Ce phosphor, which showed the possibility of application on the phosphor for new light source such as a UV-LED.

Key Words : Europium-activated phosphor, Calcium aluminium silicate, Structure, Luminescence, UV-LED

1. 서 론

최근 활발히 연구되고 있는 백색 LED는 효율면에서 백열등의 수배, 형광등과 비슷한 수준이며, 수명의 경우 형광등의 10배, 백열등의 20 배 이상이다. 무엇보다도, 현재 개발되고 있는 LED조명기구는 기존 조명기구에 비해 80 %이상의 에너지 절감효과가 있어, 차세대 조명기구로 그 입지를 확고히 하고 있다[1,2]. 또한, 현재 상용화된 YAG:Ce³⁺ 형광체를 사용한 청색-LED조명보다 높은 효율과 우수한 색순도를 갖는 UV-LED의 연구가 활발히 진행 중이다[1]. UV-LED의 경우, 380~420 nm의 장파장 자외선(ultra violet)을 흡수하여 청색, 녹색, 적색의 빛을 방출하는 고 휘도의 형광체 개발이 필수적이다.

1968년, Blasse et. al은 형광체의 모체로 안정적인 구조와 물리적, 화학적으로 안정성을 갖는 alkaline earth silicate를 제안하였으며[2,3]. 그 이후, Eu 이온을 활성제로 이용한 M_2SiO_4 , $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, 그리고 M_3MgSiO_8 과 같은 silicate형광체는 자외선 영역에서 적색영역까지 다양한 색의 빛을 발광하는 것으로 알려져, 이에 대한 많은 연구 결과가 발표되었다[4-11].

본 연구에서는 Eu 이온을 활성제로 사용하고, 칼슘 알루미늄 orthosilicates를 모체로 선택하여, 새로운 형광체 제조를 시도하였다. 형광체 시편 제조를 위한 Ca²⁺ 화합물의 출발 물질을 CaCO₃와 CaSiO₃로 바꾸어 환원분위기 또는 공기중에서 열처리하여 형광체를 제조 한 후, 각 형광체의 구조 및 광학 특성을 연구하였다.

1. 한국에너지기술연구원 기능재료연구소
(대전시 유성구 장동 71-2)
2. 고려대학교 신소재공학과 전자재료연구소
3. (주) 이츠웰(Itswell)

a. Corresponding Author : byjang@kier.re.kr
접수일자 : 2006. 9. 6
1차 심사 : 2006. 9. 27
심사완료 : 2006. 10. 12

2. 실험

$\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ($x=0.005\sim 0.1$)형광체를 합성하기 위해 출발 물질로 99.99 %이상의 SiO₂, Al₂O₃, Eu₂O₃를 사용하였으며, Ca²⁺ 화합물의 경우, CaCO₃,

CaSiO₃의 두 종류를 출발 물질로 바꾸어가며 일반적인 고상 반응법으로 시편을 제조하였다. 일정 조성이 되도록 각 출발 물질을 칭량한 후, iso-propanol속에서 ball milling을 이용하여 2시간 동안 분쇄, 혼합하였다. 혼합된 시료는 90 °C에서 1시간동안 건조시켰다. 건조된 시편은 공기 중 또는 Eu³⁺ 이온을 Eu²⁺로 환원시키기 위해 10 %H₂/N₂ 혼합가스를 200 sccm의 유량으로 흘려주며, 1250 ~1300 °C에서 2시간 동안 열처리 하였다. 단, CaCO₃를 출발 물질로 사용한 경우, CO₂의 충분한 휘발을 위해, 800 °C에서 2시간 유지한 후 고온으로 승온하였다. 승온 속도는 5 °C/min이었으며, 열처리 시간을 유지한 후 자연 냉각하였다. 합성된 형광체의 구조 분석을 위해 X-ray 회절 분석을 수행하였으며, DMAX 2000(Rigaku사)의 Cu-Kα radiation (λ=1.5418 Å)을 사용하여 20~60°의 회절각(2 θ) 범위에서 수행하였다. 발광특성은 제논 방전램프(xenon flash lamp)를 내장한 Perkin Elmer 사의 Luminescence spectrometer LS50B를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

그림 1은 1 mol%의 Eu 활성제를 첨가하고 Ca²⁺의 출발 물질을 (a), (c) CaCO₃, (b) CaSiO₃로 달리 하여 시료를 배합한 후, 1300 °C, 10 % 수소 분위기에서 2시간 열처리한 시편들의 X-ray 회절 패턴을 나타낸 그림이다. 그림 1(c)는 CaCO₃를 출발 물질로 사용하여 배합한 후, 1250 °C, 대기중에서 열처리한 시편의 패턴이다. 모든 시료에서 최대 10 mol%의 Eu 첨가로 인한 패턴의 변화는 관찰되지 않아 Eu 활성제의 첨가에 의한 구조적 변화는 없는 것으로 판명되었다. XRD 구조분석결과, CaCO₃를 출발물질로 사용하고 환원 분위기에서 열처리한 시편의 경우(a), 주상은 tetragonal 구조의 Ca₂Al₂SiO₇(JCPDS# 35-0755)이었다.

반면, CaSiO₃를 출발 물질로 하여 제조한 시편의 경우(b), 같은 공정 조건에서 제조한 시편임에도 불구하고, triclinic구조를 갖는 CaAl₂Si₂O₈(JCPDS# 12-0301)가 합성되었다. CaCO₃를 출발 물질로 사용하여 배합한 후 공기 중에서 열처리한 시편의 경우(c), 결정성이 매우 낮은 α-CaSiO₃(JCPDS# 02-0506)상과 Ca₂Al₂SiO₇상이 공존하는 것을 알 수 있었다. 또한, 모든 시편에서 2 θ= 35.16°, 43.38°, 57.5°에서 회절 피크를 갖는 Al₂O₃(JCPDS# 43-1484)가 2차상으로 형성되었으며, 열 처리시 시편의 반응이 완전히 일어나지 않은 것을 알 수 있었

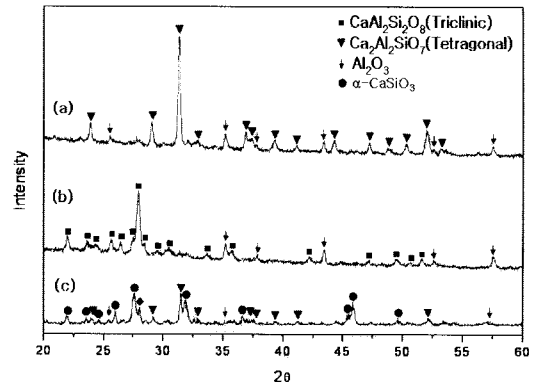


그림 1. (a) CaCO₃, and (b) CaSiO₃ (c) CaCO₃ (대기중에서 열처리)를 출발물질로 사용하고 Eu 활성제를 첨가한 형광체의 XRD 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of europium-activated phosphors synthesized using (a) CaCO₃, and (b) CaSiO₃ (c) CaCO₃ (annealed in air) as a starting material.

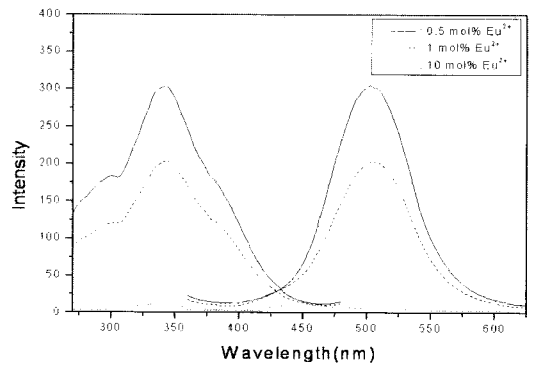


그림 2. CaCO₃를 출발 물질로 사용하고 Eu²⁺ 활성제를 (a) 0.5 mol%, (b) 1 mol%, (c) 10 mol%로 합성한 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼.

Fig. 2. Excitation and emission spectra of (a) 0.5 mol%, (b) 1 mol%, and (c) 10 mol% Eu²⁺-activated phosphors synthesized using CaCO₃ as a starting material.

다. 구조 분석 결과로부터, 동일한 조성으로 배합했음에도 불구하고, Ca²⁺의 출발 물질과 열처리 분위기가 달라짐에 따라 서로 다른 구조의 모체가 형성되는 것을 알 수 있었으며, 이러한 구조에 따라 서로 다른 광학특성을 나타내었다. 다음은 각 구조에 대한 광학 특성 분석을 수행하였다.

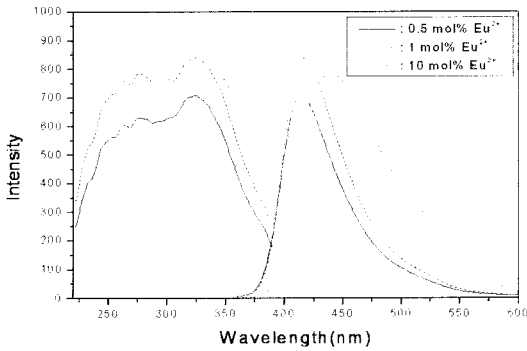


그림 3. CaSiO₃를 출발 물질로 사용하고 Eu²⁺ 활성제를 (a) 0.5 mol%, (b) 1 mol%, (c) 10 mol%로 합성한 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼.

Fig. 3. Excitation and emission spectra of (a) 0.5 mol%, (b) 1 mol%, and (c) 10 mol% Eu²⁺-activated phosphors synthesized using CaSiO₃ as a starting material.

그림 2는 CaCO₃를 출발 물질로 사용하여 Eu 활성제의 농도를 0.5 ~ 10 mol%까지 변화시키면서 합성한 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼이다. 발광 스펙트럼의 경우, 500 nm를 중심으로 하는 녹색빛을 발광하는 넓은 밴드를 나타내었다. 일반적으로 Eu²⁺의 4f 전자는 최외각전자껍질의 차폐효과에 의해 주위의 crystal field에 덜 민감한 것으로 알려져 있으나, 5d 전자들은 외부의 환경변화에 따라 쉽게 split되어 결국 넓은 밴드 형태의 발광 스펙트럼을 형성한다. 또한, 기존 BaCaMgSi₂O₈:Eu²⁺ 연구에 의하면, Eu²⁺ 활성제는 결정 구조에 따라 청색과 녹색, 또는 청색-녹색을 동시에 발광하는 것으로 발표되었으며[10], 발표된 녹색발광 밴드는 본 연구의 녹색 발광밴드와 동일한 위치와 형태임을 알 수 있었다. 따라서, 비록 원료 합성시 Eu 활성제는 trivalent-Eu(Eu³⁺)형태로 첨가되지만, 환원 분위기에서 열처리하는 동안 divalent-Eu(Eu²⁺)로 환원된 것이며, 위와 같은 넓은 발광밴드는 Eu²⁺의 4f-5d 전이에 의한 것으로 해석된다. 하지만, Eu²⁺의 농도가 10 mol%인 경우, 급격한 휘도의 감소가 나타났으며, 이와 같은 현상은 일반적으로 알려져 있는 농도 퀸칭현상으로 해석될 수 있을 것이다 [9]. 여기 스펙트럼의 경우, 295 nm, 343 nm, 383 nm를 중심으로 하는 세 개의 넓은 여기 밴드로 구성되어 있으며, Eu²⁺의 첨가량이 증가함에 따라 피크의 이동은 관찰되지 않았다.

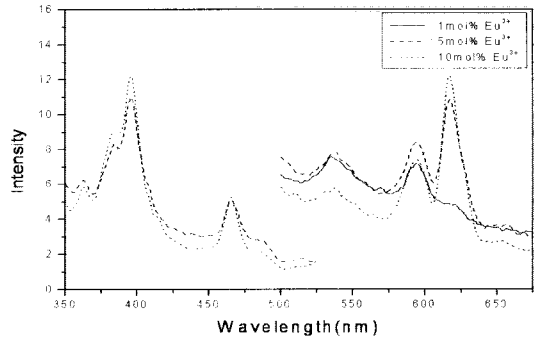


그림 4. CaCO₃를 출발 물질로 사용하고 Eu³⁺ 활성제를 (a) 1 mol%, (b) 5 mol%, (c) 10 mol%로 합성하고 대기중에서 열처리한 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼.

Fig. 4. Excitation and emission spectra of (a) 1 mol%, (b) 5 mol%, and (c) 10 mol% Eu³⁺-activated phosphors synthesized using CaCO₃ as a starting material and these samples were annealed in air.

반면, CaSiO₃를 출발 물질로 사용하여 제조한 형광체는 동일한 공정 조건에서 제조했음에도 불구하고 415 nm 또는 440 nm를 중심으로 하는 순수한 청색 발광을 하였다(그림 4). 이와 같은 발광 피크의 이동은 출발 물질이 달라짐에 따라 최종 형성된 모체의 구조가 달라지는 것에 기인한다. 1 mol%이하의 소량의 Eu²⁺가 첨가되었을 경우 415 nm를 중심으로 하는 발광파장을 나타내었으며, 발광세기는 CaCO₃를 출발물질로 합성한 형광체의 세기에 비해 약 2.8배 증가하였다. 또한, 10 mol%의 Eu²⁺를 첨가했을 경우, 발광 피크가 440 nm로 약 25 nm 정도 이동하는 것을 알 수 있었으며, CaCO₃를 출발물질로 한 형광체와 달리 농도 퀸칭 현상도 나타나지 않았다. 이와 같은 결과는 CaSiO₃를 출발물질로 합성한 모체에서 Eu의 고용 한계가 CaCO₃를 사용한 것에 비해 높은 것에 기인하는 것으로 해석된다. 또한, 여기 과정역시, Eu²⁺의 농도가 10 mol%인 경우 325 nm에서 343 nm로 이동하는 것을 관찰 할 수 있다. 이와 같은 파장의 Eu²⁺첨가에 따른 발광 및 여기 파장의 이동은 보다 자세한 추가 연구가 필요할 것으로 생각된다. 이와 더불어, 10 mol% Eu²⁺를 첨가했을 경우 380 nm의 여기 밴드 세기가 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서 개발된 10 mol% Eu²⁺가 첨가된 청색 형광체는 200~420 nm

의 광범위한 여기 밴드를 가지며, 440 nm를 중심으로 매우 높은 세기를 갖는 청색 발광을 하므로, 백색 UV-LED용 청색 형광체로 적합하다 할 수 있겠다.

출발 물질로 CaCO₃를 사용하여 합성한 후, 열처리를 공기 중에서 수행하여 제조한 형광체의 광학 특성을 그림 4에 나타내었다. 비록 그 발광세기는 다른 시편에 비해 약했지만, 환원 분위기에서 열처리한 시편이 녹색 또는 청색발광을 나타낸 반면, 공기 중에서 열처리한 시편은 615 nm를 중심으로 하는 적색 발광 밴드를 나타내었다. 일반적으로 Eu²⁺ 활성제는 청색부터 적색영역의 넓은 영역의 발광 준위를 가지고 있는 것으로 알려져 있다[2]. 또한, 일반 산화물에서 Eu²⁺는 청색에서 노랑색 영역의 발광특성을 나타내는 것으로 알려져 있는 반면 [15], Eu³⁺는 적색발광을 하는 것으로 알려져 있다 [2]. 따라서, 환원분위기에서 열처리한 시편의 경우, Eu²⁺ 활성제는 2가로 환원되어 청색 또는 녹색발광을 하였으나, 공기 중에서 열처리한 시편은 3가를 유지하고 있어 적색발광을 하는 것으로 해석된다.

표 1. Eu²⁺ 또는 Eu³⁺ 활성제를 첨가한 칼슘 알루미늄 실리케이트 형광체의 구조, 발광 색, 효율.

Table 1. Structure, color, and quantum efficiency of Eu²⁺ or Eu³⁺-activated calcium aluminium silicate phosphors.

Starting Material	Structure	Color	Quantum Efficiency (Compared with YAG:Ce)
CaCO ₃	tetragonal	Green	51%
CaSiO ₃	Triclinic	Blue	140%
CaCO ₃ (annealed in air)	tetragonal	Red	2%

표 1은 출발 물질에 따른 모체의 구조와 형광체의 발광 색, 그리고 그 효율을 요약한 것이다. 발광 효율은 기존에 상용화된 YAG:Ce³⁺ 형광체의 최대 발광 휘도를 동일조건에서 측정하여 이를 기준으로 계산하였다. 표에서 보이는 것과 같이, 적색 형광체의 효율은 상대적으로 매우 낮아 보다 많은 연구가 요구되나, 청색 형광체는 기존 YAG:Ce³⁺ 형광체의 발광 세기의 약 1.4배의 세기를 나타내어, 그 상용화 가능성이 매우 높을 것으로 예상된다.

4. 결론

Eu 이온을 활성제로 첨가한 칼슘 알루미늄 orthosilicate 형광체를 제조하여 출발 물질 및 열처리 분위기에 따른 구조 및 광학 특성을 조사하였다. CaCO₃를 출발 물질로 하여 제조한 시편은 tetragonal 구조의 Ca₂Al₂SiO₇로 판명되었으며, 500 nm를 중심파장으로 하는 녹색 발광을 하였으며, 이는 환원된 Eu²⁺ 활성제 내부의 4f-5d 에너지 전이에 의한 것으로 해석된다. 이에 비해 CaSiO₃를 출발물질로 합성한 시편은 triclinic CaAl₂Si₂O₈ 구조를 형성하였으며, 순수한 청색 발광을 하였다. 이와 같은 결과는 출발 물질에 따라 합성된 형광체의 구조가 달라지는 것에 기인한다. 또한, 출발 물질로 CaCO₃를 사용하여 공기 중에서 열처리할 경우, 615 nm를 중심으로 하는 적색발광을 하는 형광체를 얻을 수 있었으며, 이는 환원되지 않은 Eu³⁺ 활성제 내부의 에너지 전이에 의한 것으로 해석된다.

참고 문헌

- [1] T. Tamura, T. Setomoto, and T. Taguchi, "Illumination characteristics of lighting array using 10 candela-class white LEDs under AC 100 V operation", J. Lumin., Vol. 87, p. 1180, 2000.
- [2] Blass G. and Wanmaker W. L., "Fluorescence of Eu²⁺-activated silicates", Philips. Res. Repts., Vol. 23, p. 189, 1968.
- [3] Yamazaki K., Nakabayashi H., Kotera Y., and Ueno A., "Fluorescence of Eu²⁺-activated binary alkaline earth silicates", J. Electrochem. Soc., Vol. 133, p. 657, 1986.
- [4] S. H. M. Poort, H. M. Reijnhoudt, H. O. T. Kuip, and G. Blasse, "Luminescence of Eu²⁺ in silicate host lattices with alkaline earth ions in a row", J. Alloy. Comp., Vol. 241, p. 75, 1996.
- [5] S. H. M. Poort and G. Blasse, "The influence of the host lattice on the luminescence of divalent europium", J. Lumin., Vol. 247, p. 72, 1997.
- [6] Y. H. Lin, Z. Z. Z. Tang, X. Wang, J. Zhang, and Z. Zheng, "Luminescent properties of a new long afterglow Eu²⁺ and Dy³⁺ activated Ca₃MgSi₂O₈ phosphor", J. Eu. Cer. Soc., Vol. 21, p. 683, 2001.

- [7] Y. H. Lin, Z. L. Tang, Z. L. Zhang, and C. W. Nan, "Luminescence of Eu^{2+} and Dy^{3+} activated $\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ - based (R=Ca, Sr, Ba) phosphors", J. Alloy. Comp., Vol. 348, p. 76, 2003.
- [8] Y. H. Lin, C. W. Nan, X. S. Zhou, J. B. Wu, H. F. Wang, D. P. Chen, and S. M. Xu, "Preparation and characterization of long afterglow $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based (M:Ca, Sr, Ba) photoluminescent phosphors", Mater. Chem. Phys., Vol. 82, p. 860, 2003.
- [9] L. Jiang, C. K. Chang, D. Mao, and C. Feng, "Concentration quenching of Eu^{2+} in $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor", Mater. Science. Engineering, Vol. B103, p. 271, 2003.
- [10] J. S. Kim, J. Z. Piao, J. H. Choi, C. I. Cheon, and J. S. Park, "Green light-emitting phosphor, $\text{Ba}_{2-x}\text{CaMgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_x$ ", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 42, No. 3, p. 145, 2005.
- [11] K. J. Choi, J. K. Park, K. N. Kim, C. H. Kim, and H. K. Kim, "Luminescence characteristics of Ba^{2+} -doped $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ yellow phosphor for light emitting diodes", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 43, No. 3, p. 169, 2006.
- [12] D. J. Robbins, B. Cockayne, J. L. Glasper, and B. Lent, "The temperature dependence of rare-earth activated garnet phosphors", J. Electrochem. Soc., Vol. 126, No. 7, p. 1221, 1979.
- [13] D. J. Robbins, B. Cockayne, J. L. Glasper, and B. Lent, "The relationship between concentration and efficiency in rare-earth activated garnet phosphors", J. Electrochem. Soc., Vol. 126, No. 9, p. 1556, 1979.
- [14] T. M. Chen, S. C. Chen, and C. J. Yu, "Preparation and characterization of garnet phosphor nanoparticles derived from oxalate coprecipitation", J. Solid State Chem., Vol. 144, p. 437, 1999.
- [15] K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, and H. Yamamoto, "Luminescence properties of a red phosphor, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, for white light-emitting diodes", Electrochemical and sol. Lett., Vol. 9, p. 22, 2006.