

Sr₂SiO₄:Eu²⁺ 형광체의 합성 및 발광특성

김종민, 박용서, 최형욱
경원대학교 전기공학과

Synthesis and luminescent properties of Sr₂SiO₄:Eu²⁺ phosphors

Jong-Min Kim, Yong-Seo Park, Hyung-Wook Choi
Department of Electrical Engineering, Kyungwon Univ.

Abstract : In this study, europium doped strontium silicate (Sr₂SiO₄:Eu²⁺) phosphor has been synthesized by conventional solid-state method and investigated luminescent characteristic. SrCO₃ and SiO₂ were mixed together by 2:1 mole ratio. Also NH₄Cl was added as a flux. The mixture were sintered at 800°C, 1000°C for 3h under the atmosphere (5% H₂/95% N₂). This phosphor can be applicated to the yellow phosphor for white LED because it has yellow emission band (540nm), which emits efficiently under the 370nm excitaion energy.

Key Words : Sr₂SiO₄, Phosphor, LED

1. 서론

백색 LED는 1993년 일본의 나카무라의 470nm의 청색 칩의 발명으로 인해 적, 녹, 청색의 삼색 칩으로 표시 소자의 역할만 해왔던 LED가 Display에 적용될 가능성이 대두되었다.[1]

백색 LED의 구현은 청색 LED와 황색 형광체의 결합을 통해 이뤄지며 고효율의 청색 빛을 방출하는 새로운 종류의 GaN계열 LED가 개발됨으로 인해 청색 발광 LED 혹은 UV(Ultra Violet)를 흡수하여 청색을 방광하는 LED를 광원으로 사용하는 황색 형광체에 대한 연구는 더욱 활발히 진행되고 있다. 이러한 이유는 청색과 황색은 보색이기 때문에 청색 LED에 의해 여기되어 황색 빛을 방출하는 형광체의 넓은 밴드를 갖는 황색 방출(YAG:Ce)과 비 흡수된 청색 빛의 결합으로서 백색을 표현 할 수 있기 때문이다.[2-4]

이 중 황색 형광체, 즉 YAG 형광체의 관련 특허기술을 일본이 독차지 하고 있다. LED기술은 휴대폰과 LCD 기술은 휴대폰과 LCD모니터에 이어 전구와 형광등을 대체할 수 있는 조명용으로 투자가치가 높기 때문에 일본에 의존하던 LED기술과 형광체를 개발함으로써 특허기술에 속에서 벗어난 것은 물론 백색 LED시장에서 우위를 확보할 수 있는 계기를 마련할 수 있다.

Silicate계 형광체는 다른 물질들에 비해 상대적으로 저렴한 가격으로 생산이 가능하다는 장점과 청색과 자외선에 용이한 흡수를 가지고 있다. 현재까지 Silicate계 형광체로는 Sr₂SiO₄:Eu²⁺, Mg₂SiO₃:Mn²⁺, Ba₂SiO₄:Eu²⁺, Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 등이 있으며, 본 연구에서는 Silicate계 형광체의 장점을 지니면서 황색광을 방광하기 때문에 YAG:Ce³⁺를 대체할 수 있는 형광체로 각광 받고 있는 Sr₂SiO₄를 기본물질로한 고상반응법을 통하여 발광특성을 알아보았다.

2. 실험

원료 물질로는 SrCO₃(Aldrich, 99.995%), SiO₂(Aldrich, 99.9%)를 사용하였다. 몰비율로 계산한 시료를 0.001g의 오차로 칭량한 다음 활성제로서 Eu₂O₃(Aldrich, 99.9%)를 0.05%, 0.1%의 몰비로 섞은 후 효과적인 혼합을 위해 alcohol과 함께 24시간동안 ball milling을 이용하여 혼합해 준다. 이때 고순도의 좋은 화학적 균질성 등의 좋은 특성을 갖게 만들어 주는 NH₄Cl 용제도 같이 첨가한다. Ball milling후 잔류하고 있는 alcohol과 수분을 제거하기 위해 150°C에서 건조시켰다. 이렇게 혼합되어진 시료를 5%H₂ / 95%N₂의 혼합가스 속에서 열처리 하였다. 표1은 이번 실험에서의 조성비 및 열처리 조건을 나타낸 것이다.

표 1. 조성비 및 열처리 조건.

Elements	#1(mol%)	#2(mol%)	temp.	gas
SrCO ₃	1.95	1.9	800°C, 1000°C	H ₂ 5%, N ₂ 95%
SiO ₂	1	1		
Eu ₂ O ₃	0.05	0.1		
NH ₄ Cl	2wt%	2wt%		

3. 결과 및 고찰

그림 1은 고상반응법으로 환원 분위기에서 800°C와 1000°C에서 3시간동안 합성한 Sr₂SiO₄:Eu²⁺ 형광체의 XRD 패턴이다. 800°C, 1000°C에서 열처리 한 결과 대체적으로 JCPDS에서 보고된 바와 같이 Sr₂SiO₄ 결정성을 나타내었고, intensity는 온도 차이에 따라 약간의 차이를 보였다.

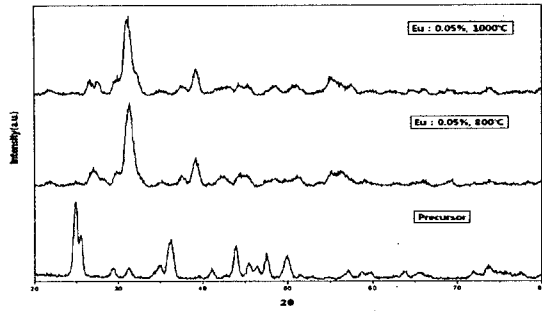


그림 1. 소결온도에 따른 XRD 패턴. Eu : 0.05%

그림 2는 소결온도에 따른 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 XRD 패턴으로 Eu이온이 0.1%일때의 회절피크를 나타낸 것이다. 전구체의 경우 상합성이 이루어지지 않아 Sr_2SiO_4 상 뿐만 아니라 SrCO_3 와 Eu_2O_3 상이 나타난 것을 볼 수 있으며, Eu이온의 농도가 0.05%일때와 마찬가지로 JCPDS에서 보고된 바와 같이 Sr_2SiO_4 결정성을 확인할 수 있다.

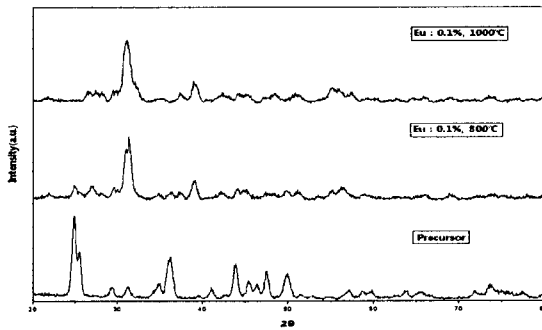


그림 2. 소결온도에 따른 XRD 패턴. Eu : 0.1%

그림 3은 Eu이온 농도와 소결온도에 따른 Sr_2SiO_4 형광체의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 0.05mol의 Eu이온 농도에서는 농도에서 입자가 고르지 못하고 뭉친 형태의 입자를 관찰할 수 있었고, 0.1mol의 Eu이온 농도에서는 비교적 입자가 뭉쳐지지 않고 분산되어 있었으며 표면이 매끄러운 것을 관찰할 수 있다.

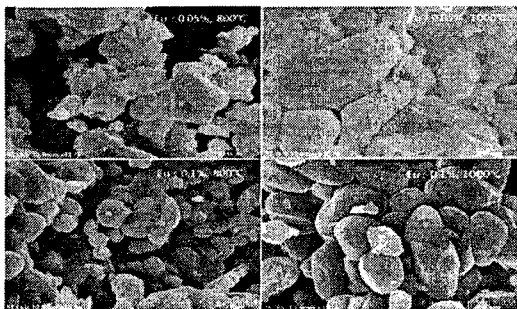


그림 3. Sr_2SiO_4 형광체의 SEM 사진

그림 4는 370nm으로 여기시킨 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 PL 발광 스펙트럼이다. 소결온도 및 Eu의 농도에 따라 420nm부터 620nm 까지 넓은 발광 특성을 보이고, PL intensity는 Eu의 농도가 0.1%, 소결온도가 80

0°C일때 가장 낮게 나타났으며, Eu의 농도가 0.05%, 소결온도가 1000°C일때 넓은 발광특성을 보임과 함께 intensity가 높게 나타남을 확인할 수 있다.

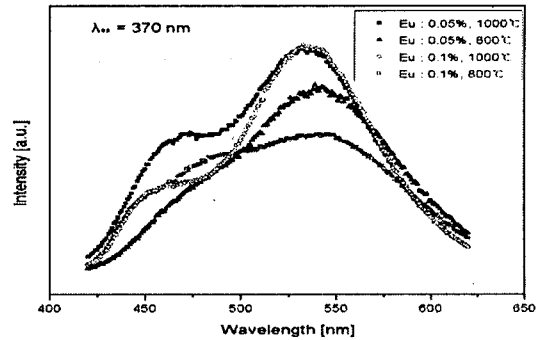


그림 4. Sr_2SiO_4 형광체의 PL 스펙트럼

4. 결론

본 연구에서는 고상반응법을 이용하여 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 제작하였고 Eu이온의 농도에 따른 형광체의 특성 변화에 대하여 관찰하였다.

XRD 패턴을 통하여 800°C, 1000°C에서 열처리 한 결과 소결온도에 따라 약간의 intensity 차이를 보였다. Eu의 농도가 0.1%일때 보다 0.05%일때 주피크의 intensity가 높음을 관찰하였으며, JCPDS에서 보고된 바와 같이 Sr_2SiO_4 결정성을 나타냄으로서 형광체의 성장이 정상적으로 이루어 졌음을 확인할 수 있었다.

SEM사진을 통하여 확인한 각 농도에 따른 입자의 모양과 활성제의 농도가 0.1%일때 입자의 균일함을 확인할 수 있다. 또한 PL 발광 스펙트럼을 통하여 1000°C의 소결온도에서는 활성제의 농도와 상관없이 540nm의 황색광을 띄는 중심파장값을 가지고 있으며, 소결온도의 증가에 따라 PL intensity가 증가함을 알 수 있다. 540nm의 황색 중심파장값을 확인함으로써 백색 LED의 구현을 위한 형광체로 응용할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 에너지인력양성사업과 경원대학교의 지원을 받아 수행하였음.

참고 문헌

- [1] Nakamura, S.; Fasol, G., The blue Laser Diode: GaN based light emitters and Lasers, Springer, Berlin, 1997, 343.
- [2] Y. Pan, M. Wu, and Q. Su: J. Phys. Chem. Solids 65, 845, 2004
- [3] Y. Pan, M. Wu, and Q. Su: Materials Science and Engineering B 106, 251, 2004
- [4] G. Xia, S. Zhou, J. Zhang, and J. Xu: J. Cryst. Growth 279, 357, 2005