

$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Se}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 제조 및 LED 적용

정원근, 정현철, 이창훈, 김성현*

고려대학교 화공생명공학과

(kimsh@korea.ac.kr*)

Preparation and Application of $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Se}:\text{Eu}(\text{II})$ Phosphor for White LED

WonKeun Chung, Hyunchul Jung, Chang Hun Lee Sung Hyun Kim*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University

(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

백색광 LED 고효율, 장수명, 친환경소재로써 새로운 고체광원으로 많은 주목을 받고 있다. 백색광 LED 를 구현하는 상용적인 방법은 460nm 청색 LED 여기원과 황색 형광체를 결합하는 방법이다. 전류가 LED 칩으로 들어가면 청색 빛이 LED 칩으로부터 발생하며, 일부의 빛이 형광체에 흡수되어서 황색으로 전환되게 된다. 결국 LED 칩 으로부터 나오는 청색 빛과 형광체로부터 나오는 황색빛이 혼합되어 백색광이 구현되게 된다. 하지만 이와 같은 청색과 황색 조합으로 구현되는 백색광 LED 는 적색영역의 부족으로 연색지수(CRI)가 낮고, 색온도(CCT) 조절이 불가능한 단점이 있다. 이를 보완하고자 최근 질화물계의 적색 형광체에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ [1], $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (M=Ba, Sr, Ca)[2] 의 질화물계 적색 형광체는 좋은 효율을 보이지만, 고온 (1600°C 이상), 고압의 제조 공정으로 인하여 상용화에 어려움을 겪고 있다. S 및 Se 를 리간드로 가지는 형광체는 합성온도가 낮고, oxide 나 nitride 에 비하여 전기음성도가 낮아서, 근자외선 뿐 아니라 청색 영역에서도 여기효율이 좋은 장점이 있다. $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}^{2+}$ [3], $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y):\text{Eu}^{2+}$ [4] 등 S 와 Se 를 동시에 리간드로 가지는 형광체의 특성이 보고되고 있으나, Se 리간드만 가지는 형광체에 대한 연구는 전무한 실정이다.

본 연구에서는 Se 를 리간드로 가지는 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Se}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 고온 고상법으로 합성하였으며, 양이온의 치환 비율에 따른 형광체의 구조적, 광학적 특성을 관찰하였다. 아울러서 LED 용 형광체로써의 가능성을 테스트 하였다.

실험

$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Se}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 합성

$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Se}:\text{Eu}^{2+}$ 는 상용화된 고온 고상법을 이용하여 합성하였다. SrCO_3 (99.999%, Aldrich), CaCO_3 (99.999%, Aldrich), SeO_2 (99.999%, Aldrich), Eu_2O_3 (99.999%, Aldrich)를 전구체로 사용하여, 마누유발을 발생시켜 이용하여 혼합하였다. 그 후, 950°C, H_2/N_2 (5/95) 환원 분위기에서, 2시간 동안 가열하였다.

결과 및 토론

(1) 합성된 형광체 특성

$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Se}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 구조적 특성은 XRD (Rigaku, D-MAX2500, Cu-K α radiation at 40kV and 30mA)를 통해서 알아보았다. Figure 1에서 볼 수 있듯이 $\text{SrSe}:\text{Eu}(\text{II})$ 와 $\text{CaSe}:\text{Eu}(\text{II})$ 형광체는 각각 SrSe (JCPDS:75-0260)와 CaSe (JCPDS:77-2012)와 같은 구조를 보여준다. 이를 통해서 소량의 Eu은 입자의 구조에 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다. $\text{SrSe}:\text{Eu}(\text{II})$ 는 cubic 구조의 $a=0.6232\text{nm}$ 의 격자상수를 가지며, $\text{CaSe}:\text{Eu}(\text{II})$ 는 cubic 구조의 $a=0.5912\text{nm}$ 의 격자상수를 가진다. Sr^{2+} 와 Ca^{2+} 는 같은 2+를 가지며, 이온의 크기 또한 각각 1.32nm와 1.09nm로 비슷하기 때문에, Sr^{2+} 격자자리에 Ca^{2+} 가 치환 될 수 있다. Ca비율에 따른 XRD패턴의 변화를 살펴보았을 때, Ca의 비율이 증가함에 따라서, XRD 피크가 큰 각도로 이동하게 되는 것을 확인 할 수 있다.

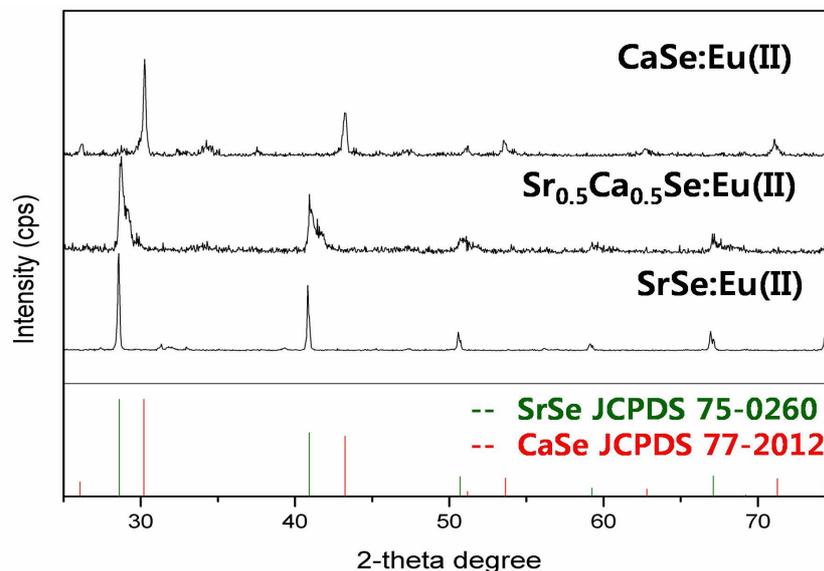


Fig 1. X-Ray Diffraction data of obtained $\text{SrSe}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Se}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaSe}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor

$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Se}:\text{Eu}^{2+}$ 의 광학적 특성은 발광과 여기 스펙트럼 측정 (PerkinElmer LS-55)을 통하여 알아보았다. Figure 2에서 볼 수 있듯이, $\text{SrSe}:\text{Eu}^{2+}$ 와 $\text{CaSe}:\text{Eu}^{2+}$ 는 380-460nm 사이에서 높은 여기세기를 보인다. 이는 $\text{SrSe}:\text{Eu}^{2+}$ 와 $\text{CaSe}:\text{Eu}^{2+}$ 는 청색 뿐만 아니라 근자외선 (near-UV)용 형광체로도 적용이 가능하다는 것을 의미한다. 발광피크의 경우 $\text{SrSe}:\text{Eu}^{2+}$ 와 $\text{CaSe}:\text{Eu}^{2+}$ 는 각각 563nm와 594nm에서 발광피크를 가지며, 반치폭 (FWHM)은 각각 61nm와 53nm를 보인다.

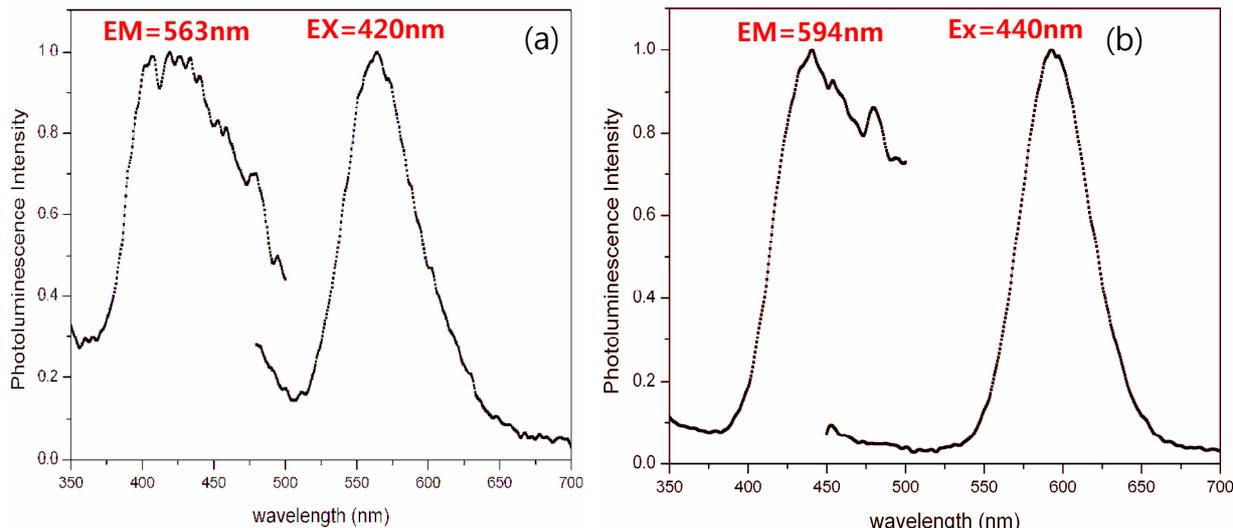


Figure 2. Excitation and Emission spectra of SrSe:Eu(II) (a) and CaSe:Eu(II) (b).

Eu²⁺ 이온이 모체 내로 들어가면 주위 원자들의 전기장에 의한 crystal field에 영향을 받는다. 이 때 4f 궤도의 전자는 이 외부에 5s 궤도로 둘러싸여 있기 때문에 주위 crystal field에 영향을 크게 받지 않는 반면, 4f5d 궤도의 전자는 5d 궤도의 외부에 다른 궤도가 없으므로 crystal field에 영향을 크게 받는다. 따라서, 4f5d 궤도의 전자들은 주위의 crystal field에 의해 그 에너지 준위가 크게 분리되어 넓은 영역의 띠를 이룬다. 따라서 모체의 구성에 따라, crystal field의 세기가 달라지며, 본 형광체에서 Sr과 Ca의 비율이 달라짐에 따라서, 발광위치가 달라진다. Sr_xCa_{1-x}Se:Eu²⁺의 경우 Ca의 비율이 증가 할수록 crystal field 세기가 증가하며, Figure 4에서 볼 수 있듯이 발광위치가 장파장으로 이동하는 것을 볼 수 있다.

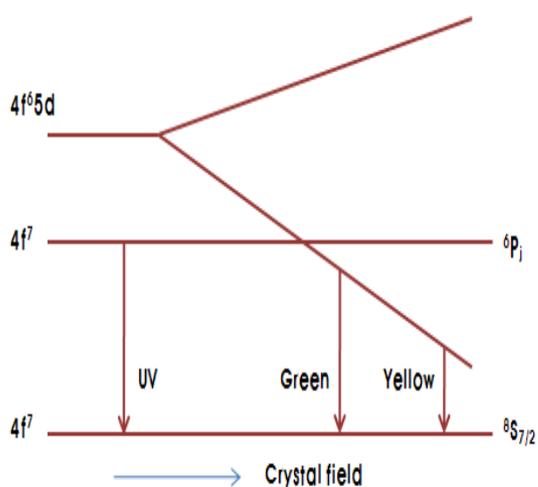


Figure3. Schematic diagram of the energies of 4f⁷ and 4f⁶5d¹ level in Eu²⁺ influenced by crystal field strength [5].

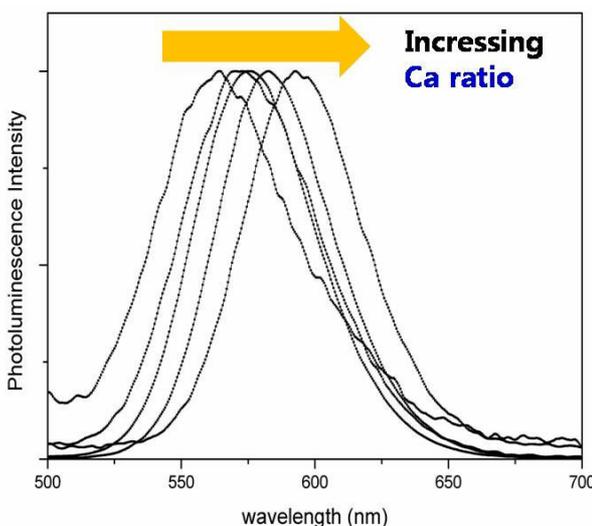


Figure 4. The emission spectra of Sr_xCa_{1-x}Se:Eu²⁺ with different Ca ratio.

Sr:Ca의 비율에 따른 selenide 형광체의 구조 및 발광위치 변화를 알아보았으며, 이에 따른 색좌표 (CIE)의 변화를 table 1.에 나타내었다.

Sr:Ca	1:0	0.75:0.25	0.5:0.5	0.25:0.75	0:1
X coordinate	0.4289	0.4649	0.4935	0.5294	0.5450
Y coordinate	0.5350	0.4909	0.4998	0.4662	0.4144

결론

본 연구에서는 $Sr_xCa_{1-x}Se:Eu^{2+}$ 형광체를 고온 고상법을 이용하여 합성하였으며, 구조적, 광학적 특성을 분석하였다. $SrSe:Eu^{2+}$ 와 $CaSe:Eu^{2+}$ 는 모두 cubic 구조를 가지며, Sr 격자구조에 Ca가 치환될수록 단위세포의 크기는 작아지는 것을 알 수 있다. $Sr_xCa_{1-x}Se:Eu^{2+}$ 는 근자외선 및 청색영역에서 높은 여기 효율을 보이며, Eu^{2+} 이온의 d-f 전이로 인하여 넓은 영역에서의 발광 스펙트럼을 보여준다. Ca의 비율이 증가함에 따라 crystals field의 세기가 커지며 이에 따라서 563nm에서 594nm의 장파장으로 발광중심이 이동하게 된다.

참고문헌

- [1] X. Zhang, M. Gong, Mater. Chem. Phys. 124 1243-1247 (2010)
- [2] Y. Lia, J.Steena, J. Krevel, G. Hintzen, J. ALLOY. COMPD., 417 273-279, (2006)
- [3] K. Kim, J. Park, K. Choi, J. Kim, C. Kim, Electrochem. Solid State Lett., 9 G262-264 (2006)
- [4] J.Shin, H.Kim, Y.Jeong, K.Kim, J.Kang, Mater. Chem. Phys. 126 591-595 (2011)
- [5] Shionoya, W.M. Yen, H Yamamoto, Phosphor Handbook, CRC Press, Boca Raton (1998)