

백색LED용 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 황색형광체의 구조와 발광특성

송금혁, 정훈일

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《첨단과학기술분야에서 세계적경쟁력을 가진 기술들을 개발하기 위한 투쟁을 힘있게 벌려야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 39페이지)

현재 21세기 에너르기절약형록색조명으로 널리 이용되고있는 백색조명은 청색LED와 $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+} (\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+})$ 황색형광체를 결합한 백색LED등으로 실현하고있다.[2, 3, 6] 이 백색LED등의 형광체 $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$ 는 성능이 매우 좋은 빛전환재료이지만 온도안정성이 나쁘고 원가가 높으며 최대발광파장이 540nm이므로 청색LED와 조합하여 백색LED등을 만들면 현색성이 떨어지는것과 같은 결함이 있다.[1, 4, 5]

$\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 형광체는 낮은 온도에서 합성할수 있을뿐만아니라 온도안정성이 좋고 원가가 낮으며 발광파장이 적색빛과장쪽으로 치우쳐있으므로 이 재료를 청색LED와 결합하면 현색성이 높은 흰빛을 얻을수 있다.

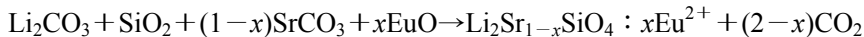
우리는 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 형광체를 고온고상법으로 합성하고 그 구조와 발광특성을 밝히기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

$\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 형광체는 Li_2CO_3 (형광순), SrCO_3 (형광순), SiO_2 (형광순), EuO (형광순)를 원료로 하여 고온고상법으로 합성하였다.

먼저 원료들을 화학량론비에 따라 평량하고 마뇌절구에서 적당한 량의 절대에틸알콜을 첨가하여 균일하게 혼합연마하였다. 알루미늄도가니에 혼합물을 넣고 뚜껑을 덮은 다음 고온소성로에 넣고 500℃에서 2h동안 1차소성하였다. 방온도까지 식힌 다음 분말시편을 꺼내어 균일하게 다시 혼합하고 시편제조기에서 3MPa의 압력으로 직경 18mm, 두께 10mm인 시편을 제조하였다. 제조한 시편을 알루미늄도가니에 넣고 900℃, 흑연분말에 의한 환원성분위기에서 4h동안 2차소성하였다.

반응식은 다음과 같다.



시료들의 상은 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)로, 러기 및 발광스펙트르는 형광스펙트르분석기(《RF-5000》)로 분석하였다.

실험결과 및 해석

결정구조분석 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ 결정은 룽방정계이며 공간군은 P3121이다. $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ 결정구조는 2개의 4면체구조 $[\text{SiO}_4]$ 과 $[\text{LiO}_4]$ 으로 이루어져있다. $[\text{SiO}_4]$ 과 $[\text{LiO}_4]$ 4면체는 정점산소원자

를 서로 공유하면서 3차원그물구조를 형성한다. Sr^{2+} 은 8개의 산소원자와 결합하여 배위수가 8인 배위자결정마당을 형성한다. 배위수가 8인 Eu^{2+} (0.125nm)은 배위수가 8인 Sr^{2+} (0.126nm)의 이온반경과 유사하므로 Sr^{2+} 의 살창위치를 쉽게 차지할수 있다. 그러나 Li^+ (0.059nm)이나 Si^{4+} (0.026nm)의 이온반경은 Sr^{2+} 의 이온반경에 비하여 매우 작으므로 치환되기 어렵다.

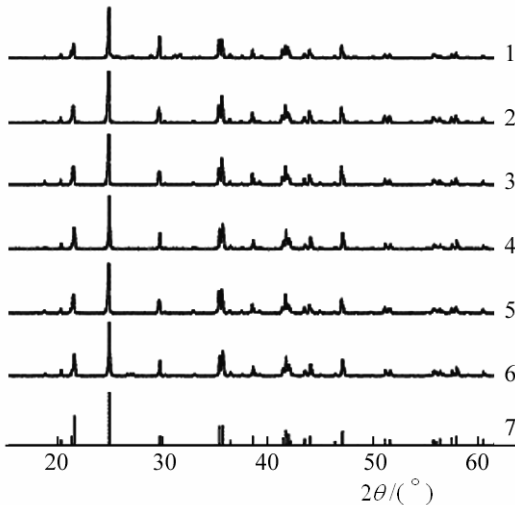


그림 1. 합성한 시료들의 XRD도형
1-6은 Eu^{2+} 첨가량이 각각 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0mol%인 경우, 7- 표준도형

체는 청색빛과장대역의 빛을 흡수하여 밝은 황색빛을 방출한다.

그림 2에서 보는바와 같이 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 의 러기스펙트르는 450nm근방의 파장을 중심으로 하여 250~550nm의 넓은 구역에서 나타나는데 이것은 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 형광체가 발광파장이 450nm인 청색LED에 의하여 효과적으로 러기될수 있다는것을 의미한다.

$\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 형광체의 발광스펙트르는 띠구조의 대칭스펙트르이며 최대발광봉우리는

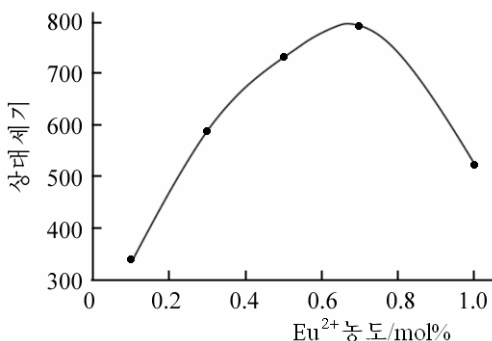


그림 3. 활성제농도에 따르는 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 형광체의 발광세기변화

Eu^{2+} 의 첨가량에 따르는 합성한 시료들의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 합성한 시료들의 XRD도형은 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ 의 표준도형(PDF 47-0120)과 일치한다. XRD도형에서 미반응물과 혼입물에 의한 회절봉우리는 나타나지 않았으며 Eu^{2+} 을 1mol%까지 첨가하여도 기질체의 결정구조가 변하지 않았다. 이것은 적은 량의 Eu^{2+} 이 기질에 혼입되어도 결정구조에는 아무런 영향도 미치지 않는다는것을 보여준다.

발광특성 $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.993}\text{SiO}_4 : 0.007\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 러기 및 발광스펙트르는 그림 2와 같다.

Eu^{2+} 의 5d준위의 가장 낮은 러기상태와 4f 준위의 바닥상태와의 에네르기차는 청색빛에네르기와 근사하며 따라서 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 형광

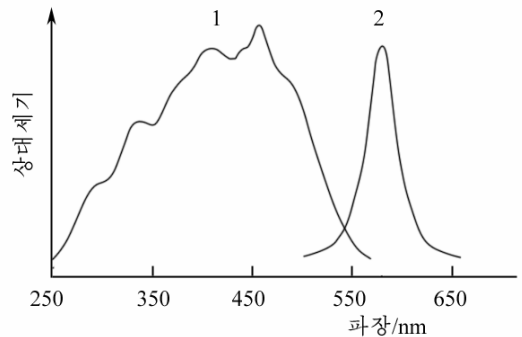


그림 2. $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.993}\text{SiO}_4 : 0.007\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 러기(1) 및 발광(2)스펙트르

578nm로서 Eu^{2+} 의 $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{5/2}$ 이행에 의한것이다. 합성한 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 형광체는 YAG : Ce^{3+} (540nm)에 비해 최대발광봉우리가 적색빛과장쪽으로 치우쳐있으므로 백색LED의 현색성을 높일수 있다.

활성제농도에 따르는 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 형광체의 발광세기변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 Eu^{2+} 의 혼입농도가 증가할 때 578nm에 해당하는 발광봉우리의 세기는 점차 높아지다가 0.7mol%에서 최대이며 그

이상에서는 오히려 감소하였다. 이것은 Eu^{2+} 의 혼입농도가 너무 짙으면 린접한 Eu^{2+} 들 사이의 거리가 가까워지고 같은 배위환경에 놓여있는 활성제이온들사이의 무복사에네르기전달이 일어나면서 농도소광현상이 나타나는것과 관련된다. 따라서 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 형광체에서 Eu^{2+} 의 합리적인 혼입농도는 0.7mol%이다.

맺는 말

고온고상법으로 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 황색형광체를 합성하고 그것의 구조 및 발광특성을 밝혔다. 이 재료가 청색LED와 결합될 때 현색성이 높은 백색을 얻을수 있다. 발광세기가 최대로 되는 활성제이온인 Eu^{2+} 의 혼입농도는 0.7mol%이다.

참고 문헌

- [1] Y. H. Wang et al.; J. Rare Earth, **33**, 1, 2015.
- [2] R. Zhang et al.; J. Laser & Photonics Rev., **8**, 158, 2014.
- [3] Q. L. Sai et al.; J. Optical Materials, **35**, 2155, 2013.
- [4] H. Jiao et al.; J. Mater. Sci., **48**, 4860, 2013.
- [5] L. H. C. Andrade et al.; J. Alloys Compd., **54**, 510, 2012.
- [6] K. Zhang et al.; J. Inorganic Materials, **44**, 1218, 2008.

주제 107(2018)년 7월 5일 원고접수

Structure and Luminescent Property of Yellow Emitting $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ Phosphor for White LED

Song Kum Hyok, Jong Hun Il

Yellow emitting $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ phosphor was successfully synthesized by high temperature-solid state method and their structure and luminescent properties were considered. $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ phosphor can generate white light with a high color rendering index by combining with blue LED chip. The optimal doping concentration of Eu^{2+} is 0.7mol%.

Key words: white LED, $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$, solid state method