

백색LED용 YAG:Ce³⁺ 황색형광체의 특성에 미치는 소성인자들의 영향

김인혁, 김승현

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

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

최근 여러 나라들에서는 21세기 조명광원으로 등장한 조명용백색레드를 발광효율이 가장 높고 원가가 가장 낮은 이상적인 조명광원으로 완성함으로써 모든 조명을 레드화하여 조명용전력소비를 대폭 줄이려고 하고있다. 조명용백색레드는 가열섬조의 열복사나 형광기체의 방전으로 빛을 내는 전통적인 유리관구식조명광원과 달리 전류가 흐르면 빛을 내는 레드소편과 형광체를 조합하여 백색빛을 내는 반도체조명광원이다.[1, 2]

LED조명은 전력소비가 적고 발광효율이 높은 우점을 가지고있는것으로 하여 세계적으로 이에 대한 연구개발사업[3, 4]이 활발히 벌어지고있으며 우리 나라에서도 LED조명을 가로등이나 가정용조명으로 널리 리용하고있다.

본문에서는 공침법에 의한 백색레드용 YAG:Ce³⁺ 황색형광체의 소성과정에 미치는 인자들의 영향을 고찰하였다.

실험 방법

시료로는 분석순(99.99%)의 Y₂O₃, Ce₂O₃, Al(NO₃)₃을 리용하였다. 이 원료들을 각각 정제한 HNO₃과 증류수에 용해시켜 원료용액들을 만든 다음 Y_{3-x}Al₅O₁₂:xCe³⁺의 화학량론적인 조성비에 따라 원료용액들을 혼합하고 수소탄산암모니움에 의한 역적정법으로 침전시켜 전구물질을 얻었다.

얻어진 전구물질을 복합용제와 혼합하여 각이한 온도에서 소성하였다. 이때 복합용제로는 Na₂CO₃+BaCl₂, Na₂CO₃+BaF₂, Na₂SO₄+BaF₂, Na₂SO₄+BaCl₂, Na₂SO₄+LiCl, Na₂CO₃+LiF, Na₂SO₄+LiF를 리용하였다.

시료의 발광스펙트르와 러기스펙트르는 형광광도계(《SPEX FluoroMAX-2》)로, 구조는 X선회절분석기(《SmartLab》)로 분석하였다.

실험결과 및 해석

용제의 종류에 따르는 형광체의 발광스펙트르 여러가지 복합용제를 전구물질과 혼합하여 1 300℃에서 2h동안 소성한 형광체의 발광스펙트르는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 Na₂SO₄+BaF₂계복합용제를 리용할 때 형광체의 발광세기가 제일 높다는것을 알수 있다.

복합용제첨가량의 영향 복합용제의 첨가량은 형광체의 발광성능 및 립자직경분포에 직접적인 영향을 미친다. 복합용제로 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaF}_2$ 을 첨가할 때 용제첨가량에 따르는 형광체의 립자직경 및 발광세기변화는 그림 2와 같다.

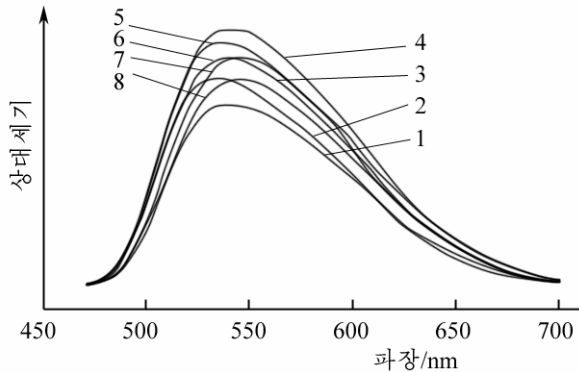


그림 1. YAG:Ce³⁺ 황색형광체의 발광스펙트르
1-용제를 리용하지 않음, 2- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaCl}_2$,
3- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{LiF}$, 4- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaF}_2$, 5- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$,
6- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{LiF}$, 7- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaF}_2$, 8- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}$

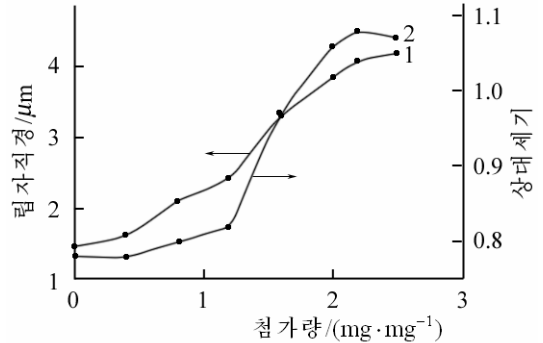


그림 2. 용제첨가량에 따르는 형광체의 립자직경(1) 및 발광세기(2)변화

그림 2에서 보는바와 같이 용제첨가량이 2.2mg/mg일 때 형광체의 발광세기가 제일 높다는것을 알수 있다. 이때 형광체의 립자직경분포도 제일 좁다.

복합용제조성의 영향 복합용제에서 성분들의 조성은 용제자체의 성질 즉 녹음점, 끓음점, 밀도, 점도 등의 성질에 직접적인 영향을 미치며 결과 형광체의 특성에도 영향을 미친다.

복합용제로 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaF}_2$ 을 2.2mg/mg 첨가할 때 복합용제에서 BaF_2 의 함량에 따르는 형광체의 발광세기 및 립자직경변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 복합용제에서 BaF_2 의 함량이 5%일 때 형광체의 발광세기가 제일 높다. 따라서 복합용제에서 BaF_2 의 함량을 5%로 하였다.

소성온도의 영향 각이한 복합용제를 리용할 때 온도에 따르는 형광체의 발광세기변화는 그림 4와 같다.

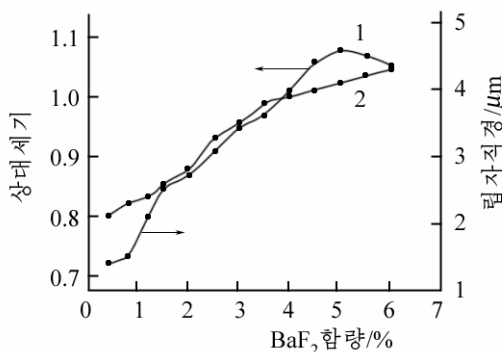


그림 3. BaF_2 의 함량에 따르는 형광체의 발광세기(1) 및 립자직경(2)변화

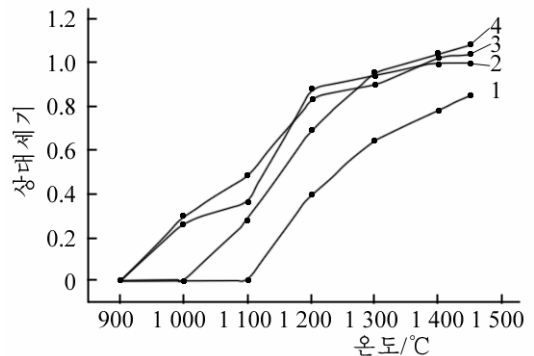


그림 4. 온도에 따르는 형광체의 발광세기변화
1-용제를 리용하지 않음, 2- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$,
3- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{LiF}$, 4- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaF}_2$

그림 4에서 보는바와 같이 소성온도가 1 300℃보다 낮을 때에는 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$ 과 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{LiF}$ 를 용제로 리용할 때가 발광세기가 높다. 그것은 LiF와 BaCl_2 의 녹음점이 각각

848, 962°C로서 BaF₂(1 368°C)보다 낮기때문이다. 그러나 소성온도가 1 300°C이상일 때에는 Na₂SO₄+BaF₂을 용제로 리용할 때 발광세기가 더 높다.

활성제이온농도의 영향 Ce가 혼입된 YAG형광체는 일반적으로 460nm의 청색빛으로 려기되는데 그것의 발광스펙트르는 1개의 넓은 띠이며 발광파장은 530nm정도로서 황색이다. 이것은 Ce³⁺의 5d에에너지준위가 4f에에너지준위로 이행할 때 내보내는 빛이다.

가장 센 려기봉우리와 발광봉우리는 다같이 5d에에너지준위와 관계되며 에너지준위가 바깥마당의 영향을 세게 받으므로 려기 및 발광스펙트르는 모두 넓은 띠를 이룬다. 활성제인 Ce의 혼입량도 발광스펙트르에 일정한 영향을 미친다.

Y_{3-x}Ce_xAl₅O₁₂에서 x의 값을 변화시키면서 얻은 형광체들의 XRD도형은 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 Ce의 농도가 짚어짐에 따라 보다 복잡한 상(*로 표시)이 나타난다.

그림 5로부터 가장 합리적인 x의 값은 0.06이라는것을 알수 있다.

전구물질과 용제를 혼합하여 소성한 형광체의 려기 및 발광스펙트르는 그림 6과 같다.

그림 6에서 보는바와 같이 400~525nm에서 려기봉우리가 나타났는데 이것은 세리움의 4f-5d전자이행에 의한 흡수로 인하여 나타난것이다.

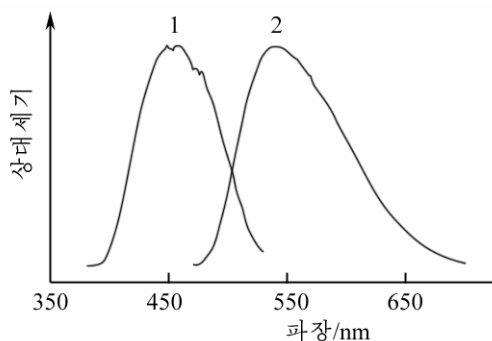


그림 6. YAG:Ce³⁺형광체의 려기(1) 및 발광(2)스펙트르

이행확률이 커지고 발광세기는 낮아지며 농도소광현상이 일어난다.

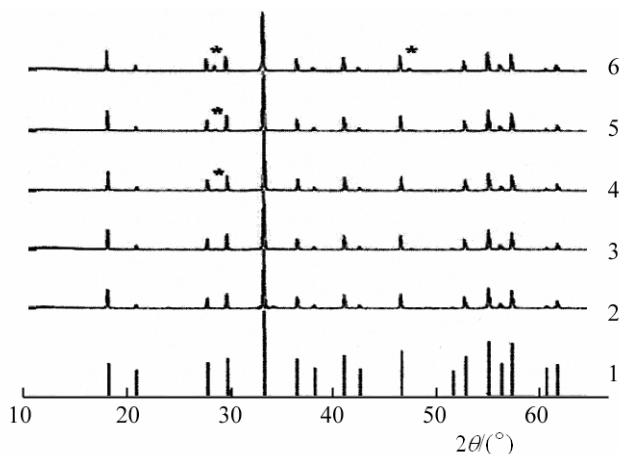


그림 5. Y_{3-x}Ce_xAl₅O₁₂의 XRD도형

1-표준도형, 2-6은 x가 각각 0, 0.06, 0.07, 0.10, 0.20인 경우

3가세리움의 전자상태는 ⁴f₁인데 이 전자가 5d궤도로 려기되며 ⁴f₁상태는 ²F_{5/2}, ²F_{7/2}의 에너지준위로 갈라진다. 논문에서는 460nm의 청색빛을 YAG : Ce³⁺형광체에 쏘여 발광스펙트르를 얻었다. 475~575nm에서 나타난 1개의 넓은 발광봉우리는 5d-4f전자이행에 의하여 나타난것이다.

우리가 합성한 형광체의 려기 및 발광스펙트르는 용융염법으로 합성한 형광체의 려기 및 발광스펙트르와 비슷하였다.

한편 활성제의 농도가 너무 짚으면 활성제 이온들사이의 호상작용이 세지며 따라서 무복사이행확률이 커지고 발광세기는 낮아지며 농도소광현상이 일어난다.

맺 는 말

공침-용융염법을 리용하여 900°C의 낮은 온도에서 YAG상을 합성하였다. 이때 합리적인 복합용제는 Na₂SO₄+BaF₂이며 복합용제의 첨가량은 2.2mg/mg, 용제에서 BaF₂의 함량은 5%, YAG와 Ce의 물질량비는 0.06이다.

참 고 문 헌

- [1] Julien Marchal et al.; Chem. Mater., 16, 822, 2004.
- [2] Jing Sheng Li et al.; Ceramics International, 41, 3283, 2015.
- [3] 黄先 等; 发光学报, 28, 870, 2007.
- [4] 孙彦彬 等; 稀土, 24, 1, 43, 2003.

주체107(2018)년 4월 5일 원고접수

Effect of Calcination Factors on Characteristics of YAG:Ce³⁺ Yellow Phosphor for White LED

Kim In Hyok, Kim Sung Hyon

In the traditional solid phase method, YAG phase were formed at high temperature of 1 600°C, but we synthesized at low temperature of 900°C using the co-precipitation-molten salt method. Then the reasonable complex flux is Na₂SO₄ + BaF₂, the adding amount of complex flux is 2.2mg/mg, the amount of BaF₂ in flux is 5% and the molar ratio of YAG and Ce is 0.06.

Key words: white LED, YAG, yellow phosphor