

밀폐 용기를 이용한 CaS:Eu²⁺ 형광체의 합성 및 발광특성

유형선, 박봉제, 장호성, 전덕영[†], 고영욱^{*}, 손충용^{*}
한국과학기술원, ^{*}(주) KDT

Synthesis of CaS:Eu²⁺ phosphor by using a sealing vessel and its photoluminescence properties

Hyoungh Sun Yoo, Bong Je Park, Ho Seoung Jang, Duk Young Jeon[†], Young Wook Ko^{*}, Choong Yong Sohn^{*}
Korea Advanced Institute of Science and Technology, ^{*}KDT Co. Ltd.

Abstract : We have synthesized CaS:Eu²⁺ phosphor by using a sealing vessel and evaluated its photoluminescence properties. The method using a sealing vessel is simple and economical in comparison with other methods reported up to date. As an activator concentration was increased from 0.1 mol to 4 mol, the main emission wavelength of the phosphor was increased from 642 nm to 651 nm due to crystal field splitting of 5d level of Eu²⁺ ions. Although the same amount of Eu₂O₃ was used, the concentration of the activator ions which were reduced from Eu³⁺ to Eu²⁺ and substituting Ca²⁺ ions was increased with increase of firing temperature. Therefore, the main emission wavelength was also increased from 645 nm to 651 nm with increase of firing temperature from 1100°C to 1300°C. **Key Words :** CaS:Eu²⁺, phosphor, sealing vessel, ESR, crystal field splitting.

1. 서 론

희토류 금속 이온이 치환된 alkaline-earth chalcogenide 는 발광 특성이 우수하여 음극선 발광 및 전계 발광소자 용 형광체로 널리 연구되어 왔다 [1-2]. 그 중 CaS:Eu²⁺ 형광체는 파장이 400 nm 이상의 자외선 및 청색광을 흡수하여 효과적으로 648 nm 부근의 적색광을 내어, 최근 전계 발광소자 뿐만 아니라 Light Emitting Diode (LED)용 형광체로도 각광받고 있다 [3-4]. 특히 적색발광 CaS:Eu²⁺ 형광체와 SrGa₂S₄:Eu²⁺ 등의 녹색발광 형광체를 함께 450 nm의 청색광을 발광하는 InGaN 계열의 LED chip에 실장하여 백색 LED를 제조하는 기술은 차세대 액정 디스플레이의 Backlight Unit 및 조명 산업의 발전에 큰 기여를 할 것으로 기대된다 [4-5].

그러나 현재까지 보고된 바에 따르면, CaS:Eu²⁺ 형광체 등의 sulfide 형광체를 제조하는 과정 중 형광체가 산화되는 것을 막기 위하여 유독한 황화가스나 값비싼 환원가스가 사용되어 왔다 [1-5]. 본 연구에서는 분위기 가스를 사용하지 않고, 반영구적으로 사용할 수 있는 밀폐 용기에 원료물질을 담아 열처리하여 형광체가 산화되는 것을 막을 수 있는 방법을 고안하였다. 이 방법은 기존의 연구들과 달리 활성탄과 같은 환원제 및 용제를 전혀 사용하지 않아도 발광특성이 우수한 sulfide 형광체를 합성할 수 있다는 장점이 있다. 또한 활성이온의 농도 및 열처리 온도에 따른 CaS:Eu²⁺ 형광체의 발광특성을 면밀히 관찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 반영구적으로 사용할 수 있는 밀폐 용기를 독자적으로 개발하여 사용하였다. 원료물질로는 CaS (Kojundo, 4N), Eu₂O₃ (Kojundo, 5N)을 사용하였으며, 활성이온의 농도는 0.1 몰에서 4 몰까지의 범위에서 변화시켜 보았다. 먼저 원료물질을 칭량하여 마노 유발을 이용하여 건식 혼합한 후 밀폐 용기에 넣고 조립하였다. 그 후

1100 ~ 1300°C에서 4시간동안 열처리하고 상온으로 냉각한 후 밀폐 용기를 분해하여 CaS:Eu²⁺ 형광체를 얻을 수 있었다. 열처리 중 분위기 가스를 사용하지 않았으며, 상기 원료물질 이외의 용제 및 활성탄을 전혀 사용하지 않았다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 합성된 형광체 분말의 PLE/PL spectra를 나타낸다. 450 ~ 500 nm 범위의 빛을 흡수하여 648 nm 부근의 적색광을 방출함을 알 수 있었다. 그림 1의 내부에는 형광체 분말의 XRD pattern을 나타내었다. 합성된 형광체 분말은 열처리 중 밀폐 용기 안에서 산화되지 않고, cubic의 CaS 단일상을 가지며 결정성이 매우 우수함을 알 수 있었다. 그림 2는 활성이온의 농도에 따른 PL발광강도 및 최대발광파장을 나타낸 그래프이다. 합성된 형광체 samples은 모두 동일하게 1200°C의 온도에서 열처리하였다. 활성이온의 농도가 증가할수록 발광강도가 증가하여 1 mol일 때 가장 발광 강도가 높았으며, 1 mol 이상의 농도에서는 농도포화 현상에 의하여 발광 강도가 점차 감소하였다. 또한 활성이온의 농도가 0.1 mol에서 4 mol로 증가함에 따라 최대발광파장이 642 nm에서 651 nm로 점차 증가하였다. 이것은 활성이온의 농도가 증가할수록 활성

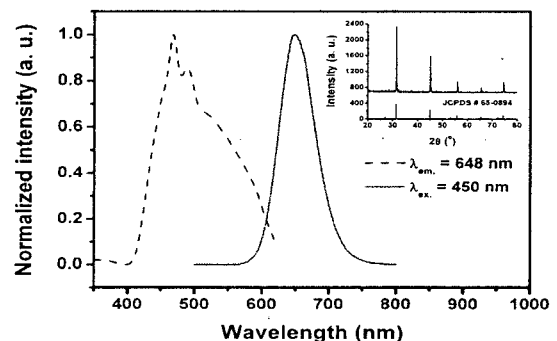


그림 1. 합성된 형광체의 PLE/PL spectra와 XRD pattern.

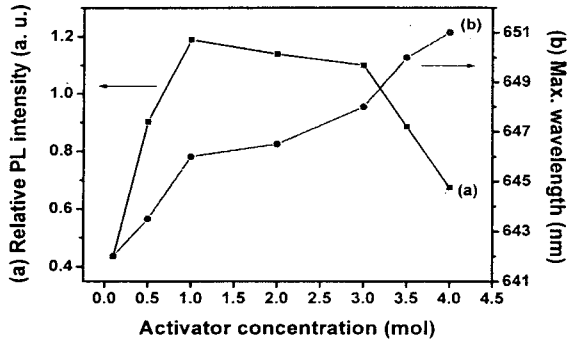


그림 2. 활성이온 농도에 따른 발광강도 및 최대발광파장.

이온이 느끼는 결정장의 크기가 증가하였기 때문이다. 활성이온인 Eu^{2+} 이온 (131Å)은 Ca^{2+} 이온 (114Å)보다 이온 반경이 크므로, 활성이온의 농도가 증가할수록 활성이온은 더 강한 결정장을 느끼게 된다. $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 Eu^{2+} 이온의 5d-4f 전이로 인해 적색발광을 하며, 5d level의 splitting은 결정장의 크기에 크게 좌우된다. 결정장의 크기가 강할수록 Eu^{2+} 이온의 5d level이 더 넓게 split 되므로 5d-4f level간의 에너지 차이가 감소하여 최대발광파장이 장파장 쪽으로 이동하게 된다.

그림 3은 열처리온도에 따른 발광강도 및 최대발광파장을 나타낸 그래프이다. 합성된 형광체 samples은 동일하게 1 mol의 Eu 원자에 해당하는 양의 Eu_2O_3 를 이용하였다. 최적 열처리온도는 1200°C였으며; 그 이상의 온도에서 열처리한 경우에는 발광강도가 감소하며, 최대발광파장은 증가하는 것이 관찰되었다. 이는 앞서 활성이온 농도변화에 따른 발광특성과 유사한 결과이며, 이로부터 열처리온도 변화에 따른 발광특성도 Ca^{2+} 이온을 치환한 Eu^{2+} 이온의 농도에 의해 영향을 받는다는 것을 예상할 수 있었다. 열처리온도의 변화에 따른 발광특성 변화의 이유를 고찰해보기 위하여 ESR분석을 실시하였다. 치환된 Eu^{2+} 이온은 $4f^7$ ($^8S_{7/2}$) 전자배치를 가져 상자기성을 띄지만, 원료물질 (Eu_2O_3)로부터 치환되지 못한 Eu^{3+} 이온은 $4f^6$ (7F_0)의 전자배치를 가져 상자기성을 띄지 않는다 [6]. 그림 4는 열처리온도를 달리하여 합성한 형광체 samples의 ESR spectra를 나타낸다. 그림으로부터 spectra는 Eu^{2+} 이온의 전자들로부터 비롯된 것임을 알 수 있었으며, 열처리온도가 증가할수록 327 mT를 중심으로 나타나는 Eu^{2+} 이온의

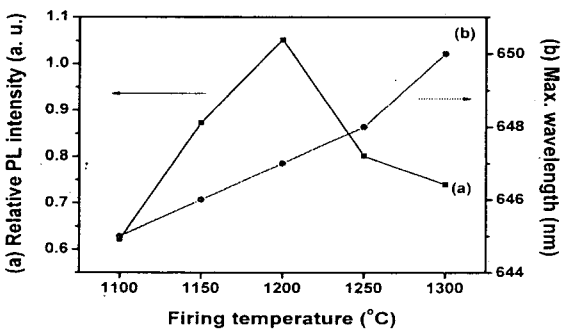


그림 3. 열처리온도에 따른 발광강도 및 최대발광파장.

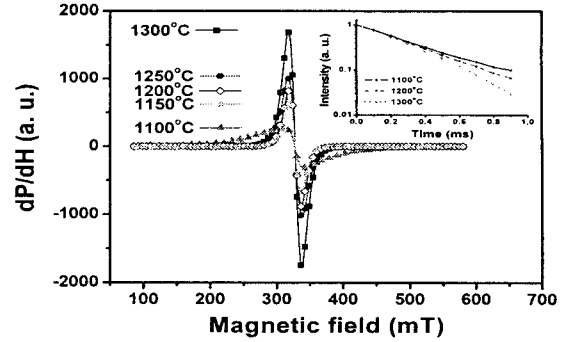


그림 4. 열처리온도에 따른 ESR spectra 및 decay curve.

signal이 증가하였음을 알 수 있었다. 한편, 그림 4 내부에는 열처리온도 변화에 따른 decay time의 변화양상을 나타내었다. 열처리온도가 증가할수록 decay time이 감소하였으며, 이는 Eu^{2+} 이온 간의 비발광천이가 증가하였음을 반증한다. 위의 결과들로부터, 동일한 양의 Eu_2O_3 를 이용하더라도 열처리온도가 증가할수록 Eu^{3+} 에서 Eu^{2+} 로 환원되어 치환된 활성이온의 수가 증가하였다는 것을 알 수 있었다. 그로인해 Eu^{2+} 이온이 느끼는 결정장의 크기가 달라져, 열처리온도를 변화시킨 경우에도 활성이온의 농도를 변화시킨 경우와 같이 최대발광파장이 장파장 쪽으로 이동하였음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 독자적으로 개발한 밀폐 용기를 이용하는 간단하고 경제적인 방법으로 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 합성하였다. 활성이온의 농도가 증가할수록 활성이온이 느끼는 결정장의 크기가 강해져, 최대발광파장이 점차 증가하였다. 또한 ESR 및 decay time 측정을 통해 동일한 양의 Eu_2O_3 를 이용하더라도 열처리온도가 증가할수록 Eu^{3+} 에서 Eu^{2+} 로 환원되어 Ca^{2+} 이온을 치환하는 활성이온의 수가 증가하였다는 것을 알 수 있었으며, 이로인해 최대발광파장이 장파장 쪽으로 이동함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 부품소재기술개발사업의 연구비 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] K. F. Stripp, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 70, p. 401, 1948
- [2] P. D. Keir, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, p. 1398, 1999
- [3] Y. Hu, *et al.*, *J. Lumi.*, Vol. 111, p. 139, 2005.
- [4] K. N. Kim, *et al.*, *Electrochem. Solid. St.*, Vol. 9 No. 8, p. G262, 2006
- [5] Y.-D. Huh, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 150, p. H57, 2003.
- [6] S. Oshio, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, p. 3903, 1998.