



LED용 형광체의 구조분석 기술 및 연구동향

글 _ 민지원, 임원빈
전남대학교

1. 서론

최근 전 세계적인 에너지 위기 및 지구 온난화 등 환경에 대한 세계적인 높은 관심과 함께 고효율, 친환경적인 장점을 가진 Light Emitting Diodes (LEDs)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2)} 현재 정부에서도 ‘Green Energy 정책’의 일환으로 학계와 기업들의 LED 관련 연구 및 상업화를 적극 독려하여, 반도체 이후 국가의 신성장동력 사업으로 적극 추진하고 있다.

특히, 현재 사용되고 있는 형광램프와 백열전구의 효율은 LED 조명에 비해 상대적으로 매우 낮기 때문에 이에 대한 대안으로 LED 조명이 주목을 받고 있다. LED 조명의 효율은 백열전구에 비해서 약 10배, 그리고 형광등에 비해서는 약 2배의 효율을 가지고 있다고 보고되고 있다. 예를 들어, 현재 미국 전체 소비전력의 약 30%가 조명용으로 사용되고 있는 점을 감안하여 미국의 모든 조명을 LED 조명으로 교체한다면, 발전소 150개를 대체하는 효과가 있으며, 또한 이로 인한 엄청난 양의 CO₂의 감소를 가져와 현재 인류가 당면하고 있는 에너지 및 환경오염의 문제를 획기적으로 해결할 수 있다. 또한 우리나라는 2007년 기준 전 세계에서 11번째로 전기를 많이 사용하는 국가이다. 따라서 LED 조명을 이용한 전기 사용량 감소는 우리의 시급한 당면 과제이기도 하다.

이렇게 우수한 장점을 가지고 있는 LED가 형광등이나 백열전구를 대체할 교체광원으로 쓰이기 위해서는 백색광을 구현하는 것이 가장 중요하며, 이와 관련해서 정

밀 세라믹 재료인 형광체는 LED를 이용한 백색광 구현에 없어서는 안 될 핵심 재료이다. 하지만 백색 LED 분야의 경우 형광체에 대한 물질특허를 보유한 일본의 기술 독점 상황이 두드러지고 있어, 이에 대응하여 국내 기술개발이 시급한 상황이다. 또한 강한 열적 안정성과 뛰어난 색재현 능력을 가진 질화물 형광체에 대한 일본의 특허 공세가 강화되고 있어서, 백색 LED의 원천기술 확보를 위해서는 무엇보다도 고효율을 가지며 다른 형광체 특허를 침해하지 않는 새로운 조성의 형광체 개발이 무엇보다도 필요하며, 또한 고효율 백색 LED 개발에 있어서도 신조성 형광체 개발은 필수적이다.

새로운 LED용 형광체 개발을 위해서는 모체 안에 발광을 담당하는 activator ion (Eu²⁺, Ce³⁺, etc.)의 *d*-orbital이 강한 crystal field splitting (CFS)으로 가시광선 영역에서 흡수밴드를 가질 수 있도록 해야만 한다.³⁾ 즉, 새로운 형광체 모체를 선택하고, 강한 CFS를 줄 수 있도록 모체를 설계하는 것이 신조성 형광체 개발에 핵심 요소라고 할 수 있다. 현재 형광체의 양산 기술 기술은 국내에서 우수한 기술을 보유한 만큼 이 분야에서 선두를 달리고 있는 일본에 비하여 격차가 심하지 않다고 할 수 있다. 하지만, 지금까지 이루어진 형광체 연구는 양자역학에 바탕을 둔 체계적인 예측 없이 실험의 반복을 통한 결과의 도출을 이루어 냈으므로, 다양한 종류의 형광체 치환 원소 및 양에 대한 정확한 이해와 구조와의 연관성을 밝혀낼 수가 없었다. 형광체의 구조 분석을 통한 해석 또한 일본에서는 중성자와 가속기 등을 이용한 연구가 다각도



로 진행되고 있으나, 국내에서는 아직 이렇다 할 연구를 진행하지 못하고 있다. 또한 장범위/단범위 구조 분석의 내용을 기본으로 한 형광체의 설계로의 연계 연구 또한 전혀 진행되고 있지 못한 실정이다. 형광체의 구조 해석을 통해 구조와 발광과의 관계를 규명하여 뛰어난 성능의 형광체를 탐색할 수 있게 된다면, 산업계에서 보유하고 있는 형광체의 양산 기술과 함께 국내 LED 산업계에 거대한 파급효과를 가져오리라 사료된다. 따라서 본 글에서는 이러한 형광체의 장/단범위 구조분석 기술과 적용 연구사례에 대해서 소개하고자 한다.

2. 형광체의 장/단범위 구조분석법 원리

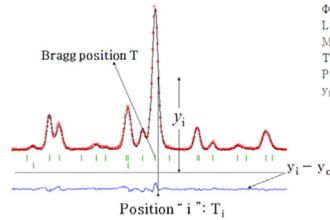
2.1. 장범위 구조분석법: Rietveld refinement

형광체의 특성을 이해하고 그 광학적 특성을 향상시키기 위해서는 형광체의 구조적 정보를 좀 더 자세하게 알 필요가 있다. 많은 분석 기구들 중, 가장 효과적인 방법은 중성자를 이용한 회절 분석, X-ray 분석, 그리고 synchrotron 분석 등이 있다. 물질의 큰 결정을 이용한 단결정 회절 분석 방법은 구조로부터 일련의 독립적인 데이터를 얻을 수 있다. 그러나 많은 물질들을 큰 결정으로 만들 수 있는 것은 아니기 때문에 매우 작은 결정의 형태를 이용할 수 있는 분말 회절 분석 방법 또한 필요하다. 널리 알려진 분말 회절 분석 방법 또한 정보들이 매우 겹친다는 단점을 가지고 있다. 따라서 물질의 대한 적절한 구조모델을 선택하는 것에 어려움을 겪기도 한다. 이러한 이유로 H. Rietveld에 의해서 1969년도에 제안된 Rietveld refinement 방법은 분말 시료의 회절패턴을 X-ray나 중성자빔을 통해 얻은 후, 이론적으로 계산된 회절패턴과의 차이를 최소자승법 (least-square) 방법에 의해 그 값을 최소화하여 물질의 구조적 정보를 얻는 방법이다.⁴⁾ Rietveld refinement 방법의 원리는 전체회절패턴을 사용하기 때문에 peak의 겹침이 심한 복잡한 회절패턴을 얻게 되지만, 실험장치의 의존하는 장치의 분해능, peak의 형상함수와 시료 물질의 구조 변수를 매개변수로 하여 회절패턴을 정련하게 된다.⁵⁾ (Fig. 1)

• Minimization of the residual Q:

$$Q = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2$$

y_i : observed intensity at data point i
 y_{ci} : calculated intensity at data point i
 w_i : statistical weight



• Theory (simulation)

$$y_{ci} = \sum_k \{kAF^2L\phi(\Delta 2\theta)MTP\} + y_{bk}$$

k : index of overlapping neighboring Bragg reflections
 A : scaling factor per phase
 F : structure factor
 ϕ : profile function
 L : Lorentz polarization factor
 M : multiplicity
 T : overall temperature factor
 P : preferred orientation
 y_{bk} : background

Fig. 1. Principle of Rietveld refinement using least-square minimization.

여기서

$$S_y = \sum_i w_i [y_i(obs.) - f_i(x)]^2 \quad (1)$$

i 는 단계 수,

$w_i (=1/y_i)$ 는 계수통계에 기반을 둔 가중치,

$y_i(obs.)$ 는 i 번째 단계에서 관찰된 강도,

$f_i(x)$ 는 계산된 강도이며, 이것은 i 번째 단계에서 구조 매개 변수를 포함한다. 합계는 분말 회절 데이터에서 전반적인 데이터 포인트이다.

이를 통해서 물질의 격자상수, 치환원소의 점유율, 원자간 거리 및 각도 등 다양한 구조정보를 얻을 수 있어, 형광체를 포함한 다양한 물질의 구조적인 정보를 얻을 수 있는 매우 유용한 방법이다.

2.1.1. X-ray와 중성자 회절을 이용한 형광체의 구조분석

낮은 대칭성을 갖는 물질, 많은 가변 원자 배위수, 높은 흡수, 불순물 또는 아주 다른 미묘한 구조적인 세부사항에 대해 연구하기 위해 X-ray, 중성자, synchrotron 소스와 같은 분석 기기의 선택은 실험 결과의 성공 여부를 결정하는데 중요한 역할을 할 수 있다. X-ray를 이용한 회절의 경우 원자 번호가 작을수록 산란강도가 작아지는 단점 때문에 산소 및 질소에 대한 정보를 얻기가 힘들다. 또한 원자의 반경은 수 Å으로 X-ray의 산란 각도가 커지게 되면 산란의 세기가 급격히 감소한다. 즉, 원자산란 인자의 변화로 주요한 회절 패턴의 차이가 관찰된다. 일반적으로 중성자 회절의 경우, 원자산란인자(f)는 열 중



성자에 대한 핵의 산란 길이로 사용된다.⁵⁾ Fig. 2는 열 중성자에 대한 핵의 산란 길이를 보여준다. Fig. 2에 나와 있듯이 중성자 분말 회절은 산화물 내에서 산소 원자의 정보를 얻는데 매우 중요하다. 또한 비슷한 원자번호로 이루어진 화합물의 unit cell 내에서 고유 산란 길이 차이가 발생하기 때문에 구조정보를 얻는데 중요하다. 반면, X-ray 회절의 경우 f_i 값은 전자의 수에 비례하고 있다. 그러므로 X-ray를 통해서 C, N, O 등의 원자에 구조인자를 얻는 것은 어렵다. 이와는 달리 X-ray 회절은 중성자에 높은 흡수계수를 가지는 원소를 포함하는 화합물의 구조정보를 얻는데 적용 될 수 있다. 반면, 중성자 회절의 경우 회절 강도에 따른 산란강도가 일정하며 원자량에 따른 산란강도의 의존성이 없기 때문에 산소와 관계된 구조 분석에 유리하다. 하지만 일반적으로 Eu를 activator로 사용하는 LED용 형광체의 경우, Eu의 중성자 흡수가 강하게 일어나므로 그 위치 및 구조를 파악하는데 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 중성자 회절과 Eu의 강한 회절을 일으키는 X-ray 회절을 이용한 combined Rietveld refinement 방법을 이용하여 산화물 및 질화물계 형광체의 구조 분석을 수행하면 보다 정확한 형광체의 구조정보를 얻을 수 있다.

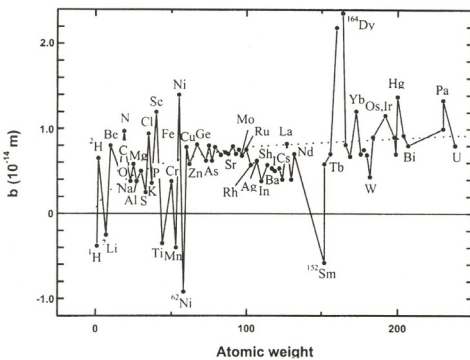


Fig. 2. Nuclear scattering lengths for thermal neutrons depending on the atomic weight.⁵⁾

2.1.2. Maximum entropy method (MEM) 분석법

Rietveld refinement 분석을 이용한 장범위 분석법을 통해서 결정의 대칭성, 격자 상수, 원자 위치, 원자의 열운동 값을 얻을 수 있다. 또한 Rietveld 분석법을 통해서 얻

은 structure factor (F)를 이용하여 물질의 보다 정확한 electron/nuclear density를 얻을 수 있는 maximum entropy method (MEM)를 이용하면, 제1원리를 이용한 전자계산을 하지 않아도 정확한 electron/nuclear density를 얻을 수 있어, 형광체와 같이 복잡한 결정구조를 가지고 있는 물질에 대한 정보를 얻는데 매우 유용하게 사용될 수 있다.⁶⁾ 특히, 화학 결합, 대칭, 원자 상태 및 재료 무질서의 성질을 알아내기 위하여 정확히 그 전자 분포를 얻을 필요가 있다. 얻어진 회절 데이터에서 전자 밀도 분포 (EDD)를 추출하는 전통적인 방법인 Fourier 변환이 사용된다. 그러나 Fourier 변환은 문제점이 있다: (1) 회절 실험은 구조인자의 제한된 수를 제공하고, (2) 모든 구조 요소는 특정 실험 오차 내에서 얻어지게 되며 (3) 그리고 알려지지 않은 구조 인자가 상 내에서 존재할 수 있다.⁷⁾

이러한 문제점 때문에 많은 결정 학자들은 불충분한 상황에서 최소한 EDD를 기본으로 한 MEM을 개발하였다. 일반적으로 MEM하여 계산된 EDD는 누락된 반사와 Fourier 변환을 이용한 일반적인 EDD와 비교해 볼 때 특정 실험적 오차에 영향을 덜 받는다고 알려져 있다.

2.2. 단범위 구조분석법

2.2.1. Pair distribution function (PDF) 분석법

만약에 결정에 무질서가 존재하여 3차원적인 구조의 주기성이 깨어지게 되면 Bragg peak와 함께 diffuse scattering이 함께 발생하게 되어, Bragg peak 주위에는 국소적인 단범위 질서를 가지게 된다. 이러한 결과를 이용하게 되면 물질의 국소적인 구조변화를 확인할 수 있으며, 물질의 물성과 구조적 변화에 기인하는 중요한 구조적 요소를 확인할 수 있다.⁸⁾ 이러한 Bragg와 diffuse scattering을 동시에 연구하는 하는 방법으로 pair distribution function (PDF) 분석법이 사용되고 있다. PDF 분석법은 비정질재료의 원자간 단거리 질서를 연구하는데 사용되어 왔으며, 최근에는 결정의 단범위/장범위 구조분석을 연구하는 최신 구조분석법으로 주목받고 있다.⁹⁾ PDF 함수는 중성자나 X-ray 분말 회절 패턴을 Fourier 변환하여 얻어지는데, 이때 얻어지는 PDF 함수는 거리 r 에서



원자를 발견할 확률을 나타낸다. 따라서 PDF 결과로부터 원자간 거리를 확인할 수 있으며, r_1 , r_2 , r_3 의 면적을 계산하여 coordination number 또한 구할 수 있다 (Fig. 3).

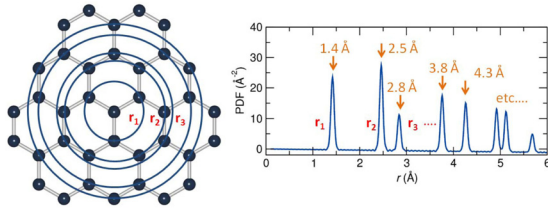


Fig. 3. Simulation result of pair distribution function. (a) structure of graphene. Each r_1 , r_2 , r_3 represents 1st nearest-neighbor (NN), 2nd NN, 3rd NN distance. (b) PDF Result: r_1 , r_2 , and r_3 mean inter-atomic distances in structure of graphene.

2.2.2. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) 분석법¹⁰⁾

XAS(X-ray Absorption Spectroscopy)는 어떤 물질 내 특정 원소에 흡수되는 광자에너지로부터 흡수계수를 결정하는 방법으로 X-ray 흡수계수가 급격히 증가하는 에너지를 중심으로 pre-edge, XANES, EXAFS 영역으로 나뉜다. 흡수계수가 급격히 증가하는 에너지 위치를 edge, 그보다 낮은 에너지 영역을 pre-edge라 하며, 이 pre-edge부터 양의 방향으로 약 40 eV까지를 XANES, 그 이상의 영역을 EXAFS라 부른다.

EXAFS는 들뜬 전자와 관련된 광전자 파동 중 일부가 주위 원자에 의해 후방 산란(back scattering)되는 것에 기인한다. EXAFS 신호는 Fig. 4의 EXAFS 영역에 나타난 바와 같이 X-ray의 흡수 edge 이상의 에너지 영역에서 에너지의 증가에 따라 주기적으로 증감의 oscillation이 있는 것을 의미한다. 이 때, EXAFS 신호의 진동은 양자역학적으로 core 준위에서 여기되어 원자 밖으로 나가는 광전자와, 여기되어 나가서 주위의 원자들로부터 반사되어 되돌아오는 광전자 사이의 간섭현상으로 설명된다. EXAFS는 원자간의 결합으로 구성된 분자나 응집 물질의 지역적 원자배열 미세구조를 측정하여 국부구조(local structure)에 대한 정보를 얻어 낼 수 있어, 형광체

의 단범위 구조정보를 얻을 수 있는 매우 유용한 분석방법이다.

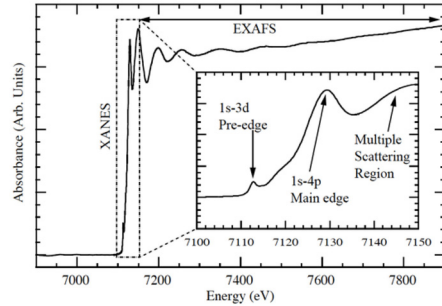


Fig. 4. EXAFS region of X-ray absorption spectrum.¹¹⁾

2.2.3. 핵자기 공명 분광법 (nuclear magnetic resonance, NMR)^{12,13)}

핵자기 공명은 특정 원자들의 핵이 일정한 자기장에 놓여 있으면서 진동(oscillating) 전자기장에 노출되었을 때 원자핵의 스핀에 의해 에너지가 지만 준위(Zeeman level)로 분리되고, 이 준위 사이에서 일어나는 현상을 말한다. 핵자기 공명 분광법(nuclear magnetic resonance, NMR)은 외부에서 주어지는 자기장의 영향으로 증첩되어 있던 원자핵들의 스핀 에너지 준위가 분리되고, 일정 자기장에서 갖는 진동 주파수와 진동 전자기장의 주파수가 일치할 때 원자핵들의 스핀이 공명되어 그 에너지 준위 사이에서 전이되는 현상을 관측하는 분광법이다. 실제 장치에서는 라디오파의 에너지를 고정시키고 외부자장의 변화를 주어 나타나는 핵자기 공명 스펙트럼을 관찰한다.

외부 자기장과 원자핵의 자기모멘트와의 반응 에너지를 나타내는 Zeeman interaction은 외부 자기장과 자기모멘트 사이의 기본적인 상호작용으로 원자핵의 종류에 따라 결정되고, 분자구조에 대한 세부 정보를 제공할 수 있는 중요한 영향들이 추가되어 NMR 분광분석법을 가능하게 한다.

원자핵을 감싸고 있는 전자구름이 외부 자기장을 일부 차폐하는 특성을 나타내는 핵자기 공명의 화학적 이동(chemical shift)은 NMR 분광분석에서 가장 흔히 사용



되며, 원자핵 주변의 전자 선호도나 구조에 따라 민감하게 반응하여 양성자 주위의 전자 환경에 대한 정보를 제공할 수 있다.

3. 형광체의 장/단범위 구조분석 적용

3.1. Cs₃CoCl₅ 구조의 형광체

최근 새로운 조성의 산화물계 황색 발광 형광체 LaSr₂AlO₅ (LSA)를 개발하여 보고하였다.^{14,15)} La³⁺ (1.160 Å)와 Eu²⁺ (1.066 Å)의 이온 크기가 매우 유사하기 때문에 LaSr₂AlO₅의 결정구조는 EuSr₂AlO₅와 동일한 구조를 가진다. 구조적으로 EuSr₂AlO₅는 Cs₃CoCl₅ - family (tetragonal, space group I4/mcm)에 속한다. 또한, 면밀하게 Ba₃M⁴⁺O₅ 타입 화합물 (tetragonal, space group P4/ncc)과 관련이 있다.¹⁶⁾ LSA:Ce³⁺ 형광체는 tetragonal unit (space group, 140)을 가지고 있으며, 모체 내에서 activator인 Ce³⁺ ion들이 강한 crystal field splitting에 의해서 450 nm 영역에서 우수한 흡수 특성을 보이며, 또한 발광파장이 556 nm의 발광 특성을 보여서 기존 YAG:Ce³⁺ 형광체 보다 우수한 연색지수 특성을 보였다 (Fig. 5).

새로운 LSA:Ce³⁺ 형광체의 물성을 이해하기 위해서는

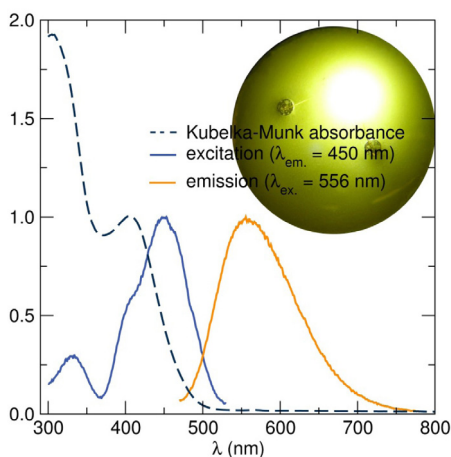


Fig. 5. Diffuse reflectance absorption, luminescence excitation, and luminescence emission spectra of La_{0.975}Ce_{0.025}Sr₂AlO₅. The intensity scale is linear and has been normalized. The absorption spectrum was obtained by Kubelka-Munk transformation of the optical reflectance.

물질의 구조적 특성을 파악하는 것이 무엇보다 중요하다. 따라서 neutron과 synchrotron diffraction을 이용하여 산화물계 형광체의 구조 분석 및 발광강도 개선, 그리고 구조와 발광과의 관계를 고찰하였다. 이러한 재료분석의 최신 분석법으로 maximum entropy method (MEM)를 이용하여 형광체 cation의 ordering/disordering 특성을 파악할 수 있으며, 또한 구조 내에서 atom들의 electron density distribution (EDD)을 양자계산을 통하지 않고서도 계산할 수 있다. MEM 방법은 diffraction technique을 이용해서 구조인자를 구한 후, inverse Fourier 변환을 통해 charge density를 구하게 된다. 이 때 noise와 signal의 distortion등과 같은 인자를 제거함으로써 훨씬 정확한 charge distribution 대한 정보를 얻을 수 있다.

Fig. 6은 synchrotron data를 이용해서 얻은 LSA:Ce³⁺ 형광체의 (a-b) electron의 equicontour surface image이고 (c)는 electron density contour maps 결과이다.¹⁷⁾ MEM은 우선 Rietveld refinement 방법을 통해서 구조인자를 얻은 후에, MEM calculation을 통해서 보다 정확한 EDD 정보를 얻을 수 있었다. Fig. 6에서 8h 사이트를 공유하는 La/Sr의 electron density가 매우 non-spherical한 모양을 가지고 있다. 이러한 결과는 La/Sr이 놓여지는 8h 사이

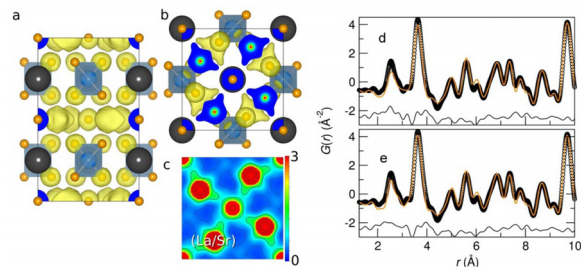


Fig. 6. (a-c) MEM isosurface of the electron density depicted within the unit cell of LSA:Ce³⁺. (a) depicts a projection down the a axis of the unit cell, and (b) depicts a projection down the c axis, showing the plane containing the 8h site with (La/Sr1/Ce) with O1 at the center and corners. The non-spherical nature of the electron density around the 8h site is evident. (c) displays the (001) plane of the structure showing a map of the MEM electron density. The scale bar for coloring of the map is depicted alongside, as a percentage of the strongest peaks in the MEM electron density. PDF refinement results to synchrotron diffraction data using (d) the average structure model (I4/mcm), and (b) the layered local structure model (P4/mbm), and in the next figure.¹⁷⁾



트가 각각 다른 coordination environment를 가지고 있기 때문에 나타나는 결과를 볼 수 있으며, LSA:Ce³⁺ 형광체의 local structure를 좀 더 자세히 살펴보기 위해서 PDF 분석을 실시하였다. Average structure model을 가지고는 La/Sr과 oxygen의 거리에 해당하는 약 2.5 Å의 inter-atomic distance를 가지고 있는 부분을 fitting 할 수 없었다. 따라서 새로운 local structure model을 만들어 LSA:Ce³⁺ 형광체를 fitting을 한 결과, Fig. 6(e)와 같이 우수한 fitting 결과를 얻을 수 있었다. 즉, La과 Sr이 8h 사이트를 공유하지 않고 분리되어 있는 단범위 model이 잘 맞는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 La과 Sr이 모체 내에서 구조적으로 매우 불안정 모습을 보이는 것을 확인하였다.

앞선 형광체의 구조분석 방법을 통해서 La/Sr이 구조 내에서 불안정한 상태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 구조적인 정보를 바탕으로 Sr₃AlO₄F (SAF)을 형광체 모체로 개발하였다.¹⁸⁾ La이 LSA 구조 내에서 La/Sr의 disordering에 의해서 구조적 불안정 상태를 나타내기 때문에, La 대신에 Sr을 치환하고 charge compensation을 위해서 F을 oxygen 대신 첨가하여 형광체를 제조하였다. LSA:Ce³⁺ 형광체와 구조적인 차이점은 단지 La과 F의 차이만 있을 뿐이지만, F atom은 매우 다른 형광체의 광특성을 나타내었다. SAF:Ce³⁺ 형광체는 400 nm 근방에서 우수한 흡수특성을 보이는 것을 확인할 수 있었으며, 발광파장은 474 nm에서 측정되었다. 그리고 양자효율의 값은 83 %를 나타내었다. 이 값은 LSA:Ce³⁺ 형광체에 비해서 2배나 높은 양자효율을 나타내는 것을 확인하였다. SAF:Ce³⁺ 형광체의 발광과 구조적인 영향을 확인하기 위해서 X-ray를 이용한 Rietveld refinement를 수행한 후, 구조적 안정성을 고려하여 Sr 대신 Ba을 치환하여 형광체를 합성하였다. Fig. 7은 최종적으로 Ba이 치환된 SBAF:Ce³⁺ 형광체의 excitation과 emission 그래프이며, SBAF:Ce³⁺ 형광체는 95 %의 양자효율을 나타내었다.

Fig. 8은 solid-solution의 2개의 end member를 보여주고 있다. SAF lattice는 Sr2F layer와 Sr2AlO₄ layer가 c축 방향으로 구성되어 있고, Sr₃SiO₅(SSO)의 경우는 SrO와

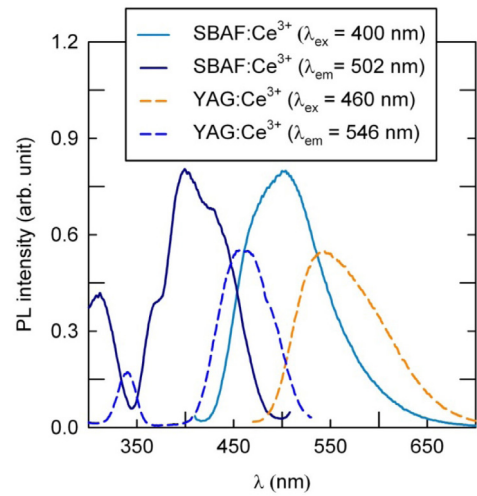


Fig. 7. Excitation and emission spectra of (i) SBAF:Ce³⁺ (x = 1.0) at room temperature compared with a (ii) commercial YAG:Ce³⁺ phosphor.¹⁹⁾

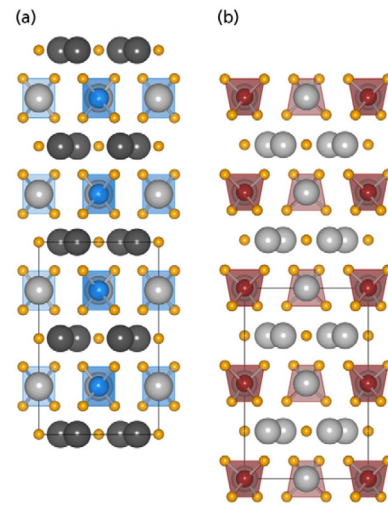


Fig. 8. Views of the structures of end-member compounds in the solid solution series viewed down the [010] direction of the unit cell: (a) Sr₃AlO₄F and (b) Sr₃SiO₅. Light gray spheres are Sr2 and dark gray spheres in (a) show a mixed Sr2 site. Blue spheres in (a) are Al, and red spheres in (b) are Si. Small orange spheres are O. Coordination polyhedra (tetrahedra) around Al and Si in the two structures are displayed.

SrSiO₄로 구성되어 있다. SAF의 unit cell에서 AlO₄ tetrahedral은 (001)와 평행하게 놓여 있지만, SSO의 경우는 SiO₄가 약간 tilted되어 있어서 낮은 symmetry를 가지는 것을 알 수 있다. XRD 결과를 통해서 완전 고용체를 이



루고 있는 것을 확인할 수 있었고, $x = 0.7$ 에서 phase transition이 발생하는 것을 확인하였다. 그리고 XRD 결과에서 peak broadening이 발생하는 것을 확인하였다. 특히 $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ 의 면에 해당하는 (004)에서 FWHM(full width at half maximum)이 증가하는 것을 확인하였으며, compositional mixing이 Al/Si and F/O에서 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 9은 Rietveld refinement를 이용해서 Sr1과 Sr2 사이트의 interatomic site의 거리를 plotting한 결과이다. Solid-solution의 양이 증가함에 따라서 interatomic distance는 linear하게 증가하는 것을 확인할 수 있었으나, mean distance에서 0.5, 0.7 영역에서는 약간의 deviation이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 Sr2 사이트에서는 그 값이 linear하게 증가하거나 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 compositional mixing by $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ and F/O 이 Sr1 사이트에 상대적으로 많은 영향을 미치고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 이것은 Sr1의 polyhedral이 Al/SiO₄와 더욱 corner와 edge를 공유하고 있기 때문이다. 최종적으로 고용체 형광체는 약 85 %의 양자효율을 얻을 수 있었다.¹⁹⁾

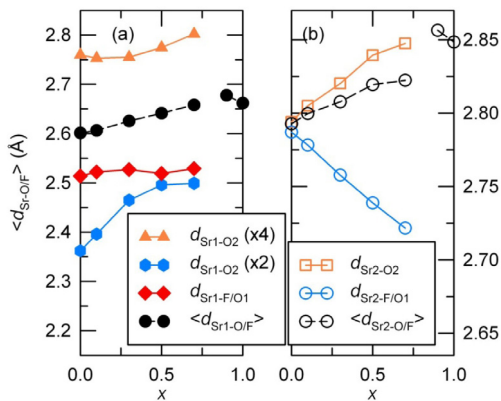


Fig. 9. Mean Sr-O/F atomic distances obtained from Rietveld refinements of different $\text{Sr}_{2.975}\text{Ce}_{0.025}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{4+x}\text{F}_{1-x}$ materials ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9,$ and 1.0) for each Sr1 and Sr2 polyhedron: (a) Sr1-O/F and (b) Sr2-O/F. Number of bonds are given in parentheses.¹⁹⁾

3.2. Bredigite 구조의 형광체 연구

Fig. 10은 정열된 Ca:Mg 화합물인 $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]_8$ 의

단위 격자와 X-ray를 이용한 얻은 Rietveld refinement 결과를 나타낸다. 이것은 이상적인 다면체의 화학식 $X^{[12]}X_2^{[9]}Y_4^{[10]}M^{[6]}[\text{TO}_4]_4$ 을 가진다. 여기서 X 와 Y 는 큰 다면체이고 M은 팔면체, T는 사면체이다. Bredigite 구조를 위한 Mg 조성의 이상적인 상한 치수는 $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]_8$ 이다. Bredigite 구조에서 MgO_6 팔면체는 사슬을 형성하는 사면체에 의해 연결되고 사슬은 a 축과 나란히 뻗어있다. 이 구조에서 $2a$ 와 $4c$ 자리는 Ca로 채워져 있고, $2b$ 자리는 Mg로 채워져 있다. Si는 $4c$ 자리를 차지하고 또한 $4c$ 자리는 O로 채워져 있다. 9, 10, 12 배위를 가진 다면체에 상응하는 8개의 Ca 자리는 Eu 이온으로 대체된 것으로 생각된다. Eu^{2+} 이온이 CMS의 결정구조 안으로 첨가되면 Eu^{2+} 이온은 모든 양이온자리 Ca^{2+} , Mg^{2+} 그리고 Si^{4+} 에 대체될 수 있다. $\text{Ca}_{13.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]_8$ 에 대한 X-ray 회절(XRD)의 Rietveld refinement 결과는 $R_{\text{wp}} = 4.25\%$ 와 goodness of fit parameters (χ^2) = 1.993이 얻어진다. Moore *et al.* 결합 거리의 상세한 분석에 따른 이상적인 화학식에서는 큰 Ba^{2+} 이온은 Y 자리를 더 선호한다고 보고되었다. 따라서 더 큰 Eu^{2+} 이온은 8개 Ca 자리 중 Ca5부터 Ca8까지 Ca^{2+} 자리에 수용된다. 이 화합물은 space group $P2nm$ (S.G. #34)의 사방정계이다. 그리고 격자상수는 $a = 10.915(1) \text{ \AA}$, $b = 18.402(2) \text{ \AA}$, $c = 6.753(3) \text{ \AA}$ 이다. 최종적으로 CMS:Eu²⁺ 형광체는 400 nm

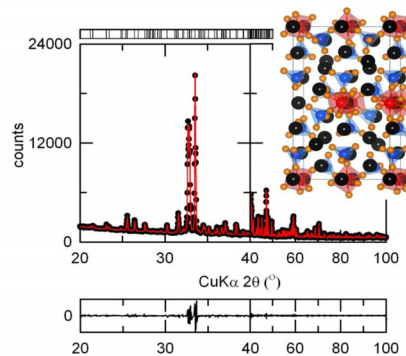


Fig. 10. Rietveld refinement of the powder X-ray diffraction profile of $\text{Ca}_{13.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]_8$. Data (points) and fit (lines), the difference profile, and expected reflection positions are displayed. Unit cell representation of the crystal structure of $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]_8$ (CMS). Black, red, blue, and orange spheres represent Ca, Mg, Si, and O atoms, respectively. The polyhedral geometry of MgO_6 and SiO_4 are depicted by blue and red polyhedral, respectively.²⁰⁾



여기환경하에서 약 505 nm의 발광파장을 가지고 있으며, 양자효율은 약 25 % 이었다.²⁰⁾

$\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]_8$ 의 단위 격자 CMS 구조에서 MgO_6 팔면체는 사슬을 형성하는 사면체에 의해 연결되고 사슬은 α -축과 나란히 뻗어 있는데 이것은 Mn^{2+} 와 Mg^{2+} 의 이온 크기와 원자가가 비슷하기 때문에 Mn^{2+} 이 쉽게 Mg 자리로 치환 될 수 있음을 의미 한다. CMS에는 두 개의 다른 Mg 자리가 있는데 그 두 개의 자리는 6개의 산소로 둘러 쌓여 있다. 그러므로 Mn^{2+} 가 CMS내의 Mg 자리로 치환될 때 MgO_6 팔면체에서 Mn^{2+} 는 red 발광을 할 것으로 예상하였다. CMS 결정 구조 내에 Mn^{2+} 이 포함될 때 Mn^{2+} 이온이 치환 될 수 있는 양이온 자리는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+} 이었다. 그러나 허용된 산소 배위수(n)일 때 이온반경을 고려한다면, Ca^{2+} (1.12 Å, $n=8$), Mg^{2+} (0.72 Å, $n=6$), Si^{4+} (0.26 Å, $n=6$), Mn^{2+} 가 Ca^{2+} 나 Si^{4+} 자리로 치환 되는 것은 어렵다. Fig. 11(a)는 CMS:Eu^{2+} , $\text{Ca}_{13.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mg}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}[\text{SiO}_4]_8$ (CMS:Eu^{2+} , Mn^{2+})의 XRD 패턴을 순차적으로 보여준다. (a)의 위쪽 두 회절 패턴은 가장 아래에 있는 CMS (PDF#27-1060)의 패턴과 매우 유사함을 보인다. Fig. 11(b)는 $\text{Ca}_{13.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mg}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}[\text{SiO}_4]_8$ 에 대한 X-ray 회절(XRD)의 Rietveld refinement 결과를 나타내었다. $R_{wp} = 4.95\%$ 와 goodness of fit parameters (χ^2) = 2.897이 얻어지며 Rietveld refinement 결과로부터 Eu^{2+} 나 Mn^{2+} 조성에 상관없이 불순물 상은 확인되지 않았다. 격자상수는 $a = 10.919(1)$ Å, $b = 18.398(2)$ Å, $c = 6.758(3)$ Å이다.²¹⁾

X-ray를 이용한 Rietveld 구조 분석을 통해서 Mn^{2+} 의 치환사이트를 확인하기 위해서 bond valence sums (BVS)을 계산하였다. BVS 방법은 Pauling 2nd 법칙에 기반을 두었으며, semi-quantitative하게 개발되었다.²²⁾ 본 연구에서는 Mn^{2+} 의 치환사이트를 결정하기 위해서 다음과 같이 2가지 가정을 하였다. (1) Mn^{2+} 이온은 1개나 2개의 Mg 사이트에 완전히 치환될 것이며, (2) BVS 값이 이상적인 산화수에 가까울수록 결정구조는 더욱 안정한 상태라고 가정하였다. 최종적으로 BVS 계산을 통해서 2개의 Mg 사이트 중에서 Mg1 사이트에 화학식 $\text{Mg}_{1.07}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{2}$ 로 Mn^{2+} 이온이 치환될 확률이 더 높음

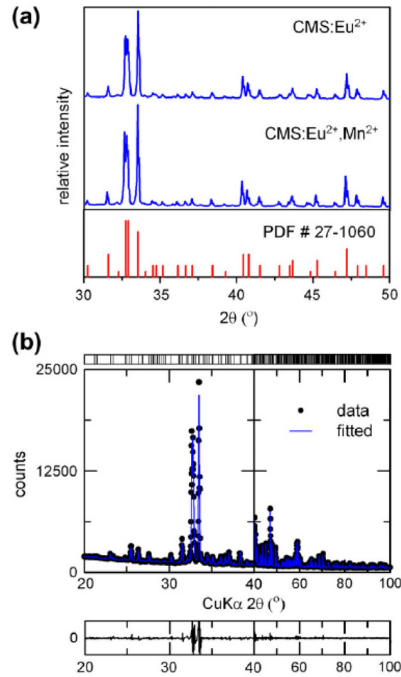


Fig. 11. (a) XRD patterns of $\text{Ca}_{13.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]_8$ (CMS:Eu^{2+}) and $\text{Ca}_{13.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mg}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}[\text{SiO}_4]_8$ (CMS:Eu^{2+} , Mn^{2+}). The panel on the bottom displays the expected reflection positions for the CMS. (b) Rietveld refinement of the powder X-ray diffraction profile of $\text{Ca}_{13.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mg}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}[\text{SiO}_4]_8$. Data (points) and fit (lines), the difference profile, and expected reflection positions are displayed.²¹⁾

을 확인할 수 있었다.²¹⁾ (Table 1)

최근 기존의 oxide계 형광체 개발과 더불어, oxynitride와 nitride계 형광체 개발에 대한 관심이 집중되고 있다. Nitrogen (N^{3-})은 oxygen (O^{2-})에 비해서 높은 formal charge를 가지고 있어서 nitride 화합물 생성 시 강한 covalent bonding 특성을 보이게 된다. 따라서 형광체의 d-

Table 1. Inter - atomic Distances of Both Mg - O Polyhedrons and Bond Valence Sums (BVS) Found in $\text{Ca}_{13.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mg}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}[\text{SiO}_4]_8$ at Room Temperature²¹⁾

Polyhedron	Distance (Å)	Polyhedron	Distance (Å)
Mg1-O1	2.35(5)	Mg2-O2	2.16(5) (2ea)
Mg1-O6	2.09(4) (2ea)	Mg2-O5	2.00(5) (2ea)
Mg1-O15	2.029(23) (2ea)	Mg2-O11	2.096(23) (2ea)
Mean distance	2.156	Mean distance	2.085
BVS		BVS	
Mg1 only	1.828	Mg2 only	2.110
$\text{Mg}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}$	1.910	$\text{Mg}_{2.17}\text{Mn}_{0.3}$	2.205
$\text{Mg}_{1.85}\text{Mn}_{0.15}$	1.869	$\text{Mg}_{2.185}\text{Mn}_{0.15}$	2.157



orbital에 강한 영향을 줄 수 있어, 우리가 원하는 적색 영역에서의 강한 발광을 보여주는 형광체를 만들 수 있다.²⁴⁾ 또한 강한 열적·물리적 안정성을 기대할 수 있다. 따라서 부분적 질소 치환을 통한 CMS:Eu²⁺ 형광체의 효율 강화 연구를 진행하였다. Fig. 12는 Ca_{13.7}Eu_{0.3}Mg₂Si₈O_{28+δ}N_{4-δ}의 중성자와 X-ray 회절을 통해 얻은 Rietveld refinement 결과를 나타내었다. R_{wp} = 4.48 %와 goodness of fit parameters (χ^2) = 2.276이 얻어지며 Rietveld refinement 결과로부터 질소의 치환에 상관없이 불순물상은 확인되지 않았다. 앞서 언급한 것 같이 O/N의 결정 구조를 좀 더 정확하게 확인하기 위해서 combined Rietveld을 이용하여 격자상수를 계산하였다. 격자상수는 a = 10.924(1) Å, b = 18.426(1) Å, c = 6.758(2) Å이다.²³⁾

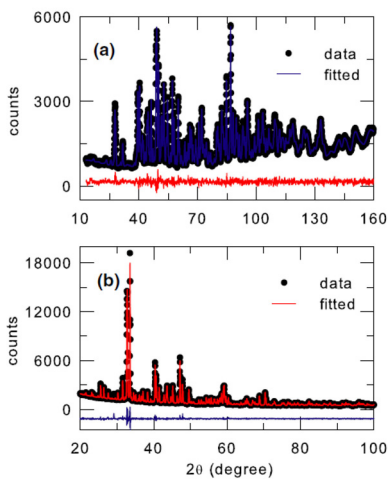


Fig. 12. Rietveld refinement patterns of Ca_{13.7}Eu_{0.3}Mg₂Si₈O_{28+δ}N_{4-δ} (CMSN:Eu²⁺) using (a) neutron and (b) X-ray powder diffraction data. Black circle marks represent the observed intensities, and the solid line defines calculated intensities. A difference (obs.-cal.) plot is shown beneath.²³⁾

Fig. 13에서 Si₃N₄의 첨가에 의해 만들어진 부분적 구조가 미치는 영향을 조사하고 확인하기 위하여 CMS:Eu²⁺ 샘플과 CMSN:Eu²⁺ 샘플에 대하여 Si MAS NMR 스펙트럼을 측정하여 나타내었다. Si₃N₄가 CMS 결정구조 내의 Eu²⁺-N³⁻배위환경에 영향을 미치기 때문에 CMSN:Eu²⁺의 광학적 특성이 변할 것이라고 예상하였다. CMS:Eu²⁺과 CMSN:Eu²⁺의 NMR 스펙트럼에서 -72.0 ppm에서 넓은 밴드의 신호가 보여진다. 특히 NMR 스펙트럼에서

FWHM은 CMS:Eu²⁺보다 CMSN:Eu²⁺이 넓다. 질소가 산소로 대체됨에 따라 평균 공유 결합이 증가하기 때문에 CMS내의 SiO_{4-δ}N_δ 사면체 자리는 질소이온의 공유결합과 관련 있는 화학적 변화를 만들어 낸다. 그러므로 Fig. 13에서 보여 지는 것처럼 질소 원자의 핵에서 더 낮은 전자밀도 내의 더 높은 공유결합성은 더 높은 화학적 이동의 결과를 가져온다. 우리는 Si₃N₄을 사용하여 N³⁻가 O²⁻ 자리에 분명히 치환되었음을 확인하였다.²³⁾

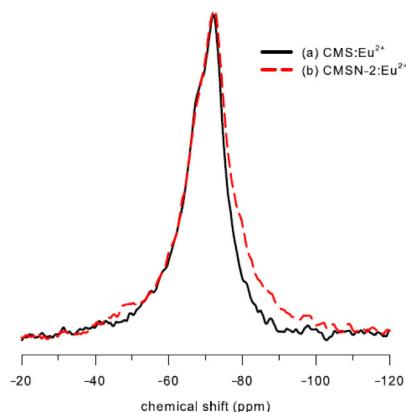


Fig. 13. ²⁹Si solid-state MAS NMR spectra of (a) CMS:Eu²⁺ and (b) CMSN:Eu²⁺.²³⁾

4. 결론

LED용 형광체의 구조분석 기술 및 연구동향에 대해서 기술하였다. 궁극적으로 중성자 산란과 X-ray 회절을 이용한 형광체의 장범위/단범위 구조 분석을 통하여 구조와 광특성과의 관계를 이해할 수 있게 되면, 기존의 실험을 통한 접근법이 많은 시간과 노력을 들여 하나씩 모든 경우에 대해 합성을 해오던 방법에서 벗어나 원하는 특성을 가지는 형광체를 찾아내는데 논리적인 근거를 마련할 수 있고, 이를 통해 뛰어난 광특성을 가지는 형광체를 개발하는데 필요한 시간과 비용을 크게 줄일 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 신조성 형광체 개발은 어떤 구조적 특성을 가지는 형광체 모체를 선택하느냐의 문제로 정의할 수 있기 때문에 형광체 구조분석을 통한 신조성 형광체 개발은 필수적이라고 할 수 있다. 새로운 형광체



개발, diffraction technique을 이용한 구조분석, 그리고 최종적인 디바이스 제작까지 전 과정을 통해 백색 LED의 효율 향상을 위한 연구를 진행하는데 있어서 형광체의 구조분석은 형광체의 개발뿐만 아니라 고성능 백색 LED 제작에서 있어서 기본이라고 할 수 있다. 따라서 향후 이에 대한 연구가 활발히 이루어지기를 기대한다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업(2012H1B8A2025520)에 일환으로 수행하였습니다.

참고문헌

1. S. Pimputkar, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, "Prospects for LED Lighting," *Nat. Photonics*, **3** [4] 179-81 (2009).
2. S. Nakamura, "Current Status of GaN-Based Solid-State Lighting," *Mrs Bull.*, **34** [2] 101-07 (2009).
3. W. M. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, "Phosphor Handbook," 2nd ed., pp. 1051, CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, FL, 2007.
4. H. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures," *J. Appl. Crystallogr.*, **2** [2] 65-71 (1969).
5. F. Izumi and R. Young, "The Rietveld Method," Ed. by R.A Young, pp. 236-53, Oxford University Press, Oxford 1993.
6. M. Takata, E. Nishibori, and M. Sakata, "Charge Density Studies Utilizing Powder Diffraction and MEM. Exploring of High Tc Superconductors, C-60 Superconductors and Manganites," *Z. Kristallogr.*, **216** [2] 71-86 (2001).
7. M. Sakata and M. Sato, "Accurate Structure Analysis by the Maximum-Entropy Method," *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **46** [4] 263-70 (1990).
8. T. Egami and S. J. L. Billinge, "Underneath the Bragg Peaks : Structural Analysis of Complex Materials," pp. 55-65, Pergamon, Boston, 2003.
9. S. J. L. Billinge, "The Atomic Pair Distribution Function: Past and Present," *Z. Kristallogr.*, **219** [3] 117-21 (2004).
10. 양동석, "EXAFS 분광학의 이해", 한국학술정보, (2009).
11. G. N. George, M. L. Gorbaty, and S. R. Kelemen, "Sulfur K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy of Petroleum Asphaltenes and Model Compounds," *J. Am. Chem. Soc.*, **111** [9] 3182-86 (1988).
12. R. K. Harris, R. E. Wasylshen, and M. J. Duer, "NMR Crystallography," pp.3-19, John Wiley & Sons Inc, United Kingdom, 2009.
13. P. W. Atkins and J. De Paula, "Atkins' Physical Chemistry," Vol. 8. Oxford University Press Oxford, 2006.
14. W. B. Im, Y. I. Kim, N. N. Fellows, H. Masui, G. A. Hirata, S. P. DenBaars, and R. Seshadri, "A Yellow-Emitting Ce³⁺ Phosphor, La_{1-x}Ce_xSr₂AlO₅, for white Light-Emitting Diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **93** [9] 091905-03 (2008).
15. W. B. Im, N. N. Fellows, S. P. DenBaars, R. Seshadri, and Y. I. Kim, "LaSr₂AlO₅, a Versatile Host Compound for Ce³⁺-Based Yellow Phosphors: Structural Tuning of Optical Properties and Use in Solid-State White Lighting," *Chem. Mater.*, **21** [13] 2957-66 (2009).
16. L. S. D. Glasser and F. P. Glasser, "Silicates M₃SiO₅. I. Sr₃SiO₅," *Acta Crystallogr.*, **18** 453 (1965).
17. W. B. Im, K. Page, S. P. DenBaars, and R. Seshadri, "Probing Local Structure in the Yellow Phosphor LaSr₂AlO₅:Ce³⁺, by the Maximum Entropy Method and pair Distribution Function Analysis," *J. Mater. Chem.*, **19** [46] 8761-66 (2009).
18. W. B. Im, S. Brinkley, J. Hu, A. Mikhailovsky, S. P. DenBaars, and R. Seshadri, "Sr_{2.975-x}Ba_xCe_{0.025}AlO₄F: a Highly Efficient Green-Emitting Oxyfluoride Phosphor for Solid State White Lighting," *Chem. Mater.*, **22** [9] 2842-49 (2010).
19. W. B. Im, N. George, J. Kurzman, S. Brinkley, A. Mikhailovsky, J. Hu, B. F. Chmelka, S. P. DenBaars, and R. Seshadri, "Efficient and Color-Tunable Oxyfluoride Solid Solution Phosphors for Solid-State White Lighting," *Adv. Mater.*, **23** [20] 2300-05 (2011).
20. K. H. Lee, S. H. Park, H. S. Yoon, Y.-I. Kim, H. G. Jang, and W. B. Im, "Bredigite-Structure Orthosilicate Phosphor as a Green Component for white LED: the Structural and Optical Properties," *Opt. Express*, **20** [6] 6248-57 (2012).
21. K. H. Lee, S. Choi, H.-K. Jung, and W. B. Im, "Bredigite-Structure Ca₁₄Mg₂[SiO₄]₁₈:Eu²⁺, Mn²⁺: A tunable Green-Red-Emitting Phosphor with Efficient Energy Transfer for Solid-State Lighting," *Acta Mater.*, **60** 5783-90 (2012).
22. I. Brown and D. Altermatt, "Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inor-



Ganic Crystal Structure Database,” *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **41**[4] 244-47 (1985).

23. K. H. Lee and W. B. Im, “Efficiency Enhancement of Bredigite-Structure $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]_8:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor via Partial Nitridation for Solid-State Lighting Applications,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **96** [2] 503-08

(2012).

24. A. A. Setlur, W. J. Heward, M. E. Hannah, and U. Happek, “Incorporation of $\text{Si}^{4+}-\text{N}^{3-}$ into Ce^{3+} -Doped Garnets for Warm White LED Phosphors,” *Chem. of Mater.*, **20** [19] 6277-83 (2008).

●● 민지원



- 2012년 전남대학교 신소재공학부 학사
- 2012년-현재 전남대학교 대학원 신소재공학과 석사과정

●● 임원빈



- 2002년 한양대학교 재료공학부 학사
- 2004년 한국과학기술원 재료공학과 석사
- 2007년 한국과학기술원 재료공학과 박사
- 2007년 University of California, Santa Barbara, Materials Department, Solid-State Lighting and Energy Center, 박사후 연구원
- 2010년-현재 전남대학교 신소재공학부 조교수