

## 합성공정이 $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ 형광체 분말의 합성과 발광특성에 미치는 영향

박정혜 · 김영진\*

경기대학교 신소재공학과

(2013년 7월 23일 접수 : 2013년 8월 29일 채택)

## Effects of the Preparation Process on the Synthesis and the Luminescence of $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ Phosphor Powders

Jung Hye Park and Young Jin Kim\*

Department of Materials Science and Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(Received July 23, 2013 : Accepted August 29, 2013)

### 초 록

졸-겔법 및 졸-겔법과 연소법을 함께 사용한 하이브리드법으로 각각 얻어진 건식 겔을 열처리하여  $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$  ( $B_2S:Eu^{2+}$ ) 분말을 합성하였으며, 이들 공정에 따른 구조 및 발광 특성 변화를 조사하였다. Si 공급원으로는 tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 사용하였다. 졸-겔법에 의한 건식 겔로 하소 과정 없이 합성한 경우 TEOS 양의 변화에 따라서 상전이가 관찰되었으며, 1.2 M TEOS에서  $B_2S:Eu^{2+}$  단일상을 얻었을 수 있었다. 반면에 하소 과정을 거친 1.2 M TEOS로 합성된 분말에서는 졸-겔법과 하이브리드법 모두  $B_2S:Eu^{2+}$ 와 미량의  $BaSiO_3:Eu^{2+}$  ( $BS:Eu^{2+}$ ) 상이 혼재하는 분말을 얻을 수 있었으나, 이들 분말은 하소 과정 없이 합성된 것보다 발광특성이 약 두 배 정도 우수하였다. 하이브리드법에 의한  $B_2S:Eu^{2+}$ 는 졸-겔법에 의한 것에 비하여 발광강도가 약간 떨어지나 공정 시간을 획기적으로 단축시킬 수 있는 장점을 보이고 있었다. 1.1 M TEOS로 하소 과정을 거쳐 하이브리드법으로 얻어진 분말은  $B_2S:Eu^{2+}$  단일상으로 구성되어 있었으며,  $Eu^{2+}$  이온의  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  전이에 의한 가장 강한 강도를 갖는 녹색 발광 (505 nm) 스펙트럼을 보이고 있었다.

**Abstract :**  $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$  ( $B_2S:Eu^{2+}$ ) powders were prepared by firing the dry gel obtained by the sol-gel and the hybrid process (sol-gel and combustion), respectively, and their structure and luminescence were investigated. Tetraethyl orthosilicate (TEOS) was used as a Si source. The phase transition was observed with the TEOS content. With 1.2 M TEOS, the powders prepared by the sol-gel process without prior calcination were composed of the  $B_2S:Eu^{2+}$  single phase, whereas those by the sol-gel and the hybrid process with prior calcination consisted of the dominant  $B_2S:Eu^{2+}$  and minor  $BaSiO_3:Eu^{2+}$  ( $BS:Eu^{2+}$ ) phases and their emission intensities were approximately two times higher than those without prior calcination. The hybrid process could reduce the process time innovatively compared to the sol-gel process, even though the former was a little inferior to the latter in the emission intensity of  $B_2S:Eu^{2+}$ . With 1.1 M TEOS, the  $B_2S:Eu^{2+}$  single phase was obtained by the hybrid process, and its green emission was observed at 505 nm originated from the  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  transition of  $Eu^{2+}$  ions.

**Keywords :**  $Ba_2SiO_4$ , Sol-gel, Combustion, Hybrid, Tetraethyl orthosilicate

\*E-mail: yjkim@kyonggi.ac.kr

## 1. 서 론

최근에 백색 발광다이오드(white light-emitting diodes, WLEDs)는 높은 발광 효율, 낮은 전력소모, 신뢰성, 그리고 환경 친화적인 특징 때문에 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히 이 중에서도 근자외선(near ultraviolet, nUV) LED 칩과 청녹적색의 세 가지 형광체를 사용하는 WLEDs가 많은 관심을 받고 있다.<sup>1,2)</sup> 여기에 적용되는 형광체로서 화학적 열적 안정성이 우수한 알칼리토류 실리케이트가 주목 받고 있으며, 이들 중에서  $\text{Eu}^{2+}$  이온이 도핑된  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{B}_2\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ )가 녹색형광체로서 널리 알려져 있다.<sup>2-11)</sup> 활성제인  $\text{Eu}^{2+}$  이온은 4f-5d 전이에 의한 nUV 영역에서의 강한 흡수 특성을 갖고 있다.

대표적인 BaO-SiO<sub>2</sub>계 화합물은  $\text{Ba}_3\text{SiO}_5$  ( $\text{B}_3\text{S}$ ),  $\text{B}_2\text{S}$ ,  $\text{BaSiO}_3$  (BS)가 있다.  $\text{B}_2\text{S}$ 와 BS는 사방정계(orthorhombic) 구조를 가지며 각각의 공간군은  $Pmcm$ <sup>3,4,7,11,12)</sup>과  $P2_12_1$ <sup>13,14)</sup>이다. 그리고  $\text{B}_3\text{S}$ 는  $I4/mcm$ 의 공간군과 정방정계(tetragonal) 구조를 갖는다.<sup>15)</sup>  $\text{B}_2\text{S}$ 는 두 개의 Ba(I)과 Ba(II) 양이온 자리들을 가지며, 이들은 산소이온에 의하여 각각 10배위와 9배위의 결합을 이루고 있다.<sup>3-6)</sup> 따라서  $\text{B}_2\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ 는 Ba(I)과 Ba(II) 자리에 의한 두 개의 발광 밴드를 가질 것으로 예상되어 지지만, 실제로는 두 밴드가 겹쳐져 505 nm 근처에서  $\text{Eu}^{2+}$ 의  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  전이에 의한 단일 발광 밴드가 나타난다.<sup>4,7,12)</sup>

$\text{B}_2\text{S}:\text{Eu}^{2+}$  분말은 일반적으로 잘 알려진 고상반응법으로 쉽게 합성되어지나, 입자가 크고 모양이 불규칙하여 이로 인한 높은 산란 손실 때문에 빛 방출 효율(light extraction efficiency)이 감소하는 단점이 있다.<sup>4,11)</sup> 따라서 미세하고 균질한 분말을 얻기 위하여 졸-겔법,<sup>2,3)</sup> 공침법<sup>6)</sup>과 같은 액상법이 사용되어지기도 한다.

본 논문에서는 Si 공급원으로서 tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 사용하여 졸-겔법 및 졸-겔법과 연소법(combustion)을 같이 사용하는 하이브리드법(hybrid)으로  $\text{B}_2\text{S}:\text{Eu}^{2+}$  파우더를 합성하였으며, 합성 공정, 온도, TEOS 양이 분말의 상전이와 발광특성에 미치는 영향을 규명하였다.

## 2. 실험

시작물질로 barium acetate [ $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , 99.999%, Aldrich], europium nitrate hydrate [ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%, Aldrich]를 사용하고, Si 공급원으로는 TEOS (99.999%, Aldrich)를 사용하였다. 용매제로는 탈이온수(deionized water)과 에탄올 [ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99.5%, Samchun Pure Chemical Co., LTD.]을 사용하고, 촉매

제로 초산 [acetic acid,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 99.7%, Junsei]을 사용하였다.

졸-겔 공정은 다음과 같이 진행하였다.  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 와 0.05 mol  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를 20 mL의 탈이온수에 희석시켜 용액 A를 만들고, TEOS를 에탄올 10 mL에 희석시켜 용액 B를 만든다. 그 후 용액 A를 저으면서 용액 B를 천천히 떨어뜨려 1시간 동안 섞은 후에 촉매제인 초산을 천천히 떨어뜨려 pH를 1로 맞춰준 후 다시 1시간 동안 섞어주면 투명한 졸이 형성된다. 이것을 불투명한 습윤 겔(wet gel)이 될 때까지 60°C에서 가열하여 준다. 습윤 겔을 90°C의 오븐에서 24시간 동안 건조하여 백색의 건조된 겔을 만들고, 이를 두 가지 방법으로 열처리 한다: (i) 수소 분위기에서 1300°C에서 5시간 동안의 열처리, (ii) 대기 분위기에서 900°C로 3시간 동안 하소(calcination) 과정을 거친 후 수소 분위기에서 1300°C로 5시간 동안의 열처리.

하이브리드법의 경우는 습윤 겔을 형성하기까지는 졸-겔 과정과 동일하게 진행하였다. 졸-겔법과 다른 점은 습윤 겔을 오븐에서 24시간 건조 시키는 공정 대신에 300°C로 가열한 금속 비커에 쏟아 붓고, 급속 가열하여 건조된 겔 분말을 1시간 만에 얻는 것이다. 이후 열처리 과정은 졸-겔 과정과 동일하다.

열처리된 파우더의 결정상은  $\text{CuK}\alpha$  방사선 ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ )을 사용하는 X-선 회절분석기 (XRD, Rigaku Miniflex2)로 분석하고, 발광 특성은 상온에서 500-W 제논램프를 사용하는 광루미네선스시스템 [Photoluminescence (PL) system, PSI, Darsa 5000]으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 하소 과정 없이 1300°C에서 합성된 분말의 TEOS 농도에 따른 XRD 패턴 변화를 나타낸다. (a) - (c)는 졸-겔법으로, (d)는 하이브리드법으로 합성한 것이다. 정량비의  $\text{B}_2\text{S}$  합성을 위한 TEOS의 이론 농도는 1.0 M이지만, 이 조건에서 합성된 분말의 Fig. 1(a)의 XRD 패턴을 보면  $\text{B}_3\text{S}$  상이 주도적으로 합성된 것으로 나타나고 있으며, 오히려  $\text{B}_2\text{S}$  상은 아주 미약하게 보이고 있다. 이는 정량비의 TEOS에 들어 있는 Si이 실제 합성 시에는 전량이 반응되지 않았음을 나타내고 있는 것이다. 따라서 TEOS 양을 1.2 M로 증가 시켰으며, 그 결과 Fig. 2(b)에서 볼 수 있듯이 순수한  $\text{B}_2\text{S}$  단일상을 얻을 수 있었다. 그러나 TEOS의 양을 1.4 M로 증가 시키면 Fig. 1(c)에서와 같이 Si 양의 증가로 인하여  $\text{B}_2\text{S}$  상 이외에 BS 상이 미량 나타나고 있다. 한편 1.2 M TEOS로 하이브리드법에 의하여 합성된 분말의 경우는(Fig. 1(d)), 졸-겔법과 TEOS 농도와 열처

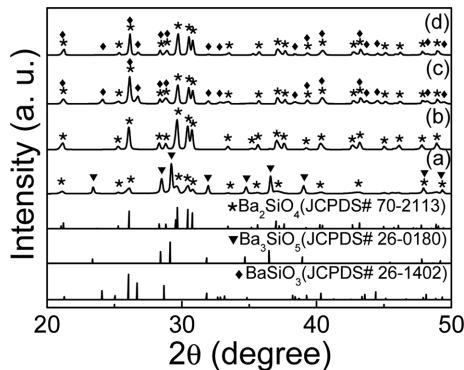


Fig. 1. XRD patterns of the samples prepared at 1300°C without calcination with different amounts of TEOS of (a) 1.0 M, (b) 1.2 M, (c) 1.4 M, and (d) 1.2 M. [(a) - (c): sol-gel; (d): hybrid].

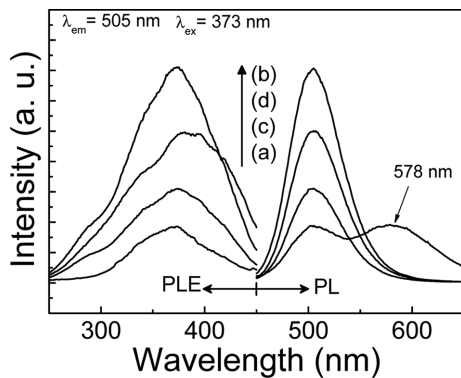


Fig. 2. PL and PLE spectra of the samples prepared at 1300°C without calcination with different amounts of TEOS of (a) 1.0 M, (b) 1.2 M, (c) 1.4 M, and (d) 1.2 M. [(a)-(c): sol-gel; (d): hybrid].

리 조건이 동일함에도 불구하고 1.4 M TEOS를 사용하여 졸-겔법으로 얻은 분말과 유사하게  $B_2S_3$ 와 소량의 BS 혼재상이 나타나고 있다. 이는 졸-겔법에 비하여 하이브리드법에서는 TEOS에서 공급되는 Si 양이 열처리 후에도 좀 더 많이 분말에 함유되었다는 것을 알 수 있었다. 이는 90°C의 오븐에서 24 시간 건조 과정을 거치는 졸-겔법과는 달리 하이브리드법에서는 300°C의 고온에서 단시간에 건조시킨 공정상의 차이에서 온 것이다.

Fig. 1에서 얻어진 분말의 발광 (PL)과 여기스펙트럼 (PL excitation, PLE)을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1(b) - (c)에 대응하는 분말의 경우 505 nm 근처에서 녹색 발광을 보이고 있으나, Fig. 1(a)에 해당하는 분말의

경우에는 505 nm 피크 이외에 578 nm에서도 발광 피크가 관찰되고 있다. 이는 합성된 분말의 결정상의 차이에 기인한 것이며 자세한 설명은 아래와 같다. 한편 이들 분말의 발광은  $Eu^{2+}$  이온의  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  전이에 의한 것이다. PLE에서 볼 수 있듯이 여기 스펙트럼의 주피크는 380 nm 전후에서 나타나며 이는 nUV칩을 사용하는 WLEDs에 적합함을 의미한다.

$B_3S_3$ 와  $B_2S_3$ 는 둘 다 단위격자 안에 2개의 양이온 자리  $Ba(I)$ 과  $Ba(II)$ 를 가진다.  $B_2S_3$ 에서는  $Ba(I)$ 과  $Ba(II)$ 이 각각 산소 이온과 10배위와 9배위를 하고,<sup>3-6,10</sup>  $B_3S_3$ 는 각각 10배위와 8배위를 하고 있다.<sup>15</sup> 그러나 BS는 이들과는 달리 산소와 불규칙하게 8배위를 하는 단 하나의 양이온 자리만을 갖는다.<sup>16,17</sup>  $B_3S_3:Eu^{2+}$ 의 경우 2개 양이온 자리가 2개의 발광밴드를 만들지만, 이들이 하나로 합쳐져 505 nm 부근에서 하나의 발광 밴드만이 나타나게 된다.<sup>3-8,10,12</sup> 한편, Yamaga et al.<sup>11</sup> 과 Cho et al.<sup>16</sup>에 의하면  $B_3S_3:Eu^{2+}$ 는 585-590 nm 부근에서 하나의 발광 파장이 가진다고 보고하고 있다. 그러나 Park et al.<sup>12</sup>은  $B_3S_3:Eu^{2+}$ 가 504와 566 nm에서 두 개의 발광 밴드를 나타내지만  $Eu^{2+}$ 의 농도가 높아지면 566 nm에서의 발광강도가 급격히 감소하여 504 nm에서의 발광 강도가 급격히 증가한다고 설명하고 있다. Fig. 1(a)의 분말의 경우 XRD 상에서  $B_3S_3$ 와  $B_2S_3$ 가 혼재되어 나타나며, 이로 인해서 Fig. 2(a)와 같이  $B_2S_3:Eu^{2+}$ 에 의한 505 nm에서의 발광 밴드 이외에  $B_3S_3:Eu^{2+}$ 에 의한 578 nm 발광 밴드가 나타나고 있는 것이다. Fig. 1(b)의 시편 경우에는  $B_2S_3$  단일상으로 구성되어 있으며 따라서  $B_2S_3:Eu^{2+}$ 에 의한 505 nm에서의 단일 밴드로 나타나고 있으며 (Fig. 2(b)), 이는 종전의 보고된 결과와 일치하고 있다.  $B_2S_3$ 와 소량의 BS가 혼재된 시편 (Fig. 1(c))의 경우는 Fig. 2(c)에서와 같이 505 nm 근처에서 단일 밴드가 보여지고 있다.  $BS:Eu^{2+}$ 는 565~570 nm 부근에서 하나의 발광 밴드를 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>16,17</sup> 그러나 본 실험에서는 570 nm 부근에서의 발광 밴드는 관찰되지 않고 있다. 이는 소량의  $BS:Eu^{2+}$ 만이 분말에 있기 때문에 이 것에 의한 570 nm에서의 발광 강도는 매우 약할 것이며, 따라서  $B_2S_3:Eu^{2+}$ 에 의한 강한 505 nm 발광밴드에 포함되어 있기 때문이다. 결국  $B_2S_3$  단일상이 나타난 (b)에서 발광 강도가 가장 높았다. Fig. 2(d)의 하이브리드법에 의하여 얻어진 시편의 발광특성을 보면 순수한  $B_2S_3:Eu^{2+}$  발광밴드와 동일한 파장에서 나타나지만, 이차상인 BS로 인하여 동일조건에서 얻어진 Fig. 2(b)의 순수한  $B_2S_3:Eu^{2+}$ 에 비하여 발광 강도가 낮아지고 있으며, PLE의 경우에는 보다 좋아진 결정성 때문에 피크 위치가 졸-겔법으로 합성된 분말에 비하여 381 nm의 장파장 쪽으로 이동하였다.

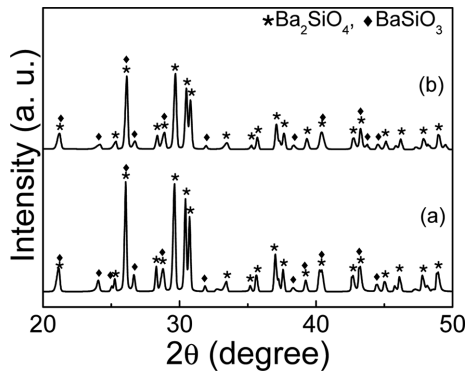


Fig. 3. XRD patterns of the samples prepared at 1300°C with prior calcination at 900°C. (a) sol-gel and (b) hybrid. (1.2 M TEOS).

하소 과정 없이 합성된 경우 분말의 색깔이 진한 회색을 보이고 있었으며, 이는 소량의 탄소가 남아 있기 때문이다. 따라서 합성 중에 잔류 탄소를 제거하기 위하여 900°C에서 하소 시킨 후에 열처리를 하였으며, 그 결과 분말내의 탄소 성분이 거의 제거되어 흰색에 가까운 분말을 얻을 수 있었다. 1.2 M TEOS로 졸-겔법과 하이브리드법으로 얻어진 건식 겔을 각각 하소 과정을 거친 후 열처리하여 합성한 분말의 XRD 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(b)의 하이브리드법에 의하여 얻어진 분말의 경우 Fig. 1(d)와 비교 시 하소 유무에 큰 차이를 보이지 않고 있었으나, Fig. 3(a)의 졸-겔법으로 합성된 시편 경우에는 하소 과정 없이 합성된 Fig. 1(b)의 분말과 달리 BS 상이 이차상으로 약하게 나타나고 있다.

이들 분말의 PL과 PLE 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 하소 과정을 거친 분말의 경우는 졸-겔과 하이브리드법 모두에서 하소 과정을 거치지 않은 분말에 비하여 약 200% 정도 발광 강도가 증가하였다. 이는 분말내의 잔류 탄소를 제거함으로써 얻어진 결과이다. PLE를 보면 하소 과정을 거치지 않고 졸-겔법으로 합성된 분말은 다른 시편들에 비하여 단파장에서 좁은 피크가 나타나고 있다. 이는 결정성이 떨어지기 때문이며, 반면에 하소 과정을 거친 후 졸-겔법으로 얻어진 분말의 경우는 하소 과정에서 결정성이 발달되어 하이브리드법과 같이 장파장에서 넓은 피크를 보이고 있다.

하소 과정을 거친 경우에 하이브리드법에 의한 분말의 발광 강도는 졸-겔법에 의한 것의 약 90% 정도이다. 그러나 습윤 젤로부터 건식 젤 분말을 만드는 과정이 전자의 경우는 1시간 정도 걸리는 반면에, 후자의 경우는 약 24 시간 정도가 소요된다. 따라서 10% 정도 낮은 발광 강도에도 불구하고 하이브리드법은 공

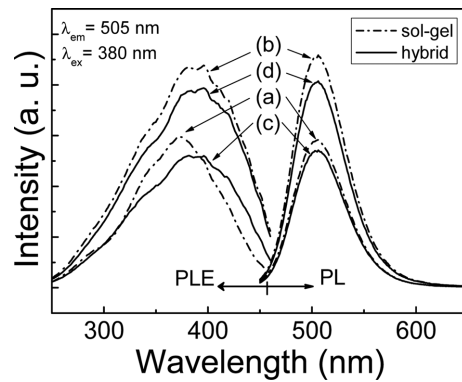


Fig. 4. PL and PLE spectra of the samples prepared at 1300°C without (a), (c) and with prior calcination at 900°C (b), (d). [(a), (b): sol-gel; (c), (d): hybrid].

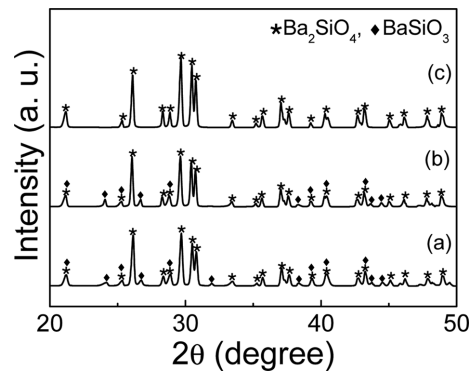


Fig. 5. XRD patterns of the samples prepared by the hybrid process with prior calcination at (a) 900°C, (b) 1000°C, and (c) 1000°C. [(a), (b): 1.2 M TEOS; (c): 1.1 M TEOS].

정 상에서의 매우 큰 장점을 갖고 있었다. 따라서 하이브리드법에서의 하소 온도와 TEOS 양의 영향을 아래와 같이 알아보았다.

하이브리드법으로 합성한 건식 젤의 하소 온도와 TEOS양에 따른 XRD 패턴을 Fig. 5에 나타내었다. 1.2 M TEOS 조건에서는 하소 온도를 900°C에서 1000°C로 증가시켰으나, XRD 패턴에서는 Fig. 5 (a)와 (b)와 같이 큰 변화를 보이지 않고 있다. 즉, B<sub>2</sub>S 상과 더불어 나타나는 이차상인 소량의 BS 상이 하소 온도를 증가시키더라도 큰 변화를 보이지 않고 있었다. 반면에 TEOS 양을 1.2 M에서 1.1 M로 감소 시킨 경우에는 Fig. 5 (c)에서 볼 수 있듯이 이차상인 BS 상이 완전히 사라지고, B<sub>2</sub>S 단일상이 합성되었다.

이들 시편의 발광 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다.

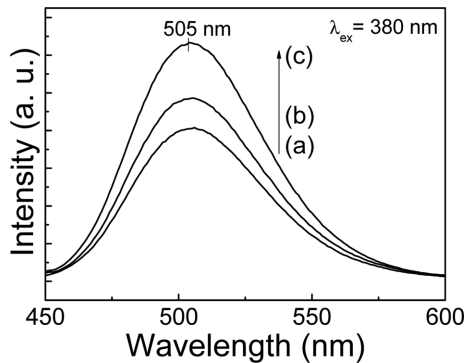


Fig. 6. PL spectra of the samples prepared by the hybrid process with prior calcination at (a) 900°C, (b) 1000°C, and (c) 1000°C. [(a), (b): 1.2 M TEOS; (c): 1.1 M TEOS].

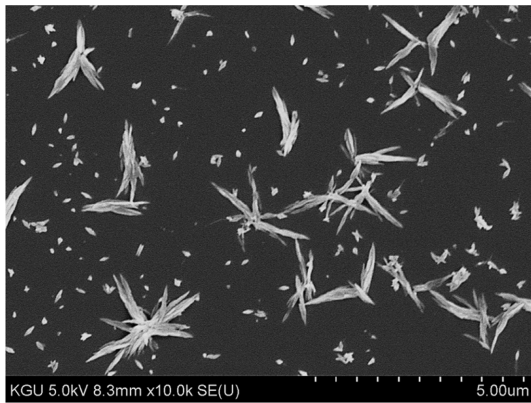


Fig. 7. SEM micrograph of  $B_2S:Eu^{2+}$  powders prepared by the hybrid process with prior calcination at 1000°C. (1.1 M TEOS).

1.2 M TEOS에서는 하소 온도를 900°C에서 1000°C로 증가시키기에 따라서 XRD 패턴의 변화는 거의 없었으나, 발광강도는 약간 증가하고 있었다. 이는 높은 하소 온도가 결정질 향상 및 내부 결함 완화에 좀 더 기여하였기 때문이라고 생각된다. 반면에 1.1 M TEOS로 합성한 시편의 경우는 같은 하소 조건의 1.2 M TEOS로 합성한 분말에 비하여 약 130 % 발광강도가 증가하였다. 이는 앞서 Fig. 5 (c)에서 설명하였듯이 이차상인 BS 상이 완전히 없어진 단일상의  $B_2S$  상이 얻어졌기 때문이다.

단일상  $B_2S:Eu^{2+}$  분말의 전자현미경 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 분말은 수십에서 수백 나노미터에 이르는 작은 나노 입자와 이방성으로 성장한 침상 입자들

로 구성되어 있다. 침상 입자의 성장 거동과 이들이 발광 특성에 미치는 영향에 대하여는 현 단계에서 원인을 명확히 밝힐 수는 없으나, 유사한 실험 결과가 다음과 같이 보고되고 있다. Han et al.<sup>2)</sup>와 Birkel et al.<sup>3)</sup>은 졸-겔 법으로 합성한  $B_2S:Eu^{2+}$  분말이 구형의 입자로 구성되어 있다고 보고하고 있다. 한편, Han et al.은 Ba 자리에 Sr을 치환함으로써 입자 모양이 구형에서 침상으로 변화하는 것을 관찰하였으나, 입자의 이방성 성장에 대한 이유를 밝히지 못하고 있다. 또한 Lee et al.<sup>6)</sup>도 공침법으로 합성한  $Sr_{2-x}Ba_xSiO_4:Eu^{2+}$  분말이 침상으로 얻어진다고 보고하고 있으며, 이는 반응물들이 특정한 결정면으로 우선적 결합을 하기 때문이며, 이러한 거동은 성장하는 결정들의 표면자유에너지 및 표면적과 밀접한 관련이 있다고 설명하고 있다.

#### 4. 결 론

$B_2S:Eu^{2+}$  분말을 졸-겔법과 하이브리드법으로 합성하였다. 졸-겔법에 의한 건식 겔을 하소 과정 없이 열처리한 경우에는 1.2 M TEOS에서 순수한  $B_2S$  단일상을 합성하였으나, 동일 조건의 하이브리드법으로는  $B_2S$ 와 소량의 BS 혼재된 분말이 합성되었다. 앞의 동일 조건에서 얻어진 건식 겔을 900°C에서 하소 시킨 후에 열처리한 분말에서는  $B_2S$  단일상이 아닌  $B_2S$ 와 BS 혼재상이 합성되었다. 졸-겔법과 하이브리드법 모두 하소 과정을 거친 분말이 거치지 않은 분말보다 발광강도가 높았다. 졸-겔 공정으로 합성한 분말이 하이브리드 공정으로 합성한 분말보다 발광 강도가 높지만 하이브리드 공정은 졸-겔 공정에 비해 합성 시간이 획기적으로 단축되는 장점이 있다. 하이브리드 공정에서 1.2 M TEOS로는  $B_2S$ 와 BS 상이 혼재하는 분말이 얻어진 반면에, TEOS 양을 1.1 M로 낮춘 조건에서는  $B_2S$  단일상이 합성되었고 발광강도는 130% 정도 증가하였다.  $B_2S$  단일상 분말은 직경이 수십에서 수백 나노미터에 이르는 작은 입자와 길쭉한 입자들로 구성되어 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2013학년도 경기대학교 연구년 수혜로 연구되었음.

#### References

1. C. C. Lin and R. - S. Liu, 'Advances in phosphors for light-emitting diodes' *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 1268 (2011).
2. J. K. Han, M. E. Hannah, A. Piquette, J. Micone, G. A. Hirata, J. B. Talbot, K. C. Mishra, and J. Mckittrick,

- 'Europium-activated barium/strontium silicates for near-UV light emitting diode applications' *J. Lumin.*, **133** 184 (2013).
3. A. Birkel, N. A. DeCino, N. C. George, K. A. Hazelton, B. - C. Hong, and R. Seshadri, 'Eu<sup>2+</sup>-doped M<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (M = Ca, Ba) phosphors prepared by a rapid microwave-assisted sol-gel method: Phase formation and optical properties' *Solid State Sci.*, **19** 51 (2013).
  4. M. Zhang, J. Wang, Q. Zhang, W. Ding, and Q. Su, 'Optical properties of Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor for green light-emitting diode (LED)' *Mater. Res. Bull.*, **42** 33 (2007).
  5. J. S. Kim, Y. H. Park, S. M. Kim, J. C. Choi, and H. L. Park, 'Temperature-dependent emission spectra of M<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> (M = Ca, Sr, Ba) phosphors for green and greenish white LEDs' *Solid State Commun.*, **133** 445 (2005).
  6. J. S. Lee and Y. J. Kim, 'Effects of barium on luminescent properties of Sr<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> nanoparticles' *Ceram., Int.*, **39** S555, (2013).
  7. M. A. Lim, J. K. Park, C. H. Kim, and H. D. Park, 'Luminescence characteristics of green light emitting Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor' *J. Mater. Sci. Lett.*, **22** 1351 (2003).
  8. J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Choi, and H. L. Park, 'Emission color variation of M<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> (M = Ba, Sr, Ca) phosphors for light-emitting diode' *Solid State Commun.*, **133** 187 (2005).
  9. M. Wang, X. Zhang, Z. Hao, X. Ren, Y. Luo, X. Wang, and J. Zhang, 'Enhanced phosphorescence in N contained Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> for X-ray and cathode ray tubes' *Opt. Mater.*, **32** 1042 (2010).
  10. S. H. M. Poort, W. Janssen, and G. Blasse, 'Optical properties of Eu<sup>2+</sup>-activated orthosilicates and orthophosphates' *J. Alloy. Compd.*, **260** 93 (1997).
  11. M. Yamaga, Y. Masui, and Shu Sakuta, 'Radiative and nonradiative decay processes responsible for long-lasting phosphorescence of Eu<sup>2+</sup>-doped barium silicates' *Phys. Rev. B*, **71** 205102 (2005).
  12. J. K. Park, M. A. Lim, K. A. Choi, and C. H. Kim, 'Luminescence characteristics of yellow emitting Ba<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor' *J. Mater. Sci.*, **40** 2069 (2005).
  13. S. H. M. Poort, H. M. Reijnhoudt, H. O. T. van der Kuip, and G. Blasse, 'Luminescence of Eu<sup>2+</sup> in silicate host lattices with alkaline earth ions in a row' *J. Alloy. Compd.*, **241** 75 (1996).
  14. O. B. Tagiev, S. A. Abushov, F. A. Kazymova, and K. O. Tagiev, 'Photoluminescence of a BaSiO<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup> crystal' *J. Appl. Spectrosc.*, **71** 541 (2006).
  15. E. Tillmanns and H. - P. Grosse, 'Refinement of tribarium silicate' *Acta Cryst.*, **B34** 649 (1978).
  16. I. S. Cho, D. K. Yim, C. H. Kwak, J. S. An, H. S. Roh, and K. S. Hong, 'Investigation of crystal/electronic structure effects on the photoluminescence properties in the BaO-SiO<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> systems' *J. Lumin.*, **132** 375 (2012).
  17. C. Guo, Y. Xu, Z. Ren, and J. Bai, 'Blue-White-Yellow tunable emission from Ce<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup> co-doped BaSiO<sub>3</sub> phosphors' *J. Electrochem. Soc.*, **158** J373 (2011).