[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 16, No. 10 (2006)

2가 유로피움으로 활성화된 $NaCaPO_4$의 합성과 광 특성

김동진 · 박인용*† · 이종원 · 김규진* · 김병규**

한밭대학교 재료공학과
*휴먼인텍스㈜, **한국지질자원연구원

Preparation and Photoluminescent Properties of $NaCaPO_4$ Activated by Divalent Europium

Dongjin Kim, In Yong Park*†, Jongwon Lee, Kyu-Jin Kim* and Byoung-gyu Kim**

Department of Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea
*Humanelecs Co., Ltd., 48-8 Moonpung-dong, Daedeok-Gu, Daejeon 306-220, Korea
**KIGAM, 30 Kajung-dong, Yusung-ku, Daejeon 305-350, Korea

(2006년 8월 29일 받음, 2006년 10월 9일 최종수정본 받음)

Abstract In this study, divalent europium-activated $NaCaPO_4$ green phosphor powders were prepared by the chemical synthetic method followed by heat treatment in reduced atmosphere, and the crystal structures, morphologies and photoluminescent properties of the powders were investigated by x-ray powder diffraction, scanning electron microscope and spectrometer for the first time. The effects of Ca/P and Na/Ca mole ratios on the final products were also investigated. The influences of input amount change of europium as the activator on the light emission intensity were studied, and the resulting concentration quenching phenomenon was observed. The optimized synthesis conditions obtained in this study were Ca/P mole ratio 1.2, Na/Ca mole ratio 3.0 and 4 mole%Eu. The peak wavelength was 505 nm for all the samples. The result of excitation spectrum measurement indicated that the excitation efficiency was high for the long-wavelength UV region. It was thus concluded that the samples prepared in this study can be successfully applied for the light-emitting devices such as LED excited with long-wavelength UV light sources.

Key words $NaCaPO_4:Eu^{2+}$, Phosphor, Photoluminescence, Concentration Quenching.

1. 서 론

형광체로서 연구되고 있는 알칼리토류 인산염계는 대부분 화학식 $M_5(PO_4)_3X$:A로 표시되는 아파타이트(apatite) 계열의 물질들이다.[1] 여기서 M은 Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} 또는 이 세 가지의 조합이며, X는 OH^-, F^-, Cl^- 등의 음이온이고, A는 Eu^{2+}, Sb^{3+}, Mn^{2+} 등의 활성제(activator) 이온들로 이루어져 있다. 이와 같은 알칼리토류 인산염계로 만들어진 형광체는 진공 자외선 영역에서 상파상 자외선 영역까지 상당히 넓은 파장에 걸친 여기원에 의하여 가시광을 방출한다.[1-3] 또한 이 아파타이트 계열의 형광체는 발광강도도 우수하여 산파상 램프 및 조명시설 등에 오래전부터 응용되고 있으며 그와 관련된 많은 연구가 진행되고 있다.[3-7] 특히, 2가 유로피움(Eu^{2+})으로 활성화된 아파타이트 형광체는 상파상 자외선 범위에서 청색 발광을 나타내기 때문에 LED(Light Emitting Diode)에의 응용가능성이 제시되는 등 중요한 발광소재로 사리매김하고 있다.[3]

한편 알칼리토류 이온을 포함한 인산염 화합물 중의 하나인 $M^IM^{II}PO_4$ (M^I: Li, Na, K 등, MII: Ca, Sr, Ba 등)도 Ce^{3+}, Sn^{2+}, Cu^+, Eu^{2+}, Eu^{3+} 같은 활성제를 첨가한 형광체 모체(host) 물질로 알려져 있지만,[8-13] 많은 연구는 수행되지 않은 물질이다. 이 물질은 β-K_2SO_4 (thenanite)와 같은 구조를 가진다. 이 물질들 중에서 $NaCaPO_4$는 저온 안정상인 β-$NaCaPO_4$가 690°C에서 고온 안정상인 α-$NaCaPO_4$로 상전이하며, 1830°C에서 조화용융(congruent melting)을 한다.[14] β-$NaCaPO_4$는 사방정(orthorhombic)계 결정구조를 가지며, 격자정수는 a=6.797(1) Å, b=9.165(2) Å, c=5.406(1) Å이다.[15] 고온 안정상인 α-$NaCaPO_4$는 육방정(hexagonal) 구조로서 a=5.23 Å, c=7.04 Å이다.[16] 최근에는 $NaCaPO_4$를 원료로 한 $KNaCa(PO_4)_2$가 생체뼈와의 반응성이 좋아 빠른 치유 가능성 때문에 생체재료로서도 주목을 받고 있다.[17,18]

β-$NaCaPO_4$를 모체로 한 형광물질에 관한 이전의 연

†E-Mail : iypark@hanbat.ac.kr

구들[11,12]에서는 고상반응법으로 합성하여 형광체의 광학적 특성만을 주로 언급하고 있으나, 분말의 크기, 형상 등에 관한 것은 언급되어 있지 않다. 일반적으로 고상반응은 습식화학적 방법에 비하여 원료의 균질한 혼합이 어렵고, 이로 인하여 고온에서 장시간 열처리가 필요하고 입자가 조대해진다.[19] 따라서 분쇄과정이 불가피하게 수반되며, 이에 따라 결정구조의 손상으로 인한 발광특성의 저하를 가져올 수 있다.[19] 이러한 특성 저하를 줄일 수 있는 여러 가지 방법 중의 하나로 습식방법을 들 수 있는데, 습식법에 의한 $NaCaPO_4:Eu^{2+}$ 합성에 관한 연구는 조사 범위 내에서는 아직 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 습식방법을 이용하여 칼슘, 소듐, 유로피움의 몰 비 변화가 $NaCaPO_4:Eu^{2+}$ 형광체의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 습식방법의 장점을 살려 성분혼합의 균질성을 확보하고 짧은 반응시간과 좁은 입도분포를 갖는 제조조건을 확립하고자 하였다.

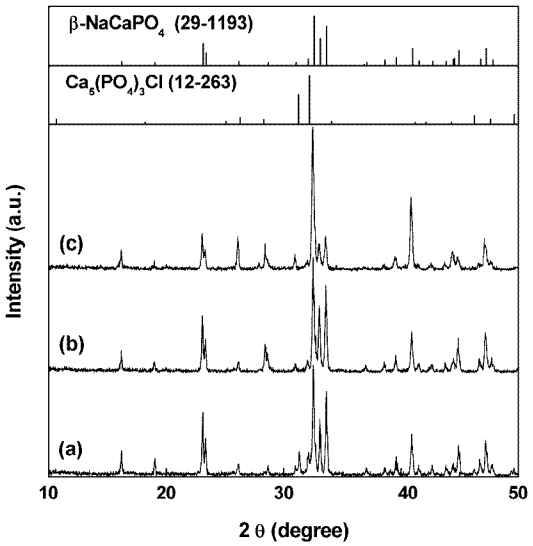


Fig. 1. XRD patterns of the heat-treated powders with various Ca/P mole ratios: (a) 1.0, (b) 1.2 and (c) 1.5.

2. 실험 방법

$NaCaPO_4:Eu^{2+}$ 조성의 녹색 형광체를 제조하기 위한 시약은 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$(99.99%), $EuCl_3 \cdot 6H_2O$(99.9%), $(NH_4)H_2PO_4$(99.99%) 및 NaOH(reagent grade) 등을 사용하였다.

$CaCl_2$와 $EuCl_3$ 염을 증류수에 녹이고 $CaCl_2$ 농도가 0.4 M이 되게 조정하고, 다른 비커에는 $(NH_4)H_2PO_4$와 NaOH를 증류수에 녹여 $(NH_4)H_2PO_4$ 농도가 0.4 M이 되도록 희석하였다. $CaCl_2$와 $(NH_4)H_2PO_4$ 농도는 항상 일정하게 유지하였다. Ca/P 몰 비와 NaOH 및 활성제인 유로피움의 양은 여러 가지 조성으로 변화시켰다. $CaCl_2$와 $EuCl_3$ 염 수용액을 교반하면서 $(NH_4)H_2PO_4$와 NaOH 혼합 수용액을 한 방울씩 첨가하는 침전법을 사용하였다. 반응이 끝나면 백색 침전물이 분산되어 있는 현탁액을 hot plate로 가열하여 수분을 증발시켰다. 이렇게 하여 얻어진 백색 덩어리를 알루미나 도가니에 넣고 500°C에서 1시간동안 가열하고 분쇄한 후 관형 전기로에서 4%H_2/Ar 혼합 gas를 흘리면서 환원분위기에서 900°C에서 2시간동안 열처리를 하였다. NaOH의 양에 따라 다르지만 액상소결이 되어 시료는 덩어리 상태가 되며 도가니에서 떼어내어 증류수로 충분히 세척하면 분말상의 침전물 형태가 된다. 마지막 단계로 아세톤을 사용하여 세척한 후 100°C에서 12시간 이상 건조하여 $NaCaPO_4:Eu^{2+}$ 녹색 형광체 분말을 얻었다.

형광체 분말의 결정상은 CuKα선을 이용한 X-선 분말 회절 (X-ray powder diffraction; XRD) (Rigaku D/MAX 2500H) 분석을 통해 조사하였고, 분말의 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) (JEOL JSM-6300)으로 관찰하였다. 발광 특성은 PL(photoluminescence) 장치 (Spectron Laser Systems, SL805G-10)로 300~850 nm에서 평가하였고, 여기 스펙트럼은 xenon lamp를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 환원분위기에서 900°C에서 2시간 동안 열처리한 분말의 Ca/P 몰 비 변화에 따른 X선 회절 분석 결과이다. Na/Ca 몰 비는 3.0으로 고정하였다. 각각의 회절 피크들의 상대강도는 세 가지 시료의 회절 패턴에서 차이가 있지만, 모두 비슷한 결과가 얻어졌다. Ca/P 몰 비가 1.2와 1.5의 경우는 모든 X선 회절피크가 β-$NaCaPO_4$[15] 상과 일치하였다. 그러나 Ca/P 몰 비가 1.0인 경우에는 주 결정상으로 β-$NaCaPO_4$ 상이 형성되며, 이 상과 일치하지 않는 나머지의 회절 피크강도는 약하게 나타났고, 이는 모두 $Ca_5(PO_4)_3Cl$[16] 조성의 아파타이트계 결정과 일치하였다. 고온상과 저온상의 상전이 온도(690°C) 이상인 900°C에서 열처리하였지만, 고온 안정상인 α-$NaCaPO_4$는 XRD 패턴에서 확인할 수 없었다. 따라서 이 $NaCaPO_4$ 결정의 상전이 속도가 빨라 냉각 과정에서 저온 안정상으로 쉽게 전이하는 것으로 판단된다.

Fig. 2는 Fig. 1의 분말에 대하여 여기파장 325 nm에서 측정한 광 발광 특성 결과이다. Ca/P 몰 비의 변화에 따라 PL 특성이 변하였고, 이 비가 1.2에서 가장 높은 발광강도를 나타내었다. 최대 발광 피크에 해당하는 발진 파장은 약 505 nm로 문헌[11]의 결과와 잘 일치하였다. 따라서 차후에 진행되는 실험은 Ca/P 몰 비를 1.2로 고정한 상태로Na/Ca 몰 비를 변화시켰을 때 나타나는 결정상, 미세구조 및 광 특성 등의 변화양상에 대하여 조사하였다.

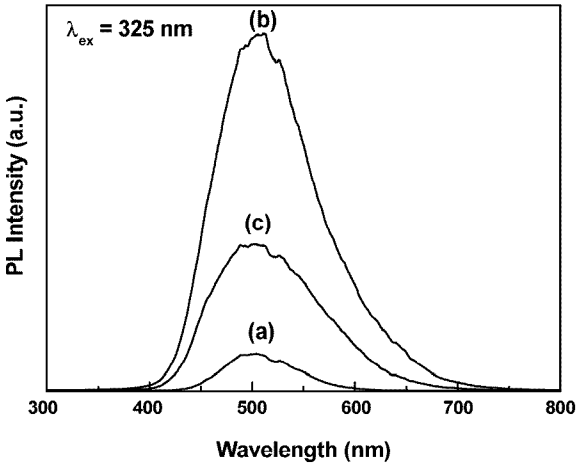


Fig. 2. Room temperature photoluminescence spectra of the heat-treated powders with various Ca/P mole ratios: (a) 1.0, (b) 1.2 and (c) 1.5.

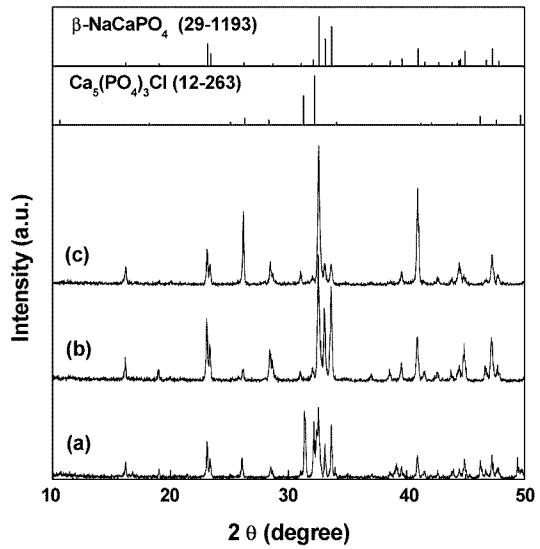


Fig. 3. XRD patterns of the heat-treated powders with various Na/Ca mole ratios: (a) 2.5, (b) 3.0 and (c) 3.33.

Ca/P 몰 비가 1.2로 고정된 상태에서 Na/Ca 몰 비의 변화에 따른 XRD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. Na/Ca 몰 비가 2.5인 경우에는 β-$NaCaPO_4$상과 함께 $Ca_5(PO_4)_3Cl$ 상도 관측되었으며 이 아파타이트 상의 회절강도가 Fig. 1의 Ca/P 몰 비가 1.0의 경우보다 매우 강하게 나타났다. 즉 β-$NaCaPO_4$ 상에서 최대 강도를 갖는 (211)면(32.6°2θ)의 회절강도와 $Ca_5(PO_4)_3Cl$ 상에서의 (112)면(31.3°2θ)의 회절강도가 비슷한 크기를 나타내고 있기 때문에 아파타이트 상이 상당히 많이 생성되었을 것으로 판단된다. Na/Ca 몰 비가 3.0과 3.33에서는 아파타이트 상은 검출되지 않았고 β-$NaCaPO_4$상과 회절 패턴의 위치가 일치하였다. 그러나 Na/Ca 몰 비가 3.33에서는 β-$NaCaPO_4$ 상의 (200)면(26.21°2θ), (211)면(32.59°2θ) 및 (310)면(40.99°2θ)에 해당하는 회절피크가 JCPDS Card[15]에 비해 매우 높게 나타났다.

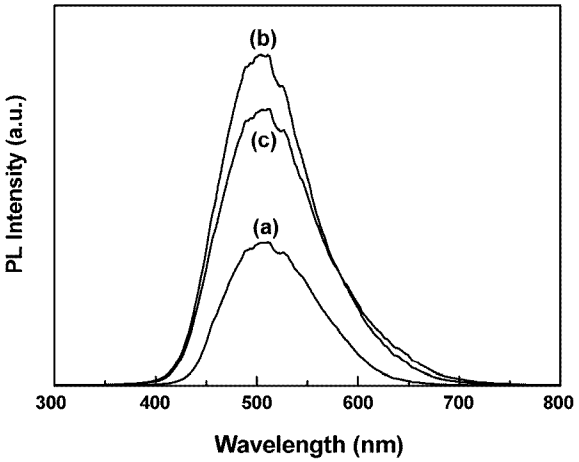
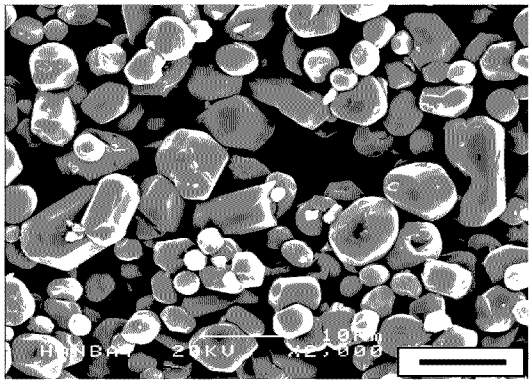


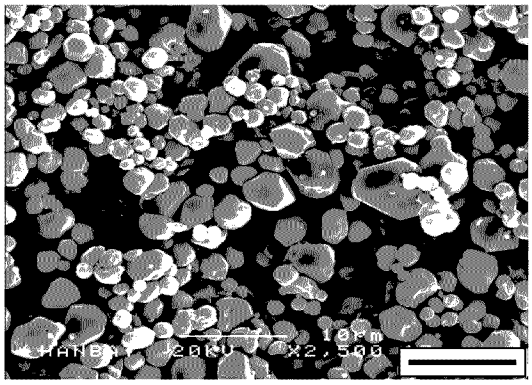
Fig. 4. Room temperature photoluminescence spectra of the heat-treated powders with various Na/Ca mole ratios: (a) 2.5, (b) 3.0 and (c) 3.33.

Fig. 4는 Ca/P 몰 비를 1.2로 고정한 상태에서 Na/Ca 몰 비를 변화시켰을 때의 발광 분석 결과이다. 이 경우에도 Fig. 2의 Ca/P의 몰 비에 따라 PL 발광 강도가 변한 것과 유사한 경향을 나타내었다. 즉, Na/Ca 몰 비에 따라 발광강도는 증가하여 3.0에서 가장 강한 강도를 나타내었다. 모든 스펙트럼의 피크파장은 505 nm로 동일하게 나타났다.

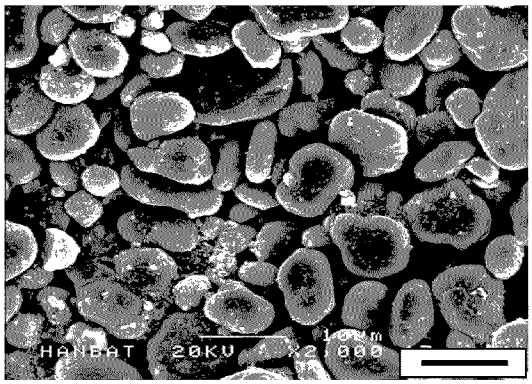
Ca/P 몰 비가 1.2로 고정된 상태에서 Na/Ca 몰 비의 변화에 따른 녹색 형광체의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Na/Ca 몰 비가 2.5의 경우에는 육각기둥 모양과 구형 또는 구형에 가까운 다면체 형태의 입자들이 혼합되어 관측되었다. $Ca_5(PO_4)_3Cl$ 조성의 아파타이트 상은 육방정 구조로서 육각기둥 모양의 입자형상을 가질 것이다. 따라서 나머지 구형 또는 구형에 가까운 다면체 입자들은 β-$NaCaPO_4$의 입자형상이라고 판단된다. 입자의 크기는 아파타이트 결정은10 μm 전후이고, β-$NaCaPO_4$는 2~9 μm약간 넓은 입도분포를 나타내었다. 이와 같이 두 가지 결정의 혼합은 Fig. 3의 XRD 결과에서 두 결정상이 관측된 사실과 잘 일치한다. Na/Ca 몰 비가 3.0에서는 1~5 μm 범위의 입도분포가 좁은 구형 또는 다면체 형상을 갖는 β-$NaCaPO_4$가 생성되었다. Na/Ca 몰 비 3.33에서는 3~15 μm의 큰 입자들과 수십 nm의 미세한 입자 및 이들의 응집체들이 관측되었고, 몰 비가 4.0 이상에서도 3.33에서와 같은 매우 불균일한 미세 조직을 나타내었다. 따라서 입자가 미세하며 입도분포가 좁고, 단일상 β-$NaCaPO_4$를 나타내며, 광발광 특성이 가장 우수



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM micrographs of the heat-treated powders with various Na/Ca mole ratios: (a) 2.5, (b) 3.0 and (c) 3.33. Scale bar : 10 μm.

한 조성은 본 실험 조건에서는 Ca/P 몰 비 1.2와 Na/Ca 몰 비 3.0이었다.

Fig. 6은 출발 수용액에서 Ca/P와 Na/Ca 몰 비를 각각 1.2 및 3.0으로 고정하고 유로피움의 양을 변화시켜서 얻어진 $NaCaPO_4:Eu^{2+}$ 녹색 형광체의 광 발광강도를 비교한 것이다. 여기원은 λ=365 nm의 He-Cd laser이었다. 유로피움의 양이 증가함에 따라 발광강도는 증가하고 4 mol%에서 최대 강도를 나타내었으며, 그 이상에서는 서서히 강도가 감소하였다. 이와 같이 활성제의 농도

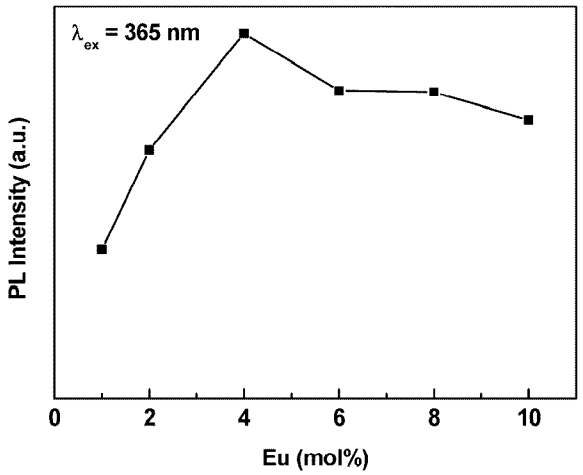


Fig. 6. Photoluminescence intensities of $NaCaPO_4:Eu^{2+}$ green phosphors with europium contents. (Na:Ca:P=3.6:1.2:1)

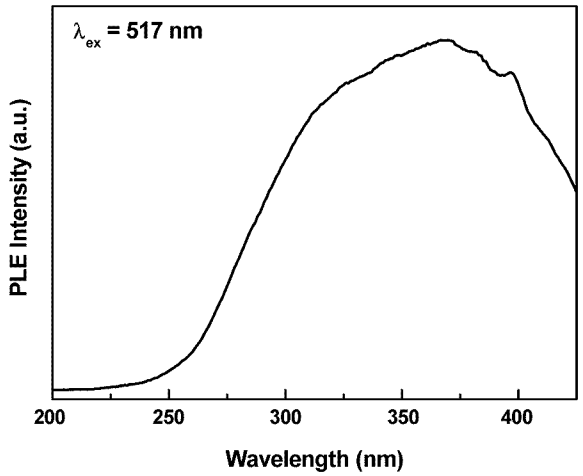


Fig. 7. Room temperature excitation spectrum of the heat-treated powders with 4mol% of europium content at Na:Ca:P =3.6:1.2:1.

가 증가함에 따라 발광강도가 감소하는 현상을 농도소광(concentration quenching)이라고 한다.[20] 그러나, 이 현상의 원인은 잘 알려져 있지 않지만 세 가지의 이유가 고려되고 있다.[20]

이상의 결과들로부터 본 연구의 제조 조건으로는 Ca/P몰 비 1.2, Na/Ca 몰 비 3.0에서 4 mol%Eu가 활성제로 첨가되었을 경우가 가장 좋은 광 특성을 나타내었다. 따라서 인산 이온을 기준으로 하였을 때, 칼슘과 소듐이 모두 과잉으로 첨가되어야 한다는 것을 의미한다. 이 조건으로 합성한 녹색 형광체 분말에 대하여 실온에서 xenon lamp를 사용하여 발광파장을 517 nm로 고정하고 측정한 여기 스펙트럼 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림으로는 나타내지 않았지만, xenon lamp를 사용하여 측정한 발

광 스펙트럼은 거의 좌우 대칭이며 최대 발광강도를 나타내는 파장이 517 nm이었기 때문에 이 파장을 기준으로 여기 특성을 측정하였다. 200 nm부터 여기 강도가 증가하여 최대값은 약 370 nm에서 얻어졌으며, 420 nm까지도 높은 여기강도를 나타내었다. 아파타이트계에서 Eu^{2+}가 활성제로 사용되는 경우에는 대부분의 물질에서 상파상 사외선 영역에서 넓은 파장범위에 걸쳐서 높은 여기강도를 나타낸다.[21-23] 따라서 이 β-$NaCaPO_4:Eu^{2+}$ 형광체도 피크파장 전후의 넓은 상파상 사외선 영역에서 상당히 높은 효율을 나타내고 있기 때문에, 상파상 사외선을 여기원으로 하는 산파상 램프 및 LED용 녹색 형광체로의 응용 가능성을 명확히 확인하였다.[23]

4. 결 론

화학적 습식 합성방법과 증발을 통하여 전구체를 제조하고 환원분위기에서 소성함으로써 $NaCaPO_4:Eu^{2+}$ 녹색 형광체 분말을 제조 조건을 확립하였다. 입도분포가 좁고 단일상의 $NaCaPO_4:Eu^{2+}$ 녹색 형광체의 제조조건으로는 Ca/P 몰 비 1.2, Na/Ca 몰 비를 3.0으로 하였을 경우가 발광강도가 높게 나타났다. 이 조건에서 유로피움의 농도는 4 mol%일 때가 가장 높은 광 발광강도를 얻을 수 있었다. $NaCaPO_4:Eu^{2+}$ 녹색 형광체의 여기 스펙트럼은 370 nm에서 최대 광 효율을 가지며, 넓은 사외선 영역에 걸쳐 높은 광 효율을 나타내기 때문에 램프 및 LED용 형광체로 적용이 가능한 것이다.

참 고 문 헌

1. F. C. Palilla and B. E. O'Reilly, J. Electrochem. Soc., 115(10), 1076 (1968).
2. M. Kottaisamy, R. Jagannathan, P. Jeyagopal, R. P. Rao and R. Narayanan, J. Phys. D: Appl. Phys., 27(10), 2210 (1994).
3. J. R. Sohn, Y. C. Kang, H. D. Park and S. K. Yoon, Kor. J. Mater. Res., 12(7), 555 (2002).
4. S. Kamiya and H. Mizuno, Phosphor Handbook, ed. by S. Shionoya and W.M. Yen, CRC Press, Boca Raton, 1999, Ch. 5, p. 391.
5. Y. Zhou, R. Shu, X. Zhang, J. Shi and Z. Han, Mater. Sci. Eng. B, 68(1), 48 (1999).
6. J. H. Lee, Y. C. Kang, S. B. Park and H. D. Park, Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1, 40(5A), 3222 (2001).
7. F.-S. Wen, X. Zhao, H. Ding, H. Huo and J.-S. Chen, J. Mater. Chem., 12, 3761 (2002).
8. A. Bril and H.A. Klasen, Philips Res. Rept., 7, 421 (1952).
9. A. Bril, H.A. Klasen and P. Zalm, Philips Res. Rept., 8, 393 (1953).
10. W. L. Wanmaker and H. L. Spier, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Eng., 109, 109 (1962).
11. M. S. Waite, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Eng., 121(8), 1122 (1974).
12. M. Ben Amara, C. Parent, M. Vlasse and G. Le Flem, J. Less Common Metals, 93, 425 (1983).
13. L. Pierron, A. Kahn-Harari, B. Viana, P. Dorenbos and C. W. E. van Eijkn, J. Phys. Chem. Solids, 64(9-10), 1743 (2003).
14. R. S. Roth, J. R. Dennis and H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, Ed. by G. Smith, Columbus, 1981, vol. IV, p.175 (Fig. 5324).
15. JCPDS Card No. 29-1193.
16. JCPDS Card No. 03-0751.
17. G. Berger, R. Gildenhaar and U. Ploska, Biomater., 16(16), 1241 (1995).
18. N. Jinlong, Z. Zhenxi and J. Dazong, Mater. Chem. Phys., 78(2), 308 (2003).
19. H. Ryu, J.-K. Park and H.-D. Park, J. Kor. Ceram. Soc, 35(8), 801 (1998).
20. E. Nakazawa, Phosphor Handbook, ed. by S. Shionoya and W. M. Yen, CRC Press, Boca Raton, 1999, Ch. 2, pp. 108-109.
21. M. Kottaisamy, R. Jagannathan, P. Jeyagopal, R. P. Rao and R. Narayanan, J. Phys. D: Appl. Phys., 27(10), 2210 (1994).
22. Y. Zhou, R. Shu, X. Zhang, J. Shi and Z. Han, Mater. Sci. Eng. B, 68(1), 48 (1999).
23. R. Jagannathan, R. P. Rao, R. L. Narayanan and L. K. Srinivasan, Solid State Commun., 74(8), 825 (1990).