

Luminescence Characteristics and Crystal Structure of CaWO₄-Li₂WO₄-Eu₂O₃ Phosphors

Jeong Seog Kim,[†] Jin-Ho Choi, Bong Man Jeong,* and Hyun-Ju Kang**

Department of Digital Display and Materials Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

*Electrics and Lighting Research Center, KIER, Daejeon 305-343, Korea

**Research Institute of Chemical Engineering, Samcheok National University, Gangweon-do 245-711, Korea

(Received July 21, 2005; Accepted November 28, 2005)

CaWO₄-Li₂WO₄-Eu₂O₃계 형광체의 PL 특성과 결정구조

김정석[†] · 최진호 · 정봉만* · 강현주**

호서대학교 디스플레이공학과 신소재공학과

*한국에너지기술연구원 전기조명연구센터

**삼척대학교 화학공학과 부설연구소

(2005년 7월 21일 접수; 2005년 11월 28일 승인)

ABSTRACT

Photoluminescence (PL) and crystal structures of the (1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄ binary system added with Eu₂O₃ activator have been characterized. The CaWO₄ and Li₂WO₄ have the scheelite and phenakite structures respectively. The CaWO₄-Li₂WO₄-Eu₂O₃ phosphors show the red luminescence of 613 nm peak wavelength. The wavelength range of excitation spectral band is 380~470 nm with the peak wavelength of 397 nm. The 0.88(0.5CaWO₄-0.5Li₂WO₄)-0.12Eu₂O₃ showed the most superior luminescence characteristics. The effect of co-doping elements such as Al₂O₃ and rare-earth oxides on PL has been characterized. The co-doping elements deteriorated the luminescence intensity except the Al₂O₃ and Gd₂O₃. The PL characteristics of CaWO₄-Li₂WO₄-Eu₂O₃ phosphors have been compared to those of the alkali europium double molybdates (tungstates) of scheelite-related structure such as LiEu(MoO₄)₂ and CsEu(MoO₄)₂. The crystal structures of (1-y)[(1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄]-yEu₂O₃ phosphors have been characterized using XRD data and rietveld refinement.

Key words : (1-y)[(1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄]-Eu₂O₃ phosphor, PL characteristics, Red luminescence, Crystal structure

1. 서 론

현재 보조조명용 및 LCD 휴대폰 백라이트광원으로 각광받는 백색 LED는 450 nm의 청색파장을 여기원으로 하여 노란색 발광 형광체인 YAG:Ce를 조합한 것이 가장 널리 사용되고 있다. 현재까지 청색 LED와 YAG:Ce를 조합한 백색 LED를 대체할 대안의 하나로서 UV-LED를 이용한 청색, 녹색, 적색 및 백색 LED를 개발하려는 연구노력이 활발히 이뤄지고 있다. 이를 위해서 UV-LED (300~410 nm 범위의 여기 에너지원)에 대해 발광효율이 우수한 청녹적색 형광체의 개발이 요구되고 있다. 특히 적색 형광체의 발광효율이 가장 저조한 것으로 알려져 있어 장파장 UV를 여기원에 대해 발광효율이 우수한 적색형광물질의 개발이 요구된다.¹⁻²⁰⁾

본 연구에서는 UV-LED(300~410 nm)에 적합한 형광체를 개발하기 위하여 scheelite 구조의 CaWO₄와 phenakite 구조의 Li₂WO₄로 구성된 CaWO₄-Li₂WO₄ 2원계에 Eu₂O₃를 활성제로 첨가한 형광체의 발광특성과 결정구조를 분석하였다. Scheelite나 wolframite형 구조를 갖는 화합물은 scintillator detector, photoanode, 고체 레이저 hosts, 광섬유 응용, 무기형광체 등에 응용할 수 있는 재료로 알려져 있다. CaWO₄는 host 결정 자체가 자외선, X-선, 음극선 등에 의해 청색 또는 녹색발광을 하는 것으로 알려져 있다. 한편 이와 유사한 scheelite-related 결정 구조를 갖는 alkali europium double molybdates (tungstates) AEu(MO₄)₂ (A = Li, Na, K, and Cs; M = W, Mo)는 Eu이 적색 발광을 나타내는 것으로 보고되어 있다. CaWO₄ 결정은 tetragonal scheelite 구조(공간군 I4₁/a)를 갖는 화합물로서 Ca²⁺은 산소 8배위수, W⁶⁺은 산소 4(5)배위를 갖는다. Hexagonal phenakite 구조의 Li₂WO₄에는 텅스텐(W)과 리튬(Li) 원자가 모두 4면체 자리에 위치한다.³⁻⁶⁾

CaWO₄ 상은 CL(cathodoluminescence)용 뿐만 아니라

[†]Corresponding author : Jeong Seog Kim
E-mail : kimjungs@office.hoseo.ac.kr
Tel : +82-41-540-5921 Fax : +82-41-540-5345

일반 조명용 형광체로도 적용 가능성이 있다. CaWO₄ 형광체는 여기파장에 따라 발광파장이 변화하는 특성을 지닌다. 250~280 nm의 여기파장에서는 440 nm의 청색발광을 하고 300~315 nm의 여기파장에서는 녹색발광을 하며, 286~297 nm에서는 청녹색을 발광한다.⁷⁾ 또한 CaWO₄는 350~360 nm의 여기파장에서는 적색발광도 가능하다.⁷⁾ 최근에는 CaWO₄에 Eu과 Tb를 첨가하고 365 nm와 254 nm를 여기원으로 사용하면 청녹색적색범위에서 발광을 하며, 147 nm를 여기원으로 사용할 경우에는 백색발광을 한다고 보고되어 있다.⁹⁾ 한편, Li₂WO₄는 리튬이온의 전도성 때문에 주로 재충전용 리튬 배터리와 같은 전기화학 반응 소자의 전도성 재료로 연구되어 왔다. 최근 Li₂WO₄의 적색발광에 대한 연구에 의하면 Li(WO₄)_{1.25}:Eu₂,Sm_x는 380~420 nm 범위의 흡수파장범위를 보이며 610~620 nm의 적색발광을 한다고 보고되어 있다.¹⁰⁾

본 연구에서는 CaWO₄와 Li₂WO₄를 혼합한(1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄ 2원계에 Eu₂O₃를 활성제로 첨가하여 제조한 형광체의 적색발광특성을 분석하였으며, 여러 희토류의 부활성제 및 조성변화에 따라 적색발광특성의 개선을 이루고자 하였다. 또한, 기존에 보고된 적색발광 형광체인 alkali europium double molybdate, LiEu(MoO₄)₂와 CsEu(MoO₄)₂의 발광특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 통상적인 고상반응법에 의해 형광체를 제조하였다. 적색 형광체의 모상은 CaCO₃, Li₂CO₃ 및 WO₃ 원료분말을 이용하였고, 활성제로는 Eu₂O₃를 채택하였다. 부활성제로는 Al₂O₃, Gd₂O₃, Sm₂O₃, CeO₂, Pr₆O₁₁와 Ga₂O₃ 원료분말을 사용하였다. 형광체는 (1-y)[(1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄]-yRe₂O₃ (Re = Eu, Gd, Sm, Ce, Pr)의 화학식에 따라 모체의 조성과 활성제 Eu₂O₃의 첨가량에 변화를 주었다. 본 논문에서는 형광체 및 활성제의 농도는 별도 명기가 없는 경우 모두 mole로 표기하였다. 칩량된 형광체 원료는 agate mortar를 이용하여 알콜을 첨가하면서 혼합하였다. 혼합된 분말의 1차 열처리하는 700~800°C에서 4시간 유지하였다. 이때 승온속도 200°C/1 h이었다. 시료열처리는 대기 분위기에서 하였다. 로냉된 형광체 시료를 다시 분쇄 혼합한 후 2차 열처리 온도인 900~1000°C까지 승온 한 후 대기중에서 4시간 유지하였다. 열처리 후 분쇄하여 얻어진 형광체의 발광 특성(PL)은 Photoluminescence Spectrometer Perkin Elmer LS55를 이용하였고 측정하였다. 형광체의 상분석은 XRD를 사용하여 회절 데이터를 얻은 후 rietveld 정밀화(Version 3.2 of the program Fullprof, Pseudo-Voigt profile function for pattern fitting)에 의해 형광체의 결정상들의 결정구조를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. (1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄ : Eu₂O₃계 시료의 적색발광 특성

0.92[(1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄]-0.08Eu₂O₃의 흡수 및 발광 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 A는 x = 0.1, B는 x = 0.3, C는 x = 0.5로서 시료들의 조성변화를 나타낸다. 흡수 스펙트럼에서 가장 강한 피크는 397 nm이고, 두 번째 강한 피크는 384 nm, 세 번째 피크는 465 nm에서 나타났으며, 발광파장은 적색발광인 613 nm에서 관찰되었다. 흡수 및 발광의 강도는 x = 0.5일 때 가장 크게 나타났다. 그림에는 나타나지 않았지만 x ≥ 0.7에서는 PL 특성이 저하되었다.

0.88[(1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄]-0.12Eu₂O₃ 시료들의 흡수 및 발광스펙트럼은 Fig. 2에 나타내었다. 여기서, A는 x = 0.1,

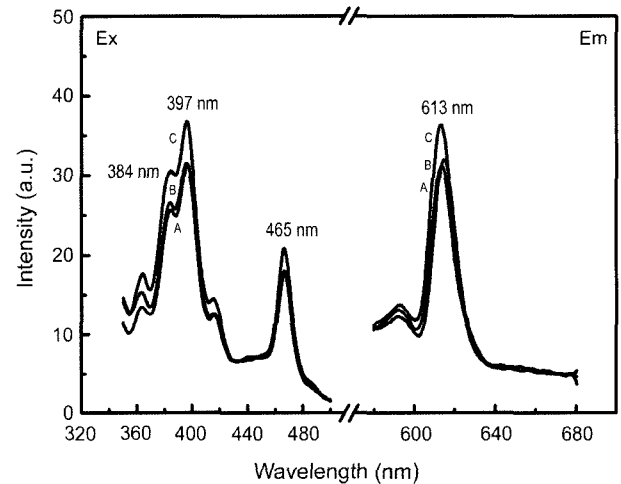


Fig. 1. PL spectrum of 0.92[(1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄]-0.08Eu₂O₃ (A : x = 0.1, B : x = 0.3, C : x = 0.5).

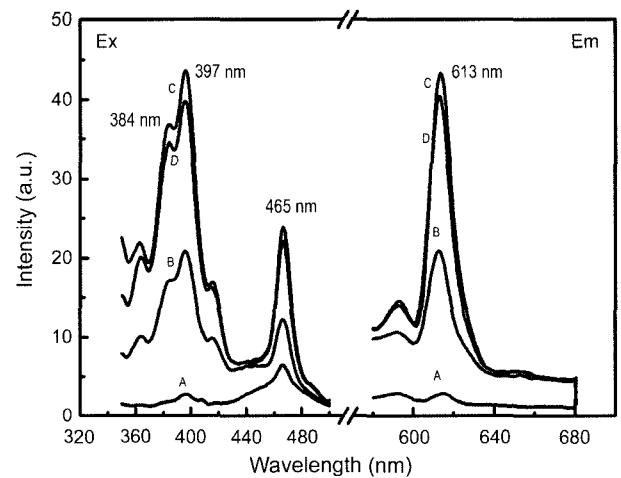


Fig. 2. PL spectrum of 0.88[(1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄]-0.12Eu₂O₃ (A : x = 0.1, B : x = 0.3, C : x = 0.5, D : x = 0.7).

B는 $x = 0.3$, C는 $x = 0.5$. D는 $x = 0.7$ 로서 모양의 조성변화를 나타낸다. Fig. 2에서도 Fig. 1의 시료들과 같이 모두 동일한 위치에서 흡수 및 발광피크가 관찰되었다. $x = 0.5$ 인 시료(1-z)[(0.5CaWO₄-0.5Li₂WO₄)-zEu₂O₃]에서 유로피움(Eu₂O₃)의 첨가량(z)을 0.08몰(Fig. 1)에서 0.12몰(Fig. 2)로 증가시켰을 때 PL 강도를 비교하면, 유로피움의 첨가량이 0.08몰에서 0.12몰로 증가하였을 때의 흡수 및 발광 스펙트럼의 피크 강도가 약 16% 증가하였다.

Figs. 1과 2의 PL 스펙트럼에서 공통적인 결과는 x (Li₂WO₄의 몰비) = 0.5 부근에서 적색발광 피크의 강도가 가장 크고 그 이상에서는 감소하였다. 본 논문에는 생략하였으나, 동일한 모체조성 $x = 0.5$ 에 활성제(Eu₂O₃)의 양을 0.12 mole 이상으로 증가시키는 경우 적색발광피크의 강도는 오히려 감소하였다. 일반적으로 형광체 조성물들에서 활성제가 일정 농도 이상이 될 때 발광강도가 감소가 나타난다. 감소 원인으로는 활성원소의 농도 quenching, Eu 활성원소간의 에너지 전이 현상 등을 고려할 수 있으나 본 연구에서는 이에 관한 구체적 분석은 수행하지 못하였다. 한편, Eu₂O₃ 농도 차이에 의한 결정구조 변화의 가능성도 있으나 다음 장에서 고찰한 바와 같이 Eu₂O₃ 농도 차이에 의한 결정구조 변화는 거의 나타나지 않았다.

Tungstate계 형광체의 적색 발광특성에 관한 기존 연구에 의하면 CsEuW₂O₈의 흡수스펙트럼은 310 nm에서 가장 강한 여기 피크를 나타내고, 600~710 nm 파장의 적색발광을 한다. 이때 Eu³⁺의 ⁵D₀-⁷F₂(619 nm, 가장 강한 피크), ⁵D₀-⁷F₃(658 nm), ⁵D₀-⁷F₄(710 nm) 전하 전이에 의해 발광 현상이 나타나는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ AgEuW₂O₈는 394 nm의 여기원에 대해 적색발광을 하며, 이 또한 Eu³⁺ 이온의 ⁵D₀-⁷F₂(609 nm, 614 nm, 619 nm, 622 nm) 전하 전이에 의한 발광현상으로 알려져 있다.¹²⁾ 본 연구의 (1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄:Eu₂O₃에서의 적색발광피크도 Eu³⁺ 이온의 ⁵D₀-⁷F₂(613 nm) 전하 전이에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 3은 0.88(0.5CaWO₄-0.5Li₂WO₄)-0.12Eu₂O₃계에 부활성제 M을 첨가한 형광체의 흡수 및 발광스펙트럼이다. 여기서 M은 0.0012Sm₂O₃(A), 0.024Sm₂O₃(B), 0.04Sm₂O₃(C), 0.024CeO₂(D), 0.024Gd₂O₃(E), 0.01Pr₆O₁₁-0.06Ga₂O₃(F), 0.025Al₂O₃(G) 및 0.075Al₂O₃(H)로서 co-doping을 나타낸다. 흡수 및 발광 피크가 Fig. 1과 동일한 위치에서 나타났다. 부활성제 중에서 E(0.024Gd₂O₃), G(0.025Al₂O₃) 및 H(0.075Al₂O₃)만이 0.88(0.5CaWO₄-0.5Li₂WO₄)-0.12Eu₂O₃(Fig. 2) 수준의 발광특성을 유지 또는 약간 향상시켰으며, 나머지 부활성제의 경우는 모두 적색 발광특성을 저하시켰다.

3.2. 0.88[(1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄]-0.12Eu₂O₃ 형광체의 결정구조분석

0.88[(1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄]-0.12Eu₂O₃($x = 0.5, 0.7$)의 XRD

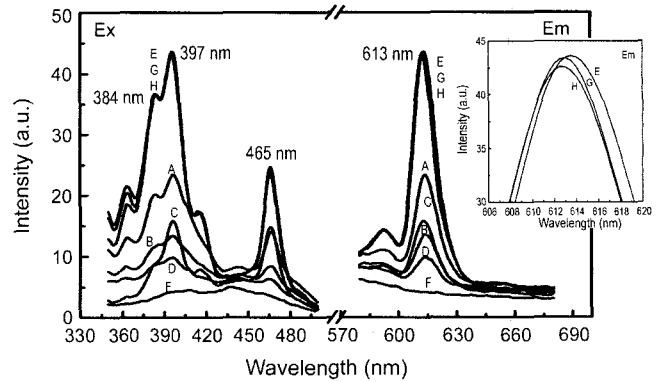


Fig. 3. PL spectrum of 0.88(0.5CaWO₄-0.5Li₂WO₄)-0.12Eu₂O₃-M (M : Co-doping elements, A : 0.0012Sm₂O₃, B : 0.024Sm₂O₃, C : 0.04Sm₂O₃, D : 0.024CeO₂, E : 0.024Gd₂O₃, F : 0.01Pr₆O₁₁-0.06Ga₂O₃, G : 0.025Al₂O₃, H : 0.075Al₂O₃).

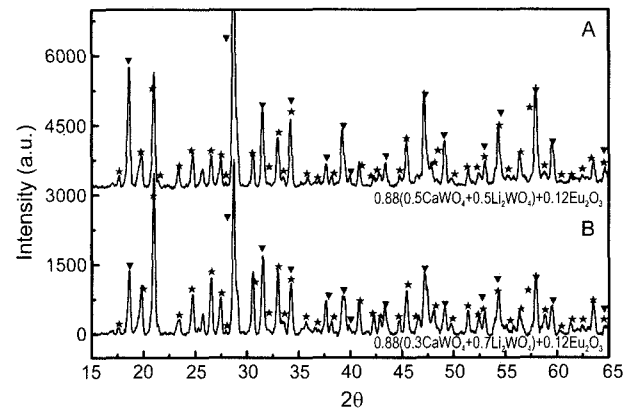


Fig. 4. XRD patterns of 0.88[(1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄]-0.12Eu₂O₃ (A : $x = 0.5$, B : $x = 0.7$, ★ : Li₂WO₄, ▼ : CaWO₄).

패턴을 Fig. 4에 나타내었다. XRD 패턴을 분석한 결과 단일상이 아닌 scheelite구조를 갖는 CaWO₄상과 phenakite구조를 갖는 Li₂WO₄ 상이 공존하는 것으로 나타났다. Eu₂O₃로부터의 회절피크는 관찰되지 않았다. XRD에서 검출될 수 있는 결정상의 최소량은 XRD의 정밀도에 따라 다르나 대략 5% 이내이다. 본 연구에서 시료 분석에 사용한 XRD가 검출할 수 있는 정밀도 한계 내에서는 Eu₂O₃ 상으로 부터의 회절피크가 전혀 관찰되지 않았다. 따라서 첨가한 대부분의 Eu₂O₃는 모두 CaWO₄상이나 phenakite에 고용된 것으로 판단된다. Luke¹³⁾ 등이 CaWO₄-La₂(WO₄)₃과 CaWO₄-Sm₂(WO₄)₃에 희토류 원소를 치환한 연구보고에 의하면, 이들은 1020°C 이상에서 완전한 고용체를 형성하나, 이 온도 이하에서는 다른 상으로 분리되어 tetragonal scheelite상과 monoclinic defect scheelite상의 경계를 갖는다고 하였다. 즉 CaWO₄ 구조 내의 Ca 자리에 희토류가 치환될 수 있음을 보여 준다.

본 연구에서는 활성제의 고용여부 및 형광체의 결정

구조를 분석하기 위해 활성제를 첨가하지 않은 모상 (0.5CaWO₄-0.5Li₂WO₄)과 활성제를 첨가한 시료 [0.88(0.5CaWO₄-0.5Li₂WO₄)-0.12Eu₂O₃]의 XRD 회절데이터를 이용하여 rietveld 정밀화 분석을 하였다. 이때 CaWO₄상은 I4₁/a의 tetragonal 구조모형을, Li₂WO₄상은 R-3의 hexagonal 구조모형을 택하여 정밀화 하였다.

Table 1은 활성제가 첨가되지 않은 모상(0.5CaWO₄-0.5Li₂WO₄)의 결정구조를 정밀화한 값들이다. CaWO₄상의 격자상수는 a=b=5.2411(1), c=11.3632(3) Å이고, Li₂WO₄상

의 a=b=14.3548(3) Å, c=9.596(2) Å이다. CaWO₄상 내의 Ca²⁺ 자리는 모두 Ca 이온인 것으로 분석된다. Li₂WO₄상에서는 Li⁺ 자리의 thermal parameter가 음의 값을 갖으나 분석 오차 등을 고려할 때 다른 양이온이 치환되지 않은 것으로 판단된다.

Table 2는 활성제가 첨가된 0.88(0.5CaWO₄-0.5Li₂WO₄)-0.12Eu₂O₃ 시료의 정밀화 결과이다. 분석된 CaWO₄상의 격자상수는 a=b=5.2410 Å, c=11.3632 Å이고, Li₂WO₄상의 a=b=14.3557 Å, c=9.5961 Å이다. CaWO₄상 내의

Table 1. Structural Refinement Results of 0.5CaWO₄-0.5Li₂WO₄ Sample

Li ₂ WO ₄ : Lattice parameter					
	a = 14.3548(3),	b = 14.3548(3),	c = 9.596(2) Å,	γ = 120.0, SG: R-3	
Atoms	x	y	z	B	Occ.
Li1	-0.0001(23)	0.1591(20)	0.5306(28)	-0.29(19)	1.00
Li2	-0.0030(24)	0.1827(24)	0.8713(24)	-0.29(19)	1.00
W	-0.0197(00)	0.1954(01)	0.2524(01)	3.02(3)	1.00
O1	0.1066(09)	0.1934(09)	0.2763(15)	0.51(15)	1.00
O2	0.0118(11)	0.3435(09)	0.2188(12)	0.51(15)	1.00
O3	-0.0925(08)	0.1299(09)	0.0578(13)	0.51(15)	1.00
O4	-0.0915(09)	0.1268(09)	0.3962(0)	0.51(15)	1.00

R-factors; Rp: 10.9, Rwp: 18.2, Rb: 7.76, Rf: 7.23

CaWO ₄ : Lattice parameter					
	a = 5.2410(1),	b = 5.2411(1),	c = 11.3632(3) Å,	γ = 90.0, SG: I4 ₁ /a	
Atoms	x	y	z	B	Occ.
Ca	0.0000(0)	0.2500(0)	0.6250(0)	1.03(8)	1.00
W	0.0000(0)	0.2500(0)	0.1250(0)	0.72(8)	1.00
O	0.7293(12)	0.4128(14)	0.0370(5)	0.78(18)	1.00

R-factors; Rp: 10.9, Rwp: 18.2, Rb: 5.45, Rf: 4.40

Table 2. Structural Refinement Results of 0.88(0.5CaWO₄-0.5Li₂WO₄)-0.12Eu₂O₃

Li ₂ WO ₄ : Lattice parameter					
	a = 14.3557(4),	b = 14.3557(4),	c = 9.5961(3) Å,	γ = 120.0, SG: R-3	
Atoms	x	y	z	B	Occ.
Li/Eu1	-0.0149(18)	0.2906(22)	0.5783(31)	1.16(38)	0.93/0.07
Li/Eu2	-0.0148(26)	0.1674(26)	0.9222(26)	1.16(38)	0.96/0.04
W	-0.0192(01)	0.1958(01)	0.2505(04)	2.95(05)	1.00
O1	0.1219(15)	0.2077(19)	0.2718(24)	0.89(27)	1.00
O2	-0.0463(20)	0.2889(17)	0.1789(16)	0.89(27)	1.00
O3	-0.0668(16)	0.1314(16)	0.0656(19)	0.89(27)	1.00
O4	-0.0892(23)	0.1253(12)	0.3973(34)	0.89(27)	1.00

R-factors; Rp: 12.0, Rwp: 18.2, Rb: 11.6, Rf: 9.54

CaWO ₄ : Lattice parameter					
	a = 5.2410(1),	b = 5.2411(1),	c = 11.3632(3) Å,	γ = 90.0, SG: I4 ₁ /a	
Atoms	x	y	z	B	Occ.
Ca/Li/Eu	0.0000(0)	0.2500(0)	0.6250(0)	1.57(12)	0.844/0.072/0.072
W	0.0000(0)	0.2500(0)	0.1250(0)	0.47(2)	1.00
O	0.7676(17)	0.4104(21)	0.0454(7)	1.953(48)	1.00

R-factors; Rp: 12.0, Rwp: 18.2, Rb: 10.6, Rf: 5.57

Ca^{2+} 자리에는 Li^{1+} 와 Eu^{3+} 이온이 동시에 치환된 것으로 나타났다. CaWO_4 구조 내에 Ca 자리에 Li와 Eu를 동시에 치환한 것은 치환에 따른 전하 중성을 고려한 것이다. Nassau¹⁴⁾에 의하면 scheelite(CaWO_4) 격자구조에 있어서 Ca^{2+} 자리에 1가 이온이나 3가 이온이 치환되어 들어갈 수 있으며, 이같이 치환되기 위해서는 Schottky 결함등이 나타나야 하는 것으로 보고한 바 있다. Li 자리의 parameter 들을 정밀화하는 과정에서 thermal parameter가 매우 큰 값을 갖는 것으로 나타나, 일부 Eu를 치환하여 정밀화하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Li^{1+} 자리의 공간은 Eu^{3+} 가 치환될 만큼 큰 편이어서 일부가 치환될 수 있는 가능성이 있으나 현재의 분석 결과로는 확실히 판단하기는 어렵다.

Figs. 5와 6은 상기 Tables 1과 2의 시료를 rietveld 정밀화하여 얻어진 분석 패턴들이다. $0.5\text{CaWO}_4\text{-}0.5\text{Li}_2\text{WO}_4$ 시료(Fig. 5)는 scheelite와 phenakite의 두상으로 이뤄져 있음을 볼 수 있다. 반면 $0.88(0.5\text{CaWO}_4\text{-}0.5\text{Li}_2\text{WO}_4)\text{-}0.12$

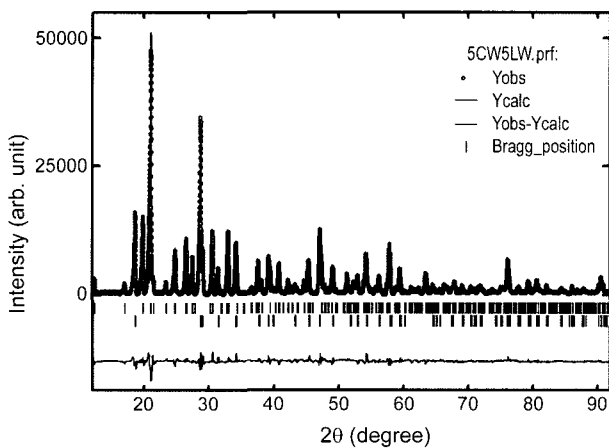


Fig. 5. Rietveld refinement profiles of XRD data for the $0.5\text{CaWO}_4\text{-}0.5\text{Li}_2\text{WO}_4$.

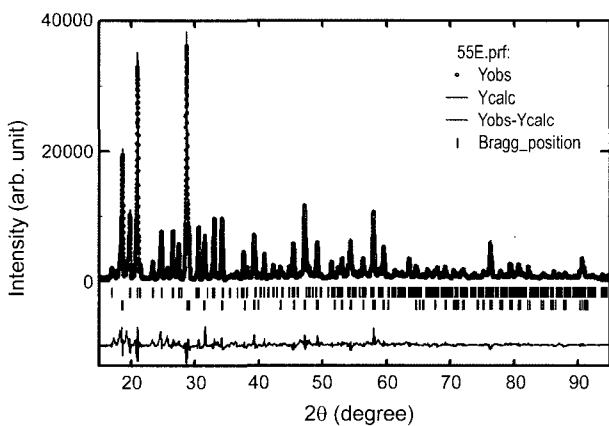


Fig. 6. Rietveld refinement profiles of XRD data for the $0.88(0.5\text{CaWO}_4\text{-}0.5\text{Li}_2\text{WO}_4)\text{-}0.12\text{Eu}_2\text{O}_3$.

Eu_2O_3 시료(Fig. 6)는 정밀화에 의해 분석되지 않고 잔류되어 있는 일부 작은 피크들이 있다. 이들 불순물 피크들은 WO_3 상인 것으로 분석되었다.

Rietveld 정밀화 결과로부터 $(1-x)\text{CaWO}_4\text{-}x\text{Li}_2\text{WO}_4\text{:Eu}_2\text{O}_3$ 시료에서 Eu_2O_3 는 별도의 상으로 남아 있지 않고 대부분 CaWO_4 상의 Ca^{2+} 자리에 고용되어, alkali europium double molybdates 및 tungstates인 $\text{LiEu}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_2$, $\text{CsEu}(\text{MoO}_4)_2$ 에서와 같이 $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ 전하 전이에 의한 적색 발광(613 nm)을 일으킬 수 있음을 확인할 수 있다. Rietveld 분석결과에서 Li 자리의 thermal parameter가 비정상적으로 작은(-) 것으로부터 미량의 Eu^{3+} 가 Li_2WO_4 상의 Li^{1+} 자리에 치환될 가능성도 있을 것으로 생각된다.

AWO_4 (A = Ca, Sr, Zn)에서 WO_4^{2-} 또는 WO_6^{6-} complex는 자체발광 중심(self-activated band)이 되어 청색발광을 한다. CaWO_4 결정구조에 Eu^{3+} 이온이 doping되면 blue self-activated band와 red(europium) 밴드가 같이 나타나게 된다. 그러나 유로피움의 농도가 증가하면 red band가 증가하고, blue self-activated band(470 nm)가 감소하게 된다. 이같은 blue self-activated band(470 nm)의 감소 현상은 Eu^{3+} 이온의 농도가 3 mol%까지 나타난다. 그 이상이 되면 red(europium) band(600~620 nm)도 오히려 감소하는 것으로 보고되어 있다.^{15,16)} 그러나 CaWO_4 결정구조에 Eu^{3+} 이온만을 doping한 기존의 연구결과에서는 적색 발광특성이 극히 낮은 것으로 나타났다.

본 연구에서는 $(1-x)\text{CaWO}_4\text{-}x\text{Li}_2\text{WO}_4\text{:Eu}_2\text{O}_3$ 계에 유로피움 첨가량을 0.12 Eu_2O_3 까지 증가시킴으로써 적색발광특성을 현저히 개선시킬 수 있었다. 기존의 연구보고와는 다르게 0.12 Eu_2O_3 까지 적색 발광이 개선된 것은 CaWO_4 상의 Ca 자리를 Eu와 Li 이온이 동시에 치환함으로써 결정구조 내에 이온 결함이 없이 전하중성을 이루기 때문인 것으로 판단된다.¹⁷⁾

3.3. PL 특성 비교

$(1-x)\text{CaWO}_4\text{-}x\text{Li}_2\text{WO}_4\text{:Eu}_2\text{O}_3$ 형광체의 PL 특성을 기존에 보고된 바 있는 alkali europium double molybdates 및 tungstates를 동일한 공정으로 제조하여 적색발광특성을 비교하였다. 이때 각각 시료들은 기존 문헌들에서 가장 발광특성이 우수하게 나타나는 형광체 제조 조건과 조성을 바탕으로 하여 시료를 제조하였다. $0.88(0.5\text{CaWO}_4\text{-}0.5\text{Li}_2\text{WO}_4)\text{-}0.12\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}0.024\text{Gd}_2\text{O}_3$ (A), $\text{LiEu}(\text{MoO}_4)_2$ (B), $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_2$ (C), $\text{CsEu}(\text{MoO}_4)_2$ (D), $\text{CsEu}(\text{WO}_4)_2$ (E)의 PL 특성을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. PL 스펙트럼으로부터 $0.5\text{CaWO}_4\text{-}0.5\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-}0.12\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}0.024\text{Gd}_2\text{O}_3$ (A)와 $\text{LiEu}(\text{MoO}_4)_2$ (D)의 발광강도가 가장 강한 것을 알 수 있다. $\text{LiEu}(\text{MoO}_4)_2$ 와 동일한 결정구조를 갖는 $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_2$ 는 $0.5\text{CaWO}_4\text{-}0.5\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-}0.12\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}0.024\text{Gd}_2\text{O}_3$ 보다 발광강도가 현저히 낮았다.

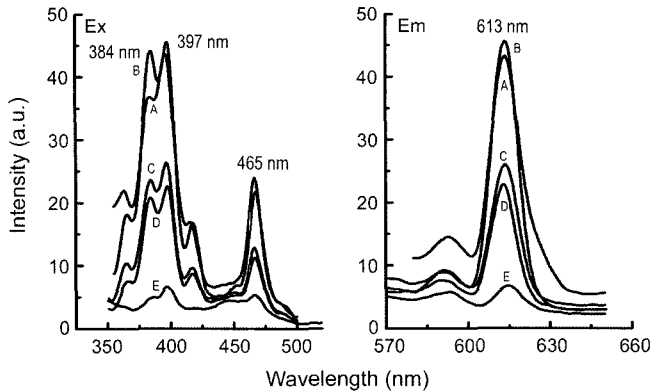


Fig. 7. Comparison of PL spectrum [A : 0.88(0.5CaWO₄-0.5Li₂WO₄)-0.12Eu₂O₃-0.024Gd₂O₃, B : LiEu(MoO₄)₂, C : LiEu(WO₄)₂, D : CsEu(MoO₄)₂, E : CsEu(WO₄)₂].

4. 결 론

본 연구에서는 CaWO₄와 Li₂WO₄를 조합한 (1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄ 2원계 모체에 활성제 Eu₂O₃를 첨가하여 적색발광특성을 개선하였다. (1-x)CaWO₄-xLi₂WO₄:Eu₂O₃계 형광체들은 모두 흡수파장이 380~470 nm, 적색발광 파장이 613 nm이었다. 발광특성이 가장 우수한 조성은 0.88(0.5CaWO₄-0.5Li₂WO₄)-0.12Eu₂O₃와 0.88(0.5CaWO₄-0.5Li₂WO₄)-0.12Eu₂O₃-0.024Gd₂O₃(0.025Al₂O₃)이었다. 이들 형광체는 CaWO₄(scheelite)와 Li₂WO₄(phenakite)의 두 가지 상으로 구성되어 있다. 이들이 우수한 적색 발광특성을 나타내는 이유는 CaWO₄상의 Ca²⁺ 자리에 Li¹⁺와 Eu³⁺가 동시에 치환되어 결정 내에서 schottky 결함등의 발생이 없이 전하중성을 이루기 때문인 것으로 판단된다. 0.88(0.5CaWO₄-Li₂WO₄)-0.12Eu₂O₃는 기존에 우수한 적색형광체로 보고된 바있는 LiEu(MoO₄)₂와 유사한 수준의 발광강도를 나타냈다.

REFERENCES

1. K. J. Choi, J. K. Park, K. N. Kim, C. H. Kim, and H. K. Kim, "Luminescence Characteristics of Sr₃MgSi₂O₈:Eu Blue Phosphor for Light Emitting Diodes(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [2] 573-77 (2004).
2. J. S. Kim, J. Z. Piao, J-H. Choi, C. I. Cheon, and J. S. Park, "Green Light-Emitting Phosphor, Ba_{2-x}CaMgSi₂O₈:Eu_x(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [3] 145-49 (2005).
3. A. Kuzmin and J. Purans, "Local Atomic and Electronic Structure of Tungsten Ions in AWO₄ Crystals of Scheelite and Wolframite Types," *Radiation Measurements*, **33** 583-86 (2001).
4. P. Porta, N. Franceschini, and G. Minelli, "Cerium, Iron and Bismuth-Containing Molybdovanadate Solid Solution with Scheelite-Type Structure," *Mater. Chem. and Phys.*, **70** 17-24 (2001).
5. H. Horiuchi, N. Morimoto, and S. Yamaoka, "The Crystal Structure of Li₂WO₄(IV) and Its Relation to the Wolframite-type Structure," *J. Sol. St. Chem.*, **33** 115-19 (1980).
6. A. H. Yahaya, Z. A. Ibrahim, and A. K. Arof, "Thermal, Electrical and Structural Properties of Li₂WO₄," *J. Alloy Compounds*, **241** 148-52 (1996).
7. Z. Lou and M. Cocivera, "Cathodoluminescence of CaWO₄ and SrWO₄ Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis," *Mater. Res. Bull.*, **37** 1573-82 (2002).
8. Z. Brykner, R. Grasser, Z. Potůček, A. Scharmann, and P. Boháček, "Red and Near Infra-Red Luminescence of Undoped CaWO₄," *J. Luminescence*, **72-74** 643-45 (1997).
9. M. V. Nazarov, D. Y. Jeon, J. H. Kang, E. J. Popovici, L. E. Muresan, M. V. Zamoryanskaya, and B. S. Tsukerblat, "Luminescence Properties of Europium-Terbium Double Activated Calcium Tungstate Phosphor," *J. Sol. St. Chem.*, **131** 307-11 (2004).
10. KRICT (Korea Research Institute of Chemical Technology), "UV-LED and Active Light Emitting Blue Phosphor," Korea Pat. 2003-0033864.
11. C. C. Torardi, C. Page, and L. H. Brixner, "Structure and Luminescence of Some CsLnW₂O₈ Compounds," *J. Sol. St. Chem.*, **69** 171-78 (1987).
12. F. Shi, J. Meng, Y. Ren, and Q. Su, "Structure, Luminescence and Magnetic Properties of AgLnW₂O₈(Ln = Eu, Gd, Tb, and Dy) Compounds," *J. Phys. Chem. Solids*, **59** 105-10 (1998).
13. L. Y. Luke and Chang, "Rare Earth Substitution in Scheelite," *J. Inorganic Nuclear Chem.*, **31** 2003-14 (1969).
14. K. Nassau, "Calcium Tungstate-IV: The Theory of Coupled Substitution," *J. Phys. Chem. Solids*, **24** 1511-17 (1963).
15. V. Pankratov, L. Grigorjeva, D. Millers, S. Chernov, and A. S. Voloshinovskii, "Luminescence Center Excited State Absorption in Tungstates," *J. Luminescence*, **94-95** 427-32 (2001).
16. J. S. Kim, J. H. Choi, C.-I. Cheon, and J. D. Byun, "Luminescence Characteristics of SrTiO₃:Pr, Ga Phosphor Synthesized by Sol-Gel Process," *J. Intern. Ceram.*, **30** 2029-31 (2004).
17. R. Dafinova, K. Papazova, and A. Bojinova, "Photoluminescence of Eu³⁺ and SO₄²⁻ Doped Tungstate System," *J. Luminescence*, **75** 51-5 (1997).