

고상반응법에 의한 $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 계 형광체의 제조 및 광 발광 특성

박인용†

한밭대학교 신소재공학과

Preparation and Photoluminescence Properties of $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors by Solid State Reaction Method

In Yong Park†

Department of Materials Science and Engineering, Hanbat National University, 125 Dongseodaero, Yuseong-gu, Daejeon 34158, Korea
(Received December 3, 2019: Corrected December 20, 2019: Accepted December 22, 2019)

초 록: 화학양론적 조성과 비화학양론적 조성을 갖는 $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 계 형광체를 고상반응으로 제조한 후 환원 분위기에서 열처리한 다음 분말의 결정구조와 광 특성을 X선 회절 분석과 발광 분석을 통하여 조사하였다. XRD 분석 결과, 900°C 에서 중간상으로서 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 상이 주 결정상 LiBaPO_4 와 함께 나타났다. $1,100^\circ\text{C}$ 에서 낮은 농도의 유로피움이 도핑된 조성의 결정구조는 삼방정(trigonal) 구조에 속하는 반면, 4 mol% Eu^{2+} 이상의 조성에서는 단사정(monoclinic) 계를 나타내었다. 4 mol% 이상의 Eu^{2+} 이 첨가된 비화학양론적 조성에서는 단일상의 LiBaPO_4 가 형성되었다. 단일상의 $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 계 형광체는 480nm에서의 청록색 발광스펙트럼을 나타내었다.

Abstract: $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors with stoichiometric and nonstoichiometric compositions were prepared using a solid state reaction followed by heat treatment in reduced atmosphere, and the crystal structures and photoluminescence(PL) properties of the powders were investigated by x-ray powder diffraction and luminescence spectrometer. At 900°C , the $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ phase as the intermediate phase was observed with the LiBaPO_4 phase as the main crystalline phase. Samples with a low europium concentration at $1,000^\circ\text{C}$ belonged to the trigonal structure, whereas samples with Eu^{2+} content more than 4 mol% showed monoclinic structure. In the nonstoichiometric compositions of 4 mol% Eu^{2+} and above, a single phase of Eu^{2+} -doped LiBaPO_4 , showing bluish green emission, was formed.

Keywords: $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$, Phosphor, Photoluminescence, Monoclinic, Trigonal

1. 서 론

형광체로서 인산염(phosphate)계에 대한 연구는 오래 전부터 진행되고 있으며, 그 대표적인 물질은 화학식 $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}:\text{A}$ 로 표현되는 아파타이트(apatite) 계열의 물질들이다.¹⁾ 여기서 M은 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 또는 이 세 가지의 조합이며, X는 OH^- , F^- , Cl^- 등, A는 Eu^{2+} , Sb^{3+} , Mn^{2+} 등의 활성화제(activator) 이온들로 구성된다. 이와 같은 알칼리토류 인산염계로 만들어진 형광체는 진공 자외선 영역에서 장파장 자외선 영역까지 상당히 넓은 파장에 걸친 여기원에 의하여 가시광을 방출한다.¹⁻³⁾ 알칼리토류 인산염계로 chlorodiosite($\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$) 또한 효율적인 발광물질로서 알려져 있으며, +2가 유로피움(Eu^{2+})으로 활성화된 $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ 는 장파장 자외선 범위에

서 청색 발광을 나타내기 때문에 LED(Light Emitting Diode)에의 응용가능성이 제시되는 발광소재 중 하나이다.⁴⁻⁶⁾

형광체 분말을 이용한 발광다이오드(phosphor-converted light emitting diode, pc-LED) 개발을 위해 근자외선 여기 파장에서 효율이 높은 형광체의 개발을 위해 많은 관심과 연구가 진행되고 있다. 최근 pc-LED용 형광물질로서 질화물계에 관한 연구도 각광을 받고 있다.⁷⁾ 화합물 중 화학식 ABPO_4 ($\text{A}=\text{Li}^+$, Na^+ , K^+ ; $\text{B}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+})로 나타내는 물질은 pc-LED용 형광체의 모체로 유망하며, 많은 관심과 연구가 이루어지고 있다.⁸⁻¹⁵⁾ 청록색(bluish green) 발광의 $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 열적 안정성이 우수하여 백색 LED(w-LED)로의 응용이 가능한 우수한 후보로 거론되고 있다.⁸⁾ 반면 Zhang 등¹⁶⁾은 낮은 열적 안정성, 장

†Corresponding author
E-mail: iypark@hanbat.ac.kr

© 2019, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

잔광, 온도에 따른 색의 변화를 들어 w-LED에 적용될 후보가 아니라고 밝히고 있다. 이 사안에 대해서는 차이점이 어디에 기인하는지 더 많은 논의가 있어야 할 것이다. 또한 $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$, Ho^{3+} 형광체는 장잔광(long-lasting) 특성에 관한 연구 결과도 보고되고 있다.¹⁷⁾ LiBaPO_4 의 XRD 패턴은 육방정계(JCPDS Card No. 14-0270) 결정구조로 알려져 있다. 그러나 연구자들에 따라 다소 다른 XRD 패턴을 보여주고 있다. 최근 Kim 등¹⁸⁾은 LiBaPO_4 는 냉각속도에 따른 결정구조의 변화와 고온 XRD를 사용하여 결정구조를 관측하였고, 냉각속도에 따라 급냉(quenched) 시료는 삼방정(trigonal) 구조, 서냉(slow-cooled) 시료는 단사정(monoclinic) 구조로 동정하고 있다. 아직까지 모체인 LiBaPO_4 의 결정구조가 명확하게 밝혀져 있지 않고 특히 형광체 $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 에 활성제 농도와 온도에 따른 결정 구조의 변화에 대한 연구는 부족한 편이다. 따라서 본 연구에서는 고상반응법을 이용하여 제조된 $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 계 형광체의 활성제 이온 농도 변화와 열처리 온도에 따른 XRD 분석을 통하여 결정상을 추적하고 그에 따른 발광 스펙트럼을 측정하여 결정구조의 변화가 발광 특성에 미치는 영향을 밝히고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 출발물질은 다음과 같다: BaCO_3 (Aldrich Co.; 99%), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Co.; 99.9%), $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (Aldrich Co.; 99.99%), Li_2CO_3 (Aldrich Co.; 99%).

$\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 분말을 고상반응으로 합성하여 화학양론적 조성과 비화학양론적 조성에 대하여 연구를 수행하였다. 화학양론적 조성의 화학식은 $\text{LiBa}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{2+}$ 이고, 비화학양론적 조성의 경우는 $\text{Li}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{2+}$ 로 활성제 이온의 양만큼 리튬의 양을 과잉으로 첨가하여 제조하였다. 활성제의 농도는 Ba^{2+} 이온 대비 0.5, 1, 2, 4, 6 및 8 mol%까지 치환하였다. 형광체 분말의 제조는 조성에 맞추어 평량한 출발물질들을 마노(agate) 유발에 넣고 증류수와 에탄올을 1:1 부피 비의 용액을 소량 첨가하여 분쇄·혼합하고 100°C 오븐에서 건조하였다. 건조된 혼합물을 분쇄하고 전기로에서 600°C로 가열하여 3시간 동안 유지한 후 냉각하여 다시 분쇄하였다. 이 시료들을 환원 분위기(5% H_2 - 95% N_2)에서 900~1,100°C에서 3시간 동안 열처리하고 냉각한 후 다시 분쇄하여 형광체 분말을 얻었다.

형광체 분말의 결정구조 분석은 X-ray 회절분석기(XRD; Rigaku D/MAX 2500U)로 $\text{Cu K}\alpha$ 선을 사용하여 45 kV-200 mA에서 측정하였다. 광 발광(photoluminescence, PL) 특성은 He-Cd laser를 사용하여 325 nm의 여기 파장으로 350~800 nm 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

고상반응법을 이용하여 화학양론적 조성과 비화학양론적 조성의 $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 계 형광체를 제조하여 활성제 농도와 열처리 온도 변화에 따른 결정구조 변화와 광 특성을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

3.1 화학양론적 조성

Fig. 1은 화학양론적 조성 중 활성제 이온을 4 mol% 도핑한 형광체 전구체를 환원분위기 중에서 900~1,100°C에서 3시간 열처리하여 얻은 형광체에 대하여 측정된 X선 회절 분석 결과이다. 900°C에서는 LiBaPO_4 (JCPDS Card No. 14-270)와 유사한 패턴의 주 결정상이 나타났고, 중간상으로 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ (JCPDS Card No. 25-028)의 회절 피크들이 강하게 나타났다. 열처리 온도가 1,000°C에서도 중간상 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 가 관찰되어 아직 반응이 완전하게 진행되지 않았다는 것을 확인할 수 있다. Fig. 1(c)에서 보이는 것처럼 1,100°C에서는 중간상 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 는 확인되지 않지만, 30~32° 사이의 2θ 범위에서 회절 피크의 강도가 약한 미확인 상이 존재한다.

문헌 조사 범위 내에서 LiBaPO_4 계에서 중간상으로서의 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 상의 형성에 관한 연구 보고는 확인할 수 없었다. $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 제조 시 850°C에서 단일상 LiCaPO_4 를 얻을 수 있었으나 1,100°C에서는 주결정상 LiCaPO_4 와 함께 LiCaPO_4 상의 분해로 인해 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 와 Li_3PO_4 상이 형성되었음을 보고하고 있다.¹⁹⁾ 본 연구 결과에서는 900°C에서는 Li_3PO_4 상의 존재는 확인할 수 없

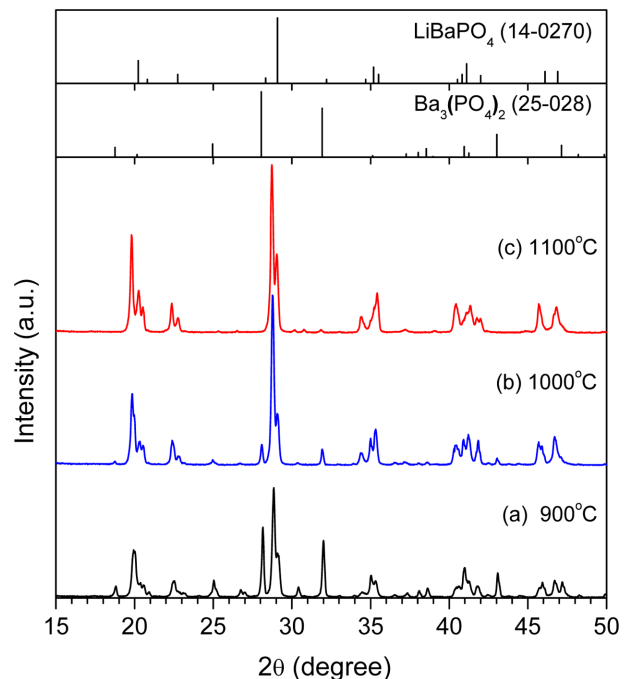


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the powders with the stoichiometric composition, $\text{LiBa}_{0.96}\text{PO}_4:4\%\text{Eu}^{2+}$, heat-treated at various temperatures for 3 hrs under 5% H_2/N_2 atmosphere.

었고, 주 결정상인 LiBaPO₄와 중간상 Ba₃(PO₄)₂이 공존하지만 온도가 상승함에 따라 중간상이 점차 사라지고 적어도 1,100°C에서는 LiBaPO₄ 상으로 전환하는 것으로 판단된다.

활성제 이온의 첨가량이 2, 4, 8 mol%인 화학양론적 조성의 전구체를 1,100°C에서 열처리한 분말의 X선 회절 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 낮은 활성제 이온 농도에서는 회절 피크의 분리(splitting)가 명확하지 않게 나타났다. 활성제 이온 농도에 따라 특히 22~23°, 28~30° 및 34~36°의 2θ 영역에서 회절 피크들의 분리가 분명하게 차이를 보임을 알 수 있다. 또한 본 연구에서 얻어진 회절 피크 패턴과 JCPDS Card No. 14-0270의 LiBaPO₄ 결정상과 비교했을 때 회절 피크의 위치와 피크의 형태에서 차이를 보여주고 있다. 화학양론적 조성에서는 모든 활성제 농도에서 30~32°의 2θ 영역에서 약하지만 미확인된 피크가 존재하였다.

Fig. 3은 Fig. 1에서 보여준 4 mol%의 Eu²⁺ 이온이 도핑된 화학양론적 조성에 대하여 열처리 온도 변화에 따른 형광체들의 광 발광 스펙트럼이다. 900°C의 시료에서는 416 nm, 440 nm 및 480 nm에서 3개의 발광 피크를 보여준다. Fig. 1(a)의 XRD 패턴에서 보여준 바와 같이 LiBaPO₄ 주 결정상 외에 Ba₃(PO₄)₂ 상이 존재하는데, 416 nm 근처에서 나타난 발광 피크는 Ba₃(PO₄)₂:Eu²⁺ 형광체의 발광 파장과 잘 일치한다.^{20,21} 1,000°C의 시료에서는 416 nm부근에서 shoulder 모양의 발광 패턴을 보여주며, 이것은 XRD 결과(Fig. 1(b)) Ba₃(PO₄)₂ 상의 회절 피크의

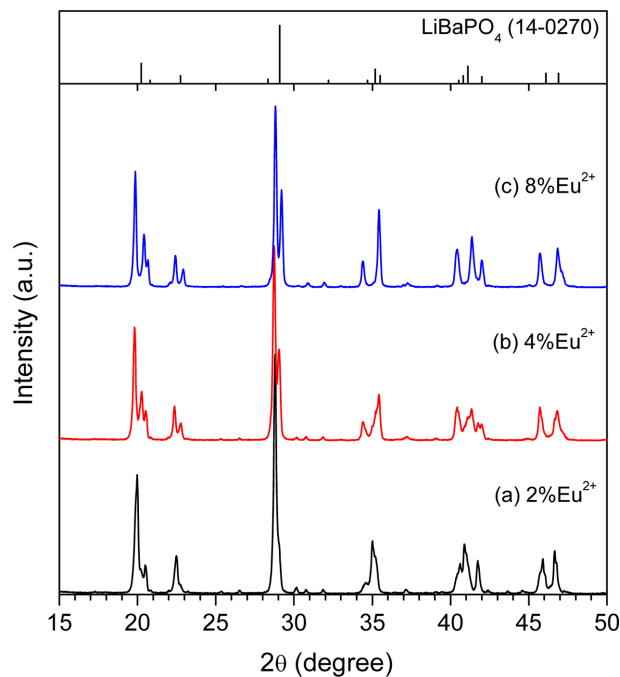


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the powders with various activator ion contents of the stoichiometric compositions, LiBa_{1-x}PO₄:xEu²⁺, heat-treated at 1,100°C for 3 hrs under 5%H₂/N₂ atmosphere.

강도가 낮기 때문에 PL 스펙트럼에서 shoulder 형태로 나타나는 것으로 해석된다. 1,100°C에서는 416 nm 파장의 발광은 사라지고 440 nm 근처에서 shoulder 형태의 발광 피크와 Eu²⁺ 이온의 5d-4f 전이에 해당하는 480 nm에서 가장 강한 발광 피크가 나타난다.

활성제 도핑 양에 따른 1,100°C에서 열처리된 시료들의 광 발광 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 활성제의 농도에 관계 없이 유사한 패턴으로 440 nm 부근의 shoulder와 함께 480 nm에 주 발광 피크를 갖는 스펙트럼을 보여준다. Wang 등¹⁷⁾은 1 mol% Eu²⁺ 농도에서 발광 강도가 최대값을 갖고 그 이상의 농도에서는 발광 강도가 저하하는 현상(농도 소광; concentration quenching)을 발표하였으나, 본 연구에서 얻어진 PL 결과만으로는 최대 발광 강도를 나타내는 Eu²⁺ 농도가 1 mol%이지만 활성제 양에 따른 발광강도와 뚜렷한 관련성은 관찰할 수 없었

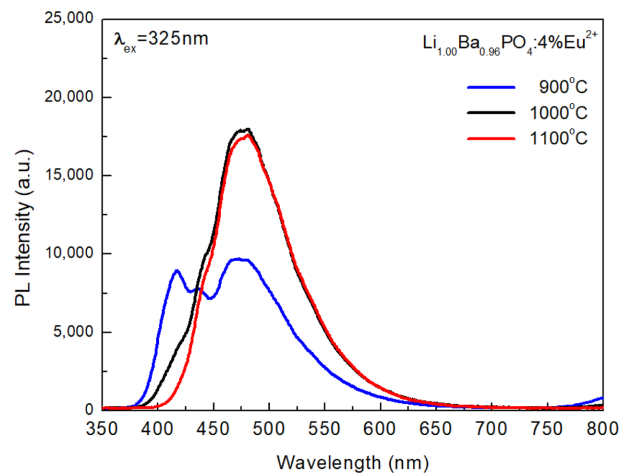


Fig. 3. Room-temperature PL emission spectra ($\lambda_{ex} = 325$ nm) of the powders with the stoichiometric composition, LiBa_{0.96}PO₄:4%Eu²⁺, heat-treated at various temperatures for 3 hrs under 5%H₂/N₂ atmosphere.

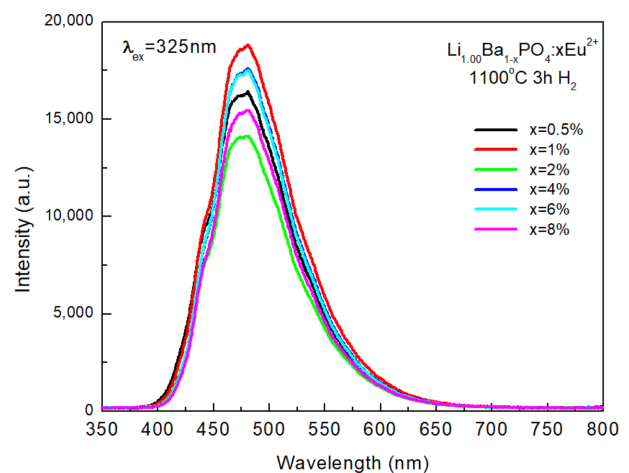


Fig. 4. Room-temperature PL emission spectra ($\lambda_{ex} = 325$ nm) of the powders with the stoichiometric compositions, LiBa_{1-x}PO₄:xEu²⁺, heat-treated at 1,100°C for 3 hrs under 5%H₂/N₂ atmosphere.

다. 이 현상에 대해서는 다음과 같은 이유를 생각할 수 있을 것이다. 광 발광 강도를 측정하기 위해 형광체 분말을 측정용 셀에 넣을 때 분말의 양이나 누르는 압력에 따라 발광 강도가 차이가 나며, Fig. 4와 같이 활성화 농도에 따라 광 발광 강도가 확연하게 차이가 나지 않을 경우는 농도의 증가에 따라 광 발광 강도가 증가 후 감소되는 최대값을 나타내거나 일정 농도 이후 발광 강도가 포화되는 현상인 농도 소광을 보이지 않고 농도에 관계 없이 발광 강도의 대소를 나타내어 농도 소광 현상은 관찰이 어려웠다.

3.2 비화학양론적 조성

비화학양론적 조성의 $\text{Li}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{2+}$ 형광체는 Li^+ 이온을 Eu^{2+} 함량만큼 과잉으로 첨가한 조성으로 열처리 온도와 활성화제 첨가량에 따른 특성을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다. Fig. 5는 4 mol%의 Eu^{2+} 이온을 첨가한 분말을 각각 900°C , $1,000^\circ\text{C}$ 및 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시료에 대한 X선 회절 분석 결과이다. Fig. 1과 비교하여 회절강도에서 차이만 있을 뿐 거의 유사한 회절패턴을 보여준다. $1,000^\circ\text{C}$ 에서 비화학양론적 조성은 화학양론적 조성보다는 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 상의 회절 피크 강도가 상대적으로 조금 낮게 나타났다.

Fig. 6은 1100°C 에서 3시간 열처리하여 얻어진 활성화제 농도에 따른 비화학양론적 조성의 형광체 분말에 대한 XRD 분석 결과이다. Hora 등²²⁾은 15 mol%까지 과잉의 Li^+ 이온을 첨가하여도 다른 상은 관찰할 수 없었다고 보고하고 있다. 본 연구에서는 Li^+ 이온을 8 mol%까지 과

잉으로 첨가하였으며, Hora 등²²⁾의 결과와 같이 다른 상은 나타나지 않았고 화학양론적 형광체 조성에서 나타났던 $30\sim 32^\circ$ 사이의 2θ 영역에서의 미확인의 피크가 사라졌다. 따라서 비화학양론적 조성에서는 LiBaPO_4 단일상이 형성된 것으로 판단된다. 2 mol% Eu^{2+} 농도에서는 피크, 특히 $22\sim 24^\circ$ 와 $28\sim 30^\circ$ 등의 2θ 범위에서 피크의 분리가 명확하지 않지만, 4 mol% 이상의 Eu^{2+} 농도에서는 그 함량의 증가에 따라 회절 피크들의 분리 현상이 뚜렷하게 나타났다. 하지만 이 비화학양론적 조성에서도 LiBaPO_4 상의 회절 피크들의 위치와 피크 패턴에서 차이를 나타내어 그 원인에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

Wu 등⁸⁾은 $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체에서 Eu^{2+} 이온 첨가량에 따라 회절 피크가 약간 이동하지만, 모체 구조에 영향을 주지 않았으며 LiSrPO_4 (JCPDS 14-0202) 상으로 색인될 수 있었다고 보고하고 있다. 이들은 XRD 결과로부터 Eu^{2+} 이온이 도핑되지 않은 모체에서 LiSrPO_4 (육방정)로 규정하였고 Stucky 등²³⁾의 결과와 잘 일치하지만, 이 구조는 Eu^{2+} 이온의 양이 적을 때(<1%)라고 기술하고 있다.²⁴⁾ Sr^{2+} (0.114 nm) 이온 반경보다 Eu^{2+} (0.112 nm) 이온 반경이 더 작기 때문에 Eu^{2+} 이온의 치환 양이 1 mol%보다 높아지면 육방정 구조를 약간 왜곡시키게 되어 단사정 구조를 취할 것이라고 제시하고 있지만 이들 이온 반경의 출처에 관한 언급은 없었다. Shannon 등²⁵⁾의 이온반경 보고로부터, ABPO_4 구조에서 B^{2+} 이온이 8배위라고 가정하면 Sr^{2+} (0.125 nm)과 Eu^{2+} (0.125 nm)로 비슷하지만, $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 계에서 Ba^{2+} (0.147 nm) 이온의 반경이 Eu^{2+} 이온과 차이가 크기 때문에 LiSrPO_4 구조보다 결정구조

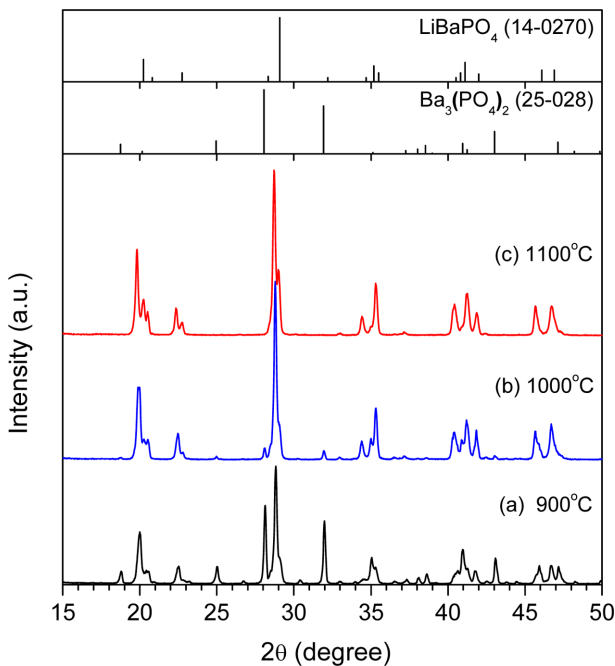


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the powders with the non-stoichiometric compositions, $\text{Li}_{1.04}\text{Ba}_{0.96}\text{PO}_4:4\%\text{Eu}^{2+}$, heat-treated at various temperatures for 3 hrs under $5\%\text{H}_2/\text{N}_2$ atmosphere.

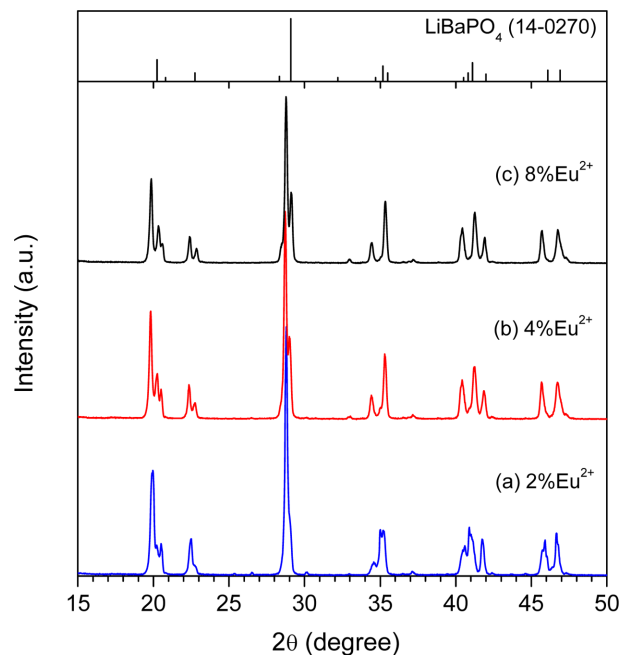


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the powders with various activator ion contents of the non-stoichiometric compositions, $\text{Li}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{2+}$, heat-treated at $1,100^\circ\text{C}$ for 3 hrs under $5\%\text{H}_2/\text{N}_2$ atmosphere.

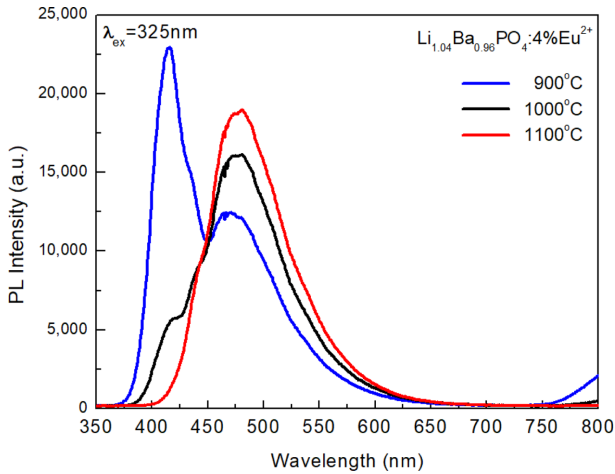


Fig. 7. Room-temperature PL emission spectra ($\lambda_{ex} = 325$ nm) of the powders with the non-stoichiometric composition, $Li_{1.04}Ba_{0.96}PO_4:4\%Eu^{2+}$, heat-treated at various temperatures for 3 hrs under 5% H_2/N_2 atmosphere.

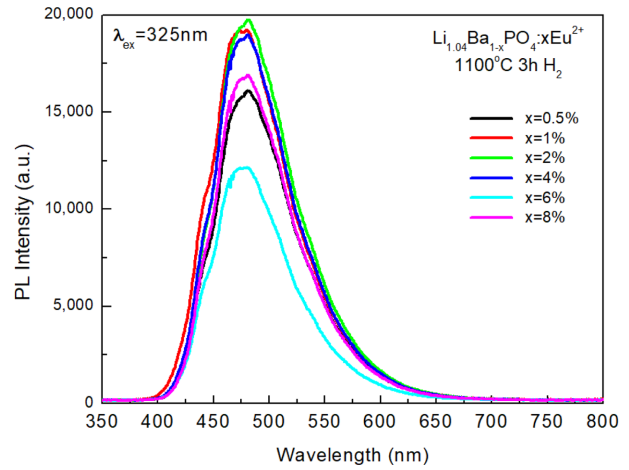


Fig. 8. Room-temperature PL emission spectra ($\lambda_{ex} = 325$ nm) of the powders with the non-stoichiometric composition, $Li_{1+x}Ba_{1-x}PO_4:xEu^{2+}$, heat-treated at 1,100°C for 3 hrs under 5% H_2/N_2 atmosphere.

왜곡이 더 크게 나타날 것이라 예상할 수 있다.

최근 Kim 등¹⁸⁾은 LiBaPO₄의 결정구조와 상전이에 관한 연구 결과로 냉각속도에 따라 결정상이 다름을 발표하였다. 이들의 연구에서 급냉한 시료의 XRD 패턴이 JCPDS Card No. 14-0270와 거의 같지만, 서냉한 시료에서는 몇몇 회절 피크의 분리와 함께 부가적인 회절 피크들이 나타난다고 보고하고 있다. 그 차이가 특히 18.5~21°와 28~36° 사이의 2θ 영역에서 분명하게 나타난다. 서냉 시료는 단사정 구조이고 급냉 조건에서는 대칭성이 더 좋은 삼방정 구조로 동정하였다.

본 연구에서는 화학양론적 조성비와 비화학양론적 조성의 모든 시료에 대하여 같은 열처리 조건에서 실험하였지만 활성제 농도와 Li의 첨가량에 따라 XRD 패턴이 다소 다르게 나타났다. Kim 등¹⁸⁾의 보고와 실험 조건이 다르지만, 본 연구에서 얻어진 결과와 비교해 보면 2 mol% 이하의 Eu²⁺ 농도에서는 급냉한 시료의 XRD 패턴과 유사하고 4 mol% Eu²⁺이 도핑된 비화학양론적 조성에서는 서냉 시료의 것과 거의 같은 회절패턴을 보여준다. 따라서 본 연구의 XRD 결과는 Wu 등⁸⁾이 언급한 것처럼 Ba²⁺ 이온과 Eu²⁺ 이온의 반경 차이에 기인한 결정구조의 왜곡으로 인해 4 mol% 이상의 Eu²⁺ 농도에서는 단사정 구조가 형성된 것으로 판단된다.

열처리 온도에 따른 활성제 이온 농도 4 mol%인 비화학양론적 조성의 형광체에 대한 광 발광 특성을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 3의 화학양론적 조성의 형광체들의 PL 결과와 유사한 발광 패턴으로 얻어졌지만, 가장 큰 차이는 900°C의 시료의 경우에 Ba₃(PO₄)₂:Eu²⁺ 결정상의 존재에 기인하는 발광 피크가 416 nm에서 아주 강하게 나타났다. 전체적으로 비화학양론적 조성의 시료가 XRD 패턴에서 회절 피크들의 강도가 약간 증가하였지만 PL 강도는 다소 다른 양상을 보여준다. 1,000°C에서는 Ba₃(PO₄)₂:Eu²⁺ 상의 감소에 의한 416 nm의 shoulder 및

440 nm 부근에서 shoulder와 함께 나타내는 480 nm에서 강한 발광 피크가, 1,100°C에서는 480 nm의 주 발광 피크와 함께 440 nm 근처의 shoulder로 구성되는 발광 스펙트럼을 보여준다.

Fig. 8은 활성제 농도 변화에 따른 1,100°C에서 열처리한 비화학양론적 조성의 형광체에 대한 광 발광 스펙트럼을 나타낸다. 모든 농도에서 같은 패턴의 발광 스펙트럼을 보여주며 이 조성에서는 최대의 발광 강도가 2 mol% Eu²⁺ 농도에서 나타나지만 Fig. 4의 광 발광 결과에서 이 율을 밝혔듯이 이 경우에도 광 발광 강도와 활성제 농도와의 상관관계를 단정하기는 어렵다.

4. 결 론

고상반응에 의해 제조한 화학양론적 조성비와 비화학양론적 조성의 LiBaPO₄:Eu²⁺ 계 형광체를 합성하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다. 열처리 온도에 따른 결정상의 변화 과정은 900°C의 저온에서는 LiBaPO₄ 상과 함께 중간상으로 Ba₃(PO₄)₂가 나타나며, 1,100°C에서는 중간상이 사라지고 LiBaPO₄ 상이 관측되었다. 1,100°C에서 Eu²⁺ 농도가 2 mol% 이하에서는 삼방정 구조의 LiBaPO₄ 상이, 활성제 농도가 높아지면서 결정 구조의 왜곡으로 인해 단사정 구조로 전환되며, 본 연구 범위에서는 4 mol% Eu²⁺ 이상에서 단사정 구조를 보여주었다. 광 발광 측정에서는 900°C에서는 LiBaPO₄:Eu²⁺ 계 형광체에 의한 480 nm 부근의 피크와 함께 Ba₃(PO₄)₂:Eu²⁺ 형광체에 기인한 416 nm에서 발광 피크가 나타나며 특히 비화학양론적 조성에서는 이 과정에서 매우 강한 광 발광 강도를 나타내었다. 열처리 온도가 증가하면서 480 nm 부근의 발광 피크 강도도 증가하였다. 한편, 1,100°C에서는 농도 소광과 같은 PL 강도와 활성제 농도와의 상호 관련성은 찾을 수 없었다.

References

1. F. C. Palilla, and B. E. O'Reilly, "Alkaline Earth Halophosphate Phosphors Activated by Divalent Europium", *J. Electrochem. Soc.*, 115(10), 1076 (1968).
2. M. Kottaisamy, R. Jagannathan, P. Jeyagopal, R. P. Rao, and R. Narayanan, "Eu²⁺ Luminescence in M₃(PO₄)₃X Apatites, Where M is Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺, and X is F⁻, Cl⁻, Br⁻ and OH⁻", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 27(10), 2210 (1994).
3. J. R. Sohn, Y. C. Kang, H. D. Park, and S. K. Yoon, "Characteristics of Halophosphate Phosphor for Long-Wavelength UV Prepared by Spray Pyrolysis", *Kor. J. Mater. Res.*, 12(7), 555 (2002).
4. Y.-C. Chiu, W.-R. Liu, C.-K. Chang, C.-C. Liao, Y.-T. Yeh, S.-M. Jang, and T.-M. Chen, "Ca₂PO₄Cl:Eu²⁺: An Intense Near-Ultraviolet Converting Blue Phosphor for White Light-Emitting Diodes", *J. Mater. Chem.*, 20(9), 1755 (2010).
5. R. Yu, C. Guo, T. Li, and Y. Xu, "Preparation and Luminescence of Blue-Emitting Phosphor Ca₂PO₄Cl:Eu²⁺ for N-UV White LEDs", *Current Appl. Phys.*, 13(5), 880 (2013).
6. I. Y. Park, "Preparation and Photoluminescent Properties of Ca₂PO₄Cl Activated by Divalent Europium", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 23(4), 63 (2016).
7. S. J. Lee, J. S. Lee, and Y. J. Kim, "Synthesis and Optical Properties of M-Si(Al)-O-N (M: Sr, Ca) Phosphors for white Light Emitting Diodes", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 19(2), 41 (2012).
8. Z. Wu, J. Liu, M. Gong, and Q. Su, "Optimization and Temperature-Dependent Luminescence of LiBaPO₄:Eu²⁺ Phosphor for Near-UV Light-Emitting Diodes", *J. Electrochem. Soc.*, 156(3), H153 (2009).
9. S. Zhang, X. Wu, Y. Huang, and H. J. Seo, "Photoluminescence and Thermal Stability of Eu²⁺-Activated LiCaPO₄ Phosphors for White Light-Emitting Diodes", *Int'l J. Appl. Cer. Techn.*, 8(4), 734 (2011).
10. Y. Chen, J. Wang, X. Zhang, G. Zhang, M. Gong, and Q. Su, "An Intense Green Emitting LiSrPO₄:Eu²⁺, Tb³⁺ for Phosphor-Converted LED", *Sensors and Actuators B: Chem.*, 148(1), 259 (2010).
11. D. Kim, I. Y. Park, J. Lee, K.-J. Kim, and B. Kim, "Preparation and Photoluminescent Properties of NaCaPO₄ Activated by Divalent Europium", *Kor. J. Mater. Res.*, 12(7), 555 (2002).
12. Y. Chen, M. Cai, F. He, Y. Peng, and J. Wang, "Photoluminescence Properties of a Single-Phase Phosphor NaBaPO₄:Eu²⁺, Mn²⁺ with Good Thermal Stability for White LEDs", *J. Lumin.*, 206, 11 (2019).
13. J. Sun, J. Zhu, X. Zhang, Z. Xia, and H. Du, "Luminescent Properties and Energy Transfer of Double-Emitting NaSrPO₄:Eu²⁺, Tb³⁺ Phosphor for Near-UV White LEDs", *J. Lumin.*, 132(11), 2937 (2012).
14. H. Fang, S. Huang, X. Wei, C. Duan, M. Yin, and Y. Chen, "Synthesis and Luminescence Properties of KCaPO₄:Eu²⁺, Tb³⁺, Mn²⁺ for White-Light-Emitting Diodes (WLED)", *J. Rare Earths*, 33(8), 825 (2015).
15. S. A. Bhat, S. A. U. Islam, M. Faizan, and M. Ikram, "Synthesis and Luminescent Characteristics of Eu³⁺ Doped LiZnPO₄ Phosphors for White LEDs", *Optik*, 181, 836 (2019).
16. S. Zhang, Y. Nakai, T. Tsuboi, Y. Huang, and H. J. Seo, "Luminescence and Microstructural Features of Eu-Activated LiBaPO₄ Phosphor", *Chem. Mater.*, 23(5), 1216 (2011).
17. M. Wang, W. Lin, N. Liu, and Y. Ye, "Luminescence Properties of a Novel Bluish Green Long-Lasting Phosphor LiBaPO₄:Eu²⁺, Ho³⁺", *J. Lumin.*, 194, 682 (2018).
18. S.-C. Kim et al., J. Kim, H. E. Lee, B. J. Kang, F. Rotermund, and S.-J. Kim, "The Crystal Structure and Phase Transitions of LiBaPO₄", *Solid State Sci.*, 83, 76 (2018).
19. M. Kim, M. Kobayashi, H. Kato, and M. Kakihana, "A Highly Luminous LiCaPO₄:Eu²⁺ Phosphor Synthesized by a Solution Method Employing a Water-Soluble Phosphate Ester", *Optics and Photonics J.*, 3, 13 (2013).
20. H. Ji, Z. Huang, Z. Xia, M. S. Molokeev, V. V. Atuchin, M. Fang, and Y. Liu, "Discovery of New Solid Solution Phosphors via Cation Substitution-Dependent Phase Transition in M₃(PO₄)₂:Eu²⁺ (M = Ca/Sr/Ba) Quasi-Binary Sets", *J. Phys. Chem. C*, 119(4), 2038 (2015).
21. C. Mu, and J. He, "Synthesis and Luminescent Properties of Rare Earth (Eu²⁺, Tb³⁺) Doped Ba₃(PO₄)₂ Nanowires by Chemical Precipitation in Nanochannels", *Mater. Lett.*, 70, 101 (2012).
22. D. A. Hora, A. J. S. Silva, P. A. M. Nascimento, D. V. Sampaio, B. J. A. Moulton, R. S. Silva, and M. V. dos S. Rezende, "Effect of the Amounts of Li⁺ Additive on the Luminescence Properties of LiBaPO₄:Eu Phosphor", *Opt. Mater.*, 89, 329 (2019).
23. C. S. Liang, H. Eckert, T. E. Gier, and G. D. Stucky, "Compositionally Induced Phase Transitions and Nonlinear Optic Response in ABCO₄ Crystal Solution Phases ALiPO₄ (A = Sr, Ba, Pb)", *Chemistry of Materials*, 5(5), 597 (1993).
24. G. Blasse, "Luminescence of Inorganic Solids", pp.457-476, Plenum Press, New York (1978).
25. R. D. Shannon, and C. T. Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides", *Acta Cryst.*, B25, 925 (1969).