



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

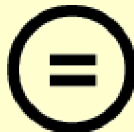
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

백색 발광소자용 고연색 실리케이트
형광체 연구



2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

이 재 범

공 학 석 사 학 위 논 문

백색 발광소자용 고연색 실리케이트 형광체 연구

지도교수 김 중 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

이 재 범

이재범의 공학석사 학위논문을 인준함.

2011년 2월



주	심	공학박사	정 용 석	인
위	원	이학박사	정 연 태	인
위	원	이학박사	김 종 수	인

<제 목 차 례>

국문 요약.....	I
ABSTRACT.....	III
제 I 장 서 론.....	1
제 II 장 이 론.....	4
제 1절 형광체 (Phosphor).....	4
1.1 발광원리.....	4
1.2 에너지 전달 (Energy transfer).....	8
제 2절 Activator의 에너지 준위.....	14
2.1 Eu^{2+} 이온의 에너지 준위.....	14
2.2 Ce^{3+} 이온의 에너지 준위.....	17
2.3 Mn^{2+} 이온의 에너지 준위.....	19
제 3절 Light Emitting Diode (LED).....	21
3.1 LED의 구조 및 발광 원리.....	21
3.2 White LED (W-LED).....	24
3.3 W-LED용 형광체.....	26
제 III 장 실 험.....	27
제 1절 형광체의 시료 합성.....	27
1.1 고상반응법에 의한 형광체의 합성.....	29
1.2 형광체의 특성 평가.....	32

제 IV장 결과 및 고찰.....	34
제 1절 Ba ₃ MgSi ₂ O ₈ : Ce ³⁺ 형광체의 특성.....	34
1.1 Ba ₃ MgSi ₂ O ₈ : Ce ³⁺ 형광체의 구조.....	34
제 2절 Ba ₃ MgSi ₂ O ₈ : Ce ³⁺ /Li ⁺ , Mn ²⁺ 형광체의 특성.....	41
2.1. Ba ₃ MgSi ₂ O ₈ : Ce ³⁺ /Li ⁺ , Mn ²⁺ 형광체의 구조.....	41
제 3절 백색형광체 제조 (White phosphor).....	59
3.1. Ba ₃ MgSi ₂ O ₈ : Ce ³⁺ / Li ⁺ , xMn ²⁺ 와 Ba ₂ SiO ₄ : 0.05Eu ²⁺ 혼합	59
제 V 장 결 론.....	64
제 VI 장 참고 문헌.....	66



<표 차례>

[표 1.] 백색 LED구현 방법 및 특성.....	3
[표 2.] $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 형광체의 구조적 특징.....	35



〈그림 차례〉

[그림 1.] 형광체에서의 여기 에너지 흡수 및 발광의 모식도.....	6
[그림 2.] configurational coordinate diagram.....	7
[그림 3.] 형광체의 에너지 전이 모식도.....	11
[그림 4.] donor와 acceptor의 에너지 준위와 방사 및 흡수 모식도.....	12
[그림 5.] Acceptor의 농도에 따른 multipolar 상호작용에 의한 D-A 에너지 전달의 donor의 소멸곡선	13
[그림 6.] Eu^{2+} 에너지 준위의 다이어그램.....	16
[그림 7.] Ce^{3+} 에너지 준위의 다이어그램	18
[그림 8.] 결정장에 의한 Mn^{2+} 에너지 준위의 다이어그램.....	20
[그림 9.] 질화물계 LED의 계략적인 구조.....	23
[그림 10.] AlGaIn/GaN/GaInN multi quantum well 구조의 밴드다이 어그램	23
[그림 11.] LED를 이용한 백색 구현 방법.....	25
[그림 12.] $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Li^+ 고상반응법의 단계별 제조공 정.....	31
[그림 13.] PhotoLuminescence 측정 장치 개략도.....	33
[그림 14.] $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: $x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+$ 형광체의 Ce^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 X선 회절 패턴	36
[그림 15.] $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Ce^{3+} 형광체의 구조도.....	37
[그림 16.] $\text{Ba}_{2.92}\text{MgSi}_2\text{O}_8$: 0.04Ce^{3+} , 0.04Li^+ 형광체의 PLE 스펙트럼.....	38

[그림 17.] $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+$ 형광체의 Ce^{3+} 이온의 PL 스펙트럼	39
[그림 18.] $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+$ 형광체의 Ce^{3+} 이온의 농도별 발광세기	40
[그림 19.] $\text{Ba}_{2.92}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, x\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 X선 회절 패턴	42
[그림 20.] $\text{Ba}_{2.92}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, x\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 X선 회절 패턴의 shift	43
[그림 21.] $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 X선 회절 패턴	44
[그림 22.] $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 X선 회절 패턴 shift	45
[그림 23.] $\text{Ba}_{2.94}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: 0.03\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 여기 스펙트럼	46
[그림 24.] $\text{Ba}_{2.92}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, x\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 Ce^{3+} 이온의 농도를 고정 하고 Mn^{2+} 이온의 농도 변화에 따른 발광 스펙트럼 inset (a)는 Mn^{2+} 의 발광 영역을 10배 확대한 스펙트럼	48
[그림 25.] $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 Mn^{2+} 이온의 농도를 고정 하고 Ce^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 발광스펙트럼	49
[그림 26.] $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 370nm 발광에 대한 여기 스펙트럼	50
[그림 27.] $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 610nm 발광	

에 대한 여기 스펙트럼	51
[그림 28.] $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 Mn^{2+} 이온의 농도를 고정 하고 Ce^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 정규화 된 발광스펙트럼 (a)는 370nm 발광에 대한 정규화 된 발광스펙트럼 (b)는 610nm 발광에 따른 정규화 된 발광 스펙트럼	52
[그림 29.] $\text{Ba}_{2.92}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, x\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 시분해 발광 스펙트럼	53
[그림 30.] $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 정규화된 시분해 발광 스펙트럼	54
[그림 31.] $\text{Ba}_{2.92}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, x\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 전자스핀공명 스펙트럼	56
[그림 32.] $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 전자스핀공명 스펙트럼	58
[그림 33.] $\text{Ba}_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 발광/여기 스펙스럼	60
[그림 34.] 혼합 형광체의 발광 스펙스럼	61
[그림 35.] 혼합 형광체의 발광에 따른 색좌표 변화	62

국문 요약

백색 발광소자용 고연색 실리케이트 형광체 연구

이 재 범

부 경 대 학 교 대 학 원 이미지시스템공학과

요 약

본 연구에서는 실리케이트 모체에 Ce^{3+} , Mn^{2+} 이온이 도핑된 형광체를 환원분위기상의 고상 반응법으로 제작하고 백색 발광소자용 형광체로 이용하기 위해 발광특성을 연구 하였다. X선 회절 패턴을 분석하여 상기의 고상 반응법으로 합성된 형광체가 $P_{21/a}$ 의 공간 구조군을 가지는 orthorhombic 구조의 단일 상 임을 확인하였다. 광여기 및 발광 스펙트럼을 통하여 335 nm 부근에서 최대 흡수치가 나타나며, 380 nm 부근의 넓은 청색과 610 nm 부근의 적색 발광이 동시에 보이며, 이는 Mn^{2+} 의 ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$ 금지된 전이와 Ce^{3+} 의 4f-5d 허용된 전이특성에 기인한다. 또한 Ce^{3+} 이온과 Mn^{2+} 이온간의 강한 상호작용을 에너지

전이 이론과 결정장 효과 및 도핑에 따른 결정구조의 미세변화의 관점에서 조사하였다. 또한 발광 천이시간 측정 결과와 전자 상자성 공명 측정결과의 상호관계는 Ce^{3+} 이온의 도핑에 따라 Mn^{2+} 이온자리 주변의 국지적 결함을 야기 시킴으로써 선택규칙에 반하는 광 활성화전이 가능케 됨을 설명해준다.



A Study on High-Color-Rendering Silicate Phosphor for
White-Light-Emitting Diode

Jae Bum Lee

Department of Division of Image information Engineering,
The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Blue-Red-light-emitting $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -codoped $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ phosphors are achieved through solid-state reaction. All spectra consist of the relatively broad blue and red emission bands. $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -codoped $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ phosphor show two emission bands peaking at 400nm(deep-blue) and 620nm(red) from the allowed 4f-5d transition of Ce^{3+} the forbidden $^4\text{T}_1-^6\text{A}_1$ transition of Mn^{2+} ions and the forbidden $^4\text{T}_1-^6\text{A}_1$ transition of Mn^{2+} ions. The strong interaction between Ce^{3+} and Mn^{2+} ions is investigated in terms of energy transfer, crystal field effect, and microstructure by changing their concentration. The correlation between decay times and electron paramagnetic resonance

signals of Mn^{2+} ions demonstrates that local distortion around Mn^{2+} site are influenced by the doped Ce^{3+} ions, which violate their selection rule.

keyword : $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Energy transfer, crystal field effect



제 I 장 서 론

1900년대 세계의 조명산업은 에너지 고효율, 친환경적 무수은 조명에 대한 연구가 활발하게 진행되면서, 이러한 시대적 요구 사항에 부합할 수 있는 Solid-State-Lighting(SSL)분야의 백색LED 개발에 집중 되었다.

그중에서 LED (Light Emitting Diode)를 이용한 광원이 현재까지 가장 각광을 받고 있다. 1907년 Henry Round에 의해 처음으로 소개된 LED는 반도체 기술의 발전과 더불어 성능이 크게 향상되어 가장 전도유망한 차세대 광원으로 떠오르게 되었다.^[1] LED는 반도체 내에서의 전자와 정공의 재결합과정에서 발생하는 빛을 이용한 것으로, 소비전력이 낮고, 광전 변환 효율이 우수하며, 응답속도가 빠르며, 반영구적인 수명과 친환경적인 광원이라는 이점을 가지고 있다.^[2] 하지만 LED를 조명 및 LCD (Liquid Crystal Display)의 BLU (Back Light unit)로 이용하기 위해서는 아직 충분한 특성을 확보하지 못하였다. W-LED가 조명 및 LCD BLU로 이용되기 위해서는 100 lm 이상의 광속과 높은 연색성 및 장시간 구동에 있어서 발광색의 안정성이 확보되어야 한다. high power LED의 개발로 충분한 광속은 확보하였지만 현재 상용화 된 W-LED의 특성상 연색성과 장시간 구

동시 발광색의 안정성은 아직까지 한계가 있다. [표 1]에서와 같이 현재 상용화된 W-LED는 대부분 청색 LED와 황색 형광체를 결합한 구조를 취하고 있으며^[3,4], 대표적인 황색 형광체로는 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG)와 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (BOS)가 사용되고 있다.^[5,6] 그러나 현재 사용중인 YAG계 및 BOS계의 황색 형광체는 녹색 영역의 발광이 부족하여 연색성이 낮으며, 적색 영역의 발광이 부족하다는 단점을 가지고 있다. 이에 대한 해결 방안으로 동족원소 치환법을 이용한 색조절 방법과 다수의 형광체를 혼합하는 방법이 제시되었으나, 동족원소를 치환하는 기술만으로는 색조절의 한계가 있으며, 혼합된 형광체의 모체가 서로 다르기 때문에 소자 온도에 따른 형광체의 온도소광 특성의 차이로 인해 발광색의 안정성을 구현하는데 어려움이 있어 근본적인 해결책이 되지 못하고 있기 때문에 조명 및 LCD의 BLU로 응용하기가 힘들다. 따라서 본 연구의 중점은 기존의 청색LED에 황색 형광체의 단점을 해소하기 위해 UV LED에 단일상의 삼색(청색, 녹색, 적색)발광 형광체를 연구하였다. W-LED가 차세대 광원으로 이용될 수 있도록 온도 특성이 우수하며, 강한 적색광의 발광이 가능한 형광체를 개발하는데 초점을 두고 있다.

환원분위기속의 전통적인 고상반응법에 따라 형광체를 합성하였고, 합성된 형광체의 구조적, 광학적 특성을 연구하였다.

<i>Blue LED + Yellow Phosphor</i>	◦ Higher efficacy ◦ Technology exists today (YAG:Y₃Al₅O₁₂ : Ce³⁺) ◦ Simple to create white ◦ Poor color rendering
<i>UVLED + RGB phosphor</i>	◦ White point tunable by phosphors ◦ Excellent color rendering ◦ Weak UV LED Power
<i>Red + Green + Blue LED White</i>	◦ Dynamic color tuning ◦ Suitable for Display ◦ Large color gamut

[표 1] 백색 LED구현 방법 및 특성

제 Ⅱ 장 이 론

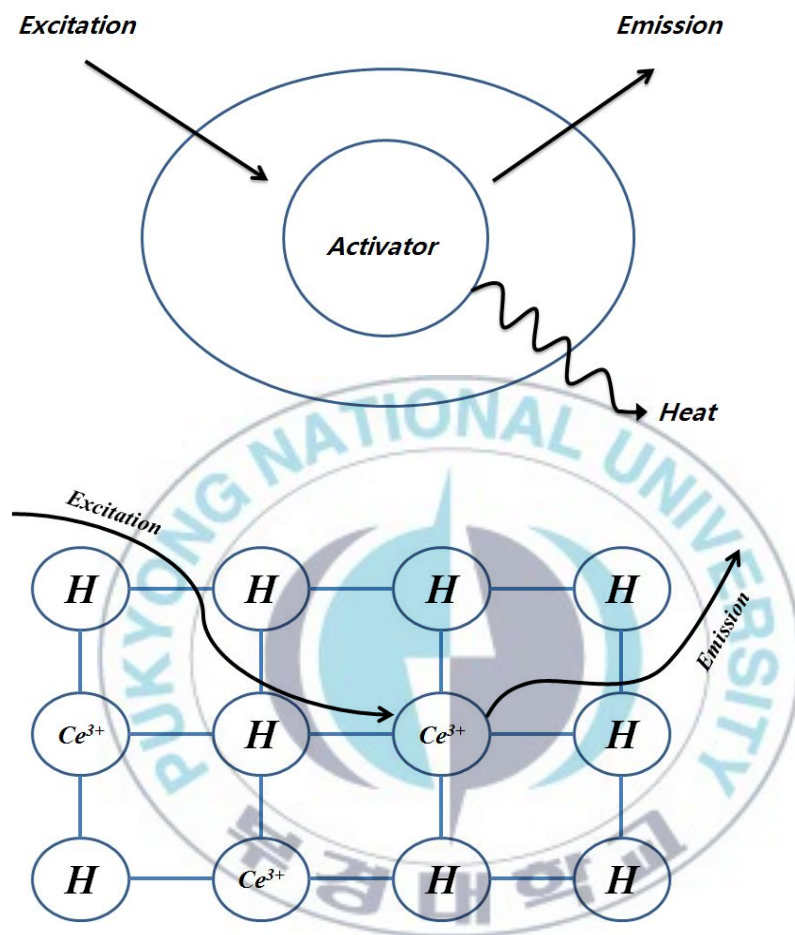
제 1절 형광체(Phosphor)

1.1 발광원리

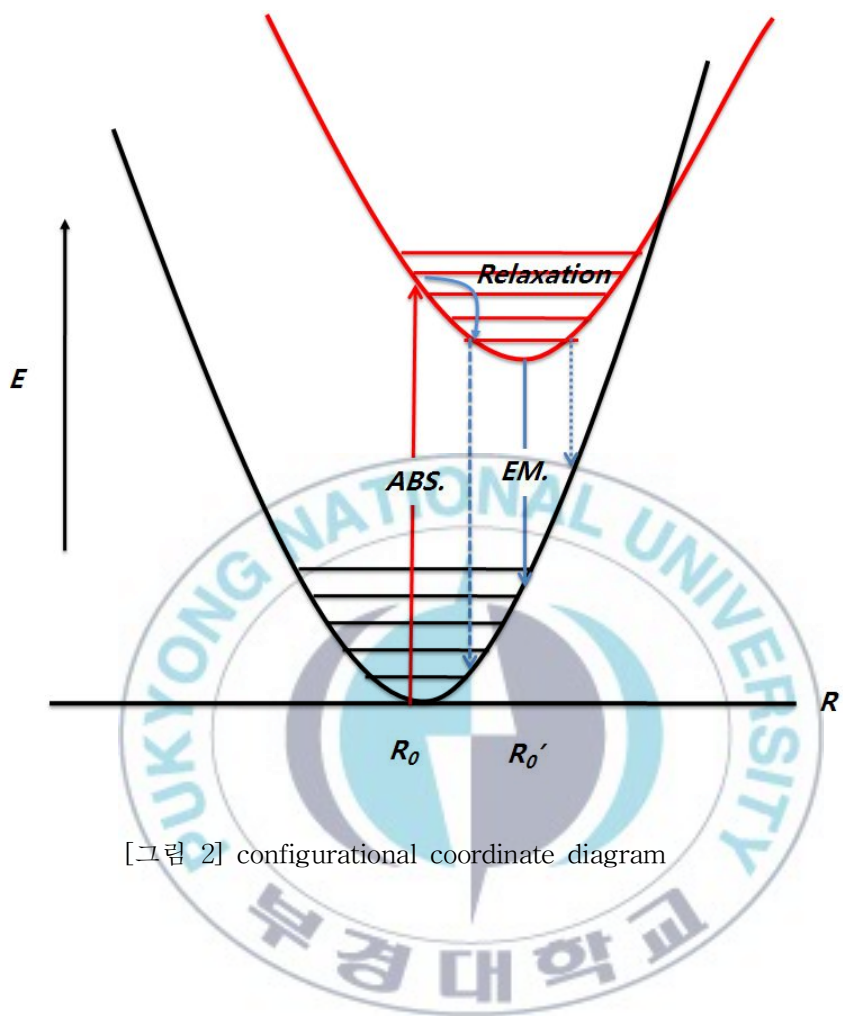
형광체란 빛, 열, 전기장 등의 다양한 형태의 에너지를 흡수하여 그 물질이 가지는 고유한 에너지 준위에 의해 가시광선의 영역에 해당하는 에너지를 방출하는 물질이다. 이때 외부로부터 주어지는 에너지의 형태에 따라 음극선 발광(cathodoluminescence: CL), 광발광(photoluminescence: PL), 전계 발광(electroluminescence: EL) 등으로 분류된다.^[7] 일반적인 무기물 형광체는 다양한 종류의 전위금속 혹은 희토류 원소 등의 화합물로서 형광체 모체(host lattice)와 활성화제(activator) 혹은 첨가제(sensitizer)로 구성된다. 이 활성화제의 역할은 발광

과정에 관련된 에너지 준위를 결정함으로써 발광 색을 결정하며 발광 효율에 영향을 미친다.^[8] [그림.1]은 형광체에서의 여기 에너지 흡수 및 발광을 모식 적으로 나타낸 그림이다. 형광체의 방출 복사 (emission radiation)는 전자에너지 전이에 의한 발광 중심 (luminescent center)에서의 방출 복사에 기인하는 것으로 일반적으로 발광 중심은 결정격자 내에 자리 잡고 있다. 형광체에서 발광 중심은 활성이온이며, 외부에서 가해지는 에너지에 의해 활성이온 내의 전자가 기저 상태에서 여기 상태로 되었다가 다시 기저 상태로 돌아올 때 그 에너지 차를 빛으로 발하게 된다. 즉 이 활성이온들이 발광과정에 관여하는 에너지 준위들을 결정하는 것이다.^[9]

형광체의 흡수 및 발광 현상은 발광 중심 (여기서는 활성제) 과 주변 이온 (여기서는 형광체 모체)의 vibrational interaction 을 포함한 configurational coordinate diagram (CCD) model로 표현된다. CCD는 [그림. 2]와 같이 발광 중심과 주변 이온 사이의 거리에 대한 potential energy의 함수이다. 이때 에너지는 전자의 에너지와 이온의 에너지의 합인 total 에너지를 나타내며 parabolic shape을 나타낸다. 이것은 vibration motion을 harmonic motion으로 가정했기 때문이다. 이때 restoring force 는 Hooke' law ($F = -kx$)를 따른다.^[10]



[그림 1] 형광체에서의 여기 에너지 흡수 및 발광의 모식도.



[그림 2] configurational coordinate diagram

1.2 에너지 전달(Energy transfer)

외부에서 에너지를 받은 Activator는 바닥상태인 A에서 여기상태인 A*로 여기 되고 다시 A 준위로 안정화 되는 과정에서 빛(UV~IR) 즉, 복사에너지와 격자 진동에너지 또는 열에너지 등의 비복사 에너지를 방출하게 된다. 이때, Activator의 바닥상태와 여기상태의 에너지 차이에 의해 방출되는 빛의 파장이 결정된다. 형광체의 메커니즘을 [그림 3]에서는 간단하게 도시해 놓았지만 실제 형광체의 발광 메커니즘은 보다 복잡하다. 일반적으로 형광체는 기본구조를 이루는 모체(Host)와 실질적으로 빛을 내는 근원이 되는 활성제(Activator)로 이루어져 있다. 활성제(Activator)는 외부 에너지를 직접 흡수 하여 여기상태가 될 수 없기 때문에 모체(Host)가 외부로부터 에너지를 흡수하여 에너지 전이를 통해 활성제를 여기상태로 만들어야 한다. 여기상태가 된 활성제는 바닥상태로 떨어지면서 빛이 방출된다. 고체 내에 불순물이 첨가될 때, 이 고체를 모체 (host, H)라 하고, 불순물을 중심 (center)이라 하는데, 효율이 좋은 발광을 얻으려면 형광체 속에 발광의 원인이 되는 발광 중심 (luminescence center)을 인위적으로 만들 필요가 있다. 발광은 형광체마다 여러 가지 다른 경로를 거치게 되는데 일반적으로

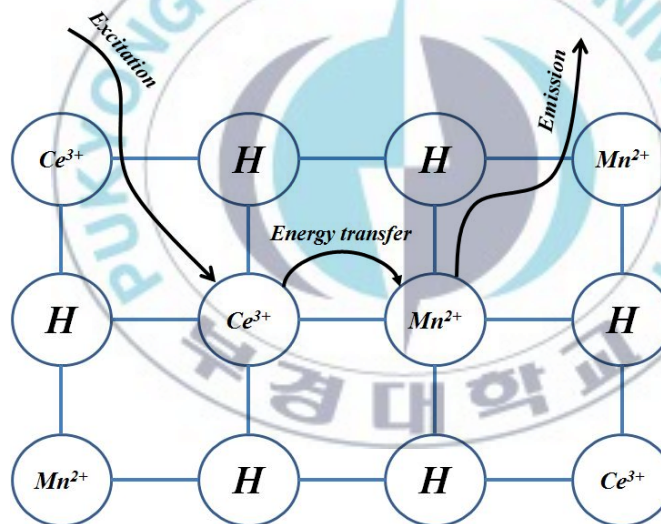
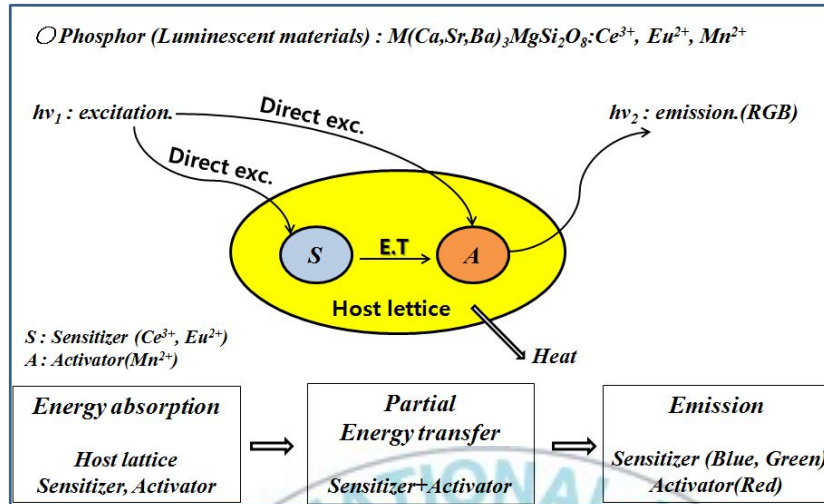
전자나 광자에 의한 에너지를 형광체 모체(host material)가 흡수하고, 다음 단계로 형광 모체의 격자사이에 결함으로 들어가는 소량의 활성화제(activator)로 에너지 전달이 일어나게 되거나, 형광모체 내에서 에너지 전이가 일어나는 자체 활성화(self-activating)과정을 거치게 된다. 형광모체 내에서 에너지 전이가 일어나는 경우 발광의 원인이 되는 이온들이 에너지를 흡수하여 들뜨게 되고 들뜬 이온이 평형상태로 돌아오면서 빛을 방출하게 된다. 이때, 이온들 사이의 전자 궤도의 전기적 상호작용이나 전자 궤도의 중첩, 그 외의 상호 작용에 의하여 한 이온이 받은 에너지를 다른 이온에게 넘겨주는 에너지 전달(energy transfer)이 일어난다. 에너지를 흡수하여 여기한 이온을 증감제(sensitizer, S)라 하고 (또는 donor)증감제로부터 에너지를 전달받아서 빛을 방출하는 이온을 활성화제(activator, A)라 한다.^[10] 이러한 에너지 전달과정은 동종의 이온들뿐만 아니라 이종의 이온들 사이에서도 일어나며, 발광의 효율을 증가시키기도 하고, 반대로 감소시키는 원인이 되기도 한다. 이러한 활성화제에 의한 발광원리를 [그림 3]에 나타내었다. [그림 4]와 같이 donor와 acceptor 사이의 거리가 R 만큼 떨어져 있을 때 에너지 전달이 발생하기 위해서는 먼저 donor와 acceptor의 기저상태와 여기상태 사이의 에너지 차가 같아야 하고, 이러한 에

너지 공명 조건은 donor의 발광 스펙트럼과 acceptor의 흡수 스펙트럼이 중첩되는지를 통해 조사할 수 있다. 에너지 전달이 발생하기 위한 또 하나의 조건은 두 계 사이에 적절한 상호작용이 존재하여야 한다. 여기서 상호작용이란 이온간 거리가 매우 가까워서 파동함수가 중첩될 때 발생하는 exchange 상호작용일 수도 있고 전기적, 자기적 상호작용일 수도 있다.

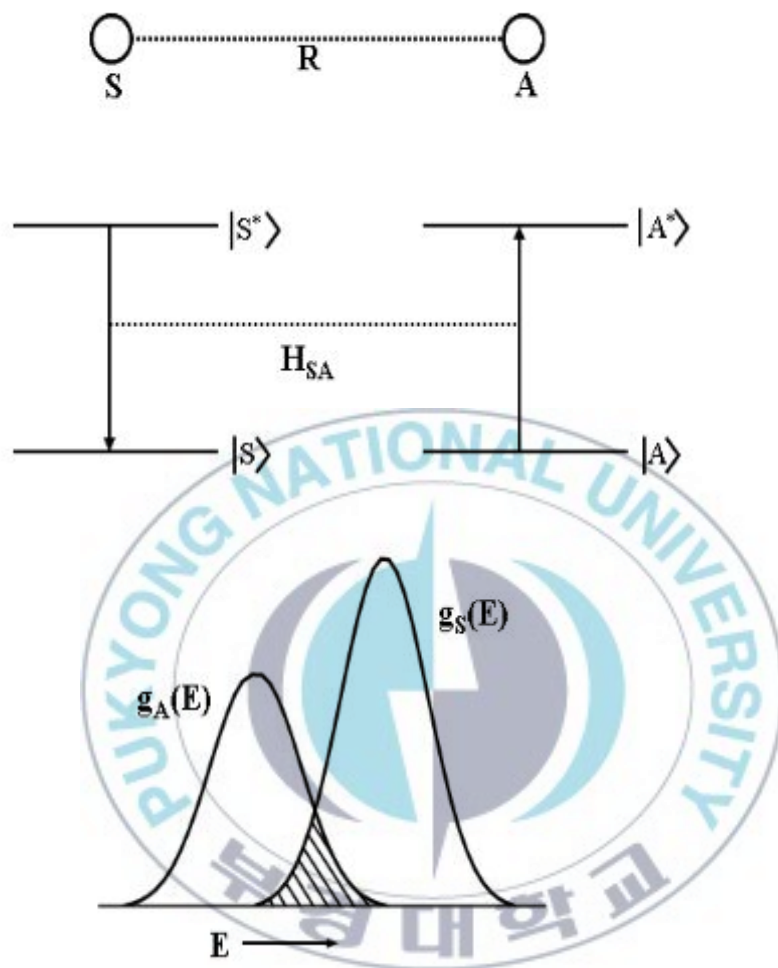
(식 1)로 표현되어지는 Dexter's formulation 따라 Donor의 소멸시간(decay time)과 에너지 트랜스퍼의 함수는 반비례함으로 시분해(Time-resolved) PL의 측정으로 donor와 acceptor간의 에너지 트랜스퍼를 확인할 수 있다. [그림 5] Acceptor의 농도에 에너지 트랜스퍼로 인한 donor의 소멸시간 대한 그래프이며, 이는 acceptor의 농도가 증가하면 donor의 소멸시간이 짧아짐을 보여주고 있다.^[11-12]

• Dexter's formulation

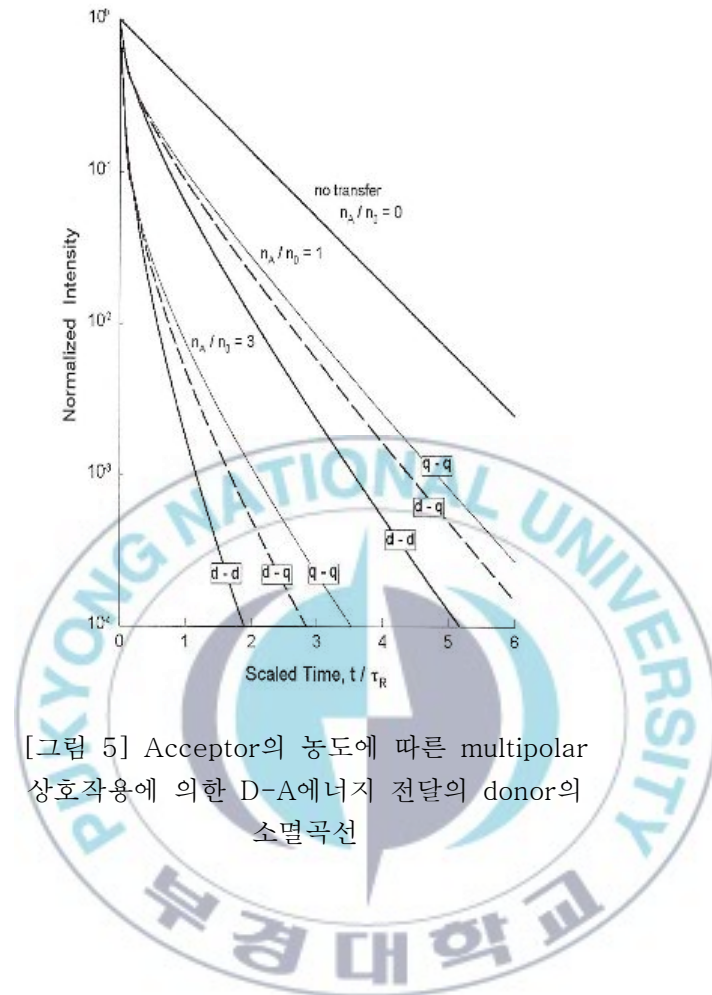
$$P(R) \propto \frac{Q^A}{R^6 \tau_D} \int \frac{f_D(E) f_A(E)}{E^c} dE \quad (\text{식 1})$$



[그림 3] 형광체의 에너지 전이 모식도



[그림 4] donor와 acceptor의 에너지 준위와 방사 및 흡수 모식도



[그림 5] Acceptor의 농도에 따른 multipolar 상호작용에 의한 D-A에너지 전달의 donor의 소멸곡선

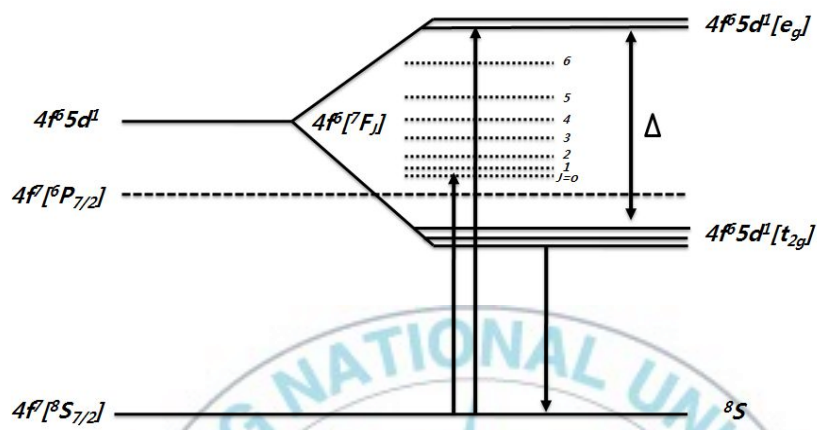
제 2절 Activator의 에너지 준위

2.1 Eu^{2+} 이온의 에너지 준위

Eu 원자의 전자 배열은 $[\text{Xe}]6s^24f^7$ 이고 Eu^{2+} 이온의 전자 배열은 $[\text{Xe}]4f^7$ 이다. Eu^{2+} 이온이 활성제 역할을 하는 형광체에서 발광 현상은 Eu^{2+} 이온의 $4f^7$ 전자궤도의 전자들의 에너지 전이에 기인한다. 이 $4f^7$ 전자 궤도의 에너지 준위는 이 궤도내의 전자들의 상호작용 (inter electron interaction)에 의해 [그림 6]에서 보는 것과 같이 $^8S_{7/2}$, 6P_J , 6I_J , 6D_J 등으로 분리된다. 일반적으로 이 에너지 준위 중 가장 낮은 상태는 $^8S_{7/2}$ 준위이고 그 다음은 6P_J 준위이다. 그리고 $4f^7$ 궤도의 7개의 전자 중 하나의 전자가 5d 궤도로 여기 되어 $4f^65d$ 전자 배열을 이룰 때는 에너지 준위가 6P_J 준위보다 더 높은 상태에 있다. 여기서 $^8S_{7/2}$ 와 6P_J 사이의 에너지 차이는 UV에 해당하는 에너지이며 f궤도에서 f궤도로의 전이이므로 허용되지 않은 양극자 전이(not allowed electric dipole transition)가 되어 전이 확률이 매우 낮다. 그러나 Eu^{2+} 이온이 고체 물질(host) 내로 들어가면 외부 물질을 이루는 원자들의 전기장에 의한 결정장 (crystal field)의

영향을 받게 된다. 이때 $4f_7$ 궤도의 전자는 이 궤도 외부에 5s 궤도가 있기 때문에 외부 결정장이 차단되어 결정장의 영향을 크게 받지 않는 반면, $4f^65d$ 궤도의 전자는 5d 궤도의 외부에 다른 궤도가 없으므로 외부 결정장의 영향을 크게 받는다. 즉, $4f^65d$ 궤도의 전자들은 결정장에 의해 그 에너지 준위가 크게 분리 (splitting) 되어 폭이 넓은 띠를 이룬다. 그리고 이 $4f^65d$ 전자 배치의 에너지 준위는 많은 경우 6P_J 준위보다 낮아져서 두 번째로 낮은 에너지 준위를 갖게 되고, 결정장의 세기에 따라 UV에서 적색에 해당하는 에너지 전이 (energy transfer)를 보인다.

또한 $4f^65d$ 의 준위와 $^8S_{7/2}$ 준위사이의 에너지 전이는 f-d 전이이므로 전기 쌍극자 허용 전이 (electric dipole allowed transition) 여서 전이 확률도 매우 높다. 이러한 이유로 Eu^{2+} 이 활성제로 첨가된 형광체는 에너지 효율이 높은 형광특성을 보이게 된다.



[그림 6] Eu^{2+} 에너지 준위의 다이어그램.

2.2 Ce^{3+} 이온의 에너지 준위

Ce^{3+} 이온 ($4f^1$)은 매우 기본적인 예로, 이것은 one-electron 경우이다. 여기된 원자배열은 $5d^1$ 이다. $4f^1$ 기저상태 원자 배열은 2개의 레벨, 즉 $^2F_{5/2}$ 와 $^2F_{7/2}$ 를 형성하고, 스핀-전자궤도 결합에 의해 약 2000 cm^{-1} 에서 분리된다. $5d^1$ 원자배열은 2에서 5까지 성분(원자)이 결정장에 의해 분리된다. 발광은 $5d^1$ 배열의 가장 낮은 결정장의 구성성분으로부터 기저상태의 두개의 준위로 발생한다. 때문에 Ce^{3+} 의 발광은 전형적인 double 밴드 모양을 나타낸다. $5d \rightarrow 4f$ 전이는 등가만 허용하고 스핀 선택은 적당하지 않으므로 발광전이는 하나만 허용 가능하다. Ce^{3+} 발광의 decay time은 수십ns 정도로 짧다. Decay time은 발광 파장이 길어질수록 길어진다. CeF_3 의 300nm발광의 decay time은 20ns 이고 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 의 550nm발광의 decay time은 70ns 이다. 전이하기 위한 decay time τ 은 발광파장 λ 의 제곱에 비례한다는 것을 알 수 있다. Ce^{3+} 발광의 stoke shift는 결코 크지 않고, 천에서 수천의 파수까지 변화한다. 발광밴드의 스펙트럼의 위치는 다음과 같은 3가지 요인에 의해 결정된다.

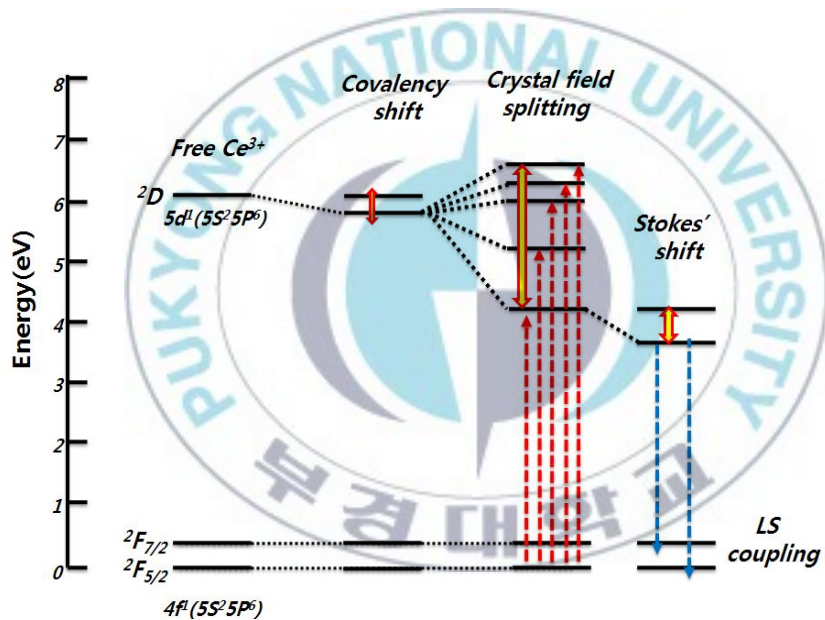
- $4f^1$ 과 $5d^1$ 배열 사이의 에너지 차이를 감소시키는 공유원자가

(nephelauxetic 효과)

- $5d^1$ 배열의 결정장 분리: 큰 저-대칭 결정장은 발광이 일으킴으로써 가장 낮은 결정장의 구성성분을 낮춘다.

- stoke shift

일반적으로 Ce^{3+} 발광은 자외선 또는 블루 영역에 있지만, $Y_3Al_5O_{12}$ 에서는 녹색과 적색(결정장 효과)의 영역이고, CaS에서는 적색(공유원자가 효과) 영역이다.

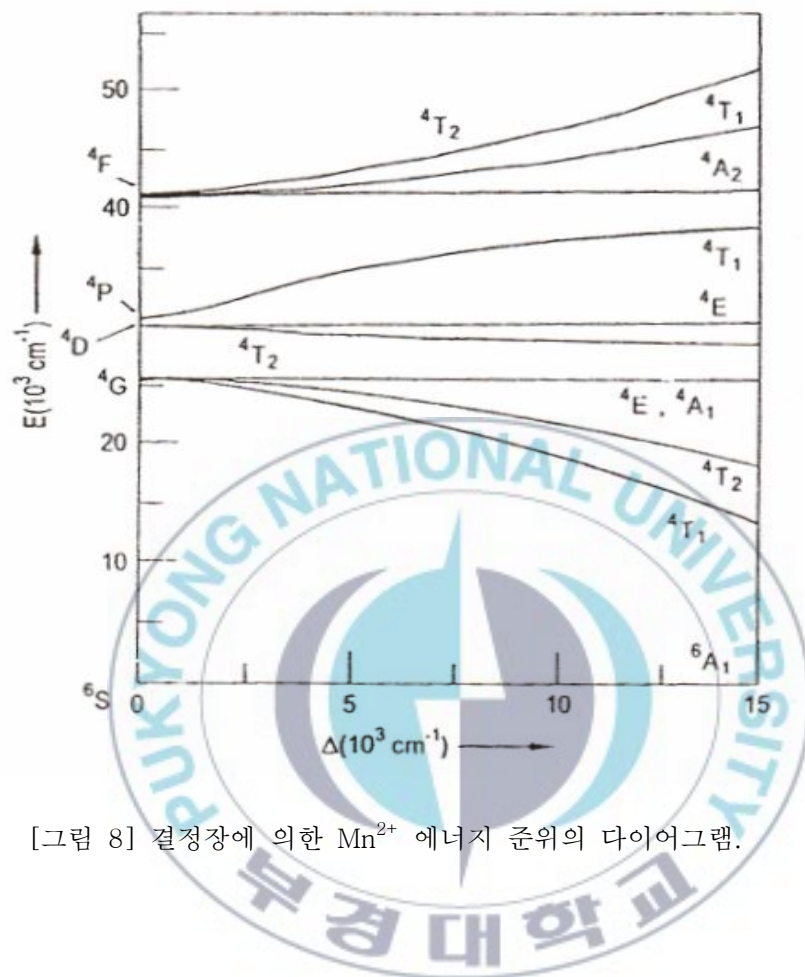


[그림 7] Ce^{3+} 에너지 준위의 다이어그램.

2.3 Mn^{2+} 이온의 에너지 준위

많은 발광 물질에 사용되며 잘 알려진 Mn^{2+} 은 d^5 준위를 가지고 있다. [그림 8]은 Tanabe-Sugano diagram 이며 바닥상태는 ${}^6\text{A}_1$ 이다. 모든 광학적 흡수 전이는 금지된 전이이다. 사실 Mn^{2+} 은 실제로 색이 없다. 그러나 MnF_2 와 MnCl_2 같은 화합물에서 장밋빛 색을 가진다.

Mn^{2+} 의 흥미로운 형상은 흡수 전이의 반치 폭이 다르다. 특별하게도 실제 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1$, ${}^6\text{E}$ 동시에 전이하며 밴드는 매우 좁다. 오히려 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$, ${}^4\text{T}_2$ 의 밴드가 더 넓다. 밴드의 반치 폭은 진동에 의한 결합력 때문인데 이러한 진동중에 결정장이 가해지면 흡수 밴드의 반치 폭을 예견할 수 있다.



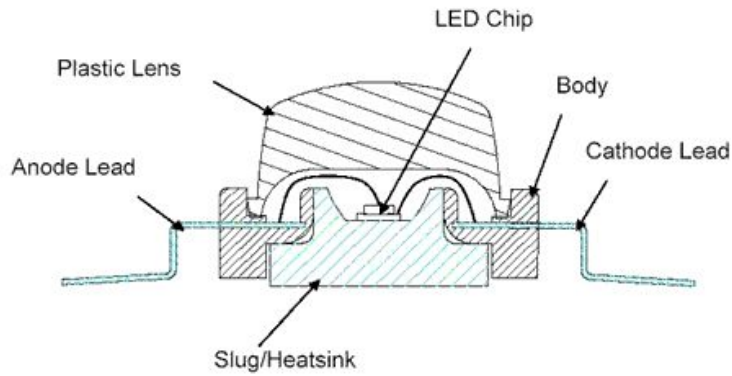
[그림 8] 결정장에 의한 Mn^{2+} 에너지 준위의 다이어그램.

제 3절 Light Emitting Diode (LED)

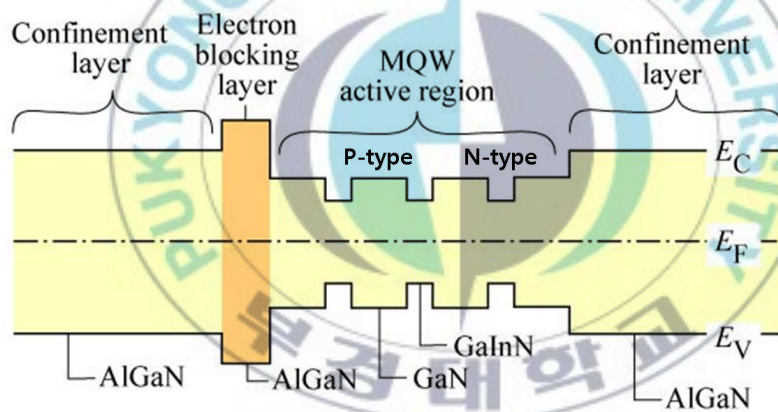
3.1 LED의 구조 및 발광 원리

LED는 Light Emitting Diode의 약자로써 direct band gap compound semiconductor (화합물반도체)의 p-n 접합을 이용한 고체 발광 소자이다. 본 연구에서는 형광체를 이용하여 W-LED를 만드는데 사용되는 질화물계 청색 LED의 구조를 살펴보고 하겠다. [그림 9]은 SMD 타입의 질화물계 LED의 개략적인 구조를 나타내었다. 단결정 질화물의 경우 다른 III-V족 반도체 화합물과는 달리 고품질의 동종 기판이 존재하지 않아 α - Al_2O_3 , Si, SiC, ZnO, MgO, GaAs와 이종 기판 위에 성장시킨다. 이때 SiC가 GaN과 결정구조, 격자 상수, 열팽창 계수의 측면에서 가장 유사하지만 고가이기 때문에 α - Al_2O_3 가 널리 사용되고 있는 실정이다. 이렇게 형성된 p-n 접합에서는 [그림 10]와 같이 에너지 밴드가 구부러지게 된다. 이러한 밴드 구조에 순방향 바이어스를 걸어줄 때 minority charge carrier가 주

입 되면서 depletion layer에서 hole과 electron이 만나 radiative recombination을 하면 LED가 동작되고 빛이 발생한다. 순방향 바이어스를 걸면 p-side에서 majority carrier인 hole이 접합부분을 통과하여 n-side로 간다. 이때 n-side에서 hole은 minority carrier가 된다. 따라서 순방향 바이어스가 걸리면 접합의 양쪽 영역에 minority carrier가 주입되게 되고 양쪽에 잉여 minority carrier가 존재하게 된다. 이 잉여 minority carrier들은 접합 쪽으로 이동하는 majority carrier와 재결합하여 band gap 에너지에 해당하는 에너지를 방출하게 된다. 반도체가 direct band gap인 경우 electron과 hole이 운동량의 변화 없이 직접 결합하고 $h\nu = E_g$ 의 에너지를 가지는 photon을 방출한다. 이때 E_g 가 1.8 eV ~ 3.1 eV 이면 가시광의 빛을 방출하게 되는 것이다.



[그림 9] 질화물계 LED의 개략적인 구조.

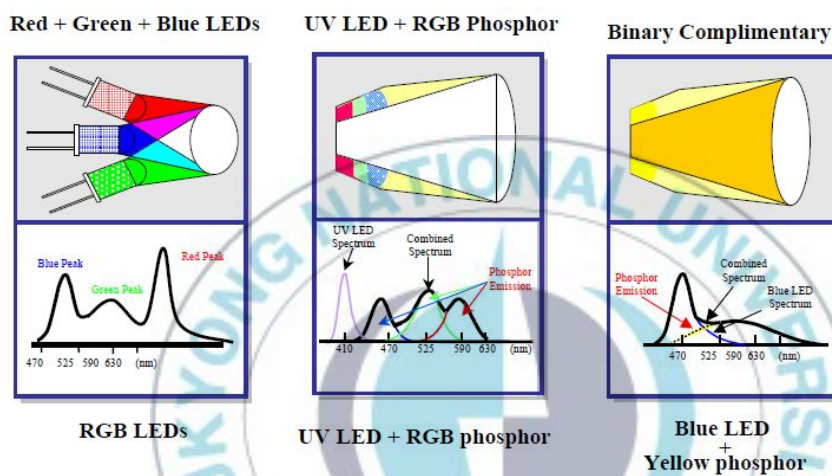


[그림 10] AlGaIn/GaN/GaInN multi quantum well 구조의 밴드 다이어그램

3.2 White LED (W-LED)

현재까지 개발된 LED를 이용한 백색의 구현 방법은 크게 [그림 11]과 같이 각각의 적색, 녹색, 청색 LED를 조합하는 방법과^[7], 근자외선 LED와 자외선을 흡수하여 적색, 녹색, 청색을 발광하는 형광체를 혼합하여 결합하는 방법^[8], 그리고 청색 LED와 황색 형광체를 조합하는 방법이 대표적이다^[9-11]. 각각의 적색, 녹색, 청색 LED를 조합하는 방법은 3개의 LED가 필요하기 때문에 제조단가가 비싸고, 지향각이 좁은 LED의 특성으로 인하여 각각의 적색, 녹색, 청색 잘 혼합되지 못하여 따로 보이는 색분리 현상이 나타나기 때문에 이를 제거하기 위해서는 별도의 광학렌즈가 추가로 필요하게 되는 단점을 가지고 있다. 근자외선 LED를 이용하여 백색을 구현하는 방법은 현재까지 고휘도의 근자외선 LED가 개발되지 않아서 고휘도의 백색을 구현하는데 어려움이 있으며, 근자외선 LED의 제조단가가 비싸다. 또한 각각의 혼합되는 형광체의 온도특성이 다르기 때문에 많은 열이 발생하는 LED에서는 장시간 안정적인 백색을 구현하지 못한다. 청색 LED와 황색 형광체를 결합한 W-LED는 고휘도의 청색 LED가 개발됨에 따라 높은 출력과 간단한 제조공정, 비교적 저렴한 제조단가 등의 장점들로 인하여 현재 상용화된 W-LED들의 대부분이

이 구조를 취하고 있다. 하지만 이 구조는 녹색 영역과 적색 영역의 발광이 부족하여 연색성이 낮으며, 장시간 구동시 열에 의해 저하되는 청색LED의 특성으로 안정적인 백색을 구현하지 못하기 때문에 조명 및 LCD의 BLU로 이용되기에는 적합하지 않다.



[그림 11.] LED를 이용한 백색 구현 방법

3.3 W-LED용 형광체

형광체를 도포한 white LED 즉, phosphor converted white LED에 사용되는 형광체에는 다음의 조건이 요구된다. (1) LED chip에서 발생하는 파장 영역에서 강한 흡수를 나타내어야 하며, $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ transition과 같이 스핀과 parity 모두 허용된 천이를 나타내어야 한다. (2) 양자효율이 90 % 이상이어야 한다. (3) O_2 , CO_2 , H_2O 에 대해 안정해야 하며, high photoexcitation density 환경 하에서 안정해야 한다. (4) 제조 공정이나 램프 생산과정에서 특성 저하가 나타나지 않아야 한다. (5) 높은 추출 효율(extraction efficiency)을 위해서 LED chip의 굴절율과 비슷한 굴절율을 가져야 한다. (6) 환경 친화적인 재료여야 한다 [13,14]. 현재 상용화된 W-LED에 사용되고 있는 W-LED용 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 와 $(Ba, Sr, Ca)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 형광체는 위 조건을 잘 만족하며 특히 청색 LED의 발광 파장 대인 450 nm 근처에서 강한 흡수 밴드를 가지고 있다. 하지만 청색 LED에 황색 발광 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 및 $(Ba, Ca, Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 형광체를 도포하여 백색 LED를 만드는 경우, halo effect나 연색 특성 등의 문제가 있어 UV LED에 적색, 청색, 녹색 형광체를 도포하여 백색 LED를 만들려는 시도가 이루어지고 있다. 그러나 아직 UV LED용 형광체는 개발 단계에 있는 실정이다.

제 Ⅲ장 실험

제 1절 형광체의 시료 합성

고체 시료가 적당한 구조를 가지도록 만들어 주는 것을 합성이라고 한다. 전통적으로 사용된 분말 합성법으로는 Husson 등이 제시한 고상 반응법 (solid state reaction)을 이용한 고온 합성법이 주로 사용되어 왔으나,^[15] 1990년대 중반이후 나노 형광체 연구가 이목이 집중되면서 졸-겔법(sol-gel method), 공침법(combustion method), 수열법(hydrothermal method), 열분해법(pyrolysis method), 저온 침전법(Low-temp. precipitation method) 등의 다양한 합성법을 통해 나노 형광체를 연구하고 있다.

본 연구에서는 고상반응법을 통하여 실험 하였다. 고상반응법은 분말 상태의 서로 다른 물질을 화학 당량비 (molar ratio)에 의해서 섞은 후 1000 ~ 1500 °C 의 고온으로 온도를 높여 물질을 합성시키는 방법이다. 온도를 올리면 열에너지에

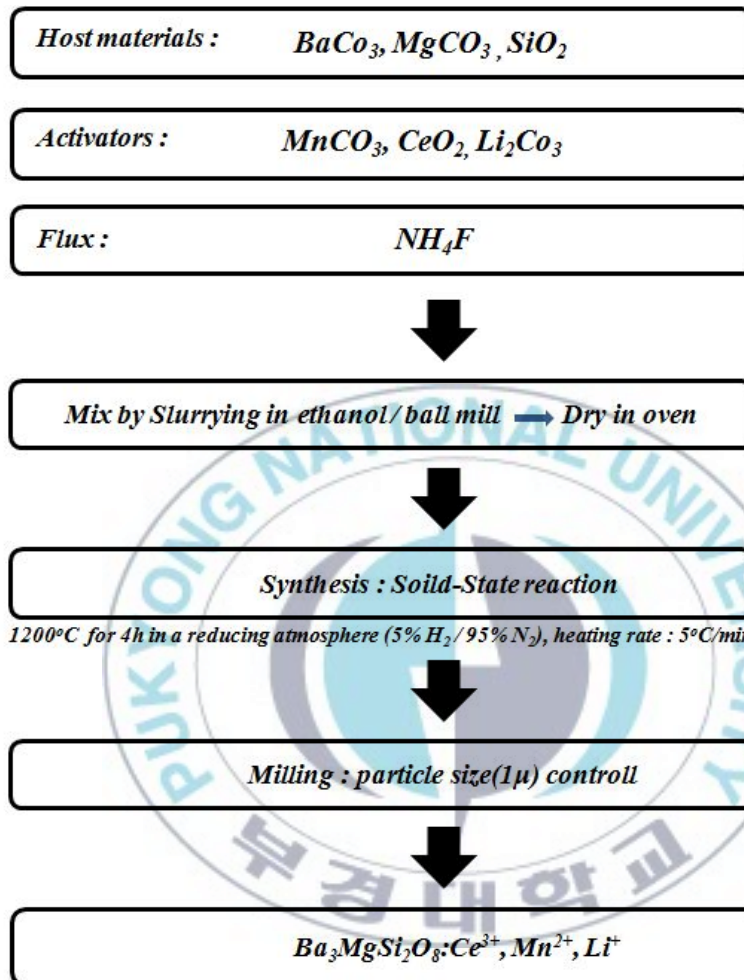
의해 물질을 이루는 원자의 운동 에너지가 증가하여, 이 원자가 이웃한 물질로 침투하여 새로운 화합물을 합성하게 된다. 이 때 물질의 합성은 두 물질의 경계면에서 일어나므로 반응 물질의 입자 크기가 반응 속도를 좌우하는 요소가 된다.



1.1 고상반응법에 의한 형광체 합성

본 연구의 형광체는 모체에 활성제로서 3가의 Ce과 2가의 Mn이 포함된 화학식 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+, \text{Mn}^{2+}$ 로 표기 된다. 원료 물질로는 BaCO_3 , MgCO_3 , SiO_2 를 전자천칭(OHAUS, AR2140)을 사용하여 10^{-4} order 까지 화학 당량비로 정확하게 측정 하고 혼합한 뒤, 활성제로서 Eu_2O_3 과 MnCO_3 그리고 전하의 균형을(charge valance) 맞춰 주기위해 Li_2CO_3 를 썬은 후 불 밀링 또는 막자 사발과 같은 혼합기를 이용하여 균일한 조성이 되도록 충분히 혼합하고 분쇄한다. 여기에 상기 원료물질과 부활제 이외에 NH_4F 등과 같은 1종이 이상의 플럭스(Flux)첨가 하였다. 이런 경우 flux 물질은 녹는점이 낮기 때문에 다른 원료물질 보다 빨리 용융되어 전체 혼합물의 유동성을 향상시킴으로써 합성 농도와 합성 시간을 단축시킬 수 있고, 실험을 통하여 획득한 형광체에서 부활제를 균일하게 하는 효과를 야기 한다. 또 한 flux는 다른 원료 물질보다 빨리 용융되기 때문에 음이온이 환원 분위기 속에서 발생하는 산소 결함을 보충하는 효과로 인하여 최종화합물의 화학당량비 조절을 보다 용이하게 한다. 이렇게 혼합된 시료를 알루미나 보트(Al_2O_3 -boat)에 담아

튜브형 전기 화로(tube furnace)에 넣은 뒤, Ce과 Mn을 각각 3
 가와 2가로 만들어 주기위해서 H_2/N_2 (5% / 95%)의 혼합가스
 속에서 열처리를 하였다. 열처리 온도는 1200 °C이며 1.5시간
 동안 온도를 증가시켰으며 4시간 동안 열처리를 하였다. 이는
 또한 형광체 분말 입자의 균일도 향상과 최적의 발광 효율을
 가지는 크기조절로 형광체 분말의 휘도를 향상시키기 위함이다.
 이 때 소성 온도가 너무 높게 되면 $Ba_3MgSi_2O_8:Ce^{3+}$, Mn^{2+} , Li^+
 의 단일상 (single phase)결정이 완전히 형성되지 못 할 수 있
 으며, 발광 휘도 및 발광 스펙트럼의 통제가 불가능해진다. 열
 처리된 형광체는 상온 (25 °C정도)까지 자연 냉각시킨 후 시료
 를 tube furnace 에서 꺼내었다. 이 때 충분히 낮은 온도까지
 식히지 않으면 주위의 산소 흡착으로 인하여 다시 산화되기 때
 문에 주의가 필요하다. furnace에서 꺼낸 형광체를 충분히 분쇄
 하여 수 μm 직경의 분말로 만든다. 이 때 형광체 입자의 크기는
 발광효율과 밀접한 상관관계가 있는데, 바람직한 입자의 크기는
 대략 10 μm 정도이다.^[17] 즉, 입자의 크기가 너무 작으면 여기광
 과 발광이 과도하게 산란되어 전체적인 형광체 입자의 효율이
 낮아지는 반면, 입자의 크기가 너무 크면 여기광과 발광이 투과
 하지 못하게 되어 발광 효율이 저하된다. 고상반응법에 대한 개
 략 도를 [그림 12]에 나타내었다.

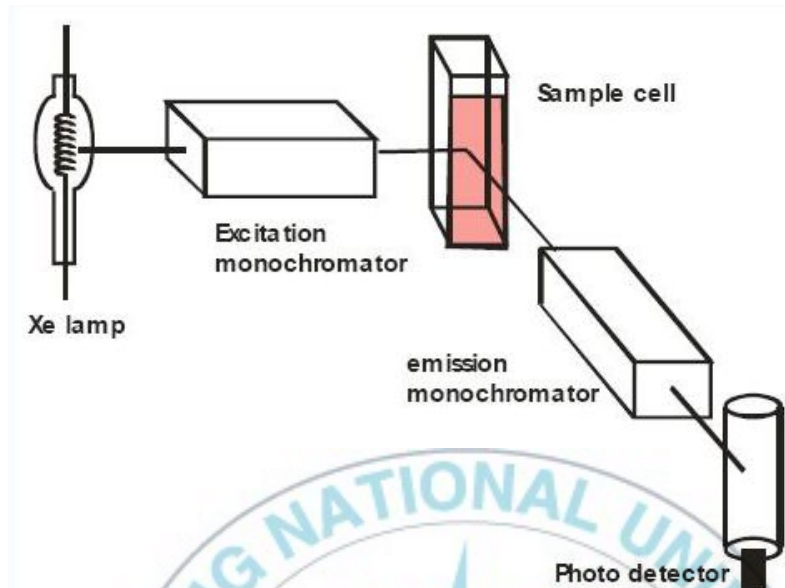


[그림 12] $Ba_3MgSi_2O_8: Ce^{3+}, Mn^{2+}, Li^+$ 고상반응법의 단계별 제조과정

1.2 형광체의 특성 평가

본 연구에서는 고상반응법으로 합성된 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Ce}^{3+}$, Mn^{2+} , Li^+ 형광체의 구조적 특성을 분석하기 위해 X-ray diffractometer (Rigaku(Japan), D/MAX 2500)를 이용하여 20 kV, 30 mA의 조건하에서 X-ray diffraction을 측정하였고, Bruker ESP-300E spectrometer를 이용하여 상온에서의 Electron paramagnetic resonance (EPR)를 측정하였다.

또한 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Ce}^{3+}$, Mn^{2+} , Li^+ 형광체의 광학적 특성을 조사하기 위해 Hitachi F-4500을 이용하여 Photoluminescence excitation (PLE)을 측정하였고, 그리고 상기 혼합된 청적색 발광 형광체와 녹색발광 형광체와의 혼합으로 색좌표의 움직임과 CRI(color rendering index) 측정하기 위하여 적분구(Ocean optics(USA), USB-4000)를 이용하였다. [그림 13] 는 본 연구에서 사용된 Photoluminescence 측정 장비인 Hitachi F-4500의 개략도와 실제 사진이다.



[그림 13] PhotoLuminescence 측정 장치 개략도

제 IV장 결과 및 고찰

제 1절 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Ce}^{3+}$ 형광체의 특성

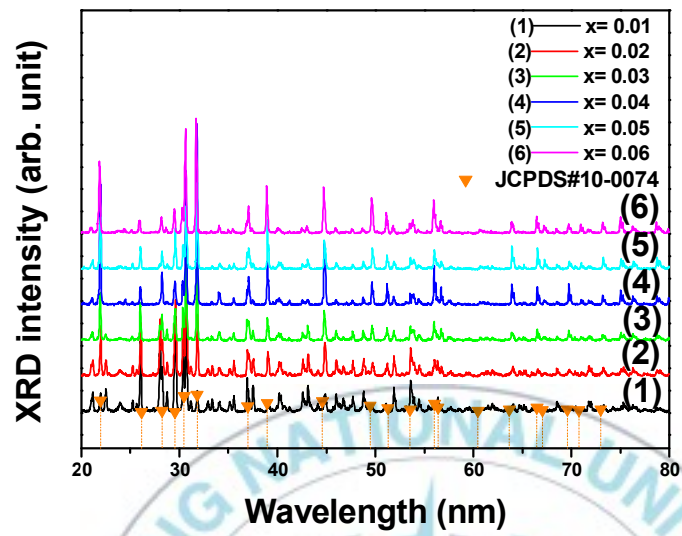
1.1 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Ce}^{3+}$ 형광체의 구조

[그림 14]은 고상반응법을 이용해 앞서와 같은 방법으로 합성한 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 형광체의 XRD 회절 무늬는 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) #10-0074 와 비교 결과, 단일상 (Single Phase)임을 확인하였다. 또한 [표 1]과 같이 상기 형광체는 Orthorhombic 구조의 $P2_1/a$ 공간속에서 격자 구조를 가진다. [그림 15는] 합성된 형광체의 구조도이다. $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 형광체의 PLE는 [그림 16]에서 보여 지듯이 330 nm에서 최대 흡수파장으로 가지며 근자외선 영역(250 ~ 350 nm)의 넓은 범위의 흡수영역을 나타낸다. 이는 근자외선 LED 칩으로 여기가 가능하다는 것을 알 수

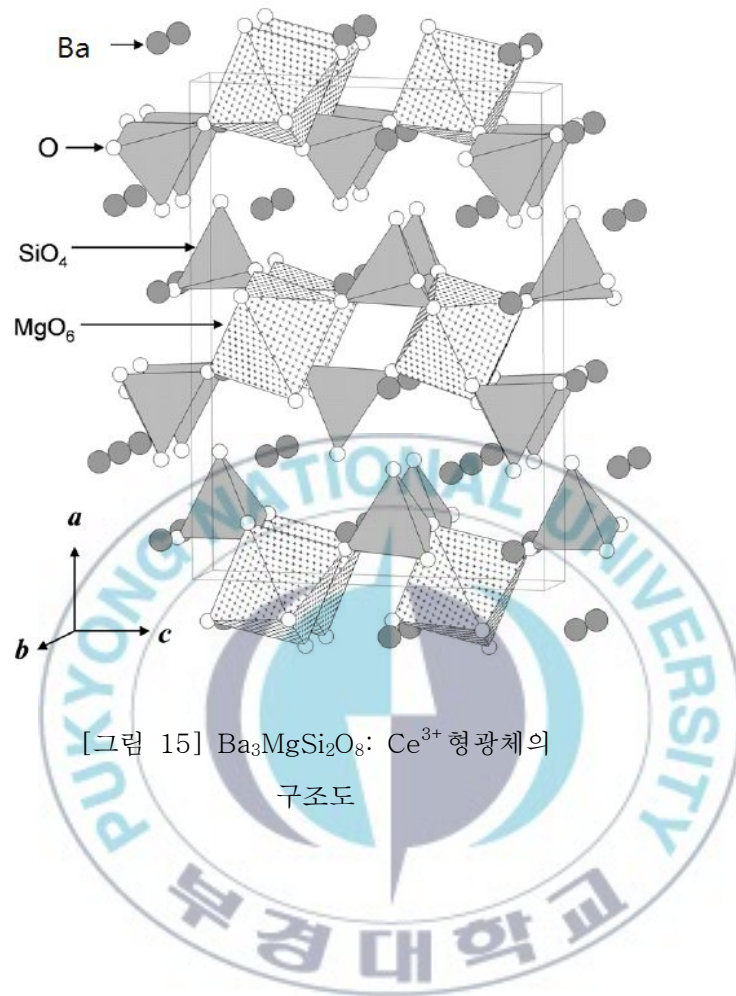
있다. 발광영역은 100 nm의 반치 폭으로 380 nm의 최대 발광 파장을 나타내는 것을 볼 수 있다. PL과 PLE 모두 Ce^{3+} 의 5d-4f 전이에 기인한다. 또한 [그림 17]에서 와 같이 상기 혼합된 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 형광체의 Ce^{3+} 이온의 발광세기가 0.04 Ce^{3+} 가장 강한 것으로 보인다. 이를 [그림 18]에서 확인 할 수 있듯이 Ce^{3+} 의 농도가 0.04일때 최대값을 보이며 이후 농도가 더욱 증가 하면서 PL 강도가 약해짐을 확인 할 수 있다. 그리고 [1]과 같이 0.01 ~ 0.04까지는 격자내 존재하는 Ce^{3+} 이온 상혼간의 간격이 크며 이는 결정장이 작음으로써 Ce이온과 Ce이온의 에너지 공명의 발생이 감소하게 되며, [2]는 0.04 보다 Ce^{3+} 의 농도가 더욱 증가 되면 Ce이온과 Ce이온사이에 발생하는 공명이 증가되며 상호 에너지 전이로 인해 발광강도가 약해짐을 알 수 있다. 이를 농도 소광현상이라고 설명 할 수 있다.

Compound	Crystal system	Space group	Unit cell	Reference #
$\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	Othorhombic	$P2_1/a$	$a = 5.5\text{\AA}$ $b = 9.8\text{\AA}$ $c = 7.6\text{\AA}$	JCPDS#10-0074

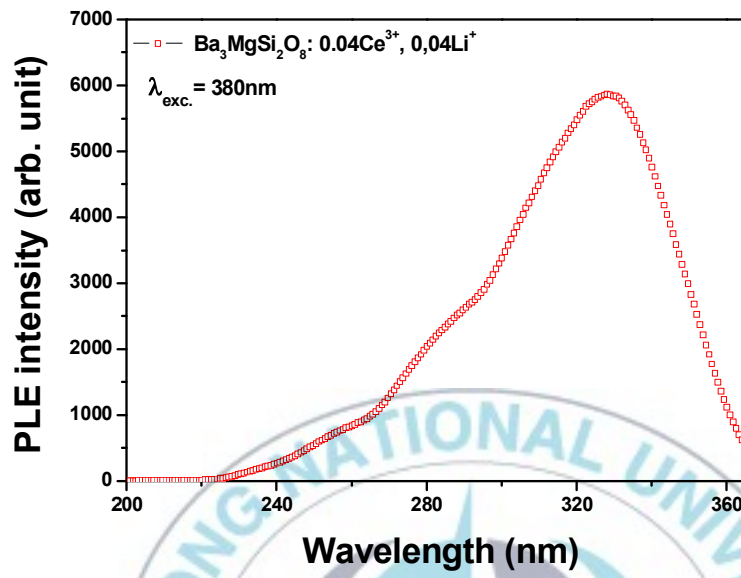
[표 2] $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 형광체의 구조적 특징



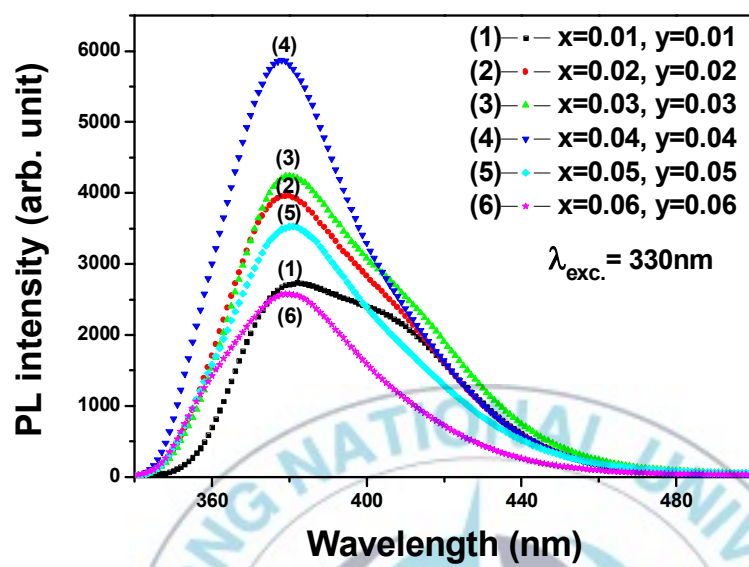
[그림 14] $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+$ 형광체의 Ce^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 X선 회절 패턴



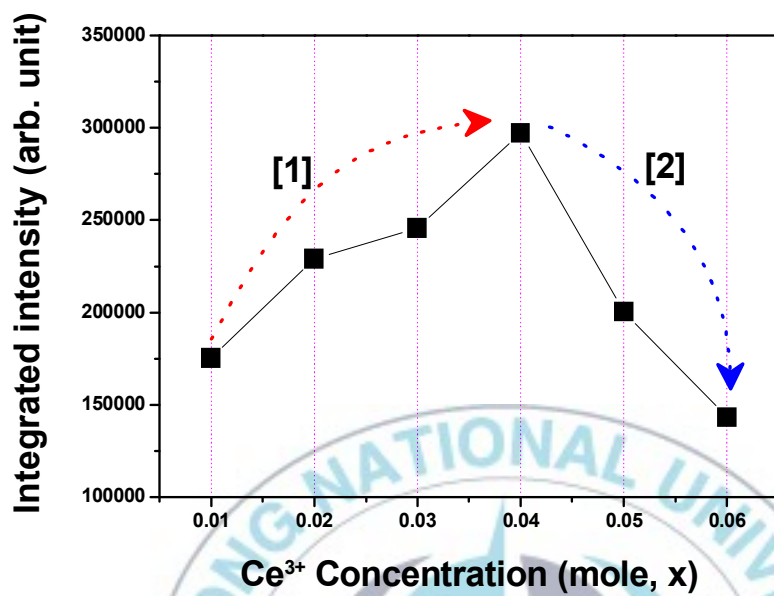
[그림 15] $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Ce^{3+} 형광체의 구조도



[그림 16] 합성된 $\text{Ba}_{2.92}\text{MgSi}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+$ 형광체의 PLE
 스펙트럼



[그림 17] $\text{Ba}_{2.92}\text{MgSi}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+$ 형광체의 Ce^{3+} 이온의 PL 스펙트럼



[그림 18] 합성된 $\text{Ba}_{2.92}\text{MgSi}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+$ 형광체의 Ce^{3+} 이온의 농도별 발광세기 그래프

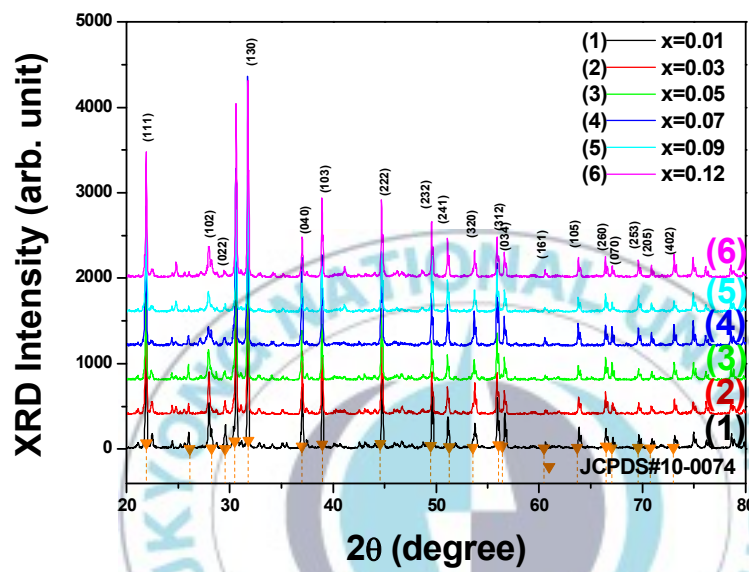
제 2절 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, \text{Mn}^{2+}$ 형광체의 특성

2.1 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, \text{Mn}^{2+}$ 형광체의 구조

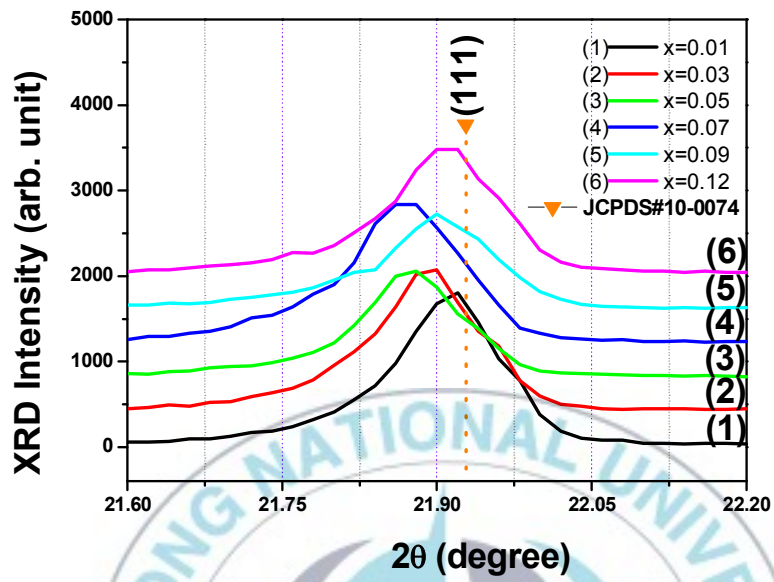
$\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, y\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 Ce^{3+} 이온과 Mn^{2+} 이온의 농도 변화에 따른 X선 회절 패턴이다. [그림 19]는 4% Ce^{3+} 이온을 고정하고 Mn^{2+} 이온의 농도를 변화시킴에 따른 X선 회절 패턴이며, [그림 20]에서 확인 할 수 있듯이 Mn^{2+} 이온이 증가 할수록 Low angle shift를 하고 있다. 이는 Mn^{2+} 이온이 격자내부에 팽창으로 인해 결정장이 감소함에 기인된다.

[그림 21]는 9% Mn^{2+} 이온의 농도를 고정하고 Ce^{3+} 이온의 농도를 변화시킨 X선 회절 패턴이다. Ce^{3+} 이온과 Mn^{2+} 이온의 농도 변화에 따른 구조적인 변화는 발견되지 않고 모두 Orthorhombic 구조를 따르고 있다. [그림 22]는 Ce^{3+} 이온과 Mn^{2+} 이온의 농도 변화에 따라 X선 회절 패턴의 미세한 이동이 관찰되었다. 모두 XRD 장비의 오차범위인 $2\theta = 0.02^\circ$ 를 벗어나지 못하고 있다. 이는 Ce^{3+} 및 Mn^{2+} 이온의 평균 이온 반경 ($0.93\text{\AA}$)이 Ba^{2+} 의 이온 반경($1.16\text{\AA}$)과 큰 차이가 나지 않기

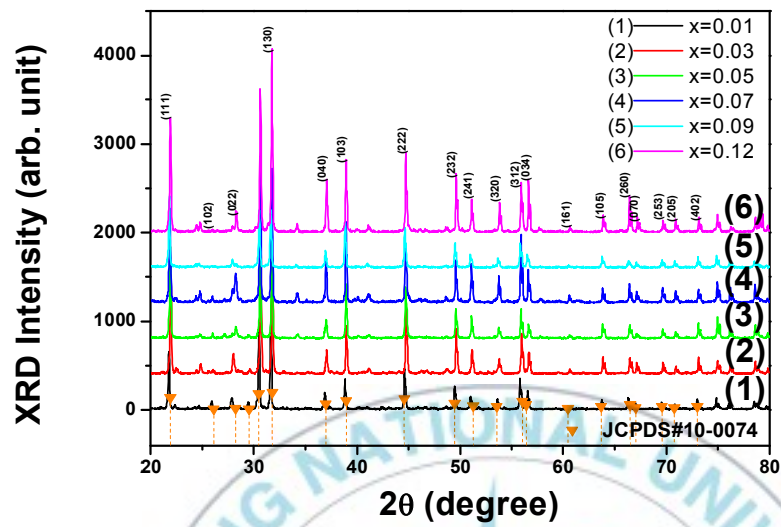
때문인 것으로 여겨진다.



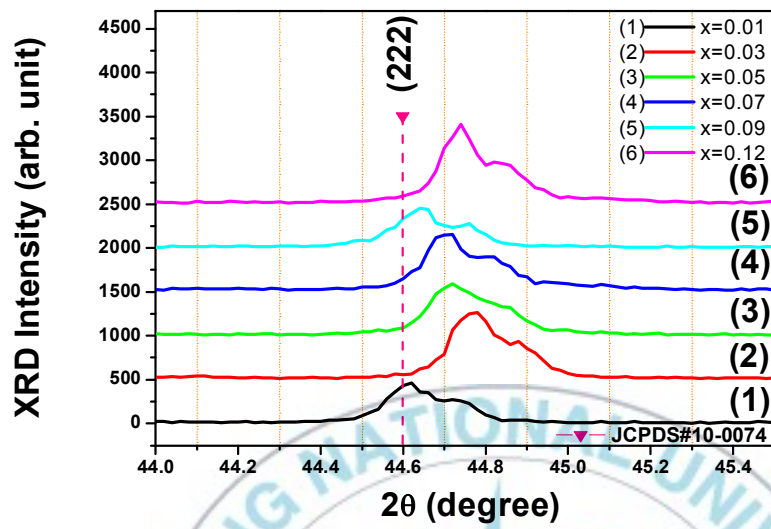
[그림 19] $\text{Ba}_{2.92}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, x\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 X선 회절 패턴



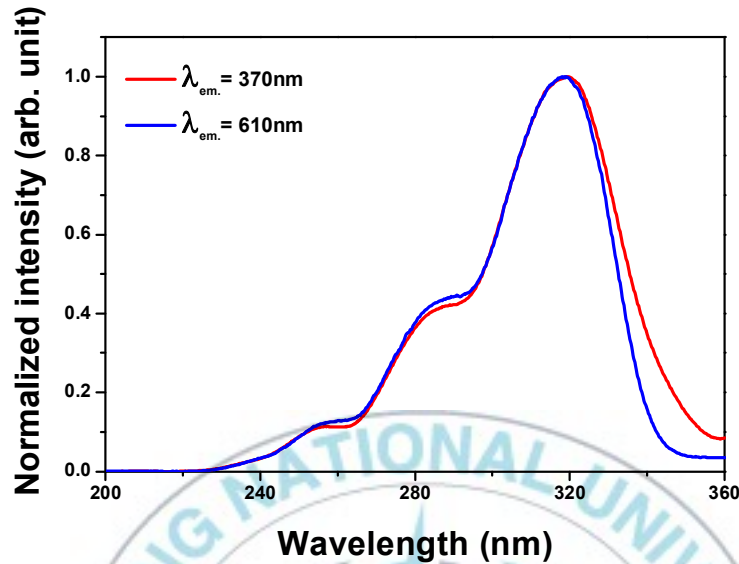
[그림 20] $\text{Ba}_{2.92}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, x\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 X선 회절 패턴의 shift



[그림 21] $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 X선 회절 패턴



[그림 22] $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 X선 회절 패턴 shift

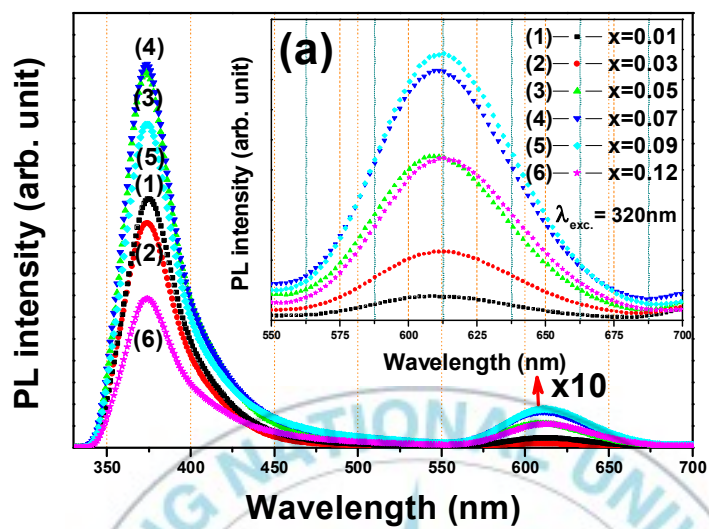


[그림 23] $\text{Ba}_{2.94}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 여기 스펙트럼

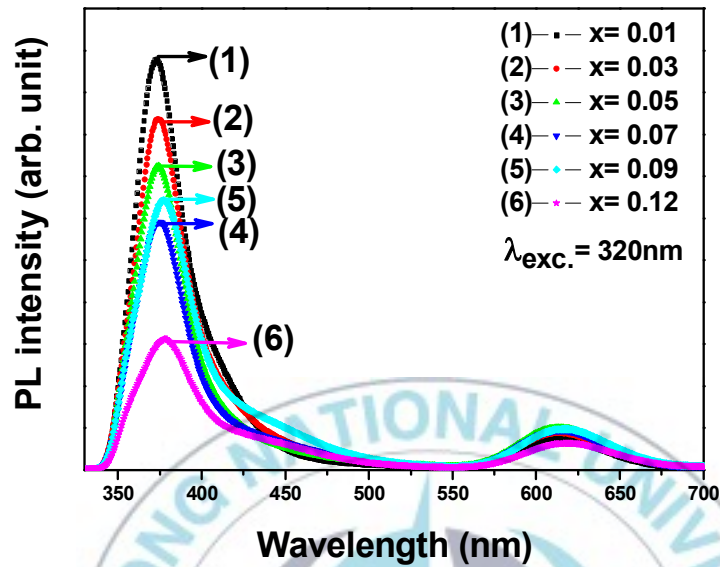
[그림 23] $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 Ce^{3+} 이온의 $5d-4f$ 전이에 의한 청색 ($\lambda_{\text{em}} = 370 \text{ nm}$)과 Mn^{2+} 이온의 ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$ 전이에 의한 적색광 ($\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$)의 정규화된 여기 스펙트럼이다. 녹색광과 적색광 모두 320 nm 부근에서 최대 흡수 파장을 보이며, 250 nm에서 350 nm의 넓은 흡수 영역을 보이고 있으며, 거의 같은 형태를 띄고 있다. 이는 적색을 발광

하는 Mn^{2+} 이온이 단독으로 여기지 못하고 Ce^{3+} 이온에 의해서만 여기될 수 있음을 의미하며 아래에서 다루어질 Ce^{3+} 이온에서 Mn^{2+} 이온으로의 에너지 전달 현상과 같은 맥락으로 해석할 수 있다.^[8,17]

[그림 24]은 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, x\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 발광 스펙트럼으로 Ce^{3+} 이온의 농도를 고정 시키고 Mn^{2+} 이온의 농도를 변화 시키면서 발광 스펙트럼의 변화를 관찰 하였다. 350 nm에서 450 nm까지의 넓은 청색 발광은 Ce^{3+} 이온의 4f-5f 전이에 의한 것이며, 610 nm 부근의 적색 발광은 Mn^{2+} 이온의 ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$ 전이에 의한 것이다^[8]. 그림에서 보면 Mn^{2+} 이온의 농도가 증가함에 따라 청색 발광이 감소하며, 적색 발광이 증가하다가 Mn^{2+} 이온의 농도가 0.09 일 때 최대를 보이며 다시 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 Ce^{3+} 이온과 Mn^{2+} 이온간의 강한 상호 작용에 의한 Ce^{3+} 이온에서 Mn^{2+} 이온으로의 에너지 전달 현상이 발생함을 짐작할 수 있게 한다.



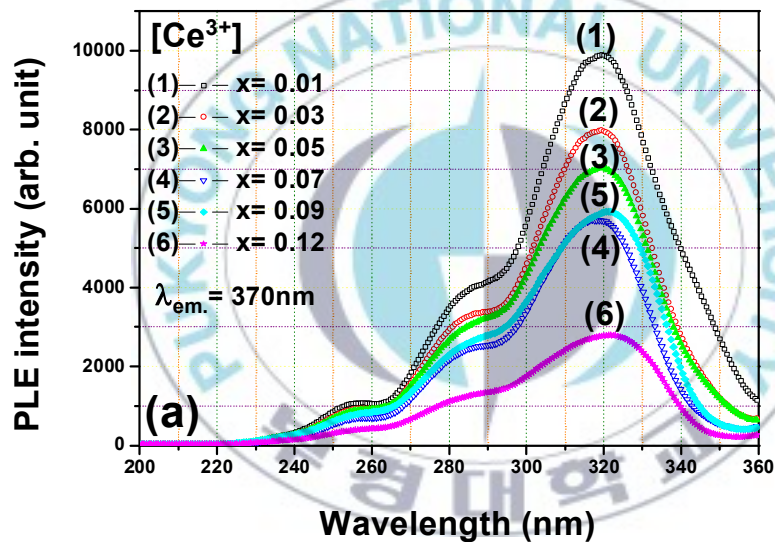
[그림 24] 합성된 $\text{Ba}_{2.92}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, x\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 Ce^{3+} 이온의 농도를 고정 하고 Mn^{2+} 이온의 농도 변화에 따른 발광 스펙트럼 inset (a)는 Mn^{2+} 의 발광 영역을 10배 확대한 스펙트럼



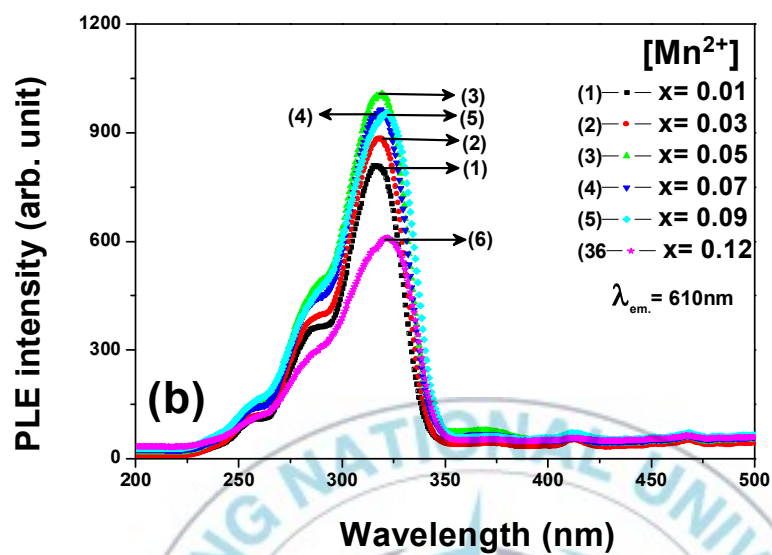
[그림 25] 합성된 $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 Mn^{2+} 이온의 농도를 고정 하고 Ce^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 발광스펙트럼

[그림 25]은 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 발광 스펙트럼으로 Mn^{2+} 이온의 농도를 고정 시키고 Ce^{3+} 이온의 농도를 변화 시키면서 발광 스펙트럼의 변화를 관찰 하였다. Ce^{3+} 에 의한 380nm의 청색 발광은 농도가 증가 할수록 발광세기가 감소 하다가 Ce^{3+} 이온의 농도가 0.09일때 조금 증가 하다 다시 감소 하였으며, [그림 28]은 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체

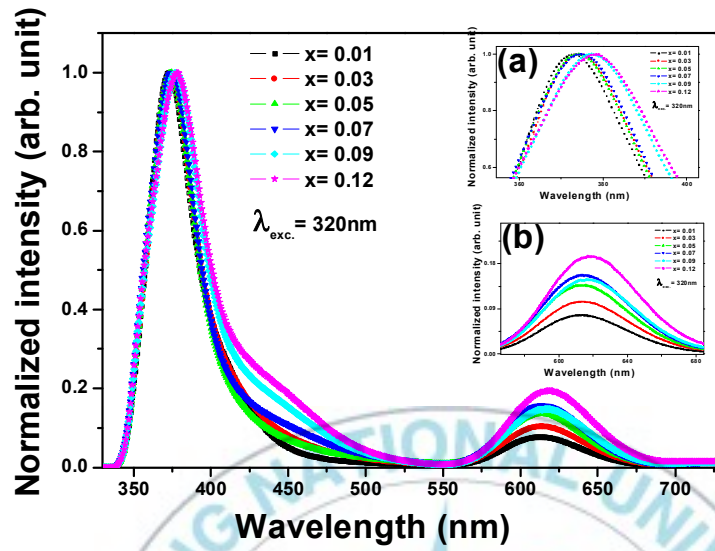
의 정규화된 발광 스펙트럼으로 Mn^{2+} 의 610nm 적색발광은 Ce^{3+} 이온의 농도가 증가 할수록 발광강도가 강해짐을 확인 할 수 있었다. 또한 전체적인 스펙트럼이 장파장쪽으로 움직이고 있는 것으로 보아 이는 Ce^{3+} 이온과 Mn^{2+} 이온간의 강한 상호 작용에 의한 Ce^{3+} 이온에서 Mn^{2+} 이온으로의 에너지 전달 현상이 발생함을 짐작할 수 있게 한다. [그림 26]과 [그림 27]은 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 여기 스펙트럼이다.



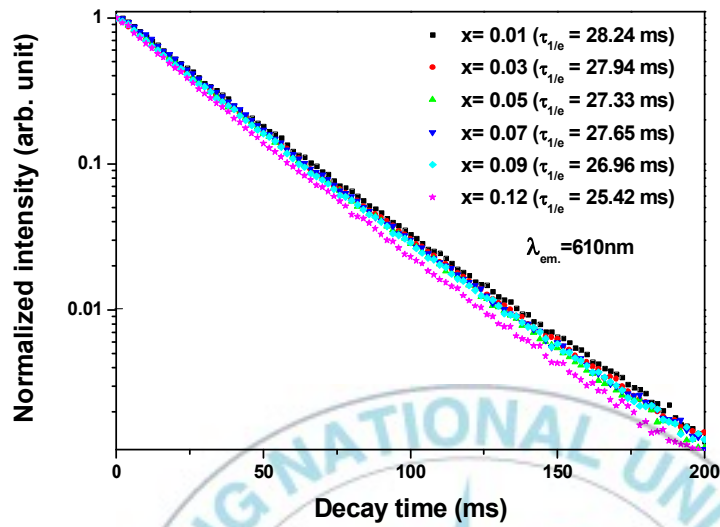
[그림 26] 합성된 $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 370nm 발광에 대한 여기 스펙트럼



[그림 27] 합성된 Ba₃MgSi₂O₈: xCe³⁺/Li⁺, 0.09Mn²⁺ 형광체의 610nm 발광에 따른 여기 스펙트럼



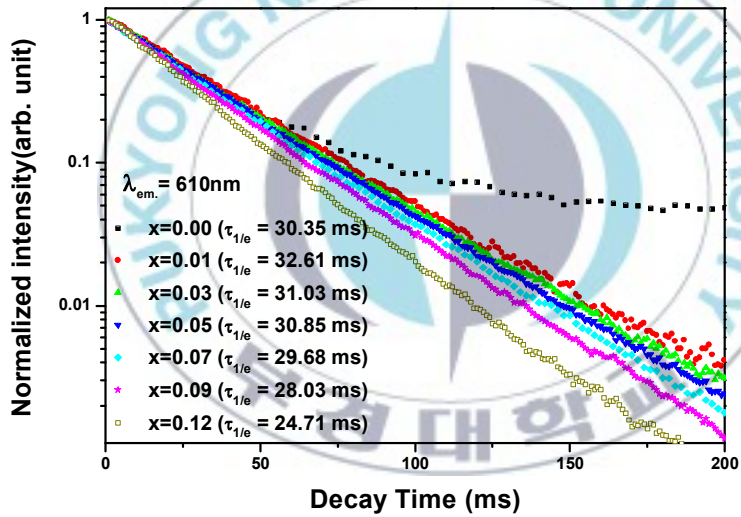
[그림 28] 합성된 $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 Mn^{2+} 이온의 농도를 고정 하고 Ce^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 정규화 된 발광스펙트럼 (a)는 370nm 발광에 대한 정규화 된 발광스펙트럼 (b)는 610nm 발광에 따른 정규화 된 발광 스펙트럼



[그림 29] $\text{Ba}_{2.92}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, x\text{Mn}^{2+}$ 형광체의
시분해 발광 스펙트럼

[그림 29] 합성된 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, x\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 시분해 발광 스펙트럼으로 Ce^{3+} 이온의 농도를 고정하고 Mn^{2+} 이온의 농도를 변화 시키면서 시분해 발광 스펙트럼의 변화를 관찰하였다. Mn^{2+} 이온의 농도가 증가하면 할수록 Mn의 Decay time이 감소됨을 관찰 할 수 있다.

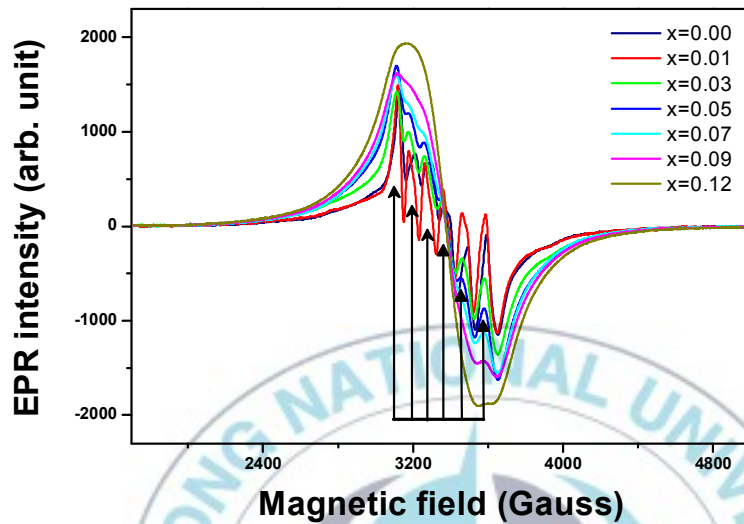
[그림 30]은 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 발광 스펙트럼으로 Mn^{2+} 이온의 농도를 고정 시키고 Ce^{3+} 이온의 농도를 변화 시키면서 발광 스펙트럼의 변화를 관찰 하였다. Mn^{2+} 만을 단독으로 첨가 하였을 때는 측정이 불가능 할 정도로 발광이 나타나지 않았고, Ce^{3+} 이온을 동시에 첨가 시켰때부터 적색 발광이 살아남을 보이고 있다. 경향성이 크지는 않으나 Ce^{3+} 이온에 의한 발광은 감소하고 Mn^{2+} 이온에 의한 발광은 증가하다 다시 감소한다.



[그림 30] $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 정규화된
시분해 발광 스펙트럼

[그림 30] $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 시분해 발광 스펙트럼으로 610 nm에서 관찰된 Mn^{2+} 이온의 수명 시간을 나타내고 있다. 그림에서는 Ce^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 Mn^{2+} 이온의 수명 시간이 짧아지다가 Ce^{3+} 이온의 농도가 0.12 일 때 최소를 보이고 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 Ce^{3+} 이온에서 Mn^{2+} 이온의 에너지 전달현상에 의해 Mn^{2+} 이온의 금지된 전이가 허용된 전이로 바뀌면서 수명 시간이 짧아 지다가 Ce^{3+} 이온의 농도가 일정 이상 되면, 농도 소광 현상에 의한 Mn^{2+} 이온끼리의 상호 작용에 의해 수명 시간이 다시 길어지는 것으로 생각할 수 있다.^[26]

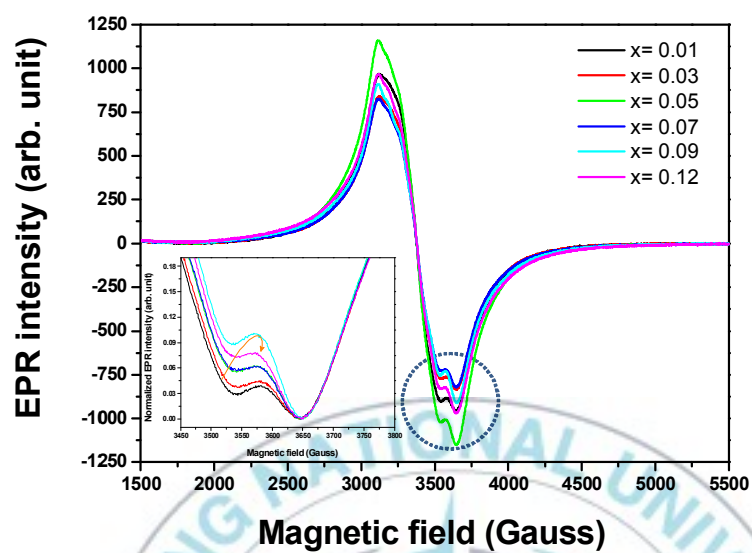




[그림 31] $\text{Ba}_{2.92}\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, x\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 전자스핀공명 스펙트럼

본 실험에서 합성된 $\text{Ba}_3\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, x\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 구조적 분석을 위해서 ESR (*JEOL (Japan), JES PX2300*)을 측정하여 Mn^{2+} 이온의 구조를 확인하였다. 상자성 d^5 상태의 Mn^{2+} 이온은 최대 스핀 다중 상태 $^6\text{S}_{5/2}$ 가 가능하다. 시료의 Mn^{2+} 이 도핑이 다량 이루어지면 스핀-스핀 상호작용으로 6개의 선이 넓어지고 분해되지 않는다.^[23] [그림

31]은 $\text{Ba}_3\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_8: 0.04\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, x\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 전자스핀 공명 스펙트럼이다. Ce^{3+} 이온의 농도 $y=0.04$ 으로 고정된 값일 때 Mn^{2+} 이온의 농도가 증가됨에 따라 EPR의 시그널이 점점 넓어짐을 확인하였으며 Mn^{2+} 이온의 농도가 저농도 일때 Mn^{2+} 의 최외각 전자 중 홀전자의 전자스핀공명이 위 [그림 31]과 같이 6개의 시그널로 나타남을 확인하였다. 또한 [그림 32]에서와 같이 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 Mn^{2+} 이온의 농도가 고농도가 되면 Mn^{2+} 이온의 전자스핀-스핀 상호작용으로 인해 시그널이 넓어짐을 확인하였다. 또한 [그림 32.]은 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 전자스핀공명 스펙트럼으로 inset (a)는 정규화된 스펙트럼이다. Mn^{2+} 이온의 농도 $y=0.09$ 으로 고정된 값일 때 Ce^{3+} 이온의 농도가 증가됨에 따라 high magnetic field로 이동하다가 $x=0.12$ 에서 다시 반대로 움직이는 것이 관찰되었다.

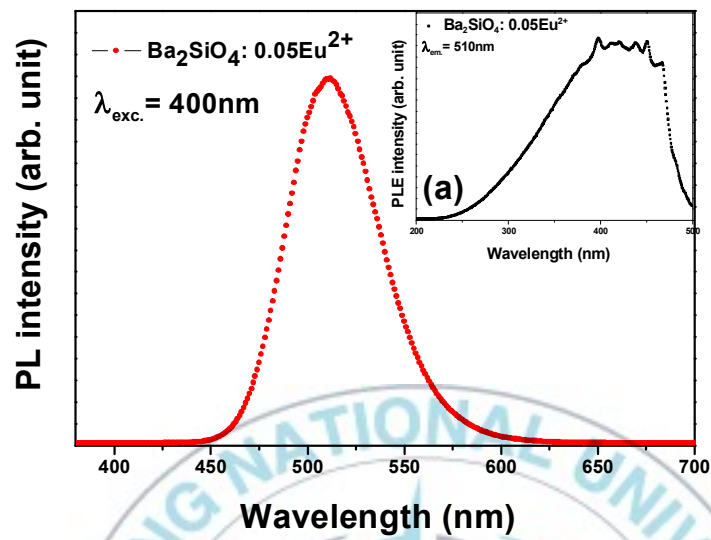


[그림 32] $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의
전자스핀공명 스펙트럼

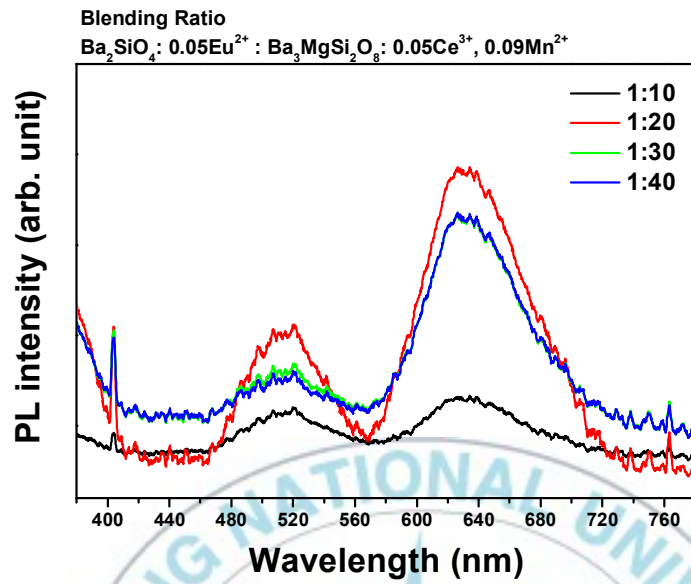
제 3절 혼합 형광체의 특성

3.1 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, x\text{Mn}^{2+}$ 와 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: 0.05\text{Eu}^{2+}$ 혼합

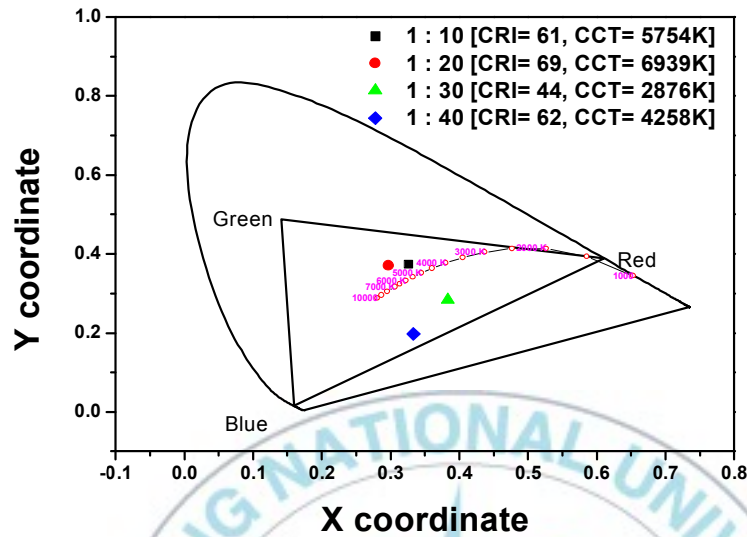
본 연구에서 제조된 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: x\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체는 청색과 적색 발광 특성으로 백색 구현시 녹색 영역이 부족함으로써 [그림 33]과 같이 505nm에서 발광강도가 가장 강한 것으로 보아 녹색발광특성이 강한 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: 0.05\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 혼합함으로써 삼색발광형광체의 구현이 가능하였다. 본 형광체와 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: 0.05\text{Eu}^{2+}$ 형광체와의 혼합비율은 무게비 (Weight ratio)로하여 비교 하였다.



[그림 33] $\text{Ba}_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 발광 스펙스럼 (a)는 $\text{Ba}_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 여기 스펙스럼



[그림 34] 혼합 형광체의 발광 스펙스럼



[그림 35] 혼합 형광체의 발광에 따른 색좌표 변화

[그림 34]는 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: 0.05\text{Eu}^{2+}$ (BOS) 형광체와 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: 0.05\text{Ce}^{3+}/\text{Li}, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 1 : 10의 무게 비율로 관찰된 발광스펙트럼으로 전체적인 스펙트럼의 형태가 백색구현의 조건이 청색, 녹색, 적색의 3색이 모두 나타남을 확인하였다. 또한 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: 0.05\text{Ce}^{3+}/\text{Li}, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 녹색영역의 발광이 부족하였지만 강한 녹색발광을 하는 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: 0.05\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 혼합으로 백색구현이 가능하였다. [그림 35]는 혼합형광체의 발광에 따른 색좌표 변화이다. 이는 CRI(Color rendering index)

가 높아지고 색온도 역시 좋아짐을 알 수 있다. $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: 0.05\text{Ce}^{3+}/\text{Li}, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 형광체와 BOS의 혼합 형광체 PL 스펙트럼에서도 일치한다. 녹색의 스펙트럼을 가진 BOS : 0.05Eu^{2+} 의 혼합 비율의 증가에 따라 에너지 전달에 의해 변화한다.

[그림 34]는 Weight ratio에 따른 PL 스펙트럼이다. $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: 0.05\text{Ce}^{3+}/\text{Li}, 0.09\text{Mn}^{2+}$ 의 청색 발광영역의 강도가 감소하였고, 그리고 505nm의 녹색 스펙트럼을 가진 BOS : Eu^{2+} 의 Intensity는 증가하였다. 이는 Blue emission band부터 Red emission band까지 재흡수가 이루어졌기 때문이다. 이는 에너지 전달의 이론과 일치한다. 녹색에서 황색의 범위를 가진 BOS : Eu^{2+} 를 혼합한 형광체의 혼합비율 증가로 CIE 색좌표가 순수한 BOS : Eu^{2+} 의 벡터로 작용하여 이동하였다. [27] 반면에 적색 밴드의 강한 Stoke's shift 때문에 효율이 약해 혼합형광체의 변환 효율성은 절반으로 효율성 문제가 크다. 앞으로도 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Ce}^{3+}/\text{Li}, \text{Mn}^{2+}$ 백색 색도와 연색성을 조절하기 위한 녹색 발광하는 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 형광체와의 혼합 또한 연구되어야 한다.

제 V 장 결 론

본 연구에서는 실리케이트 모체에 Ce^{3+} , Mn^{2+} 이온이 도핑된 형광체를 환원분위기상의 고상 반응법으로 제작하고 백색 발광 소자용 형광체로 이용하기 위해 발광특성을 연구 하였다. X선 회절 패턴을 분석하여 상기의 고상 반응법으로 합성된 형광체가 $P_{21/a}$ 의 공간 구조군을 가지는 orthorhombic 구조의 단일상임을 확인하였다. 광여기 및 발광 스펙트럼을 통하여 335 nm 부근에서 최대 흡수치가 나타나며, 380 nm 부근의 넓은 청색과 610 nm 부근의 적색 발광이 동시에 보이며, 이는 Mn^{2+} 의 ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$ 금지된 전이와 Ce^{3+} 의 4f-5d 허용된 전이특성에 기인한다. 또한 Ce^{3+} 이온과 Mn^{2+} 이온간의 강한 상호작용을 에너지 전이 이론과 결정장 효과 및 도핑에 따른 결정구조의 미세변화의 관점에서 조사하였다. 또한 발광 천이시간 측정 결과와 전자 상자성 공명 측정결과의 상호관계는 Ce^{3+} 이온의 도핑에 따라 Mn^{2+} 이온자리 주변의 국지적 결함을 야기 시킴으로써 선택규칙에 반하는 광 활성화전이가 가능케 됨을 설명해준다.

상대적으로 황색 발광이 약한 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Ce}^{3+}/\text{Li}$, Mn^{2+} 형

광체를 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 형광체 ($E_m = 505 \text{ nm}$)와 함께 Weight 비율에 맞게 혼합하여 순수한 백색을 구현하였으며, 이에 따른 PL 스펙트럼에서도 에너지 전달 메커니즘을 확인하였다. 따라서 본 연구의 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Ce}^{3+}/\text{Li}, \text{Mn}^{2+}$ 형광체와 이를 이용한 백색 발광 소자는 종래의 디스플레이 분야뿐만 아니라 고연색성의 따뜻한 발광색이 필요한 조명용 백색 발광 소자까지 다양하게 응용이 가능한 것으로 생각되어진다.



제 VI 장 참고 문헌

- [1] H. J. Round, *Electrical World*, 49, 309, 1907
- [2] CMS Technology 부품소재기술개발 사업보고서 2004, 5
- [3] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989)
- [4] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, S. Nagahama, and N. Iwasa, *J. Appl. Phys.*, **74**, 3911 (1993)
- [5] D. J. Robbins, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1550 (1979)
- [6] Ning Wang, Yi Dong, Shifan Cheng, and Yi-Qun Li, US patent 10,948,764 (08/04/2004, Intermix company)
- [7] S. Shionoya, W. H. Yen, "Phosphor Hand Book", CRC Press, NY, USA, (1998)
- [8] G. Balss, B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. (1994)
- [9] J. Michael Hollas., "Basic Atomic and Molecular Spectroscopy", Springer-Verlag,(2001)

- [10] G. F. Imbusch, Inorganic Luminescence, ed. By M. D. Lamb, in Luminescence Spectroscopy, Academic Press (1978)
- [11] 이흥락, 박정학, 이상학, 이용일, 유광식., “대학기기분석”, 백전아카데미 (2000)
- [10] 이흥락, 박정학, 이상학, 이용일, 유광식., “대학기기분석”, 백전아카데미 (2000)
- [11] D.J. Dexter, J. Chem. Phys. 21 (1953) 836.
- [12] Kyeong Youl Jung , Joo Hyun Kim, “Effective energy transfer between Ce^{3+} and Eu^{2+} in $CaAl_2Si_2O_8$ host under vacuum ultraviolet illumination” Journal of Luminescence
- [13] J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Choi, H. L. Park, S. I. Mho, G. C. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2931 (2004)
- [14] Yukio Narukawa, Isamu Niki, Kunihiro Izuno, Motokazu Yamada, Yoshinori Murazaki, and Takashi Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L371 (2002)
- [15] Yuichi Sato, Nobuyuki Takahashi and Susumu Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L838 (1996)
- [16] J. K. Park, M. A. Lim, C. H. Kim, and H. D. Park, J. T. P., S. Y. Choi, *Appl. Phys., Lett.* **82**, 683 (2003)

- [17] W. J. Yang, L. Luo, T. M. Chen, and N. S. Wang, *Chem. Mater.*, **17**, 3883 (2005)
- [18] W. Ding, J. Wang, Z. Liu, M. Zhang, Q. Su, and J. Tang, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, J122 (2008)
- [19] S. Ye, X. M. Wang, and X. P. Jing, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, J143 (2008)
- [20] C. Guo, L. Luan, X. Ding, D. Huang, *Appl. Phys.* **A91**, 327 (2008)
- [21] William M. Yen and Marvin J. Weber, *Inorganic Phosphors*, CRC Press, NY, USA, (2004).
- [22] J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Choi, and H. L. Park, *Solid State Commun.*, **133**, 187 (2005)
- [23] Z. Hao, Z. Nie, S. Ye, R. Zhong, X. Zhang, L. Chen, X. Ren, S. Lu, X. J. Wang, and J. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, H606 (2008)
- [24] U. Caldiño G., *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 7127 (2003)
- [25] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **91**, (2000) 156.
- [26] Jong Su Kim, Pyung Eun Jeon, Yun Hyung Park, Jin Chul Choi, and Hong Lee Park, *Journal of The*

Electrochemical Society. 152 (2005) H29.

[27] J.S. Kim, P.E. Jeon, Y.H. Park, J.C. Choi, H.L. Park,
Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 3696.



감사의 글

2년 전 아무것도 모르고 연구가 하고 싶어서 연구실에 들어온 저에게 관심과 걱정과 질책을 아낌없이 보내주신 저를 아는 모든 분들께 감사의 말을 글로 표현 하고자 합니다.

먼저 저의 연구에 대한 열정과 연구의 철학을 알려주신 지도교수님 김종수 교수님께 깊은 존경과 감사를 드립니다. 그리고 항상 넉넉한 웃음과 관심 그리고 지원을 아끼지 않고 주신 정연태 교수님과 정용석 교수님, 김종태 교수님, 오정수 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

실험실에서 실험실 장으로써 무거운 책임감을 감수하며 항상 웃음을 잃지 않고 연구 하였던 재홍선배, 과제 관리와 연구원의 열정과 연구자세 그리고 모든 생활의 진반을 항상 관심과 열정을 몸소 보여주신 광원선배, 그리고 사회에 진출하셔서도 항상 실험실 생각과 저에게 아낌없는 조언과 질책을 주신 성훈선배, 부원선배, 남식선배, 광일선배 정말 미안하고 감사합니다. 그리고 바쁘다는 핑계로 잘 챙겨주지 못하고 신경써주지 못해 항상 미안한 형석이 그리고 귀염둥이 상현아 정말 미안하고 고맙다.

그리고 2년이란 길지도 짧지도 않는 시간이었지만 항상 웃음을 잃지 않도록 먼발치에서 응원해준 민경누나, 유현형님, 우리 조형, 영진이, 민철이, 뽕상, 재경이, 성욱이, 연민이, 지은이, 희진이 등

여러 누나, 형님, 후배들 덕분에 정말 재미있었습니다. 또 사무실에서 언제나 저희를 지원 사격해주는 양쌤과 탁쌤에게도 감사의 마음을 전하고 싶습니다.

마지막으로 항상 하고자 하는 신념과 웃음을 잃지 말고 대학원생을 즐겁게 하라고 뒷바라지 해주신 우리 아버지, 어머니께 너무나도 존경하고 감사합니다. 그리고 서울 타지에서 고생 하면서도 오빠걱정으로 항상 생각 해주는 하나뿐인 내 여동생 소윤아 정말 고맙다.

이렇게 많은 관심과 애정으로 지켜 봐주시고 돌봐주신 모든 분들에 힘입어 학위논문이 나왔습니다. 이제는 또 다른 출발점으로 나가 보다 열심히 생활하는 것이 그 감사에 보답하는 것이라 생각합니다. 다시 한 번 깊은 감사드립니다.

