Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 17, No. 4 (2007) 156-159

Photoluminescence properties of $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ red phosphor depending on Mn concentration and fluxes

W.J. Park, M.K. Jung, J.W. Moon and D.H. Yoon†

School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received June 1, 2007)
(Accepted July 30, 2007)

Abstract The red emission properties of Mn^{4+} doped $SrAl_{12}O_{19}$ prepared by the solid-state reaction was investigated, in order to verify its potential to act as the red emitting phosphor of white LEDs. The emission spectrum exhibits a narrow band between 600~700 nm with four sharp peaks occurring at about 643, 656, 666, 671 nm due to the $^2E \rightarrow {}^4A_2$ transition of Mn^{4+}. The excitation spectrum exhibits a broad band between 200~500 nm with three peaks occurring at about 338, 398 and 468 nm, respectively. Moreover, the relative emission intensity of $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ with or without CaF_2 and MgO fluxes measured at excitation source 390 nm. The relative emission intensity of $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ containing 0.67 mol% MgO was approximately 30 % higher than that of the base composition sample. Strontium hexa-aluminate measured at room temperature as a function of the substituted Mg concentration. MgO was added to replace part of the Al_2O_3. Also, the relative emission intensity of $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ containing 0.67 mol% MgO and 0.67 mol% CaF_2 was approximately about 48 % higher than that of the base composition $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$.

Key words $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$, Red phosphor compensate effect, Luminescence, Mn^{4+} transition, White LEDs

$SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 적색 형광체의 플럭스와 Mn 농도에 따른 영향 및 발광특성

박우정, 정몽권, 문지욱, 윤대호†

성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

(2007년 6월 1일 접수)
(2007년 7월 30일 심사완료)

요 약 본 연구에서는 장파장 UV 영역하에서 비교적 우수한 발광강도를 가지는 적색 형광체를 얻기 위하여 고상법으로 합성하여 발광특성을 관찰하였다. $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 적색 형광체의 발광강도는 Mn^{4+}의 $^2E \rightarrow {}^4A_2$ 천이 때문에 643, 656, 666, 671 nm에서 4개의 sharp한 peak이 600~700 nm의 영역에서 발생하였으며, 여기스펙트럼은 250~550 nm 넓은 영역에서 338, 398, 468 nm 3개의 peak이 발생하였다. 또한 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$에 0.67 mol% MgO를 함유한 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$의 상대적인 발광강도는 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 보다 약 30 % 정도 증가하였는데, 이러한 원인은 MgO가 첨가되어 Al_2O_3 부분에 대체되어진 것으로 사료된다. 또한, 발광강도를 향상시키기 위하여 0.67 mol% MgO를 함유한 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 시료에 CaF_2를 첨가하였다. 0.67 mol% CaF_2와 0.67 mol% MgO를 함유한 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$의 656 nm에서의 상대적인 발광강도는 융제를 첨가하지 않은 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$보다 약 48 % 이상 증가하였다.

1. 서 론

최근 첨단산업의 발달로 신기능성 소재의 요구가 증대됨에 따라 새로운 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 LED는 반도체와 디스플레이에 이어 다음 세대를 이끌어갈 기술이 될 것이다. 또한 고효율의 LED칩의 개발뿐만 아니라 패키징 할 때 반드시 필요한 기술이 형광체이기 때문에 많은 연구역량을 기울여야 한다. 기존 디스플레이 및 조명 시스템에 많이 사용되는 형광물질들은 대부분 360 nm 이하의 단파장 UV와 진공자외선영역하에서 좋은 발광 특성을 가지지만 LED용으로 적용이 어렵다. 따라서 장파장 UV와 청색광을 에너지원으로 하는 효율적인 새로운 조성의 형광물질 개발이 시급하다[1]. White LED 구현 방법에는 크게 두 가지로 나누는데 첫 번째 방법은 고휘도 InGaN계 청색(~460 nm) LED에 YAG : Ce 황색 형광체를 도포하여 백색광을 얻는 방법은 청색과 황색의 파장간격이 넓어 halo effect를 보이며 CT(Color Temperature), CRI(Color Rendering

†Corresponding author
Tel: +82-31-290-7388
Fax: +82-31-290-7371
E-mail: dhyoon@skku.edu

Index)의 조절이 어려운 단점을 지니는 반면, 장파장 UV 자외선 chip 위에 적색, 녹색, 청색 형광체를 조합하여 백색 광원을 얻는 방식은 형광등과 유사한 과정으로 백색광을 재현하여 아주 넓은 파장대의 스펙트럼을 가지고 있어 색안정성의 확보와 CT, CRI 조절이 가능하여 저비용, 고효율, 우수한 색순도를 가지는 백색 LED를 제조하는 것이 가능하다. 이러한 점에서 UV-LED를 개발하기 위해서는 고효율 발광 자외선 LED 기판과 이에 도포하기에 적절하고 발광강도가 우수한 형광체의 개발이 매우 중요하다 [2-5]. 따라서 본 연구에서는 백색 LED 구현을 위해 장파장 UV에서 높은 발광 특성을 가지는 적색, 녹색, 청색 형광체 중에서 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 적색 형광체의 특성을 연구하였으며, 310~390 nm의 긴 파장에 대한 높은 발광 특성과 Mn의 도핑 농도와 플럭스의 영향에 따른 발광특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

$SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 적색 형광체를 얻기 위하여 출발물질로 $SrCO_3$, Al_2O_3, $MnCO_3$을, 플럭스로서 CaF_2와 MgO를 사용하여 일반적인 고상 반응법으로 합성하였다. 시료가 일정한 조성이 되도록 칭량한 다음, 보다 효과적인 혼합 및 분쇄를 위하여 습식으로 24시간 혼합하였다. 남아있는 수분을 제거하기 위하여 105°C에서 24시간 건조시켰으며, air 분위기에서 1400~1600°C에서 각각 6시간 동안 소결하여 원하는 조성의 형광체를 합성하였다. 합성된 시료의 결정성을 확인하기 위해 X-선 회절 분석기 (XRD, 12 KW, Cuk_α)로 측정하였으며, 입자의 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, XL-30, Philips)로 측정하였으며, 형광체의 발광특성을 측정하기 위하여 빛 발광 및 여기 스펙트럼은 Xenon 방전램프를 내장한 photoluminescence spectrometer(PSI, Korea)를 사용하여 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 고상법으로 1500°C에서 6시간 동안 열처리된 Mn 도핑에 따른 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 적색 형광체의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 각각 Mn 0.05 mol%가 도핑된 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$의 합성된 형광체를 JCPDS 데이터(80-1195)[6]와 host 물질인 $SrAl_{12}O_{19}$ 모체를 서로 비교한 결과 거의 일치함을 보였다. 또한 도펀트와 첨가된 형광체는 $SrAl_{12}O_{19}$ 모체와 비교시 중간상이나 2차상은 나타나지 않았음을 알 수 있다.

Fig. 2는 1500°C에서 6시간 동안 열처리된 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 적색 형광체의 Mn 농도에 따른 여기스펙트럼과 발광스펙트럼을 나타내었다. 여기 스펙트럼의 경우 λ_{em}

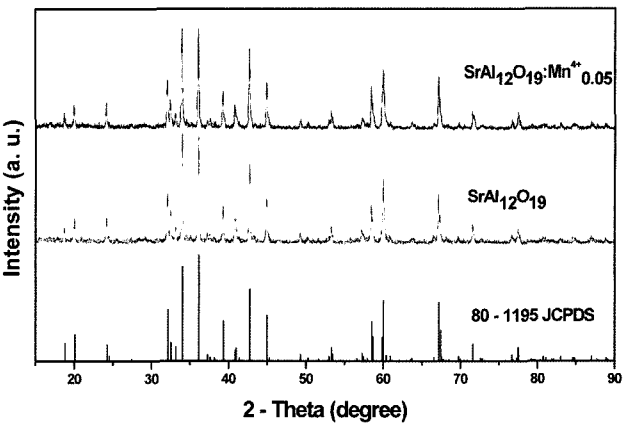

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ powders sintered at 1500 for 6 hrs in air.

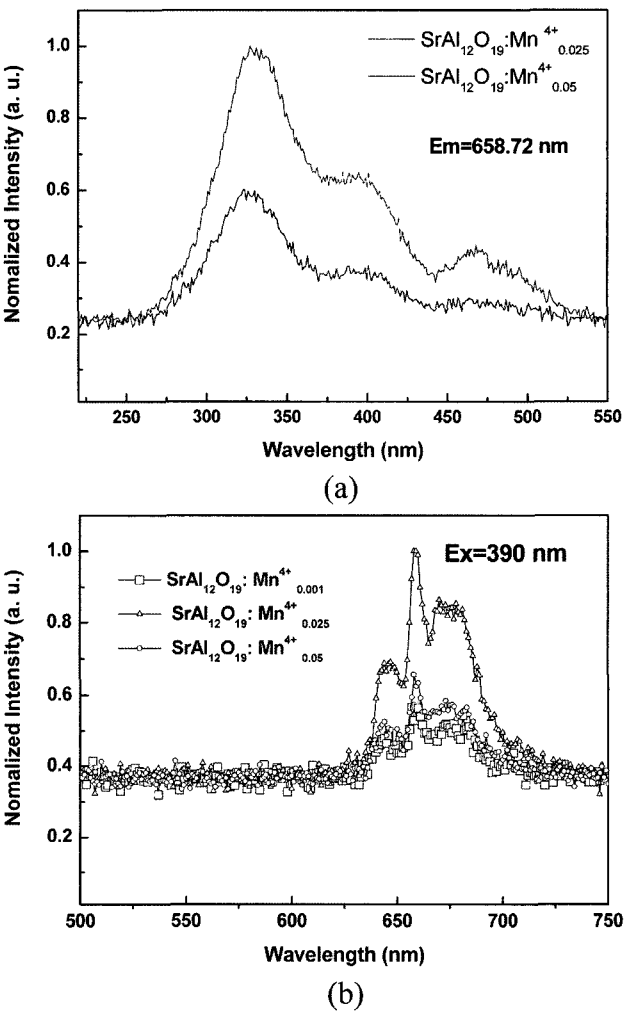

Fig. 2. (a) Excitation relative intensity of $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ monitored at λ_{em} = 658.72 nm and (b) Emission relative intensity of $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ monitored at λ_{ex} = 390 nm as a function of the Mn^{4+} concentrations.

을 658.72 nm로, 발광스펙트럼의 경우 λ_{ex}를 390 nm로 고정시켜 220~550 nm와 500~750 nm까지 주사하여 측정하였다. 여기스펙트럼(Fig. 2a)은 250~550 nm 넓은 영역에서 338, 398, 468 nm 3개의 peak이 발생하였다. NUV light 입사시 GaN-based LED 구동시 최대 효율의 발광강도를 나타내며 390 nm 여기시 338 nm excitation peak의 60 %를 나타내었다. 발광스펙트럼(Fig. 2b)은 Mn^{4+}의 $^2E \rightarrow {}^4A_2$ 천이에 의해 643, 656, 666, 671 nm에서 4개의 sharp한 peak이 600~700 nm의 영역에서 발생하였으며, Mn 농도가 0.025 mol% 일 때 상대적인 발광강도가 최대로 증가하다가 그 이후 감소하였다. 이는 Mn^{4+}의 농도가 0.025 이상이 되면 발광 강도가 급격히 줄어드는데, Leverenz 등의 보고에 의하면 적당량 이상의 도펀트가 첨가될 경우 형광체의 구조적 불균일성이 증가하여 발광세기가 떨어지게 된다. 즉, 도펀트의 양이 증가할수록 이 도펀트들이 응집되거나 이온대를 형성하여 비발광 중심 또는 킬러로 변화되고, 특히 활성 이온인 Mn^{4+} 활성 이온의 농도가 증가할수록 이웃 산소에 최근접 하고 산소의 빈자리가 형성되며 이에 따라 Mn^{4+} 이온과 산소이온의 거리가 짧아져서 이웃하는 활성 이온들 사이에 전지 쌍극자 상호작용의 증가를 유발하고, 이것이 이온대를 형성하여 비발광 중심이나 킬러로 작용한다고 볼 수 있다. 그러나 위 실험에서 고정시킨 Mn 농도 외에 다른 도핑 농도 에서도 발광세기가 같은 경향성을 가지고 있는지는 좀 더 많은 연구가 필요한 것으로 사료된다.

Fig. 3은 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 및 CaF_2와 MgO의 플럭스를 각각 0.67 mol% 투입한 형광체 분말의 발광 스펙트럼을 관찰하였다. $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$에 0.67 mol% MgO를 함유한 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$의 상대적 발광강도는 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 보다 약 30 % 정도 증가하였으며, 이러한 원인은

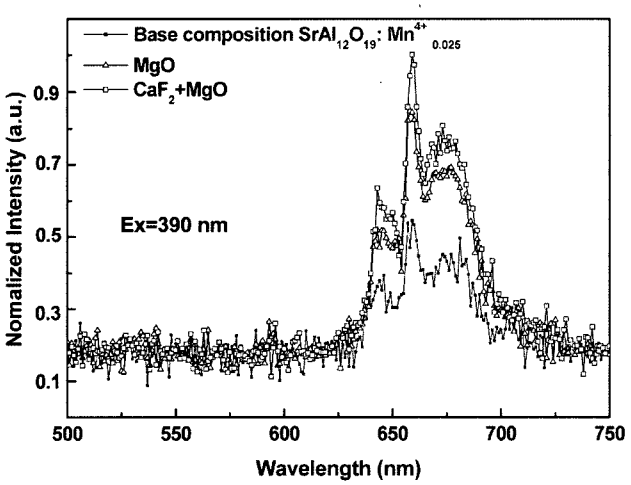

Fig. 3. Effect of fluxes containing CaF_2 and MgO on the photoluminescence properties of $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ red phosphor monitored at $\lambda_{ex} = 390$ nm.

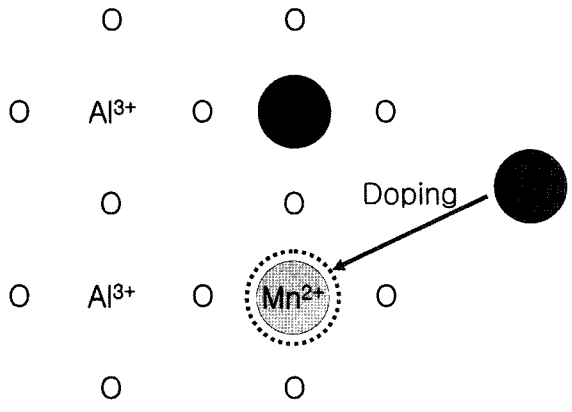

Fig. 4. Effect of Mg^{2+} charge compensation in $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$.

MgO가 첨가되어 Al_2O_3 부분에 대체되어진 것으로 사료된다. 또한, 발광강도를 향상시키기 위하여 0.67 mol% MgO를 함유한 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 시료에 0.67 mol%의 CaF_2를 첨가하였다. 0.67 mol% CaF_2와 0.67 mol% MgO를 함유한 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$의 656 nm 에서의 상대적인 발광강도는 대략 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$보다 약 48 % 증가하였다. 이러한 급격한 발광강도의 증가의 원인은 다음과 같이 Fig. 4에 설명하였다.

Fig. 4는 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 내의 Mg^{2+} charge compensation 영향을 간략하게 나타내었다. $SrAl_{12}O_{19}$ 매트릭스 안의 Al^{3+}의 자리에 Mn^{4+} 치환 할 때 Mn ion 중 일부가 charge compensation effect 때문에 Mn^{2+} valence state 상태로 존재하나 이 Mn^{2+}의 형성은 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$의 발광효율 감소 야기한다[7]. 상대적인 발광강도는 Mn^{2+} valance state의 형성을 억제시키면 Mn^{4+} state ion이 증가되어짐에 따라 증가 할 것이다. 그러므로 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$는 Mn^{2+} 대신에 charge compensation 때문에 다른 2가의 ion과 함께 doping 하는 것을 필요로 하는 것으로 생각할 수 있다. Mg^{2+}는 Mg^{2+} 이온 반경이 Al^{3+}와 유사하기 때문에 ($r_{Mg}{}^{2+} = 87$ pm, $r_{Al}{}^{3+} = 70$ pm) Mn^{2+} 대신에 charge compensation이 적합할 것이다[8]. $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 준위에 국부적인 charge balance의 보상 때문에 Mn^{2+} valance state에 형성한 Mn ion 부분으로 추정할 수 있다. 그래서 Mn ion 부분은 $SrAl_{12}O_{19}$ matrix 내의 Al^{3+} 대신 치환된 Mn^{4+} ion 주위에 charge compensation 때문에 Mn^{2+} valance state가 형성 되어질 것으로 사료되며 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$의 MgO에 의한 발광강도의 증가는 Mn^{2+} 대신에 Mg^{2+} charge compensation 때문에 Mn^{4+} 내의 ion의 비율증가에 의한 것으로 설명되어질 수 있다. 향후 $SrAl_{12}O_{19}$ matrix 내의 Mn ion의 Mn^{2+} valance state의 형성에 관한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 백색 LED 구현을 위해 장파장 UV에서 높은 발광 특성을 가지는 적색, 녹색, 청색 형광체 중에서 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 적색 형광체의 특성을 연구하였다.

$SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 적색 형광체의 발광스펙트럼은 Mn^{4+}의 $^2E \rightarrow {}^4A_2$ 천이 때문에 643, 656, 666, 671 nm에서 4개의 sharp한 peak이 600~700 nm의 영역에서 발생하였으며, 여기스펙트럼은 250~550 nm 넓은 영역에서 338, 398, 468 nm 3개의 peak이 발생하였다. 또한 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$에 0.67 mol% MgO를 함유한 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$의 상대적 발광강도는 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 보다 약 30 % 정도 증가하였으며, 0.67 mol% MgO를 함유한 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 시료에 CaF_2를 첨가시 0.67 mol% CaF_2와 0.67 mol% MgO를 함유한 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$의 656 nm에서의 상대적인 발광강도는 대략 $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$보다 약 48 % 이상 증가하였다. 이러한 원인은 MgO가 첨가되어 Al_2O_3 부분에 대체 되어진 것으로 보이며, 이에 관한 메커니즘이 더 연구되어져야 할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

[1] C.H. Hong, "The latest research trend of white - emitting LEDs for semiconductor illumination", KIEEME 14[11] (2001) 25.

[2] S.J. Hong, "White-light development technology trend", Bull. of the KIEEME 14[11] (2001) 20.

[3] M. Schoichi, "Light emitting diode display", Electronic Display (1998) 199.

[4] J.M. Lee, J.G. Yoo, D.H. Park and K.S. Sohn "A search for red phosphors using genetic algorithm and combinatorial chemistry", J. Korean Ceram. Soc. 40[12] (2003) 1170.

[5] S. Qiang, C. Barthou, J.P. Denis, F. Pelle and B. Blanzat, "Luminescence and energy transfer in Y_2O_3 co-doped with Bi^{3+} and Eu^{3+}", J. Lumin. 28 (1983) 1.

[6] T.R. Wagner and M.O'Keeffe, "Bond lengths and valences in aluminates with the magnetoplumbite and β-alumina structures", J. Solid State Chem. 73 (1988) 211.

[7] H.W. Leverenz, "An introduction to luminescent of solids", Dover, New York (1968) 333.

[8] T. Murata, T. Tanoue, M. Iwasaki, K. Morinaga and T. Hase, "Fluorescence properties of Mn^{4+} in $CaAl_{12}O_{19}$ compounds as red-emitting phosphor for white LED", J. Luminescence 114 (2005) 207.