

## SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: Ce<sub>x</sub><sup>3+</sup>, Eu<sub>0.01</sub><sup>2+</sup>에서 시간분해 Photoluminescence을 이용한 청색발광에 관한 연구

김광철<sup>†</sup> · 최진수<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>한국기술교육대학교 문리HRD학부 물리학과

<sup>\*</sup>국방과학연구소

### A Study on the Blue Emitting SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Ce<sub>x</sub><sup>3+</sup>,Eu<sub>0.01</sub><sup>2+</sup> Using Time-resolved Photoluminescence

Gwang Chul Kim<sup>†</sup> and Jin Soo Choi<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>Physics Department, School of Liberal Arts and HRD, KOREATECH

<sup>\*</sup>Agency for Defence Development

#### ABSTRACT

SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Ce<sub>x</sub><sup>3+</sup>,Eu<sub>0.01</sub><sup>2+</sup> phosphors were synthesized through a combustion process and their optical properties were investigated using time-resolved photoluminescence. A PL spectrum showed two dominant peaks which appeared at 300 and 410 nm. It is seen that, as the Ce<sup>3+</sup> concentration increases, the intensity of 300 nm decreases and the intensity of 410 nm increases. This behavior has been explained by two independent energy transfer mechanism. The first energy transfer occurs from Ce<sup>3+</sup> ion to Eu<sup>3+</sup> ion. The second energy transfer takes place from Ce<sup>3+</sup> ion to Ce<sup>3+</sup>-O<sub>ME</sub> complex created in the magnetoplumbite structural host materials. The blue emitting 410 nm peak has been explained by both energy transfer mechanisms.

**Key Words** : Photoluminescence, Energy transfer mechanism, magnetoplumbite

#### 1. 서 론

디스플레이, 의료진단장비, 램프와 같은 분야에서 청색발광 다이오드 개발이 중요한 이슈로 대두됨에 따라 청색 발광 형광체에 대한 개발도 중요한 부분을 차지한다[1,2]. 형광체의 발광은 결정구조와 물리적 특성이 안정되어 있는 모물질(host material)에 Ce, Eu, Tb, Bi, Mn 등의 불순물을 첨가하여 발광을 일으키게 한다[3,4]. 근래에는 모물질로 레이저용 결정을 사용하기도 한다[5]. 청색발광 형광체는 녹색이나 빨강색 형광체에 비하여 발광 에너지밴드 간격이 커야 하므로 상대적으로 개발이 힘들뿐만 아니라 높은 양자효율을 얻기 위하여 더 많은 노력을 필요로 한다[6]. 본 연구에서 모물질로 사용한 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 결정구조는 magne-

toplumbite이며 P<sub>63</sub>/mmc의 space group을 가진다[7]. 이 모물질에 희토류의 이온을 불순물로 첨가하면 희토류 이온은 Sr<sup>2+</sup>자리에 치환된다. 같은 결정구조를 가지는 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>에 Eu<sup>2+</sup>와Ce<sup>3+</sup>를 첨가하여 청색형광체를 얻기 위한 이전 연구에서는 Ce<sup>3+</sup>의 발광으로 인하여 단일 청색 발광을 얻지 못하였다[8].

본 연구에서는 모물질SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>에 불순물로 Eu<sup>2+</sup>와 Ce<sup>3+</sup>를 첨가하였으며 발광의 세기를 높이기 위하여 Eu<sup>2+</sup>의 농도를 1 mol%로 고정시키고 Ce<sup>3+</sup>의 농도를 1에서 9 mol%까지 변화 시켰다. 먼저SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Eu<sub>0.01</sub><sup>2+</sup>에서 Ce<sup>3+</sup>의 가용성 한계 (solid solubility limit)를X-ray 회절실험을 통하여 결정하였다. 또한 Ce<sup>3+</sup>의 농도에 따른 발광특성을 조사하여 청색형광체로 사용가능 여부를 결정하였으며 이러한 발광특성에 대한 원인들을 에너지 전이 (energy transfer) 현상으로 분석하였다.

<sup>†</sup>E-mail : kim@koreatech.ac.kr

## 2. 실험방법

본 실험의 시료인  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}_{0.01}^{2+}$ 는 연소법 (combustion method)으로 합성하였다. 초기 물질로는  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였으며 연소과정을 촉발시키기 위하여  $\text{urea}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)$ 를 첨가하여  $1050^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 반응시켰다. 불순물로 첨가한  $\text{Ce}^{3+}$ 와  $\text{Eu}^{2+}$ 의 농도는  $\text{Eu}^{2+}$ 를 0.01 mole 비로 고정시키고  $\text{Ce}^{3+}$ 를 0.01에서 0.09 mole비까지 변화시켰다.  $\text{Eu}^{2+}$ 로 안정시키기 위하여 25%의 수소와 75%의 질소 분위기에서 6시간 동안  $900^\circ\text{C}$ 에서 열처리하였다. 얻어진 시료는 X-선 회절 시험을 통하여 상을 확인하였다.

시간 분해 photoluminescence 스펙트럼의 측정은 펄스 형의 여기 광원으로 발광 이온을 들뜨게 한 후에 지연시간을 다르게 한 반복 시험을 통하여 시간 분해된 발광 스펙트럼을 얻는다. 여기 광원으로는 Nd-YAG 레이저(Quantel, Brilliant w)를 Q-switching 상태에서 266 nm 파장의 제4조화파를 발진하여 사용하였으며 석영렌즈로 시료의 표면에 접속하여 조사하였다. 시료에서 방출한 빛은 석영렌즈로 집속하여 optical fiber bundle을 사용하여 분광기(Acton Research SpectraPro-300i, SP-308) 슬릿에 입사시켰으며 시료 면에서 반사되거나 산란된 여기 광원은 필터로 차단하였다. 지연시간, gating time, 파장선택 및 scanning, 반복측정, 데이터 처리는 컴퓨터로 제어하였다. 이에 대한 측정 장치도는 Fig. 1에서 나타내었다.

## 3. 이 론

에너지 전달의 발광 현상에 대한 이론적인 연구는 Forster [9]에 의해 처음 시작되었다. 그는 다른 두 종류의 분자 사이에서 발생하는 에너지 전달을 donor와 acceptor 간의 전기적 dipole-dipole 상호작용에 의한 비 방사(non radiative) 전달로 가정하여 에너지 전달 확률을 이론적으로 계산하였다. Donor와 acceptor사이의 에너지전달의 확률은 다음 식으로 주어진다.

$$P_{DA} = \frac{2\pi}{h} \langle D, A^* | H_{DA} | D^*, A \rangle \int g_D(E) g_A(E) dE \quad (1)$$

여기에서  $g_D(E)$ 와  $g_A(E)$ 는 각각  $D^* \rightarrow D$  방사전이와  $A^* \rightarrow A$  흡수전이의 규격화된 선형 함수를 나타내고,  $|D^*, A\rangle$ 와  $\langle D, A^*|$ 는 각각 초기 상태와 에너지 전달 후의 상태를 나타낸다.  $H_{DA}$ 는 donor와 acceptor 간

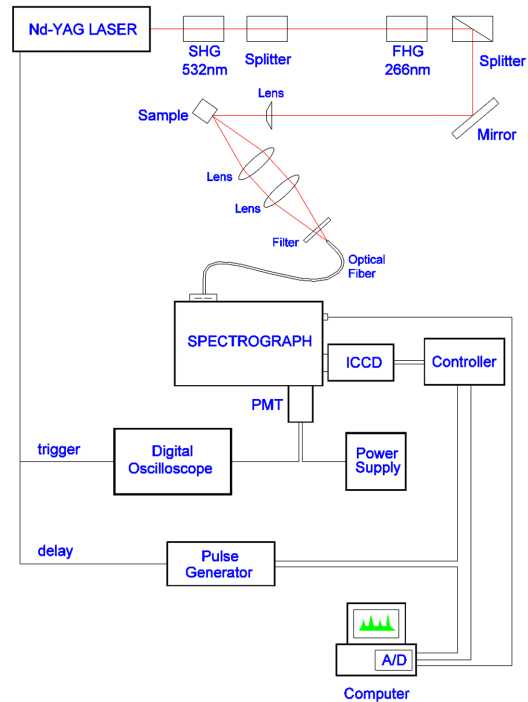


Fig. 1. A schematic diagram of time-resolved photoluminescence measurement.

의 상호작용이다. 이러한 확률적인 관계식이 실험적으로 측정된 발광 소멸곡선과 직접적으로 관계하기 위하여 한 이온에서부터 근접한 다른 이온으로의 에너지 전달 뿐만 아니라 시료 내에 분포된 수 많은 donor와 acceptor로부터의 발광을 통계적인 관점에서 다룬다[10]. 부피가  $V$ 인 시료 내에  $N_A$ 개의 acceptor가 존재할 때, 시간  $t=0$ 에 여기 되어 있는 donor가 시간이 지남에 따라 감소되는 발광 소멸곡선은 다음 식으로 주어진다.

$$P(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \prod_{k=1}^{N_A} \exp[-(W_{DA}(R_k) \cdot t)] \quad (2)$$

여기에서  $\tau_R$ 은 여기 된 donor가 주변과의 상호작용 없이 소멸되는 고유 수명시간(intrinsic lifetime)이며, donor와 acceptor 간의 거리  $R$ 에 대한 함수인 에너지 전달률  $W_{DA}(R)$ 이 주어지면 donor의 소멸함수를 구할 수 있다. Multipolar 상호작용에 의한 에너지 전달을 고려하면 에너지 전달률  $W_{DA}(R)$ 은 거리의  $n$ 승에 반비례하고 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$W_{DA} = \frac{t}{\tau_R} \left( \frac{R_0}{R} \right)^n \quad (3)$$

여기서  $R_0$ 는 임계거리를 나타내며,  $n$ 의 값은 dipole-dipole 상호작용일 경우에는 6, dipole-quadrupole 상호작용일 경우에는 8, quadrupole-quadrupole 상호작용일 경우에는 10을 갖는다

#### 4. 결과 및 논의

SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Ce<sub>x</sub><sup>3+</sup>,Eu<sub>0.01</sub><sup>2+</sup>는 모물질 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>에 Ce 불순물로 Eu<sup>2+</sup>를 0.01 mole 비로 고정시키고 Ce<sup>3+</sup>를 0.01에서 0.09 mole비까지 첨가하였음을 표현한다. 모물질 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>는 magnetoplumbite 결정구조와 P<sub>63</sub>/mmc의 space group을 가진다[7]. 이 구조에서 불순물인 Ce<sup>3+</sup>과 Eu<sup>2+</sup>은 Sr<sup>2+</sup>자리에 치환된다. 이 때 불순물이 Sr<sup>2+</sup> 자리에 치환될 수 있는 가용성 한계(solid solubility limit)는 Fig. 2에서 보여주는 것과 같이  $x = 0.09$ 이다. Fig. 2는 Ce<sup>3+</sup>를 0.01에서 0.09 mole 비까지의 첨가량에 따른 X-선 회절실험 결과이다. 여기에서  $x = 0.09$ 까지 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>와 같은 구조를 가짐을 알 수 있다.

Fig. 3은 Ce<sup>3+</sup>의 농도 변화에 따른 발광특성을 보여

주는 photoluminescence 스펙트럼들이다. 여기에서 Ce<sup>3+</sup>의 농도가  $x=0.01$ 일때, 300 nm의 peak와 410 nm 부근의 넓은 영역에 걸친 peak를 볼 수 있다. 300 nm의 발광은 Ce<sup>3+</sup>의 5d→4f에 의한 전형적인 peak이다. 그러나 410 nm부근의 발광 peak는 395~400 nm에서 나타나는 Eu<sup>2+</sup>의 4f<sup>6</sup>5d 밴드 전이로부터 발생하는 peak에 비하여 다소 넓게 분포되어 있다. 이는 Eu<sup>2+</sup>의 발광 peak와 다른 발광 peak가 중첩되어 나타나는 것으로 예측 할 수 있다. Ce<sup>3+</sup>의 농도가  $x = 0.05$ 까지 증가함에 따라 300 nm의 발광 peak는 급격히 감소하면서 상대적으로 410 nm의 발광 peak는 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 현상은 Ce<sup>3+</sup> 이온에서 방출한 전이 에너지가 410 nm peak에 에너지 전달이 일어났음을 알 수 있다. Ce<sup>3+</sup>의 농도가  $x=0.07, 0.09$ 에서는 300 nm의 발광 peak는 나타나지 않으면서 410 nm의 발광 peak만 증가한다. 이는 에너지를 전달 할 수 있는 acceptor 수가 제한되어 있으므로 에너지 전달을 일으키는 Ce<sup>3+</sup> 이온의 수가 일정하다. 그러므로 에너지 전달이 일어나지 않는 Ce<sup>3+</sup> 이온들은 서로간에 cross-relaxation이나 self-absorption 과정을 통하여 Ce<sup>3+</sup> 이온에서 방출한 전이 에너지를 소모한다. 그 결과로 300 nm peak가 사라진다.

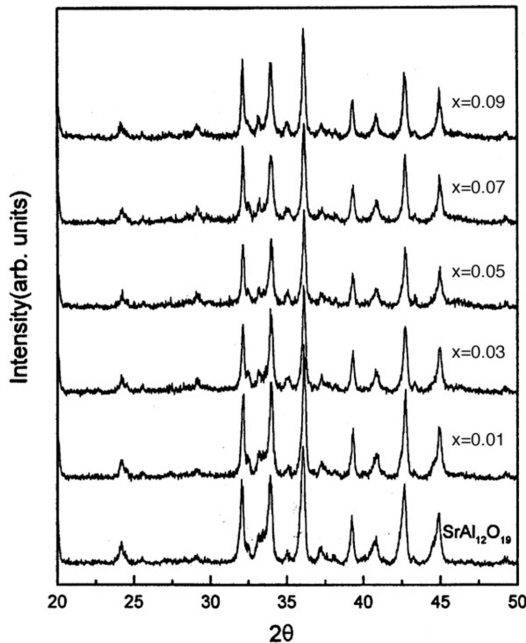


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Ce<sub>x</sub><sup>3+</sup>,Eu<sub>0.01</sub><sup>2+</sup> ( $x = 0.01 \sim 0.09$ ) at room temperature.

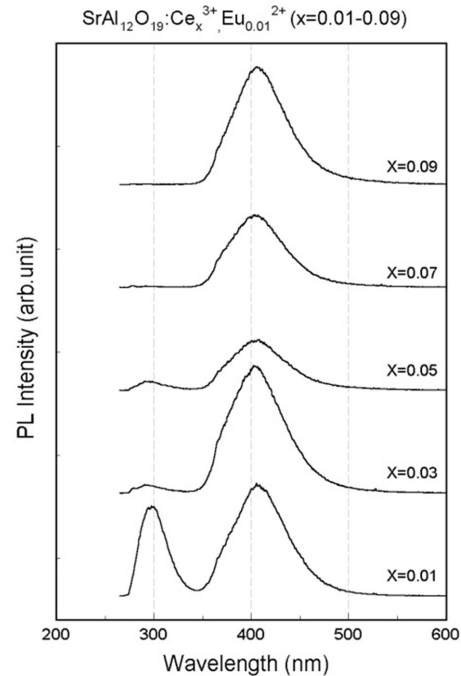


Fig. 3. PL spectra of SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Ce<sub>x</sub><sup>3+</sup>,Eu<sub>0.01</sub><sup>2+</sup> ( $x = 0.01 \sim 0.09$ ).

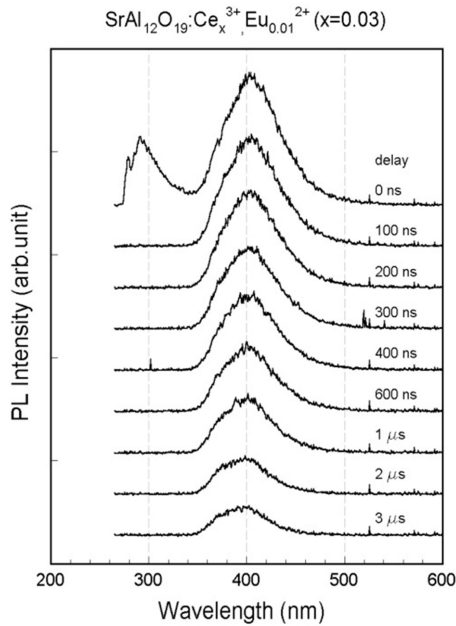


Fig. 4. Time-resolved PL spectra of  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Ce}_{0.03}^{3+}, \text{Eu}_{0.01}^{2+}$  (delay time = 0~3  $\mu\text{s}$ , gate time = 100 ns).

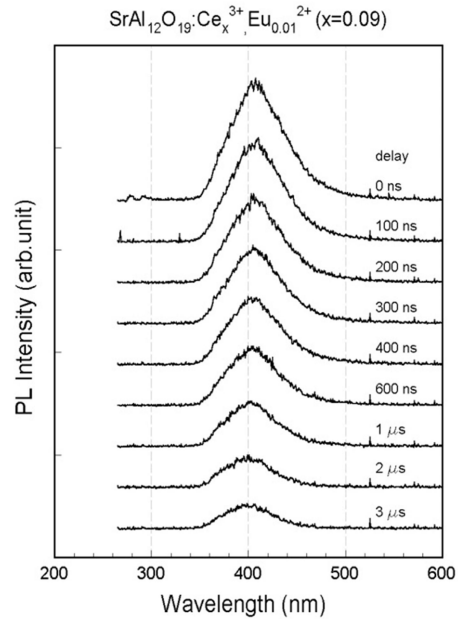


Fig. 5. Time-resolved PL spectra of  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Ce}_{0.09}^{3+}, \text{Eu}_{0.01}^{2+}$  (delay time = 0~3  $\mu\text{s}$ , gate time = 100 ns).

우리가 관심을 가지는 410 nm의 청색발광 peak가 어떤 과정에서 발생하는 peak들로 중첩되어 있는지를 알아보기 위하여 시간 분해 PL 스펙트럼들을 얻었다. Fig. 4는  $\text{Ce}^{3+}$ 의 농도가  $x=0.03$ 일때, 시간분해 PL 스펙트럼들이다. 이 스펙트럼은 지연시간을 0~3  $\mu\text{s}$ 까지 변화시키고 gate time을 100 ns로 일정하게 유지시키면서 얻었다. 여기에서 300 nm의 peak는 처음 스펙트럼(delay = 0 ns)에 나타난 후에 사라졌다. 이는  $\text{Ce}^{3+}$ 에서 일어나는 발광의 수명시간이 수십 ns 미만으로 매우 짧기 때문에 일어나는 현상이다. Fig. 5는  $\text{Ce}^{3+}$ 의 농도가  $x=0.09$ 일때, 시간분해 PL 스펙트럼이다. 여기에서 300 nm peak는 처음부터 나타나지 않았으나, 410 nm peak의 청색발광은 수명시간이 수  $\mu\text{s}$ 임을 알 수 있다. 시간에 따라 관측된 스펙트럼의 변화는 발광의 중심파장이 시간이 지남에 따라 410 nm에서 400 nm의 단파장 쪽으로 이동하며, 파형도 비대칭에서 대칭으로 변화한다. 이러한 현상은 410 nm의 청색발광이  $\text{Ce}^{3+}$ 에서  $\text{Eu}^{2+}$ 로의 에너지 전달에 의한 발광과 또 다른 전이에 의한 발광이 합쳐져 있다는 사실을 보여준다. 여기에서 나타나는 또 다른 전이는 magnetoplumbite 결정의 구조적 특성에 의하여 나타나는 발광으로 설명할 수 있다[11].

모물질  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 는 magnetoplumbite 결정구조를 가

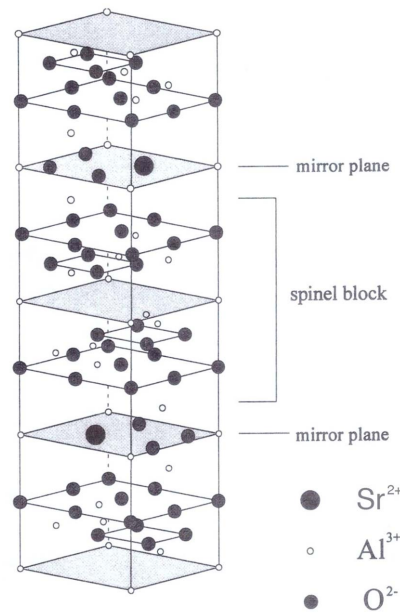


Fig. 6. The magnetoplumbite unit cell of  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ .

지며, Fig. 6에서와 같이  $\text{Sr}^{2+}$  이온이 위치하는 면이 거울 면(mirror plan)이 된다. 만일 불순물  $\text{Ce}^{3+}$  이온이 첨가되면,  $\text{Sr}^{2+}$  이온의 자리에 치환된다. 이때  $\text{Ce}^{3+}$  이온 반경이  $\text{Sr}^{2+}$  이온반경보다 크기 때문에 치환된  $\text{Ce}^{3+}$  이

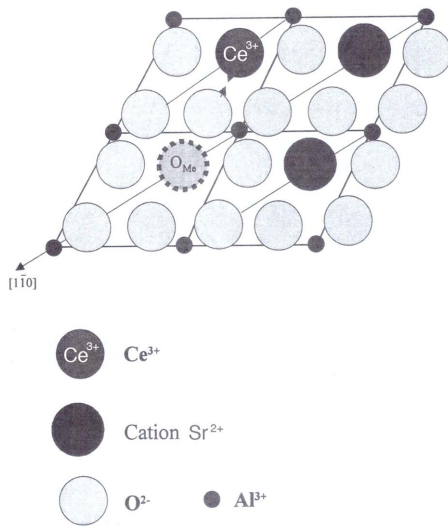


Fig. 7. The mirror plan of magnetoplumbite.

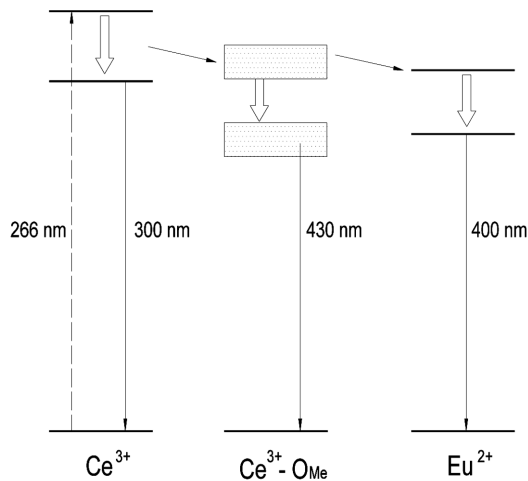


Fig. 8. Schematic diagram of energy transfer in SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: Ce<sub>x</sub><sup>3+</sup>, Eu<sub>0.01</sub><sup>2+</sup>. It shows (1) Ce<sup>3+</sup> → O<sub>Me</sub>-Ce<sup>3+</sup> transfer (2) Ce<sup>3+</sup> → Eu<sup>2+</sup> transfer.

은 변형력을 받게 된다. 치환되는 Ce<sup>3+</sup> 이온수가 증가함에 따라 변형력이 증가하여 결정구조가 뒤틀리게 된다. 그 결과로 Sr<sup>2+</sup> 이온자리에 산소이온이 치환하게 되며, 이 산소가 Metal자리에 치환한다고 하여 O<sub>Me</sub>로 표현한다. 이 O<sub>Me</sub>는 Ce<sup>3+</sup> 이온과 함께 O<sub>Me</sub>-Ce<sup>3+</sup> 복합체를 형성하여 효과적인 에너지 전달이 발생하는 것으로 알려져 있다[12]. 이 과정을 Fig. 7에서 보여준다. 그러므로 410 nm 부근의 넓은 발광 peak는

Ce<sup>3+</sup>로부터 에너지 전달이 400 nm에서 발생하는 Eu<sup>2+</sup>의 발광과 이보다 긴 파장영역에서 발생하는 O<sub>Me</sub>-Ce<sup>3+</sup> 복합체의 발광이 중첩되어 있음을 알 수 있다. 이들 에너지 전달과정은 Fig. 8에서 보여준다. 이 두 발광 일어나는 시간적인 순서는 Fig. 5에서 관측한 결과로 알 수 있다. 처음에는 O<sub>Me</sub>-Ce<sup>3+</sup> 복합체의 발광과 Eu<sup>2+</sup>의 발광이 중첩되어 410 nm에서 peak가 발생했다가 시간이 지남에 따라 O<sub>Me</sub>-Ce<sup>3+</sup> 복합체의 발광이 점점 약해지므로 410 nm peak가 400 nm로 이동하게 된다. Delay time이 3 μs일 때 O<sub>Me</sub>-Ce<sup>3+</sup> 복합체의 발광은 사라지고 400 nm의 Eu<sup>2+</sup> 발광만이 남게 됨을 알 수 있다.

## 5. 결 론

청색발광 형광체인 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Ce<sub>x</sub><sup>3+</sup>,Eu<sub>0.01</sub><sup>2+</sup>는 연소법으로 합성하였으며, 불순물인 Ce<sup>3+</sup>의 가용성한계가 x = 0.09임을 x-ray 회절실험을 통하여 알 수 있었다.

Ce<sup>3+</sup>의 농도 변화에 따른 PL spectra에서 300 nm peak와 410 nm 주위의 넓은 peak를 관측하였다. 300 nm의 발광은 Ce<sup>3+</sup>의 5d→4f에 의한 전형적인 peak이나 410 nm부근의 발광 peak는 395~400 nm에서 나타나는 Eu<sup>2+</sup>의 4f<sup>6</sup>5d 밴드 전이로부터 발생하는 peak와 다른 발광 peak가 중첩되어 나타나는 것으로 예측하였다. Ce<sup>3+</sup>의 농도 x가 증가함에 따라 300 nm의 발광 peak는 급격히 감소하면서 상대적으로 410nm의 발광 peak는 증가하는 것을 관측할 수 있었다. 이 현상은 Ce<sup>3+</sup> 이온에서 방출한 전이 에너지가 410 nm peak로 에너지 전달이 일어났음을 알 수 있다.

우리가 관심을 가지는 410 nm의 청색발광 peak가 어떤 에너지 전달과정들로 중첩되어 있는지를 알아보기 위하여 시간 분해 PL spectra를 얻었다. 여기에서 Ce<sup>3+</sup>에서 일어나는 발광의 수명시간은 수십 ns 미만으로 매우 짧지만 410 nm peak의 청색발광은 수명시간이 수 μs임을 알 수 있었다. 410 nm 부근의 넓은 발광 peak는 Ce<sup>3+</sup>로부터 에너지 전달이 400 nm에서 발생하는 Eu<sup>2+</sup>의 발광과 이보다 긴 파장영역에서 발생하는 O<sub>Me</sub>-Ce<sup>3+</sup> 복합체의 발광이 중첩되어 나타났음을 알 수 있었다.

## 감사의 글

이 논문은 한국기술교육대학교 교육연구 진흥비 지원 프로그램에 의하여 수행되었음.

## 참고문헌

1. S. Shionoya and W. M. Yen, "Phosphor Handbook", CRC Press, Chap. 5, 1999.
2. Y. C. You, N. Park, K. H. Jung, H. L. Park, G. C. Kim, S. I. Mho, and T. W. Kim, "Luminescence of cerium doped  $Mg_4Nb_2O_9$  phosphor", J. Material Sci. Lett., Vol. 13, pp. 1682-1683, 1994
3. K. I. Seo, J. H. Park, G. C. Kim, and J. H. Yoo, "High Efficient Transparent  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  phosphor film on quartz glass", J. Luminescence, Vol. 129, pp.715-719, 2009.
4. K. H. Kwon, W. B. Im, H. S. Jang, H.S. Yoo, and D. Y. Jeon, "Luminescence Properties and Energy Transfer of Site-Sensitive  $Ca_{6-x-y}Mg_{x-z}(PO_4)_4:Eu^{2+}_y, Mn^{2+}_z$  Phosphors and Their Application to Near-UV LED-Based White LEDs", Inorganic Chemistry, Vol.48, pp.11525-11532, 2009.
5. G. C. Kim and J. S. Choi, "A Study on the Energy Transfer of  $YAlO_3:Tb^{3+}$  Using Decay Curves", J. the Semiconductor & Display Technology, Vol. 14(1), pp.13-17, 2015.
6. J. S. Kim, H. L. Park, G. C. Kim T. W. Kim, and Y.H. Hwang "Luminescence Enhancement of  $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$  by  $Ge^{4+}$  and  $Li^+$  Doping", Solid State Comm., Vol. 126, pp.515-518, 2003.
7. J. M. P. J. Verstegen and A. L. N. Stevels, "The Relation between Crystal Structure and Luminescence in  $\beta$ -Alumina and Magnetoplumbite Phases," J. Luminescence, Vol. 9, pp.406-414, 1974.
8. H. S. Jeon, S. K. Kim, S. C. Kim, S. H. Park, H. L. Park, and S. I. Mho, "Indirect Energy Transfer of  $Ce^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$  in  $CaAl_{12}O_{19}$  Phosphor", Solid State Comm., Vol. 102(7), pp.555-559, 1997.
9. Th. Forster, Ann. Physik, Vol. 21, pp.55, 1948.
10. D. L. Huber, Phys. Rev., Vol. B20, pp.2307, 1979.
11. H. S. Jeon, S. K. Kim, H. L. Park, G. C. Kim, J. H. Bang, and M. Lee, "Observation of Two Independent Energy Transfer Mechanisms in  $BaAl_{12}O_{19}: Ce^{3+}_{0.06} + Eu^{2+}_x$  Phosphor", Solid State Comm., Vol. 120, pp.221-225, 2001.
12. A. L. N. Stevels, J. Luminescence, Vol. 20, pp.1797, 1999.

---

접수일: 2016년 5월 30일, 심사일: 2016년 6월 10일,  
 게재확정일: 2016년 6월 22일