

CaYAlO₄:Tb³⁺/Eu³⁺/Ce³⁺ 형광체의 광학적 특성 분석

강태욱* · 류종호** · 김종수** · 김광철***†

*부경대학교 LED공학협동과정, **부경대학교 융합디스플레이공학과,
***한국기술교육대학교 교양학부 물리학전공

Optical Properties of CaYAlO₄:Tb³⁺/Eu³⁺/Ce³⁺ Phosphors

Taewook Kang*, Jongho Ryu**, Jongsu Kim** and Gwang Chul Kim***†

*Interdisciplinary Program of LED and Solid State Lighting Engineering, Pukyong National University

**Department of Display Engineering, Pukyong National University

***†Physic Department, School of Liberal Arts, KOREATECH

ABSTRACT

Tb³⁺ or Eu³⁺ or Ce³⁺-doped CaYAlO₄ phosphor were synthesized by solid-state method. CaYAlO₄:Tb³⁺ is shown that the Tb³⁺-doping concentration has a significant effect on the ⁵D₄/⁵D₃ → ⁷F_J (J=6,...,0) emission intensity of Tb³⁺. The CaYAlO₄:Tb³⁺ phosphors show tunable photoluminescence from blue to yellow with the change of doping concentration of Tb³⁺ ions. The CaYAlO₄:Eu³⁺ phosphors exhibit a red-orange emission of Eu³⁺ corresponding to ⁵D₀, _{1,2}→⁷F_J (J=4,...,0) transitions. The CaYAlO₄:Ce³⁺ phosphors show a blue emission due to Ce³⁺ ions transitions from the 5d excited state to the ²F_{5/2} and ²F_{7/2} ground states. The decay time of CaYAlO₄:Tb³⁺ phosphors decrease from 1.33 ms to 0.97 ms as Tb³⁺ concentration increases from 0.1 mol% to 7 mol%. The decay time of CaYAlO₄:Eu³⁺ phosphors increase from 0.94 ms to 1.17 ms as Eu³⁺ concentration increases from 1 mol% to 9 mol%.

Key Words : CaYAlO₄:Tb³⁺, CaYAlO₄:Eu³⁺, Photoluminescence, White Light Emitting Diode

1. 서 론

현재 희토류 이온을 활성제로 사용한 산화물 형광체가 고체조명인 WLED(white light-emitting diodes)에서 주목을 받고 있다[1,2]. 고체조명으로 각광받고 있는 발광다이오드(Light emitting diode, LED)는 작은 크기, 환경친화성, 에너지 절약, 높은 휘도, 긴 수명 등으로 형광등이나 백열등을 추월할 수 있는 조명이다. 모든 WLED 장치 중에서 pc-WLEDs(phosphor-converted white LEDs)가 색온도 조절성, 적당한 연색지수, 높은 안정성 등의 장점 때문에 가장 주목 받고 있다[3]. 그래서 여기 파장과 발광파장, 열 안정성, 양자효율 등의 형광체 특성은 발광효율, 색온도 및

WLED(white light-emitting diodes)의 색재현을 결정하는데 중요한 역할을 한다. 즉, 실용적인 응용을 위해서는 효율적인 형광체를 설계하는 것이 필수적이다[4,5].

CaYAlO₄는 정방정계의 K₂NiF₄구조를 가지며, 황화물 혹은 질화물 계열의 소재보다 화학적으로 더 안정하다[6]. CaYAlO₄는 우수한 기계적 강도와 높은 열전도성과 같은 특성 때문에 형광체의 모체로 연구되고 있다.

활성제로써 가장 많이 사용되는 적색 발광 활성제 중 하나인 Eu³⁺이온은 주로 ⁵D₀-⁷F_J(J=0,...,4)의 전이로부터 기인하는 방출을 나타낸다. 또한, 호스트 격자 및 Eu³⁺의 도핑 농도를 선택함으로써, ⁵D₀레벨로부터의 적색 방출 및 Eu³⁺의 상위 ⁵D레벨(⁵D₁, ⁵D₂ 및 ⁵D₃)로부터의 청색 및 녹색 방출을 동시에 얻을 수 있다[7,8].

또 다른 활성제로써 Tb³⁺이온은 녹색을 방출하는 이온

†E-mail: kim@koreatech.ac.kr

으로 대표되기도 하지만, 더 높은 에너지 준위로부터 청색을 함께 방출하기도 한다. 이러한 청색 및 녹색발광은 Tb³⁺이온의 ⁵D₄ 및 ⁵D₃ → ⁷F_j(j=6,...,0) 전이로부터 기인하는 발광 스펙트럼을 가진다. Tb³⁺이온이 첨가된 형광체의 흡수는 모체의 종류에 따라 변동성이 있지만 보통 210-270 nm 사이의 넓은 스펙트럼을 나타낸다. 농도 소광과 교차완화는 Tb³⁺이온이 활성제로 쓰인 형광체에서 잘 알려져 있는 현상이며 이는 채택되는 모체와는 독립적으로 발생한다[9,10].

Ce³⁺ 이온은 4f¹의 전자배열을 가지며, 여기 준위는 4f¹5d¹이다. 기저준위인 4f¹은 스핀-궤도 상호작용에 의해 ²F_{5/2}와 ²F_{7/2} 준위로 나뉜다. 4f → 5d 전이 에너지는 Ce³⁺ 이온에서 가장 낮지만, 큰 에너지 차이로 인하여 효율적인 발광을 일으킬 수 있다. 5d의 가장 낮은 결정장 준위에서 ²F_{5/2} 와 ²F_{7/2} 준위로 각각 전자가 전이하게 되는데, 이로 인하여, Ce³⁺ 이온은 2가지의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 이러한 Ce³⁺ 발광은 근자외선 및 청색 부근에 나타나지만 모체의 결정 구조에 강하게 영향을 받아 발광이 달라진다[11,12].

본 논문에서는 CaYAlO₄를 모체로 하여 녹색발광에 Tb³⁺ 이온, 적색발광에 Eu³⁺이온, 청색발광에 Ce³⁺이온을 사용하여 녹색, 적색, 청색형광체를 합성하였고, 각각의 형광체들의 구조와 광학적 특성을 연구하였다.

2. 실험 과정

2.1 형광체 합성

본 연구에서 합성된 형광체는 CaYAlO₄를 모체로 하여 활성제인 Tb³⁺를 0.1-7 mol%, Eu³⁺를 1-9 mol%, Ce³⁺를 3-9 mol% 첨가하고 혼합하였다. 원료는 CaCO₃, Y₂O₃, Al₂O₃, Tb₄O₇, Eu₂O₃, CeO₂를 사용하였고, 혼합된 시료 분말을 1400 °C에서 4시간동안 소결하였다.

2.2 측정 및 분석

합성된 형광체의 결정구조의 분석을 위해 X-ray diffraction (XRD)(Rigaku, UltimaIV)을 이용하였다. 측정조건은 Cu-Kα방사, 10°~80°의 회절각(2θ) 범위로 측정하였고, Joint Committee on Powder Diffraction Standards(JCPDS)의 diffraction file을 이용하여 회절 패턴을 비교 분석하였다. 광학적 특성을 분석하기 위해 형광분광 광도계(HITACHI, F-4500)를 이용하여 photoluminescence(PL)와 photoluminescence excitation (PLE), decay time을 측정하고 분석하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 형광체의 구조적 특성

합성된 형광체의 구조를 알아보기 위해서 측정된 CaYAlO₄:Tb³⁺, CaYAlO₄:Eu³⁺, CaYAlO₄:Ce³⁺의 XRD 패턴을 JCPDS 카드 #24-0221와 비교 분석하였다[13]. Fig. 1에서 시료들의 모든 회절 피크는 CaYAlO₄의 구조와 일치하며, 피크의 이동이나 불순물이 검출되지 않았음을 확인할 수 있다. 그러므로 CaYAlO₄:Tb³⁺/Eu³⁺/Ce³⁺형광체 구조는 공간군 I4/mmm (D_{2h}¹⁷)에 속하는 tetragonal 구조를 가지며 격자상수 a=3.648 Å, c=11.89 Å이다[6]. 여기에서 Tb³⁺, Eu³⁺, Ce³⁺ 이온은 CaYAlO₄ 구조에서 Al³⁺자리에 우선적으로 치환된다.

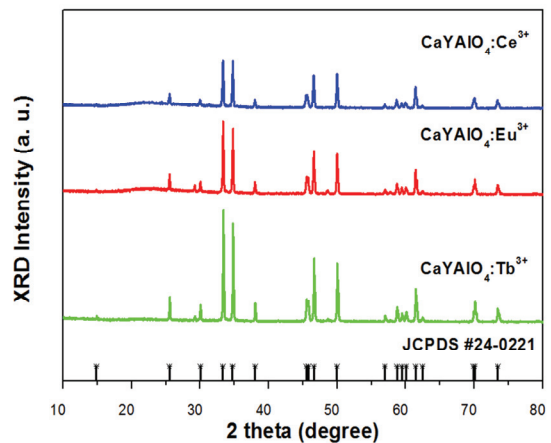


Fig. 1. XRD patterns of CaYAlO₄:Tb³⁺/Eu³⁺/Ce³⁺.

3.2 CaYAlO₄:Tb³⁺/Eu³⁺/Ce³⁺형광체의 발광 특성

CaYAlO₄:Tb³⁺의 농도 별 발광특성을 나타내는 스펙트럼을 Fig. 2에서 보여준다. 이 스펙트럼에서 나타나는 발광 피크는 여기광이 250 nm 일 때 PL 피크이다. 이들 피크들은 Tb³⁺에 의해 기인되며, 발광 피크 세기는 Tb³⁺의 농도에 크게 의존하는 것을 볼 수 있다. Tb³⁺의 농도가 낮을 때는 PL이 녹색영역보다 청색영역에서 주로 발광하며, 이 발광은 Tb³⁺의 ⁵D₃→⁷F_j(j=6,...,0) 전이에 의해 일어난다. 이들 전이에 의한 발광 피크는 383 nm(⁵D₃→⁷F₆), 417 nm(⁵D₃→⁷F₅), 440 nm(⁵D₃→⁷F₄), 460 nm(⁵D₃→⁷F₃), 474 nm(⁵D₃→⁷F₂) nm로 나타난다. Tb³⁺의 농도가 높으면 발광 피크는 청색 영역보다 녹색영역에서 주로 나타나고, 이들 피크는 Tb³⁺의 ⁵D₄→⁷F_j 전이에 의해 발생한다. 녹색 영역의 피크들은 490 nm(⁵D₄→⁷F₆), 547 nm(⁵D₄→⁷F₅), 587 nm(⁵D₄→⁷F₄), 623 nm(⁵D₄→⁷F₃) nm로 나타난다[13]. 그리고 Tb³⁺이온의 도핑농도가 5 mol%일 때 녹색영역의 발광강도가 최대가 된다.

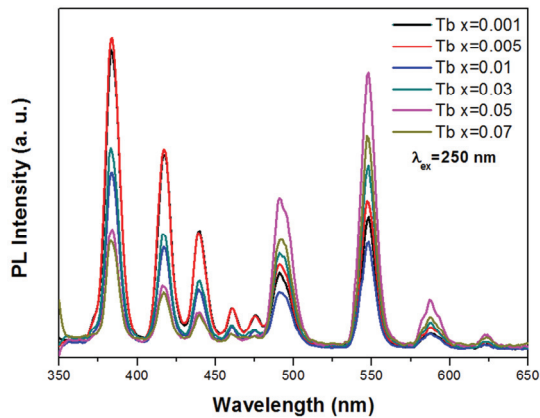


Fig. 2. Photoluminescence of $\text{CaYAlO}_4:\text{xTb}^{3+}$ ($\text{x}=0.001-0.07$).

희토류 이온이 도핑된 형광체 재료에서 가장 자주 사용되는 적색 방출 활성제 중 하나인 Eu^{3+} 이온은 주로 ${}^5\text{D}_0, {}^5\text{D}_1, {}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j=4, \dots, 0$)의 전이에 의하여 발광한다. 여기광이 275nm 일 때 $\text{CaYAlO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 의 농도 별 발광 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 여기에서 적색 발광은 590 nm(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 620 nm(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$)의 피크로 나타나며, 그 외의 발광 피크는 514 nm(${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$), 536 nm(${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 559 nm(${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), 580 nm(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$), 700 nm(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$)로 나타난다[13,14]. 그리고 Eu^{3+} 이온의 도핑농도가 9 mol%일 때 적색발광이 최대임을 볼 수 있다.

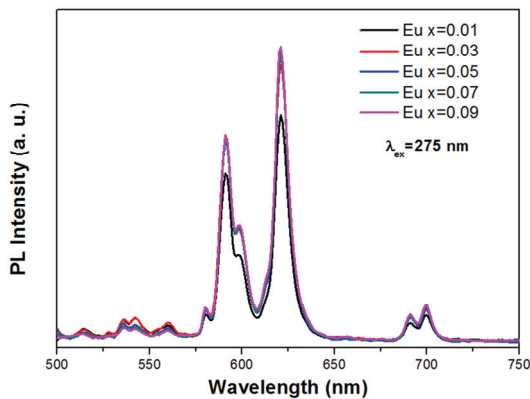


Fig. 3. Photoluminescence of $\text{CaYAlO}_4:\text{xEu}^{3+}$ ($\text{x}=0.01-0.09$).

여기광이 350 nm 일 때 $\text{CaYAlO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 농도 별 발광 스펙트럼을 Fig. 4에서 나타내었다. 발광 피크 437 nm의 반치폭은 약 70 nm인 넓은 발광을 보여주는데 이는 Ce^{3+} 이온의 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 와 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 준위로의 전이에 의해 기인한다. Ce^{3+} 이온의 도핑농도가 5 mol%일 때 청색영역의 발광강도가 최대가 되고, 그 이상의 도핑에서는 농도 소광이 일어나게 되어 오히려 발광강도가 감소한다.

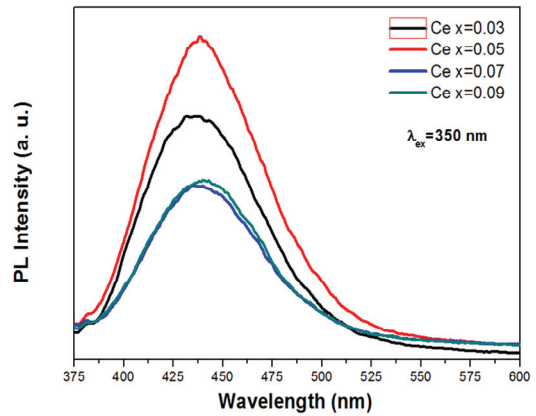


Fig. 4. Photoluminescence of $\text{CaYAlO}_4:\text{xCe}^{3+}$ ($\text{x}=0.03-0.09$).

3.3 $\text{CaYAlO}_4:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 흡수스펙트럼과 백색광 구현

$\text{CaYAlO}_4:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 최적농도에서의 흡수스펙트럼은 Fig. 5에서 보여준다. $\text{CaYAlO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 의 흡수스펙트럼은 250nm의 피크를 가지는 230 nm에서 270 nm까지의 넓은 스펙트럼을 보이는데 이는 Tb^{3+} 의 $4f^8 \rightarrow 4f^75d$ 전이에 의해 일어난다[13]. $\text{CaYAlO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 의 흡수스펙트럼은 280 nm 부근에서 강하고 넓은 피크가 나타나며, 이 피크는 O^{2-} 와 Eu^{3+} 사이의 전하 이동 전이(charge transfer band)에 기인한다. 그리고 좁은 피크인 320 nm(${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_6$), 363 nm(${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$), 386 nm(${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$), 398 nm(${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), 418 nm(${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$), 468 nm(${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$) nm는 Eu^{3+} 의 f-f 전이에 기인한다[14]. $\text{CaYAlO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체는 347 nm의 피크를 가지며 반치폭이 43 nm의 넓은 흡수스펙트럼을 보여주고 이는 Ce^{3+} 이온의 $4f-5d$ 전이에 의해

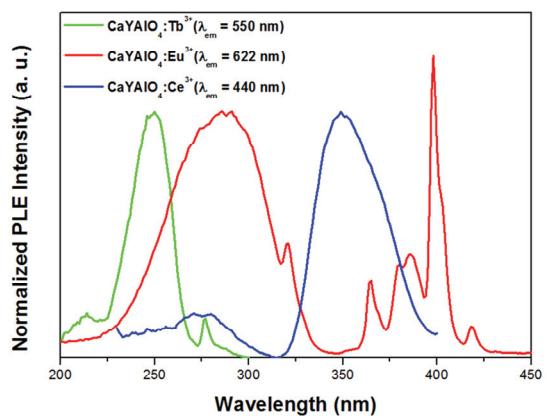


Fig. 5. Photoluminescence excitation of $\text{CaYAlO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (5 mol%), $\text{CaYAlO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (9 mol%), $\text{CaYAlO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (5 mol%).

기인한다. 이와 같이 CaYAlO₄:Tb³⁺/Eu³⁺/Ce³⁺ 형광체 모두는 UV or near-UV 영역에서 흡수를 나타내고 있다.

Fig. 6은 최적농도에서 녹색 CaYAlO₄:Tb³⁺(5 mol%), 적색 CaYAlO₄:Eu³⁺(9 mol%), 청색CaYAlO₄:Ce³⁺(5 mol%) 형광체들의 발광 피크의 조합을 보여준다. 이러한 결과를 토대로 UV LED 또는 near-UV LED와 녹색, 적색, 청색, 형광체의 조합을 통해 백색광을 구현할 수 있을 것으로 기대된다.

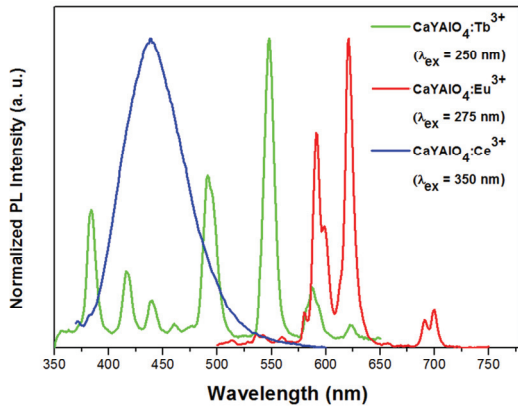


Fig. 6. Photoluminescence of CaYAlO₄:Tb³⁺(5 mol%), CaYAlO₄:Eu³⁺(9 mol%), CaYAlO₄:Ce³⁺(5 mol%).

3.4 CaYAlO₄:Tb³⁺/Eu³⁺형광체의 감쇠시간

CaYAlO₄:Tb³⁺ 5 mol%의 ⁵D₄→⁷F₅ 전이에 대한 감쇠곡선을 Fig. 7에서 보이며, Table 1에서 각 농도에 따른 감쇠시간을 나타낸다. 농도에 따른 감쇠시간은 도핑된 Tb³⁺이온이 0.1 mol%에서 7 mol%로 변함에 따라 감쇠시간이 1.33 ms에서 0.97 ms 감소하고, 녹색발광이 최대인 5 mol%에서는 감쇠시간이 1.05 ms이다.

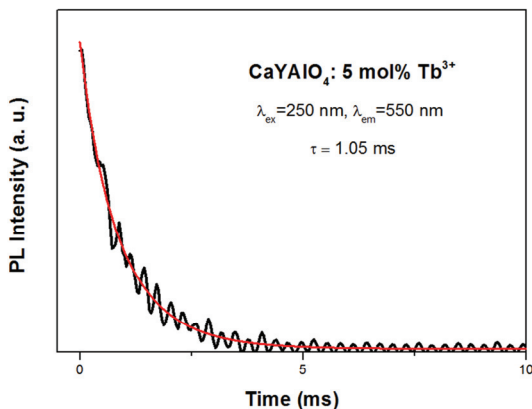


Fig. 7. The decay curves for luminescence of CaYAlO₄:Tb³⁺(5 mol%) phosphor.

Table 1. The decay time of CaYAlO₄:Tb³⁺

CaYAlO ₄ :Tb ³⁺	
mol %	τ (ms)
0.1	1.33
0.5	1.23
1	1.13
3	1.10
5	1.05
7	0.97

CaYAlO₄:Eu³⁺ 9 mol%의 ⁵D₀→⁷F₂ 전이에 대한 감쇠곡선을 Fig. 8에서 볼 수 있고, 각 농도에 따른 감쇠시간을 Table 2에 나타내었다. 농도 변화에 따른 감쇠시간은 도핑된 Eu³⁺이온이 1 mol%에서 9 mol%에 따라 감쇠시간은 0.94 ms에서 1.17 ms으로 증가하고, 적색 발광이 최대인 9 mol%에서는 감쇠시간이 1.17ms이다.

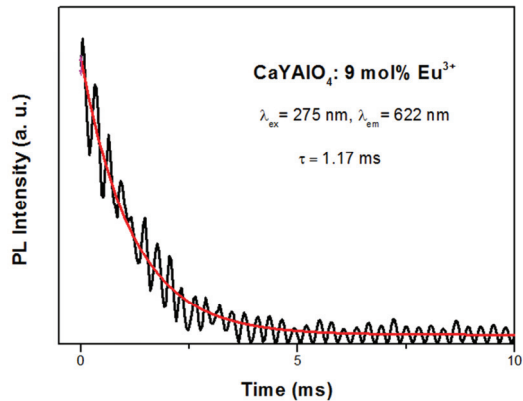


Fig. 8. The decay curves for luminescence of CaYAlO₄:Eu³⁺(9 mol%) phosphor.

Table 2. The decay time of CaYAlO₄:Eu³⁺

CaYAlO ₄ :Eu ³⁺	
mol %	τ (ms)
1	0.94
3	1.04
5	1.08
7	1.12
9	1.17

4. 결 론

본 논문에서는 CaYAlO₄를 모체로 하여 녹색발광에 Tb³⁺이온, 적색발광에 Eu³⁺이온, 청색발광에 Ce³⁺이온을 사용하

여 녹색, 적색, 청색형광체를 합성하였고, 각각의 형광체들의 구조와 광학적 특성을 연구하였다.

CaYAlO₄:Tb³⁺형광체는 Tb³⁺의 4f⁸ → 4f⁷5d 전이에 기인한 250 nm 피크의 230-270 nm의 넓은 흡수 스펙트럼을 가지며, Tb³⁺이온의 ⁵D₄, ⁵D₃ → ⁷F_j(j=6, ..., 0)의 전이에 의해 발광이 일어난다. Tb³⁺의 도핑농도가 증가함에 따라 청색영역에서 녹색영역으로 상당한 변화를 나타내는 것을 확인하였고, Tb³⁺이온이 5 mol%일 때 녹색발광이 최대가 되었다. CaYAlO₄:Eu³⁺형광체는 Eu³⁺이온의 ⁵D₀, ⁵D₁, ⁵D₂ → ⁷F_j(j=4, ..., 0) 전이에서 기인한 발광이 일어난다. 그리고 O²⁻와 Eu³⁺사이의 전하이동전이에 의해 280 nm 부근의 넓은 흡수 스펙트럼을 나타내고, Eu³⁺의 f-f 전이에 의해 좁은 흡수 스펙트럼을 나타낸다. Eu³⁺이온이 9%일 때 적색 발광은 최대가 된다. CaYAlO₄:Ce³⁺형광체는 Ce³⁺이온의 4f-5d 전이에 의해 기인한 347 nm의 피크를 가지며 반치폭이 43 nm의 넓은 흡수 스펙트럼을 보여주고, Ce³⁺이온의 ²F_{5/2}와 ²F_{7/2} 준위로의 전이에 의해 넓은 청색영역의 발광을 일으킨다. Ce³⁺이온의 도핑농도가 5 mol%일 때 청색영역의 발광강도가 최대가 되고, 그 이상 도핑하게 되면 농도소광에 의해 오히려 발광강도가 감소한다.

그리고 감쇠시간은 CaYAlO₄:Tb³⁺형광체의 경우농도가 0.1 mol%에서 7 mol%로 증가함에 따라 발광감쇠시간이 1.33 ms에서 0.97 ms으로 감소함을 보여준다. 반면 CaYAlO₄:Eu³⁺형광체는 도핑된 Eu³⁺이온이 1 mol%에서 9 mol%로 증가할 때, 발광감쇠시간은 0.94 ms에서 1.17 ms으로 증가함이 보여진다. 본 연구의 결과를 토대로 CaYAlO₄:Tb³⁺/Eu³⁺/Ce³⁺형광체의 녹색, 적색, 청색의 발광 특성은 백색발광소자에 적용될 가능성이 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2016년도한국기술교육대학교 교수교육연구진흥과제 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- S. Vaidyanathan, D.Y. Joen, "A Novel Narrow Band Red-Emitting Phosphor for White Light Emitting Diodes", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, Vol. 6, pp. 453-458, (2009).
- J.R. DiMaio, B. Kokuoz, J. Ballato, "White light emissions through down-conversion of rare-earth doped LaF₃ nanoparticles", *Opt. Express*, Vol. 14, pp.11412-11417, (2006).
- Y. Quanmao, L. Yufeng, W. Shan, L. Xingdong, H. Xinyang, L. Xiaoxia, "Luminescent properties of Ca₂SiO₄:Eu³⁺ red phosphor for trichromatic white light emitting diodes", *J. Rare Earth*, Vol. 26, pp. 783-786, (2008).
- Ci, Z., Que, M., Shi, Y., Zhu, G., Wang, Y., "Enhanced Photoluminescence and Thermal Properties of Size Mismatch in Sr_{2.97-x}Eu_{0.03}Mg_xBa_ySiO₅ for High-Power White Light-Emitting Diodes", *Inorg. Chem.*, Vol. 53, pp. 2195-2199, (2014).
- Hao, J., Cocivera, M., "Luminescent Characteristics of Blue-Emitting Sr₂B₅O₉Cl: Eu Thin-Film Phosphors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, pp.740-742, (2001).
- D.Z. Li, X.D. Xu, S.S. Cheng, D.H. Zhou, F. Wu, Z.W. Zhao, C.T. Xia, J. Xu, J. Zhang, H.M. Zhu and X.Y. Chen, "Polarized spectral properties of Nd³⁺ ions in CaYAlO₄ crystal", *Appl. Phys. B*, Vol. 101, pp.199-205, (2010).
- Liu, X., Li, C., Quan, Z., Cheng, Z., Lin, J., "Tunable Luminescence Properties of CaIn₂O₄: Eu³⁺ Phosphors", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, pp. 16601-16607, (2007).
- Zhang, Y., Kang, X., Geng, D., Shang, M., Wu, Y., Li, X., Lian, H., Cheng, Z., Lin, J., "Highly Uniform and Monodisperse GdOF:Ln³⁺ (Ln = Eu, Tb, Tm, Dy, Ho, Sm) Microspheres: Hydrothermal Synthesis and Tunable-Luminescence Properties", *Dalton Trans.*, Vol. 42, pp.14140-14148, (2013).
- W. F. van der Weg, Th. J. A. Popma, and A. T. Vink, "Concentration dependence of UV and electron-excited Tb³⁺ luminescence in Y₃Al₅O₁₂", *J. Appl. Phys.*, Vol. 57, pp.5450-5456, (1985).
- Gwang Chul Kim, Jin soo Choi, "A study on Energy Transfer of YAlO₃:Tb³⁺ using Decay Curvers", *J. the Semiconductor & Display Technology*, 14(1), pp.13-17, (2015).
- G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescent materials", Berlin, Springer-Verlag., (1994).
- W. M. Yen, S. Shionoya and H. Yamamoto, "Phosphor handbook", CRC press, (2007).
- D. Geng, G. Li, M. Shang, C. Peng, Y. Zhang and Z. Cheng, J. Lin, "Nanocrystalline CaYAlO₄:Tb³⁺/Eu³⁺ as promising phosphors for full-color field emission displays", *Dalton Trans.*, Vol. 41, pp.3078-3086, (2012).
- Y. Zhang, X. Li, K. Li, H. Lian, M. Shang and J. Lin, "Crystal-Site Engineering Control for the Reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in CaYAlO₄: Structure Refinement and Tunable Emission Properties", *ACS Appl. Mater. Inter.*, Vol. 7, pp.2715-2725, (2015).

접수일: 2017년 12월 21일, 심사일: 2017년 12월 26일, 게재확정일: 2017년 12월 26일