

SrAl₁₂O₁₉:Ce_{0.09}³⁺, Eu_{0.01}²⁺ 형광체에서 청색발광의 에너지 전이에 관한 연구

김광철^{*†} · 최진수^{**}

^{*†}한국기술교육대학교 교양학부 물리전공, ^{**}국방과학연구소

A Study of Energy Transfer in the Blue Emitting Fluorescence of SrAl₁₂O₁₉:Ce_{0.09}³⁺, Eu_{0.01}²⁺ Phosphor

Gwang Chul Kim^{*†} and Jin Soo Choi^{**}

^{*†}Physics Department, School of Liberal Arts, KOREATECH, ^{**}Agency for Defence Development

ABSTRACT

The blue emitting fluorescence of SrAl₁₂O₁₉:Ce_{0.09}³⁺, Eu_{0.01}²⁺ phosphor includes two kinds of independent energy transfer mechanism through electric multipole interactions between donor and acceptor ions. The first energy transfer takes place between the Ce³⁺ ion and the Eu²⁺ ion which strongly depends on the concentration Eu²⁺ ions. The second energy transfer occurs between the Ce³⁺ ion and the O_{Me}-Ce³⁺ complexes. Both energy transfer mechanisms of blue emitting peak at 410 nm were investigated by fitting of Gaussian functions. The result shows that the peak at 410 nm is two overlapping emissions originated by Eu²⁺ ions and O_{Me}-Ce³⁺ complexes and as time elapses Eu²⁺ peak remains whereas O_{Me}-Ce³⁺ related peak disappears.

Key Words : Energy Transfer, Time-resolved PL Spectrum, Gaussian Function

1. 서 론

AB₁₂O₁₉는 P6₃/mmc의 space group을 가지는 magnetoplumbite 결정구조이다[1]. 이 결정구조에서 A는 2가 양이온인 Ca, Sr, Ba, Eu, Pb이고, B는 3가 양이온인 Al, Ga, Fe이다. 결정구조 모양은 Fig. 1에서 보여주는 것 같이 A이온, B이온 그리고 3개의 산소 원자로 구성된 층이 거울 면 (mirror plan)이 되어 연속적인 블록을 형성한다.

MeAl₁₂O₁₉에 Eu²⁺를 첨가하면 Eu²⁺가 Me자리에 치환되면서 Eu²⁺ 이온의 4f⁶5d→4f⁷ 전이에 의한 발광 밴드가 나타난다[2]. Me=Sr일 경우 발광 피크는 395 nm, Me=Ca일 경우 발광 피크는 410 nm 그리고 Me=Ba일 경우 발광 피크는 440 nm에서 나타났[3].

SrAl₁₂O₁₉에 Eu²⁺와 Ce³⁺를 동시에 첨가하였을 경우 410 nm

부근에서 넓은 발광 피크를 관측하였다[4]. 이 피크는 O_{Me}-Ce³⁺복합체의 발광과 Eu²⁺ 자체발광이 중첩되어 발생하는 것으로 설명하였다. 이와 같은 현상은 BaAl₁₂O₁₉:Ce³⁺,Eu²⁺에서도 관측되었다[5].

본 연구에서는 SrAl₁₂O₁₉:Ce_{0.09}³⁺,Eu_{0.01}²⁺ 형광체에서 410 nm부근의 청색 발광의 원인을 이론적으로 접근하여 밝히려 한다. 먼저 410 nm 부근의 발광 스펙트럼을 지연시간에 따라 자세히 비교 분석한 후에 Gaussian 함수를 사용하여 fitting 하였다. 그 결과로 두 에너지전이의 중첩에 대한 실험적인 유추에서 이론적인 확증을 얻을 것이다.

2. 실험방법

2.1 시료제작

청색 발광 형광체인 SrAl₁₂O₁₉:Ce_{0.09}³⁺,Eu_{0.01}²⁺는 연소법 (combustion method)으로 합성하였다. Sr(NO₃)₂·4H₂O, Al(NO₃)₃·

[†]E-mail: kim@koreatech.ac.kr

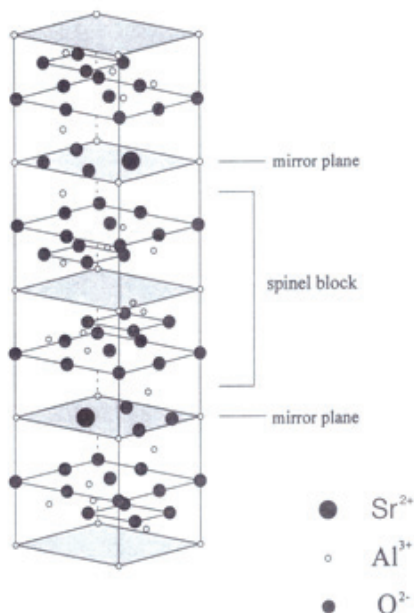


Fig. 1. The magnetoplumbite unit cell of SrAl₁₂O₁₉.

9H₂O, Ce(NO₃)₃·4H₂O, Eu(NO₃)₃·6H₂O를 초기 물질로 사용하였으며, 연소과정을 발생시키기 위하여 urea(NH₂CONH₂)를 첨가하여 1050°C에서 5시간 동안 반응시켰다. 불순물로 첨가한 Ce³⁺과 Eu²⁺의 농도는 각각 0.09 mole비와 0.01 mole 비로 고정시켰다. 첨가한 불순물을 안정시키기 위하여 25%의 수소와 75%의 질소 분위기에서 6시간 동안 900°C로 열처리하였다.

2.2 측정

시간 분해 photoluminescence 스펙트럼의 측정장치도는 Fig. 2에서 나타내었다. 펄스 형 여기 광원으로 발광 이온을 여기 시킨 후에 지연시간을 다르게 하여 시간에 따른 발광 스펙트럼을 얻었다. 여기 광원으로는 Nd-YAG 레이저 (Quantel, Brilliant w)를 Q-switching 상태에서 266 nm 파장의 제4조 회파를 발진하여 사용하였으며, 석영렌즈로 시료표면에 접속하여 조사하였다. 시료에서 방출한 빛은 석영렌즈로 집속하여 optical fiber bundle을 사용하여 분광기 (Acton Research SpectraPro300i, SP308) 슬릿에 입사시켰으며, 시료 면에서 반사되거나 산란된 여기 광원을 필터로 차단하였다. 지연시간, gating time, 파장선택 및 scanning, 반복측정, 데이터 처리는 컴퓨터로 제어하였다.

3. 이 론

에너지 전이 현상을 통계적인 관점에서 다루기 위하여

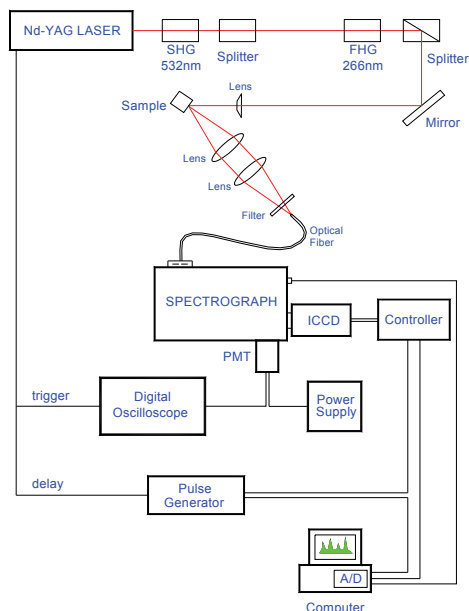


Fig. 2. A schematic diagram of time-resolved photoluminescence measurement.

donor가 여기 된 후, 시간에 따라 여기 상태에 남아있을 확률을 구하여야 한다. 시료 내에서 n 번째 donor이온이 여기 되어서 t시간이 경과한 후, 여기 상태에 남아 있을 확률 P_n(t)의 시간 변화율은 다음 식으로 주어진다[6].

$$\frac{d}{dt}P_n(t) = -\left[\frac{1}{\tau_R} + X_n + \sum_{n'} W_{nn'}\right]P_n(t) + \sum_{n'} W_{n'n}P_{n'}(t) \quad (1)$$

여기에서 τ_R은 여기 된 donor가 주변과의 상호작용 없이 소멸되는 고유수명시간이며, W_{nn'}은 n 번째 donor에서 n' 번째 donor로 에너지가 전달될 donor-donor간의 에너지 전달율이다. X_n은 n 번째 donor로부터 l 번째 acceptor로의 에너지 전달율이며, X_n=∑ X_{nl}로서 주변의 모든 acceptor에 대한 합으로 나타낸다. 이러한 확률적인 관계식은 실험적으로 측정할 발광소멸 곡선과 직접적으로 관계된다. 만일 부피가 V인 시료 내에서 N_A개의 acceptor가 존재한다면, 시간 t=0에서 여기 되어 있는 donor가 시간이 지남에 따라 감소되는 발광 소멸곡선은 확률 P_n(t)의 평균값 <P_n(t)>로 나타낼 수 있다. 평균값 <P_n(t)>는 다음 식으로 주어진다.

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

여기에서 W_{DA}(R)은 donor와 acceptor 간의 거리 R의 함수

인 에너지 전달을이며, 이 함수를 알면 donor의 소멸함수를 구할 수 있다. Multipolar 상호작용에 의한 에너지 전달을 고려하면 에너지 전달을 $W_{DA}(R)$ 은 거리의 n승에 반비례하며, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$W_{DA} = \frac{1}{\tau_R} \left(\frac{R_0}{R} \right)^n \quad (3)$$

여기서 R_0 는 임계거리를 나타내며, n의 값은 dipole-dipole 상호작용일 경우에는 6, dipole-quadrupole 상호작용일 경우에는 8, quadrupole-quadrupole 상호작용일 경우에는 10을 갖는다.

4. 결과 및 논의

$SrAl_{12}O_{19}:Ce_x^{3+},Eu_{0.01}^{2+}$ 형광체에서 Ce^{3+} 농도가 $x=0.09$ 일 때 시간분해PL 스펙트럼을 Fig 3에서 보여준다. 여기에서 청색발광인 410 nm peak가 수 μs 후에 400 nm로 이동하고 파형도 비대칭에서 대칭으로 변함을 알 수 있다. 이 현상은 410 nm의 청색발광이 Ce^{3+} 에서 Eu^{2+} 로의 에너지 전달에 의한 발광과 또 다른 전이에 의한 발광이 합쳐져 있다는 사실을 보여준다. 그러므로 이 peak는 두 peak의 중첩으로 이루어져 있다. 첫 번째 peak는 400 nm에서 발생하며 이는 모 물질 $SrAl_{12}O_{19}$ 에서 Sr자리에 치환된 Eu^{2+} 로부터 발생한 발광이다.

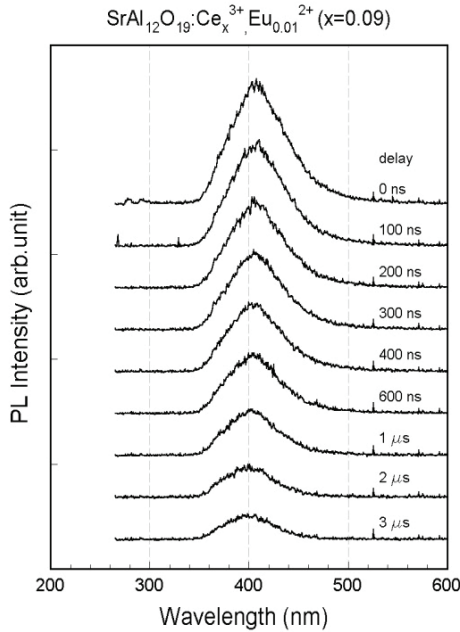


Fig. 3. Time-resolved PL spectra of $SrAl_{12}O_{19} : Ce_{0.09}^{3+}, Eu_{0.01}^{2+}$ at room temperature. (delay time=0~3 μs , gate time=100 ns).

두 번째 peak는 410 nm보다 긴 파장 영역에서 발생하며 이는 불순물로 첨가된 Ce^{3+} 이온이 Sr^{2+} 자리에 치환됨으로 발생한다. 그 결과로 치환된 Ce^{3+} 이온은 반경이 Sr^{2+} 이온 반경보다 크기 때문에 변형력을 받게 된다. 치환되는 Ce^{3+} 이온 수가 증가함에 따라 변형력이 증가하여 결정구조가 뒤틀리게 되고, 그 결과로 Sr^{2+} 이온자리에 O 이온이 치환하게 된다. 이때 이 산소가 Metal자리에 치환 한다고 하여 O_{Me} 로 표현하자. magnetoplumbite결정구조에서 일어나는 치환과정을 Fig 4에서 보여준다. 이 O_{Me} 는 Ce^{3+} 이온과 함께 $O_{Me}-Ce^{3+}$ 복합체를 형성하여 효과적인 에너지전달을 발생시킨다[5,7].

$SrAl_{12}O_{19}:Ce_{0.09}^{3+},Eu_{0.01}^{2+}$ 에서 발생하는 에너지 전달 과정을 Fig 5에서 보여준다.

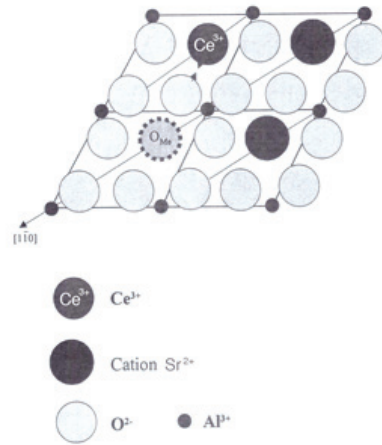


Fig. 4. The mirror plan of magnetoplumbite.

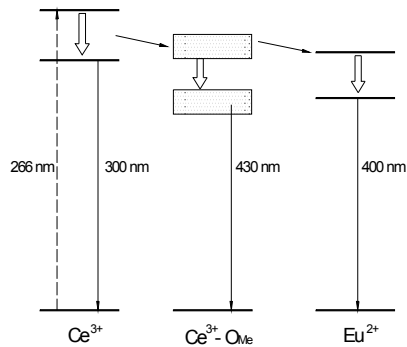


Fig. 5. Schematic diagram of energy transfer in $SrAl_{12}O_{19} : Ce_{0.09}^{3+}, Eu_{0.01}^{2+}$. It shows (1) $Ce^{3+} \rightarrow O_{Me}-Ce^{3+}$ transfer (2) $Ce^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ transfer.

이들 에너지 전이에 대하여 상세히 분석하기 위하여 Fig. 6에서 보여주는 것 같이 지연시간 0 s, 0.4 μ s, 3.0 μ s 인 세 개의 발광 스펙트럼을 비교분석 하였다. 먼저 지연시간이 3 μ s인 발광 스펙트럼은 400 nm에서 대칭적인 파형을 가진다. 이는 Eu²⁺에서 발생하는 단일발광 peak로 다음과 같은 Gaussian 함수를 사용하여 fitting하였다.

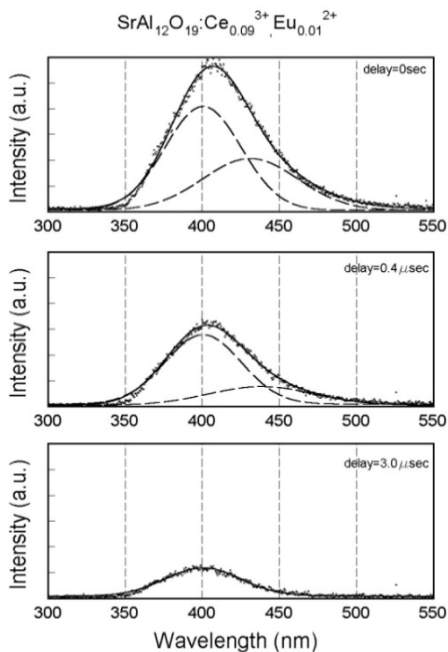


Fig. 6. Emission patterns and Fitting results of SrAl₁₂O₁₉:Ce_{0.09}³⁺,Eu_{0.01}²⁺ at the 410 nm emission band. (Dot line: measured/ Dash line: delay time= 0s and 0.4 μ s, fitted by two Gaussian functions of Eq. (5)/ Solid line: delay time = 3 μ s, fitted by Eq.(4); delay time= 0s and 0.4 μ s, fitted by Eq. (5)).

$$g(x) = \alpha \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0}{b}\right)^2\right] \quad (4)$$

그 결과는 Fig. 6에서 보여주는 것과 같이 실선으로 나타내었으며 이로부터 구한 계수 값은 $x_0=400.7$, $b=24.72$ 이었다. 따라서 발광 스펙트럼의 중심 파장은 400.7 nm로 SrAl₁₂O₁₉:Eu²⁺ 발광의 중심 파장과 잘 일치 한다. 지연시간 0 s와 0.4 μ s인 발광 스펙트럼은 비대칭적인 파형을 가지므로 두 개의 발광 peak로 다음과 같은 두 개의 Gaussian 함수를 사용하여 fitting하였다.

$$g(x) = \alpha \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0}{b}\right)^2\right] + \beta \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-400.7}{24.72}\right)^2\right] \quad (5)$$

이들 두 개의 Gaussian 함수 각각은 Fig. 6에서 보여주는 것과 같이 2개의 점선으로 나타내었으며, 실선은 두 Gaussian 함수의 합인 (5)식에 의하여 구한 값들을 나타내었다. (5)식에서 x_0 는 첫 번째 항의 Gaussian함수의 중심파장을 나타내고, b 는 파형의 폭을 결정하며 그리고 α 와 β 는 두 peak의 세기를 결정한다. 지연시간이 0 s인 경우 410 nm 근처에서 관측된 폭 넓은 발광 스펙트럼은 400 nm의 peak와 430 nm의 peak가 중첩되어 있음을 Fig. 6에서 볼 수 있었다. 400 nm peak는 Eu²⁺ 의해서 발생하며 폭이 좁다. 하지만 430 nm peak는 O_M-Ce³⁺ 복합체에 의하여 발생하며 폭이 넓은을 알 수 있었다. 지연시간이 0.4 μ s로 길어짐에 따라 발광세기는 전체적으로 감소하면서 O_M-Ce³⁺ 복합체에 의하여 발생하는 발광의 파장은 440 nm로 길어지면서 발광세기가 급격히 줄어서 사라지기 시작하였다. 이 현상은 400 nm의 발광 수명 시간이 430-450 nm 발광 수명시간보다 길다는 사실을 알 수 있었다. 이는 Eu²⁺ 의한 발광과 O_M-Ce³⁺ 복합체에 의한 발광이 중첩하여 410 nm peak를 발생시키다가 발광 시간이 흐름에 따라 O_M-Ce³⁺ 복합체에 의한 발광은 점차 사라지면서 Eu²⁺ 의한 발광만 남게 됨을 알 수 있었다.

5. 결 론

SrAl₁₂O₁₉:Ce_{0.09}³⁺,Eu_{0.01}²⁺ 형광체의 시간분해 PL 스펙트럼에서 청색발광인 410 nm peak가 수 μ s 후에 400 nm로 이동하고 파형도 비대칭에서 대칭으로 변함을 알 수 있었다. 이 현상으로부터 청색 발광인 410 nm의 peak가 두 peak의 중첩으로 이루어져 있다는 사실을 알게 되었다. 첫 번째 peak는 400 nm에서 발생하며, 이는 모 물질 SrAl₁₂O₁₉ 에서 Sr자리에 치환된 Eu²⁺로부터 발생한 발광이다. 두 번째 peak는 430-450 nm 에서 발생하며, 이는 O_M-Ce³⁺ 복합체에 의하여 발생한 발광이다.

이들 에너지 전이에 대하여 상세히 분석하기 위하여 지연시간이 0 s, 0.4 μ s, 3.0 μ s 인 세 개의 발광 스펙트럼에 대하여 Gaussian fitting을 하였다. 0s와, 0.4 μ s 발광 스펙트럼은 두 개의 Gaussian 함수 그리고 3.0 μ s 발광 스펙트럼은 한 개의 Gaussian 함수로 fitting하였다. 그 결과로 410 nm peak는 Eu²⁺ 의한 발광과 O_M-Ce³⁺ 복합체에 의한 발광이 중첩하여 발생하다가 발광 시간이 흐름에 따라 O_M-Ce³⁺ 복합체에 의한 발광은 점차 사라지면서 Eu²⁺ 의한 발광만 남게 됨을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2018년 한국기술교육대학교 교육연구 진흥과제 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. J. M. P. J. Verstegen and A. L. N. Stevels, "The Relation between Crystal Structure and Luminescence in β -Alumina and Magnetoplumbite Phases," *J. Luminescence*, Vol. 9, pp. 406-414, 1974.
2. H. T. Hintzen, C. J. M. Denissen, and H. M. van Noort, "¹⁵¹Eu Mössbauer Spectroscopic Study of the Phosphor SrAl₁₂O₁₉:Eu with the Magnetoplumbite Structure," *Mat. Res. Bull.*, Vol. 24, pp. 247-259, 1989.
3. G. Blasse and A. Bril, "Fluorescence of Eu²⁺-Activated Alkaline-Earth Aluminates," *Philips Res. Reports*, Vol. 23, pp. 201-206, 1968.
4. G. C. Kim and J. S. Choi, "A Study on the Blue Emitting SrAl₁₂O₁₉:Ce_x³⁺,Eu_{0.01}²⁺ Using Time-resolved Photoluminescence," *J. the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 15, No. 2, pp. 49-54, 2016.
5. 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 BaAl₁₂O₁₉: Ce_{0.06}³⁺ +Eu_x²⁺ Phosphor," *Solid State Comm.*, Vol. 120, pp. 221-225, 2001.
6. B. Henderson and G. F. Imbush, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon Oxford, 1989.
7. G. C. Kim and J. S. Choi, "A Study on the Energy Transfer of YAlO₃:Tb_x³⁺ using Decay Curves," *J. the Semiconductor & Display Technology*, Vol.14, No.1, pp. 13-17, 2015.

접수일: 2019년 2월 22일, 심사일: 2019년 3월 7일,
 게재확정일: 2019년 3월 17일