Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 33, No. 1 (2023) 1-6
https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2023.33.1.001

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

Synthesis and photoluminescence characteristics of $SrAl_2O_4:Mn^{4+}$ phosphor for LED applications

Byoung Su Choi, Jun Ho Lee*, Sungu Hwang*, Jin Kon Kim*, Byeong Woo Lee** and Hyun Cho*,†

Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Miryang 50463, Korea
**Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea*
***Department of Ocean Advanced Materials Convergence Engineering, Korea Maritime & Ocean University, Busan 49112, Korea*

(Received January 19, 2023)
(Revised February 10, 2023)
(Accepted February 13, 2023)

Abstract A non-rare earth-based strontium-aluminate red light emitting phosphor was synthesized by a solid-state reaction method and the effect of synthesis temperature and Mn^{4+} activator concentration on the photoluminescence characteristics of the phosphor was studied. The synthesized $SrAl_2O_4:Mn^{4+}$ phosphor showed broad band absorption characteristics in the near-ultraviolet and blue regions with peaks at wavelengths of near 330 and 460 nm, and a triple band deep red emission consisted of three peaks at near 644, 658, and 673 nm. The $SrAl_2O_4:Mn^{4+}$ phosphor synthesized at a temperature 1600°C and a Mn^{4+} activator concentration of 0.5 mol% showed the strongest PL emission intensity, and concentration quenching was observed at concentrations higher than 0.7 mol%. FE-SEM and DLS particle size distribution analysis showed that the synthesized $SrAl_2O_4:Mn^{4+}$ phosphor had a particle size distribution of 2~6.4 μm and an irregular spherical shape with an average particle size of ~4 μm.

Key words $SrAl_2O_4:Mn^{4+}$ phosphor, Solid-state reaction, Photoluminescence characteristics, Deep red emission

LED용 $SrAl_2O_4:Mn^{4+}$ 형광체 합성 및 발광특성 연구

최병수, 이준호*, 황승구*, 김진곤*, 이병우, 조현*,†**

부산대학교 나노융합기술학과, 밀양, 50463
*부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 부산, 46241
**한국해양대학교 해양신소재융합공학과, 부산, 49112

(2023년 1월 19일 접수)
(2023년 2월 10일 심사완료)
(2023년 2월 13일 게재확정)

요 약 LED용 비희토류 기반 strontium-aluminate 계 적색 발광 형광체를 고상반응법으로 합성하였고, 합성온도 및 Mn^{4+} 활성제 첨가량이 형광체의 발광특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 합성된 $SrAl_2O_4:Mn^{4+}$ 형광체는 330 및 460 nm 근처 파장에서 피크가 나타나는 근자외선 및 청색 영역의 광대역 흡광 특성과 644, 658, 및 673 nm 근처의 세 개의 피크로 이루어진 삼중밴드 형태의 deep red 발광 특성을 나타내었다. 합성온도 1600°C, 0.5 mol% Mn^{4+} 이온 첨가량에서 합성된 $SrAl_2O_4:Mn^{4+}$ 형광체가 가장 우수한 발광 특성을 나타내었고, 0.7 mol% 이상의 첨가량에서는 농도소광이 관찰되었다. FE-SEM 및 DLS 입도크기분포 분석 결과 합성된 $SrAl_2O_4:Mn^{4+}$ 형광체 2~6.4 μm의 입도 분포 및 불규칙한 구형을 나타내며 약 4 μm의 평균 입자 크기를 갖는 것으로 조사되었다.

1. 서 론

백색 발광 다이오드(w-LED)는 고효율, 소형화, 저전력 소비, 친환경성 및 긴 수명 등의 특성을 가져 각종 모바일 기기의 디스플레이 조명 및 일반 조명 시스템의 필수 요소로 자리잡았다. 현재 상용화된 w-LED는 III족 질화물 반도체 기반 청색 발광 LED 여기 광원과 $YAG:Ce^{3+}$ 황색 형광체를 조합한 형태로 제조하는 방식을 가장 널리 사용하고 있는데 이러한 형태의 w-LED는 양자 수율이 높고 열안정성이 비교적 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 $YAG:Ce^{3+}$ 단일 형광체로 제조된 w-LED는 적색 영역의 발광이 상대적으로 부족하기 때문에 낮은 연색지수(CRI)와 높은 상관색온도(CCT)를 가진 차가운 백색

†Corresponding author
E-mail: hyuncho@pusan.ac.kr

www.kci.go.kr

(Cool white) 발광특성을 나타내어 일반 조명 시스템에 사용하는데 있어 제한이 있다. 더 우수한 품질의 백색 발광 즉 따뜻한 백색(Warm white) 발광을 얻기 위한 기술적 해결책의 하나로 기존 w-LED의 부족한 적색 영역 발광을 보강할 수 있는 적색 형광체를 추가하는 방식이 제안되었다[1-6].

현재까지 진행된 적색 형광체 개발 연구에 있어서 활성제(activator)로 가장 많이 보고된 금속 이온은 Mn^{4+} 및 Eu^{2+} 이온이다. 일반적으로 고온, 고압 및 무산소 환경에서 생성되는 희토류 금속 이온인 Eu^{2+} 이온을 활성제로 많이 사용해왔지만, 넓은 발광영역으로 인한 광효율 손실이 발생하는 단점이 있다[7]. 희토류인 Eu^{2+} 이온보다 비용이 저렴한 비희토류 Mn^{4+} 이온은 산화물, 불화물, 알루민산염(aluminates), 티탄산염(titanates) 등 다양한 호스트 물질에서 효율적으로 활성화될 수 있어 매력적인 비희토류 활성제로서 각광을 받고 있다[8-11].

또한, Mn^{4+} 이온이 첨가된 발광체는 근자외선 및 청색 영역(200~500 nm)에서 좁은 영역의 광흡수 특성을 나타내는 Eu^{2+} 이온보다 우수한 여기 영역 및 광흡수 특성을 나타내고, 적색 및 근적외선 영역(600~780 nm)에서 좁은 영역(narrow band)의 발광특성을 나타낸다. 이러한 장점 때문에 최근 Mn^{4+} 이온을 활성제로 사용한 적색 형광체에 대한 집중적인 연구가 진행되고 있다[12,13].

Strontium aluminate-계 물질은 높은 에너지 변환 효율과 우수한 열적 및 화학적 안정성을 가져 우수한 발광특성을 구현하는 호스트 물질로 알려져 있고, 현재까지 이 조성계의 대표적 물질인 $SrAl_2O_4$ 호스트에 Eu^{2+}, Dy^{3+} 등의 희토류 금속 이온을 활성제로 첨가한 형광체의 특성에 대한 연구가 주로 수행되었다[14]. 특히 최근에 $SrAl_2O_4$ 조성계에 Mn^{4+} 이온을 활성제로 첨가한 형광체가 근자외선 및 청색 여기 광원 하에서 강한 적색 영역의 발광특성을 나타내어 조명용 w-LED용 형광체로의 응용에 적합한 것으로 보고되었다[15]. 따라서 우수한 특성을 가지는 w-LED용 적색 형광체를 개발하기 위하여 이 물질 조성계에서 다양한 활성제 첨가량 및 합성온도에 따른 흡광 및 발광특성에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 w-LED용 비희토류 기반 strontium aluminate-계 형광체($SrAl_2O_4:Mn^{4+}$)를 합성하였다. 고상반응법으로 합성된 형광체의 흡광 및 발광특성에 영향을 미치는 공정변수인 합성 온도 및 활성제의 첨가량이 형광체의 구조적 특성 및 발광특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 과정

$SrAl_2O_4:Mn^{4+}$ 적색 형광체는 고상반응법으로 합성하였으며, 호스트 물질과 활성제의 출발 물질로 $SrCO_3$(Alfa Aesar, 99.99 %), Al_2O_3(Alfa Aesar, 99.99 %)와 $MnCO_3$(Alfa Aesar, 99.99 %)를 각각 사용하였다. 화학량론적 조성을 가지는 $SrAl_2O_4$ 합성이 가능한 $SrCO_3$와 Al_2O_3 및 활성제 첨가량 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 mol%에 해당하는 $MnCO_3$를 칭량한 후 습식 ball mill 공정으로 균일하게 분쇄 및 혼합하였다. 혼합된 시료를 건조시킨 후 1300, 1400, 1500, 1600, 1700°C 온도영역, 대기 분위기 하에서 고상반응을 진행하였고, 합성된 형광체 시료들을 재분쇄한 뒤 구조적 특성과 흡광 및 발광 특성 분석을 진행하였다.

합성된 형광체의 결정상 등의 구조적 특성은 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, Xpert 3)를 이용하여 분석하였고, 분석은 Cu-Kα, 40 kV, 30 mA 조건 하에서 진행하였다. 형광체의 흡광 및 발광특성은 형광분광계(FluoroMate FS-2, SCINCO)를 이용하였고, Mn^{4+} 이온 첨가량 및 합성온도에 따른 흡광 및 발광 스펙트럼을 측정하였다. 그리고 전계 방사형 주사전자현미경(FE-SEM, HITACHI S-4700)을 이용하여 합성한 형광체의 형상을 관찰하였으며, 입도분석기(Particle Size Analyzer, ELS-Z1)로 형광체의 평균 입도크기 및 분포를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 각각 1300, 1400, 1500, 1600, 1700°C 온도에서 16시간 고상 반응시킨 $SrAl_2O_4:Mn^{4+}$ 형광체의 X-선 회절 패턴을 보여주고 있다. 이 때 Mn^{4+} 이온의 첨가 농도는 0.5 mol%로 동일하게 유지하였다. 1300°C

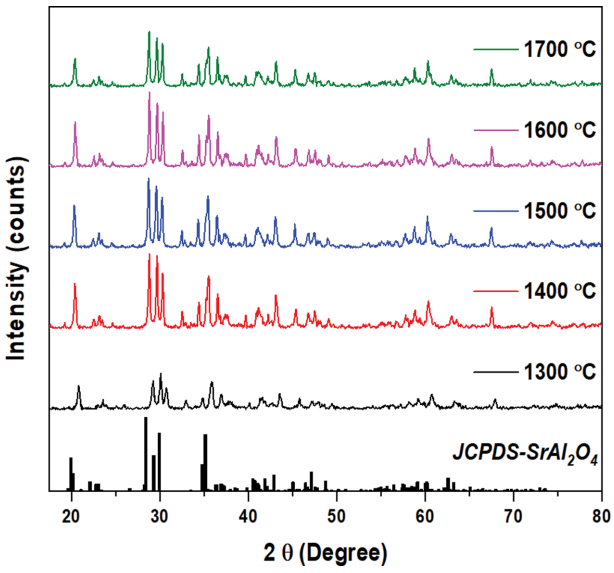

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of 0.5 mol% Mn^{4+}-doped $SrAl_2O_4$ phosphors synthesized at different temperatures.

www.kci.go.kr

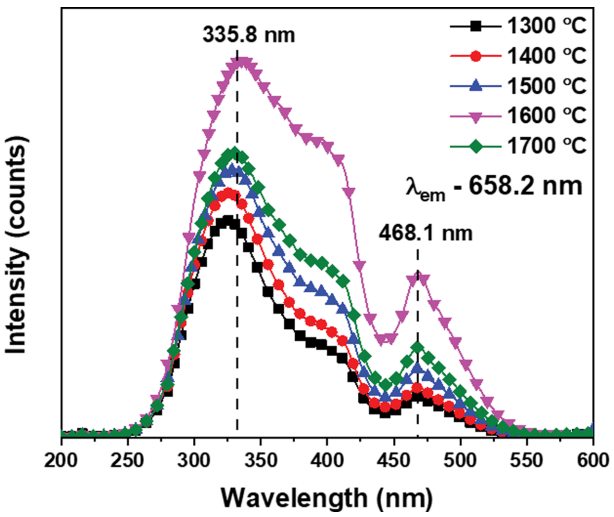

Fig. 2. The effect of calcination temperature on photoluminescence excitation spectra of the 0.5 mol% Mn^{4+}-doped $SrAl_2O_4$ red phosphor (λ_{em} = 658.2 nm).

이상의 온도에서 합성된 $SrAl_2O_4$:Mn^{4+} 형광체는 그림 하단부에 제시한 단사정계 $SrAl_2O_4$(JCPDS Card No. 34-0379)와 일치하는 회절 패턴을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이로부터 합성된 형광체가 단사정계 $SrAl_2O_4$ 단일상으로 이루어져 있고, Mn^{4+} 이온의 첨가가 $SrAl_2O_4$ 상 조성에 영향을 미치지 않음을 확인하였다. 또한 1300°C 온도에서 합성된 형광체의 XRD 패턴에서 미반응된 출발 원료의 회절 피크가 확인되지 않음에 따라 $SrAl_2O_4$ 형광체의 고상반응 합성에 충분한 온도이고, 합성 온도가 증가함에 따라 각 회절 피크의 강도가 증가하는 것으로부터 합성된 형광체의 결정성이 향상됨을 확인하였다.

Figure 2는 서로 다른 고상반응 온도에서 합성된 0.5 mol% Mn^{4+} 이온을 첨가한 $SrAl_2O_4$:Mn^{4+} 형광체의 photoluminescence(PL) 흡광 스펙트럼(excitation spectra)을 발광 파장 658.2 nm 조건에서 측정한 결과이다. 1300~1700°C 온도 영역에서 합성된 $SrAl_2O_4$:Mn^{4+} 형광체 시편들 모두 동일하게 250~550 nm 파장 영역에 걸친 넓은 흡광 밴드를 가지며, 330 및 470 nm 근처 파장에서 흡광 피크가 나타남을 알 수 있다. 이 두 피크들은 Mn^{4+} 이온의 $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 및 $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 전이에 의한 흡광에 기인한다[11]. 각 온도별 흡광 피크 강도를 비교하면 1300°C로부터 합성온도가 증가함에 따라 합성된 형광체의 흡광 효율은 증가하며 1600°C에서 가장 높은 피크 강도를 나타낸 이후 1700°C에서 다시 감소함을 알 수 있다. 이는 1300~1600°C 온도 구간에서 온도가 증가함에 따라 합성된 $SrAl_2O_4$ 호스트의 결정성이 더 향상되고 격자 내 Mn^{4+} 활성제 이온의 치환이 효율적으로 진행된 결과로 해석할 수 있다.

Figure 3에 0.5 mol% Mn^{4+} 이온을 첨가한 $SrAl_2O_4$:Mn^{4+} 형광체에 대해 여기 파장을 365 및 410 nm로 각각 고정한 조건에서 측정된 $SrAl_2O_4$:Mn^{4+} 형광체의 PL 발광 스펙트럼을 비교하였다. 근자외선 및 청색 영역의 여기 파장에 의해 발생하는 Mn^{4+} 이온의 $^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$ 및 $^2E \rightarrow {}^4A_2$ 전이로 인해 644, 658 및 673 nm 근처의 삼중 피크로 구성된 deep red 영역의 적색 발광이 관찰되었다. 형광체 합성 온도에 따른 발광특성은 Fig. 2에 제시하였던 흡광 특성과 유사한 경향성을 보여주며 1600°C에서 가장 높은 발광 강도를 나타냄을 확인하였다. 이 결과로부터 1600°C가 최적의 고상반응 온도임을 확인하였다.

앞에서 설명한 바와 같이 가장 우수한 $SrAl_2O_4$:Mn^{4+} 형광체의 PL 흡광 및 발광 특성을 확보할 수 있었던 것으로 확인된 1600°C를 합성 온도로 고정한 상태에서 활성제 Mn^{4+} 이온의 첨가량을 각각 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 mol%로 변화시킨 조건 하에서 $SrAl_2O_4$:Mn^{4+} 형광체 합성을 진행하였다. 서로 다른 활성제 농도 조건에서 합성된 형광체의 XRD 분석을 진행하여 Mn^{4+} 이온 첨가량이

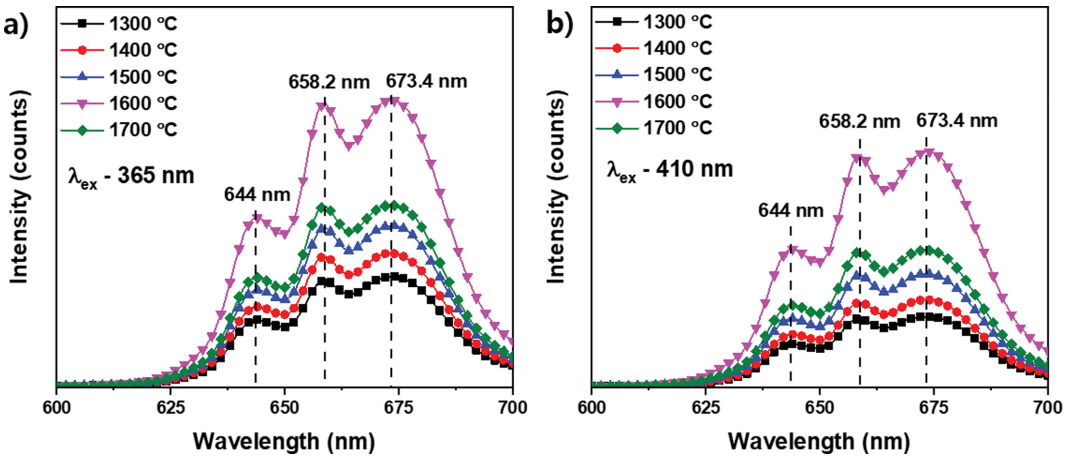

Fig. 3. Photoluminescence emission spectra of the 0.5 mol% Mn^{4+}-doped $SrAl_2O_4$ red phosphors synthesized at temperatures of 1300-1700°C in air, a) λ_{ex} = 365 nm and b) λ_{ex} = 410 nm.

www.kci.go.kr

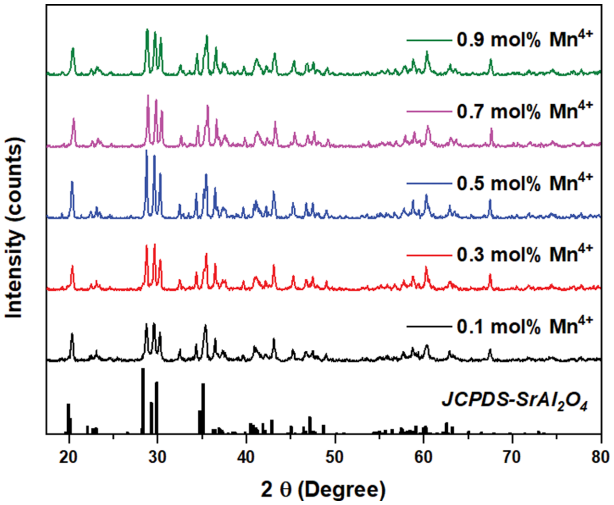

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the $SrAl_2O_4$:Mn^{4+} phosphors with different Mn^{4+} doping concentration prepared at 1600°C, in air.

$SrAl_2O_4$:Mn^{4+} 형광체의 구조적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 각 첨가량 조건별 X-선 회절 패턴을 Fig. 4에 제시하였다. Figure 4에서 보는 바와 같이 모든 Mn^{4+} 이온 첨가 조건에서 단사정계 $SrAl_2O_4$ 결정상과 일치하는 회절 패턴을 나타냄에 따라 0.9 mol% 이하 농도의 Mn^{4+} 이온 첨가가 $SrAl_2O_4$ 호스트 물질의 결정상에 영향을 주지 않음을 확인하였다.

Figure 5에 365 nm 및 410 nm 여기 파장 조건에서 Mn^{4+} 활성제 이온 첨가량에 따른 $SrAl_2O_4$:Mn^{4+} 형광체의 PL 발광 스펙트럼을 제시하였고, Fig. 6에 첨가량별 644, 658.2, 673.4 nm 발광 피크의 상대 강도를 비교하였다. Mn^{4+} 이온 첨가량을 0.1~0.5 mol% 농도로 증가시켰을 때는 첨가량이 점점 증가함에 따라 $SrAl_2O_4$:Mn^{4+} 형광체의 deep red 영역 발광 강도가 계속 증가하였다. 이와는 대조적으로 0.7 mol% 이상의 조건들에서는 활성제 첨가량이 증가함에 따라 형광체의 발광 강도가 현저히 감소하는 농도 소광(concentration quenching)이 발생하는 것을 확인하였다. 0.7과 0.9 mol% 농도의 Mn^{4+} 활성제 이온이 각각 첨가된 $SrAl_2O_4$:Mn^{4+} 형광체 시편들은 최고 발광 강도가 얻어진 0.5 mol% 조건에 비해 20 % 이하의 약한 발광 강도를 나타내었다.

Figure 7은 가장 우수한 PL 흡광 및 발광효율을 나타내었던 Mn^{4+} 이온 첨가량 0.5 mol%, 온도 1600°C 조건

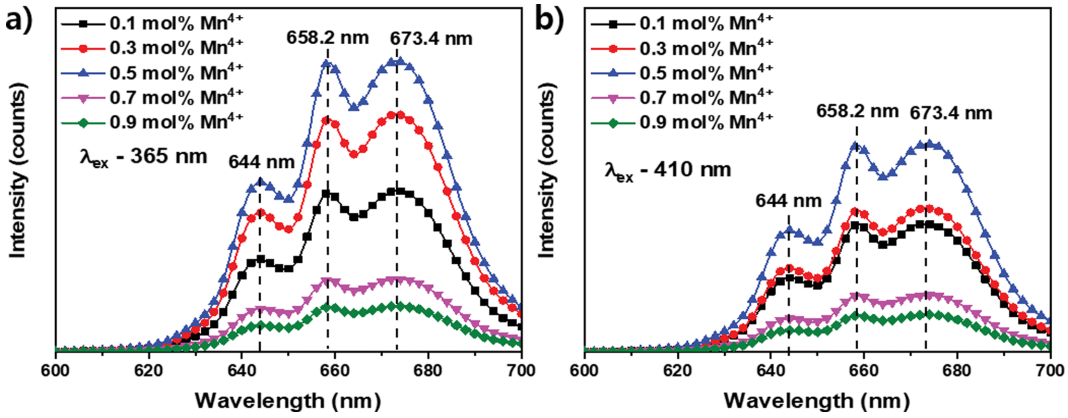

Fig. 5. Photoluminescence emission spectra of the $SrAl_2O_4$:Mn^{4+} phosphors with different Mn^{4+} doping concentration prepared at 1600°C in air. a) λ_{ex} = 365 nm and b) λ_{ex} = 410 nm.

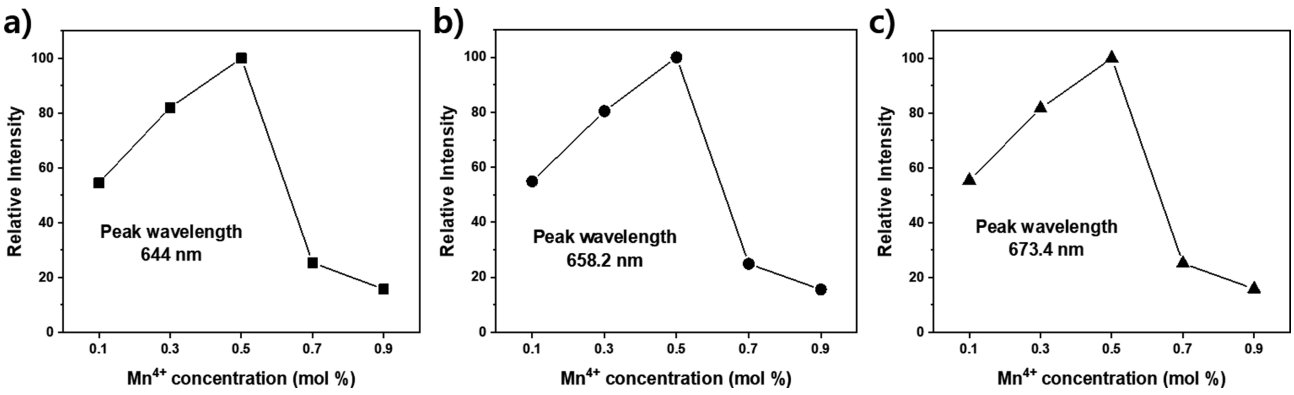

Fig. 6. Relative photoluminescence emission intensity of the $SrAl_2O_4$:Mn^{4+} phosphor synthesized at 1600°C, in air as a function of Mn^{4+} doping concentration. Peak emission wavelength at a) 644 nm, b) 658.2 nm, and c) 673.4 nm.

www.kci.go.kr

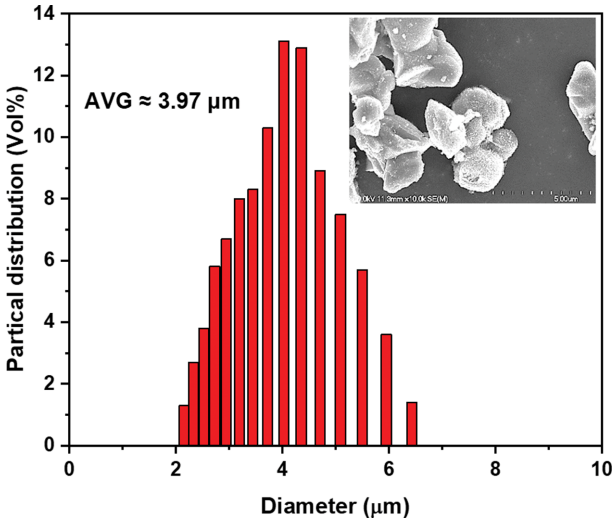

Fig. 7. Particle size distribution and a typical SEM image (inset) of the 0.5 mol% Mn^{4+}-doped $SrAl_2O_4$ phosphor synthesized at 1600°C, in air.

에서 합성된 $SrAl_2O_4:Mn^{4+}$ 형광체 분말을 FE-SEM으로 관찰한 이미지와 입도 크기 분석 결과를 보여주고 있다. 합성된 형광체는 불규칙한 구형의 형상을 나타내며 ~2~6.4 μm의 다소 넓은 입도 분포와 약 3.97 μm의 평균 입자크기를 갖는 것으로 확인하였다. 형광체 입자 간 응집 현상은 관찰되지 않았으며 FE-SEM 이미지와 유사한 크기의 입도 분포를 나타냄을 알 수 있었다.

4. 결 론

고상반응법으로 비희토류 기반 strontium aluminate-계 적색 형광체를 합성하였고, 합성온도, 활성제 Mn^{4+} 이온의 농도 변화가 형광체의 구조적 특성과 흡광 및 발광 특성에 미치는 영향을 확인하였다. XRD 분석 결과 1300~1700°C의 온도에서 합성된 형광체는 $SrAl_2O_4$ 단일상으로 존재하고 0.9 mol% 이하 농도의 Mn^{4+} 이온을 첨가하였을 때 호스트 물질의 결정상에는 영향을 미치지 않음을 확인하였다. 합성된 $SrAl_2O_4:Mn^{4+}$ 형광체는 근자외선 및 청색 여기 파장에서 330 및 460 nm 근처에서 피크를 나타내는 광대역 흡광 특성과 644 nm, 658 nm 및 673 nm 근처의 피크로 이루어진 삼중 밴드 형태의 deep red 영역의 발광 특성을 나타내었다. 활성제 Mn^{4+} 이온 첨가량이 0.5 mol%일 때 가장 높은 발광 강도를 나타내며, 0.7 mol% 이상의 Mn^{4+} 이온의 첨가는 농도 소광에 기인한 발광강도 감소가 관찰되었다. 0.5 mol% Mn^{4+} 이온 첨가량, 1600°C 온도 조건에서 합성된 $SrAl_2O_4:Mn^{4+}$ 형광체가 가장 우수한 흡광 및 발광 효율을 나타내었다. 합성된 형광체는 불규칙한 구형으로 약 4 μm의 평균 입도를 가지며 ~2~6.4 μm의 입도 분포를 갖는 것으로 조사되었다. 본 연구에서 합성한 $SrAl_2O_4:Mn^{4+}$ 형광체는 백색 LED 제조에 있어서 가장 널리 활용되고 있는 $YAG:Ce^{3+}$ 형광체의 부족한 적색 영역 발광을 보강하여 우수한 품질의 백색광(warm white light) 구현에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

[1] P. Pust, P.J. Schmidt and W. Schnick, “A revolution in lighting”, Nat. Mater. 14 (2015) 454.
[2] D.Q. Chen, W.D. Xiang, X.J. Liang, J.S. Zhong, H. Yu, M.Y. Ding, H.W. Lu and Z.G. Ji, “Advances in transparent glass–ceramic phosphors for white light-emitting diodes—A review”, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 859.
[3] H. Zhu, C.C. Lin, W. Luo, S. Shu, Z. Liu, Y. Liu, J. Kong, E. Ma, Y. Cao, R.-S. Liu and X. Chen, “Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes”, Nat. Commun. 5 (2014) 1.
[4] F. Yang, Z.P. Yang, Q.M. Yu, Y.F. Liu, X. Li and F.C. Lu, “Sm^{3+}-doped $Ba_3Bi(PO_4)_3$ orange reddish emitting phosphor”, Spectrochem. Acta A 105 (2013) 626.
[5] B. Wang, H. Lin, J. Xu, H. Chen and Y. Wang, “$CaMg_2Al_{16}O_{27}:Mn^{4+}$-based red phosphor: A potential color converter for high-powered warm W-LED”, A.C.S. Appl, Mater. Interfaces 6 (2014) 22905.
[6] S.H. Choi, S.B. Kwon, J.H. Yoo, J.P. Kim, W.H. Kim, H.J. Jeong, B.Y. Kim, D.H. Yoon and Y.H. Song, “Fabrication and analysis of luminous properties of phosphor ceramic for laser headlamp in automotive application”, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 30 (2020) 73.
[7] O.G. Jeong, J.C. Park, J.H. Ryu and H. Cho, “Luminescence properties of novel Sr-Y-Si-Oxynitride yellow phosphor for LED application”, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 23 (2013) 195.
[8] L. Chen, X. Deng, E. Zhao, X. Chen, S. Xue, W. Zhang, S. Chen, Z. Zhao, W. Zhang and T. Chan, “The effect of electron cloud expansion on the red luminescence of $Sr_4Al_{14}O_{25}:Mn^{4+}$ revealed by calculation of the Racah parameters”, J. Alloy Compd. 613 (2014) 312.
[9] Y. Takeda, H. Kato, M. Kabayashi, H. Kobayashi and M. Kakihana, “Photoluminescence properties of Mn^{4+}-activated perovskite-type titanates, $La_2MTiO_6:Mn^{4+}$ (M=Mg and Zn)”, Chem. Lett. 44 (2015) 1541.
[10] Y. Jin, M.H. Fang, M. Grinberg, S. Mahlik, T. Lesniewski, M.G. Brik, G.Y. Luo and R.S. Liu, “Narrow red emission band fluoride phosphor $KNaSiF_6:Mn^{4+}$ for warm white light-emitting diodes”, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 11194.
[11] B.S. Choi, D.H. Lee, J.H. Ryu and H. Cho, “Photolumi-

www.kci.go.kr

nescence properties of Mn^{4+}-activated $Li_2ZnSn_2O_6$ red phosphors", J. Ceram. Proc. Res. 20 (2019) 80.
[12] Z.B. Wang, I.H. Chu, F. Zhou and S.P. Ong, "Electronic structure descriptor for the discovery of narrow-band red-emitting phosphors", Chem. Mater. 28 (2016) 4024.
[13] R.-J. Xie, H.T. Bert Hintzen and D. Johnson, "Light converting inorganic phosphors for white light-emitting diodes", J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 665.
[14] R.E. Rojas-Hernandez, F. Rubio-Marcos, R.H. Goncalves, M.Á. Rodriguez, E. Véron, M. Allix, C. Bessada and J.F. Fernandez, "Original synthetic route to obtain a $SrAl_2O_4$ phosphor by the molten salt method; Insights into the reaction mechanism and enhancement of the persistent luminescence", Inorg. Chem. 54 (2015) 9896.
[15] N.T.K. Chi, N.T. Tuan, N.T.K. Lien and D.H. Nguyen, "Red emission of $SrAl_2O_4$:Mn^{4+} phosphor for warm white light-emitting diodes", J. Electron. Mater. 47 (2018) 4571.

www.kci.go.kr