

Enhanced luminescence characteristics of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor by Li^+ co-doping

Byoung Su Choi, Yu Mi Kim*, Sungu Hwang**, Jin Kon Kim**, Jeong Ho Ryu*** and Hyun Cho**,*†

Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Miryang 50463, Korea

**Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea*

***School of Transdisciplinary Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea*

****Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea*

(Received May 22, 2026)

(Revised June 10, 2026)

(Accepted June 10, 2026)

Abstract Li^+ co-doping was introduced into $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ red phosphors to enhance their optical properties for phosphor-converted white light-emitting diodes (pc-WLEDs). The effects of Li^+ ion incorporation on the crystal structure, absorption characteristics, and photoluminescence properties of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ phosphors were investigated. The absorption and photoluminescence intensities gradually increased with increasing Li^+ concentration and reached their maximum values at a Li^+ concentration of 8 mol%. This enhancement can be attributed to the effective charge-compensation effect of Li^+ ions, which suppresses defect formation induced by the substitution of Mn^{4+} ions in the SrAl_2O_4 lattice. However, further increase in the Li^+ concentration resulted in a decrease in both absorption and photoluminescence intensities, suggesting the formation of excessive lattice distortion and defect complexes at high Li^+ concentrations. These results demonstrate that appropriate Li^+ co-doping is an effective strategy for improving the optical performance of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ red phosphors for pc-WLED applications.

Key words $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ phosphor, Li^+ co-doping, Luminescence characteristics, Charge compensator, Red-emitting LED phosphor

Li^+ co-doping에 따른 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 적색 형광체의 발광특성 향상

최병수, 김유미*, 황승구**, 김진곤**, 류정호***, 조현***†

부산대학교 나노융합기술학과, 밀양, 50463

*부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 부산, 46241

**부산대학교 첨단융합학부, 부산, 46241

***한국교통대학교 반도체신소재공학과, 충주, 27469

(2026년 5월 22일 접수)

(2026년 6월 10일 심사완료)

(2026년 6월 10일 게재확정)

요약 형광체 변환 백색 LED용 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 적색 형광체의 광학적 특성을 향상시키기 위하여 Li^+ 이온의 co-doping을 적용하였다. Li^+ 이온 첨가가 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 형광체의 결정구조, 흡광 특성 및 발광 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Li^+ 농도가 증가함에 따라 흡광 강도와 발광 강도가 점진적으로 향상되었으며, Li^+ 농도 8 mol%에서 최대값을 나타내었다. 이러한 특성 향상은 SrAl_2O_4 격자 내에서 Mn^{4+} 이온의 치환에 의해 유발되는 결함 형성이 Li^+ 이온의 전하보상 효과에 의해 효율적으로 억제되기 때문으로 판단된다. 그러나 Li^+ 이온 농도를 더 증가시켰을 때에는 과도한 격자 왜곡과 결함 복합체 형성으로 인해 흡광 강도와 발광 강도 모두 감소하는 농도 소광을 나타내었다. 이러한 결과는 적절한 농도의 Li^+ co-doping이 형광체 변환 백색 LED용 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 적색 형광체의 광학적 특성을 향상시킬 수 있는 효과적인 방법임을 확인하였다.

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

1. 서 론

현재 조명 및 디스플레이 산업에서 널리 사용되는 백색 발광 다이오드(white light-emitting diodes, WLEDs)는 높은 발광효율, 긴 수명, 낮은 전력 소모, 친환경성 및 소형화 가능성 등의 다양한 장점을 가진다. 백색광을 구현하는 다양한 방법들 중에서 InGaN 기반 청색 LED chip과 파장 변환 형광체를 조합한 phosphor-converted white LEDs(pc-WLEDs)는 우수한 광효율과 제조 용이성으로 인해 상용 조명 및 디스플레이 산업에서 가장 널리 사용되고 있다[1-5]. 특히 청색 InGaN LED와 황색 발광 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce³⁺) 형광체를 조합한 pc-WLED는 단일 LED chip과 단일 형광체만으로 백색광을 구현할 수 있어 제조 비용이 비교적 낮고, 높은 양자효율과 우수한 화학적 및 열적 안정성 등의 장점을 가진다[6-8]. 이러한 특성으로 인해 디스플레이용 백라이트 유닛(Back Light Unit, BLU), 일반 조명, 자동차 헤드램프 등 다양한 산업 분야에 폭넓게 적용되고 있다.

그러나 청색 LED/YAG:Ce³⁺ 형광체 기반 pc-WLED는 적색 영역 발광 성분이 부족하다는 한계를 가진다. YAG:Ce³⁺ 형광체는 주로 파장 530~580 nm 부근의 황색 영역에서 넓은 발광 스펙트럼을 나타내는 반면에 ~620 nm 이상의 장파장 적색 영역에서의 발광 세기가 상대적으로 약하다. 이로 인해 구현된 백색광은 높은 상관색온도(correlated color temperature, CCT)와 낮은 연색지수(color rendering index, CRI)를 나타내어 고품질 조명이나 고색재현성 디스플레이 응용에 요구되는 광학적 특성을 만족시키기 어렵다. 또한 청색광 비율이 상대적으로 높아 시각적 피로 및 blue-light hazard에 대한 우려도 지속적으로 제기되고 있다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 기술적 해법의 하나로 기존 청색LED/YAG:Ce³⁺ 형광체 기반 pc-WLED 시스템에 고효율의 적색 형광체를 추가 도입하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[9-13].

최근 Mn^{4+} 이온이 활성제(activator)로 도핑된 산화물 형광체가 고품위 WLED용 적색 형광체로 큰 관심을 받고 있다[14-16]. Mn^{4+} 이온은 팔면체 배위 환경에서 spin-forbidden ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 전이에 기인한 협대역 심적색(narrow band deep-red) 발광 특성을 나타낸다. 기존의 Eu^{2+} 활성 질화물 적색 형광체와 비교할 때 Mn^{4+} 활성 산화물 형광체는 우수한 화학적 안정성, 낮은 원료 비용, 높은 내열성 및 내습성을 갖는 장점이 있다. 다양한 산화물 host 물질 중에서 strontium aluminate계열은 높은 구조적 안정성과 넓은 밴드갭을 바탕으로 안정적인 결정장(crystal field) 환경을 제공할 수 있어 Mn^{4+} 활성 이온의 유망한 host 물질로 평가받고 있다. 특히 SrAl_2O_4 는 화학적으로 안정한 격자 구조를 가지며, 적절한 전하 보상(charge compensation) 조건 하에서 Mn^{4+} 이온이

Al^{3+} 격자 위치를 부분적으로 치환할 수 있는 환경을 제공한다. Mn^{4+} 가 도핑된 SrAl_2O_4 형광체는 청색 또는 근자외선 여기 하에서 약 640~700 nm 영역의 심적색 발광을 나타내므로 기존 YAG:Ce³⁺ 형광체 기반 pc-WLED의 부족한 적색 발광 성분을 효과적으로 보완할 수 있다[17,18]. 또한 Mn^{4+} 특유의 협대역 발광은 높은 색순도와 향상된 연색 특성 구현에도 유리하다.

그러나 이러한 장점에도 불구하고, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 형광체의 발광 효율은 여전히 낮은 흡수 효율, 비복사 재결합 중심(non-radiative recombination centers), 농도 소광(concentration quenching), 그리고 결함에 의한 carrier trapping 현상 등 여러 요인에 의해 제한된다. 특히 Mn^{4+} 이온이 Al^{3+} 자리를 치환하는 과정에서 발생하는 전하 불균형과 격자 결함은 비복사 재결합을 증가시켜 광발광 특성을 저하시키는 주요 원인으로 알려져 있다. 따라서 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 형광체의 발광 세기 및 내부 양자 효율을 향상시키기 위한 효과적인 개선 방안이 요구된다.

Mn^{4+} 활성 형광체의 발광 특성 향상을 위한 방법으로 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 이온(R^+)의 co-doping이 주목받고 있다. 알칼리 금속 이온은 Mn^{4+} 이온 치환 과정에서 발생하는 전하 불균형을 효과적으로 보상할 수 있으며, 국부 결정장(local crystal field) 환경을 변화시켜 광학적 전이 효율에 영향을 미칠 수 있다. 또한 격자 결함 밀도를 감소시키고 비복사 재결합 경로를 억제함으로써 광발광 효율 향상에 기여하는 것으로 보고되고 있다. 실제로 다양한 산화물 형광체 시스템에서 알칼리 이온의 co-doping이 결정성 향상, 발광 세기 증가 및 열적 안정성 개선에 효과적임이 보고되었다[19-22].

본 연구진은 선행 연구를 통해 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 적색 형광체의 합성과 광발광 특성을 조사하였으며, 해당 형광체가 pc-WLED용 적색 형광체로 활용 가능성을 보고한 바 있다[23]. 이를 바탕으로 R^+ 이온의 co-doping이 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 형광체의 결함 구조와 광학적 특성을 개선하여 발광 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대하였다.

따라서 본 연구에서는 pc-WLED에 응용 가능한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 적색 형광체의 광학적 특성 향상을 유도하기 위해 Li^+ 이온 co-doping을 도입하였다. Li^+ 이온의 첨가 농도가 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 적색 형광체의 결정 구조, 흡광 및 광발광 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 과정

Li^+ 이온이 co-doping된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 적색 형광체는 고상반응법으로 합성하였다. 형광체 호스트 물질의 출발 원료로 고순도의 SrCO_3 (Alfa Aesar, 99.99 %)와 Al_2O_3

(Alfa Aesar, 99.99 %) 분말을 사용하였고, 활성제의 출발 물질로는 MnCO_3 (Alfa Aesar, 99.99 %)와 Li_2CO_3 (Alfa Aesar, 99.99 %) 분말을 사용하였다. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 적색 형광체의 조성은 선행 연구에서 가장 우수한 적색 발광 특성을 나타내었던 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 조성을 기준 조성으로 선정하였다[23]. 기준 조성의 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 형광체 합성에 필요한 적정량의 SrCO_3 , Al_2O_3 및 MnCO_3 분말을 각각 칭량하였고, co-doping 활성제인 Li^+ 이온의 첨가량을 0, 2, 4, 6, 8, 10 mol%로 각각 변화시키면서 첨가하였다. 칭량된 원료 분말들은 습식 볼밀 공정으로 균일하게 혼합하였다. 혼합된 시료를 건조시킨 후 선행 연구에서 가장 우수한 광학적 특성을 확보하였던 고상반응 조건인 $1,600^\circ\text{C}$ 온도, Air 분위기 하에서 16시간 동안 고상반응을 진행하였다[23]. 합성된 형광체 시료들을 재분쇄한 뒤 구조적 특성, 흡광 및 발광 특성을 분석하였다.

X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, Xpert 3)를 이용하여 합성된 형광체의 결정상을 분석하였고, 분석은 Cu-K α 1, 40 kV, 30 mA 조건 하에서 진행하였다. 형광 분광계(FluoroMate FS-2, SCINCO)를 이용하여 Li^+ 이온의 co-doping 농도에 따른 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 형광체의 흡광 및 발광특성을 비교 분석하였다. 합성된 형광체의 분말 형상, 평균 입도크기 및 분포는 주사전자현미경(FE-SEM, HITACHI S-4700)과 입도분석기(Particle size analyzer, ELS-Z1)로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Li^+ 이온 co-doping이 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 형광체의 흡광 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Li^+ 이온을 각각 0, 2, 4, 6, 8, 10 mol% 농도로 co-doping한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 형광체의 흡광 특성을 측정하

였다. Figure 1은 발광 파장을 deep-red 영역인 658.8 nm로 고정한 조건 하에서 측정한 Li^+ co-doping 농도에 따른 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 형광체의 흡광 스펙트럼(excitation spectra)과 320~330 nm 파장대에서 관찰된 흡광 피크의 상대 강도를 비교한 결과를 보여주고 있다. 모든 형광체 시료에서 320~330 nm 파장 영역의 강한 흡수 밴드와 400~470 nm 파장 영역에서 상대적으로 약한 흡수 밴드가 나타남을 알 수 있다. 320~330 nm 파장 영역의 흡수 밴드는 Mn^{4+} 이온의 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 전이, 그리고 410 nm와 470 nm 근처에서의 흡수 밴드는 각각 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_1$ 전이와 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 전이에 의한 흡광에 기인한다[14,18,23,24]. 흡광 스펙트럼과 상대강도 비교 결과로부터 Li^+ co-doping에 따라 흡광 스펙트럼의 전체적인 형태는 거의 변화하지 않았으나 흡광 강도는 뚜렷하게 증가하였음을 알 수 있다. 상대 흡광 강도는 Li^+ 농도가 8 mol%까지 증가함에 따라 계속 증가한 이후 10 mol%에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 8 mol% Li^+ 첨가 농도에서는 기존 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 형광체에 비해 ~2배 향상된 최고 흡광 강도가 얻어졌다. 이러한 흡광 특성 향상은 co-doping된 Li^+ 이온의 전하보상 효과에 기인하는 것으로 해석된다. Mn^{4+} 가 Al^{3+} 자리를 치환할 경우 발생하는 전하 불균형을 Li^+ 이온이 보상함으로써 결함 생성이 억제되고 Mn^{4+} 활성 중심(activator center)의 격자 내 안정성이 향상된다. 그 결과 광학적으로 활성인 Mn^{4+} 중심의 수가 증가함에 따라 흡광 강도가 향상된 것으로 판단된다. 반면 과도한 Li^+ 첨가 시에는 격자 왜곡 및 결함 복합체 형성으로 인해 흡광 강도가 감소하는 것으로 보인다. 따라서 ~8 mol%의 Li^+ 농도가 최적의 전하보상 효과를 나타내는 농도로 판단된다. 또한 흡수 피크 파장(peak wavelength) 위치 변화가 10 nm 미만으로 나타난 결과는 Li^+ co-doping이 Mn^{4+} 주변의 국소 결정장 환경을 일부 변화시키기는 하지만 Mn^{4+} 의 전이 특성에는 유의미한 변화를 유발하지

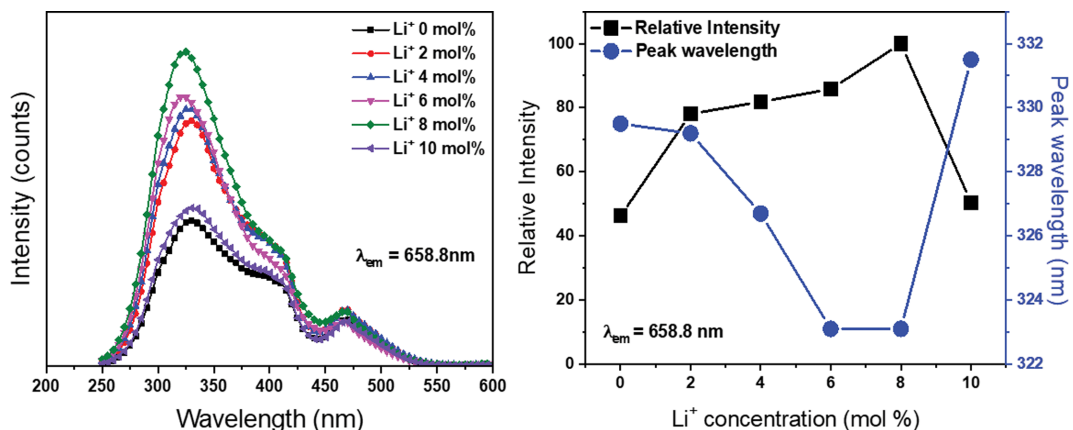


Fig. 1. Photoluminescence excitation spectra of Li^+ co-doped $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ phosphors (left) and relative excitation peak intensity as a function of Li^+ concentration (right).

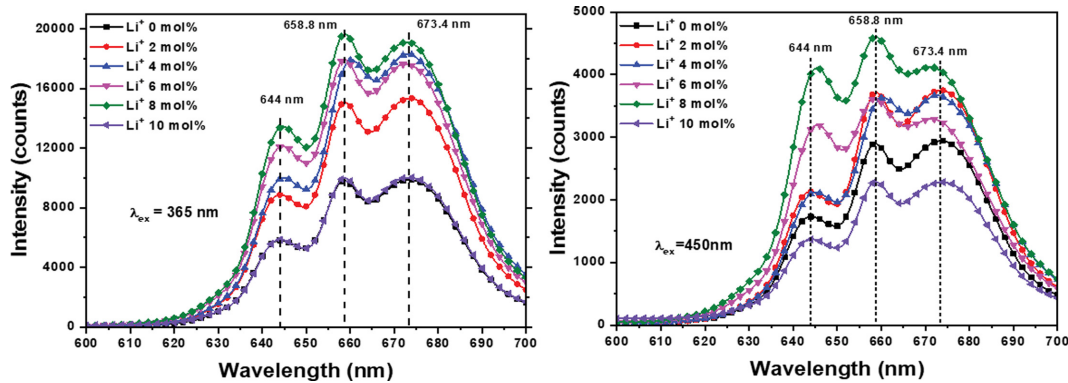


Fig. 2. Photoluminescence emission spectra of Li^+ co-doped $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ phosphors under 365 nm (left) and 450 nm (right) excitation.

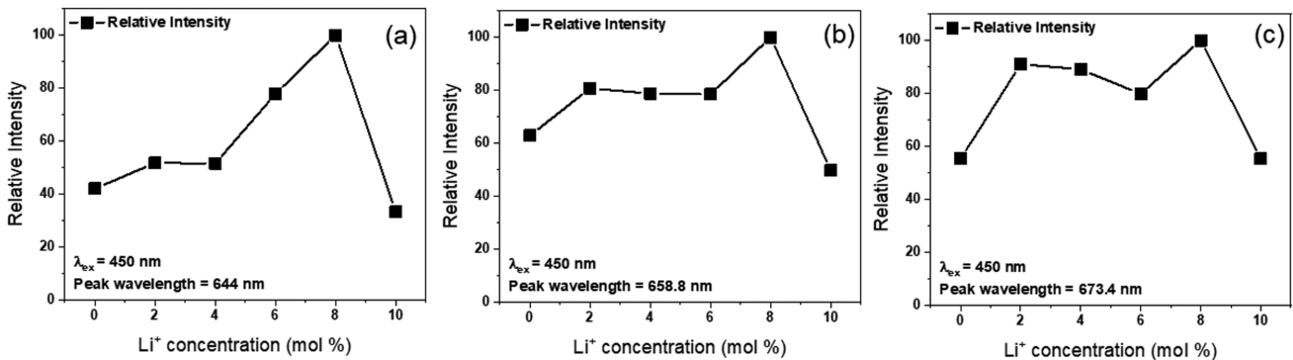


Fig. 3. Relative photoluminescence emission intensity of Li^+ co-doped $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ phosphors as a function of Li^+ concentration. Peak emission wavelength at (a) 644 nm, (b) 658.8 nm, and (c) 673.4 nm.

않았음을 나타낸다.

Figure 2는 상용 InGaN 근자외선 LED 및 청색 LED의 발광 파장인 365 nm 및 450 nm 여기(excitation) 조건에서 Li^+ 이온을 각각 0, 2, 4, 6, 8 및 10 mol% co-doping한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 형광체의 발광 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것이며, Fig. 3은 각 Li^+ 이온의 첨가 농도에 따른 형광체의 상대 발광 강도를 비교한 결과이다. Figure 2에서 보는 바와 같이 모든 형광체 시료에서 Mn^{4+} 이온의 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 전이에 기인한 644, 658.8 및 673.4 nm의 삼중 피크로 구성된 deep-red 영역의 적색 발광이 관찰되었다. Li^+ 이온 첨가 농도가 증가함에 따라 발광 강도는 점진적으로 증가하였으며, 8 mol% Li^+ 를 첨가하였을 때 가장 높은 발광 강도를 나타내었다. 반면에 Li^+ 농도를 10 mol%까지 증가시킨 경우에는 발광 강도가 급격히 감소하는 농도 소광(concentration quenching)이 관찰되었다. 이러한 결과는 Li^+ 이온이 Mn^{4+} 이온 도핑에 의해 발생하는 전하 불균형을 효과적으로 보상하였기 때문으로 판단된다. 일반적으로 SrAl_2O_4 모체에서 Mn^{4+} 이온은 Al^{3+} 격자 위치를 치환하게 되는데, 이 과정에서 과잉 양전하가 형성되어 산소 공공(oxygen vacancy) 또는 기타 결점 결함이 생성될 수 있

다. Li^+ 이온의 co-doping은 이러한 전하 불균형을 완화함으로써 결함 형성을 억제하고, 비복사 재결합 중심(non-radiative recombination center)의 밀도를 감소시키는 역할을 한다[20-22,25]. 그 결과 여기된 전자의 비복사적 에너지 손실이 감소하여 Mn^{4+} 발광 중심으로의 에너지 전달 효율이 향상되고 발광 강도가 증가한 것으로 판단된다. 특히 8 mol% Li^+ 를 co-doping한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 형광체는 365 nm 및 450 nm 여기 조건 모두에서 가장 우수한 발광 특성을 나타내었으며, 이는 Li^+ 이온에 의한 전하보상 효과가 최적으로 작용하여 Mn^{4+} 발광 중심의 활성화 효율이 극대화되었기 때문으로 해석된다. 또한 Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 상대 발광 강도는 Li^+ 농도가 증가함에 따라 향상되다가 8 mol%에서 최대값을 나타낸 후 감소하는데, 이는 과도한 Li^+ 첨가 시 격자 왜곡(lattice distortion) 및 추가적인 결함 생성에 의한 농도 소광이 발생하기 때문으로 판단된다. 따라서 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 형광체에서 Li^+ 이온은 효과적인 전하보상제로 작용하며, 적절한 농도의 Li^+ co-doping은 발광 특성 향상에 매우 중요한 역할을 하는 것으로 확인하였다.

Figure 4는 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 형광체와 8 mol%

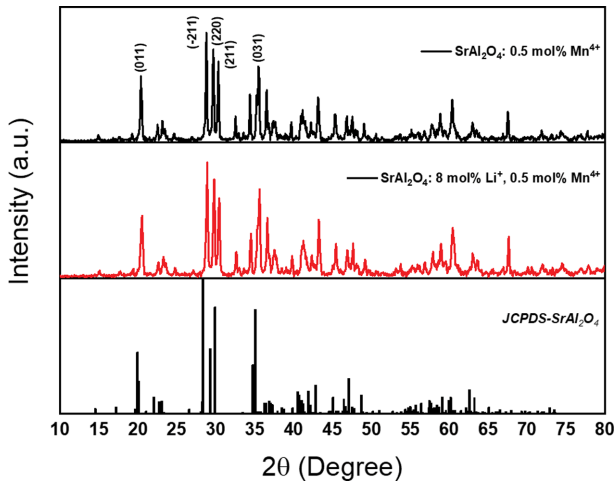


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ and $8 \text{ mol\% Li}^+$ co-doped $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ phosphors synthesized at $1,600^\circ\text{C}$ for 16 h in air.

의 Li^+ 이온을 co-doping한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 형광체의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 두 가지 형광체 모두 하단에 제시된 단사정계 SrAl_2O_4 의 표준 회절 패턴(JCPDS Card No. 34-0379)과 일치하며, 불순물 상에 해당하는 회절 피크가 관찰되지 않아 단일상의 SrAl_2O_4 결정구조가 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한 주요 결정면에 해당하는 회절 피크 강도를 비교한 결과, $8 \text{ mol\%}$ 의 Li^+ 이온을 co-doping한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 형광체의 피크 강도가 다소 증가하였음을 확인하였다. 이러한 결과는 Li^+ 이온의 첨가가 Mn^{4+} 도핑에 의해 발생할 수 있는 전하 불균형을 완화하고 격자내 결함 생성을 억제함으로써 SrAl_2O_4 결정 구조의 안정성을 향상시켰기 때문으로 판단된다.

본 연구에서 시도한 다양한 Li^+ 이온의 co-doping 농도 중에서 가장 강한 흡광 및 적색 발광 강도를 나타내었던 $8 \text{ mol\%}$ 의 Li^+ 이온을 co-doping한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 형광체의 입도를 분석한 결과와 형광체 분말을 FE-SEM으로 관찰한 이미지를 Fig. 5에 나타내었다. 입도 분석 결과, 형광체 입자의 크기는 약 $1.4\sim 5.9 \mu\text{m}$ 범위로 분포하였고, 평균 입도는 $\sim 3 \mu\text{m}$ 로 측정되었다. 이는 선행 연구에서 보고한 Li^+ 이온을 co-doping 하지 않은 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 형광체의 평균 입도($\sim 3.97 \mu\text{m}$)보다 다소 감소한 값이다[23]. Li^+ co-doping에 따른 평균 입도의 감소는 Li^+ 이온이 고상반응 과정에서의 핵 생성 및 입자 성장 거동에 영향을 미쳐 입자 성장을 다소 억제한 결과로 판단된다. FE-SEM 관찰 결과, 형광체 입자는 둥근 모서리를 가지는 불규칙한 다면체 형상을 나타내었으며, 일부 영역에서는 미세한 입자들이 서로 응집된 형태로 존재함을 확인하였다. 이러한 형태는 고상반응법으로 합성된 알루미늄산화물 형광체에서 일반적

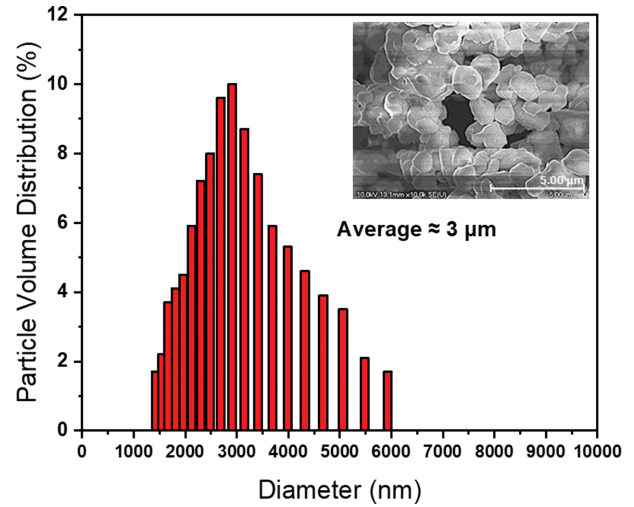


Fig. 5. Particle size distribution and a typical SEM image (inset) of $8 \text{ mol\% Li}^+$ co-doped $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ phosphor synthesized at $1,600^\circ\text{C}$ for 16 h in air.

으로 보고되는 형태와 유사한 특징을 나타낸다[26].

4. 결 론

Li^+ 이온을 각각 0, 2, 4, 6, 8 및 $10 \text{ mol\%}$ co-doping한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 형광체를 고상반응법으로 합성하였고, Li^+ 이온의 첨가 농도가 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 적색 형광체의 결정 구조, 흡광 및 광발광 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 합성된 형광체는 $320\sim 330 \text{ nm}$ 파장 영역의 강한 흡수 밴드와 $400\sim 470 \text{ nm}$ 파장 영역에서 상대적으로 약한 흡수 밴드를 나타내었고, 근자외선 및 청색 여기 조건에서 Mn^{4+} 이온의 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 전이에 기인한 644, 658.8 및 673.4 nm 의 삼중 피크로 구성된 deep-red 영역의 적색 발광이 관찰되었다. Li^+ 이온 첨가 농도가 증가함에 따라 흡광 및 광발광 강도가 점진적으로 증가하였으며, Li^+ 이온 첨가 농도 $8 \text{ mol\%}$ 조건에서 기존 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:0.5 \text{ mol\% Mn}^{4+}$ 형광체에 비해 ~ 2 배 향상된 흡광 강도와 $\sim 67\%$ 향상된 광발광 강도를 나타내었다. Li^+ 이온의 co-doping에 따른 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 형광체의 광학적 특성 향상은 Mn^{4+} 활성제 이온이 Al^{3+} 격자 이온을 치환할 때 발생하는 전하 불균형을 Li^+ 이온이 완화함으로써 결정 결함 생성을 감소시키고 비복사 재결합을 억제하는 전하보상 효과에 기인한 것으로 판단된다. 또한 Li^+ 이온 co-doping은 SrAl_2O_4 모체의 결정성을 향상시키고, 합성된 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 형광체의 평균 입도 감소를 유도함을 확인하였다. 향상된 심적색 발광특성을 갖는 Li^+ 이온을 co-doping한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ 형광체는 청색 LED/YAG: Ce^{3+} 형광체 기반 pc-WLED의 부족한 적색 영역 발광을 효율적으로 보강하여 고품위의 백색광 구현

에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

- [1] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, "High-power GaN p-n junction blue-light-emitting diodes", *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) L1998.
- [2] E.F. Schubert and J.K. Kim, "Solid-state light sources getting smart", *Science* 308 (2005) 1274.
- [3] P. Pust, P.J. Schmidt and W. Schnick, "A revolution in lighting", *Nat. Mater.* 14 (2015) 454.
- [4] M.R. Krames, O.B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers and M.G. Craford, "Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting", *J. Disp. Technol.* 3 (2007) 160.
- [5] C.C. Lin and R.S. Liu, "Advances in phosphors for light-emitting diodes", *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 1268.
- [6] S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma and Q.Y. Zhang, "Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties", *Mater. Sci. Eng. R* 71 (2010) 1.
- [7] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano and T. Mukai, "White light emitting diodes with super-high luminous efficacy", *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) L1084.
- [8] 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.
- [9] A.A. Setlur, "Phosphors for LED-based solid-state lighting", *Electrochem. Soc. Interface* 18 (2009) 32.
- [10] 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.
- [11] F. Yang, Z.P. Yang, Q.M. Yu, Y.F. Liu, X. Li and F.C. Lu, " Sm^{3+} -doped $\text{Ba}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ orange reddish emitting phosphor", *Spectrochim. Acta A* 105 (2013) 626.
- [12] B. Wang, H. Lin, J. Xu, H. Chen and Y. Wang, " $\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Mn}^{4+}$ -based red phosphor: A potential color converter for high-powered warm W-LED", *A.C.S. Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 22905.
- [13] 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.
- [14] M.G. Brik and A.M. Srivastava, " Mn^{4+} -activated red and deep red emitting phosphors: A review", *J. Lumin.* 133 (2013) 69.
- [15] H. Zhu, M. Fang, Z. Huang and Y. Liu, " Mn^{4+} -activated fluoride and oxide phosphors for warm white LEDs", *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 7537.
- [16] S. Adachi, "Review- Mn^{4+} -activated red and deep red-emitting phosphors", *Electrochem.* 88 (2020) 119.
- [17] F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jovic, P. Deniard, M.H. Whangbo, A. Garcia and T. Le Mercier, "Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu^{2+} -doped SrAl_2O_4 with codopants Dy^{3+} and B^{3+} ", *Chem. Mater.* 17 (2005) 3904.
- [18] N.T.K. Chi, N.T. Tuan, N.T.K. Lien and D.H. Nguyen, "Red emission of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ phosphor for warm white light-emitting diodes" *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 4571.
- [19] X. Zhang, Z. Lu, Y. Wang and H. Liang, "Effect of alkali metal ion co-doping on the luminescence properties of oxide phosphors", *Ceram. Int.* 42 (2016) 18528.
- [20] M.V.S. Rezende, M.E.G. Valerio, R. Mounta, E.M. Diniz and C.W.A. Paschoal, "Mechanism of luminescence enhancement in $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ perovskite by Li^+ co-doping", *J. Lumin.* 158 (2015) 75.
- [21] P.P. Pal and J. Manam, "Effect of Li^+ co-doping on the luminescence properties of $\text{ZnO}:\text{Tb}^{3+}$ nanophosphors", *Nanosystems* 4 (2013) 395.
- [22] Y. Ma, S. Chen, J. Che, J. Wang, R. Kang, J. Zhao, B. Deng, R. Yu and H. Geng, "Effect of charge compensators (Li^+ , Na^+ , K^+) on the luminescence properties of $\text{Sr}_3\text{TeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor", *Ceram. Int.* 47 (2021) 8518.
- [23] B.S. Choi, J.H. Lee, S. Hwang, J.K. Kim, B.W. Lee and H. Cho, "Synthesis and photoluminescence characteristics of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$ phosphor for LED applications", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 33 (2023) 1.
- [24] B.S. Choi, D.H. Lee, J.H. Ryu and H. Cho, "Photoluminescence properties of Mn^{4+} -activated $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ red phosphors", *J. Ceram. Proc. Res.* 20 (2019) 80.
- [25] X. Wang, D. Ma, Y. Liu, B. Song, L. Long and L. Xia, "Theoretical calculations and photoluminescence properties of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}$ red phosphors doped with Li^+ ", *Dalton Trans.* 52 (2023) 13983.
- [26] R.E.R. Hernandez, F.R. Marcos, J.F. Fernandez and I. Hussainova, "Aluminate-based nanostructured luminescent materials: Design of processing and functional properties", *Mater.* 14 (2021) 4591.