



LED 형광체를 위한 분광학 분석

글 _ 서효진
부경대학교

1. 서론

형광체 또는 형광물질은 1960년대 초반 컬러텔레비전의 등장과 함께 폭발적인 관심을 끌게 되었다. 그 후 많은 연구 개발이 이루어졌으며 1970년대 후반 레이저 결정 연구와 함께 형광물질에 대한 관심이 정점에 이르렀다. 그리고 한동안 형광체 연구와 응용분야에 대한 기대가 잦아드는 듯하였다. 그러나 과학기술의 발전과 함께 나타난 신개념의 조명과 디스플레이를 위한 새로운 형광체가 필요하게 되었으며 이 분야를 연구하는 과학자들에게는 성취를 이룰 수 있는 기회의 장이 되었다. 이 중에서도 LED 형광체는 최근 십여 년 동안 많은 진전이 있었지만 여전히 해결되지 않은 문제점이 있으며 개척해야 할 분야로 남아있다. 기본적으로 LED 형광체는 CRT나 PDP 용 형광체와 마찬가지로 높은 효율, 안정성, 우수한 색 순도를 요구하지만 이를 실현하기 위한 조건에서는 차이가 있다. 이를 위하여 본 연구에서는 형광 발생의 기본원리와 형광체로서 기초적인 분광학 측정과 분석에 대해 기술하고 최근의 실험결과를 소개한다.

2. 형광 발생

2.1. 흡수와 방출¹⁾

LED 형광체는 여기광의 에너지가 청색 또는 근 자외선 영역이며 LED 작동 온도에서 충분한 형광효율을 보여야하며 재료의 열적 안정성과 색 순도를 유지하여야

한다. 어떤 형광체가 이 같은 조건을 잘 만족한다면 형광체의 모체물질 자체의 구조적 특징이 큰 영향을 미칠 것이지만 무수히 많은 요인들이 형광체 특성을 결정하게 된다. 그 중에서 모체에 활성제로 첨가하는 이온이 가장 중요한 요소이며 여기광, 활성이온 및 모체 사이의 상호작용이 모든 특성을 좌우하게 된다. 그러나 매우 복잡한 광학적 상호작용이 존재하여 어떤 요인이 형광체의 특성을 결정하는지 정확히 알기는 힘들다. 분광학 측정과 분석은 대상물질의 형광발생 과정을 이해하게하고 더 나은 형광체를 설계하는데 큰 도움이 될 것이다.

우수한 형광체에서는 광활성 이온들이 가능하면 많은 입사 광자를 흡수하여 들떠야 하고 들뜬 이온들은 대부분 방출 광자를 생산해 내어야 한다. Fig. 1과 같은 청색 LED (450 nm, 100 mW/mm²)는 1초에 10¹⁷ 개의 광자를 YAG:Ce³⁺ 형광체에 쏟아 붓는다. YAG:Ce³⁺ (1.0 mol%) 1.0 mg에는 10¹⁸ 개의 Ce³⁺ 이온이 존재하는데

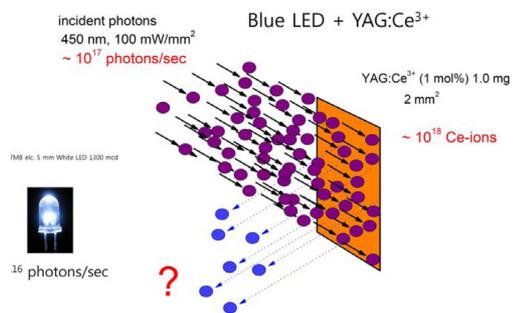


Fig. 1. 청색 LED로부터 나와 YAG:Ce³⁺ 형광체에 조사되는 광자와 YAG:Ce³⁺ 형광체로부터 방출되는 광자 모형.



가능하면 많은 Ce^{3+} 이온이 청색 광자를 흡수하여 들떠야 한다. 들뜬 Ce^{3+} 이온은 고유의 황색 광자를 방출하고 바닥상태로 돌아와야 하는데 그렇지 못한 경우가 더 많다. 즉 모체 내에 첨가된 활성이온들은 입사되는 여기 광자를 최대한 많이 흡수하여 들떠야 하고 (흡수율) 들뜬 이온들 중에서 가능하면 많은 이온들이 우리가 원하는 광자를 방출하여야 (양자효율) 한다. 이와 함께 매우 중요한 사실은 들뜬 이온들이 빠른 시간에 방출광자를 생산해야 (방사전이율) 한다는 것이다. 즉 들뜬 상태로 오래 머물러있지 말아야 한다. 들뜬 상태에서 광자를 방출하고 바닥상태로 돌아오기까지의 시간이 길면 다음 청색 광자를 흡수할 바닥상태의 Ce^{3+} 이온의 수가 줄어들기 때문이다. 달리 표현하면 빠른 시간 안에 들뜸-방출과정 (Rabi 주기라고도 함)이 일어날 수 있으면 한 개의 이온이 방출광자를 생산하는 생산성이 높아지는 것이다.

Fig. 2, 3에 표시한 $YAG:Ce^{3+}$ 과 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 는 매우 우수한 황색 및 적색 형광체이지만 두 경우는 서로 다른 특성을 보인다. 들뜸-이완-방출의 한 사이클을 생각해 보자. 들뜸과 방출 사이에 일어나는 격자이완(포논방출)은 피코초 영역에서 일어나므로 Rabi 사이클의 시간에 영향을 주지 않는다. $YAG:Ce^{3+}$ 은 우기성 허용 4f-5d 전이로서 이상적으로 약 10 ns의 수명시간(τ)을 가지므로 형광의 방사전이율(τ^{-1})은 약 $10^8 s^{-1}$ 이 된다. 즉 Ce^{3+} 이온 한개는 1초에 최대 10^8 개의 광자를 생산해 낼 수 있다. 그러나 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 는 우기성 금지 4f-4f 전이로서 수명시간이 1 ms 이어서 방사전이율은 $10^3 s^{-1}$ 이다. $YAG:Ce^{3+}$ 과 비교하면 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 는 10^5 배 작은 값이다. 시간을 늘려 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 이 하루에 한 개의 광자를 생산한다고 가정하면 $YAG:Ce^{3+}$ 은 하루에 약 10만개의 광자를 생산할 수 있는 것과 같다. 그럼에도 불구하고 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 가 훌륭한 적색 형광체로서 사용되는 이유는 매우 큰 흡수율을 가지며 거의 100%에 가까운 양자효율 (η =방출광자수/흡수광자수)을 가지기 때문이다. Ce^{3+} 이온이 도핑된 물질이 모두 응용가능하지 않은 것은 모체의 종류에 따라 들뜬 상태가 될 수 없거나 들뜬상태가 되더라도 광자를 방출하지 않고 열이나 다른 형태의 에너지로 소실되고 바닥상태로 돌아오는 비방사 전이과정이 지배적이기 때문

이다. 비방사 전이과정은 결정격자 내의 형광이온 에너지 준위의 구조적 요인과 형광이온 주변의 환경에 절대적으로 의존한다. 기본적으로 형광중심 이온은 높은 방사전이율을 가져야 하지만 형광효율을 결정하는 요인은 매우 다양하게 존재한다.

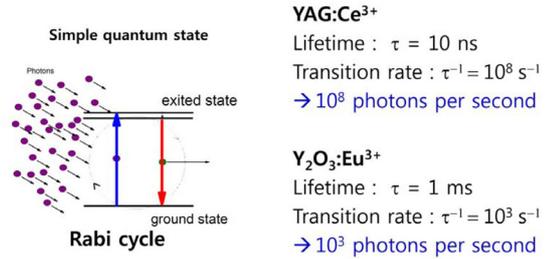


Fig. 2. 단순 양자상태에서 입사광자, 여기, 방출 모형. $YAG:Ce^{3+}$ 과 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 의 수명시간, 방사 전이율을 우측에 표시.

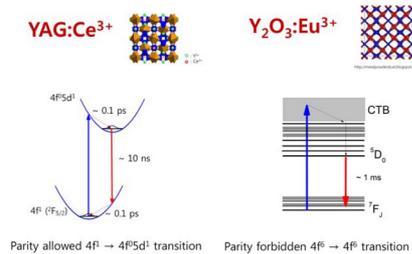


Fig. 3. $YAG:Ce^{3+}$ 과 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 의 들뜸, 이완, 방출 모형.

2.2. 방사 및 비방사 전이²⁾

형광체 자신의 의무는 주어진 조건에서 고효율의 형광을 방출하는 것이다. 그러기 위하여 비방사 전이에 의한 손실을 최소화해야 한다 (Fig. 4a 참조). Fig. 4b는 들뜬 상태의 준위가 포논(양자화된 격자진동 에너지)을 흡수하여 바닥상태 준위와 연결된 곳까지 올라간 후 연속적으로 격자 진동자에게 에너지를 주면서 바닥상태로 되돌아가는 경우이다. 이 지점까지 올라가는데 필요한 에너지를 열활성 에너지 (ΔE)라 하고 결정장의 영향과 모체의 격자진동 에너지가 결합되어 나타난다. 이 경우는 희토류 이온의 4f-5d 전이나 전이금속 이온의 3d-3d 전이에서 주로 일어나는데 모체의 결정장에 의한 d 준위의 위치가 큰 영향을 미친다. Fig. 4c는 활성이온의 들뜬 준위가 모체의 전도대 부근에 있는 경우인데 열적 들뜸에



의해 쉽게 전도대를 통해 (광자를 방출하지 않고) 바닥상태로 돌아오는 경우이다. 예를 들어 YAG:Ce^{3+} 과 동일한 가닛구조를 가진 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{GGG}:\text{Ce}^{3+}$)에서는 Ce^{3+} 이온이 들뜬 상태에서 단 한 개의 광자도 방출할 수 없는데 이는 모체 GGG의 전도대가 Ce^{3+} 의 d 준위 부근에 있기 때문이다. 활성이온을 모체에 많이 도핑하면 광자를 방출할 수 있는 더 많은 기회를 가지게 되지만 농도의 한계가 있다. 농도가 증가하면 활성 이온 사이의 거리가 가까워지고 방출하는 광자를 이웃하는 활성 이온이 흡수하여 광 방출 확률을 떨어뜨릴 뿐만 아니라 결함과 같은 소광 중심으로 에너지가 소실될 가능성이 커지게 된다 (Fig. 4d). 광 활성이온으로 이용할 수 있는 많은 종류의 전이금속이나 희토류 원소가 있으나 실제로 형광체로 응용되는 이온은 제한적이다. 이는 많은 경우 Fig. 4e와 같이 에너지 준위 사이의 간격이 좁아 격자진동으로 쉽게 소실되기 때문이다. 위의 모든 조건을 만족하더라도 가장 중요한 사실은 불완전한 결정격자로 생성된 결함이 에너지 손실의 원인이 되며 의도하지 않은 불순물 (매우 미량일지라도)이 에너지 손실을 유발하기 때문이다 (Fig. 4f).

위의 사실을 고려하면 들뜬 상태에서 바닥상태로 돌아오는 전이율 W_{TR} 은 다음과 같이 주어진다.

$$W_{\text{TR}} = W_{\text{RAD}} + W_{\text{MP}}(T) + W_{\text{ion-ion}}(R) + W_{\text{TA}}(T) + W_{\text{sink}}(?) + \dots (1)$$

이상적으로 들뜬 이온이 완벽하게 형광을 방출한다면 방사전이인 W_{RAD} 만 존재하여 최대의 방사전이율이 되지만 많은 종류의 비방사 전이로 인해 에너지 손실이 있게 된다. Fig. 4b의 $W_{\text{TA}}(T)$ 는 열적 들뜸에 의한 비방사 전이, $W_{\text{MP}}(T)$ 는 Fig. 4e의 격자 이완에 의한 비방사 전이이다. 온도가 증가하면 비방사 전이율이 더 커지는데 온도 영향은 다음 식(2)의 볼츠만 분포로 주어진다.

$$W_{\text{Non}}(T) \sim \exp(-\Delta E/kT) (2)$$

격자진동에 의한 에너지 손실은 포논 5개에서 6개의 에너지를 기준으로 일어난다. 일반적인 산화물은 포논 에너지가 1000 cm^{-1} 정도인데 Fig. 4b의 열활성 에너지 ΔE 와 Fig. 4e의 에너지 간격 E가 $5000 - 6000 \text{ cm}^{-1}$ 이

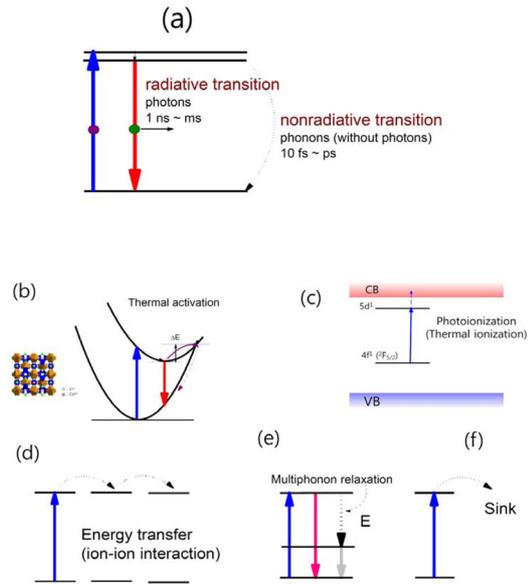


Fig. 4. 비방사 전이 모형. 방사 및 비방사 전이 (a), 희토류 이온의 4f-5d 전이 또는 전이금속의 3d-3d 전이 (b), 모체 전도대의 에너지 전달 (c), 이온-이온 사이의 에너지 전달 (d), 다중 포논 방출에 의한 이완 (e), 및 알려지지 않은 소광 중심으로의 에너지 전달 (f).

상이면 비방사 전이가 잘 일어나지 않는다. 무엇보다 중요한 요소는 Fig. 4f의 알려지지 않은 형광소실 요인 (W_{sink})인데 결정결함이나 불순물이 이에 해당한다. $W_{\text{ion-ion}}(R)$ 는 이온-이온 상호작용에 의한 에너지 전달 (Fig. 4d)을 나타낸다. 이온-이온 상호작용은 두 이온 사이 거리의 -6 제곱에 비례한다. 즉,

$$W_{\text{Non}}(R_{\text{ion-ion}}) \sim R^{-6} (3)$$

이다. 쌍극자-쌍극자 상호작용의 경우 두 이온 사이의 거리가 20 \AA 이내 이면 효과적으로 일어난다. 즉 모체에 도핑된 이온의 수가 많아지면 두 이온 사이의 거리가 20 \AA 보다 짧아져 오히려 비방사 전이 효과가 더 커진다. 모체의 종류에 따라 다르지만 일반적인 산화물의 경우 활성 이온이 1 mol% 첨가되면 두 이온 사이의 거리 R은 45 \AA , 5 mol%는 25 \AA , 10 mol%는 20 \AA 정도라고 생각하면 된다. 실험적 방사 및 비방사 전이율 조사는 형광의 수명시간을 측정하여 분석할 수 있다. 식 (1)을 간단히 표현하면 전이율은



$$W_{TR} = W_{RAD} + W_{NON} \quad (4)$$

이 되고 수명 시간으로 표현하면 다음 식과 같이 된다.

$$\tau^{-1} = \tau_{RAD}^{-1} + \tau_{NON}^{-1} \quad (5)$$

방출형광의 세기는 총 전이율에 대한 방사전이율의 비이므로 전이율과 수명시간으로 나타내면

$$I \sim \frac{W_{RAD}}{W_{RAD} + W_{NON}} = \frac{\tau_{RAD}^{-1}}{\tau_{RAD}^{-1} + \tau_{NON}^{-1}} \quad (6)$$

와 같이 된다. Fig. 4b의 열활성에 의한 형광소멸 만을 고려하면 형광세기의 온도의존성과 수명시간의 온도의존성은 다음 식으로 주어진다.

$$I(T) = I(0)(1 + Ce^{-\Delta E/kT})^{-1} \quad (7)$$

$$\tau(T) = \tau(0)(1 + De^{-\Delta E/kT})^{-1} \quad (8)$$

여기서 $I(0)$, $\tau(0)$ 는 0 K에서의 값이다. 열활성 에너지 ΔE 를 구할 때 상온에서의 값인 I (상온), τ (상온)을 이용하여 계산하는 실수를 범하지 말아야 한다. 열활성 에너지는 몇 개의 포논이 관여하여야 열적 에너지 소멸이 일어나는가 하는 기준이 되며 온도가 높아지면 포논의 밀도가 증가하여 쉽게 열활성이 일어난다. 모체의 격자진동 에너지가 작으면 더 많은 포논 (6개 이상)이 관여하여야 열적 에너지 소실이 일어난다. 예를 들어 불소 화합물은 약 300 cm^{-1} 의 포논 에너지를 가져 열적 손실이 적은 물질이지만 안정성이 떨어지는 등 여러 단점이 있다.

3. 형광체의 분광학 실험 결과

LED 형광체는 LED 구동 온도 ($> 100^\circ\text{C}$)에서의 형광 특성 분석이 필수적이다. YAG:Ce³⁺의 형광 세기는 100°C 부근에서 상온의 70% 정도이다. 모체의 종류에 따라 상온 값의 10%도 되지 않는 경우도 있으며 높은 온도에서 거의 효율이 변하지 않는 경우도 있다. 예를 들어 LuAG:Ce³⁺은 온도가 증가하여도 상온의 형광세기와 큰 차이가 없는 것을 확인하였다 (Fig. 5).³⁾ 이와 같이 온도의존성에 대한 분석은 LED 형광체에서 특히 중요한 일이다. 형광체의 모체로서 인산염 ABPO₄ (A⁺=알칼리 금속 이

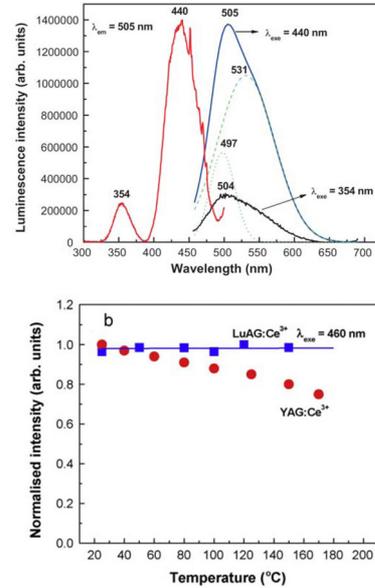


Fig. 5. LuAG:Ce³⁺ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 (a), 온도 증가에 따른 형광세기 변화 (b).

온, B²⁺=알칼리 토류 이온)에 대하여 특성을 조사하였다. ABPO₄는 A 및 B 이온의 이온반경에 따라 다양한 구조를 가진 물질 군으로 구분된다. 본 연구에서는 A=Li, Na, K 와 B=Mg, Ca, Sr, Ba, Cs의 여러 조합의 ABPO₄에 대하여 연구를 수행하였는데 NaCaPO₄:Mn²⁺의 경우 Mn의 농도에 따라 Mn²⁺의 방출 밴드와 수명시간이 통상적인 변화와 다른 행동을 보이는 것을 확인하였다 (Fig. 6).⁴⁾ 이러한 현상은 적색영역에서 색 조절에 이용될 수 있음을 보였으며 두 이온 사이의 교환상호작용과 광자 재흡수로 설명할 수 있었다.

NaCaPO₄:Eu²⁺에서 Eu²⁺ 형광은 매우 우수한 열적 안정성을 보였으며 백색 LED 형광체로서 가능성을 확인하였다.⁵⁾ ABPO₄ 화합물 중에서 LiMgPO₄는 Li 및 Mg 이온이 알칼리 금속과 알칼리 토류 금속 중에서 이온 반경이 가장 작은 조합이다. 이 물질에서 Eu²⁺ 이온은 Mg²⁺ 자리에 들어가는 것이 확인되었으며 인산염 물질에서는 지금까지 보고되지 않았던 Eu²⁺ 4f⁷(⁶P_{7/2}) - 4f⁷(⁸S_{7/2}) 전이에 의한 선스펙트럼 (Fig. 7)을 관찰하였다. 이는 LiMgPO₄에 도핑된 Eu²⁺는 팔면체 MgO₆에 들어가 매우 약한 결정장 영향 아래에 있는 것을 의미한다.⁶⁾ NaMgPO₄에서도

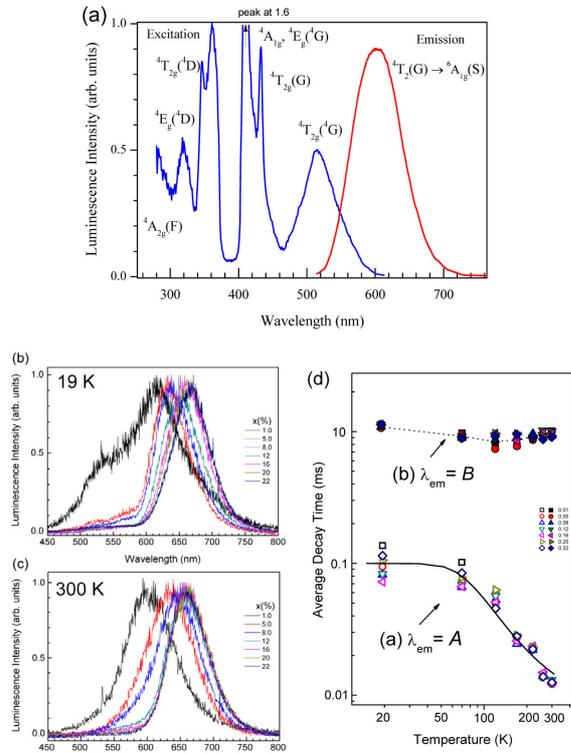


Fig. 6. NaCaPO₄:Mn²⁺의 흡수 및 방출 스펙트럼 (a), 19 K와 300 K에서의 Mn 농도에 따른 방출스펙트럼 변화 (b,c) 및 형광의 수명시간 (d).

$4f^7(6P_{7/2}) \rightarrow 4f^7(8S_{7/2})$ 전이에 의한 선스펙트럼이 관찰되었으나 LiMgPO₄와에 비해 그 강도가 크게 약하였다.⁷⁾ Eu³⁺ 이온은 LiMgPO₄에 두 개의 양이온 Li 및 Mg 자리에 들어가는 것을 사이트 선택 레이저 분광학으로 확인하였다.⁸⁾ KCaPO₄:Eu²⁺에서 Eu²⁺ 형광의 특이한 온도의 존재를 관찰하였다. 온도 증가에 의해 Eu²⁺ 방출 밴드는 일반적으로 알려진 것과는 달리 적색편이 현상을 보이지 않고 청색편이 현상을 보였다. 이러한 특이 현상은 Eu²⁺가 KCaPO₄에서 두 개의 서로 다른 사이트에 존재하고 온도가 증가함에 따라 열적 들뜸에 의해 낮은 에너지 상태의 Eu²⁺에서 높은 에너지 상태의 Eu²⁺로 열적 활성화가 일어나는 것으로 분석되었다.⁹⁾

그 외에 KMgPO₄에서 온도에 따른 Eu²⁺ 형광의 수명시간의 비정상적 상승¹⁰⁾, 알칼리 금속 중 이온반경이 가장 큰 Cs를 포함한 CsMgPO₄에서 Eu²⁺ 형광의 매우 큰 스토크스 이동¹¹⁾을 관찰하였다. 결과들은 결정 구조, 에

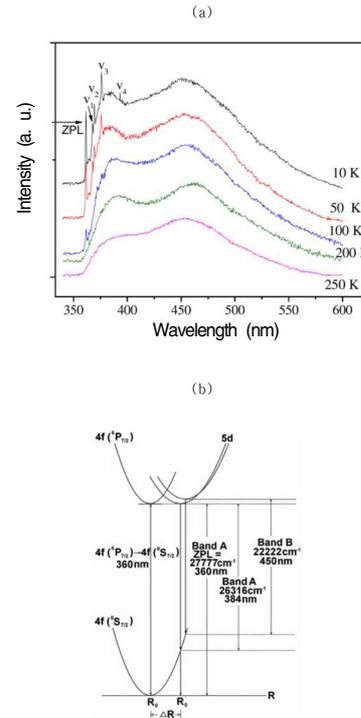


Fig. 7. LiMgPO₄:Eu²⁺의 온도에 따른 형광스펙트럼과 Eu²⁺ 이온의 에너지 준위도 $4f^7(6P_{7/2}) - 4f^7(8S_{7/2})$ 전이에 의한 선스펙트럼과 영포논선을 표시.

너지 준위, 이온-이온 상호작용 등으로 설명할 수 있었다. 근자외선 LED 여기에 의해 LiCaPO₄:Eu²⁺에서 고 효율의 청색 형광을 얻었으며 LED 형광체로서 응용가능성을 확인하였고,¹²⁾ NaBaPO₄:Eu²⁺는 뛰어난 열적 안정성을 보였다.^{13,14)}

Ba과 Sr이 포함된 ABPO₄:Eu²⁺는 형광 방출에 있어서 매우 특이한 형광 밴드 이동, 선폭변화, 열적 소광을 보이고 높은 양자효율의 형광을 방출하였다. LiBaPO₄:Eu²⁺는 330 nm 여기에 의해 58% 가 넘는 내부 양자효율과 열적 안정성을 보였다. 이와 같은 결과는 LiBaPO₄ 결정에서 터널 구조에 존재하는 Ba²⁺ 이온 자리를 Eu²⁺가 차지하며 약한 이온-격자 상호작용이 중요한 원인이라는 것을 밝혔다.¹⁵⁾ 3가 Eu 이온을 시간 분해 스펙트럼으로 확인하였고 (Fig. 8) 3가 Eu의 제거로 양자 효율이 더 증가할 수 있다는 사실을 알 수 있었다. NaSrPO₄:Eu³⁺에서 매우 넓은 비균질 선폭의 형광을 관찰하였는데 (Fig. 9)

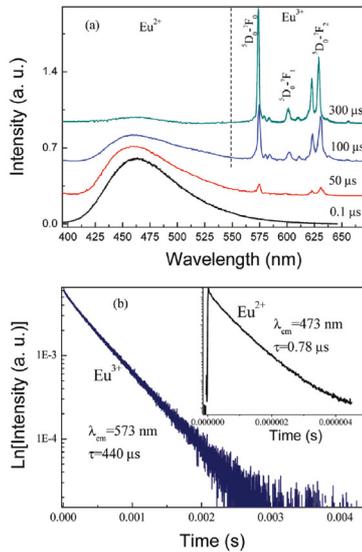


Fig. 8. $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+,3+}$ 의 방출 스펙트럼 및 수명시간.

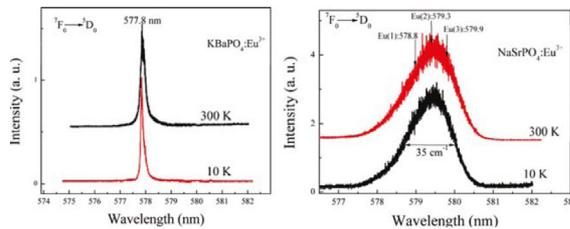


Fig. 9. $\text{KBaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 와 $\text{NaSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 형광 방출 스펙트럼.

$\text{KBaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 와 확연히 비교됨을 알 수 있었다.¹⁶⁾ 이와 같은 결과는 NaSrPO_4 결정의 무질서 구조에 기인하는 것을 확인하였다. NaSrPO_4 는 Na와 Sr이 지그재그 구조에서 통계적으로 무질서하게 자리하기 때문이다.

활성이온으로 도핑된 희토류 이온의 형광은 자신이 존재하는 국지적 환경에 절대적으로 의존한다. 그러므로 도핑된 희토류 이온이 격자의 어느 자리를 차지하는지에 대한 정보는 매우 중요한 사항이다. 본 연구에서는 사이트 선택 분광학으로 이러한 특성을 조사하였다. Fig. 10과 같이 $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ (R=Al, Lu)에서 3가 희토류 이온이 차지하는 자리는 구성 성분에 따라 큰 차이가 날 수 있으며 경우에 따라 희토류 이온이 차지하는 새로운 사이트가 형성됨을 알 수 있었다.¹⁷⁻²⁰⁾ Calcium ferrite 구조를 가진 BaY_2O_4 는 두 개의 Y^{3+} 사이트가 존재하나 희토류 이온

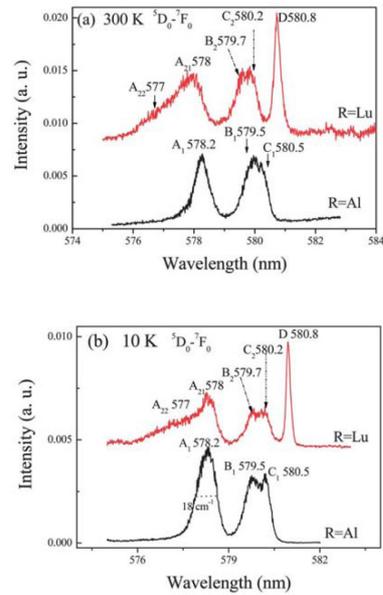


Fig. 10. $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ (R=Al, Lu)에서 7F0-5D0 여기스펙트럼.

은 3개의 사이트를 차지한다는 사실을 발견하였다.¹⁸⁾ 이 사실은 3가 이온을 첨가한 calcium ferrite 구조 물질의 자기적 특성 연구에 매우 중요한 정보가 되고 있다.

일반적으로 호스트 물질에 활성제나 증감제를 첨가하는 경우 첨가 이온의 농도가 증가하여 한계점에 이르면 호스트 자체의 결정상을 유지하지 못한다. 그러나 첨가 이온이 들어가는 호스트의 양이온이 화학적 물리적 특성이 유사한 경우 첨가 이온의 농도가 0에서 100%까지 변하여도 혼합물이 단일상 고용성 격자를 형성할 수 있다. 이러한 경우 활성제 역할을 하는 호스트의 양이온과 첨가 활성이온이 독특한 분광학 특성을 나타내기도 한다. 본 연구에서는 $\text{K}_2\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ ($x=0\sim 1$)과 $\text{Na}_2\text{CaMg}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2$ ($x=0\sim 1$)에 대한 연구에서 매우 흥미 있는 연구 결과를 얻었다. $\text{K}_2\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 는 금속 산소 ($\text{Zr}^{4+}-\text{O}^{2-}$) 전하전달 전이에 의한 강한 청색 형광을 방출하였고 양자효율이 26%에 이르렀다. 이는 Zr^{4+} 이온이 d^{10} 전자 배치를 하고 있고 ZrO_6 팔면체 구조와 관련이 있다는 사실을 규명하였다. 이와 더불어 Eu^{3+} 농도가 증가할수록 Zr^{4+} 청색 형광을 위한 흡수 단면적이 Eu^{3+} 흡수 단면적으로 이동한다는 사실을 밝혔으며 Eu^{3+} 의 적색 형광의 조절로 백색 형광 방출을 구현하였다 (Fig. 11).²¹⁾

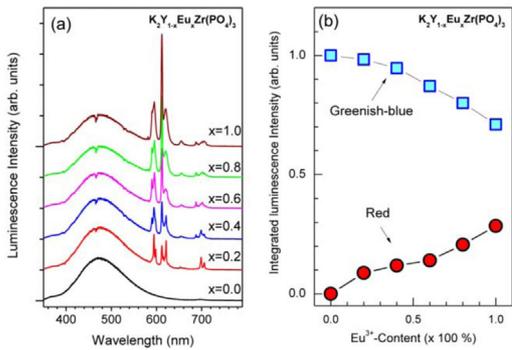


Fig. 11. $K_2Y_{1-x}Eu_xZr(PO_4)_3$ 형광체의 Eu 농도에 따른 방출스펙트럼 및 형광의 세기.

유사한 경우를 시험하기 위하여 $SrMg_2(PO_4)_2$ 에 Zr^{4+} 와 Eu^{3+} 를 이중으로 도핑하여 형광특성을 조사하였으며 Zr^{4+} trap에 의한 긴 시간 (400 s)의 인광을 발견하는 성과를 얻을 수 있었다.²²⁾ $Na_2CaMg_{1-x}Mn_x(PO_4)_2$ 는 Mn의 농도가 증가할수록 monoclinic α 상에서 tetragonal β 상으로 단일상을 유지하면서 이동하였다.²³⁾ 이 과정에서 형광 스펙트럼의 변화가 매우 크게 일어나 적색 형광의 조절이 매우 용이함을 알 수 있었다. 스펙트럼과 함께 형광의 시간 거동을 분석하여 결정구조와 에너지 확산의 관계를 규명하였다.

고 효율이면서 물리 화학적 안정성이 좋은 응용 가능한 새로운 물질을 찾는 것이 형광체 연구의 궁극적 목표이다. 본 연구에서도 몇 가지 새로운 RGB 형광체를 보고하였다. $Ca_2RF_4PO_4:Eu^{3+}$ ($R=Gd, Y$)는 양자효율이 높고 농도소광이 우수하며 열적 안정성이 뛰어난 적색 형광체로서 지금까지 알려진 형광체와 비교하여 응용가능성이 매우 높은 것으로 확인되었다.²⁴⁾ 실험실에서 합성한 $Ca_2GdF_4PO_4:Eu^{3+}$ 는 64 %, $Ca_2YF_4PO_4:Eu^{3+}$ 는 48 %의 양자효율을 얻었다. 일반적으로 이와 같은 경우 합성방법을 개선하고 불순물을 제거하면 상용화가 가능한 한계까지 양자효율을 증가시킬 수 있을 것으로 생각된다. Eu_3BWO_9 의 경우 근 자외선으로 여기한 적색형광의 효율은 상용화 되고 있는 $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ 보다 더 우수하였으며 이는 Eu^{3+} 이온의 격자 내 사이트 분포에 기인한다는 사실을 밝혔다.²⁵⁾ $Ca_9LiGd_{2/3}(PO_4)_7:Eu^{3+}$ 는 진공자외선 영역에 강한 흡수 밴드를 확인하였다.

4. 맺음말

형광체 연구를 위한 형광원리와 방사 및 비방사 전이 과정을 살펴보았으며 분광학 실험 결과를 소개하였다. 특성이 뛰어나면서 아직 알려지지 않는 새로운 형광체를 발견하는 것은 형광체를 연구하는 과학자들에게는 궁극적인 목표이다. LED 용 형광체로서 높은 효율, 열 및 광학적 안정성, 우수한 색 순도를 가진 형광체는 나름의 이유가 있다. 다양한 물질에 대한 분광학적 연구 결과는 좋은 특성의 형광체를 찾는 지름길일 뿐 만 아니라 물질과 빛과 물질과의 상호작용에 대한 본성을 이해하는 일이다. 형광 방출 원리를 이해하는 것은 새로운 형광체 재료 자체를 찾는 것과 함께 매우 중요한 일이라 사료된다.

참고문헌

- G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials," Springer-Verlag, London, 1994.
- B. Di Bartolo, "Optical Interactions in Solids," 2nd Ed., World Scientific, New Jersey, 2010.
- R. Praveena, L. Shi, K. H. Jang, V. Venkatramu, C. K. Jayasankar, and H. J. Seo, "Sol-Gel Synthesis and Thermal Stability of Luminescence of $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ Nano-Garnet," *J. Alloys Compd.*, **509** [21] 859-63 (2011).
- L. Shi, Y. Huang, and H. J. Seo, "Emission Red Shift and Unusual Band Narrowing of Mn^{2+} in $NaCaPO_4$ Phosphor," *J. Phys. Chem. A*, **114** [26] 6927-34 (2010).
- C. Qin, Y. Huang, L. Shi, G. Chen, X. Qiao, and H. J. Seo, "Luminescence Properties of a Red Phosphor Europium Tungsten Oxide Eu_2WO_6 ," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42** 185105 (2009).
- S. Zhang, Y. Huang, L. Shi, and H. J. Seo, "The Luminescence Characterization and Structure of Eu^{2+} Doped $LiMgPO_4$," *J. Phys.: Condens. Matter*, **22** [23] 235402 (2010).
- Y. Huang, S. Zhang, S. I. Kim, Y. M. Yu, and H. J. Seo, "Multisite Structure and Luminescence Spectra from $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(8S_{7/2})$ and $4f^7(6P_{7/2}) \rightarrow 4f^7(8S_{7/2})$ Transitions in Eu^{2+} -Doped $NaMgPO_4$," *J. Electrochem. Soc.*, **159** [2] J23-28 (2012).
- S. Zhang, Y. Huang, and H. J. Seo, "The Spectroscopic Properties and Structural Occupation of Eu^{3+} Sites in $LiMgPO_4$ Phosphor," *J. Electrochem. Soc.*, **157** [5]



- J186-90 (2010).
9. S. Zhang, Y. Huang, and H. J. Seo, "The Spectroscopy and Structural Sites of Eu^{2+} Ions Doped KCaPO_4 Phosphor," *J. Electrochem. Soc.*, **157** [7] J261-66 (2010).
 10. S. Zhang, Y. Huang, and H. J. Seo, "Luminescence Properties and Structure of Eu^{2+} Doped KMgPO_4 Phosphor," *Opt. Mater.*, **32** [11] 1545-48 (2010).
 11. Y. Huang and H. J. Seo, "Luminescence of Eu^{2+} Ions in CsMgPO_4 Phosphor: Anomalous Emission and its Origin," *J. Electrochem. Soc.*, **158** J260-63 (2011).
 12. S. Zhang, X. Wu, Y. Huang, and H. J. Seo, "Photoluminescence and Thermal Stability of Eu^{2+} -activated LiCaPO_4 Phosphors for White Light-Emitting Diodes," *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, **8** 734 (2011).
 13. S. Zhang, Y. Huang, Y. Nakai, T. Tsuboi, and H. J. Seo, "The Luminescence Characterization and Thermal Stability of Eu^{2+} Ions-Doped NaBaPO_4 Phosphor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** [9] 2987-92 (2011).
 14. S. Zhang, D. Wei, R. Zhu, Y. Huang, and H. J. Seo, "The Luminescence and Structural Characteristics of Eu^{3+} Doped NaBaPO_4 Phosphor," *Ceram. Int.*, **37** 3697 (2011).
 15. S. Zhang, Y. Nakai, T. Tsuboi, Y. Huang, and H. J. Seo, "Luminescence and Microstructural Features of Eu-activated LiBaPO_4 Phosphor," *Chem. Mater.*, **23** [5] 1216-24 (2011).
 16. S. Zhang, Y. Nakai, T. Tsuboi, Y. Huang, and H. J. Seo, "The Thermal Stabilities of Luminescence and Microstructures of Eu^{2+} -Doped KBaPO_4 and NaSrPO_4 with $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ type Structure," *Inorg. Chem.*, **50** [7] 2897-904 (2011).
 17. F. Du, Y. Nakai, T. Tsuboi, Y. Huang, and H. J. Seo, "Luminescence Properties and Site Occupations of Eu^{3+} Ions Doped in Double Phosphates $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{R}=\text{Al}, \text{Lu}$)," *J. Mater. Chem.*, **21** 4669-78 (2011).
 18. L. Shi and H. J. Seo, "Site-Occupation and Crystal-Field Splitting of Eu^{3+} in BaY_2O_4 with Calcium-Ferrite Structure," *J. Electrochem. Soc.*, **158** [12] J399-404 (2011).
 19. D. Wei, Y. Huang, L. Shi, X. Qiao, and H. J. Seo, "Up-Conversion Luminescence from Nd^{3+} Ions Doped in $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ Single Crystal," *J. Electrochem. Soc.*, **156** H855 (2009).
 20. Y. Huang, H. Lin, and H. J. Seo, "Luminescence Properties and Local Structures of Eu^{3+} in $\text{EuBaB}_9\text{O}_{16}$ Crystal," *J. Electrochem. Soc.*, **157** [12] J405-09 (2010).
 21. L. Shi and H. J. Seo, "Tunable White-Light Emission in Single-Phased $\text{K}_2\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ Phosphor," *Opt. Express* **19** [8] 7147-52 (2011).
 22. X. Wang, F. Du, D. Wei, Y. Huang, and H. J. Seo, "A New Long-Lasting Phosphor Zr^{4+} and Eu^{3+} Co-doped $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2$," *Sens. Actuators, B*, **158** 171 (2011).
 23. J. Lu, F. Du, R. Zhu, Y. Huang, and H. J. Seo, "Phase Formations and Tunable Red Luminescence of $\text{Na}_2\text{CaMg}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2$ ($x=0.05-1.0$)," *J. Mater. Chem.*, **21** 16398 (2011).
 24. Y. Huang, Y. Nakai, T. Tsuboi, and H. J. Seo, "The New Red-Emitting Phosphor of Oxyfluoride $\text{Ca}_2\text{RF}_4\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Y}$) for Solid State Lighting Applications," *Opt. Express*, **19** [7] 6303-11 (2011).
 25. R. Zhu, Y. Huang, and H. J. Seo, "A Red-Emitting Phosphor of Eu-Based Borotungstate Eu_3BWO_9 for White Light-Emitting Diodes," *J. Electrochem. Soc.*, **157** [12] H1116-20 (2010).

서효진



- 1981년 경북대학교 물리학과 학사
- 1987년 부산대학교 물리학과 박사
- 1992년-1994년 Strathclyde University (영국) Post Doc
- 2005년-2006년 University of Georgia (미국) 교환교수
- 1987년-현재 부경대학교 물리학과 교수