

Bi, Ce가 도핑된 YAG계 형광체의 발광 특성

Luminescence properties of Bi, Ce activated YAG based phosphor materials

김세현*, 한태수*, 이상근*, 정천기**
기술표준원*, 나노전자산업(주)**
(Se-Hun Kim*, Tae-Su Han*, Sang-Geun Lee*, Cheon-Kee Chung**)
(Agency for Technology and Standards*, NANO Electronics Industry Co., Ltd.**)

Abstract

The luminescence of bismuth and cerium doped yttrium aluminum based phosphors $Y_3Al_5O_{12}$ and $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$ prepared by a solid-state reaction method were studied. These samples which were fired at 1,200°C show the characteristic X-ray diffraction patterns for the main phase(420) of YAG. This study indicates that the both flux and remained bismuth after the firing phosphor materials give rise to affect the photoluminescence properties. Therefore, it was investigated that both the XRD patterns and the PL properties were affected by the controlling experimental process variables.

Key words(중요 용어) : YAG, phosphor, FED, Photoluminescence, LED

1. 서론

형광체(phosphor)는 외부에너지(광자, 전자 등)를 흡수하여 가시광선 영역의 전자기파 복사에너지로 방출하는 결정화합물을 말하며, 발광재료(luminescent material)와 같은 뜻으로 쓰인다. 가시광을 낮은 에너지 영역으로 또는 높은 에너지 영역의 다른 색깔로 변환하는데 쓰이기도 한다. 형광체는 사용 용도에 따라 음극선관(CRT), 발광다이오드(LED), 전계 방출 디스플레이(FED), 플라즈마판넬 디스플레이(PDP) 그리고 EL용 등으로 나눌 수 있다.¹⁾²⁾ 형광체는 순수한 모체(host lattice)에 활성이온(activator) 등 첨가물을 선택적으로 혼합하여 제조한다. 모체와 활성이온의 상호작용에 의하여 형광체의 색특성, 휘도, 발광효율 등 여러 특성이 결정된다. 과거 수십년간 연구에서 FED device 재료로서 저전압(<5,000V)에서 구동할 수 있는 형광체를 얻기 위해 많은 관심이 있었다. 현재까지는 황화물계 형광체를 제외하곤 저전압하에서 충분한 휘도와 full color를 구현할 수 있는 FED 형광체는 없다고 보고된다.³⁾ 그러나 황화물계 형광체는 진공중에서 전자에 의해 분해된 sulfur gas가 음극선 emitter를 부식시킬 수 있다.⁴⁾ full color FED 형광체를 제조할 경우 열적으로 안정되며 저전압에서 충분한 발광효율을 가지고 있어야 한다. YAG($Y_3Al_5O_{12}$) 형광체의 경우 발

광을 위한 전자빔 등에 쉽게 포화(saturation)되지 않고 온도 변화에 덜 민감하기 때문에 장시간 조사 후에도 표면 손상이 적게 일어난다. YAG 형광체는 음극선과 같은 적용범위에 사용되며 이것은 열적으로 안정되고 높은 전류여기로 인해 saturation 되는 것을 방지할 수 있기 때문이다. YAG 형광체 제조는 모체의 결정 형성과 여기에 도핑할 활성제 이온을 어떻게 첨가할 것인가에 따라 합성 방법이 달라질 수 있다. 지금까지의 연구 결과에 의하면 $Y_3Al_5O_{12}$ 계 형광체 화합물은 고상반응법, sol-gel, 분무열분해법(spray pyrolysis), 금속알콕사이드의 열분해(hydrolysis of metal alkoxides)법, hydroxide co-precipitation, citrate complexes의 소결, 용융제 첨가법 등의 방법으로 주로 합성하였다. 본 연구에서는 $Y_3Al_5O_{12}$ 와 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$ 를 모체로 하고 활성제로서 Bi, Ce 이온을 주입하여 고상반응법으로 합성한 후 결정구조 및 발광특성에 관해 조사하였다.

2. 실험

형광체 모체로서 $Y_3Al_5O_{12}$, $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$ 을 제조하기 위해 출발원료로서 Y_2O_3 (99.99%, 고순도), Al_2O_3 (99.99%, 고순도), Gd_2O_3 (99.99%, 고순도)과 활성

제로는 Bi_2O_3 (99.99%, 고순도), CeO_2 (99.99%, 후루우케)의 일급시약을 사용하였다. 물비에 맞춰 화학양론으로 칭량한 후 유발을 사용하여 아세톤하에서 50분간 혼합하였다. 혼합된 분말을 직경 12mm 원형 mold를 사용하여 $800\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 일축가압하여 성형하였다. 제작된 bulk 시편을 대기분위기에서 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $1,200^\circ\text{C}$ 와 $1,300^\circ\text{C}$ 온도에서 각각 2시간과 3시간 유지하여 고상반응법으로 소성하였다.

소성된 시편성 여부를 조사하기 위하여 SIMENS사의 X-선 분말 회절분석기를 이용하여 X-선 회절 무늬를 측정하였다. 이 때 사용한 X-선 파장은 전압 40kV, 전류 50mA에서 1.5405Å $\text{Cu K}\alpha$ 선을 사용하였다. 회절각 2θ 의 범위는 15° 에서 65° 까지 step width 0.03° , scan time은 $0.45\text{sec}/\text{step}$ 속도로 주사하였다.

발광특성을 조사하기 위하여 상온에서 여기 광원으로 ORIEL사 80W, Xe-Lamp(1/4-m monochrometer)를 사용하였다. 여기 스펙트럼을 UV(200-400nm)에서 측정하여 최대 excitation intensity를 갖는 파장을 여기 광원으로 사용하여 발광스펙트럼을 측정하였다. 시료로부터 발광된 빛은 400-700nm 범위에서 분광한 후 광증배관(PMT)으로 증폭하여 광 계수기로 신호를 받아 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

dopant의 첨가가 없는 순수한 Y_2O_3 와 Al_2O_3 를 3:5의 몰비로 합성한 후 $1,400^\circ\text{C}$ 에서 3시간 유지시켜 소성한 시료와 dopant로서 bismuth를 첨가하여

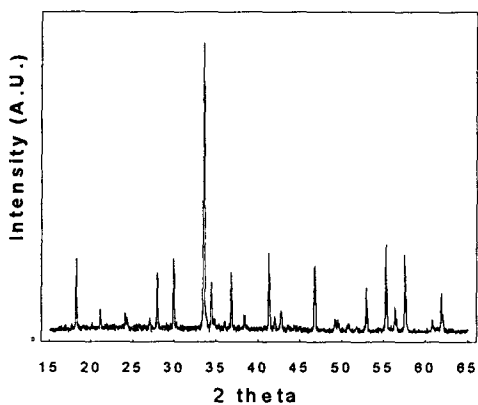


그림 1. $1,400^\circ\text{C}$ 에서 소성된 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 의 X-선 회절
Fig. 1. XRD patterns of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ fired at $1,400^\circ\text{C}$ for 3hrs.

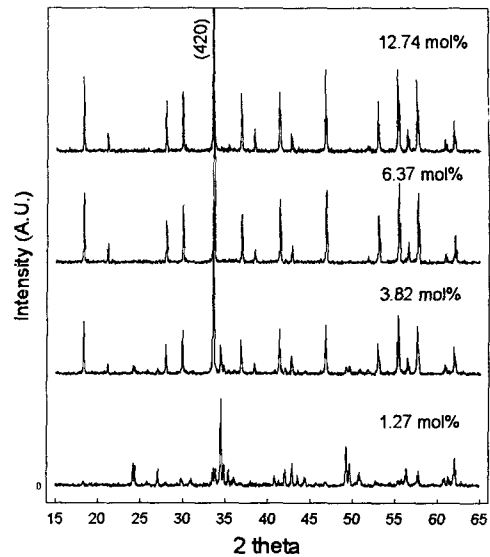


그림 2. $1,200^\circ\text{C}$ 에서 열처리된 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$ 형광체의 X-선 회절무늬

Fig. 2. XRD patterns of the samples fired at $1,200^\circ\text{C}$ for 2hrs.

$1,200^\circ\text{C}$ 와 $1,300^\circ\text{C}$ 에서 각각 2시간 3시간씩 소성한 시료에 대한 X선 회절무늬를 그림1과 그림2에 나타내었다. 그림 1을 보면 $1,400^\circ\text{C}$ 에서 도핑된 이온 없이 순수하게 yttrium aluminum 산화물만으로 열처리된 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 시료에서 YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), YAP(YAlO_3), YAM($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$)의 3가지 중간화합물의 결정상이 보여진다.

대개 고상반응법으로 YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)를 합성할 경우 $1,700^\circ\text{C}$ 이상의 고온에서 장시간 열처리를 요구한다. 반면 그림 2에서는 용제(flux)로서 1.27~12.74 mol%의 bismuth를 첨가한 시료의 X-ray 회절무늬를 나타낸 결과이다. 이 경우 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 소성한 3.82 mol% 이상의 시료에서 전체적으로 YAG (420)면의 회절강도가 크게 증가함을 볼 수 있다. bismuth가 1.27 mol% 첨가된 경우에 monoclinic 구조의 YAM($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$)과 orthorhombic 구조의 YAP(YAlO_3)가 공존함을 알 수 있으며, 3.82 mol%에서 YAG상이 생성됨을 알 수 있다. 6.37 mol%과 12.74 mol%를 첨가한 경우도 YAG상이 존재함을 관측할 수 있다. bismuth가 3.82 mol% 첨가된 경우 1.27 mol% YAP과 YAM의 회절강도는 줄어드는 대신 새롭게 YAG상이 생성되었으며 3.82mol%는 1.27 mol%와 마찬가지로 2차상의 존재와 더불어 YAG의

main phase (420)면의 회절강도가 증가됨을 볼 수 있다. 6.37 mol% 이상 도핑된 YAG 형광체는 YAG의 상생성만 나타남을 볼 수 있다. 이와 같이 저온에서 YAG 결정구조를 얻을 수 있는 이유는 첨가물로 들어간 Bi_2O_3 가 flux의 역할을 한 것으로 여겨진다. Bi_2O_3 의 융점은 약 930°C 정도로 알려져 있다. 이것은 저온에서 고상반응으로 합성하기 어려운 소결 방법에서 액상을 유도하는 물질로도 사용된다. 따라서 기존의 실험에서는 YAG를 합성하기 위해 flux로서 BaF_2 와 같은 물질을 사용하기도 한다. 여기서 XRD 회절결과에서 알 수 있듯이 Bi_2O_3 는 Y_2O_3 과 Al_2O_3 사이에 일어나는 반응에서 Al이 Y_2O_3 속으로 확산을 촉진시키는 기능을 가지고 있음을 알 수 있다.

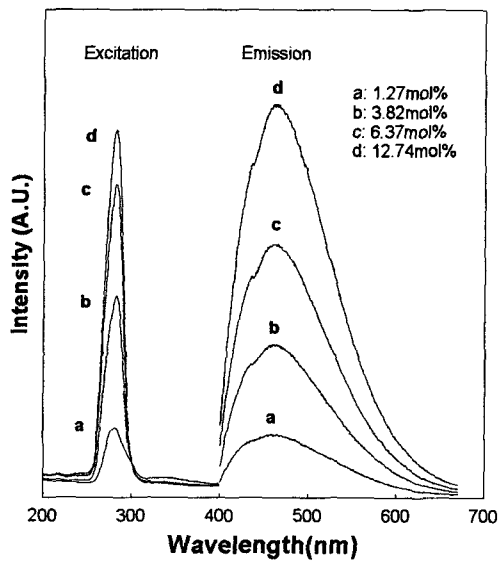


그림 3. Bi가 도핑된 YAG 형광체의 PL 특성

Fig 3. The excitation and emission spectra of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ doped with bismuth concentration fired at $1,300^\circ\text{C}$ for 3hrs.

그림 3은 1300°C 에서 3시간 열처리 했을 때 bismuth의 도핑 양의 변화에 따른 시료의 발광스펙트럼을 보여주고 있다. 전체적으로 excitation band는 약 280nm 부근에 있음을 보여주고 bismuth 양이 증가함에 따라 excitation peak 강도가 증가하는 경향을 보여준다. Bi^{3+} 이온은 기저상태에서 $6s^2$ 의 전자배치를 가지며 여기상태에서 $6s6p$ 의 전자배치를 가진다. excitation band는 280nm 부근에서 Bi^{3+} 이온이 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 전이과정의 에너지를 흡수하여 여기되는

상태를 보여주고 있다.⁵⁾ $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 전이과정은 상온에서 spin-orbit interaction에 의해 허용되며 $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ 전이과정은 forbidden 된다고 보고된다. emission 스펙트럼에서도 마찬가지로 bismuth 양이 증가함에 따라 발광세기가 증가함을 보여준다. 이것은 여기되는 Bi^{3+} 이온의 농도 양이 많을수록 발광세기가 증가됨이라고 생각한다. emission band는 약 460nm 부근이며 emission band Stokes shift는 약 $14,000\text{cm}^{-1}$ 의 값을 나타낸다. 이는 YOCl , LaBO_3 , YPO_4 등 다른 모체에서 Bi^{3+} 이온을 activator로 사용한 결과와 유사한 값을 보여준다. Blasse와 Van der Steen 결과⁶⁾에 의하면 Bi^{3+} 이온의 coordination number에 따라 Stoke's shift가 증가하는 보고와 유사한 결과이며 더불어 발광세기 증가와 emission band가 장파장(red shift)으로 이동하는 모습을 보여주고 있다.

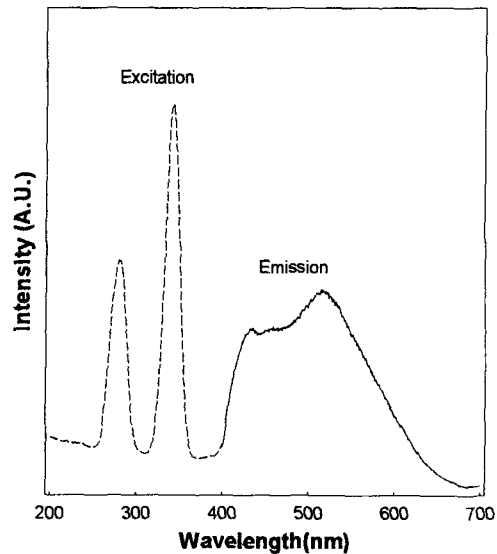


그림 4. Bi^{3+} 과 Ce^{3+} 이온이 도핑된 YAG 형광체의 발광특성

Fig. 4. Excitation-emission spectrum of YAG : Bi, Ce

그림 4는 YAG를 모체로 하여 Bi^{3+} 과 Ce^{3+} 을 활성체로서 첨가했을 때 $1,300^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 발광특성을 나타낸다. excitation 스펙트럼에서 두 개의 excitation band가 보인다. 처음 280nm의 excitation band는 activator로서 Bi^{3+} 이온의 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 전이과정을 두 번째 340nm의 excitation band는 activator

로서 Ce^{3+} 이온에 의한 것이라고 생각한다.⁷⁾ emission 스펙트럼에서는 여기파장을 Bi^{3+} 이온의 excitation band 280nm 광원으로 측정하였으며 emission band spectra에서도 마찬가지로 두 개의 peak 결과를 보여준다.

그림 5는 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$ 을 모체로 하여 dopant로서 Bi^{3+} 이온과 Ce^{3+} 이온을 주입한 발광 세기의 결과이다. excitation 스펙트럼은 그림 4와 유사한 경향을 나타내지만 상대적으로 emission band는 550 nm에서 상당한 발광세기의 증가치를 보여주는데 이

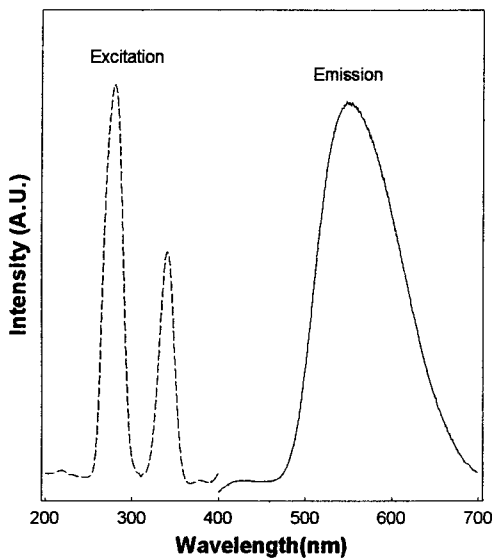


그림 5. Bi^{3+} 과 Ce^{3+} 이온을 주입한 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$ 의 발광특성

Fig. 5. Excitation-emission spectrum of $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12} : Bi, Ce$

것은 Gd가 증감자로서의 역할을 한 것이라고 생각한다.

4. 결 론

본 연구에서는 고상반응법으로 YAG계 형광체를 제조하였고 도핑 물질로서 Bi^{3+} , Ce^{3+} 이온을 주입한 시료에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 1,200°C에서 2시간 소성한 YAG 형광체에서 XRD 회절결과 bismuth가 3.82 mol% 이상 도핑된 형광체에서 YAG의 주상(420)이 생성되었고 6.37 mol% 이상 도핑된 형광체에서는 YAG의 주된 상생성을 이루었다.

2) 1,200°C에서 2시간 소성한 $Y_3Al_5O_{12} : Bi$ 형광체에서 발광세기는 Bi 도핑양에 비례하여 증가하였고 emission band는 장파장쪽으로 이동하였다.

3) $Y_3Al_5O_{12} : Bi, Ce$ 형광체의 emission band는 각각 청색과 녹색파장대역에서 나타났다.

4) $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$ 을 모체로 하여 도핑물질로서 Bi^{3+} 이온과 Ce^{3+} 이온을 주입한 결과 청색 파장 대역보다 녹색 파장의 발광세기가 크게 증가하였다.

결론적으로 X-ray 회절과 PL특성의 결과를 종합해보면 bismuth는 flux와 동시에 YAG 형광모체의 활성제로서 우수한 기능을 가지고 있음을 보여준다.

참 고 문 헌

1. O.A. Lopez, J. McKittrick and L.E. Shea, "Fluorescence properties of polycrystalline Tm^{3+} -activated $Y_3Al_5O_{12}$ and Tm^{3+} -Li+ co-activated $Y_3Al_5O_{12}$ in the visible and near IR ranges", J. Lumin., Vol. 71, p.1, (1997)
2. 向井孝志, 中村修二, "白色および紫外LED", 応用物理, 第68巻, 第2号, p.152 (1999)
3. R.I. Walko, "Field Emission Flat Panel Displays, Talk:V5.1", Materials Research Society Spring Meeting, Session V5 (1995)
4. 유재수, 이종덕, "FED용 형광체의 개발 동향", 전자공학회지 Vol.22, p.338 (1995)
5. G. Blasse and A. Bril, "Investigations on Bi^{3+} -Activated Phosphors", J. Chem. Phys. Vol. 48, p.217, (1968)
6. G. Blasse and A.C. van der Steen "Luminescence characteristics of Bi^{3+} -activated oxides", J. Solid State Comm. Vol. 31, p.993, (1979)
7. G. Blasse and A. Bril, "Investigation of Some Ce^{3+} -Activated Phosphors", J. Chem. Phys. Vol. 47, p.5139, (1967)