

Luminescence characteristics of bismuth and europium co-doped yttrium oxide red phosphor for white light emitting diodes

W.J. Park^{†,*}, M.K. Jung*, S.G. Yoon* and D.H. Yoon^{*,**}

^{*}Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

^{**}Department of Advanced Materials Engineering & Sungkyunkwan Advanced Institute of Nanotechnology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received May 3, 2006)

(Accepted June 17, 2006)

Abstract The red emission properties of Bi³⁺ co-doped Y₂O₃ : Eu³⁺ prepared by the solid-state reaction was investigated, in order to verify its potential to act as the red emitting phosphor of white LEDs. The emission spectrum consisted of a weak band at 581, 587, 5931 and 599 nm, with maximum sharp peaks occurring at about 611 nm due to the ³D₀ → ⁷F₂ transition of Eu³⁺, while the excitation spectrum exhibited a broad band between 290 and 430 nm with peaks occurring in the range of 310~390 nm. Also, SEM image of the sample containing 0.43 mol% H₃BO₃ and 2.08 mol% BaCl₂·2H₂O phosphor particles grew to achieve diameters of 700~800 nm.

Key words Y₂O₃, Bi³⁺, Eu³⁺, Red phosphor, White LEDs, Luminescence properties

Bi와 Eu이 도핑된 yttrium oxide의 white LED용 적색 형광체 발광 특성

박우정^{†,*}, 정몽권*, 윤석규*, 윤대호^{*,**}

^{*}성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

^{**}성균 나노과학 기술원, 수원, 440-746

(2006년 5월 3일 접수)

(2006년 6월 17일 심사완료)

요약 본 연구에서는 장파장 UV 영역하에서 비교적 우수한 발광강도를 가지는 적색 형광체를 얻기 위하여 고상법으로 합성하여 발광특성을 관찰하였다. 발광 피크는 581, 587, 593 nm의 약한 발광 peak과 611 nm의 최대 peak을 관찰 할 수 있는데, 이들 중 581, 587, 593 nm의 peak들은 ⁵D₀ → ⁷F₁로의 전자천이에 기인하는 발광 peak들이며, 611 nm의 최대 발광 peak과 630 nm의 약한 peak은 ⁵D₀ → ⁷F₂로의 전자 천이에 기인하는 발광 peak들이다. 또한 합성된 적색 형광체는 310~390 nm의 broad한 흡수피크를 나타낸다. 또한 용제를 0.43 mol% H₃BO₃와 2.08 mol% BaCl₂·2H₂O를 첨가한 입자 크기는 700~800 nm로 매우 균일하게 성장되었다.

1. 서론

발광 다이오드(Light Emitting Diode: LED)는 전기신호를 빛으로 신호를 보내고 받는데 사용되는 반도체의 일종으로 가정용, 가전제품, 전광판 표시기, 각종자동화 기기에 사용된다. 최근 InGaN 청색 LED의 개발과 녹색 LED의 개발이 이루어지면서 비로소 적색, 녹색, 청색 LED에 의한 full color 구현이 가능해지면서 이를 이용한 초대형 full color 옥외 광고판과 같은 대형디스플레이

이의 제작이 가능하게 되었으며, LED의 휘도가 백열전구 수준을 넘어섬에 따라 이를 이용한 차세대 백색 조명 기구의 개발에 비상한 관심이 모아지고 있는데 이는 백열등으로 대표되는 조명 기구에 비해 약 10~15% 정도의 낮은 전력 소모와 100,000시간 이상의 반영구적인 수명, 친환경적인 특성 등 에너지 소비 효율을 획기적으로 개선할 수 있어 일반 조명기구를 대체할 차세대 기술로서 주목 받고 있기 때문이다[1-3]. White LED 구현 방법에는 크게 두 가지로 나누는데 첫 번째 방법은 고휘도 InGaN계 청색(~460 nm) LED에 YAG : Ce 황색 형광체를 도포하여 백색광을 얻는 방법은 청색과 황색의 파장간격이 넓어 halo effect를 보이며 CT(Color Temperature), CRI(Color Rendering Index)의 조절이 어려운

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-290-7388

Fax: +82-31-290-7371

E-mail: wjpark@skku.edu

단점을 지니는 반면, 장파장 UV 자외선 chip 위에 적색, 녹색, 청색 형광체를 조합하여 백색 광원을 얻는 방식은 형광등과 유사한 과정으로 백색광을 재현하여 아주 넓은 파장대의 스펙트럼을 가지고 있어 색안정성의 확보와 CT, CRI 조절이 가능하여 저비용, 고효율, 우수한 색순도를 가지는 백색 LED를 제조하는 것이 가능하다. 이러한 점에서 UV-LED를 개발하기 위해서는 고효율 발광 자외선 LED 기판과 이에 도포하기에 적절하고 발광강도가 우수한 형광체의 개발이 매우 중요하다[2-5].

따라서 본 연구에서는 백색 LED 구현을 위해 장파장 UV에서 높은 발광 특성을 가지는 적색, 녹색, 청색 형광체 중에서 $Y_2O_3 : Eu, Bi$ 적색 형광체의 특성을 연구하였다. 일반 조명용으로 이상적인 발광 스펙트럼을 보이는 $Y_2O_3 : Eu$ 는 LED에서 방출되는 360~400 nm 파장대의 UV를 효과적으로 흡수하지 못한다[5]. 이에 본 연구에서는 Bi를 함께 도핑 함으로서 310~390 nm의 긴 파장에 대한 높은 발광 특성과 Eu와 Bi의 도핑 농도에 따른 발광특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

$Y_2O_3 : Eu, Bi$ 적색 형광체를 얻기 위하여 출발물질로 $Y_2O_3, Eu_2O_3, Bi_2O_3, H_3BO_3, BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 원료를 사용하여 일반적인 고상 반응법으로 합성하였다. 시료가 일정한 조성이 되도록 칭량한 다음, 보다 효과적인 혼합 및 분쇄를 위하여 습식으로 24시간 혼합하였다. 남아있는 수분을 제거하기 위하여 105°C에서 24시간 건조시켰

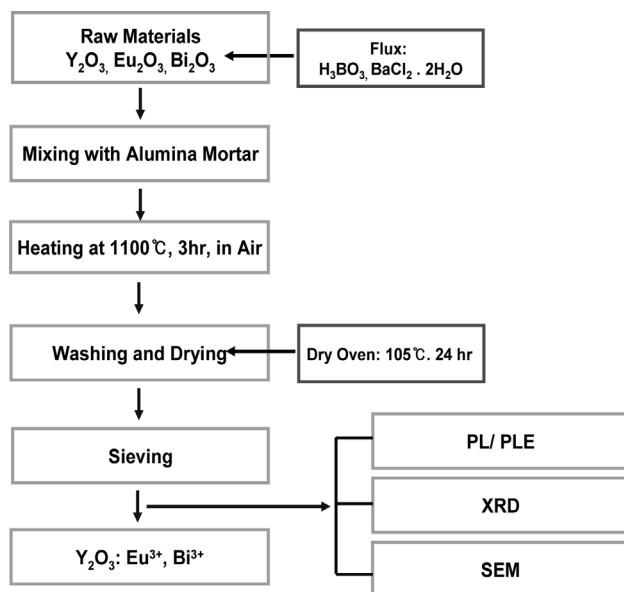


Fig. 1. Flow chart for $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$ red powder prepared by solid state reaction.

으며, air 분위기에서 1100°C에서 각각 3시간 동안 소결하여 원하는 조성의 형광체를 합성하였으며 자세한 실험 흐름도는 Fig. 1에 나타내었다. 합성된 시료의 결정성을 확인하기 위해 X-선 회절 분석기(XRD)로 측정하였으며, 입자의 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, XL-30, Philips)로 측정하였으며, 형광체의 발광특성을 측정하기 위하여 빛 발광 및 여기 스펙트럼은 Xenon 방전램프를 내장한 photoluminescence spectrometer(PSI, Korea)를 사용하여 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 합성한 $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$ 의 여기 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 나타내었다. 여기 스펙트럼의 경우 λ_{em} 을 611 nm로, 발광스펙트럼의 경우 λ_{ex} 을 375 nm로 고정시켜 290~430 nm와 550~700 nm까지 주사하여 측정하였다. $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 형광체[5, 6]와 비교시 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 에 Bi^{3+} 을 도핑 시키면 새로운 여기 스펙트럼 310~390 nm이 형성되고, 345 nm에서 최대 여기 peak를 가지는 스펙트럼이 관찰되는데, 이는 Bi^{3+} 의 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ [5, 6]의 천이에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 발광 피크는 581, 587, 593 nm의 약한 발광 peak과 611 nm의 최대 peak를 관찰 할 수 있으며, 이들 중 581, 587, 593 nm의 peak은 $^3D_0 \rightarrow ^7F_1$ 로의 전자천이에 기인하는 발광 peak들이며, 611 nm의 최대 발광 peak과 630 nm의 약한 peak은 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 로의 전자 천이에 기인하는 발광 peak들이다.

또한 $Y_2O_3 : Eu, Bi$ 적색 형광체를 합성하여 활성제인 Eu^{3+} 와 Bi^{3+} 를 각각 3.0 mol% 고정시킨 후 Eu^{3+} 와 Bi^{3+} 의 농도 변화에 따른 발광특성을 Fig. 3에서 비교하였다. Bi^{3+} 를 3.0 mol% 고정시킨 후 Eu^{3+} 만을 증가 시켰

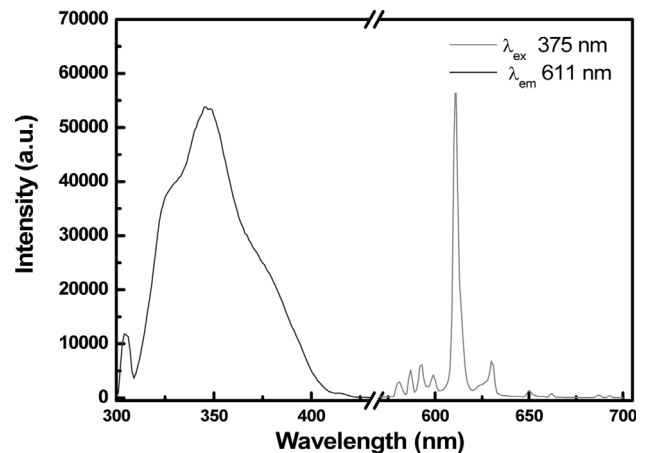


Fig. 2. Emission ($\lambda_{ex} = 375$ nm) and excitation ($\lambda_{em} = 611$ nm) spectra of $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ (4.7 mol%), Bi^{3+} (3 mol%).

을 때에는 4.7 mol%까지 계속적으로 발광세기가 증가하였다. 반면, Eu^{3+} 와 3.0 mol% 고정시킨 후 Bi^{3+} 를 농도가 증가시켰을 경우 3.7 mol%까지 발광세기가 급격히 증가하였다가 그 이후 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Bi^{3+} 의 농도가 3.7 mol% 이상이 되면 발광 세기가 급격히 줄어드는데, Leverenz[7] 등에 의하면 적당량 이상의 도펀트가 첨가될 경우 형광체의 구조적 불균일성이 증가하여 발광세기가 떨어지게 된다. 즉, 도펀트의 양이 증가할수록 이 도펀트들이 응집되거나 이온대를 형성하여 비발광 중심 또는 킬러로 변화되고, 특히 활성 이온인 Eu^{3+} 활성 이온의 농도가 증가할수록 이웃 산소에 최근접 하고 산소의 빈자리가 형성되며 이에 따라 Eu^{3+} 이온과 산소이온의 거리가 짧아져서 이웃하는 활성 이온들 사이에 전지 쌍극자 상호작용의 증가를 유발하고, 이것이 이온대를 형성하여 비발광 중심이나 킬러로 작용한다고 볼 수 있다. 그러나 위 실험에서 고정시킨 mol% 농

도 외에 다른 도핑 농도 에서도 발광세기가 같은 경향성을 가지고 있는지는 좀 더 많은 연구가 필요한 것으로 사료된다.

Fig. 4는 고상법으로 1100°C에서 3시간 동안 열처리된 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}, \text{Bi}$ 적색 형광체의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 각각 Eu^{3+} 4.7 mol%, Bi^{3+} 3.0 mol% 도핑된 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 의 합성된 형광체를 JCPDS 데이터 (41-1105)와 host 물질인 Y_2O_3 모체를 서로 비교한 결과 거의 일치함을 보였다. 또한 도펀트와 첨가된 형광체는 Y_2O_3 모체와 비교시 중간상이나 이차상은 나타나지 않았으며, 주 peak들이 약 0.2° 정도 저각도 쪽으로 약간 이동함을 보였는데 이는 Y^{3+} 의 이온반경이 0.088 nm 임에 반하여 Eu^{3+} 와 Bi^{3+} 의 이온반경이 각각 0.109 nm와 0.196 nm로 이온반경이 크기 때문에 Y^{3+} 위치에 Eu^{3+} 와 Bi^{3+} 이 치환될 때 격자상수의 증가로 격자가 팽창되기 때문으로 사료된다.

Fig. 5는 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 및 H_3BO_3 와 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

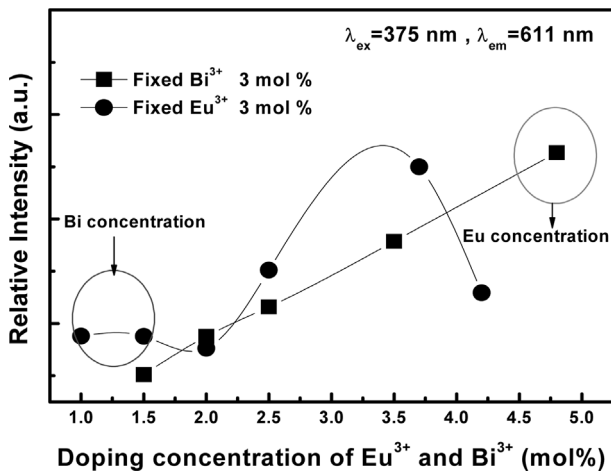


Fig. 3. Emission relative intensity ($\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 611 \text{ nm}$) of $\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ co-doped yttrium oxide as a function of the Eu^{3+} and Bi^{3+} concentrations.

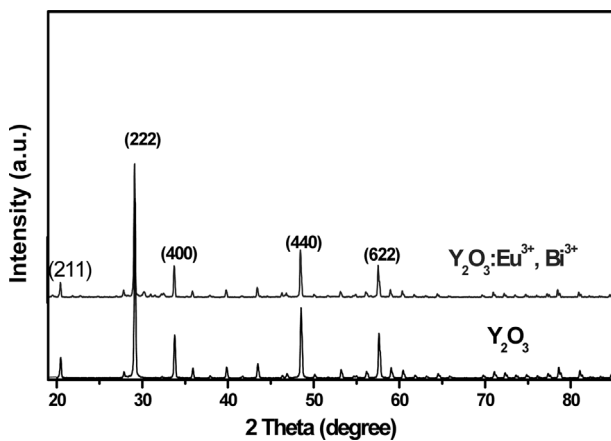
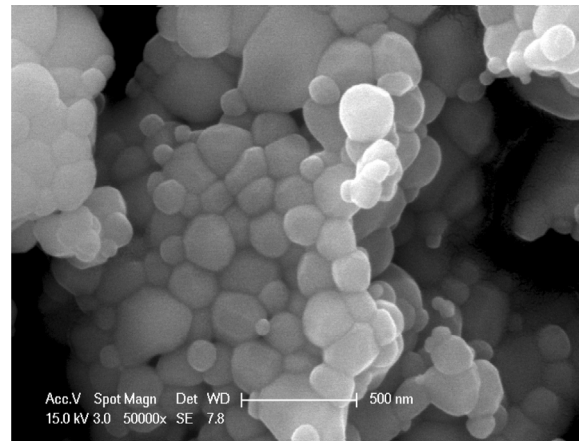
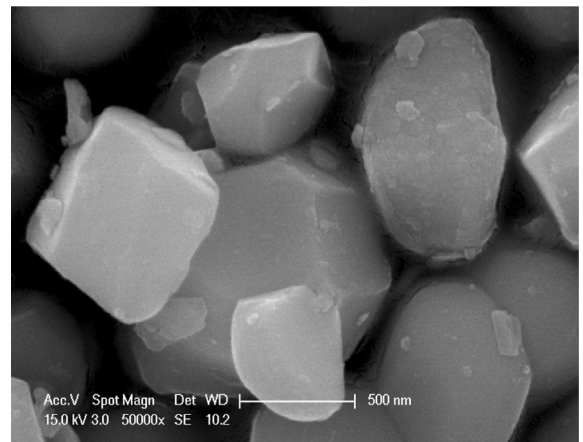


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of Y_2O_3 and bismuth co-doped $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ prepared by solid state synthesis at 1100°C for 3 hr.



(a)



(b)

Fig. 5. SEM image of (a) $\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ co-doped yttrium oxide and (b) $\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ co-doped yttrium oxide containing 0.43 mol% H_3BO_3 and 2.08 mol% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

의 용제를 각각 0.43 mol%, 2.08 mol% 투입한 형광체 분말의 입자의 형상을 SEM으로 관찰하였다. Fig. 5(a)에서 용제를 첨가하지 않은 평균입자의 크기는 300~400 nm이며 구형의 형상을 나타내지만 심하게 응집되어 있었다. 반면, Fig. 5(b)의 용제를 첨가한 형광체 분말의 평균 입경 크기는 700~800 nm로 입자의 크기가 용제의 투입에 따라 커짐을 알 수 있었으며, 입자의 응집 현상은 현저히 줄어들었다. 용제의 첨가는 원료의 열처리시 용해되어 그 표면장력에 의하여 미립자끼리의 접촉을 도와주어 합성 온도와 열처리 시간을 낮추는 역할을 하는 것으로 보고된 바 있으며[8, 9], 본 실험에서는 형광체 분말의 입자와의 접촉 기회를 증가시켜 입자크기가 커질 수 있도록 성장에너지를 감소시키며 활성제가 모체 내부에 잘 분산 될 수 있도록 하여 본 실험의 발광특성을 크게 개선시킨 것으로 생각된다.

4. 결 론

UV-LED용 백색광 구현을 목적으로 고상법으로 $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$ 의 적색 형광체를 합성하였다. Eu 4.7 mol%, Bi 3.0 mol%를 도핑하고 용제를 첨가하여 합성함으로써 최대의 발광 특성을 나타내었다. $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 형광체와 비교시 새로운 여기 스펙트럼 310~390 nm이 관찰되었으며, 345 nm에서 최대 여기 peak을 나타내었고, 또한 발광 피크는 581, 587, 593 nm의 약한 발광 peak과 611 nm의 최대 peak이 관찰 되었다. 최적으로 합성된 형광체는 Y_2O_3 모체와 비교시 중간상이나 이차상은 거의 나타나지 않았으며, 주 peak들이 약 0.2° 정도 저각도 쪽

으로 약간 이동함을 보였으며, 형광체 분말의 평균 입경 크기는 700~800 nm로 입자의 크기가 용제의 투입에 따라 급격히 증가함을 알 수 있었으며, 표면 손상이나 입자의 응집 현상은 현저히 줄어들었다.

참 고 문 헌

- [1] C.H. Hong, "The latest research trend of white - emitting LEDs for semiconductor illumination", KIEEME 14(11) (2001) 25.
- [2] S.J. Hong, "White-light development technology trend", Bull. of the KIEEME 14(11) (2001) 20.
- [3] M. Schoichi, "Light emitting diode display", Electronic Display (1998) 199.
- [4] J.M. Lee, J.G. Yoo, D.H. Park and K.S. Sohn, "A search for red phosphors using genetic algorithm and combinatorial chemistry", J. Korean Ceram. Soc. 40(12) (2003) 1170.
- [5] S. Qiang, C. Barthou, J.P. DENIS, F. Pelle and B. Blanzat, "Luminescence and energy transfer in Y_2O_3 co-doped with Bi^{3+} and Eu^{3+} ", J. Lumin. 28 (1983) 1.
- [6] S.M. Kim, S.H. Gee, J.I. Goo and T.O. Kim, "The luminescence properties of YAG : Tb^{3+} phosphor prepared by hydrothermal synthesis", J. Korean Ceram. Soc. 37(8) (2000) 745.
- [7] S. Shinoya, et al., Phosphor Handbook, CRC Press, New York (1999).
- [8] H.W. Leverenz, "An introduction to luminescent of solids", Dover, New York (1968) 333.
- [9] M. Kottaisamy, R. Jagannathan, R.P. Rao, M. Avudathai, L.K. Srinivasan and Sundaram, "On the formation of flux grown $Y_2O_3S : Eu^{3+}$ red phosphor", J. Electrochem. Soc. 142(9) (1995) 3205.