

## Li-이온이 도핑된 $Y_2SiO_5:Ce$ 청색 형광체

전기완 · 박종철\*

신라대학교 공과대학 전자재료공학과  
(2006. 5. 8 접수)

## Li-doped $Y_2SiO_5:Ce$ , Blue-emitting Phosphor

Kiwan Jeon and Jung-Chul Park\*

Department of Electronic Materials Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea  
(Received May 8, 2006)

**요약.** 청색 형광체의 특성을 향상시키기 위하여  $Y_{1.99-x}M_xCe_{0.01}SiO_5$  ( $M=Li, La, Nd, \text{ and } Gd$ )를 환원분위기에서  $1350^\circ\text{C}$ , 10시간동안 고상반응법으로 합성하였다. 상용품인 청색 형광체와 비교를 했을 때, 다양한 원소를 치환한  $Y_2SiO_5:Ce$  청색 형광체의 발광 특성이 우수하다는 것을 관찰 할 수 있었다. 특히, 1 mol%의 Li 이온이 도핑된  $Y_2SiO_5:Ce$  청색 형광체의 광 발광 특성이 가장 높았다.  $Y_2SiO_5:(Ce, Li)$  청색 형광체의 입도형상을 주사전자현미경으로 분석한 결과, 입자의 크기가 약  $3\ \mu\text{m}$ 인 유사구형입을 확인하였다.

**주제어:**  $Y_2SiO_5:Ce$ , Li 이온 도핑, 고상반응, 청색 형광체

**ABSTRACT.** The  $Y_{1.99-x}M_xCe_{0.01}SiO_5$  ( $M=Li, La, Nd, \text{ and } Gd$ ) phosphors were synthesized by solid-state reaction at  $1350^\circ\text{C}$  for 10h under reducing atmosphere in order to improve properties of blue emitting phosphors. Compared with commercial blue phosphors, the  $Y_2SiO_5:Ce$  blue phosphors substituted with various elements showed significant enhancement of the emission intensity. Particularly, 1 mol% Li doped  $Y_2SiO_5:Ce$  phosphors indicated the maximum emission intensity in the photoluminescence spectra. Thanks to SEM analyses revealed that the morphology of  $Y_2SiO_5:(Ce, Li)$  blue phosphors was a pseudo-spherical with particle size of  $\approx 3\ \mu\text{m}$ .

**Keywords:**  $Y_2SiO_5:Ce$ , Li-ion doping, Solid-state reaction, Blue-emitting phosphor

### 서론

최근 급속한 미디어의 발전으로 여러 정보들을 시각적으로 보다 크고 선명하게 도출시키기 위해 다양한 디스플레이 장치들이 개발되고 있다. 이전에 많이 사용하고 있던 음극선관(CRT)표시장치 대신에 액정표시장치(LCD)와 플라즈마 표시장치(PDP)가 현재 실용화가 되어 있으며, 앞으로는 전계방출(FED)의 새로운 평판 디스플레이가 각광받을 것이다. 이 중에서 LCD는 이미 평판 디스플레이 시장의 상당 부분을 점유하고 있으며, PDP는 경량으로 대형화하기가 쉬워 HD용 벽걸이 TV로 실용화가 되어 보급 속도가 급속

도로 진행되고 있는 반면, 이론적으로 가장 우수하다는 FED는 가능성은 보여 주고 있으나 상용화시키기에는 아직 해결해야 할 부분이 많아 지속적으로 개발되고 있는 실정이다.<sup>1</sup>

FED의 상용화에 필수적인 핵심기술 중에서 특히 중요한 것은 저전압 구동 영역에서 응용할 수 있는 적합한 형광체를 개발하는 것이다. 저전압 구동 영역의 경우 전자의 침투거리가 수 Å으로 매우 짧고 형광체의 표면에서 비 발광성 재결합 속도가 빠르기 때문에 형광체의 발광효율이 상당히 떨어지게 된다.<sup>2</sup> FED는 CRT에 비하여 높은 전류밀도 하에서 작동된다. 그러나 고 전류밀도 하에서는 형광체의 발광 휘

도가 감소되는 휘도포화(saturation) 현상으로 CRT 형광체를 FED에 사용할 시 문제가 있다.<sup>3</sup> 또한 한 예로 CRT의 청색 형광체인  $ZnS:Ag$ 를 FED에 사용 시 입사전자선에 의해 분해된 sulfur가 양극의 field emitter tip에 흡착되어 tip의 전자 방출 효율을 급격히 감소시키고 궁극적으로는 전체 디스플레이의 수명을 단축시키고 있다.<sup>4</sup> 즉, 1 kV 이하의 저전압에서 구동시키기 위해서는 이러한 저전압에서도 높은 발광효율을 가지는 형광체의 개발이 절실히 요구되는 것이다.<sup>5</sup> 기존의 CRT용 청색 형광체로 잘 알려진  $Y_2SiO_5:Ce$ 은 X1형(저온상)과 X2형(고온상)의 두 가지 결정구조를 다른데, 예를 들면 X1형의 구조에서는  $Bi^{3+}$ 에 의해서 blue 영역의 빛을 나타내지만, X2형에서는 UV 영역에 속하게 된다. 이 실험에서 사용된 Ce의 경우는 X1형의 구조보다 X2형의 구조에서 더욱 적합한 것으로 보고되었다.<sup>6,7</sup>

현재  $ZnS:Ag$ ,  $SrGa_2S_4:Ce$ ,  $Sr_3(PO_4)_2Cl:Ce$ ,  $Y_2SiO_5:Ce$  등의 형광체들이 FED용 청색 형광체로 주목받고 있지만  $Y_2SiO_5:Ce$ 를 제외한 형광체는 sulfide 또는 phosphate 계로 수분 및 전자선에 대한 안정성이 부족하다.<sup>8</sup>

한편 산화물인  $Y_2SiO_5:Ce$  청색 형광체는 수분 및 전자선에 대하여 안정하며, 고 전류 밀도 하에서의 휘도 포화에 대한 내 저항성이 높고 빠른 응답속도를 나타내는 특성을 보이고 있어 FED 형광체로의 응용이 가능 시 된다. 아직 형광체의 발광 휘도는 부족하여 이를 향상시킬 필요가 있다.<sup>10</sup>

본 연구에서는, 형광체의 발광휘도 및 morphology를 개선하고자,  $Y_2SiO_5:Ce$ 의 Y 자리에 다양한 원소들을 치환하여  $Y_2SiO_5:Ce$  형광체를 합성하여, 이들 형광체의 XRD pattern, 발광스펙트럼 및 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용한 morphology 특성을 평가하였다.

## 실험방법

### $Y_{1.99-x}M_xCe_{0.01}SiO_5$ (M: Li, La, Nd, and Gd)

$Y_2SiO_5:Ce$  청색 형광체를 고상반응법으로 합성하기 위해 출발물질을 고순도  $Y_2O_3$ (99.99%, aldrich),  $SiO_2$ (99.6%, aldrich) 및  $CeO_2$ (99.9%, Aldrich)를 사용하여  $\pm 0.1$  mg의 오차 범위까지 정밀하게 칭량하여 agate 유발에서 1시간동안 혼합한 후, 1400 °C의 공기분위기에서 10시간 반응 후, 분쇄하여 1350 °C (4%,  $H_2$ )의

환원 분위기에서 10시간 동안 열처리하여  $Y_2SiO_5:Ce$  청색 형광체를 합성하였다. 합성된 청색 형광체분말의 특성을 알아보기 위해 XRD(X-Ray Diffraction), PL(Photoluminescence) 및 SEM(Scanning Electron Microscope)을 측정하였다. 본 실험에서 사용한 X-선 회절 분석은 X-선 회절 시험기(SHIMADZU, XRD-6000 model)의  $Cu-K\alpha$  radiation ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )을 사용하여 가속전압 30 kV, 전류 30 mA, 10~70°의 회절각(2 $\theta$ ) 범위에서 행하였다. Scanning rate는 분당 2°로 하여 회절 스펙트럼을 얻었다. powder의 결정성을 확인하기 위해 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)의 powder diffraction file을 참조하였다. 분말의 표면 형상과 입자 크기의 변화를 15kV 하에서 SEM(HITACHI, S-4200 model)을 이용하여 관찰하였다.

본 실험에서 합성된 형광체의 PL 발광 스펙트럼은 분광 형광 광도계(SHIMADZU, RF-5301PC model)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 합성된 형광체를 mortar에서 갈아서 PL 측정용 홀더에 장착하였다. 발광 스펙트럼은 365 nm의 파장으로 시료를 여기 시켜 380~550 nm의 범위에서 얻었다. Emission 측정 시 여기파의 2차(second order) Rayleigh 산란을 제거하기 위해 필터(UV-39)를 사용하였다.

## 결과 및 고찰

고상반응법으로 합성된  $Y_{1.98}M_{0.01}Ce_{0.01}SiO_5$  청색 형광체의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다.  $Y_{1.98}M_{0.01}Ce_{0.01}SiO_5$  청색 형광체에서 Y 자리에 Ce과 여러 가지 원소(Nd, Lu, Li, La 및 Gd)를 치환하여 합성된 모든 샘플들은 고온에서 합성되는 monoclinic  $X_2$ 형 yttrium oxyorthosilicate 상만이 형성되었다. 이러한 결과로 볼 때, 활성제인 소량의  $Ce^{3+}$ 와 희토류 금속산화물은  $Y^{3+}$ 와 이온 크기(C.N=6 일 때,  $Ce^{3+}/Y^{3+}$ 의 이온 반경=0.86 Å/0.90 Å)가 비슷하여  $Y^{3+}$  대신에 치환되더라도 결정구조에 큰 변화를 초래하지는 않는다는 것을 관찰 할 수 있었다.

Fig. 2, 3 및 4에서는 365 nm의 파장으로 여기 하여 380~550 nm의 영역에서 PL 특성을 측정할 결과이다.  $X_2$ 형의  $Y_2SiO_5:Ce$  청색 형광체는 Ce의 4f<sup>1</sup> 에너지 준위가 5d 에너지 준위로 여기 하여 발생한 빛을 내게 된다.<sup>11</sup> 또한, peak이 400~430 nm의 영역에서 폭넓게 나타나는 이유는 5d 준위의 결정장에 의해서 4f-5d의

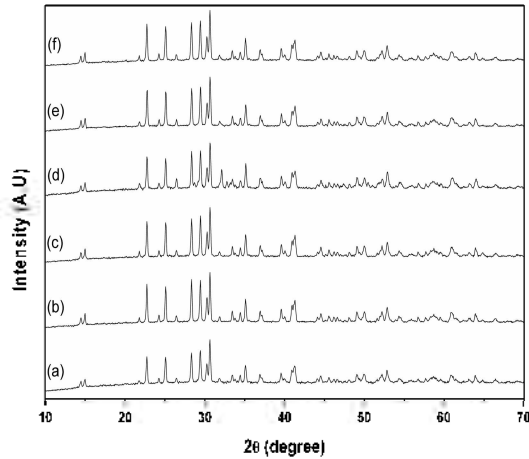


Fig. 1. Powder X-Ray Diffraction Patterns of  $Y_{1.98}M_{0.01}Ce_{0.01}SiO_5$  ( $M=Nd, Lu, La, and Gd$ ) prepared by solid state reaction method: (a) commercial, (b)  $Nd_2O_3$ , (c)  $Lu_2O_3$ , (d)  $Li_2CO_3$ , (e)  $La_2O_3$ , (f)  $Gd_2O_3$ .

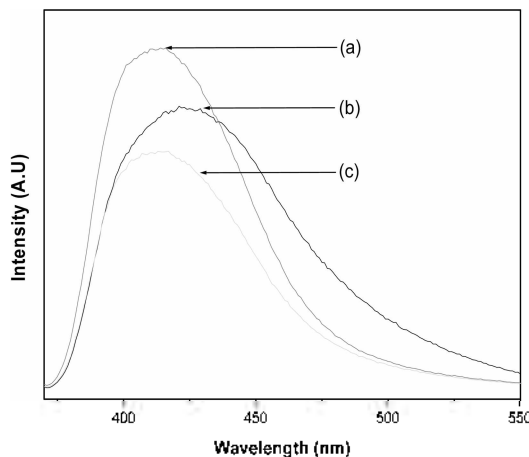


Fig. 2. PL spectra of  $Y_{2.9}Ce_{0.1}SiO_5$  prepared by solid state reaction method: (a) commercial, (b)  $CeO_3$  1 mol%, (c)  $CeO_3$  2 mol%.

에너지 차이의 증가로 인한 것으로 생각된다.<sup>14</sup> 고상 반응법으로  $Y_{2.9}Ce_{0.1}SiO_5$  청색 형광체를 합성한 결과, 1 mol%의 Ce이 도핑된 것이 2 mol%의 Ce이 도핑된 것 보다 높게 형성 되어진 것을 관찰 할 수 있었다. 이러한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 따라서 Ce의 농도를 1 mol%로 고정하여  $Y_2SiO_5:Ce$  청색 형광체를 합성하였다. 뿐만 아니라, 다른 치환 원소 역시 1 mol% 치환 한 것이 2 mol%치환 한 것 보다 높게 관찰 되어졌다. 여러 가지 원소들 Y 자리에 치환하여 합성

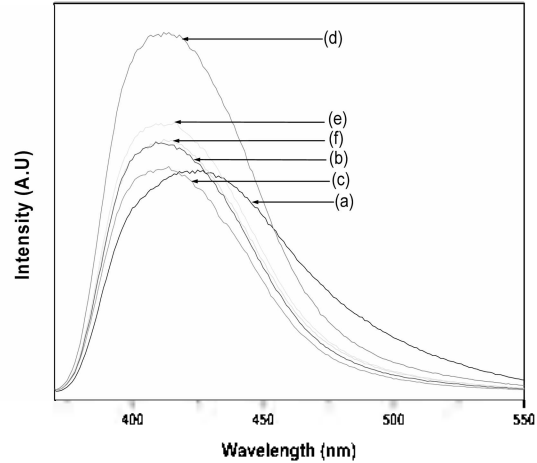


Fig. 3. PL spectra of  $Y_{1.98}M_{0.01}Ce_{0.01}SiO_5$  prepared by solid state reaction method: (a) commercial, (b)  $Nd_2O_3$ , (c)  $Lu_2O_3$ , (d)  $Li_2CO_3$ , (e)  $La_2O_3$ , (f)  $Gd_2O_3$ .

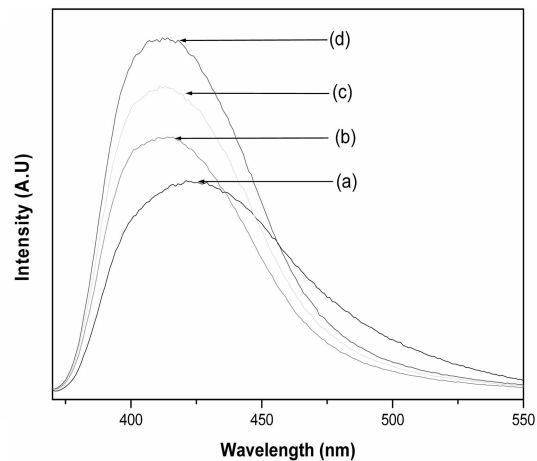


Fig. 4. PL spectra of  $Y_{1.99.5}Li_{0.5}Ce_{0.01}SiO_5$  prepared by solid state reaction method: (a) commercial, (b)  $Li_2CO_3$  10 mol%, (c)  $Li_2CO_3$  5 mol% (d)  $Li_2CO_3$  1 mol%.

된  $Y_{1.98}M_{0.01}Ce_{0.01}SiO_5$  청색 형광체의 발광세기를 Fig. 3에 나타내었다.  $Li_2CO_3$ 을 Y 자리에 치환했을 때 가장 높은 발광세기를 나타내는 관찰 할 수 있었다. Fig. 4에서는  $Li_2CO_3$ 의 농도에 따른 발광세기를 나타내었고,  $Li_2CO_3$ 의 농도가 1 mol%일 때 가장 높은 발광세기를 나타내는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5와 6에서는 SEM(Scanning Electron Microscope)을 통해서 고상반응법으로 합성한  $Y_2SiO_5:Ce$  청색 형광체의 미세 구조 변화를 관찰하였다. 여러 가지 원

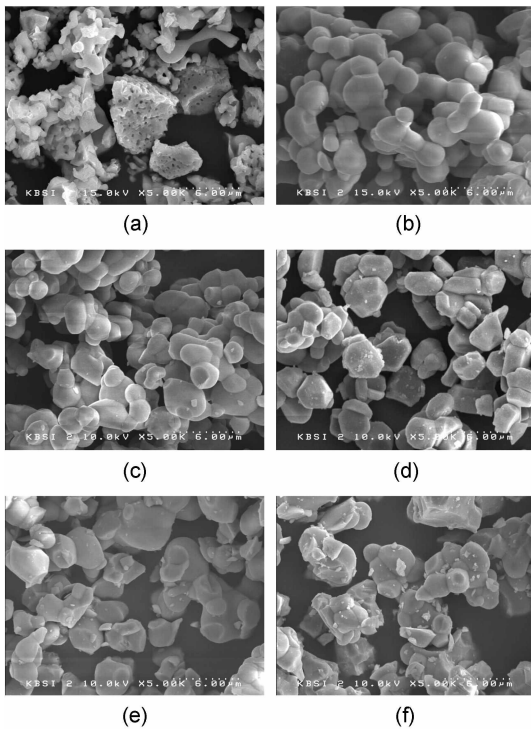


Fig. 5. SEM photographs of Y<sub>1.98</sub>M<sub>0.01</sub>Ce<sub>0.01</sub>SiO<sub>5</sub> prepared by solid state reaction method: (a) commercial, (b) Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (e) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (f) Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

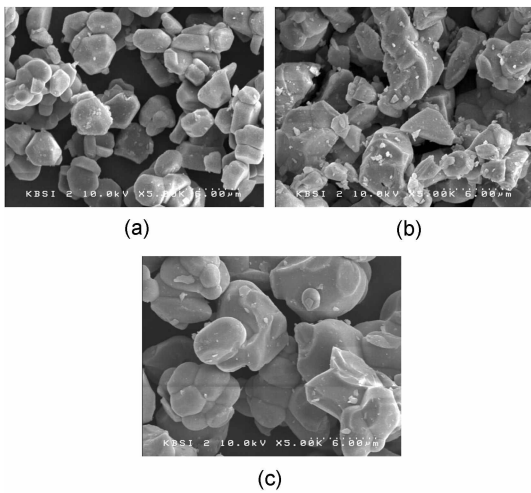


Fig. 6. SEM photographs of Y<sub>1.99x</sub>Li<sub>0.01</sub>Ce<sub>0.01</sub>SiO<sub>5</sub> prepared by solid state reaction method: (a) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 mol%, (b) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5 mol%, and (c) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10 mol%.

소를 Y 자리에 치환하여 합성된 Y<sub>1.98</sub>M<sub>0.01</sub>Ce<sub>0.01</sub>SiO<sub>5</sub> 청색 형광체의 입자들은 상용품과 비교하여 볼 때, 비

교적 균일하면서 구형의 모양을 형성하고 있으며, 전반적인 입자는 2~3 μm 정도의 크기였음을 관찰 할 수 있었다. 이러한 결과를 Fig. 5에 도식화 하여 나타내었다.

Fig. 6은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 농도에 따른 Y<sub>1.99x</sub>Li<sub>0.01</sub>Ce<sub>0.01</sub>SiO<sub>5</sub> 청색 형광체의 SEM사진을 나타내었고, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 농도가 증가 할수록 입자의 크기는 커지며, 분치는 경향을 보였다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 Li의 농도가 증가 할수록 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 청색 형광체의 발광세기가 감소한 요인으로 생각되어 진다.

결 론

고상반응법을 이용하여 Y<sub>1.98</sub>M<sub>0.01</sub>Ce<sub>0.01</sub>SiO<sub>5</sub> 청색 형광체에 여러가지 원소를 Y 자리에 치환하여 합성한 결과, X-ray diffraction을 통해 Y<sup>3+</sup> 대신에 치환되더라도 결정구조에 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다. 365 nm의 파장으로 여기 하여 PL 특성을 측정할 결과 426~432 nm의 영역에서 최대값을 갖는 청색 발광 스펙트럼을 나타내었다. PL 특성과 SEM사진을 통해서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 농도가 1 mol%일 때 가장 우수한 발광특성을 나타내었고, 입도와 크기가 균일하다는 것을 알 수 있었다.

본 연구는 2004학년도 신라대학교 교내 학술연구비로 이루어졌음.

인 용 문 헌

1. Kim, B. G.; Hong, E. Y. Chemword, **1997**, 37(8), 29.
2. Han, C. H.; Kim, H. J.; Park, H. D. J. Kor. Ceram. Soc., **1998**, 35(3), 245.
3. Stoffer, C. J.; Yang, S.; Jacobsen, S. M.; Wagner, B. K.; J. Penczek and C. J. Summers, Intl. Display Workshop, **1996**, 21.
4. Sebastian, J. S.; Swart, H. C.; Trottier, T. A.; Jones, S. L.; Howwoway, P. H. J. Vac. Sci. Technol. **1997**, A15(4), 2349.
5. Wagner, B. K.; Penczek, J.; Yang, S.; Zhang, F. L.; Stoffer, C.; Summers, C. J. Intl. Display Research Conference, Toronto, Canada, Sep. 15-19, **1997**, 330.
6. Lin, J.; Su, Q.; Zhang, H.; Wang, S. Mat. Res. Bull., **1996**, 2,189.
7. Wang, M.; Fan, X.; Xiong, G. J. Phys. Chem. Solids, **1995**, 56(6), 859.

8. Bielejec, E.; Kisel, E.; Silversmith, A. J. *Lumin.*, **1997**, *72-74*, 62.
  9. Lin, J.; Su, Q.; Wang, S.; Zhang, H. J. *Mat. Chem.*, **1996**, *6(2)*, 265.
  10. Lee, R. Y.; Zhang, F. L.; Penczk, J.; Wagner, B. K.; Yocom, P. N.; Summers, C. J. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1998**, *B16(2)*, 855.
  11. Andriessen, J.; Antonyak, O. T.; Dorenbos, P.; Rodnyi, P. A.; Stryganyuk, G. B.; van Eijk, C. W. E.; Voloshinovskii, A. S. *Opt. Commun.* **2000**, *178*, 355.
  12. Marsman, M.; Andriessen, J.; van Eijk, C. W. E. *Phys. Rev. B* **2000**, *61(24)*, 16 477.
-