

Luminescence characterization of Eu^{3+} and Bi^{3+} co-doped in Y_2SiO_5 red emitting phosphor by solid state reaction method

J.W. Moon, Y.H. Song, W.J. Park and D.H. Yoon[†]

School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received October 31, 2008)

(Accepted December 3, 2008)

Abstract To enhance near UV-visible absorption region and to applied phosphor convert-white LEDs (PC-WLEDs), a red phosphor composed of $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ compounds was prepared by the conventional solid-state reaction. The photoluminescence (PL) shown that samples were excited by near UV light 395 nm for measurement of PL spectra. Emission spectra of samples have shown red emissions at 612 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). The enhanced near UV~ visible excitation spectrum with a broad band centered at 258 nm and 282 nm originated in the transitions toward the charge transfer state (CTS) due to the $\text{Eu}^{3+}\text{-Bi}^{3+}\text{-O}^{2-}$ interaction. The other excitation band at 350 nm~480 nm, corresponding to the transitions ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (364 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$ (381 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (395 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (415 nm) and ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (466 nm), occurred due to enhanced the f-f transition increasing Bi^{3+} and Eu^{3+} ions. The PL intensity increased with increased as concentration of Bi^{3+} and the emission intensity becomes with a maximum at 0.125 mol.

Key words White LED, UV LED, Red phosphor, Photoluminescence, Y_2SiO_5 , Silicate phosphor

고상 반응법으로 합성한 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 적색 형광체의 발광 특성

문지욱, 송영현, 박우정, 윤대호[†]

성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

(2008년 10월 31일 접수)

(2008년 12월 3일 심사완료)

요약 본 연구에서는 근 자외선 및 가시광 영역에서 우수한 발광 강도를 가지는 적색 형광체를 얻기 위하여 고상 반응법으로 합성하여 Eu^{3+} 와 Bi^{3+} 가 도핑 된 Y_2SiO_5 의 발광 특성을 관찰하였다. 근자외선 영역인 $\lambda_{\text{ex}}=395$ nm 기준으로 측정하였고, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ 의 에너지 천이에 의해 612 nm 영역에서 강한 peak가 발생하였다. CTS가 $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 에 의해 258 nm 영역 내에서 생성되었고, Bi^{3+} 가 함께 도핑 된 것은 $\text{Eu}^{3+}\text{-Bi}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 에 상호작용에 의해 282 nm 영역대의 장파장 쪽으로 이동하였다. 350 nm~480 nm 영역 내에 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (364 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$ (381 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (395 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (415 nm) and ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (466 nm)는 Bi^{3+} 와 Eu^{3+} f-f 천이에 의해 발생하였다. Bi^{3+} 의 도핑 농도가 증가 할수록 발광 강도가 증가함을 보이다가 0.125 mol 일 때 발광강도가 가장 우수하였고, Bi^{3+} 의 도핑 농도가 0.125 mol 이상 되면 발광 강도가 현저히 감소하는 것을 확인하였다.

1. 서론

최근에 첨단 소재의 발달로 인해 조명용 백색 LED (lighting emitting diode)가 차세대 조명광원으로 급부상하고 있다. 조명용으로 사용하는 백색 LED는 기존의 조명 기기보다 수명이 길며, 저전력이며, 친환경적이다. 그리고 내구성이 강하며 디자인 하기가 자유롭기 때문에 가정용 조명뿐만 아니라 건물 외벽 디자인이나, 교통 신호등, 자동차의 전조등 및 후미등, 휴대폰이나 LCD TV

의 back light 등, 빛을 사용하는 여러 분야에서 사용이 가능하다[1, 2].

백색 LED를 구현 하는 방법에는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 그 중 첫 번째 방법은 InGaN계의 청색(~460 nm) LED칩 위에 황색 형광체 $\text{YAG}:\text{Ce}(\text{Y}_3\text{AlO}_{12}:\text{Ce}^{3+})$ 를 도포하여 백색 LED를 구현하는 방법과 두 번째 방법으로는 장파장 UV LED 칩에 적색, 녹색, 청색의 형광체를 조합하여 백색 LED칩을 구현하는 방법으로 나눌 수 있다. 하지만 첫번째 방법을 이용할 경우 청색과 황색의 파장 간격이 넓기 때문에 halo effect를 보이며, CT(Color Temperature)와 CRI(Color Rendering Index)의 조절이 어려운 단점을 가지고 있다. 이에 비해 장파장 UV LED 칩을 이용하여 백색 LED를 구현하는 방법

[†]Corresponding author
Tel: +82-31-290-7388
Fax: +82-31-290-7371
E-mail: dhyoon@skku.edu

은 형광등을 구현하는 방법과 유사한 방법으로서 백색광을 재현하여 아주 넓은 파장대의 스펙트럼을 가지고 있어 색 안정성의 확보와 CT, CRI의 조절이 가능하기 때문에 저비용, 고효율, 우수한 색 순도를 가지는 백색 LED의 제조가 가능하다[3, 4]. 따라서 UV LED와 형광체를 결합시켜 새로운 형태의 LED 개발하기 위해서는 고효율의 장파장 발광 자외선 LED의 개발과 더불어 칩 위에 도포하기에 적절하고 고효율의 형광체의 개발이 매우 중요하다.

본 연구에서는 백색 LED 구현을 위해 장파장 UV에서 높은 발광 특성을 가지는 적색, 녹색, 청색 형광체 중에서 $Y_2SiO_5:Eu^{3+}, Bi^{3+}$ 적색 형광체의 특성을 연구하였으며, Bi^{3+} 의 도핑 농도의 변화의 따른 발광 특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

$Y_2SiO_5:Eu^{3+}, Bi^{3+}$ 의 적색 형광체를 얻기 위해서는 원료물질로 Y_2O_3 (High Purity Chemical, Japan), SiO_2 (Aldrich, U.S.A), Eu_2O_3 (High Purity Chemical, Japan), Bi_2O_3 (Cerac, U.S.A)을 99.9%의 순도의 물질을 사용하여 일반적인 고상 반응법으로 합성하였다. 원료를 일정한 조성이 되도록 전자저울을 이용하여 칭량한 다음, 칭량한 원료물질을 마노 유발을 이용하여 혼합 및 분쇄 하였다. 그 후 알루미늄이 도가니에 혼합된 원료를 담고 air 분위기에서 $1450^\circ C$, 6시간 동안 열처리하여 형광체를 합성 하였다. 이 때 승온 속도는 분당 $5^\circ C$ 로 하였다. Y_2SiO_5 의 Eu^{3+} 의 도핑 농도를 0.01 mol에서 0.1 mol까지 Eu^{3+} 의 농도 변수로 하여 실험을 진행 하였다. $Y_2SiO_5:Eu^{3+}, Bi^{3+}$ 의 적색 형광체에서는 0 mol부터 0.15 mol까지 Bi^{3+} 의 도핑농도 변화에 따른 실험을 진행 하였다. 합성된 시료의 결정성을 확인하기 위해서 X선 회절 분석기(XRD, Cu K_{α} , 12 kW, Rigaku, Japan)로 측정하였으며, 입자의 형상을 확인하기 위해 전계 주사현미경(FE-SEM, JEOL, JSM7500F, Japan)로 측정하였으며, 형광체의 발광특성을 측정하기 위하여 Xenon 방전램프를 사용하는 Photoluminescence spectrometer(500 W, PSI, Korea) 장비를 이용하여 발광 및 여기 스펙트럼을 상온에서 측정 하였다. 이때 여기 스펙트럼의 범위는 220 nm~480 nm 이고 발광 스펙트럼의 범위는 550 nm~750 nm이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 고상 반응법으로 $1450^\circ C$ 에서 6시간 동안 air 분위기에서 합성한 도핑 원소에 따른 $Y_2SiO_5:Eu^{3+},$

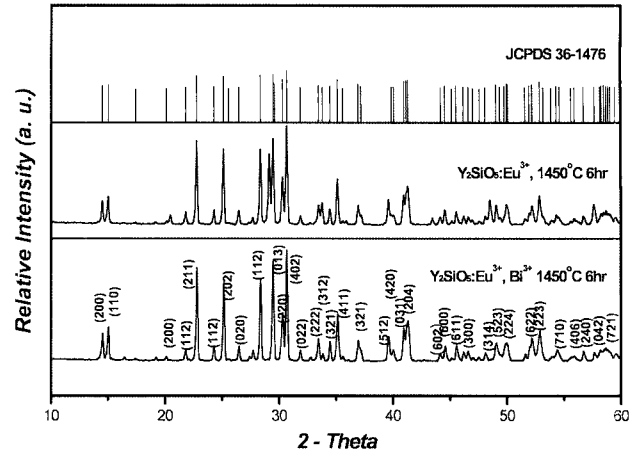


Fig. 1. XRD patterns for $Y_2SiO_5:Eu^{3+}, Bi^{3+}$ phosphors prepared at $1450^\circ C$ for 6 hrs in air by solid state reaction method.

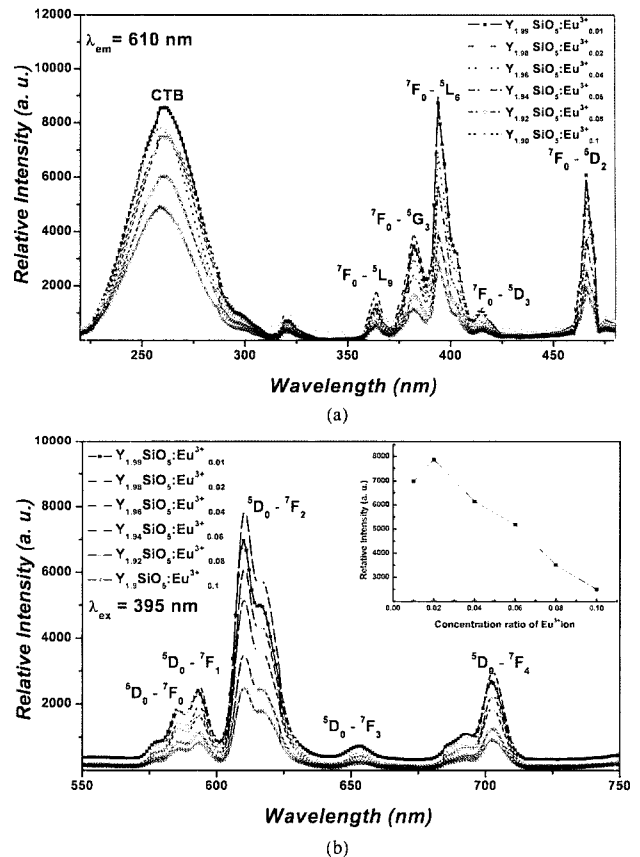


Fig. 2. Comparison of the (a) excitation (monitored at $\lambda_{em} = 610$ nm) and (b) emission (monitored at $\lambda_{ex} = 395$ nm) spectra of $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ red phosphors synthesized by solid-state reaction at $1450^\circ C$ for 6 hrs as function of Eu^{3+} concentration.

Bi^{3+} 적색 형광체의 X선 회절 분석 결과이다. JCPDS No. 36-1476의 정보에 의하면 일반적인 Y_2SiO_5 은 단사 정계의 구조를 가지는 물질로 $a = 12.50$, $b = 6.728$, $c = 10.421$ 의 격자 상수를 가지고 있으며, $1/a(15)$ 의 공간 군을 가지고 있다. $Y_2SiO_5:Eu^{3+}, Eu^{3+}$ 와 Bi^{3+} 를 co-dop-

ing 한 Y_2SiO_5 형광체를 비교 분석한 결과 주요 peak들이 거의 일치함을 관찰 할 수 있었다. 또한 도펀트가 첨가된 형광체와 Y_2SiO_5 모체의 형광체와 비교시 중간상이나 이차상은 나타나지 않았음을 알 수 있다.

Fig. 2은 1450°C , 6시간, air 분위기에서 Eu^{3+} 의 농도에 따른 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체의 여기 ($\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$) 및 발광($\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$) 스펙트럼을 각각 나타내었다. 이때 Eu^{3+} 의 농도 범위는 0.01 mol~0.1 mol로 변화시키면서 실험하였다. 우선 여기 스펙트럼을 관찰해 보면 261 nm 중심대의 넓은 영역의 peak은 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 의 에너지 천이에 의해 CTS(Charge Transfer State)가 나타나고, Eu^{3+} 의 $4f^6$ shell 전자 천이에 의해 350 nm~480 nm에 나타나는 sharp peak이 관찰 되었다[5]. 발광 스펙트럼을 보면 Eu^{3+} 의 농도가 0.02 mol 일 때 발광 강도가 가장 우수 했으며, 0.02 mol 이상 일 때에 발광 효율이 낮아지는 것을 관찰 할 수 있었는데, Leverenz 등의 보고에 의하면 적당량 이상의 도펀트가 첨가 될 경우 형광체의 구조적 불균일성이 증가하여 발광 세기가 떨어지게 된다. 즉, 도펀트의 양의 증가하게 되면 한정된 도펀트 농도만이 host 물질의 도핑 되고 나머지 도펀트들은 응

집되거나 이온대를 형성하여 비 발광 중심 또는 킬러역할을 하게 되어 발광효율을 저하 시키는 원인이 된다[6].

Fig. 3는 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 적색 형광체의 Bi^{3+} 의 농도의 따른 여기 및 발광 스펙트럼을 각각 나타내었다. Fig. 2의 결과로 부터 Y_2SiO_5 의 Eu^{3+} 의 농도가 가장 발광 효율이 좋은 0.02 mol로 고정시키고 Bi^{3+} 의 도핑 농도를 변화 하여 실험하였다. Fig. 3(a)의 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 의 여기 스펙트럼을 비교해서 볼 때 근자외선 부분과 청색 영역 부근에서 Bi^{3+} 의 농도가 증가 할수록 스펙트럼의 강도가 증가함을 볼 수 있는데, 이는 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Bi}^{3+}$ 의 에너지 천이에 의해 생성되는 CTS로, CTS 밴드는 에너지 천이가 부활제에서만 전이 되는 것이 아니라 증감제와 부활제 같이 공존함으로써 같이 천이 된다. 이 연구에서 CTS 밴드가 Bi^{3+} 가 첨가됨에 따라 258 nm 영역에서 282 nm 영역의 장파장 쪽으로 약 20 nm 정도

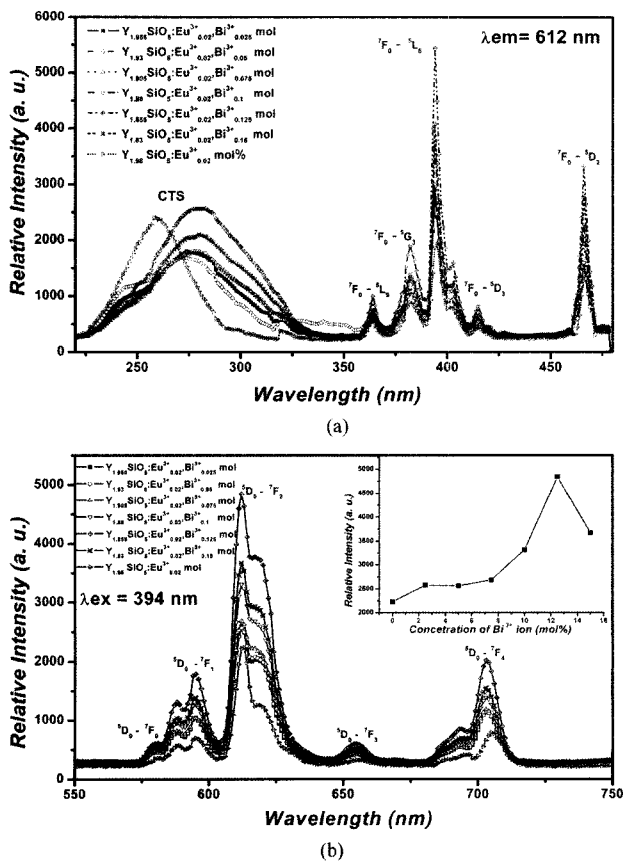
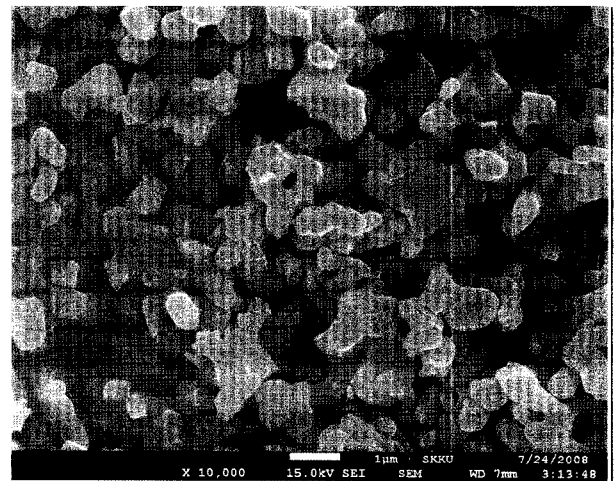
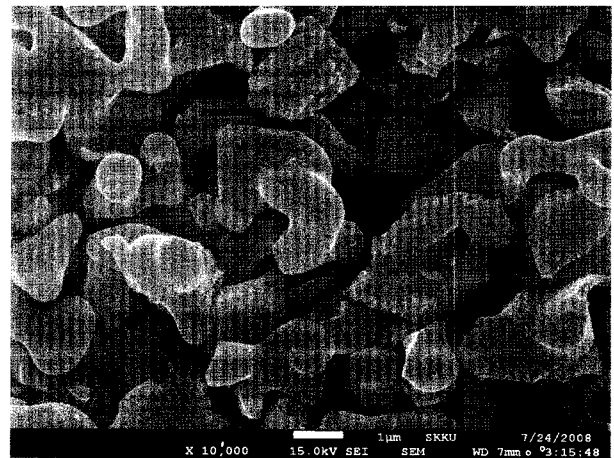


Fig. 3. Comparison of the (a) excitation (monitored at $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$) and (b) emission (monitored at $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$) spectra of $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ red phosphors synthesized by solid-state reaction at 1450°C for 6 hrs as function of Bi^{3+} concentration.

$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ red phosphors synthesized by solid-state reaction at 1450°C for 6 hrs as function of Bi^{3+} concentration.



(a)



(b)

Fig. 4. FE-SEM micrographs of the morphology of Y_2SiO_5 phosphors (a) concentration of Eu^{3+} 0.02 and (b) concentration of Eu^{3+} 0.02 and Bi^{3+} 0.125 at the firing temperature at 1450°C .

phosphors (a) concentration of Eu^{3+} 0.02 and (b) concentration of Eu^{3+} 0.02 and Bi^{3+} 0.125 at the firing temperature at 1450°C .

peak가 이동함을 보였는데, 이는 Eu^{3+} 와 Bi^{3+} 의 넓은 282 nm 영역 대에서 나타나는 CTS 밴드는 Bi^{3+} 의 $^1\text{S}_0$ - $^1\text{P}_1$ 에 의한 것으로서 $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체의 Bi^{3+} 가 함께 도핑 됨으로써 여기 밴드가 장파장 쪽으로 이동함을 관찰 할 수 있었다[7, 8]. Bi^{3+} 와 Eu^{3+} 가 함께 도핑된 Y_2SiO_5 적색 형광체의 220 nm~300 nm 부근에서 넓은 CTS 밴드가 형성 되고 나머지 350 nm~480 nm에서 나타나는 peak $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_9$ (364 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_3$ (381 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (395 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ (415 nm)와 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (466 nm)는 f-f 에너지 전이에 의해 나타난다[9, 10]. Fig. 3(b)는 근자외선 영역인 $\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm 기준으로 측정된 발광 스펙트럼으로, Bi^{3+} 의 농도에 따라서 발광 강도의 변화를 관찰 하였다. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{J(J=0, 1, 2, 3, 4)}$ 의 에너지 전이에 의해 612 nm 영역에서 강한 peak가 발생하고, 각각 578 nm, 593 nm, 653 nm와 702 nm의 밴드 영역에서 4개의 peak가 관찰 되었다[11]. Bi^{3+} 의 도핑 농도가 증가 할수록 발광 강도 또한 증가함을 보이다가 Bi^{3+} 의 도핑 농도가 0.125 mol 이상 되면 발광 강도가 현저히 감소하는 데, 이는 concentration quenching에 의한 영향인 것으로 사료된다.

고상반응법으로 1450°C, 6시간, air 분위기에서 합성한 적색 형광체 $\text{Y}_{1.98}\text{SiO}_5: \text{Eu}^{3+}_{0.02}$ 와 $\text{Y}_{1.855}\text{SiO}_5: \text{Eu}^{3+}_{0.02}$, $\text{Bi}^{3+}_{0.125}$ 의 입자 크기 및 형태를 전계 주사현미경(FE-SEM)을 통해 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. 대체적으로 입자의 크기는 불균일 하지만 구형에 가까운 형태를 가지고 있고 일반적인 입자의 크기는 약 1~3 μm 의 입자 크기를 나타내고 있다. 발광효율은 입자의 크기와 표면의 형태, 입자의 분포 등의 영향을 받는데 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 Eu^{3+} 와 Bi^{3+} 이 함께 도핑 된 것이 Eu^{3+} 하나만 도핑 한 것보다 입자 크기가 크다는 것을 관찰 할 수 있었다. 발광 특성을 비교한 것을 보면 Fig. 4(b)의 발광효율이 (a)보다 더 좋은 것을 관찰 할 수 있었는데, 일반적으로 고상법으로 제조된 형광체의 평균 입자크기는 ~3 μm 일 때 우수한 발광 효율을 가지고 있으며, 디스플레이나 LED, 조명용으로 사용하는 형광체에서 입자의 크기가 3 μm 이상이 되면 LED칩 위에 도포 하거나 막 표면에 도포 하는데 영향을 미치기 때문에 ~3 μm 일 때 입자의 크기가 적당하다[12]. Fig. 4(a)와 비교했을 때 (b)의 입자의 크기가 크다는 것은 그만큼 외부 에너지를 흡수 할 수 있는 면적이 커서 더 많은 에너지를 흡수 할 수 있고, 그 에너지를 빛으로 발광을 할 때, 발광 효율이 증가 함을 알 수 있는데, 이는 위에 Fig. 2과 3에서 나타낸 여기 및 발광 스펙트럼을 보면 발광효율이 더 높은 것을 확인 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 백색 LED를 얻기 위해 근 자외선 영

역에서 우수한 발광강도를 가지는 적색, 녹색, 청색의 형광체중에서 Eu^{3+} 와 Bi^{3+} 가 함께 도핑된 Y_2SiO_5 적색 형광체를 1450°C, 6시간, air 분위기에서 고상 반응법으로 제조하여 그 특성의 대해 연구 하였다. 제조된 적색 형광체의 발광 peak들은 Eu^{3+} ion의 영향에 의해 612 nm에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전자 천이에 의한 강한 발광 peak이 관찰 되었고, 578 nm, 593 nm, 653 nm와 702 nm의 밴드 영역에서 4개의 peak를 각각 확인하였다. Bi^{3+} 의 도핑 농도를 0 mol에서부터 0.15 mol까지의 범위에서 실험을 하여 Bi^{3+} 의 도핑 농도가 0.125 mol까지 발광 효율이 증가함을 보이다가 concentration quenching의 영향으로 0.125 mol 이상 도핑된 경우 발광 효율이 급격히 감소하는 경향을 나타내었다.

참 고 문 헌

- [1] S. Nakamura and G. Fasol, "The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers", Springer, Berlin (1997).
- [2] Z. Wang, H. Liang, L. Zhou, J. Wang, M. Gong and Q. Su. "NaEu_{0.96}Sm_{0.04}(MoO₄)₂ as a promising red-emitting phosphor for LED solid-state lighting prepared by the Pechini process", J. Lumin. 128 (2008) 147.
- [3] M. Wang, M. Wang, X. Fan and G. Xiong, "Luminescence of Bi³⁺ ions and energy transfer from Bi³⁺ ions to Eu³⁺ ions in silica glasses prepared by the sol-gel process", J. Phys. Chem. Solids 56 (1995) 859.
- [4] G.A. Hirata, J. Mckittrick, M. Avalos-Borja, J.M. Siquetos and D. Devlin, "Physical properties of Y₂O₃:Eu luminescent films grown by MOCVD and laser ablation", Appl. Surf. Sci. 113 (1997) 509.
- [5] X. Qin, Y. Ju, S. Bernhard and N. Yao, "Europium-doped yttrium silicate nanophosphors prepared by flame synthesis", Mater. Res. Bull. 42 (2007) 1440.
- [6] S. Shinoya, *et al.*, "Phosphor Handbook", CRC Press, New York (1999).
- [7] J.H. Hong, Z.G. Zhang, C.J. Cong and K.L. Zhang, "Energy transfer from Bi³⁺ sensitizing the luminescence of Eu³⁺ in clusters embedded into sol-gel silica glasses", J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 2431.
- [8] P. Schlotter, R. Schmidt and J. Schneider, "Luminescence conversion of blue light emitting diodes", Appl. Phys. A 46 (1997) 417.
- [9] M. Yu, J. Lin, J. Fu, H.J. Zhang and Y.C. Han "Sol-gel synthesis and photoluminescent properties of LaPO₄:A (A:Eu³⁺, Ce³⁺, Tb³⁺) nanocrystalline thin films", J. Mater. Chem. 13 (2003) 1413.
- [10] X. Liu, P. Jia and J. Lin, "Monodisperse spherical core-shell structured SiO₂-CaTiO₃:Pr³⁺ phosphors for field emission displays", J. Appl. Phys. 99 (2006) 124902.
- [11] X. Liu, P. Jia, J. Lin and G. Li, "Luminescence properties of Y₃Al₅O₁₂:Eu³⁺-coated submicron SiO₂ particles", J. Appl. Phys. 99 (2006) 124902.
- [12] Y.C. Kang, S.B. Park, I.W. Lengoro and K. Okuyama, "Gd₂O₃:Eu phosphor particles with sphericity, submicron size and non-aggregation characteristics", J. Phys. Chem. Solids 60 (1999) 379.