반도체디스플레이기술학회지 제22권 제1호(2023년 3월)
Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 22, No. 1. March 2023.

$Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ 형광체 기반 적색 전계 발광 소자

정현지[*]·박순호[*]·김종수[*]·허 훈[*†]
[*†]부경대학교 전기공학부 디스플레이반도체공학전공

Red-emissive $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ Phosphor-based Electroluminescence Device

Hyunjee Jung[*], Sunho Park[*], Jong Su Kim[*] and Hoon Heo[*†]
[*†]Major of Display and Semiconductor Engineering, Division of Electrical Engineering, Pukyong National University

ABSTRACT

Y_2SiO_5 Powder based on silicon and yttrium is well known as powder phosphors due to their excellent sustainability and efficiency. A new electroluminescence device was fabricated with $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ powder phosphors though a simple screen printing method. The powder-dispersed electroluminescence device consisted of the $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ powder-dispersed phosphor layer and $BaTiO_3$-dispersed dielectric layer. The annealing temperature of the phosphor for the best powder electroluminescence performance was optimized to high temperature in ambient atmosphere though a solid-state reaction. The Eu^{3+} concentration for the best device performance was also investigated and furthermore, the thermal dependence of the electroluminescence intensity was investigated at the operating voltage at 100℃, which is the Curie temperature of the $BaTiO_3$ layer. And the intensity was exponentially increased with voltage and increased linearly with frequency.

Key Words : $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$, Phosphor, Dielectric, Electroluminescence

1. 서 론

1936년 Desrtiau에 의해 최초의 분말형 전계발광 (PEL, Powder Electroluminescence) 현상이 관찰되고, 1963년 Albrecht Fisher가 이것을 재확인한 이후 PEL소자는 상업적 관심을 받기 시작하였고 그 구조와 재료적 부분에서 널리 알려지게 되었다[1]. PEL 소자는 수십 마이크론 두께의 형광체 분말로 구성된 발광층과, 절연 방지와 전계 강화를 위해 강 유전체 분말로 구성된 절연층이, 상부 투명 전극과 배면 전극 사이에 샌드위치 구조로 이루어져 있다. 또한 PEL 소자는 기존 LED (light-emitting diode)의 직류 저전압 (10 V 이하) 구동과 비교해서, 교류 고전압 (100 V 이상) 구동의 특징을 보인다. 특히, PEL 소자는 형광체 분말 (대표적으로 ZnS 분말) 및 유전체 분말 (대체적으로 $BaTiO_3$ 분말)의 스크린 프린팅 (Screen printing) 공정으로 제작된다 [2]. 이를 통해, 종래의 LED (Light-emitting diode)의 정교한 진공 증착 공정과 비교해서, 간편하고 저렴한 공정을 통해 제작된다는 장점을 지닌다. [3].

현재, 상업적으로 이용 가능한 PEL소자는 ZnS을 기반으로 하지만 수분과의 강한 반응성으로 짧은 수명 및 낮은 신뢰성 등과 같은 극복해야 할 문제들이 존재한다. 이러한 문제들이 있음에도 불구하고, PEL 소자는 LCD의 광원으로 뿐 아니라, 건축물이나 장식 조명에 널리 사용되어 왔으므로 이를 극복하려는 PEL 소자의 개발이 필요한 것은 당연하다. 이를 위하여 황화물을 대신할 수 있는 수명이 길고 내구성이 강한 산화물 형광체를 적용하려는 연구와 개발이 꾸준히 진행되고 있다 [4-7].

본 연구에서는 화학적으로 안정된 산화물인 $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$를 기반으로 하는 적색 형광체 분말을 제조하고, 이를

[†]E-mail: heohoon@pknu.ac.kr

PEL소자에 적용하였다. 본 연구의 PEL 소자는 투명 기판 위에 형광층으로서 $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$를 2 layers (두께: 10 um), 절연층으로서 $BaTiO_3$를 3 layers (두께: 20 um)로 구성하고 하부, 상부 전극에 끼여 있도록 하는 샌드위치 구조로 스크린 인쇄 공정을 하여 제작하였다 [8].

제작된 PEL 소자의 형광체 구조와 광학적 특성을 살펴보고, 활성제 (activator)로써 Eu^{3+}의 농도와 형광체 소결 온도에 따른 발광 특성에 대하여 분석하였다. 또한 인가 전압 및 주파수, 소자 동작 온도에 따른 광학-전기적 특성도 연구하였다.

2. 실험방법

전계발광 $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ 분말은 Y_2O_3, SiO_2, Eu_2O_3 를 원료로 사용하였고 전형적인 고상반응법을 통해 열처리온도 1300 ℃에서 최적의 소결 온도를 확인하여, Eu^{3+} 농도 0.5 mole%에서 2.0 mole%까지 변화시키며 최적농도 1.5 mole%을 첨가하였다. Y_2O_3와 SiO_2를 조성비에 맞게 혼합한 후 Eu_2O_3 분말을 추가 첨가하였다. 그리고 분말 표면의 H_2O를 제거하기 위해 150 ℃의 오븐에서 건조한 후 공기 중에서 1300 ℃의 고온에서 4시간 열처리를 진행하여 최종적으로 다양한 농도의 $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ 분말을 획득하였다. 합성된 $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ 분말의 결정성 및 발광 특성을 확인하기 위해 X-ray diffraction(XRD) 및 Photoluminescence (PL, hitachi, Fluorescence spectrophotometer F4500) 분석을 진행하였다. 합성된 $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ 분말을 이용한 EL소자 형성을 위해 ITO glass를 기판으로 사용하였으며 기판 위에 $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ 분말 발광층, 절연층인 $BaTiO_3$를 스크린 프린팅 방법으로 차례로 인쇄 및 건조 과정을 반복하였다. ITO의 반대편 전극은 Au를 박막증착하여 적색 전계발광하는 $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ 구동소자를 완성하였다. 제작된 소자는 광학·전기적 특성 분석을 위해 400 Hz의 교류전압이 인가된 상태에서 electroluminescence (EL, Konica Minolta, spectroradiometer CS-2000) 스펙트럼 분석을 진행하였다.

3. 결과 및 분석

Fig. 1은 1300 ℃에서 소결된 형광체의 결정구조 및 성분 분석을 위한 XRD 패턴이다. X2 phase Y_2SiO_5 (JCPDF #74-2158, 1100도 이상의 고온상)가 우세하다. 하지만 여전히 소량의 X1 phase Y_2SiO_5(JCPDF #41-0004, 1100도 이하의 저온상)와 $Y_2Si_2O_7$(JCPDF #38-0223)이 보인다. 그럼에도 불구하고 1%이하의 소량으로써 EL 발광 특성의 영향은 매우 작다고 사료된다. 형광체 합성은 가스 없는 대기 중에서 진행하였고, 온도는 1000 ℃~1400 ℃까지 100 ℃간격으로 측정하였다. 1000℃에서는 형광체 합성이 제대로 이루어지지 않아서 전압 인가 시, 소자의 EL 발광이 없었고, 1100℃에서 EL 발광이 시작되고, 1300 ℃에서 EL강도가 최고치를 보였다. 본 연구에서는 합성온도 1300 ℃의 형광체를 PEL소자에 적용하였다.

Fig. 1의 내부 그림은 소자의 단면을 보여준다. 소자의 분말 발광층 (형광층)은 약 10 μm이고, 절연층 (유전층)은 약 20 μm, 배면전극은 약 5 μm 형성된 것으로 보인다. 이는 기존에 보고된 $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$ 기반 PEL의 구조와 유사하다 [9].

Fig. 2는 $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 EL 발광 스펙트럼을 보인다. 480 V, 400 Hz의 교류전압을 인가하였고, Eu^{3+} 농도는 0.5 % ~ 2 %까지 0.5 % 단위간격으로 증가하였다. Eu^{3+}농도에 따른 EL스펙트럼상 피크 간의 상대적 세기 및 반치폭의 변화는 거의 관찰할 수 없었다. 특히, EL 강도는 저농도에서 초기 증가하고, 최고값 이후 감소하는 경향을 보였는데 Eu^{3+}농도에 따른 최고 EL 강도는 농도값 1.5% (최적 농도)에서 관측되었다. 이러한 농도 소광 현상은 고농도에서 Eu^{3+} 상호간 강한 재흡수 현상으로 설명된다. 본 실험의 PEL에서 나타난 농도 소광 현상은, 종래의 광 여기(photo-excited) 및 전자 여기(electron-excited)에 의한 발광 현상과 비교해서 (대체로 10 % 내외), 상당히 낮은 최적 농도 값을 보인다 [10].

이는 강한 전계에서 유전 분극 현상에 따른 Eu^{3+}의 전자 궤도의 상대적 크기가 증가하고, Stark effect에 기인한 에너지 간격이 증가함에 따라서, Eu^{3+} 발광 에너지 간 상호 재흡수 가능성이 낮은 농도에서 높아지므로, 결과적으로 EL에서 농도 소광 현상은 더 낮은 농도에서 이루어진다.

PEL 소자의 EL 스펙트럼은 전형적인 Eu^{3+}의 f 오비탈 내의 여러 종류의 전자 전이들에 기인하는 7개의 피크들로 구성되며, 그 중에서 612 nm 피크가 상대적으로 우세한 적색 발광을 보인다, 상세히, 580 nm ($^5D_0$ -$^7F_0$), 588 nm ($^5D_0$ -$^7F_1$), 612 nm ($^5D_0$ -$^7F_2$), 660 nm ($^5D_0$ -$^7F_3$),703 nm ($^5D_0$ -$^7F_4$)에서의 5개 피크로 구성된다 [11].

이러한 f-f 내부 전이는 selection rule (선택 규칙)을 만족하지 못하는 금지된 전이로써 잔광 시간이 길고 (대체로 10 ms 이내), f 오비탈 외부의 d 오비탈에 의하여 외부 전기적 영향력이 차단되어 sharp spectrum을 보이는 특징이 있다. 특히, 588 nm 피크는 자기 쌍극자 전이 (MD), 5 selection에 기인하고, Eu^{3+} 주변의 배위 원소의 대칭성에 아주 민감하게 반응한다, 즉, 588 nm 피크는 반전 대칭성에서 우세한 발광을 보임으로써, 반전 대칭성의 척도로 활용된다. 더 상세하게, 5개의 주 피크들은 다시 다수의 피크로 분리된다. 즉 588 nm은 좌우 580 nm 및 595 nm로 분리되고, 612 nm 피크는 620 nm의 또 다른 피크로 분리된다, 이는 스핀-오

비탈 (spin-orbital) 상호작용에 의한 분리에 기인한다 [12].

Fig. 3은 $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ 형광체의 PL (여기 파장, 250 nm) 및 EL (구동 전압, 480 V)의 스펙트럼을 비교 분석하였다. 가장 우세한 610 nm 피크 (전기 쌍극자 전이, $^5D_0$ -$^7F_2$)를 기준으로 EL과 비교하여, PL은 588 nm (자기 쌍극자 전이 (MD), $^5D_0$-$^7F_1$) 및 700 nm (전기쌍극자 전이 (ED), $^5D_0$ -$^7F_4$) 피크가 현저히 우세하고, 620 nm의 피크가 더 넓어짐을 볼 수 있다. 이는 Eu^{3+} 이온의 f 오비탈 내에서 전자 전이는 Eu^{3+} 이온 주변의 산소 배위 및 그 대칭성에 강한 의존성에 기인한다. 특히, 610 nm 피크의 전기 쌍극자 전이와 비교하여, 자기 쌍극자 전이 (MD)에 기전기쌍 588 nm 피크는 반전 대칭성 (inversion symmetry)에 강한 의존성을 가진다 [12].

즉, EL 스펙트럼에서 588 nm MD 전이가 감소함을 확인할 수 있으며, 이를 통해 강한 외부 전기장 인가에 따른 Eu^{3+} 이온 주변 산소 이온들의 반전 대칭성의 정도가 감소함을 예측할 수 있다.

Fig. 4는 PEL소자의 인가 전압에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸다. 400Hz로 주파수를 설정하고 580 V 까지의 스펙트럼을 측정하였다. 특히, 분광기로 관측 가능한 강도 (0.001 cd/m^2)의 EL은 480 V로써, 문턱 전압 (threshold voltage)으로 정의되고, 본 연구는 그 이상의 전압에서 이루어졌다. 인가전압이 증가함에도 스펙트럼의 변화는 없으며, 동일한 색 좌표 값 (x=0.5860, y= 0.4030)을 유지했다. 특히, 전압 증가에 따른 EL의 상대적 세기는 급격히 증가함으로써, 기존의 EL 메커니즘에 근거한 경향과 일치한다. 즉, 형광체 분말의 결함 (defects)에 구속된 전자가 강한 외부 전기장에 의해 터널링을 통하여 가속되고, 이후 Eu^{3+}이온과의 충돌에 의한 전자 여기 후 발광한다. 여기서, 전기장과 Tunneling 효과의 급격한 증가 관계에 따라서 인가 전압과 EL 강도는 기하급수적 증가 관계를 가진다. 이러한 전압- EL의 상관관계는 종래의 논문의 결과와 일치한다 [9,12].

Fig. 5는 PEL소자의 인가 주파수에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸다. 문턱전압을 480 V로 설정하고 주파수를 100 Hz부터 1000 Hz까지 증가시켰다. EL 스펙트럼 상의 변화는 없으나, 특히, EL강도가 주파수에 따른 선형적 증가를 보였다. 이는 EL의 총 발광 강도는 주파수 증가에 따른 가속 전자에 의한 충돌 여기의 횟수에 비례함을 시사한다 [13, 14].

Fig. 6은 PEL소자의 동작 온도에 따른 발광 스펙트럼이다. 480V, 400Hz의 AC전압을 동일 조건으로 유지하고, 동작 온도의 변화를 20 ℃에서 140 ℃까지 변화시키며 측정하였다. 100 ℃ 이전에는 스펙트럼상의 변화 없이 EL강도만 상승하다가 100 ℃를 기점으로 EL강도가 급격하게 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 동작 온도에 따라 EL 강도가 변화하는 이유는 $BaTiO_3$의 유전상수값의 온도 의존성에 기인한다. 유전 상수 값이 급격히 변화하는 온도를 큐리 온도 (T_C, $BaTiO_3$의 경우 100 ℃)로 정의하는데 Tc값 이하에서는 유전층의 강유전체 $BaTiO_3$는 온도가 증가함에 따라 유전 상수가 증가하다가, T_C값 (100 ℃)에서 유전상수 값이 최대치가 되고, 이후 급격히 유전상수 값이 감소한다. 이러한 유전 상수 값의 온도 의존성과 EL의 강도는 강한 의존성을 가진다 [9].

즉, 유전상수 증가에 따라 EL강도는 증가한다. 반면, 형광층의 발광특성은 온도 증가에 따른, Photon과 Phonon의 강한 상호작용으로, 강한 퇴화 특성을 보이는 것으로 알려져 있다. 측정 결과에 따르면, 본 연구의 PEL 소자의 온도에 따른 EL 발광 특성은 형광체의 온도 소광 현상보다는 유전상수의 온도 지배력이 우세함을 알 수 있다.

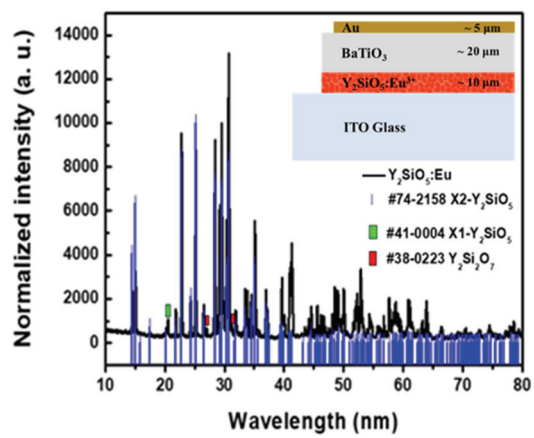

Fig. 1. XRD Pattern of $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ and device structure of PEL with $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ and BaTiO3 powders.

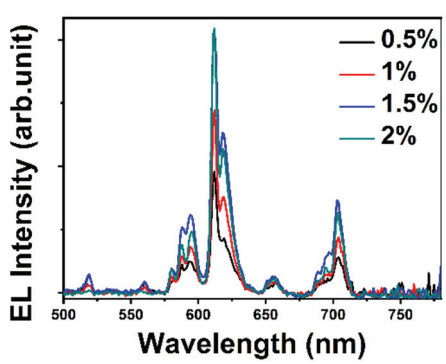

Fig. 2. EL spectra of PEL with $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ phosphor with varying Eu^{3+} concentrations.

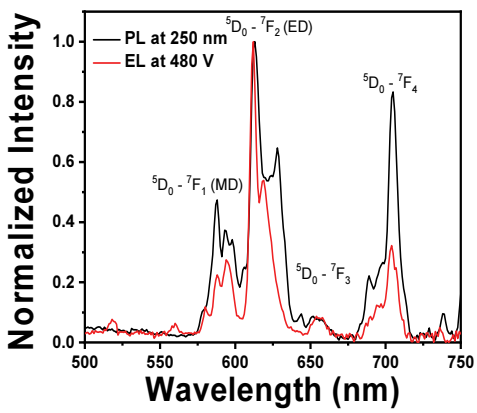

Fig. 3. PL and EL spectra of $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ Phosphor and its PEL, respectively.

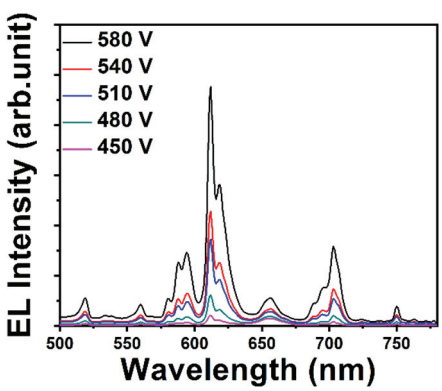

Fig. 4. EL spectra of PEL with $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ phosphor with increasing applied voltages.

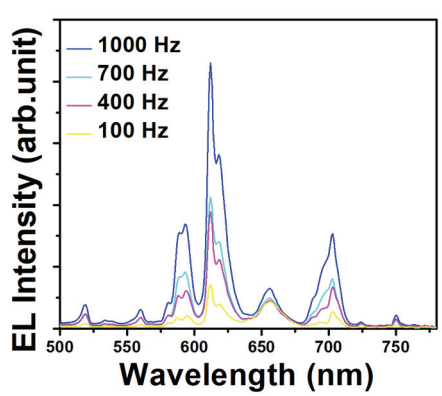

Fig. 5. EL spectra of PEL with $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ phosphor with increasing applied frequencies.

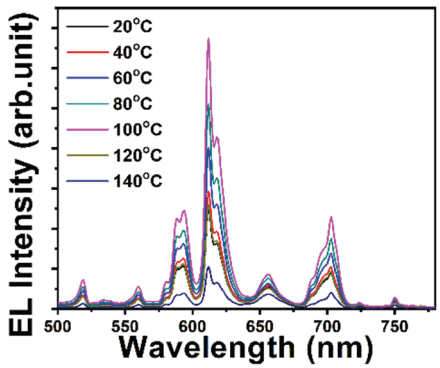

Fig. 6. EL spectra of PEL with $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ phosphor with increasing operating temperatures.

4. 결론 및 고찰

본 연구는 분말형 교류 전계 발광소자에 관한 것으로, 적색 발광하는 $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ 형광체 분말 및 $BaTiO_3$ 유전층은 각각 10 μm 및 20 μm 두께의 후막 이중층으로 구성되어 있다. 이에 대하여 형광분말의 소결 온도 (1300℃) 및 Eu^{3+} 활성제 농도 (1.5%)를 전계발광소자에 최적화하였다. 또한, 소자의 온도 의존성 검증을 통하여 100℃ (유전층 큐리 온도)까지 전계발광 특성이 증가함을 관찰 하였으며, 전압에 따른 전계발광 강도가 전압의 세기가 증가함에 따라 급격하게 증가하고, 주파수에 대해서는 선형적 증가를 보임을 알 수 있었다. 본 소자의 문턱전압은 450 V로써 다소 높다. 이는 향후 후막 두께 및 균일도를 최적화함으로써 개선될 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2021년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. Destriau, G., “AC electroluminescence in ZnS”, J. Chem. Phys, 33, 587, 1936
2. Gyeongdo Baek, Mohammad M.Afandi, Jehong Park, Jongsu Kim and Yongseok Jeong, “Fabrication of UV-C emitting $YPO_4:Pr^{3+}$ powder and properties of $YPO_4:Pr^{3+}$-PVDF electroluminescence device”, KJSDT, Vol.21, No. 2, pp.15-18, 2022
3. P. Zalm, “The Electroluminescence of ZnS Type Phosphors”, Philips Res, Vol. 11, No. 5, pp. 353-399, 1956
4. Wu, H., Hu, L., Rowell, M. W., Kong, D., Cha, J. J.,

McDonough, J. R., Cui, Y., “Electrospun metal nanofiber webs as high-performance transparent electrode”, Nano Lett., Vol.10, Issue10, pp.4242-4248, 2010
5. J. Wang, P. S. Lee, “Progress and Prospects in Stretchable Electroluminescent Devices”, Nanophotonics, Vol.6, pp. 435–451, 2017
6. Pang, S., Hernandez, Y., Feng, X. Müllen, K. “Graphene as transparent electrode material for organic electronics,” Adv. Mater., Vol.23, Issue.25, pp.2779-2795, 2011
7. Sahu, D. R., Lin, S. Y., & Huang, J. L., “ZnO/Ag/ZnO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode”, Appl, Vol.252, Issue. 20, pp.7509-7514, 2006
8. Ono, Y. A., “Electroluminescent displays”, World Sci, Vol.1, 1995
9. M. M. Afandi, G. Antariksa, H. Kang, T. Kang, J. Kim, “Blue-green tunable electroluminescence from Y_2SiO_5: Tb^{3+} phosphor”, J. Lumin., Vol. 251, pp 119201, 2011
10. W. Zhang et al., ”Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline Y_2SiO_5 :Eu^{3+}”, Chem. Phys. Lett., Vol. 292, pp. 133–136, 1998
11. M.D. Dramicanin, B. Viana, Z. Andri c, V. Djokovic , A.S. Luyt, “Synthesis of $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ nanoparticles from a hydrothermally prepared silica sol”, J. Alloys Compd, vol. 464, pp.357-360, 2008
12. Koen Binnemans, “Interpretation of europium(III) spectra”, Coord. Chem. Rev., Vol 295, pp.1–45, 2015
13. P K Dewangan and S Bhushan, “Voltage and frequency dependence of electroluminescence in some ZnS mixed CaS and CaS mixed ZnS phosphors”, Indian J. Phys., Vol.73A (2), pp. 213-224, 1999
14. M. M. Afandi and J. Kim, "Full-Color AC-Driven Electroluminescences From Rare Earths-Doped $ZnGa_2O_4$ in MOS Structure," IEEE Electron Device Letters, Vol. 44, pp. 484-487, 2023

접수일: 2023년 3월 5일, 심사일: 2023년 3월 16일,
게재확정일: 2023년 3월 22일