

Luminescence properties of $(Y, Zn)_2O_3 : Eu^{3+}$ red phosphor as the effect of Zn ion

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

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

(Received October 31, 2008)

(Accepted November 17, 2008)

Abstract To enhance the luminescence properties, the red phosphor composed of $(Y, Zn)_2O_3 : Eu^{3+}$ as doping concentration of Zn ion is synthesized at 1200°C for 6 hrs in air atmosphere by conventional solid reaction method. As a result of the red phosphor $(Y, Zn)_2O_3 : Eu^{3+}$ is measured X-ray diffraction (XRD), The main peak is nearly corresponded to the same as JCPDS card (No. 41-1105). When the doping concentration of Zn ion is more than 5 mol%, However, the ZnO peak is showed by XRD analysis. Therefore, when the doping concentration of Zn ion is less than 5 mol%, the Zn ion is well mixed in Y_2O_3 structure without the impurity phases. The photoluminescence (PL) properties is shown as this phosphor is excited in 254 nm region and the highest emission spectra of $(Y, Zn)_2O_3 : Eu^{3+}$ has shown in 612 nm region because of a typical energy transition (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) of Eu^{3+} ion. As the doping concentration of Zn ion is more than 10 mol%, the emission peak is suddenly decreased. when the highest emission peak as doping concentration of Zn ion is shown, the composition of this phosphor is $(Y_{0.95}, Zn_{0.05})_2O_3 : Eu^{3+}_{0.075}$ and the composition was analyzed by FE-SEM is confirmed from 0.4 to 3 μm .

Key words Red phosphor, luminescence properties, $(Y, Zn)_2O_3 : Eu^{3+}$, Zn ion

Zn ion의 영향에

$(Y, Zn)_2O_3 : Eu^{3+}$ 적색 형광체의 발광특성

송영현, 문지욱, 박우정,
성균관대학교 신소재공학과,
(2008년 10월 31일 접수)
(2008년 11월 17일 심사완료)

요약 본 연구에서는 자외선 영역에서 발광하는 우수한 특성의 적색 형광체를 얻기 위하여 고상 반응법으로 air 분위기에서 1200°C에서 6시간 동안 열처리하여 $(Y, Zn)_2O_3 : Eu^{3+}$ 를 Zn 이온의 농도 변화에 따라 실험하였다. $(Y, Zn)_2O_3 : Eu^{3+}$ 를 XRD에 의해 비교 분석한 결과 주요 peak들이 JCPDS card(No. 41-1105)와 거의 일치하는 것을 확인하였다. 그러나 Zn 이온의 농도가 5 mol% 이상일 때 XRD에서 ZnO의 peak이 관찰되는 것을 확인 하였다. 이로 인하여 Zn 이온의 농도가 5 mol% 이하일 때 불순물 상 없이 Y_2O_3 구조에 잘 고용되는 것을 확인하였다. $(Y, Zn)_2O_3 : Eu^{3+}$ 의 발광 peak은 여기 흡수 영역인 $\lambda_{ex} = 254 nm$ 를 기준으로 612 nm 영역에서 Eu^{3+} 이온의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 에 전형적인 에너지 천이에 의해 가장 강한 발광 peak을 나타내는 것을 확인하였으나 Zn 이온의 농도가 10 mol% 이상일 때 갑자기 발광 peak이 현저히 감소하는 것을 확인하였고 최대의 발광 peak을 가질 때 형광체의 조성은 $(Y_{0.95}, Zn_{0.05})_2O_3 : Eu^{3+}_{0.075}$ 이었고 입자 size는 0.4-3 μm 로 확인되었다.

1. 서론

최근, thin film transis r-liquid crystal display(TFT-LCD)의 구성요소인 CCFL(cold cathode fluorescence lamp), PDP(plasma display panel), EL(electroluminescence) 용 형광체가 큰 주목을 받고 있는 가운데, 특히 광변조 기능을 가지는 소자로서 발광원인 LCD용 백라이트

(backlight) 기술은 CCFL(cold cathode fluorescence lamp)를 광원으로 한다[1, 2]. 향후, LCD의 응용분야가 확대됨과 더불어 백라이트(backlight) 성능 측면에 대한 요구사항도 매우 다양해짐에 따라 휘도, 장수명화와 함께 주광하에서 사용이 가능한 고휘도, 고명암비, 넓은 온도 범위의 사용 환경하에서 안정된 광출력을 가져야하는 것 등이 요구되고 있으며, LCD-TV 시장확대에 따라, PDP 및 CRT 등 경쟁 매체에 대응하기 위해서는 색 재현 범위를 NTSC(National Television System Committee) 대비 95% 이상이 요구되어 고색 재현성 CCFL 개발을 하기 위해서는 고효율 신 조성의 형광체가 필수적이다

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

[3-5].

이러한 LCD의 특성을 향상시키기 위한 하나의 효율적인 방법으로써 광원의 발광 스펙트럼을 광학화하는 것이다. 이는 CCFL(cold cathode fluorescence lamp)에서 사용되는 형광체의 조성을 변화시킴으로써 휘도 및 그 특성을 향상시킬 수 있는데 특히, 적색 형광체의 조성을 변화시킴으로써 CCFL(cold cathode fluorescence lamp)에서의 형광체의 특성을 충족시키는 것이 가능하다. 본 연구에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위해서 종래에 사용하고 있는 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 적색 형광체에 넓은 밴드갭 에너지(3.3 eV)를 가지는 II-IV족의 화합물 반도체이며, 우수한 색도와 높은 전도성을 갖고, 효율적인 발광재료를 만드는데 상당한 응용이 가능한 Zn 이온의 농도를 변화시킴으로써 여기 흡수 영역인 254 nm 영역에서 기존 보다 발광효율이 좋은 형광체를 합성하였고, 이에 따라서 우수한 효율을 가지는 $(Y, Zn)_2O_3:Eu^{3+}$ 적색 형광체의 발광특성에 영향을 주는 Zn와 Eu 이온의 농도 변화에 따른 발광특성을 관찰하였다[6-9].

2. 실험 방법

본 연구에서 적색 형광체 $(Y, Zn)_2O_3:Eu^{3+}$ 를 얻기 위해 원료 물질로써 Y_2O_3 (99.99 %, High Purity Chemical, Japan), ZnO (99.99 %, High Purity Chemical, Japan), Eu_2O_3 (99.9 %, High Purity Chemical, Japan)를 사용하여 일반적인 고상반응법을 이용하여 합성하였다. 적색 형광체인 $(Y, Zn)_2O_3:Eu^{3+}$ 가 일정한 조성이 되도록 전자저울을 이용하여 칭량한 다음, 칭량한 원료물질을 마노 유발을 이용하여 혼합 및 분쇄 하였다. 이후 알루미늄 도가니를 이용하여 air 분위기에서 $1200^\circ C$ 에서 6시간 동안 열처리 하여 본 연구의 형광체를 합성하였다. 이때 승온 속도는 분당 $5^\circ C$ 로 설정하였고 Eu^{3+} 의 농도는 7.5 mol%로 고정하였다. 합성된 형광체 시료의 결정성을 확인하기 위해서 X-선 회절 분석기(XRD, Cu K_{α} , 12 kW, Rigaku, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 입자의 형상을 관찰하기 위해 전계 주사현미경(FE-SEM, JEOL, JSM7500F, Japan)을 이용하여 측정하였다. 또한, 형광체의 발광특성을 분석하기 위하여 500 W Xenon 방전램프를 사용하는 Photoluminescence spectrometer(PSI, Korea) 장비를 사용하여 여기 및 발광 스펙트럼을 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 고상 반응법에 의해 air 분위기에서 $1200^\circ C$

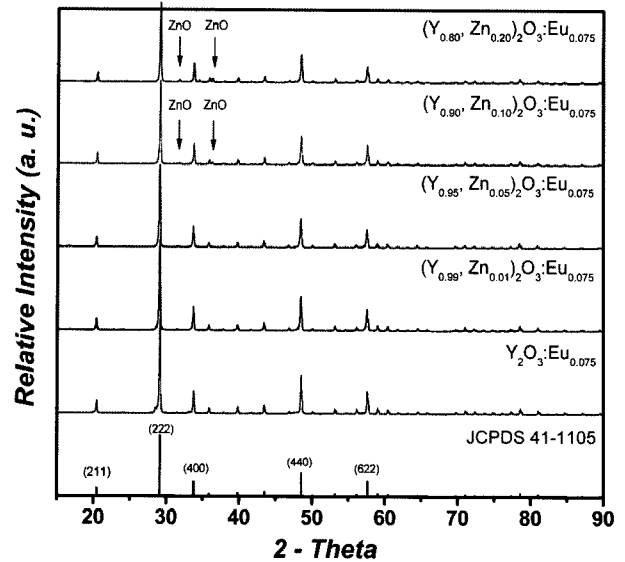


Fig. 1. The XRD Pattern of $(Y, Zn)_2O_3:Eu^{3+}$ compared to $Y_2O_3:Eu^{3+}$ at $1200^\circ C$ for 6 hrs in air atmosphere.

에서 6시간 동안 열처리되어 합성된 Zn 이온의 농도 변화에 따른 $(Y, Zn)_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체가 완벽하게 합성되었는지를 확인하기 위하여 각 시료들의 XRD 분석을 시행하였다. JCPDS card(No. 41-1105)에 따르면 Y_2O_3 는 전형적인 cubic structure이며, 공간군은 Ia_3 이며, 이들의 격자상수는 $a = 1.060$ nm인 물질로써 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 와 $(Y, Zn)_2O_3:Eu^{3+}$ 을 비교 분석한 결과, Zn 이온들의 농도가 5 mol% 이하일 때 불순물 상 없이 Y_2O_3 구조에 잘 고용되는 것을 확인 할 수 있었으며, 특히 Zn 이온의 농도가 5 mol% 미만에서는 Zn 이온들이 불순물 상을 형성하지 않고, Y_2O_3 구조에 완벽하게 고용되어진 것으로 관찰되어지나 Zn 이온의 농도가 5 mol% 이상부터 ZnO peak이 관찰되는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 2는 고상 반응법에 의하여 열처리된 Y_2O_3 의 Eu^{3+} 의 농도에 따른 적색 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 2(a)의 여기 스펙트럼을 관찰하였을 때 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 는 자외선 영역을 기준으로 $Eu^{3+}-O^{2-}$ 의 에너지 천이에 의하여 CTB(Charge Transfer Band)가 나타나고, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_9$ (362 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$ (381 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ (415 nm)의 에너지 천이에 기인하는 peak임을 확인하였다. Fig. 2(b)의 발광 스펙트럼은 여기 흡수영역인 $\lambda_{ex} = 254$ nm 기준으로 Y_2O_3 cubic 구조에 고용된 Eu^{3+} 이온이 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (591 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (612 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (630 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (710 nm)의 에너지 천이에 기인하였고, Y_2O_3 cubic 구조에 고용된 Eu^{3+} 의 농도가 증가할수록 발광 스펙트럼이 증가하였으며, 특히 Eu^{3+} 의 농도가 7.5 mol% 일때 가장 우수한 발광강도가 나타나는 것을 확인하였다. 그러나 Eu^{3+} 의 농도가 10 mol% 이상 일 때

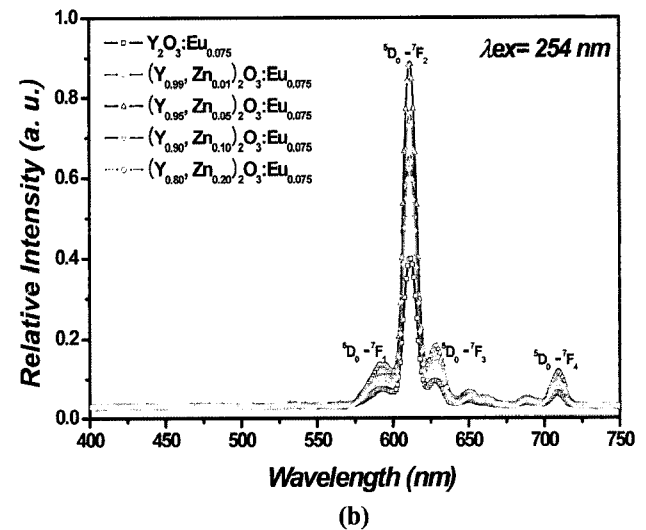
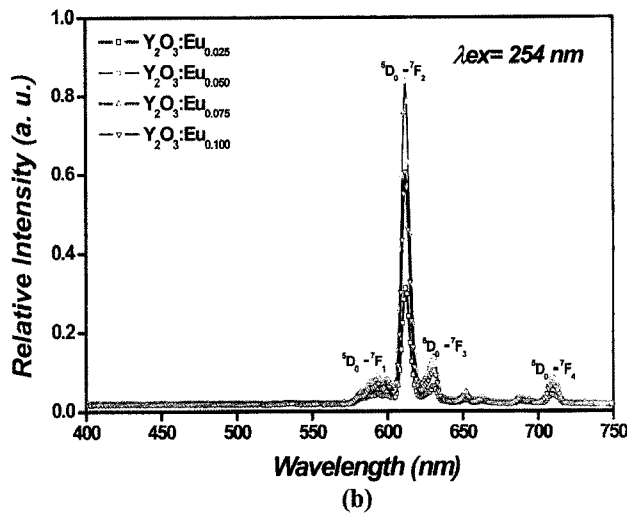
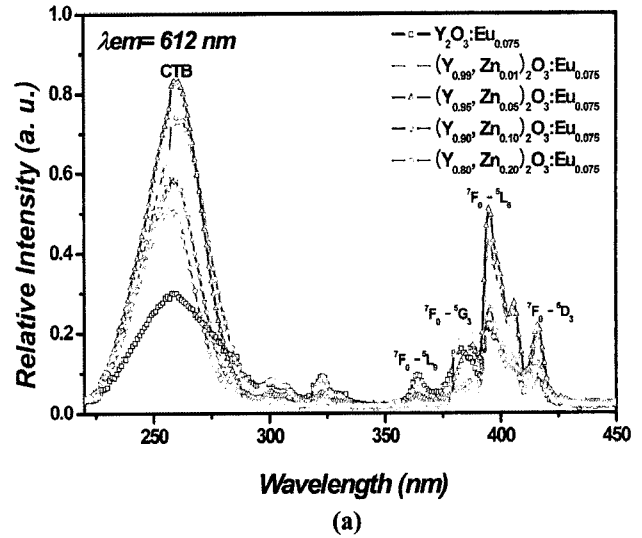
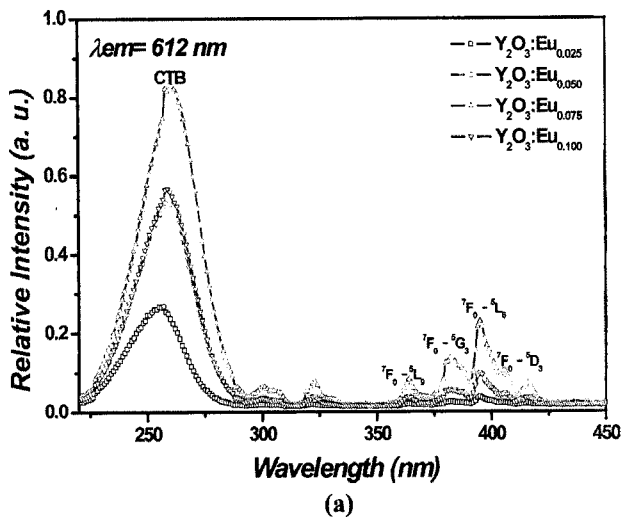


Fig. 2. Comparison with (a) excitation spectra ($\lambda_{em} = 612$ nm) and (b) emission spectra ($\lambda_{ex} = 254$ nm) of $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ phosphor as Eu^{3+} concentration at $1200^\circ C$ for 6 hrs in air atmosphere.

Fig. 3. Comparison with (a) excitation spectra ($\lambda_{em} = 612$ nm) and (b) emission spectra ($\lambda_{ex} = 254$ nm) of $(Y, Zn)_2O_3 : Eu^{3+}$ phosphor that is fixed by Eu^{3+} as the change of Zn concentration at $1200^\circ C$ for 6 hrs in air atmosphere.

발광특성이 현저히 저하되는데 이는 적당량 이상의 activator가 첨가될 때 형광체의 구조적 불균일에 의하여 발광강도가 저하되는 것으로 보아 활성 이온인 Eu^{3+} 의 양이 증가함에 따라 이웃하는 산소에 최근 접하고 산소의 빈자리가 형성됨에 따라 이웃하는 활성 이온들 사이 전자 쌍극자 상호작용의 증가를 유발함에 따라 이온대를 형성하여 비발광 중심이나 킬러로 작용한다고 보고 되어 지고 있는 것으로 보아 Y_2O_3 구조에 고용된 Eu^{3+} 이온의 농도가 10 mol% 이상일 때 발광특성이 현저히 저하되는 것을 관찰하였다 [10].

Fig. 3은 고상 반응법에 의하여 합성된 Eu^{3+} 의 농도가 7.5 mol%로 고정된 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 의 형광체에 Zn 이온을 1~20 mol%로 첨가하여 각 시료들의 여기 및 발광 스펙트럼을 상온에서 분석하였다. Fig. 3(a)의 여기 스펙트럼은 자외선 영역에서 Zn 이온의 농도가 증가함에 따라 여기 스펙트럼의 강도가 증가함을 볼 수 있었으며, 이는 $7F_0 \rightarrow 5L_6$ (362 nm), $7F_0 \rightarrow 5G_3$ (381 nm), $7F_0 \rightarrow 5L_4$ (394 nm),

$7F_0 \rightarrow 5D_3$ (415 nm) 에너지 천이에 기인함을 알 수 있었고, Fig. 3(b)로부터 $\lambda_{ex} = 254$ nm 기준으로 Zn 이온의 농도에 따른 발광 스펙트럼을 관찰 하였을 때도 $5D_0 \rightarrow 7F_1$ (591 nm), $5D_0 \rightarrow 7F_2$ (612 nm), $5D_0 \rightarrow 7F_3$ (630 nm), $5D_0 \rightarrow 7F_4$ (710 nm)의 에너지 천이에 의해 612 nm 영역에서 가장 우수한 발광특성을 보였으며, 파장의 이동은 관찰할 수 없었다. 이로 인하여 Zn 이온이 도핑된 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 시료를 도핑되지 않은 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 와 비교해 볼 때 $\lambda_{ex} = 254$ nm 영역에서 상대적으로 발광 스펙트럼의 강도가 증가하는 것을 확인 할 수 있었으며, $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 에 고용된 Zn 이온의 농도가 5 mol% 일 때 발광특성이 가장 우수한 것을 확인 하였다. 그러나 Zn 이온의 농도가 10 mol% 이상 일 때 갑자기 발광특성이 감소됨을 확인할 수 있었는데, 이는 활성제의 도핑 농도가 모체의 최대 고용량 이상이 되면 luminescence killer 역할을 하게

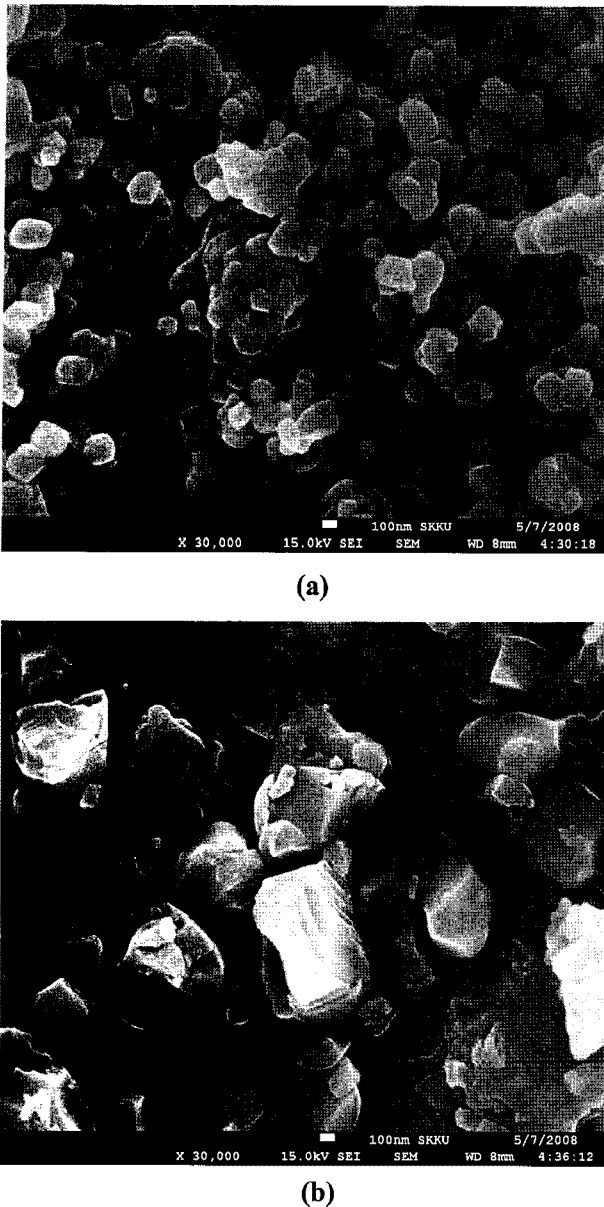


Fig. 4. FE-SEM image compared to (a) $Y_2O_3:Eu^{3+}$ and (b) $(Y_{0.95}, Zn_{0.05})_2O_3:Eu^{3+}$ at $1200^\circ C$ for 6 hrs in air atmosphere.

되어 발광효율을 저하시키는 것으로 보고 되어지고 있는 것으로 보아 $(Y_{1-x}, Zn_x)_2O_3:Eu^{3+}_{0.075}$ 의 조성을 가지는 형광체에서 Zn 이온의 농도가 10 mol% 이상일때 발광강도가 저하되는 것을 확인 할 수 있었다[11].

Fig. 4는 고상 반응법에 의해 air 분위기에서 $1200^\circ C$ 에서 6시간 동안 열처리된 (a) $Y_2O_3:Eu^{3+}_{0.075}$ 와 (b) $(Y_{0.95}, Zn_{0.05})_2O_3:Eu^{3+}_{0.075}$ 의 표면을 전계 주사현미경(FE-SEM)을 이용하여 분석한 결과이다. Fig. 4(a)에서는 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 시료의 입자의 형태는 불균일 하지만 거의 구형의 형태로 관찰되었고, 입자의 평균 size는 약 $0.1\sim 1\mu m$ 로 확인 되었으며, Fig. 4(b)로부터 $(Y_{0.95}, Zn_{0.05})_2O_3:Eu^{3+}_{0.075}$ 의 입자는 크게 성장되어져 있었으며, 대략 $0.4\sim 3\mu m$ 인 것으로 확인되었다. 본 연구에서 Fig. 3에서의 발광특성과

Fig. 4의 입자들과의 관계를 비교해 볼 때, 발광특성은 입자의 분포, 분산, 크기, 표면에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었으며, 입자가 상대적으로 큰 $(Y, Zn)_2O_3:Eu^{3+}$ 가 발광특성이 훨씬 우수한 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 CCFL(cold cathode fluorescence lamp) 용으로 쓰이며, 자외선 영역에서 우수한 발광강도를 보이는 적색 형광체를 얻기 위하여 고상 반응법으로 air 분위기에서 $1200^\circ C$ 에서 6시간 동안 열처리된 $(Y, Zn)_2O_3:Eu^{3+}$ 의 특성을 관찰하였다. 이 때 적색 형광체의 발광 peak은 Eu^{3+} 이온의 영향에 의하여 612 nm 영역에서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 에너지 천이에 의하여 강한 발광 peak이 관찰되었고, Zn 이온의 농도가 증가 할수록 발광강도가 향상 되는 것이 관찰되었다. Zn 이온의 농도가 10 mol% 이상일 때 발광효율이 갑자기 저하되는 것으로 보아 Zn가 적당량 이상 첨가되면 형광체의 구조적 불균일성의 증가에 따라 Zn가 luminescence killer로 작용하여 발광강도가 현저히 감소함을 확인할 수 있었다. 또한, Zn 이온의 영향에 의하여 최적 조건의 발광특성을 관찰하였을 때 본 연구의 시료의 조성이 $(Y_{0.95}, Zn_{0.05})_2O_3:Eu^{3+}_{0.075}$ 일 때 가장 우수한 적색 발광특성이 관찰되는 것을 확인 하였다.

참 고 문 헌

- [1] K. Kang, S.H. Huang, X.W. Huang, W.D. Zhuang, F.T. You, S.S. Zhang and H.Q. He, "Preparation for a new green-emitting phosphor for cold cathode fluorescent lamp", *Journal of Luminescence* 122-123 (2007) 804.
- [2] S. Yin, M. Shinozaki and T. Sato, "Synthesis and characterization of wire-like and near-spherical Eu_2O_3 -doped Y_2O_3 phosphors by solvothermal reaction", *Journal of Luminescence* 126 (2007) 427.
- [3] C.R. Ronda, "Phosphor for lamps and displays: an applicational view", *Journal of Alloys and Compounds* 225 (1995) 534.
- [4] K.Y. Jung, K.H. Han and Y.S. Ko, "Cathodoluminescence characteristics of particles and film of $(Y, Zn)_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor prepared by spray pyrolysis", *Journal of Luminescence* 127 (2007) 391.
- [5] T. Okumura, A. Tagaya and Y. Koike, "Highly-efficient backlight for liquid crystal display having no optical films", *Applied Physics Letters* 83 (2003) 13.
- [6] Z. Wang, H. Liang, M. Gong and Q. Su, "A potential red-emitting phosphor for LED solid-state lighting", *Electrochemical and Solid-State Letters* 8(4) (2005) H33.
- [7] L. Robindro Singh, R.S. Ningthoujam, V. Sudarsan, S.

- Dorendrajit Singh and S.K. Kulshreshth, "Probing of surface Eu^{3+} ions present in $ZnO : Eu^{3+}$ nanoparticles by covering $ZnO : Eu$ core with Y_2O_3 shell: Luminescence study", *Journal of Luminescence* 128 (2008) 1544.
- [8] S.H. Shin, J.H. Kang, D.Y. Jeon, S.H. Choi, S.H. Lee, Y.C. You and D.S. Zang, "Cathodoluminescence change of $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ phosphor by incorporation of Zn ions", *Solid State Communications* 135 (2005) 30.
- [9] S. Sakuma, H. Kominami, Y. Neo, T. Aoki, Y. Nakanishi and H. Mimura, "Effect of La and Zn addition on $Y_2O_3 : Eu$ phosphors", *Applied Surface Science* 244 (2005) 458.
- [10] S. Shinoya, *et al.*, *Phosphor Handbook*, CRC Press, New York (1999).
- [11] W.J. Park, Y.H. Song, J.W. Moon and D.H. Yoon, "Luminescence characterization of $YVO_4 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$ red phosphor by rapid microwave heating synthesis", *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 18 (2008) 169.