

청색 형광체 $Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ 의 합성과 발광 특성

조신희*

녹색융합기술센터, 신라대학교 공과대학 전자재료공학과, 부산 617-736

(2011년 2월 2일 받음, 2011년 3월 26일 수정, 2011년 3월 29일 확정)

$Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ 세라믹 청색 형광체를 고상 반응법을 사용하여 Ce^{3+} 이온의 농도를 변화시키면서 합성하였다. 청색 형광체의 결정 구조, 표면 형상과 광학 특성은 각각 X-선 회절 장치(XRD), 주사전자현미경, 광여기 및 발광 분광기를 사용하여 측정하였다. XRD 결과로부터 합성된 모든 형광체 분말의 주 피크는 (401)와 (312)면에서 발생한 회절 신호이었다. 광학 특성의 경우에, Ce^{3+} 이온의 농도비가 0.10 mol일 때 여기 스펙트럼은 243 nm에서 발생하였고, 469 nm에 피크를 갖는 최대의 청색 형광 스펙트럼이 관측되었다.

주제어 : 청색 형광체, $YBO_3:Ce$, 발광

I. 서 론

란탄 계열 원소(lanthanide)가 도핑된 형광체는 진공 자외선(vacuum ultraviolet)으로 여기될 때 높은 발광 효율과 우수한 색 순도를 나타내기 때문에 평판 디스플레이, 형광 램프와 플라즈마 디스플레이 패널(plasma display panel, PDP)에 사용할 수 있는 발광 물질로 주목받고 있다 [1-2]. 이러한 형광체에서 관측되는 발광 현상은 활성체로 첨가된 3가의 양이온인 란탄 계열 이온의 f-f 혹은 f-d 전이에 의하여 발생하며, 발광 신호의 세기는 모체 결정의 특성과 자리(site) 대칭성에 의존한다. 일반적으로 란탄 계열 이온이 도핑된 형광체 분말은 덩어리로 뭉쳐지지 않고, 크기 분포가 좁고, 비교적 규칙적인 형태를 보여 우수한 발광 특성을 갖는 것으로 보고되고 있다 [3].

최근에 다수의 연구자들은 가시광 영역에서 빛을 방출하는 다양한 모체(host) 결정을 기반으로 하는 형광체 세라믹의 합성을 제안하고 있다 [4-5]. 이 중에서, 란탄계열 이온이 첨가된 인산염(phosphate)과 규산염(silicate)을 기반으로 하는 모체 결정은 높은 발광 수율을 보였다. 특히, Eu^{2+} 가 도핑된 스트론튬 규산염(strontium silicate) Sr_2SiO_4 은 황색 형광체로 개발되어 이것을 청색 GaN LED 칩 상부에 도포하였을 때 고효율의 백색 발광을 나타내었으며 [6], Mn^{2+} 가 첨가된 아연 규산염(zinc silicate) 형광체는 Zn^{2+} 와 Mn^{2+} 이온의 반경 크기가 비슷하여 활성체인 Mn^{2+} 이온

이 모체에 있는 Zn^{2+} 이온을 치환하여 강한 녹색 발광을 나타내었다 [7]. 그러나 이러한 형광체들은 비교적 긴 수 ms (10^{-3} 초)의 잔광 시간(decay time)을 가지고 있어서 PDP에 응용하기에는 상당히 제한적이다.

이러한 문제점을 해결하고자 최근에 붕산염계(borate)를 모체로 갖는 형광체 개발에 상당한 관심이 집중되고 있다. 붕산염계 형광체는 다른 모체의 형광체보다 짧은 잔광 시간을 갖고, 화학적으로 안정하여 발광 효율이 우수한 것으로 발표되고 있다 [8-10]. Chadeyron-Bertrand 등 [8]은 습식법과 스프레이 코팅 장치를 사용하여 $LuBO_3$ 모체 결정에 Eu^{3+} 와 Ce^{3+} 이온을 도핑하여 기판 온도의 변화에 따른 형광체 분말과 박막의 결정 구조와 광학적 특성을 조사하였다. 그들은 형광체 분말과 박막의 결정화 과정을 각각 750°C와 700°C에서 관측하였으며, 오르토 붕산염 상(orthoborate phase)은 1,100°C에서 발생함을 제시하였다. Li 등 [9]은 수열 반응법(hydrothermal reaction)을 사용하여 Tb^{3+} 이온을 YBO_3 모체 결정에 첨가하여 녹색 형광체를 제조하였으며, Tb^{3+} 의 농도가 증가함에 따라 녹색 형광체의 발광 세기가 점점 증가하여 Tb^{3+} 이온의 농도가 20%에서 최대의 발광 세기를 나타내었으며, 그 이후에는 발광 세기가 현저히 감소하였다. Lu 등 [10]은 마이크로에멀전(microemulsion) 방법으로 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) 모체에 Eu^{3+} 이온을 첨가하여 적색 형광체 분말을 제조하였다. 하소 온도 1,000°C에서 합성한 분말의 경우에 590 nm에 피

* [전자우편] scho@silla.ac.kr

크를 갖는 YAG의 발광과 613 nm에 피크를 갖는 $Y_4Al_2O_9$ (YAM)에 의한 발광을 동시에 관측하였다. 하소 온도가 1,400°C로 증가함에 따라 YAG의 발광 세기는 더욱 증가하였으나 YAM의 발광 세기는 현저히 감소함을 관측하였다.

본 연구에서는 이트륨 붕산염계(yttrium borates)인 YBO_3 모체 결정에 Ce^{3+} 이온의 농도를 선택적으로 주입하여 발광 효율이 높은 청색 형광체를 합성하고자 한다. Ce^{3+} 이온은 반전성(parity)이 허용되는 4f-5d 전이를 하는 전형적인 희토류(rare-earth) 이온으로 알려져 있으며, 희토류 이온이 첨가된 붕산염계는 용이한 합성, 우수한 화학적 안정성, 진공자외선 영역에서의 높은 흡수율을 나타내기 때문에 디스플레이, 광전 소자, 섬광체(scintillator), 열량 측정(calorimetry)과 같은 영역에 응용될 좋은 물질로 부상하고 있다. Ce^{3+} 이온의 함량에 따라 합성된 청색 형광체 분말의 결정 구조, 표면 특성, 형광 및 여기 스펙트럼을 조사하였다.

II. 실험방법

$Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ 형광체 분말 시료는 Ce^{3+} 의 함량을 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol로 변화시키면서 합성하였다. 초기 물질인 Y_2O_3 (99.99%), H_3BO_3 (99.99%), CeO_2 (99.9%)를 화학적량으로 준비하여 혼합하였다. 혼합한 물질을 에탄올, ZrO_2 볼과 함께 플라스틱 사발(bowl)에 넣고, 400 rpm의 속도로 30시간 볼밀(ball-mill) 작업을 수행하였다. 혼합된 분말에서 ZrO 볼을 걸러낸 다음에 60°C의 건조로에서 24시간 건조하였다. 건조된 시료를 막자 사발에 넣고 잘게 갈아서 체로 걸러낸 후에 세라믹 도가니에 담아 전기로에 장입하여 매분당 5°C의 비율로 온도를 증가시켜 일정한 500°C에서 5시간 동안 하소 공정을 실시한 후에, 계속 온도를 증가시켜 1,100°C에서 5시간 동안 소결하였다. 소결된 시료는 급속열처리 장치에서 20 sccm의 혼합가스(질소 96%, 수소 4%)를 공급하여 950°C에서 2시간 동안 환원 처리하였다.

형광체 분말의 결정 구조는 $Cu-K\alpha$ 복사선(파장: 1.54 Å)을 사용하여 X-선 회절(X-ray diffraction: XRD, Shimadzu XRD-6000) 측정으로 조사하였으며, 이때 X-선의 산란각 2θ 은 10~70° 영역에서 매초당 0.02°의 주사 속도로 측정하였다. 형광체의 표면 형상은 주사전자현미경(scanning

electron microscopy: SEM, Hitachi S4300 FE-SEM)을 사용하여 촬영하였고, 발광 스펙트럼은 243 nm의 자외선 여기 파장을 갖는 Xenon 램프를 광원으로 갖는 형광 광도계(Shimadzu RF-5301PC)를 사용하여 상온에서 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Ce^{3+} 의 함량비 $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ mol에 따른 $Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ 형광체 분말 시료의 X-선 회절 결과를 나타낸 것이다. Ce^{3+} 의 함량이 0 mol인 경우에, 주 피크는 27.3°와 29.2°에 피크를 갖는 (401)와 (312)면에서 발생한 회절 신호들이었고, 상대적으로 약한 회절 세기를 갖는 20.2°, 34.2°, 48.6°, 49.9°, 52.7°, 57.6°에 중심을 둔 (003), (512), (116), (020), (408), (421)면의 신호들이 관측되었다. 이것은 JCPDS (50-1745) 결과와 일치하므로 합성한 형광체 분말이 단사정계의 결정 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. Ce^{3+} 의 함량이 0.05에서 0.15 mol로 증가함에 따라 주된 (312)면의 회절 신호의 세기는 점차적으로 증가하였으나, 0.20 mol에서 갑자기 감소하였다. 여기서 반치폭(full width at half maximum: FWHM)의 크기는 0.194°이었다.

Fig. 2는 (312)면에서 회절된 피크의 정보를 잘 알려진 Scherrer의 식 [11],

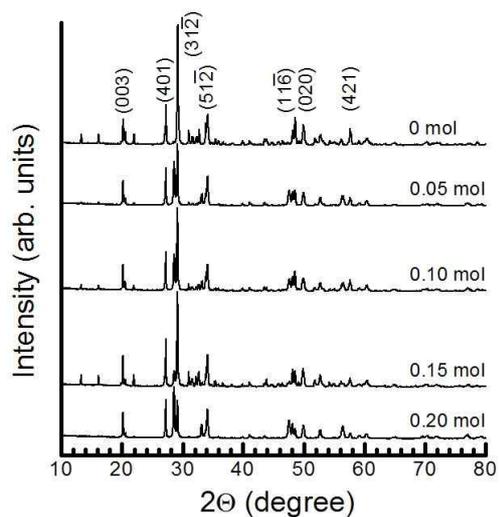


Figure 1. XRD patterns of $Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ phosphor powders synthesized with different Ce^{3+} concentrations.

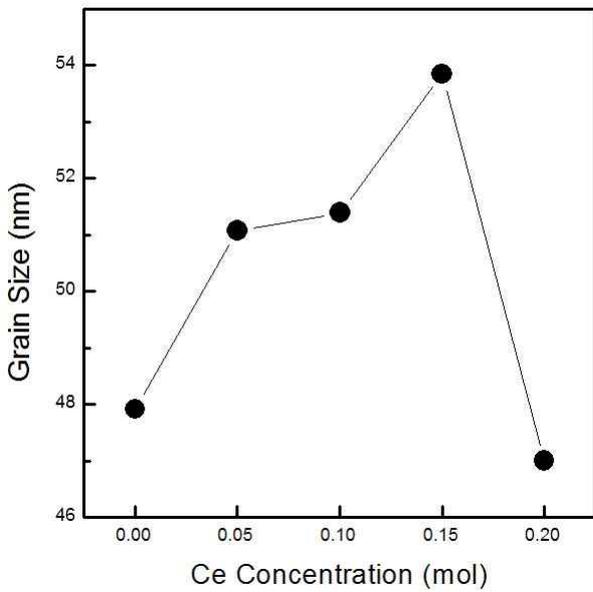


Figure 2. The size of crystalline grains for $Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ phosphors synthesized with various Ce^{3+} concentrations calculated by using the Scherrer formula.

$$d = C \frac{\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

에 대입하여 계산한 결정 입자의 평균 크기 d 를 나타낸 것이다. 여기서 C 는 상수값 1, λ 는 XRD 측정에 사용한 입사하는 X-선의 파장 1.54 Å, B 는 라디안의 단위로 표현한 XRD 회절 신호의 반치폭, θ 는 Bragg 회절각을 의미한다. Ce^{3+} 의 함량이 0 mol인 경우에, 식 (1)을 사용하여 계산한 결정 입자의 평균 크기는 48 nm 이었다. Ce^{3+} 의 함량이 0.05 mol에서 0.15 mol로 증가함에 따라 결정 입자의 크기도 점점 증가하여 0.15 mol에서 최대값을 나타내었으나, Ce^{3+} 의 함량을 더욱 증가시키자 결정 입자의 크기는 현저히 감소하였다.

Fig. 3은 Ce^{3+} 이온의 함유량 (a) 0, (b) 0.05, (c) 0.10, (d) 0.15, (e) 0.20 mol에 따른 $Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ 형광체 분말의 SEM 사진을 나타낸 것이다. Fig. 3(a)에 보이는 바와 같이, Ce^{3+} 의 함량이 0 mol인 경우에 결정 입자의 평균 크기는 약 250 nm 되는 긴 사다리꼴 형태를 갖는 입자들이 서로 결합된 형태를 보였다. Fig. 3(d)에서 보듯이, Ce^{3+} 이온의 함량이 0.15 mol로 증가함에 따라 결정 입자의 평균 크기는 증가하는 경향을 보였으며, 결정 입자의 모양은 사다리꼴 형태에서 모서리가 둥글게 깎인 구형으로 바뀌는

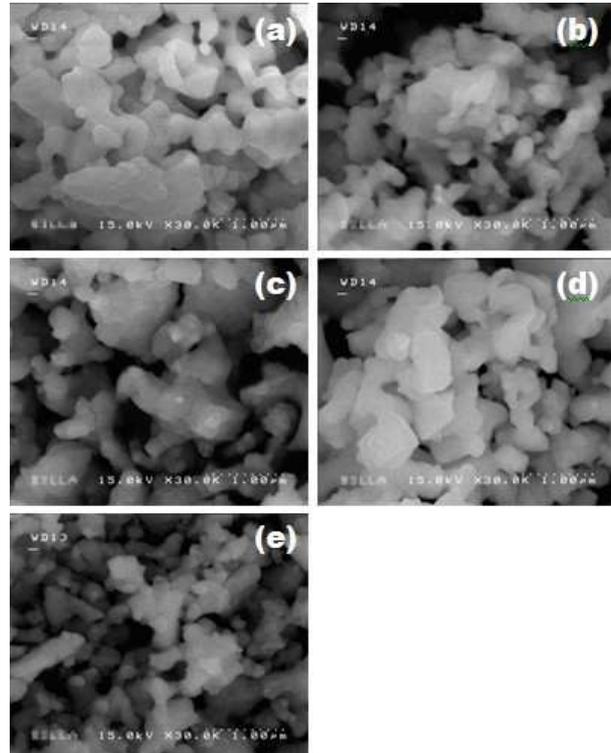


Figure 3. Surface SEM images of $Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ phosphor powders synthesized with various Ce^{3+} concentrations of: (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.10$, (d) $x=0.15$, and (e) $x=0.20$.

것을 관측할 수 있었다. Ce^{3+} 의 함량이 0.15 mol인 형광체 분말의 경우에 결정 입자의 평균 크기는 최대값을 나타내었는데, 그 값은 약 400 nm이었다. Ce^{3+} 이온의 함량이 0.20 mol에서 결정 입자의 형상은 더욱 구형에 가까웠고, 그 크기는 최소값을 나타내었다. SEM 사진으로 촬영한 형광체의 결정 입자들은 상부에서 측정됨으로써 작은 입자들이 서로 합쳐져 보이기 때문에 XRD 측정으로 계산한 결정 입자의 크기에 비해 큰 값을 주지만, Ce^{3+} 의 함량비가 0에서 0.15 mol로 증가할 때 결정 입자의 크기가 증가하고 0.20 mol에서 급격히 감소하는 경향은 두 측정에서 얻은 결과가 유사함을 나타낸다. 이 결과로부터, 적절한 Ce^{3+} 의 함량비를 선택하면 $Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ 청색 형광체의 결정 크기를 제어할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 Ce^{3+} 의 함량비에 따라 합성한 $Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ 형광체 시료를 파장 469 nm로 여기 시킨 형광여기(photo-luminescence excitation) 스펙트럼을 나타낸 것이다. Ce^{3+} 의 함량이 0.05 mol인 형광체 분말의 경우에 243 nm에 주 피크를 갖는 여기(excitation) 스펙트럼과 360 nm에 피크

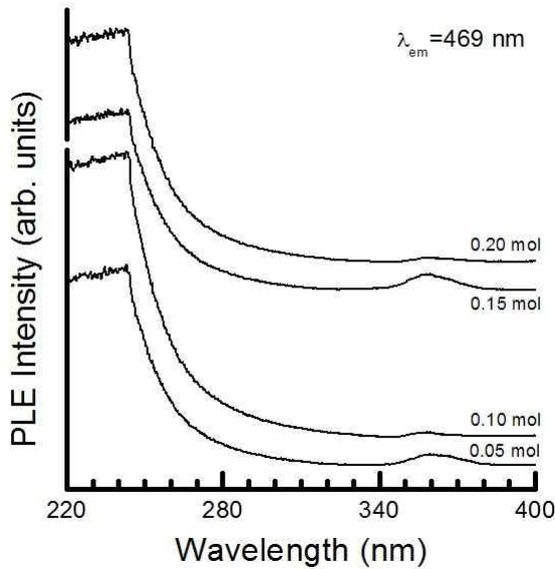


Figure 4. Photoluminescence excitation spectra of $Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ phosphors synthesized with various Ce^{3+} concentrations.

를 갖는 매우 약한 신호가 관측되었다. 측정된 여기 신호는 Ce^{3+} 이온이 바닥 상태(ground state) 2F_j ($j=7/2, 5/2$)에서 여기 상태인 5d 준위로 전이하면서 발생한 신호이다 [12]. 5d 준위는 결정장(crystal field)에 의하여 서로 분리되므로 243과 360 nm에 피크를 갖는 Ce^{3+} 이온의 흡수 밴드가 발생하였다 [13]. 이 결과는 Ce^{3+} 이온을 도핑한 YAG 형광체에서 관측된 결과와 유사하다 [14]. Ce^{3+} 의 함량비에 관계없이 모든 주 여기 스펙트럼은 관측되었고, Ce^{3+} 의 함량비가 증가함에 따라 여기 신호의 흡수 세기는 증가하여 0.10 mol에서 최대값을 나타내었고, 계속 Ce^{3+} 의 함량을 증가함에 따라 흡수 세기는 더 이상 증가하지 않았고, 감소하는 추세를 보였다.

Fig. 5는 파장 243 nm로 여기 시킨 Ce^{3+} 의 함량비에 따른 $Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ 형광체 분말의 형광(photoluminescence) 스펙트럼을 나타낸 것이다. Ce^{3+} 의 함량비에 관계없이 모든 시료는 파장 469 nm에 발광 세기가 가장 큰 피크를 갖는 청색 형광을 나타내었고, 주 피크를 중심으로 발광 세기가 상대적으로 약한 451, 483, 493 nm에 피크를 갖는 청색 형광 스펙트럼들이 관측되었다. 모든 발광 신호들은 Ce^{3+} 이온이 5d 준위의 가장 낮은 결정장 분리 성분 준위에서 바닥 상태 4f 준위로 전이하면서 방출된 스펙트럼들이다 [12]. 본 실험의 경우에 Ce^{3+} 의 함량이 0.10 mol일 때 469 nm에 중심을 둔 청색 발광 신호의 세기가 최대임을 확

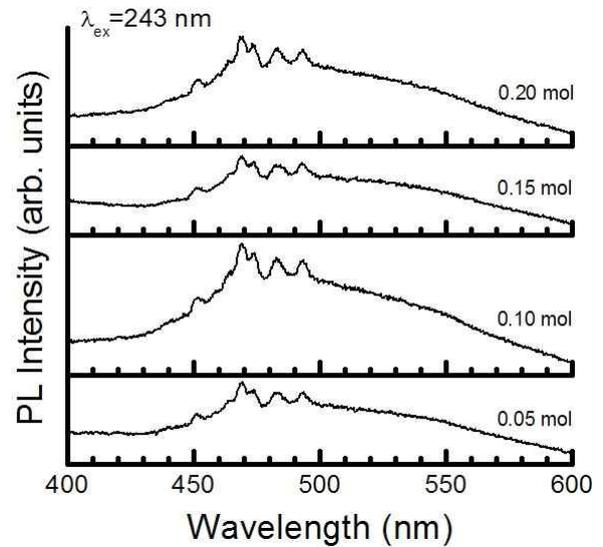


Figure 5. Photoluminescence spectra of $Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ phosphors synthesized with various Ce^{3+} concentrations.

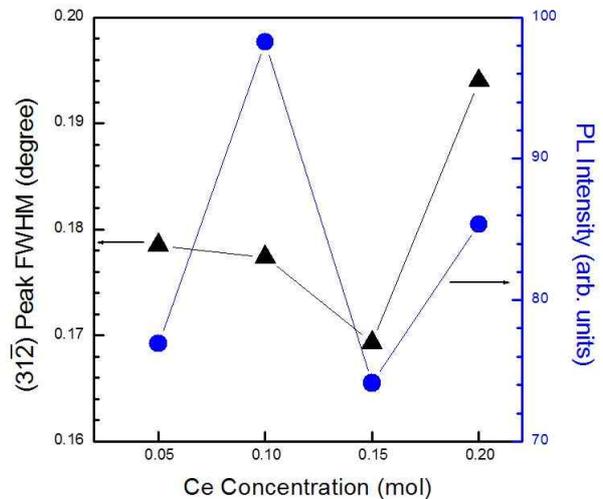


Figure 6. Relationship between the luminescence intensity and the FWHM of $(31\bar{2})$ peak of $Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ phosphors measured as a function of Ce^{3+} concentration.

인할 수 있었다. Ce^{3+} 의 함량이 0.20 mol인 형광체 분말의 발광 세기는 0.15 mol인 형광체 분말의 세기에 비해 약 1.2 배 증가하였다.

Fig. 6은 Ce^{3+} 의 함량비에 따른 Fig. 1의 XRD 측정에서 주 피크인 $(31\bar{2})$ 회절 피크의 반치폭과 469 nm에 중심을 둔 강한 청색 형광 세기의 상관 관계를 나타낸 것이다. 전반적으로 $(31\bar{2})$ 회절 피크의 반치폭과 청색 형광체의 발광 세기가 서로 비례하는 관계를 나타내었으며, Ce^{3+} 의 농도

가 0.10 mol인 형광체 시료가 가장 우수한 형광 효율을 나타냄을 볼 수 있었다. 이 결과로부터, 형광체의 발광 세기는 활성체인 Ce^{3+} 의 농도와 서로 밀접하게 관련되어 있음을 알 수 있다. 이것은 $Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ 청색 형광체 분말 합성시 Ce^{3+} 의 농도를 선택적으로 제어함으로써 결정 입자의 크기와 형광 세기를 조절할 수 있음을 제시한다.

IV. 결 론

고상 반응법을 사용하여 Ce^{3+} 의 함량비에 따른 $Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ 청색 형광체 분말을 합성하였으며, 그 형광체 분말의 결정 구조, 표면 형상과 광학적 특성을 조사하였다. XRD로 측정된 결정 구조의 경우에 (401)와 (31 $\bar{2}$)면에서 회절 무늬의 피크가 뚜렷하게 발생하였으며, Ce^{3+} 의 함량이 0.15 mol일 때 (31 $\bar{2}$)면의 회절 신호의 세기가 최대값을 나타내었다. SEM 측정을 통하여 Ce^{3+} 의 함량비가 증가할수록 결정 입자의 형상이 구형에 근접함을 확인하였다. $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$ 형광체는 243 nm에 주 흡수 파장을 나타내었으며, Ce^{3+} 이온이 5d \rightarrow 4f 전이를 하면서 방출하는 469 nm의 강한 청색 발광을 보였다.

참고문헌

- [1] J. Zhang and J. Lin, *J. Cryst. Growth* **271**, 207 (2004).
- [2] J. C. Zhang, Y. H. Wang, and X. Guo, *J. Lumin.* **122**, 980 (2007).
- [3] Y. P. Naik, M. Mohapatra, N. D. Dahale, T. K. Seshagiri, V. Natarajan, and S. V. Godbole, *J. Lumin.* **129**, 1225 (2009).
- [4] Y. Chen, J. Wang, X. Zhang, G. Zhang, M. Gong, and Q. Su, *Sens. Actuators B* **148**, 259 (2010).
- [5] L. Zhou, J. Shi, and M. Gong, *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 1471 (2007).
- [6] J. K. Park, M. A. Lim, C. H. Kim, H. D. Park, J. T. Park, and S. Y. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 683 (2003).
- [7] R. Selomulya, S. Ski, K. Pita, C. H. Kam, Q. Y. Zhang, and S. Buddhudu, *Mater. Sci. Eng. B* **100**, 136 (2003).
- [8] G. Chadeyron-Bertrand, D. Boyer, C. Dujardin, C. Mansury, and R. Mahiou, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **229**, 232 (2005).
- [9] Z. Li, J. Zeng, C. Chen, and Y. Li, *J. Cryst. Growth* **286**, 487 (2006).
- [10] C. H. Lu, C. H. Huang, and B. M. Cheng, *J. Alloys Compd.* **473**, 376 (2009).
- [11] M. A. Flores-Gonzalez, G. Ledoux, S. Roux, K. Lebbou, P. Perriat, and O. Tillement, *J. Solid State Chem.* **178**, 989 (2005).
- [12] S. Xu, L. Sun, Y. Zhang, H. Ju, S. Zhao, D. Deng, H. Wang, and B. Wang, *J. Rare Earths* **27**, 327 (2009).
- [13] N. Zhang, D. Wang, L. Li, Y. Meng, X. Zhang, and N. Ming, *J. Rare Earths* **24**, 294 (2006).
- [14] C. Liu, R. Yu, Z. Xu, J. Cai, X. Yan, and X. Luo, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **17**, 1093 (2007).

Synthesis and Photoluminescence Properties of Blue Phosphor $Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$

Shinho Cho*

Center for Green Fusion Technology and Department of Electronic Materials Engineering, Silla University, Busan 617-736

(Received February 2, 2011, Revised March 26, 2011, Accepted March 29, 2011)

$Y_{1-x}BO_3:Ce_x^{3+}$ ceramic phosphors were synthesized with changing the concentration of Ce^{3+} ion by using a solid-state reaction method. The crystal structure, surface morphology, and optical properties of the blue phosphors were investigated by using X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy, and photoluminescence and photoluminescence excitation spectrophotometry, respectively. The XRD results showed that the main peak of the phosphor powders occurs at (401)와 (31 $\bar{2}$) planes. As for the optical properties, the excitation spectrum occurred at 243 nm and the value of blue emission intensity peaking at 469 nm reached the maximum when the concentration of Ce^{3+} ion was 0.10 mol.

Keywords : Blue phosphor, $YBO_3:Ce$, Luminescence

* [E-mail] scho@silla.ac.kr