

화학적 방법에 의한 Ga₂O₃ 적색 형광체 분말의 제조

Preparation of Ga₂O₃ Red Phosphor Powders by Chemical Method

서강원, 박인용, 이종원, 김선태
(Kang Won Seo, In Yong Park, Jongwon Lee, Seontai Kim)

Abstract

Europium-activated Ga₂O₃ powders were prepared by modified "Pechini method" from mixed aqueous solutions of gallium nitrate, europium nitrate, ethylene glycol and citric acid. The formation process and structure of the phosphor powders were investigated by means of TG/DTA, XRD and SEM. It has been found that the phosphor powders were amorphous up to 500°C and changed into crystalline β -Ga₂O₃ phase above 600°C. The resulting nano-sized powders were obtained. Red luminescence in emission spectra were observed at room temperature.

Key Words : Phosphor, Ga₂O₃, Europium, Luminescence, Pechini Method

1. 서 론

최근 산화갈륨(Ga₂O₃)은 특히 TFEL(thin-film electroluminescence) 소자의 새로운 host 물질로서 많은 관심과 연구가 이루어지고 있다. 단사정(monoclinic) 구조인 β -Ga₂O₃ [6]는 wide bandgap ($E_g=4.7$ eV) [7] 물질로서 열적 안정성과 대기 중에서 습기의 영향을 받지 않고, 높은 발광 특성 등 많은 장점을 갖고 있다 [3,5]. 또한 첨가물에 따라 발광 특성을 다양하게 조절할 수 있어 Mn, Cr, Co 등 전이원소와 Eu, Nd, Sm, Dy, Ce, Er, Pr 등 희토류 원소를 도핑제로 사용되고 있다. [1-5,8]

EL의 host 물질로서 Ga₂O₃에 대해서는 대부분 박막을 제작하여 광학적 특성을 연구[1-5]하고 있으며, 분말을 이용한 연구로는 산화물을 이용한 고상 반응(solid-phase reaction)으로 Ga₂O₃ 분말을 합성하여 특성을 평가하고 있다 [8]. 일반적으로 고상 반응에 의해 얻어진 분말은 고온에서 부분적인 소결로 인해 대체로 입자크기가 출발물질의 것에 비해 큰 것이 특징이다. 따라서 입자 크기를 줄여주기 위해서는

고상 반응보다는 화학적 합성법을 이용하는 것이 나노크기의 입자를 제조하는 방법으로 알려져 있다. 나노 구조를 갖는 물질은 전통적인 bulk 물질과는 다른 특성을 발현할 수 있는 가능성을 갖고 있다. 이러한 관점에서 최근에 β -Ga₂O₃ nanowire에도 많은 관심을 보이고 있다 [9-12].

따라서 본 연구에서는 나노입자 크기를 갖는 형광체 분말을 합성하기 위하여 host 물질로서 Ga₂O₃를 선택하여 희토류 원소인 Eu³⁺ 이온을 dopant로 사용하였다. 나노미터 크기를 갖는 분체는 일명 "Pechini process"[13]를 이용하여 precursor(전구체) 분말을 합성하고 고온에서 하소하여 분말을 제조하고, 물리·화학적, 광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 출발물질

적색 분말 형광체의 host 물질로서 Ga₂O₃를 사용하였으며, doping ion로서는 Eu³⁺를 첨가하여 제조하였다. 출발물질로서는 Ga(NO₃)₃·xH₂O(Adrich Co., 99.9%), Eu(NO₃)₃·5H₂O(Adrich Co., 99+%), ethylene glycol(EG; Adrich Co., 99.9%), citric acid(CA; Adrich Co., 99%)를 사용하였다. Ga(NO₃)₃·

한밭대학교 신소재공학부
(대전시 유성구 덕명동 산 16-1)
Fax : 042-821-1244
E-mail : iypark@hanbat.ac.kr

$x\text{H}_2\text{O}$ 의 결정수 x 는 TG에 의한 중량감소로부터 계산한 결과 약 7.84이었다.

2.2 실험방법

$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말을 제조하기 위해서는 Pechini 방법[13]을 수정하여 이용하였다. $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 소량의 증류수에 용해시키고, 여기에 EG와 CA를 적정량 첨가하여 투명한 상태의 용액을 제조하고, 80°C 에서 30분간 가열한 후 100°C 에서 여분의 수분을 충분히 증발시켜 투명한 gel에 가까운 상태로 농축시켰다. 이 gel을 전기로를 사용하여 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 가열하여 유기물을 탄화하면 갈색의 다공성 gel이 얻어진다. 이 gel을 분쇄하여 precursor 분말로 사용하였다. precursor 분말을 여러 온도에서 하소(calcination)하여 물리화학적 특성 및 광학적 특성을 측정하였다.

2.3 특성평가

얻어진 precursor gel의 열적 특성은 TG/DTA를 사용하여 대기 중에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 측정하였다. 이 결과를 바탕으로 각 온도에서 하소하여 X-선 분말회절(XRD)를 통해 결정상의 형성과정을 추적하였다. 주사전자현미경(SEM)을 통해 소성온도 변화에 따른 분말의 미세구조를 관찰하였으며, 고온에서 하소한 시료에 대해서 photoluminescence(PL)를 통해 광학적 특성을 평가하였다.

3. 장

3.1 물리화학적 특성

Pechini 방법에 의해 얻어진 precursor 분말의 TG/DTA 결과를 그림 1에 나타냈다. 그림 1의 시료는 $(\text{Ga}+\text{Eu}):\text{EG}:\text{Ca}$ 의 몰 비가 1:1:1의 경우이며, 이들 비를 변화시키면, TG/DTA 결과에서 중량감소의 양과 각 반응의 피크 강도가 다소 다르게 나타나 다른 물리적, 광학적 특성은 거의 변화가 없었다. 저온에서의 흡열 반응(endothermic reaction)은 흡착수 또는 휘발성 유기물의 탈리에 따른 것이며, 402°C 및 556°C 의 발열 피크는 유기물의 분해 및 산화에 해당된다. 보다 고온인 813°C 에서 나타나는 발열 피크는 비정질 혹은 미결정질 물질이 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 로 결정화에 인한 것이라 사료된다.

그림 2는 precursor 분말을 여러 온도에서 하소하여 얻어진 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 500°C 이하에서는 전형적인 비정질(amorphous)의 회절도를 보

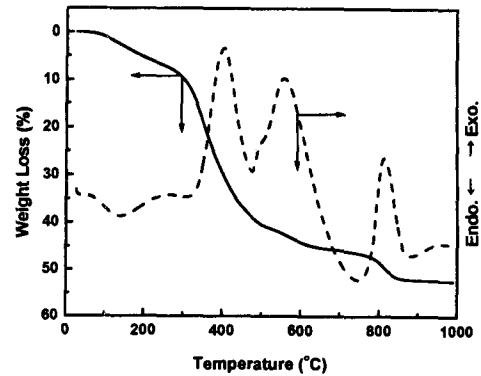


Fig. 1. TG/DTA curves of $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ precursor powder prepared by Pechini process.

보이며, 600°C 부터는 결정질인 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 상을 보여주고 있다. 하소 온도가 증가함에 따라 결정성(crystallinity)은 향상된다. 일반적으로 Ga_2O_3 는 능면정(rhombohedral) 구조를 갖는 저온상인 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 가 600°C 부근에서 단사정(monoclinic) 구조인 고온상의 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 로 전이한다고 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 저온상인 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 가 생성되지 않고 비정질에서 바로 고온상 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 로 전이하였다. 이는 그림 1의 TG/DTA 결과에서도 알 수 있듯이 유기물의 분해가 600°C 이상까지 지속되고 있으며, 600°C

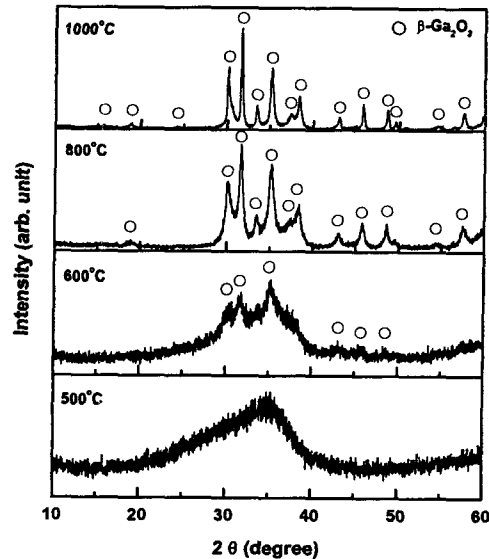


Fig. 2. XRD patterns of $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders calcined at various temperatures for 2 hrs.

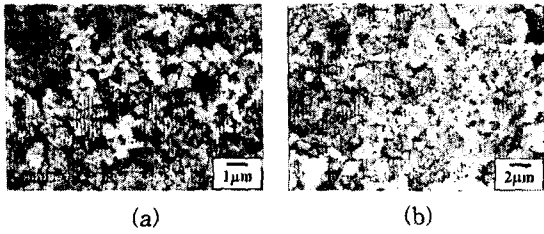


Fig. 3. SEM micrographs of $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor powders calcined at (a) 800°C and (b) 1000°C for 2 hrs.

에서 하소한 분말이 회색을 띄고 있어 열분해에 의해 생성된 탄소화합물이 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 상형성을 방해하고 있다고 사료된다.

하소하여 얻어진 형광체 분말을 SEM을 통하여 관찰한 미세 조직을 그림 3에 나타냈다. 열처리 온도가 상승하여도 입자 크기는 거의 변화가 없었으며, 입자들은 100 nm 이하로 구성되어 있었으며, 일부 μm 크기의 입자들로 나타났으나 이는 하소 후 분쇄하지 않은 상태이기 때문이다. 100 nm 크기의 입자들도 미세한 일차 입자들로 구성된 응집체를 관찰할 수 있었다.

3.2 광학적 특성

그림 4는 Ga_2O_3 에 Eu^{3+} 을 1~3% 도핑한 시료를 900°C 에서 2 시간 하소하여 얻어진 분말을 상온에서 He-Cd 레이저($\lambda = 325\text{ nm}$)를 광원으로 하여 PL을 측정된 결과이다. 또한 이들 doping 양을 달리한 precursor를 1000°C 에서 2시간 하소한 시료의 PL 스펙트럼을 그림 5에 나타낸다. PL 스펙트럼의 모양은

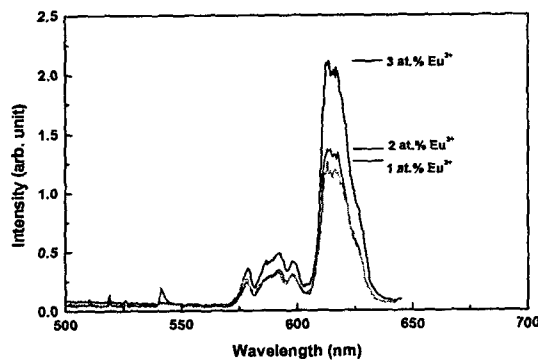


Fig. 4. PL spectra of $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor powders calcined at 900°C for 2 hrs.

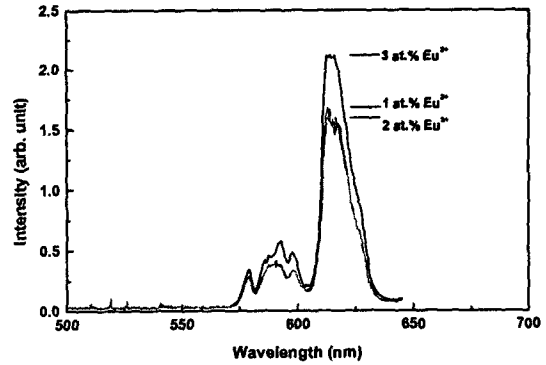


Fig. 5. PL spectra of $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor powders calcined at 1000°C for 2 hrs.

거의 같게 나타나며, 하소 온도에 따른 경향은 관찰할 수 없었다. 그림에서 589 nm 는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 의 전이를, 590 nm 전후는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 의 전이를 나타내며, $610\sim 620\text{ nm}$ 는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 의 전이에 기인한다. 이상의 PL 측정 결과로부터 Ga_2O_3 에 Eu^{3+} 을 도핑함으로써 nm 크기의 적색 형광체 분말의 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.

4. 결론

Pechini 방법을 이용하여 Ga_2O_3 에 Eu^{3+} 을 도핑하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 양이온과 유기화합물의 양을 변화시키면, 중량가스 등 열적 특성이 다소 변화하지만, 다른 성질은 변화가 없었다.
2. XRD에 의한 precursor의 결정화 거동은 일반적인 Ga_2O_3 의 저온상(α 형)에서 고온상(β 형)을 보이지 않고, 비정질 상에서 고온상인 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 로 직접 전이함을 관찰할 수 있었다.
3. SEM을 이용한 분말 입자의 미세 구조를 관찰한 결과 100 nm 이하의 입자들로 구성된 응집체를 확인할 수 있었다.
4. PL 측정 결과 host 물질인 Ga_2O_3 에 Eu^{3+} 을 도핑함으로써 적색 형광체를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 2000-1-30100-010-3) 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] T. Minami, T. Miyata, and Y. Sakagami, "TFEL devices using oxide thin films without vacuum process", *Surface and Coating Technology*, Vol. 108-109 No. 1-3, pp594-598, 1998.
- [2] T. Xiao, A.H. Kitai, G. Liu, a. Nakua, and J. Barbier, "Thin film electroluminescence in highly anisotropic oxide materials", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72 No. 25, pp3356-3358, 1998.
- [3] T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani, and T. Miyata, "Electroluminescent Devices with Ga₂O₃:Mn Thin-Film Emitting Layer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, L524-L526, 2000.
- [4] T. Miyata, T. Nakatani, and T. Minami, "Gallium oxide as host material for multicolor emitting phosphors", *J. Luminescence*, Vol. 87-89, pp1183-1185, 2000.
- [5] T. Miyata, T. Nakatani, and T. Minami, "Manganese-activated gallium oxide electroluminescent phosphor thin films prepared using various deposition methods", *Thin Solid Films*, Vol. 373 No. 1-2, pp145-149, 2000.
- [6] S. Geller, "Crystal Structure of β -Ga₂O₃", *J. Chem. Phys.*, Vol. 33 No. 3, pp676-684, 1960.
- [7] H. H. Tappin, "Optical Absorption and Photoconductivity in the Band Edge of β -Ga₂O₃", *Phys. Rev.*, Vol. 140 No. 1A, pp19-20, 1965.
- [8] H. Ryu and H. D. Park, "Luminescence Properties of Dy³⁺- (or Tm³⁺-) Doped Ga₂O₃ and ZnGa₂O₄ Phosphors", *Kor. J. Ceram.*, Vol. 3 No. 2, pp134-138, 1997.
- [9] X.C. Wu, W.H. Song, W.D. Huang, M.H. Pu, B. Zhao, Y.P. Sun and J.J. Du, "Crystalline gallium oxide nanowires: intensive blue light emitters", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 328 No. 1-2, pp5-9, 2000.
- [10] G.S. Park, W.B. Choi, J.M. Kim, Y.C. Choi, Y.H. Hee Lee, and C.B. Lim, "Structural investigation of gallium oxide (β -Ga₂O₃) nanowires grown by arc-discharge", *J. Crystal Growth*, Vol. 220 No. 4, pp494-500, 2000.
- [11] H.Z. Zhang, Y.C. Kong, Y.Z. Wang, X. Du, Z.G. Bai, J.J. Wang, D.P. Yu, Y. Ding, Q.L. Hang, and S.Q. Feng, "Ga₂O₃ nanowires prepared by physical evaporation", *Solid State Communications*, Vol. 109 No. 11, pp677-682, 1999.
- [12] W.Q. Han, P. Kohler-Redlich, F. Ernst, and M. Rühle, "Growth and microstructure of Ga₂O₃ nanorods", *Solid State Communications*, Vol. 115, pp527-529, 2000.
- [13] M. Pechini, U.S. Patent No. 3 330 697 (11 July 1967).
- [14] G. Wakefield, H.A. Keron, P.J. Dobson, and J.L. Hutchison, "Synthesis and Properties of Sub-50-nm Europium Oxide Nanoparticles", *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 215 No. 1, pp179-182, 1999.