

# 액상반응법으로 합성한 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 나노형광체의 열처리 온도에 따른 광학적 특성

박충식, 광민기\*, 윤승필\*\*, 홍성제\*, 한정인\*, 송요승  
한국항공대학교, 전자부품연구원\*, 한국외국어대학교\*\*

## The Optical Property of nano-sized $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ Phosphor using solution

### method

Chung-Sik Park, Min-Ki Kwak\*, Seung-Pil Yoon\*\*, Sung-Jei Hong\*  
Jeong-In Han\* and Yo-Seung Song  
Hankuk Aviation Uni., KETI\*, Hankuk Uni. of Foreign Studies.\*\*

### Abstract

본 연구에서는 저온 액상반응법을 이용하여 활성제  $Eu^{3+}$ 의 농도를 10wt%로 도핑하고 열처리를 각각 450, 700, 900°C로 1h 유지하여  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  나노형광체를 합성하였다. 제조된 형광체의 결정화, 입자크기를 XRD, BET로 분석하였고, 이들이 발광 휘도에 미치는 영향을 확인하였다. 또한 합성된 형광체의 PL(photoluminescence) 특성을 알아보기 위해 여기파장 254nm 의한 발광스펙트럼, 611nm에 의한 여기스펙트럼을 조사하였다. 발광 특성은 611nm에서 주 peak을 갖는  $Eu^{3+}$  이온에 의한  ${}^5D_0-{}^7F_{J(J=0,1,2)}$  전이에 기인된 전형적인 Red 형광체의 특성을 나타냈고, 입자크기는 평균 20-60nm정도이고, 발광강도는 열처리 온도가 증가함에 따라 향상되었다.

**Key Words** : 액상반응법, 나노형광체, PL

## 1. 서론

최근 평면 디스플레이의 급속한 성장으로 향상된 특성을 갖는 형광체가 요구되고 있다. 때문에 100nm 미만의 크기를 갖는 나노형광체가 활발히 연구되고 있는데, 이는 양자효과에 의한 광학적 특성의 향상을 기대하는 것이다.[1,2]

현재 형광체 합성 방법으로 고상법이 상용화 되고 있는데 이는 높은 반응온도, 긴 열처리 시간이 요구된다. 그래서 합성된 분말은 불규칙적인 형상에 뭉침 현상을 피할 수 없다. 또 다른 단점은 milling process에서 형광물질이 파괴되어 표면이 거칠어지면 형광체의 휘도가 감소한다. 이러한 단점을 보완하

기 위해 수많은 합성방법이 연구 되었는데[3-6], 본 실험에서도 형광분말을 합성하는데 액상반응법을 새로이 도입하였다. 액상반응법은 공정이 매우 간단하며 나노사이즈의 균일한 형상을 갖는 형광분말을 얻을 수 있다. 더불어 저온에서 이뤄지는 공정으로 형광체의 입자크기뿐만 아니라 발광 특성에 까지 제어할 수 있고[7], milling process의 필요도 없으며 불순물의 혼입이 매우 적다. 또한 활성제의 도핑량을 현저하게 증가시킬 수 있다.

본 연구에서는 액상반응법으로 나노크기의  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  형광분말을 합성하였는데, 소결시 온도를 변화시켜 열처리 온도에 따른 발광 특성을 평가해보았다.

## 2. 실험

본 연구에서는 시료물질을 모체로 Gdacetatehydrate(99.9%Aldrich)와 활성제로 Euacetatehydrate(99.9% Aldrich)를 각각 사용하였다. 용매로 메탄올을 이용해 각 물질들을 상온에서 용해 시킨 후 이를 혼합 한다. 동시에 유기용제 DGMA, DGME(Aldrich) 를 1:1 부피비로 첨가하여 30분 동안 교반한다. 교반된 용액을 rotary evapor로 60℃ 에서 용매를 증발시킨다. 이를 침전시킨 후 유기용제와 분리하여 겔 상태의 시료를 건조하여 분말상태의 전구체를 얻는다. 전구체는 Gd화합물에 10wt%의 농도로 Eu가 도핑되어 있다. 준비된 전구체를 각각 450, 700, 900℃ 산소분위기에서 1시간동안 유지시켜 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 나노 형광체를 합성하였다.

제조된 형광분말의 결정성은 X-선 회절분석기(Rigaku DMAX-III A)로 분석하였다. 이때 사용된 X-선 파장은 1.54 인 CuKα선이고, 회절각 2θ는 20°-80° 의 범위에서 측정하였다. 평균 입자 크기를 확인하기 위해 BET(Micromeritics ASAP2010) 분석을 실시하였다. 광학적 특성은 PL spectrometer(FS900CDT, Edinbergh Analytical In.)를 통하여 이뤄 졌다. 발광스펙트럼 측정은 제논(Xe)램프로부터 발생된 254nm의 자외선으로 형광체를 여기 시킨 후 방출된 빛을 분광기와 광증폭기를 통해 획득하였다. 여기 스펙트럼은 분광기와 결합한 제논(Xe) 램프에서 조사된 빛 중611 nm의 발광에 영향을 주는 여기에너지를 광증폭기를 통해 획득하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림1은 합성된 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu<sup>3+</sup> 형광분말의 열처리 온도에 따른 XRD 회절 패턴이다. 소결온도에 상관없이 모든 샘플에서 정방정 구조로 결정화가 이뤄졌다. 별표로 표시되 있는 찍은 정방정 구조를 갖는 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광분말의 (222), (400), (440), (622) 면지수를 순서대로 나타낸다. 주피크의 강도는 450, 700, 900℃ 순으로 증가하였는데 이 결과는 휘도와 밀접한 관계가 있다.

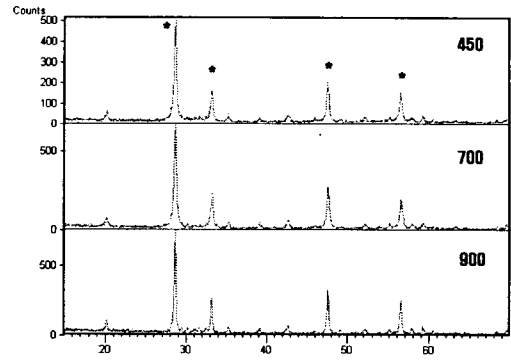


그림 1. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 나노 형광체의 X선 회절 패턴.

그림 2는 254nm의 여기파장에서 소결온도에 따른 합성된 분말의 발광 스펙트럼이다. 그 결과 611nm에서 주피크이 나타나고, Eu<sup>3+</sup> 이온의 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>J(J=0,1,2)</sub> 전이에 기인된 전형적인 Red 형광체의 스펙트럼과 일치하였다[8]. 온도가 증가함에 따라 발광강도가 향상됨을 보인다.

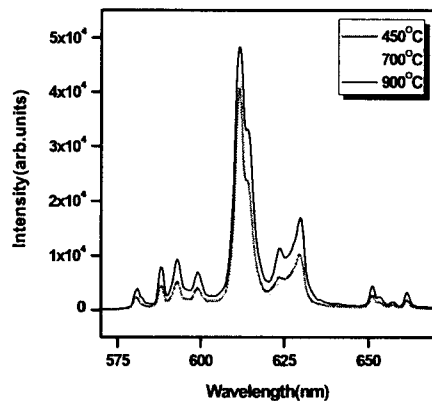


그림 2. 여기파장 254nm에 의한 발광스펙트럼

그림3은 611nm 발광파장에서 열처리 온도에 따른 여기파장을 보여준다. 여기 에너지도 발광에너지와 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 그강도가 증가하였다. 여기파장 254nm 근처에서 최대 흡수 에너지를 강도를 갖는데 이는 O<sup>2-</sup> 이온 에서 Eu<sup>3+</sup> 이온으로의 charge transfer 에 의한 것이고, 300nm 까지 미세한 peak은 Gd<sup>3+</sup> 이온 내부의 f-f 전이에 의한 것이다. 이들이 Gd<sup>3+</sup> 이온에서 Eu<sup>3+</sup> 이온으로의 전이 감

지를 가능하게 한다.[9]

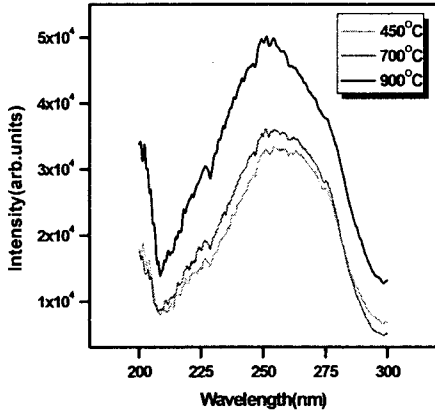


그림 3. 발광파장 611nm에 의한 여기스펙트럼

그림 4는 합성된 형광분말의 열처리 온도에 따른 BET 분석을 통한 입자크기와 상대적 휘도(발광파장 550nm-650nm의 면적)를 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이 온도와 휘도, 입자크기는 서로 밀접한 관계를 갖고 있으며, 상대적으로 입자 크기가 큰 즉, 소결온도가 높은 형광체에서 높은 휘도 값을 보였다. 이는 XRD분석에 따른 결정화 정도의 순서와 일치 하였다

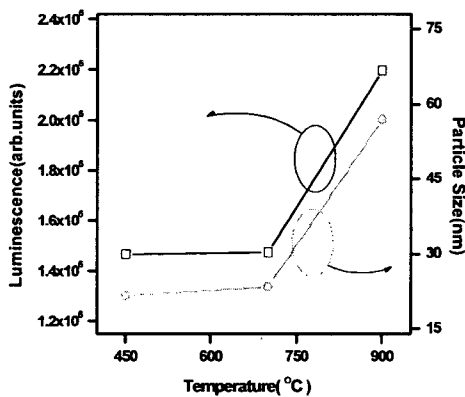


그림 4. 입자크기와 휘도에 대한 온도의 영향

#### 4. 결론

본 실험에서는 액상반응법을 통해 간단하게 나노 크기의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광분말을 합성하였다. 합성된

분말은 정방정 결정구조를 이루었고, 입자크기는 소결 온도에 따라 평균 20nm-60nm 이었다. 광학적 특성은 여기 파장과 발광 파장에서 전형적인 벌크 형광 분말과 일치하였다. 휘도는 열처리 온도가 900°C 일 때 가장 큰 강도를 나타냈으면 이때 입자 크기도 가장 크게 나타났다.

#### 참고 문헌

- [1] R. N. Bhargava, V. Chhabra, T. Som, Ekmov, N. Taskar, Phys. Stat. Sol. (b) 229 (2002) 897.
- [2] R.N. Bhargava, D. Gilagher, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 416..
- [3] D.K. Williams, H.B. Yuan, B.M. Tissue, J. Lumin. 83-84 (1999) 297.
- [4] P.K. Sharma, M.H. Jilavi, V.K. Varadan, h. Schmidt, J. Phys. Chem. Solids 63 (2002) 171.
- [5] Tsettu, R. Gobinathan, J. Eur. Ceram. Soc. 16 (1996) 1309
- [6] G. Wakefield, E. Holland, P.J. Dobdon, J.L. Hutchison Adv. Mater. 13 (2001) 1557.
- [7] Camellia Panatarani, I. Wuled Lenggoro, Kikuo Okuyama, J. Phys. Chem. Solids 65 (2004)
- [8] V. Pelova, K. Kynev, T.Petrova, Tz. Piperov, Cryst. Res. Technol. 33 (1998) 125-128
- [9] A.M. Pires, M.F. Santos, M.R. Davolos, E.B. Stucchi, J. Alloys. Compounds. 334 (2002) 276-279.