

반응제에 따른 $Y_3Al_5O_{12} : Tb^{3+}$ 나노형광체의 발광 특성

곽현호, 김세준, 차재혁, 최형욱*

경원대학교

Photoluminescence Characteristics of $Y_3Al_5O_{12} : Tb^{3+}$ nano-Phosphors by various reagents

Hyun-ho Kwak, Se-jun Kim, Jae-hyeok Cha, Hyun-wook Choi*

Kyungwon Univ.

Abstract : For this study, terbium-doped yttrium aluminum garnet (YAG:Tb) phosphor powders were prepared via the combustion process using the various reagents. The characteristics of the synthesized nano powder were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope(SEM), and photoluminescence (PL). Single-phase cubic YAG:Tb crystalline powder was obtained at 1000°C by directly crystallizing it from amorphous materials, as determined by XRD techniques. The SEM image showed that the resulting YAG:Tb powders had uniform sizes and good homogeneity. The photoluminescence spectra of the YAG:Tb nanoparticles were investigated to determine the energy level of electron transition related to luminescence processes. There were three peaks in the excited spectrum, and the major one was a broad band of around 274 nm. Also, the YAG:Tb nanoparticles showed two emission peaks in the range of 450~500 nm and 525~560 nm, respectively, and had maximum intensity at 545 nm.

Key Words : YAG, Combustion, reagent

1. 서론

Yttrium aluminum garnet($Y_3Al_5O_{12}$, YAG)는 광학적·기계적으로 흥미로운 특성을 갖는 보다 진보적인 세라믹 물질로서 YAG 형광체의 가넷(garnet) 구조는 상대적으로 안정된 격자구조와 큰 열전도성을 갖는 이점이 있다[1]. 앞에서와 같은 장점이 YAG를 보다 안정된 형광체의 재료로서 활용되고 있는 이유일 것이다[2].

한편, Tb를 활성제로 사용한 YAG 형광체는 온도 변화에 거의 영향을 받지 않는 광학적 특성을 갖고 있다. 그리고 YAG:Tb는 조명용으로 적용하기 위해 필요한 조건인 고대비에 불합하는 좁은 대역의 형광체 특성을 갖고 있다[3]. 이러한 이유로, YAG:Tb는 projection CRTs, FED, EL 등의 분야에 적용이 용이한 형광체라고 할 수 있을 것이다[4].

현재까지 상업용 형광체는 1400°C 이상의 고온에서 고상반응법을 통해 제작되어 왔다[5]. 하지만 고상반응법을 통해 제작된 입자들은 고온에서 제조되어 그 크기가 크며 (>1 μ m), 열처리 과정에서 입자간 응집이 발생하고 미세 입자 제조를 위해 행하여 지는 분쇄공정으로 형광체 표면과 결정이 많이 손상되어 발광효율을 감소시키기도 한다.

그에 반하여 이번 연구에서 사용한 연소반응법은 그 공정이 매우 단순하다. 또한 기존의 합성법에 비해 매우 미립의 입자가 균일하게 얻어지고 저온에서의 형광체 합성이 가능하며 미립의 형광체를 얻을 수 있기 때문에 별도의 분쇄공정이 불필요하다는 장점이 있다.

본 연구에서는, 연소합성법을 통해 YAG:Tb 형광체를 제작하였으며, 반응제의 종류에 따른 YAG:Tb 형광체의 특성을 XRD, SEM 그리고 PL을 이용하여 측정하였다.

2. 실험

YAG:Tb 형광체를 제작하기 위하여 출발 물질로서 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%, Aldrich), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (99.997%, Aldrich), $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.999%, Aldrich)를 사용하였다. 그리고 본 연구에서 변수로 사용할 반응제의 종류로는 Citric acid, Urea, Glycine을 사용하였다. 연소반응을 위한 $Y(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$ 그리고 $Tb(NO_3)_3$ 용액은 증류수를 이용하여 용해 시켰고, Tb^{3+} 5mol%의 몰비로 혼합하였다. 또한 전체 금속이온과 반응제의 비는 1:1로 하였다. 혼합된 용액은 hot plate와 magnetic bar를 이용하여 상온에서 20분간 취저은 후 반응제를 용해시킨 증류수에(80°C 유지) 분당 1.6ml의 속도로 떨어뜨려 혼합하였다. 금속 이온을 용해시킨 용액이 다 떨어진 후, 연소반응을 위해 200°C로 빠르게 승온하였다. 시간이 흐르자 용액은 많은 양의 갈색 연기를 뿜으며 연소반응을 시작하였고 최종적으로 전구체를 획득하였다. 획득한 전구체는 상온에서 냉각하였고, 알루미늄나 도가니를 이용하여 상승온도 5°C/min로 소결온도 1000°C까지 승온한 후 2시간 동안 유지하고 furnace에서 냉각하는 조건으로 소결하여 YAG:Tb 형광체를 제작하였다.

제작된 YAG:Tb 형광체의 결정구조를 분석하기 위하여 $CuK\alpha$ 를 선원으로 사용한 Rigaku사의 XRD(X-ray Diffractometer, D/MAX-2200)를 사용하였고, 형상은 Hitach사의 SEM(Scanning Electron Microscope, S4700)을 사용하여 관찰하였으며, 여기 및 방출 스펙트럼은 JASCO사의 FP-6200 fluorescence spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1에 반응제에 따른 YAG:Tb 형광체의 XRD 패턴을 나타내었다. Citric acid, Glycine, Urea를 사용해 제작한 형광체는 각각 1000°C에서 소결하였다. 그림에서와 같이 모두 (420) 주피크 부근에서 광범위하게 피크가 관찰되었다. 이는 모두 JCPDS 33-0040에서 보고된 바와 같은 회절 피크를 나타냄으로써 세가지 반응제 모두 YAG:Tb 형광체의 결정 성장이 성공적으로 이루어졌다고 할 수 있다.

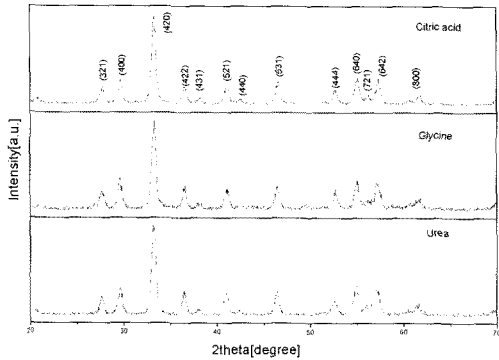


그림 1. 반응제에 따른 YAG:Tb 형광체의 XRD 패턴.

그림 2는 반응제에 따른 YAG:Tb 형광체의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림 2의 (a)에서 나타난 Citric acid를 이용해 제작한 형광체는 입자의 모양이 구형을 띄고 그 사이즈가 50nm 정도로 나노형광체로서의 활용에 부합하는 모습을 보이고 있다. (b),(c)의 경우 그 입자의 모양이 정형화 되어 있지 않고 그 사이즈 또한 0.1~1 μ m 정도로 달하는 모습을 보인다.

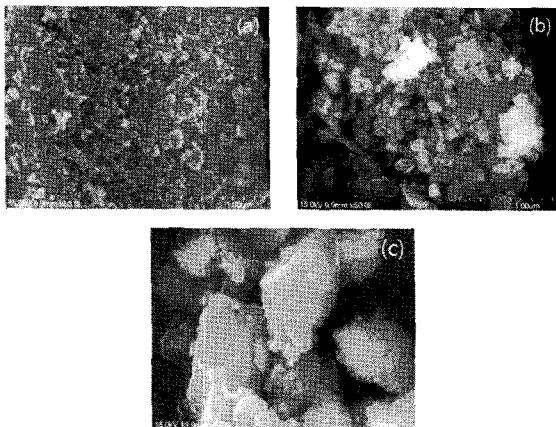


그림 2. 반응제에 따른 YAG:Tb 형광체의 SEM 사진.
(a) Citric acid, (b) Glycine, (c) Urea

그림 3은 반응제에 따른 YAG:Tb 형광체의 PL 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이는 274nm의 파장에서 여기시킨 그래프로서 YAG:Tb 형광체는 490nm와 544nm의 발광 피크를 갖는다. 여기서 YAG:Tb 형광체의 녹색 발광은 544nm의 파장에서 기인하게 되는데[5,6], SEM 사진을 통해 예측할 수 있듯이 양질의 입자 모양과 사이즈를 갖는

Citric acid의 경우가 가장 좋은 PL intensity를 나타내었다.

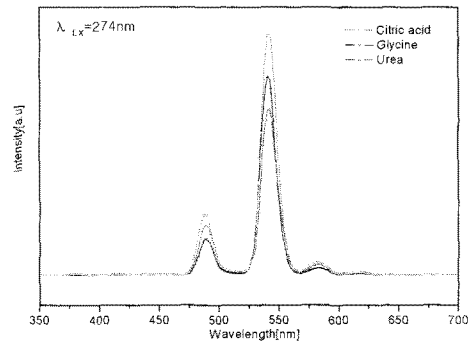


그림 3. 반응제에 따른 YAG:Tb 형광체의 PL 발광 스펙트럼.

4. 결론

본 연구에서는 연소합성법을 이용하여 YAG:Tb 나노형광체를 제작하였고 반응제에 따른 형광체의 특성 변화에 대하여 관찰하였다. XRD 패턴을 통하여 JCPDS 33-0040에서 보고된 바와 같이 YAG 형광체의 성장이 정상적으로 이루어 졌음을 확인할 수 있었다. 하지만 SEM 사진을 통하여 확인한 각 반응제에 따른 입자의 모양은 Glycine과 Urea의 경우 입자의 불균일성과 응집, 그리고 Micro의 사이즈와 함께 불량한 입자의 모양을 보여 주었고, 결과적으로 PL 발광 스펙트럼에서 Citric acid를 이용하여 제작한 형광체에 비해 좋지 않은 발광 스펙트럼이 나타나게 됨을 확인하였다. 이와 같이 반응제에 따른 YAG:Tb 형광체의 제작은 가능하였지만, Citric acid를 반응제로 사용하였을 경우 가장 양질의 광학적·물리적 특성을 갖는 형광체를 제조할 수 있음을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] B. Hoghooghi et al. Mater. Chem. Phys. 38, 175-180, 1994
- [2] J. M. Robertson and M. W. van Tol. Appl. Phys. Lett. 37, 471, 1980
- [3] G. Blasse and A. Bril. Appl. Phys. Lett. 11, 53, 1967
- [4] J. Ly, M. Prubhu, and J. Xu. Appl. Phys. Lett. 77, 707, 2000
- [5] K. Ohno and T. Abe. J. Electrochem. Soc. 133, 538, 1986
- [6] J. Y. Chno, D. Ravichandran, S. M. Blomquist and K. W. Kirchner et al. J. Lumin. 93, 119, 2001