

연소합성법으로 제작한 $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ 나노형광체의 광학적 특성

곽현호, 김세준, 박용서, 최형욱*
경원대학교 전기공학과

Photoluminescence Characteristics of $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ Nano-Phosphors by Combustion Method

Hyun-ho Kwak, Se-jun Kim, Yong-seo Park, Hyung-wook Choi*
Department of Electrical Engineering, Kyungwon Univ.

Abstract : For this study, Yttrium aluminum garnet (YAG) particles doped Eu^{3+} ions were prepared via the combustion process using the 1:1 ratio of metal ions to reagents. The characteristics of the synthesized nano powder were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), and photoluminescence (PL). The various YAG peaks, with the (420) main peak, appeared at all sintering temperature XRD patterns. The YAG phase crystallized with results that are in good agreement with the JCPDS diffraction file 33-0040. The SEM image showed that the resulting YAG:Eu powders had larger sizes with the increase in the sintering temperature. The grain size was about 50nm at 1000°C. The PL intensity of Eu^{3+} has the line peaks of 598, 610, 632nm and has main peak at 591nm.

Key Words : YAG, Combustion, Eu^{3+} ion

1. 서 론

고해상도와 고효율을 갖는 새로운 디스플레이 방식의 개발은 보다 향상된 광학적 특성의 형광체를 필요로 한다. 이에 따라 지난 십년 간 나노물질은 그것의 새로운 화학적 물리적 특성 때문에 상당한 관심을 끌어들였다.[1,2] 그리고, 최근 나노기술은 디스플레이용 발광 물질의 개발에 적용되고 있다.

YAG:Eu 형광체는 디스플레이와 조명용으로 널리 사용되는 적색 형광체이다. 그 뿐만 아니라 온도에 따른 형광 특성의 다양성 때문에 형광 온도 측정에 사용되는 경우도 있다.[3] 현재 상업용 YAG 형광체의 합성은 고상반응법을 기본으로 하고 있다. 고상반응법은 1600°C의 높은 온도와 순수한 상을 얻기 위한 긴 시간의 열처리 공정이 필요하다. 이와 같은 단점을 보완하기 위해 최근 몇 년 사이, 졸겔법, 공침법, 수열합성법 등과 같은 개선된 방식의 습식 화학 제조법이 형광체의 합성에 연구 및 사용이 되어지고 있다. 이와 같은 습식 화학법은 뛰어난 균일성과 출발 물질의 높은 반응성, 낮은 소결온도 등과 같은 이점을 갖고 있다. 하지만, 앞에서 언급한 합성법들 또한 긴 합성 시간과 정확한 제작 기술을 필요로 하는 단점을 갖고 있다. 그와 대조적으로, 연소합성법[4]은 매우 간결한 제조 공정을 갖고 연소반응이 실험의 마지막 부분에 단시간만 발생하는 장점을 갖고 있다.

본 연구에서는, 연소합성법을 통하여 YAG:Eu 나노형광체를 제작하였으며, 소결온도에 따른 YAG:Eu 나노형광체의 물리적, 광학적 특성을 XRD, SEM 그리고 PL을 이용하여 측정하였다.

2. 실험

YAG:Eu 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), $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.9%, Aldrich)를 사용하였으며 반응제로는 Citric acid를 사용하였다. 연소반응을 위한 $Y(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$, $Eu(NO_3)_3$ 용액은 증류수를 이용하여 용해 시켰으며, Eu^{3+} 7mol%의 비율로 혼합하였다. 또한 전체 금속이온과 반응제의 질량비는 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, 알루미늄 도가니를 이용하여 상승온도 5°C/min로 소결온도 800°C~1400°C까지 승온한 후 2시간 동안 유지하고 furnace에서 냉각하는 조건으로 소결하여 YAG:Eu 형광체를 제작하였다.

제작된 YAG:Eu 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 PTI사의 QM 3 PH QuantaMaster Luminescence를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1에 7mol%의 Eu^{3+} 이온 몰농도 아래 800°C~1400°C의 소결 온도변화에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. 800°C부터 (420) 메인 피크가 나타나기 시작하였으나 그 강도가 매우 낮으며, 메인 피크를 제외한 YAG 구성 피크는 거의 나타나지 않았다. 1000°C 이상의 온도부터 (420) 피크를 비롯한 여러 YAG의 피크가 확연히 나타나게 되었고 1200°C 이상의 고온에서 피크의 강도 및 반치폭으로 미루어 보아 제작된 나노형광체의 입자 사이즈가 소결온도의 증가에 따라 커짐을 예상할 수 있다.

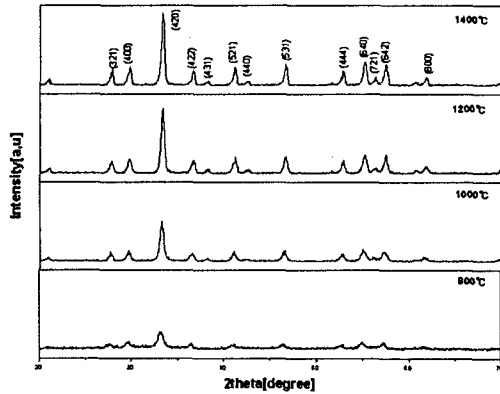


그림 1. 소결온도에 따른 YAG:Eu 형광체의 XRD 패턴.

그림 2는 소결온도에 따른 YAG:Eu 형광체의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 1000°C 이상의 소결온도에서 입자의 사이즈가 급격히 증가하는 모습을 보였고 1400°C에서는 고온의 열처리에 의한 입자의 응집과 뭉개짐이 발생하였다. 1000°C의 소결온도에서 50nm 정도의 입자 사이즈와 함께 구형의 모습을 띄어 가장 이상적인 나노형광체의 모습을 타내었음을 확인할 수 있다.

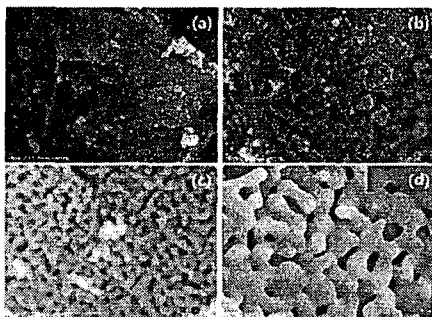


그림 2. YAG:Ce, Eu 형광체의 SEM 사진.
(a) 800°C, (b) 1000°C, (c) 1200°C, (d) 1400°C

그림 3은 소결온도의 증가에 따른 YAG:Eu 나노형광체의 PL 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 모든 소결온도에서 591nm와 610nm의 발광피크가 나타났으며 1000°C까지 그 강도가 증가함을 알 수 있다. 하지만 XRD 패턴 및

SEM 사진의 결과로 예상할 수 있듯이 1200°C 이상으로 소결온도가 증가함에 따라 전체적인 발광 피크의 감소가 발생함을 확인할 수 있다. 이는 나노형광체 입자의 응집과 뭉개짐 현상이 형광체의 발광 강도에 큰 영향을 주게 됨을 확인할 수 있는 실험 결과이다.

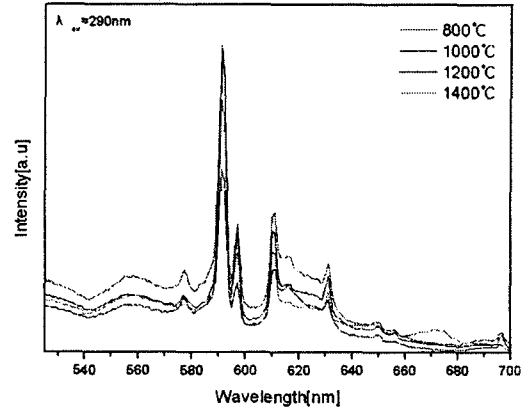


그림 3. 소결온도에 따른 YAG:Eu 형광체의 PL 발광 스펙트럼.

4. 결론

본 연구에서는 연소합성법을 이용하여 YAG:Eu 나노형광체를 제작하였고 소결온도에 따른 형광체의 특성 변화에 대하여 관찰하였다. XRD 패턴을 통하여 JCPDS 33-0040에서 보고된 바와 같이 YAG 형광체의 성장이 정상적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 또한 SEM 사진을 통하여 소결온도의 증가에 따라 입자의 크기가 증가하며 1200°C 이상의 고온에서는 입자의 응집현상이 발생함을 확인할 수 있었으며, PL 측정 결과 입자의 응집현상이 형광체의 발광 특성에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 성남시와 성남산업진흥재단의 산학연관 교류 협력사업의 일환으로 수행하였습니다.

참고 문헌

- [1] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko: Phys. Rev. Lett 72, 416, 1994
- [2] W.P. Zhang, P.B. Xie, C.K. Duan, K.Yan, M. Yin, L.R. Lou, S.D. Xia, J.C. Krupa: Chem. Phys. Lett 292, 133, 1998
- [3] S.W. Allison, G.T, Gillies: Rev. Sci. Instrum 68, 2, 1997
- [4] M.B. Kakade, S. Ramanathan, P.V. Ravindran: J. Alloys comp 350, 123, 2003