

## 고분자 착체 조합 화학법을 이용한 Tb이 첨가된 SrO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 형광물질의 합성 및 탐색

鄭良先\* · 金昌海 · 朴熙東 · 朴煥宅 · 姜聖權<sup>†</sup>

한국화학연구원 화학소재부, <sup>†</sup>한국과학기술원 화학과, <sup>‡</sup>충남대학교 화학과  
(2001. 7. 26 접수)

### Synthesis and Screening of the System SrO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped with Tb by Polymerized-Complex Combinatorial Chemistry

Yang Sun Jeong\*, Chang Hae Kim, Hee Dong Park, Joon Taik Park<sup>†</sup>, and Sung Kwon Kang<sup>‡</sup>

Advanced Material Division, Korea Research Institute of Chemistry Technology, Taejon 305-600, Korea

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 306-701, Korea

<sup>‡</sup>Department of Chemistry, Chung Nam University, Taejon 305-764, Korea

(Received July 26, 2001)

**요 약.** 조합화학은 한번에 여러 후보 물질을 소량 합성하여 원하는 물성을 갖는 물질을 탐색하는 기술이다. 본 연구에서는 고분자 착체 조합 화학법을 이용하여, 터븀이 도핑된 SrO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계에 대한 형광 물질을 합성하고 특성을 검색하였다. 합성 실험은 세 성분의 조성이 약 0.05몰씩 차이를 갖게 되며 모든 금속 이온 농도의 합이 1몰이 되도록 지정한 조성표에 따라 금속이온 용액, 구연산 용액 및 에틸렌 글리콜 용액을 사용하여, 고분자 착체 전구체를 형성하는 Pechini법으로 합성하였다. 합성된 전구체를 1000~1500 °C로 열처리한 후 제조된 분말을 UV PL(Photoluminescence)과 VUV(Vacuum-UV: 147nm) PL로 측정하여 그 특성을 검토하였다. 또한 합성된 분말의 결정성과 입자형상은 XRD와 SEM을 이용하여 확인하고 관찰하였다. UV PL 측정 결과, 240 nm 여기하에서는 Sr<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.12</sub>Al<sub>0.1</sub>Tb<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>, 275 nm 여기하에서는 Sr<sub>0.03</sub>Gd<sub>0.89</sub>Al<sub>0.08</sub>Tb<sub>0.06</sub>O<sub>3</sub>와 Sr<sub>0.6</sub>Gd<sub>0.12</sub>Al<sub>0.17</sub>Tb<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> 그리고 307 nm 여기하에서는 Sr<sub>0.03</sub>Gd<sub>0.89</sub>Al<sub>0.08</sub>Tb<sub>0.06</sub>O<sub>3</sub>의 조성에서 543 nm의 발광 세기가 크게 나타났다. 그리고 VUV PL 측정 결과는 Gd<sub>1-x</sub>Al<sub>y</sub>Tb<sub>z</sub>O<sub>3</sub>: 0.595-x:0.733, 0.016-y:0.017 그리고 Sr<sub>x</sub>Al<sub>1-x-y</sub>Tb<sub>y</sub>O<sub>3</sub>: 0.049-x:0.064, 0.02-y:0.039의 조성범위에서 543 nm의 발광 세기가 크게 나타났다. 이 조성의 녹색 형광체는 plasma display panel에 적용 가능하다.

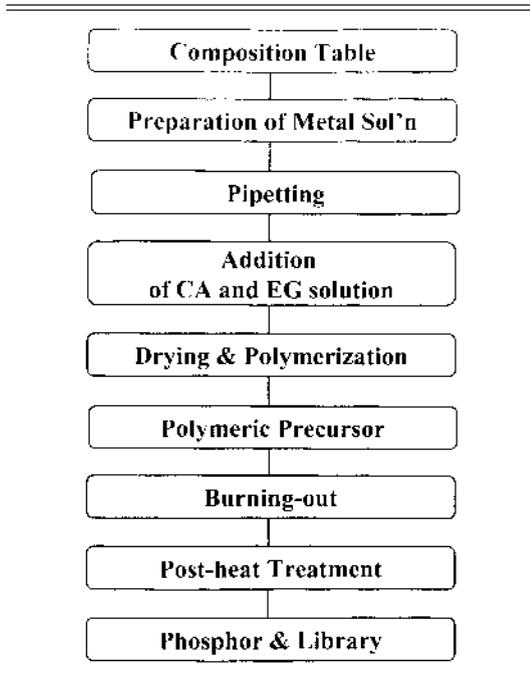
**ABSTRACT.** The combinatorial approach has been applied to discover and optimize the composition of the novel or enhanced materials. In this study, we screened the optimum composition of the system SrO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with Tb<sup>3+</sup> by a polymerized-complex combinatorial chemistry method. Mixtures with compositions of Sr, Gd and Al component that is in the range from 0 to 1 in about 0.05 increments could be tested. The sample powders were synthesized by a polymerized complex method. To prepare appropriately polymeric precursors, we used the metallic nitrates, citric acid and ethylene glycol. The luminescence properties of the synthesized powders are investigated using the UV and VUV (Vacuum-UV: 147 nm) photoluminescence spectrometer. In addition, the crystallinity and morphology of powder were monitored by X-ray diffraction spectrometer and scanning electron microscopy. In result of VUV PL works, there are good luminescent samples with the composition of 0.595-x:0.733 and 0.016-y:0.017 in Gd<sub>1-x</sub>Al<sub>y</sub>Tb<sub>z</sub>O<sub>3</sub> and 0.049-x:0.064 and 0.02-y:0.039 in Sr<sub>x</sub>Al<sub>1-x-y</sub>Tb<sub>y</sub>O<sub>3</sub>. their materials can be applicable to plasma display panels as the green phosphor.

## 서 론

현재 가장 많이 사용되고 있는 정보 표시용 디스플레이는 음극선관(CRT)이 주종을 이루고 있다. 그러나 부피가 크고, 무거운 단점 때문에 차세대 디스플레이 후보로 plasma display panel(PDP)와 field emission display(FED)가 주목받고 있고, PDP의 경우 개발이 거의 완료되어 시장형성의 초기 단계에 있다.

PDP는 제논가스의 플라즈마 상태에서 나오는 여기원을 사용하며, FED는 TV와 같은 CRT용에서와는 다른 수 kV 미만의 가속전압하의 전자빔에 의해 구동된다. 따라서 각각의 표시소자에 요구되는 형광물질은 다르며, 산화물 형광물질은 황화물계와 같은 다른 형광물질보다 열적·화학적 안정성을 갖고 있기 때문에 PDP와 FED용으로 개발하기 위하여 연구가 많이 진행중이다. 대부분의 형광체는 모체에 활성 이온으로 구성되어 있다. 활성 이온은 모체에 들어가 발광 중심을 만들고 입사된 에너지가 모체를 통하여 전달되어 활성 이온을 여기 시킴으로써 발광하게 된다. 그러나 입사 에너지의 전달이 충분하지 못할 경우 강한 발광을 얻지 못하므로 에너지 전달체인 모체가 중요하다.

Table 1. Flow diagram of the polymerized-complex combinatorial chemistry method



따라서, 본 연구에서는 산화물계 후보 형광물질을 탐색하기 위하여 한번에 여러 물질을 합성 및 탐색하여 최적화하는 방법인 조합화학을 이용했다. 이 방법은 유기 합성 및 신약개발에 활발한 연구가 진행되어 왔고, 최근에는 초전도체 및 형광체 합성에도 적용하여 많은 연구가 진행중이며,<sup>1,2</sup> 실제로 유용한 결과를 도출하고 있다.<sup>3,4</sup>

본 연구에 적용한 고분자 착체 조합 화학법은 습식 합성의 Pechini 법(고분자 착체 합성법)을 응용하였는데 산화물계 물질의 제조시에 보다 낮은 열처리온도에서 복합산화물의 합성이 가능하며, 최종합성물질이 분말로 얻어지므로 형광물질의 연구에는 상당한 이점이 있다고 판단되어 연구하게 되었다. 이 방법은 금속이온 용액으로부터 출발하기 때문에 제조하고자하는 조성 조절이 용이하고, 용액상태에서 출발하므로 균일한 조성의 형광물질 분말을 쉽게 합성할 수 있는 장점이 있다. 또한 형광물질은 분말의 형태로 표시소자에 이용되기 때문에 기존의 박막제조에 의한 조합화학 합성법과는 다르게 형광 특성뿐만 아니라 분말의 결정성과 모양을 직접 측정하거나 관찰 할 수 있는 장점도 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 고분자 착체 조합화학법에 의하여 삼성분계 SrO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 티뷰 활성 형광물질을 원하는 조성에 맞추어 합성하였다. 합성된 형광물질을 UV PI과 VUV PI로 형광특성을 측정하여 라이브러리를 만들 후, 후보 조성에 대한 X-선 회절분석을 통하여 시료의 구조를 분석하고, 얻어진 결과를 바탕으로 세부적인 실험을 수행하여 후보 형광물질을 탐색하였다.

## 실험 방법

Table 1은 Pechini법에 기초를 둔 고분자 착체 조합 화학법의 실험 과정에 대한 개략도이다. 금속이온 용액은 각각 일본의 고순도 화학연구소의 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (99.999%), SrCO<sub>3</sub> (99.9%), Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%), Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%)을 증류수와 질산에 녹여 사용하였고, citric acid(CA, 99.5%)와 ethylene glycol(EG, 99.8%)의 혼합용액은 각 각 볼비가 1:4가 되도록 하여 사용하였다. 조성표는 스프린클, 가돌륨 그리고 알루미늄의 당량을 0.05몰 정도 차이를 두고 작성하며, 여기에 티뷰의 당량을 합하여 네 성분의 합이 1몰이 되도록 작성하였다.

조성표에 따라 6 ml들이 시험관에 각각의 조성비에 맞게 금속이온용액, CA와 EG 혼합용액을 분취한 후,

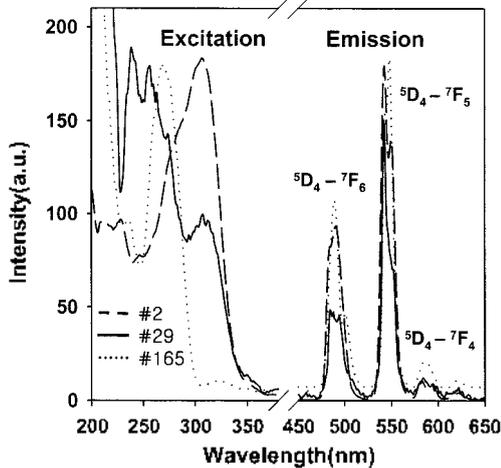


Fig. 1. Excitation and emission spectra of  $Sr_xGd_{1-x}Al_3Tb_2O_9$ .

오븐에서 70-150 °C까지 연속으로 가열하여 축합반응을 시킴으로써 고분자 착체 전구체를 만들었다. 3개의 -COOH 기와 1개 -OH 기를 가진 CA는 금속 이온과 안정한 착물을 형성하고, 이 착화합물은 과량의 CA와 더불어 EG와 에스테르 반응을 통하여 고분자 착체 전구체를 생성한다.

이 전구체 시료들을 600 °C에서 열처리하여 유기물을 분해한 후, 조합화학용 알루미늄 반응기에 옮겨 담은 뒤, 먼저 공기 분위기에서 소성하고자 하는 온도보다 100 °C 아래에서 열처리를 하고, 5%  $H_2/N_2$  (300cc/min) 분위기에서 온도(1000-1500 °C)에 따라 3시간 소성하여 산화물 시료를 제조하였다.

삼성분계의 발광 세기에 대한 라이브러리는 조성표에 따라 210-230개의 시료에 대하여 형광특성을 측정하여 만들었다. 라이브러리의 형광특성측정은 Xenon flash lamp를 갖는 Perkin Elmer LS 50 형광분광광도계를 사용하여 여기 스펙트럼을 얻은 후 분석하여 여기 파장별로 측정하여 완성하였다. 완성된 라이브러리의 조성비에 따른 시료의 형광특성을 검토하여 모체(Sr, Gd, Al)의 후보 조성 범위를 찾았다. 또한 플라즈마 디스플레이 패널환경과 유사한 진공 자외선 영역의 147 nm 광원으로 여기시켜 발광 특성을 측정할 라이브러리를 완성하여 모체후보를 선정하여 형광체로서의 적용가능성을 검토하였다.

또한 후보물질의 결정상은 Rigaku사의 X-선 회절 분석기(DMAX-33)를 사용하여 확인하였고, 입자 형상은

JEOL JSM-840A SEM(Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 관찰하였다.

## 결과 및 고찰

기존의 박막제조에 의한 조합화학 방법을 형광체에 적용할 때 장점은 한 번에 1,000개 이상의 물질을 동시에 검색할 수 있다는 것이다. 단점은 합성된 형광체 시료의 양이 너무 적고 박막상태에서 측정하므로 정확한 형광특성 측정 및 평가를 하기 위해 후보조성에 대하여 고상 반응법으로 다시 합성해야 한다는 것이다. 그러나 본 연구에서 제시한 고분자 착체 조합화학법을 이용하면 수적으로는 기존의 조합화학법에 비해 적지만, 합성된 분말상 시료의 양을 조절할 수 있으며, 시료를 0.1-0.2 g정도 합성하므로 한번에 형광체의 광특성(발광파장, 여기파장 등) 분석, 결정상(XRD) 및 입자형상(SEM) 분석이 가능 할 뿐만 아니라 소성온도 변화와 소성 분위기 변화까지 실험할 수가 있었다.

스트론튬과 가돌륨 그리고 알루미늄 산화물의 삼성 분계에서 터븀을 첨가한 경우의 230개 시료에 대해 UV PL을 측정한 결과, 여기파장에 따라 발광 스펙트럼이 조금씩 달라지는 것을 발견할 수 있었다. 1100 °C로 산소 분위기에서 전처리하고, 5%  $H_2/N_2$  (300cc/min) 분위기에서 1200 °C로 3시간 열처리 한 시료들 중에서 특성이 다른 몇 개의 시료에 대하여 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 나타났듯이 모체의 조성에 따른 구조 특성에 따라 여기 파장이 다르게 나타난다. 상대적으로 강한 발광 세기를 갖는 것을 보면, 여기 파장이 240 nm에서는 시료의 조성이  $Sr_0Gd_{0.97}Al_{0.25}Tb_{0.6}O_9$  (#29)일 경우이고, 275 nm에서는  $Sr_{0.11}Gd_{0.7}Al_{0.25}Tb_{0.1}O_8$  (#165) 그리고 307 nm에서는  $Sr_0Gd_{0.92}Al_{0.02}Tb_{0.06}O_8$  (#2)의 조성이었다. 여기 스펙트럼의 경우 모체의  $O^{2-}$  이온과  $Tb^{3+}$  이온 사이의 전자 이동에 의한 charge transfer band(CTB)와  $Tb^{3+}$  이온내의  $4f^8-4f^75d^1$  전이 흡수밴드가 혼합되어 넓은 영역의 흡수 밴드를 나타내는 것으로 여겨진다. 실제로 여러 Tb계 형광체에서 CTB는 모체의 흡수단과  $4f-5d$ 전이의 흡수밴드 사이에 존재하는 것으로 알려져 있으며, 다른 실리케이트 형광체에서 전이의 흡수밴드는 이 영역에 존재하는 것으로 보고되어 있다.<sup>8,9</sup> 발광 스펙트럼을 보면 녹색 영역에서  $^5D_4 - ^7F_5$  전이가 나타나는데, 여러 발광 전이 중 543 nm에 위치한 전이가 가장 강한 발광세기를 보이고 있다. 이것은  $^5D_4 - ^7F_6$  전이로서

Tb<sup>3+</sup> 이온의 녹색 발광은 주로 이 전이에 기인한다.<sup>16</sup>

여기 파장이 모체에 따라 다르기 때문에, 발광 파장을 543 nm로 고정시키고 여기 파장을 240, 275 그리고 307 nm에서 UV PL을 측정하여 230개의 시료에 대해 라이브러리를 작성하였다. 가장 발광 세기가 큰 조성 조건은 산소분위기에서 1200 °C로 전 열처리 한 뒤, 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (300cc min) 분위기에서 1300 °C로 3시간 열처리 한 것이었다. Fig. 2는 여기 파장이 240 nm일 때의 라이브러리로써, 검은색이 짙을수록 발광 세기가 큰 것을 의미한다. 이 파장으로 여기시켰을 때 스트론튬 함량이 많이 들어가고 가돌륨과 알루미늄이 적게 들어간

부분에서 발광 세기가 크게 나타났는데, 그 중 Sr<sub>0.6</sub>Gd<sub>0.12</sub>Al<sub>0.17</sub>Tb<sub>0.1</sub>O<sub>1.5</sub>의 조성에서 가장 높게 나타났다. 반면에 여기 파장이 307 nm일 때는 가돌륨이 많이 들어가고 스트론튬과 알루미늄이 적게 들어간 부분에서 발광 세기가 크게 나타났을 Fig. 3에서 볼 수 있으며, 그 중 Sr<sub>0.93</sub>Gd<sub>0.89</sub>Al<sub>0.03</sub>Tb<sub>0.06</sub>O<sub>1.5</sub>의 조성에서 발광 세기가 가장 크게 나타났다. 또한 여기 파장이 275 nm일 때는 두 부분으로 나뉘어졌는데, 여기 파장이 240 nm와 307 nm에서 발광 세기가 크게 나타난 부분이 섞여있음을 Fig. 4에서 볼 수 있다. 가장 큰 세기를 갖는 조성은 Sr<sub>0.93</sub>Gd<sub>0.89</sub>Al<sub>0.03</sub>Tb<sub>0.06</sub>O<sub>1.5</sub>와 Sr<sub>0.6</sub>Gd<sub>0.12</sub>Al<sub>0.17</sub>Tb<sub>0.1</sub>O<sub>1.5</sub>으로 나타났다.

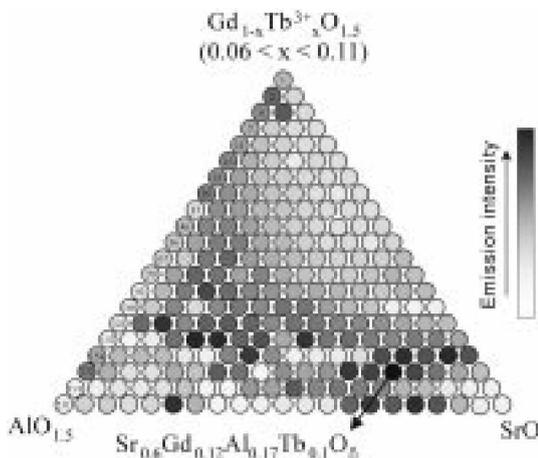


Fig. 2. Library for the Tb(III) ion under 240 nm excitation in the ternary SrO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. Samples were prepared at 1300 °C for 3 h in 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere.

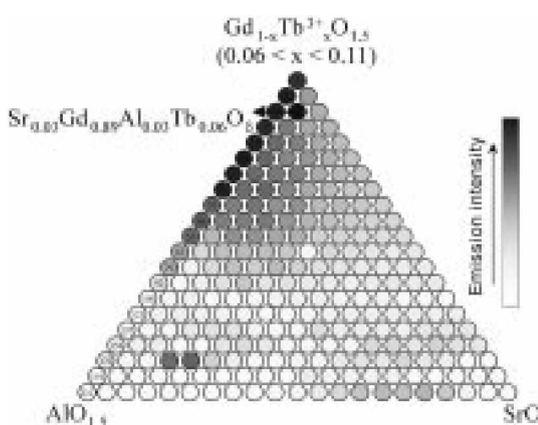


Fig. 3. Library for the Tb(III) ion under 307 nm excitation in the ternary SrO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. Samples were prepared at 1300 °C for 3 h in 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere.

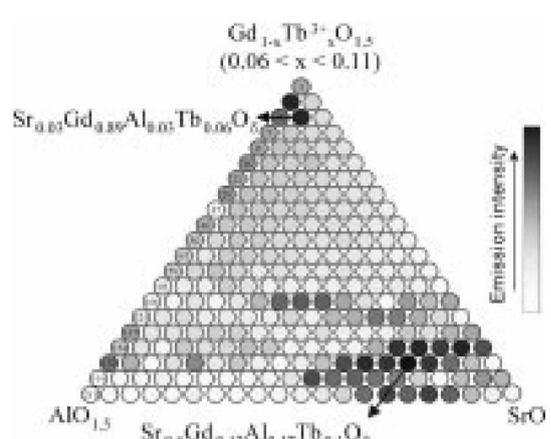


Fig. 4. Library for the Tb(III) ion under 275 nm excitation in the ternary SrO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. Samples were prepared at 1300 °C for 3 h in 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere.

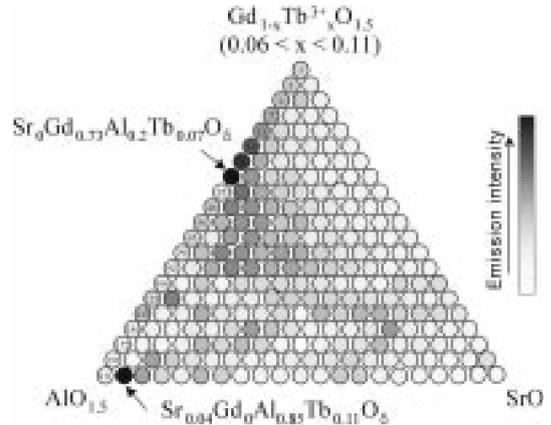


Fig. 5. Library for the Tb(III) ion under 147 nm excitation in the ternary SrO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. Samples were prepared at 1300 °C for 3 h in 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere.

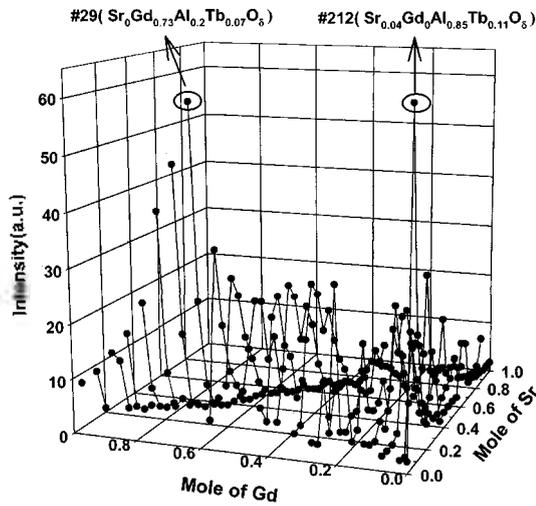


Fig. 6. Relative emission intensities of the library under 147 nm excitation in Fig. 5.

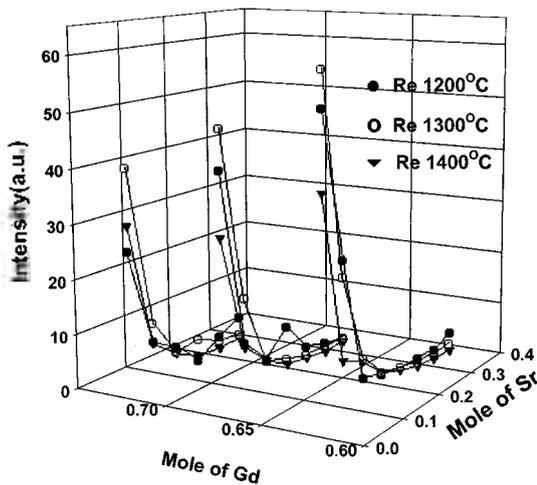


Fig. 7. Relative emission intensities under 147 nm excitation as a function of the firing temperature.

Fig. 5은 삼성분계의 230개 시료에 대한 VUV PL을 측정된 결과의 라이브러리이다. 합성조건은 고분자 착체 전구체들 1200 °C로 산소 분위기에서 전처리 한 후, 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (300cc/min) 분위기에서 1300 °C로 3시간 열처리 한 것이다. 검은색이 진할수록 VUV PL의 여기파장인 147 nm에서 발광 세기가 큰 것을 의미한다. 이것을 각 조성에 따라 정량적인 3차원으로 그리면 Fig. 6과 같이 표시할 수 있다. 그림에서 보면 Sr<sub>0.73</sub>Gd<sub>0.27</sub>Al<sub>0.2</sub>Tb<sub>0.07</sub>O<sub>8</sub>와 Sr<sub>0.04</sub>Gd<sub>0.96</sub>Al<sub>0.85</sub>Tb<sub>0.11</sub>O<sub>8</sub>의 두 조성에서 발광 세기가 가장

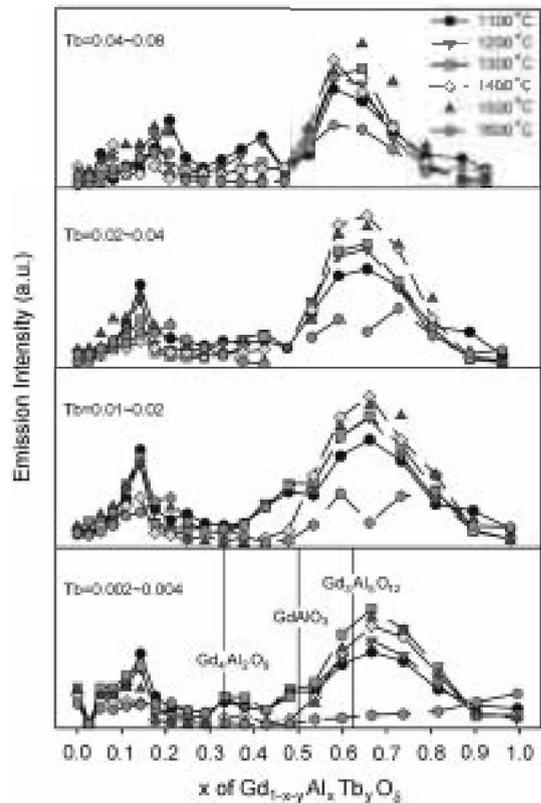


Fig. 8. Fine-tuning screening of Gd<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Tb<sub>y</sub>O<sub>8</sub>. Samples were prepared in air atmosphere.

큰 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 230개의 시료를 소성 온도 1200-1400 °C로 변화시켜 열처리 한 뒤, VUV PL 측정 결과 중 발광 세기가 큰 몇 개의 조성들에 대한 결과로서 1300 °C에서 가장 큰 것을 볼 수 있다.

VUV PL을 측정된 라이브러리를 보면(Fig. 5) Sr<sub>0.73</sub>Gd<sub>0.27</sub>Al<sub>0.2</sub>Tb<sub>0.07</sub>O<sub>8</sub>와 Sr<sub>0.04</sub>Gd<sub>0.96</sub>Al<sub>0.85</sub>Tb<sub>0.11</sub>O<sub>8</sub>의 두 조성에서 발광 세기가 크게 나타나. 이것에 대한 볼 비를 세 부적으로 변화시키는 실험을 수행하였다.

우선 Sr<sub>0.73</sub>Gd<sub>0.27</sub>Al<sub>0.2</sub>Tb<sub>0.07</sub>O<sub>8</sub> 조성에서 Gd<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>7</sub>상이 얻어졌기 때문에 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이성분계에 터븀을 도핑시켜 세 성분의 몰 비를 변화시켜 보았다. 열처리 분위기를 비교하기 위해서 산소 분위기와 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (300cc/min) 분위기에서 소성하였다. Fig. 8은 산소 분위기에서 소성한 시료들의 VUV PL 측정 결과이다. 그림에서 x축은 알루미늄의 몰 비로 터븀의 몰 비에 따라 0-1 몰 간격을 두었고, 가돌름, 알루미늄 그리고 터븀의

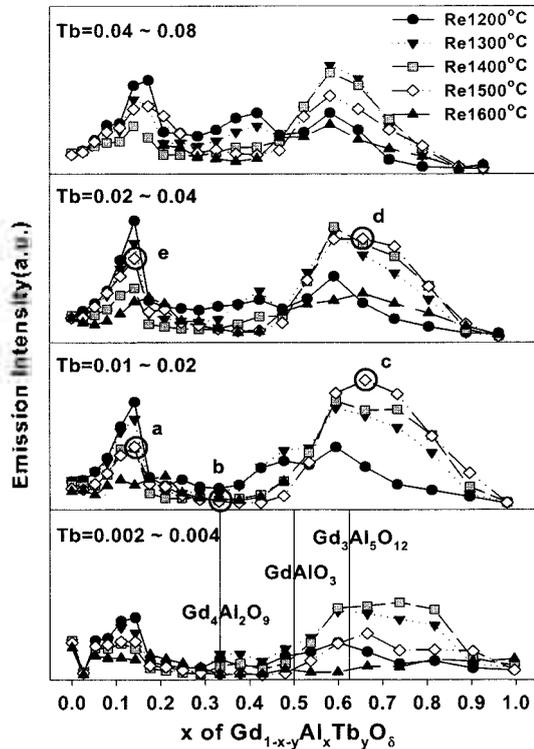


Fig. 9. Fine-tuning screening of  $Gd_{1-x-y}Al_xTb_yO_8$ . Samples were prepared in 5%  $H_2/N_2$  (300cc min) atmosphere.

합이 1몰이므로 알루미늄의 몰 비가 증가할수록 가돌륨의 몰 비는 감소한다. 그림에서 나타나듯이 터븀의 몰 비에 상관없이  $Gd_{0.847}Al_{0.142}Tb_{0.011}O_8$ ( $Gd_4Al_2O_9$ )와  $Gd_{0.322}Al_{0.661}Tb_{0.017}O_8$ ( $Gd_3Al_5O_{12}$ ) 조성에서 발광 세기가 크고, 또한 소성 온도에 상관없이  $Gd_4Al_2O_9$ 보다  $Gd_3Al_5O_{12}$ 이 약 30%정도 발광 세기가 큰 것을 관찰할 수 있다.  $Gd_4Al_2O_9$  조성은 1100 °C에서 발광 세기가 가장 크고 소성온도가 올라갈수록 그 세기는 줄어든다.  $Gd_3Al_5O_{12}$  조성에서는, 소성온도가 올라갈수록 세기가 증가해서 1400 °C에서 최대 발광 세기를 나타내었다.

Fig. 9와 5%  $H_2/N_2$  (300cc min) 분위기에서 열처리한 시료의 VUV PL 측정 결과로써 산소 분위기에서 열처리한 것과 마찬가지로  $Gd_{0.847}Al_{0.142}Tb_{0.011}O_8$ (a- $Gd_4Al_2O_9$ )와  $Gd_{0.322}Al_{0.661}Tb_{0.017}O_8$ (c- $Gd_3Al_5O_{12}$ ) 조성에서 발광 세기가 좋으나, 소성온도가 1200 °C일 때는  $Gd_4Al_2O_9$ (a, c) 조성이  $Gd_3Al_5O_{12}$ (c, d) 조성보다 20% 이상 좋으나 1300 °C부터는 반대로  $Gd_3Al_5O_{12}$  조성에서 그 세기가 훨씬 증가하는 것을 볼 수 있다. 도핑된 터븀의 몰이

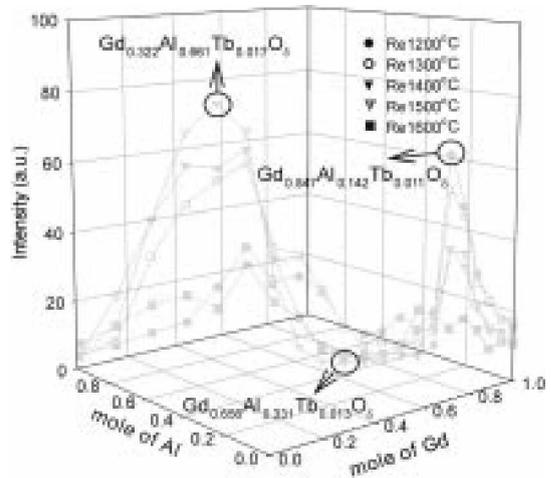


Fig. 10. Relative emission intensities under 147 nm excitation as a function of the firing temperature.

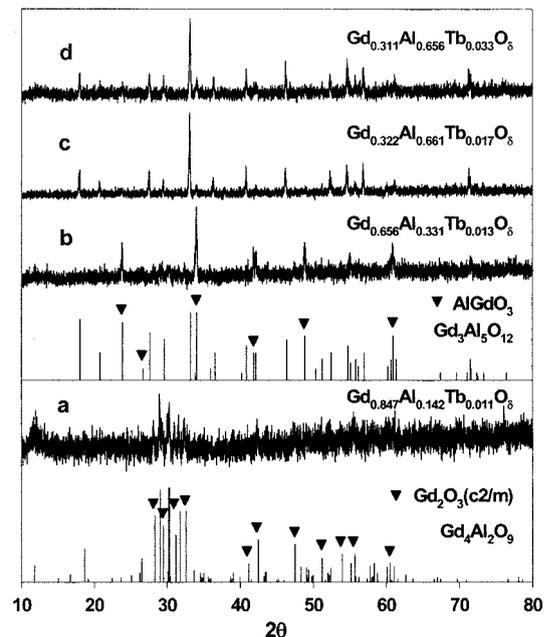


Fig. 11. XRD patterns of some samples in the fine-tuning screening of  $Gd_{1-x-y}Al_xTb_yO_8$ .

0.01~0.02 사이일 때 세기가 크므로 이 부분을 확대하여 위의 경향을 자세하게 나타난 것이 Fig. 10이다.

Fig. 11은  $Gd_{1-x-y}Al_xTb_yO_8$  세부 변화 중 1500 °C(5%  $H_2/N_2$ , 300cc min)에서 열처리한 몇 개의 시료를 선별해 얻은 XRD의 회절모양이다.  $Gd_{0.847}Al_{0.142}Tb_{0.011}O_8$ (a)를 보면 주된 상은  $Gd_4Al_2O_9$ 이나  $Gd_2O_3$ 의 상이 아직 많

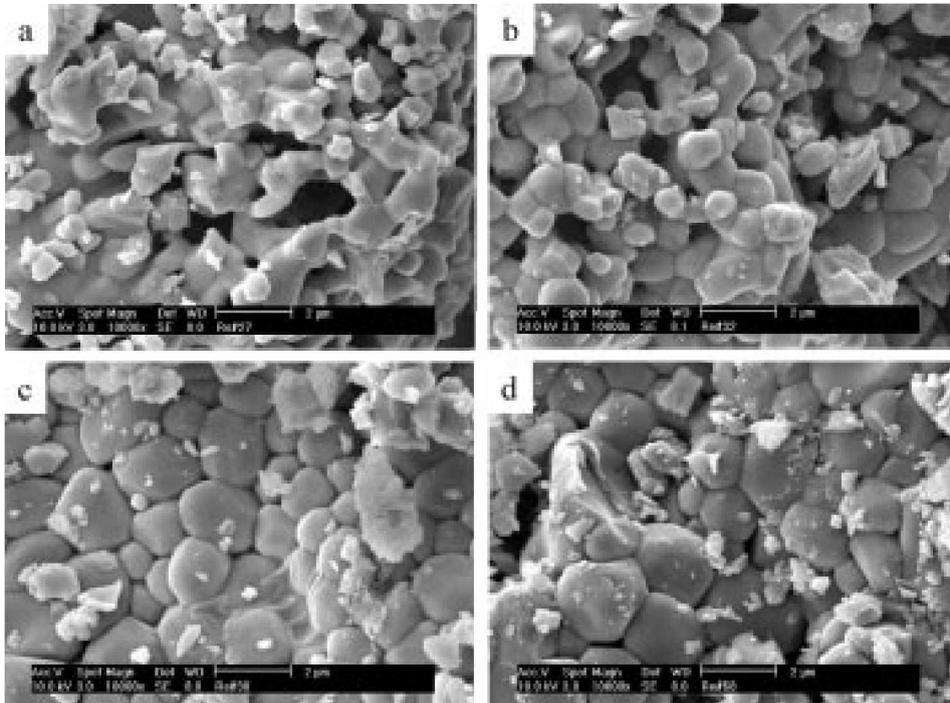


Fig. 12. SEM photographs of some samples in Fig. 11.

이 남아있는 혼합상이다. Gd<sub>0.322</sub>Al<sub>0.661</sub>Tb<sub>0.017</sub>O<sub>8</sub>(c)와 Gd<sub>0.311</sub>Al<sub>0.656</sub>Tb<sub>0.033</sub>O<sub>8</sub>(d)에서는 Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>이 주된 상이고 여기에 GdAlO<sub>3</sub>상이 약간 남아있다. 이는 Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>상이 1500 °C에서 GdAlO<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 분해되기 때문인 것으로 생각된다. 도핑된 터븀의 몰이 증가한 d를 보면 c에 비해 GdAlO<sub>3</sub>상이 더 남아있는데, 이것 때문에 휘도가 감소되는 것으로 생각된다. 기의 발광이 없는 조성인 Gd<sub>0.656</sub>Al<sub>0.331</sub>Tb<sub>0.013</sub>O<sub>8</sub>(b)에서는 기의 GdAlO<sub>3</sub> 상으로 나타난 것으로 보아 Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 조성에서 조금만 벗어나는 상이 급격하게 변화되며 이것이 형광특성에 악영향을 미치는 것으로 판단된다.

Fig 11에 제시된 시료에 대한 입자 형상을 Fig 12에 나타내었는데, c와 d를 보면 a와 b에 비해 입자가 응집되지 않고 크기가 훨씬 균일한 것(약 2 μm)을 볼 수 있다. a와 b의 경우는 XRD 측정 결과(Fig. 11-a, b)에서도 볼 수 있듯이 혼합상으로 존재하고 잔상이 많이 남아있는 것이 입자 형상에서도 나타나며, 이런 요인들은 발광 세기에도 영향을 주는 것으로 사료된다.

터븀이 도핑된 라이브러리의 VUV PL 측정결과로부터 얻은 발광 세기가 큰 또 다른 조성(Sr<sub>0.01</sub>Gd<sub>0.985</sub>Al<sub>0.085</sub>Tb<sub>0.11</sub>O<sub>8</sub>)에서의 Sr/Al 몰비와 조성 온도의 변화

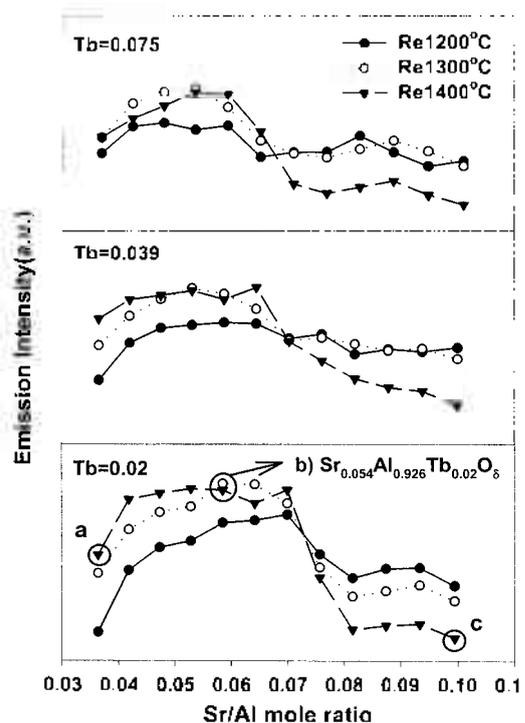


Fig. 13. Fine-tuning screening of Sr<sub>x</sub>Al<sub>1-x-y</sub>Tb<sub>y</sub>O<sub>8</sub>. Samples were prepared in 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (300cc/min) atmosphere.

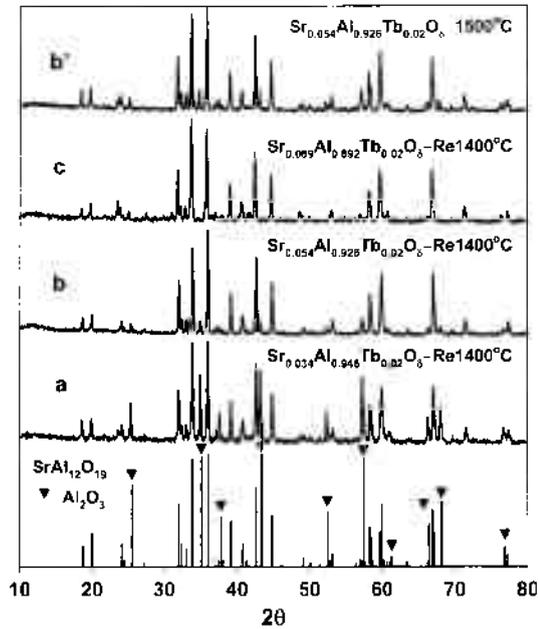


Fig. 14. XRD patterns of some samples in the fine-tuning screening of  $\text{Sr}_x\text{Al}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_6$ .

실험을 실시하였다. 그 결과는 Fig. 13과 같다. 터븀의 몰수와 거의 상관없이 모두 1300 °C에서 환원 처리한 시료가 발광 세기가 크나, 터븀의 몰수가 커질수록 최대 발광 세기가 Sr Al비가 작은 쪽으로 조금씩 이동하는 것을 관찰할 수 있었다. 최고 발광 세기를 갖는 것은 1300 °C에서 열처리한 것 중  $\text{Sr}_{0.054}\text{Al}_{0.926}\text{Tb}_{0.02}\text{O}_6$ (b) 조성의 시료에서 나타났다.

Fig. 14는  $\text{Sr}_x\text{Al}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_6$  세부 변화 중 몇 개의 시료를 선택해 얻은 XRD 회절모양으로서  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  상이 주를 이루고, 여기에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  상이 소량 혼합되어 있다.  $\text{Sr}_{0.034}\text{Al}_{0.946}\text{Tb}_{0.02}\text{O}_6$  조성(a)에서는  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  상이 혼합되어있고,  $\text{Sr}_{0.089}\text{Al}_{0.892}\text{Tb}_{0.02}\text{O}_6$  조성(c)에서는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  상이 없어지고  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  상만 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 1400 °C에서 환원 처리한  $\text{Sr}_{0.054}\text{Al}_{0.926}\text{Tb}_{0.02}\text{O}_6$  조성(b)의 회절 모양을 보면  $\text{Al}_2\text{O}_3$  상이 조금 섞여 있으나 발광 세기에는 큰 영향을 미치지 않았다. 반면에 같은 조성을 산소 분위기에서 1500 °C 열처리한 것(b')은 소성온도가 b보다 100 °C 높음에도 불구하고  $\text{Al}_2\text{O}_3$  상이 더 많이 남아있다. 소성 시 환원 처리하는 것이 상 형성과 발광 세기에 더 도움이 되는 것을 알 수 있다.

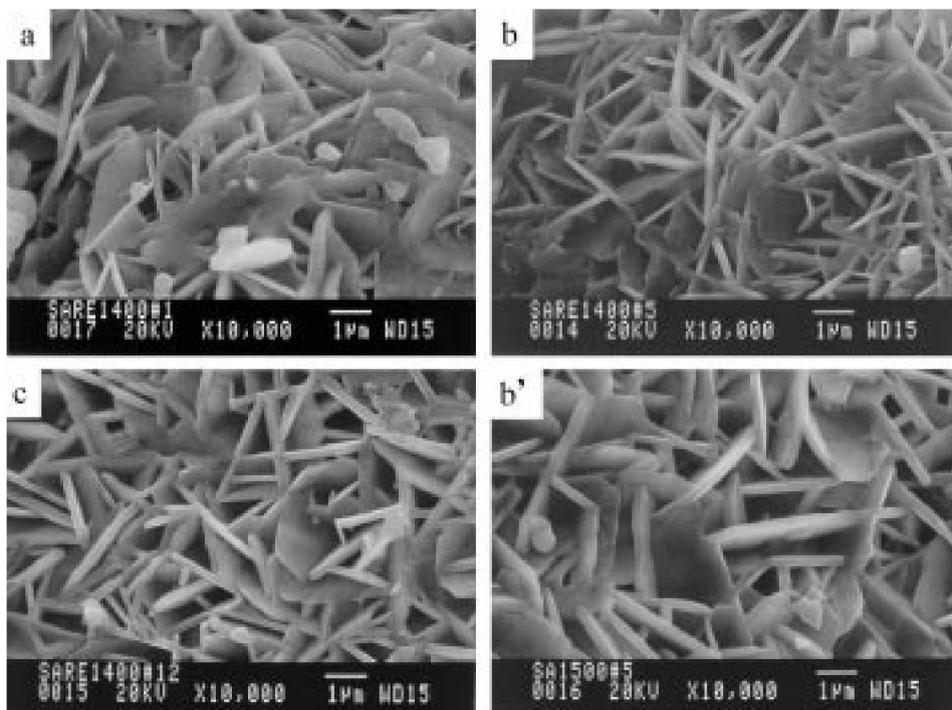


Fig. 15. SEM photographs of some samples in Fig. 14.

그 영향에 관한 내용은 세부적인 연구를 통하여 규명하려고 시도하고 있다.

Fig. 14에 제시된 조성의 시료에 대한 입자 형상을 Fig. 15에 나타내었다. 전형적인 SrAl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>상의 형태인 판상형이 얻어졌고, 세기가 가장 좋은 Sr<sub>0.95</sub>Gd<sub>0.05</sub>Al<sub>0.926</sub>Tb<sub>0.03</sub>O<sub>6</sub>(b) 조성이 다른 조성들(a, c)보다 훨씬 모양이 균일한 것을 볼 수 있다. a의 경우 다른 것에 비해 입자가 더 불균일한데, 이것은 XRD의 분석 결과(그림 14-a)에서 볼 수 있듯이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 많이 존재하여 입자의 성장에 영향을 미치는 것 같다. 소성온도가 높아지면(b) 입자 크기가 커지지만 발광 세기는 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

## 결 론

터븀이 도핑된 SrO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에 대한 형광 물질을 고분자 착제 전구체를 경유하는 조합화학법으로 합성하고 탐색하였다. 실험 결과 고분자 착제 조합화학법으로 산화물계에 대한 형광물질을 합성하여 여기 파장에 따른 라이브러리를 완성할 수 있었으며, 형광 특성을 추적하여 후보형광물질을 찾아내고, X-선 회절 분석을 통하여 합성된 시료의 구조를 확인할 수 있었다. 이 라이브러리의 결과로부터 얻은 녹색의 발광 세기가 큰 조성은, UV PI의 경우 여기 파장이 240 nm일 때는 Sr<sub>0.6</sub>Gd<sub>0.12</sub>Al<sub>0.1</sub>Tb<sub>0.1</sub>O<sub>6</sub>(β-Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), 275 nm일 때는 Sr<sub>0.6</sub>Gd<sub>0.39</sub>Al<sub>0.03</sub>Tb<sub>0.06</sub>O<sub>6</sub>(cubic Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 Sr<sub>0.6</sub>Gd<sub>0.12</sub>Al<sub>0.1</sub>Tb<sub>0.1</sub>O<sub>6</sub>(β-Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 그리고 307 nm일 때는 Sr<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.95</sub>Al<sub>0.03</sub>Tb<sub>0.06</sub>O<sub>6</sub>(cubic Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)인 것으로 나타났다.

반면에 VUV PL의 경우에는 Sr<sub>0</sub>Gd<sub>0.3</sub>Al<sub>0.2</sub>Tb<sub>0.07</sub>O<sub>6</sub>, Sr<sub>0.01</sub>Gd<sub>0.98</sub>Al<sub>0.03</sub>Tb<sub>0.11</sub>O<sub>6</sub> 두 개로 정리가 되었다. 이에 대한 세부적인 실험 결과, 환원 분위기에서는 Gd<sub>1-x-y</sub>Al<sub>x</sub>Tb<sub>y</sub>O<sub>6</sub>는 0.595 < x < 0.733 그리고 0.016 < y < 0.017 영역에서, 그리고 Sr<sub>x</sub>Al<sub>1-x-y</sub>Tb<sub>y</sub>O<sub>6</sub>는 0.049 < x < 0.064 그리고 0.02 < y < 0.039 영역에서 발광세기가 크게 나타났다. 이들 중에서도

Gd<sub>0.322</sub>Al<sub>0.561</sub>Tb<sub>0.017</sub>O<sub>6</sub>는 1500 °C(5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 300cc min)에서 합성한 것이 Gd<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 상으로서 그리고 Sr<sub>0.954</sub>Al<sub>0.926</sub>Tb<sub>0.03</sub>O<sub>6</sub>는 1300 °C(5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 300 cc min)에서 합성한 것이 SrAl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 상으로서 가장 큰 발광 세기를 갖는 녹색 형광물질을 얻을 수 있었다. 따라서 이들 조성을 갖는 형광물질은 PDP에서 적용 가능할 것으로 생각 된다.

## 인 용 문 헌

1. Danielson, E.; Golden, J. H.; McFarland, E. W.; Reaves, C. M.; Weinberg, W. H.; Wu, X. D. *Nature* **1997**, *389*, 944.
2. Sun, X. D.; Wang, K. A.; Yoo, Y.; Wallace-Freedman, W. G.; Chen, G.; Xiang, X. D.; Schultz, P. G. *Adv. Mater.* **1997**, *9*(13), 1046.
3. Wang, J.; Yoo, Y.; Chen, G.; Takeuchi, I.; Sun, X. D.; Chang, H.; Xiang, X. D.; Schult, P. G. *Science* **1998**, *279*, 1712.
4. McFarland, E. W.; Weinberg, W. H. *Trends in Biotechnology* **1999**, *17*, 107.
5. Danielson, E.; Devenney, M.; Giacinta, D. M.; Golden, J. H.; Haushalter, R. C.; McFarland, E. W.; Poojary, D. M.; Weinberg, W. H.; Xiang, X. D. *J. Mol. Struct.* **1998**, *470*, 229.
6. Sun, X. D.; Xiang, X. D. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*(5), 525.
7. Pechini, M. P. *Method of preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Nibates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor*; U. S. Pat. No. 3330697, 1967.
8. Lammers, M. J. J.; Blasse, G. *J. Lumin.* **1987**, *13*(4), 2068.
9. McAllister, W. A.; Smets, B. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*(5), 771.
10. Blasse, G.; Brill, A. *Philips Res. Repts.* **1967**, *22*, 481.
11. Kolitsch, U.; Seifert, H. J.; Aldinger, F. *J. Alloys and Compounds.* **1997**, *257*, 104.