

CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃ 계에서의 PDP용 Eu³⁺와 Tb³⁺ 활성 형광체의 탐색

朴祥美* · 金昌海 · 朴熙東 · 張鎭兼[†] · 朴焜宅[‡]

한국화학연구원 화학소재부

[†]고려대학교 화학과

[‡]한국과학기술원 화학과

(2002. 4. 15 접수)

Screening of Eu³⁺- and Tb³⁺-Activated Phosphors for PDP in the System of CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃

Sang-Mi Park*, Chang Hae Kim, Hee Dong Park, Ho G. Jang[†], and Joon Taik Park[‡]

Advanced Material Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Daejeon 305-600, Korea

[†]Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

[‡]Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
Daejeon 306-701, Korea

(Received April 15, 2002)

요 약. 본 연구에서는 조합화학을 이용하여 CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃ 계에서 Eu³⁺와 Tb³⁺ 활성 적색 및 녹색 PDP용 형광체를 탐색하였으며, 탐색된 형광체의 합성온도, 최적조성, 발광 특성 등을 조사하였다. CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃의 삼 성분계의 형광특성 라이브러리를 작성하기 위하여 210개의 다른 조성을 가진 시료를 고분자 착체 중합법으로 합성하였다. 합성된 형광체 분말은 VUV PL로 측정하여 형광 특성 라이브러리를 작성하였고, 발광특성이 잘 나타난 시료는 XRD를 이용하여 결정 구조를 확인하였다. 적색 형광체로서 탐색된 Ca₉Gd_{0.95-0.91}Al₁₀O₃₁: Eu(0.02-α+β: 0.04)형 광체는 색순도 면에서 상용형광체보다 개선된 특성을 보였으며, 녹색 형광체로서 탐색된 CaGdAl₃O₇: Tb, CaAl₁₂O₁₉: Tb, Gd₃Al₂O₉: Tb, Gd₃Al₂O₁₂: Tb 형광체 중에서 CaGdAl₃O₇: Tb, CaAl₁₂O₁₉: Tb 형광체는 상용 형광체에 비해 잔광시간이 짧은 특성을 보였다.

주제어: 형광체, 조합화학, 고분자 착체중합법, 표시소자

ABSTRACTS. In this study, we have screened Eu³⁺- and Tb³⁺-activated candidate phosphors for PDP in the systems of CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃ by combinatorial chemistry and investigated the synthetic temperature, optimum composition and luminescent properties about the candidate phosphors. To construct the emission intensity library by VUV PL, we have synthesized 210 different compositional samples using a polymerized-complex method. Good luminescent samples were identified by X-ray diffraction method. Ca₉Gd_{0.95-0.91}Al₁₀O₃₁: Eu(0.02-α+β: 0.04) phosphors screened as a red phosphor have good color purity than commercial phosphor. In the candidate phosphors of CaGdAl₃O₇: Tb, CaAl₁₂O₁₉: Tb, Gd₃Al₂O₉: Tb and Gd₃Al₂O₁₂: Tb, CaGdAl₃O₇: Tb and CaAl₁₂O₁₉: Tb have shorter decay time than commercial phosphor.

Keywords: Phosphor, Combinatorial Chemistry, Polymerized-Complex Method, Plasma Display Panels

서 론

PDP는 기체 방전을 이용한 표시소자로 경량이며, 대 형화하기가 쉽고, 고속응답이 가능하며, 넓은 시야각도, 선명한 화상 등의 우수한 특성을 갖고 있어서 고화질 (HID) TV로서 가장 유력한 후보로 생각되어 실용화를 위한 개발이 급속도로 진행되어 양산화 할 수 있는 생산체제로 설비 투자가 진행되고 있다.^{1,2} 현재(Y, Gd) BO₃(적색), Zn₂SiO₄(녹색), BaMgAl₁₀O₁₇(청색) 형광체는 대부분의 PDP에 주된 형광물질로서 적용되고 있지만 PDP에서 요구되어지는 불성-잔광시간, 색순도, 열화, 휘도-을 완전히 만족시키지 못하고 있다.³ 일반적으로 PDP용 형광체는 Xe 가스의 방전 시 발생하는 147 nm 파장을 효율적으로 흡수하여 각각의 고유한 가시광선을 방출시키기 때문에 이 진공외선 영역에서 강한 흡수가 일어나는 형광체를 선택하는 것이 중요하다. 또한 패널 작동 시 발생하는 열에 의한 빛 소광 현상과 제작 시 가해지는 열처리 공정에 의한 효율 저하에 대한 강한 내성을 갖는 것이 요구된다. 이러한 특성은 모체의 특성에 좌우되므로 진공외선 영역에서 고효율의 흡수 특성과 열적 안정성을 가지는 모체를 선택하는 것이 매우 중요하다.⁴

따라서, 형광체 선택기준을 만족시킬 수 있는 후보 형광체를 단시간에 검색 할 수 있는 조합화학 기법^{5,6}을 도입하였다. 그러나, 기존에 개발된 조합화학 기법을 형광체 합성에 그대로 적용하기에는 많은 문제점이 있다. 기상증착 조합화학에 의하여 합성된 것은 박막이며, 양이 너무 적어, 간단한 광 분석이외에 결정성 및 입자 형태 관찰과 형광 메커니즘 규명에 관련된 분석을 세부적

으로 수행하기가 곤란하다. 또한 이 방법은 단시간에 다량의 물질 검색을 할 수는 있지만, 각각의 물질에 따라서 다시 고상법이나 액상법으로 합성하여 형광특성을 평가해야 하는 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해 특별히 고안한 반응기를 이용하여, 합성된 시료의 수는 기존의 방법보다 적지만, 물질의 정확한 조성 추적, 광 특성 및 결정성, 입자 형태 등의 부수적인 분석을 실행할 수 있도록 하였다. 또한, 시료분말을 합성하기 위하여 고분자 착체중합법을 이용하였다. 고분자 착체중합법은 수용액에 녹아있는 혼합된 금속 양이온들과 리간드인 구연산과 안정한 착화합물을 형성하는 것을 이용한다. 이는 고분자 결합 내에 양이온들이 균일하게 분산되게 하여 낮은 온도에서도 합성이 가능하고, 결정 형성 후 작고 균일한 크기의 입자를 가지게 된다.⁸

따라서, 본 연구에서는 고분자 착체중합법과 조합화학기법을 접목하여 CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃ 삼성분계 산화물을 모체로 하고 환성제로서 Eu³⁺, Tb³⁺을 첨가하여 PDP의 특성에 맞는 형광체를 탐색하고자 하였으며, 후보 형광체에 대한 형광특성을 살펴보았다.

실험방법

라이브리리 작성

CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃의 삼성분계에서 VUV(Vacuum Ultraviolet-Visible: 147 nm) 여기용 형광체를 탐색하기 위하여 각 원소의 조성 변화를 0.05 mol 단계 ([Ca]-[Gd]+[Al]-1 mol)로 하여 210개의 다른 조성을 가진 라이브리리를 작성하였다. 환성제(Eu³⁺, Tb³⁺)는 이

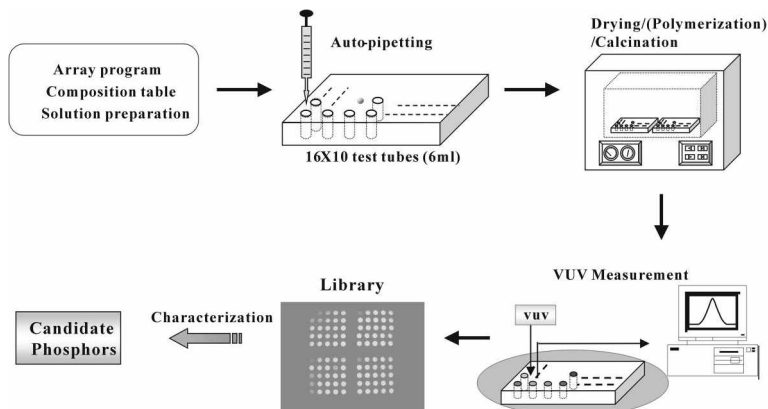


Fig. 1. Schematic diagram of the polymerized-complex combinatorial chemistry method and analysis.

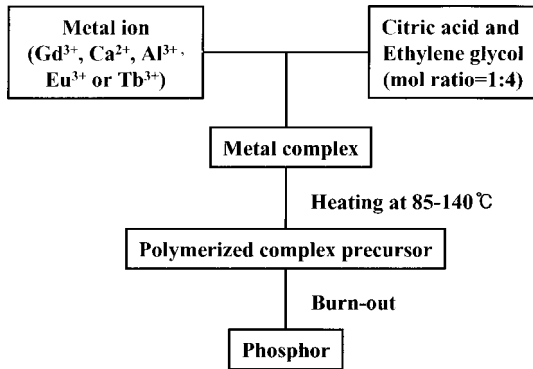


Fig. 2. Schematic flow chart of experimental procedure.

온크기와 산화상태를 고려하여 Gd^{3+} 에 치환된다고 가정하였다.⁹ 조합화학 기법에 따라 열처리 실험과 특성 평가에 따른 형광특성 라이브러리의 제작을 위해 $40 \times 80 \times 12$ (가로×세로×높이; mm) 크기를 가진 알루미늄 판에 부피가 0.5 ml 인 16개의 구멍이 있는 반응기를 제작하여 사용하였다. 이 반응기는 조합화학용 진공차외선 영역 여기 형광분석기에 그대로 적용 가능하다. 조합화학에 의한 전체적인 실험 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 조성표를 작성한 후, Fig. 2에 따른 과정을 거쳐 합성된 시료는 조합화학용 측정장치를 이용하여 상대 발광 휘도를 비교하여 각 라이브러리를 완성하게 되면, 이 중에서 좋은 발광특성을 나타내는 시료를 선택하여 시료의 결정구조, 최적농도, 형광특성을 평가하여 보았다.

착체중합법에 의한 형광체 제조과정은 Fig. 2에 나타내었다. $CaCO_3$, Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_2O_3 , $Al(NO_3)_3$ 를 질산 및 증류수에 녹여 금속 이온 용액을 제조한 후, 이들 용액을 조합표의 조성에 맞게 6 ml 시험관에 분취하여 혼합한다. 그 후, 구연산 : 에틸렌 글라이콜(1 : 4)를 전체 금속 이온 몰수의 3배가 되도록 첨가하여 금속 착물을 형성시킨 후, 85-140°C에서 건조 및 중합반응을 통해 고분자 전구체를 만든다. 이를 600°C에서 열처리하여 유기물을 태우고, 이를 조합반응기에 옮겨 열처리한다. 열처리 온도는 1000-1400°C 산화분위기에서 또는 5% H_2 , N_2 환원분위기에서 소성하여 형광체 시료 분말을 합성하였다.

형광체 특성 평가

형광체 전구체의 열적 특성을 조사하기 위하여 결정화 과정을 조사하기 위하여 Universal V2.5H TA 열분

석기를 이용하여 관찰하였다. 실험은 실온으로부터 1200°C의 온도범위에서 20 ml min의 공기를 통과시키면서 분당 5°C의 승온 속도로 가열하면서 수행하였다. 제조한 형광체의 발광특성을 분석하기 위해 UV/VUV 발광, 여기 및 diffuse reflectance 스펙트럼을 측정하였다. 그 결정구조를 분석하기 위하여 X-ray diffractometer (XRD) Rigaku DMAX-33을 이용하였다. 그 측정조건은 2θ: 2θ°, 7θ°, Step size: 0.01, Target: Cu Kα, Filter: Ni Power: 40 kV, 15 mA이다.

결과 및 고찰

열분석

착체중합법에 의해 제조된 시료에 대한 열적 거동을 관찰하기 위하여 Gd^{3+} 만을 포함하고 있는 금속용액에 구연산 : 에틸렌 글라이콜(1 : 4)을 전체 금속 이온 몰수의 3배가 되도록 첨가하여 80-145°C 건조 및 에스테르화 반응을 거쳐 형성된 고분자 전구체의 열분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 무게 변화의 곡선(TG)을 보면, 230°C까지 서서히 무게감소가 일어나는데 이것은 에스테르화 반응에 의해 생성된 물의 증발에 의한 것으로 추측된다. 250-470°C 온도에서의 급격한 무게 감소는 고분자 착물 전구체내의 유기물이 분해되면서 일어난다. 시차 열 분석(DTA) 곡선을 보면, 두 개의 발열 피크가 관찰되는데 300-400°C 사이에서의 발열피크는 고분자 착물 전구체 내의 유기물의 분해 때문으로 생각된다. 이것은 무게 감소 곡선에서도 확인이 되었다. 450°C에서는 금속이온의 결정화에 의해 나타나는 것으로 판단된다. 이것은 600°C에서 열처리한 Gd_2O_3 의 X선 회절

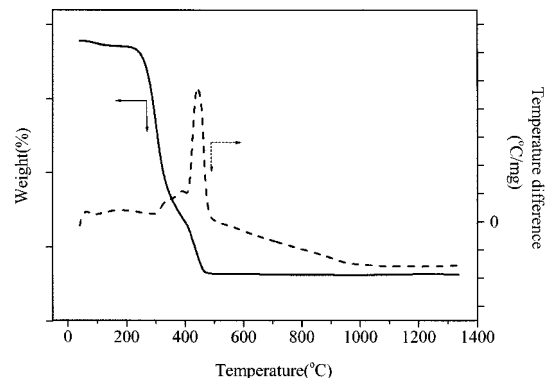


Fig. 3. TG-DTA curves of polymerized Gd-precursor prepared by polymerized-complex method.

분석 결과 결정이 약간 형성되었음을 확인하였다.

이 실험결과에 따라 조합화학법으로 210개의 다른 조성을 가진 라이브러리를 제조하기 위해 80-145 °C에서 에스테르화 반응을 통해 고분자 착분 진구체를 만들고, 이를 600 °C에서 전 열처리하여 진구체 내의 유기분을 분해 시킨 후, 다시 그 이상의 온도(1000-1400 °C)에서 후 열처리하여 형광체를 합성하였다.

조합화학 결과 및 특성 분석

조합화학 방법에 의하여 제조된 Eu³⁺ 활성 Ca₀Gd_{1-0.8}Al_{0.8}O₃ 계 시료들에 대한 147 nm 여기 하에서의 합성온도와 조성변화에 따른 상대 발광 휘도를 명암의 차이로 Fig. 4에 나타내었다. 어두운 색일수록 발광 휘도가 증가한 것으로, 이것은 발광 휘도의 차이를 한눈에 볼 수 있다는 장점을 가지고 있다. Eu³⁺가 첨가된 형광체는 612 nm에서 최대 발광 피크를 나타내는데¹¹ 적색 형광체를 제조할 수 있다. 결과를 보면, 온도 증가에 따라 각 라이브러리의 전체적인 발광 휘도가 감소됨을 알 수 있고, 최대 발광 휘도를 나타내는 것은 1100 °C에서 합성된 시료였다. 그 중에서 Gd₂O₃만의 조성에서 가장 높은 발광 휘도를 보였는데, 이 조성은 1300 °C에서 급격한 발광 휘도 감소를 보였고 1100 °C에서 612 nm에서 최대 발광 피크를 나타내고 1300 °C에서 624 nm에서

최대 발광 피크를 나타내었다. 이것은 온도 증가에 의해 Gd₂O₃가 cubic에서 monoclinic으로 상전이에 의한 것으로 XRD 분석 결과 확인되었다(Fig. 6). Fig. 4(a)에서 보면 주로 Gd₂O₃만의 조성에서 최대 발광 휘도를 나타내었다. 이를 다시 0:Ca:0.05, 0:Gd:0.05, 0:Al:0.05의 범위에서 0.01 mol씩 세부 변화에 따라 두 번째 라이브러리를 만들어 발광 휘도를 비교하여 Fig. 4(d)에 보였다. Gd₂O₃에 Al₂O₃ 만이 첨가될 때는 Al³⁺이 첨가될수록 발광 휘도가 감소하였고, CaO 만이 첨가될 때는 Ca²⁺가 첨가될수록 발광 휘도가 증가하였다. 또한 0.02:Ca+Al:0.04인 부분(동그라미 부분)에서 가장 높은 발광 휘도를 나타내었다.

조합화학 방법에 의하여 제조된 Tb³⁺ 활성 Ca₀Gd_{1-0.8}Al_{0.8}O₃계 시료들에 대한 147 nm 여기 하에서 조성변화와 합성온도(1000 °C-1400 °C)에 따른 발광 휘도를 명암의 차이로 구별하여 Fig. 5에 나타내었다. 어두운 색일수록 발광 휘도가 큰 것이다. Tb³⁺가 첨가된 형광체는 544 nm에서 최대 발광 피크¹¹를 갖는 녹색 형광체를 제조할 수 있다. 온도변화에 따라 가장 발광 휘도가 높았던 조성은 0.2:Ca:0.35:0.15:Gd:0.35:0.45:Al:0.6와 0.65:Ca:0.8:0.25:Al:0.4와 0.1:Ca:0.15:0.9:Al:0.95와 0.7:Gd:0.75:0.3:Al:0.35와 0.35:Gd:0.6:0.55:Al:0.7로 나타났다. 또, 앞에서 말한 각 영역에서 높은

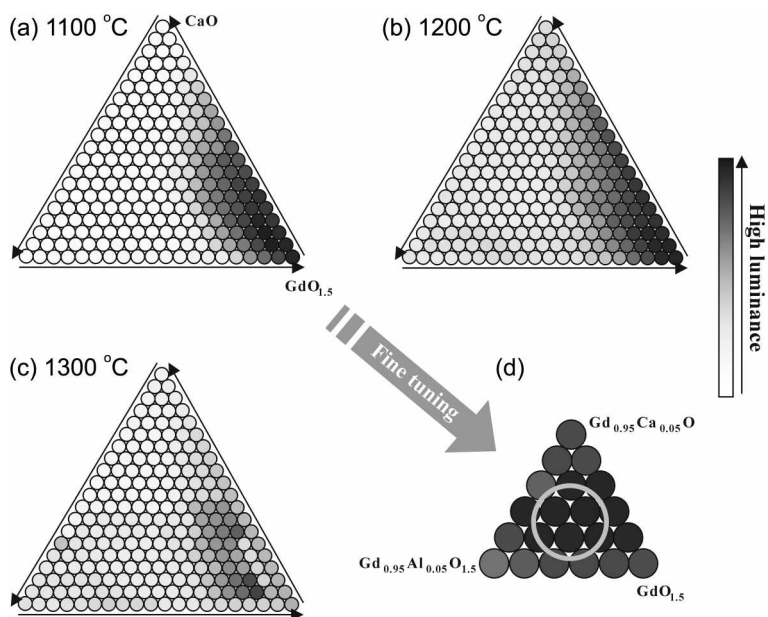


Fig. 4. Ternary combinatorial libraries of Eu³⁺-activated Ca₀Gd_{0.95-0.8}Al_{0.8}O₃ samples as a function of firing temperature under the VUV (147 nm) excitation. (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C, (d) 0:Ca:0.05, 0:Gd:0.05, 0:Al:0.05.

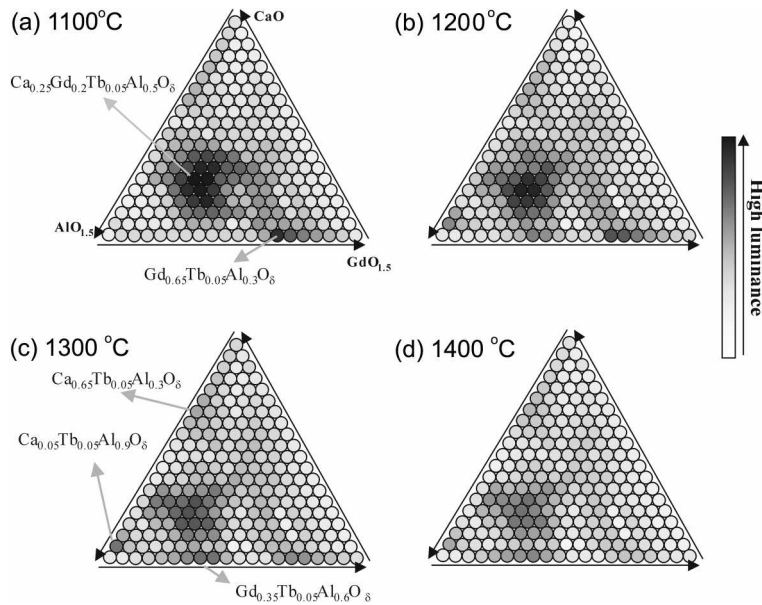


Fig. 5. Ternary combinatorial libraries for Tb^{3+} -activated $\text{Ca}_a\text{Gd}_{0.05-0.95}\text{Al}_{0.5}\text{O}_6$ system as a function of firing temperature under the VUV(147 nm) excitation. (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C, (d) 1400 °C.

발광 휘도를 나타내는 온도가 더 높을 관찰할 수 있다. 0.2:Ca:0.35:0.15:Gd:0.35:0.45:Al:0.6와 0.7:Ca:0.75:0.35:Al:0.3인 부분은 1100 °C에서 가장 높은 발광 휘도를 나타내었고, 0.65:Ca:0.8:0.25:Al:0.4와 0.1:Ca:0.15:0.9:Al:0.95와 0.35:Gd:0.6:0.55:Al:0.7인 부분은 1300 °C에서 가장 높은 발광 휘도를 보였다. 이것은 낮은 온도에서 합성되지 않았던 결정이 온도가 높아지면서 결정이 형성되어 높은 발광 휘도를 나타냄을 알 수 있고, 결정 형성 온도 이상으로의 지속적인 열처리하는 상전이나, 입자형상의 변형으로 인하여 발광 휘도

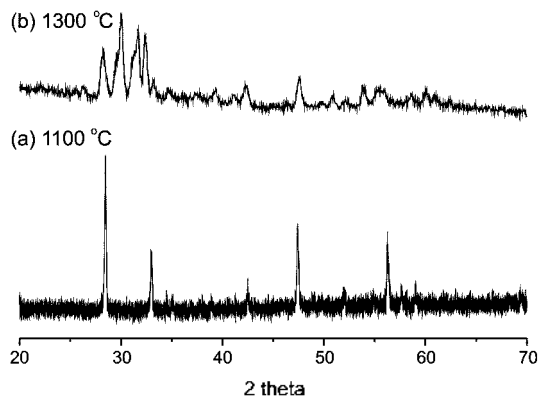


Fig. 6. XRD patterns of some Eu^{3+} -activated phosphors. $\text{Ca}_a\text{Gd}_{1.0-\alpha}\text{Eu}_{0.05}\text{Al}_b\text{O}_6$ (0.02 ≤ α ≤ 0.04).

가 감소되었음을 알 수 있다. 이것으로부터 조합화학적 합성방법은 조성변화와 온도변화에 따른 발광 휘도의 변화를 한 눈에 관찰할 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6과 Fig. 7은 Eu^{3+} 활성화와 Tb^{3+} 활성화 각 라이브

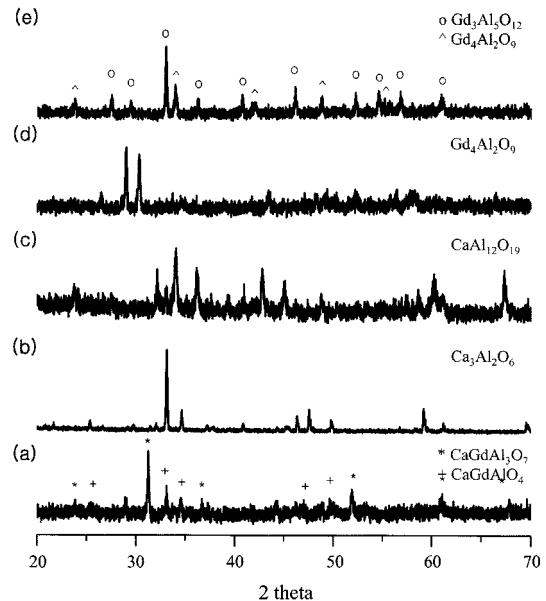


Fig. 7. XRD patterns of some Tb^{3+} phosphors. (a) $\text{Ca}_{0.25}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.05}\text{Al}_{0.5}\text{O}_6$, (b) $\text{Ca}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}\text{Al}_{0.5}\text{O}_6$, (c) $\text{Ca}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.5}\text{O}_6$, (d) $\text{Gd}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}\text{Al}_{0.5}\text{O}_6$, (e) $\text{Gd}_{0.35}\text{Tb}_{0.65}\text{Al}_{0.6}\text{O}_6$.

리에서 가장 높은 발광 휘도를 나타낸 부분에 대한 X-선 회절분석 결과이다. Fig. 6(a)를 보면 Eu³⁺ 활성 Ca₀Gd_{1- α} Al _{β} O₃ 계에서 높은 발광 휘도를 나타낸 적색 형광체-Ca_{0.95}Gd_{0.05}Al_{0.3}O₃(0.02 \cdot α + β :0.04)-는 Ca와 Al이 첨가되었지만 순수한 Gd₂O₃의 정방정계(cubic)의 단일상으로 관찰되었다. 미량의 Ca와 Al은 결정 구조에 영향을 미치지 않지만 형광특성은 개선된다는 것을 알 수 있다. Tb³⁺ 활성 Ca₀Gd_{1- α} Al _{β} O₃ 계에서 높은 발광 휘도를 나타낸 녹색 형광체들은 여러 가지가 합성되었다. Fig. 7을 보면 Ca_{0.25}Gd_{0.75}Tb_{0.05}Al_{0.5}O₃는 CaGdAl₃O₇, CaGdAlO₄ 및 다른 복잡한 부산물이 합성된 것으로 관찰된다. 그 외 합성된 시료들은 주로 Ca_{0.65}Tb_{0.05}Al_{0.3}O₃는 Ca₃Al₂O₈의 단일상으로 Ca_{0.05}Tb_{0.05}Al_{0.9}O₃는 CaAl₁₂O₁₉의 단일상으로 Gd_{0.65}Tb_{0.05}Al_{0.3}O₃는 Gd₄Al₂O₉의 단일상

으로, Gd_{0.35}Tb_{0.05}Al_{0.6}O₃는 Gd₃Al₂O₁₂와 GdAlO₃의 혼합상으로 관찰되었다. 각 시료들이 여러 혼합상으로 형성되는 것은 라이브러리에서 각 이온 볼 수 변화율이 0.05 mol로써 정확한 화학양론에 일치되지 않기 때문으로 여겨진다. 그러나, 라이브러리를 통해 Tb를 활성제로 이용한 VUV영역에서 발광 휘도를 나타내는 녹색 형광체의 모체로써 CaGdAl₃O₇, CaGdAlO₄, Ca₃Al₂O₈, CaAl₁₂O₁₉, Gd₄Al₂O₉, Gd₃Al₂O₁₂, GdAlO₃이 이용 가능함을 알 수 있다. 합성된 형광체에 대해 정확한 화학양론적 정량에 맞추어 합성하여 발광 휘도를 비교한 결과 높은 발광 휘도를 나타내는 형광체는 CaGdAl₃O₇, CaAl₁₂O₁₉, Gd₄Al₂O₉, Gd₃Al₂O₁₂였다. 이들의 합성온도는 첫번째 라이브러리를 통해 얻은 결과와 약간씩 틀리다. 그 이유는 첫번째 라이브러리는 1000- 1400 °C까지 계속적인

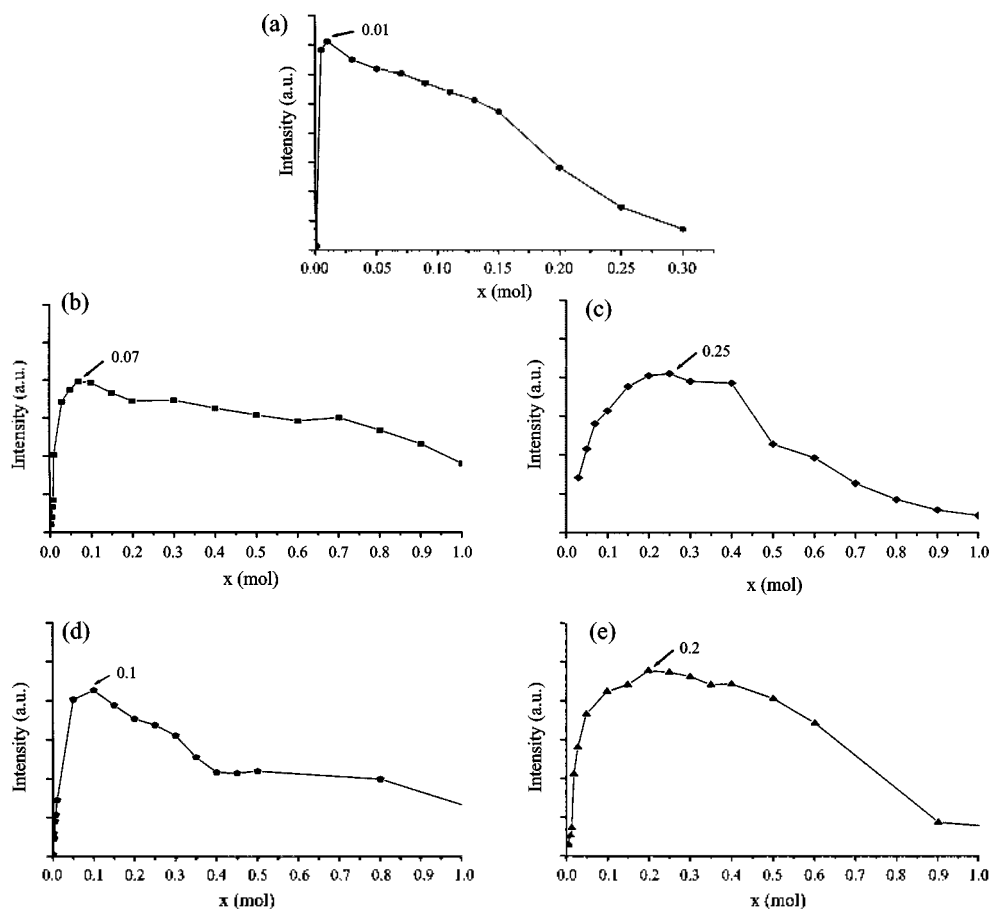


Fig. 8. Concentration quenching behavior. (a) Gd₂O₃ : Eu. (b) CaGdAl₃O₇ : Tb. (c) CaAl₁₂O₁₉ : Tb. (d) Gd₄Al₂O₉ : Tb. (e) Gd₃Al₂O₁₂ : Tb.

온도변화로 인해 실제 합성온도보다 낮은 온도에서 합성되었기 때문이다.

조합화학법을 통하여 발광 휘도와 X선 회절 분석 결과 진공자외선 여기(147 nm)하에서 높은 발광휘도를 나타내는 형광체는 $Gd_2O_3 : Eu$, $CaGdAl_3O_7 : Tb$, $CaAl_{12}O_{19} : Tb$, $Gd_2Al_3O_7 : Tb$, $Gd_3Al_3O_{12} : Tb$ 였다. 이들의 최적 조성을 관찰하기 위하여 활성제 농도변화에 따른 발광 휘도 변화를 관찰하여 보았다. Fig. 8에서 보면, 각 형광체에 따라 최대 발광 휘도를 갖는 활성제의 농도가 다를 수 관찰할 수 있다. 이것은 각 모체 결정에 따라 모체를 이루는 이온간 거리가 틀리고, 한 이온에 치환되어 들어가는 활성제 이온 사이 거리 차로 인하여 각 모체마다 상호작용의 영향이 서로 다르기 때

문이다. 또한, 활성제의 몰수가 증가할수록 발광 휘도가 감소되는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 현상을 다음과 같이 설명할 수 있다. 모체에서 흡수된 에너지가 활성제에 전달되어 여기된 후, 다시 기지상태로 돌아오면서 복사전이를 하게 되는데, 활성제의 몰수가 증가할수록 활성제 사이 거리가 가까워져서 한 이온에서 방출되는 에너지를 이웃한 이온이 다시 흡수하여 여기되기 때문이다. 즉, 활성제 이온 사이의 에너지 이동에 의해 농도 소광 현상이 일어나게 된다. 따라서, 최대 발광 휘도를 갖기 위해서는 모체의 선택뿐 아니라 비 발광 전이를 최소화 할 수 있는 활성제의 농도도 중요한 역할을 한다.¹¹

최적의 조건(합성온도, 활성제 농도)에서 합성한 각

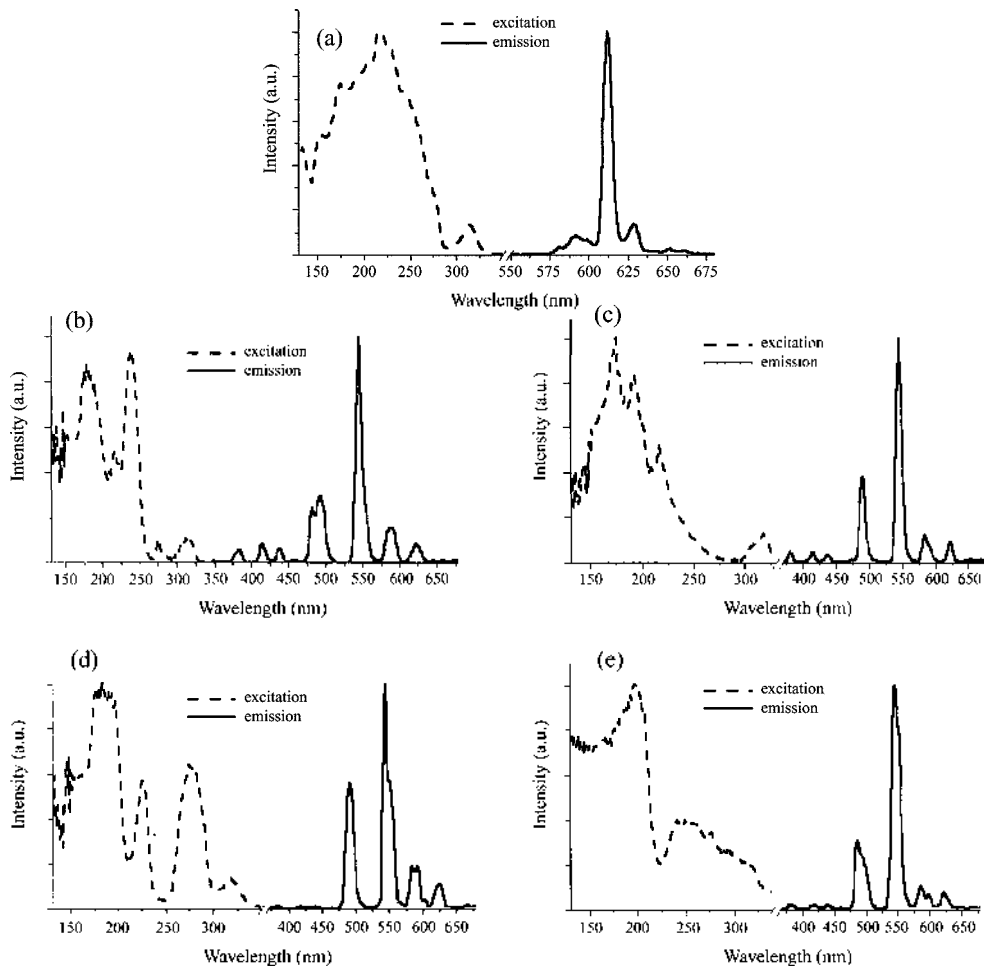


Fig. 9. Excitation and emission spectra of synthesized phosphors. (a) $Gd_2O_3 : Eu$, (b) $CaGdAl_3O_7 : Tb$, (c) $CaAl_{12}O_{19} : Tb$, (d) $Gd_2Al_3O_7 : Tb$, (e) $Gd_3Al_3O_{12} : Tb$.

Table 1. The luminescence properties of candidate phosphors searched by combinatorial polymeric-complex method

Composition of sample	Lead phosphor	Relative Luminescence (%)	Decay time (ms)	CIE coordinates (x, y)
Ca _α Gd _{0.09-0.0β} Al _β O ₃ : Eu _{0.05} (0.02 : α+β : 0.04)	Gd ₂ O ₃ : Eu	85 ^a	1.96	X=0.6478 Y=0.3363
Ca _{0.25} Gd _{0.105} Al _{0.65} O ₃ : Tb ³⁺ _{0.014}	CaGdAl ₃ O ₇ : Tb	40 ^b	4.64	X=0.3333 Y=0.5363
Ca _{0.05} Al _{0.95} O ₃ : Tb ³⁺ _{0.03}	CaAl ₁₂ O ₁₉ : Tb	41 ^b	3.38	X=0.3230 Y=0.5740
Gd _{0.65} Al _{0.35} O ₃ : Tb ³⁺ _{0.017}	Gd ₂ Al ₂ O ₇ : Tb	43 ^b	7.25	X=0.3244 Y=0.5861
Gd _{0.35} Al _{0.65} O ₃ : Tb ³⁺ _{0.025}	Gd ₂ Al ₂ O ₇ : Tb	48 ^b	6.20	X=0.3574 Y=0.5500

a: compared to commercial phosphor (Y, Gd)BO₃ : Eu

b: compared to commercial phosphor Zn₂SiO₄ : Mn

형광체에 대하여 여기 및 발광 스펙트럼을 Fig. 9에 나타내었다. Eu³⁺(4f⁶)를 활성제로 이용한 형광체의 여기 스펙트럼에서, 150~280 nm에서 나타나는 넓은 띠는 모체의 산소로부터 Eu³⁺로의 전하전이로 인한 에너지 흡수에 의해 나타나는 것이다. 또한, 300 nm 이상에 나타나는 좁은 띠는 Eu³⁺의 f-f 전이에 의한 것이다.^{10,12} Tb³⁺(4f⁸)을 활성제로 이용한 형광체의 여기 스펙트럼은 200~300 nm의 영역에서의 넓은 여기 띠는 Tb³⁺의 f-f 전이에 의한 것이고, 320 nm 이상의 영역에서 나타나는 많은 좁은 여기 띠는 Tb³⁺의 f-d 전이에 의해 나타난다. d 배도 함수로 인해 f-d 전이에 의한 여기 띠는 crystal field에 따라 파장이 변화되고, 국부적인 대칭성에 따라 분리된다.¹¹ 모체에 포함된 Gd³⁺(4f⁷)에 의한 여기 띠도 관찰된다. Gd³⁺의 f-d 전이에 의해 270~280 nm와 300~315 nm에서 좁은 여기 띠가 나타난다.^{10,11,13-16} 여기 스펙트럼에 Eu³⁺나 Tb³⁺의 여기 띠와 Gd³⁺의 여기 띠가 동시에 나타난다면, 이것은 여기된 Gd³⁺의 준위가 Eu³⁺의 ⁵D₀나 Tb³⁺의 ⁵D₁ 준위보다 높아 Gd³⁺→Eu³⁺ 전이나 Gd³⁺→Tb³⁺ 전이가 가능하다는 것을 나타낸다.^{10,13,15-18} Dexter에 의하면, 흡수단에서 활성제로의 에너지 전이는 교환과정에 의한 것인데, 이것은 흡수단의 발광 영역과 활성제의 여기 영역의 에너지 중첩에 의해 결정된다고 한다.¹⁹ 200 nm 이하의 영역에서의 흡수띠는 모체 흡수에 의한 것이다.²⁰ 발광 스펙트럼을 보면, Eu³⁺는 직접 빛을 발하는 발광 중심으로서 ⁵D₀→⁷F₂, ⁵D₀→⁷F₃, ⁵D₀→⁷F₄ 전이에 의한 발광 띠를 나타내고, Eu³⁺ 주위의 대칭성의 영향에 의해 각 전이의 상대세기가 다르다.¹⁰ Gd₂O₃ : Eu, Ca, Al 형광체는 Eu³⁺의 ⁵D₀→⁷F₃ 전이에 의해 612 nm에서 최대 발광 피크를 나타내었다. Tb³⁺ 형광체는 Tb³⁺가 직접 빛을 발하는 발광 중심으로서 Tb³⁺은 ⁵D₃ 준위에서 ⁷F₃(J=6,5,4,…) 준위로 전이하여 청색발광을 ⁵D₃ 준위에서 ⁷F₃(J=6,5,4,…) 준위로 전이하여 녹색발광을 한다.^{9,11} CaGdAl₃O₇ : Tb, CaAl₁₂O₁₉ : Tb, Gd₂Al₂O₇ : Tb, Gd₂Al₂O₇ : Tb 모두 모체에 관계없이 Tb³⁺의 ⁵D₃→⁷F₃의 전이에 의해 544 nm에서 최대 발광 피크를 나타내었다. Eu³⁺, Tb³⁺은 전자가 차있는 최외각 전자껍질이 4f 배도로서 5s와 5p 배도에 의해 둘러싸여 있어서 주위의 변화를 거의 받지 않아, 특징 발광 스펙트럼을 관찰 할 수 있었다. 위에서 관찰된 ⁵D₃→⁷F₃ 전이들은 spin selection rule과 parity selection rule에 의하면 금지된 전이이지만, spin-orbit coupling에 의해 ⁵D와 ⁷F₃ 준위가 겹치게 되어 spin rule이 허용되고, 결정장의 영향에 의해 다른 parity를 가진 4f 전자 구조들의 혼합에 의해 odd term을 갖게 되어 parity rule도 부분적으로 허용된다.²¹

최적의 조건(합성온도, 활성제 농도)에서 합성한 각 형광체에 대하여 발광 특성을 분석하여 상용형광체와 비교하여 Table 1에 나타내었다. 이들은 모두 상용형광체보다 낮은 발광 휘도를 보였으나, 합성방법을 달리하여 개선할 수 있을 것이다. 본 실험을 통해 적색 형광체로서 탐색된 Ca_αGd_{0.09-0.0β}Al_βO₃ : Eu(0.02 : α+β : 0.04) 형광체는 색순도 면에서 상용형광체((Y, Gd)BO₃ : CIE : x=0.6342, y=0.3509)보다 개선된 특성을 보였으며, 녹색 형광체로서 탐색된 CaGdAl₃O₇ : Tb, CaAl₁₂O₁₉ : Tb, Gd₂Al₂O₇ : Tb, Gd₂Al₂O₇ : Tb 형광체 중에서 CaGdAl₃O₇ : Tb, CaAl₁₂O₁₉ : Tb 형광체는 상용형광체(Zn₂SiO₄ : τ_{1/10}=5.5)에 비해 잔광시간이 짧은 특성을 보여주었다. 따라서 이들은 PDP용 형광체로서의 응용 가능성이 있을 것으로 기대된다.

결론

PDP에 이용 가능한 형광체를 찾기 위해 조합화학법과 고분자 착체중합법을 접목하여 CaO-Gd₂O₃-Al₂O₃ 계

에서 진공자외선(147 nm) 여기 하에서 $\text{Ca}_0\text{Gd}_{0.95-0.9}\text{Al}_0\text{O}_3(0.02-\alpha\beta-0.04)$ 를 모체로 하는 적색 형광체를 $\text{CaGdAl}_3\text{O}_7 : \text{Tb}$, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Tb}$, $\text{Gd}_2\text{Al}_2\text{O}_7 : \text{Tb}$, $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Tb}$ 를 모체로 하는 녹색 형광체를 합성하였다. 측정 결과를 바탕으로 한 라이브러리로 이들은 주로 혼합상을 나타내었지만, 각각 모체에 따른 형광특성의 경향성을 비교할 수 있었다. 적색 형광체로서 탐색된 $\text{Ca}_0\text{Gd}_{0.95-0.9}\text{Al}_0\text{O}_3 : \text{Eu}(0.02-\alpha\beta-0.04)$ 형광체는 상용형광체보다 좋은 색좌표 특성을 보였으며, 녹색 형광체로서 탐색된 $\text{CaGdAl}_3\text{O}_7 : \text{Tb}$, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Tb}$, $\text{Gd}_2\text{Al}_2\text{O}_7 : \text{Tb}$, $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Tb}$ 형광체 중에서 $\text{CaGdAl}_3\text{O}_7 : \text{Tb}$, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Tb}$ 형광체는 상용형광체에 비해 잔광시간이 짧은 특성을 나타내었다.

인용문헌

1. 신동기, *전자공업학회지*, **1995**, 22, 3, 73.
2. 이종덕, *전자 디스플레이*, **1996**, 11, 14.
3. Mikoshiba, S. *J. Appl. Phys.* **1979**, 50, 1088.; Husk, D.E. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, **1990**, 7, 2226.; Raue, R. *J. Appl. Phys.* **1994**, 481.
4. Belsky, A. N.; Krupa, J. C. *Display*, **1999**, 19, 185.
5. Bunin, B. A.; Plunket, M. J.; Ellman, J. A.; *Poc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1994**, 91, 4708.
6. Xiang, X. D. *Science*, **1995**, 268, 1738.
7. Briceno, G.; Chang, H.; Sun, X.; Schults, P. G.; Xiang, X.D. *Science*, **1995**, 270, 273.
8. Lessing, P. A. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1989**, 68(5), 1002.
9. Van Uitert, L. G.; Johnson, L. F. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 3514.
10. Brill, A.; Wanmaker, W. L. *J. Electrochem. Soc.* **1964**, 111(12), 1363.
11. Blasse, G.; Brill, A. *Philips Res. Repts.* **1967**, 22, 481.
12. Ropp, R. C. *ibid.* **1964**, 111, 311.
13. Kiliaan, H. S.; Meijerink, A.; Blasse, G. *J. Luminesce.* **1986**, 35, 155.
14. Hooge, F. N. *J. Chem. Phys.* **1966**, 45(12), 4504.
15. Lammers, M. J. J.; Severin, J. W.; Blasse, G. *J. Electrochem. Soc.: Solid-state science and Technology*, **1987**, 134(9), 2356.
16. Blasse, G. *Phys. Stat. Sol. (a)* **1982**, 73, 205.
17. De Vries, A. J.; Kiliaan, H. S.; Blasse, G. *J. Solid state chem.* **1986**, 65, 190.
18. Blasse, G. *Mater. Chem. Phys.* **1987**, 16, 201.
19. Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 836.
20. Belsky, A. N.; Krupa, J. C. *Display*, **1999**, 19, 185.
21. Wybourne, B. G. *Spectroscopic properties of rare earths*, Interscience, New York, 1965; Bunin, B. A.; Plunket, M. J.; Ellman, J. A. *Poc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1994**, 91, 4708.