

Pechini법에 의한 $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 분말의 제조

박인용[†] · 이종원 · 김선태
한밭대학교 신소재공학부

Preparation of $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ Phosphor Powders by Pechini Method

In Yong Park[†], Jongwon Lee and Seontai Kim

Department of Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719

(2002년 3월 19일 받음, 2002년 6월 24일 최종수정본 받음)

Abstract Europium-activated Ga_2O_3 phosphor powders were prepared by Pechini method from the mixed aqueous solutions of gallium(III) nitrate, europium(III) nitrate, ethylene glycol and citric acid. The phase formation process and particle shape of the powders obtained were investigated by means of TG/DTA, XRD and SEM. It was found that the powders were amorphous or γ - Ga_2O_3 -like phase up to 500°C and then transformed into β - Ga_2O_3 phase above 600°C. The powders calcined below 1000°C were spherical and nanometer-sized. Photoluminescence spectra measured at room temperature showed that the highest luminescence intensity was obtained for the sample synthesized under the conditions of 2 mol% Eu concentration and heat treatment at 1000°C.

Key words : Phosphor, Ga_2O_3 , Europium, Luminescence, Pechini Method

1. 서 론

산화갈륨(Ga_2O_3)은 열적 안정성과 대기 중에서 습기의 영향을 받지 않고, 높은 발광 특성을 보이는 등 많은 장점을 갖추고 있어 최근 TFEL(thin-film electroluminescence) 소자의 새로운 host 물질로서 많은 관심과 연구가 이루어지고 있다.^{1~5)} 단사정(monoclinic) 구조⁶⁾인 β - Ga_2O_3 는 wide bandgap ($E_g=4.7$ eV)⁷⁾ 물질로서 첨가물 원소에 따라 발광특성을 다양하게 조절할 수 있으므로 Mn, Cr, Co 등의 전이원소와 Eu, Nd, Sm, Dy, Ce, Er, Pr 등의 희토류 원소가 활성제로 사용되고 있다.^{1~5, 8, 9)}

평판 디스플레이의 형광막 제조법에는 박막과 분말을 이용하는 방법을 들 수 있으며, 그 중에서 분말을 이용하는 것으로는 슬러리법이 이미 적용되었으며 그 외에 스크린 인쇄법, 전기영동법 등이 시도되고 있어 형광체 분말의 새로운 합성법 및 특성을 제어할 수 있는 연구가 필요한 시점이다.¹⁰⁾ 그러나 EL 소자의 host 물질로서 Ga_2O_3 박막의 광학적 특성에 관하여 많은 연구^{1~5)}가 이루어지고 있으나, 분말에 관한 연구는 매우 미미한 실정으로 산화물의 고상 반응(solid-phase reaction)에 의한 $Ga_2O_3:Dy^{3+}$ 의 합성⁸⁾과 연소합성법(combustion synthesis)을 이용한 $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ 의 합성⁹⁾ 등 극히 그 예가 적고 실험결과도 매우 적은 편이다.

분말의 제조법에는 다양한 방법이 있으며, 그 중에서도 고상 반응법이 널리 이용되고 있다. 그러나 일반적으로 고상 반응법으로부터 얻어진 분말은 고온에서 장시간 반응에

따른 부분적인 소결로 인하여 입자크기가 출발물질에 비해 대체로 크며, 입도 분포가 넓은 것이 특징이다. 따라서 고상 반응법보다는 침전법, sol-gel법, 연소합성법 등 화학적 합성법을 이용하는 것이 입자의 형상 및 입도 분포의 조절이 용이하며 미세한 입자를 제조하는 효과적인 방법으로 알려져 있다.¹¹⁾ 한편 나노 구조를 갖는 물질은 bulk 물질과는 다른 특성을 발현할 수 있는 가능성 때문에 최근에는 β - Ga_2O_3 nanowire 또는 nanorod 등에도 많은 관심을 보이고 있다.^{12~15)}

본 연구에서는 입자크기 및 입도 분포의 조절이 가능한 적색 형광체 분말을 제조하기 위하여 host 물질로서 Ga_2O_3 를 선택하였고 희토류 원소인 Eu^{3+} 이온을 활성제로 사용하였다. 형광체의 전구체(precursor) 분말은 유기화합물을 이용하는 일명 "Pechini법"¹⁶⁾로 합성하였다. 이들 전구체를 여러 온도에서 하소하여 산화물의 상 형성 과정과 $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 광발광 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 분말의 제조

출발물질로는 $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (Aldrich Co., 99.9%), $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Aldrich Co., 99.9%), ethylene glycol (EG) ($C_2H_6O_2$; Aldrich Co., 99.9%), citric acid (CA) ($C_6H_8O_7$; Aldrich Co., 99%)를 사용하였다. $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 의 결정수 x는 TG에 의한 중량감소로부터 계산한 결과 약 7.84이었다.

[†] E-mail: iypark@hanbat.ac.kr

Pechini 법¹⁶⁾에 의한 $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 분말의 제조 방법은 다음과 같다. 도펀트 Eu의 양은 몰 비, $Eu/(Ga + Eu)$ 로 1~10% 범위를, 유기물 EG와 CA는 각각 총 양이온 ($Ga^{3+} + Eu^{3+}$)과 같은 몰 수로 고정하였다. 각 조성별로 $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 와 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 를 평량하여 소량의 증류수에 용해시키고, 여기에 EG와 CA를 첨가하여 완전히 용해시켜 투명한 상태의 용액을 제조하고, hot plate로 교반하면서 80°C에서 30분간 가열한 후 100°C에서 여분의 수분을 증발시켜 gel 상태로 농축시켰다. 이 겔을 전기로를 사용하여 휘발성 유기물의 증발과 charring을 위해 200~250°C에서 2시간 동안 가열하여 갈색의 다공성 겔을 얻었다. 이 겔을 분쇄하여 전구체 분말로 사용하였다. 이 전구체를 500~1200°C에서 2시간 동안 대기 중에서 하소(calcination)하여 $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 분말을 제조하였다.

2.2 특성평가

얻어진 전구체 겔의 열적 특성은 TG/DTA (thermogravimetry/differential thermal analysis) (TA Instruments, SDT 2960)를 이용하여 대기 중에서 10°C/min의 가열속도로 측정하였다. 고온에서 하소한 분말은 $CuK\alpha$ 선을 이용한 X-선 분말회절(X-ray powder diffraction; XRD) (Rigaku 2500H) 분석을 통해 결정상의 형성과정을 조사하였다. 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) (JEOL JSM-6300)을 통해 하소 온도 변화에 따른 분말의 미세구조를 관찰하였으며, 고온에서 하소한 시료의 광학적 특성은 spectrometer (Spectron Laser Systems, SL805G-10)로 300~850 nm에서 photoluminescence (PL) 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

유기화합물로서 EG와 CA를 사용하여 Pechini법으로 제조된 $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ 전구체 분말의 TG/DTA 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이 시료는 Ga:Eu 및 (Ga + Eu):EG:CA의 몰 비가 각각 0.99:0.01과 1:1:1의 경우이며, DTA 곡선에서는 한 개의 흡열 피크와 3개의 발열 피크가 관찰되었다. 저온(약 300°C 이하)에서 중량 감소와 함께 약하게 나타나는 흡열 반응은 흡착수 또는 휘발성 유기물의 탈리에 따른 것이고, 대부분의 중량 감소를 보이고 있는 약 400°C 및 560°C의 큰 발열 피크는 유기물의 분해 및 산화에 해당된다. TG 분석결과 중량 감소가 약 52%로서 대부분이 유기물에 의한 것으로 charring 처리한 전구체 내에 많은 양의 유기물이 잔존한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2에는 Fig. 1과 같은 1 mol% Eu 조성에 대하여 하소 분말 중 특징적인 몇 가지 온도에 대한 XRD 결과만 나타내었다. Fig. 2(a)의 500°C에서 하소된 분말은 비정질에 가까운 $\gamma-Ga_2O_3$ 와 유사한 XRD 패턴¹⁷⁾을 보여주며, 이 그림에는 나타내지 않았지만 이와 같은 비정질 형태의 회절 패턴이 700°C까지 지속되었다. 한편 600°C부터는 이와 같은 비정질 형태의 패턴과 함께 회절강도는 약하지만 $\beta-Ga_2O_3$ 상의 회절피크가 관찰되기 시작하였으며, 하소 온도가 증가함에 따라 β 상의 회절강도는 향상되었다. diaspora

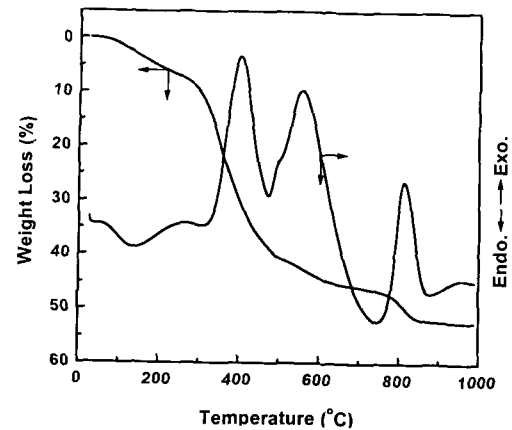


Fig. 1. TG/DTA curves of $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ precursor powder prepared by Pechini process.

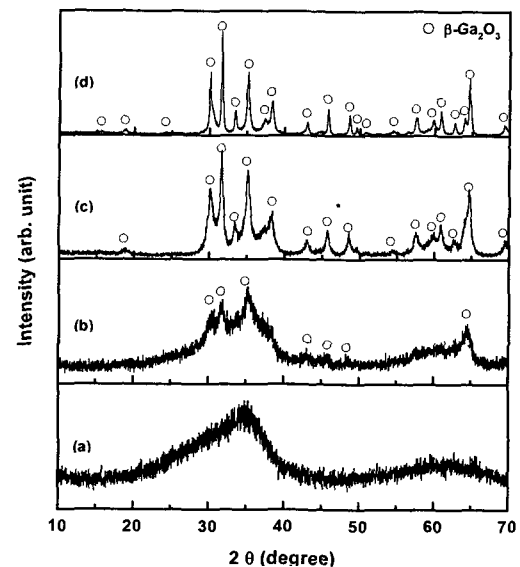


Fig. 2. XRD patterns of $Ga_2O_3:1\%Eu^{3+}$ powders calcined at various temperatures for 2 hrs: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 800°C, and (d) 1000°C.

구조를 갖는 $GaOOH$ (orthorhombic 구조)는 건조한 상태에서 500°C에서 분해되어 산화물의 한 형태인 능면정(rhombohedral) 구조를 갖는 저온상인 $\alpha-Ga_2O_3$ 가 형성되며, 이 저온상은 600°C 부근에서 단사정(monoclinic) 구조인 고온상의 $\beta-Ga_2O_3$ 로 전이한다고 알려져 있다.¹⁸⁾ 그러나 본 연구에서는 저온상인 $\alpha-Ga_2O_3$ 가 생성되지 않고 600°C부터 고온상인 $\beta-Ga_2O_3$ 로 직접 전이하였다. Sato 등¹⁹⁾은 비정질의 $Ga(OH)_3$ 가 약 110°C에서 $\gamma-Ga_2O_3$ 를 형성하며, 680°C 부근에서 고온상 $\beta-Ga_2O_3$ 로 직접 전이한다고 보고하고 있다. 그러므로 본 연구에서 $\beta-Ga_2O_3$ 로 직접 상전이가 일어난 이유는 Fig. 2(a)의 500°C XRD 패턴이 $\gamma-Ga_2O_3$ 또는 그와 유사 물질이라면 Sato 등¹⁹⁾의 결과와 같이 직접 $\beta-Ga_2O_3$ 으로 전이했기 때문에 $\alpha-Ga_2O_3$ 는 관찰할 수 없었을 것이다. 또 다른 이유로서는 Fig. 1의 TG/DTA 결과에서도 알 수 있듯이 유기물의 분해가 많은 중량 감소와 함께 600°C 이상까지 지속되고 600°C에서 2시간

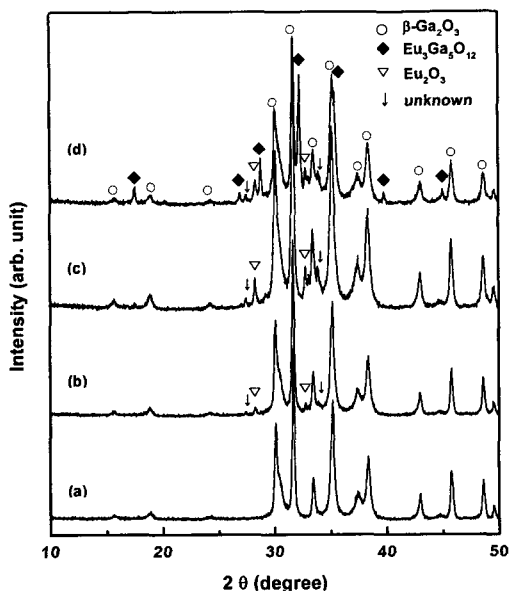


Fig. 3. XRD patterns of Ga₂O₃:x%Eu³⁺ powders calcined at 1000°C for 2 hrs: (a) 2%, (b) 3%, (c) 5%, and (d) 10%.

동안 하소한 분말이 유기물의 불완전한 연소로 인해 회색을 띠는 현상 등으로 볼 때, 이들 유기물이 α-Ga₂O₃의 상형성을 방해하였을 것이라 사료된다.

Fig. 1의 DTA 결과에서 세 번째 발열 반응(810°C 부근)에서도 약 5% 정도의 중량감소를 수반하고 있는데, 이러한 현상은 다른 계에서도 발견되고 있다. 예로써 calcium aluminate계에서 EG와 CA를 사용하여 유기물 함량을 변화시켜 열분석을 행한 결과 어떤 조성에서는 900°C 부근에서 중량감소를 동반하는 발열반응이 관찰되어 char

의 연소라고 추정하고 있다.²⁰⁾ 따라서 Fig. 1의 810°C 부근의 발열 피크는 저온에서 유기물의 분해에 따라 형성된 비정질의 탄산화물(carbonaceous compound) 혹은 이와 유사한 형태의 중간 화합물이 이 온도에서 분해되기 때문이라 사료된다.

Fig. 3은 활성제 Eu의 양을 변화시켜 제조한 시료를 1000°C에서 2시간 동안 하소시켜 얻어진 분말의 XRD 패턴으로서 주 결정상은 Fig. 2의 1000°C 시료와 같이 β-Ga₂O₃이며, 3 mol% Eu 이상에서는 과잉의 Eu가 Eu₂O₃ 상과 화살표로 나타낸 미학인의 회절피크도 관찰되었다. Eu가 10 mol%의 경우에는 이 상들 외에도 garnet형 화합물 Eu₃Ga₅O₁₂ 상이 형성되었다. 서론에서도 언급하였듯이 β-Ga₂O₃는 단사정계로 입방정의 Eu₂O₃와는 결정구조가 다르고 Ga³⁺와 Eu³⁺의 이온반경의 차이가 크기 때문에 고용체를 형성하기 어렵다.²¹⁾ Ga₂O₃-Eu₂O₃계 상태도²²⁾에서 Ga₂O₃-rich 영역에서는 β-Ga₂O₃와 Eu₃Ga₅O₁₂상이 공존하며, β-Ga₂O₃에 Eu³⁺가 거의 고용되지 않기 때문에 첨가된 Eu³⁺는 Eu₂O₃, Eu₃Ga₅O₁₂ 혹은 Eu의 중간 산화물 형태의 미지 상으로 분리되어 나타났을 것이다. 열처리 온도가 1100°C 및 1200°C로 증가함에 따라 β-Ga₂O₃와 Eu₃Ga₅O₁₂ 상의 회절강도가 모두 증가하였으나, Eu의 첨가량이 높은 조성의 경우에 1000°C에서 관찰되었던 Eu₂O₃ 및 미지의 상에 의한 회절 피크는 관찰되지 않았다.

전구체를 하소하여 얻어진 형광체 분말의 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 열처리 온도가 1000°C 이하에서는 작은 입자들은 100 nm 이하이고 이들의 응집으로 인한 μm 크기의 입자들도 다수 관찰되었으며, 이들의 응집으로 인한 100 nm 크기의 입자들도 고배율로 관찰한 결과 수십

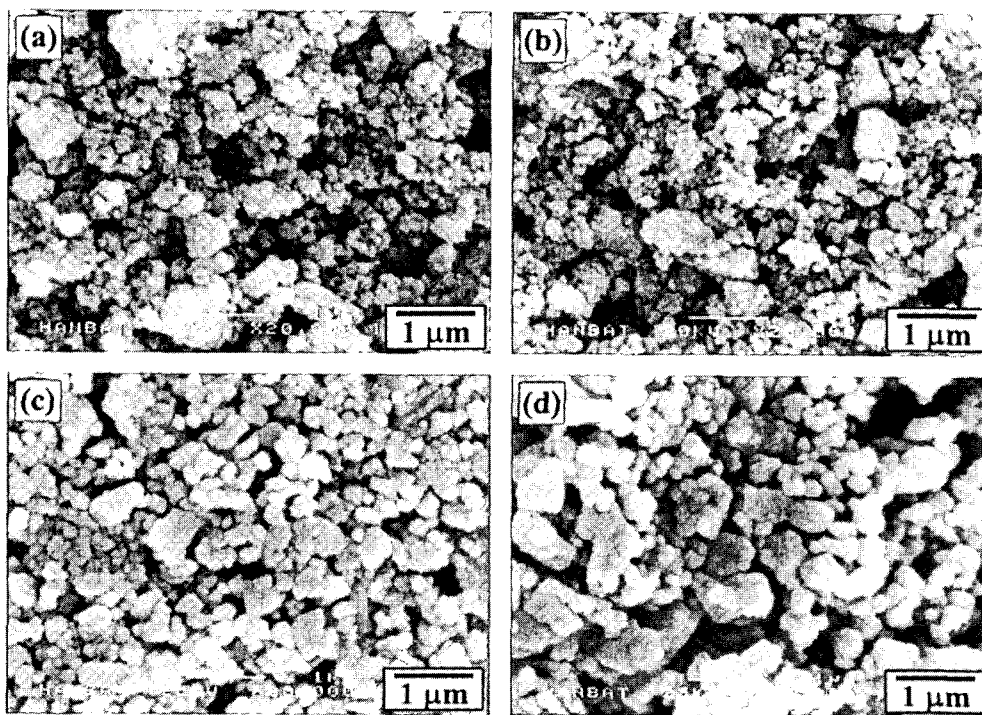


Fig. 4. SEM micrographs of Ga₂O₃:Eu³⁺ phosphor powders calcined at (a) 900°C and (b) 1000°C for 2 hrs.

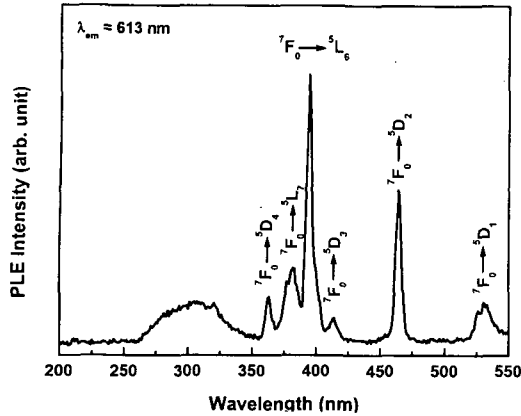


Fig. 5. Room-temperature excitation spectrum ($\lambda_{em} = 613$ nm) of $Ga_2O_3:3\%Eu^{3+}$ phosphor calcined at $1000^\circ C$ for 2 hrs.

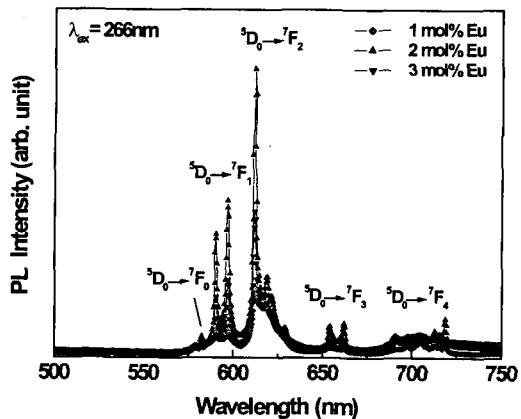


Fig. 6. Room-temperature emission spectra of $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor powders calcined at $1000^\circ C$ for 2 hrs.

nm 크기의 아주 미세한 일차입자들로 이루어져 있다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 $1100^\circ C$ 이상에서는 작은 입자들의 성장과 함께 부분적인 소결에 의하여 $1 \mu m$ 이하의 강한 응집체들도 관찰되었다.

에너지 흡수 과정에서의 에너지 준위를 알아보기 위하여 $1000^\circ C$ 에서 하소한 3 mol% Eu 조성의 분말에 대하여 PL 여기(excitation) 스펙트럼의 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 발광 강도가 가장 강한 613 nm에 광검출기가 맞추어진 상태로 150W xenon lamp를 이용하여 여기스펙트럼 측정이 수행되었다. PL 여기 실험은 본 연구의 $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ 나노입자의 밴드갭 전이 에너지를 평가하기 위한 실험으로서 도펀트에 의한 에너지 갭 내의 발광센터 형성 여부를 판단할 수 있게 한다. 이 여기 스펙트럼은 몇 개의 sharp한 피크들로 구성되어 있으며, 각 피크들의 전이는 Eu^{3+} 이온을 활성제로 사용한 문헌들과 잘 일치한다.^{23,24)}

Ga_2O_3 에 Eu^{3+} 를 도핑한 시료에 대하여 $900 \sim 1200^\circ C$ 에서 2 시간 하소하여 얻어진 분말을 상온에서 Nd-YAG 레이저($\lambda = 266$ nm)를 광원으로 하여 PL을 측정하여 비교하였다. Fig. 6은 조성 변화에 따른 $1000^\circ C$ 열처리 시료들의 PL 스펙트럼으로 Eu 양의 변화에 따른 PL 특성을 조사하여 610 nm 부근의 피크 강도를 비교하였을 때, 본 실험조건에서는 2 mol% Eu 조성에서 가장 강도가 강하게

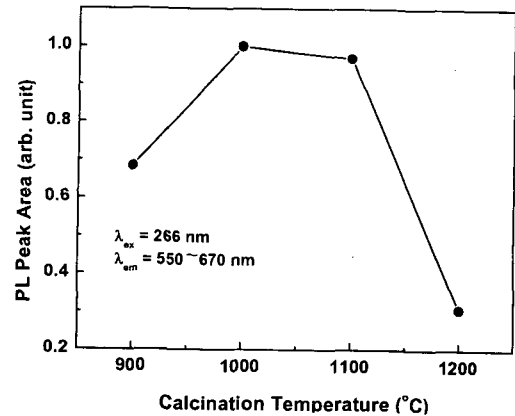


Fig. 7. PL peak area between 550 and 670 nm versus calcination temperature used for $Ga_2O_3:2\%Eu^{3+}$ phosphor powders.

나타났으며 4~10 mol% 조성도 3 mol%와 거의 같은 강도를 나타내었다. 다른 열처리 온도에서도 610 nm 부근의 발광강도에는 차이가 있으나, 활성제의 첨가량에 따른 발광강도의 경향은 $1000^\circ C$ 시료와 유사한 결과가 얻어졌다.

Fig. 7은 $1000^\circ C$ 에서 발광강도가 가장 강하게 나타난 2 mol% Eu 조성의 열처리 온도에 따른 550~670 nm 사이의 피크 면적을 비교한 결과이다. 피크 면적의 최대값은 열처리 온도 $1000^\circ C$ 근처에서 형성되었으며, 이후 감소하고 특히 $1200^\circ C$ 에서는 급격히 저하된다. 다른 조성의 시료에서도 2 mol% Eu 조성에 비해 낮은 상대적 면적을 나타내지만 같은 경향이 얻어졌다.

PL 결과로부터 활성제의 양 및 열처리온도의 증가에 따른 스펙트럼의 피크강도 또는 적분면적의 감소 경향은 다음과 같은 이유라고 사료된다. XRD 분석결과 과량의 Eu 또는 열처리 온도의 상승에 따라 garnet 상을 형성함으로써 비발광 재결합센터로 작용하여 PL 특성의 향상에 기여하지 못한 결과일 것이다. 따라서 본 실험조건에서는 host Ga_2O_3 에 첨가하는 활성제 Eu의 양은 약 2 mol% 부근이고 열처리 온도는 garnet 상을 형성하지 않는 $1000^\circ C$ 정도가 적절하다고 여겨지며, 이 조건에서 구형에 가까운 nm 크기의 적색 형광체 분말의 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

유기물로서 CA와 EG를 사용하여 Pechini 방법으로 $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체를 제조하여 물성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. XRD에 의한 전구체의 결정화 거동은 Ga_2O_3 의 저온상(α 형)을 거쳐 고온상(β 형)으로의 전이현상을 보이지 않고, 비정질 혹은 γ - Ga_2O_3 유사 상에서 고온상인 β - Ga_2O_3 로 직접 전이함을 관찰할 수 있었다. SEM을 이용한 분말 입자의 미세 구조를 관찰한 결과 열처리 온도가 증가함에 따라 입자크기가 증가하는 경향을 나타내지만, $1000^\circ C$ 까지는 구형에 가까우며 입도 분포가 좁고 일차입자의 크기가 100 nm 이하의 나노입자들로 구성된 약한 응집체임을 확인할 수 있었다. 활성제의 양 및 열처리 온도를 변화시켜 PL을 측정하여 적색 발광범위인 550~

670 nm 사이의 피크 면적을 비교하였을 때, 1000 °C를 정점으로 열처리온도가 증가함에 따라 감소하는 경향은 활성제 Eu의 garnet 산화물 형성과 관련성이 크다고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 입도 분포 및 광특성이 우수한 제조 조건은 1000 °C에서 열처리한 2 mol% Eu 조성이었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (과제번호 R01-2000-00235) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. T. Minami, T. Miyata, and Y. Sakagami, *Surface and Coating Tech.*, **108-109**(1-3), 594 (1998).
2. T. Xiao, A.H. Kitai, G. Liu, A. Nakua, and J. Barbier, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(25), 3356 (1998).
3. T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani, and T. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L524-L526 (2000).
4. T. Miyata, T. Nakatani, and T. Minami, *J. Lumin.*, **87-89**, 1183 (2000).
5. T. Miyata, T. Nakatani, and T. Minami, *Thin Solid Films*, **373**(1-2), 145 (2000).
6. S. Geller, *J. Chem. Phys.*, **33**(3), 676 (1960).
7. H.H. Tippins, *Phys. Rev.*, **140**(1A), A316 (1965).
8. H. Ryu and H.D. Park, *Kor. J. Ceram.*, **3**(2), 134 (1997).
9. G.A. Hirata, F. Ramos, R. Garcia, E.J. Bosze, J. McKittrick, and F.A. Ponce, *Phys. Stat. Sol. (A)*, **188**(1), 179-182 (2001).
10. H.G. Yang, *Display Engineering II*, pp.812-827, ChungBum Publishing, Seoul (2000).
11. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, ed. A.S. Edelstein and R.C. Cammarata, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, U.S.A., (1996).
12. X.C. Wu, W.H. Song, W.D. Huang, M.H. Pu, B. Zhao, Y. P. Sun, and J.J. Du, *Chem. Phys. Lett.*, **328**(1-2), 5 (2000).
13. G.S. Park, W.B. Choi, J.M. Kim, Y.C. Choi, Y.H. Lee, and C.B. Lim, *J. Crystal Growth*, **220**(4), 494 (2000).
14. H.Z. Zhang, Y.C. Kong, Y.Z. Wang, X. Du, Z. G. Bai, J. Wang, D.P. Yu, Y. Ding, Q.L. Hang, and S.Q. Feng, *Solid State Commun.*, **109**(11), 677 (1999).
15. W.Q. Han, P. Kohler-Redlich, F. Ernst, and M. R hle, *Solid State Commun.*, **115**, 527(2000).
16. M. Pechini, U.S. Patent No. 3 330 697 (11 July 1967).
17. C.O. Arean, A.L. Bellan, M.P. Mentrui, M.R. Delgado, and G.T. Palomino, *Microporous Mesoporous Mater.*, **40**(1-3), 35 (2000).
18. R. Roy, V.G. Hill, and E.F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 719 (1952).
19. T. Sato and T. Nakamura, *Thermochim. Acta*, **53**, 281 (1982).
20. M.A. Gülgün, O.O. Popoola, and W.M. Kriven, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(2), 531 (1994).
21. R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **25**, 925 (1969).
22. S.J. Schneider, R.S. Roth, and J.L. Waring, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **65A**(3), 365 (1961).
23. P. Babu and C.K. Jayasankar, *Physica B: Conds. Matter.*, **279**(4), 262 (2000).
24. S. Kubota, M. Izumi, H. Yamane, and M. Shimada, *J. Alloys Comp.*, **283**(1-2), 95 (1999).