

Preparation of $\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ phosphors by homogeneous precipitation

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

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

(Received April 8, 2002)

(Accepted April 30, 2002)

Abstract Europium-activated Ga_2O_3 phosphor powders were prepared by homogeneous precipitation method. The resulting powders were characterized by means of TG/DTA, XRD, FT-IR and SEM. Two kinds of powders formed were the crystalline GaOOH and the amorphous-like $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ phases. When the urea concentration was below 0.5 M, rod-like micrometer-sized GaOOH powders were formed. They were transformed via $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ to $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ phases under heat treatment. On the other hand, the nanometer-sized $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ powders were formed with urea concentrations higher than 1.0 M, and they were directly changed into $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Photoluminescence (PL) spectra were observed at room temperature, and PL intensities of nanometer-sized $\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ powders around 610 nm were higher than those of micrometer-sized ones.

Key words Phosphor, Ga_2O_3 , Europium, Photoluminescence, Homogeneous precipitation

균일침전법에 의한 $\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 형광체의 제조

천민호, 박인용[†], 이종원, 김선태

한밭대학교 신소재공학부, 대전, 305-719

(2002년 4월 8일 접수)

(2002년 4월 30일 심사완료)

요약 $\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말을 균일침전법에 의해 제조하여 TG/DTA, XRD, FT-IR, SEM 등으로 특성을 분석하였다. 결정질 GaOOH와 비정질에 가까운 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 등 두 종류의 분말이 얻어졌다. 요소 농도가 0.5 M 이하에서는 입자는 막대모양을 이루고, 열처리에 따라 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 를 거쳐서 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 상으로 변태하였다. 한편 나노미터 크기를 갖는 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 분말은 1.0 M 이상의 요소 농도에서 생성되며, 직접 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 으로 전이하였다. 실온에서 광 발광 특성을 비교한 결과 마이크로미터 크기의 분말에 비해 나노미터 크기의 분말이 610 nm에서의 발광 강도가 더 크게 나타났다.

1. 서론

최근 정보화 사회의 비약적인 발전에 따라 디스플레이 산업은 기존의 CRT(cathode ray tube)로부터 LCD(liquid crystal display), PD(plasma display), FED(field emission display), ELD(electroluminescent display) 등과 같은 평판형 디스플레이(FPD, flat panel display)로 시장이 이동하고 있다[1]. 이들 표시장치의 발광기구가 각기 다르기 때문에 사용되는 형광체의 특성도 매우 다르며, 각각의 용도에 맞는 형광체 재료의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[2].

산화갈륨(Ga_2O_3)은 열적으로 안정하고 대기 중에서 습기의 영향을 받지 않으며, 높은 발광 특성을 보이는 등

많은 장점을 갖추고 있어 최근 TFEL(thin-film electroluminescence) 소자의 새로운 host 물질로서 많은 연구가 이루어지고 있다[3-7]. 단사정(monoclinic) 구조인 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 은 wide bandgap($E_g = 4.7 \text{ eV}$)[8] 물질로서 첨가물 원소에 따라 발광특성을 다양하게 조절할 수 있으므로 Mn, Cr, Co 등 전이원소와 Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er 등 희토류 원소가 도펀트로 사용되고 있다[3-7]. Ga_2O_3 또는 GaOOH 분체의 제조는 침전법이 주로 사용되고 있으며, 그 외에 고온 숙성과 초음파를 이용한 방법 등 다수의 연구결과가 보고되고 있다[9-12]. 그러나 산화갈륨계 분말 형광체에 관한 연구는 고상 반응(solid-phase reaction)에 의한 $\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Dy}^{3+}$ 의 합성[13]과 연소 합성법(combustion synthesis)을 이용한 $\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 의 합성[14] 등이 있으나 극히 그 예가 적고 실험결과도 매우 빈약한 편이다. 한편 최근 나노기술에 대한 관심이 고조되면서 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowire 또는 nanorod 등에 대해서도 많은 연구가 이루어지고 있다[15-18].

[†]Corresponding author

Tel: +82-42-821-1251

Fax: +82-42-821-1592

E-mail: iypark@hanbat.ac.kr

분체를 제조하기 위한 방법들 중에서 화학적 용액 기술은 고순도와 미세한 입자의 제조가 가능하고 원자크기에서 조성의 균일성을 확보할 수 있다는 장점이 있다. 그 중에서 균일침전법은 입도의 조절이 용이하고 단분산 입자를 합성할 수 있기 때문에 많이 이용되고 있는 방법이다[19-23]. 예를 들면 Silver 등[23]은 EDTA와 같은 유기화합물을 첨가하여 균일침전법으로 나노미터 크기 $Y_2O_3:Er^{3+}$, Yb^{3+} 형광체의 입자를 제조하였다.

$Ga_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체는 EL 소자로서 충분한 가능성이 있음에도 불구하고 연구가 미진한 실정이며, 특히 Ga_2O_3 분체에 관한 연구는 극소수에 불과한 실정으로 체계적인 연구가 수행되어야 할 분야이다. 따라서 본 연구에서는 $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 분말의 제조를 위한 기초 연구로서 균일침전법을 이용하여 침전제인 요소의 농도에 따라 두 가지 종류의 $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ 의 전구체(precursor)를 제조하였다. 전구체를 여러 온도에서 하소하여 산화물의 상 전이과정을 추적하였고, 하소 분말에 대하여 발광 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 분말의 제조

출발물질로서는 $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (Aldrich Co., 99.9%), $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Aldrich Co., 99.9%), 요소($(NH_2)_2CO$; Aldrich Co., 99%)를 사용하였다.

균일침전법에 의한 $Ga_2O_3:Eu^{3+}$ 적색 형광체 분말의 제조는 다음과 같은 과정으로 수행되었다. 총 양이온 농도($[Ga^{3+}] + [Eu^{3+}]$)를 0.05 M로 하였고, 도펀트 Eu의 양은 전체 양이온의 3 mol%로 고정하였다. $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 와 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 염을 평량하고, 침전제인 요소의 농도는 0.15~2.5 M의 범위로 변화시켰다. 여기에 증류수를 첨가하고 교반하여 완전히 용해시킨 후 100 ml로 조정하고, 100°C 이상의 oil bath 내에서 장착하고 계속적으로 교반하면서 용액이 끓고 침전이 시작되는 시점으로부터 3 시간 동안 환류시켰다. 반응에 의해 얻어진 침전물은 물과 에탄올을 사용하여 여분의 염들을 제거하고, 건조기에 넣어 100°C에서 12시간 건조시켜 형광체용 전구체 분말을 제조하였다. 이들 전구체들의 상변화 과정을 조사하기 위하여 500~1200°C에서 2시간 동안 하소하였다.

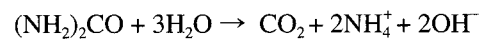
2.2. 특성평가

얻어진 전구체 분말의 열적 특성은 TG/DTA (thermogravimetry/differential thermal analysis) (TA Instruments, SDT 2960)를 이용하여 대기 중에서 10°C/min의 가열속

도로 측정하였다. 고온에서 하소시킨 분말은 $CuK\alpha$ 선을 이용한 X-선 분말회절(X-ray powder diffraction; XRD) (Rigaku D/MAX 2500H) 분석을 통해 결정상의 형성과정을 조사하였다. FT-IR(Fourier transformation infrared) 분석은 Nicolet사의 Magna IR-550을 사용하였다. 주사 전자현미경(scanning electron microscope; SEM) (JEOL JSM-6300)으로 하소 온도 변화에 따른 분말의 미세구조를 관찰하였으며, 광학적 특성은 spectrometer(Spectron Laser Systems, SL805G-10)로 300~850 nm에서 photoluminescence(PL) 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

요소는 80°C 이상의 물 속에서 분해하여 다음 반응식과 같이 암모니아와 이산화탄소를 생성한다.



$Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 및 요소의 혼합용액은 100°C 이상의 oil bath에 장착 후 약 13분 정도에서 끓기 시작하며, 가열 후 30분 정도 경과하면 요소의 분해로부터 생성된 암모니아로 인해 흰색 침전물을 형성하면서 점차 흐려지기 시작하였다.

침전 발생 시점으로부터 3시간 동안 반응시킨 후 상등액(supernatant)의 최종 pH를 요소 농도에 대하여 나타내면 Fig. 1과 같다. 침전물에 포함된 Eu 양을 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)로 분석한 결과도 Fig. 1에 함께 나타내었다. 요소 농도의 증가에 따라 pH는 급격히 증가한 후 1.0 M 이상에서는 pH 9.1 전후로 거의 비슷하였으며, 침전물에 포함된 도펀트 Eu의 양도 비슷

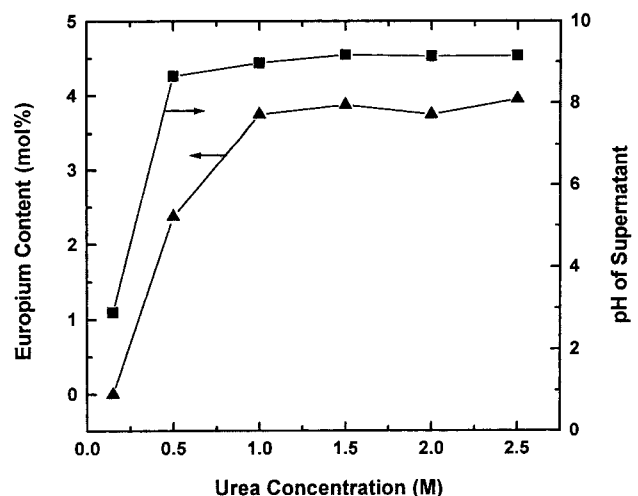


Fig. 1. Variation of europium content and pH of supernatant versus urea concentration. The europium content was measured by EDS analysis.

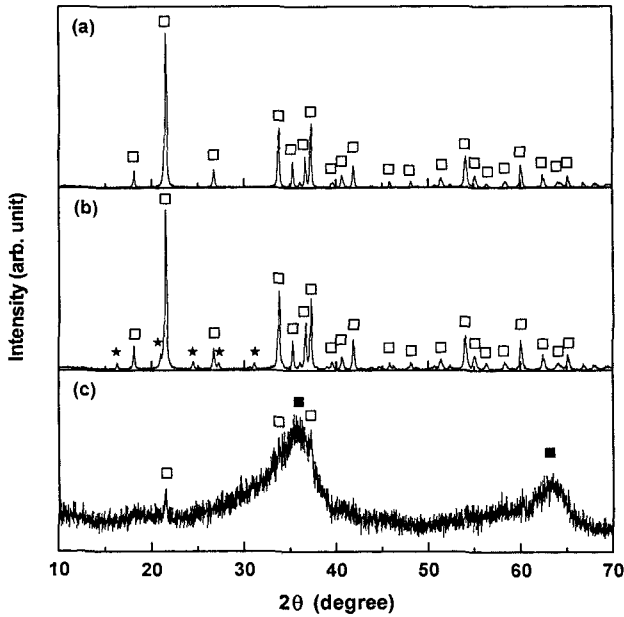


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of as-prepared powders with urea concentrations of (a) 0.15 M, (b) 0.5 M, and (c) 1.5 M. □, GaOOH; ★, $\text{Eu}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ■, $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

한 경향을 나타내었다. Ga는 양쪽성 원소로써 침전에 의한 고체 GaOOH의 형성영역은 $3 < \text{pH} < 9$ 로 알려져 있으며, pH 9 이상에서는 $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ 을 형성하여 다시 용해된다[24]. Eu 염과 NaOH 용액을 반응시켰을 경우 침전은 pH 6.9 부근에서 시작되었다. 따라서 금속 이온 ($\text{Ga}^{3+} + \text{Eu}^{3+}$)의 화학당량에 해당하는 요소 농도 0.15 M에서는 반응 3시간 후에도 pH가 약 2.9로 매우 낮기 때문에 Eu 이온은 침전이 거의 일어나지 않았다.

출발용액의 요소 농도가 0.5 M과 1.0 M 사이에서, 즉 침전반응의 최종 pH 9를 경계로 하여 생성물은 XRD 분석에 따라 두 영역으로 분류될 수 있다. 그 중에서 0.15 M, 0.5 M 및 1.5 M 조성에서 얻어진 분말의 XRD 분석결과를 Fig. 2에 나타냈다. 요소 농도 0.15 M에서는 GaOOH 상만이 관찰되었고, 0.5 M에서는 주결정상으로 GaOOH가 생성되었으며 $\text{Eu}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 도 함께 확인되었다. 한편 최종 pH가 9 이상의 영역에 해당하는 1.0~2.5 M 농도범위에서는 요소 농도가 증가함에 따라 GaOOH 상의 X선 회절강도가 급격히 저하되고, 농도 2.0 M 이상에서는 GaOOH 상은 관찰되지 않았다. 이 영역에서는 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 상이 생성되었으며, Fig. 2(c)에 나타낸 것과 같이 $35.5^\circ 2\theta$ 와 $63^\circ 2\theta$ 근처에 약한 회절피크로 나타난다 [9, 10, 22].

Fig. 3은 침전물의 SEM 사진으로서 요소의 농도범위에 따라 두 종류의 입자 형상이 관찰되었다. 즉 GaOOH 결정상이 발달한 요소 농도 0.15 M과 0.5 M에서는 $1 \mu\text{m}$ 이하의 비등축 막대(rod) 모양을 하고 있으며, 요소 농도가 1.0~2.5 M 영역에서는 Fig. 3(c)와 같이 대부분이

100 nm 전후의 미세한 입자 또는 이들의 응집체로 구성되어 있다는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 3의 (d)~(f)는 각각 (a)~(c)를 1000°C 에서 열처리한 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 사진에서 알 수 있듯이 요소 농도 0.15 M과 0.5 M의 경우 전구체와 하소한 분말이 거의 같은 크기와 형상을 보여주고 있다. 요소 농도가 1.0~2.5 M의 경우에는 Fig. 3(f)와 같이 100 nm 전후의 미세한 입자들로 구성되어 있고 일부의 시료에서 $1 \mu\text{m}$ 미만의 큰 입자들도 관찰되었는데 큰 입자는 전구체에 생성되었던 GaOOH 상에 의한 것이라 생각된다. 따라서 1000°C 까지는 입자의 형상이 그대로 유지되고 있을 뿐만 아니라 입자의 성장도 거의 일어나지 않았다. 이와 같이 요소 농도에 따라 입자의 형상이 다르게 나타나는 것은 본 연구에서 최초로 보고되는 것이다.

요소의 농도에 따라 결정상의 종류(GaOOH 및 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$)와 결정의 형상(막대모양과 미세한 입자)에 따라 두 영역으로 구분되어지는 것은 다음과 같은 이유라고 생각된다. 요소 농도 0.5 M과 1.0 M 사이를 경계로 낮은 요소 농도 영역에서는 핵생성 속도보다는 성장속도가 크기 때문에 입자의 수가 적고 개개의 입자가 많이 성장하며, 비등축성의 입자가 형성된 것은 GaOOH의 결정학적 성질(habit)로서 특정한 결정학적 방향에 따라 성장속도가 다르기 때문이다. 그러나 높은 요소 농도 영역에서는 높은 pH로 인하여 핵생성 속도가 증가되어 입자수가 많아지게 된다. 따라서 입자의 성장이 제한되기 때문에 미세한 입자들이 생성되기 쉽게 된다. 그러므로 고농도(1.0 M 이상)의 요소 용액에서는 100 nm 전후의 미세한 입자가 쉽게 형성될 수 있는 조건이 형성되었다고 사료된다.

열분석 결과도 XRD, SEM 등에서와 같이 결정상의 종류에 따라 두 가지로 분류할 수 있었으며, 그 중에서 요소 농도가 0.5 M과 1.5 M인 경우에 얻어진 전구체 분말의 TG/DTA 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)의 0.5 M 시료에서는 적은 중량감소를 동반하는 흡착수 등의 증발에 따른 300°C 이하의 약한 흡열반응과 함께 380°C 에서 GaOOH의 탈수분해에 해당하는 강한 흡열피크가 관찰되었다. GaOOH의 OH 분해온도가 Sato 등[10]의 420°C 보다는 다소 낮게 나타났으나, 이것은 시료의 제조조건과 측정조건 등의 차이에 따른 것이라 여겨진다. DTA 곡선 상에서는 흡열 피크가 분명하게 나타나지 않았지만, $380\sim 650^\circ\text{C}$ 범위에서의 두 단계에 걸친 중량감소가 관찰되었다. Eu가 거의 검출되지 않은 요소 농도 0.15 M의 시료에서는 거의 나타나지 않는 것으로 보아 전구체에 함께 형성된 $\text{Eu}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 탈탄산화 과정에 중량감소이다[25]. Fig. 4(b)는 요소 농도 1.5 M에서 얻어진 분말의 열분석 결과로써 모두 흡열 피크들만이 관찰되었으며, 300°C 이하의 저온에서 두 개의

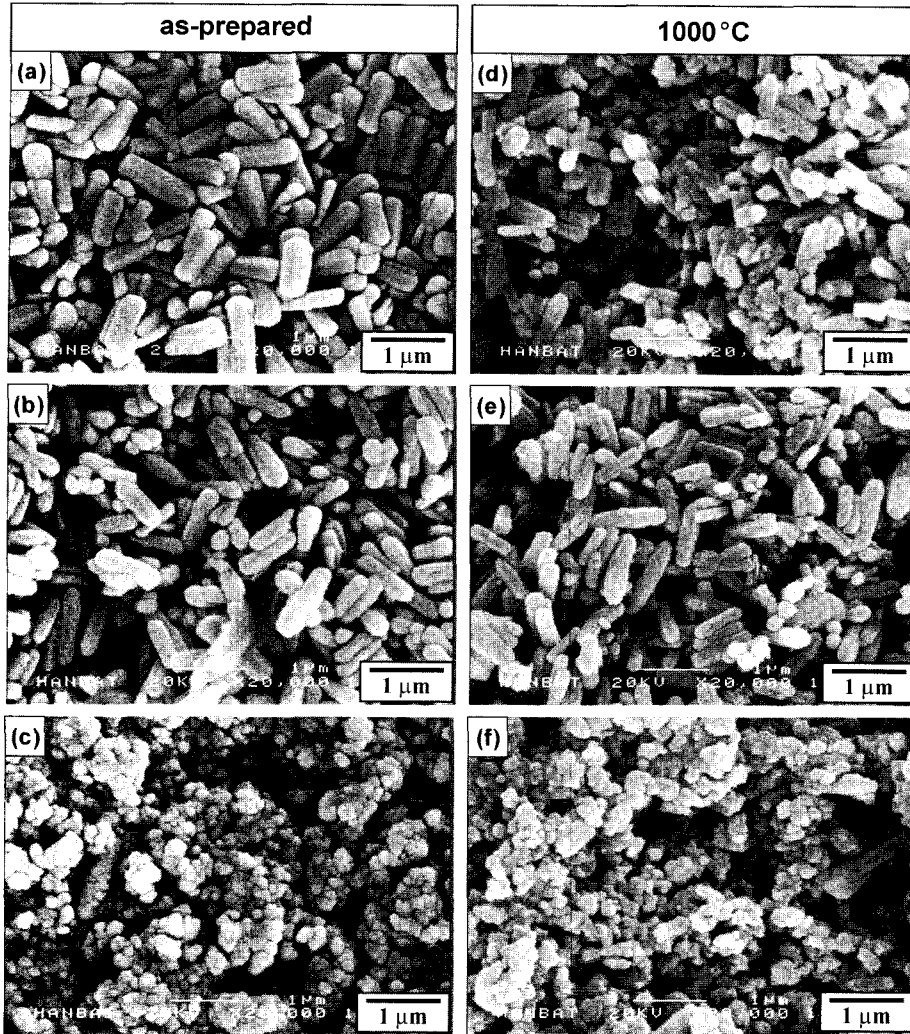


Fig. 3. SEM micrographs of as-prepared and calcined powders with various urea concentrations: (a) and (d) 0.15 M; (b) and (e) 0.5 M; and (c) and (f) 1.5 M.

큰 흡열피크와 함께 300~600°C 범위에 걸친 몇 개의 약한 흡열피크들이 관찰되었다. 중량감소는 1000°C까지도 지속되고 있으나 400°C까지 대부분의 감소가 일어났다. 80°C와 170°C에서는 흡착수의 탈수에 해당되며, 300~600°C에서는 공존하는 GaOOH의 탈수과정 등을 포함한 중량감소라 생각된다. 이 시료의 총 중량감소는 13.2%로서 Sato 등[10]이 보고한 비정질 Ga(OH)₃의 중량감소인 약 28%(상온~110°C)에는 미치지 못하며, Ga(OH)₃의 탈수반응[Ga(OH)₃ → 0.5Ga₂O₃ + 1.5H₂O]에서의 중량감소의 계산 값인 약 22.4%와도 많은 차이가 있다. 따라서 합성온도 및 건조온도가 100°C로써 상당량의 탈수가 진행되었기 때문에 본 연구에서 얻어진 비정질에 가까운 상은 Ga(OH)₃ 보다는 흡착수를 많이 포함한 γ-Ga₂O₃라고 생각된다.

Fig. 5에 요소 농도 0.5 M과 1.5 M에서 제조된 전구체 분말의 FT-IR 측정결과를 나타내었다. FT-IR 결과에서도 결정상의 차이에 따라 매우 다른 흡수 밴드를 나타내

며, 각각 Sato 등[10]이 보고한 GaOOH와 비정질 Ga(OH)₃의 스펙트럼과 거의 일치한다. Fig. 5(a)의 GaOOH 경우에는 3400 cm⁻¹과 1620 cm⁻¹에서 각각 H₂O의 신축(stretching)과 굴곡(bending) 모드에 의한 흡수밴드가 나타났다. Ga-OH 신축 모드는 3220 cm⁻¹과 2970 cm⁻¹에서 나타나며, 이 결과는 Sato 등[10]의 결과보다는 고파수쪽으로 이동하였다. Ga-OH 굴곡 모드에 의한 흡수밴드는 1020 cm⁻¹과 940 cm⁻¹에서 관찰되었고, 이 모드의 overtone은 2030 cm⁻¹과 1940 cm⁻¹에서 나타났다. 그 외에 1510 cm⁻¹과 1450 cm⁻¹에서 나타나는 흡수밴드는 화합물 Eu₂O(CO₃)₂·H₂O의 CO₃²⁻의 대칭(symmetric)과 비대칭(asymmetric) 신축 모드에 기인한다[25, 26]. 그러나 Fig. 5(b)는 GaOOH 보다는 단순하며, 물분자의 OH 신축과 굴곡 모드는 각각 3430 cm⁻¹와 1620 cm⁻¹에서 나타났다.

요소의 농도 변화로부터 얻어진 두 가지 유형의 분말에 대한 상변화 과정을 관찰하기 위하여 500~1200°C에

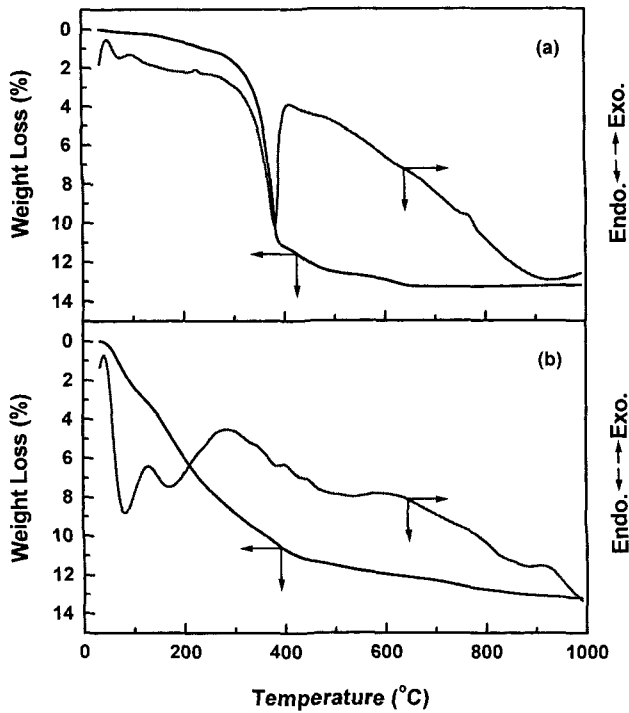


Fig. 4. TG/DTA curves of as-prepared powders with urea concentrations of (a) 0.5 M and (b) 1.5 M.

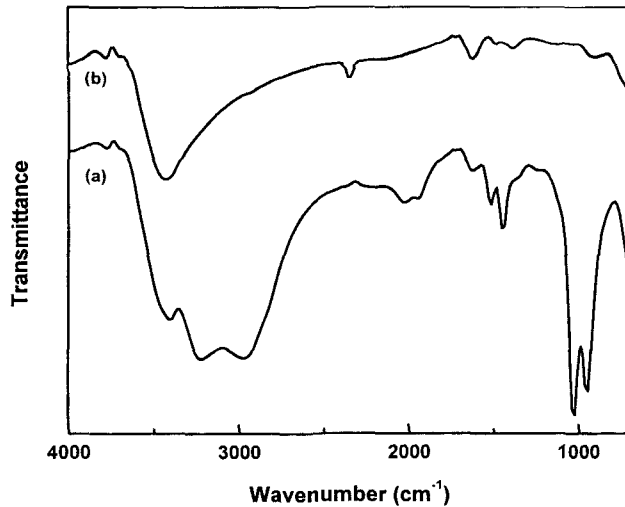


Fig. 5. FT-IR spectra of as-prepared powders with urea concentrations of (a) 0.5 M and (b) 1.5 M.

서 2시간 하소하여 측정된 XRD 분석 결과들 중 일부를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6은 요소 농도가 0.5 M인 경우로 600°C(Fig. 6a)에서 GaOOH 의 탈수로 인한 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 상의 형성과 함께 $\text{Eu}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 분해에 따른 Eu_2O_3 가 관찰되었다. 700°C 및 800°C에서는 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (JCPDS Card No. 41-1103) 상으로 전이하고 온도가 증가함에 따라 Eu_2O_3 의 회절강도는 증가되었다. 1000°C에서는 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 상 이외에 Eu_2O_3 의 회절피크는 사라지고 X로 나타난 미확인 회절선들이 나타났다.

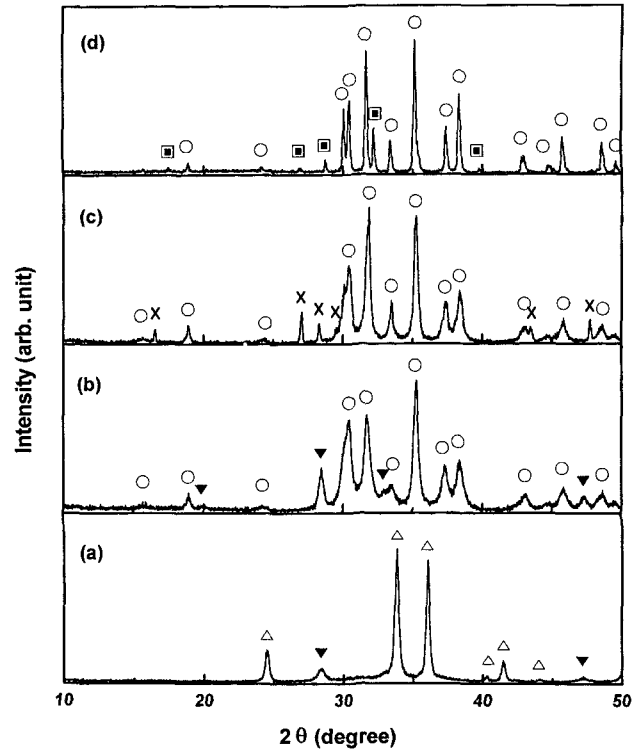


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the calcined powders at various temperatures (urea concentration: 0.5 M): (a) 600°C, (b) 800°C, (c) 1000°C, and (d) 1200°C. Δ , $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$; ∇ , Eu_2O_3 ; \circ , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$; \blacksquare , $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$; X, unknown.

하소 온도 1200°C에서는 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 상과 함께 1000°C에서의 미확인 피크는 사라지고 대신에 가넷(garnet)형 산화물 $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 상이 나타났다. 따라서 1000°C에서의 X로 표시한 미지 피크들은 유로피움 산화물의 일종으로 사료된다.

Fig. 7에는 요소 농도 1.5 M에서 얻어진 하소 분말의 XRD 분석결과로서 600°C에서는 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 와 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 상이 나타났다. $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 상의 형성 요인을 확인하기 위하여 균일침전반응에서 얻어진 분말들 중에서 GaOOH 상이 전혀 존재하지 않은 요소 2.5 M 농도 조건에서 합성한 시료를 600~800°C에서 하소하여 XRD 분석으로 확인한 결과 700°C까지 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 상만이 관찰되었다. 따라서 Fig. 7(a)의 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 는 합성된 전구체 시료에 포함된 GaOOH 상이 전이한 결과이다. 800°C에서는 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 상이 일부 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 으로 전이하지만, 회절패턴으로 볼 때 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 상이 상당히 유지되고 있다는 것을 알 수 있다. 온도가 900°C에 도달하면 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 상은 사라지고, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 상만이 관찰되었다. 이 영역에서는 낮은 요소 농도 영역에 비해 Eu 함량이 높음에도 불구하고 900°C까지 유로피움의 화합물 또는 산화물이 XRD로서는 관찰되지 않았다. 한편 하소 온도가 1000°C에 도달하면 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 상 이외에도 미지의 피크가 Fig. 6(c)와는 다른 위치에서 나타났다. 1000°C에서 하소된 요소 농도 0.15

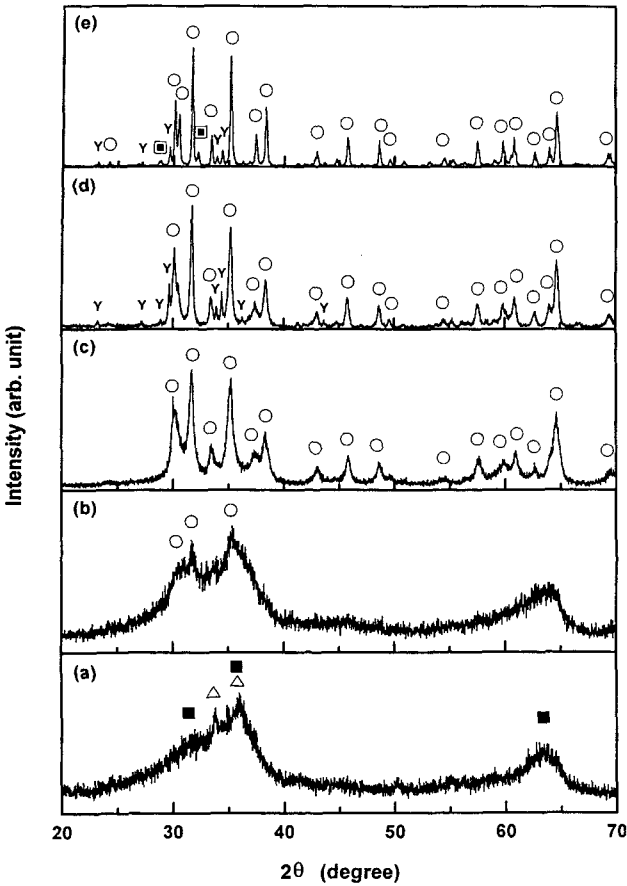


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the calcined powders at various temperatures (urea concentration: 1.5 M): (a) 600°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C, and (e) 1100°C. Δ, α-Ga₂O₃; ▼, γ-Ga₂O₃; ○, β-Ga₂O₃; Y, unknown.

M, 0.5 M 및 1.0~2.5 M의 시료에 대한 (111) 면의 X선 회절 피크의 위치가 각각 35.20°2θ, 35.21°2θ 및 35.15~35.16°2θ로서 요소 농도가 높은 조성에서 합성된 시료의 d 값이 약간 크게 나타났다. 따라서 이 사실은 요소 농도 0.5 M의 경우에는 Eu₂O(CO₃)₂ · H₂O 상의 생성 때문에 Eu³⁺ 이온이 갈륨산화물에 거의 고용되지 못하였으나, 1.0~2.5 M에서는 Eu³⁺ 이온이 갈륨산화물에의 고용 가능성을 시사하고 있다. 한편 1100°C에서는 Eu₃Ga₅O₁₂ 상이 나타나기 시작하고, 1200°C에서는 Fig. 6(d)와 같은 회절패턴으로 β-Ga₂O₃와 Eu₃Ga₅O₁₂ 상만이 관찰되었다.

수용액계의 반응을 이용하여 막대모양의 비등축 GaOOH 입자 이외의 형상을 갖는 갈륨화합물(GaOOH, Ga(OH)₃, 비정질 함수산화물 등)의 제조와 입도의 제어를 위해서는 반응조건의 엄격한 제어가 필요하다. Hamada 등[11]은 각종 갈륨염의 고온(98°C) 가수분해를 이용하여 단분산 갈륨함수산화물의 제조조건을 검토한 결과, Ga(NO₃)₃ 및 GaCl₃ 용액으로부터의 고온반응에서는 막대모양의 단분산 GaOOH는 얻어지지만, 특히 구형의 단분산 함수산화물 입자를 얻기 위하여 용액의 조성, pH 및 승온속

도 등 엄격한 조건하에서만 가능하다고 보고하였다. 예를 들면, 승온 전의 용액 pH 3.1~2.5, 용액의 승온속도는 0.4°C/min로 하였을 때, 총 Ga³⁺ 이온 농도 [Ga³⁺]가 1.5×10⁻³ mol/l 이하, {2[H₂SO₄] + [HNO₃]}가 1.5×10⁻³ mol/l 이하, [SO₄²⁻]/[Ga³⁺] 비가 0.6~2 등의 범위 내에서도 일부 영역에서만 구형의 단분산 입자를 얻을 수 있었다. 따라서 Hamada 등의 실험결과로부터 SO₄²⁻ 이온의 존재가 입자의 형상에 많은 영향을 미치고 있다고 여겨진다. 또한 20°C에서 침전제와의 반응에 의해 얻어진 젤을 20°C 이상에서 aging하면 결정상 GaOOH가 쉽게 얻어진다[9, 10]. 이러한 사실은 본 연구 결과에서도 확인되었듯이 GaOOH 자체의 결정성장속도가 매우 높기 때문에 쉽게 결정화가 이루어지기 때문이라고 여겨진다. 따라서 구형 또는 나노입자의 갈륨함수산화물을 얻기 위해서는 GaOOH의 결정성장을 억제할 수 있는 조건을 만들어 주어야 한다. 이러한 제조조건으로는 Hamada 등 [11]의 실험에서와 같이 음이온의 종류 및 비율과 같은 용액의 조성뿐만 아니라 용매의 종류, 반응온도, 반응시간 등을 조절할 필요가 있다. 그러나 요소를 사용하는 균일침전법으로부터 SO₄²⁻ 이온의 첨가 없이 Ga(NO₃)₃와 요소농도 1.0 M 이상의 혼합용액을 100°C로 가열함으로써 갈륨함수산화물이 쉽게 생성되며, nm 입자형성을 위

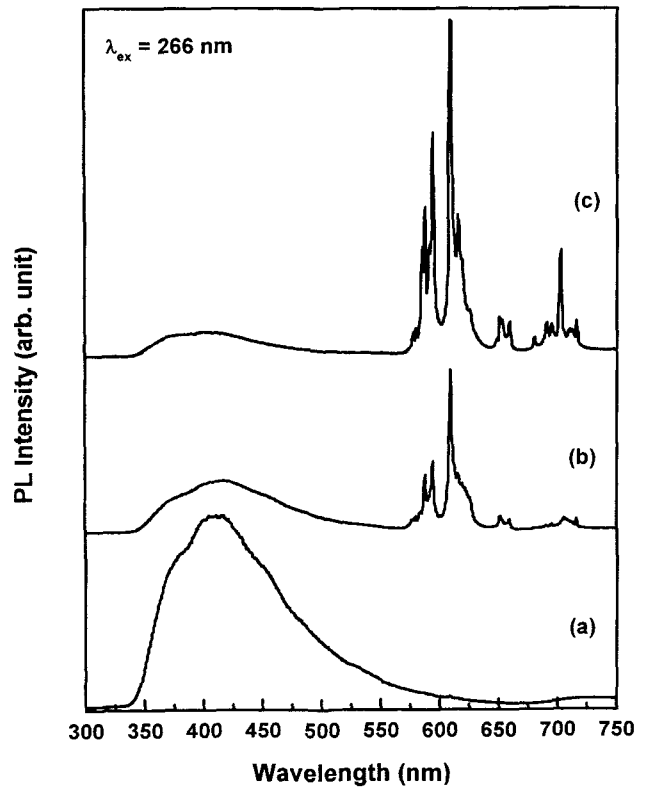


Fig. 8. Room-temperature emission spectra of Ga₂O₃:Eu³⁺ phosphor powders calcined at 1000°C for 2 hrs: Urea concentrations of (a) 0.15 M, (b) 0.5 M, and (c) 1.5 M.

해 EDTA 등을 사용하지 않고도 대기압에서 구형에 가까운 100 nm 정도의 산화갈륨계 나노분말을 합성 예는 본 연구가 최초임을 밝힌다.

Fig. 8은 1000°C에서 2시간 하소하여 얻어진 분말 시료를 상온에서 $\lambda = 266$ nm의 Nd-YAG 레이저를 광원으로 하여 PL을 측정된 결과로 특징적인 세 가지만 나타내었다. 0.15 M 시료의 경우는 EDS 분석결과에서 보았듯이 도펀트 Eu가 거의 검출되지 않았기 때문에 610 nm 근처의 특성 피크가 거의 관찰되지 않았으며, host인 Ga₂O₃ 자체의 PL 특성을 나타내는 350~500 nm 범위에서 자외선 내지 청색에 걸친 발광특성을 보여주고 있다. 이와 같은 짧은 파장 영역에서의 발광이 다른 요소농도에서 합성하여 1000°C에서 열처리한 모든 시료에서도 관찰되었다. 가장 강한 610 nm 근처의 피크(I_{F2})에 대한 410 nm의 발광 피크(I_B)와의 상대적 강도 비(I_B/I_{F2})를 계산한 결과 0.5 M 시료에서는 0.33 정도이었으나, 1.0~2.0 M 범위에서는 0.10 정도로 낮은 강도 비를 보였다. 한편 703 nm 근처(I_{F4})의 상대적 강도(I_{F4}/I_{F2})의 경우에는 고농도의 요소 용액으로부터 제조된 나노분말의 경우는 0.3 정도로 강하게 나타나지만, 0.5 M에서 얻어진 큰 입자의 경우는 강도 비가 0.1 정도였다. 요소 농도가 높은 영역에서의 분말들 중에서 1.0~2.0 M 범위에서는 Fig. 8(c)와 같이 적색 영역에서의 발광 강도가 다른 요소 농도들에 비해 높게 나타났다. 이상의 요소 농도에 따른 PL 특성의 차이는 낮은 요소 농도에서 합성된 전구체에서는 Eu₂O(CO₃)₂ · H₂O 상의 형성으로 인해 대부분의 Eu이 host와 분리되어 존재함으로써 host의 특성이 상대적으로 강하게 나타났고, 1.0 M 이상의 고농도에서는 XRD 결과에서 논의한 바와 같이 Eu이 고용되어 있기 때문에 적색 발광특성이 향상되었다고 생각된다.

적색 발광 특성을 나타내는 Fig. 8(b)와 (c)에서 가장 강한 피크는 610 nm 부근으로 이것은 ⁵D₀ → ⁷F₂의 천이에 해당하며, 580 nm 근처의 약한 피크는 ⁵D₀ → ⁷F₂의 천이, 약 585~595 nm는 ⁵D₀ → ⁷F₁의 천이, 655 nm 주위는 ⁵D₀ → ⁷F₃의 천이, 그리고 700 nm 부근은 ⁵D₀ → ⁷F₄의 천이를 나타내며 모든 값들이 문헌[27]과 잘 일치한다.

Fig. 9는 요소 농도 1.5 M의 시료를 1200°C에서 하소하여 PL 특성을 측정된 결과로서 610 nm 근처의 피크 강도가 급격히 감소하고 300~550 nm 범위에 걸쳐서 broad하지만 매우 강한 피크가 관찰되었다. 이 435 nm의 청색 영역에 있는 피크는 β-Ga₂O₃ 단결정의 PL 결과와 일치하며[28], 이 피크는 고온 열처리에 따른 산소 빈자리 또는 갈륨의 침입자리와 같은 결함의 증가로 인해 β-Ga₂O₃의 밴드갭 에너지 4.7 eV 보다 낮은 곳에서 donor-acceptor 준위가 만들어지며 이로 인한 전자-공공의 재결합에 의한 것이다[29]. 한편으로 Eu³⁺에 의한 적

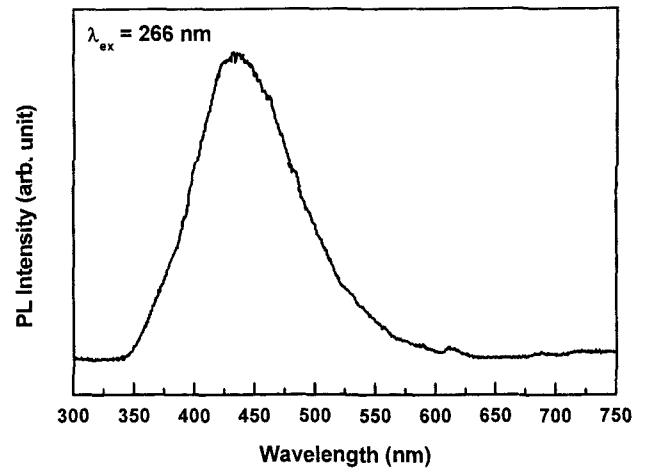


Fig. 9. Room-temperature emission spectrum of the phosphor calcined at 1200°C for 2 hrs (urea concentration : 1.5 M).

색 발광피크가 줄어드는 이유는 1200°C에서는 Eu가 가네트 Eu₃Ga₅O₁₂ 상을 형성함으로써 비발광 재결합센터로 작용하여 PL 특성의 향상에 기여하지 못한 결과이다.

본 연구에서는 도펀트 Eu의 농도를 전체 양이온의 3 mol%로 고정하였지만, 이상의 결과들을 종합적으로 고려해 볼 때 균일침전법을 사용하여 얻은 전구체로부터 Ga₂O₃ : Eu³⁺ 형광체를 제조하는 경우에 PL 특성 향상을 위해서는 요소 농도가 높은 쪽이 좋으며 본 실험 조건에서는 그 범위가 1.0~2.0 M 정도이고, 하소 온도는 1000°C 전후가 적절하다고 사료된다.

4. 결 론

적색 형광체 Ga₂O₃ : Eu³⁺ 분말을 요소 농도를 변화시켜 균일침전법으로 제조하여 물성을 측정된 결과 두 가지로 분류가 가능하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. XRD 및 SEM 분석결과 결정성이 좋은 1 μm 이하의 균일한 막대형상의 GaOOH 분말과 100 nm 전후의 비정질에 가까운 γ-Ga₂O₃ 분말이 얻어졌다. 본 실험 조건에서 마이크로미터 크기의 GaOOH 결정은 요소 농도 0.5 M 이하에서, 1.0 M 이상에서는 미세한 γ-Ga₂O₃가 생성되었다. 고온에서 GaOOH는 α-Ga₂O₃를 거쳐 600~700°C 사이에서 고온상 β-Ga₂O₃로 전이를 하지만, γ-Ga₂O₃는 800°C 전후에서 β-Ga₂O₃로 직접 전이하였다. 낮은 요소농도에서는 화합물 Eu₂O(CO₃)₂ · H₂O 상이 분리되어 생성됨으로써 host 격자에 Eu의 고용 양이 제한되지만, 1.0 M 이상의 높은 요소농도에서는 Eu 이온이 host 격자에 고용되어 보다 높은 PL 강도를 나타내었다. 1200°C에서는 Eu가 가네트 Eu₃Ga₅O₁₂ 상을 형성함으로써 적색 파장대의 피크는 급격히 감소하고, 고온에서 열처리한 단결정과 같이 435 nm에서 발광강도가 높은 청

색 발광이 관찰되었다. 그러므로 본 실험 조건에서는 요소농도 1.0~2.0 M에서 제조된 전구체를 1000°C 전후에 서 하소한 경우가 보다 나은 발광 특성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] P.D. Rack and P.H. Holloway, "Structure, Device Physics, and Material Properties of Thin Film Electroluminescent Displays", Mater. Sci. Eng. R21 (1998) 171.
- [2] S.S. Kim *et al.*, "Display Engineering I & II" (Chungbum, 2000).
- [3] T. Minami, T. Miyata and Y. Sakagami, "TFEL Devices Using Oxide Thin Films without Vacuum Process", Surface and Coating Tech. 108 (1998) 594.
- [4] T. Xiao *et al.*, "Thin Film Electroluminescence in Highly Anisotropic Oxide Materials", Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3356.
- [5] T. Minami *et al.*, "Electroluminescent Devices with Ga₂O₃: Mn Thin-Film Emitting Layer", Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L524.
- [6] T. Miyata, T. Nakatani and T. Minami, "Gallium Oxide as Host Material for Multicolor Emitting Phosphors", J. Lumin. 87 (2000) 1183.
- [7] T. Miyata, T. Nakatani and T. Minami, "Manganese-Activated Gallium Oxide Electroluminescent Phosphor Thin Films Prepared Using Various Deposition Methods", Thin Solid Films 373 (2000) 145.
- [8] H.H. Tippins, "Optical Absorption and Photoconductivity in the Band Edge of β -Ga₂O₃", Phys. Rev. 140(1A) (1965) A316.
- [9] R. Roy, V.G. Hill and E.F. Osborn, "Polymorphism of Ga₂O₃ and the System Ga₂O₃-H₂O", J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 719.
- [10] T. Sato and T. Nakamura, "Thermal Decomposition of Gallium Hydroxides", Thermochim. Acta 53 (1982) 281.
- [11] S. Hamada, K. Bando and Y. Kudo, "Formation of Monodispersed Gallium Hydrous Oxide Particles by Hydrolysis at Elevated Temperatures", Nippon Kagaku Kaishi (6) (1984) 1068.
- [12] S. Avivi *et al.*, "Sonochemical Hydrolysis of Ga³⁺ Ions: Synthesis of Scroll-like Cylindrical Nanoparticles of Gallium Oxide Hydroxide", J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 4196.
- [13] H. Ryu and H.D. Park, "Luminescence Properties of Dy³⁺- (or Tm³⁺-) Doped Ga₂O₃ and ZnGa₂O₄ Phosphors", Kor. J. Ceram. 3 (1997) 134.
- [14] G.A. Hirata, F. Ramos, R. Garcia, E.J. Bosze, J. McKittrick and F. A. Ponce, "A New Combustion Synthesis Method for GaN:Eu³⁺ and Ga₂O₃:Eu³⁺ Luminescent Powders", Phys. Stat. Sol. (A) 188 (2001) 179.
- [15] X.C. Wu *et al.*, "Crystalline Gallium Oxide Nanowires: Intensive Blue Light Emitters", Chem. Phys. Lett. 328 (2000). 5
- [16] G.S. Park *et al.*, "Structural Investigation of Gallium Oxide (β -Ga₂O₃) Nanowires Grown by Arc-Discharge", J. Crystal Growth 220 (2000) 494.
- [17] H.Z. Zhang *et al.*, "Ga₂O₃ Nanowires Prepared by Physical Evaporation", Solid State Commun. 109 (1999) 677.
- [18] W.Q. Han *et al.*, "Growth and Microstructure of Ga₂O₃ Nanorods", Solid State Commun. 115 (2000) 527.
- [19] B. Aiken, W.P. Hsu and E. Matijevic, "Preparation and Properties of Monodispersed Colloidal Particles of Lanthanide Compounds: III, Yttrium(III) and Mixed Yttrium(III)/Cerium(III) Systems", J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 845.
- [20] D.J. Sordelet and M. Akinc, "Sintering of Monosized, Spherical Yttria Powders", J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 1148.
- [21] D. Sordelet and M. Akinc, "Preparation of Spherical, Monosized Y₂O₃ Precursor Particles", J. Colloid & Interface Sci. 122 (1988) 47.
- [22] C.O. Arean *et al.*, "Preparation and Characterization of Mesoporous γ -Ga₂O₃", Microporous Mesoporous Mater. 40 (2000) 35.
- [23] J. Silver *et al.*, "The Effect of Particle Morphology and Crystallite Size on the Upconversion Luminescence Properties of Erbium and Ytterbium Co-doped Yttrium Oxide Phosphors", J. Phys. Chem. B 105 (2001) 948.
- [24] S.M. Bradley, R.A. Kydd and R. Yamdagni, "Detection of a New Polymeric Species Formed through the Hydrolysis of Gallium(III) Salt Solutions", J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1990) 413.
- [25] L. Song and M. Rongjun, "Synthesis and Structure of Hydrated Europium Carbonate", J. Cryst. Growth 169 (1996) 190.
- [26] W. Runde, C. Van Pelt and P.G. Allen, "Spectroscopic Characterization of Trivalent f-Element (Eu, Am) Solid Carbonates", J. Alloys Comp. 303 (2000) 182.
- [27] G. Wakefield *et al.*, "Synthesis and Properties of Sub-50-nm Europium Oxide Nanoparticles", J. Colloid Interface Sci. 215 (1999) 179.
- [28] L. Binet and D. Gourier, "Origin of the Blue Luminescence of β -Ga₂O₃", J. Phys. Chem. Solids 59 (1998) 1241.
- [29] T. Harwig and F. Kellendonk, "Some Observations on the Photoluminescence of Doped β -Galliumsesquioxide", J. Solid State Chem. 24 (1978) 255.