

에틸렌 글리콜을 이용하여 용매열 합성으로 Eu^{3+} 가 도핑된 Y_2O_3 나노 입자의 제조 및 특성

신수철 · 조태환[†]

단국대학교 공업화학과

(2003년 6월 3일 접수; 2003년 6월 27일 승인)

Preparation and Properties of Eu^{3+} Doped Y_2O_3 Nanoparticles with a Solvothermal Synthesis Using the Ethylene Glycol

Su-Cheol Shin and Tae-Hwan Cho[†]

Department of Industrial Chemistry, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

(Received June 3, 2003; Accepted June 27, 2003)

초 록

에틸렌글리콜을 용매로 하여 용매열 합성으로 200°C에서 3-5시간 반응시킨 후 1000-1400°C에서 2-4시간동안 대기 중에서 열처리 과정으로 Eu 가 도핑된 Y_2O_3 나노 입자는 제조 되었다. 1000°C에서 열처리한 결정의 X-선 회절패턴은 보고 되어진 데이터(JCPDS 카드파일 41-1105, $a=10.6041 \text{ \AA}$)와 거의 일치하는 격자상수 $a=10.5856 \text{ \AA}$ 으로 순수한 큐빅 Y_2O_3 상을 나타내었다. 제조된 적색 형광체의 평균입자의 크기는 대략 100 nm로 구형의 형태를 가진다. 열처리 온도가 증가함에 따라 형광체 입자의 크기가 감소하였고, 열처리 온도가 증가함에 따라 형광체의 발광 세기가 증가하였다. PL 스펙트럼 분석을 통해 Eu 의 농도가 3 mol% 도핑된 Y_2O_3 은 250 nm 파장에서 여기 스펙트럼을 나타내었고 611 nm 파장에서 주 발광 스펙트럼을 나타내었다.

ABSTRACT

Eu doped Y_2O_3 nanoparticles were prepared with the solvothermal synthesis using the ethyleneglycol solvent at 200°C for 3-5 h and then annealed in air at 1000-1400°C for 2-4 h. The X-ray diffraction pattern of annealed crystals at 1000°C for 2 h could be indexed as pure cubic cell of Y_2O_3 phase with lattice parameters $a=10.5856 \text{ \AA}$ which is very close to the reported data (JCPDS Card File, 41-1105 $a=10.6041 \text{ \AA}$). Average size of prepared phosphor particles have about 100 nm, which were spherical morphology. The phosphor particle sizes decreased and the emission intensity increased at the annealing temperature. Though PL spectrum analysis, the 3% Eu doped $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x=0.06$) phosphor showed the excitation spectrum at 250 nm wavelength and the maximum emission spectrum at 611 nm wavelength.

Key words : Phosphors, Solvothermal synthesis, Photoluminescence, Nanoparticles

1. 서 론

산화이트륨은 기능성 요업재료에의 첨가제, 분산제, 산화물분산강화합금(ODS alloy)용 분산체, TV 브라운관 및 램프용 형광체, 및 적외선 투과용 투명재료, 등에 폭넓게 사용되어 지고 있다.¹⁾ 최근 연구에 의하면 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 는 전계방출디스플레이(FEDs)나 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)로 크게 기대되어지고 있으며 플라즈마 디스플레이(PDP: Plasma Display Panel) 및 전계방출 디스플레이(FED: Field Emission Display)의 적색 형광체로 실용화시키기 위

한 많은 연구가 시도되고 있으며 효율적인 적색발광 형광체와 플로레센스 라이트(fluorescence light)로 이용되어 지고 있다.²⁻⁴⁾ 고품질의 형광체는 파인 사이즈와 조밀한 크기의 배열, 미응집, 그리고 구형의 입자형태를 가져야 한다.⁵⁾ 형광체가 디스플레이에 사용되기 위해서는 입자크기가 조절되어야 한다. FED는 1 kv 이하의 저전압의 전자선에 의하여 형광체가 여기 되므로 입자의 표면발광이 매우 중요하게 된다. 따라서 고효상도를 위한 작은 픽셀 크기의 실현을 위해서는 작은 입자크기(3 μm)의 형광체가 요구되고 있다. 나노 크기의 재료들은 저에너지 여기 원으로 사용하는 새로운 평판 디스플레이로서 효과적인 디스플레이 형광체로서 잠재적인 용도를 가지고 있다. 나노 크기의 재료들은 효과적인 디스플레이 형광체나 낮은 여기 에너지원의 평판 패널 디스플레이에 잠재적인 응용성

[†]Corresponding author : Tae-Hwan Cho
E-mail : thcho@dankook.ac.kr
Tel : +82-41-550-3555 Fax : +82-41-554-4769

을 가지고 있고 나노 크기의 Y_2O_3 형광체는 도핑된 나노 결정의 입자 크기가 감소함에 따라 양자 효과는 증가하기 때문에 디스플레이에서 크게 기대된다.^{6,7)}

전통적으로 $Y_2O_3:Eu$ 형광체는 고상반응과 액상반응으로 주로 제조 되어지고 있다. 고상반응은 다성분의 순수한 상의 입자를 얻기 위해서 고온의 반응 온도(1400–1500°C), 장시간의 소결과정과 밀링공정을 필요로 하고 있다. 일반적으로, 형광체는 고상법으로 제조되어 입자크기가 수 μm 로 불밀링과 같은 과정을 필요로 하는데, 이로 인해 표면과 격자의 결함이 생겨 발광특성이 감소된다. 또한, 고온에서 장시간 동안의 열처리 시간으로 인해 입자의 응집을 초래하고, 입자상이 불균일해진다. 이에 반해 나노 크기의 입자(입자의 반지름이 $< 100 nm$)는 광학적, 전기적, 구조적으로 좋은 효율은 나타낸다고 알려져 있다.^{8,9)} 나노 세라믹 결정을 제조하기 위해서 지난 수년간 분부 열분해, 졸-겔, 공침법, 연소합성법, 수열합성법등과 같은 합성법이 개발되어 왔다.¹⁰⁻¹⁷⁾

수열 합성법은 미세하고, 고순도의 물리적, 화학적 특성이 균일한 단 성분 및 복합계 분말의 제조가 용이하다고 알려져 있고 최근 상업용으로 우수한 특성이 요구되는 전자부품의 원료로는 수열합성법에 의하여 제조된 분말들이 사용되고 있다.

본 실험의 합성법인 용매열합성은 수열합성법에 근간을 둔, 가장 새로운 방법 중의 하나이고 초미세 분말을 합성하기 위한 화학적 방법으로 가장 기대되고 있다.¹⁸⁾ 수열합성법과는 달리 용매를 물이 아닌 유기용매를 이용하는 용매열합성은 상대적으로 짧은 공정시간, 낮은 처리 온도, 간편한 조작으로 폭이 좁은 입자크기 분포도를 가진 나노 크기의 입자들의 생성물에 몇 가지 이점이 있다. 특히, 용매열방법에 의해 제조된 입자들은 표면적이 크고 작은 입자크기, 졸-겔 방법과 같은 다른 방법에 의해 제조된 것들보다 더 안정하다고 보고 되어진다.

용매열합성의 장점은 합성온도와 압력을 낮출 수 있으며, 합성된 분말의 응집을 최소화 시키며, 합성된 분말의 응집을 최소화 시키며, 합성분말의 입자모양과 크기를 제어하기 쉽다. 최근에 이러한 용매열합성을 이용한 다양한 연구가 보고 되고 있으며, 이 합성법을 이용하여 나노 입자크기의 찰코제나이드 계열의 물질합성에 활발한 연구가 진행 되고 있다.¹⁹⁻²³⁾ 최근에 용매열 합성방법은 다양한 산화 금속 등을 포함하는 세라믹 분말의 합성에 광범위하게 적용되어지고 있다.^{18,22)}

본 연구에서 에틸렌글리콜의 용매 하에 용매열합성을 통하여 기존 수열합성법과는 달리 산·촉매를 이용하지 않고 에틸렌글리콜과 값이싼 금속염을 이용하여 나노 크기의 입자를 제조하고 형광체의 특성을 알아보기 위해 유로퓸의 농도를 3 mol% 고정하여 주격자인 Y_2O_3 에 도핑시킨 후 형광체의 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 출발물질은 질산 이트륨 [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ Aldrich, 99.9%], 질산유로퓸 [$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ Aldrich, 99.9%] 및 에틸렌글리콜 [$HO(CH_2)_2OH$, Junsei, 99%]이다. 질산이트륨 0.001 mol과 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ 의 화학식에 의거하여 유로퓸의 양을 3 mol%로 고정하여 정량하여 100 ml의 용적의 테프론 용기에 각각의 금속염을 넣고 에틸렌글리콜을 용기의 90%에 해당하는 양인 90 ml를 넣고 10 분가량 강력히 교반하였다. 테프론 용기를 고압반응기에 장착하고 200°C에서 각각 3시간에서 5시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료 후 비이커 500 ml에 증류수 400 ml를 넣고 교반한 다음 방치 후 상층 액을 버리고 원심분리기를 이용하여 3회 정도 증류수로 세척한 후 에틸알코올로 세척하고 원심 분리하였다. 분리된 침전물은 85°C에서 하 루이상 건조시켰다. 건조된 흰색의 전구체를 각각 1000–1400°C에서 2–4시간가량 대기 중에서 열처리를 하였다. Fig. 1에 실험방법을 나타내었다. 제조된 입자의 결정상과 열처리 온도의 변화에 따른 결정성을 알아보기 위해 WA-XRD, (RINT 2000 Wide-angle Goniometer 40 kV/40 m, Rigaku)를 이용하여 $CuK\alpha$ radiation ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$)하에서 10–80° 범위로 XRD 분석을 하였다.

열화학적 변화를 TG-DTA(EXSTAR 6000, Seiko)분석하였다. 입자의 형태를 알아보기 위해 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Micrograph, S-4300, Hitachi) 촬영을 하였다. 형광체의 발광특성을 알아보기 위해서 PL (Spectrometer, RF-5301PC, Shimadzu) 장비를 이용하여 여 기된 스펙트럼과 발광된 스펙트럼을 분석하였다. 입자의 평균사이즈를 알아보기 위해 Zetasizer(Zetasizer 3000HS, Malvern)를 이용하여 분석하였다.

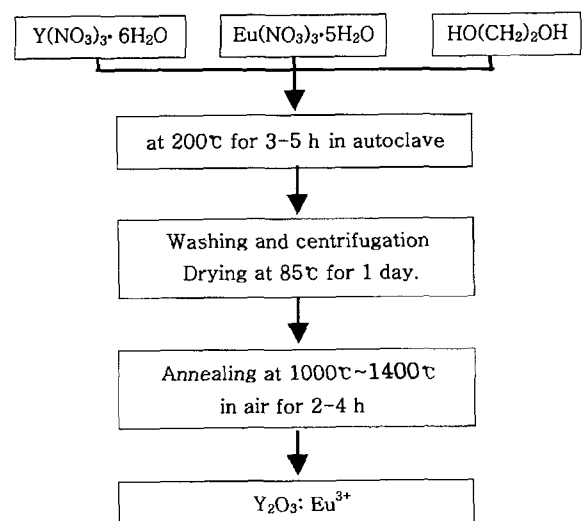


Fig. 1. Flow chart for the sample preparation of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ red phosphors.

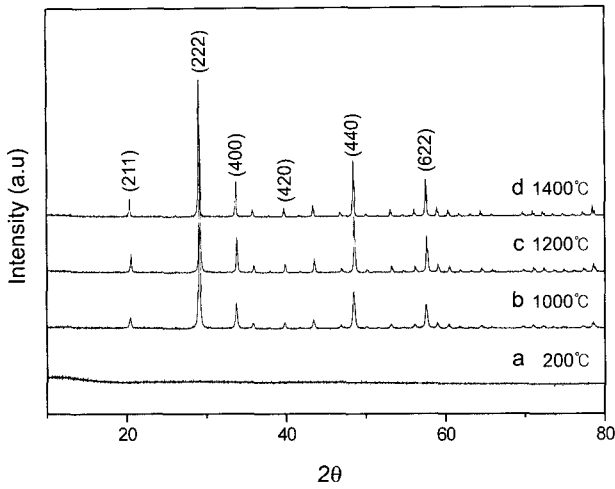


Fig. 2. WA-XRD patterns of $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x=0.06$) phosphors particle; solvothermal synthesis at 200°C for 5 h (a), at annealed in air at 1000°C for 2 h (b), annealed in air at 1200°C for 4 h (c), and annealed in air at 1400°C for 4 h (d).

3. 결과 및 고찰

반응시간과 열처리 온도의 증가에 따른 입자의 결정화를 알아보기 위해서 1000°C 에서 1400°C 사이에서 2시간에서 4시간동안 열처리를 하여 X-선 회절 패턴을 분석을 하였다. Fig. 2(a)는 200°C 에서 3시간 동안 용매열 합성을 통해 얻어진 전구체로 부정형의 X-선 회절 패턴이 나타난다. Fig. 2(b)는 1000°C 에서 2시간동안 열처리하였을 때의 X선 회절스펙트럼으로 주 결정면인 222면과 400면, 440면, 622면의 피크가 나타났다. 주 피크의 2θ 는 29.200° 이고 d-value(\AA)는 3.0558\AA 이었다. 이때의 격자 상수 $a=10.5856 \text{\AA}$ 이었다. 보고 되어진 Y_2O_3 상의 JCPDS Card File 41-1105, $a=10.6041 \text{\AA}$ 과 거의 근사한 값을 나타냈고 1000°C 에서 2시간 동안 열처리 시 순수한 큐빅 결정상이 형성되었음을 확인하였다.²³⁾ Fig. 2(c, d)의 X-선 회절패턴 분석 결과 열처리 온도가 1200°C 에서 1400°C 로 증가함에 패턴의 강도가 증가 하였고 반가폭(FWHM)의 각이 0.282° 로 작아졌다. 이러한 결과는 열처리온도와 열처리 시간의 증가에 따라서 Y_2O_3 의 결정성이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 3은 200°C 에서 3시간 동안 용매열합성을 통해 얻어진 전구체의 열분해성을 관찰하기 위하여 TG-DTA를 측정한 그래프이다. 온도 범위는 $30\text{--}700^\circ\text{C}$ 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 질소분위기에서 분석을 하였다. 무게변화의 곡선(TG)을 보면, 250°C 부근까지 급격한 무게 감소가 일어났다. 이것은 전구체내의 유기물이 분해 되면서 일어나는 것으로 예측된다. 시차 열분석(DTA)곡선을 보면, 150°C 에서 250°C 부근의 피크는 전구체 내의 유기물의 분해로 인한 발열피크로 예측 되어진다. 이것은 무게 감소곡선에서도 확인이 되었다. $400\text{--}500^\circ\text{C}$ 사이에 완만하게 무게 감소가

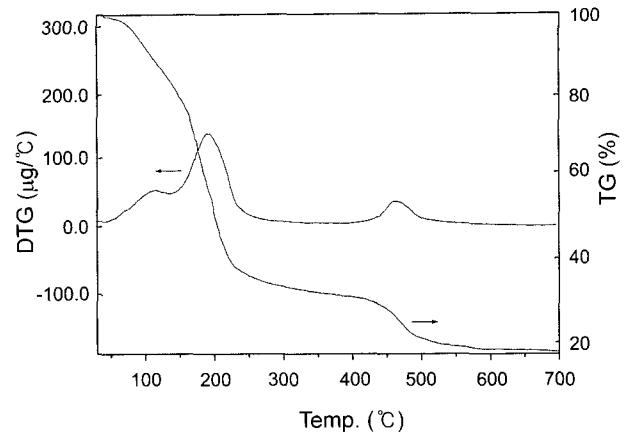


Fig. 3. TG-DTA curves for powders obtained with the solvothermal synthesis at 200°C for 3 h.

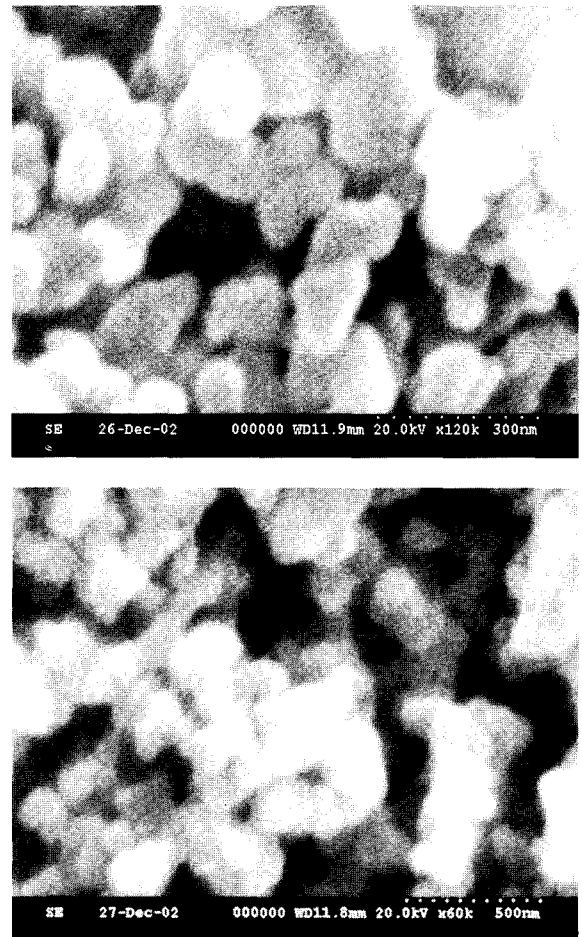


Fig. 4. FE-SEM micrographs of $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x=0.06$) phosphors were prepared with solvothermal synthesis at 200°C for 3 h (a : above) and at 200°C for 5 h (b : under).

일어났고 시차 열분석(DTA)곡선을 보면 비정질 분말이 Y_2O_3 의 상전이에 따른 최대 발열 피크가 480°C 부근에서 나타났다. 이러한 결과는 기존 고상 반응법에서의 단점인

높은 열처리온도를 낮출 수 있다는 것을 보여주고 있다.

Fig. 4는 Eu의 농도가 3 mol% 도핑된 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$) 형광체의 입자의 형태를 알아보기 위해 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Micrograph) 촬영을 하였다. Fig. 4(a)는 200°C에서 3시간동안 반응시켰을 때, FE-SEM의 배율을 12만 배로 확대한 입자 형태이다. 입자의 모양은 구형에 가까운 형태를 가지고 있고 입자의 대략 100 nm 가량의 크기를 가졌다. Fig. 4(b)는 200°C에서 5시간동안 반응시켰을 때, FE-SEM의 배율을 6만 배로 확대한 입자 형태이다. 입자의 모양은 구형에 가까운 형태를 가지고 있고 입자의 대략 150 nm 크기를 가졌다. 반응시간에 따른 입자의 성장은 반응시간의 증가에 따라 핵의 성장이 촉진되어 입자의 형태가 구형을 가지는 경향을 보였다.

Fig. 5는 Zetasize로 분석한 입자의 평균 크기와 분포도를 나타내었다. 200°C에서 3시간동안 용매열합성으로 제조된 전구체로 입자의 평균크기는 121.6 nm이었고 200°C에서 5시간동안 용매열합성으로 제조된 전구체로 입자의 평균크기는 185.3 nm이었다. 열처리 후 입자의 평균크기를 분석한 결과, 입자의 분포도가 좁게 나타난다. 200°C에서 3시간동안 용매열합성으로 제조된 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$) 전구체를 1200°C에서 4시간동안 열처리 한 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$) 형광체 입자의 평균 크기는 83.9 nm로 감소되었고 200°C에서 3시간 용매열 합성으로 제조된 전구체를 1400°C에서 4시간동안 열처리하여 제조된 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$) 형광체 입자의 평균 크기는 76.3 nm로 감소하였다. 열처리 온도가 증가함에 따른 입자의 감소는 TG 곡선의 보면, $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$) 전구체에 다량 함유된 유기물이 흡열반응과정을 통해 유기물 분해과정과 비정질 상에서 상전이를 일으키는 과정에서 급격한 무게 감소가 있었고 이를 통해 입자의 크기가 감소되는 원인이

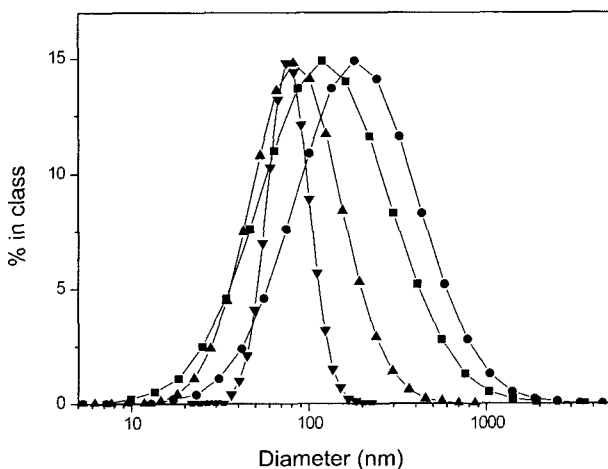


Fig. 5. Zetasizer analysis of powders at 200°C for 3 h (■), at 200°C for 5 h (●), annealed at 1200°C for 4 h (▲), and annealed in air at 1400°C for 4 h (▼).

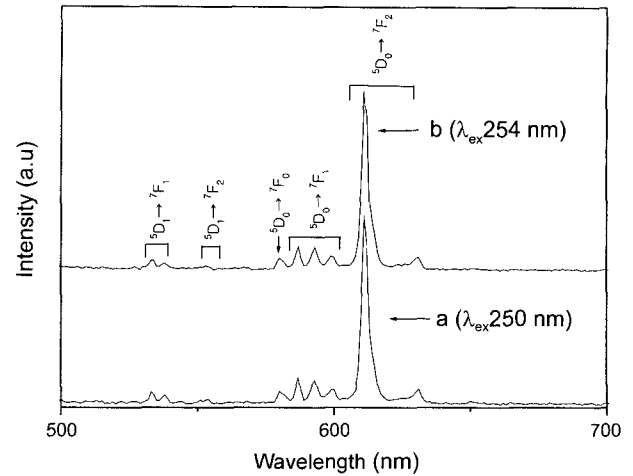


Fig. 6. PL emission spectra of $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$) phosphors annealed in air at 1300°C.

되리라 예측된다. 이러한 결과는 평균크기가 100 nm 이상의 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$) 형광체 전구체를 열처리 과정을 통해 평균 100 nm 이하의 크기 제어가 가능함을 보여주는 결과로 제조된 전구체의 평균크기는 반응시간이 증가함에 따라 증가하였고 열처리 온도의 증가에 따라서 입자의 크기가 감소함을 확인하였다.

Fig. 6은 PL 스펙트럼 분석 장비를 이용하여 여기 파장에 따른 형광체의 발광특성을 나타내었다. Fig. 6(a)은 1300°C에서 4시간 열처리 한 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$) 형광체의 발광스펙트럼이다. 제조된 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$) 형광체의 측정된 여기파장인 250 nm로 여기시켜 발광된 스펙트럼을 분석하였다. 큐빅 Y_2O_3 의 결정구조에서 두개의 빈 꼭짓점이면 대각선에 위치한 대칭성이 낮은 C_2 구조에서 나타나는 Eu^{3+} 이온에 의한 $^5D_0-^7F_2$ 전이의 전기 쌍극자 전이(electric dipole transition) ($\Delta J=2$)인 (611 nm, 630 nm)의 발광 피크를 나타내며 611 nm에서 최대 발광피크를 나타내고 있다. Eu^{3+} 이온에 의한 $^5D_0-^7F_1$ 전이의 자기 쌍극자 전이(magnetic dipole transition) ($\Delta J=1$)인 587 nm, 593 nm 그리고 599 nm에서 나타나고 있다. 큐빅 Y_2O_3 의 결정구조에서 두개의 빈 꼭짓점이 체 대각선에 위치한 S_6 대칭 구조에서 $^5D_0-^7F_0$ 전이에 의한 580 nm 파장이 나타난다.^{24,25} Fig. 6(b)은 1300°C에서 4시간 열처리 한 $Y_{2-x}O_3:Eu_x^{3+}$ ($x=0.06$) 형광체를 일반적인 여기 광원으로 사용되는 254 nm의 자외선 파장으로 여기시킨 발광스펙트럼이다. 250 nm 파장에서 여기시켰을 때의 발광 휘도가 254 nm에서 여기 되었을 때의 발광 휘도보다 미세하게 증가하였고 주 발광스펙트럼을 비롯한 Eu^{3+} 의 $^5D_0-^7F_1$ 전이에 의한 587 nm, 593 nm, 599 nm의 발광스펙트럼과 Eu^{3+} 의 $^5D_0-^7F_0$ 전이 여기에 의한 580 nm 발광스펙트럼의 세기도 미세 증가하였다. 주 발광 파장인 611 nm 파장의 세기를 비교해 볼 때, 254 nm에서 여기된 발광스펙트럼의 발광

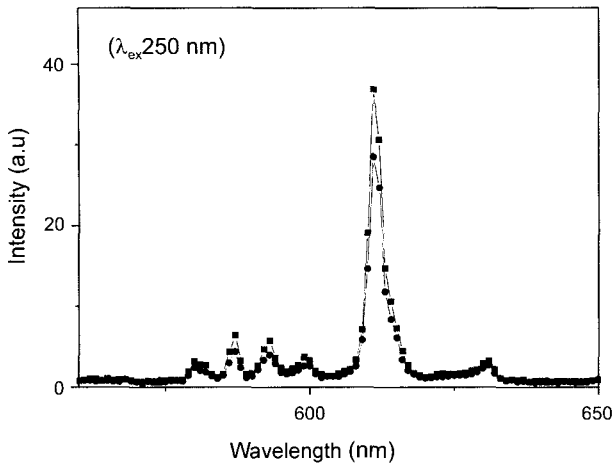


Fig. 7. PL emission intensity of $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x=0.06$) phosphors were annealed in air at 1400°C (■) and at 1300°C (●).

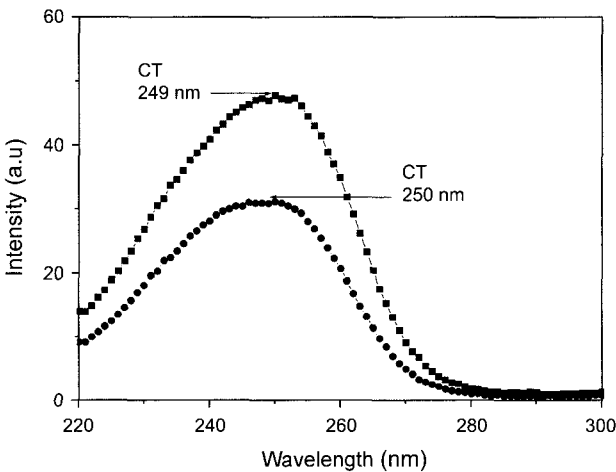


Fig. 8. PL excitation spectra of $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x=0.06$) phosphors (■ : annealed in air at 1400°C , ● : annealed in air at 1300°C).

휘도 보다 250 nm에서의 여기된 발광스펙트럼의 발광휘도가 미세하게 증가하였다.

Fig. 7은 각각의 여기파장인 250 nm와 249 nm 자외선에 의해 여기된 PL 발광스펙트럼이다. 열처리 온도를 1300°C 와 1400°C 로 증가시켰을 때의 $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x=0.06$) 형광체의 발광세기를 나타낸다. 열처리 온도가 1300°C 에서 1400°C 로 증가함에 따라 형광체의 발광세기가 증가됨을 알 수 있고, Fig. 2의 X-선 회절분석 결과에서 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 결정성이 증가하는 것처럼 열처리 온도의 증가에 따른 형광체의 발광세기가 증가한다.

Fig. 8은 열처리 온도에 따른 PL 장비를 이용하여 조사 후 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 의 발광에 대한 여기 스펙트럼을 보여준다. $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x=0.06$) 전구체를 1300°C 에서 열처리하였을 때의 250 nm에서 주 여기파장을 나타내었고 1400°C 에서 열처리 하였을 때 $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x=0.06$) 형광체는 249 nm에서

주 여기 파장을 나타내었다. 이러한 200 nm에서 300 nm의 비대칭 밴드는 전하 전이(charge transfer) 여기와 관련돼 있다. Eu^{3+} 의 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 전이에 기인된 적색 발광의 여기 스펙트럼은 각각 최대 250 nm 부근과 249 nm 부근에서 비대칭 band를 보여준다.²⁴⁾ $^4\text{f}_6$ 전자 배열을 가지고 있는 Eu^{3+} 는 결정격자 안에서 O^{2-} 로 둘러 싸여 있고, O^{2-} 에서 전자를 받아들여 전하-전이 상태 전이(charge-transfer state transition)에 의해 빛 에너지를 흡수한다. O에서 Eu로의 전자 천이에 기인된 Eu-O의 전하 전이 밴드로 잘 알려져 있다.²⁷⁾ 열처리 온도가 1300°C 에서 1400°C 로 증가하였을 때 주격자의 흡수파장과 여기스펙트럼의 세기가 증가하였다. 여기스펙트럼의 세기가 증가함에 따라서 발광 스펙트럼의 세기가 증가하리라 예측된다. 제조된 형광체 $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x=0.06$)은 UV 스펙트럼 분석결과 흡수 파장은 대략 200 nm 파장에서 넓은 영역에서 흡수되었고 PL 스펙트럼 분석 시 249 nm와 250 nm 부근의 영역에서 나타나는 여기파장은 형광체 모체의 가전자대에서 전도대로 여기 시 전도대에서 전자의 광흡수에 기인된다고 예측된다. 입자크기가 감소함으로써 입자표면에는 더 많은 원자가 위치하게 되고 비정상의 표면 결함이 존재한다. 이러한 결함은 무질서도를 증가시키고 입자표면에서 Eu^{3+} 이온은 낮은 공간 대칭에 위치하게 된다.²⁷⁾ 이러한 CT의 이동은 입자의 표면결함과 관련되고 표면내부나 근처의 원자는 덜 안정하게 된다. 이러한 표면결함이 표면내부나 근처의 Eu^{3+} 이온에 자외선이 조사될 때 쉽게 재배열되고 CT 밴드의 변화를 가져올 것이다.^{28,29)} 제조된 형광체의 일반적인 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼 영역인 254 nm 보다 앞선 최대 1300°C 에서 열처리한 $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x=0.06$) 형광체 경우 250 nm 부근과 1400°C 에서 열처리 했을 때 249 nm의 CT에서 여기되었다. 여기파장의 변화는 입자의 크기의 감소에 의해서 CT의 변화를 보이는 것으로 예측된다.

4. 결 론

에틸렌글리콜을 용매로 하여 용매열합성 하에서 제조된 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 는 200°C 에서 3시간 반응시켰을 때 평균 121.6 nm 크기를 가지는 구형에 가까운 형태를 가진 입자를 제조하였으며 1400°C 에서 4시간동안 열처리를 과정을 통해 76.3 nm 평균크기를 가지는 순수한 규빅의 결정상을 가진 Y_2O_3 을 제조하였다. 간단한 방법을 통해 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 제조하였으며 반응시간의 증가함에 따라 입자의 크기는 증가하였고 열처리 온도의 증가에 따라 입자의 크기가 감소하는 경향을 나타내었다. PL 스펙트럼 분석을 통해 Eu의 농도가 3 mol% 도핑된 $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x=0.06$)은 250 nm 파장에서 여기스펙트럼을 가지고 611 nm 파장에서 주 발광 스펙트럼을 나타내었다. 250 nm 파장의 자외선으로 여기시켰을 때 발광 스펙트럼은 254 nm

자외선에서 여기된 발광 스펙트럼과 동일하고 주 발광스펙트럼의 발광 세기가 미세하게 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 2002학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. J. Sordelet and M. Munson, "Formation, Structure and Decomposition of Lanthanide Basis Carbonate," *Adv. Ceram. Mater.*, **3** [3] 211-16 (1988).
2. H. Toki, F. Kataoka, Y. Satoh, Y. Kagawa, and S. Itoh, "Phosphors for Low-voltage Excitation," Proceedings of the 2nd International Display Workshops, Hamamatsu, Japan, 81-4 (1995).
3. H. Yamamoto, "CRT Phosphors-with a Scope to FED Phosphors, Display Phosphors," *San Diego, U.S.A.*, 15-8 (1995).
4. Y. C. Kang, H. S. Roy, and S. B. Park, "Preparation of $Y_2O_3:Eu$ Phosphor Particles of Filled Morphology at High Precursor Concentrations by Spray Pyrolysis," *Adv. Mater.*, **12** 451-53 (2000).
5. R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, and A. Nurmikio, "Optical Properties of Manganese-doped Nanocrystals of ZnS," *Phys. Rev. Lett.*, **72** [3] 416 (1994).
6. C. H. Kim, I. E. Kwon, C. H. Park, Y. J. Hwang, H. S. Bae, B. Y. Yu, C. H. Pyun, and G. Y. Hong, "Phosphors for Plasma Display Panels," *J. Alloys Comp.*, **311** [1] 33-9 (2000).
7. E. T. Goldburt, B. Kulkarni, R. N. Bhargava, J. Taylor, and M. Libera, "Size Dependent Efficiency in Tb Doped Y_2O_3 Nanocrystalline Phosphor," *J. Lumin.*, **72-74** 190-92 (1997).
8. J. S. Baek, S. C. Yu, W. Y. Lim, C. S. Kim, T. S. Kim, and C. O. Kim, "X-ray Excited Luminescence and Local Structures in Tb-doped Y_2O_3 Nanocrystals," *J. Appl. Phys.*, **83** [10] 5404-09 (1998).
9. G. C. Hadjipanayis and R. W. Siegel (eds), *Nanophase Materials: Synthesis Properties-applications*; NATOASI Series E., 260 (Kluwer, Dordrecht, 1993).
10. Y. C. Kang, H. S. Roh, D. J. Seo, and S. B. Park, "The Effect of Carbonate Fluxes on the Crystallinity, Morphology, and Photoluminescence Characteristics of $Y_2O_3:Eu$ Phosphor in Spray Pyrolysis," *J. Mater. Sci. Lett.*, **19** 1225-27 (2000).
11. J. Dhanaraj, R. Jangannthan, T. R. N. Kutty, and C. H. Lu, "Photoluminescence Characteristics of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Nanophosphors Prepared Using Sol-gel Thermolysis," *J. Phys. Chem. B*, **105** 11098-105 (2001).
12. M. I. Marinez-Rubio, T. G. Ireland, J. Silver, G. Fren, C. Gibbons, and A. Vecht, "Effect of EDTA on Controlling Nucleation and Morphology in the Synthesis of Ultrafine $Y_2O_3:Eu$ Phosphors," *Electrochemical and Solide-Sate Letters*, **3** [9] 446-49 (2000).
13. L. Sun, C. Qian, C. Liao, X. Wang, and C. Yan, "Luminescent Properties of Li^+ Doped Nanosized $Y_2O_3:Eu$," *Solid State Communications*, **119** 393-96 (2001).
14. Y. S. Kwon and Y. S. Kim, "Preparation of Monodispersed Colloidal Particles of Yttrium Compound by Homogeneous Precipitation I. Effect of $Y(NO_2)_3$ Concentration," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [5] 495-506 (1996).
15. H. J. Ryu, J. K. Park, and H. D. Park, "Synthesis of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Phosphor for Low-voltage by Polymerized Complexes Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [8] 801-06 (1998).
16. K. H. Kim, Y. C. Kang, C. H. Kim, and S. Y. Choi, "Synthesis of $Ba_{1.3}Al_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Effect of Precursor Type on Morphology and Photoluminescence," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [2] 173-78 (2001).
17. B. Li, Y. Xie, H. Su, Y. Qian, and X. Liu, "Synthesis of the Nano Crystalline α - $LiFe_5O_8$ in a Solvothermal Process," *Solid State Ionics*, **120** [1-4] 251-54 (1999).
18. J. X. L. Yang, S. H. Yu, X. L. Lin, and Y. T. Qian, "CdTe Nanocrystallites with Different Morphologies and Phase by Solvothermal Process," *Mater. Research Bull.*, **35** [9] 1509-15 (2000).
19. Z. H. Han, Y. P. Li, H. Q. Zhao, S. H. Yu, X. L. Yin, and Y. T. Qian, "A Simple Solvothermal Route to Copper Chalcogenides," *Mater. Lett.*, **44** [6] 366-40 (2000).
20. C. An, K. Tang, G. Shen, C. Wang, G. Yang, B. Hai, and Y. Qian, "Growth of Belt-like SnS Crystals from Ethelenedimine Solution," *J. Crystal. Growth*, **244** 333-38 (2002).
21. S. H. Yu, J. Yang, Y. T. Qian, and Y. M. Oshimura, "Optical Properties of ZnS Nanosheet ZnO Dendrites, and their Lamellar Precursor $ZnS(NH_2CH_2CH_2NH_2)_{0.5}$," *Chem. Phys. Lett.*, **361** 362-66 (2002).
22. Z. Han, N. Guo, F. Li, W. Zhang, H. Zhao, and Y. Qian, "Solvothermal Preparation and Morphological Evolution of Stannous Oxide Powders," *Mater. Lett.*, **48** [2] 99-103 (2001).
23. Joint Committee for Powder Diffraction Standards, JCPDS Card No.411105 (Joint Committee for Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, 1991).
24. G. Blasse, B. C. Grabmaier: "Luminescent Materials," P.16, 41 Springer-Verlag: New York, 1994.
25. J. Silver, M. I. Martinea-Rubio, T. G. Ireland, G. R. Fern, and R. Withnall, "Yttrium Oxide Upconverting Phosphors. 3. Upconversion Luminescent Emission from Europium-doped Yttrium Oxide under 632.8 nm Light Excitation," *J. Phys. Chem. B.*, **105** 9107-12 (2001).
26. J. Zhang, Z. Tang, Z. Zhang, W. Fu, J. Wing, and Y. Lin, "Synthesis of Nanometer $Y_2O_3:Eu$ Phosphor and its Luminescence Property," *Mater. Sci. Eng. A*, **334** [1-2] 246-49 (2002).
27. Z. Wei, L. Sun, C. Liao, C. Yan, and S. Huang, "Fluorescence Intensity and Color Purity Improvement in Nanosized $YBO_3:Eu$," *Appl. Phys. Lett.*, **80** [9] 1447-49 (2002).
28. T. Igarashi, M. Ihara, T. Kusunoki, K. Ohno, T. Isobe, and M. Senna, "Relationship between Optical Properties and Crystallinity of Nanometer $Y_2O_3:Eu$ Phosphor," *Appl. Phys. Lett.*, **76** [12] 1549-51 (2000).
26. B. Sun, H. Song, J. Wang, H. Peng, Xi. Zhang, S. Lu, J. Zhang, and H. Xia, "Light-induced Change of Charge Transfer Band in One Europium Doped Aluminosilicate Glass," *Chem. Phys. Lett.*, **368** [3-4] 412-15 (2003).