

2-메톡시에탄올을 사용한 용매열 합성법에 의해 합성되어진 (Y_{1-x}Gd_x)₂O₃:Eu³⁺ 형광체입자

신수철 · 조태환[†]
단국대학교 공업화학과

Preparations of (Y_{1-x}Gd_x)₂O₃:Eu³⁺ Phosphors Particles by Solvothermal Synthesis Using the 2-Methoxy Ethanol

Su-Cheol Shin and Tae-Hwan Cho[†]

Department of Industrial chemistry, Dankook University, San 29 Anseo-dong, Cheonan-shi, Chungnam 330-714

(2003년 6월 5일 받음, 2003년 8월 11일 최종수정본 받음)

Abstract (Y_{1-x}Gd_x)₂O₃:Eu³⁺ red phosphors were prepared with the solvothermal synthesis using the 2-methoxy-ethanol solvents and the emission intensity was investigated that applied with the 254 nm wavelength and the maximum excitation wavelength for energy source. The used solvents for the solvothermal synthesis were made of nitrate salt solutions of Y, Gd and Eu. These solutions dropped in autoclave have been reacted with the solvothermal synthesis at 200°C for 5hrs and the red phosphors prepared here in were showed the pure cubic phase after annealing at 1000~1200°C. The brightness of (Y_{1-x}Gd_x)₂O₃:Eu³⁺ phosphors particles was increased as an increase of Gd ratio. The maximum excitation wavelengths of (Y_{1-x}Gd_x)₂O₃:Eu³⁺ phosphors particles were increased according to increasing Gd ratio from 253 nm to 259 nm wavelength. The maximum emission intensity of Gd₂O₃:Eu³⁺ (Y/Gd = 1/0) phosphors particles under UV 259 nm was found to be higher than the commercial product of Y₂O₃:Eu³⁺ phosphors.

Keywords solvothermal synthesis, red phosphors, photoluminescence, metal oxides.

1. 서 론

Eu가 도핑된 Y₂O₃와 Gd₂O₃ 입자들은 디스플레이나 램프로 이용되는 우수한 적색 형광체로서 잘 알려져 있다.¹⁾ FED(Field Emission Display)는 1 kV 이하 저전압의 전자선에 의하여 형광체가 여기 되므로 입자 표면발광이 매우 중요하게 된다. 따라서 고해상도를 위한 작은 픽셀 크기의 실현을 위해서는 작은 입자를 가진 형광체가 요구되고 있다.²⁾ 또한 고품성 형광체 입자는 파인 사이즈와 조밀한 크기의 배열, 미응집, 그리고 구형의 입자형태를 가져야 한다.³⁾ 상업적으로 이용되고 있는 형광체는 3~10 μm 범위의 크기를 가지고 있고 최적의 형광체특성을 갖기 위해서 구형의 형태로 1 μm의 입자크기를 가질 때 얻을 수 있다고 알려져 있다.⁴⁾

산화물계 형광체의 제조에는 일반적으로 고상법이나 액상법이 많이 이용되어 지고 있다. 고상반응은 다 성분 순수의 상의 입자를 얻기 위해서 고온의 반응 온도, 장시간의 소결과정과 밀링공정을 필요로 하고 있다. 일반적으로, 형광체는 고상법으로 제조되어 입자크기가 수 μm로 불밀링과 같은 과정을 필요로 하는데, 이로 인해 표

면과 격자의 결함이 생겨 발광특성이 감소된다. 또한, 고온에서 장시간 동안의 열처리 시간으로 인해 입자의 응집을 초래하고, 입자상이 불균일 해진다.⁵⁾ 액상법으로는 졸-겔법, 공침법, 연소합성법, 수열합성법을 이용하여 제조되어 지고있으며 현재 (Y_{1-x}Gd_x)₂O₃:Eu³⁺을 제조하기 위한 연구 방법으로는 분무열분해 법에 의한 연구가 진행되어져 왔다.⁶⁻¹¹⁾ 본 실험의 용매열 합성은 수열합성 시 사용되는 용매인 물 대신에 비점이 낮은 에틸렌글리콜, 이소프로필알코올, 에틸렌 디아민등의 다양한 용매들을 이용하고 수열합성장치로 사용되는 고압반응 장치를 이용하여 반응시켜 초미세 분말을 합성하는 방법으로 기대되고 있다.¹²⁾ 현재 용매열합성법을 이용하여 나노 입자크기의 찰코제나이드 계열의 물질합성에 활발한 연구가 진행되고 있다.¹³⁻¹⁷⁾

본 연구에서 2-메톡시에탄올 용매 하에, 200°C에서 5 시간동안 용매열에 의한 반응을 통하여 PL의 발광특성이 우수하게 알려진 Eu의 도핑제 농도를 6 mol%로 고정하여¹⁸⁾ Y₂O₃:Eu³⁺ 형광체를 합성하였고, 주격자인 Y₂O₃에 Gd의 양을 (1/0~0/1)로 변화시켜 치환 시킴에 따른 (Y_{1-x}Gd_x)₂O₃:Eu³⁺ 형광체의 발광특성과 여기파장의 변화에 따른 특성을 연구 하였다.

[†]E-Mail : thcho@dankook.ac.kr

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 출발물질은 질산이트륨 [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ Aldrich, 99.9%] (0.005 mol), 질산유로퓸 [$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ Aldrich, 99.9%], 질산가돌리늄 [$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ Aldrich, 99.9%] 및 2-메톡시에탄올 (Wako, 98.0%)이다. $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 의 화학식에 의거하여 유로퓸의 양을 6 mol% 로 고정하여 Y와 Gd의 양을 화학 양론적으로 정량 하여 100 ml의 용적을 가지고 있는 테프론 용기에 각각의 금속염을 넣고 2-메톡시에탄올을 용매로 이용하여 용기의 90%에 해당하는 양인 90 ml를 넣고 10분가량 강력히 교반하였다. 테프론 용기를 고압반응기에 장착하고 200°C에서 5시간 동안 반응시켰다.

반응 종료 후 500 ml 비이커에 증류수 400 ml를 넣고 교반한 다음 방치 후 상층 액을 버리고 원심분리기를 이용하여 3회 정도 증류수로 세척한 후 에틸알코올을 이용하여 세척하고 원심분리 하였다. 분리된 침전물은 85°C에서 하루이상 건조 시켰다. 건조된 흰색의 분말을 각각 1000°C에서 1200°C로 2시간동안 대기중에서 열처리를 하였다. Fig. 1에 실험방법을 나타내었다.

제조된 입자의 결정상과 열처리 온도의 변화에 따른 결정성을 알아보기 위해 XRD (RINT 2000 Wide-Angle Goniometer 40 kV/40 mA) 분석 장비를 이용하여 Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)하에서 10-80° 범위로 XRD 분석을 하였다. 열화학적 변화를 TG-DTA(EXSTAR

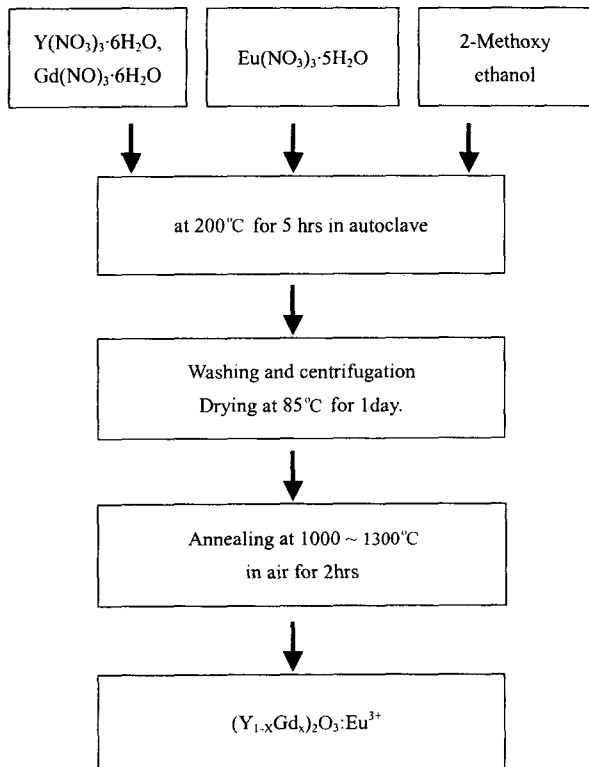


Fig. 1. Flow chart for the sample preparation of $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ red phosphors.

6000, Seiko)분석 하였다. 제조된 형광체 입자의 형태를 알아보기 위해 FESEM (Field Emission Scanning Electron Micrograph) 촬영을 하였고, 제조된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$, 상용으로 사용되는 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체에 대한 비교 특성을 알아보기 위해서 PL(Spectrometer, RF-5301PC, Shimadzu)장비를 이용하여 최대 여기 파장과 발광 파장을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Y와 Gd의 양의 변화에 따른 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 결정성의 변화를 알아보기 위해 X-선 회절스펙트럼 분석을 하였다. 용매열합성법으로 제조된 분말상을 1000°C에서 2시간 동안 열처리를 하였다. $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 의 화학식에 의거하여 Y와 Gd의 양의 변화에 따라서 결정면인 211면, 222면, 400면, 431면, 622면의 X-선 회절 패턴의 변화를 나타내었다. Fig. 2(a)는 주결정면인 222면의 2θ 값의 변화는 Y/Gd의 비율이 Y/Gd = 1/0인 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 의 2θ 는 29.128° 이고 d-value = 3.0632 Å로 결정격자 $a = 10.6112 \text{ \AA}$ 로 Y_2O_3 결정의 JCPDS Card File 41-1105의 격자상수 $a = 10.6029 \text{ \AA}$ 과 거의 일치하는 값을 나타내었다.¹⁹⁾ Fig. 2(b)는 Y/Gd의 비율이 Y/Gd = 0.9/0.1인 $(Y_{0.9}Gd_{0.1})_2O_3:Eu^{3+}$ 의 주 결정면인 222면의 2θ 값은 28.888° 이고 d-value = 3.0881 Å으로 결정격자 $a = 10.6974 \text{ \AA}$ 이었다. Fig. 2(c)는 Y/Gd의 비율이 Y/Gd = 0.7/0.3인 $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_2O_3:Eu^{3+}$ 의 2θ 값은 28.912° 이고 d-value = 3.0856 Å으로 결정격자 $a = 10.6888 \text{ \AA}$ 이었다. Fig. 2(d)는 Y/Gd의 비율이 Y/Gd = 0.5/0.5인 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_2O_3:Eu^{3+}$ 의 주 결정면인 222면의 2θ 값은 28.816° 이고 d-value = 3.0957 Å로 결정격자 $a = 10.7238 \text{ \AA}$ 이었다. Fig. 2(e)는 Y/Gd의 비율이 Y/Gd = 0.3/0.7인 $(Y_{0.3}Gd_{0.7})_2O_3:Eu^{3+}$ 의 주 결정면인 222면의 2θ 값은 28.720° 이고 d-value = 3.0982 Å로 결정격자 $a = 10.7324$

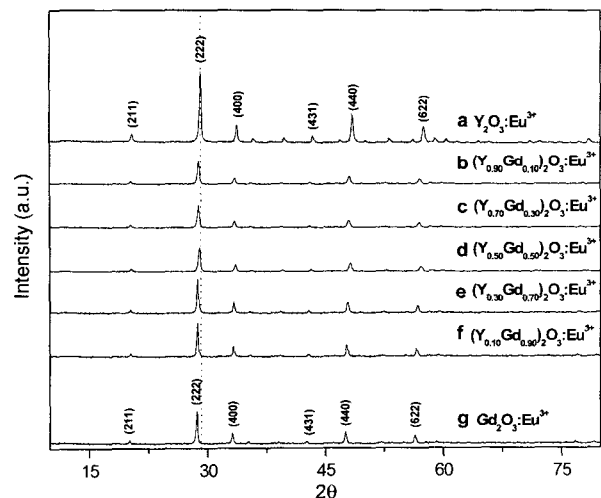


Fig. 2. XRD spectra of $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ phosphors particles (annealed in air at 1000°C).

Å이었다. Fig. 2(f)는 Y/Gd의 비율이 Y/Gd = 0.1/0.9인 $(Y_{0.1}Gd_{0.9})_2O_3:Eu^{3+}$ 의 주결정면인 222면의 2θ 값은 28.169° 이고 d -value = 3.1083 \AA 으로 결정격자 $a = 10.7674 \text{ \AA}$ 이었다. Fig. 2(f)는 Y/Gd의 비율이 Y/Gd = 0/1인 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 의 주결정면인 222면의 2θ 값은 28.576° 이고 d -value = 3.1211 \AA 으로 결정격자 $a = 10.8118 \text{ \AA}$ 로 Gd_2O_3 결정의 JCPDS Card File 12-0797의 격자상수 $a = 10.813 \text{ \AA}$ 과 거의 일치하는 값을 나타내었다.²⁰⁾ Y와 Gd의 변화에 따라서 주 격자의 결정면 211면, 400면, 431면, 440면, 622면의 2θ 값이 전체적으로 미세하게 이동하였고 격자상수 a 의 값이 미세하게 증가하였다. 주 격자의 주 결정면인 222면의 피크의 경우 미세하게 29.128° 에서 28.576° 로 미세한 변화가 있었다. 위의 결과를 통해 Y와 Gd의 양의 비율로 치환함에 따라서 생성된 입자 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 는 각각의 조성에 따라서 순수한 결정상을 형성한다고 예측된다. 용매열합성으로 제조된 분말을 1000°C 열처리 과정을 통해 분석된 X선 회절 결과 생성된 결정상은 순수한 입방정인 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체가 제조되었음을 확인 할 수 있었다.

Fig. 3은 200°C 에서 5시간 동안 용매열합성을 통해 얻어진 Y/Gd의 비율이 Y/Gd = 0/1인 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 전구체의 열분해성을 관찰하기 위하여 TG-DTA를 측정된 그래프이다. 온도 범위는 $30\sim 700^\circ\text{C}$ 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 질소분위기에서 분석을 하였다. 무게변화의 곡선(TG)을 보면, 95.6°C 부근의 무게 감소는 알코올의 분해에 의한 발열 피크로 보여진다. 341.3°C 부근의 무게 감소가 일어나는데 이것은 전구체내의 유기물이 분해 되면서 일어나는 것으로 예측된다. 시차 열분석(DTA)곡선을 보면, 341.3°C 부근의 피크는 전구체 내의 유기물의 분해로 인한 발열 피크로 예측 되어진다. 이것은 무게 감소곡선에서도 확인이 되었다. 비정질 분말이 Y_2O_3 의 상전이에 따른 발열 피크가 482.7°C 부근에서 나타난다. 600°C 이상에서 열처리한 분말은 결정질이 되기 시작하였으며, TG-DTA

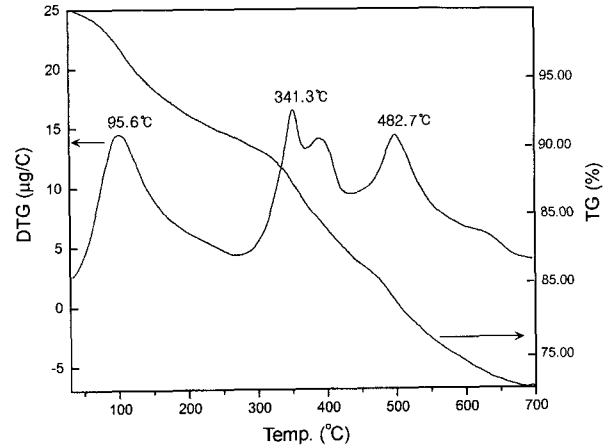


Fig. 3. TG-DTA curves for powders obtained with the solvothermal synthesis at 200°C for 5h.

분석결과에 있어서 잔유 탄소 성분의 완전한 소실에 따른 백색 분말이 얻어졌다.

Fig. 4는 Y와 Gd의 양을 변화시켜 200°C 에서 5시간 동안 반응시켜 제조한 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 입자의 형태를 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Micrograph)으로 촬영한 사진이다. Fig. 4(a)는 Y와 Gd의 비율이 Y/Gd = 1/0로 대략 $0.3\sim 1.5 \mu\text{m}$ 모양의 입자들이 보인다. Fig. 3(b)는 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 의 조성이 Y/Gd = 0.3/0.7으로 입자의 크기는 대략 $1 \mu\text{m}$ 로 구형의 형태에 가까운 입자들이 보인다. Fig. 4(c)는 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 의 조성이 Y/Gd = 0.5/0.5로 입자의 크기는 대략 $0.5 \mu\text{m}$ 에서 $1.5 \mu\text{m}$ 의 대부분 구형의 형태로 크고 작은 입자들이 보인다. Fig. 4(d-f)는 Gd의 조성이 증가 함에 따라 구형의 불균일한 모양을 보이며, 입자의 크기는 대략 $0.5\sim 1.5 \mu\text{m}$ 로 보여진다. 열처리 과정을 통해 입자의 크기가 증가하였고 열처리 전의 입자와 열처리 후 입자의 크기의 변화는 미세하게 증가 하였으며 열처리 후 입

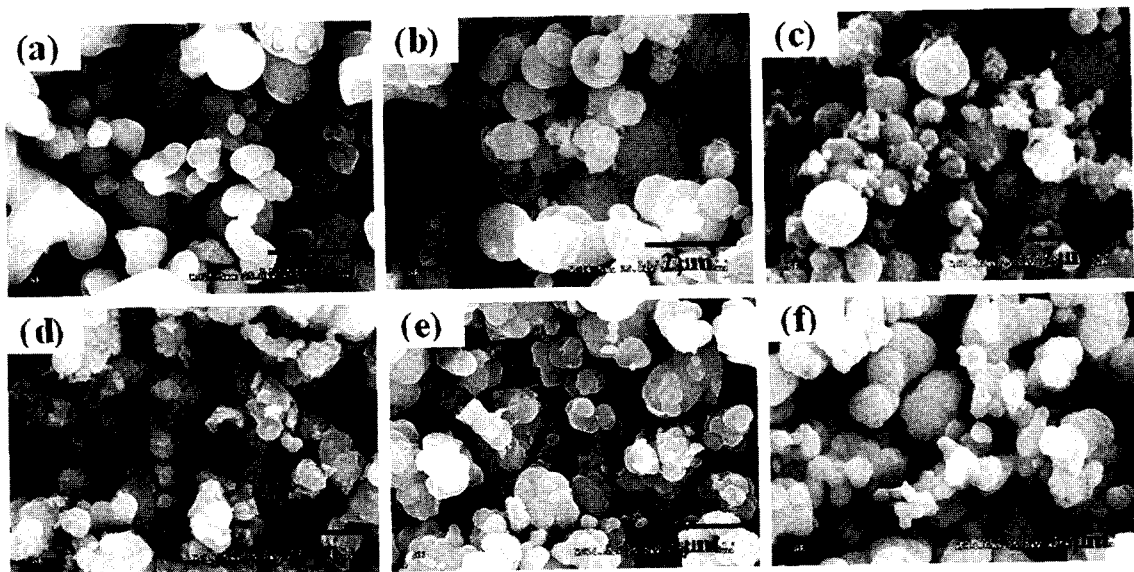


Fig. 4. FE-SEM micrographs of as-precursor were prepared with solvothermal synthesis at 200°C for 5h.

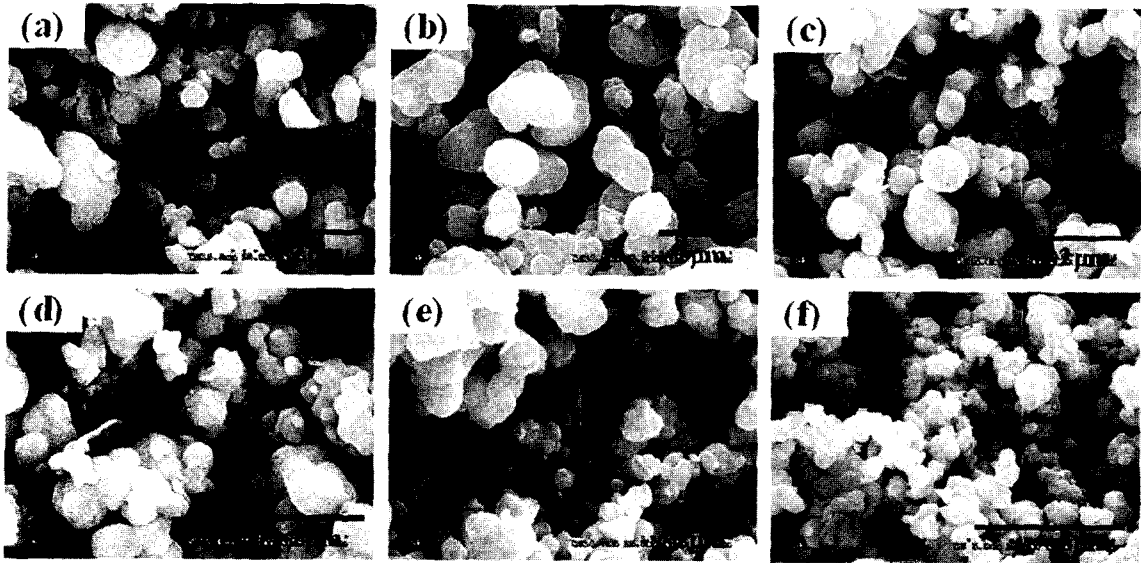


Fig. 5. FE-SEM micrographs of $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ phosphors (annealed in air at $1200^\circ C$).

자간의 응집이 나타났다.

Fig. 5는 $200^\circ C$ 에서 5시간 동안 반응시켜 용매열 합성으로 제조한 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 전구체를 $1200^\circ C$ 에서 2시간 동안 열처리하였을 때의 입자의 형태를 FE-SEM으로 촬영한 사진이다. Fig. 5(a)는 Y와 Gd의 비율이 $Y/Gd = 1/0$ 으로 제조된 전구체의 열처리 후 입자의 형상이며 Fig. 5(b)는 Y와 Gd의 비율이 $Y/Gd = 0.7/0.3$ 의 열처리 후 입자의 형상이며, Fig. 5(c)는 Y와 Gd의 비율이 $Y/Gd = 0.5/0.5$ 의 열처리 후 입자의 형상이며, Fig. 5(d)는 Y와 Gd의 비율이 $Y/Gd = 0.8/0.2$ 의 열처리 후 입자의 형상이며, Fig. 5(e)는 Y와 Gd의 비율이 $Y/Gd = 0.9/0.1$ 의 열처리 후 입자의 형상이며, Fig. 5(f)는 Y와 Gd의 비율이 $Y/Gd = 0/1$ 로 열처리과정을 거친 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 입자의 형상이다. 열처리 후 입자는 전구체의 입자의 형태와 유사하고 입자의 크기는 대략 $0.3 \sim 1.5 \mu m$ 의 범위로 다소 응집된 형상으로 보여진다.

Fig. 6은 Y와 Gd의 비율을 변화시켜 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 전구체를 $1200^\circ C$ 에서 2시간 동안 열처리하여 제조된 형광체의 PL 스펙트럼이다. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 적색 형광체에 주로 사용되는 여기 에너지원의 파장인 $254 nm$ 자외선으로 조사 시켰을 때 $611 nm$ 에서 주 발광스펙트럼이 나타난다. 입방정 Y_2O_3 의 결정구조에서 두개의 빈 꼭짓점이면 대각선에 위치한 대칭성이 낮은 C_2 구조에서 나타나는 Eu^{3+} 이온에 의한 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이의 전기 쌍극자 전이(electric dipole transition) ($J = 2$)인 ($611 nm$, $630 nm$)의 발광 피크를 나타내며 $611 nm$ 에서 최대 발광피크를 나타내고 있다. Eu^{3+} 이온에 의한 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이의 자기 쌍극자 전이(magnetic dipole transition) ($J = 1$)인 $587 nm$, $593 nm$ 그리고 $599 nm$ 에서 나타나고 있으며, 입방정 Y_2O_3 의 결정구조에서 두개의 빈 꼭짓점이 체 대각선에 위치한 S_6 대칭 구조에서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 전이에 의한 $580 nm$ 파장이 나타났다.^{21,22)} 이러한 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 적색 형

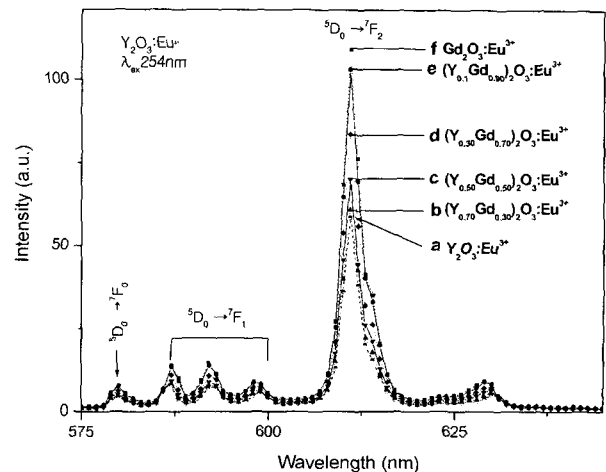


Fig. 6. PL Emission intensity of $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ phosphors were annealed in at $1200^\circ C$.

광체의 특성은 주격자인 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 에 Gd가 치환됨에 따라서도 거의 동일한 결과를 나타내고 있지만 주 발광스펙트럼의 세기는 주 격자인 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 에 Gd가 치환됨에 따라서 증가 하였고 Y와 Gd의 조성이 $Y/Gd \approx 0/1$ 인 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 발광세기가 $Y/Gd = 1/0$ 인 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 발광세기가 189%로 증가하였다.

Fig. 7은 $1200^\circ C$ 에서 전구체를 2시간 동안 열처리 하여 얻은 조성이 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 인 형광체의 여기파장의 스펙트럼이다. 제조된 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 주 발광파장은 Y와 Gd의 비율의 변화에 따른 형광체의 여기파장의 스펙트럼을 분석한 결과 Y와 Gd의 조성의 변화에 따라서 여기 스펙트럼의 파장이 변화하였다.

Fig. 7(a, b)는 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체에서 Y와 Gd의 조성이 $Y/Gd = 1/0$, $9/1$ 일 때 여기스펙트럼의 최대

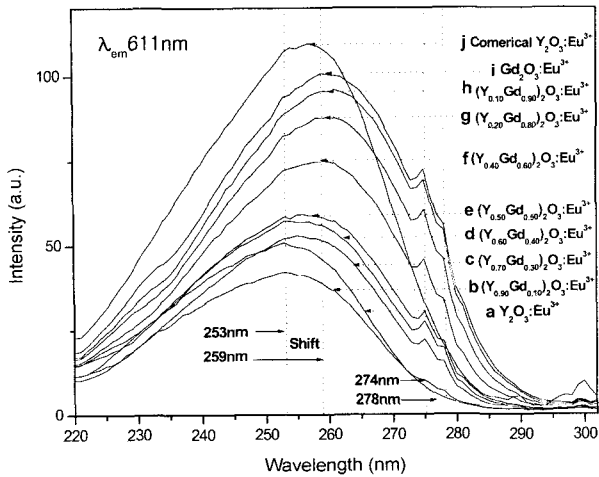


Fig. 7. PL excitation spectra of $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ phosphors (annealed in air at 1200°C).

파장은 253 nm에서 나타났다. Y와 Gd의 조성이 Y/Gd = 7/3, 6/4일 때 255 nm에서 동일하게 나타났다. Y와 Gd의 조성이 Y/Gd = 5/5일 때 256 nm에서 나타났고 Y와 Gd의 조성이 Y/Gd = 4/6, 2/8일 때 258 nm 부근에서 나타났고 상용형광체 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 의 최대 여기파장인 257 nm보다 증가하기 시작하였다. Y와 Gd의 비율이 Y/Gd = 1/9와 Y/Gd = 0/1일 때 최대 여기파장은 259 nm에서 나타났다.

Eu^{3+} 의 $^5D_0-^7F_2$ 전이에 기인된 적색 발광의 여기스펙트럼은 최대 253 nm 부근과 Gd의 치환됨에 따라서 여기파장의 세기가 증가하는 비대칭밴드를 보여준다. $4f^6$ 전자 배열을 가지고 있는 Eu^{3+} 는 결정격자 안에서 O^{2-} 로 둘러 싸여 있고, O^{2-} 에서 전자를 받아들여 전하-전이 상태 천이(charge-transfer state transition)에 의해 빛 에너지를 흡수하며 O에서 Eu로의 전자 천이에 기인된 Eu-O의 전하 전이 밴드로 잘 알려져 있다.²¹⁾ 또한 이러한 최대 여기스펙트럼의 이동은 CT(Charge Transfer) 전이 에너지의 증가에 기인된 것으로 보여지며, 주 격자의 Y에 대한 Gd의 치환량이 증가됨에 따라서 CT 전이 에너지의 최대 파장이 253 nm에서 Gd의 양이 최대일 때 259 nm까지 이동하였다. Pelova. et al.²³⁾의 연구에 의하면 Eu의 도핑량을 1 mol%, 2 mol%, 3 mol%로 변화시키고 Gd를 치환시켰을 때, 도핑제의 농도가 증가함에 따라 CT 전이 에너지의 최대파장이 증가하는 결과를 나타내었다. 본 실험은 Gd의 치환되는 양에 대한 최대 여기파장의 특성을 분석하였고, 비록 도핑제의 농도를 6 mol%로 고정하여 실험을 하였지만 도핑제의 농도가 증가함에 따른 CT 전이 에너지의 변화를 보이리라 예측된다. 제조된 형광체의 Y와 Gd의 비율이 Y/Gd = 1/0인 $Y_2O_3:Eu_3$ (6 mol%)에서는 나타나지 않고 제조된 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체에서 Gd의 조성 0.1이상 치환되었을 때부터 275 nm과 278 nm 부근에 여기스펙트럼의 피크가 나타났다. 이러한 275 nm과 278 nm 부근에서 나타나는 여기피크는 Gd의 치환된 비율이 증가 함에 따라

서 변화하지 않고 275 nm과 278 nm 부근에서 동일하게 나타났다. 이러한 피크들은 활성체로도 작용하는 Gd^{3+} 에서 Eu^{3+} 의 에너지 천이에 의한 여기과장으로 예측된다.¹⁰⁾ Y와 Gd의 조성에 따른 주 발광스펙트럼의 세기 또한 Y의 주격자에서 Gd로 치환되어진 양이 증가함에 따라서 형광체의 발광세기 또한 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 8은 200°C에서 5시간 동안 반응시켜 제조된 전구체를 1000°C에서 1200°C로 열처리하여 제조한 Y와 Gd의 조성이 Y/Gd = 0/1인 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체와 상용 적색형광체 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 를 254 nm에서 여기 시킨 PL 발광스펙트럼이다. 열처리 온도를 1000°C에서 1200°C로 증가시켰을 때 주 발광 스펙트럼은 611 nm이고 형광체의 주 발광 피크의 발광세기는 97.704(a.u.)에서 109.072(a.u.)로 증가 하였다. 상용 적색형광체 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 로 주 발광스펙트럼은 611 nm을 나타내었고 발광세기는 108.856(a.u.)이었다. 1200°C에서 2시간동안 열처리한 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 발광세기는 상용 적색형광체인 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 와 거의 동일한 값을 나타내었다.

Fig. 9는 1200°C와 1000°C에서 2시간 동안 열처리한 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 주 여기스펙트럼 파장인 259 nm 파장으로 조사하여 여기 시켰을 때의 발광스펙트럼이다. $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체와 상용 적색형광체($Y_2O_3:Eu^{3+}$)의 주 발광파장은 611 nm로 동일 하였다. 스펙트럼의 발광세기를 분석한 결과 1200°C에서 열처리한 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 발광세기는 113.031(a.u.)이고 1000°C에서 열처리한 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 발광세기는 101.195(a.u.)이었다. 제조된 형광체 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 의 발광세기를 비교하기 위해 사용된 상용 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 주 발광 파장의 발광세기는 109.428(a.u.)이었다. 열처리온도가 1200°C에서 2시간동안 열처리하였을 때, 제조된 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 는 상용형광체인의 발광 세기의 103%로 증가 하였다. Fig. 7의 분석결과와 비교해 볼 때 주 여기파장은 259 nm 자외선의 여기원으로 조사하여 여기 시켰을 때의 발광세기가 254 nm의 파장의 여기원으로 조사하여 여기 시켰을 때

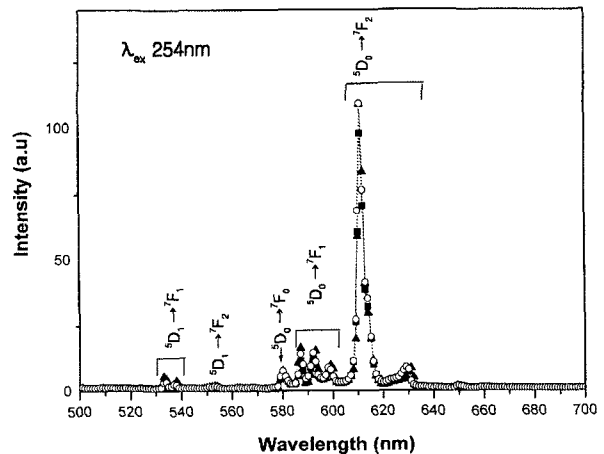


Fig. 8. PL Emission intensity of $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ annealed in air at 1000°C(■), $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ annealed in air at 1200°C(○) and commercial $Y_2O_3:Eu$ (▲).

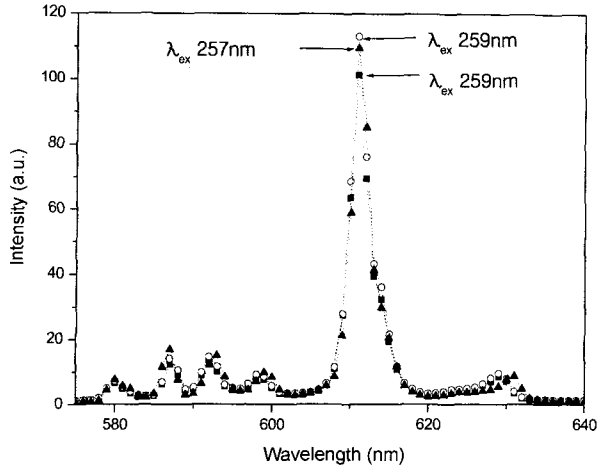


Fig. 9. PL Emission intensity of $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ annealed in air at $1000^\circ C$ (■), $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ annealed in air at $1200^\circ C$ (○) and commercial $Y_2O_3:Eu$ (▲).

의 주 발광스펙트럼의 발광 세기보다 증가하였고 열처리 온도의 증가에 따라서 발광세기가 증가하는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

2-메톡시에탄올을 용매를 이용하여 용매열합성 법에 의해 제조된 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체는 $200^\circ C$ 에서 5시간 반응 시켰을 때 입자의 모양은 평균 $0.5 \mu m$ 에서 $1.5 \mu m$ 의 구형의 형태를 크기를 가지는 구형의 형태를 가진 입자를 제조하였으며 $1000^\circ C$ 에서 2시간 동안 열처리 후 제조된 형광체의 X선 회절 스펙트럼분석결과 Y와 Gd의 양을 (1/0~0/1)로 치환 시켰을 때 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 주 결정면인 222 면 2θ 의 값이 29.128° 에서 28.576° 로 이동하였고 제조된 형광체는 순수한 입방정으로 Y/Gd = 1/0일 때 격자상수의 값이 $a = 10.6112 \text{ \AA}$ 이고 Y/Gd = 0/1일 때 10.8118 \AA 으로 Y_2O_3 결정의 JCPDS Card File 41-1105의 격자상수 $a = 10.6029 \text{ \AA}$ 와 Gd_2O_3 결정의 JCPDS Card File 12-0797의 격자상수 $a = 10.8113 \text{ \AA}$ 과 거의 일치하는 값은 거의 순수한 결정의 제조가 가능함을 나타낸다.

이러한 결과는 용매열합성을 이용하여 순수한 정방형의 결정상을 가진 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 제조가 가능함을 확인 할 수 있었다. 본 합성방법으로 제조된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체는 Gd를 치환 시켰을 때 발광특성이 현저하게 증가하였고, CT 전이 에너지의 증가와 더불어 여기 파장의 세기가 증가하였다. 이러한 결과는 CT 전이 에너지의 증가와 여기에너지의 증가에 의한 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 발광 세기가 제조된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 발광세기에 비해 현저하게 증가하는 결과로 확인되었다.

현재 다양한 용매와 용매와 물의 혼합용매 하에서 용매열 합성과 수열합성에 대한 형광 특성 및 수율에 대

한 비교연구와 본 실험에서 제조된 $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 도핑제인 Eu^{3+} 도핑량에 따른 발광특성과 PDP용 형광체로서의 특성을 알아 보기 위해 VUV 분석 장비를 이용한 여기 파장의 변화 및 발광특성, 색순도 그리고 감쇄시간에 대한 미흡한 연구를 진행하고 있다.

감사의 글

본 연구는 2003학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 지원에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- H. S. Roh, Y. C. Kang and S. B. Park, *J. Colloid Interface. Sci.* **228**, 195 (2000).
- R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong and A. Nurmikio, *Phys. Rev. Lett.*, **72**(3), 416 (1994).
- Y. D. Jiand, Z. L. Wang, F. Zhang, H. G. Paris and C. J. Summers, *J. Mater. Res.*, **75**, 128 (1998).
- Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, K. Okuyama and S. B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **146**(3), (1999) 1227.
- P. Maestro, D. Huguenin, A. Seigneurim, F. P. L. Deneuve, and J. F. Berar, *J. Electrochem. Soc.*, **139**(5), 1479 (1992).
- E. T. Goldburt, B. Kulkarni, R. Bhargava, J. Taylor and M. Libera, *J. Lumin.*, **190**, 72 (1997).
- X. Shangda, T. Ye, Z. Guiwen and Z. Weiping, *Mater. Res. Bull.*, **32**(5), 501 (1997).
- C. D. Vetch, *J. Mater. Sci. Eng.*, **18**, 1 (1993).
- L. D. Sun, J. Yao, C. H. Liu, C. S. Liao and C. H. Yan, *J. Lumin.*, **87-89**, 447 (2000).
- D. S. Kim and R. Y. Lee, *J. Mater. Sci.*, **35**, 4777 (2000).
- H. S. Roh, Y. C. Kang and S. B. Park, *J. Colloid Interface. Sci.*, **228**, 195 (2000).
- B. Li, Y. Xie, H. Su, Y. Qian and X. Liu, *Solid State Ionics*, **120**, 251 (1999).
- J. Yang, X. L. Yang, S. H. Yu, X. M. Liu and Y. T. Qian, *Mater. Res. Bull.*, **35**(9), 1509 (2000).
- Z. H. Han, Y. P. Li, H. Q. Zhao, S. H. Yu, X. L. Yin and Y. T. Qian, *Mater. Lett.*, **44**, 366 (2000).
- C. An, K. Tang, G. Shen, C. Wang, G. Yang, B. Hai and Y. Qian, *J. Crystal Growth*, **244**, 333 (2002).
- S. H. Yu, J. Yang, Y. T. Qian and M. Yoshimura, *Chem. Phys. Lett.*, **361**(5-6), 362 (2002).
- Z. Han, N. Guo, F. Li, W. Zhang, H. O. Zhao and Y. Qian, *Mater. Lett.*, **48**(2), 99 (2001).
- G. Y. Hong, B. S. Jeon, Y. K. Yoo and J. S. Yoo, *J. Electrochem. Soc.*, **148**(11), H161 (2001).
- Joint committee for powder diffraction standards, JCPDS Card No.411105.
- Joint committee for powder diffraction standards, JCPDS Card No. 120797.
- G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials," P.16, 41 Springer-Verlag: New York, (1994).
- J. Silver, M. I., Martinea-Rubio, T. G., Ireland, G. R. Fern and R. J. Withnall, *Phys. Chem. B*, **105**, 9107 (2001).
- V. Pelova, K. Kynev and Tz. Piperov, *Cryst. Res. Technol.*, **33**, 125 (1998).