

희토류 이온(Er/Yb)이 도핑된 LaPO_4 나노입자의 합성과 발광특성

오재석* · 이택혁* · 석상일 · 정하균†

한국화학연구원 화학소재연구부
*배재대학교 화학과

Preparation and Luminescent Properties of $\text{LaPO}_4:\text{Re}$ (Re=Er, Yb) Nanoparticles

Jae-Suk Oh*, Tack-Hyuck Lee*, Sang-Il Seok and Ha-Kyun Jung†

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107,
Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemistry, Paichai University, Daejeon 302-735, Korea

(2004년 2월 16일 받음, 2004년 4월 12일 최종수정본 받음)

ABSTRACT Due to the luminescence by Er^{3+} activator, Er-doped LaPO_4 powders can be applied for optical amplification materials. In this study, $\text{LaPO}_4:\text{Er}$ nanoparticles were synthesized in solution system using a high-boiling coordinating solvent and their properties were investigated through various spectroscopic techniques. The nanoparticles were to take a single phase of monazite structure by a X-ray diffraction analysis and to have the 5-6 nm of particles size with narrow size distribution by a TEM. And it was confirmed by the EA and FT-IR analyses that the surfaces of nanoparticles are coordinated with the solvent molecules, which will possibly keep from agglomerating between $\text{LaPO}_4:\text{Er}$ nanoparticles. In the emission spectrum of $\text{LaPO}_4:\text{Er}$ nanoparticle at NIR region, on the other hand, it was measured that the emission intensity is very weak, which is due to the transition from ${}^4\text{I}_{13/2}$ to ${}^4\text{I}_{15/2}$ of Er^{3+} ion. It was interpreted that the weak luminescence of $\text{LaPO}_4:\text{Er}$ is originated from the hydroxyl groups adsorbed on the surfaces of the nanoparticles, because OH group acts as an efficient quencher for the ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ emission of Er^{3+} activator. But the co-doping of Yb^{3+} as a sensitizer in this nanoparticle results in the increase of the emission intensity at 1539 nm due to the effective energy transfer from Yb^{3+} to Er^{3+} . In addition, the synthesized nanoparticles exhibited good dispersibility with some polymers and effective luminescence at NIR region.

Key words EDWA, LaPO_4 , nanoparticle, liquid-phase synthesis

1. 서 론

현재 1,540 nm대의 광증폭기로는 Er 이온이 광섬유에 첨가된 증폭기(EDFA: Erbium-Doped Fiber Amplifier)가 사용되고 있다.^{1,2)} EDFA는 Er^{3+} 이온의 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 전이에 따른 1,540 nm의 근적외선 영역에서 발광하는 특성을 이용한다. 이미 상용화된 EDFA는 우수한 광증폭 특성을 보이지만 충분한 증폭효율을 나타내기 위해서는 긴 도파 길이가 필요하기 때문에 다른 광전회로들과의 집적화가 어렵다는 문제가 있다. 그래서 소형화가 가능하고 광의 결합, 반사 그리고 증폭 등의 여러 가지 단위 기능을 단일 칩 안에서 종합적으로 처리할 수 있는 광도파로형 광증폭기(EDWA: Erbium-Doped Waveguide Amplifier)가 개발되었다.³⁻⁵⁾ EDWA에서 감쇠된 빛의 세기를 증폭시키기 위해서는 고효율의 광증폭이 필요하다. 그 이유는 EDFA의 경우 Er의 함량이 100~300 ppm 정

도의 적은 농도임에도 불구하고 긴 도파 길이를 갖기 때문에 어느 정도 광증폭 효율을 갖지만, 그에 비하여 EDWA의 광도파로는 단지 수 cm에 불과하기 때문에 EDFA 수준의 광증폭 효율을 나타내지 못한다.⁶⁾ 그래서 EDWA에 적용되는 광증폭 소자는 EDFA에 비하여 높은 농도로 Er이 함유되어 고효율 발광소자로 제작되는 것이 필수적이다. 최근에 나노크기의 발광물질에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 발광물질이 수 nm의 크기를 가지면 양자 구속(quantum confinement)효과로 인하여 일반적인 벌크 입자의 특성을 넘어서는 우수한 물성을 나타나는 것으로 알려져 있다.^{7,8)}

LaPO_4 는 결정학적으로 모나자이트(monazite)의 단사정 구조를 가지고 있으며, La^{3+} 이온 주위는 9개의 산소 음이온들에 의하여 배위되며 기하학적으로 오각형 투과 사면체(pentagonal interpenetrating tetrahedron)라고 표현하는 다면체를 형성하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 한편, LaPO_4 는 이미 레이저, CRT용 형광체, 형광램프 등과 같은 기능성 발광소재의 모체로서 다양하게 적용되어 왔

†E-Mail : hakyun@kricr.re.kr

다. 이는 La³⁺의 이온반경이 형광체의 활성제인 Eu³⁺, Tb³⁺ 뿐만 아니라 광증폭에서 쓰이는 Nd³⁺, Pr³⁺ 및 Er³⁺과 같은 희토류 원소들의 이온반경과 유사하기 때문에 희토류 활성제 이온들이 La³⁺ 자리를 용이하게 점유할 수 있기 때문이다. LaPO₄의 합성경로는 기본적 제조방법인 고상반응법^{10,11)} 뿐만 아니라 분무열분해법,¹²⁾ 수열반응^{13,14)} 등 다양한 합성 방법이 알려져 있다. 최근에 독일의 Haase 그룹에서는 Eu과 Ce, Tb 그리고 Er이 도핑된 LaPO₄ 나노입자를 합성하는 것에 관하여 보고하였다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 그들의 보고에 따르면, 높은 끓는점을 가지면서 반응완료 후 생성되는 나노입자에 배워되는 용매를 사용함으로써 응집이 없는 LaPO₄:Er 나노입자를 제조하였으나, 도핑되는 Er 이온의 최적농도와 이에 따른 발광특성의 변화 그리고 나노입자의 표면상태 등에 관하여는 상세하게 연구되지 않았다.

본 연구에서는 희토류 원소(Re = Er, Yb)가 도핑된 LaPO₄ 나노입자를 합성하기 위하여 높은 끓는점을 갖는 배위성 용매 중의 하나로 tris(2-ethylhexyl) phosphate를 사용하였다. 제조되는 나노입자의 표면상태를 규명하기 위해서 XRD, FT-IR, NIR-PL 등 분광학적 연구가 수행되었다. 도핑 농도를 최적화하기 위하여 활성제인 Er과 증감제인 Yb의 농도를 변화시켜 근적외선 영역에서의 발광효율을 비교하였다. 한편, 광도파로형 광증폭기로의 응용 가능성을 알아보기 위하여 제조된 나노입자를 광경화성(UV-curable) 수지에 분산시킨 후 발광특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

합성에 사용한 출발 금속원료는 Sigma-Aldrich사의 LaCl₃·7H₂O (99.999%), ErCl₃·6H₂O(99.995%), YbCl₃·6H₂O(99.9%) 그리고 침전제로는 Phosphoric acid crystal (99.999+)을 사용하였다. 용매로 사용하는 tris(2-ethylhexyl) phosphate는 일본 TCI사 제품을, 반응 중에 생성되는 H⁺ 이온을 중화시키기 위해서 사용되는 trioctylamine은 Junsei사의 제품을, 메탄올은 J. T Baker사의 HPLC급을 원료로 하였다. 금속원료인 LaCl₃·7H₂O와 ErCl₃·6H₂O를 조성비에 따라 금속 성분으로 20 mmol을 60 ml의 메탄올로 용해시킨 후 120 ml의 tris(2-ethylhexyl) phosphate를 부가하였다. 침전제로 20 mmol의 phosphoric acid 결정과 60 mmol의 trioctylamine(b.p 365°C)을 위의 동일한 용매 60 ml에 용해시킨 후에 메탄올과 금속원료에 배워된 물을 제거하였다. 500 ml의 둥근바닥 플라스크에 두 용액을 혼합한 후 ShinEtsu사의 KF-54 실리콘 오일 증탕속에서 반응온도를 조절하였다. 온도조절은 가열교반기와 열전쌍(thermocouple)을 함께 연결하여 사용하였고 온도조절은 실리콘 오일의 온도를 200°C로 가열하여 둥근바닥 플라스크 내부의 반응온도를 200°C로 맞추었다. 열처리하는 동안 용매분자의 일부가 분해되어 반응용매의 끓는점이 점차 감소하여 170°C에 도

달하였을 때 반응을 종료하였다. 반응이 완료된 용액은 실온으로 냉각시킨 후 4배량의 메탄올을 첨가하여 LaPO₄:Er 나노입자의 침전을 형성시킨 후, 용매를 제거하기 위하여 메탄올로 2-3차례의 세척과 원심분리를 반복하였다. 세척단계를 거친 후 얻어진 침전물을 80°C로 오븐에서 건조시켜 나노입자 분말을 얻었다.

합성된 나노분말의 결정상을 확인하기 위해서 Rigaku사의 DMAX-33 X-선 회절분석기로 분석하였다. 나노분말의 입자크기 및 형상을 확인하기 위해서 투과전자현미경(transmission electron microscopy, Zeiss Em 912 Omega)을 사용하여 관찰하였다. LaPO₄ 나노입자의 표면 특성은 Nicolet Nexus FT-IR 분광 분석기를 사용하였으며 분말의 원소분석에는 Fisons Instrument의 EAGER 200을 사용하였다. 근적외선 영역에서의 발광은 980 nm의 레이저 다이오드 펌프를 여기광으로 사용하였으며 신호를 증폭시키기 위하여 Lock-in Amplifier와 함께 Ge detector (Model #77700A, Oriel)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

합성에 사용하는 금속염 원료에 물분자와 용해시키는데 사용하는 메탄올을 40°C로 가온된 물증탕 속에서 진공을 걸어 제거하였다. 4시간 동안의 증발처리 후 일부의 시료를 채취하여 적외선 분광분석을 수행한 결과 수산화기의 부채로부터 물이나 알코올 분자가 완전히 제거되었음이 확인되었다. 한편, 반응에서는 처음 200°C로 온도를 조절하여 유지시키면 반응시간이 경과됨에 따라 일정시간 후부터 차츰 반응온도가 저하되어 약 40시간 이후에는 170°C의 온도를 나타낸다. 이것은 반응용매로 사용되는 phosphoric acid ester의 일부가 분해(cleavage)됨으로써 끓는점이 감소하기 때문이다.¹⁵⁾

Fig. 1은 얻어진 LaPO₄:0.05Er 나노분말에 대한 X-선 회절패턴 측정결과이다. 한편, 나노입자와의 결정상 비교를 위하여 La₂O₃와 (NH₄)₂HPO₄를 혼합하여 1,100°C에

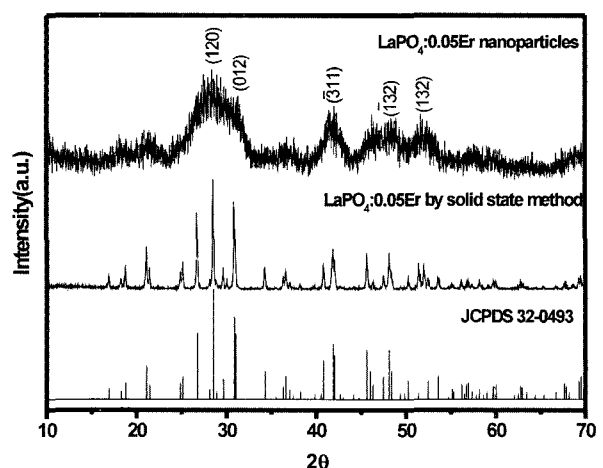


Fig. 1. XRD patterns of LaPO₄:0.05Er nanoparticles, LaPO₄:0.05Er by solid state method and JCPDS file.

서 12시간 동안 열처리하여 고상반응법¹⁰⁾으로 LaPO_4 벌크입자를 제조하였다. 제조된 나노분말과 벌크분말의 X-선 회절패턴과 JCPDS(32-0493)에 보고된 값들과 비교하였을 때, 모든 d값들이 잘 일치하므로 나노입자가 단사정 구조의 LaPO_4 로 합성된 것을 확인할 수 있다. 나노입자는 입자 크기가 작아 결정성이 뚜렷하지 않으나 3.137의 d값에서 가장 높은 회절강도를 나타내고 있고 3.329~2.894 사이에서 높은 회절강도를 나타내고 있으며 고상법이나 JCPDS 파일에서 주 피크로 나타나고 있는 d값들에서 유사하게 높은 회절 피크들을 관찰할 수 있다. 이것은 Haase 등이 보고하였던 희토류 원소가 도핑된 LaPO_4 나노입자에 대한 X-선 회절분석 결과와 잘 일치하는 것이기도 하다.^{15,16)}

Fig. 2에 제조된 나노입자의 크기와 형상을 알아보기 위하여 투과전자현미경으로 관찰한 사진을 제시하였다. 이것은 건조된 나노입자를 에탄올에 재분산시킨 후에 찍은 TEM 사진으로 합성된 나노입자가 분산성이 우수하고 매우 좁은 입도 분포를 가지고 있으며 평균 5~6 nm 크기로 합성되었다는 것을 알 수 있다.

Er^{3+} 이 도핑된 LaPO_4 의 근적외선 영역의 발광스펙트럼에서, Er^{3+} 로 인한 발광이 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 전이에 의하여 약 1,540 nm 부근에서 나타나는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 희토류 이온에 의한 4f→4f 전이는 본래 선택규칙에 의하면 금지된 전이이지만 희토류 이온이 도핑된 모체물질의 결정장에 의하여 어느 정도 허락된다.¹⁸⁾ 본 연구에서 0.5 mole%~10 mole%의 Er 농도로 도핑하여 합성한 LaPO_4 나노입자들의 발광특성을 측정하였으나 발광의 강도가 매우 미약한 것으로 관찰되었다. 이러한 결

과는 제조된 $\text{LaPO}_4:\text{Er}$ 나노입자가 입경이 5~6 nm 크기로 대단히 큰 비표면적을 가지게 되어 표면활성이 커지게 되고, 그로 인하여 대기 중의 수분 등이 쉽게 흡착되어 $\text{LaPO}_4:\text{Er}$ 나노입자들의 발광강도를 크게 저하시킨 것으로 판단된다. 발광물질에 흡착되는 O-H기와 C-H기는 그들의 진동운동 에너지가 1,540 nm대역의 발광에 있어 킬러로 작용하여 발광을 저하시키는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁻²⁰⁾ 이와 같은 해석은 Fig. 3과 Table 1에 제시된 바와 같이 나노분말의 FT-IR과 EA 분석을 통하여 제조된 나노분말의 표면특성과 근적외선 영역의 발광을 근거로 확인할 수 있다. 먼저 Fig. 3의 FT-IR 스펙트럼을 보면, 약 3,400 cm^{-1} 으로부터 나타나는 넓은 흡수피크는 시료에 흡착된 O-H기의 신축진동 운동에서 유래하는 피크로 설명된다. 또한 2,950~2,850 cm^{-1} 의 영역에 나타나는 C-H의 신축진동으로 인한 흡수피크와 1,460 cm^{-1} 와 1,360 cm^{-1} 는 각각 $-\text{CH}_2$ 와 $-\text{CH}_3$ 의 굽힘진동 운동에 의한 흡수피크들이 관찰되며 2,380 cm^{-1} , 1,636 cm^{-1} 그리고 1,000 cm^{-1} 에서 관찰되는 흡수피크들은 제조된 나노입자의 PO_4^{3-} 와 입자표면에 배워된 용매분자인 tris(2-ethylhexyl) phosphate의 PO_4 기로부터 기인하는 것으로 해석된다. 한편, Table 1의 원소분석 결과로부터 LaPO_4 나노분말에 열분해되는 탄소와 수소 및 산소 성분이 존재하나 질소는 함유되지 않는 것으로 분석되었다. 질소 성분의 부재는 G.A. Hebbink 등이 보고¹⁷⁾하였던 나노입자의 표면에 $\text{N}(\text{CH}_4)^+$ 이 존재하는 것과는 다른 표면상태를 갖는다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 나노입자의 표면에 중화제로 사용한 trioctylamine은 존재하지 않고 주로 합성에 사용된 유기용매 분자의 존재와 대기 중의

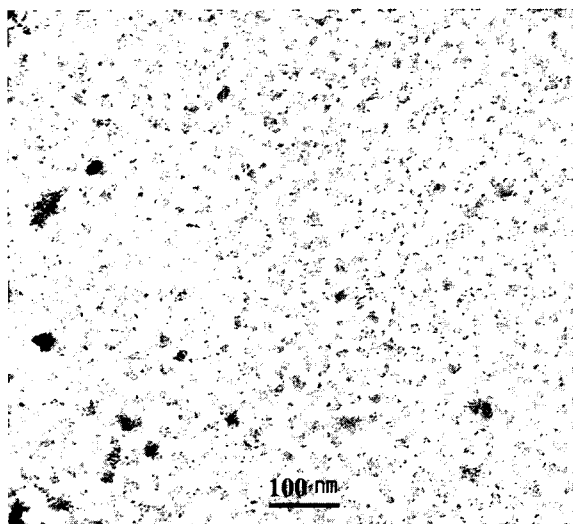


Fig. 2. TEM photograph of $\text{LaPO}_4:0.05\text{Er}$ powder redispersed in ethanol.

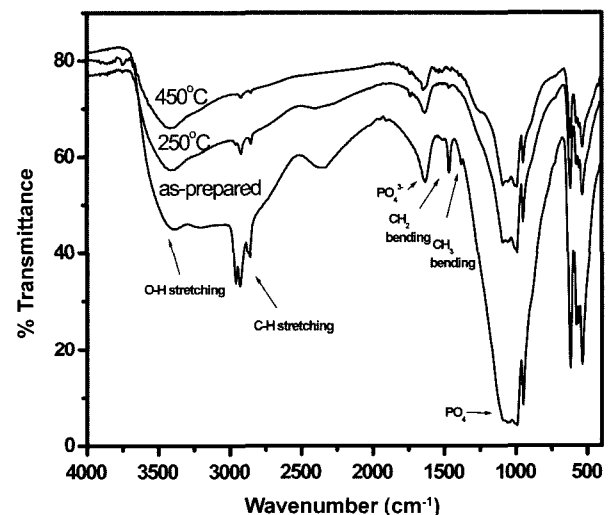


Fig. 3. FT-IR spectra of $\text{LaPO}_4:0.05\text{Er}$ nanoparticles fired at various temperatures. (a) as-prepared (b) 250°C (c) 450°C.

Table 1. Elemental composition [wt.%] of $\text{LaPO}_4:\text{Re}$ nanoparticles

	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Oxygen
$\text{LaPO}_4:0.05\text{Er}$	7.74	1.79	0	6.55
$\text{LaPO}_4:0.05\text{Yb}, 0.05\text{Er}$	5.20	1.35	0	5.84

수분 흡착에서 초래하는 것으로 설명된다. 따라서 제조된 나노입자는 표면이 반응에 사용한 용매분자로 배워되어 있다는 것을 시사한다. 한편, FT-IR 스펙트럼에서 250°C에서의 열처리에 따라 유기분자들의 진동에 의한 흡수피크들의 강도가 현저하게 감소되었음을 관찰할 수 있다. 이것은 LaPO₄ 나노입자 표면에 배워된 유기분자들이 열분해되기 때문인 것으로 판단된다. 더 높은 온도인 450°C에서의 열처리에 따라 유기용매에 의한 흡수피크들이 대부분 사라지고 있다. 그렇지만 O-H기에 의한 흡수강도는 열처리 온도의 증가에도 불구하고 거의 감소되지 않으며 심지어 450°C의 열처리 후에도 흡수피크가 여전히 존재하고 있음을 볼 수 있다. 이것은 제조된 분말의 입자크기가 5~6 nm로 매우 작은 나노입자의 큰 표면활성에 기인하는 것으로, 흡착되어 있던 O-H기가 고온의 열처리로 제거되지만 실온으로 돌아오는 과정에서 수분이 다시 표면에 흡착하기 때문인 것으로 판단된다.

LaPO₄:0.05Er 나노입자를 250°C와 450°C로 열처리한 후 측정된 발광스펙트럼을 Fig. 4에 제시하였다. 250°C의 열처리로 나노입자의 표면에 흡착된 일부 -OH기의 이탈과 용매분자의 열분해로 인하여 1,539 nm에서의 발광강도가 증가하였다는 것을 알 수 있다. 이것은 흡착된 -OH기가 합성된 LaPO₄:Er 나노입자의 발광효율을 감소시키는 역할을 한다는 해석을 뒷받침하는 결과이다. 그러나 450°C의 열처리에 따라 1,539 nm에서의 ⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2} 전이에 유래하는 발광강도가 오히려 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이것은 나노입자의 표면에 배워되어 있던 용매분자가 제거됨으로써 그 자리들까지 공기 중으로부터 더 많은 물분자들이 용매분자를 대신하여 결합되었거나 또는 표면에서 용매분자들의 이탈에 따라 수 nm이었던 입자크기가 응집됨에 의해서 양자구속 효과가 감소됨으로써 나타나는 현상일 것으로 여겨진다. 즉, 표면에 배워되는 큰 용매분자는 나노입자들간의 응집을 방지하는 역할도 하는 것으로 해석된다. 실제로 열처리된 시료에서 입자들간의 응집이 심해지는 것을 TEM 관찰을 통하여 확인할 수 있었다. 결과적으로 합성된 LaPO₄:Er 나노입자가 1,539 nm에서 미약한 발광을 나타내는 것은 주로 표면에 흡착된 -OH기의 존재에 기인한다는 것을 알 수 있다.

1,539 nm의 발광강도를 증가시키기 위하여 Er³⁺ 활성제에 대한 증감제로 알려진 Yb³⁺을 부가시켜 나노입자를 합성하였다. 이것은 PL 스펙트럼에서 Yb³⁺ 이온이 800 nm에서 1,100 nm 영역 사이에 크고 넓은 흡수 띠를 가지고 있으며 Yb³⁺의 발광(²F_{7/2}→²F_{5/2})과 Er³⁺의 흡수(⁴I_{15/2}→⁴I_{11/2}) 사이에 스펙트럼 상의 커다란 겹침으로 인하여 Yb³⁺/Er³⁺ co-doping계에서 Yb³⁺로부터 Er³⁺로 매우 효과적인 에너지 전달이 초래되기 때문이다.^{17,21,22)} Fig. 5에 5 mole%씩의 Yb과 Er을 도핑한 LaPO₄ 나노입자에 대한 근적외선 영역의 발광스펙트럼을 나타내었다. Er³⁺의 ⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2} 전이에 의한 1,539 nm의 발광피크가 비교적 명확하게 관찰되고 있다. 1,563 nm 부근에서 관찰

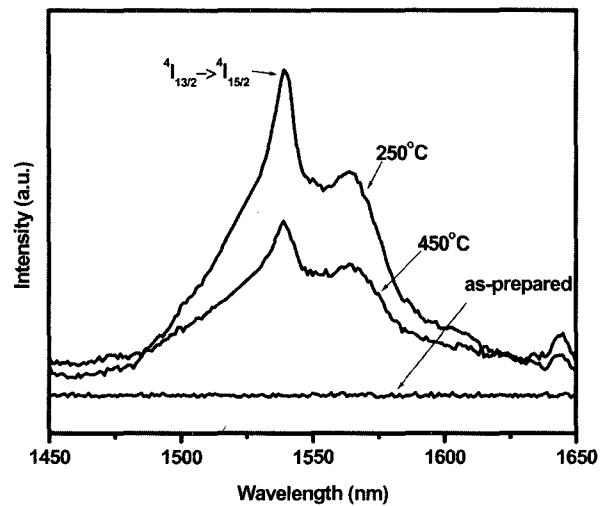


Fig. 4. Emission spectra of LaPO₄:0.05Er nanoparticles fired at 250°C and 450°C.

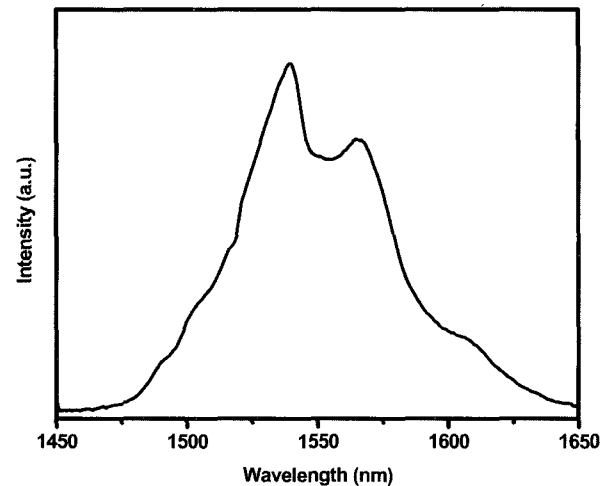


Fig. 5. Emission spectrum of LaPO₄:0.05Yb, 0.05Er nanoparticles.

되는 피크는 LaPO₄ 결정장에 의한 Er³⁺의 스타크 갈라짐(Stark splitting)에 의한 피크로 해석된다.^{23,24)} LaPO₄:Er 나노입자와 동일한 조건에서 합성되었고 입자크기도 동일하기 때문에 나노입자 표면에 -OH기가 존재할 것임에도 불구하고 발광피크를 관측할 수 있는 것은 본 연구에서 합성한 LaPO₄:Yb,Er 나노입자에서 Yb³⁺의 첨가가 벌크입자에서와 같이 유효한 증감효과를 나타낸다는 것을 의미한다.

0.5 mole%부터 10 mole%까지 Er과 Yb의 농도를 변화시키면서 LaPO₄:Yb,Er 나노입자를 제조하였고 Fig. 6에 발광강도의 측정 결과를 제시하였다. Yb과 Er을 0.5 mole%씩 함유하는 낮은 농도의 나노입자에서는 낮은 발광강도를 나타내다가 함량의 증가와 함께 증가하던 발광강도가 5 mole%에서 최대의 발광강도를 나타내고 이를 정점으로 더 높은 농도에서는 발광강도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Er과 Yb이 5 mole% 이상의 농도로

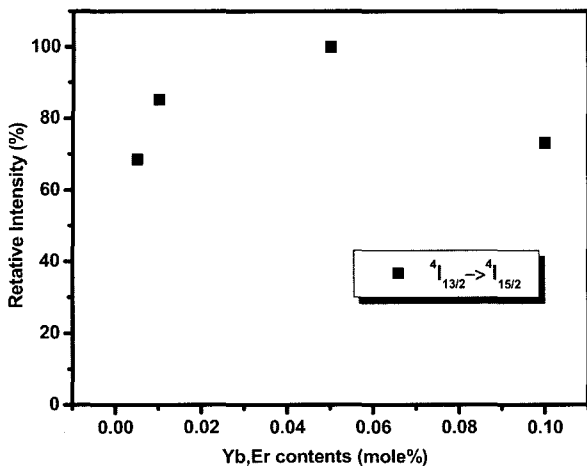


Fig. 6. Emission intensities of $\text{La}_{(1-2x)}\text{PO}_4:x\text{Yb}, x\text{Er}$ nanoparticles with x value changes ($x=0.005\sim 0.1$).

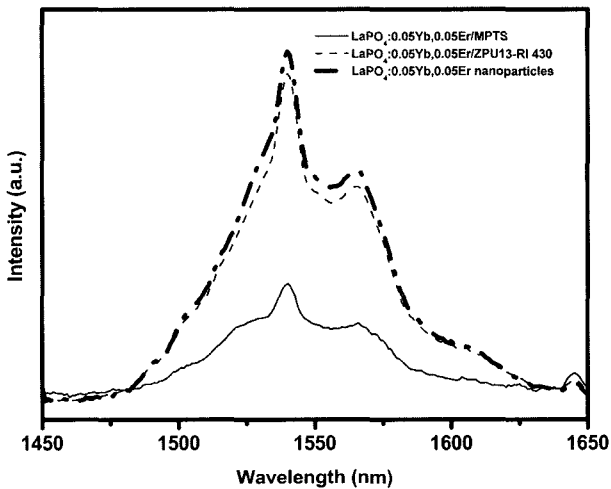


Fig. 7. Emission spectra of $\text{LaPO}_4:0.05\text{Yb}, 0.05\text{Er}$ nanoparticles dispersed in polymer matrixes.

첨가됨에 따라 활성제 이온들 간의 거리가 가까워져서 Er-Er간의 교환상호작용(exchange interaction)으로 인한 발광효율의 감소 즉, 농도 소광효과가 작용하기 때문인 것으로 해석된다.^{3,4)}

합성된 $\text{LaPO}_4:\text{Yb,Er}$ 나노입자를 사용하여 광도파로의 제작 가능성을 조사하기 위하여 $\text{LaPO}_4:0.05\text{Yb}, 0.05\text{Er}$ 나노입자를 광경화성 수지인 MPTS(MethaAcryloxy-PropylTrimethoxySilane)와 ZenPhotonics사의 ZPU13-RI 430에 각각 분산시킨 후 스핀코팅 과정을 거쳐 광도파로를 형성시켰으며, 이 시료들에 대하여 근적외선 영역의 광발광스펙트럼을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. $\text{LaPO}_4:0.05\text{Yb}, 0.05\text{Er}$ 나노입자를 비롯하여 모든 시료들에서 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 전이에 의한 1,539 nm의 발광을 관찰할 수 있다. ZPU13-RI 430에 분산시킨 나노입자의 발광강도와 나노입자만의 발광강도는 거의 비슷한 것으로 나타났다. 반면에 MPTS에 분산시킨 나노입자의 경우에는 발광강

도가 대략 1/3로 저하된다. 이와 같이 MPTS에 분산시킨 나노입자의 발광강도 감소는 MPTS의 굴절률을 조절하기 위하여 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ 으로 개질하는 과정에서 가수분해로 인하여 생성되는 -OH기 제거 과정 중에 완전히 제거되지 않은 수산화기의 잔존으로 인하여 발광강도가 감소된 것으로 판단된다. 따라서 광경화성 수지에 $\text{LaPO}_4:0.05\text{Yb}, 0.05\text{Er}$ 나노입자를 분산시킨 후에도 광발광 스펙트럼이 관찰되고 있으므로 스핀코팅과 같은 공정을 통하여 평면 도파로형 소자의 제작이 가능한 것으로 판단된다.

4. 결 론

고온의 끓는점을 갖는 배위성 용매를 사용하는 나노입자 합성법으로 Er이 도핑된 LaPO_4 와 Yb이 co-doping된 $\text{LaPO}_4:\text{Er}$ 나노입자들을 합성하였다. X-선 회절분석을 통하여 제조된 나노입자들이 모나자이트 단일상임을 확인하였고 투과전자현미경으로 관찰한 결과 입경이 5-6 nm 이고 매우 좁은 입도분포를 갖는다는 것을 관찰하였다. FT-IR과 EA 분석을 통하여 제조된 $\text{LaPO}_4:\text{Er}$ 나노입자들이 반응에 사용된 유기용매 분자들로 둘러 싸여져(capping)있음을 확인하였다. 나노입자의 발광스펙트럼을 측정된 결과 Er이 도핑된 나노입자는 1,539 nm($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)에서 매우 미약한 발광피크를 나타내었다. 이는 나노입자 표면에 배워진 용매분자와 흡착된 수분에서 기인하며 특히 수산화기의 존재가 1,539 nm의 발광을 약화시키는데 큰 영향을 미쳤다.

나노입자에서 Yb^{3+} 의 추가적인 첨가는 증감효과로 인하여 발광강도를 증가시켰고, 농도변화에 따른 $\text{LaPO}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ 나노입자의 발광특성을 조사한 결과 5 mole% Yb와 Er이 첨가되었을 때 최대 발광강도를 나타내었다. 광경화성 수지인 MPTS와 ZPU13-RI 430에 제조된 나노입자를 분산시킨 후의 발광특성을 조사로부터 광도파로형 소자의 제작 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21C 프론티어 연구 기술개발 사업 나노소재 기술개발사업의 연구비 지원으로 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. J. Miniscalco, J. Lightwave Tech., **9**(2), 234 (1991).
2. K. H. Oh, A. Kilian and T. F. Morse, J. Non-Cryst. Solid, **259**, 10 (1999).
3. X. Orignac, D. Barbier, X.M. Du, R. M. Almeida, O. McCarthy and E. Yeatman, Optic Mater., **12**, 1 (1999).
4. R. M. Almedia, X. M. Du, D. Barbier and X. Orignac, J. Sol-Gel Sci. Tech., **14**, 209 (1999).
5. A. Martucci, G. Brusatin, M. Guglielmi, C. Strohhöfer, J. Fick, S. Pelli and G. C. Righini, J. Sol-Gel Sci. Tech., **13**,

- 535 (1998).
6. R. R. Goncalves, G. Carturan, L. Zampedri, M. Ferrari, A. Chiasera, M. Montagna, G. C. Righini, S. Pelli, S. J. L. Ribeiro and Y. Messaddeq, *J. Non-Cryst. Solid*, **322**, 306 (2003).
 7. A. J. Kenyon, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **7**, 143 (2003).
 8. B. M. Tissue, *Chem. Mater.*, **10**, 2837 (1998).
 9. D. F. Mullica, W. O. Milligan, D. A. Grossie, G. W. Beall and L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta*, **95**, 231 (1984).
 10. J. Dexpert-Ghys, R. Mauricot and M. D. Faucher, *J. Lumin.*, **69**, 203 (1996).
 11. U. Rambabu, N. R. Munirathnam, T. L. Prakash and S. Buddhudu, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 160 (2002).
 12. Y. C. Kang, E. J. Kim, D. Y. Lee and H. D. Park, *J. Alloys & Compd.*, **347**(1-2), 266 (2002).
 13. H. Meyssamy, K. Riwotzki, A. Kornowski, S. Nased and M. Haase, *Adv. Mater.*, **11**, 840 (1999).
 14. M. Haase, K. Riwotzki, H. Meyssamy and A. Kornowski, *J. Alloys & Compd.*, **303-304**, 191 (2000).
 15. K. Riwotzki, H. Meyssamy, A. Kornowski and M. Haase, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2824 (2000).
 16. K. Riwotzki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski and M. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**(3), 573 (2001).
 17. G. A. Hebbink, J. W. Stouwdam, D. N. Reinhoudt and F. C. J. M. van Veggel, *Adv. Mater.*, **14**(16), 1147 (2002).
 18. L. H. Slooff, A. Polman, S. I. Klink, G. A. Hebbink, L. Grave, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt and J. W. Hofstraat, *Optic. Mater.*, **14**, 101 (2000).
 19. Y. Yan, A. J. Faber and H. D. Waal, *J. Non-Cryst. Solid*, **181**, 283 (1995).
 20. L. Zhang and H. de Hu, *J. Phys. Chem. Solid*, **63**, 575 (2002).
 21. A. Chiasera, C. Tosello and E. Moser, M. Montagna, R. Belli, R. R. Goncalves, G. C. Righini, S. Pelli, A. Chiappini, L. Zampedri and M. Ferrari, *J. Non-Cryst. Solid*, **322**, 289 (2003).
 22. C. Strohhefer and A. Polman, *Optic. Mater.*, **21**, 705 (2003).
 23. C. Strohhefer, J. Fick, H. C. Vasconcelos and R. M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solid*, **226**, 182 (1998).
 24. S. K. Jeon and P. V. Braun, *Chem. Mater.*, **15**, 1256 (2003).