

초미세 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 분말을 이용한 나노 형광체의 제조 및 특성 평가

홍성제, 광민기, 조균우, 김원근, 문대규, 한정인
전자부품연구원 디스플레이연구센터

Fabrication and characterization of nano phosphor using ultrafine $Y_2O_3:Eu^{3+}$ particles

Sung-Jei Hong, Min-Gi Kwak, Kyoong-Woo Cho, Won-Geun Kim, Dae-Gyu Moon, Jeong-In Han
KETI

Abstract

본 연구에서는 초미세 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 분말을 이용하여 나노 형광체를 제조하였다. 나노 형광체는 소량의 Eu가 도핑된 Y_2O_3 재질로 구성되어 있다. 형광체 분말의 결정화를 위해 500 ~ 900°C의 온도로 열처리하였다. 제조된 나노 형광체를 HRTEM으로 관찰한 결과 입자 크기가 열처리 온도에 따라 약 4 ~ 30nm의 분포를 나타내었다. 또한 XRD로 결정상을 분석한 결과 주로 입방정 구조로 되어 있고 소량의 단사정 구조가 포함된 Y_2O_3 peak가 검출되었다. EDS 분석 결과 약 6.7 ~ 7.5%의 Eu가 검출되었다. 약 4nm 크기의 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 분말로 제조한 나노 형광체의 발광 특성은 주요 파장대가 612nm인 PL spectrum이 관찰되어, 적색 형광체로서의 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 나노 분말이 제조되었다.

Key Words : Nano phosphor, $Y_2O_3:Eu^{3+}$, Doping, Heat-treatment, Photo-Luminescence

1. 서 론

나노 형광체는 입자 크기를 줄임으로써 전자와 정공의 재결합 거동을 효과적으로 제어할 수 있고 이로써 형광체에서의 잔광 시간을 감소시킬 수 있는 장점이 있다. 이러한 현상은 벌크 물질에 비해 나노 입자에서는 전자 및 정공 거동이 제한을 받아 에너지 준위가 변하고, 이러한 제한적 거동이 불순물로서 존재하는 활성이온에서의 전자와 정공의 재결합 속도에 영향을 주기 때문이다. 이와 같이 나노 형광체는 입자 크기가 줄어들면서 대역폭이 증가하여 물리적 양자 허용 상태가 감소하는 것에 의한 양자크기의 효과와 부피에 대한 표면적 증가에 의한 계면 효과를 얻는 장점이 있다 [1]. 그러나 나노 입자는 매우 불안정한 상태이므로 아주 미세한 환경 영향에도 입자의 조대화가 일어나고 [2], 이로 인해 나노 형광체가 가진 계면 효과가 사라질 수도 있다. 따라서 본 연구에서는 안정된 계면 효과를 나타낼 수 있는 미세한 입자를 가진 나노 분말을 연구하였고, 이를 이용하여 제작된 나노 형광체의 물성 및 특성을 관찰 및 평가하였다.

2. 실험

Y 및 Eu가 각각 포함된 원료물질들을 이용하여 형광체 분말을 합성하였다. 열처리 온도는 500 ~ 900°C로 하였다. 제조된 형광체 분말의 입자 크기 및 형상은 고분해능 투과전자현미경(HRTEM)을 이용하여 관찰하였다. 관찰 분해능은 약 0.3nm 이었다. 형광체 분말의 결정상은 X-선 회절 분석기(XRD)를 이용하여 분석하였다. 분석 범위는 2θ 가 20~80°으로 스캔하도록 설정하였고, 분해능은 0.01°이었다. Y_2O_3 에 도핑된 Eu는 EDS를 이용하여 분석하였다. 또한 형광체의 발광(PL) 특성은 단색광을 이용하여 상온에서 200 ~ 800 nm의 범위로 PL spectrum을 측정하였다. 방출되면서 분산되는 빛은 monochromator 안에서 집적되어 광증폭기를 통해 검출되었다.

3. 결과 및 고찰

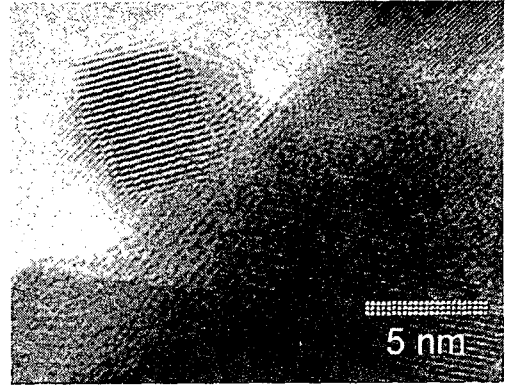
나노 분말의 입자는 수 μm 크기의 조대한 벌크 분말의 입자들과는 달리 온도의 변화에 매우 민감하여 입자의 성장이 급격하게 일어날 수 있다 [3]. 즉, 열처리 온도에 따라 입자의 표면적이 급격히

감소하고 결과적으로 수 내지 수십배의 입자성장이 발생할 수 있다. 나노 형광체의 경우 이러한 입자의 크기에 따라 빛을 내는 기구가 계면 지배 상태에서 벌크 지배 상태로 달라질 수 있기 때문에 입자의 크기는 매우 중요한 요소이다.

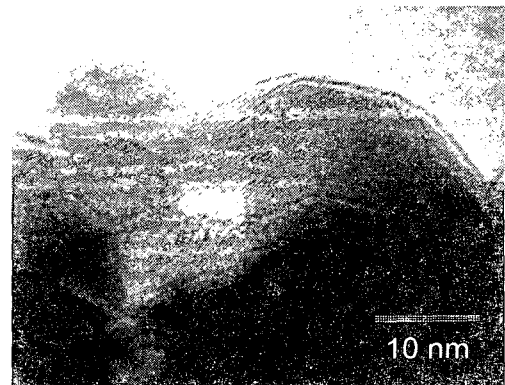
따라서 이러한 열처리 온도가 입자의 성장에 미치는 영향을 관찰하기 위해 열처리 온도를 500, 700 및 900°C로 달리하여 나노 형광체 분말을 제조하였고, 열처리 온도에 따른 입자의 크기를 HRTEM을 이용하여 비교, 관찰하였다. 그 결과가 그림 1에 나타나 있다. 그림 1 (a)는 500°C에서 열처리하여 제조한 나노 형광체 분말을 관찰한 사진이다. 그림에서 보는 것과 같이 입자의 크기가 약 4nm로 매우 미세한 분말임을 알 수 있다. 그러나 열처리 온도를 700°C로 증가하여 나노 형광체 분말을 제조하였을 경우 그림 1 (b)에서 보이는 것과 같이 분말 입자의 크기가 약 20nm 정도로 관찰되어 500°C 열처리 공정으로 제조한 나노 형광체 분말에 비해 입자가 5배 정도 조대화되었음을 알 수 있다. 또한 열처리 온도를 900°C까지 증가시켜 나노 형광체 분말을 제조하였을 경우 그림 1 (c)에서 보이는 것과 같이 분말 입자의 크기가 약 30nm 정도로 관찰되었다. 이 경우 500°C 열처리한 경우에 비해 분말 입자의 크기가 약 7.5배 증가한 것이다. 이와 같이 나노 형광체 분말의 입자 크기가 열처리 온도에 비례하여 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있고, 이는 나노 형광체의 물성 및 특성이 온도의 변화에 따라 매우 민감할 수 있는 것을 보여 주고 있다. 즉, 열처리 온도에 따라 나노 형광체 입자의 표면적이 급격히 감소하고, 결과적으로 수 내지 수십배의 입자성장이 발생할 수 있음이 증명된 것이다. 이러한 나노 형광체 분말 입자의 표면적 변화는 서론에서 언급한 것처럼 나노 형광체에서의 지배적인 발광 기구인 계면 효과에 상당한 영향을 미칠 수 있고, 이에 따라 나노 형광체가 가진 장점이 많이 상쇄될 수도 있다. 따라서 나노 형광체 분말에 있어서 입자 크기의 제어가 매우 중요한 요소임을 알 수 있고, 본 연구에서는 나노 입자로서의 장점을 나타낼 수 있는 초미립자인 4nm 크기의 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 나노 분말을 이용하여 분석 및 특성 평가를 실시하였다.

또한 4nm 크기의 나노 형광체 입자를 자세히 관찰하여 보면 입자에서 격자들이 뚜렷하게 관찰되었음을 알 수 있다. 이로 미루어 볼 때 500°C의 온도에서 나노 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 분말의 결정화가 잘 이루어진 것으로 추정되었다. 이러한 입자의 결정

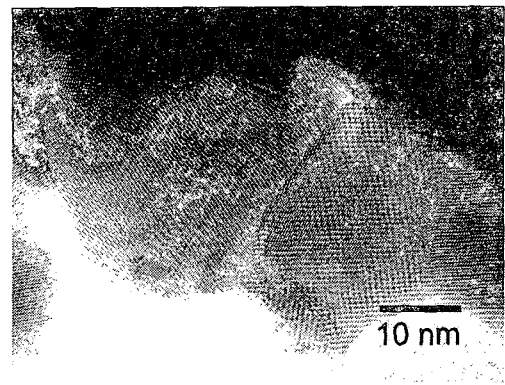
화 여부를 정밀하게 관찰하기 위해 XRD를 이용하여 입자의 결정상을 분석하였고, 결과를 그림 2에 나타내었다.



(a) 열처리 온도 : 500°C



(b) 열처리 온도 : 700°C



(c) 열처리 온도 : 900°C

그림 1. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 나노 형광체의 HRTEM 관찰.

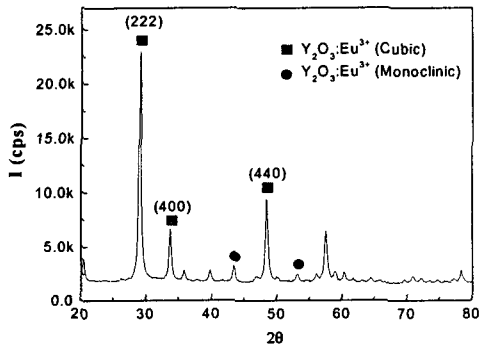


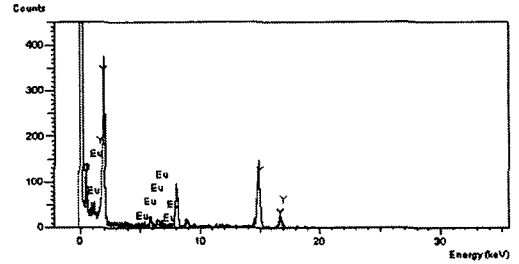
그림 2. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 나노 형광체의 X-선 회절 패턴.

그림에서 보는 것과 같이 뚜렷한 X-선 회절 패턴이 관찰되었다. 또한 분석된 결정상은 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 나노 분말의 peak와 일치한다 [4]. 즉, 분석된 X-선 패턴은 주로 $\langle 222 \rangle$, $\langle 440 \rangle$, $\langle 400 \rangle$ 의 입방정 (cubic) 구조로 이루어져 있었고, 이외에도 소량의 단사정(monoclinic) 구조가 공존하고 있었다. 단사정 구조의 Y_2O_3 는 입방정 구조의 그것에 비해 Eu^{3+} 의 고용도가 낮은 것으로 보고되고 있다 [4]. 즉, 단사정 Y_2O_3 에 0.7 at% 이상의 Eu^{3+} 가 도핑될 경우 결정상은 Y_2O_3 과 Eu_2O_3 로 나뉜다고 한다. 입방정의 결정상을 가진 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 경우 발광되는 파장이 612nm로 순수한 적색의 파장을 나타내지만, 단사정이 포함된 경우 630nm 부근의 파장에서도 발광이 일어나 원하는 색의 색도를 저하시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서 제작된 나노 형광체 분말은 이러한 결정상의 제어를 개선시켜 순수한 입방정의 결정상을 가진 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 나노 형광체 분말로의 개선이 필요함을 알 수 있었다.

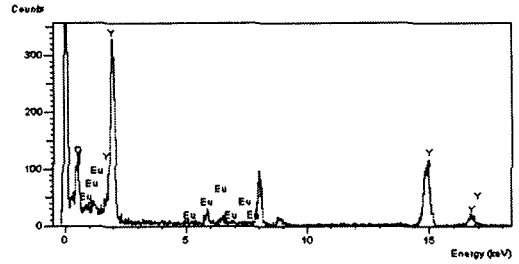
또한 분석된 peak는 순수 Y_2O_3 의 peak와도 유사하고, 특히 Eu_2O_3 의 peak와 겹치기 때문에 [5] 더욱 정밀한 분석이 필요하였다. 따라서 EDS를 이용하여 나노 형광체 분말의 성분 및 함량을 분석하였다. Eu^{3+} 분포의 균일성 정도를 판단하기 위해 세 위치로 나누어 분석하였고 그 결과를 그림 3과 표 1에 나타내었다.

분석 결과 세 위치 모두 Eu 성분이 검출되었고, 분포는 6.7 ~ 7.5%로 대체로 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 다만 Eu_2O_3 의 존재 여부는 확인되지 않았고, 향후 XPS 등 더욱 정밀한 분석을 통하여 확인할 예정이다.

파장 200 ~ 800nm의 단색광을 이용하여 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 나노 형광체의 발광 특성을 평가하였고, 평가 결과를 그림 4에 나타내었다.



(a) Position 1



(b) Position 2



(c) Position 3

그림 3. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 나노 형광체의 EDS 분석.

표 1. 나노 형광체 분말의 EDS 성분 분석.

	Y	Eu	O
Position 1	56.8%	6.7%	36.5%
Position 2	60.1%	7.5%	32.4%
Position 3	68.3%	7.2%	24.5%

그림에서 보이는 것과 같이 PL 특성이 주로 609 및 612nm 파장대역에서 일어나고 있음을 알 수 있다. 612nm의 경우 전형적인 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 나노 형광체의 PL 특성을 나타낸다. 즉 612nm에서 나타나는 PL 특성은 제조된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 나노 형광체 분말이 주로 입방형 구조를 이루고 있어 이 대역에서 주요 발광이 일어나는 것으로 추정된다. 즉, 입방정의 2P 산화물 준위에 있는 전자가 외부에서 인가된 에너지에 의해 여기되어 5D_0 Eu^{3+} 상태로 되었

다가, 이들이 다시 7F_2 준위로 떨어지면서 612nm 대역의 광양자를 발광, 적색의 빛이 나오는 것으로 보인다 [1, 4]. 그러나 609nm에서의 PL 특성은 Eu_2O_3 에 의한 것인지 [6] 명확하지 않아 향후 Eu^{3+} 농도 변화 등 다양한 변수의 실험을 통해 규명할 예정이다. 그 밖에 630nm 대역에서도 2차 PL 특성이 나타나는 것을 볼 수 있다. 630nm 대역에서의 소량의 PL 특성은 앞에서 예측한 것과 같이 결정상 중에 섞여 있는 소량의 단사정 결정상에 기인한 것으로 보인다 [1, 4]. 이와 같은 현상을 개선하기 위해선 열처리 등 제조 공정의 개선이 필요하고, 향후 이를 개선하기 위한 연구를 진행할 계획이다.

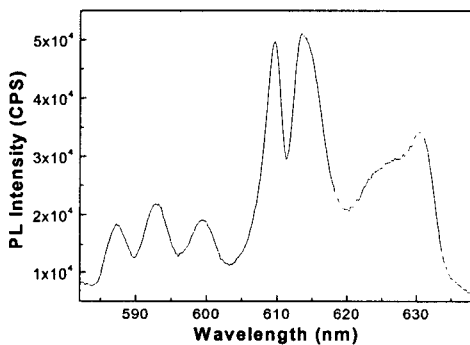


그림 4. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 나노 형광체의 PL 특성.

4. 결론

본 연구에서는 초미세 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 분말을 이용하여 나노 형광체를 제조하였고, 형광체의 발광 특성을 평가하였다. 그 결과 입자 크기가 열처리 온도에 따라 분말 입자의 크기가 민감하게 변하였고, 열처리 온도를 500°C 로 하여 분말의 입자 크기를 약 4nm로 제어할 수 있었다. 또한 형광체 분말의 결정상은 주로 입방정 구조이고 소량의 단사정 구조가 섞인 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 임을 알 수 있었다. Eu^{3+} 의 분포는 약 6.7 ~ 7.5%로 비교적 균일하게 분포되어 있었고, 4nm 크기의 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 분말로 제조한 나노 형광체의 발광 특성은 주요 파장대가 612nm인 PL spectrum이 관찰되어, 적색 형광체로서의 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 나노 분말이 제조되었음을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

[1] R. Schmechel, H. Winkler, Li Xiaomao, M.

Kennedy, M. Kolbe, A. Benker, M. Winterer, R.A. Fischer, H. Hahn, and H. von Seggern, "Photoluminescence properties of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in different environments", *Scripta mater.*, Vol. 44, p. 1213, 2001.

[2] J. Zhang, Z. Tang, Z. Zhang, W. Fu, J. Wang, and Y. Lin, "Synthesis of nanometer $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor and its luminescence property", *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 334, p. 246, 2002.

[3] S.J. Hong, J.I. Han, H.J. Kim, H.K. Chang, and C. Kim, "Effect of low temperature catalyst doping on sensing properties of nano gas sensor", *Proc. Pacific Rim 2002*, p. 187, 2002.

[4] J. McKittrick, C.F. Bacalski, G.A. Hirata, K.M. Hubbard, S.G. Pattillo, K.V. Salaza, and M. Trkula, "Characterization of photoluminescent $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ thin films prepared by metallorganic chemical vapor deposition", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, No. 5, p. 1241, 2000.

[5] S. Wang, W. Wang, and Y. Qian, "Preparation and characterization of Eu_2O_3 nanometer thin films by pulse ultrasonic spray pyrolysis method", *Materials Research Bulletin*, Vol. 35, p. 2057, 2000.

[6] S. Mochizuki, Y. Suzuki, T. nakanishi, and K. Ishi, "Valence change and defect induced white luminescence of Eu_2O_3 ", *Physica B*, Vol. 308-310, p. 1046, 2001.