

## 고상 반응법으로 제조한 녹색 형광체 $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$ 의 형광 특성

조신호<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 신라대학교 공과대학 전자재료공학과

### Photoluminescence Properties of Green Phosphor $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$ Synthesized by Solid-state Reaction Method

Shinho Cho<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronic Materials Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea

(Received April 18, 2011; Revised July 7, 2011; Accepted July 12, 2011)

**Abstract:**  $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$  ceramic phosphors were synthesized with changing the concentration of  $Tb^{3+}$  at a sintering temperature of 1,100°C and a reduction temperature of 950°C by using a solid-state reaction method. The crystal structure, surface morphology, and photoluminescence properties of the phosphors were investigated as a function of  $Tb^{3+}$  ion concentration by using XRD (x-ray diffractometer), scanning electron microscopy, and photoluminescence spectrophotometry, respectively. The XRD results showed that the main peak of the phosphor powders occurs at (101) plane. As for the photoluminescence properties, the excitation spectra showed the broad band centered at 306 nm and the emission intensity of the spectra peaked at 543 nm indicated a significant decrease as the concentration of  $Tb^{3+}$  ion is increased.

**Keywords:** Green phosphor,  $YBO_3:Tb$ , Luminescence

#### 1. 서론

최근에 형광체 결정 입자의 크기와 형태를 조절하여 휘도와 수명을 향상시키기 위하여 붕산염계 (borate)를 모체 결정으로 하는 PDP (plasma display panel)용 형광체 개발에 많은 관심이 집중되고 있다 [1]. 특히, 붕산염계 형광체는 높은 발광 효율, 우수한 화학적 안정성, 높은 진공 자외선 (vacuum ultraviolet) 투명도와 광학 손상 임계값 (optical damage thresholds)을 나타내기 때문에 광전 소자와 대형 스크린 디스플레이 제작에 응용될 최적의 형광체로 부상되고 있다.

지금까지 우수한 발광 특성을 갖는 PDP용 세라믹 형광체를 합성하기 위하여 고상 반응법 [2], 균일 침전법 [3], 기계 화학적 방법 [4], 열수 방법 (hydrothermal

method) [5], 페치니 법 (Pechini method) [6], 연소 합성법 [7] 등의 방법이 사용되어 왔다. 그러나 녹색 형광체의 제조는 낮은 발광 효율과 비균일한 결정 입자의 형성으로 인하여 형광 특성에 상당한 문제가 야기되고 있다. 위의 합성 방법들 중에서 고상 반응법은 비교적 간단한 합성 장비로 구성되며, 볼밀 (ball-mill)을 통하여 초기 물질들을 혼합하고 분쇄하여 최적의 형광 특성을 갖는 형광체 분말을 비교적 용이하게 합성하기에 적합한 제조 기술로 널리 알려져 있다. 그러나 형광체 분말의 합성 과정에서 중요한 제조 변수인 적절한 하소 (calcination) 온도와 시간, 볼밀 시간, 소결 (sintering) 온도와 시간, 형광체 분말을 합성한 후 수행하는 환원 열처리 온도와 시간 같은 성장 변수의 제어는 녹색 형광체의 특성을 최적화하기 위해서 매우 중요하다.

a. Corresponding author: scho@silla.ac.kr

고상 반응법을 사용하여 고효율의 적녹색 형광체를 합성하고자 여러 연구자들이 다양한 모체 결정과 합성 조건을 제시하고 있다. 김동우 등 [8]은  $Zn_2SiO_4$  모체에  $Mn^{2+}$ 를 활성체로 첨가하여 고상 반응법으로 녹색 형광체를 제조하였으며,  $Mn^{2+}$ 의 함량이 증가함에 따라 스핀 교환의 상호작용에 의하여 발광 피크는 519 nm에서 526 nm로 적색 편이 됨을 발표하였다. 정예란 등 [9]은 형광 호스트 물질인  $SrZnO_2$ 에  $Tb^{3+}$  이온을 첨가하여 소결 온도의 변화에 따른 형광체 분말의 결정 구조와 표면 형상을 조사하였다. 그들은 소결 온도가 1,000°C에서 1,150°C로 증가함에 따라 결정 입자들의 크기가 증가하며 결정성이 향상되는 것을 확인하였다. 박창섭 등 [10]은 고상 반응법을 사용하여  $Pr^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  이온을  $SrTiO_3$  모체 결정에 첨가하여 적색 형광체를 제조하였으며,  $Eu^{3+}$ 의 농도가 증가함에 따라 형광체의 발광 세기는 감소하였으나,  $Al^{3+}$ 를 첨가한 형광체의 발광 세기는 증가함을 보고하였다. Wang 등 [11]은 열수 방법을 사용하여 두 모체  $Y_2O_3$ 와  $YBO_3$ 에  $Tb^{3+}$ 를 첨가하여 녹색 형광체를 합성하였으며, 활성체의 농도가 각각 1.60, 2.57 원자 %일 때 농도 억제 (concentration quenching) 현상이 일어남을 제안하였다.

본 연구에서는 이트륨 붕산염계  $YBO_3$  모체 결정에  $Tb^{3+}$  이온 활성체를 주입하여 고상 반응법으로 합성함으로써 녹색 형광체의 발광 세기와 결정 입자의 형상을 최적화 시키고자 한다. 일반적으로  $Tb^{3+}$  이온은 강한 녹색 빛을 방출하는 활성체로 널리 보고되고 있다 [12].  $Tb^{3+}$  이온의 함량에 따라 합성된 형광체 분말의 결정 구조, 표면 특성과 형광 스펙트럼을 비교 분석하였다.

## 2. 실험 방법

$Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$  형광체 분말 시료는  $Tb^{3+}$ 의 함량을 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol로 변화시키며,  $Y_2O_3$  (99.99%),  $H_3BO_3$  (99.99%),  $Tb_4O_7$  (99.9%)의 화학적량으로 준비되었다.  $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$  형광체의 제조는 혼합한 초기 물질을 에탄올과  $ZrO_2$  불과 함께 플라스틱 병에 넣어 400 rpm의 속도로 24시간 볼밀 작업을 수행한 후에, 혼합된 분말의 불을 걸러내고 60°C에서 20시간 건조하였다. 건조된 시료를 막자사발에 넣고 잘게 갈아서 80  $\mu m$ 의 체로 걸러낸 다음에 세라믹 도가니에 넣고 전기로에서 5°C/min의 속도로 승온하

여 500°C에서 5시간 동안 1차 하소한 후에 재차 온도를 증가시켜 1,100°C에서 6시간 동안 소성하였다. 소성된 시료는 20 sccm의 혼합가스 (질소 96%, 수소 4%)를 주입하면서 급속 열처리를 사용하여 950°C에서 2시간 동안 환원시켰다.

합성된 형광체 분말의 결정 구조와 결정성을 조사하기 위하여  $Cu-K\alpha$  복사선을 사용하는 X-선 회절 (x-ray diffraction, XRD) 실험을 하였으며, 이 때 X-선의 산란각  $2\theta$ 은 10°-70° 영역에서 초당 0.02°의 스캔 속도로 측정하였다. 표면의 미세구조는 주사전자 현미경 (scanning electron microscopy, SEM)을 사용하여 조사하였다. 형광 스펙트럼은 306 nm의 주된 자외선 여기 파장을 갖는 Xenon 램프를 광원으로 갖는 형광 광도계 (Shimadzu, RF-5301PC)를 사용하여 상온에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $Tb^{3+}$ 의 함량비  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  mol로 한  $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$  세라믹의 XRD 회절 패턴의 측정 결과를 나타낸 것이다.  $Tb^{3+}$ 의 함량에 관계없이 모든 세라믹은 JCPDS (74-1,929)에 제시된 회절상과 비교적 일치하였으며, 주 피크는 29.3°에서 최대값을 갖는 (101) 면에서 발생한 회절 신호이며, 이밖에도 20.6°, 33.9°, 48.7°, 57.8°에서 상대적으로 약한 피크를 갖는 (002), (102), (110), (201) 면에서 회절된 신호들이 관측되었다.  $Tb^{3+}$ 의 함량이 0.05 mol인 경우에,

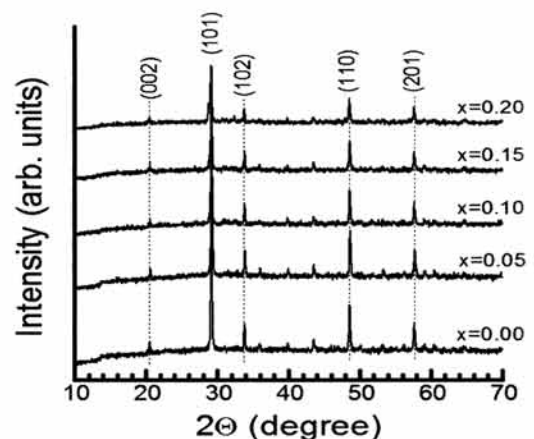


Fig. 1. XRD patterns of  $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$  phosphor powders synthesized with different  $Tb^{3+}$  concentrations.

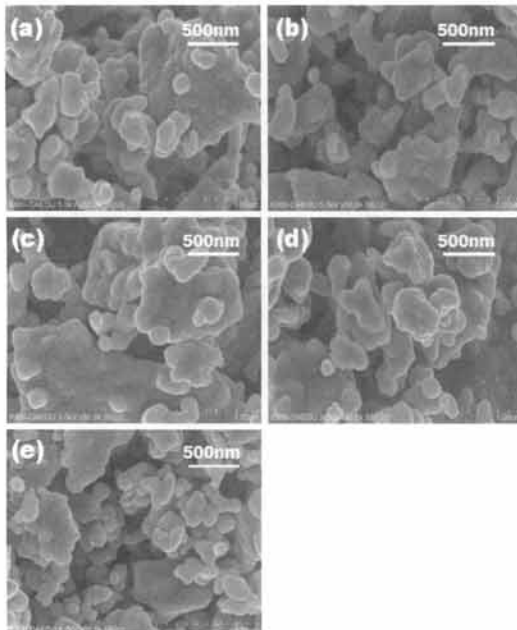


Fig. 2. Surface SEM images of  $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$  phosphor powders synthesized with various  $Tb^{3+}$  concentrations of: (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.10$ , (d)  $x = 0.15$ , and (e)  $x = 0.20$ .

(101) 회절 피크의 세기가 최대값을 나타내었고, 그 회절 신호의 반치폭 (full width at half maximum, FWHM)은  $0.19^\circ$ 이었다.  $Tb^{3+}$ 의 함량이 증가함에 따라 (101) 피크의 세기는 점점 감소하였으며, 반치폭은 점점 증가하였다. (101)면에서 회절된 피크의 정보를 Scherrer의 식 [13],  $d = 0.9\lambda / B \cos \theta$ 에 대입하여 결정자 (crystallites)의 크기를 결정할 수 있다. 여기서  $d$ 는 평균 크기,  $\lambda$ 는 X-선의 파장 ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ),  $\theta$ 는 회절각,  $B$ 는 (101) 피크 신호의 반치폭 (단위: 라디안)을 나타낸다. (101)면에서 평균 크기는  $Tb^{3+}$ 의 함량이 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol의 경우에 각각 43, 43, 39, 36 nm으로 계산되었다.

그림 2는  $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$  세라믹의  $Tb^{3+}$  함량비 (a) 0, (b) 0.05, (c) 0.10, (d) 0.15, (e) 0.20 mol에 따른 결정 입자의 표면 형상의 변화를 SEM으로 촬영한 결과를 나타낸 것이다. 그림 2(b)에서 보듯이,  $Tb^{3+}$ 의 함량이 0.05 mol인 경우에 결정 입자의 평균 크기는 약 120 nm이고, 결정 형태는 비교적 균일한 구형에 가까운 형상임을 관측할 수 있었다.  $Tb^{3+}$ 이온의 함량이 증가함에 따라 응집된 결정 입자의 평균 크기는 감소하여  $Tb^{3+}$ 의 함량이 0.20 mol인 시료의 평균 크기는 100 nm 이었다 [그림 2(c)-(e) 참조]. 일반적으로

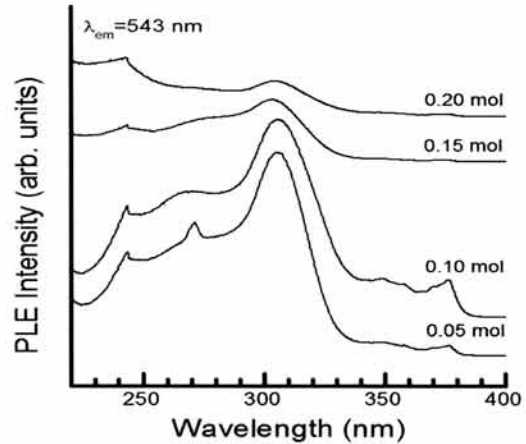


Fig. 3. Photoluminescence excitation spectra of  $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$  phosphors synthesized with various  $Tb^{3+}$  concentrations.

결정 입자 사이의 공극이 작고 입자의 크기가 크고 그 표면 형상이 구형인 형광체 분말인 경우에 입자들 표면에서의 산란에 의한 빛의 손실이 작고, 입자의 크기가 증가하면 입자의 경계 밀도가 감소하므로 형광 세기가 증가하는 것으로 알려져 있다 [8]. 본 실험에서 얻은 SEM의 측정 결과로부터  $Tb^{3+}$ 의 함량비에 관계없이  $H_3BO_3$ 가 용제로 작용하여 전반적으로 결정 입자가 뭉쳐지는 형태로 나타남을 관측할 수 있었다.

그림 3은  $Tb^{3+}$ 의 함량비에 따른  $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$  세라믹 분말의 형광 여기 (photoluminescence excitation) 스펙트럼을 나타낸 것이다.  $Tb^{3+}$ 의 함량이 0.05 mol인 형광체 분말의 경우에 반치폭 40 nm이며 306 nm에 피크를 갖는 주된 여기 (excitation) 스펙트럼 이외에도, 243, 271, 376 nm에 주 여기 신호에 비해 상대적으로 매우 약한 피크를 갖고 넓게 분포하는 여기 스펙트럼들이 관측되었다. 여기서 243-306 nm 영역의 여기 신호는  $Tb^{3+}$ 이온에 의한  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$  전이에서 발생한 전하 전이 (charge transfer) 밴드이며, 376 nm에 중심을 둔 여기 스펙트럼은  $Tb^{3+}$  이온의  $4f \rightarrow 4f$  전이 신호를 나타낸다 [12]. 이 결과는  $Tb^{3+}$ 를 도핑한  $CaLaP_3O_{10}:Tb$ 와 같은 형광 물질에서 관측된 결과와 같다 [14].  $Tb^{3+}$ 의 함량이 0.15와 0.20 mol로 증가함에 따라 약한 피크의 여기 스펙트럼들은 사라지고, 306 nm에 중심을 둔 주 여기 스펙트럼만이 관측되었다. 이러한 현상은 Tb 이온의 함량이 증가함에 따라 Y자리로 치환되는 양이 억제되기 때문에 발생하는 것으로 사료된다.

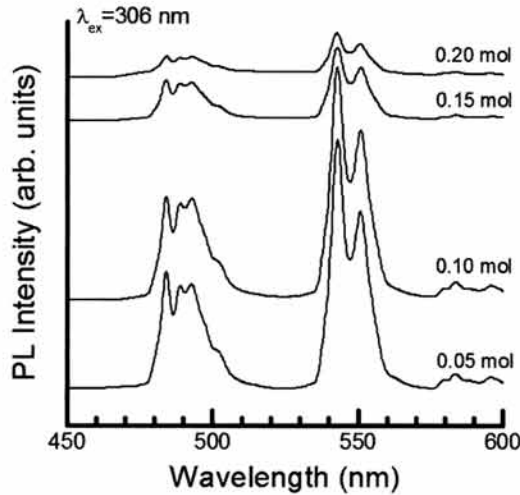


Fig. 4. Photoluminescence spectra of  $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$  phosphors synthesized with various  $Tb^{3+}$  concentrations.

그림 4는 여기 파장 306 nm로 여기시킨  $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$  형광체 분말의 형광 (photoluminescence) 스펙트럼을 나타낸 것이다.  $Tb^{3+}$ 의 함량에 관계없이 모든 시료는 파장 489와 493 nm에 피크를 갖는 청색 형광, 543과 551 nm에 중심을 갖는 녹색 형광 그리고 발광 세기가 상대적으로 약한 582 nm에 피크를 갖는 형광 스펙트럼들이 관측되었다. 이 신호들은  $Tb^{3+}$  이온의  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  ( $j = 4-6$ ) 전이에 의해 발광된 스펙트럼들이다.

특히, 청색 형광 스펙트럼들은  $j=6$ 에 의한  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  전이에 의해 발생한 신호이며, 녹색 형광 스펙트럼들은  $j=5$ 에 의한  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  전이 신호이고, 582 nm에 중심을 둔 발광 세기가 약한 형광 스펙트럼은  $j=4$ 에 의한  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  전이에 의한 발광 신호이다 [11]. 관측된 여러 발광 피크들 중에서 가장 강한 발광 신호는 543 nm에 피크를 둔 녹색 형광이었다. 본 실험의 경우에  $Tb^{3+}$ 의 농도가 0.05 mol일 때 가장 강한 세기의 녹색 형광 신호를 얻었다. 이것은 발광 세기가 활성체  $Tb^{3+}$ 의 농도와 밀접하게 관련되어 있음을 보여준다. 또한, 이 결과는 XRD 측정 시 여타의  $Tb^{3+}$ 의 함량으로 제조한 형광체 분말보다 더욱 향상된 결정성을 보인 결과와 일치하였다. 이것은 세라믹의 결정성이 좋을수록 광학적 전이 확률이 증가하며, 또한 결정 입자의 크기가 증가하여 입자 표면에서 빛의 산란이 상당히 감소하기 때문에 형광체의 형광 세기가 증가하는 것으로 판단된다 [8].

$Tb^{3+}$ 의 함량이 0.10 mol에서 0.15와 0.20 mol로 증가

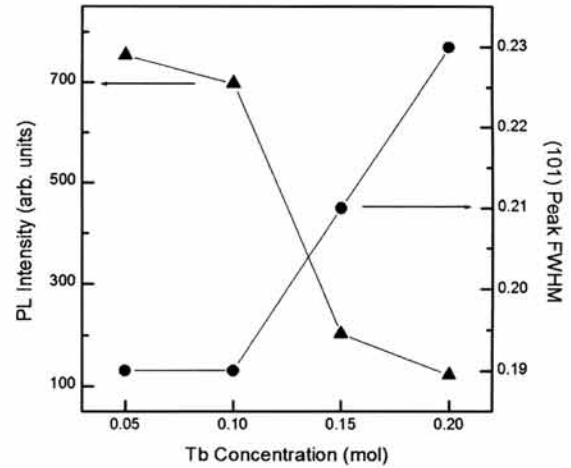


Fig. 5. Relationship between the luminescence intensity and the FWHM of (101) peak of  $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$  phosphors measured as a function of  $Tb^{3+}$  concentration.

함에 따라 모든 형광의 세기는 현저히 감소하였고, 특히  $Tb^{3+}$ 의 함량이 0.20 mol인 분말의 경우에 582 nm에 피크를 둔 형광 스펙트럼은 주변 신호와 구별되지 않을 정도로 소멸되었다.  $Tb^{3+}$ 의 농도가 증가함에 따라 발광 세기가 감소하는 것은 농도 억제 현상으로 설명할 수 있다. 일반적으로 발광 세기를 좌우하는 요인은 서로 상반되게 작용하는 발광 세기를 촉진시키는  $Tb^{3+}$  이온의 광학적 활성 능력과 발광 세기를 억제시키는  $Tb^{3+}$  이온의 쌍 짓기 (pairing) 혹은 뭉치는 (clustering) 억제 현상의 경쟁으로 결정된다 [1].

본 실험의 경우에,  $Tb^{3+}$ 의 농도가 낮은 0.05 mol일 때는  $Tb^{3+}$  이온의 광학적 활성화 능력이 지배하여 발광 세기가 증가하였으나,  $Tb^{3+}$ 의 농도가 점점 증가함에 따라 모체 결정에서  $Tb^{3+}$  이온들 사이의 거리가 축소되어  $Tb^{3+}$  이온들의 뭉쳐지는 현상이 주도적으로 작용하여 발광 세기가 현저히 감소한 것으로 사료된다.

그림 5는  $Tb^{3+}$ 의 함량에 따른 XRD 측정에서 주 피크인 (101) 회절 피크의 반치폭과 543 nm에 중심을 둔 강한 녹색 형광 세기의 상관관계를 나타낸 것이다. (101) 회절 피크의 반치폭이 감소함에 따라 녹색 형광체의 세기가 증가하는 서로 반비례하는 관계를 보였으며,  $Tb^{3+}$ 의 농도가 0.05 mol인 분말 시료에서 가장 우수한 형광 효율을 나타내었다. 이 결과는 반치폭, 결정성과 형광 세기는 서로 밀접한 연관성을 갖고 있음을 나타낸다.

#### 4. 결론

고상 반응법을 사용하여  $Tb^{3+}$ 의 함량비에 따른  $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$  형광체 분말을 합성하였으며, 그것의 결정 구조, 표면 형상과 형광 특성을 조사하였다. XRD로 측정된 결정 구조의 경우에 (101), (110), (002), (102), (201)면의 회절 피크가 뚜렷하게 관찰되었으며,  $Tb^{3+}$ 의 함량이 0.05 mol일 때 평균 결정자의 크기는 최대값을 나타내었다.  $Y_{1-x}BO_3:Tb_x^{3+}$  형광체는 306 nm에 중심을 둔 여기 파장을 나타내었으며,  $Tb^{3+}$ 이온이  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  전이를 하면서 방출하는 543 nm 파장의 강한 녹색 발광을 보였다.  $Tb^{3+}$ 의 함량이 증가함에 따라 녹색 형광의 세기는 현저히 감소하였는데, 이것은 결정 입자의 크기가 균일하지 않아서 형광 방출의 면적이 감소하고, 빛의 내부 산란에 의한 손실이 증가하여 형광 효율이 감소한 것으로 판단된다.

#### REFERENCES

- [1] J. Zhang, Y. Wang, Z. Zhang, Z. Wang, and B. Liu, *Mater. Lett.*, 62, 202 (2008).
- [2] X. Bai, G. Zhang, and P. Fu, *J. Solid State Chem.*, 180, 1792 (2007).
- [3] Y. Kim and J. Kim, *J. Korean Associ. Cryst. Growth*, 10, 400 (2000).
- [4] H. S. Won, W. J. Lee, J. S. Kim, G. Y. Hong, K. J. Lee, and Y. H. Choa, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, 15, 136 (2008).
- [5] F. Wang, X. Fan, D. Pi, and M. Wang, *J. Solid State Chem.*, 177, 3346 (2004).
- [6] J. H. Lee, B. C. Ahn, S. B. Jun, and D. K. Lee, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, 23, 207 (2006).
- [7] S. K. Lee and H. W. Choi, *J. KIEEME*, 20, 536 (2007).
- [8] D. W. Kim and S. S. Yi, *New Physics: Sae Mulli*, 56, 518 (2008).
- [9] Y. R. Jung, H. K. Yang, K. S. Shim, B. K. Moon, J. H. Jeong, B. C. Choi, and J. K. Jang, *New Physics: Sae Mulli*, 54, 238 (2007).
- [10] C. S. Park and I. Yu, *J. KIEEME*, 20, 527 (2007).
- [11] L. Wang, L. Shi, N. Liao, H. Jia, P. Du, Z. Xi, L. Wang, and D. Jin, *Mater. Chem. Phys.*, 119, 490 (2010).
- [12] M. A. Flores-Gonzalez, G. Ledoux, S. Roux, K. Lebbou, P. Perriat, and O. Tillement, *J. Solid State Chem.*, 178, 989 (2005).
- [13] D. H. Hwang, Y. G. Son, and S. Cho, *J. KIEEME*, 20, 318 (2007).
- [14] C. Wu, Y. Wang, and W. Liu, *J. Solid State Chem.*, 179, 4047 (2006).