

조합화학을 이용한 $(Gd_{0.74}Y_{0.11}Tb_{0.15})P_{1.15}O_8$ 형광체 합성 및 발광특성

이재문 · 유정곤 · 박덕현 · 김지식* · 손기선[†]

순천대학교 재료·금속공학과

*상주대학교 신소재공학과

(2004년 2월 21일 접수; 2004년 3월 31일 승인)

Synthesis of $(Gd_{0.74}Y_{0.11}Tb_{0.15})P_{1.15}O_8$ Phosphors Using Combinatorial Chemistry

Jae Mun Lee, Jeong Gon Yoo, Duk Hyun Park, Ji Sik Kim,* and Kee-Sun Sohn[†]

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Sunchon National University, Chonnam 540-742, Korea

*Department of Advanced Materials Engineering, Sangju National University, Sangju 742-711, Korea

(Received February 21, 2004; Accepted March 31, 2004)

초 록

현재 상용화되어 있는 PDP용 형광체의 물성에 있어서 청색 형광체는 열화, 색도변화, 휘도, 그리고 녹색 형광체는 잔광시간과 색순도, 적색 형광체의 경우에는 색순도에 대한 개선이 필요한 것으로 알려져 있다. 그 중 녹색 형광체로 Willemite 구조의 $ZnSiO:Mn$ 형광체의 경우 발광효율은 우수하나 반면에 잔광시간이 길고 색순도(color purity)가 좋지 않다는 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 미세조정 조합화학기법을 이용하여 PDP에 적합한 새로운 고효율 형광체를 개발하였다. 화학적으로 정량인 가돌리늄 인산염(gadolinium phosphorous) 대신 인산을 과잉으로 첨가하여 탐색한 다음 과잉 인산(excess phosphorous) 첨가 조성을 유지한 채로 가돌리늄(gadolinium)의 일정분율을 이트륨(yttrium)으로 치환하였다. 그 결과 최적 형광체 조성은 $(Gd_{0.74}Y_{0.11}Tb_{0.15})P_{1.15}O_8$ 이었으며, 현재 상용화된 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에 비해 상대적으로 높은 발광효율을 나타내었으며, 잔광시간도 줄일 수 있게 되었다.

ABSTRACT

Recently developed Plasma Display Panels (PDP) require phosphors of high luminance at Vacuum Ultraviolet (VUV) excitation. The present investigation developed new PDP phosphors using combinatorial chemistry method. We applied Tb^{3+} -activated yttrium gadolinium phosphates system to our combinatorial fine-tuning technique. As a result, the optimum composition was determined to be $(Gd_{0.74}Y_{0.11}Tb_{0.15})P_{1.15}O_8$ through the two-step combinatorial screening process including excess phosphorous and Gd replacement. We found that the sample of the optimum composition shows a higher luminescence efficiency at VUV excitation and a shorter decay time than the commercially available $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor.

Key words : Combinatorial chemistry, VUV excitation, Excess phosphorous, $YPO_4/GdPO_4$

1. 서 론

최근 들어 디스플레이는 종래 CRT의 대화면화로 인한 무게와 부피의 증가로 인한 사용상의 불편함을 극복한 시야각이 넓으면서도 얇고, 가벼운 LCD, PDP, FED, EL 등과 같은 평판형 디스플레이가 급격한 발전을 하고 있다. 그러나 최근에 개발되고 있는 평판 디스플레이 소자들은 그 정성적 성능에 있어 CRT 혹은 형광램프에 적용되어 온 기존의 형광재료에 비해 더욱 뛰어난 형광특성들이 요구되며, 특히 플라즈마 표시장치(PDP)의 경우 진공상태의

자외선(VUV) 여기에 의해 상당히 높은 수준의 발광특성을 가지는 형광체가 요구된다.

지난 수십 년간 많은 종류의 화합물들이 형광재료의 후보 군들로서 개발되어 왔으며 그 대부분은 산화물, 질화물 및 황화물과 같은 광범위한 무기화합물 영역에 걸쳐져 있다.¹⁾ 따라서 조합화학 기법의 장점을 극대화하고 동시에 부적절한 노력의 낭비를 막기 위하여, 본 연구에서 채택한 실험방법은 조합화학을 이용한 대부분 잘 알려진 조성들의 미세조정 기법들, 즉 미세 불순물들의 복합첨가, 제한된 범위 내에서의 음이온 치환, 기본 조성들의 화학정량에서 벗어난 과잉 또는 결핍 정도의 조절 등을 들 수 있으며, 실험결과 현존하는 형광물질들의 성능을 일정 정도 개선할 수 있었다.

테르븀이 첨가된 이트륨 가돌리늄 인산염 시스템(Tb^{3+} -

[†]Corresponding author : Kee-Sun Sohn

E-mail : kssohn@sunchon.ac.kr

Tel : +82-61-750-3557 Fax : +82-61-750-3550

activated yttrium gadolinium phosphates system)을 미세조정 조합기법에 적용하였다. 기존의 자외선 여기 형광체의 경우 여기된 테르븀이 첨가된 이트륨 가돌리늄 붕산염 시스템(Tb^{3+} -activated yttrium gadolinium borate system)이 각광을 받아왔으며, 인산염 시스템의 경우는 붕산염 시스템보다 낮은 효율로 인하여 일정 정도 무시되어온 것이 현실이다. 그러나 붕산염 시스템의 경우 물질 특허 사용 제한에 따른 산업적 필요에 의해 대체 물질에 대한 요구가 급증하고 있으므로, 미세조정 조합 기법으로 인산염 시스템의 성능을 붕산염 시스템의 수준으로 증가시켜 보고자 하였다. 한편, 이트륨 가돌리늄 인산염 화합물 자체는 이미 오래전에 개발되었으며, 테르븀이 첨가된 경우의 형광 특성 또한 광범위하게 조사된 바 있다. 그러나 진공 자외선 여기에 의한 형광특성은 상대적으로 거의 다루어지지 못하였으며, 성분의 미세조정은 시도된 경우가 없다. 이런 점에서, 본 연구는 조합화학에 의한 접근이 이트륨 가돌리늄 인산염에 의해 제조된 녹색 형광체의 성능을 어느 정도 개선시킬 수 있을 것으로 예상하였다.

일반적으로, 조합화학은 약품, 기능성 무기 화합물등과 같은 다양한 물질의 합성을 위해 광범위하게 이용되어 왔으며, 무기 형광재료와 관련해서는, 다수의 화합물들이 소형 기관위에 증착되면서 동시에 합성되는, 박막 형태의 일반적인 고상 조합화학 기법이 주로 채택되어 왔다.²⁻⁶⁾ 그러나 고상 기법의 경우 각 화합물들의 합성량은 적절히 평가되지도 못할 정도로 적으며, 동시에 박막 형태 시료의 특성상 형광 특성은 입자형태로 제조되었을 때의 특성과는 매우 다를 수 있다. 따라서 본 연구에서는 형광 분말의 대량 합성을 위해 액상 조합화학 기법을 실험에 이용하였다. 일반적인 액상 조합화학 기법의 경우 시약들이 개별적으로 각 시료 위치에 이동되며, 따라서 개별 화학 조성들을 통합한 라이브러리의 생성은 상대적으로 그 공정속도 및 정확성에 있어 비효율적이므로, 이러한 단점을 극복하기 위하여, 수백 종의 미량 전구체 용액을 조합판에 고속으로 정확히 전달할 수 있는 주사형 다중 주입 및 이송 시스템을 따로 개발하였다. 그 결과, 현실적으로 특수한 장비의 추가 없이도 어떠한 종류의 분석에도 사용 가능한 상당한 분량의 형광 분말을 고속으로 합성 가능 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 채택된 조합화학 시스템의 전반적인 공정들은 선행 연구 결과들에 보다 상세히 기술되어 있다.⁷⁻¹²⁾ 실험에 사용된 원료 분말들은 다이암모늄수화 인산염(diammonium hydrogen phosphate ($(NH_4)_2HPO_4$))을 제외하고, 모두 Y_2O_3 , Gd_2O_3 및 Tb_4O_7 등과 같은 산화물 형태의 시약을 사용하여 질산(HNO_3)과 증류수(H_2O)를 이용

하여 용해시킨 후 각각의 용액을 컴퓨터 프로그램에 의해 짜여진 조성표에 따라 미리 의도한 대로 구현된 라이브러리와 연결된 컴퓨터 자동제어 용액분사 시스템을 이용하여 $40 \times 80 \times 12$ (가로 \times 세로 \times 높이 : mm)크기에 부피가 0.5 ml인 18개의 구멍이 있는 자체 개발한 조합판(ceramic container)에 각 성분당 정량을 넣었다. 각 용기에 공급된 용액들은 $100^\circ C$ 에서 4시간동안 1차 건조하여 다시 $500^\circ C$ 에서 2시간 추가 건조 및 분쇄 후에 $1000 \sim 1400^\circ C$ 온도 구간에서 질소 분위기하에 2시간동안 열처리하였다. 합성된 전체 조성의 라이브러리 중 일부는 조합판로부터 채취하여 X-선 분말회절기로 결정상을 확인하였고, 주사전자 현미경(SEM)으로 입자형성을 관찰하였다.

소성 후 반응기내의 형광체는 Perkin Elmer사의 Luminescence spectrometer LS 50B를 이용하여 PDP패널 내와 유사한 환경에서 발광 스펙트럼을 측정하기 위해 D_2 램프와 Kr램프가 장착된 조합화학 측정용 VUV PL(Photoluminescence)장치를 이용하여 254 nm와 147 nm로 각각 여기시켜 흡수 및 발광스펙트럼을 측정하였다. 마지막으로, 측정된 형광체의 발광은 방출 스펙트럼과 CIE 조정기법에 기초한 표준 가시 스펙트럼 효율곡선의 곱으로 표시된 값을 적분하여 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인의 과잉첨가(Phosphorous excess)

4성분계 조합 라이브러리 기술을 이용하여 고효율 형광체 개발에 대한 일련의 연구들을 진행한 결과 일차적으로 합성된 $Y(As,Nb,P,V)O_4:Tb^{3+}$ 조성계의 경우 최적 조성에 대한 발광 특성도 PDP 등에 이미 상용화된 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에 비하여 상대적으로 낮다는 사실을 밝혀내었다. 이후 조합화학을 이용한 다음단계의 형광 특성 개선 연구는 $(Y,Gd)(As,Nb,P,V)O_4:Tb^{3+}$ 계에 집중되었으며, $GdPO_4:Tb^{3+}$ 에 근접하는 몇몇 조성의 경우 147 nm 파장의 여기에 의해 높은 형광특성을 보이는 결과를 얻을 수 있었다.⁹⁾ 물론 상술된 결과들은 아직 완전하게 해석되거나 이해되지 못하였으며 그 형광 특성 또한 상업적 견지에서 볼 때 매우 높은 정도의 가능성을 보인다고 할 수는 없으나, 본 연구의 경우 상술된 연구들의 후속 연구로서 판단할 때 $GdPO_4:Tb^{3+}$ 형광체에 대한 계속적인 미세조정 과정의 첫 단계로서의 의미는 충분한 것으로 사료된다.

미세조정을 위해 본 실험에서는 우선 가돌리늄 또는 3가의 인을 3가의 다른 음이온들로 대체하는 대신 3가 인의 조성 분율을 변화시켰으며, 결과적으로 과잉 3가 인이 $GdPO_4$ 의 호스트에서 Tb^{3+} 의 형광 특성을 개선시키는데 매우 유용하다는 것을 밝혀내었다. 즉, Fig. 1은 $(Gd_{0.85}Tb_{0.15})P_xO_8$ 의 발광 특성에 미치는 조성비 x의 영향을 보여주는 데, 형광특성은 조성비 x가 1.13이 될 때까지 직선적으로

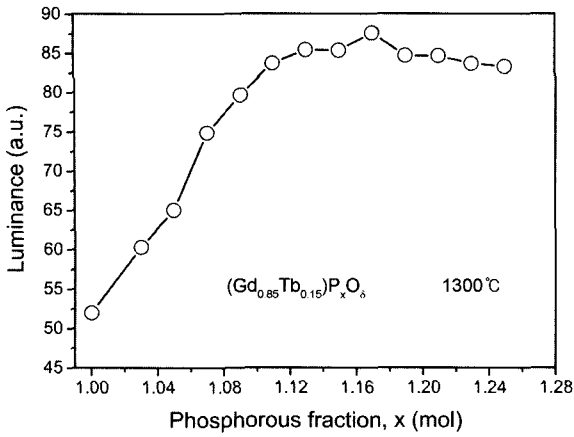


Fig. 1. Luminance at 147 nm as a function of the excess phosphorous in $(\text{Gd}_{0.85}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_x\text{O}_8$ fired at 1300°C .

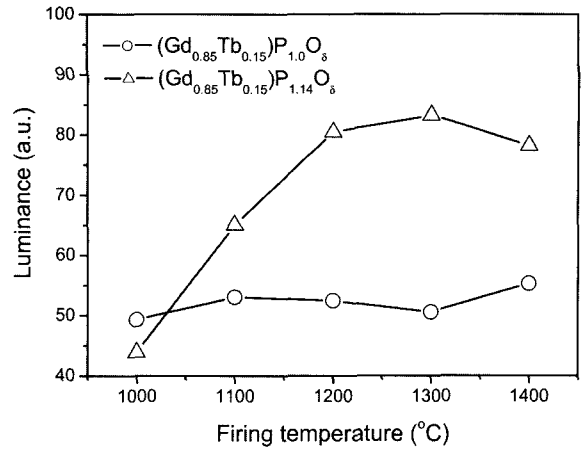


Fig. 3. Luminance at 147 nm as a function of the firing temperature in $(\text{Gd}_{0.85}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.0}\text{O}_8$ and $(\text{Gd}_{0.85}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.14}\text{O}_8$.

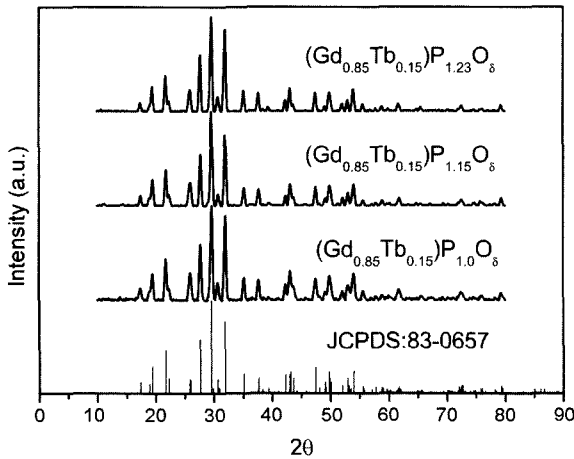


Fig. 2. XRD patterns with respect to the excess phosphorous in $(\text{Gd}_{0.8}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_x\text{O}_8$ fired at 1300°C .

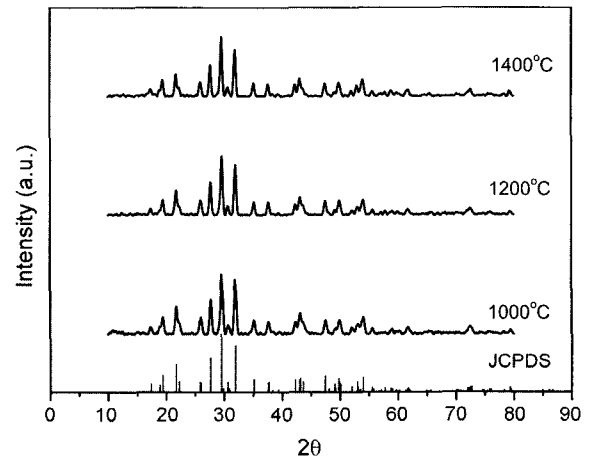


Fig. 4. XRD patterns with respect to the firing temperature in $(\text{Gd}_{0.85}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.14}\text{O}_8$.

증가하다 포화됨을 알 수 있다. 포화된 발광특성은 대략 조성비 x 가 1인 경우에 비해 140% 수준에 해당되나, 과잉 3가 인에 의한 발광량 증가 기구는 아직 명확하지 않다. 다만, X-선 회절 시험결과 3가 인의 함량 변화에 따른 결정구조의 변화는 감지되지 않으므로, 발광량 증가가 결정구조의 변화로부터 기인하지는 않는 것으로 판단된다. Fig. 2는 상술한 인의 조성비 x 에 따른 $(\text{Gd}_{0.85}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_x\text{O}_8$ 의 X-선 회절 결과로서, 각 조성의 회절 패턴들이 정확히 JCPDS의 표준값과 일치하며 조성에 따른 변화는 관찰되지 않음을 알 수 있다. 한편, Fig. 3은 과잉 3가 인을 포함하는 조성과 정확한 조성비의 시료에 대한 열처리 온도에 따른 형광특성으로서, 분석결과 과잉 3가 인을 함유하는 시료의 형광특성은 열처리 온도에 매우 민감하게 의존하는 반면 화학정량 조성비의 시료에 대한 형광 특성은 온도와 무관하게 일정한 값으로 측정되었다.

이러한 과잉 3가 인을 포함하는 형광체의 형광특성 변화 또한 Fig. 4의 열처리 온도에 따른 X-선 회절 패턴분

석 결과를 고려할 때 결정구조 변화와는 무관한 것으로 판단된다. 따라서 3가 인이 화학 정량보다 과잉으로 첨가된 시료에서 나타나는 발광 효율의 증가는 아마도 재료의 외부적인(extrinsic) 요인에서 비롯된 것으로 생각되며, 그 가능성은 크게 다음의 2가지 외적 요소가 그 원인으로 추정 가능하다. 즉, 추가로 첨가된 3가 인이 최종 열처리 동안에 발생할 수 있는 인의 휘발을 대체하는 보상 효과를 일으키거나 또는 합성된 형광체의 최종 입도에 영향을 줄 수 있는 유동 효과 때문으로 생각해 볼 수 있다. 그러나 보상효과의 경우 만약 과잉 3가 인들이 3가의 인 휘발에 대한 보상효과로 작용하여 발광특성을 개선시킨다면, 열처리 온도 변화에 따른 발광 효율의 변화는 온도 증가에 따라 오히려 감소해야만 한다. 또한 화학적으로 정량이 첨가된 시료의 경우에도 Fig. 3에서 살펴볼 수 있듯이 열처리 온도 변화가 발광 특성에 별다른 영향을 미치지 못하므로 합성 중에 발생하는 인의 휘발 효과는 크지 않다는 것을 알 수 있다. 반면에 유동 효과의 경우 의

부적인 요소들 입자 크기, 형태, 표면상태 등이 용제 효과에 영향을 미칠 수 있으며 결과적으로 발광 효율에 매우 큰 변수로 작용할 수 있을 것으로 추측할 수 있다. 효율 증가 기구를 밝히기 위하여, 1200°C에서 열처리된 Fig. 3의 과잉 첨가 및 정량 시료에 대한 주사 전자 현미경 관찰을 시도하였다. 비록 본 논문에서는 관찰된 미세조직 결과를 보이지는 않았으나 그 결과들을 요약하면 다음과 같다. 우선, 같은 온도에서 열처리된 과잉 첨가 및 정량 시료의 경우 명확한 조직상의 차이를 발견할 수 없었다. 1300°C에서 열처리된 시료는 0.5 μm 이하의 불규칙한 모양의 입자들로 구성되어 있으나 3-5 μm 크기에 해당되는 다수의 집괴 형태에 해당되는 입자들도 관찰되었다. 그러나, 과잉 첨가 및 정량 시료 모두 열처리 온도가 올라갈수록 입도 크기가 줄어들었으므로, 열처리 온도가 합성된 입자 크기에 명확히 영향을 미치는 것이 관찰되었다. 이러한 결과는 과잉 첨가 시료의 경우 유효효과가 어느 정도 존재함을 알려주는 증거이나, 문제는 정량 첨가 시료의 경우에도 이러한 입자 효과가 나타나며, 오히려 열처리 온도에 따른 입도 의존도가 더욱 크게 나타난다는 점이다. 결론적으로 입도나 입자의 모양을 이용한 해석은 Fig. 3의 형광 효율 증가에 대한 명확한 해답이 아니며, 정확한 기구는 아직 완전히 밝혀지지 않은 상태로, 추후 계속적인 연구가 필요한 것으로 생각된다.

한편, Tb³⁺ 농도가 형광특성에 미치는 영향을 조사하여 보았다. 조사결과, Fig. 5에서 살펴 볼 수 있듯이 형광특성은 전형적인 농도 구배에 따른 형광 특성으로서 기존의 실험에 사용한 0.15 mol 농도가 최적 조성에 근접해 있음을 알 수 있다. 그러나 절대적인 발광량은 임계 조성인 0.17 mol Tb³⁺ 조성의 경우에도 YAG:Tb³⁺ 또는 YPO₄:Tb³⁺ 형광체에 비해 상대적으로 적은 값이 측정되었다. 그런데, 현재와 같이 하나의 활성체가 격자 내에서의 에너지 싱크에 도달되어 다른 활성체로의 에너지 전환이 발

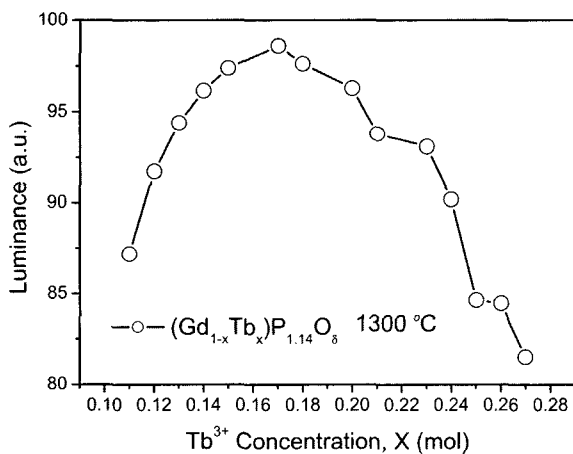


Fig. 5. Concentration quenching in terms of the Tb³⁺ luminance at 147 nm in (Gd_{1-x}Tb_x)P_{1.14}O₈.

생되는 경우에, 농도 구배 변화로부터 임계거리(RO)를 계산할 수 있다.¹⁵⁾ 사실 임계거리(R₀)는 활성화 이온인 제공자로부터 격자내 수용자리 사이의 임계 분리 값에 해당되며, 임계거리에서의 비-복사 속도는 내부의 단일 이온의 완화 속도와 동일해진다. 그러나 Blasse¹⁵⁾는 임계 조성 하에서 가장 가까운 활성화 이온들 사이의 평균적인 최단 거리는 임계 거리 R₀와 같아진다고 가정하였다. R₀는 다음 식에 의해 계산될 수 있으며,

$$R_0 = 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3}$$

위 식에서 x_c는 임계 농도, N은 GdPO₄ 단위정 (Tb³⁺은 Gd³⁺ 자리에만 도입된다고 가정하였음.)내의 Gd³⁺ 이온의 수, V는 단위정의 체적(276.3910⁻³⁰ m³)¹⁶⁾을 나타낸다. 위 식을 사용하여 계산된 임계거리는 임계 조성인 0.17 mol Tb³⁺ 농도의 경우에 약 9.2 Å이 얻어졌다.

3.2. 가돌리늄-이트륨 계

소량의 가돌리늄을 이트륨으로 치환하는 경우 147 nm 파장의 여기 조건 하에서 형광 효율의 증가에 보다 유리하였다. Fig. 6은 254 및 147 nm 파장의 광원을 이용해 조합화학 기법에 의해 합성된 전체 조성의 라이브러리에 대한 발광 정도를 나타낸 2차원 도면으로, 흰색에 가까울수록 발광량이 증가되도록 표시하였다. 그림에서 수평축은 가돌리늄을 대체한 이트륨의 분율을, 수직 축은 3가 인의 분율이며, 254 nm 및 147 nm 파장의 여기원에 의한 발광 도면은 모두 비슷한 영역에서 가장 높은 형광특성을 보이는 유사한 결과를 나타내었다. 다만 전체적인 발광량의 비교에서는 254 nm 파장에 비해 147 nm 파장에 의한 여기결과가 보다 뛰어나므로 본 논문에서는 실용적인 관점에서 후자에 의한 여기 특성에 대해서만 논의하였다.

Fig. 6에서 이트륨이 첨가된 경우에도 과잉 3가 인의 형

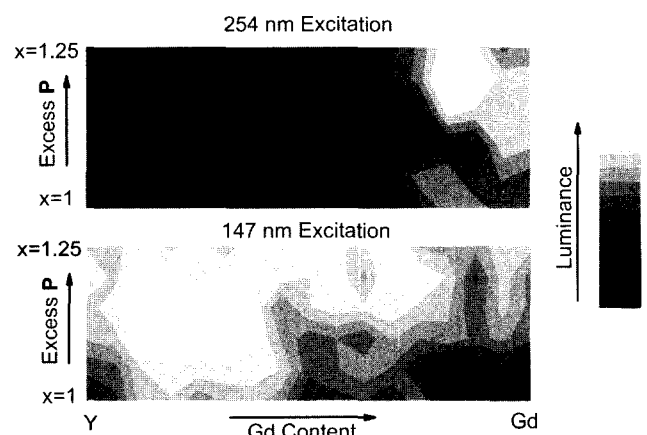


Fig. 6. Combinatorial library of Gd-Y-P system in terms of luminance at 254 nm and 147 nm.

광특성에 대한 효과가 나타났으며, 그 경향은 전체 Y-Gd 영역에서 3가 인의 증가에 따라 형광능이 증가되는 Fig. 1과 유사한 특징을 보였다. 사실, Y-Gd 영역에서 가장 밝은 형광특성은 $(\text{Gd}_{0.74}\text{Y}_{0.11}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$ 조성 영역에서 얻어졌으며 10% 정도의 가돌리늄을 이트륨으로 대체함에 따라 대략 15% 정도의 밝기 증가가 나타났다. 이러한 조성 치환에 따른 형광 특성 개선에 대한 명확한 이유는 아직 밝혀지지 못하였으나, 모체로부터 Tb^{3+} 이온으로의 에너지 전환 경로가 YPO_4 상의 출현에 의해 발생되기 때문으로 추측하고 있다. Fig. 7은 Y-Gd 영역중 최적 조성 $(\text{Gd}_{0.74}\text{Y}_{0.11}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$ 에 대한 구성상들을 조사하기 위하여 X-선 분석을 수행한 결과이다. Fig. 7에서 YPO_4 상의 주 회절 피크는 GdPO_4 상의 회절 피크와 거의 일치하여 서로 구분하기가 불가능한 반면, YPO_4 상의 존재는 여기 스펙트럼에 의해 확인 되었다. Fig. 8은 Y-Gd 2원계 조성 중에서 4가지의 대표적인 시료를 채취하여 Tb^{3+} 방출($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$)시에 발생하는 여기 스펙트럼을 관찰한 결과이다.

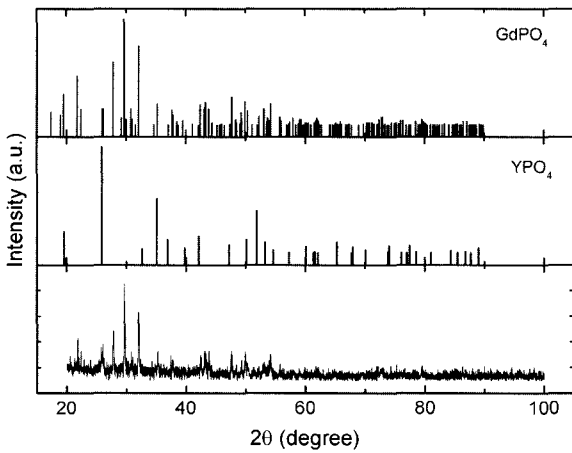


Fig. 7. XRD pattern of $(\text{Gd}_{0.74}\text{Y}_{0.11}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$ along with the JCPDS standard data of GdPO_4 and YPO_4 .

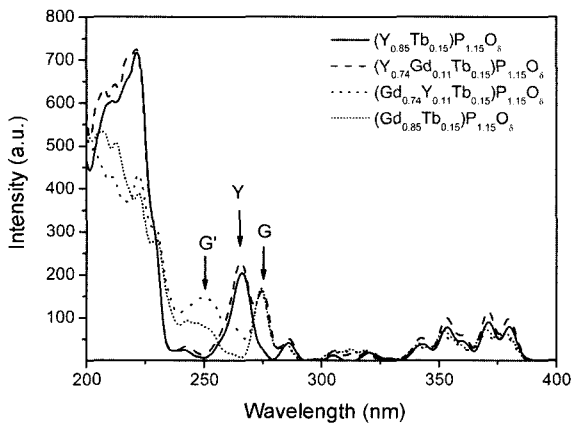


Fig. 8. Excitation spectra of Tb^{3+} emission ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) in $(\text{Gd}_{0.85}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$, $(\text{Gd}_{0.74}\text{Y}_{0.11}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$, $(\text{Y}_{0.74}\text{Gd}_{0.11}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$ and $(\text{Y}_{0.85}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$.

Fig. 8에서 300에서 400 nm 사이의 피크들은 내부 4f 전자 셸에서의 전이로부터 발생되며, 동 범위 내에서 YPO_4 와 GdPO_4 피크 사이에 큰 차이는 관찰할 수 없었다. 반면에 300 nm 이상에서 몇 개의 강한 피크들이 보이는데, 이들 중 G 및 G' 피크 2가지는 가돌리늄으로부터, Y는 이트륨의 존재때문에 발생된 피크였다. 일반적으로 이러한 Y 및 G로 표시된 피크들은 4f-5d 전자궤도 사이의 에너지 전이때문에 발생되며 5d 궤도 전자가 관여하는 결정장 효과(crystal field effect)에 의해 크게 좌우된다. YPO_4 와 GdPO_4 의 결정구조는 서로 다르므로^{16,17)} Y 및 G 피크 사이에 파장 차이가 발생하는 것은 당연하나, G' 피크의 결정은 다소 모호한 점이 있다. 왜냐하면 4f-5d 전자간 전이 또는 Gd-O의 대전 전이역에 의해 발생할 수 있기 때문이다. 여하간 G' 피크의 경우 254 nm 여기하에서 형광 효율을 판단하는 결정적인 역할을 하며, Fig. 8에서 G' 피크의 상대적인 높이가 Fig. 6의 조합 라이브러리에 대한 254 nm 여기 실험결과와 정확히 일치한다. 또한 YPO_4 의 모체에 의한 주 흡수단은 GdPO_4 보다 다소 높은 에너지 값을 가진다.

한편, Fig. 8의 여기 스펙트럼은 147 nm 여기 조건에서 형광 효율에 대한 직접적인 정보를 줄 수 없으므로, $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼을 진공 자외선 조건에서 측정하여, $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체가 146 nm 파장 근처에서 주목할 정도의 에너지 흡수를 일으킨다는 사실을 발견하였다.¹⁴⁾ 그러나, 동일 조건에서 Gd를 포함하는 화합물들의 여기 스펙트럼은 Gd^{3+} 이온 방출 시 발생하는 간섭 효과 때문에 측정이 불가능하다. 다만 진공 자외선 영역에서 높은 수준의 흡수가 일어날 것이라는 점은 Fig. 8에서 관찰된 220 nm 파장 영역에서부터 높은 에너지 쪽으로 증가되는 경향으로부터 경험적으로 미루어 짐작할 수 있다.

3.3. 최대 형광 효율

지금까지의 결과들을 종합해 볼 때, 조합화학 공정을 거쳐 얻어질 수 있는 최적 조성은 $(\text{Gd}_{0.74}\text{Y}_{0.11}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$ 로 결정되었다. Fig. 9는 동 조성에 대한 147 nm 파장의 광원 하에서 여기된 발광 스펙트럼과 일본 Nemoto사에서 상업적 목적으로 제조된 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 스펙트럼을 함께 평가한 결과이다. 평가 결과를 표준 시각 스펙트럼 효율 곡선을 도입하여 각 시료에 대한 형광 효율을 계산한 결과, $(\text{Gd}_{0.74}\text{Y}_{0.11}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$ 의 형광 특성은 상용 제품인 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 보다 5% 정도 상회하였다. 인산염 계를 기초로 한 동 조성의 형광체를 고상 반응 기법으로 제조된 잘 알려진 $\text{YBO}_3:\text{Tb}$ 형광체와 비교한 결과도, $(\text{Gd}_{0.74}\text{Y}_{0.11}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$ 형광체의 경우에 20% 이상 높은 형광 효율을 나타내었다. 더욱이, $(\text{Gd}_{0.74}\text{Y}_{0.11}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$ 형광체의 경우 상용화된 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 형광체에 비해 잔광 특성도 뛰어났다. Fig. 10은 상술한 $(\text{Gd}_{0.74}\text{Y}_{0.11}$

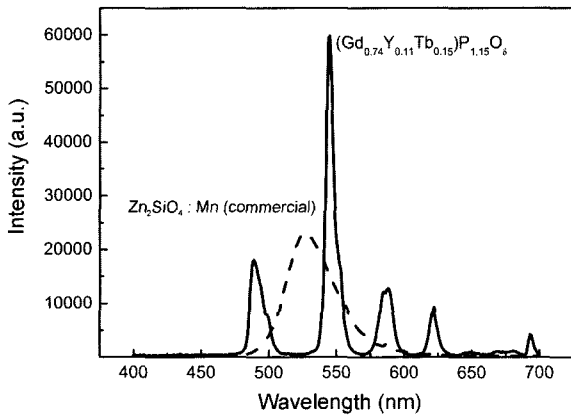


Fig. 9. Emission spectrum of $(\text{Gd}_{0.74}\text{Y}_{0.11}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$ and $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphors excited at 147 nm.

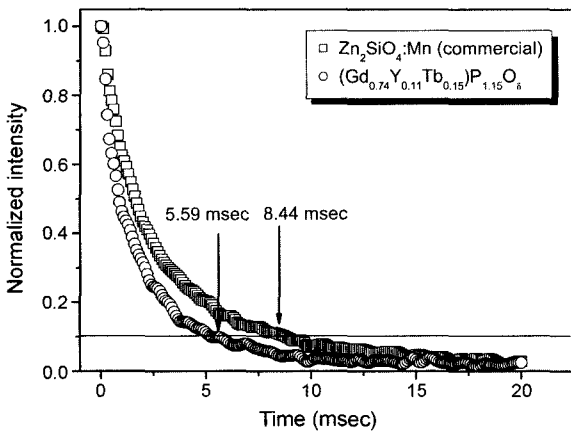


Fig. 10. Decay curves of $(\text{Gd}_{0.74}\text{Y}_{0.11}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$ and $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphors. Arrows indicate 10% decay time.

$\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$ 및 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 잔광 곡선들로부터 각 조성에 대해 여기 후 10% 이하로의 감쇠에 필요한 시간을 각각 표시하였다. 이러한 10% 이하로의 감쇠 시간은 실용화 면에서 매우 중요하며, 실제 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 형광체의 경우 긴 잔광 시간이 심각한 단점으로 취급되고 있다.¹⁸⁾ 상대적으로 $(\text{Gd}_{0.74}\text{Y}_{0.11}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$ 형광체의 경우에 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 형광체에 비해 잔광 특성이 우수하며, 현 수준에서의 상업적 요구에도 근접하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 용액 조합 화학 기법을 이용하여 인산염 계에 기초한 새로운 Tb^{3+} 여기형 녹색 형광체 개발을 시도 하였다. 상술한 목적을 달성하기 위하여 2가지 접근 방법이 채택되었는데, 첫째, 화학적으로 정량인 가돌리늄 인산염 대신 과잉 3가 인산이 첨가된 조성을 형광체로 개발하기 위하여 탐색하였다. 두번째로는, 과잉 3가 인산 첨가 조성을 유지한 채로 가돌리늄의 일정분율을 이트륨으

로 치환하여 보았다. 실험결과 최적 형광체 조성은 $(\text{Gd}_{0.74}\text{Y}_{0.11}\text{Tb}_{0.15})\text{P}_{1.15}\text{O}_8$ 이었으며, 결과적으로 상용화된 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 형광체에 비해 VUV 여기 상태에서 상대적으로 높은 형광 효율을 나타내었다. 따라서 Tb이 첨가된 인산염의 경우 PDP 등에서 녹색계 형광체로 사용되고 있는 망간 함유형 녹색 형광체들을 대체하여 사용될 수 있을 것으로 사료되며, 형광체의 잔광특성 향상에도 기여할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-000-00203-0)지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. S. Shionoya and W. M. Yen, "Phosphor Handbook," CRC Press, Boca Raton (2000).
2. G. Briceno, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, and X.-D. Xiang, "Class of Cobalt Oxide Magnetoresistance Materials Discovered with Combinatorial Synthesis," *Sci.*, **270** 273-75 (1995).
3. S. M. Senkan, "High-Throughput Screening of Solid-State Catalyst Libraries," *Nature*, **394** 350-53 (1998).
4. E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, and X. D. Wu, "A Combinatorial Approach to the Discovery and Optimization of Luminescent Materials," *Nature*, **389** 944-48 (1997).
5. E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. McFarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, and X. D. Wu, "A Rare-Earth Phosphor Containing One-Dimensional Chains Identified through Combinatorial Methods," *Sci.*, **279** 837-39 (1998).
6. X.-D. Sun, K.-A. Wang, Y. Yoo, W. G. Wallace-Freedman, C. Gao, X.-D. Xiang, and P. G. Schultz, "Solution-Phase Synthesis of Luminescent Material Libraries," *Adv. Mater.*, **9** [13] 1046-49 (1997).
7. K.-S. Sohn, C. H. Kim, J. T. Park, and H. D. Park, "Optimization of Red Phosphor for Plasma Display Panel by the Combinatorial Chemistry Method," *J. Mater. Res.*, **17** [12] 3201-05 (2002).
8. J. M. Lee, J. G. Yoo, D. H. Park, and K.-S. Sohn, "A Search for Red Phosphors Using Genetic Algorithm and Combinatorial Chemistry," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [12] 1170-76 (2003).
9. K.-S. Sohn, I. W. Jeon, H. Chang, S. K. Lee, and H. D. Park, "Combinatorial Search for New Red Phosphors of High Efficiency at VUV Excitation Based on the YRO_4 (R=As, Nb, P, V) System," *Chem. Mater.*, **14** [5] 2140-48 (2002).
10. C. H. Kim, S. M. Park, J. G. Park, H. D. Park, K.-S. Sohn, and J. T. Park, "Combinatorial Synthesis of Tb-Activated Phosphors in the $\text{CaO-Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ System," *J. Electrochem. Soc.*, **149** H21 (2002).
11. E. S. Park, Y. Y. Choi, K.-S. Sohn, C. H. Kim, and H. D.

- Park, "Synthesis of Barium Hexaaluminate Phosphors Using Combinatorial Chemistry," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [2] 134-39 (2000).
12. K.-S. Sohn, E. S. Park, C. H. Kim, and H. D. Park, "Photoluminescence Behavior of $\text{BaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}$ Phosphor Prepared by Seudocombinatorial Chemistry Method," *J. Electrochem. Soc.*, **147** [11] 4368-73 (2000).
 13. T. Hayakawa, N. Kamata, and K. Yamada, "Visible Emission Characteristics in Tb^{3+} -Doped Fluorescent Glasses Under Selective Excitation," *J. Lumin.*, **68** [2/4] 179-86 (1996).
 14. K.-S. Sohn, Y. Y. Choi, H. D. Park, and Y. G. Choi, "Analysis of Tb^{3+} Luminescence by Direct Transfer and Migration in YPO_4 ," *J. Electrochem. Soc.*, **147** [6] 2375-79 (2000).
 15. G. Blasse and A. Bril, "Luminescence of Phosphors Based on Host Lattices ABO_4 ," *J. Chem. Phys.*, **50** [7] 2974-80 (1969).
 16. D. F. Mullica, D. A. Grossie, and L. A. Boatner, "Coordination Geometry and Structural Determinations of SmPO_4 , EuPO_4 , and GdPO_4 ," *Inorg. Chim. Acta.*, **109** [2] 105-10 (1985).
 17. W. O. Milligan, D. F. Mullica, G. W. Beall, and L. A. Boatner, "Structural Investigations of YPO_4 , ScPO_4 , and LuPO_4 ," *Inorg. Chim. Acta.*, **60** [1] 39-43 (1982).
 18. B. Cho, T.-S. Hwang, K.-S. Sohn, H. D. Park, and H. Chang, "The Photoluminescence and Decay Time of the Green Phosphor $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn, Mg}$," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [10] 1101-06 (1998).