

Tm³⁺ 도핑에 따른 YTa₇O₁₉의 형광특성

류 호 진 · 박 희 동

한국화학연구소 화학소재연구단
(1997년 3월 28일 접수, 1997년 6월 9일 채택)

Luminescence Properties of YTa₇O₁₉ doped with Tm³⁺

Hojin Ryu and Hee-Dong Park

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-606, Korea
(Received March 28, 1997, Accepted June 9, 1997)

요 약 : 본 연구에서는 고상반응에 의하여 Tm³⁺를 도핑한 YTa₇O₁₉를 제조하고, 이들에 대한 빛발광 특성을 조사하였다. 시료의 특성평가에는 XRD, SEM 및 PL을 사용하였다. 359 nm의 여기하에서, Tm³⁺를 도핑한 YTa₇O₁₉의 발광 스펙트럼은 455 nm에서 피크를 나타내며, 매우 좁은 발광밴드를 갖는 청색 형광체가 얻어졌다. YTa₇O₁₉의 최대발광강도는 Tm³⁺의 농도를 0.12몰 도핑하였을 때 얻어졌으며, 이는 발광강도의 농도퀀칭과 관련이 있다.

Abstract : Samples of YTa₇O₁₉ doped with Tm³⁺ were prepared using the solid state reaction method to investigate their photoluminescence characteristics. The samples were identified by XRD and SEM, and the optical measurement was also carried out. Under 359 nm excitation, YTa₇O₁₉ doped with Tm³⁺ exhibited a narrow-band blue emission, at about 455 nm. The maximum emission intensity was obtained at YTa₇O₁₉ doped with 0.12 mole Tm³⁺. This revealed the concentration quenching of emission intensity.

1. 서 론

최근 연구개발 중인 high vision TV 및 projection형 대형 TV 등은 고전류밀도의 전자선에 의해 형광체층을 여기시킬 필요성이 있기 때문에, 고전류밀도에서의 휘도포화(brightness saturation) 현상을 줄여야 한다[1]. 그런데 현재 사용되고 있는 칼라 TV CRT용 형광체에서, 청색발광을 나타내는 ZnS:Ag, Cl은 적색발광을 나타내는 Y₂O₃:Eu에 비해 고전류밀도 하에서의 휘도포화현상이 잘 일어난다. ZnS:Ag, Cl은 휘도포화현상의 문제 이외에 발광 스펙트럼의 폭이 매우 넓으며, 유화물이기 때문에 장시간 사용할 경우에 화학적 안정성에 문제가 생긴다. 따라서, 발광중심으로서 희토류 이온을 사용하며, 모결정이 화학적으로 안정한 산화물을 사용한 새로운 고휘도의 청색 형광체의 개발이 필요하다.

청색발광을 낼 수 있는 희토류이온으로 Tm³⁺, Ce³⁺, Eu²⁺가 알려져 있다[2]. 이 중에서도 Tm³⁺는 5s²5p² 전자에 의해 결정장 내에 있던 4f 전자간의 천이만이 발광이 되기 때문에 스펙트럼은 매우 좁은 밴드를 갖게 될 것이 기대된다. 한편, 복합 tantalates의 다양한 결정구조에 관해서 많은 주목을 받아 왔으며, 희토류이온을 도핑한 복합 tantalate는 발광재료로서의 가

능성에 대하여 보고되고 있다[3].

본 논문에서는 고상반응법으로 YTa₇O₁₉에 Tm³⁺를 도핑하여 발광 스펙트럼의 폭이 매우 좁은 고휘도의 청색 형광체를 개발한 연구결과에 관해서 보고한다.

2. 실험

출발원료로서는 일본의 고순도화학연구소사의 Y₂O₃(99.99%) 분말, Ta₂O₅(99.9%) 분말 및 Tm₂O₃(99.9%) 분말을 사용하였다. R₂O₃(R = Y, Tm)과 Ta₂O₅를 화학양론비가 되도록 평량한 2g의 원료를 마노 유발을 사용하여 충분히 혼합하였으며, 이때 분말의 비산방지과 보다 효과적인 혼합을 위하여 아세톤 중에서 행하였다. 혼합된 분말을 건조한 후, 고순도 알루미늄나 보트에 넣어, 수평형 관상로를 사용하여 공기 중에서 800℃로 6시간 동안 하소하였다. 이때 얻어진 혼합분말을 사용하여 100 MPa의 압력 하에서 원판형의 pellet을 성형하였다. 성형체를 1500℃에서 24시간 동안 공기 중에서 소결하였다. 이를 충분히 분쇄하여 성형 후, 전과 같은 조건에서 소결을 2회 반복하여 Y_{1-x}Tm_xTa₇O₁₉(0 ≤ x ≤ 0.3) 형광체를 제조하였다.

출발원료 및 생성물의 상확인인 CuK_α를 선원(Ni filter)으로

사용한 분말 X선회절기(Model DMAX-33, RIGAKU 社製)를 사용하여 행하였다. 분말시료의 크기 및 형상은 주사전자현미경(JSM 840, Jeol 社製)을 사용하여 관찰하였다. 시료의 발광 및 여기 스펙트럼은 螢光分光光度計(Model LS50, Perkin Elmer 社製)로 측정하여 얻었다. 0.3 g 이상의 분말시료를 용융 실리카 창을 갖는 원형 셀 홀더에 위치시키고, 시료에 대하여 펄스 제는 방전 램프로부터 359 nm radiation을 가지고 여기시켰다. 이때의 발광파장은 700 nm/min의 주사속도로 400 nm에서 600 nm까지 주사하여 얻었다. 한편, 여기 스펙트럼의 측정에 있어서, 여기파장은 700 nm/min의 주사속도로 300 nm에서 400 nm까지 주사하여 얻었다. 이때의 발광파장은 455 nm로 고정시켜 행하였다.

3. 결과 및 고찰

YTa_7O_{19} 는 $CeTa_7O_{19}$ 와 같은 형태의 결정구조를 가지는 층상 복합산화물이다[4]. 한편, Y^{3+} 와 Tm^{3+} 의 이온반경은 각각 0.1015 nm와 0.099 nm로 매우 유사하다. 따라서, Y^{3+} 자리를 Tm^{3+} 이온이 치환하기가 용이하다. Fig. 1은 1500°C에서 24시간 소결한 후, 분쇄 및 재소결을 2회 반복하여 합성한 $Y_{0.88}Tm_{0.12}Ta_7O_{19}$ 의 X선회절패턴을 나타낸 것이다. 이 시료에 있어서 결정상의 주요한 피크는 이 그림에 나타낸 바와 같이 육방정계로서 면지수를 붙일 수 있다. 이는 시료가 Rossel과 Scott[5]이 보고한 바와 같이, 화학양론적 YTa_7O_{19} 로 대부분 구성되어 있는 것을 의미한다. 그러나, YTa_7O_{19} 의 미소한 회절 피크가 나타나는 것을 알 수 있었다. 이 피크는 불완전한 고상 반응에 의하여 생성된 것으로 생각할 수 있다. 이와 같은 피크의 회절강도는 소결온도 및 소결 반복횟수의 증가에 따라 YTa_7O_{19} 의 생성상이 많아짐으로 점점 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 2는 원료혼합분말 (a) 및 소결한 $Y_{0.88}Tm_{0.12}Ta_7O_{19}$ 분말 (b)의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 이 사진에서 알 수 있듯이, 원료분말은 입자크기가 약 0.5 μm 정도로 미세하며, 불규칙한 형상을 갖고 있다. 한편, 소결과정을 거친 분말의 평균입경은 약 1.5 μm 이 되었다. 따라서, 소결하는 동안 일반적인 세라믹의 소결과정에서 일어나는 입자성장이 $Y_{0.88}Tm_{0.12}Ta_7O_{19}$ 시료에서도 일어나 입자가 조대하게 됨을 알 수 있었다. 이와 같은 소결 후의 입자크기 및 형상의 결과는 $Y_{1-x}Tm_xTa_7O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체에 있어서 Tm^{3+} 의 농도에 따라 거의 변화가 없었다.

Fig. 3은 $Y_{0.88}Tm_{0.12}Ta_7O_{19}$ 분말을 실온에서 측정된 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. YTa_7O_{19} 에서 Tm^{3+} 이온은 매우 sharp한 발광준위를 보였다. 즉, 여기 및 발광 스펙트럼은 매우 좁은 밴드를 갖는 형태로 나타났다. 여기 스펙트럼은 기저상태인 3H_6 에서 여기상태인 1D_2 로의 천이를 나타내는 359 nm에서의 피크를 갖는 전형적인 Tm^{3+} 밴드와 잘 일치한다. 한편, 발광 스펙트럼은 약 455 nm에서 피크를 갖으며, Tm^{3+} 의 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 천이특성에 의한 매우 좁은 밴드의 청색발광을 나타냈다. 결과적으로, 본 시료에서 나타난 청색발광은 Tm^{3+} 발광 자체만에 의하여 일어난 것으로 볼 수 있다. 따라서, 본 연구에서 얻어진 시료는 발광강도 및 색순도가 우수한 청색 형광

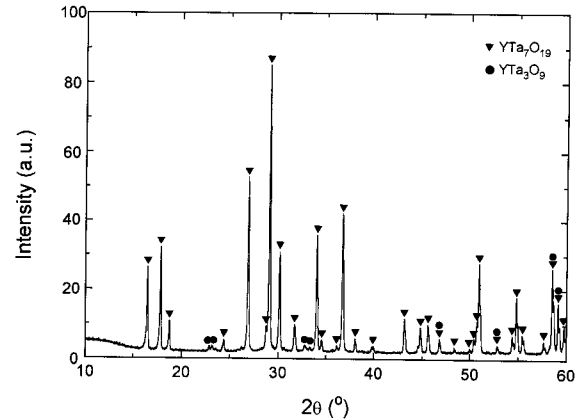


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $Y_{0.88}Tm_{0.12}Ta_7O_{19}$.

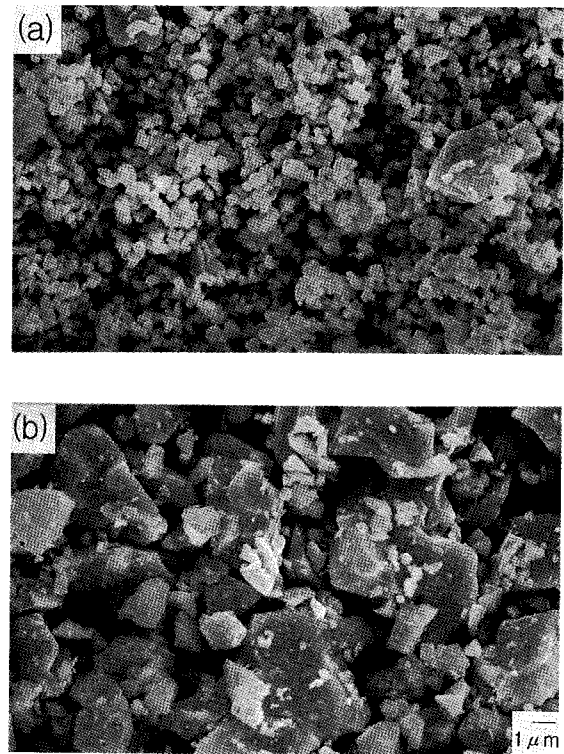


Fig. 2. Scanning electron microphotographs of the powder mixtures :

- (a) raw powder mixture (Y_2O_3 , Ta_2O_5 , Tm_2O_3)
- (b) sintered powder sample ($Y_{0.88}Tm_{0.12}Ta_7O_{19}$).

체가 됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 Tm^{3+} 의 도핑량의 변화에 따른 $Y_{1-x}Tm_xTa_7O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 시료의 발광 스펙트럼의 결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 고상반응에 의해 합성된 $Y_{1-x}Tm_xTa_7O_{19}$ 는 Tm^{3+} 의 농도변화에 따라 발광피크(455 nm)의 변화는 없었으며, 발광강도가 최대가 되는 농도는 $x = 0.12$ 가 되었다.

이와 같은 발광퀀칭의 임계농도는 적절한 킬러 위치로 향한 에너지 이동의 시작을 의미한다. 따라서, 모결정인 YTa_7O_{19} 에

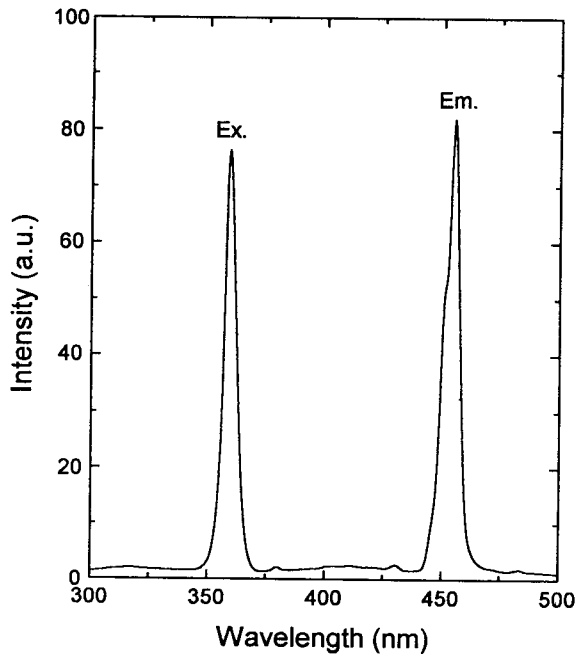


Fig. 3. Excitation and emission spectra of Y_{0.88}Tm_{0.12}Ta₇O₁₉.

Tm³⁺이 0.12몰 이상 도핑되었을 경우에는 농도퀀칭효과가 일어나, 발광강도의 감소현상을 보였다.

본 연구에서는 비교적 제조하기 어려운 청색발광 형광체를 일반적인 세라믹 공정에 의해 발광강도가 매우 높으며, 색순도가 우수한 안정된 산화물계인 Y_{1-x}Tm_xTa₇O₁₉ 청색 형광체를 제조한 결과를 보고하였다.

4. 결 론

고상반응에 의하여 Y_{1-x}Tm_xTa₇O₁₉(0 ≤ x ≤ 0.3) 청색 형광체를 제조하였으며, 제조된 시료에 대하여 빛발광분석, X선회절분석 및 주사전자현미경 등을 통해 특성을 평가하였다.

본 연구를 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 원료분말을 혼합하여 1500℃에서 소결함에 따라 결정성이 우수한 육방정계의 Y_{1-x}Tm_xTa₇O₁₉(0 ≤ x ≤ 0.3)을 얻을 수가 있었다.

2) 359 nm 여기 하에서 Tm³⁺ 도핑한 YTa₇O₁₉ 형광체는 455

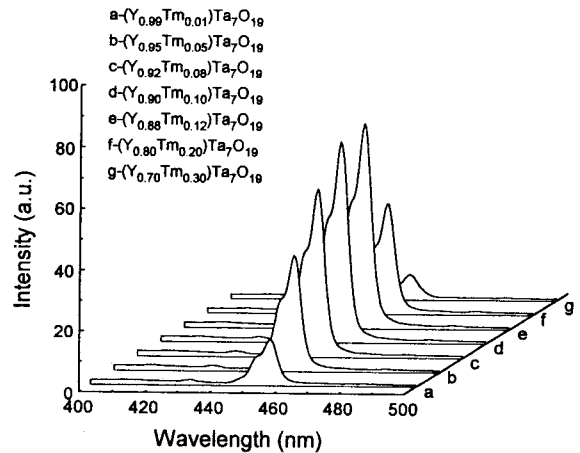


Fig. 4. Emission spectra of Tm³⁺-doped YTa₇O₁₉ as a function of Tm³⁺ concentration.

nm에서 피크를 가지며, 매우 좁은 밴드를 갖는 빛발광 스펙트럼을 나타내었다. Tm³⁺의 도핑량이 0.12몰인 YTa₇O₁₉의 경우에 최대발광강도를 나타내었으며, 이는 농도퀀칭과 관련될 수 있다.

감 사

본 연구는 과학기술처의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Y-P. Hong and K. Dwight, *Mater. Res. Bull.*, **9**, 1661(1974).
2. 足立 吟也, “希土類物語”, 3th ed., **26**, 産業図書株式會社, 東京(1995).
3. G. Blasse, *Struct. Bonding*, **42**, 1(1980).
4. B. M. Gatehouse, *J. Solid State Chem.*, **27**, 209(1979).
5. H. J. Rossell and H. G. Scott, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 1231(1976).