

The luminescent characteristics of $(Y,Gd)_2O_2S : Eu$ for FED

B.H. Lee and J.I. Choe[†]

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received February 10, 2003)

(Accepted April 30, 2003)

Abstract The red emitting phosphors for low voltage cathode luminescent, fine $(Y,Gd)_2O_2S : Eu$ powders were synthesized and investigated the effect of Gd^{3+} as sensitizer at variety of sintering temperature. The highly intense emission line of $(Y,Gd)_2O_2S : Eu$ at 627 nm is attributed in the transition from 5D_0 to 7F_2 energy levels. It showed the maximum value at the doping level of 5 mole% of Gd^{3+} at 950°C of sintering temperature and then, it was degraded rapidly. The mean particle size of $(Y,Gd)_2O_2S : Eu$ was obtained around 1 μm and the cathode luminescent properties of $(Y,Gd)_2O_2S : Eu$ were better than those of $Y_2O_2S : Eu$.

Key words Luminescent characteristics, $(Y,Gd)_2O_2S : Eu$ powder, Emission line, Sensitizer, Transition, Energy level, Sintering temperature

FED용 $(Y,Gd)_2O_2S : Eu$ 형광체 합성 및 발광특성에 관하여

이병호, 최진일[†]

단국대학교 신소재공학과, 천안, 330-714

(2003년 2월 10일 접수)

(2003년 4월 30일 심사완료)

요 약 FED용 적색형광체인 $(Y,Gd)_2O_2S : Eu$ 분말의 합성과 부활성제로서의 Gd^{3+} 의 영향과 이에 따른 미세조직의 변화 및 저전압 발광특성등이 다양한 소결온도에서 조사되었다. 311 nm의 여기파장을 이용시 발광은 627 nm에서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이에 의해 일어남이 관찰되었고 Gd^{3+} 5 mole%, 950°C 소결에서 가장 높은 발광휘도를 나타냈으며 Gd^{3+} 5 mole% 이상에서는 농도소광현상이 일어났다. 소결 후의 평균입자크기는 약 1 μm 이었으며 $(Y,Gd)_2O_2S : Eu$ 의 발광효율이 $Y_2O_2S : Eu$ 보다 우수한 것으로 나타났다.

1. 서 론

Field Emission Display는 강한 전기장이 작동시 전자가 튀어나오는 전계방출 현상을 이용한 것으로, 구성하는 최소단위는 극히 미세한 3극 진공관 형태와 같다. 즉 소자의 tip부분에 충분한 전압이 인가되면 전자들이 터널링효과에 의해 외부로 방출되고 게이트 전극을 통과하면서 가속되어 수백 볼트의 전압이 걸려있는 형광체 화소에 전자들이 충돌하게 되면 이 에너지에 의해 형광체 내의 특정원소내에 있는 전자들이 여기 되었다가 떨어지면서 발광하므로 휘도가 우수한 뿐 아니라 동작속도가 빠르고 온도영역이 넓어 대형 TV화면, solar concentration 및 fiber optics 분야 등에서 PDP와 CRT의 특징을

고르게 갖추고 있어 차세대 평판 디스플레이로 각광받고 있다[1, 2] 그런데 $(Y,Gd)_2O_2S : Eu$ 는 기존의 FED용 적색형광체(YVO_4 , Y_2O_3 , $LaPO_4$, La_2O_3) 중 1 kV 이하의 전압에서 가장 높은 발광 특성을 보이는데 이것은 host 물질로서의 Y_2O_2S 에 대해 Eu^{3+} 의 charge-transfer의 흡수밴드가 보다 낮은 charge-transfer 에너지 상태로 존재하는 것에 기인한다. 즉 에너지준위 사이의 전자적 전이는 낮은 에너지 상태일수록 공유결합도가 증가하며 공유결합이 증가하면 전자사이의 작용이 감소할 뿐 아니라 전자들은 좀더 확장된 orbital을 이루기 때문이다[3]. 또 $Y_2O_2S : Eu$ 분체 제조는 고상반응법, 연소합성법 및 침전법 등이 있으며[4] 최근에는 나노기술과 관련시켜 EDTA와 같은 유기화합물을 첨가하여 침전법으로 나노 크기의 $Y_2O_3 : Er$ 형광체를 제조한 보고[5]도 있다. 이러한 방법들 중 화학적용액을 이용한 기술은 고순도와 균일성을 얻게 하고 미세한 입자제조가 가능하므로[6] 본 연구에서는 질산, 옥살산염 등을 이용하여 공침법으로

[†]Corresponding author
Tel: +82-41-550-3535
Fax: +82-41-550-3530
E-mail: jjchoe@dankook.ac.kr

(Y,Gd)₂O₃:Eu 전구체(precursor)를 제조한 후 Ball mill 법을 이용하여 Flux(Na₂CO₃, K₃PO₄, S)를 첨가하고 다양한 온도에서 하소하여 (Y,Gd)₂O₂S:Eu 형광체 제조시 flux의 거동, ball mill 및 소결온도에 따른 입자의 미세화, 공유결합도에 따른 에너지 전이효과, 부활제로써 Gd³⁺ 첨가시 발광효과 및 소결온도에 따른 저전압 발광 특성 등을 조사하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 공침법 및 ball mill법을 이용한 (Y,Gd)₂O₂S:Eu 형광분말의 제조공정도로서 출발물질로 Y₂O₃(Cerac Co, 99.99%), Eu₂O₃(Cerac Co, 99.99%), Gd₂O₃(Sterm Co, 99.9%) 분말을 HNO₃에 용해 후 옥살산염을 녹인 수용액에 침적, 건조한 후 900°C에서 2시간 동안 하소하여 전구체를 제조하였다. 이 전구체와 Flux(Na₂CO₃, K₃PO₄, S)를 ball mill(Retsch Co)에 장입하고 530RPM에서 0~120분을 행한 후 Ar분위기에서 750~1150°C까지 소결하여 (Y,Gd)₂O₂S:Eu 합성시 ball mill시간과 소결온도에 따른 입자크기의 변화와 particle size analyzer(Amherst Instruments Co, AERU Sizer, model LD)로 입도분포를 조사하였다. 소결후 잔류 Flux를 제거하기 위해 0.2% HCl로 세척 후 150°C에서 thermal gravity analysis(Setram Co, TGDTA, model92) 방법으로, 각

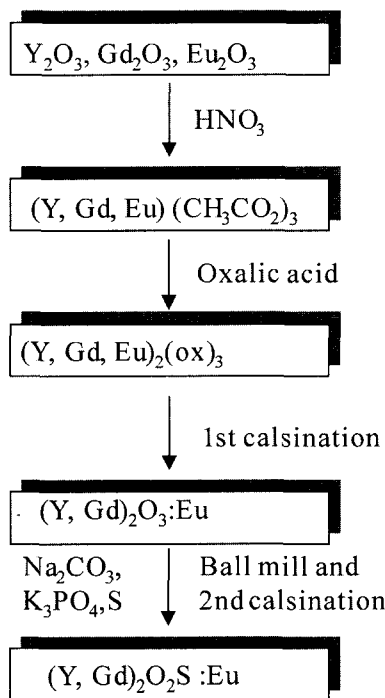


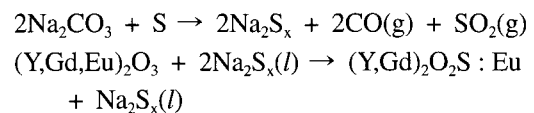
Fig. 1. Flow chart of preparation of, (Y,Gd)₂O₂S:Eu using Co-precipitation.

생성물의 상 확인은 Cu Kα를 사용한 X-ray diffractometer(Shimadzu Co, model DX-1)를 이용하였다. 발광 특성에 대한 조사는 소결이 끝난 형광분말을 RF spectroscopy(Simadzu Co, model RF-5300PC)를 이용하여 PL 측정을 행하였고, 측정시 여기파장으로 311 nm의 파장을 이용하여 220 nm에서 720 nm까지 주사하였다. CL 측정은 50 μA/cm², DC mode, 5×10⁻⁶ torr에서 200~700 V까지 CL Intensity를, CIEXYZ 색좌표는 400 V에서 측정하였다. 또 분말의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM(Jeol Co) 및 EDS system(Oford Co, model ISIS)을 이용하였고 정량분석을 위해 Electron probe X-ray micro analyzer(Jeol Co, model JXA-8900)로 반 정량분석 후 다시 XRF를 이용하여 분석을 5번한 후 최대값과 최소값을 제한 3개 data의 평균값으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Flux 첨가의 영향

Na₂CO₃, K₃PO₄와 S를 flux로 사용시 600~1200°C에서 Na₂CO₃와 S가 반응하여 Na₂S_x로 되어 용제로 작용되며 K₃PO₄는 분말의 평균직경을 감소시키는 것으로 알려져 있다[7].



생성된 Na₂S_x는 800°C 이상에서 (Y,Gd)₂O₃와 반응하여 (Y,Gd)₂O₂S를 계속 생성시킬 뿐 아니라 생성된 (Y,Gd)₂O₂S:Eu와 공기와의 접촉을 제한하여 산화를 억제해 주는 역

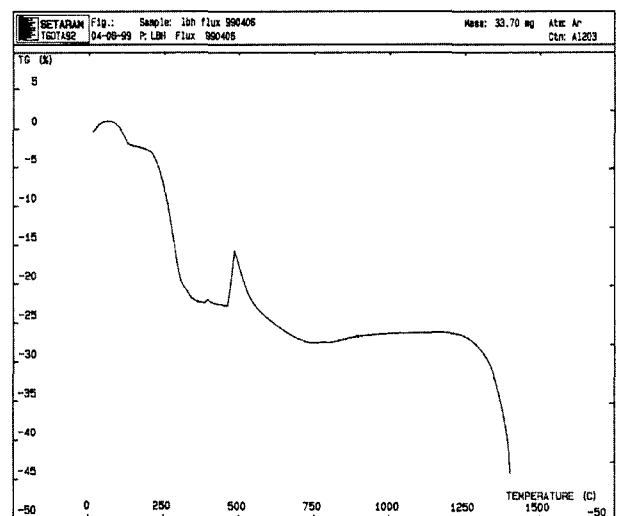


Fig. 2. DTA curve for (Na₂CO₃ + S + K₃PO₄) flux.

할도 한다[8]. Fig. 2는 Flux로 사용한 Na₂CO₃, K₃PO₄ 및 S의 thermal gravity graph인데 온도가 증가할수록 비중은 감소하다 500°C 부근에서 갑자기 증가하는 것을 보이는데 이것은 500°C에서 고상이 액상으로 변화하는 것에 기인하여 600°C 이상에서 형성된 Na₂S는 모두 액상이라는 것을 알 수 있으며 생성된 Na₂S는 1200°C까지 유지되다가 1200°C 이상의 온도에서는 모두 기상으로 날라 간다는 것을 알 수 있다.

3.2. Gd³⁺ 첨가의 영향

Fig. 3은 Gd³⁺을 다양하게 첨가한 후 1050°C, Ar 분위기 하에서 120분 소결한 (Y,Gd)₂O₂S : Eu를 실온에서 311 nm의 여기파장을 이용한 발광 spectra를 나타낸 것인데 Fig. 3(a)에서 나타난 바와 같이 627 nm에서 Gd³⁺첨가시 높은 peak를 보이고 있다. 이것은 Lanthanite이온의 4fⁿ의 에너지준위 도표[9]에서 Eu³⁺ 이온이 ⁵D₀(red), ⁵D₁(green), ⁵D₂(blue)에너지준위를 나타낼 때 Gd³⁺ 이온의 ⁶P₁ → ⁸S 준위로부터 에너지 전송이 일어나서 sensitizer로 작용되어 ⁵D₀ → ⁷F₂ 천이에 기여한 것으로 고려된다.

Fig. 3(b)는 627 nm에서의 Gd³⁺ 첨가에 따른 휘도의 변화를 나타낸 것인데 Gd³⁺ 5 mole%까지는 휘도가 증가하나 그 이상의 농도에서는 감소를 보이고 있는데 이것은 5 mole%까지는 Gd³⁺ 이온이 활성체로 작용하여 여기에너지 전송을 촉진시켜 발광휘도가 증가하나 5 mole% 이상의 농도에서는 에너지 천이의 확률이 발광확률을 초과하게 되고 결정격자 내에서 (Y,Gd)₂O₂S : Eu의 결정격자로 결합을 하지 못하는 과잉의 Gd₃₊이 불규칙하게 분포하므로 결정성이 나빠지게 되어 발광휘도를 감소시키

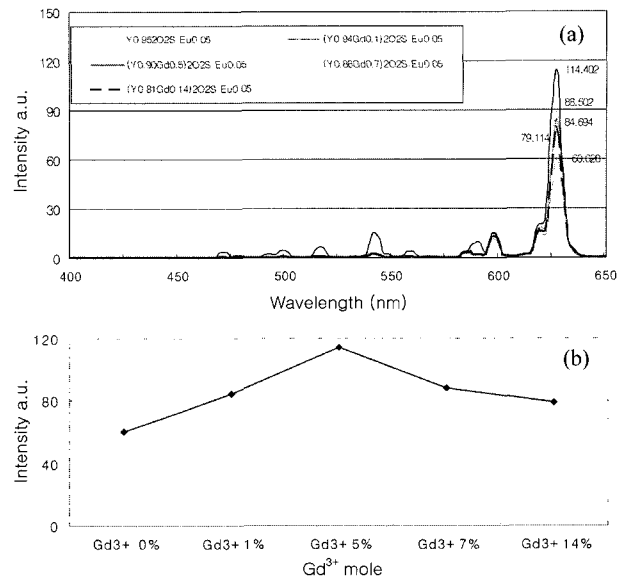


Fig. 3. Emission peak of Y₂O₂S : Eu which was added different Gd³⁺ concentration from 0 mole% to 14mole% and sintered at 1050°C for 2 h. (a) Emission peak of (Y,Gd)₂O₂S : Eu which was added different Gd³⁺ concentration from 0 to 14 mole% and sintered at 1050°C for 2 h (b) Emission peak of (Y,Gd)₂O₂S : Eu at 627 nm.

는 것으로 고려된다. Fig. 4는 Gd³⁺ 함량변화에 따른 XRD 도표를 나타낸 것인데 JCPDS 카드와 비교하면 (100), (101) 및 (102)면의 주된 peak를 갖는 다결정의 (Y,Gd)₂O₂S : Eu 고용체가 형성되었음을 알 수 있으며 Gd³⁺ 농도 증가에 따라 (101)면의 peak가 (100)면의 주된 peak를 갖는 결정으로 전환되는 것을 보인다. 또 Gd³⁺ 5 mole%를 초과하면 이 peak가 감소하는데 이것은 이미 언급한 (Y,Gd)₂O₂S : Eu의 결정격자로 결합을

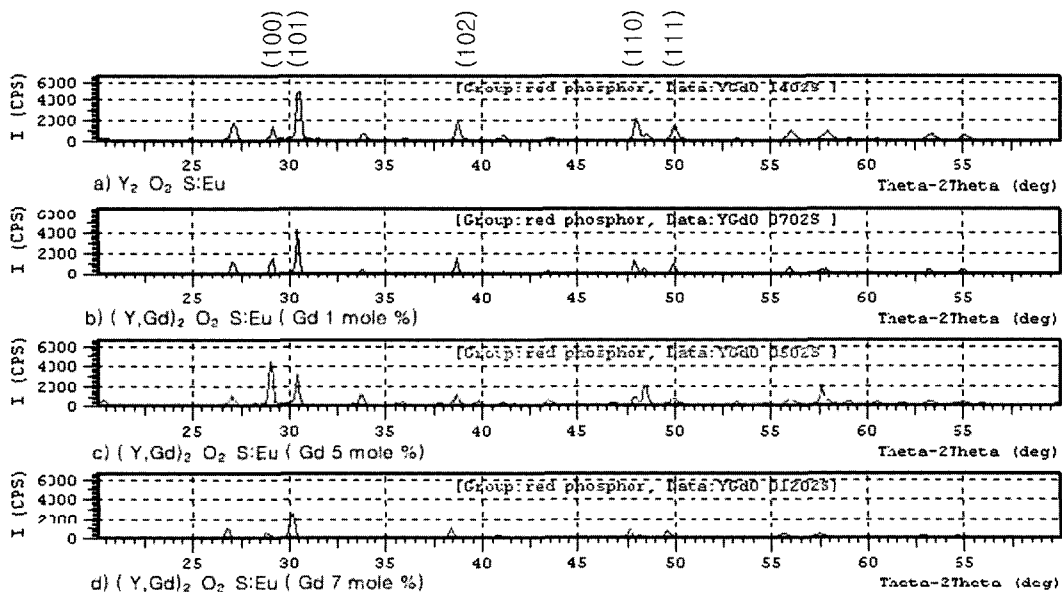


Fig. 4. XRD graph of (Y,Gd)₂O₂S : Eu sintered different Gd³⁺ concentration after 1050°C for 2 h.

하지 못한 Gd^{3+} 이 불규칙하게 분포되어 결정성이 나빠져 발광휘도가 감소한다는 것과 잘 일치하고 있다.

3.3. 소결온도의 영향

$(Y,Gd)_2O_3 : Eu$ 형광체의 발광특성에 영향을 미치는 인자는 입자의 크기, 형상, host matrix, activator 및 sensitizer의 비가 고려되는데 이들은 소결온도에 의해서 변화하므로 Gd^{3+} 5 mole% 첨가하여 합성한 $(Y,Gd)_2O_3 : Eu$ 시료를 530RPM에서 60분 ball mill한 후(실험결과 입경이 가장 미세한 $0.99 \mu m$ 를 얻음) 2시간 소결한 것의 입자크기 분포도를 나타낸 것이 Fig. 5이고 SEM 조사를 나타낸 것이 Photo 1이다. 그림에서 나타난 바와 같이 얻어진 입자는 $1 \mu m$ 내외고 입자분포도는 소결온도 $950^\circ C$ 부터 균일화 되었으며 Flux를 첨가하면 거대한 판상형으로부터 구상형으로 변화함을 알 수 있다. 또

$850^\circ C$ 이하에서는 입자의 grain이 명확하지 않음으로 보아 입자가 aggregate되어 coagulate되고 있는 과정임을 보이고 있고 $950^\circ C$ 에서 구형으로 변화하였으며 $1050^\circ C$ 이상에서는 입자가 조대하게 성장되고 있음을 보여준다. Fig. 6은 각 소결온도에 따른 $(Y,Gd)_2O_3 : Eu$ 를 구성하고 있는 원소를 XRF로 분석한 도표인데 그림에서 나타난 바와 같이 $750^\circ C$ 에서의 소결에서는 Na이 존재하고 있는 것으로 보아 Flux로 사용한 원소 중 Na만이 $750^\circ C$ 까지 존재한다는 것을 알 수 있다. $850^\circ C$ 이상에서는 S, Y, Gd, O, Eu 원소만이 존재하는데 S, Y, Gd은 온도증가에 따라 증가하다 $1150^\circ C$ 를 기점으로 감소하였고 O는 이들 원소와 반비례 하였으며 Eu은 $950^\circ C$ 소결에서 최대 잔존량을 보이는 것으로 보아 소결온도에 따라 $(Y,Gd)_2O_3 : Eu$ 용융체 형성의 조성비가 변화한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 $(Y,Gd)_2O_3 : Eu$ 형광물질의 소결온도에 따른

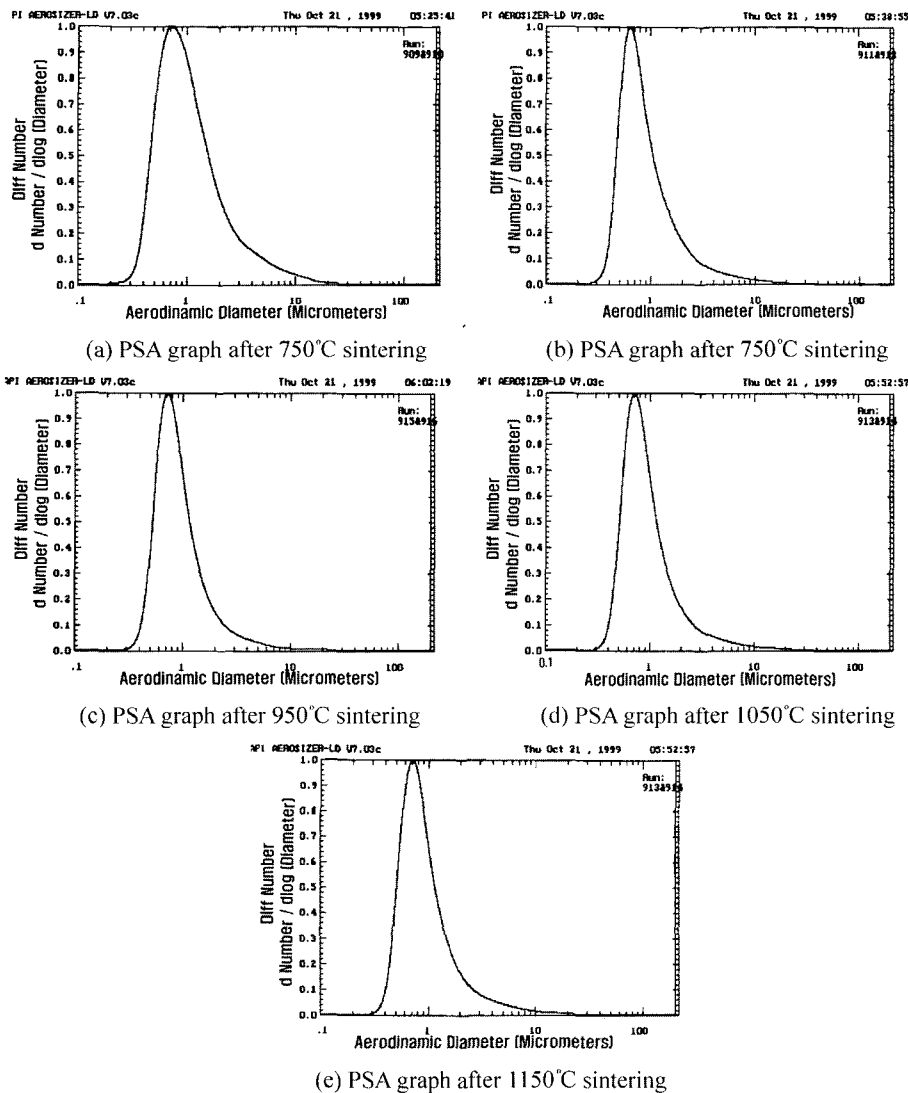


Fig. 5. PSA graphs after different sintering temperature in the range of $750^\circ C$ to $1150^\circ C$, for 2 h.

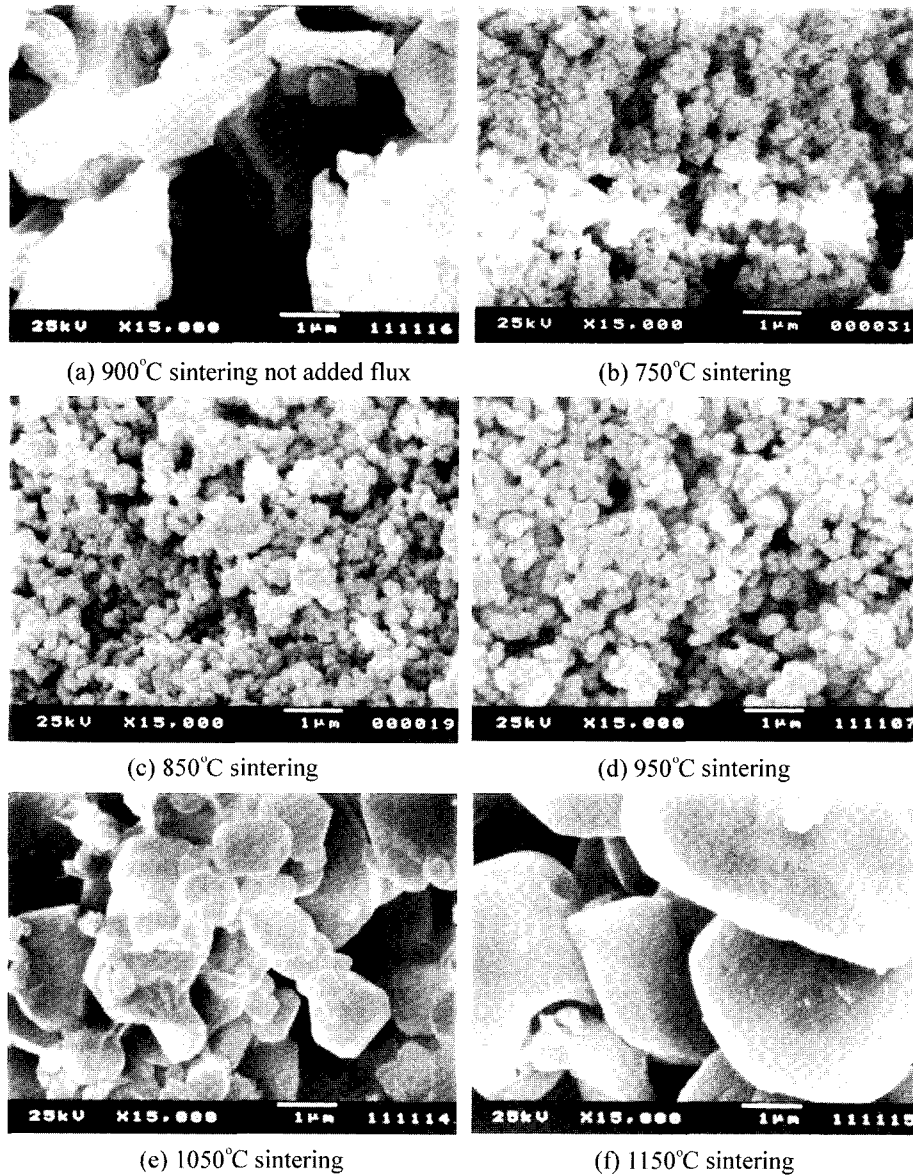


Photo 1. SEM images after different sintering temperature in the range of 750°C to 1150°C, for 2 h.

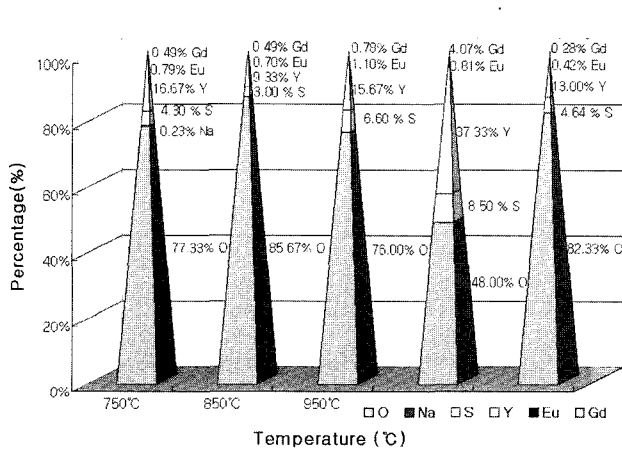


Fig. 6. Residual atoms rate graph with different sintering temperature in the range of 750°C to 1150°C, for 2 h.

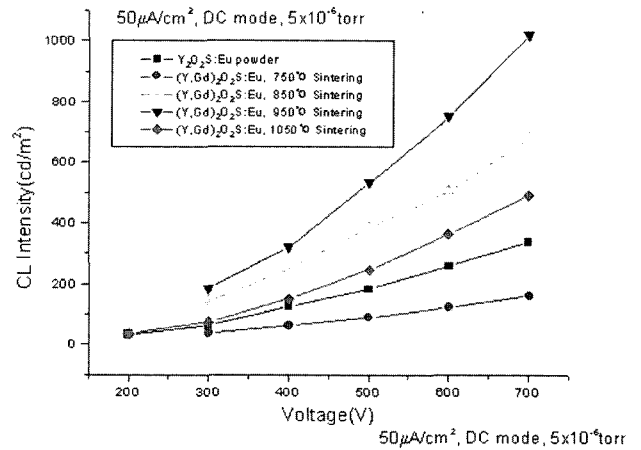


Fig. 7. CL graph after different sintering temperature, 750°C to 1050°C, for 2 h under 50 μ m, DC mode, 200~700 Voltage.

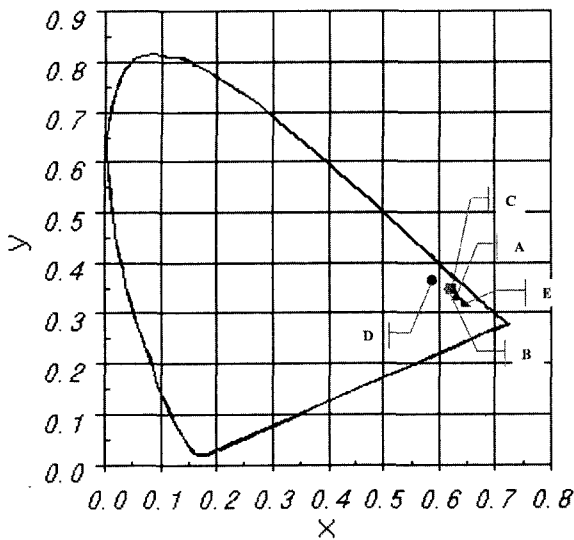


Fig. 8. CIEXYZ graph with different sintering temperature, 750°C to 1050°C, for 2 h under 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, DC mode, 400 voltage. A : $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$, B : $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$, sintered at 750°C, C : $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$, sintered at 850°C, D : $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$, sintered at 950°C, F : $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$, sintered at 1050°C.

CL발광휘도를 나타낸 것인데 950°C에서 소결한 것이 가장 높은 휘도를 보이고 있다. 따라서 발광휘도는 입자의 미세화 정도, 균일한 PSA 분포도, 구형의 morphology, 적정한 $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 고용체 형성등에 의존한다는 것을 알 수 있다. 그런데 Gd^{3+} 을 첨가하지 않은 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 형광체가 매우 낮은 휘도를 보이는 것은 Gd^{3+} 이 sensitizer로 작용되어 Gd^{3+} 의 ${}^6\text{P}_3 \rightarrow {}^8\text{S}$ 준위가 Eu^{3+} 의 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 준위로의 에너지 intersystem crossing이 가능했다는 것을 알 수 있다. 또 Gd^{3+} 첨가한 750°C 소결이 가장 낮은 발광휘도를 보이는데 이것은 Fig. 6에 나타난 바와 같이 Flux로 첨가한 잔류 Na이 존재하여 $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 에 불순물로 작용한 것에 기인하는 것으로 고려된다.

Fig. 8은 소결온도에 따른 색순도를 나타내기 위해 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, DC mode, 400 volt에서 측정된 CIEXYZ도 표인데 950°C에서 소결한 것이 Y축이 가장 높은 색순도 현상을 나타내는 것과 입도분포, CL Intensity 등을 비교할 때 950°C 소결이 가장 적정하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 형광물질에 Gd^{3+} 을 다양하게 첨가하여

$(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 형광체 제작시 Gd^{3+} 이온의 영향, Flux 첨가의 효과 및 소결온도에 따른 발광특성을 조사하였다. Gd^{3+} 첨가 후 311 nm의 여기파장을 이용하여 여기시킬 때 627 nm에서 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 천이에 의한 발광이 일어남이 관측되었고 Gd^{3+} 5 mole% 첨가시 가장 높은 발광휘도를 갖는 형광체가 합성되었으며 과량의 Gd^{3+} 첨가는 결정내에 결함을 하지 못하는 Gd^{3+} 이 불규칙하게 분포하여 결정성이 나빠지는 농도소광현상에 기인하여 발광휘도는 감소하였다. Flux를 첨가하고 소결하면 형광체 입자는 거대한 판상으로부터 미세한 구상으로 변화하는 것이 관찰되었으며 잔류 Flux는 소결온도 750°C에서 Na이 잔류하였고 750°C 이상의 온도에서는 잔류 Flux는 존재하지 않았다. 소결온도에 따른 발광휘도의 영향은 고용체를 형성하는 host matrix, activator와 sensitizer 원소비, 입도분포 및 구상화 등에 기인하여 950°C에서 소결한 형광체 발광휘도가 가장 높았고 Flux 첨가시 잔류한 Na이 불순물로 작용한 750°C에서 소결한 형광체가 가장 낮은 발광휘도를 나타내었다.

후 기

이 연구는 2002학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] Lauren E. Shea, "The Electrochemical society interface" (1998) 24.
- [2] J.I. Hahn, "21th century technology unfolding of FED and market view", J. Electrical and Electronic Mater. 10 (1997) 63.
- [3] R.C. Ropp, "Luminescence and the solid state", Ropp, Ed, chap 5 (Elsevier, New York, 1991) 129.
- [4] K.H. Ahn and B.H. Liu, J. Aerosol. Sci. 21 (1992) 249.
- [5] J. Silver *et al.*, J. Phys. Chem. B105 (2001) 948.
- [6] C. Suryanarayana, Inter. Mater. Rev. 40 (1995) 41.
- [7] M.P. Thi and A. Morell, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 1100.
- [8] M. Kortaisamy, J. Electrochem. Soc. 142(9) (1995) 2320.
- [9] G. Blase and B.C. Grabmair, "Luminescent materials", Blasse, Ed, chap 3 (Springer-Verlag, 1994) 33.
- [10] Y.H. Tseng *et al.*, Thin Solid Films 330 (1998) 178.