진공자외선 여기에 의한 YAGG:Ce³⁺ 형광체의 광발광 특성에 미치는 Al₂O₃ 나노입자 원료의 결정상의 영향

우미혜 · 최성호 · 정하균[†]
한국화학연구원 에너지소재연구센터

Effect of the Crystalline Phase of Al₂O₃ Nanoparticle on the Luminescence Properties of YAGG:Ce³⁺ Phosphor under Vacuum UV Excitation

Mihye Wu, Sungho Choi and Ha-Kyun Jung[†]

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

(2012년 3월 2일 접수 : 2012년 3월 29일 최종수정 : 2012년 4월 2일 채택)

Abstract Ce³⁺-doped yttrium aluminum gallium garnet (YAGG:Ce³⁺), which is a green-emitting phosphor, was synthesized by solid state reaction using α -phase or γ -phase of nano-sized Al₂O₃ as the Al source. The processing conditions and the chemical composition of phosphor for the maximum emission intensity were optimized on the basis of emission intensity under vacuum UV excitation. The optimum heating temperature for phosphor preparation was 1550°C. Photoluminescence properties of the synthesized phosphor were investigated in detail. From the excitation and emission spectra, it was confirmed that the YAGG:Ce³⁺ phosphors effectively absorb the vacuum UV of 120-200 nm and emit green light positioned around 530 nm. The crystalline phase of the alumina nanoparticles affected the particle size and the luminescence property of the synthesized phosphors. Nano-sized γ -Al₂O₃ was more effective for the achievement of higher emission intensity than was nano-sized α -Al₂O₃. This discrepancy is considered to be because the diffusion of Al³⁺ into Y₂O₃ lattice is dependent on the crystalline phase of Al₂O₃, which affects the phase transformation of YAGG:Ce³⁺ phosphors. The optimum chemical composition, having the maximum emission intensity, was (Y_{2.98}Ce_{0.02})(Al_{2.8}Ga_{1.8})O_{11.4} prepared with γ -Al₂O₃. On the other hand, the decay time of the YAGG:Ce³⁺ phosphors, irrespective of the crystalline phase of the nano-sized alumina source, was below 1 ms due to the allowed 5d → 4f transition of the Ce³⁺ activator.

Key words YAGG:Ce³⁺, green phosphor, α -alumina, γ -alumina.

1. 서 론

유기 발광 다이오드 소자(Organic Light Emitting Diode, OLED), 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display, LCD) 및 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel, PDP) 등으로 대표되는 평판 디스플레이 소자는 소비자의 다양한 요구를 충족시키기 위해 많은 발전을 이루어 왔다.¹⁾ 특히 최근에는 평판 디스플레이의 한 응용분야로 3차원 입체영상 구현을 위한 디스플레이 소자 개발이 진행되고 있다.²⁾ 이 중에서 PDP는 넓은 시야각과 빠른 반응속도 및 대면적화 등에 장점을 가지며 3차원 입체영상 구현에 적합한 것으로 알려져 있다.³⁾ 그러나 플라즈마 방전

방식의 3차원 입체영상 구현을 위해서는 형광체의 긴 잔광 현상으로 인하여 발생할 수 있는 영상 중첩 현상을 방지하여야 하는데, 이를 구현하기 위하여 형광체가 4 ms 보다 짧은 잔광시간을 가지는 것이 요구된다.⁴⁾ 기존의 PDP에는 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺, Zn₂SiO₄:Mn²⁺, BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 등이 각각의 대표적인 적색, 녹색 및 청색 형광체로 사용되고 있는데, 이 중 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 녹색 형광체의 경우에는 발광효율이 우수하나 8 ms의 긴 잔광 시간을 가지기 때문에 3차원 입체영상 PDP에 그대로 사용하기에는 문제가 있다. 따라서 Zn₂SiO₄:Mn²⁺의 잔광 시간을 감소시키기 위해 상대적으로 잔광 시간이 짧은 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ (YAG:Ce³⁺, Yttrium aluminum garnet) 형광체를 혼합하여 사용하고 있다. YAG:Ce³⁺ 형광체는 청색 발광 다이오드(Light Emitting Diode, LED)와 조합하여 백색광을 구현하는 황색 형광체로 널리 사용되는 물질이다.^{5,6)} 이

[†]Corresponding author
E-Mail : hakyun@kricr.re.kr (H. -K. Jung)

형광체에서 활성제로 사용되는 Ce^{3+} 에 의한 발광은 f-d 전 자전이로부터 기인하는데, 이는 양자역학적으로 허용된 전 이이기 때문에 결과적으로 YAG: Ce^{3+} 의 잔광시간은 1 ms 이하로 짧다. 하지만 YAG: Ce^{3+} 형광체는 발광 스펙트럼 상에서 발광피크의 중심파장이 대략 560 nm로 황색 영역에 해당한다. 따라서 발광 중심파장을 단파장 영역으로 이동시켜야 녹색 형광체로 이용할 수 있는데, 이것은 Al^{3+} 이온 자리의 일부를 Ga^{3+} 이온으로 치환시킴으로써 가능한 것으로 알려져 있다.⁷⁾ Al^{3+} 이온(이온반경 0.053 nm) 자리에 이온 반경이 0.062 nm로 상대적으로 큰 Ga^{3+} 이온이 치환되면 활성제 Ce^{3+} 의 5d와 4f 에너지 준위 사이의 에너지 밴드갭이 증가하게 되고, 이는 발광파장의 이동을 초래하게 된다. 한편, 결정학적으로 YAG상은 YAM (Yttrium aluminum monoclinic, $Y_4Al_2O_9$)상, YAP (Yttrium aluminum perovskite, $YAlO_3$)상과 함께 이트륨-알루미나 복합체의 세가지 결정상 중 하나이다.^{8,9)} YAM상과 YAP상은 YAG상 생성시 흔히 먼저 형성되는 결정상들로, 이 중에서도 YAM상이 가장 먼저 생성되는 것으로 보고되어 있다.¹⁰⁾

본 연구에서는 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 형광체의 Al^{3+} 자리에 Ga^{3+} 이온을 치환하여 발광 중심파장을 녹색 영역으로 이동¹¹⁾시키고, 진공자외선 여기 조건에서의 발광강도를 최대화하기 위해 Y^{3+} 에 대한 Al^{3+} (Ga^{3+} 포함) 이온의 조성비를 변화시키면서 $Y_3(Al,Ga)_{5-x}O_{12-y}:Ce^{3+}$ (YAGG: Ce^{3+}) 녹색 형광체를 합성하였다. 또한, α -상 및 γ -상 알루미나 나노 입자를 원료로 사용하여 각각의 YAGG: Ce^{3+} 녹색 형광체들을 합성하여 원료의 결정상에 따른 형광체의 광발광 특성(photoluminescence)을 비교하였다. 합성된 형광체의 결정 구조, 입자형태 및 크기 그리고 진공자외선 여기 하에서의 발광특성에 알루미나 나노입자 원료의 결정상이 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

$Y_3Al_5O_{12}$ 모체의 일부 Al^{3+} 자리에 Ga^{3+} 이온을 치환시키고 Y^{3+} 에 대한 (Al^{3+} , Ga^{3+})의 조성비를 변화시킨 $Y_3(Al,Ga)_{5-x}O_{12-y}:Ce^{3+}$ ($y=3x/2$) 형광체가 고상반응을 이용하여 합성되었다. Y^{3+} 자리에 도핑되는 Ce^{3+} 활성제의 함량은 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 황색 형광체에서 최적의 함량으로 알려져 있는 2 mol%로 고정되었다. 출발원료로 순도 99.9% 이상의 Y_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 및 CeO_2 이 사용되었다.^{12,13)} 특히 알루미나 원료로는 평균 입자크기가 100 nm인 α - Al_2O_3 와 γ - Al_2O_3 나노 입자들이 사용되었으며, 고상반응을 촉진시키기 위한 용제(Flux)로 AlF_3 가 첨가되었다. 고상반응을 위한 열처리는 1450-1650°C 사이에서 수행되었다. 정해진 몰 비에 맞게 출발원료를 칭량한 후 전체 질

량에 대한 1wt%의 AlF_3 를 첨가하여 에탄올과 함께 지르코니아 볼(2 mmΦ)을 사용해서 5시간 동안 습식 볼밀링(wet ball-milling)을 하였으며, 혼합된 분말은 80°C에서 건조되고, 이어서 박스 형의 열처리 로에 옮겨져 5시간 동안 대기 분위기 하에 열처리되었다. 합성된 형광체의 결정구조는 X선 회절분석법(XRD)을 이용하여 분석되었다. 측정 장비는 Rigaku DMAX-2200V으로 $Cu-K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$)으로 40 kV와 40 mA 조건에서 스캔 속도는 분당 5°로 고정하여 측정되었다. 형광체 분말의 입자 형상을 관찰하기 위하여 Philips사의 전계 방사형 주사전자현미경(Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM) XL-30S FEG 모델이 이용되었다. 진공자외선 여기 하의 형광체의 발광특성은 제논(Xe) 램프를 사용한 PSI photoluminescence system을 이용하여 실온에서 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

형광체 조성에서 $Y^{3+}:Ce^{3+}$ 의 비를 2.98:0.02로 고정하고 $Al^{3+}:Ga^{3+}$ 의 비를 각각 화학양론적인 3.8:1.2와 비화학양론적인 3.8:1.0 및 2.8:1.8로 변화시키면서 출발원료로 α - Al_2O_3 와 γ - Al_2O_3 나노입자들을 사용한 YAGG: Ce^{3+} 형광체들이 1550°C에서 제조되었다. 이 형광체들에 대하여 147 nm 진공자외선 여기 하에서의 발광 스펙트럼을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 볼 수 있는 바와 같이 진공자외선 여기 조건 하에 형광체들의 발광 스펙트럼은 각각 530 nm 파장 부근의 녹색 영역에 발광 중심파장을 가지면서 폭이 넓은 하나의 발광피크들로 구성되어 있다. 이러한 스펙트럼은 세륨 활성제에 의한 전형적인 발광 패턴으로 Ce^{3+} 의 5d $\rightarrow$ 4f 전자전이에서 기인하는 것으로 해석된다. 또한, 모체의 구성에서 치환되는 Ga^{3+} 이온이

Fig. 1. Photoluminescence spectra of YAGG: Ce^{3+} phosphors prepared with α - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 fired at 1550°C.

많아질수록 스펙트럼의 발광중심 파장이 단파장 영역으로 이동하였다. 이는 전술한 바와 같이 Al³⁺ 자리에 상대적으로 이온 크기가 큰 Ga³⁺이 치환됨으로써 활성제 Ce³⁺의 5d와 4f 에너지 준위 사이의 에너지 밴드갭이 증가하는 것에 기인한다. 한편, 알루미늄 원료에 따른 발광강도를 비교해 보면, Al³⁺:Ga³⁺의 비가 각각 3.8:1.2와 3.8:1.0 및 2.8:1.8인 세 가지 조성 모두에서 γ -Al₂O₃ 나노입자를 사용하여 제조된 형광체들이 α -Al₂O₃ 나노입자를 사용하여 얻은 형광체들보다 각 조성별로 대략 2배 정도의 높은 발광강도를 보였다. γ -Al₂O₃ 나노입자를 원료로 하여 합성된 Y₃(Al_{2.8}Ga_{1.8})O_{11.4}:Ce³⁺ 형광체 조성에서 가장 높은 발광강도를 나타낸다. 제조된 형광체의 발광강도가 알루미늄 원료의 결정상에 따라 차이를 보이는 것은 열처리에 의한 반응 과정에서의 결정상 변화와 관계가 있을 수 있다.

알루미늄 나노입자 원료의 결정상에 따른 반응 중간체

들의 상 변화를 조사하기 위하여, α -Al₂O₃ 또는 γ -Al₂O₃ 원료들을 사용하여 혼합한 각각의 분말들에 대하여 중간 온도에서 열처리 한 후 X선 회절분석기를 이용하여 결정상 분석을 수행하였다. (Y_{2.98}Ce_{0.02})(Al_{3.8}Ga_{1.2})O₁₂ 조성의 형광체를 제조하기 위해 α -Al₂O₃ 또는 γ -Al₂O₃를 함유하는 혼합물들에 대하여 1000°C, 1100°C 및 1200°C에서 각각 열처리하여 중간 생성물들을 얻고 1550°C 열처리로 형광체를 합성하여 이에 대한 X선 회절패턴들을 Fig. 2에 제시하였다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있는 것처럼 α -Al₂O₃를 원료로 하여 1000°C에서 열처리한 시료에서는 YAM(JCPDS#00-014-0475)이 주상으로 나타나며 일부의 미반응 Y₂O₃(JCPDS#01-079-1716)와 Al₂O₃(JCPDS#01-081-1667)상 등이 관찰된다. 하지만 이와 다르게 γ -Al₂O₃를 원료로 하여 1000°C에서 열처리한 경우에는 Fig. 2(b)에서처럼 YAM 및 Y₂O₃상과 함께 YAP(JCPDS#00-054-0621)상이 보이지만 Al₂O₃상에 기인하는 어떠한 회

Fig. 2. XRD patterns of the intermediates fired at 1000°C ((a) and (b)), 1100°C ((c) and (d)) and 1200°C ((e) and (f)) with α -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃, respectively, and the (Y_{2.98}Ce_{0.02})(Al_{3.8}Ga_{1.2})O₁₂ phosphors fired at 1550°C with α -Al₂O₃ (g) and γ -Al₂O₃ (h).

절피크도 관찰되지 않는다. 온도를 높여서 α - Al_2O_3 를 원료로 사용하여 1100°C 에서 열처리(Fig. 2(c))를 하면 YAM상에 1000°C 의 경우에는 없었던 YAP상이 나타나지만 Y_2O_3 와 Al_2O_3 상이 여전히 존재하고 있다. 그러나 γ - Al_2O_3 를 사용하여 1100°C 로 열처리했을 때에는 Fig. 2(d)에서처럼 YAP가 주상으로 존재하고 YAM상에 의한 회절피크는 강도가 감소하고 고온의 결정상인 YAG(JCPDS #01-089-6659)상이 형성되기 시작한다는 것을 알 수 있다. 한편, Fig. 2(e)와 (f)에서 비교되는 것처럼, 1200°C 에서 열처리한 결과 α - Al_2O_3 와 γ - Al_2O_3 를 원료로 사용한 두 시료 모두에서 YAG상과 YAM상이 존재한다. 하지만 γ - Al_2O_3 를 원료로 하는 경우에는 YAG상이 차지하는 비율이 상대적으로 높고 YAM상에 의한 회절피크는 거의 사라져 약간만 남아있는 반면에, α - Al_2O_3 의 경우에는 상대적으로 YAM상이 차지하는 비율이 아직도 더 높다. Fig. 2(g)와 (h)에서와 같이 1550°C 에서 열처리한 결과 α - Al_2O_3 와 γ - Al_2O_3 를 원료로 사용한 경우 모두 단일상이 합성되었다. 위의 결과들을 통해 알루미나 원료로 α -상의 나노입자와 비교하여 γ -상의 나노입자를 사용했을 때에 상대적으로 더 낮은 온도에서 YAG로의 상변이가 일어나는 것으로 이해할 수 있다. 알루미나 나노입자 원료의 결정상에 따라 이러한 YAG상으로의 결정화 온

도 차이가 $\text{YAGG}:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 발광강도에 영향을 미친다. 알루미나 원료의 결정상이 YAG로의 결정화 온도에 영향을 미치는 현상은 고상반응 중에 Al^{3+} 이온이 Y_2O_3 격자로 확산하는데 있어 알루미나의 결정상이 서로 다른 영향을 주기 때문인 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ Tsai 등의 발표에 따르면 고상반응에 의해 YAG가 합성될 때 몇 개의 반응 메커니즘이 동시에 일어나는데, 알루미나의 결정립 성장, Y_2O_3 의 결정립 성장, Y_2O_3 격자로의 Al^{3+} 이온의 확산, 그리고 YAG 형성 반응 등이다. 알루미나 원료로 α - Al_2O_3 나노입자가 사용될 때에는 그러한 반응들이 경쟁적으로 동시에 일어나게 되어 α - Al_2O_3 와 Y_2O_3 의 결정립 성장이 Al^{3+} 이온의 확산을 방해하게 되고 궁극적으로 상전이 반응을 억제하는 역할을 한다. 이와는 다르게, γ - Al_2O_3 를 원료로 사용하는 경우에는 낮은 온도에서 Y_2O_3 격자로의 Al^{3+} 이온의 확산이 일어나게 되므로 결과적으로 γ - Al_2O_3 와 Y_2O_3 의 결정립 성장이 Al^{3+} 의 확산에 큰 영향을 주지 않는다. 이러한 해석은 Fig. 2의 모든 X선 회절분석 결과와 잘 일치한다.

Fig. 3은 α - Al_2O_3 와 γ - Al_2O_3 로부터 만들어진 형광체들에 대한 130 nm와 300 nm 사이의 자외선 파장 영역에서 측정된 여기 스펙트럼들을 보여준다. Fig. 3(a)-(c)의 여기 스펙트럼들에서 보여지는 것처럼, 파장 200 nm 이

Fig. 3. Excitation spectra of $\text{YAGG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors prepared with α - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 ; the Al : Ga ratio of (a) 3.8 : 1.2, (b) 3.8 : 1.0 and (c) 2.8 : 1.8.

상의 자외선 영역에서는 원료로 사용한 알루미나 나노입자의 결정상에 관계없이 합성된 형광체들의 흡수 패턴들이 거의 유사하고 흡수 강도가 대체로 낮게 나타난다. 이 영역에서 나타나는 흡수 피크들은 Ce³⁺ 활성제의 4f → 5d 전이에 기인하는 것으로 해석된다. 하지만 파장이 200 nm 보다 짧은 진공자외선 범위에서는 모체에 의한 흡수에 기인하여 스펙트럼 상에 상대적으로 강도가 높은 흡수 패턴이 나타난다. 150 nm에 위치하는 흡수밴드는 YAGG 모체 구조에서 AlO₄와 AlO₆ 그룹의 흡수에 의한 것으로 해석된다. 180 nm에 나타나는 흡수밴드는 O²⁻ → Y³⁺의 전하 전송 밴드(Charge Transfer Band)에 기인하는 것으로 설명된다.¹⁵⁾ 여기 스펙트럼들로부터 제조된 형광체들이 Xe 가스의 플라즈마 방전에 의해 형성되는 147 nm(Xe* 원자)와 172 nm(Xe₂* 엑시머)의 진공자외선을 효과적으로 흡수하며, 172 nm 파장보다 플라즈마 방전 시 주 여기 파장에 해당하는 147 nm에서 흡수 강도가 상대적으로 더 높은 것을 볼 수 있다. 한편, γ-Al₂O₃를 사용하여 생성된 형광체들의 흡수 강도가 α-Al₂O₃를 사용하여 얻은 형광체들의 흡수 강도보다 상대적으로 높은 경향성을 나타낸다. 이러한 흡수 강도의 차이는 결과적으로 발광 강도의 차이로 나타나게 된다.

γ-Al₂O₃ 나노입자를 원료로 하여 Al³⁺:Ga³⁺의 비를 변화시키고, 열처리 온도를 1450°C, 1550°C 및 1650°C로

하여 합성된 형광체들에 대하여 발광 스펙트럼들을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 발광 스펙트럼들에서 Al³⁺:Ga³⁺의 조성비가 3.8:1.2, 3.8:1.0 및 2.8:1.8인 경우 형광체의 발광 중심파장은 각각 530 nm, 532 nm와 522 nm로서 Al³⁺에 대한 Ga³⁺의 함량이 증가할수록 중심파장이 단파장 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 형광체의 발광강도에 있어서 Al³⁺:Ga³⁺의 비가 2.8:1.8인 조성에서 상대적으로 가장 높은 발광강도를 나타낸다. 한편, 열처리 온도에 따른 발광강도를 비교하면, Al³⁺:Ga³⁺의 조성비가 다르더라도 열처리 온도에 따라 발광강도는 일정한 경향성을 보여 준다. 즉, Al³⁺:Ga³⁺의 비가 각각 3.8:1.2, 3.8:1.0 및 2.8:1.8인 모든 조성에서 1550°C에서 열처리 하여 제조된 형광체들이 다른 온도에서 열처리하여 만들어진 형광체들 보다 상대적으로 높은 발광강도를 나타낸다. 또한, 열처리 온도를 1450°C로 하여 얻은 형광체들의 발광강도가 1650°C인 경우보다 상대적으로 높음을 볼 수 있다. 이것으로부터 γ-Al₂O₃ 나노입자를 출발원료로 하여 형광체를 합성하는 경우에 우수한 발광특성을 얻기 위해서는 Al³⁺:Ga³⁺의 조성비를 2.8:1.8로 하고 열처리 온도를 1550°C로 하는 것이 적합하다.

1550°C에서 합성된 형광체들의 입자 형태와 크기를 알아보기 위하여 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 5에 제시하였다. 사진에서 제조된 형광체들은 입자 형태

Fig. 4. VUV PL spectra of the phosphors prepared by firing a 1450°C, 1550°C and 1650°C from nano γ-Al₂O₃; the Al : Ga ratio of (a) 3.8 : 1.2, (b) 3.8 : 1.0 and (c) 2.8 : 1.8.

Fig. 5. FE-SEM images of the phosphors prepared with nano α - Al_2O_3 ; the Al : Ga ratio of (a) 3.8 : 1.2, (b) 3.8 : 1.0 and (c) 2.8 : 1.8 and with nano γ - Al_2O_3 ; (d) 3.8 : 1.2, (e) 3.8 : 1.0 and (f) 2.8 : 1.8 fired at 1550°C.

Fig. 6. Decay curves of YAGG:Ce³⁺ phosphors prepared with α - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 fired at 1550°C; the Al : Ga ratio of (a) 3.8 : 1.2, (b) 3.8 : 1.0 and (c) 2.8 : 1.8.

는 유사하게 보이지만 입자 크기에 있어서는 약간의 차이를 나타낸다. 합성된 형광체들의 입자 형상은 반구형(semi-spherical)의 작은 입자들이 서로 연결되어 응집된 모양을 보이고 있다. 하지만 입자 크기에 있어서는 Fig. 5(d)-(f)에서처럼 γ - Al_2O_3 로부터 생성된 형광체들의 입자는 $\text{Al}^{3+}:\text{Ga}^{3+}$ 비의 변동에 따른 형광체의 조성 변화에 관계없이 대체로 1 μm 이하의 비교적 일정한 입자 크기를 나타내지만 Fig. 5(a)-(c)와 같이 α - Al_2O_3 를 사용하여 제조된 형광체의 입자들은 $\text{Al}^{3+}:\text{Ga}^{3+}$ 비의 변동에 따라 서로

다른 입자 크기를 보여준다. 따라서 모체 조성의 변화나 알루미늄 원료의 결정상의 형태가 형광체의 입자 형상에는 큰 영향을 미치지 않지만 입자 크기에 있어서는 알루미늄 나노입자의 결정상에 따라 미치는 영향이 상이하다고 할 수 있다.

형광체의 잔광시간($\tau_{1/10}$)은 형광체의 발광 유지 시간을 나타내는 지표로서 형광체의 광량이 초기 광량의 1/10 수준에 이르는 시간으로 정의된다. 전술한 바와 같이 일반적으로 디스플레이 소자의 잔광시간이 길면 소자 구

동 시 잔상을 남기는 문제를 초래하기 때문에 가능하면 형광체는 짧은 잔광시간을 가져야 한다. α -Al₂O₃ 및 γ -Al₂O₃ 나노입자를 이용하여 1550°C에서 합성된 형광체들의 잔광시간을 Fig. 6에 나타내었다. 합성에 사용된 알루미늄 나노입자 원료의 결정상에 따라 형광체들의 여기 및 발광 스펙트럼에 차이가 있는 것과 다르게 형광체들의 잔광시간은 원료의 결정상에 따른 차이를 거의 보이지 않으며, 모두 1 ms 이하의 짧은 잔광시간을 보인다. Ce³⁺의 발광이 이렇게 짧은 잔광시간을 나타내는 것은 Ce³⁺의 5d 준위와 4f 준위 모두가 양자역학적 스핀 이중항(spín doublet)으로 d → f 전자전이로 반전성 선택규칙(parity selection rule)과 스핀 선택규칙(spín selection rule) 상으로 모두에서 허용되는 전자전이이기 때문이다.¹⁶⁾ 스핀 선택규칙은 전자전이 과정에서 시스템의 다중도(multiplicity)가 유지되어야 한다는 것을 나타내며, 반전성 선택규칙은 중심 대칭성을 갖는 오비탈에서 대칭성을 갖지 않는 오비탈로, 또는 그 역방향으로만 전자전이가 일어날 수 있다는 것을 의미한다. 한편, 모든 형광체들의 잔광곡선은 단일의 지수함수적(single-exponential) 거동을 보이지는 않는다. 이것은 YAGG:Ce³⁺ 형광체들의 잔광 거동이 단일 메커니즘이 아니라 보다 복잡한 메커니즘을 갖는다는 것을 의미한다.

4. 결 론

α -상 및 γ -상 알루미늄 나노입자를 원료로 하여 AlF₃를 용제로 이용한 고상법으로 Y₃(Al,Ga)_{5-x}O_{12-y}:Ce³⁺ 형광체를 합성하였다. 진공자외선 여기 하의 발광강도에 근거한 형광체의 최적 열처리 온도는 1550°C이다. 원료로 사용하는 알루미늄 나노입자의 경우 γ -상 알루미늄이 α -상 알루미늄을 사용하였을 때보다 더 높은 발광강도를 나타내었다. 이는 고상반응에 있어 Y₂O₃ 격자로의 Al³⁺ 이온의 확산이 알루미늄 결정상에 따라 다르기 때문이다. 가장 높은 발광강도를 나타내는 형광체 조성은 γ -상 알루미늄 나노입자를 원료로 하여 제조된 Y₃(Al_{2.8}Ga_{1.8})O_{11.4}:Ce³⁺ 조성이었다. 또한, 형광체의 잔광시간은 합성에 사용된 알루미늄 나노입자 원료의 결정상에 따른 차이가 없이, Ce³⁺의 허용되는 전자전이인 d → f 전이에 기인하여 1 ms 이하의 짧은 잔광시간을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산업기술연구회의 협동연구개발사업(과제명: 국내산 희토류 자원을 이용한 고효율 발광소재 제조)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. Sharma, A. K. Srivastava, H. Singh, M. Raja and H. K. Dwivedi, *Displays*, **31**, 122 (2010).
2. J. -H. Seo, S. Choi, S. Nahm, H. -K. Jung, *Kor. J. Mater. Res.*, **22**(2), 103 (2011) (in Korean).
3. C. -C. Wu, B. -M. Cheng and T. -M. Chen, *J. Rare Earth.*, **24**, 179 (2006).
4. B. Y. Han, J. S. Yoo, Y. G. Yoo and E. G. Heo, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, J382 (2009).
5. S. H. Lee, D. S. Jung, J. M. Han, H. Y. Koo and Y. C. Kang, *J. Alloy. Comp.*, **477**, 776 (2009).
6. D. Haranath, H. Chander, P. Sharma and S. Singh, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 173118 (2006).
7. Y. Pan, M. Wu and Q. Su, *J. Phys. Chem. Solid.*, **65**, 845 (2004).
8. M. Medraj, R. Hammond, M. A. Parvez, R. A. L. Drew and W. T. Thompson, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 3515 (2006).
9. H. Yang, L. Yuan, G. Zhu, A. Yu and H. Xu, *Mater. Lett.*, **63**, 2271 (2009).
10. K. Ohno and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1252 (1994).
11. H. Yang, D. -K. Lee and Y. -S. Kim, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 665 (2009).
12. Y. D. Huh, Y. S. Cho and Y. R. Do, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**(10), 1435 (2002).
13. C. W. Won, H. H. Nersisyan, H. I. Won, J. H. Lee and K. H. Lee, *J. Alloy. Comp.*, **509**, 2621 (2011).
14. M. -S. Tasi, W. -C. Fu, W. -C. Wu, C. -H. Chen and C. -H. Yang, *J. Alloy. Comp.*, **455**(1-2), 461 (2008).
15. G. Li, Q. Cao, Z. Li, Y. Huang, Y. Wei and J. Shi, *J. Alloy. Comp.*, **485**, 561 (2009).
16. V. Babin, M. Kink, Y. Maksimov, K. Nejezhleb, M. Nikl and S. Zazubovich, *J. Lumin.*, **122-123**, 332 (2007).