

수열합성에 의해 제조된 $YVO_4:Eu^{3+}$ 형광체의 발광특성

문영민 · 최성호[†] · 정하균 · 임상호*

한국화학연구원 화학연구단

* 고려대학교 신소재공학부

Luminescent Properties of $YVO_4:Eu^{3+}$ Phosphor by Using Hydrothermal Synthesis

Yong-Min Moon, Sungho Choi[†], Ha-Kyun Jung and Sang Ho Lim*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Republic of Korea

*Division of Materials and Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Republic of Korea

(2008년 8월 20일 접수 : 2008년 9월 11일 최종수정 : 2008년 10월 7일 채택)

Abstract We have synthesized Eu^{3+} -doped YVO_4 phosphors by using a hydrothermal method and investigated their luminescent properties. Aqueous solutions of Y_2O_3 , V_2O_5 , Eu_2O_3 , and nitric acid with various pH values were used as the precursors. The crystallinity, surface condition, and emission characteristics were examined using XRD, FT-IR, and photo-excited spectrometer. Eu^{3+} incorporation followed by the efficient red emission strongly depends on the acidity of solution media. The emission intensity becomes stronger as the pH values increase to 7 and then gradually decreases. This phenomenon might be related to the hydroxyl quenching effect, which is induced by surface bound OH- groups.

Key words Yttrium vanadates; Photoluminescence; Hydrothermal synthesis.

1. 서 론

최근 평판형 디스플레이 및 조명용으로 사용되는 형광체의 효율을 높이기 위해 형광체의 입도 및 형태를 개선하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. YVO_4 는 쉬운 단결정 형성 및 우수한 기계적 특성 때문에 광학 편광자나 레이저 모체 물질로 많이 사용되고 있다.^{1,2)} 또한 Eu^{3+} 가 도펀트로 첨가된 YVO_4 적색 형광체는 우수한 색순도 및 화학적 안정성의 이점 때문에 칼라 텔레비전, 음극선 튜브(CRTs), 플라즈마 디스플레이 패널(PDPs)에 주로 사용되고 있다.^{3,4)}

형광체를 제조하는 대표적인 방법에는 고상법, 졸-겔법, 수열합성법 및 여러 가지 방법이 있다.⁵⁻⁷⁾ 일반적으로 많이 사용하는 고상법의 경우 합성된 분말의 결정입자가 크고 불균일 하지만 비교적 제조공정이 간단하고 대량생산에 용이하기 때문에 산업용 생산공정에서 주로 이용된다. 습식법의 한 종류인 수열합성법은 용매의 끓는점 이상에서의 생성되는 자생압력을 이용한 방법으로, 다양한 형광물질 제조공정에 사용되고 있다. 이러한 수열합성의 장

점은 결정성, 무수 세라믹 분말을 한번의 공정으로 제조할 수 있다는 것과 다른 합성방법과 비교하여 비교적 낮은 온도에서 합성이 가능하고, 또한 후 열처리를 필요로 하지 않는다는 것이다. 뿐만 아니라, 입자 크기와 모양도 다양한 공정조건 예를 들어, pH, 반응온도 및 첨가제를 이용하여 조절이 가능하다.⁸⁾ 하지만 세라믹 분말의 수열합성 시 금속염 등을 녹여 수용액 상태로 만든 후에 출발하는데 이때 발생하는 음이온에 의한 생성물의 오염으로 인해 형광체의 특성 저하를 초래한다.⁹⁾ 이러한 문제는 PEG (Polyethylene glycol) 이나 1, 4 BD (Butandiol) 등을 첨가제로 사용하는 경우 발광 효율을 향상시키는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

본 연구에서는 Eu^{3+} 가 도핑된 YVO_4 형광체를 수열합성법을 이용하여 나노크기의 분말을 제조하였고, 혼합수용액의 pH 변화에 따른 표면결합의 영향, 입자크기 및 발광특성에 관하여 연구하였다.

2. 실험 방법

습식공정법인 수열합성으로 제조한 $YVO_4:Eu^{3+}$ 형광체의 출발원료는 $Y_2O_3(99.99\%)$, $V_2O_5(99.99\%)$, 및 $Eu_2O_3(99.99\%)$ 를 사용하여 합성하였다. 먼저 V_2O_5 를 측량하여

[†]Corresponding author

E-Mail : shochoi@kriect.re.kr (S. H. Choi)

질산에 완전히 녹인 후에 Y_2O_3 와 Eu_2O_3 를 첨가하여 투명한 용액상태로 만들었다. 이러한 혼합 수용액의 pH를 변화시키기 위해 NH_4OH 를 첨가하였고, 유리 용기에 옮긴 후 수열합성반응에 사용되는 고압반응기(autoclave)에 넣고 $200^\circ C$ 에서 24시간 동안 반응시켜 최종 화합물인 $YVO_4:Eu^{3+}$ 형광체를 얻었다. 이때 도핑 된 Eu^{3+} 의 농도는 2 mol%로 고정하였다. 반응이 끝난 후에 얻어진 침전물은 증류수를 이용하여 여러 차례 세척하고 원심분리기를 이용하여 침전물을 습득하였고 남아있는 H_2O 를 제거하기 위해서 $80^\circ C$ 에서 5시간 이상 건조시켰다. 건조과정이 끝난 후 기계적 분쇄방법을 이용하여 최종적인 분말형태의 형광체를 얻을 수 있었고, 다음의 분석방법을 통해 결정성 및 광특성을 관찰하였다. 광특성은 제논 방전램프(Xenon Flash Lamp)를 여기원(excitation source)으로 사용하여 발광 및 여기 스펙트럼을 측정하였다. 또한 X선 회절 분석(X-ray Diffraction; XRD)을 이용하여 $YVO_4:Eu^{3+}$ 상의 형성 여부를 확인 하였다.(측정조건: Cu-K α source, V = 40 kV, I = 40 mA). 수용액상태에서 수열합성으로 얻어진 형광체 입자의 영향을 알아보기 위해 FT-IR (Fourier transform infrared) 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 수열합성에 의해 제조된 혼합수용액의 pH변화에 따른 $YVO_4:Eu^{3+}$ 형광체의 XRD 분석 결과이다. 측정결과 pH에 상관없이 주피크가 $2\theta = 24.94^\circ$ 인 정방정계(tetragonal) 결정의 YVO_4 상이 형성된 것을 확인 할 수

있었고, Scherre의 식을 이용하여 입자크기를 구한 결과 NH_4OH 를 첨가하지 않은 것과 pH 10의 경우 각각 47 nm, 19 nm로 입자 크기의 변화가 큰 것을 알 수 있는 반면에 pH 4에서 pH 7 범위에서는 큰 차이를 보이지 않는 것을 확인 할 수 있었고, 이를 Table 1에 나타내었다. 또한 모든 피크의 세기의 비가 등방성 성장을 나타내고 있는데 이는 pH변화에 무관하게 결정의 뒤틀림 없이 정방정계의 YVO_4 상이 제대로 형성되는 것을 의미한다.

Fig. 2는 pH변화에 따른 $YVO_4:Eu^{3+}$ 형광체의 발광 및 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다. 발광스펙트럼 분석은 냉음극 형광램프에서 수은방전에 의해 발생하는 주 자외선 영역인 254 nm의 여기 파장에서 측정하였다. 발광스

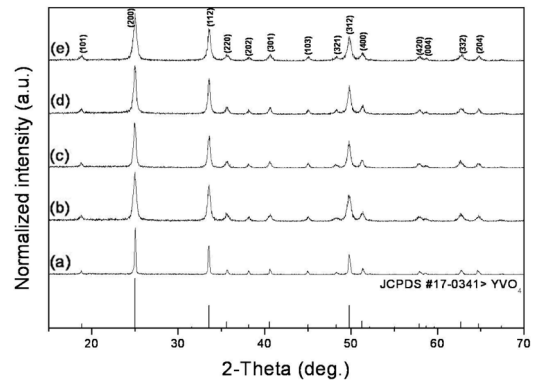


Fig. 1. XRD patterns of $YVO_4:Eu^{3+}$ phosphors with various pH condition: (a) none NH_4OH , (b) 4; (c) 7; (d) 9; (e) 10 respectively.

Table 1. Crystalline sizes calculated by the Scherrer's equation with various pH conditions

pH	Peak (plane)	FWHM	Crystalline size (nm)
None NH_4OH	200	0.168	47
4	200	0.385	20
7	200	0.332	23
9	200	0.344	23
10	200	0.404	19

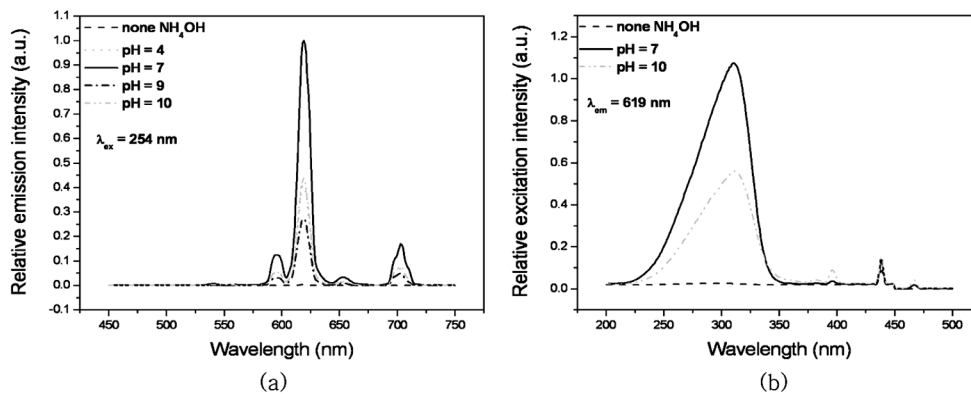


Fig. 2. (a) Emission and (b) excitation spectra of $YVO_4:Eu^{3+}$ phosphors with various pH condition.

펙트럼을 관찰하면 pH가 증가함에 따라 발광휘도가 증가하다 pH 7이후로는 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 혼합수용액의 pH에 따른 바나듐 이온의 존재 형태가 다르고 활성제의 고용에 많은 영향을 끼치는 것을 의미한다. pH가 산성에 가까우면 바나듐 이온은 VO^{2+} 로 존재하고, pH가 5에 가까워지면 $V_{10}O_{28}^{6-}$, pH가 7이상일 경우에 VO_4^{3-} 로 존재 하게 된다.¹¹⁾ pH가 산성에 가까워지면 입자크기는 커지고 결정성이 좋아지는 반면, pH적정시 생성되는 $Y(OH)_3$ 나 $Eu(OH)_3$ 의 생성이 적고 이로 인한 활성제의 고용이 제대로 이루어지지 않으며, 미반응 바나듐 이온(VO^{2+})의 존재로 최종 반응물의 발광특성 저하를 나타내는 것으로 생각된다. 또한 혼합 수용액의 pH가 7이상으로 높아질수록 이에 따른 발광 특성이 저하되는 것을 확인 할 수 있는데, Y. Wang등은 이러한 현상에 대해 두 가지 측면으로 해석하고 있다. 첫째로는 입자가 물에 분산 될 때 표면에서 물 분자를 흡수하거나 화학적 결합이 일어나 입자표면에는 많은 양의 OH^- 기로 둘러 쌓여 비발광 천이 중심으로 작용하는 것과 pH가 높아지면 입자가 작아지고 결정성이 좋지 않으며 표면에 존재하는 결합이 증가하여, 이로 인한 발광강도가 저하된다는 것이다.⁸⁾ 본 실험에서 수열합성법으로 얻어진 나노형광체의 발광특성은 고상법으로 제조된 기존의 바나데이트 형광체의 발광특성과 유사한 것을 알 수 있었다. 발광스펙트럼의 597 nm와 619 nm 부근에 두 가지 피크로 구성되는데 이것은 활성제인 Eu^{3+} 이온의 내부전자 천이에 의한 발광에 의한 것으로 $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=1,2$) magnetic-dipole과 electric-dipole에 기인한 것이다.^{12),13)} 일반적으로 활성제인 Eu^{3+} 이온이 격자내의 대칭 중심에 위치하면 magnetic-dipole만이 허용되고, 이것이 아닌 경우에는 electric-dipole에 기인한 발광스펙트럼을 나타낸다.¹⁴⁾ Fig. 2(b)에서 여기스펙트럼을 보면 310 nm 부근에서 넓은 흡수 피크가 일어나는 것을 확인 할 수 있다. 이는 O^{2-} 이온이 VO_4^{3-} 이온 중심의 바나듐 원자로의 charge transfer와 O^{2-} ($2p^6$) 궤도에서 Eu^{3+} ($4f^6$) 궤도 빈 공간으로의 electron

transfer에 기인한 것으로 알려져 있다.^{15),16)} 하지만 혼합 수용액의 pH가 산성에 가까운 경우에는 VO_4^{3-} 의 생성이 적고, VO^{2+} 의 생성으로 인해 발광중심원소로의 여기 효율이 낮아서 흡수 스펙트럼의 크기가 약함을 유추할 수 있다.

200°C에서 24시간 동안 수열합성을 통해 얻어진 pH 변화에 따른 형광체 각각의 FT-IR을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 분석결과 1388.49 cm^{-1} 과 3424.95 cm^{-1} O-H bending 과 stretching에 기인된 흡수 band가 나타났고 1562.05 cm^{-1} 에서 1739.47 cm^{-1} 사이에서 C-O stretching에 기인된 작은 흡수 band가 관찰되었다. 780-930 cm^{-1} 부근에서 강한 흡수가 451.26 cm^{-1} 약한 흡수가 관찰 되는데 이는 각각 V-O 와 Y-O 결합에 기인한 것이다. 혼합 수용액의 pH가 높아짐에 따라 O-H stretching에 의한 흡수가 커지는 것을 알 수 있는데, 앞에서 설명하였듯이 pH의 증가에 따른 형광체 표면의 O-H stretching의 증가는 비발광 천이 중심으로 작용하게 되어 발광특성의 저하를 가져온다.¹⁷⁾ 따라서 형광체의 발광특성이나 입자크기를 고려 하였을 때, pH 7이 가장 적합한 것을 확인할 수 있었다.

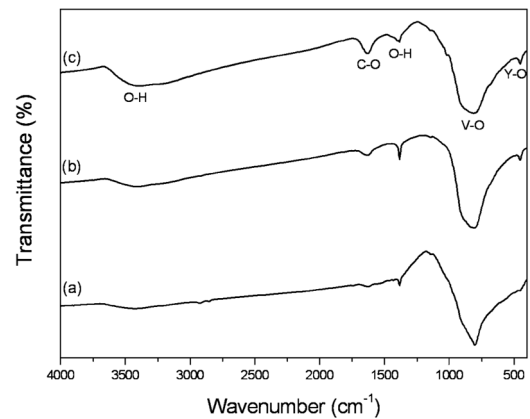


Fig. 3. FT-IR of hydrothermal synthesis at 200°C for 24h with various pH condition: (a) none NH_4OH , (b) 7; (c) 10, respectively.

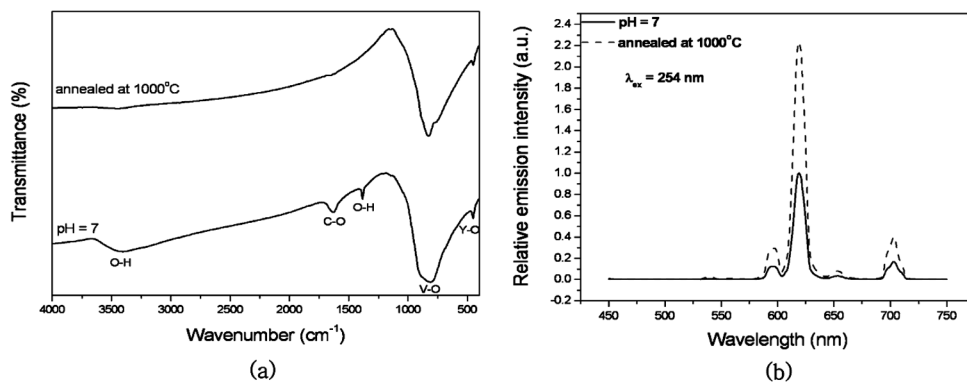


Fig. 4. (a) FT-IR of hydrothermal synthesis at 200°C for 24h (pH = 7) and annealed at 1000°C for 5h and (b) emission spectra under UV excitation ($\lambda_{ex} = 254$ nm).

pH 7과 pH 10인 경우 Y-O, V-O의 peak 변화는 없고, O-H stretching의 변화만 있는 것을 고려했을 때, XRD 분석결과와 동일하게 결정성 및 결정립크기는 유사한 반면에 발광 시 O-H에 의한 비발광 천이가 pH 10 조건에서 형성된 형광체 분말에서 일어나는 것을 알 수 있다.

특히, 혼합수용액이 산성인 경우, XRD 분석에서는 결정성이 우수한 정방정계 YVO_4 상으로 확인되었으나, FT-IR 분석에서는 Y-O 나 V-O에 의한 흡수가 불분명하게 관찰되었으며, 광여기 스펙트럼에서도 알 수 있듯이 모체로부터 발광중심원소로의 에너지 전달 효율이 낮은 $YVO_4:Eu^{3+}$ 형광체가 성장됨을 알 수 있었다.

Fig. 4(a)는 수열합성으로 얻어진 pH 7반응물과 이를 1000°C 에서 후열처리 한 형광체의 FT-IR 분석 결과이고, Fig. 4(b)는 254 nm의 여기 파장에 의한 각각의 발광스펙트럼을 측정하여 나타낸 것이다. FT-IR 결과로부터 1000°C 에서 후열처리 한 경우에는 수열합성으로 얻어진 반응물과 비교 하였을 때 1388.49 cm^{-1} , 3424.95 cm^{-1} 에서의 O-H (stretching, bending) 과 1645.32 cm^{-1} 부근의 C-O stretching band가 현저히 감소한 것을 확인 할 수 있고, 발광스펙트럼에서 보여지듯이 휘도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 휘도의 개선은 열처리를 통한 입자 크기의 상승으로 인한 휘도의 증가로 예상 할 수 있지만, 앞에서 설명하였듯이 수열합성 시 생성되는 형광체 입자표면에 존재하는 결합(O-H stretching, bending 과 C-O stretching)에 의한 비발광 천이 중심으로 작용하는 표면결합이 열처리를 통해 현저히 감소함으로써 휘도의 상승효과를 가져오는 것으로 생각된다.

이상의 결과에서 알 수 있듯이, 형광체의 수열합성 시 pH 변화에 따른 OH-의 영향뿐 아니라 입자의 결정성 및 활성제의 고용성 등의 형광체 합성조건이 복합적으로 고려되어야 한다.

4. 결 론

습식합성법인 수열합성으로 나노크기의 $YVO_4:Eu^{3+}$ 적색 발광 형광체를 여러 반응조건에서 합성하였다. 출발물질은 Y_2O_3 , V_2O_5 , Eu_2O_3 를 사용하여 열처리 조건은 200°C 에서 24시간 동안 유지하였고 활성원소 농도는 2 mole% 합성하였다. 반응물은 수열합성 반응 시 표면에 OH기로 둘러 쌓이고 이로 인한 발광특성의 저하를 나타낸 반면 후열처리 과정을 거친 후에 O-H stretching의 제거로

인한 휘도의 상승을 나타내었다. 본 실험에서 전구체의 pH 조건은 YVO_4 결정 모체내의 발광중심원소 Eu^{3+} 의 고용 및 비발광 천이와 관련된 표면 hydroxyl ion의 제어에 영향을 미치는 것으로 알 수 있었다. 따라서, pH 변화에 따른 발광스펙트럼 및 입자크기의 변화를 고려했을 때, 합성된 분말의 입자크기 보다는 형광체 표면에 존재하는 결합이 휘도에 상당한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 기관고유사업인 “신공정용 나노/마이크로 패터닝 소재”로부터 연구비 지원에 의해 수행 되었습니다.

참 고 문 헌

1. E. A. Maunders, E. G. Deshaser, J. Opt. Soc. Am. A, **61**, 68 (1971).
2. R. A. Fields, M. Birnbaum and C. L. Fincher, Appl. Phys. Lett., **51**, 1885 (1987).
3. A. K. Levine and F. C. Palilla, Appl. Phys. Lett., **5**, 118 (1964)
4. K. S. Sohn, W. Zeon, H. Chang, S. K. Lee and H. D. Park, Chem. Mater., **14**, 2140 (2002).
5. L. Chen, Y. Liu and K. Huang, Mater. Res. Bull., **41**, 158 (2006).
6. M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang, H. J. Zhang and Y. C. Han, Chem. Mater., **14**, 2224 (2002).
7. H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun and Q. Xin, J. Solid State Chem., **177**, 2649 (2004).
8. Y. Wang, Y. Zuo and H. Gao, Mater. Res. Bull., **41**, 2147 (2006).
9. Y. T. Moon, J. Y. Choi, D. K. Kim and J. H. Kim, J. Kor. Ceram. Soc., **10**(1), 76 (1995).
10. R. Asakura, T. Isobe, H. Kuma and J. Katano, J. Phys. Chem., **109**, 22126 (2005).
11. R. C. Ropp and B. Carroll, J. Inorg. Nucl. Chem., **39**, 1303 (1997).
12. B. R. Judd, Phys. Rev., **127**, 750 (1962).
13. G. S. Ofelt, J. Chem. Phys., **37**, 511 (1962).
14. G. Blasse, B. C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, New York, 1994, p.41-44
15. A. Huignard, T. Gacoin, J.P. Boilot. Chem. Mater., **12**, 1090 (2000).
16. Y. H. Wang, U. Kyota and H. Takizawa, J. Electrochem. Soc., **148**, 430 (2001).
17. P. K. Sharma, M. H. Jilavib, V. K. Varadana and H. Schmidt, J. Phys. Chem. Solids, **63**, 171 (2002).