

Luminescence characterization of $YVO_4: Eu^{3+}, Bi^{3+}$ red phosphor by rapid microwave heating synthesis

W.J. Park, Y.H. Song, J.W. Moon and D.H. Yoon[†]

School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received July 23, 2008)

(Accepted August 1, 2008)

Abstract Eu^{3+} and Bi^{3+} co-doped YVO_4 phosphors were produced by a microwave heating process. When the microwave heating method was synthesized, the particle size was very small and the particles tended to agglomerate. However, as the heating time increased, the particle size increased and the agglomeration decreased. The emission spectrum exhibited a weak band for ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ at 594.91 and 602.3 nm and strong sharp peaks at 616.7 and 620.0 nm due to the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition of Eu^{3+} . Microwave heating synthesis can provide a product without long time heating as well as good homogeneous distribution of activators.

Key words Microwave heating, Red phosphor, Luminescence properties, $YVO_4: Eu^{3+}, Bi^{3+}$

급속 microwave 열처리 방법으로 합성한 $YVO_4: Eu^{3+}, Bi^{3+}$ 적색 형광체의 발광 특성

박우정, 송영현, 문지욱, 윤대호[†]

성균관대학교 신소재공학부, 수원, 440-746

(2008년 7월 23일 접수)

(2008년 8월 1일 심사완료)

요약 본 연구에서는 자외선 영역에서 우수한 발광강도를 가지는 적색 형광체를 얻기 위하여 microwave 급속 열처리 방법으로 합성하여 Eu^{3+} 와 Bi^{3+} 가 도핑된 YVO_4 의 발광특성을 관찰하였다. Microwave 급속 열처리시 입자의 크기는 매우 미세하며, 응집이 매우 심하였으나 열처리 유지시간이 증가할수록 입자 크기는 증가하고 응집현상은 개선되는 경향을 나타내었다. $YVO_4: Eu^{3+}, Bi^{3+}$ 적색 형광체의 발광 peak는 Eu^{3+} ion의 영향에 의해 594.9 nm와 602.3 nm에서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전자 천이에 의한 약한 발광 peak와 616.7 nm와 620.0 nm에서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전자 천이에 의한 강한 발광 peak이 관찰 되었다. Microwave 급속 열처리법은 형광체 합성시 장시간 열처리 시간이 필요하지 않으면서 균일한 activator의 확산으로 인하여 발광특성을 향상시키는 것을 확인 할 수 있었다.

1. 서론

Microwave 열처리법은 마이크로파를 분말 성형체에 조사하여 자체발열에 의해 치밀화를 촉진시키는 방법이다. 세라믹스를 소결함에 있어 microwave를 열원으로 사용할 경우 여러가지 장점들이 기대되고 있다. Microwave 열처리법은 초 급속 가열을 통하여 열처리 시간을 크게 단축시키고 에너지 효율을 증대시킬 뿐만 아니라 열처리하고자 하는 재료를 발열체를 사용하지 않고 자체부피발열

을 시킴으로써 균일한 가열을 가능케 하여 미세구조와 물성의 향상을 도모할 수 있는 것으로 알려지고 있다 [1-3]. 또한 각각의 재료에 대한 microwave의 선택적인 가열 특성을 이용할 경우 난소결성 세라믹 복합재료를 보다 용이하게 소결하는 것도 가능하리라 기대되고 있다 [4-7]. 또한 이러한 특성을 가진 마이크로파를 응용하는 많은 연구가 재료의 건조, 재료의 합성 및 추출, 유기물의 합성, 세라믹스의 소결과 접합, 폐기물의 처리, glass의 가열 등의 분야에 활발히 진행되고 있다[8-10]. 마이크로파 열처리의 효과는 첫째, 급승온에 의해 입자성장 이 최소화되므로 소결 구동력이 커지고, 둘째, 플라즈마에 의해서 입자표면이 활성화되어 소결이 촉진되며, 셋째, 간접가열 방식과 달리 세라믹스 격자의 진동이 활발

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-290-7388

Fax: +82-31-290-7371

E-mail: dhyoon@skku.edu

하게 일어나기 때문에 확산속도가 빨라진다. 이로 인해 단시간 내에 치밀하고 미세한 조직의 소결체를 얻을 수 있다. 그러나 마이크로 열원을 이용한 형광체 합성에 관한 연구 논문은 매우 미미한 편이며, 또한 최근 각광을 받고 세라믹스 나노 형광체 재료의 연구에도 각광을 받을 것으로 사료된다[12].

따라서 본 연구에서는 백색 LED 구현을 위해 장파장 자외선영역에서 높은 발광 특성을 가지는 $YVO_4: Eu^{3+}, Bi^{3+}$ 적색 형광체의 특성을 연구하였으며, microwave 열처리법과 고상법으로 각각 합성하여 비교관찰 하였다.

2. 실험 방법

$YVO_4: Eu, Bi$ 적색 형광체를 얻기 위하여 출발물질로 $Y_2O_3, Eu_2O_3, Bi_2O_3, V_2O_5$, 원료를 사용하여 microwave 열처리법과 일반적인 고상 반응법으로 합성하였다. 시료가 일정한 조성이 되도록 칭량한 다음, 보다 효과적인 혼합 및 분쇄를 위하여 습식으로 24시간 혼합하였다. 남아있는 수분을 제거하기 위하여 $105^\circ C$ 에서 24시간 건조시켰으며, 고상 반응법에서는 air 분위기에서 $1200^\circ C$ 에서 각각 3시간 동안 열처리하여 원하는 조성의 형광체를 합성하였으며, microwave 열처리법에서는 microwave heater(2.45 GHz, Max. Temp. $1600^\circ C$, Unicera, SUX-01, Korea)를 사용하여 air 분위기에서 $1200^\circ C$ 에서 각각 10분 동안 소결하여 원하는 조성의 형광체를 합성한 후 다시 분쇄하였다. 합성된 형광체 시료의 결정성을 확인하기 위해 X-선 회절 분석기(XRD, Cu K_{α} , 30 kV, 100 mA, Rigaku)로 측정하였으며, 입자의 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, XL-30, Philips)로 측정하였으며, 형광체의 발광특성을 측정하기 위하여 빛 발광 및 여기 스펙트럼은 500 W Xenon 방전램프를 내장한 photoluminescence spectrometer(PSI, Korea)를 사용하여 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 고상 반응법과 microwave 열처리법으로 $1200^\circ C$ 에서 각각 3시간과 10분 동안 열처리된 $YVO_4: Eu^{3+}, Bi^{3+}$ 의 완벽한 합성 여부를 관찰하기 위하여 각 조성들의 XRD 분석을 실행하였다. JCPDS card no. 17-0341에 따르면, YVO_4 는 tetragonal structure를 가지며, 공간군은 I_4/amd_1 이며, 이들의 격자상수는 $a = 0.71192$ nm와 $c = 0.62898$ nm이다. 고상반응법과 microwave 열처리법으로 합성한 YVO_4 의 모든 시료들은 XRD pattern 분석 결과 JCPDS card와 비교 시 거의 일치하였으나,

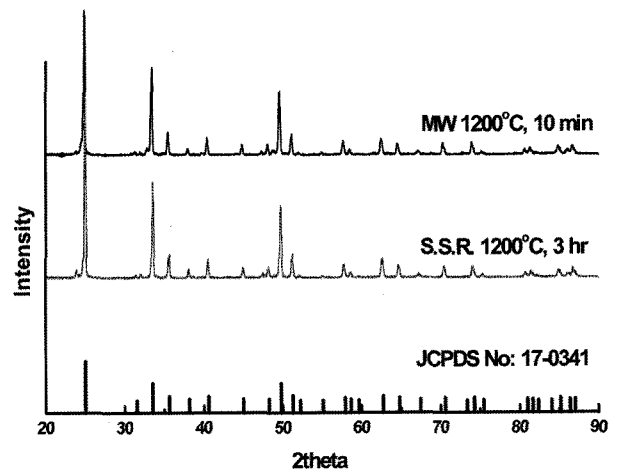
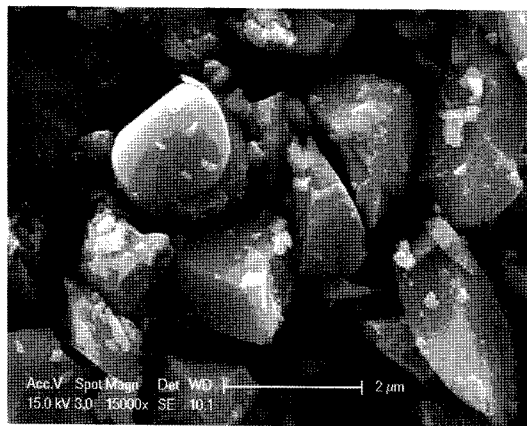


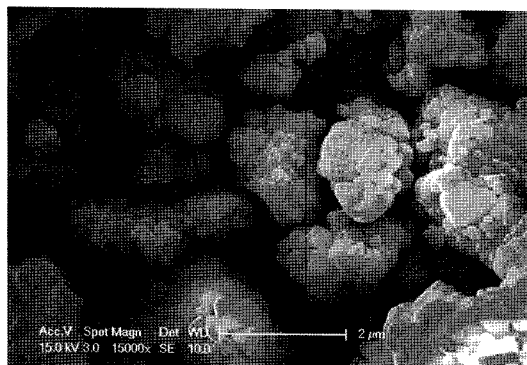
Fig. 1. XRD patterns for $YVO_4: Eu^{3+}, Bi^{3+}$ phosphors prepared by solid state reaction and microwave heating: (a) conventional solid-state reaction $YVO_4: Eu^{3+}, Bi^{3+}$ at $1200^\circ C$ for 3 hrs, (b) microwave heating at $1200^\circ C$ for 10 min.

고상법으로 합성된 형광체에서 23.7° 에서 불순물 peak이 발견되었으나 microwave 열처리법에서 합성한 형광체에서는 Bi^{3+} 와 Eu^{3+} 이 co-doping한 시료들 또한 중간상이나 이차상 없이 반응하였음을 나타내었다. 이로써 microwave 열처리법으로 합성된 Eu 과 Bi 가 도핑된 YVO_4 형광체가 단시간내 합성되어짐을 관찰 할 수 있었다.

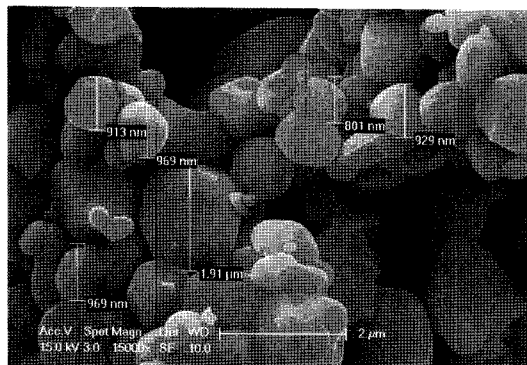
Fig. 2는 고상 반응법과 microwave 열처리법으로 열처리 후의 $YVO_4: Eu^{3+}, Bi^{3+}$ 조성을 SEM 분석으로 관찰하였다. 고상 반응법으로 합성한 $YVO_4: Eu^{3+}, Bi^{3+}$ (Fig. 2(a))의 particle은 약 $1.5\sim 3\ \mu m$ 로 성장하였으며, 열처리 후 분쇄로 인해 particle의 표면이 손상되어있는 것을 발견 할 수 있었으나, 입자의 형태가 거의 균일하였으며, 육안으로 보이는 이차상이나 불순물들은 나타나지 않았다. 반면에 microwave 열처리법으로 $1200^\circ C$ 에서 3분 동안 열처리한 형광체(Fig. 2(b))는 surface morphology가 불균일 하였으며, particle size는 $200\ nm$ 이하의 particle들이 서로 응집되어있으며, 입자의 크기 역시 불균일하게 성장되었다. 그러나, microwave 열처리법으로 $1200^\circ C$ 에서 10분 동안 열처리한 $YVO_4: Eu, Bi$ 형광체(Fig. 2(c))는 입자의 형상은 cubic 형상을 가지고 있었으며, 급속한 열처리에 의해 표면에너지가 증가하여 응집현상이 있지만 입자의 크기는 $0.8\sim 2\ \mu m$ 로 균일하게 성장된 것을 관찰 할 수 있었으며, 분쇄시 입자에 물리적인 영향에 의한 표면의 손상은 관찰 할 수 없었다. Microwave 열처리법으로 단시간내 균일하게 성장된 입자가 형성된 이유는 급승온과 짧은 유지시간에 의해 입자성장이 최소화되므로 소결 구동력이 커지며, 일반적인 간접가열 방식과 달리 세라믹스 격자의 진동이 활발하게 일어나기 때문에 짧은 열처리 유지시간 만으로 확산속도가 빨라진다. 이로 인해 단시간 내에 치밀하고 균일한 형광체 입



(a)



(b)

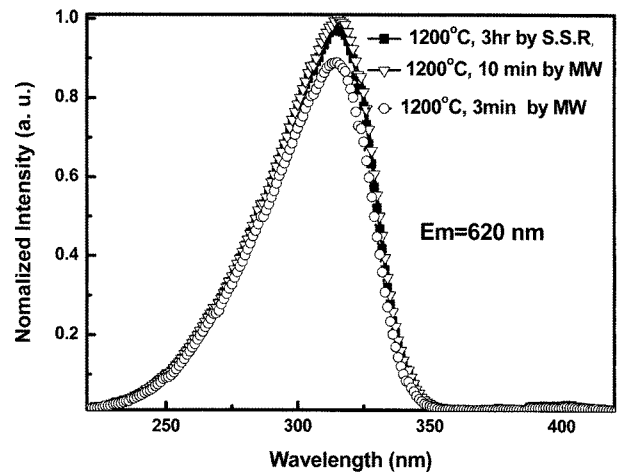


(c)

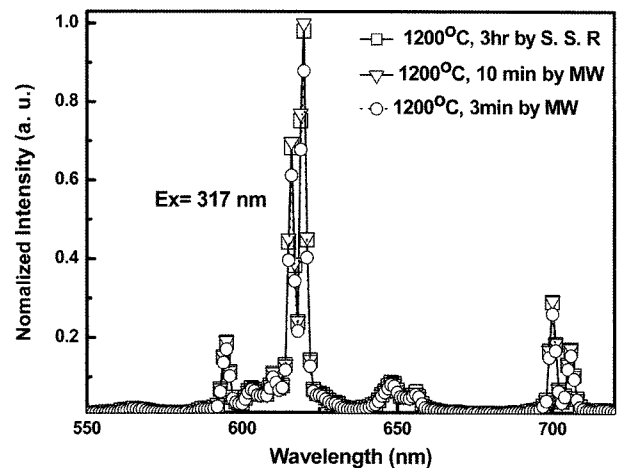
Fig. 2. Particle sizes of $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ prepared by microwave heating synthesis with different firing condition and solid-state reaction synthesis: (a) solid-state reaction at 1200°C for 3 hrs, (b) microwave heating at 1200°C for 3 min and (c) microwave heating at 1200°C for 10 min.

자를 형성한 것으로 사료된다.

Fig. 3은 고상 반응법과 microwave 열처리법으로 합성시킨 $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 적색 형광체의 emission과 excitation 스펙트럼을 상온에서 각각 관찰하였다. 두 합성법 모두 emission 스펙트럼 (Fig. 3(a))는 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=1, 2, 3, 4$) transition에 기인하는 peak들이 관찰되었다. 우선, 594.9 nm 과 602.3 nm 에서의 peak은 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition에 의해



(a)



(b)

Fig. 3. Compare to (a) excitation spectra ($\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$) and (b) emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 317 \text{ nm}$) of $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ synthesized by microwave heating at 1200°C for 3 min with different main time and solid-state reaction synthesis at 1200°C for 3 hrs.

나타난 것이며, 4 nm 의 FWHM과 강한 emission intensity를 가지는 616.7 nm 와 620.0 nm peak들은 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition에 의해 기인되며, Eu^{3+} 의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ emission line은 Eu^{3+} ion의 local site symmetry의 lowering에 의해 616.7 nm 와 620.0 nm 로 분리되어졌음을 알 수 있다. 이 외에 매우 약한 intensity를 나타내는 648.1 nm 와 655.9 nm 의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 와 700.1 nm 와 706.3 nm emission line인 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ transition peak들로 구성된 emission을 관찰 할 수 있었다. 또한 emission peak 620 nm 로 excitation 스펙트럼 관찰시 (Fig. 3(b)), excitation band는 317 nm 최대 peak을 정점으로 하여 broad하게 분포되어 있는데, 단파장의 260 nm 부근의 excitation 파장은 Y-O의 charge transfer process에 기인하는 것이며, 장파장의 320 nm 부근의 peak은 V-O에 의해 기인된 것이다. 이는 $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ 형광체와 비교시 $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ 에

Bi^{3+} 을 도핑 시키면 장파장 쪽으로 excitation 파장이 이동하며, 기존 Eu^{3+} 에 기인된 excitation peak인 303 nm 보다 317 nm에서 최대 여기 peak을 가지는 스펙트럼이 관찰되는데, 이는 Bi^{3+} 의 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ 의 천이에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 고상 반응법으로 비교하였을 때 microwave 급속 열처리법으로 1200°C에서 10분 동안 열처리 하였을 때 고상반응법과 유사한 emission 강도가 관찰됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들로 인하여, microwave 급속 열처리법은 형광체 합성시 장시간 열처리 시간이 필요하지 않으면서 균일한 activator의 확산으로 인하여 발광특성을 향상시키는 것을 확인할 수 있었다.

Microwave 열처리법으로 $\text{YVO}_4: \text{Eu}, \text{Bi}$ 적색 형광체를 합성하여 활성제인 Eu^{3+} 를 각각 3 mol% 고정시킨 후 Bi^{3+} 의 농도 변화에 따른 발광특성을 Fig. 4에서 비교하

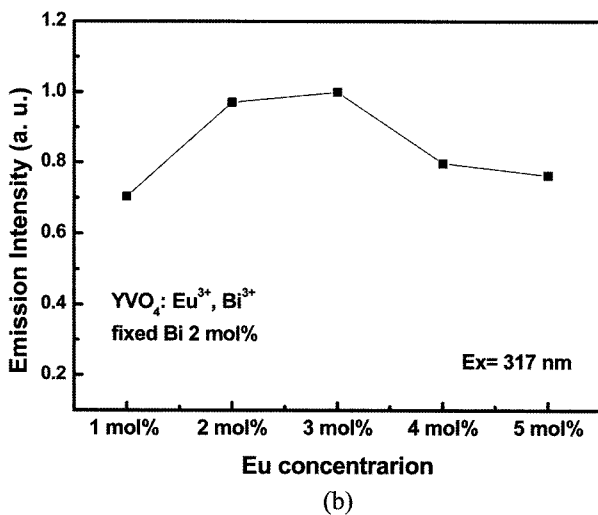
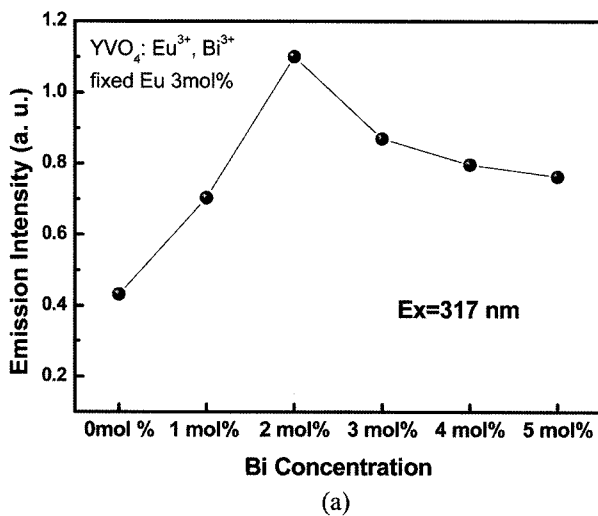


Fig. 4. Relative emission intensity ($\lambda_{\text{ex}} = 317 \text{ nm}$) of Eu^{3+} , Bi^{3+} co-doped yttrium vanadate synthesized by microwave heating at 1200°C for 10 min: (a) as function of the Bi concentration and (b) as function of the Eu concentration.

였다. Eu^{3+} 와 3 mol% 고정시킨 후 Bi^{3+} 를 농도가 증가시켰을 경우(Fig. 4(a)), 2 mol%까지 emission 강도가 급격히 증가하였다가 그 이후 감소하는 경향을 나타내었다. Bi^{3+} 의 농도가 2 mol% 이상이 되면 발광 세기가 급격히 줄어들는데, Leverenz *et al.* 보고에 의하면 적당량 이상의 도펀트가 첨가될 경우 형광체의 구조적 불균일성이 증가하여 발광세기가 떨어지게 된다[11]. 또한, $\text{YVO}_4: \text{Eu}, \text{Bi}$ 적색 형광체를 합성하여 활성제인 Bi^{3+} 를 각각 3 mol% 고정시킨 후 Eu^{3+} 의 농도 변화에 따른 발광특성을 Fig. 4(b)에서 비교하였다. Bi^{3+} 와 3 mol% 고정시킨 후 Eu^{3+} 를 농도가 증가시켰을 경우 3 mol%까지 발광세기가 급격히 증가하였다가 그 이후 감소하는 경향을 나타내었다. Eu^{3+} 의 농도가 3 mol% 이상이 되면 발광 세기가 급격히 줄어들는데, 이러한 concentration quenching 현상은 도펀트의 양이 증가할수록 이 도펀트들이 응집되거나 이온대를 형성하여 비발광 중심 또는 킬러로 변화되고, 특히 활성 이온인 Eu^{3+} 활성 이온의 농도가 증가할수록 이웃 산소에 최근접 하고 산소의 빈자리가 형성되며 이에 따라 Eu^{3+} 이온과 산소이온의 거리가 짧아져서 이웃하는 활성 이온들 사이에 전지 쌍극자 상호작용의 증가를 유발하고, 이것이 이온대를 형성하여 비발광 중심이나 킬러로 작용한다고 보고되어지고 있다[11]. 이의 활성제들의 영향에 의해 최적의 발광특성을 유추 하였을 때 Bi 2 mol%와 Eu 3 mol%를 각각 도핑 하였을 때 가장 우수한 emission 강도를 나타냄을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 자외선 영역에서 우수한 발광강도를 가지는 적색 형광체를 얻기 위하여 microwave 급속 열처리법으로 합성하여 Eu^{3+} 와 Bi^{3+} 가 도핑된 YVO_4 의 발광특성을 관찰하였다. Microwave 급속 열처리시 열처리 유지시간이 증가할수록 입자 크기는 증가하고 응집현상은 개선 되는 경향을 나타내었다. $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 적색 형광체의 발광 peak들은 Eu^{3+} ion의 영향에 의해 594.9 nm와 602.3 nm에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전자 천이에 의한 약한 발광 peak와 616.7 nm와 620.0 nm에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전자 천이에 의한 강한 발광 peak이 관찰 되었다. YVO_4 내의 활성제들의 영향에 의한 최적의 발광 강도는 Bi 2 mol%와 Eu 3 mol%를 각각 도핑 하였을 때 가장 우수한 발광 강도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 microwave 급속 열처리법은 형광체 합성시 장시간 열처리 시간이 필요하지 않으면서 균일한 activator의 확산으로 인하여 발광특성을 향상시키는 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] W.H. Sutton, "Microwave processing of ceramic materials", Am. Ceram. Soc. Bull. 68 (1989) 376.
- [2] L.M. Sheppard, "Manufacturing ceramics with microwaves: The potential for economical production", Am. Ceram. Soc. Bull. 67 (1988) 1656.
- [3] D.H. Kim, S.R. Oh and C.H. Kim, "Densification and grain growth of alumina heated by microwave", J. Korean Ceram. Soc. 29 (1992) 305.
- [4] R.D. Blake and T.T. Meek, "Microwave processed composite materials", J. Mater. Sci. Lett. 5 (1986) 1097.
- [5] S.S. Park, J.H. Kim, S.W. Kim, S.H. Lee, J.H. Park and H.C. Park, "Microwave synthesis of alpha alumina platelets using flux method", J. Korean Ceram. Soc. 39 (2002) 473.
- [6] T.T. Meek, R.D. Blake and J.J. Petrovic, "Microwave sintering of Al_2O_3 -SiC whisker composites", Ceram. Eng. Sci. Proc. 8 (1987) 861.
- [7] J.D. Katz, R.D. Blake and J.J. Petrovic, "Microwave sintering of alumina silicon carbide composites at 2.45 and 60 GHz", Ceram. Eng. Sci. Proc. 9 (1988) 725.
- [8] R.F. Hill, R. Danzer and R.T. Paine, "Synthesis of aluminum oxide platelets", J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 514.
- [9] S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Formation of porous aggregations composed of Al_2O_3 platelets using potassium sulfate flux", J. Euro. Ceram. Soc. 19 (1999) 335.
- [10] S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Synthesis of α - Al_2O_3 platelets using sodium sulfate flux", J. Mater. Res. 14 (1999) 4667.
- [11] S. Shinoya, *et al.*, Phosphor Handbook, CRC Press, New York (1999).
- [12] W.J. Park, M.K. Jung, T. Masaki, S.J. Im and D.H. Yoon, "Characterization of $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ red phosphor quick synthesized by microwave rapid heating method", Mater. Sci. Eng. B 146 (2008) 95.