

## Synthesis and Characterization of Spherical $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu$ Core-Shell Composite Phosphors

Woo-Seuk Song and Heesun Yang<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

(Received July 29, 2011; Revised August 17, 2011; Accepted August 17, 2011)

### 구형 $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu$ 코어-셸 복합체 형광체 합성 및 특성

송우석 · 양희선<sup>†</sup>

홍익대학교 신소재공학과

(2011년 7월 29일 접수 ; 2011년 8월 17일 수정 ; 2011년 8월 17일 승인)

#### ABSTRACT

The monodisperse spherical  $\text{SiO}_2$  particles were overcoated with  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphor layers via a Pechini sol-gel process and the resulting  $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu^{3+}$  core-shell phosphors were subsequently annealed at  $800^\circ\text{C}$  at an ambient atmosphere. The crystallographic structure, morphology, and luminescent property of core-shell structured  $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and photoluminescence (PL). The spherical, non-agglomerated  $\text{SiO}_2$  particles prepared by a Stober method exhibited a relatively narrow size distribution in the range of 260-300 nm. The thickness of phosphor shell layer in the core-shell particles can be facily controlled by varying the coating number of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors. The core-shell structured  $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors showed a strong red emission, which was dominated by the  ${}^3D_0-{}^7F_2$  transition (610 nm) of  $Eu^{3+}$  ion under the ultraviolet excitation (263 nm). The PL emission properties of  $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors were also compared with pure  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nanophosphors.

**Key words :**  $\text{SiO}_2$ ,  $Y_2O_3:Eu$ , Phosphors, Core-shell structure, Luminescent properties

#### 1. 서 론

음극선관(cathode ray tube), 전계방출 디스플레이(field emission display) 및 플라즈마 디스플레이(plasma display)에 있어서 고해상도(high-definition)를 구현하기 위한 다양한 노력이 진행되어 왔으며,<sup>1-3)</sup> 대표적으로는 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition)을 통해 박막 형광체(thin-film phosphor)의 제조<sup>4)</sup>와 용제(flux) 사용을 통한 형광체 입자의 형상(morphology) 및 크기를 제어하고자 하는 연구<sup>5)</sup> 등이 있다. 일반적으로 고상 반응법으로 합성된 벌크 형광체는 입자 크기가 크고, 그 형상이 불규칙하며, 넓은 입자 분포를 보이기 때문에 고해상도 디스플레이 구현에 있어서 걸림돌으로 작용한다.<sup>6)</sup> 형광체 층의 우수한 광학적 특성을 얻기 위해서는 형광체 층의 균일한 두께를 확보하고 빛의 산란(light scattering)을 줄이는 것이 중요하며, 이는 형광체의 구형의 형상 및 입자 크기 분포( $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$ )의 제어를 통해 실현 가능하다.<sup>7,8)</sup> 박막 형광체의 경우 우수한 열전도율

(thermal conductivity), 높은 패킹 밀도(packing density), 강한 부착성(adhesion) 등의 장점이 있는 반면,<sup>9)</sup> 도파관 효과(waveguide effect)에 의한 낮은 광추출(light extraction) 특성으로 인해 외부양자 효율이 낮아 추가적인 공정이 불가피하다는 단점이 있다.<sup>10)</sup> 또한,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 과 같은 용제를 사용하여 제조된 형광체의 경우에는 구형 형상을 얻을 수 있지만, 형광체의 크기 제어가 용이하지 않아 넓은 크기 분포를 나타내는 단점이 있다.<sup>4)</sup> 이러한 문제점들을 극복하기 위해서 균일 침전법(homogeneous precipitation),<sup>11)</sup> 분무열분해법(spray pyrolysis),<sup>12)</sup> 수열(hydrothermal) 합성법<sup>13)</sup>을 통해 단분산 구형의 입자를 갖는 형광체 제조에 관한 다양한 시도들이 있었지만, 균일한 크기의 입자를 합성하는데 한계점을 보이고 있다.

최근 몇 년 동안 코어-셸(core-shell) 구조를 갖는 다양한 나노입자에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>14,15)</sup> 코어-셸 나노입자는 중심에 존재하는 코어 물질이 셸을 형성하는 물질에 의해 둘러 싸여 있는 구조로 이루어져 있으며, 고분자, 무기물, 금속, 유기물과 같은 다양한 물질들이 셸 층으로 사용되고 있다.<sup>7,16,17)</sup> 자성, 발광 특성, 내산성, 내마모성과 같은 다양한 기능을 갖는 다양한 셸 물질을 코어 입자 표면에 코팅함으로써 복합 기능을 갖는 나노소재를

<sup>†</sup>Corresponding author : Heesun Yang

E-mail : hyang@hongik.ac.kr

Tel : +82-2-320-3039 Fax : +82-2-336-6281

합성할 수 있기 때문에 다양한 분야에 적용 가능하다. 이와 같은 코어-셸 구조의 나노입자를 제조하기 위한 다양한 합성법이 제시되어 왔으며, 그 대표적인 예로는 기상 증착법 (vapor deposition), 공침법 (co-precipitation), 화학 환원법 (chemical reduction), 층상 자기조립법 (layer-by-layer self-assembly), 표면반응 (surface reaction), 유기금속 화학증착법 (metal-organic chemical vapor deposition), in-situ 증합법에 의한 실리카(SiO<sub>2</sub>) 나노입자의 캡슐화(encapsulation) 등이 있다.<sup>1,9,14,18,19)</sup>

일반적으로 구형의 실리카 나노입자는 스토버(stober)법에 의해 제조될 수 있다.<sup>20)</sup> 이와 같은 스토버법을 통해 합성된 실리카 나노입자는 매우 균일한 크기 분포 특성이 보이며, 반응 조건 조절을 통해 용이하게 그 크기가 조절될 수 있다. 실리카 입자를 이용하여 코어-셸 구조를 갖는 형광체를 제조할 경우 입자 크기는 실리카 크기에 의해 조절될 수 있으며 균일한 크기 분포를 보이는 구형 형상을 얻을 수 있다. 최근 들어, Lin 등은 실리카 입자 표면에 Pechini 졸-겔법을 이용하여 GdVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, YVO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup>, YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>의 셸 물질을 코팅하여 코어-셸 구조의 형광체를 합성하였으며, 이때 코어 크기와 코팅 횟수에 따른 발광 강도의 변화를 보고하였다.<sup>18,19,21,22)</sup> 상용 PDP의 적색 형광체로서 사용되고 있는 Eu<sup>3+</sup> 이온이 도핑된 (Y,Gd)BO<sub>3</sub> 형광체는 진공 자외선(VUV, vacuum ultraviolet) 여기 하에서 우수한 발광 특성을 보인다.<sup>23,24)</sup> 하지만, (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 593 nm에서 나타나는 orange-reddish 발광 피크는 낮은 색순도의 주된 원인이 되므로 더 나은 색순도 특성을 갖는 형광체를 개발하기 위해 많은 연구들이 진행되고 있다. 특히, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>는 자외선 및 진공 자외선 여기 하에서 발광 특성뿐만 아니라 화학적 안정성이 우수하기 때문에 형광등 (fluorescent lamp)과 평판 디스플레이(flat panel display)등에 사용되고 있다.<sup>5,12,14)</sup> 또한, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>는 610 nm에 위치하는 주요 발광 피크 이외의 다른 피크들은 그 강도가 약하기 때문에, (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 보다 우수한 색순도를 보이는 디스플레이용 적색 형광체 후보물질로 알려져 있다.<sup>25-27)</sup>

본 연구에서는 스토버법을 이용하여 300 nm 이하의 평균 크기를 갖는 구형의 실리카를 제조하였으며, 실리카 입자 표면에 졸-겔법을 통해 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 셸 물질을 코팅하여 코어-셸 구조를 갖는 형광체를 합성하였다. 또한, 이와 같이 합성된 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 셸 물질의 코팅 횟수의 증가에 따른 결정구조 및 발광 특성을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

단분산 구형의 실리카 나노입자는 TEOS (tetraethyl-orthosilicate), NH<sub>4</sub>OH(28 wt%), 에탄올, 증류수를 사용하여 스토버법에 의하여 제조되었다. 먼저, 3.5 mL의 TEOS를 80 mL의 에탄올에 넣어 10분 동안 교반한 후, 5.7 mL의 증

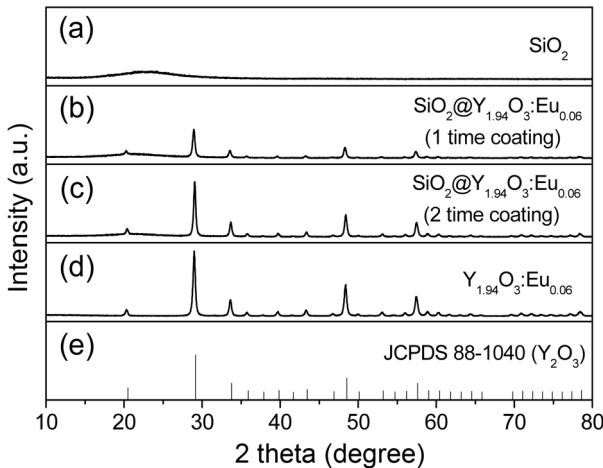
류수와 3 mL의 암모니아 용액을 위의 혼합용액에 각각 넣어준 후, 상온에서 추가적으로 6시간 동안 교반시켜 주었다. 제조된 실리카 나노입자는 에탄올을 이용하여 원심분리기를 통해 9000 rpm으로 15분 동안 반복적으로 세척한 후, 100°C에서 1시간 동안 건조 과정을 통해 300 nm 이하의 크기를 갖는 구형의 실리카 입자를 얻을 수 있었다.

합성된 실리카 코어에 졸-겔법을 통해 Eu<sup>3+</sup> 이온이 도핑된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 셸 물질을 코팅하였다. 먼저, 4.9 mmol의 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.15 mmol의 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, 0.5-1.5 mmol의 sodium citrate, 2 g의 polyethylene glycol(PEG)을 30 mL의 증류수에 넣어 30분 동안 용해시켰다. 그 후 약 0.5 g의 실리카 입자를 위의 혼합용액에 넣어 1시간 동안 sonication을 통해 분산시킨 다음, 제조된 혼합물을 50°C에서 3시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 전구체가 코팅된 실리카 코어 입자들을 증류수를 이용하여 원심분리기에서 반복적으로 세척한 후, 100°C에서 1시간 동안 건조시켰다. 코어-셸 구조를 갖는 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 발광 특성을 얻기 위해 공기 분위기로 800°C에서 2시간 동안 후열처리를 실시하였다. SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 발광 특성을 향상시키기 위해 상기의 코팅 과정을 반복하여 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 셸 층의 두께를 증가시켰다. 또한, 상기의 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체 합성과 정에서 실리카 나노입자를 첨가하지 않은 채 동일한 실험 과정을 거쳐 순수한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 나노 형광체를 얻을 수 있었다. 이와 같은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 나노 형광체는 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 결정 구조 및 발광 특성 평가를 위한 비교물질로 사용되었다.

SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 결정 구조를 분석하기 위하여 분말 X-선 회절분석기(Rigaku, Ultima IV)를 이용하였으며, 입자 크기와 형태를 관찰하기 위해서 주사 전자 현미경(SEM, Hitachi S-4300)을 사용하였다. SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 여기(excitation) 및 발광(emission) 특성은 450W Xe lamp를 광원으로 하는 spectrofluorometer(Jobin Yvon Inc., Fluorolog 3)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

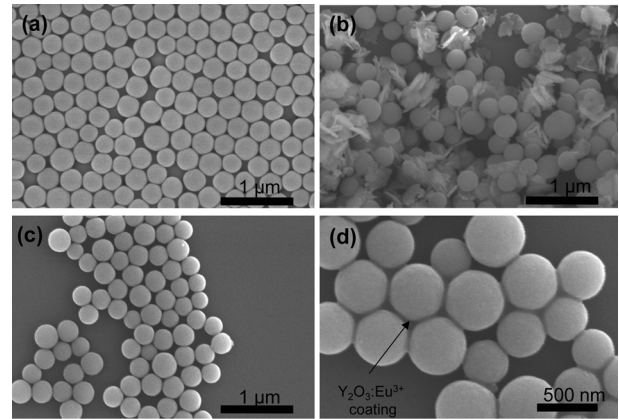
Fig. 1은 합성된 실리카 입자, 1회 및 2회 코팅된 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체, 순수한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 나노형광체의 X-선 회절(XRD) 분석 결과이다. 이때 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 경우 셸 형성을 위해 사용된 sodium citrate의 양은 1.5 mmol이었다. 실리카 입자의 경우 비정질상에 해당하는 22.0° 부근에서 고유의 넓은 2θ 값을 보이고 있다. 1회 및 2회 코팅된 코어-셸 구조의 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체는 회절 피크의 반폭값의 차이를 보이고는 있지만, 비정질 실리카에서 나타나는 넓은 회절 피크 이외에 20.5°, 29.16°, 33.79°, 48.54°, 57.63°의 피크들을 보이고 있다. 이와 같은 회절 피크들은 단순입방 구조(cubic structure)와 Ia3의 공간군



**Fig. 1.** XRD patterns of (a) SiO<sub>2</sub> particles, (b) 1 time-coated, (c) 2 time-coated SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu core-shell phosphors and (d) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu nanophosphors. The XRD pattern of (e) pure Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase(JCPDS 88-1040) is also shown as a reference.

(space group)을 갖는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상(JCPDS 88-1040)의 (211), (222), (400), (440), (622) 면에 각각 해당된다. 이와 같은 XRD 분석 결과를 통해 비정질 실리카 표면 위에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체가 성공적으로 코팅되어 결정화되었음을 알 수 있다. 일반적으로 나노결정의 평균 입자 크기는 Debye-Scherrer's equation인  $D = 0.9\lambda / B \cos\theta$ 를 통해 구할 수 있으며, 여기서  $D$ 는 평균 입자 직경,  $\lambda$ 는 Cu K $\alpha$  파장(0.15405 nm),  $B$ 는 반폭값(FWHM, full-width-at-half-maximum, radians),  $\theta$ 는 회절각을 나타낸다.<sup>28)</sup> 가장 높은 강도 값을 가지는 (222) 면에 해당되는  $2\theta = 29.0^\circ$  값이 평균 크기를 계산하는데 사용되었다. 1회 코팅된 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체는 순수한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 나노형광체보다 더 넓은 반폭값을 보이고 있으며 2회 코팅된 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체는 회절 피크의 강도 차이는 있지만 순수한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 나노형광체와 거의 유사한 반폭값을 나타내었다. 실리카 입자 위에 1회 및 2회 코팅된 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체에서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 셸 층의 결정 크기는 각각 ~22.2와 ~24.8 nm로 계산되었으며, 800°C에서 열처리한 순수한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 나노형광체의 평균 입자 크기는 24.2 nm로 계산되었다.

Fig. 2는 합성된 실리카 입자, 2.0 mmol의 sodium citrate를 사용하여 1회 코팅된 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체 및 1.5 mmol의 sodium citrate를 사용하여 2회 코팅된 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 크기 및 형상을 나타내는 SEM 사진이다. Fig. 2(a)에서와 같이 합성된 실리카 입자는 약 300 nm 이하의 크기를 갖는 구형 입자들로 이루어져 있으며 응집현상이 없는 균일한 입자 크기 분포를 보이고 있다. Fig. 2(b)에서와 같이 비교적 과량(2.0 mmol)의 sodium citrate가 적용된 경우, 실리카 입자와 더불어 과량의 침전상들이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 반면에, 1.5 mmol의 sodium citrate가 사



**Fig. 2.** SEM micrographs of (a) SiO<sub>2</sub> particles, 800°C-annealed SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu core-shell phosphors synthesized with (b) 2mmol and (c) 1.5mmol of sodium citrate. (d) is a magnified image of the sample in (c).

용된 경우에는 Fig. 2(c)에서와 같이 독립적인 침전상들이 존재하지 않았으며, 코어-셸 구조를 갖는 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체 합성이 가능하였으며, 실리카 입자의 경우와 동일하게 응집없이 구형의 형상을 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 실리카 입자와 비교하여 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 입자 크기는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 셸 층 형성으로 인해 약간 증가한 것을 볼 수 있었으며, 이를 통해 실리카 입자 표면 위에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체 셸 층이 균일하게 형성되었음을 알 수 있다. Fig. 2(c)의 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체 샘플의 확대한 SEM 사진을 Fig. 2(d)에 나타내었으며, 실리카 입자 주변에 코팅된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광막 층을 확인할 수 있다.

Jeon 등은 urea와 금속염(metal salts) 간에 금속 착화합물을 형성한 후, heterogeneous precipitation을 통해 실리카 입자 표면에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 및 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> 층이 형성된 코어-셸 구조를 보고하였다.<sup>29,30)</sup> 또한, Zhang 등은 구형의 탄소 입자 표면에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 셸 층을 homogeneous precipitation을 통해 코팅한 후 열처리 과정을 거쳐 탄소 입자를 제거함으로써 균일한 크기를 갖는 hollow Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 구형 형광체를 합성하였다.<sup>31)</sup> 일반적으로 complexing agent로서 sodium citrate는 metal hydroxide 혹은 salts 형태로의 침전을 방지하기 위해 사용된다.<sup>32)</sup> 일례로 수열법을 통한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체 합성에 관련된 보고에서처럼,<sup>13)</sup> -OH 기가 존재하는 반응 용액에서 sodium citrate는 금속-citrate 착화합물 형성을 통해 용액 내로 금속 이온의 배출 속도를 늦춤으로써 금속 hydroxide 상의 핵생성 및 성장을 제어하게 된다. 반면에, 본 연구에서 sodium citrate의 역할은 금속 이온의 용액 내로의 배출 속도를 조절하는 것이 아니라, 금속-citrate 착화합물을 형성시켜 이를 실리카 입자 표면 위에 증착시키는 것이다. 예비 실험으로 sodium citrate를 첨가하지 않은 채 동일한 방법을 이용하여 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체 합성을 시도하였으나, sodium citrate 없이는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 셸 층이 전

혀 형성되지 않았다. 이를 통해 sodium citrate에 의한 (Y,Eu)-citrate 착화합물이 형성된 후, 이와 같은 금속 착화합물이 실리카 입자 표면에 heterogeneous precipitation을 통해 network 구조를 이루면서 증착이 일어난다고 판단할 수 있다. (Y,Eu)-citrate 착화합물로 구성된 층이 실리카 입자 표면에 heterogeneous precipitation을 통해 증착되고 열처리 산화과

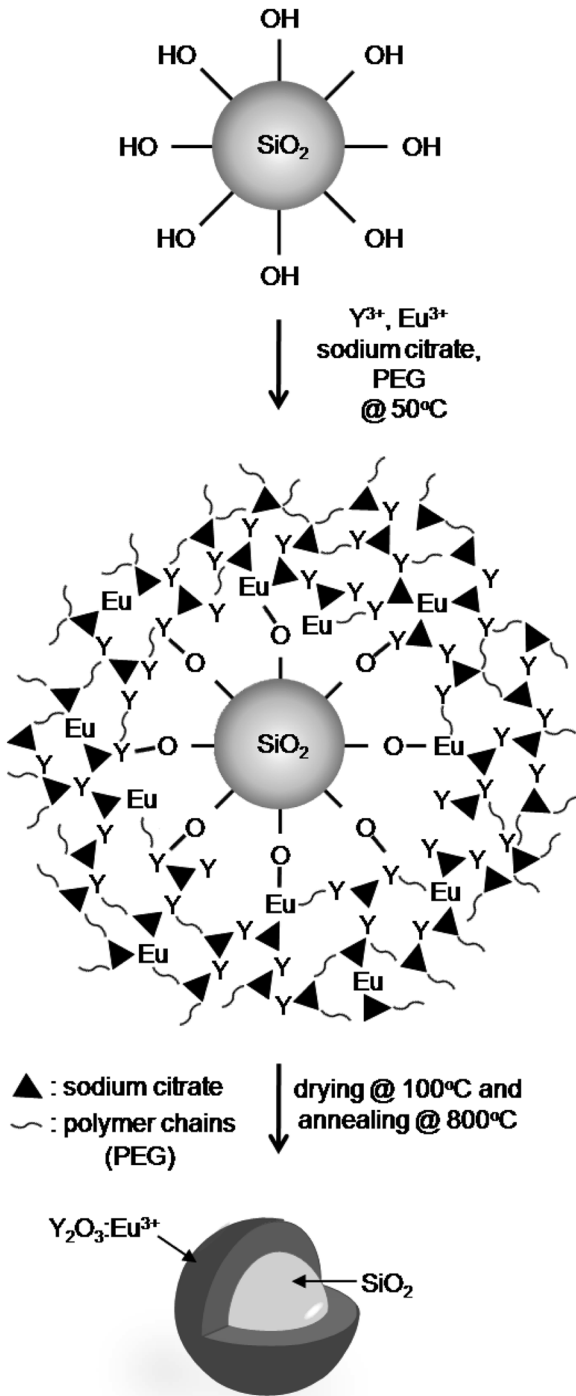


Fig. 3. Schematic illustration for the formation of sol-gel derived SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu core-shell phosphor.

정을 통해 균일한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 층이 형성되어 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 코어-셸 형광체가 합성되는 일련의 과정을 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 4는 1.5mmol의 sodium citrate를 사용하여 1회 코팅된 SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 여기(PLE) 및 발광(PL) 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 240-300 nm의 범위에서 넓은 밴드를 형성하는데, 이는 Eu<sup>3+</sup>와 O<sup>2-</sup> 사이의 전하 이동 밴드(charge transfer band)에 기인한 것이다.<sup>33)</sup> 하지만, 더 긴 파장대에서 나타나는 395 nm, 465 nm의 피크들은 Eu<sup>3+</sup> 바닥상태에서 4f<sup>6</sup>의 더 높은 에너지 준위로의 직접적인 f-f 전이에 의한 것이다.<sup>14,31,34)</sup> Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 나노형광체는 264 nm 여기 파장 하에서 강한 적색 발광을 보이고 있으며, 539, 579, 586, 591, 598, 610, 649, 705 nm의 발광 피크들로 구성되어 있다. 3가의 Eu 이온의 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 전이에 의해 610 nm에서 주요 발광 피크를 보이고 있으며, 539 nm 피크는 <sup>5</sup>D<sub>1</sub>-<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, 579 nm 피크는 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>0</sub>, 586, 591, 598 nm 피크들은 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, 649 nm 피크는 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>3</sub>, 705 nm 피크는 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>4</sub> 전이에 각각 해당된다. 또한, 628 nm에서 추가적인 피크를 관찰할 수 있는데 이는 단사정계(monoclinic) 구조를 갖는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체에서 흔히 볼 수 있는 현상으로 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 전이에 의한 발광 피크로 볼 수 있다.<sup>35)</sup> 일반적으로, 단순입방 구조를 갖는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 경우에는 Eu<sup>3+</sup> 주위의 이온의 결정장 분리(crystal field splitting) 때문에 서로 다른 8b site (S<sub>6</sub> symmetry)와 24d site(C<sub>2</sub> symmetry)의 결정학적 자리(crystallographic site)가 존재한다. Eu<sup>3+</sup> 이온의 S<sub>6</sub> symmetry는 반전 대칭구조(inversion symmetry)를 갖고 있으므로 magnetic-dipole이 허용된 전이인 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>1</sub>(586, 591, 598 nm) 및 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>3</sub>(648 nm) 전이에 영향을 준다. 하지만, C<sub>2</sub> symmetry는 반전 대칭구조를 갖지 않으므로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체 안에서 electric-dipole 전이인 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub>(610 nm)가 허용될 수 있기 때문에

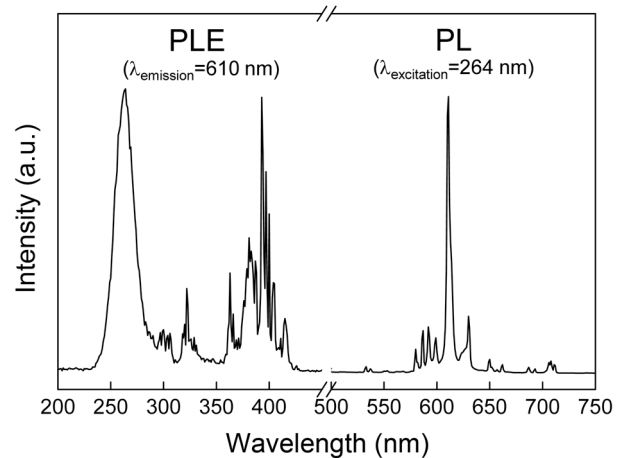
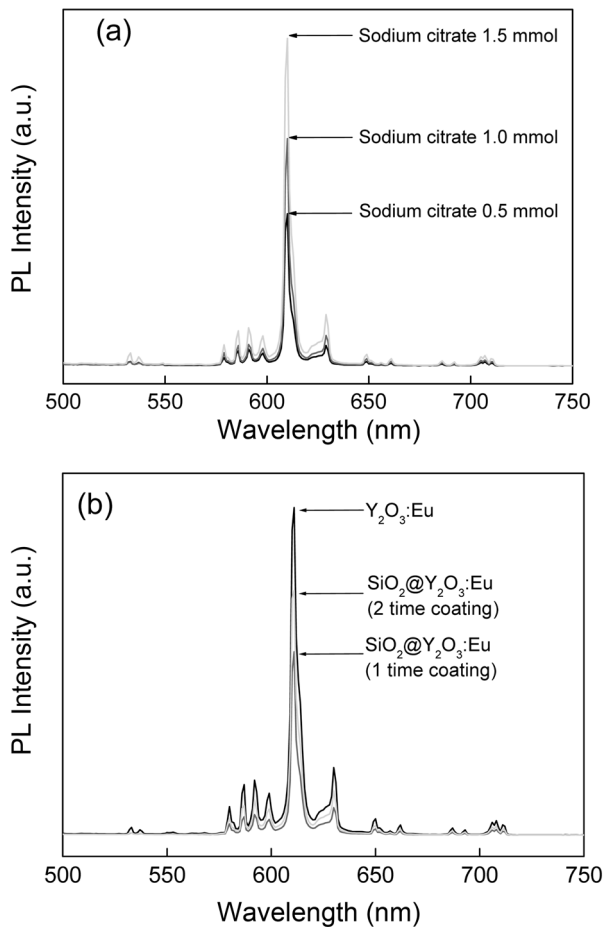


Fig. 4. PL excitation(PLE) and emission(PL) spectra of 1-time coated, 800°C-annealed SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu core-shell phosphors synthesized with 1.5 mmol of sodium citrate.



**Fig. 5.** Variations of emission spectra of 800°C-annealed  $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu$  core-shell phosphors as a function of (a) amount of sodium citrate and (b) the number of shell coating. All PL spectra were recorded with an excitation wavelength of 264 nm. The samples in (a) were prepared with 1 time shell coating and the samples in (b) were synthesized with 1.5 mmol of sodium citrate. The emission spectrum of  $Y_2O_3:Eu$  nanophosphors were also shown in (b) for comparison.

상대적으로 더 강한 발광 피크를 갖는다.<sup>4,14,29,36,37)</sup>

2회 코팅된  $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체의 sodium citrate의 함량(0.5, 1.0, 1.5 mmol)에 따른 발광 강도 변화를 Fig. 5(a)에 나타내었다. Sodium citrate 함량이 0.5 mmol 이하일 때, 반응용액 내에서 homogeneous precipitation은 일어나지 않았지만, 실리카 입자 표면 위에서의 heterogeneous precipitation 역시 거의 일어나지 않아 형성된  $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체의 발광 강도는 매우 낮았다. 반면에 sodium citrate 함량이 2.0 mmol 이상의 과량이 사용된 경우에는 Fig. 2(b)의 SEM 사진에서 알 수 있듯이, 실리카 입자 표면에서의 heterogeneous precipitation 반응뿐 만 아니라, 용액 내에서의 homogeneous precipitation 역시 활발히 일어나기 때문에 원하지 않는 다량의 독립적인  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체 응집체가 동시에 얻어진

다. 따라서 반응용액 내 homogeneous 반응을 최소화하는 동시에 실리카 입자 표면에서의 heterogeneous 반응을 가능하게 하는 sodium citrate 함량 범위를 0.5-1.5 mmol로 정하여 실험이 진행되었다. Fig. 5(a)와 같이 sodium citrate의 함량이 증가함에 따라  $^5D_0-^7F_2$  전이(610 nm)의 발광 강도는 점점 증가하는 경향을 나타내었다. Sodium citrate의 함량이 0.5에서 1.5 mmol까지 증가함에 따라 발광 강도가 약 2.2배 향상되었으며, 이는 상술한 바와 같이 sodium citrate 양 증가로 인해 heterogeneous precipitation이 촉진되어 실리카 입자 표면에 형성된  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  셸 층의 두께가 증가했기 때문이다. 800°C에서 열처리한 코어-셸  $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체의 코팅 횟수에 따른 발광 강도의 차이를 Fig. 5(b)에 나타내었다. 코팅 횟수가 1회에서 2회까지 증가함에 따라 610 nm에서의 발광 강도가 약 1.3배 증가하는 것을 볼 수 있으며, 마찬가지로 실리카 코어 입자 위의  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  셸 층 두께가 증가하였기 때문이다. 또한, 263 nm 여기 파장에서 2회 코팅된  $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체는 800°C에서 열처리한 순수한  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  나노형광체와 비교하였을 때 약 74.7%의 발광 효율을 나타내었다.

#### 4. 결 론

실리카 입자 표면에 졸-겔법을 통해  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 의 셸 층을 코팅하여 코어-셸 구조를 갖는  $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu^{3+}$  적색 발광 형광체를 합성하였다. 형성된 코어-셸 구조의 형광체는 응집현상이 없으며 균일한 크기 분포를 보이는 구형 형상의 입자들로 구성되어 있음을 확인하였다. 약 300 nm 이하의 크기의 실리카 입자와 비교하였을 때,  $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체의 입자 크기는 코팅된  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  셸 층으로 인해 그 두께가 약간 증가하였다.  $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu^{3+}$  적색 형광체의 발광 스펙트럼의 순수한  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체와 유사한 특성을 나타내었으며, 그 발광강도는 sodium citrate의 함량과 코팅 횟수에 따라 조절될 수 있었다.  $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체의 적색 발광(610 nm) 강도는 sodium citrate의 함량이 0.5에서 1.5 mmol까지 증가함에 따라 약 2.2배 향상되었으며, 코팅 횟수가 1회에서 2회까지 증가함에 따라 발광 강도가 약 1.3배 증가하였다. 이와 같이 크기 조절이 용이한 실리카 입자 표면에 발광층이 코팅된 코어-셸 구조의  $\text{SiO}_2@Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체는 균일한 입자 크기 및 형상을 확보할 수 있기 때문에 고해상도 디스플레이 응용에 적합한 물질로 사료된다.

#### Acknowledgment

이 연구는 지식경제부의 지식경제 프론티어기술개발사업인 차세대 정보디스플레이 기술개발사업단의 연구비(F0004071-2011-33) 지원으로 수행되었습니다.

## REFERENCES

- P. Y. Jia, X. M. Liu, G. Z. Li, M. Yu, J. Fang, and J. Lin, "Sol-gel Synthesis and Characterization of  $\text{SiO}_2@CaWO_4$ ,  $\text{SiO}_2@CaWO_4 : \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  Core-shell Structured Spherical Particles," *Nanotechnology*, **17** 734-42 (2006).
- L. Zhu, Y. Liu, X. Fan, D. Yang, and X. Cao, "Facile Synthesis and Luminescence Properties of Uniform and Monodisperse  $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Eu, Ce, Tb) Nanospheres," *J. Lumin.*, **131** 1380-85 (2011).
- P. Yang, Z. Quan, C. Li, J. Yang, H. Wang, X. Liu, and J. Lin, "Fabrication and Luminescent Properties of the Core-shell Structured  $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}@SiO_2$  Spherical Particles," *J. Solid State Chem.*, **181** 1943-49 (2008).
- K. S. Sohn, N. Shin, Y. C. Kim, and Y. R. Do, "Effect of Corrugated Substrates on Light Extraction Efficiency and the Mechanism of Growth in Pulsed Laser Deposited  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  Thin-film Phosphors," *Appl. Phys. Lett.*, **85** 55-7 (2004).
- H. Y. Koo, S. K. Hong, and Y. C. Kang, "Effects of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Flux on the Characteristics of Yttrium Oxide Phosphor Particles with a Spherical Shape," *J. Ceram. Process. Res.*, **8** 243-47 (2007).
- H. S. Yoo, H. S. Jang, W. B. Im, J. H. Kang, and D. Y. Jeon, "Particle Size Control of a Monodisperse Spherical  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  Phosphor and its Photoluminescence Properties," *J. Mater. Res.*, **22** 2017-24 (2007).
- M. Yu, J. Lin, and J. Fang, "Silica Spheres Coated with  $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  Layers Via Sol-gel Process: A Simple Method to Obtain Spherical Core-shell Phosphors," *Chem. Mater.*, **17** 1783-91 (2005).
- G. Li, Z. Wang, Z. Quan, C. Li, and J. Lin, "Growth of Highly Crystalline  $\text{CaMoO}_4 : \text{Tb}^{3+}$  Phosphor Layers on Spherical  $\text{SiO}_2$  Particles Via Sol-gel Process: Structural Characterization and Luminescent Properties," *Cryst. Growth Des.*, **7** 1797-802 (2007).
- M. Chang and S. Tie, "Fabrication of Novel Luminor  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}@SiO_2@YVO_4 : \text{Eu}^{3+}$  with Core/shell Heteronanostructure," *Nanotechnology*, **19** 075711-7 (2008).
- K. Y. Ko, Y. K. Lee, Y. R. Do, and Y. D. Huh, "Structural Effect of a Two-dimensional  $\text{SiO}_2$  Photonic Crystal Layer on Extraction Efficiency in Sputter-deposited  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  Thin-film Phosphors," *J. Appl. Phys.*, **102** 013509-7 (2007).
- X. Jing, T. Ireland, C. Gibbons, D. J. Barber, J. Silver, A. Vecht, G. Fern, P. Trowga, and D. C. Morton, "Control of  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  Spherical Particle Phosphor Size, Assembly Properties, and Performance for FED and HDTV," *J. Electrochem. Soc.*, **146** 4654-58 (1999).
- W. N. Wang, W. Widiyastuti, T. Ogi, I. W. Lenggoro, and K. Okuyama, "Correlations Between Crystallite/particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors," *Chem. Mater.*, **19** 1723-30 (2007).
- S. Zhong, S. Wang, Q. Liu, Y. Wang, S. Wang, J. Chen, R. Xu, and L. Luo, " $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  Microstructures: Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence Properties," *Mater. Res. Bull.*, **44** 2201-205 (2009).
- H. Wang, M. Yu, C. Lin, X. Liu, and J. Lin, "Synthesis and Luminescence Properties of Monodisperse Spherical  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}@SiO_2$  Particles with Core-shell Structure," *J. Phys. Chem. C*, **111** 11223-30 (2007).
- P. Fabbri, M. Ghahari, F. Pilati, T. Ebadzadeh, R. Aghababazadeh, and G. Kavei, "Novel Approach to the Synthesis of Core-shell Particles by Sacrificial Polymer Shell Method," *Mater. Lett.*, **64** 2265-68 (2010).
- R. A. Caruso and M. Antonietti, "Sol-Gel Nanocoating: An Approach to the Preparation of Structured Materials," *Chem. Mater.*, **13** 3272-82 (2001).
- H. Sertchook and D. Avnir, "Submicron Silica/polystyrene Composite Particles Prepared by a One-step Sol-gel Process," *Chem. Mater.*, **15** 1690-94 (2003).
- C. Lin, D. Kong, X. Liu, H. Wang, M. Yu, and J. Lin, "Monodisperse and Core-shell-structured  $\text{SiO}_2@YBO_3 : \text{Eu}^{3+}$  Spherical Particles: Synthesis and Characterization," *Inorg. Chem.*, **46** 2674-81 (2007).
- M. Yu, H. Wang, C. K. Lin, G. Z. Li, and J. Lin, "Sol-gel Synthesis and Photoluminescence Properties of Spherical  $\text{SiO}_2@LaPO_4 : \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  Particles with a Core-shell Structure," *Nanotechnology*, **17** 3245-52 (2006).
- W. Stober, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Colloid Interface Sci.*, **26** 62-9 (1968).
- G. Li, Z. Wang, M. Yu, Z. Quan, and J. Lin, "Fabrication and Optical Properties of Core-shell Structured Spherical  $\text{SiO}_2@GdVO_4 : \text{Eu}^{3+}$  Phosphor Via Sol-gel Process," *J. Solid State Chem.*, **179** 2698-706 (2006).
- H. Wang, M. Yu, C. K. Lin, and J. Lin, "Core-shell Structured  $\text{SiO}_2@YVO_4 : \text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  Phosphor Particles: Sol-gel Preparation and Characterization," *J. Colloid Interface Sci.*, **300** 176-82 (2006).
- P. K. Sharma, R. K. Dutta, and A. C. Pandey, "Size Dependence of Eu-O Charge Transfer Process on Luminescence Characteristics of  $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  Nanocrystals," *Opt. Lett.*, **35** 2331-33 (2010).
- X. C. Jiang, C. H. Yan, L. D. Sun, Z. G. Wei, and C. S. Liao, "Hydrothermal Homogeneous Urea Precipitation of Hexagonal  $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  Nanocrystals with Improved Luminescent Properties," *J. Solid State Chem.*, **175** 245-51 (2003).
- X. C. Wu, Y. R. Tao, F. Gao, L. Dong, and Z. Hu, "Preparation and Photoluminescence of Yttrium Hydroxide and Yttrium Oxide Doped with Europium Nanowires," *J. Cryst. Growth*, **277** 643-49 (2005).
- W. C. Chien, "synthesis of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  Phosphor by Bicontinuous Cubic Phase Process," *J. Cryst. Growth*, **290** 554-59 (2006).
- L. S. Chi, R. S. Liu, and B. J. Lee, "Synthesis of  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ , Bi Red Phosphors by Homogeneous Coprecipitation and Their Photoluminescence Behaviors," *J. Electrochem. Soc.*, **152** J93-8 (2005).
- W. S. Song, Y. S. Kim, and H. Yang, "Construction of Highly Transparent Plasma Display Devices Using Hydrothermally Synthesized Green-Emitting  $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}, \text{Tb}$  Nanophosphors," *J. Electrochem. Soc.*, **158** J137-42 (2011).
- H. S. Yoo, W. B. Im, S. W. Kim, B. H. Kwon, and D. Y. Jeon, "Continuous Nano-coating of  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  Phosphor Shell on  $\text{SiO}_2$  Core Particles and its Photoluminescence Properties," *J. Lumin.*, **130** 153-56 (2010).
- H. S. Yoo, S. W. Kim, and D. Y. Jeon, "Synthesis of Phosphor

- Photonic Crystals by Self-Assembly of  $\text{SiO}_2/Y_2O_3: Tb^{3+}$  Core/Shell Particles and Its Photoluminescence Properties,” *J. Electrochem. Soc.*, **157** J358-63 (2010).
31. G. Jia, M. Yang, Y. Song, H. You, and H. Zhang, “General and Facile Method To Prepare Uniform  $Y_2O_3:Eu$  Hollow Microspheres,” *J. Cryst. Growth*, **9** 301-7 (2009).
  32. A. S. Hamdy, M. A. Shoeib, H. Hady, and O. F. A. Salam, “Electroless Deposition of Ternary Ni-P Alloy Coatings Containing Tungsten or Nano-scattered Alumina Composite on Steel,” *J. Appl. Electrochem.*, **38** 385-94 (2008).
  33. X. Hou, S. Zhou, Y. Li, and W. Li, “Luminescent Properties of Nano-sized  $Y_2O_3:Eu$  Fabricated by Co-precipitation Method,” *J. Alloy. Compd.*, **494** 382-85 (2010).
  34. W. J. Park, S. G. Yoon, and D. H. Yoon, “Photoluminescence Properties of  $Y_2O_3$  Co-doped with Eu and Bi Compounds as Red-emitting Phosphor for White LED,” *J. Electroceram.*, **17** 41-4 (2006).
  35. A. Camenzind, R. Strobel, and S. E. Pratsinis, “Cubic or Monoclinic  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Nanoparticles by One Step Flame Spray Pyrolysis,” *Chem. Phys. Lett.*, **415** 193-97 (2005).
  36. J. A. Nelson, E. L. Brant, and M. J. Wagner, “Nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu$  Phosphors Prepared by Alkalide Reduction,” *Chem. Mater.*, **15** 668-93 (2003).
  37. G. Gu, P. P. Ong, C. Chen, and S. Roth, “Synthesis and Characterization of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Thin Films on Silicon Substrate by Pulsed Laser Ablation,” *J. Phys. D*, **33** 1263-66 (2000).