

Eu³⁺ 농도에 따른 적색 형광체 Gd_{1-x}VO₄:Eu_x³⁺의 형광 특성

조신호¹, 조선욱^{1,a}

¹ 신라대학교 신소재공학과

Photoluminescence Properties of Red Phosphors Gd_{1-x}VO₄:Eu_x³⁺ Subjected to Eu³⁺ Concentration

Shinho Cho¹ and Seon-Woog Cho^{1,a}

¹ Department of Materials Science and Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea

(Received January 27, 2012; Revised February 16, 2012; Accepted February 17, 2012)

Abstract: Gd_{1-x}VO₄:Eu_x³⁺ red phosphors were synthesized with changing the concentration of Eu³⁺ ion by using a solid-state reaction method. The crystal structure, surface morphology, and photoluminescence and photoluminescence excitation properties of the red phosphors were measured by using X-ray diffractometer, field emission-scanning electron microscopy, and fluorescence spectrometer, respectively. The XRD results showed that the main peak of all the phosphor powders occurs at (200) plane. As for the photoluminescence properties, the maximum excitation spectrum occurred at 306 nm due to the charge transfer band from VO₄³⁻ to Eu³⁺ ions and the maximum emission spectrum was the red luminescence peaking at 619 nm when the concentration of Eu³⁺ ion was 0.10 mol.

Keywords: Red phosphor, GdVO₄:Eu, Solid-state reaction

1. 서론

최근에 산화물 형광체 (oxide phosphors)는 황화물 형광체 (sulfide phosphors)에 비해 높은 화학적 안정성을 나타내기 때문에 백색 발광 다이오드, 전계방출 디스플레이 (field emission displays)와 플라즈마 디스플레이 패널 (plasma display panels)에 그 응용성을 확장하고 있다 [1,2]. 이 중에서, 희토류 이온이 도핑된 바나듐산염 (vanadates) 물질은 1966년 Nd³⁺ 이온이 도핑된 YVO₄ 물질을 사용하여 최초 레이저 발진을 성공한 이래로 발광과 레이저 모체 물질로 응용하기 위하여 상당한 연구가 광범위하게 수행되고 있다 [3-5]. 이트륨 바나듐산염 (yttrium vanadate)은

높은 복굴절 (birefringence)의 특성 때문에 윌라스턴 (Wollaston) 렌즈와 글렌 (Glan) 프리즘과 같은 적외선 편광기 (polarizers)로 응용 가능하며, 바나듐산염 이온에서 다양한 색상을 방출하는 활성제 이온으로 효율적인 에너지 전달이 발생함으로써 Sm³⁺, Dy³⁺, Bi³⁺와 같은 희토류 이온의 좋은 모체 격자로 개발되고 있다 [6,7]. 가돌리늄 바나듐산염 (gadolinium vanadate, GdVO₄)은 YVO₄와 같은 정방 정계 (tetragonal system) 결정 구조와 공간 그룹 I4₁/amd를 갖고 있으므로 고효율 형광을 갖는 적색 발광 산화물 형광체의 유망한 호스트 물질로 사용될 수 있다. 특히, 가돌리늄 이온 (Gd³⁺)은 비교적 높은 에너지에서 가장 낮은 여기 준위 (excited levels)를 갖고 있기 때문에, 가돌리늄 화합물을 기반으로 하는 바나듐산염 형광체는 발광 물질에서 중요한 역할을 하며,

a. Corresponding author: swcho@silla.ac.kr

X-선 검출기와 음극선관 (cathode ray tube), 컬러텔레비전에 응용할 수 있다. 그러나 형광체의 발광 특성은 모체 결정의 가전대와 전도대에 비해서 상대적으로 주입되는 활성화제인 희토류 이온의 4f 에너지 준위의 위치에 따라 달라진다. 특히, 산화물 모체 결정에 Eu^{3+} 이온이 도핑되는 경우에 Eu^{3+} 이온의 국소적 구조에 따라 분광학적 변화를 가져오기 때문에 Eu^{3+} 이온 자체의 발광 스펙트럼을 측정하여 이온 주변의 결정 환경을 조사할 수 있다. 일반적으로 Eu^{3+} 이온이 반전 대칭 (inversion symmetry)의 자리에 주입되면 Eu^{3+} 이온의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이에 의한 주황색 (~590 nm) 발광의 세기가 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 의한 적색 (~620 nm) 발광의 세기보다 훨씬 큰 반면에, Eu^{3+} 이온이 비반전 대칭 (non-inversion symmetry)의 자리에 위치하면 그 상황은 반전되어 적색 발광의 세기가 훨씬 큰 값을 갖는 것으로 보고되고 있다 [8].

본 연구에서는 가돌리늄 바나듐산염인 GdVO_4 모체 결정에 Eu^{3+} 이온의 농도를 선택적으로 주입하여 발광 효율이 높은 적색 형광체를 합성하고자 한다. 특히, 모체 결정에 주입되는 Eu^{3+} 이온 주위의 국소적인 환경이 반전 대칭에서 변형되는 척도를 조사하여 적색 발광의 세기가 최대가 되는 활성화제 이온의 농도비를 결정하고자 한다. 또한, Eu^{3+} 이온의 농도비를 달리하여 합성된 적색 형광체 분말 $\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 의 결정 구조, 표면 형상, 형광 및 흡수 스펙트럼을 조사하였다.

2. 실험 방법

$\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 형광체 분말 시료는 초기 물질 Gd_2O_3 (99.9%), V_2O_5 (99.9%), Eu_2O_3 (99.9%)을 화학적량으로 혼합하였고, Eu^{3+} 의 농도를 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol로 변화시키면서 합성하였다. 상기의 혼합한 분말을 플라스틱 용기에 ZrO_2 볼과 함께 넣고 소정의 에탄올을 채운 뒤 밀봉하고서 300 rpm의 속도로 20시간 볼밀 (ball-mill) 작업을 수행하였다. 그 후, 체 (sieve)로 ZrO_2 볼을 걸러낸 다음에 혼합된 용액을 비커에 담아서 30°C 의 건조기에서 24시간 건조하였고, 건조된 시료를 막자사발에 넣고 잘게 갈아서 $80\ \mu\text{m}$ 의 체로 걸러낸 후에 알루미늄 도가니에 담아 전기로에 장입하여 매 분당 5°C 의 비율로 온도를 상승시켜 350°C 에서 5시간 동안 하소 공정을 실시한 후에, 온도를 계속 일정한 율로 증가시켜 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 소성하였다.

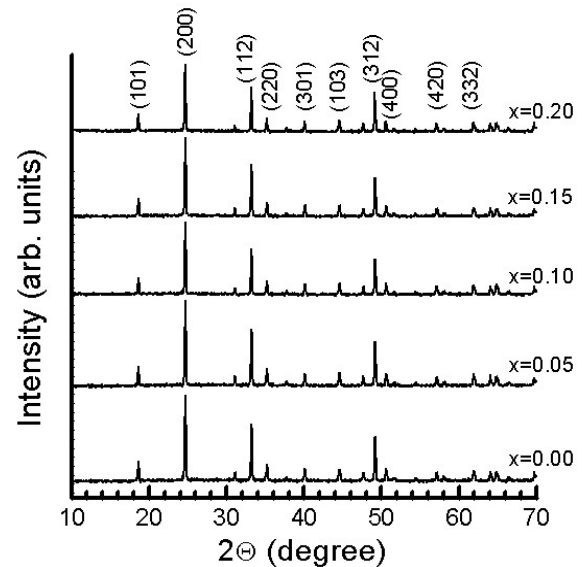


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ phosphor powders synthesized with different Eu^{3+} concentrations.

합성된 형광체 분말의 결정 구조는 $\text{Cu-K}\alpha$ 복사선 (파장: $1.5406\ \text{\AA}$)을 사용하여 X-선 회절 (x-ray diffraction: XRD-6000, Shimadzu) 측정으로 조사하였으며, 형광체의 표면 형상은 전계 주사전자현미경 (field emission-scanning electron microscopy: FE-SEM, Hitachi S4300)으로 관측하였다. 흡수와 형광 스펙트럼은 제논 (xenon) 램프를 광원으로 갖는 형광 광도계 (fluorescence spectrometer, FS-2, Scinco)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Eu^{3+} 이온의 농도비 $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ mol에 따른 $\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 형광체 분말 시료의 X-선 회절 결과를 나타낸 것이다. Eu^{3+} 이온의 농도비에 관계없이 모든 형광체 분말 시료는 24.72° 에 최대 세기를 갖는 주 피크와 상대적으로 약한 세기를 갖는 $18.64^\circ, 33.28^\circ, 35.22^\circ, 40.14^\circ, 44.60^\circ, 49.22^\circ, 57.12^\circ, 61.92^\circ$ 에 중심을 둔 회절 신호들이 관측되었다. 이 신호들은 JCPDS #86-0996에 제시된 회절 신호들과 일치하는 정방 정계 (tetragonal system)의 결정 구조를 나타내었다. 이때 전자의 회절 신호는 (200)면에서 발생한 회절 신호이며, 후자는 (101), (112), (220), (301), (103), (312), (420), (332)면에서

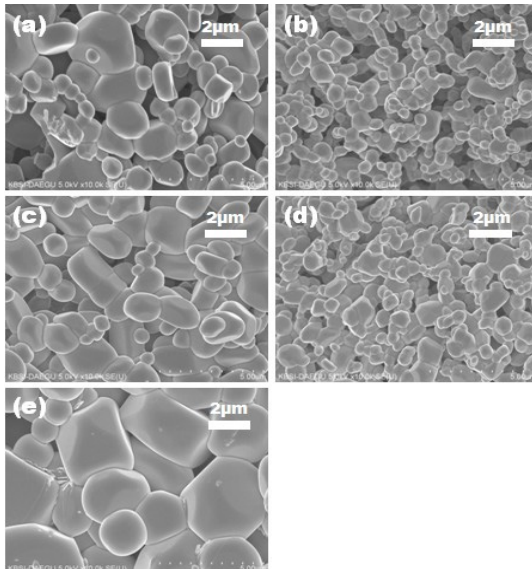


Fig. 2. Surface SEM images of $Gd_{1-x}VO_4:Eu^{3+}$ phosphor powders synthesized with various Eu^{3+} ion concentrations of: (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.10$, (d) $x=0.15$, and (e) $x=0.20$.

생성된 회절 신호들이었다. Eu^{3+} 이온의 농도가 0.05 mol인 경우에, (200)면 회절 신호의 세기와 회절 피크의 반치폭 (full width at half maximum)의 크기는 최댓값을 나타내었으며, 그 값은 0.164° 이었다. 반면에, 최소 반치폭의 크기는 0.10 mol의 경우에 관측되었다. (200)면에서 회절된 피크의 정보를 잘 알려진 Scherrer의 식 [9]에 대입하여 계산한 결정자 (crystallites)의 평균 크기는 Eu^{3+} 이온의 농도비에 관계없이 약 56 nm 이었다.

그림 2는 Eu^{3+} 이온의 농도비 변화에 따라 합성한 $Gd_{1-x}VO_4:Eu^{3+}$ 적색 형광체 분말의 결정 입자의 표면 형상을 촬영한 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림 2(a)에 보이는 바와 같이, Eu^{3+} 의 농도가 0 mol인 경우에 결정 입자는 평균 크기 $2.4 \mu m$ 를 갖는 큰 직사각형 형태의 입자와 평균 크기 $0.7 \mu m$ 되는 작은 입자들이 서로 결합된 형상을 보였다. 그림 2(b)에서 보듯이, Eu^{3+} 이온의 농도가 0.05 mol로 증가함에 따라 결정 입자의 평균 크기는 현저히 감소하였으나 비교적 입자의 크기 분포가 균일하였으며, 결정 입자의 모양은 직사각형 형태에서 모서리가 둥글게 깎인 형태로 변형되는 것을 확인할 수 있었다. Eu^{3+} 의 함량이 0.10 mol 인 적색 형광체 분말의 경우에 결정 입자의

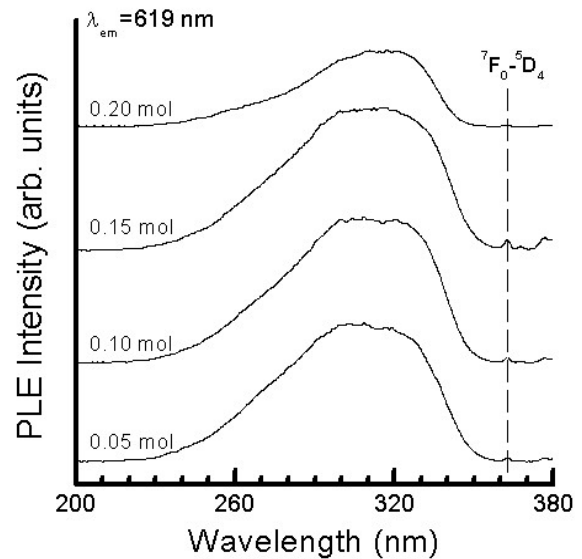


Fig. 3. Photoluminescence excitation spectra of $Gd_{1-x}VO_4:Eu^{3+}$ phosphors synthesized with various Eu^{3+} ion concentrations.

평균 크기는 다시 증가하면서 구형에 근접하였으며, 그 평균값은 약 $1.4 \mu m$ 이었다. Eu^{3+} 이온의 농도가 0.15 mol인 경우에, 작은 결정 입자는 큰 입자를 중심으로 사슬 모양으로 연결된 모습을 보였으나, 0.20 mol의 경우에 최대 크기를 갖는 직사각형과 구형 입자가 공존하면서 크기 분포는 비교적 일정하였다. 전반적으로, Eu^{3+} 이온의 농도가 0.05에서 0.20 mol로 증가함에 따라 결정 입자의 크기는 균일해지며, 0.10 mol에서 크고 구형에 근접한 입자가 많이 관측되었다.

그림 3은 Eu^{3+} 이온의 농도비에 따라 합성한 $Gd_{1-x}VO_4:Eu^{3+}$ 형광체 세라믹을 파장 619 nm로 제어한 형광여기 (photoluminescence excitation) 스펙트럼을 나타낸 것이다. Eu^{3+} 이온의 농도가 0.05 mol인 형광체 시료의 경우에 두 흡수 스펙트럼이 관측되었다: 하나는 306 nm를 정점으로 230-350 nm 영역에서 강하고 넓게 분포하는 중첩된 흡수 (absorption) 스펙트럼이고, 다른 하나는 365 nm에 피크를 갖는 매우 약하고 좁은 밴드폭을 갖는 흡수 스펙트럼이 관측되었다. 전자는 VO_4^{3-} 에서 Eu^{3+} 이온으로 전하 에너지 전달 밴드에 의해 발생한 신호이며, 후자는 Eu^{3+} 이온의 바닥 상태인 7F_0 준위에서 여기 상태인 5D_4 준위로 전이하면서 발생한 신호이다 [10]. Eu^{3+} 이온의 농도비에 관계없이 모든 주 흡수 스펙트럼은 관측되었고, Eu^{3+}

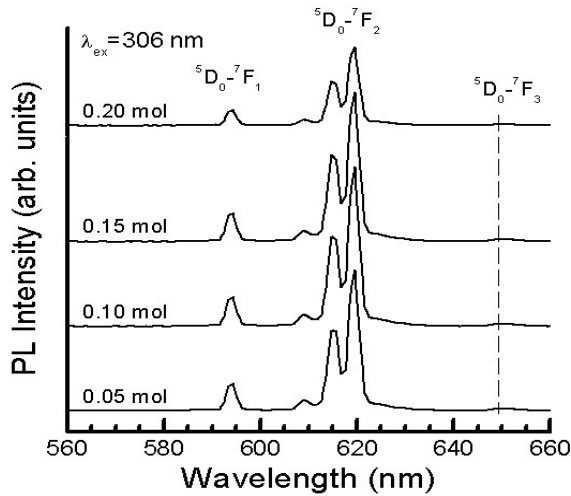


Fig. 4. Photoluminescence spectra of $Gd_{1-x}VO_4:Eu_x^{3+}$ phosphors synthesized with various Eu^{3+} ion concentrations.

이온의 농도비가 증가함에 따라 여기 신호의 흡수 세기는 증가하여 0.10 mol에서 최댓값을 나타내었고, Eu^{3+} 이온의 농도를 0.15와 0.20 mol로 더욱 증가함에 따라 흡수 세기는 점점 현저히 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 모체 격자에 주입되는 Eu^{3+} 이온의 농도가 특정한 값 이상이 되면 Eu^{3+} 이온들이 서로 결합하므로 흡수 세기가 감소하는 것으로 판단된다 [11].

그림 4는 파장 306 nm로 여기시킨 Eu^{3+} 이온의 농도비에 따라 합성한 $Gd_{1-x}VO_4:Eu_x^{3+}$ 형광체 세라믹의 형광 (photoluminescence) 스펙트럼을 측정된 결과를 나타낸 것이다. Eu^{3+} 이온의 농도비에 관계없이 모든 형광체 분말은 파장 619 nm를 중심으로 발광 세기가 가장 큰 피크와 상대적으로 발광 세기가 매우 약한 648 nm에 피크를 갖는 적색 형광과 주 피크를 중심으로 발광 세기가 상대적으로 약한 594 nm에 피크를 갖는 주황색 형광 스펙트럼들이 관측되었다. 이 발광 신호들은 Eu^{3+} 이온의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 1, 2, 3$) 전이에 의하여 발광된 스펙트럼들이다. 적색 형광스펙트럼들은 $j = 2, 3$ 에 의한 전기 쌍극자 신호이며, 주황색 형광 스펙트럼은 $j = 1$ 에 의한 자기 쌍극자 전이 신호로 알려져 있다 [12]. 본 실험의 경우에 Eu^{3+} 이온의 농도가 0.10 mol일 때 619 nm에 중심을 둔 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전기 쌍극자 전이에 의한 적색 발광 신호의 세기가 최대임을 확인할 수 있었다.

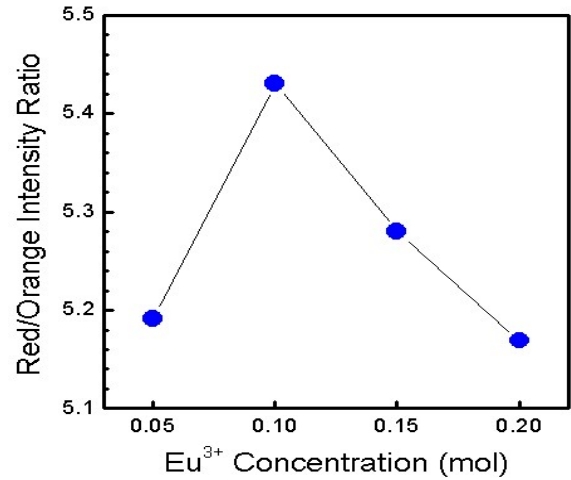


Fig. 5. The intensity ratio of the red and orange photoluminescence as a function of Eu^{3+} ion concentration.

Eu^{3+} 이온의 농도가 0.15와 0.20 mol로 증가함에 따라 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 의한 적색과 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이에 의한 주황색 발광 스펙트럼의 세기는 순차적으로 현저히 감소하였다. 이러한 현상은 Eu^{3+} 이온의 농도가 증가하면 $GdVO_4$ 모체 결정에서 Eu^{3+} 이온들 사이의 거리가 가까워져서 이온들이 서로 뭉쳐짐으로 인한 농도 소광 (concentration quenching) 현상으로 발생하는 것으로 해석된다 [11].

일반적으로 모체 격자에 주입되는 Eu^{3+} 이온 주위의 국소적인 환경에 따라 적주황색 혹은 적색 형광이 주된 발광 세기를 갖는 것으로 알려져 있다 [8]. Eu^{3+} 이온이 반전 대칭의 자리에 주입되거나 혹은 비반전 대칭의 자리에 위치하느냐에 따라 주황색 혹은 적색 형광이 최대 발광 세기를 나타낸다. 이것을 조사하기 위하여, 그림 5는 Eu^{3+} 의 농도비에 따른 두 발광색, 즉 적색과 주황색 형광 세기의 비를 나타낸 결과이다. Eu^{3+} 이온의 농도가 0.05 mol에서 0.10 mol로 증가함에 따라 두 발광색의 세기 비는 증가하여 0.10 mol에서 적색의 세기가 주황색에 비해 최대 5.4배 증가하였고, Eu^{3+} 이온의 농도가 0.15와 0.20 mol로 증가함에 따라 두 발광색의 세기는 점차적으로 감소하였으며, 그 값은 각각 5.3, 5.2이었다. 본 실험의 경우에, Eu^{3+} 이온의 농도비에 관계없이 Eu^{3+} 이온이 비반전 대칭 자리에 위치하며, 적색이 주황색의 세기에 비하여 평균 5배 이상의 강한 빛을 방출함을 알 수

있었고, XRD 측정에서 주 피크인 (200) 회절 피크의 반치폭의 크기가 최소인 Eu^{3+} 이온의 농도가 0.10 mol인 형광체 분말이 가장 우수한 적색 형광 효율을 나타내었다. 이 결과로부터, $\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 적색 형광체의 발광 세기는 활성제인 Eu^{3+} 이온의 농도와 서로 밀접하게 관련되어 있으며, 적색 형광체 시료 합성시 Eu^{3+} 이온의 농도를 선택적으로 조절함으로써 적색 형광의 세기를 제어할 수 있음을 제시한다.

4. 결론

Eu^{3+} 이온의 농도비에 따른 $\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 적색 형광체 분말을 고상 반응법을 사용하여 합성하였으며, 합성된 형광체 시료의 결정 구조, 표면 형상과 형광 특성을 조사하였다. 결정 구조의 경우에 (200) 회절 신호의 세기가 최댓값을 나타내었으며, 결정 구조는 정방정계임을 확인하였다. SEM 측정 결과, Eu^{3+} 이온의 농도가 0.10 mol일 때, 결정 입자의 평균 크기는 $1.4 \mu\text{m}$ 이었으며, 직사각형 형태에서 모서리가 깎인 구형 입자 형태가 상당히 관측되었다. Eu^{3+} 이온의 농도비에 관계없이, 합성한 모든 $\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 적색 형광체는 306 nm의 피크를 중심으로 넓게 중첩된 주된 흡수 스펙트럼을 나타내었으며, Eu^{3+} 이온이 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이를 하면서 방출하는 619 nm의 강한 적색 발광을 나타내었다. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전기 쌍극자 전이에 의한 적색과 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 자기 쌍극자 전이에 의한 주황색 발광 세기의 대칭비 값은 Eu^{3+} 이온의 농도가 0.10 mol일 때 최댓값 5.4이었다. 본 실험의 경우에, Eu^{3+} 이온의 농도가 0.10 mol일 때 $\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 적색 형광체 제작을 위한 최적의 합성 조건임을 확인하였다.

REFERENCES

- [1] E. Nakazawa, *J. Lumin.*, **100**, 89 (2002).
- [2] W. Di, X. Zhao, S. Lu, X. Wang, and H. Zhao, *J. Solid State Chem.*, **180**, 2478 (2007).
- [3] S. Bar, H. Scheife, and G. Huber, *Opt. Mater.*, **28**, 681 (2006).
- [4] L. Li, M. Zhao, W. Tong, X. Guan, G. Li, and L. Yang, *Nanotechnology*, **21**, 195601 (2010).
- [5] S. D. Han, S. P. Khatkar, V. B. Taxak, G. Sharma, and D. Kumar, *Mater. Sci. Eng.*, **B129**, 126 (2006).
- [6] V. Natarajan, A. R. Dhobale, and C. H. Lu, *J. Lumin.*, **129**, 290 (2009).
- [7] A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. J. Eichler, Y. Kuwano, H. Kouta, S. N. Bagayev, T. H. Chyba, J. C. Barnes, T. Murai, and J. Lu, *Laser Phys.*, **11**, 1124 (2001).
- [8] J. Huang, R. Gao, Z. Lu, D. Qian, W. Li, B. Huang, and X. He, *Opt. Mater.*, **32**, 857 (2010).
- [9] M. A. Flores-Gonzalez, G. Ledoux, S. Roux, K. Lebbou, P. Perriat, and O. Tillement, *J. Solid State Chem.*, **178**, 989 (2005).
- [10] C. A. Kodaira, H. F. Brito, O. L. Malta, and O. A. Serra, *J. Lumin.*, **101**, 11 (2003).
- [11] J. Zhang, Y. Wang, Z. Zhang, Z. Wang, and B. Liu, *Mater. Lett.*, **62**, 202 (2008).
- [12] X. Yang, X. Dong, J. Wang, and G. Liu, *Mater. Lett.*, **63**, 629 (2009).