

# Dy<sup>3+</sup> 이온이 도핑된 BaMoO<sub>4</sub> 형광체의 합성과 발광 특성

조신호\*

녹색융합기술센터, 신라대학교 신소재공학과, 부산 617-736

(2013년 4월 21일 받음, 2013년 5월 28일 수정, 2013년 6월 4일 확정)

Dy<sup>3+</sup> 이온이 도핑된 BaMoO<sub>4</sub> 형광체 분말을 고상반응법으로 합성하였으며, 형광체의 결정 구조, 입자의 형상과 크기, 흡광과 발광 특성을 조사하였다. 모든 형광체 분말의 결정 구조는 Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비에 관계없이 주 회절 피크 (112)를 갖는 정방 정계 이었다. Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비가 증가함에 따라 결정 입자는 용해되면서 큰 덩어리 형태의 결정 입자를 형성하였다. 흡광 스펙트럼은 293 nm에 피크를 갖는 전하 전달 밴드와 230~320 nm 영역에서 상대적으로 세기가 약한 다수의 Dy<sup>3+</sup> 이온의 전이 신호로 구성되었다. 발광 스펙트럼의 경우에 Dy<sup>3+</sup> 이온의 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub>와 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>9/2</sub> 전이에 의한 666 nm와 754 nm에 피크를 갖는 적색 발광의 세기는 미약하였고, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>와 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> 전이에 의한 각각 486 nm와 577 nm에 피크를 갖는 청색과 황색 발광의 세기는 상대적으로 매우 컸다. 실험 결과는 Dy<sup>3+</sup>의 황색과 청색의 발광 세기 비를 제어함으로써 백색 발광을 구현할 수 있음을 제시한다.

주제어 : 형광체, 고상반응법, 발광

## I. 서 론

최근에 디스프로슘(dysprosium) 이온이 도핑된 형광체의 백색 발광으로 인하여 디스플레이, 조명, 백색 발광 소자의 응용성에 대한 연구가 상당한 관심을 끌고 있다 [1,2]. 일반적으로, 활성제 이온 Dy<sup>3+</sup>는 자외선으로 여기 될 때 파장 ~485 nm의 피크를 갖는 강한 청색 신호와 ~575 nm의 피크를 갖는 황색 스펙트럼을 발광한다 [3]. 그러나 합성시 선택하는 모체 결정에 따라 Dy<sup>3+</sup> 이온이 위치하는 자리 대칭성(site symmetry)의 차이로 인하여 Dy<sup>3+</sup> 이온의 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> 전이에 의한 청색 발광과 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> 전이에 의한 황색 발광의 세기가 서로 달라지기 때문에 모체 격자와 도핑하는 Dy<sup>3+</sup> 이온의 함량을 변화시켜 청색과 황색의 발광 세기를 조절하여 완전한 백색 발광을 구현할 가능성이 있다 [4].

발광 소자와 조명 산업에 응용하기 위해서는 높은 발광 효율과 단색의 빛을 방출하는 형광체가 기본적으로 요구된다. 특히, 적색, 녹색, 청색 발광은 모든 컬러 색상의 기본이 되는 중요한 파장임에도 불구하고, 형광체 합성시 주황

색과 자외선 파장을 비롯하여 다른 색깔의 빛이 섞여 방출되어 백색 발광 다이오드와 삼색 디스플레이 소자를 구현하는데 어려움에 봉착하고 있으며, 이에 대한 대체 형광체의 개발이 중요한 주제로 논의되고 있다. 현재 적색 형광체로 폭넓게 사용되고 있는 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 경우에도 주황색 발광 세기가 적색 발광 세기보다 커서 색 순도 조절에 어려움이 있으며, 녹색 형광체로 사용되고 있는 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 형광체의 경우에는 잔상 시간이 너무 길어서 상(images)들이 중첩되는 문제점이 있고, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 청색 형광체의 경우에는 패널 제조시 산소 분위기에 서 행하는 열처리 공정에 의하여 특성이 저하되는 단점이 있다 [5]. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 적색, 녹색, 청색을 개별적으로 발광하는 각 형광체의 조합보다는 적색, 황색과 청색을 동시에 발광하는 디스프로슘 이온이 도핑된 형광체의 청색과 황색의 발광 세기를 제어하여 백색을 만드는 시도가 진행되고 있다.

높은 발광 효율을 갖는 Dy<sup>3+</sup> 이온이 도핑된 형광체를 개발하기 위하여 일부의 연구자들은 초크랄스키법(Czo-chralski method) [6], 고상반응법 [7], 졸겔법 [8], 수열

\* [전자우편] scho@silla.ac.kr

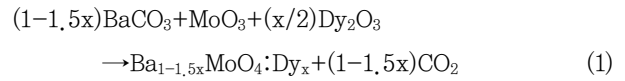
법(hydrothermal method) [9], 용융 담금질법(melt quenching method) [10]과 같은 여러 가지 합성 방법을 사용해 왔다. 특히, Kuang 등 [11]은 고상반응법을 사용하여  $Dy^{3+}$  이온이 도핑된  $SrSiO_3$  형광체를 제조하였으며, 254 nm의 자외선 램프를 5분 동안 형광체에 조사하고 제거한 후에도 1시간 이상 백색 발광을 관측하였으며, 백색 발광은 480 nm의 청색 발광과 572 nm의 황색 발광의 혼합으로 발생하며 전자 포획 자리에 있던 들뜬 전자들이  $Dy^{3+}$  이온의  $^4F_{9/2}$  에너지 준위로 계속적으로 에너지를 전달하기 때문에 장시간 동안 발광 현상이 일어난다고 발표하였다. Li 등 [12]은 수열법을 사용하여 평균 크기 1  $\mu m$ 인 방울술 같은  $NaLa(MoO_4)_2:Dy^{3+}$  형광체를 제조하였으며, 390 nm와 456 nm의 파장으로 여기 하였을 때 574 nm의 황색 신호와 486 nm의 청색 발광 스펙트럼을 관측하였고,  $Dy^{3+}$  이온의 농도가 0.02일 때 최대 발광 세기를 얻었다. Raju 등 [13]은 용매열 합성법을 사용하여  $Dy^{3+}$  이온이 도핑된  $Gd_3Al_5O_{12}$  형광체를 합성하였으며, 황색과 청색의 발광 세기 비는  $Dy^{3+}$ 의 농도비에 의존성을 나타내며, 1 mol%와 5 mol%에서 세기 비는 각각 0.63과 0.55임을 발표하였다.

본 연구에서는 고상반응법을 사용하여  $Dy^{3+}$  이온의 몰비를 변화시키면서  $Ba_{1-1.5x}MoO_4:Dy_x^{3+}$  형광체 분말을 합성하였다. 특히,  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비에 따른 형광체 분말의 결정 구조, 입자의 모양과 크기, 흡광과 발광 스펙트럼의 변화를 관측하였다. 발광 특성은 파장 293 nm으로 형광체 분말을 여기 시켜 400~800 nm의 영역에서 발광 스펙트럼과 세기를 측정하였다. 합성한 형광체 분말의 청색과 황색 발광의 세기를 비교하여  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비에 따른 모체 결정에 치환 고용되는  $Dy^{3+}$  이온의 비대칭비의 변화와 발광 스펙트럼의 세기에 미치는 영향을 비교하여 최적의 합성 조건을 결정하였다.

## II. 실험

$Ba_{1-1.5x}MoO_4:Dy_x^{3+}$  형광체 분말은 초기 물질  $BaCO_3$  (순도: 99.9%),  $MoO_3$  (99.5%),  $Dy_2O_3$  (99.9%)를 화학 양론적으로 준비하여 합성하였으며, 모든 화학 물질은 Sigma-Aldrich Co.에서 구매한 그대로 사용하였다. 이때 사용한 희토류 이온  $Dy^{3+}$ 의 몰 비를 각각 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol로 변화시켰으며, 화학 반응식은 식 (1)과

같다.



상기의 초기 화학 물질을 정밀 저울로 측량하여 에탄올,  $ZrO_2$  볼과 함께 플라스틱 병에 넣고 밀봉하여 볼밀(ball-mill) 작업을 수행한 후에, 혼합 분쇄된 용액을 몰 비에 따라 6개의 비커에 각각 담아서  $50^\circ C$ 의 건조기에서 20시간 동안 건조하였다. 아게이트 막자사발(agate mortar)로 건조한 시료를 갈아서 체로 걸러낸 다음에 몰 비에 따른 6개의 알루미늄 도가니에 담아 전기로에 장입하여 분당  $2^\circ C$ 의 속도로 승온시켜  $400^\circ C$ 에서 5시간 하소 공정을 실시한 후에, 온도를 계속 증가시켜  $1,000^\circ C$ 에서 5시간 동안 소결 작업을 수행하여 제조하였다.

합성한 형광체 분말의 결정 구조는  $Cu-K\alpha$  복사선(파장: 1.5406 Å)을 사용하는 X-선 회절 장치(X-ray diffractometer: XRD-6000, Shimadzu)를 사용하여 산란각  $10 \sim 80^\circ$  영역에서 측정하였고, 입자의 표면 형상은 전계형 주사 전자현미경(field emission-scanning electron microscopy: FE-SEM, Hitachi S4300)으로 조사하였다. 흡광과 발광 스펙트럼은 상온에서 제논 램프를 광원으로 사용하고 광전증배관(photomultiplier tube) 전압을 350 V로 고정된 형광 광도계(fluorescence spectrometer, FS-2, Scinco)를 사용하여 각각 파장 영역 200~500 nm와 400~800 nm에서 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

Fig. 1은  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비  $x=0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  mol의 변화에 따라 합성한  $Ba_{1-1.5x}MoO_4:Dy_x^{3+}$  형광체 분말 시료를 XRD로 측정한 결과를 나타낸 것이다.  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비에 관계없이 모든 형광체 분말 시료는  $26.54^\circ$ 에 회절 세기를 갖는 피크와 상대적으로 약한 세기를 갖는  $27.86^\circ, 32.07^\circ, 42.96^\circ, 48.43^\circ, 53.86^\circ$ 에 중심을 둔 회절 피크들이 관측되었다. 전자는 (112)면에서 발생한 회절 피크이며, 후자는 (004), (200), (204), (116), (312)면에서 회절된 피크들이다 [14]. 이 결과로부터 합성한 형광체 분말은 JCPDS #29-0193과 일치하는 정방정계

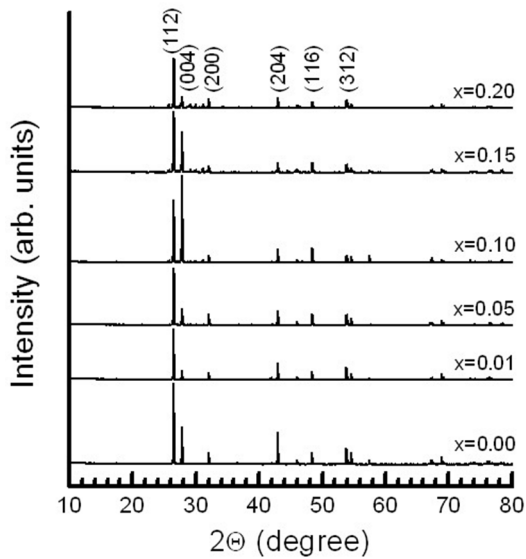


Figure 1. XRD patterns of Ba<sub>1-1.5x</sub>MoO<sub>4</sub>:Dy<sub>x</sub><sup>3+</sup> phosphor powders synthesized with Dy<sup>3+</sup> mol ratios of 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, and 0.20 mol.

(tetragonal system)의 결정 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 주 회절 피크인 (112)면의 반치폭(full width at half maximum)의 크기는 Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비가 0.01 mol일 때 최소값 0.05°이었고, 0.15 mol일 때 최대값 0.12°를 나타내었다. 여기서 주목할 점은 0.10 mol에서는 0, 0.01과 0.05 mol에서 주 회절 피크인 (112)면의 세기보다 (004) 회절 피크의 세기가 더욱 증가하였고, 0.15 mol에서 다시 역전이 되어 (112) 회절 피크의 세기가 증가한 모습을 나타내었다. (112)면에서 얻은 회절 피크의 데이터를 잘 알려진 Scherrer의 식  $d=0.9\lambda/B\cos\theta$  [15]에 대입하여 결정자(crystallites)의 평균 크기  $d$ 의 값을 계산한 결과, Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비가 0.01 mol인 경우에 결정자의 평균 크기는 163 nm이었다. 상기 Scherrer의 식에서  $\lambda$ 는 X-선의 파장 ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ),  $\theta$ 는 회절각(단위: 라디안),  $B$ 는 (112) 회절 신호의 반치폭(단위: 라디안)을 의미한다.

Fig. 2는 Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비를 달리하여 합성한 Ba<sub>1-1.5x</sub>MoO<sub>4</sub>:Dy<sub>x</sub><sup>3+</sup> 형광체 분말에서 형성된 결정 입자의 표면 형상을 SEM으로 촬영한 것이다. Fig. 2(a)에서 보듯이, Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비가 0 mol인 경우에 평균 크기 16  $\mu\text{m}$ 를 갖는 결정 입자들이 서로 용해되어 비균일하게 분포하는 형태를 나타내었다. Fig. 2(b-f)에서 보듯이, Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비가 증가함에 따라 결정 입자는 더욱 많이 용해되면서 큰 덩어리 형태의 결정 입자를 형성하였다. 전반적으로 SEM으로

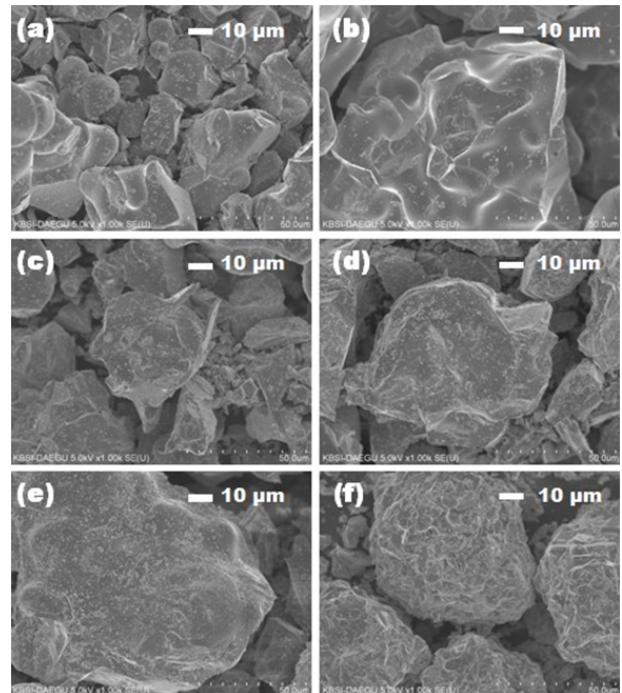


Figure 2. Surface SEM images of Ba<sub>1-1.5x</sub>MoO<sub>4</sub>:Dy<sub>x</sub><sup>3+</sup> phosphor powders synthesized with different Dy<sup>3+</sup> mol ratios of: (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.05, (d) 0.10, (e) 0.15, and (f) 0.20 mol.

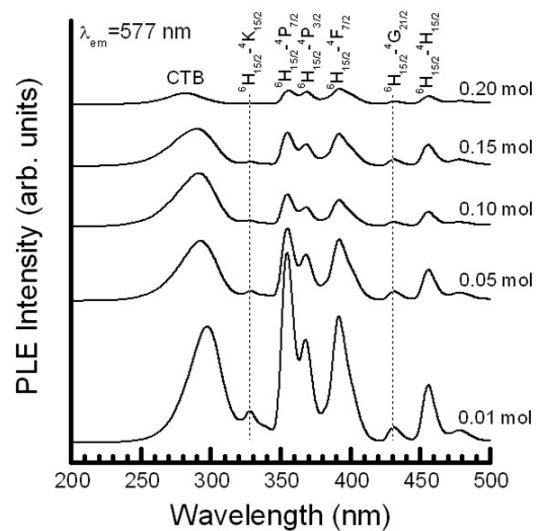


Figure 3. Photoluminescence excitation spectra of Ba<sub>1-1.5x</sub>MoO<sub>4</sub>:Dy<sub>x</sub><sup>3+</sup> phosphors synthesized with various Dy<sup>3+</sup> mol ratios.

측정한 결정 입자의 평균 크기가 Scherrer의 식을 사용하여 결정한 입자의 크기에 비해 큰 이유는 많은 결정자들이 서로 용해되어 큰 결정 입자를 형성하고 있기 때문으로 사

료된다.

Fig. 3은  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비에 따라 합성한  $Ba_{1-1.5x}MoO_4:Dy_x^{3+}$  형광체 분말 시료를 방출 파장 577 nm로 제어한 흡광(photoluminescence excitation) 스펙트럼의 결과를 나타낸 것이다.  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비가 0 mol 일 때는 흡광 스펙트럼이 검출되지 않았고,  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비가 0.01 일 때 형광체 분말은 298 nm를 정점으로 하여 230~320 nm 영역에 걸쳐서 광범위하게 분포하는 흡광 스펙트럼과 325~500 nm 영역에 나타나는 비교적 밴드폭이 좁은 다수의 흡광 스펙트럼이 관측되었다. 전자는  $Dy^{3+}$  양이온과  $O^{2-}$  음이온들 사이에 발생한 전하 전달 밴드(charge transfer band: CTB)에 의하여 발생한 전이 신호이며, 후자는  $Dy^{3+}$  이온의 4f<sup>9</sup> 전자 배열 내에서 발생한 4f-4f 전이 신호이다 [16]. 특히, 본 실험에서는 여섯 개의 피크를 갖는 신호가 검출되었는데, 이 중에서 제일 강한 주 피크인 355 nm의 흡수 파장은 모체 격자 내에 있는  $Dy^{3+}$  이온의 바닥 상태인  $^6H_{15/2}$  준위에서 여기 상태인  $^4P_{7/2}$  에너지 준위로 전이하면서 발생한 신호이며, 이에 비하여 상대적으로 흡광 세기가 약한 328, 368, 392, 431, 456 nm의 흡수 파장은 각각  $^6H_{15/2} \rightarrow ^4K_{15/2}$ ,  $^6H_{15/2} \rightarrow ^4P_{3/2}$ ,  $^6H_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ ,  $^6H_{15/2} \rightarrow ^4G_{21/2}$ ,  $^6H_{15/2} \rightarrow ^4H_{15/2}$  전이에 의해 발생한 신호들이다 [17].  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비가 0.01 mol에서 0.20 mol로 증가함에 따라 CTB 신호의 피크 파장은 298 nm에서 단 파장 쪽으로 17 nm 이동하였으며, CTB 신호의 흡광 세기

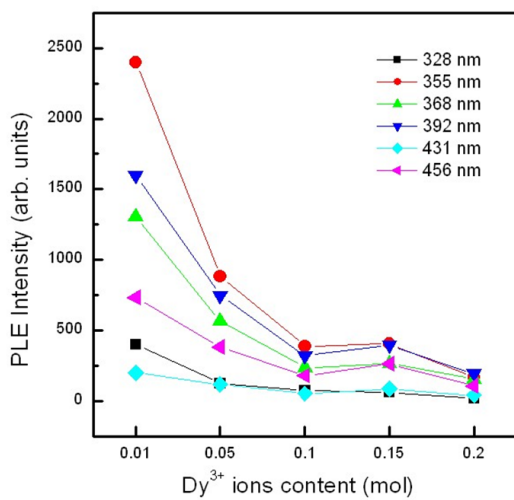


Figure 4. The excitation intensity at peak wavelengths of 328, 355, 368, 392, 431, and 456 nm measured as a function of  $Dy^{3+}$  mol ratio.

는 0.01 mol에서 최대값을 보였으며  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비가 더욱 증가함에 따라 세기는 순차적으로 감소하였다.

Fig. 4는 방출 파장 577 nm로 제어한  $Ba_{1-1.5x}MoO_4:Dy_x^{3+}$  형광체에서  $Dy^{3+}$  이온의 4f-4f 전이에 의해 발생한 328, 355, 368, 392, 431, 456 nm의 피크를 갖는 흡광 스펙트럼의 세기를  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비에 따라 조사한 결과를 나타낸 것이다.  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비가 0.01 mol에서 흡광 스펙트럼의 세기는 355, 392, 368, 456, 328, 431 nm의 순으로 감소하였다.  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비가 0.01 mol에서 모든 흡수 파장의 세기는 최대값을 나타내었으며,  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비가 0.05 mol을 거쳐서 순차적으로 0.20 mol까지 증가함에 따라 모든 흡광 스펙트럼의 세기는 급격하게 감소하였으며 0.20 mol에서 최소값을 나타내었다. 흡수 파장 355 nm인 경우에,  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비가 0.01 mol일 때 흡광 스펙트럼의 세기는 0.20 mol일 때의 세기에 비하여 14배 증가하였다.

Fig. 5는 파장 293 nm로 여기 시킨  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비에 따른  $Ba_{1-1.5x}MoO_4:Dy_x^{3+}$  형광체 분말의 발광(photoluminescence) 스펙트럼을 나타낸 것이다.  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비가 0.01 mol인 경우에, 형광체 분말은 발광 세기가 제일 강한 577 nm의 주 피크를 갖는 황색 스펙트럼, 주 피크에 비하여 발광 세기가 상대적으로 약한 486 nm에 피크를 갖는 청색 발광 스펙트럼과 상기의 두 피크에 비하여 발광 세기가 매우 약한 666 nm와 754 nm의 피크를 갖는 두 종류

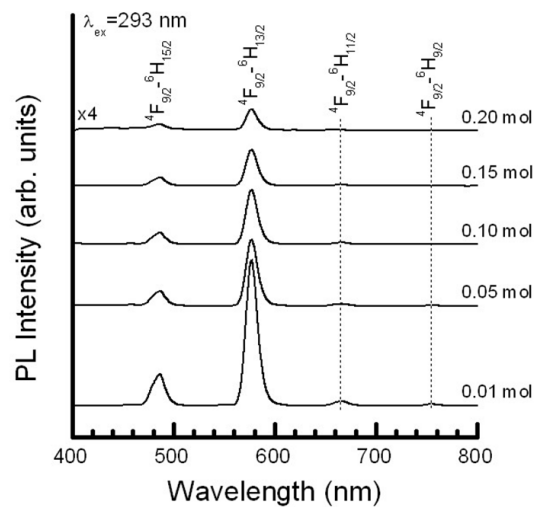


Figure 5. Emission spectra of  $Ba_{1-1.5x}MoO_4:Dy_x^{3+}$  phosphors synthesized with various  $Dy^{3+}$  mol ratios.

의 적색 발광 스펙트럼이 관측되었다. 이 발광 신호들은 Dy<sup>3+</sup> 이온의  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_j$  전이에 의하여 발광한 스펙트럼이다 [18]. 황색 발광 스펙트럼은  $j=13/2$ 에 의해 방출되는  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  전이 신호이고, 청색 발광은  $j=15/2$ 에 의한  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  전이 신호이며, 666 nm와 754 nm에서 방출되는 적색 신호는 각각  $j=11/2$ 와  $9/2$ 에 의한  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ 와  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  전이 신호로 알려져 있다. Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비가 0 mol인 경우에는 발광 신호가 검출되지 않았다. Fig. 6에서 보듯이, Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비가 0.01 mol일 때, 모든 발광 피크의 세기는 최대이었으며, 발광 스펙트럼의 세기는 577, 486, 666, 754 nm의 순으로 감소하였다. Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비가 증가함에 따라 모든 발광 스펙트럼의 세기는 급격히 감소하여 0.20 mol에서 최소를 나타내었다. 486 nm와 577 nm에 피크를 갖는 발광 스펙트럼의 경우에, 0.20 mol에서 발광 세기는 0.01 mol에 비하여 각각 약 19배와 28배 감소하였다. Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비가 증가함에 따라 발광 스펙트럼의 세기가 계속 증가하지 않고 갑자기 감소하기 시작한 것은 특정한 임계값 이하에서는 Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비가 증가함에 따라 발광 세기가 비례하여 증가하나, 임계값 이상으로 증가하면 모체 격자에 놓여있는 Dy<sup>3+</sup> 이온들 사이의 거리가 더욱 가까워져서 Dy<sup>3+</sup> 이온들이 서로 용이하게 결합함으로써 내부 산란에 의하여 발광의 세기가 감소하는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 농도 소광 (concentration quenching) 현상으로 알려져 있다 [19].

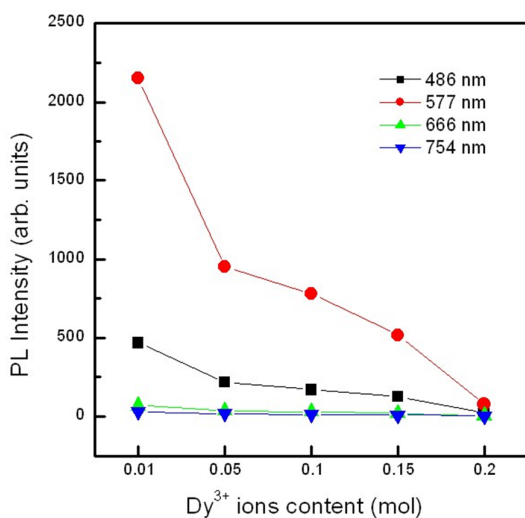


Figure 6. The emission intensity at peak wavelengths of 486, 577, 666, and 754 nm measured as a function of Dy<sup>3+</sup> mol ratio.

일반적으로 형광체의 경우에 모체 격자에 치환 고용되는 활성제 이온 주위의 국소적 환경이 반전 대칭(inversion symmetry)에서 변형되는 정도에 따라 방출 파장과 세기의 크기가 변하는 것으로 보고되고 있다 [20]. 이때, 비대칭비 (asymmetry ratio)는 전기 쌍극자 전이(electric dipole transition)에 의한 발광 세기와 자기 쌍극자 전이(magnetic dipole transition)에 의한 발광 세기의 비로 정의된다. Dy<sup>3+</sup> 이온이 도핑된 경우에, 577 nm의 황색 발광 신호를 발생하는  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  전기 쌍극자 전이는  $\Delta j=2$ 를 갖는 민감한 전이(hypersensitive transition)에 속하여 Dy<sup>3+</sup> 이온의 외부 환경에 상당한 영향을 받는 것으로 알려져 있다 [21]. 이와 반대로,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  전이에 의한 486 nm의 청색 발광 스펙트럼은 자기 쌍극자 전이에 의해 발생하며, Dy<sup>3+</sup> 이온 주위의 결정장(crystal field)의 세기에 의하여 거의 영향을 받지 않는다. 즉, 자기 쌍극자 전이에 의한 청색 발광이 강한 경우에, Dy<sup>3+</sup> 이온은 모체 격자에 대하여 반전 대칭의 자리에 위치하며, 전기 쌍극자 전이에 의한 황색 발광이 주된 경우에 Dy<sup>3+</sup> 이온은 반전 대칭을 갖지 않는 자리를 차지하게 된다. 본 실험의 경우에, Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비가 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol일 때  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  전이에 의한 황색 스펙트럼의 세기와  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  전이에 의한 청색 스펙트럼의 세기 비를 나타내는 비대칭비의 값은 각각 4.6, 4.3, 4.6, 4.1, 3.2배로 계산되었다. 이 결과는 Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비에 관계없이 Dy<sup>3+</sup> 이온이 반전 대칭 자리를 차지하여 황색 스펙트럼의 세기가 청색 신호의 세기에 비하여 강한 빛을 발광함을 의미한다. 그러므로 Dy<sup>3+</sup> 이온이 도핑된 BaMoO<sub>4</sub> 형광체 합성의 경우에, 색 순도가 높은 발광 파장과 세기는 Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비를 적절히 선택함으로써 모체 격자 내에서 Dy<sup>3+</sup> 이온 주위의 환경을 변화시켜 제어할 수 있다.

#### IV. 결 론

고상반응법을 사용하여 Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비를 변화시키면서 Ba<sub>1-1.5x</sub>MoO<sub>4</sub>:Dy<sub>x</sub><sup>3+</sup> 형광체 분말을 합성하였다. Dy<sup>3+</sup> 이온의 몰 비에 관계없이, 모든 합성된 형광체 분말의 결정 구조는 26.54°에 최대 세기를 갖는 주 회절 피크 (112)면을 포함하는 정방정계이었다. 형광체의 흡광 스펙트럼은 293 nm의 피크를 중심으로 230~320 nm 영역에 넓게 분포하

는 CTB 전이에 의한 강한 흡수 스펙트럼과  $Dy^{3+}$  이온의 4f-4f 전이에 의해 생성된 다수의 흡광 스펙트럼으로 구성되었다. 발광 스펙트럼은  $Dy^{3+}$  이온의  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  전이에 의한 577 nm에 피크를 갖는 강한 황색 스펙트럼과 상대적으로 미약한 청색과 적색 발광 스펙트럼들이 관측되었다.  $Dy^{3+}$  이온의 몰 비가 0.01 mol일 때, 합성한  $Ba_{1-1.5x}MoO_4:Dy_x^{3+}$  형광체의 흡광과 발광 스펙트럼의 세기가 최대이었으며, 황색의 발광 세기가 청색보다 4.6배 강한 발광이 검출되었다. 이 결과는 황색 형광체 합성을 위한 최적의 몰 비가 0.01 mol임을 제시한다.

## References

- [1] X. Zhang, Z. Lu, F. Meng, L. Hu, X. Xu, J. Lin, and C. Tang, *Mater. Lett.* **79**, 292 (2012).
- [2] L. A. Diaz-Torres, E. De la Rosa, P. Salas, V. H. Romero, and C. Angeles-Chavez, *J. Solid State Chem.* **181**, 75 (2008).
- [3] Y. Fang, W. Zhuang, Y. Hu, X. Ye, and X. Huang, *J. Alloy. Compd.* **455**, 420 (2008).
- [4] B. Liu, L. Kong, and C. Shi, *J. Lumin.* **122**, 121 (2007).
- [5] W. Zhao, S. An, B. Fan, S. Li, and Y. Dai, *J. Lumin.* **132**, 953 (2012).
- [6] M. Malinowski, I. Pracka, P. Myziak, R. Piramidowicz, and W. Wolinski, *J. Lumin.* **72**, 224 (1997).
- [7] P. Li, Z. Yang, Z. Wang, and Q. Guo, *Mater. Lett.* **62**, 1455 (2008).
- [8] F. Angiuli, F. Mezzadri, and E. Cavalli, *J. Solid State Chem.* **184**, 1843 (2011).
- [9] G. Du, X. Kan, Y. Han, Z. Sun, and W. Guo, *Mater. Lett.* **74**, 229 (2012).
- [10] J. I. Cai, R. Y. Li, C. J. Zhao, S. L. Tie, X. Wan, and J. Y. Shen, *Opt. Mater.* **34**, 1112 (2012).
- [11] J. Kuang, Y. Liu, and J. Zhang, *J. Solid State Chem.* **179**, 266 (2006).
- [12] L. Li, W. Zi, G. Li, S. Lan, G. Ji, S. Gan, H. Zou, and X. Xu, *J. Solid State Chem.* **191**, 175 (2012).
- [13] G. S. R. Raju, H. C. Jung, J. Y. Park, C. M. Kanamadi, B. K. Moon, J. H. Jeong, S. M. Son, and J. H. Kim, *J. Alloy. Compd.* **481**, 730 (2009).
- [14] X. Wu, J. Du, H. Li, M. Zhang, B. Xi, H. Fan, Y. Zhu, and Y. Qian, *J. Solid State Chem.* **180**, 3288 (2007).
- [15] S. Cho and S. W. Cho, *J. Korean Vac. Soc.* **21**, 93 (2012).
- [16] U. Caldino, E. Alvarez, A. Speghini, and M. Bettinelli, *J. Lumin.* **132**, 2077 (2012).
- [17] Z. Rui and W. Xiang, *J. Alloy. Compd.* **509**, 1197 (2011).
- [18] S. Cho, *J. Korean Vac. Soc.* **22**, 79 (2013).
- [19] D. Wang, Q. Yin, Y. Li, and M. Wang, *J. Lumin.* **97**, 1 (2002).
- [20] X. Li, L. Guan, M. Sun, H. Liu, Z. Yang, Q. Guo, and G. Fu, *J. Lumin.* **131**, 1022 (2011).
- [21] Y. Fang, W. Zhuang, Y. Hu, X. Ye, and X. Huang, *J. Alloy. Compd.* **455**, 420 (2008).

## Synthesis and Emission Properties of $\text{Dy}^{3+}$ -doped $\text{BaMoO}_4$ Phosphors

Shinho Cho\*

*Center for Green Fusion Technology and Department of Materials Science and Engineering,  
 Silla University, Busan 617-736*

(Received April 21, 2013, Revised May 28, 2013, Accepted June 4, 2013)

$\text{Dy}^{3+}$ -doped  $\text{BaMoO}_4$  phosphor powders were synthesized by using the solid-state reaction method and their crystalline structure, morphology and size of particles, excitation and emission properties were investigated. The structure of all the phosphor powders, irrespective of the mol ratio of  $\text{Dy}^{3+}$  ions, was found to be the tetragonal system with the main diffraction peak at (112) plane. The grain particles agglomerate together to form larger clusters with increasing the mol ratio of  $\text{Dy}^{3+}$  ions. The excitation spectra were composed of a broad band centered at 293 nm and weak multiline peaked in the range of 230~320 nm, which were due to the transitions of  $\text{Dy}^{3+}$  ions. The emission of the phosphors peaking at 666 and 754 nm, originating from the transitions of  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$  and  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$  of  $\text{Dy}^{3+}$  ions, was rather weak, while the intensity of blue and yellow emission peaking at 486 nm and 577 nm due to the transitions of  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  and  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  of  $\text{Dy}^{3+}$  ions was significantly stronger. The experimental results suggest that the white-light emission can be realized by controlling the yellow-to-blue intensity ratio of  $\text{Dy}^{3+}$  emission.

Keywords : Phosphor, Solid-state reaction, Emission

\* [E-mail] [scho@silla.ac.kr](mailto:scho@silla.ac.kr)