



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 48, No. 3, 2015.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.3.82>

Dy³⁺와 Eu³⁺ 이온이 동시 도핑된 CaMoO₄ 형광체의 합성과 발광 특성

김준한, 조신호*

신라대학교 신소재공학과

Synthesis and Photoluminescence Properties of Dy³⁺- and Eu³⁺-codoped CaMoO₄ Phosphors

Junhan Kim, Shinho Cho*

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

(Received June 10, 2015 ; revised June 28, 2015 ; accepted June 29, 2015)

Abstract

Dy³⁺- and Eu³⁺-codoped CaMoO₄ Phosphors were synthesized by using the solid-state reaction method. The crystal structure, morphology, and optical properties of the resulting phosphor particles were investigated by using the X-ray diffraction, field-emission scanning electron microscopy, and photoluminescence spectroscopy. XRD patterns exhibited that all the synthesized phosphors showed a tetragonal system with a main (112) diffraction peak, irrespective of the content of Eu³⁺ ions. As the content of Eu³⁺ ions increased, the grains showed a tendency to agglomerate. The excitation spectra of the synthesized powders were composed of one strong broad band centered at 305 nm in the range of 220 - 350 nm and several weak peaks in the range of 350 - 500 nm resulting from the 4f transitions of activator ions. Upon ultraviolet excitation at 305 nm, the yellow emission line due to the ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2} transition of Dy³⁺ ions and the main red emission spectrum resulting from the ⁵D₀ → ⁷F₂ transition of Eu³⁺ ions were observed. With the increase of the content of Eu³⁺, the intensity of the yellow emission band gradually decreased while that of the red emission increased. These results indicated that the emission intensities of yellow and red emissions could be modulated by changing the content of the Dy³⁺ and Eu³⁺ ions incorporated into the host crystal.

Keywords : Phosphor, Photoluminescence, Solid-state reaction

1. 서 론

최근에 백색 형광 소재와 광전자 소자에 응용하기 위한 희토류 복합체(compounds)의 제조와 백색 발광체 개발에 많은 관심이 고조되고 있다¹⁻³. 특히, 희토류 이온은 4f 껍질과 관련된 잘 규정된 다수의 전이 신호들 때문에 고품질의 디스플레이, 램프, 자석, 촉매, 조명등과 기능성 소재에 널리 응용되고 있다⁴.

청색 LED (light-emitting diode) 칩 위에 황색 형광체 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺를 도포하거나 혹은 자외선 LED 상부에 적색-녹색-청색 혼합 형광체를 도포하여 제작한 백색 발광 다이오드는 고효율, 긴 수명과 낮은 소비 전력의 장점으로 인하여 종래의 백열등과 형광등을 대체하고 있으나, 적색 발광의 부족으로 인한 낮은 연색 지수(color-rendering index), 색 수차 발생, LED 칩에서 방출되는 열로 인하여 LED 칩과 형광체를 결합시키고 있는 유기 실리콘의 열화 문제가 발광 효율에 악영향을 미쳐 그 응용성에 제한을 받고 있다⁵⁻⁶. 이러한 낮은 연색 지수의 문제점을 해결하고 고회도의 백색 형광체를 구현하기 위해서는 단일의 활성제 이온을 모체 결정에 도핑하는 대신에 발광 영역이 취약한 황색과 적색의 발

*Corresponding Author : Shinho Cho
Department of Materials Science and Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea
E-mail : scho@silla.ac.kr

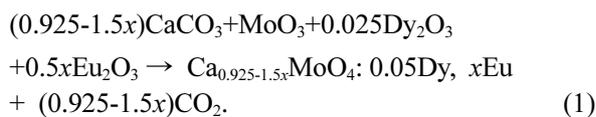
광 세기를 제어할 수 있는 두 종류의 활성제 이온을 도핑하고, 파장 300 nm 근처의 자외선에 효율적으로 흡광될 수 있는 새로운 고효율의 황색과 적색 형광체의 개발이 절실히 요청된다.

현재 희토류 이온이 도핑된 백색 형광체를 제조하기 위하여 수열합성법(hydrothermal synthesis), 공침법(coprecipitation method), 연소법(combustion method), 졸겔법(sol-gel), 고상반응법(solid-state reaction method)을 사용하여 다양한 모체 결정에 적합한 활성제 이온을 치환 고용해 왔다⁷⁻⁹⁾. Yu 등¹⁰⁾은 고상반응법을 사용하여 1300°C에서 4시간 동안 수소와 질소의 혼합 가스 분위기에서 소결하여 Ca_{2.89}Mg_{0.11}(PO₄)₂:Eu²⁺ 백색 형광체를 합성하였으며, 넓은 발광 밴드로부터 단일상 백색 형광체가 형성되었음을 보고하였다. Woo 등¹¹⁾은 화학 및 열적 안정성을 갖는 청색 LED에서 방출되는 백색광을 제조하기 위하여 2가의 Eu 이온을 도핑한 CaSrSiO₄ 형광체를 졸겔 방법으로 제조하였다.

본 연구에서는 높은 화학적 안정성을 갖는 모체 결정 CaMoO₄에 황색과 적색을 발광하는 활성제 이온 Dy³⁺와 Eu³⁺를 동시 도핑하여 높은 발광 세기를 나타내는 황적색 형광체를 합성하고자 한다. 특히, Dy³⁺ 이온의 함량을 5 mol%로 고정하고, Eu³⁺ 이온의 함량을 체계적으로 변화시켜 발생하는 흡광과 발광 스펙트럼의 파장과 세기의 변화를 조사하였다.

2. 실험

CaMoO₄:Dy³⁺,Eu³⁺ 형광체 분말은 초기 물질 CaCO₃ (순도: 99.0%), MoO₃ (99.5%), Eu₂O₃ (99.95%)와 Dy₂O₃ (99.9%)를 화학양론적으로 준비하여 합성하였으며, 모든 화학 물질은 Sigma-Aldrich Co.에서 구매한 그대로 사용하였다. 이때 사용한 희토류 이온 Dy³⁺의 몰 비는 5 mol%로 고정하였으며, Eu³⁺ 이온의 몰 비(x)는 각각 0, 1, 5, 10, 15, 20 mol%로 변화시켰다. 화학 반응식은 식 (1)과 같다:



상기의 초기 화학 물질을 정밀 저울로 측량하여 에탄올, ZrO₂ 불과 함께 몰 비에 따라 6개의 플라스크 병에 넣고 밀봉하여 볼밀(ball-mill) 작업을 수행한 후에, 혼합 분쇄된 용액을 비커에 각각 담아서 50°C의 건조기에서 20시간 동안 건조하였다. 아

게이트 막자사발 (agate mortar)로 건조한 시료를 갈아서 체로 걸러낸 다음에 6개의 알루미늄 도가니에 담아 전기로에 장입하여 분당 2°C의 속도로 승온시켜 400°C에서 3시간 동안 하소 공정과 1,100°C에서 5시간 동안 소결 작업을 수행하여 제조하였다.

합성한 형광체 분말의 결정 구조는 Cu-Kα 복사선을 사용하는 X-선 회절 장치 (Ultima IV, Rigaku)를 사용하여 회절각 10 - 80° 영역에서 측정하였고, 결정 입자의 표면 형상은 전계형 주사전자현미경 (FE-SEM, S-4300, Hitachi)으로 조사하였다. 흡광과 발광 스펙트럼은 제논 램프를 광원으로 사용하였고, 광증배관 (photomultiplier tube) 전압을 350 V로 고정한 형광광도계(FS-2, Scinco)를 사용하여 상온에서 파장 영역 200 - 800 nm에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Dy³⁺ 이온의 몰 비를 5 mol%에 고정하고, Eu³⁺ 이온의 몰 비를 0, 1, 5, 10, 15, 20 mol%로 변화시키면서 합성한 CaMoO₄:Dy³⁺,Eu³⁺ 형광체 분말 시료를 XRD로 측정된 결과를 나타낸 것이다. Eu³⁺ 이온의 몰 비에 관계없이 모든 형광체 분말 시료는 28.80°에 회절 세기를 갖는 주 피크와 상대적으로 약한 세기를 갖는 31.34°, 34.33°, 47.14°, 58.10°, 76.26°에 중심을 둔 회절 피크들로 구성되었다. 전자의 주 피크는 (112)면에서 발생한 회절 피크이며, 후자는 (004), (200), (204), (312), (136)면에서 회절된 피크들이다. 이 결과로부터 합성한 형광체 분말은 JCPDS #85-1267와 일치하는 정방정계

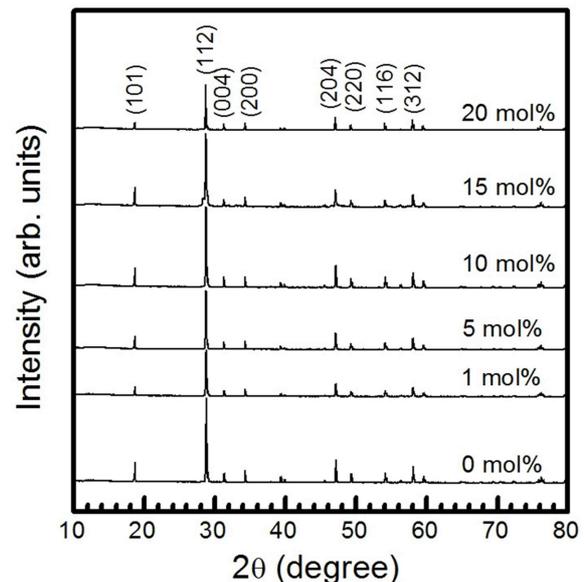


Fig. 1. XRD patterns of CaMoO₄:Dy³⁺,Eu³⁺ phosphors doped with different contents of Eu³⁺.

(tetragonal system)의 결정 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 주 회절 피크인 (112)면의 반치폭(full width at half maximum)의 크기는 Eu^{3+} 이온의 몰 비가 10 mol%일 때 최소값 0.08° 이었고, 15 mol%일 때 최대값 0.14° 를 나타내었다. 주 회절 피크의 세기는 Eu^{3+} 이온이 10 mol%일 때 최대이었다. (112)면에서 얻은 회절 피크의 데이터를 Scherrer의 식¹²⁾에 대입하여 계산한 결정자(crystallites)의 평균 크기는 Eu^{3+} 이온의 몰 비가 10 mol%인 경우에 115 nm 이었다.

그림 2는 Eu^{3+} 이온의 몰 비를 달리하여 합성한 $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말에서 형성된 결정 입자의 미세 표면 형상을 SEM으로 촬영한 것이다. 그림 2(a)에서 보듯이, $\text{Ca}_{0.925}\text{MoO}_4:0.05\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 경우에 평균 크기 $1.2\ \mu\text{m}$ 인 둥근 조약돌 모양의 작은 결정 입자들이 평균 크기 $3.1\ \mu\text{m}$ 인 사다리꼴 모양의 입자에 체인 형태로 연결된 형상을 나타내었다. Eu^{3+} 이온의 몰 비가 0 mol%에서 10 mol%로 증가함에 따라 결정 입자의 크기가 증가하는 경향을 나타내었으나, Eu^{3+} 이온의 몰 비가 15 mol%일 때 급격히 감소하여 평균 크기는 $520\ \text{nm}$ 이었다. Eu^{3+} 이온의 몰 비가 20 mol%로 증가함에 따라 결정 입자는 많이 용해되면서 큰 덩어리 형태의 평균 크기 $4.5\ \mu\text{m}$ 인 결정 입자를 형성하였다. 전반적으로 SEM으로 측정된 결정 입자의 평균 크기가 Scherrer의 식을 사용하여 결정한 입자의 크기에 비해 큰 이유는 많은 결정자들이 서로 용해되어 불규

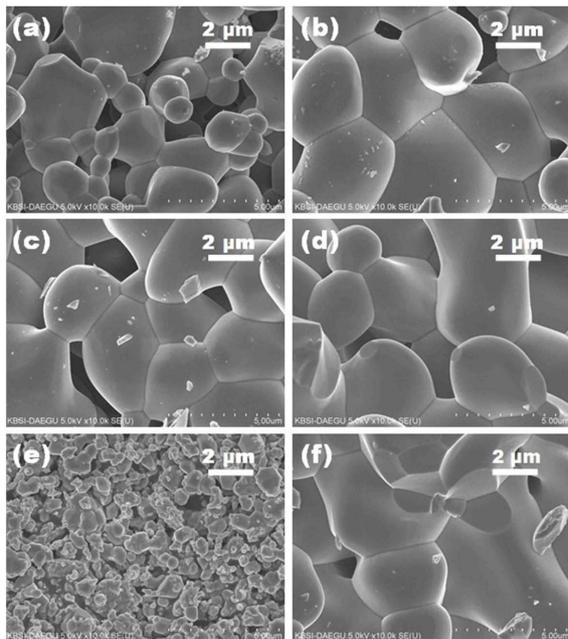


Fig. 2. SEM surface images of the $\text{Ca}_{0.925-1.5x}\text{MoO}_4:0.05\text{Dy}^{3+},x\text{Eu}^{3+}$ phosphors doped with (a) $x=0$, (b) 1, (c) 5, (d) 10, (e) 15, and (f) 20 mol%.

칙한 비대칭 형태를 보이기 때문에 상부에서 측정됨으로써 서로 합쳐져서 나타난 결과로 판단된다¹³⁾.

그림 3은 Eu^{3+} 이온의 몰 비에 따라 합성한 $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말 시료를 발광 파장 $578\ \text{nm}$ 로 제어한 흡광(absorption) 스펙트럼의 결과를 나타낸 것이다. Eu^{3+} 이온의 몰 비가 0 mol% 일 때 흡광 스펙트럼은 220-350 nm에 걸쳐 넓게 분포하며, 305 nm에 피크를 갖는 $\text{Dy}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 이온들 사이에서 발생한 전하 전달 밴드(charge transfer band; CTB)와 350-500 nm 영역에 흡광 세기가 상대적으로 약하고 357, 371, 394, 432, 458, 480 nm에 피크를 갖는 여섯개의 흡광 신호로 구성되었다. 여기서 여섯개의 흡광 파장은 Dy^{3+} 이온이 각각 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{G}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{I}_{15/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ 전이에 의해 발생한 신호들이다¹⁴⁾. CTB 신호의 흡광 세기는 Eu^{3+} 이온의 몰 비가 0 mol%일 때 최대값을 보였으며, Eu^{3+} 이온의 몰 비가 증가함에 따라 CTB의 흡광 세기는 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 고상반응법으로 합성한 $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 형광체에서 Dy^{3+} 이온의 몰 비가 0.01 mol에서 0.20 mol로 증가함에 따라 CTB 흡광 신호의 세기가 감소하는 결과와 일치하였다¹⁵⁾.

그림 4는 Eu^{3+} 이온의 몰 비 변화에 따라 합성한 $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말에서 측정된 발광(photoluminescence) 스펙트럼을 나타낸 것이다. Eu^{3+} 이온이 도핑되지 않은 0 mol% 일 때, 파장 $305\ \text{nm}$ 로

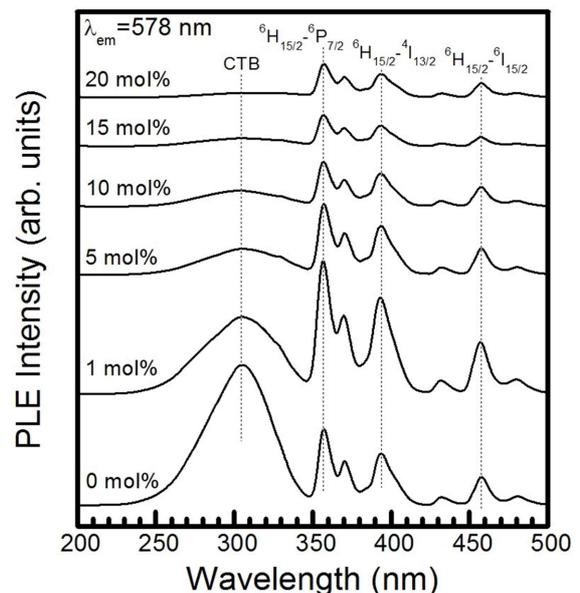


Fig. 3. Excitation spectra of $\text{Ca}_{0.925-1.5x}\text{MoO}_4:0.05\text{Dy}^{3+},x\text{Eu}^{3+}$ phosphors synthesized with different contents of Eu^{3+} .

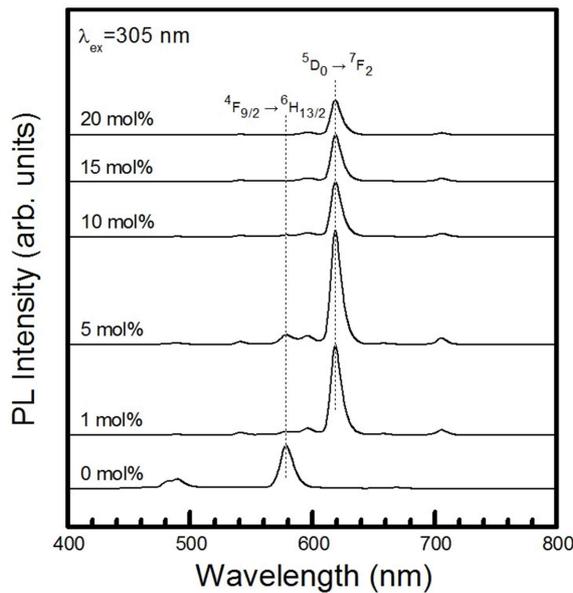


Fig. 4. Photoluminescence spectra of $\text{Ca}_{0.925}\text{MoO}_4:0.05\text{Dy}^{3+},x\text{Eu}^{3+}$ phosphors synthesized with different contents of Eu^{3+} .

여기 시켰을 때 $\text{Ca}_{0.925}\text{MoO}_4:0.05\text{Dy}^{3+}$ 의 발광 스펙트럼은 578 nm에 피크를 갖는 Dy^{3+} 이온의 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 전이에 의한 황색 주 발광 신호, 상대적으로 발광 세기가 작은 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 전이에 의한 490 nm의 청색 신호와, 각각 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ 와 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 전이에 의한 669 nm와 756 nm의 적색 발광 신호가 관측되었다¹⁶⁾. Eu^{3+} 이온의 함량이 1 mol% 일 때, Dy^{3+} 이온의 전이에 의한 모든 발광 신호들의 세기는 감소하였고, Eu^{3+} 이온에 의한 발광 스펙트럼들이 나타나기 시작하였다. 이때 관측된 발광 스펙트럼은 Dy^{3+} 와 Eu^{3+} 이온에 의한 발광 신호로 구성되었다. Eu^{3+} 이온의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에 의한 619 nm에 피크를 갖는 적색 발광 스펙트럼과 발광 세기가 상대적으로 약한 Eu^{3+} 이온의 각각 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 와 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 전이에 의한 658 nm와 705 nm에 피크를 갖는 적색 발광 신호와 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이에 의한 596 nm에 정점을 갖는 주황색 발광 신호가 관측되었다¹⁷⁾. Eu^{3+} 이온의 몰 비가 1 mol%에서 5 mol%로 증가함에 따라, Eu^{3+} 이온에 의한 발광 스펙트럼들의 세기는 점점 증가하였으나, Dy^{3+} 이온에 의한 발광 신호의 세기는 급격히 감소하였다. 그림 5에서 보듯이, 619 nm의 적색 발광 스펙트럼의 세기는 Eu^{3+} 이온의 몰 비가 5 mol%일 때 최대를 나타내었다. Eu^{3+} 이온의 몰 비가 5 mol%에서 20 mol%로 증가함에 따라 Dy^{3+} 이온의 전이에 의한 발광 스펙트럼은 거의 사라졌으며, Eu^{3+} 이온에 의한 모든 발광 신호의 세기도 현저히 감소하였다. 이 현상은 농도 소광(concentration quenching)으로 알려져 있으며, 활성제 이온

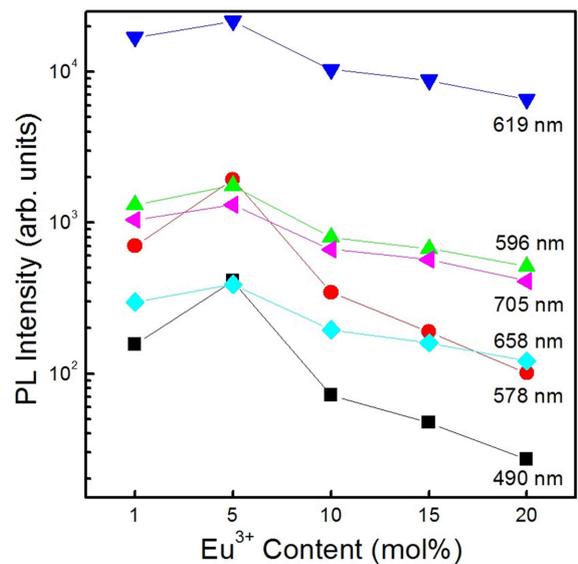


Fig. 5. The emission intensity at peak wavelengths of 490, 578, 596, 619, 658, and 705 nm measured as a function of Eu^{3+} content.

의 농도가 임계값 이상으로 도핑되면 이온들 사이의 거리가 가까워져서 내부 산란으로 발광 세기가 감소한다¹⁸⁾.

4. 결 론

Dy^{3+} 이온의 몰 비를 5 mol%에 고정하고, Eu^{3+} 이온의 몰 비를 0, 1, 5, 10, 15, 20 mol%로 변화시키면서 $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말 시료를 고상 반응법으로 합성하였다. XRD 측정 결과로부터, 모든 형광체 분말의 결정 구조는 정방 정계임을 확인하였으며, 결정 입자들은 서로 용해되어 불규칙한 비대칭의 형태를 나타내었다. Dy^{3+} 와 Eu^{3+} 이온이 동시에 도핑된 $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 형광체의 흡광 스펙트럼은 305 nm에 피크를 갖고 밴드폭이 넓은 CTB 신호와 다수의 약한 활성제 이온의 흡광 신호로 구성되었다. 발광 스펙트럼의 경우에, Dy^{3+} 이온에 의한 황색 주 발광 신호와 Eu^{3+} 이온에 의한 적색 주 발광 신호가 함께 관측되었으며, Eu^{3+} 이온의 몰 비가 증가함에 따라 황색 발광 스펙트럼의 세기는 감소하였고 적색 발광 스펙트럼의 세기가 증가하였다. 황색과 적색 발광의 세기는 활성제 이온의 농도를 적절히 제어함으로써 원하는 색상을 구현할 수 있음을 제시한다.

References

1. D. Chen, W. Xiang, X. Liang, J. Zhong, H. Yu,

- M. Ding, H. Li, Z. Ji, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35(3) (2015) 859.
2. S. Deng, Z. Qiu, M. Zhang, W. Zhou, J. Zhang, C. Li, C. Rong, L. Yu, S. Lian, *J. Rare Earth.*, 33(5) (2015) 463.
3. J. Y. Park, J. H. Lee, G. S. R. Raju, B. K. Moon, J. H. Jeong, B. C. Choi, J. H. Kim, *Ceram. Int.*, 40(4) (2014) 5693.
4. X. Hu, S. Yan, L. Ma, G. Wan, J. Hu, *Powder Technol.*, 192(1) (2009) 27.
5. K. Li, C. Shen, *Optik*, 123(7) (2012) 621.
6. Y. Hu, Y. Lu, X. Yu, L. Zhou, J. Yu, *J. Rare Earth.*, 28(1) (2010) 303.
7. V. Natarajan, A. R. Dhobale, C. H. Lu, *J. Lumin.*, 129(3) (2009) 290.
8. S. D. Han, S. P. Khatkar, V. B. Taxak, G. Sharma, D. Kumar, *Mat. Sci. Eng. B*, 129(1-3) (2006) 126.
9. A. Bao, H. Yang, C. Tao, Y. Zhang, L. Han, *J. Lumin.*, 128(1) (2008) 60.
10. H. Yu, D. Deng, L. Chen, D. Chen, J. Zhong, H. Zhao, S. Xu, *Ceram. Int.*, 41(3) (2015) 3800.
11. H. J. Woo, S. Gandhi, B. J. Kwon, D. S. Shin, S. S. Yi, J. H. Jeong, K. Jang, *Ceram. Int.*, 41(4) (2015) 5547.
12. A. Pandey, V. K. Rai, *Mater. Res. Bull.*, 57(9) (2014) 156.
13. S. Cho, *J. Korean Phys. Soc.*, 63(5) (2013) 1045.
14. L. Zhang, H. Zhong, X. Li, L. Cheng, L. Yao, J. Sun, J. Zhang, R. Hua, B. Chen, *Ceram. Int.*, 38(6) (2012) 4737.
15. S. Cho, *J. Korean Vac. Soc.*, 22(2) (2013) 79.
16. J. Zhang, Y. Wang, Y. Wen, F. Zhang, B. Liu, *J. Alloy. Compd.*, 509(14) (2011) 4649.
17. K. Sawada, S. Adachi, *J. Lumin.*, 165(1) (2015) 138.
18. M. Y. A. Yagoub, H. C. Swart, E. Coetsee, *Opt. Mater.*, 42 (2015) 204.