

# Sol-gel 법을 이용한 코어-셸 실리카-형광체의 제조 및 특성평가

신원호 · 김세윤<sup>a</sup> · 정형모<sup>b,\*</sup>

한국세라믹기술원 에너지환경소재본부,  
<sup>a</sup>삼성전자 종합기술원 무기소재랩, <sup>b</sup>강원대학교 나노응용공학과

## Synthesis and Characterization of Core-Shell Silica-Phosphor Nanoparticles via Sol-Gel Process

Weon Ho Shin, Seyun Kim<sup>a</sup> and Hyung Mo Jeong<sup>b,\*</sup>

Energy & Environment Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, 101, Soho-ro, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, 52851 Republic of Korea

<sup>a</sup>Materials Research Center Samsung Advanced Institute of Technology, 130 Samsung-ro, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi-do, 16678 Republic of Korea

<sup>b</sup>Department of Nano Applied Engineering, Kangwon National University, 1 Kangwondaehak-gil, Chuncheon-si, Gangwon-do, 24341 Republic of Korea

(Received February 9, 2018; Revised February 15, 2018; Accepted February 16, 2018)

**Abstract** Cost-effective functional phosphor nanoparticles are prepared by introducing low-cost SiO<sub>2</sub> spheres to rare-earth phosphor (YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, YVO<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, and YVO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup>) shells using a sol-gel synthetic method. These functional nanoparticles are characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy, and general photoluminescence spectra. The SiO<sub>2</sub> sphere occupying the interior of the conventional phosphor is advantageous in significantly reducing the cost of expensive rare-earth phosphor nanoparticles. The sol-gel process facilitates the core-shell structure formation; the rare-earth shell phosphor has strong interactions with chelating agents on the surfaces of SiO<sub>2</sub> nanoparticles and thus forms layers of several nanometers in thickness. The photoluminescence wavelength is simply tuned by replacing the active materials of Eu<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Nd<sup>3+</sup>. Moreover, the photoluminescent properties of the core-shell nanoparticles can be optimized by manipulating the specific contents of active materials in the phosphors. Our simple approach substitutes low-cost SiO<sub>2</sub> for expensive rare-earth-based phosphor materials to realize cost-effective phosphor nanoparticles for various applications.

**Keywords:** Silica nanoparticle, Phosphor, Sol-gel method, Core-shell, Luminescent property

### 1. 서 론

형광 특성을 부여 받은 기능성 나노소재는 그 특성을 조절하거나 증폭할 수 있기 때문에 형광 라벨링을 활용한 의료/바이오 산업 혹은 위/변조를 방지하기 위한 보안물질과 같은 다방면에 응용이 가능하다[1-3]. 특히, 형광체는 특정한 파장의 빛을 받아 다른 에너지 영역대의 빛을 방출하는 특성을 가지고 있어서 사용하는 활성 형광 물질에 따라 고유의 형광 특성을 가질 수 있으며, 이를 활용하면

기존에 널리 알려진 형광체의 디스플레이 응용뿐만 아니라 다양한 응용으로 그 범주를 넓힐 수 있다[4]. 일반적으로 유기염료나 양자점은 대표적인 형광 물질로서 많이 연구되어 왔으며, 이러한 물질을 특정 기판에 붙이거나 표면의 형광층으로서 외부 껍질 형태로 감싸는 코어-셸 구조로 만들어져 그 효율을 높이는 연구가 진행되어 왔다. 하지만 유기염료의 경우 광표백 현상이 과속화 되면서 수명 단축이 매우 빠르게 일어나며, 양자점의 경우도 구조 특성에 의해 안정성이 떨어질 뿐만 아니라 구성 성분이 독성

\*Corresponding Author: Hyung Mo Jeong, TEL: +82-33-250-6262, FAX: +82-33-259-5545, E-mail: hmjeong704@kangwon.ac.kr

물질로 이루어져 환경적으로 문제가 된다[5, 6].

희토류(Rare-earth) 화합물은 4f 전자로부터 여기 되는 다양한 전기적, 광학적, 화학적 특징을 가지는 물질로서, 최근에는 이를 이용한 고성능 자석, 발광 디바이스 및 촉매로서 주목을 받고 있다[7]. 최근에는 희토류 원소를 활성체로 하고 산화물을 모체로 구성하고 있는 화합물 형광체가 관심을 받고 있으며, 형광체의 조성과 구조 및 결정성에 따라 형광 특성을 조절할 수 있기 때문에 앞서 소개한 염료 및 양자점을 대체할 수 있다[8]. 예를들어,  $Y_2O_3$ ;  $Eu^{3+}$ 와  $LaPO_4$ ;  $Eu^{3+}$  및  $YVO_4$ ;  $Eu^{3+}$ 와 같은 적색 형광체는 대표적인 상용 형광 물질로서 화학적으로 안정하기 때문에 의료 산업 관련 X-ray 및 MRI에 적용하는 시도가 이루어지고 있다[9, 10]. 따라서 형광물질의 구조를 제어하여 형광특성을 높임으로써 효율을 높이고, 제조 공정을 간단히 하여 단가를 낮추기 위한 연구가 크게 주목 받고 있다.

이를 위하여 가장 효율적인 방법중 하나는 형광체를 나노 두께의 결정성을 가지는 코팅층으로 만들어 표면에 코팅하는 것이며, 이를 통하여 구조체의 일부분에 해당하는 양으로도 높은 형광특성을 얻을 수 있다[11, 12]. 그 중에서 입자형태의 실리카 지지체 표면에 형광체를 나노 수준의 두께로 코팅한 코어-셸 구조를 적용하면, 내부는 매우 값싼 실리카로 채우고 입사하는 빛에 반응하는 외부만 형광체로 코팅할 수 있어서 결과적으로 체적 당 형광 효율을 향상할 수 있다[13]. 또한 코팅층을 Sol-gel법으로 제조하면, 제조 공정 중 형광 활성체인 희토류 원소를 다양하게 선택할 수 있어서 원하는 특성에 맞게 형광 특성을 조절할 수 있을 뿐만 아니라 공정이 단순하고 특별한 장비를 필요로 하지 않기 때문에 경제성까지 매우 뛰어나다. 이를 활용하면 형광체에서 방출되는 빛의 파장을 다양화할 수 있어서 위조가 어려운 보안 특성을 가지는 안료로 응용이 가능하다.

본 연구에서는 sol-gel법을 기반으로 하여 내부 중심부를 형성하는 실리카를 제조함과 동시에 외부 코팅층을  $YVO_4$ ; 희토류 형광체로 코어-셸 실리카-형광체를 합성하여 그 구조와 형광특성을 분석하였다. 형광 코팅층은  $YVO_4$ ;  $Eu^{3+}$ 와  $YVO_4$ ;  $Er^{3+}$  및  $YVO_4$ ;  $Nd^{3+}$ 를 사용하여 방출되는 빛의 파장대를 가시광선부터 중적외선 및 근적외선까지 다양화 하여 제조 공정의 용이성을 제시하고자 하였다. 더 나아가 공정 중 주입하는 희토류 활성물질의 양을 제어함으로써 형광체의 특성이 최적화될 수 있음을 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 실리카 나노입자 제조

실리카 나노입자를 만드는 방법에는 Stöber-Fink-Bohn 방

법을 썼으며 실리카 나노입자의 크기를 일정하게 하기 위해 Tetraethyl orthosilicate(TEOS) 첨가 시 일정한 속도와 시간으로 Dropwise 하였으며 이후 모든 실험에서 100~200 nm의 직경을 갖는 실리카 나노입자를 사용하였다[14]. 또한, 교반 속도를 일정하게 함으로써 구형의 일정한 지름을 가지는 실리카를 제조하여 코어물질에 사용하였다.

우선, 실리카제조를 위해 pH를 11~12로 맞추기 위해 Ammonia hydrate( $NH_4OH$ ) 10 ml를 물 10 ml에 섞어 용액을 교반 시킨다. 강하게 교반시키고 있는 용액에 TEOS 1 ml와 에탄올 10 ml를 섞은 용액을 5분 동안 한 방울씩 첨가한 후 실리카 나노입자가 일정한 크기로 생성되도록 용액을 같은 속도로 1시간 동안 교반한다. 흰색의 실리카 나노입자가 생성된 용액을 Conical tube에 넣고 8000 rpm으로 20분 동안 원심 분리한다. 가라앉은 실리카 나노입자를 에탄올로 2차례 이상 씻은 후 에탄올 50 ml에 실리카 나노입자를 넣고 Sonication 하여 충분히 분산 시킨다. 이 상태에서 실리카 나노입자 용액 15 ml를 덜어 셸을 형성할 물질에 섞어 반응시킨다.

### 2.2. $YVO_4$ ; $Eu^{3+}$ , $YVO_4$ ; $Er^{3+}$ , $YVO_4$ ; $Nd^{3+}$ 가 코팅된 실리카 나노입자 제조

실리카 주위를 셸을 이루는 물질이 감싸기 위하여 모든 금속 이온들이 Cross-linking하도록 Poly(Ethylene Glycol) (PEG)를 통해 Sol 상태의 용액을 만든 후 실리카와 반응 시킨다. 셸을 이루는 물질들이 실리카 주위를 감싸기 위해 금속 이온을 포함하는 전구체와 반응의 분위기를 조성하는 용매, 그리고 셸이 실리카 주위에 붙게 만드는 킬레이트 에이전트를 첨가한다.

셸을 이루는 물질의 첨가를 위하여 발광물질의 전구체로 Europium oxide( $Eu_2O_3$ )와 Erbium oxide( $Er_2O_3$ ) 및 Neodymium oxide( $Nd_2O_3$ )를 사용하였고, 호스트 물질의 전구체로 Yttrium oxide( $Y_2O_3$ )와 Ammonium metavanadate ( $NH_4VO_3$ )를 사용하였다. 이들 금속 이온의 화학적 조성비는  $YVO_4$ ;  $Eu^{3+}$  셸의 경우  $Y:Eu:VO_4 = 0.98:0.02:1$  (2 at%),  $0.96:0.04:1$  (4 at%),  $0.95:0.05:1$  (5 at%)이며,  $YVO_4$ ;  $Er^{3+}$  셸의 경우  $Y:Er:VO_4 = 0.985:0.015:1$  (1.5 at%),  $0.98:0.02:1$  (2 at%),  $0.96:0.04:1$  (4 at%),  $0.95:0.05:1$  (5 at%)이며,  $YVO_4$ ;  $Nd^{3+}$  셸의 경우  $Y:Nd:VO_4 = 0.995:0.005:1$  (0.5 at%),  $0.992:0.008:1$  (0.8 at%),  $0.989:0.011:1$  (1.1 at%),  $0.985:0.015:1$  (1.5 at%),  $0.98:0.02:1$  (2 at%)이다. 우선 위의 금속 전구체를 묽은 질산(2M)에 완전히 녹인다. 완전히 녹인 금속 이온을 물과 에탄올을 부피비 1:7로(전체 부피 40 mL) 섞은 후에 Citric acid를 금속 이온대비 2배를 녹인 용액에 섞는다. 혼합된 용액은 1시간 뒤 Poly(Ethylene Glycol)을 첨가한다. 첨가하는 양은 전체 용액에 비례하여 0.2 g/mL로 첨가

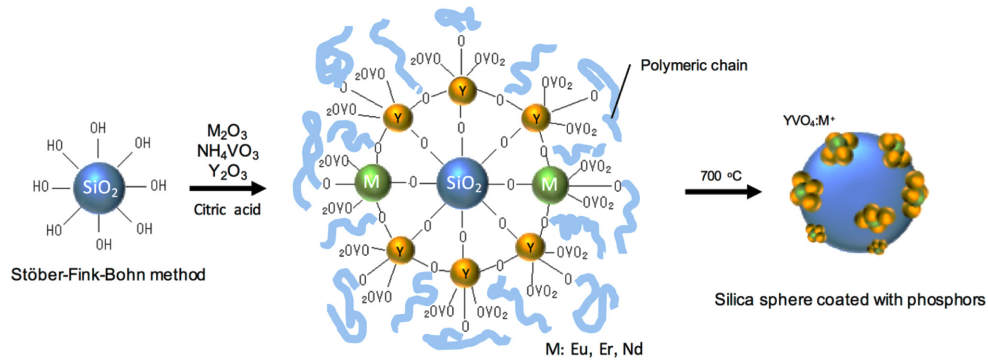


Fig. 1. Preparation process of  $YVO_4:M^{3+}$  phosphor coated on silica nanoparticles (M = Eu, Er, Nd).

하였다. Poly(Ethylene Glycol)를 첨가한 후 1시간 동안 교반하고 앞서 제조한 실리카 나노입자 혼합액을 15 mL 첨가한다. 이 상태로 3시간동안 교반시킨 후 원심분리 하여 반응된 입자를 걸러낸다. 걸러낸 입자를 즉시  $100^\circ\text{C}$ 의 진공오븐에서 1시간동안 건조한다. 건조된 입자를 다시 Ceramic boat에 넣어 Furnace에서 승온속도  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로  $700^\circ\text{C}$ 까지 승온한 후 2시간 동안 Annealing하여 코어-셸 발광 입자를 제조한다. 그림 1은 위의 Sol-gel 방법을 이용하여 실리카 나노입자 위에 형광체 코팅을 하는 공정을 모식화 한 것이다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Sol-gel방법으로 제조한 코어-셸 형태의 형광체가 코팅된 실리카-형광체 복합체는 희토류원소의 종류에 따라  $YVO_4:Eu^{3+}/SiO_2$ ,  $YVO_4:Er^{3+}/SiO_2$ , 그리고  $YVO_4:Nd^{3+}/SiO_2$ 으로 구분할 수 있다. 합성을 마친 이들 샘플의 구조를 확인

하기 위해 먼저 Transmittance electron microscopy(TEM)을 사용하여 입자의 형상 및 성분 분석을 하였다. 그림 2는 희토류 원소의 종류에 따른 형광체-실리카의 TEM 이미지를 보여주고 있다. 그림 2(a)는 형광체 코팅 공정 전의 약 200 nm 크기의 실리카 나노입자를 나타낸 것으로, 입자 표면에 아무것도 코팅되지 않은 매끄러운 상태를 확인하였다. 그림 2(b)는 Eu를 사용하여  $YVO_4:Eu^{3+}$  형광체를 코팅한  $YVO_4:Eu^{3+}/SiO_2$ 의 TEM 이미지로서, 구체의 실리카 나노입자 표면을 형광체가 고르게 코팅되어 있는 것으로 관찰된다. 상대적으로 형광체는 원자번호가 높은 무거운 원소로 이루어져 있기 때문에 구체 표면은 투과가 잘 되지 않아 짙은 색으로 관찰된다. 그림 2(c, d)의  $YVO_4:Er^{3+}/SiO_2$  및  $YVO_4:Nd^{3+}/SiO_2$  또한 실리카 나노구체 표면을 고르게 코팅하고 있으며 Eu의 경우와 같이 형광체를 구성하는 무거운 원소에 의해 어두운 부분이 코팅층임을 알 수 있다. 그림 2(e-g)는 형광체 코팅층이  $YVO_4$ 로 이루어져 있음을 Scanning-TEM(STEM) 분석과 Energy dispersive

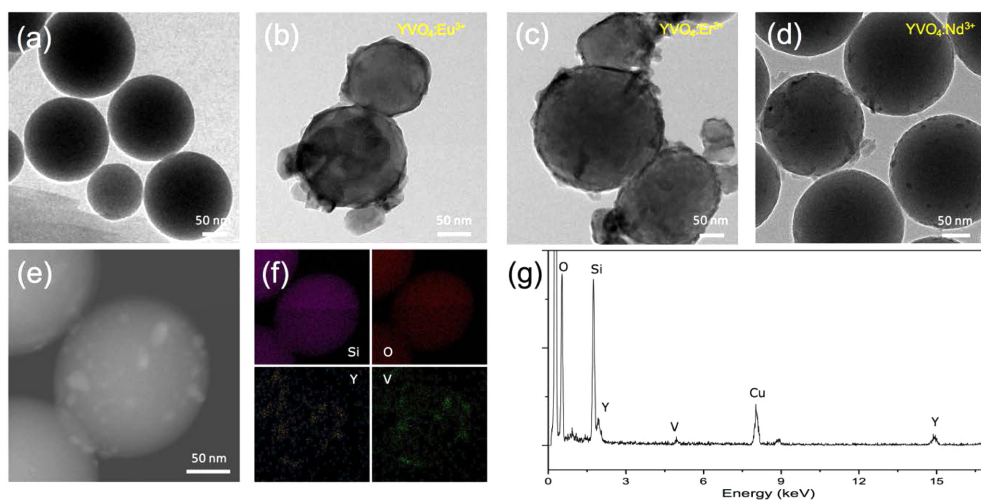


Fig. 2. TEM images of (a) Silica, (b)  $YVO_4:Eu^{3+}/SiO_2$ , (c)  $YVO_4:Er^{3+}/SiO_2$  and (d)  $YVO_4:Nd^{3+}/SiO_2$ . (e) STEM image of  $YVO_4:Nd^{3+}/SiO_2$ . (f) EDS mapping image of Si, O, Y, V element on  $YVO_4:Nd^{3+}/SiO_2$ . (g) EDS data of  $YVO_4:Nd^{3+}/SiO_2$ .

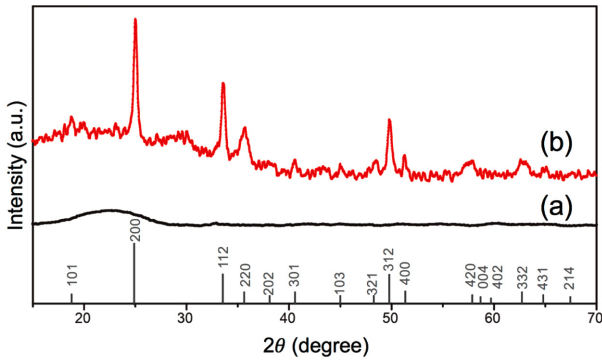


Fig. 3. Powder XRD patterns of (a) Silica nanoparticles and (b)  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ .

spectrometer(EDS)로 분석한 결과이다. 그림 2(e)에서 무거운 형광체는 밝은 부분으로 보이며, EDS로 성분분석을 하였을 때 그림 2(f)의 결과와 같이 Si와 O가 크게 분포함과 동시에 Y 및 V가 형광체로 판단되는 부분에 집중하여 분포된 것을 알 수 있다. 그림 2(g)의 EDS분광 그래프에서도 Si와 O가 주로 보이면서 Y와 V의 피크도 관찰된다.

그림 3은 실리카 나노입자와 형광체-실리카 복합체의 X-ray diffraction(XRD) 패턴을 보여주고 있다. 그림 3(a)는 코팅층이 없는 실리카 나노입자의 XRD 패턴을 보여주는데, 실리카의 비정질 특성에 의해  $22^\circ$  부근에서 넓은 피크가 생성됨을 알 수 있다. 그림 3(b)는 형광체-실리카 복합

체의 XRD 패턴인데, 비정질 실리카에 의해 생성되는 넓은 피크를 기본적으로 가지고 있지만 뚜렷한 회절 패턴을 보여준다. 이 회절패턴은  $\text{YVO}_4$ 의 JCPDS No. 17-341과 일치하는 것으로 보아 형광체의 주요 구조가  $\text{YVO}_4$ 로 형성되어 있음을 보여준다.

$\text{YVO}_4$  결정 구조가 형성되어 있음을 추가적으로 확인하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 사용하여 형광체-실리카 복합체의 화학 결합을 분석하였고, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 분석할 수 있는 원소 각각의 피크는 그림 4(a-d)와 같이  $\text{Y}(3d_{5/2}, 157.7 \text{ eV})$ ,  $\text{V}(2p, 517.7 \text{ eV})$ ,  $\text{O}(1s, 532.9 \text{ eV})$ , 그리고  $\text{Si}(2p, 102.6 \text{ eV})$ 와 같이 관찰된다. 위 결과에서 보여주는 각 원소의 피크는  $\text{YVO}_4$  결정을 형성할 때와 일치하는 것을 알 수 있다[15, 16]. 앞서 보여준 TEM, EDS, 그리고 XRD결과와 조합하면, 그림 4(a-c)는 형광체-실리카 복합체의 표면에 형성된 형광층에서 기인한 것이며 그림 4(c, d)는 중심부의 실리카를 설명하는 것이므로 결정성을 가지는 형광체가 실리카 나노입자 표면에 형성되었음을 XPS 결과가 뒷받침 한다고 볼 수 있다. Eu, Er, 및 Nd의 경우, 함유량이 매우 낮아서 XPS 분석에 의해 검출이 힘들었다.

형광체-실리카 복합체의 형광특성 분석을 위해 각 샘플들의 Photoluminescence(PL) 분석을 진행하였다. 그림 5(a)는 대표적인 적색형광체인  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ 의 UV조사 전의 분말 형태 시료를 보여준다. 이 시료에 UV를 인가하

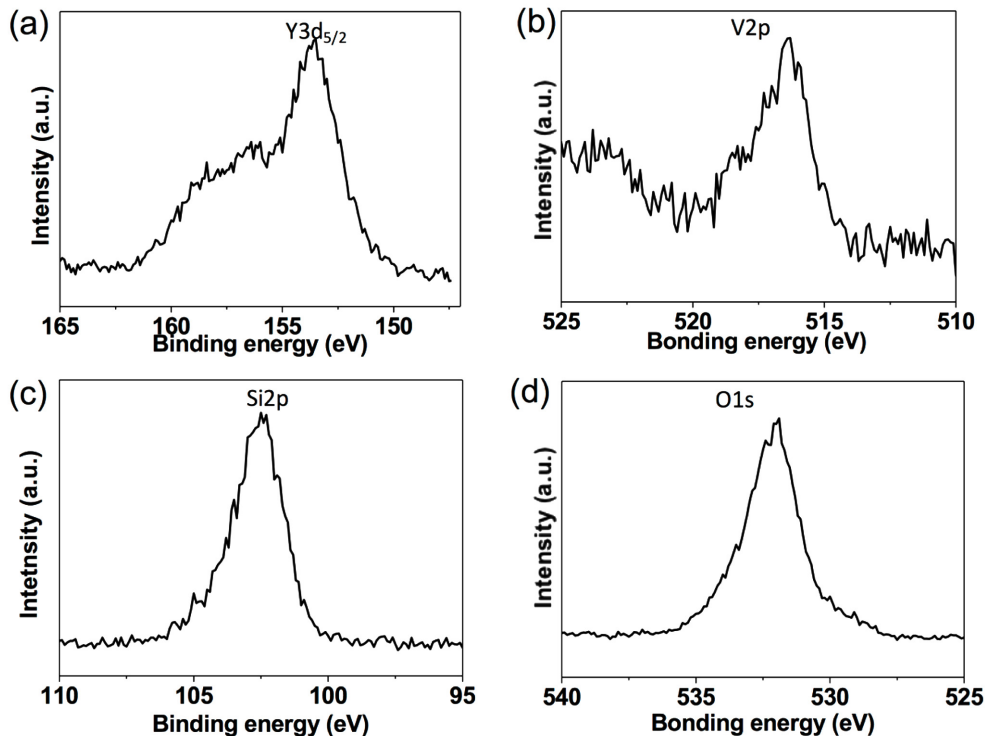
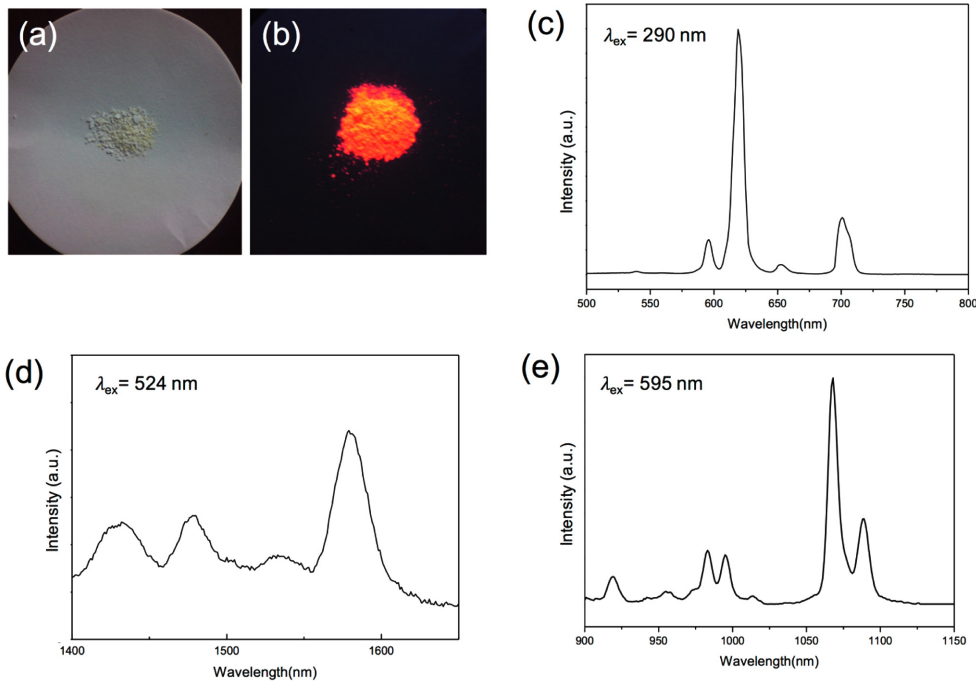


Fig. 4. XPS spectra of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ . (a)  $\text{Y}3d_{5/2}$ , (b)  $\text{V}2p$ , (c)  $\text{Si}2p$  and (d)  $\text{O}1s$ .



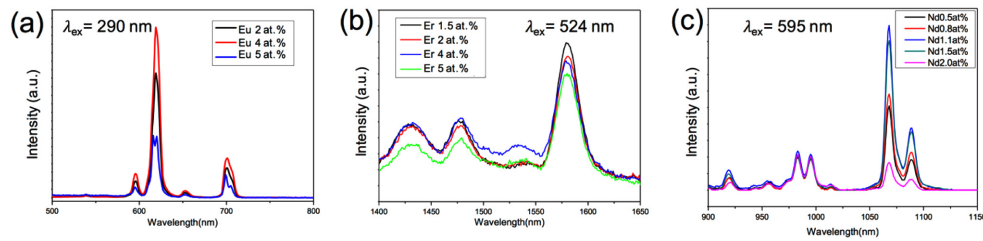
**Fig. 5.** The response of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$  (a) before and (b) after UV light. Photoluminescence spectra of (c)  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ , (d)  $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{SiO}_2$  and (e)  $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{SiO}_2$ .

였을때 그림 5(b)의 사진과 같이 붉은 색의 형광 특성을 보이는 것을 알 수 있다. 그림 5(c)는 적색형광체를 코팅한  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ 의 PL를 분석한 그래프이다. 측정 범위는 500~800 nm이며, excitation은 280~310 nm로 넓지만 290nm으로 중심파장을 고정하였다. 이는 기존 문헌에서 보고된 흡수 파장 영역과 일치한다[17]. 위 그래프에서 가장 강한 세기의 형광 파장은 620 nm 부근이며 이 파장의 빛은 들뜬 상태의 Eu가  ${}^5\text{D}_0$ 로 여기하였다가  ${}^7\text{F}_2$ 로 전이하면서 나오는 것으로 볼 수 있다[17]. 앞선 결과와 같이  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ 복합체는 UV를 흡수하여 가시광선 영역을 방출하는 형광 복합체임을 알 수 있다. 그림 5(d)는 중적외선의 빛을 방출하는 형광체인 Er을 게스트 물질로 하는  $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{SiO}_2$ 복합체의 PL특성을 나타내는 결과이다. Excitation영역을 524 nm로 가시광선 영역대로 하였으며 측정 파장 범위는 1400~1650 nm로 하여 분석하였다. 가장 강한 세기의 빛이 나오는 파장은 1530 nm로 중적외선 영역이며, 이는 들뜬 상태의 Er이  ${}^4\text{F}_{9/2}$ 의 영역대로 에너지가 여기 되었다가  ${}^4\text{I}_{15/2}$ 의 에너지 영역으로 내려오면서 방출되는 것으로 볼 수 있다[18]. 이 결과는 희토류 원소의 변경만으로 같은 형광체 구조에서 흡수하는 파장대를 가시광선으로 방출하는 파장대를 중적외선으로 조절할 수 있음을 보여준다. 앞선 결과로, Eu 및 Er을 사용하여 UV로 가시광선을 그리고 가시광선으로 중적외선을 방출하는 형광 물질을 제조하였다면, 형광체의 응용 가능성을 넓히고

자 가시광선으로 근적외선을 방출하는 형광체를 제조하기 위해 Nd를 함유하는 복합체를 제조하여 PL특성을 분석하였다. 그림 5(e)는 근적외선의 빛을 방출하는 원소인 Nd를 형광체층으로 만든  $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{SiO}_2$  복합체의 PL분석 결과를 보여준다. Nd의 흡수 파장대는 가시광선 영역으로 알려져 있기 때문에 조사하는 빛의 중심파장대를 596 nm로 고정하였다. 측정 파장범위 900~1150 nm중에서 1068 nm의 파장 영역이 가장 강한 세기를 보여준며 이 형광 현상은 Nd가 여기된 상태에서 낮은 에너지 영역으로 복사 전이 하였기 때문이다[19]. 그래프에서 980~990 nm의 빛은 측정 장비의 시편 홀더에서 나오는 것으로 생각할 수 있다. 그림 5에서는 각각의 희토류 원소가 호스트 물질의 Y를 치환하여 들어가 있으며, V에 의해 여기된 전자가 전자전이하어 희토류 원소의 안정된 영역에 떨어짐으로써 여기된 에너지를 가질 수 있다고 볼 수 있다.

형광 특성에서 가장 중요한 요소 중 하나는 형광체에 존재하는 희토류 원소의 함유량으로 볼 수 있다. 따라서 형광 특성을 향상시키는 조건을 찾기 위해 희토류 원소의 주입량의 변화를 주어 복합체를 제조하여 이들의 PL특성을 분석하였다. 그림 6은 형광 원소의 함량을 변화시켜 복합체의 형광 특성을 비교한 그림이다. 그림 6(a)에서 Eu는 2, 4, 5 at%로 그 함유량을 변화시킨  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$  복합체의 PL 분석 결과를 보여준다. Eu의 함유량이 서로 다른 각 조건의 복합체는 같은 영역의 빛을 흡수-방출하지





**Fig. 6.** Photoluminescence spectra of (a)  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ , (b)  $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{SiO}_2$  and (c)  $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{SiO}_2$  along the contents of rare-earth elements.

만 그 강도만 다른 것을 알 수 있으며 Eu 4at%에서 가장 강한 PL 특성을 지니는 것을 알 수 있다. Eu와 마찬가지로 Er 또한 그 함유량을 변화시켜  $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{SiO}_2$  복합체를 제조하였으며, 그 PL 특성을 측정하여 그림 6(b)와 같은 결과를 얻었다. Er의 함유량은 1.5, 2, 4, 5 at%로 변화시켜 보았으며 PL특성은 함유량이 가장 작은 Er 1.5 at%에서 가장 강하다. 그림 6(c)는 Nd 함유량에 따른  $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{SiO}_2$  복합체의 PL 특성이다.  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 의 경우, 매우 적은 양의 농도(0.5 at.%)에서는 일정 PL 강도를 보이다가 Nd의 농도가 높아짐에 따라 PL강도도 강해지는 것을 볼 수 있다. Nd의 농도가 1.1 at.%일 때 그 강도는 최고조에 이르며 1.1 at.%를 기점으로 Nd의 농도가 커질수록 PL특성이 오히려 감소한다. Nd 2 at.%일때는 샘플 홀더 peak보다 더 약한 PL특성을 가짐을 알 수 있다. 그림 6의 결과에서, 희토류 원소의 함유량과 PL 특성은 비례하지 않으며 형광 물질의 특정 농도에서 그 특성이 가장 향상되었다. 이는, 특정 농도 이상의 형광 물질을 포함할 경우, 빛의 입사로 인해 여기된 전자가 너무 많은 발광물질에 의해 전자 이동에 제약이 생겨 전자의 전이가 발광 전도대로 일어나지 못하고 결정 내부에서 서로 전이 되는 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 실리카 나노입자 표면에 형광체를 분산 및 코팅하여 코어-셸 구조의 형광체-실리카 복합체를 제조하였다. 형광체의 응용범위가 다양하고 특히 보안 물질로 응용된다는 점을 감안하여 희토류 원소의 종류를 Eu, Er 및 Nd로 다양하게 구성하여 가시광선, 중적외선 및 근적외선과 같은 다양한 파장의 빛을 방출하는 형광체를 제조하였다. 기본적으로 sol-gel법으로 제조하였으며 구조적인 특성 상, 값비싼 희토류 원소의 사용을 최소한으로 한 코어-셸 구조를 제조할 수 있었다. TEM을 사용한 구조 분석에서 형광체는 수 나노 두께의 레이어 형태로 실리카 표면을 감싸고 있었으며, XRD 분석을 통하여 결정성을

가지는 것을 알 수 있었다. 또한 EDS 및 XPS를 통한 정성분석을 추가로 수행하여  $\text{YVO}_4$ 결정기가 형광체의 대부분을 구성하고 있음을 규명하였다. 제조된 각 복합체는 PL 분석을 통하여 자외선을 흡수하여 가시광선( $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ ), 가시광선을 흡수하여 중적외선( $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{SiO}_2$ ), 그리고 가시광선을 흡수하여 근적외선( $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{SiO}_2$ )을 방출하는 결과를 얻을 수 있었다. 형광체에서 각 희토류 원소의 특정 농도에 따라 가장 좋은 형광 특성을 가지는 것을 알 수 있는데, 이는 특정 농도 이상의 희토류 원소는 전자가 전도대로 이동하는 것을 방해하여 전자 전이 효율을 저하시키는 것으로 볼 수 있다. 본 연구에서는 코어-셸 구조를 도입함으로써 형광체의 효율적인 고유 형광 특성을 확보할 수 있었고, 이를 활용하여 약물전달체 및 화폐용 특수 도료에 응용 가능한 의료/바이오 및 보안 관련 산업의 핵심소재를 확보할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

This study was supported by 2017 Research Grant from Kangwon National University (No. 520170152).

#### References

- [1] T. Sen, A. Sebastianelli and I. J. Bruce: J. Am. Chem. Soc., **128** (2006) 7130.
- [2] D. H. Kang and J. H. Hong: J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng., **21** (2012) 15.
- [3] B. K. Gupta, D. Haranath, S. Saini, V. N. Singh and V. Shanker: Nanotechnology, **21** (2010) 1.
- [4] M. I. Martinez-Rubio, T. G. Ireland, G. R. Fern, J. Silver and M. J. Snowden: Langmuir, **17** (2001) 7145.
- [5] K. F. Schrum, J. M. Lancaster, S. E. Johnston and S. D. Gilman: Anal. Chem., **72** (2000) 4317.
- [6] X. Brokmann, J. P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J. P. Bouchaud and M. Dahan: Phys. Rev. Lett., **90** (2003) 120601.
- [7] E. Loh: Phys. Rev., **147** (1966) 332.

- [8] K. Y. Jung and W. H. Kim: Korean Chem. Eng. Res., **53** (2015) 620.
- [9] A. K. Levine and F. C. Palilla: Appl. Phys. Lett., **5** (1964) 118.
- [10] O. Lehmann, K. Kömpe and M. Haase: J. Am. Chem. Soc., **126** (2004) 14935.
- [11] M. Ocana, W. P. Hsu and E. Matijevic: Langmuir, **7** (1991) 2911.
- [12] W. P. Hsu, R. C. Yu and E. J. Matijevic: J. Colloid Interface Sci., **156** (1993) 56.
- [13] M. Yu, J. Lin and J. Fang: Chem. Mater., **17** (2005) 1783.
- [14] W. Stöber, A. Fink and E. J. Bohn: J. Colloid Interface Sci., **26** (1968) 62.
- [15] B. M. Reddy, P. Lakshmanan and A. Khan: J. Phys. Chem. B, **108** (2004) 16855.
- [16] L. Wu, J. C. Yu, L. Z. Zhang, X. C. Wang and S. K. Li: J. Solid State Chem., **177** (2004) 3666.
- [17] A. Huignard, T. Gacoin and J. P. Boilot: Chem. Mater., **12** (2000) 1090.
- [18] P. R. Diamente, M. Raudsepp and F. C. J. M. van Veggel: Adv. Funct. Mater., **17** (2007) 363.
- [19] M. Ryo, Y. Wada, T. Okubo, Y. Hasegawa and S. J. Yanagida: J. Phys. Chem. B, **107** (2003) 11302.