

# Eu<sup>3+</sup> 함량비가 Y<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> 적색 형광체의 발광 특성에 미치는 영향

조선욱 · 조신희\*

신라대학교 공과대학 신소재공학과, 부산 617-736

(2011년 8월 4일 받음, 2011년 10월 4일 수정, 2011년 10월 10일 확정)

고상 반응법을 사용하여 Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비를 변화시키면서 Y<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> 적색 형광체를 합성하였다. 모든 적색 형광체의 결정 구조는 25.88°에 중심을 갖는 (200) 주 회절 피크로 구성되는 정방정계이였으며, 결정 입자의 형상은 Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비가 증가함에 따라 구형에 근접하고 균일한 크기 분포를 나타내었다. 형광 특성의 경우에, Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비에 관계없이 모든 세라믹은 파장 593.0과 619.2 nm에 피크를 갖는 각각 적주황색과 적색 형광을 나타내었다. Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비가 증가함에 따라 여기 스펙트럼의 파장은 약간씩 장파장 쪽으로 이동하면서 흡수 세기는 증가하는 경향을 보였으며, Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비가 0.15 mol일 때 최대 흡수 및 발광 스펙트럼이 관측되었다.

주제어 : 적색 형광체, YPO<sub>4</sub>:Eu, 고상 반응법

## I. 서 론

희토류 발광 물질은 4f 껍질에 위치하는 전자의 독특한 전기 및 광학적 특성 때문에 고효율의 발광 소자, 플라즈마 디스플레이, 자석, 촉매, 메디컬 이미징 검출기와 같은 다양한 분야에 응용할 수 있는 물질로 부상하고 있다 [1,2]. 특히, 희토류 오르토인산염(rare earth orthophosphates)은 우수한 화학적 안정성과 장파장 여기 특성을 나타내기 때문에 희토류 이온의 모체 물질(host material)과 광전 소자로 사용할 수 있다. 그러나 일반적으로 첨가하는 희토류 양이온의 특성에 따라 두 종류의 서로 다른 결정 형태를 갖는 것으로 보고되고 있다 [3]. 오르토인산염에 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd 원소를 첨가하면 단사정계(monoclinic system)를 갖는 모나자이트(monazite) 형태의 구조로 형성되는 반면에, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu를 도핑하면 오르토인산염은 정방정계(tetragonal system)를 갖는 제노타임(xenotime) 형태로 결정화 된다 [4].

형광체를 조명과 디스플레이 산업에 응용하기 위해서는 충분히 밝은 빛을 제공하는 형광체의 발광 세기가 중요한 변수이다. 이러한 발광 특성은 주로 모체 격자에 도핑되는 활성화제(activator)의 농도, 입자의 형상과 크기 분포의 균

일성, 결정성에 따라 달라진다. 그리하여 지금까지 많은 연구자들은 활성화제 이온의 적절한 도핑 농도, 결정 입자의 크기와 형태, 소성 온도, 첨가제의 농도가 형광체의 발광 효율에 미치는 영향을 조사하였다 [5,6]. He 등 [5]은 우리아(urea)를 pH값 조정기로 사용하는 수정된 화학 공침법(modified chemical co-precipitation method)을 사용하여 합성한 YPO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup> 형광체의 형광 특성에 첨가제 Bi<sup>3+</sup> 이온이 미치는 영향을 조사하였다. 그들은 Bi<sup>3+</sup> 이온의 농도가 5에서 25 mol%로 증가함에 따라 회절 피크의 위치가 작은 회절각 방향으로 이동하였고, 1 mol%의 농도일 때 흡수와 방출 스펙트럼의 세기가 증가함을 관측하였다. Di 등 [6]은 습식 화학 방법을 사용하여 활성화제 Tb를 도핑한 YPO<sub>4</sub> 녹색 형광체를 합성하였고, 열처리를 수행함에 따라 YPO<sub>4</sub>:Tb 형광체가 단사정계 처르차이트(monoclinic chur-chite) 구조에서 정방정계 제노타임(tetragonal xenotime) 구조로 변경되었으며, 상(phase) 변형으로 야기된 구조의 변화로 인하여 형광체의 발광 효율이 현저한 차이를 나타낸다고 발표하였다.

본 연구에서는 YPO<sub>4</sub> 모체 결정에 도핑한 활성화제 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도를 변화시키면서 고상 반응법을 사용하여 높은 발광 효율을 갖는 Y<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> 적색 형광체를 합성하였

\* [전자우편] scho@silla.ac.kr

다. 특히, 활성제 Eu<sup>3+</sup> 이온 농도의 변화가 형광체의 결정 구조, 입자의 크기와 형상, 흡수 및 발광 스펙트럼의 세기에 미치는 영향을 조사하여 최적의 합성 조건을 결정하였다. 또한, 회절 신호의 반치폭과 발광 세기의 상호 관계를 조사하였다.

## II. 실험 방법

Y<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> 적색 형광체 분말 시료는 초기 물질 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (순도: 99.99%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (99.99%), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%)을 화학적량으로 준비하여 합성하였다. 이때 Eu<sup>3+</sup>의 함량비를 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol로 변화시켰다. 형광체 분말의 제조는 고정밀 저울로 측량한 초기 물질을 에탄올, ZrO<sub>2</sub> 볼과 함께 플라스틱 병에 넣고 밀봉한 다음에 400 rpm의 속도로 24시간 볼밀(ball-mill) 작업을 수행하였다. 체(sieve)로 ZrO<sub>2</sub> 볼을 걸러내고 혼합 분쇄된 용액을 비커에 담아 60°C로 유지한 건조기에서 20시간 동안 건조하였다. 건조한 시료를 아게이트 막자사발(agate-mortar)에 넣고 잘게 갈아서 80 μm 크기를 갖는 체로 걸러낸 후에 알루미늄 나 도가니에 담아서 전기로에서 분당 5°C의 속도로 승온시켜 350°C에서 5시간 하소 공정을 실시한 후에 온도를 계속 증가시켜 1,100°C에서 5시간 동안 소결하였다.

형광체 분말의 결정 구조는 Cu-Kα 복사선(파장, 1.5406 Å)을 사용하는 X-선 회절 장치(X-ray diffraction: XRD-6000, Shimadzu)를 사용하여 산란각 10~70° 영역에서 초당 0.02°의 스캔 속도로 측정하였다. 표면의 미세 구조는 주사전자현미경(scanning electron microscopy: SEM, Hitachi S4300)을 사용하여 관측하였다. 형광 및 여기 스펙트럼은 Xenon 램프를 광원으로 갖는 형광 광도계(Scinco, FS-2)를 사용하여 상온에서 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Eu<sup>3+</sup>의 함량비 x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol의 변화에 따라 합성한 Y<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> 형광체 분말 시료를 XRD로 측정된 결과를 나타낸 것이다. Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비에 관계없이 모든 적색 형광체 분말 시료는 25.88°에 최대 세기를 갖는 주 피크와 상대적으로 매우 약한 세기

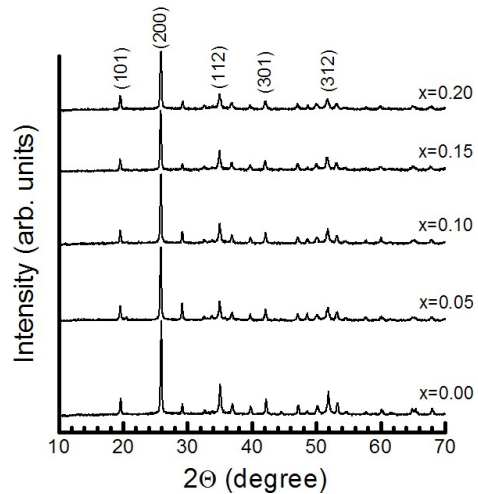


Figure 1. XRD patterns of Y<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> red phosphors synthesized with various Eu<sup>3+</sup> concentrations.

를 갖는 19.60°, 35.04°, 42.14°, 51.82°에 중심을 둔 회절 신호들이 관측되었다. 전자는 (200)면에서 발생한 회절 신호이며, 후자는 (101), (112), (301), (312)면에서 회절된 신호들이다 [7]. 이 결과로부터 합성한 형광체 분말은 JCPDS #11-0254와 일치하는 정방 정계(tetragonal system)의 결정 구조를 가짐을 알 수 있다. Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비가 0.05에서 0.10, 0.15, 0.20 mol로 증가함에 따라 주 피크인 (200)면의 회절 신호의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)의 크기는 순차적으로 증가하였으며, 그 값은 각각 0.22, 0.23, 0.24, 0.28°였다. (200)면에서 얻은 회절 신호의 데이터를 잘 알려진 Scherrer의 식 [8]에 대입하여 계산한 결과, Eu<sup>3+</sup>의 함량비가 0.05 mol인 경우에 결정자(crystallites)의 평균 크기는 41 nm이었다. Eu<sup>3+</sup>의 함량비가 증가함에 따라 평균 결정자의 크기는 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 2는 Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비를 달리하여 합성한 Y<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> 적색 형광체 분말에서 형성된 결정 입자의 표면 형상을 SEM으로 촬영한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)와 (b)에 보이는 바와 같이, Eu<sup>3+</sup>의 함량비가 0과 0.05 mol인 경우에 결정 입자는 서로 비슷한 크기와 불규칙한 형태를 갖고 뭉쳐진 형상을 보이고 있음을 알 수 있다. Fig. 2(c)~(e)에서 보듯이, Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비가 증가함에 따라 결정 입자는 비교적 균일하게 분포하며 사각형의 모서리가 깎여 나간 구형에 근접하는 형태로 형성됨을 관측할 수 있다. 일반적으로 결정 입자의 크기가 크고 균일한 분포를 갖고, 표면 형상이 구형에 근접한 분말의 경우에 형광

세기는 증가하는 것으로 보고되고 있는데 [9], 본 연구에서도 Fig. 3(b)에 나타난 형광 스펙트럼의 측정에서 보듯이, 결정 입자의 분포가 비교적 균일한  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 함량비가

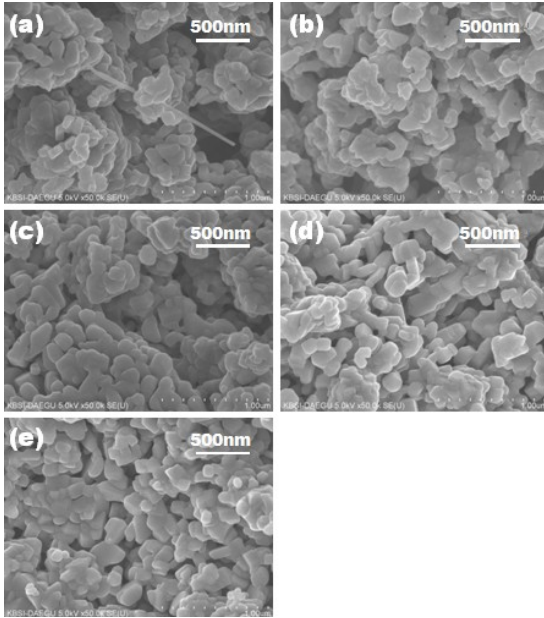


Figure 2. Surface SEM images of  $\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$  phosphors synthesized with various  $\text{Eu}^{3+}$  concentrations of: (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.05$ , (c)  $x=0.10$ , (d)  $x=0.15$ , and (e)  $x=0.20$ .

0.15 mol인 경우에 593 nm에서 발광되는 스펙트럼의 형광 세기는 0.05 mol의 형광체 분말의 시료보다 약 2.4배 증가하였음을 관측할 수 있었다. 이 결과로부터,  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 함량비가 합성한 형광체 결정 입자의 크기 분포와 형광 세기에 상당한 영향을 미침을 알 수 있다.

Fig. 3(a)는 파장 231 nm로 여기 시킨  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 함량비에 따른  $\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$  적색 형광체 분말의 형광(photo-luminescence) 스펙트럼을 나타낸 것이다.  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 함량비에 관계없이 모든 시료는 파장 593.0과 619.2 nm에 피크를 갖는 각각 적주황색과 적색 형광을 나타내었다. 이 발광 신호들은 활성제  $\text{Eu}^{3+}$  이온의  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j=1-2$ ) 전이에 의해 발광된 스펙트럼들이다. 특히, 적주황색 형광 스펙트럼은  $j=1$ 에 의한  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  전이에 의해 발생한 자기 쌍극자 전이(magnetic dipole transition) 신호이며, 적색 형광 스펙트럼은  $j=2$ 에 의한  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  전기 쌍극자 전이(electric dipole transition) 신호이다 [10]. 이 결과는 글리신을 첨가하여 열수 방법(hydrothermal method)으로 합성한  $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  형광체에서 보고된 결과와 일치하였다 [11]. Fig. 3(b)에서 보듯이,  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 함량비가 0.05에서 0.15 mol로 증가함에 따라 두 발광 스펙트럼의 형광 세기는 순차적으로 증가하여 0.15 mol에서 최대 형광 세기를 나타내었으나, 0.20 mol에서는 감소하였다.  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 함량비

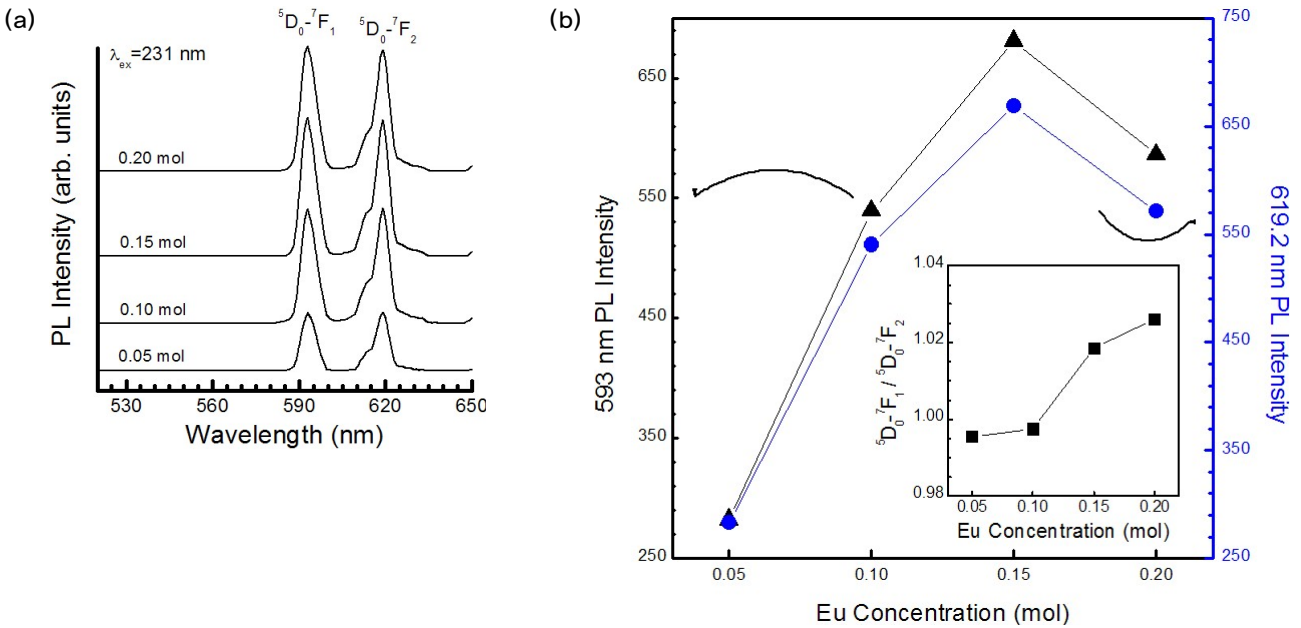


Figure 3. (a) Room temperature emission spectra of  $\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$  phosphors, (b) the PL intensity of the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  and  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  transitions as a function of  $\text{Eu}^{3+}$  concentration. Inset shows the  $\text{Eu}^{3+}$  concentration dependence of the symmetry ratio.

가 증가함에 따라 발광 세기가 계속 증가하지 않고 갑자기 감소하기 시작하는 것은 농도 억제(concentration quenching) 현상으로 설명할 수 있다. Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비가 상당히 증가하면 모체 결정에서 Eu<sup>3+</sup> 이온들 사이의 거리가 근접하여 이온들이 서로 뭉침으로 형광 세기가 감소한다. Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비가 0.15 mol일 때, 593.0과 619.2 nm에 피크를 갖는 두 발광 스펙트럼의 반치폭은 각각 6.2와 5.5 nm이었다. 본 실험의 결과는 형광체 분말의 형광 세기와 활성제 Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비 사이에는 밀접한 관계가 있음을 보여주며, 결정 입자의 대소 차이보다는 크기 분포의 균일성이 형광 세기를 향상시키는데 중요한 변수임을 암시하고 있다. Fig. 3(b)의 삽입 그림은 Y<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> 형광체에서 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 전이와 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>의 전이에 의해 발광되는 스펙트럼의 발광 세기의 비, 즉 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>/<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 발광 세기의 비를 Eu<sup>3+</sup> 함량비의 함수로 나타낸 것이다. Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비가 0.05와 0.10 mol인 경우에는 적색 발광의 세기가 적주황색의 세기보다 약간 증가하였으나, Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비가 0.15와 0.20 mol에서는 두 발광 세기의 크기가 반전되어 적주황색의 발광 세기가 급격히 증가함을 알 수 있다. 일반적으로, Eu<sup>3+</sup> 이온이 반전 대칭(inversion symmetry)의 자리에 주입될 때 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 전이가 허용되고, Eu<sup>3+</sup> 이온이 비반전 대칭(non-inversion symmetry)의 자리에 위치하는 경우에는 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 전이만 허용되기 때문에 두 전이에 의한 발광 세기의 비는 대칭 비(symmetry ratio)라고 알려져 있으며, 모체 격자에 위치하는 Eu<sup>3+</sup> 이온 주위의 국소적인 환경이 반전 대칭에서 변형되는 척도를 나타낸다 [12]. 따라서 본 실험의 데이터는 Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비가 0.05와 0.10 mol의 경우에 비반전 대칭 자리에 위치하던 Eu<sup>3+</sup> 이온이 0.15와 0.20 mol에 도달하면 두 발광 색의 세기 비가 반전되는 자리로 이동하였음을 의미한다.

Fig. 4는 Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비에 따라 합성한 Y<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> 형광체 시료를 파장 619 nm로 여기 시킨 형광여기(photoluminescence excitation) 스펙트럼을 나타낸 것이다. Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비가 0.05 mol인 형광체 분말의 경우에 228.4 nm에 피크를 갖는 넓은 밴드의 주 여기(excitation) 스펙트럼과 286.3 nm에 피크를 갖는 매우 약한 흡수 신호가 관측되었다. 전자는 Eu<sup>3+</sup> 양이온과 O<sup>2-</sup> 음이온들 사이에 발생한 전하 전달 밴드(charge transfer band)에 의해 형성된 여기 신호이며, 후자는 Eu<sup>3+</sup> 이온의 4f<sup>6</sup> 전

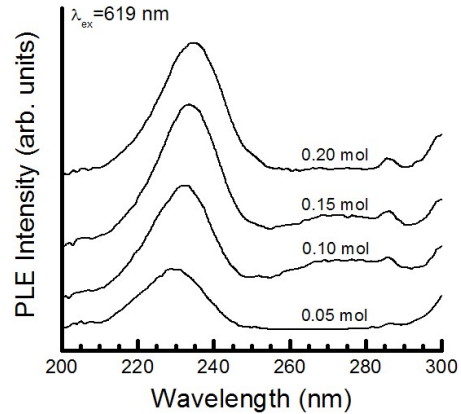


Figure 4. Room temperature excitation spectra of Y<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> phosphors synthesized with various Eu<sup>3+</sup> concentrations.

자 배열 내에서 발생한 f-f 전이 신호로 알려져 있다 [7]. Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비에 관계없이 두 흡수 스펙트럼은 관측되었고, Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비가 각각 0.10, 0.15, 0.20 mol로 증가함에 따라 전하 전달 밴드에 의해 발생한 흡수 스펙트럼의 피크는 각각 231.5, 233.5, 234.5 nm로 약간씩 장파장 쪽으로 이동하면서 흡수 세기는 증가하는 경향을 보였으며, 0.15 mol에서 최대 흡수 신호가 관측되었다. 전하 전달 밴드의 흡수 스펙트럼의 피크 위치가 장파장 쪽으로 이동한 것은 모체에 첨가되는 Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비가 증가할수록 Eu-O 결합의 거리가 증가하였기 때문에 발생한 것으로 사료된다 [13].

#### IV. 결론

고상 반응법을 사용하여 활성제 Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비를 변화시키면서 Y<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> 적색 형광체 세라믹을 합성하였으며, 활성제의 함량비가 형광체 분말의 결정 구조, 표면 형상과 형광 특성에 미치는 연관성을 조사하였다. 결정 구조의 경우에 주 피크는 (200)면에서 회절된 신호이었으며, 함량비에 관계없이 모든 형광체 분말은 정방 정계의 구조를 보였다. 표면 형상의 경우에, Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비가 증가함에 따라 결정 입자의 크기 분포는 균일해지면서 구형에 가까워짐을 관측하였다. Y<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> 적색 형광체는 231 nm를 중심으로 넓은 흡수 스펙트럼을 보였으며, 발광 신호는 각각 593와 619.2 nm에 피크를 갖는 가장 강한 적주황색과 적색 발광을 나타내었다. Eu<sup>3+</sup> 이온의 함량비가

0.20 mol로 증가함에 따라 두 스펙트럼 발광 세기의 비가 반전됨을 확인하였으며, 최대 흡수 및 발광 세기는  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 함량비가 0.15 mol일 때 발생하였다. 본 실험 결과는 활성제  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 함량비를 적절히 선택함으로써  $\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$  적색 형광체의 발광 세기를 제어할 수 있음을 제공한다.

### 참고문헌

- [1] S. Cho, J. Korean Vacuum Soc. **20**, 176 (2011).
- [2] L. Yanhong and H. Guangyan, J. Solid State Chem. **178**, 645 (2005).
- [3] Q. Liu, Y. Su, H. Yu, and W. Han, J. Rare Earth. **26**, 495 (2008).
- [4] J. M. Nedelec, C. Mansuy, and R. Mahiou, J. Mol. Struct. **651-653**, 165 (2003).
- [5] Y. He, M. Zhao, Y. Song, G. Zhao, and X. Ai, J. Lumin. **131**, 1144 (2011).
- [6] W. Di, X. Wang, B. Chen, and S. Lu, Mater. Lett. **59**, 2310 (2005).
- [7] D. S. Jo, Y. Y. Luo, K. Senthil, T. Masaki, and D. H. Yoon, Opt. Mater. **33**, 1190 (2011).
- [8] M. A. Flores-Gonzalez, G. Ledoux, S. Roux, K. Lebbou, P. Perriat, and O. Tillement, J. Solid State Chem. **178**, 989 (2005).
- [9] D. W. Kim and S. S. Yi, Sae Mulli **56**, 518 (2008).
- [10] W. Di, X. Zhao, S. Lu, X. Wang, and H. Zhao, J. Solid State Chem. **180**, 2478 (2007).
- [11] X. Yang, X. Dong, J. Wang, and G. Liu, Mater. Lett. **63**, 629 (2009).
- [12] J. Huang, R. Gao, Z. Lu, D. Qian, W. Li, B. Huang, and X. He, Opt. Mater. **32**, 857 (2010).
- [13] Y. Tao, G. Zhao, X. Ju, X. Shao, W. Zhang, and S. Xia, Mater Lett. **28**, 137 (1996).

## Effects of $\text{Eu}^{3+}$ Concentration on the Photoluminescence Properties of $\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ Red Phosphor

Seon-Woog Cho and Shinho Cho\*

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

(Received August 4, 2011, Revised October 4, 2011, Accepted October 10, 2011)

$\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$  red phosphors were synthesized with changing the concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  ion by using a solid-state reaction method. The crystal structures of all the red phosphors were found to be a tetragonal system composed of (200) diffraction peak centered at  $25.88^\circ$ , and the morphology of grains approached the spherical form with homeogenous size distribution as the concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  ion increased. As for the photoluminescence properties, all of the ceramic phosphors, irrespective of  $\text{Eu}^{3+}$  ion concentration, showed the red-orange and the red emission peaked at 593.0 and 619.2 nm respectively. As the concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  ion increased, the excitation spectrum moved into a longer wavelength with the increase of emission intensity. The maximum excitation and the emission spectrum were observed at 0.15 mol of  $\text{Eu}^{3+}$  ion.

Keywords : Red phosphor,  $\text{YPO}_4:\text{Eu}$ , Solid-state reaction

\* [E-mail] scho@silla.ac.kr