

CaMoO₄:RE³⁺ (RE=Eu, Dy) 형광체의 제조와 광학 특성

조신호*

신라대학교 신소재공학과, 부산 617-736

(2013년 2월 6일 받음, 2013년 3월 22일 수정, 2013년 3월 22일 확정)

희토류 이온 Eu³⁺와 Dy³⁺가 각각 도핑된 CaMoO₄ 형광체 분말을 고상반응법으로 합성하였다. 모든 형광체 분말의 결정 구조는 활성제 이온의 종류와 농도비에 관계없이 주 회절 피크(112)를 갖는 정방 정계이었다. Eu³⁺ 이온이 도핑된 형광체의 경우에, Eu³⁺ 이온의 농도가 0.01~0.10 mol 영역에서 결정 입자의 크기는 전반적으로 증가하였고, 비교적 균일한 크기 분포를 가지면서 조약돌 형태를 나타내었으며, 흡광 스펙트럼은 311 nm를 정점으로 넓게 퍼져있는 전하 전달 밴드와 파장 영역 360~470 nm에서 약한 피크를 갖는 다수의 흡수선이 관측되었으며, 주 발광 스펙트럼은 Eu³⁺ 이온의 ⁵D₀→⁷F₂ 전이에 의한 618 nm에 피크를 갖는 강한 적색 발광이었다. Dy³⁺ 이온이 도핑된 분말의 경우에, 흡광 스펙트럼은 303 nm에 피크를 갖는 전하 전달 밴드와 상대적으로 세기가 약한 다수의 Dy³⁺ 이온의 전이 신호가 발생하였으며, 주 발광 스펙트럼은 ⁴F_{9/2}→⁷H_{13/2} 전이에 의한 578 nm에 피크를 갖는 황색 발광 스펙트럼이 관측되었다.

주제어 : 형광체, CaMoO₄, 고상반응법, 발광

I. 서 론

최근에 희토류 이온이 도핑된 몰리브덴산염(molybdates) 형광체를 발광 소자, 레이저, 섬광 재료(scintillation materials), 광섬유, 촉매, 디스플레이와 같은 다양한 분야에 응용하기 위한 연구에 상당한 관심이 집중되고 있다 [1,2]. 특히, CaMoO₄ 물질은 격자 상수가 a=b=5.212 Å와 c=11.438 Å인 회중석(scheelite)형 구조를 갖고, 안정한 물리 화학적 특성과 낮은 흡수 임계 에너지를 갖는 장점 때문에 광범위한 영역에서 응용될 수 있다 [3].

형광체에서 희토류 이온은 모체 격자에 에너지를 전달하는 증감제(sensitizers) 혹은 에너지를 받아서 발광하는 활성제(activators)의 작용을 하며, 모체 결정에 도핑되는 활성제 이온의 종류에 따라서 발광 파장과 세기가 변하기 때문에 모체 격자와 활성제 이온의 선택은 중요하다. 형광체를 디스플레이 패널과 백색 발광 다이오드와 같은 발광 소자로 응용하기 위해서는 발광 효율이 높고 색 순도가 좋은 모체 격자와 활성제 이온을 개발하는 것이 필요하다. 그럼에도 불구하고, 현재 상용화되고 있는 Y₂O₂S:Eu³⁺와 YBO₃:Eu³⁺ 형광체는 낮은 발광 효율과 불안정한 화학적 특성 때문에 백색 발광 다이오드의 수명과 효율에 심각한 영향을

끼치고 있다 [4].

많은 연구자들은 희토류 이온이 도핑된 고순도의 적색과 황색 형광체를 개발하기 위하여 고상반응법 [5], 졸겔법 [6], 용매열 합성법(solvothermal method) [7], 공침법(co-precipitation method) [8], 시트르산염 중합법(citrate complex method) [9], 페치니법(Pechini method) [10]과 같은 다양한 합성 방법을 개발하고 있다. Lim [3]은 순환 마이크로파 지원 치환법(cyclic microwave-assisted metathetic method)을 사용하여 Er³⁺ 이온이 도핑된 CaMoO₄와 Er³⁺/Yb³⁺ 이온이 공동 도핑된 CaMoO₄ 입자를 제조하였으며, 파장 980 nm로 여기 시켰을 때 525 nm의 강한 녹색 발광 신호와 더불어 상대적으로 발광 스펙트럼의 세기가 약한 550 nm와 655 nm에서 발광 피크를 관측하였음을 보고하였다. Wang 등 [11]은 270°C의 낮은 온도에서 용융 염욕법(molten salt method)을 사용하여 결정 입자의 크기가 약 70 nm로 균일하고, 구형에 근접한 CaMoO₄ 나노 입자를 성공적으로 합성하였으며, 여기 파장 356 nm를 조사하였을 때 508 nm에서 피크를 갖는 녹색 발광 신호를 얻었으며, 발광 스펙트럼의 세기가 결정 입자의 크기와 밀접한 관계가 있음을 발표하였다. Kim과 Huh [12]는 용매열 합성법을 사용하여 톨루엔에 혼합된 칼슘, 유로퓸, 나트륨-올

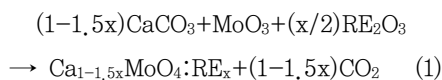
* [전자우편] scho@silla.ac.kr

레산염(Ca, Eu, Na-oleate)과 TOA-MoO₄ 복합체로부터 직경 5 nm를 갖는 CaMoO₄:Eu³⁺, Na⁺ 형광체를 제작하였으며, 가장 강한 적색 발광은 120°C에서 합성한 Ca_{0.58}MoO₄:0.21Eu³⁺, 0.21Na⁺ 나노 형광체에서 발생한다고 제안하였다. 상기의 제조 방법은 비교적 낮은 온도에서 나노 크기의 형광체를 제작할 수 있는 장점이 있으나, 제조 단가와 대량 생산, 입자 크기의 재현성, 발광의 효율을 고려할 때 상용화하기에는 개선할 여지가 많이 남아 있다. 따라서 본 연구에서는 고온의 소결 온도가 요구되는 단점을 제외하고는 여러 가지 장점이 많은, 특히 간단한 도구와 용이한 조정, 낮은 제조 단가와 대량 생산이 가능한 고상반응법을 채택하였다.

본 연구에서는 발광 효율이 높은 적색과 황색 형광체를 제조하고자 서로 다른 활성제 이온 Eu³⁺와 Dy³⁺의 농도를 변화시키면서 고상반응법을 사용하여 두 종류의 Ca_{1-1.5x}MoO₄:Eu_x³⁺ 적색 형광체와 Ca_{1-1.5x}MoO₄:Dy_x³⁺ 형광체 분말을 합성하였다. 특히, 활성제 이온의 농도비에 따른 형광체 분말의 결정 구조, 표면 형상, 입자의 크기, 흡광과 발광 특성을 측정하였다. 발광 특성은 상온에서 합성한 형광체 분말에 자외선 파장을 조사하여 방출되는 빛의 파장과 세기를 측정하였다. 활성제 이온의 농도에 따른 형광체의 발광과 흡광 스펙트럼의 세기를 비교하여 최적의 합성 조건을 결정하였다.

II. 실험

Ca_{1-1.5x}MoO₄:RE_x³⁺ (RE=Eu, Dy) 형광체 분말 시료는 초기 물질 CaCO₃ (순도: 99.9%), MoO₃ (99.5%), Eu₂O₃ (99.9%), Dy₂O₃ (99.9%)을 화학 양론적으로 준비하여 합성하였으며, 모든 화학 물질은 Sigma-Aldrich Co.에서 구매하였다. 이때 사용한 희토류 이온 RE³⁺의 몰 비를 각각 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol로 변화시켰으며, 반응식은



으로 주어진다. 상기의 초기 물질을 측량하여 에탄올, ZrO₂ 볼과 함께 플라스틱 병에 넣고 밀봉한 다음에 300 rpm의 속도로 24시간 볼밀(ball-mill) 작업을 수행하였다. 체(sieve)

를 사용하여 ZrO₂ 볼을 걸러낸 다음에, 혼합 분쇄된 용액을 비커에 담아서 50°C의 건조기에서 20시간 동안 건조한 후, 아게이트 막자사발(agate-mortar)에 넣고 곱게 갈아서 80 μm 크기의 체로 걸러낸 후에 농도별로 구별하여 알루미늄 도가니에 담아 튜브형 전기로에 장입하여 분당 2°C의 속도로 승온시켜 400°C에서 5시간 하소 공정을 실시하였고, 온도를 계속 승온시켜 1,000°C에서 5시간 동안 소성하였다.

합성한 형광체 분말의 결정 구조는 Cu-K_α 복사선(파장: 1.5406 Å)을 사용하는 X-선 회절 장치(X-ray diffractometer: XRD-6,000, Shimadzu)로 측정하였으며, 결정 입자의 크기와 표면 형상은 전계형 주사전자현미경(field emission-scanning electron microscopy: FE-SEM, Hitachi S4300)으로 관측하였다. 흡광과 발광 스펙트럼은 상온에서 제논(Xenon) 램프를 광원으로 갖는 형광 광도계(Fluorescence spectrometer, FS-2, Scinco)를 사용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)와 1(b)는 각각 Eu³⁺와 Dy³⁺ 이온의 함량비 x=0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol씩 변화시키면서 합성한 Ca_{1-1.5x}MoO₄:RE_x³⁺ 형광체 분말 시료를 XRD로 측정할 결과를 나타낸 것이다. 활성제 이온 Eu³⁺와 Dy³⁺의 함량비에 관계없이 모든 형광체 분말 시료는 약 28.6°에서 최대 회절 세기를 갖는 주 피크와 상대적으로 약한 세기를 갖는 18.7°, 34.3°, 47.1°, 58.0°에 중심을 둔 회절 피크들로 구성되었다. 전자는 (112)면에서 발생한 회절 피크이며, 후자는 (101), (200), (204), (312)면에서 발생한 피크들이다. 합성한 형광체 분말은 JCPDS #85-0585에 제시된 회절상과 일치하는 정방 정계(tetragonal system)의 결정 구조임을 확인할 수 있었다. Fig. 1(a)에서 보듯이, Ca_{1-1.5x}MoO₄:Eu_x³⁺ 형광체 분말 시료의 경우에, 주 회절 피크 (112)의 세기는 Eu³⁺ 이온의 함량비가 0 mol에서 최대이었으며, 함량비가 증가함에 따라 전반적으로 회절 피크의 세기는 감소하여 0.20 mol에서 최소값을 나타내었다. 한편, (112)면의 반치폭(full width at half maximum)의 크기는 Eu³⁺ 이온의 함량비가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 0 mol의 경우에 그 값은 약 0.18°이었다. Ca_{1-1.5x}MoO₄:Dy_x³⁺

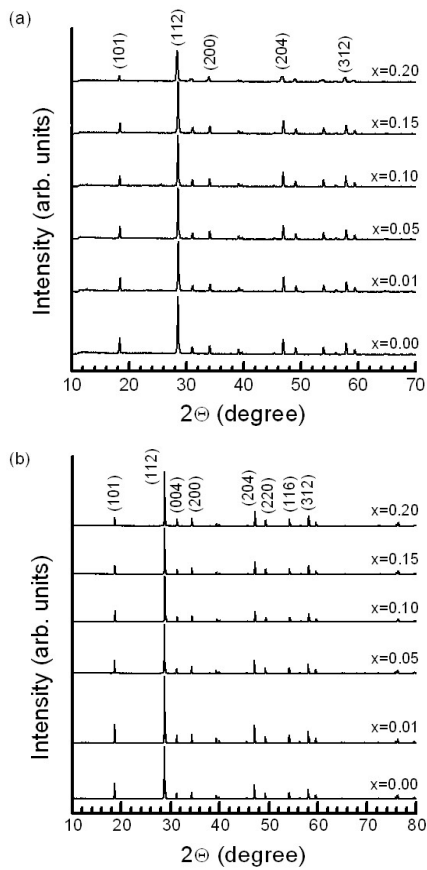


Figure 1. XRD patterns of Ca_{1-1.5x}MoO₄:RE_x³⁺ phosphor powders synthesized with different activator ions concentration of (a) Eu³⁺ and (b) Dy³⁺.

형광체 시료의 경우에, (112)면의 반치폭은 Dy³⁺ 이온의 함량비 0.01 mol에서 최소이었으며, 함량비가 증가함에 따라 증가하여 0.10 mol에서 최대값을 나타내다가 함량비가 더욱 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다.

주 피크 (112)에서 얻은 회절 데이터와 Scherrer의 식, $d=0.94\lambda/B\cos\theta$ [13]을 사용하여 결정자(crystallites)의 평균 크기 d를 계산할 수 있다. Scherrer의 식에서, λ 는 X-선의 파장($\lambda=0.15406$ nm), B는 (112) 회절 피크의 반치폭(단위: 라디안), θ 는 회절각(단위: 라디안)을 나타낸다. Eu³⁺ 이온을 함량비에 따라 도핑한 CaMoO₄ 형광체의 경우에 결정자의 평균 크기는 29~48 nm이었고, 0.05 mol에서 최대의 크기를 보였다. Dy³⁺ 이온을 도핑한 경우에 결정자의 크기는 66~107 nm이며, 0.01 mol에서 최대값을 나타내었다. Dy³⁺ 이온을 도핑한 형광체의 결정자의 크기가 Eu³⁺ 이온을 도핑한 분말 보다 2배 이상 증가함을 알 수 있었다.

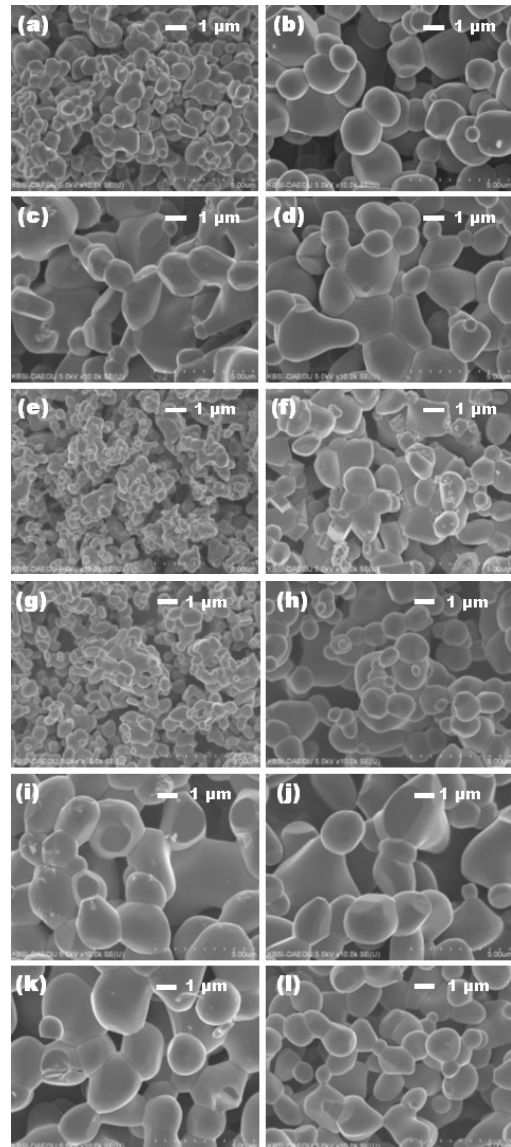


Figure 2. Surface SEM images of Ca_{1-1.5x}MoO₄:RE_x³⁺ phosphor powders synthesized with different concentrations of: (a~f) Eu³⁺ and (g~l) Dy³⁺ ions.

Fig. 2는 (a) x=0, (b) 0.01, (c) 0.05, (d) 0.10, (e) 0.15, (f) 0.20 mol로 제조한 Ca_{1-1.5x}MoO₄:Eu_x³⁺ 적색 형광체 분말과 (g) x=0, (h) 0.01, (i) 0.05, (j) 0.10, (k) 0.15, (l) 0.20 mol로 합성한 Ca_{1-1.5x}MoO₄:Dy_x³⁺ 황색 형광체 분말에서 형성된 결정 입자의 표면 형상을 SEM으로 촬영한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에서 보듯이, Eu³⁺ 이온의 함량비가 0 mol인 경우에 평균 크기 300 nm인 작은 육각형 모양의 결정 입자들이 800 nm의 크기를 갖는 사다리꼴 형태의 결정 입자에 결합된 형상을 보였다. Eu³⁺ 이

온의 함량비가 0.01, 0.05, 0.10 mol로 증가함에 따라 결정 입자의 크기는 전반적으로 증가하였고 조약돌 형태를 가지면서 비교적 균일한 크기 분포를 나타내었다. Eu^{3+} 이온의 함량비가 0.15 mol인 경우에 전체적으로 결정 입자들의 크기가 200 nm 수준으로 현저히 감소하면서 눈꽃 송이 형태로 뭉쳐졌으나, 0.20 mol의 경우에 결정 입자들의 크기는 약간 증가함을 볼 수 있었다. 한편, Fig. 2(g~l)에서 보듯이, $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Dy}_x^{3+}$ 형광체 분말의 경우에, Dy^{3+} 이온의 함량비가 0 mol에서 0.15 mol로 증가함에 따라 둥근 조약돌 형태를 보이는 결정 입자의 크기는 증가하였고, 0.20 mol에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 전반적으로 SEM으로 측정된 결정 입자의 평균 크기가 Scherrer 식을 사용하여 구한 결정 입자의 크기에 비해 큰 이유는 많은 결정자들이 용해되어 큰 결정 입자를 형성하고 있기 때문으로 판단된다.

Fig. 3은 활성제 이온의 함량비를 달리하여 합성한 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 와 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Dy}_x^{3+}$ 형광체 분말에서 측정된 흡광(photoluminescence excitation) 스펙트럼의

결과를 나타낸 것이다. 방출 파장 618 nm로 제어한 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 형광체 분말의 경우에, Eu^{3+} 이온의 함량비가 0.01~0.20 mol일 때, 두 종류의 흡수 스펙트럼이 관측되었다. 하나는 311 nm를 정점으로 하여 220~350 nm 영역에 걸쳐서 폭넓게 분포하는 흡광 스펙트럼이고, 다른 하나는 397과 467 nm를 중심으로 상대적으로 흡광 세기가 약하고 밴드폭이 좁은 다수의 흡광 스펙트럼이 관측되었다. 전자는 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 이온들 사이에 발생한 전하 전달 밴드(charge transfer band, CTB)에 의한 전이 신호이며, 후자는 Eu^{3+} 이온의 $4f^6$ 전자 배열 내에서 발생한 $4f-4f$ 전이 신호이다. 특히, 397과 467 nm의 흡수 파장은 모체 격자 내에 있는 Eu^{3+} 이온의 바닥상태인 ${}^7\text{F}_0$ 준위에서 여기 상태인 ${}^5\text{L}_6$ 와 ${}^5\text{D}_2$ 에너지 준위로 각각 전이하면서 발생한 신호이며, 상대적으로 세기가 매우 약한 365, 385, 419 nm의 흡광 파장은 각각 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ 전이 신호이다 [14]. Eu^{3+} 이온의 함량비가 0.01 mol에서 0.10 mol로 증가함에 따라 CTB에 의한 흡광 신호와 Eu^{3+} 이온에 의한 $4f$ 전이 신호의 세기가 모두 순차적으로 증가하여 0.10 mol에서 최대가 되었으며, Eu^{3+} 이온의 함량비가 더욱 증가함에 따라 급격하게 감소하여 0.20 mol에서 최소를 나타내었다. 0.01 mol에서 CTB의 흡광 스펙트럼의 피크가 311 nm 이었는데, Eu^{3+} 이온의 함량비가 증가함에 따라 단파장 쪽으로 이동하여 0.20 mol에서 297 nm이었다. 한편, Fig. 3(b)에서 보듯이, 방출 파장 578 nm로 제어한 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Dy}_x^{3+}$ 형광체 분말의 경우에도 두 종류의 흡광 스펙트럼이 관측되었다. 하나는 303 nm를 정점으로 하여 220~350 nm 영역에 걸쳐서 폭넓게 분포하는 $\text{O}^{2-}-\text{Dy}^{3+}$ 이온들 사이에 발생한 CTB에 의한 전이 신호이고, 다른 하나는 356, 370, 392, 432, 457 nm에서 발생한 CTB의 세기에 비하여 상대적으로 약하고 밴드폭이 좁은 신호들인데, 이것은 각각 Dy^{3+} 이온에서 발생한 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{G}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{I}_{15/2}$ 전이 신호이다 [15]. Dy^{3+} 이온의 함량비가 증가함에 따라 CTB 신호의 세기는 순차적으로 감소하였다.

Fig. 4(a)와 4(b)는 서로 다른 활성제 이온의 함량비로 합성한 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 와 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Dy}_x^{3+}$ 형광체 분말에서 측정된 발광(photoluminescence) 스펙트럼의 결과를 나타낸 것이다. 여기 파장 398 nm로 여기 시킨 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 형광체 분말의 경우에, Eu^{3+} 이온의 함량비에 관계없이 다섯 종류의 발광 스펙트럼이 관측되었다.

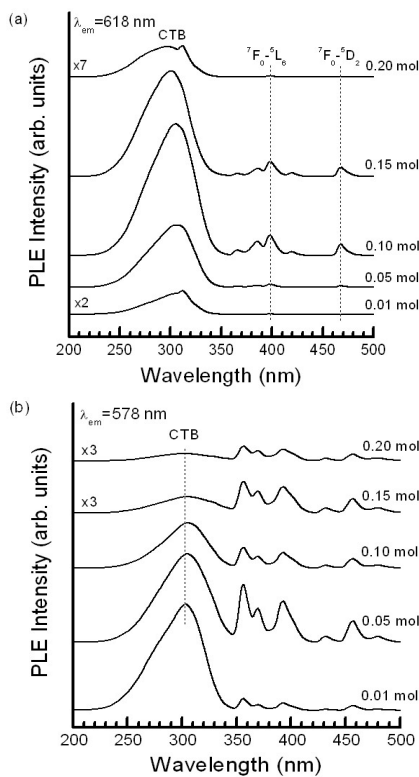


Figure 3. Excitation spectra of $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{RE}_x^{3+}$ phosphors synthesized with different activator ions concentration of (a) Eu^{3+} and (b) Dy^{3+} .

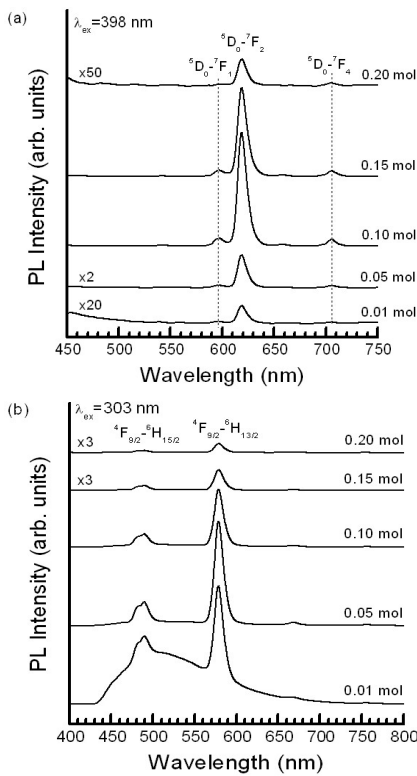


Figure 4. Photoluminescence spectra of $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{RE}_x^{3+}$ phosphors synthesized with different activator ions concentration of (a) Eu^{3+} and (b) Dy^{3+} .

형광체 분말은 발광 세기가 가장 강한 618 nm의 주 피크를 포함하여 658과 705 nm에 약한 세기를 갖는 세 종류의 적색 발광 스펙트럼과 주 피크에 비하여 상대적으로 약한 597 nm에 피크를 갖는 주황색 스펙트럼과 541 nm에 피크를 갖는 매우 약한 녹색 발광 스펙트럼들이 나타났다. 이 발광 스펙트럼들은 Eu^{3+} 이온의 ${}^5\text{D}_i \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($i=0, 1, j=1, 2, 3, 4$) 전이에 의해 발생한 신호들이다. 세 종류의 적색 발광 스펙트럼들은 단파장부터 순차적으로 $j=2, 3, 4$ 에 의해 방출되는 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 전이 신호이며, 597 nm의 주황색 발광 스펙트럼은 $j=1$ 에 의한 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 자기 쌍극자 전이 신호이고, 541 nm에 나타나는 미약한 녹색 발광 스펙트럼은 $i=j=1$ 에 의한 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이 신호로 알려져 있다 [16]. Eu^{3+} 이온의 함량비가 0.01에서 0.10 mol로 증가함에 따라 모든 발광 스펙트럼의 세기는 점차적으로 증가하여 0.10 mol에서 최대 발광 세기를 나타내었으나, 0.10 mol 이후에는 급격히 감소하는 경향을 보였다. 이것은 Eu^{3+} 이온의 함량비가 어느 특정한 한도 이상 증가하면 발광 스펙트럼의 세기가 계속 증

가하지 않고 현저히 감소하는 것으로서, 농도 소광 (concentration quenching) 현상 때문에 기인한다 [17]. 이 현상은 Eu^{3+} 이온의 함량비가 증가함에 따라 모체 결정에 놓여 있는 Eu^{3+} 이온들 사이의 거리가 근접하여 이온들이 서로 결합함으로써 발광 세기가 감소하는 것이다.

Fig. 4(b)에서 보듯이, 여기 파장 303 nm로 여기 시킨 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Dy}_x^{3+}$ 형광체 분말의 경우에는 네 종류의 발광 스펙트럼이 관측되었다. 발광 세기가 가장 강한 578 nm의 주 피크를 방출하는 황색 스펙트럼, 489 nm에 피크를 갖는 청색 스펙트럼과, 발광 세기가 상대적으로 매우 약한 669 nm와 756 nm에 피크를 갖는 적색 발광 스펙트럼이다. 이 발광 스펙트럼들은 Dy^{3+} 이온의 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_j$ ($j=9/2, 11/2, 13/2, 15/2$) 전이에 의한 신호들이다 [18]. 발광 세기가 가장 강한 황색 발광 스펙트럼은 $j=13/2$ 에 의해 방출되는 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 전이 신호이고, 청색 발광은 $j=15/2$ 에 의한 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 전이 신호이며, 669와 756 nm에서 방출되는 피크는 각각 $j=11/2$ 와 $9/2$ 에 의한 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ 와 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ 전이 신호이다. Dy^{3+} 이온의 함량비가 0.01 mol일 때 가장 강한 발광 스펙트럼들이 발생하였으며, 함량비가 증가함에 따라 발광 스펙트럼들의 세기는 순차적으로 감소하였다. 일반적으로 형광체의 경우에 모체 격자에 주입되는 활성제 이온 주위의 국소적 환경이 대칭 자리에서 변형되는 정도에 따라 방출되는 파장이 달라지는 것으로 알려져 있다 [19]. 이를 조사하기 위하여 Eu^{3+} 이온이 도핑된 형광체의 경우에 적색(618 nm)과 주황색(597 nm) 발광 스펙트럼의 세기 비를 계산한 결과, Eu^{3+} 이온의 함량비가 0.10 mol일 때 최대값인 14.20을 나타내었다. 또한, Dy^{3+} 이온이 도핑된 형광체의 경우에 황색(578 nm)과 청색(489 nm) 발광 스펙트럼의 세기 비를 계산하였는데, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol의 경우에 세기 비는 각각 1.74, 4.39, 4.37, 4.38, 3.99이었다. 실험 결과로부터, Eu^{3+} 와 Dy^{3+} 이온이 각각 도핑된 CaMoO_4 형광체의 경우에 색 순도가 높은 발광 파장과 세기는 Eu^{3+} 이온이 도핑되는 경우에는 0.10 mol, Dy^{3+} 이온이 도핑되는 경우에는 0.05 mol이 최적의 합성 조건임을 알 수 있었다.

IV. 결론

활성제 이온 Eu^{3+} 와 Dy^{3+} 의 함량비를 변화시키면서 고

상반응법을 사용하여 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 적색 형광체와 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Dy}_x^{3+}$ 황색 형광체 분말을 합성하였다. 모든 합성된 형광체 분말의 결정 구조는 정방정계였으며, 활성제 이온의 함량비에 관계없이 모든 형광체는 약 28.6° 에 최대 세기를 갖는 주 회절 피크 (112)와 상대적으로 세기가 약한 다수의 회절 피크가 관측되었다. 결정 입자의 크기와 표면 형상은 SEM으로 측정하였으며, 그 결과 Eu^{3+} 이온의 함량비가 0 mol인 경우에 $120 \mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 사다리꼴 형태의 입자에 평균 크기 450 nm 를 갖는 작은 육각형 형태의 결정 입자들이 결합된 형상을 보였다. Eu^{3+} 이온이 도핑된 CaMoO_4 형광체의 흡광 스펙트럼은 311 nm 의 피크를 중심으로 넓게 분포하는 CTB에 의한 강한 흡수 스펙트럼과 Eu^{3+} 이온의 $4f-4f$ 전이 신호에 의해 생성된 다수의 미약한 흡수 신호로 구성되었고, 주 발광 스펙트럼은 618 nm 에 피크를 갖는 적색 발광이었다. Dy^{3+} 이온이 도핑된 CaMoO_4 형광체의 주 흡광 스펙트럼은 303 nm 를 중심으로 $220\sim 350 \text{ nm}$ 영역에 폭넓게 분포하는 CTB 신호이었으며, 주 발광 스펙트럼은 Dy^{3+} 이온의 ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow{}^7\text{H}_{13/2}$ 전이에 의해 578 nm 에서 발광하는 강한 황색 스펙트럼이었다. 실험 결과로부터, 발광 파장의 결정은 최적의 활성제 이온을 선택함으로써 가능하며, 최대 흡광과 발광의 세기는 활성제 이온의 농도비를 적절히 조절함으로써 모체 격자 내에서 활성제 이온 주변의 국소적인 환경을 변화시켜 제어할 수 있음을 제시한다.

참고문헌

- [1] I. Bavykina, G. Angloher, D. Hauff, M. Kiefer, F. Petricca, and F. Probst, *Opt. Mater.* **31**, 1381 (2009).
- [2] C. Cui, J. Bi, and D. Gao, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 3463 (2008).
- [3] C. S. Lim, *Mater. Res. Bull.* **47**, 4220 (2012).
- [4] X. Ju, X. Li, Y. Yang, W. Li, C. Tao, and W. Feng, *J. Solid State Chem.* **187**, 109 (2012).
- [5] F. Kang, Y. Hu, H. Wu, G. Ju, Z. Mu, and N. Li, *J. Rare Earth.* **29**, 837 (2011).
- [6] E. Cavalli, F. Angiuli, P. Boutinaub, and R. Mahiou, *J. Solid State Chem.* **185**, 136 (2012).
- [7] P. Yang, C. Li, W. Wang, Z. Quan, S. Gai, and J. Lin, *J. Solid State Chem.* **182**, 2510 (2009).
- [8] Y. Yang, X. Li, W. Feng, W. Yang, W. Li, and C. Tao, *J. Alloy. Compd.* **509**, 845 (2011).
- [9] J. H. Ryu, J. W. Yoon, C. S. Lim, W. C. Oh, and K. B. Shim, *J. Alloy. Compd.* **390**, 245 (2005).
- [10] Z. J. Zhang, H. H. Chen, X. X. Yang, and J. T. Zhao, *Mat. Sci. Eng. B*, **145**, 34 (2007).
- [11] Y. Wang, J. Ma, J. Tao, X. Zhu, J. Zhou, Z. Zhao, L. Xie, and H. Tian, *Ceram. Int.* **33**, 693 (2007).
- [12] M. J. Kim and Y. D. Huh, *Opt. Mater.* **35**, 263 (2012).
- [13] T. Thongtem, S. Kungwankunakorn, B. Kuntalue, A. Phuruangrat, and S. Thongtem, *J. Alloy. Compd.* **506**, 475 (2010).
- [14] F. W. Kang, Y. H. Hu, H. Y. Wu, and G. F. Ju, *Chin. Phys. Lett.* **28**, 107201 (2011).
- [15] L. Guan, G. Jia, B. Yang, X. Li, L. Jin, Z. Yang, and G. Fu, *J. Rare Earth* **29**, 540 (2011).
- [16] J. B. Gruber, U. Vetter, T. Taniguchi, G. W. Burdick, H. Hofsass, S. Chandra, and D. K. Sardar, *J. Appl. Phys.* **110**, 023104 (2011).
- [17] J. Zhang, Y. Wang, Z. Zhang, Z. Wang, and B. Liu, *Mater. Lett.* **62**, 202 (2008).
- [18] I. Sabikoglu, *J. Alloy Compd.* **556**, 135 (2013).
- [19] M. Nazarov and D. Y. Noh, *J. Rare Earth.* **28**, 1 (2010).

Synthesis and Optical Properties of CaMoO₄:RE³⁺ (RE=Eu, Dy) Phosphors

Shinho Cho*

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

(Received February 6, 2013, Revised March 22, 2013, Accepted March 22, 2013)

Rare earth ions, either Eu³⁺ or Dy³⁺-doped CaMoO₄ phosphors were synthesized by using the solid-state reaction method. The crystalline structure of all the phosphor powders, irrespective of the type and concentration of activator ions, was found to be a tetragonal system with the main diffraction peak at (112) plane. For Eu³⁺-doped CaMoO₄ phosphors, the grain particles showed an increasing tendency and the pebble-like patterns with a very homogeneous size distribution in the range of 0.01~0.10 mol of Eu³⁺ ions concentration, and the excitation spectra were composed of a broad band centered at 311 nm and weak multiline peaked in the range of 360~470 nm. The dominant emission spectrum was the strong red emission centered at 618 nm due to the ⁵D₀→⁷F₂ transition of Eu³⁺ ions. For Dy³⁺-doped CaMoO₄ powders, excitation spectra showed a charge transfer band centered at 303 nm and relatively weak bands resulting from the transitions of Dy³⁺ ions and the main yellow emission spectrum was observed at 578 nm, which was assigned to the ⁴F_{9/2}→⁷H_{13/2} transition of Dy³⁺ ions.

Keywords : Phosphor, CaMoO₄, Solid-state reaction, Emission

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