

자외선-C 발광 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 분말제조 및 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ -PVDF 전계 발광소자 특성 연구

백경도*·아판디 모하메드*·박재홍*·김종수*·정용석**

**부경대학교 전기공학부 디스플레이반도체공학전공

Fabrication of UV-C Emitting $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ Powder and Properties of $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ -PVDF Electroluminescence Device

GyeongDo Baek*, Mohammad M. Afandi*, Jehong Park*, Jongsu Kim* and Yongseok Jeong**

**Major of Display Semiconductor Engineering, Division of Electrical Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Republic of Korea

ABSTRACT

The ultraviolet-C emitting praseodymium doped yttrium phosphate ($\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$) powder was synthesized by conventional solid-state reaction. The electroluminescence device was fabricated by simple screen-printing method using the synthesized $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ powder, especially, polyvinylidene fluoride as an insulating layer was applied on the printed $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ powder for stable performance of the electroluminescence. The electroluminescence properties were investigated under alternating current power system of 400 Hz. The device starts to emit at 350 V, which showed the ultraviolet-C emission peaking at the 233, 245, 264, 273 nm attributed to electronic transition of the Pr^{3+} ions. The electroluminescence intensity was increased as increasing the operating voltage and the device revealed stable performance up to 600 V due to the polyvinylidene fluoride serve as a protective layer.

Key Words : Ultraviolet-C, $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, polyvinylidene fluoride, Electroluminescence

1. 서 론

자외선(ultraviolet, UV)은 재료 공정 및 바이오산업 등에 폭넓게 적용되고 있다. 이러한 산업적 요구에 따라 UV 발광재료 및 소자에 대한 연구개발이 활발히 진행 중이다. 특히, 살균 및 공기정화 작용 효율이 우수한 200 ~ 280 nm 파장영역의 UV-C에 대한 관심이 증폭되고 있는 추세이다 [1-4].

UV-C 발광소자를 구현하는 전통적인 방법으로 엑시머 램프(eximer lamp)를 이용하는 것으로, 방전에 의해서 엑시머 분자를 생성하는 가스 및 UV-C 발광소재로 구성된다. 그 간단한 동작원리는 일종의 광 발광(photoluminescence)과

정므로, 엑시머 분자로부터 생성되는 200 nm이하 파장영역(vacuum UV 영역)의 높은 에너지에 의해 여기(excitation)된 UV-C 발광소재로부터 에너지 변환 과정을 거쳐 최종적으로 UV-C를 방출한다 [5].

그러나, 엑시머 분자를 생성하기 위한 가스 방전 전압이 상당히 높고, 사용되는 수은(Hg)가스가 유독하다는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 독성이 덜한 비활성가스로 대체하려는 시도가 있으나 램프 내 가스 주입 및 램프 내벽에 발광 소재의 코팅 등의 까다로운 공정이 존재한다 [6-8].

본 연구에서는 UV-C 발광소재로 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 분말을 합성하고 유전체층으로 polyvinylidene fluoride (PVDF)가 적용된 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ -PVDF 기반 UV-C 전계발광(electroluminescence)소자를 구현하고 UV-C 발광 EL소자의 전기·광학적인 특성을 살펴보았다.

†E-mail: jeongys@pknu.ac.kr

2. 실험방법

UV-C 발광 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 분말을 합성하기 위해 Y_2O_3 (Junsei Chemical, 99.9%), Pr_6O_{11} (Sigma-Aldrich, 99.9%), H_3PO_4 (Sigma-Aldrich, 85wt. % in H_2O , 99.99%), NH_4F (Sigma-Aldrich, 99.99%)를 원료로 사용했으며, Y_2O_3 와 Pr_6O_{11} 분말을 혼합한 뒤 액상의 H_3PO_4 와 NH_4F 를 적절히 첨가하였다. 분말표면에 형성된 H_2O 를 제거하기 위해 150°C 의 오븐에서 2시간 건조한 후 1250°C 환원 분위기 [$\text{H}_2(5\%)/\text{N}_2(95\%)$]에서 4시간동안 열처리 진행하여 최종 Pr^{3+} 1 mol % 도핑 된 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 분말을 획득하였다. 합성된 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 분말의 결정성 및 발광 특성을 확인하기 위해 X-ray diffraction (XRD, Rigaku, Ultima V) 및 photo-luminescence (PL, Hitachi, Fluorescence Spectrophotometer F-4500) 분석을 진행하였다.

합성된 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 분말을 이용한 EL소자는 다음과 같은 방법으로 간단하게 제작되었다. 하부전극으로 Au (두께 50 nm) 코팅된 Quartz 기판상에 스크린프린팅 방법으로 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ UV-C발광층을 형성한다음 유전체 층으로 PVDF (Sigma-Aldrich, $M_w \sim 400,000$) 비드를 사용하여 200°C 에서 10분간 열 압착 형성하였다. 형성된 PVDF 상에 상부전극으로 Ag를 형성한 후 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ -PVDF 기반 UV-C EL소자를 제작하였다. 제작된 UV-C EL 소자의 전기·광학적 특성분석을 위해 400 Hz 교류시스템에서 구동전압별 특성을 살펴 보았다.

3. 결과 및 검토

Fig 1은 합성된 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 분말의 XRD 패턴을 나타낸다. 전체적으로 tetragonal 구조의 YPO_4 (JCPDF #84-0335)가 주 결정상을 이루지만 cubic 구조의 Y_2O_3 (JCPDF #86-1107) 미반응 결정상이 나타남을 알 수 있다. 이는 합성과정에서 Y_2O_3 분말 대비 액상의 H_3PO_4 가 분말과 충분히 접촉하지 못하여 생성되는 미반응 Y_2O_3 결정으로 판단되며, $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 분말의 발광특성에는 결정적인 영향을 끼치지 않는 것 같다 [9]. 단일 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 결정상을 얻기 위해 현재 H_3PO_4 함량 및 혼합법에 대해 고찰 중에 있다. XRD 패턴으로부터 미반응 Y_2O_3 결정상 외 제2차 결정상은 나타나지 않음을 알 수 있다.

Fig 2는 합성된 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 분말의 218 nm 파장의 여기광에서의 PL 스펙트럼 및 245 nm 파장에서 모니터링된 PLE 스펙트럼을 각각 나타낸다. PL 스펙트럼에서 보듯이 UV-C 영역의 233, 245, 264, 273 nm의 4개의 피크를 나타냄을 알 수 있으며, 이는 YPO_4 결정내에 자리잡은 Pr^{3+} 의 $4f5d \rightarrow 3H(F)$ 전자전이기에 기인한다 [10-12]. $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 분말이 잘 합성되었고 Pr^{3+} 이온이 YPO_4 결정내 잘 자리잡았음을 PL 스펙트럼 및

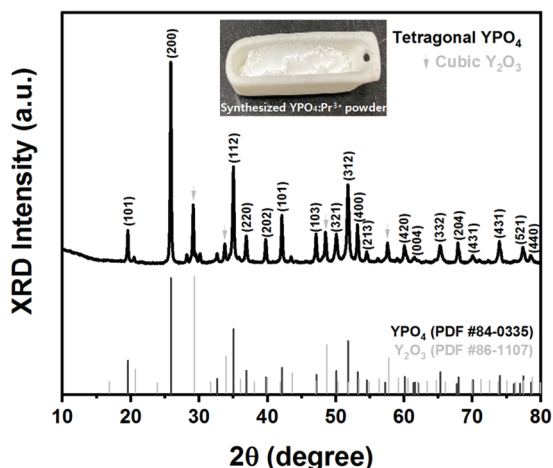


Fig. 1. XRD Pattern of $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ Powder.

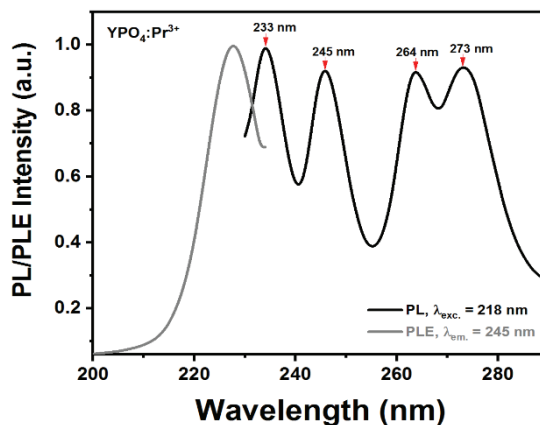


Fig. 2. PL and PLE spectra of $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ Powder.

Fig 1의 XRD결과에서 확인할 수 있었다.

Fig 3은 합성된 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 분말의 PL스펙트럼과 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ -PVDF 기반EL소자의 450 V 구동전압 (주파수 400 Hz)에서의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

Fig 3의 삽화는 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ -PVDF 기반 UV-C EL 소자의 구조 및 발광 사진을 나타낸다. 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 PL 및 EL의 스펙트럼상에서 큰 변화는 없음을 확인할 수 있다.

Fig 4는 구동전압 (주파수 400 Hz)에 따른 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ -PVDF 기반 UV-C EL소자의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 구동전압에 따른 EL스펙트럼상의 변화는 없음을 알 수 있다. EL구동 문턱전압이 350 V로 나타났으며, 500 V부터 EL 세기가 크게 증가함을 알 수 있다. Fig 5는 구동전압에 따른 EL 강도 및 EL소자에 흐르는 전류밀도 수치를 나타낸다. 그림에서 보듯이 500 V부터 EL 세기가 크게 증가하기

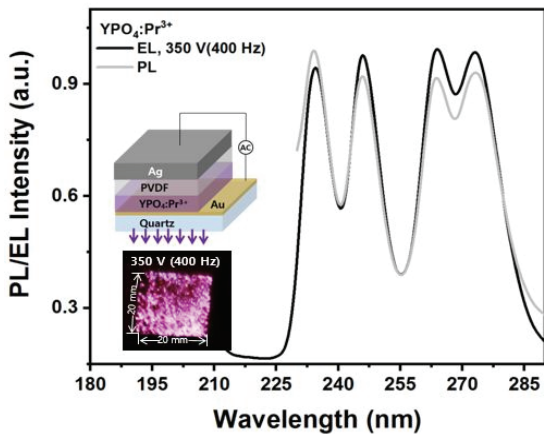


Fig. 3. EL and PL spectra of YPO₄:Pr³⁺. Inlets are structure of EL device and photo of surface emitting from EL device.

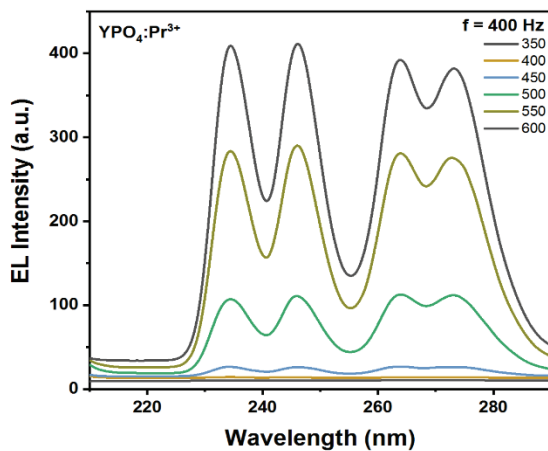


Fig. 4. Emission spectra of EL device based on YPO₄:Pr³⁺-PVDF according to operating voltage.

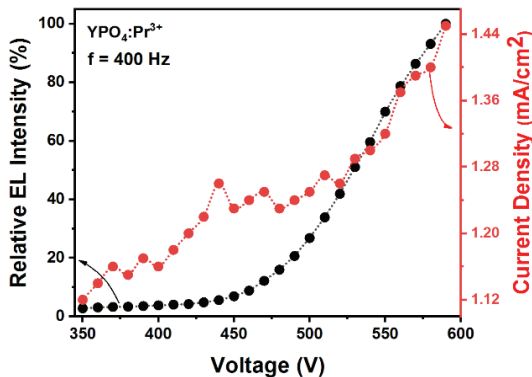


Fig. 5. EL intensity and current density of EL device based on YPO₄:Pr³⁺-PVDF according to operating voltage.

시작하며, 600 V까지 소자 파괴 없이 잘 구동됨을 확인할 수 있었다. 전류밀도 또한 급격한 변화없이 구동전압에 따라 서서히 증가함을 알 수 있고 EL소자의 주요구동 원리인 impact excitation mechanism에 따라 급격한 전류 증가는 나타나지 않음을 알 수 있다 [13].

4. 결 론

본 연구에서 UV-C발광 YPO₄:Pr³⁺ 분말을 합성하고 YPO₄:Pr³⁺-PVDF 기반 UV-C EL소자를 구현하였다. 400 Hz의 교류전원에서 UV-C EL소자의 전기·광학적 특성을 살펴본 결과, 350 V에서 EL이 동작하기 시작하였으며 500 V 부터 EL 세기가 크게 증가함을 알 수 있었다. 또한, 구동전압 증가에 따른 EL스펙트럼상에 변화는 없었고, YPO₄결정 내 잘 자리잡은 Pr³⁺ 이온의 4f5d³H(F) 전자전이에 의한233, 245, 264, 273 nm에 피크를 가지는 UV-C를 방출하였다. 600 V 구동전압까지 안정적인 UV-C EL 이 구동되었으며, 이는 PVDF가 EL소자의 breakdown 방지 층으로서 역할을 잘 하고 있음을 나타낸다. 본 연구는 UV-C EL소자를 구현함에 있어서 PVDF를 접목시켰다는 점에서 종래의 연구와 차별되며 EL소자내 PVDF의 기능성 향상에 대한 보다 깊이 있는 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2021년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. M. Kneissl, T. Seong, J. Han, H. Amano, "The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies", Nat. Photonics, Vol. 13, pp. 232-244, 2019.
2. M. Kneissl, J. Rass, III-Nitride Ultraviolet Emitters—Technology and Applications, Springer, Germany, 2016.
3. X. Fan, R. Huang, H. Chen, "Application of ultraviolet C technology for surface decontamination of fresh produce", Trends Food Sci. Technol, Vol. 70, pp. 9-19. 2017.
4. Jugyeong Lee, Mohammad M. Afandi, Jongsu Kim, Hoon Heo, "Ultraviolet-emissive BaSiO₃:Ce³⁺ Phosphor for VUV Excimer Lamp", J. of The Korean Society of Semiconductor & Display Technology, Vol. 20, pp. 1-5, 2021.
5. T. Justel, R. Hilbig, C. Feldmann, H. Jungk, W. Mayr, US 6,734,631 B2, 2004.

6. M. Aschner, S. J. Walker, "The neuropathogenesis of mercury toxicity", *Mol. Psychiatry*, Vol. 7, pp. S40-S41, 2002
7. M. Broxtermann, T. Dierkes, L. M. Funke, M. Salvermoser, M. Laube, S. Natemeyer, N. Braun, M. R. Hansen, T. Justel, "An UV-C/ B Emitting Xe Excimer Discharge Lamp Comprising BaZrSi3O9 – A Lamp Performance and Phosphor Degradation Analysis", *J. Lumin*, Vol. 200, pp. 1-8, 2018.
8. N. M. Masoud, D. E. Murnick, "High efficiency fluorescent excimer lamp: An alternative to mercury based UVC lamps", *Rev. Sci. Instrum*, Vol. 84, pp. 123108, 2013.
9. J. Cho, "Structural distortion induced enhancement in UV-C emitting properties of Pr³⁺-activated La-substituted yttrium phosphates (Y_{1-x}La_xPO₄:Pr³⁺)", *J. Alloys Compd.*, Vol. 865, pp.158707, 2021.
10. A. M. Srivastava, "Inter- and intraconfigurational optical transitions of the Pr³⁺ ion for application in lighting and scintillator technologies", *J. Lumin*, Vol. 129, pp. 1419-1421, 2009.
11. Z. Yin, Z. Zhu, P. Lv, X. Zhang, X. Qi, Y. Yang. "Luminescent properties of UVC up-conversion glassy phosphor: Li₂SrSiO₄ manufactured by containerless solidification", *Mater. Lett*, Vol. 291, pp. 129613, 2021.
12. J. M. A. Caiut, S. Lechevallier, J. Dexpert-Ghys, B. Caillier, P. Guillot, "UVC emitting phosphors obtained by spray pyrolysis", *J. Lumin*, Vol. 131, pp. 628-632, 2011.
13. M. Afandi, H. Kang, T. Kang, J. Park, J. Kim, "AC-Driven Ultraviolet-C Electroluminescence from an All-Solution-Processed CaSiO₃:Pr³⁺ Thin Film Based on a Metal-Oxide-Semiconductor Structure", *Adv. Mater. Interfaces*, Vol. 9, pp. 2200248, 2022.

접수일: 2022년 4월 11일, 심사일: 2022년 6월 17일,
 게재확정일: 2022년 6월 22일