에너지-전이 형광 특성 향상을 위한 다공성 실리카 중간층이 추가된 코어-셸 나노입자 제조 및 특성평가

심우형^{1,2} · 김세윤³ · 신원호^{4,*} · 정형모^{1,2,*}

¹강원대학교 재료공학전공

²성균관대학교 기계공학부

³삼성전자

⁴광운대학교 전자재료공학과

Enhanced Energy-Transfer Properties in Core-Shell Photoluminescent Nanoparticles Using Mesoporous SiO₂ Intermediate Layers

Woo Hyeong Sim^{1,2}, Seyun Kim³, Weon Ho Shin^{4,*}, and Hyung Mo Jeong^{1,2,*}

¹Department of Materials Science & Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Republic of Korea

²School of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16417, Republic of Korea

³Samsung Electronics, Suwon 16678, Republic of Korea

⁴Department of Electronic Materials Engineering, Kwangjuon University, Seoul 01897, Republic of Korea

Abstract: Multi-layer core-shell nanoparticles (YVO₄:Nd³⁺/mSiO₂/SiO₂) consisting of silica cores (SiO₂), mesoporous silica (mSiO₂) intermediate layers, and Neodymium doped rare-earth phosphor (YVO₄:Nd³⁺) shell layers were successfully synthesized using the stepwise sol-gel method. The morphological structure and optical properties of the functional core-shell nanoparticles were characterized and evaluated by transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and photoluminescence (PL) analysis. mSiO₂ intermediate layers were utilized as the bridge between the core and shell materials. Their porous surfaces served to anchor the YVO₄:Nd³⁺ crystals. This prevents energy loss during the energy transfer of electrons, resulting in improved optical properties. The use of intermediate layer combinations of mSiO₂/SiO₂ in the core-shell structure also improved cost-effectiveness, because the core is filled with cheap silica, not expensive phosphors. Even though the nanoparticles used only a thin layer of the photoluminescent shell materials, the optical properties, resulting from the energy-transfer emitting mid-infrared light, were remarkably enhanced by increasing the crystallinity of the phosphor. To demonstrate the practical use of the synthesis method, the photoluminescent properties of the core-shell nanoparticles were optimized by adjusting the annealing temperature and scaling to mass production. We believe that our efficient synthetic strategy provides a facile way of obtaining functional, cost-effective core-shell nanoparticles with improved photoluminescent properties.

(Received November 18, 2019; Accepted December 13, 2019)

Keywords: mesoporous silica, rare-earth phosphor, sol-gel method, core-shell, photoluminescent property

1. 서 론

형광체는 외부로부터 특정 파장의 빛을 흡수하고 종류에

따라 다른 파장대의 빛을 방출하는 성질을 가지고 있어, 활성체의 종류에 따라 다양한 형광 특성을 가진다 [1]. 최근 형광체는 이러한 독특한 성질로 인해 기존에 응용되던 디스플레이로의 응용을 넘어 다양한 분야로의 응용이 연구되고 있다 [2-4]. 특히 기능성 나노 형광소재는 여러 공정을 통해 형광 특성을 증폭할 수 있기 때문에 바이오 분야 및 보안 물질에도 응용이 가능하다 [5]. 대표적인 나노 형광체로 유기염료나 양자점이 있으며 [6,7], 형광체의 성능을 높이기 위

- 심우형: 석사과정, 김세윤: 박사, 신원호 · 정형모: 교수

*Corresponding Author: Weon Ho Shin

[Tel: +82-2-940-5213, E-mail: weonho@kw.ac.kr]

*Corresponding Author: Hyung Mo Jeong

[Tel: +82-31-299-4862, E-mail: hmjeong@skku.edu]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

해 중심물질에 형광체가 셀의 형태로 쌓여있는 코어-셀 구조로 만들어 성능을 높이거나 형광체에 나노사이즈의 물질을 코팅하여 효율을 높이는 연구가 진행되어 왔다 [8]. 하지만 유기염료의 경우에는 광표백 현상으로 인한 수명 단축이 발생하며, 양자점의 경우도 구조적 안정성이 떨어지고 그로 인해 독성물질을 방출하는 문제점이 있다 [9,10].

이러한 문제를 해결하기 위해 4f-5d 전자궤도를 가지고 있는 희토류 화합물에 대한 연구가 진행되고 있다 [11]. 희토류 물질은 이러한 전자궤도로부터 여기 되는 다양한 특징을 가지는 물질로서, 촉매 및 자성재료 등 다양한 응용이 가능하다 [12-14]. 특히 희토류는 산화물을 모체로 하는 형광체에서 활성체로 이용될 수 있어 관심을 받고 있으며, 희토류의 특별한 전자궤도와 희토류의 구조 및 결정으로 인해 형광체의 특성을 조절할 수 있어 다양한 형광체로의 응용이 연구되고 있다 [15]. 이러한 희토류 물질을 효과적으로 이용하는 방법 중 하나로 Yttrium vanadate (YVO_4)를 호스트 물질로 사용하고, 희토류 물질을 게스트로 사용하는 방법이 연구되었다. 호스트 물질로서 YVO_4 를 이용하게 되면 비교적 간단한 방법으로 기계적 강도가 우수한 형광체를 제조할 수 있으며, 희토류를 게스트 물질로 사용하면 희토류의 종류에 따라 다양한 색의 형광체를 만들 수 있을 뿐만 아니라, YVO_4 호스트로부터 효율적으로 에너지를 전달받을 수 있기 때문에 높은 형광성능을 가지는 형광체를 만들 수 있는 장점이 있다 [16,17]. 특히 레이저 장치의 발광원 중 하나로 주목받고 있는 희토류인 Neodymium(Nd)는 게스트형태로 산화금속 격자 사이에 일정농도를 도핑하면 특정한 파장의 빛을 방출하는 발광 물질이 된다 [18]. 또한, Nd 이온 도핑을 활용한 호스트-게스트 형광체 $YVO_4:Nd^{3+}$ 의 경우, 특유의 격자로 인해 낮은 포논에너지를 가지며, 높은 광 흡수 및 발광 성능을 가지는 장점이 있다 [19]. 하지만 희토류 물질들은 대체로 제조 공정 및 재료 자체의 단가가 높기 때문에 형광체의 제조 공정을 간단히 하거나 효과적으로 형광체로서 적용하는 연구에 대한 관심이 높아지고 있다 [20].

희토류 계열 형광물질을 효과적이고 경제적으로 형광체에 이용하는 방법 중 하나로 실리카와 같은 안정적이고 제조 단가가 낮은 나노입자를 지지체로 이용하여 형광체와 코어-셀 구조로 제조하여 형광특성을 높이는 방법이 연구되고 있다 [21]. 비교적 저렴한 실리카를 코어부분으로 이용하고, 희토류 형광체를 셀의 형태로 코팅하게 되면, 코어 부분은 형광반응에 관여하지 않아 체적당 형광효율을 높일 수 있으며, 공정에서 특별한 장비를 필요하지 않기 때문에 경제적인 면에서 또한 이득을 취할 수 있다 [8]. 또한 원하는

희토류들을 선택적으로 형광체에 셀의 형태로 제조할 수 있기 때문에 원하는 형광특성에 맞는 형광체를 제조할 수 있는 장점도 가지고 있다 [21]. 이러한 접근법을 활용하면, $YVO_4:Nd^{3+}/SiO_2$ 조성의 희토류 발광체를 만들기 위해 실리카 나노 파티클 주위에 $YVO_4:Nd^{3+}$ 를 코어-셀 형태로 코팅하여 형광체를 형성함으로써, 표면의 활성이 높아질 뿐 아니라 발광에 관여하지 않는 코어부분의 비중을 줄일 수 있는 장점이 있다. 또한, 희토류 코어-셀 입자 제조에는 일반적으로 솔-젤 법을 이용하기 때문에 대량생산 등 공정적인 이점을 가지며, $YVO_4:Nd^{3+}$ 를 형광체의 셀 물질로 이용하기 때문에 특수한 보안성을 가진다 [8]. 하지만 화학적으로 안정하고 표면 거칠기가 낮은 실리카 나노입자의 특성으로 인하여 YVO_4 결정이 형성되고 성장하는 과정에서 입자 전체를 모두 감싸지 못할 수 있으며, 이상적인 형광 효율을 가질 수 있는 충분한 결정성 및 두께로 셀을 형성하는 데에 한계가 있기 때문에 형광특성 제어가 어렵다.

본 연구에서는 다공성의 mesoporous SiO_2 ($mSiO_2$) 층을 Cetyl-trimethyl ammonium bromide (CTAB)을 사용하여 SiO_2 나노입자 코어에 코팅하여 중간층을 추가하여 $mSiO_2/SiO_2$ 코어-셀 나노입자를 제조함으로써 [22], $mSiO_2$ 의 넓은 표면적을 이용하여 더 많은 양의 $YVO_4:Nd^{3+}$ 형광물질을 코팅하여 발광특성 효율을 향상시킨 $YVO_4:Nd^{3+}/mSiO_2/SiO_2$ 코어/셀 나노입자를 제조하였다. 또한 호스트-게스트 셀 코팅 공정을 제어하여 합성온도에 따라 희토류 형광체의 결정성 및 형광특성을 향상시킬 수 있다는 것을 확인하였다. 본 연구에서 제안하는 공정의 실용성을 제시하기 위하여 합성 스케일 변화에 따른 형광 특성변화 제어를 통하여 $YVO_4:Nd^{3+}/mSiO_2/SiO_2$ 형광체의 대량생산의 가능성을 확인 하였으며, bulk 형태의Nd reference 형광체와 비교하였을 때도 근사한 형광성능을 보이는 것을 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 실리카 나노입자 제조

이 실험에 사용된 실리카 나노입자는 Stober-Fink Bohn 방법을 이용하여 제조하였다. 실리카 나노입자는 일정한 속도와 시간으로 Tetra ethyl ortho silicate (TEOS)를 첨가하여 100~200 nm의 직경을 가지도록 하였으며 [23], 교반 속도를 조절하여 코어에 사용될 실리카 나노입자가 일정한 지름을 가지게 하였다. 실리카 나노입자 제조를 위하여 NH_4OH 10 ml와 물 10 ml를 섞어 pH를 11~12로 맞추기 위해 교반하였다. 교반중인 용액에 TEOS 1 ml와

에탄올 10 ml를 섞은 용액을 5분동안 한방울씩 첨가한 후 같은 속도로 1시간 동안 교반하여 실리카 나노입자가 일정한 크기로 생성되도록 하였다. 실리카 나노입자가 생성된 후 용액을 8000 rpm으로 원심분리 한 후 에탄올을 이용하여 2차례 이상 세척한 후 건조하여 실리카 나노입자를 얻는다.

2.2. mSiO₂ 중간층 제조

mSiO₂ 중간층 제조에는 실리카 나노입자 표면에 메조포러스 실리카를 코팅하는 방법으로 솔-젤 반응을 사용하였으며 mSiO₂를 형성하기 위해 CTAB을 사용하였다 [22]. 실리카 나노입자 표면에 사슬모양의 CTAB가 붙어있는 상태에서 TEOS를 시간당 일정한 양을 투여한 후 실리카 나노입자 코어에 CTAB과 실리카 입자가 혼합되어 존재한다. 이 때 HCl을 이용하여 CTAB을 제거하고 mSiO₂만 남겨 mSiO₂ 중간층을 제조한다.

2.3. YVO₄:Nd³⁺/mSiO₂/SiO₂ 나노입자 제조

코어-셸 실리카-형광체를 제조하기 위하여 전구체로는 Nd₂O₃를 사용하였으며, 호스트 물질의 전구체로는 Y₂O₃와 NH₄VO₃를 사용하였고, 금속의 화학적 조성비는 선행연구에서 최적화된 조성비인 Y:Nd:VO₄=0.989:0.011:1 비율을 이용하였다 [21]. 금속 전구체를 2M의 묽은 질산에 녹인 후 1:7 부피비의 물과 에탄올의(40 ml) 혼합 용액에 섞은 후 금속 이온대비 2배의 양의 Citric acid를 혼합 용액에 섞는다. 1 시간 후 푸른색을 띠는 용액에 Polyethylene glycol (PEG)를 전체용액 대비 0.2 g/ml를 첨가한 후 1시간 동안 교반한다. 교반 중 15 ml의 실리카 나노입자를 첨가하고 3시간동안 반응시킨 후 입자를 걸러내어 100 °C의 진공오븐에서 한시간동안 건조한다. 건조 후 코어셸 입자를 합성온도에 따른 형광성능에 관한 영향을 보기 위하여 열처리를 진행하며 온도 조건은 500 °C, 700 °C, 900 °C로 2시간 동안 열처리를 진행한다. 이때, 승온속도는 1 °C/min의 속도로 승온하였다. 또한 YVO₄:Nd³⁺/mSiO₂/SiO₂ 형광체의 성능을 비교하기 위해 900 °C 온도 조건에서 같은 방법을 이용하여 실리카 코어가 제외된 bulk 형태의 YVO₄:Nd³⁺ reference 형광체를 제조하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 본 연구에서 수행한 코어-셸 제조 공정에 따른 YVO₄:Nd³⁺/mSiO₂/SiO₂의 합성법과 각각의 온도에서 열처리 하였을때 형광 구조체의 모양을 나타낸 개념도와 TEM

Fig. 1. Schematic diagram of overall synthesis process for core-shell nanoparticles.

사진이다. SiO₂ 나노입자는 Stober-Fink Bohn 법을 이용하여 제조하였으며, CTAB과 TEOS를 SiO₂ 나노입자에 코팅한 후 HCl용액으로 세척을 통해 mSiO₂ 중간층을 제조하였다. 중간층 제조 후 형광체를 mSiO₂/SiO₂에 코팅하기 위하여 YVO₄:Nd³⁺의 전구체들과 PEG를 사용하였다. 형광 물질의 열처리 온도에 따른 특성 비교를 위해 열처리 온도를 500 °C, 700 °C, 900 °C로 나누어 진행하였다. 상대적으로 높은 온도인 700 °C 및 900 °C에서 열처리를 할 경우 PEG와 같은 고분자의 잔해들은 모두 타서 사라짐과 동시에 YVO₄:Nd³⁺/mSiO₂/SiO₂ 형광체의 결정성이 상승할 수 있다.

Stober-Fink Bohn 법을 이용하여 제조한 실리카 나노입자와 CTAB을 이용하여 중간층을 형성한 mSiO₂/SiO₂의 TEM 사진을 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)는 일반적인 실리카 나노입자를 보여주고 있다. 실리카의 입자크기는 100~200 nm이며, 평균 175 nm의 입자크기를 가진다. 또한, 그림 2(a)에서 보여지듯이, 비교적 고른 크기분포를 가지며 상대적으로 매끈한 표면을 확인할 수 있다. 그림 2(b)와 (c)는 실리카 나노입자에 mSiO₂ 중간층을 형성시킨 코어-셸 나노입자(mSiO₂/SiO₂)의 TEM 사진이다. mSiO₂/SiO₂는 중간층의 추가 형성으로 인해 일반적인 실리카 나노입자의 보다 큰 직경을 보여주며, 중간층의 두께는 50 nm 정도인 것을 확인할 수 있다. 또한 그림 2(c)에서 확인할 수 있듯, 상대적으로 높은 밀도를 가지는 코어의 실리카는 짙은 명암을 가지는 것과 반대로, mSiO₂ 중간층은 CTAB과 같은 계면활성제를 이용하여 선택적으로 성장하

Fig. 2. TEM images of (a) SiO_2 nanoparticles, (b) $\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ particles at low magnification, and (c) $\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ at high magnification.

Fig. 3. TEM images of (a) $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{SiO}_2$ without intermediate layers and (b) $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ with intermediate layers.

는 실리카의 형성으로 중간층을 제조하기 때문에 기공이 많고 밀도가 낮아 열은 명암을 보여준다. 상대적으로 다공성의 중간층 표면은 기공으로 인한 넓은 비표면적 때문에 형광체를 형성할 수 있는 이온의 흡착이 용이하여 더 많은 양의 발광물질을 코팅할 수 있는 구조적 이점이 있을 것으로 예상할 수 있다.

그림 3은 일반적인 SiO_2 실리카 코어와 중간층까지 형성한 $\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ 입자에 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 형광체를 코팅 공정 후 제조한 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{SiO}_2$ 및 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ 코어-셸 입자의 TEM 사진이다. 일반적으로 큰 원자번호를 가지는 희토류 원소를 포함하는 형광체는 무거운 원자로 이루어져 있기 때문에 TEM 사진 내에서 어두운 색으로 관찰된다. 따라서, 그림 3(a)와 (b)와 같이 진한 명암으로 나타나는 형광체로 이루어진 셸이 코팅된 것을 확인할 수 있다. 중간층이 없을 경우 형광층이 형성되지 않은 SiO_2 나노입자가 발견되었으나, mSiO_2 중간층이 있을 경우 일반적인 실리카 나노입자에 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 형광체를 코팅하였을 때보다 더 많은 양의 형광체가 코팅되는 것을 확인할 수 있다. 본 연구에서는 형광체 코팅을 위하여 졸-겔 법을 활용하였으며, chelating agent의 표면 부착 특성을 활용하여 형광체 전구체를 실리카 표면위에 붙여 셸을 형성하도

록 한다. 따라서 다공성 표면을 통한 표면 부착 특성이 향상될 경우 더 많은 양의 전구체가 실리카 표면에 흡착되어 완성도 높은 코팅층을 형성할 수 있다.

코팅된 셸을 구성하는 원소가 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 에서 유래하는 것을 확인하기 위해, 그림 4와 같이 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ 형광체의 XPS 스펙트럼 분석을 수행하였다. 그림 4에서는 Y, V, 그리고 O 원소의 결합에너지 구간에서 피크를 확인할 수 있는데, 이는 상기 방법을 이용하여 형광체를 셸 구조로 형성하게 되면, $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 형광체가 $\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ 코어에 잘 코팅되어 형광복합체를 형성한 것으로 파악된다. 일반적으로 호스트-게스트 형광체의 경우, Nd^{3+} 의 절대적인 양이 매우 적어 XPS로 검출하는 것이 어렵기 때문에 YVO_4 산화물의 구성 정도로 형광체 결정의 형성 여부를 확인하였다 [24]. 성분 분석을 통하여 형광체를 구성하는 원소인 Y, V, O로 이루어진 셸이 고르게 둘러싸고 있는 것을 확인할 수 있으며, 코어-셸 구조로 코팅하게 되면 형광체가 매우 고르게 분포된 코어-셸 구조의 형광체를 합성이 가능한 것을 확인할 수 있다.

본 연구에서 제조한 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 형광체의 광학특성을 분석하기 위해, PL 조건 설정을 위한 실험을 진행하여 그림 5와 같은 결과를 얻었다. 그림 5(a)는 각 파장의 빛을 조사하였을 때의 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ 형광체의 광 흡수도를 나타내는 그래프이다. 이 그래프에서 확인할 수 있는 것처럼 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ 형광체는 600 nm 부근의 빛을 잘 흡수하는 것을 확인할 수 있었다. 추가적으로 600 nm 파장 부분의 다양한 파장의 빛을 조사하여 광 발광도를 분석하였을 때, 595 nm 파장의 빛을 조사하였을 때 1068 nm 파장의 발광 강도가 가장 높은 것을 확인하였다. 이 결과는 기존의 선행연구에서 보여준 광학 특성과 유사하며, 여기되었던 Nd의 낮은 에너지영역으로의 복사 전이로 사료된다 [25]. 따라서, $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ 나노입자의 PL 분석은 중심파장을 595 nm로 고정하여 수행하였다.

$\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{SiO}_2$ 형광체와 mSiO_2 중간층을 추가한

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

Fig. 5. (a) The diffuse reflectance absorption spectra of $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ and (b) photoluminescence spectra at light irradiation of 595 nm.

$\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ 형광체의 성능을 비교하기 위하여 PL분석을 실시하였고, 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 이때, 발광체 코팅에 사용된 Nd^{3+} 의 농도는 선행연구에서 확인한 농도인 1.1 at%로 설정하였으며, 합성온도는 700 °C로 진행하였다 [21]. 그림 6의 결과와 같이, 두 형광체의 발광세기를 비교해보면, mSiO_2 중간층이 있는

$\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ 형광체의 발광 강도가 더 높은 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 형광체의 효율을 결정하는 가장 중요한 요소는 적당한 두께를 가지는 형광체의 절대적인 양이기 때문에, mSiO_2 중간층이 있을 때 더 효율적인 형광체 코팅이 되는 것을 향상된 광학 특성으로 유추할 수 있다.

Fig. 6. Photoluminescence spectra of $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{SiO}_2$ and $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$.

형광체의 양뿐만 아니라 결정성 또한 광학특성을 결정하는 매우 중요한 요소이기 때문에, 본 연구에서는 졸-겔 공

정에서 열처리 온도에 변화를 주어 결정성에 따른 발광 효율을 확인하였다. 열처리 온도 조건은 500°C , 700°C , 900°C 로 구분하였으며, 열처리 시간은 2 h 으로 고정하여 진행한 후 TEM 및 PL 분석을 진행하였다. 그림 7은 열처리 온도에 따른 샘플의 TEM 분석 사진과 이를 기반으로 도식화한 형광체의 개략도를 보여준다. 그림 7(a)에서 도식화 한 것처럼, 열처리 온도가 높아지면서 형광체 내 유기물이 사라지고 코팅층의 결정성이 증가하는 것으로 예측할 수 있다. 그림 7(b) 와 (e)는 온도조건을 500°C 로 하였을 때의 형광체를 분석한 TEM 사진인데, 그림 7(b)에서 보여지듯이 온도조건을 500°C 로 할 경우 형광체의 코팅이 잘 이루어지는 것을 확인할 수 있지만, 비교적 낮은 열처리 온도로 인해 PEG 가 완전히 산화하여 사라지지 않고 일부 불순물로 남게 됨으로써 형광체의 결정성을 낮추는 것을 알 수 있다. 그림 7(e)에서도 마찬가지로, 형광체 주위를 PEG 불순물이 둘러싸고 있는 것을 확인할 수 있으며, 형광체의 결정 격자를 확인할 수 없다. 그림 7(c)

Fig. 7. (a) Schematic diagram of core-shell nanoparticles along the annealing temperature. TEM images of nanoparticles after heat treatment at the annealing temperature of (b and e) 500°C , (c and f) 700°C , and (d and g) 900°C .

와 (f)는 열처리 온도조건 700 °C에서의 샘플의 TEM 분석 사진이며, 500 °C의 온도조건과는 다르게 PEG 불순물이 모두 타서 사라진 것을 확인할 수 있다. 또한 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 형광체가 $\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ 주위에 고르게 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있다. 하지만 700 °C의 온도조건에서도 결정성이 클때 확인할 수 있는 뚜렷한 결정격자는 나타나지 않는다. 그림 7(d)와 (g)는 열처리 온도 조건을 900 °C로 하였을 때의 TEM 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 PEG는 700 °C로 열처리했을 때와 마찬가지로 모두 타서 사라졌으며, $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 형광체 또한 고르게 코팅된 것을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라 그림 7(g)의 고배율 TEM 사진에서 알 수 있듯이, 다른 온도조건으로 열처리를 진행한 형광체와는 다르게 뚜렷한 결정격자를 확인할 수 있었다. 확인된 결정격자의 면간거리는 0.4735 nm 로 측정되었으며, 이는 YVO_4 호스트 물질의 (101) 결정 면과 상응한다 (JCPDS reference code 01-078-0911). 이는 높은 온도로 인해 형광체 결정의 성장이 이루어져 높은 결정성을 보여주는 것으로 알 수 있고, 이러한 결정성 셀이 코어를 전체적으로 덮고 있는 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 $\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ 구조에서 형광체의 코팅을 위한 열처리 온도가 비교적 낮은 경우 형광체의 코팅은 잘 이루어지나 비교적 낮은 온도로 인해 PEG가 남게되고 결과적으로 결정성을 떨어뜨리는 원인이 된다. 반면에 충분히 높은 온도로 열처리를 진행하게 되면, 잔여 PEG를 모두 태울 수 있을 뿐만 아니라 열처리 온도로 인한 높은 결정성을 가진 형광체를 얻을 수 있다.

형광체의 결정성에 따른 형광특성을 조사하기 위해 각 온도조건에서 PL분석을 진행하였다. 그림 8은 열처리 조건에 따라 제조된 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ 형광체의 PL특성을 보여준다. 열처리 온도에 따른 PL 분석을 비교하였을 때, 열처리 온도가 상승할수록 형광 특성이 높아지는 것을 확인할 수 있으며 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 의 발광 특성을 나타내는 1068 nm파장의 광 발광이 500 °C와 700 °C의 온도조건에 비해 900 °C의 온도조건으로 열처리를 할 경우 큰 폭으로 향상된 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 열처리 온도에 따른 TEM 사진과 PL 분석을 통해 형광체의 열처리 온도에 따라 결정성이 향상되면서 형광특성 또한 좋아져 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ Reference와 비슷한 발광강도를 가지는 것을 알 수 있다. 이는 $\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ 입자를 이용할 경우 비교적 적은양의 형광체로 높은 효율을 낼 수 있는 형광체의 제조가 가능하다는 것을 보여준다.

줄-겔 방법은 소재 합성이 용이하기 때문에 대량생산의 접근성이 비교적 쉽지만, 대량생산을 위해 한번에 진행

Fig. 8. Photoluminescence spectra according to annealing temperature and photoluminescence spectra comparison with reference.

Fig. 9. PL spectra comparison by synthesis scale.

하는 공정 원료의 양을 늘리면 합성된 소재의 성능이 저하되는 문제가 발생한다. 따라서 본 연구에서 수행한 소재 합성 공정의 대량생산 가능성을 확인하기 위해, 그림 9과 같이 제조 원료를 각각 기존의 1배수, 2배수, 4배수로 사용하여 형광체를 제조했을 때의 형광체 성능을 비교하였다. 그림 9의 PL 결과에서 볼 수 있듯이 한번에 많은 양의 형광체를 제조할수록 형광특성이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 하지만 감소폭이 비교적 크지 않은 것을 확인할 수 있는데, 이는 많은 양을 제조하더라도 어느정도의 형광특성은 유지할 수 있다는 것을 보여준다. 결과적으로 다공성의 표면 거칠기가 큰 mSiO_2 중간층의 코어-셸 구조 내 추가로 인해 효율이 높은 형광체의 형성이 가능한 것을 알

수 있으며, $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ 형광체의 공정 조건 제어를 통하여 효율적인 소재 활용으로 기존 형광체를 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 실리카 나노입자에 sol-gel법을 이용하여 mSiO_2 중간층을 형성하고 그 후 코어-셸의 형태로 실리카-희토류 복합 형광체를 제조하였다. 특히 본 실험에서는 mSiO_2 중간층이 추가된 실리카 나노입자를 코어로 이용하고, $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 형광체를 셸로 이용하여 내부 비중을 대폭 줄이고 형광특성을 향상시켰다. XPS 분석과 EDS mapping을 이용하여 줄겔법을 이용하면 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 형광체를 매우 고르게 코팅할 수 있는 것을 확인하였다. 또한, $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 를 셸로 이용하고, 실리카를 코어로 이용한 형광체에서 mSiO_2 를 중간층으로 사용하였을 경우 mSiO_2 층을 형성시키지 않았을때에 비해 더 우수한 형광특성을 보이는 것을 확인하였다. 또한 형광 코팅층 형성에 활용한 졸-겔 공정의 열처리 온도가 상승할수록 결정성이 향상되는 것을 확인할 수 있었고, 형광특성 또한 결정성에 따라 상승하는 것을 확인 하였다. 더 나아가, $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{mSiO}_2/\text{SiO}_2$ 형광체의 발광특성이 bulk형태의 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 형광체와의 거의 유사한 발광특성을 보이는 것을 확인하였으며, 실험 scale에 따라서도 큰 차이가 없는 것을 확인하였다. 종합해보면, 본 연구에서는 다공성 중간층 삽입을 통하여 형광 특성을 가지는 $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 셸을 얻을 수 있는 효율적인 합성 공정을 확보하였으며, 실험 스케일의 확대를 통해 대량생산을 통한 산업화의 가능성을 확인하였다.

감사의 글

This research was supported by the Basic Science Research Program of the National Research Foundation of Korea (NRF), funded by the Ministry of Science and ICT (NRF-2018R1C1B6004358 and NRF-2017R1D1A1B03034322). This study was supported by 2019 Research Grant from Kangwon National University.

REFERENCES

1. N. C. George, K. A. Denault, and R. Seshadri, *Annu. Rev. Mater. Res.* **43**, 481 (2013).
2. T. Sen, A. Sebastianelli, and I. J. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7130 (2006).
3. D. H. Kang, J. H. Hong, and H. W. Lee, *J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng.* **22**, 652 (2013).
4. B. Gupta, H. Divi, S. Saini, V. N. Singh, and V. Shanker, *Nanotechnology* **21**, 1 (2010).
5. M. Ganesh, P. Hemalatha, P. M. Mei, K. Rajasekar, and H. T. Jang, *J. Ind. Eng. Chem.* **18**, 684 (2012).
6. D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, and P. H. Holloway, *Materials* **3**, 2260 (2010).
7. K. Saxena, V. K. Jain, and D. S. Mehta, *Opt. Mater.* **32**, 221 (2009).
8. M. Yu, J. Lin, and J. Fang, *Chem. Mater.* **17**, 1783 (2005).
9. K. F. Schrum, J. M. Lancaster, S. E. Johnston, and S. D. Gilman, *Anal. Chem.* **72**, 4317 (2000).
10. X. Brokmann, J. P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J. P. Bouchaud, and M. Dahan, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 120601 (2003).
11. A. Huignard, T. Gacoin, and J.-P. Boilot, *Chem. Mater.* **12**, 1090 (2000).
12. E. Loh, *Phys. Rev.* **147**, 332 (1966).
13. Y. C. Cho, J. E. Lee, H. I. So, J. W. Ahn, H. I. Kim, and J. Y. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 146 (2018).
14. C. F. Yue, S. J. Huang, J. K. Chen, H. T. Li, and K. S. Chan, *Met. Mater. Int.* **24**, 307 (2018).
15. K. Y. Jung and W. H. Kim, *Korean Chem. Eng. Res.* **53**, 620 (2015).
16. X. Zhou, L. Zhao, Q. Feng, X. Wei, and C. Duan, *Mater. Res. Bull.* **44**, 1935 (2009).
17. M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang, H. J. Zhang, and Y. C. Han, *Chem. Mater.* **14**, 2224 (2002).
18. L. Jiang, C. Chang, and D. Mao, *J. Alloy. Compd.* **360**, 193 (2003).
19. S. Han, S. Yan, Y. Wang, Y. Zou, Y. Du, Y. Li, and D. Chen, *Mater. Lett.* **253**, 388 (2019).
20. L. R. Singh and R. S. Ningthoujam, *J. Appl. Phys.* **107**, 104304 (2010).
21. W. H. Shin, S. Y. Kim, and H. M. Jeong, *Korean Powder Metall. Inst.* **25**, 12 (2018).
22. S.-H. Wu, C.-Y. Mou, and H.-P. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3862 (2013).
23. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
24. H. Zhu, H. Hu, Z. Wang, and D. Zuo, *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 1009 (2009).
25. Y. Hasegawa, M. Yamamuro, Y. Wada, N. Kanehisa, Y. Kai, and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. A* **107**, 1697 (2003).