

다양한 활성제 이온이 도핑된 $\text{SrWO}_4:\text{RE}^{3+}$ (RE = Dy, Sm, Dy/Sm) 형광체의 특성과 위조 방지 응용

윤수환, 조신호 

신라대학교 신소재공학부

Luminescent Properties and Anti-Counterfeiting Applications of $\text{SrWO}_4:\text{RE}^{3+}$ (RE = Dy, Sm, Dy/Sm) Phosphors Doped with Several Activator Ions

Soohwan Yoon and Shinho Cho

Division of Materials Science and Engineering, Silla University, Busan 46958, Korea

(Received June 10, 2020; Revised July 8, 2020; Accepted July 29, 2020)

Abstract: A series of phosphors, $\text{SrWO}_4:5 \text{ mol\% Dy}^{3+}$, $\text{SrWO}_4:5 \text{ mol\% Sm}^{3+}$, and $\text{SrWO}_4:5 \text{ mol\% Dy}^{3+}:x \text{ Sm}^{3+}$ ($x = 1\sim 15 \text{ mol\%}$), were prepared using a facile co-precipitation. The crystal structure, morphology, photoluminescence properties, and application in anti-counterfeiting fields were investigated. The crystalline structures of the prepared phosphors were found to be tetragonal systems with the dominant peak occurring at the (112) plane. The excitation spectra of the Dy^{3+} singly-doped SrWO_4 phosphors were composed of an intense charge-transfer band centered at 246 nm in the range of 210~270 nm and two weak peaks at 351 nm and 387 nm due to the ${}^6\text{H}_{15/2}\rightarrow{}^6\text{P}_{7/2}$ and ${}^6\text{H}_{15/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{13/2}$ transitions of Dy^{3+} ions, respectively. The wavelength of 246 nm was optimum for exciting the luminescence of Dy^{3+} and Sm^{3+} co-doped SrWO_4 phosphors. The emission spectra consisted of two intense blue and yellow emission bands at 480 nm and 573 nm corresponding to the ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{15/2}$ and ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{13/2}$ transitions of Dy^{3+} , and two strong emission peaks at 599 nm and 643 nm originating from the ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{7/2}$ and ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{9/2}$ transitions of Sm^{3+} , respectively. As the concentration of Sm^{3+} ions increased, the emission intensities of Dy^{3+} rapidly decreased, while the emission intensities of Sm^{3+} gradually increased. These results suggest that the color of the emission light can be tuned from yellow to white by changing the concentration of Sm^{3+} ions at a fixed 5 mol% Dy^{3+} . Furthermore, the fluorescent security inks were synthesized for use in anti-counterfeiting applications.

Keywords: Phosphor, Photoluminescence, Doping

1. 서론

최근 텅스텐을 기반으로 희토류 이온이 도핑된 형광체는 백색 발광 다이오드, 고체 광원, 디스플레이, 조명 산업 분야에 응용 가능하기 때문에 상당한 관심을 끌고

있다 [1-3]. 특히, 스트론튬 텅스텐 산화물(SrWO_4)은 화학적으로 안정하고, 자외선과 가시광선 영역에 걸친 넓은 흡수 파장 영역과 활성제 이온으로 에너지를 전달하는 우수한 특성 때문에 레이저, 발광 소재, 희토류 이온이 도핑되는 형광체의 모체 격자로 응용하기에 적합한 물질로 알려져 있다 [4]. 높은 발광 세기와 다양한 종류의 색을 방출하는 형광체를 제조하기 위하여 열과 화학적으로 안정한 모체 격자에 비교적 많은 가시광선 영역의 에너지 준위를 갖고 있는 3가의 희토류 이온을 도핑하고 있다. 희토류 이온 중에서, 3가의 디스프로슘 이온(dysprosium, Dy^{3+})은 ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow{}^6\text{H}_{15/2}$ (~480

✉ Shinho Cho; scho@silla.ac.kr

Copyright ©2020 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

nm) 자기 쌍극자 전이에 의한 청색 발광과 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (~575 nm) 전기 쌍극자 전이에 의한 강한 황색 발광을 나타내고, 3가의 사마륨 이온 (samarium, Sm^{3+}) 은 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (~605 nm) 자기 쌍극자 전이에 의한 강한 주황색 발광과 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (~649 nm) 전기 쌍극자 전이에 의한 적색 발광을 동시에 나타내기 때문에 적당한 농도를 갖는 두 이온을 안정한 모체 결정에 이종으로 도핑하면 백색 발광 소재를 제조할 수 있다 [5,6]. 예를 들면, Sun 등 [7]은 고상반응법을 사용하여 활성제 Dy^{3+} 와 Sm^{3+} 이온을 Ca_3TeO_6 모체 결정에 동시 도핑하여 에너지 이동에 의한 색 변화를 관측하였다. Tan 등 [8]은 열분해 방법(solvothermal method)을 사용하여 Dy^{3+} 와 Sm^{3+} 이온이 도핑된 $NaLa(WO_4)_2$ 형광체를 합성하여 Sm^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따라 Dy^{3+} 이온에 의한 발광 세기가 감소함으로써 에너지가 Dy^{3+} 에서 Sm^{3+} 이온으로 전달됨을 보고하였다. Yu 등 [9]은 졸겔법으로 $Ca_{3-x}Li_x(PO_4)_2-x(SO_4)_x:Dy^{3+}, Sm^{3+}$ 형광체를 합성하여 Sm^{3+} 이온의 농도 변화가 결정 구조와 발광 세기에 미치는 영향을 조사하여 Dy^{3+} 와 Sm^{3+} 이온의 동시 도핑이 따뜻한 백색 발광을 구현하는 데 효과적인 방법을 발표하였다.

최근에 고효율의 백색광 형광체 분말을 합성하기 위하여 고상반응법, 졸겔법, 공침법과 같은 다양한 방법이 시도되고 있다 [10-12]. 이러한 제조 방법 중에서, 공침법은 저온에서 합성이 가능하고, 입자의 크기가 비교적 균일하고, 합성 분말의 회수율이 높고, 간단한 장치들로 구성되는 장점이 있다. 본 연구에서는 공침법을 사용하여 화학 및 열적으로 안정한 $SrWO_4$ 모체 결정에 활성제 Dy^{3+} 와 Sm^{3+} 이온을 각각 단일 도핑한 청황색과 주황색 형광체를 합성하였으며, Dy^{3+} 이온의 몰 농도를 고정한 상태에서 이종 도핑되는 Sm^{3+} 이온의 농도를 조절하면서 백색광 형광체를 제조하는 최적의 조건을 결정하였다. 두 종류의 활성제 이온과 몰 농도의 변화에 따른 $SrWO_4$ 형광체의 발광 세기와 파장, 색 좌표의 이동, 결정 입자의 형상과 구조를 체계적으로 분석하였으며, 합성한 형광체 분말을 기반으로 하는 위조 방지용 보안 잉크를 제조하여 지폐에 글자를 새겨서 응용성을 확인하였다.

2. 실험 방법

$SrWO_4:RE^{3+}$ (RE=Dy, Sm, Dy/Sm) 형광체 분말 시료는 초기 물질 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (순도: 99%), $(CH_3CO_2)_2Sr$

(99.995%), $Dy(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (99.9%), $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99%)를 사용하여 공침법(co-precipitation method)으로 합성하였다. $SrWO_4:5 \text{ mol\% } Sm^{3+}$ 와 $SrWO_4:5 \text{ mol\% } Dy^{3+}$ 형광체 분말과 $SrWO_4:5 \text{ mol\% } Dy^{3+}$ 형광체에 Sm^{3+} 이온의 농도를 1, 5, 10, 15 mol% 도핑하여 준비하였다. 상기의 초기 물질을 정밀 저울 (ABT220-4M, Kern)을 사용하여 화학양론적으로 측정 한 후에 준비한 두 개의 비커 중에서, 비커 A에는 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 비커 B에는 $(CH_3CO_2)_2Sr$, $Dy(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 를 넣고 두 비커에 각각 증류수 50 mL를 넣고 가열기(hotplate)를 사용하여 70°C에서 500 rpm으로 교반시켰다. 스포이트(spuit)를 사용하여 비커 A의 용액을 한 방울씩 비커 B에 떨어뜨리면서 20분 동안 교반을 계속 진행하였다. 잔존해 있는 나트륨을 제거하기 위하여 증류수를 넣고 5,000 rpm에서 10분 동안 원심 분리하여 침전물을 회수하는 과정을 5회 반복하였다. 회수한 분말을 90°C에서 24시간 동안 건조한 다음에, 막자 사발(agate mortar)에 넣고 곱게 갈아 알루미늄 도가니에 담아서 박스형 전기로에 넣고, 분당 5°C의 속도로 승온시켜 900°C에서 5시간 동안 소결하여 최종 형광체 분말을 얻었다.

합성한 형광체 분말의 결정 구조는 Cu-K α 복사선 (파장: 1.5406 Å)을 갖는 X선 회절 장치(Ultima IV, Rigaku)를 사용하여 회절각 10~60° 영역에서 분당 4°의 스캔 속도로 측정하였다. 결정 입자의 크기와 미세 표면 형상은 주사전자현미경(CX-200TM, COXEM)으로 촬영하였으며, 발광과 흡광 특성, CIE 색 좌표는 제논 램프를 광원으로 갖는 형광 광도계(FS-2, Scinco)를 사용하여 상온에서 측정하였다. 위조 방지용 보안 잉크를 제조하기 위하여 $SrWO_4:5 \text{ mol\% } Dy^{3+}$ 와 $SrWO_4:5 \text{ mol\% } Sm^{3+}$ 형광체 분말을 각 비커에 담고 4% polyvinyl alcohol (PVA) 용액 30 mL를 첨가한 후, 가열기에서 70°C, 500 rpm으로 5시간 교반을 수행하여 합성하였다. 미세한 붓을 이용하여 지폐, 유리판, 황산지 표면에 글자를 새긴 후에 파장 254 nm의 자외선 램프 (LF-206MS, Uvitec)를 조사하여 형성된 상을 가시화시켰다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $SrWO_4$ 모체 결정에 5 mol% Dy^{3+} 와 Sm^{3+} 이온을 각각 단일 도핑한 형광체와 Dy^{3+} 이온을 5 mol%로 고정한 상태에서 Sm^{3+} 이온의 농도를 1,

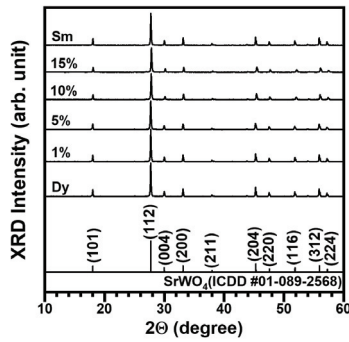


Fig. 1. XRD patterns of SrWO₄ phosphors doped with Dy³⁺, Sm³⁺ and different concentrations of Sm³⁺ at a fixed 5 mol% Dy³⁺.

5, 10, 15 mol%로 변화시켜 합성한 SrWO₄:Dy³⁺, Sm³⁺ 형광체 분말의 X-선 회절 측정 결과를 나타낸 것이다. 활성제 이온의 농도와 종류에 관계없이 최대의 회절 세기는 27.7°에서 발생한 (112)면의 회절 신호이었다. 이 외에도 18.1°, 30.0°, 33.1°, 38.0°, 45.3°, 47.5°, 51.8°, 55.9°, 57.2°에서 상대적으로 세기가 약한 회절 신호가 관측되었는데, 이것은 각각 (101), (004), (200), (211), (204), (220), (116), (312), (224) 면에서 발생한 회절 신호로 ICDD #01-089-2568과 일치하는 정방정계 구조를 보였다. 주 회절 (112) 피크의 반치폭은 Sm³⁺ 이온이 단일 도핑된 경우에 최소이었으며, 그 값은 0.10°이었다. 반치폭의 최대값은 5 mol% Dy³⁺와 5 mol% Sm³⁺ 이온이 동시에 도핑된 시료에서 발생하였으며, 그 값은 0.12°이었다. 주 회절 (112) 피크의 회절 각 θ (단위: 라디안)와 반치폭 B (단위: 라디안), X-선의 파장(λ = 0.15406 nm)을 Scherrer의 식 [13], D = 0.94λ/Bcosθ에 대입하여 계산한 결과, Sm³⁺ 이온이 단일 도핑된 형광체의 결정 입자의 크기는 54 nm이었다.

그림 2(a)는 파장 480 nm와 573 nm에서 각각 제어시켜 측정된 SrWO₄:5 mol% Dy³⁺ 형광체 분말과 561, 599, 642 nm에서 제어시켜 측정된 SrWO₄:5 mol% Sm³⁺ 형광체 분말(삽입 그림)의 흡광(photoluminescence excitation) 스펙트럼을 나타낸 것이다. Dy³⁺ 이온이 단일 도핑된 형광체 분말은 246 nm를 정점으로 하여 210~270 nm 파장 영역에서 넓게 분포하는 Dy³⁺ 양이온과 O²⁻ 음이온들 사이에서 발생한 전하 전달 밴드(charge transfer band, CTB)에 의한 전이 신호와 330~450 nm 영역에서 나타나는 Dy³⁺ 이온의 4f-4f 전이에 의한 흡광 스펙트럼으로 구성되었다 [14]. 특히, 351 nm와 387 nm에 피크를 갖는 흡광 스펙트럼은 모체 격자 내에 위치하

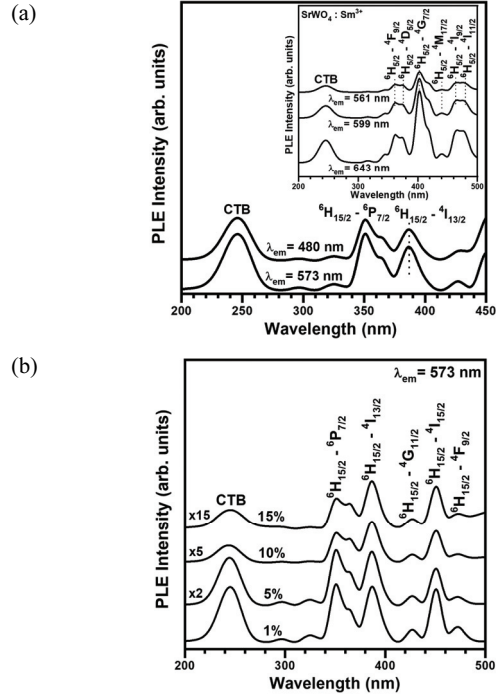


Fig. 2. Excitation spectra of SrWO₄ phosphors (a) singly doped with Dy³⁺ or Sm³⁺ (inset) respectively, and (b) doubly doped with Dy³⁺ and Sm³⁺.

는 Dy³⁺ 이온의 ⁶H_{15/2} 에너지 준위에서 ⁶P_{7/2}과 ⁴I_{13/2} 에너지 준위로 각각 전이함으로써 발생한 흡광 신호이다 [15]. CTB 흡광 신호의 경우에, 발광 파장 573 nm에서 제어한 흡광 스펙트럼의 세기는 480 nm에서 제어한 흡광 스펙트럼의 세기에 비하여 약 1.3배 증가하였는데, 이것은 573 nm의 발광 세기가 480 nm의 발광 세기보다 더욱 강하기 때문이다. 그림 2(a)의 삽입 그림에서 보는 바와 같이, 활성제 Sm³⁺ 이온이 단일 도핑된 형광체의 경우에 발광 파장 643 nm에서 제어하였을 때, 246 nm를 정점으로 하는 CTB 스펙트럼과 362, 374, 403, 466, 475 nm에 피크를 갖는 다섯 개의 흡광 스펙트럼이 관측되었다. 상기의 흡광 신호들은 모체 격자 내에 위치하는 Sm³⁺ 이온의 ⁶H_{5/2} 에너지 준위에서 ⁴F_{9/2}, ⁴D_{5/2}, ⁴G_{7/2}, ⁴I_{9/2}, ⁴I_{11/2} 에너지 준위로 각각 전이함으로써 발생한 흡광 신호이다 [16]. 서로 다른 발광 파장으로 제어하였을 때 흡광 파장의 이동은 발생하지 않았으나, 흡광 파장의 세기는 큰 변화를 나타내었다.

그림 2(b)는 파장 573 nm에서 제어하였을 때, Dy³⁺ 이온의 몰 비는 5 mol%에 고정하고 Sm³⁺ 이온의 몰 비 변화에 따른 SrWO₄:Dy³⁺, Sm³⁺ 형광체 분말의 흡광 스

펙트럼을 나타낸 것이다. Sm^{3+} 이온의 몰 비에 관계없이 모든 형광체 분말은 246 nm에 피크를 갖는 CTB 흡광 신호와 Dy^{3+} 이온의 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ (351 nm), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (387 nm), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ (427 nm), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (451 nm), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ (473 nm) 전이에 의한 흡광 스펙트럼으로 구성되었다 [17]. Sm^{3+} 이온의 몰 비가 5%에서 15%로 증가함에 따라 모든 흡광 스펙트럼의 세기는 감소하는 추세를 보였으나, 흡광 파장의 이동은 관측되지 않았다.

그림 3(a)는 여러 파장에서 여기시켜 측정한 $\text{SrWO}_4:5 \text{ mol\% Dy}^{3+}$ 와 $\text{SrWO}_4:5 \text{ mol\% Sm}^{3+}$ (삽입 그림) 형광체 분말의 발광(photoluminescence) 스펙트럼을 나타낸 것이다. 세 종류의 여기 파장 (246, 351, 387 nm)에서 여기시킨 Dy^{3+} 이온이 단일 도핑된 $\text{SrWO}_4:5 \text{ mol\% Dy}^{3+}$ 형광체의 경우에는 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 자기 쌍극자 전이에 의한 480 nm의 청색 발광, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 전기 쌍극자 전이에 의한 발광 세기가 가장 강한 573 nm의 황색 발광, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ 자기 쌍극자 전이에 의한 발광 세기가 매우 약한 659 nm의 적색 발광이 관측되었다 [18]. 여기 파장의 종류에 관계없이 모든 발광 스펙트럼의 피크 파장의 위치는 변함이 없었으나, 387 nm에서 여기시켰을 때 발광세기가 최대이었다. 이 결과는 연소법(combustion method)으로 제조한 Dy^{3+} 이온이 도핑된 LiMgBO_3 형광체에서 측정된 결과와 유사하였다 [19]. 일반적으로 활성제 이온에 의한 주 발광 파장과 세기는 자기 쌍극자 전이(magnetic dipole transition)와 전기 쌍극자 전이(electric dipole transition)의 경쟁에 의하여 결정되는 것으로 보고되고 있다 [20]. 자기 쌍극자 전이가 전기 쌍극자 전이에 비해 지배적인 경우에는 모체 결정 내에 위치하는 활성제 이온은 반전 대칭(inversion symmetry) 자리에 위치하고, 이와 반대로 전기 쌍극자 전이가 주도적인 경우에 활성제 이온은 비반전 대칭(non-inversion symmetry) 자리를 차지한다 [21]. 활성제 Dy^{3+} 이온이 단일 도핑된 SrWO_4 형광체의 경우에, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 전기 쌍극자 전이에 의한 573 nm의 황색 발광의 세기가 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 자기 쌍극자 전이에 의한 480 nm의 청색 발광의 세기에 비해 3.5배 크기 때문에 SrWO_4 모체 격자 내에 위치하는 활성제 Dy^{3+} 이온은 비반전 대칭 자리에 위치하는 것으로 판단된다. Fig. 3(a)의 삽입 그림에서 보듯이, 활성제 Sm^{3+} 이온이 단일 도핑된 SrWO_4 형광체의 경우에 파장 246, 351, 387, 403 nm에서 각각 여기시켰을 때 네 종류의 발광 스펙트럼이 관측되었다. ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ 자기 쌍극자 전이에 의한 562 nm의 녹색 발광,

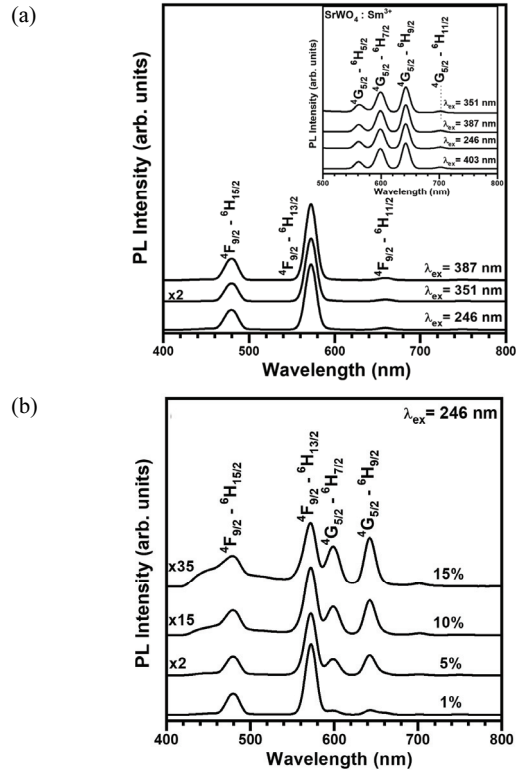


Fig. 3. Photoluminescence spectra of SrWO_4 phosphors (a) singly doped with Dy^{3+} or Sm^{3+} (inset) respectively, and (b) doubly doped with Dy^{3+} and Sm^{3+} .

${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 자기 쌍극자 전이에 의한 599 nm의 주황색 발광, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ 전기 쌍극자 전이에 의한 643 nm의 적색 발광, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ 자기 쌍극자 전이에 의한 702 nm의 적외선 발광 신호가 발생하였다 [22]. 상기의 발광 신호 중에서, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ 전기 쌍극자 전이에 의한 적색 발광(643 nm)의 세기가 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 자기 쌍극자 전이에 의한 주황색 발광(599 nm)의 세기보다 약 1.3배 크기 때문에 SrWO_4 모체 결정 내에 위치하는 Sm^{3+} 이온은 비반전 대칭 자리에 위치한다.

그림 3(b)는 Dy^{3+} 이온의 농도가 고정된 상태에서 Sm^{3+} 이온의 농도를 1 mol%에서 15 mol%로 변화시키면서 동시에 도핑한 $\text{SrWO}_4:\text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 형광체 분말의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 파장 246 nm에서 여기시켰을 때 Sm^{3+} 이온의 농도가 1 mol%인 형광체 분말은 두 종류의 활성제 이온에 의한 발광 스펙트럼을 나타내었다. Dy^{3+} 이온의 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 전이에 의한 480 nm의 청색 발광, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 전이에 의한 573 nm의 황색 발광과 함께, Sm^{3+} 이온의 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 전이에 의한 599 nm의 주황색 발광, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ 전기

에 의한 643 nm의 적색 발광이 동시에 관측되었다. Sm^{3+} 이온의 농도가 1 mol%에서 15 mol%로 증가함에 따라 Dy^{3+} 이온에 의한 청색과 황색 발광의 세기는 감소하였고, Sm^{3+} 이온에 의한 주황색과 적색 발광의 세기는 증가하였다. Sm^{3+} 이온의 농도가 15 mol%일 때, Dy^{3+} 이온에 의한 청색 발광 세기의 감소폭이 상대적으로 작았다. 상기의 결과는 발광 에너지가 모체 결정 내에 위치하는 Dy^{3+} 이온에서 Sm^{3+} 이온으로 전환됨을 입증한다. Dy^{3+} 이온에서 Sm^{3+} 이온으로 에너지 전달 효율(energy transfer efficiency, η)은 식 (1)로 나타낼 수 있다 [23].

$$\eta = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

여기서 I 는 Dy^{3+} 와 Sm^{3+} 이온이 동시 도핑된 형광체에서 Dy^{3+} 이온의 발광 세기이고, I_0 는 Dy^{3+} 이온이 단일 도핑된 형광체에서 Dy^{3+} 이온의 발광 세기이다. 그림 4는 Sm^{3+} 이온의 도핑 농도 변화에 따른 Dy^{3+} 이온에서 Sm^{3+} 이온으로 에너지 전달 효율을 나타낸 것이다. Sm^{3+} 이온의 농도가 1 mol%일 때 에너지 전달 효율은 29%이었고, Sm^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따라 에너지 전달 효율은 급격하게 증가하는 추세를 나타내었다.

그림 5는 Dy^{3+} 와 Sm^{3+} 이온이 도핑된 SrWO_4 형광체 분말의 표면 형상을 SEM으로 촬영한 사진을 나타낸 것이다. 그림 5(a)에서 보듯이, $\text{SrWO}_4:5 \text{ mol\% Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 경우에 평균 입자의 크기는 260 nm이었으며, 둥근 조약돌 모습을 보이고 있다. $\text{SrWO}_4:5 \text{ mol\% Sm}^{3+}$ 형광체 분말의 경우에 그림 5(b)에서 보듯이, 결정 입자는 포도송이가 결합된 모양을 나타내었다. 그림 5(c)~(f)에서 보듯이, Dy^{3+} 이온의 농도를 5 mol%로 고정하고 Sm^{3+} 이온의 농도를 1~15 mol%로 변화시켜 합성한 형광체의 경우에 도핑 농도가 증가함에 따라 결정 입자의 평균 크기는 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 6은 합성한 형광체 분말의 CIE(Commission Internationale de L'Éclairage) 1931 색 좌표를 표시한 것이다. 숫자 1과 2는 Dy^{3+} 와 Sm^{3+} 이온을 5 mol% 각각 단일 도핑한 형광체의 색 좌표이고, 숫자 3, 4, 5, 6은 Dy^{3+} 이온을 5 mol%로 고정하고 Sm^{3+} 이온의 농도를 1, 5, 10, 15 mol%로 변화시켜 합성한 형광체의 CIE 색 좌표이다. Dy^{3+} 이온을 단일 도핑한 경우에 색 좌표는 (0.387, 0.447)의 황색이었고, Sm^{3+} 이온이

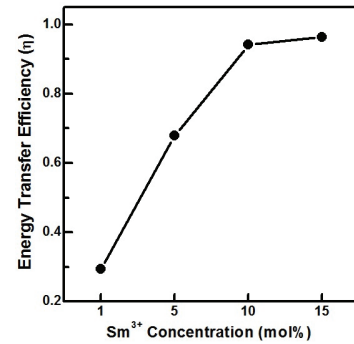


Fig. 4. Energy transfer efficiency from Dy^{3+} to Sm^{3+} as a function of Sm^{3+} concentration in $\text{SrWO}_4:5 \text{ mol\% Dy}^{3+}, x \text{ mol\% Sm}^{3+}$ ($x=1\sim 15 \text{ mol\%}$).

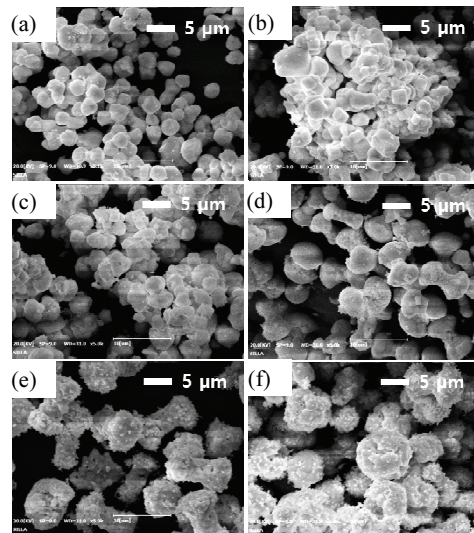


Fig. 5. SEM surface images of $\text{SrWO}_4:\text{RE}^{3+}$ phosphors singly doped with (a) Dy^{3+} , (b) Sm^{3+} , and different Sm^{3+} concentrations of (c) 1, (d) 5, (e) 10, and (f) 15 mol% at a fixed 5 mol% Dy^{3+} .

단일 도핑된 경우에는 (0.596, 0.403)의 주황색을 나타내었다. 5 mol% Dy^{3+} 와 1 mol% Sm^{3+} 를 동시 도핑한 경우에 색 좌표는 (0.399, 0.443)의 황색이었으나, Sm^{3+} 이온의 농도가 15 mol%로 증가함에 따라 Dy^{3+} 이온에 의한 480 nm 청색 발광의 세기가 상대적으로 증가하여 (0.382, 0.359)의 백색으로 이동함을 관측하였다.

그림 7(a)와 (b)는 위조 지폐에 응용하기 위하여 $\text{SrWO}_4:5 \text{ mol\% Dy}^{3+}$ 와 $\text{SrWO}_4:5 \text{ mol\% Sm}^{3+}$ 형광체 분말을 4% polyvinyl alcohol에 분산시켜 제조한 보안 잉크를 미세한 붓에 묻혀 원화 지폐 표면에 '신라'라는 글자를 새긴 후에 일반 조명 아래에서 비추었을 때와 254 nm의 자외선 빛을 조사했을 때 발현된 상의 모습을 나타낸 것이다. 그림 7(a)에서 보듯이, 일반 조

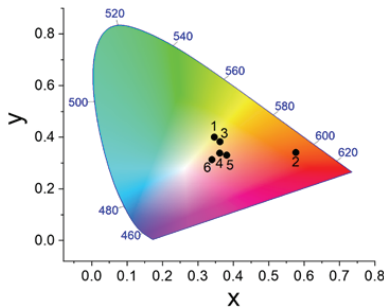


Fig. 6. CIE chromaticity diagram of SrWO₄ phosphor doped with (1) 5 mol% Dy³⁺, (2) 5 mol% Sm³⁺, and (3) 1, (4) 5, (5) 10 and (6) 15 mol% Sm³⁺ at a fixed 5 mol% Dy³⁺.

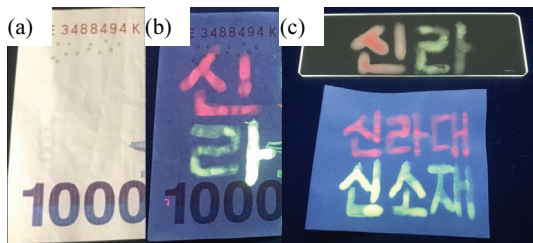


Fig. 7. (a) The hidden patterns under day light, (b) visualization of two red and yellow letters '신라' written by red (SrWO₄:5 mol% Sm³⁺) and yellow (SrWO₄:5 mol% Dy³⁺) security inks, and (c) letters written on the slide glass and parchment paper under 254 nm UV lamp, respectively.

명 아래에서는 글자가 나타나지 않아서 통상적으로 사용하는 지폐와 차별성이 없으나, 그림 7(b)와 같이, 지폐에 자외선 빛을 조사하였더니 활성화 이온이 여기 파장에 반응하여 발광함으로써 '신라'라는 글자가 선명하게 나타남을 알 수 있다. 이것은 형광체를 기반으로 하는 보안 잉크가 위조 방지용 잉크로 응용 가능함을 입증한다. 그림 7(c)는 유리판과 황산지 표면에 보안 잉크로 글자를 새긴 후에 자외선 램프로 조사하여 현상한 사진이다. 이 실험은 형광체 기반의 보안 잉크를 다양한 위조 방지 용도에 사용할 수 있음을 제시한다.

4. 결론

공침법을 사용하여 SrWO₄ 모체 결정에 도핑되는 활성화제 Dy³⁺와 Sm³⁺ 이온의 농도를 조절하면서 청황색, 적색, 백색광 형광체 분말을 합성하였다. 합성된 형광체의 결정 구조는 도핑된 활성화제 이온의 농도와 종류에 관계없이 모두 정방정계이었으며, 27.7°에서 발생한

최대 회절 신호와 그 외에 비교적 약한 회절 피크들이 관측되었다. Dy³⁺ 이온이 단일 도핑된 경우에 결정 입자의 형상은 등근 조약돌 모양이었으며, 주 흡광 파장은 246 nm에 피크를 갖는 전하 전달 밴드에 의하여 발생하였고, 주 발광 파장은 573 nm에 피크를 갖는 황색 발광이었다. Sm³⁺ 이온이 단일 도핑된 경우에 입자들이 서로 뭉쳐진 포도송이 형태를 보였으며, 주 흡광 파장은 403 nm에 피크를 갖는 ⁶H_{5/2}→⁴G_{7/2} 전이 신호였으며, 주 발광 파장은 643 nm에 피크를 갖는 적색 발광이었다. 활성화제 Dy³⁺와 Sm³⁺ 이온이 동시 도핑된 경우에 Sm³⁺ 이온의 농도가 증가함에 따라 Dy³⁺ 이온에 의한 청황색 발광의 세기는 감소하였고, Sm³⁺ 이온에 의한 적색 발광의 세기는 증가하여 백색 발광으로 색 이동이 발생하였다. 실험 결과로부터 백색광 형광체를 제조하기 위한 최적의 조건은 5 mol% Dy³⁺와 15 mol% Sm³⁺ 이온을 SrWO₄ 모체 결정에 동시 도핑할 때임을 확인하였으며, 형광체 분말을 기반으로 하는 보인 잉크를 제조하여 위조 방지용 지폐에 응용 가능함을 입증하였다.

ORCID

Shinho Cho

<https://orcid.org/0000-0002-2849-188X>

감사의 글

이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2020R1I1A3A04037942).

REFERENCES

- [1] Z. Zhang, J. Li, N. Yang, Q. Liang, Y. Xu, S. Fu, J. Yan, J. Zhou, J. Shi, and M. Wu, *Chem. Eng. J.*, **390**, 124601 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124601>]
- [2] X. Wu, C. Jiang, Z. Liang, Q. Wang, J. Feng, D. Zhu, S. Pan, Z. Lin, D. Tan, and Z. Mu, *Optik*, **216**, 164877 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164877>]
- [3] L. Y. Zhou, J. S. Wei, L. H. Yi, F. Z. Gong, J. L. Huang, and W. Wang, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 1411 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.11.019>]
- [4] Y. Ren, Y. Liu, and R. Yang, *Superlattices Microstruct.*, **91**, 138 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.12.026>]

- [5] M. Shi, D. Zhang, and C. Chang, *J. Alloys Compd.*, **639**, 168 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.068>]
- [6] G. Zhu, Z. Ci, Y. Shi, and Y. Wang, *Mater. Res. Bull.*, **55**, 146 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.04.030>]
- [7] X. Sun, Z. Huang, X. Fu, L. Xu, K. Liu, and H. Yuan, *Ceram. Int.*, **46**, 14252 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.058>]
- [8] X. Tan, Y. Wang, and M. Zhang, *J. Photochem. Photobiol., A*, **353**, 65 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.002>]
- [9] M. Yu, X. Xu, W. Zhang, X. Chen, P. Zhang, and Y. Huang, *J. Alloys Compd.*, **817**, 152761 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152761>]
- [10] H. Wu, Z. Sun, S. Gan, and L. Li, *J. Photochem. Photobiol., A*, **368**, 258 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.09.048>]
- [11] M. B. Reddy, C. N. Raju, S. Sailaja, B. V. Rao, and B. S. Reddy, *J. Lumin.*, **131**, 2503 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.06.015>]
- [12] C. J. Liang and H. Y. Siao, *Mater. Chem. Phys.*, **177**, 429 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.049>]
- [13] B. Verma, R. N. Baghel, D. P. Bisen, N. Brahme, and A. Khare, *J. Alloys Compd.*, **838**, 155326 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155326>]
- [14] N. P. Singh, N. R. Singh, Y. R. Devi, B. Singh Sh, Th. D. Singh, N. R. Singh, and N. M. Singh, *Solid State Sci.*, **102**, 106172 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106172>]
- [15] F. B. Xiong, S. X. Liu, H. F. Lin, X. G. Meng, S. Y. Lian, and W. Z. Zhu, *Opt. Laser Technol.*, **106**, 29 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.03.023>]
- [16] A. Hooda, S. P. Khatkar, A. Khatkar, R. K. Malik, M. Kumar, S. Devi, and V. B. Taxak, *J. Lumin.*, **217**, 116806 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116806>]
- [17] P. Sun, S. Liu, S. Shu, K. Ding, Y. Wang, Y. Liu, B. Deng, and R. Yu, *Opt. Mater.*, **96**, 109300 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109300>]
- [18] J. Lu, J. Zhou, H. Jia, and Y. Tian, *Phys. B*, **476**, 50 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.07.015>]
- [19] A. K. Bedyal, V. Kumar, R. Prakash, O. M. Ntwaeaborwa, and H. C. Swart, *Appl. Surf. Sci.*, **329**, 40 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.056>]
- [20] S. Wang, Y. J. Han, L. Shi, M. X. Jia, Y. L. Tong, B. Zhang, Z. F. Mu, X. L. Lu, Z. W. Zhang, and A. J. Song, *Inorg. Chem. Commun.*, **117**, 107948 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107948>]
- [21] Y. Jia, D. Xu, J. Zhou, C. Wei, and J. Sun, *Optik*, **206**, 164363 (2020). [<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164363>]
- [22] L. Zhang, J. Che, Y. Ma, J. Wang, R. Kang, B. Deng, R. Yu, and H. Geng, *J. Lumin.*, **225**, 117374 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117374>]
- [23] B. Devakumar, H. Guo, Y. J. Zeng, and X. Huang, *Dyes Pigm.*, **157**, 72 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.04.042>]