



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

교육학 석사학위논문

Eu^{3+} 이온이 첨가된 YVO_4 박막의
형광 동역학 특성



2008 년 8월

부경대학교 교육대학원

물리교육 전공

성외관

교육학 석사학위논문

Eu³⁺ 이온이 첨가된 YVO₄ 박막의 형광 동역학 특성

지도교수 서효진

이 논문을 교육대학원 석사학위논문으로 제출함.

2008년 8월

부경대학교 교육대학원

물리교육 전공

성외관

성외관의 교육학 석사 학위 논문을 인준함

2008 년 8 월 일



주 심 이학박사 문 병 기 인

위 원 이학박사 전 병 역 인

위 원 이학박사 서 효 진 인

목 차

Abstract	iv
1 서론	01
2 이론	03
2.1 흡수와 방출	03
2.2 비방사전이	08
2.3 형광의 시간적인 거동	10
2.4 에너지 전달	12
2.5 YVO ₄ 결정의 구조	14
2.6 란타늄 원소의 분광학적 특성	15
2.7 Eu ³⁺ 이온의 분광학적인 특성	18
3 실험	20
3.1 시료제작	20
3.2 분광학실험	21
3.2.1 분광학 실험 장치	21
3.2.2 방출 스펙트럼 및 수명시간 측정	23
4 결과 및 해석	24
4.1 YVO ₄ :Eu ³⁺ 박막의 여기 및 방출 스펙트럼	24
4.2 YVO ₄ :Eu ³⁺ 박막의 방출 스펙트럼	25
4.2.1 YVO ₄ :Eu ³⁺ 박막의 시간-적분 및 시간-분해 방출 스펙트럼	25
4.2.2 온도에 따른 시간-적분 방출 스펙트럼 변화	29
4.3 17 K와 300 K에서 VO ₄ ³⁻ 방출의 수명시간 비교	30
4.4 저온에서 Eu ³⁺ 에 의한 ⁵ D _J → ⁷ F _J 방출들의 시간 거동	33
4.5 온도 16, 200, 300 K에서 Eu ³⁺ 방출의 시간거동	40
5. 결론	48
참고 문헌	51

표 목 차

표 1. $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 시간-적분 방출 스펙트럼과 시간-분해 방출 스펙트럼의 에너지 준위값	28
표 2 온도 16, 200, 300 K에서 Eu^{3+} 방출의 온도에 따른 수명시간	44
표 3 온도 16, 200, 300 K에서 Eu^{3+} 방출의 온도에 따른 상승시간	44



그림 목 차

그림1. 중심 금속 이온 주위에서 나갔다 들어갔다 진동하는 리간드들	4
그림2. 가장 낮은 진동 준위 와 높은 진동 준위의 진동 파동함수	5
그림3. 여기와 방출의 configurational coordinate diagram	6
그림4. 비방사 전이	8
그림5. D와 A사이의 에너지 전달	12
그림6. YVO_4 의 결정 구조	14
그림7. YVO_4 의 원시격자	15
그림8. 3가 란탄족 이온의 $4f^n$ 배열 에너지 준위	17
그림9. 분광 실험 장치	22
그림10. $YVO_4:Eu^{3+}$ 박막의 여기스펙트럼 및 방출스펙트럼	24
그림11. $YVO_4:Eu^{3+}$ 박막의 시간-적분 방출 스펙트럼	26
그림12. 시간-분해 방출 스펙트럼	27
그림13. 15~300 K에서 시간-적분 방출 스펙트럼 비교	30
그림14. 온도 17 K에서 VO_4^{3-} 방출(400 nm)의 decay	32
그림15. 온도 300 K에서 VO_4^{3-} 방출(400 nm)의 decay	32
그림16. (a) ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ 방출의 decay (b) 로그 변환	34
그림17. (a) ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ 방출의 decay (b) 로그 변환	36
그림18. (a) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 방출의 decay, (b) 로그 변환	38
그림19. $YVO_4:Eu^{3+}$ 박막의 에너지 준위도	39
그림20. (a) 16 K, 200 K, 300 K 에서 417.6 nm 방출의 decay 곡선, (b) 로그변환	41
그림21. (a) 16, 200, 300 K에서 558.4 nm 방출의 decay 곡선, (b) 로그변환	42
그림22. (a) 16 K, 200 K, RT에서 615.2 nm 방출의 decay 곡선, (b) 로그변환	43
그림23. 300 K에서 $YVO_4:Eu^{3+}$ 박막의 5D_1 decay와 5D_0 rising 비교	47

Luminescence dynamics in $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ thin film

Sung Wae Kwan

Graduate School of Education

Pukyong National University

Abstract

Luminescence properties of Eu^{3+} ions in $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ thin film grown by the pulsed laser deposition (PLD) technique are investigated by site-selective laser-excitation spectroscopy in the temperature range of 17 K to room temperature. Time-integrated and time-resolved emission spectra were measured under the excitation at 266 nm from which the energy levels of Eu^{3+} in YVO_4 thin film could be assigned. The emission lines from the $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$, and $^5\text{D}_0$ states to the $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) states are observed in the time-integrated spectrum. The time-resolved emission spectra were measured at 100 ns, 0.28 μs , and 40 μs after the laser pulse. The broad emission due to the transition from the VO_4^{3-} exciton band of host YVO_4 thin film is observed only at time-resolved spectrum obtained at early time (100 ns). On the time-integrated emission spectrum at 0.28 μs after the laser pulse, the broad band emission disappears and the emission lines from the $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_J$ and $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_J$ transitions are dominant in the spectra. The time-integrated emission spectra at 40 μs exhibit no emission peaks due to the $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ and $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_J$ transitions, but strong peaks due to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ transitions. The mechanism of Eu^{3+} emission in YVO_4 thin film is discussed in relation with the interaction between Eu^{3+} and the YVO_4 host lattice.

1. 서론

1965년 컬러텔레비전이 등장한 후 적색 형광체로 개발된 $YVO_4:Eu^{3+}$ 는 지금까지 많은 연구가 이루어진 물질이다. 이 물질은 YVO_4 에 Eu^{3+} 를 소량 첨가한 물질로서 YVO_4 는 호스트이고 Eu^{3+} 는 활성체가 된다. 이 물질은 호스트의 바나듐 그룹(VO_4^{3-})에서 자외선을 흡수(absorption)하고 이 에너지가 Eu^{3+} 에 전달되어 강한 적색 형광(614 nm 또는 619 nm)을 내는 것으로 알려져 있다. 그리고 Eu^{3+} 에서의 전이는 높은 에너지 준위($^5D_3, ^5D_2, ^5D_1$)에서 5D_0 준위로 비방사 전이를 거친다.

$YVO_4:Eu^{3+}$ 에 대한 최근의 연구 동향을 보면 박막에 대한 연구와 나노 입자 상태에 대한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. Peng 등은 $YVO_4:Eu^{3+}$ 나노 입자 상태에서 벌크 상태와 달리 나타나는 표면효과를 점진하모델로 설명하는 시도를 하였으며 broken Eu - O₂ 결합들에 의한 표면 흡착질이 7F_2 two fold 준위를 분리시키고 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (A1, B2) 방출의 파장 이동(shift)을 일으킴을 밝혔다.^[1] Riwotzki 와 Haase 는 순수한 YVO_4 나노 입자와 유로퓸이 첨가된 $YVO_4:Eu^{3+}$ 나노입자 그리고 $YP_{0.95}V_{0.05}O_4:Eu^{3+}$ 에서의 형광 특성과 수명시간을 측정하여 비복사 전이에 의한 feeding 을 확인했고, 에너지 전달의 거리 의존성을 분석하였다.^[2]

$YVO_4:Eu^{3+}$ 는 주로 분말 상태의 $YVO_4:Eu^{3+}$ 형광체가 사용되어 왔다. 최근 평판형 디스플레이의 산화물계 적색 형광체로서 박막에 대한 연구가 진행되고 있다.^[3] 박막 형광체는 작은 grain을 생성하여 측면 해상도가 우수하고 열적으로 좋은 안정성을 나타낸다. 또 적은 유해 가스 방출과 고

체 표면에 잘 밀착되기 때문에 평판 디스플레이로 응용하기 위한 여러 가지 장점들을 가지고 있다.^[4] 김동국과 강위경 등은 PLD (pulsed laser deposition) 기술로 실리콘 기판위에 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 박막을 성장시킬 때, 불림 온도를 증가시키기에 따라 박막의 형광이 증가하고, 산소 압력 20 mTorr 이상에서 성장시킬 때 박막의 표면조직이 달라짐 보였다. 더불어서 Eu^{3+} 의 형광이 큰 농도 의존성을 보였음을 확인하였다.^[5] 양현경등은 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 의 박막에 Li를 첨가하여 박막의 crystallinity, 표면 morphology 가 달라지고 이것이 Eu^{3+} 의 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ 전이에 미치는 영향을 조사하였다. 또 Li이 첨가되므로써 형광의 세기가 증가되는데 이는 crystallinity 개선과 표면 거칠기 증가에 의한 내부 반사율 감소 효과에 의한 것임을 밝혔다.^[6]

$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 의 박막에 대한 다양한 연구들이 나오고 있지만 아직 형광의 동역학적인 특성에 대한 연구가 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 PLD법으로 제작된 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 형광 동역학 특성을 조사하였다. 이를 위해서 시간-분해 스펙트럼 분석을 통한 에너지 준위 값 구하기, 온도에 따른 시간 적분 스펙트럼의 세기 비교, 각 방출스펙트럼 선별 온도에 따른 수명시간을 측정하였다.

2. 이론

2-1. 흡수(absorption)와 방출(emission)^[7]

고체에 외부로부터 자극이 가해지면 고체 내의 전자, 정공 또는 이온이 바닥상태(ground state)에서 들뜬상태(excited state)로 전이하는데 이들이 다시 바닥상태로 되돌아오면서 여분의 에너지를 빛으로 방출한다. 이러한 열복사에 의하지 않는 발광 현상을 루미네센스(luminescence)라고 한다. 열복사는 고체를 뜨겁게 가열하여 빛이 나오는 것을 말하는데 이것은 루미네센스가 아니다. 루미네센스는 가열되지 않은 상태에서 나오다는 점에서 열복사와 구별하여 냉광이라고 부르기도 한다.

루미네센스를 내는 물질을 형광 물질(luminescent material)이라고 부른다. 루미네센스는 형광(fluorescence)과 인광(phosphorescence)으로 나누어 부르기도 하는데 발광의 수명시간이 매우 짧은 것(10^{-4} 초 이하)을 형광, 그 이상의 것을 인광으로 구별하기도 한다.^[8] 루미네센스는 여기(excitation)방법에 따라 여러 종류로 나눌 수 있다. 전자기파(자외선이 자주 쓰임)에 의한 루미네센스, 고에너지 전자빔에 의한 루미네센스, 전압을 걸어서 나오는 루미네센스, 역학적 에너지(마찰)에 의한 루미네센스, X선에 의한 루미네센스, 화학반응 에너지에 의한 루미네센스, 등등 다양하다.

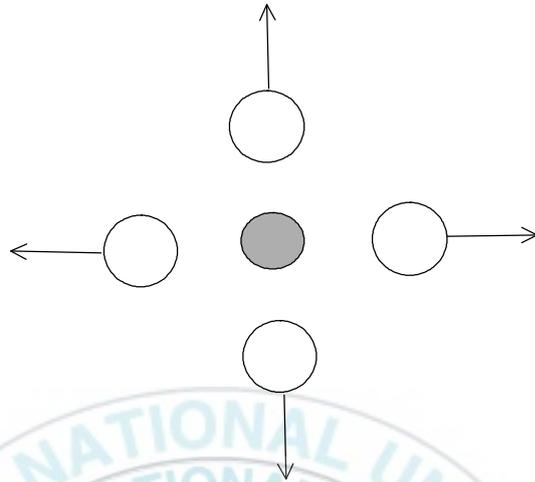


그림 1. 중심 금속 이온 주위에서 나갔다 들어갔다 진동하는 리간드들의 운동

형광 물질은 금속 이온과 그 주변에서 진동 운동하는 리간드들로 이루어진 모형으로 나타낼 수 있다. 그림 1은 이를 나타낸다. 형광 물질의 에너지는 배위좌표도(cofigurational coordinate diagram) 또는 에너지준위도(energy level diagram)로 나타낼 수 있는데, 이는 금속 이온과 리간드간 거리 R 을 매개 변수로 하는 퍼텐셜 에너지 곡선이다.

그림 2는 형광 물질의 배위좌표도이다. 형광 물질의 에너지는 금속 이온의 에너지를 0으로 두고 여기에 리간드 진동 에너지를 합하여 나타낼 수 있다. 리간드의 진동이 symmetrical stretching mode라고 가정하면 진동에 의한 에너지는 $E_n=(n+1/2)h\nu$ ($n=0, 1, 2 \dots$) 이다. 그림 2에서 확률밀도를 보면 $n=0$ 상태에서는 $R=R_0$ 에서 확률이 가장 높고, $n>0$ 에서는 양 끝점 즉 반환점에서 확률이 가장 높다.

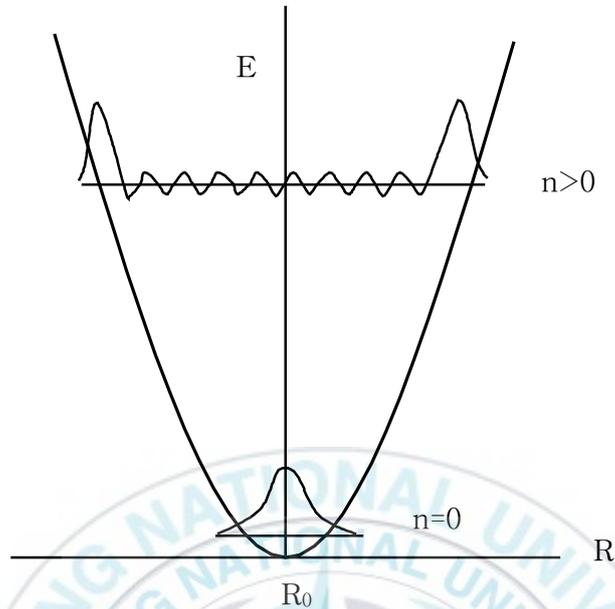


그림 2. 가장 낮은 진동 준위 와 높은 진동 준위의 진동 파동함수

형광 물질에서 에너지 흡수가 일어나면 바닥상태로부터 여기상태로 전이한다. 그림 3은 이것을 configurational coordinate diagram으로 나타낸 것이다. 그림 3에서 g는 바닥상태, e는 여기상태를 나타낸다. g로부터 e로의 전자 전이는 수직으로 일어나고 핵들의 위치 변화는 수평이동으로 나타난다. 이는 전자들은 핵보다 빨리 움직이므로 전자 전이는 정적인 환경에서 먼저 일어나고 핵들은 후에 적당한 위치를 가지게 된다는 가정에 근거한 것이다.. 그림 3의 ①은 광흡수 전이이며 광흡수 전이의 세기는

$$\langle e | r | g \rangle \langle \chi_{n'} | \chi_0 \rangle \quad (2.1)$$

이다.^[7] 여기서 e와 g는 바닥상태와 여기상태의 전자적인 파동함수, r은

전이를 일으키는 전기쌍극자 연산자 그리고 χ 는 격자진동 파동함수들이다. 식 2.1의 앞부분은 진동과 무관한 전자적인 행렬요소이고, 뒷부분은 진동의 겹침을 나타낸다. 행렬 요소는 전이의 세기를 결정하고, 겹침 적분은 흡수 전이의 모양이 좁은가 넓은가를 결정한다.

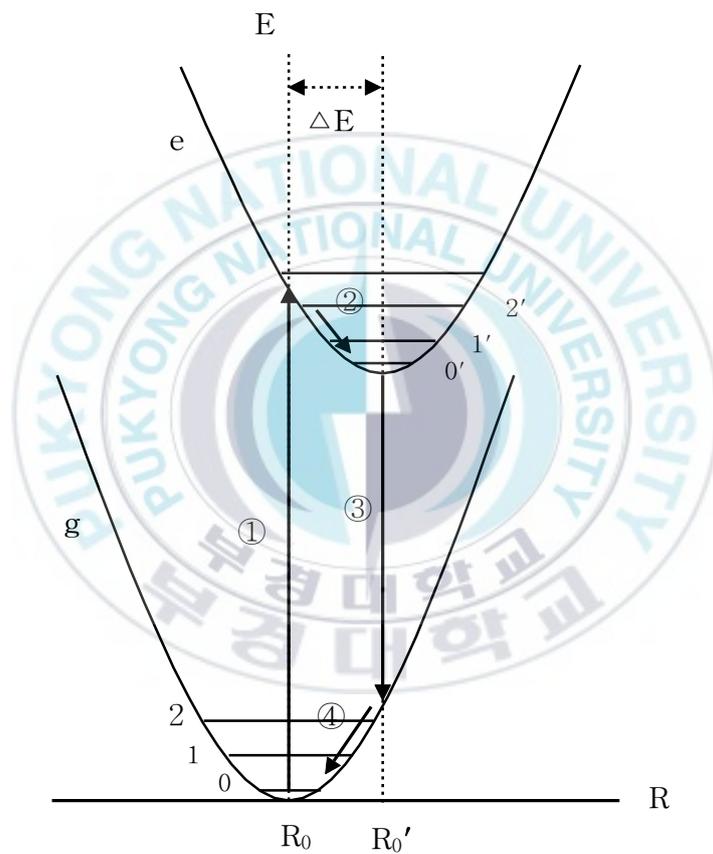


그림 3. 여기와 방출의 configurational coordinate diagram, 바닥상태(g)에서 센터와 리간드 사이의 평형 거리 R_0 이고, $n=0,1,2$ 는 진동 상태들이다. 여기상태(e)는 센터와 리간드 사이의 평형 거리 R_0' 를 가진다. $n=0',1',2'$ 는 여기상태의 진동 상태들이다. $\Delta R=R_0'-R_0$ 이다.

만약 그림 3에서 $\Delta R=0$ 이면 $n=0$ 과 $n=0'$ 이 겹치므로 겹침은 최대가 되고 흡수는 하나의 선으로 나타난다. $\Delta R \neq 0$ 이면 $n=0$ 준위는 $n' > 0$ 인 몇 개의 준위들과 겹치므로 몇 개의 선들이 더 나타나서 흡수는 넓은 밴드 모양이 된다. $\Delta R=0$ 인 경우는 약한 결합체계(weak coupling scheme), $\Delta R > 0$ 인 경우 중간 결합체계(intermediate coupling scheme) 그리고 $\Delta R \gg 0$ 인 경우 강한 결합체계(strong coupling scheme)라고 부른다. 여기서 결합(coupling)은 전자와 진동 사이의 결합을 의미한다. 온도가 높아지면 계는 더 이상 $n=0$ 상태에만 머물지 않고 $n > 0$ 이 가능성이 있으므로 흡수선은 넓어진다.

②는 여기상태의 진동 준위($n' > 0$)에서 $n'=0$ 준위로 가는 과정이며 이완(relaxation)과정이라고 한다. 이것은 핵이 여기상태에 맞는 새로운 평형 위치를 찾아가는 과정이다. 그 동안에 방출은 일어나지 않는데 그 이유는 매우 빠른 방사 전이율이 10^8s^{-1} 임에 비해 진동 준위간 이완의 전이율은 10^{13}s^{-1} 이기 때문이다. ③은 여기상태의 가장 낮은 준위($n=0'$)에서 방출에 의해 바닥상태로 돌아가는 과정이다. 이는 흡수 전이와 비슷하며, 차이점은 흡수는 복사장이 있는 상태에서의 전이이고, 방출은 복사장이 없는 상태에서의 자발적인 전이이다. ④는 바닥상태에서 $n > 0$ 준위로부터 $n=0$ 준위로의 이완 과정이다. 이완 과정 때문에 방출은 흡수보다 더 낮은 에너지를 가지며 흡수 밴드와 방출 밴드 피크 사이의 에너지차를 Stokes shift라고 한다. ΔR 이 클수록 Stokes shift가 크고 광 흡수 및 방출 밴드의 폭이 넓어진다. Stokes shift 정도를 나타내는 상수를 Huang-Rhys 상수 S 라고 하며 이것은 $(\Delta R)^2$ 에 비례하고 전자-격자 결합 세기를 나타낸다. $S < 1$ 이면 약한 결합체계, $1 < S < 5$ 이면 중간 결합체계 그리고 $S > 5$ 이면 강한 결합체계이다.

2-2. 비방사 전이(Nonradiative Transition)

형광 센터가 여기상태로부터 바닥상태로 돌아가는 과정은 방사 전이와 더불어 비방사 전이를 동반한다. 비방사 전이는 방사 전이와 경쟁 관계에 있어서 비방사 전이가 커지면 방사 전이는 작아진다. 비방사 전이에서 여기된 루미네센스 센터의 에너지는 격자 진동 즉 포논으로 방출된다. 비방사 전이는 열적활성화 과정과 multi-phonon 과정이 있다.

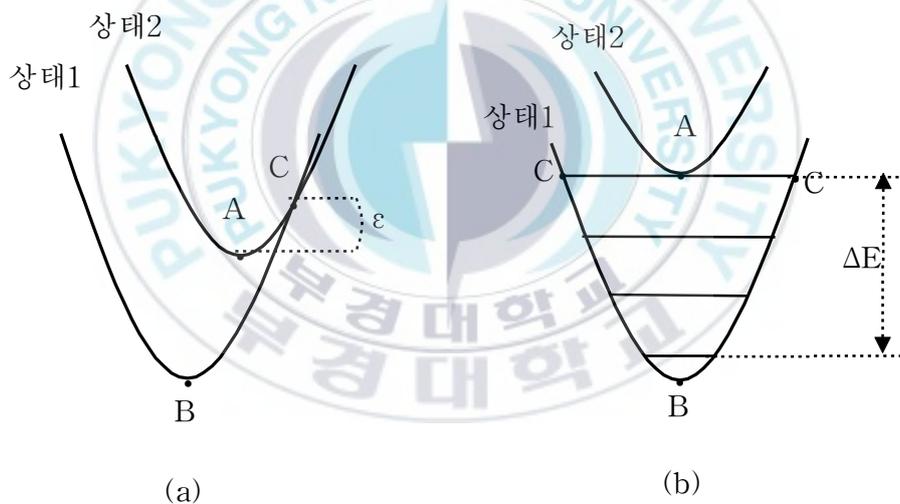


그림 4. 비방사 전이. (a) 열적활성화 과정, (b) multi-phonon 과정.

그림 4(a)는 열적활성화 과정, 그림 4(b)는 multi-phonon 과정을 나타내는 configurational coordinate diagram이다. 그림 4(a)에서 상태 1은 바닥상태, 상태 2는 여기상태를 말한다. 센터가 에너지를 흡수하면 바닥상태에서 여기상태로 옮겨가고 이어서 이완을 거쳐 여기상태의 가장 낮은 에너지

지 준위 A로 간다. 만약 온도가 충분히 높으면 계는 더 높은 포논 상태 C에 존재할 수 있다. C점은 두 상태 사이의 교차점으로서 공명에 의한 비복사 전이가 일어난다. 최종적으로 C점에서 이완을 거쳐 바닥상태의 최하위 상태 B로 돌아간다. 이러한 비방사 귀환(return)과정을 열적 활성화과정 또는 thermal quenching이라고 부른다. 이런 유형의 비복사 전이는 온도에 강하게 의존하며 이는 열적인 소멸로서 루미네센스 효율을 감소시키고 수명시간을 짧아지게 한다.

그림 4(b)는 S=0 즉 약한 결합체계이며 두 곡선의 교차가 없다. 따라서 열적활성화 비방사 전이가 일어날 수 없다. 그러나 특별한 조건이 만족되면 비방사 귀환이 가능함이 알려져 있다. 즉 두 준위 사이의 에너지차가 주변의 포논의 최고 진동 주파수에 비해 같거나 4-5배보다 작을 때 비방사 전이가 가능하다. 이 경우 에너지는 동시에 여러 개의 포논들을 여기시킬 수 있으며, 이러한 비방사 과정을 multi-phonon 비방사 전이라고 한다. 약한 결합체계에서 비방사 전이 즉 multi-phonon 전이들의 온도 의존성은 매우 잘 이해되고 있다. 4th 전자 배치의 준위들 사이에 비방사 전이율의 온도 의존성은 다음과 같이 주어진다.^[9]

$$W(T)=W(0)(n+1)^p \quad (2.2)$$

여기서 W(T)는 온도 T에서 비방사 전이율, $p=(\Delta E)/(h\nu)$, ΔE 는 준위들 사이의 에너지 차이이다. n과 W(0)는 다음과 같다.

$$n = \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT} - 1\right) \right]^{-1} \quad (2.3)$$

$$W(0) = \beta \exp[-(\Delta E - 2v_{\max})\alpha], \quad (2.4)$$

$W(0)$ 는 낮은 p , 즉 작은 ΔE 나 높은 진동 주파수들에서 크다. α 와 β 는 상수들, 그리고 v_{\max} 는 센터 이온 주변의 가장 높은 진동 주파수이다. 이것은 Van Dijk와 Schuurmans에 의해 변경된 energy-gap 법칙이다.^[10]

2-3. 형광의 시간적인 거동^[11]

형광 물질을 짧은 폭의 펄스 광원으로 여기시킨 후 나오는 루미네센스는 시간에 따라 감소한다. 국소 형광 센터에서 루미네센스의 decay 과정은 일반적으로 시간에 지수 함수적으로 나타난다.

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (2.5)$$

여기서 τ 는 방출(emission)의 수명시간(life time) 상수이며 이는 세기가 $1/e$ 로 감소되는데 걸리는 시간이다. 루미네센스의 세기는 여기된 형광 센터의 수에 비례한다. 단위 부피당 여기된 루미네센스 센터들의 수를 n 으로 나타내고, 방사 전이율과 비방사 전이율을 각각 W_R 과 W_{NR} 으로 나타내면 n 의 시간 변화율은 다음과 같다.

$$\frac{dn}{dt} = -(W_R + W_{NR})n \quad (2.6)$$

식 2.6의 해는 아래 식으로 주어진다.

$$n(t) = n_0 \exp[-(W_R + W_{NR})t] \quad (2.7)$$

여기서 n_0 는 $t=0$ 에서의 값이다. 식 2.7에서 수명시간은

$$\tau = (W_R + W_{NR})^{-1} \quad (2.8)$$

으로 주어진다.



2-4. 에너지 전달(Energy transfer)^[7]

이온들 사이의 상호작용에 의해서 에너지 전달이 가능하다. 에너지를 흡수하여 넘겨주는 쪽을 donor, 받아서 방사 전이로 방출하는 쪽을 acceptor라고 하며 기호로 D와 A를 사용한다. 이들의 에너지 전달을 식으로 표현하면 $D^*+A \rightarrow D+A^*$ 이다. 여기서 위첨자 *는 여기상태를 나타낸다. 이를 그림 5로 나타내었다.



그림 5. D와 A사이의 에너지 전달

에너지 전달은 두 조건이 만족되어야 가능하다. 여기상태와 바닥상태의 에너지 차이가 D와 A에서 같아야 하고(공명조건), 두 이온 사이에 적당한 상호작용이 존재하여야 한다. 그 상호작용으로는 교환 상호작용, 전기적 다중극자 상호작용, 자기적 다중극자 상호작용이 있다. 공명조건은 D의 방출과 A의 흡수 스펙트럼의 겹침에 의해서 검증될 수 있다.

D와 A가 다른 이온일 경우의 에너지 전달율은 Förster와 Dexter에 의해 식 2.9로 계산되었다.

$$P_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle D, A^* | H_{DA} | D^*, A \rangle|^2 \cdot \int g_D(E) \cdot g_A(E) dE \quad (2.9)$$

식 2.9에서 행렬요소는 초기상태 $|S^*, A\rangle$ 와 마지막 상태 $|S, A^*\rangle$ 의 상호작용(H_{SA} 는 상호작용 해밀토니안)을 말하고, 적분은 정규화된 광학적 선모양 함수 $g_x(E)$ 의 스펙트럼 겹침을 말한다.

에너지 전달율의 거리 의존성은 상호작용의 유형에 따라 다르다. 전기 다중극자 상호작용의 거리 의존성은 R^{-n} (n 은 전기쌍극자-전기쌍극자 상호작용에서 6, 전기 쌍극자-전기 다중극자 상호작용 8, ...)으로 주어진다. 높은 에너지 전달율은 큰 공명과 상호작용이 요구된다. 에너지 전달에 대해 임계거리 R_c 를 에너지 전달율과 방사전이율이 같아지는 거리로 정의한다. D 와 A 사이의 거리가 임계거리보다 작으면 에너지 전달이 주로 일어나고 더 크면 D 에서의 방사 전이가 주로 일어난다. 만약 D 와 A 에서의 광학적 전이가 허용된 전이이고 큰 스펙트럼 겹침이 있다면 임계거리는 약 30 Å 정도이다. 반면에 이들 전이가 금지된 전이이면 에너지 전달을 위해서 교환상호 작용이 필요하고 그 임계거리는 5~8 Å이다.

동일한 형광 센터들 사이에 에너지 전달은 이와 다르다. 만약 두 개의 동일한 형광 센터들 사이에 에너지 전달이 한 단계에서 끝나지 않는다면 여기에너지는 흡수된 장소에서 멀리 떨어진 장소까지 도달될 수 있다. 이를 에너지 이동(energy migration)이라고 한다.

2-5. YVO₄ 결정의 구조

YVO₄는 지르콘의 D_{4h}¹⁹의 구조를 갖는다.^[12] 이 구조는 tetragonal이며 c/a 비는 0.883 (a=b=0.712 nm , c=0.629 nm)이고^[13] 광학적으로 활성이 아니다. 결정의 전체 구조는 그림 6으로 나타낼 수 있는데 원시격자는 굵은 선으로 표시되어 있으며 두 개의 분자들을 포함한다.^[14] YVO₄:Eu³⁺에서 Eu³⁺는 Y³⁺ 이온의 자리에 들어가며 그곳은 D_{2d} 대칭성을 갖는다.^[15] 그림 7은 YVO₄ 결정의 원시격자를 확대해서 그린 것이다. 격자를 이루는 각 이온에 원시 격자에 속하는 부분을 음영으로 칠했다. 이트륨 원자는 빈 원으로 나타냈고 VO₄³⁻은 사면체구조를 가진다.



그림 6. YVO₄의 결정 구조, 원시 격자가 짙은 선으로 표시되었다.^[14]

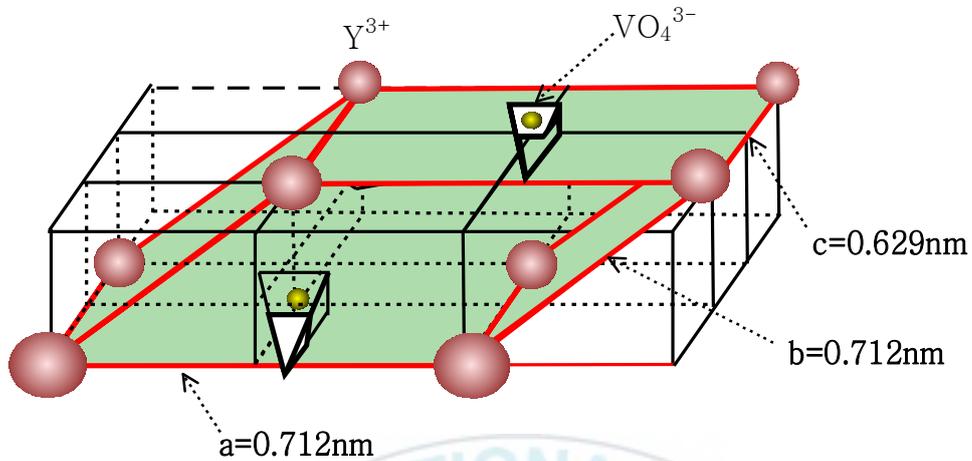


그림 7. YVO₄ 의 원시격자. 원시격자는 두 개의 YVO₄ 분자를 포함한다.

2-6. 란탄족 원소의 분광학적 특성^[16]

란탄족 원소들은 원소주기율표상에서 제3족 A 에 속하며, 57번부터 71번 까지 15종 원소들의 총칭이다. 1970년대까지도 희토류 원소들이라고 알려졌던 것으로서 원소들의 활용은 1950년부터 시작하여 급격히 신장되었다. 란탄족 원소들은 원자번호의 증가에 따라 4f 궤도에 전자들이 규칙적으로 차들어 가는 것이 아니고, $4f^{n-1}5s^25p^65d^1$ 와 $4f^n5s^25p^6$ 두 가지 전자구조를 형성한다. 란탄족 이온들은 불완전하게 채워진 4f shell 에 의해서 그 특성이 결정된다. 4f 궤도는 이온의 내부에 자리잡고 있고 채워진 바깥 전자각인 $5s^2$ 와 $5p^6$ 에 의해 주위로부터 잘 차폐되어 있다. 따라서 $4f^n$ 배열로 된 내부 준위들 사이의 광학적인 준위는 외부 결정장의 영향을 적게 받는

다. 이는 란탄족 원소들의 $4f^n$ 준위와 관련되는 스펙트럼의 피크들을 매우 날카롭게 한다. 그들의 광학적 흡수전이는 우기성-선택률에 의해서 강하게 금지되어 있어 실제로 매우 약한데 흔히 허용된 전이의 10^{-6} 정도이다. 우기성 선택률은 적당한 대칭 진동을 가지는 전자전이의 조합과 d 파동함수 안으로 반대 우기성 파동함수의 작은 양이 섞임으로서 완화되어진다.

그림 8은 란탄족 3가 이온들의 $4f^n$ 배열로부터 방출되는 복사선을 n의 함수로 정리한 것이다.^[17] 그림에서 주어진 각 막대기는 원자의 전자에너지 상태를 나타내고, 막대기의 폭은 결정장 분리의 등급에 대한 차수를 나타낸다. 막대기의 오른쪽 기호는 Russell -Saunders term 기호로 표시되어 있다. Ln(III) 이온은 혼합물중에서 화학적으로 속박되어 있다. 만약 이온이 임의의 상호작용으로부터 완전히 고립되어 있다면 전자배열의 축퇴는 다음 식으로 주어진다. $(5l+2)!/[N!(4l+2-N)!]$ 여기서 l은 각각의 전자각 모멘트와 관련된 양자수(f 전자에서는 l = 3)이고, N은 subshell에서의 전자 수이다. 결정, 유리, 용액중의 Ln(III)이온은 결정장 또는 리간드장 효과로부터 생기는 전기장의 영향에 의하여 자유이온의 구형 대칭이 파괴되며, 따라서 각각의 분광학적 준위가 분리된다. 고체에서 선택률은 절대적인 규칙으로 고려되지는 않는다. 광학적 흡수 전이는 우기성 선택률에 의해서 강하게 금지되어 있다. 우기성 선택률 완화에서 진동의 영향은 매우 약하다. 더 중요한 것은 희토류 이온이 반전대칭이 없는 결정학적인 위치를 소유할 때 표현되어지는 결정장의 홀수 성분이다. 이들 홀수 성분들은 4f 파동함수 내에서 5d와 같은 반대 우기성 파동함수의 작은 양을 섞는다. 이러한 방법에서 내부 배열 $4f^n$ 중의 원래 금지되어있던 4f-4f 전이는 적어도 허락되어진 4f-5d 전이로부터 약간의 전이확률을 획득한다.^[18]

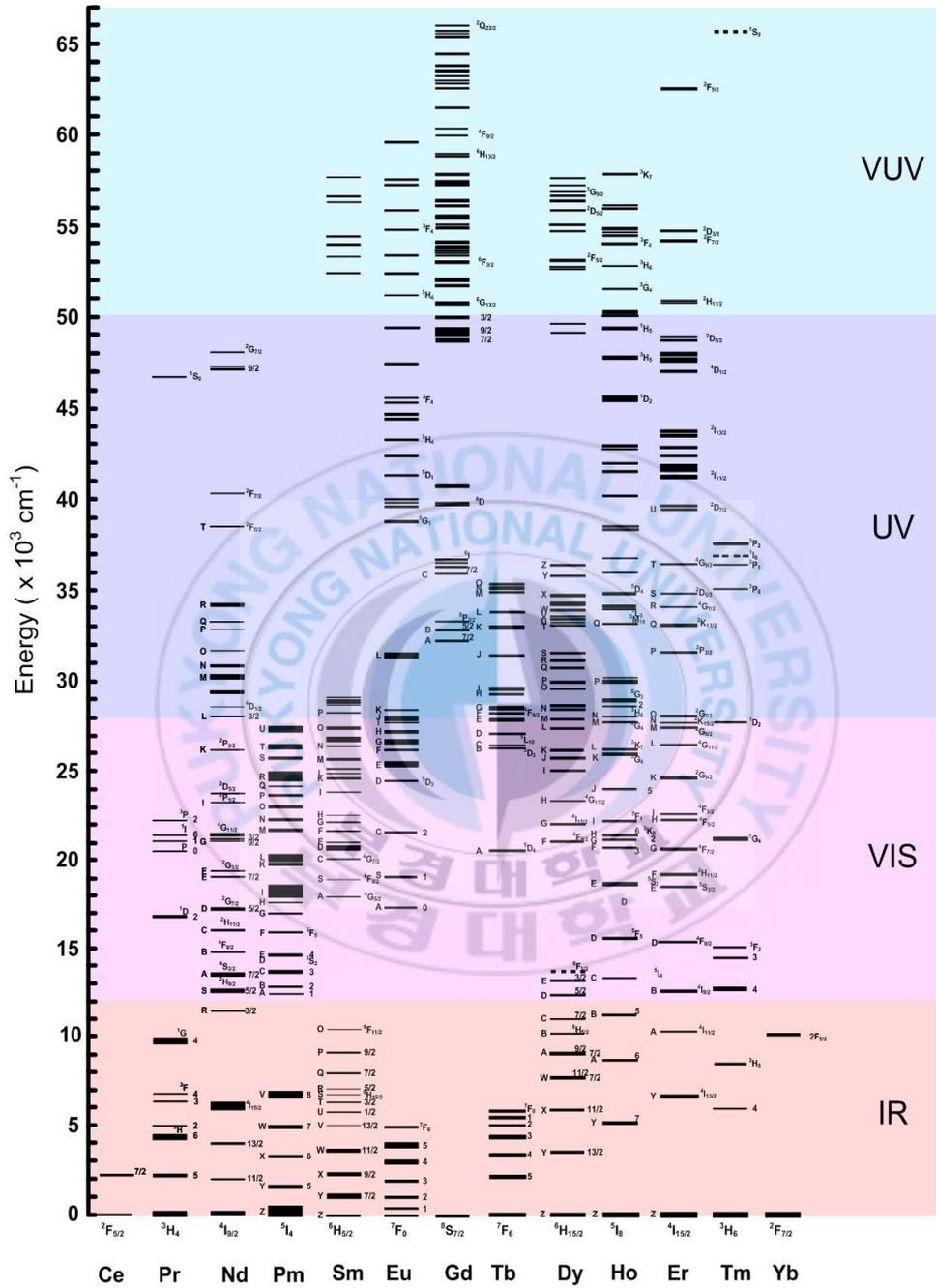


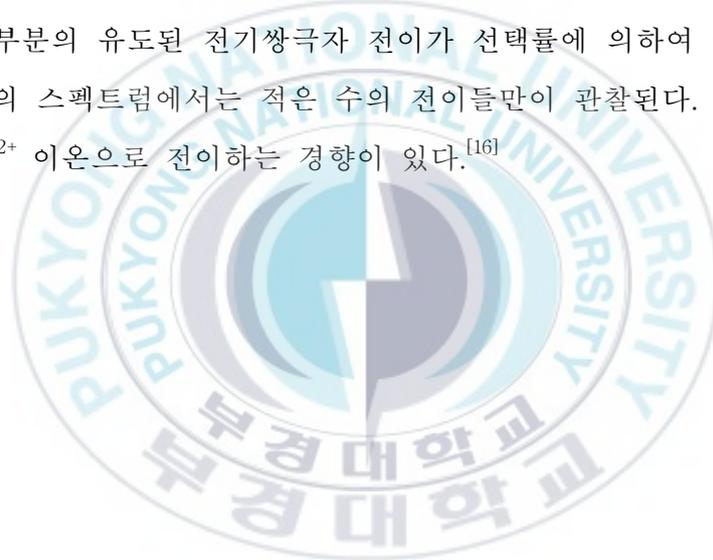
그림 8. 3가 란탄족 이온의 4fⁿ 배열 에너지 준위

2-7. Eu^{3+} 이온의 분광학적인 특성^[16]

$J = 0$ 준위에 있어서 ${}^7\text{F}_0$ 와 ${}^5\text{D}_0$ 는 비축퇴 되어 있다. 그러므로 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이에서 피크의 수는 호스트 물체의 사이트 수를 의미한다. ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이는 Judd-Ofelt 이론에 의하면 활성제 이온 자리의 결정장 대칭성에 매우 민감하다. 만약 Eu^{3+} 가 반전대칭의 자리에 있으면 이 전이는 $4f^n-4f^n$ 전이로서 전기쌍극자 전이에 대해 우기성 선택률의 적용을 받아 엄격하게 금지된다. 다만 아주 약한 자기쌍극자 전이 또는 진동 전기쌍극자 전이로서만 존재할 수 있으며, 이 때는 자기쌍극자 전이 선택률($\Delta J=0, \pm 1$ 에서 허용, 단 J 가 $0 \rightarrow 0$ 전이는 금지)의 지배를 받는다. 그러나 만약 Eu^{3+} 이온이 반전대칭 없는 자리에 있다면 결정장의 uneven 성분들 때문에 $4f^n$ 배치의 레벨들 속에 반대되는 parity를 가진 상태들이 혼합될 수 있다. 그러면 전기쌍극자 전이는 더 이상 엄밀하게 금지되지 않고 약한 선으로 나타날 수 있다. 이것이 이른바 forced electric-dipole transition 이다 (Judd-Ofelt 이론).^[19] $\Delta J=0, \pm 2$ 로의 전이는 이 효과에 매우 민감하다. 점대칭의 작은 변형에도 그 전이들은 크게 나타날 수 있다. ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이들은 다음과 같이 분류 할 수 있다.

- 1) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이는 자기쌍극자 방출이며 forced electric dipole 방출 보다 약하다.
- 2) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이는 예민한 forced electric dipole 방출이다. 실제로 가장 세다.
- 3) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{4,6}$ 전이는 약한 forced electric dipole 방출이다.

$J \neq 0$ 인 7F_J 와 5D_J 준위들은 잘 분리되나 분리된 결정장 준위들 사이의 중첩은 없다. 그러므로 스펙트럼 분석이 간단하여진다. $J = 1$ 준위는 cubic 결정장에서 분리되지 않으나 3중 축퇴는 유지된다. Hexagonal, trigonal 또는 tetragonal 결정장에서 2개 준위로 분리된다. Orthorhombic, monoclinic 또는 trigonal의 결정장에서 모든 결정장 축퇴를 제거하고 3개 준위에 대응하는 형광이 관찰된다. Orthorhombic 보다 더 낮은 대칭들에 대하여 모든 결정장의 분리가 이미 제거되었다. 그러므로 결정장 분리가 관찰되지 않을 것이다. $2500 \sim 40000 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 많은 수의 결정장 준위들이 계산되어지나 대부분의 유도된 전기쌍극자 전이가 선택률에 의하여 금지되기 때문에 실제의 스펙트럼에서는 적은 수의 전이들만이 관찰된다. 그밖에 Eu^{3+} 이온은 Eu^{2+} 이온으로 전이하는 경향이 있다.^[16]



3. 실험

3-1. 시료제작

Al_2O_3 기판위에 성장된 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0.05 mole %) 박막은 다음과 같이 만들어졌다. $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 분말 형광체를 만들기 위해서 모체의 구성 물질로 Y_2O_3 (Aldrich, 99.99 %)와 V_2O_5 (98.9 %, Aldrich)를 사용하였고, 활성제로서 Eu_2O_3 (99.9 %, Aldrich)를 사용하였다. 활성제로 첨가된 Eu^{3+} 이온의 함유량은 5 mole %로 고정하였다. 칭량된 시료들을 지르코니아 볼을 넣은 공기에 함께 넣어 위성 볼밀기로 50 분간 혼합, 10 분간 정지를 10 회 반복하였다. 이렇게 혼합된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 전기로 안에서 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4 시간 (승온 속도: $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 유지시켰다. $950\text{ }^\circ\text{C}$ 처리가 끝난 분말을 다시 위성 볼밀기에서 50분간 분쇄한 다음, 직경 1 inch 금형틀에 10 g씩 담아서 $100\text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하여 세라믹 타겟을 만들었다. 만들어진 세라믹 타겟을 다시 알루미늄 도가니에 담아 전기로 안에서 승온 속도를 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4 시간 동안 유지시켰다.

위에서 합성한 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 분말로 만든 세라믹을 PLD용 타겟으로 사용하기 위해서 직경 20 mm, 두께 약 2.5 mm 크기로 연마하여 본 연구에 필요로 하는 다수의 타겟들을 제작하였다. $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막을 증착하기 위해 Al_2O_3 (0001)기판을 준비하였다. $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (200)면과 Al_2O_3 (0001)면의 격자 부정합(lattice mismatch)은 각각 9.82 %, 9.96 % 이다. Al_2O_3 (0001) 기판은 다이아몬드 절단기로 10 mm × 10 mm의 크기로 잘라서 사용하였

으며, 기판 표면에 흡착된 유기물이나 무기물과 같은 오염 물질을 제거하기 위해 초음파 세척기를 75 °C의 온도로 유지하며, 증류수, 에탄올, isopropanol 순으로 각각 5 분 동안 초음파 세척을 하고 고압 질소 가스를 사용하여 건조하였다. 준비된 세라믹 표적을 이용하여 248 nm의 파장을 갖는 KrF 엑시머 레이저를 사용하여 PLD 방법으로 박막을 제작하였다. 타겟과 기판 사이 거리는 약 35 mm로 유지하였고, 레이저 fluence 는 220 mJ/cm²이다. 박막 증착을 하기 전에 10 분 동안은 예비 표면 박리를 하여 타겟의 표면에 존재하는 오염물질을 제거한 후 셔터를 열어 레이저 주파수를 1 Hz로 박막을 10 분 동안 증착시킨 다음 5 Hz로 40 분간 증착하였다. 기판 온도는 500 °C, 산소 분압은 400 mTorr로 유지하였다.

3-2. 분광학 실험

3-2-1. 분광학 실험장치

YVO₄:Eu³⁺ 박막의 형광특성을 레이저 여기 분광법으로 조사하였다. 그림 9 에서 레이저 분광학 실험 장치를 나타내었다. 레이저 광원으로는 Nd:YAG (Spectron Laser System, model: SL800)의 266 nm 펄스 레이저를 여기 광원으로 사용하였다. 시료는 저온용 접착제를 사용하여 시료 홀더(holder)에 부착하였다. 레이저 여기에 의해 시료에서 발생하는 형광은 모노크로미터(Acton Research Corporation, model: SpectraPro-750)의 입력 슬릿으로 집광되어 분산되었다. 분산된 형광은 PMT에서 전기신호로 증폭되고 오실로스코프(LeCroy 9310)에 연결하여 측정하였다. 시료의 온도는

온도 제어기(Lakeshore 330)를 사용하여 조절하였다. 시료를 여기 하는 레이저의 펄스 에너지는 약 30 mJ, 주기는 10 Hz, 펄스의 시간 폭은 6 ns였다. 레이저 여기 분광법을 사용하여 시료의 방출 스펙트럼 (integrated emission spectrum), 수명시간, 시간분해 방출 스펙트럼을 측정하고 필요에 따라 온도를 저온에서 상온까지 조절하면서 측정하였다. 저온으로 온도를 내리기 위하여 cryostat 내부의 공기압력을 진공 펌프로 10^{-3} torr 정도로 줄이고 저온장치를 사용하여 온도를 내리면서 200 K 가 되면 cryostat 진공 밸브를 잠그고, 진공 펌프 작동을 중지시킨다. 그리고 목표 온도가 될 때까지 기다린 후 안정한 상태가 되면 측정을 시작한다.

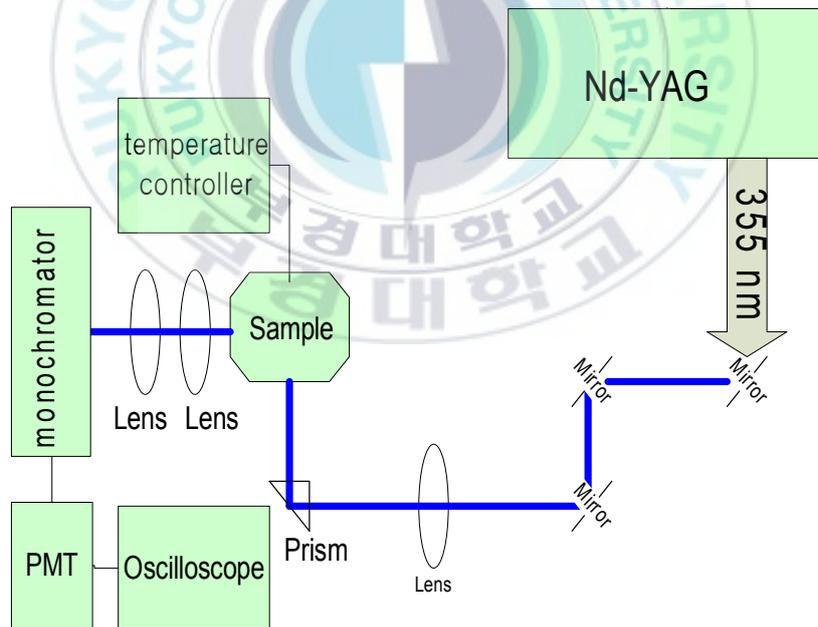


그림 9. 분광 실험 장치

3-2-2. 방출 스펙트럼 및 수명시간 측정

시료에서 발생하는 형광을 렌즈를 이용하여 집광하고 모노크로미터 입력 슬릿으로 입사하였다. 방출 스펙트럼은 모노크로미터 내의 grating을 연속적으로 회전시켜 파장에 따른 형광세기를 측정하였다. 슬릿은 주로 200 μm 로 (200 μm 의 해상도는 570 nm에서 0.22 nm)로 고정을 하였고 형광신호의 세기에 따라 변화시켰다. 오실로스코프로 들어온 신호는 레이저 pulse 가 시료에 쏘여진 ($t=0$) 후 특정 시간에서 신호를 측정하였는데 측정 목적에 따라 수백 ns에서 수백 μs 까지 변화 시켰다. 모노크로미터의 파장이동은 0.05 nm/min 로 하여 정밀한 측정이 가능하도록 하였다.

수명시간을 측정할 때는 원하는 파장을 모노크로미터로 분산하여 오실로스코프로 측정 하였다. 이때 오실로스코프의 단자 저항은 수명시간이 수 μs 이하인 경우는 50 Ω 을 사용하였고 그 외는 600 Ω 을 사용하였다. 시간 분해 방출 스펙트럼은 수명시간이 μs 보다 짧은 경우는 50 Ω 단자저항을 사용하였고 이보다 긴 경우는 600 Ω 을 사용하였다. 전기적 배경 신호 (background)는 먼저 수명시간을 측정한 후, 모노크로미터의 신호 입력 부 슬릿을 닫고 전기적 배경 신호를 측정한 후 보정하였다. 측정신호에서 전기적 배경 신호를 빼주어, 수명시간을 측정한다.

4. 결과 및 해석

4-1. $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 여기 및 방출 스펙트럼

그림 10은 상온에서 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 620 nm 방출에 대해 측정된 여기스펙트럼과 280 nm로 여기한 후 측정된 방출스펙트럼이다. 그림 10의 여기스펙트럼에서 350 nm 이하의 파장에서 흡수가 시작됨을 알 수 있다.

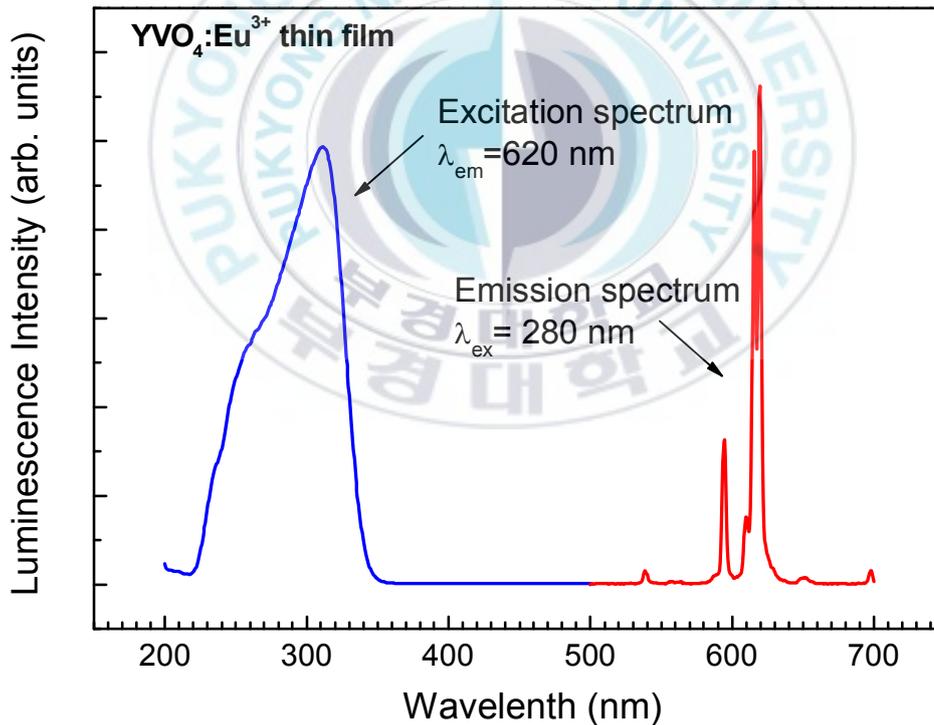


그림 10. $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 여기스펙트럼($\lambda_{\text{em}}=620\text{nm}$) 및 방출스펙트럼 ($\lambda_{\text{ex}}=620\text{nm}$)

4-2. YVO₄:Eu³⁺ 박막의 방출 스펙트럼

4-2-1. YVO₄:Eu³⁺ 박막의 시간-적분 및 시간-분해 방출 스펙트럼

YVO₄:Eu³⁺ 박막 형광에 대해 시간-적분 방출 스펙트럼(그림 11) 과 시간-분해 방출 스펙트럼(그림 12)을 측정하였다. 시간-적분 방출 스펙트럼은 온도를 16 K로 유지한 상태에서 266 nm로 여기한 후 0~5 ms 동안의 방출을 적분하여 얻었다. 그리고 시간-분해 방출 스펙트럼은 온도 300 K에서 266 nm로 여기한 직후 43.5 ns, 2 μ s 그리고 40 μ s 지난 시점에서의 방출 스펙트럼을 측정하여 얻었다.

YVO₄:Eu³⁺ 박막의 시간-적분 방출 스펙트럼(그림 11)에서 호스트 방출은 관찰하기 어려웠다(일반적으로 호스트 방출은 밴드 모양임). 대신에 좁은 선들을 볼 수 있는데 이것들은 Eu³⁺의 4f⁶ 배열 에너지 준위들 사이의 전이이다. 이 전이들은 자유이온으로서 뿐만 아니라 많은 다른 호스트 내에서 광범위하게 연구되었다. 시간-적분 방출 스펙트럼의 각 피크들에 대해서 파장을 구하고 그림 8의 에너지 준위와 비교하여 각 피크들의 에너지 준위 값을 표 1과 같이 구할 수 있었다. 시간-적분 방출 스펙트럼에서 ⁵D₁ → ⁷F_J (J=1,2,3,5) 전이와 ⁵D₀ → ⁷F_J (J=1,2,4) 전이들을 확인할 수 있었다. ⁵D₀ → ⁷F_J 전이들이 ⁵D₁ → ⁷F_J 전이들에 비해 세기가 강하고 특히 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이(619.4 nm)의 방출 세기가 가장 강하다. 이 전이는 반전대칭성이 없는 결정장에서 허용되는 forced electric dipole 전이다.^[7] Eu³⁺ 자리가 반전대칭성이 있으면 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이가 아주 약하거나 사라지는 반면 반전대칭성이 없으면 아주 강하게 나타난다. 따라서 YVO₄:Eu³⁺ 박막의 시간-적분 방출 스펙트럼은 Eu³⁺ 이온이 반전대칭성이

없는 자리에 있음을 말하고 있다. YVO_4 결정내에서 Eu^{3+} 이온은 Y^{3+} 이온의 자리에 들어가는데 그 자리는 D_{2d} 대칭성을 갖고 있으며 D_{2d} 대칭성은 반전대칭성이 없음이 알려져 있다.^[13] 이러한 특징은 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 벌크와 나노 입자에 대한 연구에서도 동일하게 관찰되었다.^[2,20] 그리고 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 전이와 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{3,5}$ 전이는 전기쌍극자와 자기쌍극자에 대해 모두 금지되며 다만 결정장 유도에 의한 J 혼합 효과에 의해서만 약하게 나타나는데^[21] 우리가 사용한 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막에서는 발견되지 않았다.

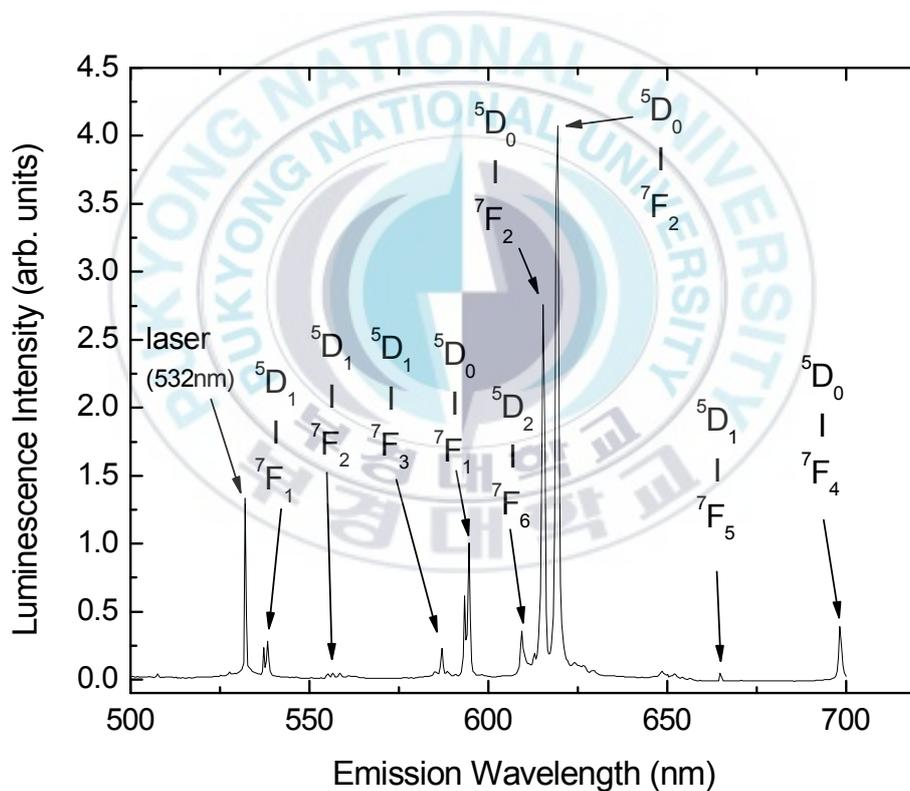


그림 11. $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 시간-적분 방출 스펙트럼, 온도 16 K 에서 266 nm 여기 후 0~1.5 ms 동안의 방출을 적분하였다

시간-분해 방출 스펙트럼(그림 12)에서 여기 후 43.5 ns의 방출 스펙트럼에서 400~650 nm에 이르는 넓은 밴드가 나타나는데 이는 VO_4^{3-} 에 의한 호스트 방출이다. 2 μs 에서는 VO_4^{3-} 방출이 약하게 존재하다가 40 μs 에서는 없어진다. 그리고 2 μs 와 40 μs 의 시간-분해 방출스펙트럼에서는 좁은 선들을 볼 수 있는데 이들은 Eu^{3+} 의 $4f^6$ 전자 배치 에너지 준위들 사이의 전이이다. 각 선들에 대하여 피크들의 파장과 해당되는 에너지 준위를 표 1과 같이 구하였다. 2 μs 에서는 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 전이와 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 전이가 주를 이루고, 40 μs 에서는 이 전이들은 사라지고 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 전이가 주를 이룬다. ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 전이는 시간-분해 및 시간-적분 방출 스펙트럼에서 관찰 할 수 없었다.

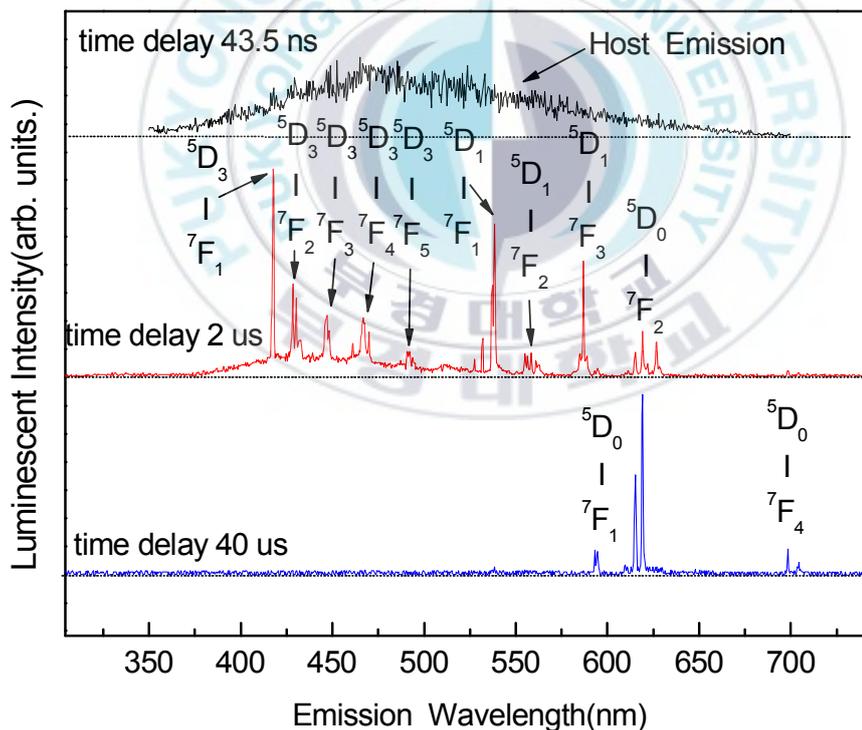


그림 12. 시간-분해 방출 스펙트럼, 온도 300 K에서 266 nm 여기 후 43.5 ns(위), 2 μs (중간), 40 μs (아래) 지난 시점의 방출스펙트럼.

표 1. $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 시간-적분 방출 스펙트럼(그림 11)과 시간-분해 방출 스펙트럼(그림 12)의 에너지 준위값. (이는 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 결정의 알려진 준위들과 비교하여 구해졌다. ○ 표시는 관찰 가능을 나타낸다.)

파장 (nm)	전이	시간-적분 방출 스펙트럼 (16 K)	시간-분해 방출 스펙트럼 (300 K)		
			43.5 ns	2 μs	40 μs
417.6	$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_1$			○	
428.4	$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_2$			○	
447.2	$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_3$			○	
466.4	$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$			○	
491.2	$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$			○	
538.4	$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	○		○	
558.4	$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	○		○	
587.0	$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$	○		○	
664.8	$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_5$	○			
594.6	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	○			○
615.4	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	○		○	○
619.4	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	○		○	○
698.4	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	○			○
밴드	호스트 방출		○	○	

4-2-2. 온도에 따른 시간-적분 방출 스펙트럼의 변화

온도를 15, 50, 100, 200, 300 K로 증가 시키면서 시간-적분 방출 스펙트럼의 변화를 관찰해 보았다. 그 결과는 그림 13과 같다. 그림 13에서 200 K까지는 선의 위치나 폭, 세기에 변화가 없다가 300 K에서 각 선의 위치는 변화 없고 다만 세기가 약간 커지고 폭이 약간 넓어짐을 볼 수 있다. 각 선들은 Eu^{3+} 의 방출이다. 방출은 두 가지 전달 경로를 통해 나타날 수 있는데 에너지를 흡수한 VO_4^{3-} 로부터 Eu^{3+} 로 직접적인 에너지 전달과 VO_4^{3-} 로부터 다른 VO_4^{3-} 를 거쳐서 Eu^{3+} 로의 에너지 전달이 있다. 후자를 흔히 에너지 이동(migration)이라고 부른다. 일반적으로 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 에서는 온도가 너무 낮지 않으면 인접한 VO_4^{3-} 사이에 에너지 전달에 의해서 먼 거리의 VO_4^{3-} 로부터 Eu^{3+} 로 에너지 이동이 일어나고 이것이 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 의 높은 quantum yield에 기여하는 것으로 알려져 있다.^[22] $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막에서 200 K까지는 VO_4^{3-} 로부터 Eu^{3+} 로 에너지 전달이 온도의 영향을 거의 받지 않지만 300 K에 이르러서 VO_4^{3-} 로부터 Eu^{3+} 로 에너지 전달이 약간 커짐을 알 수 있었다.

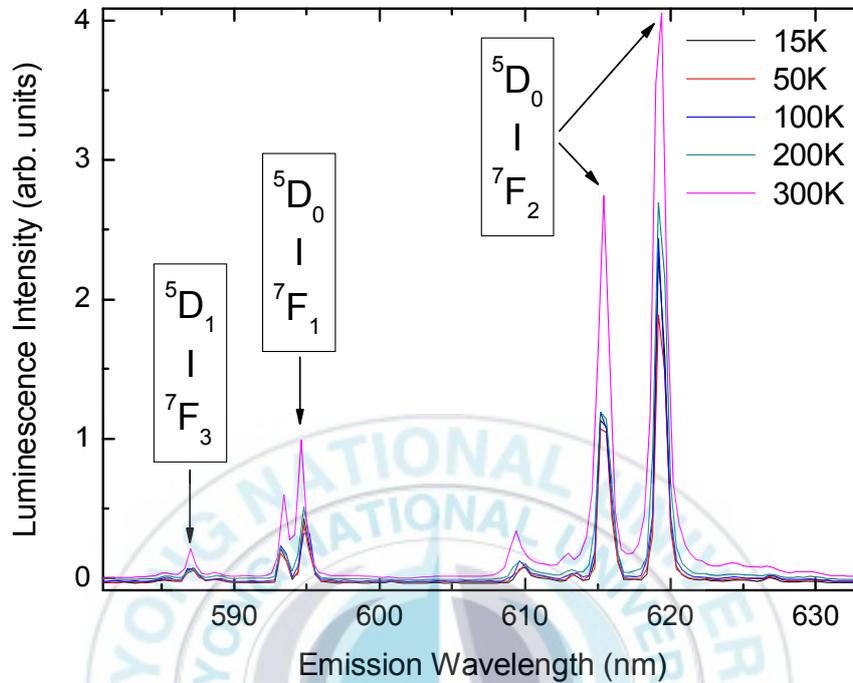


그림 13. 15~300 K에서 시간-적분 방출 스펙트럼 비교.

4-3. 17 K와 300 K에서 VO_4^{3-} 방출의 수명시간 비교

$YVO_4:Eu^{3+}$ 박막에서 VO_4^{3-} 방출의 시간 동력학 특성을 알아보았다. 이를 위해 먼저 시간-분해 방출 스펙트럼(그림 12)에서 넓은 밴드에 속하면서 동시에 Eu^{3+} 방출의 선들과 겹침이 없는 곳 즉 순수한 호스트 방출로서 400 nm를 선택했다. 이 400 nm에 대해 온도 17 K와 300 K에서 decay를 측정하여 그림 14와 15의 decay 곡선을 얻었다. 두 decay곡선에서 초기에 수명시간이 아주

짧은 성분과 이어지는 긴 성분을 볼 수 있다. 짧은 성분은 수 ns 정도의 수명 시간을 갖고 있고 17 K와 300 K에서 거의 변화가 없다.(그림 14, 15의 오른쪽 위 그래프) 그러나 긴 성분은 1차 지수함수의 피팅에 의해 수명시간이 17 K에서 $27\mu\text{s}$, 300 K에서 $0.1\mu\text{s}$ 로 온도에 따라 크게 변하였다. 실온에서 VO_4^{3-} 방출의 수명시간이 크게 감소한 이유는 열적활성화에 의한 비방사 전이와 인접한 VO_4^{3-} 이온과 Eu^{3+} 이온으로의 에너지 전달 때문이다.

Riwotzki와 Hasse의 연구에 따르면 콜로이드 속에 멀리 분산된 Eu^{3+} 가 없는 순수한 YVO_4 나노 입자에서 VO_4^{3-} 방출의 수명시간은 18 K에서 1 ms이다.^[2] 이는 낮은 온도에서 열적활성화 비방사 과정이 억제되고 입자의 분산에 의해 에너지 전달도 억제된 상태의 수명시간이다. 반면 11 K에서 YVO_4 벌크의 VO_4^{3-} 방출의 수명시간은 $326\mu\text{s}$ ^[20]로 더 짧다. 이는 YVO_4 벌크에서 VO_4^{3-} 이온끼리의 에너지 전달이 일어나기 때문이다. 실온에서 YVO_4 벌크의 VO_4^{3-} 방출의 수명시간은 $13\mu\text{s}$ ^[20]이다. 실온에서 수명시간이 작아진 이유는 주로 열적활성화 비방사 전이 때문이다. $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 벌크에서는 VO_4^{3-} 방출의 수명시간이 11 K에서 $180\sim 60\mu\text{s}$ (이온의 농도가 짙을수록 작아짐), 실온에서는 $10\sim$ 수 μs 의 값을 가진다.^[20] $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 벌크의 수명시간이 순수한 YVO_4 벌크의 수명시간 보다 더 짧은 이유는 Eu^{3+} 로의 에너지 전달이 추가되기 때문이다. $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막에서는 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 벌크에서 보다 VO_4^{3-} 방출의 수명시간이 더 짧다(17 K에서 $27\mu\text{s}$, 300 K에서 $0.1\mu\text{s}$ 임). 박막에서 VO_4^{3-} 방출의 수명시간이 벌크에서 보다 더 짧아지는 이유는 명확치 않으며, 다만 추가적인 decay 과정이 있음을 짐작케 한다. 그리고 decay 곡선의 초기에 나타난 짧은 수명시간을 가진 성분(수 ns)은 그 원인이 명확치 않으며 순수한 YVO_4 나노 입자의 VO_4^{3-} 방출에서도 관찰되었다.^[2]

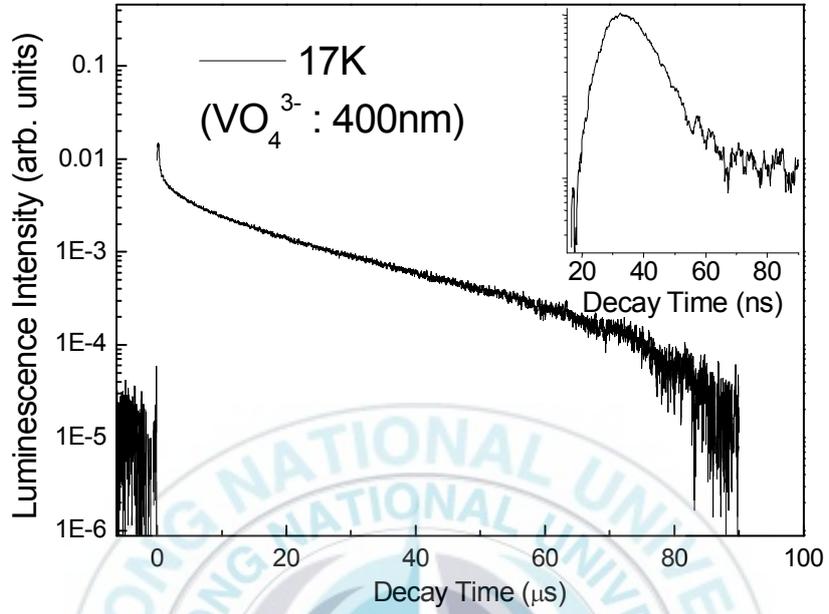


그림 14. 온도 17 K에서 VO_4^{3-} 방출(400 nm)의 decay.

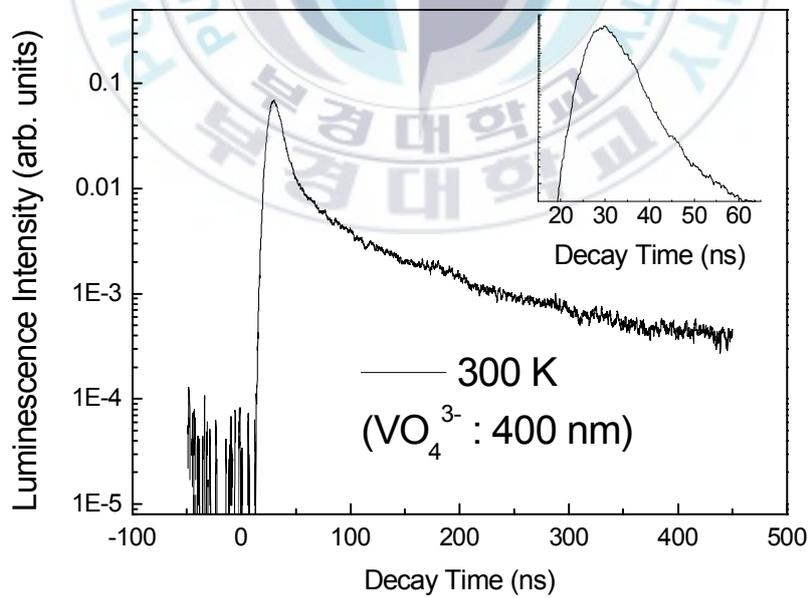


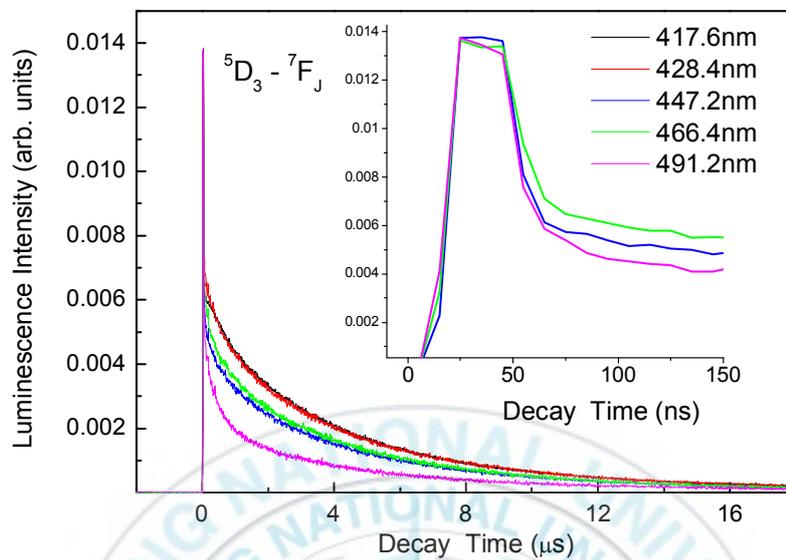
그림 15. 온도 300 K에서 VO_4^{3-} 방출(400 nm)의 decay

4-4. 저온에서 Eu^{3+} 의 ${}^5\text{D}_J \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 방출들의 시간 거동

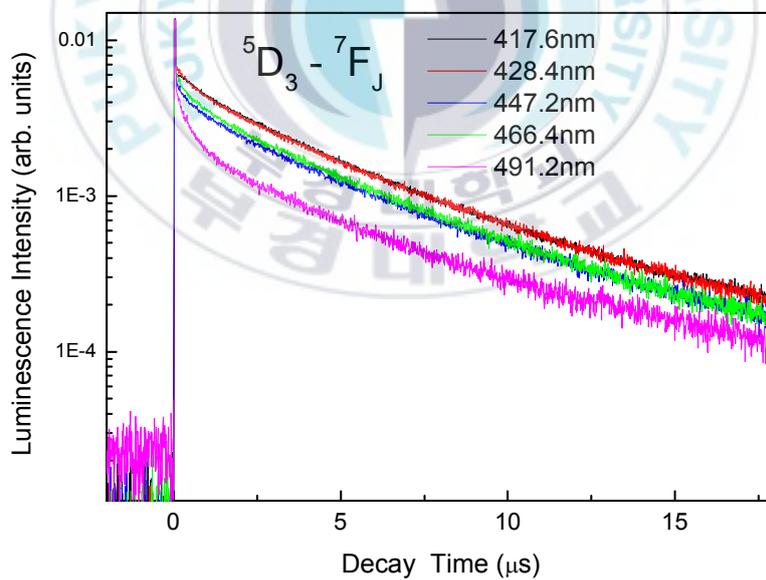
$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막에서 Eu^{3+} 방출들의 시간 거동을 알아보기 위해 시간-분해 방출스펙트럼에서 확인된 피크들에 대해 decay를 측정하였다. 온도는 16 K로 유지하였다. 그 결과 그림 16(a)~18(a)의 decay 곡선을 얻었고 여기에 로그를 취하여 그림 16(b)~18(b)를 얻었다. 그림 16(b)~18(b)에서 같은 준위에서의 방출들은 비슷한 수명시간을 가짐을 볼 수 있다.

먼저 그림 16의 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 방출의 decay 곡선을 살펴본다. ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 방출의 decay 곡선은 앞부분에 상승(rising)이 관찰되지 않는다. 어떤 준위에서의 상승은 더 높은 준위로부터의 비방사 전이에 의해서 나타난다. 따라서 ${}^5\text{D}_3$ 준위는 더 높은 준위로부터 비방사 전이가 아예 없거나 있어도 상승시간이 너무 짧아서 측정 못할 가능성도 있다. 만약 비방사 전이에 의한 상승시간이 너무 짧은 경우라면 ${}^5\text{D}_3$ 준위와 바로 위 준위 사이의 에너지 차는 상당히 작다고 말할 수 있다. Eu^{3+} 의 에너지 준위체계는 약한 결합 체계로서 에너지 준위들 사이의 비방사 전이는 multi-phonon 과정에 의한 비방사 전이로서 비방사 전이율은 에너지 차가 작을수록 크다. 그림 8의 에너지 준위도에서 이런 작은 에너지차를 확인할 수 있다.

그리고 그림 16 (a)에서 상승 초기의 0~60 ns에 아주 짧은 성분이 있는데 이는 VO_4^{3-} 에 의한 호스트 방출의 짧은 성분과 비슷하다. 따라서 호스트 방출에 의한 교란 성분으로 추정된다. 시간-분해 방출 스펙트럼(그림 12)에서 VO_4^{3-} 방출의 밴드와 Eu^{3+} 방출의 선들이 겹치므로 Eu^{3+} 방출의 decay에 VO_4^{3-} 방출의 교란이 나타날 수 있다.



(a)

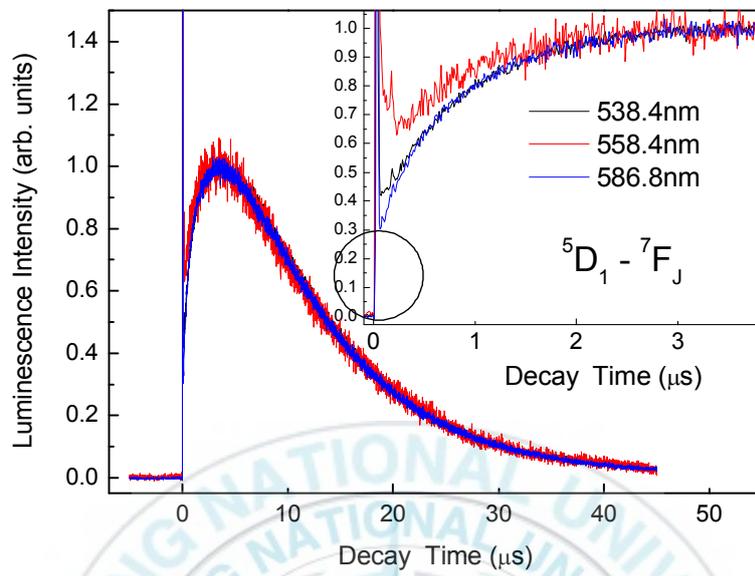


(b)

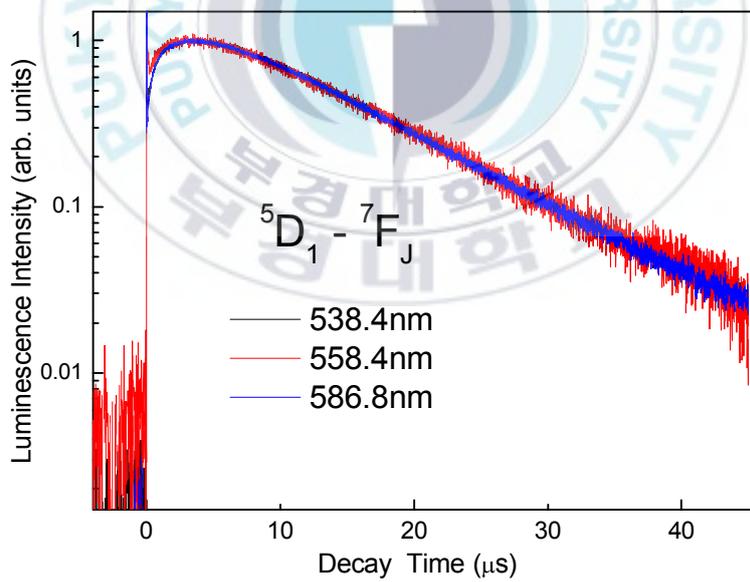
그림 16. (a) ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ 방출의 decay(여기 266nm, 온도 16 K), (b) 로그 변환.

그림 4117의 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ 전이의 decay 곡선에서 초기에 상승이 관찰된다. 상승이 있음은 더 높은 준위들(예를 들면 ${}^5D_2, {}^5D_3$ 등)로부터의 multi-phonon 비방사 전이에 의한 5D_1 준위의 feeding이 일어남을 알려준다. 그런데 상승이 0에서 시작되지 않고 어떤 초기값을 갖고 시작됨을 관찰할 수 있다. 이것은 비방사 전이에 의한 상승보다 훨씬 빠른 과정에 의한 수직적 상승이 있음을 의미한다. 그 원인으로서 VO_4^{3-} 로부터 5D_1 준위로의 직접적인 에너지 전달을 들 수 있다. 따라서 5D_1 준위에서의 방출은 두 가지 과정으로 나눌 수 있는데 하나는 더 높은 준위들의 에너지 전달 후 multi-phonon 비방사 전이를 거쳐서 5D_1 준위에서 일어나는 방출과 또 다른 하나는 5D_1 준위로의 직접적인 에너지 전달 후 바로 일어나는 방출이다. 전자는 상승이 관찰되는 반면 후자는 상승이 너무 빨라서 관찰되지 않는다. 상승 초기값의 크기는 5D_1 준위로 직접적인 에너지 전달에 의해 나타나는 방출의 세기를 상대적으로 비교해 볼 수 있는 척도가 된다.

여기서도 0~60 ns 사이에 빠른 성분이 보이는데 VO_4^{3-} 방출에 의한 교환 성분이다.



(a)

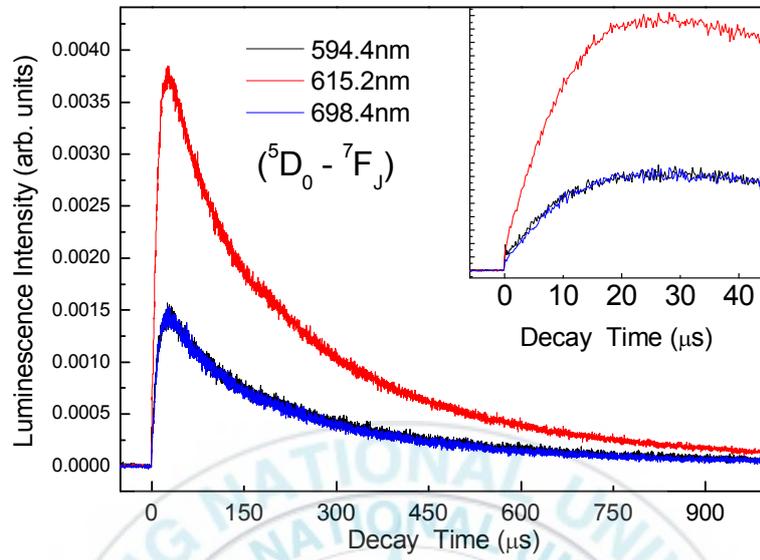


(b)

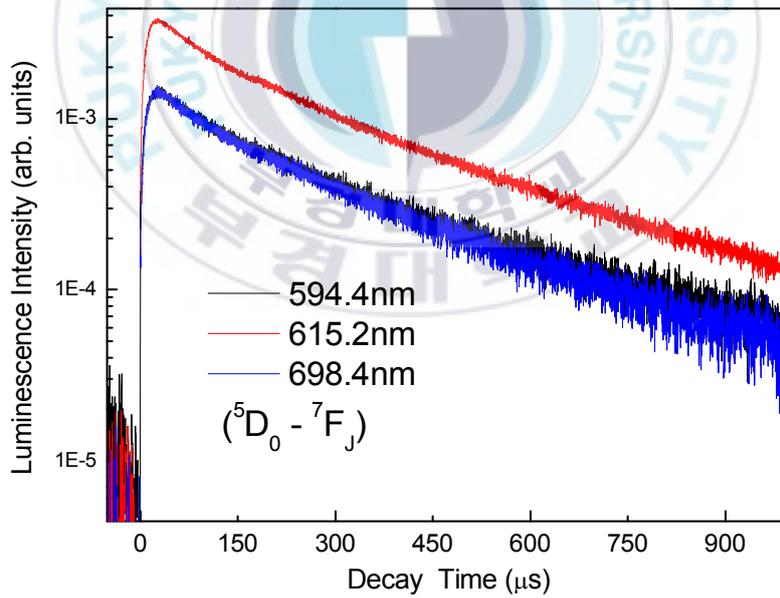
그림 17. (a) ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ 방출 decay (여기 266nm, 온도 16 K, 정규화 됨),
(b) 로그 변환.

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 전이들의 decay 곡선(그림 18)에서도 상승이 관찰된다. 이는 더 높은 준위들(5D_1 , 5D_2 , 5D_3 등)로부터의 multi-phonon 비방사 전이에 의한 feeding 때문이다. 여기서도 상승이 0에서 시작되지 않고 VO_4^{3-} 로부터 5D_0 준위로의 직접적인 에너지 전달에 의해 약간의 초기값을 가진 상태에서 시작된다. 상승의 최대값에 비해 초기값은 매우 작으며 이는 직접적인 에너지 전달에 의한 방출이 비방사 전이를 거치는 방출 보다 훨씬 작음을 시사한다. 5D_1 과 5D_0 의 상승의 초기값을 비교해 보면 5D_1 이 상대적으로 더 크다. 이는 5D_1 이 5D_0 보다 VO_4^{3-} 로부터 직접 에너지를 전달 받는 비중이 더 크음을 말해준다. 이것은 시간-분해 방출 스펙트럼(그림 12)에서 VO_4^{3-} 의 방출 밴드와 Eu^{3+} 의 방출 선의 겹침 상태에서부터 설명 가능하다. 5D_1 준위에서의 방출 선들은 밴드의 중앙 부분에서 겹침이 있고 5D_0 준위에서의 방출 선들은 밴드의 끝부분에서 겹침이 있다. 서로 다른 이온들간 에너지 전달은 donor 쪽의 방출 스펙트럼과 acceptor 쪽의 흡수 스펙트럼 겹침이 클수록 식 2.9에 의해서 더 크다. 따라서 VO_4^{3-} 로부터 5D_1 준위로의 에너지 전달은 VO_4^{3-} 로부터 5D_0 준위로의 에너지 전달보다 더 크게 일어난다.

그리고 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 전이들에서는 VO_4^{3-} 방출의 교란에 의한 빠른 방출이 거의 관찰되지 않는다. 그 이유는 VO_4^{3-} 방출 밴드와 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 방출의 겹침이 밴드의 끝부분에서 아주 약하게 일어나므로 VO_4^{3-} 방출의 교란은 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 전이에 거의 영향을 미치지 못하기 때문이다.



(a)



(b)

그림 18. (a) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 방출의 decay(여기 266nm, 온도 16K), (b) 로그 변환.

위의 결과들을 바탕으로 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막에서의 에너지 준위 체계와 에너지 전달 및 비방사 전이를 그림 19로 그렸다. 여기서 ①은 VO_4^{3-} 가 에너지를 흡수하여 여기 되는 단계이며 여기 파장은 266 nm이다. VO_4^{3-} 의 에너지 준위는 강한 결합 체계를 가지므로 흡수와 방출이 밴드를 이룬다. ②는 여기된 VO_4^{3-} 의 이완 과정이다. 이것은 원자핵이 새로운 전자에너지 상태에 맞추어 재배치되는 과정이다. ③은 VO_4^{3-} 에서 방사전이에 의해 방출이 일어나는 과정이며, ④는 일부의 에너지가 Eu^{3+} 로 전달되는 과정이다. 에너지 전달은 공명에 의해 일어나므로 방출과 흡수 사이에 스펙트럼 겹침이 있어야 한다. 에너지를 받은 Eu^{3+} 에서는 multi-phonon 비방사 전이 ⑤에 의해 아래 준위로의 feeding이 일어나고 동시에 방사전이 ⑥가 일어난다.

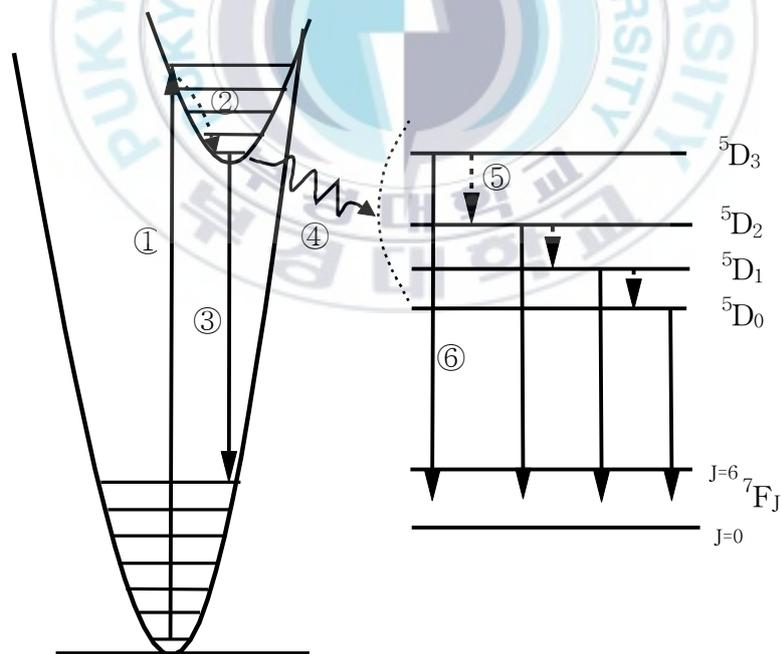


그림 19. $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 에너지 준위도(↓ 방사 전이, ↓ 비방사 전이, ~ 에너지 전달).

4-5. 온도 16, 200, 300 K에서 Eu^{3+} 방출의 시간거동

$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막에서 Eu^{3+} 방출의 온도에 따른 시간 거동을 알아본다. 이를 위해서 온도를 16, 200, 300 K로 변화시키면서 시간-분해 방출 스펙트럼에서 확인된 각 피크들에 대해 decay를 측정하였다. 동일한 준위에서의 방출은 decay 곡선이 비슷한 경향을 보였다. 따라서 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이에 대해서는 417.6 nm 방출의 decay, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이에 대해서는 558.4 nm 방출의 decay 그리고 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이에 대해서는 615.2 nm 방출의 decay를 각각 대표로 제시한다. 그림 20, 21, 22는 각 전이들의 decay 곡선을 나타낸다. 이들 decay 곡선에 대해 1차 지수함수 피팅으로 수명시간과 상승시간을 구해보았다.

${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이(558.4 nm)의 상승시간은 16 K에서 0.78 μs , 200 K에서 0.72 μs , 300 K에서 0.44 μs 이다. 그리고 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이(615.2 nm)의 상승시간은 16 K에서 8.5 μs , 200 K에서 6.6 μs , 300 K에서 6.1 μs 이다. 수명시간은 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이(417.6 nm)의 경우 16 K에서 4.4 μs , 200 K에서 2.5 μs , 300 K에서 2.2 μs 이다. ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이(558.4 nm)의 수명시간은 16 K에서 10.6 μs , 200 K에서 8.1 μs , 300 K에서 7.5 μs 이다. ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이(615.2 nm)의 수명시간은 16 K에서 262 μs , 200 K에서 291 μs , 300 K에서 387 μs 이다. 이를 정리하여 표 2와 표 3을 얻었다.

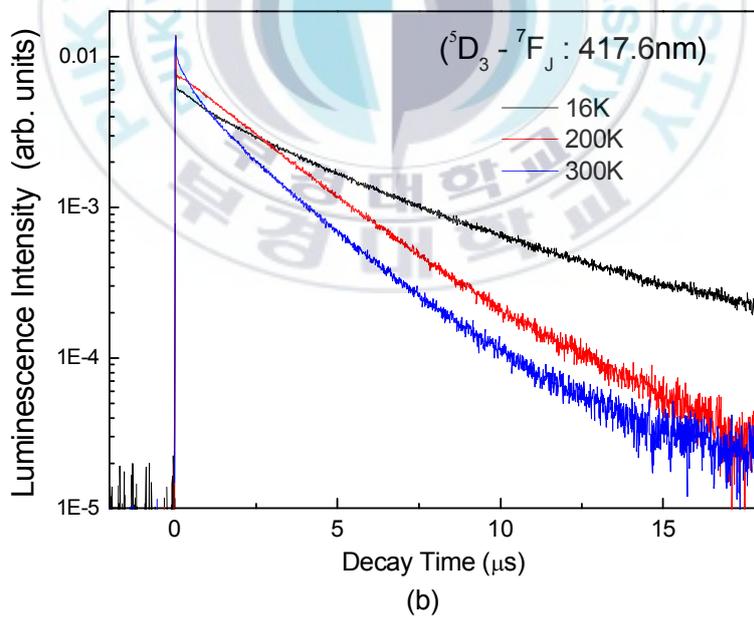
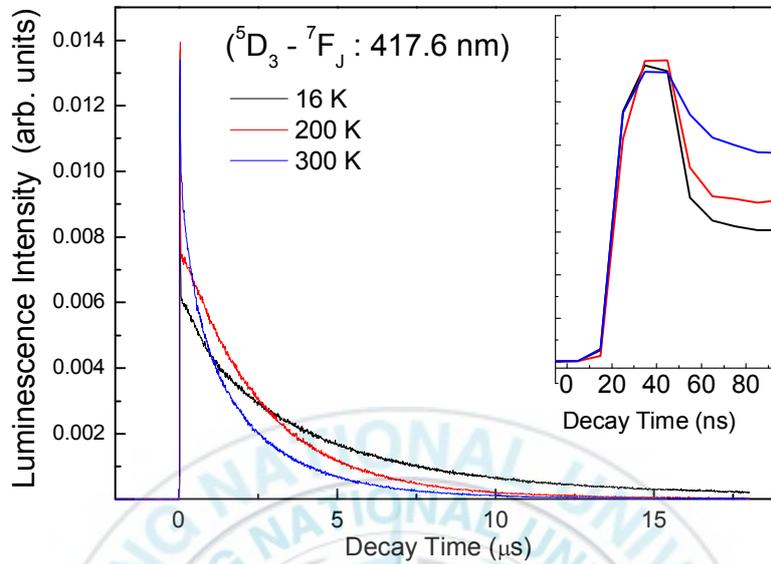


그림 20. (a) 16, 200, 300 K에서 417.6 nm 방출의 decay 곡선, (b) 로그변환.

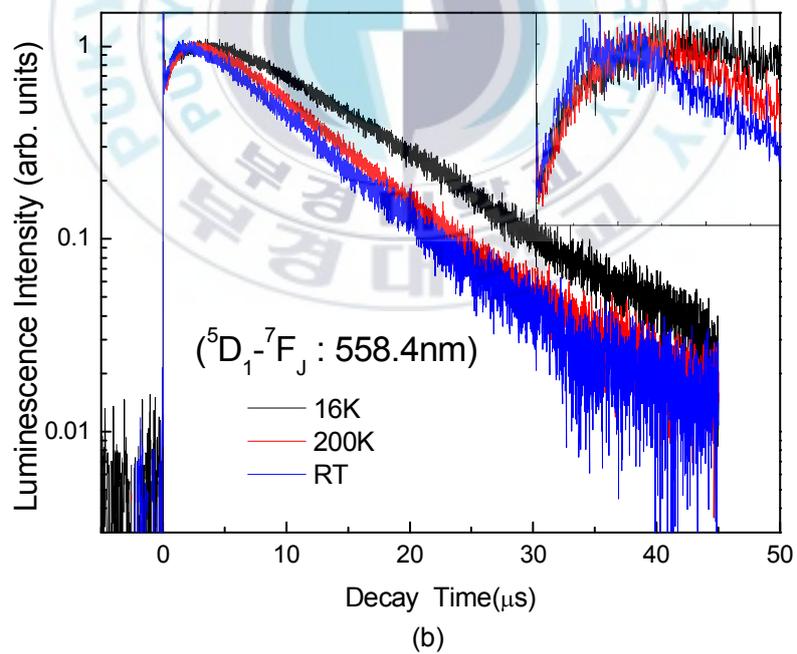
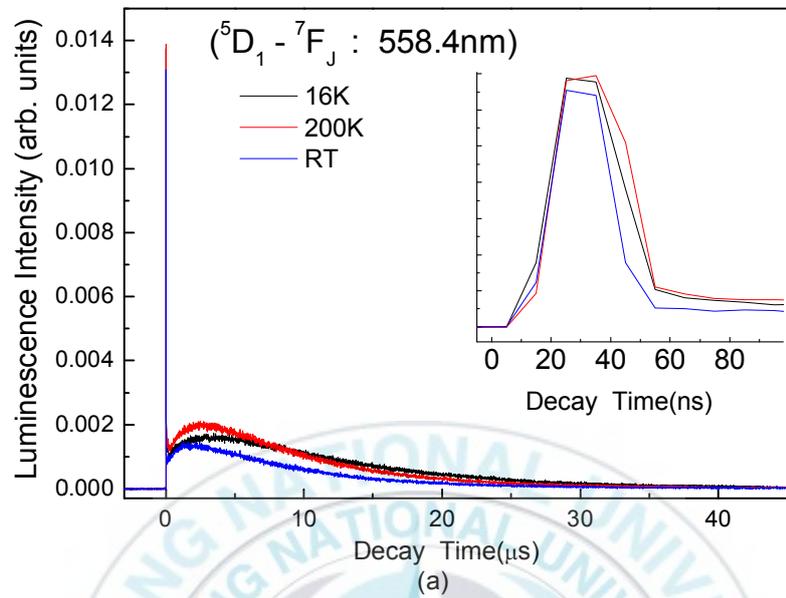


그림 21. (a) 16, 200, 300 K에서 558.4 nm 방출의 decay 곡선, (b) 로그변환.

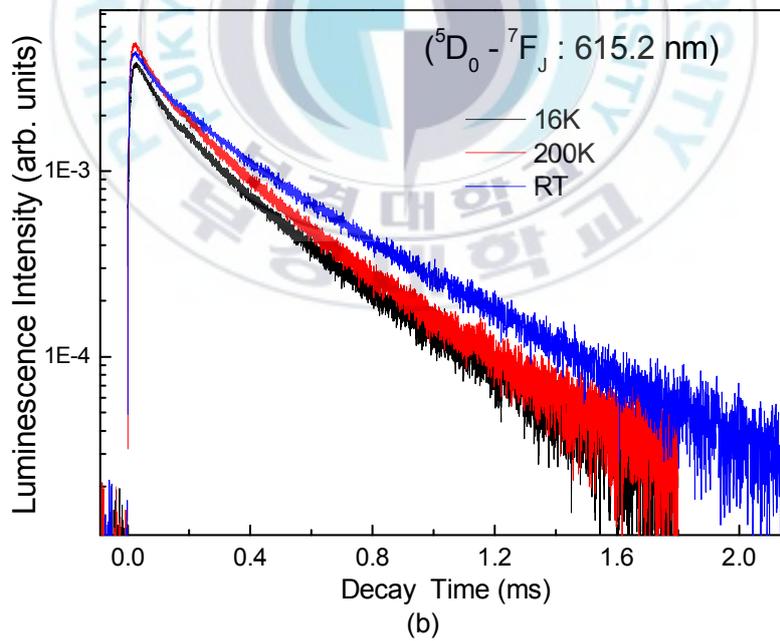
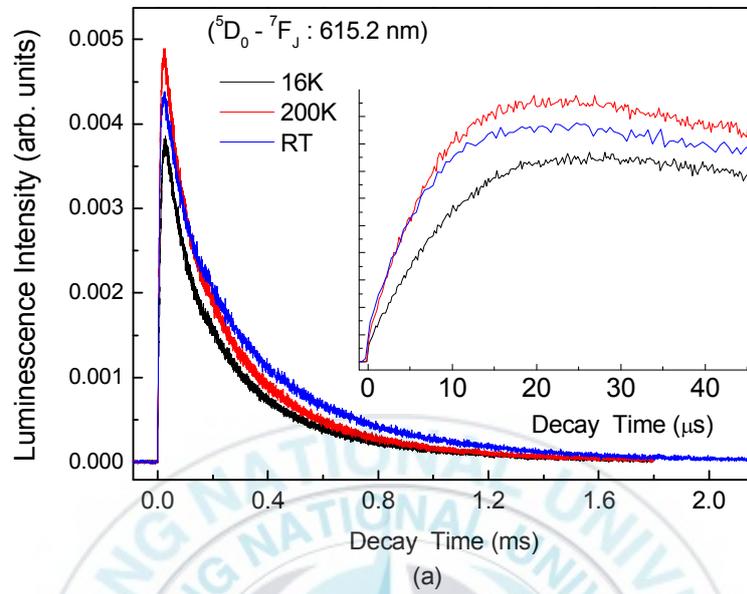


그림 22. (a) 16, 200, 300 K에서 615.2 nm 방출의 decay 곡선, (b) 로그변환

표 2. 온도 16, 200, 300 K에서 Eu^{3+} 방출의 온도에 따른 수명시간

전이	파장 (nm)	수명시간(μs)		
		16 K	200 K	300 K
${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$	417.6	4.4	2.5	2.2
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_J$	558.4	10.6	8.1	7.5
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$	615.2	262	291	387

표 3. 온도 16, 200, 300 K에서 Eu^{3+} 방출의 온도에 따른 상승시간

전이	파장 (nm)	상승시간(μs)		
		16 K	200 K	300 K
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_J$	558.4	0.78	0.72	0.44
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$	615.2	8.5	6.6	6.1

표 2에서 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ 전이와 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ 전이의 수명시간은 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 전이에 비해 적게는 수십분의 일, 많게는 백분의 일로 작다. 이들 전이에서 수명시간이 작은 이유는 상대적으로 큰 multi-phonon 비방사 전이율 때문이다. multi-phonon 비방사 전이율은 두 준위 사이의 에너지차가 작을 수록 크다. 5D_3 와 5D_1 준위는 바로 아래의 5D_2 와 5D_0 준위와의 에너지 차가 각각 약 $1,750 \text{ cm}^{-1}$ 와 $2,800 \text{ cm}^{-1}$ 로 작다. 이에 비해 5D_0 준위는 바로 아래의 7F_6 준위와 에너지 차가 최소한 12112 cm^{-1} 이다. 그리고 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ 전이와 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ 전이의 수명시간은 저온에서 실온으로 갈수록 미세하게 작아진다. 이는 식 2.2로 주어지는 multi-phonon 비방사 전이율이 온도가 높아짐에 따라 커지기 때문에 나타난 결과이다.

$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 전이에서는 저온에서 상온으로 갈수록 수명시간이 오히려 커지는데 특히 200 K에서 300 K로 높아질 때 수명시간이 크게 증가한다. 5D_0 준위 자체의 비방사 전이율이 매우 작으므로(5D_0 준위와 7F_6 준위 사이의 에너지 차가 큼) 이것이 수명시간에 미치는 영향은 무시할 수 있다. 대신에 5D_0 준위의 수명시간이 온도에 따라 길어짐은 에너지 전달율과 위 준위로부터의 비방사 전이율에 관계가 있다. VO_4^{3-} 로부터 Eu^{3+} 로의 에너지 전달은 온도가 높아지면 더 활발히 일어나고 또 5D_1 이상의 준위들로부터 5D_0 준위로의 feeding을 일으키는 multi-phonon 비방사 전이율도 온도에 따라 증가하기 때문에 5D_0 의 수명시간은 커지게 된다. 나노 입자나 벌크에 대해서 5D_0 준위의 수명시간을 비교해 보면 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 나노 입자의 경우 5D_0 의 수명시간은 295 K에서 $740 \mu\text{s}$ 이며 온도에 대해 거의 무관하다고 한다.^[2] $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 벌크에서 5D_0 준위 형광의 수명시간은 $525 \mu\text{s}$ ^[23] 또는 $475 \mu\text{s}$ ^[24] 이다. $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 경우 5D_0 형광의 수명시간이 300 K에서 $387 \mu\text{s}$ 로 박막, 벌크에 비해 약간 작았다.

표 3에서 상승시간은 5D_1 준위와 5D_0 준위에서 공통적으로 온도에 따른 감소를 보인다. 이는 상승에 기여하는 더 높은 준위들로부터의 multi-phonon 비방사 전이율이 식 2.2에 의해서 온도에 따라 커지기 때문이다.

표 2와 표 3에서 5D_1 준위의 수명시간과 5D_0 준위의 상승시간을 비교하면 1~2 μs 정도의 차이가 있지만 거의 비슷한 값을 가지고 있으며 온도에 따른 변화도 거의 같이 일어난다. 300 K에서 준위의 decay와 준위의 rising을 대비시켜 그림 23에 나타내었다. 두 곡선은 1로 정규화 되었다. 그림 23에서 5D_1 준위의 decay 곡선은 5D_0 준위의 rising 곡선과 거의 비슷한 모양을 가진다. 따라서 5D_0 준위의 상승은 5D_1 준위의 multi-phonon 비방사 전이에 의한 feeding의 결과임을 알 수 있다. 다만 5D_0 준위의 rising 곡선이 5D_1 준위의 곡선보다 약간 완만한 상승을 보이는데 이는 5D_0 준위의 상승시간이 5D_1 준위의 수명시간 보다 약간 더 길어진 결과로 나타난다. 5D_0 준위의 상승시간이 5D_1 준위의 수명시간보다 약간 더 긴 것은 5D_0 준위의 상승에 5D_1 준위의 비복사 전이에 의한 기여 외에 또 다른 요인들의 기여가 있음을 말한다. 그 예로서는 에너지 전달에 의한 feeding 등을 생각할 수 있다.

$YVO_4:Eu^{3+}$ 나노입자에서는 이와 달리 5D_1 준위의 수명시간과 5D_0 준위의 상승시간이 295 K에서 6.6 μs 로 일치되고 있다.^[2] 이 값은 박막에서의 값과 비슷하다. 다만 차이점은 나노입자에서는 5D_1 준위의 수명시간과 5D_0 준위의 상승시간이 같은데 비해 박막에서는 약간의 차이를 보인다. 따라서 나노입자에서는 5D_0 준위의 상승이 전적으로 5D_1 준위의 multi-phonon 비방사 전이에 의한 feeding의 결과인 반면에 박막에서는 5D_1 준위의 비복사 전이에 의한 기여 외에 또 다른 요인들의 기여가 있음을 알 수 있다.

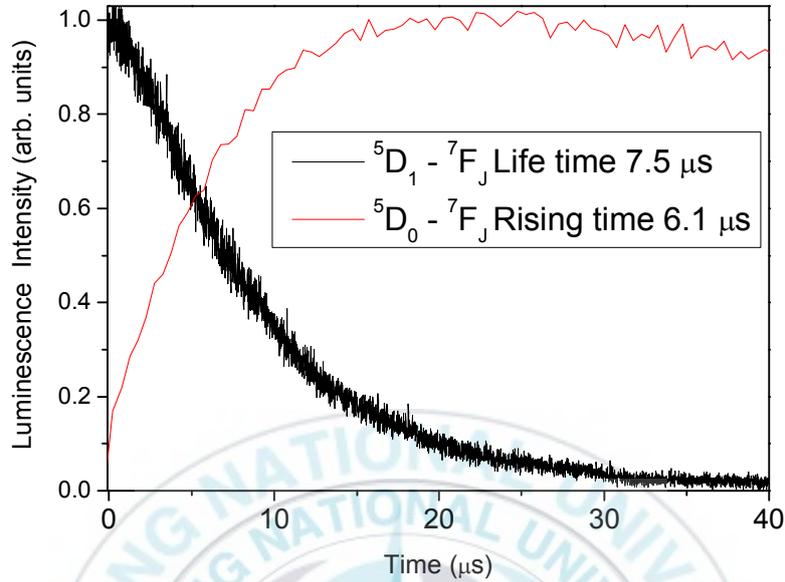


그림 23. 300 K에서 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 ${}^5\text{D}_1$ decay와 ${}^5\text{D}_0$ rising 비교

$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 의 나노입자, 벌크 그리고 박막에서 ${}^5\text{D}_1$ 준위의 상승시간을 비교해 보면 나노입자에서는 14 K에서 약 $0.25 \mu\text{s}$ ^[21], 벌크에서는 6~14 μs ^[24] 그리고 박막에서는 16 K에서 약 $0.78 \mu\text{s}$ 이다. 나노입자에 비해 벌크에서 ${}^5\text{D}_1$ 준위의 상승시간이 크게 길어진 것은 Eu^{3+} 의 여기가 인접한 이온으로부터의 에너지 전달 뿐만 아니라 VO_4^{3-} 끼리의 에너지 이동에 의해서 VO_4^{3-} 이온으로부터의 에너지 전달에 의해서도 일어나기 때문이다. 박막의 경우 ${}^5\text{D}_1$ 준위의 상승시간은 벌크의 그것보다 더 작다. 이는 박막에서는 벌크에서보다 Eu^{3+} 의 여기를 일으킬 수 있는 VO_4^{3-} 의 거리 짧음을 의미한다. 즉 박막에서는 벌크에서보다 에너지 이동이 방해 받을 가능성이 큼을 예상 할 수 있다.

5. 결론

YVO₄:Eu³⁺ 박막을 266 nm로 여기 시켜서 나오는 시간-적분 방출 스펙트럼과 시간-분해 방출 스펙트럼을 측정하고 각 피크들에 대해 에너지 준위를 구했다. 시간-적분 방출 스펙트럼에서는 ⁵D₁ → ⁷F_J 전이와 ⁵D₀ → ⁷F_J 전이를 확인할 수 있었다. 그리고 시간-분해 방출 스펙트럼에서는 VO₄³⁻ 방출의 밴드와 Eu³⁺에 의한 ⁵D₃ → ⁷F_J 전이를 추가로 확인할 수 있었다. 시간-적분 방출 스펙트럼의 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이의 세기는 Eu³⁺가 반전 대칭성이 없는 자리에 있을 때의 특징을 보였다. 온도에 따른 시간-적분 방출스펙트럼의 변화를 측정해 보았는데 200 K이하에서는 피크들의 위치나 폭, 세기가 변화가 없다가 300 K에서는 선들의 폭이 약간 넓어지고 세기가 약간 증가하였다. 따라서 300 K에서 먼 거리의 VO₄³⁻으로부터 Eu³⁺로 에너지 전달에 의해 Eu³⁺ 방출의 세기가 증가함을 알 수 있었다.

시간-분해 방출 스펙트럼에서 확인된 VO₄³⁻ 방출 밴드와 Eu³⁺ 방출의 피크들에 대해서 온도를 다르게 하면서 decay를 측정하였다. 먼저 호스트 방출의 decay에서 수명시간이 17 K에서 27 μs, 300 K에서 0.1 μs로 크게 변화였다. 온도에 따른 VO₄³⁻ 방출 decay의 민감한 변화는 VO₄³⁻에서의 열활성화 비방사 전이와 VO₄³⁻ - VO₄³⁻ 사이 또는 VO₄³⁻ - Eu³⁺ 사이의 에너지 전달이 온도 증가에 따라 커지기 때문이다. 이는 YVO₄:Eu³⁺ 나노 입자나 벌크에서도 동일하게 관찰되었다. YVO₄:Eu³⁺ 박막에 대해 우리의 실험에서 구한 수명시간과 YVO₄:Eu³⁺ 벌크에 대해 보고된 수명시간^[20]을 비교한 결과 박막에서 수명시간이 더 작아짐을 확인하였다.

Eu³⁺ 방출의 decay에서 ⁵D₃ 준위의 수명시간은 2.2~4.4 μs, ⁵D₁ 준위의 수명시간은 7.5~10.6 μs, ⁵D₀ 준위의 수명시간은 262~387 μs의 값을 보였다. ⁵D₃ 준위와 ⁵D₁ 준위의 수명시간이 ⁵D₀ 준위의 수명시간에 비해 크게 짧는데 이는 ⁵D₃ 준위와 ⁵D₁ 준위에서 상대적으로 큰 multi-phonon 비방사 전이율 때문이다.

⁵D₃ 준위와 ⁵D₁ 준위에서의 수명시간은 온도가 높아짐에 따라 미소한 차이로 짧아진다. 이는 multi-phonon 비방사 전이율의 온도에 따른 증가 때문이다. 반면에 ⁵D₀ 준위의 수명시간은 매우 큰 값을 가지면서, 300 K에서 수명시간이 크게 길어진다. 이는 더 높은 준위로부터의 비방사 전이에 의한 feeding과 VO₄³⁻로부터의 에너지 이동 거리가 온도가 높아짐에 따라 길어지기 때문이다. 이 결과는 벌크나 나노입자에서와 달랐다. 이들 물질들에서는 ⁵D₀ 준위의 수명시간이 온도에 거의 무관하다고 알려져 있다.^[2,10] 그리고 상온에서 박막, 나노 입자, 벌크의 ⁵D₀ 준위 수명시간을 비교했을 때 나노 입자>벌크>박막 순으로 수명시간이 짧았다.

⁵D₁→⁷F_J, ⁵D₀→⁷F_J 전이들에서는 상승이 관찰되었다. 각각의 전이에 대해 온도에 따른 상승시간을 구해보면 공통적으로 온도가 높아짐에 따라 상승시간이 짧아진다. 이는 상승에 기여하는 높은 준위로부터의 multi-phonon 비방사 전이율이 온도에 따라 커지기 때문이다. 300 K에서 ⁵D₁ 준위의 수명시간과 ⁵D₀ 준위의 상승시간은 각각 7.5 μs와 6.1 μs로서 거의 비슷한데 이는 ⁵D₁ 준위로부터 ⁵D₀ 준위로의 multi-phonon 비방사 전이에 의한 feeding이 ⁵D₀ 준위 상승에 크게 기여함을 말해준다. 하지만 ⁵D₀ 준위의 상승시간이 ⁵D₁ 준위의 수명시간보다 약간 짧는데 이는 ⁵D₀ 준위의 상승이 ⁵D₁ 준위로부터의 비방사 전이에만 전적으로 의존하지 않고

다른 과정들의 기여가 있음을 시사한다.

5D_1 준위의 상승시간은 16 K에서 $0.78 \mu s$ 이다. 이는 벌크의 5D_1 준위의 상승시간 $6\sim 14 \mu s$ 보다는 작고 나노 입자의 14 K에서 $0.25 \mu s$ 보다는 큰 값이다. 이로부터 VO_4^{3-} 끼리의 에너지 이동에 의해서 먼 거리의 VO_4^{3-} 로부터 Eu^{3+} 로 에너지 전달이 일어날 수 있는 범위가 박막에서는 벌크보다 더 작음을 알 수 있다. 이로부터 박막에서는 벌크보다 에너지 이동이 더 많이 방해 받음을 추측할 수 있다.



참고 문헌

- [1] H. Peng, S. Huang and L. Sun, J. Lumin., **122-123**, 847 (2007).
- [2] K. Riwozki and M. Haase, J. Phys. Chem., **105**, 12709 (2001).
- [3] S. Erdei, B. Jin, F. W. Ainger, A. S. Bhalla, B. Keszei, J. Vandlik and A. Suveges, J. Appl. Phys., **79**, 2834 (1996).
- [4] G. A. Hirata, J. Mekillri, M. Avalos-Borja, J. M. Siqueiros and D. Devlin, Appl. Surf. Sci., **113/114**, 509 (1997).
- [5] D. K. Kim and K. W. Kang, Bull. Korean Chem. Soc., **25**, 1859 (2004).
- [6] H. K. Yang, K. S. Shim, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, S. S. Yi, and J. H. Kim, Thin Solid Films, **16**, (2007) In press.
- [7] G. Blasse and B. C. Gramaier, "*Luminescent materials*", Berlin, Springer-Verlag (1994).
- [8] E. S. Kim, "Luminescence Properties of Er³⁺ ions doped in calcium Niobium Gallium Garnet Crystal", thesis for the degree of master, Pukyong National University (2006).
- [9] D. DiBartolo, "Advances in nonradiative processes in solids", New York, Plenum (1980).
- [10] J. M. F. Dijk and M. F. H. Schuurmans, J. Chem. Phys. **78**, 5317 (1983).
- [11] E. Nakazawa, "Phosphor Handbook", 85 (1998).
- [12] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures 2nd ed.", New York, Interscience Publishers Inc (1965).
- [13] W. O. Milligan and L. W. Vernon, J. Phys. Chem., **56**, 145 (1952).
- [14] S. A. Miller, H. H. Caspers and H. E. Past, Phys. Rev., **168**, 964 (1968).
- [15] H. Peng, S. Huang, and L. Sun, Phys. Lett., **A367**, 211 (2007).
- [16] K. H. Jang, "Site-selective laser-excitation spectroscopy of Gd₂O₃:Eu³⁺ thin films", thesis for the degree of master, Pukyong National University (2005).
- [17] 이정용, "재료 결정학(*The Crystal Structure of materials*)", 청문각 (1997).
- [18] 장만송, "Sm²⁺ 이온이 첨가된 KMgF₃결정의 성장 및 레이저 분광학 연구", 부경대학교 대학원 (2003).
- [19] B. R. Judd, Phys. Rev., **127**, 750 /G. S. Ofelt, J. Chem. Phys., **37**, 511 (1962).
- [20] C. Hsu and R. C. Powell, J. Lumin., **10**, 273 (1975).

- [21] X. Y. Chen, and G. K. Liu, J. Solid state Chem., **178**, 419 (2005).
- [22] (a) G. Blasse and A. Bril, J. Electrochem. Soc., **115**(10), 1067(1968).
(b) G. Blasse, Philips Res. Repts., **23**, 344 (1968).
(c) G. Blasse, Philips Res. Repts., **24**, 131 (1969).
(d) G. Blasse and A. Bril, Philips Techn. ReV., **31**, 304 (1970).
(e) R. C. Powell and G. Blasse, Struct. Bond., **42** (II), 70 (1980).
- [23] A. K. Levine, F. C. Palilla, Appl. Phys. Lett., **5** (6), 118 (1964).
- [24] G. E. Venikouas and R. C. Powell, J. Lumin., **16**, 29 (1978).

