



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

Eu^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$
형광체의 합성과 형광 특성



의생명융합공학협동과정

김 성 환

공 학 석 사 학 위 논 문

Eu^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$

형광체의 합성과 형광 특성

지도교수 서 효 진

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2015 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

의생명융합공학협동과정

김 성 환

김성환의 공학석사 학위논문을 인준함.

2015 년 2월 27일



목 차

Abstract.....	x
1. 서론.....	1
2. 이론적 배경.....	3
2-1. 형광체의 구성.....	3
2-2. 희토류 원소의 분광학적 특성.....	7
2-3. Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성.....	16
2-4. 농도 소광.....	20
3. 실험방법.....	22
3-1. 고상법에 의한 형광체 시료의 합성.....	22
3-2. XRD 원리 및 측정 방법.....	27
3-3. 여기 및 방출 스펙트럼 측정.....	28
4. 결과 및 논의.....	30
4-1. 시료 합성의 TG 및 DTA 측정 및 분석.....	30
4-2. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 XRD 분석.....	32
4-3. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 분석.....	34
5. 결론.....	48

참고문헌.....	49
-----------	----



그림목차

그림 1. 형광체 내에서의 에너지. S는 증감제, A는 활성제. (a) 활성화 이온에 의한 에너지전이. (b) 증감제에 의한 에너지 전달.....	6
그림 2. 희토류 3 가 이온의 4f ⁿ 배열 에너지 준위[11].....	10
그림 3. 희토류 이온의 4f-4f 전이의 전자 배치 좌표도.....	13
그림 4. 희토류 이온의 4f-5d 전이의 전자배치 좌표도.....	15
그림 5. Eu ³⁺ 에너지 준위도 및 여기 및 방출 과정.....	19
그림 6. 에너지 확산에 의한 농도 소광 현상.....	21
그림 7. 고상법에 의한 Na ₄ Mg(PO ₄) ₂ :Eu ³⁺ 형광체의 시료 합성 과정.....	26
그림 8. 여기 및 방출 스펙트럼 측정 장치.	29
그림 9. Na ₄ Mg(PO ₄) ₂ 합성체의 TG 및 DTA 그래프.....	31
그림 10. Na ₄ Mg(PO ₄) ₂ :Eu ³⁺ 형광체의 농도 별 XRD 스펙트럼.....	33
그림 11. Na ₄ Mg(PO ₄) ₂ :Eu ³⁺ 5 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 (λ _{em} = 619 nm, λ _{ex} = 396 nm).	35
그림 12. Na ₄ Mg(PO ₄) ₂ :Eu ³⁺ 5 mol% 형광체의 여기 에너지 준위.	37
그림 13. Na ₄ Mg(PO ₄) ₂ :Eu ³⁺ 형광체의 Eu ³⁺ 농도 별 여기 스펙트럼.	39
그림 14. Na ₄ Mg(PO ₄) ₂ :Eu ³⁺ 형광체의 Eu ³⁺ 농도 별 여기 스펙트럼에서의 형광 강도.	40

그림 15. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 별 전하 전달 전이 밴드.	41
그림 16. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼 $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$	44
그림 17. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼의 형광세기 $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$	45
그림 18. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체에서 Eu^{3+} 의 에너지 준위.	47



표 목 차

표 1 가시광영역의 파장범위별 형광색 표현.....	4
표 2. 희토류 원소들의 전자 배치.....	8
표 3. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 합성하기 위한 농도별 질량표.....	24
표 4. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 전이.....	42
표 5. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 방출 전이.....	46



Synthesis and luminescence properties of $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphors

Seong Hwan Kim

Interdisciplinary Program of Biomedical Engineering

Pukyong National University

Abstract

The red-emitting phosphors of Eu^{3+} -doped $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ were prepared by solid state reaction method. The excitation and emission properties of Eu^{3+} in $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ (0.01, 0.1, 1, 5 mol %) are investigated by optical and laser-excitation spectroscopy at room temperature. The crystal structure was characterized by X-ray powder diffraction analysis. No obvious impurity phase was observed. The excitation bands due to the ligand to metal ion charge transfer (CT) transition for Eu^{3+} doped $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ phosphors are observed in the wavelength region 200-350 nm. The CT band shifts to longer wavelength with increasing Eu^{3+} -concentration. The strongest excitation line due to the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ transition is observed at 396 nm. The excitation into the CT state causes the strong red emission at 619 nm due to the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition. By increasing Eu^{3+} -concentration the excitation and emission intensities increase linearly up to 5 mol %. The results are discussed in relation with energy transfer and cross relaxation in Eu^{3+} ions and crystals structure of $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ lattice.

1. 서론

희토류 원소는 디스플레이나 조명용 형광체 및 광전자 소자에서 형광 활성이온으로 광범위하게 이용되고 있다. 희토류 이온 중 Eu^{2+} 이온은 강하고 넓은 여기 밴드와 방출 밴드를 가지고 있고 청색에서 적색까지 넓은 파장영역에서 형광을 방출하는 원소이다. Eu^{3+} 이온은 형광체에 첨가되어 자외선 영역에서 강한 흡수 밴드를 가지며 적색 형광을 방출한다. 본 연구에서는 모체 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 에 Eu^{3+} 를 첨가하고 이온의 4f-4f 전이에 관한 형광 특성 연구를 수행하였다.

모체의 양이온 종류에 따라 첨가된 활성이온은 다양한 사이트에 존재 할 수 있다. 이 때 활성제가 결정 내에서 어떤 자리를 차지 하는지에 따라 형광 특성이 달라지게 된다. 주로 첨가 활성이온은 모체의 양이온 자리를 차지하게 되며 자외선 여기에 의해 발생하는 형광 스펙트럼은 호스트 종류 활성제 농도 등에 따라 달라진다 [1-5]. 본 연구의 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 의 양 이온은 Na^+ 와 Mg^{2+} 로서 첨가 이온인 Eu^{3+} 와 원자가가 다른 경우이다. 따라서 Eu^{3+} 가 첨가된

$\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 의 형광특성 연구는 첨가이온과 호스트 양이온에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있을 것이다.

본 연구에서는 희토류 이온인 Eu^{3+} 를 첨가한 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 를 고상법으로 합성하였다. 원료 물질로는 Na_2CO_3 , MgO , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 혼합하고 Eu_2O_3 의 농도를 변화시키며 합성하였다. 열 중량 분석 및 시차열 분석으로 합성 조건을 찾았고 합성된 시료에 대하여 X-선 회절 스펙트럼을 측정하여 구조를 확인하였고 방출 스펙트럼 및 여기 스펙트럼을 측정하고 분석하였다.



2. 이론적 배경

2-1. 형광체의 구성

형광체는 모체와 활성제로 구성되며 필요에 따라 증감제가 사용되기도 한다. 모체는 형광체의 주성분이며 활성제의 활성이온을 수용하는 공간이다. 활성제는 일반적으로 양이온이며 모체에 대하여 소량 불순물로 첨가되어 모체의 양이온 자리에 치환된다. 치환된 활성이온은 형광 방출 과정에 직접적으로 관여하여 에너지 준위를 결정하며 형광색을 결정하고 형광효율에 영향을 준다[6,7]. 표 1은 가시광영역의 파장 범위별 형광색을 나타 낸 것이다. 호스트 자체의 흡수가 활성제의 흡수보다 적은 경우 활성제와 함께 증감제를 첨가하기도 한다. 첨가된 증감제는 에너지를 스스로 흡수하거나 모체로부터 에너지를 받아 활성이온으로 전달하여 형광효율을 증가시키는 역할을 한다.

표 1 가시광영역의 파장범위별 형광색 표현.

Wavelength Range (nm)	Color Description
400-430	Violet
430-485	Blue
485-560	Green
560-590	Yellow
590-625	Orange
625-700	Red

그림 1은 형광체내에서의 에너지 전이 과정을 나타낸 것이다. 그림 1 (a)는 모체 내 활성이온에 의한 에너지 전이를 나타낸 것이다. 활성이온 자체가 에너지를 흡수하지만 경우에 따라 모체격자가 증감제 역할을 하여 에너지를 활성이온에 전달 할 수 있다. 활성이온이 들뜬 상태로 여기가 되어 안정한 바닥상태로 돌아가면서 에너지를 방출하게 된다. 이때 방출하는 에너지는 여러 가지 높은 여기 상태의 활성이온들이 바로 빛을 내면서 바닥상태로 내려오는 것은 아니다. 빛이 아닌 열 에너지를 방출하고 중간 에너지 상태나 바닥상태로 내려오는 전이를 비방사전이라 한다. 비방사전이는 대부분 모체의 격자 진동에 의한 열에너지 방출에 의한 것이다. 중간 에너지 준위로 내려간 활성이온이 빛을 방출하면서 바닥상태

로 내려가게 되며 이때 빛으로 에너지를 방출하는 경우를 방사전이라 한다. 고 효율의 형광물질을 만들기 위해 비방사전이를 최대한 억제하는 것이 필요하다.

그림 1 (b)는 증감제를 사용했을 때의 에너지 전이과정이다. 형광체내로 여기 에너지가 들어오면 증감제가 흡수하여 들뜬 상태로 여기된다. 여기상태로 들뜬 증감제는 활성이온에 에너지를 전달하게 되고 이런 활성이온들은 높은 에너지 상태로 들뜨게 된다. 높은 에너지 준위의 활성이온이 비방사전이와 방사전이를 거치면서 형광을 방출한다[8,9].

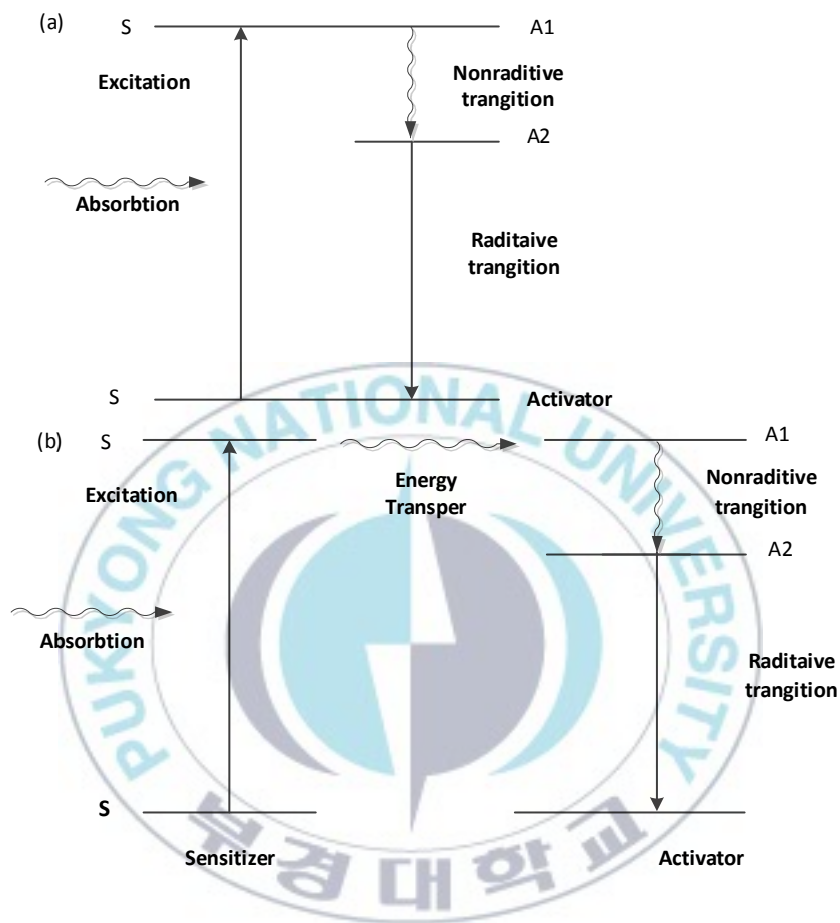


그림 1. 형광체 내에서의 에너지. S는 증감제, A는 활성제. (a) 활성이온에 의한 에너지전이. (b) 증감제에 의한 에너지 전달.

2-2. 희토류 원소의 분광학적 특성

희토류 원소내 3 개의 희토류 원소의 전자구조는 [Xe] 구조로부터 연속하여 4f 궤도함수가 순서대로 채워지는 4fⁿ의 구조를 가지게 된다. 4f 궤도함수는 바깥 궤도인 5s²5p⁶에 의해 잘 차폐되어 있어 외부 결정장의 영향을 적게 받는다. 희토류 이온의 광학적 특성은 덜 채워진 4f 궤도의 전자들에 의해 결정이 된다. 이로 인해 대부분의 희토류 원소들은 f-f 전이에 의한 선 스펙트럼을 보인다. 이러한 4f 궤도 함수의 특성으로 인하여 희토류 이온과 희토류 이온 화합물의 분광학적 특성은 3d 전자에 의하여 특성이 이루어지는 전이 금속과는 다르며 전이 금속에서는 흔하지 않는 발광 특성을 가지고 있다.

표 2는 희토류 원소들의 전자 배치를 나타내었다[10].

표 2. 희토류 원소들의 전자 배치[10].

		K	L		M			N				O				P
		1 s	2s	2p	3s	3 p	3d	4s	4 p	4 d	4f	5s	5 p	5 d	5f	6s
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2
	Eu³⁺	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2
69	Ym	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2

그림 2는 희토류 이온의 $4f^n$ 배열 에너지 준위를 나타낸 것이다. 그림에서 주어진 각 막대기는 원자의 전자 에너지 상태를 나타내고 각 막대기의 폭은 결정장 분리의 등급에 대한 차수를 나타낸다. 막대의 오른쪽 기호는 $^{2S+1}L_J$ (Russell - Saender term)으로 정의한다. 여기서 S는 스핀 양자수로, $2S+1$ 은 스핀 다중도로 불리우며 L은 총 궤도함수, J는 총양자수 $L + S$ 이다[11].



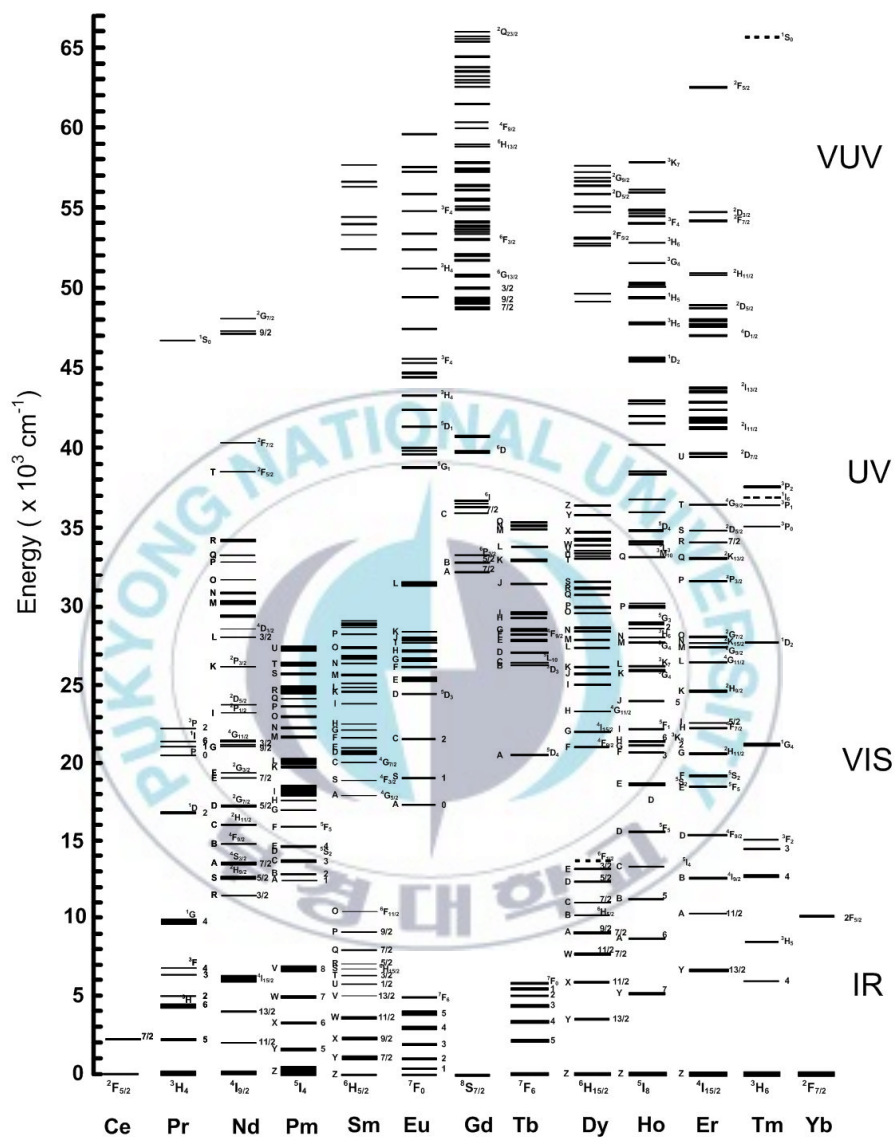


그림 2. 희토류 3 가 이온의 $4f^n$ 배열 에너지 준위[11].

Eu^{3+} 는 불완전하게 4f 궤도에 채워진 6개의 전자들이 각각 가지는 스핀과 궤도 각 운동량의 조합에 의해 결정되는 에너지 준위를 가진다. 희토류 이온의 4f-4f 전이는 우기성 선택률에 의해 전기 쌍극자 전이가 엄격히 금지되어 있다. 하지만 스핀-궤도의 상호 작용, 전자 진도의 상호 작용, 불균일한 결정장 등 고체 내에서는 복합적인 파동함수의 결합에 의해 선택률이 완화 되어 4f-4f 전이가 일어난다[12-15]. 이것을 유도 전기 쌍극자 전이 라고 하며 이러한 유도 전기 쌍극자 전이는 결정장의 대칭성이 낮을 때 잘 일어나고 높은 대칭성 일 때는 잘 일어나지 않는다.

그림 3은 4f-4f 전이의 전자 배치 좌표도를 나타낸다[16]. 전자 배치 좌표도는 발광 중심과 주변 이온 사이의 거리에 대한 위치 에너지 함수이다. 에너지는 전자의 에너지와 이온의 에너지의 총합으로 나타내며 진동 운동을 조화 운동으로 가정하여 포물선 형태를 나타낸다. 4f 궤도는 바깥 전자 궤도인 $5s^25p^6$ 에 의해 차폐되어 외부의 영향을 적게 받게 된다. 따라서 여기 상태의 전자 중심 위치는 바닥 상태 전자의 중심 위치와 변화가 거의 없어 위치가 그림과 같이 직선으로 여기가 이루어 진다. 이 경우

위치 변화가 없으므로 여기 에너지는 손실 없이 그대로 방출된다.



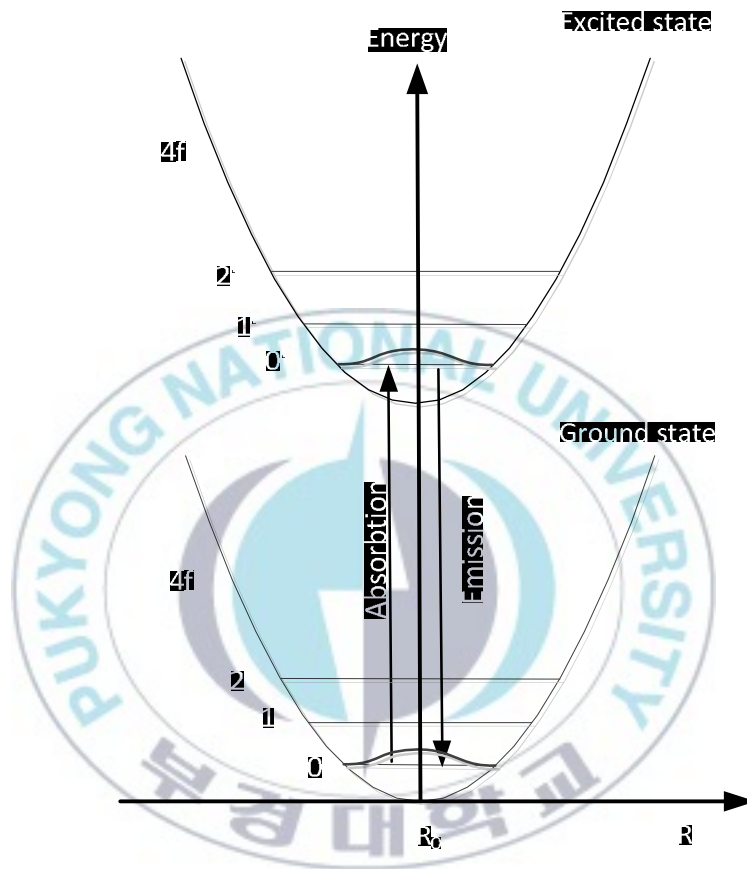
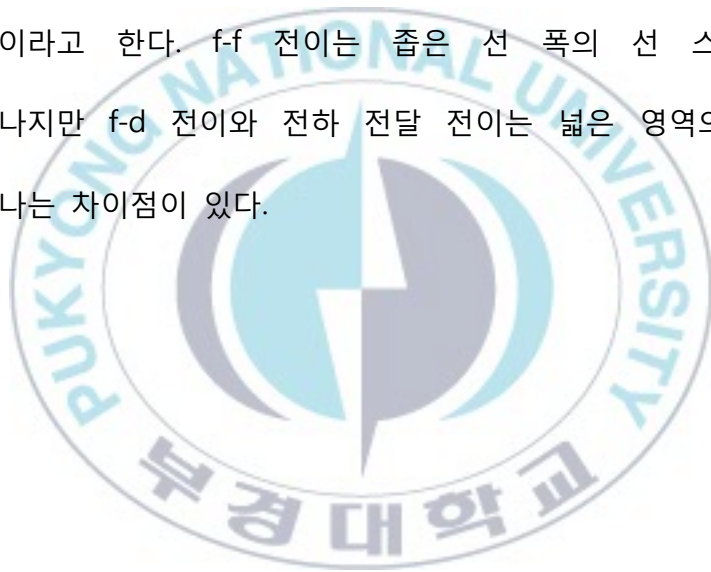


그림 3. 희토류 이온의 4f-4f 전이의 전자 배치 좌표도.

그림 4는 4f-5d 전이의 전자 배치도이다. f-d 전이와 전하 전달 전이는 4f-4f 전이와 달리 여기 시 외부 결정장의 영향을 받아 포물선의 위치(여기 상태의 전자 중심)가 이동하게 되며 넓은 영역의 밴드가 나타난다[16]. 즉 여기 에너지의 중심과 방출 에너지의 중심의 차이가 발생하게 된다. 이 차이를 스토크 이동이라고 한다. f-f 전이는 좁은 선 폭의 선 스펙트럼이 나타나지만 f-d 전이와 전하 전달 전이는 넓은 영역의 밴드가 나타나는 차이점이 있다.



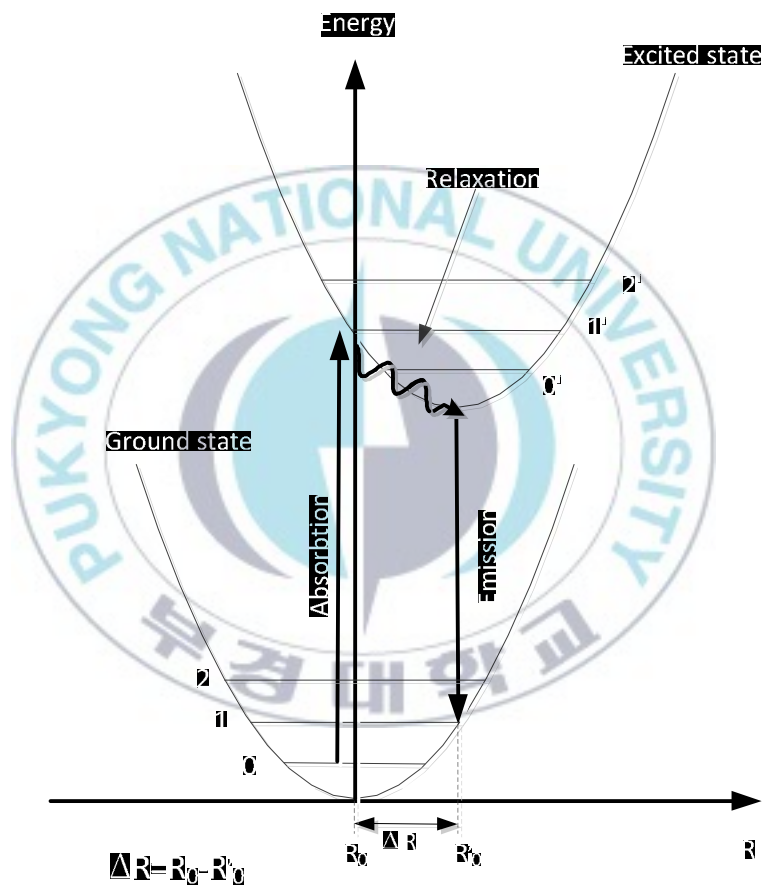


그림 4. 희토류 이온의 4f-5d 전이의 전자배치 좌표도.

2-3. Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성

Eu^{3+} 의 전자 배열은 $[\text{Xe}]4f^6$ 이다. Eu^{3+} 는 불완전한 4f 궤도에 채워진 6개의 전자들이 각각 가지는 스핀과 궤도각운동량의 조합에 의해 결정되는 에너지 준위를 가진다. Eu^{3+} 4f 궤도의 6개 전자들은 훈트의 법칙에 의해 스핀이 나란한 경우, 즉 $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 3$ 인 경우 바닥 상태가 된다. 즉 7F_0 준위가 바닥 상태이고 7F_0 에서 7F_6 까지 약 6000 cm^{-1} 에너지 폭을 가진다. 여기 상태는 약 17500 cm^{-1} 부근에 5D_0 준위를 가지는데 이 준위가 형광을 발생하는 준위가 된다.

유도 전기 쌍극자 전이는 J 선택률에 의해 그 크기가 결정되는데 $\Delta J=2$ 인 경우 유도전기 쌍극자 전이가 가장 강하게 일어나고 $\Delta J=1$ 인 경우 유도 전기 쌍극자 전이가 매우 약하게 일어난다. 반대로 4f-4f 전이들의 자기 쌍극자 전이는 우기성 선택을 $\Delta J=1$ 에 의해 허용된 전이이나 자기 쌍극자 전이 자체가 매우 적다. 예를 들면 $\Delta J=1$ 인 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이는 유도 전기 쌍극자 전이가 매우 약하고 자기 쌍극자 전이가 더 크다. Eu^{3+}

이온에서 이온이 느끼는 결정장 대칭성이 낮을 때는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이가 강하게 일어나고 대칭성이 높을 때는 상대적으로 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 전이가 강하게 발생한다. 590 nm 부근에서는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 상태의 자기 쌍극자 전이에 의한 약한 적색 형광이 일어나며, 610~620 nm 부근에서는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 유도 전기 쌍극자 전이에 의한 강한 적색 형광이 일어난다. 또한 300 nm 부근에서는 넓은 전하 전이 밴드가 나타난다. 이는 Eu^{3+} 를 둘러싸고 있는 리간드에 의해 4f 전자 상태로 여기된 에너지 밴드이다. 이러한 에너지 밴드는 주위 리간드의 성질에 따라 에너지 준위가 결정된다.

$J = 0$ 준위에 있어서 7F_0 와 5D_0 는 비축퇴 되어 있다. 그러므로 $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ 전이 스펙트럼에서 나타나는 여기 및 방출선의 수는 Eu^{3+} 이온이 모체 결정에서 가지는 사이트 수를 의미한다. 결정장에 의해 축퇴된 준위들은 분리가 일어나는데 $J = 1$ 준위는 cubic 결정장에서는 분리되지 않으나 hexagonal, trigonal 또는 tetragonal 결정장에서 2개 준위로 분리된다. 이 보다 대칭성이 더 낮은 orthorhombic, monoclinic 또는 trigonal의 결정장에서 모든 결정장 축퇴가 제거되고 3개 준위로 분리된다. 따라서 형광

측정으로 확인된 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 과 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 스펙트럼선의 수를 확인하면 사이트의 대칭성을 알 수 있다[17-20].

그림 5는 Eu^{3+} 이온의 방출 에너지 준위를 나타낸 그림이다. Eu^{3+} 도식도를 보면 일반적으로 30000 cm^{-1} 근처의 영역에서 Eu^{3+} 와 그 주변을 둘러싸고 있는 O^{2-} 이온 사이의 전하 전달에 의한 넓은 흡수 밴드가 존재한다. 1차 여기 된 Eu^{3+} 이온은 5D_0 준위 까지 비방사 전이로 내려오고 5D_0 에서 7F_J ($J = 0, 1, 2, \dots, 6$) 로의 전이가 일어난다. 이 과정에서 유도 전기 쌍극자 전이인 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이가 615 nm 근처에서 일어난다. 모체 물질들의 종류에 따라 5D_2 준위에서 7F_J 준위로의 약한 형광이 방출되기도 한다[21].

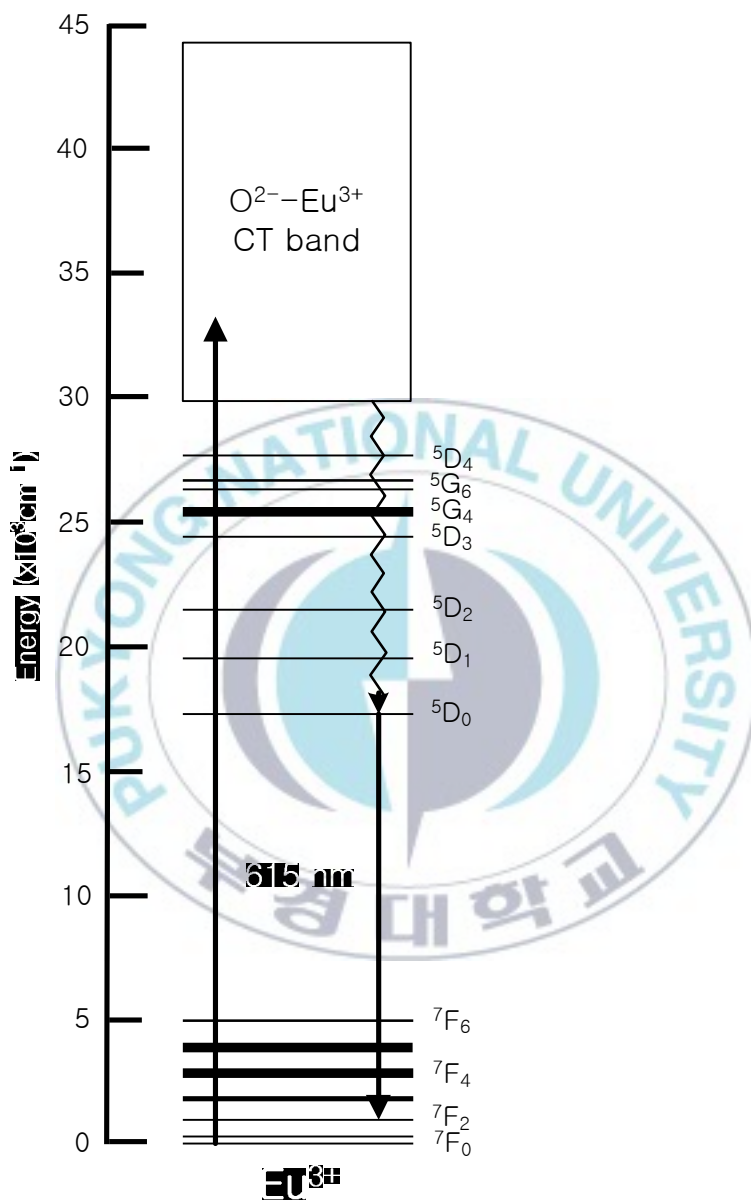


그림 5. Eu^{3+} 에너지 준위도 및 여기 및 방출 과정.

2-4. 농도 소광

그림 6은 에너지 확산에 의한 농도 소광 현상을 나타낸다. 일반적으로 활성제의 농도가 증가하면 형광체의 발광 강도는 증가한다. 하지만 특정한 농도 이상이 되면 발광 효율이 오히려 감소하는 현상이 나타난다. 특정 농도 이상에서 발광 효율이 감소하는 것을 농도 소광이라 한다[22-24]. 농도가 증가하면 흡수 단면적이 증가하여 많은 외부 에너지를 흡수하지만 활성제 사이의 거리가 가까워진다. 활성제 사이의 거리가 가까워지면 방출 에너지를 주변 활성제 이온들에 쉽게 전달하고 결함 중심 등으로 에너지가 빠져 나가게 된다.

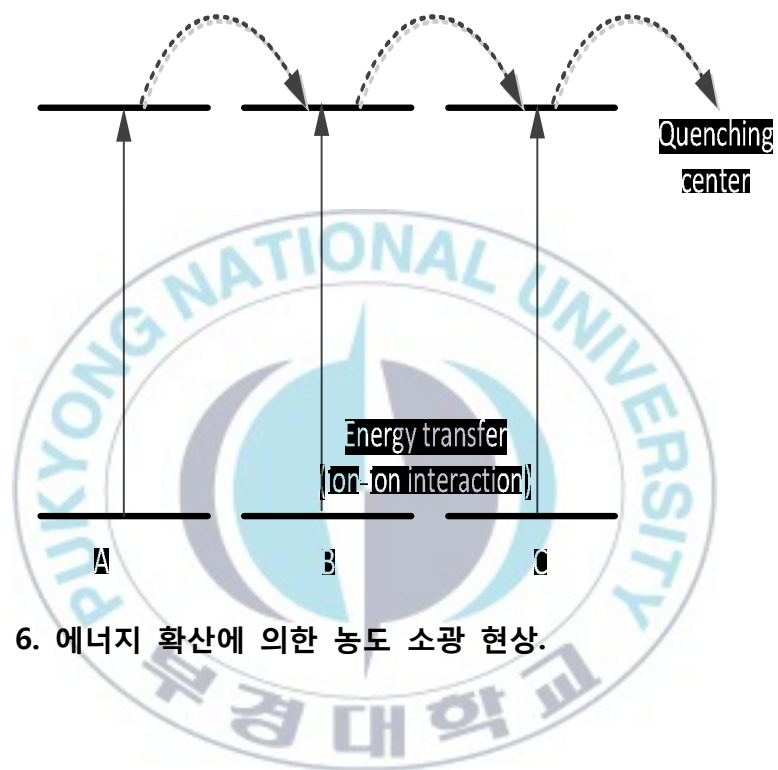


그림 6. 에너지 확산에 의한 농도 소광 현상.

3. 실험방법

3-1. 고상법에 의한 형광체 시료의 합성

형광체를 제조하기 위해서 사용하는 합성 방법으로는 고상법, 액상 반응법, 기상 반응법 등의 여러 가지 방법이 있다. 이들 제조 방법 중 고상법은 형광체 합성을 위해 널리 사용되고 있으며, 반응이 잘 일어날 수 있는 적당한 온도에서 분말과 분말 사이의 화학적 반응을 통해 최종 결과물을 얻는 합성법이다. 이 제조 방법은 제조 공정이 간단하며 시료의 대량 합성이 가능하고 비용이 적게 들어 경제적이라 할 수 있다. 하지만 제조된 입자들은 넓은 입도 분포를 가지게 되고 고온에서 제조되어 그 크기가 크며 혼합 시 오염이 발생 할 수 있다는 단점을 가지고 있다[25, 26].

본 연구에서는 모체시료인 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 에 활성제로 Eu^{3+} 를 첨가하여 고상법으로 형광체를 합성하였다. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 합성하기 위한 원료 물질로는 Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99.8 %), MgO (Sigma-Aldrich, 99 %), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Sigma-Aldrich, 99

%)를 혼합하고 Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.9 %)의 농도를 0.01, 0.1, 1, 5, mol%까지 첨가하였다. 원재료 물질 질량 계산은 첫번째로 원재료 물질 구성 원소들 질량의 합인 화학 당량비를 구하고 화학 당량비에 모체에 필요한 총 mol 수를 곱하여 주었다. 두번째는 Eu^{3+} (0.01, 0.1, 1, 5) mol%를 달리하여 도핑 농도를 계산하였다. 세번째로는 결정된 질량에 순도를 나누어 주어 정확한 질량값을 구한 뒤 마지막으로 합성되는 전체의 양이 약 1.5 g 정도 되도록 일정한 양으로 나누어 주었다. 표 3은 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 합성하기 위한 농도 별 질량표이다.

표 3. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2\cdot\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 합성하기 위한 농도별 질량표.

(g)

활성제	시료 물질			
Eu^{3+} mol%	Na_2CO_3	MgO	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Eu_2O_3
0	0.63721	0.122121	0.800363	0
0.01	0.63721	0.122109	0.800363	0.000052
0.1	0.63721	0.121999	0.800363	0.000527
1.0	0.63721	0.1209	0.800363	0.005279
5.0	0.63721	0.116015	0.800363	0.026396

그림 7은 고상법에 의한 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 합성 과정이다. 먼저 Na_2CO_3 , MgO , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Eu_2O_3 를 전자저울로 각각 계량하였고 활성제인 Eu^{3+} 농도를 0.01, 0.1, 1, 5 mol% 첨가하였다. 농도별로 혼합한 시료를 옥사발(아케이트모타)에 넣어 혼합하였다. 분쇄한 시료를 알루미나 도가니에 담아서 전기로에 놓고 1단계로 1시간에 100°C 상승하게 하여 7시간 30분간 750°C 온도로 상승 가열 시켰다. 2단계로 750°C 로 12시간동안 가열한 후, 실온까지 자연 냉각 시켰다. 냉각된 시료를 옥사발에 넣어 분쇄하여 최종적으로 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 합성 하였다.

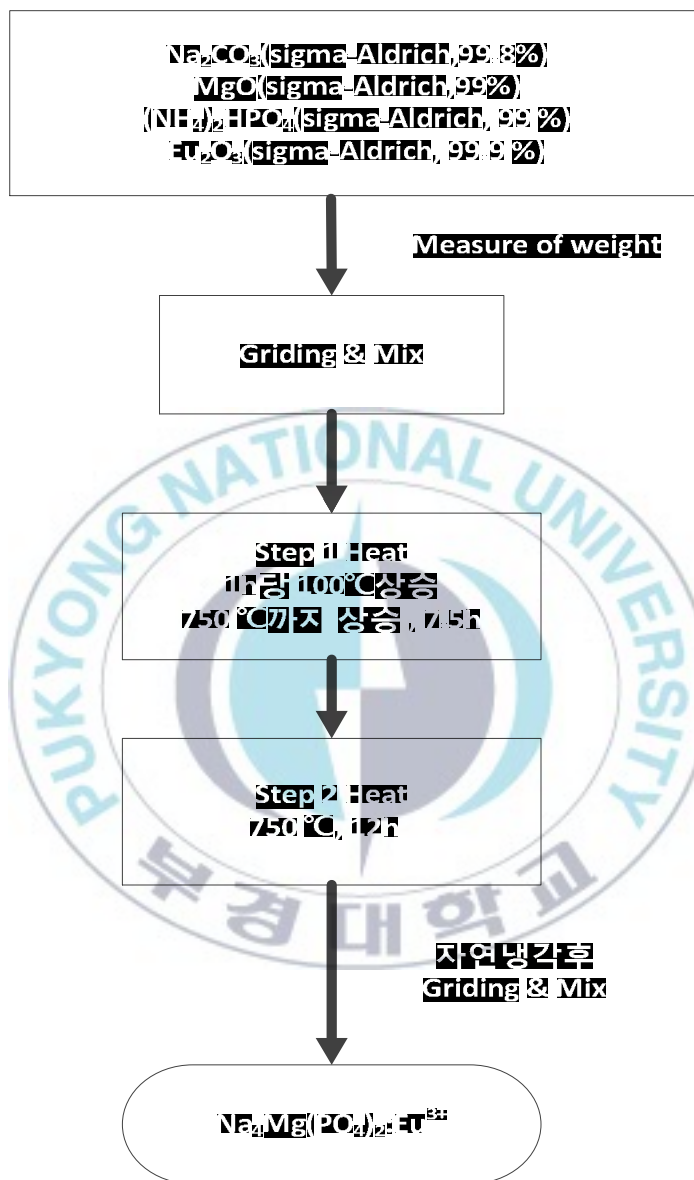


그림 7. 고상법에 의한 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 시료 합성 과정.

3-2. XRD 원리 및 측정 방법

X-선을 결정에 조사하게 되면 그 중 일부는 회절(X-ray diffraction: XRD)을 일으킨다. 이 회절각과 강도는 물질 구조의 고유한 성질로서 이 회절 스펙트럼을 분석하여 시료에 함유된 결정 물질의 종류와 결정구조에 관계되는 정보를 알 수 있다. 결정으로부터 회절된 X-선의 세기는 결정에서 원자들의 배열 형태와 기본적인 반복 단위 즉 단위 격자 내의 원자들의 위치에 의존한다. 또한 모든 회절 빛의 방향과 세기를 고려할 때 각 결정물질에 따라 다르게 나타난다. 그러므로 회절무늬는 결정성 화합물의 지문이라 할 수 있다. 연구에 사용된 X-선 회절 장치는 Philips 사의 X'pert - MPD diffraction system을 사용하였으며 측정결과는 PDF 27-0739 카드와 비교하여 결정성을 확인하였다.

3-3. 여기 및 방출 스펙트럼 측정

고상법에 의해 합성 되어진 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 Xe-arc lamp 를 여기 광원으로 한 PTI(Photon Technology International, USA)를 이용하여 여기 방출 스펙트럼을 측정하였다. 여기 및 방출 스펙트럼은 실온에서 측정하였다. 여기 스펙트럼 측정은 먼저 합성된 분말 시료를 측정 장치의 시료 홀더에 넣고 여기 광원의 입사 각도를 60도로 고정한다. 입사되는 램프 형광이 45도 일 경우 강한 형광 신호를 측정할 수 있으나 램프 형광이 방출 형광과 같이 측정된다. 여기 광원의 신호를 제거하면서 강한 방출 형광을 측정할 수 있는 입사각도는 60도였다. 측정장치에 외부의 빛이 들어올 수 없도록 측정장치의 덮개를 닫는다. 산란광이 들어가지 않도록 필터를 사용하여 619 nm 형광을 관찰하여 측정하였다. 여기 및 방출 스펙트럼 측정 속도는 2.5 nm/s 이었다. 방출 스펙트럼은 여기 스펙트럼에서 확인된 파장 396 nm로 여기하여 측정하였다. 그림 8은 여기 및 방출 스펙트럼 측정 장치이다[27].

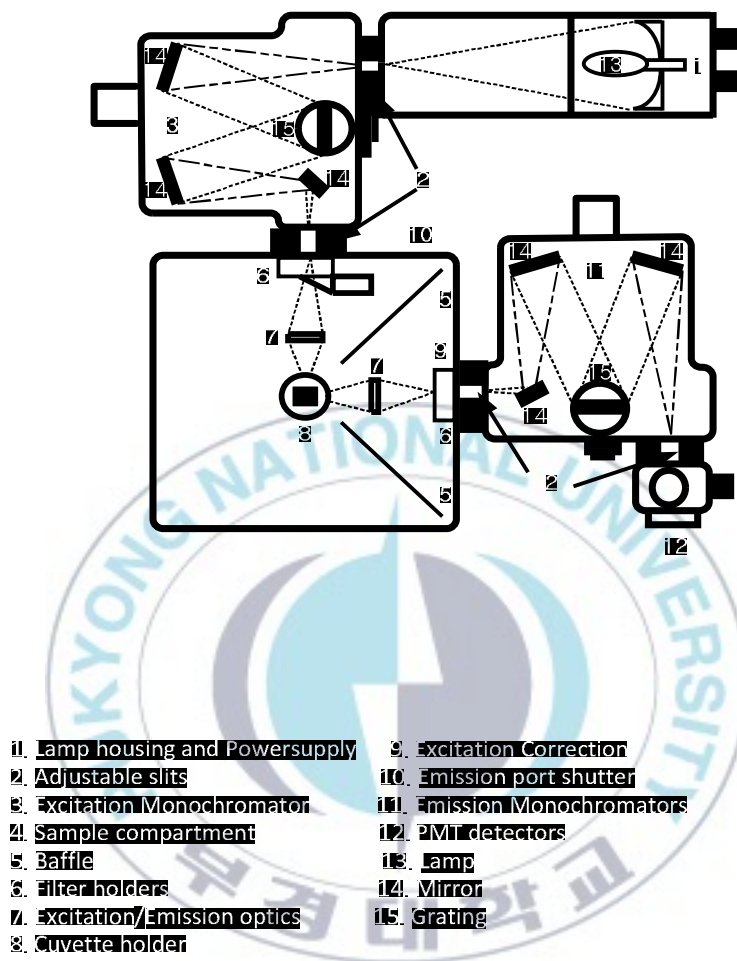


그림 8. 여기 및 방출 스펙트럼 측정 장치.

4. 결과 및 논의

4-1. 시료 합성의 TG 및 DTA 측정 및 분석

열분해곡선(thermogravimetre: TG)은 온도를 증가시켜 일어나는 시료의 무게 변화를 온도 또는 시간의 함수로 기록하는 방법이다. 그리고 시차열분석법(differential thermal analysis: DTA)은 시료물질과 불활성 기준물질을 동시에 가열하면서 두 물질 사이에 생기는 온도차를 측정하여 시료의 열적인 특성을 해석하는 분석법이다.

그림 9를 보면 200 °C까지 TG 그래프가 급격하게 감소하는 것은 시료 물질의 수분 증발에 의한 질량이 감소하고 600 °C 부분에서는 유기물이 소멸되어 질량이 감소하였다. 800 °C 부분에서 탄소가 소멸되어 질량이 감소하게 되고 1100 °C 부분에서 시료가 녹는 것을 보여주고 있다.

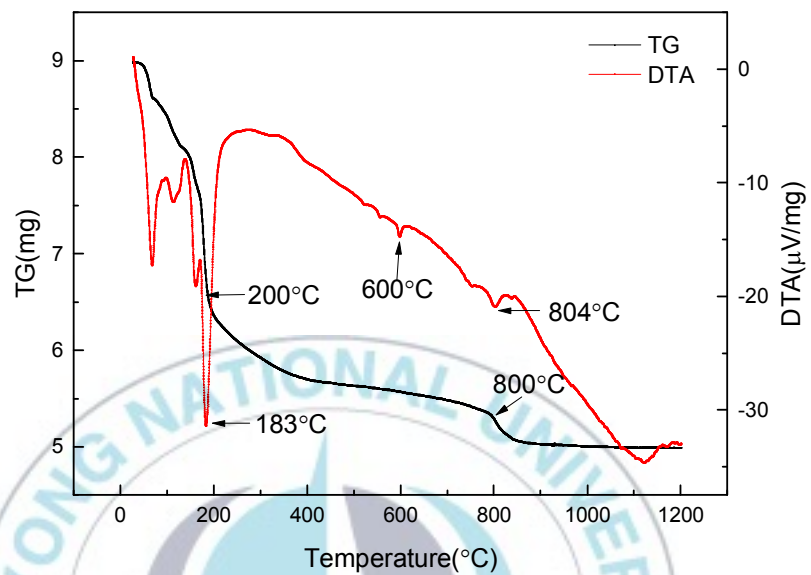


그림 9. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 합성체의 TG 및 DTA 그래프.

4-2. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 XRD 분석

그림 10은 고상법을 이용하여 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 에 Eu_2O_3 를 합성 한 후, $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 농도 별 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 의 Eu^{3+} 농도를 0.01, 0.1, 1, 5, mol% 별의 X-선 회절 분석 결과 PDF 27-0739 카드와 동일한 22도에서 가장 큰 피크가 확인 되었다. 그리고 PDF 27-0739 카드에서의 낮은 피크들 또한 Eu^{3+} 농도가 증가하여도 거의 비슷한 위치에서 피크가 관찰되었다. 그러나 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체와 PDF 27-0739 카드에서 동일하지 않은 피크도 확인 되었다. 이는 PDF 27-0739 카드가 1974년에 제작 된 자료이기 때문에 본 연구의 결과와 차이가 있는 것으로 보여진다.

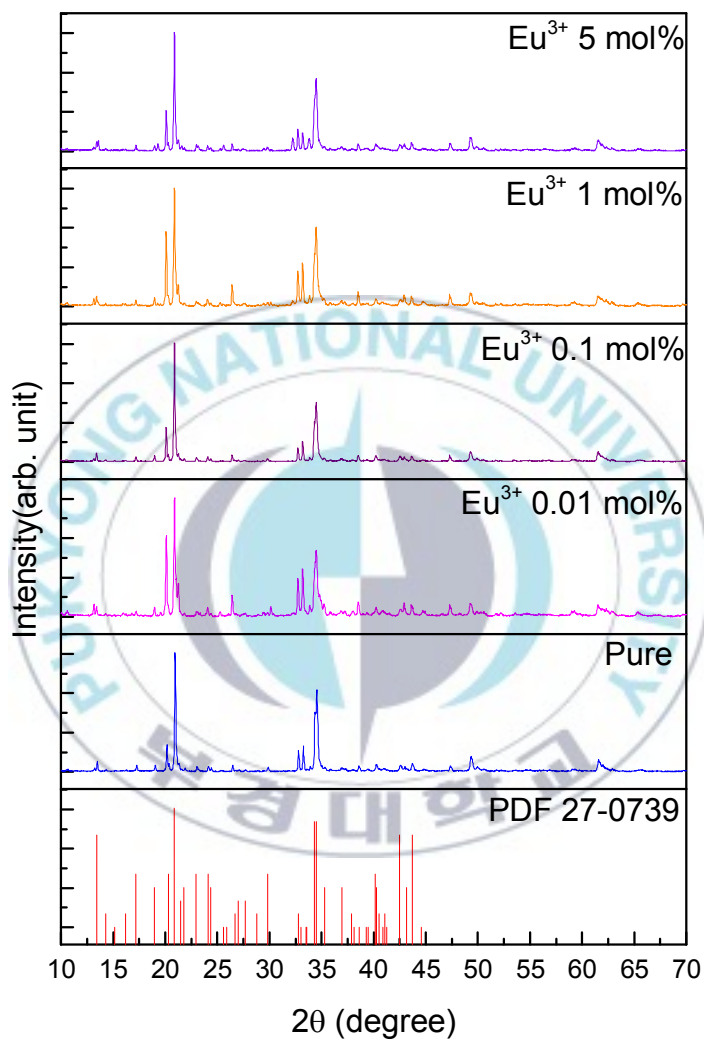


그림 10. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 농도 별 XRD 스펙트럼.

4-3. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 분석

그림 11은 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 5 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기 스펙트럼 측정 시 관찰한 방출 파장은 619 nm($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)이다. 220~310 nm 영역에서는 넓은 밴드가 관찰되었고 밴드의 중심은 270 nm이다. 이것은 Eu^{3+} 와 그 주변을 둘러싸고 있는 O^{2-} 이온 사이의 전하 전달에 의한 것이다[28]. 300~500 nm 영역에서는 f - f 전이에 의한 피크가 관찰된다. 301, 321, 364, 383, 396, 417, 468 nm에서 각각 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{F}_2$, $^5\text{H}_4$, $^5\text{D}_4$, $^5\text{G}_2$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$ 전이 피크가 관찰되었고 396 nm의 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이에서 강한 피크가 관찰되었다.

방출 스펙트럼은 396 nm로 여기하여 측정하였다. 그림 11에서 396 nm($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$)로 여기 하여 측정한 방출 스펙트럼에서 581, 594, 619, 656, 703 nm에서 각각 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_3$, $^7\text{F}_4$ 전이 피크가 관찰되었으며 619 nm의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에서 가장 높은 형광 피크가 관찰 되었다.

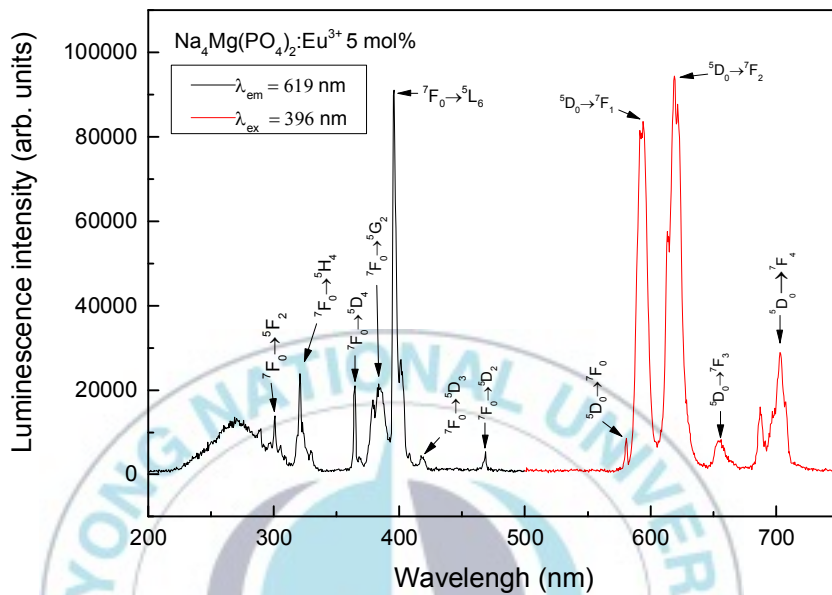


그림 11. Na₄Mg(PO₄)₂:Eu³⁺ 5 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 ($\lambda_{em} = 619 \text{ nm}$, $\lambda_{ex} = 396 \text{ nm}$).

그림 12는 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 5 mol% 형광체의 여기 에너지 준위를 나타내었다. 그림에서는 Eu^{3+} 의 에너지 준위와 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 5 mol% 형광체의 에너지 준위가 일치함을 알 수 있다. 220~310 nm의 밴드는 전하전달 전이 밴드이고 여기 준위는 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{F}_2, ^5\text{H}_4, ^5\text{D}_4, ^5\text{G}_2, ^5\text{L}_6, ^5\text{D}_3, ^5\text{D}_2$ 이다.



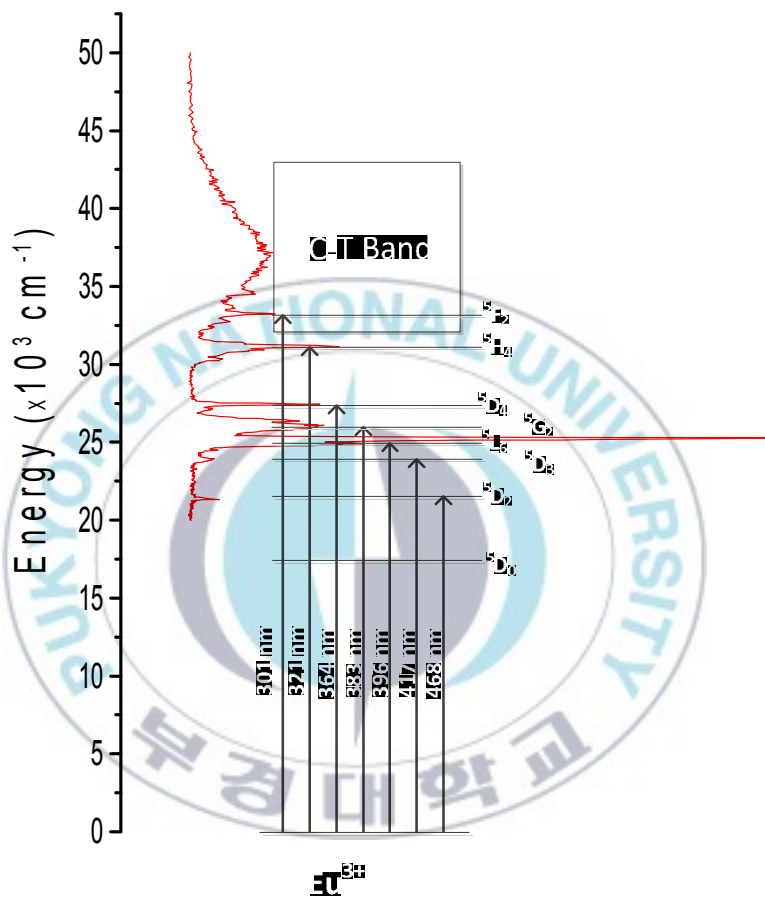
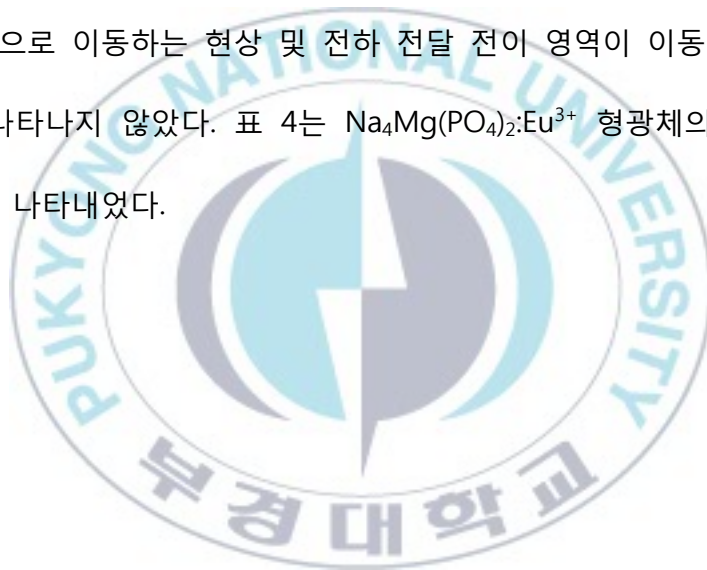


그림 12. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 5 mol% 형광체의 여기 에너지 준위.

그림 13은 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 의 농도변화에 따른 200~500 nm까지 측정한 여기 스펙트럼이다. Eu^{3+} 의 농도가 증가할수록 형광 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. Eu^{3+} 의 농도 변화에도 피크의 위치는 변화가 없이 나타난다. 그리고 Eu^{3+} 의 농도가 증가할 경우 전하 전달 전이 영역이 결정장의 변화로 낮은 에너지 영역으로 이동하는 현상 및 전하 전달 전이 영역이 이동하는 현상은 나타나지 않았다. 표 4는 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 전이를 나타내었다.



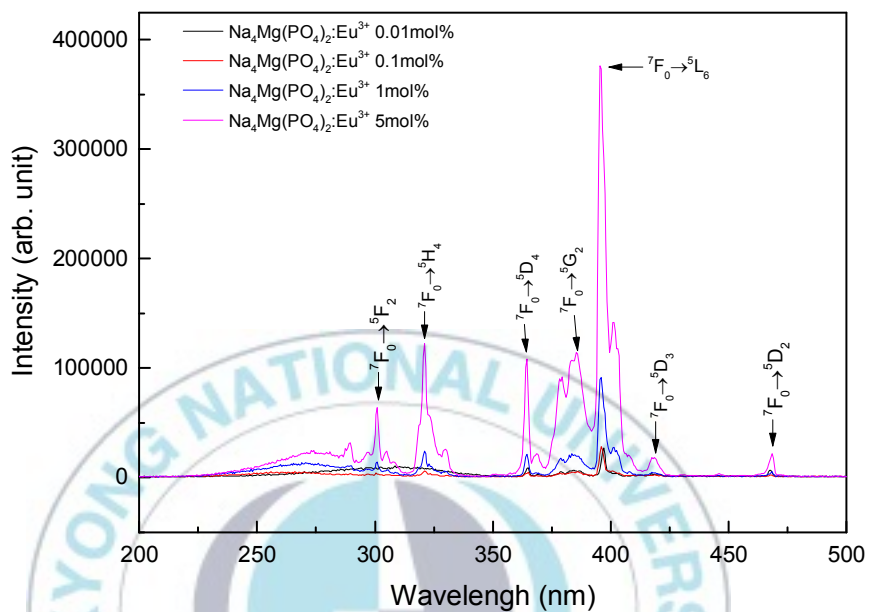


그림 13. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 별 여기 스펙트럼.

그림 14는 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 별 여기 스펙트럼에서의 형광 강도를 나타낸 것이다. 여기 파장 396 nm에 대한 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{G}_2$, ${}^5\text{L}_6$ 전이의 형광 강도이다. Eu^{3+} 이온의 농도가 증가하면서 형광강도가 증가하는 추세를 보였다. 세 전이에서 형광 강도가 감소하는 농도 소광은 나타나지 않았다.

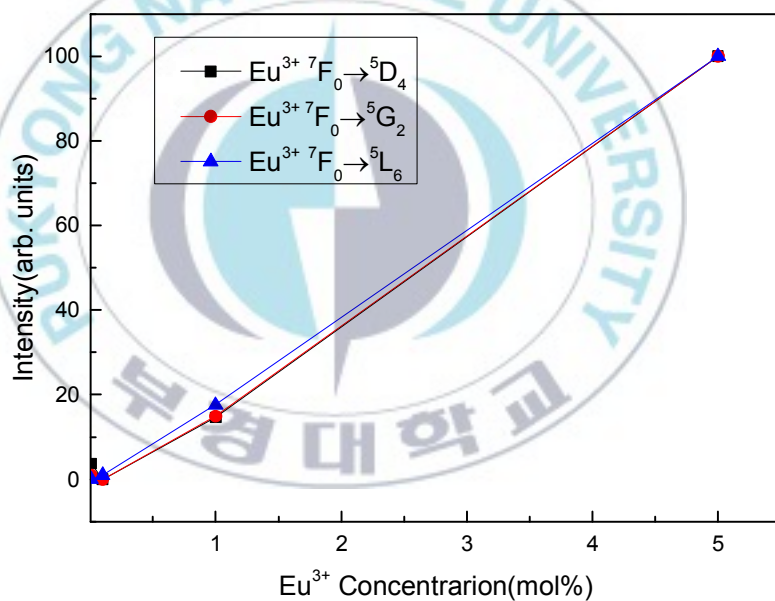


그림 14. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 별 여기 스펙트럼에서의 형광 강도.

그림 15는 전하 전달 전이 영역 스펙트럼을 나타내었다. Eu^{3+} 이온의 농도 증가하면서 형광세기도 농도에 비례하여 증가 추세를 보이는 것을 알 수 있다. 0.01 mol% 시료를 제외하고는 농도가 증가함에 따라 전하전달 밴드가 장파장 쪽으로 이동함을 알 수 있다.

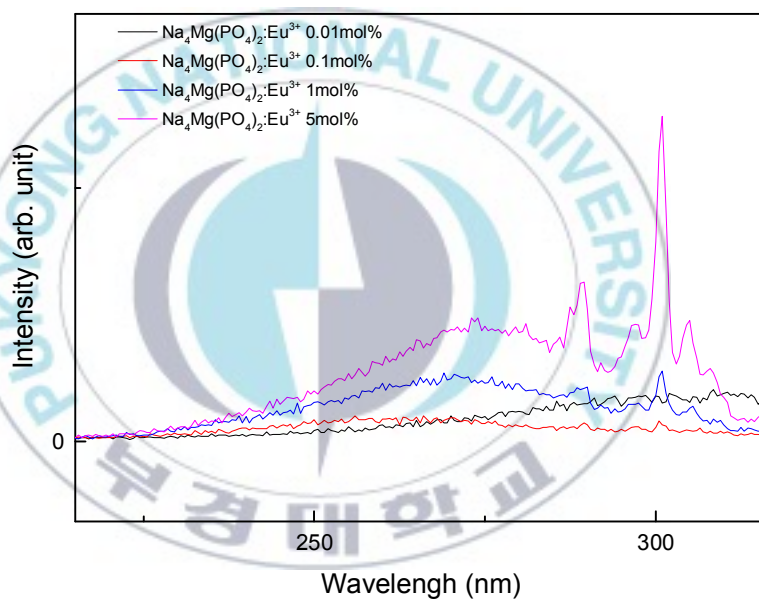


그림 15. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 별 전하 전달 전이 밴드.

표 4. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2\cdot\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 전이.

Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})	Transition
301	33222	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_2 (\text{Eu}^{3+})$
321	23883	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_4 (\text{Eu}^{3+})$
364	27434	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$
383	26075	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$
396	25252	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$
417	23952	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$
468	21344	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$

그림 16은 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다. 396 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이)로 여기 하여 측정된 것이다. 스펙트럼의 모양을 보면 581, 594, 656, 703 nm 에서 각각 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0, ^7\text{F}_1, ^7\text{F}_3, ^7\text{F}_4$ 전이에 의한 피크가 관찰되었고 619 nm에서는 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에 의한 높은 피크가 관찰되었다. 그림에서 590 nm 부근의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이 피크는 619 nm 부근의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이 피크와 형광 강도에서 비슷한 모습을 보인다. 이는 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 에 첨가 된 Eu^{3+} 의 결정장 대칭성이 높다는 것을 의미한다.

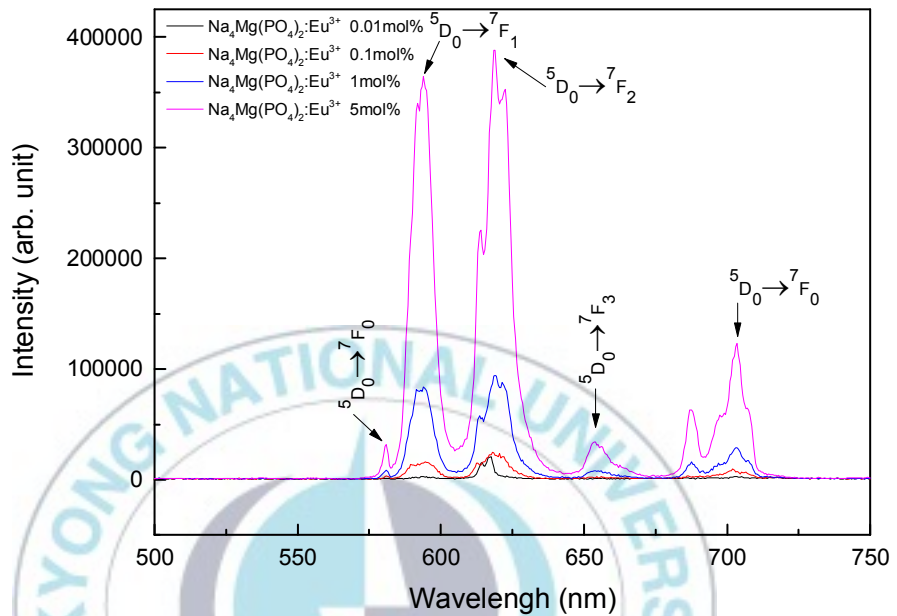


그림 16. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼 $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$.

그림 17은 Eu^{3+} 이온의 농도 변화에 따라 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 형광체의 방출 스펙트럼에서의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이의 형광세기를 비교 한 것이다. Eu^{3+} 이온의 농도가 증가하여도 농도 소광 현상이 나타나지 않고 형광 세기에 비례하여 나타났다.

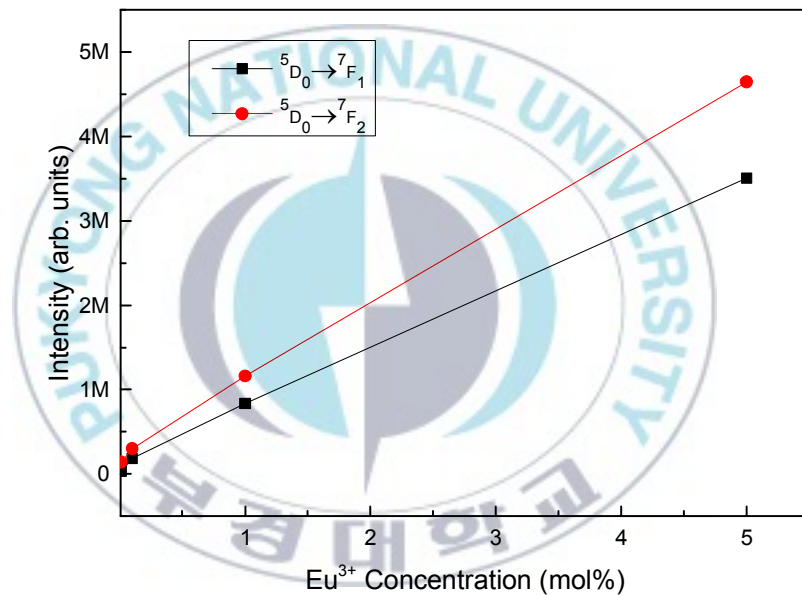


그림 17. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼의 형광세기 $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$.

표 5는 방출 스펙트럼으로부터 얻은 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체에서 방출 전이를 나타낸 것이다.

표 5. $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 방출 전이.

Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})	Transition
581	17423	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$
594	17799	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
619	18474	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
656	19367	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$
703	20464	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$

47

5. 결론

고상법을 이용하여 Eu^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 형광체를 합성하였다. XRD 측정과 PDF 27-0739 카드와 비교하여 형광체의 결정성을 확인하였다. Eu^{3+} 이온의 농도를 0.01, 0.1, 1, 5 mol%로 첨가하여도 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 결정상이 잘 유지됨을 확인하였다. 방출 파장 619 nm를 관찰하여 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼을 측정하였다. 220~310 nm 영역에서는 Eu^{3+} 와 주변을 둘러싸고 있는 O^{2-} 이온 사이의 전하 전달에 의한 넓은 밴드가 관찰되었으며 396 nm ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 전이에서 강한 피크가 관찰되었다. 396 nm 여기 피크는 전하전달 밴드 피크 값보다 3배 정도 큰 값을 가졌으며 상대적 비는 농도에 따라 큰 변화는 없었다. 방출 스펙트럼은 396 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$)로 여기 하여 측정하였다. 619 nm ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 의한 강한 피크가 관찰되었으며 594 nm 에서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이에 의한 피크가 관찰되었다. 594 nm와 619 nm 방출 피크의 상대적 크기는 비슷하였는데 이는 Eu^{3+} 이온이 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 에서 느끼는 결정장 대칭성이 높다는 것을 의미한다.

참고문헌

- [1] S. Shionoya and W.M. Yen, Phosphor Handbook, CRC press (1999).
- [2] L. Shi and H.J. Seo, J. Lumin. **131**, 523 (2011).
- [3] H. Ding, Y. Huang, L. Shi, and H.J. Seo, J. Am. Ceram. Soc. **157**, J54 (2010).
- [4] Y. Huang and H.J. Seo, J. Phys. Chem. A **113**, 5317 (2009).
- [5] Y. Huang, L. Shi, E.S. Kim, and H.J. Seo, J. Appl. Phys. **105**, 013512 (2009).
- [6] K.H. Jang, W.K. Sung, E.S. Kim, L. Shi, J.H. Jeong, and H.J. Seo, J. Lumin. **129**, 1853 (2009).
- [7] K.H. Jang, E.S. Kim, L. Shi, J.H. Jeong, and H.J. Seo, Chem. Phys. Lett. **479**, 65 (2009).
- [8] 김은식, $K_2LnZr(PO_4)_3$ (Ln=Y, Gd and Eu) 형광체의 분광학 특성, 부경대학교 대학원. **5-8** (2012).
- [9] R.C. Powell and G. Blasse, Struct. Bond **42**, 70 (1980).
- [10] 장경혁, Eu^{3+} 이온이 첨가된 K_2YF_5 단결정의 사이트 선택 레이저 분광학 연구, 부경대학교 대학원. **38** (2008)
- [11] 제재용, 솔-젤법으로 합성된 $ZrO_2:Eu^{3+}$ 나노입자의 분광학 및 열형광 특성, 부경대학교 대학원. **25-28** (2010).
- [12] B.R. Judd, Phys. Rev **127**, 750 (1962).
- [13] G.S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37**, 511 (1962).
- [14] R.C. Ropp, Elsevier. NY U.S.A **241** (1991).

- [15] S.I. Mho and J.C. Wright, J. Chem. Phys. **77**, 1183 (1982).
- [16] G. Blasse and B.C. Grabmaier, Luminescent materials (Springer-Verlag, 1994).
- [17] 장경혁, 고분해 레이저 분광학에 의한 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 형광 특성 연구, 부경대학교 대학원. **41-42** (2005).
- [18] 장경혁, Eu^{3+} 이온이 첨가된 K_2YF_5 단결정의 사이트 선택 레이저 분광학 연구, 부경대학교 대학원. **53-75** (2008).
- [19] K.H. Jang, W.K. Sung, E.S. Kim, L. Shi, J.H. Jeong, and H.J. Seo, J. Lumin. **129**, 1853 (2009).
- [20] K.H. Jang, E.S. Kim, L. Shi, J.H. Jeong, and, H.J. Seo, Chem. Phys. Lett. **479**, 65 (2009).
- [21] 진성진, $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 형광특성 및 에너지 전달, 부경대학교 대학원. **46-56** (2012).
- [22] H. Zhang, M. Lü, Z. Xiu, S. Wang, G. Zhou, Y. Zhou, S. Wang, Z. Qiu, and A. Zhang, Mater. Res. Bull. **42**, 1145 (2007).
- [23] G. Blasse and A. Bril, Philips Tech. Rev. **31**, 304 (1970).
- [24] W.J. Park, M.K. Jung, T. Masaki, S.J. Im, and D.H. Yoon, Mater. Sci. and Eng. : B **146**, 95 (2008)
- [25] T.R.N. Kutty, R. Jagannathan, and R.P. Rao, Mater. Res. Bull. **25**, 1355 (1990).
- [26] D. Ravichandran, R. Roy, W.B. White, and S. Erdei, J, Mater. Res **12**, 819 (1997).
- [27] 심경석, Eu^{3+} 이온이 첨가된 $\text{YGd}(\text{WO}_4)_3$ 형광체의 합성과 형광 특성, 부경대학교 대학원. (2013).

- [28] 박철우, 텅스텐산 란타넘 형광체의 합성 및 분광학 특성,
부경대학교 대학원. **45-49** (2012)



감사의 글

이 논문이 나오기까지 수많은 분들의 도움을 받았습니다. 이 자리를 빌려 감사의 인사를 드리고자 합니다.

바쁘신 와중에도 언제나 연구에 대해 아낌없이 지도를 해주신 지도 교수님 서효진 교수님께 깊은 감사의 말씀 드립니다. 아무것도 모르던 저를 연구 방법뿐만 아니라 필요한 모든 것들은 가르쳐 주셨습니다. 실수에도 넓은 마음으로 받아주셨고 덕분에 즐거운 연구활동을 할 수 있었습니다. 논문 작성을 마치며 다시 한번 감사의 마음을 전합니다. 또한, 부족한 논문이지만 날카로운 지적과 따뜻한 조언을 해주신 심사위원장 박철우 교수님께 감사드립니다. 항상 옆에서 실험과 논문에 대해 아낌없이 조언을 해주신 장경혁 박사님께 감사드립니다. 또한, 이 자리에 설 수 있게 지도를 해주신 구재홍 교수님, 먼 곳에서 좋은 말씀을 아끼지 않으신 노경석 교수님께 감사의 말씀 드립니다. 바쁘고 힘든 과정을 웃으면서 끝낸 동기 김일수 선생님, 이준영 선생님께 감사의 마음 전합니다. 연구와 실험이 반복되는 과정속에서도 저희를 챙겨주신 박사과정 조지환 선생님, 박경식 선생님, 강효석 선생님께 감사드립니다. 앞으로 좋은 일들만 있기를 기원합니다. 잦은 연락에도 항상 웃으며 도움을 준 강연희 선생님, 노일훈 선생님, 조익조 선생님께 감사드립니다. 휴일에도 항상 나와서 실험에 도움을 준 Peiqing에도 감사함을 전합니다. 바쁜 업무에도 저를 응원해 주신 영상의학팀 박영진 팀장님, 최성태 주임님과 다른 동료 직원들에게도 감사의 인사 드립니다. 저에게 항상 응원과 격려를 보내신 아버지, 어머니, 장인어른, 장모님께 감사드립니다. 고생한다며 연락 자주 해준 동생 영환이에게 고마움을 전합니다. 끝으로 곁에서 항상 힘이 되어준 아내 최은영, 얼마 전에 태어난 나희와 이 논문의 기쁨을 함께 하고 싶습니다. 이 외에도 미처 적지 못한 모든 분들께 감사드립니다.