



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](#)

이 학 박 사 학 위 논 문

이터븀 기반 폴리브덴산염계 결정에
도핑된 히토류 이온의 형광 및
상방전환 특성 연구



2015 년 8 월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

김 인 수

이 학 박 사 학 위 논 문

이터븀 기반 몰리브덴산염계 결정에
도핑된 희토류 이온의 형광 및
상방전환 특성 연구

지도교수 서 효 진

이 논문을 이학박사 학위논문으로 제출함.

2015 년 8 월

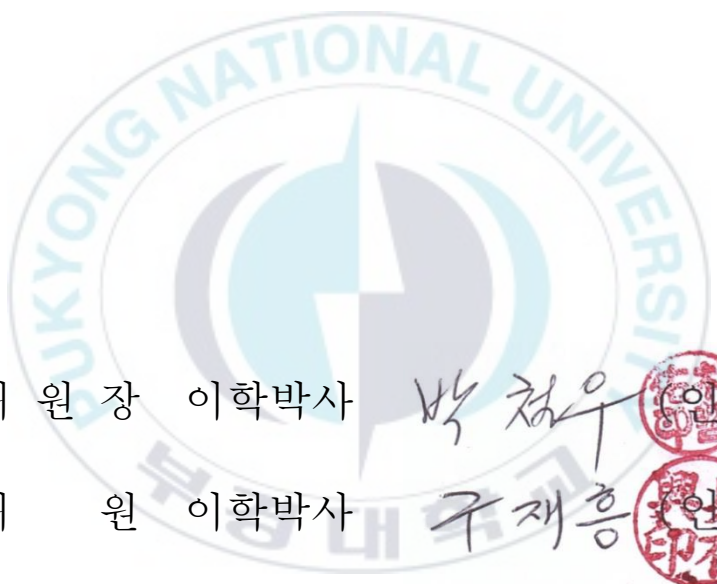
부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

김 인 수

김인수의 이학박사 논문을 인준함.

2015 년 8 월 21 일



위 원 장	이학박사	박 채우 (인)
위 원	이학박사	구재흥 (인)
위 원	이학박사	전 세진 (인)
위 원	이학박사	강 영웅 (인)
위 원	이학박사	서 훈진 (인)

목 차

Abstract	ix
1. 서론.....	1
2. 이론적 배경.....	4
2.1. 희토류 이온의 특성.....	4
2.1.1. 3 가 희토류 이온의 4f - 4f 전이.....	4
2.1.2. 4f - 5d 전이와 전하전달 전이.....	6
2.1.3. Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성.....	8
2.1.4. Tb^{3+} 이온의 분광학적 특성.....	10
2.1.5. Yb^{3+} 이온의 분광학적 특성.....	12
2.2. 형광체의 에너지 전달.....	13
2.3. 다중 격자 이완.....	18
2.4. 상방전환 형광 과정.....	19
2.4.1. 여기 상태 흡수 (Excited State Absorption : ESA).....	19
2.4.2. 에너지 전달 상방전환 (Energy Transfer Upconversion : ETU).....	21
2.4.3. 광자 사태 (Photon Avalanche : PA).....	24
2.4.4. 상호협동 형광 (cooperative luminescence).....	25
2.4.5. 상호협동 증감 (cooperative sensitization).....	26

2.5. 교차이완과 농도소광	27
2.6. 결정 구조.....	29
2.6.1. $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 의 결정 구조	29
2.6.2. $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ 의 결정 구조.....	31
3. 실험방법	33
3.1. 시료 합성.....	33
3.2. X-선 회절 측정.....	36
3.3. 여기 및 방출 스펙트럼 측정.....	37
3.4. 레이저 분광 측정.....	39
3.5. 상방전환 분광 측정.....	41
4. 결과 및 논의.....	43
4.1. TG – DTA 측정 및 분석.....	43
4.2. 형광체의 X - 선 회절 분석.....	45
4.3. $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ (Ln = Gd, Yb)의 분광특성	53
4.3.1. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 여기 및 방출 스펙트럼	53
4.3.2. $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 여기 및 방출 스펙트럼	67
4.4. $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ (Ln =Gd, Yb)의 분광특성	71
4.4.1. $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 여기 및 방출 스펙트럼	71

4.4.2. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 여기 및 방출 스펙트럼	75
4.5. $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 의 IR 영역의 스펙트럼	78
4.6. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 상방전환 형광 특성	80
4.6.1. 상방전환 형광 방출 스펙트럼	80
4.6.2. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 입사광 세기 의존성	87
4.7. $\text{KGd}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y(\text{MoO}_4)_2$ ($y = 0.001, 0.02$)의 상방전환 형광 특성	94
4.7.1. 상방전환 형광 방출 스펙트럼	94
4.7.2. $\text{KGd}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y(\text{MoO}_4)_2$ 의 입사광 세기 의존성	99
5. 결론	107
참고 문헌	110

그림 목 차

그림 2-1. 4f - 4f 전이의 전자배치 좌표도.....	5
그림 2-2. 4f - 5d 전이의 전자배치 좌표도	7
그림 2-3. Eu^{3+} 이온의 흡수와 방출 에너지 준위도.....	9
그림 2-4. Tb^{3+} 이온의 흡수와 방출 에너지 준위도.....	11
그림 2-5. Yb^{3+} 이온의 에너지 준위도.....	12
그림 2-6. 이온간의 거리에 따른 증감제와 활성제의 에너지 전달	17
그림 2-7. 여기 상태 흡수 과정.....	20
그림 2-8. 에너지 전달 상방전환 과정.....	23
그림 2-9. 광자 사태 과정.....	24
그림 2-10. 상호협동 형광 과정.....	25
그림 2-11. 상호협동 증감 과정.....	26
그림 2-12. 두 이온 사이에 교차이완 과정.....	28
그림 2-13. a 축 방향에서 본 $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 결정 구조.....	30
그림 2-14. a 축 방향에서 본 $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ 결정 구조.....	32
그림 3-1. 고상법에 의한 시료 합성 과정.....	35
그림 3-2. 여기 및 방출 스펙트럼 측정 장치 구조도.....	38
그림 3-3. Nd – YAG Laser 분광 실험 장치 구조도.	40

그림 3-4. CW diode laser 분광 실험 장치 구조도.....	42
그림 4-1. $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ 의 TG – DTA 측정 그래프.....	44
그림 4-2. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도에 따른 XRD 패턴.....	46
그림 4-3. $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도에 따른 XRD 패턴.....	46
그림 4-4. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도에 따른 XRD 패턴.....	48
그림 4-5. $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도에 따른 XRD 패턴.....	50
그림 4-6. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도에 따른 XRD 패턴.....	50
그림 4-7. $\text{KGd}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도에 따른 XRD 패턴.....	52
그림 4-8. $\text{KGd}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.02}(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도에 따른 XRD 패턴.....	52
그림 4-9. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1$)의 여기 및 방출 스펙트럼.....	54
그림 4-10. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1$)의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도	56
그림 4-11. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도별 여기 스펙트럼.....	58
그림 4-12. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 규격화한 전하전달 밴드.....	61
그림 4-13. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도별 방출 스펙트럼.....	63
그림 4-14. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도별 방출 스펙트럼.....	65
그림 4-15. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 여기 및 방출 스펙트럼의 적분 형광세기 변화.	66
그림 4-16. $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 여기 및 방출 스펙트럼.....	68

그림 4-17. $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도	70
그림 4-18. $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 여기 및 방출 스펙트럼.	72
그림 4-19. $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도	74
그림 4-20. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 여기 및 방출 스펙트럼	76
그림 4-21. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도	77
그림 4-22. 266 nm 로 여기한 IR 영역의 방출 스펙트럼	79
그림 4-23. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 상방전환 형광 방출 스펙트럼	82
그림 4-24. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 975 nm 로 여기한 상방전환 형광의 원리 및 Tm^{3+} 이온과 Yb^{3+} 이온의 에너지 준위도	85
그림 4-25. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01, 0.1, 0.3$)의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 방출 스펙트럼	88
그림 4-26. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 세기 변화	90
그림 4-27. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 975 nm 로 여기한 상방전환 형광의 원리 및 Tm^{3+} 이온과 Yb^{3+} 이온의 에너지 준위도	93
그림 4-28. $\text{KGd}_{0.999-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ 의 상방전환 형광 방출 스펙트럼	95
그림 4-29. $\text{KGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.02}(\text{MoO}_4)_2$ 의 상방전환 형광 방출 스펙트럼	97

그림 4-30. $\text{KGd}_{0.999-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.5, 0.9$)의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 방출 스펙트럼.....	100
그림 4-31. $\text{KGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.02}(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.5, 0.9$)의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 방출 스펙트럼.....	102
그림 4-32. $\text{KGd}_{0.999-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.5, 0.9$)의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 세기 변화.....	104
그림 4-33. $\text{KGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.02}(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.5, 0.9$)의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 세기 변화.....	106

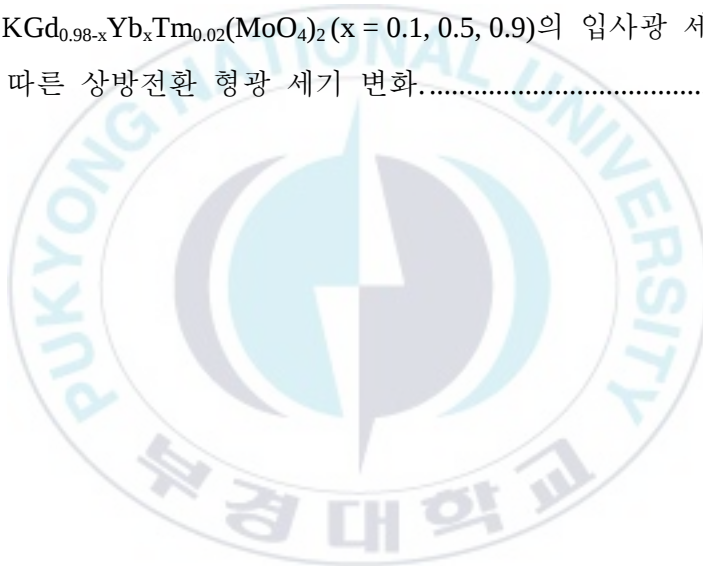


표 목 차

표 4-1. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1$)의 617 nm 형광에 의한 여기 전이.....	55
표 4-2. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1$)의 397 nm 여기 파장에 의한 방출 전이.....	55
표 4-3. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 에서 $\text{Eu}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ 이온 사이의 평균 거리.....	59
표 4-4. $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 615 nm 형광에 의한 여기 전이.....	69
표 4-5. $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 397 nm 여기 파장에 의한 방출 전이	69
표 4-6. $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 549 nm 형광에 의한 여기 전이.....	73
표 4-7. $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 316 nm 여기 파장에 의한 방출 전이.....	73
표 4-8. 필터별 입사광 세기의 변화.....	83
표 4-9. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 에서 $\text{Tm}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ 이온 사이의 평균 거리.....	86
표 4-10. $\text{KGd}_{0.999-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ 에서 $\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ 이온 사이의 평균 거리.	98

Optical and upconversion spectroscopy of ytterbium - based molybdates
doped with rare - earth ions

In Soo Kim

Department of Physics, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

The phosphors of $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Yb}$) doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} ions were prepared by solid state reaction method. The luminescence properties of the samples are investigated by optical and laser-excitation spectroscopy based on the analysis of the excitation, emission and upconversion spectra. Substitution of Eu^{3+} for Yb^{3+} changes the host structure from orthorhombic $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ to triclinic $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ in $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$. Tm^{3+} - doped $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ lattices form solid solution up to the concentration of 100 mol%. Doping of $\text{KGd}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y(\text{MoO}_4)_2$ by Yb^{3+} ions gives rise to single phase up to the concentration of 10 mol% in the lattices. When the doping concentration of Yb^{3+} increases over 30 mol% the phase transforms from $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ to $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ in the $\text{KGd}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y(\text{MoO}_4)_2$. The excitation spectra for monitoring the $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ emission of Eu^{3+} show broad $\text{Mo}^{6+} - \text{O}^{2-}$ CT bands with maxima centered around 220 nm and band edges at around 360 nm. The sharp peaks from 360 nm to 500 nm are ascribed to the intra-configurational 4f – 4f transitions of Eu^{3+} in the host lattices. The optical absorption bands due to the self-trapped exciton transition of the $(\text{MoO}_4)^{2-}$ group are observed in the excitation spectra obtained by monitoring Tb^{3+} emission suggesting that the

energy transfer occurs from $(\text{MoO}_4)^{2-}$ groups to Tb^{3+} in the $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$. The upconversion emissions of the $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{KGd}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ samples are investigated in the wavelength range 400 ~ 850 nm under excitation at 975 nm. The 475 nm blue, 651 nm and 685 nm red emissions are observed and those relative intensities depend strongly on Yb^{3+} concentration. The upconversion processes are discussed in relation to energy transfer and energy diffusion among Yb^{3+} and Tm^{3+} ions.



1. 서론

일반적으로 형광체에서 형광 발생 과정은 자외선 영역의 높은 에너지를 흡수하여 바닥상태에서 여기상태로 전이되고 다시 바닥상태로 돌아오는 과정에서 빛을 방출하는 것이다. 최근에는 적외선 영역의 파장을 갖는 빛을 조사하여 다광자 흡수 과정을 통해 주어진 빛보다 높은 에너지인 가시광선 및 자외선 빛을 발생시키는 상방전환 형광체에 관한 연구가 다양하게 이루어지고 있다. 그 중 희토류 이온이 첨가된 상방전환 형광체는 의료용 형광물질 또는 태양전지의 효율 증진 등 응용 가능성이 다양하며 모체의 재료는 상방전환 형광 특성에 중요한 역할을 한다는 것이 알려져 있다 [1-3].

본 연구에서는 이중 몰리브덴산염 모체의 구조에 의존한 형광 특성 및 Yb^{3+} 이온을 기반으로 한 상방전환 형광 물질의 특성을 연구하였다. Yi 등은 $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ (Ln = 란탄족 원소) 결정의 이중 알칼리 희토류 몰리브덴산염은 결정구조의 다양성과 다형성 발생으로 주목받았다. Bondar 와 Dergacher 등은 본 연구에 사용된 $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ 결정구조는 사방정계 (orthorhombic) 구조의 공간군은 $\text{D}_{2h}^{14} - \text{Pbcn}$ 이며 $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 결정도 사방정계 구조로서 공간 군은 Pbcn (60)이라고 보고하였다 [4-6]. 몰리브덴산염은 레이저, 촉매, 이온전도체 분야에서 훌륭한 성능을 보여주는 중요한 무기화합물이다 [7, 8]. MoO_4^{2-} 그룹은 층상구조를 가지며 전도대와 가전대 사이의 에너지 간격이 넓어 $4f - 4f$ 전이가 매우 효율적으로 일어나는 물질이다. 또한 몰리브덴산염을 모체 물질로 사용할 경우 MoO_4^{2-} 엑시톤 전이에 의한 근자외선 영역에서 강한 흡수밴드가

존재하기도 한다 [9]. 최근 희토류 이온이 첨가된 몰리브덴산염은 MoO_4^{2-} 그룹의 형광 특성으로 인해 백색 LED 의 새로운 형광물질로 연구되기도 한다 [10-14]. $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Yb}$) 내에 존재하는 Mo^{6+} 이온과 O^{2-} 이온은 MoO_4^{2-} 를 형성하여 화학적 안정성과 상방전환 형광체의 모체로써 장점을 가지고 있다. 희토류 원소인 Yb^{3+} 이온은 에너지 준위가 두 개로 바닥상태인 $^2F_{7/2}$ 준위와 여기상태인 $^2F_{5/2}$ 준위만 가지고 있어 다른 희토류 원소와 함께 첨가하여 상방 전환에 대한 다양한 형광 특성을 가진다. Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} 같은 3 가 란탄족 이온은 일반적으로 여러 파장에서 방사 전이가 가능하며 그들의 다양한 에너지 준위로 인해 상방 전환 형광을 나타내는 시스템에서 활성제로 사용된다. 특히 Tm^{3+} 이온은 475 nm 부근에서의 청색 방출과 650 nm 부근에서의 적색 방출 및 800 nm 부근의 근적외선 방출로 인해 다양한 용도에 적합한 활성제로 사용된다 [15-19]. 그러나 Tm^{3+} 이온은 980 nm 부근에서 낮은 흡수 단면적을 갖는다. 이를 보완하기 위해 980 nm 부근에서 큰 흡수 단면적을 가지고 있으며 활성제 이온으로의 에너지 전이 효율을 높이기 위해 Yb^{3+} 이온을 첨가한 연구가 진행되었다 [20-23].

본 연구의 시료는 실험에서는 $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Yb}$)에 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} 이온을 각각 첨가한 형광체와 $\text{KGd}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y(\text{MoO}_4)_2$ 형광체를 고상법으로 합성하였다. X-선 회절을 이용하여 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} 이온을 첨가한 $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Yb}$) 형광체와 $\text{KGd}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y(\text{MoO}_4)_2$ 형광체의 구조와 결정성을 확인하였다. 활성제의 농도를 다양하게 변화시켰으며 농도에 따른 여기 및 방출 스펙트럼을 측정하여 형광특성과 이온간의 에너지 전달을 분석하였다. $\text{KGd}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y(\text{MoO}_4)_2$ 형광체에

Tm^{3+} 이온 ($y = 0.001, 0.02$)의 농도를 고정하고 Yb^{3+} 이온의 농도를 변화시켜 975 nm 의 파장에서 상방전환 형광의 메커니즘과 강도 조절 흡수 필터를 이용한 입사광 세기 의존성에 대한 메커니즘을 연구하였다.



2. 이론적 배경

2.1. 희토류 이온의 특성

2.1.1. 3가 희토류 이온의 4f - 4f 전이

희토류 이온의 4f - 4f 전이는 4f 궤도에서 같은 4f 궤도의 에너지 레벨 사이 전이이다. 4f - 4f 전기 쌍극자 전이는 선택 규칙에 의해 금지되어 있으며 모체의 사이트 대칭성에 민감하게 반응한다. 4f - 4f 전이의 자기 쌍극자 전이는 우기성 허용에 의해 사이트 대칭성의 영향이 적은 것으로 알려져 있다. 그러나 자기 쌍극자 전이율이 전기 쌍극자 전이율에 비하여 10^{-6} 배 정도로 적어 강한 형광 방출은 일어나지 않는다. $4f^n$ 궤도는 에너지 준위가 같은 반전성으로 $4f^n - 4f^n$ 전이는 선택 규칙에 의해 금지되어 있지만 홀수 반전성 파장 함수와의 혼합으로 4f - 5d 전이 또는 전하전달 전이와 혼합이 일어나서 선택 규칙이 완화되고 금지된 4f - 4f 전이는 전기 쌍극자 전이가 일어나 방출을 일으킨다 [24, 25]. 대부분의 란타넘계열의 희토류 원소들은 이온 주위의 전기장 영향에 인한 축퇴된 4f 에너지 준위의 분리가 일어난다. 그러나 $5s^2$ 와 $5p^6$ 의 바깥 궤도함수에 의한 차폐로 인해 갈라짐의 크기가 작아져 좁은 선 폭의 방출 스펙트럼이 나타난다. 그림 2-1 은 4f - 4f 전이의 전자배치 좌표도를 나타내었다. 발광중심과 주변 이온 사이의 거리(R)에 대한 위치에너지(E)의 함수이다. 에너지는 전자의 에너지와 이온의 에너지의 총합으로 나타내며 진동 운동을 조화 운동으로 표현하여 포물선 형태로 나타난다. 바닥상태의

포물선 위치와 여기상태의 포물선 위치가 변화 없으므로 여기 에너지는 손실 없이 그대로 방출된다.

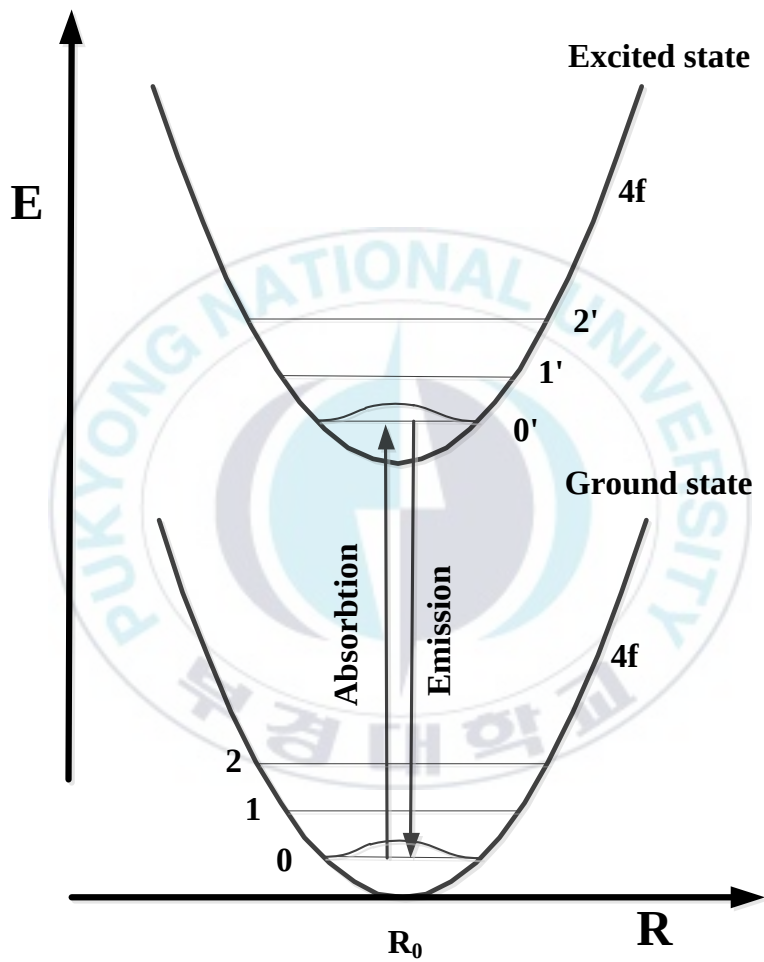


그림 2-1. 4f - 4f 전이의 전자배치 좌표도. 발광중심과 주변 이온 사이의 거리(R)에 대한 위치에너지(E)의 함수이다.

2.1.2. 4f - 5d 전이와 전하전달 전이

4f 궤도에서 허용 준위는 4f 궤도의 전자가 5d 준위로 전이되는 4f - 5d 전이와 인접한 리간드와 산소 음이온이 4f 준위로 전이되는 전하 전달 전이가 있다. f - d 전이와 전하 전달 전이는 외부 껍질에 의한 차폐가 없어 결정장의 영향을 많이 받으며 넓은 영역의 방출 스펙트럼을 나타낸다. 결정장의 영향으로 전자 배치 포물선 중심의 위치가 이동된다. 그림 2-2 는 4f - 5d 전이의 전자배치 좌표도를 나타내었다. 바닥 상태와 여기 상태의 화학적 결합이 달라지므로 전자의 중심 위치가 달라진다. 그러므로 바닥 상태와 여기 상태의 에너지 준위의 중심 즉 포물선의 위치가 달라지게 되고 그 간격은 ΔR 이다. 여기 에너지의 중심 (R_0)과 방출 에너지의 중심 (R'_0)의 차이($\Delta R = R_0 - R'_0$)가 발생한다. 이 여기 에너지와 방출 에너지의 차이 (ΔR)를 스톡스 이동 (stokes shift)이라 한다. f - d 전이는 포물선 위치의 이동에 의해 흡수에너지가 여기 상태의 높은 준위에 도달하게 되고, 안정된 여기 상태의 중심으로 내려가기 위해 이완되어 여기상태의 중심에 위치한 후 바닥상태로 내려가면서 넓은 선 폭의 형광을 방출한다

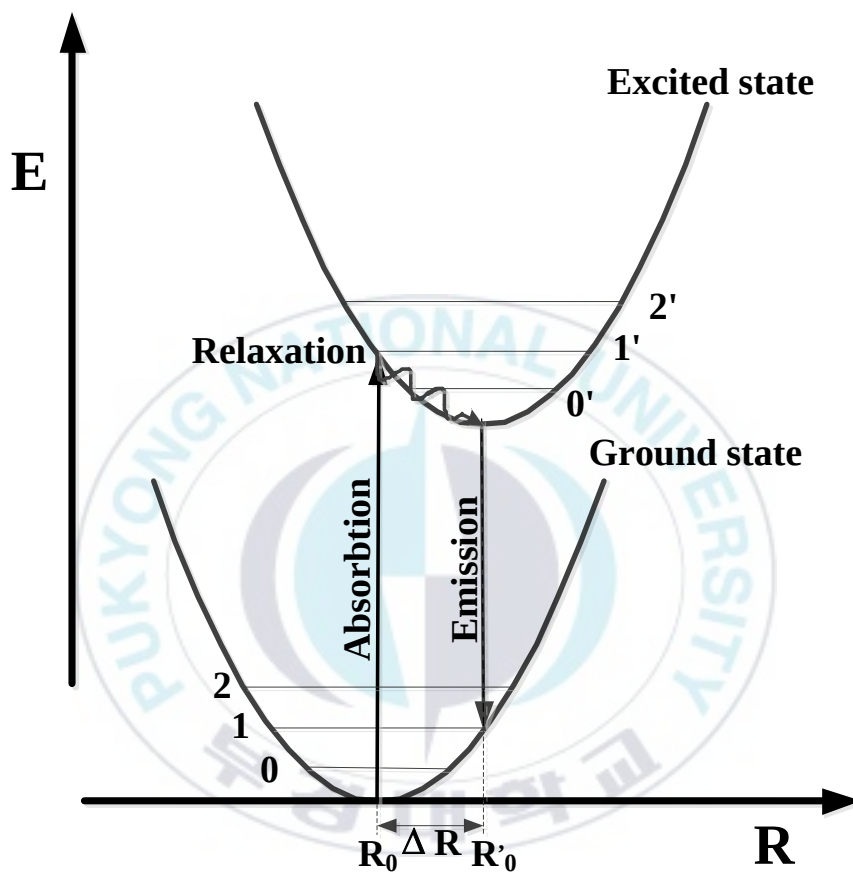


그림 2-2. 4f - 5d 전이의 전자배치 좌표도. 바닥상태에서 센터와 리간드 사이의 평형 거리 R_0 이고, 여기 상태는 센터와 리간드 사이의 평형 거리 R'_0 를 가진다. $\Delta R = R'_0 - R_0$

2.1.3. Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성

Eu^{3+} 이온의 전자배열은 $[\text{Xe}]4f^6$ 으로 이루어져 있다. 그림 2-3 은 Eu^{3+} 이온의 에너지 준위를 나타내었다. Eu^{3+} 이온은 불완전하게 채워진 4f 궤도의 6 개 전자들이 각각 가지는 스핀과 궤도 각운동량의 조합에 의해 결정되는 에너지 준위를 가진다. 이러한 희토류 이온의 4f - 4f 전이들은 우기성 선택률에 의해 전기 쌍극자 전이가 엄격하게 금지 되어 있다. 하지만 금지된 전기 쌍극자 전이가 완화되어 약하게 전기 쌍극자 전이가 일어나는 경우가 있다. 첫째, 결정 격자와의 상호작용. 둘째, 주변 리간드 이온과의 전자 공유. 셋째, 4f 에너지 준위 사이의 파동함수의 믹싱. 이러한 세가지 경우를 두고 유도 전기 쌍극자 전이라고 한다. 유도 전기 쌍극자 전이는 희토류 이온이 느끼는 결정장에 의해 매우 민감하다. 결정장의 대칭성이 낮으면 유도 전기 쌍극자 전이가 잘 일어나서 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ 전이가 아주 강하게 일어나고 결정장의 대칭성이 높으면 유도 전기 쌍극자 전이가 잘 일어나지 않아서 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ 전이가 아주 약하거나 사라지고 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ 전이가 강하게 일어난다.

유도 전기 쌍극자 전이는 J 선택률에 의해 크기가 결정되는데 $\Delta J = 2$ 인 경우 유도 전기 쌍극자 전이가 가장 강하게 일어나고 $\Delta J = 1$ 인 경우 유도 전기 쌍극자 전이가 약하게 일어난다. 반대로 4f - 4f 전이들의 자기 쌍극자 전이는 우기성 선택률 $\Delta J = 1$ 에 의해 허용된 전이이나 자기 쌍극자 전이 자체가 적다. Eu^{3+} 이온의 방출 스펙트럼의 590 nm 부근에서는 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ 상태의 자기 쌍극자 전이에 의한 약한 적색 형광이 일어나고 610 ~ 620 nm 부근에서는 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ 상태의 자기 쌍극자 전이에 의한 강한 적색 형광이 일어난다. 300 nm 부근에서는 넓은

전하전달 밴드가 나타난다. 전하전달 밴드는 Eu^{3+} 이온을 둘러싸고 있는 리간드에 의해 4f 전자 상태로 여기 된 에너지 밴드이다. 전하전달 밴드는 주위 리간드의 성질에 따라 에너지 준위가 결정된다.

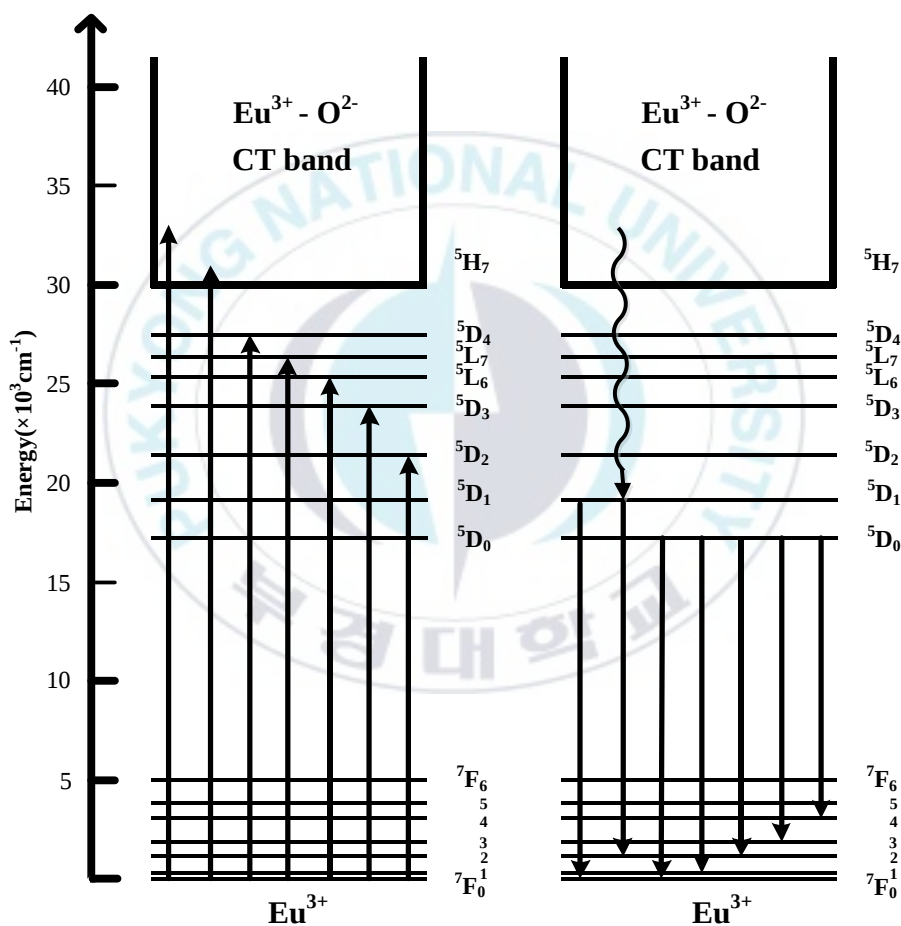


그림 2-3. Eu^{3+} 이온의 흡수와 방출 에너지 준위도. 위쪽 방향 화살표는 여기 전이, 아래 방향 화살표는 방출 전이를 나타낸다.

2.1.4. Tb^{3+} 이온의 분광학적 특성

Tb^{3+} 이온은 4f 궤도의 전자 껍질에 8 개의 전자들로 구성된 $[Xe]4f^85d^06s^26p^6$ 의 전자 배치를 가진 희토류 원소이다. 그림 2-4 는 Tb^{3+} 이온의 에너지 준위를 나타낸 것이다. $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3 \dots$) 준위로 전이하면 녹색 발광을 나타내고 그보다 높은 에너지 레벨인 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3 \dots$) 준위로 전이하면 청색 발광을 나타낸다. $^5D_J \rightarrow ^7F_J$ 전이는 각 운동량과 스핀이 바뀌는 전이이며 우기성 선택 규칙이나 스핀 선택 규칙에 의해 전이가 금지되어 있다. 그러나 우기성 선택 규칙은 결정장의 영향에 의해 홀수항을 갖게 되고 이로 인해 4f 궤도 전자구조의 준위와 변형된 다른 적당한 전자구조의 준위간에 겹침이 형성되어 부분적으로 허용된다. 또한 모체 내에서 Tb^{3+} 이온이 결정장의 영향을 받게 되면 스핀 궤도 상호 작용에 의해 5D 와 7F 준위의 다양체가 겹쳐서 부분적으로 스핀 선택 규칙이 허용된다. 이러한 과정을 통하여 $^5D_J \rightarrow ^7F_J$ 전이가 가능하다.

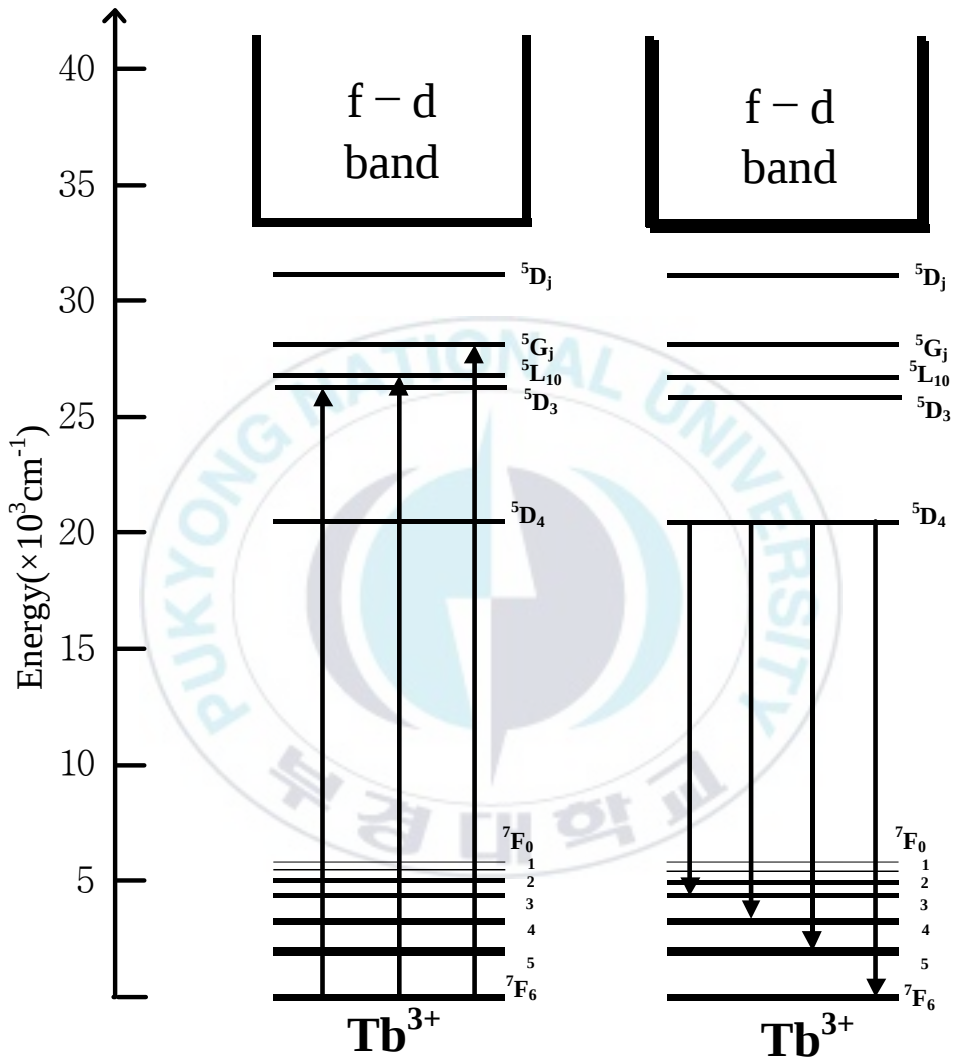


그림 2-4. Tb^{3+} 이온의 흡수와 방출 에너지 준위도. 위쪽 방향 화살표는 여기 전이, 아래 방향 화살표는 방출 전이를 나타낸다.

2.1.5. Yb³⁺ 이온의 분광학적 특성

Yb³⁺ 이온의 전자 배치는 [Xe]4f¹⁴6s² 로 이루어져 있다. 그림 2-5 는 Yb³⁺ 이온의 에너지 준위를 나타내었다. Yb³⁺ 이온의 에너지 준위는 바닥상태인 ²F_{7/2} 준위와 여기 상태인 ²F_{5/2} 준위를 가지고 있다. Yb³⁺ 이온은 약 10,000 cm⁻¹ 부근에서 큰 흡수 단면적을 가지기 때문에 효율적인 에너지 전달을 위한 상방전환 형광의 증감제 이온으로 많이 사용된다 [15].

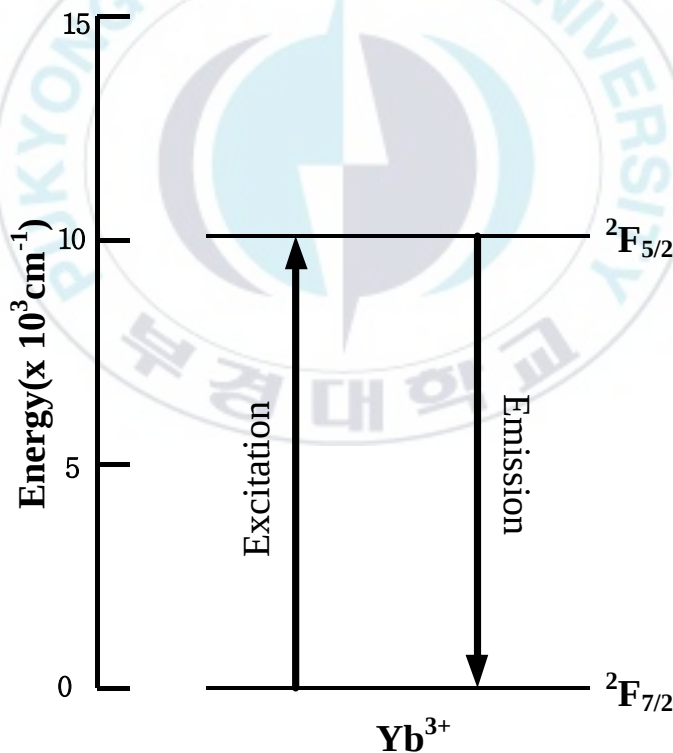


그림 2-5. Yb³⁺ 이온의 에너지 준위도.

2.2. 형광체의 에너지 전달

형광체의 형광 방출은 형광체가 에너지를 흡수하여 높은 준위로 여기된 후 여러 가지 경로를 거쳐 바닥상태로 되돌아간다. 대표적인 전이로는 광자를 방출하는 방사 전이와 주변의 포논과 상호 작용을 통하여 비방사적으로 에너지를 방출하는 비방사 전이가 있다. 또한 발광 중심의 농도가 증가하게 되면 발광 중심들 사이의 거리가 가까워지게 되고 서로 간의 상호작용에 의한 에너지 전달이 발생하게 된다. 발광 중심은 자유이온 상태와는 다른 에너지 분포를 가지게 된다. 이 때 발광 중심 주변의 음이온들을 리간드라고 한다.

그림 2-6 은 거리가 R 만큼 떨어진 증감제와 활성제 사이의 에너지 전달 현상을 설명하기 위해 에너지 준위와 복사 및 흡수 전이를 나타낸 것이다. 여기에서 $g_S(E)$ 와 $g_A(E)$ 는 각각 $S^* \rightarrow S$ 복사 전이와 $A^* \rightarrow A$ 흡수 전이의 규격화된 선형 함수를 나타내고, $|S^*, A\rangle$ 는 초기 상태, $\langle S, A^*|$ 는 에너지 전달 후의 상태를 나타낸다. 증감제와 활성제 간의 상호작용 해밀토니안을 H_{SA} 라 하면 에너지 전달 확률 P_{SA} 는 다음 식과 같이 주어진다 [26].

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle S, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle |^2 \int g_S(E) g_A(E) dE \quad (2)$$

여기에서 P_{SA} 는 증감제에서 활성제로의 에너지 전달 확률이다. 우측의 적분 항 $\int g_S(E) g_A(E) dE$ 는 방출과 흡수 스펙트럼의 중첩을

의미한다. 증감제로부터 활성제로의 에너지 전달 확률의 거리 의존성은 전기 혹은 자기 다극 상호작용 또는 교환 상호작용에 따라 달라진다. 전기적 다극 상호작용에서 쌍극자 - 쌍극자 상호작용의 전이 확률은 다음과 같다.

$$P_{dd}(R) = \frac{3c^4 h^4 \sigma_A}{4\pi n^4 \tau_S R^6} \int \frac{f_S(E) F_A(E)}{E^4} dE \quad (3)$$

여기에서 R 은 증감제와 활성제 사이의 거리이고 n 은 모체의 굴절률이다. σ_A 는 활성제의 흡수 횡단면이고, τ_S 는 증감제의 방사 수명시간이다. 마찬가지로 쌍극자 - 사중극자 상호작용의 전이 확률은 다음과 같다.

$$P_{dq}(R) = \frac{135\pi\alpha c^8 h^9}{4n^6 \tau_S \tau_A R^8} \int \frac{f_S(E) F_A(E)}{E^8} dE \quad (\alpha = 1.266) \quad (4)$$

위의 식 (3), (4)에서 $\int f_S(E)$ 와 $\int F_A(E)$ 는 증감제와 활성제의 흡수 및 방출 스펙트럼을 규격화하였다. $\int f_S(E)dE = \int F_A(E) = 1$ 이다. 모든 전기 다극 상호작용의 전이 확률은 다음과 같다.

$$P_S(R) = \frac{\alpha_{dd}}{R^6} + \frac{\alpha_{dq}}{R^8} + \frac{\alpha_{qq}}{R^{10}} + \dots = \sum_{s=6,8,10} \frac{\alpha_s}{R^s} \quad (5)$$

여기에서 6, 8, 10 은 각각 쌍극자 - 쌍극자, 쌍극자 - 사중극자, 사중극자 - 사중극자 상호작용 R 의 지수이다. 만약 쌍극자 전이가 모두 허용 된다면 $\alpha_{dd} > \alpha_{dq} > \alpha_{qq}$ 이고 쌍극자 - 쌍극자 상호작용이 높은 전이 특성을 가진다. 그러나 쌍극자 전이가 허용되지 않으면 희토류 이온의 f - f 전이, 고차원 상호작용, 쌍극자 - 사중극자 혹은 사중극자 - 사중극자 상호작용은 높은 지수 때문에 짧은 거리에서 전이 확률이 커진다. 교환 상호작용은 증감제와 활성제의 전기적 파동함수가 직접 중복되어 충분히 가까이 있는 경우에서만 발생한다. 교환 상호작용의 전이 확률은 다음과 같다 [27].

$$P_{ex}(R) = \left(\frac{2\pi}{h}\right) K^2 \exp\left(-\frac{2R}{L}\right) \int f_S(E) F_A(E) dE \quad (6)$$

여기에서 K^2 는 에너지 제곱의 크기를 갖는 상수이고 L 은 보어 상수이다. 보어 상수는 들뜬상태의 증감제와 바닥상태의 활성제의 반경에 대한 평균이다.

에너지 전달의 특정 메커니즘에서 증감제의 수명시간은 활성제의 에너지 전달 과정의 결과에 영향을 받는다. 따라서 수명시간은 다음과 같다 [28].

$$\frac{1}{\tau_s^*} = \frac{1}{\tau_s} + W_{nr} + P_t \quad (7)$$

여기에서 W_m 은 다중 포논 이완에 의한 비방사율이고 P_t 는 에너지 전달율이다. 대부분의 경우 모체의 형광 감쇄 강도는 지수적으로 감쇄하지 않는다. 즉, 에너지 전달율은 비균질적이고 비지수적인 곡선으로 이어진다.

에너지 전달 확률 P_{SA} 가 크다고 해서 반드시 에너지 전달이 일어나지는 않는다. 증감제의 들뜬 상태는 에너지 전달 이외에 다른 방법으로 에너지를 방출하는데 이는 복사 에너지 방출과 포논을 통해 열로 방출되는 비복사 전이 확률이 이에 해당한다. 따라서 에너지 전달 확률은 방사 전이 및 비방사 전이 확률의 합보다 클 때에 에너지 전달이 발생하게 된다. 여기서 방사 전이와 비방사 전이 확률이 같을 때 증감제와 활성제 사이에 에너지 전이가 일어나는 거리를 임계거리 R_C 라고 한다. $R > R_C$ 일 때는 증감제에서 나오는 방출 형광이 우선이고, $R < R_C$ 일 때는 증감제에서 활성제로 에너지 전달이 우선 나타난다. 과장 중첩이 허용된 전기 쌍극자 광학 전이에서 임계거리가 30 Å 정도 인 것도 있다. 만약 금지된 전이라면 에너지 전달 교환 상호작용이 생길 것이며 임계거리는 약 5~8 Å이다 [29].

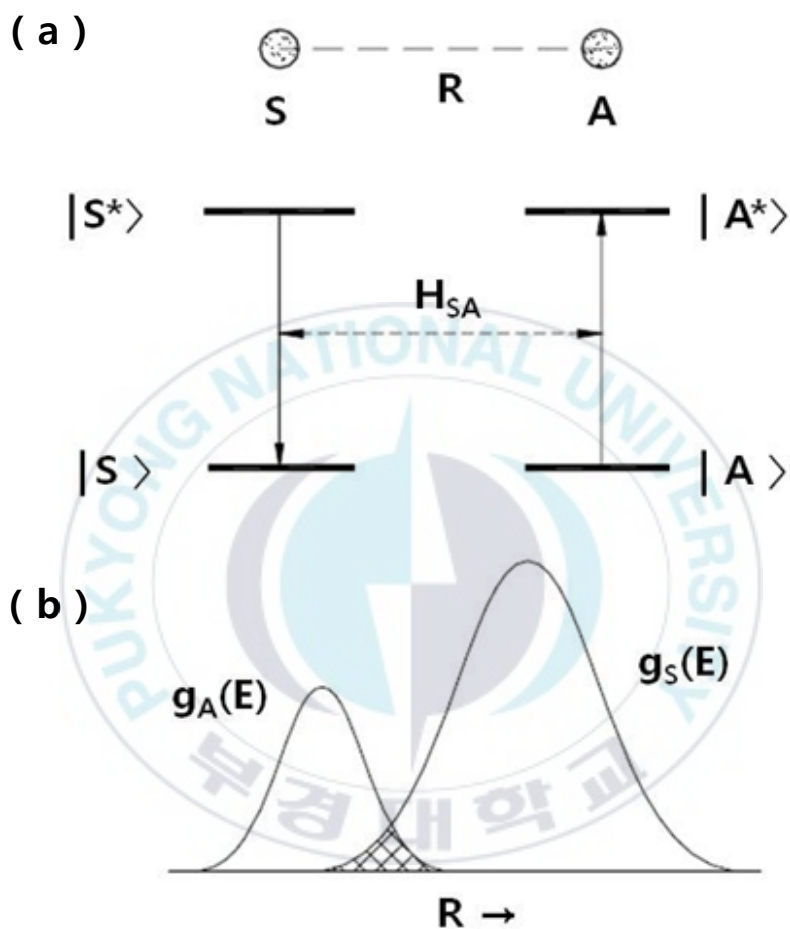


그림 2-6. 이온간의 거리에 따른 증감제와 활성제의 에너지 전달. (a) 거리가 R 만큼 떨어진 증감제와 활성제 사이에 에너지 전달이 발생하기 위한 에너지 준위, (b) 복사, 흡수 전이 함수의 중첩이다.

2.3. 다중 격자 이완

다중 격자 이완이란 희토류 이온의 다양한 준위 상태에서의 천이가 각 에너지에 상응되는 몇 개의 포논으로 방출되는 것을 말한다. 이는 희토류 이온의 에너지 준위가 모체의 격자 진동과 상호 작용하기 때문에 발생한다. 다중 격자 이완을 (W_{nr})은 에너지 준위들 사이의 에너지 차이와 모체의 온도에 의존하며 다음과 같은 식으로 표현 할 수 있다.

$$W_{nr}(T) = W(T = 0) \left[\left(\exp \left(\frac{\hbar \omega_p}{kT} \right) - 1 \right)^{-1} + 1 \right]^N \quad (8)$$

W 는 절대온도 0 에서의 감쇠율, k 는 볼츠만 상수, $\hbar \omega_p$ 는 포논에 따른 에너지, N 은 포논의 수, T 는 절대온도이다. 위 식에서 에너지 준위들 사이의 에너지 차이는 지수 함수적으로 변함을 알 수 있고, 포논의 에너지가 커질수록 에너지 차이에 해당하는 포논의 개수가 적어지므로 다중 격자 이완율은 커지게 된다.

2.4. 상방전환 형광 과정

일반적인 형광체는 Stokes 법칙에 따라 높은 에너지를 흡수하여 낮은 에너지를 발광하게 된다. 그러나 상방전환 형광체는 바닥 상태에서 에너지를 흡수하여 준안정 준위로 전이 된 후 다시 바닥 상태로 돌아가기 전에 다른 에너지를 흡수하여 더 높은 에너지 상태로 전이하게 된다. 에너지의 증가는 다광자를 흡수함으로써 단일 광자의 방출이 이루어지며 흡수된 에너지보다 높은 에너지를 발광하는 anti-stokes 발광을 한다. 다광자 흡수 현상은 여러 개의 광자를 동시에 흡수하여 여기 상태가 되고 이완 한 후 흡수 에너지 보다 높은 에너지를 방출하면서 바닥상태로 돌아온다. 모체 내에서 다광자 흡수 현상이 일어날 확률은 I^n (I 에너지 강도, n 동시에 흡수되는 광자의 수)에 비례하여 증가한다.

2.4.1. 여기 상태 흡수 (Excited State Absorption : ESA)

그림 2-7 은 한 이온이 여기 광에 의해 바닥 상태인 0 준위에서 2 준위로 여기 되며 비방사 전이에 의해 준안정 준위인 1 준위로 천이한다. 준안정 준위인 1 준위에서 연속하여 입사되는 여기 광에 의해 상위에 있는 3 준위로 여기 하게 된다. 이 과정에서 2 차 여기에 의해 3 준위로 여기 된 점유수 $N_3(t)$ 에 대한 방정식은 다음과 같다.

$$N_3(t) = N_3(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (9)$$

여기서 $N_3(0)$ 은 3 준위로 여기 된 초기의 점유수이며 τ_3 은 3 준위의 방사 전이와 비방사 전이에 의한 수명시간 이다.

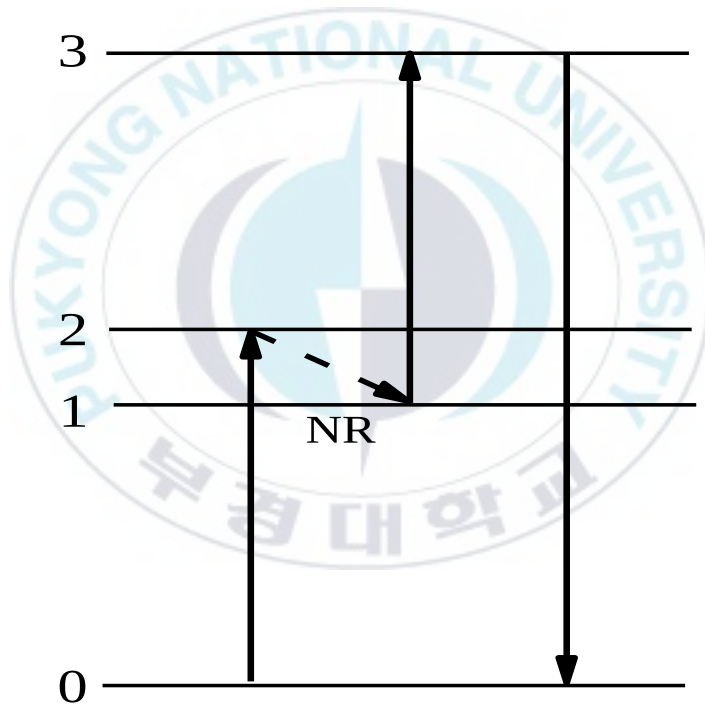


그림 2-7 여기 상태 흡수 과정. 여기서 0 은 바닥 상태의 준위이며 1, 2, 3 은 여기 상태의 준위이며 NR 은 비방사 전이를 나타낸다. 위쪽 방향 화살표는 여기 전이, 아래 방향 화살표는 방출 전이를 나타낸다.

2.4.2. 에너지 전달 상방전환 (Energy Transfer Upconversion : ETU)

그림 2-8 은 증감제 S 와 활성제 A 사이에서 이루어지는 ETU 현상을 나타내었다. 인접한 두 이온은 동시에 여기 광에 의해 바닥 상태인 0 준위에서 여기 상태인 2 준위로 여기 된다. 여기 된 S 이온은 여기상태인 2 준위에서 바닥상태인 0 준위로 전이하면서 인접한 활성제 이온으로 에너지를 전달하게 되고 에너지를 받은 A 이온은 입사광의 에너지 준위보다 더 높은 3 준위로 전이 된 후 바닥상태인 0 준위로 전이된다. 첨가된 활성제의 농도가 높을수록 인접 이온 사이의 거리가 짧아져 ETU 과정이 발생할 확률이 줄어든다 [30]. 이 과정에서 준위 1, 2, 3 의 점유수 $N_1(t)$, $N_2(t)$, $N_3(t)$ 에 대한 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_2} - \sigma_{02}N_1N_2 \quad (10)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma_{21}N_2 - \frac{N_1}{\tau_1} - \sigma_uN_1N_2 \quad (11)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \sigma_{13}N_1N_2 - \frac{N_3}{\tau_3} \quad (12)$$

여기서 τ_1 , τ_2 , τ_3 은 1, 2, 3 준위의 방사 전이와 비방사 전이에 의한 수명시간이고, σ_{ij} 는 i 준위에서 j 준위로의 천이에 따른 흡수

단면적이다. σ_{ij} 의 크기는 다른 감쇠 상수의 크기보다 매우 작기 때문에 다음과 같은 조건을 부여할 수 있다.

$$\sigma_u N_1 N_2 \ll \frac{N_2}{\tau_2}, \sigma_u N_1 N_2 \ll \frac{N_1}{\tau_1} \quad (13)$$

이 조건에 따라 식 (10) 과 (11)은 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_2} \quad (14)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma_{21} N_2 - \frac{N_1}{\tau_1} \quad (15)$$

펄스 레이저광의 off 시간이 각 준위의 수명 시간보다 길므로 $t = 0$ 에서 점유수의 초기 조건으로 $N_2 = N_2(0)$, $N_1(0) = N_3(0) = 0$ 으로 두고 식 (12), (14), (15)를 풀면 다음과 같다 [31].

$$N_2(t) = N_2(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (16)$$

$$N_1(t) = \frac{\sigma_{21} N_2(0)}{\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1}} \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] \quad (17)$$

$$N_3(t) = \frac{\sigma_u \sigma_{21} [N_2(0)]^2}{\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1}} \left[\frac{\exp\left(-\frac{2t}{\tau_2}\right)}{\tau_3^{-1} - 2\tau_2^{-1}} - \frac{\exp[-t(\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1})]}{\tau_3^{-1} - \tau_2^{-1} - \tau_1^{-1}} \right] + \frac{\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1}}{\tau_3^{-1} - 2\tau_2^{-1}} \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right)}{\tau_3^{-1} - \tau_2^{-1} - \tau_1^{-1}} \quad (18)$$

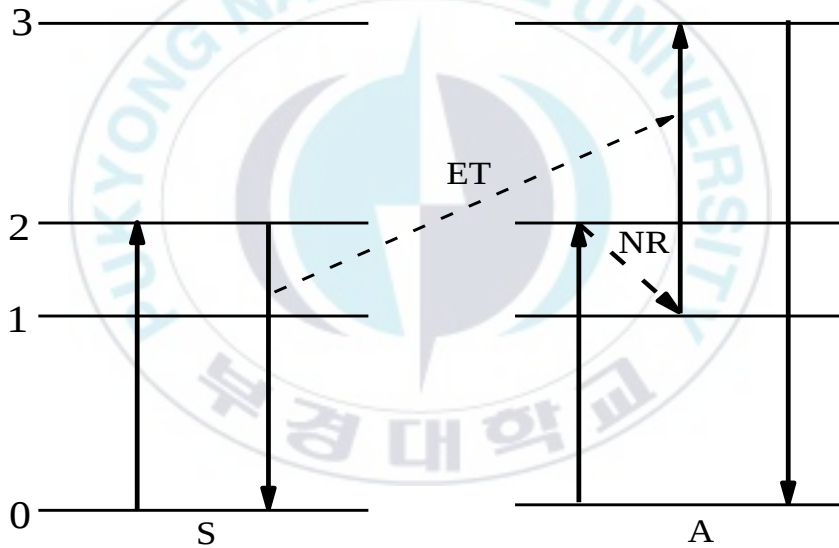


그림 2-8. 에너지 전달 상방전환 과정. 여기서 0 은 바닥 상태의 준위이며 1, 2, 3 은 여기 상태의 준위를 나타낸다. 위쪽 방향 화살표는 여기 전이, 아래 방향 화살표는 방출 전이를 나타낸다. S 는 증감제, A 는 활성제, ET 는 에너지 전달, NR 은 비방사 전이를 나타낸다.

2.4.3. 광자 사태 (Photon Abalanche : PA)

그림 2-9 의 광자 사태 과정은 인접한 두 이온 사이에서의 교차이완 에너지 전달과 입사광의 특정 임계값이 초과되었을 때 더 복잡한 메커니즘을 가진다. 교차 이완은 준안정 상태인 2 준위의 밀집에 도움을 준다. 여기 에너지는 GSA 전이의 공명이 없기 때문에 ESA 전이로 직접 3 준위로 전이한다.

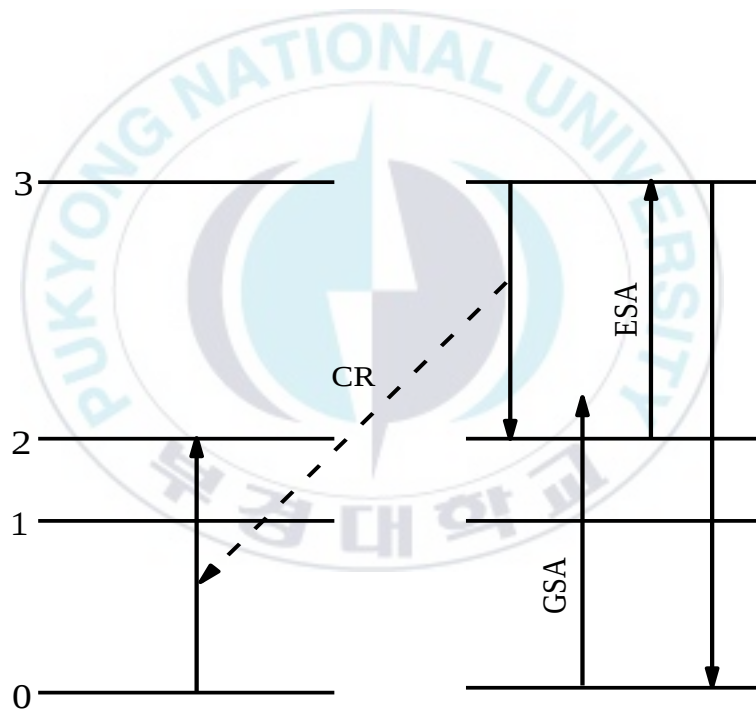


그림 2-9. 광자 사태 과정. 여기서 0 은 바닥 상태의 준위이며 1, 2, 3 은 여기 상태의 준위를 나타낸다. 위쪽 방향 화살표는 여기 전이, 아래 방향 화살표는 방출 전이를 나타낸다. CR 은 교차 이완, GSA 는 바닥상태 흡수를 나타낸다.

2.4.4. 상호협동 형광 (cooperative luminescence)

그림 2-10 은 상호협동 형광 과정을 나타내었다. 두 개의 여기 광은 두 개의 다른 이온들의 순차적인 흡수에 의해 다른 이온으로 에너지가 전달되지 않고 두 이온의 에너지를 합한 만큼의 준위로 전이되어 발광한다. 이때 전이되는 2 준위는 가상 준위이다. 이 경우는 Yb^{3+} 이온 사이에서 일어나며 $^2\text{F}_{5/2}$ 준위와 $^2\text{F}_{7/2}$ 준위 사이 에너지인 약 $10,000\text{ cm}^{-1}$ 의 두 배인 약 $20,000\text{ cm}^{-1}$ 의 광자가 방출한다.

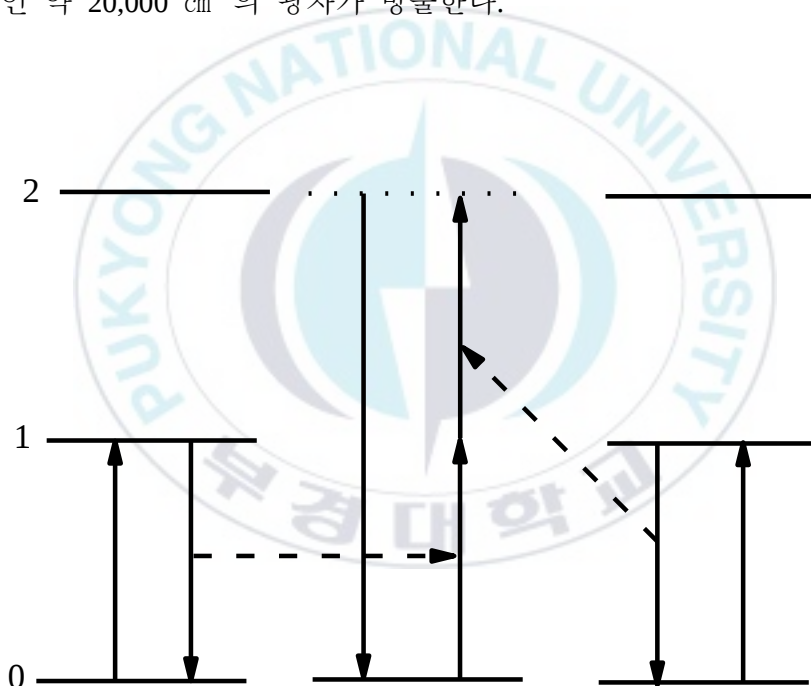


그림 2-10. 상호협동 형광 과정. 여기서 0 은 바닥 상태의 준위이며 1, 2 는 여기 상태의 준위를 나타낸다. 위쪽 방향 화살표는 여기 전이, 아래 방향 화살표는 방출 전이를 나타낸다. 2 준위의 점선은 가상 준위를 나타낸다.

2.4.5. 상호협동 증감 (cooperative sensitization)

두 이온의 결합 에너지를 포함하는 하나의 단일 광자 방출을 통해 다시 바닥 상태인 0 준위로 전이된다. 그림 2-11 은 상호협동 증감 과정을 나타내었다. 상호협동 형광 현상과 매우 흡사하며 두 개의 여기 광은 두 개의 다른 이온들의 순차적인 흡수에 의해 그들의 여기 에너지를 모두 가져간다.

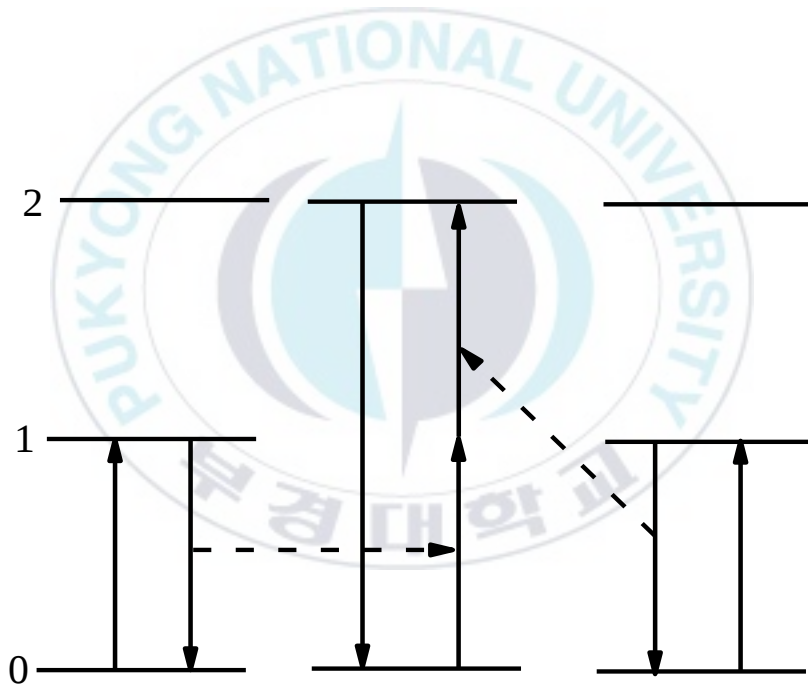


그림 2-11. 상호협동 증감 과정. 여기서 0 은 바닥 상태의 준위이며 1, 2 는 여기 상태의 준위를 나타낸다. 위쪽 방향 화살표는 여기 전이, 아래 방향 화살표는 방출 전이를 나타낸다.

2.5. 교차이완과 농도소광

이온들이 일정 거리 이상 가까이 있을 때 들뜬 이온의 에너지 일부가 근접한 이온으로 에너지가 전달되는 것을 교차이완이라고 한다. 교차이완이 일어나려면 소실되는 에너지에 해당하는 에너지 준위 차이가 두 이온 사이에 존재해야 한다. 교차이완은 발광 중심들의 농도가 높을수록 이온 사이의 거리가 가까워지기 때문에 잘 일어난다. 그림 2-12 는 두 이온 사이의 교차이완을 나타내었다 [32]. 가장 높은 에너지 준위 방출은 활성제의 농도가 증가할수록 소광된다. 이온 A 는 높은 에너지 준위 A_3 준위로 여기 하여 A_2 준위까지 비방사 전이로 이완된다. 활성제 농도가 증가하면 이온간의 거리가 가까워져 $A_3 \rightarrow A_2$ 비방사 전이에 해당하는 에너지가 근접해 있는 이온 B 의 B_1 에서 B_2 까지 여기시키고 자신은 이완된다. 이러한 교차이완에 의하여 농도 증가에 따라 형광 강도 세기의 변화가 나타난다.

일반적으로 활성제의 농도가 증가하면 형광 효율도 농도에 따라 증가한다. 하지만 특정 농도를 초과하면 형광 효율은 감소하는데 이를 농도 소광이라 한다. 형광 세기의 감소는 몇 가지 요인으로 설명된다. 첫째 활성제가 특정 농도가 초과하면 형광에 에너지를 소비하기보다 활성제와 활성제 사이의 교차이완 현상이 발생하여 에너지가 소모되기 때문에 형광 강도가 감소하게 된다. 둘째 활성제 사이의 거리가 가까워져 여기된 에너지가 쉽게 이동하여 형광체 표면이나 멀리 떨어진 소광 중심에서 에너지가 소멸되고 형광 강도 감소가 일어난다. 셋째 활성제

이온들이 쌍을 이루어 소광 중심으로 작용하기 때문에 형광 강도가 감소하는 경우도 있다[33].

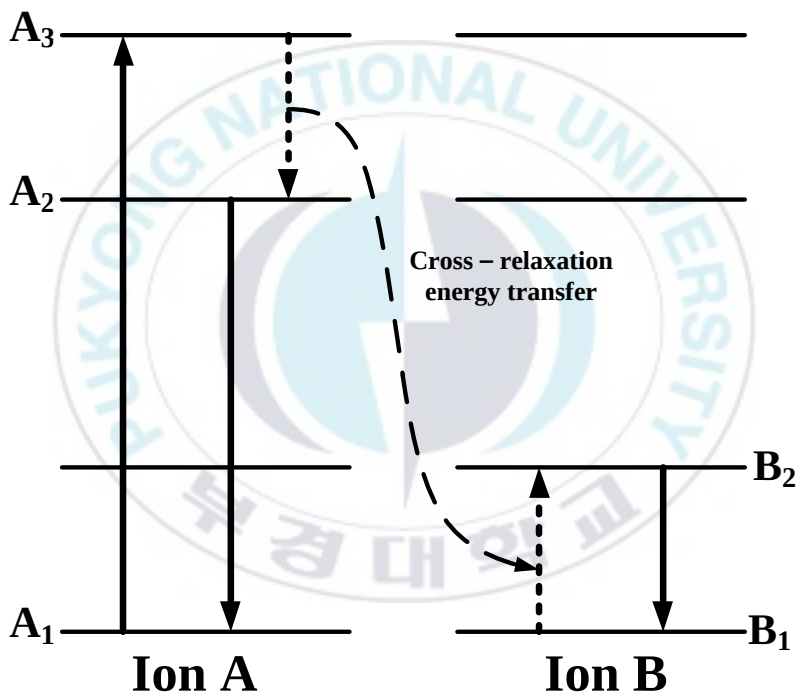


그림 2-12. 두 이온 사이에 교차이완 과정. 이온 A 에서 $A_3 \rightarrow A_2$ 비방사 전이에 해당하는 에너지가 이온 B 로 에너지 전달되면 이온 B 는 $B_1 \rightarrow B_2$ 로 여기된다. $A_3 - A_2$ 와 $B_1 - B_2$ 에너지 간격은 거의 같다.

2.6. 결정 구조

2.6.1. KGd(MoO₄)₂의 결정 구조

이중 알칼리 희토류 몰리브덴산염 $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ (Ln = 란탄족 원소) 결정은 구조의 다양성과 다형성 발생으로 주목 받고 있다. 일반적으로 이들 결정들은 $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ (space group P1) 결정구조를 포함한 변형 회중석 (scheelite) 타입과 $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ (space group Pbcn) 결정구조를 포함한 변형 회중석 타입으로 분류할 수 있다 [6]. $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 의 원소 시스템은 $\text{Gd} - \text{K} - \text{Mo} - \text{O}$ 이고 몰리브덴산염 계열이다. $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 결정은 사방정계 (orthorhombic) 구조로서 결정구조의 공간 군은 Pbcn (60)이다. 격자상수는 $a = 5.1200 \text{ \AA}$, $b = 18.1000 \text{ \AA}$, $c = 8.0500 \text{ \AA}$, $V = 746.01 \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ 이며, 격자 상수비는 $a / b = 0.2829$, $b / c = 2.2484$, $c / a = 1.5723$ 이다. $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 결정의 각 원소의 위치 할당은 8d 사이트에 Mo1, O1, O2, O3, O4가 위치하고 4c 사이트에 Gd1, K1이 위치한다. 그림 2-13은 $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 결정 구조를 나타내었다. 이중 몰리브덴산염은 마름모꼴 대칭 구조이며 Gd^{3+} 이온 주위를 8개의 산소 이온이 있다. Gd^{3+} 이온의 크기는 배위수가 8일 경우 $119.3 \text{ \AA}$ 이다. 또한 $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 결정에서 Gd^{3+} 이온의 사이트는 1개이다. 불순물로 첨가된 Eu^{3+} , Tb^{3+} 이온의 배위수도 8이 될 것이다. 배위수가 8일 경우 Eu^{3+} , Tb^{3+} 이온의 크기는 $120.6, 118 \text{ \AA}$ 이다. 따라서 Eu^{3+} , Tb^{3+} 이온을 불순물로 첨가하면 비슷한 크기를 가지고 있고, 전하 보상 없이 Gd^{3+} 이온 자리에 잘 치환된다.

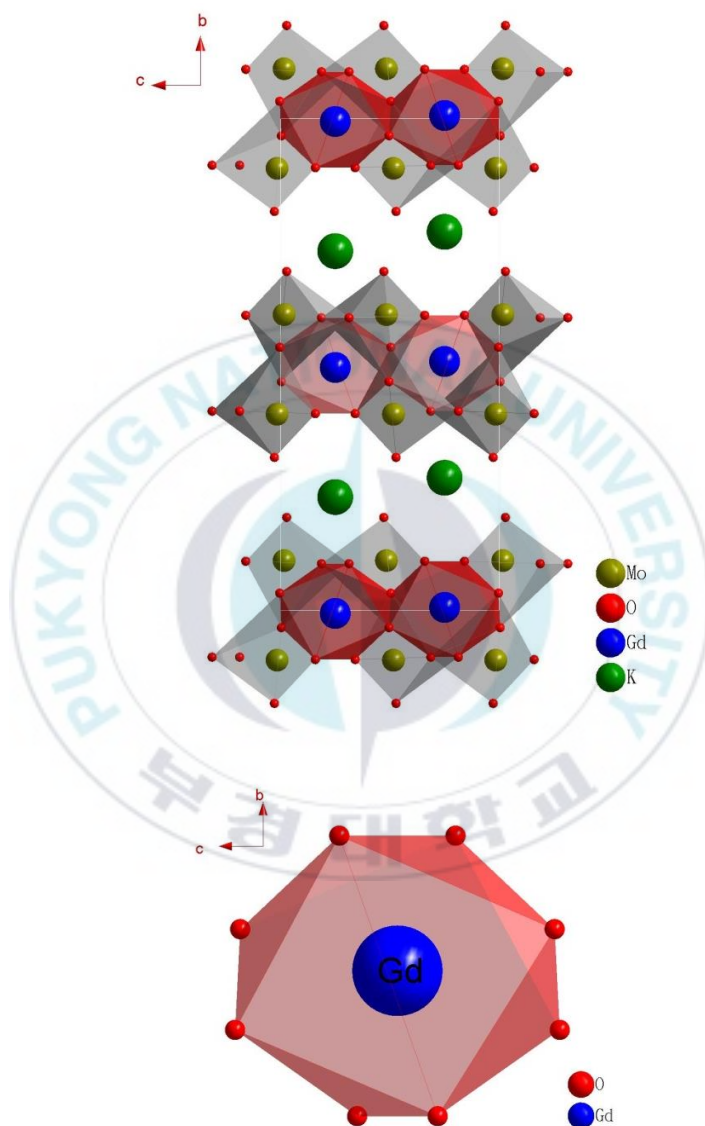


그림 2-13. a 축 방향에서 본 $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 결정 구조.

2.6.2. KYb(MoO₄)₂의 결정 구조

KYb(MoO₄)₂ 결정은 사방정계 (orthorhombic) 구조이며 KY(MoO₄)₂ 타입의 구조에 속한다. 공간 군은 $D_{2h}^{14} - Pbcn$ 이다 [4]. KYb(MoO₄)₂의 원소 시스템은 K - Mo - O - Yb이며 몰리브덴산염 계열이다. 격자상수는 $a = 5.0390 \text{ \AA}$, $b = 18.2900 \text{ \AA}$, $c = 7.8580 \text{ \AA}$, $V = 724.22 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ 이며, 격자 상수비는 $a / b = 0.2755$, $b / c = 2.3276$, $c / a = 1.5594$ 이다. KGd(MoO₄)₂의 결정의 각 원소의 위치 할당은 8d 사이트에 Mo1, O1, O2, O3, O4가 위치하고 4c 사이트에 Yb1, K1이 위치한다. KYb(MoO₄)₂ 결정 구조는 알칼리 이온의 K^+ 층과 $[Yb(MoO_4)_2]^-$ 패킷 층으로 구성되어 있다. 이중 몰리브덴산염 계열의 모든 결정은 층상 구조를 갖는 박막에 쉽게 분리되며 마름모꼴 대칭 구조이다. Yb³⁺ 이온은 왜곡된 엇각 기둥의 다면체를 형성하는 8개의 산소에 의해 둘러싸여 있다. Yb³⁺ 이온의 크기는 배위수가 8일 경우 $112.5 \text{ \AA}$ 이다. KGd(MoO₄)₂와 KYb(MoO₄)₂ 결정 구조는 비슷한 형태를 가지고 있다. 이는 이중 몰리브덴산염 계열에 Gd³⁺ 이온과 Yb³⁺ 이온의 크기가 비슷하기 때문이다. 그림 2-14는 KYb(MoO₄)₂ 결정의 구조를 나타내었다.

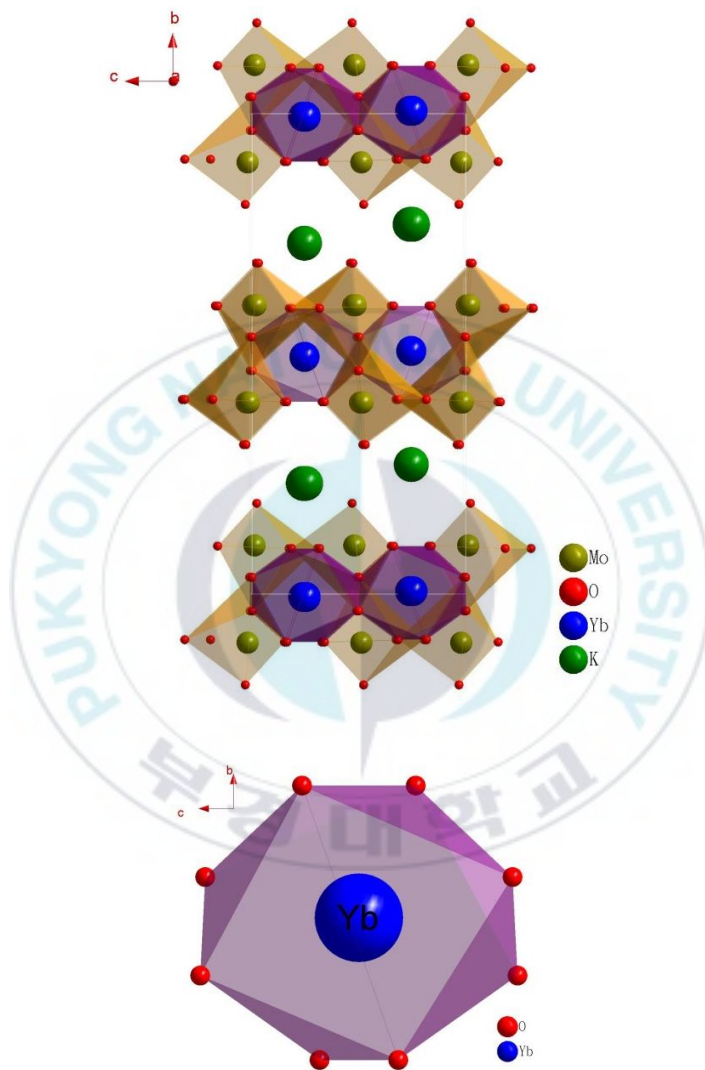


그림 2-14. a 축 방향에서 본 $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ 결정 구조.

3. 실험방법

3.1. 시료 합성

본 실험에서는 $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Yb}$)에 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} 이온을 첨가한 형광체와 $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 에 Yb^{3+} 와 Tm^{3+} 이온을 동시 첨가한 형광체를 고상법으로 합성하였다. 고상법으로 합성된 물질은 고온에서 합성하는 방법으로 재현성이 높고 공기 중에서 매우 안정적이다. 그리고 시료를 대량으로 합성이 가능하며 경제적이다.

그림 3-1 은 고상법에 의한 시료 합성 과정을 나타내었다. Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} 이온이 첨가된 $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Yb}$) 형광체와 $\text{KGd}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y(\text{MoO}_4)_2$ 형광체를 합성하기 위해 모체의 원료 물질로는 K_2CO_3 (Sigma - Aldrich, 99.0%), Gd_2O_3 (Sigma - Aldrich, 99.9%), Yb_2O_3 (Sigma - Aldrich, 99.9%)를 사용하였다. 활성체의 원료 물질로는 Eu_2O_3 (Sigma - Aldrich, 99.9%), Tb_4O_7 (Sigma - Aldrich, 99.9%), Tm_4O_3 (Sigma - Aldrich, 99.9%)를 원료 물질로 사용하였다. $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 에 Eu^{3+} 이온 농도를 1, 10, 30, 50, 70, 90, 99, 100 mol% 첨가하였으며, $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 에 Tb^{3+} 이온의 농도를 0.5, 1, 5 mol% 첨가하였다. $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ 에는 Eu^{3+} , Tb^{3+} 이온 농도를 0.5, 1 mol% 첨가하였으며 $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ 에 Tm^{3+} 이온의 농도를 1, 10, 30, 50, 90, 99, 100 mol% 첨가하였다. $\text{KGd}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y(\text{MoO}_4)_2$ 형광체는 Tm^{3+} 이온 농도를 0.1, 2 mol%로 고정하고 Yb^{3+} 이온 농도를 1, 10, 30, 50, 70, 90 mol%를 동시 첨가하여 합성하였다.

각 시료를 조성에 따라 전자 저울 (OHAUS, GA200)로 측정하여 옥사말에서 균일하게 혼합, 분쇄하였다. 분말시료를 담은 알루미늄 도가니는 전기로에서 가열을 하였다. 이때 전기로 내의 온도차를 줄이기 위해 전기로 발열체로부터 일정한 거리가 유지되도록 알루미늄 도가니를 위치시켰다. 전기로를 이용하여 300 ℃로 5 시간, 650 ℃로 5 시간, 800 ℃로 5 시간 하소하여 실온까지 냉각시킨 후 혼합, 분쇄하여 희토류 이온이 첨가된 $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KGd}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y(\text{MoO}_4)_2$ 형광체를 합성하였다.



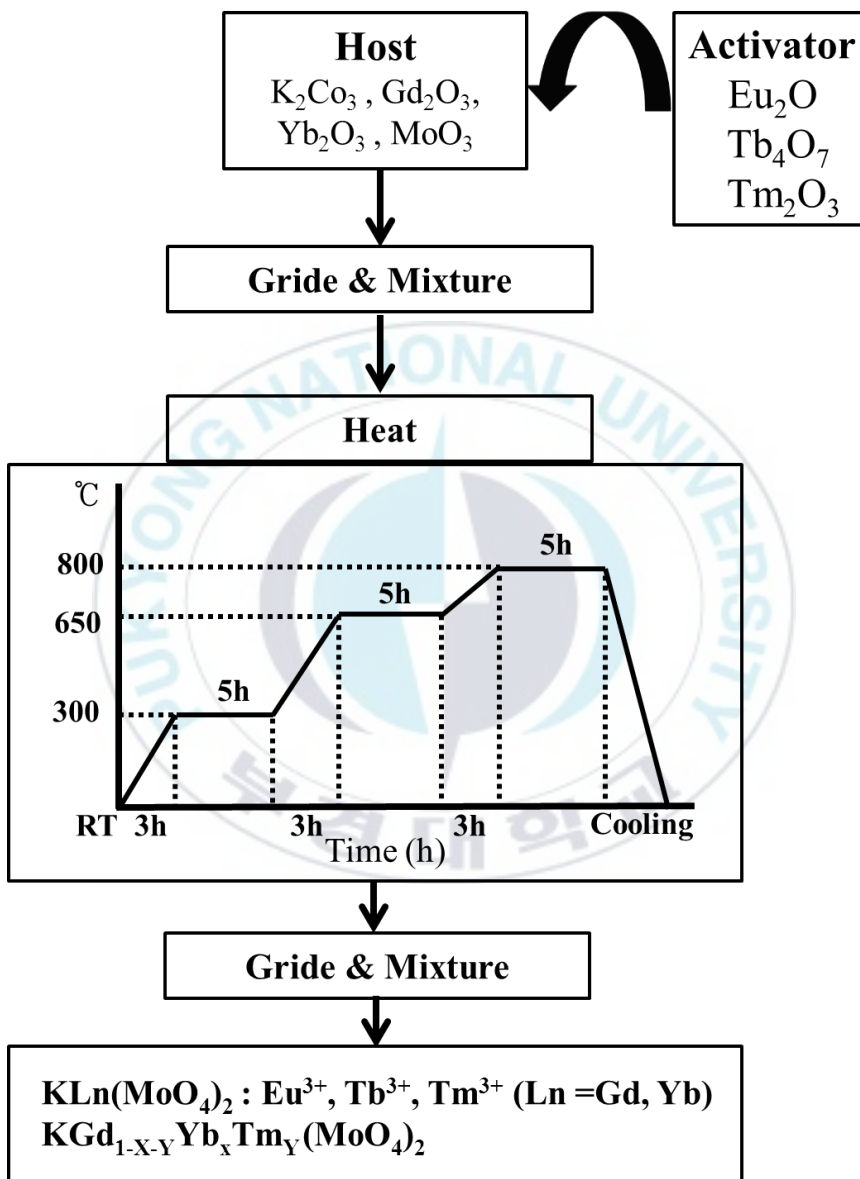


그림 3-1. 고상법에 의한 시료 합성 과정.

3.2. X-선 회절 측정

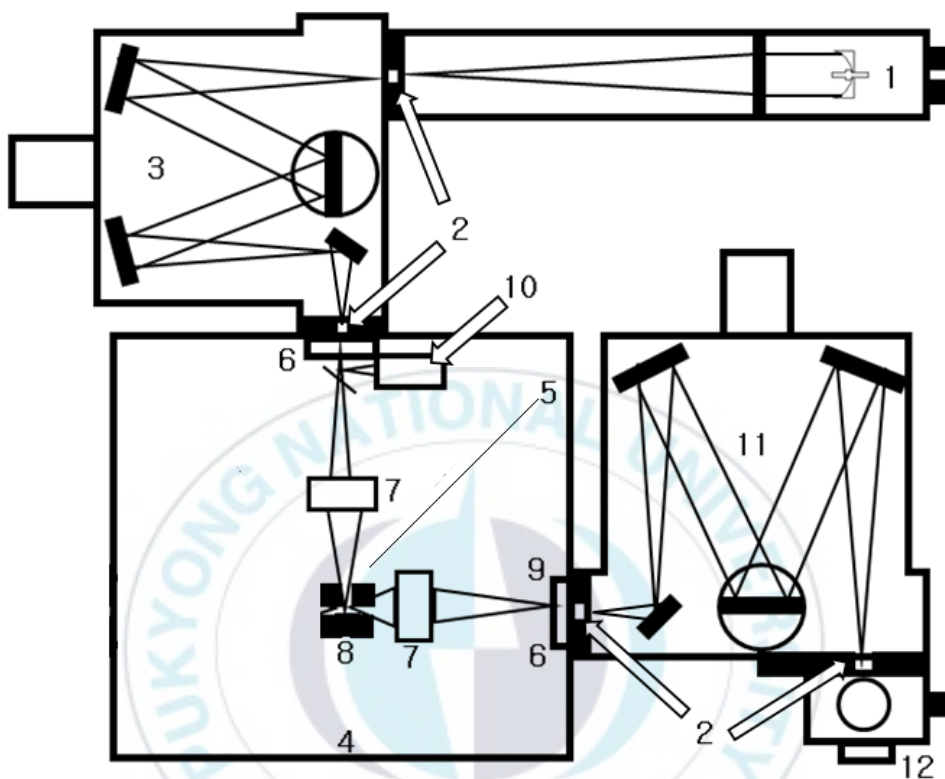
X - 선을 결정에 조사하면 그 중 일부는 회절을 일으키고 그 회절각과 강도는 결정 구조의 고유한 성질로서 이 회절 패턴을 분석하여 결정성 화합물의 구조를 분석할 수 있다. 본 실험에서 사용한 X-선 회절 분석 장치는 Philips (Netheland)의 X'Pert - MPD System 이었으며 X - 선의 타겟은 Line Focus 3KW Cu-K α X-ray Tube 이며 2 Theta 방식이었다. 측정은 상온에서 10 ~ 70° 각도로 조정하여 측정하였다. 시료의 데이터 결정성을 분석하기 위해 JCPDS 카드와 비교 분석하였다.



3.3. 여기 및 방출 스펙트럼 측정

고상법으로 합성된 시료의 형광체를 자외선과 가시광선 영역에서의 형광 특성을 측정하기 위하여 PSI 사의 형광 분광기를 사용하여 측정하였으며 광원으로는 Xe - arc 램프를 사용하였다. 여기 스펙트럼은 연속적인 영역에 걸친 여기 파장을 형광체에 입사하여 분광기를 통해 나오는 여기 파장의 형광 세기를 측정하였다. 방출 스펙트럼은 여기 파장과 세기를 고정시켜서 형광체에 입사 시킨 후 형광체에서 방출되어 나오는 방출 파장의 형광 세기를 측정하였다.

그림 3-2 는 여기 및 방출 스펙트럼 측정 장치 구조도를 나타내었다. 여기 스펙트럼 측정은 우선 합성된 시료를 전용 샘플에 넣어 형광 측정 홀더에 고정시킨 후 최대의 발광 파를 얻는 동시에 산란 빛을 최소화 하기 위해 홀더를 약 60° 로 입사되도록 조정하였다. 외부의 빛이 유입되지 않게 챔버 문을 닫은 후 빛의 양을 조절하면서 필터를 사용하여 측정하였다. 200 에서 500 nm 범위의 빛을 시편에 조사하여 가장 큰 세기의 방출 스펙트럼을 내게 하는 빛의 파장을 여기 파장으로 하였다. 방출 스펙트럼은 여기 스펙트럼에서 나타난 최대 신호의 파장으로 시료를 여기 하여 350 에서 750 nm 범위에서 측정하였다.



- | | |
|---------------------------------|-------------------------------|
| 1. Lamp housing and Powersupply | 7. Excitation/Emission optics |
| 2. Adjustable slits | 8. Cuvette holder |
| 3. Excitation Monochromator | 9. Excitation Correction |
| 4. Sample compartment | 10. Emission port shutter |
| 5. Baffle | 11. Emission Monochromators |
| 6. Filter holders | 12. PMT detectors |

그림 3-2. 여기 및 방출 스펙트럼 측정 장치 구조도.

3.4. 레이저 분광 측정

본 실험에서는 여기 및 방출 스펙트럼을 측정한 시료를 Nd - YAG (Spectron laser systems, model : SL 800) 펄스 레이저로 266 nm 를 이용하여 각 시료의 방출 스펙트럼과 수명시간을 측정하였다. 그림 3-3 는 Nd - YAG Laser 분광 실험 장치 구조도를 나타내었다. 반사거울과 렌즈를 통과한 레이저는 프리즘을 거쳐 시료 홀더에 고정된 형광체에 조사하였다. 시료에서 나오는 형광은 볼록렌즈를 이용하여 집광하였으며 단색기 (Acton research corporation, model : SpectraPro-750)의 입력 슬릿을 통하여 집광하여 분산되었다. 분산된 형광은 PMT (photomultiplier tube, Hamamatsu R928)를 통하여 전기 신호로 증폭되어 오실로스코프 (LeCroy model : 9310)에서 측정하여 컴퓨터로 전송하였다. 방출 스펙트럼 측정 시 슬릿은 주로 200 μm 로 고정하였고 형광 세기에 따라 슬릿을 조정하였다.

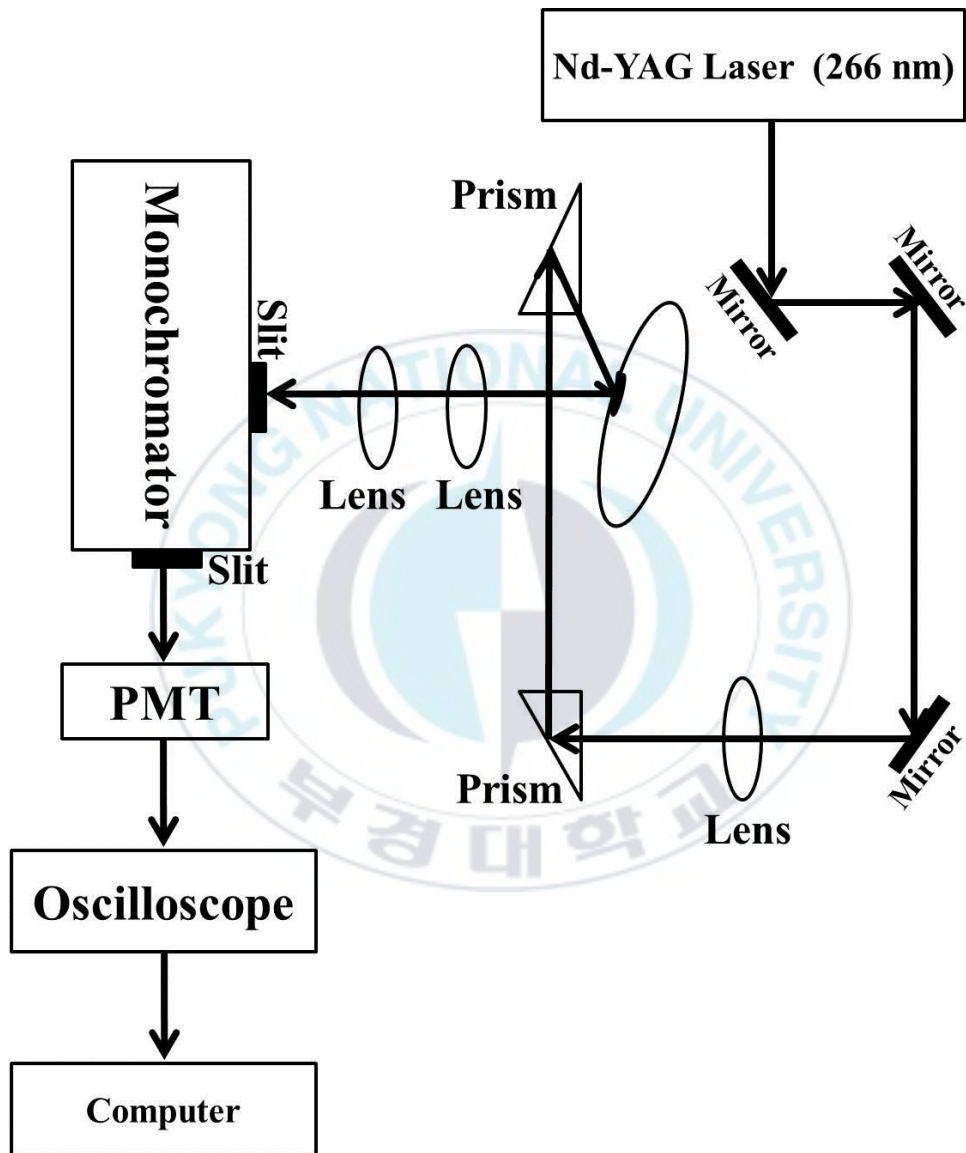


그림 3-3. Nd – YAG Laser 분광 실험 장치 구조도.

3.5. 상방전환 분광 측정

연속파장 (Continuous Wave :CW) 다이오드 레이저 (Thorlabs, ITC4005)의 975 nm 출력을 이용하여 상방전환 형광을 측정하였다. 그림 3-4 는 CW diode laser 분광 실험 장치 구조도를 나타내었다. 입사된 레이저는 강도조절 흡수필터 (CVI Laser corp)와 렌즈를 통과하여 프리즘을 거쳐 시료 홀더에 고정된 형광체에 조사하였다. 강도조절 흡수필터의 종류로는 30%, 60%, 90%, 및 30%와 60% 필터를 90% 필터와 겹쳐서 사용하여 입사광의 세기를 조절하였다. 시료에서 나오는 형광은 2 개의 볼록렌즈와 필터 (SPF 900)를 이용하여 집광하였으며 단색기 (Acton research corporation, model : SpectraPro - 750)의 입력 슬릿을 통하여 집광하여 분산되었다. 분산된 형광은 PMT (Photomultiplier tube, Hamamatsu R928)를 통하여 전기 신호로 증폭되어 멀티미터로 신호를 측정하여 컴퓨터로 전송하였다.

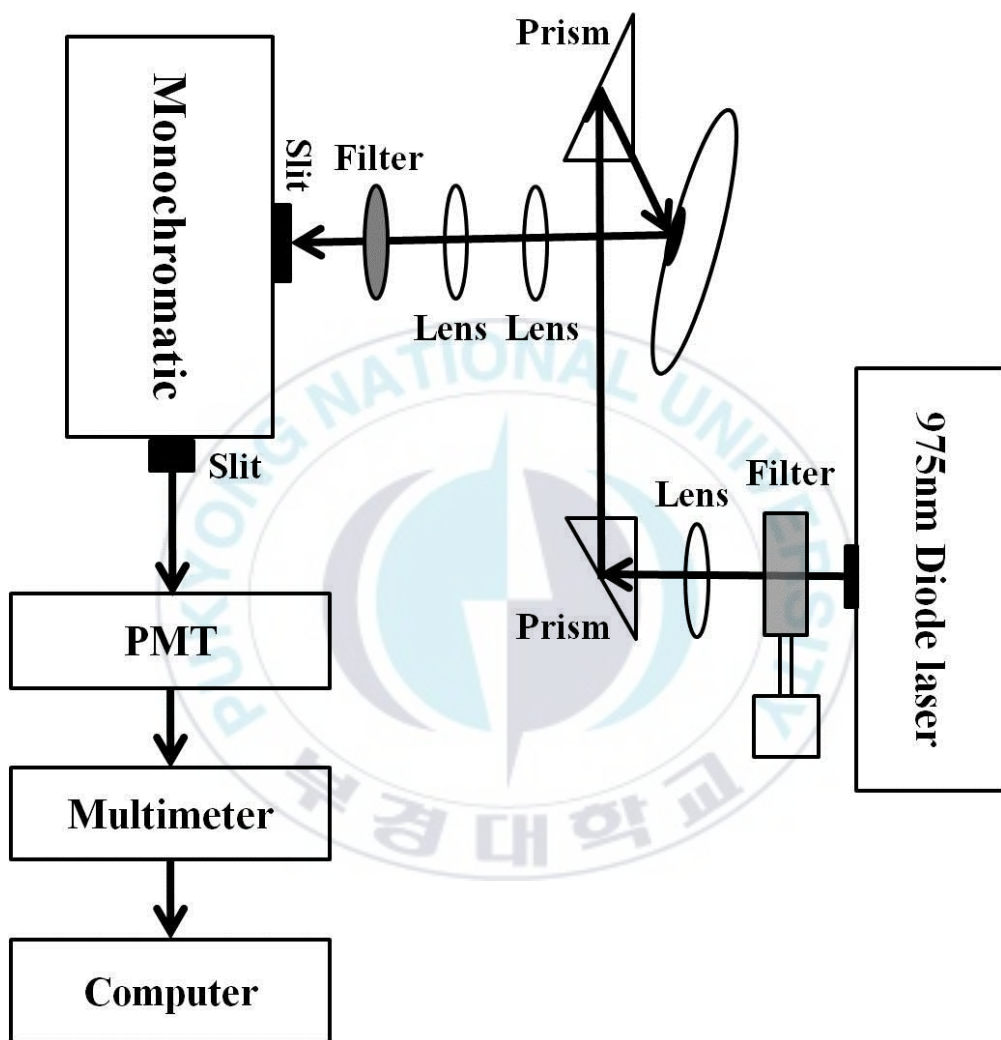


그림 3-4. CW diode laser 분광 실험 장치 구조도.

4. 결과 및 논의

4.1. TG – DTA 측정 및 분석

열중량 측정 (thermogravimetry : TG)은 온도를 증가시켜 일어나는 시료의 무게 변화를 온도 또는 시간의 함수로 측정하는 방법이다. 시차열분석법(differential thermal analysis : DTA)은 시료물질과 불활성 기준물질을 동시에 가열하면서 두 물질 사이에 생기는 온도차를 측정하여 시료의 열적 특성을 측정하는 분석법이다. X-축의 전압 값 0을 기준으로 하여 + 값의 상승 피크는 발열반응이고, - 값의 하강 피크는 흡열반응을 의미한다.

그림 4-1 은 $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ 의 TG – DTA 측정 결과를 나타내었다. $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ 의 TG 그래프를 보면 145 ~ 185 °C 구간에서 질량이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있고 185 ~ 850 °C 구간에서 질량이 유지되는 것을 보아 수분과 유기물이 제거된 것을 알 수 있다. 또 900 °C 이상에서 질량이 급격히 감소하는 것을 확인하였다. DTA 측정결과 170 °C 부근에서 흡열 반응이 일어나 수분의 증발이 일어나는 것으로 보이며 이는 시료가 열을 흡수하는 연화점에 해당하는 부분이다. 250 °C 부근에서는 발열 반응이 보이며 480 ~ 630 °C 부근에서 일어나는 흡열 반응은 CO_2 가 승화되면서 결정화가 되는 현상이다. 900 °C 부근에서 시료가 합성되는 용융점에 해당된다. 결론적으로 $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ 의 합성온도는 480 ~ 900 °C 구간에서 합성되는 것을 알 수 있다.

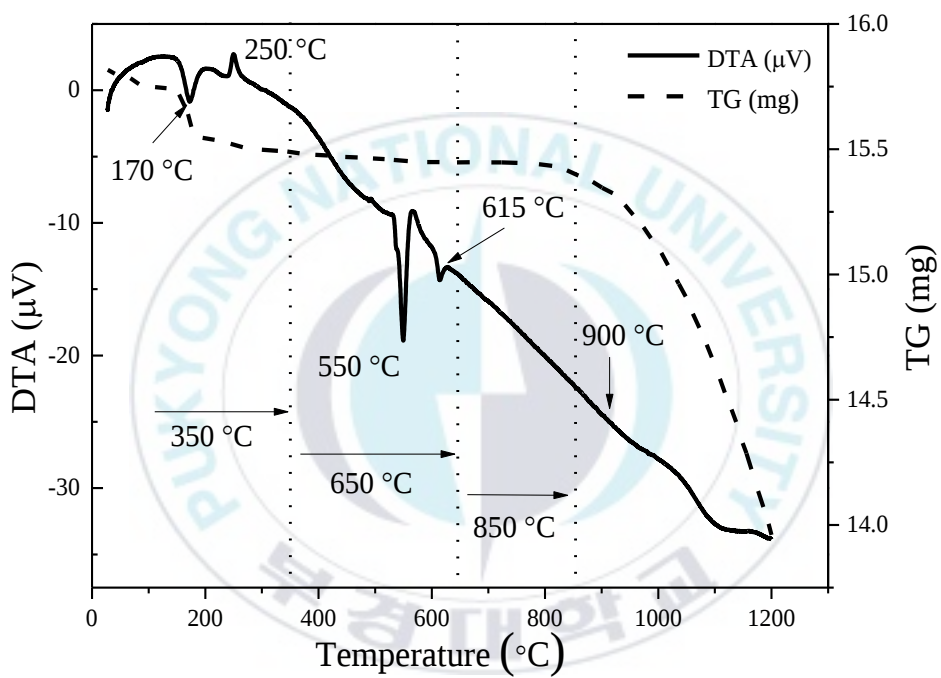


그림 4-1. $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ 의 TG - DTA 측정 그래프.

4.2. 형광체의 X - 선 회절 분석

본 연구는 고상법을 이용하여 $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Yb}$) 형광체에 희토류 이온 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} 이온을 첨가하여 합성하였다. X - 선 회절 실험으로 결정성 및 구조를 분석하였다.

그림 4-2 는 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 Eu^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 XRD 스펙트럼을 나타내었다. Eu^{3+} 이온의 농도는 0, 1, 10, 30, 50, 70, 90, 99, 100 mol%까지 변화시켜 측정하였다. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0 \sim 0.7$)는 JCPDS 카드 (52 - 1694)에 보고된 스펙트럼과 잘 일치하였고 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.9 \sim 1.0$)는 JCPDS 카드 (32 - 0782)와 일치하는 것을 확인 하였다 [34]. Eu^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0 \sim 0.7$)의 스펙트럼과 다른 피크를 나타내는 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.9 \sim 1.0$)의 스펙트럼이 관찰된다. 이는 Eu^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 단위 격자의 팽창이 일어나 Gd^{3+} 사이트에 치환되기 때문에 모체의 형광 특성 변화를 가져 올 수 있다.

그림 4-3 은 $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 Tb^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 XRD 스펙트럼을 나타내었다. 여기서 x 는 모체에 첨가된 활성제 Tb^{3+} 이온의 농도로 0.5, 1, 5 mol%이다. $\text{KGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 는 JCPDS 카드 (52 - 1694)에 보고된 스펙트럼과 잘 일치하는 것을 확인하였다.

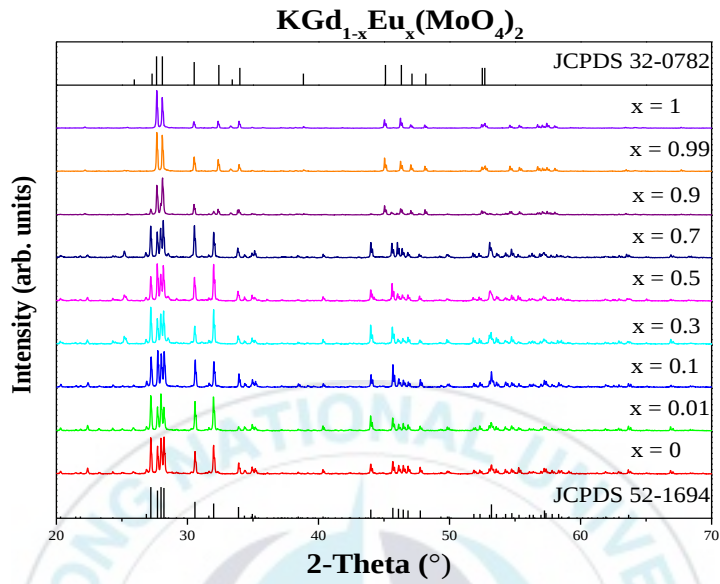


그림 4-2. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도에 따른 XRD 패턴.

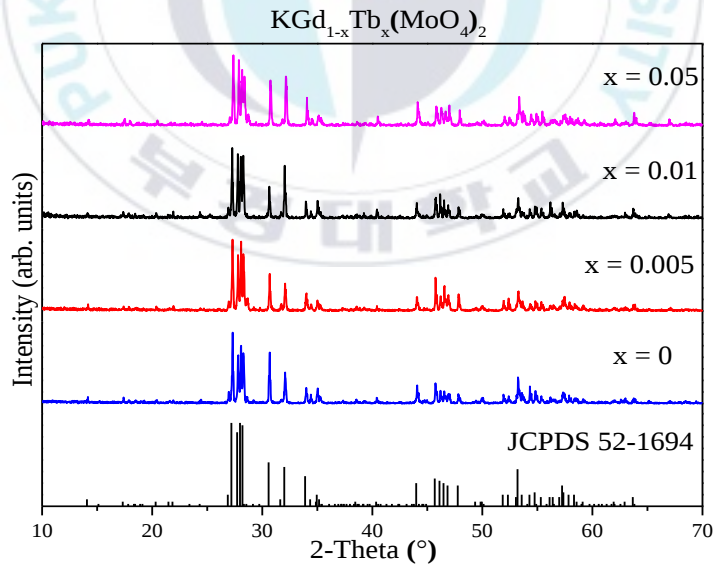
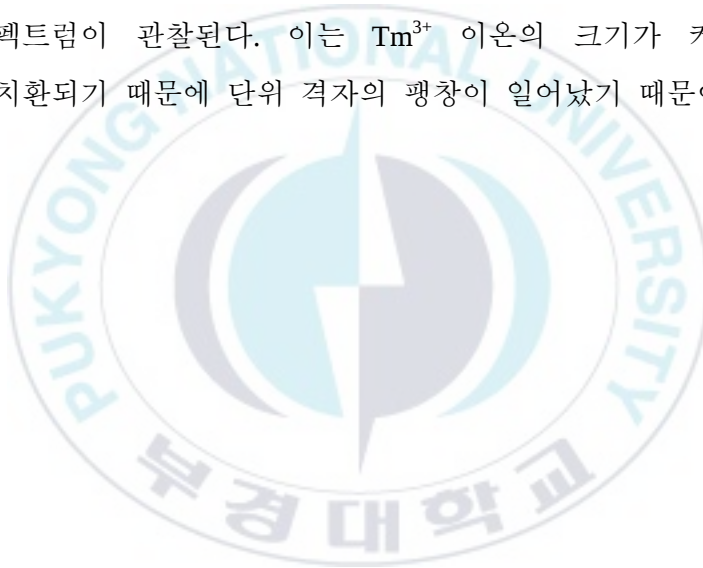


그림 4-3. $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도에 따른 XRD 패턴.

그림 4-4 는 $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 Tm^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 XRD 스펙트럼을 나타내었다. 여기서 x 는 모체에 첨가된 활성제인 Tm^{3+} 이온의 농도 ($x = 0, 0.01, 0.1, 0.3, 0.5, 0.9, 0.99, 1$)이다. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0 \sim 0.9$)는 JCPDS 카드 (52 - 1688)에 보고된 스펙트럼과 잘 일치하였고 $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.99 \sim 1.0$)는 JCPDS 카드 (33 - 1048)와 일치하는 것을 확인하였다. Tm^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0 \sim 0.9$)의 스펙트럼과 다른 피크를 나타내는 $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.99 \sim 1.0$)의 스펙트럼이 관찰된다. 이는 Tm^{3+} 이온의 크기가 커져서 Yb^{3+} 사이트에 치환되기 때문에 단위 격자의 팽창이 일어났기 때문이다.



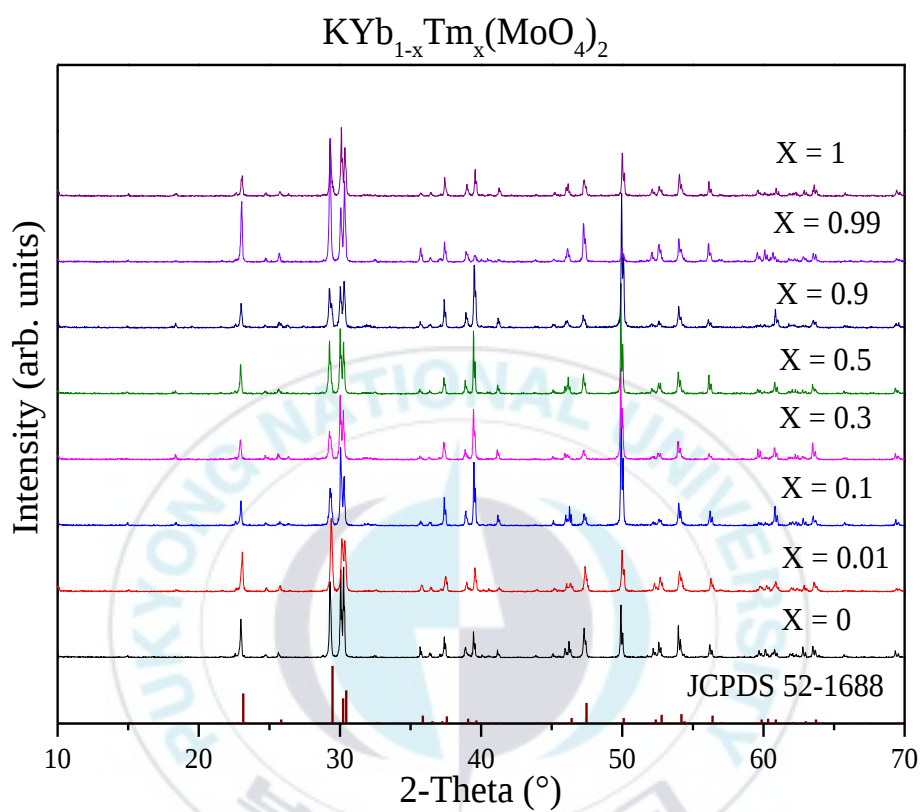
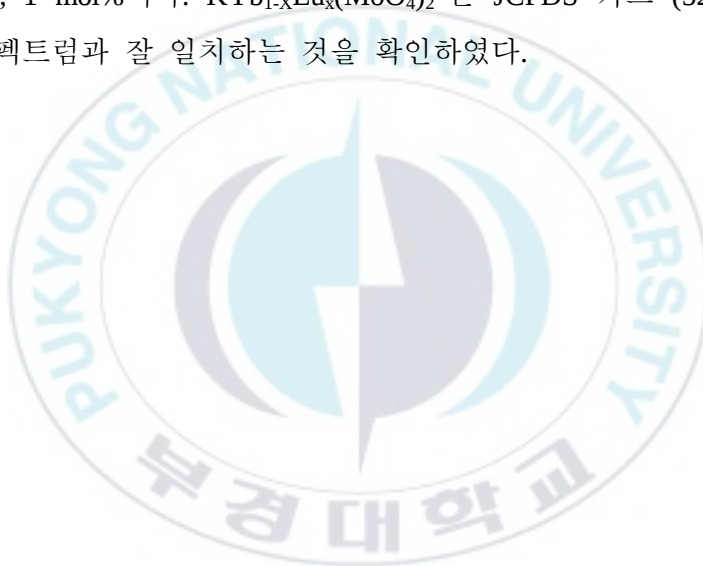


그림 4-4. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도에 따른 XRD 패턴.

그림 4-5 는 $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 Eu^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 XRD 스펙트럼을 나타내었다. 여기서 x 는 모체에 첨가된 활성제 Eu^{3+} 이온의 농도로 0.5, 1 mol%이다. $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 는 JCPDS 카드 (52 - 1688)에 보고된 스펙트럼과 잘 일치하는 것을 확인하였다.

그림 4-6 은 $\text{KYb}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 Tb^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 XRD 스펙트럼을 나타내었다. 여기서 x 는 모체에 첨가된 활성제 Tb^{3+} 이온의 농도로 0.5, 1 mol%이다. $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 는 JCPDS 카드 (52 - 1688)에 보고된 스펙트럼과 잘 일치하는 것을 확인하였다.



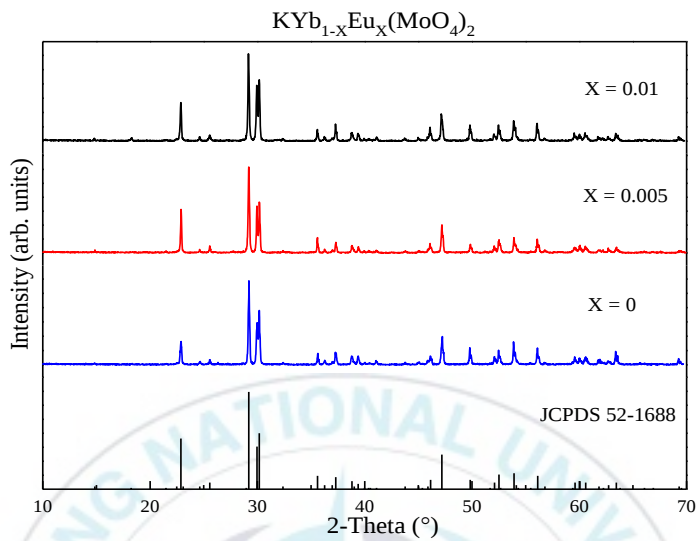


그림 4-5. $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도에 따른 XRD 패턴.

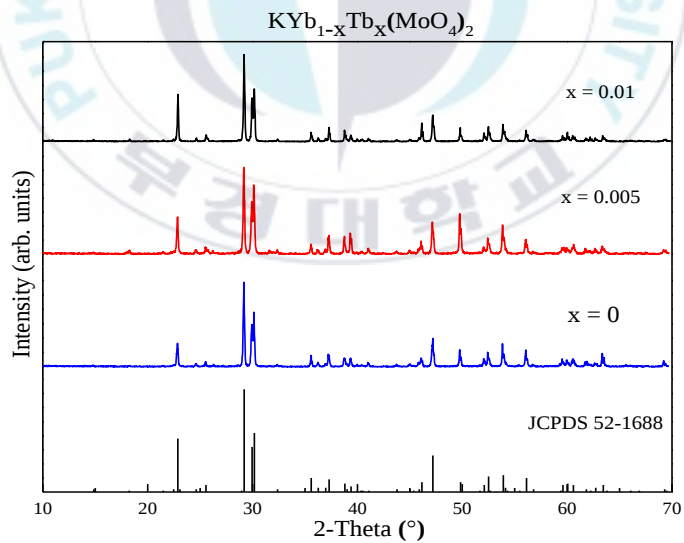


그림 4-6. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도에 따른 XRD 패턴.

그림 4-7 은 $\text{KGd}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ 의 Yb^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 XRD 스펙트럼을 나타내었다. Tm^{3+} 이온을 0.1 mol% 고정하고 Yb^{3+} 이온의 농도를 변화시켜 나타내었다. Yb^{3+} 이온이 10 mol% 일때는 $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 결정상과 일치하는 것을 확인하였다. 이는 JCPDS 카드 (52 - 1694)에 보고된 스펙트럼과 잘 일치한다. Yb^{3+} 이온이 30 ~ 100 mol% 일때는 $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ 결정상과 일치하는 것을 확인하였으며 JCPDS 카드 (52 - 1688)에 보고된 스펙트럼과 잘 일치한다. Yb^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 모체의 다른 특성으로 인해 구조의 변화를 가져온다는 것을 알 수 있었다.

그림 4-8 은 $\text{KGd}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.02}(\text{MoO}_4)_2$ 의 Yb^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 XRD 스펙트럼을 나타내었다. Tm^{3+} 이온을 2 mol% 고정하고 Yb^{3+} 이온의 농도를 변화시켜 나타내었다. Yb^{3+} 이온이 1 mol%, 10 mol% 일때는 $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 결정상과 일치하는 것을 확인하였다. 이는 JCPDS 카드 (52 - 1694)에 보고된 스펙트럼과 잘 일치한다. Yb^{3+} 이온이 30 ~ 100 mol% 일때는 $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ 결정상과 일치하는 것을 확인하였으며 JCPDS 카드 (52 - 1688)에 보고된 스펙트럼과 잘 일치한다. $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 에 Tm^{3+} 이온과 Yb^{3+} 이온을 동시 첨가하였을 때 Tm^{3+} 이온의 농도보다는 Yb^{3+} 이온의 농도 증가에 따라 구조의 변화를 가져온다는 것을 알 수 있었다.

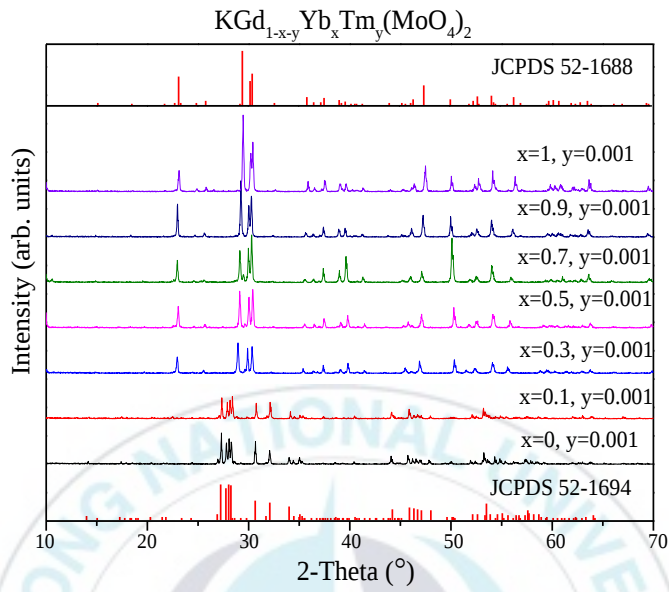


그림 4-7. $\text{KGd}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도에 따른 XRD 패턴.

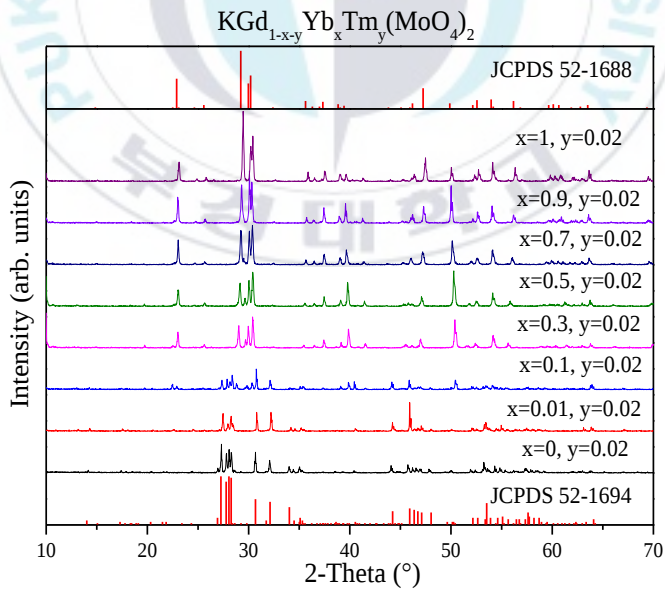


그림 4-8. $\text{KGd}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.02}(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도에 따른 XRD 패턴.

4.3. $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ (Ln = Gd, Yb)의 분광특성

4.3.1. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 여기 및 방출 스펙트럼

그림 4-9 는 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1$)의 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 방출 피크인 617 nm 형광을 모니터링하여 200 ~ 500 nm 까지 측정하였다. 여기 스펙트럼의 220 ~ 362 nm 영역에서의 넓은 밴드는 MoO_4^{2-} 그룹의 Mo^{6+} 이온과 O^{2-} 의 전하전달 밴드와 Eu^{3+} 이온과 O^{2-} 의 전하전달 밴드가 중첩되어 있으며 반치폭은 63 nm 이다 [6, 35]. 362 ~ 500 nm 영역에서의 선 폭이 좁은 여기 스펙트럼 선들은 Eu^{3+} 이온의 흡수 준위들이다. 각 피크의 위치는 364 nm 에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 전이, 384 nm 에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ 전이, 397 nm 에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이, 419 nm 에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ 전이, 467 nm 에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 전이에 의한 피크가 관찰되었다 [36-38]. 여기서 가장 효율적인 흡수를 일으키는 전이는 397 nm 의 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이에서 가장 강하게 나타났다.

방출 스펙트럼은 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이인 397 nm 를 여기하여 500 ~ 750 nm 까지 측정하였다. 537 nm 에서 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이, 557 nm 에서 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이, 582 nm 에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 전이, 593 nm 에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이, 617 nm 에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이, 655 nm 에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 전이, 704 nm 에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 전이 피크가 나타났다. 617 nm 에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이가 가장 강하게 나타났다 [39, 40]. 이것은 Eu^{3+} 이온의 유도 전기 쌍극자 전이인 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이의 형광 세기가 크다는 것은 결정장의 대칭성이 낮다는 것을 의미한다.

표 4-1 은 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1$)의 617 nm 형광에 의한 f - f 전이를 나타내었다. Eu^{3+} 이온의 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, $^5\text{L}_7$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$ 전이에 해당된다. 표 4-

2 는 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1$)의 397 nm 여기 파장에 의한 방출 전이로 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1, ^7\text{F}_2$ 전이와 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0, ^7\text{F}_1, ^7\text{F}_2, ^7\text{F}_3, ^7\text{F}_4$ 에 의한 방출 전이를 나타내었다. 그림 4-10 은 여기 및 방출 전이에서 구한 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 에너지 준위와 Eu^{3+} 이온의 여기 및 방출선을 나타내었다.

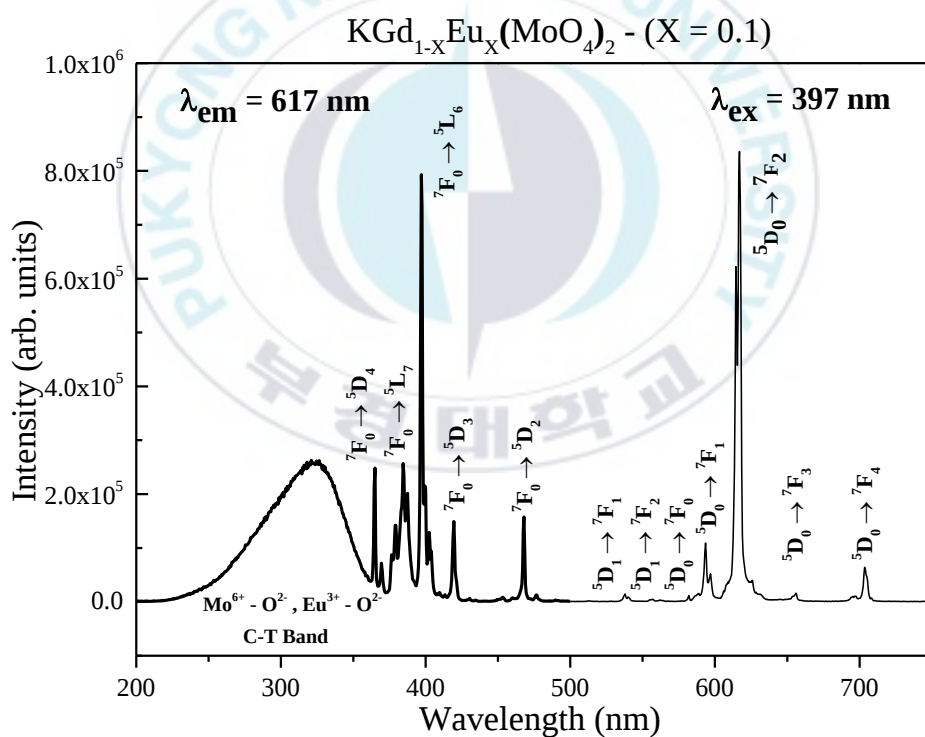


그림 4-9. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($X = 0.1$)의 여기 및 방출 스펙트럼.

표 4-1. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1$)의 617 nm 형광에 의한 여기 전이.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	364	27472
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$	384	26041
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	397	25188
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$	419	23866
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	467	21413

표 4-2. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1$)의 397 nm 여기 파장에 의한 방출 전이.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	537	18621
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	557	17953
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	582	17182
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	593	16863
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	617	16207
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	655	15267
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	704	14204

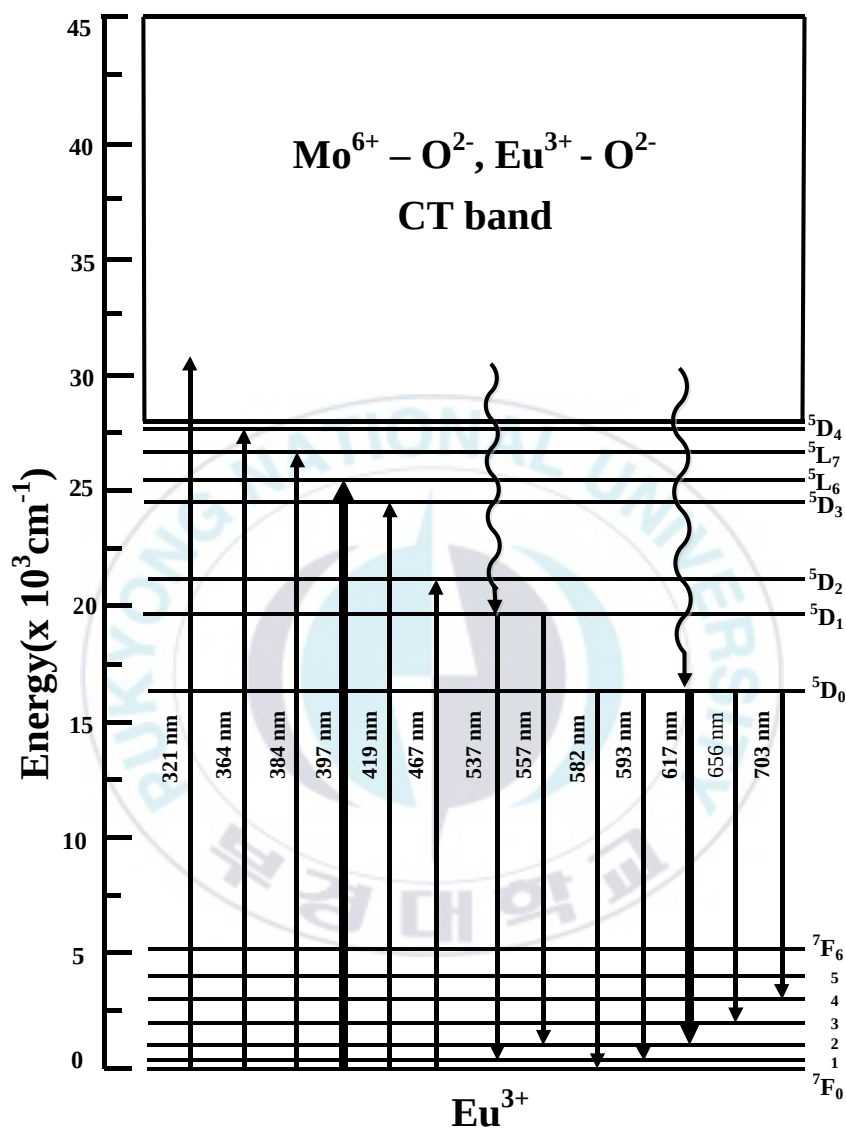


그림 4-10. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1$)의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도. 여기서 위쪽 방향 화살표는 여기 전이, 아래 방향 화살표는 방출 전이를 나타낸다.

그림 4-11 은 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 Eu^{3+} 이온의 농도별($x = 0.01, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 0.99, 1$) 여기 스펙트럼이다. (a)의 여기 스펙트럼은 617 nm 형광을 모니터링하여 측정하였다. 220 ~ 362 nm 영역에서의 넓은 밴드는 MoO_4^{2-} 그룹의 Mo^{6+} 이온과 O^{2-} 의 전하전달 밴드와 Eu^{3+} 이온과 O^{2-} 의 전하전달 밴드가 중첩되어 나타났다. Eu^{3+} 이온의 농도가 70 mol%까지는 전하전달 밴드의 중심값이 변화가 거의 없고 그 이상의 농도에서는 전하전달 밴드의 중심값의 변화가 나타난다. Eu^{3+} 이온의 농도가 일정량을 초과하여 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 형광체 내에서 구조 변화가 일어났기 때문이다. 362 ~ 500 nm 영역에서는 선 폭이 좁은 여기 스펙트럼인 Eu^{3+} 이온의 흡수 준위들을 관찰 할 수 있다. (b)는 Eu^{3+} 이온의 농도별 적분값을 나타낸 세기변화이다. 전하전달 밴드의 적분형광 세기는 Eu^{3+} 이온의 농도가 50 mol%까지 계속 증가하다가 70 mol% 이상일 때 감소하고 f - f 밴드 영역의 적분형광 세기는 선형적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있다. Eu^{3+} 이온의 농도가 70 mol%까지는 전하전달 밴드의 형광 세기는 f - f 전이의 형광 세기보다 상대적으로 강하게 나타난다. 그러나 그 이상의 농도에서는 전하전달 밴드의 형광 세기가 f - f 전이의 형광 세기보다 약하게 나타난다. 표 4-3 은 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 에서 Eu^{3+} - Eu^{3+} 이온 사이의 평균 거리를 나타내었다.

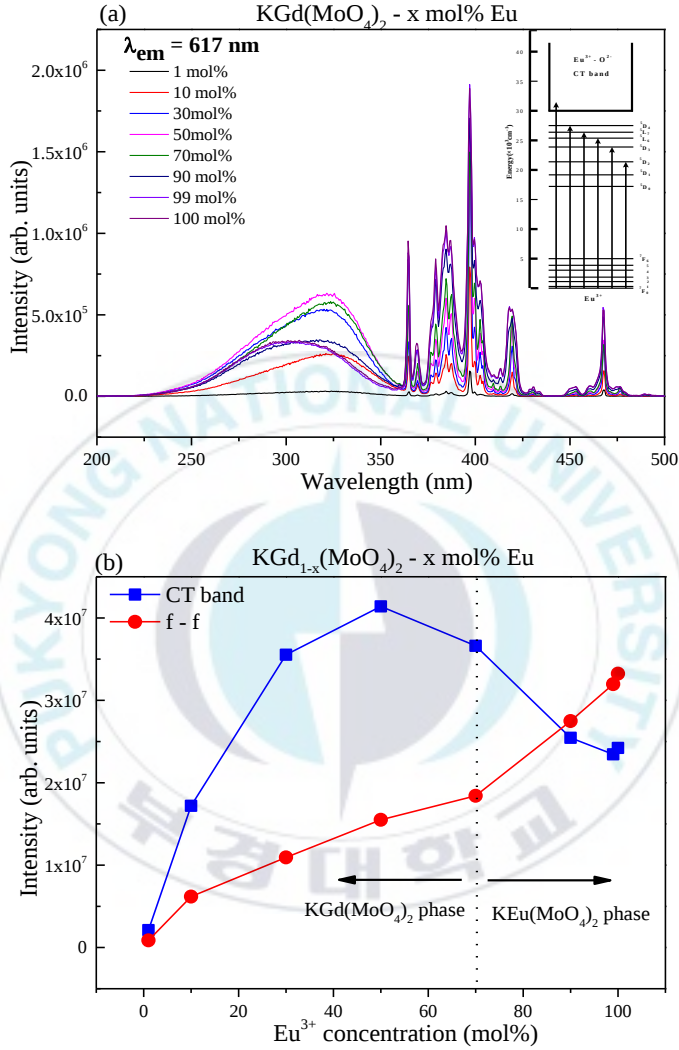


그림 4-11. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도별 여기 스펙트럼. (a) Eu^{3+} 이온의 농도별 여기 스펙트럼 ($\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$), (b) Eu^{3+} 이온의 농도별 전하전달 밴드와 f - f 밴드 적분값을 나타낸 세기 변화.

표 4-3. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 에서 Eu^{3+} - Eu^{3+} 이온 사이의 평균 거리

Eu^{3+} 이온의 농도 (mol%)	Eu^{3+} - Eu^{3+} 이온의 평균 거리 ($\text{\AA}$)
0.01	16
0.1	7.5
0.3	5.2
0.5	4.4
0.7	3.9
0.9	3.6
1.0	3.5

그림 4-12 는 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 규격화한 전하전달 밴드이다. (a)는 Eu^{3+} 이온의 농도에 따른 규격화한 전하전달 밴드의 여기 스펙트럼이다. Eu^{3+} 이온의 농도가 70 mol%까지는 전하전달 밴드의 중심값이 변화가 거의 없고 그 이상의 농도에서는 전하전달 밴드의 중심값이 단파장쪽으로 이동하는 것을 관찰하였다. 이는 Eu^{3+} 이온의 농도가 증가하면 Eu^{3+} 이온 주변의 격자가 뒤틀림이 일어나서 결정장의 세기가 감소하였기 때문으로 여겨진다. (b)는 전하전달 밴드 피크 중심값의 변화도이다. Eu^{3+} 이온의 농도가 70 mol%까지는 전하전달 밴드의 중심값이 변화가 거의 없고 그 이상의 농도에서는 전하전달 밴드의 중심값의 변화가 나타난다. (c)는 전하전달 밴드의 Eu^{3+} 이온의 농도에 따른 반치폭 변화도이다.

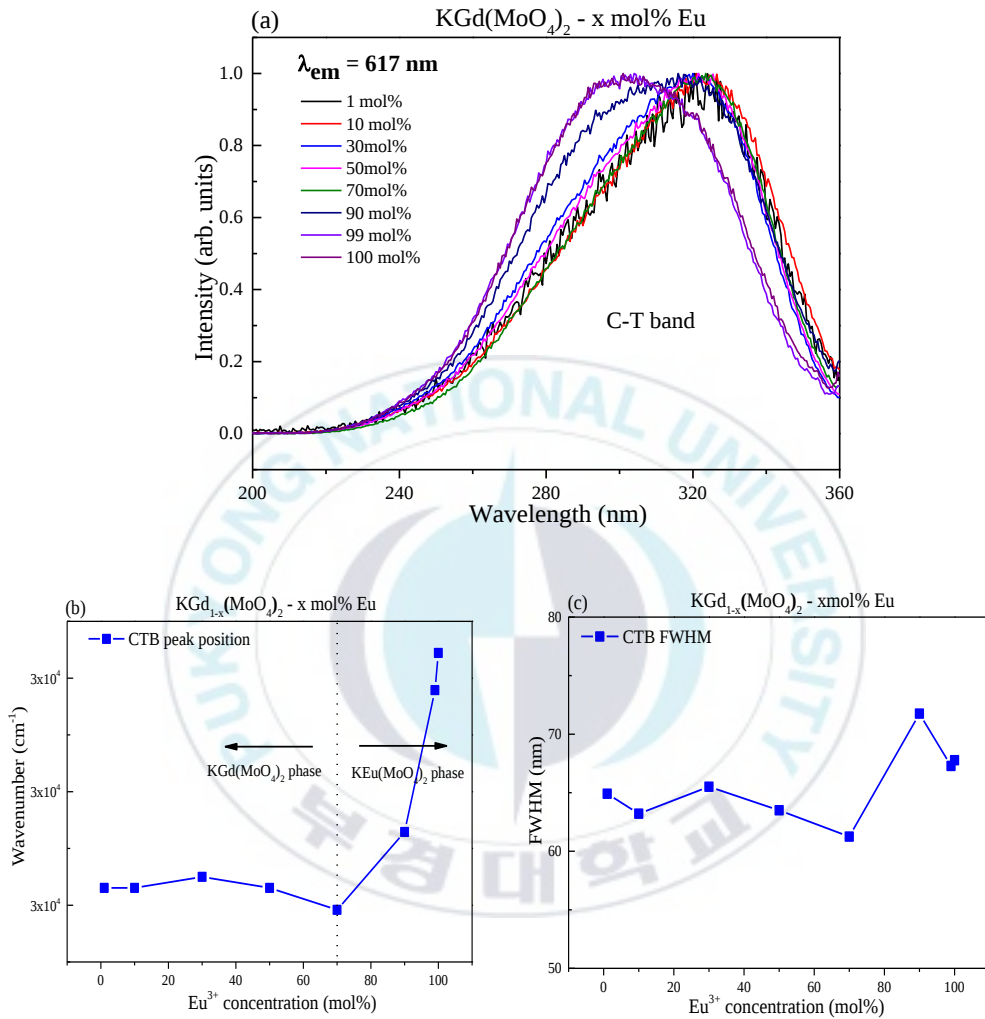


그림 4-12. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 규격화한 전하전달 밴드. (a) Eu^{3+} 이온의 농도별 규격화한 전하전달 밴드의 여기 스펙트럼, (b) 전하전달 밴드 피크 중심값의 변화, (c) 전하전달 밴드 반치폭의 변화.

그림 4-13 은 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 Eu^{3+} 이온의 농도별($X = 0.01, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 0.99, 1$) 방출 스펙트럼이다. (a)의 방출 스펙트럼은 f - f 전이인 397 nm 를 여기하여 500 ~ 750 nm 까지 측정하였다. 537 nm 에서 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이, 582 nm 에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 전이, 593 nm 에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이, 617 nm 에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이, 655 nm 에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 전이, 704 nm 에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 전이 피크가 나타났다. Eu^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 선택규칙 완화에 의하여 Eu^{3+} 이온의 자리가 반전대칭의 위치에 있을 경우인 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이의 자기쌍극자 전이는 작아지며 반전대칭이 부족하거나 반전대칭성이 없는 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이의 유도전기 쌍극자 전이는 커진다. 그리고 Eu^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이의 602 ~ 638 nm 영역의 방출 파장은 넓은 밴드를 나타낸다. 이는 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 활성제인 Eu^{3+} 이온이 Gd^{3+} 이온의 자리를 대체하게 된다. 하지만 이온반경이 큰 K 사이트에도 무질서하게 치환되어 모체에서 나오는 방출 파장이 더해져 넓은 밴드가 나타나게 된다. (b)는 Eu^{3+} 이온의 농도별 방출 스펙트럼에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ / $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 의 형광 세기의 비율을 나타내었다. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 유도전기 쌍극자 전이의 세기는 Eu^{3+} 이온의 사이트에 매우 민감하며 낮은 대칭성일수록 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이가 상대적으로 커지게 된다. 즉, Eu^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 형광 세기 비율이 증가한다는 것은 Eu^{3+} 이온의 주변 환경의 대칭성이 낮아진다는 것을 알 수 있다. (c)는 각 파장별 방출 스펙트럼 적분세기 변화이다. Eu^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 형광 세기는 증가하는 것으로 관찰되었다. 형광 세기의 최대크기를 1로 규격화 하였다.

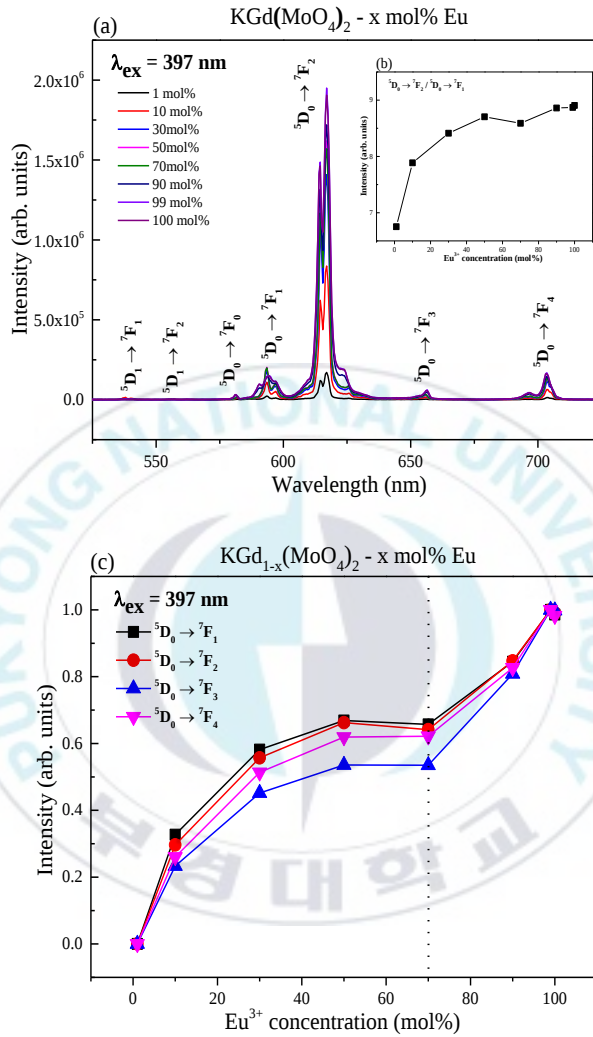


그림 4-13. KGd_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ 의 농도별 방출 스펙트럼. (a) Eu³⁺ 이온의 농도별 방출 스펙트럼 ($\lambda_{\text{ex}} = 397 \text{ nm}$), (b) Eu³⁺ 이온의 농도별 방출 스펙트럼에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 형광 세기의 비율, (c) 각 파장별 방출 스펙트럼 적분 세기 변화. (형광 세기의 최대크기를 1로 규격화 하였다.)

그림 4-14 는 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 Eu^{3+} 이온의 농도별 방출 스펙트럼 ($\lambda_{\text{ex}} = 321 \text{ nm}$)이다. (a)의 방출 스펙트럼은 전하전달 전이인 312 nm 를 여기하여 측정하였다. 581 nm 에서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 전이, 593 nm 에서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이, 617 nm 에서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이, 656 nm 에서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 전이, 704 nm 에서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 전이 피크가 나타났다. (b)는 각 파장별 방출 스펙트럼 적분 세기 변화이다. Eu^{3+} 이온의 농도가 $50 \text{ mol\%}$ 까지는 증가하는 경향을 보이며 $70 \text{ mol\%}$ 이상부터는 감소하는 경향을 보인다. 형광 세기의 최대크기를 1로 규격화 하였다. 표 4.3.3 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 에서 $\text{Eu}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ 이온 사이의 평균 거리를 구하였다. Eu^{3+} 이온 농도가 $0.01 \text{ mol\%}$ 에서 $100 \text{ mol\%}$ 까지 증가할수록 $\text{Eu}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ 이온 사이의 평균 거리는 짧아졌고 거리 차이는 약 4.5 배 이다.

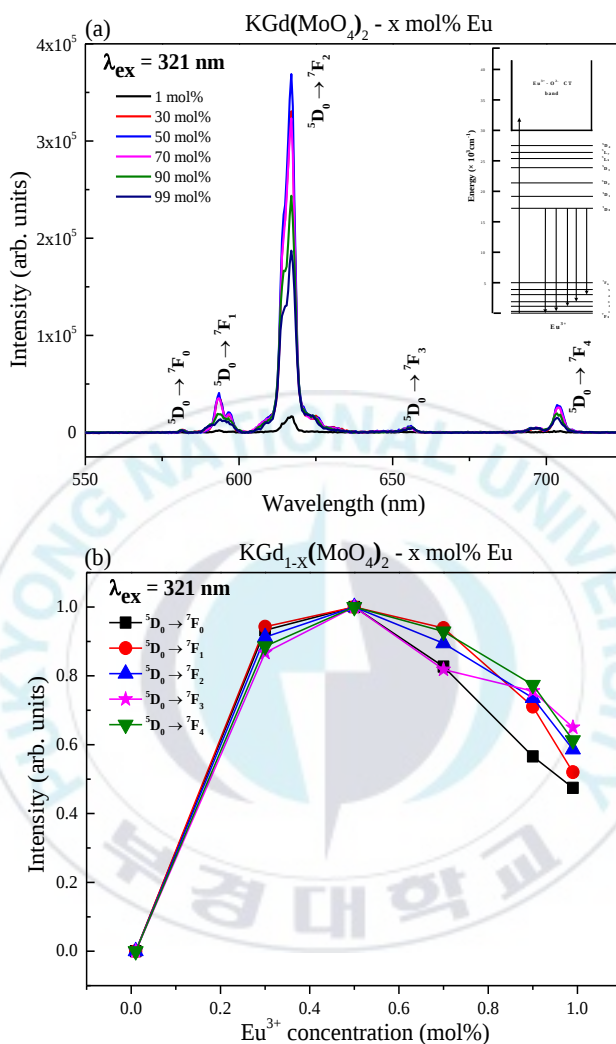


그림 4-14. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 농도별 방출 스펙트럼. (a) Eu^{3+} 이온의 농도별 방출 스펙트럼 ($\lambda_{\text{ex}} = 321 \text{ nm}$), (b) 각 파장별 방출 스펙트럼 적분세기 변화. (형광 세기의 최대크기를 1로 규격화 하였다.)

그림 4-15 는 $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 여기 스펙트럼에서 가장 강한 형광 피크인 397 nm 의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 전이 영역에서 Eu^{3+} 이온의 농도에 따른 적분 형광 세기와 방출 스펙트럼에서 가장 강한 형광 피크인 617 nm 의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이 영역의 적분 형광세기의 변화를 나타내었다.

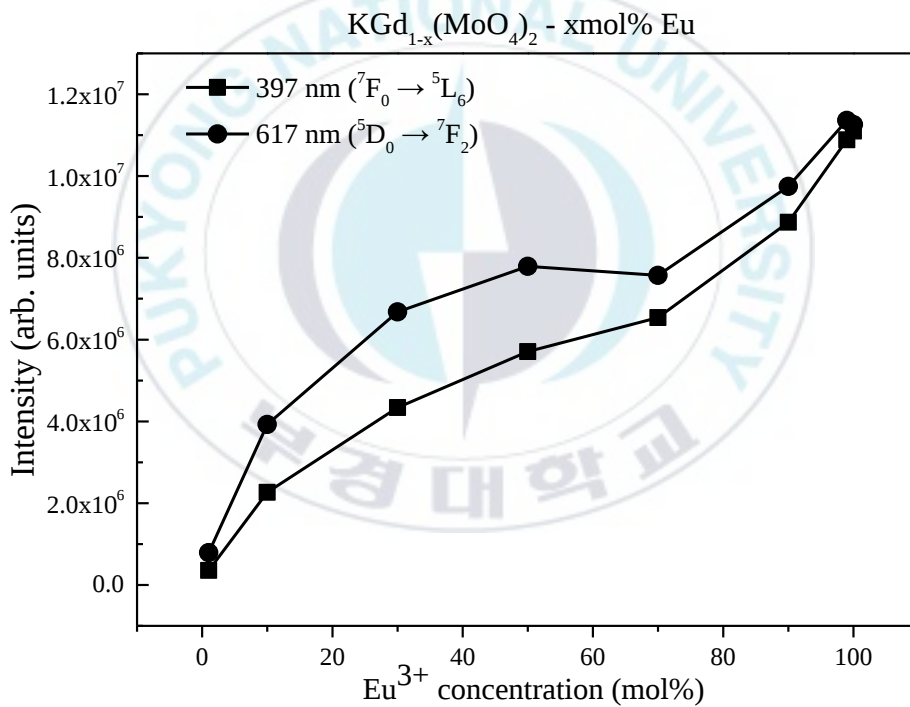


그림 4-15. $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 여기(397 nm, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) 및 방출(617 nm, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) 스펙트럼의 적분 형광세기 변화.

4.3.2. KYb_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂의 여기 및 방출 스펙트럼

그림 4-16 은 KYb_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ (x = 0.01)의 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 방출피크인 615 nm 형광을 모니터링하여 200 ~ 500 nm 까지 측정하였다. 여기 스펙트럼의 215 ~ 355 nm 영역에서의 넓은 밴드는 MoO₄²⁻ 그룹의 Mo⁶⁺ 이온과 O²⁻의 전하전달 밴드와 Eu³⁺ 이온과 O²⁻의 전하전달 밴드가 중첩되어 있으며 반치폭은 65 nm 이다. 355 ~ 500 nm 영역에서의 선 폭이 좁은 여기 스펙트럼들은 Eu³⁺ 이온의 흡수 준위들이다. 각 피크의 위치는 365 nm 에서 $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ 전이, 384 nm 에서 $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$ 전이, 397 nm 에서 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 전이, 418 nm 에서 $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ 전이, 467 nm 에서 $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 전이에 의한 피크가 관찰되었다. 여기서 가장 효율적인 흡수를 일으키는 전이는 397 nm 의 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 전이에서 가장 강하게 나타났다. 방출 스펙트럼은 397 nm 를 여기하여 500 ~ 750 nm 까지 측정하였다. 541 nm 에서 $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ 전이, 557 nm 에서 $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ 전이, 596 nm 에서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 전이, 615 nm 에서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이, 654 nm 에서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 전이, 706 nm 에서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 전이 피크가 나타났다. 615 nm 에서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이가 가장 강하게 나타났다. 그 이유는 결정장과 무관한 자기 쌍극자 전이보다 유도 전기 쌍극자 전이의 형광 세기가 크기 때문이다.

표 4-4 는 KGd_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂(x = 0.1)의 615 nm 형광에 의한 f - f 전이를 나타내었다. Eu³⁺ 이온의 $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, 5L_7 , 5L_6 , 5D_3 , 5D_2 전이에 의한 방출 파장은 해당된다. 표 4-5 는 KGd_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂(x = 0.1)의 397 nm 여기 파장에 의한 방출 전이로 $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$, 7F_2 전이와 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 7F_2 , 7F_3 , 7F_4 에 의한 방출 전이를 나타내었다. 그림 4-17 은 여기 및 방출 전이에서 구한

KYb_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ 의 에너지 준위와 Eu³⁺ 이온의 여기 및 방출선을 나타내었다.

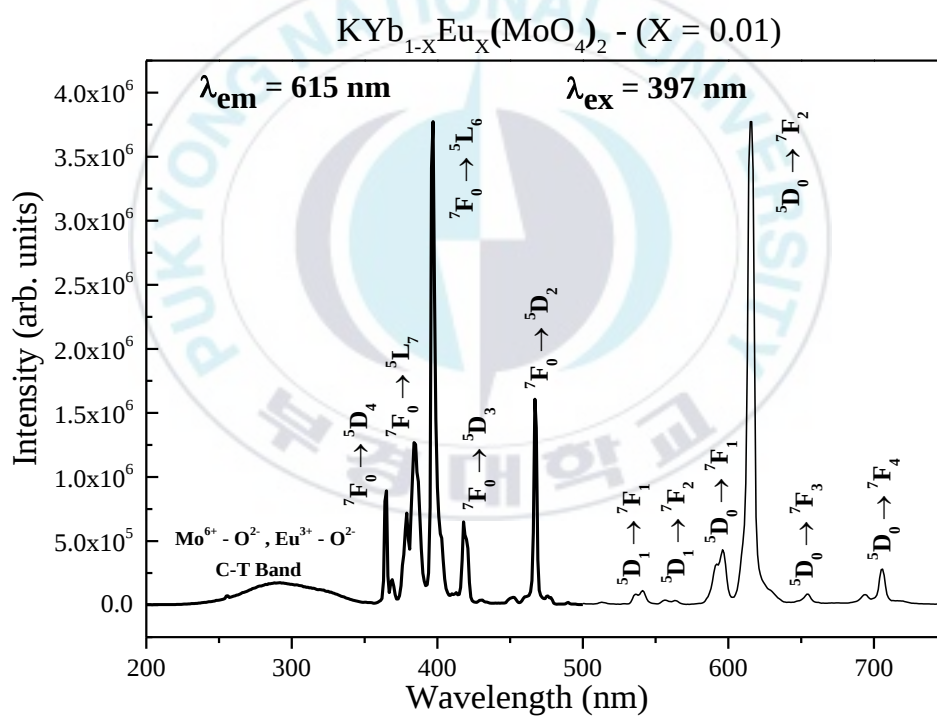


그림 4-16. KYb_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ (X = 0.01)의 여기 및 방출 스펙트럼.

표 4-4. $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 615 nm 형광에 의한 여기 전이.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	365	27397
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$	384	26041
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	397	25188
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$	418	23923
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	467	21413

표 4-5. $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 397 nm 여기 파장에 의한 방출 전이.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	541	18484
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	557	17953
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	596	16778
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	615	16260
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	654	15267
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	706	14164

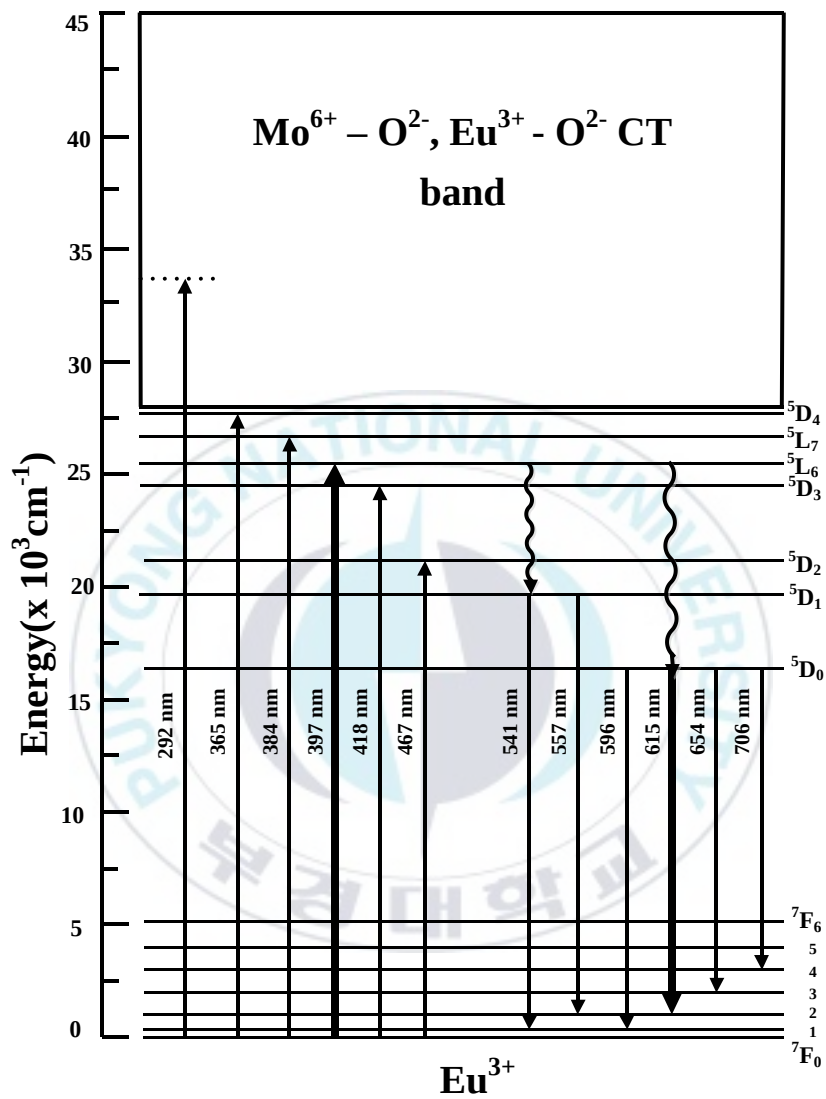


그림 4-17. $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도. 위쪽 방향 화살표는 여기 전이, 아래 방향 화살표는 방출 전이, 물결선 화살표는 비방사 전이를 나타낸다.

4.4. $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ (Ln =Gd, Yb)의 분광특성

4.4.1. $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 여기 및 방출 스펙트럼

그림 4-18 은 $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 Tb^{3+} 이온의 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 형광인 549 nm 를 모니터링 하여 측정하였다. 여기 스펙트럼의 316 nm 를 중심으로 한 210 ~ 390 nm 영역에서의 넓은 밴드는 MoO_4^{2-} 그룹의 Mo^{6+} 이온과 O^{2-} 의 전하전달 밴드와 Tb^{3+} 이온의 4f - 5d 밴드가 중첩되어 나타난다. 나머지 약한 피크들은 Tb^{3+} 이온의 f - f 전이의 피크이다. 각 피크의 위치는 361 nm 에서 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_5$, 371 nm 에서 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$, 380 nm 에서 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ 전이에 의한 피크가 나타났다 [41]. MoO_4^{2-} 그룹의 Mo^{6+} 이온과 O^{2-} 의 전하전달 밴드와 Tb^{3+} 이온의 4f - 5d 밴드가 중첩된 넓은 밴드에 비해 f - f 전이의 피크가 매우 약하게 보이는 것은 모체에서 Tb^{3+} 이온이 MoO_4^{2-} 그룹으로 에너지 전달이 있음을 의미하며 f - f 전이의 세기는 모체의 영향을 많이 받는다 [42]. 방출 스펙트럼은 Tb^{3+} 이온의 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ 전이에 해당하는 316 nm 를 여기하여 측정하였다. 각 피크의 위치는 490 nm 에서 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, 549 nm 에서 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, 590 nm 에서 $^5\text{D}_5 \rightarrow ^7\text{F}_4$, 624 nm 에서 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 전이에 의한 피크가 나타났다 [43, 44]. 가장 강한 피크는 549 nm 의 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 전이이며 녹색 영역의 형광 방출이 나타난다.

표 4-6 은 $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 549 nm 형광에 의한 f - f 전이를 나타내었다. Tb^{3+} 이온의 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_5$, $^5\text{L}_{10}$, $^5\text{G}_6$ 전이에 해당된다. 표 4-7 은 $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 316 nm 여기 파장에 의한 방출 전이로 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^7\text{F}_5$, $^7\text{F}_4$, $^7\text{F}_3$ 에 의한 방출 전이를 나타내었다. 그림 4-19 는 여기

및 방출 전이에서 구한 $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 에너지 준위와 Tb^{3+} 이온의 여기 및 방출선들을 나타낸 것이다.

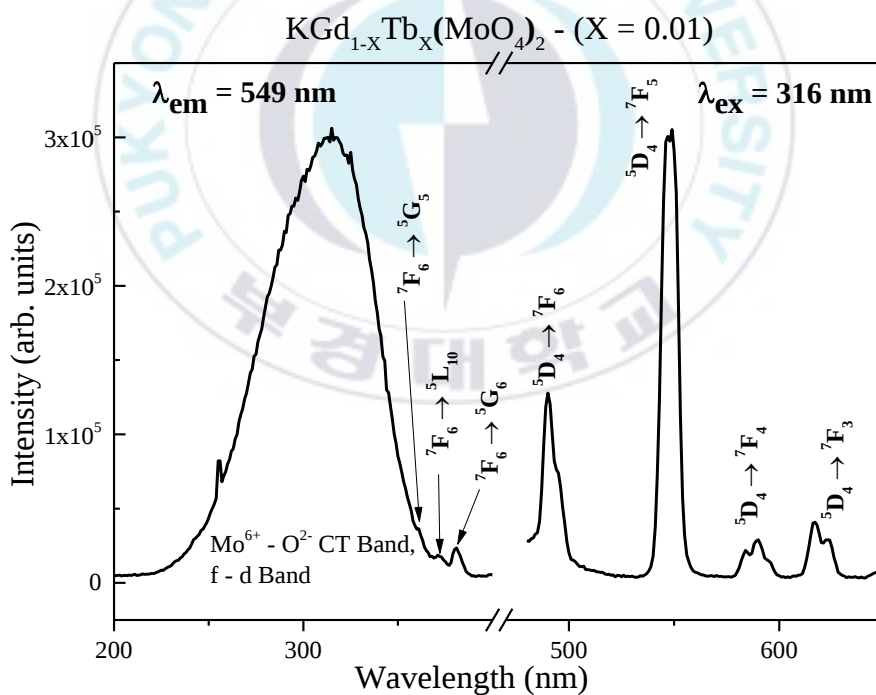


그림 4-18. $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 여기 및 방출 스펙트럼.

표 4-6. $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 549 nm 형광에 의한 여기 전이.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_5$	361	27700
${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$	371	26954
${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$	380	26315

표 4-7. $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 316 nm 여기 파장에 의한 방출 전이.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$	490	20408
${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$	549	18214
${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	590	16949
${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	624	16207

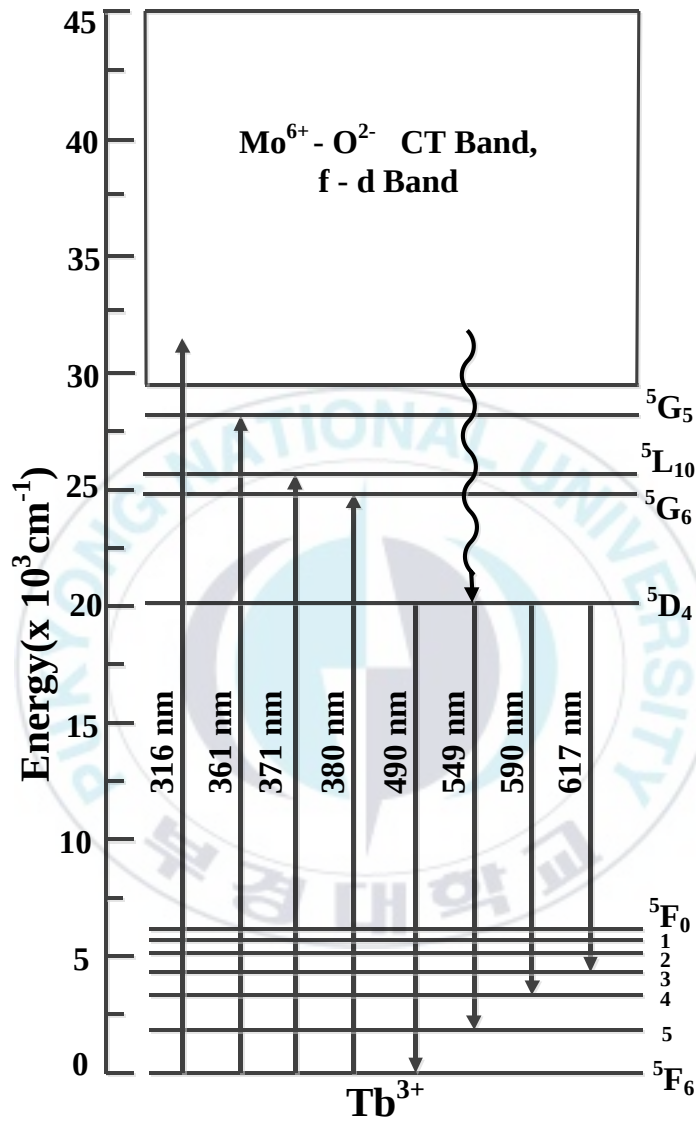


그림 4-19. $\text{KGd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도. 위쪽 방향 화살표는 여기 전이, 아래 방향 화살표는 방출 전이, 물결선 화살표는 비방사 전이를 나타낸다.

4.4.2. KYb_{1-x}Tb_x(MoO₄)₂의 여기 및 방출 스펙트럼

그림 4-20 은 KGd_{1-x}Tb_x(MoO₄)₂ (x = 0.01)의 여기 및 방출 스펙트럼이다. (a)의 여기 스펙트럼은 Tb³⁺ 이온의 ⁵D₄ → ⁷F₅ 형광인 548 nm 를 모니터링하여 측정하였다. 여기 스펙트럼의 328 nm 를 중심으로 한 250 ~ 395 nm 영역에서의 넓은 밴드는 MoO₄²⁻ 그룹의 Mo⁶⁺ 이온과 O²⁻의 전하전달 밴드와 Tb³⁺ 이온의 4f – 5d 밴드가 중첩되어 나타난다. 나머지 약한 피크들은 Tb³⁺ 이온의 f – f 전이의 피크이다. 각 피크의 위치는 360 nm 에서 ⁷F₆ → ⁵G₅, 371 nm 에서 ⁷F₆ → ⁵L₁₀, 380 nm 에서 ⁷F₆ → ⁵G₆ 전이에 의한 피크가 나타났다. MoO₄²⁻ 그룹의 Mo⁶⁺ 이온과 O²⁻의 전하전달 밴드와 Tb³⁺ 이온의 4f – 5d 밴드가 중첩된 넓은 밴드에 비해 f – f 전이의 피크가 매우 약하게 보이는 것은 모체에서 Tb³⁺ 이온이 MoO₄²⁻ 그룹으로 에너지 전달이 있음을 의미하며 f – f 전이의 세기는 모체의 영향을 많이 받는다. (b)의 방출 스펙트럼은 266 nm, 325 nm, 380 nm 를 여기하여 측정하였다. 547, 593, 616 nm 에서 ⁵D₄ → ⁷F_J (J = 5, 4, 3) 전이에 의한 피크가 나타났다. 그림 4-21 은 KYb_{1-x}Tb_x(MoO₄)₂(x = 0.01)의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도를 나타내었다.

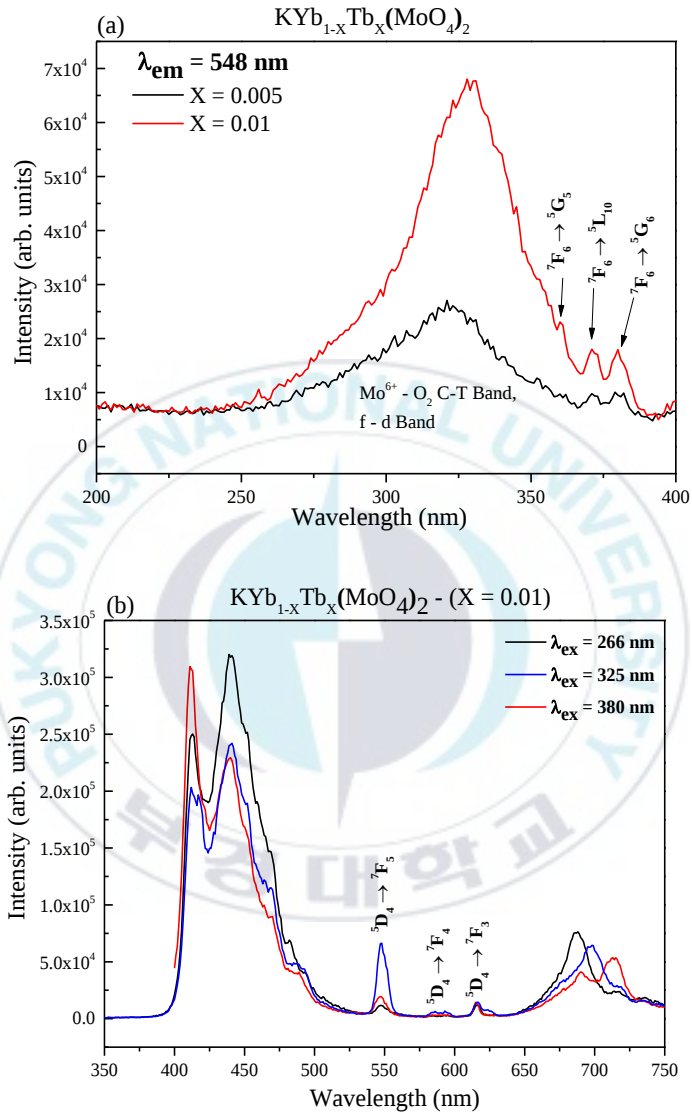


그림 4-20. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 여기 및 방출 스펙트럼. (a) 548 nm로 모니터링 한 여기 스펙트럼, (b) 266 nm, 325 nm, 380 nm를 여기하여 측정된 방출 스펙트럼.

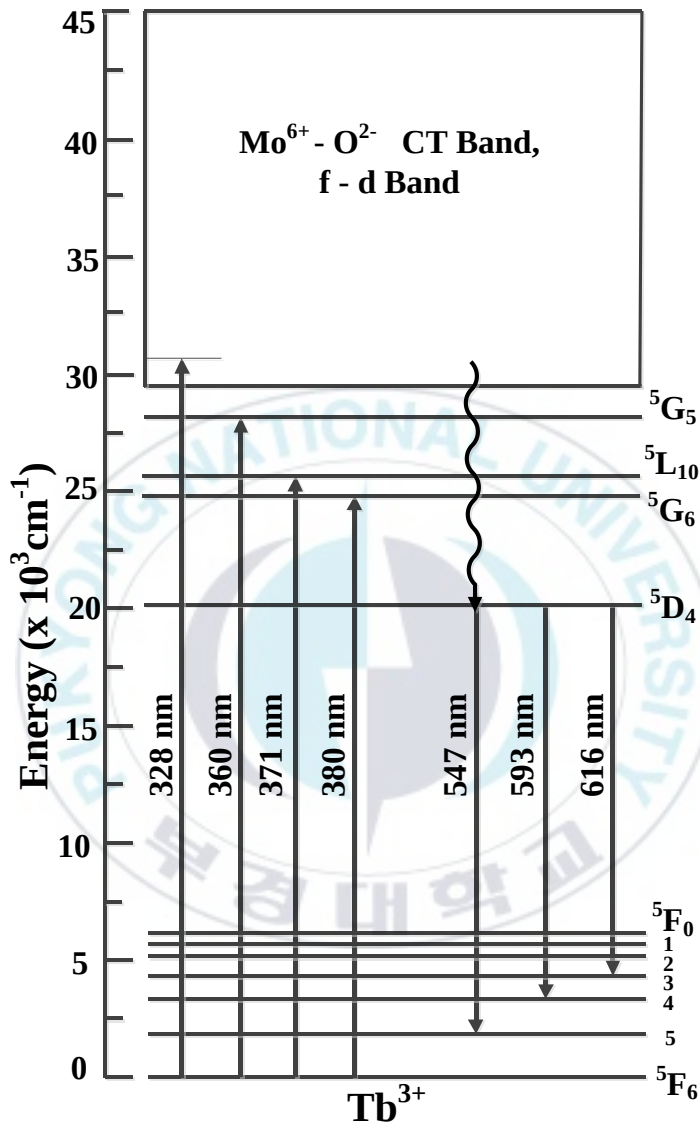


그림 4-21. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도. 위쪽 방향 화살표는 여기 전이, 아래 방향 화살표는 방출 전이, 물결선 화살표는 비방사 전이를 나타낸다.

4.5. $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 의 IR 영역의 스펙트럼

그림 4-22 의 (a)는 $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 266 nm 로 여기한 IR 영역의 Yb^{3+} 이온의 방출 스펙트럼이다. 900 ~ 1100 nm 밴드를 분석한 결과이다. 956, 976, 1000, 1009, 1017 nm 에서 ${}^2\text{F}_{5/2}(1) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(n)$: $n = 1, 2, 3, 4, 5$ 에 해당하는 전이를 확인 할 수 있었다. (b)는 $\text{KYb}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 266 nm 로 여기한 IR 영역의 Yb^{3+} 이온의 방출 스펙트럼이다. 900 ~ 1100 nm 밴드를 분석한 결과이다. 976, 991, 1008, 1018, 1037 nm 에서 ${}^2\text{F}_{5/2}(1) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(n)$: $n = 1, 2, 3, 4, 5$ 에 해당하는 전이를 확인 할 수 있었다[45-47]. $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 와 $\text{KYb}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ 은 모체의 구조와 결정장이 비슷하기 때문에 스펙트럼이 거의 같음을 알 수 있다.

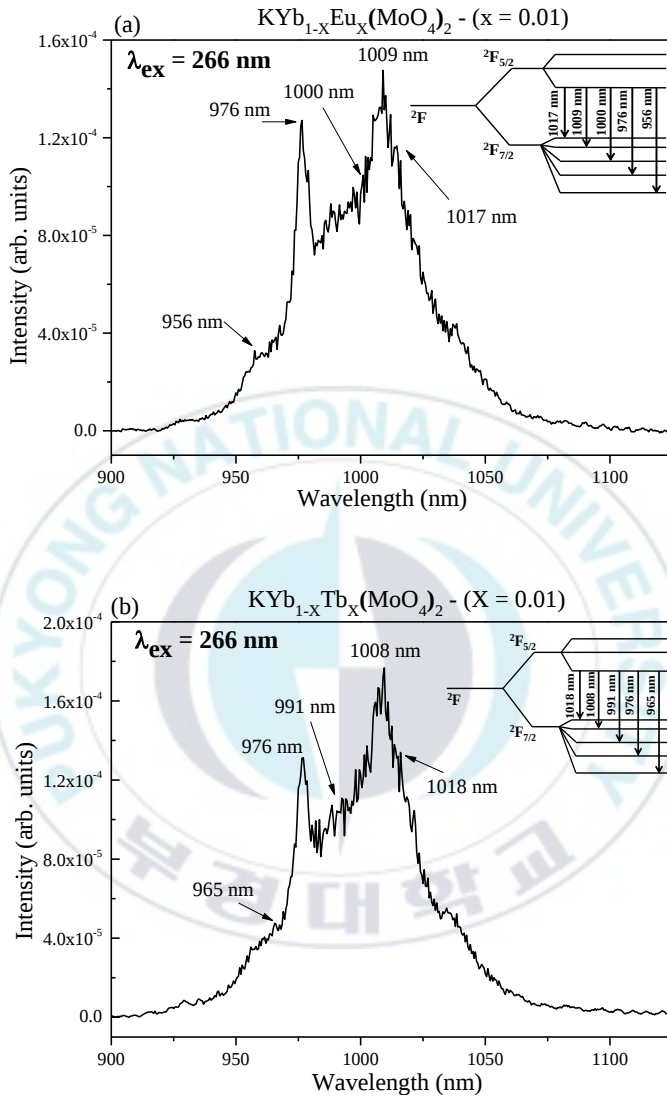


그림 4-22. 266 nm 로 여기 한 IR 영역의 방출 스펙트럼. (a) $\text{KYb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)와 (b) $\text{KYb}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01$)의 IR 영역의 방출 스펙트럼.

4.6. KYb_{1-x}Tm_x(MoO₄)₂의 상방전환 형광 특성

4.6.1. 상방전환 형광 방출 스펙트럼

그림 4-23 은 KYb_{1-x}Tm_x(MoO₄)₂의 975 nm로 여기한 상방전환 형광 방출 스펙트럼이다. (a)는 Tm³⁺ 이온의 농도에 따른 형광 세기의 차이가 커서 Tm³⁺ 이온의 농도가 1, 10, 30 mol%는 측정 장치의 Slit을 200 μ m로 고정하여 측정하였다. 입사광 세기는 필터를 쓰지 않았을 때, 30% 필터, 60% 필터, 90% 필터, 30 + 90% 필터, 60 + 90% 필터를 사용하여 측정하였다. 표 4-8은 필터별 입사광 세기의 변화를 나타내었다. Tm³⁺ 이온의 농도가 1 mol%에서는 강한 청색 방출이 475 nm에서 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, 약한 적색 방출이 650 nm에서 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, 685 nm에서 $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$, 매우 강한 근적외선 방출이 802 nm에서 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 전이에 의한 피크가 나타났다 [48-50]. Tm³⁺ 이온의 농도가 10, 30 mol%에서는 475 nm에서 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, 650 nm에서 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 전이에 의한 피크의 방출 세기는 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

(b)는 Tm³⁺ 이온의 농도가 50, 90, 99 mol%이며 측정 장치의 Slit을 3 m로 고정하여 측정하였다. Tm³⁺ 이온의 농도가 50, 90 mol% 일때는 근적외선 방출인 802 nm에서의 형광 세기는 청색 방출의 475 nm의 형광 세기보다 강하게 나타나며 99 mol%에서는 청색 방출의 475 nm의 형광 세기와 근적외선 방출인 802 nm에서의 형광 세기가 비슷하게 나타난다. Tm³⁺ 이온의 농도가 증가하면 근적외선 방출인 802 nm에서의 형광 세기는 청색 방출의 475 nm의 형광 세기보다 강하게 나타나는 경향이 있다. 이는 1G_4 준위와 3H_4 준위 사이의 에너지 간격보다 3F_4 와 $^3F_{2,3}$ 준위

사이의 에너지 간격이 작기 때문에 ${}^3\text{H}_4$ 준위에 이온이 쉽게 밀집되기 때문이다.



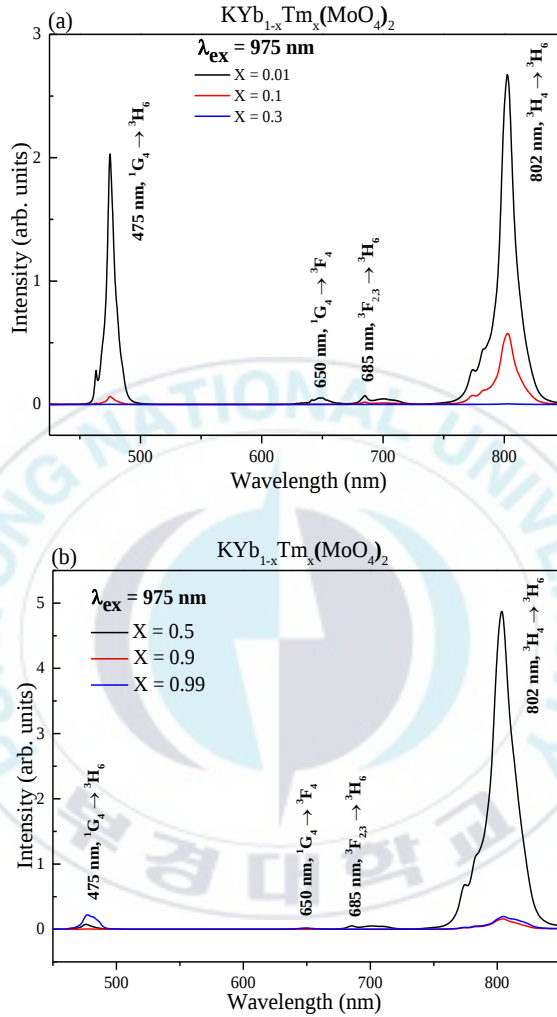


그림 4-23. KYb_{1-x}Tm_x(MoO₄)₂ 의 상방전환 형광 방출 스펙트럼.(a)는 Tm³⁺ 이온이 1 mol%, 10 mol%, 30 mol%, (b)는 Tm³⁺ 이온이 50 mol%, 90 mol%, 99 mol% 첨가된 상방전환 형광 방출 스펙트럼이다.

표 4-8. 필터별 입사광 세기의 변화.

Ampere (A)	No Filter (W)	30% Filter (W)	60% Filter (W)	90% Filter (W)	30% + 90% Filter (W)	60% + 90% Filter (W)
1.0	1.33	0.66	0.43	0.22	0.143	0.096
1.2	1.74	0.87	0.57	0.25	0.15	0.112
1.3	1.94	0.98	0.63	0.27	0.16	0.119
1.4	2.14	1.07	0.70	0.29	0.18	0.125
1.6	2.54	1.28	0.82	0.34	0.20	0.138

그림 4-24 는 $KYb_{1-x}Tm_x(MoO_4)_2$ 의 975 nm 로 여기한 상방전환 형광의 메커니즘 및 Tm^{3+} 이온과 Yb^{3+} 이온의 에너지 준위도를 나타내었다. Tm^{3+} 이온의 흡수 단면적은 Yb^{3+} 이온에 비해 훨씬 작아 Tm^{3+} 이온의 흡수광은 무시할 수 있다 [51, 52]. 975 nm 로 여기한 상방전환 형광에서 Yb^{3+} 이온은 근처의 Tm^{3+} 이온과 세단계 에너지 전달을 할 수 있다. 이를 연속 증감 (Sequential sensitization)이라 한다 [16]. Yb^{3+} 이온의 $^2F_{5/2}$ 준위에서 가장 가까이 있는 Tm^{3+} 이온의 3H_5 준위로 에너지 전달 (Energy transfer : ET1)이 일어나고 GSA 에 의해서 3H_6 준위에서 3H_5 준위로 여기된다. 3H_5 준위로 여기 된 에너지가 큰 포논 에너지와 3H_5 준위와 3F_4 준위의 작은 에너지 준위 간격으로 밀집되어 에너지는 적다. 다중 격자 이완에 의한 비방사 전이가 많이 일어나며 3F_4 준위로 빠르게 이완되게 된다.

3H_5 준위로 여기 된 에너지가 3F_4 준위로 이완되지 않고 바로 $^3F_{2,3}$ 준위로 여기된 후 $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ 전이에 685 nm 의 약한 적색 방출이 발생한다. 3F_4 준위에서 에너지 전달 (ET2)과 ESA 에 의해서 $^3F_{2,3}$ 준위로 여기되고 $^3F_{2,3}$ 준위로 여기된 에너지는 바로 아래 준위인 3H_4 준위로 비방사 전이에 의해 이완된다. 여기서 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 전이에 802 nm 의 강한 근적외선 방출이 발생한다. 3H_4 준위에서 에너지 전달 (ET3)과 ESA 에 의해서 최종적으로 1G_4 준위로 여기된다. 여기서 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 전이에 의한 475 nm 의 강한 청색 방출과 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 의 준안정 상태로의 전이인 650 nm 의 약한 적색 방출이 발생한다. 표 4-9 는 $KYb_{1-x}Tm_x(MoO_4)_2$ 에서 Tm^{3+} - Tm^{3+} 이온 사이의 평균 거리를 나타내었다. Tm^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 Tm^{3+} 이온 사이의 평균 거리가 줄어드는 것을 확인 하였다.

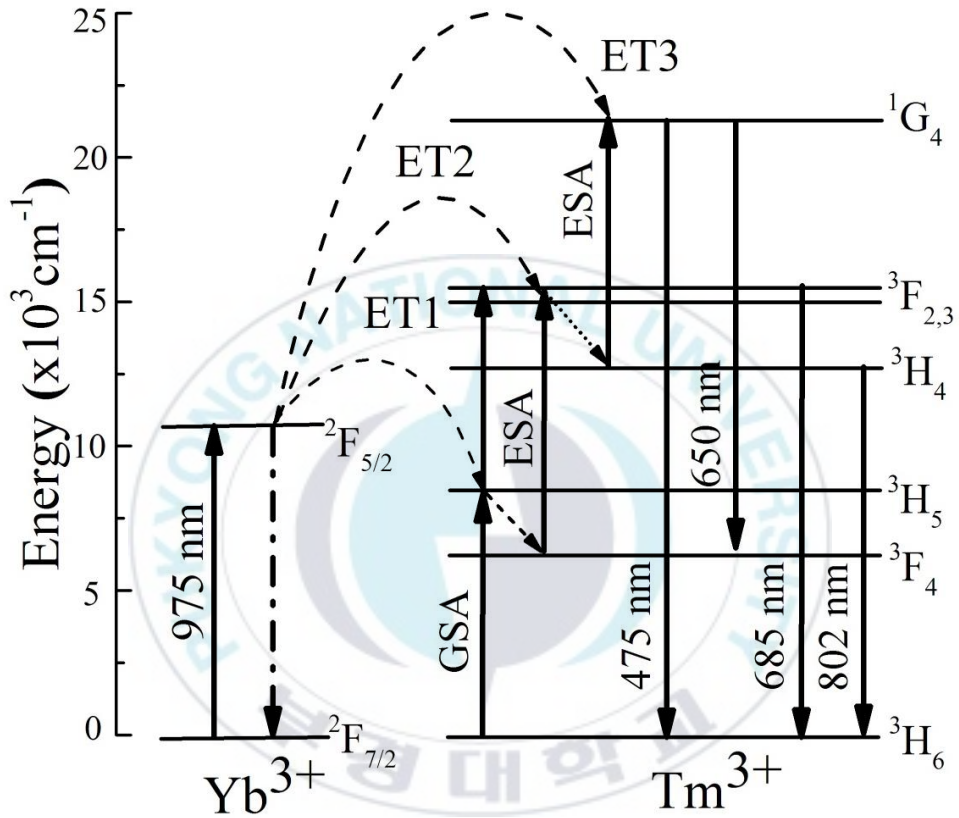


그림 4-24. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 975 nm 로 여기한 상방전환 형광의 원리 및 Tm^{3+} 이온과 Yb^{3+} 이온의 에너지 준위도. ET1, 2, 3 는 에너지 전달을 나타내며 위쪽 방향 화살표는 여기 전이, 아래 방향 화살표는 방출 전이, 작은 화살표는 비방사 전이를 나타낸다.

표 4-9. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 에서 Tm^{3+} - Tm^{3+} 이온 사이의 평균 거리.

Tm^{3+} 이온의 농도 (mol%)	Tm^{3+} - Tm^{3+} 이온의 평균 거리 ($\text{\AA}$)
0.01	15.8
0.1	7.3
0.3	5.2
0.5	4.4
0.9	3.6
0.99	3.5

4.6.2. $KYb_{1-x}Tm_x(MoO_4)_2$ 의 입사광 세기 의존성

그림 4-25 는 $KYb_{1-x}Tm_x(MoO_4)_2$ 의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 방출 스펙트럼이다. 입사광 세기의 변화는 0.0098 ~ 2.54 W 까지 변화시켜 측정하였다. (a)는 Tm^{3+} 이온의 농도가 1 mol%이며 청색 방출이 475 nm 에서 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, 약한 적색 방출이 650 nm 에서 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, 685 nm 에서 $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$, 강한 근적외선 방출이 802 nm 에서 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 전이에 의한 피크가 나타났다. 650 nm 의 적색 방출이 약한 이유는 1G_4 준위에서 준안정 상태인 3F_4 준위로 전이되기 때문이며 685 nm 의 $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ 전이는 ESA 와 ETU 과정으로 $^3H_5 \rightarrow ^3F_{2,3}$ 전이에 의해 $^3F_{2,3}$ 준위에 이온이 밀집된다. 에너지 갭 법칙에 따르면 $^3H_5 \rightarrow ^3F_{2,3}$ 전이 보다는 비방사 전이인 $^3H_5 \rightarrow ^3F_4$ 전이가 우세하다 이는 3H_5 준위와 3F_4 준위 사이의 에너지 간격이 매우 작기 때문이다. 따라서 $^3F_{2,3}$ 준위에는 이온이 잘 밀집할 수 없어 약한 적색방출이 나타난다.

(b)는 Tm^{3+} 이온의 농도가 10 mol%이며 475 nm 의 청색 방출이 급격히 감소하며 802 nm 의 근적외선 방출이 상대적으로 강하게 나타난다. (c)는 Tm^{3+} 이온의 농도가 30 mol%이며 10 mol%와 비슷한 경향을 보인다. 이는 1G_4 준위와 3H_4 준위 사이의 에너지 간격보다 3F_4 와 $^3F_{2,3}$ 준위 사이의 에너지 간격이 작으며 교차 이완을 통해 $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ 전이는 $^3F_{2,3}$ 준위를 쉽게 밀집 할 수 있다 [53]. 게다가 $^3F_{2,3}$ 준위와 3H_4 준위 사이의 에너지 간격이 작기 때문에 $^3F_{2,3}$ 준위는 3H_4 준위로 쉽게 이완되어 3H_4 준위의 이온 밀집이 증가하기 때문이다 [54].

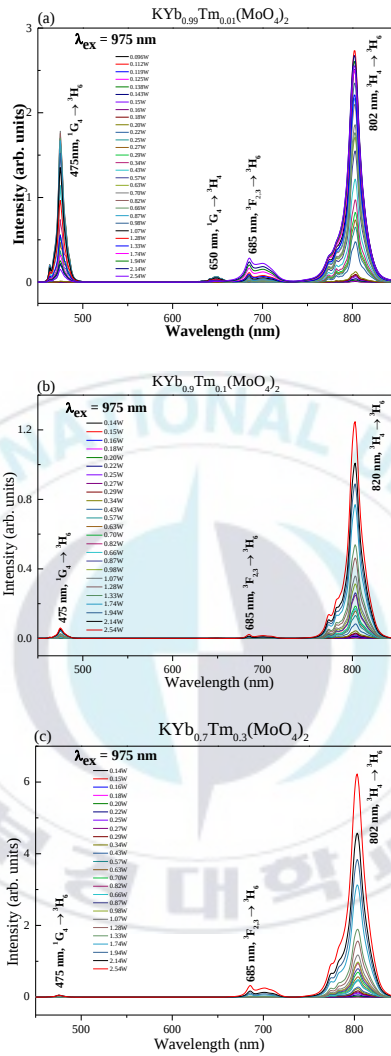


그림 4-25. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.01, 0.1, 0.3$)의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 방출 스펙트럼. (a)는 Tm^{3+} 이온이 1 mol%, (b)는 Tm^{3+} 이온이 10 mol%, (c)는 Tm^{3+} 이온이 30 mol% 첨가된 상방전환 형광 방출 스펙트럼이다.

그림 4-26 은 입사광 세기의 변화에 따른 상방전환 형광 세기 변화를 로그 - 로그 도표로 나타내었다. (a)는 Tm^{3+} 이온 농도가 1 mol%이며 입사광 세기가 증가할수록 475 nm 에서의 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 전이와 650 nm 에서 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 전이는 0.0098 ~ 0.82 W 까지는 형광 방출 세기가 증가하지만 그 이후에는 포화 현상이 관찰되었다. 802 nm 의 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 전이는 0.43 W 이상에서 포화 현상이 관찰되었다 [55]. 685 nm 에서의 $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ 전이는 입사광 세기가 증가할수록 상방전환 형광 방출 세기도 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 입사광 세기의 흡수는 방사 전이와 비방사 전이의 경로로 진행된다. 방사 전이는 에너지가 높고 낮은 두 파장 영역에서 stoke 와 antistoke 방출을 제공한다. 비방사 전이는 모체의 격자 진동에 의한 열적 방출을 한다. 비방사 전이의 메커니즘은 포논을 이용한 에너지 전달 및 다중 격자 이완에 의해 설명되어지며 다중 격자 이완은 하나 이상의 포논의 방출에 의해 낮은 준위로 이완된다. 식 (8)에 의하면 비방사 전이는 에너지 준위들 사이의 에너지 차이와 모체의 온도에 의존한다. 입사광 세기가 증가하면 온도가 증가하여 에너지 준위에 밀집되어있는 이온이 감소할 것이다. 밀집되어 있는 이온의 감소는 ESA 확률을 감소시키며 입사광 세기가 증가할수록 ESA 확률은 줄어들어 포화 현상이 나타난다 [2, 56].

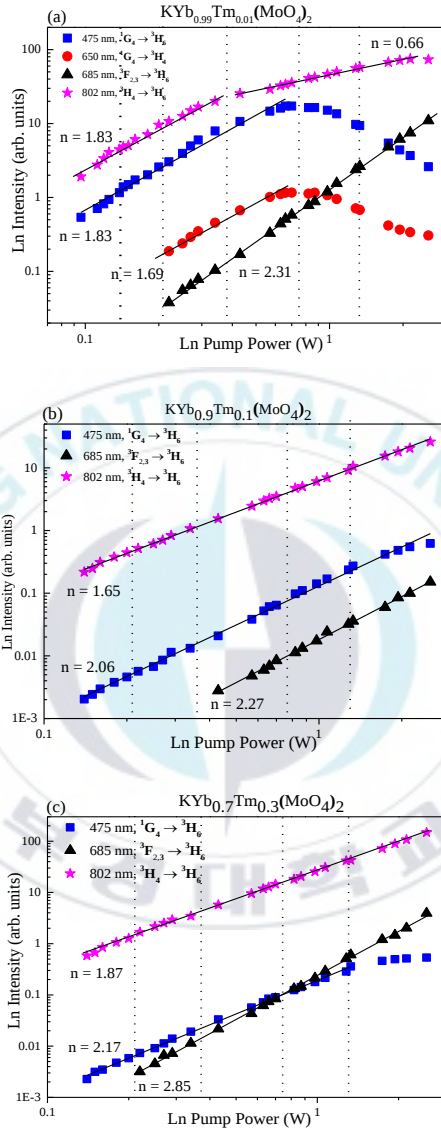


그림 4-26. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 세기 변화. (a)는 Tm^{3+} 이온이 1 mol%, (b)는 Tm^{3+} 이온이 10 mol%, (c)는 Tm^{3+} 이온이 30 mol% 첨가된 상방전환 형광 세기의 변화를 나타내었다.

입사광 세기와 상방전환 형광의 세기 그리고 상방전환 형광 과정에서 여기 되어지는 광자의 수는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$I \propto kP^n \quad (13)$$

식 (12)를 로그 형식으로 고치면 식 (13)이 되며 선형 방정식의 광자의 수는 도표에 나타난 기울기임을 알 수 있다 [57].

$$\text{Log}I = \log K + n \log P \quad (14)$$

I 는 형광의 세기이며 n 은 여기하는데 필요한 광자의 수, P 는 입사광 세기, k 는 상수를 나타낸다. 만일 n 값이 2 이면 이는 상방 전환 형광이 발생하기 위해서는 2 광자의 흡수가 일어나며, 3 이면 3 광자의 흡수가 일어나야 상방 전환 형광이 발생한다는 것을 의미한다. 그러나 위 식은 상방 전환 형광을 발생시키는 준위에서 다시 여기 광을 받아 더 높은 에너지 상태에 있는 준위로의 전이 현상이나, 근접한 이온간의 교차 이완 현상을 고려하지 않은 식이므로 여기 광의 세기가 커지면 이러한 식은 반드시 정확하지 않은 경우도 있다 [58]. 475 nm 의 청색 방출, 650 nm, 685 nm 의 적색 방출 802 nm 의 근적외선 방출의 기울기는 1.83, 1.69, 2.31 1.83 이며 475 nm 의 청색 방출, 650 nm 의 적색 방출, 802 nm 의 근적외선 방출은 2 보다 작은 값을 가지므로 2 광자 흡수 과정이며 협동 증감을

의미한다. 685 nm 의 적색 방출은 3 광자 흡수 과정임을 알 수 있었다. (b)는 Tm^{3+} 이온 농도가 10 mol%이며 475 nm 의 청색 방출, 685 nm 의 적색 방출, 802 nm 의 근적외선 방출의 기울기는 2.06, 2.27, 1.65 이며 475 nm 의 청색 방출, 685 nm 의 적색 방출은 2 보다 크고 3 보다 작은 값을 가지기 때문에 3 광자 흡수 과정이며 연속 증감을 의미한다. 802 nm 의 근적외선 방출은 2 광자 흡수 과정임을 알 수 있었다.

(c)는 Tm^{3+} 이온 농도가 30 mol%이며 475 nm 의 청색 방출, 685 nm 의 적색 방출, 802 nm 의 근적외선 방출의 기울기는 2.17, 2.85 1.87 이며 475 nm 의 청색 방출, 685 nm 의 적색 방출은 2 보다 크고 3 보다 작은 값을 가지기 때문에 3 광자 흡수 과정이며 연속 증감을 의미한다. 802 nm 의 근적외선 방출은 2 광자 흡수 과정임을 알 수 있었다. 975 nm 으로 여기한 $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 상방전환 형광은 연속 증감과 협동 증감의 메커니즘이 모두 존재하며 Yb^{3+} 이온 농도가 증가하면 Yb^{3+} 이온과 Yb^{3+} 이온 사이의 간격이 줄어들어 Yb^{3+} 이온이 쌍을 형성하기 쉬워 협동 증감의 메커니즘이 우세할 것이다 [57]. 그림 4-27 은 $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 975 nm 로 여기한 상방전환 형광의 원리 및 Tm^{3+} 이온과 Yb^{3+} 이온의 에너지 준위도를 나타내었다.

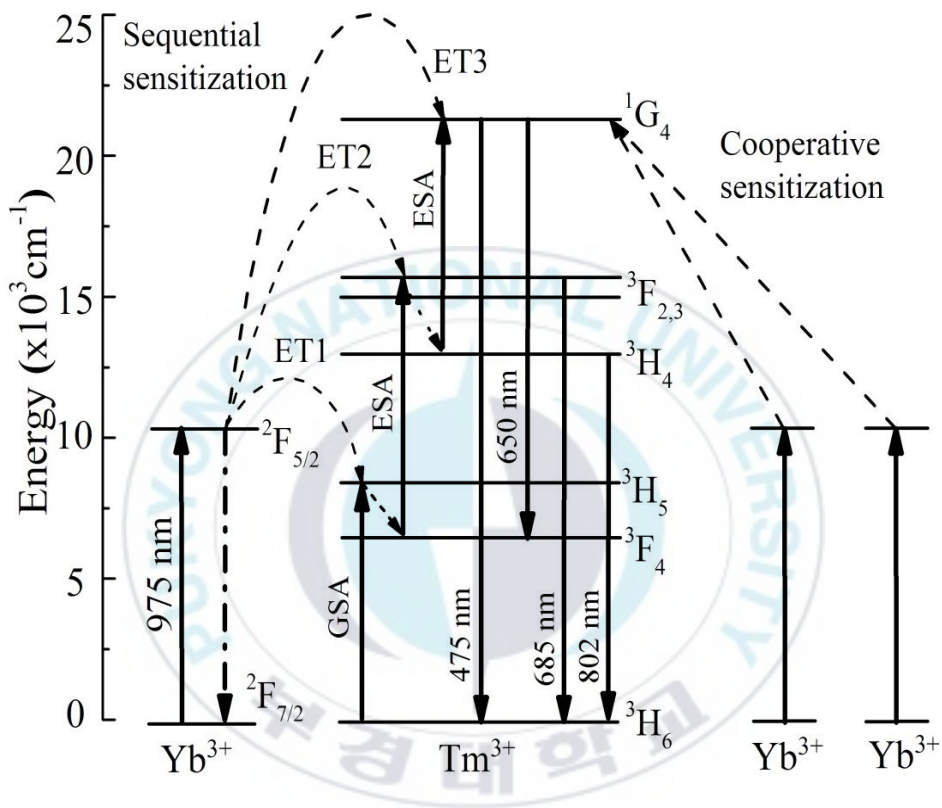


그림 4-27. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 975 nm 로 여기한 상방전환 형광의 원리 및 Tm^{3+} 이온과 Yb^{3+} 이온의 에너지 준위도. ET1, 2, 3 는 에너지 전달을 나타내며 위쪽 방향 화살표는 여기 전이, 아래 방향 화살표는 방출 전이, 작은 화살표는 비방사 전이를 나타낸다.

4.7. $\text{KGd}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y(\text{MoO}_4)_2$ ($y = 0.001, 0.02$)의 상방전환 형광 특성

4.7.1. 상방전환 형광 방출 스펙트럼

그림 4-28 은 $\text{KGd}_{0.999-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ 의 Yb^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 상방전환 형광 방출 스펙트럼이다. (a)는 Tm^{3+} 이온의 농도를 0.1 mol%로 고정하고 Yb^{3+} 이온의 농도를 10, 30, 50, 70, 90 mol%로 변화시켜 측정하였다. 강한 청색 방출이 475 nm 에서 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, 약한 적색 방출이 650 nm 에서 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, 685 nm 에서 $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$, 근적외선 방출이 802 nm 에서 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 전이에 의한 피크가 나타났다. Yb^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 형광 세기가 커지며 전하보상 조건을 만족하는 50 mol%에서 가장 크게 나타났으며 그 이상의 농도에서는 형광의 세기가 감소하였다.

(b)는 각 파장별 상방전환 방출 스펙트럼의 적분 세기 변화를 1로 규격화하여 나타내었다. Yb^{3+} 이온의 농도가 10, 30, 50 mol%까지는 상방전환 형광 세기가 증가하는 것을 확인 할 수 있지만 그 이상의 농도에서는 농도 소광 현상을 확인 할 수 있었다. 이는 Yb^{3+} 이온의 농도가 증가하게 되면서 이온 사이의 간격이 짧아져 비방사 에너지 전이에 의해 상방전환 형광 방출이 감소하게 된다. 표 4-10 은 $\text{KGd}_{0.999-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ 에서 Yb^{3+} - Yb^{3+} 이온 사이의 평균 거리를 나타내었다. 이는 Yb^{3+} 이온의 농도가 증가하게 되면서 이온 사이의 간격이 짧아지는 것을 확인 할 수 있었다.

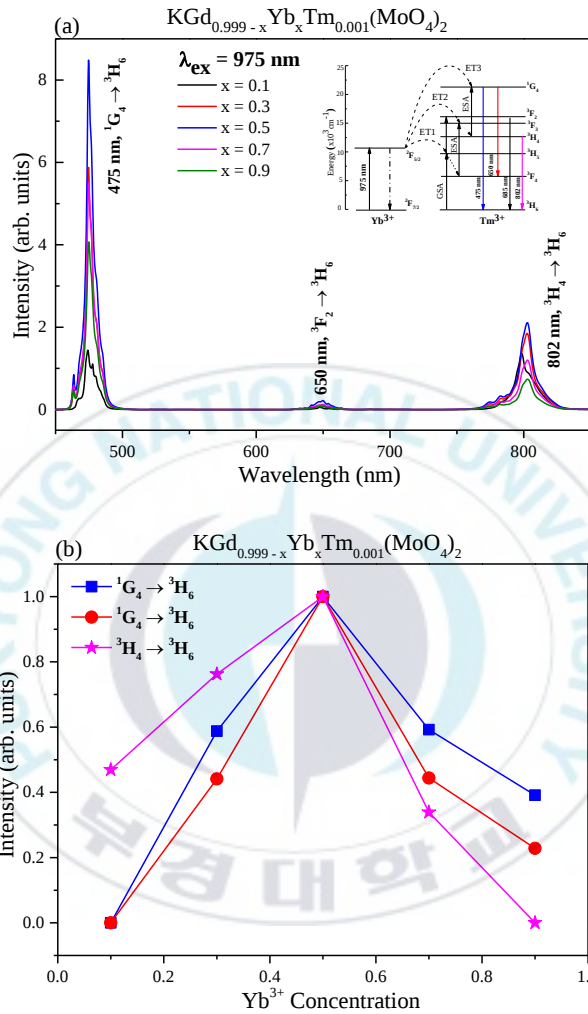


그림 4-28. $\text{KGd}_{0.999-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ 의 상방전환 형광 방출 스펙트럼 (a) Yb^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 상방전환 형광 방출 스펙트럼, (b) 각 파장별 상방전환 방출 스펙트럼 적분 형광 세기 변화.

그림 4-29 는 $\text{KGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.02}(\text{MoO}_4)_2$ 의 Yb^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 상방전환 형광 방출 스펙트럼이다. (a)는 Tm^{3+} 이온의 농도를 2 mol%로 고정하고 Yb^{3+} 이온의 농도를 10, 30, 50, 70, 90 mol%로 변화시켜 측정하였다. 강한 청색 방출이 475 nm 에서 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, 약한 적색 방출이 650 nm 에서 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, 685 nm 에서 $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$, 근적외선 방출이 802 nm 에서 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 전이에 의한 피크가 나타났다. Tm^{3+} 이온의 f-f 전이인 475 nm 의 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 전이는 0.1 mol% 일 때보다 약하게 나타나고 802 nm 의 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 전이는 강하게 나타났다.

(b)는 $\text{KGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.02}(\text{MoO}_4)_2$ 의 각 과장별 상방전환 방출 스펙트럼의 적분 세기 변화를 1로 규격화하여 나타내었다. 475 nm 에서의 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, 685 nm 에서의 $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ 전이는 Yb^{3+} 이온의 농도가 70 mol%까지는 상방전환 형광 방출이 증가하는 것을 확인 할 수 있지만 그 이상의 농도에서는 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 650 nm 에서의 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, 802 nm 의 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 전이는 Yb^{3+} 이온의 농도가 50 mol%까지 상방전환 형광 방출이 증가하는 것을 확인 할 수 있지만 그 이상의 농도에서는 감소하는 농도 소광 현상을 확인 할 수 있다. 이는 Yb^{3+} 이온의 농도가 증가하게 되면서 이온 사이의 간격이 짧아져 비방사 에너지 전이에 의해 상방전환 형광 방출이 감소하게 된다.

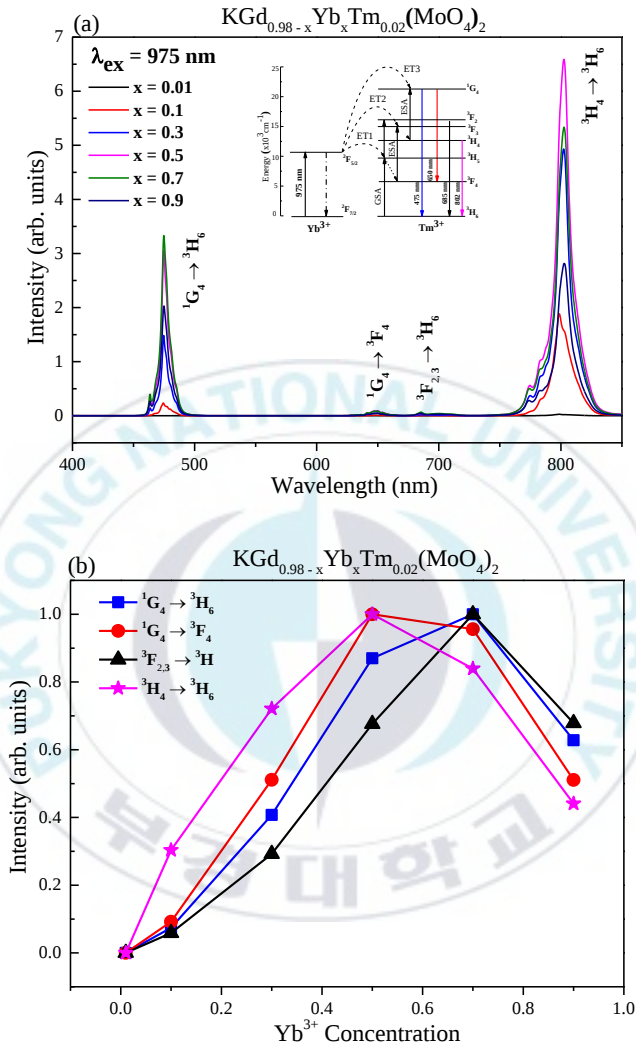


그림 4-29. $\text{KGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.02}(\text{MoO}_4)_2$ 의 상방전환 형광 방출 스펙트럼 (a) Yb^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 상방전환 형광 방출 스펙트럼, (b) 각 파장별 상방전환 방출 스펙트럼 적분 세기 변화.

표 4-10. $\text{KGd}_{0.999-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ 에서 Yb^{3+} - Yb^{3+} 이온 사이의 평균 거리.

Yb^{3+} 이온의 농도 (mol%)	Yb^{3+} - Yb^{3+} 이온의 평균 거리 (Å)
0.1	7.5
0.3	5.2
0.5	4.4
0.7	3.9
0.9	3.6

4.7.2. $\text{KGd}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y(\text{MoO}_4)_2$ 의 입사광 세기 의존성

그림 4-30 은 $\text{KGd}_{0.999-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ 의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 방출 스펙트럼이다. 입사광 세기의 변화는 0.14 ~ 2.54 W 까지 변화시켜 측정하였다. Tm^{3+} 이온의 농도를 0.1 mol%로 고정하고 Yb^{3+} 이온의 농도를 10, 50, 90 mol%로 변화시켜 측정하였다. (a)는 Yb^{3+} 이온의 농도가 10 mol%이며 청색 방출이 474 nm 에서 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, 약한 적색 방출이 647 nm 에서 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, 근적외선 방출이 798 nm 에서 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 전이에 의한 피크가 나타났다. 입사광 세기가 증가할수록 형광 세기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며 798 nm 에서 가장 강하게 나타났다. (b)는 Yb^{3+} 이온의 농도가 50 mol%이며 청색 방출이 475 nm 에서 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, 적색 방출이 650 nm 에서 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, 아주 약한 적색 방출이 685 nm 에서 $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$, 근적외선 방출이 802 nm 에서 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 전이에 의한 피크가 나타났다. 입사광 세기가 낮을 때는 근적외선 방출의 형광 세기가 가장 강하게 나타났다. 그러나 0.57 W 이상 일 때는 근적외선 방출의 형광 세기보다는 청색 방출의 형광 세기가 강하게 나타났다. (c)는 Yb^{3+} 이온의 농도가 90 mol%이며 입사광 세기가 증가할수록 청색 방출의 형광 세기는 증가하나 적색 방출과 근적외선 방출은 입사광 세기가 높을 때 포화 현상이 나타났다.

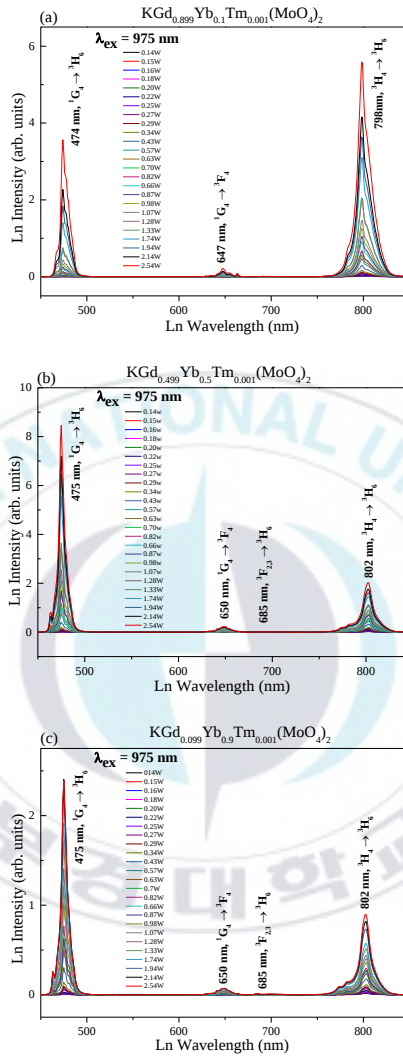


그림 4-30. $\text{KGd}_{0.999-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.5, 0.9$)의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 방출 스펙트럼. (a)는 Yb^{3+} 이온이 10 mol%, (b)는 Yb^{3+} 이온이 50 mol%, (c)는 Yb^{3+} 이온이 90 mol% 첨가된 상방전환 형광 방출 스펙트럼이다.

그림 4-32 는 $\text{KGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.02}(\text{MoO}_4)_2$ 의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 방출 스펙트럼이다. 입사광 세기의 변화는 0.14 ~ 2.54 W 까지 변화시켜 측정하였다. Tm^{3+} 이온의 농도를 2 mol%로 고정하고 Yb^{3+} 이온의 농도를 변화시켜 측정하였다. (a)는 Yb^{3+} 이온의 농도가 10 mol%이며 청색 방출이 474 nm 에서 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, 약한 적색 방출이 647 nm 에서 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, 691 nm 에서 $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$, 근적외선 방출이 798 nm 에서 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 전이에 의한 피크가 나타났다. 입사광 세기가 증가할수록 형광 세기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며 798 nm 에서 가장 강하게 나타났다. (b)는 Yb^{3+} 이온의 농도가 50 mol%이며 입사광 세기가 증가할수록 685 nm 의 적색 방출과 802 nm 의 근적외선 방출은 증가하나 입사광 세기가 1.94 W 이상 일 때 475 nm 의 청색 방출과 650 nm 의 적색 방출은 포화 현상이 나타났다. (c)는 Yb^{3+} 이온의 농도가 90 mol%이며 입사광 세기가 증가할수록 685 nm 의 적색 방출과 802 nm 의 근적외선 방출은 증가하나 입사광 세기가 1.28 W 이상 일 때 475 nm 의 청색 방출과 650 nm 의 적색 방출은 포화 현상이 나타났다.

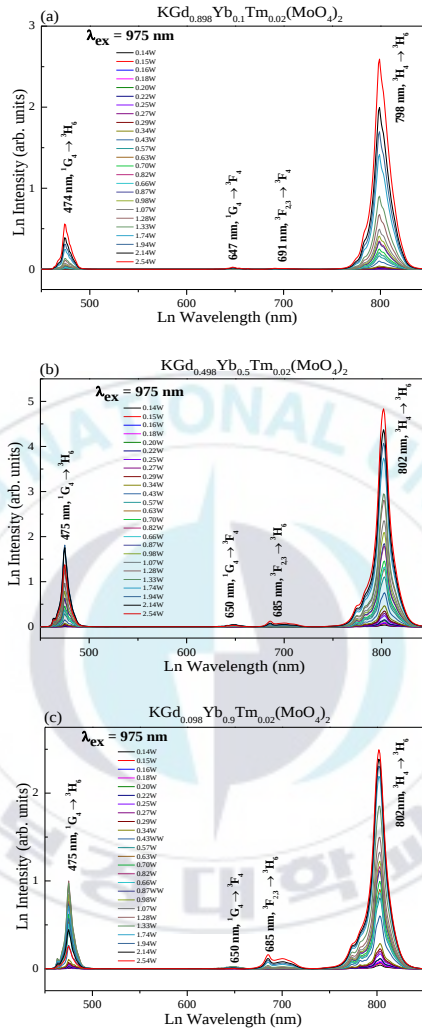


그림 4-31. $\text{KGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.02}(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.5, 0.9$)의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 방출 스펙트럼 (a)는 Yb^{3+} 이온이 10 mol%, (b)는 Yb^{3+} 이온이 50 mol%, (c)는 Yb^{3+} 이온이 90 mol% 첨가된 상방전환 형광 방출 스펙트럼이다.

그림 4-30 은 $\text{KGd}_{0.999-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.5, 0.9$)의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 세기 변화를 로그 - 로그 도표로 나타내었다. (a)는 Yb^{3+} 이온 농도가 10 mol%이며 475 nm의 청색 방출, 650 nm의 적색 방출, 802 nm의 근적외선 방출의 기울기는 2.64, 2.53, 1.74이며 475 nm의 청색 방출, 650 nm의 적색 방출은 2보다 크고 3보다 작은 값을 가지기 때문에 3광자 흡수 과정이며 연속 증감을 의미한다. 802 nm의 근적외선 방출은 2광자 흡수 과정임을 알 수 있었다. (b)는 Yb^{3+} 이온 농도가 50 mol%이며 475 nm의 청색 방출, 650 nm의 적색 방출, 802 nm의 근적외선 방출의 기울기는 1.88, 1.81, 1.13이며 475 nm의 청색 방출, 650 nm의 적색 방출, 802 nm의 근적외선 방출은 2보다 작은 값을 가지므로 2광자 흡수 과정이며 협동 증감을 의미한다. (c)는 Yb^{3+} 이온 농도가 90 mol%이며 475 nm의 청색 방출, 650 nm의 적색 방출, 802 nm의 근적외선 방출의 기울기는 1.75, 1.81, 1.12이며 2광자 흡수 과정이며 협동 증감을 의미한다. $\text{KGd}_{0.999-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ 의 상방전환 형광은 연속 증감과 협동 증감의 메커니즘이 모두 존재하며 Yb^{3+} 이온 농도가 증가하면 Yb^{3+} 이온과 Yb^{3+} 이온 사이의 간격이 줄어들어 Yb^{3+} 이온이 쌍을 형성하기 쉬워 협동 증감의 메커니즘이 우세할 것이다.

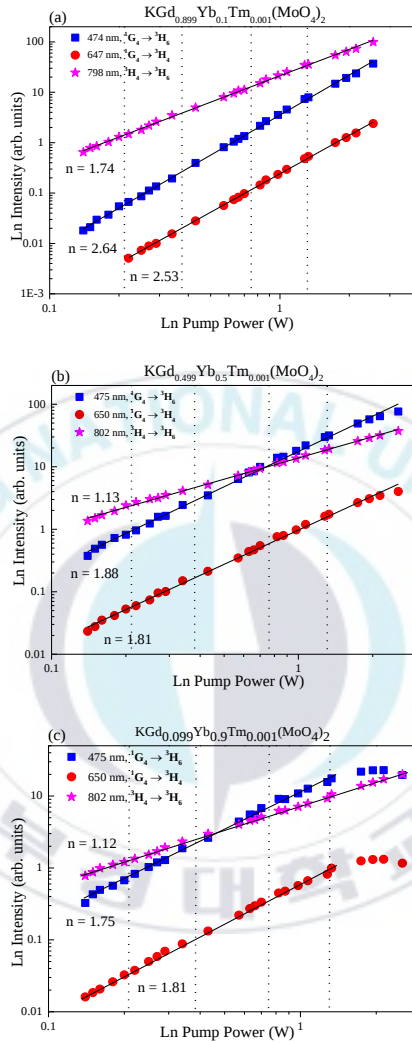


그림 4-32. $\text{KGd}_{0.999-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.001}(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.5, 0.9$)의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 세기 변화. (a)는 Yb^{3+} 이온이 10 mol%, (b)는 Yb^{3+} 이온이 50 mol%, (c)는 Yb^{3+} 이온이 90 mol% 첨가된 상방전환 형광 세기 변화를 나타내었다.

그림 4-33 은 $\text{KGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.02}(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0.1, 0.5, 0.9$)의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 세기 변화를 로그 - 로그 도표로 나타내었다. (a)는 Yb^{3+} 이온 농도가 10 mol%이며 474 nm의 청색 방출, 647 nm의 적색 방출, 798 nm의 근적외선 방출의 기울기는 2.39, 2.30, 1.76이며 474 nm의 청색 방출, 647 nm의 적색 방출은 2보다 크고 3보다 작은 값을 가지기 때문에 3광자 흡수 과정이며 연속 증감을 의미한다. 798 nm의 근적외선 방출은 2광자 흡수 과정임을 알 수 있었다. (b)는 Yb^{3+} 이온 농도가 50 mol%이며 475 nm의 청색 방출, 650 nm, 685 nm의 적색 방출, 802 nm의 근적외선 방출의 기울기는 2.12, 1.92, 2.11, 1.20이며 475 nm의 청색 방출, 685 nm의 적색 방출은 2보다 크고 3보다 작은 값을 가지기 때문에 3광자 흡수 과정이며 연속 증감을 의미한다. 650 nm의 적색 방출과 802 nm의 근적외선 방출은 2광자 흡수 과정임을 알 수 있었다. (c)는 Yb^{3+} 이온 농도가 90 mol%이며 475 nm의 청색 방출, 650 nm, 685 nm의 적색 방출, 802 nm의 근적외선 방출의 기울기는 1.64, 1.39, 2.42, 1.11이며 475 nm의 청색 방출, 650 nm의 적색 방출, 802 nm의 근적외선 방출은 2보다 작은 값을 가지므로 2광자 흡수 과정이며 협동 증감을 의미한다. 685 nm의 적색 방출은 2광자 흡수 과정임을 알 수 있다.

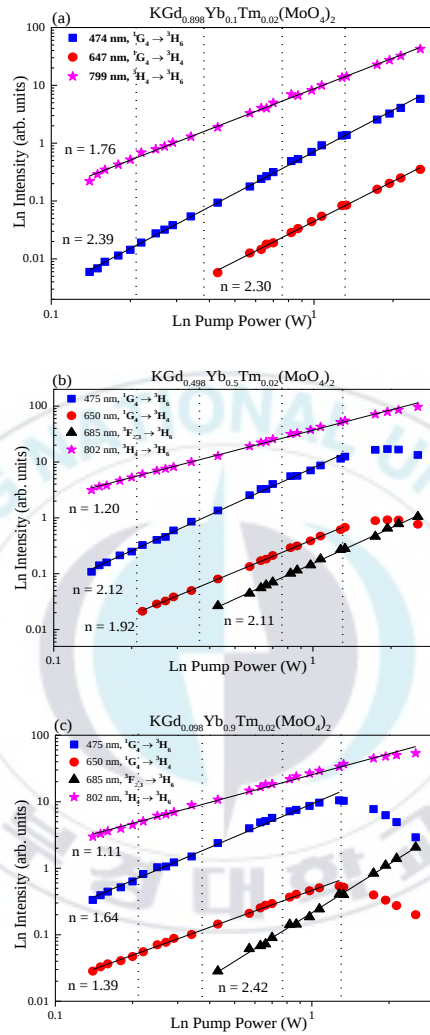


그림 4-33. $KGd_{0.98-x}Yb_xTm_{0.02}(MoO_4)_2$ ($x = 0.1, 0.5, 0.9$)의 입사광 세기 변화에 따른 상방전환 형광 세기 변화. (a)는 Yb^{3+} 이온이 10 mol%, (b)는 Yb^{3+} 이온이 50 mol%, (c)는 Yb^{3+} 이온이 90 mol% 첨가된 상방전환 형광 세기 변화를 나타내었다.

5. 결론

$\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Yb}$)에 희토류 이온 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} 이온을 첨가한 형광체의 분광학적 특성 및 상방전환 형광 특성을 연구하였다. 시료의 합성조건을 확인하기 위해 TG, DTA 측정 및 분석을 했으며 고상법으로 합성하였다. X-선 회절 분석을 통해 합성된 형광체의 결정성을 분석하였다.

$\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 의 Eu^{3+} 이온의 농도가 0 ~ 70 mol%까지는 사방정계 구조의 $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 결정상이고 그 이상의 농도에서는 삼사정계 구조의 $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ 결정상임을 확인하였다. $\text{KYb}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ 형광체의 Tm^{3+} 이온의 농도가 100 mol%까지 증가하여도 단일상을 형성하며 고용체를 이루는 것을 확인하였다. $\text{KGd}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y(\text{MoO}_4)_2$ 형광체의 Tm^{3+} 이온의 농도는 0.1, 2 mol%로 고정하고 Yb^{3+} 이온의 농도를 0 ~ 100 mol%까지의 변화에서는 Yb^{3+} 이온이 1, 10 mol%일 때는 $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 상과 잘 일치하고 그 이상의 농도에서는 $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ 상과 일치하는 구조 변화를 확인하였다.

$\text{KLn}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Yb}$)의 여기 및 방출 스펙트럼을 측정하였다. 여기 스펙트럼의 넓은 밴드는 MoO_4^{2-} 그룹의 Mo^{6+} 이온과 O^{2-} 의 전하전달 밴드와 Eu^{3+} 이온과 O^{2-} 의 전하전달 밴드가 중첩되어 관찰되었다. Eu^{3+} 이온의 농도가 특정 농도를 초과하면 전하전달 밴드의 중심값이 단파장쪽으로 변화가 나타난다. 이는 Eu^{3+} 이온의 농도가 증가하면 Eu^{3+} 이온 주변의 격자가 뒤틀림이 일어나서 결정장의 세기가 감소하였기 때문이다 가장 효율적인 흡수를 일으키는 전이는 397 nm 의

${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 전이에서 가장 강하게 나타났다. 자기 쌍극자 전이인 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 보다 유도 전기 쌍극자 전이인 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 의 방출 세기가 더 강하게 나타났으며 Eu^{3+} 이온의 농도 증가에 의한 Eu^{3+} 이온이 주변 환경의 대칭성이 낮아진다는 것을 알 수 있다.

$\text{KLn}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Yb}$)의 여기 및 방출 스펙트럼을 측정하였다. 여기 스펙트럼의 316 nm 를 중심으로 한 210 ~ 390 nm 영역에서의 넓은 밴드는 MoO_4^{2-} 그룹의 Mo^{6+} 이온과 O^{2-} 의 전하전달 밴드와 Tb^{3+} 이온의 4f - 5d 밴드가 중첩되어 나타난다. 나머지 약한 피크들은 Tb^{3+} 이온의 f - f 전이의 피크이다. 각 피크의 위치는 361 nm 에서 ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_5$, 371 nm 에서 ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$, 380 nm 에서 ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$ 전이에 의한 피크가 나타났다. 방출 스펙트럼은 Tb^{3+} 이온의 ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$ 전이에 해당하는 316 nm 를 여기하여 측정하였다. 각 피크의 위치는 490 nm 에서 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, 549 nm 에서 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, 590 nm 에서 ${}^5D_5 \rightarrow {}^7F_4$, 624 nm 에서 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ 전이에 의한 피크가 나타났다

$\text{KGd}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y(\text{MoO}_4)_2$ 의 Tm^{3+} 이온의 농도는 0.1, 2 mol%로 고정하고 Yb^{3+} 이온의 농도를 0 ~ 100 mol%까지 변화시켜 상방전환 형광 스펙트럼 측정하였다. 강한 청색 방출이 475 nm 에서 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, 약한 적색 방출이 650 nm 에서 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$, 685 nm 에서 ${}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3H_6$, 근적외선 방출이 802 nm 에서 ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ 전이에 의한 피크가 나타났다. Yb^{3+} 이온의 농도가 증가하면 상방전환 형광의 방출이 증가하는 것을 확인 할 수 있지만 특정 농도 이상에서는 감소하는 농도 소광 현상을 확인 할 수 있다. 이는 Yb^{3+} 이온의 농도가 증가하면서 이온 사이의 간격이 짧아져 비방사 에너지 전이에 의해 상방전환 형광 방출이 감소하게 된다.

입사광 세기를 0.14 ~ 2.54 W 까지 변화시켜 $\text{KGd}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y(\text{MoO}_4)_2$ 의 입사광 세기 의존성을 확인하였다. Yb^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 Yb^{3+} 이온과 Yb^{3+} 이온 사이의 간격이 줄어들어 Yb^{3+} 이온이 쌍을 형성하기 쉬워 연속 증감 보다는 협동 증감의 메커니즘이 우세하게 나타난다. 그리고 Tm^{3+} 이온의 농도가 0.1 mol% 보다는 2 mol% 일때 기울기 값이 더 크다는 것을 확인하였다.



참고 문헌

- [1] Q. Chen, L. Qin, Z. Feng, R. Ge, X. Zhao and H. Xu, *J. Rare Earths*. **29**, 843 (2011).
- [2] A. K. Singh, K. Kumar, A. C. Pandey, S. B. Rai and D. Kumar, *Spectrochim. acta. Part A*. **106**, 236 (2013).
- [3] B.C. Hong and K. Kawano, *J. Alloys Compds*. **451**, 276 (2008).
- [4] N. Bondar, S. Poperezhai and V. Kut'ko, *Low Temp. Phys.* **36**, 317 (2010).
- [5] K. Dergachev, M. Kobets and E. Khatsko, *Low Temp. Phys.* **31**, 862 (2006).
- [6] L. Yi, L. Zhou, Z. Wang, J. Sun, F. Gong, W. Wan and W. Wang, *Curr. Appl. Phys.* **10**, 208 (2010).
- [7] F.G. Meng, X.M. Zhang and H. J. Seo, *Opt. Laser. Technol.* **44**, 185 (2012).
- [8] W. Kuang, Y. Fan, K. Yao and Y. Chen, *J. Solid State Chem.* **140**, 354 (1998).
- [9] Y. Tian, X. Qi, X. Wu, R. Hua and B. Chen, *J. Phys. Chem.* **113**, 10767 (2009).
- [10] Z. Wang, H. Liang, L. Zhou, J. Wang, M. Gong and Q. Su, *J. Lumin.* **128**, 147 (2008).
- [11] X. Zhao, X. Wang, B. Chen, Q. Meng, B. Yan and W. Di, *Opt. Mater.* **29**, 1680 (2007).
- [12] J. Wan, L. Cheng, J. Sun, H. Zhong, X. Li, W. Lu, Y. Tian, H. Lin and B. Chen, *J. Alloys Compd.* **496**, 331 (2010).
- [13] M. Thomas, P. Prabhakar Rao, M. Deepa, M. R. Chandran and P. Koshy, *J. Solid State. Chem.* **182**, 203 (2009).
- [14] Y. Y. Ling, L. X. Ming, F. W. Lin, L. W. and T. C. Yi, *J. Alloys Compds*. **505**, 239-242 (2010).

- [15] J. H. Chung, J. H. Ryu, S. Y. Lee, S. H. Kang and K. B. Shim, *Ceram Int.* **39**, 1951 (2013).
- [16] L. Li, H. Lin, X. Zhao, Y. Wang, X. Zhou, C. Ma and X. Wei, *J. Alloys Compds.* **586**, 555 (2014).
- [17] J. H. Chung, J. H. Ryu, S. W. Mhin, K. M. Kim and K. B. Shim, *J. Mater. Chem.* **22**, 3997 (2012).
- [18] D. M. Shi, Q. Y. Zhang, G. F. Yang, C. Zhao, Z. M. Yang and Z. H. Jiang, *J. Alloys Compds.* **466**, 373 (2008).
- [19] S. Georgescu, A. Voiculescu, C. Matei, A. Stefan, O. Toma and R. Birjega, *J. Lumin.* **154**, 74 (2014).
- [20] B. Scott, F. Zhao, R. Chang and N. Djeu, *Opt. Lett.* **18**, 113 (1993).
- [21] R. Thrash and L. Johnson, *J. Opt. Soc. Am. B.* **11**, 881 (1994).
- [22] S. Xu, Z. Yang, G. Wang, J. Zhang, S. Dai, L. Hu and Z. Jiang, *Spectrochim. Acta. Part. A.* **60**, 3025 (2004).
- [23] J. Qiu and Y. Kawamoto, *J. Appl. Phys.* **91**, 954-959 (2002).
- [24] B. Judd, *Phys Rev.* **127**, 750 (1962).
- [25] G. Ofelt, *The J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [26] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, 90 (1994).
- [27] S. Shionoya and W. M. Yen, *Phosphor Hand Book* CRC Press 124 (1999).
- [28] J. G. Sole, L. E. Basea and D. Jaque, *An Introduction to the optical spectroscopy of Inorganic Solids*, 186 (2005).
- [29] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, 95 (1994).
- [30] F. Auzel, *Chem. Rev.* **104**, 139 (2004).
- [31] 김은식, "K₂LnZr(PO₄)₃ (Ln=Y, Gd and Eu)형광체의 분광학 특성", 부경대학교 대학원 (2012).
- [32] W. M. Yen, S. Shionoya and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, 539 (2006).

- [33] J. G. Sole, L. E. Basea and D. Jaque, An Introduction to the optical spectroscopy of Inorganic Solids, 190 (2005).
- [34] C. Guo, S. Wang, T. Chen, L. Luan and Y. Xu, Appl. Phys. A **94**, 365 (2008).
- [35] Y. Li and X. Liu, J. Lumin. **151**, 52 (2014).
- [36] B. Yan and J.-H. Wu, Mater. Chem. Phys. **116**, 67 (2009).
- [37] J. Liao, H. You, D. Zhou, H.-r. Wen and R. Hong, Opt. Mater. **34**, 1468 (2012).
- [38] Q. H. Zeng, P. He, H. B. Liang, M. L. Gong and Q. Su, Mater. Chem. Phys. **118**, 76 (2009).
- [39] C. Guo, F. Gao, Y. Xu, L. Liang, F. G. Shi and B. Yan, J. Appl. Phys. **42**, 095407 (2009).
- [40] Z. Li, Y. Zhong and S. Gao, J. Rare Earths. **30**, 990 (2012).
- [41] X. Li, Z. Yang, L. Guan and Q. Guo, Mater. Lett. **63**, 1096 (2009).
- [42] Y. Tian, B. Chen, B. Tian, J. Sun, X. Li, J. Zhang, L. Cheng, H. Zhong, H. Zhong, Q. Meng and R. Hua, Condense. Matter. Phys. **407**, 2556 (2012).
- [43] G. S. R. Raju and S. Buddhudu, Mater. Lett. **62**, 1259 (2008).
- [44] E. Cavalli, P. Boutinaud, T. Cucchiatti and M. Bettinelli, Opt. Mater. **31**, 470 (2009).
- [45] M. Song, W. Zhao and G. Wang, Opt. Mater. **34**, 1558 (2012).
- [46] D. Milanese, H. Gebavi, J. Lousteau, M. Ferraris, A. Schülzgen, L. Li, N. Peyghambarian, S. Taccheo and F. Auzel, J. Non-Cryst. Solids. **356**, 2378 (2010).
- [47] S. Ye, B. Zhu, J. Chen, J. Luo and J. R. Qiu, Appl. Phys. Lett. **92**, 141112 (2008).
- [48] J. Yuan, W. C. Wang, D. D. Chen, M. Y. Peng, Q. Y. Zhang and Z. H. Jiang, J. Non-Cryst. Solids. **402**, 223 (2014).

- [49] Z. Wang, X. Li, G. Wang, M. Song, Q. Wei, G. Wang and X. Long, *J. Lumin.* **128**, 451 (2008).
- [50] F. Vetrone, V. Mahalingam and J. A. Capobianco, *Chem. Mater.* **21**, 1847 (2009).
- [51] C. Ming, F. Song and H. Liu, *J. Non-Cryst. Solids.* **360**, 1 (2013).
- [52] Q. Zhang, T. Li, Z. Jiang, X. Ji and S. Buddhudu, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 1911 (2005).
- [53] K. Mishra, N. Giri and S. Rai, *Appl. Phys.* **103**, 863 (2011).
- [54] C. Jacinto, M. Vermelho, E. Gouveia, M. de Araujo, P. Udo, N. Astrath and M. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 71102 (2007).
- [55] S. Singh and J. Geusic, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 865 (1966).
- [56] A. H. Li and Q. Lü, *Europhys Lett.* **96**, 18001 (2011).
- [57] M. Liao, L. Wen, H. Zhao, Y. Fang, H. Sun and L. Hu, *Mater. Lett.* **61**, 470 (2007).
- [58] T. Riedener, H. U. Güdel, G. C. Valley and R. A. McFarlane, *J. Lumin* **63**, 327 (1995).

감사의 글

지금의 이 영광스러운 순간이 있기까지 저의 대학원 과정을 이끌어 주시고 본 논문이 완성 될 수 있도록 아낌없는 관심과 격려를 해주신 서효진 교수님께 진심으로 감사드립니다. 바쁘신 와중에도 논문을 심사해 주시고 많은 조언을 해주신 박철우 교수님, 구재홍 교수님, 진성진 박사님, 장경혁 박사님께 감사드립니다. 대학원 과정 동안 많은 조언을 해주신 노경석 교수님께 감사드립니다. 논문이 완성될 수 있도록 많은 도움을 주신 제재용 교수님께 감사드립니다. 실험에 어려움이 많아 우여곡절이 있었지만 끝까지 격려해 주고 힘이 되어준 대학원 동기인 조지환, 박경식, 강효석 박사님께 감사 드립니다. 논문이 완성될 수 있게 실험에 도움을 준 쉐빈 박사, 페이지팅 그리고 실험실의 모든 선생님에게 고맙다는 말을 전합니다. 대학원 과정 동안 많은 배려와 격려를 해주신 동남권원자력의학원의 이광식, 김구영 실장님과 영상의학과 모든 선생님께 감사한 마음을 전합니다.

끝으로 항상 저를 믿고 지켜봐 주시며 사랑을 베풀어 주신 아버님, 어머님, 장인어른, 장모님께 진심으로 감사드립니다. 형, 형수, 처형, 형님께도 감사드리며 함께 있음 좋아했을 처남과 이 기쁨을 함께하고 싶습니다. 직장과 학업으로 함께한 시간이 부족하였지만 항상 남편 곁에서 든든한 힘이 되어주고 이해해 주는 사랑하는 아내 조영남과 나의 사랑하는 아들 영민, 태은과 이 논문의 영광을 함께하고 싶습니다.

2015 년 7 월 김 인 수