



공 학 석 사 학 위 논 문

Eu³⁺ 이온이 첨가된 Na₂Mg(PO₃)₄ 형광체의 분광학 특성

2016 년 8 월

부경대학교대학원

의생명기계전기융합공학협동과정

지 영 식

공 학 석 사 학 위 논 문

Eu³⁺ 이온이 첨가된 Na₂Mg(PO₃)₄ 형광체의 분광학 특성

지도교수 서 효 진

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출 함.

2016 년 8 월

부경대학교대학원

의생명기계전기융합공학협동과정

지 영 식

지영식의 공학석사 학위논문을 인준함.

2016 년 8월



Abstract	iv
1. 서 론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 형광체의 구성요소 및 발광 원리	3
2.2 희토류 이온의 분광학적 특성	6
2.3 Eu ³⁺ 이온의 분광학적 특성	9
2.4 Eu ³⁺ 이온의 ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ 전이와 ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ 전이	11
3. 실험방법	12
3.1 형광체 합성	12
3.2 TGA, DTA 측정과 분석	16
3.3 XRD 원리 및 측정	17
3.4 여기 및 방출 스펙트럼 측정	18
3.5 수명시간 측정	20
4. 결과 및 논의	21
4.1 Na ₂ Mg(PO ₃) ₄ 의 TGA 및 DTA 분석	21
4.2 Na ₂ Mg(PO ₃) ₄ :Eu ³⁺ 형광체의 XRD 분석	23
4.3 Na ₂ Mg(PO ₃) ₄ :Eu ³⁺ 형광체 여기 및 방출 스펙트럼	25
4.4 Na2Mg(PO3)4:Eu3+ 형광체의 비대칭비 분석	38
4.5 Na2Mg(PO3)4:Eu3+ 형광체의 수명시간	40
5. 결론	42
참고문헌	44

コ	림	목	차
---	---	---	---

그림 1. 형광체의 발광원리		5
그림 2. 희토류의 3 가 이온의 4f ⁿ 배열 에	너지	7
그림 3.Eu ³⁺ 이온의 방출 에너지 준위 및	⁵ D ₀ → ⁷ F」전이의 도식도	10
그림 4. 고상법에 의한 Na ₂ Mg(PO ₃) ₄ :Eu ³⁺ 중	형광체의 시료 합성과정	15
그림 5. 여기 및 방출 스펙트럼 측정을 위	한 분광기 계략도	19
그림 6. Na2Mg(PO3)4:Eu3+ 형광체의 TGA, D	DTA 스펙트럼	22
그림 7. Na2Mg(PO3)4:Eu ³⁺ 형광체의 XRD 스	_펙트럼	24
그림 8. Na2Mg(PO3)4:Eu3+ 10 mol% 형광체	의 여기 및 방출 스펙트럼	26
그림 9. Eu ³⁺ 의 농도변화에 따른 Na ₂ Mg(PC	9 ₃)₄:Eu ³⁺ 형광체의 형광세기	27
그림 10. Na ₂ Mg(PO ₃) ₄ :Eu ³⁺ 형광체의 Eu ³⁺ -	농도 변화에 따른 여기 스펙	
트럼		29
그림 11. Na2Mg(PO3)4:Eu3+ 형광체의 Eu3+ 등	농도 변화에 따른 여기 스펙	
트럼의 형광세기		30
그림 12. Na ₂ Mg(PO ₃) ₄ :Eu ³⁺ 의 여기 스펙트	럼과 Eu ³⁺ 의 에너지 준위	32
그림 13. Na2Mg(PO3)4:Eu ³⁺ 형광체의 Eu ³⁺ -	농도 변화에 따른 방출 스펙	
트럼		35
그림 14. Na2Mg(PO3)4:Eu ³⁺ 형광체의 Eu ³⁺ -	농도 변화에 따른 방출 스펙	
트럼의 형광세기 (λ _{ex} = 232 nm)		37
그림 15. Na2Mg(PO3)4:Eu3+ 형광체의 Eu3+ 농	5도 변화에 따른 비대칭비	39
그림 16.266 nm 여기에 의한 Na ₂ Mg(PO ₃) ₄ :Eu ³⁺ 형광체의 Eu ³⁺ 농도	
변화에 따른 596 nm (⁵D₀→ ⁷ F₁전0	이)의 형광감쇄 곡선	41

표 목 차

Ŧ	1.	3가 희토류 이온의 4f 궤도의 전자수	8
Ŧ	2.	Na2Mg(PO3)4:Eu3+ 형광체 농도변화에 따른 혼합 계량값	14
Ŧ	3.	Na2Mg(PO3)4:Eu ³⁺ 형광체의 여기 전이	33
Ŧ	4.	Na2Mg(PO3)4:Eu ³⁺ 형광체의 방출 전이	37
Ŧ	5.	Na2Mg(PO3)4:Eu3+ 형광체의 농도 변화에 따른 형광 수명시간	41



Optical spectroscopy of Eu³⁺ ions doped in Na₂Mg(PO₃)₄ phosphors

Young Sik Ji

Department of physics and Interdisciplinary Program of Biomedical, Mechanical & Electrical Engineering

Pukyong National University

Abstract

Phosphors of Na₂Mg(PO₃)₄ doped with Eu³⁺ ions were prepared by solid state reaction method. Luminescence properties of Na2Mg(PO3)4:Eu3+(0, 0.01, 0.1, 1, 10 and 20 mol %) crystals were investigated by optical and laser excitation spectroscopy. The thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA) measurements were performed to analyze physical, chemical and thermal properties of phosphors. The X-ray powder diffraction (XRD) analysis was used to analyze the structural characteristics of the Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺phosphors. The charge transfer (CT) band due the transition of O²⁻ - Eu³⁺ is observed in the UV region 200 - 280 nm. The excitation lines are observed at 297, 317, 361, 382, 393, 414 and 464 nm due to the ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}H_{2}, {}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}H_{7}, {}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{4}, {}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{7}, {}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}, {}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{7}F$ $^5\text{D}_3$ and $^7\text{F}_0$ \rightarrow $^5\text{D}_2$ transitions, respectively. The strongest excitation line corresponding to the $^7F_0 \rightarrow \, ^5L_6$ transition is observed at 393 nm. The emission spectrum exhibits the lines at 596, 612, 651 and 697 nm due to the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,} {}^5D_0$ \rightarrow ⁷F₂, ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₃ and ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₄ transitions, respectively. The strongest emission line at 615 nm attributed to the induced electric dipole $^5D_0 \rightarrow \,^7F_2$ transition. The luminescence intensity increases with Eu³⁺ concentration up to 20 mol%.

1. 서 론

형광체는 모체와 활성제로 구성되어 있다. 특히 희토류 원소를 활성제로 첨가한 무기물 형광체는 화학적으로 안정적이고 LED, 전자제품, 태양열, 전기, 풍력 발전 등의 광범위한 산업 영역에서 널리 사용되고 있다 [1, 2]. 활성제는 모체에 들어가서 발광 중심을 만들고 모체에 흡수된 에너지가 활성 이온에 전이되어 발광하게 된다. 따라서 활성제와 모체 간의 분광학적 특성을 밝혀 형광 효율 증가를 이뤄내는 것은 형광체 연구의 핵심이라 할 수 있다 [3-5]. 인산염계 산화물은 대표적인 산화물계 형광체이며 안정성이 높고 합성이 쉬우며 비교적 저렴한 장점을 가지고 있다 [6-7]. 또한 최근 인산염계 산화물을 모체로 희토류를 활성제로 첨가 한 다양한 연구가 진행되고 있다 [8-10].

모체로서의 인산염계 물질은 화학적 안정성과 함께 뛰어난 형광 효율을 보이며 백색 LED 형광체에 사용 되고 있으며 최근 1가 또는 2가 양이온 화합물에 도핑 된 Eu³⁺ 형광체의 백색 LED 개발에 대한 잠재적 응용 가능성 증가로 관심을 받고 있다 [11-13]. 따라서 인산염계에 첨가된 희토류 이온의 형광 특성 연구는 뛰어난 형광 효율을 바탕으로 한 디스플레이 제품이나 LED 등의 다양한 산업영역의 활용이 더욱 증가될

것이다. 인산염계 산화물에 대한 선행연구를 살펴보면 Tang 등은 NaMgPO₄에 Eu²⁺와 Ce³⁺을 첨가하여 형광특성을 조사하였고 [14], Karwowski 등은 Na₂Mg(PO₄)F의 결정구조를 연구하였다 [15]. 하지만 인산염계 모체물질 중 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 분광학적 특성에 관한 연구는 발표 되지 않고 있다.

본 연구는 모체인 Na₂Mg(PO₃)₄에 Eu³⁺를 활성제로 첨가하여 고상법으로 합성하였고 분광학적 특성을 조사하였다. 열중량분석과 시차열분석을 통해 합성에 적합한 조건을 찾고 합성 된 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 에 대한 X-선 회절 분석과 Eu³⁺의 다양한 농도 변화에 따른 방출 및 여기 스펙트럼을 측정하였다.

2. 이론적 배경

2.1 형광체의 구성요소 및 발광 원리

무기화합물 형광체는 크기가 1 ~ 수십 μm인 분말입자로 크게 모체, 활 성제, 증감제로 구성되어 있다. 고효율의 형광체를 이루기 위해서는 위의 구성요소의 특성을 최대한 고려해야 한다. 모체에서 활성이온은 양이온 자리에 치환되어 존재하여야 우수한 발광특성을 나타내기 때문에 활성이 온과 비슷한 크기, 비슷한 원자가 상태를 가져야 한다. 만일 크기 차이가 클 경우 활성 이온이 입자 내부에 석출되거나 계면에 존재되어 에너지 공 진 현상에 의해 발광 특성이 급격히 저하될 수 있다. 복합상을 이루거나 2차상이 쉽게 생성되는 물질은 그 광특성을 제어하기가 어렵기 때문에 단일상을 형성해야 한다. 활성이온이 첨가 되었을 때 외부로부터의 에너 지 흡수는 주로 모체에 의한 경우가 대부분이기 때문에 적당한 영역의 흡 수 밴드를 가져야 한다.

활성이온을 선택할 때는 결정격자 내에서 모체의 원소와 치환되어 존재 하기 때문에 전하의 균형이 있어야 하고 모체 결정의 원소와 잘 치환될 수 있는 적절한 원자크기를 가져야 한다. 일반적으로 활성이온의 이온반 경은 모체 이온반경의 15 % 이하 크기 차이를 유지해야 한다 (Hume-

Rothery Rules). 활성 이온은 가시광선 영역에 해당하는 에너지 전이 준위 를 가지고 있어야 하며 모체가 첨가되었을 때 활성이온의 기저 준위와 여 기 준위 간의 충분한 에너지 차이가 존재해야 한다. 또한 활성이온의 최 외각 전자배치가 광학적 효율이 가장 큰 형태를 취해야 하고 전자 배치가 가장 안전한 상태로 존재해야 하며, 격자 결함을 최소화 하기 위해 높은 결정성을 가져야 하는데 이 조건들을 만족하는 원소들이 희토류 원소들이 다.

형광체는 에너지를 받으면 자유전자와 홀이 형성되어 높은 준위의 에너 지 상태로 변하고 이것이 안정된 상태로 돌아가면서 그 에너지가 가시광 선으로 방출되는 것이다. 형광체는 모체 물질 자체로 발광하는 경우도 있 지만 대부분 모체 내에 치환 된 소량의 활성이온의 치환 또는 산소결함과 같은 격자결함에 의해서도 발광하게 된다. 형광체에서 발광 중심은 활성 이온이며 외부에서 가해지는 에너지에 의해 활성이온 내의 전자가 기저 상태에서 여기 상태로 되었다가 다시 기저 상태로 돌아올 때 그 에너지 차를 빛으로 발생하게 된다. 따라서 이 활성이온들이 발광과정에 관여하 는 에너지 준위들을 결정하게 된다.

그림 1은 형광체의 발광원리를 나타낸 것이다. 형광체가 외부로부터 에 너지를 흡수하면 에너지의 일부가 모체를 구성하는 원자 궤도의 전자에

주어진다. 이때 전자는 기저 상태에서 수명이 10⁻⁸ 초 정도로 짧은 여기 상태 (1)가 된다. 형광체의 활성제는 모체로부터 에너지를 전달 (2) 받는 과정을 거쳐 활성제 내의 전자가 여기 상태에서 다시 기저 상태로 돌아갈 때 그 에너지 차를 빛으로 방출 (3) 한다.



그림 1. 형광체의 발광원리.

2.2 희토류 이온의 분광학적 특성

희토류 원소는 화학적으로 매우 안정하고 우수한 화학적, 전기적, 자성적, 발광적 성질을 가지며, 불완전 하게 채워진 4f 궤도에 의해 그 특성이 결 정 된다. 4f 궤도의 전자는 바깥 전자각인 5s²와 5p⁶에 의해 주위로부터 잘 차폐되어 외부 결정장이나 격자진동의 영향을 적게 받는다. 이로 인해 Ce³⁺를 제외한 대부분의 란탄계 희토류 원소들은 4f - 4f 전이에 의한 선 스펙트럼을 보인다. 4f - 4f 전이는 우기성 선택률에 의해서 금지되어 있어 실제로 방출되는 형광의 세기는 매우 약한데 우기성 선택률이 허용되는 전이의 10⁻⁶ 정도이다. 그림 2는 란탄족 3가 이온의 4fⁿ 배열 에너지 준위 를 나타낸 것이다. 각 에너지 준위마다 그려진 막대는 원자의 전자 에너 지 상태를 나타내며 막대의 폭은 결정장 분리의 등급에 대한 차수를 나타 내고 있다 [16, 17]. 표 1은 희토류 원소들의 4f 궤도 전자 배치를 나타내 었다.



그림 2. 희토류 3가 이온의 4^{fn} 배열 에너지.

Atomic	Number of	
number	Ions	4f electrons
57	La ³⁺	
58	Ce ³⁺	1
59	Pr ³⁺	2
60	Nd ³⁺	3
61	Pm ³⁺	4
62	Sm ³⁺	5
63	Eu ³⁺	6
64	Gd ³⁺	7
65	Tb ³⁺	8
66	Dy ³⁺	9
67	Ho ³⁺	10
68	Er ³⁺	11
69	Tm ³⁺	12
70	Yb ³⁺	13
71	Lu ³⁺	14

표 1.3가 희토류 이온의 4f 궤도의 전자수.

2.3 Eu³⁺ 이온의 분광학적 특성

Eu³⁺ 이온은 주기율표 제 3A족에 속하는 희토류 원소이다. Eu³⁺는 [Xe]4f⁶의 전자 배치를 갖고 불완전하게 4f 궤도에 채워진 6개의 전자들이 각각 가지는 스핀과 궤도각운동량의 조합에 의해 결정되는 에너지 준위를가진다 [18]. Eu³⁺ 이온은 다른 4fⁿ 구성의 희토류 이온과 마찬가지로5s²5p⁶ 껍질에 의해 차폐되어 있기 때문에 격자진동이나 외부 결정장 등의 주위의 영향으로부터 비교적 자유롭다 [19].

그림 3은 Eu³⁺ 이온의 방출 에너지 준위와 ⁵D₀ → ⁷F_J 전이의 도식도를 나타낸 것이다. 일반적으로 300 nm 부근의 영역에서는 Eu³⁺와 그 주변을 둘러싸고 있는 O²⁻ 이온 사이의 전하 전달에 의한 흡수 밴드가 존재한다. 여기된 Eu³⁺ 이온은 ⁵D₀ 준위까지 형광을 방출하지 않는 비방사전이 과정 을 거쳐 내려오고 ⁵D₀에서 ⁷F_J(J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6)로의 전이가 일어난다. 590 nm 근처 영역에서는 ⁵D₀ → ⁷F₁ 상태의 자기 쌍극자 전이에 의한 주 황색 형광이 일어나고 610 ~ 620 nm 영역에서는 ⁵D₀ → ⁷F₂ 유도 전기 쌍 극자 전이에 의한 적색 형광이 일어난다. 형광 측정으로 확인된 ⁵D₀ → ⁷F₁과 ⁵D₀ → ⁷F₂ 스펙트럼선의 수와 상대적 형광세기를 확인하면 사이트 의 대칭성을 알 수도 있다 [20-23].



그림 3. Eu³⁺ 이온의 방출 에너지 준위 및 ⁵D₀ → ⁷F_J 전이의 도식도. 상방 향 화살표는 여기전이, 하방향 화살표는 방사전이, 물결 화살표는 비방사 전이를 나타낸다.

2.4 Eu³⁺ 이온의 ⁵D₀ → ⁷F₁ 전이와 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이

유도 전기 쌍극자 전이 (△) = 2)는 희토류 이온의 결정장에 의존하는데 결정장의 대칭성이 낮을수록 잘 일어나고 높으면 잘 일어나지 않는다. 반 면에 자기 쌍극자들에 의한 전이 (△) = 1)는 희토류 이온의 결정장에 큰 영향을 받지 않는다. 란탄족 이온이 역대칭성을 가지고 있는 위치에 존재 하면 유도 전기 쌍극자들에 의한 전이는 금지되고 △) = ±1의 선택규칙을 만족하는 자기 쌍극자들의 전이가 허용된다. 반대로 란탄족 이온이 역대 칭성을 갖지 않는 위치에 존재하면 유도 전기 쌍극자들에 의한 전이는 금 지되지 않고 △) = ±2의 전이가 강하게 일어난다. 일반적으로 자기 쌍극자 전이에 의한 ⁵D₀ → ⁷F₁ 전이와 유도 전기 쌍극자 전이에 의한 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전 이 발광 세기의 비는 비대칭비로 정의하며, 모체 격자 내의 Eu³⁺ 이온이 반전 대칭자리에 위치하는지 혹은 비반전 대칭 자리에 위치하는지를 알 수 있다.

3. 실험방법

3.1 형광체 합성

시료의 합성 방법에는 고상합성법, 졸-겔 법, 수열합성법, 분무열분해법, 연소합성법 등이 있다. 본 연구에서는 형광체 Na2Mg(PO3)4:Eu³⁺를 합성 하기 위해 고상합성법을 사용하였다. 고상합성법은 시료를 대량으로 합성 할 수 있으며 추가되는 비용이 낮고 합성 방법이 간단하면서도 재현성이 높아 시료합성에 널리 사용되는 방법이다. 하지만 혼합과 분쇄간에 균일, 균질성이 떨어지고 형광체의 표면과 결정의 많은 손상으로 발광 효율이 감소하는 단점도 있다.

형광체 합성을 위해 시작 물질로 Na₂CO₃ (Sigma-Aldrich 99.99 %), (MgCO₃)₄Mg(OH)₂5H₂O (Sigma-Aldrich 99.99 %), NH₄H₂PO₄ (Sigma-Aldrich 99.99 %)를 사용하였고, 활성제로는 Eu₂O₃ (Sigma-Aldrich 99.99 %)의 시약 을 사용했다. Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺를 합성하기 위해 화학 당량비를 구하고 모 체에 필요한 총 mol 수를 계산하여 표 2와 같이 활성제인 Eu³⁺의 농도를 0.01, 0.1, 1.0, 10, 20 mol%로 첨가한 농도 별 혼합 계량값을 결정하였다. 이 후 전자저울 (OHAUS, GA200)로 농도 별 계량값을 측정하고 옥사발 (아게이크몰타르)에 넣어 분쇄 및 혼합하였다. 합성 된 시료는 알루미나

도가니에 넣고 전기로 (아전가열 08F-11)에서 8 시간 동안 온도를 750 ℃ 로 상승 가열 시켰고 750 ℃ 상태로 12 시간 열처리 후, 실온까지 자연냉 각 과정으로 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체를 합성하였다.



표 2. Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체 농도변화에 따른 혼합 계량값.

Unit : g

농 도	Raw material (formula weight)			
Eu ³⁺ mol%	Na ₂ CO ₃	(MgCO ₃) ₄ Mg(OH) ₂ 5H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄	Eu_2O_3
0	0.42824	0.39244	1.85907	0
0.01	0.42824	0.39240	1.85907	0.00014
0.1	0.42824	0.39205	1.85907	0.00142
1.0	0.42824	0.38852	1.85907	0.01421
10	0.42824	0.35320	1.85907	0.14219
20	0.42824	0.31395	1.85907	0.28438



그림 4. 고상법에 의한 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 시료 합성과정.

3.2 TGA, DTA 측정과 분석

열중량분석 (thermogravimetric analysis: TGA)은 온도 변화에 따라 발생 되는 시료무게의 변화 등의 물리변수를 온도나 시간 등의 함수로 나타내 는 방법이다. 시료의 물리적, 화학적 특성을 분석하여 물질의 정성, 정량 분석을 할 수 있다. 시료의 질량에 영향을 미치는 변화들만 측정에 영향 을 미쳐 용융, 결정 전이 같은 상변화는 질량 변화를 일으키지 않게 된다. 시차열분석 (differential thermeral analysis: DTA)은 불활성 기준 물질과 시 료를 동시에 가열 또는 냉각시킬 때 두 물질간에 발생되는 온도차이를 측 정하고 시료의 열적인 특성을 분석할 수 있다. X-선 회절분석과 함께 시 료의 구성물질을 분석하는데 많이 이용되며 X-선 회절분석으로 분석이 불 가능한 비결정질 물질의 분석에 효과적이다. 시료의 온도가 불활성 기준 물질의 온도보다 높을 때 발열피크를 발생하고 반대로 낮을 때는 흡열피 크를 발생하게 된다. 발열반응은 시료물질의 재결정화 작용이나 산화 등 에 의해 일어나며 흡열반응은 시료 결정 구조의 붕괴나 용융, 기화, 증발, 자성물질의 상전이 등에 의해 발생한다.

3.3 XRD원리 및 측정

X-선 회절분석 (X-ray diffraction: XRD)은 X-선이 고체의 결정격자에 반 사될 때 결정격자 층의 간격에 따라 간섭이 발생하는 성질을 이용하여 결 정의 구조를 분석하는 기술이다. 이때 사용 되는 것은 파장이 일정하고 가시광선, 자외선 보다 에너지가 큰 X-선이다. X-선 회절 무늬는 각 결정 물질에 따라 고유하게 나타나기 때문에 결정구조를 분석하는 물질에 X-선 을 입사시키면 각각의 원자로부터 산란파가 서로 간섭 현상을 일으켜 특 정한 방향으로만 회절파가 발생한다.

이를 X-선 회절현상이라고 하며 X-선 회절의 강도와 진행 방향은 물질 을 구성하는 원자의 배열 상태에 따라 달라진다. 이러한 특성을 이용하여 물질의 미세구조를 파악 할 수 있으며, 본 연구에서는 Philips 사의 X'pert - MPD diffraction system을 사용하였다. 측정 된 결과는 PDF 22 - 0477 카드와 비교하여 실험을 하였다.

3.4 여기 및 방출 스펙트럼 측정

형광 분광기를 통해 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 형광스펙트럼을 측정하 였다. 분광장치로는 PTI (Photon technology international – U.S.A)를 사용 하였으며 방출 스펙트럼의 여기 광원으로서 제논램프를 이용하였다. 여기 스펙트럼의 측정은 특정 파장에 해당되는 형광을 선택하고 여기 파장을 변화시키면서 측정하였다. 방출 스펙트럼은 여기 파장의 피크 값에 파장 을 고정하고 형광체로부터 방출되는 단색기의 파장을 변화시키면서 측정 하였다. 그림 5는 여기 및 방출 스펙트럼 측정장치이다. 여기 스펙트럼의 측정은 합성된 시료 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체를 샘플 홀더에 넣고 고정시 킨 후 챔버 문을 닫아 빛의 유입을 막고 여기 광원의 조사 강도를 조절하 여 611 nm의 형광을 관찰하여 측정하였다. 방출 스펙트럼은 여기 스펙트 럼에서 확인 된 232 nm, 393 nm로 여기 하여 측정하였다. 최대 발광파를 얻는 동시에 산란 빛을 최소화하기 위해 필터 홀더를 45°로 조정하였으며 측정속도는 2.5 nm/s로 하였다.



- 1. Lamp housing and Powersupply
- 2. Adjustable slits
- 3. Excitation Monochromator
- 4. Sample compartment
- 5. Baffle
- 6. Filter holder

- 7. Excitation/Emission optic
- 8. Cuvette holder
- 9. Excitation Correction
- 10. Emission port shutter
- 11. Emission Monochromator
- 12. PMT detectors

그림 5. 여기 및 방출 스펙트럼 측정을 위한 분광기 계략도.

3.5 수명시간 측정

수명시간을 측정하기 위하여 형광체에 파장이 266 nm 또는 355 nm인 펄스 레이저를 이용하고 원하는 파장의 형광 신호를 오실로스코프를 사 용하여 측정 하였다. 오실로스코프의 단자 저항은 600 Ω을 사용하였다. 입력신호의 보정을 위하여 먼저 단색기의 신호 입력부 슬릿의 폭을 0 mm로 완전히 닫고 배경 신호를 측정하였다. 슬릿을 열어 수명시간을 측정한 후 측정신호에서 배경신호를 빼주어 정확한 수명시간을 측정하 였다.

4. 결과 및 논의

4.1 Na₂Mg(PO₃)₄의 TGA 및 DTA 분석

Na₂Mg(PO₃)₄ 합성 물질의 합성온도를 조사하기 위하여 TGA 및 DTA 실 험을 하였다. 그림 6은 Na₂Mg(PO₃)₄의 TGA 및 DTA 실험 결과이다. DTA 그래프의 110 °C 부근에서 흡열반응이 일어나 시료물질 내 합성과정의 물 성분인 2H₂O, 4H₂O 등 수분이 증발하였다. 이 온도는 시료가 열을 흡 수하는 연화점에 해당하는 부분이다. 200 °C 부분에서 수분증발로 인하여 온도가 급격히 내려가며 TGA 그래프의 질량감소에 의한 온도변화와 일치 하는 것을 보여주고 있다.

온도가 계속 올라 가면서 DTA 그래프의 400 ℃ 부근에서 합성과정의 (MgCO₃)₄Mg(OH)₂5H₂O, NH₄H₂PO₄ 등의 시료물질이 분해되면서 DTA 그래 프의 변화가 커진다. 600 ℃ 이후 CO₂가 승화되면서 결정화가 되고 800 ℃ 부근의 흡열반응에서 시료가 최종적으로 합성되는 용융점에 해당 하는 것을 관찰 할 수 있다.



그림 6. Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 TGA, DTA 스펙트럼.

4.2 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 XRD 분석

고상법을 이용하여 합성한 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 결정상을 X-선 회절(XRD) 측정으로 확인하였다. 형광체의 농도는 0.01, 0.1, 1.0, 10, 20 mol 이었으며 X-선 회절 분석 결과 PDF 22 - 0477 카드에서 나타난 패턴 과 잘 일치하였다. Eu³⁺ 이온이 10 mol%까지 농도가 증가하여도 XRD 스 펙트럼의 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다.

이것은 Mg²⁺ 자리 또는 Na⁺ 자리에 Eu³⁺ 이온이 치환 되어 형광체의 결정구조가 Na₂Mg(PO₃)₄ 결정상을 유지한다는 것을 의미한다. 또한 10 mol%까지 이온 농도가 증가하여도 불순물 상이 나타나지 않았으나 20 mol%에서 불순물 상이 나타나는 것으로 보아 Na₂Mg(PO₃)₄ 구조의 변화 가 있음을 알 수 있었다.



그림 7. Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 XRD 스펙트럼.

4.3 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체 여기 및 방출 스펙트럼

그림 8은 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 10 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 을 나타낸 것이다. 여기 스펙트럼은 611 nm (Eu³⁺, ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₂) 형광을 관찰 하여 200 ~ 500 nm까지 측정하였다. 200 ~ 280 nm 영역에서 260 nm를 최고점으로 하는 넓은 밴드가 관찰되었다. 이것은 Eu³⁺와 그 주변을 둘러 싸고 있는 O²⁻ 이온 사이의 전하전달에 의한 것이다 [24]. 280 ~ 500 nm 영역에서는 f - f 전이에 의한 피크가 관찰된다. 각각의 피크에서 285 nm 는 ⁷F₀ \rightarrow (⁵I, ⁵H₆) 전이, 297 nm는 ⁷F₀ \rightarrow ⁵F₂, 317 nm는 ⁷F₀ \rightarrow ⁵H₇, 360 nm 는 ⁷F₀ \rightarrow ⁵D₄, 382 nm는 ⁷F₀ \rightarrow ⁵L₇, 393 nm는 ⁷F₀ \rightarrow ⁵L₆, 414 nm는 ⁷F₀ \rightarrow ⁵D₃, 464 nm는 ⁷F₀ \rightarrow ⁵D₂ 전이에 해당한다. 이 중 393 nm에서 ⁷F₀ \rightarrow ⁵L₆ 전이의 강한 피크가 관찰되었다.

방출 스펙트럼은 232, 393 nm를 각각 여기 하여 500 ~ 750 nm까지 측 정하였다. 596 nm는 ⁵D₀ → ⁷F₁, 612 nm는 ⁵D₀ → ⁷F₂, 651 nm는 ⁵D₀ → ⁷F₃, 697 nm는 ⁵D₀ → ⁷F₄ 전이에 해당하는 피크들이며 596 nm의 자기 쌍극자 전이인 ⁵D₀ → ⁷F₁에서 가장 높은 형광 피크가 관찰 되었다. 이는 Eu³⁺ 이 온의 농도가 증가하면서 반전 대칭 자리를 차지하여 결정장의 대칭성이 높다는 것을 의미한다.



그림 8. Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 10 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼.

그림 9는 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺의 ⁷F₀ → ⁵L₆, ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이 시 Eu³⁺ 농도 변화에 따른 형광 세기의 변화를 나타낸 것이다. Eu³⁺ 농도가 증가할수록 형광세기가 증가하고 있으며 1 mol%부터 급격하게 형광세기가 커지는 것 을 관찰 할 수 있었다.



그림 9. Eu³⁺의 농도변화에 따른 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 형광세기 (λ_{ex} = 393 nm에서 ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$ 전이, λ_{em} = 611 nm에서 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ 전이).

그림 10은 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 Eu³⁺ 농도 변화에 따른 여기 스 펙트럼을 200 ~ 500 nm까지 측정한 것이다. Eu³⁺의 농도가 증가하면서 전하전달 밴드의 피크 중심이 장파장으로 이동하는 것을 관찰 할 수 있 다. 이는 Eu³⁺ 이온이 증가 할수록 Eu³⁺와 O²⁻ 사이의 공유결합이 강해져 이온들 간의 전기 음성도 차가 줄어들면서 전하전달을 위한 에너지가 감 소하기 때문이다 [25]. 또한 Eu³⁺의 농도 증가에도 4f → 4f 전이 피크들 의 중심 위치 변화는 보이지 않았고 농도 증가에 따라 형광 강도가 증가 되는 것을 알 수 있었다.



그림 10. Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 Eu³⁺ 농도변화에 따른 여기 스펙트럼.

그림 11은 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 Eu³⁺ 농도 변화에 따른 여기 스 펙트럼에서 형광 세기 강도를 나타낸 것이다. 여기 파장 361, 382, 393 nm에 대한 ⁷F₀ → ⁵D₄, ⁵L₇, ⁵L₆ 전이의 형광 세기 강도이다. Eu³⁺ 농도가 증 가 할수록 형광 강도가 증가하였으며 20 mol%까지 농도소광은 나타나지 않았다.



그림 11. Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 Eu³⁺ 농도변화에 따른 여기 스펙트럼 의 형광세기.

그림 12는 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 10 mol% 형광체의 여기 스펙트럼과 Eu³⁺ 의 에너지 준위를 나타냈다. 표 3은 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 여기 전이 를 나타내었다. Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 여기 스펙트럼 선들이 Eu³⁺ 에 너지 준위와 일치하는 것을 확인할 수 있다. 200 ~ 280 nm에서 전하전달 전이 밴드를 관찰 할 수 있고 여기 준위 ⁷F₀ → ⁵D₂ (464 nm), ⁵D₃ (414 nm), ⁵L₆ (393 nm), ⁵L₇ (382 nm), ⁵D₄ (361 nm), ⁵H₇ (317 nm), ⁵F₂ (297 nm) 를 표시 하였다.





그림 12. Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺의 여기 스펙트럼과 Eu³⁺의 에너지 준위.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm ⁻¹)	
$^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}F_{2}$	297	33670	
${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}H_{7}$	317	31545	
${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{4}$	361	27700	
${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{7}$	382	26178	
${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$	393	25445	
${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{3}$	414	24154	
${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{2}$	464	21551	

표 3. Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 여기 전이.

그림 13은 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 Eu³⁺ 농도 변화에 따른 방출 스 펙트럼을 나타내었다. 그림 13(a)는 ⁷F₀ → ⁵L₆에 해당하는 393 nm로 여기 하였고 그림 13(b)는 Eu³⁺ - O²⁻ 전하 전달 밴드에 대응하는 232 nm로 여 기 하여 500 ~ 750 nm 범위에서 측정하였다.

스펙트럼은 393 nm 여기와 232 nm 여기에 의한 모양이 잘 일치함을 알 수 있다. 스펙트럼에서 자기 쌍극자 전이에 해당하는 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ 전이에 의한 596 nm 근처에서 가장 강한 피크를 보이며 이는 Na₂Mg(PO₃)₄에 첨 가 된 Eu³⁺의 결정장 대칭성이 높다는 것을 뜻한다. ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ 전이는 612 nm, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ 전이는 651 nm, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ 전이는 697 nm 근처의 방출 피크 에서 나타났다.



그림 13. Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 Eu³⁺ 농도 변화에 따른 방출 스펙트 럼. (a)는 λ_{ex} = 393 nm, (b)는 λ_{ex} = 232 nm.

그림 14는 Eu³⁺ 이온의 농도 변화에 따른 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 방출 스펙트럼에서 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ 전이와 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ 전이의 형광세기를 비교한 것이다. Eu³⁺ 이온의 농도가 증가 할수록 형광세기가 비례하여 나타났다. 표 4는 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 방출 전이를 나타내었다. 방출 준위 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (596 nm), ${}^{7}F_{2}$ (612 nm), ${}^{7}F_{3}$ (651 nm), ${}^{7}F_{4}$ (697 nm)를 표시 하였 다.





그림 14. Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 Eu³⁺ 농도 변화에 따른 방출 스펙트 럼의 형광세기 (λ_{ex}= 232 nm).

표 4. Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 방출 전이.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm ⁻¹)
${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$	596	16778
${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$	612	16339
${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$	651	15360
${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$	697	14347

4.4 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 비대칭비 분석

Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 방출스펙트럼에서 Eu³⁺ 이온의 모체 격자가 위치하는 자리 대칭성에 따라 ⁵D₀ → ⁷F₁ 전이에 의한 주황색과 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이에 의한 적색 발광의 세기가 농도가 증가함에 따라 서로 경쟁하는 것 을 관찰 할 수 있다. 이는 Na₂Mg(PO₃)₄ 형광체에서 Eu³⁺ 자리의 대칭성이 농도가 증가함에 따라 변화함을 나타낸다. 일반적으로 자기 쌍극자 전이 에 의한 ⁵D₀ → ⁷F₁ 전이는 결정장의 대칭성에 무관하지만 유도 전기 쌍극 자 전이에 의한 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이는 결정장의 대칭성이 감소하면 (비대칭화 되면) 더 커진다. 따라서 발광 세기의 비는 ⁵D₀ → ⁷F₂ / ⁵D₀ → ⁷F₁ 비대칭비 로 정의할 수 있으며, 모체 격자에 치환 고용되는 Eu³⁺ 이온 주위가 반전 대칭에서 변형되는 정도를 나타내는 척도로 사용 하고 있다 [26].

그림 15는 393, 232 nm 로 여기 했을 때 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 방출 스펙트럼에서 Eu³⁺ 농도 변화에 따른 비대칭비를 나타냈다. ⁵D₀ → ⁷F₁ 전이의 세기를 A, ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이의 세기를 B라고 했을 때 393 nm에서 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 0.01, 0.1, 1, 10, 20 mol% 경우에 피크 B / A 비대칭비의 값은 각각 1.40, 2.08, 2.04, 0.92, 0.79 이었으며, 232 nm에서 각각 1.24, 2.01, 2.25, 0.60, 0.47 이었다. Eu³⁺ 이온의 농도가 0.01 mol%에서 1 mol% 로 증가할 때까지 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이의 발광 세기가 ⁵D₀ → ⁷F₁ 전이의 발광

세기보다 컸으며, 10 mol%부터는 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이의 발광 세기가 상대적으 로 급격하게 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 Eu³⁺ 이온의 농도 가 증가 할 수록 Eu³⁺ 이온이 느끼는 결정장 대칭성이 점점 커져 유도 전 기 쌍극자 전이인 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이가 상대적으로 작아지기 때문이다.



그림 15. Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 Eu³⁺ 농도 변화에 따른 비대칭비.

4.5 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 수명시간

그림 16은 266 nm 로 여기 한 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 Eu³⁺ 농도 변 화에 따른 596 nm (⁵D₀ → ⁷F₁ 전이)의 형광 감쇄곡선이다. 표 5는 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 Eu³⁺ 농도 변화에 따른 형광 수명시간을 측정 하여 나타냈다. 0.1, 1, 10, 20에서 596 nm 에 대한 형광 수명시간은 각각 2.276, 2.121, 1.522, 1.266 ms로 Eu³⁺ 이온의 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 보여줬다. 농도가 증가할 수록 형광감쇄곡선이 직선 (단일 지수형) 에서 곡선 (비지수형)으로 변화하는데 이는 농도가 증가하면 Eu³⁺ 이온 사 이의 거리가 짧아져서 에너지 전달이 잘 일어나기 때문이다.



그림 16. 266 nm 여기에 의한 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 Eu³⁺ 농도 변화 에 따른 596 nm (⁵D₀ \rightarrow ⁷F₁ 전이)의 형광감쇄 곡선.

표 5. Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 농도 변화에 따른 형광 수명시간.

Eu ³⁺ 농도 (mol%)	Dec (ms)
0.1	2.276
1	2.121
10	1.522
20	1.266

5. 결론

본 연구에서는 고상법을 이용해 Eu³⁺ 이온을 Na₂Mg(PO₃)₄ 호스트에 활 성제로 첨가하여 형광체를 합성하였다. 이때 Eu³⁺ 이온의 농도는 0.01, 0.1, 1, 10, 20 mol% 이었다. 열중량분석과 시차열분석으로 합성조건을 조사하 였으며 XRD 분석으로 형광체의 결정성을 확인하였고 각각의 농도에 따른 XRD 측정에서 결정상은 10 mol%까지 잘 유지되었다. 방출파장 611 nm 를 관찰하여 Na₂Mg(PO₃)₄:Eu³⁺ 형광체의 여기 스펙트럼을 측정하였다. 200 ~ 280 nm 영역에서 Eu³⁺과 O²⁻ 이온 사이의 전하 전달에 의한 밴드가 관 찰 되었다. 393 nm ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$ 전이에서 가장 강한 피크가 관찰 되었고 297, 317, 361, 382, 393, 414, 464 nm에서 각각 ⁷F₀ → ⁵F₂, ⁷F₀ → ⁵H₇, ⁷F₀ → ⁵D₄, ⁷F₀ → ⁵L₇, ⁷F₀ → ⁵L₆, ⁷F₀ → ⁵D₃, ⁷F₀ → ⁵D₂ 전이 피크가 관찰 되었다. 방출 스펙트럼은 232, 393 nm를 각각 여기 하여 Eu³⁺ 이온의 $^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{1}$, $^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{1}$ ⁷F₂, ⁵D₀ → ⁷F₃, ⁵D₀ → ⁷F₄ 전이 피크가 나타나는 것을 확인하였다. Eu³⁺ 이온 의 농도가 0.01에서 1 mol%로 증가할 때까지 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이의 발광 세기 가 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ 전이의 발광 세기보다 컸으며, 10 mol%부터는 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ 전 이의 발광 세기가 상대적으로 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 Eu³⁺ 이온의 농도가 증가 할 수록 반전 대칭 자리를 차지하여 결정장의 대칭성이 높다는 것을 의미한다. 또한 Eu³⁺ 이온의 농도가 증가함에 따라

형광세기가 증가하였으며 농도소광은 일어나지 않았다. 이는 농도 증가에 따른 형광 소멸보다 흡수 증가에 의한 영향이 더 크기 때문인 것으로 보 인다. 실온에서 Na₂Mg(PO₃)₄ 형광체의 Eu³⁺ 농도 변화에 따른 수명시간 측정으로 Eu³⁺ 농도가 증가함에 따라 형광수명 시간은 감소하는 것을 관 찰하였다.



참고문헌

- G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent materials* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994).
- [2] S. Shionoya, W. M. Yen, and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook* (Taylor & Francis, Boca Raton FL, 2010).
- [3] K. Kawano, B. C. Hong, K. Sakamoto, T. Tsuboi, and H. J. Seo, Opt. Mater. **31**, 1353 (2009).
- [4] K. H. Jang, E. S. Kim, L. Shi, J. H. Jeong, and H. J. Seo, Chem. Phys. Lett. 479, 65 (2009).
- [5] K. H. Jang, E. S. Kim, J. S. Bae, S. S. Yi, J. H. Jeong, and H. J. Seo, Thin Solid Films. **516**, 5567 (2008).
- [6] F. Du, R. Zhu, Y. Huang, Y. Tao, and H. J. Seo, Dalton Trans. 40, 11433 (2011).
- [7] J. Dexpert-Ghys, R. Mauricot, and M. D. Faucher, J. Lumin. 69, 203 (1996).
- [8] K. H. Jang, W. K. Sung, E. S. Kim, L. Shi, J. H. Jeong, and H. J. Seo, J. Lumin. **129**, 1853 (2009).
- [9] V. A. Bolchouchine, E. T. Goldburt, B. N. Levonovitch, V. N. Litchmanova, and N. P. Sochtine, J. Lumin. 87, 1277 (2000).
- [10] X. Zhao, X. Wang, B. Chen, Q. Meng, B. Yan, and W. Di, Opt. Mater. 29, 1680 (2007).
- [11] Z. Feng, Y. Li, Y. Huang, and H. J. Seo, J. Alloys Compd. 509, 7087 (2011).
- [12] Y. F. Liu, Z. P. Yang, and Q. M. Yu, J. Alloys Compd. 509, L199 (2011).
- [13] X. Wu, Y. Huang, L. Shi, and H. J. Seo, Mater. Chem. Phys. **116**, 449 (2009).

- [14] W. Tang, D. Chen, and H. Yang, Appl. Phys. A. **103**, 263 (2011).
- [15] L. Karwowski, J. Kusz, A. Muszynski, R. Kryza, M. Sitarz, and E. V. Galuskin, Mineral. Mag. 79, 2 (2015).
- [16] L. Shi, Crystal growth and excited-state dynamics of Eu²⁺ luminescence in Eu-doped LiBaF₃ single crystals, 부경대학교 대학원 (2008).
- [17] L. Shi, Luminescence dynamics of Eu²⁺ in LiBaF₃ crystals, 부경대학교 대학원 (2011).
- [18] S. I. Mho and J. C. Wright, J. Chem. Phys. 77, 1183 (1982).
- [19] J. Sun, T. Yu, X. Li, J. Zhang, L. Cheng, H. Zhong, Y. Tian, R. Hua, and B. Chen, J. Phys. Chem. Solids **73**, 465 (2012).
- [20]장경혁, 고분해 레이저 분광학에 의한 Gd₂O₃:Eu³⁺ 박막의 형광 특성 연구, 부경대학교 대학원 (2005).
- [21]장경혁, Eu³⁺ 이온이 첨가된 K₂YF₅ 단결정의 사이트 선택 레이저 분광학 연구, 부경대학교 대학원 (2008).
- [22] K. H. Jang, W. K. Sung, E. S. Kim, L. Shi, J. H. Jeong, and H. J. Seo, J. Lumin. **129**, 1853 (2009).
- [23] K. H. Jang, E. S. Kim, L. Shi, J. H. Jeong, and H. J. Seo, Chem. Phys. Lett. 479, 65 (2009).
- [24] Y. H. Tseng, B. S. Chiou, C. C. Peng, and L. Ozawa, Thin Solid Film. 330, 173 (1998).
- [25] Y. Tao, G. Zhao, X. Ju, X. Shao, W. Zhang, and S. Xia, Mater Lett. 28, 137 (1996).
- [26] M. Nazarov and D. Y. Noh, J. Rare Earth 28, 1 (2010).