



저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



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](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

$\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의
합성과 분광학 특성



2016 년 8 월

부 경 대 학 교 대 학 원

의생명기계전기융합공학협동과정

오 창 우

공 학 석 사 학 위 논 문

$\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 합성과 분광학 특성

지도교수 서 효 진

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출 함.

2016 년 8 월

부 경 대 학 교 대 학 원

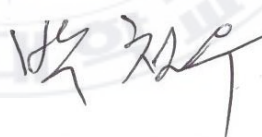
의생명기계전기융합공학협동과정

오 창 우

오창우의 공학석사 학위논문을 인준함.

2016년 8월



주 심 이학박사		
위 원 이학박사		
위 원 이학박사		

목 차

Abstract	v
1. 서론	1
2. 이론적 배경	
2.1 형광체의 구성 및 발광 원리	3
2.2 희토류 원소의 분광학적 특성	6
2.3 Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 이온의 분광학적 특성	9
3. 시료합성 및 실험방법	
3.1 형광체 합성	11
3.2 TG, DTA에 의한 시료의 열분석	15
3.3 XRD원리 및 측정	16
3.4 여기 및 방출 스펙트럼 측정	17
4. 결과 및 논의	
4.1 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 TGA 및 DTA 측정	19
4.2 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 XRD 분석	21
4.3 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼	23
4.4 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 수명시간	38
5. 결론	44
참고문헌	46

그림 목차

그림 1. 형광체 내에서의 에너지 전이	5
그림 2. 란타늄 3가 원소의 에너지 준위 (Dieke diagram)	8
그림 3. Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 이온의 에너지 준위 및 주요 방출선	10
그림 4. 고상법에 의한 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 의 시료 합성과정	14
그림 5. 여기 및 방출 스펙트럼 측정을 위한 분광기 계략도	18
그림 6. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 TGA, DTA 스펙트럼	20
그림 7. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 XRD 스펙트럼	22
그림 8. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ ($x = 0.5$) 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼	25
그림 9. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 여기 스펙트럼	27
그림 10. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 방출 스펙트럼 ($\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$)	30
그림 11. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 방출 스펙트럼 ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$)	31
그림 12. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 방출 스펙트럼 ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$)	32
그림 13. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 에너지 준위	34
그림 14. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Dy^{3+} 에너지 준위	35
그림 15. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 파장의 형광세기	37

그림 16. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Dy^{3+} 파장의 형광세기	37
그림 17. 266 nm 여기에 의한 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 농도에 따른 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 전이의 형광 감쇄곡선	39
그림 18. 266 nm 여기에 의한 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 농도에 따른 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이의 형광 감쇄곡선	42



표 목차

표 1. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 농도변화에 따른 조성무게	13
표 2. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 여기 전이(Eu^{3+})	28
표 3. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 여기 전이(Dy^{3+})	28
표 4. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 방출 전이(Eu^{3+})	33
표 5. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 방출 전이(Dy^{3+})	33
표 6. 266 nm 여기에 의한 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 농도에 따른 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 전이의 형광 감쇄곡선	40
표 7. 266 nm 여기에 의한 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 농도에 따른 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이의 형광 감쇄곡선	43

Synthesis and Optical spectroscopy of $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ phosphors

Chang Woo Oh

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

Pukyong National University

Abstract

$\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ phosphors were synthesized via a solid state reaction method. The X-ray diffraction (XRD) was used to analyze the structural characteristics of the $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ lattices. The excitation and emission spectra and decay curves of $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ ($x = 0.01 \sim 1$) were measured at room temperature. The charge transfer band (CTB) in the wavelength region 200 – 310 nm is observed in the excitation spectra. The excitation lines observed at 318, 361, 381, 393, 415 and 464 nm are attributed to the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ and ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ transitions of Eu^{3+} , respectively. The excitation lines at 326, 352, 366, 427, 453 and 473 nm are attributed to the ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ and ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ transitions of Dy^{3+} , respectively. The emission spectra were measured under excitation at 266 nm (Dy^{3+} - O^{2-} CT band) and at 280 nm (Eu^{3+} - O^{2-} CT band) and at 393 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$). The emission lines at 591, 615, 654, and 702 nm are attributed to the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ transition of Eu^{3+} . The strongest peak at 615 nm is due to the electric dipole ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition of Eu^{3+} . The emission lines at 486, 575 and 665 nm are attributed to the ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ and ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ transition of Dy^{3+} . The strongest peak at

575 nm is due to the electric dipole $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ transition of Dy^{3+} . The decay time of the Eu^{3+} emission is estimated to be about 1 ms and that of the Dy^{3+} emission is estimated to be about 0.5 ms in the $Na_2Dy_{4(1-x)}Eu_{4x}(WO_4)_7$ phosphor. No energy transfer occurs between Eu^{3+} and Dy^{3+} ions under excitation at the CT bands of Eu^{3+} or Dy^{3+} . The luminescence intensity increases with Eu^{3+} concentration up to 70 mol%. No energy transfer occurs between Dy^{3+} and Eu^{3+} ions in the full Eu^{3+} concentration range of 0.1 – 50 mol%.



1. 서 론

최근에 활발히 연구되는 형광 물질중의 하나가 산소산염계를 모체로 하고 희토류 이온이 활성화제로 첨가된 형광체이다 [1, 2]. 산소산염계에는 WO_4 , PO_4 , MoO_4 , SiO_2 등이 있으며 이런 물질들은 높은 형광 효율을 가지고 공기중의 안정성이 뛰어난 것으로 알려져 있다 [3, 4].

산소산염계의 형광체 중 텅스텐산염계를 모체로 사용한 대표적인 형광체는 CaWO_4 와 MgWO_4 등이 있으며 이러한 형광체는 오랫동안 연구되고 응용되어 왔다. 텅스텐산염계 모체에 활성화제로 희토류 이온을 첨가 할 경우 희토류 이온의 전자 전이에 의한 흡수보다 자외선 영역의 텅스텐산 WO_4 에 의한 흡수가 더 강하게 나타날 수 있다. 이러한 이유로 텅스텐산염계 물질은 청색 LED를 여기 광으로 이용한 형광체 연구에 이용되기도 한다 [5-7].

Eu^{3+} 이온이 첨가된 형광체의 흡수 밴드의 특성은 250 ~ 350 nm 영역에서 Eu^{3+} 이온의 전하전달 전이 밴드가 나타난다. 방출 형광은 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에 의한 615 nm 부근의 강하고 선 폭이 좁은 형광이 발생한다 [8, 9].

Dy^{3+} 이온은 일반적으로 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 준위의 전이로 인한 570 nm 부근의 황색 형광의 방출이 나타나고 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 전이에 의한 470 nm

부근의 청색 형광의 방출도 나타난다. 두 영역의 형광 강도 비율과 활성제 Dy^{3+} 이온의 농도 조절에 의한 백색 형광 방출을 얻을 수 있으며 백색 LED용 형광체로 사용된다 [10-13].

텅스텐산염계의 모체에 활성제로 사용되는 Eu^{3+} , Dy^{3+} 이온은 각각 적색, 황색 형광의 대표적인 활성이온이다. 이러한 형광체의 발광은 모체를 통한 외부 여기원의 1차적인 흡수에 의해 활성제인 Eu^{3+} , Dy^{3+} 이온에 전달되며 내부 전이에 의해 발광이 이루어진다 [14-17].

본 연구에서는 지금까지 연구가 이루어지지 않은 $Na_2Dy_4(WO_4)_7$ 모체에 활성제로 희토류 이온인 Eu^{3+} 를 첨가한 형광체를 고상법으로 합성하여, 두 종류의 형광체의 농도를 달리하여 각각의 조성과 그에 따른 상 변화와 분광학적 특성을 조사하였다.

2. 이론적 배경

2.1 형광체의 구성 및 발광원리

형광체는 모체와 활성제로 구성되며 필요에 따라 증감제가 사용되기도 한다. 모체는 형광체의 주성분이며 활성제의 활성이온을 수용하는 공간이다. 활성제는 일반적으로 양이온이며 모체에 대하여 소량 불순물로 첨가되어 모체의 양이온 자리에 치환된다. 치환된 활성이온은 형광방출 과정에 직접적으로 관여하여 에너지 준위를 결정하며 형광색을 결정하고 형광효율에 영향을 준다. 증감제는 활성제의 가전자 수가 호스트 양이온의 것과 다른 경우에 전하보상을 할 수 있는 이온을 추가로 첨가하기도 한다. 첨가된 증감제는 에너지를 스스로 흡수하거나 모체로부터 에너지를 받아 활성이온으로 전달하여 형광효율을 증가시키는 역할을 한다 [18, 19].

그림 1은 형광체내의 에너지 전이 과정이다. 그림 1(a)는 모체내의 활성이온에 의한 에너지 전이이다. 활성이온 자체가 에너지를 흡수하지만 경우에 따라 모체격자가 증감제 역할을 하여 에너지를 활성이온에 전달할 수 있다. 형광체 내에 여기 에너지를 주면 활성이온이 에너지를 흡수한다 (1). 에너지를 흡수한 활성이온은 들뜬 상태로 여기된다 (2). 높은 에너지 준위로 여기된 활성이온은 안정한 바닥상태로 내려가면서 에너지를

방출한다. 이때 방출하는 에너지는 형태에 따라 다르게 나타난다. 높은 여기 상태의 활성이온들이 항상 바로 빛을 내면서 바닥상태로 내려오는 것은 아니다. 빛이 아닌 열(격자진동, 에너지)로 에너지를 방출하고 중간 에너지 상태로 내려오는 (3) 전이를 비방사전이라 한다. 비방사전이는 대부분 모체의 격자 진동에 의한 열적 방출이다. 비방사전이로 중간 에너지 준위로 내려간 활성이온이 빛을 방출 (4) 하면서 바닥상태로 내려간다. 빛으로 에너지를 방출하는 경우를 방사전이라 한다. 좋은 효율의 형광물질을 만들기 위해서는 비방사전을 억제하는 것이 필요할 것이다. 그림 1(b)는 증감제를 사용했을 때 증감제와 활성제 사이의 에너지 전이과정이다. 형광체내로 여기 에너지가 들어오면 증감제가 에너지를 흡수 (5)하여 증감제가 들뜬상태로 여기된다 (6). 여기상태로 들뜬 증감제는 형광의 중심인 활성이온에 에너지를 전달 (7)하게 되고 에너지를 받은 활성이온들이 높은 에너지 상태로 들뜨게 된다. 높은 에너지 준위의 활성이온이 비방사전이 (8)와 방사전이 (9)를 거치면서 형광을 방출한다.

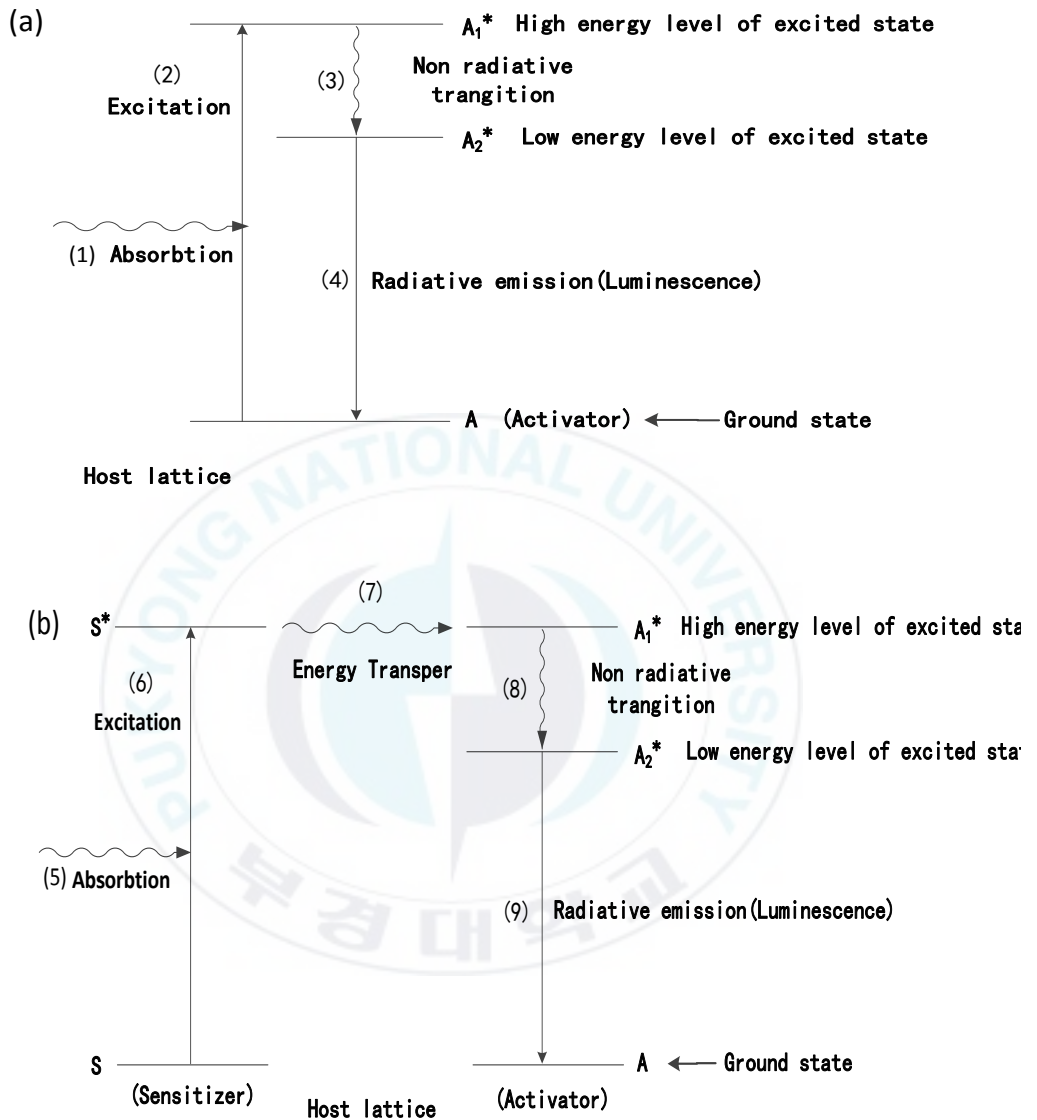


그림 1. 형광체 내에서의 에너지 전이. 여기서 S는 증감제, A는 활성제, *는 여기 상태이다. (a) 활성이온에 의한 에너지전이, (b) 증감제에 의한 에너지 전달.

2.2 희토류 원소의 분광학적 특성

란탄족 이온의 광학적 특성은 덜 채워진 4f 전자각에 의해서 결정되며 이 4f 궤도전자는 바깥 전자각인 $5s^2$ 와 $5p^6$ 에 의해서 주위의 결정장 영향으로부터 잘 차폐되고 있다. $4f^n$ 내부 준위 전이의 광학적 흡수는 우기성 선택률에 의해서 금지되어 있다. 그러나 고체에서는 복합적인 파동함수의 간섭으로 인해 선택률이 완화 된다. 이는 진동전자 결합과 반대칭 우기성 파동함수 결합에 의해 완화되어 4f 내부 준위 전이가 일어나게 된다. 더욱이 중심대칭이 없는 결정장 속에 있는 희토류 이온은 결정장의 기표현 성분도 가진다. 결정장의 기표현 성분에 의해 4f 준위 파동함수의 d 준위의 파동함수 사이의 믹싱이 일어나고, 격자진동이 파동함수를 찌그러뜨려서 선택률이 어느 정도 깨어짐으로 원래 금지된 4f 내부 전이가 허용된다. 4f 내부준위전이 ($4f - 4f$ 전이)는 앞에서도 언급 하였듯이 $5s^2 5p^6$ 의 외부 전자준위에 가려져 있어 결정장 등 외부 영향을 적게 받아 선스펙트럼이 나타나며 에너지 준위 위치는 모체 물질에 따라 크게 변하지 않는다. 이에 대한 이론은 60년대 Judd와 Ofelt에 의해 발표되었다 [20, 21]. 그림 2는 란탄족 3가 원소들의 에너지 준위를 나타내었다. 형광체에 첨가되는 활성제는 일반적으로 희토류 원소이고, 희토류 이온이 발광 중심이 된다. 희토류 원소는 란탄족 원소인 La부터 Lu까지이고, 전자구조는 [Xe]

구조로부터 4f 궤도함수가 순서대로 채워지는 $4f^n$ ($n = 1 \sim 14$)의 구조를 갖는다. 4f 전자를 갖지 않은 La^{3+} (La^{3+} 는 $n = 0$) 및 4f 준위가 모두 전자로 채워져 있는 Lu^{3+} 는 근자외선과 근적외선 영역에서 여기와 발광에 관한 준위를 갖지 않지만 $n = 1 \sim 13$ 인 $\text{Ce}^{3+} \sim \text{Yb}^{3+}$ 는 내각 준위인 4f 준위의 전이가 일어나 이온마다 특유의 발광특성을 지닌다.



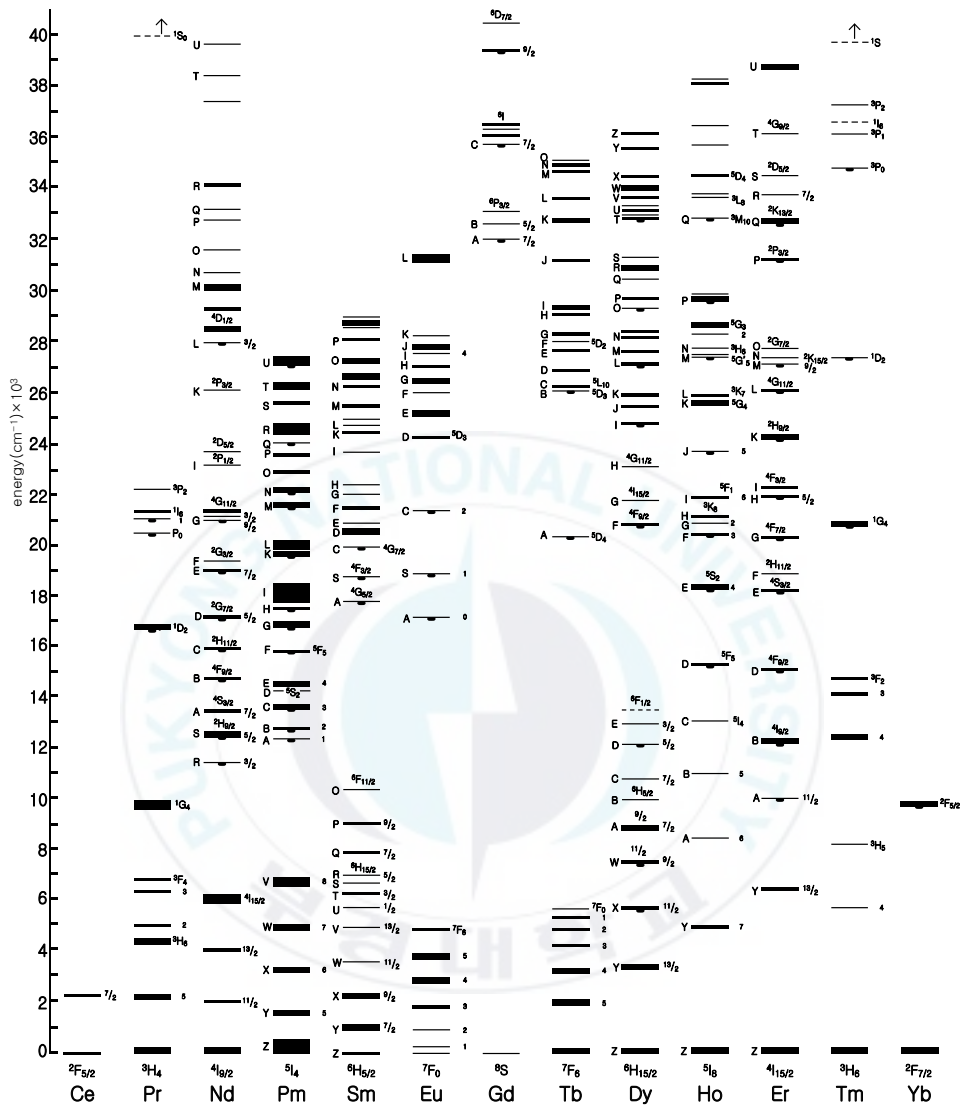


그림 2. 란탄족 3가 원소의 에너지 준위 (Dieke diagram).

2.3 Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 이온의 분광학적 특성

Eu^{3+} 이온의 발광 특성은 일반적으로 적색 스펙트럼 영역에 선 폭이 좁은 피크 형태로 존재한다. 이 피크는 여기 상태인 $^5\text{D}_0$ 에서 $^7\text{F}_j$ ($j=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)로 전이될 때 나타난다. $^5\text{D}_0$ 상태는 결정장에 의한 분리가 일어나지 않으므로 발광 전이의 분리는 $^7\text{F}_j$ 의 결정장 분리에 의해 일어난다 [12]. Eu^{3+} 이온의 바닥상태의 전자상태는 $^7\text{F}_0$ 준위이다. Eu^{3+} 이온은 일반적으로 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이로 인하여 615 nm 부근의 적색 영역의 형광 방출이 강하게 나타난다. 또, Eu^{3+} 이온은 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이에 의한 590 nm 부근의 주황색 영역의 형광방출 피크도 가진다.

Dy^{3+} 이온은 황색영역과 청색영역의 형광 방출을 이용하여 백색 발광 물질의 활성제로 잘 알려진 희토류 원소이다. Dy^{3+} 이온은 $4f^9$ 의 전자배치를 가지며, 바닥상태의 전자상태는 $^6\text{H}_{15/2}$ 준위이다. Dy^{3+} 이온은 일반적으로 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 전이로 인하여 570 nm 부근의 황색 영역의 형광 방출이 강하게 나타난다 [10]. 또, Dy^{3+} 이온은 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 전이에 의한 470 nm 부근의 청색영역의 형광방출 피크도 가진다 [11, 12]. 여기서 Dy^{3+} 이온의 두 영역의 형광 방출을 이용하여 백색 형광방출을 얻을 수 있다 [13]. 그림 3에 Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 이온의 에너지 준위 및 주요 방출선을 나타내었다.

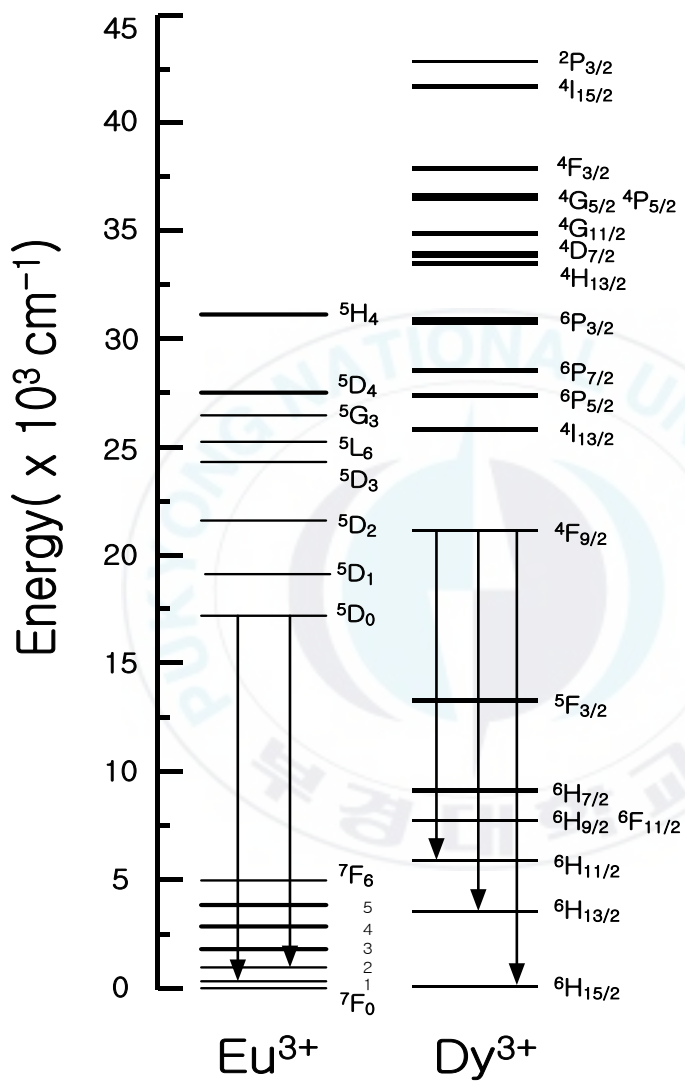


그림 3. Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 이온의 에너지 준위 및 주요 방출선.

3. 실험방법

3.1 형광체 합성

본 연구에 필요한 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체는 고상반응법으로 합성하였다. 고상반응법은 형광체를 합성하기 위해 가장 널리 사용되고 있으며, 여러가지 원소를 포함하는 산화물을 고온에서 반응시켜 합성해야 하는 경우에 많이 사용된다. 고상반응법에 의한 합성법은 제조공정이 비교적 간단하여 시료의 대량생산이 가능하고 고온 합성 방법으로 합성된 물질은 공기중에서 안전하다는 장점이 있다. 또한 합성물질의 재현성이 높아 본 연구에서는 고상법을 선택하였다 [23, 24].

형광체 합성을 위한 시작물질로 Na_2CO_3 (Shinyo Pure Chemicals 99 %), Na_2CO_3 (Shinyo Pure Chemicals 99 %), WO_3 (Sigma-Aldrich 99 %)를 호스트 물질로 사용하였고, 활성제로는 Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.99 %)의 시약을 사용하였다. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 를 합성하기 위하여 화학 당량비를 구하여 호스트물질에 필요한 mol수를 계산하고 활성제인 Eu^{3+} 의 농도를 1, 5, 10, 50, 70, 100 mol%로 첨가하여 표 1과 같이 시료들의 농도 별 조성 무게를 결정하였다.

물질은 전자저울 (OHAUS, GA200)으로 측정하여 정량의 양을 옥사발 (아게이크 몰타르)에 넣어 분쇄 및 혼합하였다. 합성된 시료는 알루미늄

도가니에 넣어 전기로 (아전가열 08F-11)에서 9 시간 동안 온도를 900 °C 로 상승 가열시켰고 900 °C 상태로 9 시간 동안 하소 후 자연냉각의 과정으로 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체를 합성하였다. 이후 합성된 형광체의 분광학적 특성을 분석하기 위해 X-선 회절 및 여기, 방출 스펙트럼을 측정하였다.



표 1. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 농도변화에 따른 조성무게

Unit : g

농 도	Raw material (formula weight)			
Eu ³⁺ mol%	Na ₂ CO ₃	Dy ₂ O ₃	WO ₃	Eu ₂ O ₃
0	0.1391	0.4853	2.1310	0
1	0.1391	0.4805	2.1310	0.00457
5	0.1391	0.4611	2.1310	0.02287
10	0.1391	0.4368	2.1310	0.04575
50	0.1391	0.2426	2.1310	0.22877
70	0.1391	0.1456	2.1310	0.32028
100	0.1391	0	2.1310	0.45755

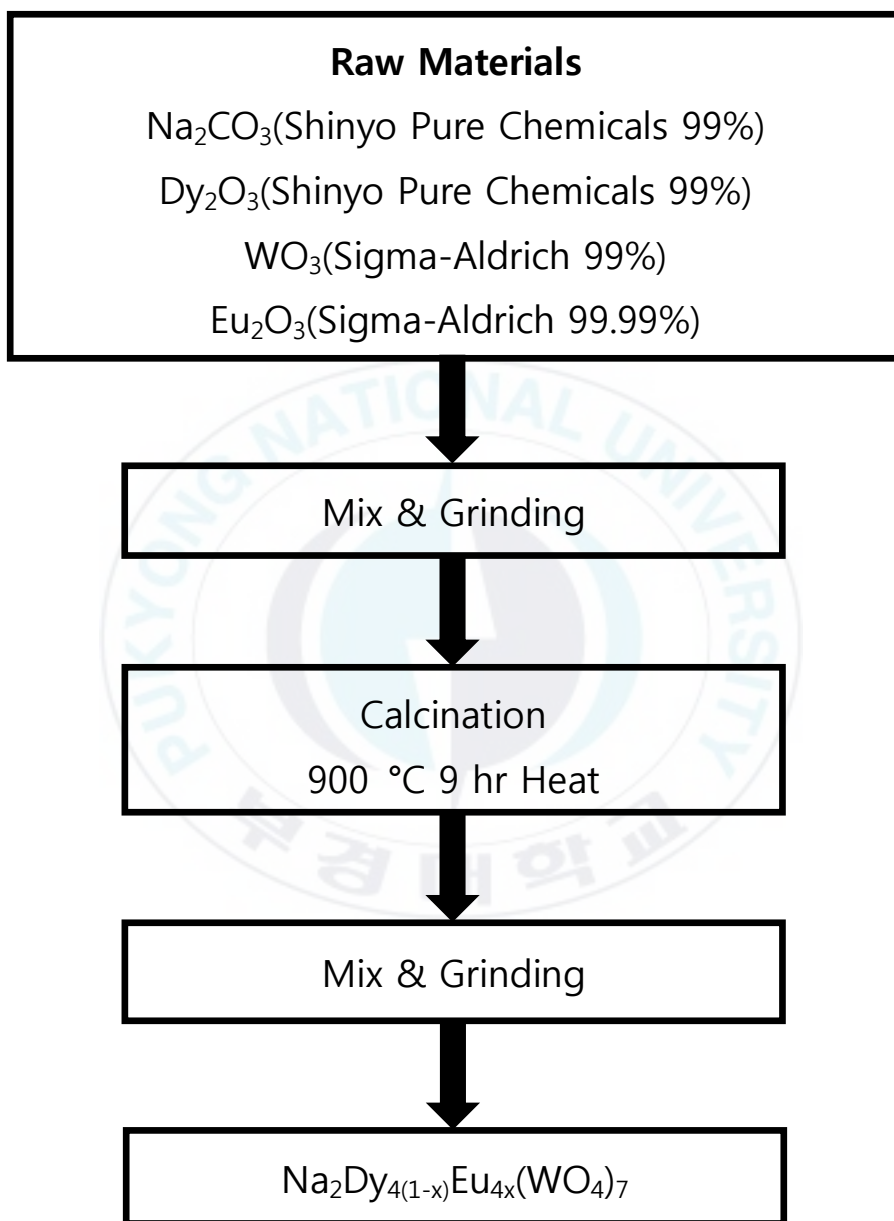


그림 4. 고상법에 의한 Na₂Dy_{4(1-x)}Eu_{4x}(WO₄)₇의 시료 합성과정.

3.2 TG, DTA에 의한 시료의 열분석

열 분석은 어떠한 물질의 물리적 특성을 온도의 함수로 나타내어 물질의 물리, 화학적 특성을 분석하는 방법을 말한다. 즉 물질을 가열 또는 냉각시키면서 그 물질의 온도와 질량을 측정하여 물질을 분석한다. 일반적으로 어떤 물질의 시간에 따른 온도변화는 일정한 곡선형태로 나타난다. 하지만 물질이 분해되거나 전이되는 등 어떤 특이한 변화가 나타날 때는 그 온도 지점에서 다른 변화가 나타난다. 이 변화를 분석하여 물질의 상변화와 열분해 등의 정보를 얻을 수 있다.

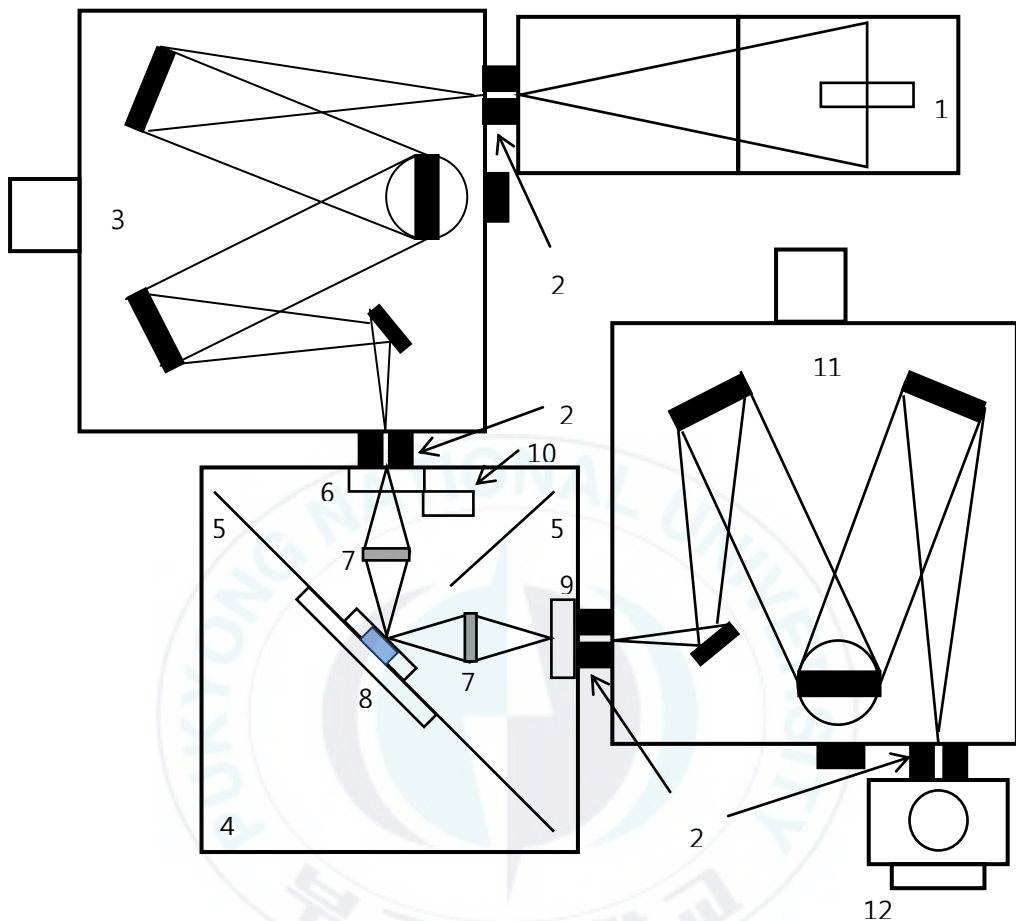
본 연구에서는 열 중량분석 (thermogravimetric analysis: TG, TGA)과 시차 열 분석 (differential thermal analysis: DTA) 두 가지 방법을 사용하였다. 열 중량분석은 가열 중에 물질 안에 일어나는 무게 변화를 측정하는 분석을 말하며, 열 천칭을 사용하여 가열 시의 표준 시료와 비교하여 온도에 따른 질량 변화를 측정하는 방법이다. 시차 열 분석은 물질이 가열되어 상 변화나 열분해를 일으킬 때는 열의 흡수나 방출이 일어나는 것을 분석하는 방법이다. 즉 물질을 일정 속도로 가열하는 경우 이 물질의 온도 상승 속도에 변화가 일어난다. 이때 측정하려고 하는 온도 범위에서 열적 비활성체를 기준으로 하여 이것과 시료 사이에 생기는 온도 차를 측정하면 시료 물질의 열 적 특성이 예민하게 검출되는 원리를 이용하였다.

3.3 XRD 원리 및 측정

X-선 회절분석 (X-Ray Diffraction, XRD)은 물질의 내부 미세구조를 밝히는데 매우 유용한 수단이다. 결정에 X-선을 조사하면 결정중의 각각의 원자에 의하여 산란된 X-선이 서로 더해지며, X-선이 단색일 경우 각각의 원자에 의해 산란된 X-선이 서로 간섭하여 특정방향에 강한 회절 X-선이 생긴다. 이 X-선 회절은 결정에 따라 특이하게 나타나기 때문에 물질의 결정구조를 알 수 있게 된다. 이러한 특성을 이용하여 본 연구에서는 Philips 사의 X'pert – MPD diffraction system을 사용하였으며, 측정범위는 $2\theta = 10 \sim 70^\circ$ 구간이었다. 측정결과는 JCPDS 카드 (PDF 30-1188)와 비교하여 시료의 결정성을 확인하였다.

3.4 여기 및 방출 스펙트럼 측정

고상법에 의해 합성된 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 형광스펙트럼 측정은 Xe-Arc 램프를 여기 광원으로 한 PTI (photon technology international, U.S.A)를 사용하였다. 여기 및 방출 스펙트럼 측정은 실온에서 측정 하였다. 그림 5는 여기 및 방출 스펙트럼 측정 장치의 구조도이다. 여기 스펙트럼 측정은 측정용 홀더 (8)에 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 시료를 고정시키고 외부의 빛이 유입되지 않도록 측정장치 내 챔버의 문을 닫는다. 그리고 방출 분광기 (11)의 파장을 관찰하고자 하는 615 nm 파장으로 고정시켰다. Xe-Arc 램프 (1)의 빛을 이용하여 여기 분광기 (3)의 파장을 0.25nm/step으로 변화시키면서 시료를 여기 시켰다. 이 때 시료에서 나오는 산란광을 제거하기 위해 여기 광원의 입사각도를 45°로 하였다. 그리고 여기 분광기의 파장변화에 따라 방출하는 형광을 렌즈를 통해 집속시키고 필터를 통과시켜 615 nm 파장을 관찰하였다. 방출 스펙트럼은 여기 스펙트럼 측정과 반대로 여기 분광기를 측정된 여기 파장인 280 nm, 393 nm로 고정하고 방출 분광기의 파장을 0.25 nm/step으로 변화시키면서 형광의 세기를 측정하였다.



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

그림 5. 여기 및 방출 스펙트럼 측정을 위한 분광기 계략도.

4. 결과 및 논의

4.1 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 TGA 및 DTA 측정

$\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 합성온도를 찾기 위해 열 중량분석과 시차 열 분석 실험을 하였다. 그림 6은 열중량분석과 시차열분석으로 측정한 값을 곡선 그래프로 나타낸 것이다. 열중량분석으로 측정한 열분해 곡선에서 105 °C, 260 ~ 370 °C, 510 ~ 600 °C 구간에서 급격한 시료무게의 감소가 있었다. 105 °C 와 260 ~ 370 °C 의 변화는 수분이 기화하면서 무게가 감소한 것으로 보여진다. 510 ~ 600 °C의 변화는 CO_2 의 승화로 인한 무게가 감소한 것으로 보여진다. 시차열분석 곡선에서는 105, 600 그리고 800 °C 에서 3개의 흡열피크가 보이는 데 이는 각각 수분의 증발, CO_2 의 승화에 해당하고 800 °C 에서 시료가 합성되는 용융점에 해당하는 것으로 보여진다.

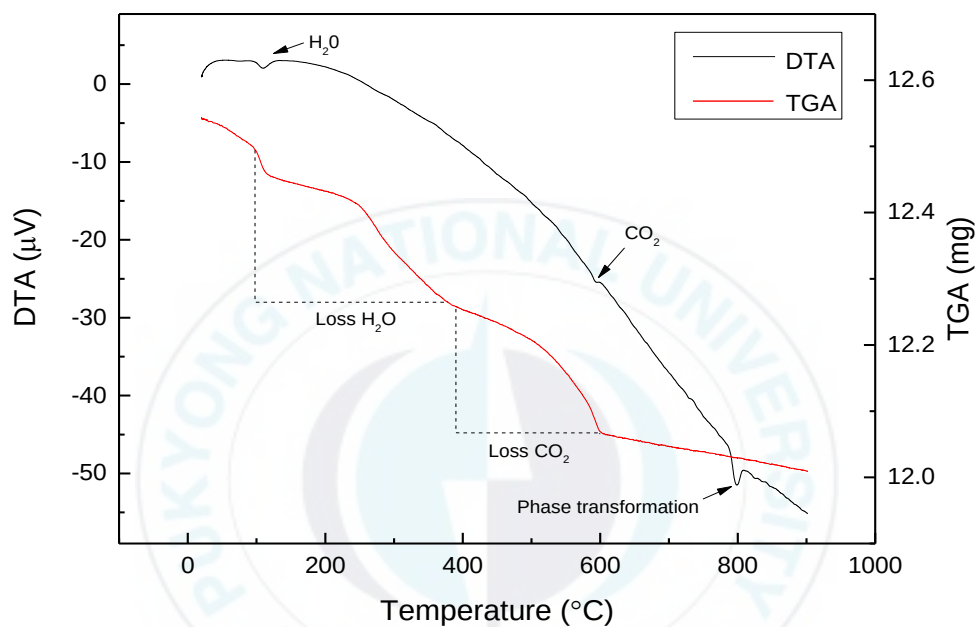


그림 6. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 TGA, DTA 스펙트럼.

4.2 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 XRD 분석

본 연구에서는 Eu^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체에서 Eu^{3+} 의 농도는 1, 5, 10, 50, 70, 100 mol% 이었다. 이 시료들의 XRD 패턴은 $2\theta = 10 \sim 70^\circ$ 구간에서 측정하였다. 그림 7은 $\text{Na}_2\text{Dy}_4(\text{WO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다. XRD 분석결과는 JCPDS 카드(PDF 30-1188)와 그 패턴이 일치함을 알 수 있다. 이는 Dy^{3+} 자리에 Eu^{3+} 가 치환되어 $\text{Na}_2\text{Dy}_4(\text{WO}_4)_7$ 결정상이 잘 유지되고 새로운 불순물상이 나타나지 않는 것을 잘 보여준다. Eu^{3+} 이온의 농도를 변화시켜도 $\text{Na}_2\text{Dy}_4(\text{WO}_4)_7$ 구조의 변화가 없음을 알 수 있다.

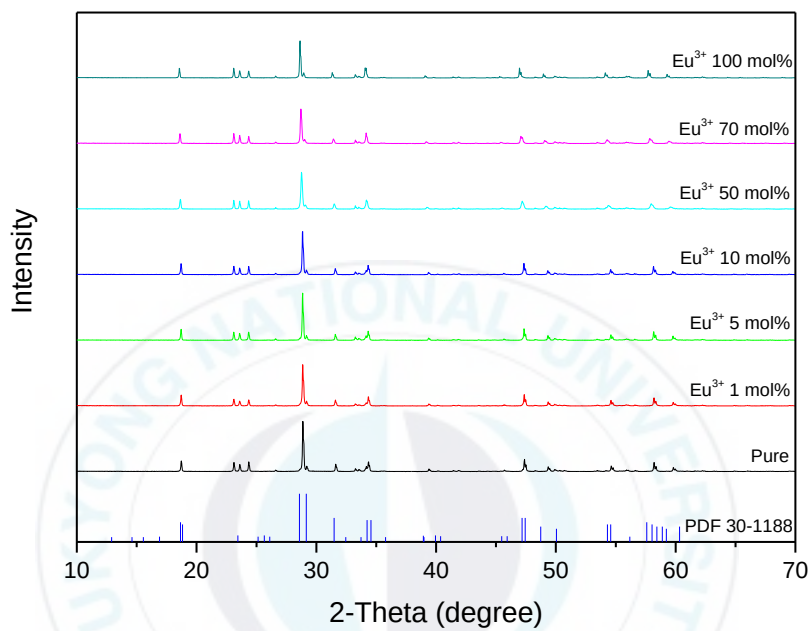


그림 7. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 XRD 스펙트럼.

4.3 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼

그림 8은 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 50 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기 스펙트럼은 615 nm (Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) 형광을 관찰하여 200 ~ 500 nm까지 측정하였다. 225 ~ 310 nm영역에서 넓은 밴드가 관찰되었고 밴드의 중심은 285 nm이다. 이것은 Eu^{3+} 와 Dy^{3+} 의 주변을 둘러싸고 있는 O^{2-} 이온과 Eu^{3+} , Dy^{3+} 사이의 전하전달에 의한 것이다.

W^{6+} 와 O^{2-} 이온사이의 전하전달 밴드는 본 연구에서는 관찰할 수 없었다. 후에 저온실험으로 확인 할 예정이다. 310 ~ 500 nm영역에서는 f – f 전이에 의한 날카로운 피크가 관찰된다. 각각의 피크에서 Eu^{3+} 이온의 전이에 해당하는 피크인 318 nm는 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_7$, 361 nm는 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, 381 nm는 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$, 393 nm는 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, 415 nm는 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$, 464 nm는 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 전이로 보여진다. 이 중 393 nm는 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이에서 강한 피크가 관찰되었다.

또한 Dy^{3+} 이온의 전이에 해당하는 피크인 326 nm는 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2}$, 352 nm는 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$, 366 nm는 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}$, 427 nm는 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$, 453 nm는 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, 473 nm는 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ 전이로 보여진다. 방출 스펙트럼은 280 nm, 393 nm로 각각 여기 하여 500 ~ 750 nm까지 측정하였다. Eu^{3+} 이온의 피크인 591 nm는 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, 615 nm는 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, 654

nm는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, 702 nm는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 전이에 의한 것이며 615 nm의 유도 전기 쌍극자 전이인 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 에서 가장 높은 형광 피크가 관찰 되었다. 또한 Dy^{3+} 이온의 전이에 해당하는 피크인 575 nm는 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$, 690 nm는 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ 피크가 관찰 되었다.

Eu^{3+} 이온의 농도를 증가할수록 Eu^{3+} 이온의 여기전이 피크에 해당하는 393 nm와 방출전이피크에 해당하는 615 nm의 형광강도가 일정하게 증가하였다. Eu^{3+} 이온의 농도를 증가하면 Dy^{3+} 의 농도는 감소하기 때문에 Dy^{3+} 이온의 방출전이 피크에 해당하는 575 nm의 형광강도가 일정하게 감소하였다. 하지만 여기전이 피크에 해당하는 352 nm에서 Dy^{3+} 이온의 농도 감소에도 불구하고 형광강도가 일정하게 증가하는 특이성을 관찰 하였다.

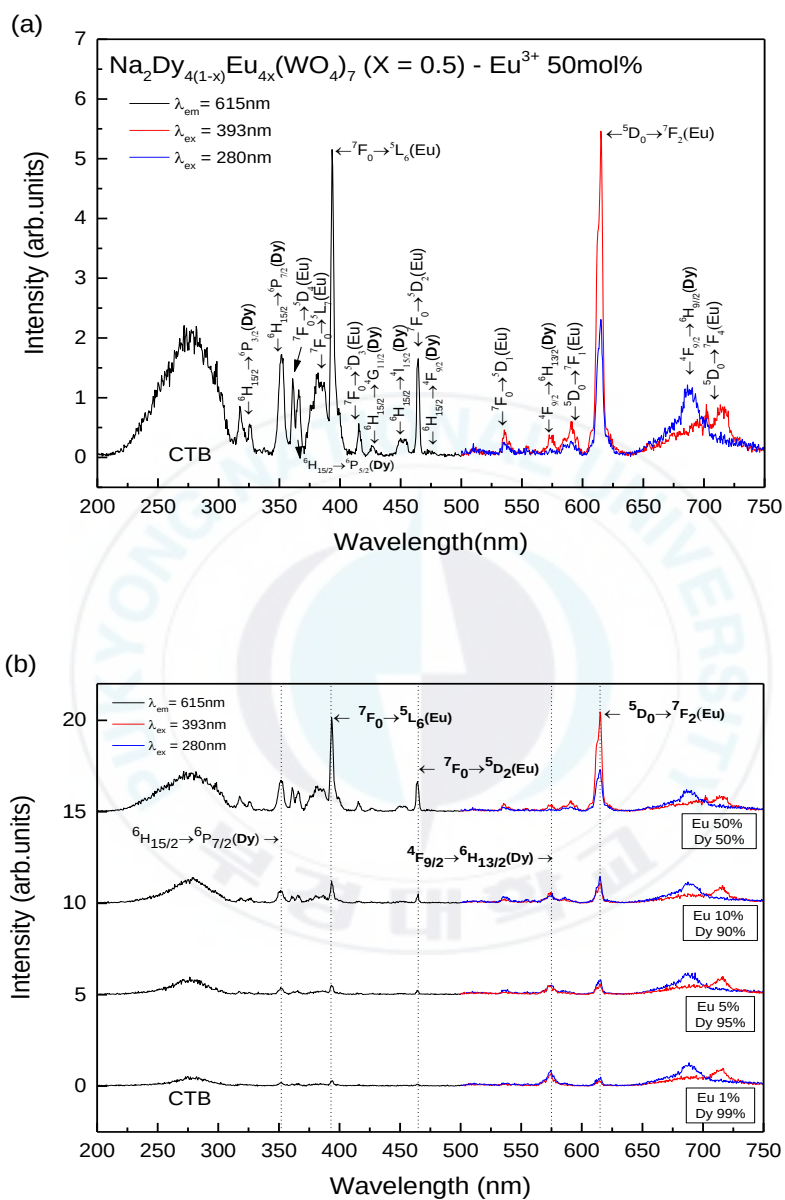


그림 8. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ ($X = 0.5$) 형광체의 여기 및 방출스펙트럼.

(a) Eu^{3+} 50 mol% 스펙트럼, (b) Eu^{3+} 농도별 스펙트럼을 비교.

그림 9는 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 여기 스펙트럼을 200 ~ 500 nm까지 측정한 것이며, 표 2와 표 3은 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 이온과 Dy^{3+} 이온의 여기 전이를 나타내었다. Eu^{3+} 의 농도 증가에도 $4f \rightarrow 4f$ 전이 피크들의 중심 위치 변화는 보이지 않았고 농도 증가에 따라 형광 강도가 대폭 증가되는 것을 나타내었다.



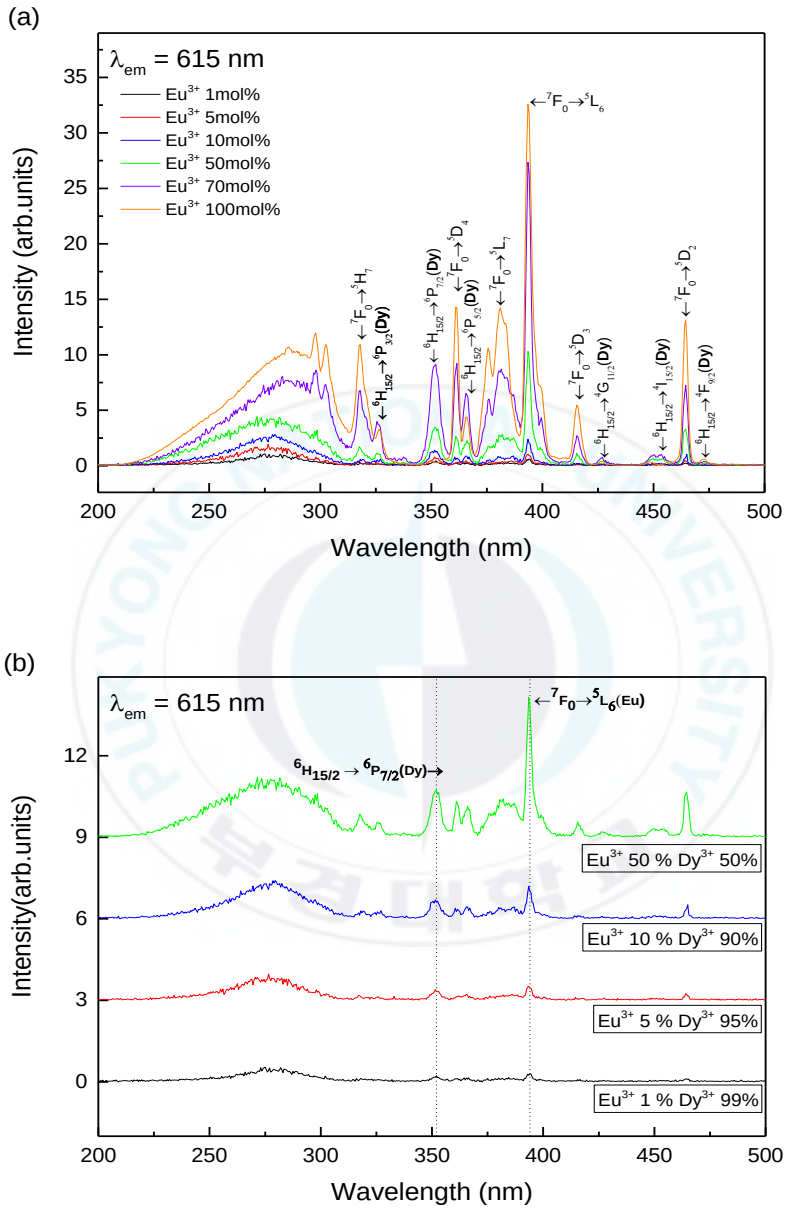


그림 9. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 여기스펙트럼.
 (a) Eu^{3+} 전 농도 스펙트럼, (b) Eu^{3+} 농도별 스펙트럼을 비교.

표 2. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 여기 전이 (Eu^{3+})

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_7$	318	31446
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	361	27700
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$	382	26178
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	393	25445
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$	415	24154
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	464	21551

표 3. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 여기 전이 (Dy^{3+})

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$	326	30674
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$	352	28409
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$	366	27322
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$	427	23419
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	453	22075
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	473	21141

그림 10, 그림 11, 그리고 그림 12는 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼이다. 그림 10은 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 에 해당하는 393 nm로 여기 하였고 그림 11은 $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 전하 전달 밴드에 대응하는 280 nm로 여기 하여 500 ~ 750 nm 범위에서 측정하였다. 스펙트럼은 393 nm 여기와 232 nm 여기에 의한 모양이 잘 일치함을 알 수 있다. 유도 전기 쌍극자 전이에 해당하는 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 의한 615 nm 근처에서 가장 강한 피크를 보이며 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이는 591 nm, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 전이는 654 nm, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 전이는 702 nm 근처에서 방출 피크로 나타났다. 그림 12는 $\text{Dy}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 전하 전달 밴드에 대응하는 266 nm 로 여기하여 450 ~ 750 nm 범위에서 측정하였다. 스펙트럼에서 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 전이에 의한 575 nm 근처에서 가장 강한 피크를 보이며 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 전이는 486 nm, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ 전이는 665 nm 근처의 방출 피크에서 나타났다. 표 4와 표 5에서 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 이온과 Dy^{3+} 이온의 방출 전이를 나타내었다. 측정 된 결과는 그림 13과 그림 14에서 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} , Dy^{3+} 에너지 준위로 나타내었다.

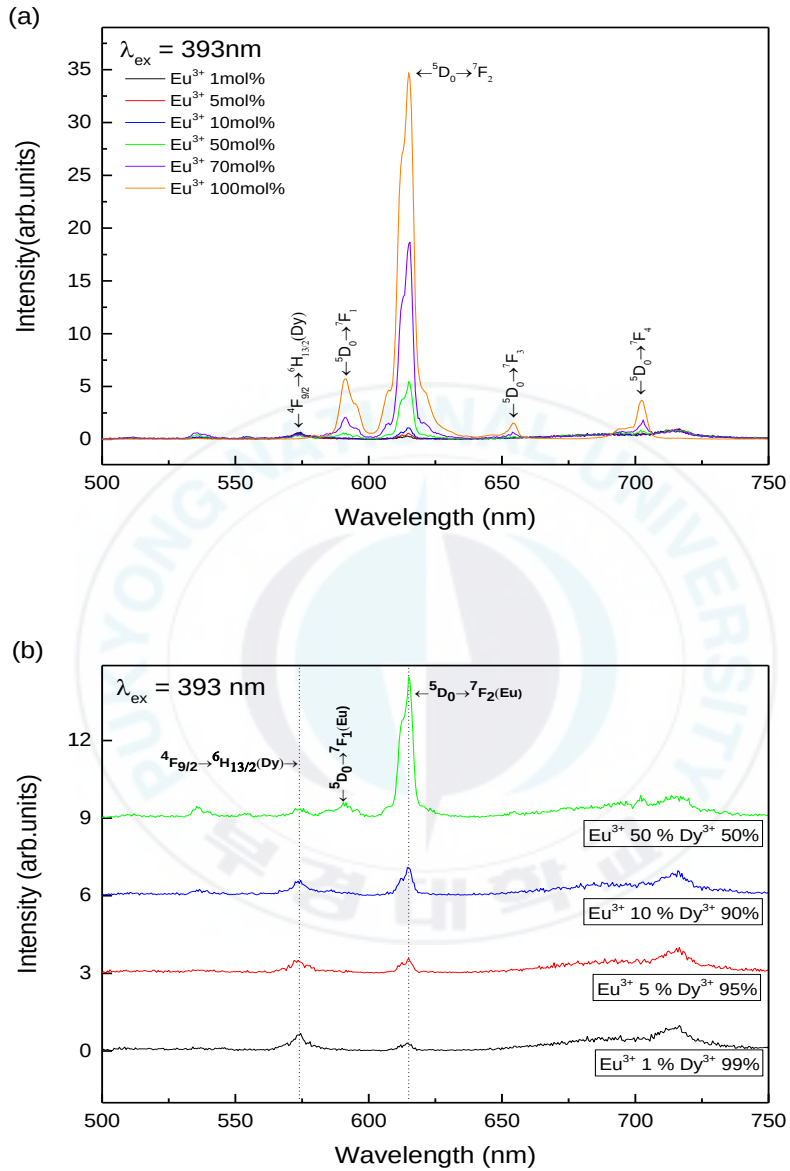


그림 10. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼. $\lambda_{\text{ex}} = 393\text{ nm}$ 에서 여기하여 측정.

(a) Eu^{3+} 전 농도 스펙트럼, (b) Eu^{3+} 농도별 스펙트럼을 비교.

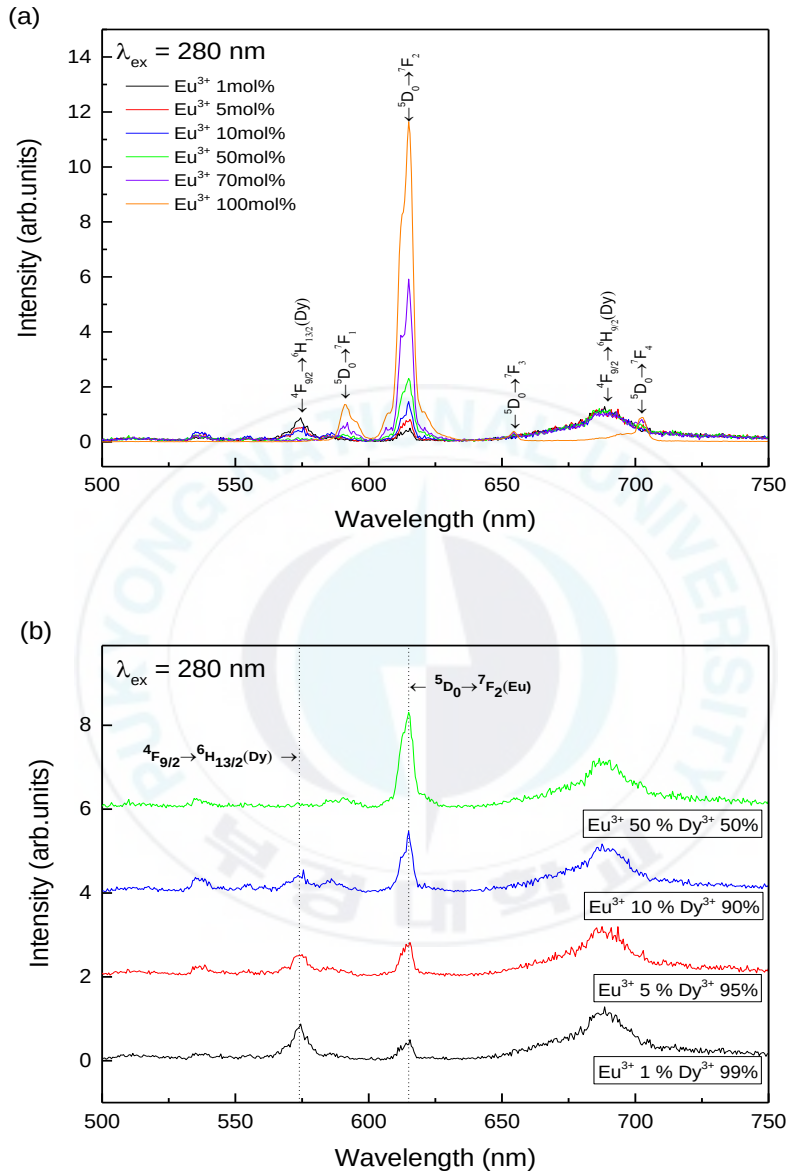


그림 11. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼. $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ 에서 여기하여 측정.

(a) Eu^{3+} 전 농도 스펙트럼, (b) Eu^{3+} 농도별 스펙트럼을 비교.

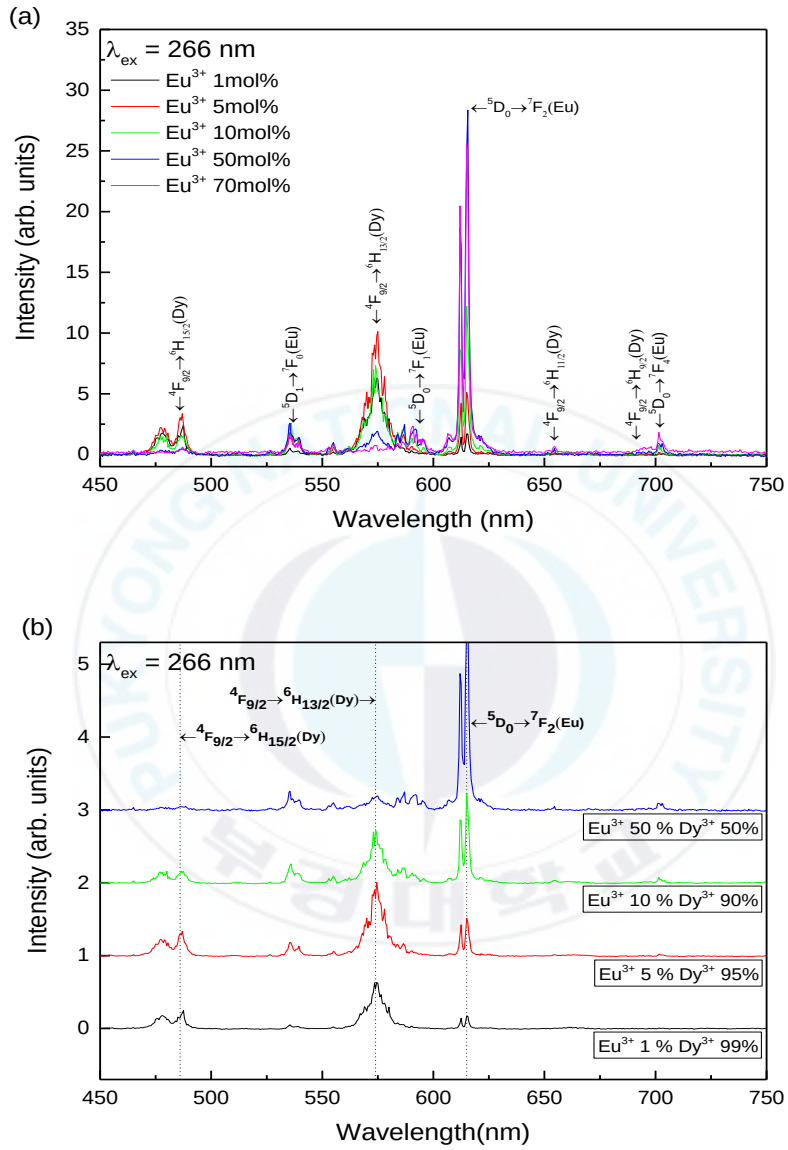


그림 12. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼. $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ 에서 여기하여 측정.

(a) Eu^{3+} 전 농도 스펙트럼, (b) Eu^{3+} 농도별 스펙트럼을 비교.

표 4. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 방출 전이 (Eu^{3+})

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	591	16920
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	615	16260
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	654	15290
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	702	14245

표 5. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 방출 전이 (Dy^{3+})

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	486	20576
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$	575	17391
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$	665	15037
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$	690	14492

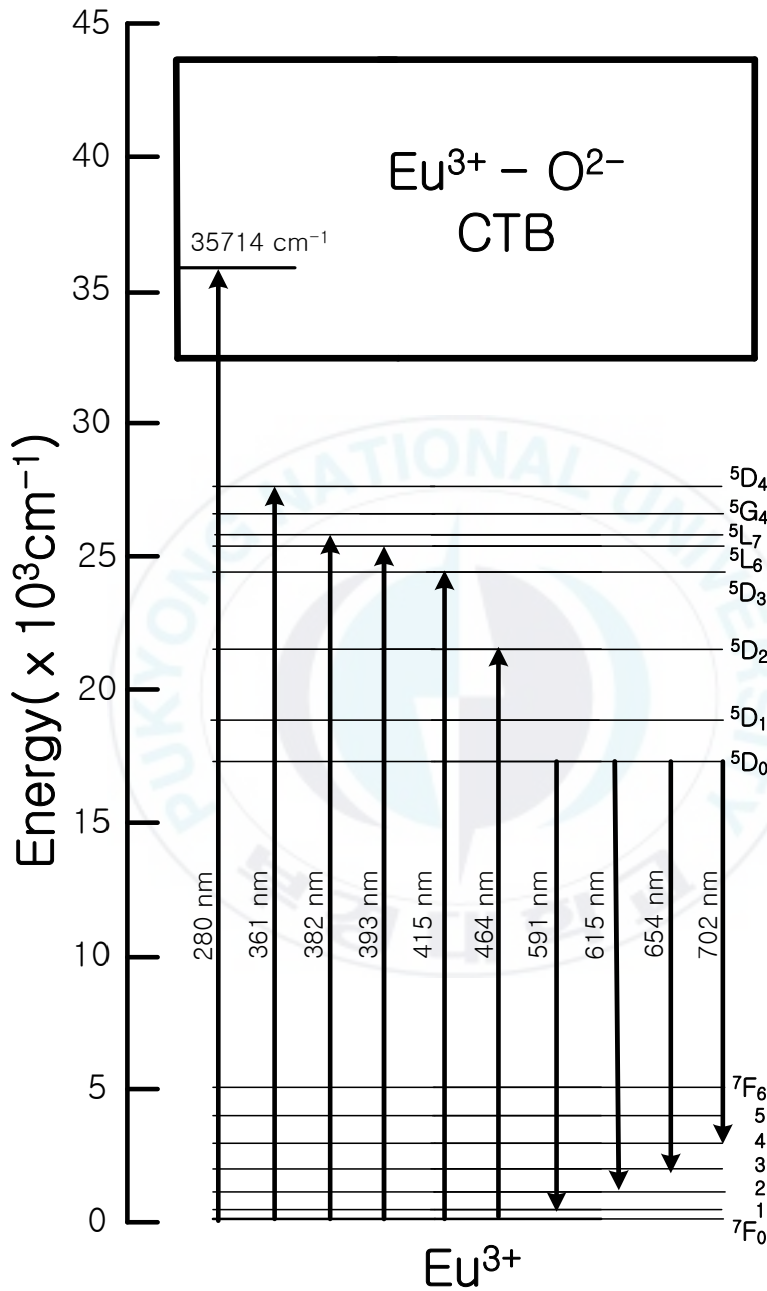


그림 13. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 에너지 준위.

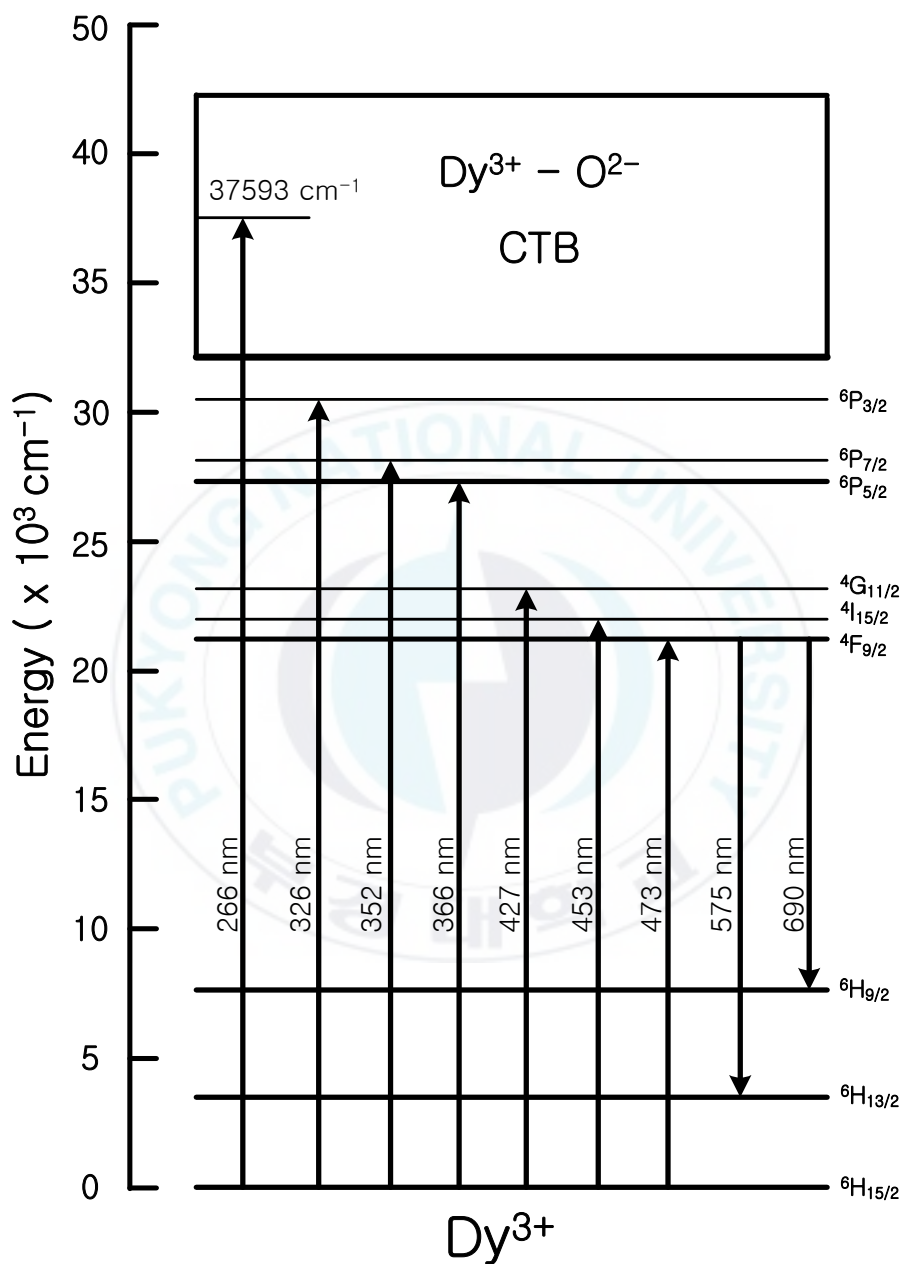


그림 14. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Dy^{3+} 에너지 준위.

그림 15는 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 형광세기를 나타낸 그래프이다. Eu^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따른 Eu^{3+} 이온의 여기전이 피크에 해당하는 393 nm, 방출전이 피크에 해당하는 615 nm의 형광강도를 측정하였다. 393 nm, 615 nm 두 피크 모두 Eu^{3+} 이온의 증가에 따라 일정하게 증가하는 것이 관찰되었다.

그림 16은 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Dy^{3+} 형광세기를 나타낸 그래프이다. Eu^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따른 Dy^{3+} 이온의 여기전이 피크에 해당하는 352 nm, 방출전이 피크에 해당하는 575 nm의 형광강도를 측정하였다. 575 nm 피크에서 Eu^{3+} 이온의 농도가 증가하면 Dy^{3+} 이온의 농도가 감소하기 때문에 Dy^{3+} 의 형광강도가 일정하게 감소하는 것이 관찰되었다. 하지만 352 nm의 여기전이 피크에서는 특이한 반응이 관찰되었다. Eu^{3+} 이온의 증가에 따라 Dy^{3+} 이온의 농도가 감소하기 때문에 Dy^{3+} 의 형광강도가 감소해야 할 것이라고 생각되었으나 오히려 형광강도가 증가하는 것이 관찰되었다. 이는 Dy^{3+} 와 Eu^{3+} 의 에너지전달에 의한 것으로 사료되며 후에 심화 연구가 필요할 것으로 생각된다.

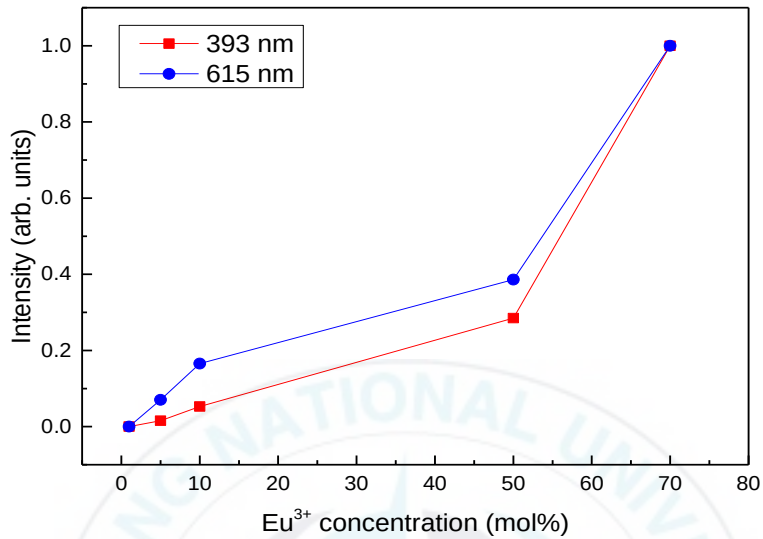


그림 15. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 파장의 형광세기.

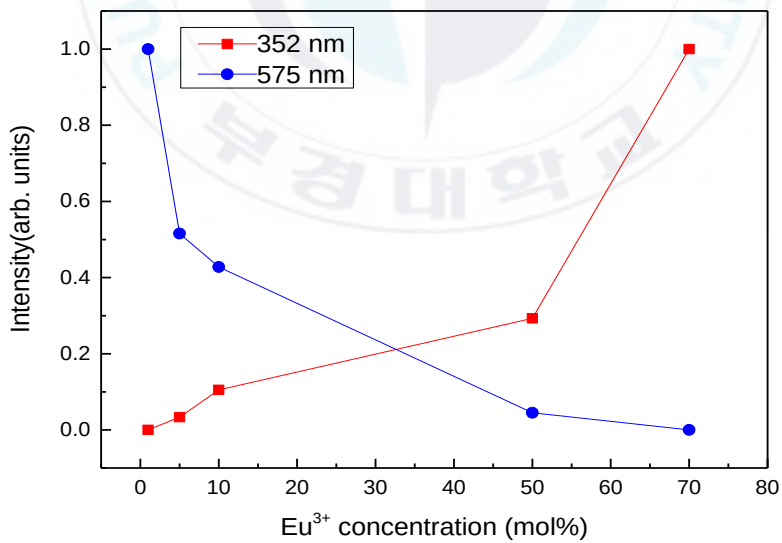
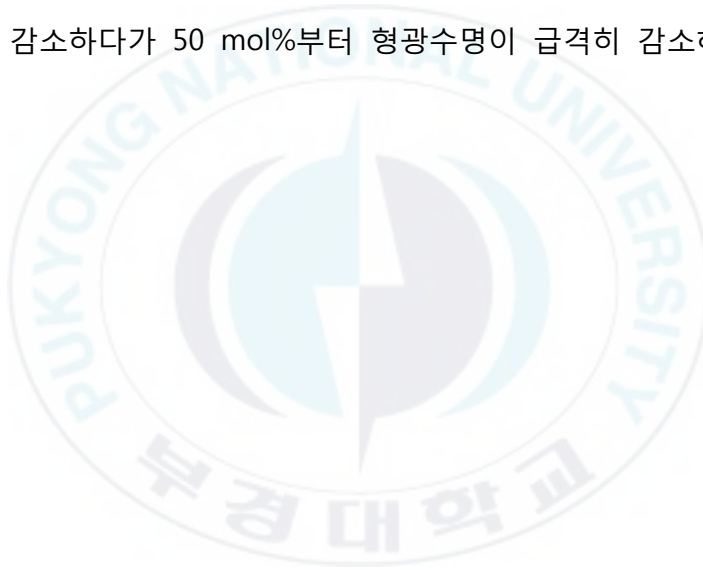


그림 16. $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Dy^{3+} 파장의 형광세기.

4.4 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 수명시간

그림 17은 266 nm 로 여기한 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 575 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 전이)의 형광 감쇄곡선이다. 표 6은 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간을 측정하여 나타냈다. Eu^{3+} 농도가 증가할수록 575 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 전이)의 형광 수명은 감소하다가 50 mol%부터 형광수명이 급격히 감소하는 것으로 나타났다.



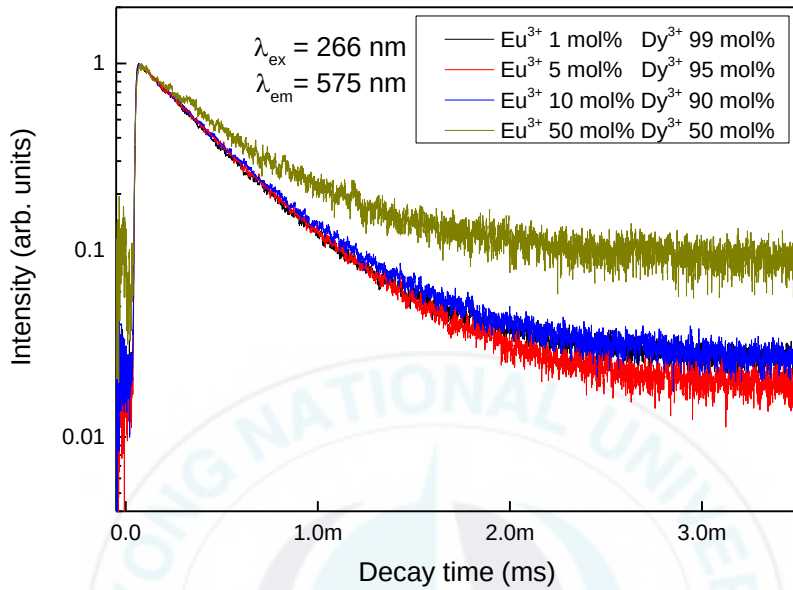


그림 17. 266 nm 여기에 의한 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 농도에 따른 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 전이의 형광 감쇄곡선.

표 6. 266 nm 여기에 의한 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 농도에 따른 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 전이의 형광 수명시간

($\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{mon}} = 575 \text{ nm}$)

Eu농도 (mol%)	Dy농도 (mol%)	τ (ms)
1	99	0.50
5	95	0.49
10	90	0.48
50	50	0.04

그림 18은 266 nm로 여기한 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 농도 변화에 따른 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이)의 형광 감쇄곡선이다. 표 7은 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간을 측정하여 나타냈다. Eu^{3+} 농도가 증가할수록 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이)의 형광 수명은 증가하다가 100 mol%에서 형광수명이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 Eu^{3+} 농도의 증가에 따른 농도소광 현상인 것으로 알 수 있다.



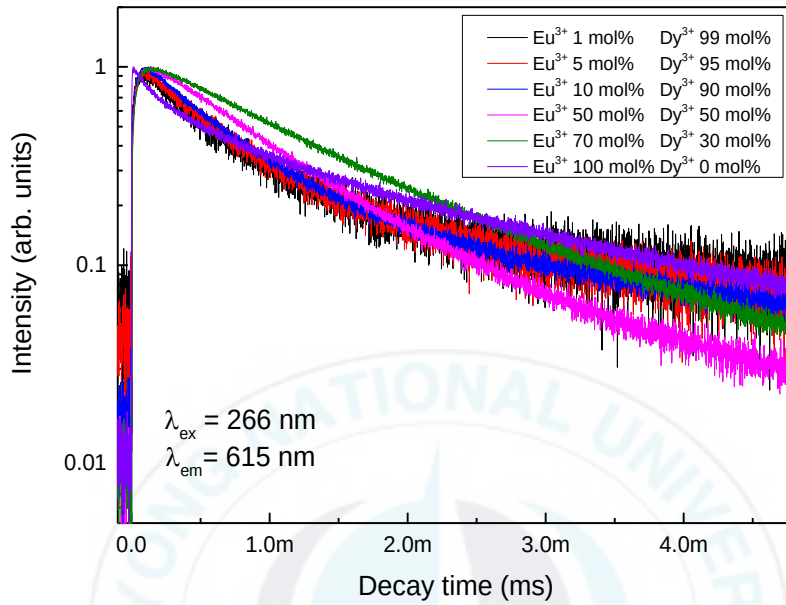


그림 18. 266 nm 여기에 의한 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 농도에 따른 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이의 형광 감쇄곡선.

표 7. 266 nm 여기에 의한 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 Eu^{3+} 및 Dy^{3+} 농도에 따른 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이의 형광 수명시간

($\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{mon}} = 615 \text{ nm}$)

Eu농도 (mol%)	Dy농도 (mol%)	τ (ms)
1	99	0.14
5	95	0.23
10	90	1.38
50	50	1.41
70	30	2.28
100	0	0.25

5. 결론

본 연구에서는 고상법을 이용해 Eu^{3+} 이온을 $\text{Na}_2\text{Dy}_4(\text{WO}_4)_7$ 호스트에 활성제로 첨가하여 형광체를 합성하였다. 이때 Eu^{3+} 이온의 농도는 1, 5, 10, 50, 70, 100 mol% 이었다. 열중량분석과 시차열분석으로 합성조건을 조사하였으며 XRD 분석으로 형광체의 결정성을 확인하고 농도에 변화에 따른 XRD 패턴 측정에서 Eu^{3+} 의 농도가 100 mol%까지 결정상이 잘 유지되었다. 방출파장 615 nm를 관찰하여 $\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체의 여기 스펙트럼을 측정하였다. 225 ~ 310 nm 영역에서 Eu^{3+} 와 Dy^{3+} 주변을 둘러싸고 있는 O^{2-} 이온 사이의 전하 전달에 의한 밴드가 관찰되었다. Eu^{3+} 이온의 전이에 해당하는 피크 중 393 nm의 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이에서 가장 강한 피크가 관찰되었고 297, 318, 361, 381, 393, 415, 464 nm에서 각각 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{F}_2$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_7$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 전이 피크가 관찰되었다. Dy^{3+} 이온의 전이에 해당하는 피크 중 352 nm의 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ 전이에서 가장 강한 피크가 관찰되었고 326, 366, 427, 453, 473 nm에서 각각 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2}$, $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}$, $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$, $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ 전이 피크가 관찰되었다. Eu^{3+} 에 의한 방출 스펙트럼은 280, 393 nm를 각각 여기 하여 Eu^{3+} 이온의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 전이 피크가 나타나는 것을 확인하였고 615 nm의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이

에서 가장 강한 피크를 보였다. Dy^{3+} 에 의한 방출 스펙트럼은 266 nm로 여기하여 Dy^{3+} 이온의 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ 전이피크가 나타나는 것을 확인하였고 575 nm의 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 전이에서 가장 강한 피크를 보였다.

$\text{Na}_2\text{Dy}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{WO}_4)_7$ 형광체에 Eu^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 Eu^{3+} 파장에서는 형광세기 역시 같은 비율로 증가하지만 Dy^{3+} 파장의 형광세기는 Eu^{3+} 의 농도가 늘어감에 따라 형광세기가 감소해야 할 것으로 예상되나 실험결과에서는 여기파장의 Eu^{3+} 농도가 증가하고 Dy^{3+} 의 농도가 줄어듬에도 불구하고 형광세기가 증가한다. 이는 Dy^{3+} 이온과 Eu^{3+} 이온과의 특이한 에너지전달 반응이 있는 것으로 생각 되어진다.

참고문헌

- [1] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent materials* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994).
- [2] Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. Lenggoro, and K. Okuyama, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 379 (1999).
- [3] F. Shi, J. Meng, Y. Ren, and Q. Su, *J. Mater. Chem.* **7**, 773 (1997).
- [4] M. A. Arillo, J. Gomez, M. L. Lopez, C. Pico, and M. L. Veiga, *J. Mater. Chem.* **7**, 801 (1997).
- [5] R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, and A. Nurmikio, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 416 (1994).
- [6] 구재흥, 희토류 이온이 도핑된 $K_2Ba(WO_4)_2$ 형광체의 합성 및 분광학 특성, 부경대학교 대학원 (2012).
- [7] E. Kaldis, P. Streit, S. Vaccani, and P. Wachter, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 231 (1974).
- [8] K. H. Jang, E. S. Kim, L. Shi, J. H. Jeong, and, H. J. Seo, *Chem. Phys. Lett.* **479**, 65 (2009).
- [9] J. H. Barkyoumb, V. K. Mathur, A. C. Lewandowski, A. Tookey, P. D. Townsend, and I. Giblin, *J. Lumin.* **72**, 629 (1997).
- [10] W. Lu, H. Zhou, G. Chen, J. Li, Z. Zhu, Z. You, and C. Tu, *J. Phys. Chem.* **113**, 3844 (2009).
- [11] P. Babu, K. H. Jang, C. S. Rao, L. Shi, C. K. Jayasankar, V. Lavín, and H. J. Seo, *Opt. Express* **19**, 1836 (2011).
- [12] P. Babu, R. Vijaya, K. H. Jang, H. J. Seo, V. Lavin, and C. K. Jayasankar,

- Pramana - J. Phys. **75**, 1005 (2010).
- [13] B. V. Ratnam, M. Jayasimhadri, K. Jang, H. S. Lee, S. S. Yi, and J. H. Jeong, J. Amer. Ceram. Soc. **93**, 3857 (2010).
- [14] M. J. Treadaway and R. C. Powell, J. Chem. Phys. **61**, 4003 (1974).
- [15] Y. Huang, K. Jang, W. Zhao, K. H. Jang, H. S. Lee, and H. J. Seo, J. Alloys Compd. **465**, 474 (2008).
- [16] L. H. Cheng, X. P. Li, J. S. Sun, H. Y. Zhong, Y. Tian, J. Wan, W. L. Lu, Y. F. Zheng, T. T. Yu, L. B. Huang, H. Q. Yu, and B. J. Chen, Phys. B **405**, 4457 (2010).
- [17] K. H. Jang, W. K. Sung, E. S. Kim, L. Shi, J. H. Jeong, and H. J. Seo, J. Lumin. **129**, 1853 (2009).
- [18] K. H. Hsu and K. S. Chen, Ceram. Int. **25**, 339 (1999).
- [19] S. Shionoya and W. M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Chap. 3.2, (Boca Raton FL, 1998).
- [20] B. R. Judd, Phys. Rev. **127**, 750 (1962).
- [21] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37**, 511 (1962).
- [22] 박철우, 텅스텐산 란타넘 형광체의 합성 및 분광학 특성, 부경대학교 대학원 (2012).
- [23] M. J. J. Lammers and G. Blasse, J. Electrochem. Soc. **134**, 2068 (1987).
- [24] M. S. Scholl and J. R. Trimmier, J. Electrochem. Soc. **133**, 643(1986).
- [25] 김은식, $K_2LnZr(PO_4)_3$ ($Ln=Y, Gd$ and Eu) 형광체의 분광학 특성, 부경대학교 대학원 (2012).
- [26] 진성진, $LiGd_9(SiO_4)_6:Eu^{3+}$ 형광체의 형광특성 및 에너지 전달, 부경대학교 대학원 (2012).

- [27] 황광오, 탄소열환원법에 의한 $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 합성과 분광학 특성 연구, 부경대학교 대학원 (2013).
- [28] 장경혁, Eu^{3+} 이온이 첨가된 K_2YF_5 단결정의 사이트 선택 레이저 분광학 연구, 부경대학교 대학원 (2008).



감사의 글

지금까지 저를 오늘에 이르기까지 많은 가르침과 도움을 주신 분들께 감사의 마음을 전하고자 합니다. 먼저 대학원 과정을 이끌어 주시고 본 논문이 완성되기까지 아낌없는 지도와 배려로 이끌어주신 서효진 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 논문 심사와 지도를 맡아 학문적인 도움을 주신 박철우, 장경혁 박사님께 감사 드립니다. 본인들의 업무가 바쁜 와중에도 실험과 이론 등 전반에 걸쳐 도움을 준 Peiqing Cai, Lin Qin에게도 감사의 마음을 전합니다.

직장과 학업을 병행하는 어려움을 알고 시간적인 배려와 지원을 해주신 동남권원자력의학원의 유대현 실장님, 정도영 선생님 그리고 방사선종양학과 직원들에게 감사를 드립니다. 같은 대학원 동기로서 서로 공부하며 의지와 도움이 된 배상일, 지영식, 최경욱 선생님과 박사과정의 윤창용, 강연희, 조익조, 노일훈, 김일수, 김성환, 이준영 선생님 그리고 석사과정의 모든 학우들에게도 감사의 마음을 전합니다.

직장과 학교에서 많은 시간을 보내면서 부모님께 많이 소홀해서 미안한 마음이 있습니다. 하지만 항상 저를 믿어주고 격려해 주신 어머니, 누나, 형, 형수에게도 감사드립니다. 아들이 대학원 과정을 잘 마칠 수 있도록 격려해주셨던 이제는 하늘에 계신 아버지께 진심으로 감사드리고 사랑을 전합니다.

아름다운 여름날

2016년 8월

오 창 우