



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](#)

공학석사학위논문

살균용 UV-C발광 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$
박막형광체의 Up-conversion 특성



2017년 2월

부경대학교 대학원

융합디스플레이공학과

박재형

공학 석사 학위 논문

Characteristics of UV-C Up-conversion

$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ Thin film phosphor for Germicidal

지도교수 김 종 수

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.

2017년 2월

부경대학교 대학원

융합디스플레이공학과

박재형

박재형의 공학석사 학위논문을 인준함.

2017년 2월



위 원 장 공학박사 조 병 권 (인)

위 원 이학박사 김 용 현 (인)

위 원 이학박사 김 종 수 (인)

<제 목 차 례>

국문 요약	i
ABSTRACT	iii
제 I 장 서 론	1
제 II 장 문헌연구	5
제 1절 Sol-gel 정의	5
1.1 Sol-gel 반응	5
제 2절 Spin-coating	8
2.1 Spin-coating 공정	8
제 3절 형광체(Phosphor)	10
3.1 형광체의 정의	10
3.2 형광체의 구성요소 - 모체(Host lattice)	11
3.3 형광체의 구성요소 - 활성화제(Activator)	12
3.4 형광체의 구성요소 - 증감제(Sensitizer)	12
3.5 상방전환(Up-conversion, UC)	14
3.6 에너지 전달(Energy transfer, ET)	16
3.7 온도 소광현상(Thermal Quenching, TQ)	18
제 4절 Activator의 에너지 준위	20
4.1 란탄족원소의 에너지 준위	20
4.2 Pr ³⁺ 이온의 특성 및 에너지 준위	23

제 III장 실험	25
제 1절 Sol-gel 용액 제조 및 Spin-coating	25
1.1 Sol-gel 용액의 제조	25
1.2 Spin-coating 공정 및 열처리 조건	27
1.3 Tube-type 형광체 Coating공정 및 열처리 조건	29
제 2절 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 특성평가	31
2.1 XRD(X-ray diffraction)측정	32
2.2 PL(Photo luminescence)측정	33
2.3 미세조류 살균(Sterilization)측정	34
제 IV장 결과 및 고찰	35
제 1절 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 구조적 특성	35
1.1 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 표면형상분석	35
1.1.1 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 표면	35
1.1.2 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 표면 미세분석	37
1.2 Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 표면	41
1.3 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ Cross-section 분석	43
1.4 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 XRD 분석	45
제 2절 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 광학적 특성	48
2.1 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 Down-conversion PL / PLE 분석	48
2.2 Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 Up-conversion PL / PLE 분석	52

제 3절 Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 살균처리 특성.....	56
3.1 Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 살균특성.....	56
제 V 장 결 론.....	61
제 VI 장 참고 문헌.....	63
감사의 글.....	68

<표 차례>

[표. 1] The Rare-earth elements 및 Ion의 Electron configuration..	22
[표. 2] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 형광체의 표면 Optical microscope image.....	38
[표. 3] Tube-type $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 emissive layer Optical microscope image.....	42
[표. 4] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 구조적 특성.....	45

<그림 차례>

[그림. 1] Wavelength Spectrum	3
[그림. 2] GAC(Germicidal Action Curve)	4
[그림. 3] Sol-gel Process	7
[그림. 4] Spin-coating Process	9
[그림. 5] 형광체의 발광원리	13
[그림. 6] Up-conversion 현상의 모식도.[Ralph Schenker et al]	15
[그림. 7] 에너지 전달(Energy Transfer)	17
[그림. 8] Configurational Coordinate Diagram(CCD)	19
[그림. 9] The calculated $Y_2O_3-SiO_2$ system	21
[그림. 10] Energy diagram of Pr^{3+} ion	24
[그림. 11] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ Sol 용액 제작 공정 모식도	26
[그림. 12] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체 세부 제작 공정 모식도	28
[그림. 13] Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체 제작공정 모식도	30
[그림. 14] 기판(SiO_2) 표면상태의 실제사진	36
[그림. 15] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 형광체의 표면 SEM image (x 100)	39
[그림. 16] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 형광체의 표면 SEM enlargement image	40
[그림. 17] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 Cross-section SEM image (x 30,000)	44

[그림. 18] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 X선 회절 패턴	46
[그림. 19] $Y_2Si_2O_7$ 구조 모식도	47
[그림. 20] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 Acetic Acid의 농도별 Down-conversion PL 스펙트럼	49
[그림. 21] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 분말 & 박막형광체의 Down-conversion PL 스펙트럼	50
[그림. 22] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 Down-conversion PLE 스펙트럼	51
[그림. 23] Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 Up-conversion PL 스펙트럼	53
[그림. 24] Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 온도별 Up-conversion PL 휘도 적분 그래프	54
[그림. 25] Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 Up-conversion PLE 스펙트럼	55
[그림. 26] 저온배양장치의 구조 및 샘플의 위치	57
[그림. 27] Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 미세조류 Germicidal 스펙트럼	58
[그림. 28] Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 미세조류 측정사진(UV-C 살균 전)	59
[그림. 29] Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 미세조류 측정사진(UV-C 살균 24 시간 경과)	60

국문 요약

살균용 UV-C 발광 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 Up-conversion 특성

박재형

부 경 대 학 교 대 학 원 융합디스플레이공학과

요 약

본 연구에서는 석영(Quartz, SiO_2)기판위에 Y-Si-Pr를 화학 양론적 용액을 제작 후, Spin-Coating법을 이용하고 1300 °C의 공기 분위기에서 하소하였다. 제작된 필름은 UV-C발광 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체이며 Triclinic구조를 보였다. 이는 220 nm의 고 에너지 여기에 의해 267 nm에서 주 피크를 보유하고 있으며, Pr^{3+} 이온의 f-d 전이에 의한 Down-conversion특성의 발광스펙트럼을 보였다. 형광체 층의 일부 표면 균열은 용액의 산 농도를 제어함으로써 최소화되었고, 최적화 된 필름은 균열 없는 표면형태 및 약 600nm의 두께를 나타내었다. 형광체 막은 청색 영역에서 낮은 에너지의 빛에 의해 267 nm의 주 피크를 갖는 강한 UV-C 방출을 나타내었으며, 이것은 살균 작용 곡선 효율의 약 95 %이상이 일치하였다. 미세 조류의 살균은 온도 20 °C, 염도 30 psu 및 여기광 464 nm의 Blue LED하에서 진행하였다. UV-C발광은 Up-conversion의해 입증 되었으며, 살균의

시간 경과에 따라 미세조류의 개체군은 선형적으로 감소되었다.



핵심 되는 말 : $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$, 박막형광체, 상방전환, UV-C, 살균

Characteristics of UV-C Up-conversion
 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ Thin film phosphor for Germicidal

Jae Hyoung Park

Department of Display Science and Engineering,
The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

The film was spin-coated on the quartz substrate with Y-Si-Pr stoichiometric-contained solution, and then annealed at high temperature around 1300 °C in a air atmosphere. The obtained film showed the triclinic structure of $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ phosphor. It showed the broad Pr^{3+} -based f-d transitional down-conversion spectrum with a main peaks at 267 nm by a high-energy excitation of 220 nm. Some surface cracks was minimized by controlling acid concentration of the solution, and the optimized film showed the crack-free surface morphology

and the thickness of about 600 nm. The phosphor film showed strong UV-C emission with a main peak of 267 nm by a lower-energy light in the blue region, which is coincident with the germicidal action curve. Finally, the sterilization of microalgae was demonstrated by the UV-C Up-conversion phosphor under an excitation of 464 nm blue LEDs, and thus their population are linearly decreased with time elapse.



keyword : $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$, Thin film, UV-C, Up-conversion,
Germicidal,

제 I 장 서 론

과장대역에 따라 발광하는 빛을 나타낸 스펙트럼은 [그림 .1]에 나타난다. 자외선(Ultraviolet, UV)은 가시광선 영역의 에너지보다 높고, 1895년에 독일 물리학자 빌헬름 뢰트겐(Wilhelm Conrad Rontgen)이 발견한 X-ray보다 낮은 에너지(400 nm-100 nm)사이 존재한다 [1].

자외선에는 과장의 에너지에 따라 다음과 같이 세분화 될 수 있다. UV-C(280 nm-200 nm), UV-B(315 nm-280 nm), UV-A(400 nm-315 nm)로 구분된다. 태양광에서 발광하는 자외선은 대부분 지구의 대기권에 존재하는 산소, 질소 등에서 반사, 산란, 흡수가 일어나고 UV-A와 UV-B의 일부분만이 지구의 지표면에 도달한다.

UV-A(400 nm-320 nm)는 지구의 대기권에서 흡수가 일어나지 않고, 지구의 표면까지 도달하는 자외선 영역의 대부분을 차지하고 있는 과장으로써, 자외선 중 가장 긴 과장으로 투과성이 우수하여 혈관, 림프관, 신경을 포함하는 진피 층까지 투과를 하며, 그 속에 존재하는 모세혈관 확장과 DNA 파괴, 단백질 변성으로 인해 피부노화현상이 촉진된다[2, 3].

UV-B(315 nm-280 nm)는 상대적으로 투과도가 떨어져 진피 층에 도달하지 못하고 표피층까지만 도달한다. 하지만 세포를 파괴하는 능력이 우수하고, 피부에 자극이 강해 화상(Sunburn)을 입을 수 있으며, 세포가 노출되면 유전자가 파괴되어 검버섯 및 피부암을 유발할 확률이 있고, 주근깨 및 기미를 악화시키지만, 투과력이 낮기 때문에 유리창은 통과하지 못한다[4].

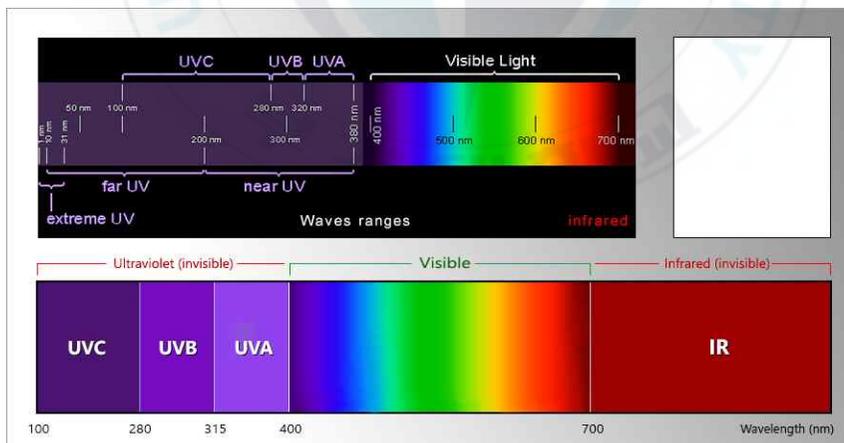
UV-C(280 nm-200 nm)는 자외선 영역 중 가장 짧은 파장으로 높은 에너지를 가지고 있고, 사람의 세포 분자가 가지는 운동 에너지보다 더 큰 에너지를 가지고 있어서 피부암을 유발시키지만, 대기권에서 대부분 흡수 및 산란이 되어 지표면까지 도달하지 못한다.

최근 급격하게 발달하고 있는 산업으로 인하여 오염의 정도가 빠르게 진행되고 있다. 그 중에서 수자원 문제가 대두되면서, 이에 대응하기 위하여 DNA와 바이러스 등을 파괴하는 UV-C영역을 이용하여, 미생물이 포함된 물을 살균하여 식수로 만들 수 있고, 메르스, 에볼라와 같은 질병을 치료·예방에 쓸 수 있다[5]. 2010년부터 현재까지 국내·외 UV시장에서 점진적인 상승세를 보이고 있으며, 각광받는 분야로 주목받고 있으며, 2020년부터 수은램프의 사용이 금지 정책을 추진하여 UV LED로 대체수요가 크게 증가할 것으로 분석되기 때문에, 적용 가능성을 고려하면 상업화에 더욱 알맞은 친환경적인 소자인 것으로 사료된다.

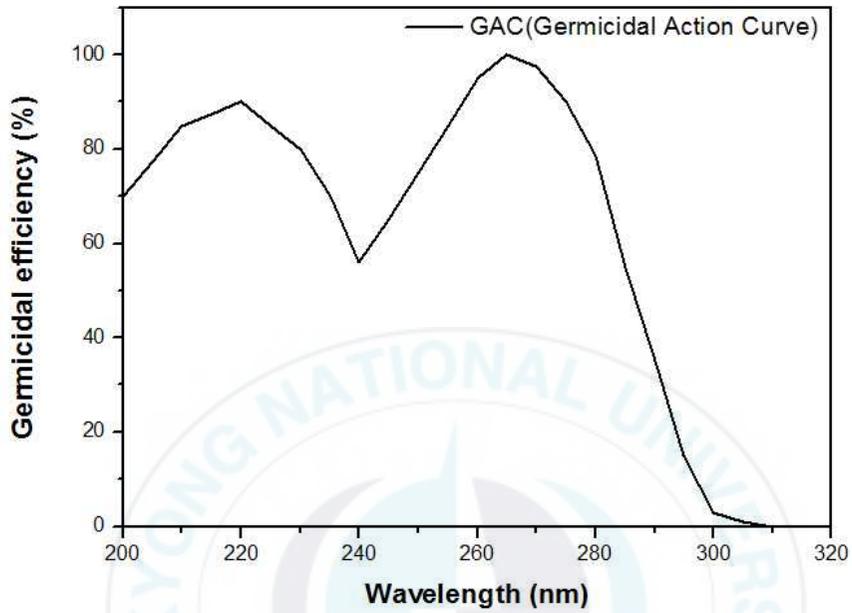
수중에 존재하는 미생물을 살균하는 대표적인 방법에는 염소를 이용한 방법, 오존을 이용한 방법 마지막으로 UV를 이용한 방법으로 분류를 할 수 있다. 염소를 이용한 방법은 타 살균방법에 비해 상대적으로 저렴하고, 효과적인 살균제라는 장점을 가지고 있으며, 살균성이 있는 염소 잔류물이 유지가 된다는 장점이 있지만, 긴 시간이 필요하고, 트리할로메탄과 기타 부산물이 생성이 되며, 다양한 유기물질이 산화작용이 일어나 살균제의 소비가 많아지고, 살균 처리된 유출수의 잔류 독성은 탈 염소화를 통해 제거하여야 하며, 휘발성 유기물질들의 방출이 일어난다는 단점이 존재한다. 오존을 이용한 살균방법은 포자, 바이러스, 포낭의 비활성화에 대해 염소보다 효과적, 비교적 짧은 시간으로 살균이 가능하고, 공간을 작게 차지하는 장점이 존재하지만, 살균의 정도를 확인할 수 없고, 잔류효과, Off-gas의 처리가 필요하며, 높은 부식성과 독성을 가지고 있으며, 운전과 유지에 신경을 많이 써야하며, 고순도 산소를 발생시키는 설비가 있는 곳에서만 사용이 가

능하다는 단점이 존재한다. UV를 이용한 살균방법은 유기물의 농도가 높은 곳, 필요에 따른 조사량, 높은 에너지 소비량, 빛에 의한 활성화 가능성 존재, 전류효과가 없다는 단점이 존재한다. [그림. 2]는 살균효율의 정도를 나타내는 GAC(Germicidal Action Curve)살균효율곡선이다. 스펙트럼과 같이 최대살균효율은 UV-C영역의 270 nm에 존재한다[6, 7]. 미세조류의 살균효율을 높이기 위해서 살균곡선에 일치하는 형광체가 필요하다.

본 연구에서는, 타 방법과 달리 잔류독성이 없고, 부산물도 생성되지 않으며, 화학적 처리보다 높은 안정성을 보이고, 단시간의 살균, 유지관리, 적용이 용이하다는 장점을 가지고 있는 UV-C를 이용한 살균효율곡선에 일치하고[8], 호스트로는 높은 양자효율과 더불어 열적, 화학적으로 안정성을 보유하고 있는 Yttrium pyrosilicate $Y_2Si_2O_7$ (YPS)[9, 10, 11, 12]와 Pr^{3+} 이온이 활성제로 첨가된 UV-C 형광필름에 관하여 연구해보았다.



[그림. 1] Wavelength Spectrum



[그림. 2] GAC(Germicidal Action Curve) [6]

제 II 장 문헌연구

제 1절 Sol-gel 정의

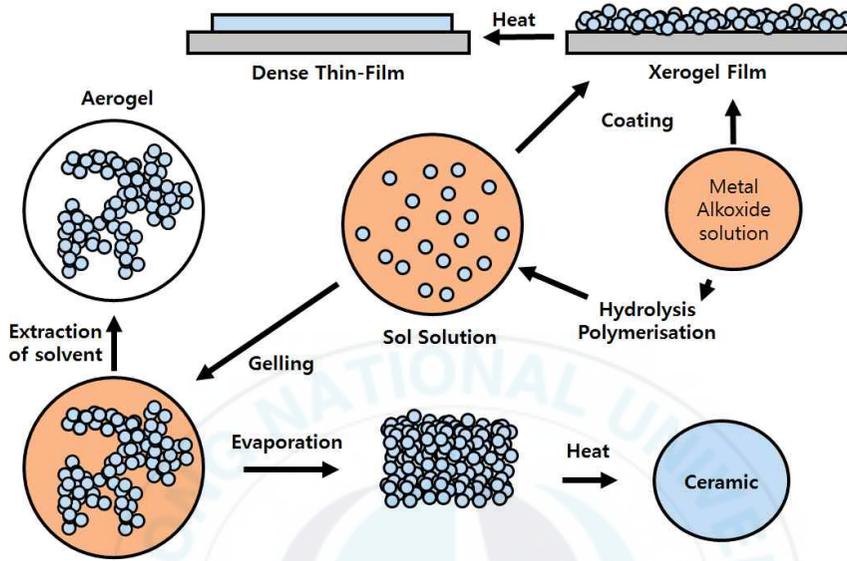
1.1 Sol-gel 반응

졸-겔(Sol-Gel)공정은 일반적으로 금속 알콕사이드(Metal Alcoxide), 유기금속 화합물(Organo-metalic compound) 또는 그 혼합물을 사용하여 가수분해 또는 탈수축합반응에 의해서 결합작용으로 겔(Gel)화하는 공정을 이용한 기술이다[13]. 이러한 반응에서 알콕사이드와 물의 비율, 용매의 종류, 용액의 pH 및 양 등 여러 가지 요소가 반응속도, 최종구조물의 구조변화가 일어나며, 실험 및 실험자에 따라 각기 다른 결과물을 낼 만큼 민감한 반응이다. 또한 박막형성에 중요한 건조속도는 박막의 질을 결정하는 중요한 요소 중 하나로 알맞은 온도와 열처리 시 승온속도, 냉각속도 조절이 꼭 필요하다. 위와 같은 특징을 가진 졸-겔(Sol-Gel)공정은 수용액 상에서의 방법과 알코올 상에서의 방법으로 나눌 수 있다. 일반적으로 사용하는 전구체는 높은 용해도를 보유하고 있고 응용이 쉬운 알코올 용액 상에서의 졸-겔(Sol-Gel)공정이고, 주로 반응물로는 수산기(Hydroxyl group)로 치환될 수 있는 리간드를 보유하고 있는 금속 알콕사이드(Metal Alcoxide) 단일 전구체를 사용한다. 이 전구체는 $M(OR)_x$ 의 형태로

형성되는데, 금속은 M, 알킬기는 R, 금속의 원자가는 x이다. 가수분해는 물과 같은 극성용매에 잘 녹는 용매인 알코올과 같은 에 용해되어진 금속 알콕사이드는 산 또는 염기성의 촉매제와 물을 첨가해 진행한다. 다음의 식은 알코올 용액 상에서 금속 알콕사이드 반응을 3가지 반응으로 설명할 수 있다.

1. $M-OR + HOH \Rightarrow M-OH + ROH$
(가수분해, Hydrolysis)
2. $M-OH + M-OR \Rightarrow M-O-M + ROH$
(알콜 축합, Alcohol condensation)
3. $M-OH + M-OH \Rightarrow M-O-M + HOH$
(물 축합, Water condensation)

이 반응 중에서 금속-산소의 결합을 형성해 중합화(Polymerization)하는데 있어서는 가수분해(Hydrolysis)반응, 응축(Condensation)반응이 중요하다. 이런 반응을 거쳐 만들어진 Sol입자는 3차원 무기질 망상 구조(Network Structure)를 형성하고 Gel로 변하게 되는데, 가수분해(Hydrolysis)반응을 촉진 시켜주기 위해 산 또는 염기성의 촉매제를 사용한다. 결과적으로 Gel의 형성에 영향을 주는 것은 촉매제를 산과 염기성의 사용에 따라 각각 반응이 달라진다. 이 방법을 거치고 난 후 용액 속에 존재하는 입자들이 성장해 Sol상을 형성하고, 3차원 구조가 형성되면서 Gel상으로 전이가 되는데, 이 시기의 입자 성장의 형태에 따라 특성이 결정된다. [그림. 3]에서는 입자, 섬유, 박막 복합물, 나노입자 등 매우 다양한 상태의 물질들을 제작 할 수 있는 것을 보여준다. 따라서 졸-겔(Sol-Gel)공정의 핵심부분은 입자의 성장을 조절하는 것이다. 이렇게 형성되어진 다른 형태의 입자들은 금속-산소(M-O)간의 결합을 이루어지며, 용액의 전반에 걸쳐 3차원의 격자구조를 만들고, 점성이 상승하여 결국 알코올-겔(Alcohol-Gel)은 유동성을 상실한다[14].



[그림. 3] Sol-gel Process

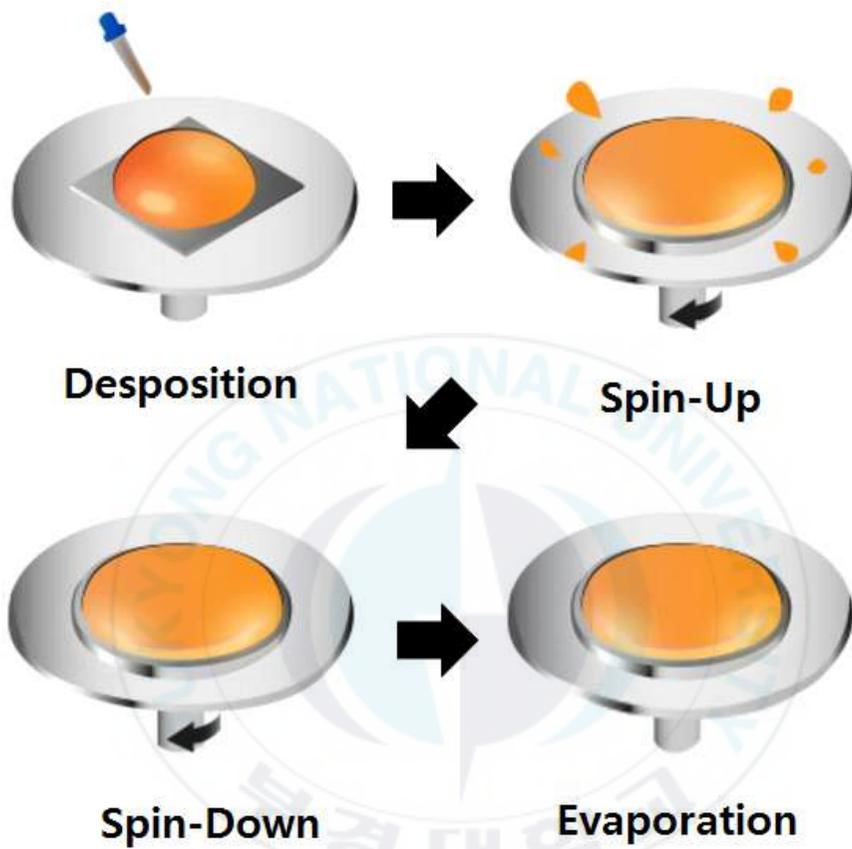
제 2절 Spin-coating

2.1 Spin-coating 공정

Spin-Coating공정은 기판위에 용액을 도포시킨 후 일정한 속도로 회전을 시키며, 그에 해당하는 원심력을 이용해 매우 얇은 액상으로 이루어진 필름(Film)을 제조하는 것이다. 이러한 공정을 이용하게 되면 통상적으로 0.2 μm -10 μm 의 두께를 가지는 필름(Film)을 얻을 수 있다. 이러한 얇은 필름을 얻기 위해서는 용액을 고분자(Polymer)나 콜로이드(Colloid)가 25 wt%이상이 녹아있어야 한다.

Spin-Coating공정은 총 4가지 단계를 거쳐 완성된다. 첫 번째, Deposition단계로써 도포시킬 기판의 상단부에 용액을 도포한다. 두 번째, Spin-Up단계로써 용액이 도포된 기판을 일정한 속도로 회전을 시키는데 통상적으로 1,000 rpm/s-10,000 rpm/s의 속도로 회전시킨다. 세 번째, Spin-Off단계로써 기판상단부에 덮고 있는 용액이 기판 주변으로 흩어지며 용액의 두께가 얇아지게 되면 유동성에 대한 저항이 올라가며 흐름이 느려진다. 네 번째, Evaporation단계로써 용액 속에 존재하는 유기물들이 증발하며 Film의 두께가 안정화된다.

총 4가지로 구성된 Spin-Coating공정은 수 분 미만으로 진행할 수 있다. [그림. 4]는 Spin-Coating의 과정을 보여준다. 상기에 명시된 공정은 다음과 같은 물리적인 변수인 회전속도, 회전시간, 용액의 밀도, 용액의 점성으로 4가지가 존재하며 원하는 Film에 따라 원하는 조성, 두께를 손쉽게 조절이 가능하다는 장점을 가지고 있다[15].



[그림. 4] Spin-Coating Process

제 3절 형광체(Phosphor)

3.1 형광체의 정의

형광체(Phosphor)란 빛(X-ray, Ultraviolet, Visible light, Infrared ray), 전계, 열 등과 같은 매우 다양한 형태의 에너지를 흡수하며, 흡수가 일어난 에너지 중에서, 자외선(Ultraviolet), 가시광선(Visible light) 또는 적외선(Infrared ray) 중 물질이 보유하고 있는 고유한 에너지준위(Energy level)에 의해 에너지를 방출하여 발광하는 무기물로 이루어진 물질을 뜻한다. 이러한 형광체의 발광은 낮은 에너지 상태에 존재하는 전자를 높은 에너지 상태로 여기(Excitation) 시키기 위한 에너지원에 따라 생물 발광(Bioluminescence, BL), 음극선 발광(Cathodoluminescence, CL), 화학 발광(Chemiluminescence, CL), 전계 발광(Electroluminescence, EL), 광 발광(Photoluminescence, PL), 열 발광(Thermoluminescence, TL) 등으로 분류된다. 형광체는 3가지로 구성되는데, 주체가 되는 모체(Host Lattice), 발광 중심이 되는 활성제(Activator or Luminescent center), 화학반응을 촉진시키는 증감제(Sensitizer)로 이루어져있다[16, 17]. 이러한 형광체의 구성을 [그림. 5]에서 보여주고 있다.

3.2 형광체의 구성요소 - 모체(Host Lattice)

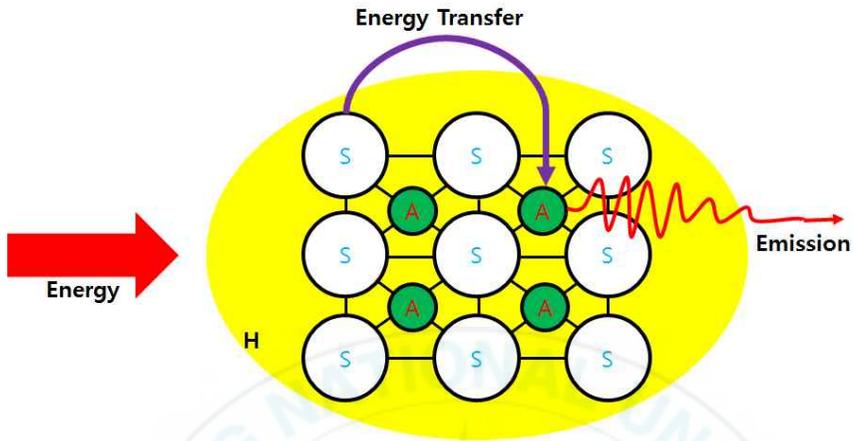
모체의 역할은 활성제 이온을 받아들이는 공간을 만들고, 증감제나 활성제와 상호적인 작용을 통해 형광체의 효율, 색도, 휘도를 결정하는 역할을 한다. 그리고 밴드 갭(Band gap)은 가시광선에 비슷한 에너지 갭(Energy gap)을 필요로 하고, 전자선(Electron beam)조사 혹은 도포하는 과정에서도 화학적 변화가 일어나지 않는 안정한 물질이어야 하고, 아주 곱고 촘촘하게 결정구조가 결합되어 있어야 한다. 결정 속에 고주파수로 진동을 하는 화학적 결합이 존재하면, 발광해야 하는 에너지가 진동에너지로 전환되면서 에너지 손실이 일어나기 때문에 C-H, O-H와 같은 구조의 화학적 결합이 없어야 한다. 모체를 선택하기 위한 조건으로는 모체의 양이온 자리에 활성제의 양이온이 치환을 하여 발광을 하므로 크기나 원자가 상태가 비슷해야 한다. 그 이유는 크기의 차이가 많이 날 경우 입자(Grain)내부에서 용질이 결정화(Eduction)되거나, 계면(Interface)에 존재하게 되며, 에너지 공진(Energy resonance)현상에 의하여 발광특성이 현저히 떨어지기 때문이다. 게다가, 활성제 전자의 배치가 모체 양이온과 치환될 때 다를 경우, 이온을 증감제로 첨가를 해 주어야 전하보상을 할 수 있다. 모체가 복합상 이거나 이차상이 쉽게 만들어지는 물질은 광학적 특성을 제어하는 것이 힘들기 때문에 일반적으로 단일상(Single phase)을 형성하여야 한다[16, 17]. 활성제는 빛을 발광하는 이온으로 스펙트럼에서 발광을 결정하는 역할을 한다. 활성제의 바닥상태(Ground state)의 전자가 외부의 에너지를 받아 여기상태(Excitation state)로 에너지가 흡수한 후 방출을 하는데, 이때의 에너지 형태가 두 가지로 나뉘는데 전자기파 형태인 방사 전이(Radiative transition)와 열 형태인 비방사전이(Non-radiative transition)로 나누어지게 된다.

3.3 형광체의 구성요소 - 활성화제(Activator)

활성제는 모체의 원자와 결정격자 내에서 치환이 가능해야 하므로 전하의 균형 또한 있어야 하며 치환이 잘 되어야 하므로 원자반경 또한 비슷한 크기를 가져야 반응이 잘 된다. 치환형 고용체를 형성하는 조건으로 Hume-Rothery Rules에 따라 활성화제의 이온반경이 모체의 이온반경보다 약 15 %를 초과할 수 없고, 전기음성도가 서로 비슷해야 하며, 전자가 또한 비슷해야 한다. 마지막으로 결정구조가 서로 같아야 하는 조건이 있다. 위의 법칙에 적합한 원소들은 보편적으로 희토류(Rare earth)원소들이 조건에 알맞으며, 이 원소들은 비어있는 4f 전자들의 내부 전이로 인하여 색순도(Color purity)가 우수한 발광특성을 보인다[16, 17].

3.4 형광체의 구성요소 - 증감제(Sensitizer)

증감제는 단독적으로 빛을 흡수 및 방출을 하지 않고, 활성화제의 발광효율을 증대시키는 역할을 하고 있다. 현재까지 증감제의 정확한 영향은 밝혀지지 않았지만 대부분 전하보상(Charge compensation)과 모체의 밴드갭(Band gap) 안에 트랩 준위(Trap level)를 생성시켜 전도도가 향상되고 결정성 또한 증가하며 활성화제의 도핑 효율 또한 향상된다. 그렇기는 하지만 모체 안에 증감제가 치환되지 않고, 금속(Metal)형태로 존재하여 자체적으로 상을 형성하면 Luminescence killer로 작용될 수 있으므로 첨가 되는 증감제의 양은 활성화제의 도핑 수준과 비슷하거나 그보다 작아야 한다[16, 17].

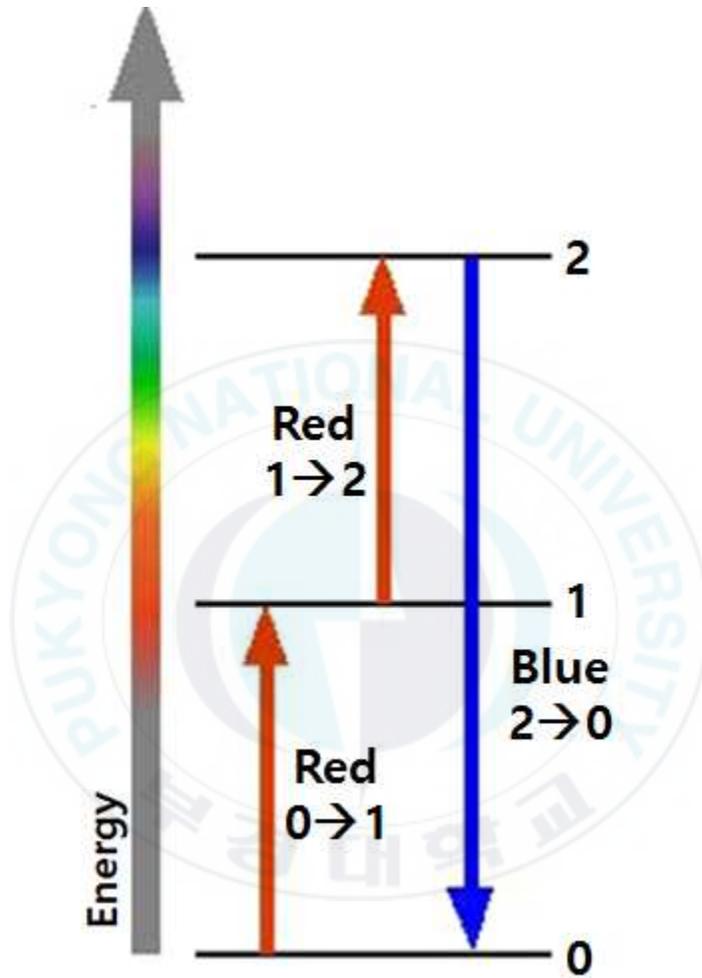


H : Host materials
 A : Activator
 S : Sensitizer

[그림. 5] 형광체의 발광원리

3.5 상방전환(Up-conversion, UC)

일반적인 형광체는 높은 에너지 파장대역의 빛을 흡수하며 이온이 여기상태로 올라가며, 여기 된 이온이 바닥상태의 에너지 대역으로 안정화가 이루어지는 과정을 통해 보다 낮은 파장영역대의 빛을 발광하게 된다. 이와 상반되게 상방전환 형광체는 [그림.6]과 같이 비교적 낮은 에너지 파장대역의 에너지를 여기 받아서 보다 높은 에너지 파장대역의 빛을 발광하게 된다. 요약하여, 바닥상태에 존재하는 이온이 외부로부터 가해지는 에너지를 흡수하고, 흡수 된 에너지가 준안정 상태로 전이가 이루어진다. 일반적인 형광체는 바닥상태의 에너지 대역으로 안정화가 이루어지며 발광을 하지만, 상방전환 형광체는 바닥상태로 안정화가 이루어지기 전 또 다른 빛 에너지를 흡수하며 보다 높은 에너지준위로 전이를 이룬다. 상방전환효과는 일반적으로 희토류금속인 란타늄 계열의 재료에서 볼 수 있고, 전이금속, 전이금속이 들어가 있는 화합물 또는 전이금속과 희토류가 첨가된 화합물에서 나타난다.

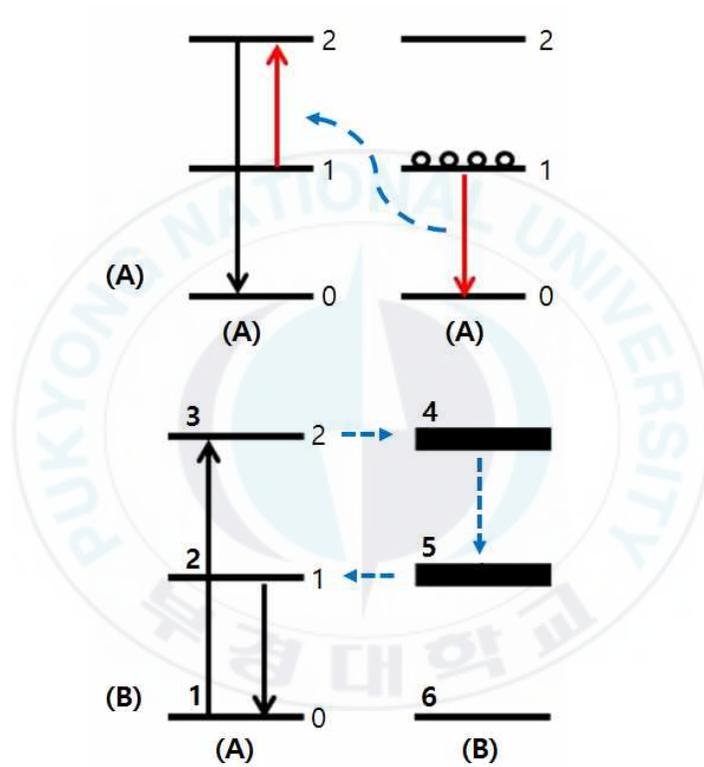


[그림. 6] Up-conversion 현상의 모식도 [Ralph Schenker et al]

3.6 에너지 전달(Energy transfer, ET)

외부로부터 에너지를 흡수 받아 여기준위(Excitation state)로 이동한 활성인 발광 중심이 기저준위(Ground state)로 안정화를 이룰 때, 다양한 경로를 통해 안정화가 이루어진다. 대표적으로 광자를 방출하는 전자기파의 형태인 방사 전이(Radiative transition)와 격자진동(Phonon)의 상호작용에 의한 열 형태로 방출하는 비방사전이(Non-radiative transition)가 있다. 활성제의 농도를 증가시키게 되면, 서로의 활성제들 사이 거리가 가까워지며 상호작용에 의해 에너지 전달이 생긴다. 모체(Host lattice)로부터 활성제(Activator)로의 비방사에너지 전달(Non-radiative energy transfer)이 나타날 때, 여기상태인 모체(Host lattice)가 소멸되는 또 다른 경로가 있다는 것을 의미하고, 활성제(Activator)가 존재하지 않을 때에 비해 여기준위(Excitation state)에 존재할 수 있는 모체(Host lattice)의 수명시간은 단축된다. 이러한 현상은 ET이 이루어질 때, 나타나는 가장 대표적인 현상이다. 고체(Solid) 안에서 모체와 활성제 사이에 ET이 형성되기 위해서는 모체가 전달할 수 있는 에너지 갭(Energy gap)과 활성제가 받을 수 있는 에너지 갭(Energy gap)이 동일해야 하는데, 이러한 에너지 공명(Energy resonance)조건은 모체의 PL스펙트럼과 활성제의 PLE스펙트럼이 중첩의 유무를 통해 알아낼 수 있다. ET이 이루어지기 위한 또 다른 조건은 이온의 상호작용이 존재해야 한다. 이 상호작용은 전기적, 자기적인 상호작용이거나 이온이 밀접한 거리에 존재하여 파동함수가 중첩이 될 때 교환상호작용일 수도 있다[18, 19]. [그림 .7]은 ET를 나타내는 그림을 나타내고 있다. (A)는 동일한 이온의 에너지 전달이고, (B)는 서로 다른 이온의 에너지 전달을 나타내었다. (A)에서 나타낸 0, 1, 2는 A이온의 에너지 레벨(Energy level)을 표시한 것으로 1준위 → 0준위로 전이하며 에너지를 주고, 1

준위 → 2준위로 전이되는 ET현상을 표현하였다[20]. (B)는 A이온의 3준위 → B이온의 4에 흡수 → 5준위로 이완 후 A이온의 2준위에 전이되는 현상을 표현한 것이다.



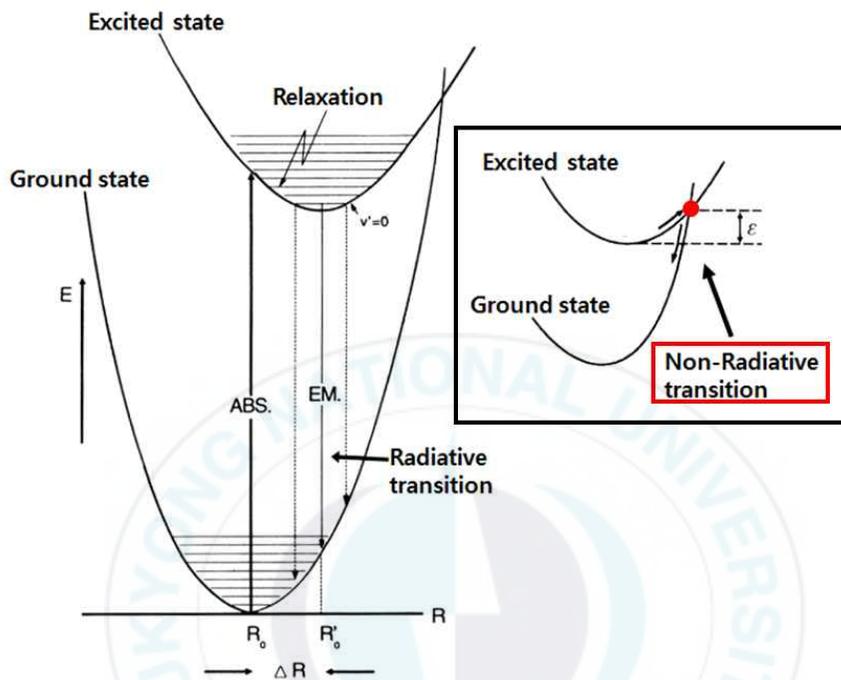
[그림. 7] 에너지 전달(Energy transfer);

(A) 동일한 이온의 에너지 전달, (B) 서로 다른 이온의 에너지 전달

3.7 온도 소광현상(Thermal Quenching, TQ)

발광을 하는 형광체의 온도가 상승함에 따라 형광체의 발광의 휘도가 낮아지며, 발광의 파장대역이 넓어지는 현상을 온도 소광현상이라고 한다. 형광체의 온도가 상승하면 상승할수록 열에너지를 취하는 전자들의 이동이 더욱 활발해지며 상온의 경우보다 여기 되는 전자의 수가 많아진다. 보편적으로 전자가 많이 여기 될수록 발광하며 천이되는 전자들도 많아지는 것이 당연하지만, 열에너지에 의한 전자들의 여기 및 방출은 특정 범위의 선택적인 여기 및 방출이 아닌 비 선택적이어서 보다 넓은 영역의 방출이 발생하게 된다. 결론적으로, 이러한 현상이 일어나면 발광하는 파장이 보다 넓어지는 결과를 가져온다.

이와 같이, 열에너지를 얻은 전자는 매우 안정한 준위에서 여기가 일어나고, 더불어 보다 높은 에너지 준위에서도 여기가 발생한다. 여기가 이루어진 후에도 가장 낮은 준위에서만 안정화가 이루어지는 것이 아닌 비교적 넓은 영역에서 안정화가 이루어진다. 일반적인 발광 Mechanism은 [그림. 8]에서와 같은 순서로 일어나며 온도가 형광체에 영향을 주는 것은 발광파장영역대가 넓어지는 것뿐만이 아닌, 온도가 상승함에 따라 열에너지를 얻은 전자들은 Energy Band의 접점인 [그림. 8]에 나타나 있는 부분에 도달하게 되는데, 접점에 도달한 전자들은 빛을 동반하지 않고 기저준위의 에너지대역으로 떨어지게 된다. 즉, 발광 효율을 떨어트리는 원인이 되는 것이다. 결론적으로, 형광체의 온도가 증가함에 따라서 발광 파장대역은 넓어짐과 동시에 휘도 또한 떨어지게 되는 현상을 볼 수 있다.



[그림. 8] Configurational Coordinate Diagram(CCD)

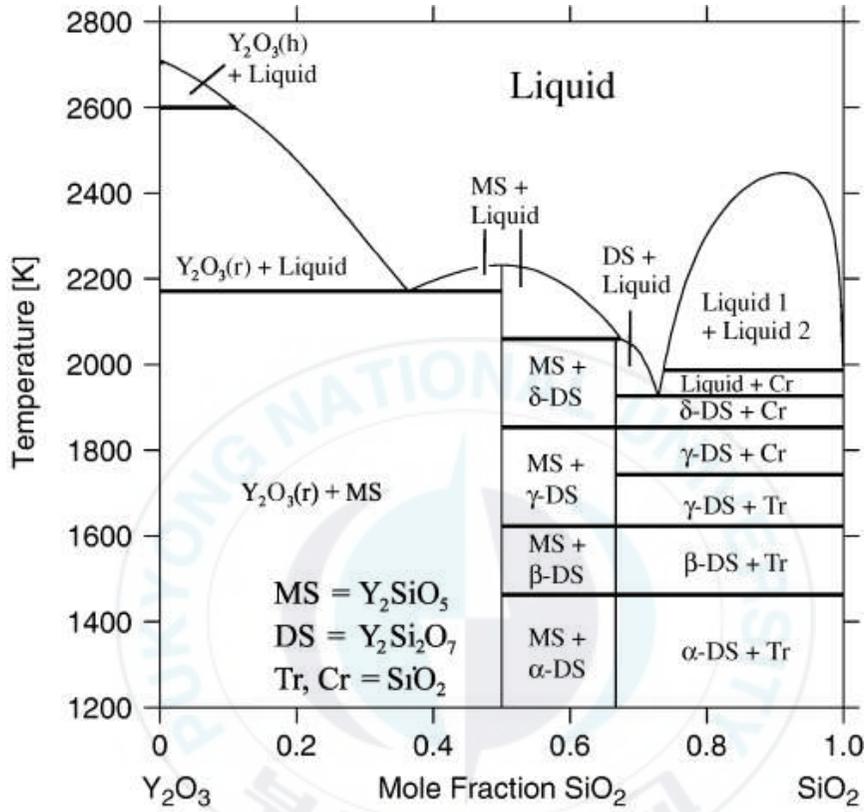
제 4절 Activator의 에너지 준위

4.1 란탄족원소의 에너지 준위

주기율표에 표기 돼 있는 원자들 중에서 원자번호 57번 란타넘(Lanthanum, La, 57)에서부터 루테튬(Lutetium, Lu, 71)까지 와 스칸듐(Scandium, Sc, 21) 그리고 이트륨(Yttrium, Y, 39)까지의 원소를 총칭하여 란탄족 원소 또는 희토류 원소라고 명명되었다. 상기 원소들의 3가 양이온의 전자배치는 [표. 1]에서 The rare-earth elements 및 ion의 electron configuration을 설명하고 있다.

보편적으로, Electric dipole에 의한 f-f Transition은 Selection rule에 의거하여 허용되지 못하지만 실험에 의해서 f-f Transition의 Absorption Spectrum은 관찰을 하였다. 상기와 같은 사실은 1960년대 중반에 Ofelt [21]와 Judd [22]가 표명했다. 란탄계의 희토류 원소들의 대부분은 주위의 전기장에 의한 영향으로 인하여 Degeneracy 되어진 4f의 Energy level이 Stark Splitting을 하게 된다[23].

란탄족의 이트륨(Yttrium, Y, 39)을 호스트로 가지고, 활성체로는 프라세오디뮴(Praseodymium, Pr, 59)를 사용하였으며 [그림. 9]의 Phase diagram을 참고하여 Yttrium pyrosilicate $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 를 제작하였다[24, 25, 26, 27].



[그림. 9] The calculated Y₂O₃-SiO₂ system[27]

Z	Element (Symbol)	Configuration	Ln ³⁺ Ion
57	Lanthanum (La)	[Xe] 5d6s ²	[Xe] (=[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶)
58	Cerium (Ce)	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f
59	Praseodymium (Pr)	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²
60	Neodymium (Nd)	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³
61	Promethium (Pm)	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴
62	Samarium (Sm)	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵
63	Europium (Eu)	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶
64	Gadolinium (Gd)	[Xe] 4f ⁷ 5d6s ²	[Xe] 4f ⁷
65	Terbium (Tb)	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸
66	Dysprosium (Dy)	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹
67	Holmium (Ho)	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰
68	Erbium (Er)	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹
69	Thulium (Tm)	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²
70	Ytterbium (Yb)	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³
71	Lutetium (Lu)	[Xe] 4f ¹⁴ 5d6s ²	[Xe] 4f ¹⁴

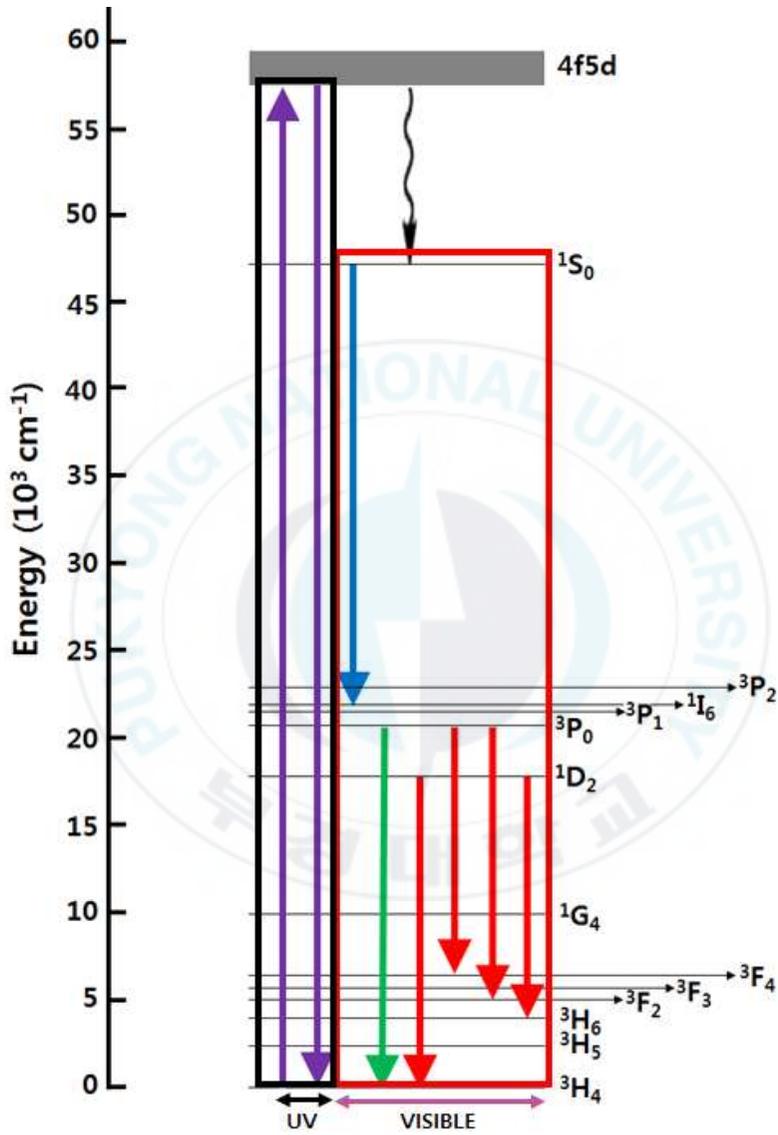
[표. 1] The Rare-earth elements 및 Ion의 Electron configuration

4.2 Pr³⁺ 이온의 특성 및 에너지 준위

란타넘족원소인 Pr³⁺ 이온은 [Xe] 4f²의 전자배열을 보유하고 있다. [그림. 10]은 Pr³⁺ 이온의 에너지 준위를 나타낸 그림이다[21]. 기저 준위는 4f²로 ¹S₀, ³P₂, ¹I₆, ³P₁, ³P₀, ¹D₂, ¹G₄, ³F₄, ³F₃, ³F₂, ³H₆, ³H₅, ³H₄ 총 13개의 준위로 이루어진다. 여기준위는 4f¹5d¹이고, 기저 준위는 에너지 준위(Energy level)에서 61170-78776 cm⁻¹에 걸쳐서 존재한다. Pr³⁺ 이온의 전이는 f-f전이에 의한 ³P₀→³H₄ (~515 nm), ³P₀→³F₂(~670 nm), ³P₀→³F₄ (~770 nm), ¹D₂→³H₆ (~630 nm), ¹S₀→¹I₆ (~410 nm)의 가시광선 발광 및 5d-4f 전이에 의한 자외선이 발광된다[17].

f-f전이는 스핀 선택 규칙(Spin selection rule)과 반전성 선택 규칙(Parity selection rule)을 모두 만족하지 못하지만, 결정 구조의 뒤틀림으로 반전 대칭(Inversion symmetry)이 없는 자리에서 선택 규칙의 완화가 일어나 전자가 전이하기 때문에 발광현상이 나타난다. 그리고 5d 오비탈이 이온의 표면에 위치하기 때문에 결정장(Crystal Field)의 영향을 받으므로, 모체의 결정구조에 따라 4f5d level의 최저 위치 변화가 크게 작용한다. 이로 인해 4f5d에서 흡수 밴드는 약 15000-20000 cm⁻¹의 간격으로 여러 개로 분리되어 존재하기도 하며, 폭이 넓은 스펙트럼을 보인다.

또한 4f-5d전이는 허용전이로써, 4f-4f전이보다 강하게 일어나며, Decay time도 짧다[28]. 반면에 4f 오비탈은 채워진 5s²와 5p⁶ 오비탈에 의해 차폐되어, Crystal Field의 영향을 적게 받아 4f-4f전리로 생기는 Energy level들의 위치 변화는 매우 작으며, 좁은 발광 Peak가 나타난다[29, 30].



[그림. 10] Energy diagram of Pr^{3+} ion[30]

제 III장 실험

제 1절 Sol-gel 용액 제조 및 Spin-coating

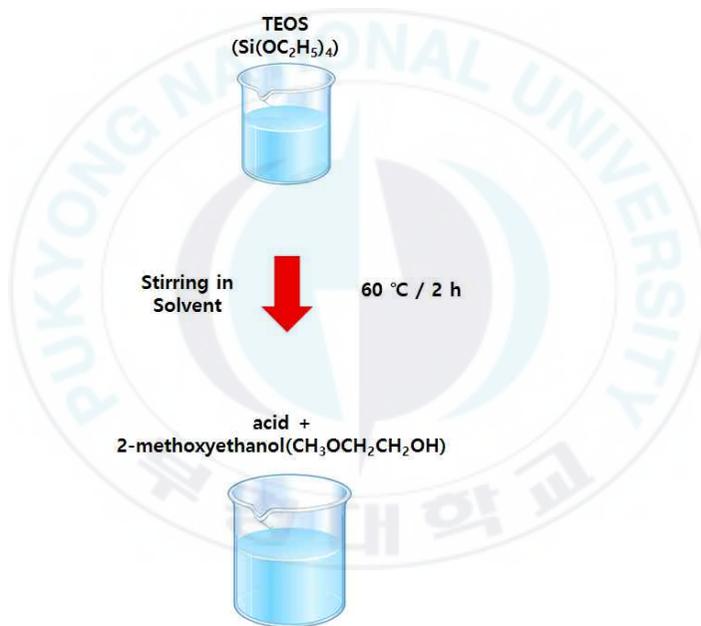
1.1 Sol-gel 용액의 제조

본 실험에서는 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 의 Sol-Gel 용액을 제조하기 위해서 Yttrium(III)nitrate hexahydrate($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Sigma Aldrich, High Purity), TEOS($Si(OC_2H_5)_4$, KOJUNDO KOREA, Ultra-High Purity) 그리고 Praseodymium(III)nitrate hexahydrate($Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Sigma Aldrich)를 용질로 사용하였고, 용매의 선정으로는 Coating의 정도를 Acetic Acid와 2-methoxyethanol($CH_3OCH_2CH_2OH$, Sigma Aldrich, Ultra-High Purity)을 사용하였다. 첨가제는 따로 사용하지 않았으며, $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 용액 속에 들어가는 용질의 비율은 1 : 1 = Y : Si 로 제조하였으며[31, 32], 전자저울(Denver Instrument Company, AA-200DS)을 사용하여 10^{-4} order까지 화학 당량비로 정확하게 칭량하였다. 칭량 후 용매에 해당하는 2-methoxyethanol을 첨가 후, 용질을 첨가하여 잘 섞이도록 마그네틱 바를 사용하여 60 °C의 대기 분위기에서 완전히 용해를 하여 Sol 용액을 [그림. 11]과 같이 제조하였다.

Yttrium(III) nitrate
hexahydrate
($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)



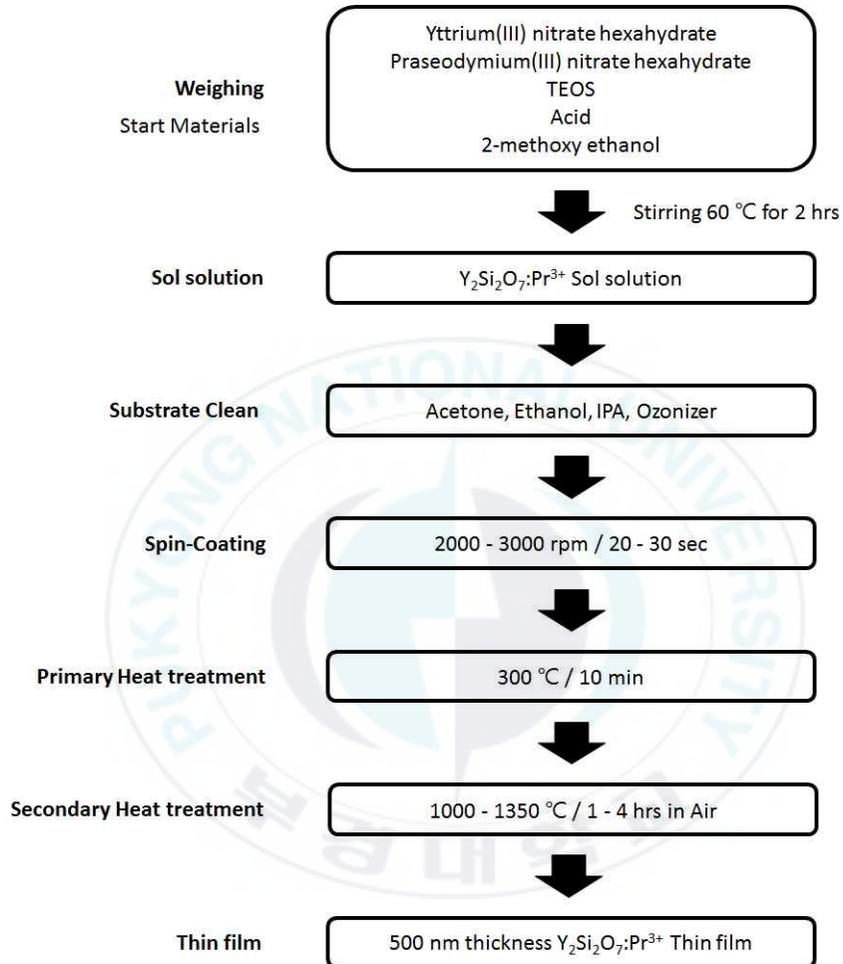
Praseodymium(III) nitrate hexahydrate
($Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)



[그림. 11] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ Sol 용액 제작 공정 모식도

1.2 Spin-Coating 공정 및 열처리 조건

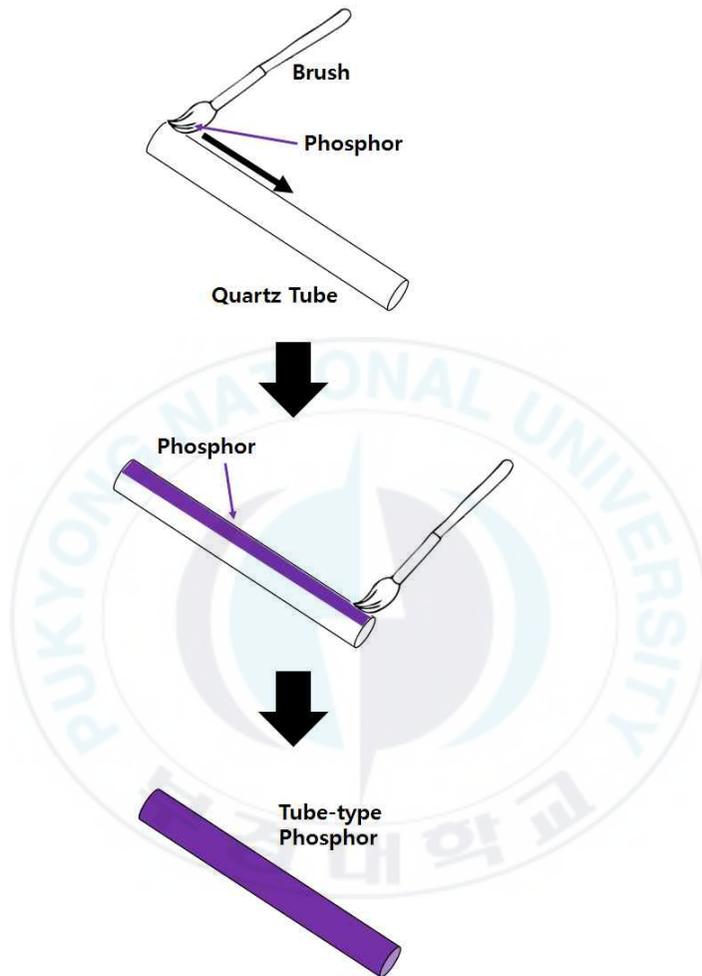
코팅에 사용될 기판으로는 SiO_2 기판을 선택하였다. 기판은 1 inch의 크기로 준비하였으며, 코팅해야 될 부분에 유기물 혹은 기타 불순물을 제거하기 위하여 초음파(Ultrasonic)세척기를 사용하여 기판을 세척하였다. 세척제로는 Acetone, Ethanol, Isopropyl alcohol을 순서대로 10분씩 세척을 한다. 세척된 기판을 Hexamethyldisilazane($(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$, Aldrich, 99.9 %)을 125 °C의 온도에서 증발(evaporation)시켜 표면개질을 시켰다. Spin-Coater에 자리한 후 적당량의 용액을 도포한 후, 2000 rpm-3000 rpm의 속도로 10 초-30 초 동안 Spin-Coating을 실시한다. 코팅 후 핫플레이트(Hot plate)를 이용하여 100 °C-300 °C의 온도에서 10 분간 건조를 실시하여 코팅된 용액 속에 존재하는 유기물을 제거하였다. 코팅의 공정을 5 회 반복 실시 한다. 코팅의 공정을 마친 SiO_2 를 알루미나 플레이트(Al_2O_3 -Plate)에 놓고 전기로(Electric furnace)에 넣은 뒤, 열처리를 실시하였다. 1000 °C-1300 °C에서 반응을 시켰으며, 열처리 시간은 1 hrs-4 hrs동안 열처리를 하였다. 이러한 Sol 용액의 제조부터 Thin film의 제작공정을 [그림. 12]에 공정 모식도를 통하여 설명하였다.



[그림. 12] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체 세부 제작공정 모식도

1.3 Tube-type 형광체 Coating 공정 및 열처리 조건

코팅에 사용될 기판으로는 튜브형태의 SiO_2 기판을 선택하였다. 코팅해야 될 내·외벽 부분에 유기물 혹은 기타 불순물 들을 제거하기 위하여 초음파(Ultrasonic)세척기를 사용하여 기판을 세척하였다. 세척제로는 Acetone, Ethanol, Isopropyl alcohol을 순서대로 10분씩 세척을 한다. 제작한 Sol 용액을 Brush에 충분히 스며들게 한 후, 일정한 힘과 속도로 내·외벽을 빠짐없이 Coating을 실시한다. 코팅 후 진공오븐(Vacuum oven)을 이용하여 100 °C-300 °C의 온도에서 10분간 건조를 실시하여 코팅된 용액 속에 존재하는 유기물과 vacancy를 진공오븐법(Vacuum oven method)으로 제거하였다. dense한 코팅을 위하여 코팅의 공정을 5 회 반복 실시 한다. 코팅의 공정을 마친 Tube-type의 SiO_2 를 전기로(Electric furnace)에 넣은 뒤, 열처리를 실시하였다. 열처리의 온도분위기는 Film-type 형광체와 동일한 조건의 온도인 1000 °C-1300 °C에서 반응을 시켰으며, 열처리 시간으로 1 hrs-4 hrs동안 열처리를 실시하였다. Tube-type 형광체의 제작공정을 [그림. 13]에 공정 모식도를 통하여 나타내었다.



[그림. 13] Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체 제작공정
모식도

제 2절 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 특성평가

본 연구에서는 살균효율곡선(Germicidal Action Curve)에 일치하는 UV-C발광 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체를 용액 공정인 Sol-Gel 공정을 통해서 Tube-type과 Thin film-type으로 제작 하였다.

제작된 박막형광체의 구조적 특성을 분석하기 위해 X선 회절 패턴을 진행하였고, 측정에는 X-ray Diffractometer (RIGAKU, Japan, D/MAX 2500)를 사용하였다. 구조적 특성을 확인한 후, 형광체의 두께 및 코팅상태를 SEM(Scanning electron microscope, HITACHI, Japan, S-2400)을 사용해 확인하였다.

정밀한 광학적 특성을 분석하기 위해 정밀한 광학적 특성의 측정을 위해 외부로부터 영향을 받지 못하도록 암실과 같은 분위기속에서 박막형광체를 측정하였다. 광학적 특성을 측정하기 위하여 Fluorescence Spectrophotometer (HITACHI, Japan, F-4500)를 사용해 발광 스펙트럼 PL(Photoluminescence)과 흡수 스펙트럼 PLE(Photoluminescence excitation)를 측정하였다. Pr^{3+} 이온의 고유특성인 Up-conversion을 464 nm의 파장에서 발광하는 Blue LED를 사용하여 입증하였고, 제작된 UV-C발광 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 살균특성을 확인하기 위해, 미세조류 배양과 살균을 동시에 할 수 있는 B. O. D Incubator(나우테크, Korea, Low-Temperature Incubator)를 사용하여 Tube-type 박막형광체의 살균특성을 분석하였다.

2.1 XRD(X-ray diffraction)측정

Sol-Gel법을 이용하여 Spin-Coating법으로 제작한 박막형광체의 결정성을 조사 및 분석하기 위해서 X-ray 회절(X-ray diffraction, XRD)을 측정해 보았으며, X-ray는 Cu(Copper, 구리)의 K α 선 파장으로써 1.54056 Å을 사용했다. 측정된 시료의 구조를 JCPDS Card#38-0223를 이용해 회절 패턴을 비교하고, 분석을 진행하였다.



2.2 PL(Photoluminescence)측정

루미네선스(Luminescence)란, 고분자, 분자, 원자 및 여러 상태의 물질 중 외부로부터 에너지를 받음으로써 물질이 보유하고 있는 에너지의 전이(Transition)에 의하여 흡수가 이루어진 에너지를 빛의 형태로 방사가 이루어지며 본래의 안정한 상태로 회귀하는 물리적인 현상을 뜻한다. 여러 가지 Luminescence들 중 PL(Photoluminescence)은 광자(Photon)를 여기 에너지원으로 이용한 발광이다.

균일하게 증착된 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막의 광학적 특성을 분석하기 위해 Fluorescence Spectrophotometer(HITACHI, Japan, F-4500)로 PL(Photoluminescence)과 PLE(Photoluminescence excitation)을 측정하였다. 여기광으로는 150 Watt Xe lamp를 사용했으며, Sample loom에 박막을 올린 뒤 excitation monochromator를 사용해 Xe lamp에서 원하는 특정영역의 파장의 에너지만 선택하여 박막에 여기시킨다. 박막이 에너지를 받으며 불안정한 상태로 바뀌고, 다시 안정한 상태로 회귀하며 방사하는 Luminescence를 emission monochromator를 통과하고, Photo detector를 통해 들어온 빛을 측정하였다. 사용한 grating의 Blaze Wavelength는 Excitation 300 nm/Emission 400 nm이고, 분광된 빛은 Detector는 200-730 nm and 0-order (200-900 nm with optional photomultiplier)의 파장 범위를 가지고, Ex: 1.0, 2.5, 5.0, 10.0nm, Em: 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0 nm의 Band pass를 보유하고 있는 R3788 Photomultiplier tube(Photo-multiplier tube)로 검출하였다.

2.3 미세조류 살균(Sterilization)측정

미세조류 살균 측정을 위하여 상기 제작된 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ Tube-type Phosphor를 사용하였고, 살균을 실시한 미세조류는 한국 해양과학기술원 해양시료도서관에서 형태 및 계통 분석을 통해 증명확성이 확보되어 보존 및 관리 되어온 Alexandrium Insuetum LIMS-PS-2305의 배양주를 배양 받아서 수행하였다.

배양 받아온 배양주를 분양시의 환경조건과 동일한 조건으로 BOD Incubator안에 20 °C, 30 psu에서 전배양을 하였다.

살균실험은 배양을 실시한 동일조건으로 B. O. D Incubator(나우테크, Korea, Low-Temperature Incubator)안에서 진행됐으며, 좌우측 벽면에 부착된 20 mA@3 V@60 mW의 출력과 460 nm-465 nm의 발광피크를 가지고 있는 Blue Chip으로 여기를 시켰으며, 실험에 사용된 Tube-type Phosphor 10 개의 Tube가운데 5 개의 Tube안에 Tube-type $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ film Phosphor를 넣은 후 미세조류를 넣고, 5 개의 Tube는 대조구로써 사용되었다.

측정시간은 12 시간동안 3 시간의 주기를 두고 측정하였고, 살균을 총 24 시간동안 유지시켜 보았다. 살균의 Blue light source의 Time loss를 줄이기 위하여 측정 샘플 당 단일의 Tube로 준비하였다. 측정은 Inverted Microscopes(Nikon(Japan), ECLIPSE TS100)를 사용해 미세조류의 개체수를 측정하였다. Micro pipet을 사용해 50 μ L를 수질검사용 Slide Glass(SR Counting Chamber)에 떨어뜨려 도립현미경을 이용해 개체수를 Counting하였다. 샘플당 5 회 반복하였다.

제 IV장 결과 및 고찰

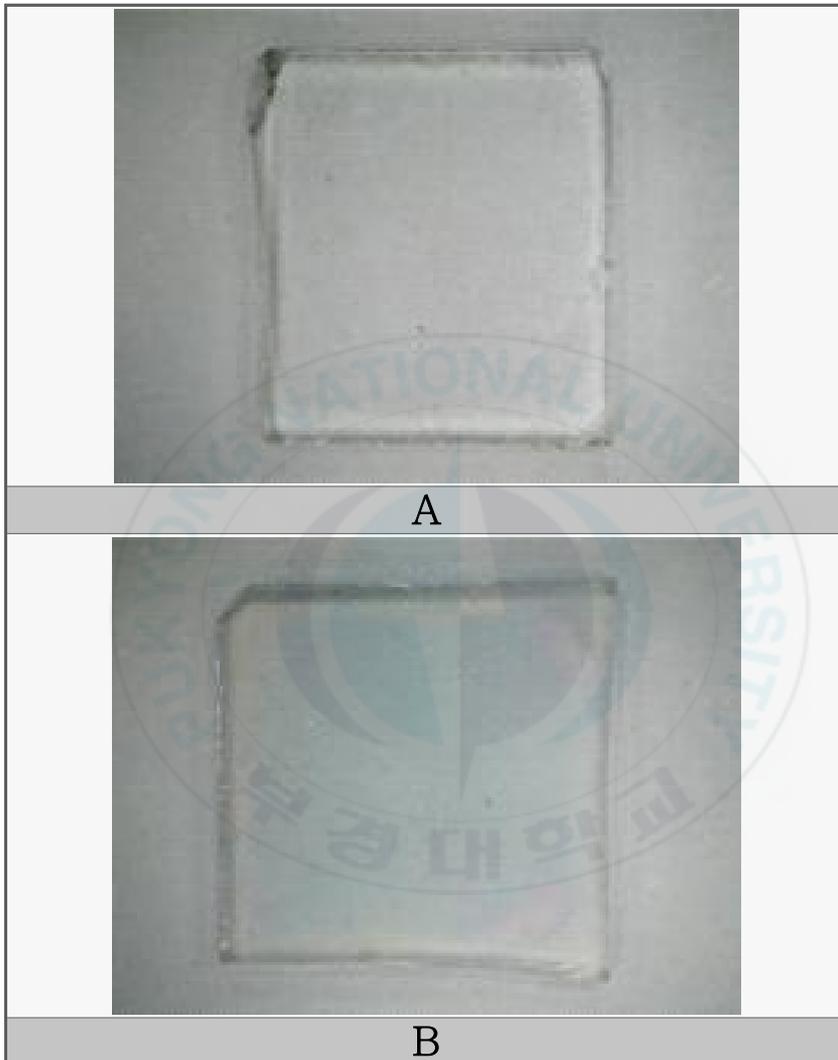
제 1절 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 구조적 특성

1.1 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 표면형상분석

1.1.1 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 표면

[그림. 14]의 (A)는 아무런 처리가 이루어지지 않은 Quartz(SiO_2) 표면상태를 나타낸 사진이다.

Spin-Coating을 이용하여 2000 rpm-3000 rpm으로 20 초-30 초의 유지시간을 주었고, 300 °C에서 10 분간 1차 열처리만을 거친 후의 Quartz(SiO_2) 기판은 [그림. 14]의 (B)에서 확인할 수 있다. 초기 상태의 Quartz(SiO_2)위에 형광체가 균일하게 코팅이 이루어져 간섭무늬가 나타난 것을 확인할 수 있었다.



[그림. 14] 기판(SiO_2) 표면상태의 실제사진;
(A) 코팅전의 표면상태, (B) 1차 열처리를 거친 표면상태

1.1.2 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 표면 미세분석

제작한 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체를 [표. 2]에서 샘플의 표면을 500 배율까지 확대가 가능한 디지털현미경(CVMV-K69)을 통해서 측정한 이미지이다. (1)의 샘플은 Acetic Acid를 5:1의 비율로 제작한 형광체이며, Center부분은 형광체의 중앙부분을 확대시킨 이미지 이고, Edge부분은 경계부분을 확대시킨 이미지이다. 육안으로 간섭무늬를 비춰보았을 때, 미세하고 많은 Crack이 간 것을 확인하였고, (2)의 샘플은 Acetic Acid를 1:1의 비율로 제작한 형광체이다. Center, Edge의 측정은 (1)과 동일하게 500 배의 배율로 확대시켰으며, 해당 샘플은 Crack이 보이지 않고, 전면적으로 Uniform하고 치밀하게 코팅이 된 것을 확인하였다.

[그림. 15]는 Acetic Acid의 농도를 5:1의 비율로 하여 제작한 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 표면상태를 100 배의 배율로 확대하여 나타낸 SEM이미지 이다. [그림. 15]의 (A)는 형광체 도포 및 코팅의 정도가 균일하게 코팅이 이루어지지 못한 것을 확인할 수 있었으며, [그림. 16]의 (C)의 그림은 표면의 Crack을 보다 정밀하게 확인한 후 개선을 위해 1,000 배의 배율로 확대시켜 확인한 후 분석을 하였다. 표면을 정밀하게 확인한 결과 형광체의 결정이 치밀한 구조를 이루지 못한 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 현상은 기판 Quartz(SiO_2)와 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 형광체가 고온에서 합성이 일어나면서 열팽창 계수의 차이 때문에 결과적으로 형광체의 결정성이 치밀하게 형성이 안 된 것을 확인하였다. [그림. 15]의 (B)는 Acetic Acid의 농도를 1:1의 비율로 하여 제작한 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 표면상태를 100 배의 배율로 확대한 SEM이미지 이다. [그림. 15]의 (A)와는 대조적으로 균일하게 적층된 것을 확인하였으며, 결정의 세밀한 표면상태를 보기 위해 5,000 배의 배율로 확대시켜 치밀성의 정도를 확인해 보았다. [그림. 16]의 (D)에서 볼 수 있듯이 적층이 이루어진 부분은 결정이 아주 치밀한 것을 확인하였다.

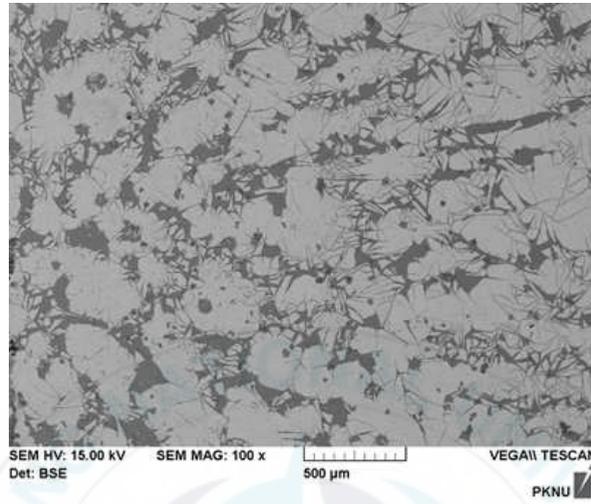
		center	Edge
Acid	1		
	2		

[표. 2] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 표면

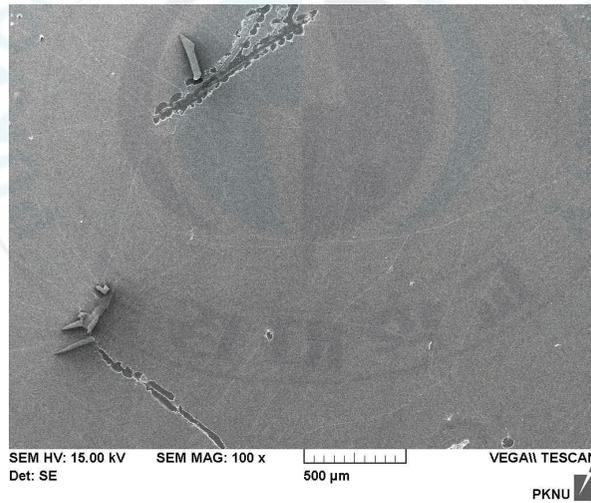
Optical microscope image;

(1). Acetic Acid of 5:1 ratio, (2). Acetic Acid of 1:1 ratio

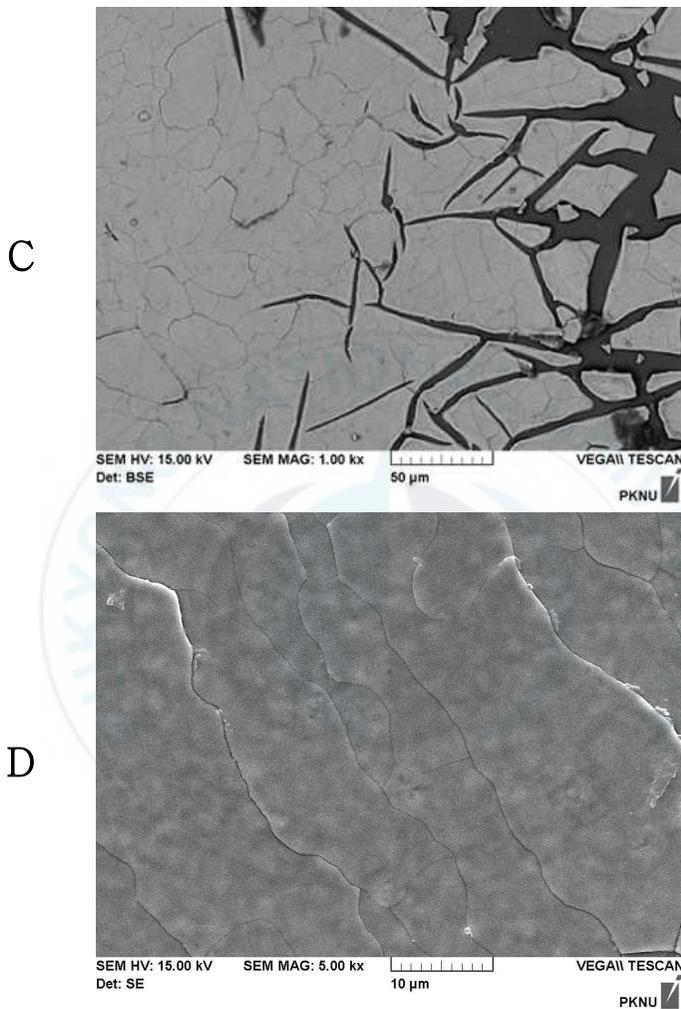
A



B



[그림. 15] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 표면 SEM image (x 100); A. (Acetic Acid of 5:1 ratio), B. (Acetic Acid of 1:1 ratio)

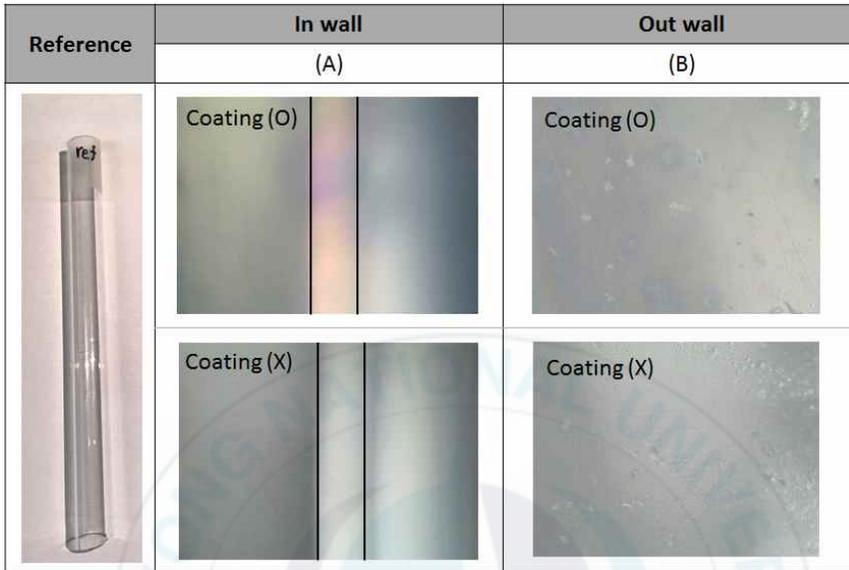


[그림. 16] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 표면 SEM enlargement image; C.(Acetic Acid of 5:1 ratio) (x 1,000), D.(Acetic Acid of 1:1 ratio) (x 5,000)

1.2 Tube-type UV-C $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 박막형광체의 표면

튜브형태의 Quartz(SiO_2)의 내벽 및 외벽에 Sol 용액을 코팅하여 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 를 제작하고, 500 배율까지 확대가 가능한 디지털현미경 (CVMV-K69)을 사용하여 측정된 이미지를 [표. 3]에 나타내었다. (A)는 내벽 코팅상태의 유·무를 비교한 이미지이며 코팅을 진행한 샘플은 간섭무늬가 명확히 나타난 것을 확인하였다. (B)는 외벽 코팅상태의 유·무를 비교한 이미지이다. 외벽의 코팅 또한 코팅이 된 것을 확인할 수 있었으나, 내벽코팅만큼 균일하게 코팅이 안 된 것을 확인하였다.

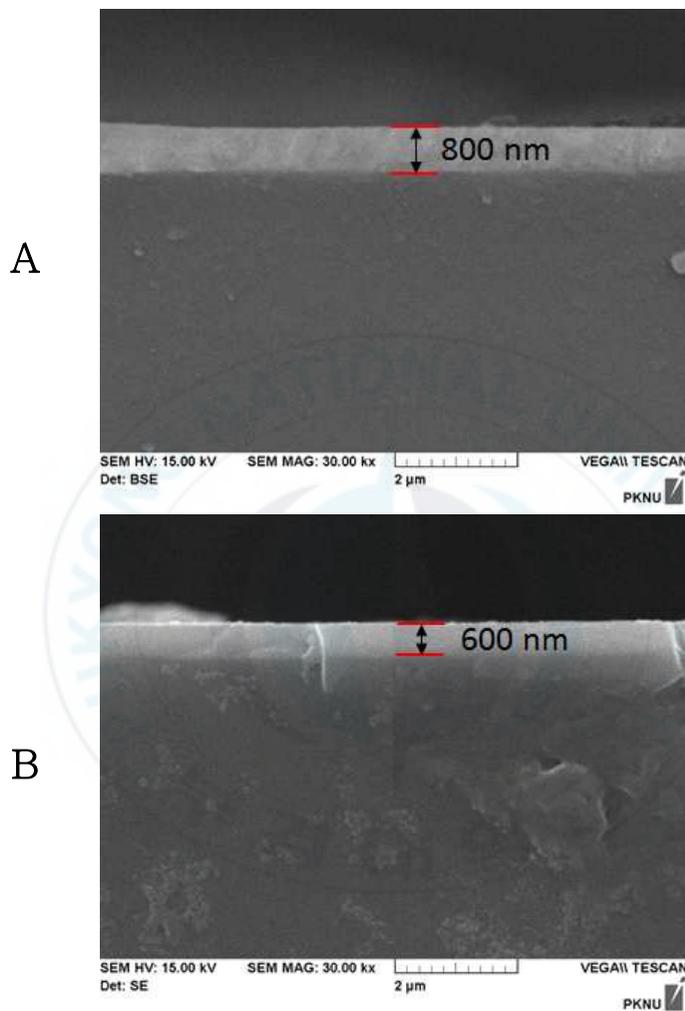




[표. 3] Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 emissive layer Optical microscope image;
 (A). Tube내벽 코팅, (B). Tube외벽 코팅

1.3 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 Cross-section 분석

제작된 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 형광체 층의 두께를 알아보기 위해 Cross-section을 측정하였다. [그림. 17]은 [그림. 15, 16]에 비교했던 형광체의 Cross-section을 비교한 SEM 이미지이다. (A)는 Acetic Acid의 비율이 5:1의 비율을 가진 형광체이고, (B)는 Acetic Acid의 비율이 1:1의 비율로 제작된 형광체이다. 산의 비율을 5:1로 제작한(A)는 800 nm의 두께를 보유하고 있는 것을 확인 하였다. (B)는 산의 비율이 1:1이며 600 nm의 (A)보다 200 nm가 더 얇은 것으로 확인할 수 있었다. 표면의 미세한 부분 또한 (B)의 형광체가 Dense하게 구성된 것을 확인할 수 있었다.



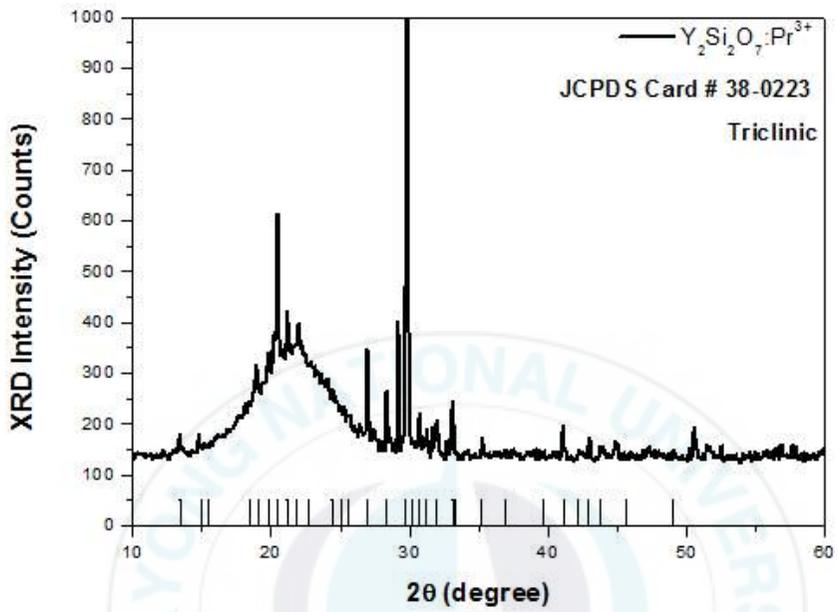
[그림. 17] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 Cross-section SEM image (x 30,000); A.(Acetic Acid of 5:1 ratio), B.(Acetic Acid of 1:1 ratio)

1.4 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 XRD 분석

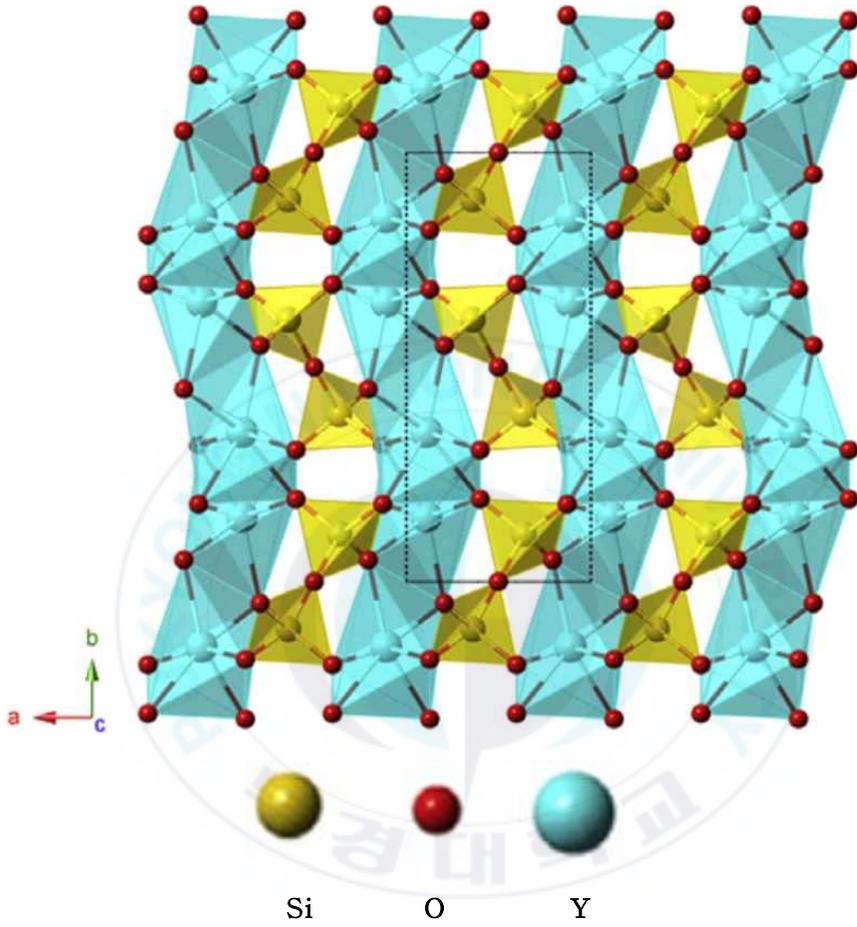
Sol-gel법을 이용해 약 1300 °C에서 2 hrs-4 hrs 동안 합성이 이루어진 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 XRD회절 패턴무늬를 [그림. 18]에 나타내었고, XRD프로그램의 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) card # 38-0223로 비교 분석한 결과이다. 상기 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 의 결정구조는 [표. 4]와 같이 나왔으며 결정은 결정구조 중에서 대칭성이 최저인 삼사정계(Triclinic) 구조의 P-1(2) 공간군속에서 격자구조를 가진다. [그림. 19]는 상기 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 의 모체의 구조도이다.

JCPDS number	Crystal Structure	Space group
38-0223	Triclinic	P-1(2)

[표. 4] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 구조적 특성



[그림. 18] UV-C $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 박막형광체의 X선 회절 패턴

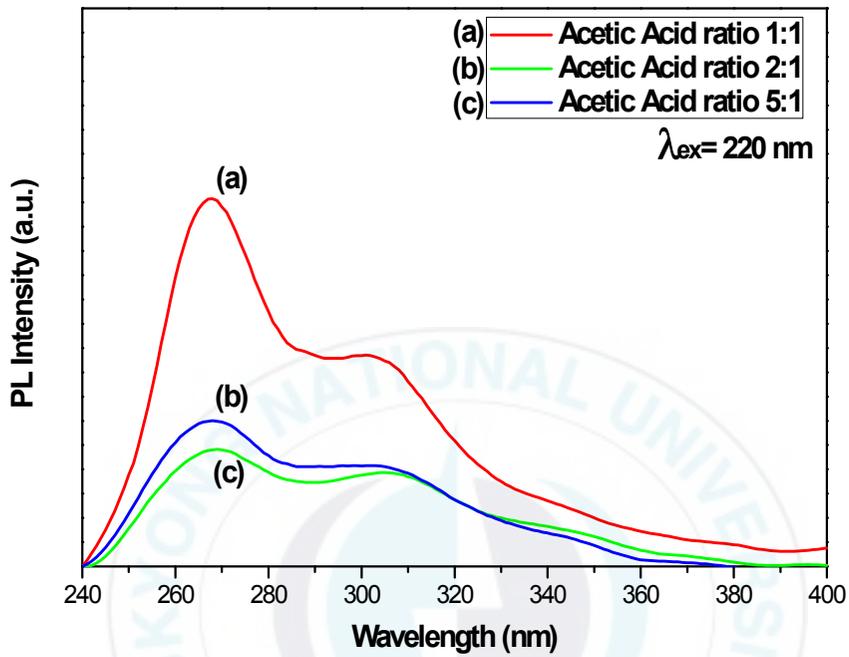


[그림. 19] $Y_2Si_2O_7$ 의 구조 모식도

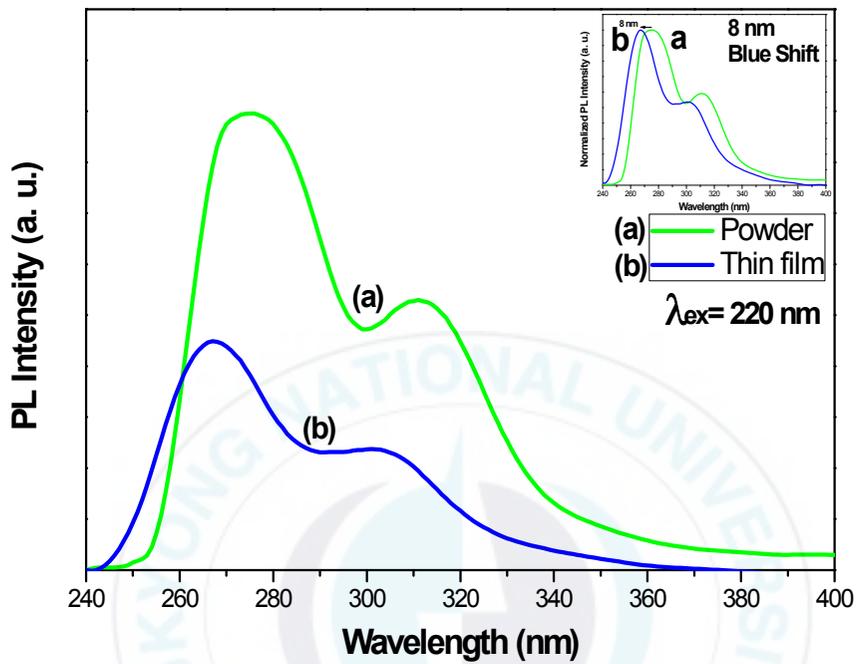
제 2절 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 광학적 특성

2.1 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 Down conversion PL / PLE 분석

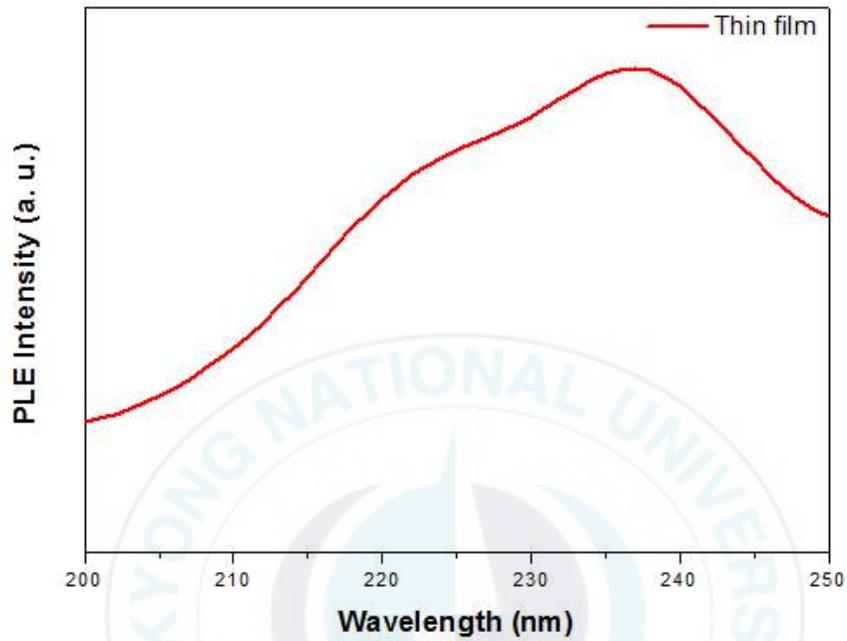
[그림. 20]은 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 Acetic Acid의 첨가 비율에 따른 Down-conversion PL 스펙트럼이다. 여기광으로는 220 nm를 주사하였으며 Main peak는 267 nm에서 나타났다. Pr^{3+} 이온의 특성에서 언급한 4f-5d 전이에 의한 것으로 확인할 수 있다. Acetic Acid의 최적비율은 1:1의 비율로 제작한 박막형광체로 확인을 할 수 있었다. 이는 GAC(Germicidal Action Curve)에 Matching했을 때, 약 95 %이상의 살균효율을 보유하고 있는 것으로 확인하였다. [그림. 21]은 Thin film-type과 Powder-type Phosphor의 광학적 특성을 비교한 PL 스펙트럼이다. Powder-type Phosphor는 275 nm의 Main peak를 가지는 것을 확인 하였으며, 발광의 세기는 Thin film-type 대비 약 2 배가량 휘도가 우수한 것으로 나타난 것을 확인 하였다. 스펙트럼의 이동은 Thin film-type Phosphor가 8 nm의 Blue Shift현상을 나타내고 있었다. 이러한 이유는 Thin film-type Phosphor가 Powder-type Phosphor보다 평균적인 dense하며 Particle Size가 작은 것으로 알 수 있다. [그림. 22]는 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 PLE 스펙트럼이다. 흡수 파장대역은 220 nm에 흡수가 존재하며 235 nm의 UV-C파장대역에서의 최대흡수가 존재하는 것을 확인할 수 있었다.



[그림. 20] UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 Acetic Acid의 농도별 Down-conversion PL 스펙트럼



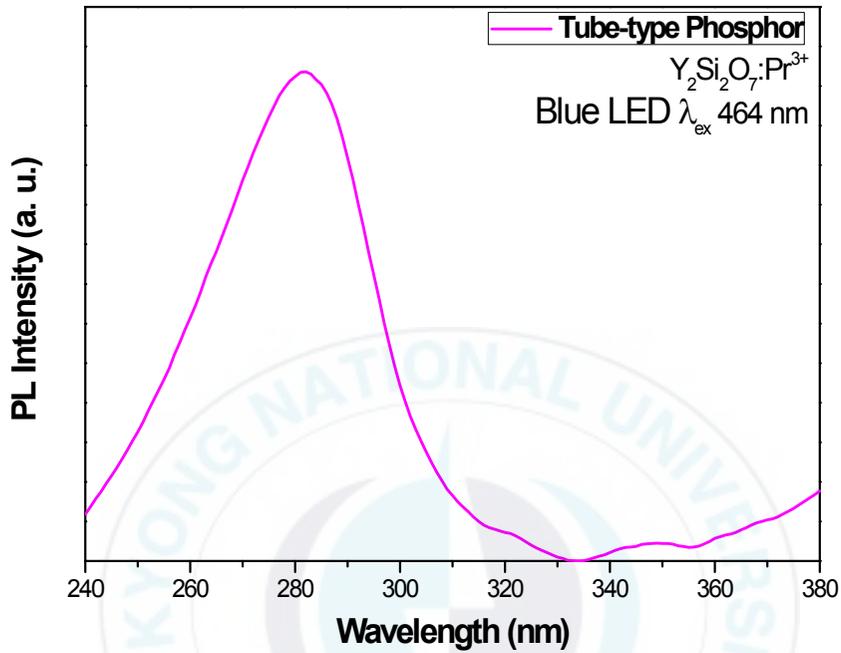
[그림. 21] UV-C $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 분말 & 박막형광체의 Down-conversion PL 스펙트럼



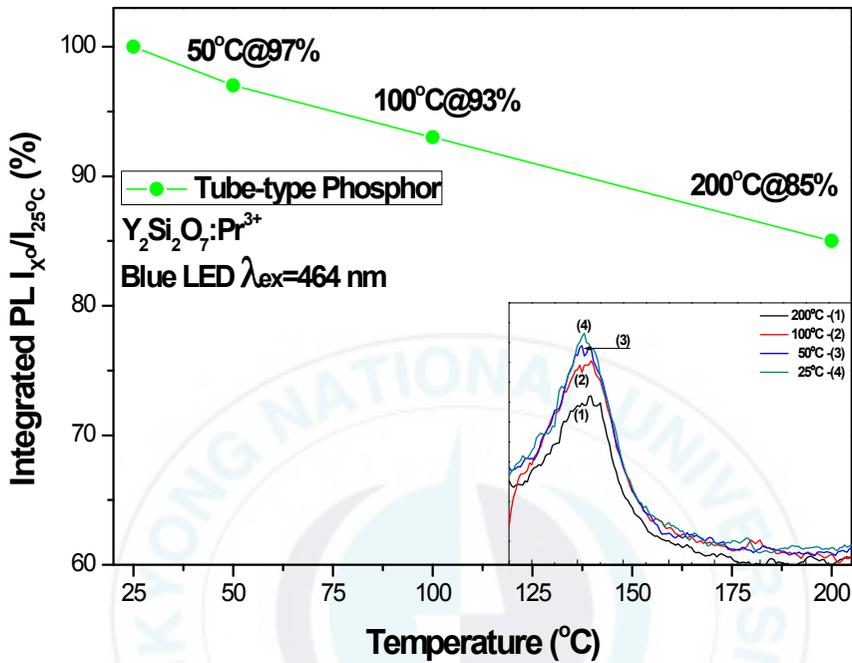
[그림. 22] UV-C $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 박막형광체의 Down-conversion PLE 스펙트럼

2.2 Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 Up-conversion PL / PLE 분석

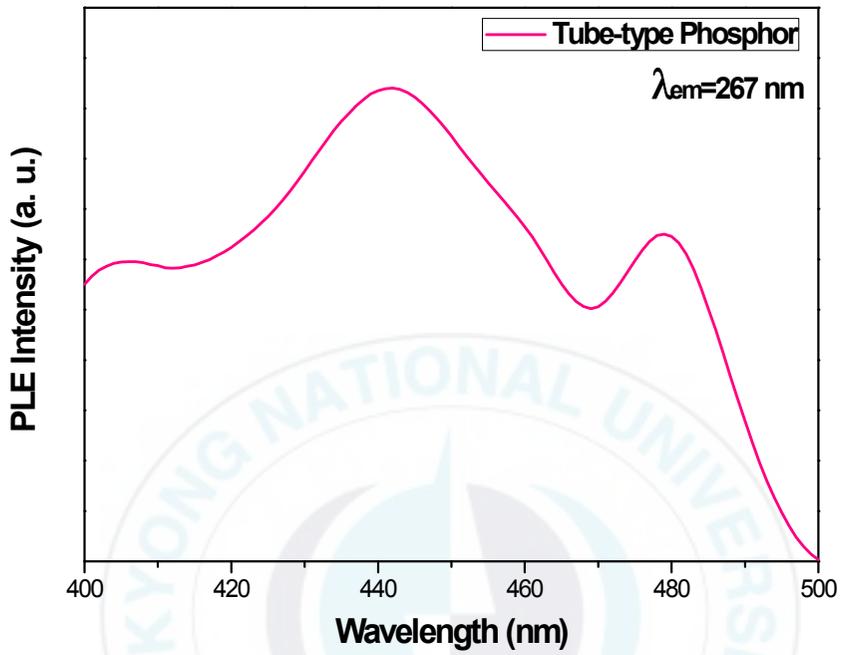
[그림. 23]은 Tube-type 박막형광체의 Up-conversion PL 스펙트럼이다. 여기광으로는 464 nm의 Main peak를 보유하고 있는 Blue LED를 사용했으며, 측정 장비는 동일한 F-4500으로 측정하였다. 바닥상태에 존재하는 이온이 외부로부터 에너지를 흡수하여 준안정 상태로 Transfer되며 보편적으로 안정화가 이루어지며 발광을 하지만, Pr^{3+} 이온의 특성으로 안정화가 이루어지기 전 빛 에너지를 흡수하며 높은 에너지 준위로의 Transfer가 이루어진다. Blue LED의 영향으로 인하여 측정 조건 중 Slit을 조절하여 Main peak가 이동한 것을 확인하였다. [그림. 24]는 Tube-type Phosphor의 온도상승에 따른 발광 휘도를 비교해놓은 PL 스펙트럼이다. 상온 25 °C부터 2 배수의 단위로 50 °C, 100 °C, 200 °C에서 휘도변화를 측정하였고, 측정결과 97 %, 93 % 그리고 85 %로 발광휘도가 15 %가 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 온도 소광현상의 이론으로 설명할 수 있으며 형광체의 온도가 상승하며 열에너지를 취하는 전자들의 이동이 활발해져 상온 대비 여기 되는 전자의 수가 많아지지만 [그림. 8]의 Energy Band의 점점에 도달한 열에너지를 취한 전자들은 빛을 동반하지 않고 기저준위의 에너지 대역으로 안정화가 이루어지는 Non-radiative transition 이 일어나게 된다. [그림. 25]는 형광체의 PLE 스펙트럼이다. 440 nm에서 최대흡수가 있었으며 410 nm, 464 nm, 480 nm에서도 흡수가 존재하는 것을 확인 할 수 있었다.



[그림. 23] Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의
Up-conversion PL 스펙트럼



[그림. 24] Tube-type UV-C $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 박막형광체의 온도별 Up-conversion PL 휘도 적분 그래프



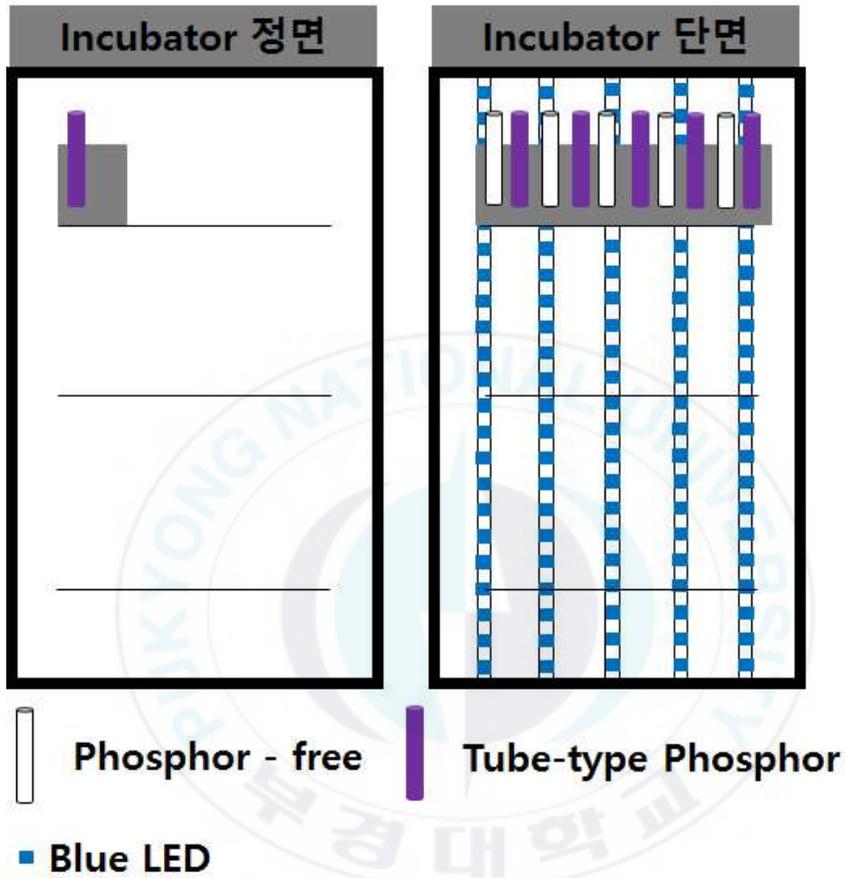
[그림. 25] Tube-type UV-C $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 박막형광체의
 Up-conversion PLE 스펙트럼

제 3절 Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막 형광체의 살균처리 특성

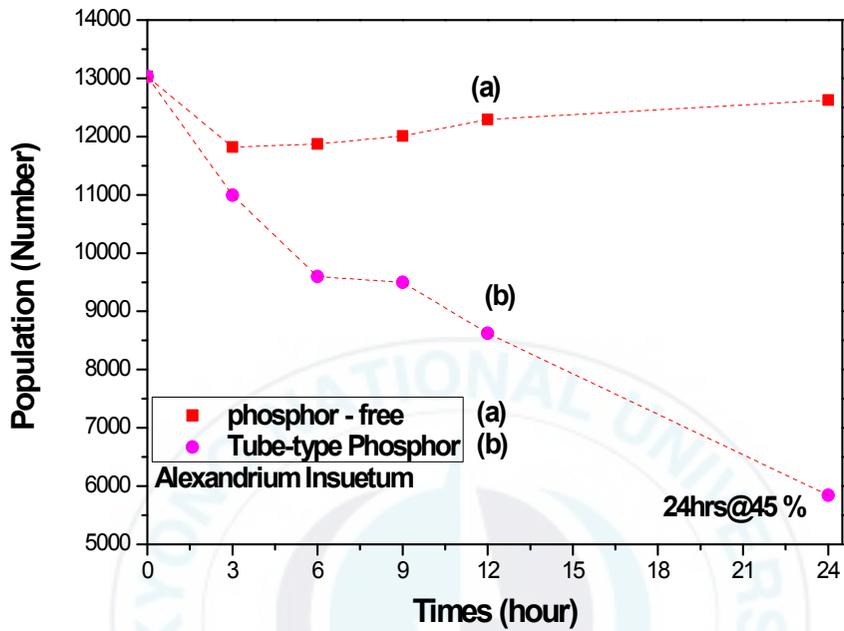
3.1 Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 살균특성

[그림. 26]은 살균작업을 이용한 Incubator의 내부구조와 샘플의 위치를 나타낸 그림이며 LED Chip 1 개당 20mA@3 V@60 mW의 출력을 가지고 있고 460 nm-465 nm의 발광피크의 스펙을 지닌 Blue LED이며, [그림. 27]은 제작된 Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체를 사용해, 식물성 플랑크톤인 Alexandrium A. Insuetum을 24 시간동안 3 시간 주기로 미세조류 개체수를 Counting하여 스펙트럼으로 나타내었다.

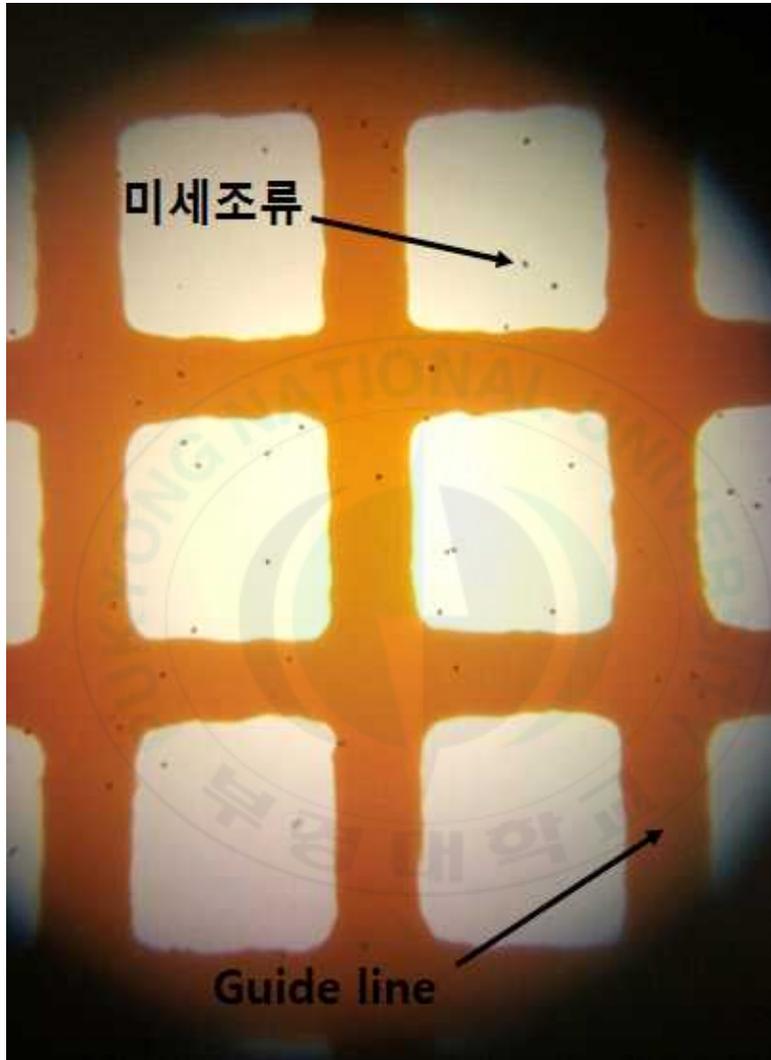
Tube-type film Phosphor를 추가하지 않는 실험관의 A. Insuetum은 개체수가 20 mA@3 V@60 mW의 출력과 여기광 460 nm-465 nm의 Blue source를 주사하여도 평균적으로 유지가 된 것을 확인할 수 있었고, Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ film Phosphor를 추가한 실험관의 A. Insuetum은 살균시간을 기준으로 3, 6, 9, 12, 24 시간을 측정했으며, 살균효율은 각각 16 %, 27 %, 29 %, 33.9 % 그리고 24 시간 경과 후 약 55.5%로 살균된 것을 확인할 수 있었다. [그림. 28], [그림. 29]는 미세조류의 개체수를 측정하기 위해 0.5 μ L를 Slide Glass위에 도포한 후 현미경으로 관찰한 사진이다.



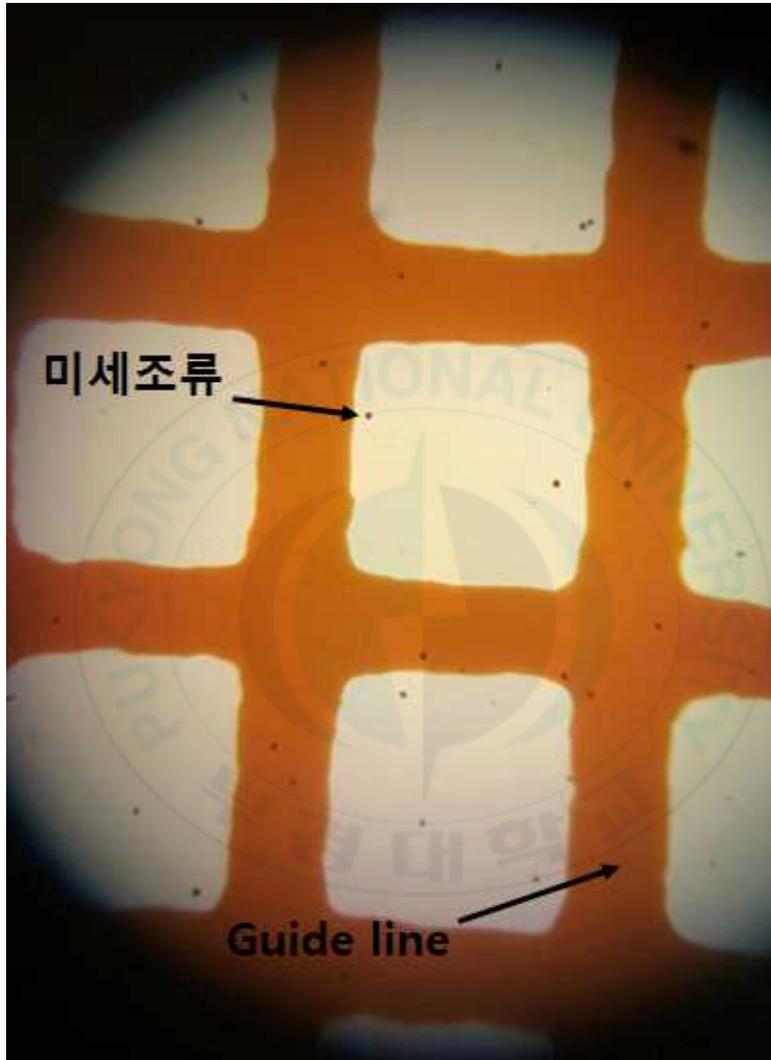
[그림. 26] 저온배양장치의 구조 및 샘플의 위치



[그림. 27] Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의
미세조류 Germicidal스펙트럼



[그림. 28] Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의 미세조류 측정사진(UV-C 살균전)



[그림. 29] Tube-type UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체의
미세조류 측정사진(UV-C 살균 24 시간 경과)

제 V 장 결 론

본 연구에서는 UV-C발광 $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 박막형광체를 Sol-gel법을 이용하였다. Sol용액을 제작하기 위해 Y-Si-Pr를 화학 양론적으로 칭량 후, 용매 2-methoxyethanol에 60 °C의 온도에서 용해시켜 제작하였으며, Spin-Coating법을 이용하여 석영(Quartz, SiO_2)기판위에 2000 rpm-3000 rpm의 속도로 emissive layer를 적층 시킨 후, 300 °C에서 10 분간 1차 열처리를 진행하고 원하는 두께까지 적층하였고, Tube-type으로 열처리조건은 동일하게 1300 °C의 공기 분위기에서 하소하였다.

제작된 필름의 결정구조는 Triclinic구조를 보였으며 P-1(2)공간군에 존재하였다. 상기 형광체는 Pr^{3+} 이온의 f-d 전이에 의한 Down-conversion특성으로 220 nm의 고 에너지 여기에 의해 267 nm에서 발광피크를 보유하고 있으며, 적층된 형광체 층의 일부 표면 균열은 용액의 산 농도를 제어함으로써 최소화되었고, 최적화 된 필름의 표면은 균열 없는 표면 및 약 600 nm의 두께를 나타내었다. 460 nm, 480 nm에서의 흡수를 통한 267 nm의 UV-C발광을 통해 Pr^{3+} 이온의 Up-conversion특성을 입증했으며, 이것은 GAC(Germicidal Action Curve)에 대조하여 약 95 % 이상의 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 미세 조류의 살균은 20 °C, 30 psu 및 464 nm의 Blue LED의 여기하에 진행하여 살균의 정도를 확인하고, 24 시간동안 3시간 주기로 살균을 진행한 결과, 16 %, 27 %, 29 %, 33.9 % 그리고 약 55 %의 살균력을 확인할 수 있었으며, 살균의 경과에 따

라 선형적으로 감소되었다.

본 연구에서 제작한 UV-C $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}$ 형광체는 기관의 제한이 있기 때문에, 투명하고 자외선 영역의 투과도가 우수하며, 열적안정성이 우수한 기관으로 대체를 하면 고휘도, 내부 및 외부 광추출효율과 같은 휘도에 영향을 미치는 부분들을 보완할 수 있으며, 이는 살균의 공정에 있어서 더욱 우수한 결과를 가져다 줄 것으로 사료된다.



제 VI 장 참고 문헌

- [1] MacKie, R. M. (2000). Effects of ultraviolet radiation on human health. *Radiation Protection Dosimetry*, 91(1-3), 15-18.
- [2] Jüstel, T., Busselt, W., Huppertz, P., Mayr, W., Meyer, J., Merikhi, J., ... & Wiechert, D. U. (2005). Efficiency and Thermal Quenching of UV Phosphors. *Phosphor Global Summit*, San Diego, CA, USA.
- [3] Shie, J. L., Lee, C. H., Chiou, C. S., Chang, C. T., Chang, C. C., & Chang, C. Y. (2008). Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1), 164-172.
- [4] Zamberk, P., Velazquez, D., Campos, M., Hernanz, J. M., & Lazaro, P. (2010). Paediatric psoriasis-narrowband UVB treatment. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, 24(4), 415-419.
- [5] Nagira, T., Narisawa, J., Teruya, K., Katakura, Y., Shim, S. Y., Kusumoto, K. I., ... & Shirahata, S. (2002). Suppression of UVC-induced cell damage and enhancement of DNA repair by the fermented milk, Kefir. *Cytotechnology*, 40(2), 125-137.

- [6] Jüstel, T., Von Busch, H., Heusler, G., & Mayr, W. (2007). U.S. Patent No. 7,298,077. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [7] Plewa, J., & Jüstel, T. (2010). Synthesis and Optical Characterization of Pr³⁺ Doped UV Emitting Luminescent Ceramics. In *Materials Science Forum* (Vol. 636, pp. 344–347). Trans Tech Publications.
- [8] Cates, E. L., Cho, M., & Kim, J. H. (2011). Converting visible light into UVC: Microbial inactivation by Pr³⁺-activated upconversion materials. *Environmental science & technology*, 45(8), 3680–3686.
- [9] Zhang, Q. Y., Pita, K., Buddhudu, S., & Kam, C. H. (2002). Luminescent properties of rare-earth ion doped yttrium silicate thin film phosphors for a full-colour display. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(23), 3085.
- [10] Choi, Y. Y., Sohn, K. S., Park, H. D., & Choi, S. Y. (2001). Luminescence and decay behaviors of Tb-doped yttrium silicate. *Journal of Materials Research*, 16(03), 881–889.
- [11] Ouyang, X., Kitai, A. H., & Siegele, R. (1995). Rare-earth-doped transparent yttrium silicate thin film phosphors for colour displays. *Thin Solid Films*, 254(1), 268–272.
- [12] Balcerzyk, M., Gontarz, Z., Moszynski, M., & Kapusta, M. (2000). Future hosts for fast and high light output cerium-doped scintillator. *Journal of Luminescence*, 87, 963–966.
- [13] Ebelman, J. J., & Bouquet, M. (1846). Sur de nouvelles combinaisons de l'acide borique avec les ethers et sur l'ether sulfureux. *Ann. Chim. Phys*, 17, 54–73.

- [14] Bornside, D. E., Macosko, C. W., & Scriven, L. E. (1987). On the modeling of spin coating. *Journal of imaging technology*, 13(4), 122–130.
- [15] Peurrung, L. M., & Graves, D. B. (1993). Spin coating over topography. *IEEE transactions on semiconductor manufacturing*, 6(1), 72–76.
- [16] Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). Radiative return to the ground state: Emission. In *Luminescent Materials* (pp. 33–70). Springer Berlin Heidelberg.
- [17] Shionoya, S., Yen, W. M., & Yamamoto, H. (Eds.). (2006). *Phosphor handbook*. CRC press.
- [18] Chemla, D. S. (Ed.). (2012). *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals* (Vol. 1). Elsevier.
- [19] Henderson, B., & Imbusch, G. F. (2006). *Optical spectroscopy of inorganic solids* (Vol. 44). Oxford University Press.
- [20] Cates, E. L., Chinnapongse, S. L., Kim, J. H., & Kim, J. H. (2012). Engineering light: advances in wavelength conversion materials for energy and environmental technologies. *Environmental science & technology*, 46(22), 12316–12328.
- [21] Ofelt, G. S. (1962). Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, 37(3), 511–520.
- [22] Judd, B. R. (1962). Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, 127(3), 750.
- [23] Vasilchenko, I. (2016). *Fabrication and characterization of Phosphate-based planar waveguides activated by Er³⁺ ions* (Doctoral dissertation, University of Trento).

- [24] Levin, E. M., Mac Murdie, H. F., & Robbins, C. R. (1969). Phase diagrams for ceramist. M. K. Reser (Ed.). American Ceramic Society.
- [25] Nikl, M., Nižňanský, D., Růžička, J., Cannas, C., & Yanagida, T. (2011). Silicate Glass-Based Nanocomposite Scintillators chapter 9 in *Advances in Nanocomposite Technology*, Editor: A. Hashim (pp. 201–226). ISBN 978–953–307–347–7, InTech, Rijeka, Croatia, rok vydání.
- [26] FABRICHNAYA, O., JÜRGEN SEIFERT, H., WEILAND, R., LUDWIG, T., ALDINGER, F., & NAVROTSKY, A. (2001). Phase equilibria and thermodynamics in the Y₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ system. *Zeitschrift für Metallkunde*, 92(9), 1083–1097.
- [27] Seifert, H. J., Wagner, S., Fabrichnaya, O., Lukas, H. L., Aldinger, F., Ullmann, T., ... & Schneider, H. (2005). Yttrium Silicate Coatings on Chemical Vapor Deposition-SiC-Precoated C/C-SiC: Thermodynamic Assessment and High-Temperature Investigation. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(2), 424–430.
- [28] Hu, C., Sun, C., Li, J., Li, Z., Zhang, H., & Jiang, Z. (2006). Visible-to-ultraviolet upconversion in Pr³⁺: Y₂SiO₅ crystals. *Chemical physics*, 325(2), 563–566.
- [29] Elias, L. R., Heaps, W. S., & Yen, W. M. (1973). Excitation of uv Fluorescence in La F₃ Doped with Trivalent Cerium and Praseodymium. *Physical Review B*, 8(11), 4989.
- [30] Dieke, G. H. (1968). Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals (p. 401). H. M. Crosswhite, & H. Crosswhite (Eds.). New York: Interscience Publishers.

- [31] Ching, W. Y., Ouyang, L., & Xu, Y. N. (2003). Electronic and optical properties of Y_2SiO_5 and $Y_2Si_2O_7$ with comparisons to $\alpha-SiO_2$ and Y_2O_3 . *Physical Review B*, 67(24), 245108.
- [32] Wang, J. Y., Zhou, Y. C., & Lin, Z. J. (2007). Mechanical properties and atomistic deformation mechanism of $\gamma-Y_2Si_2O_7$ from first-principles investigations. *Acta Materialia*, 55(17), 6019–6026.

