



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이 학 석 사 학 위 논 문

$K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의
Eu 형광 농도 의존성 연구



2014년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

노 일 훈

이 학 석 사 학 위 논 문

$K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의
Eu 형광 농도 의존성 연구

지도교수 서 효 진

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함.

2014년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

노 일 훈

노일훈의 이학석사 학위논문을 인준함.

2014년 2월 일



주심 이학박사 박 철 우 (인)

위원 이학박사 장 경 혁 (인)

위원 이학박사 서 효 진 (인)

목 차

Abstract.....	v
1. 서 론.....	1
2. 이론적 배경.....	3
2.1 형광체.....	3
2.2 형광체의 에너지 전이과정.....	4
2.3 희토류 이온의 특성 및 전자배치 좌표.....	7
2.4 Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성.....	12
2.5 농도소광.....	15
2.6 $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$ 형광체의 결정구조.....	17
3. 실험방법.....	19
3.1 형광체 합성.....	19
3.2 TG 및 DTA 측정 및 분석.....	23
3.3 XRD 측정.....	25
3.4 여기 및 방출 스펙트럼 측정.....	26
4. 결과 및 논의.....	28
4.1 X-선 회절 분석.....	28
4.2 $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 분석.....	31
5. 결론.....	47
참고문헌.....	48

그림 목차

그림 1. 형광체 내에서 에너지 전이과정.....	6
그림 2. 희토류 이온의 전자배치 좌표도.....	10
그림 3. 희토류 3가 이온의 $4f^n$ 배열 에너지 준위.....	11
그림 4. Eu^{3+} 이온의 에너지 방출 준위와 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 전이에 의한 여기...13	13
그림 5. 에너지 확산에 의한 농도소광 현상.....	16
그림 6. $\text{K}_3\text{Y}_3(\text{BO}_3)_4$ 의 결정구조.....	18
그림 7. 고상법에 의한 $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$ 형광체의 합성과정.....	21
그림 8. $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$ 형광체의 TG, DTA 그래프.....	24
그림 9. 여기 및 방출 스펙트럼 측정장치.....	27
그림 10. $\text{K}_3\text{Y}_3(\text{BO}_3)_4$ 시료와 ICSD 160320 비교.....	29
그림 11. $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 XRD 스펙트럼	30
그림 12. $\text{K}_3\text{Y}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ (1mol%) 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼.....	32
그림 13. $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$ 의 여기 스펙트럼과 Eu^{3+} 의 에너지 준위.....	34
그림 14. $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$ 형광체에 Eu^{3+} 이온을 0.01, 0.1, 1, 5, 10 mol% 첨	

가하여 나타낸 여기 및 방출 스펙트럼.....	36
그림 15. $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체에 Eu^{3+} 이온을 10, 30, 50, 80, 100 mol% 첨가하여 나타낸 여기 및 방출 스펙트럼.....	37
그림 16. Eu^{3+} 이온을 농도변화에 따라 첨가한 $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의 여 기 스펙트럼에서의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 전이를 규격화한 형 광세기.....	38
그림 17. Eu^{3+} 이온의 농도 <0.01 ~ 100 mol%에서 C-T 밴드 스펙트럼.....	39
그림 18. C-T 밴드 스펙트럼을 규격화한 그래프.....	40
그림 19. Eu^{3+} 이온을 농도변화에 따라 첨가한 $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의 여 기 및 방출 스펙트럼 396 nm에서의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 전이의 형광세기와 방 출 스펙트럼 615 nm에서의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이의 형광세기.....	42
그림 20. $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 $({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ 형 광세기비.....	43
그림 21. $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체에서 Eu^{3+} 의 에너지 준위도.....	46

표 목차

표 1. 희토류 원소들의 전자배치.....	8
표 2. $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체 농도변화에 따른 혼합 계량값.....	22
표 3. $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의 여기 전이.....	45
표 4. $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의 방출 전이.....	45



A study on concentration dependence of Eu^{3+} luminescence in $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$

Roh Il Hoon

Department of Physics
Pukyong National University

Abstract

Red-emitting phosphors of Eu^{3+} -doped $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$ were prepared by solid-state reaction method. The excitation and emission spectra and decay curves of $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.01, 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 30, 50, 80, 100$ mol%) are investigated by the optical and site-selective laser-excitation spectroscopy at room temperature. The X-ray powder diffraction was used to analyze the structural characteristics. The excitation spectrum of the Eu^{3+} luminescence in $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$ was measured by monitoring the emission at 612 nm. The charge transfer band is observed in the wavelength region 250-350 nm. The sharp excitation lines in the wavelength region 350-470 nm are attributed to the transitions from ground $^7\text{F}_0$ level to the excited $^5\text{D}_j$ ($J=0, 1, 2, \text{ and } 3$), $^5\text{H}_7$, $^5\text{L}_7$, and $^5\text{L}_6$ levels. The strongest excitation line is observed at 396 nm due to the $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ transition. Emission spectrum shows the lines at around 590 and 612 nm corresponding to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transitions. The emission intensity increases with increasing Eu^{3+} -concentration up to 50 mol% and then luminescence quenching occurs at higher Eu^{3+} concentration. Two different crystallographic sites corresponding to two Y^{3+} sites are identified from the excitation spectra of the $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ transition in $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$.

1. 서 론

물질이 외부의 에너지를 흡수하여 방출하는 빛을 형광이라 하고, 이러한 물질을 형광체라고 한다 [1]. 형광체는 조명, 디스플레이 등 다양한 분야에 응용되므로 효율이 높은 새로운 형광체를 발견하기 위한 연구는 계속 진행되고 있다. 봉산염계 물질은 수십 년 전부터 발광재료, 비선형광학 재료, 레이저 물질로서 많은 관심을 받고 있고, 낮은 합성온도, 높은 발광 효율의 특징이 있다 [2]. 봉산염계 물질은 자외선 영역에서 높은 투명성과 넓은 밴드 갭 때문에 형광체로서의 기본적인 조건을 가지고 있다 [3]. 예를 들어 $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 는 플라즈마 디스플레이 패널 분야에 널리 사용되고 있는 형광체이다 [4].

Eu^{3+} 이온은 적색 형광을 나타내는 대표적인 활성이온이고, 전자전이 과정에서 배위조건 등 호스트의 종류에 따라 서로 다른 특성을 지닌다 [5]. Eu^{3+} 이온은 5D_0 에서 7F_0 로의 전이가 비촉퇴되어 있어서 이 두 준위 사이의 여기 및 방출 스펙트럼에서 호스트 물질에서 Eu^{3+} 이온이 차지하는 사이트 정보와 환경 특성을 확인할 수 있다 [6].

본 연구의 $K_3Y_3(BO_3)_4$ 에 대한 선행연구를 살펴보면, Gao 등은 $K_3Y_3(BO_3)_4$ 결정구조를 분석하였고, Eu^{3+} 을 5, 10, 15, 20 mol% 농도로 첨가한 분말시

료의 여기와 방출 스펙트럼을 분석하였다. 20 mol% 농도에서는 농도소광 현상이 있다고 보고하였다 [7]. 그러나 $K_3Y_3(BO_3)_4$ 의 형광특성에 대한 자세한 연구 보고는 아직 이루어지지 않고 있다.

이에 본 연구에서는 $K_3Y_3(BO_3)_4$ 모체에 활성제 Eu^{3+} 를 다양한 농도로 첨가하여 분광학적 분석을 하였다. 모체 $K_3Y_3(BO_3)_4$ 는 고상법으로 합성하고 희토류 이온 Eu^{3+} 의 농도는 0.01, 0.1, 1, 5, 10, 30, 50, 80, 100 mol% 이었다. $K_3Y_3(BO_3)_4$ 형광체의 열분해곡선과 시차열분석 실험을 수행하였고 X-선 회절 스펙트럼을 분석하였다.

Eu^{3+} 농도 변화에 대한 여기, 방출 스펙트럼과 농도소광에 대해 분석하였다. Eu^{3+} 농도가 0.01부터 100 mol%까지 결정성이 잘 유지가 되는지를 XRD 측정으로 분석하였다. 그리고 이온자리에 완전히 치환되어 결정장, 포논에너지, 결정 결합 등에 의해 응집현상이 이루어지는지 않고 고용체가 형성되었는지를 연구하였다.

2. 이론적 배경

2.1 형광체

형광체는 외부에너지를 흡수하여 빛을 방출하는 물질이다. 방출하는 빛의 수명시간에 따라 10^{-4} 초 이하를 형광 (fluorescence), 그 이상의 것을 인광 (phosphorescence)이라 하기도 하지만 구분하는 특별한 기준은 없고 일반적으로 형광은 냉광 (luminescence)으로 통칭한다. 형광을 얻기 위하여 물질에 에너지를 가하여야 하는데 형광체의 형광 중심이온의 전자를 높은 에너지 상태로 여기하는 방법으로는 자외선, 고에너지 전자빔, 역학적 에너지, X-선, 화학반응에 의한 것들이 있다 [1].

형광체는 일반적으로 모체, 활성제, 증감제로 구성되며 활성제는 방출형광의 색을 결정하고 형광발생 효율을 결정한다. 또한 활성제로의 효율적인 에너지 전달과 전하보상을 위해서 증감제를 첨가하기도 한다. 첨가된 증감제는 에너지를 스스로 흡수하거나 모체로부터 에너지를 받아 활성이온으로 전달하여 형광효율을 증가시키는 역할을 한다. 따라서 형광체에 있어서 빛의 방출과 증감제 및 활성제와의 관계는 형광체의 빛 방출 특성 및 빛의 동역학 과정을 규명하는데 있어서 매우 중요한 일이다 [8].

2.2 형광체의 에너지 전이과정

형광체에 에너지를 가하면 활성제가 에너지를 흡수하여 들뜬 상태로 여기된다. 높은 에너지 준위로 여기된 활성제는 안정한 기저상태로 내려가기 위해 에너지를 방출하는데, 방출되는 에너지는 빛 에너지뿐만 아니라 많은 부분이 격자 진동 에너지 즉, 열 에너지로 변환된다. 형광 스펙트럼은 활성제의 에너지 준위 형태에 절대적으로 의존하므로 원하는 색을 얻기 위해서 다양한 종류의 활성제를 사용할 수 있다. 활성제는 전자상태에 따라 전이 금속이나 희토류 이온으로 나눌 수 있다 [9].

희토류 이온은 최 외각 전자들에 의해 잘 가려진 내부 4f 전자 궤도에서 방출 전이가 일어난다. 또한 전이금속의 3d → 3d 전이는 외부 격자의 영향을 많이 받아 스펙트럼이 넓게 나타난다 [1]. 그림 1은 형광체 내에서 증감제(S)로부터 활성제(A)로의 에너지 전달과정을 나타내었다. 형광발생 중심 활성제의 농도가 증가하면 형광발생 중심들 사이의 거리가 가까워져서 두 물질 사이의 상호작용에 의한 에너지 전이 현상이 일어난다. 형광체가 외부에너지를 흡수하면 활성제가 바닥상태인 S 상태에서 들뜬 상태인 S* 상태로 변환되고 증감제에 흡수된 에너지는 활성제로 에너지가 전달되어 에너지 준위차이에 의해 형광에너지가 결정된다.

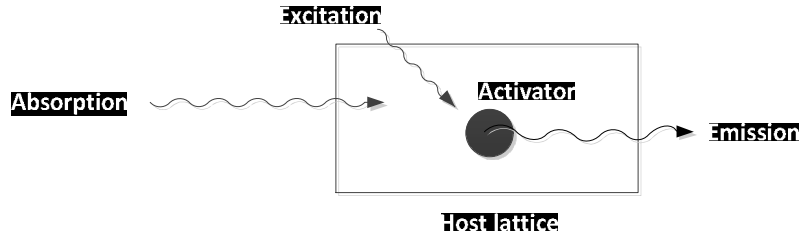
증감제로부터 에너지를 얻은 활성제는 바닥상태 A로부터 A₁*상태로 들

든 후 비방사전이과정을 거쳐 A_2^* 상태로 이완된 후 다시 바닥상태로 되 돌아오면서 방사전이인 형광을 방출한다 [1].

좋은 효율의 형광물질을 만들기 위해서는 비방사전이를 줄이는 것이 중요하다. 보통은 S와 A는 다른 이온이며 A_1^* 와 A_2^* 의 에너지준위가 그림과 같이 충분한 차이로 주어진다면 열적 활성화에 의한 에너지 역 전달현상은 일어나지 않는다 [10].



(a)



(b)

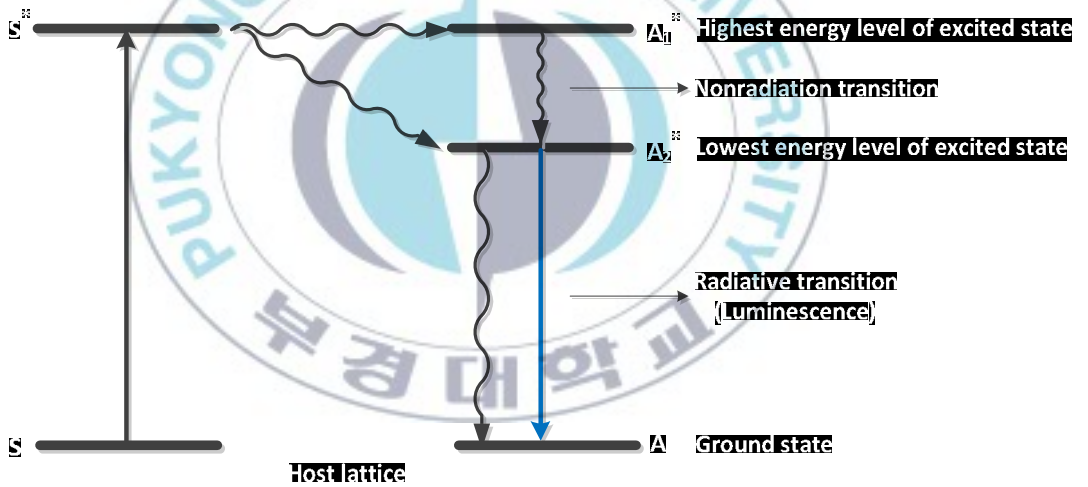


그림 1. 형광체 내에서 에너지 전이과정. (a) 주격자가 여기 에너지를 흡수하여 방출하는 과정. (b) 에너지를 흡수한 증감제가 활성제에 에너지를 전달하여 방사전이와 비방사전을 하는 과정.

2.3 희토류 이온의 특성 및 전자배치 좌표

희토류 원소들은 주기율표에서 3족 A에 속하는 ^{57}La 에서 ^{71}Lu 까지의 15개 원소들이다. 희토류 이온들의 전자 배치는 표 1과 같이 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6$ 이며, $5s^2 5p^6$ 껍질에 의해 차폐된 4f 궤도에 전자들이 채워져서 희토류 이온들의 스펙트럼은 주변 환경과 결정장에 영향을 덜 받는다. 4f 궤도 전자들의 전이는 4f 궤도에서 같은 4f 궤도로 전이하는 4f-4f 전이와 4f 궤도에서 5d 궤도로 전이하는 4f-5d 전이 그리고 인접한 리간드의 산소 음이온이 4f 준위로 전이되는 전하전달 전이가 있다.

4f-4f 전이의 광학적 흡수전이는 우기성 선택률에 의해서 강하게 금지되어 있으나 4f 전자 파동함수는 바깥의 전하전달 파동함수 및 반대칭 우기성 파동함수 결합에 의해 전기 쌍극자 금지전이가 완화되어서 4f - 4f 전이가 발생하게 된다. 중심대칭이 없는 결정장 속에 있는 희토류 이온은 결정장의 기함수 성분도 가지는데, 결정장의 기함수 성분에 의해 4f 준위 파동함수와 5d 준위의 파동함수 사이의 혼합이 일어나고, 격자진동에 의해 파동함수를 찌그러뜨려서 선택률이 어느 정도 깨어져서 금지된 4f 내부 전이가 허용된다 [11,12].

표 1. 희토류 원소들의 전자배치

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

희토류 이온의 전자 배치 좌표도에서 활성제는 에너지를 받으면 높은 에너지 준위로 여기되고 곧바로 기저상태로 되돌아오면서 에너지를 빛으로 방출한다. 그림 2(a)는 기저상태에서 여기상태로 될 때 전자 배치 중심의 이동없이 포물선의 위치가 거의 직선으로 올라가는 경우에는 $\Delta R = 0$ 이 된다. 포물선 중심의 위치변화가 없으면 여기에너지는 손실 없이 형광 방출이 일어날 수 있다. 이러한 광학적 전이의 흡수는 좁은 피크를 보이며 희토류 이온의 $4f - 4f$ 전이는 ΔR 이 거의 0에 가깝다. 이러한 경우는 여기상태가 외부의 영향의 크게 받지 않는 희토류 이온의 $4f - 4f$ 전이에 해당한다.

그림 2(b)는 에너지 (E)와 거리 (R)의 함수인 전자 좌표 배치도로 기저상태와 여기상태의 전자의 중심 위치가 다른 경우이다. 희토류 이온의 $4f - 5d$ 전이와 전하전달 전이는 이에 해당하며 희토류 이온의 $4f$ 준위와 달리 $5d$ 준위는 외부 리간드 이온에 노출되어 있어서 결정장의 영향을 많이 받는다. 따라서 포물선의 위치 (여기상태 전자구름)가 이동하게 되고 폭이 넓은 밴드가 나타난다 [13,14]. 그림 3은 3가 란탄족 원소의 에너지 준위인 Dike diagram을 나타낸 것이다.

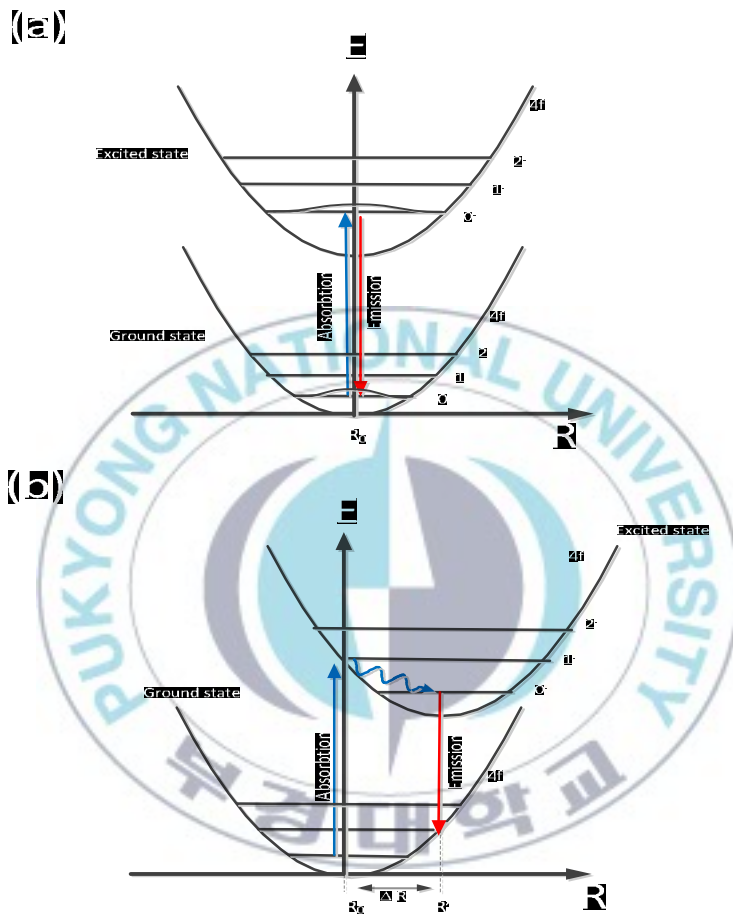


그림 2. 희토류 이온의 전자배치 좌표도. (a) 희토류이온의 4f – 4f 전이 전자배치 좌표도로서 여기와 방출 포물선의 위치 변화가 없다. (b) 희토류이온의 4f – 5d 전이 전자배치 좌표도로서 외부 결정장의 영향을 받아서 포물선의 위치가 이동하게 된다.

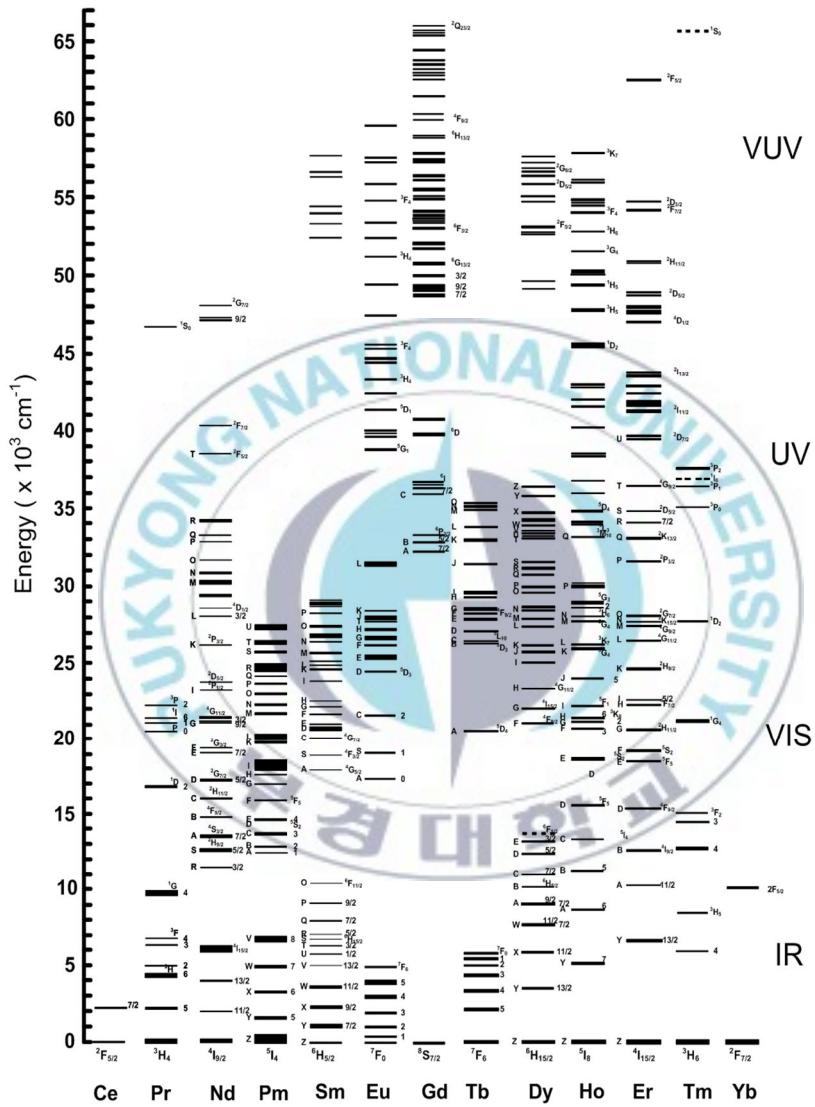


그림 3. 희토류 3가 이온의 4fⁿ 배열 에너지 준위.

2.4. Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성

Eu^{3+} 의 전자 배열은 표 3과 같이 $[\text{Xe}]4f^6$ 이다. Eu^{3+} 는 불완전하게 4f 궤도에 채워진 6개의 전자들이 각각의 전자 스핀과 궤도 각운동량의 조합에 의해 결정되는 에너지 준위 (그림 4)를 가진다. 희토류 이온의 4f-4f 전이들은 유기성 선택률에 의해 전기 쌍극자 전이가 엄격히 금지되어 있다. 그러나 결정격자와의 상호작용, 주변 리간드 이온과의 전자의 공유, 4f 에너지 준위 사이의 파동 함수의 혼합으로 금지된 전기 쌍극자 전이가 완화되어 약하게 전기 쌍극자 전이가 일어난다. 이를 유도 전기 쌍극자 전이라고 한다. 이러한 유도 전기 쌍극자 전이는 희토류 이온이 느끼는 결정장에 매우 민감한데 결정장의 대칭성이 높으면 잘 일어나지 않고 낮은 대칭성일수록 잘 일어난다.

유도 전기 쌍극자 전이는 J 선택률에 의해 그 크기가 결정되는데 $\Delta J=2$ 인 경우 유도전기 쌍극자 전이가 가장 강하게 일어나고 $\Delta J=1$ 인 경우 유도 전기 쌍극자 전이가 매우 약하게 일어난다. 반대로 4f-4f 전이들의 자기 쌍극자 전이는 유기성 선택률 $\Delta J=1$ 에 의해 허용된 전이이나 자기 쌍극자 전이 자체가 전기쌍극자 전이에 비해 10^{-6} 정도로 매우 적다. 예를 들면 $\Delta J=1$ 인 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이는 유도 전기 쌍극자 전이가 매우 약하고

자기 쌍극자 전이가 더 강하다. Eu^{3+} 이온에서 이온이 느끼는 결정장 대칭성이 낮을 때는 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이가 강하게 일어나고 대칭성이 높을 때는 상대적으로 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이가 강하게 발생한다. 590 nm 부근에서는 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 상태의 자기 쌍극자 전이에 의한 약한 적황색 형광이 일어나며, 610 ~ 620 nm 부근에서는 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 유도 전기 쌍극자 전이에

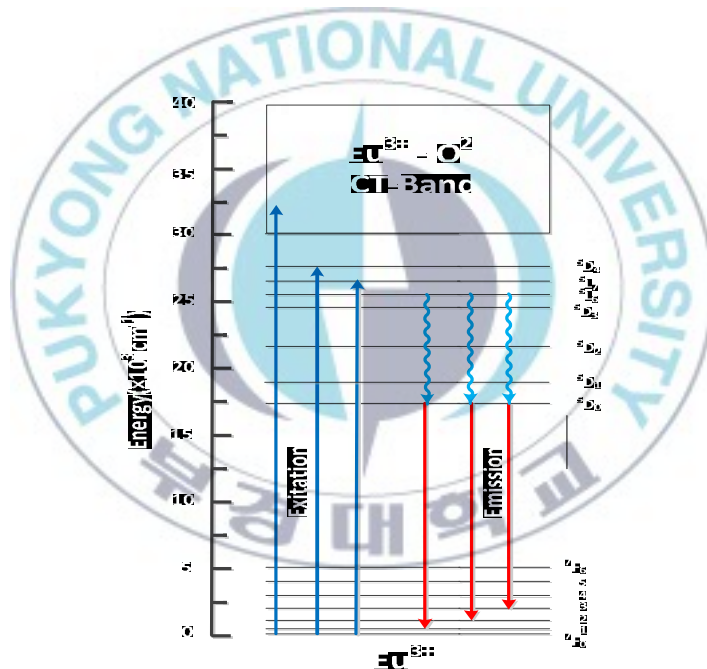


그림 4. Eu^{3+} 이온의 에너지 방출 준위와 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 전이에 의한 여기 방출과정.

의한 강한 적색 형광이 일어난다. 또한 300 nm 부근에서는 넓은 전하전달 전이 밴드가 나타난다. 이는 Eu^{3+} 를 둘러싸고 있는 산소의 전자가 Eu^{3+} 의 4f 준위로 전자가 이동되어 나타난다. 이러한 에너지 밴드는 주위 리간드의 성질에 따라 에너지 준위가 결정된다. 자유 이온에서의 4f 에너지 준위는 결정장에 의해 분리가 일어나는데 $J=1$ 준위는 cubic 결정장에서는 분리되지 않으나 hexagonal, trigonal 또는 tetragonal 결정장에서 2개 준위로 분리된다. 이 보다 대칭성이 더 낮은 orthorhombic, monoclinic 또는 trigonal의 결정장에서 모든 축퇴가 제거되고 3개 준위로 분리된다. 따라서 형광 측정으로 확인된 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 과 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 스펙트럼선의 수를 확인하면 사이트의 대칭성을 알 수 있으며 최대 각각 3개 및 5개의 준위로 분리된다 [15]. 그림 4는 Eu^{3+} 이온의 에너지 방출 준위와 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_j$ 전이에 의한 전하전달 전이 및 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 전이에 의한 방출과정을 나타내었다.

2.5 농도소광

형광특성이 우수한 형광체를 만들기 위해서는 활성제의 양이 중요하다. 활성제의 농도가 증가할수록 형광체의 형광강도는 증가하다가 어느 특정한 임계농도부터는 형광강도가 감소하는 현상이 나타난다. 이처럼 활성제의 농도가 증가하여도 형광효율이 감소하는 것을 농도소광이라고 한다 [8].

농도가 증가하면 흡수단면적이 증가하여 에너지를 많이 흡수하지만 활성제 사이의 거리가 가까워져서 주위의 활성제 이온들에게 방출 에너지를 전달하고 소광중심 등으로 에너지가 이동하여 소멸하게 된다. 즉, 어느 특정 농도 이상에서는 소멸에너지가 많아져서 형광강도가 감소하게 된다. 그림 5는 활성제의 농도가 증가함에 따라 활성제의 에너지가 소광중심으로 이동하여 발광 강도가 감소함을 나타내었다 [13]. 고 농도에서 이와 같은 현상을 에너지 확산이라 한다.

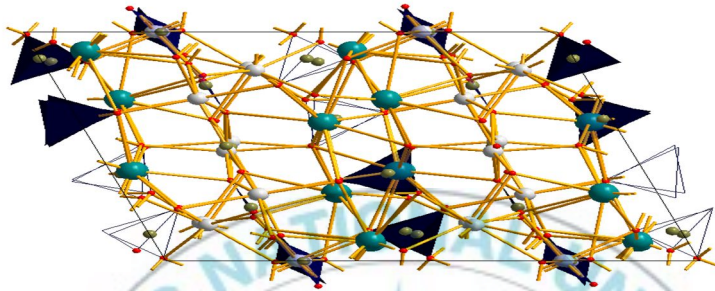


그림 5. 에너지 확산에 의한 농도소광 현상.

2.6 $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의 결정 구조

물질의 물리적, 화학적 성질은 결정 격자 구조에 크게 의존한다. 물질을 구성하고 있는 원자의 종류와 공간 내에서의 규칙적 배열에 의한 결정구조를 이해하면 물질이 가지는 특성을 알 수 있다 [16]. 그림 6에 $K_3Y_3(BO_3)_4$ 결정 구조를 나타내었다. 결정 구조는 단사정계 형태이고 $P2_1/c(14)$ 공간 군을 가진다. 격자상수는 $a=1046.67$ pm, $b=1738.1$ pm, $c=1378.1$ pm, 체적은 234480 pm³이다. B 원자는 산소에 의해 삼각형으로 배위결합을 한다. Y(2,4,5,6)은 7개의 O 원자와 배위결합하고 오각형의 양 추를 형성하고 Y(1,3)은 8개의 O 원자와 배위결합하고 반전대칭을 가지지 않고 C_1 대칭을 이룬다. 단위격자 내에 Y 이온은 6개, K 이온은 6개, B 이온은 8 개, O 이온은 24 개로 구성되어져 있다 [7].

(a)



(b)

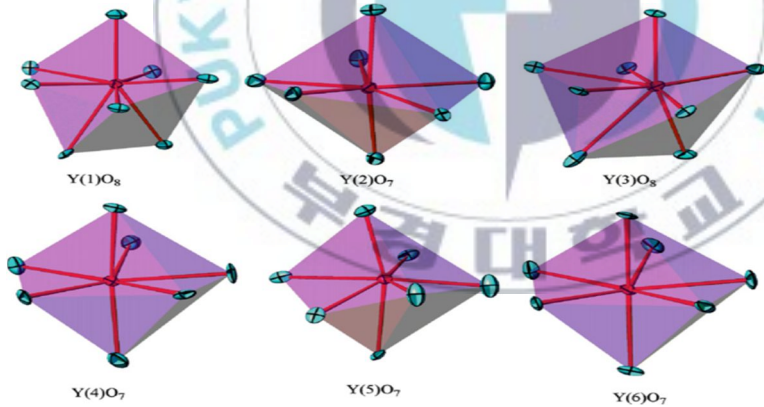


그림 6. (a) $K_3Y_3(BO_3)_4$ 의 결정구조. (b) Y(2,4,5,6)은 7 개의 O 원자와 배위하고 오각형의 양추를 형성한다. Y(1,3)은 8 개의 O 원자와 배위하고 반전대칭을 가지지 않고 C_1 대칭을 이룬다.

3. 실험방법

3.1 형광체 합성

형광체를 합성하기 위한 방법으로는 고상법, 분무열분해법, 솔-젤법, 연소합성법 등이 있는데 본 연구에는 고상법을 사용하여 형광체를 합성하였다. 서로 다른 원료 분말들을 반응을 일으킬 수 있는 온도까지 가열하면 원자의 운동에너지가 증가하여 주변의 물질로 이동, 흡수되어 새로운 합성물질을 만든다. 합성방법이 비교적 간단하고, 대량 합성이 가능하며 비용이 저렴하다. 하지만 시료합성시 불순물에 의한 오염과 고열 처리시 입자간에 발생할 수 있는 응집현상과 분말 처리시 불균일한 분말형태가 될 수 있으므로 주의하여야 한다. 시료물질마다 분말의 크기가 다르므로 혼합시 접촉하지 않는 부분이 발생할 수도 있고, 소성후 형광체의 발광효율이 저하될 수 있으므로 크기가 균일한 시료물질을 선택하고 오염되지않게 주의하면서 혼합한다 [17,18].

본 연구에서 시료물질은 K_2CO_3 (Junsei 99.5%), Y_2O_3 (Sigma-Aldrich), H_3BO_3 (Junsei 99.5%), Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.99%)를 사용하였다. 모체인 $K_3Y_3(BO_3)_4$ 를 합성하기 위해 전자저울(OHAUS, GA200)을 사용하여 측량하고 옥사발 (아게이트 몰타르)에서 5분간 균일하게 분쇄하여 혼합하였

다. 합성온도를 결정하기 위해 열 중량 분석과 시차 열분석을 실시하였다. 결정된 합성온도에 따라 시료물질을 알루미나 도가니에 담아서 뚜껑을 덮고 전기로 (아전가열 08F-11)에서 가열하여 모체인 $K_3Y_3(BO_3)_4$ 를 합성하였다. 가열조건은 30분에 100 °C로 상승하게 설정하고 300 °C에서 5시간 동안 가열하고 600 °C로 상승시켜서 5시간 동안 가열한 후 실온에서 자연냉각하고 5분간 균일하게 분쇄하였다.

다음 단계로 950 °C에서 48 시간 동안 가열한 후 실온에서 자연 냉각한 후 5분간 분쇄하였다. 그림 7에 시료의 합성 과정을 나타내었다. 합성한 $K_3Y_3(BO_3)_4$ 를 XRD 측정을 하여 ICSD 160320 카드와 비교 평가하였다. Eu^{3+} 이온의 농도를 각각 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 30, 50, 80, 100 mol% 첨가하여 형광체를 합성하였다. $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체 합성을 위한 농도변화에 따른 혼합 계량 값을 표 2에서 나타내었다.

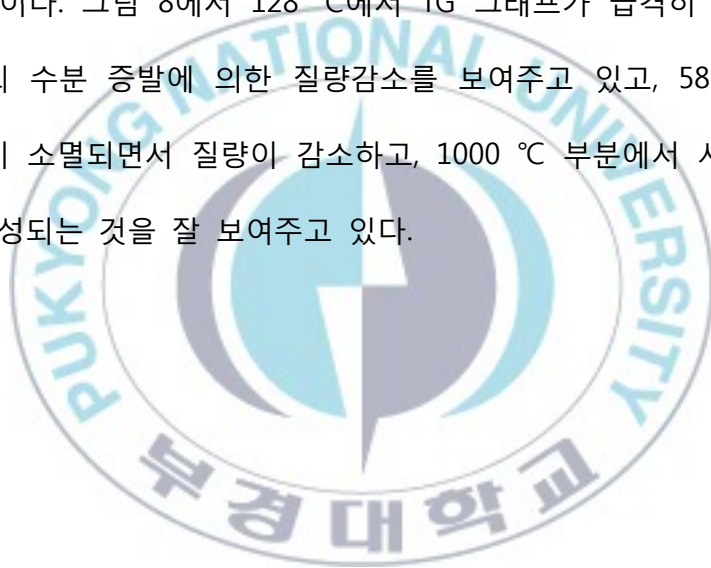
표 2. $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체 농도변화에 따른 혼합 계량값.

Unit : g

농 도	Raw material (formula weight)			
	K_2CO_3	Y_2O_3	H_3BO_3	Eu_2O_3
0	0.62507	1.01663	0.74581	0
0.01	0.62507	1.01619	0.74581	0.00016
0.1	0.62507	1.01528	0.74581	0.00158
1.0	0.62507	1.00613	0.74581	0.01584
5.0	0.62507	0.96548	0.74581	0.07919
10	0.62507	0.91466	0.74581	0.15838
30	0.62507	0.71140	0.74581	0.47515
50	0.62507	0.50815	0.74581	0.79192
80	0.62507	0.20326	0.74581	1.26707
100	0.62507	0	0.74581	1.58384

3.2 TG 및 DTA 측정 및 분석

열분해곡선 (thermogravimetry: TG)은 온도를 증가시켜 일어나는 시료의 무게 변화를 온도와 시간의 함수로 나타내고, 시차 열 분석법 (differential thermal analysis: DTA)은 시료물질과 불활성 기준물질을 동시에 가열하면서 두 물질 사이에 생기는 온도 차를 측정하여 시료의 열 특성을 조사하는 분석법이다. 그림 8에서 128 °C에서 TG 그래프가 급격히 감소하면서 시료물질의 수분 증발에 의한 질량감소를 보여주고 있고, 582 °C에서는 유기물들이 소멸되면서 질량이 감소하고, 1000 °C 부분에서 시료가 최종적으로 합성되는 것을 잘 보여주고 있다.



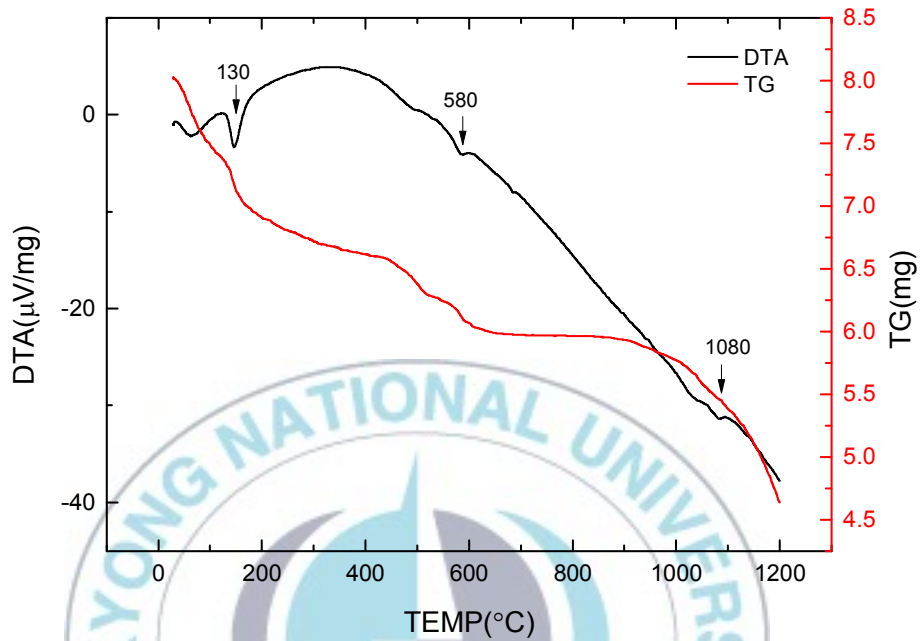


그림 8. $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의 TG 및 DTA 그래프.

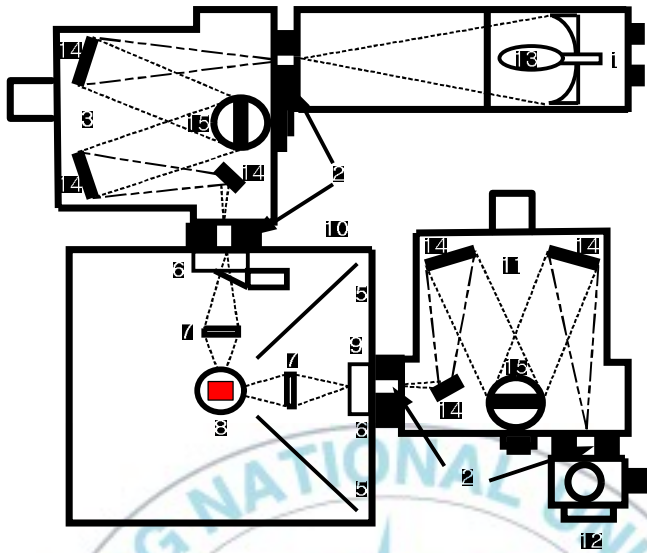
3.3 XRD 측정

X-선의 파장과 물질의 격자상수가 비슷하기 때문에 X-선을 물질에 조사하면 빛의 파동성에 의해 격자에서 회절현상이 발생한다. 결정으로부터 회절된 X-선의 세기는 결정에서 원자들의 배열형태와 단위격자 내의 원자들의 위치에 의존한다. 회절각과 강도는 물질구조의 고유한 성질을 나타내고 이를 분석하면 결정의 종류와 양에 대한 정보를 알 수 있다.

또한 모든 회절된 빛의 방향과 세기를 고려할 때 회절무늬가 절대적으로 같은 두 가지 물질은 존재하지 않고 각 결정에 따라 다르게 나타난다. 이러한 회절현상은 결정의 구조와 격자 상수를 측정하는데 매우 중요하다. 본 연구에서는 Philips사의 X'pert - MPD diffraction system을 사용하여 합성된 형광체의 구조를 확인하였다. X-선의 파장은 1.5405 Å의 Cu-Ka Tube에 니켈 필터를 사용하였다. 측정범위는 10 ~ 70°이며 2-theta 방식으로 측정하였다. 분석에는 JADE 5 (Meteral data, inc.) 프로그램을 사용하여 분석하였다.

3.4 여기 및 방출 스펙트럼 측정

합성된 $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의 형광특성을 분석하기 위해서 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼을 측정하였다. Xe-arc lamp를 여기 광원으로 한 PTI (Photon technology international -U.S.A)를 사용하여 측정하였다. 형광체는 전처리 과정 없이 실온에서 측정하였다. 여기 스펙트럼의 측정은 합성된 $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체를 시료 홀더에 넣어 고정시키고 외부 빛의 유입을 차단시킨다. 산란 빛을 최소화하기 위하여 입사각도를 조정하여 고정시키고 여기 광원의 조사강도를 조절하면서 측정하였다. 방출 스펙트럼은 2차 산란선을 제거하기 위해 필터를 장착하여 여기 스펙트럼에서 확인된 396 nm로 여기하여 측정하였다. 그림 9에서 여기 및 방출 스펙트럼 측정 장치를 나타내었다.



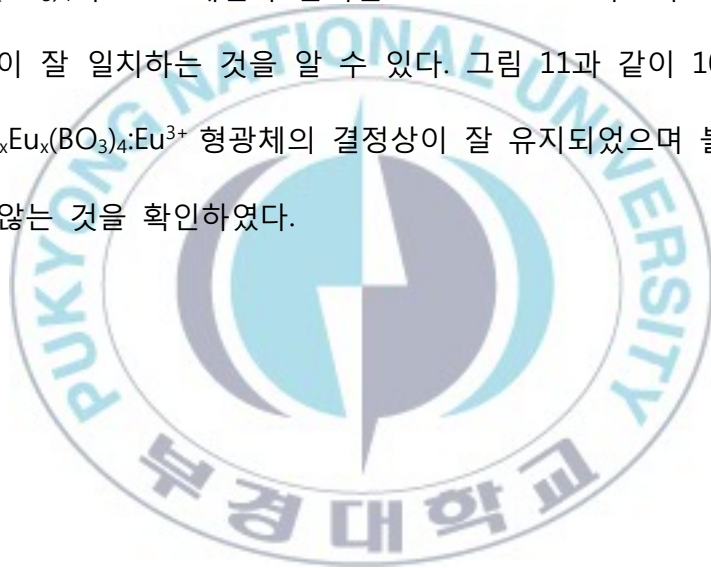
- | | |
|---------------------------------|-----------------------------|
| 1. Lamp housing and Powersupply | 9. Excitation Correction |
| 2. Adjustable slits | 10. Emission port shutter |
| 3. Excitation Monochromator | 11. Emission Monochromators |
| 4. Sample compartment | 12. PMT detectors |
| 5. Baffle | 13. Lamp |
| 6. Filter holders | 14. Mirror |
| 7. Excitation/Emission optics | 15. Grating |
| 8. Cuvette holder | |

그림 9. 여기 및 방출 스펙트럼 측정장치 도식도.

4. 결과 및 논의

4.1 X-선 회절 분석

$K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4:Eu^{3+}$ 형광체에 Eu^{3+} 이온을 0, 0.01, 0.1, 1, 5, 10, 30, 50, 80, 100 mol% 첨가하여 고상법으로 합성하였고 XRD 실험을 하였다. 그림 10에서 $K_3Y_3(BO_3)_4$ 의 XRD 패턴과 알려진 ICDS 160320 카드와 비교했을 때 XRD 선들이 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 그림 11과 같이 100 mol%에서도 $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4:Eu^{3+}$ 형광체의 결정상이 잘 유지되었으며 불순물 상도 나타나지 않는 것을 확인하였다.



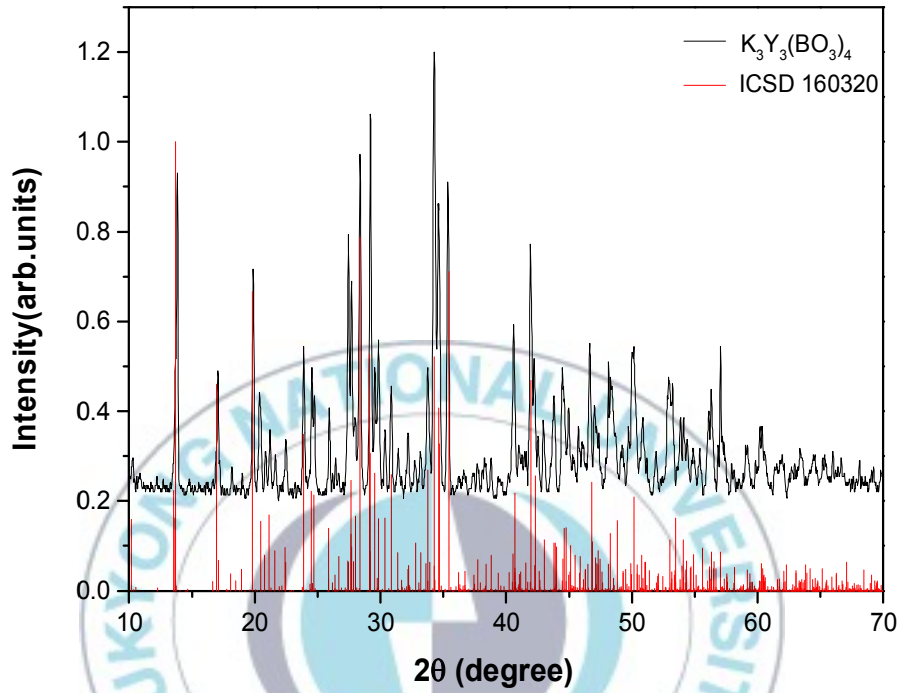


그림 10. $K_3Y_3(BO_3)_4$ 시료와 ICSD 160320 비교.

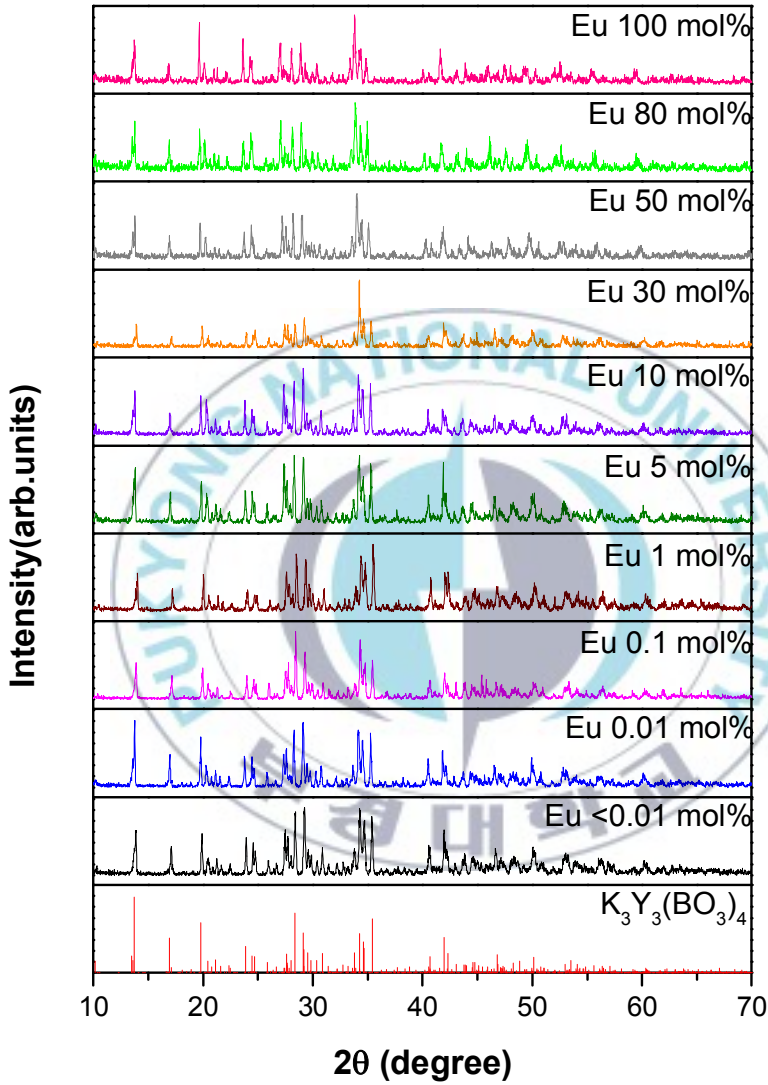


그림 11. $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 XRD 스펙트럼.

4.2 $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 분석

Eu^{3+} 이온을 1 mol% 첨가한 $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼을 그림 12에 나타내었다. 여기 스펙트럼은 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) 형광을 관찰하여 200 ~ 500 nm까지 측정하였다. 여기 스펙트럼에서 200 ~ 350 nm 영역에서 넓은 밴드가 관찰되었다. 이 밴드는 Eu^{3+} 의 주변을 둘러싸고 있는 O^{2-} 이온에서 Eu^{3+} 으로의 전하전달에 의한 것이다. 350 ~ 500 nm에서 날카로운 피크가 관찰되는데 Eu^{3+} 의 4f - 4f 전이에 의한 것으로서 323 nm에서 $^7F_0 \rightarrow ^5H_7$ 전이, 364 nm에서 $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ 전이, 384 nm에서 $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$ 전이, 396 nm에서 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 전이, 416 nm에서 $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ 전이, 467 nm에서 $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 전이에 해당한다. 이 피크들은 Eu^{3+} 의 흡수 준위에 의한 것들이며 396 nm 주위의 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 전이에서 가장 강한 피크가 나타났다. 방출 스펙트럼은 여기 스펙트럼에서 가장 강한 피크인 396 nm에서 여기하여 500 ~ 800 nm까지 측정하였다. 582 nm에서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 전이, 594 nm에서 자기 쌍극자 전이인 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 전이, 614 nm에서 유도 전이 쌍극자 전이인 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이, 654 nm에서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 전이, 706 nm에서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 전이가 나타났다. 가장 강한 614 nm 피크인 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이는 적색형광에 해당한다.

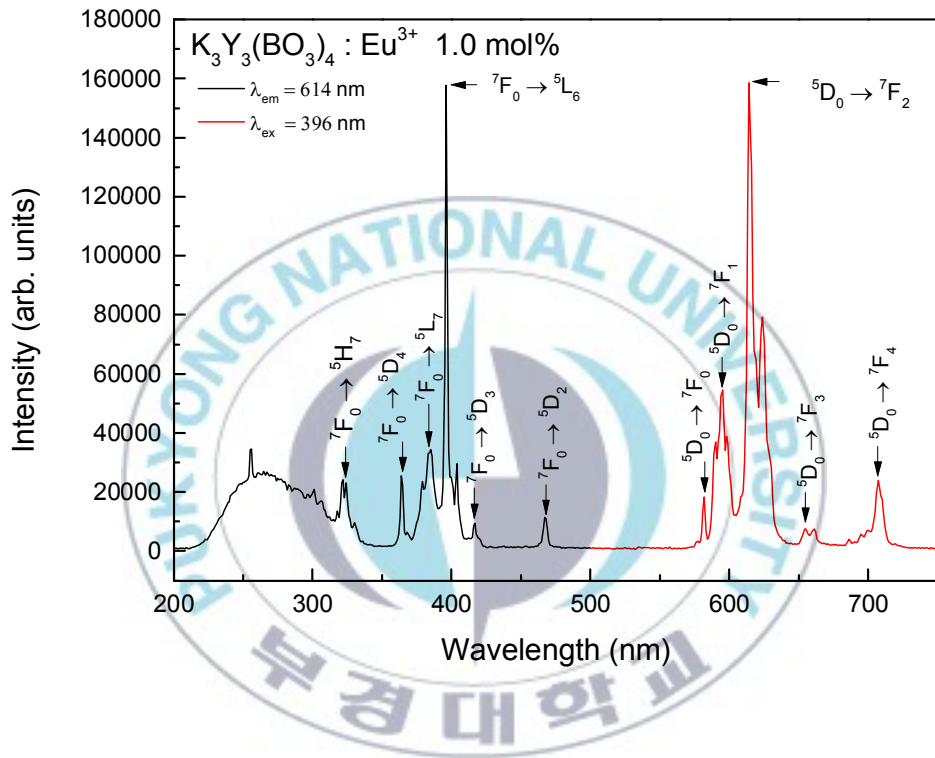


그림 12. $K_3Y_3(BO_3)_4:Eu^{3+}$ (1mol%) 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼.

그림 13에서는 $K_3Y_3(BO_3)_4:Eu^{3+}$ (1mol%) 형광체의 에너지 준위를 나타내었다. 지금까지 잘 알려진 Eu^{3+} 의 에너지 준위와 시료의 $K_3Y_3(BO_3)_4:Eu^{3+}$ (1mol%) 형광체의 에너지 준위가 일치함을 알 수 있다. 200 ~ 350 nm의 넓은 밴드는 전하전달 전이 밴드이고 여기 준위는 $^7F_0 \rightarrow ^5D_4, ^5L_7, ^5L_6, ^5D_3, ^5D_2$ 이다.



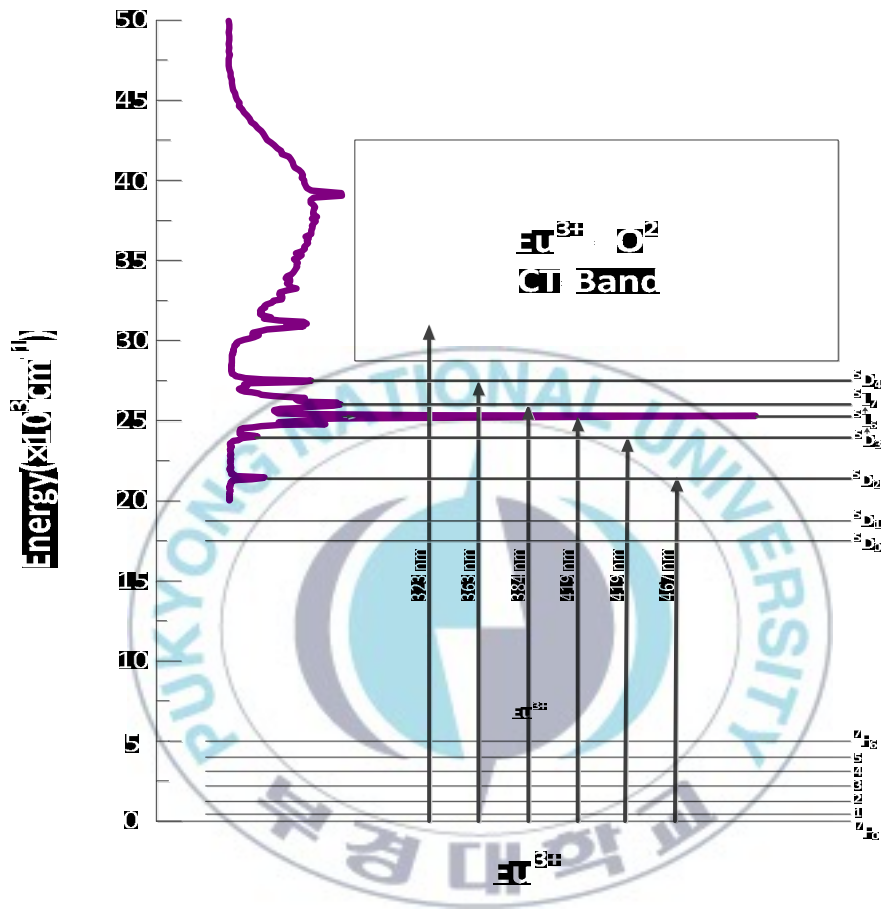


그림 13. $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$ 의 여기 스펙트럼과 Eu^{3+} 의 에너지 준위.

그림 14는 $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체에 Eu^{3+} 이온을 0.01, 0.1, 1, 5, 10 mol% 첨가하여 나타낸 여기 및 방출 스펙트럼이고, 그림 15는 Eu^{3+} 이온을 10, 30, 50, 80, 100 mol% 첨가하여 나타낸 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼에서는 Eu^{3+} 이온 농도가 증가할수록 전하전달 밴드는 커지고 4f - 4f 전이에 여기피크가 나타난다. 396 nm에서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 전이의 최대피크가 나타나고, 364, 384, 416, 467 nm에서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 의 전이에 의한 피크들이 나타나는데 농도가 증가할수록 형광강도가 증가한다.

방출스펙트럼에서는 614 nm에서 유도 쌍극자 전이인 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 서 최대피크가 나타나고 581, 594, 654, 706에서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 전이에 의한 방출 피크가 나타났다. Eu^{3+} 이온농도가 증가할수록 여기 스펙트럼과 같이 농도에 비례해서 방출 스펙트럼의 피크치가 높아지는 것을 확인할 수 있다. 그림 16은 Eu^{3+} 이온을 농도변화에 따라 첨가한 $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의 여기 스펙트럼에서의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 전이의 농도별 형광세기 그래프이다. 농도가 증가하면 어느 임계치에서 대부분 농도소광 현상이 나타나는데 $K_3Y_3(BO_3)_4:Eu^{3+}$ 의 형광체에서는 농도소광 현상은 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다.

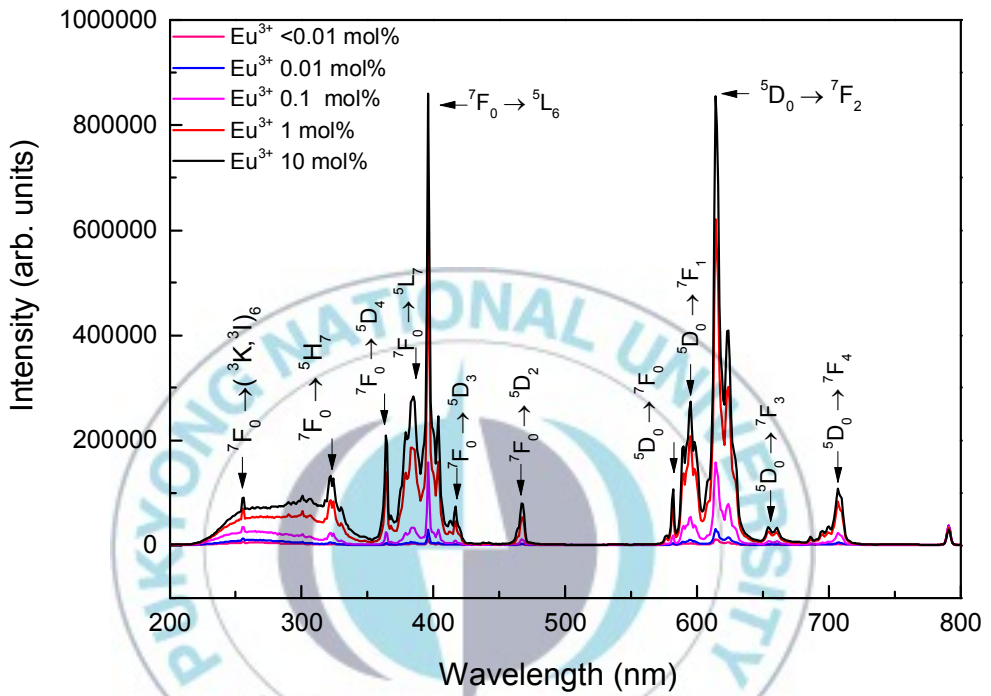


그림 14. $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체에 Eu^{3+} 이온을 0.01, 0.1, 1, 5, 10 mol% 첨가하여 나타낸 여기 및 방출 스펙트럼.

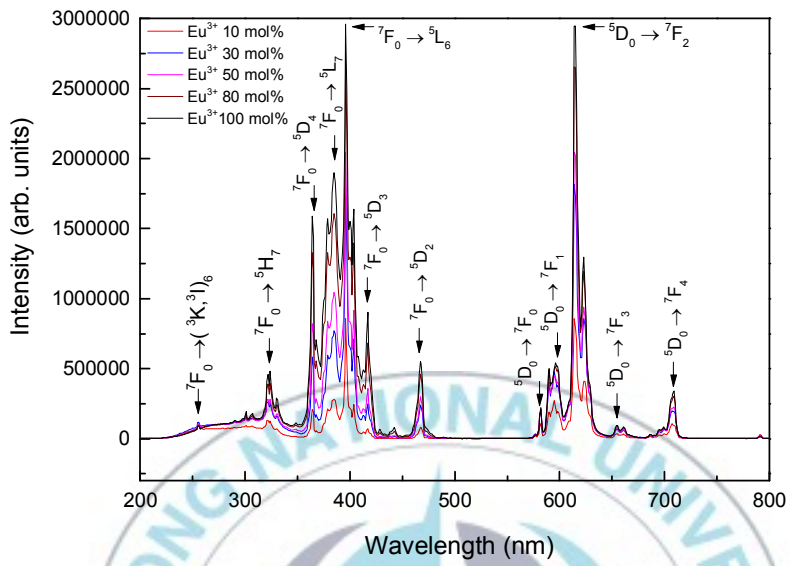


그림 15. $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체에 Eu^{3+} 이온을 10, 30, 50, 80, 100 mol% 첨가하여 나타낸 여기 및 방출 스펙트럼.

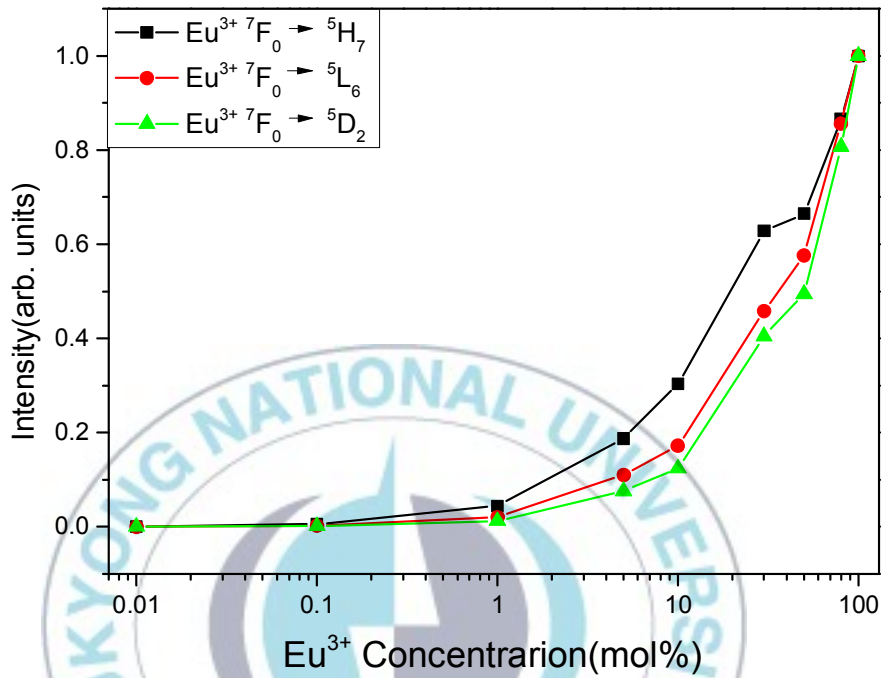


그림 16. Eu³⁺ 이온을 농도변화에 따라 첨가한 K₃Y_{3-x}Eu_x(BO₃)₄ 형광체의 여러 스펙트럼에서의 7F₀ → 5H₆, 7F₀ → 5L₆, 7F₀ → 5D₂ 전이를 규격화한 형광세기.

그림 17에서는 C-T 밴드 스펙트럼을 나타내었다. Eu^{3+} 이온의 농도 증가에 따라 형광세기가 농도에 비례해서 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Eu^{3+} 이온이 100 mol%까지 증가하여도 Y^{3+} 이온자리에 잘 치환되어 국부적 대칭성이 높아졌다고 볼 수 있다. 그림 18에서는 C-T 밴드 스펙트럼을 적분한 지수눈금과 선형눈금으로 각각 나타내었다.

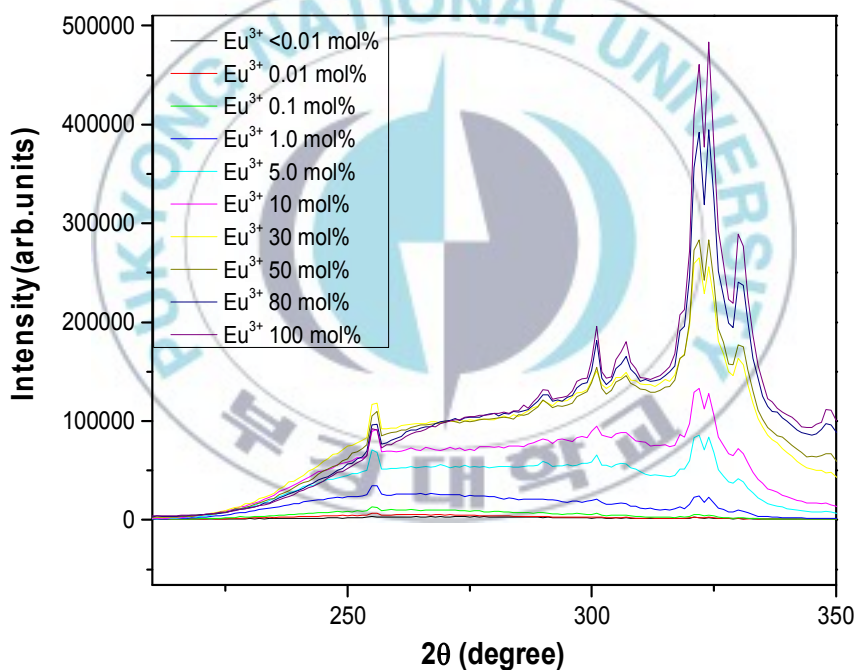


그림 17. Eu^{3+} 이온의 농도 0.01 ~ 100 mol%에서 C-T 밴드 스펙트럼.

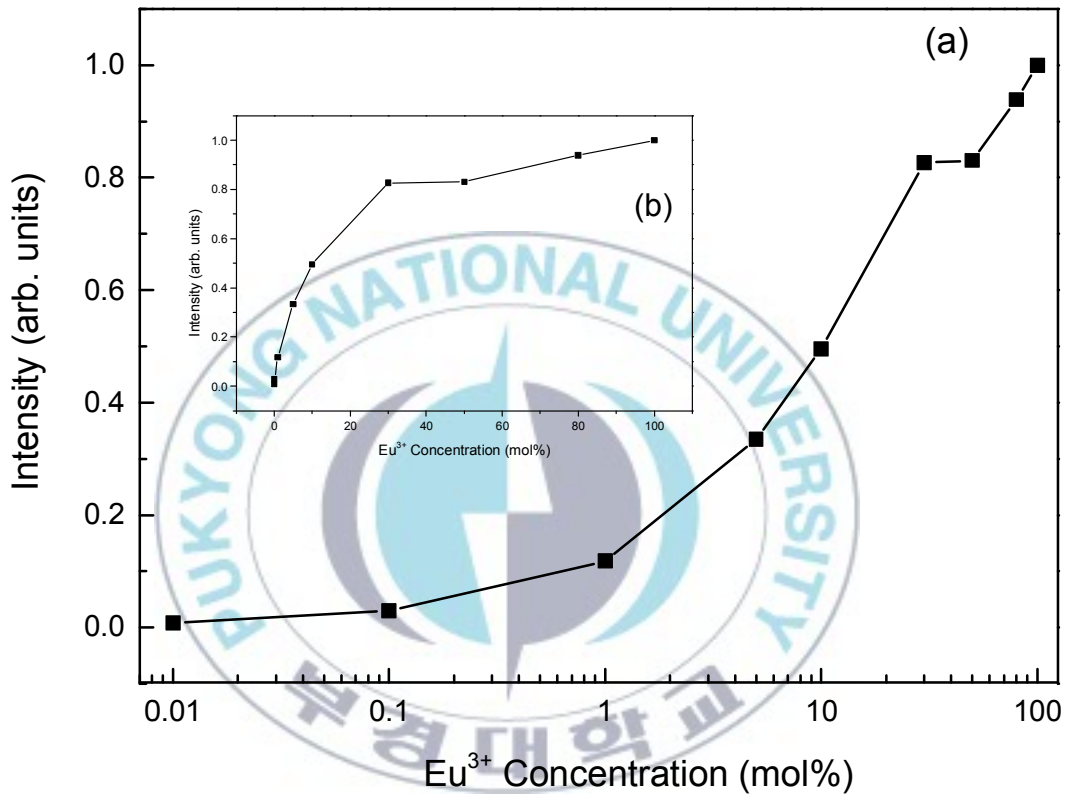
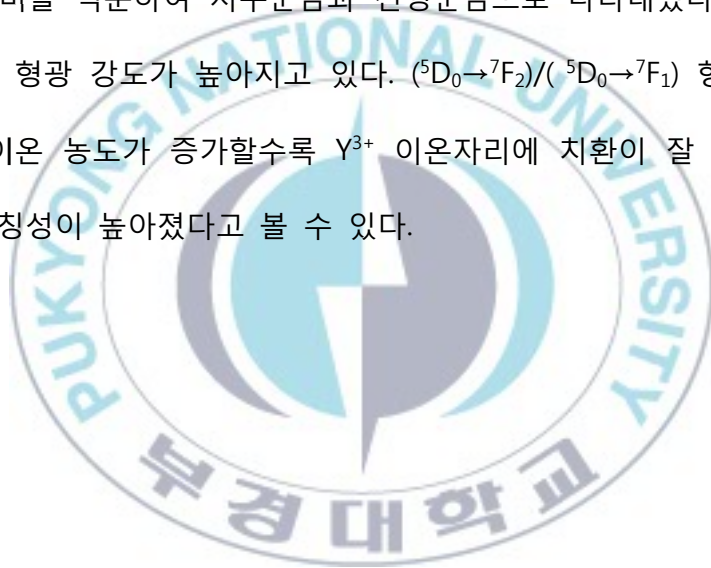


그림 18. C-T 밴드 스펙트럼을 규격화한 그래프. (a)는 C-T 밴드 스펙트럼을 적분하여 지수눈금으로 나타내었다. (b)는 C-T 밴드 스펙트럼을 선형눈금으로 나타내었다.

그림 19에서는 여기파장 396 nm에서의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 전이와 방출파장 614 nm에서의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이의 형광세기를 적분하여 지수눈금과 선형눈금으로 나타내었다. 농도가 증가하여도 농도소광 현상이 나타나지 않고 형광세기에 비례해서 나타났다.

그림 20은 $K_3Y_3(BO_3)_4$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 $({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ 형광세기 비를 적분하여 지수눈금과 선형눈금으로 나타내었다. 농도 증가에 따라 형광 강도가 높아지고 있다. $({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ 형광세기 비가 Eu^{3+} 이온 농도가 증가할수록 Y^{3+} 이온자리에 치환이 잘 이루어져서 국부적 대칭성이 높아졌다고 볼 수 있다.



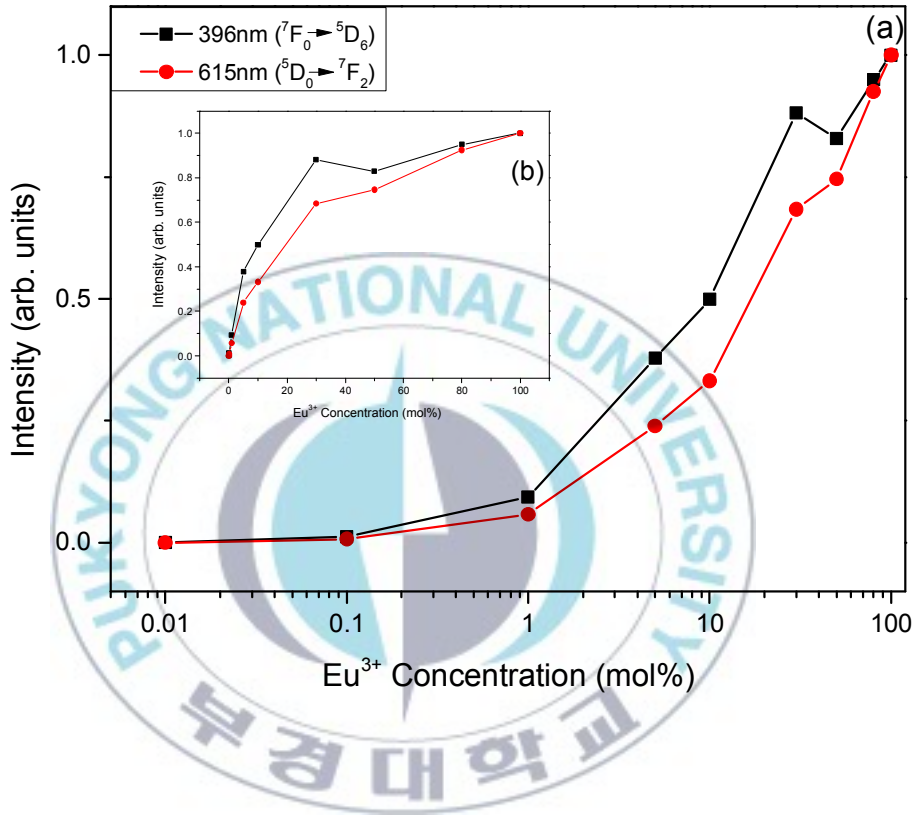


그림 19. Eu^{3+} 이온을 농도변화에 따라 첨가한 $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 396 nm에서의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 전이의 형광세기와 방출 스펙트럼 615 nm에서의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이의 형광세기.

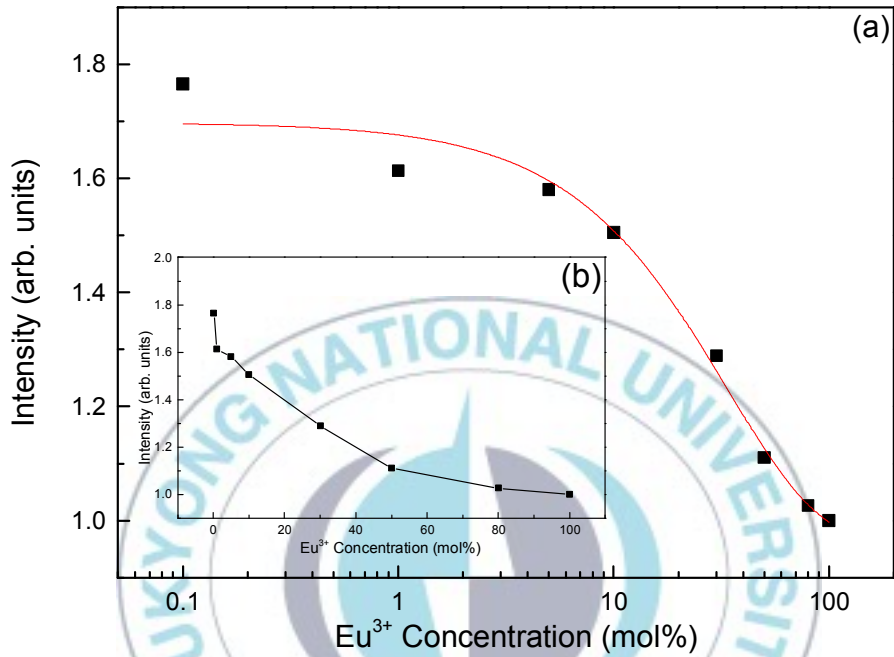


그림 20. $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 $(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ 형광세기 비. (a)는 형광세기 비를 적분하여 지수눈금으로 나타내었다. (b)는 형광세기 비를 선형눈금으로 나타내었다.

표 3은 $K_3Y_3(BO_3)_4$ 형광체의 여기 스펙트럼에서 Eu^{3+} 의 4f - 4f 전이에 대한 각 피크의 파장과 에너지를 나타내었고, 표4는 방출스펙트럼의 에너지 전이를 파장과 에너지로 나타낸 것이다. 그림 21에서는 본 연구의 여기 및 방출 스펙트럼에서 얻은 $K_3Y_3(BO_3)_4:Eu^{3+}$ 형광체에서 Eu^{3+} 의 에너지 준위를 나타내었다.



표 3. $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의 여기 전이

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
$^7F_0 \rightarrow ^5H_7$	323	30959
$^7F_0 \rightarrow ^5D_4$	364	27472
$^7F_0 \rightarrow ^5L_7$	384	26041
$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$	396	25252
$^7F_0 \rightarrow ^5D_3$	416	34038
$^7F_0 \rightarrow ^5D_2$	467	21413

표 4. $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의 방출 전이

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
$^5D_1 \rightarrow ^7F_0$	581	17211
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	594	16835
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	614	16286
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	654	15290
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	706	14164

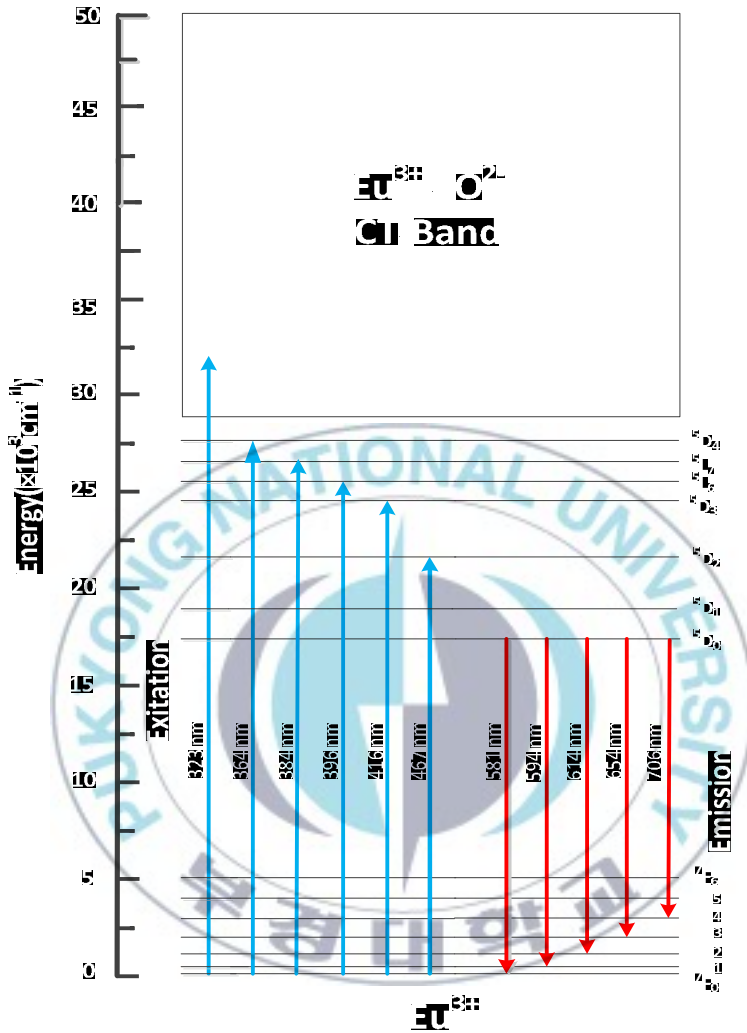


그림 21. $\text{K}_3\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$ 형광체에서 Eu^{3+} 의 에너지 준위도.

5. 결론

고상법을 이용하여 $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체를 합성하고 TG-DTA 분석으로 적절한 합성온도를 구하였다. Eu^{3+} 이온의 농도는 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 30, 50, 80, 100 mol% 이었다. XRD 분석으로 Y 사이트에 Eu^{3+} 이온이 치환되었음을 확인하였고 ICDS 160320 카드와 비교하여 형광체의 결정상이 잘 유지되었음을 확인하였다. 방출 파장에 의해 확인한 615 nm에서 $K_3Y_{3-x}Eu_x(BO_3)_4$ 형광체의 여기 스펙트럼을 측정하였다. 200 ~ 350 nm 영역에서 전하전달 밴드가 관찰되었는데 Eu^{3+} 이온이 증가될수록 국부적 대칭성이 높아지는 것을 알 수 있었다. 여기 스펙트럼에서 350 ~ 500 nm 사이에 Eu^{3+} 의 4f - 4f 전이에 의한 날카로운 여기 선들을 관찰하였으며 방출 스펙트럼은 여기 스펙트럼 최대 파장인 396 nm로 여기하여 Eu^{3+} 이온의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J(J=0, 1, 2, 3, 4)$ 전이 피크를 확인하였고 615 nm에서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 의한 가장 강한 피크를 보였다. 형광세기는 Eu^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따라 두 전이 모두 형광세기가 증가하였고 100 mol%까지 형광 강도가 Eu^{3+} 이온의 농도 증가함에 따라 높아지는 것을 확인하였다.

참고문헌

- [1] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*. (New York ;, Berlin ;, 1994).
- [2] X. Zhang and H. J. Seo, *Physica B: Condensed Matter* **406** (1), 77-79 (2011).
- [3] J. T. Ingle, A. B. Gawande, R. P. Sonekar, S. K. Omanwar, Y. Wang and L. Zhao, *J. Alloys Compd.* **585** (0), 633-636 (2014).
- [4] H.-A. Kyung, S. Choi, T.-Y. Seong and H.-K. Jung, *Mater. Res. Bull.* **44** (4), 789-792 (2009).
- [5] X. Bai, G. Zhang and P. Fu, *J. Solid State Chem.* **180** (5), 1792-1795 (2007).
- [6] X. Wu, G. Hong, X. zeng, H. You, C. H. Pyun, C. H. Bal, B. Y. Yu, C. H. Park, *Chmistry Journal Chinese University*, **21**, 1658 (2000).
- [7] J. H. Gao, and R. K. Li, *Mater. Res. Bull.* **43** (4), 882-888 (2008).
- [8] 장경혁, Eu^{3+} 이온이 첨가된 K_2YF_5 단결저의 사이트 선택 레이저 분광학 연구, *부경대학교 대학원* **33**, (2008).
- [9] G. Blasse and A. Brill, *Philips. Tech. Rev.* **31**, 304 (1970).
- [10] C. Qin, Y. Huang, and H. j. Seo, *J. Alloys Compd.* **534**, 856 (2012).
- [11] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
- [12] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [13] S. Shionoya, W. M. Yen, and H. Yamamoto, *Phosphor jandbook*

(Taylor & Francis, 2010).

- [14] 구재흥, 희토류 이온이 도핑된 $K_2Ba(WO_4)_2$ 형광체의 합성 및 분광학 특성, 부경대학교 대학원 **10**, (2012).
- [15] 이예나, $Ba_3P_2O_8$ 및 $Ba_3P_4O_{13}$ 에 첨가된 Eu^{3+} 이온의 사이트 선택 레이저 분광학, 부경대학교 대학원, (2012).
- [16] C. Kittel and O. McEuen, Introduction to solid state physics (Wiley New1996).
- [17] 박철우, 텅스텐산 란타넘 형광체의 합성 및 분광학 특성, 부경대학교 대학원 **26**, (2012).
- [18] 전성진, 희토류 이온이 첨가된 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$ 형광체의 형광특성 및 에너지 전달, 부경대학교 대학원 **33**, (2012).

감사의 글

부족한 저의 대학원 석사과정을 잘 이끌어 주셔서 본 논문이 완성될 때까지 많은 관심과 지도편달을 해주신 서효진 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 많은 격려와 조언을 해주시고 논문 심사까지 해주신 장경혁 박사님과 박철우 박사님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 실험과 학교업무에 많은 도움을 준 저완과 김수현에게도 감사의 말을 전합니다. 배움의 길을 열어주시고 아낌없는 성원과 도움을 주신 김교원 실장님, 이상호 팀장님께 감사의 말씀을 드립니다.

많은 격려와 즐거움을 준 장석홍, 홍보식, 박영규, 강갑중, 이인욱과 그의 가족, 다른 친구들에게도 감사의 말을 전합니다.

학업으로 인해 가정에 많이 소홀했는데도 이해해주고 많은 격려를 해주신 어머니, 장인어른, 장모님과 아내 이성희에게 진심으로 사랑의 마음을 전합니다.

2014년 1월

노 일 훈