



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

$\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_3$ 고용체의 합성과 형광 특성



2014년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

임 기 영

이 학 석 사 학 위 논 문

$\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_3$ 고용체의 합성과 형광 특성

지도교수 서 효 진

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함.



2014년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

임 기 영

임기영의 석사 학위논문을 인준함.

2014년 2월 21일



주 심 이학박사 (인)

위 원 이학박사 (인)

위 원 이학박사 (인)

목 차

Abstract	v
1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2-1 형광의 발생 원리와 형광체 구성 요소의 조건.....	3
2-2 희토류 원소.....	8
2-3-1 희토류 이온의 4f - 4f 전이.....	11
2-3-2 희토류 이온의 4f - 5d 전이.....	14
2-3-3 Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성.....	16
2-4 농도소광.....	18
2-5 WO_4^{2-} 다가 음이온의 특성.....	20
2-6 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 와 $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 의 결정 구조.....	21
3. 실험 방법	23
3-1 시료 제작	23
3-2 여기 및 방출 스펙트럼 측정.....	27
4. 결과 및 논의.....	29
4-1 XRD 분석.....	29
4-2 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 여기 및 방출 스펙트럼 분석.....	32
4-2-1 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 여기 스펙트럼 분석.....	35
4-2-2 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼 분석.....	45
4-3 온도에 따른 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체의 형광 및 수명시간.....	50
5. 결론	54
참고 문헌	56

그 림 목 차

그림 1. 형광체의 발광 원리-----	6
그림 2. 증감제에 의한 형광체내의 에너지 전달 과정-----	7
그림 3. 주요 희토류 이온의 방출 에너지 준위-----	10
그림 4. 희토류 이온의 4f – 4f 전이의 전자배치 좌표도-----	13
그림 5. 희토류 이온의 4f - 5d 전이와 전하전달전이 에너지 준위-----	14
그림 6. 희토류 이온의 4f – 5d 전이의 전자 배치 좌표도-----	15
그림 7. Eu^{3+} 이온의 방출 에너지 준위와 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 전이에 의한 여기 방출 과정-----	17
그림 8. 형광 농도소광 메커니즘-----	19
그림 9. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 의 결정 구조-----	21
그림 10. $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 의 결정구조-----	22
그림 11. 고상 반응법에 의한 시료 합성 과정-----	26
그림 12. 여기 및 방출 스펙트럼 측정을 위한 형광분광기 도식도-----	28
그림 13. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ (Eu^{3+} 0, 0.01, 0.1, 1, 5, 10, 15, 30, 50, 100)의 XRD 패턴	30
그림 14. JCPDF 카드와 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, icsd15877 카드와 $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 를 비교한 XRD패턴-----	31
그림 15. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 1 %mol 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼-----	33
그림 16. Eu^{3+} 이온의 농도에 따른 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체의 형광 세기 변화----	34
그림 17. Eu^{3+} 의 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol% 의 여기 스펙트럼 -----	36
그림 18. (a) $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 와 (b) $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ 전이 피크를 각각 기준으로 할 때 다른 피크들의 상대적 스펙트럼 크기-----	37
그림 19. (a) : $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol% 여기 형광 세기 (b) : $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 15, 30, 50, 100 mol% 여기 형광 세기-----	38
그림 20. $^5\text{L}_7$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$ 준위의 교차이완 도식도-----	39

그림 21. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol% CT 밴드 형광 세기-----	41
그림 22. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50 mol% CT 밴드-----	41
그림 23. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50 mol% CT 밴드의 중 심 파장 변화-----	42
그림 24. C-T 밴드, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 전이의 형광 세기 -----	42
그림 25. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 여기 스펙트럼과 Eu^{3+} 의 에너지 준위-----	44
그림 26. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol% 의 방출 스펙트럼-----	46
그림 27. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol%의 방출스펙트럼 형광 세기-----	47
그림 28. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 의 Eu^{3+} 농도에 따른 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 의한 형광 세 기와 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이에 의한 형광 세기의 비. $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / I({}^5\text{D}_0 \rightarrow$ ${}^7\text{F}_1)$.-----	47
그림 29. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체에서 Eu^{3+} 의 에너지 준위도-----	49
그림 30. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체를 266 nm로 여기한 온도에 따른 방출 스펙트 럼-----	51
그림 31. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체 266 nm로 여기한 온도에 따른 방출 형광세기	51
그림 32. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체 7~300 K까지 266 nm로 여기한 525 nm의 방 출형광 감쇄곡선-----	53
그림 33. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체의 온도에 따른 방출 수명시간-----	53

표 목 차

표 1 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 합성하기 위한 농도별 조성 무게-----	25
표 2. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 전이-----	43
표 3. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 방출 전이-----	48



Synthesis and Luminescence properties of $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_3$ solid solution

Ki Young Lim

Department of Physics, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

The red-emitting phosphors of Eu^{3+} -doped $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ were prepared by solid state reaction method. The excitation and emission spectra of $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ (0, 0.01, 0.1, 1, 5, 10, 15, 30, 50, 100 mol %) are investigated by the laser-excitation spectroscopy at room temperature. The crystallinity of the samples were characterized by X-ray powder diffraction analysis. No obvious impurity phase was observed. The strong excitation bands due to the ligand to metal ion charge transfer (CT) transition of $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ CT band are observed in the UV region for Eu^{3+} doped $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ phosphors. The excitation into the CT state causes the strong red emission at 618 nm due to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition. The strongest excitation line due to the $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ transition is observed at 397 nm. The emission spectra were obtained by excitation at 284 nm ($\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ CT band) and at 397 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$). The emission intensity increases with increasing Eu^{3+} -concentration up to 50 mol% and then luminescence quenching occurs over 70 mol% of Eu^{3+} -concentration.

1. 서론

텅스텐 화합물은 여러 화합물 중에서 초경합금, 내열성 및 내마모성 합금으로서 산업 응용에 중요한 역할을 하고 있으며, 텅스텐 금속 자체만으로 여러 용도로 쓰인다. 형광체로서 텅스텐 화합물은 고밀도, 고강도이며 자외선 여기에 의해 자체 흡수 밴드가 있고, 안정한 물리 화학적 성질 등 많은 장점을 가지고 있다 [1]. 텅스텐산염계 물질은 형광램프, 광학섬유, X-선 발생 장치 등 산업 분야에서 광범위하게 활용되는 금속물질이므로 활용성이 매우 높다 [2]. 이런 다양한 장점을 가진 텅스텐산염계에 첨가된 희토류 이온의 형광 특성을 좀더 정밀하게 분석한다면 더욱 다방면에서 활용될 것이다.

텅스텐산염계 모체에서 WO_4^{2-} 는 자외선 영역의 엑시톤 전이에 의한 가시광선 영역의 형광을 방출할 수 있다 [3]. 불순물이 첨가되지 않은 순수한 텅스텐산염계 형광체는 저온 및 상온에서 청색형광을 방출하는 것으로 알려져 있다 [2]. 텅스텐산염계 물질을 모체로 하고 희토류 원소를 첨가하면 다양한 특성을 가진 형광 물질을 얻을 수 있다 [4]. 텅스텐산염계 물질은 주로 $CaWO_4$ 와 같은 회중석 구조나 Bi_2WO_6 와 같은 perovskite 구조로 되어있다 [5]. 지금까지 단결정 $PbWO_4$, $CdWO_4$, $CaWO_4$ 등이 연구되어 왔는데 주로 레이저 물질이나 섬광체 재료에

초점을 맞추고 있다 [1].

$\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체 연구는 박철우의 박사학위 논문에서 [6] 온도에 따른 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체의 형광 및 수명시간을 연구하였는데 저온에서 형광 세기가 강하며 수명시간이 긴 것을 밝혔으며, Derenzo와 Moses등은 $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 의 형광 특성을 발표하였는데 이들은 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}(\text{BGO})$ 다결정과 비교하여 $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광 광도는 BGO 다결정의 15%인 것을 확인 하였다 [1].

본 연구는 단사정 구조인 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 에서 Eu 이온을 0.01, 0.1, 1, 5, 10, 15, 30, 50, 100 mol% 농도로 변화시키면서 합성하였고, 형광 특성을 조사하였다. 합성된 결정 구조를 XRD 측정으로 분석하였고, 형광 분광기를 통하여 여기 및 방출 스펙트럼을 측정하였다. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 에서 Eu^{3+} 이온의 농도변화에 따른 형광의 특성과 WO_4^{2-} 이온과 Eu^{3+} 이온 사이의 에너지 전달 원리를 분석하였다. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 에서 Eu^{3+} 이온의 농도변화에 따른 형광 특성에 중점을 두어 정밀한 농도 의존성 실험을 수행하였다.

2. 이론적 배경

2-1 형광의 발생 원리와 형광체 구성 요소의 조건

형광체는 외부로부터 에너지를 흡수하여 고유의 전자기 복사선을 방출하는 물질이다. 형광물질로부터 방사되는 전자기 복사선은 눈으로 볼 수 있는 가시광선 영역이 주요 관심 대상이지만 자외선 또는 적외선 영역의 형광도 많이 응용되기도 한다.

외부에서 자극을 주게 되면 모체내의 전자, 정공, 이온이 바닥상태에서 여기 상태로 전이되었다가 다시 바닥 상태가 되면서 가시광선의 빛을 방출하게 된다. 이런 원리에 의해 형광체는 발광을 하게 되는데 모체 자체가 활성제를 포함하고 있어 외부로부터 이온 첨가 없이도 발광하는 형광체가 있고, 활성제를 반드시 첨가해야만 발광하는 형광체가 있다.

형광체는 여러 에너지에 의해 여기 될 수 있으며 여기원에 따라 다음과 같이 분류될 수 있다. 광 발광은 광 에너지에 의해 여기 후 발광하는 경우이고, 음극선 발광은 음극선 방전에 의해 생성된 전자가 형광체를 여기 시켜 생기는 발광이고, 전기 발광은 전기장을 형광체에 인가했을 때 빛을 방출하는 경우이다. 그 외에도 X-선 발광, 마찰 발광, 화학 발광 등이 있다.

빛을 내는 형광체는 모체, 활성제, 증감제로 이루어진다. 활성제는 최종적으로 빛을 방출하는 이온을 말하며, 이 이온의 기저 준위와 여기 준위 사이의 전이에 의해 에너지를 흡수 또는 방출 발광 색을 결정한다. 증감제는 자체로 빛을 흡수하거나 방출하지 않으나, 활성제의 광 효율을 증가시키는 역할을 한다. 즉 증감제가 에너지를 받아서 활성제에 전달하여 빛을 내게 한다.

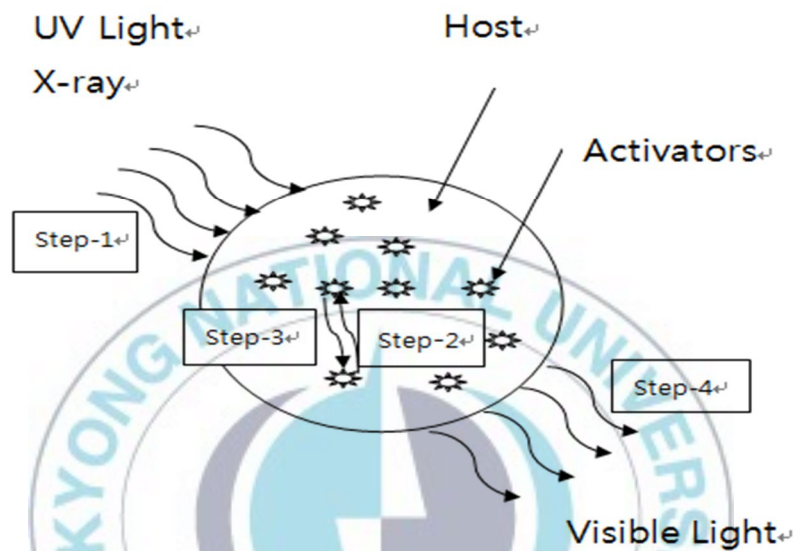
모체, 활성제, 증감제등이 합쳐서 고 효율의 형광체를 이루기 위해서는 갖추어야 할 조건들이 있다. 먼저 모체물질은 가시광선을 방출할 수 있는 큰 에너지 밴드 갭을 가지고 있어야 하며 모체에 첨가된 활성제의 경우 기저 준위와 여기 준위가 이 밴드 갭 내에 있어야 한다. 증감제의 경우 가장 중요한 역할은 발광 효율을 증가 시키는 역할이지만 열처리 중 상 합성을 촉진시키는 역할도 할 수 있다. 하지만 증감제가 모체 자리로 치환되어 들어가지 않고 금속 형태로 존재할 경우 발광 효율이 오히려 감소하여 형광 소멸 중심으로 작용할 수 있으므로, 신중하게 사용하여야 한다.

모체는 주로 양이온인 활성제가 모체의 양이온 자리에 치환되어 존재하게 된다. 따라서 활성제의 이온과 모체결정의 치환되는 양이온의 크기 차이가 클 경우 활성제가 결정 내부 또는 계면에 석출되고, 공명 현상에 의해 발광 특성이 급속히 저하될 수 있다. 또한 활성제의 전자 배치가

치환되는 모체의 양이온의 것과 다른 경우에는 전하보상을 할 수 있는 이온을 증감제로 첨가해 주어야 한다. 그리고 모체는 주로 단일상을 형성하여야 하며, 혼합상을 이루거나 2차상의 형성이 쉽게 생성되는 물질은 광 특성을 제어하기가 어려워지며, LED 용 형광체의 경우 고온 고습에 안정한 화합물의 모체를 사용해야 한다 [7-10] .

그림 1은 형광체의 발광원리를 나타낸 것이고, 그림 2는 증감제에 의한 형광체 내의 에너지 전달 과정을 나타낸 것으로 증감제를 사용한 형광체의 구성 요소들 간의 상호 작용을 통한 형광 방출을 나타낸 것이다. 그림 2에서 여기 에너지를 증감제가 흡수하여 들뜬 상태가 된다. 그 후 증감제는 활성제에 에너지를 전달하고 활성제를 들뜬 상태로 만든다. 발광 특성을 가지는 활성제는 흡수된 에너지 보다는 낮은 방출 에너지를 가지며 빛으로 방출된다. 방출 에너지가 흡수된 여기 에너지 보다 낮은 이유는 비방사전이 즉 빛이 아닌 열을 포함한 다른 형태로 일부 에너지로 방출된 후 방사전이인 빛으로 방출되기 때문이다.

Luminescence



Step1 (Absorption) : 모체 결정에 의한 에너지 흡수

Step2 (Excitation) : 활성화 중심에서 에너지 흡수에 의한 여기 상태로의 전이

Step3 (Relaxation) : 여기 상태의 완화

Step4 (Emission) : 기저 상태로 전이에 기인한 광 방출

그림 1. 형광체의 발광 원리

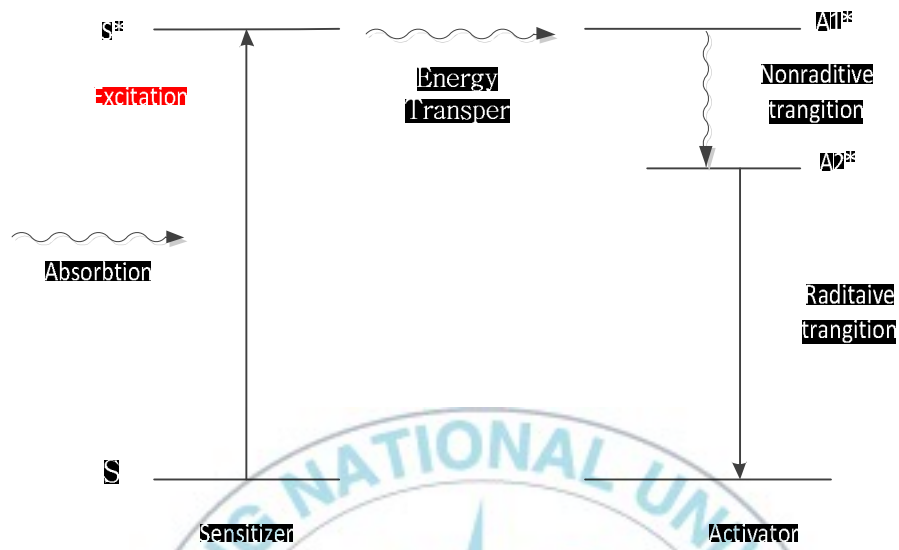


그림 2. 증감제에 의한 형광체 내의 에너지 전달 과정

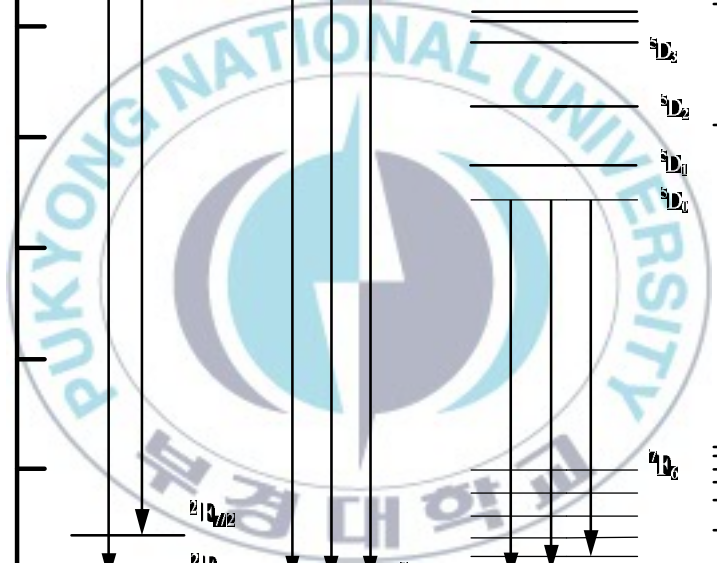
2-2 희토류 원소

희토류 원소들은 자외선, 가시광선, 적외선, 영역의 빛을 흡수하거나 방출하는 특이한 광학적 성질을 가지고 있다. 희토류 원소는 형광체 뿐만 아니라 전기모터, 하이브리드 자동차 등 전기부품 소재의 다양한 분야에서 매우 중요하게 사용되고 있으며 동시에 연구개발이 진행되고 있다 [11]. 이런 희토류 원소들은 크게 두 그룹으로 나뉜다. 란타늄은 원자번호 57에서 71번까지를 말하고, 악타늄은 89번부터 103번까지의 원자를 말한다. 그 중 란타늄 원소들은 그 광학적 특성으로 인하여 다양한 레이저 물질로 사용되어 왔다.

일반적으로 반도체나 금속의 파동함수는 비 편재화되어 있기 때문에 전자를 고체 전체로 나누게 되어 아주 넓은 에너지 분광을 가진다. 이와 반대로 희토류 원소가 첨가된 절연체는 에너지의 분광이 몇 개의 좁은 선으로 이루어진다. 희토류 원소의 독특한 광학적 특성은 4f 궤도의 전자 배치에 때문에 나타난다. 실제 희토류 원소는 4f 전자각이 모두 채워지기 전에 상위 전자각인 5d가 먼저 채워진다. 바깥쪽에 있는 $5s^2$ 와 $5p^6$ 궤도에 의해 4f 궤도는 차폐 되어 외력에 의한 영향을 적게 받는다. 4f 에너지 준위의 전개는 전자들간 스핀, 궤도 각운동량 상호작용에 의해 결정된다. 그리고 이온이 물질의 결정 내에 위치하게 되면 중첩된 준위의 에너지는 분리가 일어나게 된다. 이것은 결정 내

환경의 등방성이 깨지게 되어 4f 원자 상태의 축퇴가 없어지기 때문이다. 원래 우기성 (parity) 선택율에 의해 4f 전자각의 상태간 전이는 금지되어 있지만 결정장과 같은 반대 parity 가 합해져 이러한 전이가 가능하게 된다 [12]. 그림 3은 대표적인 희토류 이온들의 에너지 준위를 나타내는 것으로, 이 에너지 준위는 결정장에 의해 분리 된 것들이다.





1 0

2-3-1 희토류 이온의 4f – 4f 전이

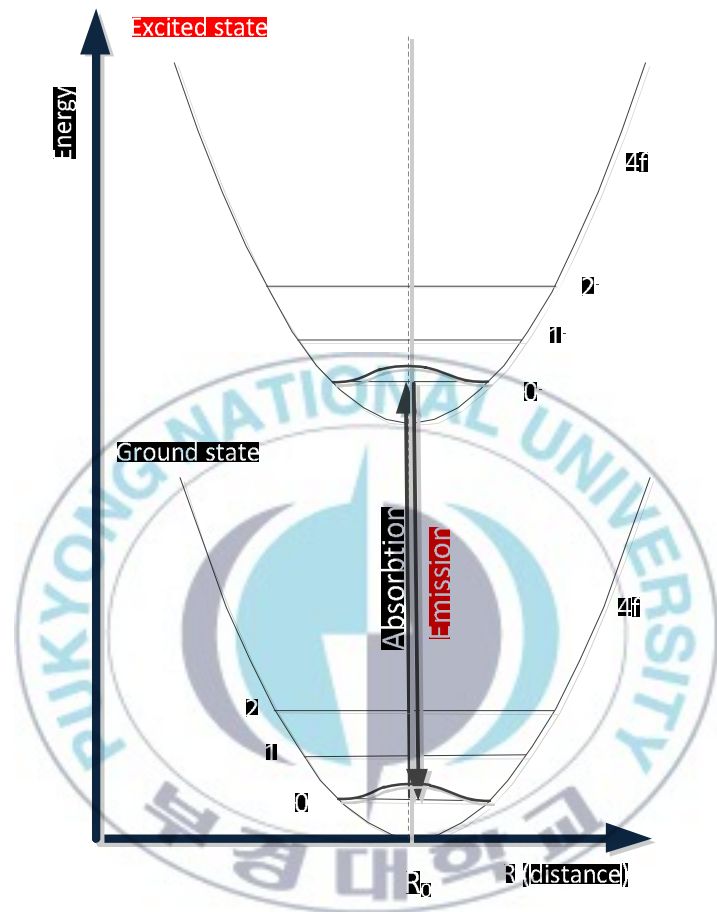
희토류 이온의 광학적 특성은 불완전하게 채워진 4f 전자각에 의해 결정된다. 4f 궤도 전자들은 바깥 전자각인 $5s^2$ 와 $5p^6$ 에 의해 주위 결정장의 영향으로부터 차폐되어 있으므로 외부 결정장이나 격자진동의 영향이 적다. 따라서 $4f^n$ 배열 내부에 광학적 천이에 대한 주격자의 영향은 작지만 필수적이다 [7]. 4f 이온들의 전기 쌍극자 4f - 4f 전이는 1960년대 중반 Judd와 Ofelt에 의해 이론적인 정립이 이루어졌다 [13].

Eu^{3+} 이온의 형광특성은 5D_J 준위에서 7F_J 준위로의 전이에 의해 결정된다. $^5D_0 - ^7F_2$ 전이의 전기 쌍극자 전이는 모체 결정의 사이트 대칭성에 민감하게 반응하며, $^5D_0 - ^7F_1$ 전이의 자기 쌍극자 전이는 우기성 허용에 의해 사이트 대칭성의 영향이 적은 것으로 알려져 있다. 4f 준위간의 전기 쌍극자 전이율은 Judd-Ofelt 이론을 이용하여 계산이 가능하다. Judd - Ofelt 이론은 서로 다른 반전성을 가진 궤도함수와 $4f^n$ 궤도 함수간에 결정장 포텐셜에 의하여 혼합이 일어나는 섭동이론이다. 희토류 금속의 $4f^n$ 전자껍질은 에너지 준위들이 같은 parity를 가져 우기성 선택 규칙에 의해 금지되어 있지만 $4f^n - 4f^{n-1}5d^1$ 전이는 우기성 선택율에 허용되어 있다. Eu^{3+} 이온은 모체 결정 중의 산소 음이온 전자 1개가 Eu^{3+} 4f 준위로 이동하는 전하전달전이가 자외선 영역에 존재한다.

이러한 Eu^{3+} 이온의 $^5D_J - ^7F_J$ 전이는 희토류 이온 주위의 모체 환경에

민감하여 어떤 환경이냐에 따라 강한 흡수 및 방출 전이를 나타낸다. $4f - 4f$ 전이에 의한 형광 수명시간은 형광전이의 금지 특성으로 대부분 ms 정도로 아주 길다 [14]. 그림 4는 희토류 이온의 $4f - 4f$ 전이의 전자배치 좌표도를 나타낸다.





Configuration coordinate diagram(4f-4f transition)

그림 4. 희토류 이온의 4f – 4f 전이의 전자배치 좌표도

2-3-2 희토류 이온의 4f – 5d 전이

희토류 이온의 4f 준위의 에너지 영역에는 2 개의 성격이 다른 $4f^n$ $^{15}d^1$ 준위와 전하전달준위로 나뉜 2 개의 전기준위를 형성된다. $4f^n$ $^{15}d^1$ 준위의 경우는 4f 전자가 5d 준위로 전이되며, 전하전달준위의 경우 인접한 음이온이 4f 준위로 전이된다. 이 두 준위는 강한 광흡수 밴드를 가지며, Y_2O_3 에 Pr^{3+} 와 Tb^{3+} 를 첨가할 경우 f - d 전이에 의해 여기 스펙트럼이 나타나고, Eu^{3+} 를 첨가할 경우 전하전달준위의 전이에 의해 여기 스펙트럼이 나타난다. 그림 5는 각 희토류 이온들의 4f - $5d^1$ 전이와 전하전달전이의 에너지 준위를 나타낸 것이다. 4f - $5d^1$ 전이와 전하전달전이는 어떤 모체에서도 동일한 패턴을 나타낸다 [2].

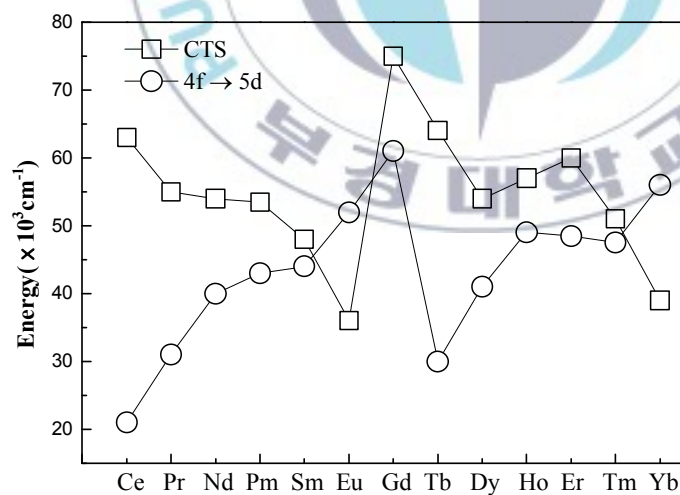


그림 5. 희토류 이온의 4f - 5d 전이와 전하전달전이 에너지 준위

그림 6은 희토류 이온의 4f – 5d 전이의 전자 배치도를 나타낸 것으로 ΔR 값이 "0"이 아니므로 ΔR 값이 "0"을 가지는 4f – 4f 전이와는 다른 전자배치 좌표도를 가진다. 뿐만 아니라 4f – 5d 전이는 차폐를 해주는 바깥 전자 궤도가 없기 때문에 외부의 영향이 크기 때문에 넓은 흡수 밴드를 가진다.

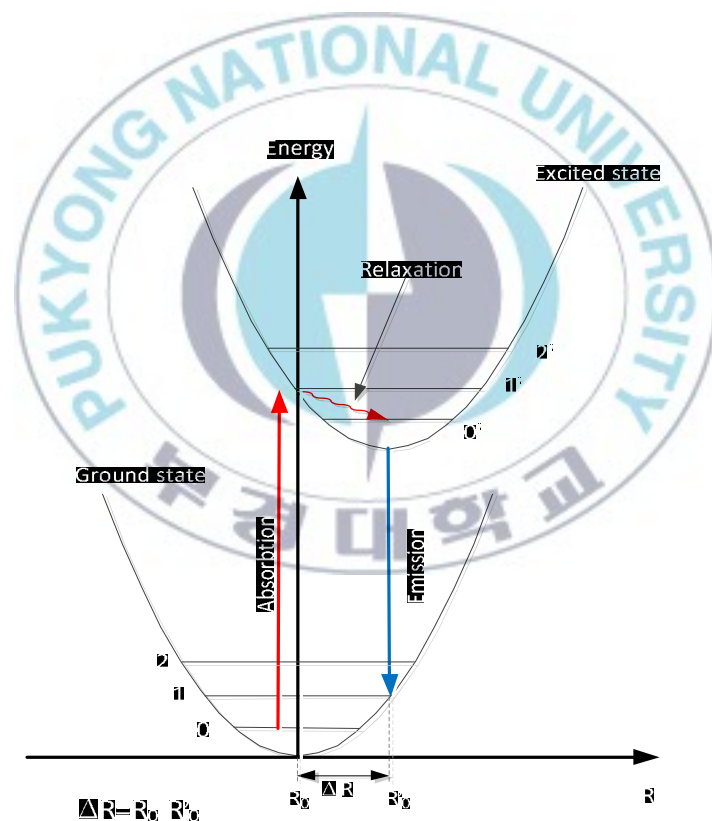


그림 6. 희토류 이온의 4f – 5d 전이의 전자 배치 좌표도

2-3-3 Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성

란탄족 원소 중 하나인 Europium은 +3 또는 +2의 원소로서 +3가 이온의 전자 배치는 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6$ 이며 $[\text{Xe}]4f^6$ 으로 나타낼 수 있다. 전자배치에서 볼 수 있듯이 Eu^{3+} 이온은 덜 채워진 4f 전자들 때문에 에너지 흡수 및 방출이 가능하며, 이 전자들은 완전히 채워진 $5s^2 5p^6$ 껍질에 의해 둘러싸여 있기 때문에 주위의 결정장에 비교적 덜 민감한 것으로 알려져 있다 [4]. 불완전한 4f 궤도에 채워진 전자 6개의 스핀 및 궤도 각운동량의 조합에 의해 에너지 양자수가 결정되며 그림 7과 같은 에너지 준위를 가진다. 이러한 Eu^{3+} 이온의 에너지 준위에서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이에 의해 강한 적색 형광을 나타낸다. 그리고 $J=0$ 준위에 있어서 바닥상태인 7F_0 준위와 들뜬 상태인 5D_0 준위는 비축퇴 되어있다. 이러한 특성을 이용하여 희토류 이온이 들어간 사이트의 여러 정보를 사이트 선택 분광학 방법으로 연구하기도 한다.

그림 7에서 Eu^{3+} 이온의 방출 에너지 준위와 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 전이에 의한 여기, 방출 과정을 나타낸 것이다. 여기 된 Eu^{3+} 이온은 5D_0 준위까지 형광을 방출하지 않는 비방사전이 과정을 거쳐 내려오고 5D_0 에서 7F_J ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)로의 전이가 일어난다. 590 nm 근처영역에서는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 상태의 자기 쌍극자 전이에 의한 약한 적녹색 형광이 일어나며,

1

2-4 농도소광

모체물질에 활성제를 얼마만큼 첨가하는 지는 형광체 효율을 결정하는 중요한 일이다. 활성제의 양이 많을수록 형광의 강도는 강해지는 것으로 생각할 수 있지만 적정 양을 넘어 서게 된 경우 형광체의 형광 강도는 감소하게 된다. 이런 현상을 농도소광 이라 한다.

농도소광의 원인은 다음과 같이 설명될 수 있다. 첫째 활성제 사이의 가까워진 거리로 인해 여기된 에너지가 쉽게 이동하여 형광체 표면 또는 멀리 떨어진 소광 중심에서 에너지 소멸로 형광 강도 감소가 일어난다. 둘째 활성제 이온들이 쌍을 형성하여 상호이완 과정에 의한 소광 중심으로 작용하기 때문에 형광 강도가 감소하는 경우도 있다. 따라서 활성제의 양이 적정 수준을 초과하면 활성제 이온수의 증가는 형광의 세기를 증가 시키기 보다는 활성제와 활성제 사이에서 일어나는 형광소멸 때문에 에너지가 더 많이 소모되어 형광의 강도가 감소한다 [15]. 그림 8은 형광의 농도소광 메커니즘을 나타내었다.

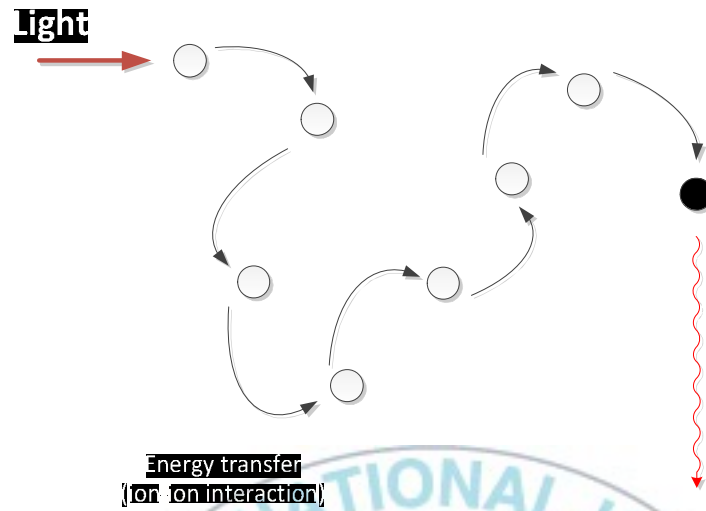


그림 8. 형광 농도소광 메커니즘. 투명 원 (활성제) 검은 원 (소광 중심)으로 에너지가 빠져 나간다.

2-5 WO_4^{2-} 다가 음이온의 특성

WO_4^{2-} 에서 W^{6+} 이온은 O^{2-} 에 의하여 사면체 배위로 둘러싸인 구조를 가지며 d 궤도함수에 전자가 없는 닫힌 각 구조를 갖는다. 일반적으로 WO_4^{2-} 이온은 결정에서 두 종류의 상태로 존재한다. 한 종류는 C_2 가 대칭성인 사면체이고 다른 종류는 C_1 이 대칭성인 매우 뒤틀린 사면체 구조이다. WO_4^{2-} 의 여기 및 발광 현상은 O^{2-} 의 2p 궤도함수로부터 W^{6+} 이온의 5d 궤도함수로의 전하 전이 과정에 의해 나타난다. WO_4^{2-} 이온의 청색 발광은 스핀 궤도 상호작용에 의해 만들어진 $^3\text{T}_1, ^3\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$ 전이 때문이다 [16].



2-6 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 와 $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 의 결정 구조

그림 9는 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 의 결정 구조로 결정은 뒤틀린 회중석 및 단사정 구조로서 결정구조의 공간 군은 $C2/c(\text{No.15})$ 이고, 격자상수는 $a=0.787$ nm, $b=1.1841$ nm, $c=1.165$ nm이다. 텅스텐은 산소와 사면체의 배위 결합을 하고 있으며 La는 여덟 개의 산소에 둘러싸여 있다. WO_4^{2-} 는 사면체 구조로 La 주위에 배열되어 있다. 단위격자 내에 La 이온은 8개, W 이온은 12개, O 이온은 48개로 구성된다. WO_4^{2-} 는 사면체이며, LaO_8 다면체와 결합되어 있다 [17].

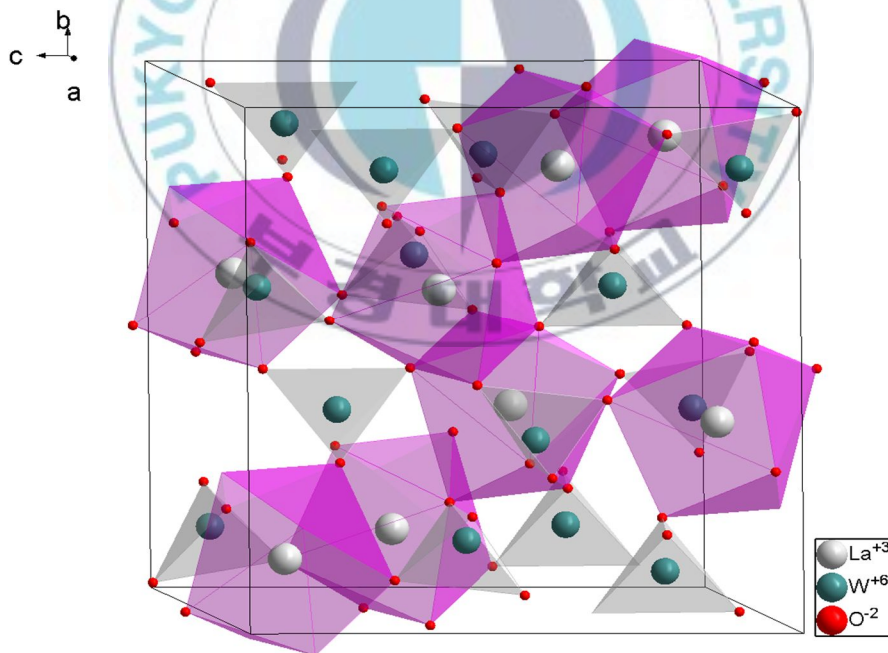


그림 9. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 의 결정 구조

그림 10은 $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 의 결정구조로 결정은 단사정 구조로서 결정구조의 공간 군은 $C2/c(\text{No.15})$ 이며, 격자상수는 $a=0.7676 \text{ nm}$, $b=1.1463 \text{ nm}$, $c=1.1396 \text{ nm}$ 이다. 또한 결정의 밀도는 7.36 g/cm^3 이며, 커피 색깔을 가진 투명한 단결정이다 [1].

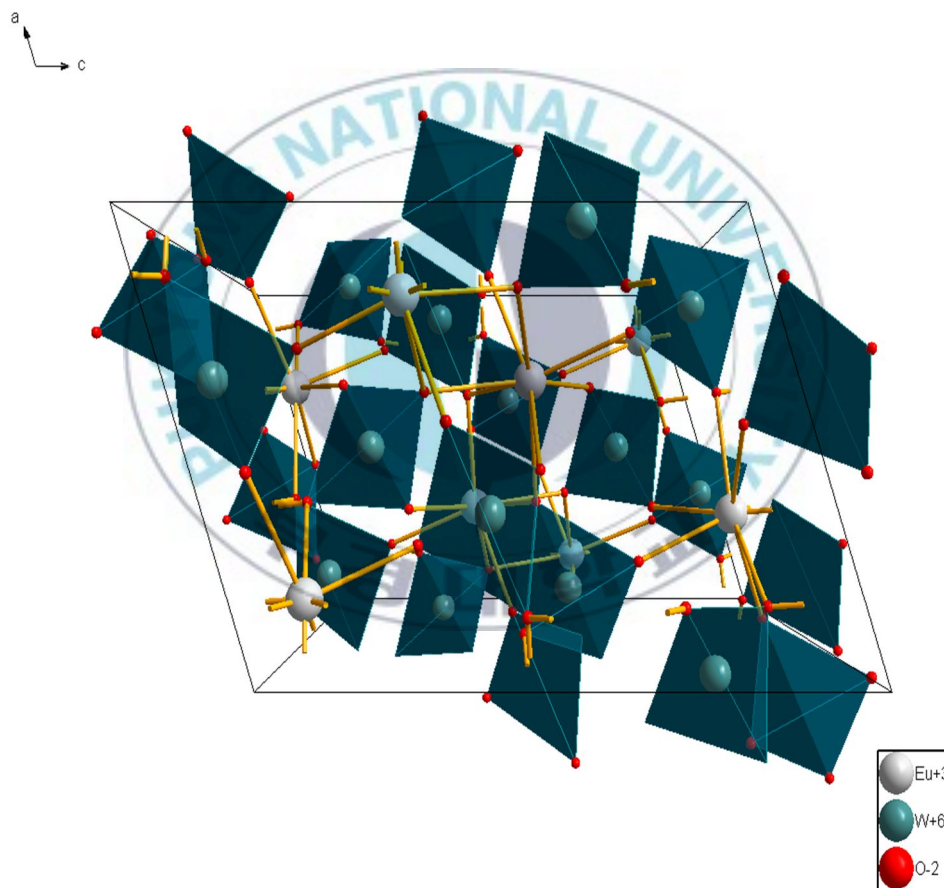


그림 10. $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 의 결정구조

3. 실험 방법

3-1 시료 제작

형광체 제조에는 고상 반응법, 액상 반응법, 기상 반응법, 연소 합성법 등 다양한 방법이 있다. 여러 제조 방법 중 형광체 합성 시 가장 일반적으로 사용되고 있는 방법이 고상 반응법이며 대부분의 형광체는 고상 반응법으로 제조되고 있다. 고상 반응법의 장점으로는 대량합성이 가능하다 것과 비용이 저렴하며, 재현성이 높은 것을 들 수 있다. 하지만 고온에서 제조되고 입도 분포가 넓기 때문에 분말의 크기가 커서 ($1\ \mu\text{m}$ 이상)의 시료 합성 시 시료가 오염 될 수도 있고, 완전히 반응이 일어나지 않아 분말 조성이 불 균일 해져 분말의 형태 제어가 어려울 수 있다. 때문에 고상 반응법으로 형광체를 합성할 경우에는 원료 물질을 잘 혼합하는 것이 무엇보다 중요하다 [14].

본 연구에서는 고상 반응법으로 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 합성하였다. La_2O_3 (Dae Jung 99.9%), WO_3 (Sigma-Aldrich 99.9%), Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.9%)를 호스트 물질로 사용했다. La_2O_3 (Dae Jung 99.9%) 경우 형광체 합성 전 탄소 불순물의 제거를 위해 $1000\ ^\circ\text{C}$ 로 10 시간 동안 전기로에서 전처리 하였다. 전처리 후 활성화제 Eu^{3+} 이온을 0, 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol% 농도로 각각 첨가하여 고상 반응법에 의해

합성하였다. 표 1은 계산된 시료들의 농도별 조성 무게이다. 물질은 전자저울 (Ohaus GA200)으로 측정하여 정량의 양만큼 옥사발 (아게이트 몰타르)에 넣어 분쇄 혼합 과정을 거쳤다.

합성된 시료는 알루미나 도가니에 넣어 전기로에서 5시간 동안 온도를 950 °C로 상승시켰고 950 °C 상태로 10시간동안 하소 후 자연냉각의 과정으로 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 합성하였다. 합성된 형광체의 분광학적 특성을 분석하기 위해 X-선 회절 및 여기, 방출 스펙트럼을 측정하였다.



표 1. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 합성하기 위한 농도별 조성 무게

(Unit g)

활성제	시작 물질		
Eu^{3+} mol%	La_2O_3	WO_3	Eu_2O_3
0	0.97840	2.08864	0
0.01	0.978310	2.08864	0.000105
0.1	0.977408	2.08864	0.001055
1.0	0.968624	2.08864	0.010558
5.0	0.929487	2.08864	0.052794
10.0	0.880567	2.08864	0.105589
15.0	0.831647	2.08864	0.158384
30.0	0.684885	2.08864	0.316768
50.0	0.489204	2.08864	0.527947
100.0	0	2.08864	1.055895

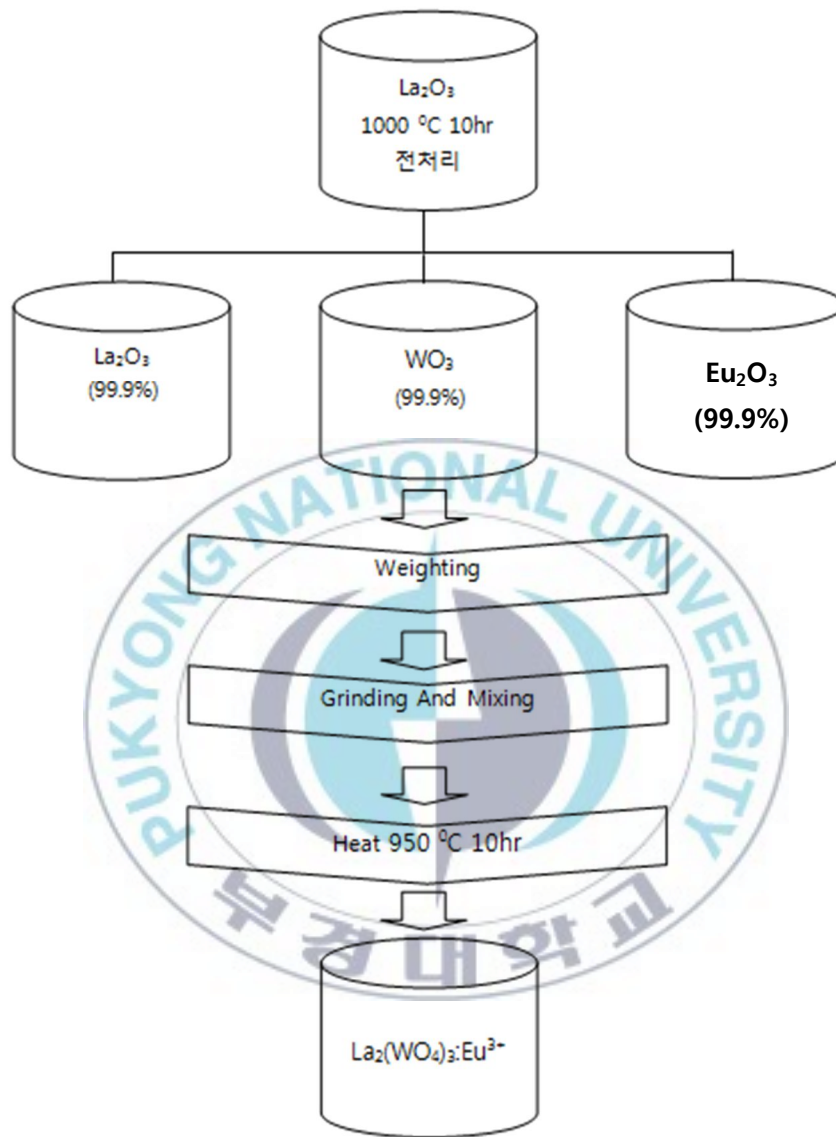
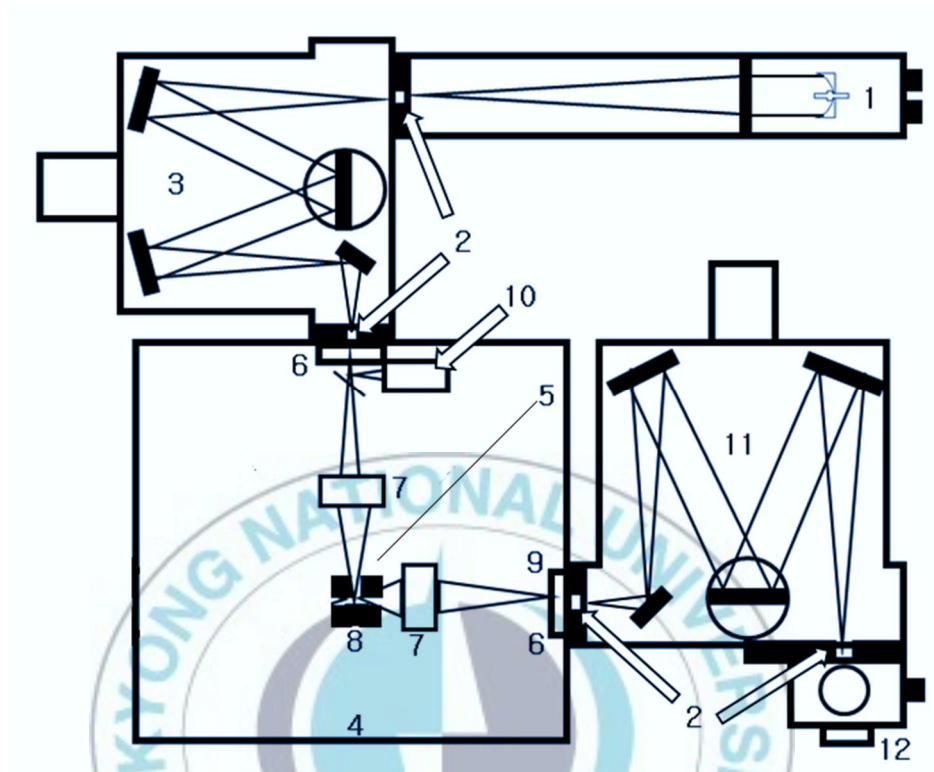


그림 11. 고상 반응법에 의한 시료 합성 과정.

3-2 여기 및 방출 스펙트럼 측정

고상 반응법으로 만들어진 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 자외선과 가시광선 영역에서의 형광 특성을 측정하기 위하여 PTI(Photon Technology International U.S.A.)사의 형광 분광기를 사용하여 측정하였으며 광원으로 는 제논아크(Xe-arc) 램프를 사용하였다. 여기 스펙트럼은 형광체의 특정 파장의 형광을 모니터링 하면서 여기 파장을 연속적으로 변화시키면서 측정한다. 방출 스펙트럼은 여기 파장을 고정시키고 형광체에 입사시킨 후에 형광체에서 방출되어 나오는 방출 파장의 형광 세기를 분광하여 측정하였다.

본 실험의 모든 형광체는 실온에서 측정하였다. 여기 스펙트럼 측정은 합성된 시료 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 시료 홀더에 넣고 고정 후 빛의 유입을 막기 위해 챔버 문을 닫고 여기 광원을 조절하여 형광을 측정하였다. 산란 빛을 최소로 하기 위해 홀더를 약 45° 로 입사되도록 조정하였다. 200 ~ 750 nm 범위의 빛을 시편에 조사하여 그 중 가장 큰 세기의 여기 스펙트럼을 내게 하는 빛의 파장을 여기 파장으로 하였으며, 방출 파장 역시 같은 방법으로 정하였다. 최대한 정밀하게 측정하기 위해 측정 속도를 2.5 nm/s 로 하였다. 그림 12는 여기 및 방출 스펙트럼 측정 장치 이다.



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

그림 12. 여기 및 방출 스펙트럼 측정을 위한 형광분광기 도식도.

4. 결과 및 논의

4-1 XRD 분석

3-1의 시료 제작에서 기술한 바와 같이 Eu^{3+} 이온을 0, 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol%까지 각각 도핑 하여 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 를 합성하였다. 제작된 시료의 결정상을 확인하기 위해 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$ 구간에서 XRD 스펙트럼을 측정하였다. 그림13은 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체에 치환된 Eu^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

XRD 패턴은 JCPDF카드(82-2068)에 보고된 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 분말 패턴과 비교하였다. 최고 피크는 JCPDF카드와 같이 27.567° 에서 나타났으며 다른 XRD 패턴에서도 거의 일치하였다. 나머지 다른 XRD 피크들도 격자 상수 값 오차 범위인 5 % 범위 내에서 잘 일치하였다. 이 결과로부터 La 자리에 Eu가 치환이 되어도 구조 변화가 없으며 불순물 상이 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 그림14는 JCPDF 카드와 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 를 그리고 ICSD15877 카드와 $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 의 XRD 패턴을 비교한 것으로 오차 범위 내에서 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 에서 $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 로 치환이 잘 된 것이다.

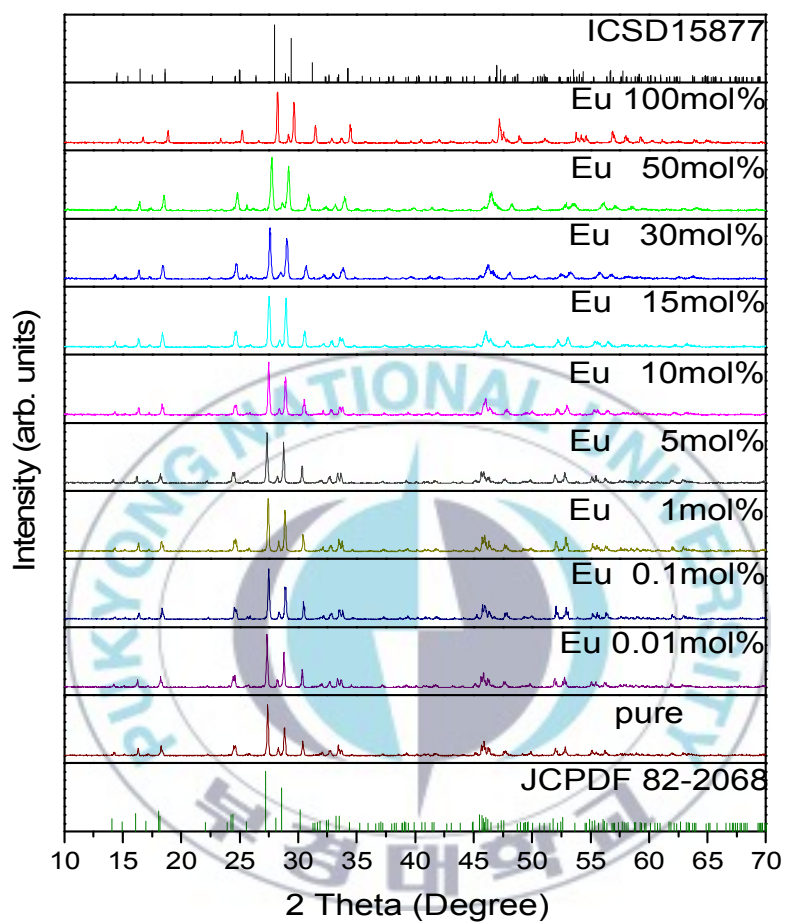


그림 13. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ (Eu^{3+} 0, 0.01, 0.1, 1, 5, 10, 15, 30, 50, 100)의 XRD 패턴. JCPDF(82-2068)를 그림 하단, ICSD15877 카드를 그림 상단에 표시하였다.

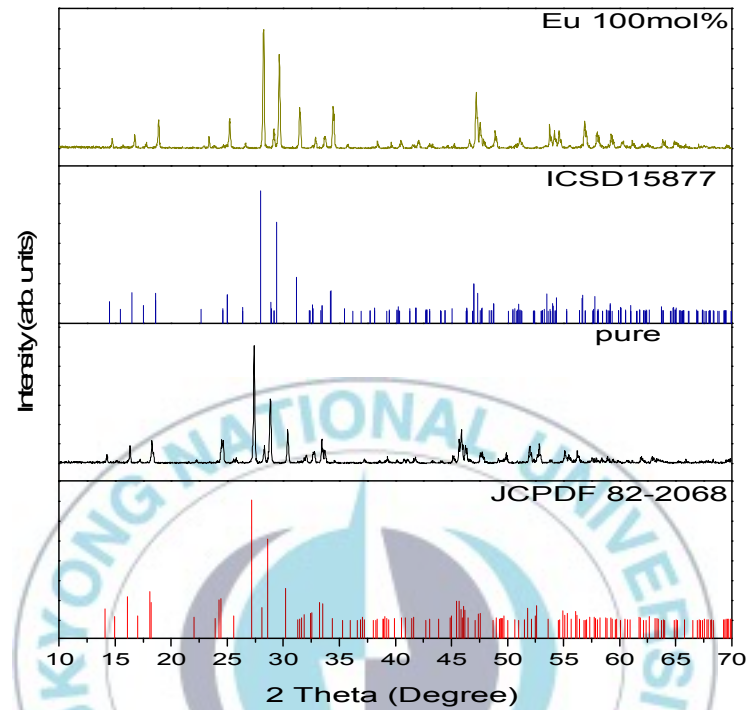


그림 14. JCPDF 카드와 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, icsd15877 카드와 $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 를 비교한 XRD패턴

4-2 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 여기 및 방출 스펙트럼 분석

그림 15는 Eu^{3+} 이온을 1 mol% 첨가한 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 방출 스펙트럼의 최고 피크인 618 nm ($\text{Eu}^{3+}, {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$)를 모니터링 하면서 파장을 200 ~ 500 nm 영역에서 스캔 하면서 측정하였다. 284 nm를 최고점으로 하는 넓은 밴드는 O^{2-} 이온의 전자가 Eu^{3+} 로 전달되는 전하 전달 밴드이다. 다음의 선 폭이 좁은 스펙트럼들은 320 nm ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_7$ 전이, 364 nm ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 전이, 382 nm ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$ 전이, 397 nm ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 전이, 418 nm ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ 전이, 467 nm ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 전이로 확인 되었으며 그 중 가장 강한 피크를 나타내는 전이는 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 전이로 나타났다.

앞에 나열한 여기 전이 피크 들은 f - f 전이에 의한 것들로서 짝 채워진 $5s^25p^6$ 에 의해 차폐되어 외부의 영향이 적기 때문에 날카로운 전이 피크를 나타낸다. 방출 스펙트럼은 여기 스펙트럼에서 가장 강한 피크인 397 nm로 여기 하였으며 500 ~ 750 nm 영역에서 측정하였다. 방출 스펙트럼 영역 피크 값은 537 nm는 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이, 539 nm ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이, 618 nm ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이, 655 nm ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 전이, 702 nm ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 전이 인 것을 확인할 수 있었다. 그 중 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 는 자기 쌍극자 전이

에 의한 약한 적록색 형광이고 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 는 유도 전기 쌍극자 전이에 의한 강한 적색 형광이다.

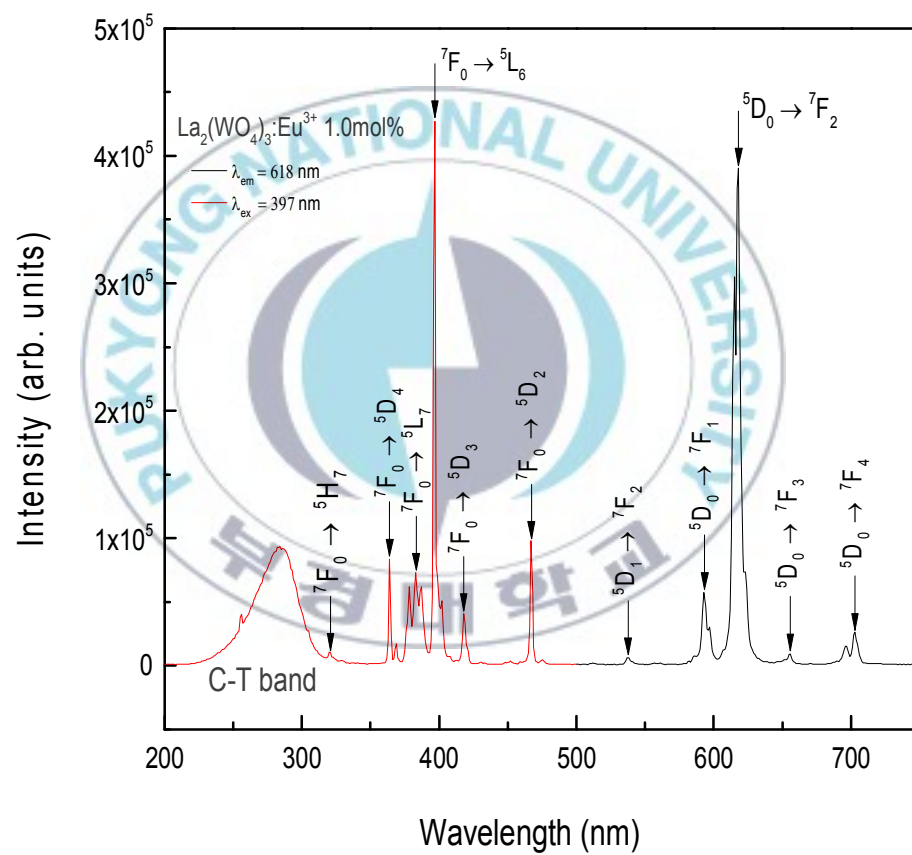


그림 15. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 1 %mol 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼(적색: 여기 스펙트럼 흑색:방출 스펙트럼)을 나타낸다.

그림 16은 여기 스펙트럼 측정의 기준이 되는 방출파장 618 nm와 방출 스펙트럼 측정의 기준이 되는 여기 파장 397 nm 스펙트럼의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 형광의 세기 변화를 나타내었다. 여기 및 방출 형광의 세기 모두 50 mol%부터 형광 세기가 저하됨을 확인 할 수 있다.

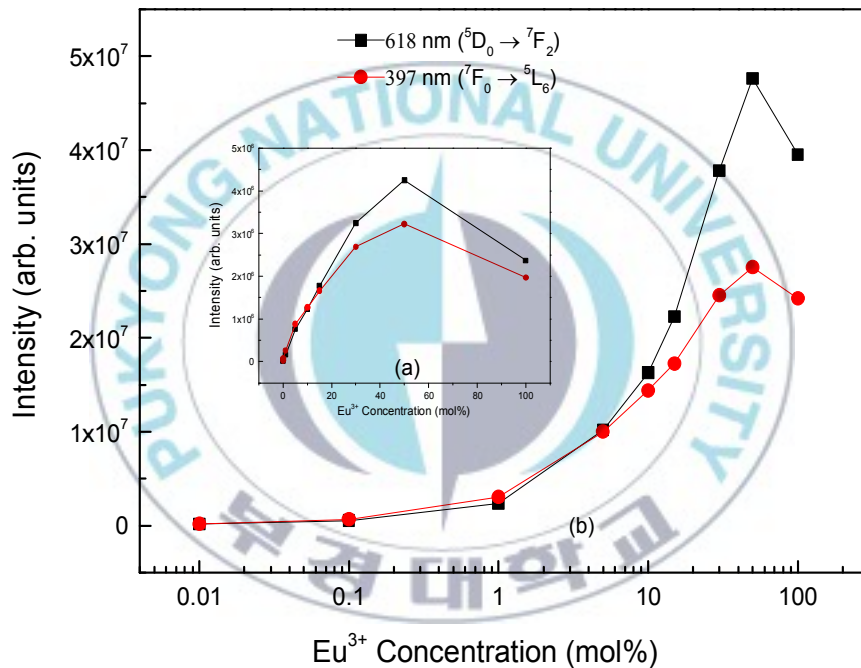


그림 16. Eu^{3+} 이온의 농도에 따른 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체의 형광 세기 변화($\lambda_{\text{em}} = 618 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 397 \text{ nm}$)에서 397 nm에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이의 형광세기와 618 nm에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이의 형광세기로 (a)는 선형, (b)는 지수형.

4-2-1 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 여기

스펙트럼 분석

그림 17은 Eu^{3+} 의 농도변화에 따른 여기 스펙트럼을 200 ~ 500 nm 구
간에서 측정하였다. Eu^{3+} 의 농도 증가에도 $4f \rightarrow 4f$ 전이 피크들의 중심
위치 변화는 보이지 않았다. 그림 17은 pure 형광체를 제외한 Eu^{3+} 농도
가 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol% $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여
기 스펙트럼이다. 앞선 설명에서처럼 여기 스펙트럼의 피크와 잘 알려진
 Eu^{3+} 의 에너지 준위가 일치 하는 것을 확인할 수 있다. 그림 18은 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow$
 ${}^5\text{D}_2$ 와 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ 전이 피크를 각각 기준으로 할 때 다른 피크들의 상대
적 스펙트럼 크기를 나타낸 것이다.

그림 19는 Eu^{3+} 농도에 대한 여기 전이 피크의 세기를 적분한 후 규격
화 하여 나타낸 것으로 피크들은 50 mol% 이상에서 형광 세기가 감소
하는 농도소광이 일어났다. 하지만 모든 전이 피크에서 형광 세기가 감
소하는 농도소광이 일어나는 것이 아니라 320 nm 근처의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_7$ 전
이, 364 nm 근처의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 전이에서는 농도소광 없이 Eu^{3+} 농도가 증
가 할수록 형광세기도 같이 증가 하는 것으로 나타났다. 이 현상은 ${}^5\text{L}_7$,
 ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{D}_2$ 준위에서의 교차이완이 ${}^5\text{H}_7$, ${}^5\text{D}_4$ 준위보다 더 잘 일어나기
때문에 일어나는 소광으로 여겨진다. 이는 ${}^7\text{F}_0$ 와 ${}^7\text{F}_6$ 사이의 에너지 간격

이 5000 cm^{-1} 정도이고 5D_2 와 5L_6 사이의 에너지 간격이 약 8000 cm^{-1} 정도이므로 교차이완이 일어날수 있지만 5H_7 과 5D_4 는 그렇지 못하기 때문이다. 그림 20은 5L_7 , 5L_6 , 5D_3 , 5D_2 준위의 교차이완을 나타내었다.

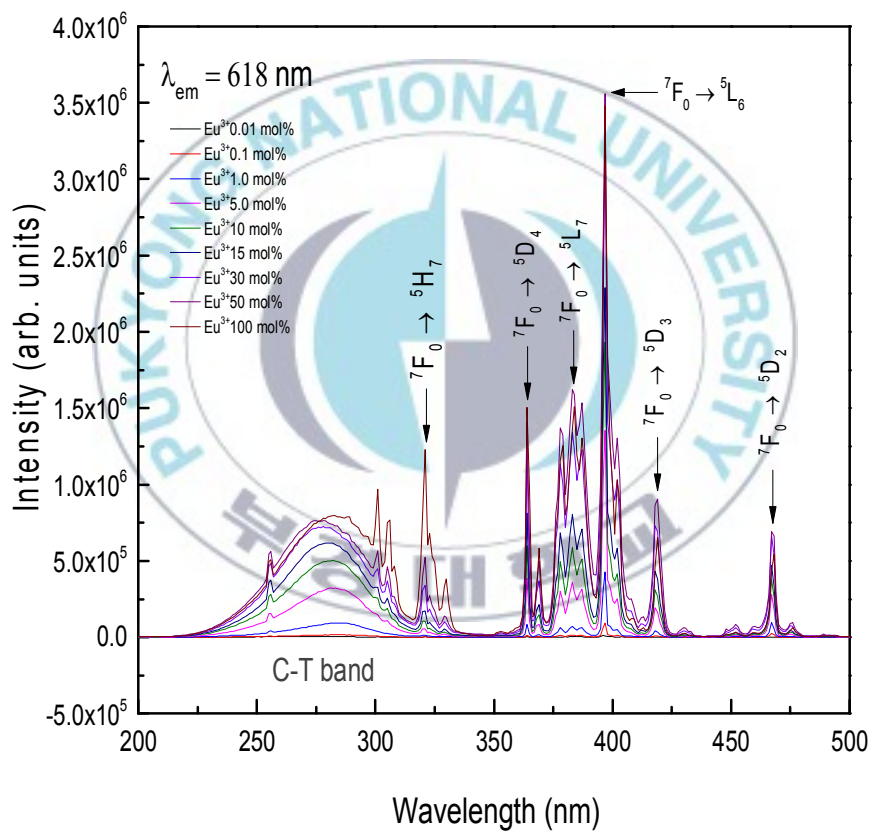


그림 17. Eu^{3+} 의 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol%의 여기 스펙트럼

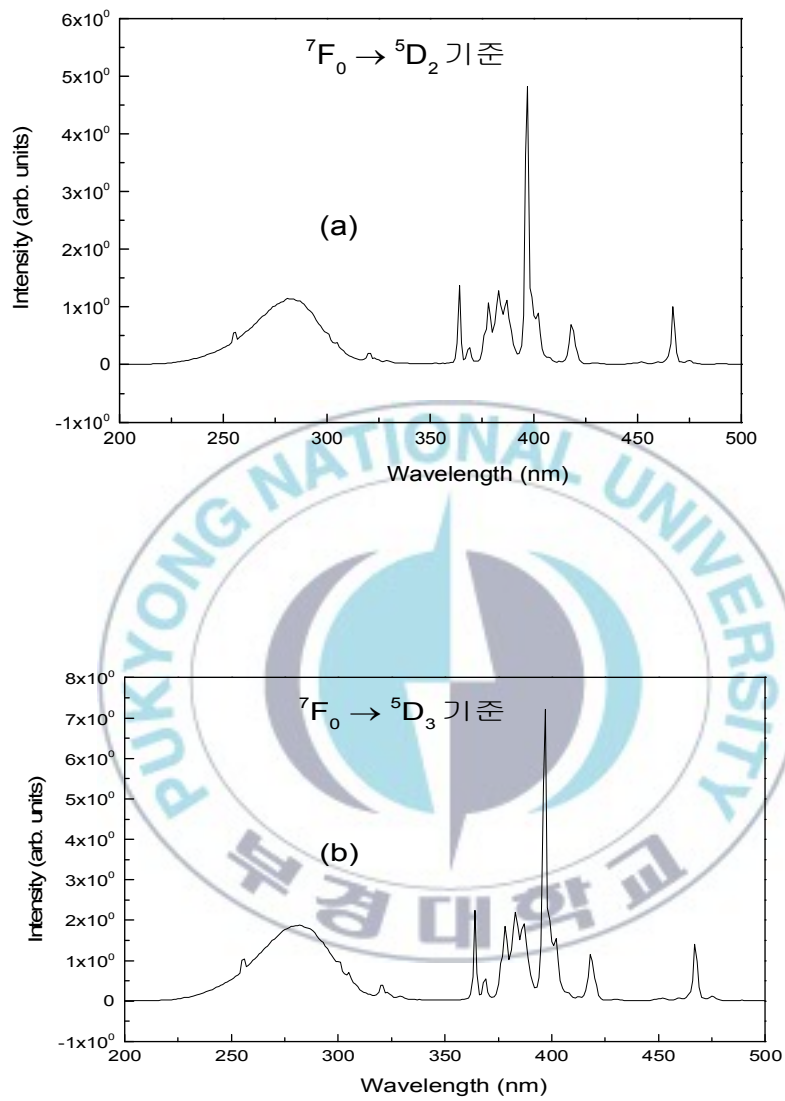


그림 18. (a) ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 와 (b) ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ 전이 피크를 각각 기준으로 할 때 다른 피크들의 상대적 스펙트럼 크기

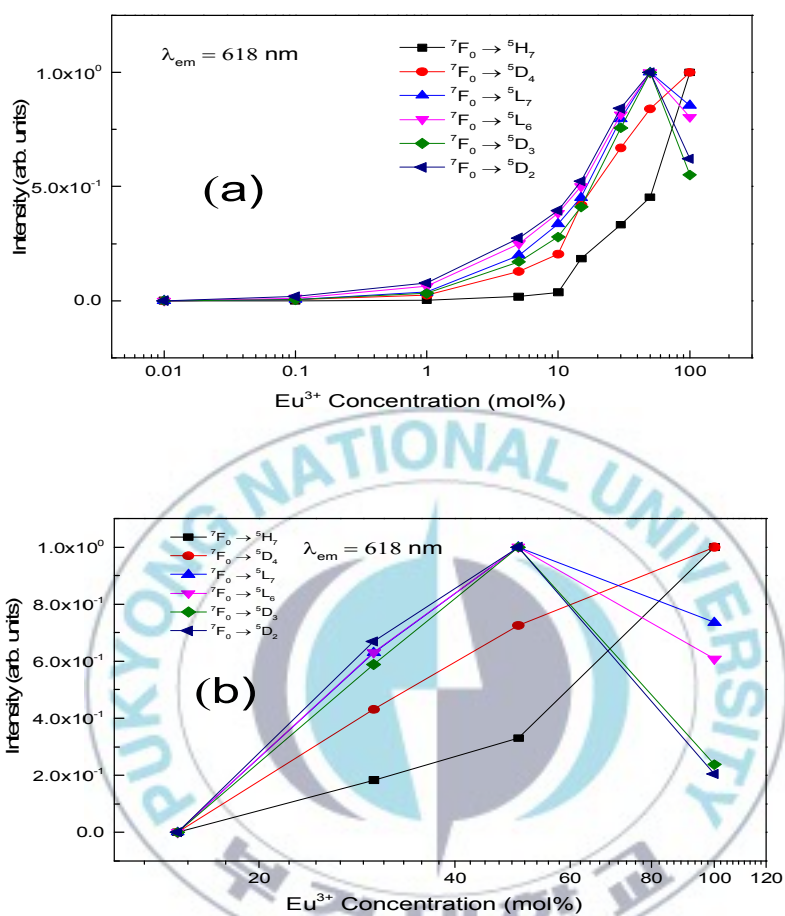


그림 19. (a) : $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol%

여기 형광 세기 (b) : $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 15, 30, 50, 100 mol% 여기 형광 세

기

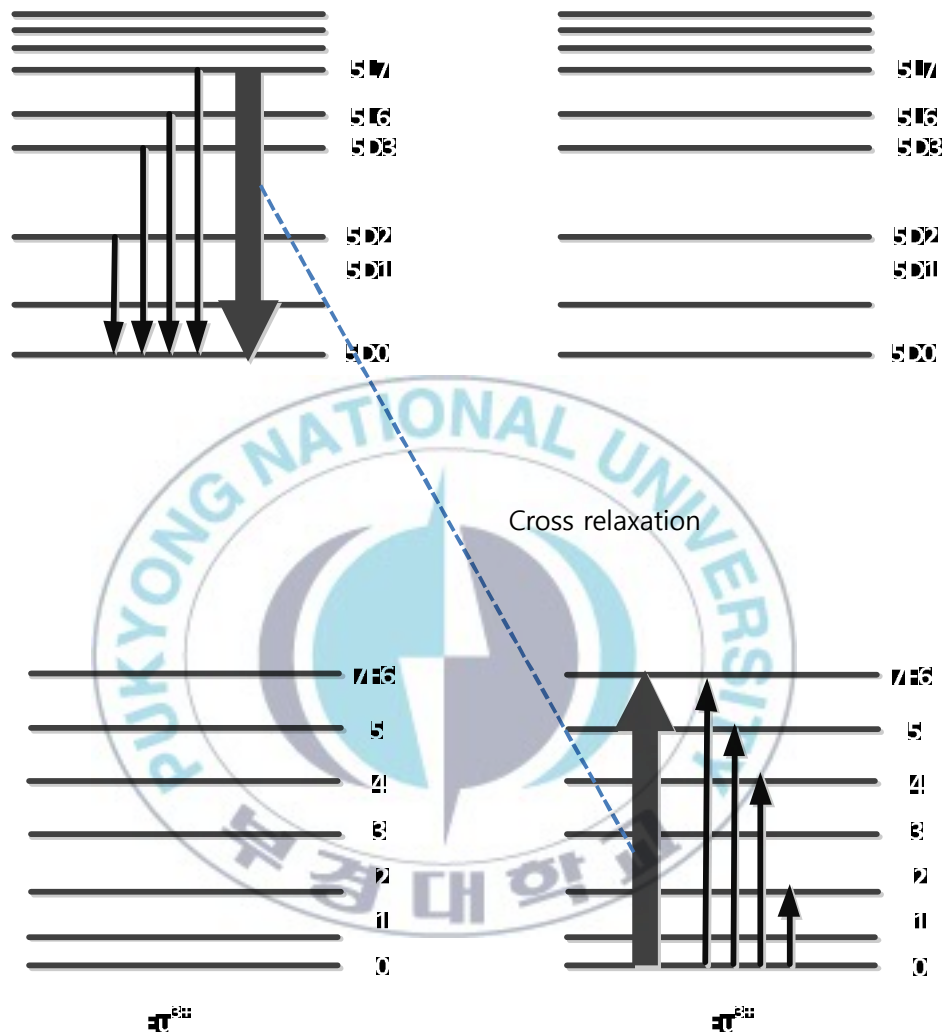


그림 20. $5L_7$, $5L_6$, $5D_3$, $5D_2$ 준위의 교차이완 도식도.

그림 21은 CT 밴드의 농도별 형광 강도에서도 100 mol%까지 농도의 소광없이 형광 세기가 증가함을 알 수 있다. 그림 22는 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol%의 CT 밴드로 Eu^{3+} 농도가 증가하면서 CT 밴드의 중심 축이 파장이 짧은 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있으며, 그림 23은 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 CT 밴드 중심 축의 파장 값을 지수 눈금과 선형 눈금으로 나타낸 것으로 그림 22와 같이 CT밴드 중심 축의 파장 값이 짧아짐을 알 수 있다. 이것은 CT밴드의 중심축의 변화가 있기 때문에 결정장의 영향을 받을 수 있을 것으로 생각 할 수 있다.

그림 24는 C-T 밴드, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 전이의 형광 세기를 나타낸 것으로 세 전이 피크 모두 농도소광 없이 Eu^{3+} 의 농도 증가에 따라 형광 세기도 같이 증가함을 알 수 있다. 표 2에서는 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 $4f - 4f$ 전이에 대한 각각의 여기 피크의 파장과 에너지를 나타내었으며, 그림 25에서는 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 1 mol% 형광체의 에너지 준위를 나타낸 것이다. 여기 스펙트럼의 피크와 잘 알려진 Eu^{3+} 의 에너지 준위가 일치하는 것을 확인할 수 있다.

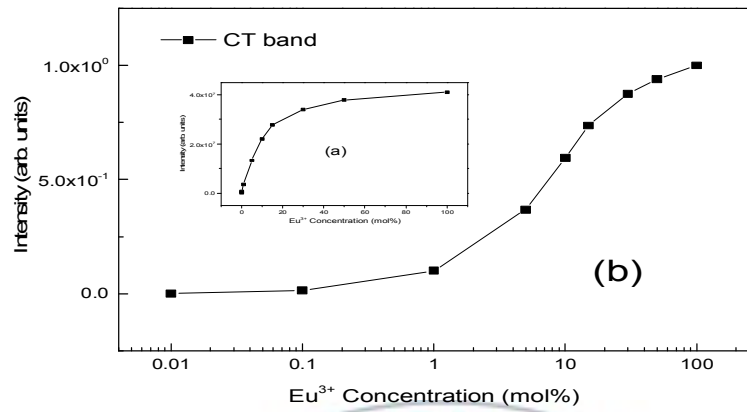


그림 21. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol% CT 밴드 형광 세기 (a)선형 눈금 (b)지수 눈금으로 나타내었다.

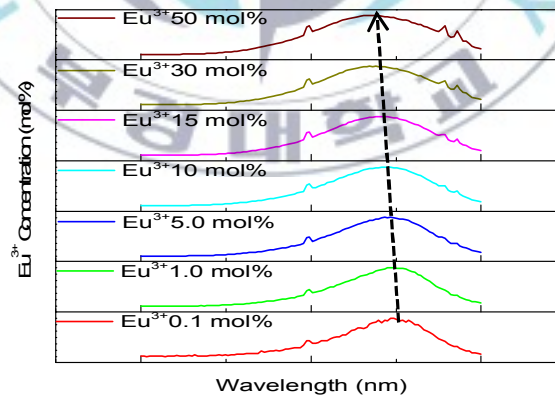


그림 22. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50 mol% CT 밴드

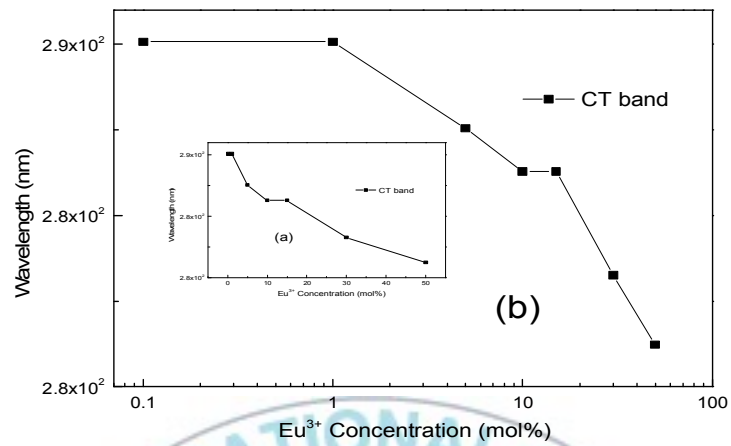


그림 23. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50 mol% CT 밴드의 중심 파장 변화 (a)선형 눈금 (b)는 지수 눈금으로 나타냈다.

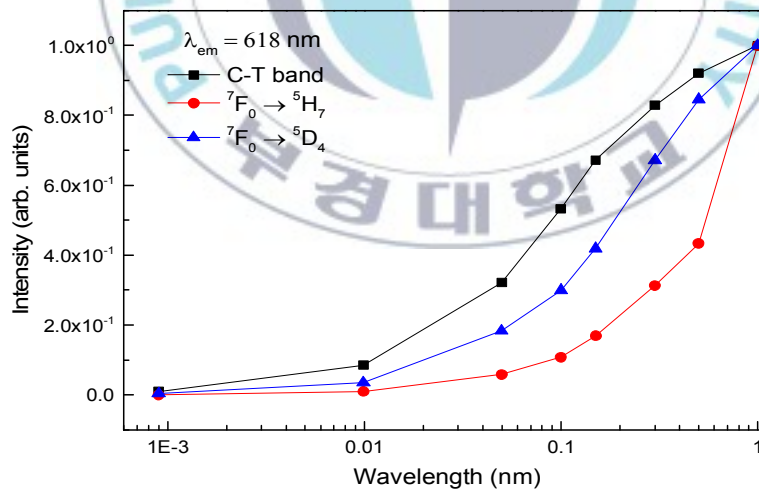


그림 24. C-T 밴드, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 전이의 형광 세기

표 2. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 전이.

Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})	Transition
320	31250	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_7$
364	27472	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$
382	26178	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$
397	25188	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$
418	23923	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$
467	21413	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$

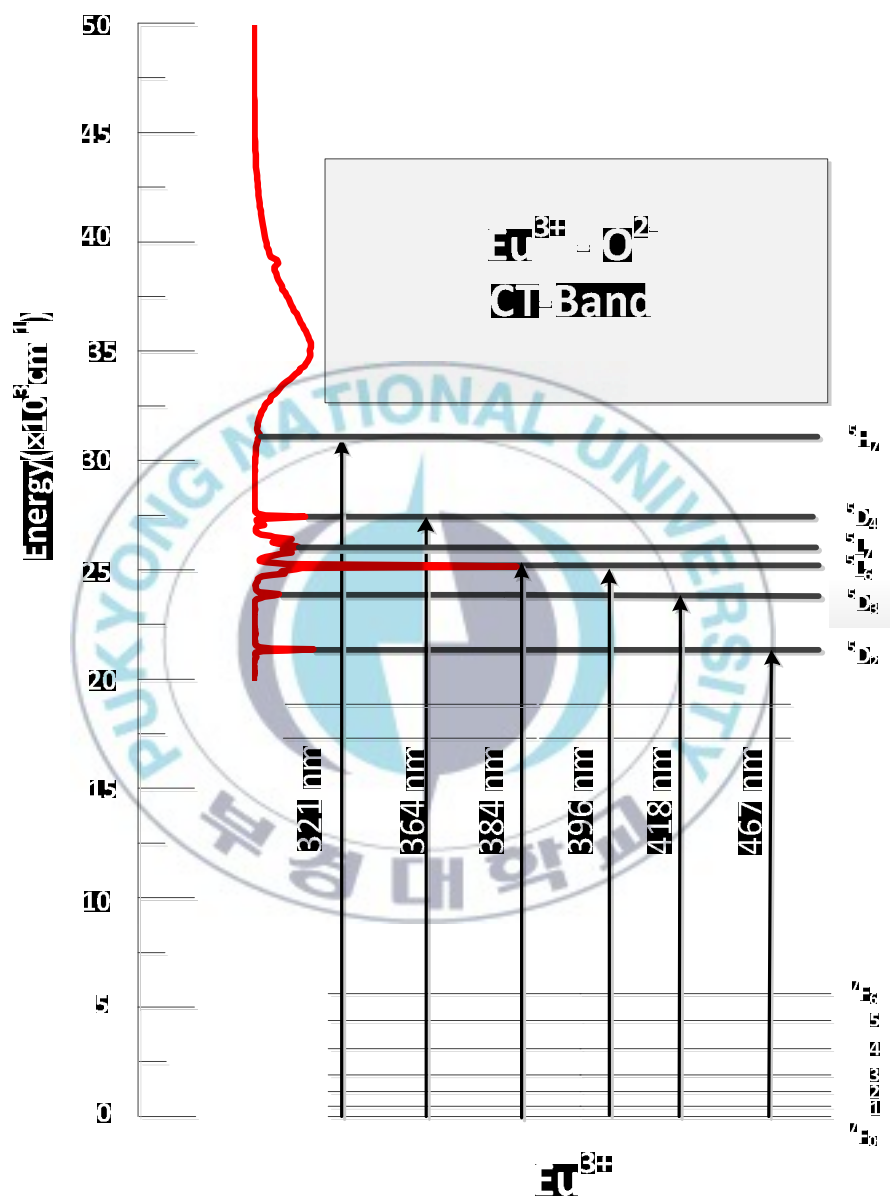


그림 25. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 여기 스펙트럼과 Eu^{3+} 의 에너지 준위.

4-2-2 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼 분석

그림 26은 Eu^{3+} 의 농도변화에 따른 방출 스펙트럼을 397 nm로 여기 하여 500 ~ 750 nm 구간에서 측정하였다. Eu^{3+} 의 농도 증가에도 피크의 위치 변화는 없었으며, 스펙트럼에서 유도 쌍극자 전이에 해당하는 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에 의한 618 nm 근처에서 가장 강한 피크를 보이며, 자기 쌍극자 전이인 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이는 593 nm 근처, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이는 537 nm, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 전이는 655 nm, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 전이는 702 nm 근처의 방출 피크에서 나타났다.

그림 27은 방출 스펙트럼의 각 전이 피크들의 형광 세기이다. $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 에서는 15 mol%부터 소광이 나타났으며 나머지 네 곳의 전이 피크에서는 50 mol%에서 농도소광이 나타났다. 15 mol%부터 소광이 일어나는 것은 두 이온이 가까이 있을 때 들뜬 이온의 에너지 일부가 옆 이온으로 에너지가 소실되는 교차이완에 의한 것으로 여겨진다. 그림 28에서는 유도 쌍극자 전이에 해당하는 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이와 자기 쌍극자 전이인 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 의 형광 세기 비를 농도 변화에 대해 표시하였다. 그 값이 점차적으로 증가하는 것으로 보아 결정장 대칭성이 농도 증가에 대해 낮아지는 것으로 생각된다. 그림 29는 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체에서 Eu^{3+} 의

에너지 준위도를 나타내었으며, 표 3에서는 각각의 방출 전이 피크에 따른 파장과 에너지를 나타내었다.

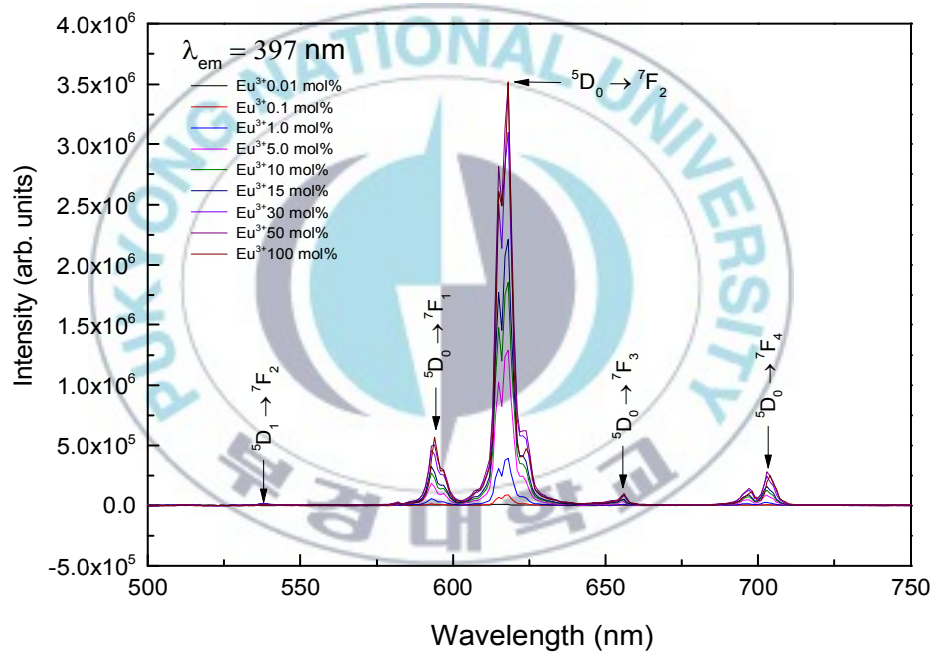


그림 26. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol%의 방출 스펙트럼

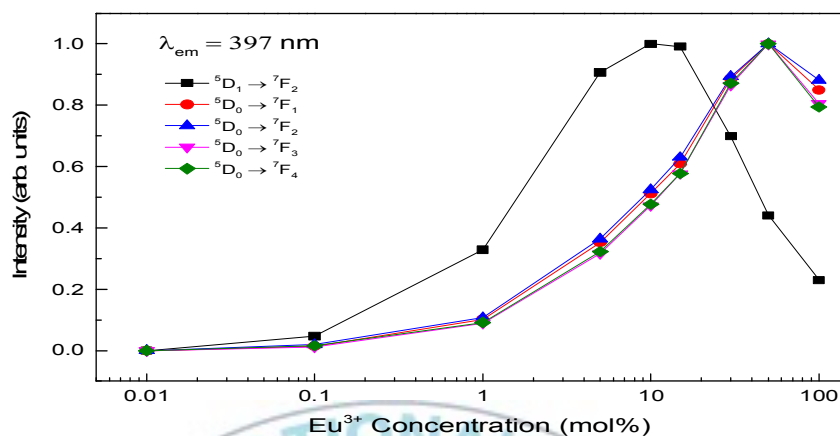


그림 27. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol%
의 방출스펙트럼 형광 세기

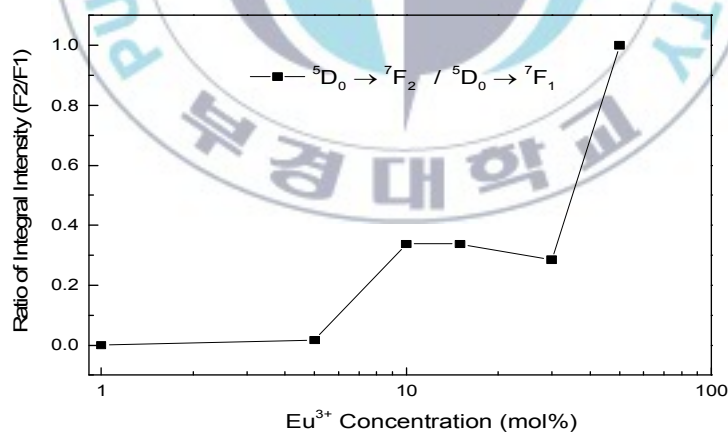
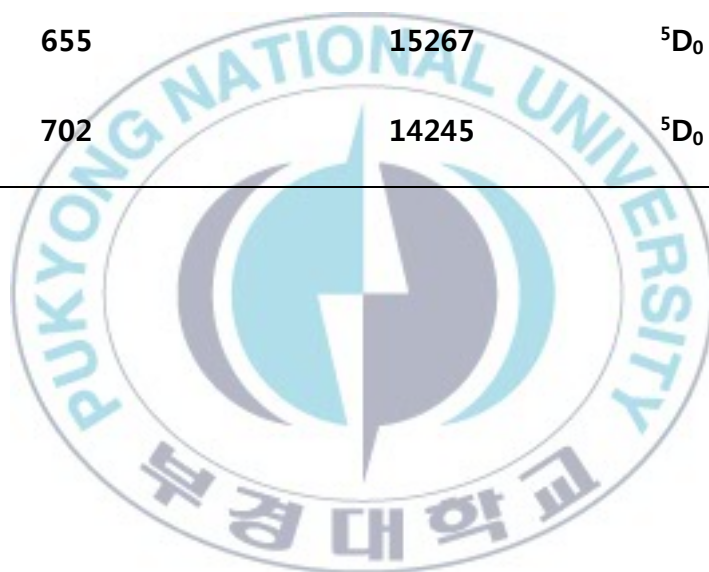


그림 28. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 의 Eu^{3+} 농도에 따른 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 의한 형광 세
기와 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이에 의한 형광 세기의 비. $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$.

표 3. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 방출 전이

Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})	Transition
537	18621	$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$
593	16863	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
618	16181	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
655	15267	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$
702	14245	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$



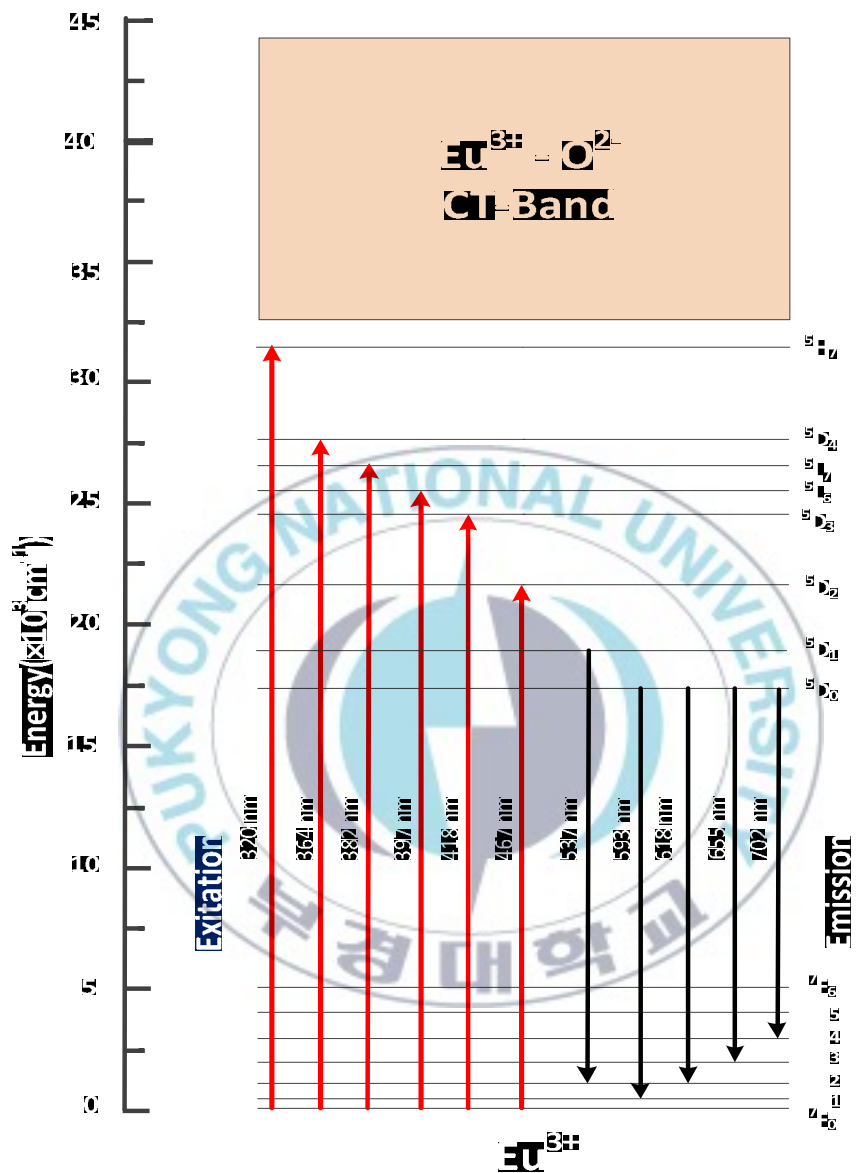


그림 29. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체에서 Eu^{3+} 의 에너지 준위도.

4-3. 온도에 따른 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체의 형광 및 수명시간

그림 30은 pure $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체를 7, 100, 200, 300 K에서 266 nm로 여기한 300 ~ 800 nm까지 측정 온도에 따른 방출스펙트럼이다. 7 K에서 500 nm의 주 피크를 보였다. 또한 500 nm 근처의 방출스펙트럼에서 저온에서 상온으로 갈수록 형광의 세기가 약하게 나타났다. 측정 온도에 따른 적분 방출 세기 변화는 7 K에서 형광 강도가 300 K에서의 형광 강도에 비해 190배로 크게 나타났다 [6].

이는 WO_4^{3-} 가 상온보다 저온에서 방사전이율이 크고 온도가 증가하면서 비방사전이율도 증가하기 때문이다. 그림 31은 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체를 266 nm로 여기한 온도에 따른 방출스펙트럼의 형광세기를 나타내었다.

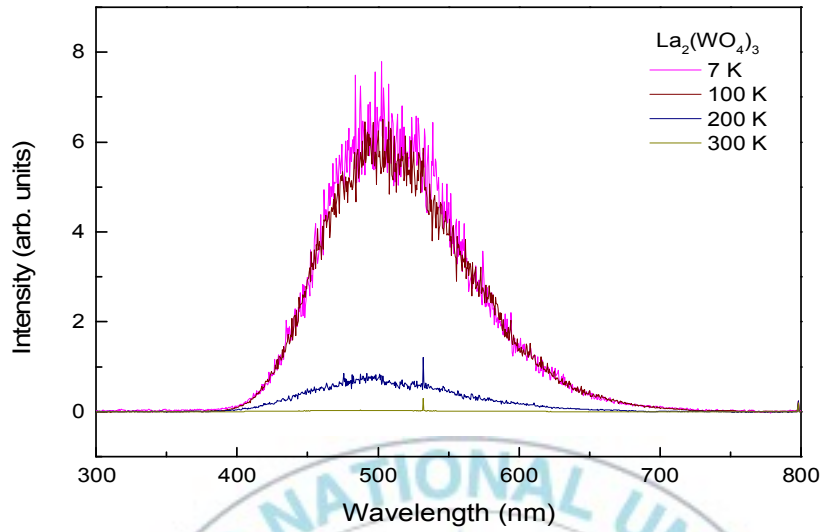


그림 30. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체를 266 nm로 여기한 온도에 따른 방출 스펙트럼 [6].

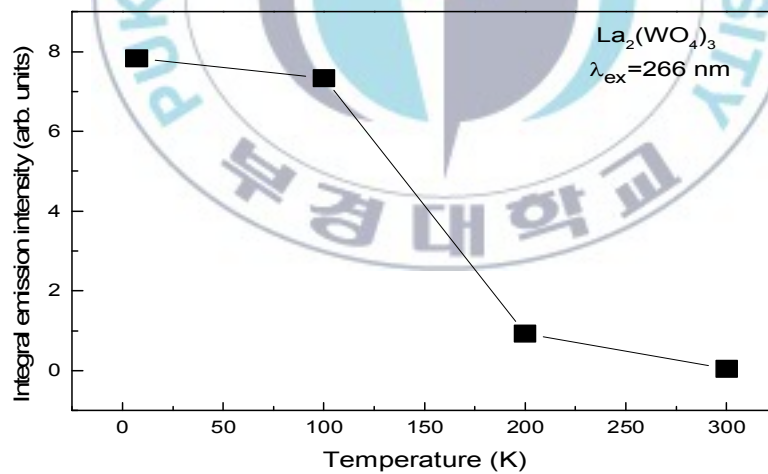


그림 31. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체 266 nm로 여기한 온도에 따른 방출 형광세기 [6]

그림 32는 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체 7 K에서 300 K까지 266 nm로 여기한 525 nm 형광의 방출 수명시간을 측정한 것이다. 측정결과 온도가 저온에서 상온으로 상승할수록 수명시간이 짧아지는 것을 알 수 있다. 그림 33은 여기 온도에 따른 수명시간 값으로 7 K에서 114 μs 였고, 100 K에서 94 μs , 200 K에서 10 μs , 300 K에서 0.5 μs 로 나타났다 [6]. 이는 형광 강도의 온도의존성과 마찬가지로 비방사전이율이 온도에 따라 증가하기 때문이다.



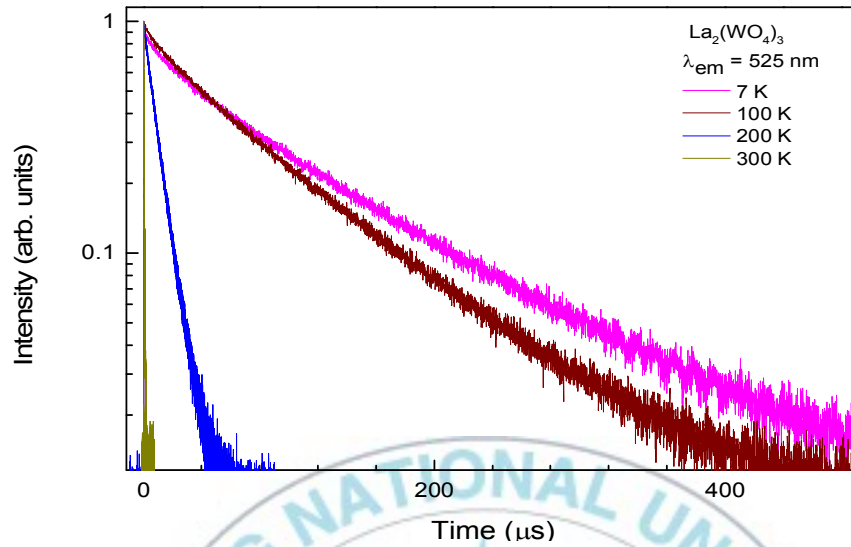


그림 32. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체 7~300 K까지 266 nm로 여기한 525 nm의 방출형광 감쇄곡선 [6]

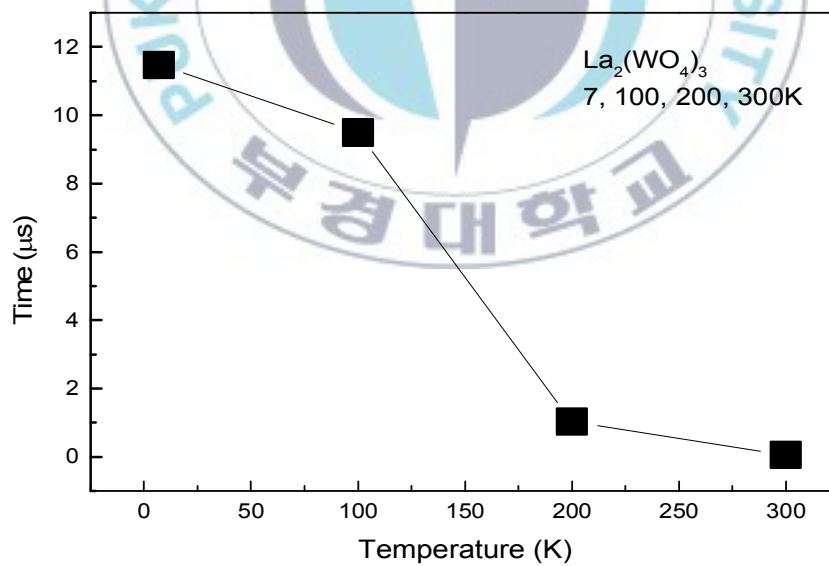


그림 33. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체의 온도에 따른 방출 수명시간 [6]

5. 결론

본 연구에서는 Eu^{3+} 이온을 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 호스트에 활성제로 첨가하여 형광체를 합성하였다. 합성된 시료는 고상 반응법으로 제조되었으며 결정성을 조사하기 위해 XRD 분석을 하였고 JCPDF카드(82-2068)와 비교하여 형광체의 결정성을 확인하였다. XRD의 분석에서는 방출 파장 617 nm를 관찰하여 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼을 측정하였다. 여기 파장 측정의 범위는 200 ~ 500 nm로 하였다. 215 ~ 315 nm 영역에서는 Eu^{3+} 주변을 둘러싸고 있는 O^{2-} 이온 사이의 전하 전달에 의한 넓은 밴드가 관찰되었다. 그리고 397 nm $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이에서 강한 피크가 관찰되었으며 320, 364, 382, 418, 467 nm에서 각각 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_7$, $^5\text{D}_4$, $^5\text{L}_7$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$ 전이 피크가 관찰되었다. 여기 스펙트럼의 형광 세기 분석에서는 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_7$, $^5\text{D}_4$ 전이 피크에서는 농도소광 없이 Eu^{3+} 의 농도가 높아짐에 따라 형광 세기도 같이 증가하였으나 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$ 전이 피크에서는 50 mol%부터 농도소광이 일어나 그 세기가 감소하였다.

방출 스펙트럼은 397 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$)로 여기 하여 측정하였다. 가장 강한 형광 피크는 618 nm $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에서 관찰되었으며 537, 593, 655, 702 nm에서 각각 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_3$, $^7\text{F}_4$ 전이에 의한 피크가 관찰되었다. 618 nm에서 강한 피크가 보이는 것은 Eu^{3+} 의 유도 전기 쌍극자 전이인

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 이며 형광의 세기가 결정장과 무관한 자기 쌍극자 전이는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 에서 나타났다. 방출 스펙트럼 역시 $La_2(WO_4)_3$ 에 치환된 Eu^{3+} 이온의 농도가 0.01 ~ 50 mol%까지 증가함에 따라 형광 강도가 증가함이 관찰되었으나 50 ~ 100 mol% 농도에서 농도소광이 일어났다. 그리고 선행 연구를 참고로 한 온도에 따른 $La_2(WO_4)_3$ 형광체의 형광 및 수명시간에서는 저온에서 형광 세기도 강하며 수명 시간도 길었다, 따라서 본 연구에서도 저온 실험이 필요해 보인다. 뿐만 아니라 비교적 고 농도인 50 mol%까지 농도소광 없이 형광의 세기가 증가 하였다. 하지만 50 mol%와 100 mol% 사이의 농도 증가 간격이 크기 때문에 좀 더 정확하게 농도소광이 일어나는 Eu^{3+} 의 농도 분석을 위해 50 ~ 100 mol% 사이에 좀 더 세분화된 분석이 필요해 보인다.

참고문헌

- [1] H. Shi, W. Chai, X. Chen, L. Qin and K. Shu, *J. Cryst. Growth* **343** (1), 73-76 (2012).
- [2] S. Shionoya, W. M. Yen and T. Hase, *Phosphor handbook*. (CRC press New York, 1999).
- [3] B. C. Y. Tian, R. Hua, J. Sun, L. Cheng, H. Zhong, X. Li, J. Zhang, Y. Zheng, T. Yu, H. Yu, *J. Appl.* **109**, 053511–053516 (2011).
- [4] J. Sun, T. Yu, X. Li, J. Zhang, L. Cheng, H. Zhong, Y. Tian, R. Hua and B. Chen, *J. Phys. Chem. Solids* **73** (3), 465-470 (2012).
- [5] J. Liao, B. Qiu, H. Wen, J. Chen, W. You and L. Liu, *J. Alloys Compd.* **487** (1), 758-762 (2009).
- [6] 박철우, 부경대학교 대학원, 2012.
- [7] G. Blasse and B. Grabmaier, *Luminescent materials*. (Springer-Verlag Berlin, 1994).
- [8] K. Riwozki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski and M. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (3), 573-576 (2001).
- [9] S. Heer, O. Lehmann, M. Haase and H. U. Güdel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (27), 3179-3182 (2003).
- [10] 김동현, 신라대학교 대학원, 2013.
- [11] F. Gan, Springer Verlag, Berlin.
- [12] S. Weissman, *The Journal of Chemical Physics* **10**, 214 (1942).
- [13] B. Judd, *Physical Review* **127** (3), 750 (1962).
- [14] 진성진, 부경대학교 대학원, 2012.
- [15] 김인수, 부경대학교 대학원, 2012.
- [16] M. J. Treadaway and R. C. Powell, *The Journal of Chemical Physics* **61**, 4003 (1974).
- [17] 전민찬, 부경대학교 대학원, 2013.

감사의 글

먼저 많이 부족한 저를 받아 주시고 이끌어 주시며, 석사 과정의 영광스런 결실을 맺게 해주신 서효진 교수님께 고개 숙여 진심으로 감사드립니다. 그리고 항상 많은 질문과 잦은 전화에도 힘들어 하지 않고 가장 가까운 곳에서 도움 주신 장경혁 박사님 감사드립니다. 말은 안 통하지만 웃음으로 인사하며 실험에 도움 주신 중국에서 오신 실험실 동료들에게도 감사한 마음 전하고 싶습니다. 반복되는 일상 속에 나태해지지 않게 배움의 필요성을 일깨워 주신 동남권원자력의학원 이상호 팀장님께 감사드립니다. 그리고 학업을 진행할 수 있게 배려해주신 대동병원 영상의학과 김교원 실장님을 비롯하여 영상의학과 식구들에게 정말 깊은 감사의 마음을 전합니다. 석사 과정 중 항상 잘 할 수 있다고 격려 해주신 동의과학대 박철우 교수님께도 감사 인사드립니다. 함께 수업하며 도움 주신 석박사과정 선생님들 에게도 감사드립니다. 2년이란 시간을 같이 고생하며 함께했던 노일훈 선생님 수고 많으셨습니다. 항상 해주겠다고, 알아봐준다고 전화 받아주던 실험실 수현씨도 정말 고맙습니다. 그리고 전공은 다르지만 먼전 논문 쓴 경험자라며 도움 주겠다고 좋은 친구 은철아 고맙다. 끝으로 항상 혼자 있는 아들 걱정애 마음 고생 많으신 아버님, 어머님 그리고 항상 저를 믿고 격려해주는 누나 동생에게도 고맙다고 전하고 싶습니다.

2014년 1월

임 기 영

