



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

Eu^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
형광체의 분광학 특성



2013 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

조 익 조

이 학 석 사 학 위 논 문

Eu^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
형광체의 분광학 특성

지도교수 서 효 진

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함.



2013 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

조 익 조

조익조의 이학석사 학위논문을 인준함.

2013 년 2 월 22 일



주 심 이학박사

이재웅



위 원 이학박사

백재우



위 원 이학박사

서희진



목 차

Abstract -----	v
1. 서론 -----	1
2. 이론적 배경 -----	3
2-1. 희토류 원소의 특성 -----	3
2-2. 형광체의 에너지 전달 및 농도소광 -----	8
2-3. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 의 결정구조 -----	13
3. 실험방법 -----	15
3-1. 시료합성 -----	15
3-2. TG, DTA에 의한 시료의 열분석 -----	19
3-3. XRD 원리 및 측정 -----	21
3-4. 여기 및 방출 스펙트럼 측정 -----	22
3-5. 수명시간 측정 -----	24
4. 결과 및 논의 -----	26
4-1. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 TG, DTA 분석 -----	26
4-2. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 XRD 분석 -----	28
4-3. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 분석 -----	30
4-4. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 수명시간 분석 -----	44
5. 결론 -----	47
참고문헌 -----	49

그 립 목 차

그림 1. 란탄족 3 가 이온의 $4f^n$ 배열 에너지 준위 -----	5
그림 2. Eu^{3+} 이온의 방출 에너지 준위 및 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이의 도식도-----	7
그림 3. 형광체 내에서 증감제로부터 활성제로의 에너지 전달 -----	10
그림 4. 농도소광 -----	12
그림 5. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 의 결정구조 -----	14
그림 6. 고상법에 의한 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 시료 합성과정 -----	17
그림 7. 여기 및 방출 스펙트럼 측정장치 -----	23
그림 8. 레이저 분광 실험장치 구성도 -----	25
그림 9. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 TG, DTA 스펙트럼 -	27
그림 10. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 XRD 스펙트럼 -----	29
그림 11. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 3 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 -----	31
그림 12. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 3 mol% 형광체의 여기 에너지 준위 -----	33
그림 13. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 여기 스펙트럼 -----	34
그림 14. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른	

여기 스펙트럼의 형광세기 -----	37
그림 15. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 방출 스펙트럼 -----	39
그림 16. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 방출 스펙트럼의 형광세기 -----	41
그림 17. 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼으로부터 얻은 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체에서 Eu^{3+} 의 에너지 준위 -----	43
그림 18. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 형광 감쇄곡선 -----	45
그림 19. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 형광 수명시간 -----	46

표 목 차

표 1. 희토류 원소의 원자번호와 3 가 희토류 이온의 4f 궤도의 전자수 -----	4
표 2. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2\cdot\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 합성을 위한 계량값 ---	18
표 3. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2\cdot\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 전이 -----	35
표 4. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2\cdot\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 방출 전이 -----	42
표 5. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 형광 수명시간 -----	46



Spectroscopic Properties of Eu^{3+} Ions Doped in $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ phosphors

Ik Jo Cho

Department of Physics
Pukyong National University

Abstract

The red-emitting phosphors of Eu^{3+} -doped $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ were prepared by solid state reaction method. The excitation and emission spectra and decay curves of $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ (0.5, 3, 7, 13, 16 mol %) are investigated by the optical and laser-excitation spectroscopy at room temperature. The thermogravimetre (TG) and differential thermal analysis (DTA) measurements were performed. The structural characteristic was investigated 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 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ are observed in the UV region. The excitation into the CT state causes the strong red emission at 617 nm due to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition. The strongest excitation line corresponding to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ transition is observed at 396 nm. Emission spectrum measured under excitation at 290 nm ($\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ CT band) and at 396 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$). The CT band shifts to longer wavelength with increasing Eu^{3+} -concentration. The structural distortion on the Eu^{3+} ions is responsible for the red shift of CT band. The emission intensity increases with increasing Eu^{3+} -concentration up to 13 mol% and then luminescence quenching occurs over 16 mol% of Eu^{3+} -concentration.

1. 서론

형광체는 디스플레이, 조명, 반도체, 의료기기 등의 분야에서 사용되는 산업적으로 매우 중요한 광학 재료이다. 형광체의 응용 분야에 따라 서로 다른 여기 에너지를 사용하기 때문에 요구되는 형광체의 특성도 달라야 한다. 형광체의 발광특성은 모체와 모체에 첨가된 증감제와 활성제에 의존한다. 따라서 활성이온과 증감제, 모체물질 사이의 광학적 상호작용과 분광학 특성을 밝히는 것은 매우 중요한 일이다 [1].

일반적으로 활성제로 첨가된 이온이 형광체 내의 형광중심이 되어 형광을 방출하며 희토류계 원소가 형광중심으로서 중요한 역할을 한다. 희토류 원소는 채워지지 않은 4f 전자들의 내부전이에 의해 형광이 발생한다. 그리고 4f 궤도 바깥의 5s와 5p 궤도에 채워진 외부전자들의 차폐효과로 모체물질에 덜 민감하며 선 스펙트럼을 나타낸다. 대표적인 활성제로는 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} 이온 등이 있다. Eu^{3+} , Tb^{3+} 이온은 각각 4f - 4f 전이에 의한 강한 적색 및 녹색 형광을 나타낸다. Ce^{3+} 이온은 4f 궤도의 바닥상태와 5d 상태 사이의 전이이므로 선폭이 넓은 청색에서 적색까지의 스펙트럼을 나타낸다. 본 연구에 사용되는 Eu^{3+} 이온은 대표적인 적색 활성이온으로 자외선 영역에서 전하전달 전이에 의한 강한 흡수 밴드를 가진다. Eu^{3+} 의 전하전달 밴드에 흡수된 에너지는 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이에 의해 610 nm 부근에서 강

한 적색 형광으로 방출된다. 모체물질 안에서 Eu^{3+} 와 O^{2-} 사이의 전하전달 밴드는 주로 250~350 nm 영역에 존재하며 대표적으로 강한 전하전달 흡수밴드를 가진 적색 형광체로는 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 가 있다 [2-7]. 현재까지 희토류 원소인 Eu^{3+} 를 활성제로 첨가한 형광체에 대한 많은 연구가 이루어졌다. 모체물질로서는 불화물계(예; K_2YF_5), 텅스텐산염계(예; $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, $\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2$), 실리콘산염계(예; $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6$), 인산염계(예; $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$)에 Eu^{3+} 를 첨가한 연구가 최근에 보고되었다 [8-12]. 하지만 실리콘산염계 모체물질 중에서 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 분광학 특성에 관한 연구는 이루어지지 않고 있다.

형광체의 분광학 특성을 연구하는 것은 형광체의 기본 특성을 밝히는 것뿐만 아니라 새로운 형광체를 찾는 데 아주 중요한 일이다. 본 연구에서는 Eu^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체를 고상법으로 합성하고 분광학 특성을 연구하고자 한다. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 에 Eu^{3+} 이온을 0.5, 3, 7, 13, 16 mol% 농도로 첨가하였다. 합성된 형광체의 X-선 회절 패턴을 분석하였고 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼을 측정하였다. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에서 가장 강한 적색 형광피크를 확인하였고 Eu^{3+} 이온 농도소광 현상을 분석하였다. 실험결과를 통해 형광체의 온도에 따른 발광 특성 및 수명시간을 조사하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 희토류 원소의 특성

표 1은 희토류 원소의 원자번호와 3 가 희토류 이온의 4f 궤도 전자수를 나타낸다. 희토류 원소의 광학적 특성은 덜 채워진 4f 전자각에 의해서 결정된다. 4f 궤도의 전자는 바깥 전자각인 $5s^2 5p^6$ 에 의해 차폐되어 외부 결정장이나 격자진동 등의 영향을 적게 받는다. 이로 인해 희토류 원소들은 선 스펙트럼을 보인다. 4f 이온들의 전기 쌍극자 4f - 4f 전이는 우기성 선택률에 의해서 강하게 금지되어 있다. 그러나 4f 전자와 바깥의 전하전달 파동함수 결합과 반대칭 우기성 파동함수 결합에 의해 전기 쌍극자 금지전이가 완하되어 4f - 4f 전이가 나타날 수 있다 [13-16].

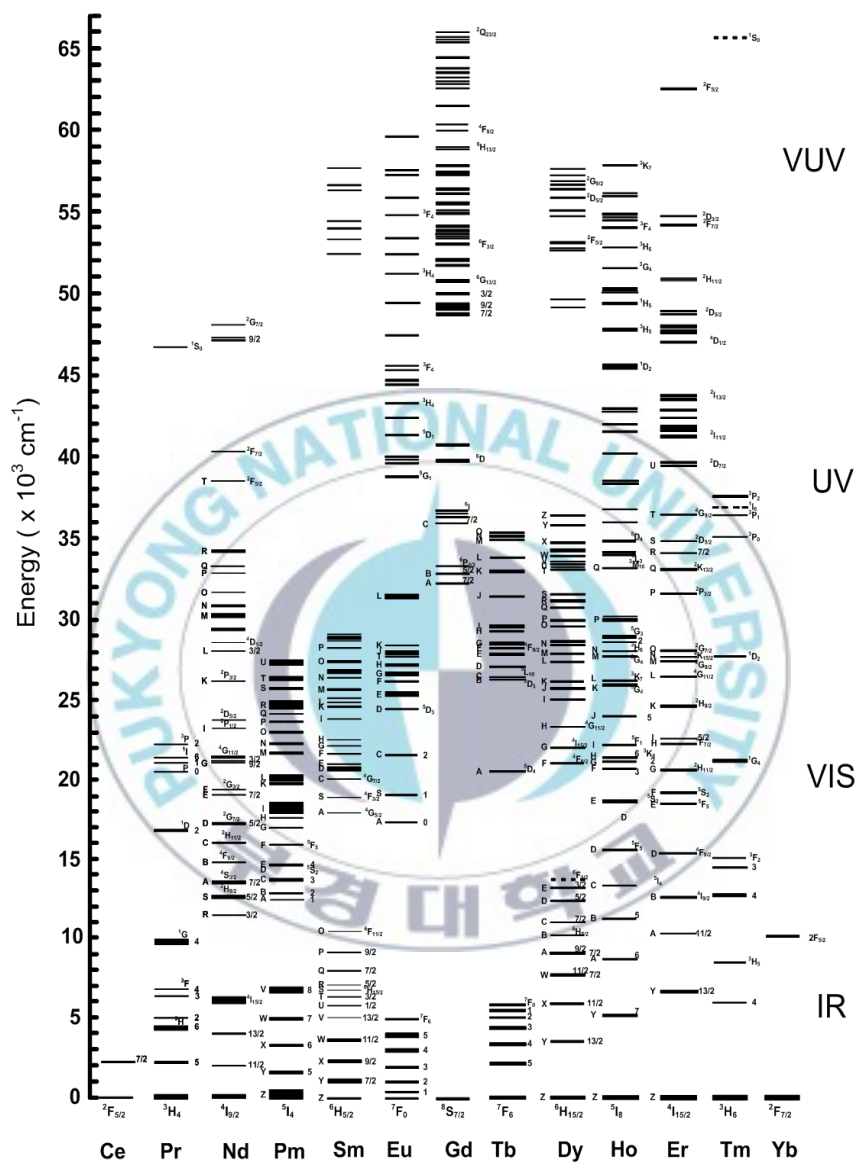
그림 1은 란타늄족 3 가 이온의 4fⁿ 배열 에너지 준위를 나타낸 것이다. 각 에너지 준위마다 그려진 막대는 원자의 전자 에너지 상태를 나타내며 막대의 폭은 결정장 분리의 등급에 대한 차수를 나타내고 있다. 막대의 오른쪽 기호는 Russell-Saunders term 기호로 표시되었다. 이 기호는 다음의 식으로 정의된다.

$$^{2S+1}L_J \quad (1)$$

여기서 S 는 총 스핀양자수로 $2S+1$ 은 스핀다중도로 불리며
 L 은 총 궤도함수, J 는 총 양자수 $L+S$ 이다 [17].

표 1. 희토류 원소의 원자번호와 3 가 희토류 이온의 4f 궤도의 전자수.

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



Eu 이온은 Eu^{2+} , Eu^{3+} 두 가지 이온으로 물질 속에서 존재하는데 각각 4f 궤도에 전자가 6 개와 7 개가 존재한다. Eu^{2+} 이온은 4f - 5d 전이에 의한 400~460 nm 영역에서 넓은 밴드의 청색 빛을 방출하며 모체에 따라 스펙트럼 위치는 조금씩 변화를 보인다 [18-19]. Eu^{3+} 이온은 홀수개의 전자를 가져 상자성을 띤다. 4f - 4f 전이에 의해 좁은 선폭의 피크를 나타내며 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0,1,\dots,6$) 전이에 의한 강한 적색 형광이 방출한다.

그림 2는 Eu^{3+} 이온의 방출 에너지 준위와 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이의 도식도를 나타낸 것이다. 그림 2와 같이 일반적으로 30000 cm^{-1} 부근의 영역에서는 Eu^{3+} 와 그 주변을 둘러싸고 있는 O^{2-} 이온 사이의 전하전달에 의한 넓은 흡수 밴드가 존재한다. 자외선으로 여기된 Eu^{3+} 이온은 $^5\text{D}_0$ 준위까지 비방사전이 과정을 거쳐 내려오고 $^5\text{D}_0$ 에서 $^7\text{F}_J$ ($J=0,1,\dots,6$)로의 전이가 일어난다. 이 중에서 그림 2에 표시된 것과 같이 강한 유도 전기 쌍극자 전이인 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이가 615nm 부근에서 일어난다. 모체물질의 종류에 따라 $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$ 준위에서 $^7\text{F}_J$ 준위로의 약한 형광이 방출되기도 한다.

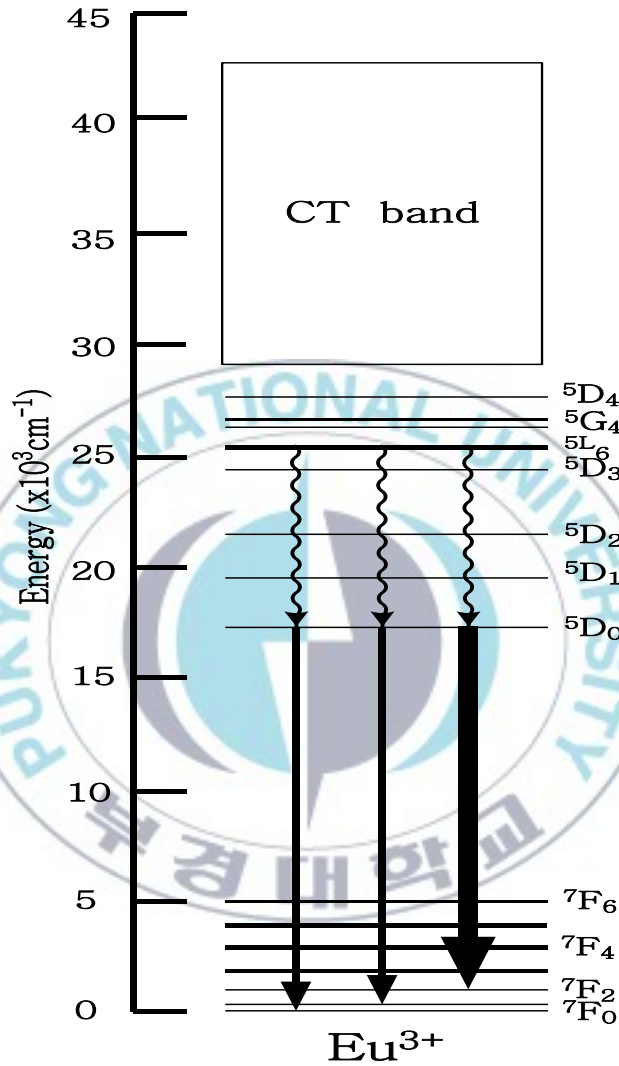


그림 2. Eu^{3+} 이온의 방출 에너지 준위 및 $5D_0 \rightarrow 7F_J$ 전이의 도식도. 여기서 물결선은 비방사전이, 실선은 방사전이를 나타낸다.

2-2. 형광체의 에너지 전달 및 농도소광

형광체는 외부로부터 에너지를 흡수하여 높은 에너지 준위로 여기된 후에 안정된 상태로 되돌아가면서 흡수된 에너지를 가시광선 영역으로 방출한다. 빛을 방출하는 활성제의 형광효율을 높이기 위하여 증감제를 사용하기도 하는데 증감제는 모체에서 에너지를 흡수하여 활성제로 에너지를 전달하는 역할을 한다.

그림 3은 형광체 내에서 증감제(S)로부터 활성제(A)로의 에너지 전달 과정을 나타낸 것이다. 형광체가 외부로부터 에너지를 흡수하여 활성제가 바닥상태인 S 상태에서 들뜬상태인 S^* 상태로 전이가 발생하고 증감제에 흡수된 에너지는 활성제로 에너지가 전달된다. 증감제로부터 에너지를 얻은 활성제는 바닥상태 A로부터 A^* 상태로 들뜬 후 비방사전이 과정을 거쳐 A^{**} 상태로 이완된 후 다시 바닥상태로 돌아가면서 형광을 방출한다. 에너지 전달이 되기 위해서는 쌍극자-쌍극자 상호작용이 일어나야 하므로 증감제와 활성제는 가까운 거리에 있어야만 가능하다. 최소 격자상수의 1~2 배 거리 이내에 있어야 한다.

광학적으로 활성인 형광중심들이 외부로부터 에너지를 흡수하여 여기상태에 도달하면 여러 가지 경로를 통해 바닥상태로 되돌아 간다. 이 과정에서 방출하는 에너지의 형태는

빛의 방출을 수반하는 방사전이가 일어나기 위하여 들뜬상태 A^{**} 와 바닥상태 A 사이의 간격이 커야 한다. 형광방출 준위 A^{**} 와 바닥상태 A 의 에너지 간격이 크지 않다면 격자진동에너지로 방출하면서 바닥상태로 돌아가기 때문이다. 이 경우 일반적인 기준은 모체물질의 격자진동에너지(포논 에너지)의 6 배이다. 즉 $6 \hbar\omega$ 이상이면 방사전이가 잘 일어난다 [20-21].



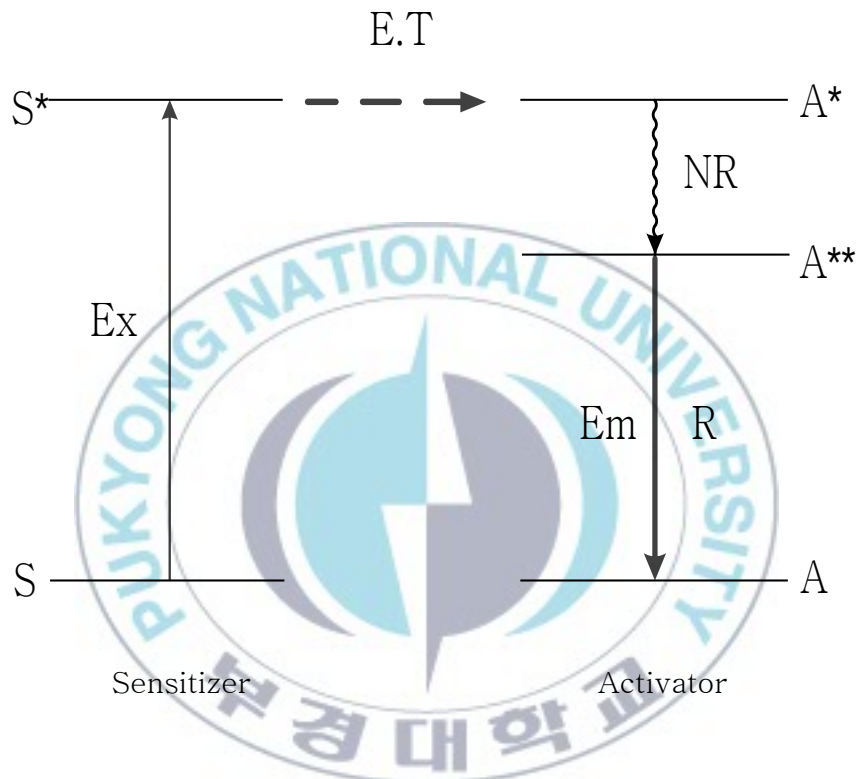


그림 3. 형광체 내에서 증감제로부터 활성제로의 에너지 전달.
여기서 S는 증감제, A는 활성제, E.T는 에너지 전달, *와 **는 들뜬상태를 의미한다.

그림 4(a)는 Eu^{3+} 활성제 사이의 교차이완에 의한 에너지 전달을 나타낸 것이다. 활성제 사이의 거리가 가까워지면 교차이완 현상이 발생하기도 하는데 교차이완에 의하여 형광 방출 준위의 농도가 감소할 수도 있고 증가할 수도 있다. 교차이완이란 두 이온이 가까이 있을 때 들뜬 이온의 에너지 일부가 옆 이온으로 전달되는 것이다. 예를 들어 Eu^{3+} 이온의 농도가 증가하면 이온 사이의 거리가 가까워져서 아래와 같은 교차이완이 일어난다.



이 경우 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 형광세기는 줄어들게 되고 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 형광의 세기는 증가하게 된다. 그림 4(b)는 주변 활성제 이온과의 상호작용으로 인한 에너지 소멸을 나타낸 것이다. 일반적으로 활성제의 농도가 증가하면 형광체의 발광강도는 증가한다. 하지만 활성제의 양이 적정량을 초과하게 되면 형광체의 발광강도가 감소하게 된다. 농도가 증가하면 흡수단면적이 증가하여 많은 외부 에너지를 흡수하지만 활성제 사이의 거리가 가까워진다. 활성제 사이의 거리가 가까워지면 방출 에너지를 주변 활성제 이온들에 쉽게 전달하고 결합중심 등으로 에너지가 빠져 나가게 된다. 따라서 흡수한 에너지에 비하여 소멸되는 에너지가 더 많아지면 농도가 증가하여도 형광의 세기가 줄어들게 된다. 이를 농도소광이라 한다[22-24].

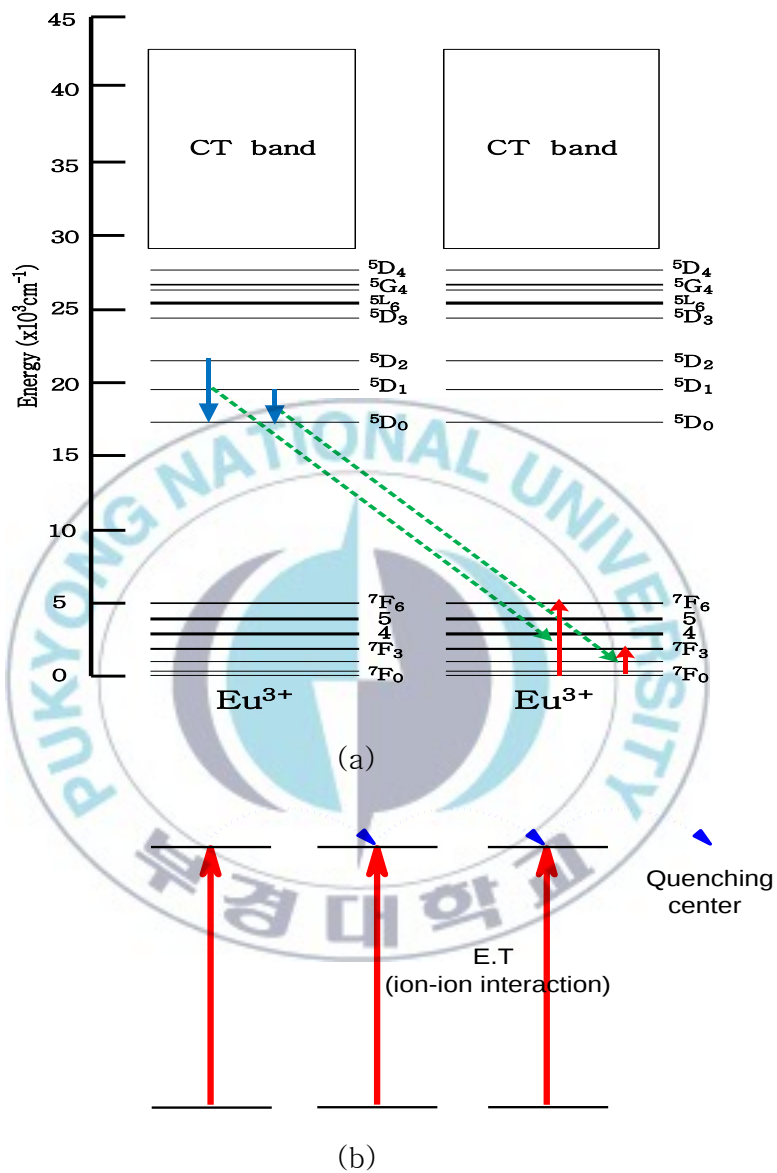


그림 4. 농도소광. Eu^{3+} 활성제 사이의 교차이완에 의한 에너지 전달(a), 주변 활성제 이온과의 상호작용으로 인한 에너지 소멸(b).

2-3. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 의 결정구조

$\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 결정격자는 사방정계 형태를 가지며 격자상수는 $a = 5.43975 \text{ \AA}$, $b = 9.8119 \text{ \AA}$, $c = 7.61294 \text{ \AA}$ 이다. 그림 5는 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 의 결정구조를 나타낸 것이다. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 는 MgO_6 팔면체와 SiO_4 사면체의 모서리 공유로 인한 다면체 네트워크 형태를 이루고 있다. Ba 원자는 그림 5(b), (c), (d) 처럼 각각 팔면체 Ba(I), 십사면체 Ba(II), 십삼면체 Ba(III)를 이루고 있다. Ba(I)은 $2.975 \text{ \AA}$ 의 거리에서 6 개의 O_2 원자로 둘러 싸인 S_6 대칭을 하고 있다. Ba(II)는 $2.991 \text{ \AA}$ 의 거리에 있는 3 개의 산소원자가 있고 $2.996 \text{ \AA}$ 거리에 산소원자, $2.818 \text{ \AA}$ 거리에 3 개의 산소원자로 둘러싸여 있다. Ba(III)는 $2.991 \text{ \AA}$ 의 거리에 있는 1 개의 산소원자, $2.818 \text{ \AA}$ 거리에 3 개의 산소원자, $2.538 \sim 3.134 \text{ \AA}$ 의 거리에 있는 산소원자로 둘러싸여 있다 [25-26].

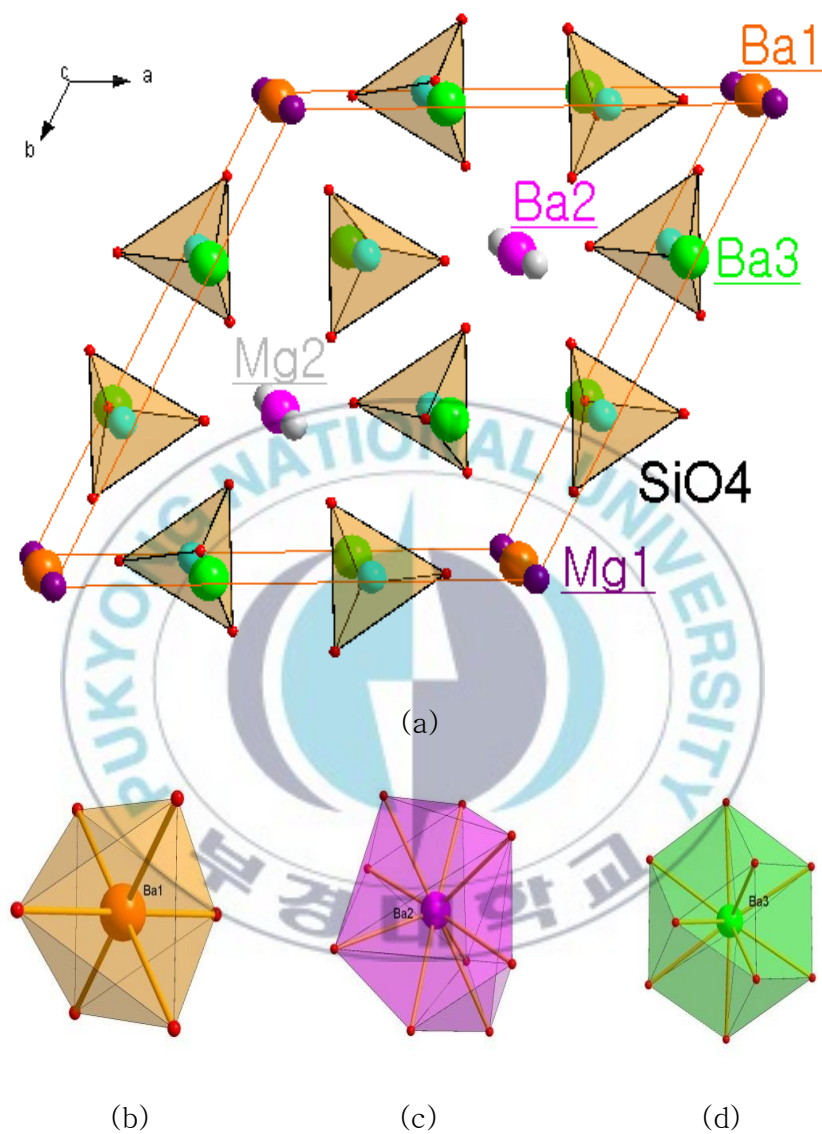


그림 5. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 의 결정구조. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 결정격자의 구조 (a), Ba(I) 구조 (b), Ba(II) 구조 (c), Ba(III) 구조 (d).

3. 실험방법

3-1. 시료합성

형광체를 제조하기 위한 합성법으로는 고상법, 분무열분해법, 솔-젤법, 수열합성법 등 여러 가지 방법이 있다. 고상법은 형광체 합성을 위해 가장 널리 사용되고 있으며 여러 가지 조성의 원소를 포함하는 산화물과 같이 고온에서 반응시켜야 하는 경우에 많이 사용된다. 이 방법은 제조 공정이 복잡하지 않고 간단하며 시료의 대량 합성이 가능하고 비용이 적게 들어 경제적이다 [27-28].

본 연구에서는 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 에 활성제로 Eu^{3+} 를 첨가한 시료를 고상법으로 합성하였으며 NH_4Cl 을 플럭스물질로 첨가하였다. 플럭스는 녹는점이 낮기 때문에 다른 원료 물질보다 빨리 용융되어 전체 혼합물의 유동성을 향상시켜 합성농도와 합성시간을 단축시킬 수 있다. 그리고 높은 소성온도를 적정화시켜 낮은 온도에서도 입자들의 형상 및 결정성을 높이는 효과를 얻을 수 있다 [29-30].

그림 6은 고상법에 의한 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 시료 합성과정이다. 먼저 BaCO_3 (sigma-Aldrich, 99.9 %), $(\text{MgCO}_3)_4$, $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (sigma-Aldrich, 99.9 %), SiO_2 (sigma-Aldrich, 99.9 %), Eu_2O_3 (sigma-Aldrich, 99.9 %), NH_4Cl (sigma-Aldrich, 99.5 %)를 전자저울(OHAUS, GA200)로 각각

계량하였다. 활성제인 Eu^{3+} 의 농도를 0.5, 3, 7, 13, 16 mol% 첨가하였고 플럭스물질인 NH_4Cl 은 모두 동일하게 2 mol% 첨가하였다.

실험은 3 단계로 진행하였다. 우선 표 2와 같이 저울로 측정한 물질들을 옥사발(아게이트 몰타르)에 넣어 10 분 동안 분쇄, 혼합한 후 알루미나 도가니에 넣어 전기로(아전가열 08F-11)에서 가열하였다. 1 단계에서는 350 $^{\circ}\text{C}$ 로 4 시간 하소, 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6 시간 하소 후 자연냉각 후 다시 분쇄, 혼합하였다. 2 단계에서는 350 $^{\circ}\text{C}$ 로 0.5 시간 하소, 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 8 시간 하소 후 자연냉각 후 다시 분쇄, 혼합하였다. 3 단계에서는 350 $^{\circ}\text{C}$ 로 0.5시간 하소, 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 시간 하소 후 자연냉각 후 다시 분쇄, 혼합하였다.

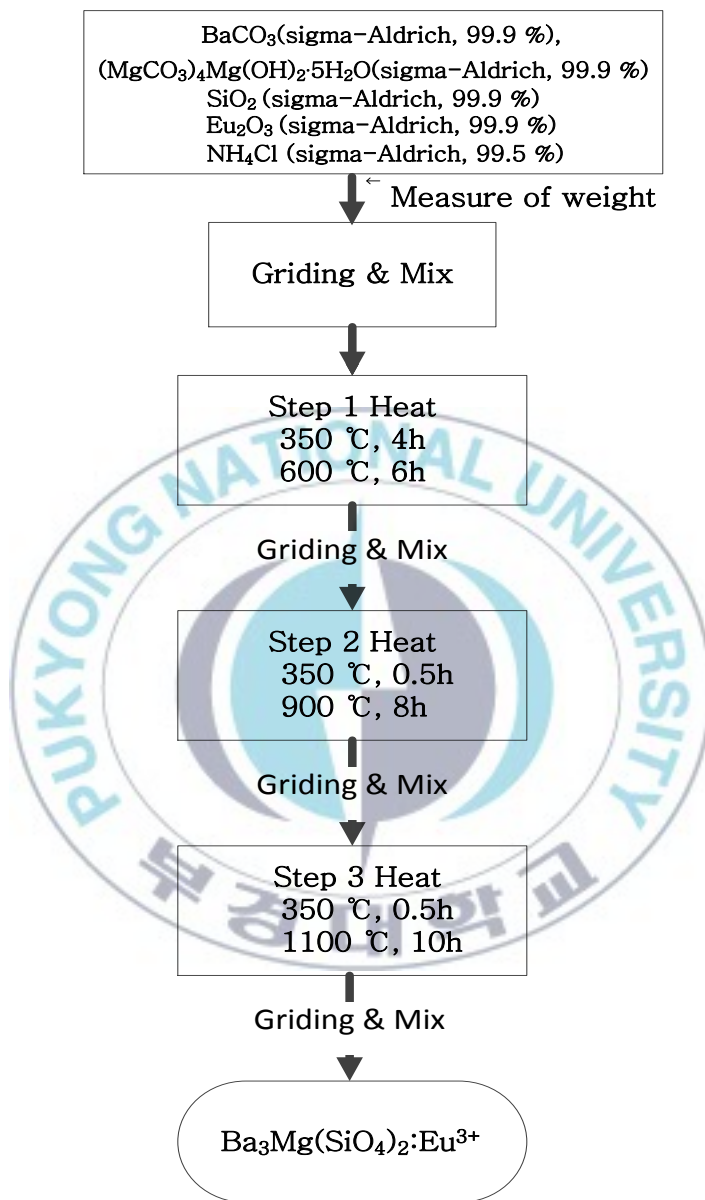


그림 6. 고상법에 의한 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 시료 합성 과정.

표 2. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2\cdot\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 합성을 위한 계량값.

(FW – formular weight : g)

Activator Eu^{3+} mol %	Raw material (FW)		Flux(FW)
	Ba_3CO_3	Eu_2O_3	NH_4Cl
0.5	1.78512	0.00195	0.048875
3	1.74026	0.01173	0.048714
7	1.66850	0.02737	0.047051
13	1.56085	0.05084	0.045368
16	1.50703	0.06258	0.044526
Activator Eu^{3+} mol %	Raw material (FW)		
	$(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	SiO_2	
0.5	0.294333	0.36235	
3	0.294333	0.36235	
7	0.294333	0.36235	
13	0.294333	0.36235	
16	0.294333	0.36235	

3-2. TG, DTA 에 의한 시료의 열분석

열분석이란 물질의 물리변수를 온도의 함수로 나타내어 재료의 물리적, 화학적 특성을 분석함으로써 그 물질의 정성, 정량 분석을 할 수 있는 분석 기법을 말한다. 즉 물체를 가열 또는 냉각시키면서 그 물체의 온도나 질량을 측정해 물질을 분석하는 방법이다. 일반적으로 온도의 시간적 변화는 일정한 곡선을 나타낸다. 그러나 물질이 전이점을 갖거나 분해하는 어떤 변화가 있을 때는 그 온도에서 이상변화를 보인다. 이 곡선에 의해 상변화나 반응의 생성 등 각종 변화를 알 수 있다 [31-32].

본 연구에서는 열중량분석(thermogravimetric analysis: TG 또는 TGA)과 시차열분석(differential thermal analysis: DTA) 두 가지 방법을 사용하였다. 첫째, 열중량분석은 온도를 증가시켜 일어나는 시료의 무게 변화를 온도 또는 시간의 함수로 기록한다. 열분해곡선은 정해진 온도 범위에서 일어나는 물리적인 변화나 화학적인 반응의 결과에 따른 주어진 화합물이나 물질의 특성을 보여 준다. 물리적 또는 화학적인 결합들이 온도가 상승하면서 형성되거나 파괴되기 때문에 시료는 휘발물을 방출하거나 반응물을 생성하게 되어 무게 변화가 일어난다. 둘째, 시차열분석은 기준물질과 시료를 동시에 하나의 가열로에 넣어 가열하면서 두 물질 사이에

생기는 온도차를 측정하여 시료의 열적 특성을 해석하는 방법이다. 시료의 열적 변화를 관심온도 영역에서 열적 변화를 일으키는 물질과 비교함으로써 시료의 온도는 시료의 절대온도만이 측정될 때 보다 더욱 정확하게 측정할 수 있다.

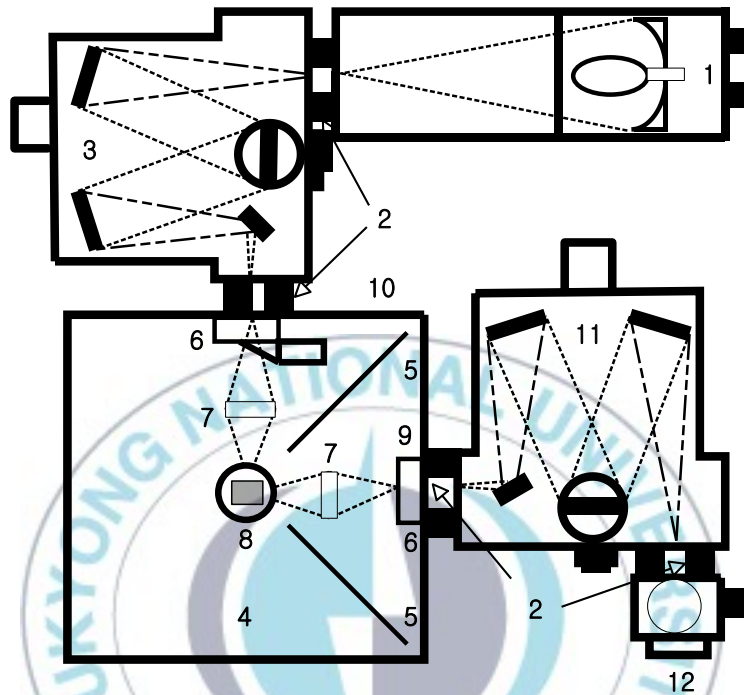


3-3. XRD 원리 및 측정

X-선 회절(X-ray diffraction: XRD)은 물질의 내부 미세구조를 밝히는데 유용한 수단이다. 결정 중의 모든 원자들은 입사한 X-선을 모든 방향으로 산란시킨다. 산란된 X-선은 결정격자에 회절되어 보강간섭 또는 상쇄간섭을 일으킨다. 결정으로부터 회절된 X-선의 세기는 결정에서 원자들의 배열형태와 기본적인 반복단위 즉 단위격자 내의 원자들의 위치에 의존한다. 또한 모든 회절 빛의 방향과 세기를 고려할 때 회절무늬가 절대적으로 같은 두 가지 물질은 존재하지 않고 각 결정물질에 따라 다르게 나타난다. 그러므로 회절무늬는 결정성 화합물의 지문이라 할 수 있다. 일반적으로 분말상태의 시료로 측정이 이루어지고 있다. 본 연구에 사용된 X-선 회절 장치는 Philips 사의 X'pert-MPD diffraction system 을 사용하였으며 측정범위는 $2\theta = 10\sim 70^\circ$ 구간이었다. 측정결과는 JCPDS 카드(10-0074)와 비교하여 결정격자 형성과 결정성을 확인하였다.

3-4. 여기 및 방출 스펙트럼 측정

고상법에 의해 합성된 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 형광 스펙트럼 측정은 Xe-arc lamp를 여기 광원으로 한 PTI(photon technology international, USA)를 이용하였다. 여기 및 방출 스펙트럼 측정은 실온에서 이루어졌다. 시료에서 나오는 산란광을 제거하기 위해 여기 광원의 입사각도를 45 도로 하였고 여기광과 수직방향으로 형광을 측정하였다. 산란광이 들어가지 않도록 필터를 사용하여 617 nm 형광을 관찰하여 측정하였다. 여기 및 방출 스펙트럼 측정속도는 2.5 nm/s 이었다. 방출 스펙트럼은 여기 스펙트럼에서 확인된 파장 290, 396 nm로 여기하여 측정하였다. 그림 7은 여기 및 방출 스펙트럼 측정장치를 나타낸 것이다.



- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 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 Monochromator |
| 6. Filter holder | 12. PMT detector |

그림 7. 여기 및 방출 스펙트럼 측정장치.

3-5. 수명시간 측정

Nd-YAG(spectron laser systems, model: SL800) 펄스 레이저의 266 nm를 사용하여 형광 수명시간을 측정하였다. 입사된 레이저는 반사거울과 프리즘을 거쳐서 시료에 조사된다. 방출 형광은 2 개의 렌즈를 통하여 집광시킨다. 분광기로 입사된 형광은 입력 슬릿을 통하여 집속된 후 다시 분광시킨다. 분광된 형광은 PMT(photomultiplier tube, Hamamatsu R928)를 통하여 전기 신호로 증폭된다. PMT에 의해 증폭된 신호는 오실로스코프를 이용하여 측정한 후 컴퓨터로 데이터를 수집, 저장하였다. 분해능을 향상시키기 위해서 Slit 1, 2의 간격을 250 μm 로 유지 하였다. 짧은 수명시간을 왜곡없이 측정하기 위해서는 낮은 임피던스 값을 사용해야 하여야 한다. 본 연구에서는 오실로스코프의 임피던스를 50 Ω 으로 하였다. 측정시 신호가 약한 경우에는 임피던스를 600 Ω 을 사용하여 신호를 증폭시켜서 측정하였다. 입력신호의 보정을 위하여 먼저 수명시간을 측정하고 단색기의 신호 입력부 슬릿을 닫고 신호를 측정하여 배경신호를 보정하였다.

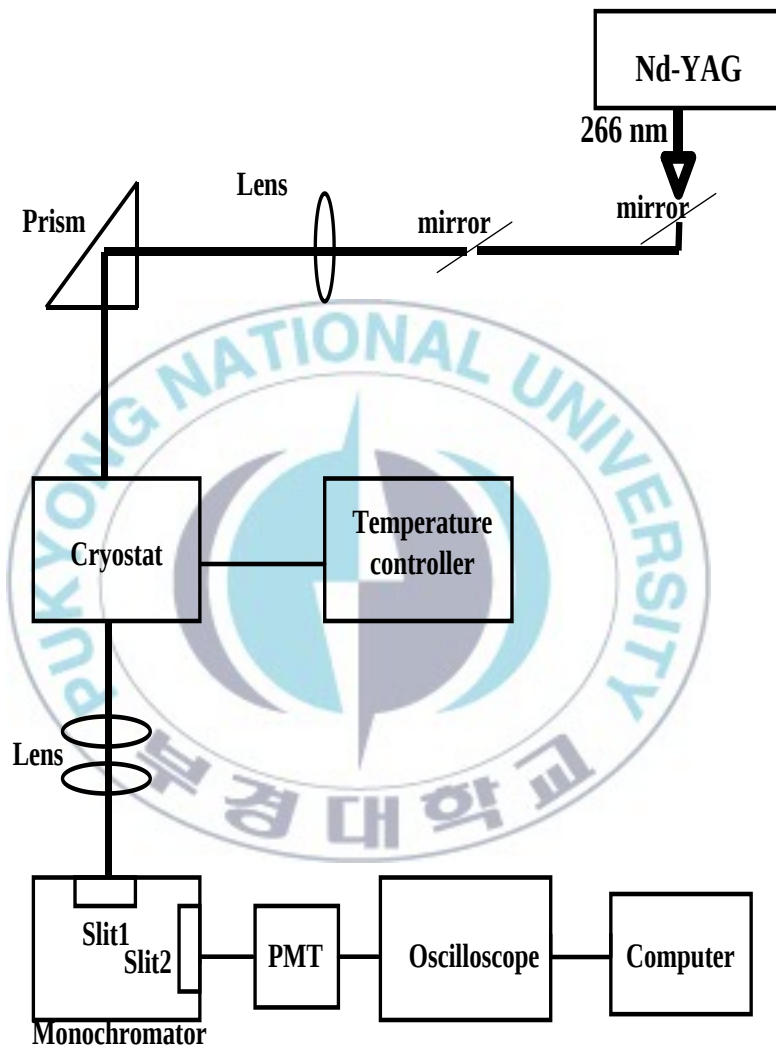


그림 8. 레이저 분광 실험장치 구성도.

4. 결과 및 논의

4-1. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 TG, DTA 분석

$\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 합성온도를 찾기 위해 열중량 분석과 시차열분석 실험을 하였다. 그림 9는 열중량분석과 시차열분석으로 측정한 값을 곡선 그래프로 나타낸 것이다. 열중량분석으로 측정한 열분해곡선에서 시료의 무게가 급격하게 변하는 구간은 110~423 °C, 735~830 °C, 1022~1080 °C 이었다. 시차열분석 곡선에서는 6 개의 흡열피크를 확인할 수 있다. 그 온도는 110, 190, 384, 735, 805, 1022 °C 이고 각 흡열피크는 수분의 증발, CO_2 의 승화, 시료가 합성되는 용융점에 대응된다.

본 연구에서는 플럭스물질인 NH_4Cl 을 첨가하여 높은 소성 온도를 적정화시켰으며 300 °C 정도의 시료 합성온도가 낮아지는 효과가 나타났다. 이로 인해 1400에서 1100 °C로 시료 합성온도가 낮아진 것이다.

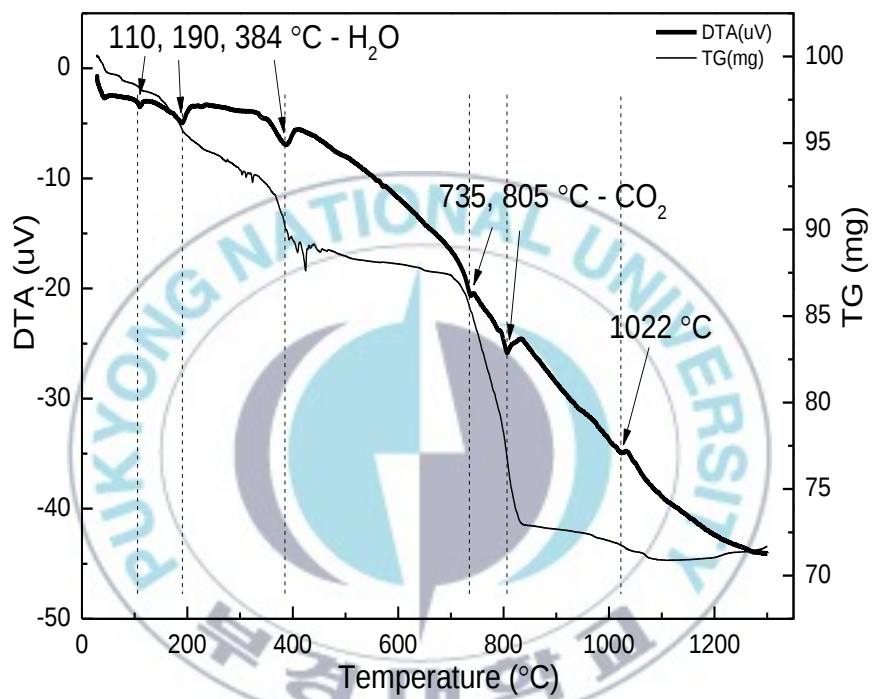


그림 9. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 TG, DTA 스펙트럼.

4-2. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 XRD 분석

본 연구에서는 고상법을 이용하여 Eu^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체를 합성하였으며 XRD 패턴은 $2\theta = 10\sim 70^\circ$ 구간에서 측정하였다. 그림 10은 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다. XRD 스펙트럼 분석은 JADE 5.0(Material data, inc) 프로그램을 사용하였다. 분석 결과는 JCPDS 카드(10-0074)에 나타난 패턴과 잘 일치하였고 격자 상수값이 오차범위인 5 % 안에 포함되었다. 이것은 Ba^{2+} 이온 자리에 Eu^{3+} 이온이 치환되어도 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 결정상이 잘 유지되고 새로운 불순물상이 나타나지 않는 것을 보여준다. Eu^{3+} 이온의 농도를 0.5, 3, 7, 13, 16 mol% 첨가하여도 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 구조의 변화가 없음을 알 수 있다.

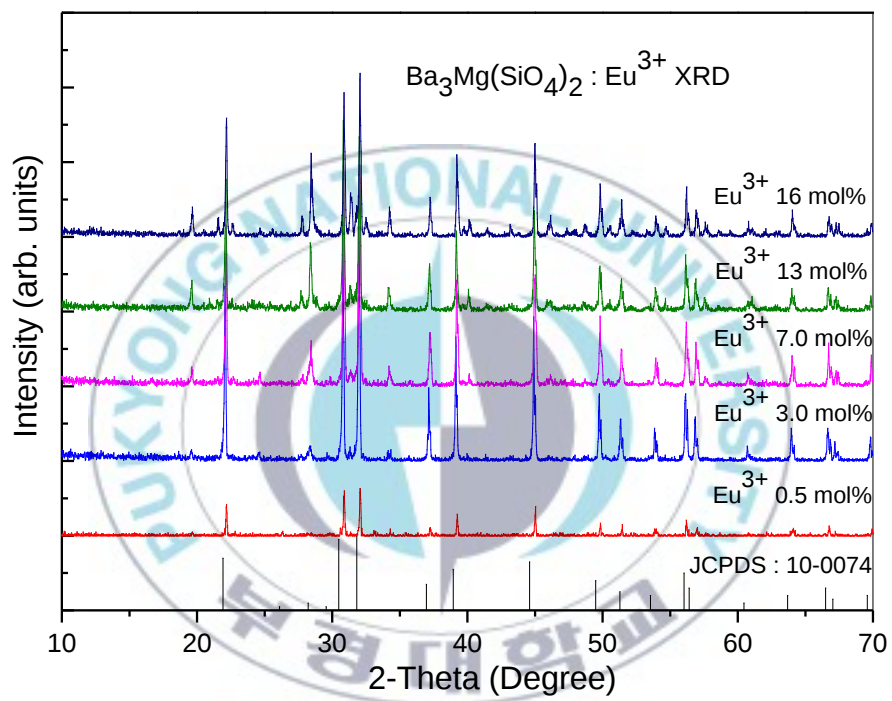


그림 10. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 XRD 스펙트럼.

4-3. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 분석

그림 11은 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 3 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기 스펙트럼 측정 시 모니터링 한 방출 파장은 617 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) 이다. 250~350 nm 영역에서는 넓은 밴드가 관찰되었고 밴드의 중심은 285 nm이고 반치폭은 81 nm이다. 이것은 Eu^{3+} 와 그 주변을 둘러싸고 있는 O^{2-} 이온 사이의 전하전달에 의한 것이다. 350~550 nm 영역에서는 f - f 전이에 의한 피크가 관찰된다. 363, 383, 415, 466 nm에서 각각 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^7\text{D}_4$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^7\text{D}_3$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^7\text{D}_2$ 전이 피크가 관찰되었고 396 nm의 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이에 서 강한 피크가 관찰되었다.

방출 스펙트럼은 396 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$)로 여기하여 측정하였다. 578, 593, 655, 705 nm에서 각각 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 전이 피크가 관찰되었다. 617 nm의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에서 가장 강한 적색 형광피크가 관찰되었으며 이것은 Eu^{3+} 의 유도 전기 쌍극자 전이인 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 가 자기 쌍극자 전이인 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 보다 형광의 세기가 크기 때문이다.

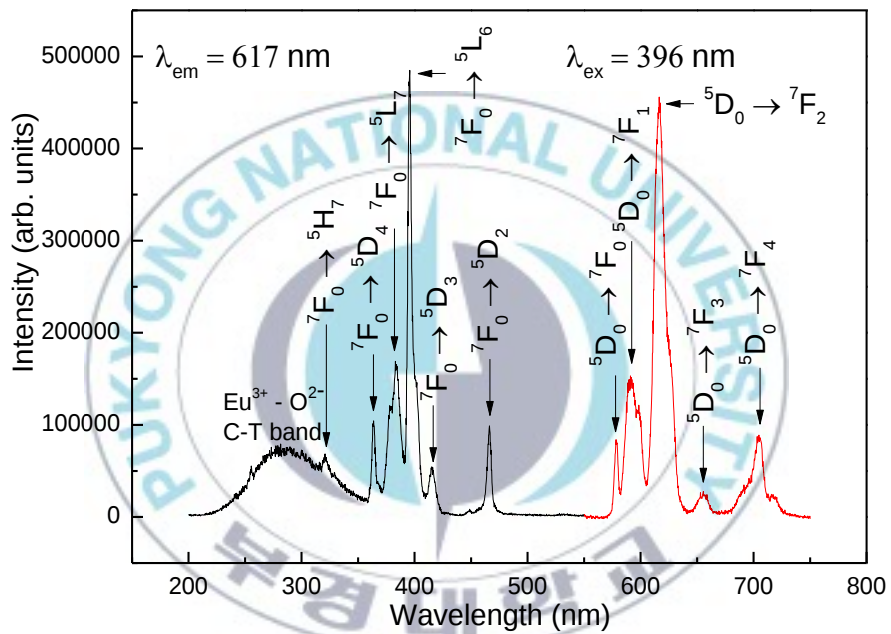
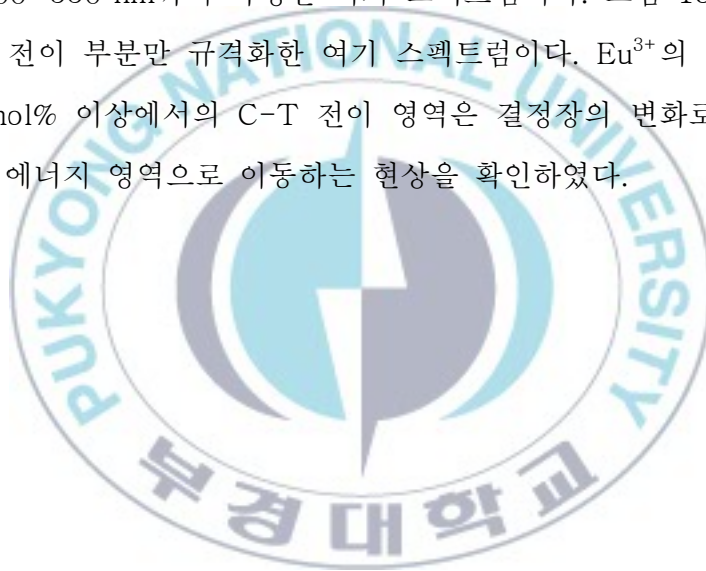


그림 11. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 3 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 ($\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$).

그림 12는 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 3 mol% 형광체의 여기 전이의 에너지 준위를 나타낸 것이다. 그림 12의 실선 화살표는 그림 11에서 확인한 여기 전이이고 가운데는 측정한 여기 스펙트럼이다. 여기 전이의 피크들이 알려진 에너지 준위와 잘 맞는 것을 알 수 있다.

그림 13 (a)는 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 의 농도변화에 따른 200~550 nm까지 측정한 여기 스펙트럼이다. 그림 13 (b)는 C-T 전이 부분만 규격화한 여기 스펙트럼이다. Eu^{3+} 의 농도가 13 mol% 이상에서의 C-T 전이 영역은 결정장의 변화로 인해 낮은 에너지 영역으로 이동하는 현상을 확인하였다.



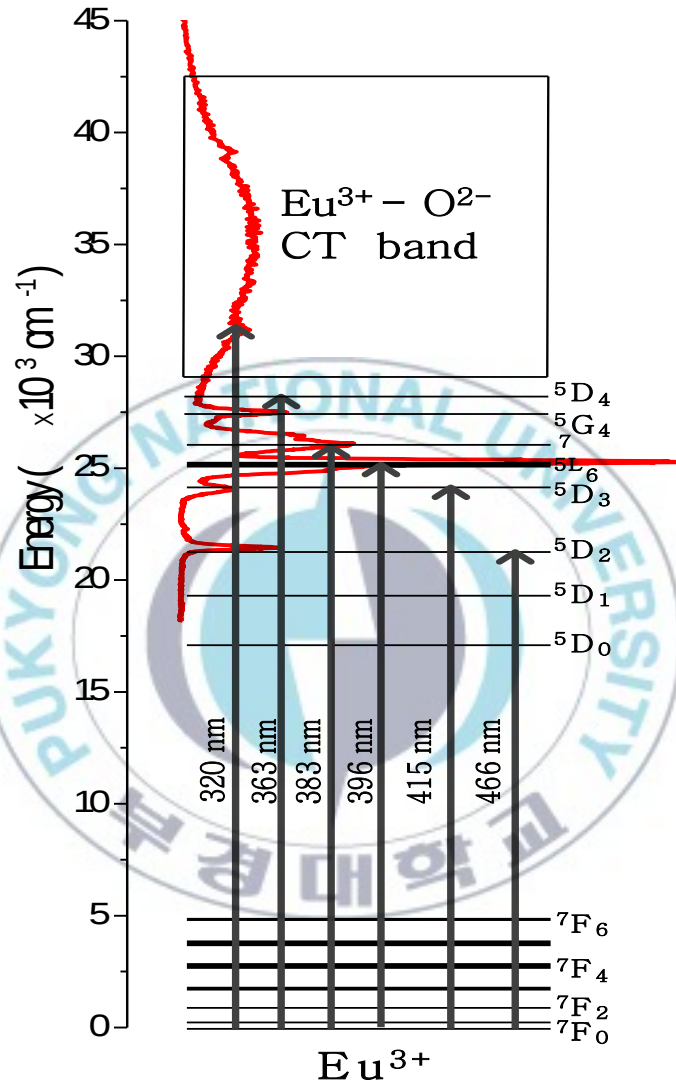


그림 12. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 3 mol% 형광체의 여기 에너지 준위 ($\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$).

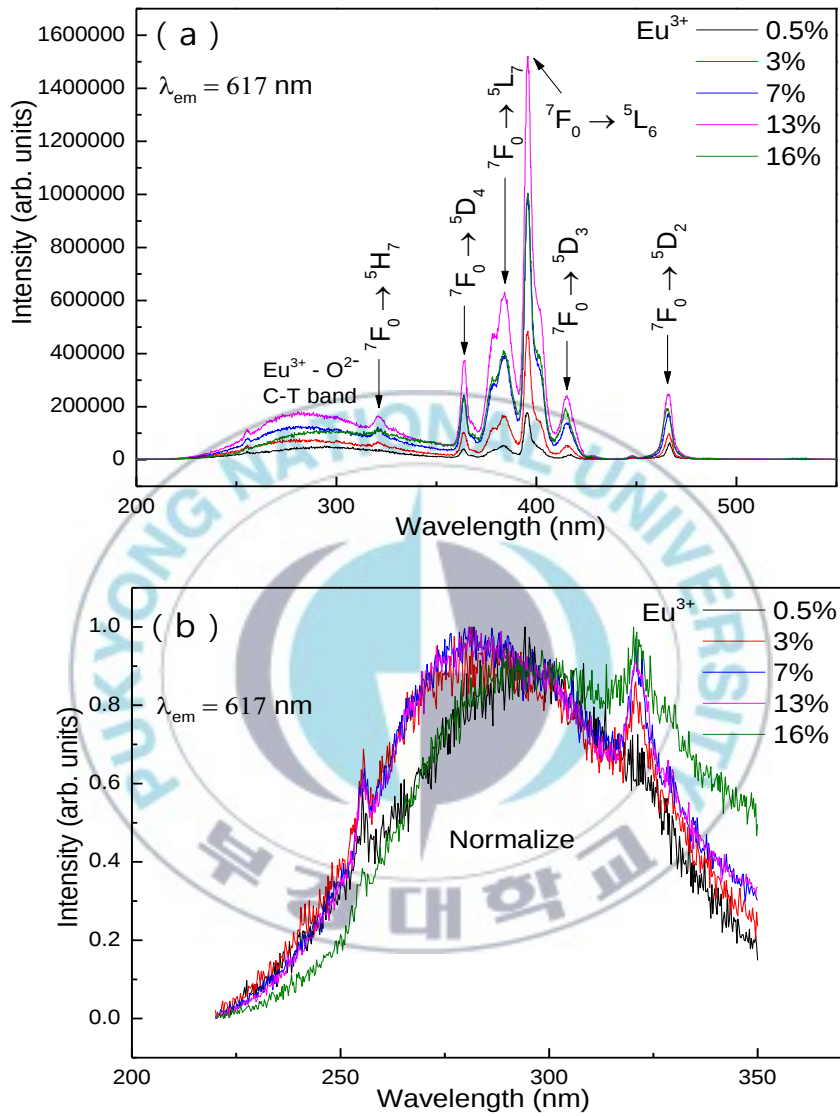


그림 13. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 여기 스펙트럼 (a), C-T 전이 부분만 규격화한 여기 스펙트럼 (b) ($\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$).

표 3. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2\cdot\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 전이.

Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})	Transition
320	31250	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_7$
363	27510	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$
383	26110	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$
396	25253	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$
415	24096	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$
466	21459	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$

그림 14 (a)는 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 여기 스펙트럼의 형광세기를 250~350 nm의 CT 전이 영역과 350~500 nm의 4f - 4f 전이 영역을 비교해서 나타낸 것이다. 그림 14 (b)는 최대 피크인 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_6$ 전이의 형광세기를 나타낸 것이다. 그림에서 Eu^{3+} 이온의 농도가 0.5~13 mol%까지 증가함에 따라 4f - 4f 전이와 CT 전이 모두 형광세기가 증가하고 16 mol%에서는 형광세기가 감소하는 농도소광이 나타난다.



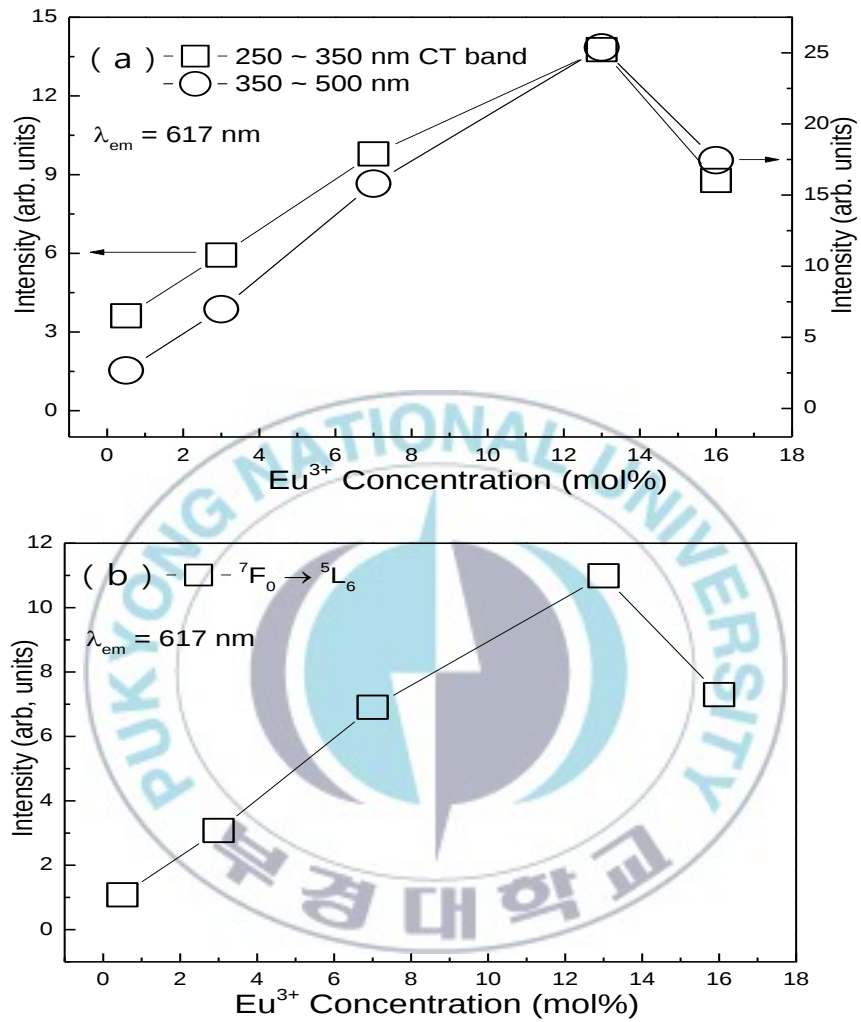


그림 14. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 여기 스펙트럼의 형광세기 ($\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$). 250~350 nm 영역의 CT 전이와 350~500 nm 영역의 4 - 4f 전이의 형광세기 (a), 최대 피크인 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_6$ 전이의 형광세기 (b). 여기서 형광의 세기는 스펙트럼을 적분하여 구하였다.

그림 15는 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 15 (a)는 290 nm ($\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ CT band)로 여기, 그림 15 (b)는 396 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 전이)로 여기하여 측정한 것이다. 스펙트럼의 모양은 290 nm 여기에 의한 것과 396 nm 여기에 의한 것이 잘 일치함을 알 수 있다. 578, 593, 655, 705 nm에서 각각 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 전이에 의한 피크가 관찰되었다. 617 nm에서는 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 의한 강한 적색 형광이 관찰된다. 이것은 유도 전기 쌍극자 전이에 의한 것이다.



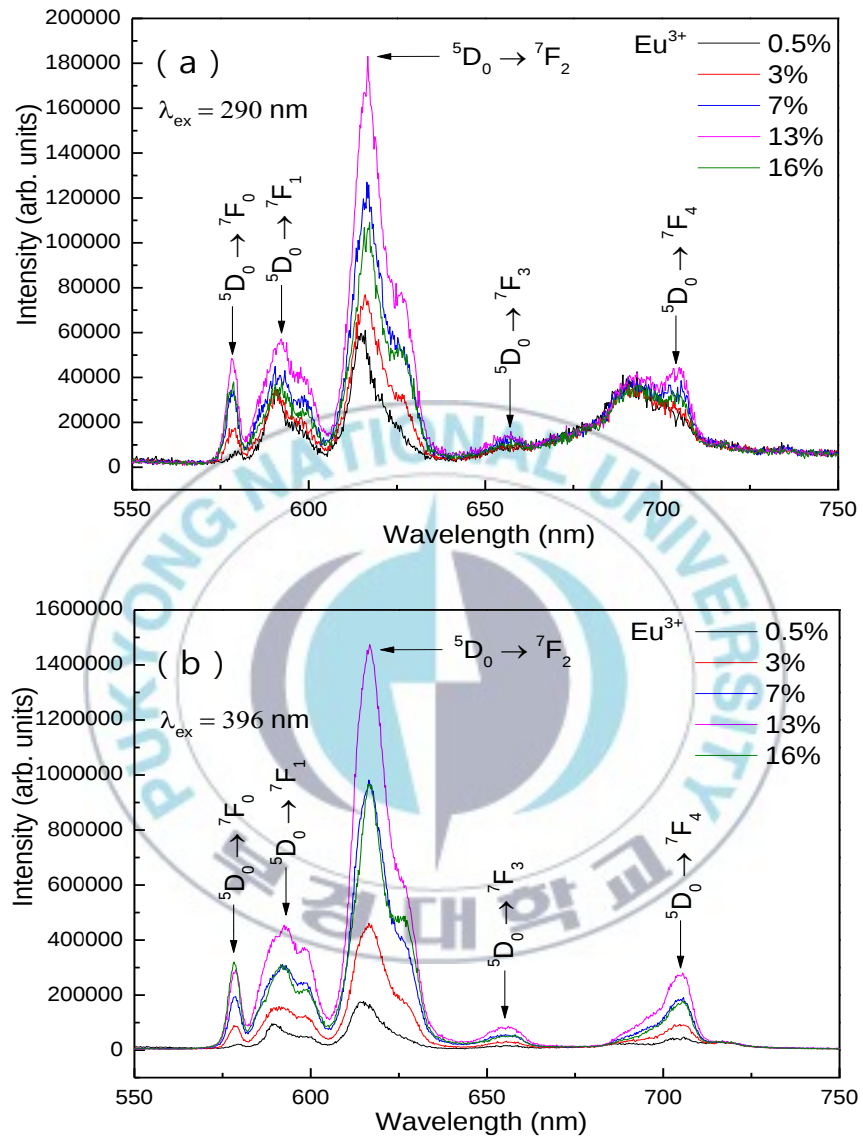


그림 15. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 방출 스펙트럼 ($\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$ (a), $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$ (b)).

그림 16 (a)는 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 방출 스펙트럼의 형광세기 ($\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$)를 나타낸 것이다. 290 nm와 396 nm를 비교 했을 때 형광강도의 차이는 있으나 거의 동일한 스펙트럼을 보여준다. 그림 16 (b)는 여기 파장 396 nm에 대한 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이와 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이의 형광세기를 나타낸 것이다. 그림에서 Eu^{3+} 이온의 농도가 0.5~13 mol%까지 증가함에 따라 형광세기가 증가하고 16 mol%에서는 형광세기가 감소하는 농도소광이 나타난다. 이로부터 방출 스펙트럼 결과는 여기 스펙트럼 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

그림 17은 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼으로부터 얻은 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체에서 Eu^{3+} 의 에너지 준위를 나타낸 것이다.

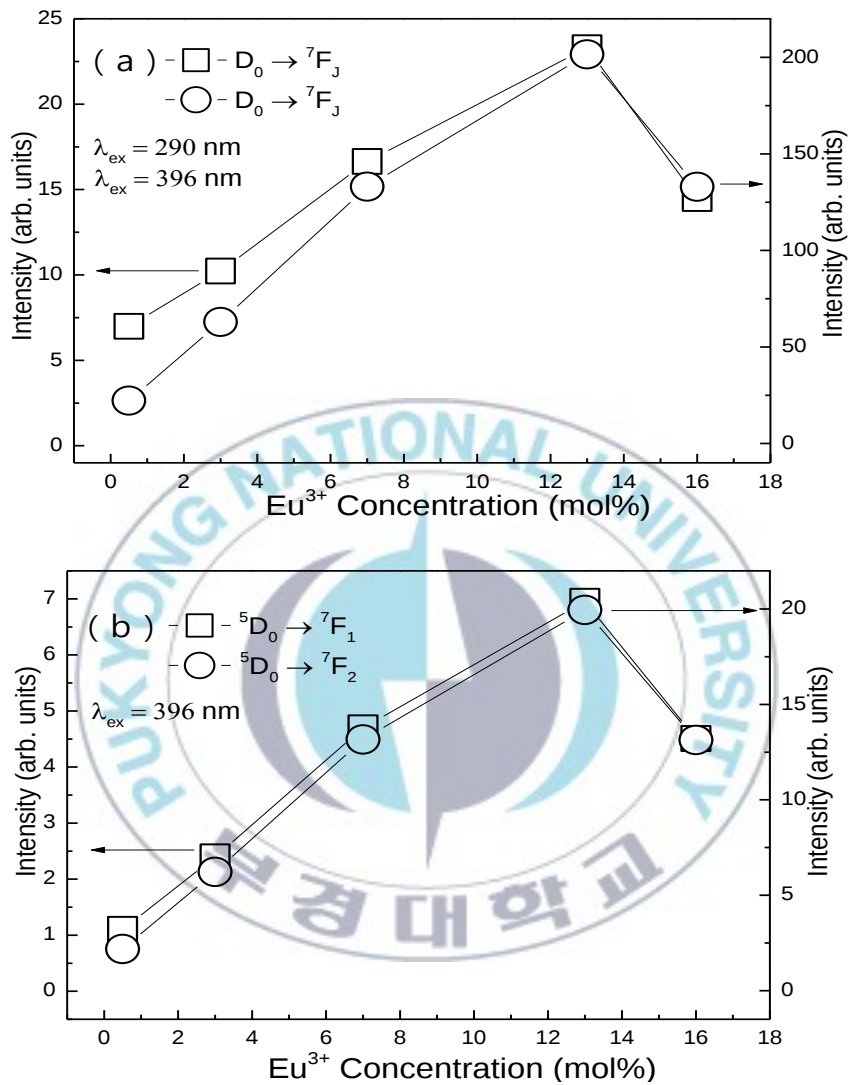


그림 16. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 방출 스펙트럼의 형광세기 ($\lambda_{ex} = 290 \text{ nm}$, $\lambda_{ex} = 396 \text{ nm}$). 여기 파장 290 nm와 396 nm에 대한 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 전이 (a), 여기 파장 396 nm에 대한 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이와 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이의 형광세기 (b).

표 4. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2\cdot\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 방출 전이.

Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})	Transition
578	17301	${}^7\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_0$
593	16863	${}^7\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_1$
617	16207	${}^7\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_2$
655	15267	${}^7\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_3$
705	14184	${}^7\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_4$

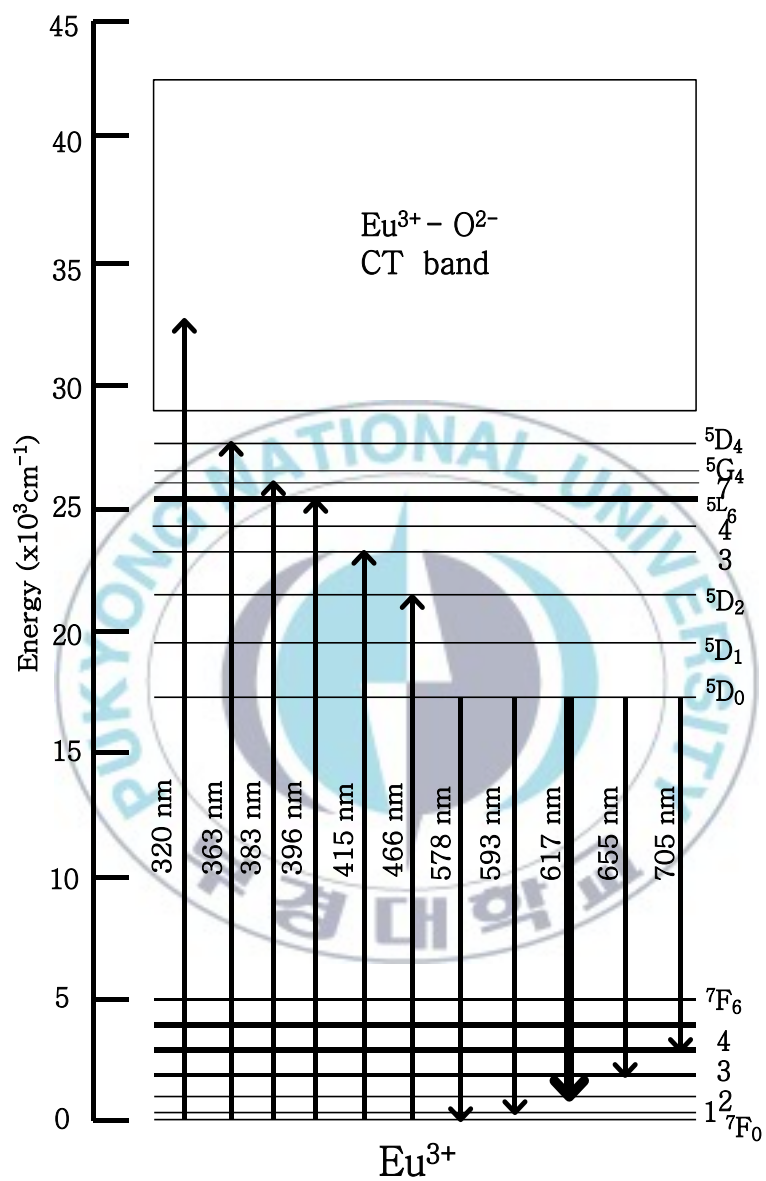


그림 17. 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼으로부터 얻은 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체에서 Eu^{3+} 의 에너지 준위.

4-4. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 수명시간 분석

$\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 수명시간을 실온에서 측정하였다. 그림 18은 266 nm로 여기한 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 형광 감쇄곡선($617 \text{ nm } ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)이다. 그림 18(a)는 전체 시간 영역(0~8 ms 영역), 그림 18(b)는 초기 시간 영역(0~0.4 ms 영역)의 형광 감쇄곡선을 나타낸 것이다. 그림 18(a)의 초기 시간 영역에서 왜곡 현상이 일어나는 것은 신호가 너무 강하여 발생하는 PMT의 포화 현상 때문이다. 그로 인해 초기 시간 영역만을 추가로 측정하였다. 나중 시간 영역의 감쇄곡선에서 Eu^{3+} 의 농도가 0.5, 3, 7, 13, 16 mol% 일 때 모두 단일 지수함수의 모양을 나타낸다. 그림 18(b)의 초기 시간 영역에서는 수명시간이 매우 짧고 단일지수함수가 아닌 형광 감쇄곡선으로 관찰되었다. 이는 여기 후 짧은 시간 영역에서의 빠른 에너지 전달이나 소멸 현상이 일어나기 때문인 것으로 여겨진다. 이와 같은 이완과정 분석은 앞으로의 과제로 남겨둔다.

그림 19는 Eu^{3+} 의 농도변화에 따른 형광 수명시간을 나타내며 Eu^{3+} 의 농도가 증가함에 따라 농도소광에 의한 현상으로 수명시간이 짧아짐을 알 수 있다. 농도의 증가에 따른 수명시간은 2.01~1.69 ms로 나타났다.

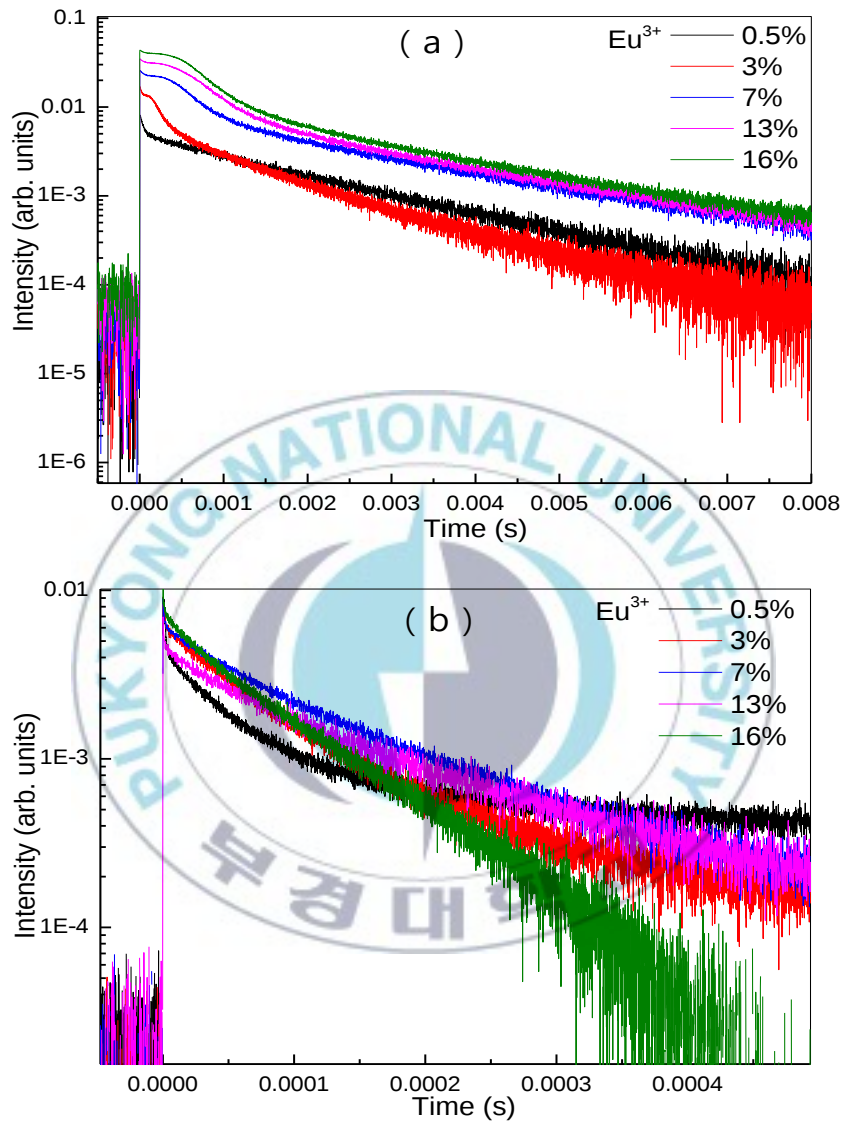


그림 18. Ba₃Mg(SiO₄)₂ 형광체의 Eu³⁺ 농도변화에 따른 형광 감쇄곡선. 전체 시간 영역 (a), 초기 시간 영역 (b) ($\lambda_{\text{ex}} = 266$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 617$ nm).

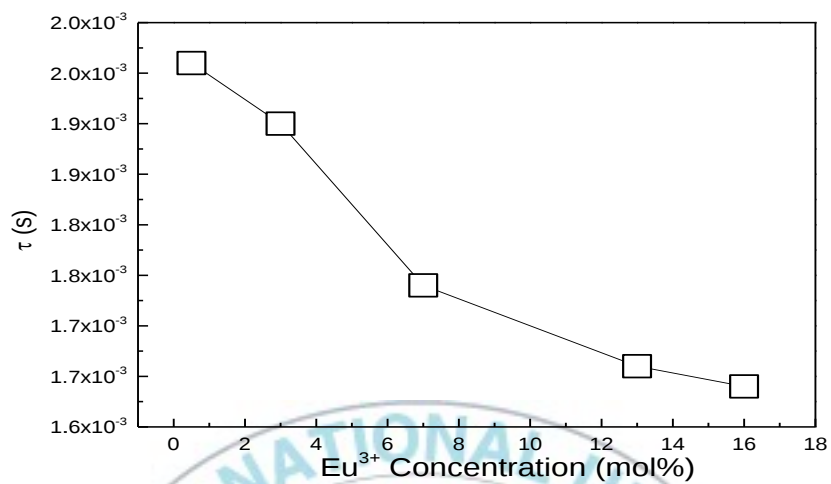


그림 19. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 형광 수명시간 ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$).

표 5. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 형광 수명 시간 ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$).

Eu ³⁺ 농도 (mol%)	τ (ms)
0.5	2.01
3	1.95
7	1.79
13	1.71
16	1.69

5. 결론

본 연구에서는 고상법을 이용하여 Eu^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체를 합성하였다. 열중량분석과 시차열분석, XRD 분석으로 합성조건과 결정성을 조사하였으며, 여기 및 방출 스펙트럼과 수명시간으로부터 형광 발생과정을 분석하였다. JCPDS 카드(10-0074)와 XRD 결과를 비교하여 형광체의 결정상을 확인하였고 Ba^{2+} 이온 자리에 Eu^{3+} 이온이 치환되어도 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 결정상이 잘 유지되는 것으로 판단하였다. 방출 파장 617 nm를 모니터링하여 $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼을 측정하였다. 250~350 nm 영역에서는 Eu^{3+} 와 그 주변을 둘러싸고 있는 O^{2-} 이온 사이의 전하전달에 의한 넓은 밴드가 관찰되었다. 396 nm ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 전이에서 강한 피크가 관찰 되었고 363, 383, 415, 465 nm에서 각각 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 전이 피크가 관찰되었다. 방출 스펙트럼은 396 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$)로 여기하여 측정하였다. 617 nm ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 의한 강한 적색 형광피크가 관찰되었으며 578, 593, 617, 655, 705 nm에서 각각 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 전이 피크가 관찰 되었다.

$\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체에 Eu^{3+} 이온의 농도가 0.5~13 mol%까지 증가함에 따라 형광세기가 증가하였다. 16 mol%부터는 형광 세기가 감소하는 농도소광이 일어났다. $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 형광체의

Eu^{3+} 농도 변화에 따른 수명시간을 실온에서 측정하였다. 초기 시간 영역에서는 수명시간이 매우 짧은 형광을 관찰하였다. 나중 시간 영역의 감쇄곡선에서 Eu^{3+} 의 모든 농도 구간에서 단일 지수함수의 모양을 나타냈다. Eu^{3+} 의 농도가 증가함에 따라 농도소광에 의한 현상으로 수명시간이 짧아짐을 확인하였다.



참고문헌

- [1] J. O. Rubio, J. Phys. Chem. **52**, 101 (1991).
- [2] G. Blasse, B. C. Grabmaier, Lumin. Mater. **115**, 140 (1994).
- [3] J. C. Park, H. K. Moon, D. K. Kim, S. H. Byeon, B. C. Kim, K. S. Suh, Appl. Phys. Lett. **77**, 2161 (2000).
- [4] Y. Pan, Q. Su, H. Xu, T. Chen, W. Ge, C. Yang, M. Wu, J. Sol. Sta. Chem. **174**, 69 (2003).
- [5] H. Yamamoto, J. SID. **4**, 165 (1996).
- [6] K. Okada, Y. Chen, T. Nakaya, T. Sol. Films. **69**, 346 (1999).
- [7] P. H. Haumesser, R. Gaume, B. Viana, and A. Vivina, J. Phys. Condens. Mater. **13**, 5427 (2001).
- [8] 장경혁, Eu^{3+} 이온이 첨가된 K_2YF_5 단결정의 사이트 선택 레이저 분광학 연구, 부경대학교 대학원. 53-75 (2008)
- [9] 박철우, 텅스텐산 란타넘 형광체의 합성 및 분광학 특성, 부경대학교 대학원. 38-49 (2012).
- [10] 구재홍, 희토류 이온이 도핑된 $\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2$ 형광체의 합성 및 분광학 특성, 부경대학교 대학원. 46-62 (2012).
- [11] 진성진, $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 형광특성 및 에너지 전달, 부경대학교 대학원. 46-56 (2012).
- [12] 이예나, $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 및 $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 에 첨가된 Eu^{3+} 이온의 사

- 이트 선택 레이저 분광학, 부경대학교 대학원. 24-34 (2012).
- [13] B. R. Judd, Phys. Rev. **127**, 750 (1962).
- [14] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37**, 511 (1962).
- [15] S. I. Mho, J. C. Wright, J. Chem. Phys. **77**, 1183 (1982).
- [16] G. Blasse, A. Bril, Philips Tech. Rev. **31**, 324 (1970).
- [17] 제재용, 솔-젤법으로 합성된 $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ 나노입자의 분광학 및 열형광 특성, 부경대학교 대학원. 25-28 (2010).
- [18] J. Y. Je, K. H. Jang, C. W. Park, J. Sens, Sci. Tech. **20**, 30-34 (2011).
- [19] C. Xu, Y. Li, Y. Huang, Y. M. Yu, H. J. Seo. Mater. Lett. **70**, 57-69 (2012).
- [20] 김은식, $\text{K}_2\text{LnZr(PO}_4)_3$ (Ln=Y, Gd and Eu) 형광체의 분광학 특성, 부경대학교 대학원. 5-18 (2012).
- [21] R. C. Powell and G. Blasse, Struct. Bond. **42**, 70 (1980).
- [22] G. Blasse, A. Bril, Philips Tech. Rev. **31**, 304 (1970).
- [23] H. P. Zhang, M. Lu, Z. L. Xiu, S. F. Wang, G. J. Zhou, Y. Y. Zhou, S. M. Wang, Z. F. Qiu, A. Y. Zhang, Mater. Res. Bull. **42**, 1145-52 (2007).
- [24] W. J. Park, M. K. Jung, T. Masaki, S. J. Im, D. H. Yoon, Mater. Sci. Eng. Bull. **146**, 95-98 (2008).
- [25] C. H. Park, S.T. Hong, Douglas A, Keszler, J. Sol. Sta. Chem. **182**, 499 (2009).

- [26] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **32**, 751-767 (1976).
- [27] T. R. N. Kutty, R. Jagannathan, R. P. Rao, *Mater. Res. Bull.* **25**, 1355 (1990).
- [28] D. Ravichandran, R. Roy, W. B. White, S. Erdei, J. *Mater. Res.* **12**, 819 (1997).
- [29] 문정호, 고상법을 사용한 규산염 형광체의 합성과 특성에 관한 연구, 국민대학교 대학원. 26 (2011).
- [30] S. H. Lee, H. Y. Koo, D. R. Ko, S. M. Lee, Y. C. Kang, *Korean Chem. Eng. Res.* **48**, 75-79 (2010).
- [31] Y. Chen, S. Mori, W. P. Pan, *Thermochimica.* **275**, 150 (1996).
- [32] D. Stoilova, V. Koleva, *Thermochimica.* **290**, 89 (1996).

감사의 글

저의 대학원 석사논문이 완성될 때까지 많은 가르침과 도움을 주신 담당 교수님 서효진 교수님께 먼저 감사의 마음을 전합니다. 항상 옆에서 도움을 주시는 실험실 장경혁 박사님, 쉼빈, 김미주에게도 감사의 마음을 전합니다. 부족한 저에게 미래의 목표와 조언을 아낌없이 해주시는 박철우 교수님, 신운재 교수님, 제재용 교수님, 이상호 실장님께도 감사의 인사를 드립니다. 석사과정의 동기인 황광오 선생님과 전민찬 선생님께 수고했다는 말과 감사의 말을 전합니다. 구재홍 박사님, 진성진 박사님, 박사과정인 조지환, 박경식, 김인수, 강효석, 최준혁 선생님과 석사과정에 있는 심경석, 윤창용, 권봉준, 노일훈, 임기영 선생님께도 감사의 인사를 드립니다.

항상 가족의 사랑으로 응원해 주시는 아버지, 어머니, 장인어른, 장모님, 형과 형수님, 동생, 처남에게도 감사의 마음을 전합니다. 석사과정을 무사히 마칠 수 있도록 배려해주신 동남권원자력의학원 이광식 실장님과 영상의학과 식구들에게 깊은 감사의 인사를 전합니다. 무엇보다도 부족한 남편을 항상 옆에서 응원해주고 감싸준 저의 아내 장혜영에게 이 모든 기쁨을 전하고 싶습니다.

2013 년 2 월 조 익 조