

이학박사 학위논문

텅스텐산 란타넘 형광체의 합성 및 분광학 특성



2012 년 8 월

부경대학교 대학원

물 리 학 과

박 철 우

이학박사 학위논문

텅스텐산 란타넘 형광체의 합성 및 분광학 특성

지도교수 서 효 진

이 논문을 이학박사 학위논문으로 제출함.



2012 년 8 월

부경대학교 대학원

물 리 학 과

박 철 우

박철우의 이학박사 학위논문을 인준함

2012년 8월 24일



목 차

Abstract	viii
1. 서 론	1
2. 이론적 배경	5
2-1 에너지 전달	5
2-2 형광감쇠	9
2-3 전이확률과 열소광	12
2-4 Eu^{3+} 와 Dy^{3+} 의 형광 특성	13
2-4-1 전하전달전이의 흡수	17
2-4-2 Eu^{3+} 의 분광학적 특성	18
2-4-3 Dy^{3+} 의 분광학적 특성	20
2-5 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 와 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 결정 구조	22
2-5-1 결정구조	22
2-5-2 텅스테이트 형광 특성	25
3. 형광체 합성	26
3-1 고상법에 의한 형광체 합성	26
4. 분광학 실험방법	31
4-1 XRD 측정	31
4-2 여기 및 방출 스펙트럼	32
4-3 온도에 따른 형광 감쇄곡선 및 수명시간 측정 분석	36
5. 결과 및 논의	37

5-1 DTA 분석 및 XRD 분석	37
5-1-1 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 XRD 분석	39
5-1-2 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 XRD 분석	42
5-2. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 분광 스펙트럼	45
5-2-1 여기 및 방출 스펙트럼	45
5-2-2 온도에 따른 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체의 형광 및 시간 분해 스펙트럼	50
5-3 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 분광 스펙트럼	56
5-3-1 여기 및 방출 스펙트럼	56
5-3-2 온도에 따른 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 방출 스펙트럼	65
5-3-3 시간 분해 스펙트럼의 온도 의존성	67
5-3-4 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 IR 영역의 스펙트럼 및 수명시간	70
5-4 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 분광 스펙트럼	73
5-4-1 여기 및 방출 스펙트럼	73
5-4-2 온도에 따른 형광 동역학 분석	84
5-4-3 형광 강도 및 시간 분해 스펙트럼의 온도 의존성.....	86
6. 결 론	89
참 고 문 헌	91

그 립 목 차

그림 2-1. 증감제와 활성제의 에너지 전달	8
그림 2-2. 여기된 S 이온의 여러 가지 감쇄 확률	11
그림 2-3. 3 가 란탄족 이온의 4f ⁿ 배열 에너지 준위	15
그림 2-4. Eu ³⁺ 와 Dy ³⁺ 의 에너지 준위 및 주요 방출선	21
그림 2-5. La ₂ O ₃ WO ₃ 상평형도	23
그림 2-6. La ₂ W ₃ O ₁₂ 의 결정구조	24
그림 3-1. 고상법에 의한 시료합성 과정	30
그림 4-1. 여기 및 방출 스펙트럼 실험장치	33
그림 4-2. 레이저 분광학 실험장치의 구성도	36
그림 5-1. La ₂ W ₃ O ₁₂ 의 DTA 측정	37
그림 5-2. La ₂ W ₃ O ₁₂ 와 Eu ³⁺ 1.0 mol%가 첨가된 XRD 스펙트럼	39
그림 5-3. La ₂ W ₃ O ₁₂ :Dy ³⁺ 0.01~10 mol%의 XRD 스펙트럼	40
그림 5-4. La ₂ W ₃ O ₁₂ :Dy ³⁺ 30~50 mol%의 XRD 스펙트럼	41
그림 5-5. La ₂ W ₃ O ₁₂ :Dy ³⁺ 80~100 mol%의 XRD 스펙트럼	41
그림 5-6. La ₆ W ₂ O ₁₅ 와 La ₆ W ₂ O ₁₅ :Eu ³⁺ 1.0 mol%의 XRD 스펙트럼	43
그림 5-7. La ₆ W ₂ O ₁₅ :Eu ³⁺ 0.01~30 mol%의 XRD 스펙트럼	44
그림 5-8. La ₂ W ₃ O ₁₂ :Eu ³⁺ 의 1.0 mol% 형광체의 여기 및 방출스펙트럼	46
그림 5-9. La ₂ W ₃ O ₁₂ :Eu ³⁺ 의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도	48
그림 5-10. 여기 스펙트럼 200~320 nm 의 가우시안 피팅	49
그림 5-11. La ₂ W ₃ O ₁₂ 형광체를 266 nm 로 여기한 온도에 따른 방출 스펙트럼	51

그림 5-12. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체를 266 nm 로 여기한 온도에 따른 방출 형광세기	51
그림 5-13. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체 7 K~300 K까지 266 nm로 여기한 525 nm 의 방출형광 감쇄곡선	53
그림 5-14. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체의 온도에 따른 방출 평균 수명시간	54
그림 5-15. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체 7 K 에서 266 nm 로 여기한 각 파장의 감쇄곡선	55
그림 5-16. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체 300 K 에서 266 nm 로 여기한 각 파장의 감쇄곡선	57
그림 5-17. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼	57
그림 5-18. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도	58
그림 5-19. 여기 스펙트럼 200~320 nm 의 가우시안 피팅	60
그림 5-20. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 0.01~100 mol%의 575nm 를 관찰한 여기 스펙트럼	62
그림 5-21. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체를 285 와 355 nm 를 여기한 Dy^{3+} 의 농도에 따른 형광세기	63
그림 5-22. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체를 355 nm 로 여기한 농도에 따른 방출 스펙트럼	64
그림 5-23. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5 mol%를 266 nm 와 355 nm 로 여기한 방출 스펙트럼	66
그림 5-24. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5 mol%를 13~300 K 에서 266 nm 로 여기한 485 nm 방출 형광세기	66
그림 5-25. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5 mol%를 7 K에서 266 nm로 여기	

한 각 파장의 형광 감쇄곡선	68
그림 5-26. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5 mol%를 300 K 에서 355 nm 로 여기한 각 파장의 형광 감쇄곡선	69
그림 5-27. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5 mol%를 266 nm 로 여기한 각 파장의 방출 스펙트럼	70
그림 5-28. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5 mol%를 266 nm 로 여기한 각 파장의 형광 감쇄곡선	71
그림 5-29. Dy^{3+} 의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도	72
그림 5-30. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼	74
그림 5-31. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도	75
그림 5-32. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 농도에 따른 여기 스펙트럼	78
그림 5-33. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 0.01~30 mol% 형광체의 320 nm 로 여기한 방출 스펙트럼	80
그림 5-34. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 농도에 따른 형광 강도	83
그림 5-35. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체를 상온에서 266 nm 로 여기한 스펙트럼	85
그림 5-36. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체를 7 K 에서 266 nm 로 여기한 스펙트럼	85
그림 5-37. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체를 266 nm 여기한 온도에 따른 형광 감쇄곡선	87
그림 5-38. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체를 266 nm 로 여기한 온도 변화에 따른 방출형광세기 및 평균 수명시간	87

표 목 차

표 2-1. 여기와 발광 방식에 따른 형광체의 분류	16
표 2-2. 희토류 이온의 주요 특징	16
표 3-1. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 합성 시작물질	28
표 3-2. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 합성 시작물질	28
표 3-3. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 합성 시작물질	29
표 5-1. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 전이	47
표 5-2. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 방출 전이	47
표 5-3. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체 7 K에서 266 nm로 여기한 각 파장의 수명시간	54
표 5-4. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체 300 K에서 266 nm로 여기한 각 파장의 수명시간	55
표 5-5. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 여기 전이	59
표 5-6. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 방출 전이	59
표 5-7. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 7 K에서 WO_4 밴드 각 파 장의 수명시간	68
표 5-8. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 300 K에서 355nm로 여기한 각 파장의 수명시간	69
표 5-9. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 266 nm로 여기한 각 파장 의 형광 방출 수명시간	71
표 5-10. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 여기 전이	79

표 5-11. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 방출 전이	79
표 5-12. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 여기 스펙트럼 형광 세기	79
표 5-13. 320 nm 로 여기한 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 0.01~1.0 mol% 형광체의 에너지 전이	81
표 5-14. 320 nm 로 여기한 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 0.01~30 mol% 형광체의 스펙트럼 적분 세기	81
표 5-15. 395 nm로 여기한 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 0.01~30 mol% 형광체의 스펙트럼 적분 세기	82
표 5-16. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체를 266 nm 로 여기한 7~300K 까지 460 nm 의 수명시간	88



Synthesis and Spectroscopic Properties of Lanthanum Tungstate Phosphors

Cheol Woo Park

Department of Physics, The Graduate School,

Pukyong National University

Abstract

The phosphors $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ and $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ doped with Eu^{3+} and Dy^{3+} ions were prepared by solid state reaction method. The phase formations of the phosphors were confirmed by the X-ray diffraction. Excitation and emission spectra together with time-resolved spectra were obtained in the temperature region 15 – 300 K. Doping of $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ by Eu^{3+} and Dy^{3+} ions gives rise to no impurity phase up to the concentration of 15 mol% in the lattices. When the doping concentration of Dy^{3+} increases over 80 mol% the phase transforms from $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ to $\text{Dy}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ in the $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ phosphors. The strong excitation bands due to the ligand to metal ion charge transfer (CT) transition of WO_4 and O^{2-} - Eu^{3+} CT transition are observed in the UV region for Eu^{3+} -doped $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ and $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ phosphors. The excitation into the CT state causes the strong red emission at 615 nm due to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition. In Dy-doped $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ shows strong emissions due to the $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ transition at 576 nm with somewhat weaker emission at 482 nm due to the $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ transition. The emission are also observed in the infrared region 800-1200 nm due to the transitions from the $^4\text{F}_{9/2}$ level to the $^6\text{F}_{5/2}$ (835 nm), $^6\text{F}_{7/2}$ (925 nm), $^6\text{H}_{5/2}$ (1002 nm), $^6\text{F}_{9/2}$ (1174 nm) levels. The emission under excitation of the WO_4 band is observed at around 500 nm with bandwidth of about 150 nm at 15 K for Dy, Eu-

undoped phosphors. The WO_4 emission is quenched rapidly from 150 K and becomes much weaker at room temperature. The same result is obtained for decay times of the WO_4 emission as a function of temperature in which the decay time becomes shorter by the quenching effect. The WO_4 emission intensity is significantly reduced by doping with Dy^{3+} and Eu^{3+} ions indicating that efficient energy transfers occurs from the WO_4 excitation state to the Eu^{3+} and Dy^{3+} .



1. 서 론

형광체는 방사선 검출기와 조명, 디스플레이 및 광전자 소자 등 다양한 곳에 응용된다. 이러한 형광체의 수요 증가는 국내외에서 연구 증가 요인으로 작용하고 있으며, 최근 LED에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있는 이유이기도 하다. 일반적으로 형광체는 외부에너지를 흡수하여 가시광의 빛을 방출하는 물질을 말하며 모체와 첨가된 활성제로 구성된다. 모체의 특성과 활성제에 따라 방출 에너지 준위를 결정하고 방출 형광색과 발광효율이 결정된다. 이러한 활성제의 에너지 전달은 발광 스펙트럼을 변화시키고 새로운 형광체의 개발과 효율을 증가시키는데 이용된다. 일반적으로 모체 물질 스스로 발광하는 경우도 있지만 대부분 첨가된 활성제에 의해 이루어지고 [1-2], 첨가된 활성제가 희토류 3가 이온이면 형광물질 모체 내에서 형광 중심이 개선된다 [3]. 이런 희토류 원소들의 특성은 화학적으로 안정하고 건조한 공기 속에서도 오랫동안 잘 견디며 열을 잘 전도하는 양도체이다. 이러한 특성 때문에 최근 광학유리, 전자제품, 금속첨가제, 촉매제 등 첨단 산업의 중요한 원재료로 이용되고 있다.

텅스텐 산화물은 전기변색 소자, 화학전지 등 여러 분야에서 연구되고 있다. 일반적으로 불순물이 첨가되지 않은 텅스텐 산화물은 상온에서 청색의 형광을 방출하는 것으로 알려져 있다. 이런 텅스테이트의 특성은 우수한 투과율과 강한 광 흡수를 유지하는 장점이 있으며, 형광체로는 $\text{Re}_2(\text{WO}_4)_3$ 이 있다. 본 연구에 사용된 형광체와 유사한 텅스테이트가 첨가된 형광체는 CaWO_4 가 널리 알려져 있는데 효율이 좋아서 디스플레이, 조명, 광통신 분야 등에 상업적으로 많이 이용되고 있다 [4]. 이러한 텅스테이트는 희중석 구조를 가지고 있고 대표적으로는 CaWO_4 , BaWO_4 와 같은 물질이 있으며, 발광중심은 모체 내에서 작용하여 산소와 텅스테이트 사이에 에너지 전달이 이루어진다.

최근 텅스테이트 산화물의 합성방법에서 고상법은 높은 소결 온도가 필요하고 솔젤법은 합성에서 장시간 준비 기간 등의 단점이 있어 Qing[6]은 공동 침전법으로 900 °C에서 80 nm 크기로 합성하여 분석한 Gd_2WO_6 와 $Gd_2(WO_4)_3$ 의 연구에서 단사정상의 구조가 나타나는 것을 확인하였으며, 연구 결과에서 Eu^{3+} 가 5 mol% 첨가된 것에서 포화되는 것으로 나타났다. 방출스펙트럼 측정에서 두 시료에 대하여 Eu^{3+} 의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 의 방출 피크가 Gd_2WO_6 는 611 nm에 $Gd_2(WO_4)_3$ 는 615 nm로 다른 위치에 나타났다. 또한 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, 7F_4 피크도 다르게 나타나는 것을 확인 하였다. 이러한 현상은 두 시료가 화학적 구성과 결정구조가 다르기 때문이다. 그리고 두 시료에서 전하전달전이의 파장이 다르게 나타나는데 방출스펙트럼이 여기 파장에 의존하지는 않으나 여기 파장으로부터 방출 스펙트럼의 강도는 다르게 나타난다. 611, 615 nm를 관찰하여 얻은 O - Eu와 O - W에 의한 전하전달전이 측정 결과 $Gd_2(WO_4)_3$ 는 전하전달전이의 밴드가 좁고 강하게 나타났으며, 전하전달밴드의 가우시안 피팅에서 Gd_2WO_6 는 O - W가 O - Eu보다 강하게 나타나는데 그 이유는 전하전달전이의 밴드에서 O - W에서 에너지 전달이 O - Eu로 효과적으로 일어난 결과라고 하였으며, 전하전달전이 밴드의 강도 비교에서 Gd_2WO_6 가 $Gd_2(WO_4)_3$ 보다 강하게 나타나는 것을 확인하였다.

본 연구에서 $La_2W_3O_{12}$ 물질은 단사정 구조의 C2/c 공간군에 속한다 [5-6]. $La_2W_3O_{12}$ 는 시료의 합성과정에서 하소 온도에 따라 알파, 베타, 감마 3가지의 결정상을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. $La_2W_3O_{12}$ 의 상평형도에 관한 연구는 Yoshimura [7], Yanoskii [8], Ivanova [9] 등에 의하여 많은 연구가 이루어졌다. Kodaira 등은 $RE_2(WO_4)_3$ (RE=La, Gd)를 Pechini 방법으로 합성하여 발광 특성을 연구하였다 [10]. 이들의 연구 결과 310~590 nm의 스펙트럼에서 Eu^{3+} 이온의 $^7F_0 \rightarrow ^5L_J$ (L=D, F, H and J=0 - 7) 전이에 의한 좁은 피크를 나타내었다. $La_2(WO_4)_3:Eu^{3+}$ 에서 250~330 nm는 O - W, O - Eu^{3+} 에 의한 ligand-to-metal charge-transfer(LMCT) 밴

드의 결과가 나타났고, Eu^{3+} 이온으로부터 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_4$ 와 ${}^5\text{H}_3$ 전이의 좁은 피크들과 중첩되어 나타나는 것을 확인하였다. 그리고 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 에서는 265 nm의 강하고 넓은 밴드가 나타났으며, 310 nm 근처의 낮은 강도를 나타내는 밴드는 O - W, O - Eu^{3+} 의 전하전달에 의한 밴드라고 하였다. 텅스테이트 산화물에 활성제로 첨가된 Eu^{3+} 이온은 $5s^25p^6$ 껍질에 의해 가려져 있고 덜 채워진 4f 전자들에 의하여 에너지의 흡수와 방출이 가능하다. 그리고 또 하나의 활성제인 Dy^{3+} 의 형광 방출은 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (~470 nm)와 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (~570 nm)의 전이가 지배적이다 [1]. ${}^6\text{H}_{13/2}(\Delta L=2, \Delta J=2)$ 는 초 과민 전이에 속하고 모체 물질의 환경에 의해 강하게 좌우된다. 즉 적당한 황색과 청색의 형광 강도는 Dy^{3+} 활성제 조절을 통하여 백색 형광을 방출할 수 있고, Dy^{3+} 이온의 첨가는 일반적으로 백색 근처의 나노 형광체로 사용된다 [11-19].

$\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 는 하소 온도에 따라 결정 구조가 변화되며 930 °C 이상의 고온에서는 알파 결정상을 가지며, 630 °C 이상에서는 베타 결정상을 가진다. 그리고 그 이하에서는 감마 결정상 가진다. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 는 온도에 따라 독특한 구조를 가지고 있는 것으로 알려져 있다. Jinping [20]에 의하면 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 의 란타넘 대신에 이트륨을 모체로 하는 $\text{Y}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 로 장파장 여기 특성과 적색 형광 특성을 연구하였다. 이 형광체에서 $\text{Y}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 는 사방정계 구조이고, 텅스텐 산화물일 경우 330~740 °C에서 얻어지는 결정구조로서 공간군은 pnma (62)이다. 여기 밴드의 중심 파장은 293 nm에 위치하고 이 밴드는 전하전달밴드로서 3종류의 전하전달밴드가 있으며, $\text{O}^2 - \text{W}^{6+}$, $\text{O}^2 - \text{Eu}^{3+}$, $\text{O}^2 - \text{W}^{6+}$ 와 $\text{O}^2 - \text{Eu}^{3+}$ 의 전하전달밴드라고 설명하였다. 그리고 466 nm의 여기 스펙트럼에서는 시료의 열처리 온도가 1100 °C에서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (612 nm)의 방출스펙트럼이 소멸되는 것을 확인하였다 [21].

본 연구에서는 아직까지 알려지지 않은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 와 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 에 활성제로 Eu^{3+} 와 Dy^{3+} 를 첨가하고 고상법으로 합성하여 활성제 농도 변화에 따른 X-선 회절 분석과 온도에 따른 발광특성을 조사하고자 한다. X-선 회절 분석은 활성제의 농도 변화에 따른 결정상 변화를 알아보기 위한 것이다. 그리고 여기 스펙트럼은 모체 내에서 WO_4 그룹과 Eu^{3+} 이온의 상호작용에 의한 전하전달밴드인 $\text{O}^{2-} - \text{W}^{6+}$, $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ ligand-to-metal 전하전달전이를 확인하고자 하였다. 추가적으로 본 연구에서는 저온에서 상온까지 측정 온도를 변화시켜 선택적 레이저 여기 분광방법으로 방출 스펙트럼, 수명시간을 측정하여 형광을 분석하였다. 또한 활성제로 첨가된 Eu^{3+} 와 Dy^{3+} 이온의 전하전달 전이와 방출형광 특성을 분석하여 결정 속에서 어떠한 환경에 있는지를 알아 보고자 하였다.



2. 이론적 배경

2-1. 에너지 전달

효율이 높은 형광체를 얻으려면 적절한 발광중심을 만들어야 하고 적절한 발광 중심은 모체와 형광체에 여러 가지 물질을 첨가하여 원하는 발광 중심을 얻을 수도 있다. 발광 중심들이 외부로부터 에너지를 흡수하여 여기 상태에 위치하면 여러 가지 경로를 통하여 바닥상태로 되돌아간다. 광자를 방출하는 방사전이와 주변의 포논과 상호작용하여 비방사적으로 에너지를 방출하는 비방사전이가 있다. 발광 중심의 농도가 증가하면 발광중심들 사이의 거리가 가까워 에너지 전달이 발생한다. 서로 다른 발광 중심인 증감제 (S)와 활성제 (A)간의 상호작용에 의한 증감제와 활성제로의 에너지 전달이 발생하는 경우 고체 내에서 증감제와 활성제 사이의 에너지 전달이 발생하기 위해서는 증감제와 활성제의 바닥상태와 여기 상태 사이의 에너지 차이가 같아야 하고 에너지 공명 조건은 활성제의 발광 스펙트럼과 활성제의 흡수 스펙트럼이 중첩되는 지를 통하여 조사할 수 있다. 에너지 전달이 발생하기 위한 또 하나의 조건은 두 개 사이의 적절한 상호작용이 존재하여야 한다. 여기서 상호작용이란 이온간 거리가 매우 가까워서 파동함수가 중첩될 때 발생하는 교환상호작용일수도 있고 전기적, 자기적 상호작용일 수도 있다.

그림1-1은 거리가 R 만큼 떨어진 증감제와 활성제 사이의 에너지 전달 현상을 설명한 에너지 준위와 방사 및 흡수 전이를 나타낸 것이다. 여기서 *는 여기상태를 의미하며 $g_S(E)$ 와 $g_A(E)$ 는 각각 $S^* \rightarrow S$ 복사 전이와 $A^* \rightarrow A$ 흡수 전이의 규격화된 선형 함수를 나타내고, $|S^*, A\rangle$ 와 $\langle S, A^*|$ 는 각각 초기상태와 에너지 전달 후의 상태를 나타낸다. 이때 증감제와 활성제 간의 상호작용 Hamiltonian을 H_{SA} 라 하면 에너지 전달 확률 P_{SA} 는 Dexter에 의해 다음 식과 같이 주어진다 [22].

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{h} |\langle S, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle|^2 \cdot \int g_S(E) \cdot g_A(E) dE \quad (1)$$

(1) 식에서 우측의 적분항은 방출과 흡수 스펙트럼의 중첩을 의미하며 증감제로부터 활성제로의 에너지 전달 확률 P_{SA} 의 거리 의존성은 상호작용 메커니즘에 따라 달라진다. 만약 상호작용 H_{SA} 가 교환 상호작용에 의한 것이라면 증감제와 활성제 사이의 거리 R 이 증가함에 따라 지수적으로 감소하게 되고, 다극자 상호작용에 의한 것이라면 R^n 에 비례하여 감소하게 된다. 여기서 n 값은 상호작용의 형태에 따라서 결정되는데 쌍극자 - 쌍극자 (d - d) 상호작용의 경우 $n = 6$, 쌍극자 - 사중극자 (d - q) 상호작용의 경우에 $n = 8$, 사중극자 - 사중극자 (q - q) 상호작용의 경우에 $n = 10$ 의 값을 갖는다.

에너지 전달 확률 P_{SA} 가 크다고 해서 반드시 에너지 전달이 일어난다는 의미는 아니다. 증감제의 들뜬 상태는 에너지 전달 이외에 또 다른 방법으로 에너지를 방출하게 되는데 앞에서 언급한 광자를 통한 복사 에너지 방출과 포논을 통해 열로 방출되는 비 복사 전이 확률이 이에 해당한다. 따라서 에너지 전달 확률 P_{SA} 가 복사 및 비복사에 의한 전이확률의 합인($P_{rad} + P_{nonrad}$)보다 클 때에 에너지 전달이 발생하게 된다. 여기서 $P_{rad} = P_{nonrad}$ 일 때 증감제와 활성제 간의 거리를 임계거리 R_c 라 한다. $R > R_c$ 의 경우에는 증감제에서 나오는 방출형광이 우세하고, $R < R_c$ 의 경우에는 증감제에서 활성제의 에너지 전이가 우선한다. 파장 중첩이 허용된 유도 전기 쌍극자 광학 전이에서 임계거리가 30 Å 정도 인 것도 있다. 만약 금지된 전이라면 에너지 전달 교환 상호작용이 생길 것이다. 이런 경우 임계거리는 약 5~8 Å 이다 [1]. 여기서 에너지 전이에 관한 임계거리 (R_c)는 전이 속도와 S에서 발광 속도가 같아지는 거리로 정의하고, 여러 가지 상호 작용 중 유도 전기 쌍극자의 상호작

용이 존재할 때 R_c 는 다음과 같다.

$$R_c^6 = 3 \times 10^{12} \cdot f_A \cdot E^{-4} \cdot SO \quad (2)$$

여기서, f_A 는 A 이온에서 일어나는 광 흡수 천이의 진동강도 [21,22], E는 스펙트럼 겹침의 최대값, SO는 스펙트럼 겹침의 적분 값으로 주어지고 (1), (2)식으로부터 R_c 값을 계산 할 수 있다. 에너지 전이는 증감제에서 활성제로 일어날 뿐만 아니라 같은 활성제 사이에서 또한 활성제와 비 발광 천이의 중심인 다른 이온 사이에서도 일어날 수 있다. 모든 에너지 전달의 속도는 위에서 설명한 Dexter의 식 (1)을 기본으로 하여 설명할 수 있다. 여러 가지 전이 중 증감제와 활성제의 상호 작용이 클 경우 발광 효율이 증대되고 활성제 사이의 상호 작용이나 활성제와 비 발광 중심 사이의 상호 작용이 클 경우에는 발광 효율이 감소한다.



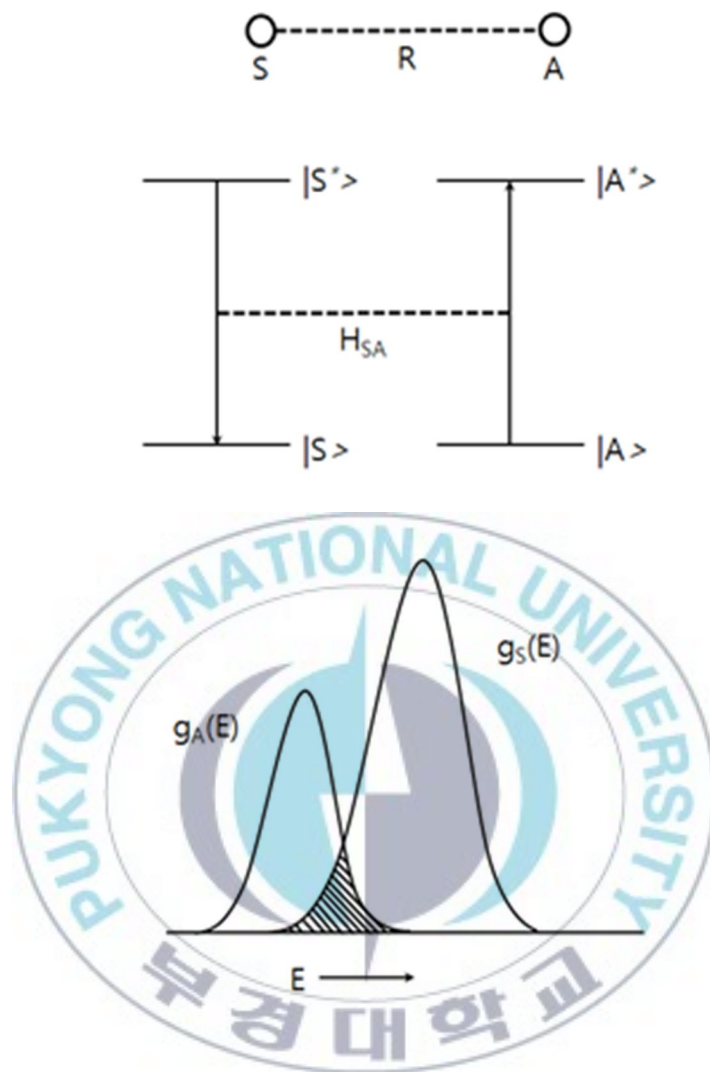


그림 2-1. 증감제와 활성제의 에너지 전달. 거리가 R 만큼 떨어진 증감제와 활성제 사이의 에너지 전달이 발생하기 위한 에너지 준위 및 방사, 흡수 전이함수의 중첩.

2-2. 형광 감쇄

형광체에서 흡수된 에너지는 증감제 (S) 이온에서 직접 발광하거나, 같은 이온들끼리 에너지의 교환 또는 다른 이온으로 에너지를 전달 할 수 있다. 그러므로 흡수된 에너지는 여러 가지 다른 경로에 의하여 감쇄하게 된다. 희토류 이온 S와 또 다른 희토류 이온 활성제 (A) 사이의 에너지 전이에 의해 S의 여기 에너지가 A 이온으로 이동하는 화합물로 한정한다.

S가 여기 되면 같은 S 이온으로부터 발광하고(즉, 고립된 이온의 경우), 또는 S가 여기 되어 이동 후 S로부터 발광한다면 이것의 감쇄 식은 다음과 같다.

$$I = I_0 \exp(-\gamma t) \quad (3)$$

여기서, I_0 는 $t=0$ 일 때의 발광감도 즉, 펄스가 가해진 후의 강도이다. γ 는 감쇄 속도이다. 여기서 감쇄는 지수 함수 이다. 약간의 SA 전이가 일어나고 SS 전이가 일어나지 않는다면 S의 감쇄 식은 다음과 같다.

$$I = I_0 \exp(-\gamma t - Ct^{3/n}) \quad (4)$$

여기서, C는 A의 농도를 포함하는 매개 변수이고, SA는 상호작용의 세기이며, n은 다극자 상호작용의 성질에 의존하고 6보다 크다 ($n \geq 6$). 이 경우, 감쇄는 지수 함수를 따르지 않는다. 펄스를 가한 후 감쇄는 A가 없는 경우보다 더 빠르다. 이것은 SA 전이의 존재 때문이다. 긴 시간 후에 감쇄는 발광속도를 기울기로 하는 지수 함수로 감소된다. 이것은 주위에 A이온을 가지지 않는 S이온의 감소를 나타낸다. SS 전이를 허용하면 훨씬 더 복잡해진다. SS 전이속도(P_{SS})가 P_{SA} 보다 훨씬 더 빠른 경우를 고려하면 감쇄속도는 지수 함수의 형태이고 빠르다.

$$I = I_0 \exp(-\gamma t) \exp(-C_A \cdot P_{SA} \cdot t) \quad (5)$$

여기서, $P_{SS} < P_{SA}$ 이면 확산에 의해 제한되는 에너지 이동에 해당한다. $t \rightarrow \infty$ 로 가고 S 이온의 부분격자가 3차원이라면 감쇄 식은 다음과 같다.

$$I = I_0 \exp(-\gamma t) \exp(-11.404 \cdot C_A \cdot C^{1/4} \cdot D^{3/4} \cdot t) \quad (6)$$

여기서, C는 SA상호 작용을 표현하는 상수이고 D는 여기 에너지 이동 시 확산상수에 해당한다.

그림 2-2는 3가지 감쇄 곡선을 나타내었다. 1번 곡선: SS 전이가 없는 경우 식 (3), 2번 곡선: 빠른 SS 전이 식 (5), 3번 곡선: 중간 경우 식 (6)이다. P_{SS} 는 온도에 의존하고 매우 복잡하다. 즉 SS 전이가 빠르게 일어날수록 잔광 시간이 크게 감소하게 되고 형광체의 효율을 향상하기 위해서는 광 흡수 과정의 효율과 에너지 전이 ($S \rightarrow A$) 효율을 증가시키고, 비발광 중심으로의 에너지 전이를 줄여야 한다 [23].

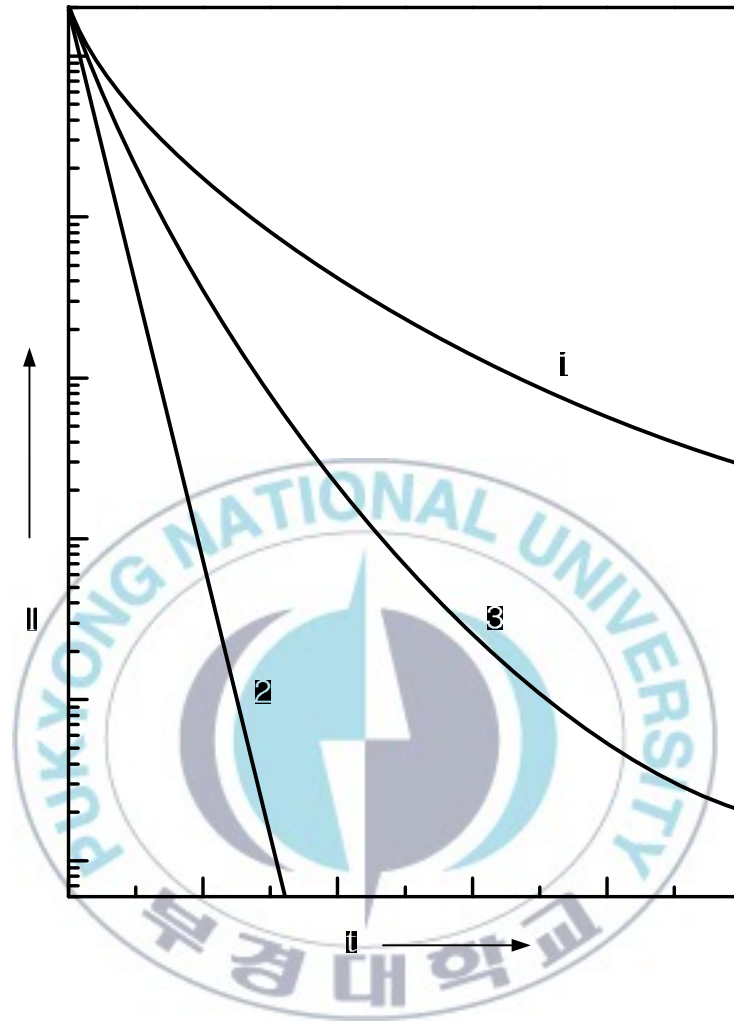


그림 2-2. 여기된 S이온의 여러 가지 감쇄 확률.

2-3. 전이확률과 열소광

전이확률은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tau_T^{-1} = \tau_{\text{rad}}^{-1} + \tau_{\text{non}}^{-1} \quad (7)$$

전이확률 τ_T^{-1} 은 방사 전이 확률 τ_{rad}^{-1} 과 비 방사 전이확률 τ_{non}^{-1} 으로 구성된다. 식 (7)을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tau_T^{-1} = \tau_{\text{rad}}^{-1} + W_{\text{non}} e^{-\Delta E/kT} \quad (8)$$

여기서 W_{non} 은 비 방사 빈도 인자 (frequency factor), k 는 볼츠만 상수, T 는 온도, ΔE 는 에너지 갭을 의미한다.

온도가 T 일 때, 세기 I_T 는 다음과 같이 나타낸다.

$$I_T \sim \frac{\tau_{\text{rad}}^{-1}}{\tau_T^{-1}} \quad (9)$$

여기서 식 (8), (9)를 이용하여

$$\begin{aligned} I_T &\sim \frac{\tau_{\text{rad}}^{-1}}{\tau_{\text{rad}}^{-1} + \tau_{\text{non}}^{-1}} = \left(\frac{\tau_{\text{rad}}^{-1}}{\tau_{\text{rad}}^{-1}} + \frac{\tau_{\text{non}}^{-1}}{\tau_{\text{rad}}^{-1}} \right)^{-1} \\ &= c \left(1 + \frac{W_{\text{non}}}{\tau_{\text{rad}}^{-1}} e^{-\Delta E/kT} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (10)$$

와 같이 나타낼 수 있다. 여기서 c 는 상수이다. $T=0$ 일 때, $I_T=I_0$ 이므로 식 (10)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$I_t = I_0 \left(1 + \frac{W_{\text{non}}}{\tau_{\text{rad}}^{-1}} e^{-\Delta E/kT} \right)^{-1} \quad (11)$$

따라서, 식 (11)은

$$I_0/I_T = 1 + Ae^{-AE/KT} \quad (12)$$

가 된다. 식 (12)에서 온도가 증가할수록 세기가 감소하는 것을 알 수 있다 [24].

2-4. Eu^{3+} 와 Dy^{3+} 의 형광 특성

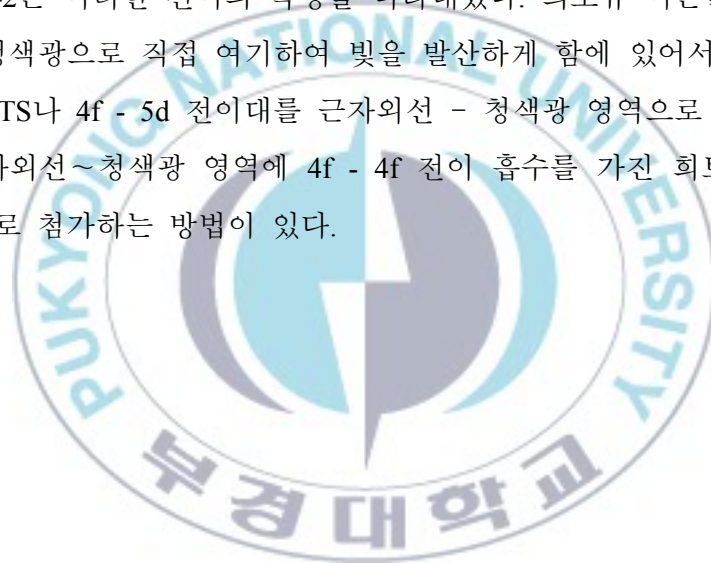
그림 2-3과 2-4는 3가 란타늄 이온의 $4f^n$ 배열 에너지 준위를 나타내었다. 형광체에 첨가되는 활성제는 일반적으로 희토류 원소이고, 희토류 이온이 발광 중심이 된다. 희토류 원소는 란타늄 원소인 La부터 Lu까지이고, 전자구조는 [Xe] 구조로부터 4f 궤도함수가 순서대로 채워지는 $4f^n$ ($n=1 \sim 14$)의 구조를 갖는다. 4f 전자를 갖지 않은 La^{3+} (La^{3+} 는 $n=0$) 및 4f 준위가 모두 전자로 채워져 있는 Lu^{3+} 는 근자외선과 근적외선 영역에서 여기와 발광에 관한 준위를 갖지 않지만 $n=1 \sim 13$ 인 $\text{Ce}^{3+} \sim \text{Yb}^{3+}$ 는 내각 준위인 4f 준위의 전이가 일어나 이온마다 특유의 발광 특성을 지닌다. 이러한 4f 궤도함수는 바깥궤도함수인 $5s^2$ 와 $5p^6$ 에 비교적 잘 차폐되어있기 때문에 다른 결정장 영향에 쉽게 영향을 받지 않으며, 음이온 및 쌍극자 분자와의 상호작용에서 공유결합성은 거의 없고 정전기적 결합성만을 가진다. 일반적인 유도 전기 쌍극자에 의한 $4f \rightarrow 4f$ 간의 전이는 선택규칙에 의해 금지되어 있지만, 실험적으로 그 최외각인 5d 준위로 전이할 수도 있다. 이에 대한 이론은 60년대 Judd와 Ofelt에 의해 발표되었다 [25,26].

Judd - Ofelt 이론은 반전성을 가진 궤도함수와 $4f^n$ 궤도 함수간에 결정장포텐셜에 의하여 혼합이 일어나는 섭동이론이다. 즉, 희토류 금속의 $4f^n$ 전자껍질의 에너지 준위는 같은 반전성을 갖고 있어서 $4f^n - 4f^n$ 간의 전이는 반전 선택규칙 의해 금지되어 있다. 이와는 반대로 odd -

parity 파장 함수와의 혼합으로 $4f^n - 4f^{n-1} 5d^1$ 전이 또는 근접하는 모체 결정 중의 음이온 전자 1개가 첨가한 희토류 이온 $4f$ 준위로 이동하는 전하전달전이와 혼합이 일어나 때 방출 스펙트럼의 일부 허용상태로 바뀌게 된다. 또한, 강한 스핀궤도 결합효과는 $4f^n$ 의 전자 준위들과 중첩됨으로 인해 반전성 선택규칙은 금지된 $4f - 4f$ 전이는 전기적 쌍극자 전이가 일어나 방출을 일으키기도 한다.

표 2-1에서는 적색 형광체를 중심으로 여기와 발광 방식에 따른 각 형광체의 분류를 나타내었다. 청색광에서 근자외선영역의 희토류 이온을 효율적으로 여기와 발광을 시키려면 결정모체 중의 발광 중심을 직접 여기와 발광을 시키던지 모체중의 어떤 이온으로 광 흡수를 일으키고, 그 이온에서 다른 발광중심으로 에너지를 전달을 통하여 발광한다.

표 2-2는 이러한 전이의 특징을 나타내었다. 희토류 이온을 근자외선이나 청색광으로 직접 여기하여 빛을 발산하게 함에 있어서 허용된 전이인 CTS나 $4f - 5d$ 전이대를 근자외선 - 청색광 영역으로 이동시키거나 근자외선~청색광 영역에 $4f - 4f$ 전이 흡수를 가진 희토류 이온을 고농도로 첨가하는 방법이 있다.



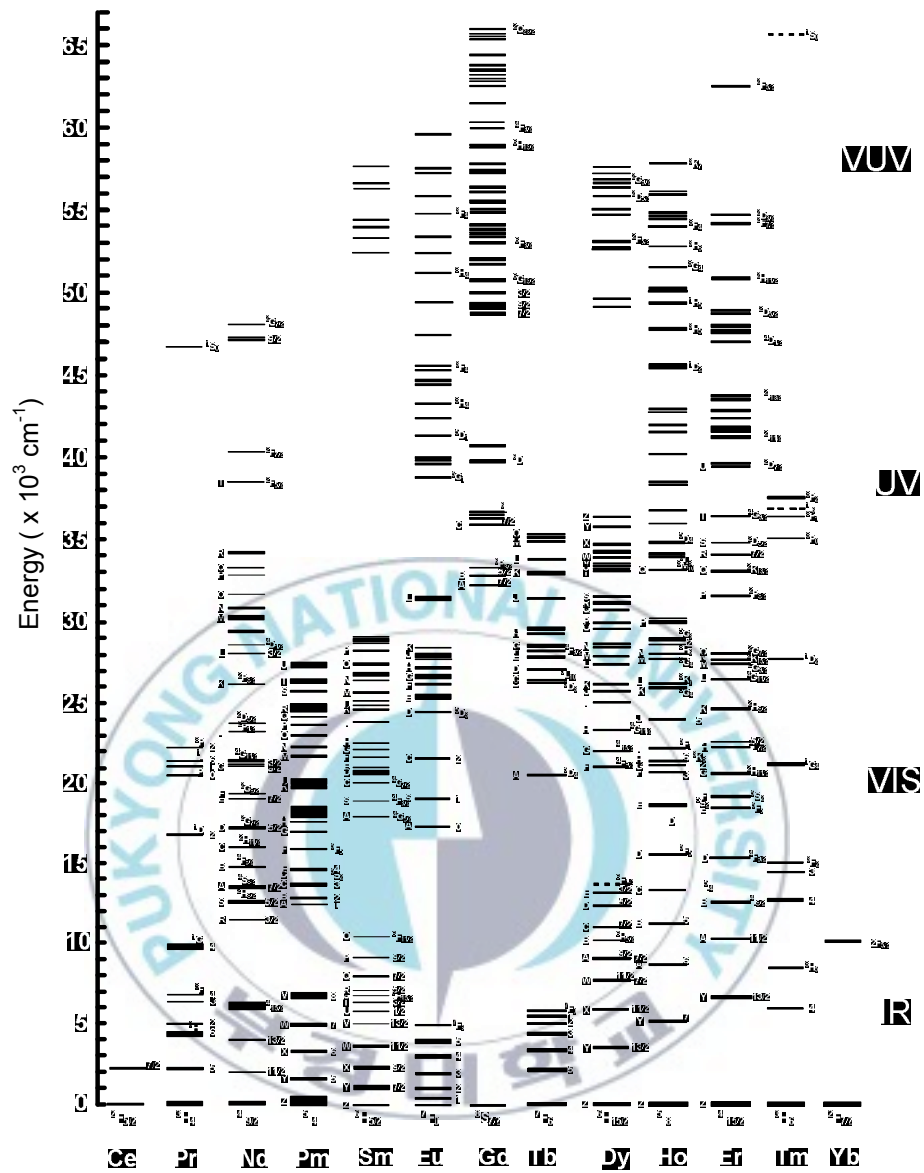


그림 2-3. 3가 란탄족 이온의 4fⁿ 배열 에너지 준위. 4fⁿ 배열로부터 발생되는 에너지 준위들 [1].

표 2-1. 여기와 발광 방식에 따른 형광체의 분류.

발광중심을 직접 여기, 발광		
전하전달전이 흡수, 4f - 4f	4f - 5d 전이 흡수 발광	4f - 4f 전이 흡수 발광
Y ₂ O ₂ S:Eu ³⁺ La ₂ O ₂ S:Eu ³⁺	(Ca, Sr, Ba)S:Eu ²⁺ CaSiAlN ₃ :Eu ²⁺	LiEuW ₂ O ₈ Eu ₂ W ₂ O ₉ (La, Eu) ₂ W ₃ O ₁₂

표 2-2. 희토류 이온의 주요 특징.

CTS, 4f - 5d 전이	4f - 4f 전이
- 허용전이(진동자 강도가 크다). - 외부 영향이 크다(모체결정에 따라 흡수, 발광 파장이 변화됨). - 폭넓은 흡수와 발광영역 - 많은 산화물 모체결정들 중에서 자외선 영역에 존재.	- 원래는 금지 전이(진동자 강도가 작다). - 외부장의 영향이 작다(이온에 따라 흡수, 발광 파장이 결정됨). - 좁은 흡수와 발광영역. - 적외선에서부터 자외선까지 전이대가 존재.

2-4-1. 전하전달전이의 흡수

전하전달 전이는 근접하는 음이온 전자 1개를 희토류 이온 4f 준위에 도입한 상태다. 따라서 그때 필요한 에너지는 음이온의 전기 음성도와 밀접한 관계가 있다. 공유 결합성이 증가하면 전자의 상호작용에 의하여 결정된 에너지 차이를 갖는 에너지 전이는 장파장으로 이동하게 된다. 즉, 에너지 차이가 있는 에너지 준위들 간의 전자 전이는 공유 결합이 커지면 낮은 에너지로 이동한다. Y_2O_3 와 비교하여 YF_3 안의 Eu^{3+} 의 4f⁶ 준위에서의 전이가 약간 높은 에너지에 해당하는 것은 전자구름퍼짐 효과 [27]로 설명된다. 그러나 4f⁶ 준위는 이온의 내부에 존재하기 때문에 전자구름퍼짐 효과가 작다. 공유 결합성이 높은 경우 이온들 간의 전기 음성도의 차이가 작고 이온 사이의 전하전달전이는 낮은 에너지 쪽으로 이동한다. 불화물인 YF_3 안의 Eu^{3+} 로 전하전달전이의 흡수 밴드는 공유 결합성이 큰 Y_2O_3 보다 더 높은 에너지에서 관찰된다. 예를 들어 공유 결합성이 높은 경우 구성 이온들 간의 전기 음성도의 차이가 작아지는 것을 의미하며 이 이온들 간의 전하이동전이는 낮은 에너지 쪽으로 이동한다. 전기 음성도가 작은 음이온일수록 공유 결합성이 높아져 전하전달전이 에너지는 낮아진다. 전기 음성도는 산소보다 유황이나 질소쪽이 작으므로 산화물보다도 황화물 쪽의 전하전달전이 에너지는 낮아진다. 즉 전하전달전이에 의한 광흡수대가 좀 더 긴 파장 쪽으로 이동한다.

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ 와 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 의 여기 스펙트럼 차이를 보면 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 는 전하전달전이 흡수대가 254 nm 부근에 있기 때문에 효율적인 적색발광을 한다. 하지만 근자외선 영역인 350~400 nm 부근에는 4f - 4f 전이로 인한 예리한 흡수대가 효율적인 발광을 하지 못한다. 음이온인 산소원자 1개를 전기음성도가 더 작은 유황으로 치환한 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 에서는 전하전달전이 흡수대가 더 긴 파장 영역 쪽에 나타나서 근자외선 영역에서 여기 할 수 있다. 즉, 전하전달전이 흡수대가 근자외선 영역에 있기

때문에 근 자외선 여기용 LED 형광체로서 적색 발광의 효율을 올리고자 할 경우에는 전하전달전이가 더 긴 파장 영역에 있는 형광체가 필요하다.

2-4-2. Eu^{3+} 의 분광학적 특성

Europium은 +3 또는 +2의 란타늄 원소로서 +3가 이온의 전자배치는 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6$ 이다. 전자배치에서 알 수 있듯이 Eu^{3+} 이온은 덜 채워진 4f 전자들로 인해 에너지 흡수 및 방출이 가능하며, 이 전자들은 완전히 채워진 $5s^2 5p^6$ 껍질에 의해 둘러싸여 있기 때문에 주위의 결정장에 비교적 민감하지 않은 것으로 알려져 있다[1]. 4f껍질 내에서의 전자들의 에너지 전이는 기본적으로 선택규칙에 의해 금지된다. 하지만 무거운 원소일수록 전자들의 궤도 운동에 의한 궤도 자기 모멘트와 스핀 운동에 의한 스핀 자기 모멘트간의 상호작용이 복잡해지고 이에 따라 전체 각운동량을 결정하는 방식이 L - S 결합보다는 J - J결합이 적합하기 때문에 더 이상 선택규칙은 절대적이지 않게 된다 [28]. 따라서 Eu^{3+} 같이 무거운 이온의 경우 4f껍질 내에서의 전자 전이가 허용된다. 또한 G. Blasse등은 희토류 이온이 역대칭도를 갖지 않는 결정학적 위치에 존재할 경우 uneven components of the crystal field에 의해서도 이러한 전이는 부분적으로 허용될 수 있다 [1].

Eu^{3+} 이온의 photon에너지 흡수와 방출은 각각 7F_0 의 바닥상태와 5D_J 로부터 이루어지며 각각의 흡수에너지를 광자의 파장 (nm)으로 나타내었다. 이때 계산된 에너지는 각각의 밴드의 최소 에너지를 기준으로 계산하였다. 이러한 에너지 전이는 광학 스펙트럼 상의 200~800 nm 부근에서 line-peak로 나타나며 이는 Eu^{3+} 이온의 4f껍질 내에서의 전자 전이는 configurational coordinate diagram상에서 $\Delta R=0$ (metal-ligand distance)

이기 때문이라고 알려져 있다 [1]. 그러나 온도가 높아지거나 특정한 결정 구조 내에 Eu^{3+} 이온이 존재하게 되면 결정장에 의해 이러한 에너지 준위들은 갈라짐현상을 보이며 이에 따라 선이 아닌 피크의 띠확장 현상이 나타나게 된다. 따라서 계산된 에너지가 그에 해당하는 에너지 레벨간의 차이와 절대적으로 부합되는 것은 아니다.

란탄족 이온의 4f 껍질 내에서의 광학적 전이는 유도 전기 쌍극자나 자기 쌍극자들의 상호작용에 의해 일어난다는 사실은 잘 알려져 있다 [29,30]. 전기 쌍극들에 의한 전이는 란탄족 이온의 결정학적 국부대칭성에 크게 의존하며, 이에 비해 자기 쌍극자들에 의한 전이는 결정학적 국부대칭성에 크게 영향을 받지 않는다. 만약 란탄족 이온이 역대칭성을 갖는 위치에 존재하면 유도 전기 쌍극자들에 의한 전이는 엄격히 금지되며, 오직 $\Delta J=0, \pm 1$ 의 선택규칙을 만족하는 자기 쌍극들에 의한 전이만 이 허용된다. 그리고 란탄족 이온이 역대칭성을 갖지 않는 위치에 존재하면 유도 전기 쌍극자들에 의한 전이는 더 이상 엄격히 금지되지 않으며 $\Delta J=0, \pm 2$ 의 전이가 강하게 일어난다.

Eu^{3+} 이온은 $2500 \sim 40000 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 많은 수의 결정장 준위들이 계산되어지나 대부분의 유도된 전기 쌍극자 전이가 선택률에 의하여 금지되기 때문에 실제의 스펙트럼에서는 적은 수의 전이들만이 관찰된다. 그밖에 Eu^{3+} 이온은 Eu^{2+} 이온으로 전이하는 경향도 있다.

2-4-3. Dy³⁺의 분광학적 특성

Dy³⁺는 란탄족 원소로서 모체내에 첨가되면 백색 형광물질로 쓰여진다. 이러한 백색 형광은 인산염 [31], 규산염 [32], 산화물 [33]등에서 찾을 수 있다. 그러나 일반적으로 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 전이로 인하여 노란색 방출이 강하게 나타난다 [34]. Dy³⁺는 4f⁹의 전자배치를 가지므로 바닥상태의 전자상태는 $^6H_{15/2}$ 이고, 이 에너지 준위는 $2J+1=16$ 의 축퇴성을 갖는다. 디스프로슘 이온의 4f 궤도는 에너지 간격이 비교적 조밀하여 다중포논 완화에 민감하다. 즉, Dy³⁺ 이온으로부터 방출되는 형광은 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (자기 쌍극자전이)와 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (유도 전기 쌍극자전이)가 나타난다 [35-37]. 또한, 이 전이는 민감한 전이로 $\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 2$, $\Delta J \leq 2$ 조건을 만족한다.

란탄족의 Dy³⁺는 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 의 파란색 영역(470~500 nm)과 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 의 노란색(560~600 nm)영역의 방출 밴드를 가진다 [38-43]. 즉, 노란색과 파란색의 강도를 조절하여 백색 근처의 형광 방출을 얻을 수 있다. 그 결과 Dy³⁺는 형광물질에서 주목을 받는다 [44-47].

$J = 0$ 준위에 있어서 7F_0 와 5D_0 는 비 축퇴되어 있다. 그러므로 $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ 전이 수 즉 스펙트럼에서 피크의 수가 곧 호스트 물체의 사이트 수를 의미한다. $^{2s+1}L_J$ 준위들은 연구 가능한 스펙트럼 영역에서 발견 가능하다. $J \neq 0$ 인 7F_J 와 5D_J 준위들은 잘 분리되나 분리된 결정장 준위들 사이의 중첩은 없다. 그러므로 스펙트럼 분석이 간단하여진다. $J = 1$ 준위는 cubic 결정장에서 분리가 안 되고 3중 축퇴는 유지된다. 육방정계, 삼방정계 또는 정방정계 결정장에서 2개 준위로 분리된다. 사방정계, 단사정계 또는 삼방정계의 결정장에서 모든 결정장 축퇴를 제거하고 3개 준위에 대응하는 형광이 관찰된다. 사방정계 보다 더 낮은 대칭들에 대하여 모든 결정장의 분리가 이미 제거되어 결정장 분리가 관찰되지 않을 것이다.

2-5. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 와 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 결정 구조

2-5-1. 결정구조

최근 텅스테이트 결정은 라만 산란의 매개물질로 응용할 수 있다. 이러한 결정은 레이저 방출형광을 변환 할 수 있고 의학, 광통신, 레이저 원격 탐사 장치에 응용되고 있다 [48]. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 는 단사정 구조로서 결정구조의 공간군은 $C2/c(\text{No.15})$ 이고, 격자상수는 $a=7.873(2) \text{ \AA}$, $b=11.841(2) \text{ \AA}$, $c=11.654(2) \text{ \AA}$ 이다. 또한 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 결정은 비틀린 회중석 구조이고, 산소와 사면체의 배위 결합을 하고 있으며, La는 산소와 가장 가까이 위치한다.

$\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ 의 상평형도에 관한 연구는 Yoshimura [7], Yanoskii [8], Ivanova [9] 등에 의하여 많은 연구가 이루어졌다 [그림2-5]. 그림2-5에서 $\text{La}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 는 하소 온도에 따라 결정 구조가 변화되며 930°C 이상의 고온에서는 α 결정구조를 가지며, 630°C 이상에서는 β 결정구조를 가진다. 그리고 그 이하에서는 γ 결정구조를 가진다. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 는 비 중심대칭 사방정계 결정구조를 가지며 공간군은 $(\text{No. 20}) C222_1$ 이며, $Z=2$, $a=12.6250(2) \text{ \AA}$, $b=9.1875(1) \text{ \AA}$, $c=5.9688(1) \text{ \AA}$ 이다.

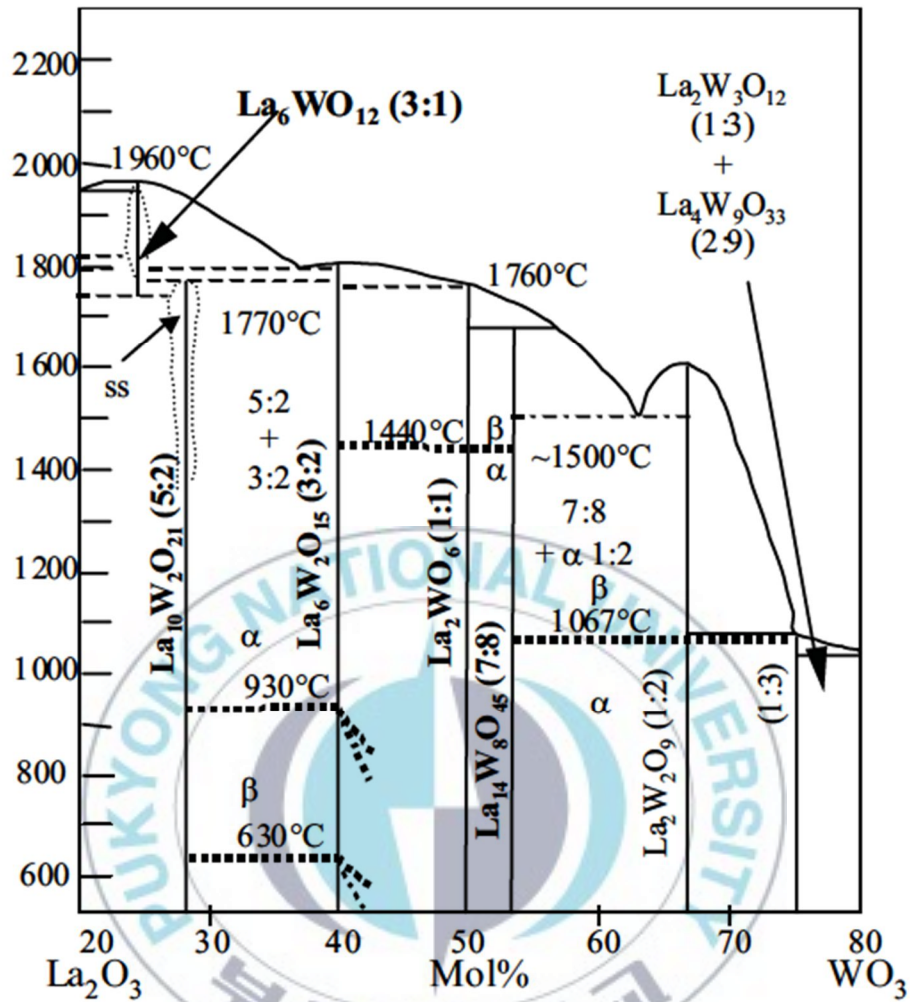


그림 2-5. $\text{La}_2\text{O}_3\text{WO}_3$ 상평형도 [7]. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 의 경우 930 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온에서는 알파 결정구조를 가지며, 930 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 베타 결정구조를 가진다.

그림 2-6은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 의 결정구조로서 란타넘은 산소와 8개와 결합하고 250 pm의 거리를 가지고 텅스테이트는 2개의 사이트가 있으며 산소와 각각 4개씩 결합하고 170~190 pm의 거리를 두고 있는 단사정 구조를 나타낸다. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 의 구성은 $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ 와 $\text{Sb}_6\text{S}_2\text{O}_{15}$ 의 결정구조와 격자상수의 공통점이 있다 [48,49]. 이들의 격자상수는 $a=12.30184(5) \text{ \AA}$, $c=5.88162(2) \text{ \AA}$ 으로 나타나 있다.

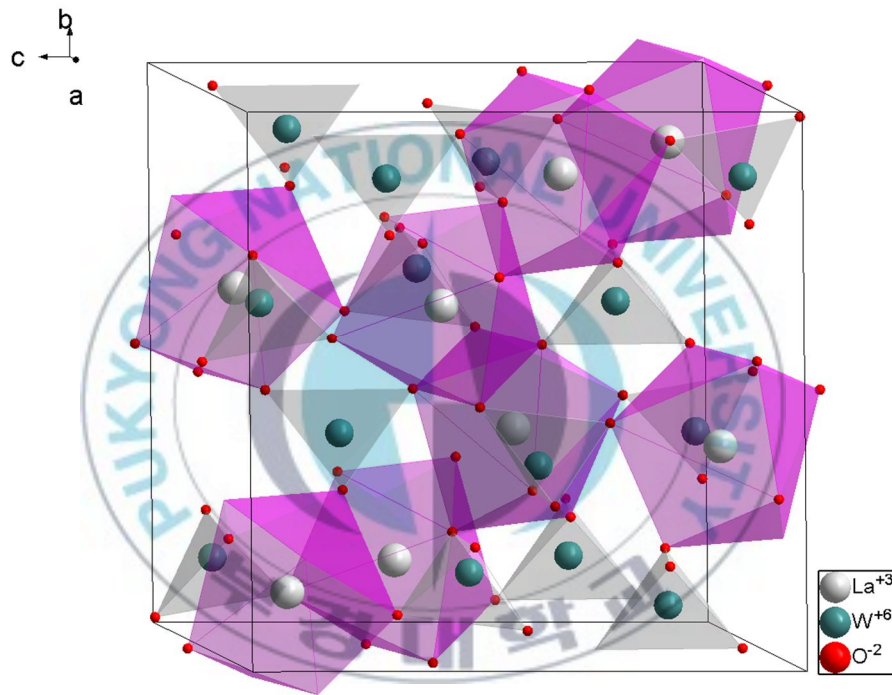


그림 2-6. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 의 결정구조.

2-5-2. 텅스테이트 형광 특성

일반적인 텅스테이트의 경우 상온에서는 청색 형광을 나타내고 있고 Eu^{3+} 이온이 첨가된 텅스테이트 $\text{M}_2\text{O}-\text{WO}_3$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Al}, \text{Sc}, \text{Lu}$)의 경우에는 상온에서 적색 형광을 나타내는 것으로 알려져 있다 [43]. Y_2WO_6 에서의 Eu^{3+} 의 발광 스펙트럼은 각 모체에 따라 상대적인 피크의 세기가 변화되지만 대부분의 텅스테이트의 경우 형광은 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이인 적색발광(611 nm 근처)에 가장 크게 나타난다 [43,44]. $\text{Y}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 는 사방정계로서 Pnma 공간군을 가지고 매개 변수는 $a=19.416 \text{ \AA}$, $b=5.289 \text{ \AA}$, $c=9.345 \text{ \AA}$ 이다. Jinping[21]에 의하면 $\text{Y}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 의 형광체에서 넓은 여기 밴드의 중심은 293 nm에 위치하고 $\text{O}^{2-} - \text{W}^{6+}$, $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 의 전하전달밴드를 설명하였다. 그리고 466 nm의 여기 스펙트럼으로 열처리 온도에 따른 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 의 612 nm 방출스펙트럼을 설명하였고 그 결과 열처리 온도가 1100 °C에서 방출스펙트럼이 소멸되는 것을 나타내었다.

Chuan-xiang 등은 Pechini 방법으로 합성한 $\text{La}_6\text{WO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 의 형광에서 250~350 nm의 $\text{O}^{2-} - \text{W}^{6+}$, $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 에 의한 전하전달밴드를 확인하였고 355 nm를 여기하여 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 의 613 nm의 형광 수명을 측정한 결과 0.7 ms임을 확인하였다 [50]. 이러한 결과는 $\text{Y}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 와 $\text{La}_6\text{WO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 의 여기와 방출형광 특성은 비슷한 형태를 나타내었다.

3. 형광체 합성

3-1. 고상법에 의한 형광체 합성

고상법은 형광체 시료합성에 널리 사용되고 있는 합성법으로 고온에서 합성하는 방법이다. 이 방법으로 합성된 물질은 재현성이 높고 공기 중에서 매우 안정적이다. 이러한 합성법은 시료를 대량으로 합성 가능하고 비용이 적게들어 경제적이다. 본 연구에서는 형광체 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$, $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 의 합성은 고상법으로 시료를 합성하였다.

형광체 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 를 합성하기 위해 시작물질 La_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.99 %)와 WO_3 (Kanto 99.0 %)를 사용하였다. 형광체를 합성하기 전에 전 처리로 La_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.99 %)를 1000 °C로 10 시간 동안 하소하여 탄소를 제거 하였다 [51]. 시작물질 La_2O_3 와 WO_3 를 전자저울로 (OHAUS, GA200) 측량하여 옥사발(아게이트 몰타르)에서 5분 동안 균일하게 혼합, 분쇄 후 알루미늄 도가니에 담아 덮개를 덮은 후 전기로(아전가열 08F-11)에서 가열하여 형광체 합성하였다. 전기로의 가열조건은 온도 상승률은 300 °C/h로 유지하여 실온에서 950 °C까지 온도를 상승시켰다. 시료를 950 °C의 온도에서 10 시간동안 하소하여 고상법으로 형광체 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 를 합성하였다. 이렇게 합성된 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체에 활성화제로 Eu^{3+} 이온 1.0 mol%를 첨가한 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 최종 형광체를 합성하였다 [표3-1]. 위와 같은 방법으로 형광체 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 를 합성하기 위해 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 에 활성화제 Dy^{3+} 이온을 각각 0.01, 0.1, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 30, 50, 80, 100 mol%씩 첨가하여 실험시료를 합성하였다 [표3-2].

$\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 형광체를 합성하기 위해 전 처리된 La_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.99%) 시료를 사용하여 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 를 고상법으로 합성하였다. 합성된 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 의 비율은 La_2O_3 와 WO_3 (Kanto 99.0 %)를 6:4로 합성하였다. 혼합된 시료를 알루미늄 도가니에 넣고 전기로에서 1400 °C로 10 시간

동안 300 °C/h로 온도를 상승하여 하소하였다. 합성된 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 에 활성제 Eu^{3+} 이온을 각각 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 15, 30 mol%씩 첨가하여 혼합된 시료를 전자저울로 (OHAUS, GA200) 측량하여 옥사발에서 5분 동안 균일하게 혼합, 분쇄하였다. La_2O_3 와 Eu_2O_3 의 백색 분말시료와 WO_3 의 녹색 분말시료가 분쇄 혼합되어 연녹색이 되었다. 연녹색의 혼합 분말시료를 알루미나 도가니에 넣고 알루미나 덮개를 씌웠다. 전기로(아전가열, 11-F23)에 알루미나 도가니를 넣는다. 이때 전기로 내의 온도 편차를 줄이기 위해 전기로 발열체로부터 일정한 거리가 유지되도록 알루미나 도가니를 위치시킨다. 상온에서부터 1400 °C까지 시간당 300 °C의 상승하도록 가열하여준다. 이때 100 °C 이하에서 전기로의 설정 온도와 실제 온도의 차이는 ± 10 °C 이하였다. 100 °C에서 1400 °C까지는 설정 온도와 실제 온도의 차이 ± 3 °C 이하였다. 1400 °C에서는 설정 온도와 실제 온도의 차이는 ± 1 °C 정도였다. 전기로 설정 온도를 1400 °C 10시간 유지하여 시료가 합성되도록 하였다. 1400 °C를 10 시간 유지한 후 자연 냉각되도록 하여 실온까지 냉각하였다. 실온까지 냉각된 이후 전기로에서 합성된 시료를 다시 옥사발에서 분쇄하였다. 합성된 형광체는 흰색의 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 이다 [표3-3]. 그림 3-1은 고상법에 의한 시료의 합성과정을 나타낸 것이다.

표 3-1. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 합성 시작물질.

농 도	Raw material (formula weight (mg))		
Eu^{3+} mol%	La_2O_3	WO_3	Eu_2O_3
pure	325.81	695.52	0
1.0 mol%	322.55	695.52	3.519

표 3-2. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 합성 시작물질.

농 도	Raw material (formula weight (mg))		
Dy^{3+} mol%	La_2O_3	WO_3	Dy_2O_3
0.01	325.78	695.52	0.0373
0.1	325.48	695.52	0.373
1.0	322.55	695.52	3.73
2.0	319.29	695.52	7.46
5.0	309.52	695.52	18.65
10	293.23	695.52	37.3
30	228.07	695.52	111.9
50	162.91	695.52	186.5
80	65.16	695.52	298.4
100	0	695.52	373.0

표 3-3. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 합성 시작물질.

농 도 Eu^{3+} mol%	Raw material (formula weight (mg))		
	La_2O_3	WO_3	Eu_2O_3
pure	977.43	463.68	0
0.01	977.33	463.68	0.11
0.1	976.45	463.68	1.06
0.5	972.54	463.68	5.28
1.0	967.66	463.68	10.56
2.0	957.88	463.68	21.12
5.0	928.56	463.68	52.79
10	897.69	463.68	105.58
15	830.82	463.68	158.37
30	684.20	463.68	316.74



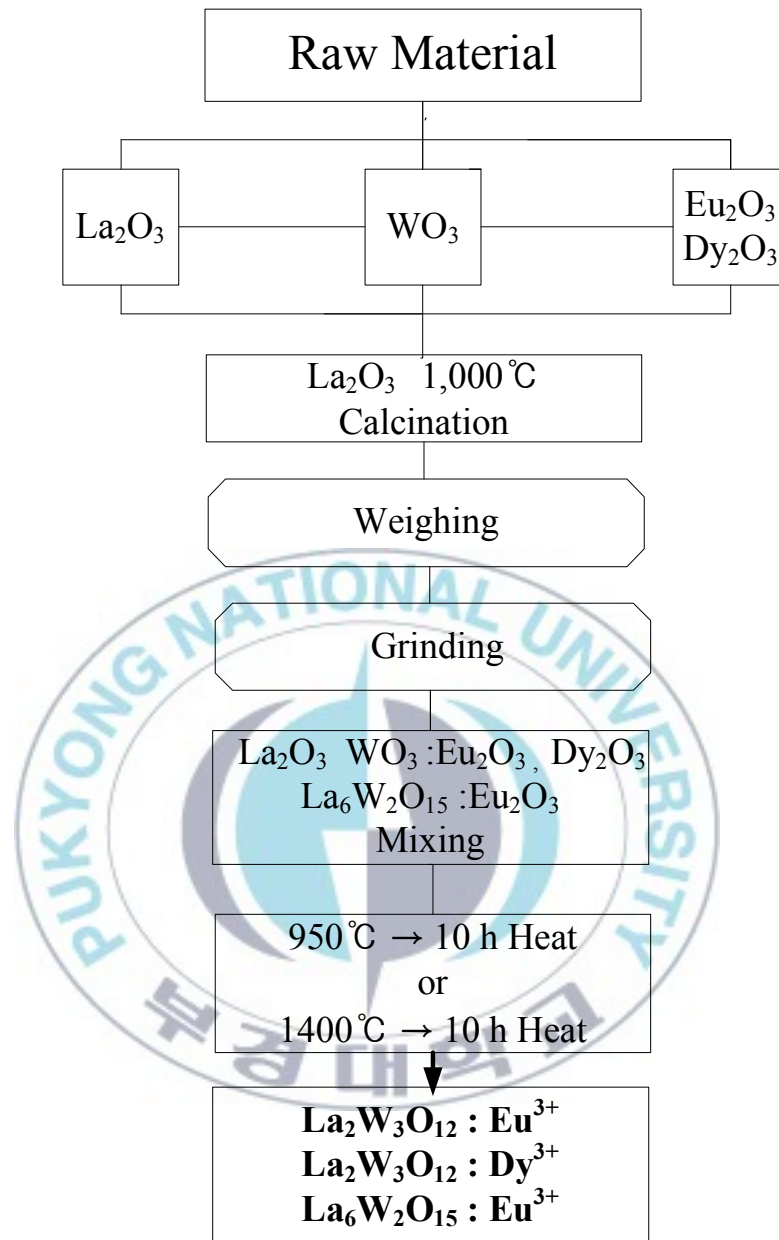


그림 3-1. 고상법에 의한 시료합성 과정.

4. 분광학 실험방법

4-1. XRD 측정

$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 분말 시료에 Eu^{3+} , Dy^{3+} 를 활성화제로 첨가한 각각의 시료를 mol%를 다르게 하여 농도 변화에 따른 결정상의 변화를 알아보기 위하여, 본 연구에 사용된 X-선 회절장치는 PHILIPS (Netheland)사의 X'PERT-MPD system 장치를 이용하여 회절각 $10\sim 70^\circ$ (2 Theta)각도로 조정하여 측정 하였다. 이때 사용한 X-선의 타겟은 Line Focus 3KW Cu-Ka X-ray Tube 였으며 2 Theta 방식으로 측정하였다. 그리고 시료의 데이터의 결정성을 분석하기 위해 ICSD 카드와 JCPDS 카드와 비교 분석하였다.



4-2. 여기 및 방출 스펙트럼 측정

본 실험에 사용된 측정 장치는 여기 스펙트럼의 형광 특성을 측정하기 위하여 Xe-arc 램프를 여기 광원으로 한 PTI(photon technology international (U.S.A.))를 사용하였다. 여기 및 방출 스펙트럼 측정은 실온에서 측정 하였다. 여기 스펙트럼 측정은 먼저 합성된 분말 시료를 측정 장치의 시료 홀더에 넣고 여기 광원의 입사 각도를 60도로 고정한다. 입사되는 램프 형광이 45도일 경우 강한 형광 신호를 측정할 수 있으나 램프 형광이 방출형광과 같이 측정된다. 여기 광원의 신호를 제거하면서 강한 방출형광을 측정할 수 있는 입사각도는 60도였다. 측정장치에 외부 빛이 측정되지 않도록 측정장치의 덮개를 닫는다. 여기 및 방출 스펙트럼 측정시 측정 해상도는 0.25 nm 를 유지하였고, 장치의 모든 슬릿 간격은 0.5 mm를 유지하였다. 장치내의 PMT의 증폭 전압은 항상 일정하게 유지 하였다. 측정 장치상의 모든 전원을 인가한다. Xe 램프, PMT, 측정 장치 안정화를 위하여 10 분간 대기 한다. 여기 및 방출 스펙트럼 측정시 2차 산란선을 피하기 위하여 여기 광원의 파장에 따라 적당한 필터를 그림 4-1과 같이 사용하였다.

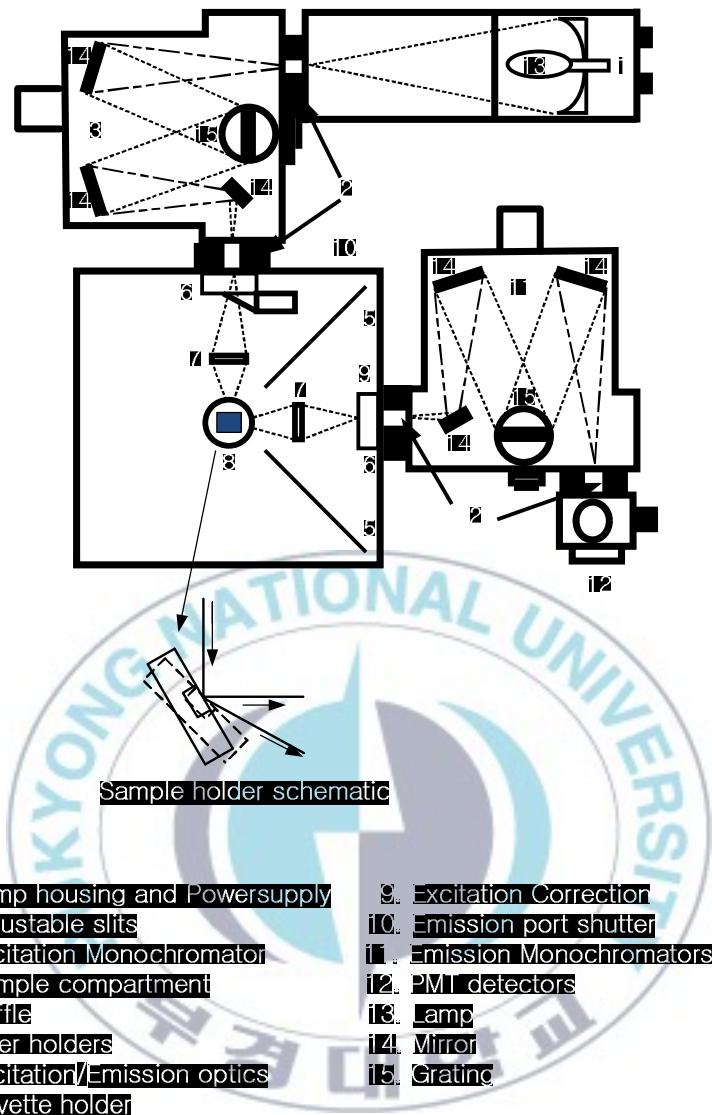


그림 4-1. 여기 및 방출 스펙트럼 실험장치.

4-3. 온도에 따른 형광 감쇄곡선 및 수명시간 측정

본 연구에서는 Eu^{3+} 이온과 Dy^{3+} 이온을 직접 여기 하기 위하여 그림 4-2와 같이 Nd-YAG (Spectron Laser Systems, model: SL800) 펄스 레이저의 4차 조화파 266 nm를 사용하였다. 펄스 레이저의 주파수는 10 Hz이고 펄스당 에너지는 10 mJ이고 펄스 지속 시간은 5 ns였다. 입사된 레이저는 반사거울(266 nm 또는 99 % 반사) 1, 2, 3과 프리즘(266 nm)을 거쳐 cryostat에 조사된다. Cryostat의 창문의 재질은 퀴츠로 되어 있어 입사되는 여기 광원에 영향을 주지 않는다. 입사된 광원은 시료에 조사된다. 이때 시료에서 나오는 형광은 cryostat 창문을 지나고 렌즈 1, 2를 통하여 단색기의 입사 슬릿으로 집광한다. 이 때 슬릿 1, 2의 간격은 200 μm 로 고정하였다. 다만 신호 측정이 불가능 할 정도로 작을 경우는 슬릿 간격을 예외적으로 1 mm로 하였다. 단색기로 입사된 형광은 다시 분광되어 PMT(photomultiplier tube, Hamamatsu R928)로 입사된다. PMT에서 증폭된 신호는 오실로스코프(Tektronix DPO 3054)를 통하여 개인용 컴퓨터에서 수집되었다. 시료의 측정 온도에 따른 형광 분석의 경우 저온 장치(ADP DE-202)를 사용하였고 온도 측정 및 온도 제어는 lark 330을 사용하였다. 여기 광원으로 3차 조화파 355 nm 레이저를 사용하는 경우에는 반사 거울(355 nm 99 % 반사) 1, 2, 3 및 355 nm 프리즘을 거쳐 시료에 직접 조사하고 266 nm 측정 과정과 동일한 방법으로 측정하여 컴퓨터에 기록하여 저장하였다. 전체 측정장치에 의한 지연시간은 약 20 ns 정도이다.

수명시간 측정은 시료에 조사되는 레이저의 파장을 고정하고, 단색기 파장을 고정한 뒤 오실로스코프를 이용하여 원하는 파장의 수명시간을 측정 할 수 있었다. 수명시간 측정 시 가능한 슬릿 1, 2의 간격을 작게 유지하여 분해능을 좋게 하였다. 먼저 입력 신호가 강하거나 수명시간이 1.0 ms 이하의 짧은 경우는 오실로스코프의 임피던스를 50 Ω 을 사용하였다. 낮은 임피던스를 사용하는 것은 오실로스코프의 시간

지연을 방지하여 짧은 수명시간을 외곡 없이 측정할 수 있다. 다만 입력 신호가 작아 $50\ \Omega$ 으로 측정이 불가능 할 경우 임피던스 $600\ \Omega$ 을 사용하였다. 임피던스 $600\ \Omega$ 을 사용하는 경우는 신호 강도는 강해지나 지연시간이 $0.1\ \text{ms}$ 정도 생긴다. 먼저 수명시간 측정 시 측정 기기상의 배경신호를 측정한다. 슬릿 1의 간격을 $0\ \text{mm}$ 로 닫고 오실로스코프에서 배경신호 500회의 평균값을 측정하며, 슬릿 1을 개방하고 방출형광의 신호를 500회 평균값을 측정한다. 측정한 신호에서 배경신호를 감하여 수명시간을 측정하였다.



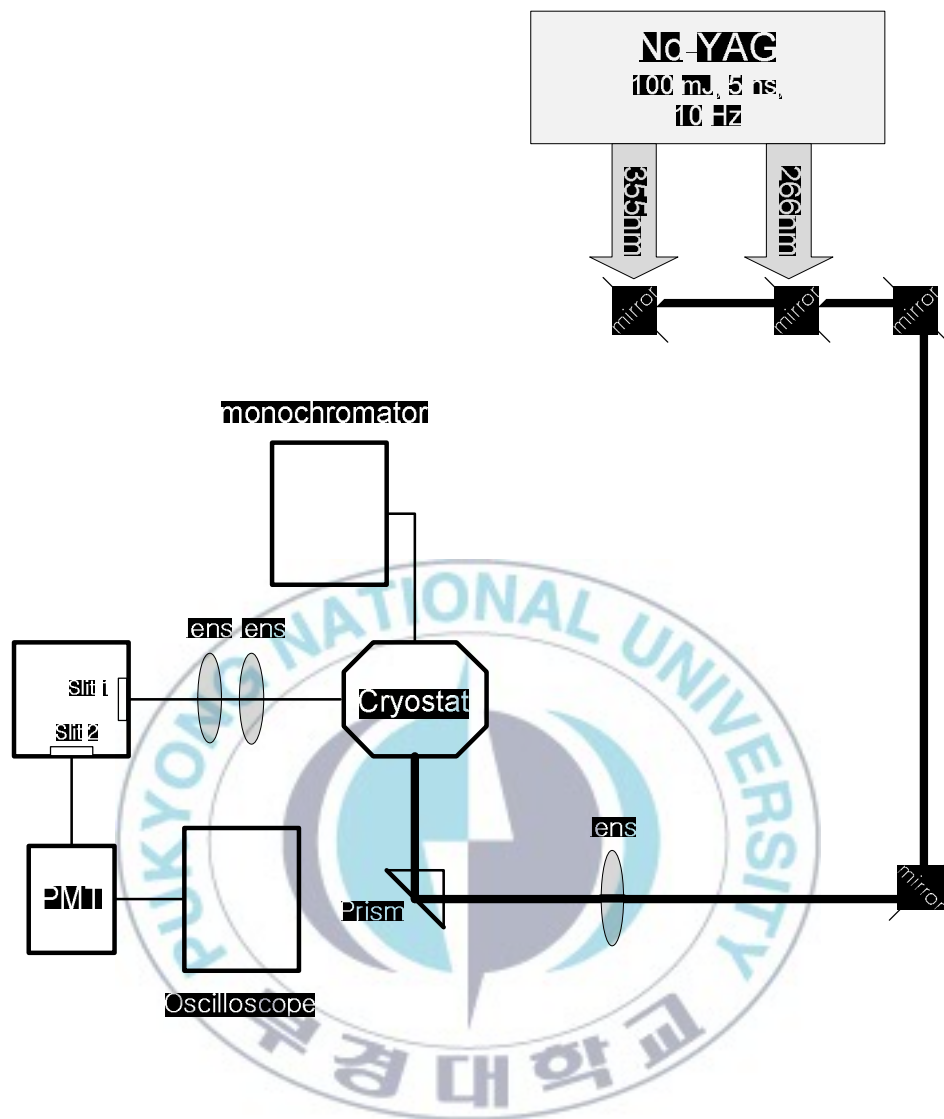


그림 4-2. 레이저 분광학 실험장치의 구성도.

5. 결과 및 논의

5-1. DTA 분석 및 XRD 분석

$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 합성물질의 합성 온도를 알아보기 위해 시차열분석법(DTA)으로 측정하였다. 측정할 물질과 기준물질을 하나의 가열로에 넣어 일정한 속도로 가열 또는 냉각하여 같은 온도조건에 있을 때 2개 시료 사이의 온도차이와 시간 또는 온도변화의 관련성을 알아보았다. 온도 차이가 나는 것은 시료에서 흡열, 발열반응이 일어난 것이고 즉 화학 반응이 일어났다는 것을 말한다. 이런 온도 차이를 보상없이 열량 변화로 환산한다. X-축은 측정된 온도 범위를 나타내며, Y-축은 온도차이를 나타낸다. 실험 시료 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 의 측정결과 342 °C 에서 흡열반응이 일어나 수분의 증발이 일어나고 시료가 열을 흡수하여 연화점에 해당하는 부분이다. 그리고 두 번째 흡열반응에 의해 1014 °C에서 CO_2 가 승화되면서 결정화가 되고 1082 °C에서의 흡열반응은 시료가 합성되는 용융점에 해당된다. 결론적으로 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 의 합성온도는 1014~1082 °C 구간에서 합성되는 것을 알 수 있었다 [그림 5-1].

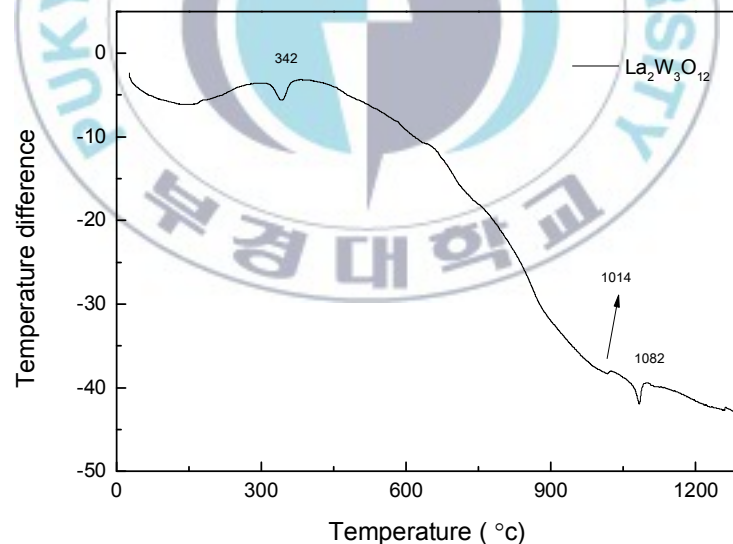


그림 5-1. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 의 DTA 측정.

5-1-1. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 XRD 분석

그림 5-2는 고상법으로 950 °C에서 10 시간 하소하여 얻은 XRD 스펙트럼 이다. 그림 5-2의 (a)는 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체에 Eu^{3+} 이온이 첨가되지 않은 XRD 스펙트럼 이고, 그림 (b)는 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체에 Eu^{3+} 이온을 1.0 mol%를 첨가한 XRD 스펙트럼 이다. 합성된 시료의 결정구조는 단사정 구조이고, XRD 스펙트럼의 피크 $2\theta = 14.1, 16.2, 18.2, 24.5, 27.2, 28.8, 30.3, 33.3, 45.7, 51.9, 52.8, 55.0, 56.2^\circ$ 에 나타나 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 의 C2/c 공간군 구조를 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 즉 시료의 XRD 스펙트럼은 ICSD 카드(78180)에 보고된 데이터 스펙트럼과 비교하였을 때 La 자리에 Eu^{3+} 이온이 잘 치환된 것으로 여겨진다. 이들의 격자상수는 $a=12.30184(5) \text{ \AA}$, $c=5.88162(2) \text{ \AA}$ 이었다.

그림 5-3은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 Dy^{3+} 이온의 농도변화에 따른 XRD의 스펙트럼을 나타내었다. Dy^{3+} 의 농도는 0.01, 0.1, 1.0, 2.0, 5.0, 10 mol%까지 이다. 그림과 같이 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ XRD 스펙트럼은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 결정상인 ICSD 카드 (78180)와 잘 일치 함을 알 수 있다.

$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 농도가 30, 50 mol%의 경우 고용체가 되지 않고 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 와 $\text{Dy}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 의 결정상이 동시에 존재하는 다중상임을 알 수 있다 [그림 5-4]. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체는 농도가 80, 100 mol%의 경우 $\text{Dy}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ICSD 카드 (98102)와 잘 일치하고 La_2 의 피크는 나타나지 않았다 [그림 5-5].

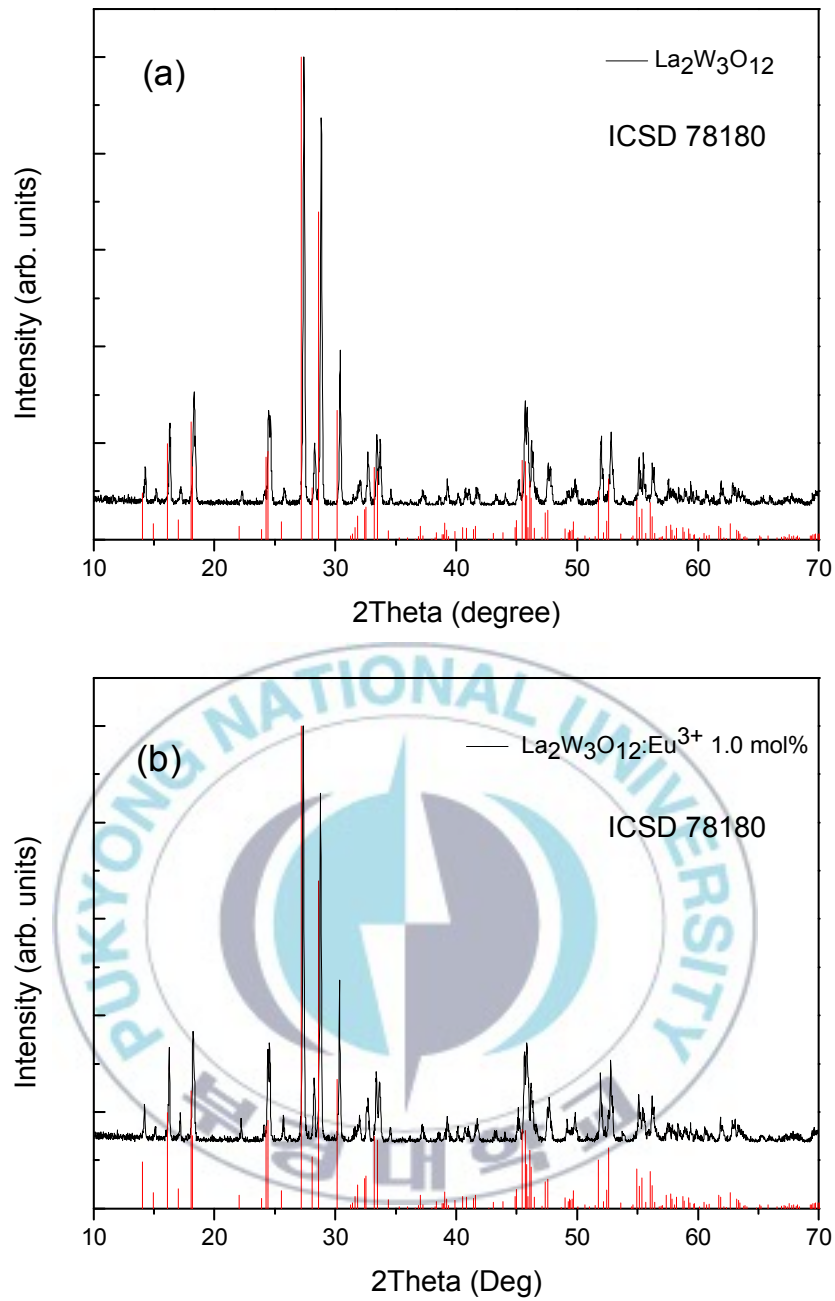


그림 5-2. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 와 Eu^{3+} 1.0 mol%가 첨가된 XRD 스펙트럼. (a)는 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 에 Eu^{3+} 이온이 첨가되지 않은 XRD 스펙트럼이고, (b)는 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 에 Eu^{3+} 이온을 1.0 mol% 첨가한 XRD 스펙트럼 이다.

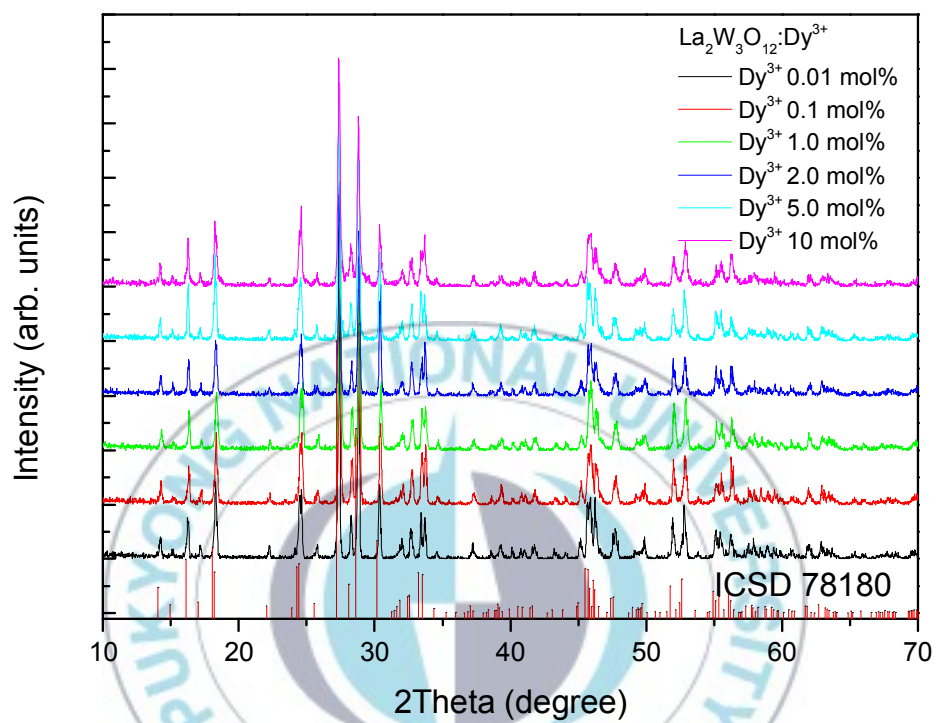


그림 5-3. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 0.01~10 mol%의 XRD 스펙트럼.

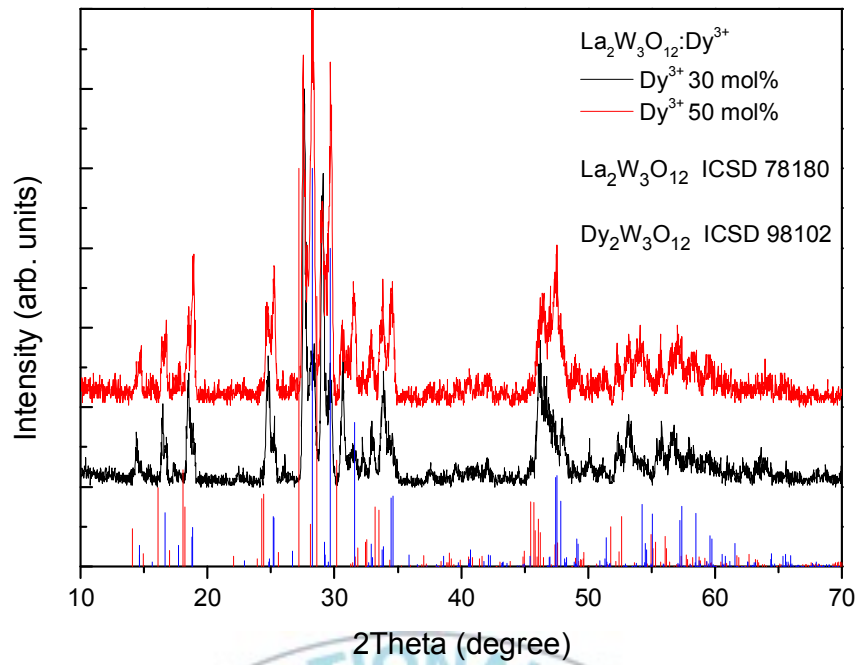


그림 5-4. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 30~50 mol%의 XRD 스펙트럼.

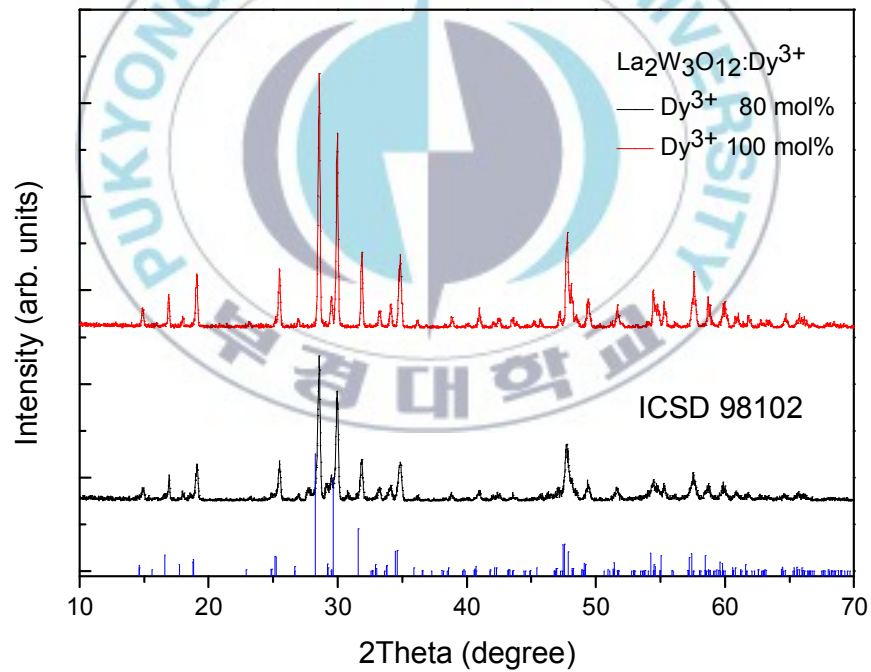


그림 5-5. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 80~100 mol%의 XRD 스펙트럼.

5-1-2. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 XRD 분석

그림 5-6은 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 와 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol%가 첨가된 형광체의 XRD 스펙트럼을 나타내었다. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 형광체는 합성온도에 따라 알파, 베타, 감마상이 존재하는 것으로 여러 연구자들에 의해 발표되었다 [52]. 합성된 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 시료는 베타상 JCPDS 카드(37-0124)와 잘 일치하였다 [53].

그림 5-7 (a)와 (b)는 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체에 Eu^{3+} 의 농도에 따른 XRD 스펙트럼 이다. 첨가된 Eu^{3+} 의 농도는 각각 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 15, 30 mol%이다. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 0.01~15 mol% 형광체는 JCPDS 카드(37-0124)에 보고된 데이터 스펙트럼을 기준으로 측정한 결과 XRD 회절 인덱스가 잘 일치하였고, 결정상은 베타상이 형성되었다 [54].

$\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 30 mol% 형광체의 XRD 스펙트럼 에서 35도 이상의 각도에서 기준 스펙트럼과 다른 피크를 보이는 것으로 보아 30 mol% 이상의 경우는 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 단일상이 아닌 다중상인 것을 알 수 있었다. 따라서 시료의 격자구조에서 Eu^{3+} 이온의 농도가 15 mol%까지는 구조의 변화가 없음을 의미한다. 그리고 활성제인 Eu^{3+} 첨가량의 변화가 0.01~15 mol%까지는 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 격자상 외에 새로운 불순물 상도 형성하지 않음을 확인 할 수 있었다.

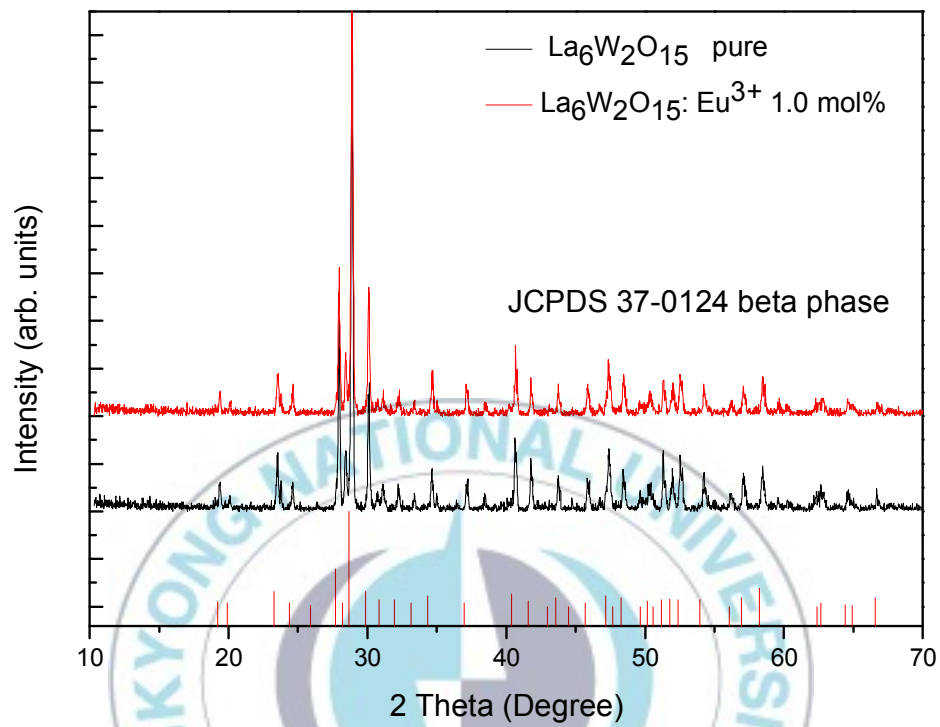


그림 5-6. La₆W₂O₁₅ 와 La₆W₂O₁₅:Eu³⁺ 1.0 mol%의 XRD 스펙트럼.

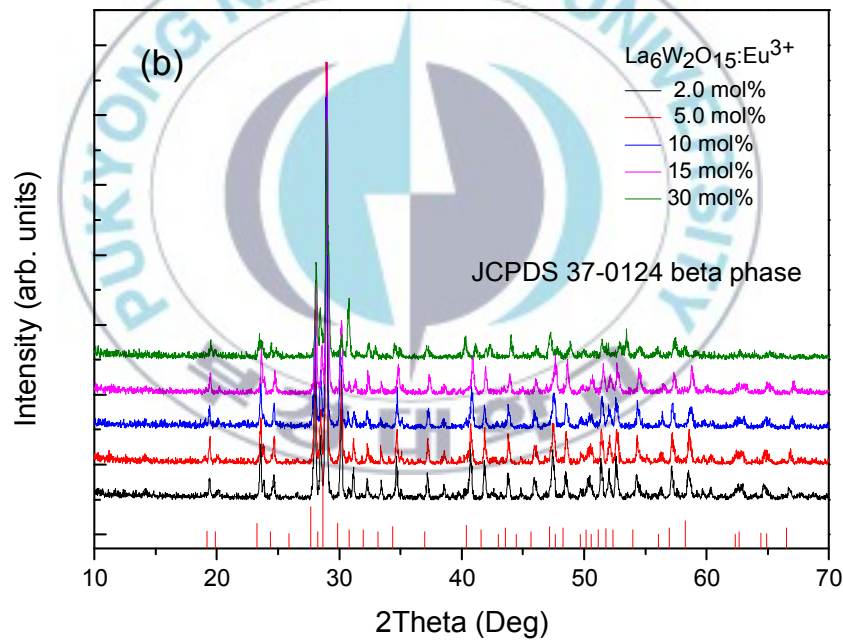
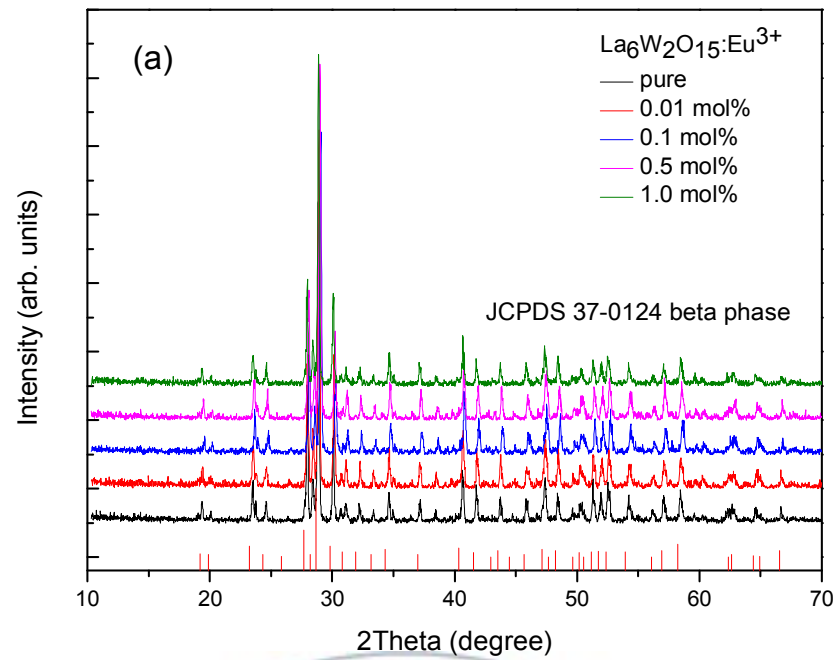


그림 5-7. La₆W₂O₁₅:Eu³⁺ 0.01~30 mol%의 XRD 스펙트럼. (a) La₆W₂O₁₅와 La₆W₂O₁₅:Eu³⁺ 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 mol%의 XRD 스펙트럼, (b) La₆W₂O₁₅:Eu³⁺ 2.0, 5.0, 10, 15, 30 mol%의 XRD 스펙트럼.

5-2. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 분광 스펙트럼

5-2-1. 여기 및 방출 스펙트럼

그림 5-8은 상온에서 측정된 시료 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 618 nm(Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) 형광을 관찰하여 200~500 nm까지 측정하였다. 여기 스펙트럼의 250~350 nm 영역에서 286 nm의 중심밴드에서 넓은 밴드가 관찰되었다. 넓은 밴드는 WO_4 그룹과 Eu^{3+} 이온의 전하 전달 밴드이며, $\text{O}^{2-} - \text{W}^{6+}$, $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 의 ligand-to-metal 전하 전달 흡수가 이루어진다 [55].

각 피크의 위치는 365 nm에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 전이, 368 nm에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 전이, 378 nm에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_4$ 전이, 396 nm에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이, 418 nm에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ 전이, 467 nm에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 전이, 537 nm에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ 전이에 의한 피크가 나타났으며, 396 nm에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이가 가장 강하게 나타났다. 여기 스펙트럼의 전하전달밴드인 200~300 nm 영역에서 반치폭은 39 nm로 나타났다. 350~500 nm 영역에서는 Eu^{3+} 의 f-f 전이에 의한 피크가 나타나며, Eu^{3+} 의 $^5\text{D}_4$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{G}_4$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$ 전이에 해당된다. 선 폭이 좁은 여기 스펙트럼들은 Eu^{3+} 의 흡수 준위들이며 396 nm 근처는 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이에 해당하는 강한 피크가 나타났다.

방출 스펙트럼은 280, 395 nm를 각각 여기하여 500 nm 부터 750 nm까지 측정하였다. Eu^{3+} 이온의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (609, 614, 619, 622 nm) 전하 전이에 의한 발광현상으로 알려져 있다 [56]. 618 nm에서 강한 피크가 보이며, 이것은 Eu^{3+} 의 유도 전기 쌍극자 전이인 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 의 형광의 세기가 결정장과 무관한 자기 쌍극자 전이인 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 보다 크기 때문이다. 그림 5-9는 그림 5-8의 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼에서 구한 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 의 Eu^{3+} 형광체의 에너지 준위도와 여기 및 주요 방출선들을 나타낸 것이다.

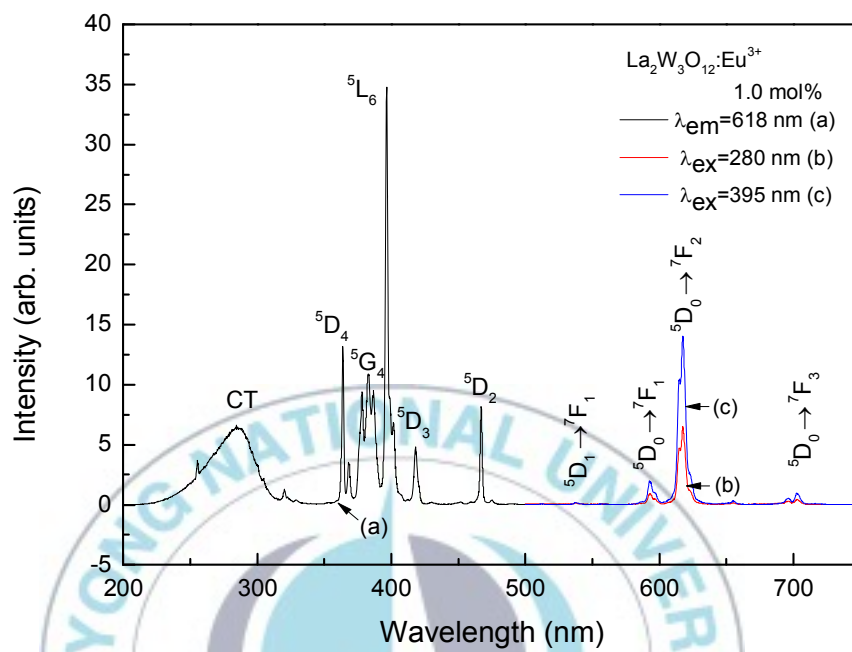


그림 5-8. La₂W₃O₁₂:Eu³⁺ 1.0 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼.

표 5-1은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체의 Eu^{3+} f - f 전이에 의한 피크를 나타내었다. Eu^{3+} 의 활성제 농도가 1.0 mol%인 여기 스펙트럼에서 각 파장에 따라 $^5\text{D}_4$, $^5\text{G}_4$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$ 전이에 해당된다. 표 5-2는 방출 스펙트럼의 에너지 전이로 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 과 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_3$ 에 의한 방출 전이를 나타낸 것이다.

표 5-1. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 전이.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$	363	27510
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$	368	27122
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_4$	378	26406
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$	396	25252
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$	418	23912
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$	467	21413
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$	537	18615

표 5-2. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 방출 전이.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	537	18621
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	592	16878
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	617	16207
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	703	14225

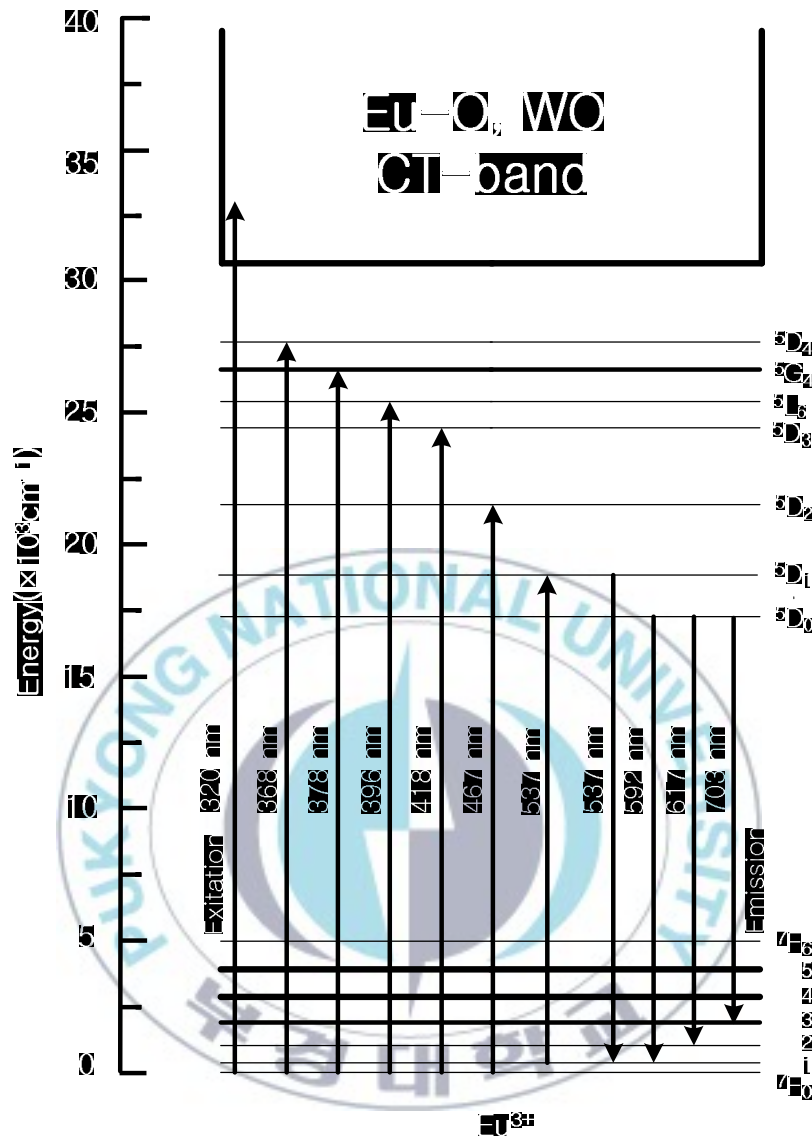


그림 5-9. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도. 300 nm 근처의 넓은 밴드는 전하전달밴드고, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 는 여기 준위이며 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 는 방출준위이다.

그림 5-10은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체의 여기 스펙트럼 200~320 nm 밴드를 가우시안 피팅법으로 분석한 결과이다. 2개의 밴드가 겹쳐져 있는 것을 확인하였다. 260 nm 피크에서는 W - O의한 밴드이고 285 nm 피크에서는 Eu - O 의한 전하전달밴드가 함께 존재 하였다. O - Eu가 O - W 보다 강하게 나타나는데 그 이유는 전하전달밴드에서 O - W의 에너지가 Eu^{3+} 로 전달이 효과적으로 일어난 결과로 여겨진다.

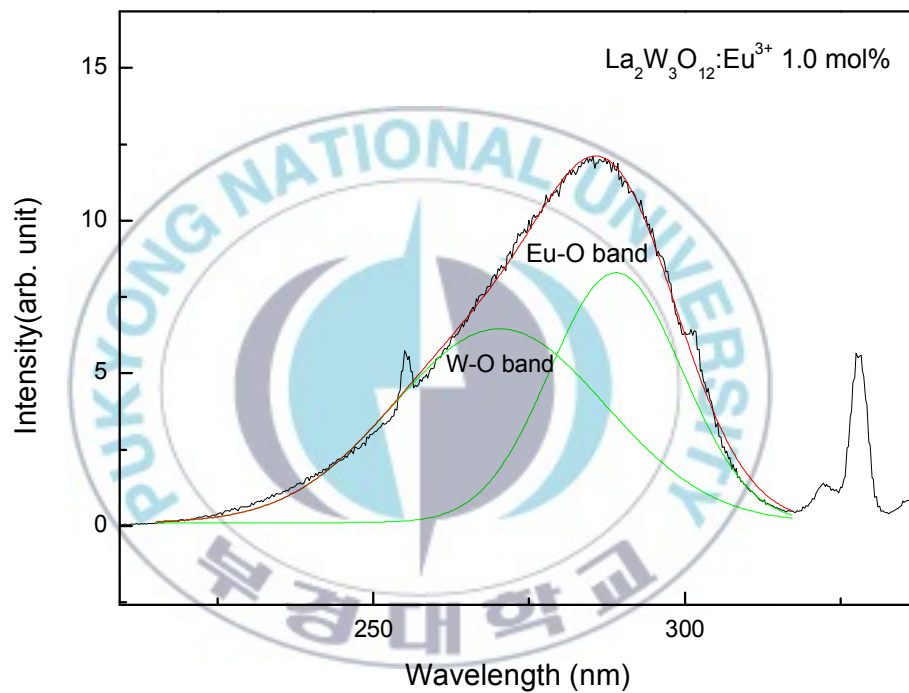
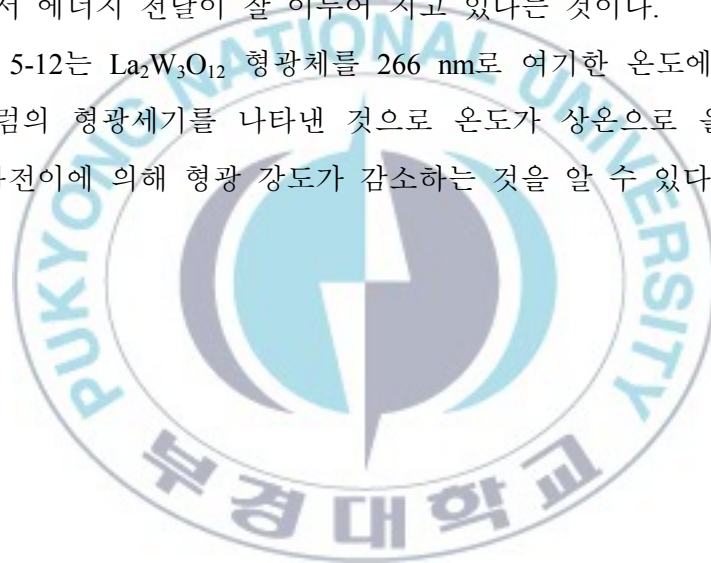


그림 5-10. 여기 스펙트럼 200~320 nm의 가우시안 피팅.

5-2-2. 온도에 따른 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체의 형광 및 시간 분해 스펙트럼

그림 5-11은 희토류 이온이 도핑 되지 않은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체를 7, 100, 200, 300 K에서 266 nm로 여기한 290~800 nm까지 측정 온도에 따른 방출스펙트럼 이다. 7 K에서 500 nm의 주 피크를 보였고, 방출형광의 반치폭이 115 nm로 나타났다. 또한 266 nm로 여기하여 온도에 따른 500 nm 근처의 방출 스펙트럼에서 저온에서 상온으로 갈수록 형광의 세기가 약하게 나타났다. 측정온도가 상승하면 형광 강도가 감소하고 온도에 따른 적분 방출 세기 변화는 7 K에서 형광 강도가 300 K에서의 형광 강도에 비해 190배로 나타났다. 이것은 실온 측정에는 WO_4 에 의한 방출형광이 아주 작게 나타남을 의미한다. 이것은 WO_4 가 상온보다 저온에서 에너지 전달이 잘 이루어 지고 있다는 것이다.

그림 5-12는 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체를 266 nm로 여기한 온도에 따른 방출 스펙트럼의 형광세기를 나타낸 것으로 온도가 상온으로 올라 갈수록 비 방사전이에 의해 형광 강도가 감소하는 것을 알 수 있다.



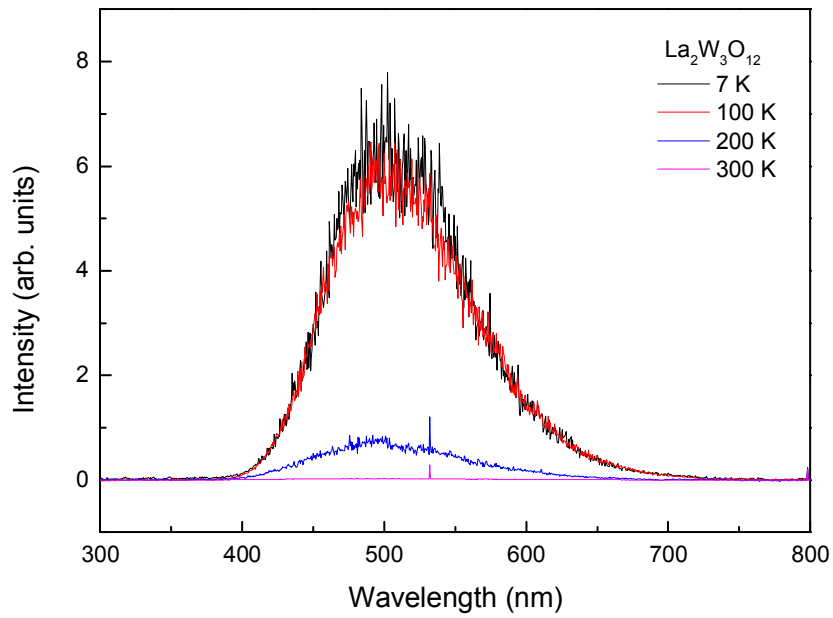


그림 5-11. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체를 266 nm로 여기한 온도에 따른 방출 스펙트럼.

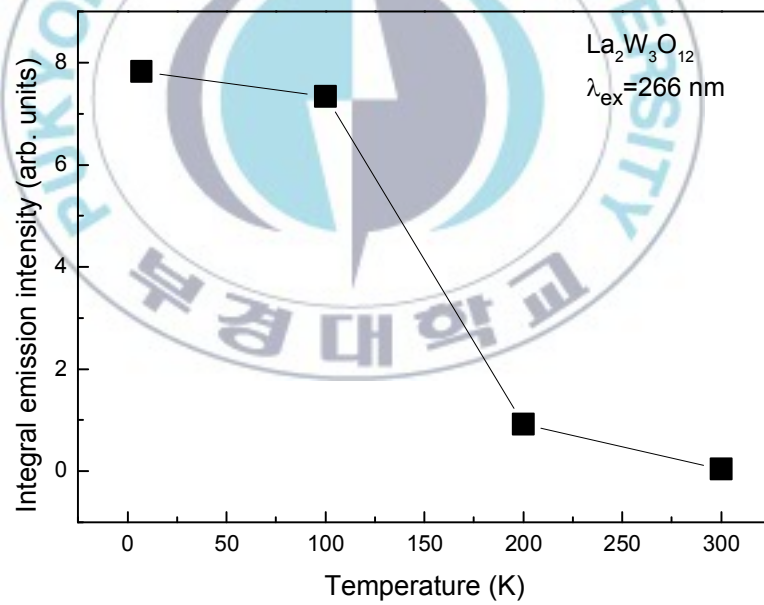


그림 5-12. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체 266 nm로 여기한 온도에 따른 방출 형광세기.

그림 5-13은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체 7 K에서 300 K까지 266 nm로 여기한 525 nm의 방출 수명시간을 측정한 것이다. 형광 감쇄곡선은 단일 지수 함수에서 벗어남을 알 수 있다. 그리고 온도가 저온에서 상온으로 상승할수록 수명시간이 짧아지는 것을 알 수 있다.

그림 5-14는 여기 온도에 따른 수명시간으로 식 (13)으로 구한 값은 7 K에서 114 μs 였고, 100 K 에서 94 μs , 200 K에서 10 μs , 300 K에서 0.5 μs 로 나타났다.

이것은 온도가 증가할수록 모체 격자 내의 열소광에 의해 수명시간이 짧아진 것이다. 이러한 이유는 WO_4 의 이온간격이 서로 가까워 에너지 전달이 잘 이루어지기 때문이다.

그림 5-15와 5-16은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체를 측정 온도 7 K, 300 K에서 각각 266 nm로 여기한 밴드의 여러 파장에 대하여 방출형광 수명시간을 측정하였다. 측정 파장은 각각 430, 450, 525, 575, 610, 644 nm였다. 각 파장의 수명시간은 2차 지수 함수의 모양을 보였다. 각 파장에 따른 수명시간은 92~143 μs 로 나타났다.

표 5-3과 5-4는 266 nm로 여기한 7 K와 300 K의 파장의 형광 방출 수명시간을 나타낸 것이다.

$$\tau_{av} = \frac{\int t \times I(t) dt}{\int I(t) dt} \quad (13)$$

측정온도 7 K에서 266 nm로 여기한 파장의 수명시간을 (13)식을 이용하여 계산한 결과 92~143 μs 로 나타났으며, 300 K에서 0.45~0.54 μs 로 나타났다.

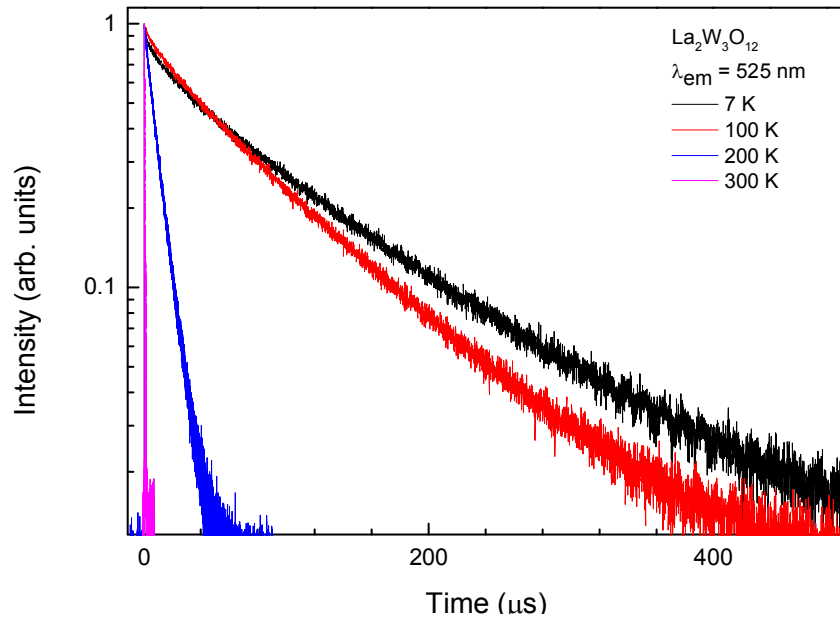


그림 5-13. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체 7~300 K까지 266 nm로 여기한 525 nm의 방출형광 감쇄곡선.

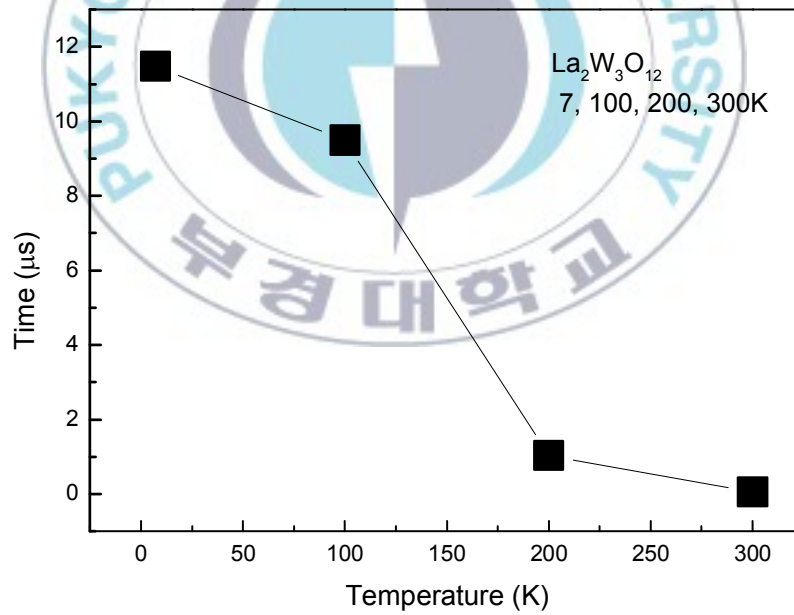


그림 5-14. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체의 온도에 따른 방출 수명시간.

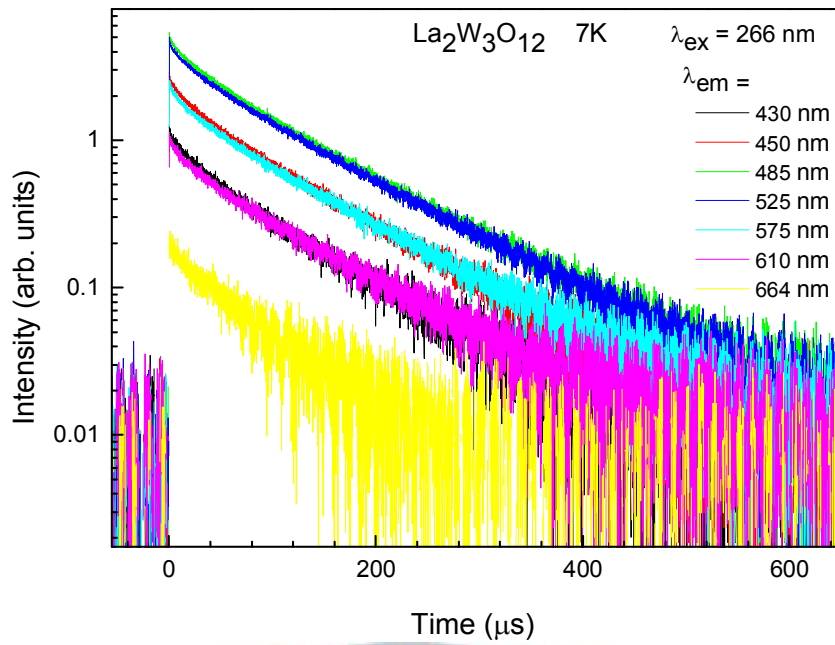


그림 5-15. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체 7 K에서 266 nm로 여기한 각 파장의 형광 감쇄곡선.

표 5-3. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체 7 K에서 266 nm로 여기한 각 파장의 수명시간.

Wavelength (nm)	τ (μs)
430	92
450	107
485	130
525	138
575	143
610	108
664	131

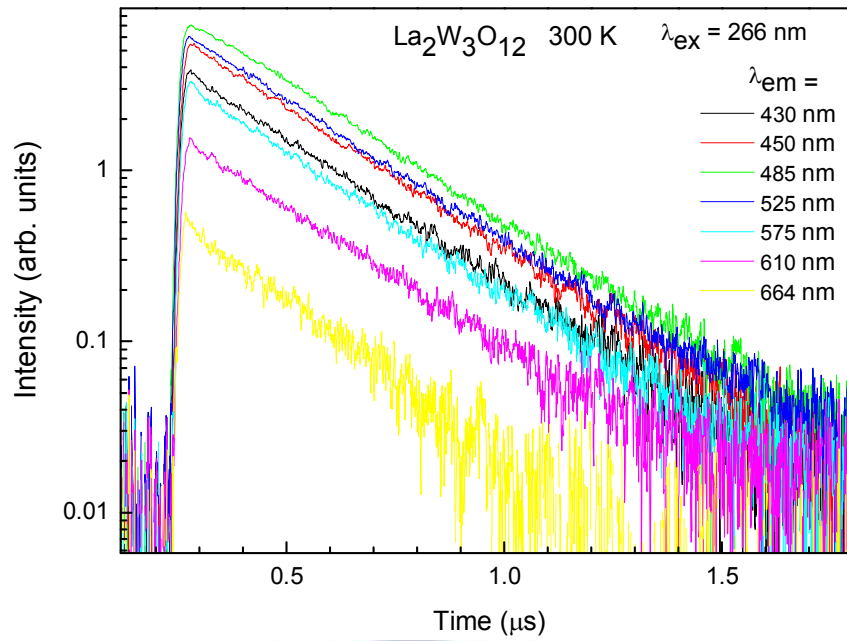


그림 5-16. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체 300 K에서 266 nm로 여기한 각 파장의 형광 감쇄곡선.

표 5-4. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체 300 K에서 266 nm로 여기한 각 파장의 수명시간.

Wavelength (nm)	τ (μs)
430	0.51
450	0.52
485	0.53
525	0.54
575	0.52
610	0.54
664	0.45

5-3. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 분광 스펙트럼

5-3-1. 여기 및 방출 스펙트럼

그림 5-17은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 1.0 mol%를 첨가한 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼을 상온에서 측정 분석하였다. 그림 5-18 (a)는 575 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$) 형광을 관찰하면서 200~500 nm까지 측정한 여기 스펙트럼이다. 그림 (b), (c), (d)는 285 nm로 여기하여 470~700 nm까지, 353 nm로 여기하여 470~700 nm까지, 327 nm로 여기하여 700~800 nm까지 측정한 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼 230~310 nm 영역에서 280 nm가 중심인 넓은 전하전달밴드가 존재한다.

각 피크의 위치는 327 nm에서 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2}$ 전이, 354 nm에서 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ 전이, 368 nm에서 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}$ 전이, 389 nm에서 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{K}_{17/2}$ 전이, 429 nm에서 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ 전이, 454 nm에서 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 전이, 475 nm에서 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ 전이에 의한 피크가 나타났으며, 354 nm에서 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ 전이가 가장 강하게 나타났다. 넓은 여기 밴드는 WO_4 그룹과 Dy^{3+} 이온의 전달 밴드이며, $\text{O}^{2-} - \text{W}^{6+}$, $\text{O}^{2-} - \text{Dy}^{3+}$ 의 ligand-to-metal 전하 전달 흡수가 이루어진 결과 이다.

방출 스펙트럼은 285, 327, 353 nm로 각각 여기하여 500~800 nm까지 측정하였다. Dy^{3+} 의 유도 전기 쌍극자 전이인 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 의 형광의 세기가 결정장과 무관한 자기 쌍극자 전이인 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 보다 크게 나타났다. 이것은 Dy^{3+} 이온이 호스트인 La내에 잘 치환된 것으로 여겨진다 [35-37]. 665 nm에서도 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ 전이에 의한 약한 형광이 방출되는 것으로 나타났다 [38-43]. 575 nm의 방출 파장은 반치폭이 5nm로 강하게 나타났으며, 각 피크들의 형광량 적분세기는 285 nm에서 1.42×10^7 , 353 nm에서 3.07×10^7 으로 327 nm에서 5.81×10^6 으로 나타났으며, 여기 파장의 증가와 함께 형광 방출 강도도 증가하는 것으로 나타났다. Dy^{3+} 의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위와 주요 선들을 그림 5-18에 나타내었다.

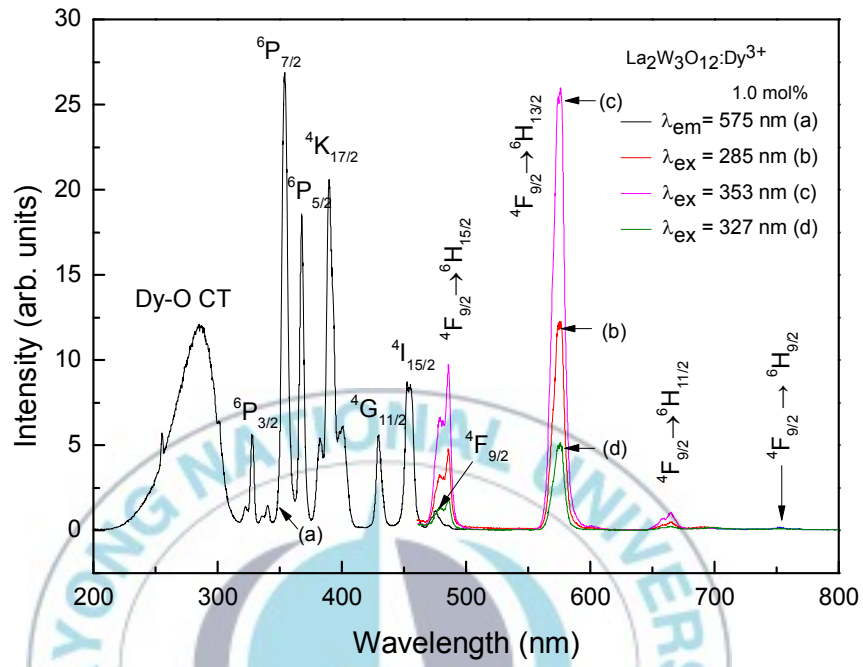


그림 5-17. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼.

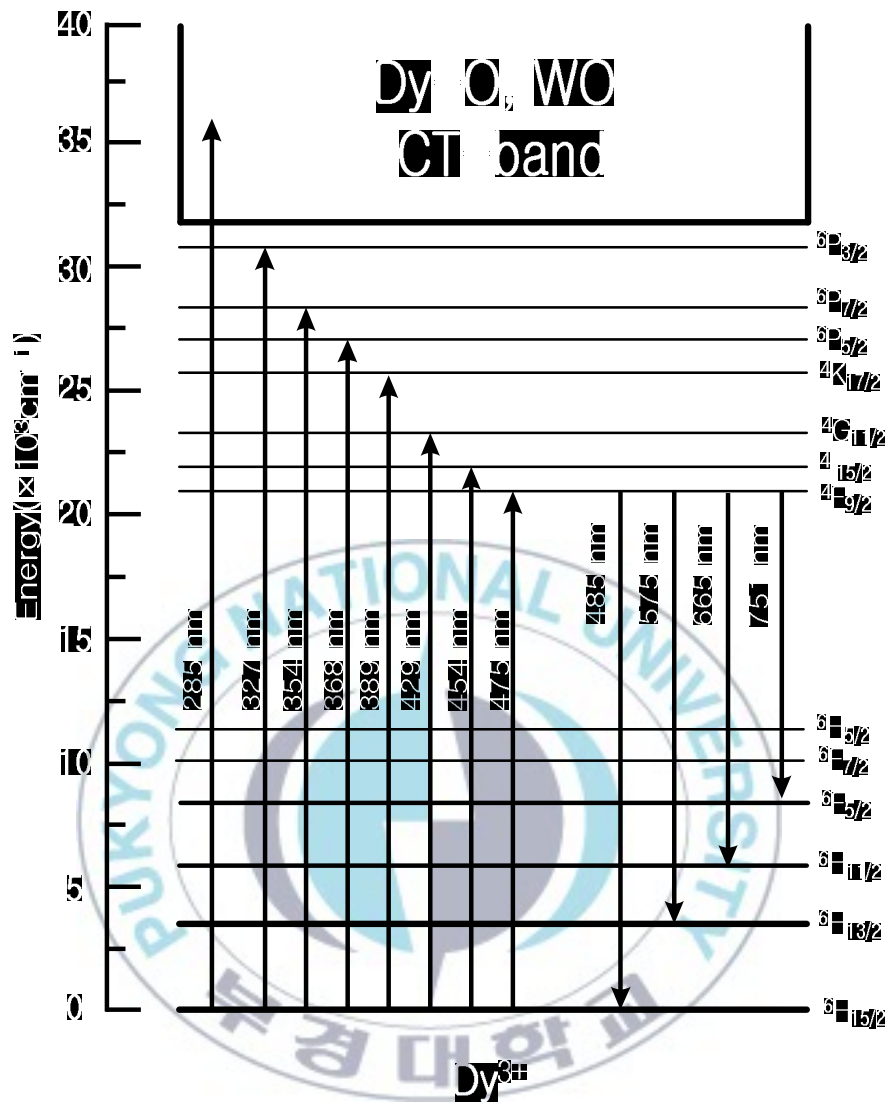


그림 5-18. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도.

표 5-5와 5-6은 그림 5-18에서 구한 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 여기 준위와 방출 및 여기 선들의 파장을 나타내었다.

표 5-5. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 여기 전이.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$	327	30534
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$	354	28208
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$	368	27173
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{17/2}$	389	25706
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$	429	23293
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	454	21992
${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	475	21075

표 5-6. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 방출 전이.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$	485	20588
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$	575	17385
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	665	15037
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	751	13315

그림 5-19는 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 여기 스펙트럼 200~320 nm 밴드를 가우시안 피팅법으로 분석한 것으로 280 nm 근처의 넓은 밴드는 Dy - O의 전하전달밴드 이고, 240 nm 밴드는 W - O 전하전달밴드로 두 개의 밴드가 존재하는 것으로 여겨진다.

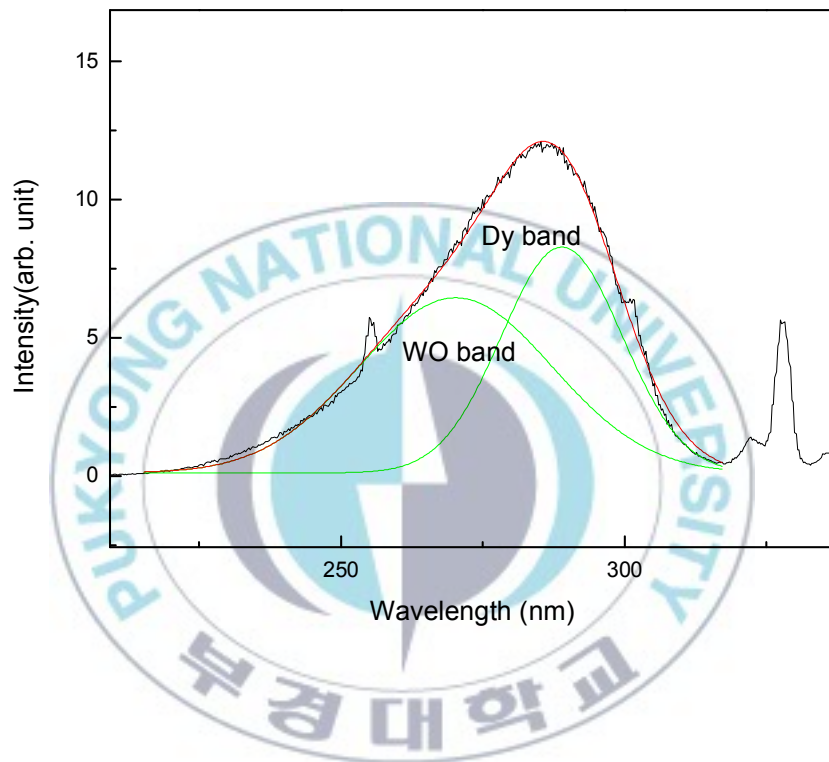


그림 5-19. 여기 스펙트럼 200~320 nm의 가우시안 피팅.

그림 5-20은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 0.01~100 mol%의 575 nm를 관찰한 여기 스펙트럼으로 (a)는 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 0.01~10 mol%, (b)는 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 80, 100 mol%에 대한 575 nm를 관찰한 여기 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼에서 210~315 nm 영역에서 넓은 밴드는 0.01, 0.1 mol%에서는 형광 강도의 변화가 작지만 Dy^{3+} 의 농도를 증가하면 10 mol%부터 형광의 세기가 감소하는 것으로 나타났다. 또한 80, 100 mol%에서도 피크의 강도가 낮게 나타났다. 농도에 따른 스펙트럼의 세기 변화는 Dy^{3+} 의 농도를 증가하면 5.0 mol%까지는 WO_4 에 의해 스펙트럼의 강도가 증가하지만 10 mol%부터는 Dy^{3+} 의 농도가 높아짐에 따라 농도 소광 현상에 의해 형광이 감소하는 것으로 나타났다.

그림 5-21은 여기 파장에 따른 형광의 적분세기를 나타내었다. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체를 285 nm와 355nm로 여기한 경우 Dy^{3+} 밴드인 355 nm에서 형광 강도가 285 nm보다 증가하였다. Dy^{3+} 의 농도가 높아짐에 따라 점차 증가하다가 5.0 mol%에서 가장 높은 형광 스펙트럼을 나타내고 5.0 mol% 이상으로 첨가량이 증가하면 점차 농도 소광 현상에 의해 형광이 감소하는 것으로 나타났다.

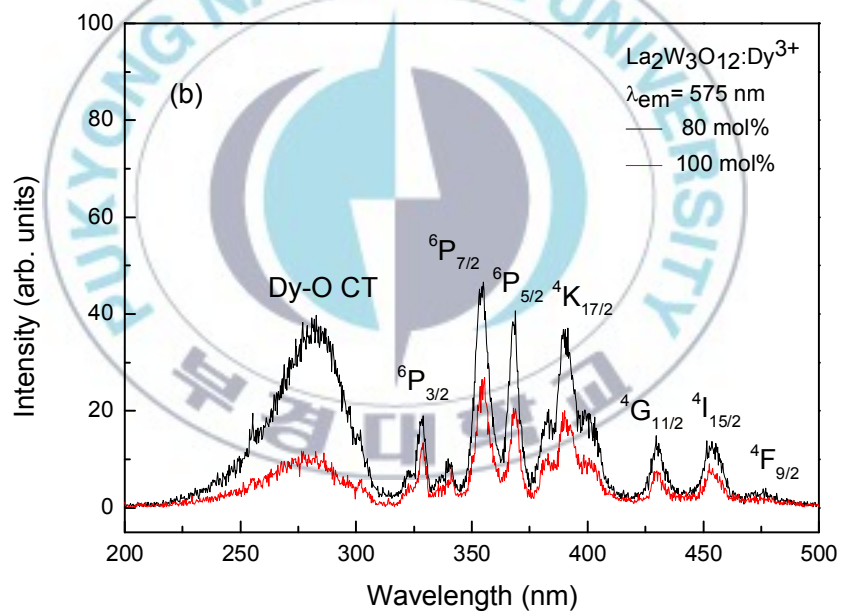
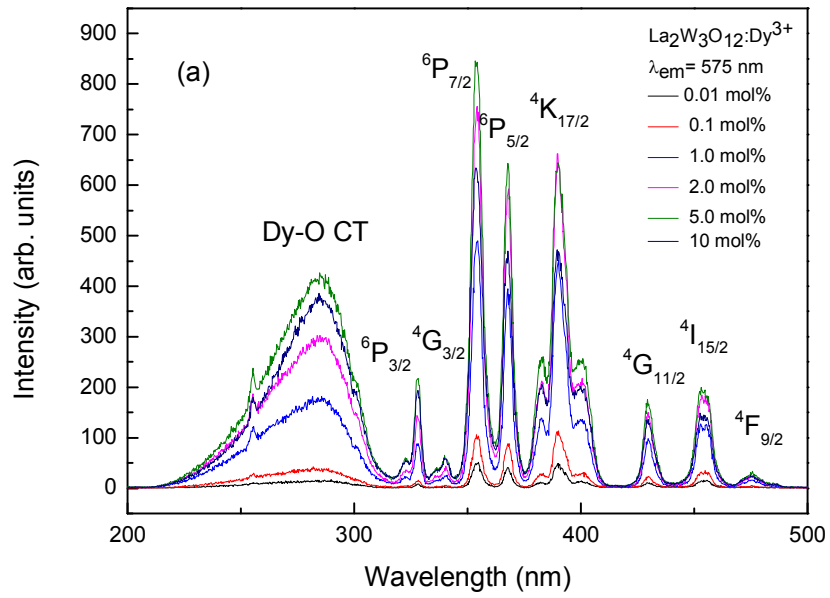


그림 5-20. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 0.01~100 mol%의 575 nm를 관찰한 여기 스펙트럼. (a) $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 0.01~10 mol%, (b) $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 80, 100 mol%의 여기 스펙트럼.

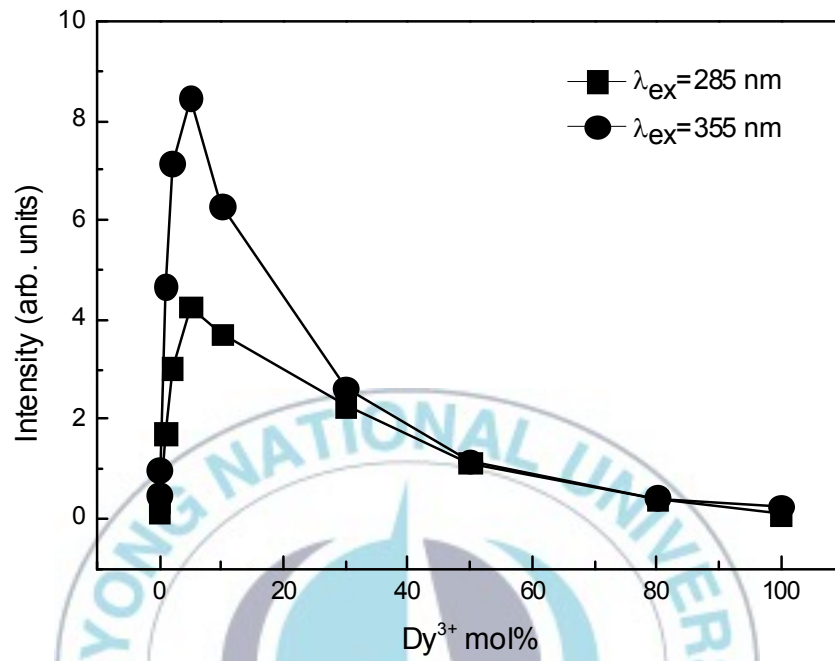


그림 5-21. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체를 285와 355 nm로 여기한 Dy^{3+} 의 농도에 따른 형광세기.

그림 5-22는 Dy^{3+} 농도에 따른 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 방출 스펙트럼으로 여기 파장은 355 nm였다. Dy^{3+} 농도는 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 30, 50, 80, 100 mol% 였다. 상온에서 280, 355 nm로 여기한 방출 스펙트럼은 형광 강도 이외에 별다른 차이점은 없었다. Dy^{3+} 의 f - f 전이에 의한 피크가 나타났으며, 475 nm 에서 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 전이, 576 nm에서 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 전이, 665 nm 에서 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ 전이에 의한 방출 피크가 관찰되었다. 576 nm의 반치 폭은 5 nm로 확인되었다. Dy^{3+} 의 농도가 0.01 mol%부터 5.0 mol%까지는 형광강도가 점차 증가하고 10 mol% 이상에서는 감소하는 것으로 나타났다. 형광 감소의 이유는 Dy^{3+} 의 농도가 증가하여 활성체의 이온 간격이 짧아지기 때문에 농도 감쇄가 생긴 것으로 여겨진다.

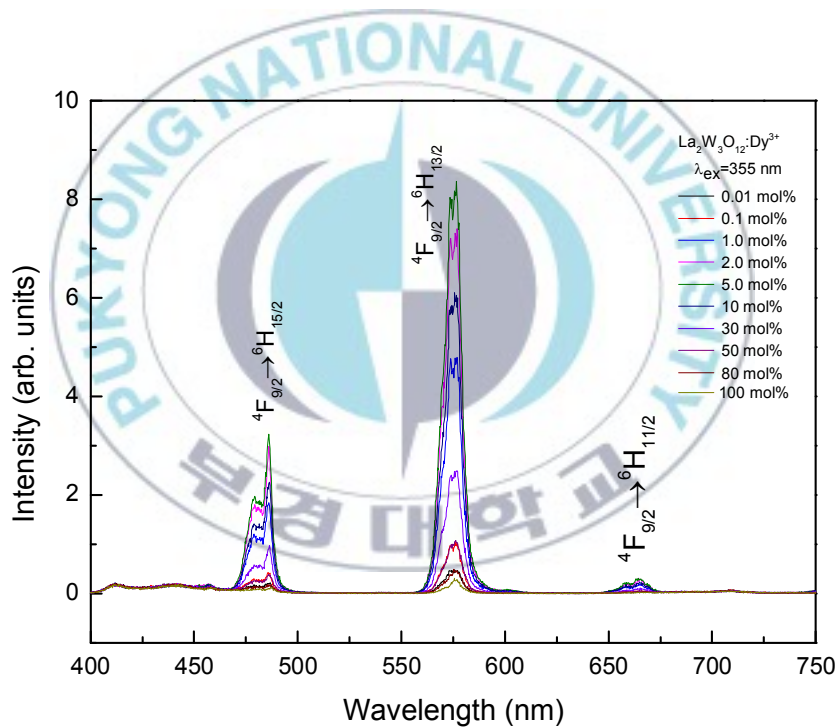


그림 5-22. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체를 355 nm로 여기한 농도에 따른 방출 스펙트럼.

5-3-2. 온도에 따른 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 방출 스펙트럼

그림 5-23은 측정온도 7 K에서 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 266, 355 nm로 여기하여 얻은 방출 스펙트럼이다. 여기 파장 355 nm는 Dy^{3+} 의 ${}^6\text{P}_{7/2}$ 레벨을 직접 여기한 것이고 266 nm는 WO_4 를 여기한 것이다. 355 nm 여기의 경우 Dy^{3+} 의 전이 형광만 보였고, 266 nm는 Dy^{3+} 형광과 함께 WO_4 의 방출형광이 같이 나타났다. 266 nm 여기의 경우 Dy^{3+} 형광이 같이 보이는 이유는 첫째 266 nm 여기 밴드는 Dy - O 전하전달밴드가 일부 겹쳐져 있어서 WO_4 뿐만 아니라 Dy^{3+} 이온을 직접 여기하지 않기 때문이다. 둘째는 WO_4 의 방출 밴드와 Dy^{3+} 의 ${}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$ 흡수준위가 겹쳐져있어 에너지 전달이 일어나기 때문이다.

그림 5-24는 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 13~300 K에서 266 nm로 여기하여 얻은 485 nm(${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 전이 및 WO_4 전이) 방출 스펙트럼의 세기를 나타내었다. 저온에서 상온으로 온도가 증가할수록 방출형광의 세기가 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 온도가 증가되면서 열적 소광이 일어나기 때문이다. 식12 ($I_0/I_T = 1 + A e^{-\Delta E/RT}$)를 이용하여 피팅하였다. 여기서 I_0 는 0 °C에서의 형광세기이며 값은 7.675×10^{-5} 로 나타난다. ΔE 는 온도에 따라 감소되는 에너지이다. 비방사확률/방사확률로 나타내며 피팅 결과는 $A=25.1$, $\Delta E = 615 \text{ cm}^{-1}$ 로 나타났다.

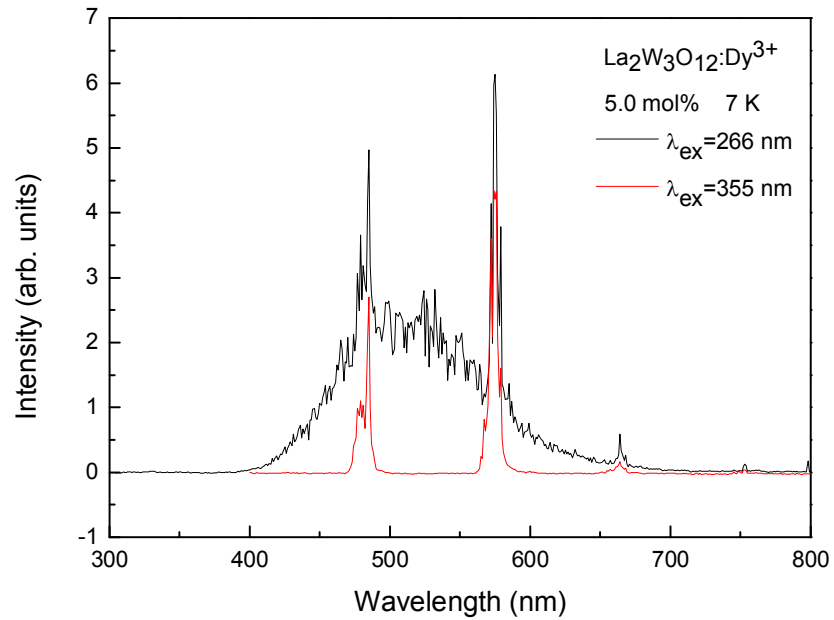


그림 5-23. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 266 nm와 355 nm로 여기한 방출 스펙트럼.

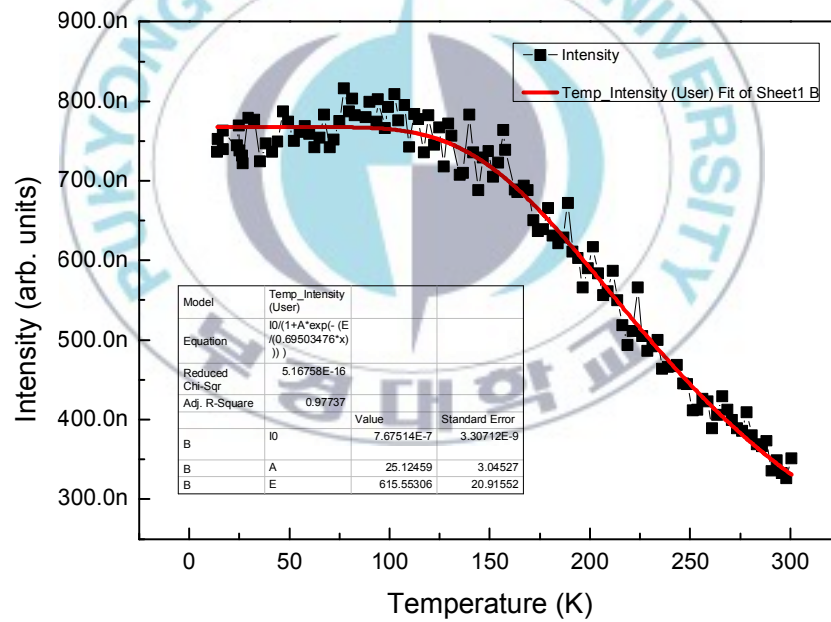


그림 5-24. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 13~300 K에서 266 nm로 여기한 485 nm의 방출 형광세기.

5-3-3. 시간 분해 스펙트럼의 온도 의존성

그림 5-25는 측정온도 7 K에서 266 nm로 여기하여 얻은 430, 450, 485, 525, 575, 610, 664 nm의 각 파장의 수명시간을 식 (13)으로 계산하였다. Dy^{3+} 피크와 WO_4 밴드가 중복된 485, 575 nm의 수명시간은 각각 150, 130 μs 로 나타났으며, WO_4 밴드의 수명시간은 약 91 μs 였다. 이 값은 Dy^{3+} 가 첨가되지 않은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 시료의 수명시간과 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 표 5-7은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 7 K에서 355nm로 여기한 각 파장의 형광 방출 수명시간을 측정한 것으로 18 μs 에서 143 μs 로 나타났다. 그림 5-26은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 300 K에서 355 nm로 여기한 485, 575, 664, 749 nm의 Dy^{3+} 형광 방출 파장의 수명시간은 116 μs 에서 153 μs 로 나타났다. 266 nm로 여기 하였을 때 보다 수명시간이 조금 길었다. 측정한 결과는 표 5-8에 나타내었다.



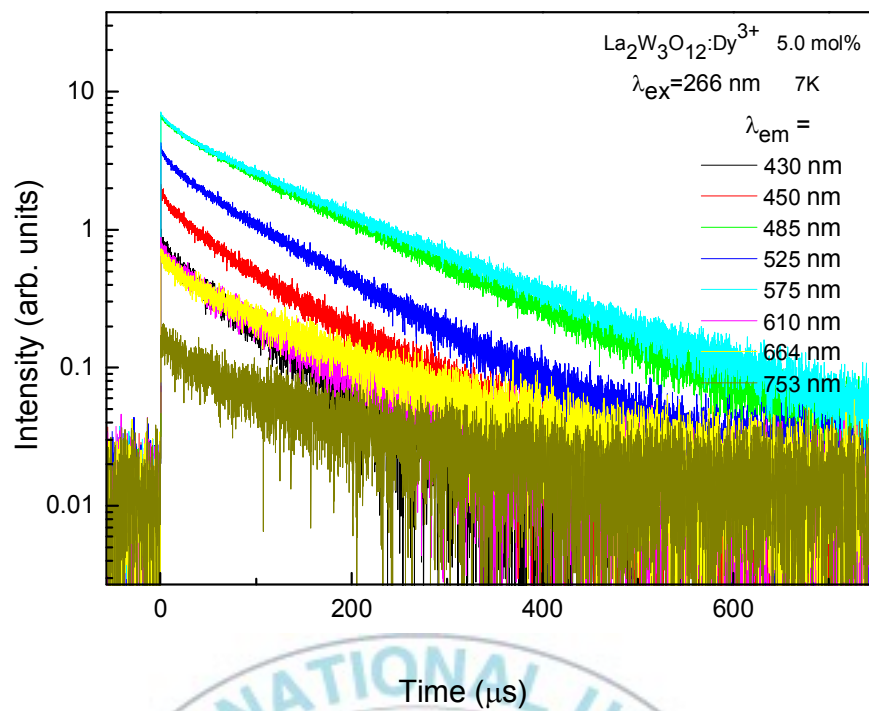


그림 5-25. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 7 K에서 266 nm로 여기한 각 파장의 형광 감쇠곡선.

표 5-7. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 7 K에서 WO_4 밴드 각 파장의 수명시간.

Wavelength(nm)	τ (μs)
430	91
450	101
525	130
610	126

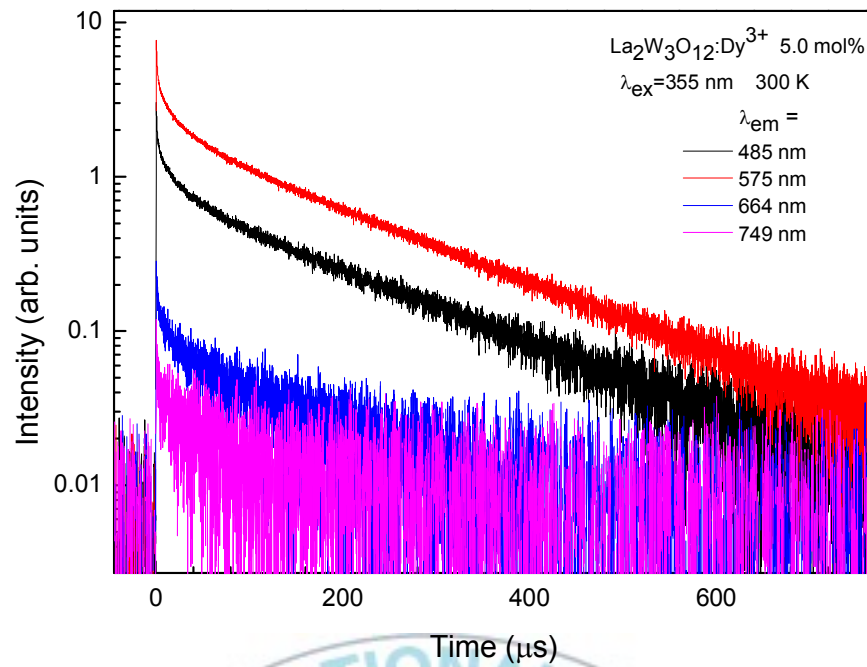


그림 5-26. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 300 K에서 355 nm로 여기한 각 파장의 형광 감쇄곡선.

표 5-8. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 300 K에서 355 nm로 여기한 각 파장의 수명시간.

Wavelength(nm)	τ (μs)
485 - Dy	156
575 - Dy	153
664 - Dy	122
753 - Dy	116

5-3-4. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 IR 영역의 스펙트럼 및

수명시간

그림 5-27은 적외선 영역의 스펙트럼을 분석한 것으로 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 266 nm로 여기하여 800~1500 nm의 방출 스펙트럼을 나타내었다. 측정된 방출 스펙트럼의 파장은 835 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$), 925 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$), 1002 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$), 1174 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$), (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$)이다.

그림 5-28은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 266 nm로 여기한 835, 925, 1002, 1174 nm의 방출형광에 대한 수명시간을 각각 측정하였다. 각 파장의 평균 수명시간을 식 (13)으로 계산하였다. 수명시간은 표 5-9에 나타내었다. 835 nm에서 434 μs , 925에서 477 μs , 1002에서 441 μs , 1174 nm에서 436 μs 로 나타났다. 측정 장비에 의한 지연시간을 측정하기 위하여 Nd-YAG 레이저 1064 nm의 지연된 수명시간은 70 μs 였다.

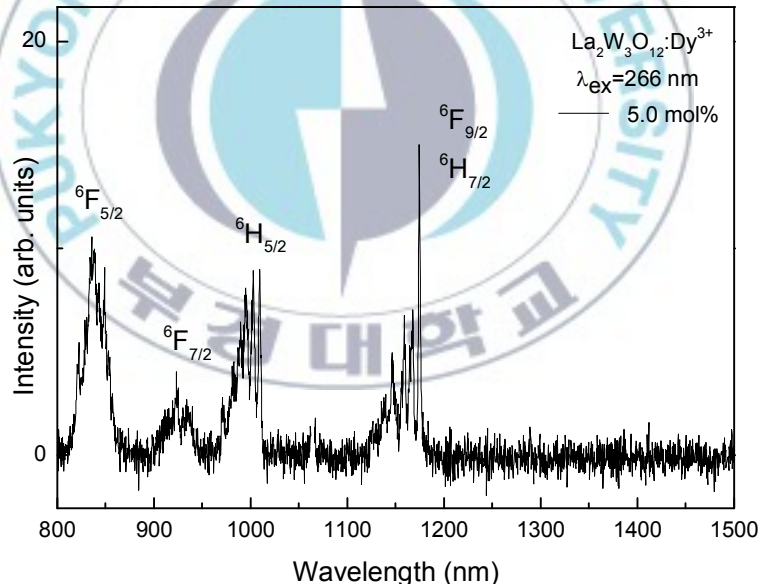


그림 5-27. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 266 nm로 여기한 각 파장의 방출 스펙트럼.

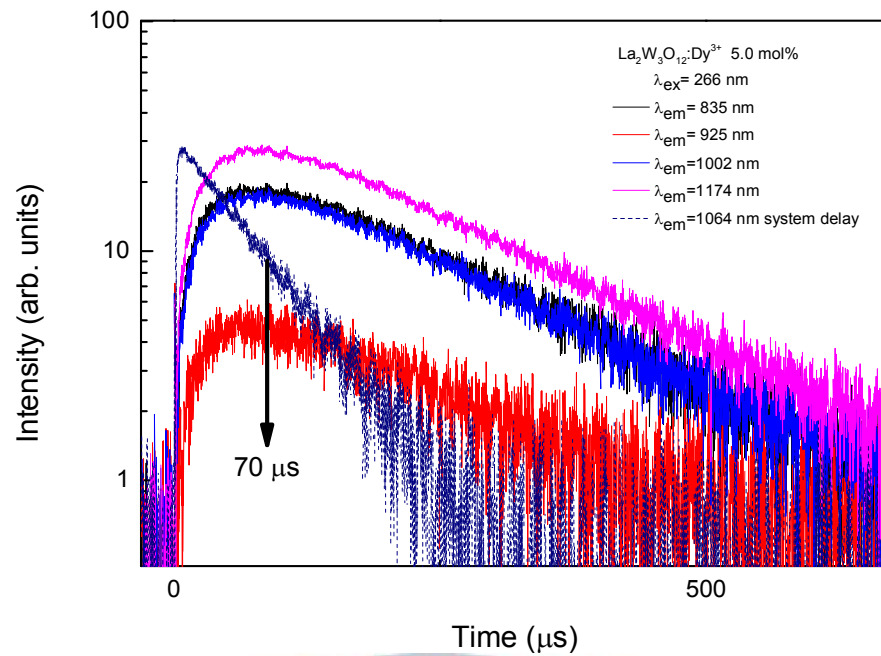


그림 5-28. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 266 nm로 여기한 각 파장의 형광 감쇄곡선.

표 5-9. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체 5.0 mol%를 266 nm로 여기한 각 파장의 형광 방출 수명시간.

Wavelength(nm)	τ (μs)
835	434
925	477
1002	441
1174	436

그림 5-29는 Dy^{3+} 의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도이다. 266 nm로 여기 하였을 때 흡수 및 방출 과정을 표시하였다. 266 nm는 WO_4 를 들뜨게 한 후 에너지를 Dy^{3+} 로 전달하여 형광을 방출하면서 ${}^6\text{H}_{15/2}$ 준위로 이완 되었다.

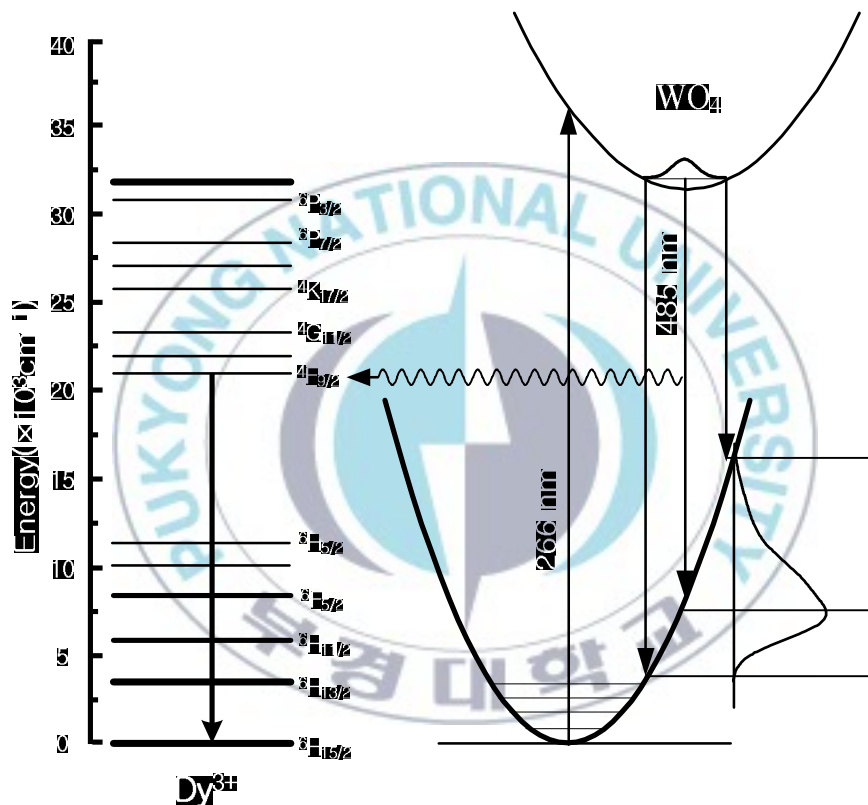


그림 5-29. Dy^{3+} 의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도.

5-4. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 분광 스펙트럼

5-4-1. 여기 및 방출 스펙트럼

그림 5-30 은 상온에서 측정된 시료 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 615 nm (Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)형광을 관찰하여 200~500 nm 까지 측정하였다. 여기 스펙트럼에서 250~350 nm 영역에서 최대값이 286 nm 근처에서 넓은 밴드가 관찰된다. 286 nm 근처의 넓은 밴드는 WO_4 그룹과 Eu^{3+} 이온의 전하 전달 밴드이며, $\text{O}^{2-} - \text{W}^{6+}$, $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ ligand-to-metal 전하 전달에 의해 흡수가 이루어진다 [57]. 350~500 nm 영역에서 Eu^{3+} 의 f - f 전이에 의한 피크가 나타났다. 각 피크의 위치는 363 nm($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$)전이, 368 nm($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$)전이, 378 nm($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_4$)전이, 418 nm($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$)전이, 467 nm($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$)전이에 의한 피크가 나타났으며, 선 폭이 좁은 피크들은 Eu^{3+} 의 흡수 준위에 의한 피크들이며, 396 nm 근처에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이에 해당하는 강한 피크가 나타났다. 전하전달밴드의 반치폭은 39 nm 이었다.

방출 스펙트럼은 320, 395 nm로 각각 여기하여 500~750 nm까지 측정하였다. 615 nm에서 강한 피크가 보인다. 이는 Eu^{3+} 이온의 유도 전기 쌍극자 전이인 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 형광이다. 590 nm 부근에 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이에 의한 형광이 관찰되며, 706 nm에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 전이에 의한 약한 형광이 나타났다. 그림 5-31은 그림 3-30에서 구한 각각의 여기 준위와 방출 준위와 주요 선들을 나타내었다 [58].

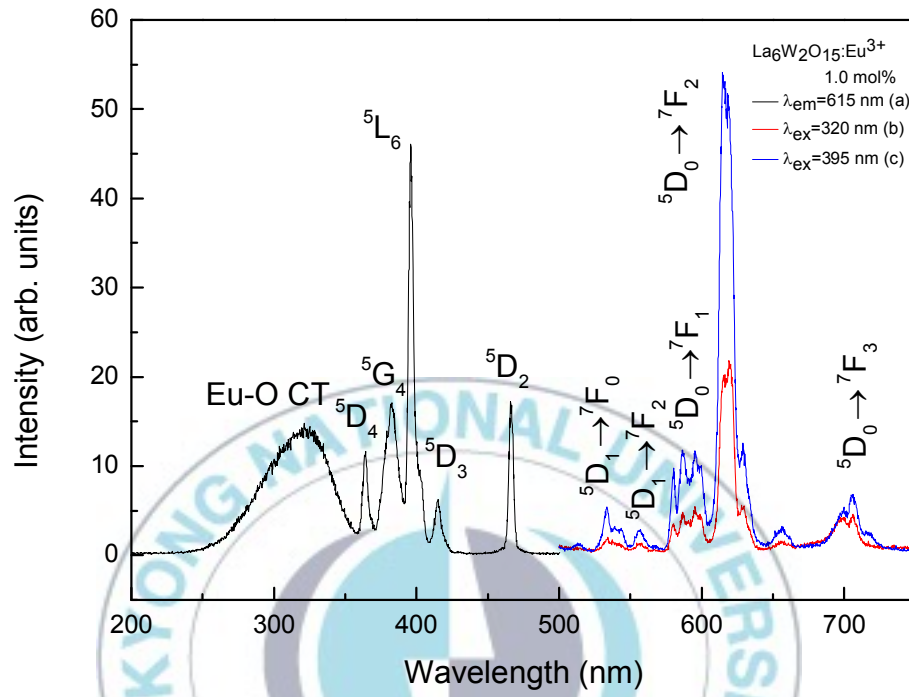


그림 5-30. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼.

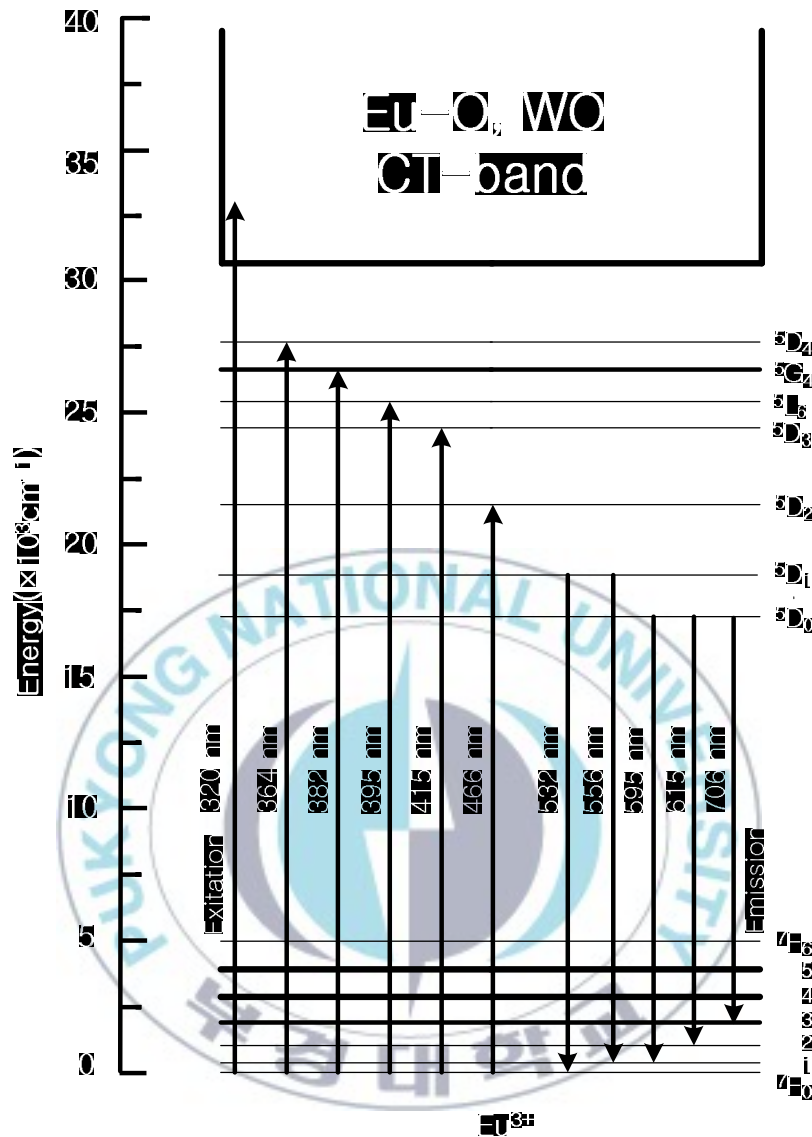


그림 5-31. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 의 여기 및 방출 전이의 에너지 준위도. 320 nm 근처의 넓은 밴드는 전하전달밴드고, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 는 여기 준위이며 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 는 방출준위이다.

그림 5-32는 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 농도에 따른 여기 스펙트럼으로 (a)와 (b)는 상온에서 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 형광체에 Eu^{3+} 이온을 0.001~30 mol%까지 첨가한 여기 스펙트럼이다. 전하전달밴드인 235~359 nm 영역에서는 WO_4 그룹과 Eu^{3+} 이온의 전하 전달 밴드이며, $\text{O}^{2-} - \text{W}^{6+}$, $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ ligand-to-metal 전하 전달 흡수가 이루어진다. Eu^{3+} 의 농도가 0.01, 0.1 mol%에서 스펙트럼의 증가는 작지만 Eu^{3+} 의 농도가 점차 증가하면 30 mol%에서 가장 강하게 나타났다. 이러한 이유는 Eu^{3+} 의 농도가 증가하면 WO_4 에 의한 에너지 전달 보다 Eu^{3+} 에 이온의 흡수에 의한 형광의 증가가 크게 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다.

그림 5-33 (a)와 (b)는 상온에서 측정된 Eu^{3+} 농도에 따른 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 형광체의 방출 스펙트럼으로 320 nm로 여기하여 측정하였다. 533 nm에서 Eu^{3+} 의 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 전이와 556 nm에서 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에 의한 형광이 방출함을 알 수 있다. 그리고 580 nm 에서 705 nm 영역에서는 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 의 방출형광이 나타났다. 그림 5-34는 표 5-14에서 구한 농도에 따른 여기 형광 강도의 농도 의존성을 나타낸 것이다. 전하전달밴드와 f - f 전이 형광강도를 전체 형광세기로 나누어 나타낸 것이다.

표 5-10은 상온에서 측정된 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체에 대한 여기 스펙트럼의 f - f 전이에 의한 피크를 나타내었다. 스펙트럼에서 364, 382, 396, 415, 466, 532 nm는 Eu^{3+} 의 $^7\text{F}_0$ 에서 $^5\text{D}_4$, $^5\text{G}_2$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$ 전이에 해당한다. 표 5-11은 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 방출 전이로 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 로 에너지가 전달 되는 것을 알 수 있었다.

표 5-12는 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 대한 여기 스펙트럼 세기를 적분하여 나타낸 것이며, 전하전달밴드 영역인 235~359 nm 세기와 395~409 nm 영역을 비교 하여 기록 하였다. Eu^{3+} 의 농도가 증가 할 수록 형광세기가 증가함을 알 수 있었다.

표 5-13은 그림 5-32에서 구한 각 여기 준위와 파장을 기록 하였다. 표 5-14는 상온에서 320 nm로 여기한 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 15, 30 mol%의 방출형광 스펙트럼을 나타내었다. Eu^{3+} 의 농도가 0.01~30 mol%까지 농도가 증가함에 따라 형광 방출량이 증가하는 것으로 나타났다. 농도가 증가하게 되면 에너지 확산이 쉽게 일어나 에너지가 형광소멸 중심으로 에너지가 줄어 들기 때문이다. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 의 형광 방출 세기의 비를 계산하면 농도 0.01~30 mol%까지의 측정값을 각각 2.90, 2.85, 3.52, 3.71, 3.83, 4.06, 4.34, 4.47, 4.89로 나타났다. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 유도 전기 쌍극자 전이의 강도는 Eu^{3+} 이온의 사이트 대칭에 매우 민감하다. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 비율이 큰 것은 Eu^{3+} 이온 주변 환경의 대칭성이 낮다는 것을 알 수 있다. 따라서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이의 Eu^{3+} 이온은 일그러진 비대칭 양이온 환경에 위치하고 있어 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이의 형광 방출 세기보다 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이의 형광 방출 세기가 강하게 나타나고 있는 것이다.

그림 5-34는 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 농도에 따른 형광강도를 나타낸 것이다. 그림 (a)는 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 를 320 nm로 여기한 농도에 따른 각 밴드의 형광 강도이다. (b)는 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 를 320, 395nm로 여기한 각 농도에 따른 방출 형광강도의 비를 나타낸 것이다. 320 nm로 여기한 것과 비교 했을 때 형광강도는 비슷한 패턴을 보이고 있었다.

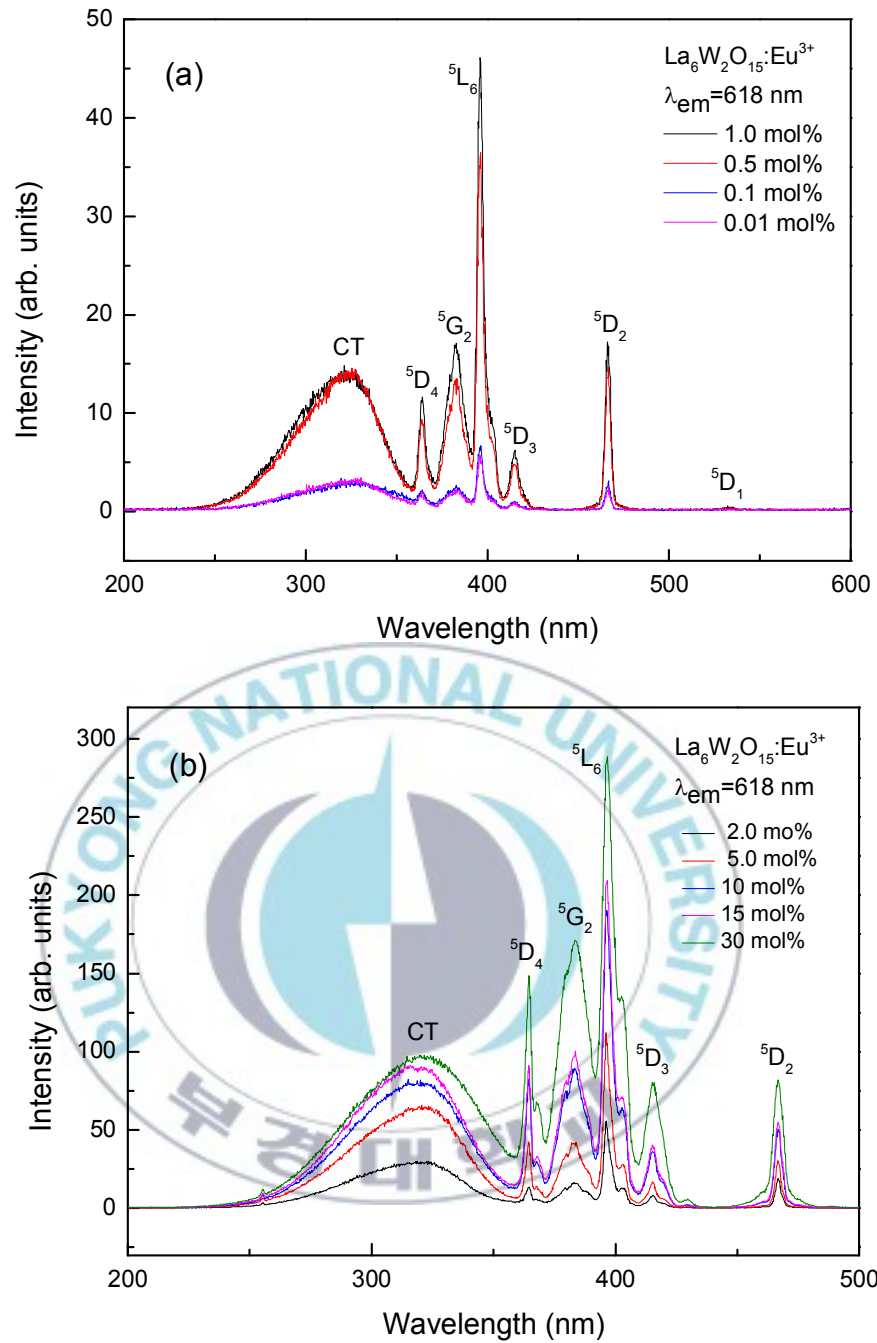


그림 5-32. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 농도에 따른 여기 스펙트럼. (a) 618 nm 를 관찰 하면서 Eu^{3+} 이온을 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 mol%의 여기 스펙트럼. (b) Eu^{3+} 이온 2.0, 5.0, 10, 15, 30 mol%의 여기 스펙트럼.

표 5-10. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 여기 전이.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$	364	27473
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$	382	26178
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$	395	25252
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$	415	24079
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$	466	21459

표 5-11. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 방출 전이.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$	532	18794
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	556	17985
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	595	16806
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	615	16260
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	706	14164

표 5-12. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 여기 스펙트럼 형광 세기.

Eu^{3+} mol%	CTB	f - f	CTB + f - f
0.01	1.90	3.31	5.21
0.1	1.86	3.93	5.79
0.5	7.78	2.08	9.86
1.0	8.19	2.64	10.8
2.0	16.5	2.86	19.4
5.0	36.1	6.09	42.2
10	46.9	12.2	59.1
15	52.5	14.1	66.6
30	62.4	24.6	87.0

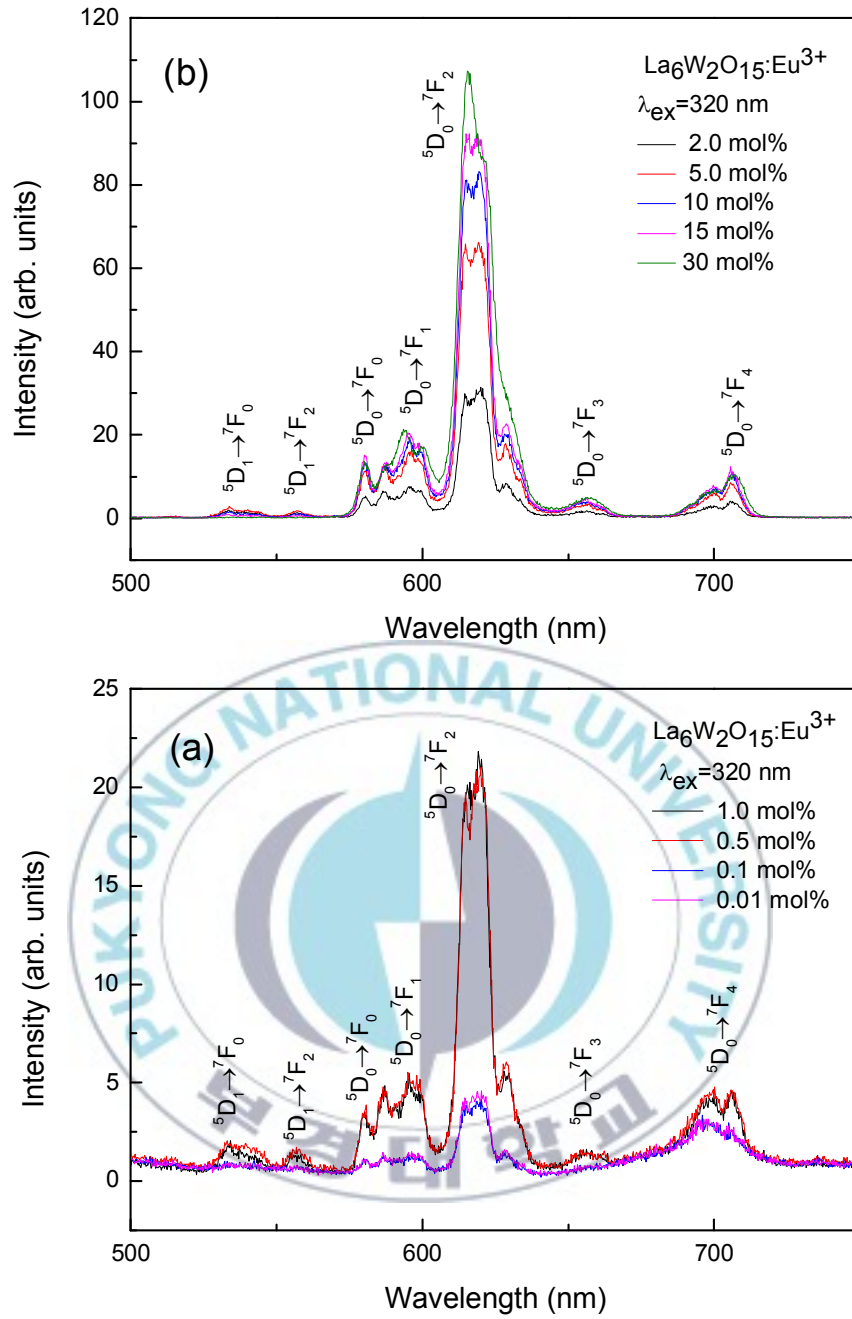


그림 5-33. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 0.01~30 mol% 형광체의 320 nm로 여기한 방출 스펙트럼. (a) $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 mol%, (b) $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 2.0, 5.0, 10, 15, 30 mol% 형광체의 방출 스펙트럼.

표 5-13. 320 nm로 여기한 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 0.01~1.0 mol% 형광체의 에너지 전이.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$	533	18761
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	556	17962
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	580	17220
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	587	17035
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	595	16792
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	619	16149
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	655	15262
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	705	14170

표 5-14. 320 nm로 여기한 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 0.01~30 mol% 형광체의 스펙트럼 적분 세기.

Eu^{3+} mol%	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^7\text{F}_2 / ^7\text{F}_1$
0.01	2.30	6.66	2.90
0.1	2.12	6.04	2.85
0.5	8.27	29.1	3.52
1.0	7.85	29.1	3.71
2.0	11.1	42.5	3.83
5.0	22.8	92.5	4.06
10	26.4	114.6	4.34
15	28.9	129.2	4.47
30	31.9	155.9	4.89

표 5-15. 395 nm로 여기한 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 0.01~30 mol% 형광체의 스펙트럼 적분 세기.

Eu^{3+} mol%	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^7\text{F}_2 / ^7\text{F}_1$
0.01	0.331	0.848	2.56
0.1	0.392	0.997	2.54
0.5	1.83	5.32	2.91
1.0	2.35	7.02	2.98
2.0	1.55	4.82	3.11
5.0	3.21	10.6	3.31
10	5.71	20.3	3.55
15	6.22	22.6	3.62
30	9.99	38.8	3.91



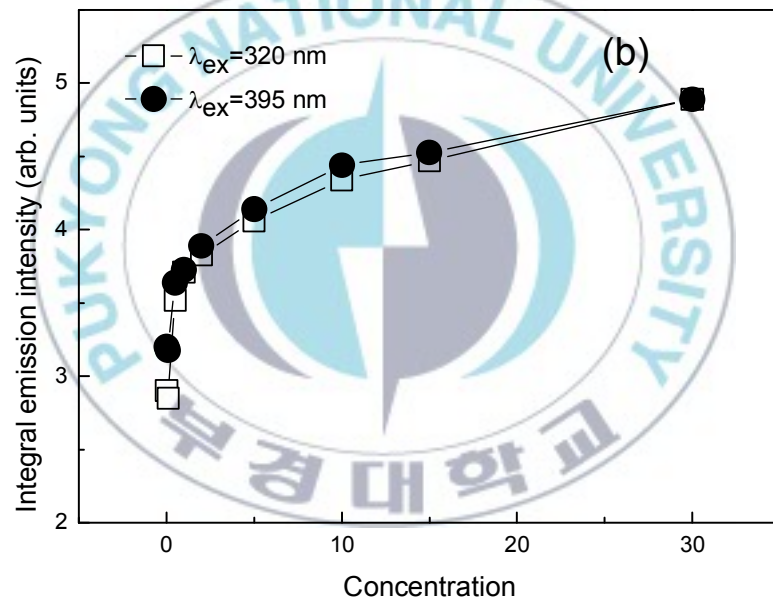
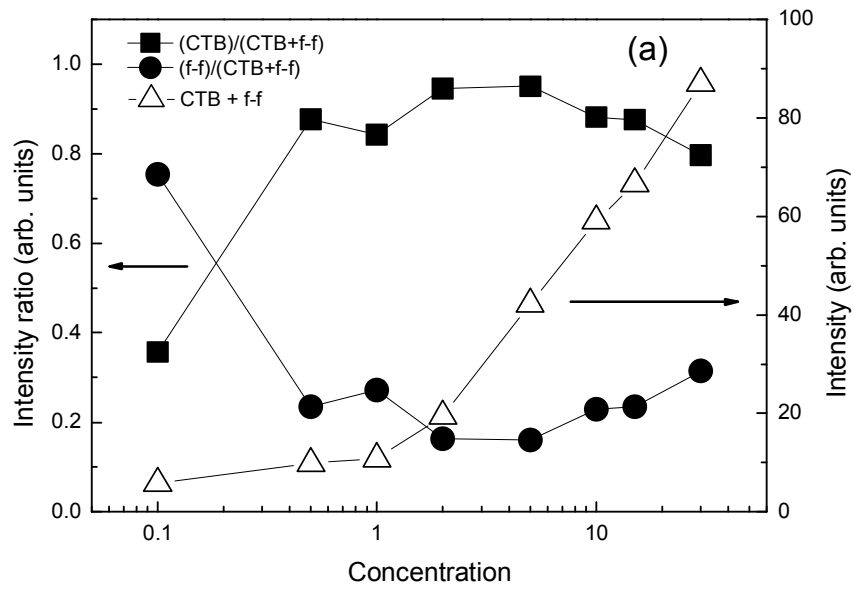


그림 5-34. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 농도에 따른 형광강도. (a) $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 를 320 nm로 여기한 농도에 따른 각 밴드의 형광 강도. (b) $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 를 320, 395nm로 여기한 Eu^{3+} 농도에 따른 형광 강도.

5-4-2. 온도에 따른 형광 동역학 분석

그림 5-35는 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체를 상온에서 레이저 266 nm로 여기한 스펙트럼은 325, 358, 412, 472, 531, 593, 615, 651, 678, 704, 738 nm의 피크가 나타났다. 선 폭이 좁은 여기 스펙트럼의 선들은 Eu^{3+} 이온의 흡수 준위들이며, 531 nm 부근에서 강한 피크가 나타났다. 이것은 상온에서 Eu^{3+} 이온의 흡수가 많이 일어난 것으로 여겨진다.

그림 5-36은 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체를 저온 7 K에서 266 nm로 여기한 스펙트럼으로 300 K에서 측정한 여기 스펙트럼보다 384~645 nm 영역의 넓은 여기 밴드가 강하게 나타나며, Eu^{3+} 에 의한 피크는 상대적으로 약하게 나타났다. 넓은 여기 밴드는 WO_4 에 의한 것이다. 이러한 결과는 WO_4 에서 Eu^{3+} 로 에너지 전달에 의해 상온의 피크들에서 Eu^{3+} 에 의한 방출이 잘 일어난 것이다.



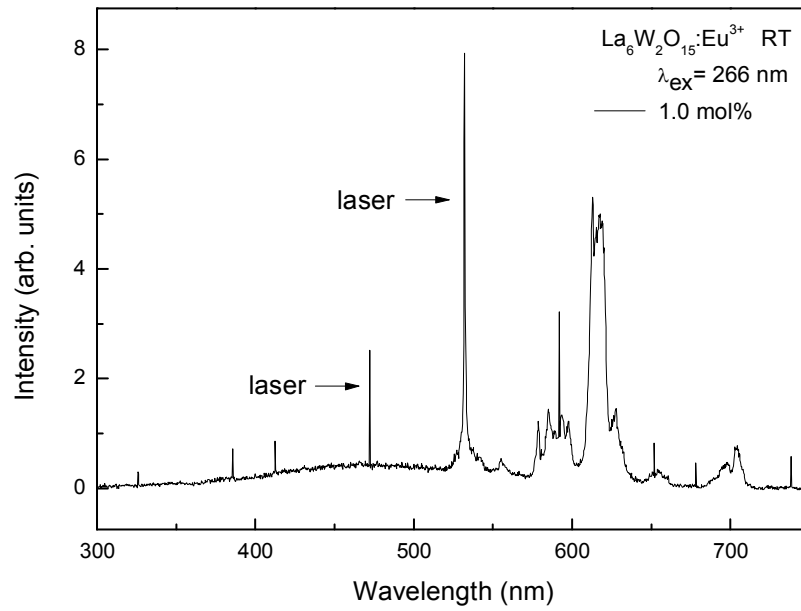


그림 5-35. La₆W₂O₁₅:Eu³⁺ 1.0 mol% 형광체를 상온에서 266 nm로 여기한 스펙트럼.

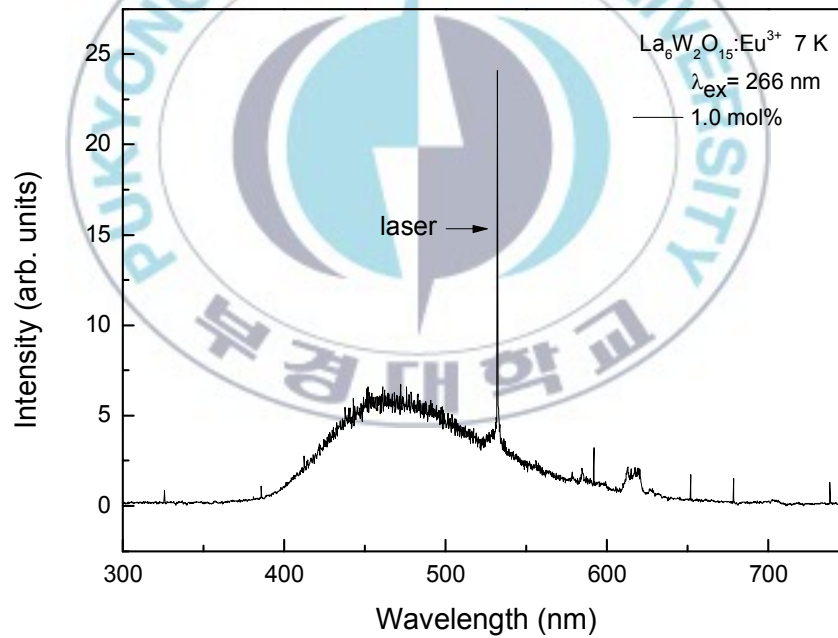


그림 5-36. La₆W₂O₁₅:Eu³⁺ 1.0 mol% 형광체를 7 K에서 266 nm로 여기한 스펙트럼.

5-4-3. 형광 강도 및 시간 분해 스펙트럼의 온도 의존성

그림 5-37은 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체가 첨가된 시료를 266 nm로 여기하여 460 nm의 방출 스펙트럼의 수명시간을 측정 하였고, 7 K에서 300 K까지 온도변화를 30 K씩 증가 하면서 방출 스펙트럼의 수명시간을 측정하였다. 방출 스펙트럼의 수명시간은 온도가 올라 갈 수록 감소하였다. 이것은 온도가 증가 할 수록 모체 격자내의 열소광에 의해 수명시간이 짧아진 것이다. 이러한 이유는 포논의 도움을 받아 에너지 전달이 잘 이루어지기 때문이다 [59-60]. 측정한 각 파장의 평균 수명을 식 (13)으로 계산하였으며, 결과는 그림 5-38과 표 5-16에 나타났다.

그림 5-38은 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체를 266 nm로 여기한 460 nm의 방출형광은 7 K에서 300 K까지 증가하면서 측정하였고, 평균 수명시간을 함께 나타내었다. 방출 스펙트럼의 형광세기는 온도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났고, 평균 수명시간도 감소하였다. 이러한 결과는 측정 온도가 증가하면 열 효과로 인하여 WO_4 에서 Eu^{3+} 로의 에너지 전달이 일어나 형광강도가 감소하기 때문이다.

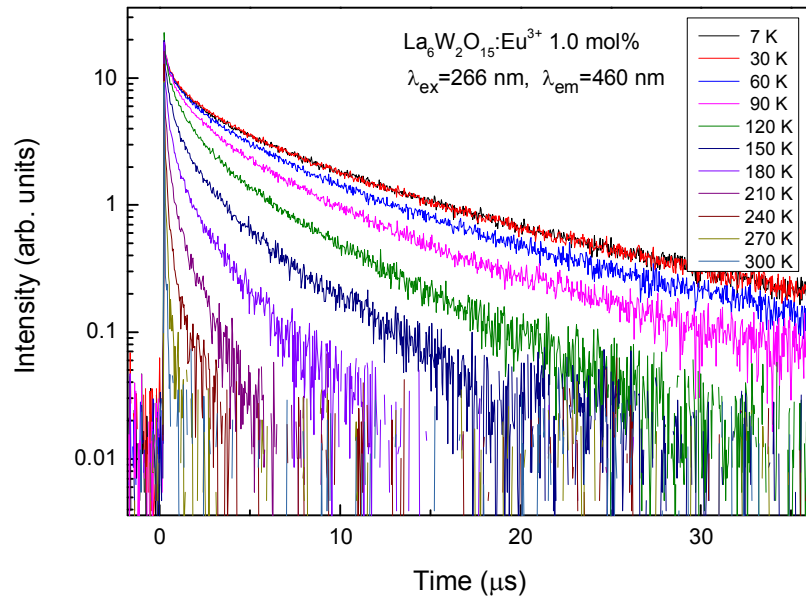


그림 5-37. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체를 266 nm로 여기한 온도에 따른 형광 감쇄곡선.

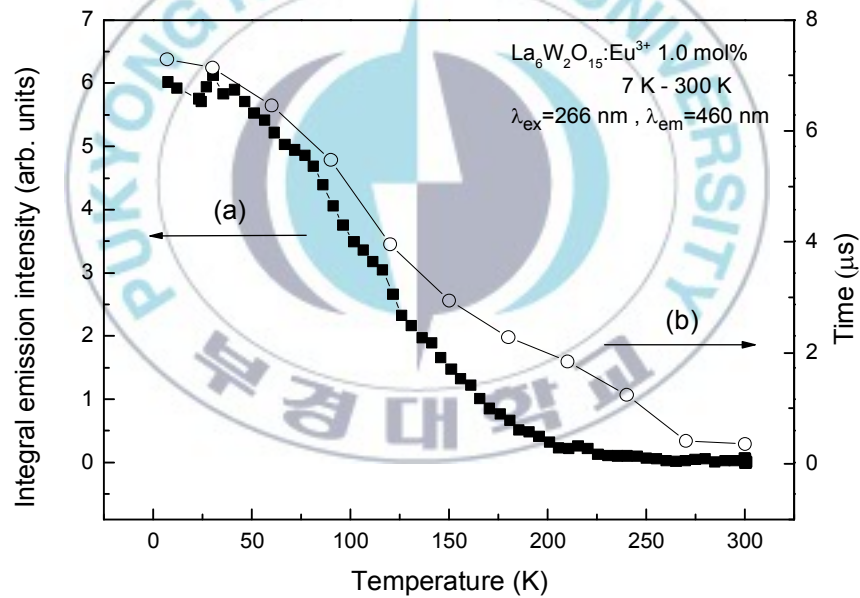


그림 5-38. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체를 266 nm로 여기한 온도 변화에 따른 방출형광세기 및 수명시간. (a) 온도 변화에 따른 방출형광세기 (b) 온도에 따른 수명시간.

표 5-16. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체를 266 nm로 여기한 7~300K까지 460 nm의 수명시간.

Temperature (K)	τ (μs)
7	7.29
30	7.14
60	6.45
90	5.47
120	3.95
150	2.94
180	2.28
210	1.84
240	1.23
270	0.41
300	0.35



6. 결 론

희토류 이온을 첨가한 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 및 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 형광체를 고상법으로 합성하였다. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체의 소결 온도는 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 였고 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 형광체의 소결 온도는 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 였다. XRD 스펙트럼 분석으로 합성된 형광체의 결정상을 확인하였다. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 소결 후 상온까지 자연 냉각과정을 거쳐 베타상의 결정을 얻었다. Eu^{3+} 이온을 첨가한 경우 농도가 15 mol% 까지 단일상을 유지하였다. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체는 Dy^{3+} 농도를 1 mol%에서 100 % ($\text{Dy}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$)까지 다양하게 첨가된 시료를 합성하였다. 이온의 농도가 15 mol%까지 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 상을 형성하였고 30 및 50 mol%는 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 와 $\text{Dy}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 의 이중상을 보였다. Dy^{3+} 농도가 80 mol% 이상일 때는 $\text{Dy}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 상을 이루었다.

합성된 시료의 여기 및 방출 스펙트럼을 측정하였다. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 와 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 모두 여기 스펙트럼에서 250~350 nm 영역에서 WO_4 그룹과 $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 전하전달밴드를 확인 하였다. 전하전달밴드의 반치폭은 39 nm였으며, 396 nm 부근에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이에 의한 강한 흡수피크가 나타났다. 활성제 Eu^{3+} 의 첨가량에 따라 0.01, 0.1 mol%에서는 변화가 적지만 농도를 30 mol%까지 증가 할 수록 여기 스펙트럼에서 형광의 세기가 증가하였다. WO_4 그룹의 방출 형광의 세기는 온도가 15 K에서 상온으로 증가할 때 비방사전이에 의해 150 K 부터 형광강도가 급격히 감소하였으며, 수명시간도 짧아지는 것을 확인하였다. 수명시간은 7 K에서 92~143 μs 였으며 300 K에서는 0.45~0.54 μs 였다.

$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼은 230~310 nm 영역의 넓은 전하전달밴드를 보였다. Eu^{3+} 이온이 첨가된 시료의 전하전달밴드와 비교하여 Dy^{3+} 이온이 첨가된 것이 밴드의 폭이 좁고 강하게 나타남을 확인하였다. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 의 전하전달밴드는 Dy^{3+} 이온의 첨가량이 5.0 mol%에서 가장 강한 형광 세기를 보였고, 밴드 중심이 장파장 쪽으로 이동하였다. 그러나 10 mol% 이상에서는 농도 소광 현상에 의해 형광

의 세기가 감소하였다. Eu^{3+} 이온의 방출 스펙트럼에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에 의한 618 nm 형광이 가장 강하게 나타났다. Dy^{3+} 를 첨가한 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체는 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 전이에 의한 576 nm 형광세기가 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 전이에 의한 482 nm 형광 보다 더 강하게 나타났다. Dy^{3+} 의 첨가량에 따른 방출 형광 강도는 5.0 mol% 에서 최대값을 갖고 10 mol% 이상에서는 농도 소광으로 감소하였다. Dy^{3+} 피크와 WO_4 밴드가 중첩된 485, 575 nm의 수명시간은 각각 150, 130 μs 였다. 적외선 영역의 수명시간은 835 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{F}_{5/2}$), 925 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{F}_{7/2}$), 1002 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$), 1174 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{F}_{9/2}$), ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$)전이 형광에서 각각 434, 477, 441, 436 μs 이었다.



참고문헌

- [1] G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. (1994).
- [2] R. C. Ropp Elsevier, Luminescence and the Solid State, Studies in Inorganic Chemistry 12, Elsevier Science Publishing Company Inc. (1991).
- [3] C. R. Ronda, T. Justel, and H. Nikol, J. Allols. Compd. **275**, 669 (1998).
- [4] Y. Huang, K. H. Jang, K. Jang, H. J. Seo, Scien. Direc. Phys. **403**, 75 (2008).
- [5] K. Nassau, H. Levinstein, G.M. Loiacono, J. Phys. Chem. Solids. **26**, 1805 (1965).
- [6] L. H. Brixner, A. W. Sleight, Mater. Res. Bull. **8**, 1269. (1973).
- [7] M. Yoshimura and A. Rouanet, Mater. Res. Bull. **11**, 2151 (1976).
- [8] V. K. Yanoskii, V.I. Voronkova, Sov. Phys. Crys. **20 (3)**, 354 (1975).
- [9] M. M. Ivanova, G. M. Balagina and E. Ya. Rode, Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. **6**, 914 (1970).
- [10] C. A. Kodaira, F. H. Brito, and M. C. F. C. Felinto, J. Solid State Chem. **171**, 401 (2003).
- [11] P. Babu, K. H. Jang, E. S. Kim, L. Shi, H. J. Seo, F. E. Lopez, U. R. Rodriguez-Mendoza, V. Lavin, R. Vijaya, C. K. Jayasankar, and L. Ramamoorthy, J. Appl. Phys. **105**. 013516 (2009).
- [12] Q. Luo, X. Li, X. Fan, H. Wang, X. Zhang, S. Cui, L. Wang, and G. Wang, J. Appl. Phys. **105**. 043506 (2009).
- [13] L. A. Diaz-Torres, E. De La Rosa, P. Salas, V. H. Romero, and C. Angeles-Chavez, J. Solid State Chem. **181**, 75 (2008).
- [14] S. Liu, G. Zhou, H. Ying, J. Wang, and G. Han, Opt. Mater. **31**, 47 (2008).
- [15] J. Huang, Y. Liu, and J. Zhang, J. Solid State Chem. **179**, 266 (2006).
- [16] B. Liu, C. Shi, and Z. Qi, Appl. Phys. Lett. **86**, 191111 (2005).
- [17] Q. Xu, H. Liang, C. Li, H. He, Y. Liu, J. Li, and T. Tao, J. Lumin. **927**, 122 (2007).
- [18] W. Lv, H. Zhou, G. Chen, J. Li, Z. Zhu, Z. You, and C. Tu, J. Phys. Chem.

- 113**, 3844 (2009).
- [19] M. Jayasimhadri, B.V. Ratnam, K. Jang, H. S. Lee, B. Chen, S-S. Yi, J. H. Jeong, and L. R. Moorthy, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 494 (2010).
- [20] H. Jinping, L. Hongshan, Z. Pingle, Y. Xibin and L. Yikang, *J. lumin.* **126**, 881 (2007).
- [21] H. Naruke, T. J. Yamase, *J. Solid State Chem.* **161**, 85 (2001).
- [22] B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of In Organic Solids*, Clarendon, Oxford. (1989).
- [23] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 4th Edition, Oxford University Press, Oxford. (1990).
- [24] 김은식, $K_2LnZr(PO_4)_3$ (Ln=Y, Gd and Eu)형광체의 분광학 특성, 부경대학교. 17 (2012).
- [25] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
- [26] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [27] C. K. Jorgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland, Amsterdam. (1971).
- [28] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry* 7th edition, Freeman, New York. 403 (2002).
- [29] S. I. Mho, J. C. Wright, *J. Chem. Phys.* **77**, 1183 (1982).
- [30] S. Shionoya, W. M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press. (1998).
- [31] R. Shukla, R. S. Ningthoujam, A. K. Tyagi, and R. K. Vatsa, *Int. J. Nanotech.* **7**, 843 (2010).
- [32] R. Zhang, X. Wang, *J. Alloys. Compd.* **509**, 1193 (2011).
- [33] S. Wang, X. Wang, H. Rhee, S. Meister, H. J. Eichler, and J. Chen, *Opt. Commun.* **283**, 2881 (2010).
- [34] B. V. Ratnam, M. Jayasimhadri, K. Jang, H. S. Lee, S. S. Yi, and J. H. Jeong, *J. Amer. Cera. Soci.* **93**, 3857 (2010).
- [35] J. H. Barkyoub, V. K. Mathur, A. C. Lewandowski, A. Tookey, P. D. Townsend, and I. Giblin, *J. Lumin.* **629**, 72 (1997).
- [36] S. Tanabe, J. Kang, T. Hanada, and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids.* **239**, 170

- (1998).
- [37] M. Yu, J. Lin, J. Wang, J. Hu, S. Wang, H. J. Zhang, and Y. C. Han, *Chem. Mater.* **14**, 2224 (2002).
- [38] P. Babu, K. H. Jang, E. S. Kim, L. Shi, and H. J. Seo, F. R. López, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, R. Vijaya, C. K. Jayasankar, and L. R. Moorthy, *J. Appl. Phys.* **105**, 013516 (2009).
- [39] P. Babu, K. H. Jang, E. S. Kim, L. Shi and H. J. Seo, *J. Kor. Phys. Soci.* **54**, 1488 (2009).
- [40] P. Babu, K. H. Jang, E. S. Kim, L. Shi, R. Vijaya, V. Lavin, C. K. Jayasankar, and H. J. Seo, *J. Non-Cryst. Solids.* **356**, 236 (2000).
- [41] R. Martinez-Martinez, A. C. Lira, A. Speghini, C. Falcony, and U. Caldino, *J. Alloys. Compd.* **509**, 3160 (2011).
- [42] L. H. Cheng, X. P. Li, J. S. Sun, H. Y. Zhong, Y. Tian, J. Wan, W. L. Lu, Y. F. Zheng, T. T. Yu, L. B. Huang, H. Q. Yu, and B. J. Chem. Phys. **405**, 4457 (2010).
- [43] Y. N. Xu, F. Xiao, Q. Y. Zhang, and Z. H. Jiang, *J. Rare Earth.* **27**, 753 (2009).
- [44] Y. Wang, W. D. Zhuang, Y. S. Xu, Hy Ye, and X. Y. Zhang, *J. Alloys Compd.* **455**, 420 (2008).
- [45] K. N. Shinde, S. J. Dhoble, and A. Kumar, *J. Lumin.* **131**, 931 (2011).
- [46] R. Zhang, X. Wang, and J. Alloys Compd. **509**, 1197 (2011).
- [47] V. B. Rao, K. W. Jang, H. S. Lee, S. S. Yi, and J. H. Jeong, *J. Alloys Compd.* **496**, 251 (2010).
- [48] J. Grins, S. Esmailzadeh, and S. Hull, *J. Solid State Chem.* **163**, 144 (2002).
- [49] J. O. Bovine, *Acta Crystallogr. B.* **32**, 1771 (1976).
- [50] G. Ming-bo1, W. Kai-ao1, Q. Chuan-xiang, H. Yan-lin, and D. Li-xing, *J. lumin.* **32**, 558 (2011).
- [51] M-H. chambrier, R. M. Ibberson, and F. Goutenoire, *J. Solid State chem.* **183**, 1297 (2010).
- [52] M. H. Chambrier, F. Goutenoire, Published by EDP Sciences (2009).
- [53] M-H. chambrier, S. Kojikian, R. M. Ibberson, and F. Gouttenoire, *J. Solid*

- State chem. **182**, 209 (2009).
- [54] M. Yoshimura , Rouanet A, Meter. Res. Bull. **11**, 151 (1976).
- [55] Y. H. Tseng, B. S. Chiou, C. C. Peng, and L. Ozawa, Thin Solid Film. **330**, 173 (1998).
- [56] R. Haugerud, C. Kjolseth , J. Phys. Chem. Solids. **69**, 2433 (2008).
- [57] F. Shi, J. Meng, Y. Ren, and Q. Su, J. Phys. Chem. Solids. **59**, 105 (1998).
- [58] E. S. Kim, K. H. Jang, L. Shi and H. J. Seo, J. Kor. Phys. Soci, **52**, 455 (2008).
- [59] E. S. Kim, K. H. Jang, L. Shi and H. J. Seo, J. Kor. Phys. Soci, **53**, 782 (2008).
- [60] C. Xu, Y. Li, Y. Huang, Y. M. Yu, and H. J. Seo, J. Mater. Chem. **22**, 5419 (2012).



감사의 글

지천명을 앞두고 지난 시간을 되돌아보면 나도 참 바쁘게 열심히 살았구나 하는 생각이 많이 납니다. 지금까지 살면서 저에게 도움을 주신 많은 분들께 감사의 마음을 글로서 전하고자 합니다. 먼저 논문이 완성되기까지 부족한 저에게 아낌없는 지도와 학문적 가르침을 베풀어주신 서효진 지도교수님께 고개숙여 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 바쁘신 중에도 부족한 논문을 심사하면서 미비점을 보완하여 주신 도시홍 학장님, 노경석 교수님, 옥치일 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 논문이 완성될 수 있도록 실험에 많은 도움을 주신 장경혁 박사님과 제재용 교수님께도 감사의 마음을 전합니다. 실험실에 가면 항상 따뜻하게 대해준 김은식 박사님, 전병천, 김미주, 이예나, 시량, 쉐빈, 유유에게도 감사한 마음을 전합니다. 대학원생활 4 년동안 어려움도 많았지만 서로위로하면서 무사히 함께한 구재홍, 진성진선생님께도 감사하다는 말과 기쁨을 같이 나누고자 합니다. 박사과정의 실험실 후배 조지환, 강효석, 박경식, 김인수, 최준혁 선생님과 석사과정에 있는 후배들에게도 격려와 함께 감사의 마음을 전합니다. 힘들 때마다 든든한 힘이 되어준 고향 친구들과 강수만, 이상호형님께도 감사 드립니다. 부산백병원 백기명 사무국장님, 이광식 팀장님, 김연곤, 박세현, 손두범 계장님께도 감사 드립니다. 대학원생활을 무사히 마칠 수 있도록 옆에서 격려를 많이 해준 신운재 교수님, 허성호 교수님, 이태식 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 끝으로 오늘이 있기까지 자식 잘되길 항상 노심초사하시는 아버님, 어머님, 장모님과 살아 계셨으면 제일 기뻐하셨을 장인 어른께 이 논문으로 대신 은혜에 보답하고 싶습니다. 또한 집안 어른들과 형제들께도 감사 드립니다. 그 동안 살아오면서 남편으로서 역할이 부족하였음에도 불구하고 힘들고 지칠 때마다 위로와 사랑으로 감싸준 사랑하는 아내 이양숙과 나의 소중한 두 아들 기영, 재현이와 결실의 기쁨을 함께 하고 싶습니다.

2012 년 6 월

황령산자락 연구실에서

박 철우 올림