

이 학 박 사 학 위 논 문

희토류 이온이 첨가된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
형광체의 형광특성 및 에너지 전달



부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

진 성 진

이 학 박 사 학 위 논 문

희토류 이온이 첨가된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
형광체의 형광특성 및 에너지 전달

지도교수 서 효 진

이 논문을 이학박사 학위논문으로 제출함.



2012 년 8 월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

진 성 진

진성진의 이학박사 논문을 인준함

2012 년 8 월 24 일



목 차

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	5
2.1. 형광체의 흡수 및 방출.....	5
2.1.1. 희토류 이온의 4f-4f 전이.....	9
2.1.2. 희토류 이온의 4f-5d 전이.....	10
2.2. 형광체의 에너지 전달.....	12
2.3. 교차이완과 농도소광.....	18
2.4. 희토류 이온의 분광 특성.....	23
2.4.1. Gd^{3+} 이온의 특성.....	23
2.4.2. Eu^{3+} 이온의 특성.....	26
2.4.3. Tb^{3+} 이온의 특성.....	27
2.4.4. Ce^{3+} 이온의 특성.....	28
2.5. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$ 형광체의 구조.....	30
3. 형광체 합성.....	33
4. 분광학 실험.....	36
4.1. 여기 및 방출 스펙트럼 측정.....	36

4.2. 레이저 분광 측정.....	38
4.3. 수명시간 측정.....	38
5. 결과 및 논의.....	40
5.1. 희토류가 첨가된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체의 XRD 분석.....	40
5.2. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 형광특성과 에너지 전달.....	46
5.3. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 형광특성과 에너지 전달.....	57
5.4. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 형광특성과 에너지 전달.....	77
5.5. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 형광특성과 에너지 전달	89
6. 결 론.....	104
참고문헌	106



그림 목 차

그림 2-1. 전자배치 좌표도	6
그림 2-2. 희토류 이온의 4f-5d 전이와 전하전달전이 에너지 레벨..	11
그림 2-3. 거리에 따른 증감제와 활성제의 에너지 전달.....	14
그림 2-4. 증감제의 방출 때 em_s 와 활성제의 흡수 때 abs_A 의 중첩에 의한 에너지 전달 확률.....	17
그림 2-5. 두 이온 사이에 교차이완 과정과 교차이완 확률.....	20
그림 2-6. 형광 농도소광 메커니즘.....	22
그림 2-7. 주요 희토류 이온의 방출 에너지 준위	25
그림 2-8. Ce^{3+} 이온의 에너지 준위도.....	29
그림 2-9. c 축 방향에서 본 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$ 형광체의 구조.....	32
그림 3-1. 고상법에 의한 형광체 합성 과정.....	35
그림 4-1. 여기 및 방출 스펙트럼 측정 시스템.....	37
그림 4-2. 사이트 선택 레이저 분광 실험장치 구성도.....	39
그림 5-1. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Eu^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 XRD 스펙트럼.....	41
그림 5-2. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 XRD 스펙트럼.....	43
그림 5-3. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Ce^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도에 따른 XRD 스펙트럼.....	44
그림 5-4. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Eu^{3+}$ 1mol % 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼	47

그림 5-5. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 에너지 준위 및 여기선	49
그림 5-6. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 여기 스펙트럼.....	51
그림 5-7. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 여기 스펙트럼의 적분 세기.....	52
그림 5-8. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 방출 스펙트럼	53
그림 5-9. Eu^{3+} 농도증가에 따른 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 전이 방출 형광 세기	54
그림 5-10. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 방출 스펙트럼 ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$).....	55
그림 5-11. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 형광 감쇄곡선 ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$).....	56
그림 5-12. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 여기 및 방출스펙트럼	58
그림 5-13. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 여기 에너지 준위.....	59
그림 5-14. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 방출 에너지 준위.....	60
그림 5-15. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도변화에 따른 여기 스펙트럼.....	62
그림 5-16. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광세기.....	63
그림 5-17. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 방출 스펙트럼.....	65

그림 5-18. Tb^{3+} 이온의 농도 증가에 따른 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 전이와 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ 전이의 방출 형광강도의 세기.....	66
그림 5-19. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 형광체의 에너지 준위와 교차이완 과정.....	68
그림 5-20. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도 변화에 따른 355 nm 여기 방출 스펙트럼.....	69
그림 5-21. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 형광 감쇄곡선 ($\lambda_{Ex} = 355$ nm, $\lambda_{Em} = 436$ nm)	71
그림 5-22. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 형광 감쇄곡선 ($\lambda_{Ex} = 355$ nm, $\lambda_{Em} = 546$ nm)	72
그림 5-23. Tb^{3+} 이온 농도 증가에 따른 수명시간과 교차이완율의 관계.....	73
그림 5-24. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 형광 감쇄곡선 ($\lambda_{Ex} = 266$ nm, $\lambda_{Em} = 436$ nm)	75
그림 5-25. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 형광 감쇄곡선 ($\lambda_{Ex} = 266$ nm, $\lambda_{Em} = 546$ nm)	76
그림 5-26. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Ce^{3+}$ 형광체의 여기 및 방출스펙트럼	78
그림 5-27. Ce^{3+} 이온의 에너지 준위도.....	79
그림 5-28. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Ce^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도에 따른 여기 스펙트럼	81
그림 5-29. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Ce^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도에 따른 방출 스펙트럼.....	83
그림 5-30. Ce^{3+} 농도 증가에 따른 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Ce^{3+}$ 형광체의 형광 강도.....	84

그림 5-31. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 방출 스펙트럼 ($\lambda_{\text{Ex}} = 355 \text{ nm}$)	85
그림 5-32. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 형광 감쇄곡선 ($\lambda_{\text{Ex}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 440 \text{ nm}$)	87
그림 5-33. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 형광 감쇄곡선 ($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 440 \text{ nm}$)	88
그림 5-34. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+} 0.5 \text{ mol\%}$, $\text{Tb}^{3+} 10 \text{ mol\%}$ 형광체의 여기 및 방출스펙트럼	90
그림 5-35. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 여기 스펙트럼	92
그림 5-36. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 방출 스펙트럼	94
그림 5-37. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 에너지 전달과 교차이완	95
그림 5-38. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 세기	96
그림 5-39. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 형광 감쇄곡선 ($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 400 \text{ nm}$)	97
그림 5-40. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 형광 감쇄곡선 ($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 415 \text{ nm}$)	100
그림 5-41. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 형광 감쇄곡선 ($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 545 \text{ nm}$)	102

표 목 차

표 2-1. LiGdSiO_4 의 구조상수.....	31
표 5-1. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 격자상수	42
표 5-2. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 격자상수	43
표 5-3. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 격자상수	45
표 5-4. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 전이	48
표 5-5. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간 ($\lambda_{\text{Ex}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 436 \text{ nm}$)	71
표 5-6. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간 ($\lambda_{\text{Ex}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 546 \text{ nm}$)	72
표 5-7. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간 ($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 436 \text{ nm}$)	75
표 5-8. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간 ($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 546 \text{ nm}$)	76
표 5-9. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간 ($\lambda_{\text{Ex}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 440 \text{ nm}$)	87
표 5-10. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간 ($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 440 \text{ nm}$)	88
표 5-11. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간 ($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 400 \text{ nm}$)	98
표 5-12. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간 ($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 415 \text{ nm}$)	101

표 5-13. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간 ($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 545 \text{ nm}$)	103
--	-----



Luminescence Properties and Energy Transfer in $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors
doped with rare-earth ions

Seongjin Jin

Department of Physics, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Rare-earth (Eu, Tb, Ce) doped $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors were synthesized by solid-state reaction method and their luminescence properties are investigated by optical and laser-excitation spectroscopy. The structural characteristic was investigated by X-ray powder diffraction analysis. The single phases of the $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors were confirmed. The emission and excitation spectra of the rare-earth ions doped $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors were obtained under the UV excitation. The difference in excitation and emission spectra in $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphors are discussed in relation with energy transfer from Gd^{3+} to Eu^{3+} ions. In the excitation spectra of $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, the lines emission are observed at 255, 276 and 314 nm due to the $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$, $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ and $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$ transitions. The emission line at 314 nm due to the $\text{Gd}^{3+} \text{ } ^6\text{P}_J \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ transition decreases with increasing Eu^{3+} -concentration in $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ indicating the energy transfer occurs from Gd^{3+} to Eu^{3+} ions. The difference in excitation and emission spectra in $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ phosphors are discussed in relation with energy transfer from Gd^{3+} to Tb^{3+} ions and cross relaxation between Tb^{3+} ions. The changes in relative emission intensity between

the $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ transition and the $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ transition are ascribed to the cross relaxation between Tb^{3+} ions, especially at high Tb^{3+} -concentration in $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$. The emission spectra of $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Ce^{3+}$ show the bands at 410 nm corresponding to the $^2F_{5/2}$ and $^2F_{7/2}$ states of Ce^{3+} . The red shift of Ce^{3+} -emission is found as the Ce^{3+} -concentration increases, which could be explained by the change in crystal-field symmetry and strength with increasing Ce^{3+} -concentration. It is confirmed that the energy transfer between Gd^{3+} and Ce^{3+} , Tb^{3+} ions occurs from the excitation and emission spectra in Ce^{3+} and Tb^{3+} co-doped $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$ phosphors. The emission intensity of Ce^{3+} decreases at high Tb^{3+} concentration. The changes in relative emission intensity are ascribed to the energy transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} ions and cross relaxation between Tb^{3+} ions.



1. 서 론

형광은 모체와 활성제 이온의 종류에 따라 방출특성이 크게 달라진다 [1]. 대부분의 형광은 활성제에 의해 발광이 이루어진다. 희토류를 활성제로 사용하는 형광체는 안정적 이어서 적용 분야가 다양하고 형광체의 다양성을 연구하는 기초분야에서 많이 사용되어 왔다 [2,3].

본 연구의 모체는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 이고 활성제는 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} 이온이다. 모체로 사용되는 규산염은 공유결합성이 강하고 온도 및 수지(resin)에 대해 안정성을 가지고 있으며, 다른 물질보다 비교적 가격이 싼 장점을 가지고 있다. 또한 규산염은 청색과 자외선의 흡수성이 좋은 특성을 가지고 있다. 규산염의 이러한 장점으로 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 등의 다양한 규산염계 형광체에 관한 연구가 이루어졌다 [4~8].

광학적 효율이 높은 형광체를 만들기 위해서는 모체에 의해 흡수된 에너지가 얼마나 효율적으로 활성제로 이동하는가에 대한 연구가 필요하다. Ce^{3+} 이온이 첨가된 산화규산염 화합물은 높은 밀도와 비교적 높은 광수율, 짧은 수명시간의 특징을 가지고 있어 Shi [9], Sokolnicki [10,11], Li [12] 등이 규산염 산화물에 첨가된 Ce^{3+} 이온과 Tb^{3+} 이온의 에너지 전달에 관하여 연구하였다. 규산염과 Gd^{3+} 이온이 모체로 사용된 $\text{GdSiO}:\text{Ce}$ 형광체는 이전에 사용된 BGO 형광체 보다 짧은 수명시간의 특징을 가지고, NaI:Tl 형광체에 비하여 높은 밀도 및 고유의 에너지 분해능이 높은 특징으로 전리방사선 검출기에 적합한 품질로 많이 연구 개발되었다 [9,13,14]. 특히 의료분야의 PET (Positron Emission computed Tomography)의 감마선 검

출체로 사용되고 있다 [15,16].

활성제로 사용되는 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} 이온은 적색, 녹색, 청색 형광의 대표적인 활성이온이다. 일반적으로 Ce^{3+} 이온은 f - d 전이에 의해 모체의 특성에 따라 예민한 변화를 나타내며 Eu^{3+} , Tb^{3+} 이온은 f - f 전이에 의해 모체의 특성에 민감하지 않지만 전자전이 과정에서 배위 조건 등의 특성에 따라 변화를 나타낸다 [17~19].

Eu^{3+} 이온은 대표적인 적색 활성이온으로 $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 를 모체로 하여 Eu^{3+} 이온의 형광 특성이 연구되었고 다른 많은 모체에서 Eu^{3+} 이온은 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에 의한 적색 형광 방출이 보고되었다 [20~28]. Tb^{3+} 이온은 모체의 종류와 Tb^{3+} 이온의 농도에 따라 청색 및 적색, 녹색의 형광세기가 상대적으로 달라져 색 조절이 가능하다. 규산염을 모체로 한 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ 형광체는 높은 형광효율과 안정성으로 디스플레이와 램프 등의 적용분야에 많이 연구되었다 [29,30]. Ce^{3+} 이온은 5d 활성 위치에 따라 모체에 민감하여 모체에 따라 다른 형광특성을 나타낸다 [31,32]. Ce^{3+} 이온이 첨가된 형광체의 방출은 자외선 영역에서 적색 영역까지 조정될 수 있으므로 조명분야의 적용에 효율적인 활성제이다. Chongfeng 등은 $\text{MSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 형광체에서 UV영역의 여기에 따라 청색 빛이 방출된다고 보고하였다 [33].

Ce^{3+} 이온과 Tb^{3+} 이온이 함께 합성된 형광체의 경우 Ce^{3+} 이온은 Tb^{3+} 이온의 증감제 역할을 하는 것으로 알려져 있다. Ce^{3+} 이온에서 Tb^{3+} 이온으로의 에너지 전달로 Tb^{3+} 이온 방출 효율을 증대시켜 청색과 녹색 방출이 함께 발생하며 [32,34], 일부 연구에서 Ce^{3+} 이온과 Tb^{3+} 이온간의 에너지 전달과 교차이완이 함께 발생한다고 보고되었다 [35]. Y_2SiO_5 는

모체로서 우수한 내열화 특성 및 휘도, 색순도 특성으로 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체에서 형광 특성 및 활성화간의 에너지 전달에 대하여 연구되었다 [36].

모체로 Gd^{3+} 이온이 사용 된 형광체는 Gd^{3+} 이온으로부터 활성화제로의 에너지 전이가 중요한 역할을 하기 때문에 다른 형광체에 비해 뛰어난 형광 효율을 나타낼 수 있다 [37~40]. 모체로 사용된 3가 희토류 이온이 다른 3가 희토류 이온으로 대체되면 결정 구조에 큰 변화가 일어나지 않아 고농도의 3가 희토류 이온을 첨가할 수 있다 [41,42]. 본 연구에서는 모체로 사용된 Gd^{3+} 이온이 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} 이온으로 대체 되는 시스템이다. Gd^{3+} 와 Eu^{3+} 쌍은 효율적인 에너지 전이를 보이는 이온이다. Romanowski [43] 등이 $\text{K}_5\text{Li}_2\text{GdF}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체에 대해 Gd^{3+} 에서 Eu^{3+} 로의 에너지 전달과 Eu^{3+} 이온의 교차이완에 대하여 연구하였고, Takeuchi [44] 등에 의해 $\text{LiGd}_{1-x}\text{F}_4:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Gd^{3+} 에서 Eu^{3+} 로의 에너지 전달이 연구되었다.

앞서 기술한 바와 같이 규산염을 모체로 한 희토류 활성화체의 연구는 많이 이루어져 있지만 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 를 모체로 다양한 활성화체를 이용한 연구는 아직 많이 이루어지지 않고 있다. 규산염의 에너지 전달연구에 적합한 특성과, Gd^{3+} 이온에 의한 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} 이온의 형광효율 증대와 에너지 전달, 교차 이완 및 Ce^{3+} 이온과 Tb^{3+} 이온이 함께 합성된 형광체의 에너지 전달에 대해 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 를 모체로 연구하고자 한다.

본 연구에서는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 를 모체로 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} 활성화체를 첨가하여 형광체를 고상법으로 합성하고 X-선 회절 (XRD) 분석 및 활성화제의 농도변화에 따른 여기 및 방출 스펙트럼을 측정하여 형광특성과 이온간의

에너지 전달을 분석하였다. 또한 레이저 여기 분광학 방법으로 방출 스펙트럼 및 수명시간을 분석하였다. 모체로 사용된 Gd^{3+} 에서 활성제로의 에너지 전달과 교차이완, 활성제간의 에너지 전달에 대하여 방출스펙트럼과 수명시간 분석을 통하여 연구하였다.



2. 이론적 배경

2.1. 형광체의 흡수 및 방출

형광체의 흡수 및 방출 현상은 활성제와 모체의 진동상호작용을 포함한 전자배치 좌표도로 표현된다 [45]. 전자배치 좌표도는 발광중심과 주변 이온 사이의 거리에 대한 위치에너지의 함수이다. 에너지는 전자의 에너지와 이온의 에너지의 총합으로 나타내며 진동 운동을 조화운동으로 가정하여 포물선 형태를 나타낸다. 복원력은 훅의 법칙($F = -kx$)을 따른다. 조화 진동자의 에너지를 구하기 위하여 포물선 위치 에너지를 가지는 슈레딩거 방정식을 양자역학적으로 풀면 다음과 같은 에너지 준위를 얻을 수 있다.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (1)$$

그림 2-1은 전자배치 좌표도 모델을 나타낸다. 주변 이온이 평형에서 벗어난 정도를 Q 로 표시하였다. 바닥상태의 총 에너지를 U_g 로 여기상태의 총 에너지를 U_e 로 나타낼 때 아래와 같이 표현된다.

$$U_g = k_g \frac{Q^2}{2} \quad (2)$$

$$U_e = k_e \frac{(Q-Q_0)^2}{2} + U_0 \quad (3)$$

여기에서 k_g 와 k_e 는 화학결합과 관련된 바닥상태 및 여기 상태의 힘 상수이며 Q_0 는 평형상태에서 여기 상태의 원자 간 거리이고 U_0 는 $Q = Q_0$ 일 때의 총에너지이다.

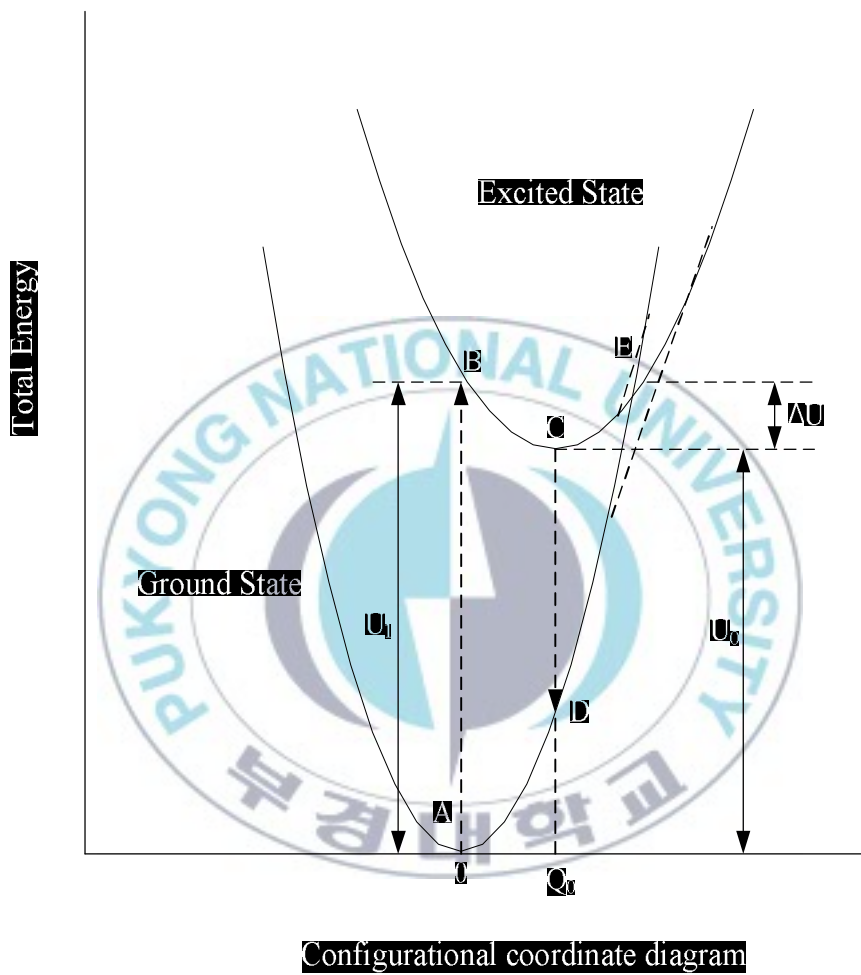


그림 2-1. 전자배치 좌표도.

광학적 여기 및 방출은 프랭크-콘돈의 원리에 의해 설명되며, $A \rightarrow B$ 로의 여기, $B \rightarrow C$ 로 완화과정을 거친 후 $C \rightarrow D$ 로 방출과정을 거친다. 마지막으로 $D \rightarrow A$ 로 완화과정을 거쳐 여기 및 발광 과정을 마치게 된다.

일반적으로 광학전이에 관한 함수는 전자 행열 원소와 진동중첩으로 표현된다. 전자 행열 원소는 방출 스펙트럼의 세기를, 진동중첩은 방출 스펙트럼의 모양을 결정한다. 흡수 밴드가 넓을수록 더 큰 ΔQ 를 가지며 이것은 바닥상태와 여기 상태 각각에서 평형거리의 차를 나타낸다.

광학 전이에 수반되는 포논의 개수 S 는 다음 수식으로 정의된다 [46].

$$S \equiv \frac{1}{2} k \frac{(\Delta Q)^2}{\hbar \omega} \quad (4)$$

여기에서 $\Delta Q = Q - Q_0$ 이다. 이때 S 는 Huang-Rhys 파라메타로 불리며 전자와 포논의 상호작용의 지표로 활용된다. $\Delta Q \approx 0$ 인 경우를 약한 결합, $\Delta Q > 0$ 인 경우를 중간결합, $\Delta Q \gg 0$ 인 경우를 강한 결합이라 한다. 또한 S 는 흡수 및 형광 밴드의 치우침 양인 스토크스 이동 (ΔE_s)과 연관 된다.

식 2,3 에서 $k=k_g=k_e$ 로 가정하면

$$U_g = k \frac{Q^2}{2} \quad (5)$$

$$U_e = k \frac{(Q-Q_0)^2}{2} + U_0 \quad (6)$$

가 된다.

$$\begin{aligned}
\Delta E &= U_{AB} - U_{CD} = (U_B - U_A) - (U_C - U_D) \\
&\approx \left[\left\{ \frac{1}{2} k(Q - Q_0)^2 + U_0 \right\} - 0 \right] \\
&\quad - \left[\left\{ \frac{1}{2} k(Q_0 - Q_0)^2 + U_0 \right\} - \left\{ \frac{1}{2} k(Q - Q_0)^2 + \hbar\omega \right\} \right] \\
&= k(Q - Q_0)^2 - \hbar\omega
\end{aligned} \tag{7}$$

S의 정의식 4로부터 스토크스 이동은

$$\Delta E_s = 2S \hbar\omega - \hbar\omega = (2S - 1) \hbar\omega \tag{8}$$

이다. S 값으로 전자와 포논의 상호작용을 표현하면 $S < 1$ 인 경우 약한 결합, $1 < S < 5$ 인 경우 중간결합, $S > 5$ 인 경우 강한 결합이 된다. S가 커지면 스토크스 이동이 커져 여기와 방출 피크의 스펙트럼 중첩이 감소한다. 이 때 형광체 내의 활성제 이온으로의 에너지 전달 메커니즘은 교환 또는 다중극성 상호작용을 할 확률이 감소하여 전하이동 등 기타의 메커니즘을 통해 활성이온의 형광방출이 이루어진다 [47].

2.1.1. 희토류 이온의 4f - 4f 전이

희토류 이온의 광학적 특성은 덜 채워진 4f 전자각에 의해서 결정된다. 4f 궤도 전자는 바깥 전자각인 $5s^2$ 와 $5p^6$ 에 의해 주위 결정장의 영향으로부터 차폐되어 있으므로 다른 결정장의 영향이 적다. 4f 이온들의 전기 쌍극자 4f - 4f 전이는 우기성 선택률에 의해 금지되어 있지만 1960 년대 중반 Judd 와 Ofelt 에 의해 4f - 4f 전이에 대하여 보고되었다 [48,49]. Eu^{3+} 이온의 4f - 4f 전이는 5D_1 준위에서의 형광에 의해 설명되어진다. 4f - 4f 전이의 전기 쌍극자전이는 모체 결정의 사이트 대칭성에 민감하게 반응하며, 4f - 4f 전이의 자기 쌍극자전이는 우기성허용에 의해 사이트 대칭성의 영향이 적은것으로 알려져 있다. 4f 준위간의 전기 쌍극자전이 확율은 Judd-Ofelt 이론을 이용하여 계산이 가능하다. Judd - Ofelt 이론은 서로 다른 반전성을 가진 궤도함수와 $4f^n$ 궤도 함수간에 결정장포텐셜에 의하여 혼합이 일어나는 섭동이론이다. 희토류 금속의 $4f^n$ 전자껍질은 에너지 준위의 같은 반전성으로 $4f^n - 4f^n$ 간의 전이는 우기성 선택률에 의해 금지되어 있다. 이와는 반대로 홀수 반전성 파장 함수와의 혼합으로 $4f^n - 4f^{n-1}5d^1$ 전이 또는 근접하는 모체 결정 중의 음이온 전자 1 개가 첨가한 희토류 이온 4f 준위로 이동하는 전하전달전이와 혼합이 일어나서 우기성 선택률이 완화되고 금지된 4f - 4f 전이는 전기 쌍극자전이가 일어나 어떤 방출을 일으킨다.

희토류 이온 주위의 전기장 영향으로 축퇴된 4f 에너지 준위가 혼합으로 인하여 슈타르크 갈라지기(stark splitting)가 발생한다. 그러나 $5s^2$ 와 $5p^6$ 의 바깥 궤도함수에 의한 차폐로 인해 갈라짐의 크기가 작아져 좁은 선폭의 방출스펙트럼이 나타난다. 이러한 전이는 희토류 이온

주위의 모체의 환경에 민감하여 단순한 모체 환경보다는 복잡한 모체에서 강한 흡수 및 방출 전이를 나타낸다. $4f - 4f$ 전이에 의한 형광 수명시간은 형광전이의 금지 특성으로 대부분 ms 정도로 아주 길다.

2.1.2. 희토류 이온의 $4f - 5d$ 전이

$4f$ 준위의 에너지 영역에는 2 개의 성격이 다른 $4f^{n-1}5d^1$ 준위와 전하전달준위로 나뉜 2 개의 전기준위를 형성한다. $4f^{n-1}5d^1$ 준위의 경우는 $4f$ 전자가 $5d$ 준위로 전이되며, 전하전달준위의 경우 인접한 음이온이 $4f$ 준위로 전이된다. 이 두 준위는 강한 광흡수 과정을 가지며, Y_2O_3 에 Pr^{3+} 와 Tb^{3+} 를 첨가할 경우 $f - d$ 전이에 의해 여기 스펙트럼이 나타나고, Eu^{3+} 를 첨가할 경우 전하전달준위의 전이에 의해 여기 스펙트럼이 나타난다. 그림 2-2는 각 희토류 이온들의 $4f - 5d^1$ 전이와 전하전달전이의 에너지레벨을 나타낸 것이다. $4f - 5d^1$ 전이와 전하전달전이는 어떤 모체에서도 동일한 패턴을 나타낸다 [50].

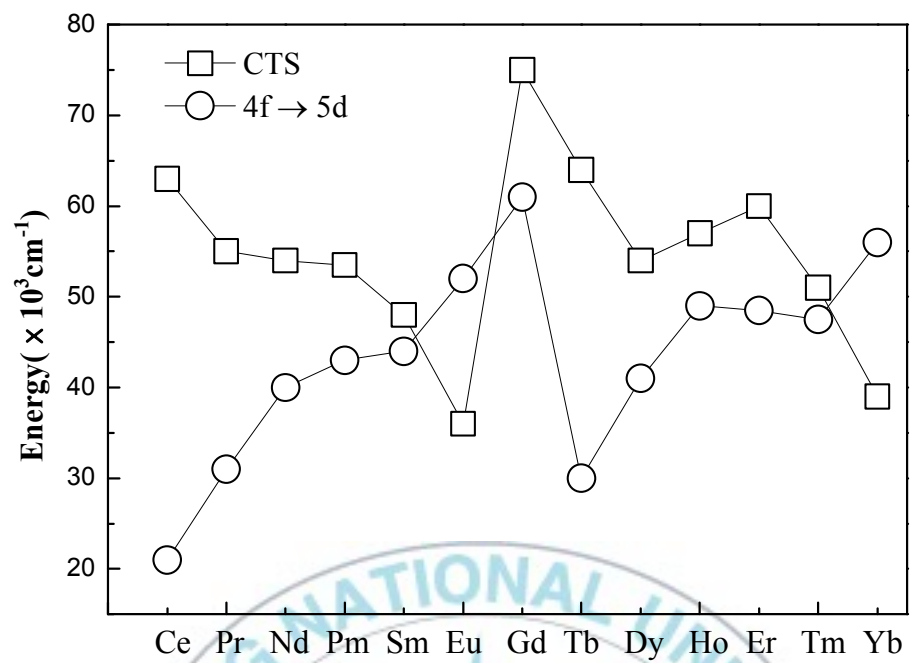


그림 2-2. 희토류 이온의 4f-5d 전이와 전하전달전이 에너지 레벨.

2.2. 형광체의 에너지 전달

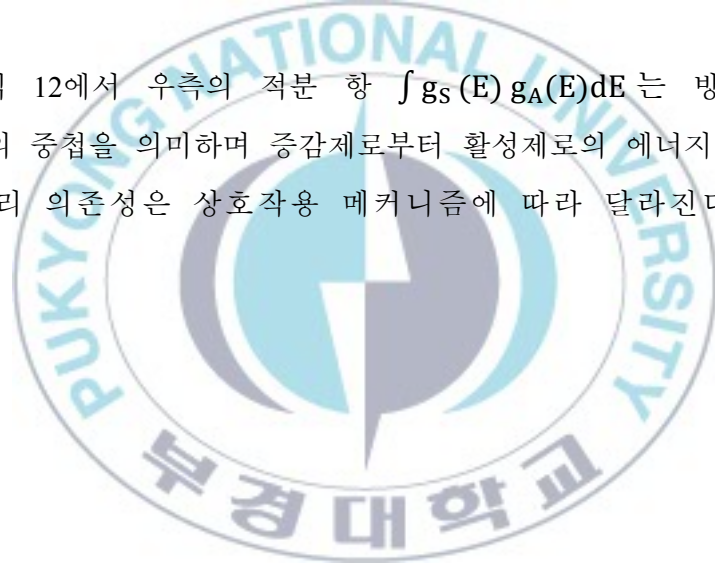
광학적으로 활성인 형광 중심들이 외부로부터 에너지를 흡수하여 들뜬 상태에 도달하면 여러 가지 경로를 통해 바닥상태로 되돌아간다. 형광 중심의 농도가 증가하면 형광 중심 간의 거리가 가까워지고 서로 간에 상호작용에 의한 에너지 전달이 발생하게 된다. 증감제로부터 활성제로의 비방사 에너지 전달이 발생할 때 이는 들뜬 상태인 증감제가 소멸하는 또 다른 경로가 존재하는 것을 의미하여 활성제가 없을 때에 비해 여기 상태에 머물 수 있는 증감제의 수명시간은 짧아지게 된다. 증감제로부터 복사된 광자가 활성제로 흡수되어 발생하는 복사 에너지 전달의 경우에는 활성제의 농도에 따라 증감제의 형광 수명시간이 거의 영향을 받지 않으며 증감제와 활성제가 동일한 이온일 경우에는 방출된 광자가 시료 내에서 다시 갇히게 되고 결과적으로 수명시간이 증가되기도 한다.

고체 내에서 거리 R 만큼 떨어진 증감제(S)에서 활성제(A)로 에너지 전달이 발생하기 위해 증감제와 활성제의 바닥상태와 여기 상태 사이의 에너지 차가 같아야 한다. 이러한 에너지 공명 조건은 증감제의 형광 스펙트럼과 활성제의 흡수 스펙트럼이 중첩되는 지를 통해 확인할 수 있다. 또한 에너지 전달이 발생하기 위해서 두 계 사이에 적절한 상호작용이 있어야 한다. 상호작용이란 이온간 거리가 매우 가까워서 파동함수가 중첩될 때 발생하는 교환 상호작용, 전기적 상호작용, 자기적 상호작용 등이 있다. 그림 2-3은 거리가 R 만큼 떨어진 증감제와 활성제 사이의 에너지 전달 현상을 설명하기 위해 에너지 준위와 복사 및 흡수

전이를 나타낸 것이다. 여기서 *는 들뜬 상태를 의미하며 $g_S(E)$ 와 $g_A(E)$ 는 각각 $S^* \rightarrow S$ 복사 전이와 $A^* \rightarrow A$ 흡수 전이의 규격화된 선형 함수(normalized line shape function)를 나타내고, $|S^*, A\rangle$ 와 $\langle S, A^*|$ 는 각각 초기상태와 에너지 전달 후의 상태를 나타낸다. 이때 증감제와 활성제 간의 상호작용 해밀토니안을 H_{SA} 라 하면 에너지 전달 확률 P_{SA} 는 다음 식과 같이 주어진다 [51].

$$P_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle S, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle |^2 \int g_S(E) g_A(E) dE \quad (9)$$

위의 식 12에서 우측의 적분 항 $\int g_S(E) g_A(E) dE$ 는 방출과 흡수 스펙트럼의 중첩을 의미하며 증감제로부터 활성제로의 에너지 전달 확률 P_{SA} 의 거리 의존성은 상호작용 메커니즘에 따라 달라진다.



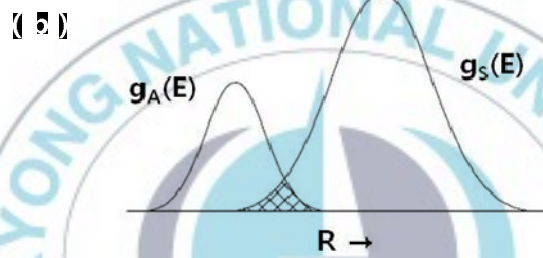
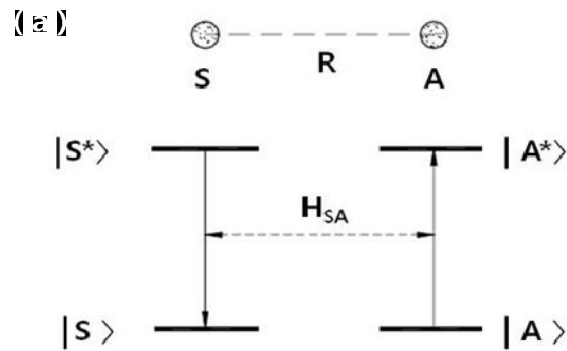


그림 2-3. 거리에 따른 증감제와 활성제의 에너지 전달. (a) 거리가 R 만큼 떨어진 증감제와 활성제 사이에 에너지 전달이 발생하기 위한 에너지 준위, (b) 복사, 흡수 전이 함수의 중첩.

$|S, A^*| H_{SA} |S^*, A\rangle|^2$ 항은 만약 상호작용 H_{SA} 가 교환 상호작용에 의한 것이라면 증감제와 활성제 사이의 거리 R 이 증가함에 따라 지수적으로 감소하게 되고, 다극자 상호작용에 의한 것이라면 $P_{SA} \propto R^{-n}$ 에 의하여 감소하게 된다. n 값은 상호작용의 형태에 따라서 결정된다. 쌍극자-쌍극자 상호작용은 $n=6$, 쌍극자-사중극자 상호작용은 $n=8$, 사중극자-사중극자 상호작용은 $n=10$ 의 값을 갖는다.

에너지 전달 확률 P_{SA} 가 크다고 해서 반드시 에너지 전달이 일어난다는 의미는 아니다. 증감제의 들뜬 상태는 에너지 전달 이외에 다른 방법으로 에너지를 방출하게 되는데 광자를 통한 복사 에너지 방출과 포논을 통해 열로 방출되는 비복사 전이 확률이 이에 해당한다.

에너지 전달 확률 P_{SA} 가 복사 및 비복사에 의한 전이 확률의 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 방출 형광이 우세하고, $R < R_c$ 의 경우에는 증감제에서 활성제의 에너지 전이가 우선한다. 파장 중첩이 허용된 전기 쌍극자 광학 전이에서 임계거리가 30 Å 정도 인 것도 있다. 만약 금지된 전이라면 에너지 전달 교환 상호작용이 생길 것이며 임계거리는 약 5~8 Å이다 [52].

완전한 에너지 전달 과정은 여러 가지의 단계로 구성된다. 우선 증감제에 의해 입사 에너지 E_0 가 흡수되고 바닥상태로부터 들뜬 상태로 증감제의 전이가 일어난다. 그리고 증감제 주위의 격자의 이완에 의해 E_0 의 에너지 일부가 흡수된다. 그 결과 증감제로부터의 방사전이로서 이용할 수 있는 전기적 에너지 E_1 은 E_0 보다 약간 작다.

증감제의 방사 전이에 상응한 에너지 E_1 은 여러 다른 과정들에 의해 전달된다. E_1 은 증감제에 둘러싸인 결정체 격자의 열적 진동에 의해 흡수되고 이것은 E_1 과 포논 에너지의 비에 의존한다. E_1 은 활성제로 전달되거나 다른 들뜨지 않은 증감제로 전달 될 수 있다. 활성제로 전달된 에너지 E_1 은 활성제의 방사 전이에 상응한 에너지 E_2 의 방출을 가져온다. 그리고 활성제 주위 격자의 완화에 의해 흡수된 에너지 $\Delta E = E_1 - E_2$ 이다. 증감제의 방사 전이에 상응하는 방출에너지는 발광모체의 포논 에너지보다 훨씬 크므로 격자의 열적 진동에 의해 흡수된 방사 전이 에너지의 확률은 아주 작아 무시할 수 있으므로 전체 에너지 전달 확률은 증감제에서 활성제로의 전달 확률과 증감제에서 증감제로의 전달만을 고려한다 [53]. 그림 2-4는 분광중첩으로 에너지 전달 확률을 설명하고 있다 [52].



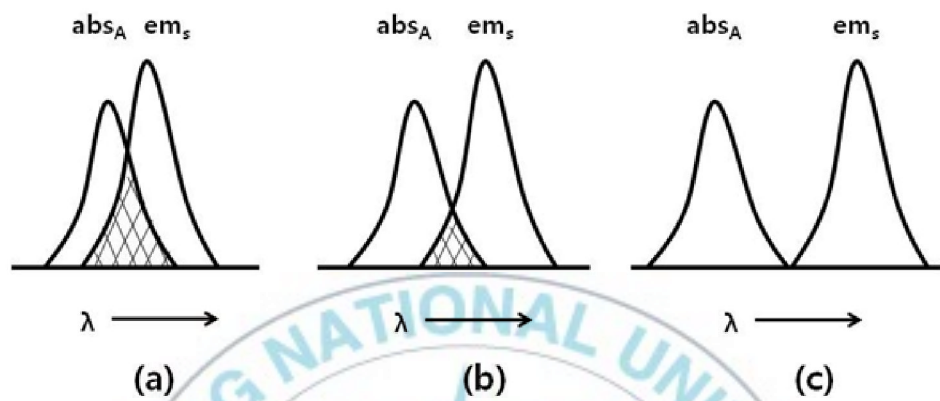
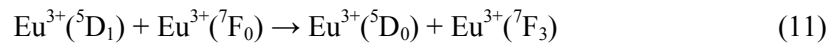
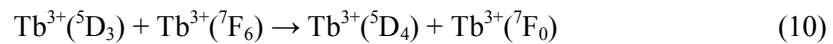


그림 2-4. 증감제의 방출 때 em_s 와 활성제의 흡수 때 abs_A 의 중첩에 의한 에너지 전달 확률. (a) 가능한 중첩, (b) 적당한 중첩, (c) 중첩 없음.

2.3. 교차이완과 농도소광

두 이온이 가까이 있을 때 들뜬 이온의 에너지 일부가 옆 이온으로 에너지가 전달되는 것이 교차이완이다. 교차이완이 일어나려면 소실되는 에너지에 해당하는 에너지 준위 차이가 두 이온 사이에 존재해야 한다. 또한, 교차이완은 발광 중심들의 농도가 높을수록 이온 사이의 거리가 가까워지기 때문에 잘 일어난다 [52, 53].

그림 2-5는 두 이온 사이의 교차이완을 나타내었다 [54]. 이온 A의 가장 높은 에너지 준위 방출은 가장 낮은 에너지 준위로 방출하기 하기 위해 소광된다. 교차이완은 어떤 발광중심들의 특정 농도 이상에서 일어나게 되고 두 중심 사이의 상호작용에 의존한다. 그림 2-5에서 이온 A-1은 높은 에너지 준위 2 로 여기되어 1 준위까지 비방사전이로 이완된다. 이온의 농도가 증가하면 이온간의 거리가 가까워져 2 → 1 비방사전이에 해당하는 에너지가 가까이 있는 A-2 이온을 들뜨게 하고 자신은 이완된다. 이러한 교차이완에 의하여 농도증가에 따라 형광 강도 세기의 변화가 나타난다. Tb^{3+} 와 Eu^{3+} 이온은 가장 높은 에너지 준위 방출이 활성제의 농도가 증가할수록 소광 될 수 있게 되어 아래의 교차이완이 일어나게 된다.



Tb^{3+} 이온에서 5D_3 방출은 교차이완의 과정으로 설명된다 [55]. Tb^{3+} 이온의 교차이완은 $^5D_3 - ^5D_4$ 에너지 간격과 $^7F_0 - ^7F_6$ 에너지 간격이 거의 같으므로 에너지 전달이 가능하다. 이 과정은 모체 격자의 성질 즉 가능한 포논 에너지, 결정장 갈라짐 등에 의존한다. Tb^{3+} 이온의 농도가 높아지면 Tb^{3+} 이온들 간의 거리가 가까워져 에너지 전달이 발생하게 된다. Tb^{3+} 이온이 5D_3 준위로부터 5D_4 에너지 준위로 이완되고 이 에너지가 가까이 있는 다른 Tb^{3+} 이온이 바닥상태 준위인 7F_6 준위에서 7F_1 , 7F_2 준위로 여기 된다. Tb^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따라 교차이완에 의해 $^5D_3 \rightarrow ^7F_1$ 전이의 발광 강도가 감소하고 $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ 전이의 방출 형광 강도 중에서 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 방출 형광 강도가 가장 강하게 나타난다.

그림 2-5 에서 수명시간과 교차이완율과의 관계는 다음과 같다.

$$\tau_{ex(1-0)}^{-1} = \tau_{rad(1-0)}^{-1} + W_{2-1} + W_{cross} \quad (12)$$

여기서 $\tau_{ex(1-0)}^{-1}$ 는 수명시간의 역수이고, $\tau_{rad(1-0)}^{-1}$ 는 $1 \rightarrow 0$ 전이확율이다. W_{2-1} 은 $2 \rightarrow 1$ 비방사전이율, W_{cross} 는 교차이완율 이다. 비방사전이율은 온도에 의존적이며 교차이완율은 이온농도에 영향을 크게 받는다.

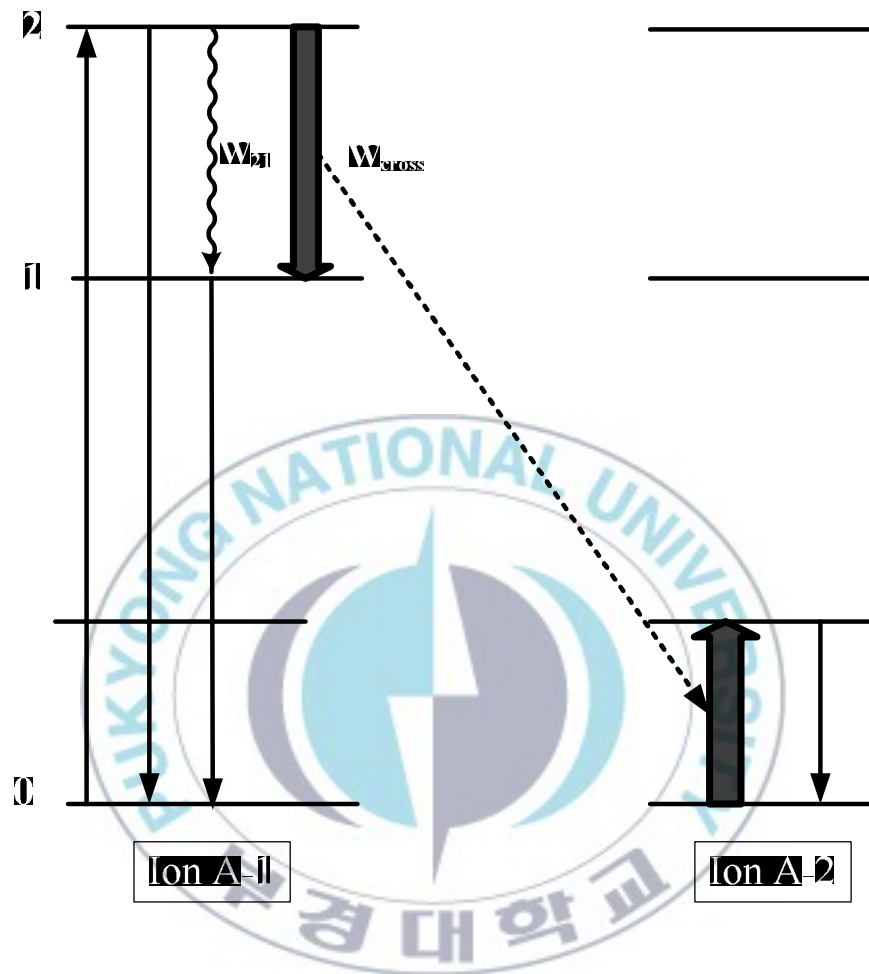
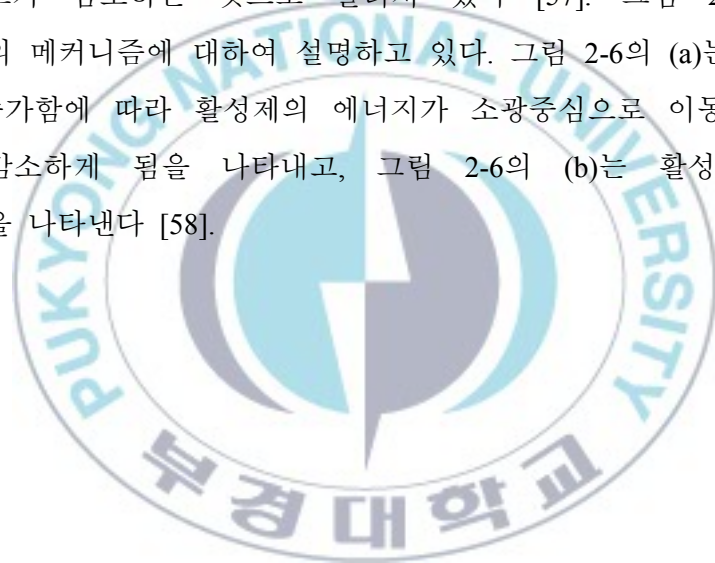


그림 2-5. 두 이온 사이에 교차이완 과정과 교차이완 확률.

하나의 활성제는 발광효율을 높이기 위해 활성제 농도가 증가하면 발광효율이 강해진다. 그러나 특정한 값보다 초과하면 효율이 감소하는 현상이 나타난다. 농도소광은 활성제의 농도가 증가하였음에도 불구하고 발광효율이 감소하는 것을 말한다 [56]. 발광강도 감소는 활성제가 적정 수준의 양을 넘어서면 발광에 에너지를 소비하기보다 활성제와 활성제 사이의 교차이완 현상이 발생하여 에너지가 소모되기 때문에 발광 강도가 감소하게 되고, 활성제 사이 공명의 증가에 따른 들뜸의 이동으로 형광체 표면에서 멀리 떨어진 소광중심에 영향을 주게 되어 발광 강도 감소가 일어난다. 활성제 이온들이 쌍을 이루어 소광중심으로 작용하기 때문에 발광 강도가 감소하는 것으로 알려져 있다 [57]. 그림 2-6은 형광 농도소광의 메커니즘에 대하여 설명하고 있다. 그림 2-6의 (a)는 활성제의 농도가 증가함에 따라 활성제의 에너지가 소광중심으로 이동하여 발광 강도가 감소하게 됨을 나타내고, 그림 2-6의 (b)는 활성제 사이의 교차이완을 나타낸다 [58].



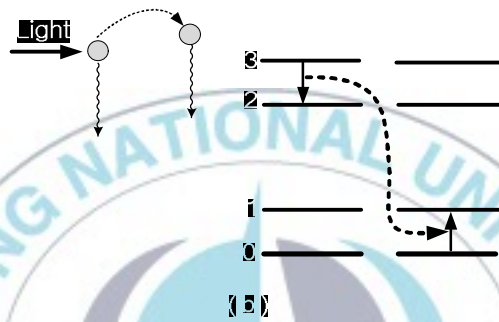
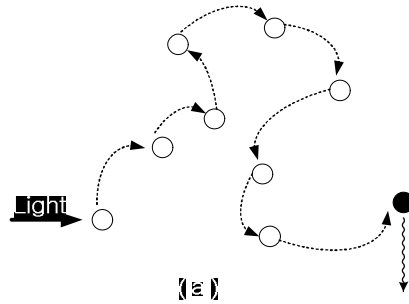


그림 2-6. 형광 농도소광 메커니즘.

(a)는 원(활성제)와 검은 원(소광중심)의 체인을 따라 여기 에너지 이동을 나타내며, (b)는 원 중심간의 교차이완이다. (점선 화살표는 다른 들뜬 상태에서부터의 방사전이 또는 비방사전을 나타낸다).

2.4. 희토류 이온의 분광 특성

원소 주기율표 제6주기 3족의, 57번 La부터 71번 Lu가 희토류 이온이다. 희토류 이온의 전자구조는 [Xe] 구조로부터 4f 궤도함수가 순서대로 채워지는 $4f^n$ ($n=1\sim 14$) 구조이다. 앞서 설명한 바와 같이 희토류 이온 특성은 채워지지않은 4f 전자각에 의해서 결정 된다. 4f 궤도 전자는 이온의 내부에 자리잡고 있으며, 바깥 전자각인 $5s^2$ 와 $5p^6$ 에 의해서 주위 결정장의 영향으로부터 잘 차폐 되고 있다. $4f^n$ 내부 준위 전이의 광학적 흡수는 우기성 선택율에 의해 금지되어 있다. 그러나 진동전자 결합과 반대칭 우기성 파동 함수 결합에 의해 완화된다. Ce^{3+} 를 제외한 대부분의 란탄계열 희토류 이온은 4f - 4f 전이를 일으켜 선 스펙트럼을 나타낸다. 일반적으로 결정내의 4f 전자들 안의 에너지 준위는 자유이온들의 에너지 준위에 해당된다. Eu^{2+} , Sm^{2+} 등의 2가 희토류 원소 및 Ce^{3+} 이온의 경우 4f - 5d 전이 및 전하전달전이로 인해 넓은 방출 밴드를 나타낸다.

2.4.1. Gd^{3+} 이온의 특성

Gd 는 주기율표 제 6 주기 3A 족에 속하는 란탄족 희토류 원소로서 자성이 강하고, 중성자를 흡수하는 힘이 크며 양도체이다. Gd^{3+} 이온은 안정된 $^8S_{7/2}$ 의 바닥상태로 14 개의 전자가 들어갈 수 있는 주어진 4f 껍질에 7 개의 전자를 채우고 있다.

여기 준위는 312.5 nm 보다 더 높은 에너지 상태에 있기 때문에 Gd^{3+} 이온의 방출 스펙트럼은 자외선 영역에서 확인 할 수 있다. $^8S_{7/2}$ 준위는 결정장에 의한 분리가 매우 적어 단일 준위처럼 행동함으로 저온 방출 스펙트럼은 $^9P_{7/2}$ 의 가장 낮은 결정장 준위에서 바닥상태 $^8S_{7/2}$ 로의 전이는 단일선으로 나타나고 높은 온도에서의 스펙트럼은 여러 이유로 인해 하나의 선보다는 더 많은 선들로 이루어 진다 [59].

일반적으로 전자의 $^6P_{7/2}$ 에서 $^8S_{7/2}$ 로의 전이보다 낮은 에너지들에서 약한 전자 진동의 전이가 관찰되며 전자에 의한 전이 ($^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$)와, 진동에 의한 전이가 동시에 발생한다. 그러므로 전자에 의한 전이와 전자 진동에 의한 전이 사이의 에너지 차이는 방출 과정 내에서 여기 된 모드의 진동적인 주파수를 만든다. $^6P_{7/2}$ 레벨의 더 높은 결정장 레벨로부터 발생하는 전이로 인해 다른 전이들은 전자에 의한 전이보다는 더 높은 에너지에서 관찰 될 수 있다. 그림 2-7 은 본 연구의 주요 희토류 이온의 방출 에너지 준위를 나타낸다.

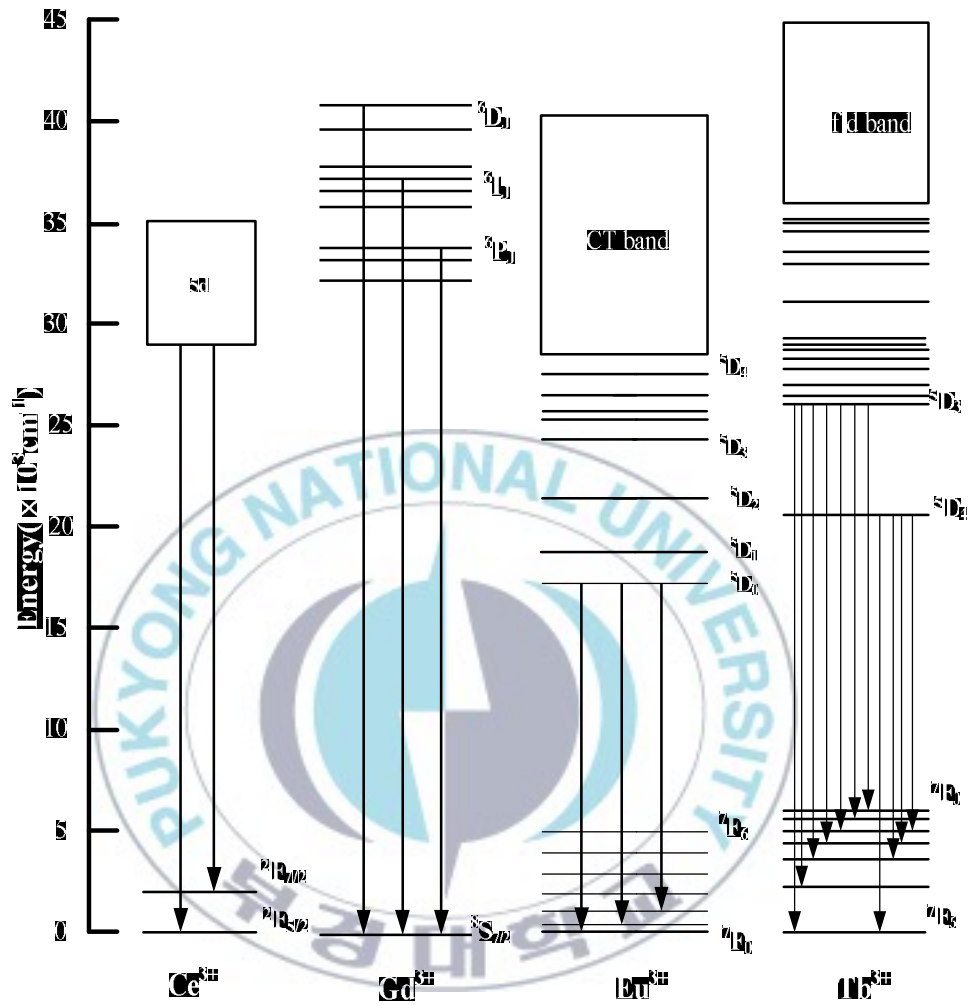


그림 2-7. 주요 희토류 이온의 방출 에너지 준위.

2.4.2. Eu^{3+} 이온의 특성

활성제인 Eu^{3+} 이온의 전자배치는 $[\text{Xe}]6f^6$ 이다. Eu^{3+} 는 불완전하게 채워진 4f 궤도에서 일어나는 전자 전이에 의해 발광특성을 나타낸다. 희토류 이온은 4f 준위간의 반전성이 변하지 않으므로 전기 쌍극자전이가 금지되어 있다. 즉, Eu^{3+} 는 ^5D 와 ^7F 에너지 준위 사이의 전기 쌍극자전이가 금지되어 있다. 총 스핀 양자수는 2에서 3으로 전이가 금지되기 때문에 ^5D 에서 ^7F 전이가 불가능하다. 그러나 실제로 ^5D 에서 ^7F 로의 전이가 나타난다. 이것은 스핀-궤도 상호작용과 결정격자 내에서 희토류 금속이온을 중심으로 한 결정장의 세기에 의해 선택규칙이 완화 되었기 때문이다 [60~62].

그림 2-7의 에너지 준위에서 Eu^{3+} 이온의 전하전이상태는 희토류 이온을 중심으로 주위의 음이온으로부터 전자가 4f 전자 상태로 들뜸에 의한 에너지 띠이다. 이러한 에너지 띠를 둘러싸고 있는 주위 음이온의 성질에 따라 에너지 준위가 결정된다. 본 연구에서 Eu^{3+} 이온과 주위의 O^{2-} 이온의 전하전이상태에 의한 에너지 띠이다.

Eu^{3+} 이온은 첨가되는 모체의 종류와 결정장의 세기에 따라 방출되는 스펙트럼의 파장이 조금씩 다르게 나타나고 스펙트럼의 세기도 영향을 받게 된다. 대부분 Eu^{3+} 이온은 적색 스펙트럼 영역에서 좁은 선폭의 피크를 나타내며 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J (J=0,1,2,3,4,5,6)$ 전이에 의한다.

2.4.3. Tb^{3+} 이온의 특성

Tb^{3+} 이온은 $[Xe]4f^85d^06s^26p^6$ 의 전자배치를 갖는다. Tb^{3+} 이온은 $^5D_3 - ^7F_J$ ($J=6,5,4,3 \dots$) 준위로 전이하여 청색 발광을 나타내고 $^5D_4 - ^7F_J$ ($J=6,5,4,3 \dots$) 준위로 전이하여 녹색 발광을 나타낸다.

$^5D_3 - ^7F_J$ 및 $^5D_4 - ^7F_J$ 전이는 스핀과 각 운동량이 바뀌는 전이이며 정상적인 스핀 선택 규칙과 우기성 선택 규칙에 의하여 금지된 전이다. 그러나 이런 Tb^{3+} 이온이 모체 내에서 결정장의 영향을 받게 되면 스핀 궤도 상호 작용현상에 의해 5D 와 7F 준위의 다양체가 겹쳐서 부분적으로 스핀 선택 규칙이 허용된다. 우기성 선택 규칙 또한 결정장의 영향에 의해 흡수향을 갖게 되고 이로 인해 $4f$ 전자구조의 준위와 변형된 다른 적당한 전자구조의 준위간에 겹침이 형성되어 부분적으로 허용된다. 이러한 과정을 통하여 $^5D_3 - ^7F_J$ 및 $^5D_4 - ^7F_J$ 전이가 가능하게 된다.

Tb 형광체는 교차이완이 발생한다. 교차이완으로 5D_3 준위의 에너지는 감소하고, 5D_4 준위의 에너지는 증가한다. 이 과정은 Tb^{3+} 이온에 존재하는 5D_3 준위의 에너지가 5D_4 에너지 준위로 전가되고 이로 인해 발생하는 에너지가 다른 Tb^{3+} 이온의 바닥상태 준위인 7F_6 준위에서 7F_1 , 7F_2 준위로 여기 함으로서 이루어진다. Tb^{3+} 이온의 농도 증가에 따른 교차이완에 의해 $^5D_3 - ^7F_J$ 전이의 발광 세기가 감소한다. Tb^{3+} 이온의 농도가 증가하면 $^5D_4 - ^7F_5$ 방출선이 거의 대부분의 모체 결정에서 가장 강하게 나타난다. 이것은 이러한 전이가 전기 쌍극자전이와 자기 쌍극자전이가 모두 가능하기 때문이다. Tb^{3+} 이온의 방출 스펙트럼은 $^5D_4 - ^7F_J$ ($J=6,5,4,3 \dots$) 전이에 의해 주로 녹색을 나타낸다. Tb^{3+} 이온의 발광은 $4f^8 - 4f^75d^1$ 전이에 의해 220 ~ 300 nm 사이의 넓은 여기 밴드를 나타낸다.

2.4.4. Ce^{3+} 이온의 특성

Ce^{3+} 이온의 전자배치는 $[\text{Xe}]6s^1$ 이다. 여기 상태의 배열은 $5d^1$ 이다. $4f^1$ 의 바닥상태는 스핀궤도 상호작용으로 $^2F_{5/2}$ 와 $^2F_{7/2}$ 두 개의 준위로 나뉘며, 이 두 준위의 에너지 간격은 약 2000 cm^{-1} 이다. 그림 2-8 은 Ce^{3+} 이온의 에너지 준위를 나타낸다.

Ce^{3+} 이온의 발광은 호스트 결정구조에 따라 $5d$ 준위의 결정장 분리 정도가 달라지기 때문에 호스트의 결정 구조에 강하게 영향을 받는다 [57]. $5d^1$ 은 결정장에 의해 2 ~ 5 개의 준위로 분리되고 $5d^1$ 배열의 가장 낮은 결정장 성분으로부터 $^2F_{5/2}$ 와 $^2F_{7/2}$ 의 바닥준위로 전자가 천이되는 것에 의해 발광이 나타난다. Ce^{3+} 이온의 발광은 일반적으로 이중 밴드 모양을 나타내고 온도와 Ce^{3+} 이온 농도에 의존하여 관찰된다 [63].

Ce^{3+} 이온의 수명시간은 란타늄족 이온 중 가장 짧은 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ sec}$ 이다. 이것은 우기성 선택 규칙에 만족하고 $4f^1$, $5d^1$ 상태와 함께 스핀 2 중항 상태로 그 사이의 전이가 스핀허용전이이기 때문이다. 이때 발광은 장파장 쪽으로 나타날수록 수명시간이 길어진다. 수명시간 τ 는 발광파장 λ^2 에 비례한다. Ce^{3+} 이온의 발광 밴드의 스펙트럼 위치는 $4f^1$ 과 $5d^1$ 사이의 에너지 차이를 줄일 수 있는 공유 결합성과 $5d^1$ 배열의 결정장 분리, 스토크스 이동에 의존한다.

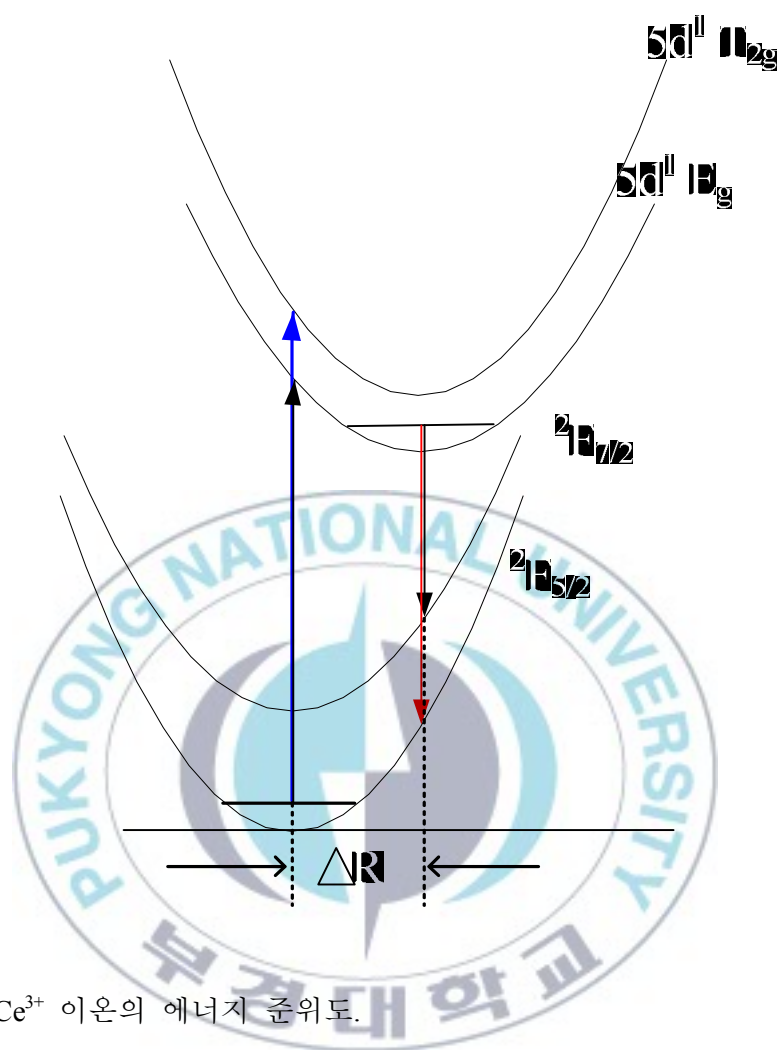


그림 2-8. Ce^{3+} 이온의 에너지 준위도.

2.5. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체의 구조

물질의 물리적, 화학적 성질은 격자 구조에 크게 의존한다. 물질의 성질을 규명하기 위해서는 물질을 구성하고 있는 원자의 종류와 공간 내에서의 규칙적 배열에 의한 결정 구조의 이해가 이루어져야 한다.

리튬 란탄족 규산염의 구조에 관하여 Blasse 등이 La ~ Dy까지의 큰 란탄 이온 화합물은 육방정계 구조를, 작은 란탄 이온의 화합물은 사방정계 구조라고 보고하였다 [64]. 이 후 Sato 등에 의해 LiLnSiO_4 (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)의 육방정계 인회석 구조를 보고하였다 [65,66].

표 2-1은 Sato 등에 의한 LiLnSiO_4 의 구조 상수이다. 리튬 히토류 규산염 $\text{LiLn}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)는 $P6_3/m$ 공간군의 육방정계 시스템으로 인회석 구조를 가지고 Li-Ln-Si-O 시스템은 $\text{Li}_x\text{Ln}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{O}_{4-x}$ ($1 \leq x \leq 3$) 으로 표현된다. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 각 원자의 위치할당 (site assignment) 은 4f 사이트에 Li/Gd1이, 6h 사이트에 Gd2가, 6h 사이트에 Si가 위치하고 6h, 12i, 6h, 2a 사이트에 O(1), O(2), O(3), O(4) 가 위치한다. Gd1이 위치한 사이트가 Gd2가 위치한 사이트에 비하여 대칭성이 좋으며 원자중심간의 거리가 멀어서 Li 가 Gd1 사이트에 자리하게 된다. Gd1 사이트는 7개의 O 원자가 공유 결합되어있고, Gd2 사이트는 9개의 O 원자가 결합된다. SiO_4 는 사면체의 형태로 Si의 양이온에 O 원자 4개가 공유 결합으로 결합하여 있다. Gd^{3+} 이온의 경우 격자 상수는 $a = 9.4068 \text{ \AA}$, $c = 6.8448 \text{ \AA}$ 이며 $V = 524.5 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ 이다 [65]. 그림 2-9는 c 축 방향에서 본 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체의 구조이다. 원자를 나열시켜 중앙에 육방정계의 단위 셀을 표시하였다.

표 2-1. LiGdSiO₄의 구조 상수.

Atom	Site	x (Å)	y (Å)	z (Å)
Li/Gd1	4h	0.33333	0.66667	-0.002
Gd2	6h	0.2323	0.2417	0.25
Si	6h	0.402	0.029	0.25
O(1)	6h	0.327	-0.162	0.25
O(2)	12i	0.341	0.082	0.069
O(3)	6h	0.596	0.126	0.25
O(4)	2a	0.0	0.0	0.25

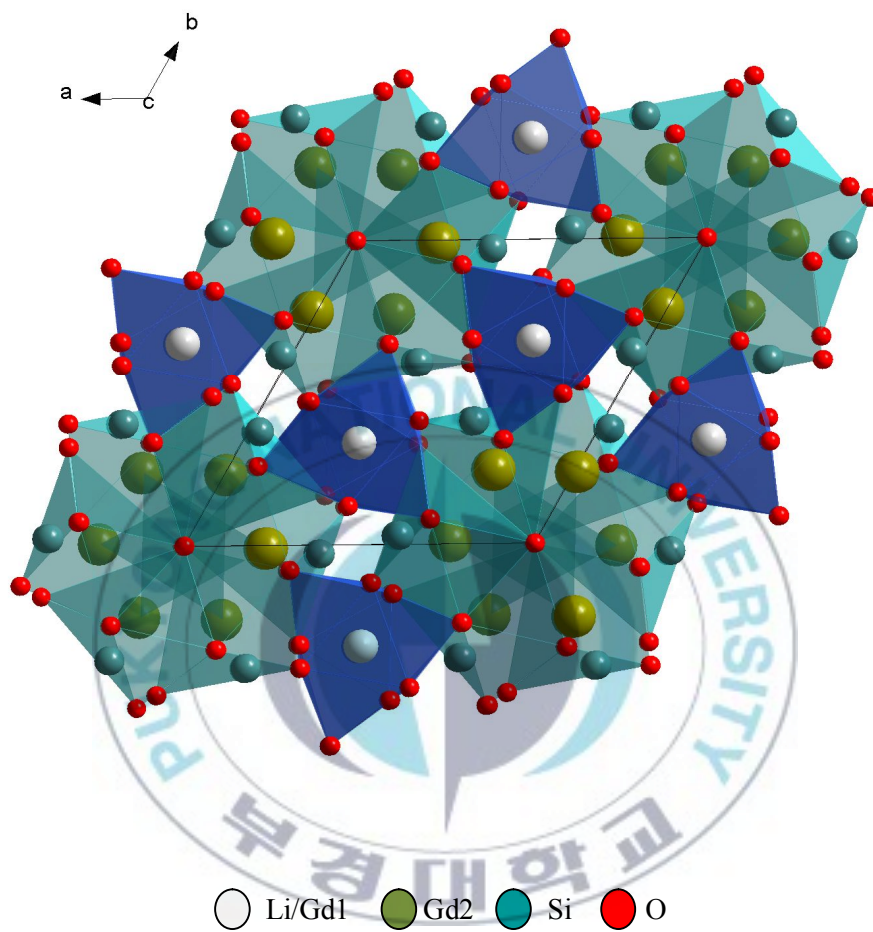


그림 2-9. c 축 방향에서 본 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체의 구조.

3. 형광체 합성

형광체 제조를 위해 사용되는 합성방법은 고상합성법, 솔-젤법, 수열합성법, 분무열분해법, 연소합성법 등 다양한 방법이 있다. 고상합성법은 형광체 제조에 사용되는 일반적인 방법으로 반응이 일어날 수 있는 적당한 온도에서 고상분말과 고상분말 사이의 화학적 반응을 통해 최종 결과물을 얻는 합성법이다. 고상법은 제조방법이 간단하고, 비용이 적게 들지만 합성된 형광체가 넓은 입도 분포를 가지고 고온에서 제조되므로 분말의 크기가 크며 ($1\ \mu\text{m}$ 이상) 시료의 혼합 시 오염이 발생할 수 있는 가능성이 있고 완전한 반응이 일어나지 않아 분말 조성이 불균일 하며 분말 형태 제어가 어렵다. 고상반응법을 이용하여 우수한 형광체를 합성하기 위해서는 균일한 크기의 원료 물질을 선택하고 불순물상이 형성되지 않도록 원료물질을 잘 혼합하는 것이 중요하다.

일반적인 고상합성법은 원료물질의 선택 → 측량 → 원료의 혼합 및 분쇄 → 하소 → 분산 → 하소, 분산 과정의 반복 → 광특성 평가로 이루어 진다. 고상합성법에 있어서 원료물질의 선택 및 혼합, 분쇄는 중요하다. 고상법은 각 원료 분말의 크기가 불균일 하므로 분말 사이에서 접촉하지 않는 부분이 발생할 수 있고, 분말 크기의 차이가 크면 소성 후 최종 형광체의 특성이 좋지 않을 수 있다 [67].

본 연구에서는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 에 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} 이온이 각각 첨가된 형광체와 Ce^{3+} 와 Tb^{3+} 를 함께 첨가한 시료를 고상법에 의해 합성하였다. Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} 이온과 Ce^{3+} 와 Tb^{3+} 가 함께 첨가된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체를

합성하기 위해 SiO_2 (Sigma-Aldrich, 99.5 %), Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99.99 %), Gd_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.99 %), Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.99 %), Tb_4O_7 (Sigma-Aldrich, 99.9 %), CeO_2 (Sigma-Aldrich, 99.9 %)의 원료 물질을 사용하였다.

Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} 이온이 첨가되지 않은 순수한 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체를 우선 합성하였으며, $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체는 Eu^{3+} 농도를 0.1, 1.0, 10, 15 mol% 첨가하고 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체는 Tb^{3+} 농도를 0.1, 1.0, 10, 15 mol% 첨가하였다. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체는 Ce^{3+} 농도를 0.05, 0.1, 0.5, 2.0, 7.0 mol%를 첨가하였다. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 경우 Ce^{3+} 이온 농도를 0.5 mol%로 고정하고 Tb^{3+} 이온의 농도를 0.1 ~ 20 mol%까지 첨가하여 합성하였다. 그림 3-1 은 고상법에 의한 형광체의 합성 과정을 나타내었다. 계산에 의해 얻어진 각 재료의 정량을 옥사발(아게이트 몰타르)에 넣어 분쇄, 혼합하여 시료를 알루미늄 도가니에 넣고 전기로를 이용하여 350°C 로 5 시간 하소 후 자연냉각하였다. 이 시료를 다시 분쇄, 혼합하여 650°C 로 5 시간 하소하여 자연냉각 후 다시 분쇄, 혼합하여 $1,100^\circ\text{C}$ 로 10 시간 하소하여 희토류가 첨가된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체를 합성하였다.

합성된 형광체의 구조와 결정성을 조사하기 위하여 X 선 회절 측정을 하였다. 실험장비는 Philips (Netheland), X'Pert-MPD System 을 사용하였으며 X-선은 파장 $1.5405 \text{ \AA}$ 의 Cu-K α 선으로 니켈 필터를 통과하여 시료에 조사하였다. 측정범위는 $5 \sim 160^\circ(2\theta)$ 이고, 2 Theta 방식으로 측정하였다. 결과는 JCPDS 카드를 이용하여 확인하였다.

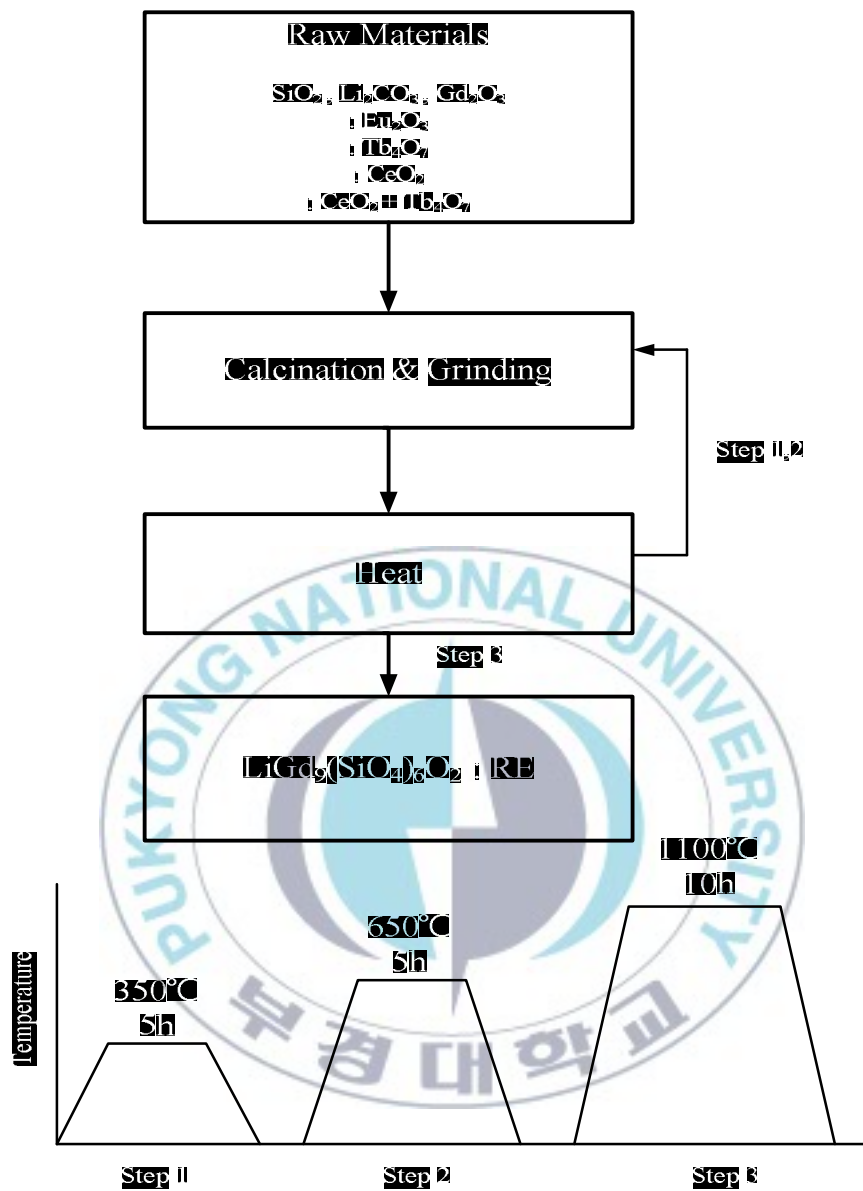


그림 3-1. 고상법에 의한 형광체 합성 과정.

4. 분광학 실험

4.1. 여기 및 방출 스펙트럼 측정

고상법에 의해 합성된 시료의 형광 특성을 측정하기 위하여 제논 아크 (Xe-arc) 램프를 여기 광원으로 한 PTI (Photon technology international - U.S.A.)를 사용하였다. 모든 시료는 전처리 과정 없이 측정하였다. 여기 스펙트럼 측정은 합성된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체를 분쇄하여 여기 스펙트럼 측정용 홀더에 샘플을 넣고 챔버 내에 홀더를 고정하여 외부의 빛이 유입되지 않게 챔버 문을 닫은 후 빛의 양을 조절하면서 필터를 사용하여 측정하였다. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체는 616 nm, $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체는 487, 545 nm, $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체는 315, 410 nm 형광을 관찰하였고, $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체는 400, 545 nm 형광을 관찰하여 측정하였다.

방출 스펙트럼은 여기 스펙트럼으로부터 얻어진 파장을 확인하여 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체는 280, 321, 395 nm로 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체는 242, 276, 314 nm로 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체는 276, 300 nm로 여기하여 측정하였으며 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체는 240, 276, 320 nm로 여기하여 측정하였다. 그림 4-1은 여기 및 방출 스펙트럼 측정 시스템이다.

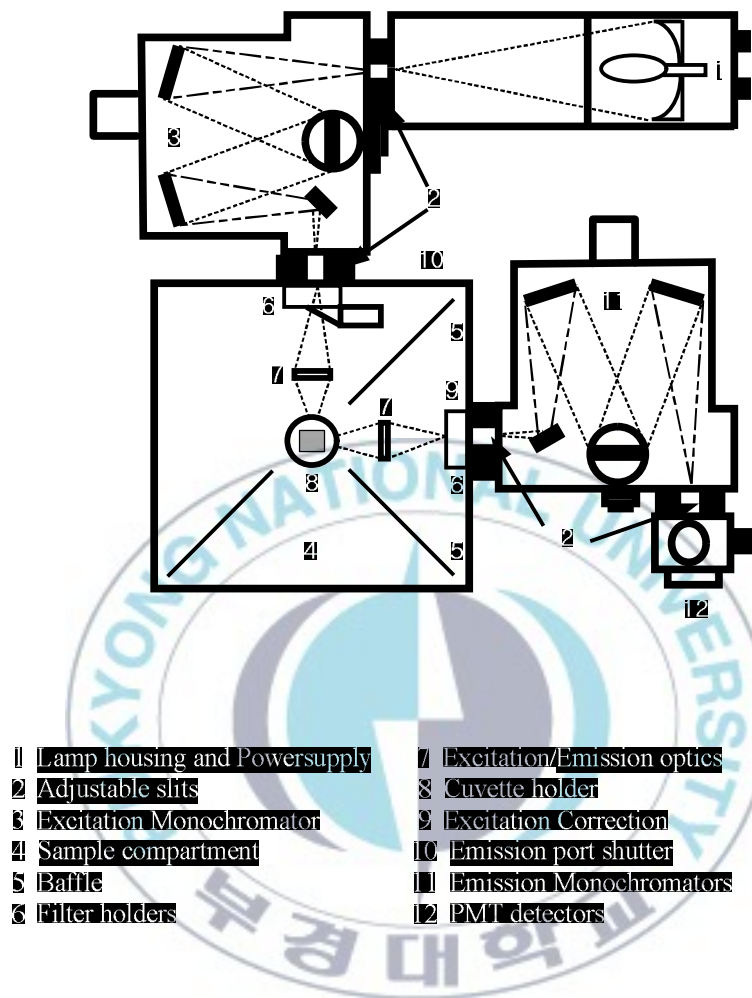


그림 4-1. 여기 및 방출 스펙트럼 측정 시스템.

4.2. 레이저 분광 측정

그림 4-2 와 같이 Nd-YAG (Spectron laser systems, model: SL800) 레이저 266, 355 nm 를 이용하여 레이저 분광을 측정하였다. 입사된 레이저는 반사거울과 프리즘을 거쳐 저온 유지 장치 (JANIS CCS-100 cryostat) 내부에 고정된 시료에 조사하였다. 저온 유지 장치 내부에 저온용 접착제를 이용하여 합성된 형광체를 홀더에 부착하고, 시료 온도는 온도 제어장치에서 조절하였다. 시료에서 나오는 형광은 2 개의 볼록렌즈를 이용하여 집광하였으며 단색기 (Acton research corporation, model: SpectraPro-750)의 입력 슬릿을 통하여 분산되었다. 분산된 형광은 PMT (Photomultiplier tube, Hamamatsu R92)를 통하여 전기신호로 증폭되어 오실로스코프 (LeCroy model: 9310)에서 측정하여 컴퓨터로 전송하였다.

4.3. 수명시간 측정

수명시간 측정 시 시료에 조사되는 색소 레이저의 파장을 고정하고 (266, 355 nm), 단색기를 조정하여 측정하고자 하는 형광의 파장을 선택해 형광의 수명시간을 오실로스코프로 측정하였다. 측정시 오실로스코프에 임피던스 600 Ω 을 사용하여 신호를 증폭시켰으며 수명 시간이 수 μ s 이하 인 경우에는 50 Ω 을 사용하였다. 입력신호의 보정을 위하여 먼저 수명시간을 측정하고, 단색기의 신호 입력부 슬릿을 닫고 신호를 측정하여 백그라운드 신호를 측정하였다. 측정신호에서 백그라운드 신호를 빼어, 수명시

간을 측정하였으며 파장측정기의 파장 값은 진공 속에서의 파장이므로 공기 중 파장으로 환산하였다.

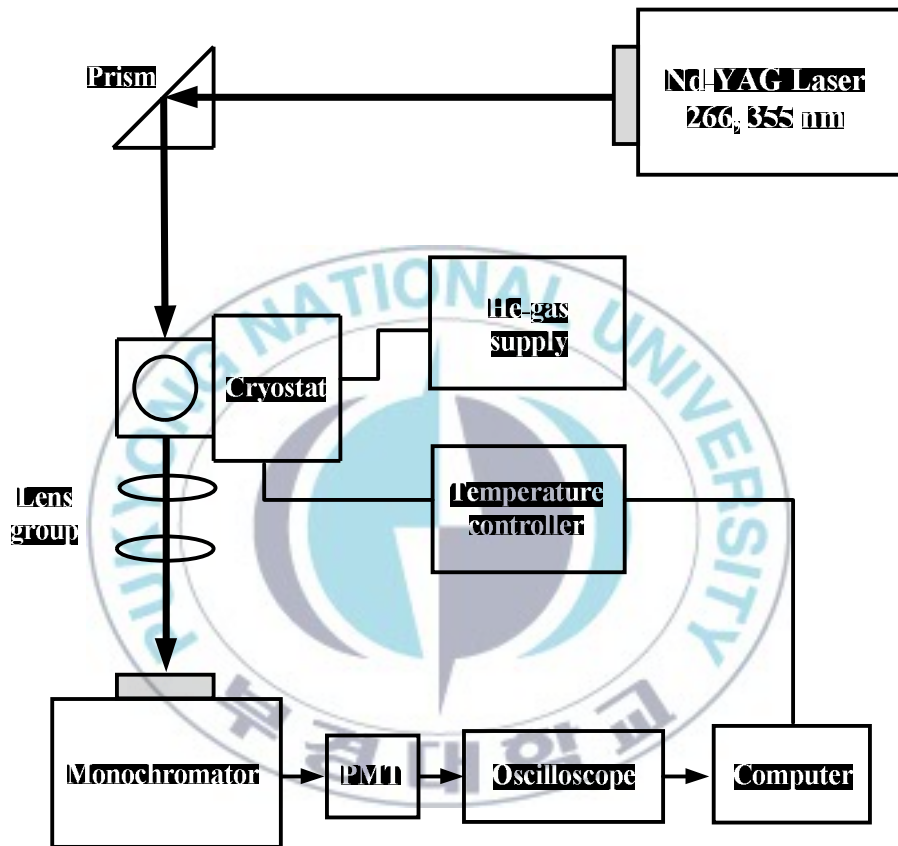


그림 4-2. 사이트 선택 레이저 분광 실험장치 구성도.

5. 결과 및 논의

5.1. 희토류가 첨가된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체의 XRD 분석

그림 5-1은 Eu^{3+} 가 첨가된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 X-선 회절상을 나타낸다. XRD 스펙트럼은 JADE 5.0 (Materials data, inc.) 프로그램을 사용하여 분석하였다. 시료의 패턴은 JCPDS 카드 320557과 비교하여 다양한 Eu^{3+} 농도에서 인회석 구조로 합성이 되었음을 확인할 수 있다. 15 mol%까지 Eu^{3+} 농도가 증가하여도 XRD 스펙트럼의 변화가 없는 것은 시료의 격자구조가 이온이 첨가 되어도 구조의 변화가 없음을 의미한다. Eu^{3+} 이온의 첨가에 의한 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 격자상 외에 새로운 불순물 상도 형성하지 않는 것으로 확인된다. 단 28도 부근의 새로운 피크는 일부 이온이 상평형 온도에서 완전한 반응이 일어나지 못해 분말 조성의 불균형으로 약한 피크가 나타났다. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체의 격자 상수는 $a = 9.4068 \text{ \AA}$, $c = 6.8448 \text{ \AA}$ 이며 $V = 524.5 \text{ \AA}^3$, $Z=2$ 로 알려져 있다 [65]. 표 5-1은 JADE 5.0 프로그램을 이용하여 측정한 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 격자 상수를 나타낸 것이다. JADE 5.0 프로그램을 이용하여 측정한 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체의 격자상수는 $a = 9.3631 \text{ \AA}$, $c = 6.8045 \text{ \AA}$, $V = 516.6 \text{ \AA}^3$ 으로 기존의 알려진 값과 거의 동일한 결과로 확인된다. Eu^{3+} 의 농도가 15 mol%까지 증가하여도 격자상수 a, b, c 는 큰 변화를 나타내지 않는다.

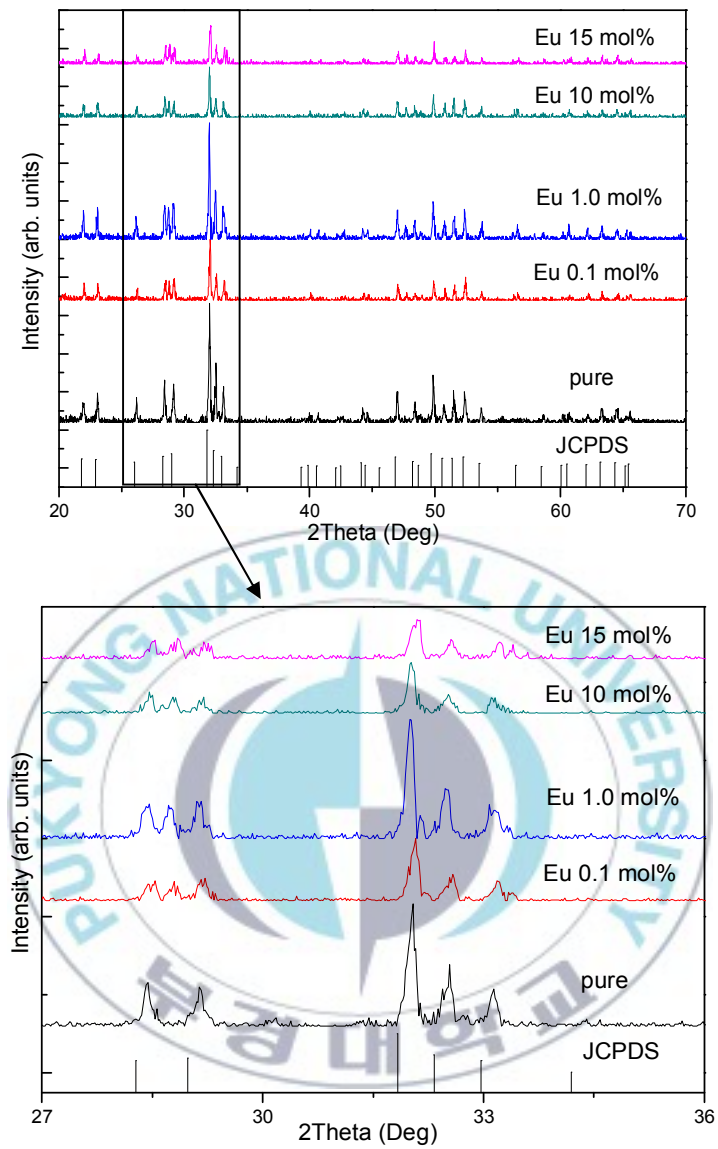


그림 5-1. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 XRD 스펙트럼.

표 5-1. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 격자상수.

Eu (mol %)	a = b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)
0	9.3631	6.8045	516.6
0.1	9.3405	6.7850	512.6
1.0	9.3832	6.8174	519.8
10	9.3769	6.8175	519.1
15	9.3346	6.7919	512.5

그림 5-2 는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 X-선 회절상을 나타낸다. XRD 스펙트럼은 JCPDS 카드 320557 과 비교하면 Eu^{3+} 가 첨가된 경우와 마찬가지로 다양한 Tb^{3+} 농도에서 인회석 구조로 합성이 되었음을 확인할 수 있다. 표 5-2 는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 격자상수를 JADE 5.0 프로그램을 이용하여 측정한 값이다. Tb^{3+} 의 농도가 증가하여도 격자상수는 거의 변화가 없으며 이는 Tb^{3+} 의 농도 증가가 격자상에 영향을 미치지 않는 것을 나타낸다.

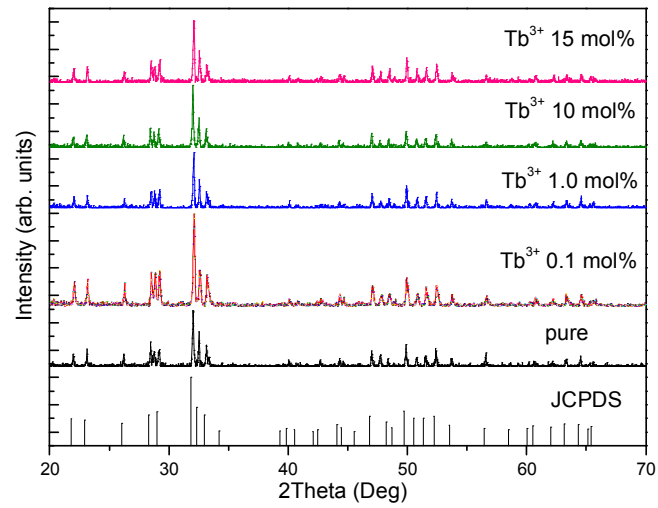


그림 5-2. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 XRD 스펙트럼.

표 5-2. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 격자상수.

Tb (mol %)	a = b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)
0	9.3631	6.8045	516.6
0.1	9.3478	6.8178	516.0
1.0	9.3552	6.7922	514.8
10	9.3742	6.8039	517.8
15	9.3680	6.7923	516.2

그림 5-3은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 X-선 회절상을 나타낸다. XRD 스펙트럼은 JCPDS 카드 320557과 비교하면 XRD 회절 인덱스가 잘 일치하였으며 7.0 mol%까지 Ce^{3+} 농도가 증가하여도 XRD 스펙트럼의 변화가 없음을 확인할 수 있다. 표 5-3은 JADE 5.0 프로그램을 이용하여 측정한 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 격자 상수를 나타낸 것이다. Ce^{3+} 의 농도가 증가하여도 격자상수 a, b, c는 큰 변화를 나타내지 않는다. 이것은 Ce^{3+} 이온의 첨가량의 변화가 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 격자상 외에 새로운 불순물 상을 형성하지 않는 것을 의미한다.

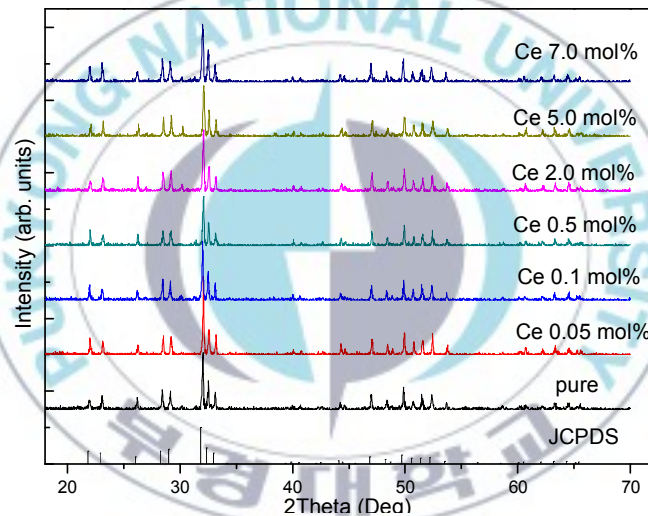


그림 5-3. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도에 따른 XRD 스펙트럼.

표 5-3. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 격자상수.

Ce (mol %)	a = b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)
0	9.3631	6.8045	516.6
0.05	9.3660	6.8122	517.5
0.1	9.3681	6.8211	518.4
0.5	9.3612	6.8141	517.1
2.0	9.3730	6.7983	517.2
5.0	9.3680	6.8137	517.8
7.0	9.3887	6.8239	520.9

5.2. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 형광특성과 에너지 전달

그림 5-4 는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 1 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 616 nm ($\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) 형광을 관찰하여 측정하였다. 여기 스펙트럼에서 250 ~ 350 nm 영역에 넓은 Eu^{3+} 의 전하전달밴드가 나타난다. 255, 276, 314 nm 에서 Gd^{3+} 이온의 ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_J$, ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$, ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_J$ 전이를 확인할 수 있다. 320, 363, 383, 395, 402, 415, 465 nm 의 Eu^{3+} 의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 전이에 의한 피크가 관찰된다. 방출스펙트럼은 395 nm ($\text{Eu}^{3+} {}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$)로 여기하여 측정하였다. 578, 592, 616 nm 에서 Eu^{3+} 이온의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 의한 형광 방출이 일어난다.

표 5-4 는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 전이를 나타내며, 그림 5-5 는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 616 nm 형광을 측정한 여기 에너지 준위이다.

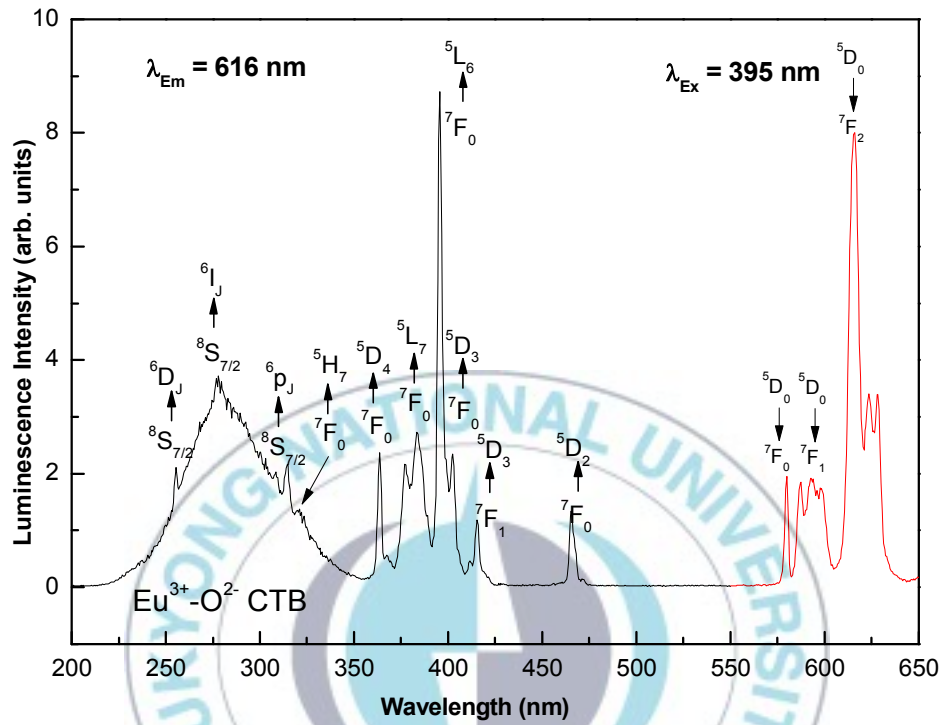


그림 5-4. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 1 mol % 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼.

표 5-4. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 전이.

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
$^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J(\text{Gd}^{3+})$	255	39216
$^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J(\text{Gd}^{3+})$	276	39232
$^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J(\text{Gd}^{3+})$	314	31847
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_7(\text{Eu}^{3+})$	320	31250
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4(\text{Eu}^{3+})$	363	27510
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7(\text{Eu}^{3+})$	383	26110
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6(\text{Eu}^{3+})$	395	25332
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3(\text{Eu}^{3+})$	402	24876
$^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_3(\text{Eu}^{3+})$	415	24906
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2(\text{Eu}^{3+})$	465	21505

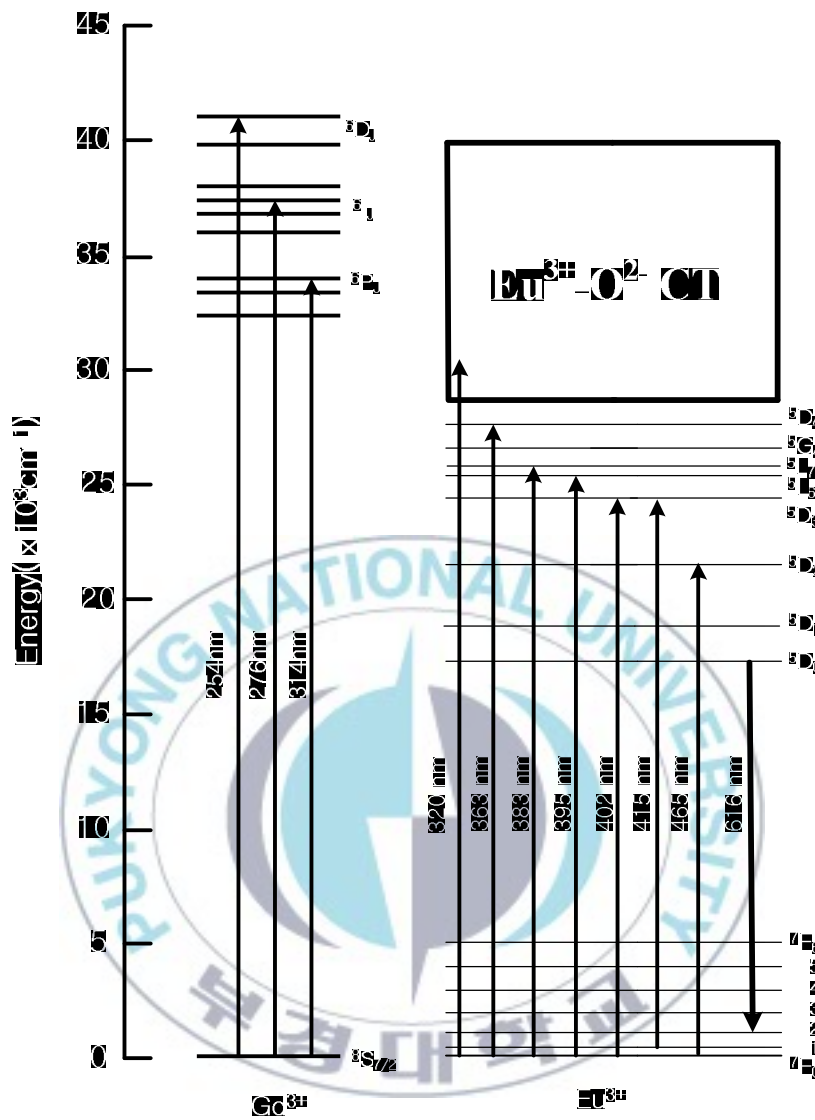


그림 5-5. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 에너지 준위 및 여기선. ($\lambda_{\text{Em}} = 616$ nm).

그림 5-6은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 616 nm ($\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) 형광에 대하여 측정한 여기 스펙트럼이다. Eu^{3+} 의 농도가 낮을 때 255, 276, 314 nm의 Gd^{3+} 이온 피크가 관찰된다. ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$ 전이에 의한 276 nm Gd^{3+} 피크는 Eu^{3+} 이온의 농도가 10 mol%로 증가하면 피크 세기가 약해진다. 이것은 Eu^{3+} 이온의 전하전달밴드의 영향에 의한 것이다. 그림 5-6의 (b)에서 Eu^{3+} 이온의 농도가 증가하면 314 nm Gd^{3+} 이온 ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_J$ 전이에 의한 피크가 나타나지 않고 Eu^{3+} 의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_7$ 전이에 의한 320 nm의 피크가 나타난다.

그림 5-7은 Eu^{3+} 이온의 농도변화에 따른 250 ~ 350 nm 영역 및 350 ~ 475 nm 영역을 적분하여 나타낸 형광세기이다. Eu^{3+} 의 농도가 증가하면 250 ~ 350 nm의 Eu^{3+} 전하전달밴드와 350 ~ 475 nm의 Eu^{3+} 이온의 전체적인 피크의 세기가 증가하고 Eu^{3+} 이온 농도가 20 mol%가 되면 피크의 세기가 약해지면서 농도소광이 일어난다.



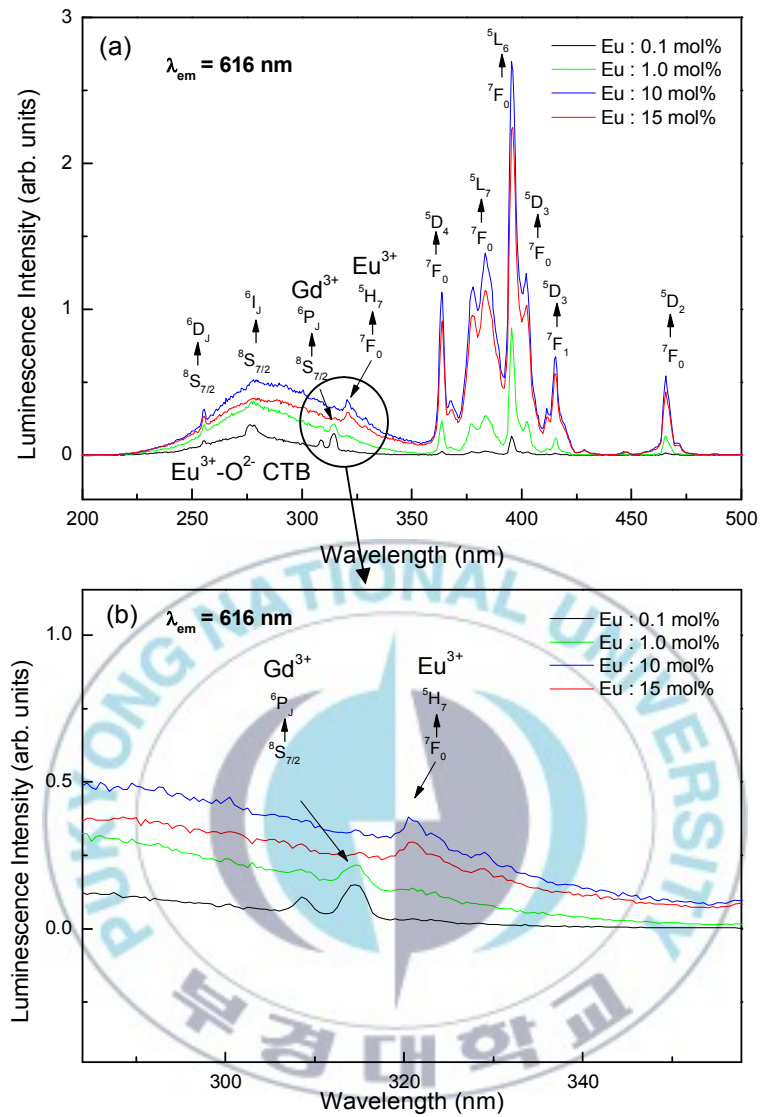


그림 5-6. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Eu^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 여기 스펙트럼.

(a) 616 nm ($Eu^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) 여기 스펙트럼, (b) 205 ~ 350 nm 영역.

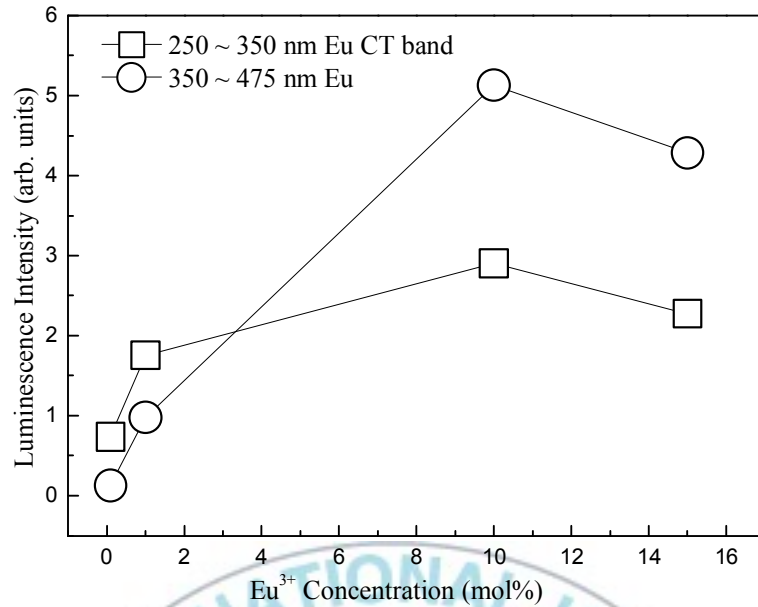


그림 5-7. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 여기 스펙트럼의 적분 세기.

그림 5-8 은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 방출 스펙트럼이다. (a)는 280 nm (Eu^{3+} CT band)로 여기하였고, (b)는 321 nm ($\text{Eu}^{3+} {}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_7$)로, (c)는 395 nm ($\text{Eu}^{3+} {}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$)로 여기하여 측정하였다. 578, 592, 616 nm 의 Eu^{3+} 이온 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이 피크가 나타난다. 616 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$)형광은 유도 전기 쌍극자전이로 세기가 가장 강하다. 그림 5-9 는 Eu^{3+} 농도변화에 따른 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이 방출 세기의 변화이다. Eu^{3+} 의 농도가 0.1 ~ 10 mol%로 농도가 점차 증가함에 따라 형광세기가 증가하고 20 mol%에서 감소하는 농도소광을 보인다.

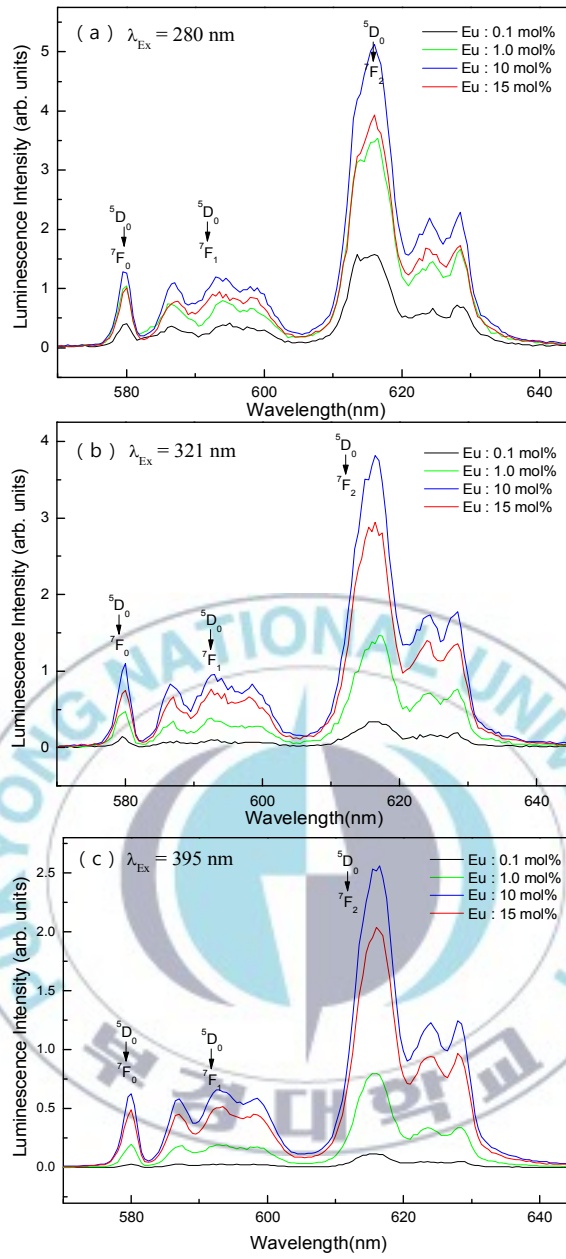


그림 5-8. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 방출 스펙트럼.
여기 파장은 (a) 280 nm, (b) 321 nm, (c) 395 nm 이다.

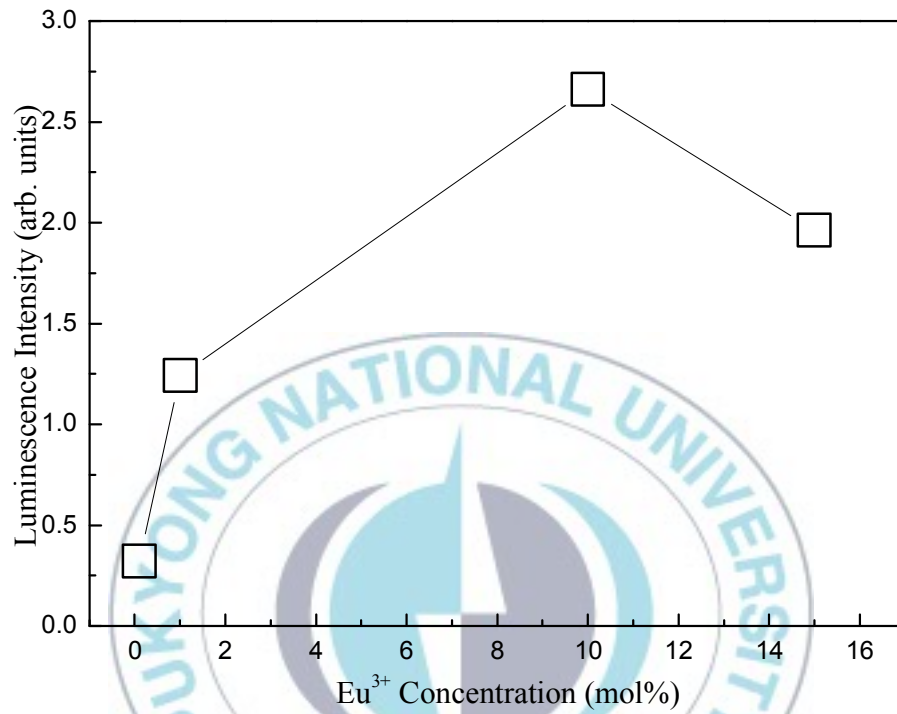


그림 5-9. Eu³⁺ 농도 증가에 따른 LiGd₉(SiO₄)₆O₂:Eu³⁺ 형광체의 ⁵D₀ → ⁷F_J 전이 방출 형광 세기.

그림 5-10은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 Eu^{3+} 농도 변화에 따라 266 nm 로 여기한 방출 스펙트럼이다. 전체적인 형광의 세기는 그림 5-8의 결과와 일치하는 스펙트럼이 나타난다. 314 nm ($\text{Gd}^{3+} {}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$)의 피크가 0.1 mol%에서 나타났으나 Eu^{3+} 이온의 농도가 증가하면 나타나지 않았다. 이것은 Gd^{3+} 에서 Eu^{3+} 로의 에너지 전달을 의미한다.

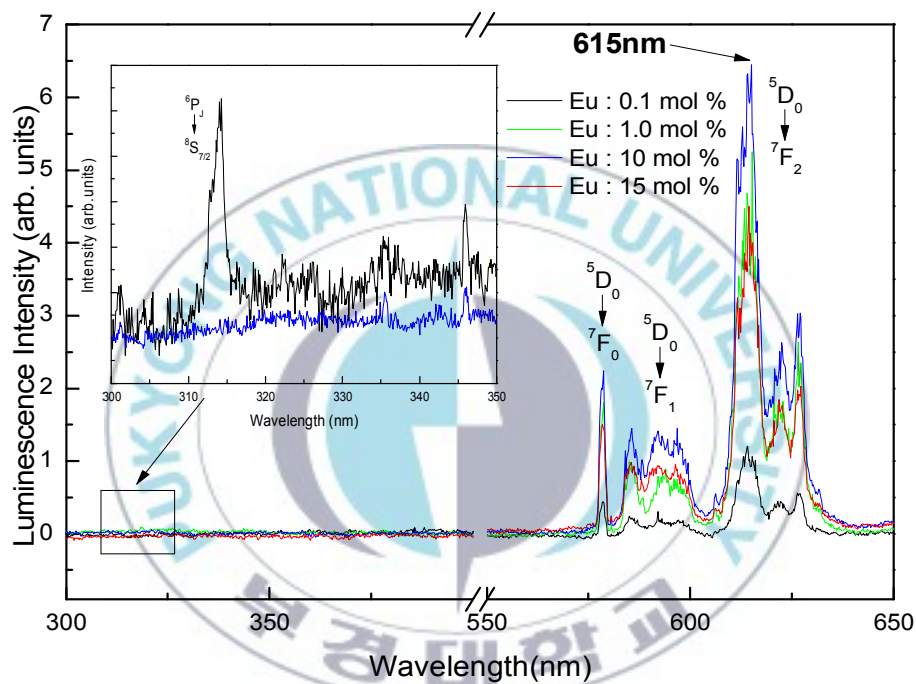


그림 5-10. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도에 따른 방출 스펙트럼.
($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$).

그림 5-11은 266 nm 로 여기한 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 이온 농도 변화에 따른 Eu^{3+} 형광($615\text{nm } ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)의 형광 감쇄곡선이다. Eu^{3+} 이온 농도 변화에 따라 수명시간은 농도가 0.1, 1.0 mol% 일 때 단일 지수함수의 모양을 나타낸다. 농도가 10, 15 mol%로 증가하면 단일 지수함수에서 벗어나는 것을 알 수 있다. 농도 증가에 따른 수명시간은 초기 시간을 제외하고는 거의 같은 값 ($\sim 1.0 \text{ ms}$)을 보인다. 초기 수명시간이 단일 지수함수에서 벗어나는 것은 Eu^{3+} 이온의 농도가 증가하면 이온 간의 거리가 좁아지게 되어 빠른 에너지 전달이 일어나기 때문이다.

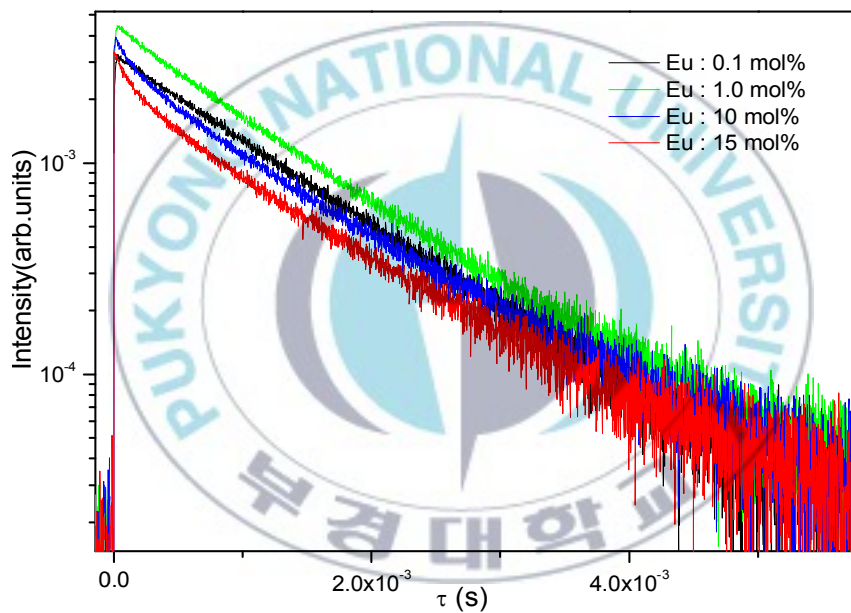


그림 5-11. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 형광 감쇄곡선. ($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 615 \text{ nm}$).

5.3. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 형광특성과 에너지 전달

그림 5-12 는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 1 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 487 nm ($\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$) 형광을 관찰하여 측정하였다. Gd^{3+} 이온의 255 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_j$), 276 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_j$), 314 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_j$) 피크가 관찰되고 276 nm 형광 세기가 가장 강하다. Tb^{3+} 이온의 4f - 5d 전이에 의한 220 ~ 270 nm 밴드와 4f - 4f 전이에 의한 335 ~ 387 nm 밴드가 나타난다. 방출스펙트럼은 276 nm ($\text{Gd}^{3+} {}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_j$)로 여기하여 측정하였다. 314 nm 에서 Gd^{3+} 이온의 ${}^6\text{P}_j \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ 피크가 나타난다. 380, 417, 438, 460, 476 nm 에서 Tb^{3+} 이온의 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J=6, 5, 4, 3, 2$) 전이 피크와 487, 545, 586, 625 nm 에서 Tb^{3+} 이온의 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J=6, 5, 4, 3$) 전이 피크가 관찰된다.

그림 5-13 은 그림 5-12 의 여기 스펙트럼에서 계산하여 얻은 여기 에너지 준위와 여기선이다. 그림 5-14 는 276 nm ($\text{Gd}^{3+} {}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_j$)로 여기한 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 방출 에너지 준위이다. 276 nm 는 Gd^{3+} 의 ${}^6\text{I}_j$ 준위뿐 아니라 Tb^{3+} 전하 전달 밴드의 가장자리 에너지와도 일치한다.

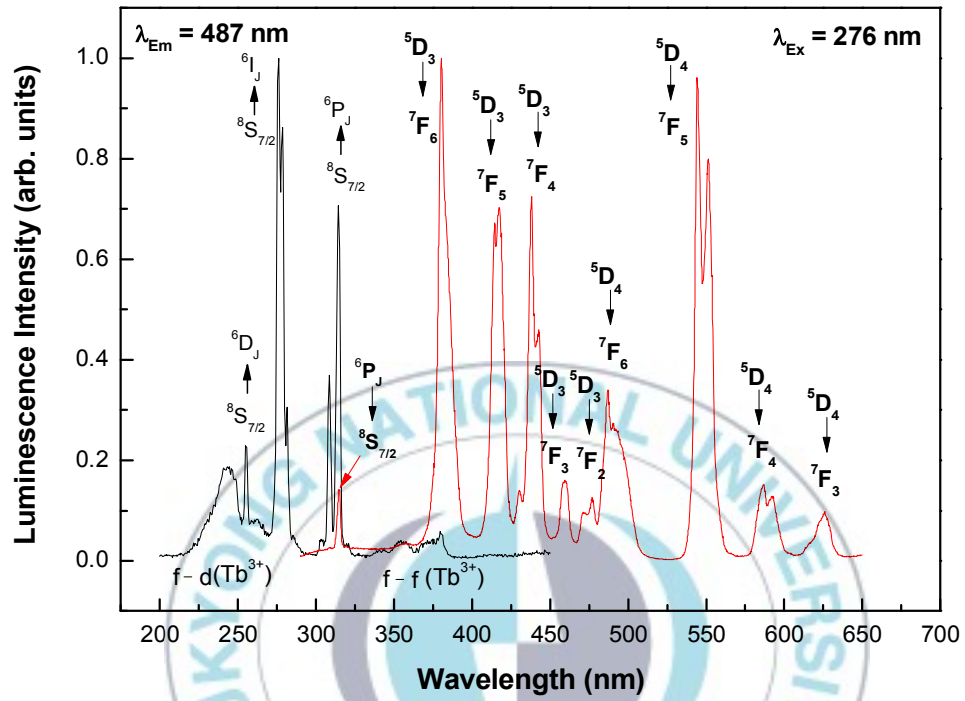


그림 5-12. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 여기 및 방출스펙트럼. (Tb^{3+} 농도 1 mol %).

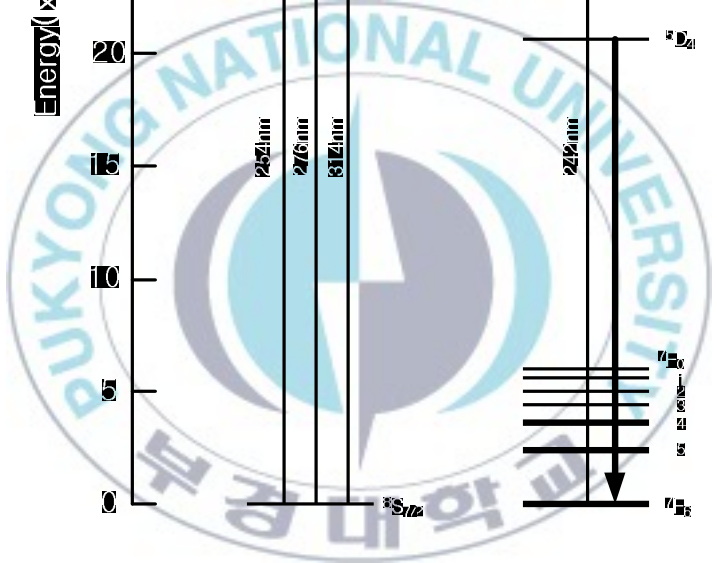


그림 5-13. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 여기 에너지 준위. ($\lambda_{\text{Em}} = 487 \text{ nm}$).

그림 5-15 는 Tb^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼이다. 그림 5-15 의 (a)는 Tb^{3+} 이온 농도증가에 따라 200 ~ 400 nm 영역에서 Tb^{3+} 이온의 방출 파장 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) 형광을 측정 한 여기 스펙트럼이고 (b)는 Tb^{3+} 이온의 방출 파장 487 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$) 형광을 측정한 여기 스펙트럼이다. 그림 5-15 (a)와 (b) 모두 동일한 방출 에너지 준위 형광에 대한 여기 스펙트럼 이므로 동일한 결과를 보이는 것을 확인할 수 있다. Tb^{3+} 형광을 관찰한 여기 스펙트럼에서 Gd^{3+} 이온의 255, 276, 314 nm 피크가 나타나는 것은 Gd^{3+} 이온에서 Tb^{3+} 이온으로의 에너지 전달을 의미한다.

그림 5-16 은 그림 5-15 의 스펙트럼에서 계산한 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 이온 농도 증가에 따른 Tb^{3+} f - d 전이와 Gd^{3+} 이온의 314 nm 형광강도 세기를 나타낸다. Tb^{3+} 이온의 농도가 0.1 ~ 10 mol%로 증가된 경우 Tb^{3+} 이온의 여기 피크가 증가한다. Tb^{3+} 이온의 농도가 15 mol%가 되면 농도증가로 Tb^{3+} 이온들 사이의 거리가 가까워져 에너지 확산이 일어나고 소멸 중심으로 에너지가 소멸되는 양이 많아져 Tb^{3+} 이온의 형광 세기가 감소하게 된다. Gd^{3+} 이온의 스펙트럼은 Tb^{3+} 이온 농도가 0.1 mol%에서 1 mol%로 증가하면 Gd^{3+} 에 흡수된 에너지가 Tb^{3+} 로 에너지 전달이 증가하여 여기 피크가 커진다. 그러나 Tb^{3+} 이온의 농도가 10 mol% 이상 증가하면 오히려 Gd^{3+} 여기 피크가 감소함을 볼 수 있다. 이는 Tb^{3+} 농도가 10, 15 mol%가 되면 Gd^{3+} 의 흡수 단면적이 작아지기 때문이다.

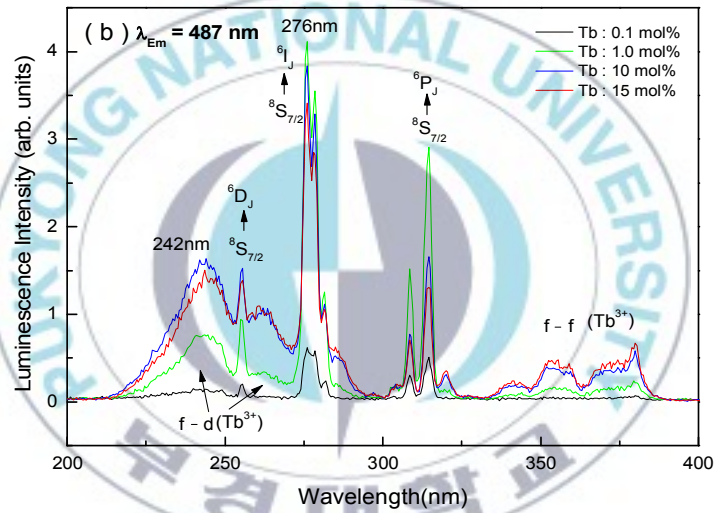
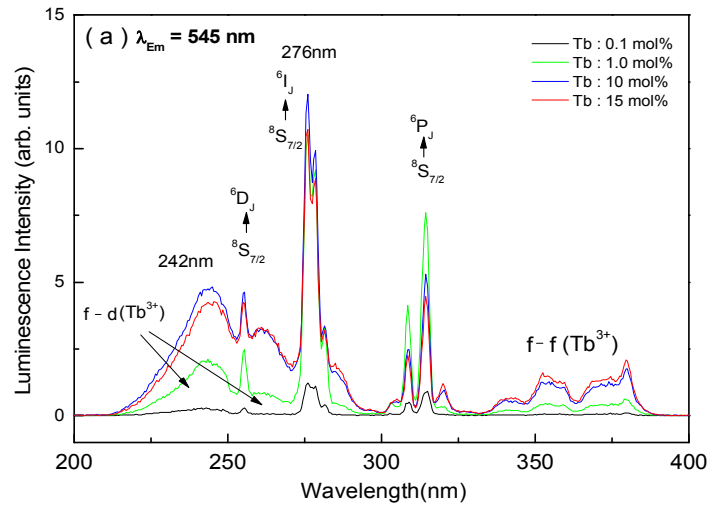


그림 5-15. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 여기 스펙트럼.
(a) 545 nm, (b) 487 nm 로 측정하였다.

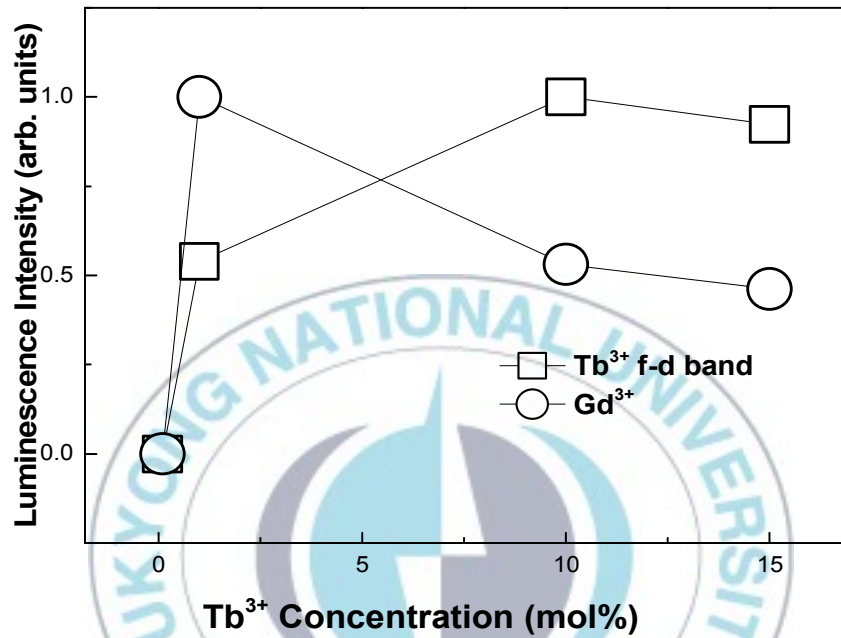


그림 5-16. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광세기.

$\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼에서 Gd^{3+} 305 ~ 325 nm 와 Tb^{3+} 200 ~ 270 nm 형광의 적분세기를 계산하여 형광세기의 최대크기를 1로 규격화하여 나타내었다.

그림 5-17 은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도변화에 따른 242 nm ($\text{Tb}^{3+} 4f - 5d$ 전이), 276 nm ($\text{Gd}^{3+} {}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$), 314 nm ($\text{Gd}^{3+} {}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_J$)로 여기한 방출 스펙트럼이다. 400 ~ 480 nm 에 Tb^{3+} 이온의 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3, 2$) 전이와 480 ~ 630 nm 의 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 전이에 의한 피크는 Tb^{3+} 농도 증가에 따른 교차이완에 의해 상대적인 형광 세기의 차이를 보인다. Tb^{3+} 이온 농도 0.1, 1.0 mol%에서 Tb^{3+} 이온의 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3, 2$) 전이에 의한 청색 형광의 세기가 상대적으로 강하게 관찰된다. Tb^{3+} 이온 농도가 10 mol%로 증가하면 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 전이에 의한 녹색 영역의 형광 강도가 강하게 나타나고 청색영역의 방출 형광 강도가 감소한다.



그림 5-18 은 그림 5-17 의 (b)의 적분값을 계산한 Tb^{3+} 이온 농도 증가에 따른 Tb^{3+} 이온의 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 전이 형광강도와 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ 전이 형광강도의 변화 그래프이다. Tb^{3+} 이온 농도가 증가하면 Tb^{3+} 이온의 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 전이에 의한 방출 형광 강도는 1.0 mol%에서 강한 형광강도를 보이다 농도가 10 mol%로 증가함에 따라 약해지고 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ 전이에 의한 피크 방출 강도는 Tb^{3+} 농도 증가에 따라 상대적으로 강하게 나타나 교차이완을 확인할 수 있다. Tb^{3+} 이온 농도 0.1 ~ 1.0 mol% 까지는 교차이완의 영향이 적어 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 전이, $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ 전이 형광 모두 증가하는 것을 알 수 있다.

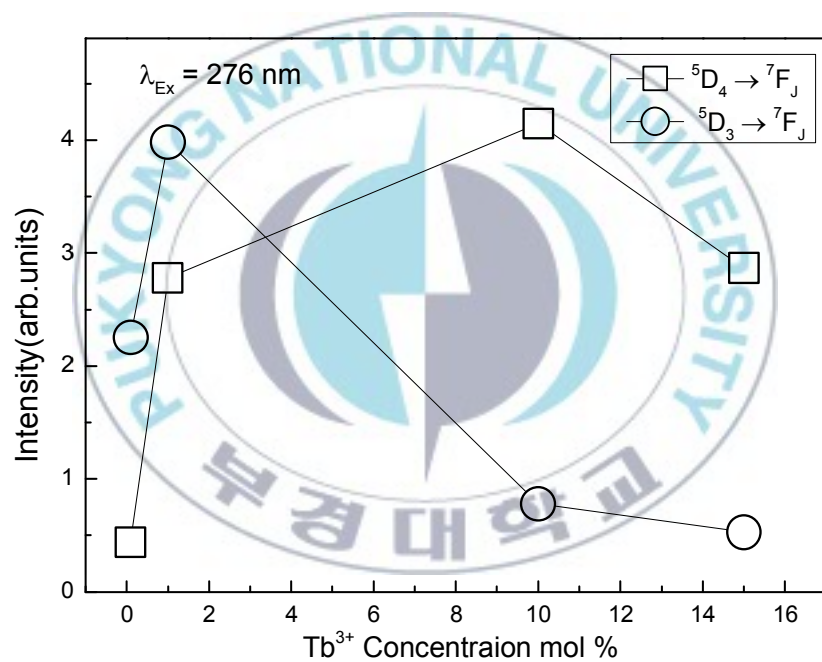


그림 5-18. Tb^{3+} 이온의 농도에 따른 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 전이와 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ 전이의 형광 세기.

그림 5-19는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 에너지 준위와, 교차이완 및 방출 과정을 나타낸 것이다. Gd^{3+} 또는 Tb^{3+} 의 높은 에너지 준위로 여기된 에너지는 Tb^{3+} 이온의 $^5\text{D}_3$ 준위까지 비방사전이로 이완된다. $^5\text{D}_3$ 준위로 들떠있는 Tb^{3+} 이온은 Tb^{3+} 농도가 증가해 이온 간의 거리가 가까워짐에 따라 $^5\text{D}_3 - ^5\text{D}_4$ 에 해당하는 에너지가 이웃에 있는 Tb^{3+} 이온을 $^7\text{F}_6$ 에서 $^7\text{F}_0$ 로 들뜨게 하고 자신은 $^5\text{D}_4$ 로 이완된다. 교차이완에 의하여 Tb^{3+} 이온 농도가 증가하면 상대적으로 $^5\text{D}_4$ 형광이 증가하고 $^5\text{D}_3$ 형광은 감소한다. 그림 5-18의 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 전이와 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 전이 형광의 상대적 변화는 이러한 교차이완에 의한 것이다.



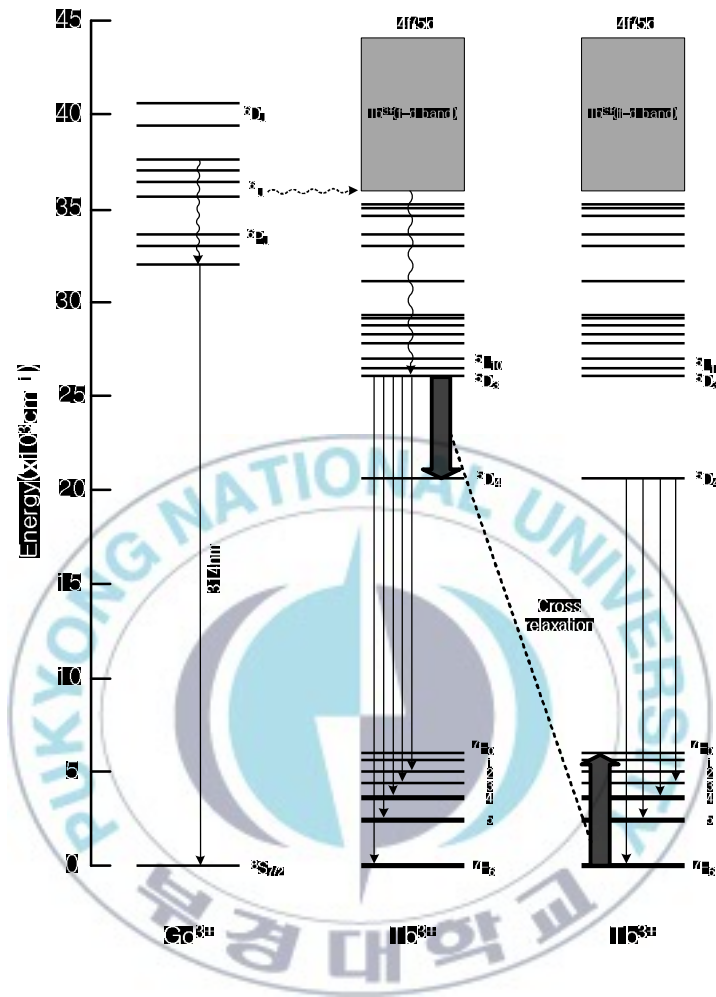


그림 5-19. $\text{LiGd}_3(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 에너지 준위와 교차이완 과정. ($\lambda_{\text{ex}} = 276$ nm).

그림 5-20 은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체를 Tb^{3+} 농도 변화에 따라 355 nm 레이저로 여기한 방출 스펙트럼이다. 그림 5-17 의 UV 방출 스펙트럼과 일치하는 스펙트럼을 확인하였으며, Tb^{3+} 농도 증가에 따라 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 전이와 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 전이의 형광 세기변화로 교차이완이 일어났음을 확인할 수 있다.

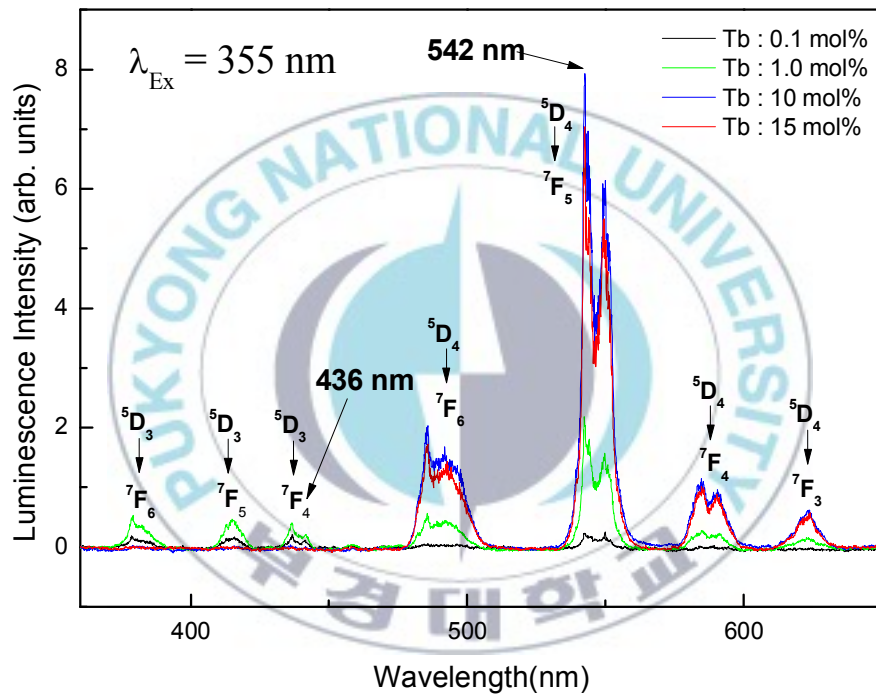


그림 5-20. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 355 nm 여기 방출 스펙트럼.

그림 5-21, 5-22는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체를 355 nm (Tb^{3+} f-f 전이밴드)로 여기한 Tb^{3+} 방출 형광 감쇄곡선이다. 그림 5-21은 436 nm ($\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_4$)의 형광을 측정하였다. 436 nm ($\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_4$)의 수명시간은 Tb^{3+} 농도가 증가할수록 교차이완에 의해 수명이 급속히 감소함을 나타낸다. 그림 5-22는 546 nm ($\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$)의 형광을 측정하였다. 초기 시간 부분을 확대한 그림에서 초기 상승이 일어나고 농도 증가에 따라 초기 상승시간이 감소한다. 초기 상승이 나타나는 것으로 빠른 교차이완에 의하여 에너지 전달이 일어나고 있음을 확인 할 수 있다. ${}^5\text{D}_4$ 형광의 초기 상승 시간은 ${}^5\text{D}_3$ 형광의 수명시간과 일치함을 알 수 있다. 표 5-5, 5-6은 각각 436, 546 nm 형광의 Tb^{3+} 이온의 농도변화에 따른 수명시간이다.



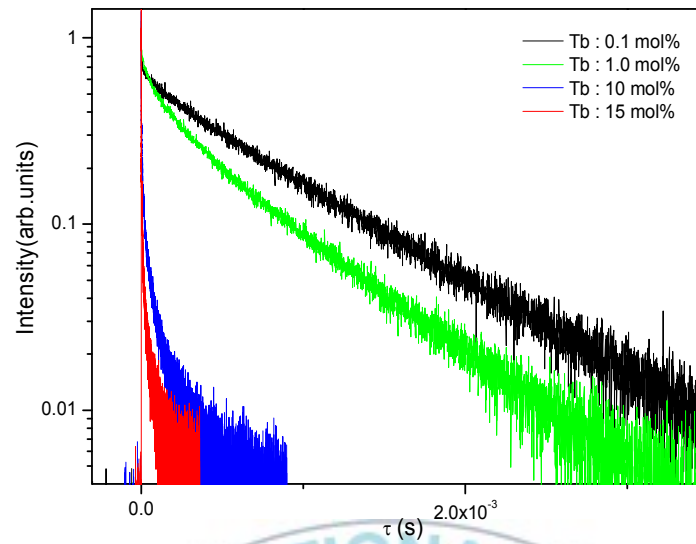


그림 5-21. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 형광 감쇄곡선. ($\lambda_{\text{Ex}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 436 \text{ nm}$).

표 5-5. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간. ($\lambda_{\text{Ex}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 436 \text{ nm}$).

Tb 농도 (mol%)	τ (ms)
0.1	0.69
1.0	0.13
10	0.05
15	0.04

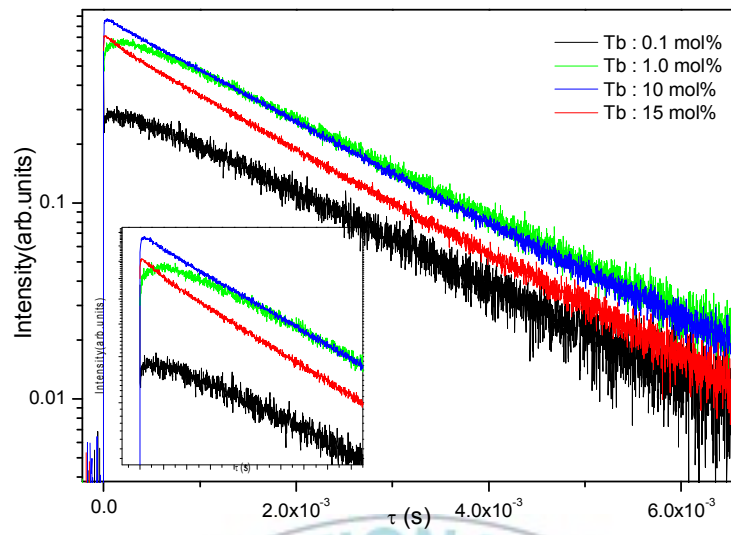


그림 5-22. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 형광 감쇄곡선. ($\lambda_{\text{Ex}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 546 \text{ nm}$).

표 5-6. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간. ($\lambda_{\text{Ex}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 546 \text{ nm}$).

Tb 농도 (mol%)	τ (ms)
0.1	1.85
1.0	1.77
10	1.61
15	1.56

그림 5-23 은 식 12 의 $\tau_{\text{ex}(1-0)}^{-1} = \tau_{\text{rad}(1-0)}^{-1} + W_{2-1} + W_{\text{cross}}$ 를 이용하여 나타낸 Tb^{3+} 이온 농도 증가에 따른 546 nm 파장의 수명시간과 교차이완율의 관계이다. 교차이완율은 농도에 크게 영향을 받아 농도가 증가할수록 증가함을 나타내며 수명시간은 Tb^{3+} 이온 농도가 증가하면 감소한다.

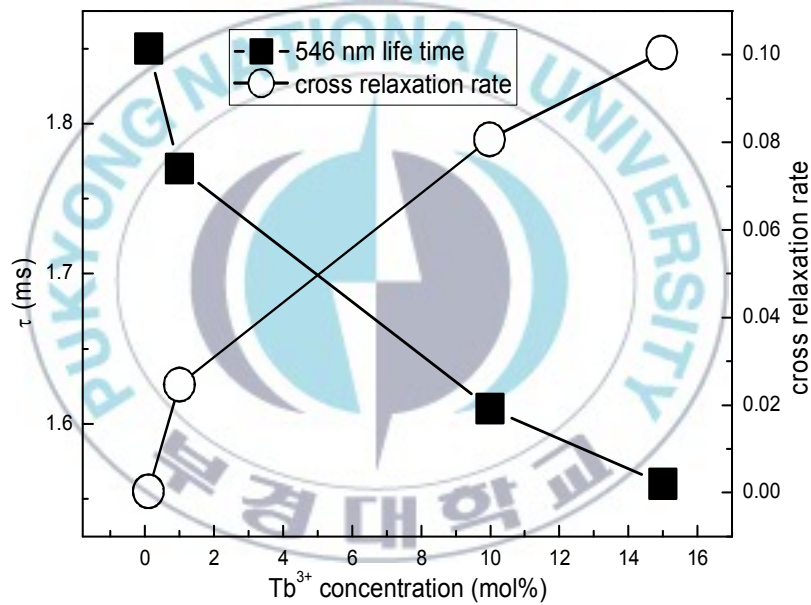


그림 5-23. Tb^{3+} 이온 농도 증가에 따른 수명시간과 교차이완율의 관계.

그림 5-24, 5-25 는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 266 nm (Tb^{3+} f-d 밴드)로 여기한 Tb^{3+} 형광 감쇄곡선이다. 그림 5-24 는 436 nm ($\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_4$)의 형광을 측정하였다. 436 nm ($\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_4$)의 수명시간은 Tb^{3+} 농도가 증가할수록 교차이완에 의해 수명이 급속히 감소함을 나타낸다. 그림 5-25 는 546 nm ($\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$)형광을 측정하였다. 546 nm 파장의 수명시간은 초기 상승이 일어나고 농도 증가에 따라 수명시간이 감소한다. 초기 상승이 나타나는 것으로 교차이완에 의한 에너지 전달을 확인 할 수 있다. 표 5-7, 5-8 은 각각 436, 546 nm 파장에서의 Tb^{3+} 농도변화에 따른 수명시간이다.



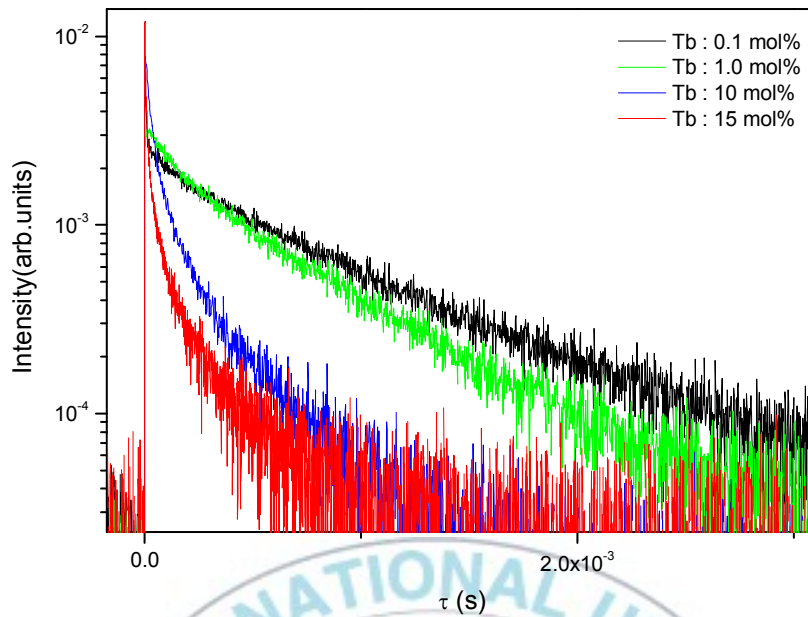


그림 5-24. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 형광 감쇄곡선. ($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 436 \text{ nm}$).

표 5-7. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간.
($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 436 \text{ nm}$).

Tb 농도 (mol%)	τ (ms)
0.1	0.74
1.0	0.60
10	0.15
15	0.01

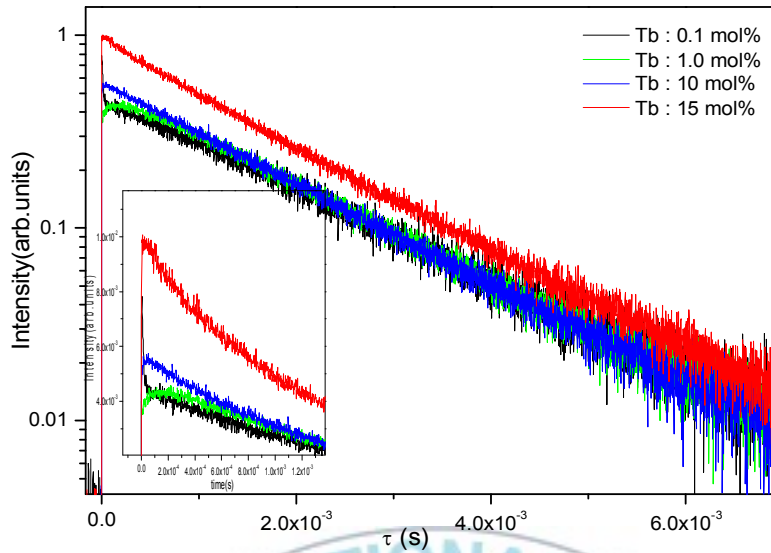


그림 5-25. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 형광 감쇄곡선. ($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 546 \text{ nm}$).

표 5-8. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간.
($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 546 \text{ nm}$).

Tb 농도 (mol%)	τ (ms)
0.1	1.81
1.0	1.70
10	1.63
15	1.57

5.4. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 형광특성과 에너지 전달

그림 5-26 은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼이다. Ce^{3+} 이온의 농도는 0.5 mol%이다. 여기 스펙트럼은 410 nm ($\text{Ce}^{3+} 5d \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) 형광에 대하여 측정하였다. Gd^{3+} 이온의 255 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_j$ 전이) 피크가 관찰되고, 276 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_j$), 314 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_j$) 피크는 Ce^{3+} 밴드에 중첩되어있다. Ce^{3+} 이온의 넓은 선평의 밴드는 ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow 5d({}^1\text{T}_{2g})$ 및 ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow 5d({}^1\text{E}_g)$ 밴드로의 전이에 의해 중심 파장이 300, 360 nm 밴드를 나타내고 360 nm 밴드가 최대값을 가진다. 방출 스펙트럼은 300 nm ($\text{Ce}^{3+} {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow 5d$)로 여기하여 측정하였다. Ce^{3+} 이온의 $5d({}^1\text{E}_g) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ 전이에 의해 410 nm 에서 가장 강한 형광 세기를 나타낸다. Ce^{3+} 이온은 여기 상태에서 5d 준위가 결정장의 영향을 많이 받기 때문에 스펙트럼의 변화가 크게 나타난다. 그림 5-27 의 Ce^{3+} 이온 전자 배치 좌표도에서 5d 준위는 중심에서 ΔR 만큼 벗어나 있기 때문에 넓은 선평의 방출 스펙트럼이 나타난다. $5d^1$ 밴드는 결정장에 의해 E_g 와 T_{2g} 로 분리되는데 그림 5-26 의 300, 360 nm 의 두 여기 밴드가 각각 E_g 와 T_{2g} 에 해당한다.

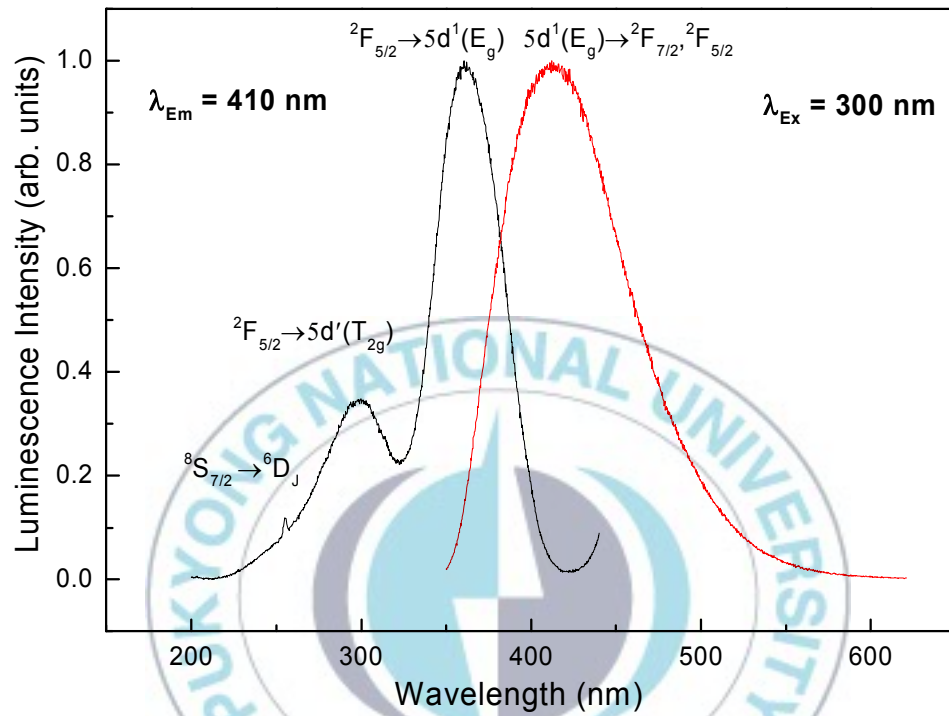


그림 5-26. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 여기 및 방출스펙트럼. (Ce^{3+} 농도 0.5 mol%).

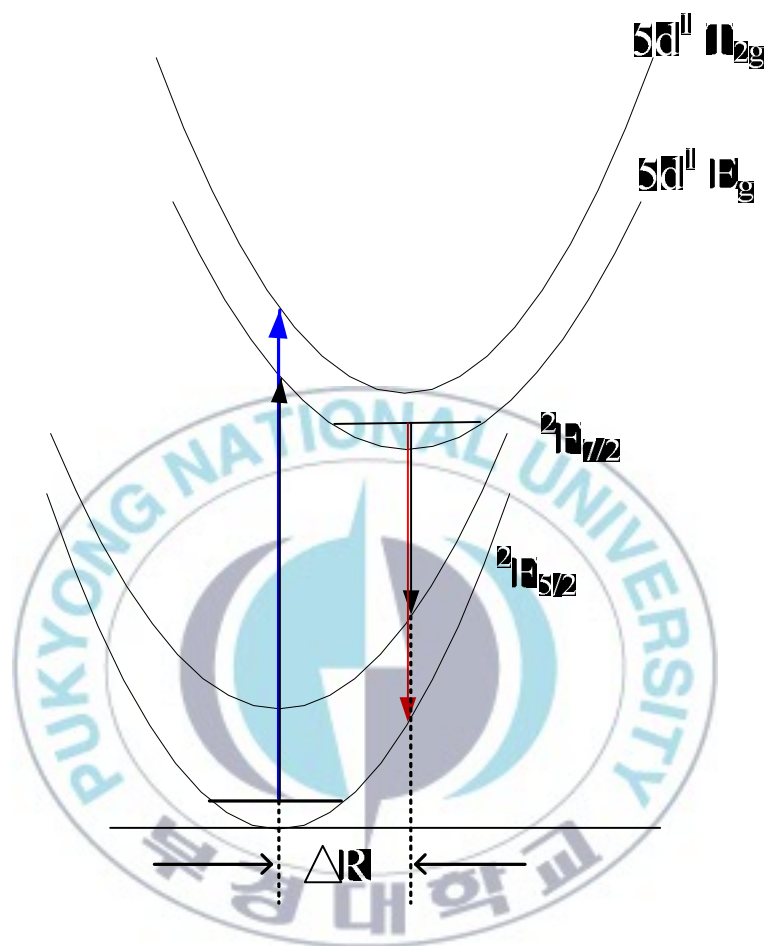


그림 5-27. Ce^{3+} 이온의 에너지 준위도.

그림 5-28 의 (a)는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 이온 농도를 0.05, 0.1, 0.5, 2.0, 5.0, 7.0 mol%로 변화시켜 410 nm 형광을 관찰하여 측정한 여기 스펙트럼이다. Ce^{3+} 의 $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow 5d^1(\text{T}_{2g})$ 및 $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow 5d^1(\text{E}_g)$ 전이에 의해 중심파장 300, 360 nm 의 넓은 밴드가 관찰되고, Ce^{3+} 이온의 농도가 증가하면 형광의 세기가 증가하여 0.5 mol%에서 가장 강한 형광 세기를 보인다. Ce^{3+} 농도가 2.0 mol% 이상 증가하면 이온간의 거리가 가까워져 에너지 전달이 쉽게 일어나고, 소광중심으로 에너지가 이동하게되어 형광의 세기가 약해진다. Gd^{3+} 이온의 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$, $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$, $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$ 전이에 의한 피크들이 각각 255, 276, 314 nm 에서 관찰된다. Ce^{3+} 이온의 농도 0.05 mol%에서 관찰되는 276, 314 nm 피크는 농도가 증가하면 300 nm 부근의 Ce^{3+} 이온의 넓은 형광밴드에 중첩된다. 360 nm 부근의 Ce^{3+} 이온의 형광을 규격화한 스펙트럼에서 Ce^{3+} 이온의 농도가 증가하면 스펙트럼 밴드가 긴파장 쪽으로 이동하였다. 이것은 Ce^{3+} 이온의 농도가 증가하면 Ce^{3+} 주변의 격자가 뒤틀림이 일어나서 결정장의 세기가 증가하였기 때문이다.

그림 5-28 의 (b)는 Ce^{3+} 이온 농도가 낮을 때 (0 ~ 0.5 mol%) 315 nm 형광을 측정한 여기 스펙트럼이다. 276 nm ($\text{Gd}^{3+} \text{ } ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ 전이) 피크가 관찰되며, Ce^{3+} 이온이 첨가되지 않았을 때 강한 피크가 나타나고 Ce^{3+} 의 농도가 증가할수록 피크가 감소된다. 이는 Gd^{3+} 에서 Ce^{3+} 로의 에너지 전달에 의한 것이다.

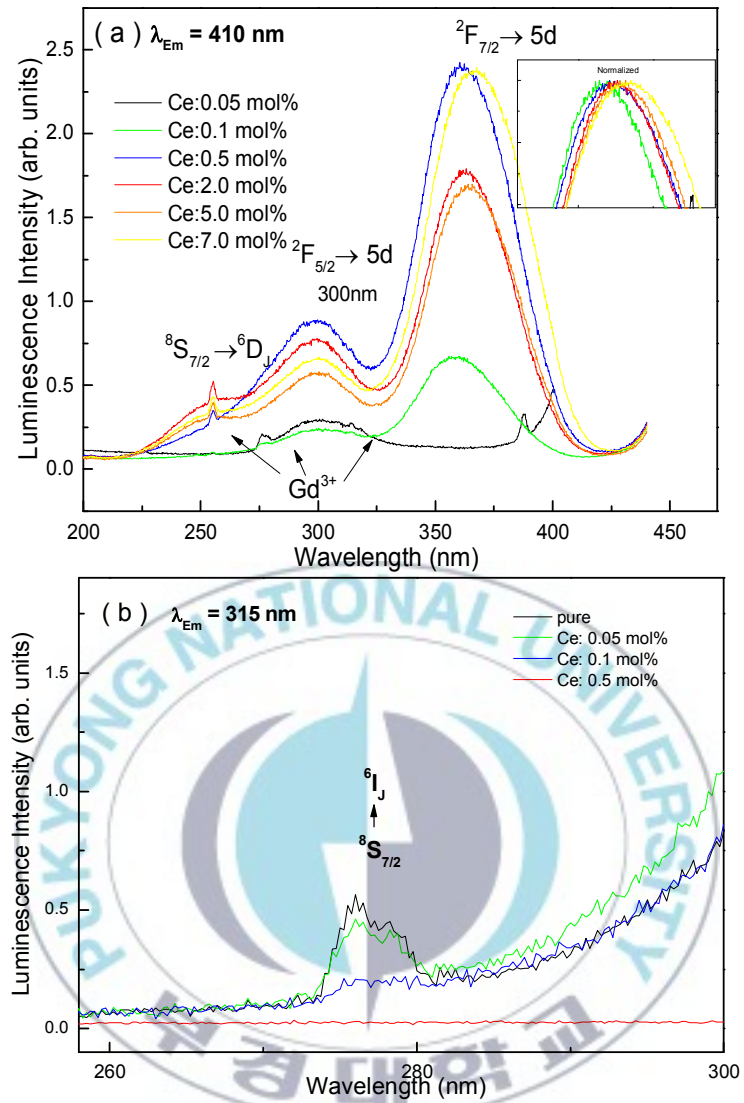


그림 5-28. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도에 따른 여기 스펙트럼. (a) 410 nm, (b) 315 nm 로 측정하였다.

그림 5-29 의 (a)는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도 변화에 따른 300 nm ($\text{Ce}^{3+} \ ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow 5\text{d}$)로 여기한 방출 스펙트럼이다. Ce^{3+} 이온의 $5\text{d} \rightarrow \ ^2\text{F}_{7/2}, \ ^2\text{F}_{5/2}$ 전이에 의해 중심파장이 410 nm 인 350 ~ 500 nm 의 넓은 형광밴드가 보인다. (a)를 규격화한 (b)에서 Ce^{3+} 의 농도가 0.05 ~ 7.0 mol%로 증가하면 밴드가 긴 파장 쪽으로 이동한다. 이것은 Ce^{3+} 이온의 농도가 증가하여 Ce^{3+} 주변의 격자 뒤틀림으로 결정장의 세기가 증가하였기 때문이다. 그림 5-29 의 (c)는 Ce^{3+} 이온의 농도가 낮을 때 (0.5 mol% 이하) $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체를 276 nm ($\text{Gd}^{3+} \ ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow \ ^6\text{I}_7$)로 여기한 방출 스펙트럼이다. 314 nm ($\text{Gd}^{3+} \ ^6\text{P}_7 \rightarrow \ ^8\text{S}_{7/2}$) 스펙트럼은 Gd^{3+} 에서 Ce^{3+} 로의 에너지 전달에 의해 Ce^{3+} 이온이 첨가되지 않았을 때 강한 피크가 나타나고 Ce^{3+} 농도가 증가하면 피크 세기가 약해진다.



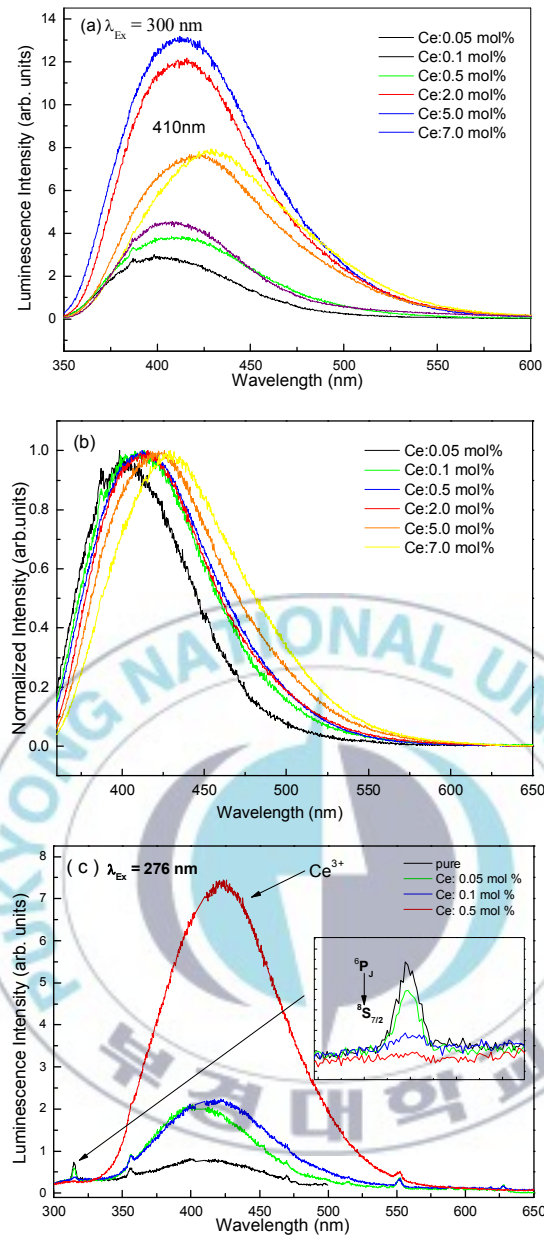


그림 5-29. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도에 따른 방출 스펙트럼. (a) 300 nm, (c) 276 nm로 여기하였고 (b)는 (a)를 규격화한 스펙트럼이다.

그림 5-30 은 Ce^{3+} 농도 증가에 따른 그림 5-29 의 형광 방출 강도의 적분값을 측정한 것이다. Ce^{3+} 이온의 농도가 0.5 mol%에서 형광 강도가 가장 강하고 Ce^{3+} 농도가 2.0 mol% 이상 증가하면 농도소광에 의해 형광세기가 약해진다. 그림 5-31 은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체를 Ce^{3+} 농도 변화에 따라 355 nm 레이저로 여기한 방출 스펙트럼을 규격화한 것이다. Ce^{3+} 의 농도가 0.05 ~ 7.0 mol%로 점차 증가하면 밴드가 긴 파장 쪽으로 이동하며 그림 5-29 의 방출 스펙트럼의 결과와 일치한다.

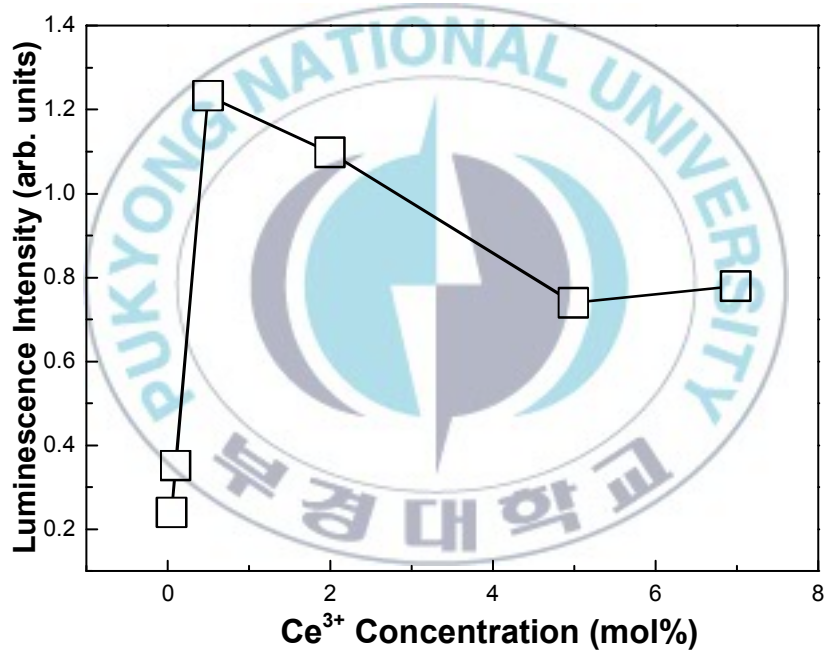


그림 5-30. Ce^{3+} 농도 증가에 따른 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 형광 강도.

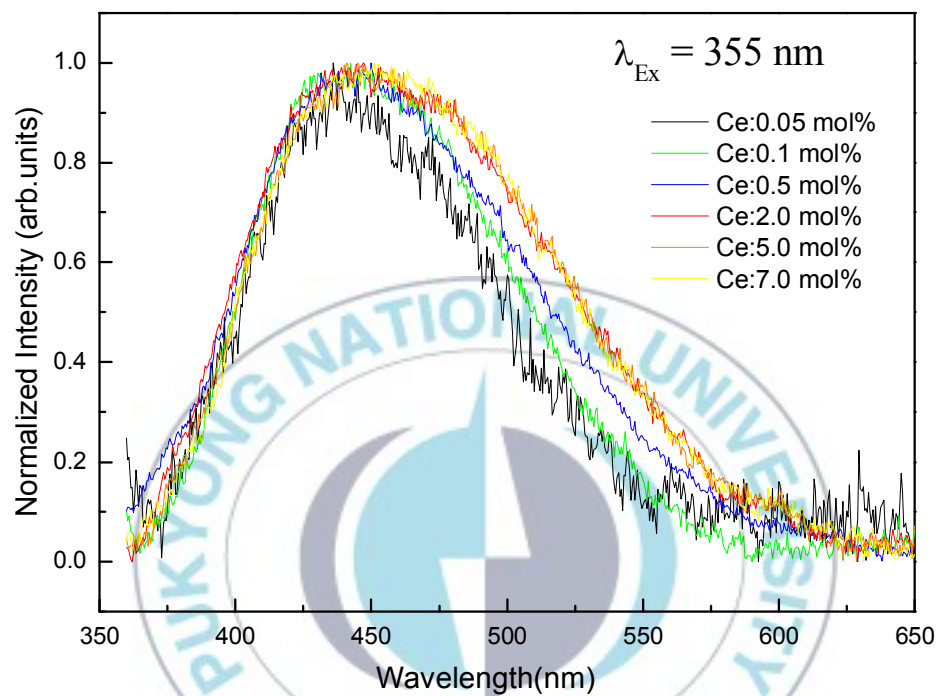


그림 5-31. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 방출 스펙트럼. ($\lambda_{\text{Ex}} = 355 \text{ nm}$).

그림 5-32는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도에 따라 355 nm로 여기한 Ce^{3+} (440 nm) 형광 감쇄곡선이다. 약 20 ns의 수명시간으로 Ce^{3+} 이온의 아주 짧은 수명시간의 특징을 나타낸다. Ce^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따라 수명시간이 감소하는 경향이 나타난다. 그림 5-33은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도에 따라 266 nm로 여기한 Ce^{3+} (440 nm) 형광 감쇄곡선이다. Ce^{3+} 의 농도가 증가함에 따라 수명시간이 감소하는 경향이 나타난다. 표 5-9, 5-10은 각각 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도변화에 따른 355, 266 nm로 여기한 Ce^{3+} (440 nm) 형광의 수명시간을 측정한 값이다.



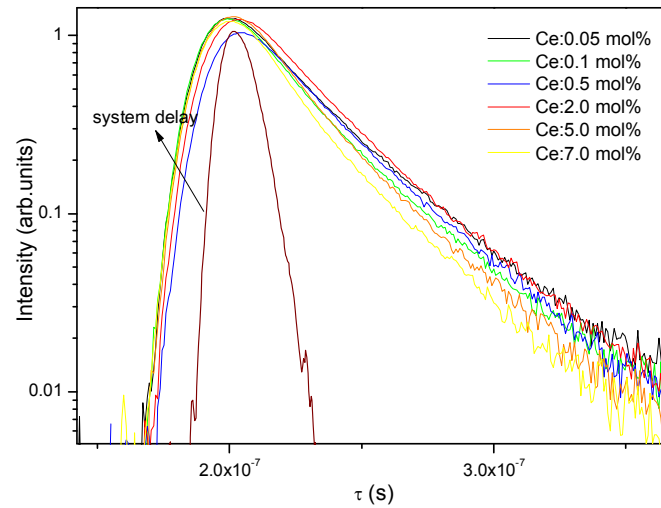


그림 5-32. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 형광 감쇄곡선. ($\lambda_{\text{Ex}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 440 \text{ nm}$).

표 5-9. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간. ($\lambda_{\text{Ex}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 440 \text{ nm}$).

Ce 농도 (mol%)	τ (ns)
0.05	27.8
0.1	25.1
0.5	28.3
2.0	27.7
5.0	23.1
7.0	21.4

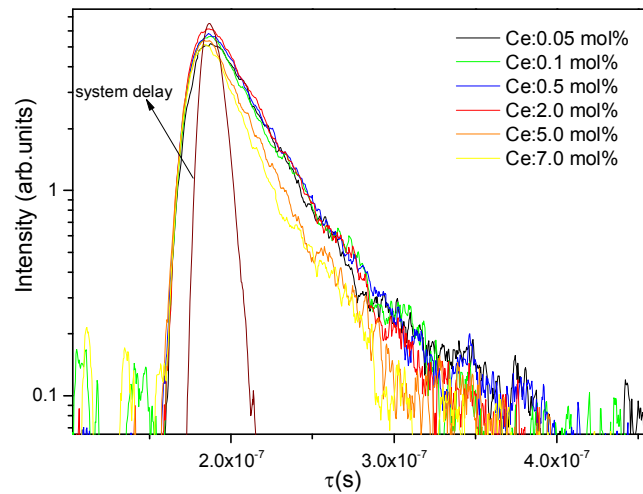


그림 5-33. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 형광 감쇄곡선. ($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 440 \text{ nm}$).

표 5-10. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간. ($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 440 \text{ nm}$).

Ce 농도 (mol%)	τ (ns)
0.05	28.9
0.1	31.2
0.5	30.1
2.0	29.6
5.0	25.8
7.0	16.2

5.5. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 형광특성과 에너지전달

그림 5-34 는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+} 0.5 \text{ mol}\%, \text{Tb}^{3+} 10 \text{ mol}\%$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 545 nm ($\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$) 형광에 대해 측정하였다. Gd^{3+} 이온의 255 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_J$), 276 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow \text{I}_J$) 및 314 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_J$) 형광이 관찰되고, 270 ~ 350 nm 에서 Ce^{3+} 에 의한 넓은 밴드가 보인다. 220 ~ 270 nm 의 Tb^{3+} 이온 4f - 5d 넓은 여기 밴드와, 4f - 4f 전이에 의한 335 ~ 387 nm 의 스펙트럼이 관찰된다.

방출스펙트럼은 276 nm ($\text{Gd}^{3+} {}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$)로 여기하여 측정하였다. 460, 476 nm 의 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=3,2$) 전이에 의한 형광 방출은 Ce^{3+} 의 영향으로 약하게 나타난다. 487, 545, 587, 624 nm 의 Tb^{3+} 이온 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 전이에 의한 형광 방출이 보이며, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 전이에 의한 545 nm 형광 방출의 세기가 가장 강하다. 전체적인 형광 방출 세기는 $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이에 의한 형광이 $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이에 의한 형광 보다 강하게 관찰된다.

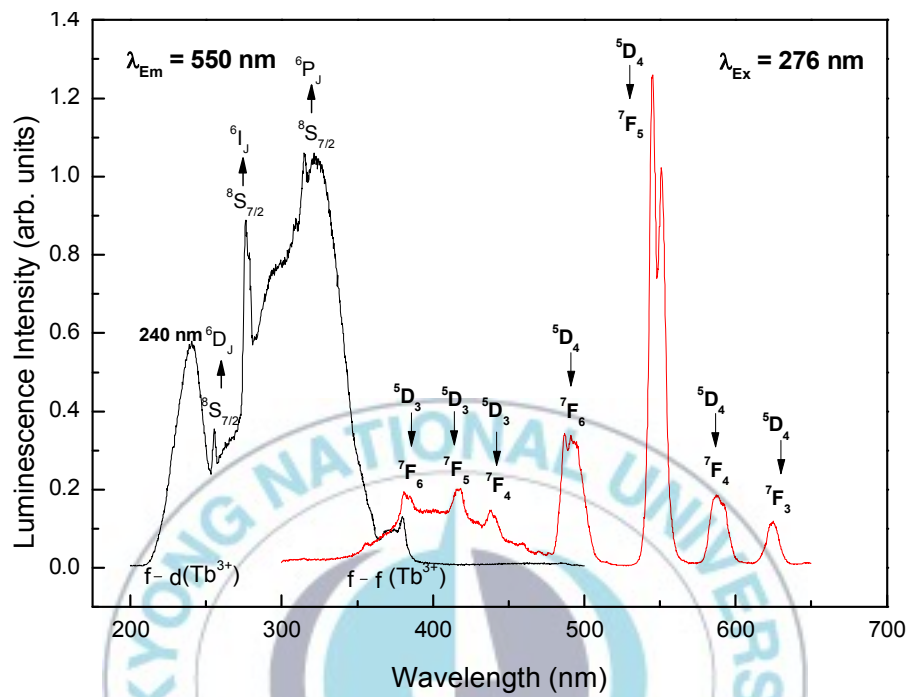


그림 5-34. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+} 0.5\text{mol } \%, \text{Tb}^{3+} 10\text{ mol}\%$ 형광체의 여기 및 방출스펙트럼.

그림 5-35 는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도 변화에 따라 545 nm ($\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$) 및 400 nm ($\text{Ce}^{3+} 5\text{d} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$) 형광에 대한 여기 스펙트럼이다. 그림 5-35 의 (a)에서 Gd^{3+} 이온의 255 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_J$), 276 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$) 및 314 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_J$) 피크는 Ce^{3+} 이온의 넓은 밴드와 중첩되어 있다. Tb^{3+} 의 농도가 10 mol%까지 증가하면 형광의 세기가 증가하고 농도가 15 mol% 이상 증가하면 형광의 세기가 감소하는 경향을 나타낸다. Tb^{3+} 이온의 4f - 5d 전이 밴드(220 ~ 270 nm)는 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 세기가 증가하여 10 mol%에서 가장 형광 세기가 크고, 15 mol% 이상 농도가 증가하면 형광 세기가 감소한다. Tb^{3+} 농도가 증가할수록 Tb^{3+} 4f - 5d 밴드와 함께 Ce^{3+} 여기 밴드의 세기가 증가하는 것은 Ce^{3+} 형광 (350 ~ 470 nm)을 Tb^{3+} 이온의 4f - 4f 밴드 (330 ~ 380 nm)가 흡수하는 에너지 전달이 일어나기 때문이다.

그림 5-35 의 (b)에 중심파장이 300 nm 인 260 ~ 360 nm 사이의 넓은 밴드가 관찰된다. Tb^{3+} 이온의 농도가 0.5 mol%까지 증가하면 형광의 세기가 증가하고 1.0 mol % 이상 농도에서 세기가 감소한다. Gd^{3+} 의 276 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$) 및 314 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_J$) 피크는 Ce^{3+} 밴드와 중첩되어 있다. Tb^{3+} 이온의 농도가 15, 20 mol%로 증가되면 상대적으로 Ce^{3+} 의 넓은 밴드 세기가 약해지면서 Gd^{3+} 의 314 nm 피크가 나타난다.

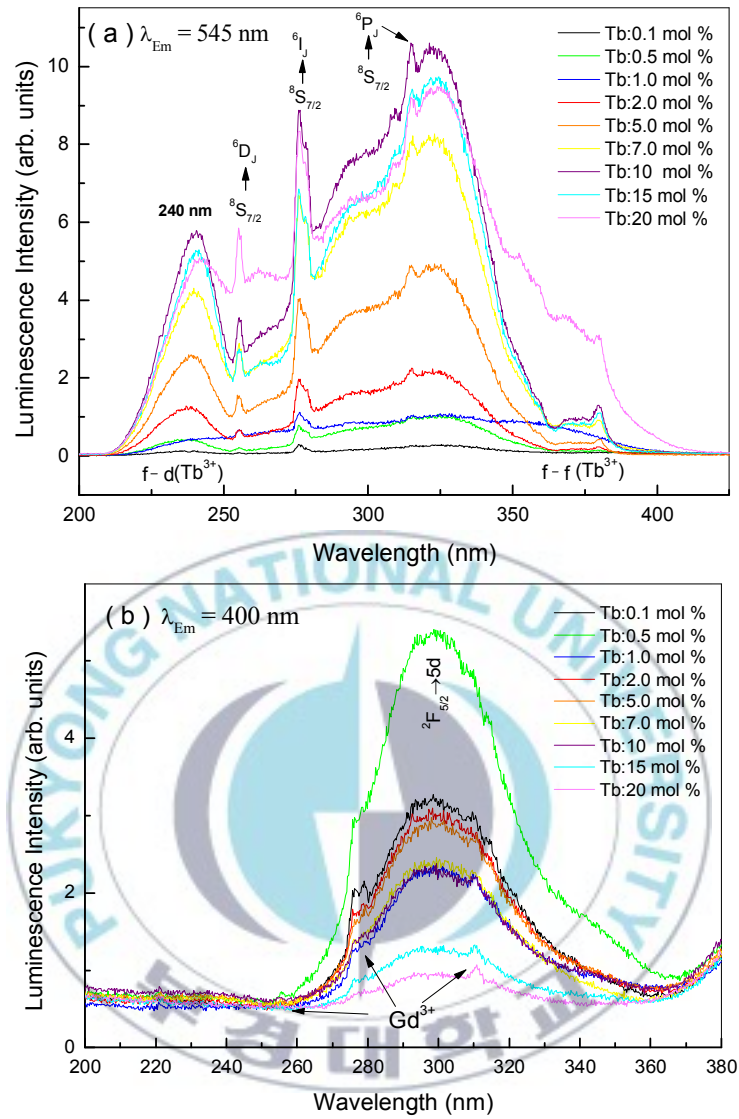


그림 5-35. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 여기 스펙트럼. (a) 545 nm, (b) 400 nm 형광을 측정된 여기 스펙트럼이다.

그림 5-36 은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도 변화에 따른 240 nm ($\text{Tb}^{3+} \text{ f - d band}$), 276 nm ($\text{Gd}^{3+} {}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$), 320 nm (Ce^{3+})로 여기한 방출 스펙트럼이다. 그림 5-36 의 (a)에서 $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이의 형광선은 Ce^{3+} 의 넓은 밴드와 함께 약하게 보이고, $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이에 의한 형광선은 강하게 관찰된다. 276 nm 로 여기한 그림 5-36 의 (b)에서 314 nm 의 Gd^{3+} 의 형광 방출이 약하게 관찰된다. 교차이완에 의해 $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 형광선은 Tb^{3+} 의 농도가 증가하면 약해지고 $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 형광선은 Tb^{3+} 의 농도가 증가하면 강하게 나타난다. 그림 5-36 의 (c)는 320 nm 로 여기한 방출 스펙트럼이다. Ce^{3+} 의 영향으로 중심파장이 400 nm 인 넓은 밴드가 보이고 412 nm ($\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$)의 전이 형광 방출이 관찰된다. Tb^{3+} 농도증가에 따라 400 nm 근처의 Ce^{3+} 밴드 형광 방출 세기는 약해지고 550 nm ($\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$) 형광 방출 세기는 증가한다. 이것은 Ce^{3+} 로부터 Tb^{3+} 로의 에너지 전달에 의한 것이다. 그림 5-37 은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 에서 Tb^{3+} 로의 에너지 전달과 교차이완을 나타낸 에너지 준위도이다. Ce^{3+} 에서 Tb^{3+} 로의 에너지 전달은 Ce^{3+} 의 방출 밴드 (그림 5-27)와 Tb^{3+} 의 흡수 에너지 준위(그림 5-14)로부터 확인할 수 있다. 그림 5-37 의 (a)는 Ce^{3+} 에서 $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_3$ 로의 에너지 전달이다. Ce^{3+} 방출 밴드의 높은 에너지 전이 ($5d - {}^2\text{F}_{5/2}$)에서 $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_3$ 로의 에너지 전달이 발생하였다. 그림 5-37 의 (b)는 Ce^{3+} 의 낮은 에너지 전이 ($5d - {}^2\text{F}_{7/2}$)에서 $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4$ 로의 에너지 전달이다.

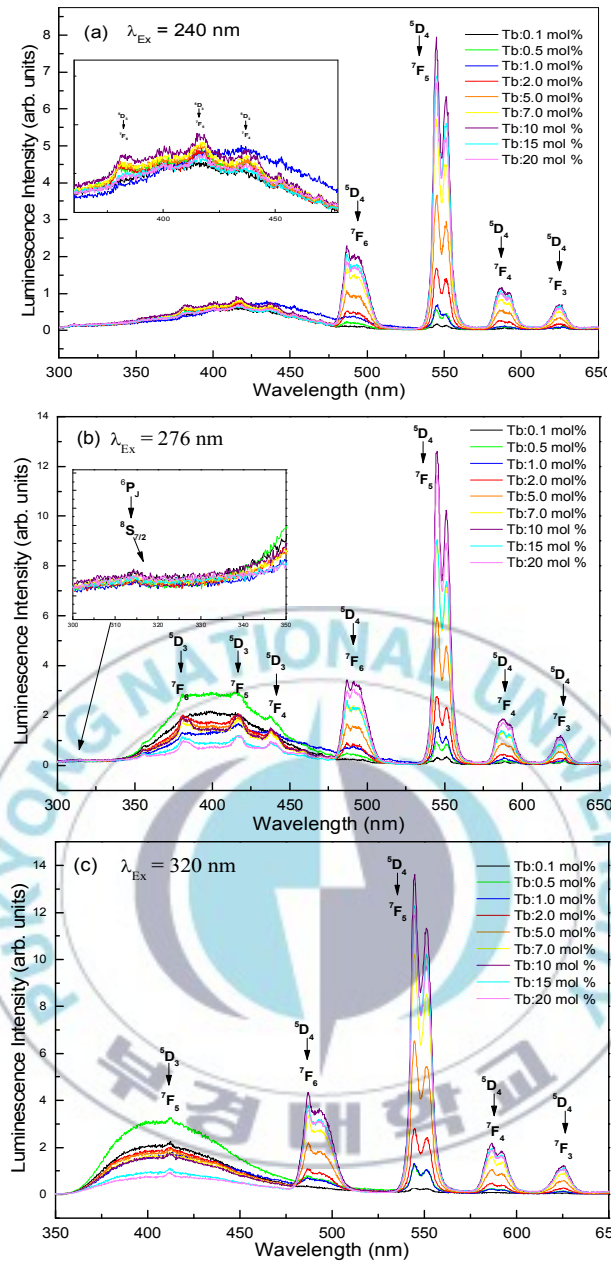


그림 5-36. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 방출 스펙트럼. 여기 파장은 (a) 240 nm, (b) 276 nm, (c) 320 nm 이다.

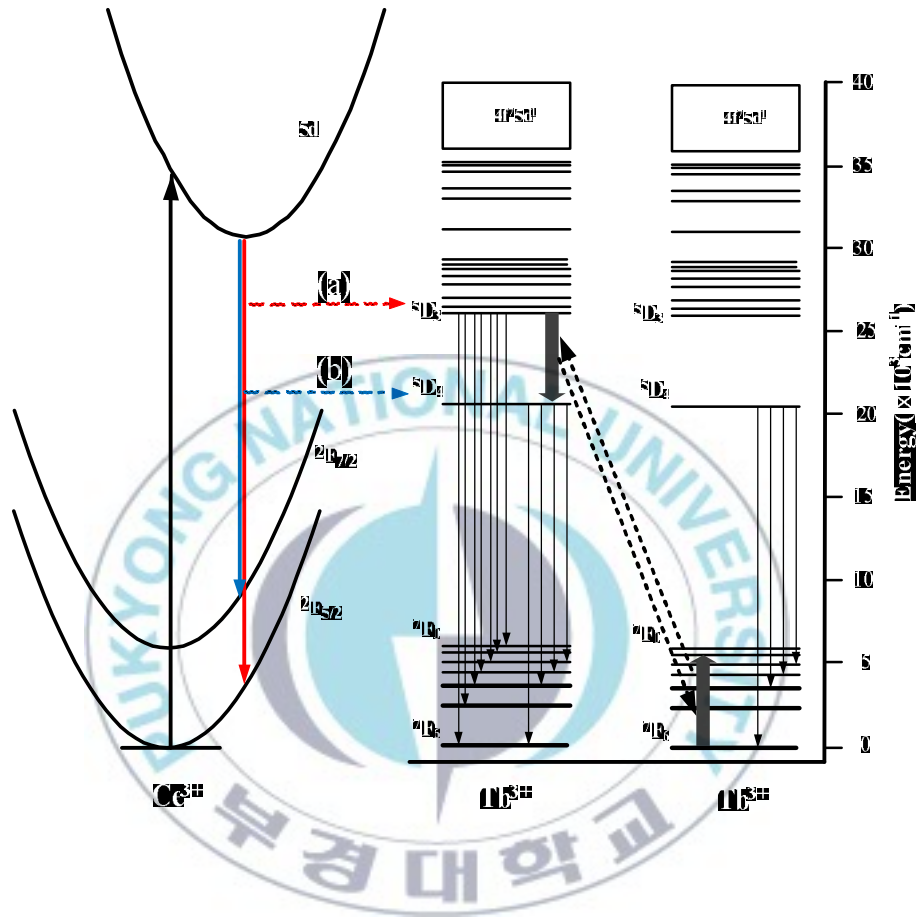


그림 5-37. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 에너지 전달과 교차이완.

그림 5-38 은 그림 5-36 의 (c)에서 Tb^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 400 nm Ce^{3+} 형광과, 545 nm Tb^{3+} 형광의 적분세기를 계산하여 최대크기를 1 로 규격화하여 나타내었다. 545 nm Tb^{3+} 형광의 세기는 Tb^{3+} 이온의 농도가 10 mol%까지 증가함에 따라 증가하고 15 mol%이상 증가하면 세기가 약해진다. 400 nm Ce^{3+} 형광 세기는 Tb^{3+} 이온의 농도 0.5 mol%에서 강하게 나타나고 농도가 증가하면 세기가 약해진다. 이것은 Ce^{3+} 에서 Tb^{3+} 로의 에너지 전달에 의한 것이다.

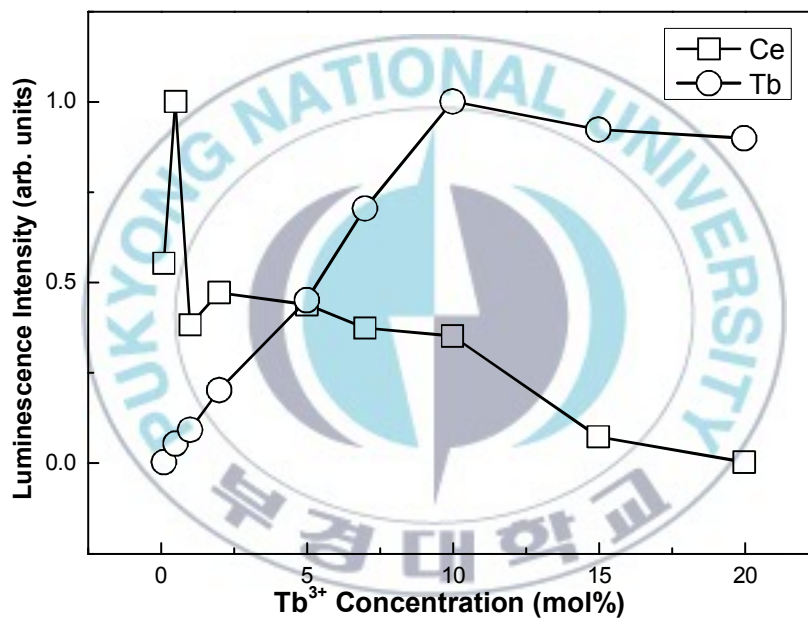


그림 5-38. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 세기.

그림 5-39 는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따라 266 nm 로 여기한 Ce^{3+} 400 nm 형광 감쇄곡선이다. Tb^{3+} 농도가 증가하면 Ce^{3+} 의 수명시간은 감소하는 경향을 보인다. 표 5-12 는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도 증가에 따라 266 nm 로 여기한 Ce^{3+} 400 nm 형광 방출 수명시간이다.

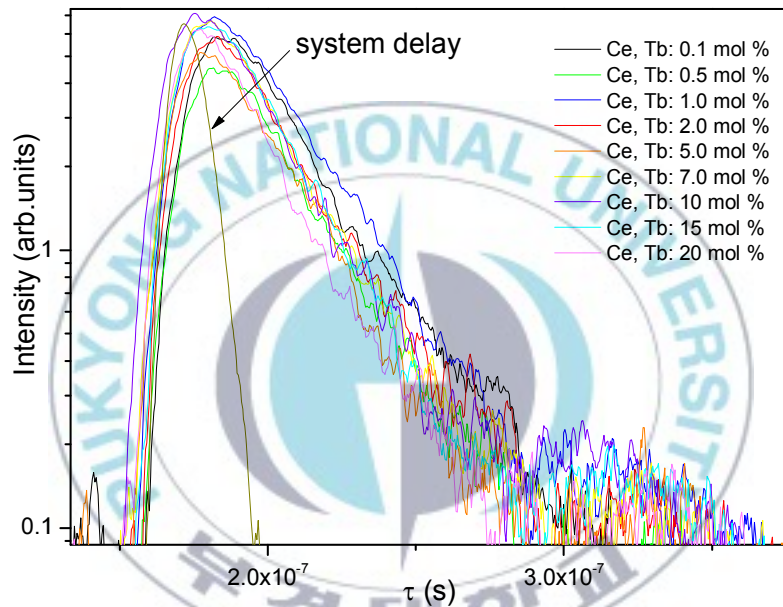


그림 5-39. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 형광 감쇄곡선. ($\lambda_{\text{Ex}} = 266$ nm, $\lambda_{\text{Em}} = 400$ nm).

표 5-11. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간.
($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 400 \text{ nm}$).

Tb 농도 (mol%)	τ (ns)
0.1	25.4
0.5	23.5
1.0	26.6
2.0	22.9
5.0	23.6
7.0	21.1
10	20.6
15	20.8
20	18.3

그림 5-40 은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따라 266 nm 로 여기한 $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 전이(415 nm) 형광 감쇄곡선이다. Tb^{3+} 의 농도가 증가할수록 수명시간은 감소한다. 표 5-12 는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도 변화에 따른 266 nm 로 여기한 415 nm (Tb^{3+}) 형광 방출 수명시간이다.

그림 5-41 은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따라 266 nm 로 여기한 $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 전이(545 nm) 형광 감쇄곡선이다. Tb^{3+} 농도 증가에 따라 545 nm 파장의 수명시간이 증가하는 경향을 나타낸다. 이것은 교차이완과 Ce^{3+} 에서 Tb^{3+} 로의 에너지 전달에 의한 것이다. 표 5-13 은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도 변화에 따른 266 nm 로 여기한 545 nm (Tb^{3+}) 형광 방출 수명시간이다.



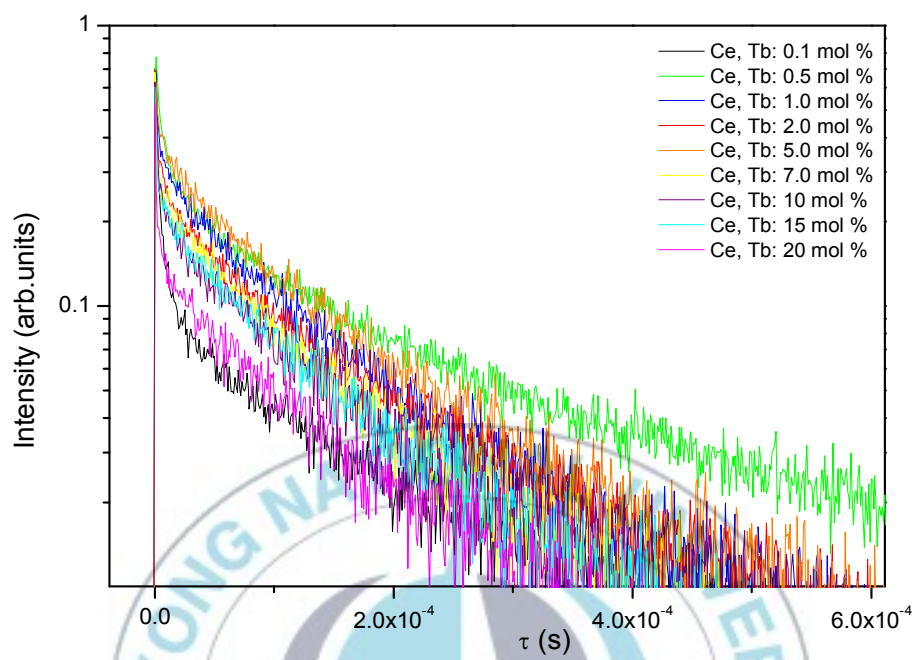


그림 5-40. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 형광 감쇄곡선. ($\lambda_{\text{Ex}} = 266$ nm, $\lambda_{\text{Em}} = 415$ nm).

표 5-12. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간.
($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 415 \text{ nm}$).

Tb 농도 (mol%)	$\tau (\mu\text{s})$
0.1	230.5
0.5	92.6
1.0	88.3
2.0	85.4
5.0	90.8
7.0	81.4
10	90.4
15	88.6
20	84.2

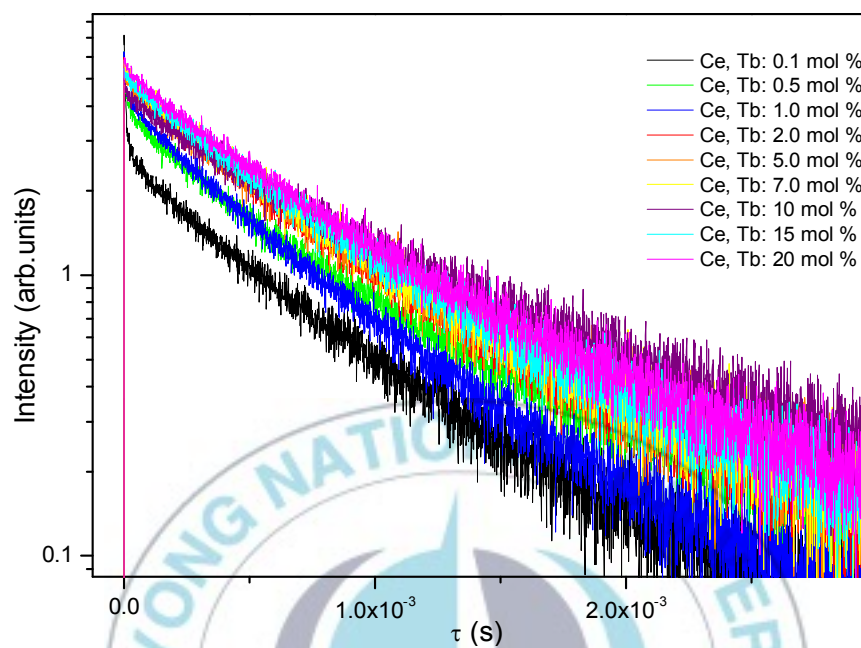


그림 5-41. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 형광 감쇄곡선. ($\lambda_{\text{Ex}} = 266$ nm, $\lambda_{\text{Em}} = 545$ nm).

표 5-13. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 형광체의 Tb^{3+} 농도에 따른 형광 수명시간.
($\lambda_{\text{Ex}} = 266 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 545 \text{ nm}$).

Tb 농도 (mol%)	τ (μs)
0.1	147
0.5	269
1.0	261
2.0	279
5.0	418
7.0	413
10	368
15	480
20	985

6. 결 론

고상법을 이용하여 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체를 합성하고 활성제 농도 변화에 따라 분광학적 특성을 연구하였다. 희토류가 첨가된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체의 XRD 스펙트럼을 측정하여 인회석 구조로 합성되었고 결정상의 변화가 없음을 확인하였다. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼에서 Gd^{3+} 의 $^8\text{S}_{7/2}$ 에서 $^6\text{D}_J$, $^6\text{I}_J$, $^6\text{P}_J$ 로의 전이와 Eu^{3+} 의 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_J$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_J$ 전이가 관찰되었다. 방출 스펙트럼에서는 Eu^{3+} $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이 형광 방출을 관찰하였다. 266 nm로 여기한 방출 스펙트럼에서 Gd^{3+} $^6\text{P}_J \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ 전이에 의한 314 nm 형광 방출이 확인되었다. Eu^{3+} 이온 농도가 증가할 때 Gd^{3+} 에서 Eu^{3+} 로의 에너지 전달에 의해 Gd^{3+} 314 nm 형광이 감소하는 것을 알 수 있었다. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼에서 Tb^{3+} 이온의 4f - 5d 전이 및 4f - 4f 전이 스펙트럼과 Gd^{3+} 이온의 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$, $^6\text{I}_J$, $^6\text{P}_J$ 전이에 의한 255, 276, 314 nm 형광이 각각 관찰되었다. 방출 스펙트럼에서 Tb^{3+} 이온의 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이와 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이를 관찰하였고 Tb^{3+} 이온의 농도 증가에 따라 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이와 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이 사이에 교차이완이 발생하여 두 전이 간의 상대적 형광 강도의 변화가 확인되었다. Tb^{3+} 이온의 $^5\text{D}_3$ (436 nm)와 $^5\text{D}_4$ (546 nm) 준위의 수명시간을 측정하여 교차이완 과정을 분석하였다. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼에서 Ce^{3+} 이온 농도 증가에 따라 에너지 전달에 의한 276 nm (Gd^{3+} $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ 전이) 형광 세기가 감소하였다. 방출 스펙트럼에서 Ce^{3+} 농도가 증가하면 방출 밴드가 긴 파장 쪽으로 이동하여 농도 증가에 따른 결정장의 변화를 확인하였으며 Ce^{3+} 이온의 농도 증가에 따라 314 nm Gd^{3+} 형광 방출 세기가 감소하여

Gd³⁺에서 Ce³⁺로의 에너지 전달을 확인하였다. Ce³⁺의 수명시간은 약 20 ns 로 짧았으며 Ce³⁺의 농도가 증가하면 수명시간이 수 ns 더 감소하였다. LiGd₉(SiO₄)₆O₂:Ce³⁺,Tb³⁺ 형광체의 550 nm 형광의 여기 스펙트럼에서 Gd³⁺ 이온의 ⁶P_J → ⁸S_{7/2} 전이 피크와 Tb³⁺ 이온의 4f - 5d 전이, 4f - 4f 전이를 확인하였다. 320 nm 여기에 의한 방출 스펙트럼에서 Tb³⁺ 이온 농도 증가에 따른 Ce³⁺ 형광 방출 강도와 Tb³⁺ ⁵D₄ → ⁷F_J 형광 방출 강도의 변화로 Ce³⁺ 이온에서 Tb³⁺ 이온으로의 에너지 전달을 확인하였다. 본 연구의 희토류가 첨가된 LiGd₉(SiO₄)₆O₂ 형광체의 합성, 형광특성 및 에너지 전달에 관한 연구자료는 조명, 디스플레이 및 광전자 소자 응용에 활용될 것으로 생각한다.



참고문헌

- [1] J.O. Rubio, J. Phys. Chem, **52**, 101 (1991).
- [2] G. Blasse, B.C. GraMaier, Lumin. Mater, **115**, 140 (1994).
- [3] S. Shionoya, W.M. Yen, Phosphor Handbook, **391**, 511 (1999).
- [4] H. Huang, B. Yan, Appl. Surf. Sci, **252**(8), 2967 (2006).
- [5] Z.T. Kang, Y. Liu, B.K. Wagner, R. Gilstrap, M. Liu, and C.J. Summers, J. Lumin, **121**(2), 595 (2006).
- [6] J.S. Kim, J.Y. Kang, P.E. Jeon, J.C. Choi, H.L. Park, and T.W. Kim, Jpn. J. Appl. Phys, **43**(3), 989 (2004).
- [7] J.S. Kim, Y.H. Park, S.M. Kim, J.C. Choi, and H.L. Park, Solid-State Comm, **133**(7), 445 (2005).
- [8] L. Liu, Y. Min, S. Chaoshu, Z. Weiping, and Y. Baogui, J. rare earths, **24**(1), 104 (2006).
- [9] C. Shi, Z. Han, S. Huang, G. Zhang, G. Zimmerer, J. Beker, M. Kamada, L. Lu, W.M. Yen, J Elect Spectrosc Related Phenomena, 101, 633 (1999).
- [10] J. Sokolnicki, M. Guzik, Optic Mater, **31**, 8260 (2009).
- [11] J. Sokolnicki, J. Phys. Condens. Matter, **22**, 275301 (2010).
- [12] Y. Li, B. You, W. Zhang, M. Yin, J. Rare Earths, **26**, 455 (2008).
- [13] P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, A.J.J. Bos, C.L. Melcher, J. Phys. Condens. Matter, **6**, 4167 (1994).
- [14] V.A. Pustovarov, B.V. Shulgin, S.A. Smirnov, E.I. Zinin, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res, A **405**, 396 (1998).
- [15] M. Kobayashi, M. Ishii, Nucl. Instr. Meth, **B61**, 491 (1991).
- [16] H. Ishibashi, K. Shimizu, K. Susa, S. Kubota, IEEE Trans. Nucl. Sci, **36** (1), 170 (1989).

- [17] K. Okada, Y. Chen, T. Nakaya, Thin Solid Films. **69**, 346 (1999).
- [18] Y. Zhang, J. Liu, Y. Gao, H. Koo, H. Sun, and Z. Wang, Inorg. Chem. Commun, **5**, 28 (2002).
- [19] C.A. Kodaira, H.F. Brito, O.L. Malta, and O.A. Serra, J. Lumin, **11**, 101 (2003).
- [20] L.S. Wang, J. Lin, Z.W. Quan, J. Rare Earths, **22**, 91 (2004).
- [21] Y.H. Wang, T. Endo, L. He, C.F. Wu, J. Cryst. Growth, **268**, 568 (2004).
- [22] C. Xu, Y. Li, Y Huang, Y. M. Yub and H. J. Seo, J. Mater. Chem. **22**, 5419, (2012).
- [23] P. Babu, K. H. Jang, E. S. Kim, R. Vijaya, C.K. Jayasankar, V. Lavín, H. J. Seo, J. Non-Crystalline Solids. **357**, 2139 (2011).
- [24] P Babu, R Vijaya, K H JANG, H J SEO, V Lavin and C K Jayasankar, Pramana J of physics pp. **75**, 1005 (2010)
- [25] K. H. Jang, W. K. Sung, E. S. Kim, L. Shi, J. H. Jeong, H. J. Seo, Journal of Luminescence. **129**, 1853 (2009).
- [26] K. H. Jang, E. S. Kim, L. Shi, J. H. Jeong, H. J. Seo, Chemical Physics Letters. **479**, 65 (2009).
- [27] K. H. Jang, E. S. Kim, L. Shi, N.M. Khaidukov, H. Jin. Seo, Optical Materials. **31**,1819 (2009).
- [28] K. H. Jang, E. S. Kim, L. Shi, J. H. Jeong, H. J. Seo, Chemical Physics Letters. **479**, 65 (2009).
- [29] Q. Su, J. Lin, H. Zhang, S. Wang: Mater. Res. Bull, **319**, 189 (1996).
- [30] V.A. Pustovarov, B.V. Shulgin, S.A. Smirnov, E.I. Zinin: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res, **405**, 396 (1998).
- [31] Y. Liu, W. Zhuang, Y. Hu, W. Gao, J. Alloy Compd, **504**, 488 (2010).
- [32] X. M. Zhang, W. L. Li, K. H. Jang, H. J. Seo, [Current Applied Physics](#). **12**, 299 (2012).

- [33] G. Chongfeng, D. Xu, Seo.H.J, R. Zhaoyu, B. Jintao, J. Alloy Compd, **509**, 4871 (2010).
- [34] B. Wang, L. Sun, H. Ju, Solid State Commun, **150**, 1460 (2010).
- [35] Heesun Yang, Yong-Seog Kim, J. Lumin, **128** 1570 (2008).
- [36] 안주영, Luminescence properties of Cerium in Yttrium Silicate.
이화여자대학교 대학원, **24** (2000).
- [37] R.T. Weigh, H. Donker, A. Meijerink, R.J. Lamminmaki, and J. Holsa, Phys. Rev, **B56**, 21 (1997).
- [38] J. Koike, T. Kojima, T. Toyonaga, J. Electrochem. Soc, **126**, 1008 (1979).
- [39] 장경혁, Sae Mulli. **60**, 435 (2010).
- [40] F. Meng, X. Zhang, W. Li, T. Xie, H. J. Seo, Journal of Physics and Chemistry of Solids. **73**, 564 (2012).
- [41] P. Rao, D.J. Devine, J. Lumin, **87**, 1260 (2000).
- [42] Z.H. Li, J.H. Zeng, G.C. Zhang, Y.D. Li, J. Solid State Chem, **178**, 3624 (2005).
- [43] W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, and P. Solarz, Applied Physics, **A74**, 581 (2002).
- [44] N. Takeuchi, S. Ishida, A. Matsumura, Y. Ishikawa, Journal of Physical Chemistry, **B108**, 12397 (2004).
- [45] B. Henderson, G.F. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, (1989).
- [46] H. Okudera, A. Yoshiasa, Y. Masubuchi, M. Higuchi, and S. Kikkawa, Solid State Chem, **177**, 4451 (2004).
- [47] G.W Berkstresser, J. Shrnulovich, T.c. Huo, And G.Matullis, J. Electro Chem Soc, **134(10)**, 2624 (1987).
- [48] B. R. Judd, Phys. Rev. **127**, 750 (1962).
- [49] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37**, 511 (1962).
- [50] S. Shionoya, W.M Yen, Phosphor Hand Book, CRC Press (1999).

- [51] M. Wang, X. Fan, G. Xiong, J. Phys. Chem. Solids, **56**, 859 (1995).
- [52] G. Blasse and B. C. Grabmaier, Luminescent Materials, (1994).
- [53] A. H. Kitai, Solid State Luminescence (1993).
- [54] W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor Handbook, 539 (2006).
- [55] G. Blasse, A. Bril, Philips Res. Repts, **22**, 481 (1967).
- [56] G. Blasse, A. Bril, Philips Tec. Rev, **31**, 304 (1970).
- [57] S. Shionoya, W.M Yen. Phosphor Handbook, CRC Press (1999).
- [58] J. Garcia Sole, L.E Basea, D.Jaque, An Introduction to the optical spectroscopy of Inorganic Solids, 189 (2005).
- [59] G. Blasse, J. Solid State Chem. **62**, 207 (1986).
- [60] B.G Wybourne, Spectroscopic properties of rare earths. Interscience, New York, (1965).
- [61] G.S. ofelt, J. Chem. Phys, **37**, 511 (1962).
- [62] R.D. Peacock, Structure and Bonding, **22**, 83 (1975).
- [63] G. Blasse, A. Bril, J.Chem. Phys, **47**, 12, (1967).
- [64] G. Blasse, J. de Vries, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 1541 (1967).
- [65] M. Sato, Y. Kondo, H. Ueda, K. Uematsu, and K. Toda, Solid State Ionics, **83**, 249 (1996).
- [66] Ferdov, S. Ferreira, R.A.S. Lin, Z. Chem. Mater, **18**, 5958 (2006).
- [67] Ceramic Society of Japan, Ceramic Processing : Powder Preparation And Forming (1984).

감사의 글

저의 대학원 과정을 이끌어 주시고 본 논문이 완성되기 까지 관심으로 지도해 주신 서효진 교수님께 진심으로 감사 드립니다. 논문 심사와 지도를 맡아주신 도시홍, 노경석, 옥치일, 제재용 교수님께 감사 드립니다. 박사과정의 어려움과 즐거움을 나누고 밤 늦은 시간까지 실험과 논문 작성을 도와가며 결실의 기쁨을 함께하는 박철우 박사님, 구재홍 박사님 감사 드립니다. 실험실의 버팀목 장경혁 박사님, 함께 실험하며 많은 이야기를 나누고 도움 준 김은식 박사, 미주, 쉐빈, 유유, 병천에게 감사의 말을 전합니다. 박사과정의 준혁, 지환, 경식, 효석, 인수 그리고 석사과정 학우들과 결실의 기쁨을 나눕니다. 배움의 길을 열어주시고 아낌없는 성원과 도움을 주신 이선일 교수님과 신경외과 식구들, 가까이에서 배려해주시는 방사선종양학과 모든 선생님께 감사 드립니다. 이진수, 류치열, 황광오, 김영주, 이동훈, 박은태 선생님 그리고 대학동기들, 친구들과 기쁨을 함께 합니다.

기쁨의 날 사랑하는 아버님의 빈자리가 유난히 크고 가슴 아프게 느껴 집니다. 어머님 그리고 누님 가족과 장인, 장모님 처가식구들에게 고마운 마음을 전합니다. 직장생활과 학교생활로 아버지로서의 역할이 소홀 하였음에도 너무나 예쁘고 착하게 자라주는 예진, 예원에게 지난 박사과정 동안의 미안했던 마음을 전합니다. 마지막으로 부족한 남편을 위해 이해와 웃음으로 내조해준 영원한 나의 후원자, 사랑하는 아내 승빈에게 감사와 사랑의 마음을 전합니다.

2012년 7월 진 성 진.