



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

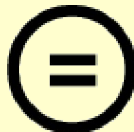
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

이 학 석 사 학 위 논 문

Eu^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 형광체의 분광학 특성 및 도핑 사이트 연구



2013 년 8 월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

윤 창 용

이 학 석 사 학 위 논 문

Eu^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 형광체의 분광학 특성 및 도핑 사이트 연구

지도교수 서 효 진

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출 함.

2013 년 8 월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

윤 창 용

윤창용의 이학석사 학위논문을 인준함.

2013 년 8 월 23 일

The logo of Pukyong National University is a circular emblem. The outer ring contains the text "PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY" in English and "부경대학교" in Korean. The inner circle features a stylized graphic of a compass rose or a four-pointed star with curved edges, colored in shades of blue and grey.

주심 이학박사 구재홍 (인)

위원 이학박사 광명익 (인)

위원 이학박사 서훈진 (인)

목 차

Abstract.....	vi
1. 서 론.....	1
2. 이론적 배경	4
2.1 형광체에서 형광 발생 원리.....	4
2.2 희토류 이온의 분광학적 특성 및 전자배치 좌표도.....	7
2.3 Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성.....	14
2.4 농도소광.....	16
2.5 결정 구조	18
3. 실험방법.....	21
3.1 형광체 합성.....	21
3.2 XRD 측정	25
3.3 여기 및 방출 스펙트럼 측정.....	26
3.4 사이트 선택 레이저 분광 측정 및 수명시간 측정.....	28
4. 결과 및 논의.....	30
4.1 XRD 분석	30
4.2 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 분석.....	33
4.3 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 여기 스펙트럼 및 ${}^5\text{D}_0$ 형광의 수명시간.....	47

5. 결론	52
참고문헌	54



그림 목차

그림 1. 형광체 내에서 에너지 전달 및 전이 과정.....	6
그림 2. 원소 주기율표.....	9
그림 3. 희토류 3가 이온의 $4f^n$ 배열 에너지 준위.....	11
그림 4. 희토류 이온의 전자배치 좌표도	13
그림 5. Eu^{3+} 이온의 방출 에너지 준위.....	15
그림 6. 형광 농도소광 메커니즘.....	17
그림 7. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 의 결정구조.....	19
그림 8. $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ 의 결정구조.....	20
그림 9. 고상법에 의한 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 합성과정	24
그림 10. 여기 및 방출 스펙트럼 측정을 위한 분광기 계략도.....	27
그림 11. 사이트 선택 레이저 분광학 실험장치.....	29
그림 12. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 XRD 스펙트럼.....	31
그림 13. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 30mol% 이상의 XRD 스펙트럼.....	32
그림 14. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼.....	35
그림 15. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 여기 스펙트럼.....	36
그림 16. Eu^{3+} 농도에 따른 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼.	38

그림 17. ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 여기 및 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 방출 전이의 형광세기.....	39
그림 18. $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 의 여기 스펙트럼과 Eu^{3+} 에너지 준위.....	41
그림 19. $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 여기 스펙트럼의 형광 세기.....	42
그림 20. $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼.....	45
그림 21. $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 의 Eu^{3+} 저 농도 부분의 방출 스펙트럼.....	46
그림 22. $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ (1mol%) 형광체의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 전이의 여기 스펙트럼.....	48
그림 23. $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ (1mol%)형광체의 방출 스펙트럼.....	49
그림 24. 선택적 여기에 의한 $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 형광체의 형광 감쇄곡선.....	51

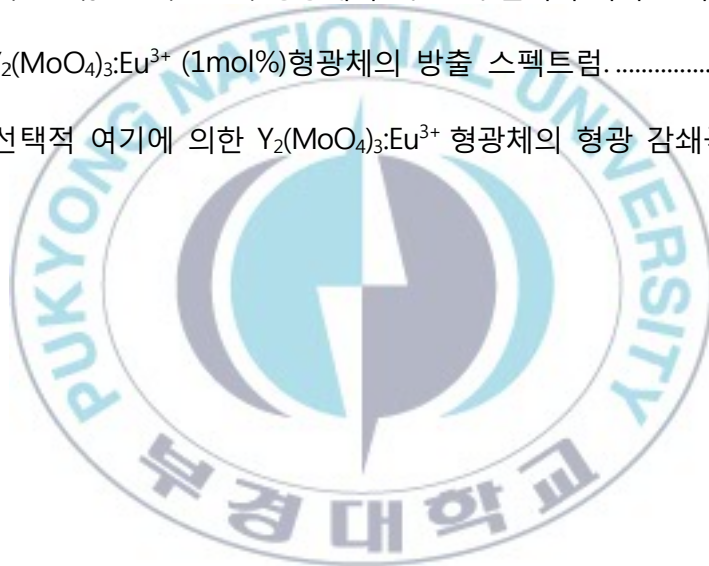


표 목차

표 1. 3 가 희토류 이온의 4f 궤도의 전자수	10
표 2. $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 형광체 농도변화에 따른 혼합 계량값.....	23
표 3. $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 형광체의 여기 전이.....	43
표 4. $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 형광체의 방출 전이.....	43



Optical spectroscopy and substitution sites for Eu^{3+} ions doped in $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ phosphors

Chang Yong Yoon

Department of Physics

Pukyong National University

Abstract

The luminescence properties of Eu^{3+} in $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ are investigated by optical and laser excitation spectroscopy. The $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors were prepared by solid state reaction method. The excitation and emission spectra and decay curves of $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ (0.01 - 100 mol%) were measured at room temperature. The X-ray diffraction (XRD) was used to analyze the structural characteristics of the $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ lattices. The charge transfer (CT) band in the wavelength region 250 - 350 nm is observed in the excitation spectra of Eu^{3+} in $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$. The excitation lines at 321, 364, 384, 396, 418 and 467 nm are attributed to the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ and ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ transitions, respectively. The emission spectra of $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ under excitation at the CT band and the $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{L}_6$ (396 nm) state exhibit the sharp lines in the wavelength region 500-750 nm. The line at around 590 nm is due to the magnetic dipole ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transition and the strongest peak at 615 nm is attributed to the induced electric dipole transition of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. The emission intensity increases with increasing Eu^{3+} -concentration up to 50 mol% and then steep quenching occurs up to 100 mol%. Two lines observed at 578.4 (site A) and 580.4 nm (site B) in the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ excitation spectra correspond to the two different crystallographic sites for Y^{3+} in $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$. The luminescence under excitation at two corresponding sites shows single exponential decays with lifetimes of about 0.4 ms. No significant differences in decay curves and emission spectra of $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ are observed between site A and site B.

1. 서 론

형광체는 디스플레이, 조명, 섬광체 등 분야에 다양하게 적용되므로 새로운 응용분야가 생겨나면 그 분야에 적합한 형광물질의 연구가 이루어져야 한다 [1, 2]. 형광은 외부의 에너지를 받아 형광체 내부에 전자, 정공 또는 이온이 여기 상태로 되었다가 다시 바닥 상태로 돌아오면서 빛을 방출하는 현상이다. 그러므로 물질마다 모두 형광특성이 다르므로 각 물질에 적응되는 형광발생 원리 규명은 매우 중요한 일이다. 형광체의 주요 구성요소는 모체와 활성화제인데 전이금속과 희토류 이온이 활성화제로 많이 이용되며 모체에 미량 첨가된다.

형광체의 형광효율은 응용을 위한 가장 중요한 요소이며 효율증가가 형광체 연구에서 가장 중요한 부분이다 [3-5]. 최근에는 산소산염계 물질을 모체로 하고 형광중심으로서 희토류 이온을 활성화제로 첨가한 형광체 연구가 활발히 이루어지고 있다 [6-9]. 이러한 산소산염계 물질들은 높은 형광 효율과 우수한 안정성으로 최근 백색 LED용 형광체로 주목받고 있다 [10-12].

몰리브덴산염은 레이저, 촉매, 이온전도체 분야에서 훌륭한 성능을 보여주는 중요한 무기화합물이다 [13, 14]. MoO_4^{2-} 그룹은 층상구조를 가지며 전도대와 가전대 사이의 에너지 간격이 넓어 4f - 4f 전이가 매우 효율적

으로 일어나는 물질이다. 또한 몰리브데이트를 모체 물질로 사용할 경우 MoO_4^{2-} 엑시톤 전이에 의한 근자외선 영역에서 강한 흡수밴드가 존재 하기도 한다 [15]. 최근 희토류 이온이 첨가된 몰리브덴산염은 MoO_4^{2-} 그룹의 형광특성으로 인해 백색 LED의 새로운 형광물질로서 연구 되고 있다 [8, 16, 17].

모체의 양이온의 종류에 따라 첨가된 활성제의 이온은 다양한 사이트에 존재 할 수 있다. 활성제가 결정 내의 서로 다른 양이온 자리에 선택적으로 배치되면 각 사이트에 따라 형광특성은 다르게 나타난다. 본 연구의 모체인 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 는 두 종류의 Y 사이트를 포함하고 있는데 사이트 선택 레이저 분광법으로 각 사이트에 대한 특성을 조사하였다. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 에 대한 선행 연구들을 살펴보면 Gates 등에 의해 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 의 결정구조가 연구 되었고 [18], Marinkovic 등에 의해 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 결정의 열 팽창에 대한 연구가 이루어졌다 [19]. 또한 Tian 등은 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 에 Dy^{3+} 를 첨가하여 형광특성을 조사 하였고 [20], 공침법을 이용하여 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 합성하여 형광특성을 조사하였다 [15].

본 연구에서는 Eu^{3+} 이온을 활성제로 첨가한 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 고상법으로 합성하고 분광학적 특성을 조사 하였다. 또한 Eu^{3+} 이온의 도핑사이트를 사이트 선택 레이저 분광 측정을 통해 조사하였다. 첨가되는

Eu^{3+} 이온의 농도는 각각 0.01 mol%에서 100 mol%로 변화시켰다. 합성된 형광체는 X선 회절분석(XRD)을 통하여 분석하였다. 형광 분광기를 사용하여 여기 및 방출 스펙트럼을 측정하여 형광특성을 분석하였다.



2. 이론적 배경

2.1 형광체에서 형광 발생 원리

다양한 형태의 에너지를 흡수한 후 그 일부를 빛으로 방출하는 물질을 형광체라고 한다. 즉, 물질이 외부로부터 자극을 받으면 물질 내의 전자 정공 또는 이온이 바닥상태에서 높은 에너지 상태로 여기하게 되고 이것이 다시 바닥 상태로 되돌아갈 때 에너지를 빛으로 방출하게 된다 [2].

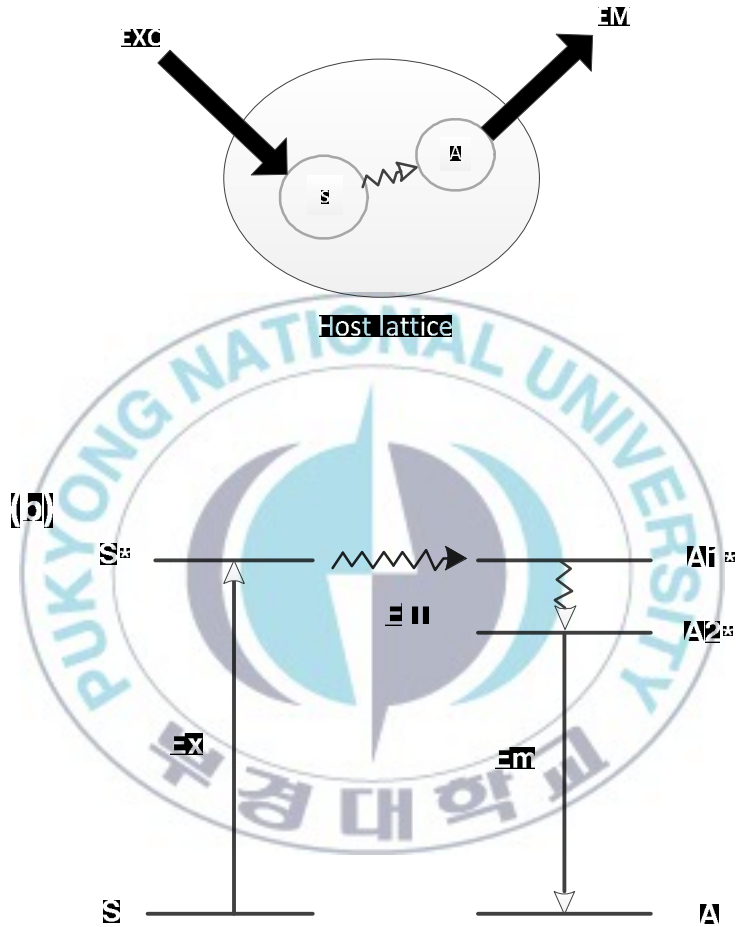
형광체는 일반적으로 모체, 활성제, 증감제로 구성되며 활성제는 형광 발생과정에 관여하는 에너지 준위와 형광 색을 결정하고 모체 및 증감제는 형광효율에 영향을 준다. 또한 가능하면 많은 에너지를 흡수하여 활성제로 에너지를 전달하기 위하여 증감제를 첨가하기도 한다. 형광체의 주격자가 자체적으로 에너지를 흡수하여 활성제로 전달하는 경우도 있지만 대부분 증감제에 의해 에너지가 흡수되고 활성제로 에너지가 전달된다 [1, 21].

형광체 내에서 증감제(S)로부터 활성제(A)로의 에너지 전달 과정을 그림 1에 나타내었다. 일반적으로 형광 중심의 농도가 증가하면 형광 중심들 사이의 거리가 가까워지고 상호작용에 의한 에너지 전달 현상이 일어난다. 형광체가 외부로부터 에너지를 흡수하여 활성제가 바닥상태인 S 상태에서 들뜬 상태인 S^* 상태로 변환시키고 증감제에 흡수된 에너지는 활성제

로 에너지가 전달되며, 이들 에너지 준위 차에 의해 형광 스펙트럼을 결정된다. 증감제로부터 에너지를 얻은 활성제는 바닥상태 A로부터 A_1^* 상태로 들뜬 후 비방사전이 과정을 거쳐 A_2^* 상태로 이완된 후 다시 바닥상태로 돌아가며 형광을 방출한다. 보통은 S와 A는 다른 이온이므로 A_1^* 와 A_2^* 의 적당한 차이가 있으면 에너지 역 전달은 일어나지 않는다. 따라서 활성제가 방출 형광의 과정의 에너지를 결정하게 되는 것이다 [1, 22].



(a)



(b)

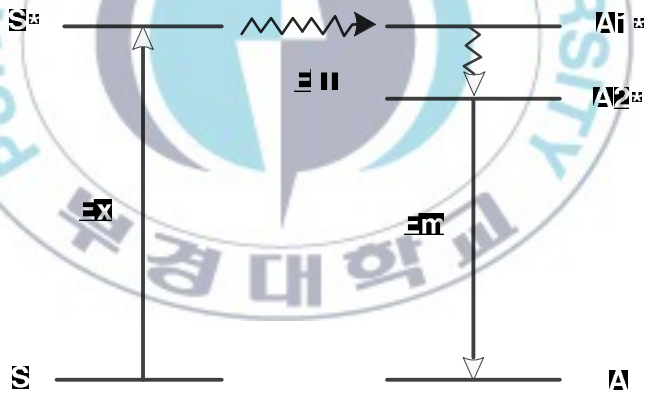


그림 1. 증감제에 의한 에너지 전달 원리(a). 형광체 내에서 에너지 전달 및 전이 과정(b). E_x 는 여기를 E_m 은 방출을 나타내고 S는 증감제, A는 활성제, *는 여기 상태를 나타낸다 [1].

2.2 희토류 이온의 분광학적 특성 및 전자배치 좌표도

그림 2는 원소의 주기율표를 나타낸다. 여기서 희토류 원소들을 붉은 사각형으로 나타내었다. 희토류 원소는 주기율표에서 3족 A에 속하며 원자번호가 57번부터 71번까지의 원소들을 말한다. 희토류 이온은 그 특유한 전자배치와 화학적 성질로 인하여 형광중심이온으로 사용된다. 형광체의 형광특성은 모체의 가전대와 전도대 내에서 활성제인 희토류 이온의 4f 궤도의 에너지 준위에 따라 달라진다. 본 연구에서 사용되는 Eu^{3+} 이온은 형광체에 첨가되어 자외선 영역에서 전하 전달 전이에 의한 강한 흡수 밴드를 가지며, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이로부터 612 nm 중심의 적색광을 방출하는 중요한 활성제로 사용되고 있다 [1, 23-25].

표 1에서 3 가 희토류 이온의 4f 궤도의 전자수를 나타내었다. 희토류 이온들은 불완전하게 채워진 4f 궤도에 의해서 그 특성이 결정된다. 4f 궤도는 이온의 내부에 자리 잡고 있고 채워진 바깥 전자각인 $5s^2$ 와 $5p^6$ 에 의해 주위로부터 잘 차폐되어 있다. 따라서 $4f^n$ 준위와 관련되는 스펙트럼은 선스펙트럼으로 나타난다. 희토류 이온의 4f 궤도 내에서의 전이는 우기성 선택률에 의해 강하게 금지 되어 있음에도 모체 내에서 금지 선택률이 완화되어 4f 궤도 사이의 방사 전이가 일어난다.

즉 결정격자와의 상호작용, 주변 리간드 이온과의 전자 공유, 4f 에너지

준위 사이의 파동 함수의 섞임으로 금지된 $4f - 4f$ 전이가 일어나게 된다. 그러나 실제로 방출되는 형광의 세기는 매우 약한데 흔히 허용된 전이의 10^{-6} 정도이다. 그림 3은 희토류 3가 이온들의 $4f^n$ 배열로부터 발생하는 에너지 준위들을 표시 하였다. 그림에서 주어진 각 막대는 원자의 전자에너지 상태를 나타 내고, 막대의 폭은 결정장 분리의 등급에 대한 차수를 나타낸다. 막대의 오른쪽 기호는 Russell-Saunders term 기호로 표시되었다 [26, 27].



Lanthanides in Periodic Table

GROUP 1																		GROUP 2																		GROUP 3																		GROUP 4																		GROUP 5																		GROUP 6																		GROUP 7																		GROUP 8																		GROUP 9																		GROUP 10																		GROUP 11																		GROUP 12																		GROUP 13																		GROUP 14																		GROUP 15																		GROUP 16																		GROUP 17																		GROUP 18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
Metals																		Nonmetals																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							

Lanthanides

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Ce Cerium [140.12]	Pr Praseodymium [140.91]	Nd Neodymium [144.24]	Pm Promethium [145]	Sm Samarium [150.36]	Eu Europium [151.96]	Gd Gadolinium [157.25]	Tb Terbium [158.93]	Dy Dysprosium [162.50]	Ho Holmium [164.93]	Er Erbium [167.26]	Tm Thulium [168.93]	Yb Ytterbium [173.05]	Lu Lutetium [174.97]		
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104
Lr Lawrencium [262]	101 Mendelevium [258]	102 Nobelium [259]	103 Lawrencium [260]	104 Rutherfordium [261]	105 Dubnium [262]	106 Seaborgium [263]	107 Bohrium [264]	108 Hassium [265]	109 Meitnerium [266]	110 Darmstadtium [267]	111 Roentgenium [268]	112 Copernicium [269]	113 Nihonium [270]	114 Flerovium [271]	115 Moscovium [272]

그림 2. 원소 주기율표. 하단의 붉은색 직사각형 안의 원소들이 희토류 원소이다.

표 1. 3 가 희토류 이온의 4f 궤도의 전자수

Ions	Atomic number	Number of 4f electrons
La ³⁺	57	
Ce ³⁺	58	1
Pr ³⁺	59	2
Nd ³⁺	60	3
Pm ³⁺	61	4
Sm ³⁺	62	5
Eu³⁺	63	6
Gd ³⁺	64	7
Tb ³⁺	65	8
Dy ³⁺	66	9
Ho ³⁺	67	10
Er ³⁺	68	11
Tm ³⁺	69	12
Yb ³⁺	70	13
Lu ³⁺	71	14

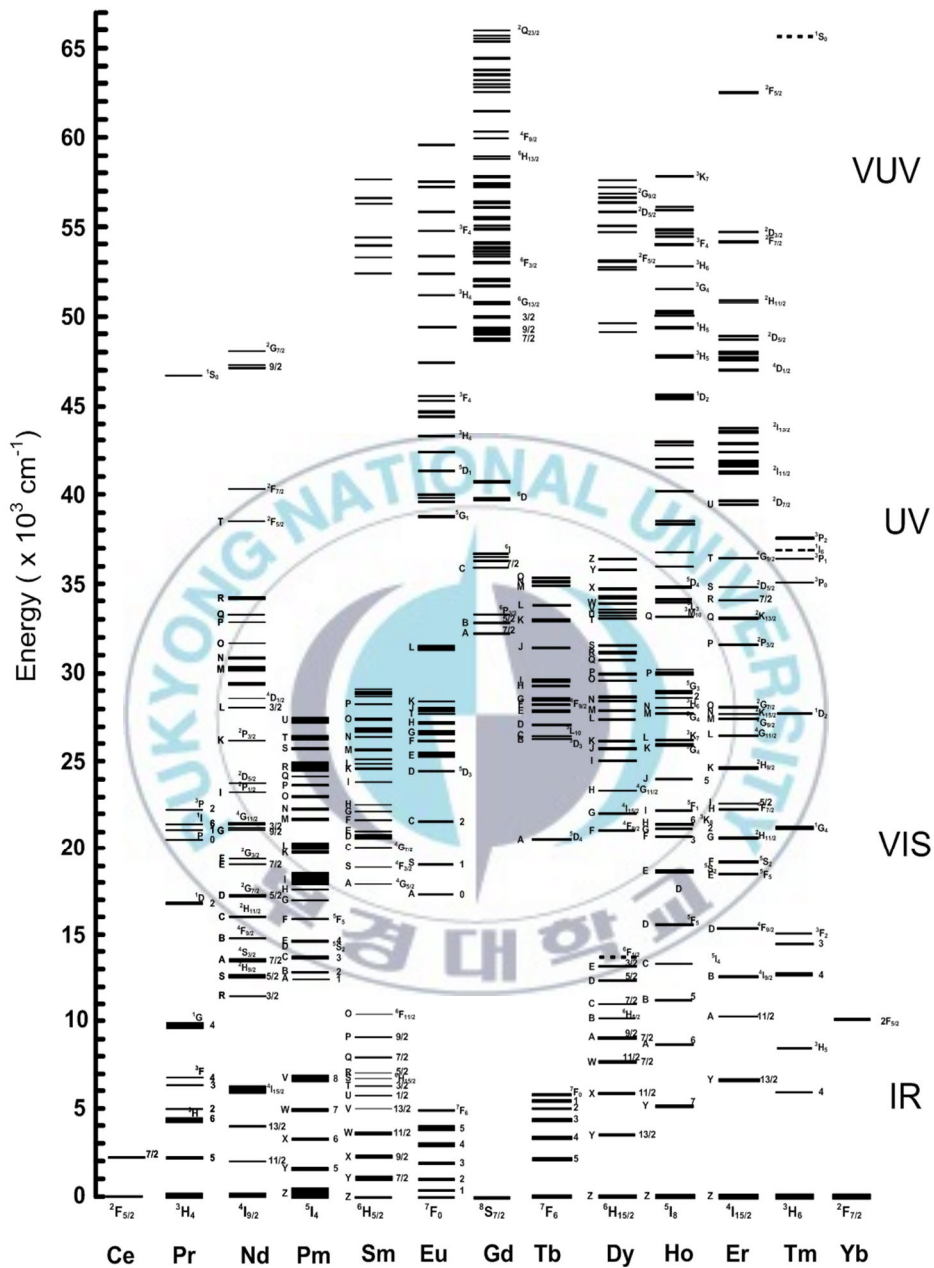
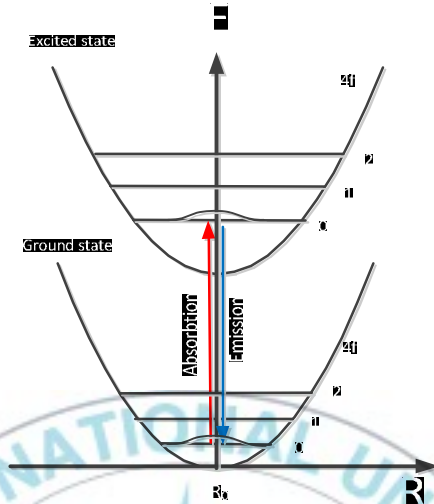


그림 3. 희토류 3가 이온의 $4f^n$ 배열 에너지 준위

그림 4는 희토류 이온의 전자 배치 좌표도로 활성 이온은 에너지를 받으면 높은 에너지 준위로 여기 되고 다시 바닥 상태로 돌아오게 되는데 이때 에너지를 빛으로 방출한다. 그림 4(a)와 같이 여기 상태가 바닥상태 전자 배치 중심위치의 변화 없이 포물선의 위치가 거의 직선으로 올라가는 경우에는 $\Delta R = 0$ 이 된다. 이 경우는 모체의 격자진동이나 결정장의 영향을 아주 적게 받는 경우이다. 전자 에너지 준위가 이와 같이 외부의 영향을 매우 적게 받아 여기 상태 에너지 준위의 파동함수가 이온중심에서 벗어나지 않기 때문이다. 따라서 포물선의 위치변화가 없으므로 여기 에너지는 손실 없이 그대로 에너지가 방출된다. 이러한 광학적 전이의 흡수는 좁은 피크를 보이며 희토류 이온의 $4f - 4f$ 전이에 해당한다.

그림 4(b)는 여기 상태 에너지 준위가 외부의 결정장과 격자진동의 영향을 크게 받아 전자의 여기상태 파동함수가 이온중심에서 벗어난 경우이다. 에너지(E)와 거리(R)의 함수인 이 전자 좌표 배치도는 바닥 상태와 여기 상태의 화학적 결합이 달라지므로 전자의 중심 위치가 달라진다. 즉 여기 에너지의 중심(R_0)과 방출 에너지의 중심(R'_0)의 차이($\Delta R = R_0 - R'_0$)가 발생한다. 희토류 이온의 $4f - 5d$ 전이와 전하전달전이가 이 경우에 해당한다 [2, 28].

(a)



(b)

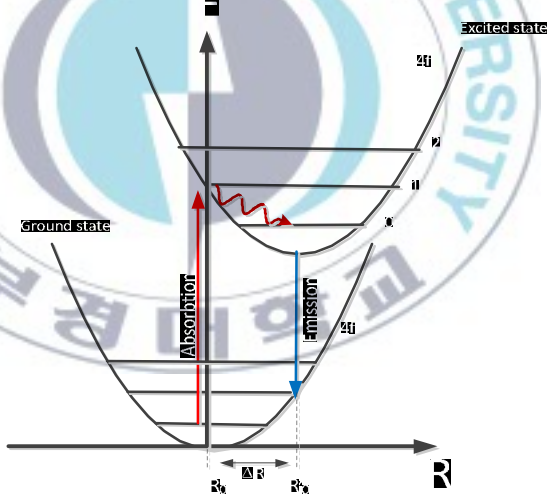


그림 4. 희토류 이온의 전자배치 좌표도. 희토류 이온의 $4f - 4f$ 전이의 전자배치 좌표도(a), 희토류 이온의 $4f - 5d$ 전이의 전자배치 좌표도(b), 상방향 화살표는 여기전이, 하방향 화살표는 방사전이, 물결 하방향 화살표는 비방사전이를 나타내고 바닥상태의 진동상태를 $v = 0, 1, 2$ 로 표시하고 여기상태의 진동상태를 $v' = 0', 1', 2'$ 로 나타내었다.

2.3 Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성

Eu 는 란탄족 원소로서 Eu^{3+} 는 $[\text{Xe}] 4f^6$ 의 전자 배치를 갖는다. Eu^{3+} 이온은 $4f$ 궤도의 6개 전자에 의한 에너지 준위 형성으로 에너지 흡수 및 방출이 가능하고, 전자들이 완전히 채워진 $5s^2$ 와 $5p^6$ 궤도 내부에 있어서 결정장에 비교적 민감하지 않다 [29]. Eu^{3+} 이온의 형광 특성은 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에 의해 적색 영역에 강한 피크를 나타낸다. 그림 5는 Eu^{3+} 이온의 방출 에너지 준위와 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 전이에 의한 여기, 방출 과정을 나타내었다. 여기된 Eu^{3+} 이온은 $^5\text{D}_0$ 준위까지 비방사전이 과정을 거쳐 내려오고 $^5\text{D}_0$ 에서 $^7\text{F}_j$ ($j=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)로의 방사전이가 일어난다. 590 nm 부근에서는 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 상태의 자기 쌍극자 전이에 의한 약한 적녹색 형광이 일어나며, 610 ~ 620 nm 부근에서는 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 유도 전기 쌍극자 전이에 의한 강한 적색 형광이 일어난다. 또한 300 nm 부근에서는 넓은 전하 전달 흡수 밴드가 나타난다 [1, 30].

2.4 농도소광

활성제의 양은 형광체의 형광특성을 좌우하는 중요한 요인이 된다. 일반적으로 활성제의 양이 적정 수준보다 많으면 형광체의 형광강도가 감소하게 되는데 이러한 현상을 농도소광 이라고 한다 [31]. 농도가 증가하면 흡수단면적이 증가하여 많은 외부 에너지를 흡수하지만 활성제 사이의 거리가 가까워져서 방출 에너지를 주변 활성제 이온들에 쉽게 전달하고 결함과 같은 소광 중심으로 에너지가 빠져 나가게 된다. 따라서 농도 증가에 의한 흡수 증가율에 비하여 소멸되는 에너지 증가율이 커지면서 농도가 증가하여도 형광의 세기가 줄어들게 된다. 그림 6은 활성제의 농도가 증가함에 따라 활성제의 에너지가 소광 중심으로 이동하여 형광 강도가 감소함을 나타내었다 [2].

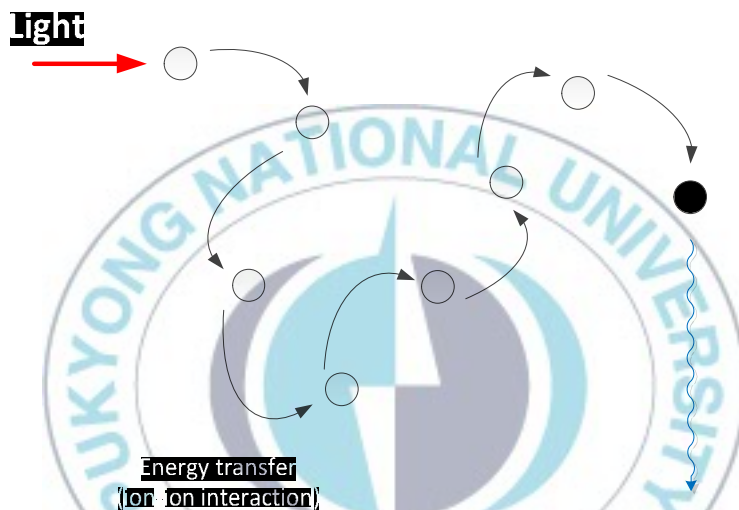


그림 6. 형광 농도소광 메커니즘. 원은 활성제를 검은색 원은 소광중심을 나타낸다. 체인을 따라 여기 에너지 이동을 나타내었다. 여기서 실선 화살표는 비방사전이 이고 물결선 화살표는 방사전이를 나타낸다.

2.5 결정 구조

형광체의 특성 분석은 모체의 결정구조를 이해 하는 것으로 시작 된다. 모체물질을 구성하고 있는 원자의 종류와 공간 내에서의 결정 구조적 특성은 형광체의 특성을 결정하는 매우 중요한 요소이다 [32]. 그림 7은 $Y_2(MoO_4)_3$ 의 결정구조를 나타낸 것이다. $Y_2(MoO_4)_3$ 는 사방정계 시스템이며 $Pba2$ 공간군을 가진다. $Y_2(MoO_4)_3$ 의 결정구조로서 Y는 2 개의 사이트를 가지며 다면체 중앙에 Y^{3+} 의 양이온이 위치하고 O^{2-} 원자 7 개가 다면체 끝에 배위 결합 되어 있다. Y1 과 산소와의 평균 거리는 0.227 nm이고 Y2 와 산소와의 평균 거리는 0.234 nm이다.

몰리브데이트는 3개의 사이트가 있으며 산소와 각각 4 개씩 결합하고 0.172~0.196 nm 거리를 두고 있는 단사정 구조를 나타낸다. $Y_2(MoO_4)_3$ 의 격자상수는 $a=1.03310$ nm, $b=1.03100$ nm, $c=1.05640$ nm 이며 $V=112.520$ nm³, $Z=4$ 로 알려져 있다 [18]. 그림 8은 $Tb_2(MoO_4)_3$ 의 결정구조를 나타낸 것이다. $Y_2(MoO_4)_3$ 와 같은 $Pba2$ 공간군을 가지며 Tb는 2 개의 사이트를 가지며 다면체 중앙에 Tb^{3+} 의 양이온이 위치하고 O^{2-} 원자 7 개가 다면체 끝에 배위 결합 되어 있다. $Tb_2(MoO_4)_3$ 의 격자상수는 $a=1.03443$ nm, $b=1.03862$ nm, $c=1.06549$ nm 이며 $V=114.474$ nm³, $Z=4$ 이다. [33].

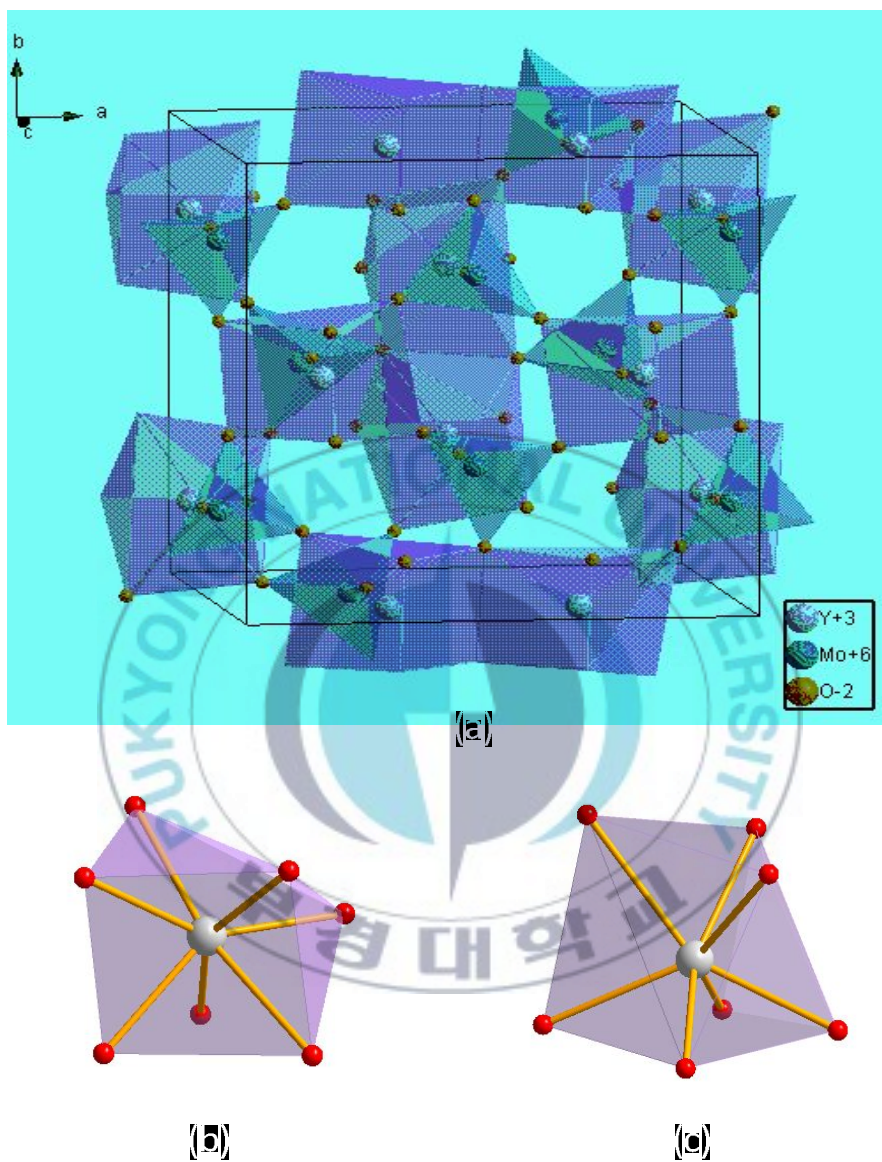


그림 7. $Y_2(MoO_4)_3$ 의 결정구조. $Y_2(MoO_4)_3$ 의 결정격자구조(a), Y1 구조(b), Y2 구조(c).

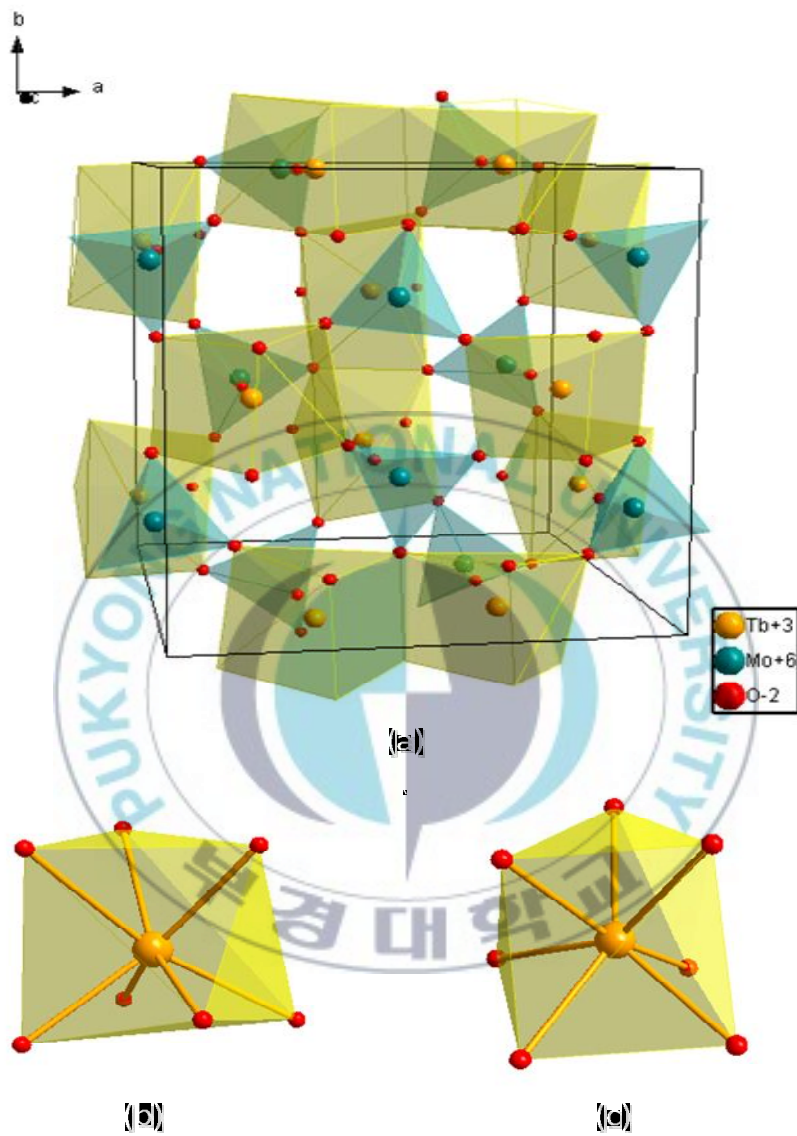


그림 8. $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ 의 결정구조. $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ 의 결정격자구조(a), Tb1 구조 (b), Tb2 구조(c).

3. 실험방법

3.1 형광체 합성

본 연구에서는 형광체 $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 를 합성 하기 위해 고상법을 사용하였다. 고상법은 형광체 시료합성에 널리 사용되고 여러 가지 조성의 원소를 포함하는 산화물과 같이 고온에서 반응시켜야 하는 경우에 많이 사용된다. 고상법은 제조 공정이 간단하며 시료의 대량 합성이 가능하고 비용이 적게 드는 장점을 가진다 [29, 34, 35].

형광체 합성을 위해 시작 물질로 Y_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.99 %), MoO_3 (Dae Jung 99.5 %), Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.99 %)를 사용하였다. 형광체 합성을 위한 시작물질의 질량은 분자량에 합성되는 분자수를 곱하여 계산하고 순도보정을 하였다. 농도에 따라 약 3 g의 실험 물질량을 결정하기 위하여 보정값(0.003) 을 곱하여 계산하였다. Eu^{3+} 이온의 농도를 각각 0, 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol% 첨가하여 형광체를 합성하였다. $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 형광체 합성을 위한 농도 변화에 따른 혼합 계량값을 표 2에서 나타내었다. 시작물질을 전자저울(OHAUS, GA200)을 사용하여 측량하여 옥사발(아게이트 몰타르)에서 5 분간 균질 하게 분쇄, 혼합하였다. 혼합된 시작물질은 알루미나 도가니에 담아 덮개를 덮고 전기로(아전가열 08F-11)에서 가열하여 형광체를 합성하였다. 전기로의 가열 조

건은 900 °C로 설정하고 목표온도에 도달하는 시간은 3 시간으로 설정하였으며 900 °C에서 20 시간 하소한 후 자연 냉각하였다. 냉각 된 형광체를 미세한 입자로 만들기 위하여 분쇄와 혼합 과정을 반복하였다. 형광체 합성의 모든 과정에 불순물 유입을 막기 위하여 주의하여 실험하였다. 그림 9에 고상법에 의한 형광체 합성과정을 나타내었다.



표 2. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 농도변화에 따른 혼합 계량값

Unit : g

농 도 Eu^{3+} mol%	Raw material (formula weight)		
	Y_2O_3	MoO_3	Eu_2O_3
0	0.67749	1.30196	0
0.01	0.67743	1.30196	0.00010
0.1	0.67682	1.30196	0.00105
1.0	0.67072	1.30196	0.01055
5.0	0.64362	1.30196	0.05279
10	0.60974	1.30196	0.10558
15	0.57587	1.30196	0.15838
30	0.47424	1.30196	0.31676
50	0.33874	1.30196	0.52794
100	0	1.30196	1.05589

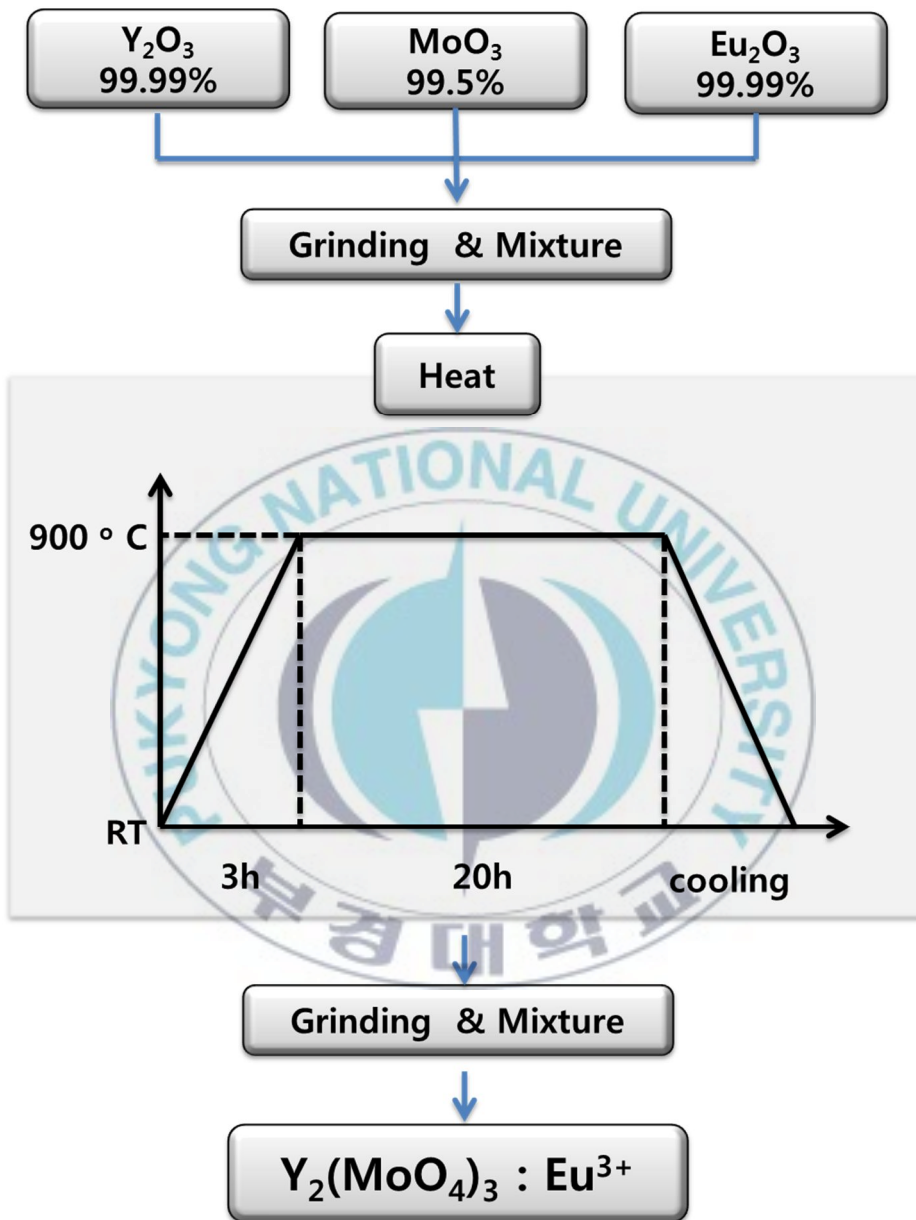


그림 9. 고상법에 의한 Y₂(MoO₄)₃:Eu³⁺ 형광체의 합성과정. 시작물질을 분쇄 및 혼합 후 900 °C에서 20 시간 하소한 후 다시 분쇄 및 혼합 과정을 거쳐 형광체를 합성하였다.

3.2 XRD 원리 및 측정

X-선은 가시광선 및 자외선 보다 에너지가 커서 물질의 내부까지 침투하여 산란되며 빛의 파동성에 의해 회절현상을 발생한다. 결정으로부터 회절된 X-선의 세기는 결정에서 원자들의 배열형태와 기본적인 반복단위 즉 단위격자 내의 원자들의 위치에 의존한다. 또한 모든 회절 빛의 방향과 세기를 고려할 때 회절무늬가 절대적으로 같은 두 가지 물질은 존재하지 않고 각 결정물질에 따라 다르게 나타난다. 이러한 회절현상으로 XRD는 결정의 구조와 격자 상수를 측정하는 매우 중요한 수단이며, 본 연구에서는 Philips사의 X'pert - MPD diffraction system을 사용하였고 사용된 X-선 회절장치의 X-선 파장은 0.15405 nm이고 Cu-Ka tube에 니켈 필터를 사용하여 합성된 형광체의 XRD 실험을 하였다.

3.3 여기 및 방출 스펙트럼 측정

합성된 $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 형광체의 형광 스펙트럼은 제논 아크 (Xe-arc) 램프를 여기 광원으로 한 PTI(Photon technology international –U.S.A)를 사용하여 측정하였다. 여기 스펙트럼은 형광체가 방출하는 가장 강한 방출 형광을 관찰하면서 여기 파장을 연속적으로 변화시키면서 측정하였다. 방출스펙트럼은 여기 파장을 고정시키고 형광체에 입사시킨 후 형광체에서 분광기의 회절격자를 변화시켜 방출 파장의 형광세기를 측정하였다. 모든 형광체는 전처리 과정 없이 실온에서 측정하였다. 여기 스펙트럼의 측정은 합성된 $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 형광체를 샘플 홀더에 넣고 홀더를 고정시키고 챔버 문을 닫아 빛의 유입을 막고 여기 광원의 조사 강도를 조절하여 615 nm의 형광을 관찰하여 측정하였다. 최대 형광강도를 얻는 동시에 산란 빛을 최소화 하기 위하여 홀더를 약 45° 로 입사되도록 조정하였다. 방출스펙트럼은 여기 스펙트럼에서 확인된 300, 396 nm로 여기 하여 측정하였다. 그림 10에 여기 및 방출 스펙트럼 측정장치를 나타내었다.

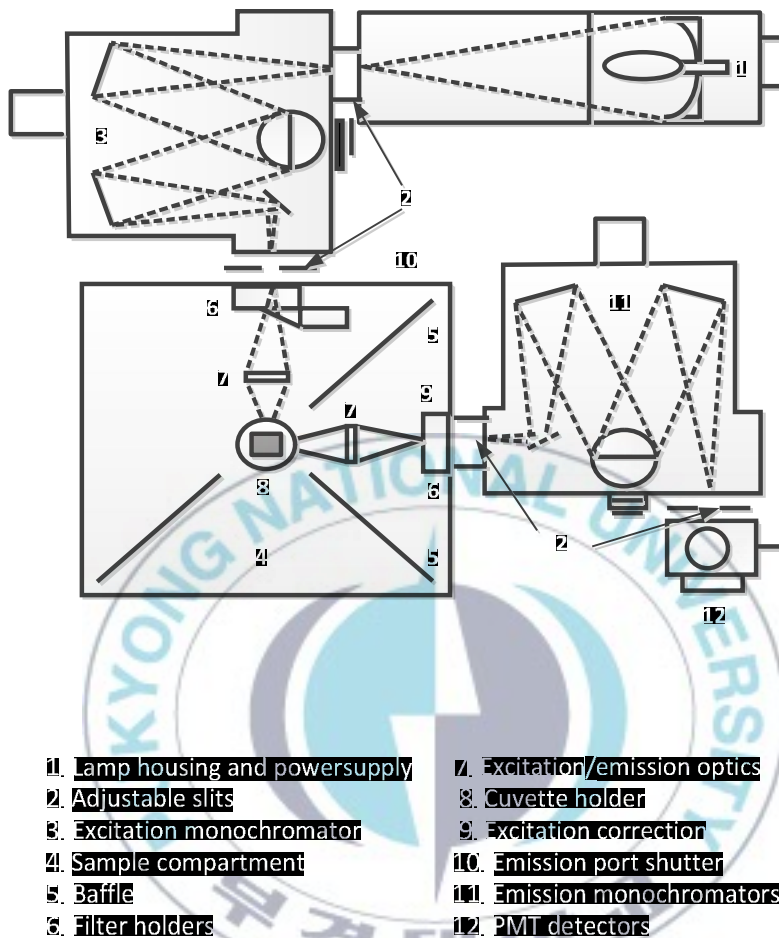


그림 10. 여기 및 방출 스펙트럼 측정을 위한 분광기 계략도.

3.4 사이트 선택 레이저 분광 측정 및 수명시간 측정

$Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 형광체를 사이트 선택 레이저 방법으로 조사하였다. Nd:YAG 레이저를 이용한 색소 레이저를 여기 광으로 사용하였다. 색소 레이저의 파장 범위는 577 nm에서 583 nm이다. 그림 11과 같이 $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 형광체에 레이저를 45도 각도로 입사시키고 형광체에서 방출되는 형광을 2 개의 볼록렌즈를 이용하여 집속하였다. 형광을 단색기의 입사 슬릿에 집속하고 신호를 회절격자로 분광시켰다. 분광된 형광은 광전자증배관 (Photomultiplier tube : PMT)을 사용하여 증폭하고 오실로스코프를 사용하여 계측하였다. 여기 파장은 파장 측정기를 사용하여 파장을 확인하였다. 방출 스펙트럼은 여기 스펙트럼의 피크 위치에 색소레이저의 파장을 고정시키고 단색기의 파장을 변화시켜 측정하였다.

수명시간을 측정하기 위하여 형광체에 조사되는 색소 레이저의 파장을 고정하고 단색기 파장을 고정하여 원하는 파장을 오실로스코프를 사용하여 측정 하였다. 오실로스코프의 단자 저항은 600 Ω 을 사용하였다. 입력 신호의 보정을 위하여 단색기의 신호 입력부 슬릿을 완전히 닫고 배경 신호를 측정하였다. 슬릿을 열어 수명시간을 측정한 후 측정신호에서 배경 신호를 빼주어 수명시간을 측정하였다.

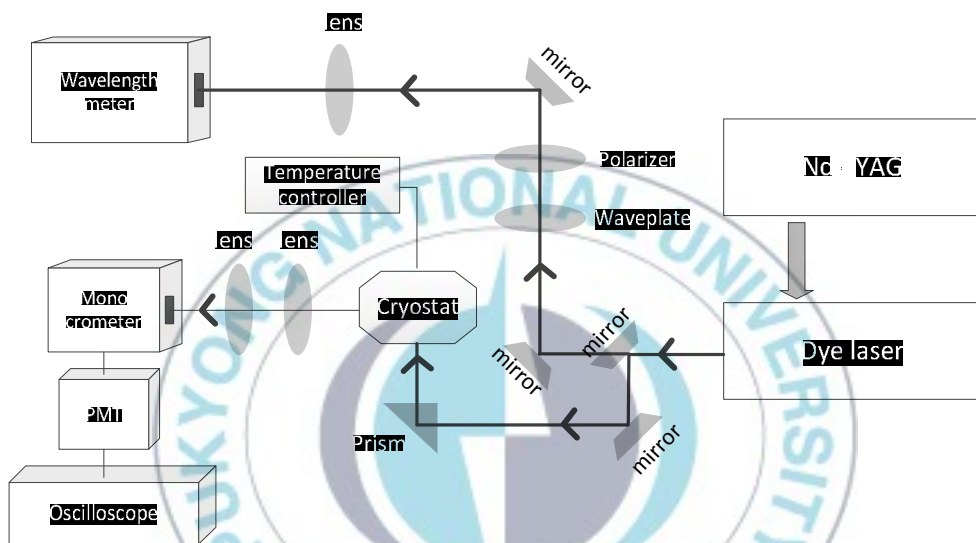


그림 11. 사이트 선택 레이저 분광학 실험장치. 여기서 실선은 색소 레이저를 나타내고 화살표는 레이저의 방향을 나타낸다.

4. 결과 및 논의

4.1 X-선 회절 분석

합성된 형광체의 결정상을 X-선 회절 (XRD) 측정으로 확인하였다. Eu^{3+} 의 농도변화에 따른 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 형광체의 XRD 스펙트럼은 PDF#28-1451 카드와 비교하였다. 그림 12에 Eu^{3+} 의 농도변화에 따른 XRD 스펙트럼을 나타내었다. 15 mol%까지 Eu^{3+} 농도가 증가 하여도 XRD 스펙트럼의 변화가 없는 것으로 나타났다. 이는 Eu^{3+} 이온이 15 mol%까지 첨가되어도 형광체의 결정구조가 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 결정상을 유지한다는 것을 의미한다. 하지만 30 mol% 이상으로 Eu^{3+} 의 농도가 높아지면 X-선 스펙트럼이 변하는 것으로 봐서 결정 구조가 바뀌는 것으로 생각된다. 고농도 Eu^{3+} 시료의 XRD 스펙트럼은 $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ 의 XRD 스펙트럼과 유사한 형태를 보였다. 이것은 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 와 $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ 의 Tb^{3+} 이온의 배위수가 7로 같아 이온 반경이 115 pm와 112 pm로 비슷하여 유사한 XRD 스펙트럼이 나타나는 것으로 보인다. 그림 13에 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 의 농도 별 XRD 스펙트럼을 나타내었고 30 mol% 이상 XRD 스펙트럼과 $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ 형광체의 ICSD 200857 카드와 비교하여 나타내었다.

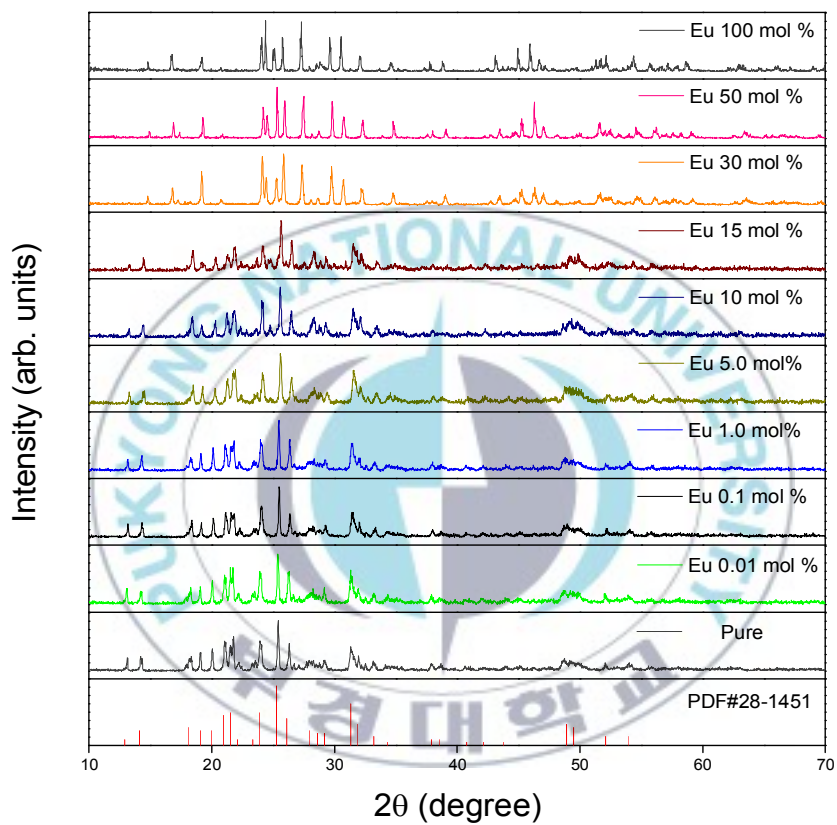


그림 12. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 XRD 스펙트럼과 PDF#28-1451 카드의 비교.

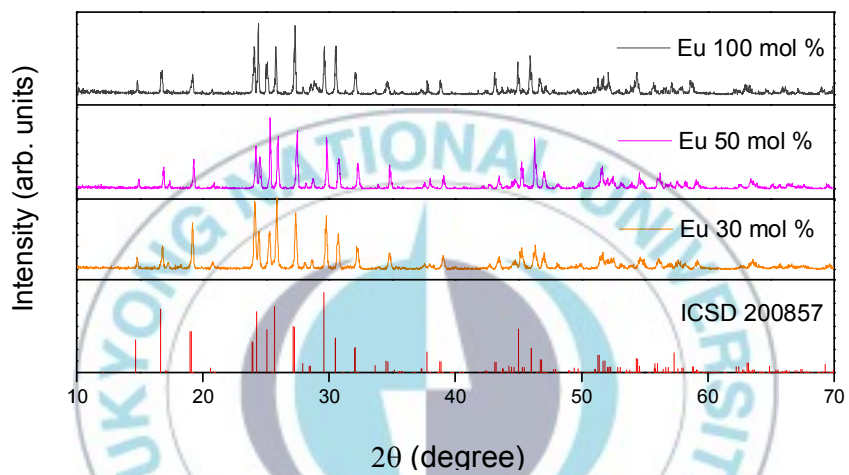


그림 13. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 30mol% 이상의 XRD 스펙트럼과 $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ 형광체의 ICSD 카드와 비교.

4.2 $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 분석

그림 14는 Eu^{3+} 이온을 10 mol% 첨가한 $Y_2(MoO_4)_3$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 615 nm ($Eu^{3+}, {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) 형광을 관찰하여 200 ~ 500 nm까지 측정하였다. 여기 스펙트럼의 250 ~ 350 nm 영역에서 넓은 밴드가 관찰되었다. 이 밴드는 Eu^{3+} 의 주변을 둘러싸고 있는 O^{2-} 이온에서 Eu^{3+} 이온으로의 전하전달에 의한 것이다. Mo^{6+} 와 O^{2-} 이온 사이의 전하전달 밴드는 본 연구에서 관찰할 수 없었는데 저온 실험으로 확인할 예정이다 [15]. 350 ~ 500 nm까지 관찰되는 날카로운 피크는 Eu^{3+} 의 4f - 4f 전이에 의한 것이다. 각각의 피크에서 321 nm는 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_7$ 전이, 364 nm는 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ 전이, 384 nm는 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ 전이, 396 nm는 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 전이, 418 nm는 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ 전이, 467 nm는 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 전이에 해당한다. 이 피크들은 Eu^{3+} 의 흡수 준위에 의한 것들이며 396 nm 주위의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 전이에 가장 강한 피크가 나타났다. 방출 스펙트럼은 300, 396 nm를 각각 여기 하여 500 nm 부터 750 nm까지 측정하였다. Eu^{3+} 이온의 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ 전이의 피크와 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J=1, 2, 3, 4)$ 전이 피크를 확인하였다. 615 nm에서 Eu^{3+} 이온의 유도 전기 쌍극자 전이인 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이의 강한 피크를 보이며, 592 nm의 자기 쌍극자 전이인 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 는 상대적으로 약함을 알 수 있다 [21].

그림 15는 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 의 농도 변화에 따른 여기 스펙트럼이다. 그림 15(a)에서 Eu^{3+} 의 농도가 높아질수록 전하전달 밴드가 커지며 4f – 4f 전이에 의한 형광세기도 증가하는 것이 관찰된다. 그림 15(b)에서는 Eu^{3+} 의 농도가 100 mol% 에서 50 mol% 보다 전하전달 밴드의 형광세기가 감소하는 것을 알 수 있다. 전하 전달 밴드가 50 mol% 인 경우와 100 mol% 인 경우 큰 차이를 보이는데 두 경우의 결정상이 서로 다르기 때문으로 판단된다.



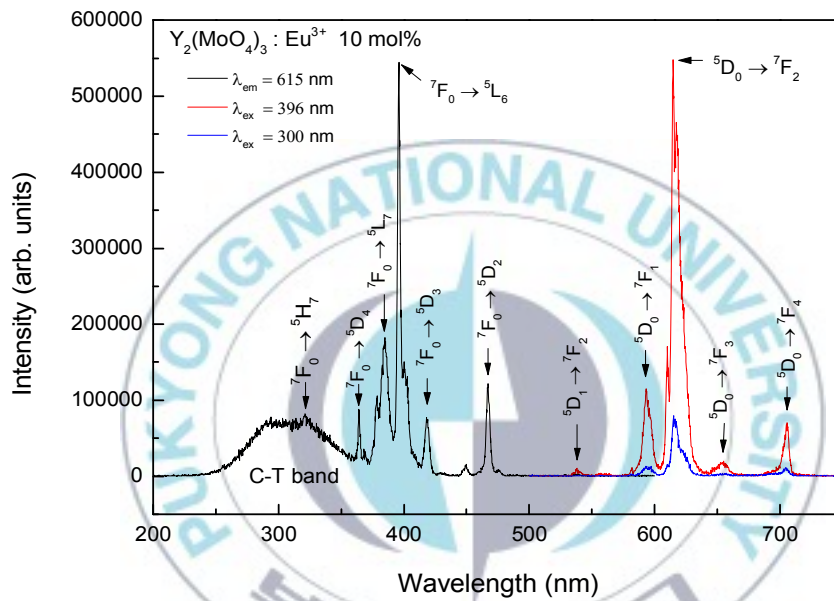
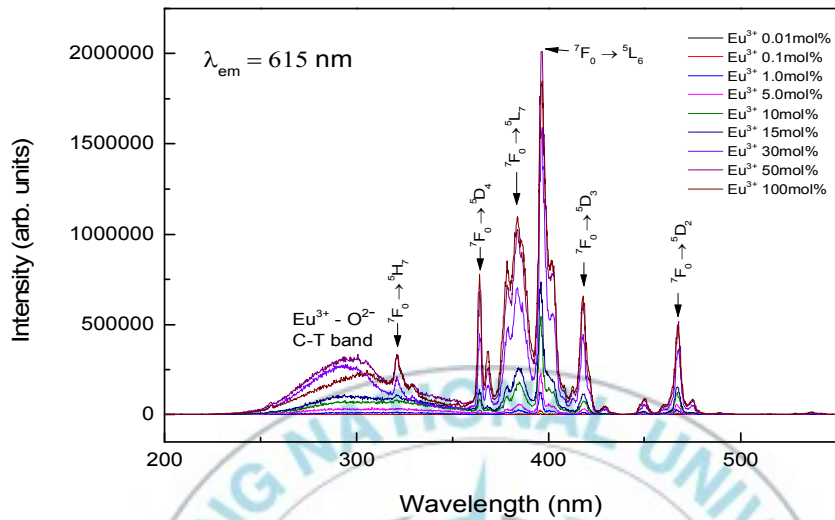


그림 14. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 10 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼.

(a)



(b)

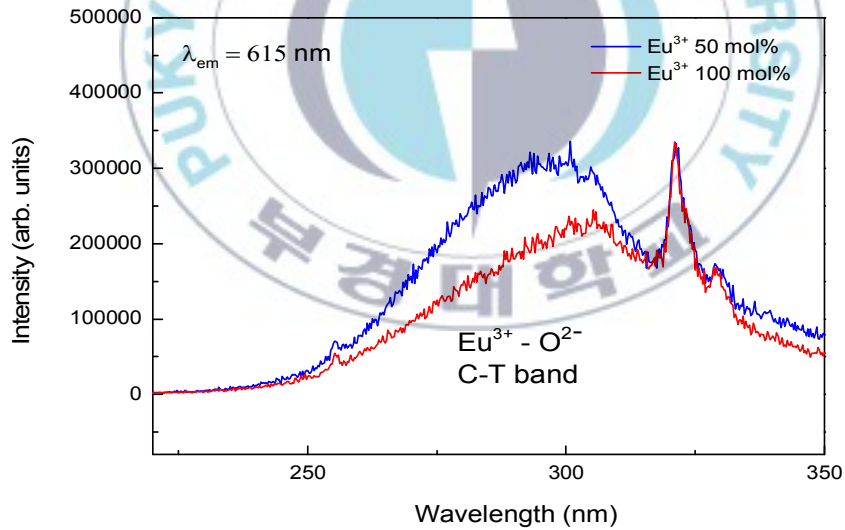


그림 15. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 여기 스펙트럼. Eu^{3+} 농도 0.01-100% 형광체의 의 여기 스펙트럼 (a), Eu^{3+} 농도 50, 100 mol%의 전하전달 밴드부분의 여기 스펙트럼 (b).

그림 16은 Eu^{3+} 이온의 농도변화에 따른 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기서 $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$ 이다. 그림 16(a)는 Eu^{3+} 이온의 농도가 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15 mol%에서의 여기 및 방출 스펙트럼을 나타내고 그림 16(b)는 Eu^{3+} 이온의 농도가 30, 50, 100 mol% 일 때의 여기 및 방출 스펙트럼이다. Eu^{3+} 이온의 농도가 15 mol% 까지 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 전이에 의한 396 nm 여기 선의 세기는 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 의한 615 nm 방출선의 세기가 같은 경향으로 증가 하였다. 하지만 Eu^{3+} 이온의 농도가 30 mol% 이상에서는 방출 및 여기 스펙트럼 형광의 세기가 농도소광에 의해 모두 감소함을 알 수 있었다. 그림 16으로부터 구한 Eu^{3+} 농도에 대한 방출 및 여기 형광 세기를 그림 17에 표시하였다.

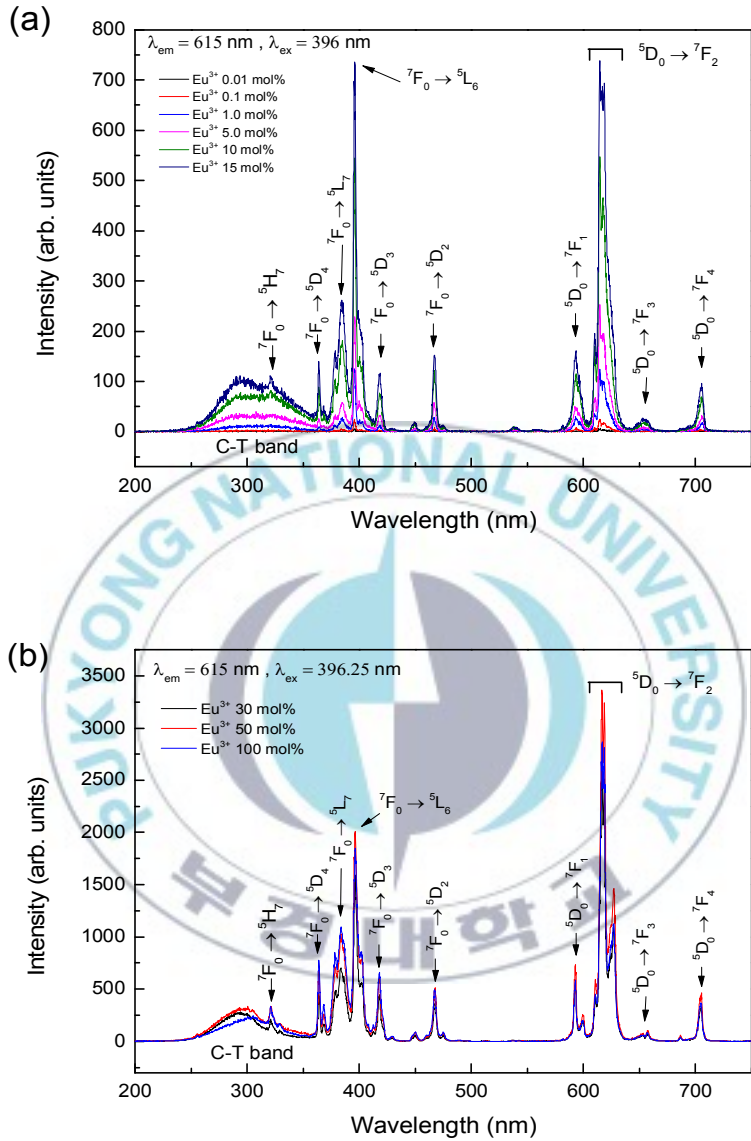


그림 16. Eu^{3+} 이온을 농도변화에 따라 첨가한 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼. Eu^{3+} 이온의 농도가 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15 mol%에서 여기 및 방출 스펙트럼 (a), Eu^{3+} 이온의 농도가 30, 50, 100 mol%일 때 여기 및 방출 스펙트럼 (b).

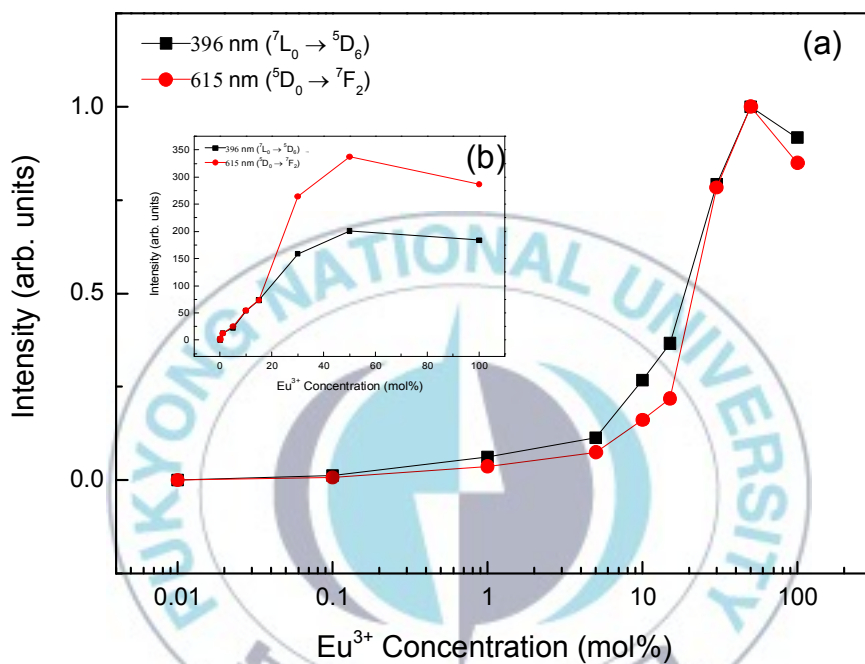


그림 17. Eu³⁺ 이온을 농도변화에 따라 첨가한 Y₂(MoO₄)₃형광체의 여기 및 방출 스펙트럼($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$, $\lambda_{ex} = 396 \text{ nm}$)에서 396 nm에서 ⁷F₀ → ⁵L₆ 전이의 형광세기와 방출 스펙트럼의 615 nm에서 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이의 형광세기. (a)는 지수 눈금으로 나타내고 (b)는 선형 눈금으로 나타내었다.

그림 18에 $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 10 mol% 형광체의 여기 스펙트럼과 Eu^{3+} 에너지 준위도를 함께 나타내었다. 여기 스펙트럼 선들은 알려진 Eu^{3+} 의 에너지 준위와 잘 일치 하는 것을 확인할 수 있다. 300 nm 근처의 넓은 밴드는 전하전달 밴드이고, 여기 준위인 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (467 nm), 5D_3 (418 nm), 5L_6 (396 nm), 5L_7 (384 nm), 5D_4 (364 nm)를 화살표로 표시하였다. 그림 19에서 $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 250 ~ 300 nm 영역과 350 ~ 500 nm 영역의 여기 스펙트럼의 형광세기를 나타내었다.

Eu^{3+} 농도가 50 mol%까지 증가할수록 두 영역 모두 형광 세기가 증가하나 250 ~ 300 nm 영역서는 50 mol%부터는 형광세기가 감소되는 농도 소광 현상을 보였다. 표 3 은 $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 4f – 4f 전이에 대한 여기 피크의 파장을 나타내었다. Eu^{3+} 의 농도가 10 mol%인 경우이고 파장에 따른 전이를 표시하였다. 방출 형광 스펙트럼의 농도 의존성은 여기 스펙트럼 경우와 동일한 경향을 보임을 알 수 있다. 표 4는 방출스펙트럼의 에너지 전이를 파장과 에너지로 나타낸 것이다.

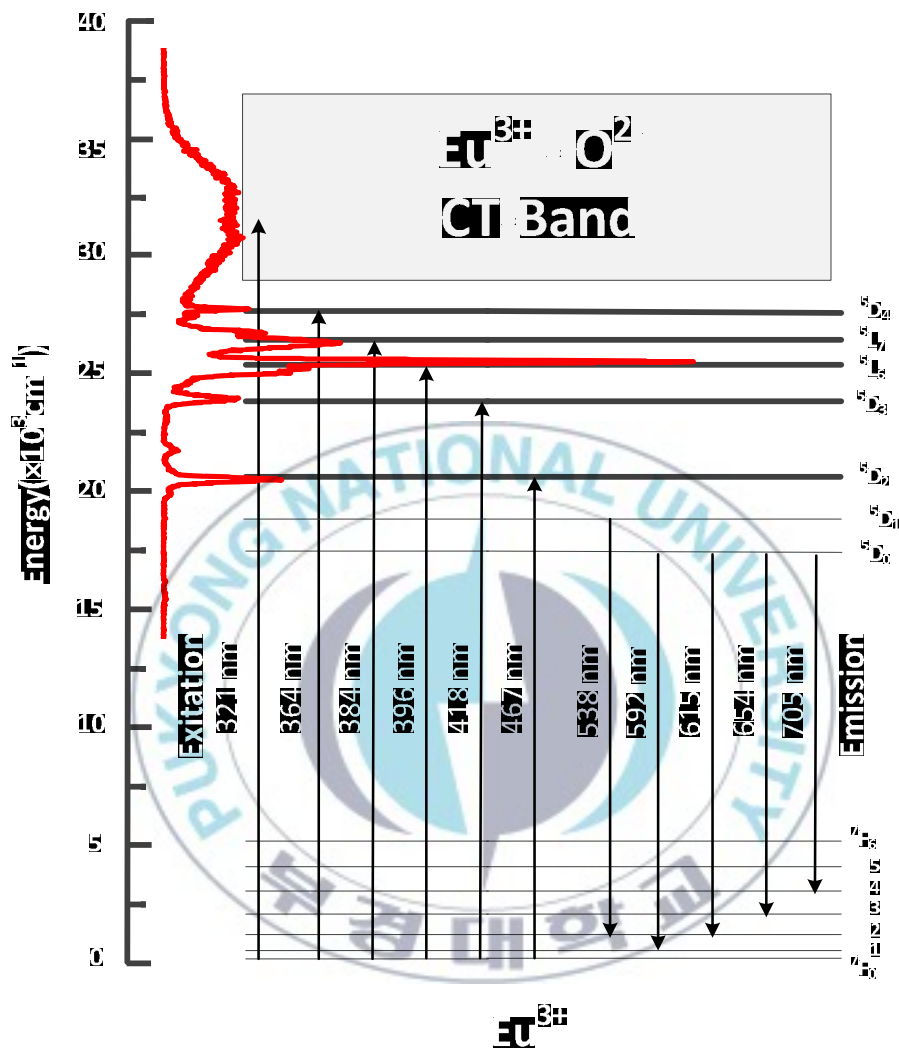


그림 18. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 여기 스펙트럼과 Eu^{3+} 의 에너지 준위.

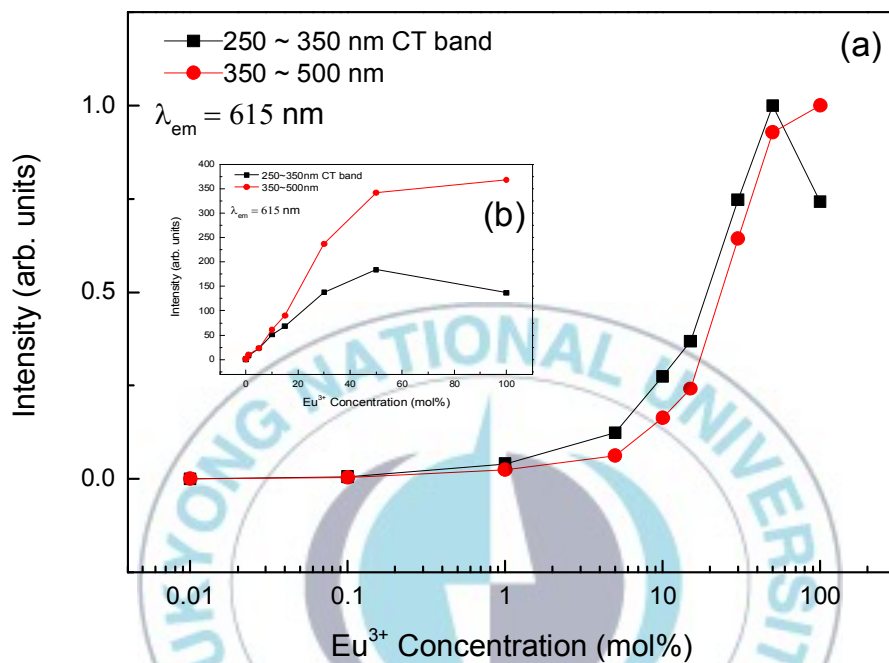


그림 19. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도변화에 따른 여기 스펙트럼의 형광 세기. (a)는 형광세기는 스펙트럼을 적분하여 지수 눈금으로 나타내었고 (b)는 선형 눈금으로 나타낸 것이다.

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

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_7$	321	31152
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	364	27472
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$	384	26041
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	396	25252
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$	418	23923
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	467	21413

표 4. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 방출 전이

Transition	Wavelength (nm)	Energy (cm^{-1})
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	538	18587
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	592	16891
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	615	16260
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	654	15290
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	705	14184

그림 20에 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼을 나타내었다. 그림 20(a)는 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 에 대응하는 396 nm로 여기하였고 그림 20(b)는 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 전하 전달 밴드에 해당하는 여기 파장 300 nm로 여기 하여 500 ~ 750 nm 범위에서 측정하였다. 396 nm 여기와 300 nm 여기는 스펙트럼 모양이 잘 일치 함을 알 수 있다. 이는 일반적으로 4f 에너지 준위는 Eu 농도나 결정구조에 큰 영향을 받지 않는 일반적인 경우와 잘 일치한다. 즉 결정격자 내에서 구조변화에 의한 4f 준위의 에너지 차이는 비교적 적다는 것을 의미한다. 각 스펙트럼에서 유도 쌍극자 전이에 해당하는 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 의한 615 nm에서 가장 강한 피크를 보이며 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이에서 592 ~ 599 nm, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 전이에서 654 nm, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 전이에서 705 nm 의 방출 피크를 보였다. 그림 21은 여기 파장 396 nm에서 저 농도 부분(0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10 mol%)의 방출 스펙트럼이고, 확대 된 그림에서 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 의한 538 nm 피크를 관찰할 수 있었다. 농도가 증가하면 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이가 사라지는데 이는 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 와 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 사이의 교차이완에 의한 것이다. 교차이완에 대한 자세한 연구는 다음 과제로 남겨둔다.

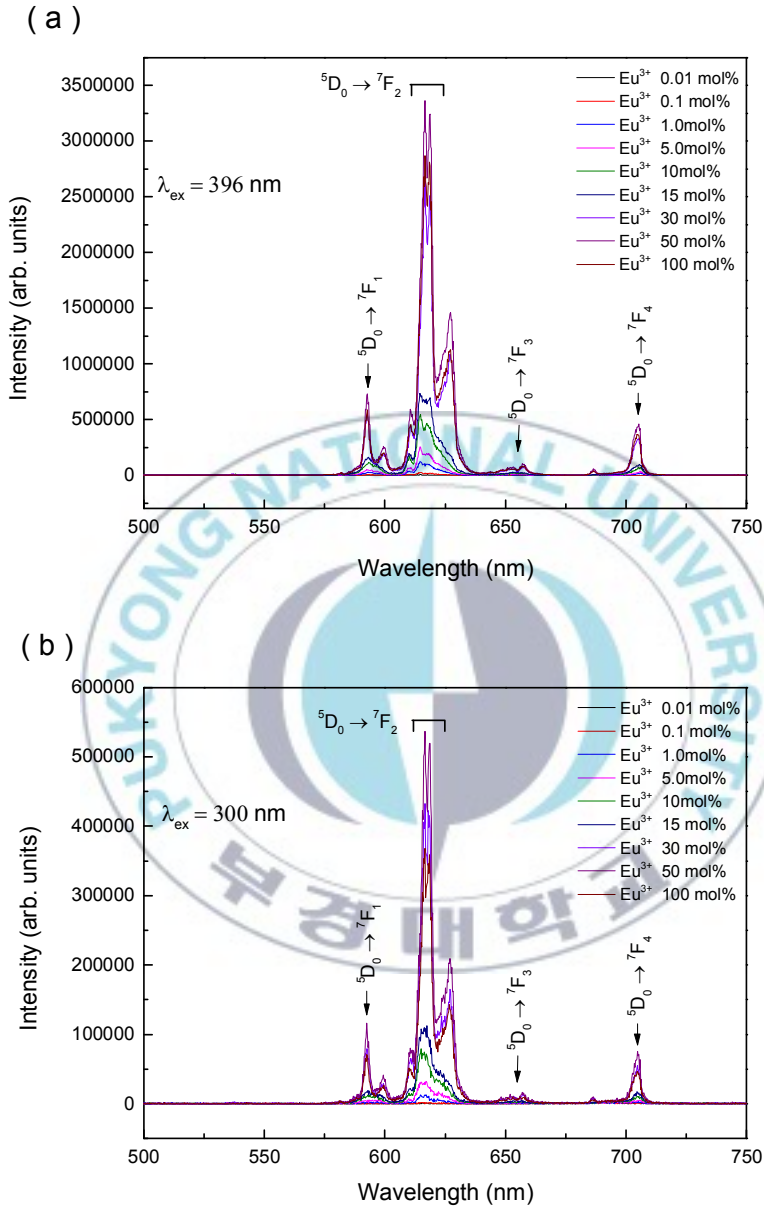


그림 20. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼.
(a)는 $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$, (b)는 $\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$.

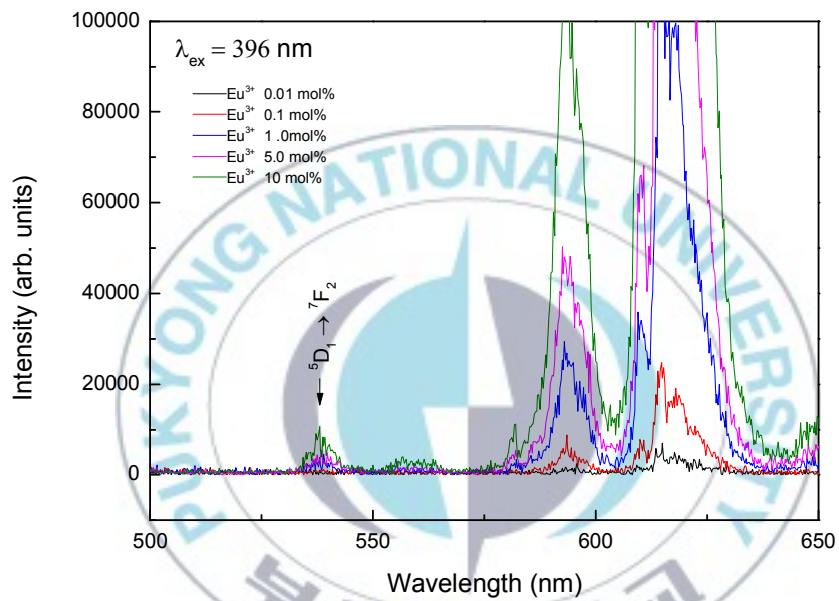


그림 21. $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 저 농도 부분(0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10 mol%)의 방출 스펙트럼. 확대된 그림에서 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이가 관찰된다.

4.3 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 스펙트럼 및 5D_0 형광의 수명시간

7F_0 와 5D_0 준위는 모두 단일 에너지 준위를 가지고 있다. 이는 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 전이의 수는 서로 다른 환경에 존재하는 Eu^{3+} 이온의 종류를 나타낸다. 따라서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 전이 여기 스펙트럼의 측정을 통해 Eu^{3+} 이온의 주변 환경을 예측 하고 Eu^{3+} 가 모체에서 차지할 수 있는 사이트에 대한 정보를 얻을 수 있다 [36].

그림 22는 Eu^{3+} 1mol% 첨가된 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 파장을 577 nm 에서 583 nm까지 변화시키며 측정한 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 전이의 여기 스펙트럼이다. 스펙트럼 측정 시 관찰한 방출 형광은 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J = 1, 2, \dots, 6)$ 전이 이다. 여기 스펙트럼에서 578.43, 580.40 nm에서 2개의 피크를 확인하였다. 이는 그림 7에서 나타낸 것 같이 2개의 Y^{3+} 사이트에 Eu^{3+} 이온이 Eu(1), Eu(2) 로 치환 되었음을 알 수 있다. 그림 23은 실온에서 측정한 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 스펙트럼에서 관찰한 2개의 Eu 사이트 578.43 nm, 580.40 nm를 각각 색소 레이저로 여기 하여 얻은 방출 스펙트럼이다. 앞에서 기술한 분광기 측정 결과와 마찬가지로 615 nm의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이가 가장 강하게 나타났다. 미약한 신호세기로 인해 두 스펙트럼에서 차이를 발견 하지 못 하였는데 추가적인 실험이 필요할 것으로 생각된다.

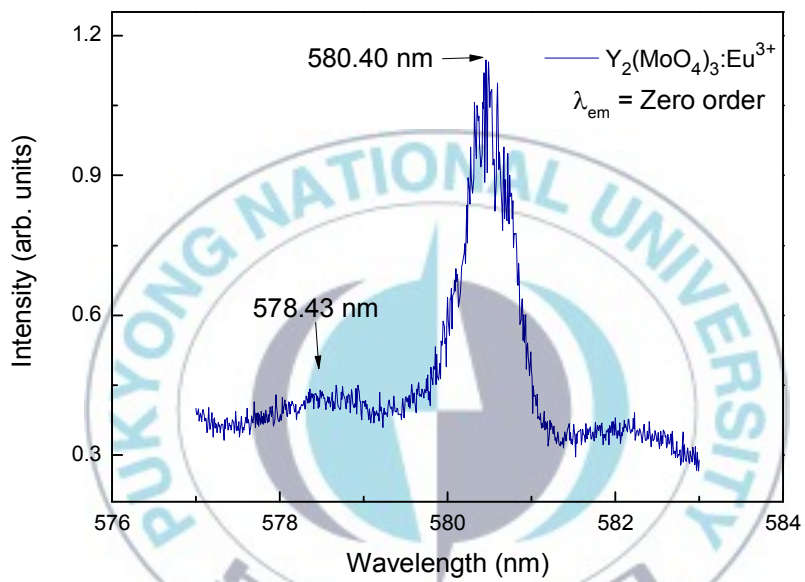


그림 22. Eu^{3+} 1 mol% 첨가된 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이의 여기 스펙트럼.

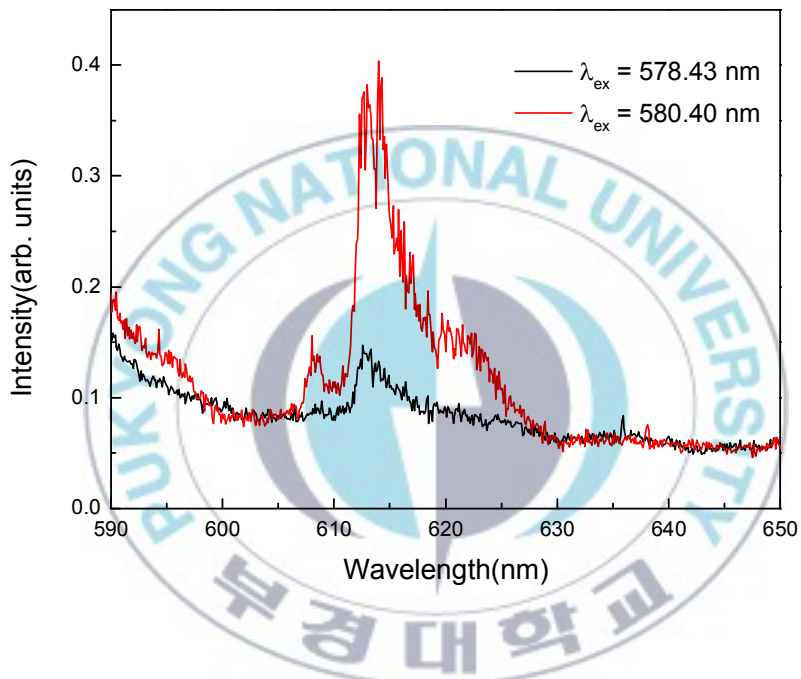


그림 23. 실온에서 측정한 Eu^{3+} 1 mol% 첨가된 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 578.43, 580.40 nm로 여기 한 방출 스펙트럼.

Eu^{3+} 1mol% 첨가된 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 선택적 여기에 의한 실온에서의 수명시간 곡선을 그림 24에 나타내었다. 수명시간은 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ 전이의 여기 스펙트럼에 나타난 두 사이트를 선택적으로 여기 시켜 가장 형광 세기가 큰 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이의 형광을 관찰하여 수명시간을 측정하였다. 즉 $\lambda_{\text{ex}} = 578.43 \text{ nm}, 580.40 \text{ nm}$ 로 여기 시켜 $\lambda_{\text{em}} = 612, 614 \text{ nm}$ 의 형광을 관찰하여 수명시간을 측정하였다. 578.43 nm로 여기 시킨 형광의 수명시간은 0.39 ms로 나타났고 580.40 nm로 여기 시킨 형광의 수명시간은 0.40 ms로 측정되어 거의 동일한 수명시간을 보였다.



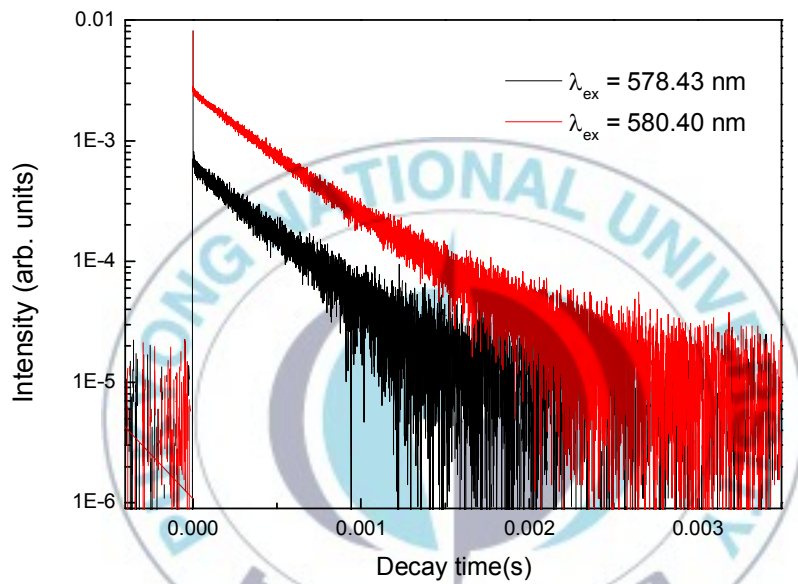


그림 24. 선택적 여기에 의한 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 형광 감쇄곡선. $\lambda_{\text{ex}} = 578.43 \text{ nm}$, 580.40 nm 로 여기 시켜 $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$, 614 nm 의 형광을 관찰하여 수명시간을 측정.

5. 결론

고상법을 이용하여 $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 형광체를 합성하였다. 이때 Eu^{3+} 이온의 농도는 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15, 30, 50, 100 mol% 이었다. XRD 패턴 측정을 통하여 형광체의 결정상을 확인하고 Y 사이트에 Eu^{3+} 이온이 치환되었음을 확인할 수 있었다. 농도 변화에 따른 XRD 패턴 측정에서 Eu^{3+} 의 농도가 15 mol%까지 결정상이 잘 유지되었다. 형광체의 여기 스펙트럼 및 방출스펙트럼을 상온에서 측정하였다. 방출 파장 615 nm를 관찰하여 $Y_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼을 측정하였다. 250 ~ 350 nm 영역에서 전하전달 밴드가 관찰되었고, 350 ~ 500 nm 사이에 Eu^{3+} 의 4f - 4f 전이에 의한 여기 선들이 관찰되었는데 321 nm에서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_7$ 전이, 364 nm에서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ 전이, 384 nm에서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ 전이, 396 nm에서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 전이, 418 nm에서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ 전이, 467 nm에서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 전이에 의한 피크들임을 알 수 있었다. 방출 스펙트럼은 300, 396 nm를 각각 여기하여 Eu^{3+} 이온의 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ 전이의 피크와 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J(J=1, 2, 3, 4)$ 전이 피크가 나타나는 것을 확인하였고 615 nm에서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이의 강한 적색 피크를 보였다. 여기 파장 396 nm에 대한 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이와 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이의 형광세기는 Eu^{3+} 의 농도가 증가함에 따라 두 전이 모두 형광세기가 증가하나 100 mol%에서 형광세기가 감소하는 스펙트럼을 보였는데 결정

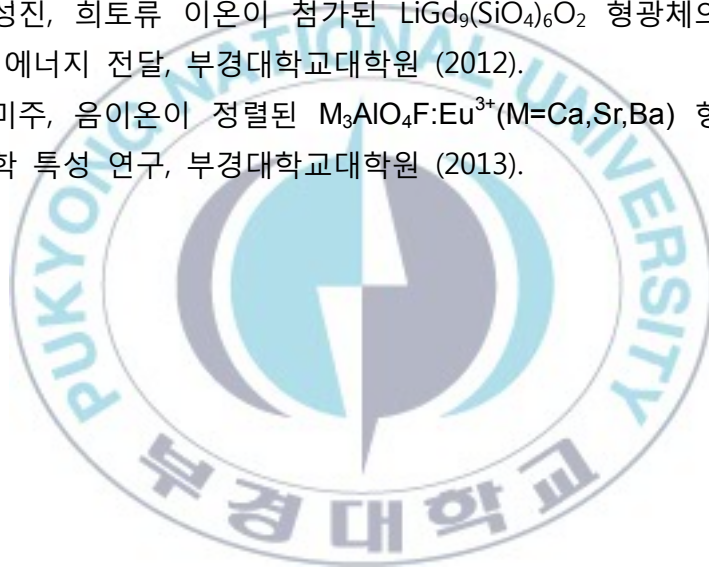
장의 차이로 인한 결과로 여겨진다. 또한 Eu^{3+} 이온을 농도변화에 따라 첨가한 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼에서 Eu^{3+} 이온의 농도가 15 mol%까지 396 nm $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이와 615 nm $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이 형광 세기가 비례하여 나타났다. 하지만 Eu^{3+} 이온의 농도가 30 mol%부터는 방출 스펙트럼의 615 nm $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이의 형광 세기가 감소하는 것을 확인하였다. 사이트 선택 레이저 분광 측정을 통해 Eu^{3+} 1mol% 첨가된 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼에서 578.43, 580.40nm 에서 2개의 피크를 확인하였다. 2개의 Y^{3+} 사이트에 Eu^{3+} 이온이 Eu(1), Eu(2)로 치환되었음을 확인하였다. 또한 사이트 578.43, 580.40 nm를 각각 색소 레이저로 선택적으로 여기 하여 얻은 방출 스펙트럼에서 형광 세기가 서로 다를 것을 관찰하였고 580.40 nm 의 세기가 더 큼을 알 수 있었다. 578.43 nm로 여기 시킨 형광의 수명시간은 0.39 ms로 나타났고 580.40 nm로 여기 시킨 형광의 수명시간은 0.40 ms로 측정되어 거의 비슷한 값을 얻었다.

참고문헌

- [1] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent materials* (Springer-Verlag, 1994).
- [2] S. Shionoya, W. M. Yen, and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook* (Taylor & Francis, 2010).
- [3] K. Kawano, B. C. Hong, K. Sakamoto, T. Tsuboi, and H. J. Seo, *Opt. Mater.* **31**, 1353 (2009).
- [4] K. H. Jang, E. S. Kim, L. Shi, J. H. Jeong, and H. J. Seo, *Chem. Phys. Lett.* **479**, 65 (2009).
- [5] K. H. Jang, E. S. Kim, J. S. Bae, S. S. Yi, J. H. Jeong, and H. J. Seo, *Thin Solid Films.* **516**, 5567 (2008).
- [6] K. H. Jang, W. K. Sung, E. S. Kim, L. Shi, J. H. Jeong, and H. J. Seo, *J. Lumin.* **129**, 1853 (2009).
- [7] V. A. Bolchouchine, E. T. Goldburt, B. N. Levonovitch, V. N. Litchmanova, and N. P. Sochtine, *J. Lumin.* **87–89**, 1277 (2000).
- [8] X. Zhao, X. Wang, B. Chen, Q. Meng, B. Yan, and W. Di, *Opt. Mater.* **29**, 1680 (2007).
- [9] Z. Feng, Y. Li, Y. Huang, and H. J. Seo, *J. Alloys Compd.* **509**, 7087 (2011).
- [10] Y.-F. Liu, Z.-P. Yang, and Q.-M. Yu, *J. Alloys Compd.* **509**, L199 (2011).
- [11] X. Wu, Y. Huang, L. Shi, and H. J. Seo, *Mater. Chem. Phys.* **116**, 449 (2009).
- [12] X. M. Zhang, W. L. Li, and H. J. Seo, *Phys. Lett. A* **373**, 3486 (2009).
- [13] F.-G. Meng, X.-M. Zhang, and H. J. Seo, *Opt. Laser. Technol.* **44**, 185 (2012).

- [14] W. Kuang, Y. Fan, K. Yao, and Y. Chen, *J. Solid State Chem.* **140**, 354 (1998).
- [15] Y. Tian, X. Qi, X. Wu, R. Hua, and B. Chen, *J. Phys. Chem. C* **113**, 10767 (2009).
- [16] Z. Wang, H. Liang, L. Zhou, J. Wang, M. Gong, and Q. Su, *J. Lumin.* **128**, 147 (2008).
- [17] J. Wan, L. Cheng, J. Sun, H. Zhong, X. Li, W. Lu, Y. Tian, H. Lin, and B. Chen, *J. Alloys Compd.* **496**, 331 (2010).
- [18] S. D. Gates and C. Lind, *J. Solid State Chem.* **180**, 3510 (2007).
- [19] B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, R. R. de Avillez, and F. Rizzo, *Solid. State. Sci.* **7**, 1377 (2005).
- [20] Y. Tian, et al., *J. Alloys Compd.* **509**, 6096 (2011).
- [21] 장경혁, Eu^{3+} 이온이 첨가된 K_2YF_5 단결정의 사이트 선택 레이저 분광학 연구, 부경대학교대학원 (2008).
- [22] C. Qin, Y. Huang, and H. J. Seo, *J. Alloys Compd.* **534**, 86 (2012).
- [23] X. Zhang, F. Meng, H. Wei, and H. J. Seo, *Ceram. Int.* **39**, 4063 (2013).
- [24] X. Wu, Y. Huang, and H. J. Seo, *Ceram. Int.* **37**, 2323 (2011).
- [25] S. Zhang, D. Wei, R. Zhu, Y. Huang, and H. J. Seo, *Ceram. Int.* **37**, 3697 (2011).
- [26] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
- [27] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [28] 구재홍, 희토류 이온이 도핑된 $\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2$ 형광체의 합성 및 분광학 특성, 부경대학교대학원 (2012).
- [29] T. R. N. Kutty, R. Jagannathan, and R. P. Rao, *Mater. Res. Bull.* **25**, 1355 (1990).
- [30] W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **49**, 4450

- (1968).
- [31] G. Blasse and A. Bril, Philips. Tech. Rev. **31**, 304 (1970).
 - [32] C. Kittel and P. McEuen, *Introduction to solid state physics* (Wiley New York, 1996).
 - [33] C. Svensson, S. C. Abrahams, and J. L. Bernstein, J. Chem. Phys. **71**, 5191 (1979).
 - [34] 박철우, 텅스텐산 란타넘 형광체의 합성 및 분광학 특성, 부경대학교대학원 (2012).
 - [35] 진성진, 희토류 이온이 첨가된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 형광체의 형광특성 및 에너지 전달, 부경대학교대학원 (2012).
 - [36] 김미주, 음이온이 정렬된 $\text{M}_3\text{AlO}_4\text{F}:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 형광체의 분광학 특성 연구, 부경대학교대학원 (2013).



감사의 글

길고도 짧았던 2년간의 대학원 석사과정 생활을 미흡하나마 논문으로 결실을 맺으며, 그 동안 저에게 격려와 칭찬을 아끼지 않으신 주위의 모든 분들께 이 글을 통하여 감사의 말씀을 전하고 싶습니다.

먼저 부족한 점이 많은 저에게 많은 관심을 기울여주시고 날카로운 비판과 애정 어린 조언을 아끼지 않으셨던 서효진 교수님께 진심으로 감사드립니다. 또한 부족한 점을 지적하여 주시고 열정적으로 심사 해주신 구재흥 박사님과 실험 과정에서 마치 자신의 일처럼 도와주시고 세심한 가르침을 주신 장경혁 박사님께 감사드립니다. 많은 가르침을 주신 옥치일 교수님과 아낌없는 격려와 조언 해주신 박철우, 제재용, 진성진 박사님 감사드립니다. 많은 격려해주신 실험실 박사과정 선배님들과 응원 많이 해주신 석사과정 선생님들께 감사드립니다. 함께 공부하며 힘이 되어준 심경석 선생님과 봉준에게 감사의 마음과 기쁨을 함께 하고 싶습니다.

직장과 학업 병행 할 수 있도록 도와주신 양승오 교수님과 이홍제 과장님 감사드립니다. 배움의 길 열어주시고 항상 신경 써 주신 이상호 팀장님께 진심으로 감사드립니다. 함께 있어 든든한 최형석 선생님, 응원 많이 해준 손주철 선생님과 항상 열심히 하는 동근, 영식, 용인 그리고 핵의학과 모든 선생님들께 감사의 말을 전합니다.

하늘에서 끝까지 아들 응원해주실 아버지, 기쁜 날 더욱 그립고 보고 싶습니다. 사랑하고 존경하는 어머니, 든든한 동생 민이, 언제나 믿어주시고 힘이 되어 주신 장인어른, 장모님께 고마운 마음 전합니다. 엄마 닮아 너~무 귀여운 내 딸 차현이, 건강하고 예쁘게 잘 자라주길~. 끝으로 차현이 키운다고 힘들어도 남편 응원 많이 해주고 항상 아침 챙겨주는 내 사랑 상희야! ~ 고맙고 사랑합니다.

2013년 7월

윤 창 용