이 학 석 사 학 위 논 문

Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ 형광체의 에너지 전달 및 형광특성 연구



부경대학교대학원

물 리 학 과

강 효 석

이 학 석 사 학 위 논 문

Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ 형광체의 에너지 전달 및 형광특성 연구



부경대 학교대 학원

물 리 학 과

강 효 석

강효석의 이학석사 학위를 인준함.

2012 년 2 월 24 일



上間好 주심 이학박사 위원 이학박사 위원 이학박사

| 목 | 차 |
|---|-----|
| | • • |

| 1. | 서 론 | • 1 |
|----|--|-----|
| 2. | 이론적 배경 | |
| | 2.1 형광체 및 형광체 발광원리 | • 3 |
| | 2.2 에너지 전달 | • 5 |
| | 2.3 희토류 이온의 전자배치와 에너지 밴드 | 10 |
| | 2.4 Gd ³⁺ 와 Tb ³⁺ 이온의 특성······ | 12 |
| | 2.5 Ca ₄ Gd(BO ₃) ₃ O의 격자 구조······ | 12 |
| 3. | 시료합성 및 실험 | |
| | 3.1 고상법에 의한 시료 제작····· | 15 |
| | 3.2 여기 및 방출 스펙트럼 측정 | 18 |
| 4. | 결과 및 논의 국가 다비 이 가 | |
| | 4.1 X-선 회절분석 | 19 |
| | 4.2 Ca₄Gd(BO₃)₃O 에 첨가한 Tb ³⁺ 의 여기 및 방출 스펙트럼 | 20 |
| | 4.3 Tb ³⁺ 농도에 따른 형광의 여기 및 방출 스펙트럼 변화 | 31 |
| 5. | 결 론 | 39 |
| 참 | 고문헌 | 41 |

그림 목차

| 그림 1. 형광체의 구성 및 발광원리 | 3 |
|--|----|
| 그림 2. 에너지 전달 과정 | 7 |
| 그림 3. 교차이완 과정 | 8 |
| 그림 4.c방향에서 본 Ca₄Gd(BO₃)₃O 의 원자 배열과 구조 | 14 |
| 그림 5. 고상법에 의한 시료 합성 과정 | 17 |
| 그림 6. Ca ₄ Gd(BO ₃) ₃ O:Tb ³⁺ 의 XRD 패턴 | 19 |
| 그림 7. 486 nm 형광을 모니터링하여 측정한 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb ³⁺ 의 | |
| 여기 스펙트럼 | 21 |
| 그림 8. 486 nm 에서 Ca ₄ Gd(BO ₃) ₃ O:Tb ³⁺ 을 여기 한 에너지 준위 | |
| EH CH CH | 22 |
| 그림 9. 277 nm 로 여기하여 얻은 Ca ₄ Gd(BO ₃) ₃ O:Tb ³⁺ 의 방출 | |
| 스펙트럼 | 24 |
| 그림 10. Tb ³⁺ 의 교차이완에 의한 현상 | 25 |

| 그림 11. 277 nm 로 여기하여 얻은 Ca ₄ Gd(BO ₃) ₃ O:Tb ³⁺ 의 방출 | |
|--|----|
| 에너지 준위 도표 | 26 |
| 그림 12. 315 nm 로 여기하여 얻은 Ca ₄ Gd(BO ₃) ₃ O:Tb ³⁺ 의 방출 | |
| 스펙트럼 | 28 |
| 그림 13. 315 nm 로 여기하여 얻은 Ca ₄ Gd(BO ₃) ₃ O:Tb ³⁺ 의 방출 | |
| 에너지 준위 도표 | 29 |
| 그림 14. 486 nm 를 모니터링하여 얻은 Ca4Gd(BO3)3O:Tb ³⁺ (0.1, 1.0, | |
| 10, 15 mol%) 여기 스펙트럼 | 32 |
| 그림 15. 486 nm 를 모니터링하여 얻은 Ca ₄ Gd(BO ₃) ₃ O:Tb ³⁺ (0.1, 1.0, | |
| 10, 15 mol%) 세기변화 ······ | 33 |
| 그림 16. 277 nm 로 Ca ₄ Gd(BO ₃) ₃ O:Tb ³⁺ (0.1, 1.0, 10, 15 mol%) 를 | |
| 여기 한 방출 스펙트럼 | 35 |
| 그림 17. 277 nm 로 Ca ₄ Gd(BO ₃) ₃ O:Tb ³⁺ (0.1, 1.0, 10, 15 mol%) 를 | |
| 여기 한 세기변화 | 36 |
| 그림 18. Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³+ 의 에너지 전이 과정 | 38 |

표 목차



Energy transfer and luminescence properties of Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ phosphors

Hyo Seok Kang

Department of Physics Pukyong National University

Abstract

Tb³⁺-doped Ca₄Gd(BO₃)₃O phosphors were synthesized by solid-state reaction at high temperature in the air atmosphere. The starting chemicals were CaCO₃ 99 %, H₂BO₃ 99.5 %, Gd₂O₃ 99.99 % and Tb₄O₇ 99.9 %. The formation of single-phase Ca₄Gd(BO₃)₃O were confirmed by X-ray powder diffraction analysis. No obvious impurity phase was observed. The emission and excitation spectra of Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ (0.1, 1, 10, 15 mol %) are investigated under the ultraviolet (UV) excitation at room temperature. The excitation lines due to the ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ and ⁶P₁ transitions of Gd³⁺ are observed at around 277 and 315 nm in the excitation spectrum of Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺. Intense green emissions due to the ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (J = 3, 4, 5, 6) transitions of Tb³⁺ are observed under the UV excitation. The relative intensity of the emission due to the ${}^{5}D_{3} \rightarrow {}^{7}F_{1}(J = 4, 5)$ and ${}^{5}D_{4} \rightarrow$ $^{7}F_{I}$ (J = 3, 4, 5, 6) transitions under excitation at 277 nm depend strongly on the Tb³⁺ concentration in Ca₄Gd(BO₃)₃O. Particularly, the green emission transition ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ at 486 nm has been found to the be more prominent and intense. It is found that the energy transfer from Gd³⁺ to Tb³⁺ occurs in Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ for UV excitation. The maximum luminescence intensity of Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ is obtained at the Tb³⁺-concentration of 10 mol%.

1. 서 론

형광체내에 발생하는 형광의 여기나 방출 스펙트럼은 형광체 자체 의 구조적, 광학적 특성을 포함하고 있다 [1-10]. 이러한 여기 및 방출 스 펙트럼을 정확히 이해하는 것은 형광체를 개발하는데 매우 중요하다. 형 광체는 모체 (host lattice)와 활성제 (activator) 및 증감제 (sensitizer)로 구 성하는데 모체는 흡수된 에너지를 활성 이온으로 전이하는 역할과 활성이 온이나 증감이온을 자리하게 하는 역할을 한다. 본 연구의 모체는 Ca4Gd(BO₃)₃O 이고 활성제는 Tb³⁺ 이온이다. Tb³⁺ 는 Gd³⁺ 의 자리에 들 어간다. 활성제가 약한 에너지 흡수를 보일 때 흡수를 증가시키기 위해서 증감제를 첨가하기도 한다. 희토류 이온은 가시광선 영역의 형광을 발생 하므로 활성제로 광범위하게 사용된다. 대표적인 활성제인 Eu³⁺ 은 적색, Tb³⁺ 은 녹색, Ce³⁺ 은 청색이 나타난다.

Ca₄Gd(BO₃)₃O 는 형광체로서 화학적 안정성이 뛰어난 것으로 알려 져 있다 [11-16]. 지금까지 이 물질에 대한 형광 특성 연구가 발표되었는 데 Wang 등은 Ca₄Gd(BO₃)₃O 에 첨가된 Tb³⁺, Eu³⁺, Dy³⁺, Ce³⁺ 의 VUV-UV 형광특성을 연구하였고, Dominiak-Dzik 등은 저온에서 Eu³⁺의 ⁵D₀ → ⁷F₀ 전이를 측정하여 3개의 사이트를 확인하였다. Duan 등은 Ca₄Gd(BO₃)₃O 에 활성제 Tb³⁺, Eu³⁺, Tm³⁺ 이온에 대한 X-선과 UV 여기에

의한 형광특성을 연구하였다. 이들 연구에서 Tb³⁺, Eu³⁺ 이온과 Gd³⁺ 이온 사이의 대한 에너지 전달을 조사하였으며, Tm³⁺ 는 Gd³⁺ 에 대한 에너지 전달과정도 조사하였다 [17-20]. 그러나 Tb³⁺ 와 Gd³⁺ 와의 에너지 전달 과정과 Tb³⁺ 의 농도에 따른 교차이완 과정 등 형광 특성의 체계적인 분 석은 아직 발표되지 않았다.

본 연구에서는 활성제 Tb³⁺ 을 첨가한 Ca4Gd(BO₃)₃O 형광체를 합 성하고 자외선으로 여기하여 Tb³⁺ 이온의 분광학적 특성을 조사하였다. 여기 및 방출 스펙트럼을 측정하였으며 에너지 전이 과정을 분석하였다. 본 연구 결과 Tb³⁺ 의 에너지 준위, Gd³⁺ 와 Tb³⁺ 사이의 에너지 전 달, Tb³⁺ 농도 증가에 의한 교차이완 과정을 분석하였다.

2. 이론적 배경

2.1 형광체 및 형광체 발광원리

그림 1 은 형광체의 구성 및 발광원리이다. 일반적으로 형광체는 모체와 증감제, 활성제로 구성되며 활성제들이 최적 발광과정에서 방출하는 형광 스펙트럼을 결정하게 된다. 형광체 중에는 모체 자체가 증감제 또는 활성제를 포함하고 있는 경우도 있어서 외부로부터 이온 첨가 없이도 발광하는 형광체도 있다. 그러나 많은 경우 증감제와 활성제를 첨가해야만 발광을 하게 된다. 형광체를 여기 할 때 증감제는 효율적으로 외부에너지를 흡수하며 활성제로 에너지를 전이하여 형광을 방출하게 된다.



그림 1. 형광체의 구성 및 발광원리.

그림 1 과 같이 모체는 단순히 활성제를 격자 내에 고정시켜주는 역할을 하기도 하지만, 많은 경우 들뜬 에너지를 흡수하여 활성제에 전이시켜준다. 모체는 활성제가 경험하는 결정장 (crystal electric field)과 격자진동 (lattice vibration) 등을 결정하게 되며 방출밴드의 모양과 위치를 결정한다. 형광체의 발광은 형광체가 에너지를 받아들여 높은 준위로 여기 된 후에 안정된 상태로 되돌아가면서 받아들여진 에너지가 가시광선 영역으로 방출되는 현상이다. 형광체내에서 에너지 전달 과정은 다음과 같이 이루어 진다. 먼저 전자나 광자에 의한 에너지를 형광체의 모체가 흡수한다. 다음으로 모체에 첨가된 소량의 활성제로 에너지 전달이 일어나 여기 된 이온이 바닥상태로 전이 되면서 형광을 방출하게 된다. 활성제는 대부분 순수한 모체에 ppm 단위 또는 % 단위로 결정 속에 첨가된다. 그리고 활성제의 농도가 증가하면 활성제 사이의 에너지 전달을 통해 결함 등으로 에너지가 소멸되거나 격자진동으로 에너지가 소멸될 수 있다. 따라서 적당한 농도의 활성제 첨가가 매우 중요하다.

발광스펙트럼을 결정하는 활성이온은 크게 두 가지로 분류된다. 활성이온의 전자상태가 모체에 영향을 작게 받는 그룹과 모체의 영향을 크게 받는 그룹으로 나눌 수 있다. 모체에 영향을 작게 받는 그룹에 속하는 활성이온은 3 가의 희토류 이온이 여기에 속하는데 발광 전이가

최외각 전자에 둘러싸인 내부의 4f 궤도에서 일어나기 때문이다. 발광 스펙트럼의 위치가 모체에 의해 영향을 적게 받으며 발광 스펙트럼의 폭이 좁은 것이 특징이다. 반면 모체에 의해 영향을 크게 받는 그룹의 이온들은 여러 종류가 있는데 발광전이가 d-d, d-s 상태로 일어나는 전이금속들이 이에 해당된다. 또한 IVB, VB, VIB 족에 속하는 대부분의 이온들이 해당되는데 이들은 전이금속의 활성이온들의 발광 특성은 모체 및 주변 음이온들의 영향을 크게 받게 된다.

2.2 에너지 전달

광학적으로 활성인 발광 중심들이 외부로부터 에너지를 흡수하여 여기상태가 되면 여러 경로를 통해 바닥상태로 되돌아간다. 대표적인 전이로는 광자를 방출하는 방사전이 (radiative transition)와 주변의 격자진동과 상호작용을 통하여 에너지를 방출하는 비방사전이 (nonradiative transition)가 있다. 또한 발광중심의 농도가 증가하게 되면 발광중심들 사이의 거리가 가까워지게 되고 서로 간에 상호작용에 의한 교차 이완이나 농도 소광과 같이 에너지 소멸이 일어나게 된다.

고체 내에서 모체와 활성제 사이에 에너지 전달이 발생하기 위해서는 먼저 모체와 활성제의 바닥상태와 여기상태 사이의 에너지 차가

같아야 하는데 이러한 에너지 공명 조건은 발광 스펙트럼과 활성제의 흡수 스펙트럼이 중첩되는지를 통해 조사할 수 있다. 에너지 전달이 발생하기 위한 또 하나의 조건은 두 이온 사이에 적절한 상호작용이 존재하여야 한다. 여기서 상호작용이란 주로 이온간 거리가 가까워서 파동함수가 중첩 될 때 발생하는 쌍극자-쌍극자 상호작용이 대부분이다 [21].

그림 2 는 에너지 전달과정이다. 그림 2(a) 는 같은 이온의 에너지 전달과정이다. 1, 2, 3 은 A 이온의 준위를 나타낸 것으로 2 준위에서 1 준위로 전달하면서 에너지를 2 준위에서 3 준위로 전달되는 에너지 전달 현상을 나타낸 그림이다. 그림 2(b) 는 서로 다른 이온의 에너지 전달 과정을 나타낸 그림으로 A 이온의 3 준위에서 B 이온의 4 준위에 흡수되고, 5 준위로 이완된 후 A 이온의 2 준위에 전이되는 현상을 나타낸 그림이다.



그림 2. 에너지 전달 과정. (a) 동일 이온의 에너지 전이 과정에서 교차이 완 과정, (b) 서로 다른 이온의 에너지 전이과정.

그림 3 은 Eu³⁺ 와 Tb³⁺ 의 교차이완에 대한 나타낸 것이다. 가장 높은 에너지 준위 방출은 활성제의 농도가 증가할수록 소광될 수 있게 되어 그림 3 과 같이 교차 이완이 일어나게 된다.



그림 3. 교차이완 과정. (a) Eu³⁺ 의 교차이완, (b) Tb³⁺ 의 교차이완.

$$Tb^{3+}(^{5}D_{3}) + Tb^{3+}(^{7}F_{6}) \rightarrow Tb^{3+}(^{5}D_{4}) + Tb^{3+}(^{7}F_{0})$$
 (1)

$$Eu^{3+}({}^{5}D_{1}) + Eu^{3+}({}^{7}F_{0}) \rightarrow Eu^{3+}({}^{5}D_{0}) + Eu^{3+}({}^{7}F_{3})$$
 (2)

Tb³⁺ 에서 농도 증가에 따른 ${}^{5}D_{3}$ 방출의 변화는 교차이완 과정으로 설명된다. ${}^{5}D_{3} \rightarrow {}^{5}D_{4}$ 와 ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{7}F_{6}$ 는 거의 같은 에너지 간격이므로 에너지 전달이 일어 날 수 있다. 이 과정은 주로 Tb³⁺ 의 농도 즉 Tb³⁺ 이온 사이의 거리에 크게 의존한다.

형광체의 발광강도나 효율의 저하를 농도 소광이라고 한다. 농도 소광은 모체에 과도하게 활성제가 첨가될 경우 발광강도의 손실이 생긴다. 이것은 활성제의 첨가량이 증가함에 따라 발광강도가 증가하다가 특정한 농도 이상의 활성제를 첨가하면 이온들 사이의 거리가 가까워져 에너지 확산에 의한 소멸 중심으로의 에너지 소멸이 일어난다. 활성제의 첨가량이 더욱 증가하게 더 이상 활성제로서 역할의 하지 못하고 오히려 비발광 중심의 형성이 쉽기 때문에 발광강도는 감소하게 된다.

2.3 희토류 이온의 전자배치와 에너지 밴드

희토류 이온이란 란탄 (La, 원자번호 57)부터 루테튬 (Lu, 원자번호 71)까지의 15 개 원소를 말한다. 희토류 이온들의 전자 배치는 표 1 과 같이 1s²2s² 2p⁶ 3s²3p⁶ 3s²3p⁶3d¹⁰ 4s²4p⁶4d¹⁰4fⁿ 5s²5p⁶ 이며 원자 번호가 커짐에 따라 5s²5p⁶ 껍질에 의해 외부의 결정장으로부터 가려진 4f 궤도에 전자들이 채워 진다. 4f 전자들은 외각의 5s²5p⁶ 때문에 희토류 이온들의 스펙트럼은 주변 환경과 결정장에 영향을 덜 받는다.

대부분의 란탄계열의 희토류 원소들은 4f → 4f 전이를 일으키므로 선 스펙트럼을 보이며 일반적으로 4f 궤도 안에 존재하는 전자수에 의해 에너지 준위가 결정된다. 4f 레벨들과 함께 4fⁿ⁻¹5d¹ 준위와 전하전달(CT) 준위로의 전이도 일어난다. 4fⁿ⁻¹5d¹ 준위의 경우는 4f 전자가 5d 준위로 전이되는 경우이며, CT 의 경우는 인접한 산소 이온의 전자가 4f 준위로 전이되는 경우이다. 4fⁿ⁻¹5d¹ 와 CT 준위는 강한 광흡수 밴드를 가진다. 예를 들면 Y₂O₃ 에 희토류 이온을 첨가할 경우 300 nm 주위에서 폭이 넓은 여기 스펙트럼이 나타난다. Pr³⁺ 와 Tb³⁺ 을 첨가할 경우 f-d 의 전이에 의해 여기 스펙트럼이 나타나며, Eu³⁺ 을 첨가할 경우는 CT 의 전이에 의해 일어난다.

| 亜 1. | 바닥상태에서 | 3 가 | 희토류 | 이온의 4f | 궤도의 | 전자수. |
|------|--------|-----|-----|--------|-----|------|
|------|--------|-----|-----|--------|-----|------|

| Atomic | | # of |
|--------|------------------|--------------|
| number | Ions | 4f electrons |
| 57 | La ³⁺ | |
| 58 | Ce ³⁺ | 1 |
| 59 | Pr ³⁺ | 2 |
| 60 | Nd ³⁺ | ONA/ 3 |
| 61 | Pm ³⁺ | 4 |
| 62 | Sm ³⁺ | 512 |
| 63 | Eu ³⁺ | 6 |
| 64 | Gd ³⁺ | 7 |
| 65 | Tb ³⁺ | 8 |
| 66 | Dy ³⁺ | 9 |
| 67 | Ho ³⁺ | 10 |
| 68 | Er ³⁺ | CH OF 11 |
| 69 | Tm ³⁺ | 12 |
| 70 | Yb ³⁺ | 13 |
| 71 | Lu ³⁺ | 14 |

2.4 Gd³⁺ 와 Tb³⁺ 이온의 특성

Gd³⁺는 매우 안정된 ⁸S_{7/2}의 바닥상태로 주어진 4f 껍질을 가지며 여기 준위는 312 nm (⁶P_{7/2}) 보다 더 높은 에너지 상태에 있기 때문에 Gd³⁺ 의 방출 스펙트럼은 자외선 영역에서만 확인 할 수 있다. ⁸S_{7/2} 준위는 결정장에 의한 분리가 매우 적어 단일 준위처럼 행동한다. 그러므로 저온 방출 스펙트럼은 ⁶P_{7/2}의 가장 낮은 결정장 준위에서 바닥상태 ⁸S_{7/2}로의 전이는 단일선으로 나타난다.

Tb³⁺ 는 ⁵D₃ → ⁷F_J(J = 0 - 6) 전이에 의해 청색 발광을 하지만 ⁵D₄ → ⁷F_J(J = 0 - 6) 전이에 의해 강한 녹색 발광을 한다. 그리고 ⁵D₄ → ⁷F₅ 의 방출은 약 550 nm 에서 강하게 나타난다. Tb³⁺ 의 여기 밴드는 파장 220 - 300 nm 영역에서 4f⁸ → 4f⁷5d¹ 밴드가 존재한다.

2.5 Ca₄Gd(BO₃)₃O 의 격자 구조

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

Ca₄Gd(BO₃)₃O 는 희토류계의 칼슘 붕산염계열의 속하고 일반적인 구성은 Ca₄Ln(BO₃)₃O (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Y, Er)이면 효율이 좋은 비선형 광학 결정이고 구조는 단사정계이면 [22, 23], 공간 군(space group)는 Cm 이다. 그리고 Gd³⁺ 는 결정학적 거울면에 독립되어있다. 구조 변수는 a = 0.8095(7), b = 1.660186(6), c = 0.3558 nm 이다. 그림 4 는 c 방향에서 본 Ca₄Gd(BO₃)₃O 의 원자 배열의 다면체 구조를 나타내었다. BO₃ 의 삼각형태와 하나의 산소와 자유롭게 위치한 붕소로 구성되어 있다. 그리고 Gd³⁺ 는 한 개의 사이트를 가지면 Ca²⁺ 는 두 개의 사이트를 가진다. 또한 B 는 두 개의 사이트를 가진다.



그림 4. c 방향에서 본 Ca₄Gd(BO₃)₃O의 원자 배열과 구조.

3. 시료합성 및 실험

3.1 고상법에 의한 시료 합성

고상법은 형광체 제조 시 가장 일반적으로 사용되고 있는 방법이며 대부분의 상용 형광체는 고상법을 통해 제조되고 있다. 이 방법은 고온합성 방법이므로 합성된 물질은 공기 중에서 높은 안정성을 가지며 재현성이 높다. 또한 시료를 대량으로 합성 가능하고 합성 방법이 간단하고 합성에 비용이 낮다. 고상법에서 원료 물질의 선택과 혼합은 중요하다. 고상법은 각각의 원료물질들이 불균일한 크기의 분말들 사이에서 반응이 이루어지기 때문에 분말들 사이에서 접촉하지 않는 부분이 발생하기도 하고 분말의 크기 차이가 크면, 소성 후 최종 형광체의 특성이 좋지 않게 되기도 한다. 원료분말의 크기가 고상반응을 통해 형광체 제조 시 매우 중요한 역할을 하는 것과 마찬가지로 원료물질의 혼합도 매우 중요하다. 형광체 제조 할 때에는 일반적으로 다음과 같은 순서에 의해 제조한다. 원료물질의 선택하고 선택된 원료물질의 측량하고, 원료의 혼합 및 분쇄하고 혼합된 시료를 도가니에 몇 번을 통해 화소 한 다음 형광을 측정하고 광특성 평가를 한다.

본 연구에서는 Ca₄Gd(BO₃)₃O 분말과 Tb³⁺ 가 활성제로 첨가된 시료를 합성하였다. 모든 시료는 고상법에 의해 합성되었다. 그림 5 와 같이 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ 를 합성하기 위해 CaCo₃ (Sigma-Aldrich, 99 %), Gd₂O₃ (Sigma-Aldrich, 99.99 %), H₂BO₃ (Sigma-Aldrich, 99.5 %), Tb₄O₇ (Sigma-Aldrich, 99.9 %)를 저울로 무게를 젠 다음 그 물질들을 한 곳에 넣어 혼합하였다. 혼합된 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ 를 전기로에서 350 ℃ 에서 8 시간 화소하고 그 다음 650 ℃ 에서 8 시간 화소 하였다. 마지막으로 1400 ℃ 에서 10 시간 화소 하였다. 또한 활성제로 첨가된 Tb³⁺ 의 농도를 0.1, 1.0, 10, 15 mol% 로 합성하였다.



그림 5. 고상법에 의한 시료 합성 과정.

3.2 여기 및 방출 스펙트럼 측정

고상법에 의해 합성된 시료의 형광 특성을 측정하기 위하여 제논 아크 (Xe-arc) 램프를 광원으로 한 분광학 실험장치를 사용하여 여기 및 방출 스펙트럼을 측정하였다. 모든 시료는 상온에서 측정하였고, 고체 시료들의 스펙트럼을 얻기 위하여 특수 제작된 고체시료 홀더를 사용하였다. 시료에서 나오는 산란광 및 회절광을 제거하기 위하여 시료의 표면을 방사광과 45도 각을 이루도록 설치하여 측정하였다.

여기 스펙트럼은 측정 시 빛의 양을 조절하면서 필터를 사용하였고 486 nm 형광을 모니터링하여 Ca4Gd(BO3)3O:Tb³⁺ (0.1, 1.0, 10, 15 mol%) 를 측정하였다. 방출 스펙트럼은 여기 스펙트럼에서 얻어진 파장을 확인한 후 277, 315 nm 에서 Ca4Gd(BO3)3O:Tb³⁺ (0.1, 1.0, 10, 15 mol%) 를 측정하였다.

4. 결과 및 논의

4.1 X-선 회절 분석

Tb³⁺ 이온이 0.1, 1.0, 10, 15 mol% 첨가된 Ca₄Gd(BO₃)₃O 시료의 결 정상을 확인 하기 위해 20 = 10°- 70°구간에서 XRD 패턴을 측정하였 고 그 결과를 그림 6 에 나타내었다. 그림 6 에서 알 수 있듯, 시료들은 단일상으로서 JCPDS(50-0390) 카드에 보고된 분말 패턴과 잘 일치하였고 격자상수 값이 오차범위인 5% 안에 포함되었다. 이 결과는 Gd³⁺ 자리에 Tb³⁺ 의 15 mol% 들어가도 Ca₄Gd(BO₃)₃O 구조변화가 없음을 의미 한다.



그림 6. Ca4Gd(BO3)3:Tb³⁺ 의 XRD 패턴.

4.2 Ca₄Gd(BO₃)₃O 에 첨가 된 Tb³⁺ 의 여기 및 방출 스 펙트럼

그림 7 은 486 nm (Tb³⁺ 의 ⁵D₄ → ⁷F₆) 형광을 모니터링하여 측 정한 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ (10 mol%) 의 여기 스펙트럼이다. 240 nm 에 서 ⁷F₆ → ⁵K₇ 전이 피크, 263, 273 nm 에서 ⁷F₆ → ⁵K₉ 전이 피크, 380 nm 에서 ⁷F₆ → ⁵G₆ 로 전이 피크가 나타난다. 그리고 파장 273 nm 영 역에서 최대 피크가 나타난다. 315 nm 에서 Gd³⁺ 의 ⁸S_{7/2} → ⁶P, 전이 피크가 나타난다. Tb³⁺ 의 220 - 260 nm 영역의 넓은 밴드는 Tb³⁺ 의 에서 f-d 전이에 의한 것이다. 그림 7 에서 Tb³⁺ 형광을 모니터링하여 측정한 여기 스펙트럼에서 Gd³⁺ 여기선이 나타나는 것은 Gd³⁺ 에서 Tb³⁺ 의 에너지 전달이 있음을 의미한다. 그림 8 은 Gd³⁺ 및 Tb³⁺ 의 에너지 준위도표이다. 여기 스펙트럼에서 나타난 Gd³⁺ 와 Tb³⁺ 의 에 너지 준위선들을 화살표로 표시하였다. 315 nm 는 Gd³⁺ 의 여기 파장 이고, 240, 263, 273, 380 nm 는 Tb³⁺ 의 여기 파장이다.





그림 8. 486 nm 에서 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ 을 여기 한 에너지 준위 도표. 315 nm 는 Gd³⁺ 의 여기 파장, 240, 263, 273, 380 nm 는 Tb³⁺ 의 여기 파장. 여기서 굵은 실선은 여기 과정, 물결선은 비방사전이 과정을 의 미한다.

그림 9 는 277 nm 로 여기하여 얻은 $Ca_4Gd(BO_3)_3O:Tb^{3+}$ (10 mol%) 의 방출 스펙트럼이다. 여기서 277 nm 영역은 Tb^{3+} 의 4f-5d 전이영역과 ${}^5F_6 \rightarrow {}^5F_7$ 전이영역이다. 414 nm 에서 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ 전이 피크, 438 nm 에서 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ 전이 피크, 486 nm 에서 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ 전이 피크, 543, 554 nm 에 서 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 전이 피크, 586 nm 에서 ${}^5D_4 \rightarrow {}^F_4$ 전이 피크, 623 nm 에서 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ 전이 피크가 나타난다. 그리고 가장 강한 피크는 543 nm 의 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 전이임을 알 수 있다. 315 nm 는 Gd^{3+} 의 ${}^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$ 전이 피 크이다. Tb^{3+} 의 10 mol% 농도에서 청색영역인 ${}^5D_3 \rightarrow {}^{5}F_7$ 전이는 녹색 및 적색 영역인 ${}^5D_4 \rightarrow {}^{5}F_7$ 로 전이된다. 이는 ${}^5D_3 + {}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4 + {}^7F_6$ 의 교차이 완에 의한 현상이다 (그림 10). 그림 11 에 277 nm 로 여기하여 얻은 각 형광선들을 표시하였다.







그림 11. 277 nm 로 여기하여 얻은 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ 의 방출 에너지 준 위 도표. 277 nm 는 Gd³⁺ 및 Tb³⁺ 의 여기 파장, Gd³⁺ → Tb³⁺ 의 에너지 전이, Tb³⁺ 의 ⁵D₃ → ⁷F_J ⁵D₄ → ⁷F_J 전이. 굵은 실선은 여기 과정, 가는 실 선은 방출 과정, 물결선은 비방사전이 과정을 의미한다.

그림 12 는 315 nm 로 여기 한 방출 스펙트럼이다. 315 nm 는 Gd³⁺ 의 ⁸S_{7/2} → ⁶P_{7/2} 전이에 해당하며 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ 에서 Gd³⁺ 만 여기 된다. 그림 12 의 Tb³⁺ 의 방출 형광은 Gd³⁺ 로부터 에너지 전이에 의한 것이다. 스펙트럼선들의 모양은 그림 9 의 277 nm (Tb³⁺) 여기에 의 한 것과 거의 같음을 알 수 있다. 그림 13 에서 315 nm 로 여기하여 얻 은 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ (10 mol%) 의 형광선들의 에너지 전이선들을 표시 하였다. 표 2, 3 은 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ 의 여기 및 방출 전이를 나타낸 것 이다.







그림 13.315 nm 로 여기하여 얻은 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ 의 방출 에너지 준 위 도표.315 nm 는 Gd³⁺ 의 여기 파장, Gd³⁺ → Tb³⁺ 의 에너지 전이, Tb³⁺ 의 ⁵D₄ → ⁷FJ 전이. 굵은 실선은 여기 과정, 가는 실선은 방출 과정, 물결선은 비방사전이 과정을 의미한다.

| Energy transition | Wavelength(nm) | Energy(cm ⁻¹) | |
|---|--------------------|---------------------------|--|
| ${}^{7}F_{6} \rightarrow {}^{5}K_{7}$ | 240 | 41153 | |
| 7 ε 5μ | 263 | 38022 | |
| $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_{N_9}$ | 273 | 36630 | |
| ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}P_{J}$ | T10 ³¹⁵ | 31746 | |
| ${}^{7}F_{6} \rightarrow {}^{5}G_{6}$ | 380 | 26315 | |

표 2. Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³+ 의 여기 전이.

표 3. Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ 의 방출 전이.

| Energy transition | Wavelength(nm) | Energy(cm ⁻¹) |
|---|----------------|---------------------------|
| $^{6}P_{7/2} \rightarrow {}^{8}S_{7/2}$ | 315 | 31746 |
| ${}^{5}D_{3} \rightarrow {}^{7}F_{6}$ | 380 | 26315 |
| ${}^{5}D_{3} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ | 1414 0 | 24155 |
| ${}^{5}D_{3} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ | 438 | 22831 |
| ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$ | 486 | 20576 |
| 5 D \ 7E | 543 | 18416 |
| $D_4 \rightarrow \Gamma_5$ | 554 | 18050 |
| ${}^{5}\text{D}_{4} \rightarrow {}^{7}\text{F}_{4}$ | 586 | 17065 |
| ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ | 623 | 16051 |

4.3 Tb³⁺ 농도에 따른 형광의 여기 및 방출 스펙트럼

그림 14 은 486 nm 를 모니터링하여 얻은 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ (0.1, 1.0, 10, 15 mol%) 의 여기 스펙트럼이다. 농도 증가에 따른 Tb³⁺ 의 f-d 밴드와 Tb³⁺ 의 ${}^{7}F_{6} \rightarrow {}^{5}K_{1}$ 전이 세기는 그림 14 와 같이 농도가 증가할수 록 증가한다. 그러나 Gd^{3+} 의 $^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}J$ 전이 선들의 세기는 반대로 Tb^{3+} 의 농도가 증가 할수록 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 Tb³⁺ 의 농도가 증가할 수록 Gd³⁺ → Tb³⁺ 의 에너지 전이가 잘 일어날 뿐만 아니라 상대 Gd³⁺ ⊇l 농도가 감소하기 때문이다. 그림 적으로 15 에서 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ (0.1, 1.0, 10, 15 mol%) 의 형광 세기변화를 나타냈다. 세기는 그림 15(a) 는 Tb³⁺ 의 f-d 밴드에서 세기 변화, 그림 15(b) 는 Gd³⁺ 의 ⁸S_{7/2} → ⁶P」세기변화이다. 그림 15(a) 에서 알 수 있듯이 Tb³⁺ 농 도 10 mol% 일 때 세기가 가장 강하게 나타난다. 그림 15(b) 에서는 Tb³⁺ 농도 0.1 mol% 일 때 Gd³⁺ 의 형광이 가장 강하게 나타난다.



그림 14. 486 nm 를 모니터링하여 얻은 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³+ (0.1, 1.0, 10, 15 mol%) 여기 스펙트럼.



그림 15. 486 nm 를 모니터링하여 얻은 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ (0.1, 1.0, 10, 15 mol%) 세기변화. (a) 는 Tb³⁺ f-d 밴드에서 세기 변화, (b) 는 Gd^{3+ 8}S_{7/2} → ⁶P」세기변화. 세기는 스펙트럼을 적분하여 얻었다.

그림 16 은 277 nm 로 여기 한 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ (0.1, 1.0, 10, 15 mol%) 의 방출 스펙트럼이다. 277 nm 는 Tb³⁺ 를 f-d 밴드로 들뜨게 한다. 그림 16 과 같이 Gd³⁺ 의 315 nm 형광 피크는 Tb³⁺ 가 0.1 mol% 때 세기 가 가장 크게 나타난다. 그리고 Tb³⁺ 의 ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$ 와 ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ 전이는 Tb³⁺ 의 농도가 10, 15 mol% 일 때 가장 강하게 나타난다. Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ 의 ⁵D₃ → ⁷F_J 전이는 세기는 비교적 약하게 나타난다. 이는 Tb³⁺ 의 ⁵D₃ + ⁷F₆ → ⁵D₄ + ⁷F₀ 의 교차이완 과정이 일어나지만 전체 형광에 미치는 영향은 크지 않음을 의미한다. 그림 17 은 277 nm 로 여 기 하였을 때 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ (0.1, 1.0, 10, 15 mol%) 의 형광 세기변화 를 나타낸 것이다. 그림 17(a) 는 Gd³⁺ 의 ⁶P」→ ⁸S_{7/2} 세기변화, 그림 17(b) 는 Tb³⁺ 의 ⁵D₃ → ⁷F₁ 세기 변화, 그림 17(c) 는 Tb³⁺ 의 ⁵D₄ → ⁷F₁ 세기변 화이다. 그림 17(a)에서 Tb³⁺ 농도 0.1 mol%, 그림 17(b) 에서 Tb³⁺ 농도 10 mol%, 그림 17(c) 에서 Tb³⁺ 농도 15 mol% 의 세기가 가장 강하게 나 타난다.



그림 16.277 nm 로 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺(0.1, 1.0, 10, 15 mol%) 를 여기 한 방출 스펙트럼.



그림 17.277 nm 로 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ (0.1, 1.0, 10, 15 mol%) 를 여기 한 세기변화. (a) Gd³⁺ 의 ⁶P」→ ⁸S_{7/2} 세기변화, (b) Tb³⁺ 의 ⁵D₃ → ⁷F」 세기 변 화, (c) Tb³⁺ 의 ⁵D₄ → ⁷F」 세기변화. 세기는 스펙트럼을 적분하여 얻었다.

그림 18 에 277, 315 nm 로 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ 을 여기 하였을 때 발생한 방출 에너지 전이와 흡수 과정을 표시하였다. Gd³⁺ 의 277 nm 는 ⁸S_{7/2} → ⁶I, 로의 전이에 해당하고, 315 nm 는 ⁸S_{7/2} → ⁶P, 로의 전이에 해당한다. 그림 18 와 같이 Gd³⁺ → Tb³⁺ 으로 에너지 전달에 의하여 Tb³⁺ 의 형광이 발생하는 것을 알 수 있다. 높은 에너지 준위로 들뜬 Tb³⁺ 는 비방사전이 과정 (그림 18 에서 물결선)에 의하여 ⁵D₃ 준위로 이완되고 일부분을 ⁵D₄ 준위까지 비방사전이 과정을 거쳐 이완된다.





그림 18. Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ 의 에너지 전이 과정. Gd³⁺ 는 277, 315 nm 의 여기파장, Gd³⁺ → Tb³⁺ 의 에너지 전이, Tb³⁺ 의 ⁵D₃ → ⁷FJ, ⁵D₄ → ⁷FJ 전이. 굵은 실선은 여기 과정, 가는 실선은 방출 과정, 물결선은 비방사전이 과정 을 의미한다.

5. 결 론

고상법을 이용하여 Tb³⁺ (0.1, 1.0, 10, 15 mol%) 가 첨가 된 Ca₄Gd(BO₃)₃O 형광체를 합성하였다.

Tb³⁺ 의 486 nm 형광을 모니터링하여 자외선 영역에서 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ 의 여기 스펙트럼을 측정하였다. 여기 스펙트럼에서 Tb³⁺ 는 ⁷F₆ \rightarrow ⁵K₇, ⁵K₉, ⁵G₆ 로의 전이피크가 나타났고, Gd³⁺ 는 ⁸S_{7/2} \rightarrow ⁶P₇ 전이피크가 나타났다. 220 - 260 nm 영역에서 Tb³⁺ 의 f-d 전이에 의한 밴 드가 나타났다. 자외선 여기에 의하여 Ca₄Gd(BO₃)₃O:Tb³⁺ 의 방출 스펙트 럼을 측정하였다. 여기 파장이 277, 315 nm 인 경우는 Gd³⁺ 를 직접 여기 하는 것이지만 Gd³⁺ 에서 Tb³⁺ 로의 에너지 전달에 의해 Tb³⁺ 의 ⁵D₃ \rightarrow ⁷F₁(J = 4, 5) 전이, ⁵D₄ \rightarrow ⁷F₇(J = 3, 4, 5, 6) 전이에 의한 형광이 발생하였다. Gd³⁺ 는 315 nm 에서 ⁶P₇ \rightarrow ⁸S_{7/2} 로 전이에 의한 약한 형광이 나타났다. 그리고 가장 강한 피크는 543 nm 의 ⁵D₄ \rightarrow ⁷F₅ 전이였고 ⁵D₃ 보다 ⁵D₄ 의

다양한 Tb³⁺ (0.1, 1.0, 10, 15 mol%) 농도에서 여기 스펙트럼을 분석 하였다. 농도 증가에 따라 Tb³⁺ 는 f-d 밴드와 ⁷F₆ → ⁵K_J 전이에 의한 형광 은 농도가 증가할수록 증가하였다. 그러나 Gd³⁺ 의 ⁸S_{7/2} → ⁶I_J 전이 선들의 세기는 반대로 농도가 증가 할수록 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 농도

가 증가할 수록 Gd³⁺ → Tb³⁺ 의 에너지 전달이 잘 일어남을 나타낸다. 농도에 따른 Gd³⁺ 의 315 nm 형광은 Tb³⁺ 의 농도가 0.1 mol% 때 세기가 가장 크게 나타났다. 그리고 Tb³⁺ 의 ⁵D₄ → ⁷F₆ 와 ⁵D₄ → ⁷F₅ 전이는 Tb³⁺ 의 농도가 10, 15 mol% 일 때 가장 강하게 나타났다. Tb³⁺ 는 ⁵D₃ + ⁷F₆ → ⁵D₄ + ⁷F₀ 의 교차이완 과정이 일어났으나 전체 형광에 미치는 영향은 크 지 않음을 확인하였다. Tb³⁺ 의 농도가 15 mol% 일 때는 형광세기가 오히 려 감소하는 것을 확인하였다. 이것은 Tb³⁺ 의 농도가 15 mol% 까지는 농 도 증가에 의한 형광 증가보다 에너지 확산에 희한 형광 소멸이 더 크기 때문이다.

참고문헌

- [1] X. Zhang, J. Zhang. L. Liang, and Q. Su, Mater. Res. Bull. 40, 281 (2005).
- [2] N. Joffin, B Caillier, A. Garcia, P. Guillot, J. Galy, A. Fernandes, R. Mauricot, and J. Dexpert-Ghus, Opt. Mater. 28, 597 (2006).
- [3] X. Xiao and B. Yan, J. Non-Cryst. Solids **351**, 3634 (2005).
- [4] A. Komeno, K. Uemateu, K. Toda, and M. Sato, J. Alloys Compds. 408-412, 871 (2006).
- [5] C.K. Lin, M.L. Pang, M. Yu, and J. Lin, J. Lumin. 114, 299 (2005).
- [6] H.H. Huang and B. Yan, Inorg, Chem. Commun. 7, 595 (2004).
- [7] J. Selling, G, Corradi, M. Secu, and S. Schweizer, J. Phys. Condens. Matter 17, 8069 (2005).
- [8] A. Potdevin, G. Chadeyron, D. Boyer, B. Caillier, and R. Mahiou, J. Phys. D 38, 3251 (2005).
- [9] A. Lavat, C. Graselli, M. Santiago, J. Pomarico, and E. Caselli, Cryst. Res. Technol. **39**, 840 (2004).
- [10] P. Babu and C.K. Jayasankar, J. Phys. B **279**, 262 (2000).

- [11] B. Vengala Rao, U. Rambabub, and S. Buddhudu, Mater, Letters 61, 2868 (2007).
- [12] B. Vengala Rao, U. Rambabub, and S. Buddhudu, Phys. B 382, 86 (2006).
- [13] S. Zhao, X. Zhang, Q. Wang, J. Zhang, Q. Zhang, S. Zhang, L. Suno, and H. chen, Opt. Laser Thchnol. 33, 321 (2001).
- [14] F. Mougel. G. Aka, A. Kahn-Harari, H. Hubert, J,M. Benitez, and D. Vivien, Opt. Mater. 8, 161 (1997).
- [15] A. Aron, P.Y. Tigreat, A. Caramanian, E. Antic-Fidancev, B. Viana, G. Aka, and D. Viven, J. Lumin. 87-89, 611 (2000).
- [16] Y. Zhang, X.L. Chen, J.K. Liang, and T. Xn, J. Alloys Compds. **315**, 198 (2001).
- [17] Y. Wang, T. Endo, E. Xie, D. He, and B. Liu, Micro, Elec. J. 35, 357 (2004).
- [18] B. Vengala Rao, U. Rambabu, and S.Buddhudu, Phys. B **391**, 339 (2007).
- [19] C.J. Duan, H.H. Chen, X.X. Yang, and J.T. Zhao, Opt. Mater. 28, 956 (2006).

- [20] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romnowski, S. Golab, M. Baba, and A. ajazkowska, J. Mol. Struct. 614, 195 (2002).
- [21] G. Blasse and B. C. Grabmaier, Luminescent Materials, (Springer -Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996).
- [22] I.V. Kityk and A.Meflesh, Phys. B 262, 170 (1999).
- [23] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romnowski, S. Golab, L. Macalik, J. Hanuza, and A. Pajaczkowska, J. Mol. Struct. **555**, 213 (2000).



감사의 글

저를 오늘에 이르기까지 도움을 주신 모든 소중한 분들께 감사의 말씀을 드립니다. 본 논문이 완성될 때까지 많은 배려와 모든 과정에서 아끼지 않고 지 도해주신 서효진 교수님께 진심으로 머리 숙여 감사 드립니다. 항상 학문적으로 도와주시고 논문 심사를 맡아 조언을 아끼지 않고 논문이 완성 되기까지 많은 도움을 주신 장경혁 박사님과 바쁘신 와중에도 먼 곳까지 오셔서 열정적으로 심 사해 주시고 세심하게 가르침을 주신 마산대학 노경석 교수님께 감사 드립니다.

바쁘고 힘든 와중에 전반적인 실험과 각종 실무 관련하여 많은 도움을 주 신 김은식, 전병천, 쉐빈 그리고 항상 밝은 모습으로 여러 면에서 기꺼이 도움을 주신 김미주, 유유에게도 감사 드립니다.

많은 가르침을 주신 옥치일 교수님과 제게 늘 따뜻이 대해주시고 격려해 주신 박철우 교수님, 구재홍 선생님, 진성진 선생님과 석사과정을 같이 하면서 많은 이야기를 한 조지환 선생님, 박경식 선생님, 김인수 선생님, 안현호 선생님 에게도 감사 드립니다. 항상 응원해주시고 격려해 주신 전명수 팀장님, 최병준 선생님, 박상준 선생님, 조규흠 선생님께 감사 드립니다. 그리고 제가 아는, 언급 하지 못한 모든 분들께 진심으로 감사 드립니다.

항상 묵묵히 지켜봐 주시고 끝도 없는 사랑을 베풀어 주신 사랑하는 아버 지와 어머니, 그리고 항상 응원해주신 형과 형수님, 누나와 매형에게 큰 감사 드 립니다.

2012 년 1 월

강 효 석