



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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 논문

Ce^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$
형광체의 합성과 형광 특성



2012년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

김 인 수

이 학 석 사 학 위 논 문

Ce^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$
형광체의 합성과 형광 특성

지도교수 서 효 진

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함.



2012 년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

김 인 수

김인수의 이학석사 학위논문을 인준함.

2012년 2월 24일



주 심 이학박사

노 경석



위 원 이학박사

장 경석



위 원 이학박사

서 훈진



목 차

Abstract	iv
1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2-1 형광물질에서 형광 방출 원리	3
2-2 전자 배치 좌표도	8
2-3 농도 소광	11
2-4 란탄족 원소의 분광학적 특성	12
2-4-1 란탄족 원소의 특성	12
2-4-2 Gd^{3+} 이온의 형광 특성	15
2-4-3 Ce^{3+} 이온의 형광 특성	17
2-5 $Ca_3Gd_2(BO_3)_4$ 의 구조	19
3. 실험 방법	21
3-1 시료 제작	21
3-2 X-ray Diffraction (XRD) 측정	25
3-3 여기 및 방출 스펙트럼 측정	25
4. 결과 및 논의	28
4-1 시료합성 및 XRD 분석	28
4-2 여기 및 방출 스펙트럼	30
4-3 $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Ce^{3+}$ 농도 변화에 따른 여기 스펙트럼 분석	35
4-4 $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Ce^{3+}$ 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼 분석	38
5. 결론	44
참고 문헌	46

그 림 목 차

그림 1. 형광체의 형광발생 및 에너지 전달 과정 -----	5
그림 2. 모체의 전도대로 여기된 형광 방출 원리 -----	7
그림 3. 전자 배치 좌표도 -----	9
그림 4. Gd^{3+} 이온의 에너지 준위 -----	16
그림 5. Ce^{3+} 이온의 에너지 준위와 전자 배치 좌표도 -----	18
그림 6. $Ca_3Gd_2(BO_3)_4$ 의 구조 -----	20
그림 7. 고상 반응법에 의한 시료 합성 과정 -----	23
그림 8. Carbon을 이용한 환원 처리 구조도 -----	24
그림 9. 여기 및 방출 스펙트럼 측정 장치 -----	27
그림 10. JCPDF 카드와 $Ca_3Ce_xGd_{2(1-x)}(BO_3)_4$ ($x= 0.15, 0.1, 0.01, 0.001$)의 XRD 패턴 -----	29
그림 11. Ce^{3+} 이온을 0.1 mol% 첨가한 $Ca_3Gd_2(BO_3)_4$ 의 여기 및 방출 스펙트럼 -----	32
그림 12. $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Ce^{3+}$ 형광체의 에너지 준위도와 흡수 전이 과정 ---	33
그림 13. Ce^{3+} 이온의 에너지 준위도 -----	34
그림 14. $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Ce^{3+}$ 형광체의 방출 파장 430 nm 를 모니터링한 여기 스펙트럼 -----	36
그림 15. 방출 파장 430 nm 를 모니터링 한 $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Ce^{3+}$ 형광체의 농도별 형광 세기 -----	37
그림 16. $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Ce^{3+}$ 형광체의 (a) 277 nm로 여기한 방출 스펙트럼 (b) 규격화한 방출 스펙트럼 -----	40
그림 17. 277 nm 여기한 $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Ce^{3+}$ 형광체의 농도별 형광 세기 -	41
그림 18. $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Ce^{3+}$ 을 277 과 315 nm 로 여기한 에너지 준위도 -	42
그림 19. $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Ce^{3+}$ 형광체의 (a) 340 nm로 여기한 방출 스펙트럼 (b) 규격화한 방출 스펙트럼 -----	43

표 목 차

표 1. 란탄족 원소들의 전자배치	13
--------------------------	----



Synthesis and Luminescence properties of Ce^{3+} ions doped in $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ phosphors

In Soo Kim

Department of Physics, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Ce^{3+} -doped $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ phosphors were synthesized by solid state reaction. The phase purity of the prepared phosphors was confirmed by X-ray power diffraction analysis. The excitation spectra of $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ phosphors exhibit the lines emission at 255, 277 and 315 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 of Gd^{3+} together with broad Ce^{3+} $4f^65d$ band, respectively. The band with a maximum at 360 nm is attributed to the f-d transition of Ce^{3+} in the $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ lattice. The excitation spectrum seems to consist of five bands by crystal-field splittings of the 5d state of Ce^{3+} with low site symmetry. The emission spectra of $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ show that the bands at 380 and 410 nm corresponding to the $^2\text{F}_{5/2}$ and $^2\text{F}_{7/2}$ states of $4f^1$ configuration of Ce^{3+} . The red shift of Ce^{3+} -emission was 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. The energy transfer mechanism of Gd^{3+} and Ce^{3+} ions is discussed in different concentration $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ phosphors.

1. 서론

형광 물질이 외부의 에너지를 흡수하면 물질 내에서 에너지의 전이 과정을 통해 빛을 방출한다. 이러한 현상의 물리적, 화학적 특성을 이해하는 것은 새로운 형광 물질을 개발하거나 형광체, 레이저, 압전 (piezoelectric) 소자, 반도체 등의 에너지 효율을 증대시키는데 결정적인 역할을 한다. 따라서 물질 내부에서 일어나는 형광 방출 과정의 이해는 매우 중요한 일이다.

형광체에 첨가되는 활성제는 주로 희토류 이온이다. 이 중에서 Ce^{3+} 이온은 다른 3가 희토류 이온과는 달리 4f 궤도에 한 개의 전자만 존재하기 때문에 그 특성이 매우 특이하다. Ce^{3+} 이온은 모체에 첨가되어 d-f 전이에 의해 청색에서 적색까지의 강한 형광을 방출한다. 형광의 색은 Ce^{3+} 이온이 받는 결정장의 세기에 의존하므로 모체의 종류에 따라 크게 달라진다. 대표적인 예가 Ce^{3+} 이온이 첨가된 YAG (Yttrium Aluminum Garnet, $Y_3Al_5O_{12}$) 형광체이다. YAG: Ce^{3+} 는 백색 LED용 형광체로 널리 사용된다.

희토류 이온이 첨가된 물질을 자외선으로 여기 하면 넓은 영역에서 형광을 방출한다. 앞에서도 언급하였듯이 형광 방출 특성은 희토류

이온의 종류와 모체에 따라 크게 달라진다[1]. 3가 희토류 원소 중 Ce^{3+} 이온은 넓은 밴드폭의 스펙트럼을 발생하는 효율적인 활성화제이다. 본 연구의 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 모체는 잠재적인 레이저 호스트 물질로 알려져 있으며 적당한 경도와 좋은 화학적 안정성을 가지고 있고 습기에 영향을 받지 않는다고 알려져 있다[2-4].

본 연구에서는 Ce^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 형광체의 합성과 형광 특성에 관한 연구로 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 형광체를 고상 반응법으로 시료를 제작하였다. 고상 반응법으로 제작된 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4: \text{Ce}^{3+}$ 에서 Ce^{3+} 이온의 농도는 0.1, 1.0, 10.0, 15.0 mol% 이다. 합성된 시료의 결정 구조를 확인하기 위해 X-ray Diffraction (XRD) 분석하고, 형광 분광기를 사용하여 자외선 영역에서의 여기 및 방출 스펙트럼을 측정하였다. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 물질 내에서 Ce^{3+} 이온의 농도에 따른 형광 특성과 Gd^{3+} 이온과 Ce^{3+} 이온의 에너지 전달 원리를 분석하였다.

2. 이론적 배경

2-1 형광물질에서 형광 방출 원리

형광체는 외부로부터 에너지를 흡수하여 전자가 바닥 상태에서 여기 상태의 차이만큼 빛을 방출한다. 여기원으로부터 호스트로 흡수된 에너지는 활성제로 에너지가 전달되어 활성제를 여기 시킨 후 에너지 이완 과정을 거쳐 다시 바닥 상태로 돌아오게 되며 에너지 준위의 위치와 특성에 따라 방출 스펙트럼을 결정하게 된다. 또한 호스트 내에 흡수된 에너지를 활성제가 충분히 흡수하지 못할 경우 증감제를 첨가하여 에너지를 흡수하고 활성제로 다시 전달하여 방출을 하게 된다. 활성제는 전자 상태와 모체간의 영향에 따라 전이 금속이나 희토류 이온으로 나눌 수 있다. 희토류 이온은 Ce, Eu, Pr, Tm, Tb 등이 있으며, 이들은 최외각 전자들에 의해 잘 가려진 내부 4f 전자 궤도에서 방출 전이가 일어난다. 한편 호스트의 영향을 많이 받는 전이 금속들은 d-d와 d-s 준위간의 전이와 전하 전이 (charge-transfer)에 따른 방출이 일어나고 넓은 띠의 방출 스펙트럼을 나타낸다.

그림 1 에서 나타낸 것과 같이 형광체의 구조는 호스트와 그 안에

첨가된 활성제, 그리고 활성제의 형광 방출 효율을 높이기 위하여 첨가하는 증감제로 구성되어 있다. 빛을 최종 방출하는 활성제의 에너지 준위가 형광 스펙트럼을 결정하게 된다. 여기 에너지가 이완되는 과정에서 변환되는 에너지 형태는 전자기파 형태의 방사 전이와 열 형태의 비 방사 전이로 분류된다. 증감제는 자체로 빛을 흡수하여 활성제로 에너지를 전달하여 활성제의 광 효율을 증가시키는 역할을 하며 주로 전하보상이나 호스트의 밴드 간격 내부에서 트랩 준위를 형성시켜 호스트의 전도도를 향상시키는 등의 효과도 있다.



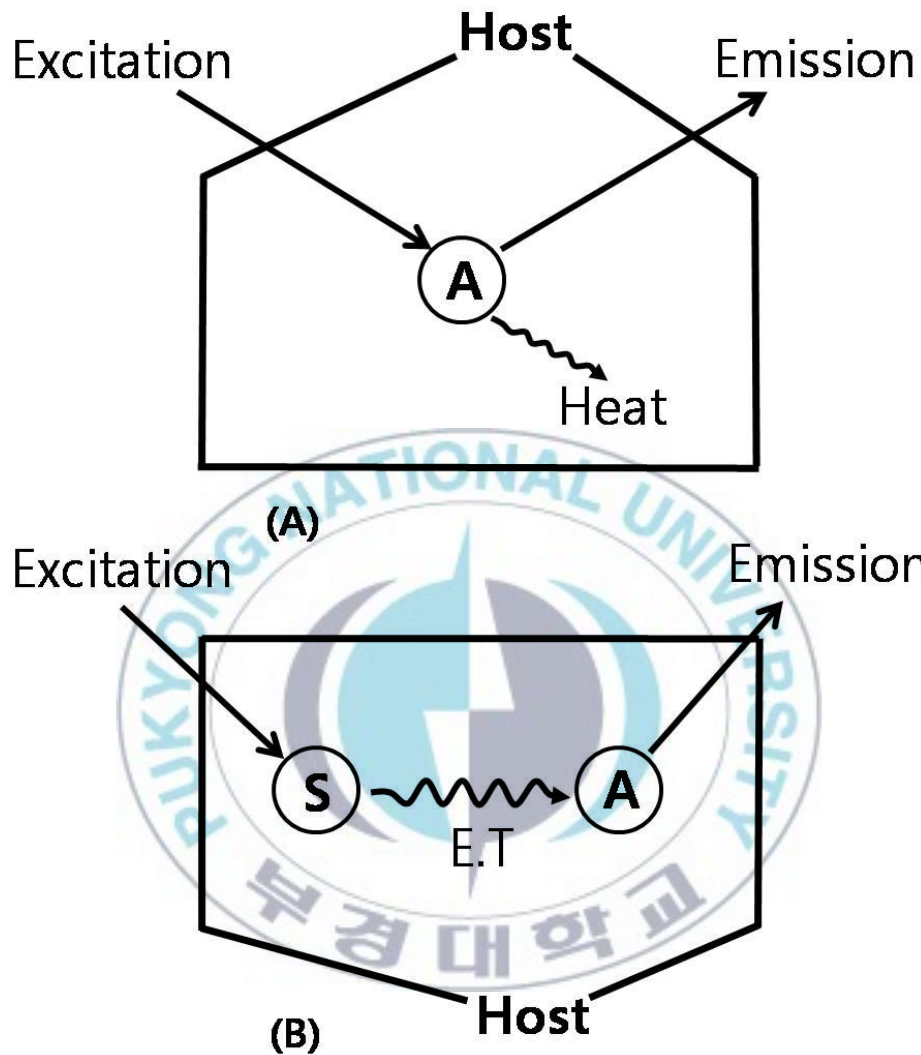


그림 1. 형광체의 형광발생 및 에너지 전달 과정. (A) 모체 내부에서 활성제가 에너지를 흡수하여 방출하는 과정 (B) 모체 내부에서 증감제를 통한 흡수 및 에너지 전달과 활성제의 형광 방출 과정. A 는 활성제, S 는 증감제, E.T 는 에너지 전이를 의미한다.

그림 2 는 모체의 전도대로 여기된 에너지에 의하여 방출하는 모형을 나타낸 것이다. 형광체의 발광 과정은 첫 번째로 외부의 에너지가 입사하여 흡수 중심에 있는 원자가대 (valence band)의 전자가 에너지를 흡수하여 전도대 (conduction band)로 올려주는 여기 과정을 거친다. 에너지를 흡수한 후 전도대로 여기 된 전자가 바닥 상태로 이완 과정을 거치고 발광 중심에서 원자가대로 돌아오면서 빛을 방출한다. 이 과정은 형광 물질의 종류에 따라 다른 양상을 나타내기도 한다.



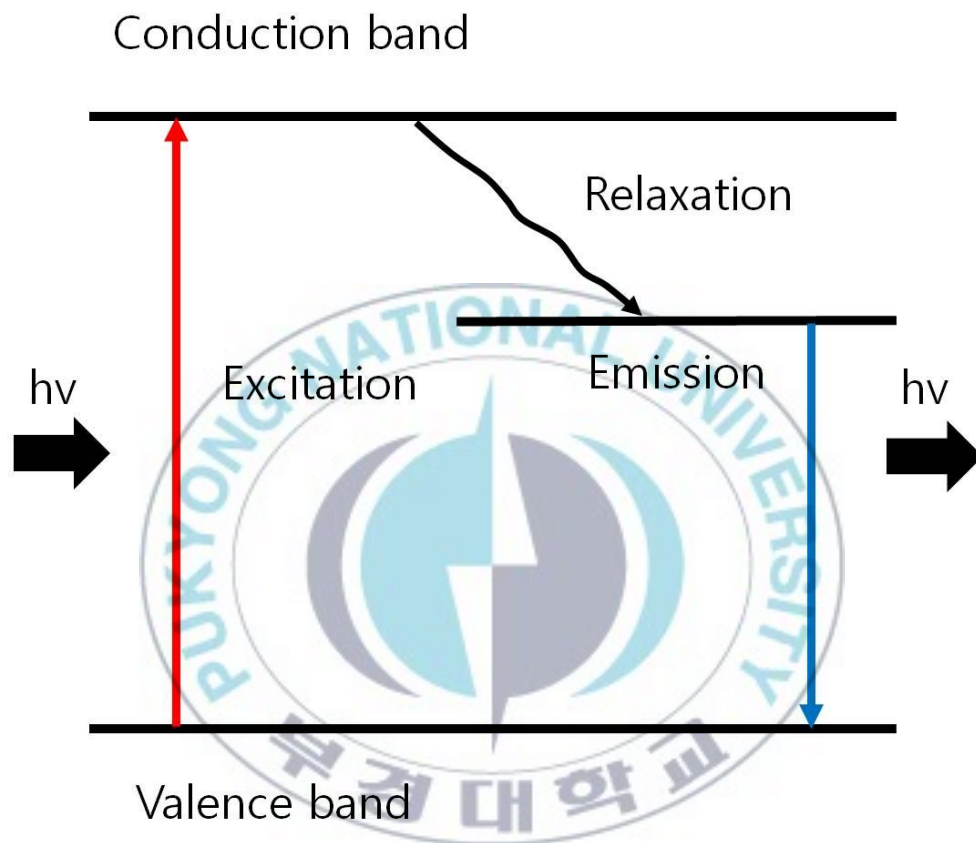


그림 2. 모체의 전도대로 여기된 형광 방출 원리.

2-2 전자 배치 좌표도

활성제 이온은 에너지를 받으면 높은 에너지 준위로 여기되고 다시 바닥 상태로 돌아오게 되는데, 이때 에너지를 빛으로 방출한다. 활성제 이온의 이러한 일련의 과정을 설명한 전자 배치 좌표도는 그림 3에 의해 설명될 수 있다. 에너지 (E)와 거리 (R)의 함수인 이 전자 좌표 배치도는 바닥 상태와 여기 상태의 화학적 결합이 달라지므로 전자의 중심 위치가 달라진다. 그러므로 바닥 상태와 여기 상태의 에너지 준위의 중심 즉 포물선의 위치가 달라지게 되고 그 간격은 ΔR 이다. 바닥 상태와 여기 상태의 전자 배치 중심이 같을 경우에는 $\Delta R = 0$ 이 되고 광학적 전이의 흡수는 좁은 선 피크가 된다. 희토류 이온의 4f-4f 전이는 ΔR 이 거의 0 이다. Ce^{3+} 이온과 같이 4f-5d 전이는 흡수 밴드가 넓어지는데 바닥 상태와 여기 상태의 포물선의 거리에 따라 결정된다. 전자 준위와 격자 진동의 상호 작용이 약할 경우 $\Delta R = 0$, $\Delta R > 0$ 일 경우 중간 결합 (intermediate-coupling), 그리고 $\Delta R \gg 0$ 일 경우 강한 결합 (strong-coupling)으로 분류되기도 한다. 흡수나 여기가 일어날 가능성을 결정하는 스핀 선택 (spin-selection)규칙과 우기성 선택 (parity selection)법칙에 의해 형광의 세기가 결정된다.

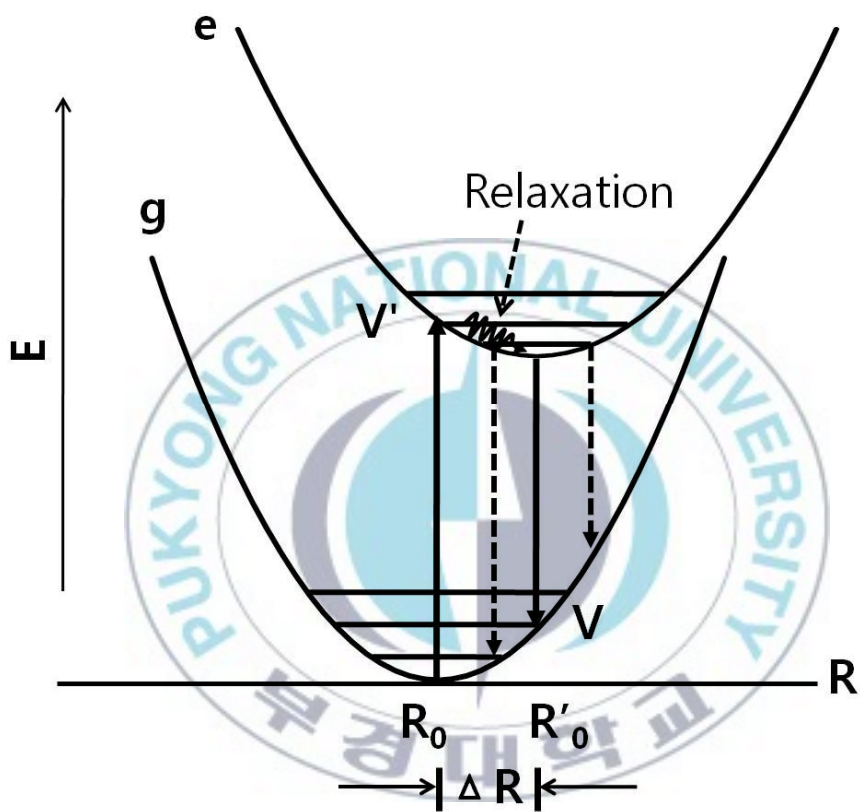


그림 3. 전자 배치 좌표도. 에너지 E 와 거리 R 의 함수에서 바닥 상태 g 에서 센터와 리간드 사이의 평형 거리 R_0 이고 V' 는 여기 상태의 진동 상태이다. 여기 상태 e 는 센터와 리간드 사이의 평형 거리 R'_0 를 가진다. V 는 바닥 상태의 진동 상태이다. $\Delta R = R'_0 - R_0$ 위쪽 화살표는 여기, 아래쪽 화살표는 방출을 의미한다.

형광 발생을 위한 두 준위 사이의 전이 과정은 선택 규칙에 의해 지배된다. 첫째 스핀 - 선택 규칙은 서로 다른 스핀 상태 ($\Delta S \neq 0$) 를 갖는 준위 사이의 전자 전이는 금지한다. 둘째 우기성 선택 규칙은 동일한 우기성을 갖는 준위 사이의 전자 전이는 금지한다. (예 : d-d, f-f, d-s의 전이는 금지) 그러나, 이와 같은 금지 규칙은 스핀 - 궤도 (spin-orbital)의 상호 작용, 전자 진동의 상호 작용, 불균일한 결정장 등에 의해 부분적으로 깨어져 금지 전이에서도 형광이 발생한다[5-7].



2-3 농도 소광

형광 특성이 우수한 형광체를 제조하기 위해서는 활성제의 양을 결정하는 것이 중요하다. 일반적으로 활성제의 양이 적정 수준보다 많으면 형광체의 형광 강도는 감소한다. 이러한 현상을 농도 소광 이라고 한다. 이러한 형광 강도 감소는 다음과 같은 원인에 의해 설명될 수 있다. 첫째 활성제가 적정 수준의 양을 넘어서면 활성제 이온수의 증가에 의한 형광세기 증가 보다는 활성제와 활성제 사이에서 일어나는 형광 소멸 현상이 발생하여 에너지가 더 많이 소모되기 때문에 형광 강도가 감소한다. 둘째 활성제 사이의 거리가 가까워져 여기된 에너지가 쉽게 이동하여 형광체 표면이나 멀리 떨어진 소광 중심 (quenching center)에서 에너지가 소멸되고 형광 강도 감소가 일어난다. 셋째 활성제 이온들이 쌍을 이루어 소광 중심으로 작용하기 때문에 형광 강도가 감소하는 경우도 있다.

2-4 란탄족 원소의 분광학적 특성

2-4-1 란탄족 원소의 특성

표 1 은 란탄족 원소들의 전자 배치를 나타내었다. 3가의 란탄족 원소의 전자구조는 [Xe] 구조로부터 계속하여 4f 궤도함수가 순서대로 채워지는 $4f^n$ 의 구조를 갖는다. 이들 4f 궤도함수는 바깥 궤도함수인 5s 와 5p 궤도함수에 의해 비교적 효과적으로 차폐되기 때문에 주위의 음이온 및 쌍극자 분자와의 상호작용에서 공유결합성은 거의 없고 정전기적 결합성을 띠게 된다. 이러한 4f 궤도함수의 특성으로 인하여 란탄족 이온 및 이들 이온의 화합물의 분광학적 특성은 d 전자에 의해 특성이 이루어지는 전이금속과는 다르며 전이 금속에서는 흔하지 않은 발광특성을 갖고 있다. 수용액 및 결정상태에서 대부분의 란탄족 이온의 화합물이 보여주는 흡수 스펙트럼은 $4f^n$ 전자배치로부터 생기는 다중도의 바닥 상태와 들뜬 상태 간의 전이에 해당한다. 일반적 전기 쌍극자에 의한 4f-4f 간의 1960년대 중반에 Judd 와 Ofelt에 의해 이론적으로 연구되었다.[8,9].

표 1. 란탄족 원소들의 전자배치

	K			L			M			N				O				P	
	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	3 d	4 s	4 p	4 d	4 f	5 s	5 p	5 d	5 f	6 s	6 p			
58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2		6		2				
59 Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2		6		2				
60 Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2		6		2				
61 Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2		6		2				
62 Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2		6		2				
63 Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2		6		2				
64 Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2		6		2				
65 Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2		6		2				
66 Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2		6		2				
67 Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2		6		2				
68 Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2		6		2				
69 Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2		6		2				
70 Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2		6		2				

Judd - Ofelt 이론의 기본적 골격은 상이한 우기성을 가진 궤도 함수와 4f 궤도 함수 간에 결정장 퍼텐셜에 의하여 혼합이 일어난다는 섭동 이론이다. 즉 희토류 금속의 $4f^n$ 전자껍질의 에너지 준위는 같은 우기성을 갖고 있어서 $4f^n \rightarrow 4f^n$ 간의 전이는 금지되어 있다.

Ce^{3+} 이온은 4f 궤도에 한 개의 전자만 존재하여 다른 3가 희토류 이온과 달라 4f-4f 전이가 일어날 수 없고 4f-5d 전이만 가능하게 된다. 따라서 Ce^{3+} 이온의 형광은 다른 3가 희토류 이온과 매우 다르다. 상세한 설명은 2-4-3에서 다룬다.



2-4-2 Gd^{3+} 이온의 형광 특성

그림 4 에서 Gd^{3+} 이온의 에너지 준위도를 나타내었다. Gd^{3+} 이온은 매우 안정된 $^8S_{7/2}$ 의 바닥 상태로 주어진 4f 껍질을 가지며 여기 준위는 $32,000\text{ cm}^{-1}$ 보다 더 높은 에너지 상태에 있다. 이로 인해 Gd^{3+} 의 방출 스펙트럼은 자외선 영역에서 확인 할 수 있다. $^8S_{7/2}$ 준위는 결정장에 의해 거의 분리되지 않는다. 그러므로 저온 방출 스펙트럼은 하나의 선으로 나타난다.



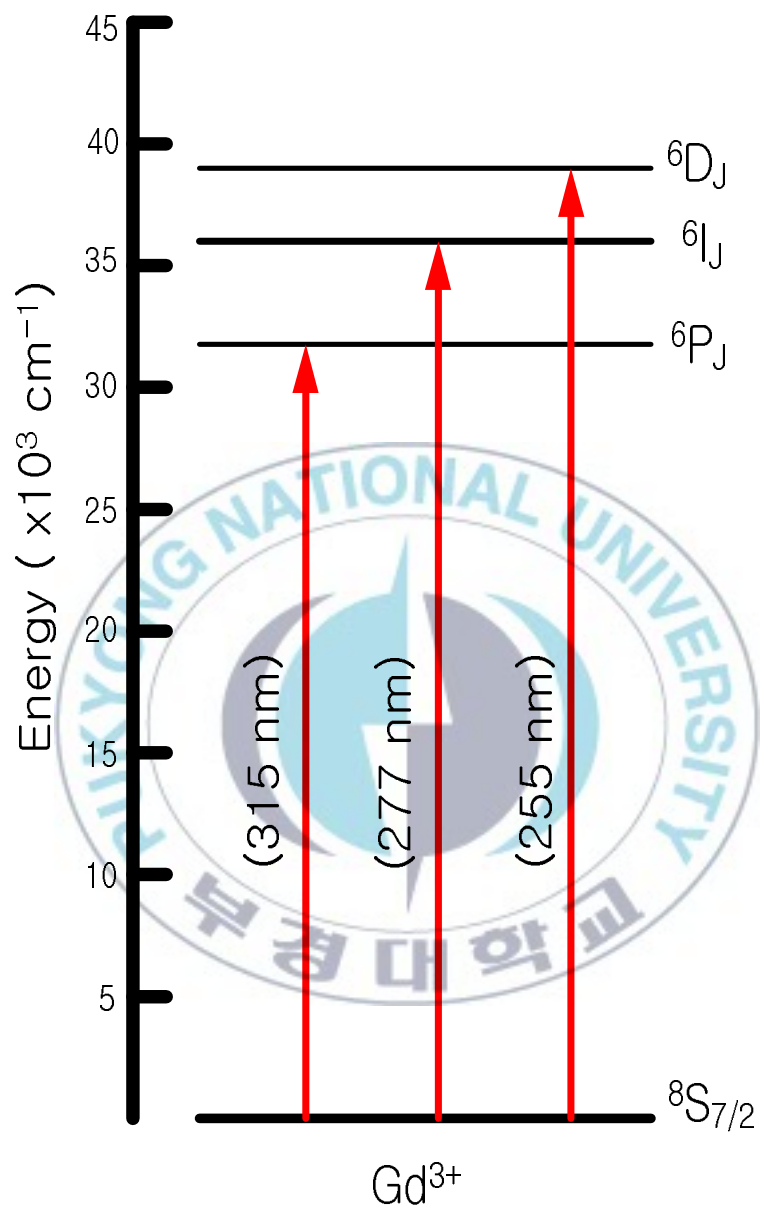


그림 4. Gd^{3+} 이온의 에너지 준위도.

2-4-3 Ce^{3+} 이온의 형광 특성

그림 5 에서 Ce^{3+} 이온의 에너지 준위와 전자 배치 좌표도를 나타내었다. Ce 중성원자의 전자배열은 $[\text{Xe}] 6s^2 4f^2$ 이다. Ce^{3+} 이온의 전자배열은 $[\text{Xe}] 4f^1$ 이며 여기 상태의 준위는 $4f^0 5d^1$ 이다. $4f^1$ 의 바닥 상태는 스핀 - 궤도 상호작용 (spin - orbit coupling)에 의해 두 개의 준위 $^2F_{5/2}$ 와 $^2F_{7/2}$ 로 나뉘며, 이 두 준위의 에너지 간격은 약 2000 cm^{-1} 이다. Ce^{3+} 이온의 형광은 5d 준위에서 발생하므로 모체의 결정 구조에 강하게 영향을 받는다[10]. 모체의 결정 구조에 따라 5d 준위의 결정장 분리 정도가 달라지기 때문이다. $5d^1$ 배열은 결정장에 의해 2 ~ 5개의 준위로 분리되고 전체 결정장 분리는 $15000 \sim 27000 \text{ cm}^{-1}$ 에 이른다. 이 때 $5d^1$ 배열의 가장 낮은 결정장 성분으로부터 $^2F_{5/2}$ 와 $^2F_{7/2}$ 의 바닥 상태로 전자 전이에 의해 방출이 나타난다. 따라서 Ce^{3+} 이온의 형광은 일반적으로 이중 밴드 모양을 나타내지만 항상 나타나는 것은 아니고, 온도와 Ce^{3+} 이온의 농도에 의존하여 관찰된다[11]. Ce^{3+} 이온의 발광 감쇄 시간은 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ sec}$ 이며, 이것은 관찰되는 란탄족 이온 중 가장 짧은 것이다. Ce^{3+} 이온의 방출 밴드의 스펙트럼 위치는 결정장의 세기와 ΔR 의 크기 즉 스토크스 이동 (stokes shift) 에 의해 결정된다.

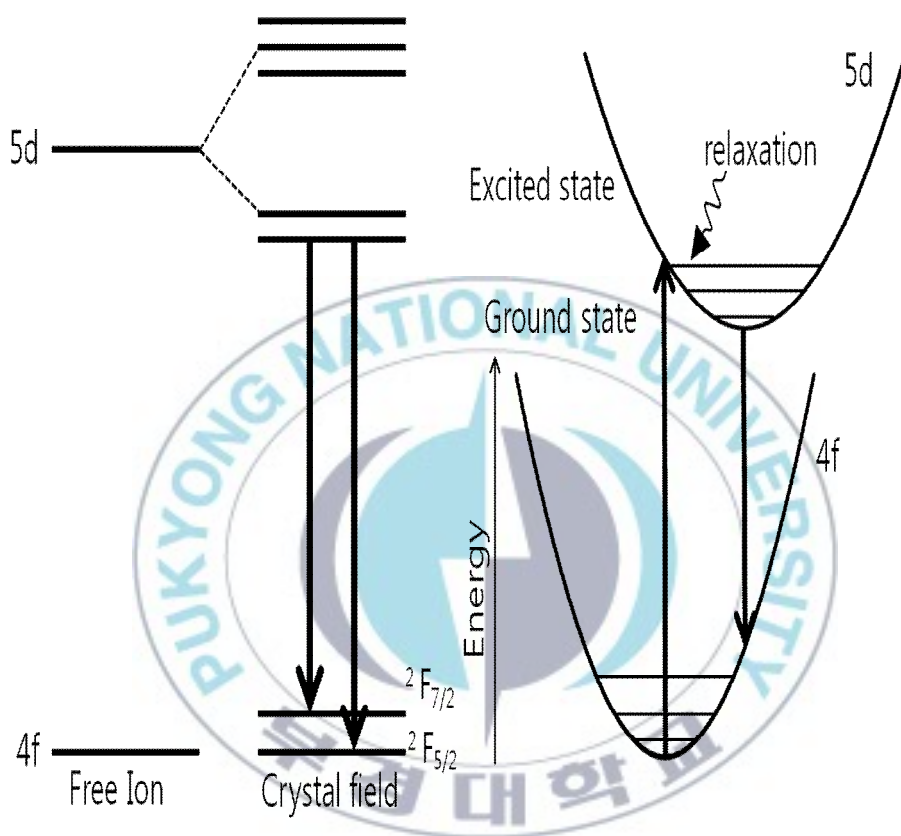


그림 5. Ce^{3+} 이온의 에너지 준위와 전자 배치 좌표도.

2-5 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 의 구조

$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 의 구조는 사방정계 (orthorhombic) 시스템이며 P_{nam} 공간군을 지니고 있다[12-14]. 격자 상수는 $a=7.7310 \text{ \AA}$, $b=17.0430 \text{ \AA}$, $c=9.0190 \text{ \AA}$ 이며 $V=1188.34 \text{ \AA}^3$ 이다. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 결정 구조의 Ca^{2+} 와 Gd^{3+} 이온은 통계적으로 독립적인 사이트를 차지하고 있다. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 결정은 평면 삼각형 형태인 BO_3 와 CaO 다면체, GdO_8 다면체로 구성되어 있다[15,16]. Gd^{3+} 이온은 두 개의 서로 다른 결정 사이트 (Gd1 , Gd2) 를 가진다. 모든 GdO_8 의 다면체는 8개의 산소와 결합되어 있다[17]. 그림 6 에서 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 의 구조를 나타내었다.

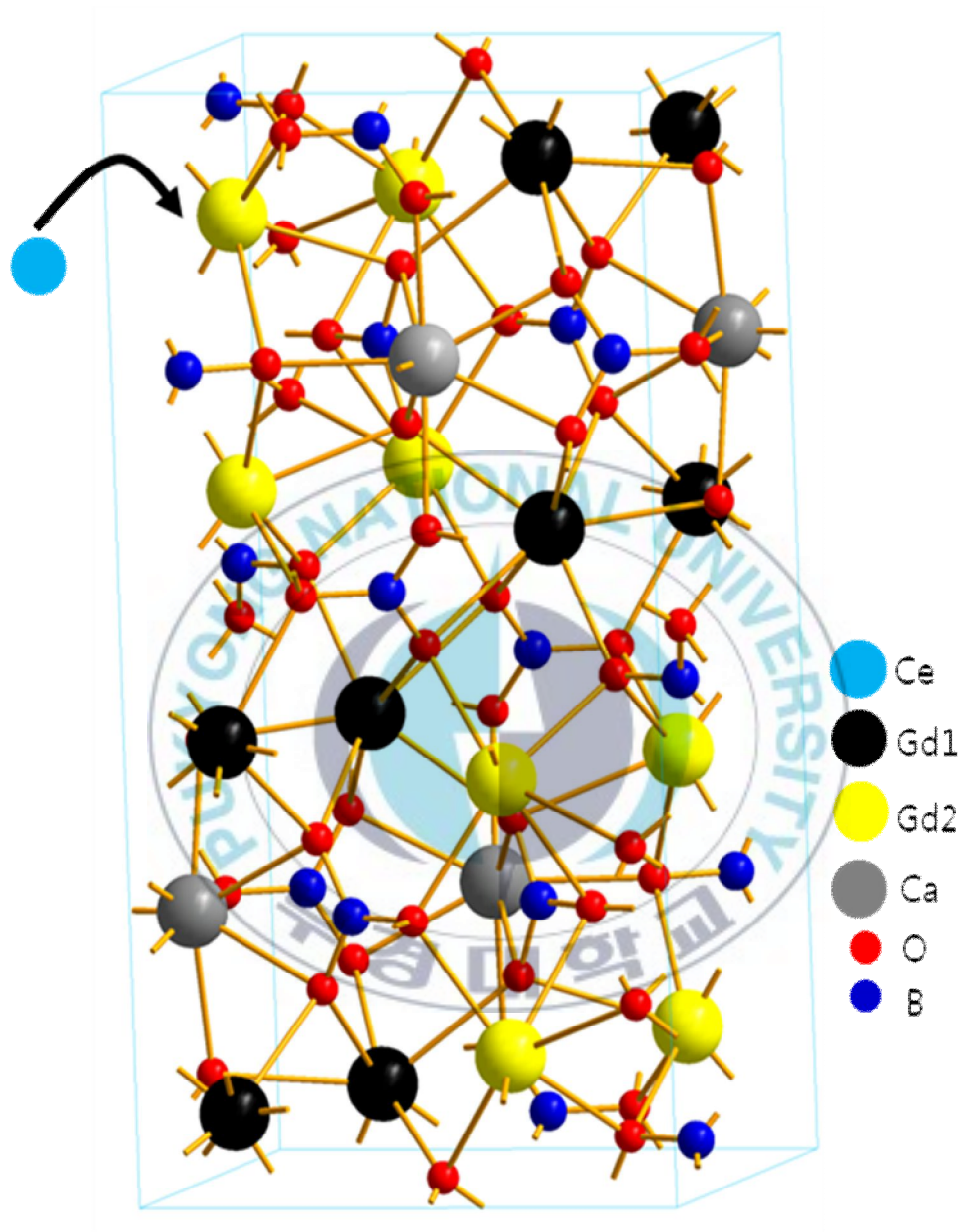


그림 6. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 의 구조. Ce^{3+} 이온은 Gd2 사이트에 대체된다.

3. 실험 방법

3-1 시료 제작

형광체를 제조하기 위해서 사용되는 방법은 고상 반응법 (solid state reaction method), 액상 반응법 (liquid state method), 기상 반응법 (vapor state method), 연소 합성법 (combustion synthesis method) 등 다양한 방법이 있다. 이들 제조 방법 중 고상 반응법은 형광체 제조 시 일반적으로 사용되고 있는 방법이며 대부분의 상용화된 형광체는 고상반응법을 이용해서 제조되고 있다. 고상 반응법은 반응이 일어날 수 있는 적당한 온도에서 분말과 분말 사이의 화학적 반응을 통해 최종 결과물을 얻는 합성법이라 할 수 있다. 이는 제조공정이 간단하고 생산성이 우수하며 장비 구입과 유지비가 저렴하기 때문에 일반적으로 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 제조된 입자들은 넓은 입도 분포를 가지게 되고, 고온에서 제조되어 그 크기가 크며 ($>1\mu\text{m}$) 혼합 시 오염이 발생 할 수 있다. 열처리 과정에서 입자간 응집이 발생하고, 미세한 입자를 제조하기 위하여 행하여지는 분쇄 공정으로 형광체 표면과 결정이 많이 손상되어 발광 효율을 감소시키는 단점도 있다.

그림 7 은 고상 반응법에 의한 시료의 제작 과정을 나타내었다.

$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 를 합성하기 위하여 원료 물질 CaCO_3 (sigma-Aldrich, 99.5 %), Gd_2O_3 (sigma-Aldrich, 99.99 %), H_3BO_3 (sigma-Aldrich, 99.5 %) 를 혼합하고 CeO_3 (sigma-Aldrich, 99.9 %)의 농도를 0.1, 1.0, 10.0, 15.0 mol% 까지 첨가하였다. 습도의 영향을 최대한 줄이기 위하여 시료가 공기 중에 노출되는 시간을 최대한 줄였다. 준비된 시료를 알루미나 도가니에 담아 전기로에서 첫 번째에는 300 °C 에서 5시간 동안 열 처리하였다. 두 번째로는 650 °C 에서 5시간 열 처리 한 후, 큰 도가니에 작은 시료의 도가니를 넣고 주위를 탄소로 채워서 환원 처리하였다. 그 후 세 번째로 1100 °C 에서 10시간 동안 가열하여 시료를 합성하였다. 그림 9에서는 carbon 을 이용한 환원 처리 방법을 나타내었다.

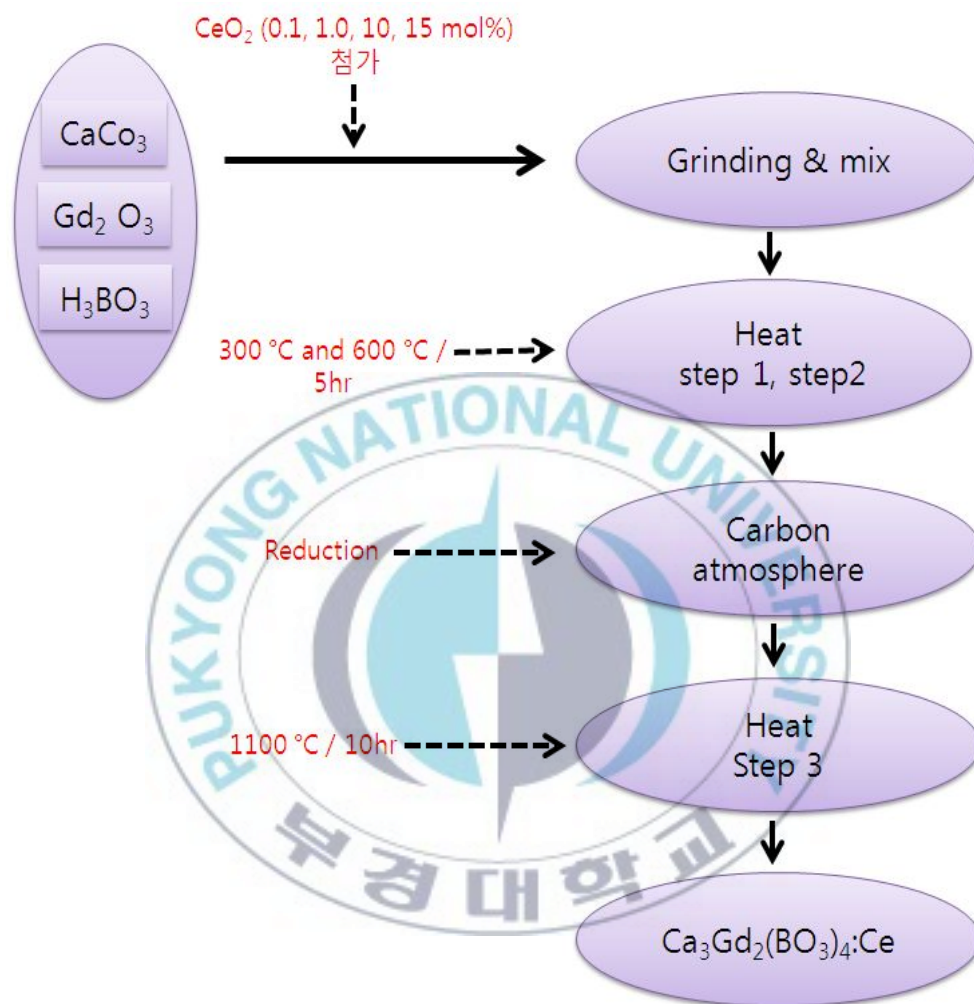


그림 7. 고상 반응법에 의한 시료 합성 과정.

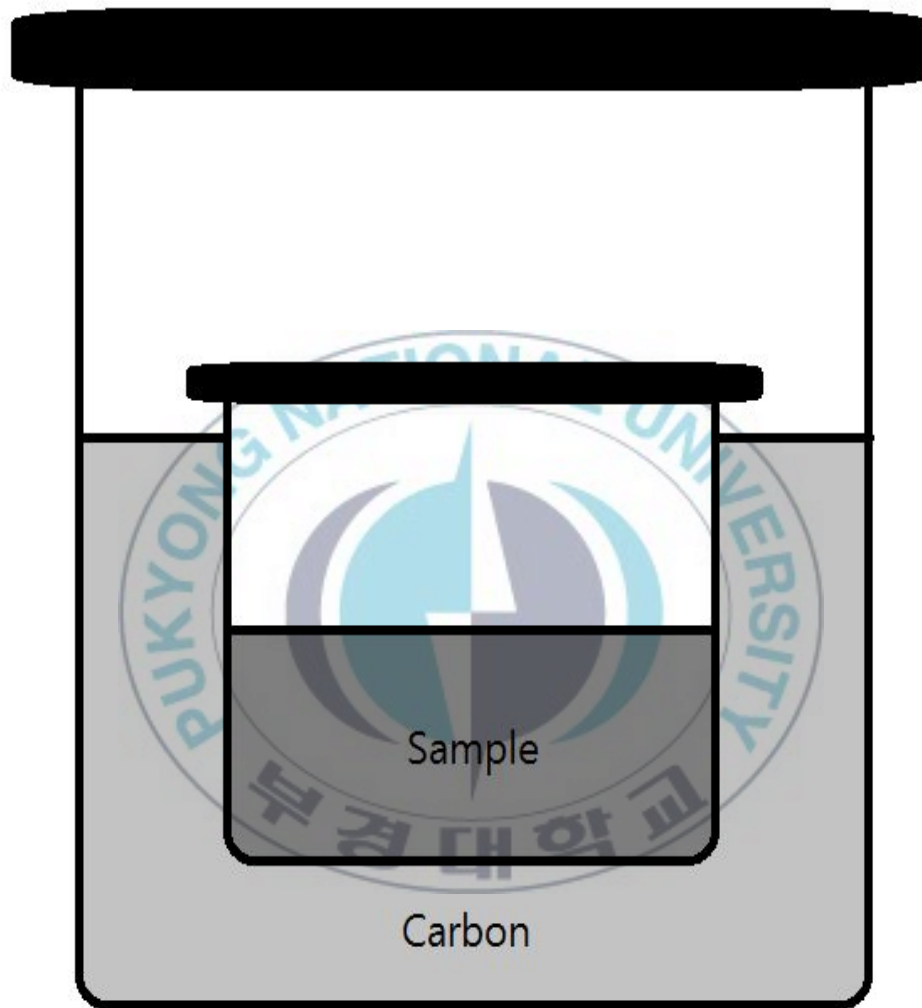


그림 8. Carbon 을 이용한 환원 처리 구조도. 큰 알루미나 도가니에 carbon을 적당량 채운 후 시료를 담은 작은 알루미나 도가니를 넣어 환원 처리하였다.

3-2 X-ray Diffraction (XRD) 측정

X선을 결정에 조사하면 그 중 일부는 회절을 일으키고 그 회절각과 강도는 물질 구조의 고유한 성질로서 이 회절 패턴을 분석하여 시료에 함유된 결정 물질의 종류와 양에 관계되는 정보를 알 수 있다. X-선 회절분석기 (Xpert-MPD diffraction system, Philips)를 사용하여 측정하였다.

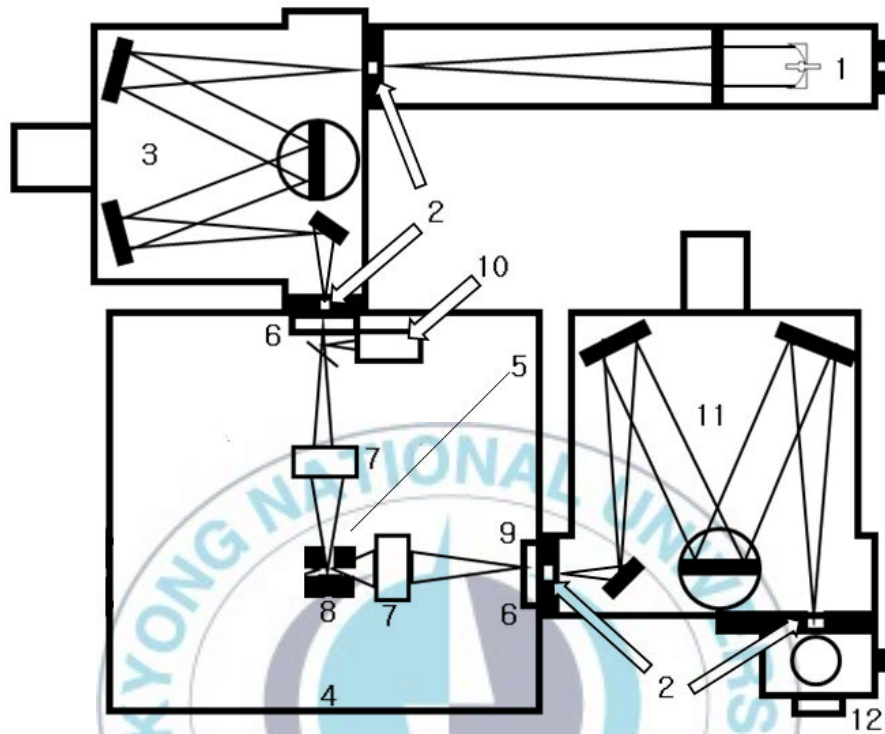
3-3 여기 및 방출 스펙트럼 측정

고상 반응법으로 만들어진 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 자외선과 가시광선 영역에서의 형광 특성을 측정하기 위하여 PSI (Photon Technology International (U.S.A.))사의 형광 분광기를 사용하여 측정하였으며 광원으로는 Xe - arc 램프를 사용하였다. 여기 스펙트럼은 연속적인 영역에 걸친 여기 파장을 형광체에 입사하여 고정된 모노크로미터 (monochromator)를 통해 나오는 여기 파장의 형광 세기를 측정하였다. 방출 스펙트럼은 여기 파장과 세기를 고정시켜서 형광체에 입사시킨 후에 형광체에서 방출되어 나오는 방출 파장의 형광 세기를 측정하였다.

그림 9에서는 여기 및 방출 스펙트럼 측정 장치를 나타내었다. 우선 시료를 전용 샘플에 넣어 PL 측정 홀더에 고정시킨 후 최대의 발광 파를 얻는 동시에 산란 빛을 최소로 하기 위해 홀더를 약 45° 로 입사되도록 조정하였다. 200에서 500 nm 범위의 빛을 시편에 조사하여

이 중 가장 큰 세기의 방출 스펙트럼을 내게 하는 빛의 파장을 여기 파장으로 하였으며, 최대한 정밀하게 측정하기 위해 측정 속도를 2.5 nm/s로 하였다. 방출 스펙트럼은 여기 스펙트럼에서 나타난 최대 신호의 파장으로 시료를 여기 하여 300 ~ 650 nm 범위에서 측정하였다.





- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1. Lamp housing and Powersupply | 7. Excitation / emission optics |
| 2. Adjustable slits | 8. Cuvette holder |
| 3. Excitation Monochromator | 9. Excitation Correction |
| 4. Sample compartment | 10. Emission port shutter |
| 5. Baffle | 11. Emission Monochromators |
| 6. Filter holder | 12. PMT detectors |

그림 9. 여기 및 방출 스펙트럼 측정 장치.

4. 결과 및 논의

4-1 시료합성 및 XRD 분석

앞의 시료 합성 방법에서 상세히 기술하였듯이 Ce^{3+} 이온을 다양한 농도로 첨가한 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 형광체를 고상법으로 합성하였다. 제작된 시료의 결정상 순도 (phase purity)를 확인하기 위해 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$ 구간에서 XRD 패턴을 측정하였다.

그림 10 은 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 Ce^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Ce^{3+} 이온이 첨가된 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 의 XRD 패턴은 JCPDF 카드 (#48-0293)에 보고된 분말 패턴과 비교하여 매우 잘 일치함을 알 수 있다. 결과적으로 Ce^{3+} 이온의 농도가 15 mol% 에서도 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 결정상을 잘 유지함을 알 수 있고 고농도에서도 새로운 불순물상이 나타나지 않았음을 확인 할 수 있다.

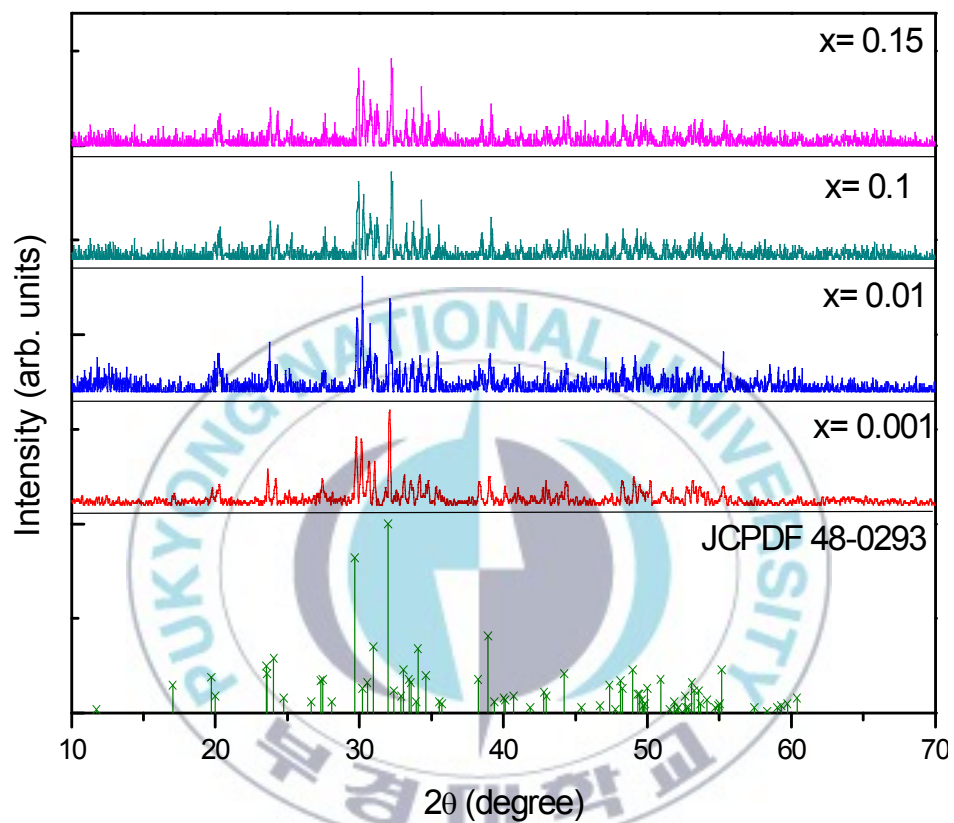


그림 10. JCPDF 카드와 $\text{Ca}_3\text{Ce}_x\text{Gd}_{2(1-x)}(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.1, 0.01, 0.001$)의 XRD 패턴.

4-2 여기 및 방출 스펙트럼

그림 11 은 Ce^{3+} 이온을 0.1 mol% 첨가한 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 410 nm 형광을 모니터링하여 측정하였으며, 방출 스펙트럼은 340 nm 로 여기 하여 측정하였다. 방출 스펙트럼에서 형광의 최대값은 410 nm 에서 관찰되며 반치폭은 4921 cm^{-1} 이다. 그림에서 방출 형광 밴드는 370 과 410 nm 를 최대값으로 하는 두 개의 밴드로 구성되는 것을 알 수 있다. 410 nm 밴드는 Ce^{3+} 이온의 $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 전이에 의한 것이며 370 nm 밴드는 $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 전이에 의한 것이다[18]. 여기 스펙트럼에서 255, 277, 315 nm 의 스펙트럼 선 들은 Gd^{3+} 이온의 ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_J$, ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$, ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_J$ 로의 전이에 의한 것이다. 이는 Gd^{3+} 이온에서 Ce^{3+} 이온으로의 에너지 전달이 일어남을 의미한다. 여기 스펙트럼에서 Ce^{3+} 이온의 넓은 선 폭의 밴드는 바닥 상태인 ${}^2F_{7/2}$ 에서 5d 밴드로의 전이에 의한 것이다. 그림에서 Ce^{3+} 이온의 여기 밴드는 360 nm 에서 최대값을 가지며 몇 개의 작은 밴드의 중첩으로 이루어짐을 알 수 있다.

그림 12 는 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 에너지 준위도와 흡수 전이 과정을 나타내었다. Ce^{3+} 이온의 여기 상태의 5d 준위는 바닥 상태의 4f 준위와 달리 결정장의 영향을 많이 받기 때문에 스펙트럼의 변화가 크게

나타난다. Ce^{3+} 이온의 전자 배치 좌표도 에서 5d 준위는 중심에서 ΔR 만큼 벗어나 있어서 방출 스펙트럼은 넓은 선 폭을 기대할 수 있다. 5d 밴드는 결정장에 의해 E_g 와 T_{2g} 로 분리되는데 그림 13 의 310 과 360 nm 의 두 여기 밴드가 E_g 와 T_{2g} 에 해당한다.



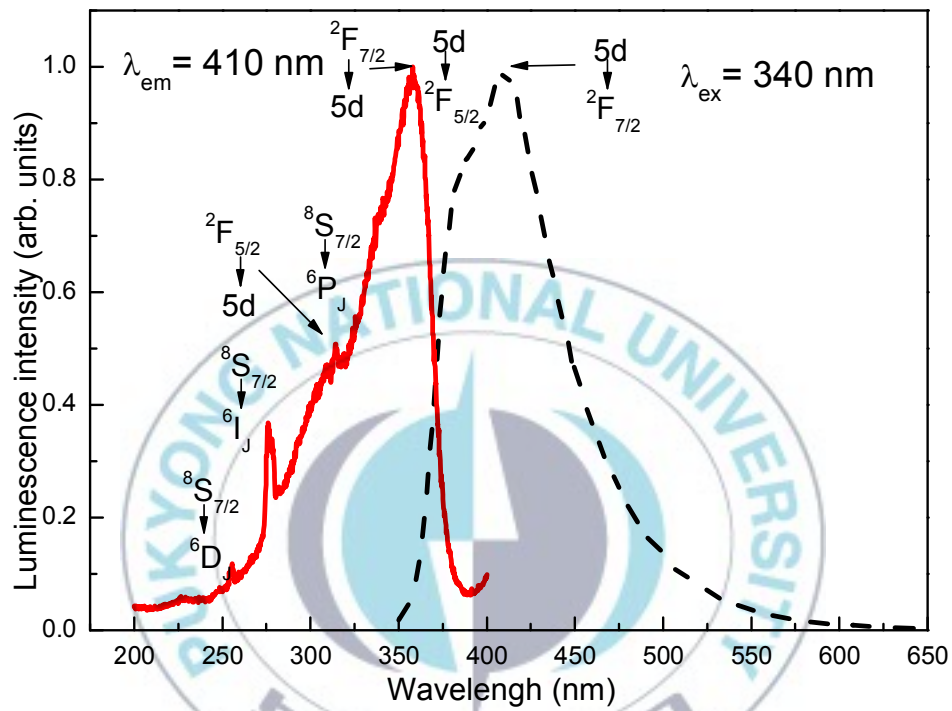


그림 11. Ce^{3+} 이온을 0.1 mol% 첨가한 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 의 여기 및 방출 스펙트럼. 여기서 실선은 여기 스펙트럼을 나타내고 점선은 방출 스펙트럼을 나타낸다.

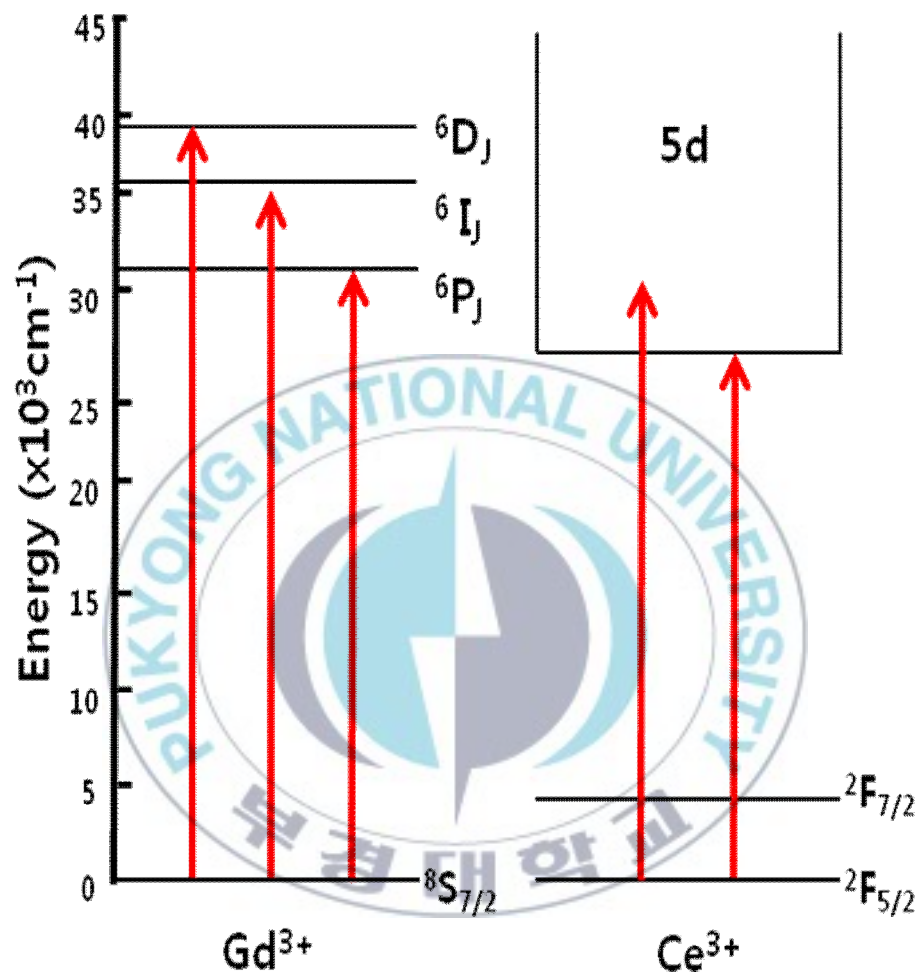


그림 12. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 에너지 준위도와 흡수 전이 과정.

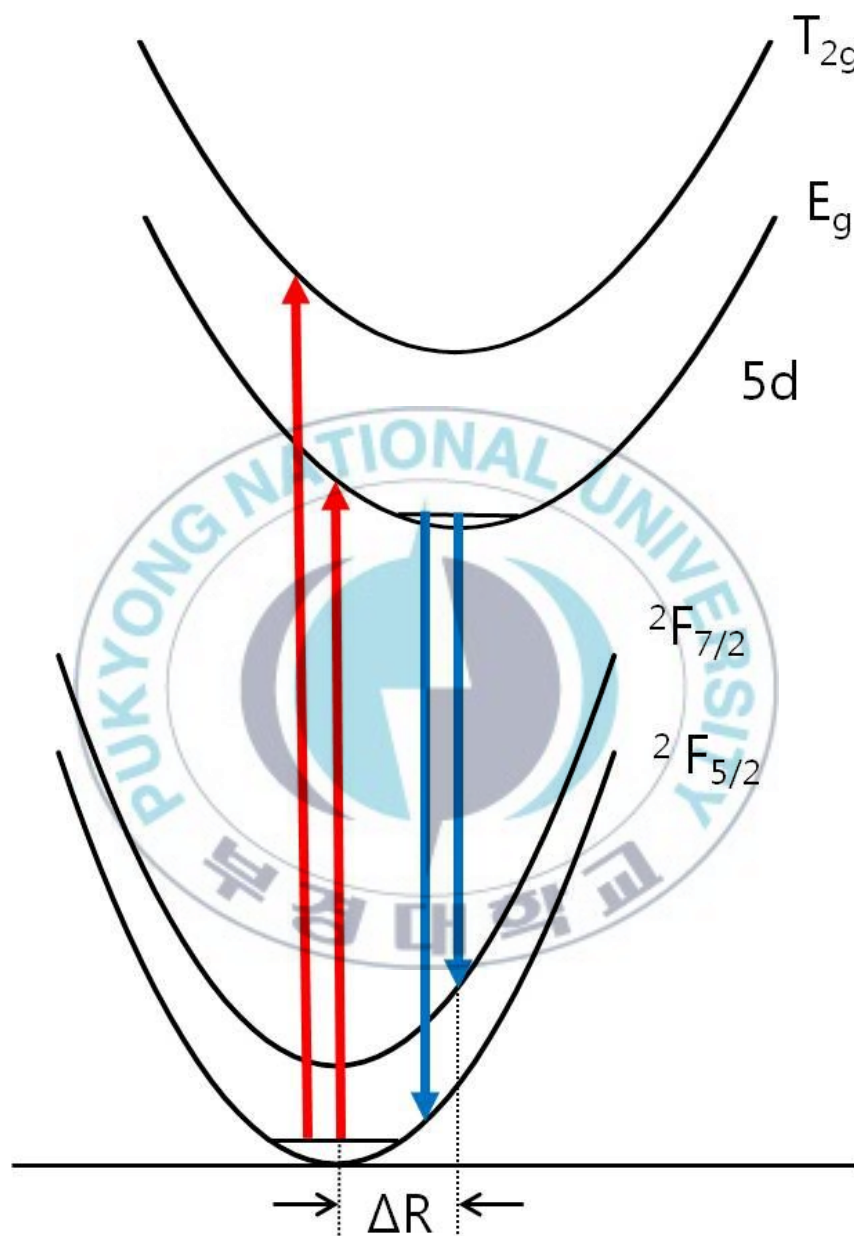


그림 13. Ce^{3+} 이온의 에너지 준위도. 상방향 화살표는 여기이며, 하방향 화살표는 방출을 나타낸다.

4-3 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 농도 변화에 따른 여기 스펙트럼 분석

형광의 농도 의존성을 조사하기 위하여 Ce^{3+} 이온의 농도를 다양하게 변화시켜 형광체를 합성하였다. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 에 도핑된 Ce^{3+} 이온의 농도는 0.1, 1.0, 10.0, 15.0 mol% 이다. 그림 15 는 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 430 nm 형광을 모니터링 하여 측정한 여기 스펙트럼이다. 모든 Ce^{3+} 이온의 농도에서 310 및 360 nm 에서 두 개의 밴드가 관찰되며 최대 피크 위치는 360 nm 이다. Gd^{3+} 이온의 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$, $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$, $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$ 로의 전이에 의한 피크들이 255, 277, 315 nm 에서 관찰 되는데 농도가 증가 할수록 강한 Ce^{3+} 이온의 밴드에 묻혀 상대적으로 약한 세기의 피크를 보인다. 그림 16 은 Ce^{3+} 이온의 농도가 증가 할수록 형광의 세기가 증가하는데 15 mol% 까지 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 15 mol% 까지 형광의 세기가 증가한다는 것은 Ce^{3+} 이온의 농도 소광 현상이 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 에서 매우 작음을 의미한다.

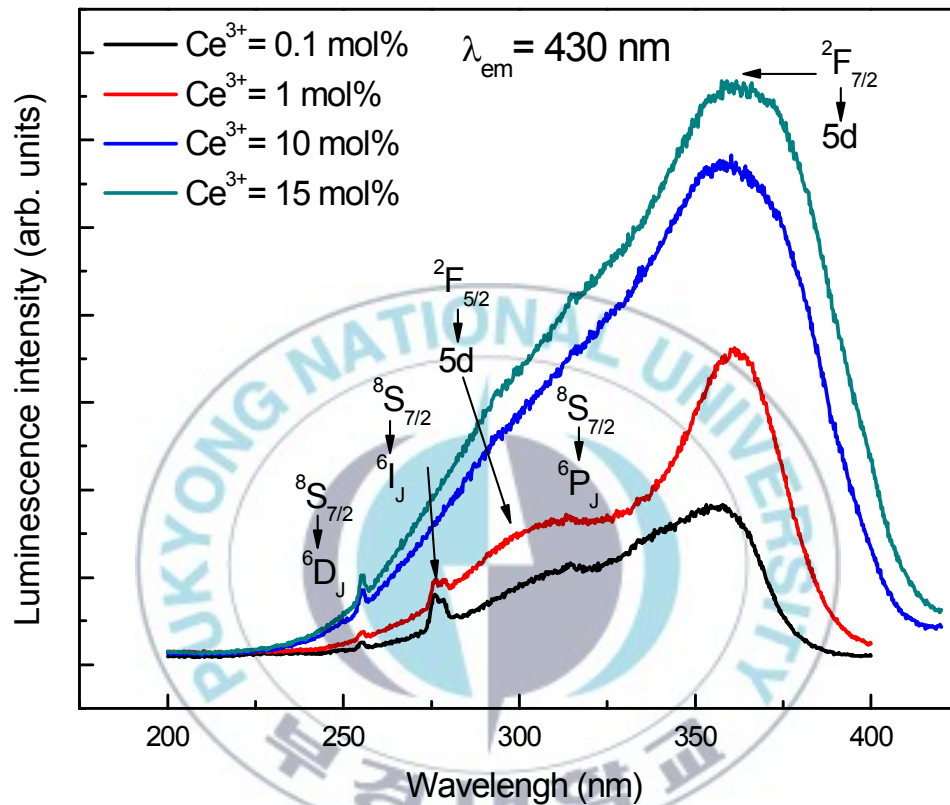


그림 14. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 방출 파장 430 nm 를 모니터링 한 여기 스펙트럼.

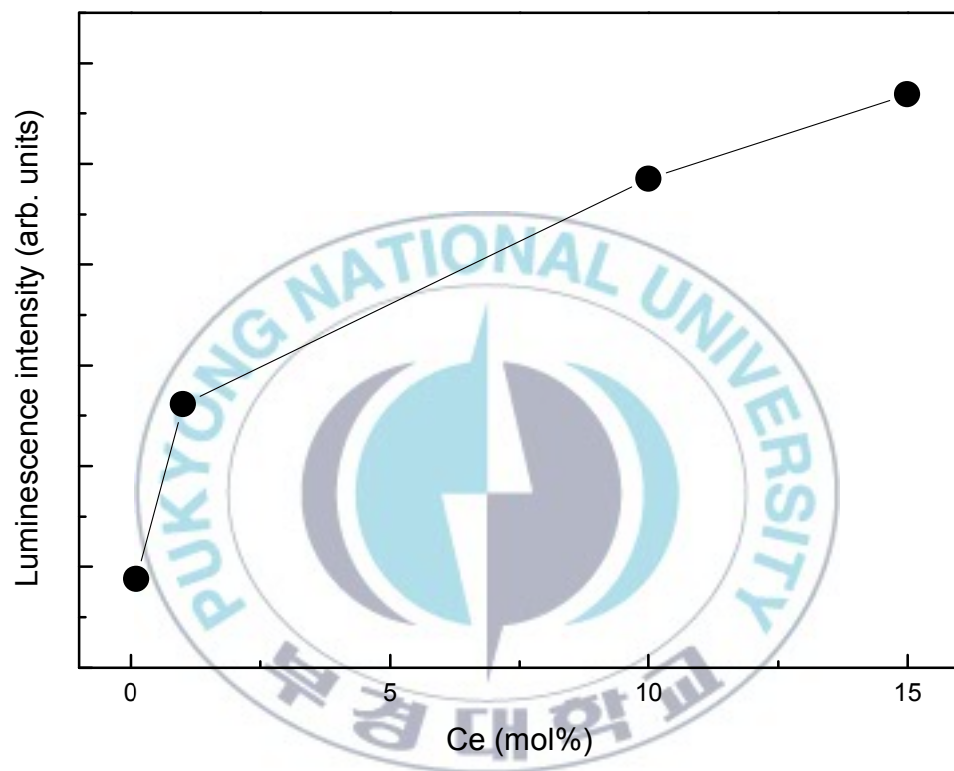


그림 15. 방출 파장 430 nm 를 모니터링 한 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 농도별 형광 세기.

4-4 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 농도 변화에 따른 방출 스펙트럼 분석

그림 16(a) 는 Gd^{3+} 이온의 $^6\text{I}_7$ 준위에 대응되는 277 nm 로 여기한 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 방출 스펙트럼을 나타내었다. 여기 스펙트럼에 나타난 것과 같이 277 nm 는 Gd^{3+} 이온의 $^6\text{I}_7$ 준위뿐만 아니라 Ce^{3+} 이온의 5d 흡수 밴드와도 겹쳐진다. 따라서 277 nm 로 여기 하면 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 에너지 전달도 일어나고 Ce^{3+} 이온의 직접 여기에 의한 형광도 같이 방출된다. Ce^{3+} 이온의 두 개의 방출 밴드가 0.1 mol% 에서 구분되어 보이며 1.0, 10.0, 15.0 mol% 에서는 두 밴드가 결합된 모양으로 나타난다. 그림 16(b) 에서는 형광의 최대값에 규격화한 방출 스펙트럼을 나타내었다. Ce^{3+} 이온의 농도를 0.1, 1.0, 10.0, 15.0 mol% 로 변화 시켰을 때 밴드가 407, 409, 427, 439 nm 로 긴파장쪽으로 이동하였으며 밴드폭은 22779 cm^{-1} 에서 24570 cm^{-1} 로 증가 하였다. 이는 Ce^{3+} 이온의 농도가 증가하면 Ce^{3+} 주변의 격자가 뒤틀림이 일어나서 결정장의 세기가 증가하였기 때문으로 여겨진다.

그림 17 과 같이 Ce^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 방출 파장 세기가 증가하고 15 mol% 까지는 농도 소광이 확인되지 않았다. 이는 앞에서 논의한 여기 스펙트럼의 농도 의존성과도 일치하는 현상이다. 그림 18 은 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체를 277 과 315 nm 로 여기한 에너지 준위

도를 나타내었다. 그림의 여기 스펙트럼에서 관찰되는 Gd^{3+} 이온은 6I_7 와 6P_7 준위로의 전이가 일어나며 Ce^{3+} 이온으로의 에너지 전달도 일어난다.

그림 19 는 Ce^{3+} 이온의 5d (E_g) 밴드 인 340 nm 로 여기한 방출 스펙트럼이다. 그림 16 의 277 nm 로 여기한 방출 스펙트럼과 거의 동일한 결과를 얻었다. 이는 Gd^{3+} 이온의 여기에 의한 영향은 Ce^{3+} 이온의 형광 방출 스펙트럼에 큰 영향을 미치지 않음을 의미한다.



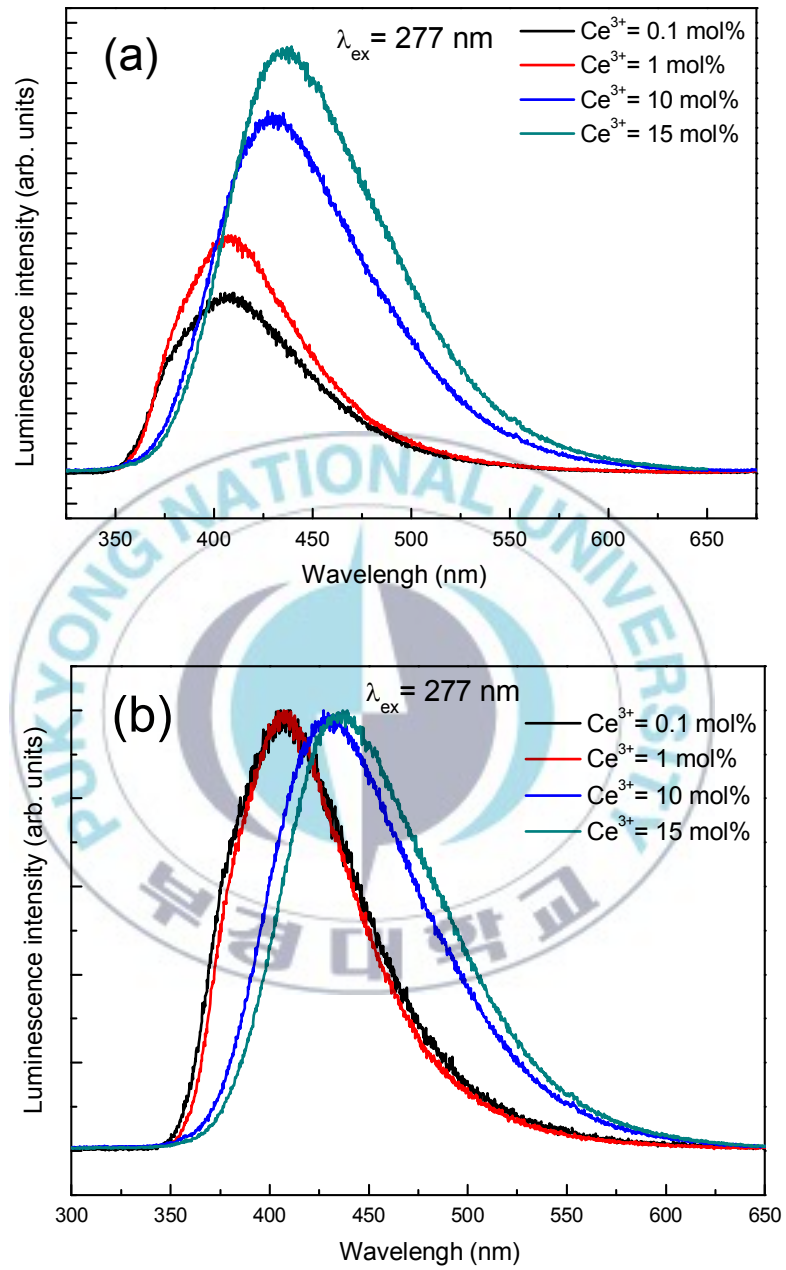


그림 16. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 (a) 277 nm 로 여기한 방출 스펙트럼 (b) 규격화한 방출 스펙트럼.

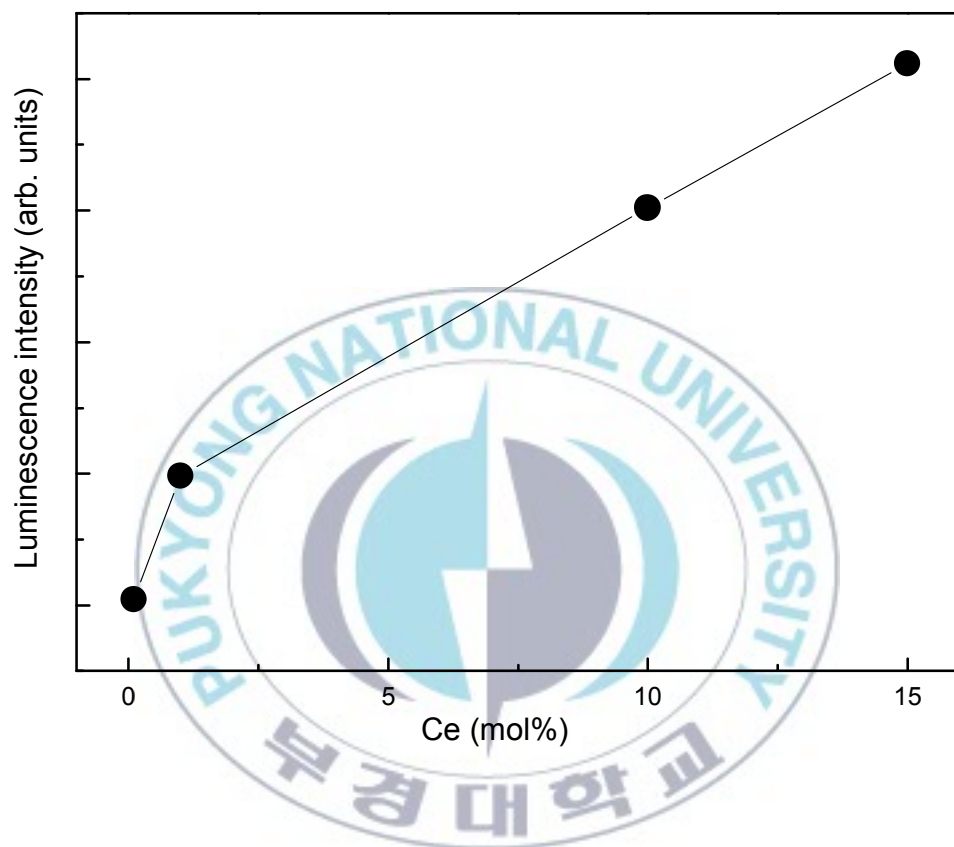


그림 17. 277 nm 여기한 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 농도별 형광 세기.

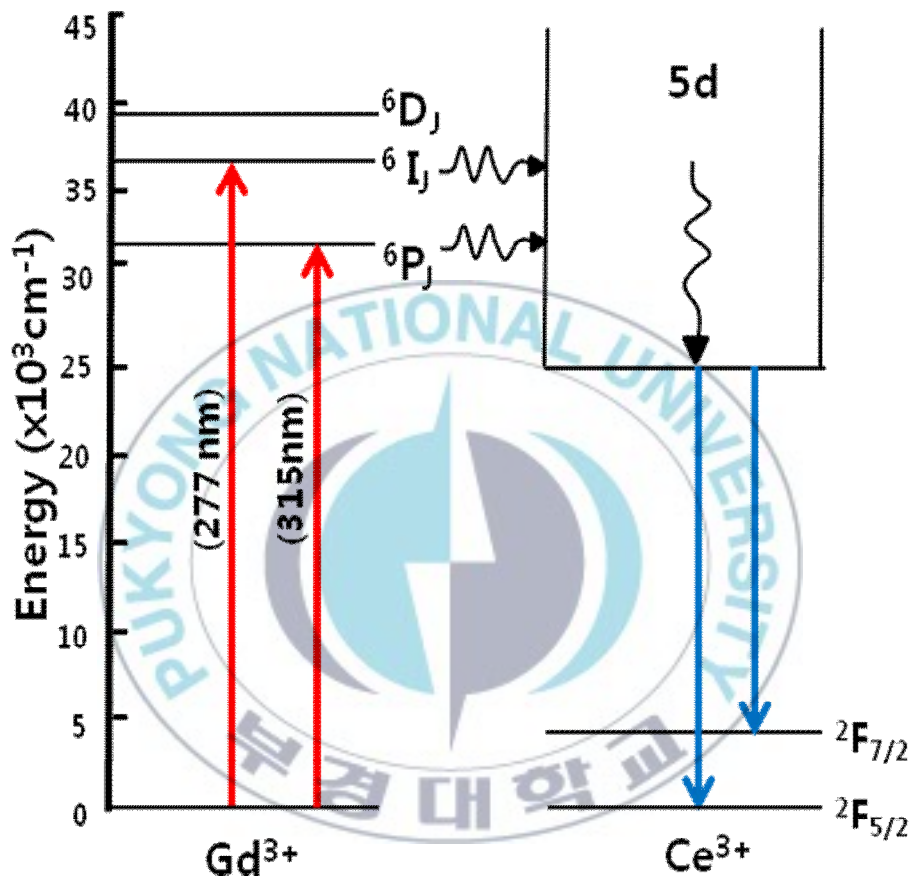


그림 18. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체를 277 과 315 nm 로 여기한 에너지 준위도.

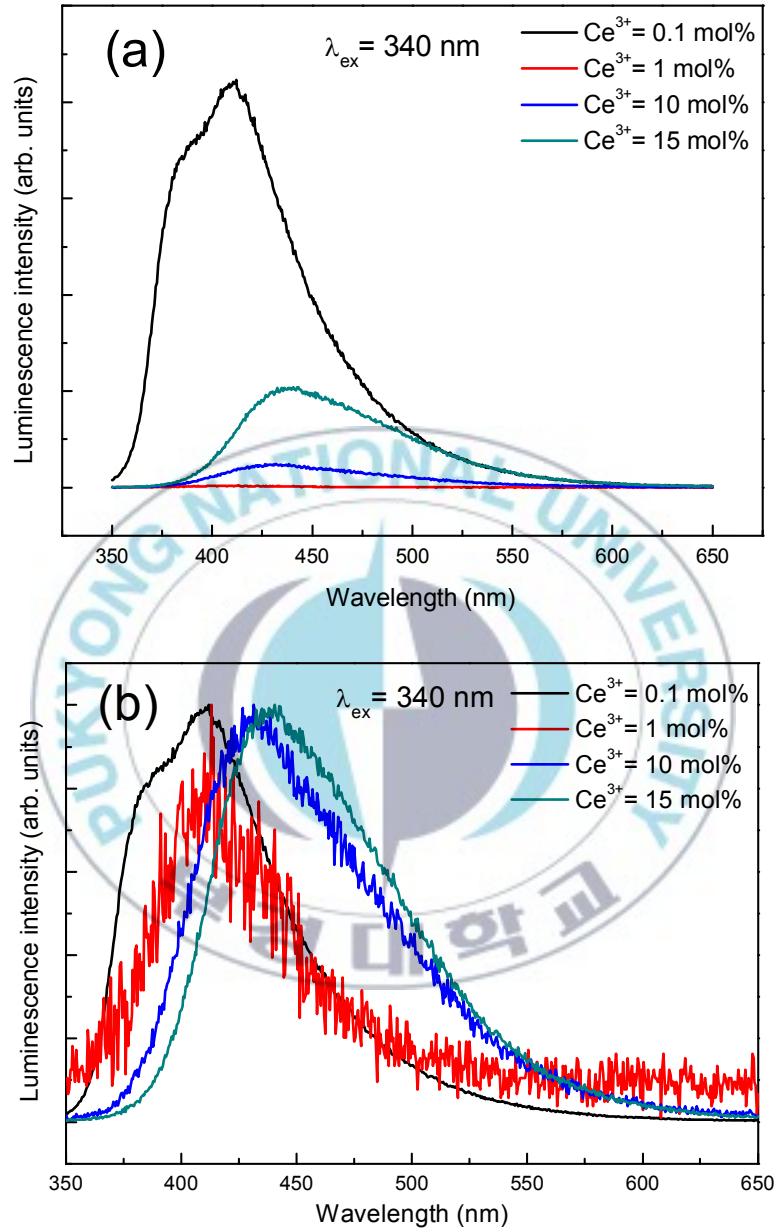


그림 19. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 (a) 340 nm 로 여기한 방출 스펙트럼 (b) 규격화한 방출 스펙트럼.

5. 결론

Ce^{3+} 이온을 다양한 농도로 첨가한 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체를 고상 법으로 합성하였다. 그리고 합성 시료에 대해 자외선 영역 및 가시광선 영역에서의 형광 특성을 측정하였다. 합성한 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체는 X-선 회절 분석으로 JCPDF카드 (#48-0293)에 보고된 분말 패턴과 비교하여 결정상을 확인하였다.

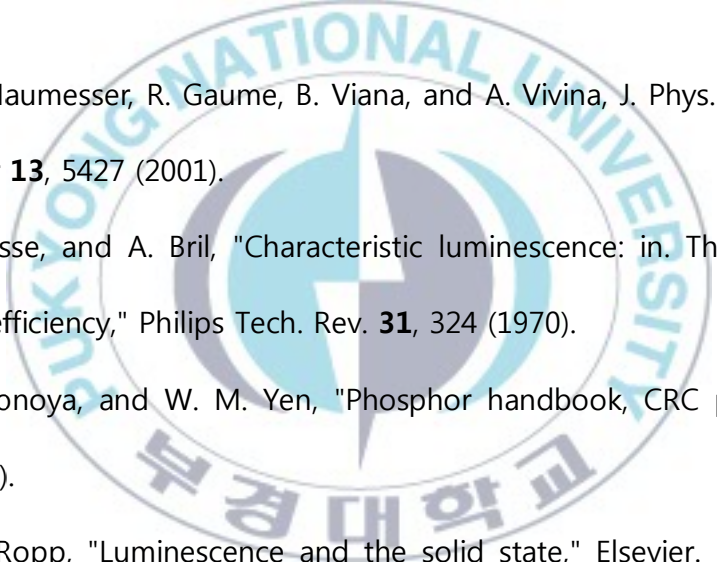
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 430 nm 형광을 모니터링하여 여기 스펙트럼을 측정하였다. 모든 Ce^{3+} 이온의 농도에서 여기 스펙트럼 밴드 피크 위치는 310 및 360 nm 이며 최대 피크 위치는 360 nm 이다. Gd^{3+} 이온의 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$, $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$, $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$ 로의 전이에 의한 피크들이 255, 277, 315 nm 에서 관찰 되는데 농도가 증가 할수록 강한 Ce^{3+} 밴드에 묻혀 상대적으로 약한 세기의 피크를 보인다.

$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 형광체에 Gd^{3+} 이온의 $^6\text{I}_J$ 준위에 대응되는 277 nm 로 여기한 방출 스펙트럼을 측정하였다. $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 에너지 전달도 일어나고 Ce^{3+} 이온의 직접 여기에 의한 형광도 같이 방출되는 것을 확인하였다. 방출 스펙트럼은 Ce^{3+} 이온의 농도를 0.1, 1.0, 10.0, 15.0 mol% 로 변화시켜 측정한 결과 밴드 피크가 407, 409, 427, 439 nm 로 긴파장쪽으로

이동하였다. 그 이유는 Ce^{3+} 이온의 농도가 증가하면 Ce^{3+} 주변의 격자가 뒤틀림이 일어나서 결정장의 세기가 증가하였기 때문으로 여겨진다. Ce^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 방출 파장 세기가 증가하고 15 mol% 까지는 농도 소광이 확인되지 않았으며 이는 여기 스펙트럼의 농도 의존성과 일치하는 현상이다.



참고문헌

- 
- [1] J. O. Rubio, J. Phys. Chem. **52**, 101 (1991).
- [2] C. Guo, X. Ding, H. J. Seo, Z. Ren, and J. Bai, J. Alloy Compd. **509**, 871 (2010).
- [3] C. Tu, Y. Wang, J. Li, Z. Zhu, and B. Wu, J. Crystal Growth. **265**, 154 (2004).
- [4] P. H. Haumesser, R. Gaume, B. Viana, and A. Vivina, J. Phys. Condens. Matter **13**, 5427 (2001).
- [5] G. Blasse, and A. Bril, "Characteristic luminescence: in. The transfer and efficiency," Philips Tech. Rev. **31**, 324 (1970).
- [6] S. Shionoya, and W. M. Yen, "Phosphor handbook, CRC press, NY, (1998).
- [7] R. C. Ropp, "Luminescence and the solid state," Elsevier. NY U.S.A., **241**, (1991).
- [8] B. R. Judd, Phys. Rev. **127**, 750 (1962).
- [9] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37**, 511 (1962).
- [10] G. Blasse, and B. C. Grabmaier, "Luminescence Materials", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1994).

- [11] G. Blasse, A. Bril, J. Chem. Phys. **47**, 12 (1967).
- [12] B. V. Mill, A. M. Tkachuk, E. L. Belokoneva, G. I. Mironov, and I. K. Razumova, J. Alloys Compd. **291**, 275 (1998).
- [13] P. Haumesser, R. Gaume, J. Benitez, B. Viana, B. Ferrand, G. Aka and D. Vivien, J. Crystal Growth **233** 233 (2001).
- [14] B. V. Mill, A. M. Tkachuk, E. L. Belokoneva, G. I. Ershova, D. I. Mironov, and I. K. Razumova, J. Alloys Compd. **275** 291 (1998).
- [15] B. Wei, Z. B. Lin, and G. F. Wang, J. Crystal Growth **295**, 241 (2006).
- [16] Y. Wang, C. Tu, C. Huang, and Z. You, J. Mater. Res, **19**, 1203 (2004).
- [17] Y. Zhang, and L. D. Yu, J. Alloys Compd. **384**, 88 (2004).
- [18] H. Liang, Q. Su, Y. Tao, J. Xu, and Y. Huang, J. Mater. Res. Bull. **38**, 1469 (2006).

감사의 글

대학원에 들어온게 엇그제 같은데 벌써 이런 결실을 맺게 되어 영광이며 학문적으로 부족한 저희를 많은 관심과 격려로 이끌어 주신 서효진 교수님께 머리 숙여 감사드립니다. 배움에 대한 방향을 제시해 주시고 아낌없이 배려해 주신 마산대학 노경석 교수님께 감사드립니다. 대학원 생활에서 항상 친절히 대해 주시고 지도해 주신 장경혁 박사님 감사드립니다.

고민이 있을 때마다 많은 조언을 해주신 제재용 교수님께 감사합니다. 실험과 논문 작성에 도움을 준 실험실의 김은식, 전병천, 김미주, 세빈, 유유에게 감사합니다. 그리고 같이 대학원 생활하면서 이끌어 주신 박사 과정의 박철우 교수님, 구재홍 선생님, 진성진 선생님께 감사드립니다. 대학원 동기인 조지환 선생님, 박경식 선생님, 강효석 선생님에게 감사합니다. 이 결실이 있기 까지 배려해 주신 동남권원자력의학원의 이광식 실장님과 영상의학과 식구들에게 감사합니다. 그리고 대학원 생활에 도움을 주신 모든 분께 감사드립니다.

마지막으로 항상 저를 믿어 주고 격려해 주신 아버지, 어머니, 형, 형수, 그리고 사랑스런 영민이를 봐주고 계신 장인어른, 장모님에게 감사드리고 항상 곁에서 힘이 되어 주고 있는 사랑하는 아내에게 고맙고 감사한 마음을 전하고 싶습니다.

2012년 1월

김 인 수