

이 학 석 사 학 위 논 문

Tb³⁺ 이온이 도핑된 LiGd₉(SiO₄)₆O₂ 형광체의 합성과 분광학 연구



2012 년 2 월 24 일

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

조 지 환

이 학 석 사 학 위 논 문

Tb³⁺ 이온이 도핑된 LiGd₉(SiO₄)₆O₂ 형광체의 합성과 분광학 연구

지도교수 서 효 진

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함.



2012 년 2 월 24 일

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

조 지 환

조지환의 이학석사 학위논문을 인준함

2012 년 2 월 24 일



주 심 이학박사 제재응 (인)

위 원 이학박사 장정택 (인)

위 원 이학박사 서훈진 (인)

목 차

Abstract	iv
1. 서 론	1
2. 이론적 배경	
2-1 형광체	5
2-2 형광체에서 에너지 전이과정	6
2-2-1 교차이완	9
2-3 란타늄 원소의 분광학적 특성	12
2-4 Gd^{3+} 이온의 특성	15
2-5 Tb^{3+} 이온의 특성	17
2-6 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$ 의 격자 구조	19
3. 시료합성 및 실험방법	
3-1 고상법에 의한 시료 합성	22
3-2 XRD 측정 및 여기, 방출 스펙트럼 측정	26
4. 결과 및 논의	
4-1 시료 합성 및 XRD 분석	28
4-2 여기 및 방출 스펙트럼 분석	30
5. 결 론	47
참고문헌	49

그림 목차

그림 1. 형광체 내에서 에너지 전이 과정	7
그림 2. Tb^{3+} 이온의 교차이완에 의한 $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ 로의 에너지 전이	10
그림 3. 란타늄족 3+ 원소의 에너지 준위(dieke diagram)	13
그림 4. Gd^{3+} 이온의 여기 에너지 준위	16
그림 5. Tb^{3+} ($4f^8$) 이온의 방출 에너지 준위	18
그림 6. C축 방향에서 본 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$ 의 구조	20
그림 7. 고상법에 의한 시료 합성과정	25
그림 8. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ PURE, 0.1, 1.0, 10, 15mol% 의 XRD 패턴	29
그림 9. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 1.0 mol% 의 여기 스펙트럼	30
그림 10. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 의 487 nm 방출 파장을 모니터링 하여 얻은 여기선 242, 254, 276, 314 nm	32
그림 11. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 1.0 mol% 의 방출 스펙트럼	34
그림 12. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 의 487 nm 를 모니터링한 농도별 여기 스펙트럼	36

그림 13. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 에서 Tb^{3+} 이온의 농도 증가에 따른	
Tb^{3+} 와 Gd^{3+} 이온 밴드의 형광강도 변화	37
그림 14. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 의 276 nm 로 여기한 농도별 방출	
스펙트럼	39
그림 15. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 276 nm 에서 Tb^{3+} 이온의 농도 증가에	
따른 Gd^{3+} 이온의 방출과 Tb^{3+} 이온의 $^5\text{D}_3$ 방출 및 $^5\text{D}_4$	
방출 형광강도	42
그림 16. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 의 276 nm 를 여기한 방출 스펙트럼	
의 교차이완에 의한 방출 에너지 준위	43
그림 17. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 의 314 nm 로 여기한 농도별 방출	
스펙트럼.....	45
그림 18. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 314 nm 에서 Tb^{3+} 이온의 농도 증가에	
따른 Tb^{3+} 이온의 $^5\text{D}_3$ 방출 및 $^5\text{D}_4$ 방출 형광강도 변화 ..	46

표 목차

표 1. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 를 합성하기 위한 농도별 혼합 물질표	23
--	----

Synthesis and optical spectroscopy of Tb^{3+} -doped $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors

Ji Hwan Cho

Department of Physics
Pukyong National University

Abstract

Tb^{3+} -doped and undoped $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors were synthesized by solid-state reaction at high temperature in the air atmosphere. The formation of single phase $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ was confirmed by X-ray powder diffraction analysis. The emission and excitation spectra of $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ were obtained under the UV excitation. The difference in excitation and emission spectra between Tb^{3+} -doped and undoped samples are discussed in relation with energy transfer between Gd^{3+} and Tb^{3+} and cross relaxation between Tb^{3+} ions. We observe the strong emission lines at 380 and 545 nm are attributed to the $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ transition and the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ transition of Tb^{3+} in $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. We observe different excitation spectra in the UV region with increasing Tb^{3+} -concentration. The excitation lines of Gd^{3+} are stronger than those of Tb^{3+} at low Tb^{3+} -concentration in $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. The changes in relative emission intensity between the $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ transition and the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ transition are ascribed to the cross relaxation between Tb^{3+} ions, especially at high Tb^{3+} -concentration in $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

1. 서론

형광은 외부 에너지를 흡수하여 광학적으로 활성인 형광중심 이온이 여기 상태가 되었다가 다시 기저 상태로 이완 되면서 빛을 방출하는 현상이다. 여기 에너지 형태로는 X-선, γ -선, 자외선, 가시광선 등의 전자기파, 전자선, α 선 등의 입자선, 전기장 및 마찰력 등의 여러 형태가 있다. 이러한 형광 현상을 나타내는 물질을 형광체라고 한다. 대부분의 형광체는 모체 (host) 와 활성이온 (activator) 으로 구성되어 있다. 활성 이온은 모체에 들어가서 발광 중심을 만든다. 모체에 흡수된 에너지가 활성 이온에 전이되어 발광하게 된다. 그러나 에너지의 흡수가 충분하지 못할 경우 강한 형광을 얻지 못하므로 에너지 전이체인 모체의 역할이 중요하다. 본 연구에서 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 모체는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 이고 활성 이온은 Tb^{3+} 이온이다.

고체 속에서 일어나는 에너지 전이 현상은 흡수나 방출 스펙트럼에서 그 특성을 분석 할 수 있다. 형광 발생 현상의 물리적, 화학적 성질을 정확히 이해하는 것은 형광과 관련된 새로운 물질 (예를 들면 형광체, 고체 레이저)을 개발하는데 매우 중요하다 [1]. 란탄족 원소들을 이용한

형광 재료의 개발은 1960년대에 시작 되었고 그 실용화가 컬러 텔레비전 등에서 본격적으로 실현되었다. 이 시기에 다양한 란탄족 이온들의 발광 특성의 기초가 조사 되었고, 고 순도 란탄족 원소들의 원료가 공업적으로 저렴하게 제조됨에 따라 란탄족 이온이 도핑된 형광 물질 연구가 큰 진전을 이루게 되었다. 현재 란탄족 원소들을 재료로 사용한 형광 재료는 많이 알려져 있으며 대표적으로 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} 이온 등이 주 연구 대상이다. 란탄족 전이금속은 4f 궤도에 덜 채워진 전자를 포함하는 독특한 물리적 특성이 있고 특히 Eu^{3+} 와 Tb^{3+} 이온의 형광 특성은 전자전이 과정에서 배위 조건 등 호스트의 특성에 따라 예민한 변화를 수반하는 것으로 알려져 있다 [2-4].

같은 종류의 이온 사이에 일어나는 에너지 전달 과정에는 에너지 확산, 교차이완 (cross relaxation), 교환 상호작용 (exchange interaction) 등이 있다. 교차이완은 선폭이 좁은 희토류 이온에서 잘 일어나는데, 지금까지 주로 Sm^{3+} 및 Tb^{3+} 이온을 중심으로 많은 연구가 이루어 졌다 [5-8]. 본 연구에서 사용될 형광체와 동일한 구조를 가진 Lithium lanthanide silicates (LiLnSiO_4) ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) 는 육방정계 (hexagonal) 시스템으로 인회석 구조를 갖고 있다 [9-11]. Ln 에 Gd^{3+} 이온이 첨가된

형광체의 경우 그렇지 않은 형광체에 비해 훨씬 뛰어난 형광 효율을 가지는 경우가 있는데 Gd^{3+} 로 부터 활성 이온으로의 에너지 전이가 매우 중요한 역할을 하고 있다 [13-14]. Gd 를 포함한 호스트 물질에 첨가된 Tb^{3+} 이온은 Gd^{3+} 이온의 자리를 대체하여 276 nm 의 UV 여기 하에서 강한 녹색 형광을 보여준다. 이러한 Tb^{3+} 이온을 불순물로 이용한 연구는 많이 이루어 졌으나 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$ 를 호스트로 사용하고 Tb^{3+} 이온을 불순물로 사용한 연구는 아직 보고 되지 않고 있다.

본 연구에서는 Gd^{3+} 이온이 호스트의 양이온으로 존재하는 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$ 에 Tb^{3+} 이온을 활성제로 첨가한 형광체를 합성하고 분광학적 특성을 연구 하고자 한다. 합성된 시료는 X-ray diffraction (XRD) 에 의해 분석 한다. Tb^{3+} 이온의 농도는 각각 0.1, 1.0, 10, 15 mol% 이다. 이 시료에 대하여 UV 영역 에서 $Gd^{3+} - Tb^{3+}$ 이온 간의 에너지 전이 과정을 조사한다. 자외선 영역에서의 여기 스펙트럼 및 방출 스펙트럼을 측정하여 형광발생 메커니즘을 분석 한다.

본 연구 결과, 시료에 첨가된 Tb^{3+} 이온의 형광 스펙트럼에서 대응 되는 $^5D_3 - ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3, 2$), $^5D_4 - ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 에너지 전이 선들을 확인하였으며, Tb^{3+} 이온의 기본 특성인 545 nm 부근에서 강한

녹색 형광을 관찰 하였다. Gd^{3+} 이온의 방출 스펙트럼은 자외선 영역에서 확인 할 수 있으며, Gd^{3+} 의 $276\text{ nm } ^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ 여기 하에서 발생하는 $Gd^{3+} ^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ 전이의 314 nm 형광이 나타났으며 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가 할 수록 점차 사라지게 됨을 알 수 있었다.



2. 이론적 배경

2-1 형광체

서론에서 기술 하였듯이 형광체란 외부로부터 여러 형태의 에너지를 흡수하여 가시광선, 자외선, 적외선 영역에서 빛을 발생시키는 물질을 말한다. 이는 조명이나 디스플레이 (CRT, LCD, LED 등) 에 널리 사용된다. 형광체의 구성 물질로는 모체, 활성제, 증감제 (sensitizer) 가 있다. 증감제는 여기광을 흡수하며 발광 중심인 활성제로 에너지를 전달하여 형광을 발생시키는 역할을 한다. 주로 증감제와 활성제 모두 모체 물질의 양이온 자리에 치환 되어 형광 특성을 나타낸다.

형광의 종류에는 형광체에 가해지는 에너지의 종류에 따라 나눌 수 있는데 전기 에너지를 흡수 하는 경우 electro-luminescence (EL), 가속된 전자가 가진 운동에너지를 흡수 하는 경우 cathodeluminescence (CL), 화학적 산화 반응 에너지를 이용하는 경우 chemiluminescence, 열 에너지를 이용하는 경우 thermo-luminescence (TL), 그리고 빛 에너지를 흡수 하는 경우 photoluminescence (PL) 등이 있다. 본 연구는 가시광선과 자외선으로 형광체를 여기한다.

2-2 형광체에서 에너지 전이 과정

형광체는 외부로부터 어떠한 에너지를 공급 받으면 형광 발생 중심이 높은 에너지 준위로 들뜨게 된다. 이때 활성 이온은 높은 에너지 준위에서 계속 머물러 있을 수 없기 때문에 바닥 상태로 전이 되면서 에너지를 방출 한다. 방출 되는 에너지는 빛 에너지뿐만 아니라 격자 진동에너지 즉 열과 같은 또 다른 에너지로 변환된다. 따라서 여기 시키기 위해 사용되는 광원의 에너지는 일부가 열 에너지 등으로 소실되기 때문에 실제 발생하는 형광은 여기광 보다는 낮은 에너지를 갖는 긴 파장의 전자파가 된다 [15]. 형광 스펙트럼은 활성제의 에너지 준위 형태에 절대적으로 의존한다. 그러므로 필요로 하는 색을 얻기 위하여 다양한 종류의 활성제 이온을 선택 할 수 있다.

형광 발생 과정을 그림 1 에 나타내었다. 그림 1(a) 에서 i) 여기원으로부터 에너지를 흡수하고 ii) 활성제 중심 내에서 에너지 준위의 여기가 일어나고 iii) 여기 상태에서 준 에너지 상태로 이완 되면서 iv) 바닥 상태로의 전이에 의한 형광이 발생 하게 된다.

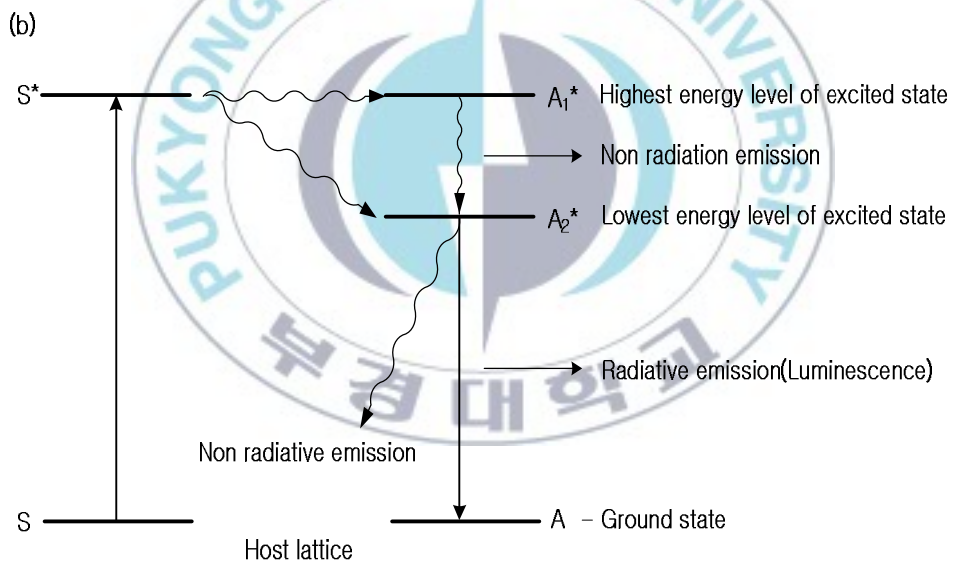
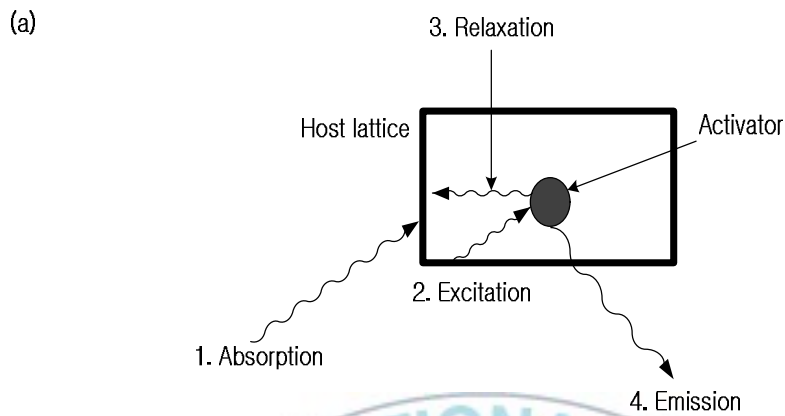


그림 1. 형광체 내에서 에너지 전이과정. (a)는 격자 내에서 에너지 전이과정 (b)는 증감제와 활성제 사이에서 에너지 전이 과정이다. S 는 증감제, A 는 활성제, * 는 여기 상태를 나타낸다.

그림 1(b) 를 다시 설명 하면 여기 에너지는 증감이온에 흡수되어 활성이온을 바닥상태에서 여기 상태 (A_1) 로 변화시키고 이들 에너지 준위 차에 의해 발광 스펙트럼을 결정하게 된다. 그림 1(b) 에서 형광체가 외부로부터 에너지를 흡수하면 $S \rightarrow S^*$ 전이가 일어난다. 여기서 S 는 여기원으로부터 에너지를 흡수하는 증감제로 모체격자 그 자체가 증감제 역할을 하기도 하고 증감제를 별도로 첨가하기도 한다. 증감제에 흡수된 에너지는 활성이온으로 $S \rightarrow A_1^*$ 전이에 의해 에너지가 이동해서 여기 상태의 가장 낮은 에너지 준위 ($A_1 \rightarrow A_2^*$) 까지 비방사전이 과정을 거친 후 형광이 발생 하게 된다. 각각의 단계에서 방출되는 비복사 전이는 대부분 모체의 격자 진동에 의한 것이다.

2-2-1 교차이완

교차이완은 두 이온이 가까이 있을 때 들뜬 이온의 에너지 일부가 옆 이온으로 에너지가 소실되는 것을 말한다. 교차이완이 일어나려면 소실되는 에너지에 해당하는 에너지 준위 차이가 두 이온 사이에 존재 하여야 한다. 또한 교차이완은 발광 중심들의 농도가 높을수록 이온 사이의 거리가 가까워지기 때문에 잘 일어난다 [16-17]. Tb^{3+} 의 경우 그림 2 와 같이 Tb^{3+} 이온이 첨가된 형광체에서 Tb^{3+} 이온 사이의 교차이완에 의한 5D_3 에서 5D_4 로의 에너지가 일어난다. Tb^{3+} 이온은 교차이완에 의한 고준위 5D_3 방출의 소광이 대표적인 과정이다 [18].

Tb^{3+} 이온의 교차이완은 $^5D_3 - ^5D_4$ 에너지 간격과 $^7F_0 - ^7F_6$ 에너지 간격이 비슷하기 때문에 Tb^{3+} 이온의 농도가 높아지면 가까운 거리의 Tb^{3+} 이온들 사이에서 일어나게 된다. 5D_3 준위로 들뜬 Tb^{3+} 이온은 에너지를 주면 Tb^{3+} 이온을 7F_6 에서 7F_0 로 들뜨게 하고 자신은 5D_4 준위로 이완 된다. 즉 이 과정은 Tb^{3+} 이온이 5D_3 준위로부터 5D_4 에너지 준위로 이완되고 이 에너지가 다른 Tb^{3+} 이온의 바닥상태 준위인 7F_6 준위에서 $^7F_1, ^7F_2$ 준위로 여기 하므로써 이루어진다.

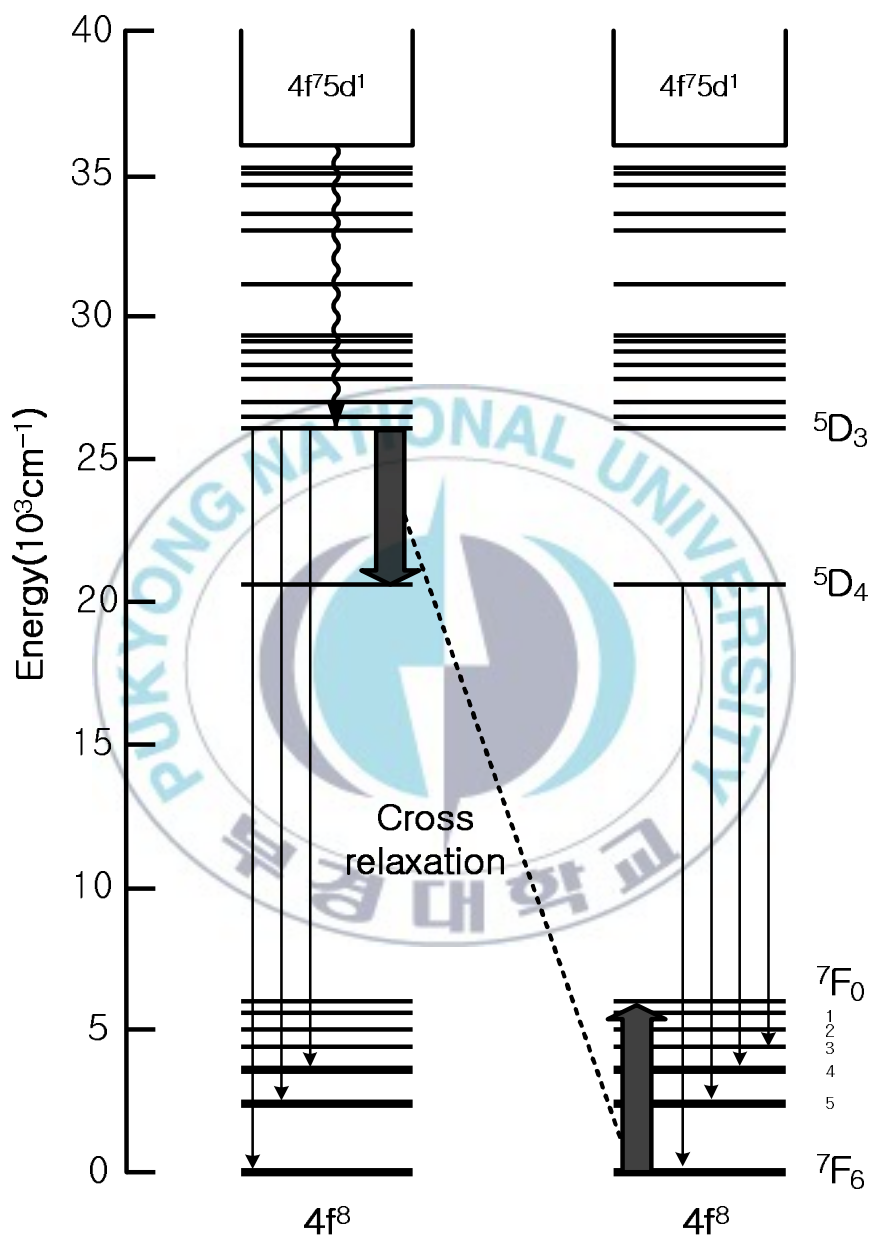
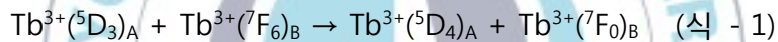


그림 2. Tb^{3+} 이온의 교차이완에 의한 $5D_3 \rightarrow 5D_4$ 로의 에너지 전이

Tb^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따라 교차이완에 의해 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 전이의 발광 강도가 감소한다. $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ 전이의 방출 형광 강도 중에서 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 방출 형광 강도가 가장 강하게 나타난다. 이것은 전기-쌍극자 전이와 자기-쌍극자 전이가 모두 가능하기 때문이다. 그래서 Tb^{3+} 이온의 방출 스펙트럼은 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3 \dots$) 준위로의 전이에 의해 주로 녹색을 나타낸다. 교차이완 과정을 두 개의 Tb^{3+} 이온 A, B 에 대해 식으로 표현하면 다음과 같다.



활성제의 농도가 증가함에도 불구하고 교차이완 등의 과정으로 발광 효율이 감소하는 경우를 농도 소광 이라 한다 [19]. 에너지 전이에서는 농도 소광이 자주 관측된다. 이는 농도가 증가하면 교차이완 뿐만 아니라 에너지 확산으로 에너지가 소멸 중심 (quenching centers) 으로 확산되기 때문이다. 이 과정에서 여기 에너지를 비방사적으로 잃어버린다.

2-3 란탄족 원소의 분광학적 특성

란탄족 원소는 원소 주기율표상 제6주기 제3족 원소에 속하며, 4f 전자껍질에 덜 채워진 전자들이 있는 원소들로 원자번호 57번부터 71번까지 15종 원소들의 총칭으로 희토류 원소라 한다. 학자들에 따라 58번 Ce 에서 71번 Lu 까지 14종을 란탄족 원소 라고도 하고, 57번 La 을 포함시켜 15종 이라고 하기도 한다. 이들 란탄족 원소들은 원소 상호간 물리적 성질과 화학적 성질이 비슷하여 순수한 원소들로 분리 정제할 수 없어 활용도가 매우 떨어졌으나 1950년 대부터 컬러 텔레비전의 등장으로 란탄족 원소의 활용도가 급격히 신장되었다. 이 후로 석유류 제품의 촉매, 유리연마, 철강제조, 카본전극, 전자제품, 초전도체, 형광물질, 레이저, 특수용 렌즈 등 매우 다양하게 발전되고 있다. 그림 3 은 3가 란탄족 원소의 에너지 준위 (dieke diagram) 를 나타낸 것이다.

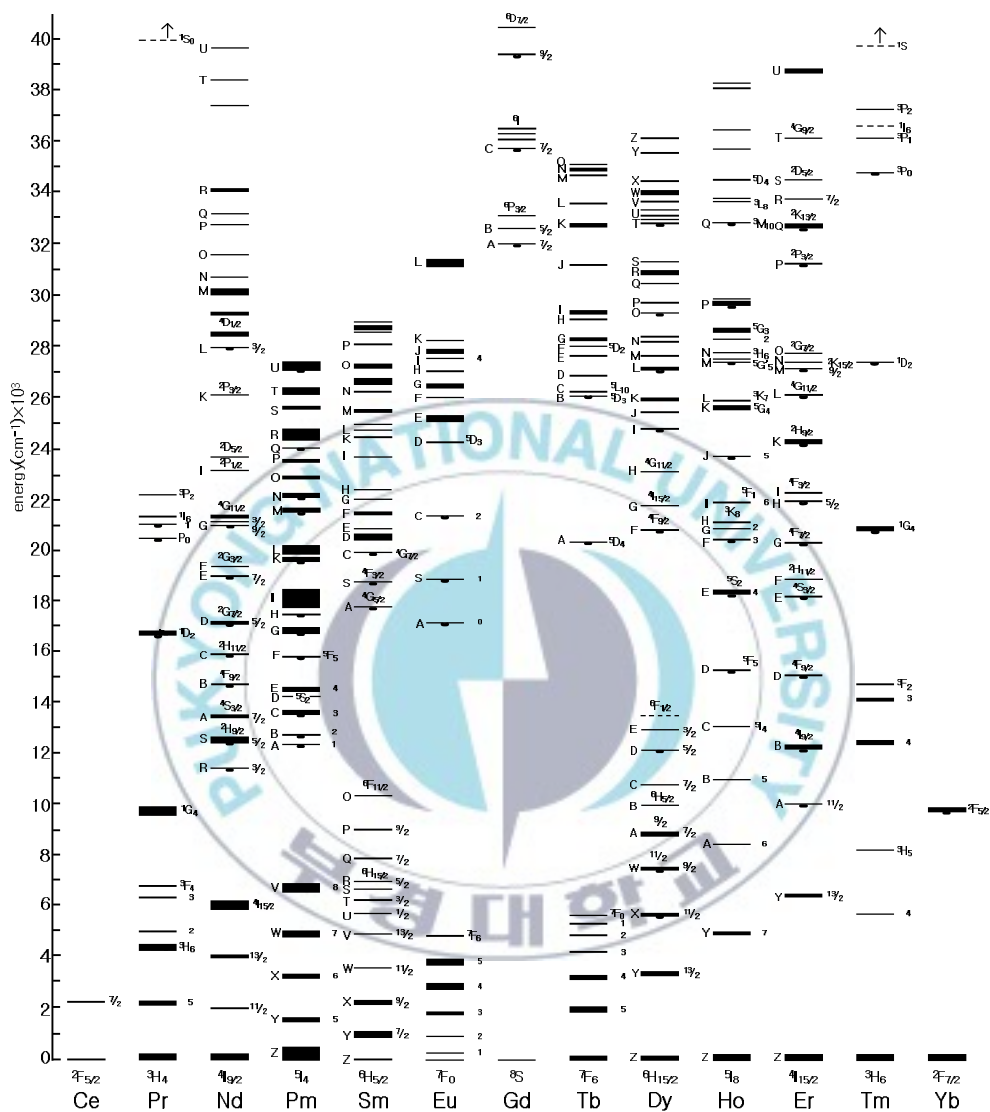


그림 3. 란탄족 3+ 원소의 에너지 준위 (dieke diagram)

란탄족 이온의 광학적 특성은 덜 채워진 4f 전자각에 의해서 결정되며 이 4f 궤도전자는 바깥 전자각인 $5s^2$ 와 $5p^6$ 에 의해서 주위의 결정장 영향으로부터 잘 차폐되고 있다. $4f^n$ 내부 준위 전이의 광학적 흡수는 우기성 선택률 (parity selection rules) 에 의해서 금지되어 있다. 그러나 고체에서는 복합적인 파동함수의 간섭으로 인해 선택률이 완화 된다. 이는 진동전자 결합과 반대칭 우기성 파동함수 결합에 의해 완화되어 4f 내부 준위 전이가 일어나게 된다. 더욱이 중심대칭이 없는 결정장 속에 있는 희토류 이온은 결정장의 기표현 성분도 가진다. 결정장의 기표현 성분에 의해 4f 준위 파동함수의 d 준위의 파동함수 사이의 믹싱이 일어나고, 격자진동이 파동함수를 찌그러뜨려서 선택률이 어느 정도 깨어짐으로 원래 금지된 4f 내부 전이가 허용된다. 4f 내부준위전이 ($4f - 4f$ 전이) 는 앞에서도 언급 하였듯이 $5s^2 5p^6$ 의 외부 전자준위에 가려져 있어 결정장 등 외부 영향을 적게 받아 선스펙트럼이 나타나며 에너지 준위 위치는 모체 물질에 따라 크게 변하지 않는다. 따라서 그림 3 과 같은 준위 표를 얻을 수 있다.

2-4 Gd³⁺ 이온의 특징

Gd³⁺ 이온은 란타늄 족 희토류 원소 중에서 4f 전자 껍질에 7개의 전자들이 차있는 원소이다. 자성이 강하고, 중성자를 흡수하는 힘이 크며 양도체 이다. Gd³⁺ 이온은 14개가 들어갈 수 있는 4f 껍질에서 절반인 7개의 전자를 채우고 있으며 매우 안정된 ⁸S_{7/2}의 바닥상태를 가진다. 이 이온의 여기 준위는 32,000 cm⁻¹ (312.5 nm) 보다 더 높은 에너지 상태에 있어 Gd³⁺ 이온의 방출 스펙트럼은 자외선 영역에서만 확인된다. ⁸S_{7/2} 준위는 결정장에 의해서 매우 적게 분리되기 때문에 단일 준위로 생각 할 수 있다. 즉, 가장 낮은 결정장 준위 인 ⁶P_{7/2}에서 바닥상태 ⁸S_{7/2}로의 전이는 단일 선으로 나타난다 [20]. 그림 4 에 Gd³⁺ 이온의 여기 에너지 준위와 흡수 과정을 나타내었다.

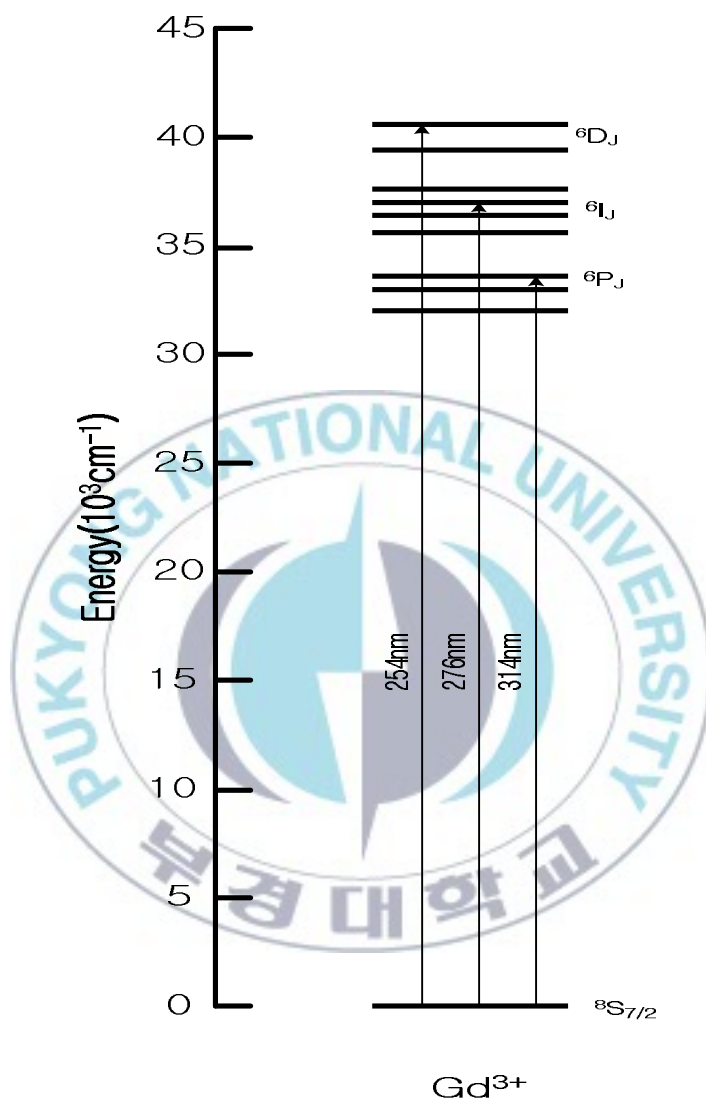
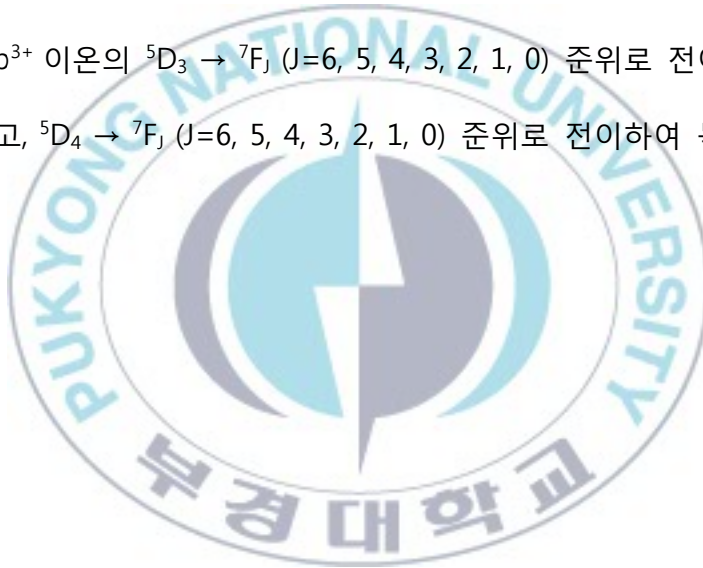


그림 4. Gd^{3+} 이온의 여기 에너지 준위. 그림에서 254 nm 는 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_J$ 전이, 276 nm 는 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ 전이, 314 nm 는 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$ 전이 이다.

2-5 Tb³⁺ 이온의 특징

Tb³⁺ 4f 전자 껍질에 8개의 전자들이 있는 원소이다. Tb³⁺ 이온은 [Xe]4f⁸5d⁰6s²6p⁶의 전자배치를 하고 있다. 그림 5는 Tb³⁺ (4f⁸) 이온의 방출 에너지 준위와 4f⁸ → 4f⁷5d¹ 전이준위를 나타낸 것이다. 4f⁸ → 4f⁷5d¹ 전이에 의해 220 - 270 nm 사이에서 넓은 여기 밴드가 나타난다. 그림 5와 같이 Tb³⁺ 이온의 ⁵D₃ → ⁷F_J (J=6, 5, 4, 3, 2, 1, 0) 준위로 전이하여 청색 발광을 내고, ⁵D₄ → ⁷F_J (J=6, 5, 4, 3, 2, 1, 0) 준위로 전이하여 녹색 발광을 나타낸다.



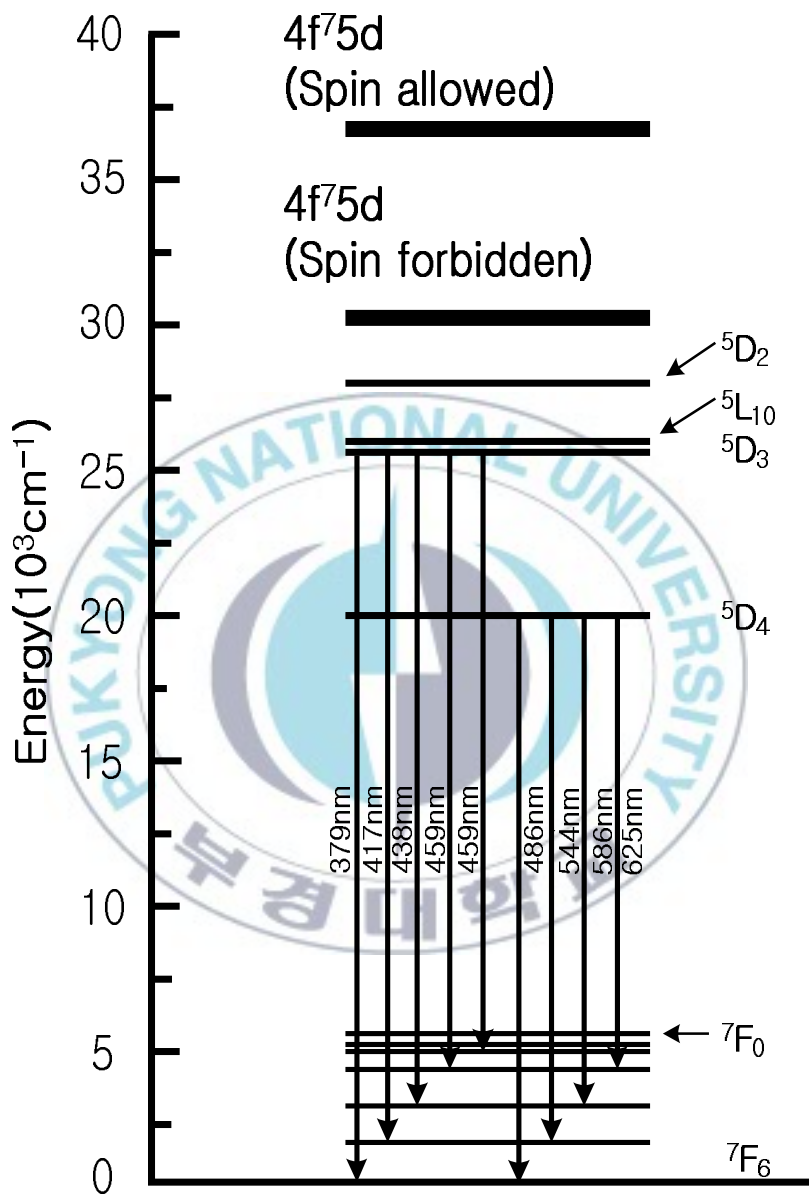


그림 5. $Tb^{3+} (4f^8)$ 이온의 방출 에너지 준위

2-6 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 의 격자구조

모든 리튬 희토류 규산염의 LiLnSiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) 는 $\text{P6}_3/\text{m}$ 공간군의 육방정계의 인회석 구조를 가진다. 육방정계란 하나의 축에 6회전 대칭이 있는 경우로서 결정족의 수가 7개, 브라베이 격자가 1 가지, 공간군의 수가 27 이다. 결정학에서 3개의 벡터로 묘사되는 7개의 결정계 (삼사정계, 단사정계, 사방정계, 정방정계, 삼방정계, 육방정계, 등축정계) 중 하나로 정육각형을 밑면으로 하는 프리즘과 같은 모양이다.

LiLnSiO_4 는 $\text{P6}_3/\text{m}$ 공간군으로 각 원자는 6h, 6h, 12i 사이트에 O(1), O(2), O(3) 가 각각 들어가고, 6h 사이트에 Si가, 4f 사이트에 Ln(1) 가, 6h 사이트에 Ln(2) 가, 그리고 2a 사이트에 O(4) 가 위치한다. 즉 Li-Ln-Si-O 구조는 $\text{Li}_x\text{Ln}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{O}_{3-x}$ ($1 \leq x \leq 3$) 으로 표현 할 수 있다 [6,12]. 그림 6 에 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 의 격자 구조를 나타내었다. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 의 형광체에서는 Gd^{3+} 자리에 Tb^{3+} 이온이 치환 된다. 이온 반경은 주변 산소 이온의 수 (coordination number) 가 6일 경우 Gd^{3+} 는 107.8 pm 이고 Tb^{3+} 는 106.3 pm 으로 비슷하고, 전하 보상이 필요 없기 때문에 Tb 이온이 잘 치환 된다.

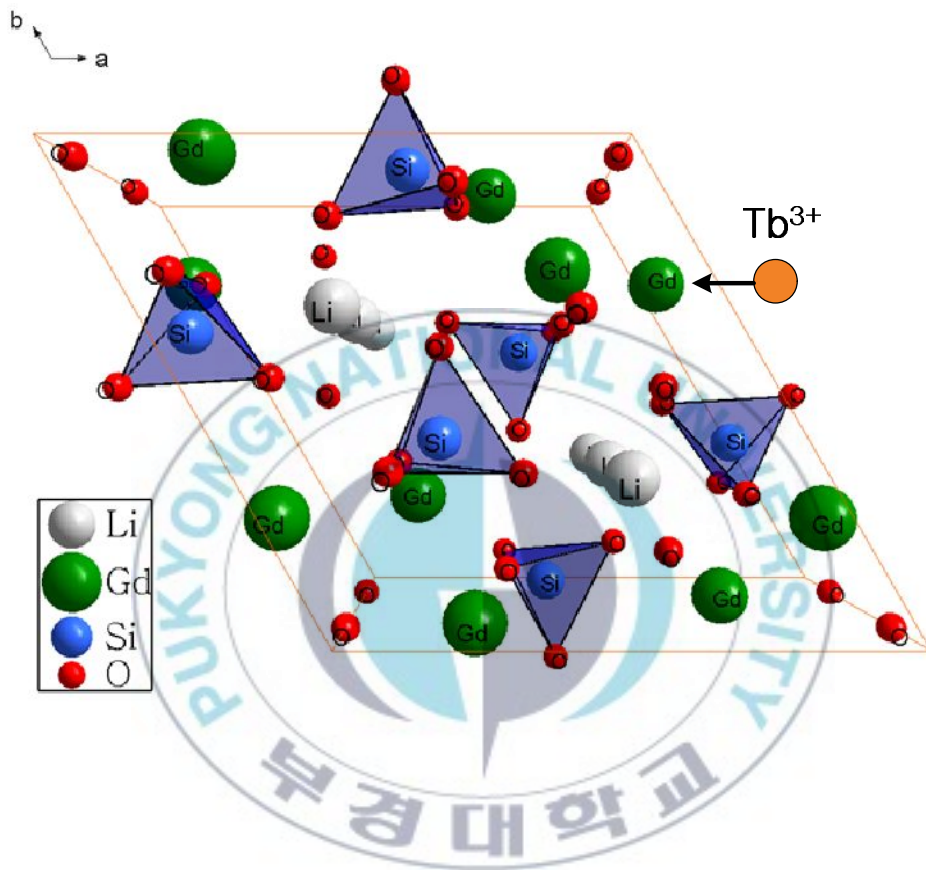
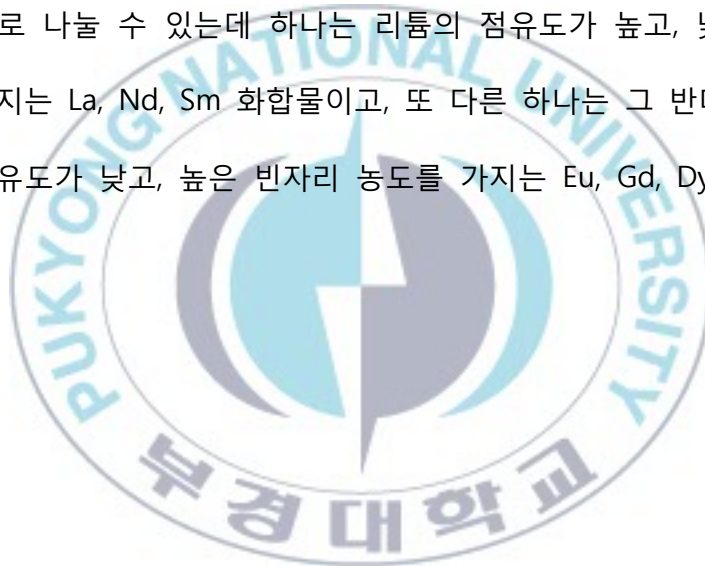


그림 6. c 축 방향에서 본 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 의 구조. 여기서 화살표는 Tb^{3+} 이온은 Gd^{3+} 자리에 들어감을 표시한다.

SiO_4 는 사면체의 형태로 이루어져 있으며, Si 의 양이온에는 O 원자 4개가 공유 결합으로 강하게 결합되어 있다. 4개의 O 는 사면체의 끝에 배열되어 있고, 비교적 크기가 작은 Si 양이온은 O 원자가 이루는 사면체의 중앙에 위치한다. Gd^{3+} 이온의 경우 격자 파라미터는 $a = 9.4068 \text{ \AA}$, $c = 6.8448 \text{ \AA}$ 이며 $v = 524.5 \text{ \AA}^3$, $z = 2$ 이다. LiLnSiO_4 화합물은 두 가지 그룹으로 나눌 수 있는데 하나는 리튬의 점유도가 높고, 낮은 빈자리 농도를 가지는 La, Nd, Sm 화합물이고, 또 다른 하나는 그 반대의 경우로 리튬의 점유도가 낮고, 높은 빈자리 농도를 가지는 Eu, Gd, Dy 의 화합물이다 [21].



3. 시료합성 및 실험 방법

3-1 고상법에 의한 시료 합성

전통적으로 사용되는 분말 합성법으로는 고상법으로 불리는 고온 합성법이 있다. 저온 합성법으로 액상법인 솔-젤 (sol-gel) 법과, 연소법 (combustion method), 공침법 (co-precipitation), 수열반응 (hydrothermal reaction) 법 등이 있다. 본 연구에서는 고상법을 통하여 시료를 합성 하였다. 고상법은 고체 상태로 혼합된 물질들이 온도나 압력 등에 의해 새로운 화합물로 변환되는 반응으로 고체 상태의 한 물질이 다른 상태의 물질로 변화하는 반응을 말하기도 한다. 분말상태의 서로 다른 물질을 화학 당량비에 의해서 혼합한 후 고온으로 물질을 합성하는 방법이다. 온도를 올리게 되면 합성된 시료는 열에너지에 의해 물질을 구성하는 원자의 운동 에너지가 증가하여 이 원자가 이웃한 물질로의 이동 흡수되어 새로운 화합물로 합성된다. 이때 물질의 합성은 두 물질간의 상호 경계면 에서 일어나서 반응 물질의 입자 크기가 반응 속도를 좌우하는 요소가 된다.

고상법에 의한 합성법은 시료의 대량 합성이 가능하고 합성에 있어 추가비용이 저렴하며 고온합성 방법으로 합성된 물질은 공기 중에서

높은 안정성을 가진다. 그리고 합성 방법이 간단하면서도 재현성이 높다. 이러한 여러 장점들로 인해서 본 연구에서는 고상법을 선택하였다. 본 연구에서는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 분말과 Tb^{3+} 이온을 활성제로 첨가하여 시료를 합성하였다. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 를 합성하기 위한 농도별 혼합 물질표를 표 1 에 나타내었다.

표 1. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 합성하기 위한 농도별 혼합 물질표

(F.W : formula weight)

	Li	Gd	Si	Tb
Raw material	Li_2CO_3	Gd_2O_3	SiO_2	Tb_4O_7
Purity	99.99 %	99.99 %	99.5 %	99.9 %
F. W (0.1 mol%)	$3.73 \times 10^{-2} \text{ g}$	$1.63 \times 10^0 \text{ g}$	$3.62 \times 10^{-1} \text{ g}$	$1.70 \times 10^{-3} \text{ g}$
F. W (1.0 mol%)	$3.73 \times 10^{-2} \text{ g}$	$1.62 \times 10^0 \text{ g}$	$3.62 \times 10^{-1} \text{ g}$	$1.68 \times 10^{-2} \text{ g}$
F. W (10 mol%)	$3.73 \times 10^{-2} \text{ g}$	$1.47 \times 10^0 \text{ g}$	$3.62 \times 10^{-1} \text{ g}$	$1.68 \times 10^{-1} \text{ g}$
F. W (15 mol%)	$3.73 \times 10^{-2} \text{ g}$	$1.39 \times 10^0 \text{ g}$	$3.62 \times 10^{-1} \text{ g}$	$2.53 \times 10^{-1} \text{ g}$

표 1 의 각 물질을 농도별로 혼합하여 아게이트모타에 넣어 그 라인딩 후 합성한 시료를 알루미나 도가니에 담아 전기로 넣고 350℃ 로 5시간 하소한 후 실온까지 자연 냉각 시켰다. 이 분말 시료를 분쇄해서 다시 전기로에 넣어 650℃ 로 5시간 하소한 후 다시 실온까지 자연 냉각 시켰다. 그런 후 다시 분쇄해서 전기로에 넣어 1100℃ 로 10시간 하소하여 최종 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 의 형광체를 합성하였다. 그림 7 에 고상법에 의한 시료 합성 과정을 나타내었다.



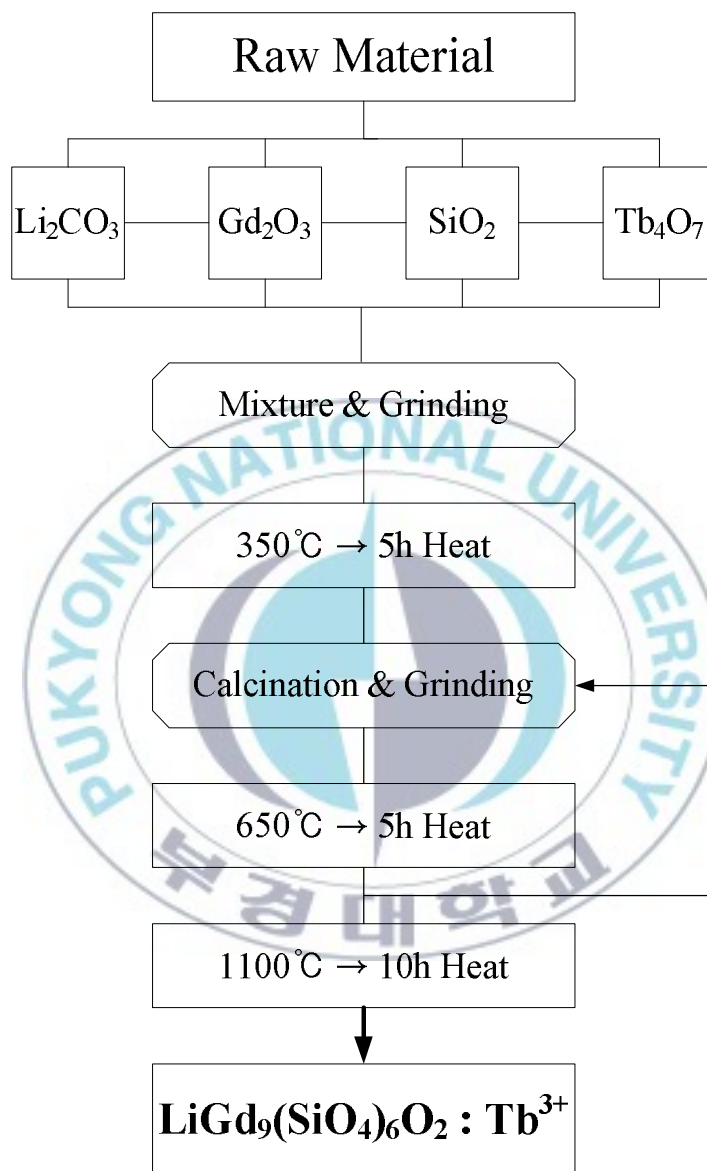


그림 7. 고상법에 의한 시료 합성과정

3-2 XRD 측정 및 여기, 방출 스펙트럼 측정

본 연구에 사용된 X-선 회절장치는 PHILIPS (netheland) 사의 X'PERT-MPD system 장치로 측정범위 $5 \sim 160^\circ$ (2 Theta) 이다. 이때 사용한 X-선의 타겟은 Line Focus 3KW Cu-Ka X-ray Tube 였으며 2 Theta 방식으로 측정하였다.

본 실험에서 고상법에 의해 합성된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체 분말의 여기 및 방출 스펙트럼의 형광 특성을 측정하기 위하여 Xe-arc 램프를 여기 광원으로 한 PTI (photon technology international (U.S.A.)) 를 사용하였다. 여기 및 방출 스펙트럼 측정은 시료의 전처리 과정 없이 실온에서 측정 하였다. 여기 스펙트럼 측정은 먼저 합성된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체를 분쇄하여 여기 스펙트럼 측정용 샘플 홀더에 넣고 챔버내 휠 위에 홀더를 고정 시킨 후 챔버 문을 닫아 외부 빛의 유입이 되지 않게 한다. 그리고 챔버와 PMT 연결부위에 487 nm 여기 스펙트럼 측정시 F70-500 nm 필터와 545 nm 여기 스펙트럼 측정시 F40-550 nm 필터를 장착하여 측정 하였다. 방출 스펙트럼 측정은 먼저 합성된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체를 분쇄하여 방출 스펙트럼 측정용 샘플 홀더에 넣고 챔버내 휠 위에 홀더를 고정 시킨 후 챔버 문을 닫아 외부 빛의 유입이 되지 않게 한

다. 그리고 방출 스펙트럼 측정 시 여기 파장의 2차 산란선을 제거하기 위해 LP-WG-295 nm 필터와 LP-345 nm 필터를 장착하여 측정하였다.



4. 결과 및 논의

4-1 시료 합성 및 XRD 분석

본 연구에서는 고상법을 사용하여 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 형광체를 합성 하였고 활성 이온 Tb^{3+} 의 농도는 각각 0.1, 1.0, 10, 15 mol % 이다. 그림 8 은 X-선 회절 장치를 사용하여 측정한 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ XRD 패턴이다. Tb^{3+} 이온이 도핑 되지 않은 시료와 Tb^{3+} 이온이 0.1, 1.0, 10, 15 mol% 로 도핑된 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 의 시료를 $2\theta = 20^\circ \sim 70^\circ$ 구간에서 측정하였다. 분석에는 JADE 5 (Metertal data, inc.) 프로그램을 사용하여 분석하였다. JCPDF 카드 (# 320557) 에 보고된 분말 패턴을 기준으로 측정한 결과 5% 오차 범위 내에서 XRD 회절 인덱스 (index) 가 잘 일치 하였다. 또한 Tb 가 첨가 되지 않은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 시료와 Gd 이온 자리에 Tb 이온이 들어간 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 시료의 XRD 패턴을 비교할 때 변화가 거의 없었다. 이는 시료의 격자구조가 Tb^{3+} 이온이 15 mol% 까지 첨가 되어도 구조의 변화가 없음을 의미한다. 그리고 활성제인 Tb^{3+} 첨가량의 변화 (0.1~15 mol%) 가 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 격자상 외에 새로운 불순물 상도 형성하지 않는 것으로 확인 되었다.

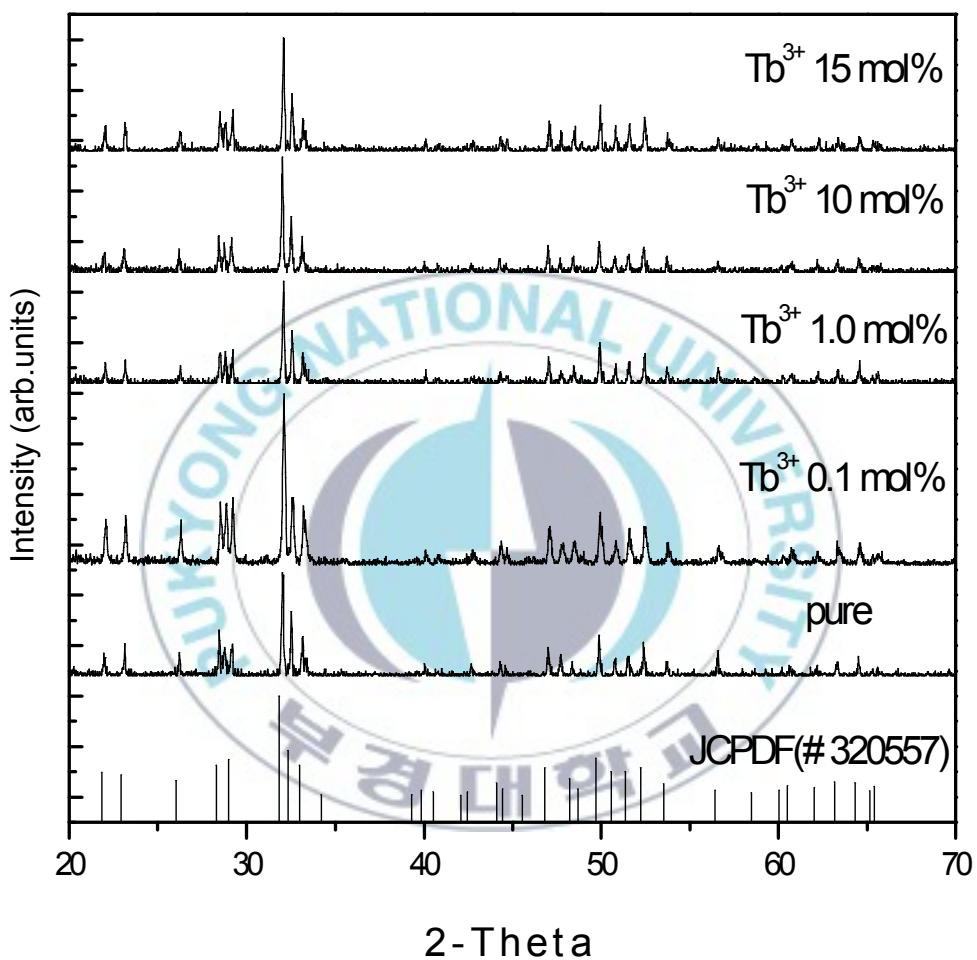


그림 8. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ pure, 0.1, 1.0, 10, 15 mol% 의 XRD 패턴.

4-2 여기 및 방출 스펙트럼 분석

UV 영역에서 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 의 여기 및 방출 스펙트럼을 상온에서 측정하였다. 그림 9 는 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ (1.0 mol%) 시료의 여기 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼 측정 시 모니터링한 방출 파장은 487 nm ($\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$) 이었다.

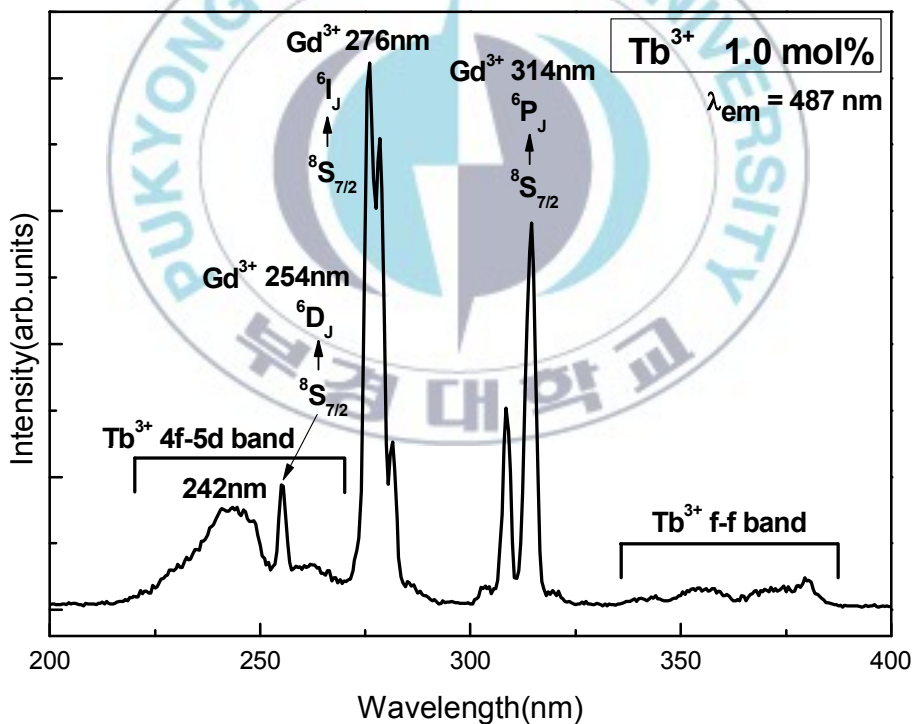


그림 9. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 1.0 mol% 의 여기 스펙트럼.

그림 9 에서 220 - 270 nm 영역에 Tb^{3+} 이온의 4f - 5d 의 넓은 여기 밴드가 관찰 되고, 335 - 387 nm 영역에서 4f - 4f 밴드의 전이에 의한 선 스펙트럼이 관찰 된다. 그리고 254 nm 에서 Gd^{3+} 이온의 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_J$ 로의 전이, 276 nm 에 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ 전이 및 314 nm 에 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$ 로의 전이에 의한 피크가 관찰 된다. 이 스펙트럼에서 Gd^{3+} 의 276 및 314 nm 피크가 매우 강함을 알 수 있다. 모니터링 한 파장이 $Tb^{3+} \ ^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 전이 임을 감안하면 여기 스펙트럼의 Gd^{3+} 피크는 Gd^{3+} 에서 Tb^{3+} 로의 매우 효율적인 에너지 전달이 일어남을 의미한다. 그림 10 은 Tb^{3+} 와 Gd^{3+} 에너지 준위도와 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 의 487 nm 방출 파장을 모니터링한 242, 254, 276, 314 nm 의 여기 과정을 나타내었다. 242 nm 는 Tb^{3+} 이온의 여기 파장이며, 254, 276, 314 nm 는 Gd^{3+} 의 이온의 여기 파장이다.

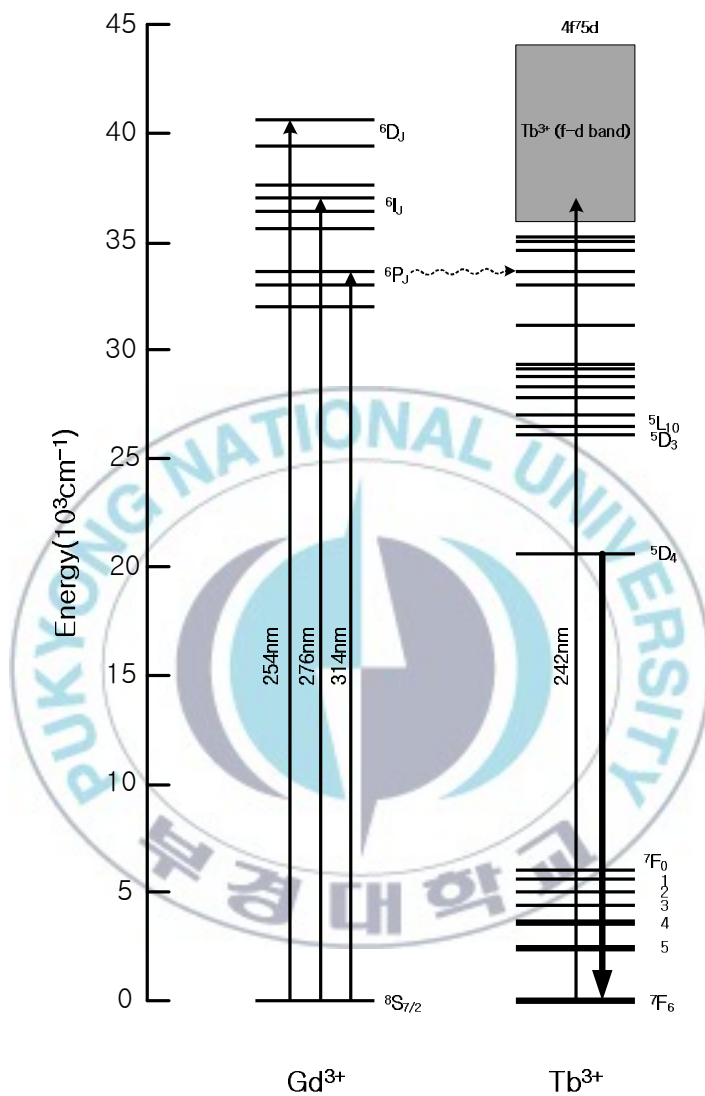


그림 10 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 의 487 nm 방출 파장을 모니터링 하여 얻은 여기선 242, 254, 276, 314 nm (상방 화살표)이다. 여기선 242 nm 는 Tb^{3+} 이온의 여기 파장이며, 254, 276, 314 nm 는 Gd^{3+} 의 이온의 여기 파장이다.

그림 11 은 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ (1.0 mol%) 시료에 대하여 276 nm ($\text{Gd}^{3+} \ ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow \ ^6\text{I}_J$) 로 여기 하여 얻은 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다. 314 nm 에서 Gd^{3+} 이온의 $\ ^6\text{P}_J \rightarrow \ ^8\text{S}_{7/2}$ 의 전이에 의한 방출 피크가 관찰 되고, Tb^{3+} 이온의 $\ ^5\text{D}_3 \rightarrow \ ^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3, 2$) 전이와, $\ ^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 전이 피크가 관찰 된다. 그림에서 청색 영역인 $\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_3 \rightarrow \ ^7\text{F}_J$ 전이에 의한 형광이 녹색 및 적색 영역인 $\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_J$ 전이에 의한 형광 보다 강함을 알 수 있다. 이는 1.0 mol% Tb^{3+} 농도에서는 상호 이완에 의한 $\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_3 \rightarrow \ ^7\text{F}_J$ 형광의 소광이 많이 일어나지 않음을 의미한다.



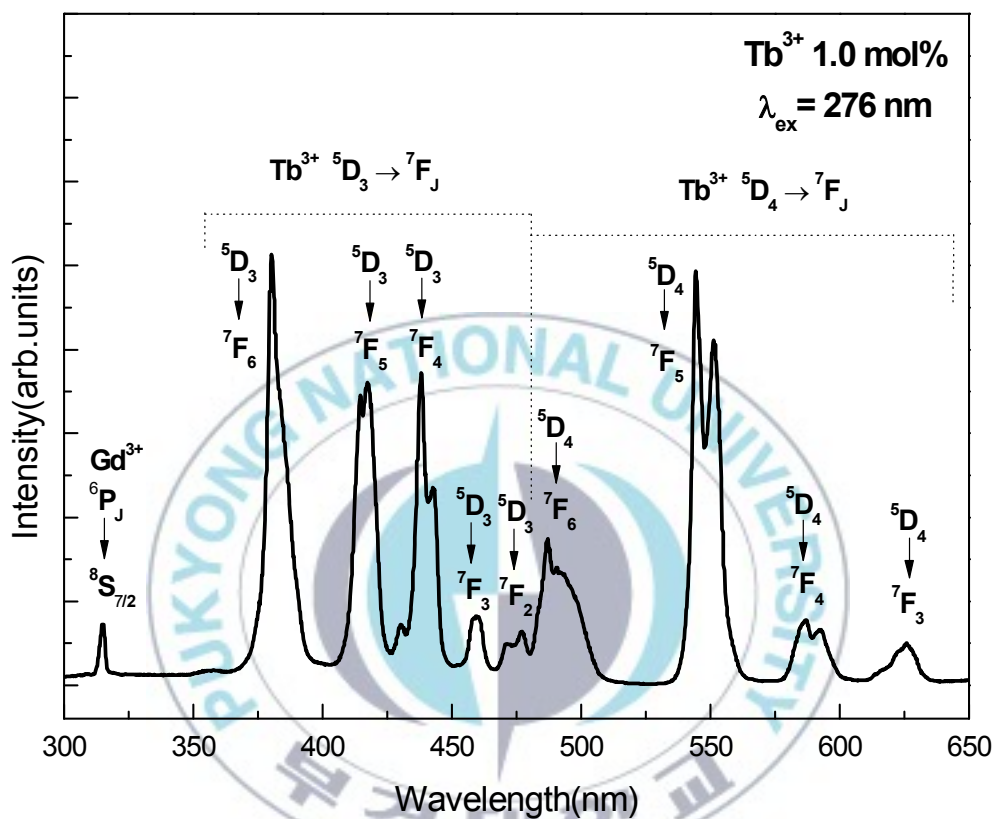


그림 11. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 1.0 mol% 의 방출 스펙트럼

활성제인 Tb^{3+} 이온의 농도 의존성을 조사하기 위하여 0.1, 1.0, 10, 15 mol% 로 Tb^{3+} 이온을 첨가한 시료에 대해 여기 및 방출 스펙트럼을 측정 하였다. 그림 12 는 농도별로 200 - 400 nm 영역에서 Tb^{3+} 이온의 방출 파장 487 nm 를 모니터링 한 여기 스펙트럼이다. 활성제인 Tb^{3+} 이온의 농도가 0.1, 1.0, 10 mol% 로 증가된 경우 Tb^{3+} 이온 및 Gd^{3+} 이온의 여기 피크가 증가 하였다. Tb^{3+} 이온의 농도가 10 에서 15 mol% 로 증가된 경우 Tb^{3+} 이온 및 Gd^{3+} 이온의 형광 세기가 오히려 감소함을 보인다. 이것은 최대의 발광 효율을 나타내는 Tb^{3+} 이온의 양이 한계가 있기 때문으로 Tb^{3+} 이온의 농도가 클 경우 나타나는 농도 소광에 의한 영향이다. 농도가 어느 한계선을 넘으면 농도 증가에 의한 형광의 증가 보다 형광 소실이 더 증가하기 때문이다. 이는 Tb^{3+} 이온들 사이의 거리가 짧아져서 에너지 확산이 일어나고 결합 등의 소멸 중심으로 에너지가 소멸되는 양이 더 많음을 나타낸다. 그림 13 에 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 에서 Tb^{3+} 이온의 농도 증가에 따른 Tb^{3+} 와 Gd^{3+} 이온 밴드의 형광강도 변화를 그래프로 나타내었다. 그림에서 Gd^{3+} 피크가 1.0 mol% 부터 감소하는 이유는 Tb^{3+} 농도가 증가 하면 Gd^{3+} 에서 Tb^{3+} 로의 에너지 전달 뿐만 아니라 Tb^{3+} 의 흡수가 증가하여 상대적으로 Gd^{3+} 가 적게 흡수하기 때문이다.

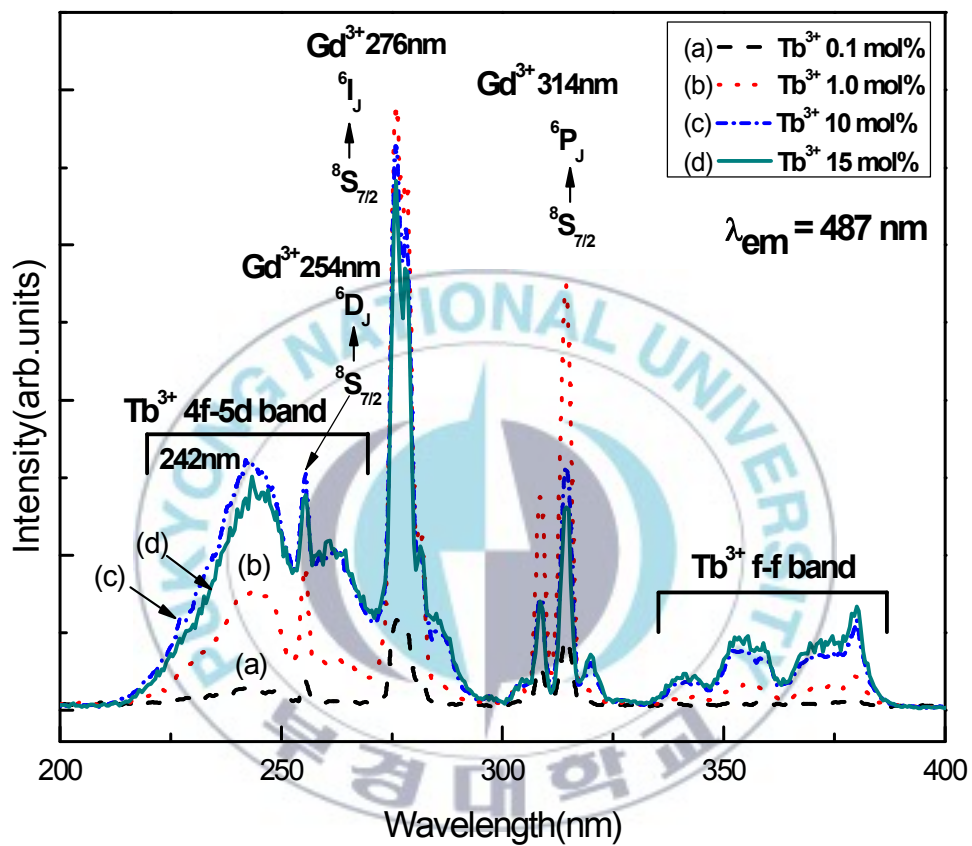


그림 12. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 의 487 nm 를 모니터링한 농도별 여기 스펙트럼

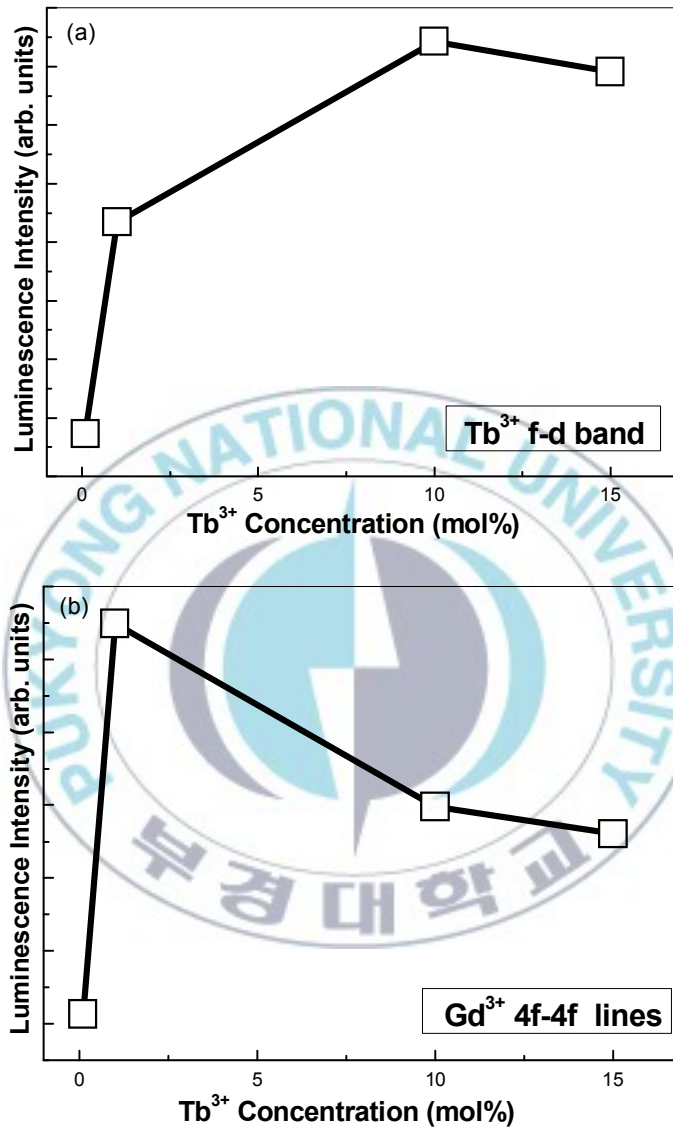


그림 13. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 에서 Tb^{3+} 이온의 농도 증가에 따른 Tb^{3+} 와 Gd^{3+} 이온 밴드(그림 14)의 형광강도 변화. a 는 Tb^{3+} 의 f - d 밴드 형광강도 변화이고, b 는 Gd^{3+} 의 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$ 밴드 형광강도 변화이다.

그림 14 는 Gd^{3+} 이온의 276 nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$) 로 여기 한 방출 스펙트럼이다. 314 nm 영역에서 Gd^{3+} 이온의 $^6P_1 \rightarrow ^8S_{7/2}$ 의 전이에 의한 방출 피크가 관찰 된다. 400 – 480 nm 영역에서 Tb^{3+} 이온의 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3, 2$) 전이와, 480 – 630 nm 영역에서 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 전이에 의한 피크가 관찰 되는데 Tb^{3+} 농도에 따라 5D_3 와 5D_4 의 상대적 인 형광 세기가 큰 차이를 보인다. 이는 농도 증가로 인한 교차이완 때문이다.



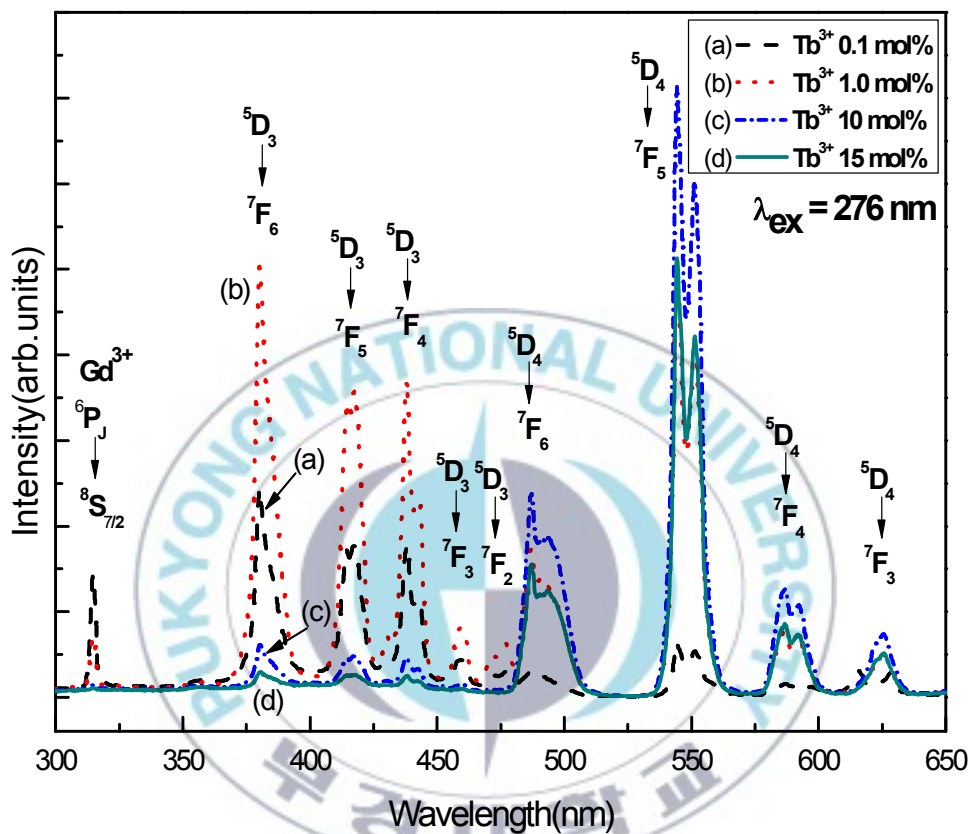


그림 14. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 의 276 nm 로 여기한 농도별 방출 스펙트럼

Tb^{3+} 이온의 농도가 낮을 때 즉 0.1, 1.0 mol% 에서는 주로 Tb^{3+} 이온의 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3, 2$) 전이에 의한 청색 형광의 세기가 상대적으로 강하게 나타난다. 그 중에서 $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ 전이에 의한 380 nm 형광 강도가 가장 큼을 알 수 있다. 하지만 첨가된 Tb^{3+} 이온의 양이 10, 15 mol% 로 증가 할수록 청색영역의 방출 형광 강도가 감소하고 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 로의 전이에 의한 녹색 영역의 형광 강도가 강하게 나타난다. 그 중에서 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 전이에 의한 545 nm 파장에 의한 형광 강도가 가장 크게 형성 되어 있다.

276 nm 는 Gd^{3+} 의 $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ 준위에 흡수되고 동시에 활성화제인 Tb^{3+} 의 전하전달밴드에도 흡수된다. Tb^{3+} 이온의 농도가 증가 할수록 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 전이는 점차 줄어들거나 사라지는 반면, $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ 전이는 증가하는 것을 볼 수 있다. 그림 16 의 에너지 도표로 교차이완에 의한 Tb^{3+} 5D_3 및 Tb^{3+} 5D_4 형광 세기 변화 원리를 설명 할 수 있다. 그림 16 에서 Gd^{3+} 또는 Tb^{3+} 의 높은 에너지 준위로 여기된 Tb^{3+} 이온은 5D_3 준위까지 비방사전이로 이완된다. 5D_3 준위로 들떠있는 Tb^{3+} 이온은 주변에 또 다른 Tb^{3+} 이온이 없으면 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 전이가 효율적으로 일어난다. 그러나 Tb^{3+} 농도가 높아져서 이곳에 또 다른 Tb^{3+} 가 있다면 $^5D_3 - ^5D_4$ 에 해당하는

에너지를 옆에 있는 Tb^{3+} 이온을 7F_6 에서 7F_0 로 들뜨게 하고 자신은 5D_4 로 이완된다. 따라서 농도가 증가하면 5D_4 형광이 증가하고 5D_3 는 감소한다. 앞의 여기 스펙트럼에서도 기술 하였듯이 15 mol% 가 되면 오히려 형광 강도가 약해진다. 이는 소광으로 인한 방출 형광 강도가 감소 한다는 것을 나타내며 이 화합물 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 에서 최대 발광강도를 나타내는 Tb^{3+} 이온의 최적량은 10 mol% 라는 것을 알 수 있다. 그림 15 에 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 276nm 에서 Tb^{3+} 이온의 농도 증가에 따른 Gd^{3+} 이온의 방출과 Tb^{3+} 이온의 5D_3 방출 및 5D_4 방출 형광강도 변화를 그래프로 나타내었다. 그림 16 은 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 의 276 nm 를 여기 한 방출 스펙트럼의 교차이완에 의한 방출 에너지 준위를 나타내었다.

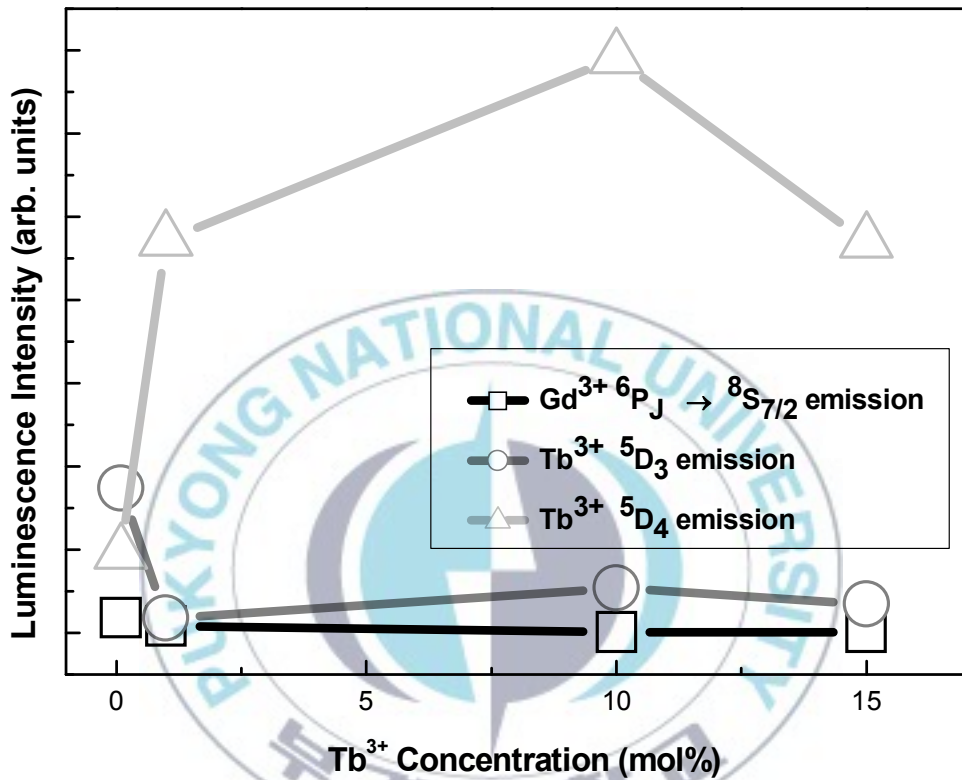


그림 15. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 276 nm 에서 Tb^{3+} 이온의 농도 증가에 따른 Gd^{3+} 이온의 방출과 Tb^{3+} 이온의 $^5\text{D}_3$ 방출 및 $^5\text{D}_4$ 방출 형광강도

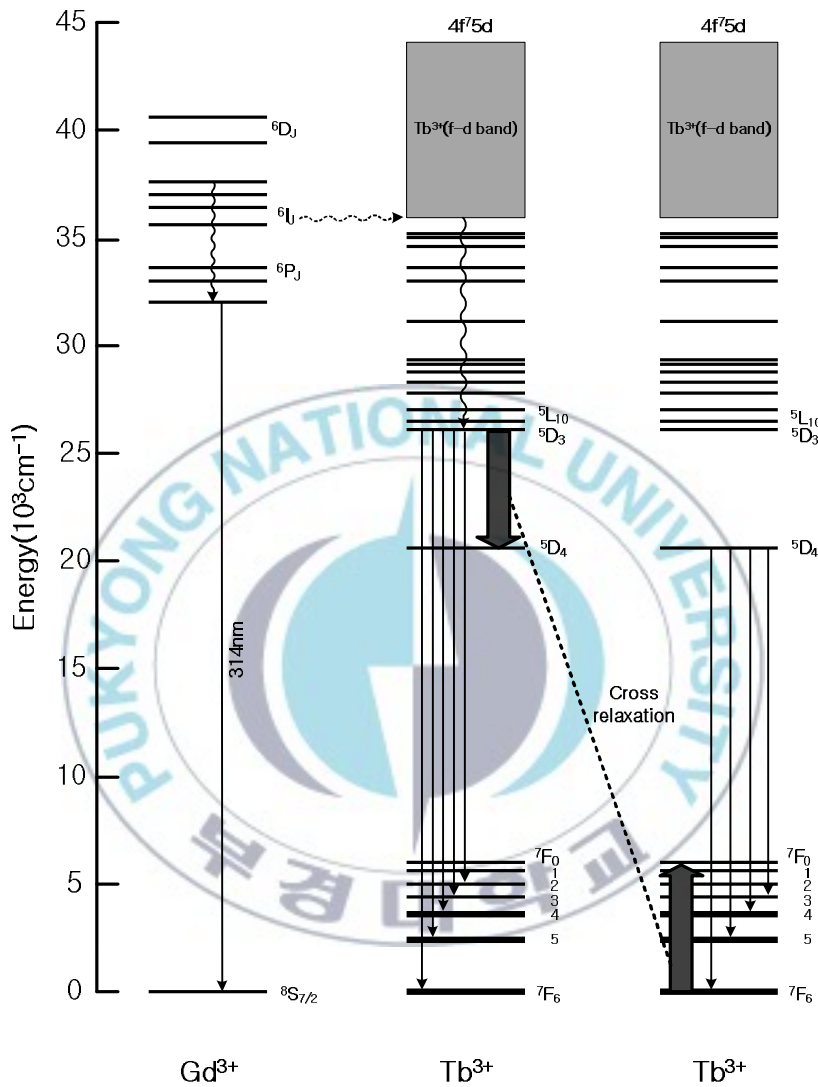


그림 16. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 의 276 nm 를 여기한 방출 스펙트럼의 교차이완에 의한 방출 에너지 준위. 314 nm 는 Gd^{3+} 이온의 $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ 의 전이고 Tb^{3+} 이온의 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J=5, 4, 3, 2$) 전이이며 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 전이피크이다.

그림 17 은 Gd^{3+} 이온의 314 nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$) 로 여기한 농도별 방출 스펙트럼이다. 이 결과는 그림 14 의 Gd^{3+} 276 nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$) 로 여기한 결과와 거의 동일함을 알 수 있다. 그림 18 에 $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 314 nm 에서 Tb^{3+} 이온의 농도 증가에 따른 Tb^{3+} 이온의 5D_3 방출 및 5D_4 방출 형광강도 변화를 그래프로 나타내었다.



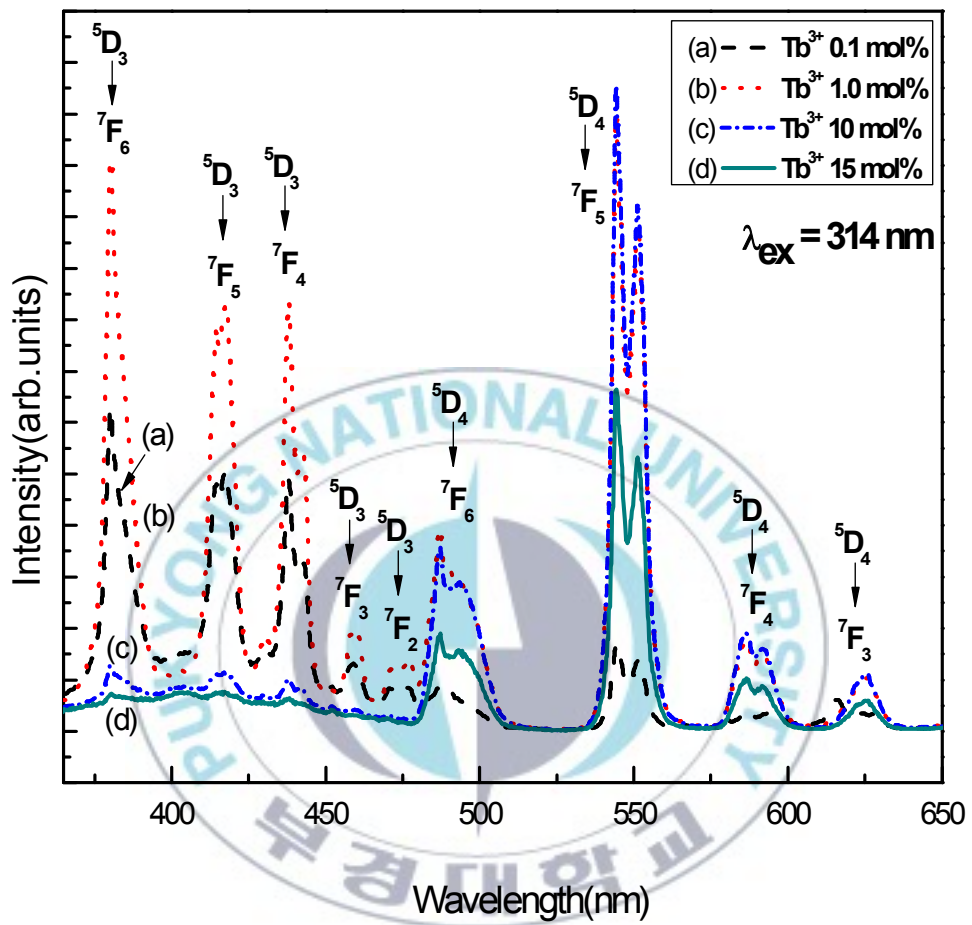


그림 17. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 의 314 nm 로 여기한 농도별 방출 스펙트럼

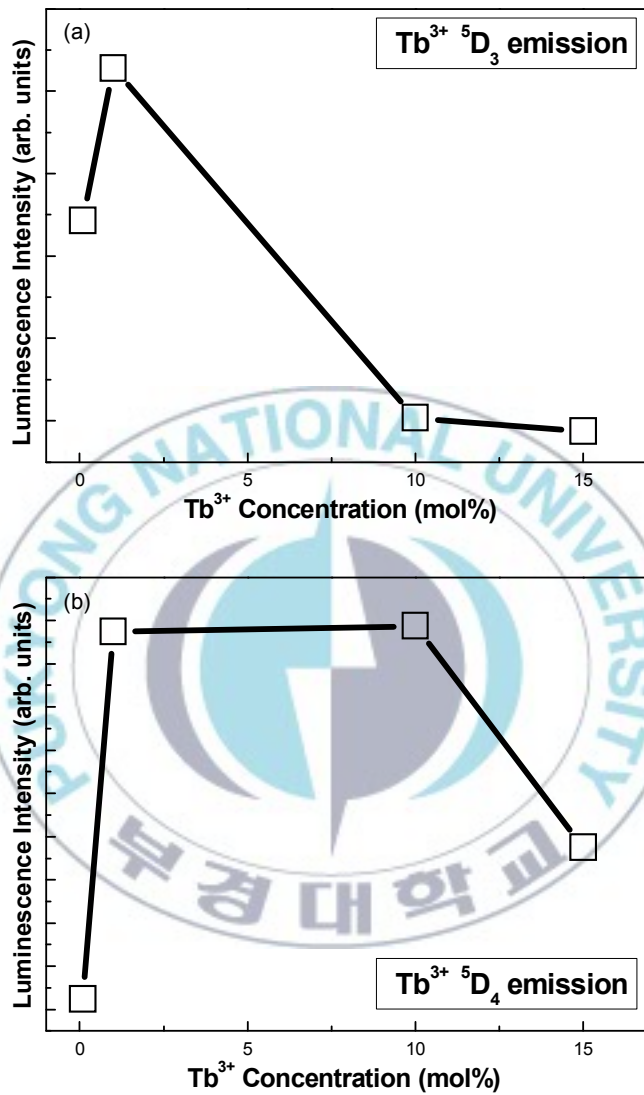


그림 18. $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$ 314 nm 에서 Tb^{3+} 이온의 농도 증가에 따른 Tb^{3+} 이온의 5D_3 방출 및 5D_4 방출 형광강도 변화. a 는 5D_3 방출, b 는 5D_4 방출 형광강도 이다.

5. 결 론

본 연구에서는 고상법을 이용하여 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 에 Tb^{3+} 이온을 활성제로 첨가한 형광체를 합성 하였다. XRD 패턴 측정으로 결정상을 확인 하였고 분광학적 특성을 조사하기 위하여 여기 스펙트럼 및 방출 스펙트럼을 측정하고 분석 하였다.

X-선 회절 측정 결과로 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 시료의 JCPDF 카드 (# 320557) 에 보고된 패턴을 비교 하였다. 농도별 XRD 측정결과 Tb^{3+} 의 농도 (0.1, 1.0, 10, 15 mol%) 변화에도 XRD 패턴의 변화가 없어 시료는 15 mol% 농도까지 $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 구조를 유지함을 알 수 있었다. $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 의 UV 영역 200 - 400 nm 에서 Tb^{3+} 이온에 의한 487 nm 의 방출 파장을 모니터링 하면서 여기 스펙트럼을 측정 하였다. 그 결과 220 - 300 nm 영역에서 Tb^{3+} 이온의 4f - 5d 의 넓은 여기 밴드가 관찰 되었고, 335 - 387 nm 영역에서 4f - 4f 밴드의 전이에 의한 선 스펙트럼이 관찰 되었다. 그리고 Gd^{3+} 이온의 254 nm $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_j$ 로의 전이, 276 nm 에 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_j$ 전이 및 314 nm 에 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_j$ 로의 전이에 의한 여기 피크가 관찰되었다

$\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ 에서 Gd^{3+} 이온의 276, 314 nm 파장을 여기 하여

300 – 650 nm 영역의 방출 스펙트럼을 측정 하였다. 이 방출 스펙트럼에서는 Tb^{3+} 이온의 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 전이 ($J=6, 5, 4, 3, 2$) 와 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ 전이 ($J=6, 5, 4, 3$) 가 관찰 되었다. 그리고 276 nm 파장을 여기한 방출 스펙트럼에서 Gd^{3+} 이온의 314 nm 파장의 $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ 의 전이에 의한 방출 피크가 관찰 되었다. Gd^{3+} 이온의 형광 강도는 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가 할 수록 형광의 강도가 감소하거나 거의 사라지는 결과를 보인다. 이는 Gd^{3+} 이온에서 Tb^{3+} 이온으로 에너지 전이가 일어나기 때문이다.

전체적으로 첨가된 활성제인 Tb^{3+} 이온의 농도가 0.1, 1.0, 10 mol% 로 증가된 경우 Tb^{3+} 이온 및 Gd^{3+} 이온의 여기 피크가 전체적으로 증가 하였으나 Tb^{3+} 이온의 농도가 10 에서 15 mol% 로 증가된 상태에서 Tb^{3+} 이온 및 Gd^{3+} 이온의 여기 피크는 10 mol% 여기 피크 보다 오히려 감소함을 보였다. 이것은 농도가 증가 할수록 농도 소광에 의한 에너지의 열적 소멸이 형광 세기의 증가 보다 더 큰 영향을 미치기 때문이다. Tb^{3+} 이온의 농도가 증가 할 수록 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 전이는 점차 줄어들거나 사라지는 반면, $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ 전이는 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ 준위로의 교차이완 현상에 의한 것이다.

참고문헌

- [1] G. F. Imbush, J. Lumin. **53**, 465 (1992).
- [2] K. Okada, Y. Chen, and T. Nakaya, Thin Solid Films **69**, 346 (1999).
- [3] Y. Zhang, J. Liu, Y. Gao, H. Koo, H. Sun, and Z. Wang, Inorg. Chem. Commum. **5**, 28 (2002).
- [4] C. A. Kodaira, H. F. Brito, O. L. Malta, and O. A. Serra, J. Lumin. **11**, 101 (2003).
- [5] B. Henderson, M. Yamada, Y. Gao, and K. P. O'Donnell, Phys. Rev. B **46**, 652 (1992).
- [6] Y. Zhang, Z. Deng, R. Wang, J. Lumin. **122-123**, 690-692 (2007).
- [7] M. A. Flores-Gonzalez, G. Ledoux, S. Roux, K. Lebbou, P. Perriat, and O. Tillement, J. Solid State Chem. **178**, 989-997 (2005).
- [8] T. P. Tang, Ceram. Int. **33**, 1251-1254 (2007).
- [9] M. Sato, Y. Kondo, H. Ueda, K. Uematsu, and K. Toda, Solid State Ionics **83**, 249-256 (1996).
- [10] H. Okudera, A. Yoshiasa, Y. Masubuchi, M. Higuchi, and S. Kikkawa, Solid State Chem. **177**, 4451-4458 (2004).
- [11] Ferdov, S. Ferreira, and R. A. S. Lin, Z. Chem. Mater. **18**, 5958 (2006).

- [12] H. Matsumoto, K. Yonezawa, and H. Iwahara, Solid State Ionics **113-115**, 79-87 (1998).
- [13] R. T. Weigh, H. Donker, A. Meijerink, R. J. Lamminmaki, and J. Holsa, Phys. Rev. B **56**, 21 (1997).
- [14] J. Koike, T. Kojima, and T. Toyonaga, J. Electrochem. Soc. **126**, 1008 (1979).
- [15] 문성인. 신용윤. 허영덕. 김유혁. 공명선. 화학세계, **26**, 37(6) (1997).
- [16] G. Blasse, B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin, 100-101 (1994).
- [17] A. H. Kitai, "Solid State Luminescence", Chapman and Hall, London, (1993).
- [18] G. Blasse, and A. Bril, Philips Res. Repts **22**, 481 (1967).
- [19] G. Blasse, and A. Bril, Philips Tech. Rev **31**, 304 (1970).
- [20] G. Blasse, and B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin, **41-42**, (1994).
- [21] B. Henderson, and G. F. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solid Clarendon, Oxford , (1989).

감사의 글

다소 생소한 물리학과 대학원 석사 과정에 진학하여 2년이라는 시간이 지나 본 논문을 완성하기까지 많은 도움을 주신 분들께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 먼저 본 논문의 첫 시작부터 논문심사와 완성까지 바쁘신 와중에 모든 부분에 있어 지도편달을 아낌없이 해주신 서효진 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 학문적으로 부족한 부분에 있어 늘 옆에서 도와 주시고 논문 심사까지 맡아서 조언을 아끼지 않은 장경혁 박사님과 제재용 박사님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다.

대학원 진학에서부터 논문 완성까지 아낌없는 격려와 조언을 해주신 옥치일 교수님, 민병인 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 논문 실험과 작성에 있어 많은 도움을 주신 김은식, 전병천, 쉐빈, 김미주, 유유 실험실 분들께 감사의 말씀을 드리며 함께 공부하며 힘들 때 격려해주신 박사과정의 박철우 교수님, 구재홍, 진성진 선생님과 석사과정의 동기 박경식, 강효석, 김인수, 안현호께도 진심으로 감사함을 전합니다. 언급하지 못한 다른 모든 분들께도 감사의 말씀 드립니다.

작은 결실이 있기까지 염려하고 격려하여 주신 부모님께 감사 드리며 끝으로 오랜 기간 동안 많은 어려움 속에서도 인내와 정성으로 뒷바라지에 힘써준 아내 창옥과 밝고 건강하게 잘 자라준 현욱, 현성이에게 진심으로 사랑을 전합니다.

2012년 1월

조 지 환