



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

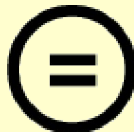
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



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](#)

이학석사학위논문

고상법에 의한 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$
형광체의 합성과 형광 특성



2012년 2월

부경대학교 대학원

물리학과

박경식

이학석사학위논문

고상법에 의한 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$

형광체의 합성과 형광 특성

지도교수 서 효 진

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함.



2012년 2월

부경대학교 대학원

물리학과

박경식

박경식의 이학석사 학위 논문을 인준함

2012 년 2 월 24 일



주 심 이학박사

제 재 응 (인)

위 원 이학박사

장 경 역 (인)

위 원 이학박사

서 훈 진 (인)

목 차

Abstract	v
1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1. 형광체에서 형광 발생 원리	3
2.2. 희토류 이온의 특징	5
2.3. Tb^{3+} 이온의 분광학적 특성	7
3. 실험방법	10
3.1. 시료의 합성	10
3.2. X-선 회절 패턴 측정 및 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼 측정	12
4. 결과 및 논의	13
4.1. X-선 회절 분석	13
4.2. 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼의 분석	16
4.3. $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 형광체의 농도에 따른 여기 스펙트럼 분석	18
4.4. $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 형광체의 농도에 따른 방출 스펙트럼 분석	22

5. 결론	32
참고 문헌	33



그림 목 차

그림 1. 형광체의 형광 발생 모형 -----	4
그림 2. 란타늄 3가 양이온의 에너지 준위 -----	6
그림 3. Tb^{3+} 이온의 에너지 준위 -----	8
그림 4. $^5D_3 - ^5D_4$ 전이에 의한 $^7F_6 - ^7F_0$ 전이의 교차 이완 작용 --	9
그림 5. 시료 합성의 과정 -----	11
그림 6. $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 형광체의 농도에 따른 XRD 패턴 -----	14
그림 7. $Ca_3Gd_2(BO_3)_4$ 의 결정 구조 -----	15
그림 8. $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Tb^{3+}$ (15 mol%) 형광체의 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼 -----	17
그림 9. $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼 -----	19
그림 10. 545 nm 방출형광을 모니터링한 여기 스펙트럼에서 Tb^{3+} 이온의 전이가 Tb^{3+} 이온의 농도에 따른 형광 세기 -----	20
그림 11. 545 nm 방출형광을 모니터링한 여기 스펙트럼에서 Gd^{3+} 이온의 전이가 Tb^{3+} 이온의 농도에 따른 형광 세기 -----	21
그림 12. $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 형광체에 대한 Tb^{3+} 이온의 f - d 전이에 대응 되는 245 nm로 여기한 방출 스펙트럼 -----	23

그림 13. Tb^{3+} 이온의 f - d 전이인 245 nm로 여기한 방출 스펙트럼 에서 농도에 따른 형광세기 -----	24
그림 14. Gd^{3+} 이온의 6I_J 준위와 Tb^{3+} f - d 전이에 해당하는 276 nm로 여기한 방출 스펙트럼 -----	26
그림 15. Gd^{3+} 이온의 6I_J 준위와 Tb^{3+} f - d 전이에 해당하는 276 nm로 여기한 방출 스펙트럼에서 Gd^{3+} 이온의 $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ 전 이에 의한 형광 세기 -----	27
그림 16. $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 형광체에서 Gd^{3+} 이온의 6I_J 준위 276 nm 로 여 기한 방출 스펙트럼에서 Tb^{3+} 이온의 농도에 따른 $Gd^{3+} ^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ 전이와 $Tb^{3+} ^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 전이의 형광세기 --	28
그림 17. $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Tb^{3+}$ 형광체를 Gd^{3+} 이온의 6I_J 준위 276 nm를 여기한 방출 스펙트럼에서 Tb^{3+} 이온의 농도에 따른 $^5D_4 \rightarrow$ 7F_J 전이의 형광세기 -----	29
그림 18. Gd^{3+} 이온과 Tb^{3+} 이온의 흡수, 방출 및 에너지전달 -----	30
그림 19. Tb^{3+} 이온의 교차 이완 작용 -----	31

Luminescence Properties of Tb^{3+} -doped $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ phosphors synthesized by solid-state
reaction method

Kyeong Sik Bak

Graduate School of Education, Pukyong National University

Abstract

The Tb^{3+} -ion - doped $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ phosphors were synthesized by using the solid state reaction method. The Tb^{3+} - concentration was 0.1, 1.0, 10, and 15 mol % in $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$. The formation of the $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ crystals for different Tb^{3+} -concentrations was confirmed by x-ray powder diffraction (XRD) patterns and it was observed no obvious impurity phases. Emission and excitation spectra of Tb^{3+} in $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ were measured at room temperature and it is found that the spectra depend strongly on Tb^{3+} -concentration in $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$. The absorption lines due to the 4f - 4f transitions of Tb^{3+} in $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ are observed in the wavelength region 200 - 400 nm in which the broad band due to 4f - 5d transition of Tb^{3+} is located between 10 and 300 nm. The assignments of each energy levels of the $4f^8$ configuration of Tb^{3+} in $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ are performed. The strong green emission due to the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=5$ and 6) transitions and weak red emission due to the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=3$ and 4) transitions are observed. For high Tb^{3+} - concentration (10 and 15 mol %) cross relaxation occurs in weak. In the excitation spectra the transition lines of Gd^{3+} are observed indicating that energy transfer occurs from Gd^{3+} to Tb^{3+} ions under ultraviolet excitation.

1. 서론

가시광선 영역의 형광을 발생하는 형광체는 주로 얻고자 하는 색의 종류에 따라 첨가하는 활성이온을 달리한다. 예를 들면 적색 형광을 위하여 Eu^{3+} 이온을 첨가하며 청색 형광은 Eu^{2+} 이온을 녹색형광은 Ce^{3+} 이온을 모체물질에 첨가하여 얻는다. 대표적으로 알려진 물질들은 적색은 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, 황색은 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM:Eu), 녹색은 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce) 이다. 본 연구의 Tb^{3+} 이온은 강한 녹색 형광뿐만 아니라 적색과 청색 영역의 형광도 발생하며 모체물질의 종류와 Tb^{3+} 농도에 따라 청색, 적색, 녹색의 상대적인 형광세기가 달라져 색 조절을 가능하게 한다. 모체물질의 선택에는 모체물질 자체의 흡수 밴드 위치와 증감제의 첨가 가능 여부가 매우 중요한 요소이다. 그 중에서 희토류 이온이 모체물질의 구성요소인 경우 이 이온들이 입사광을 흡수하여 첨가된 활성이온으로 에너지를 전달 하는 역할을 할 수 있다.

본 연구의 모체물질인 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 는 희토류 이온인 Gd^{3+} 이온을 포함하고 있다. Gd^{3+} 이온은 가시광선 영역의 흡수 및 방출 에너지 준위가 없어 활성이온의 가시광선 스펙트럼에 영향을 주지 않는다. 따라서 자외선으로 여기할 때 활성이온에서 방출하는 형광과 Gd^{3+} 이온과의 상호 관계를 밝히는 것은 매우 중요한 일이다. Tb^{3+} 이온이 도핑된 형광 물질 연구는 많이 발표 되었으나 본 연구의 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 에 대한 연구는 아직 알려지지 않고 있다. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 결정의 특징은 130-350 nm의 범위에서 흡수밴드가 존재하고 여기 스펙트럼에서 183 nm 부근에서 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 의 엑시톤 밴드가 있는 것으로 알려졌다.

$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 에 포함된 Gd^{3+} 이온은 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$, $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ 전이에 의한 250 과 274 nm 부근에 흡수선이 존재한다 [1].

본 연구에서 다양한 Tb^{3+} 이온의 농도를 가진 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체를 고상법으로 합성한다. 합성된 시료는 XRD로 결정상 및 구조를 확인하고 여기 및 방출스펙트럼을 측정한다. 그리고 모체물질의 엑시톤 밴드 흡수, Gd^{3+} 이온의 흡수, 모체물질 에서 Gd^{3+} 이온으로의 에너지 전달, Gd^{3+} 이온에서 Tb^{3+} 이온으로의 에너지 전달 등을 조사한다. 형광의 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼 측정 결과 Tb^{3+} 이온의 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이의 청색 형광과 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 전이의 녹색 형광을 확인하였다. Tb^{3+} 이온이 증가함에 따라 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이의 청색 형광이 줄어들고 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 전이의 녹색 형광이 증가하는 현상을 조사하였다. 그리고 Tb^{3+} 이온의 농도에 따라 Gd^{3+} 이온에 의한 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$, $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$, $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$ 전이와 Tb^{3+} 이온의 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_2$, $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$ 전이 사이의 상호작용, 에너지 전달, 교차 이완 작용, 농도 소광 현상 등을 조사하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 형광체에서 형광 발생 원리

형광체는 에너지를 흡수하여 빛으로 에너지를 방출하는 물질이다. 형광체는 주격자 (모체물질), 증감제와 소량의 활성제로 구성된다. 주격자가 특정 여기 에너지를 흡수하여 주변의 활성제로 에너지가 전달되면 여기 상태에 있던 활성 이온의 전자가 기저상태로 되돌아 오면서 에너지를 빛으로 방출하게 된다 [2]. 증감제는 빛을 흡수하여 활성제로 에너지를 전달하여 활성제의 형광 효율을 증가시키는 역할을 한다 [3].

그림 1(a)는 주격자에서 활성제를 포함하고 있는 형광체의 모형을 나타내는 것이다. 활성제가 직접 여기 에너지를 흡수하여 여기 에너지가 방출 에너지로 전환되어 형광을 방출하게 된다. 그림 1(b)는 활성제가 충분히 여기 에너지를 흡수하지 못하여 활성제와 함께 증감제를 첨가한 경우이다. 형광을 방출하지 못하는 경우이다. 그림 1(b)는 증감제가 외부 에너지를 흡수하여 활성제로 에너지를 전달하여 형광을 방출하는 것을 나타낸 것이다.

(a)



(b)

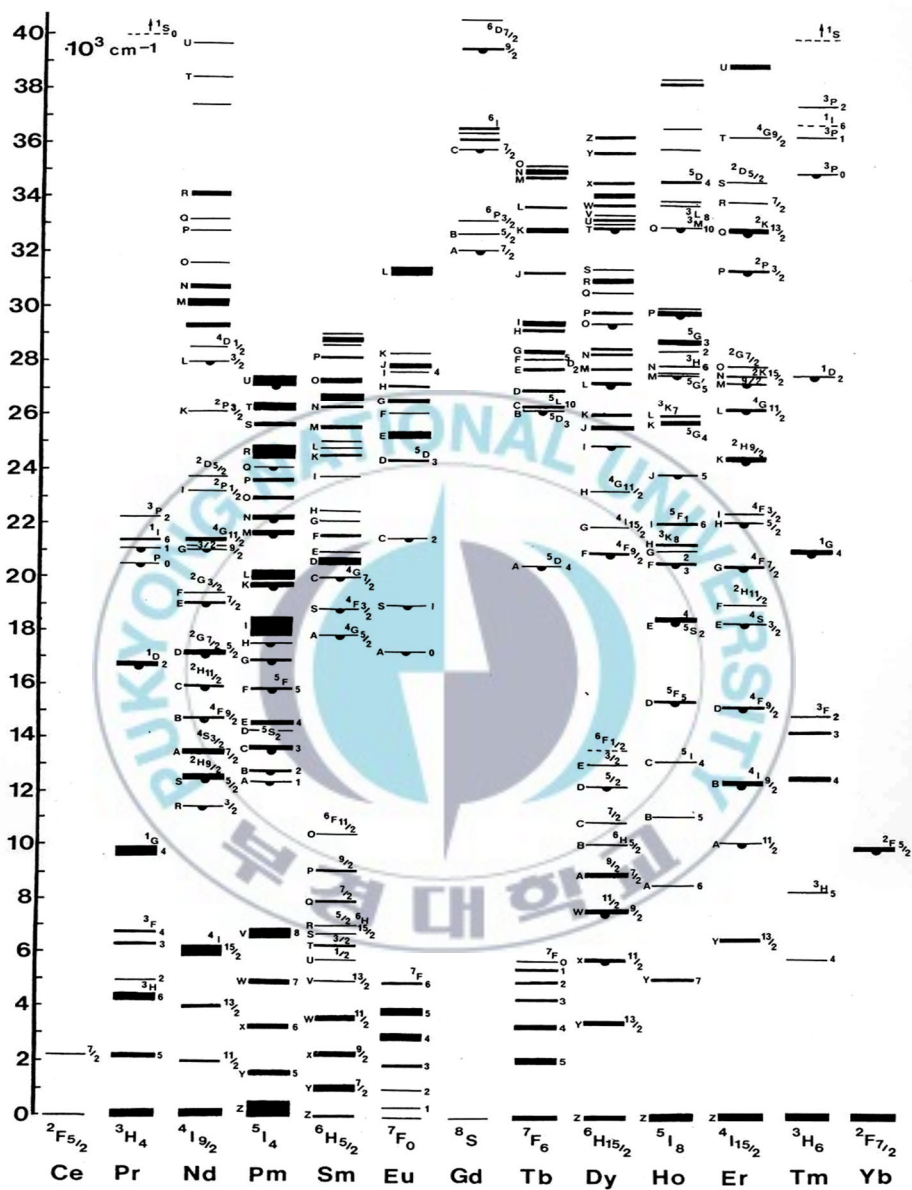


그림 1. 형광체의 형광 발생 모형 (a) 주격자에 첨가된 활성제의 흡수와 형광 발생 (b) 주격자에 증감제와 활성제를 첨가하여 증감제에서 활성제로 에너지전달에 의한 활성제의 형광 발생.

2.2. 희토류 이온의 특징

란탄족 이온의 4f 궤도 전자는 5s와 5p 궤도에 먼저 채워지고 4f 궤도는 덜 채워진 상태로 존재한다. 따라서 란탄족 이온의 물리적 광학적 성질은 채워지지 않은 4f 전자각에 의해서 결정된다. 4f 궤도의 전자는 바깥 전자각인 $5s^2$ 와 $5p^6$ 에 의해서 주위의 결정장 영향으로부터 잘 차폐되어 있어서 선 스펙트럼을 보인다. 4fⁿ 내부 준위 전이의 광학적 흡수는 우기성 선택률에 의해서 금지되어 있다. 우기성 선택률에 의해 광학적 전이는 금지되었지만 격자 진동과 반 대칭 우기성 파동 함수 결합에 의해 금지 전이가 완화되어서 광학적 전이가 일어난다.

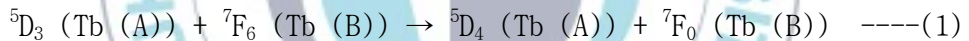
그림 2는 3가 란탄족 이온의 에너지 준위를 나타내었다. 그림 3에서 나타낸 각 에너지 준위에 그려진 막대는 원자의 전자 에너지 상태를 나타낸다. 막대의 오른쪽 기호 (5D_3 , 5D_4 , 7F_1 등)는 Russell - Saunders term 기호로 표시된 에너지 준위이다.



2.3. Tb³⁺ 이온의 분광학적 특성

그림 3은 Tb³⁺ 이온의 에너지 준위를 나타낸 것이다. Tb³⁺ 이온은 ⁵D₃ - ⁷F_J (J = 0 ~ 6) 전이에 의해 청색 형광을 방출하며 ⁵D₄ - ⁷F_J 전이에 의해 강한 녹색 형광을 방출한다. Tb³⁺ 이온은 200 - 400 nm 파장 영역에서 f - d 전이와 f - f 전이에 의한 흡수 밴드가 있다 [4 - 7].

Tb³⁺ 이온 농도가 증가하면 ⁵D₃ - ⁷F_J 전이와 ⁵D₄ - ⁷F_J 전이에서 그림 4와 같이 교차 이완 작용이 일어난다. 예를 들면 Tb³⁺ 이온의 첨가량이 0.01 mol%와 같이 적을 때는 교차 이완 작용이 일어나기에 Tb³⁺ 이온 사이의 거리가 충분하지 않다. Tb³⁺ 이온의 첨가량이 증가 할수록 다음과 같은 교차 이완 과정이 일어난다.



교차 이완 작용으로 ⁵D₃ - ⁷F_J의 청색전이는 감소하고 ⁵D₄ - ⁷F_J의 녹색 전이가 증가하는 현상이 일어난다.

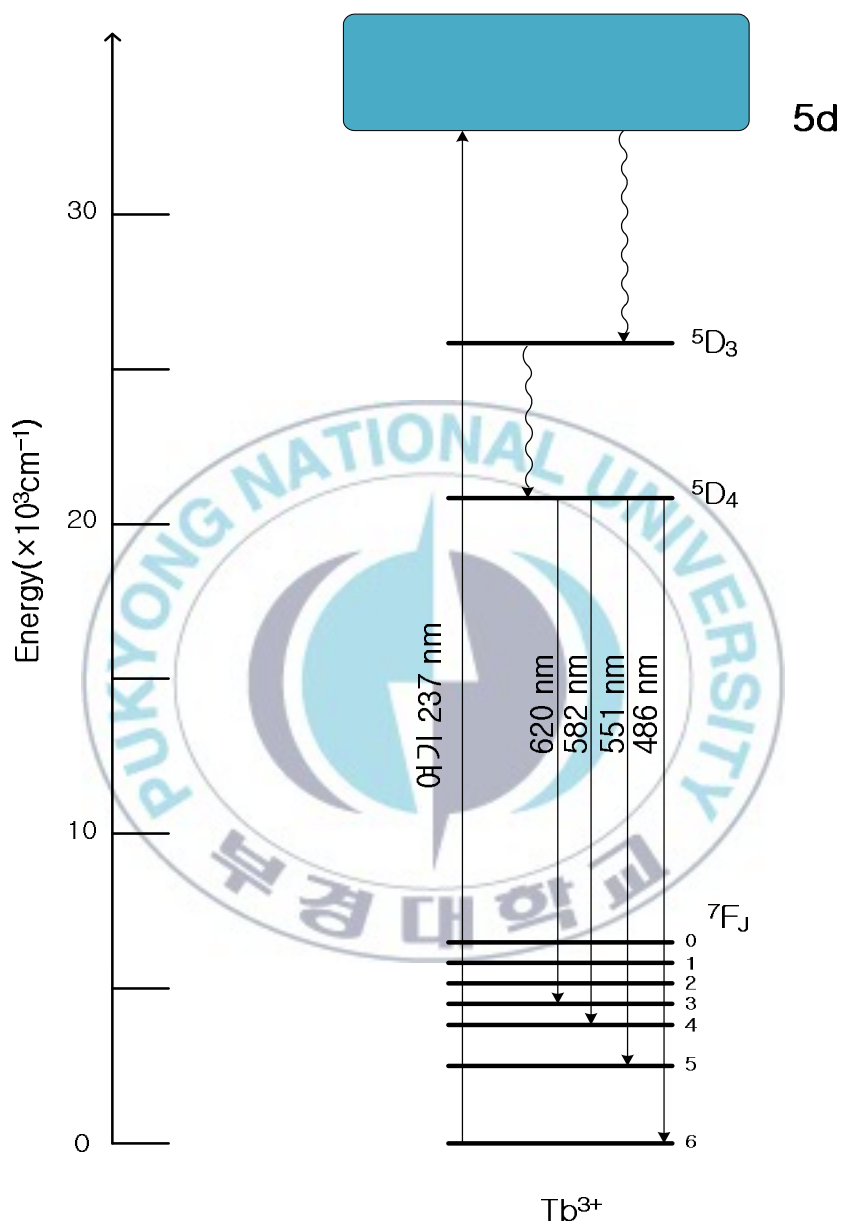


그림 3. Tb^{3+} 이온의 에너지 준위.

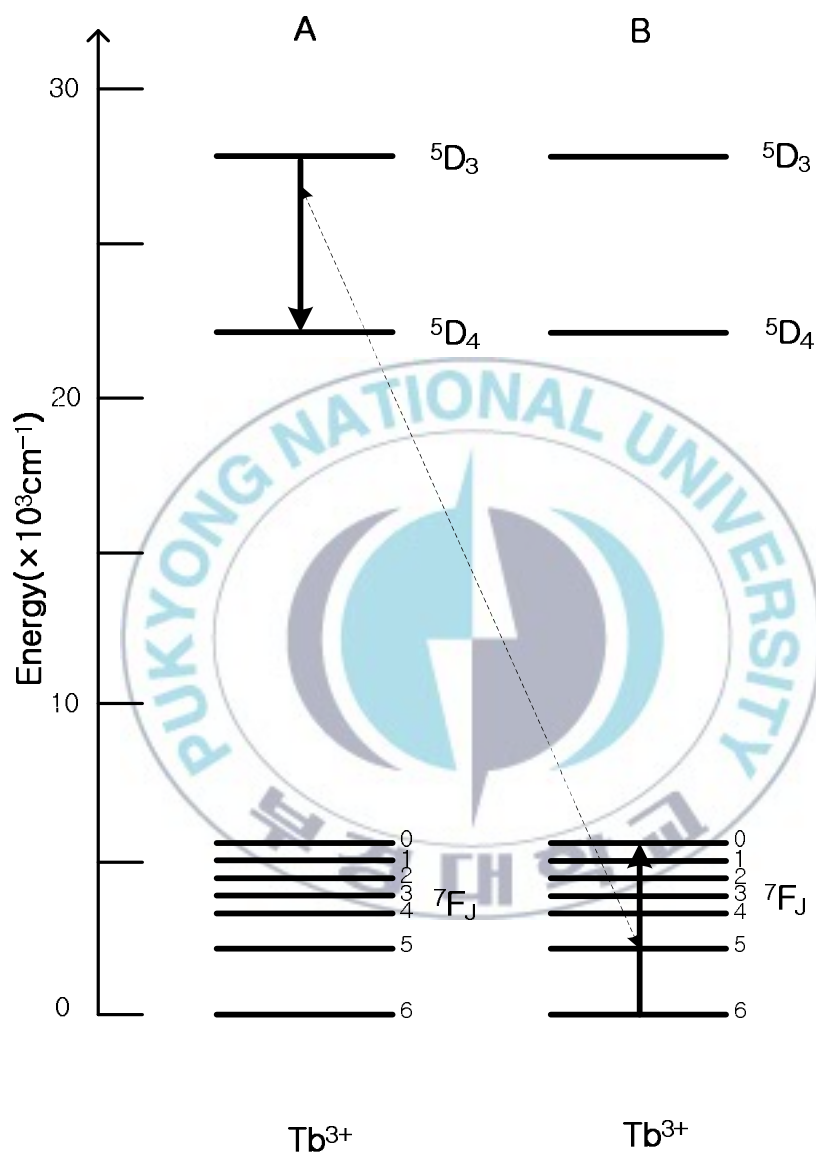


그림 4. $^5D_3 - ^5D_4$ 전이에 의한 $^7F_6 - ^7F_0$ 전이의 교차 이완 작용.

3. 실험방법

3.1. 시료의 합성

본 실험에서는 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4 \cdot \text{Tb}^{3+}$ 형광체를 고상법으로 합성하였다. 원 재료 물질로는 CaCO_3 (Sigma - Aldrich, 99.5 %), Gd_2O_3 (Sigma - Aldrich, 99.99 %), H_3BO_3 (Sigma - Aldrich, 99.5 %), Tb_4O_7 (Sigma - Aldrich, 99.99 %)의 시약을 사용하였다. 시약 물질과 함께 란타늄 이온인 Tb^{3+} 이온을 0.1, 1.0, 10.0, 15.0 mol%로 농도를 달리하여 합성하였다. 형광체 합성을 위한 과정은 그림 5에 나타내었다. 시료를 화학식에 따라 조성을 달리하여 전자 저울 (OHAUS, GA200)을 이용하여 양을 측정하였다. 시료를 각각의 농도에 따라 옥유발 (agate mortar)에 넣고 30분이상 혼합을 하였다. Tb^{3+} 이온의 농도에 따라 혼합이 된 시료는 알루미나에 담고 뚜껑을 닫는다. 시료를 담은 알루미나 도가니에 용기는 전기로 (아전가열, 11 - F23)에서 가열을 한다. 전기로의 중앙부위는 설정한 온도와 가장 가깝기 때문에 알루미나 도가니를 중앙부위에 넣고 가열을 한다. 열처리 조건은 분당 2 °C로 가열하여 300 °C에서 5 시간유지 하고 650 °C에서 5 시간유지하고 1100 °C 에서 10 시간을 유지한 후 전원을 끊채로 두어 시료의 온도가 낮아지면 옥유발 (agate mortar)에 넣어 분쇄하여 최종 시료를 얻는다

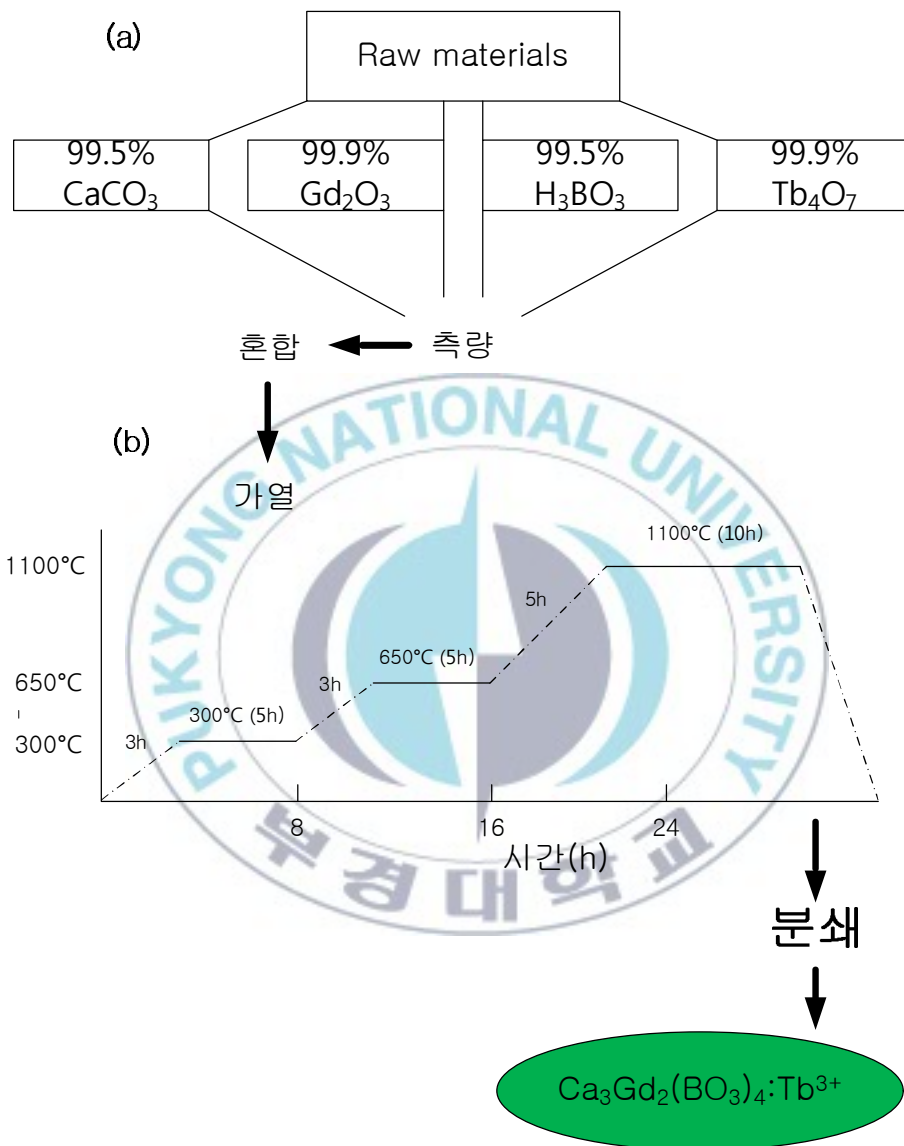
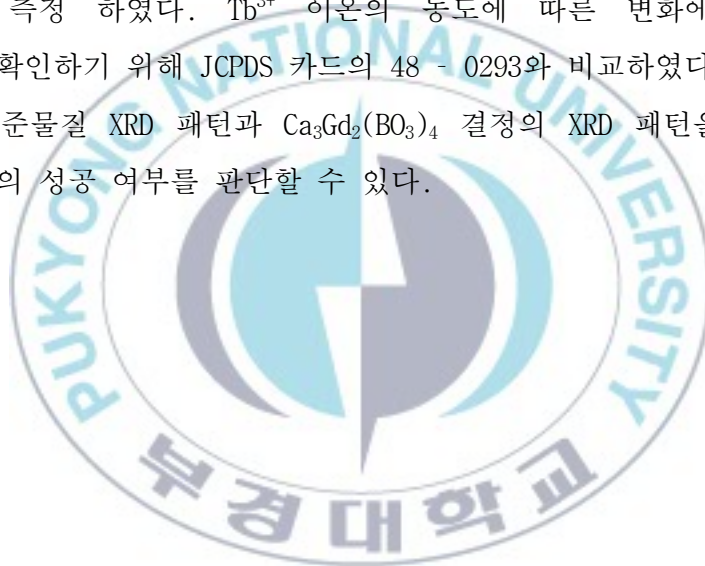


그림 5. 시료 합성의 과정 (a) 원 재료 물질과 물질의 순도 (b) 전기로
의 시료합성 온도.

3.2 X-선 회절 패턴 측정 및 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼 측정

X - 선 회절법은 결정성 화합물의 구조를 분석하는 방법으로서 X - 선의 회절특성을 이용하는 분석법이다. 실험에서 사용한 X-선 회절 분석 장비는 Philips (Netheland), X' Pert-MPD System의 Line focus 3kW Cu-Ka X-ray Tub를 사용하였다. 측정 범위는 $10 \sim 70^\circ$ (2 Theta)이며, 상온에서 측정 하였다. Tb^{3+} 이온의 농도에 따른 변화에 형광체의 결정성을 확인하기 위해 JCPDS 카드의 48 - 0293와 비교하였다. 이로부터 시료의 기준물질 XRD 패턴과 $Ca_3Gd_2(BO_3)_4$ 결정의 XRD 패턴을 비교하여 시료 합성의 성공 여부를 판단할 수 있다.



4. 결과 및 논의

4.1. X - 선 회절 패턴

고상법을 이용하여 합성한 형광체의 결정성 및 구조를 분석하기 위하여 X선 회절실험을 하였다. 그림 6은 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 XRD 회절패턴과 JCPDS카드로부터 구한 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 기준물질의 XRD 회절 패턴이다. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체는 그림 6에서 알 수 있듯이 기준물질의 XRD 회절 패턴에 일치 하는 것으로 보아 격자 결정상이 확인되었으며 불순물상이 발견되지 않는다.

그림 7은 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 결정의 구조를 나타낸 것이다. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 결정은 Pnma(62) 공간군으로 되어 있으며 사방정계 시스템으로 되어있다. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 결정 구조에서 양이온은 통계적으로 3개의 독립적인 사이트로 구성된다. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 결정의 기본구조는 M (Ca + Gd)-산소의 변형된 다면체와 BO_3 평면 삼각형의 세 세트로 구성되어 있다. 독립된 사이트 M은 변형된 다면체를 형성하고 8개의 산소 이온과 결합한다. Gd^{3+} 이온의 주위 결합형태는 중심 대칭적이지 않다. Gd^{3+} 이온은 두개 (Gd1, Gd2)의 서로 다른 결정학적인 사이트를 가지고 있다. Gd1 사이트의 결합원자는 Gd2 사이트보다 강해서 Tb^{3+} 이온은 Gd2 사이트를 점유하기 위해 우선적으로 결합한다. M1, M2, M3는 각기 독립된 3개의 사이트로 되어있다. 독립된 3개의 사이트에서 Ca / Gd의 결합비율은 $\text{M1} = 0.61 \text{ Gd} + 0.39 \text{ Ca}$, $\text{M2} = 0.445 \text{ Gd} + 0.555 \text{ Ca}$, $\text{M3} = 0.25 \text{ Gd} + 0.75 \text{ Ca}$ 이다 [8 - 9].

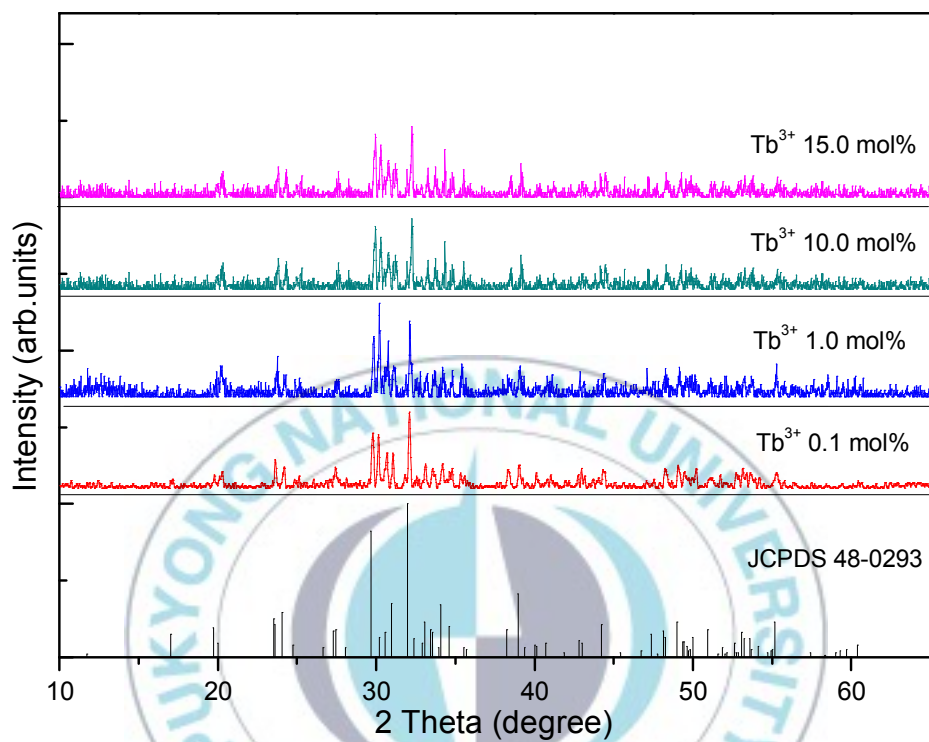


그림 6. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 농도에 따른 XRD 패턴.

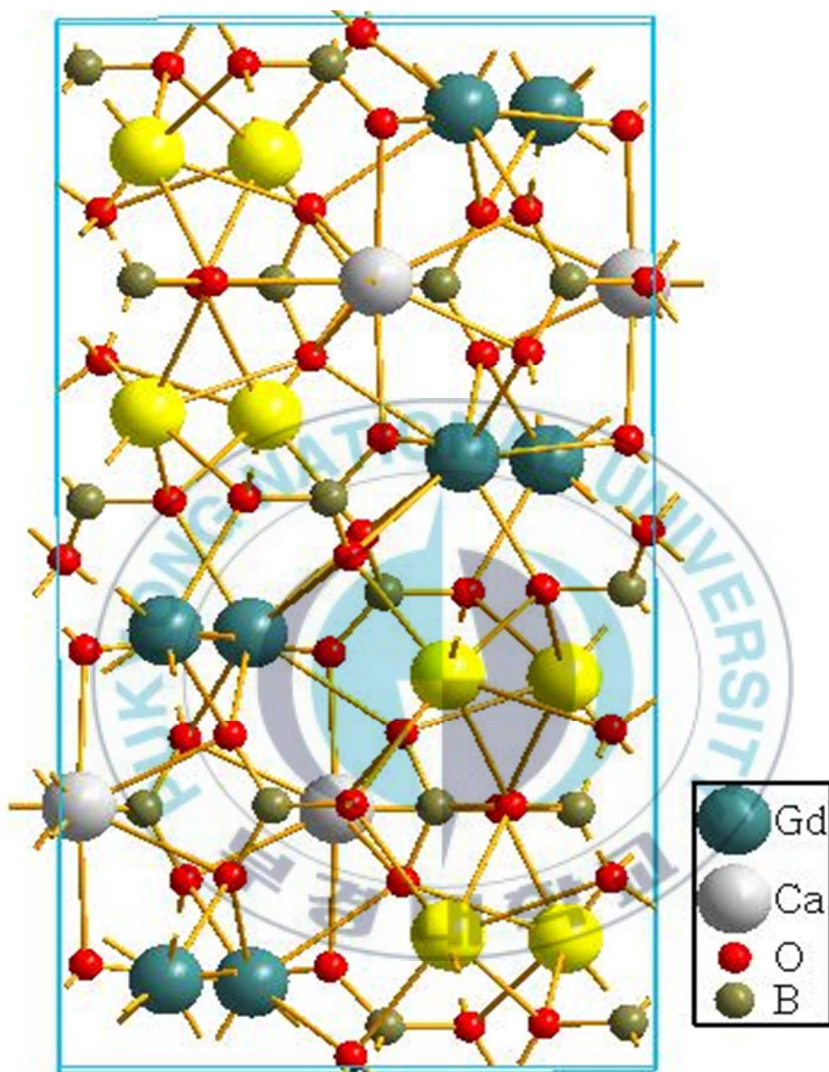


그림 7. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 의 결정 구조.

4.2. 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼의 분석

그림 8는 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ (15 mol%) 형광체의 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 8의 여기 스펙트럼에서 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$, $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$, $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$ 전이는 각각 Gd^{3+} 이온의 여기 피크 255, 276, 315 nm에 대응 된다. 그림 8의 여기 스펙트럼에서 Tb^{3+} 이온의 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_2$, $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$ 전이는 각각 355, 380 nm에서 관찰된다. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ (15 mol%) 형광체의 여기 스펙트럼에서 250 nm 부근의 넓은 흡수밴드는 Tb^{3+} 이온의 f - d 전이에 의한 것이다. 그림 8의 방출 스펙트럼은 Tb^{3+} 이온의 $^5\text{D}_J$ 준위 (355 nm)를 여기하여 얻었다. 그림 8의 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^7\text{F}_4$, $^7\text{F}_5$, $^7\text{F}_6$ 전이는 Tb^{3+} 이온의 녹색영역의 방출 스펙트럼이다. $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이에 의한 방출 스펙트럼은 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가 할수록 형광 세기가 감소함을 알 수 있었다. 이는 교차 이완 과정에 의한 현상으로 Tb^{3+} 이온의 농도가 15 mol% 일때는 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이의 방출 형광은 거의 볼 수가 없음을 알 수 있었다. 자세한 설명은 4.3에서 기술 하였다.

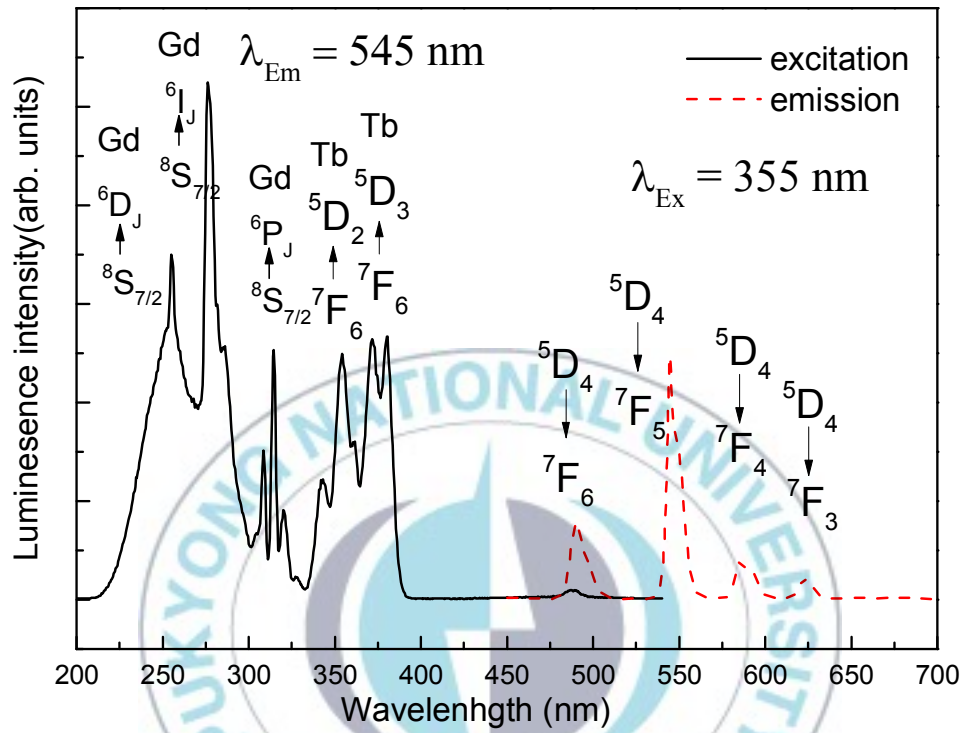


그림 8. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ (15 mol%) 형광체의 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼.

4.3. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 농도에 따른 여기 스펙트럼 분석

그림 9는 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 의 545 nm 방출형광을 모니터링한 Tb^{3+} 이온의 농도에 따른 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 10에서 Tb^{3+} 이온의 f - d 전이인 220 ~ 300 nm 영역을 적분하여 Tb^{3+} 이온의 농도에 따른 형광세기를 나타내었다. Tb^{3+} 이온의 f - f 전이는 333 ~ 390 nm 영역을 적분하여 Tb^{3+} 이온의 농도에 따른 형광세기를 나타내었다. 그림 11는 Gd^{3+} 이온의 f - f 전이를 306 ~ 317nm 영역에서 적분하여 Tb^{3+} 이온의 농도에 따른 형광세기를 나타내었다. 그림 10에서 Tb^{3+} 이온의 f - d 전이와 f - f 전이의 형광 세기가 Tb^{3+} 이온의 농도가 늘어 날수록 형광세기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 Tb^{3+} 이온의 f - d 전이와 f - f 전이가 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가 할수록 Tb^{3+} 이온에 의한 흡수가 많아져 형광 세기가 커지기 때문이다. Gd^{3+} 이온의 f - f 전이는 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 형광세기가 증가하다가 10에서 15 mol% 일때 형광 세기가 감소하는 것이 관찰된다. 그 이유는 Gd^{3+} 이온의 f - f 전이의 형광세기는 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가 할수록 Gd^{3+} 이온에서 Tb^{3+} 이온으로의 에너지 전달이 일어나서 감소 할 뿐만 아니라 상대적인 Gd^{3+} 이온의 수가 감소하기 때문이다.

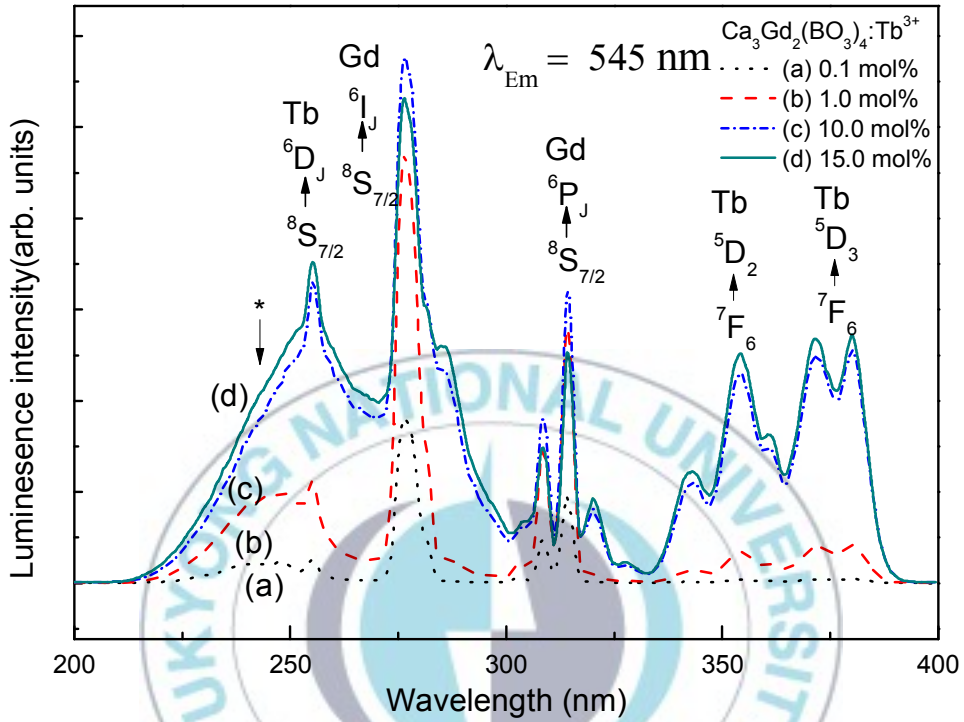


그림 9. Ca₃Gd₂(BO₃)₄:Tb³⁺ 형광체의 여기 스펙트럼. 여기서 모니터링한 형광은 545 nm의 Tb³⁺ ⁵D₄ → ⁷F₅ 전이이다. * 표는 Tb³⁺ 이온의 4f - 5d 전이에 의한 흡수 밴드이다.

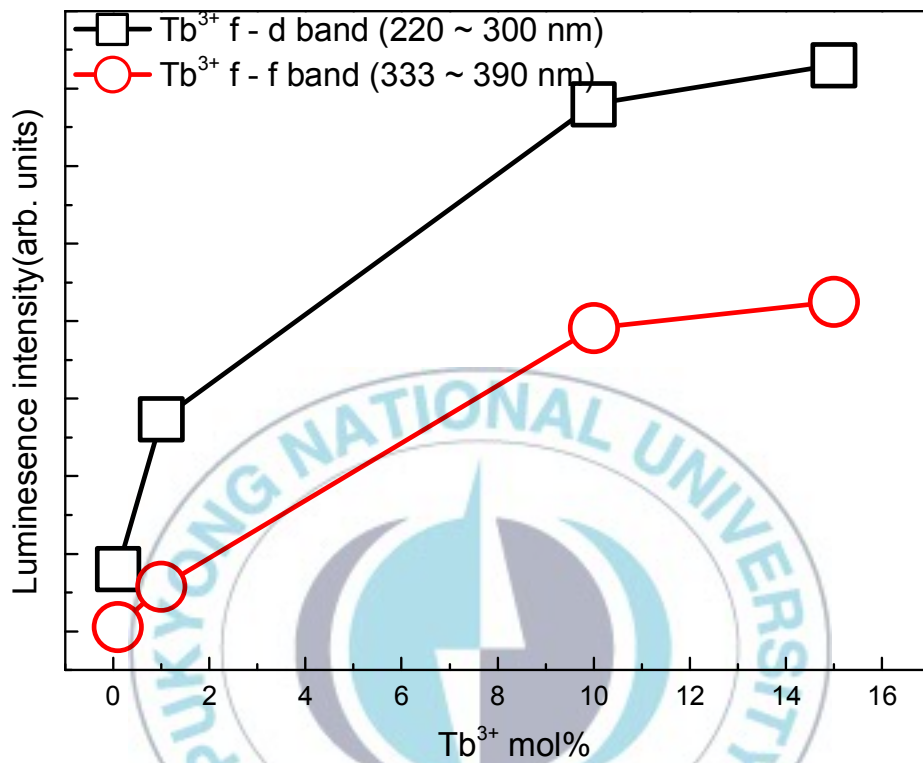


그림 10. 545 nm 방출형광을 모니터링한 여기 스펙트럼에서 Tb^{3+} 이온의 전이가 Tb^{3+} 이온의 농도에 따른 형광 세기.

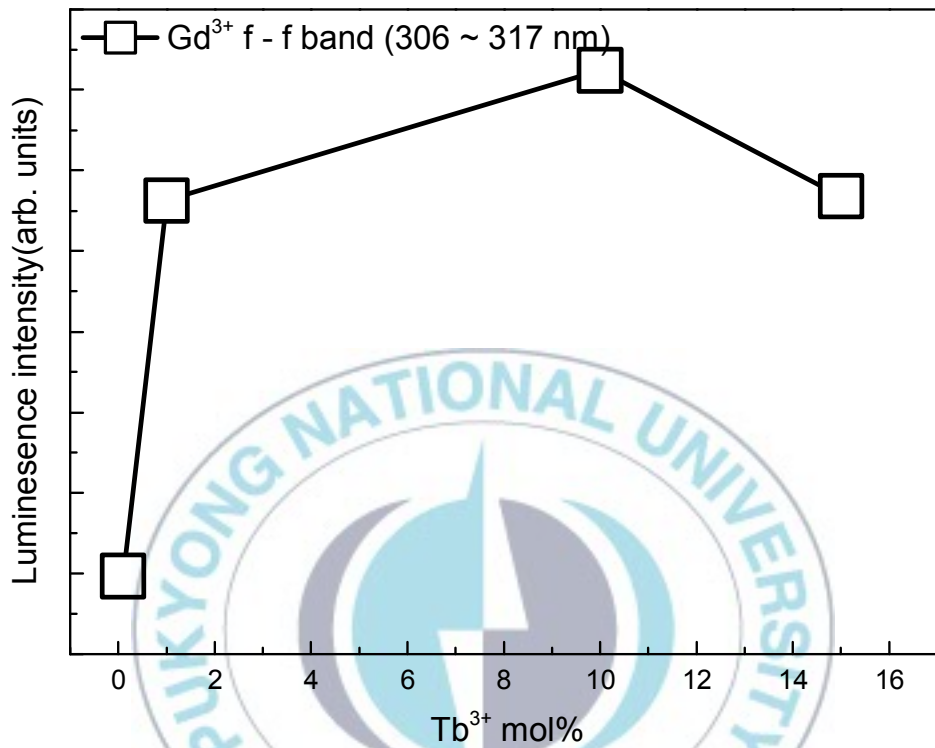


그림 11. 545 nm 방출형광을 모니터링한 여기 스펙트럼에서 Gd³⁺ 이온의 전이가 Tb³⁺ 이온의 농도에 따른 형광 세기.

4.4. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 농도에 따른 방출 스펙트럼 분석

그림 12는 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체를 Tb^{3+} 이온의 f - d 전이 (245 nm)로 여기한 방출 스펙트럼이다. 방출 스펙트럼에서 Tb^{3+} 농도에 따른 방출 형광의 세기가 증가함을 알 수 있다. Tb^{3+} 이온의 농도가 10 mol%인 경우와 15 mol%인 경우 형광 세기가 거의 같음을 알 수 있다. 즉 그림 13과 같이 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 형광세기의 증가 폭이 줄어드는 것을 볼 수 있다. Tb^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 형광세기의 증가 폭이 줄어드는 현상은 Tb^{3+} 이온의 농도 증가로 인해 Tb^{3+} 이온의 거리가 줄어들어 Tb^{3+} 이온사이의 에너지 확산이 일어나고 비방사 전이에 의한 에너지 소멸이 일어나기 때문이다. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체를 Tb^{3+} 이온의 f - f 전이인 355와 380 nm로 여기한 방출 스펙트럼은 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체를 Tb^{3+} 이온의 f - d 전이인 245 nm로 여기한 방출 스펙트럼과 거의 같은 결과를 얻었다. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 방출 파장 545 nm로 모니터링한 여기 스펙트럼에서 245, 355, 380 nm는 Tb^{3+} 이온의 에너지 준위들이다. 그래서 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체를 Tb^{3+} 이온의 f - d 전이인 245 nm로 여기한 방출 스펙트럼과 같은 결과를 얻는 것이다.

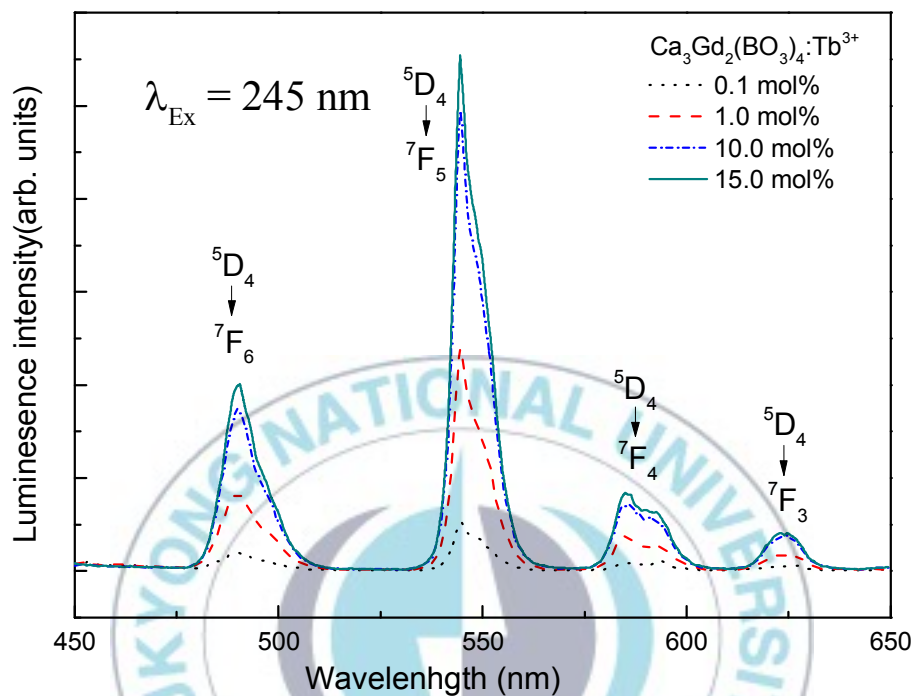


그림 12. Ca₃Gd₂(BO₃)₄:Tb³⁺ 형광체에 대한 Tb³⁺ 이온의 f - d 전이에 대응되는 245 nm로 여기한 방출 스펙트럼.

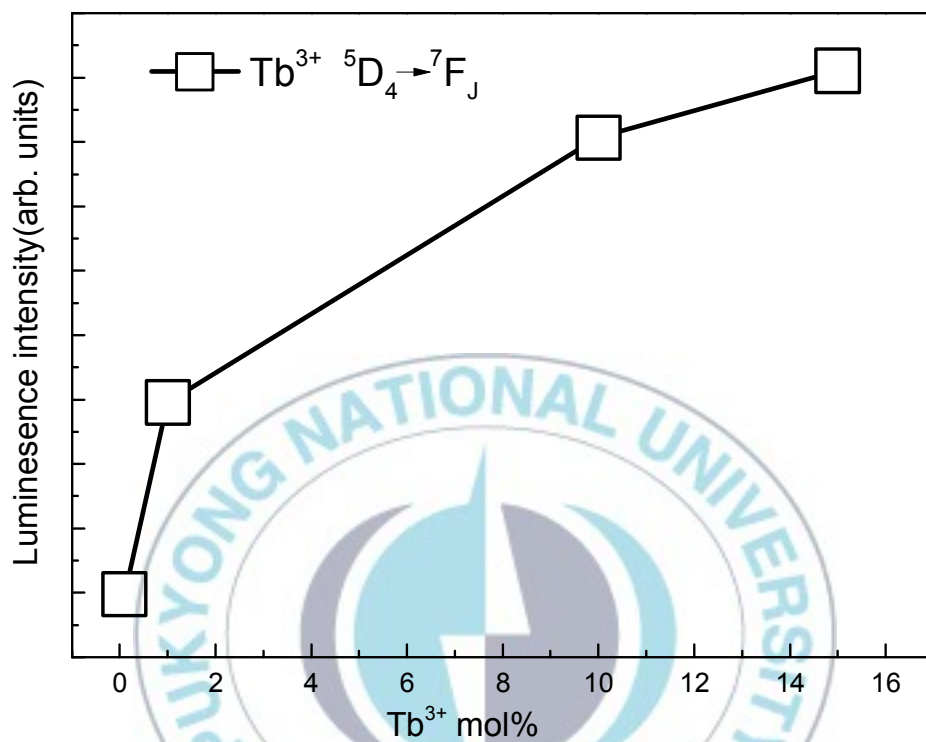


그림 13. Tb^{3+} 이온의 f - d 전이인 245 nm로 여기한 방출 스펙트럼에서 농도에 따른 형광세기

$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체에 대한 Tb^{3+} 이온의 f - d 전이인 245 nm로 여기 한 방출 스펙트럼에서는 보이던 농도 소광 현상이 그림 14의 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 에서 Gd^{3+} 이온의 $^6\text{I}_J$ 준위 276 nm로 여기한 방출 스펙트럼에서도 확인 할 수 있다. 즉 10.0에서 15.0 mol%로 되면서 형광 세기가 약간 감소하는 것을 그림 17에서 볼 수 있다. 앞의 245 nm 여기에 의한 형광 세기 변화와 거의 같은 현상이 일어남을 알 수 있다. 276 nm는 Gd^{3+} $^6\text{I}_J$ 준위뿐만 아니라 Tb^{3+} f - d 밴드와도 일치하기 때문이다. 그림 16(b)에서 Gd^{3+} 이온의 315 nm 피크가 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따라 형광 세기가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이유는 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가하면 Gd^{3+} 에서 Tb^{3+} 로의 에너지전달이 잘 일어날 뿐만 아니라 Gd^{3+} 이온의 수가 더 줄어들기 때문이다. 그리고 그림 16(a)와 같이 Tb^{3+} 이온의 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이형광이 줄어드는 것은 앞에서 이야기한 식 (1)의 교차 이완 작용에 의한 것이다. 즉 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 Tb^{3+} 이온의 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이가 감소하고 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이가 증가하는 것이다. 그림 18에서 Gd^{3+} 이온과 Tb^{3+} 이온간의 에너지전달을 도표로 나타내었다. 그림 19는 Tb^{3+} 이온의 교차 이완 작용을 나타낸 것이다. 그림 19에서 Tb^{3+} 이온의 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 비방사 전이 에너지는 다른 Tb^{3+} 이온의 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이의 여기 에너지가 된다. 그리고 Tb^{3+} 이온의 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이도 다른 Tb^{3+} 이온의 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 전이와의 교차 이완 작용이 일어날수있다. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체를 Gd^{3+} 이온의 $^6\text{P}_J$ 준위 315 nm로 여기한 방출 스펙트럼도 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체를 Gd^{3+} 이온의 $^6\text{I}_J$ 준위 276 nm로 여기한 방출 스펙트럼과 거의 같은 결과를 얻었다.

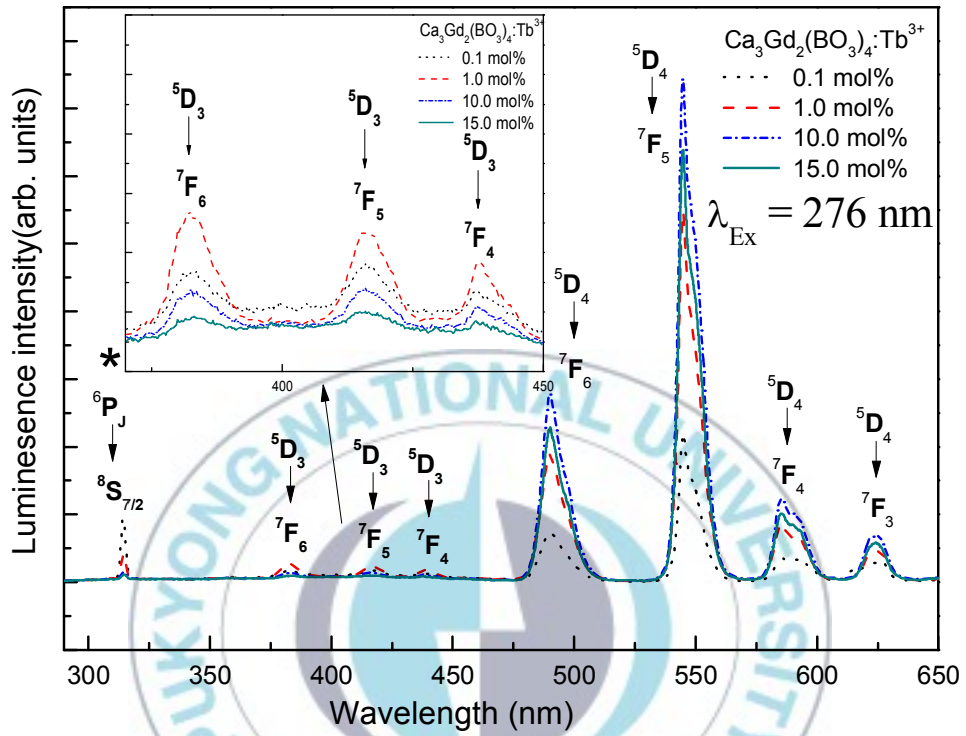


그림 14. Gd^{3+} 이온의 $^6\text{I}_J$ 준위와 Tb^{3+} f - d 전이에 해당하는 276 nm로 여기한 방출 스펙트럼. 여기서 *는 Gd^{3+} 이온에 의한 피크이다.

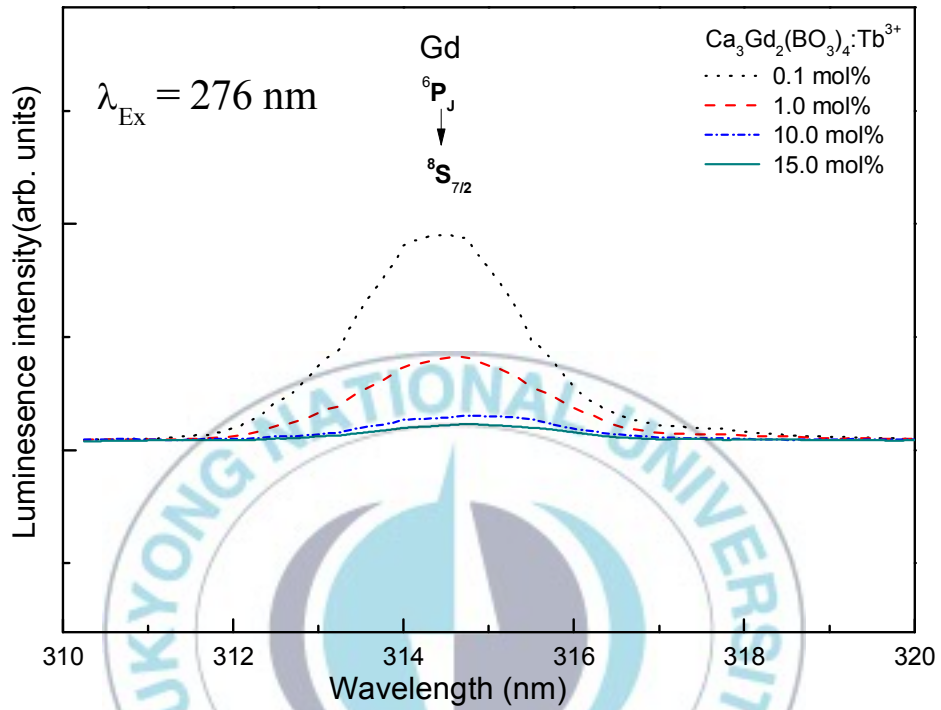


그림 15. Gd^{3+} 이온의 $^6\text{I}_J$ 준위와 Tb^{3+} f - d 전이에 해당하는 276 nm로 여기한 방출 스펙트럼에서 Gd^{3+} 이온의 $^6\text{P}_J \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ 전이에 의한 형광 세기.

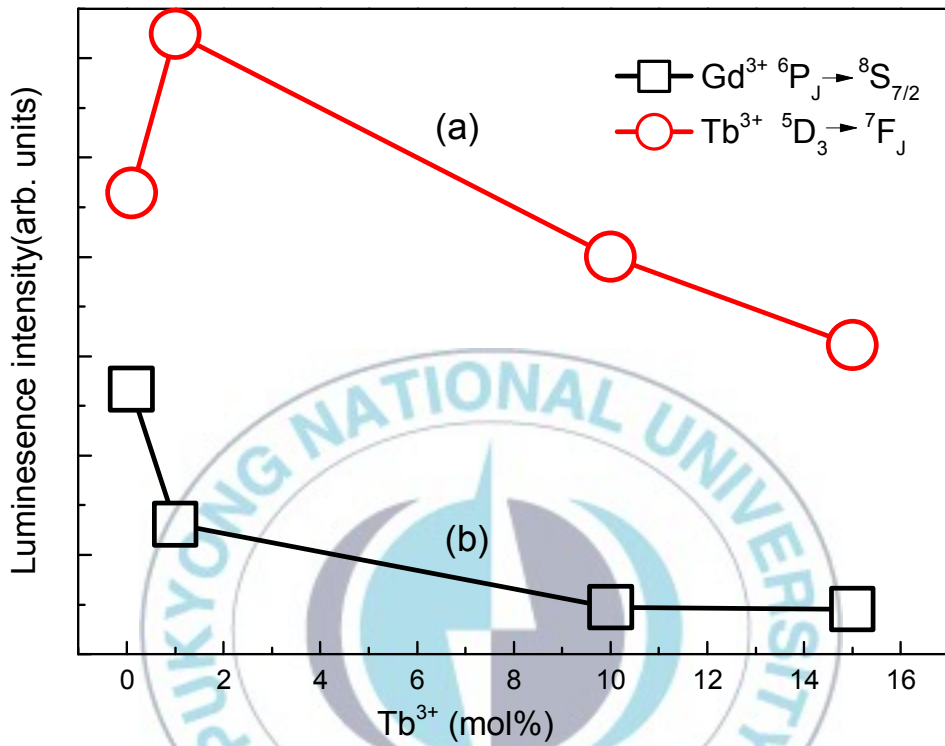


그림 16. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체에서 Gd^{3+} 이온의 ${}^6\text{I}_J$ 준위 276 nm로 여기한 방출 스펙트럼에서 Tb^{3+} 이온의 농도에 따른 $\text{Gd}^{3+} {}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ 전이와 $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이의 형광세기.

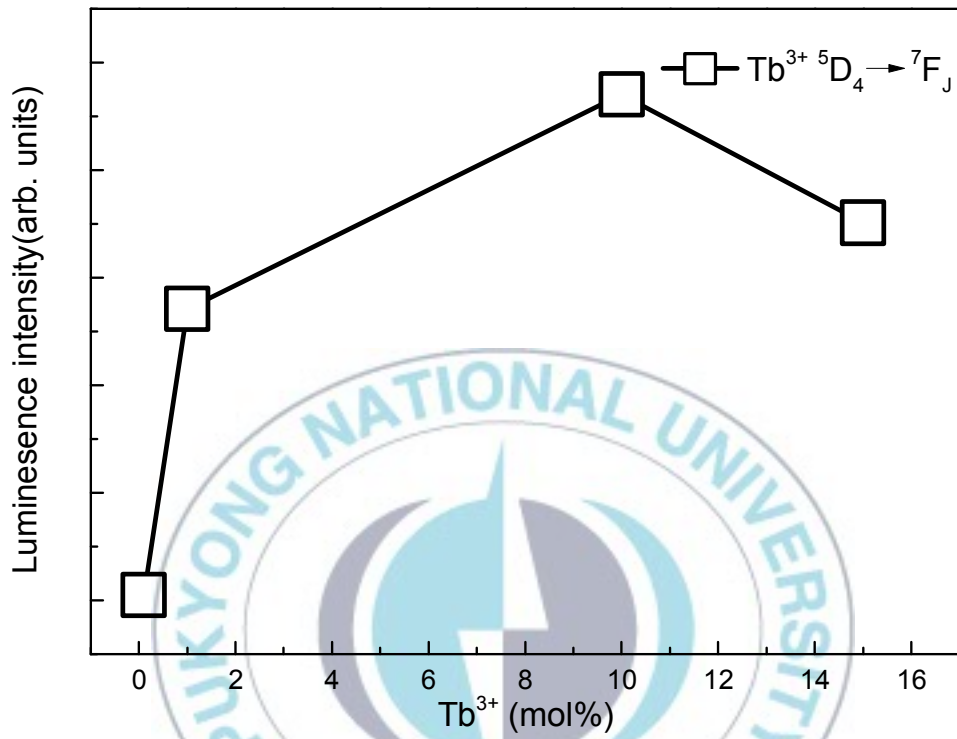


그림 17. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체를 Gd^{3+} 이온의 $^6\text{I}_J$ 준위 276 nm를 여기한 방출 스펙트럼에서 Tb^{3+} 이온의 농도에 따른 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 전이의 형광세기.

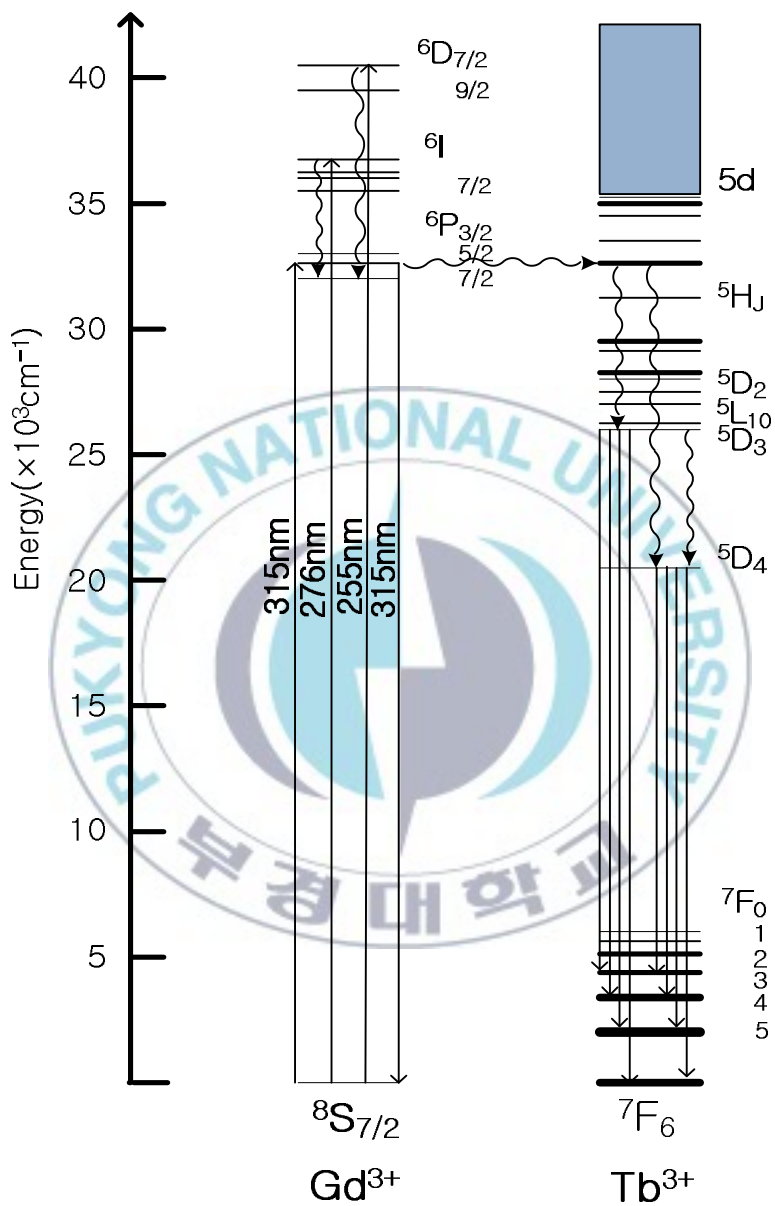


그림 18. Gd^{3+} 이온과 Tb^{3+} 이온의 흡수, 방출 및 에너지전달.

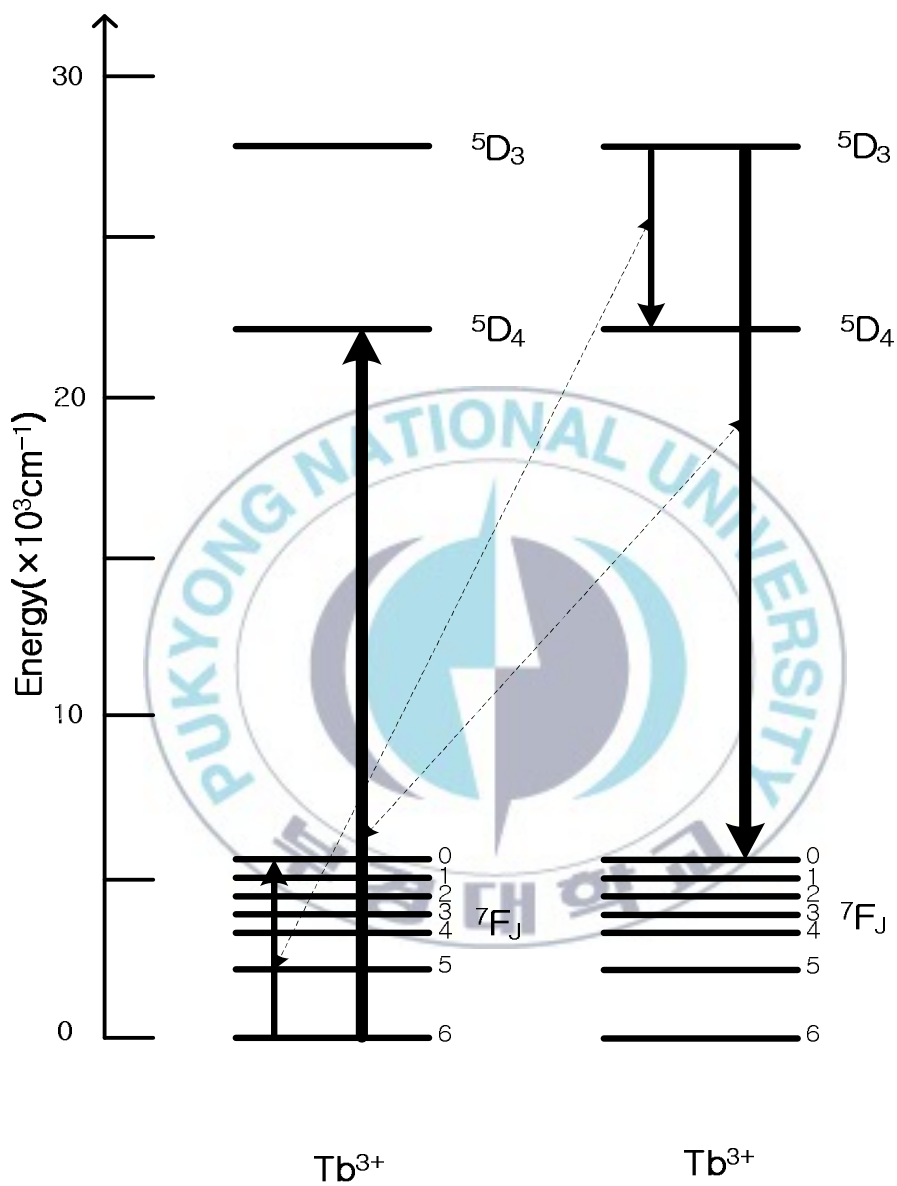


그림 19. Tb^{3+} 이온의 교차 이완 작용.

5. 결론

고상법에 의해 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체를 합성하였다. 합성된 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체는 X -선 회절 분석을 통해 결정상을 확인 하였으며 Tb^{3+} 이온의 농도에 따른 결함이 거의 없음을 알 수 있었다.

Tb^{3+} 의 방출 파장 545 nm를 모니터링한 여기 스펙트럼에서 Gd^{3+} 이온과 Tb^{3+} 이온의 에너지 준위를 관찰하였다. 여기 스펙트럼의 255 nm는 $\text{Gd}^{3+} {}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_J$ 로의 전이이고, 276 nm는 $\text{Gd}^{3+} {}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$ 로의 전이에 해당하며 315 nm는 $\text{Gd}^{3+} {}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_J$ 전이이다. 여기 스펙트럼에서 245 nm부근에 넓은 흡수 밴드는 Tb^{3+} 이온의 f - d 전이이다. $\text{Tb}^{3+} {}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ 전이에 의한 여기선들도 관찰하였다. 방출 스펙트럼에서 교차 이완 작용에 의한 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가 할수록 $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이에 의한 형광은 감소하였고, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이에 의한 형광의 세기는 증가 하였다. $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체를 Tb^{3+} 이온의 f - d 전이 245 nm로 여기한 방출 스펙트럼으로부터 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 형광세기가 선형적으로 늘어나는 것이 아니라 증가율이 줄어드는 것을 확인하였다. Gd^{3+} 이온의 ${}^6\text{I}_J$ 준위 276 nm로 여기한 방출 스펙트럼에서 Gd^{3+} 이온의 형광은 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따라 Gd^{3+} 이온의 315 nm 형광세기가 줄어드는 것을 볼 수 있었다. 이는 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따라 Gd^{3+} 에서 Tb^{3+} 로의 에너지전달에 의해 Gd^{3+} 이온의 피크가 줄어들 뿐만 아니라 Gd^{3+} 이온의 수고 감소하기 때문이다.

참 고 문 헌

- [1] H. Liang, Q. Su, Y. Tao, J. Xu and Y. Huang. Mater. Res. Bull. **41**, 1468 (2006).
- [2] G. Blasse and B. C. Grabmaier. "Luminescent Materials". Sping-Verlag. **1**, 232. (1994).
- [3] X. D. Sun and X. D. Xiang, Appl. Phys. Lett. **72**, 525 (1998).
- [4] D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent and J. L. Glasper. Sol. State. Com. **20**, 673 (1976).
- [5] G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson and J. L. Hutchison. J. Phys. Chem. Sol. **60**, 503 – 508 (1999).
- [6] W. T. Carnell, P.R.Fields and K.Rajnak. J. Chem. Phys. **49**, 4447 (1968).
- [7] P. A. M. Berdowski, M. J. J. Lammers and G. Blasse. Phys. Lett. **113**, 387 (1985).
- [8] J. Wang and C. Tu, Mater. Res. **19**, 1204 (2004).
- [9] P. L. Li, Z. P. Yang, Z. J. Wang and Q. L. Guo. Chin. Phys. Lett. **24**, 2977 – 2978 (2007).

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 학문적으로 부족한 저희를 사랑으로 이끌어 주신 서효진 교수님께 머리 숙여 감사 드립니다. 대학원 생활에서 항상 웃으면서 도와주신 장경혁 박사님, 제재용 박사님에게 감사 드립니다.

바쁜 시간을 내어서 대학원 수업을 해주신 옥치일 교수님 감사 드립니다. 대학원 생활에서 저희를 이끌어 주신 김은식 선생님, 전병천 선생님, 웨빈 선생님, 김미주 선생님 감사 드립니다. 그리고 같이 대학원 생활하면서 이끌어 주신 박철우 교수님, 구재홍 선생님, 진성진 선생님께 감사 드립니다. 대학원 동기 조지환 선생님, 강효석, 김인수, 안현호께 감사 드립니다.

저의 대학원 생활을 잘 할 수 있도록 도와주신 부산 백병원 영상의학과 MRI실 정천식 선생님과 MRI실 식구들 그리고 동의 과학대 신운제 교수님께 감사 드립니다. 그리고 대학원 생활에 도움을 주신 모든 분께 감사 드립니다.

마지막으로 항상 저를 믿어 주고 밀어 주는 아내 김혜정, 아버지, 어머니, 장인어른, 장모님, 동생 박동진, 처제 김소현, 나머지 가족들에게 감사합니다.

2012년 1월

박 경 식