#### 이 학 석 사 학 위 논 문

## Eu<sup>3+</sup>이온이 첨가 된 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 와 LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>의 VUV-UV



부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

전 병 천

#### 이 학 석 사 학 위 논 문

## Eu<sup>3+</sup>이온이 첨가 된 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>와 LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>의 VUV-UV

분광학 연구

지도교수 서 효 진

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출 함

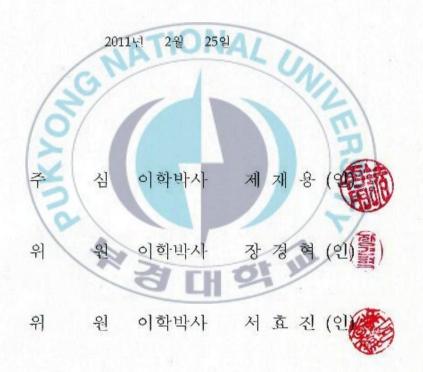
2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

전 병 천

### 전병천의 이학석사 학위논문을 인준함



## 목 차

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	
2.1 형광 발생 및 에너지 전달 ·	6
2.2 VUV 여기에 의한 형광	9
2.3 Gd <sup>3+</sup> 및 Eu <sup>3+</sup> 이온의 특성 ··	12
2.4 Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 와 LiGd <sub>9</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	O <sub>2</sub> 의 격자 구조13
2.4.1 Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·····	13
2.4.2 LiGd <sub>9</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	15
3. 시료합성 및 실험	10
3.1 고상법에 의한 시료 제작	17
3.2 여기 스펙트럼 측정	19
3.3 방출 스펙트럼 측정	22
34 수명시간 측정	25
4. 결과 및 논의	H OF ME
	27
4.2 여기 스펙트럼	29
4.3 방출 스펙트럼	34
4.4 수명시간	48
5. 결 론	52
착고무허	55

### 그림 목차

그림 2- 1. 형광체 내에서의 에너지 전달 및 방출7
그림 2-2. 희토류 이온의 에너지 준위 (확장된 Dieke 도표)9
그림 2- 3. Gd³+ 및 Eu³+ 이온의 에너지 레벨과 Cross relaxation energy transfer11
그림 2- 4. c 방향에서 본 Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 의 원자 배열과 구조14
그림 2- 5. c 방향에서 본 LiGd <sub>9</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 의 구조 ······16
그림 3- 1. 고상법에 의한 시료 합성 과정18
그림 3-2. VUV 여기 및 방출 스펙트럼 측정 시스템 ······20
그림 3-3. Nd : YAG 레이저 시스템24
그림 3- 4 VUV 수명 시간 측정 시스템 ······26
그림 4- 1. Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 0.005 <, 0.5 mol %의 XRD 결과 ······28
그림 4- 2. LiGd <sub>9</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 0.005 <, 10 mol %의 XRD 결과 ······28
그림 4- 3. Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 0 .005 <, 0.5 mol %와 5 mol %의 VUV 여기 스펙트럼 …··30
그림 4- 4. Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 0.005 <, 5 mol %의 UV 여기 스펙트럼 ······31
그림 4- 5. Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 0.005 <, 5 mol %의 UV 여기 스펙트럼 ······33
그림 4- 6. LiGd <sub>9</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 0.005 <, 10 mol %의 UV 여기 스팩트럼 ········33
그림 4- 7. Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 0.005 <, 5 mol %의 VUV 여기에 의한 방출 스펙트럼 ·····35
그림 4- 8. Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 0.005 mol % <의 UV 방출 스펙트럼 ······37
그림 4- 9. Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 5 mol %의 UV 방출 스펙트럼 ·········37
그림 4-10. Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 의 266 nm 여기의 방출 스펙트럼39
그림 4-11. 측정온도 14 K 에서 Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Eu <sup>3+</sup> 의 266 nm 여기의 방출 스펙트럼·····40

그림 4-12 온도 변화에 따른 Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 의 266 nm 여기의 방출 스펙트럼42
그림 4-13. 온도 변화에 따른 Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 0.5 mol %의 266 nm 여기의 방출
스펙트럼43
그림 4-14. 온도 변화에 따른 Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 5 mol %의 266 nm 여기의 방출
스펙트럼43
그림 4-15. LiGd <sub>9</sub> (SiO <sub>4)6</sub> O <sub>2</sub> :Eu³ 0.005 <, 10 mol %의 UV 방출 스펙트럼 ······45
그림 4-16. LiGd₀(SiO₄)₀O₂:Eu³+ 10mol % 의 UV 방출 스펙트럼 ······45
그림 4-17. LiGd <sub>9</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 0.005 <, 10 mol %의 266 nm 여기의 방출 스펙트럼 ······47
그림 4-18. Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4)2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 0.005 <, 0.5, 5 mol %의 방출 스펙트럼 313 nm 에서의
수명시간49
그림 4-19. LiGd <sub>9</sub> (SiO <sub>4)6</sub> O <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 0.005 <, 10 mol %의 방출 스펙트럼 313 nm 에서의
수명시간49
그림 4-20. Na <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> 0.005 <, 0.5, 5 mol %의 방출 스펙트럼 592.5 nm 에서의
수명시간51
그림 4-21. LiGd₀(SiO₄)₀O₂:Eu³+ 0.005 <, 10 mol %의 방출 스펙트럼 612 nm 에서의
수명시간51

## VUV-UV Spectroscopy of Eu<sup>3+</sup> Ions doped in Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

Byeong Cheon Jeon

Department of Physics Pukyong National University

#### **Abstract**

Eu<sup>3+</sup> - doped and un-doped Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> phosphors were synthesized by solid-state reaction at high temperature in the air atmosphere. The formation of single phase Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> were confirmed by X-ray powder diffraction analysis. The emission and excitation spectra of Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> were obtained under the (vacuum ultraviolet) VUV excitation. The difference in excitation and emission spectra between Eu<sup>3+</sup> doped and un- doped samples are discussed. We observe the strong emission line at 313 nm due to the  $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$  transition of Gd<sup>3+</sup> under the VUV excitation in the region of 170 - 185nm. In the spectra under the both VUV and UV excitations, the strong red emission at around 610 nm due to the  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  transition of Eu<sup>3+</sup> indicating small amount of unwanted Eu<sup>3+</sup> ions are present even in un-doped Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> Obtained by monitoring at 313 and 610 nm emissions, we observe different excitation spectra in the VUV - UV region indicating that the energy transfer occurs from exciton band of host lattice to Gd<sup>3+</sup> and then to Eu<sup>3+</sup>. The strong charge transfer band of Eu<sup>3+</sup> - O<sup>2-</sup> in Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> appears in the excitation spectra in the wavelength region 240 - 270 nm. In the present, we discuss the difference in luminescence properties by changing the doping concentration of Eu<sup>3+</sup> in Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

#### 1. 서 론

기존의 일반적인 형광체들은 수은 방전 (Hg discharge) 또는 음극선 (cathode ray tube: CRT)을 여기 광원으로 하는 형광체들이다. 일반적인수은 방전에 의한 조명은 수은 오염에 의한 환경 문제와 에너지 소비 및효율적 측면에서 많은 문제점을 가지고 있다. 그러나 진공자외선 (vacuum ultraviolet, VUV) 여기 형광체는 제논 (Xe, 147 nm 및 174 nm)과같은 불활성화 기체에 의해 발생하는 빛을 사용한다. VUV 여기 형광체는자동차 브레이크 등과 복사기에 이용되며 각각의 픽셀에 색을 표시하는 plasma display panels (PDP), X-ray 촬영, 광섬유 증폭기 등과 같은친환경적이며,고효율의 소재 개발을 가능하게 한다 [1]. 이러한 VUV여기를 가시 광선으로 전환시키기 위해서는 높은 효율과 안정성,그리고VUV 영역에서의 높은 흡수율과 같은 조건을 갖는 형광체가 요구된다 [2].

일반적으로 수은 방전의 경우, 양자 효율을 100 %라고 할 때 최대 50 %의 발광 효율을 갖는 반면, 불활성 기체들 중 가장 높은 효율을 갖는 제논 방전의 경우는 일반적으로 최대 35%의 낮은 효율만을 얻을 수 있다 [3]. 이를 해결하기 위해 VUV 스펙트럼 영역 (에너지 ≥ 50,000 cm<sup>-1</sup>, 파장 ≤ 200 nm) 내에서 발생하는 형광발생 메커니즘과 형광의 이완 과정을 연구하는 것은 매우 중요한 일이며, VUV-UV 분광학 연구를 통해 희토류이온 (또는 광활성 이온)이 첨가된 호스트 물질이 VUV 형광체로서 적합한 지를 우선 밝혀야 한다 [4]. 형광체에 흡수된 VUV 여기 에너지는

이온 내의 여기 상태에서 바닥 상태로 떨어지면서 여러 동역학적 과정을 거치게 된다. UV 영역 이하의 에너지로 여기된 경우는 이미 다양한물질에서의 형광 방출 과정들이 알려져 있으나, VUV 영역에서는상대적으로 알려진 바가 많지 않다. 호스트 물질의 VUV 영역은 UV 영역과 달리 희토류 이온의 흡수 준위뿐만 아니라 UV 영역에 존재하지않는 엑시톤 밴드 (exciton band), 전하전달 밴드 (charge transfer band, CTB)등이 존재한다. VUV 에서의 여기 에너지 형광 방출 과정은 UV 영역이하에서의 경우와는 매우 다르기 때문에 VUV 여기에 의한 형광메커니즘 규명은 매우 중요하다.

이전까지 VUV 영역에 대한 연구는 대부분의 VUV 영역의 빛이 공기 중에서 흡수되기 때문에 10-5 - 10-6 Torr 의 진공에서만 실험 해야 하는 문제와 함께 VUV 여기에 의한 분광학적 특성을 연구할 수 있는 적절한 광원을 얻는 것이 힘들었기 때문에 연구가 쉽지 않았으나, 최근에 VUV 영역의 일반적인 광원인 중수소 등 (deuterium lamp, D2) 및 엑시머레이저 (eximer laser)등의 보급이 일반화 되어 VUV 여기에 의한 형광메커니즘 연구가 가능하게 되었다. 지금까지 산화물이나 규산염, 알루민산염 그리고 붕산염이 VUV 영역에서 강한 흡수를 보이는 것으로 알려져 있고, 이와 유사하게, 희토류가 들어간 형광체들 역시 VUV 영역에서 강한 흡수를 가진다 [5]. Gd³+가 첨가 된 형광체의 경우 그렇지 않은 형광체에 비해 훨씬 뛰어난 형광 효율을 가지며 대부분의 경우에서 에너지 전이 과정에 매우 중요한 역할을 갖고 있다 [6-7].

본 연구에서 사용 될 형광체인 Sodium lanthanide orthophosphates Na<sub>3</sub>Ln(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (Ln 은 원자번호 57 번 La 부터 64 번 Gd 까지)는 단사정계 (monoclinic) 시스템으로 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 의 구조는 PO<sub>4</sub> 와 함께 산소 원자를 공유한 GdO<sub>8</sub> 로 구성되어 있으며 각각의 Na<sup>+</sup> 이온은 8 개의 산소 원자와 결합되어있다 [8-9]. Lithium lanthanide silicates (LiLnSiO<sub>4</sub>), (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)는 육방정계 (hexagonal) 시스템으로 인회석 구조를 갖고 있다 [10].

호스트로 사용된 Gd³+ 이온은 매우 안정된  $^8S_{7/2}$  의 바닥상태로 주어진 4f 껍질을 가지며 여기 준위는 32,000 cm¹ 보다 더 높은 에너지상태에 있기 때문에 Gd³+의 방출 스펙트럼은 UV 영역에서 확인 할 수있다. Eu³+ 이온은 620 nm 부근에서 강한 적색 형광을 내는 대표적인 적색 형광체로써, Na₃Gd(PO₄)₂ 와 LiGd₂(SiO₄)₂O₂ 에서 Eu³+ 이온은불순물로 첨가되어 Gd³+의 자리를 대체하여 174 nm 의 VUV 여기 하에서강렬한붉은 형광을 보여준다. Eu³+ 이온은  $^7F_0$ 와  $^5D_0$  준위가 비축퇴 되어있으므로 스펙트럼에서 피크의 수가 곧 호스트 물체의 사이트 (site)수를의미하며 [11], J ≠ 0 인  $^7F_1$ (J = 1, 2, 3, 4, 5, 6)와  $^5D_1$ (J = 0, 1, 2, 3, 4)준위들은 잘 분리된 결정장 준위들 사이의 중첩이 없어 스펙트럼 분석이간단하다. Gd³+ - Eu³+ 쌍은 아주 효율적인 에너지 전이를 보이는 이온들로많은 연구가 이루어 졌으나 [12, 13], LiGd₂(SiO₄)₂O₂를 호스트로 하는연구는 거의 이루어지지 않았다.

이러한 배경에 따라, 본 연구에서는 Gd<sup>3+</sup>가 호스트의 양 이온으로서 존재하는 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 와 LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O 에 Eu<sup>3+</sup> 이온을 활성제로 첨가하여 VUV - UV 영역에서의 분광학적 특성에 대한 연구를 하고자 한다. 시료를 합성하는 방법으로는 고상법 (solid state reaction), 침전법 (precipitation method), 수열합성법 (hydrothermal method), 졸-겔법 (sol-gel), 기상법 (vapor deposition)등이 알려져 있다. 이 중 본 연구에서 사용한 고상법은 시료의 대량 합성이 가능하고 합성 비용이 낮으며 고온합성이므로 합성물질이 공기 중에서 안정성을 가진다. 그리고 합성 간단하면서도 재현성이 높다. 고상법으로 합성된 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 와 LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 에 각각 0.5, 5 와 0.5, 10 mol %의 Eu<sup>3+</sup>이온을 불순물로 첨가하여 합성하고, VUV 와 UV 영역에서의 Gd3+ - Eu3+ 이온 간의 에너지 전이와 형광 특성에 대한 연구를 진행 한다. 합성된 시료는 X-ray diffraction (XRD)에 의해 분석 및 확인 되고, 진공자외선 분광계 (VUV 측정 시스템)와 형광 분광계를 사용하여 자외선 영역에서의 여기 스펙트럼을 조사하였다. 형광의 VUV-UV 여기 및 방출 스펙트럼 형광의 시간거동 (수명시간)을 측정하여 에너지 전달 메커니즘을 분석 한다. Eu<sup>3+</sup> 의 농도 및 포논에 의한 영향을 최소화 하여 시료 자체의 특성을 확인하고 측정 온도에 따른 변화를 분석하기 위해 14 K 와 300 K 의 측정온도에서 실험을 진행한다.

본 연구 결과, 시료에 첨가된  $Eu^{3+}$  의 형광 스펙트럼에서 대응되는  $^5D_0$  -  $^7F_0$ ,  $^5D_1$  -  $^7F_0$  (또는  $^5D_0$  -  $^7F_1$ ),  $^5D_0$  -  $^7F_2$  와  $^5D_0$  -  $^7F_4$  (또는  $^5D_0$  -  $^7F_6$ ) 전이선들을 확인하였으며  $Eu^{3+}$  이온의 기본 특성인 620 nm 부근에서

강한 적색 형광을 분석하였다.  $Gd^{3+}$  이온의 방출 스펙트럼은 자외선 영역에서 확인 할 수 있으며,  $Gd^{3+}$ 의  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6G_J$  여기 하에서 관찰 되는 단계적인 광자 방출은  $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$  전이로 인한 UV 광자 방출에 의해  $^6G_J \rightarrow ^6P_J$  전이로 적색 광자 방출이 뒤따르게 되는 것을 밝혔다. 형광의 여기, 방출 및 수명시간 측정을 저온에서 상온까지 시행하여 VUV 및 UV 여기에 의한  $Na_3Gd(PO_4)_2$  :  $Eu^{3+}$  와  $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$  :  $Eu^{3+}$ 의 형광물질의 형광 메커니즘을 분석하였다.



#### 2. 이론적 배경

#### 2.1 형광 발생 및 에너지 전달

형광체 (luminescence materials, Phosphors)에서 방출 되는 빛에너지를 형광 (luminescence)이라 한다. 형광 발생과정은 바닥 상태의전자나 정공, 이온이 흡수 된 에너지에 의해 높은 준위로 여기 된 후다시 안정된 바닥 상태로 돌아가면서 복사 (radiative)와 비복사 (nonradiative)가 동시에 일어나게 된다. 비복사는 들뜬 상태의 에너지는호스트 격자의 진동 에너지로 방출된다.

그림 2-1 과 같이 형광체는 보통 순수한 화합물로 이뤄진 호스트 또는 호스트와 활성제 (activator)라 불리는 불순물의 결합으로 구성되어 있다. 이 원자는 호스트 격자 사이에 국소적으로 위치하여 발광중심이되어 들뜬 상태에서 바닥상태로 떨어지면서 발광하게 되며, 빛 에너지의세기나 수명시간은 발광중심의 종류 및 농도에 의존하게 된다. 형광체가빛 에너지를 방출하는 과정은 호스트에서 바로 빛 에너지를 방출 (selfactivating) 하거나, 호스트가 증감제 (sensitizer)의 역할을 하여 활성제로에너지를 전달해 빛 에너지를 방출 할 수 있으며, 활성제가 에너지를 흡수하여 빛 에너지를 방출 할 수도 있고, 호스트에 증감제라 불리는다른 이온을 첨가하여 이 이온이 에너지를 흡수하고 활성제로 전달한 후빛 에너지를 방출 할 수도 있다.

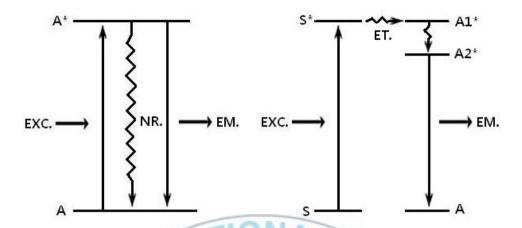


그림 2-1. 형광체 내에서의 에너지 전달 및 방출. A 는 활성제, S 는 증감제이며 EXC.는 여기 에너지, EM 은 방출, ET 는 에너지 전이이고 NR은 비방사 방출이다. \*는 여기 상태를 의미한다.

형광체 내에서의 에너지 전달은 서로 다른 형광 중심 사이에서, 또는 같은 형광 중심 사이에서 일어난다. 서로 다른 형광 중심 사이의 에너지 전달 과정은, 고체 내에서 에너지 전달이 일어날 수 있는 임계거리를 Rc 라 하였을 때, 거리 Rc 만큼 분리 되어있는 두 중심을 S (sensitizer, 증감제) A (activator, 활성제)라 하면 A 가 바닥상태일 때, 여기 상태의 S 가 바닥상태로 돌아가며 A 로 에너지를 전달 할 수 있다. 이러한 상호 작용은 S 와 A 의 여기 상태에서 바닥 상태 내의 에너지 차가 같아, 두 시스템 내에서 S 방출 밴드와 A 흡수 밴드의 스펙트럼이 중첩 되는 공명조건 (resonance condition)이 만족 되거나 교환 상호작용 (Rc < 5 Å), 전기 또는 자기 쌍극자 (Rc ~ 10 Å (최대 30 Å))와 같은 적당한 상호작용이 존재 할 때 가능하다.

서로 같은 형광 중심들 간의 에너지 전달은 강한 결합 체계 (strong coupling scheme) 또는 약한 결합 체계 (weak coupling scheme) 그리고 농도 소광 (concentration quenching)에 의존한다. 활성제로 첨가 된 이온 간의 평균 거리가 아주 먼 경우 흡수 된 에너지는 흡수가 일어난 사이트로부터 비방사적으로 여기 에너지를 잃는 사이트에 도달하게 되면서 매우 낮은 효율의 형광을 보이게 된다. 여기 된 에너지가 바닥상태로 떨어지는 과정에서 잃는 에너지의 양은 Shv 이며 hv는 두 진동 레벨의 간격이고 S 는 Huang-Rhys coupling 상수이다. 스토크 이동 (Stokes shift)의 크기는 2Shv에 해당한다. S 는 상수로 이온의 위치 변화  $\Delta R$  ( $\Delta R = R - R'$ )의 제곱에 비례하고 전자 격자 결합의 세기를 나타낸다. 만약 S < 1 이면 약한 결합 체계이며, S > 5 이면 강한 결합 체계라고 한다. 약한 결합 체계에서 3 가의 희토류 이온의 경우 동일한 희토류 이온들 간의 에너지 전달은 4f 전자들이 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>로 잘 가려져 있기 때문에 낮은 효율의 형광을 보이며 스펙트럼 중첩이 넓다. ΔR ~ 0 인 경우에는 제로 포논 라인 (zero phonon line)과 같은 좁은 피크를 나타낸다. 농도 소광에서는 매우 넓은 방출 스펙트럼의 스토크 이동을 볼 수 있다.

### 2.2 VUV 여기에 의한 형광

UV 영역에서의 3 가 희토류 이온의 에너지 준위는 잘 알려져 있었으나, VUV 영역 (E ≥ 50,000 cm<sup>-1</sup>, λ ≤ 200 nm) 에 존재하는 희토류 이온들의 에너지 레벨은 2000 년 초 Meijerink 그룹에 의해 연구되었으며 그림 2-3 의 65,000 cm<sup>-1</sup> 로 확장 된 Dieke 도표를 통해 나타내었다. 진공 자외선, 자외선, 가시광선의 영역을 색으로 구분 하였고, 각 이온에 따라 검은 선으로 에너지 준위를 나타내고 term symbol 을 표시하였다 [14-15].

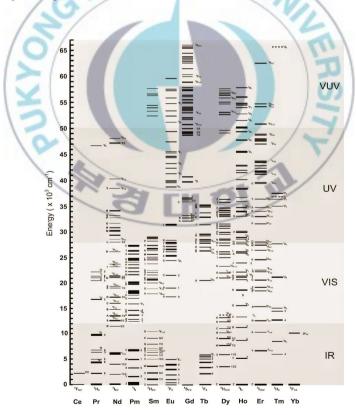


그림 2-2. 희토류 이온의 에너지 준위 (확장 된 Dieke 도표)

1957 년 Dexter 에 의해 충분한 에너지를 가진 자외선 광자는 두 개의 가시 광자들로 방출 될 수 있다는 것이 처음으로 보고하였다 [16]. 가장 단순한 양자분리로서 하나의 이온 에서 두 단계의 광자 방출이일어나는 photon cascade emission (PCE)이 있다. 일례로 Gd³+ 이온에 흡수 된 VUV 광자는 <sup>6</sup>G」에서 <sup>6</sup>P」로의 전이에 의해 적색 광자를 방출하며, 잇따라 <sup>6</sup>P 에서 <sup>8</sup>S 로의 전이에 의해 UV 광자를 방출 한다. 또 다른 예로 Gd³+ 이온의 <sup>6</sup>P」에서 다른 이온으로의 에너지 전이로 인해 가시 광자가 발생 될 수도 있는데, 이를 Cross Relaxation Energy Transfer (CRET)라 한다. 그림 2-2 에 Gd³+ 이온과 Eu³+ 이온 사이에서의 CRET 에 대해 나타내었다. Gd³+ 이온과 Eu³+ 이온 쌍은 190 %의 내부 양자 효율이보고되었다 [17].

그러나 많은 경우가 VUV 여기에 의한 가시광선 방출은 양자분리 과정을 거치지 않고 일어난다. 일반적으로 VUV 광자는 호스트 밴드 엑시톤 밴드에 흡수되어 에너지를 활성 이온으로 전달하여 활성이온이 가사광선 형광을 방출한다. 본 연구의  $Na_3Gd(PO_4)_2$ : $Eu^{3+}$  와  $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$ : $Eu^{3+}$ 의 경우는 일부의 VUV 에너지는  $Gd^{3+}$ 이온의 4f-4f 준위에 직접 흡수되기도 한다.  $Gd^{3+}$ 이온이 VUV 에너지를 바닥상태의  $^8S_{7/2}$  에서 직접 흡수하여  $^6G_1$ 로 의 전이가 일어난다. 이 여기 에너지는 312 nm 부근의  $^6P_1$  전이가 바로 일어나기도 하며  $Eu^{3+}$ 이온으로의 에너지 전달에 의해  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  전이의 적색 형광이 발생한다.

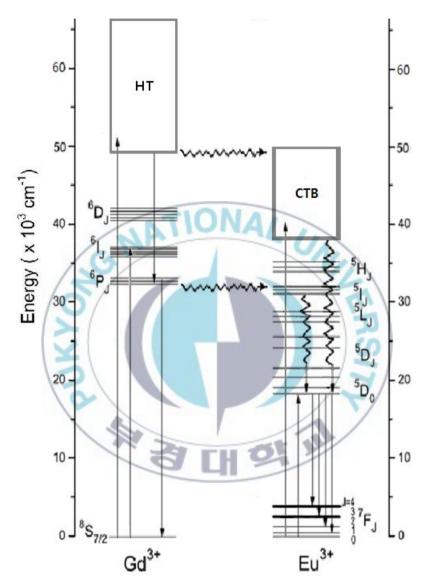


그림 2-3. Gd<sup>3+</sup> 이온과 Eu<sup>3+</sup> 이온의 에너지 레벨과 Cross Relaxation Energy Transfer (CRET) 과정. 갈지자형으로 표시된 화살표는 비방사 전이를 나타내며, 위쪽 화살표는 여기, 아래쪽 화살표는 방출을 나타낸다

#### 2.3 Gd<sup>3+</sup> 및 Eu<sup>3+</sup> 이온의 특성

Gadolinium 은 주기율표 제 3A 족에 속하는 희토류 원소이다. 자성이 강하고, 중성자를 흡수하는 힘이 크며 양도체이다. 이 이온은 매우 안정된  $^8S_{7/2}$  의 바닥상태로 주어진 4f 껍질을 가지며 여기 준위는 32,000 cm<sup>-1</sup> 보다 더 높은 에너지 상태에 있기 때문에 Gd<sup>3+</sup> 이온의 방출 스펙트럼은 자외선 영역에서 확인 할 수 있다.  $^8S_{7/2}$  준위는 결정장에 의한 분리가 매우 적어 단일 준위처럼 행동한다. 그러므로 저온 방출 스펙트럼은  $^9P_{7/2}$  의 가장 낮은 결정장 준위에서 바닥상태  $^8S_{7/2}$  로의 전이는 단일선으로 나타난다. 그러나 높은 온도에서의 스펙트럼은 여러 이유로 인해 하나의 선보다는 더 많은 선들로 이루어 진다.

Europium 은 주기율표 제 3A 족에 속하는 희토류 원소이다. 란탄족 원소 중 밀도가 가장 작고 휘발성이 큰 원소이다. Eu³+ 이온은 J-0 준위에 있어  $^7F_0$  와  $^5D_0$  는 비축퇴 되어있다. 그러므로 이 부근의 스펙트럼에서 피크의 수는 곧 호스트 물체의 사이트 수를 의미한다. J≠0 인  $^7F_1$  와  $^5D_1$  준위들은 결정장에 의해 분리되나 결정장의 대칭성에 따라 전이선들이 축퇴되어 나타난다. J=1 준위는 cubic 결정장에서는 분리가 되지 않으나, 3 중 축퇴는 유지 된다. 육방정계 (Hexagonal), 삼방정계 (trigonal) 또는 정방정계 (tetragonal) 결정장에서 2 개 준위로 분리된다. 사방정계 (Orthorhombic), 단사정계 (monoclinic) 또는 삼사정계 (triclinic)장에서 모든 결정장 축퇴를 제거하고 3개 준위에 대응하는 형광이 관찰된다.

#### 2.4 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>와 LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>의 격자 구조

물질의 물리적, 화학적 성질은 격자 구조에 크게 의존한다. 그러므로소재 개발 및 연구하고자 하는 물질의 성질을 규명하기 위해서는 물질을 구성하고 있는 원자의 종류와 공간 내에서의 규칙적 배열에 의한 결정구조의 이해가 선행 되어야 한다 [].

# 2.4.1 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Sodium lanthanide orthophosphates (Na<sub>3</sub>Ln(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)는 1969 년 런던 Imperial College 에서 처음으로 연구, 합성 되었으며 [18-20]. P2<sub>1</sub>/m 공간군의 단사정계 시스템이다 [1]. 그림 2-4 에 c 방향에서 본 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 의 원자 배열과 산소 원자들을 공유하는 GdO<sub>8</sub> 과 NaO<sub>8</sub> 의 다면체 구조를 나타내었다. PO<sub>4</sub> 와 함께 산소 원자를 공유한 GdO<sub>8</sub> 로 구성되어 있으며, 각각의 Na<sup>+</sup> 이온은 8 개의 산소 원자와 결합되어있다. (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>는 중앙에 하나의 P에 네 개의 O 원자가 둘러 싼 사면체 구조이며, P - O<sub>1</sub>의 거리는 1.579 Å 에서 1.599 Å 이고 외부의 P - O<sub>2</sub> 거리는 1.476 에서 1.488 Å이다. O - P - O의 각은 98.2 에서 119.9 ° 사이이다. Na<sup>+</sup>와 8 개의 산소 원자들로 연결 된 NaO<sub>8</sub> 의 거리는 2.388 Å에서 3.046 Å으로 이 다면체들은 매우 불규칙적이다. GdO<sub>8</sub> 12 면체는 NaO<sub>8</sub> 다면체와 3 개의 산소 원자를 공유한다. 첨가된 Eu<sup>3+</sup> 이온은 Gd<sup>3+</sup> 이온을 대체하여 하나의 사이트를 갖는다 [2].

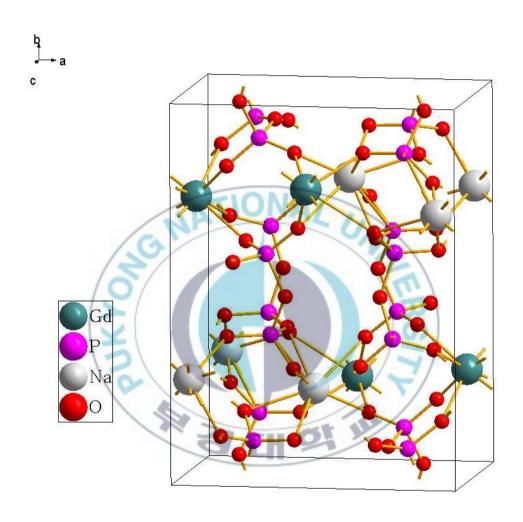


그림 2-4. c 방향에서 본  $Na_3Gd(PO_4)_2$ 의 원자 배열과 구조

#### 2.4.2 LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

모든 LiLn(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)는 P6<sub>3</sub>/m 공간군의 육 방정계 시스템으로 인회석 구조를 가지며, Li-Ln-Si-O 시스템에서 Li<sub>x</sub>Ln<sub>10-x</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>O<sub>3-x</sub> (1 ≤ x ≤3)으로 표현 할 수 있다. 그림 2-5에 LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>의 구조를 나타내었다. LiLnSiO<sub>4</sub>는 P6<sub>3</sub>/m 공간군으로 6h, 6h, 12i 사이트에 O (1), O (2), O (3)가 각각 위치하고, 6h 사이트에 Si가, 4f 사이트에 Ln (1), 6h에 Ln (2)가 위치한다. 2a 사이트에는 O (4)가 들어가게 된다. SiO<sub>4</sub>는 사면체의 형태로 이루어져 있으며, Si의 양이온에는 O 원자 네 개가 공유 결합으로 강하게 결합되어 있다. 네 개의 O는 사면체의 끝에 배열되어 있고, 비교적 크기가 작은 Si 양이온은 O 원자가 이루는 사면체의 중앙에 위치한다. Gd<sup>3+</sup> 이온의 경우 격자 파라미터는 a=9.4068 Å, c=6.8448 Å이 며 V=524.5 Å<sup>3</sup>, Z=2 이다. 이 화합물은 두 가지 그룹으로 나눌 수 있는데, lanthanum, neodymium, samarium 화합물들은 lithium의 점유가 높고, 낮은 빈자리 농도를 가지며, europium, gadolinium, dysprosium의 경우는 그 와 반대이다 [3].



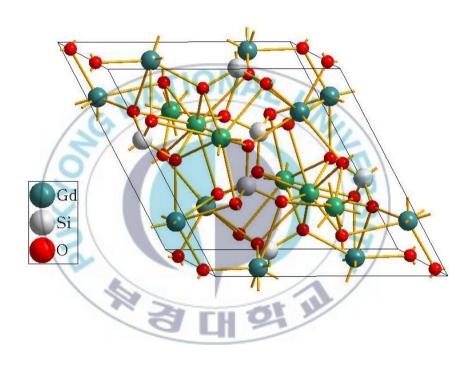


그림 2-5. c 방향에서 본  $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$ 의 구조

#### 3. 시료합성 및 실험

#### 3.1 고상법에 의한 시료 합성

본 연구에서는 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 와 LiGd(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 분말과 Eu<sup>3+</sup> 이온이 활성제로 첨가된 시료를 합성하였다. 모든 시료는 고상법에 의해 합성되었다. 이 방법은 시료를 대량으로 합성 가능하고 합성에 있어 추가되는 비용이 낮고 고온합성 이므로 합성된 물질은 공기 중에서 높은 안정성을 가지며 합성 방법이 간단하면서도 재현성이 높다.

Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 합성하기 위해 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99+ %), Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.99 %), NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, 98+ %)를 1.5899 g, 1.8034 g, 2.3006 g 씩 혼합하고 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 각각 0.0044 g, 씩 첨가하여 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>와 활성제로 Eu<sup>3+</sup> 이온이 0.5 mol %, 5 mol %씩 첨가 되도록 한 시료를 도가니에 담아 전기로에서 1100℃로 10 시간 동안 하소 하여 합성 하였고, LiGd(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>를 합성하기 위해 SiO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, 99.5 %), Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.99 %), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.99 %)를 0.2253 g, 1.0144 g, 0.0231 g 씩 혼합하고 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 0.0049 g, 씩 첨가하여 LiGd(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 와 활성제로 Eu<sup>3+</sup> 이온이 0.5 mol %, 10 mol %씩 첨가되도록 한 시료를 알루미나 도가니에 넣고 전기로에서 1000 ℃로 10 시간 동안 하소하여 합성 하였다.

합성에 사용된 희토류 분말의 순도가 98+, 99.5, 99.99 %로 Eu<sup>3+</sup> 이온을 의도적으로 첨가하지 않은 경우에도 미량의 Eu<sup>3+</sup> 이온이 섞일 수

있으므로 순수한  $Na_3Gd(PO_4)_2$ ,  $LiGd(SiO_4)_6O_2$  의 경우에도 0.005 mol % 미만의  $Eu^{3+}$ 이 첨가된 것을 전제로 실험을 진행 하였으며 0.005 mol % <로 표기 하였다.

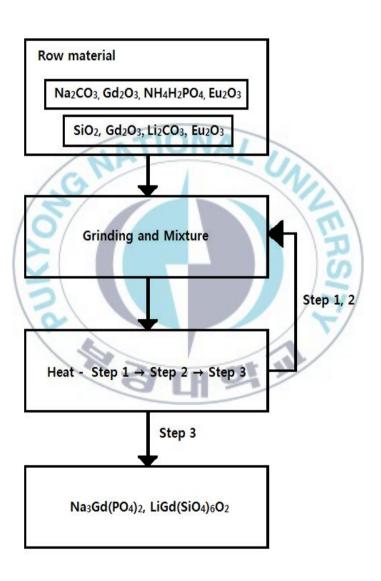


그림 3-1. 고상법에 의한 시료 합성 과정

#### 3.2 여기 스펙트럼 측정

고상법에 의해 합성된 시료의 형광 특성을 측정하기 위하여 VUV 측정 시스템 (Vacuum Ultraviolet measurement System, PSI Co., LTD.)과 Luminescence spectrometer (Perkin Elmer (U.S.A.)), Xe-arc 램프를 여기 광원으로 한 PTI (Photon technology international (U.S.A.)) (PLE)를 사용하였다. VUV 시스템은 D2 램프를 여기 광원으로 하며 진공모노크로미터를 거쳐 진공 챔버 속에 장치된 시료에 입사된다. 시료의 형광은 진공 챔버에 부착된 PMT (Photomultiplier Tube, Hamamatsu R928)에 의해 전기신호로 증폭된다. PMT 로부터 나온 전기적 신호는 개인용 컴퓨터에 저장된다. 스펙트럼은 컴퓨터에 설치 된 전용의 DarsaPro5000 Program 의 DarsaPro Ver. 7.0 으로 수집되고 기록 되었다.

그림 3-1 에 VUV 여기 및 방출 스펙트럼 측정 시스템을 나타내었다. 우선 시료를 전용의 샘플 홀더에 넣고 진공 챔버 내의 휠 위에 홀더를 고정 시킨 후 챔버 문을 닫고 외부 빛이 들어가지 않도록 덮개 (cover)를 이용해 외광을 차단한다. 장치에는 기기내부의 온도를 300 K 로 유지하기 위한 냉각수로서 약 23℃의 물을 흘려주고, 챔버와 PMT 연결부위에 560 nm LP 필터를 장착 하였다.

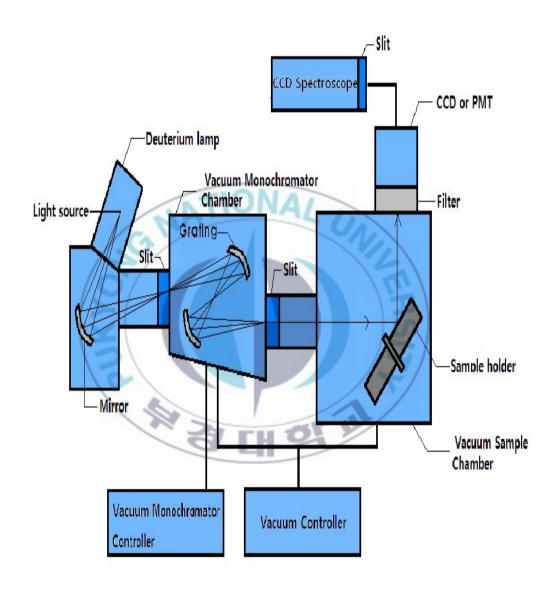


그림 3-2. VUV 여기 및 방출 스펙트럼 측정 시스템

300 K 에서 진공 모노크로미터와 진공 챔버를 진공상태로 만들기 위해 진공 펌프 (Woosung Automa, Oil Rotary High Vacuum Pump, W2V60, 최대진공 5x10<sup>-4</sup> torr)를 작동시킨다. 각 챔버에 연결 된 컨트롤 패널을 조작하여 챔버의 공기를 제거 하여 압력이 컨트롤 패널 표시창의 압력이  $3x10^{-2}$  torr 가 될 때까지 기다린 후, 진공 모노크로미터와 진공 챔버 사이의 노브를 열어 양 챔버 사이의 내부의 공기 압력을 동일하게 만든다. 이후 진공 수준이  $3x10^{-3}$  torr 이하가 되었을 때 중수소 램프의 전원을 켜고 약 10 분 정도 기다려 램프 출력을 안정화 시킨 후 진공 모노크로미터 컨트롤러와 PMT 의 전원을 켠다. 중수소 램프의 여기 소스의 형광 특성이 시료의 신호와 섞여서 출력되기 때문에 이를 제거 한 시료의 순수한 측정 결과를 얻기 위해 시료의 형광을 측정하기 전, VUV 시스템에서 사용 된 여기 소스와 가장 유사한 스펙트럼을 가진 물질 중 하나인 sodium salicylate (o-C<sub>6</sub>h<sub>4</sub>OHCOONa)를 우선 측정하여 기준으로 사용하였으며, 이후 시료의 형광 측정은 모두 기준 시료의 측정과 동일한 환경에서 이루어 졌다. 양단의 슬릿은 모두 1 mm 로 유지 하였으며, 모든 과정이 완료 되면 측정을 시작하였다.

#### 3.3 방출 스펙트럼 측정

합성된 시료에서 발생되는 형광의 방출 스펙트럼을 측정하기 위해 VUV 측정 시스템과, Nd: YAG 레이저 (Spectron Laser System, SL800)의 266 nm 펄스 레이저, Luminescence spectrometer (Perkin Elmer (U.S.A.)), Xe-arc lamp 를 사용한 PTI (Photon technology international (U.S.A.)) (PL), 을 사용하였다. VUV 측정 시스템에는 여기 스펙트럼 측정과 동일 하게 컨트롤 패널을 조작하여 진공 상태를 만든 후 진공 챔버에 CCD 카메라를 부착하고 CCD 카메라에 연결된 분광기 (DarsaPro-500, 220~1100 nm 구간, E-Cooler: -9 ℃~-11 ℃에서 안정)를 이용해 스펙트럼의 세기를 측정하였다. 이때 진공 모노크로미터 양단의 슬릿은 2.5 mm, 분광기에 부착 된 슬릿은 0.3 mm 로 유지하였으며, 개인용 컴퓨터에 설치 된 전용의 DarsaPro5000 Program 의 Darsa Series Ver. 4.3 - PL 측정 시스템으로 수집되고 기록 되었다.

Nd: YAG 레이저의 266 nm 펄스(Pulse) 레이저를 사용한 레이저여기 분광법을 통해 14 K 와 300 K 에서 방출 스펙트럼을 측정하였으며, 그림 3-2 에 레이저 분광학 실험 장치를 나타내었다. 300 K 에서는 레이저에 의해 시료에서 발생되는 형광을 두 개의 렌즈를 사용해모노크로미터 (Acton Research Corporation, SpectraPro-750)의 입력슬릿으로 집사 시켰다. 슬릿은 250 μm 로 유지시켰으며 산란되는레이저의 입사를 막기 위해 280 nm LP Filter 를 사용하였다. 이 분광된형광은 PMT 를 사용하여 전기신호로 증폭되고, 오실로스코프 (Tektronix,

Digital Phosphor Oscilloscope, DPO3054)를 사용하여 측정하였다. 모노크로미터의 측정 간격은 0.1 nm / step 과 0.3 nm / step 으로 신호의 유무에 따라 가변적으로 적용하였다. 펄스 에너지는 약 40 mJ, 주기는 10 Hz 였다. 저온에서의 방출 스펙트럼 측정은 동일한 조건에서 이뤄졌으며, 저온용 접착제를 이용하여 시료 홀더에 부착 하였다. 저온으로 만들기 위해 진공 펌프 (Woosung Automa, Oil Rotary High Vacuum Pump, W2V60, 최대진공 5x10<sup>-4</sup> torr)를 사용해 Cryostat 내부의 공기의 압력을 낮추고 저온장치 (JANIS Research Company, CCS-100)를 사용하여 온도를 낮추고 온도 제어기(Lakeshore, 330)를 이용해 시료의 온도를 14 K 로 조절하였다.

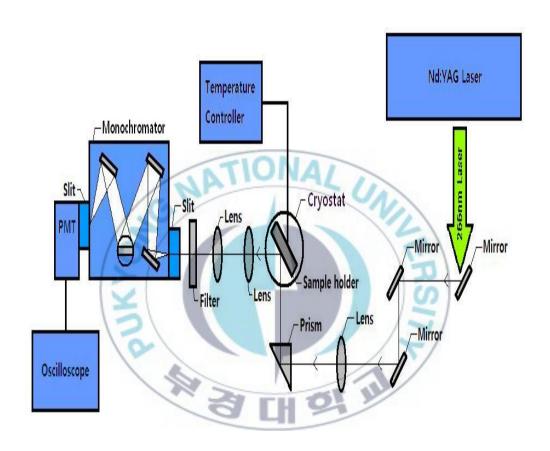


그림 3-3. Nd : YAG 레이저 시스템

#### 3.4 수명시간 측정

수명시간을 측정하기 위해 VUV 수명시간 측정 시스템과, Nd : YAG 레이저의 266 nm 펄스 레이저를 사용하였다. VUV 수명시간 측정 시스템을 사용한 수명시간 측정을 위해 시료를 홀더에 담아 진공 챔버 내의 휠에 고정한 뒤, PMT 와 진공 챔버 사이에 측정하고자 하는 스펙트럼 범위에 따라 320 band pass Filter 와 560 Long Pass Filter 를 부착시켰다. 진공 챔버 내부에는 펄스 제논-램프에 Deep UV Filter (172 nm)를 장착시켰다. 컨트롤 패널을 조작해 진공 펌프를 사용하여 진공 챔버의 내부 공기를 제거하고 압력을 5x10<sup>-3</sup> torr 정도로 만든 후 측정하였으며 펄스 제논-램프에 의해 분광된 형광은 PMT 를 사용하여 전기신호로 증폭 된 후 오실로스코프를 사용하여 측정하였으며 임피던스는 600 요을 사용하였다. 펄스 제논-램프의 H.V.=Max, 주기는 10 Hz 였다.

Nd: YAG 레이저의 266 nm 펄스 레이저를 사용한 수명 측정은 14 K 와 300 K 에서 진행되었으며, 모노크로미터를 사용해 스펙트럼을 고정하여 오실로스코프를 사용해 원하는 스펙트럼의 수명시간을 측정하였다. 슬릿의 폭은 최대한 개방하였고, 오실로스코프의 임피던스는 50 입이었으며, 수명시간을 측정 한 후 모노크로미터의 입력부 슬릿을 닫고 재 측정하여 측정신호에서 전기적 배경신호를 빼주는 방법으로 입력신호를 보정하였다.

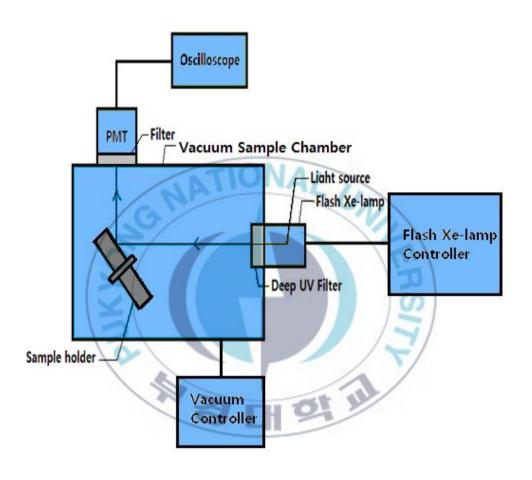


그림 3-4. VUV 수명시간 측정 시스템

#### 4. 결과 및 논의

#### 4.1 X-ray diffraction (XRD) 분석

X - 선은 가시광선보다 에너지가 커서 물질의 내부까지 침투하여 산란되며 빛의 파동성에 의해 회절현상이 발생한다. 이러한 회절현상으로 결정의 구조와 격자 상수를 측정하는 매우 중요한 수단인 X - ray diffraction (XRD) 를 통해 합성된 시료의 구조를 분석 하였다.

Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 화합물은 P2<sub>1</sub>/m 공간군의 단사정계 시스템이다. 합성된 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 와 Eu<sup>3+</sup>가 0.5, 5 mol %씩 첨가된 시료의 상 순도 (phase purity)를 확인 하기 위해 2  $\theta$  = 10 ° - 70 ° 구간에서 XRD를 측정하였고 그 결과를 그림 4-1 에 나타내었다. 그림 4-1 에서 알 수 있듯, 시료들은 단상으로서 PDF 카드 (#390054)에 보고된 분말 패턴을 기준으로 하여 비교하였고, 다인산염의 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 와 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 시료들이 매우 잘 합성 되었음을 확인 할 수 있었다.

그림 4-22 의  $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$  는 육방정계의  $P6_3/m$  공간군으로  $Na_3Gd(PO_4)_2$ 와 동일한 조건으로  $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$ 와  $Eu^{3+}$  10 mol % 첨가 된 시료를 2  $\theta$  = 10  $^{\circ}$  - 70  $^{\circ}$  구간에서 측정하였으며, 분석에는 JADE 5 (Material data, inc.) 프로그램을 사용하였으며, PDF 카드 (#320557)에 보고된 분말 패턴을 기준으로 매우 잘 합성 되었음을 확인 하였다.

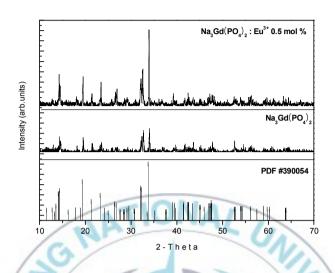


그림 4-1. Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 0.005 <, 0.5 mol %의 XRD 결과

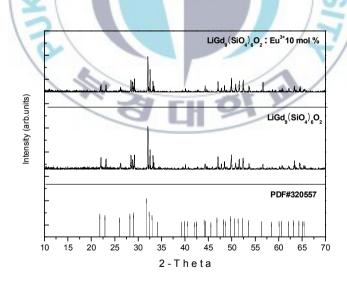


그림 4-2.  $LiGd_{9}(SiO_{4})_{6}O_{2}:Eu^{3+}$  0.005 <, 10 mol %의 XRD 결과

### 4.2 여기 스펙트럼

VUV-UV 영역에서  $Na_3Gd(PO_4)_2$ : $Eu^{3+}$ 와  $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$ : $Eu^{3+}$ 의 여기스펙트럼을 측정하였다. 측정 온도 300 K 에서  $Gd^{3+}$  이온에 의한 174 및 312 nm 형광,  $Eu^{3+}$  이온에 의한 612 nm 형광을 모니터링하였다.

그림 4-3 은 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 Eu<sup>3+</sup> 이온 농도를 0.005<, 0.5 및 5.0 mol %로 다르게 첨가하여 측정 한 여기 스펙트럼이다. Gd<sup>3+</sup> 이온의 바닥 상태인 <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> 에서 여기 상태인 <sup>4</sup>H<sub>J</sub>, <sup>6</sup>G<sub>7/2</sub>, <sup>6</sup>D<sub>J</sub>, <sup>6</sup>I<sub>J</sub>로의 전이가 확인 된다. 170 및 235 nm 를 피크로 하는 두 개의 넓은 밴드가 보인다. 170 nm 밴드는 Gd<sup>3+</sup> - O<sup>2-</sup>의 전자 전이 밴드와 PO<sup>3-</sup> 에 의한 호스트 격자 흡수 밴드이다 [5, 21]. 대부분의 인산염 여기 스펙트럼 170 nm 부근에서 PO<sup>3-</sup> 호스트에 의한 흡수가 관찰 된다. 235 nm 의 밴드는 리간드 O<sup>2-</sup>이온의 2p<sup>6</sup> 궤도로부터 Eu<sup>3+</sup> 이온의 4f<sup>7</sup> 빈자리 준위로의 전이에 의한 전자 전이 밴드이다 [22]. Eu<sup>3+</sup> 이온의 형광을 모니터링하여 측정한 여기 스펙트럼에서 Gd<sup>3+</sup> 이온에 의한 피크와 호스트 밴드가 나타나는 것은 Gd<sup>3+</sup> → Eu<sup>3+</sup>, PO<sup>3-</sup> → Eu<sup>3+</sup>의 에너지 전달이 일어남을 의미한다.

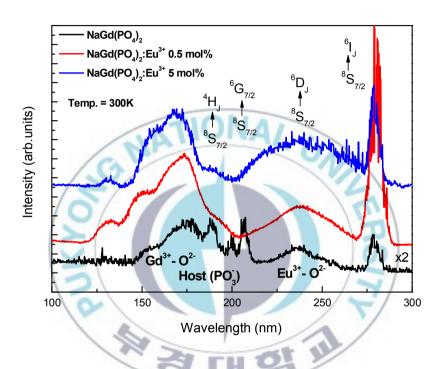


그림 4-3. Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 0 .005 <, 0.5 mol %와 5 mol %의 VUV 여기 스펙트럼

그림 4-4 는 측정 온도 300 K 에서 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> (0.005 <, 5 mol %)의 여기 스펙트럼으로, 312 nm 를 모니터링 하면서 측정하였다. 275 nm 부근에서 Gd<sup>3+</sup> 이온의 바닥상태인 <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> 에서 <sup>6</sup>I<sub>3</sub> 로의 전이에 의한 여기 피크를 볼 수 있으며 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도가 5mol %로 증가 한 시료의 경우 Gd<sup>3+</sup> 이온에 의한 275 nm 에서 피크의 세기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

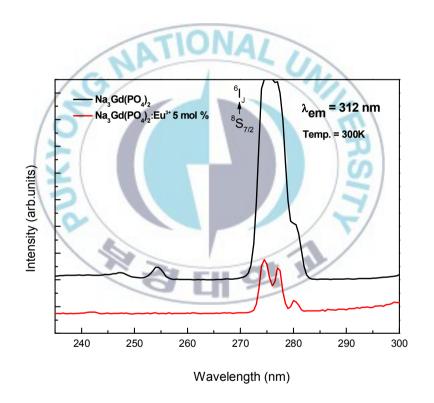
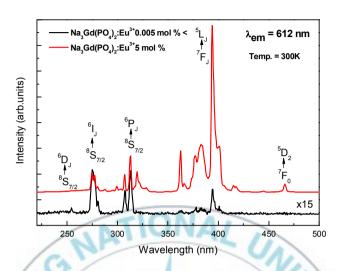


그림 4-4. Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 0.005 <, 5 mol %의 UV 여기 스펙트럼.

그림 4-5, 4-6 은 측정 온도 300 K 에서  $Na_3Gd(PO_4)_2:Eu^{3+}$  와  $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Eu^{3+}$ 의 방출 스펙트럼 612 nm 를 모니터링하여 200 - 500 nm 영역에서 여기 스펙트럼을 측정한 것이다.  $Gd^{3+}$  이온의  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_J$ ,  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6L_J$  와  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$  전이에 의한 255, 275 와 313 nm 의 피크들이 관찰 되었다. 395 및 465 nm 에서 관찰 되는 피크들은  $Eu^{3+}$  이온의  $^7F_J \rightarrow ^5L_J$  와  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$  전이에 의한 피크들이다.

 $Na_3Gd(PO_4)_2:Eu^{3+}$  와  $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Eu^{3+}$  는  $Eu^{3+}$  이온의 농도가 각각  $0.005 < \rightarrow 5$  mol %,  $0.005 < \rightarrow 10$  mol %로 증가 했을 때  $Gd^{3+}$  이온에 의한 피크의 세기는 감소하거나 거의 사라지는 반면,  $Eu^{3+}$  이온에 의한 피크의 세기는 증가하는 결과를 보인다. 이는  $Eu^{3+}$  이온에서  $Gd^{3+}$  이온으로 에너지 전달이 일어나기 때문으로 생각되어 진다.





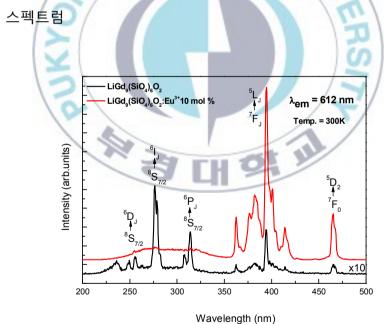


그림 4-6. LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 0.005 <, 10 mol %의 UV 여기 스팩트럼

# 4.3 방출 스펙트럼

VUV 영역의 174 nm 여기 하에서 호스트 양이온  $Gd^{3+}$  이온에 치환된  $Eu^{3+}$  이온의 강한 붉은 형광을 관찰하였다. 이는  $Gd^{3+}$  이온의 여기 된  $^6P_J$  준위의 여기 에너지가  $Eu^{3+}$  이온의  $^5D_0$  준위로 효율적인 에너지 전달이 이루어지기 때문이다. 시료에 첨가된  $Eu^{3+}$  이온의 방출 스펙트럼에 대응되는 전이들은  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$  (또는  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  와  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  (또는  $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ )이다. 일반적으로  $Gd^{3+}$  이온의  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6G_J$  여기 (174nm) 하에서  $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$  전이로 인해 312 nm 부근의 형광이 발생한다.  $Na_3Gd(PO_4)_2$  와  $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$  의 경우도 174 nm VUV 여기로 312 nm 에서  $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$  전이와  $Eu^{3+}$  이온으로의 에너지 전달에 의한  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 의 전이에 의해 615 nm 에서 강렬한 붉은 형광을 보여준다.

VUV 영역 내에서 에너지 전달 과정은 우선 에너지가 호스트 흡수 밴드에 의해 흡수 된 후  $Gd^{3+}$  이온들로 전달되고 다시 에너지가 활성제인  $Eu^{3+}$  이온으로 전달되어 형광을 발생하게 된다. 이 과정에서 여기 상태의 몇몇  $Gd^{3+}$  이온들은 빛을 방출하며 바닥 상태로 돌아가게된다. 활성제  $Eu^{3+}$  이온의 형광은 호스트 흡수 밴드로부터 직접 에너지가전달되어 발생하기도 한다. 일반적으로  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  과  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  전이는  $^7F_1$ 과  $^7F_2$  준위들의 결정장 분리에 의한 뚜렷한 모양의 피크를 보인다.

그림 4-7 은 측정 온도 300 K 에서 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 에 첨가된 Eu<sup>3+</sup>이온의 농도를 0.005 <, 5 mol %로 다르게 하여 VUV 영역에서 그림

4-3 의 174 nm 로 여기 한 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다. 312 nm 에서는  $Gd^{3+}$ 이온에 의한  $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$  와 600 nm 부근에서  $Eu^{3+}$ 이온에 의한  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  (J=1, 2, 3, 4) 전이의 방출 피크를 관찰 할 수 있다. 5 mol %의  $Eu^{3+}$  이온이 첨가된 경우,  $Na_3Gd(PO_4)_2$  와 비교하여 312 nm 부근의  $Gd^{3+}$  이온에 의한 피크는 거의 사라져 관찰 되지 않는다. 이는  $Gd^{3+}$  이온에서  $Eu^{3+}$  이온으로 에너지 전달이 일어나기 때문인 것으로 생각 된다.

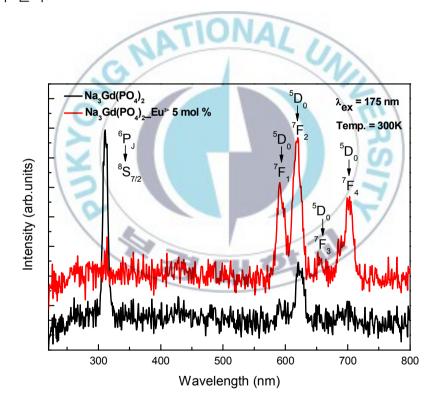


그림 4-7. Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 0.005 <, 5 mol %의 VUV 여기에 의한 방출 스펙트럼

그림 4-8 과 4-9 에는 측정 온도 300 K 에서 그림 4-5 의 254, 395 nm 로 여기 한 UV 방출 스펙트럼을 나타내었다. 5 mol %의  $Eu^{3+}$  이온이 첨가된  $Na_3Gd(PO_4)_2$ : $Eu^{3+}$ 의 경우 254 nm 에서 흡수가 매우 약하여 측정할 수 없었다.

그림 4-8 에  $Na_3Gd(PO_4)_2$  의 방출 스펙트럼을 나타내었다. 312 nm 에서  $Gd^{3+}$  이온에 의한  $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$  전이가 보이고,  $Eu^{3+}$  이온에 의한  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  전이가 관찰 된다. 350 nm 에서부터 480 nm 까지의 넓은 밴드는 측정 시 시료의 신호 세기가 약할 경우 기기에서 사용되는 광원에 의해 지속적으로 관찰 되는 노이즈 신호이다.

그림 4-9 는  $Eu^{3+}$  이온의  $^{7}F_{J} \rightarrow ^{5}L_{J}$  (395 nm)를 여기 하여 측정 한 방출 스펙트럼이다.  $Gd^{3+}$  이온에 의한 방출 스펙트럼은 관찰되지 않았으며, 579, 592, 620, 655 nm 그리고 700 nm 부근에서  $Eu^{3+}$ 에 의한  $^{5}D_{0}$  에서  $^{7}F_{J}$  (J=0,1,2,3,4)로의 전이가 관찰 되었다.

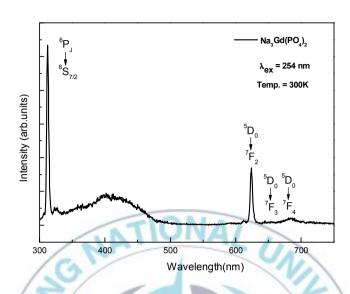


그림 4-8. Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 0.005 mol % <의 UV 방출 스펙트럼

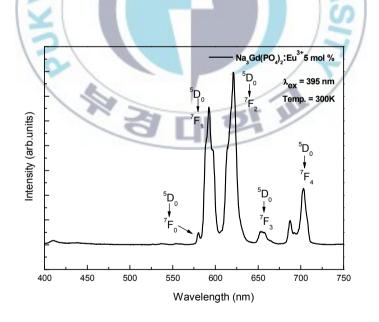


그림 4-9. Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 5 mol %의 UV 방출 스펙트럼

그림 4-10 은 측정 온도 300 K 에서 Nd:YAG 레이저의 266 nm 펄스레이저를 이용하여 측정한 결과이다. 그림 4-10 (a)의 313 nm 에서 Gd³+이온의  $^6P_J$  →  $^8S_{7/2}$  전이에 의한 방출 피크를 관찰 할 수 있으며, 600 nm 부근에서는  $Eu^{3+}$ 이온의  $^5D_0$  →  $^7F_J$  (J = 0, 1, 2, 3, 4) 전이에 의한 방출 스펙트럼을 관찰 할 수 있다. 그림 4-10 (b)는 그림 4-10 (a)의 575 -750nm 영역을 확대하여 나타낸 것으로, 579.5 nm 에 나타난 한 개의  $^5D_0$  →  $^7F_0$  피크는  $Eu^{3+}$  이온이  $Na_3Gd(PO_4)_2$ : $Eu^{3+}$  에서 한 개의 사이트를 차지하는 것을 나타낸다.  $Gd^{3+}$  이온과  $Eu^{3+}$  이온 사이의 에너지 전달은 그림 2-3 과 같이 설명 할 수 있으며,  $Eu^{3+}$  이온의 농도에 따른 피크 세기의 변화를 관찰 할 수 있다.

그림 4-11 은 측정 온도 14 K 에서 Nd:YAG 레이저의 266 nm 펄스 레이저를 이용하여 측정한 결과이다. 그림 4-10 의 측정 온도 300 K 에서의 방출 스펙트럼 측정 시와 동일 한 조건에서 측정 하였으며, Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도가 0.005 <, 0.5, 5 mol %로 증가 함에 따라 그림 4-10 과 같이 방출 스펙트럼의 세기가 증가하는 동일한 경향을 보였다.

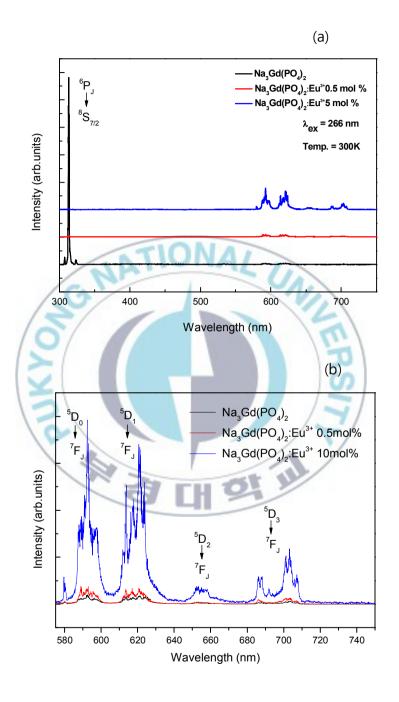


그림 4-10. Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 266 nm 여기의 방출 스펙트럼

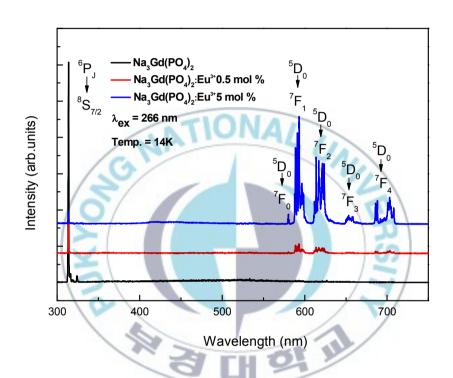


그림 4-11. 측정 온도 14 K 에서 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 266 nm 여기의 방출 스펙트럼

그림 4-12 (a)는 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,:Eu<sup>3+</sup> (Eu<sup>3+</sup> 0.005 mol % <)를 측정 온도 14 K 와 300 k 에서 측정 한 방출 스펙트럼을 비교하여 나타내었다. 그림 4-12 (b)에서 그림 4-12 (a)의 300-330 nm 영역을 확대하여 나타내었다. 그림 4-13 은 측정 온도 14 K 와 300 k 에서 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,:Eu<sup>3+</sup> (Eu<sup>3+</sup> 0.5 mol %)의 방출 스펙트럼을 비교한 것이며, 그림 4-14 는 측정 온도 14 K 와 300 k 에서 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,:Eu<sup>3+</sup> (Eu<sup>3+</sup> 5 mol %)의 방출 스펙트럼을 비교한 것이다.

그림 4-12, 4-13, 4-14 에서 Gd³+ 이온의 <sup>6</sup>P<sub>J</sub> → <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> 전이에 의한 방출 피크와 Eu³+ 이온의 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0, 1, 2, 3, 4) 전이에 의한 방출 스펙트럼의 상대적인 세기는 측정 온도 14 K 에서 측정 온도 300 K 에서보다 더 약하게 관찰 되었다. 이것은 방출 스펙트럼 측정에 Nd:YAG 레이저의 266 nm 펄스 레이저를 사용함에 따라 그림 4-3 의 Eu³+ - O²- 전자 전이밴드와 Gd³+ 이온의 <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> → <sup>6</sup>I<sub>5</sub> 전이에 의한 여기 스펙트럼이 중첩되는 266nm 를 모니터링 하게 된다. 측정 온도가 14 K 로 낮아지는 경우 Eu³+ - O²- 전자 전이밴드와 Gd³+ 이온에 의한 277 nm 의 여기 스펙트럼의 폭이 좁아지게 된다. 그러므로 측정 온도 14 K 에서 측정 온도 300 K 에서의 방출 스펙트럼보다 약한 세기의 방출 스펙트럼이 관찰 되는 것으로 보인다.

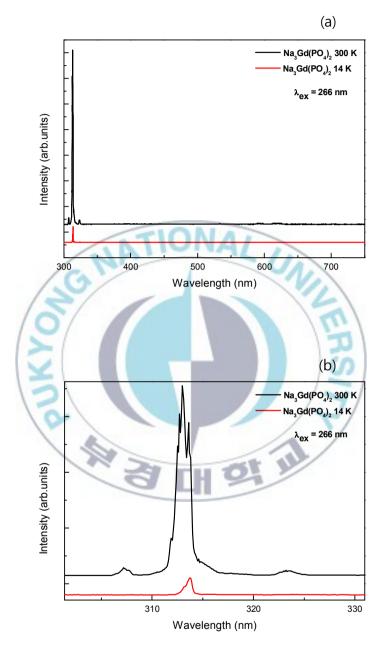


그림 4-12. 온도 변화에 따른 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 의 266 nm 여기의 방출 스펙트럼

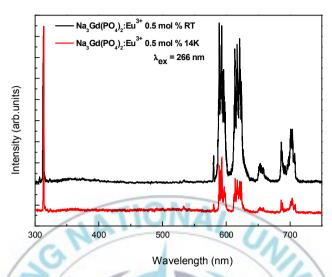


그림 4-13. 온도 변화에 따른 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 0.5 mol %의 266 nm 여기의 방출 스펙트럼

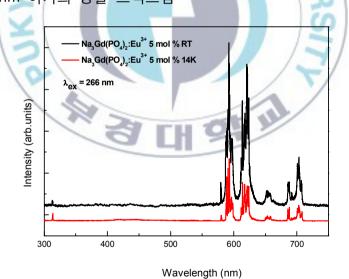


그림 4-14. 온도 변화에 따른 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 5 mol %의 266 nm 여기의 방출 스펙트럼

그림 4-15 와 그림 4-16 은 측정 온도 300 K 에서 LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> (Eu<sup>3+</sup> 0.005 <, 10 mol %)를 UV로 여기 한 방출 스펙트럼이다.

그림 4-15 는 그림 4-5 에서  $Gd^{3+}$  이온의  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6G_J$  여기인 254 nm 를 모니터링 하여 측정된 결과이다.  $Eu^{3+}$  이온에 의한  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J(J=0,1,2,3,4)$  전이에 의한 피크를 관찰 할 수 있으며,  $Eu^{3+}$  이온의 농도가 10 mol %로 증가함에 따라 피크의 세기가 강해지는 것을 알 수 있다.

그림 4-16 은 그림 4-6 에서  $Eu^{3+}$  이온의  $^7F_J \rightarrow ^5L_J$  전이에 의한 395 nm 를 여기 한 방출 스펙트럼이다.  $Eu^{3+}$  이온에 의한  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  (J=0,1,2,3,4) 전이에 의한 피크를 관찰 할 수 있으며,  $Eu^{3+}$  (0.005 mol % <)의 경우 방출 스펙트럼의 신호가 약해 관찰 되지 않았다.

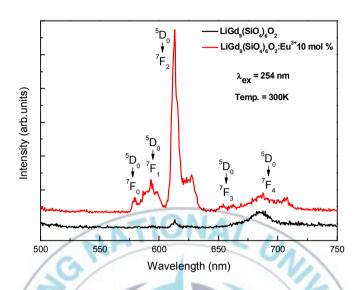


그림 4-15. LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Eu<sup>3</sup> 0.005 <, 10 mol %의 UV 방출

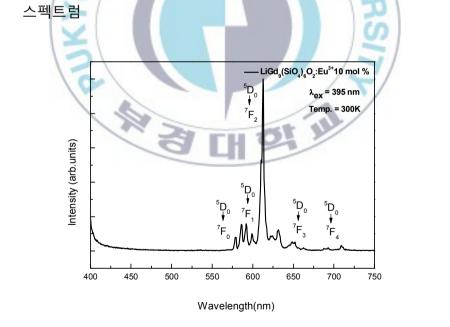
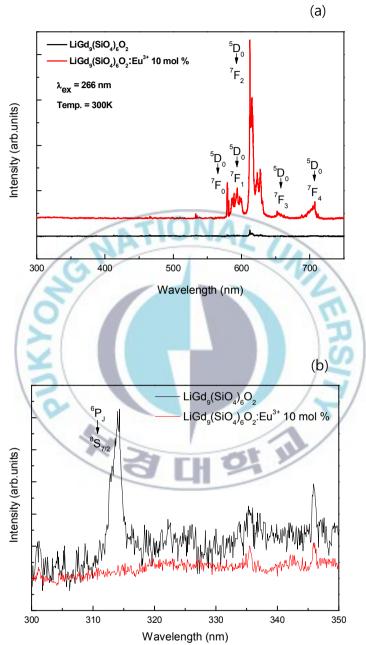


그림 4-16. LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 10mol % 의 UV 방출 스펙트럼

그림 4-17 은 LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 내의 Gd<sup>3+</sup> 이온에서 Eu<sup>3+</sup> 이온으로의 에너지 전달을 확인하기 위해 측정 온도 300 K 에서 Nd:YAG 레이저의 266 nm 펄스 레이저를 이용하였다.

그림 4-17 (a)는 300 nm - 750 nm 구간에서 방출 스펙트럼을 측정한 결과이다. 그림 4-17 (b)와 (c)는 그림 4-17 (a)의 600 nm 부근의 피크들에 의해 상대적으로 세기가 약한 의 300 - 575 nm 구간을 확대하여 나타낸 것이다. 312nm 에서 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 와 비교 할 때 매우약한 Gd<sup>3+</sup> 이온의 <sup>6</sup>P<sub>J</sub> → <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> 전이를 확인 할 수 있으며, 612 nm 부근에서 Eu<sup>3+</sup> 이온에 의한 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=0, 1, 2, 3, 4) 전이를 관찰 할 수 있다. <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub> 전이에 의한 두 개의 피크를 보이며 이는 Eu<sup>3+</sup>이온이 Gd<sup>3+</sup> 이온을 치환하여 두 개의 사이트를 차지하는 것을 나타낸다. Gd<sup>3+</sup> 이온에서 Eu<sup>3+</sup> 이온으로의 에너지 전달에 의해 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도가 증가 할수록 612 nm 부근의 Eu<sup>3+</sup> 이온의 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 방출 피크 세기가 증가하는 것을 확인 하였다. Eu<sup>3+</sup> 이온이 10 mol % 첨가된 LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 경우 Gd<sup>3+</sup> 이온에 의한 312 nm 의 방출 피크는 완전히 사라지는 것을 관찰 하였다.



Wavelength (nm) 그림 4-17. LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 0.005 <, 10 mol %의 266 nm 여기의 방출 스펙트럼

#### 4.4 수명 시간

그림 4-18 에 측정 온도 300 K 에서 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> (Eu<sup>3+</sup> 0.005 <, 0.5, 5 mol %)의 수명시간을 측정 한 결과를 나타내었다. 그림 4-18 (a), (b)는 제논 펄스 램프와 Nd:YAG 레이저의 266nm 펄스 레이저를 이용해 174 nm 와 266nm 로 여기 하여 313nm 에 존재 하는 Gd<sup>3+</sup> 이온의 <sup>6</sup>P<sub>J</sub> → <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> 전이에 의한 피크의 수명 시간을 측정 한 것이다. 수명 시간은 단일 지수 함수로 나타났다. Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도가 증가 할 수록 그림 4-18 (a)에서는 2.58ms 에서 0.13ms 으로, 그림 4-18 (b)에서는 2.13ms 에서 0.13ms 으로 수명시간이 짧아지는 것을 확인 하였다.

그림 4-19 는 측정 온도 300 K에서 LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 수명시간을 측정 한 결과를 나타낸 것이다. 4-19 (a), (b)는 제논 펄스 램프와 Nd:YAG 레이저의 266 nm 펄스 레이저를 사용하여 LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>에서 Gd<sup>3+</sup> 이온에 의한 313 nm 방출 피크의 수명시간을 측정 한 결과이며, 수명 시간은 단일 지수 함수로 나타난다. 그림 4-19 (a)에서 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도가 증가 할 수록 수명 시간이 0.0029ms 에서 0.0013ms 으로 짧아지는 것을 확인 할 수 있다.

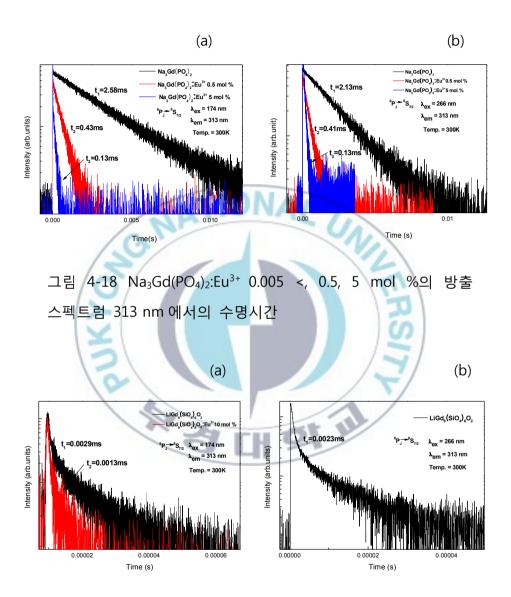


그림 4-19.  $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Eu^{3+}$  0.005 <, 10 mol %의 방출 스펙트럼 313 nm 에서의 수명시간

그림 4-20 과 4-21 은 측정 온도 300 K 에서 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>와 LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 를 266 nm 펄스 레이저로 여기 하여 측정 한 수명 시간이다. 그림 4-20 은 Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 의 592.5 nm 방출 피크에서의 수명시간을 측정한 결과이다. 그림 4-21 은 LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 612.0 nm 방출 피크에서의 수명시간을 측정한 결과이다. Eu<sup>3+</sup> 이온이 첨가 된경우, 펄스 여기 후 초기 시간에 상승과 이완의 두 단계 과정을 거치는 것을 확인 할 수 있다. 이것은 Gd<sup>3+</sup> 이온 내의 <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> → <sup>6</sup>I<sub>7/2</sub> 에서 Eu<sup>3+</sup> 이온으로 에너지 전달이 얼어나기 때문이며, 농도에 따른 변화를 볼 때, 이 상승 과정은 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도에 의존한다. 이 결과는 UV 여기하에서 Gd<sup>3+</sup> 이온으로부터 Eu<sup>3+</sup> 이온으로 에너지 전달이 일어남을 확인 할 수 있으며, 이 과정으로 인해 Eu<sup>3+</sup>의 적색 형광의 효율이 증가함을 알수 있다.

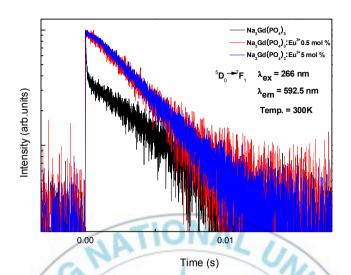


그림 4-20. Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 0.005 <, 0.5, 5 mol %의 방출 스펙트럼 592.5 nm 에서의 수명시간

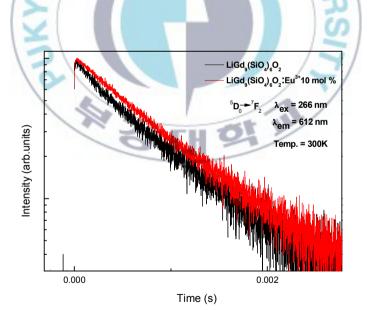


그림 4-21.  $LiGd_9(SiO_4)_6O_2:Eu^{3+}$  0.005 <, 10 mol %의 방출 스펙트럼 612 nm 에서의 수명시간

#### 5. 결론

본 연구에서는 고상법을 이용하여 단사정계 시스템인  $Na_3Gd(PO_4)_2$ 와 육방정계 시스템인  $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$ 를 합성하고  $Eu^{3+}$ 이온을 활성제로 첨가하여 VUV와 UV 영역에서 형광 특성을 측정 하였다.

Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>와 LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 VUV-UV 영역 (100 - 500 nm)에서 174 nm 와 Gd<sup>3+</sup> 이온에 의한 312 nm, Eu<sup>3+</sup> 이온에 의한 612 nm 를 모니터링 하면서 여기 스펙트럼을 측정 하였다. Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 VUV 여기 스펙트럼에서는 170 nm 와 235 nm 에서 두 개의 넓은 밴드를 보였다. 170 nm 의 밴드에서 Gd<sup>3+</sup> - O<sup>2-</sup> 전자이동 밴드와 (PO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>에 의한 호스트 격자 흡수밴드를 확인 하였으며, 235 nm 에서는 Eu<sup>3+</sup> - O<sup>2-</sup> 리간드에 의한 전자 이동 밴드를 확인 하였다. 278 nm 에서 Gd<sup>3+</sup> 이온에 의한  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$  여기 피크를 확인 하였으며, 이는 Gd<sup>3+</sup> 이온에서 Eu<sup>3+</sup> 이온으로의 에너지 전달에 의한 피크이다.

Na<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 612 nm 방출 스펙트럼 하의 여기 스펙트럼에서 Gd<sup>3+</sup> 이온에 의한  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6L_1$  전이와  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_1$  여기에 의한 피크를 확인 하였다. Eu<sup>3+</sup>에 의한 395 nm ( $^7F_1 \rightarrow ^5L_1$ )와 466 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ )의 여기 피크들은 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도를 증가 시킬수록 세기가 증가하는 결과를 보이며 에너지는 Eu<sup>3+</sup>이온의 395 nm ( $^7F_1 \rightarrow ^5L_1$ )에서 직접 흡수 되어, 612 nm 의 적색 형광으로 효율적인 에너지 전달을 이루었다.

합성된 시료의 활성제 농도와 온도에 따른 형광의 방출 스펙트럼의 특성을 측정하기 위해 VUV 측정 시스템과, Nd:YAG 레이저의 266 nm 펄스 레이저를 사용하였다. 시료에 첨가된 Eu³+ 이온의 방출 스펙트럼에 대응되는 전이들은 ⁵D₀ → <sup>7</sup>F₀, ⁵D₁ → <sup>7</sup>F₀ (또는 ⁵D₀ → <sup>7</sup>F₁), ⁵D₀ → <sup>7</sup>F₂ 와 ⁵D₀ → <sup>7</sup>F₄ (또는 ⁵D₀ → <sup>7</sup>F₀)이다. Gd³+ 이온의 <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> → <sup>6</sup>G₀ 여기 하에서 관찰 되는 <sup>6</sup>P₃ → <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> 전이로 인한 자외선 광자 방출에 의해 <sup>6</sup>G₃ → <sup>6</sup>P₃ 전이로 적색 광자 방출이 뒤따르는 것을 확인 하였다. Na₃Gd(PO₄)₂:Eu³+ 방출 스펙트럼에서 579.5 nm 에서의 날카로운 하나의 피크는 Eu³+ 이온이 Na₃Gd(PO₄)₂ 내에서 한 개의 사이트를 차지한다는 것을 나타낸다. LiGd₃(SiO₄)₆O₂:Eu³+는 <sup>5</sup>D₀ → <sup>7</sup>F₀ 전이에서 두 개의 피크를 가져, 두 개의 사이트를 차지 하는 것을 확인 하였다. 300 nm - 750 nm 영역에서의 방출 스펙트럼을 조사하여 312 nm 에서 Gd³+ 이온에 의한 <sup>6</sup>P₃ → <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> 전이와 612 nm 에서 Eu³+ 이온 에 의한 <sup>5</sup>D₀ 에서 <sup>7</sup>F₃(J = 0, 1, 2, 3, 4)로의 전이를 확인하였으며 Gd³+ 이온 에서 Eu³+ 이온으로의 에너지 전달에 의해 Eu³+ 이온 농도에 따른 방출 피크의 상대적인 변화를 확인 하였다.

수명시간을 측정하기 위하여 VUV 수명시간 측정 시스템과, Nd:YAG 레이저의 266 nm 펄스 레이저를 사용하였다. Na $_3$ Gd(PO $_4$ ) $_2$  와 LiGd $_9$ (SiO $_4$ ) $_6$ O $_2$  에서 각각 Gd $^{3+}$  이온에 의한 형광인 174 nm, 313 nm 에서의 수명 시간은 Eu $^{3+}$  이온의 농도가 증가 할수록 수명 시간 또한 짧아 지는 것을 확인 하였다. Eu $^{3+}$  이온의  $^5$ D $_0$   $\rightarrow$   $^7$ F $_2$  전이에 의한 612 nm 의 피크를 모니터링 한 수명 시간 측정 결과에서 상승과 이완의 두 단계 과정을 가지는 것을 확인 하였으며, Eu $^{3+}$  이온의 농도가 높을수록

수명 시간이 짧아졌다. 이것은  $Gd^{3+}$  이온 내의  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$  전이에서  $Eu^{3+}$  이온으로 에너지 전달이 일어나는 것을 의미한다.



### 참고문헌

- [1] G. Blasse, B. C. Grabmaier, "Luminescence Materials" (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
- [2] R. T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, Science 283, (1999).
- [3] B. Henderson, G. F. Imbusch, "Optical Spectroscopy in Inorganic Solid" (Clarendon, Oxford, 1989).
- [4] C. R. Ronda, Journal of Alloys and Compounds 225, 534 (1995).
- [5] Z. J. Zhang, J. L. Yuan, C. J. Duan, D. B. Xiong, H. H. Chen, J. T. Zhao, Journal of Applied Physics **102**, 093514 (2007).
- [6] R. T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, R. J. Lamminmaki, J. Holsa, Physical Review B **56**, 21 (1997).
- [7] J. Koike, T. Kojima, R. Toyonaga, Journal of The Electrochemical Society **126**, 1008 (1979).
- [8] M. Kizil Yalli, A. Sungur, D.S. Jones, Journal of the Less-Common Metals **110**, 249 (1985).
- [9] J. Amami, M. Ferid, M. Trabelsi-Ayedi, Materials Research Bulletin **40**, 2144 (2005).

- [10] M. Sato, Y. Kono, H. Ueda, K. Uematsu, K. Toda, Solid State Ionics 83, 249 (1996).
- [11] X. Wu, G. Hong, X. Zeng, H. You, C.-H. Pyun, C.-H. Bal, B.-Y.Yu, C.-H. Park, Chemistry Journal Chinese University. **21**, 1658 (2000).
- [12] W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, Applied Physics A **74**, 581 (2002).
- [13] N. Takeuchi, S. Ishida, A. Matsumura, Y. Ishikawa, Journal of Physical Chemistry B **108**, 12397 (2004).
- [14] S. H. Lin, W. Z. Xiao, W. Dietz, Physical Review E 47, 3698 (1993).
- [15] T. Kushida, Journal of the Physics Society of Japan 34, 1318 (1973).
- [16] A. Meijerink, R.T. Wegh, Material Science Forum 11, 315 (1999).
- [17] J. Zhong, H. Liang, Q. Su, J. Zhou, Y. Huang, Z. Gao, Y. Tao, J. Wang, Journal of Applied Physics **98**, 139 (2010).
- [18] M. Kizilyalli, Ph.D. Thesis, London University 1973.
- [19] M. Kizilyalli, A. J. E. Welch, in G. J. McCarthy, J. J. Rhyne (eds.), "The Rare Earth in Modern Science and Thechnology", (Plenum, New York P.209, (1978)).

[20] M. Kizilyalli, A. J. E. Welch, in G. J. McCarthy, J. J. Rhyne, H. B. silber (eds.), "The Rare Earth in Modern Science and Thechnology, Vol. 2", (Plenum, New York P.59, (1980)).

[21] M. Kloss, B. Finke, L. Schwarz, D. Haberland, Journal of Luminescence 72-74 (1997) 684-686

[22] S. P. Feofilov, Y. Zhou, H. J. Seo, J. Y. Jeong, D.A. Keszler, R. S. Meltzer, Physical Review B **74**, 085101 (2006).



## 감사의 글

대학원에 진학하여 부족한 저를 관심과 충고로 오늘에 이르기 까지 많은 도움을 주셨던 소중한 분들께 감사의 말씀을 드립니다. 석사과정에 진학하여 본 논문이 완성될 때까지 많은 배려와 모든 과정에서 아낌없이 격려와 지도로 이끌어주신 서효진 교수님께 진심으로 감사 드립니다. 항상 학문적으로 도와주시고 바쁘신 와중에도 논문 심사를 맡아 조언을 아끼지 않고 논문이 완성되기까지 많은 도움을 주신 장경혁 박사님과 항상 관심을 가져주신 제재용 박사님께도 감사 드립니다.

제 옆자리에서 항상 조언해주고 도움을 아끼지 않는 은식이와 낯선 한국에 와서 항상 곁에서 밝은 모습으로 친구처럼 함께하며 도와준 시량과 쉐빈에게도 감사합니다. 만날 때 마다 조언과 충고를 아끼지 않는 동유 형과 현경이, 실험 때 마다 도와주신 공동실험실습관의 규성 선배, 같은 관심사로 얘기하는 것이 즐거운 진영이와 항상 마주하는 홍채. 5 호관 중앙에서 항상 마주치는 성욱선배와 종원씨, 지금은 대전에 가있는 영록이와 정화, 미선씨와 은진이 누나, 예나와 미주 그리고 유유에게도 감사 말씀 드립니다. 지금은 목표를 위해열심히 공부하고 있을 칠현이와 성현이에게도 감사합니다. 그리고 가장 오랜친구인 태현이와, 언제 만나도 예전 같이 편안한 친구 같은 문홍이와 준호. 항상 저를 배려해주고 이해해 준 샛별이에게 감사합니다. 그리고 제가 아는, 언급하지 못한 모든 분들께 진심으로 감사드립니다.

그리고 마지막으로 사랑으로 보살펴 주시고 지켜봐 주신 사랑하는 아버지와 어머니, 그리고 이제 처음으로 만나게 될 아이를 품고 있는 제 동생. 모두 사랑합니다. 고맙습니다.

2011년 1월

전 병천