

LaGaO₃: Eu³⁺ 형광체의 합성 및 발광 특성

金京和* · 崔倫永 · 孫基先† · 金昌海† · 朴熙東† · 崔世泳

연세대학교 공과대학 세라믹공학과

†한국화학연구소 화학소재6팀

(2000. 7. 15 접수)

Synthesis and Analysis of Photoluminescence Properties of $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ Transition in LaGaO₃: Eu³⁺ Red Phosphor

Kyoung Hwa Kim*, Yoon Young Choi, Kee-Sun Sohn†, Chang Hae Kim†,
Hee Dong Park†, and Se-Young Choi

Dept. of Ceramic engineering Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

†Advanced materials division Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-600, Korea

(Received July 15, 2000)

요약. 최근 정보 표시 소자로 전계 방출 표시 소자(FED), PDP, LCD 등이 주목받고 있다. 음극선 발광 형광체는 FED뿐만 아니라 형광 표시판(VFD) 등의 중요한 핵심 소자이다. 따라서 본 연구에서는 FED에 응용 가능한 새로운 모체 텁색을 시도하였고 LaGaO₃ 모체에 Eu³⁺를 첨가한 적색 형광체를 합성하여 광 특성을 분석하였다. Eu³⁺의 농도에 따른 발광 스펙트럼, 여기 스펙트럼과 잔광 시간 곡선을 통해 LaGaO₃: Eu³⁺의 PL거동을 규명하였다. 잘 알려진 Eu³⁺의 캐스케이딩(cascading)과 다중 음향 양자(multiphonon emission)에 의한 cross-relaxation은 LaGaO₃: Eu³⁺ 형광체에서도 확인되었다. 또한, Inokutti-Hirayama식으로 부터 결정된 Eu³⁺사이의 다중 극자 상호 작용(multipolar interaction) 유형은 이중 극자 상호 작용(dipole-dipole interaction)으로 밝혀졌다. 본 연구를 통해 5D_0 전이의 직접 소광 기구(direct quenching mechanism)를 새롭게 제안하였다. 소광 유형은 농도에 의존하며, 0.2몰 이하에서는 확산율 속 단계에 의한 소광 현상이 우세하다가 0.3몰 이상부터는 5D_0 에서 전하 이동띠(Charge Transfer Band, CTB)로 전이되는 직접 소광 유형이 지배적이다. 음극선 거동은 800 V의 가속 전압 하에서 여기서 측정하였고, PL거동과 같이 0.125몰일 때 가장 큰 615 nm의 발광 흐도를 나타내었다.

ABSTRACT. FED has deserved an intensive attention as a new flat panel display. The present investigation aims at understanding the photoluminescence and cathodoluminescent properties of LaGaO₃:Eu³⁺ phosphor by taking into account the possibility that this phosphor could be applied for FED. In order to investigate on such a detailed behavior, several experimental skills are conducted to the LaGaO₃:Eu³⁺ phosphor. The excitation spectrum and emission spectrum were measured in the UV range and then decay curve of $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ transitions was examined. The decay behavior of 5D_0 emission was analyzed by a newly proposed cross-relaxation mechanism in association with inter-center diffusion (or migration). The cross-relaxation from 5D_0 to CTB (Charge Transfer Band) could be a quite reasonable by considering the excitation spectrum. It could be also found that the quenching type was changed from diffusion controlled process to the direct quenching process as increasing Eu³⁺ concentration.

서 론

현재 가장 많이 사용되고 있는 정보 표시용 디스플레이인 음극선관(CRT)이 주종을 이루고 있다. 그러나 부피가 크고, 무거운 단점 때문에 차세대 디스플레이 후보로 FED(Field Emission Display)가 주목 받고 있다. FED의 구동 원리는 저전압 음극선 여기를 기반으로 하고 있으며, 이에 사용되는 저전압용 형광체는 FED의 핵심 기술로 매우 중요하다. 대부분의 형광체는 모체와 활성제로 구성되어 있다. 활성 이온은 모체에 들어가 발광 중심을 이루고 입사된 에너지가 모체를 통해 전달되어 활성 이온이 여기됨으로서 발광하게 된다.

새로운 모체인 LaGaO_3 에 Eu^{3+} 를 첨가 함으로써 FED용 적색 형광체로써 용용기능성을 타진해 보았다. 이를 위해 300 nm의 자외선으로 여기시킨 PL발광 스펙트럼과 가속 전자로 여기시킨 음극선 발광 스펙트럼을 관찰하였다. 비교적 간단한 4f-전자 배치(configuration)를 갖는 Eu^{3+} 는 기저 상태인 $^5\text{F}_j(j=0,1,\dots,6)$ 과 여기 상태인 $^5\text{D}_i(i=0,1,2,3)$ 으로 구성되어 있으며, 적색 형광을 유발하는 전이는 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^5\text{F}_2$ 의 전기 이중 극자 전이(electric dipole transition)이다. 본 연구에서는 $\text{LaGaO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 분밀과 LaGaO_3 분밀의 여기 스펙트럼을 통해 모체의 산소와 Eu^{3+} 이 이루는 흡수단(CTB)과 Eu^{3+} 의 여기 준위로 직접 여기 시키는 피크(direct excitation peak)를 해석하였다. $^5\text{D}_0$ 전이의 농도 소광 현상을 연구하기 위해 Eu^{3+} 의 농도에 따른 발광 스펙트럼을 측정하였고, $^5\text{D}_{1,2,3}$ 의 소광 메커니즘이 농도에 따라 달라지는 것을 관찰하였다.

또한 $^5\text{D}_0$ 의 잔광 시간 곡선을 Inokuti-Hirayama식과 Yokota-Tanimoto식으로 fitting하여 Eu^{3+} 사이의 상호 작용 유형을 밝혀내고 새로운 소광 메커니즘을 제안하였다. 이를 통해 결정된 상호 작용 유형으로부터 임계 거리를 계산하였다.

실험방법

본 연구에서 사용한 시약은 일본 고준도 화학(주)에서 제조한 La_2O_3 (99.99%), Ga_2O_3 (99.999%)와 Eu_2O_3 (99.9%)이다. 이 시료가 일정의 조성이 되도록 각각을 청량한 다음 마노 유발 내에서 보다 효과적인 혼합 및 분쇄를 위하여 습식으로 약 40분간 혼합하였다. 이 혼합물을 공기 중에서 1100 °C~1400 °C로 각각 3시간동안

소결하여 원하는 조성의 형광체를 합성하였다. Eu^{3+} 의 첨가량은 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{GaO}_3$ 식에서 5×10^{-4} 몰부터 5×10^{-1} 몰 까지 첨가하였다. 얻어진 합성물은 Rigaku사의 DMAX-33 X선 분밀회절기로 구조를 확인하였다.

발광 스펙트럼, 여기 스펙트럼과 잔광 시간 곡선은 본 실험실(KRICT)에서 고안한 형광 분광 광도계 측정 장비를 사용하였다. 이 측정장비는 중수소 램프(deuterium lamp), 제논 플래쉬 램프(xenon flash lamp), 진공 챔버, 발광 및 여기용 분광기(emission and excitation monochromator), photomultiplier tubes(PMT), 오실로스코프와 controlling unit으로 구성되었다.

음극선 발광은(Cathodoluminescence, CL)은 저전압에서 형광특성을 관찰하기 위해 실시하였고, 고진공(10^{-7} torr)의 챔버안에서 전자총으로부터 방출된 열전자로 형광체를 여기 시켜 측정(전압: 800 V)하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 Eu^{3+} 이온을 활성제로 새로운 모체인 LaGaO_3 에 첨가하여 FED에 적용 가능한 $\text{LaGaO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체를 합성하였다. Fig. 1은 얻어진 형광분밀의 X선 회절 분석 결과이다. 1200 °C에서는 $\text{La}_2\text{Ga}_3\text{O}_9(\downarrow)$ 상이 남아있고, 1300 °C 이상 온도부터는 깨끗한 페로브스카이트(Perovskite)상이 합성됨을 알 수 있다.

Fig. 2는 $\text{LaGaO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 과 모체인 LaGaO_3 를 발광 분광기(emission monochromator)의 λ_{em} 을 615 nm와 430 nm로 각각 고정시키고 측정한 여기 스펙트럼이다. 모체의 여기 스펙트럼에는 나타나지 않는 300 nm 부근의 큰 흡수단의 피크는 Eu^{3+} 과 이웃한 O^{2-} 의 원자

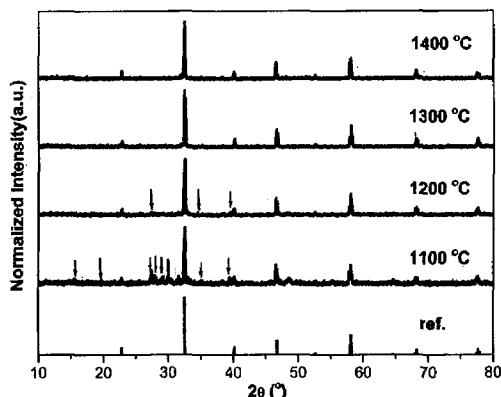


Fig. 1. XRD patterns of $\text{LaGaO}_3:\text{Eu}^{3+}$ with respect to annealing temperature.

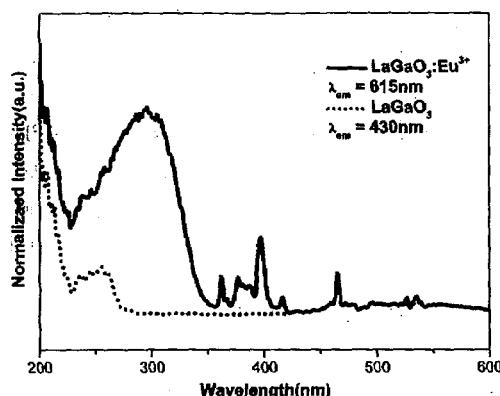


Fig. 2. Excitation spectra of LaGaO₃ and LaGaO₃:Eu³⁺, respectively. The excitation spectrum adopts 430 nm and 615 nm as a detecting wavelength.

가 전자띠(valence band)간의 전하 이동 띠로 확인되며, 그 이후의 에너지 영역에서 나타나는 350 nm부터 530 nm부근의 약한 피크들은 Eu³⁺자체내의 전이로서 Eu³⁺의 기저 상태인 7F_0 ($j=0,1,\dots,6$)에서 여기 상태인 5D_i ($i=1,2,3$)로 직접 여기(direct excitation)시키는 것들로 확인되었다. 비교적 강한 400 nm의 피크는 7F_0 에서 5D_2 , 460 nm의 피크는 7F_0 에서 5D_2 으로 여기시키는 것으로 기준에 보고된 에너지 준위의 일치한다.¹

Eu³⁺의 농도 변화에 따른 자외선 발광 스펙트럼과 음극선 발광 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 두 스펙트럼 모두 615 nm에서 주피크를 가지며 Eu³⁺이 0.125mol에서 최대 발광 휘도를 나타낸다. 이 결과는 LaGaO₃:Eu³⁺의 FED용 적색 형광체로 응용 가능성을 보여 준다. Fig. 3(a)에서 Eu³⁺의 농도가 저농도(5×10^{-4} mol)일 때는 430 nm의 모체 발광이 우세하다가 발광 중심 이온의 농도가 증가 할수록 모체 발광 휘도가 감소한다. 이것은 Eu³⁺이 저농도로 첨가될 경우에는 모체와 발광 센터간의 상호 작용이 적어 모체 발광이 비교적 우세 하다가 농도 증가로 모체와 Eu³⁺의 상호 작용이 증가해 Eu³⁺의 여기 준위로 에너지 전달(energy transfer)이 일어나기 때문에 모체 발광 휘도가 감소하는 것으로 생각된다.

그러나 Eu³⁺의 농도 증가에 따라 여기 준위(5D_3 , 5D_2 , 5D_1)의 발광 휘도도 줄어드는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 농도에 따라 각기 다른 과정을 통해 발광 휘도가 줄어드는 것으로 LaF₃:Eu³⁺의 결과와 잘 일치한다.² Weber³에 의하면 Eu³⁺의 농도가 비교적 적은

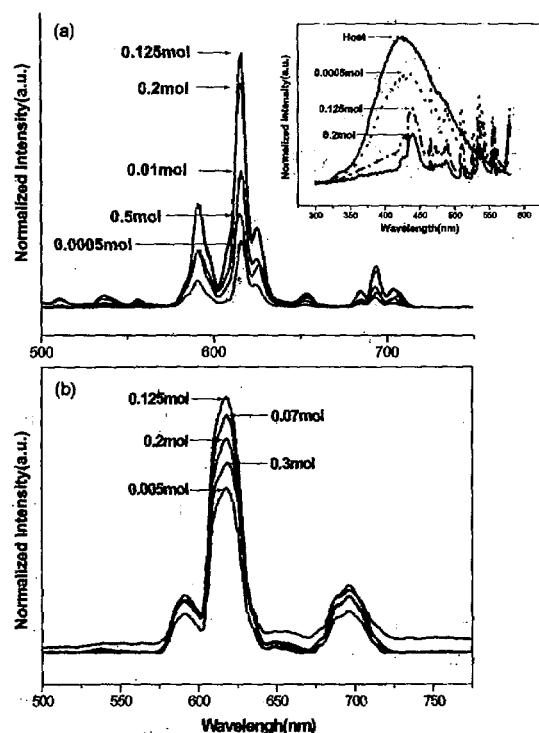
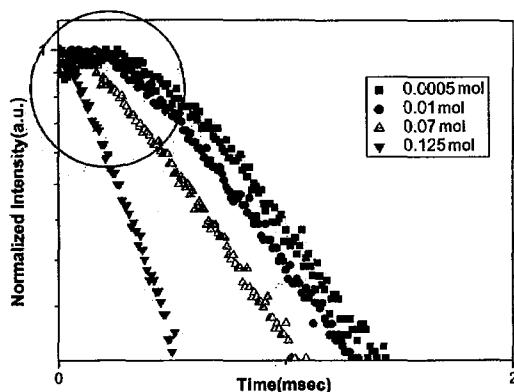


Fig. 3. (a) Relative PL-emission intensity as a function of Eu³⁺ concentrations, (b) Relative CL-emission intensity as a function of Eu³⁺ concentrations.

농도(본 연구에서는 5×10^{-4} ~ 7×10^{-2} mol까지 나타난다.) 까지는 $^5D_3 \rightarrow ^5D_2 \rightarrow ^5D_1 \rightarrow ^5D_0$ 의 캐스케이딩 과정(cascading processing)을 거쳐 5D_0 준위의 광자(photon) 밀도가 증가하게 되어 5D_3 , 5D_2 준위의 발광 휘도는 줄어들고 적색 발광 강도가 증가하게 된다. 각각의 단계에서 방출되는 비복사 발광 전이(non-radiative emission)는 모체인 LaGaO₃의 격자 진동 에너지(phonon energy)에 의한 다중 음향 양자(multiphonon emission)를 통해 흡수될 것으로 추정된다. 그 이유로써 Tompsett *et al.*⁴에 의하면 본 연구의 모체인 LaGaO₃를 15 mm의 pellet으로 만들어 라マン 스펙트럼(Raman Spectra) 분석을 한 결과 상온에서 격자 진동 에너지가 450 cm^{-1} 로 보고하고 있다. 이러한 사실은 분말 상태인 본 연구 조건에서도 이 값을 크게 벗어나지 않을 것으로 사료된다. 따라서 Eu³⁺내에서 캐스케이딩 되면서 발생되는 에너지는 다중 음향 양자 전이에 의해 흡수된다. 또한 이 설명의 실험적 증거로써 라이징(rising)현상을 들 수 있다. Fig. 4는 Eu³⁺의 농도가 5D_3 전이의 고유 잔광 시간에 가까운 5×10^{-4} mol에서 0.125mol까지

Fig. 4. Rising phenomena of decay curves $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition.

잔광 시간 곡선이다. 동그라미로 표시한 앞부분의 라이징은 Eu^{3+} 내의 5D_3 , 5D_2 , 5D_1 의 광자가 5D_0 로 캐스케이딩되면서 광자의 밀도가 증가하여 짧은 시간 동안은 발광 강도가 증가하게 되는 것이다. 상대적으로 5D_3 , 5D_2 , 5D_1 의 광자 밀도는 줄어들게 된다.

한편, Eu^{3+} 의 농도가 증가하면서 앞부분의 라이징이 짧아지다가 사라지는데 이것은 Eu^{3+} 간의 거리가 짧아져 상호 작용이 증가함을 알 수 있다. 5D_3 , 5D_2 , 5D_1 의 광자의 밀도는 Eu^{3+} 간의 에너지 전달(energy transfer or cross relaxation)에 의해 감소하게 된다. 반면에 5D_0 광자는 증가하게 되어 적색 발광 휘도가 증가하게 된다. 즉, Fig. 5로 나타내어지는 $^5D_i \rightarrow ^5D_i$, $^7F_{0,1} \rightarrow ^7F_i$ 의 cross relaxation 1·feeding에 의한다.³ 일부 광자는 다중 음향 양자 전이로 이완(relaxation)되지만 Eu^{3+} 간 상호 작용이 늘어나 5D_i 준위의 광자는 7F_i 로 전이되면서 인접한 7F_i 의 광자를 5D_0 준위로 여기시켜 결과적으로 5D_0 준위의 광자 밀도가 증가하게 된다. 또한, 5D_i 준위의 광자가 5D_0 준위로 전이되면 이 에너지를 7F_0 에서 7F_i 로 여기시키는 이완도 고려할 수 있다.

다중 극자 상호작용의 유형을 연구하기 위해 5D_0 의 소광 탑입을 광자의 확산 없이 직접 소광하는 모델로 간주하여 측정 데이터로부터 다음 식 (1)인 Inokuti-Hirayama⁵식을 사용하여 잔광 거동을 해석해 보았다.

$$\frac{I(t)}{I_0} = \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau}\right) \left(\frac{C}{C_0}\right) \Gamma \left(1 - \frac{3}{S}\right) \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{3}{S}} \right] \quad (1)$$

여기서 τ 는 고유 잔광 시간(intrinsic decay time)으로 본 연구에서는 Eu^{3+} 의 농도가 5×10^{-4} 몰인 $\text{LaGaO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 1/e 잔광 시간(1.48 ms)을 사용하였다. C 는 단위 격자 부피당 빌광센터 개수이며 $C_0 = 3/(4\pi R_c^3)$ 이다. R_c 는 빌광 중심 이온과 소광 센터간에 상호 작용 할 수 있는 임계거리이며, $\Gamma(1-3/S)$ 는 감마 함수(gamma function)이다. S 는 전기 다중 극자(electric multipole) 탑입을 나타내는 상수로써 $S=6$ 은 dipole-dipole(d-d), $S=8$ 은 dipolequadrupole(d-q), $S=10$ 은 quadrupolequadrupole (q-q) 상호 작용을 나타낸다. 본 연구에서는 Eu^{3+} 의 상호 작용 형태를 보고자 식 (1)을 변환하여 다음과 같은 식 (2)으로 fitting하여 S 값을 구하였다.

$$\ln \left[-\ln \left(\frac{I(t)}{I_0} \right) - \left(\frac{t}{\tau} \right) \right] \text{vs } \ln \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\frac{3}{S}} \quad (2)$$

이 그래프는 Fig. 6에서 보이는 바와 같이 직선 형태이며 이 직선의 기울기가 바로 $1/S$ 값이다 초기 농도인 0.07~0.2몰 사이의 S 값은 6과는 큰 차이를 보이고 있으나 농도가 증가 할수록 6에 가깝다. 이 결과를 고

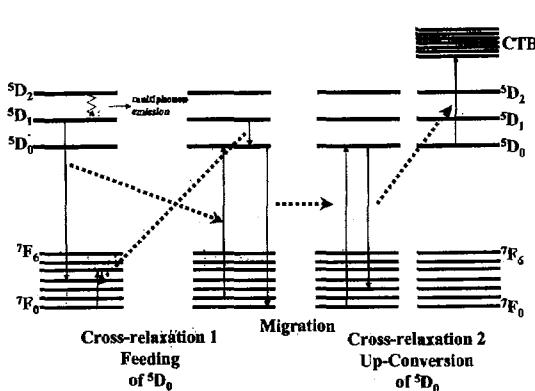


Fig. 5. Schematic diagram of excitation energy transfer.

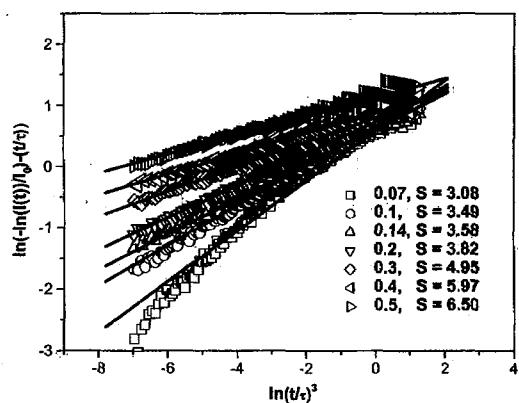


Fig. 6. A plot of the experimental data according to Eqn (2).

려 할 때 가장 우세한 Eu³⁺의 상호 작용 형태는 이중 극자 상호 작용으로 간주된다. Fitting 결과에서 보이는 '6'과는 차이는 Eu³⁺간 확산 효과(diffuse effect or migration effect)에 기인 하는 것으로 추정된다. 즉, 임의의 양이온 자리(La³⁺ 이온)로 치환된 Eu³⁺들 사이의 비발광 발광 전이는 Eu³⁺의 농도와 온도의 함수인 확산 계수로 표현되는 확산 과정을 통해 설명할 수 있다.

이중 극자 상호 작용이 우세할 때 확산 효과를 고려한 잔광 곡선 해석은 Yokota-Tanimoto에 의해 수학적으로 해석할 수 있는데 다음과 같다.⁵

$$\frac{I(t)}{I_0} = \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau} \right) - \sqrt{\pi} \frac{C}{C_o} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right. \\ \left. \left[\frac{1 + 10.87 \frac{D}{D_o} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{2/3} + 15.5 \left(\frac{D}{D_o} \right)^2 \left(\frac{t}{\tau} \right)^{4/3}}{1 + 8.743 \frac{D}{D_o} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{2/3}} \right]^{3/4} \right\} \quad (3)$$

D_o는 R_c²/v⁰이고 D는 확산 계수이며 C는 소광 센터 농도이다. Fig. 7의 실선은 위의 식 (3)로 계산된 fitting 결과로써 실제 측정한 데이터와 잘 일치한다. fitting 결과로부터 도출된 C/C_o와 D/D_o를 정리하여 Table 1에 나타내었다. 소광 센터의 농도(C)는 Eu³⁺의 농도가 증가함에 따라 3.6 × 10¹⁹에서 4 × 10²⁰/cm³으로 증가하는 경향을 보인다. Eu³⁺간 에너지 전달의 확산 계수는 약 10⁻⁹~10⁻¹⁰ cm²/sec로 다른 형광체(Tb₃Al₅O₁₂는 1.25 × 10⁻⁹ cm²/sec⁷이고 ErF₃의 경우 2 × 10⁻⁹ cm²/sec⁸이다)의 확산 계수와 비슷한 결과값이다.

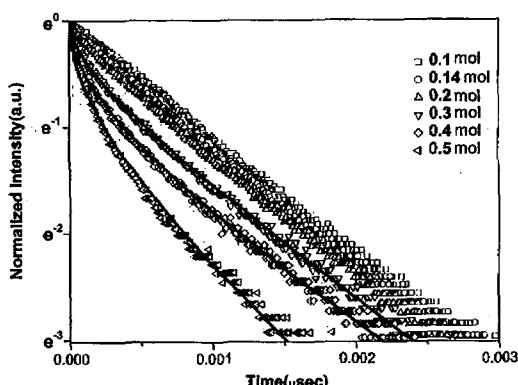


Fig. 7. Normalized decay curves ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ fluorescence. Solid lines are theoretical fits based on the diffusion limited quenching. Eqn (3).

Table 1. Parameters for Yokota and Tanimoto mechanism for the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transition in LaGaO₃:Eu.

Eu ³⁺ Conc.	S	C/C _o	D/D _o
0.07	3.08	4.06	1637
0.1	3.49	6.04	973
0.14	3.58	6.59	931
0.2	3.82	12.87	358
0.3	4.95	28.49	94.30
0.4	5.97	41.53	40.39
0.5	6.50	53.54	39.09

그러나 이전의 다른 형광체의 C/C_o와 D/D_o 값과 다른 경향을 보이는데,^{9,10} 이것은 Eu³⁺의 농도에 따른 5D_0 의 농도 소광 거동을 연구함으로써 설명할 수 있다. 앞에서도 언급했듯이 C값은 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이시 발생하는 에너지를 흡수하는 불순물과 같은 결합의 농도이다. Van der Ziel *et al.*⁷은 YAG:Tb 형광체의 경우, 소광 센터로 작용하는 불순물의 농도는 10¹⁹/cm³에 이른다고 보고하고 있다. 만약 C가 불순물의 농도라면 Eu³⁺의 농도에 무관하게 일정해야 하는데 본 연구에서 얻어진 C는 Table 1에 나타낸 바와 같이 Eu³⁺의 농도에 따라 증가하게 된다. 즉, 5D_0 의 소광은 불순물에 의한 소광 메카니즘이 아니라 다른 유형의 소광 메카니즘으로 설명해야 한다. 또한 불순물에 의한 소광은 에너지 공명(energy resonance)을 고려 할 때 일어날 확률이 매우 낮은 메카니즘이다. 따라서 5D_0 는 ${}^5D_0 \rightarrow {}^5D_1; {}^5F_{1,1} \rightarrow {}^5F_1$ 나 ${}^5D_1 \rightarrow {}^5F_{1,1}; {}^5F_{1,1} \rightarrow {}^5D_1$ 의 소광 거동을 하는 일반적인 cross-relaxation과는 다른 Fig. 5의 cross relaxation2(up-conversion)에 해당하는 소광 거동을 할 것으로 예상된다. 즉, 5D_0 준위의 광자중의 하나가 기저상태(5F_2)로 떨어지면서 근접한 5D_0 준위의 광자를 상위 준위인 Eu³⁺와 O²⁻이 이루는 전하 이동 째(CTB)로 여기시킨다. 결과적으로 2개의 5D_0 준위의 광자가 하나는 기저 상태로, 다른 하나는 전하 이동 째에 존재해 발광에 기여할 2개의 광자가 소광되는 결과를 초래하게 된다. Fig. 1의 여기 스펙트럼을 보면 가장 큰 흡수단이 전하 이동 째로 해석되어지는 300 nm 부근에서 관찰된다. 전하 이동 째와 5D_0 준위의 에너지 차이는 약 16000 cm⁻¹로 ${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_2$ 의 차이(16300 cm⁻¹)와 일치한다. 약 300 cm⁻¹ vibronic side 밴드를 고려 할 때 충분히 극복 가능하리라 본다. 따라서 에너지 공명도 만족되므로 본 연구에서 제안한 전하 이동 째로 여기되는 상향 전이(up-conversion)에 의한 소광 현상은 타당한 것으로 사료된다.

화산 계수(D)는 온도와 Eu^{3+} 농도에 따른 함수이나, 본 연구에서는 온도는 상온으로 고정시키고 농도에 따른 화산 계수를 중심으로 연구하였다. Table 1에서 나타내는 바와 같이 잘 알려진 다른 형광체^{9,10}와는 상반되는 결과인 Eu^{3+} 농도의 증가에 따라 D/D_0 가 감소하는 경향을 보이고 있다. Goede *et al.*¹¹에 의하면, D/D_0 가 발광 센터의 농도 증가에 따라 증가하는 것은 소광 센터의 농도(C)가 발광 센터의 농도와 무관 할 경우이다. 그러나 앞에서 밝혀진 바와 같이 C 는 Eu^{3+} 농도의 함수이고, Eu^{3+} 간 화산(D , energy migration)이 Eu^{3+} 농도에 따라 감소하는 경향을 보인다. 따라서 저농도일 때는 화산 율속 단계에 의한 소광이 우세하고 농도가 증가하면서 Eu^{3+} 자체에 의한 직접 소광 과정이 더 지배적으로 작용하게 된다. 이러한 결과는 앞서 설명된 실험 결과와 일치하는데, 특히 농도 증가시 S 값이 6에 이르는 것은 Inokuti-Hirayama식의 가정을 고려해 볼 때 결과적으로 5D_0 의 소광 메커니즘은 화산 율속 단계(diffuse-controlled process)에서 직접 소광 과정을 거칠 것으로 예상된다.

Fig. 8은 농도 소광 거동을 보여주는 것으로 615 nm에서 발광 휘도와 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 의 1/e 잔광 시간을 Eu^{3+} 의 농도에 따라 나타낸 그림이다. 발광 휘도의 소광 농도와 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 의 잔광 시간이 급격히 줄어드는 농도가 다른데 이는 YAG:Tb¹² 형광체나 Zn₂SiO₄:Mn¹³ 등에서 도 보인다. 이런 차이는 측정 조건이 달라져서 나타나는 것으로 사료된다. 농도에 따른 발광 휘도 측정은 연속광의 정상 상태(steady-state)로 여기 시켜 측정한 반면 잔광 시간 측정은 펄스 램프(pulse lamp)로 여기 시켜 측정하였다. 계산된 결과로부터 결정된 전기 이중극자 상호 작용(electric dipole-dipole interaction)은 Eu^{3+} 들 사이에 이동(migration)이 가능한 임계거리(R_c)를 농도 소광으로 구할 수가 있다.¹⁴ 그러나 정확한 임계거리(R_c)의 정의는 비복사 전이 속도와 Eu^{3+} 간 상호 작용이 없을 때의 복사 전이 속도가 같을 때 주개(donor, 발광 센터)와 받개(acceptor, 소광 센터)의 거리로 정의된다. 따라서 본 연구에서는 임계농도를 정의에 입각한 1/e잔광 시간으로부터 임계 거리를 구해 보았다. 본 연구는 주개와 받개가 동일한 경우이므로 다음과 같은 식 (4)로 임계거리를 구할 수 있다.¹⁴

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3} \quad (4)$$

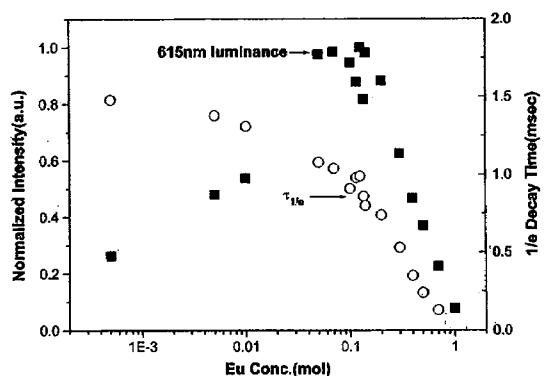


Fig. 8. Concentration quenching behavior of $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ fluorescence in terms of $1/e$ decay time and luminance.

이때 Eu^{3+} 은 오직 La^{3+} 자리에만 치환된다고 가정한다. V 는 단위 격자의 부피이며 문헌으로부터 구한 $N=1$ 일 때 $58.9759 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ 이다.⁴ X_c 는 임계 농도이고 N 은 La^{3+} 이 LaGaO_3 단위 격자에 존재하는 개수이다. 측정된 잔광 시간은 비발광 전이 속도($1/\tau_{non}$)와 발광 전이 속도($1/\tau_{rad}$)의 합이므로 임계 거리의 정의에 의한 값인 비발광 전이 속도($1/\tau_{non}$)와 발광 전이 속도($1/\tau_{rad}$)가 같을 때의 농도, 즉 측정된 고유 잔광 시간의 반이 되는 잔광 시간의 농도가 바로 임계 농도이다. 정의에 의한 임계 농도 값은 Fig. 8에 의하면 0.25몰로 발광 휘도 감소로 구한 농도 값보다 더 합리적인 값이다. 이를 바탕으로 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 전이의 임계 거리는 7.67 Å이다.

결 론

1. Eu^{3+} 이 첨가된 새로운 모체인 LaGaO_3 는 1300 °C에서 합성가능하며, 합성된 분말을 PL과 CL 측정결과 FED용 적색 형광체로 응용 가능할 것으로 보인다.

2. 모체 발광도 역시 줄어들게 되는데 Eu^{3+} 간의 상호 작용이 증가해 효과적으로 에너지 전달을 할 수 있는 확률이 증가하기 때문으로 사료된다.

3. Weber에 의하면 Eu^{3+} 간의 상호 작용이 적은 경우, $^5D_0 \rightarrow ^5D_2 \rightarrow ^5D_1 \rightarrow ^5D_0$ 의 캐스케이딩과정을 거쳐 $^5D_{1,2,3}$ 준위의 발광 세기가 줄어든다. 그러나 농도 증가에 따른 상호 작용의 증가로 cross-relaxation 1-feeding에 의해 $^5D_{1,2,3}$ 준위의 광자의 밀도가 감소하게 된다.

4. 5D_0 준위의 소광 거동과 전기 다중 극자의 유형을 알아보기 위해 직접 소광을 가정으로 하는 Inokuti-Hirayama식으로 잔광 시간 거동 fitting을 실시하였고,

그 결과 S값은 농도에 따라 3~6의 값을 가진다. 따라서 이중 극자 상호 작용 타입의 에너지 전달이 일어날 것이다.

5. 그러나 '6'과 차이를 보이는데 이 결과는 광자의 확산(diffusion or migration)과정을 고려한 Yokota-Tanimoto식으로 설명하였다. 즉, 확산에 의한 소광과 직접 소광이 경쟁하다가 0.3몰 이상부터는 직접 소광이 지배적인 메커니즘으로 사료된다.

6. 임계거리(R_c) 정의에 의해 $1/e$ 잔광 시간으로 계산된 임계농도는 0.25몰이고, 이때의 임계거리는 7.67 Å이다.

인용 문헌

1. Yamashita, N. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, *140*(3).
2. Weber, M. J.; Crosswhite, H. M.; Moos, H. W. *In optical properties of Ions in crystals* Interscience: New York, 1967; p 467.
3. Weber, M. J.; *J. Phys. Rev. B*, **1973**, *8*(1), 54.
4. Tompsett, G. A.; Sammes, N. M.; Phillips, R. J. *J. Raman Spectrosc.*, **1999**, *30*, 497.
5. Inokuti, M.; Hirayama, F. *J. Chem. Phys.*, **1965**, *43*, 1978.
6. Yokota, M.; Tanimoto, O. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1967**, *22*, 779.
7. van der Ziel, J. P.; Kopf, L.; van Vitert, L. G. *J. Phys. Rev. B*, **1972**, *6*, 615.
8. van der Ziel, J. P.; Ostermayer Jr., F. W.; van Vitert, L. G.; *J. Phys. Rev. B*, **1970**, *2*, 4432.
9. Buijs, M.; van Vliet, J. P. M.; Blasse, G. *J. Lumin.*, **1986**, *35*, 213.
10. Kellendonk, F.; Blasse, G. *J. Chem. Phys.*, **1981**, *75*, 56.
11. Goede, O.; Heimbrodt, W.; Thong, D. D. *Phys. Stat. Sol. B*, **1984**, *126*, K159.
12. Hayakawa, T.; Kamata, N.; Yamada, K. *J. Lumin.*, **1996**, *68*, 179.
13. Bathou, C.; Benoit, J.; Benalloul, P.; Morrel, A. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, *141*.
14. Blasse, G. *Philips Res. Repts.*, **1967**, *6*, 1203.