

Property of Optical Spectroscopy on the Lanthanum Tungstate doped Eu^{3+} Ion

Hyojin Seo, Cheolwoo Park

Department of Physics, Pukyong National University

Department of Radiological Technology, Dong-Eui Institute of Technology

Eu^{3+} 이온이 첨가된 란타넘텅스텐산화물의 분광학 특성

서효진, 박철우

부경대학교 물리학과, 동의과학대학교 방사선과

Abstract

$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors were prepared by solid state reaction method. The crystal structure was characterized by XRD pattern and ICSD card (78180). Luminescence properties of $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ are investigated by optical and laser-excitation spectroscopy in which emission and excitation spectra and time-resolved spectra are measured. The 1 mol % Eu^{3+} -doped $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ phosphor exhibits broad excitation band peaking at 286 nm due to the ligand-to-metal charge transfer transition. The excitation lines due to the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4, {}^5\text{D}_4, {}^5\text{L}_6, {}^5\text{G}_4, {}^5\text{D}_3, {}^5\text{D}_2$ transitions of Eu^{3+} are observed in the wavelength region 350–500 nm. The strong line emission is observed at 618 nm corresponding to the due to the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition. The lifetime of 618 nm emission decreases with increasing temperature as 7 K (114 μs), 100 K (94 μs), 200 K (10 μs) and 300 K (0.5 μs).

Keyword : solid state reaction, luminescence, spectrum, rare earth ion

요약

본 연구는 고상법으로 형광체를 합성하였다. 모체 물질은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 에 활성제로 Eu^{3+} 이온을 첨가하여 활성제 조성 변화에 따른 XRD 분석과 여기 및 방출 스펙트럼 및 온도에 따른 형광 스펙트럼 분석과 수명시간을 측정하였다. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 의 1 mol%의 XRD 스펙트럼은 ICSD 카드 (78180)에 보고된 데이터 스펙트럼과 비교하였을 때 XRD 스펙트럼이 잘 일치함을 확인 하였다. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체에 활성제로 Eu^{3+} 이온 1 mol%를 첨가한 여기 스펙트럼에서는 286 nm 근처에서 286 nm 넓은 전하전달밴드가 관찰된다. 이 전하전달밴드는 WO_4 그룹과 Eu^{3+} 이온의 전하 전달 밴드이며 $\text{O}^{2-}-\text{W}^{6+}, \text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 의 ligand-to-metal 전하 전달 흡수가 이루어진다. 350~500 nm 영역에서는 Eu^{3+} 의 f-f 전이에 의한 피크가 나타났다. 여기 스펙트럼에서 Eu^{3+} 의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4, {}^5\text{D}_4, {}^5\text{L}_6, {}^5\text{G}_4, {}^5\text{D}_3, {}^5\text{D}_2$ 전이에 해당한다. 방출 스펙트럼은 280, 395 nm로 각각 여기한 결과 Eu^{3+} 이온의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2(618\text{nm})$ 에서 강한 피크가 보였다. 희토류 이온이 도핑 되지 않은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체를 266 nm로 여기하여 온도에 변화 따른 방출 스펙트럼은 저온에서 상온으로 갈수록 형광의 세기가 약하게 나타났다. 온도에 따른 수명시간은 7 K(114 μs), 100 K(94 μs), 200 K(10 μs), 300 K(0.5 μs)로 나타났다.

중심단어: 고상법, 형광체, 스펙트럼, 희토류

I. INTRODUCTION

오늘날 형광체는 방사선 검출기와 조명 및 디스플레이 등 다양한 곳에 응용된다. 이러한 형광체의 수요 증가는 국내외에서 연구 증가 요인으로 작용하고 있으며, 최근 LED(Light Emitting Diode)에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있는 이유이기도 하다. 일반적으로 형광체는 외부에너지를 흡수하여 가시광의 빛을 방출하는 물질을 말하며 모체와 첨가된 활성제로 구성된다. 또한 활성제에 따라 방출과정의 에너지 준위를 결정하고 방출 색과 발광효율을 결정한다. 이러한 활성제의 에너지 전달은 발광 스펙트럼을 변화시키고 새로운 형광체의 개발과 효율을 증가시키는데 이용된다. 일반적으로 모체 물질 스스로 발광하는 경우도 있지만 대부분 첨가된 활성제에 의해 이루어지고 [1],[2], 희토류 원소는 원자번호 57번부터 71번까지의 15개 란타늄 족 원소들과 전이 금속인 21번 스칸듐(Sc), 39번 이트륨(Y)을 포함한 17개의 원소들을 총칭하여 말한다[3]. 첨가된 활성제가 희토류 3가 이온이면 형광물질 내에서 형광 중심이 개선된다[4].

본 연구에 사용된 텅스테이트의 광학 및 발광 특성은 오랫동안 연구 되었다. 이러한 CaWO_4 , MgWO_4 , ZnWO_4 , CdWO_4 , PbWO_4 등의 형광체는 다양한 분야에 응용 되고 있다. Tungstate는 결정구조에 따라 두 개의 그룹으로 나뉘지며 회중석(scheelites) 구조인 CaWO_4 , BaWO_4 , SrWO_4 , PbWO_4 와 철망간중석(wolframites) 구조인 MgWO_4 , ZnWO_4 , CdWO_4 등이 있다. 이러한 회중석 결정구조는 비슷한 결정구조임에도 불구하고 형광 특성은 대체로 다르게 나타난다. 상온에서 CaWO_4 는 청색형광과 micro-seconde의 형광감쇄를 나타내고, PbWO_4 는 nano-seconde의 청색 형광을 나타낸다[5].

La^{3+} 의 이온 반경은 형광체에서 주로 활성제로 사용되는 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} 뿐만 아니라 Dy^{3+} 등의 희토류 원소들과 이온반경이 비슷하기 때문에 La^{3+} 자리에 희토류 활성제 이온들이 쉽게 치환될 수 있다. 희토류계 또는 란타넘 원소들은 주기율표에서 $\text{La}(Z=57)$ 에서

$\text{Lu}(Z=71)$ 까지 해당하는 물질로서 4f 전자궤도가 부분적으로 채워져 있으며 주위의 5s와 5p 궤도의 전자들에 의해 잘 가려져 있다. 4f 궤도의 전자들은 중요한 역할을 하지 않으며, 희토류 이온들에 의한 발광은 대부분이 f 준위내의 광학적 전이에 의한 것으로 Tb^{3+} 는 $^4\text{f}_8$, Gd^{3+} 는 $^4\text{f}_7$, Eu^{3+} 는 $^4\text{f}_7$, Ce^{3+} 는 $^4\text{f}_1$ 에서의 전이에 의해 발광된다[6],[7].

$\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 물질은 단사정 구조의 C2/c 공간군에 속한다[5]. 활성제로 첨가된 Eu^{3+} 이온은 $5\text{s}_2^5\text{p}_6$ 궤질에 의해 가려져 있고 덜 채워진 4f 전자들에 의하여 에너지의 흡수와 방출이 가능하다[8]. La_2O_3 - WO_3 의 상평형도에 관한 연구는 Yoshimura[9], Yanoski[10], Ivanova[11] 등에 의하여 많은 연구가 이루어졌다. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 형광체 연구는 2003년 Kodaira 등이 $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Gd}$)를 Pechini 방법으로 합성하여 발광 특성을 연구하였다[12]. 310~590 nm의 스펙트럼에서 Eu^{3+} 이온의 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_J$ ($J=D, F, \text{and } G$) 전이에 의한 좁은 피크를 나타내었다. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3: \text{Eu}^{3+}$ 에서 250~330 nm는 $\text{O} \rightarrow \text{W}$, $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 에 의한 ligand-to-metal charge-transfer(LMCT) 밴드의 결과라고 생각되고, Eu^{3+} 이온으로부터 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{F}_{2,4}$ 와 $^5\text{H}_3$ 전이의 좁은 피크들과 중첩되어 나타나는 것을 확인하였다. 그리고 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3: \text{Eu}^{3+}$ 에서는 265 nm의 강하고 넓은 밴드를 나타내었고, 310 nm 근처의 낮은 강도의 밴드는 $\text{O} \rightarrow \text{W}$, $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 의 전하전달밴드라고 하였다.

2007년 본 연구와 유사한 연구로 Jinping[13]에 의하면 Lanthanum 대신에 Yttrium을 모체로 하는 $\text{Y}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 의 형광 특성을 연구하였다. 이 형광체에서 $\text{Y}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 는 사방정계 구조로서 공간군은 P6mm이고, 여기 밴드의 중심은 293 nm에 위치하고 이 밴드는 전하전달밴드로서 3종류의 전하전달 밴드가 있으며, 이 밴드는 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ 와 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 의 전하전달밴드라고 설명하였다. 그리고 466 nm의 여기 스펙트럼에서 열처리 온도에 따른 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 의 612 nm 방출스펙트럼에서 열처리 온도가 1,100 °C에서 방출스펙트럼이 소멸되는 것을 확인 하였다. 텅스테이트 산화물에 활성제로 첨가된 Eu^{3+} 이온은 +3 또는 +2의 란타넘 원소로서 +3가 이온의 전자배치는

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d_{10} 4s^2 4p^6 4d_{10} 4f_6 5s^2 5p_6$ 이다. 전자배치에서 알 수 있듯이 Eu^{3+} 이온은 덜 채워진 4f 전자들로 인해 에너지 흡수 및 방출이 가능하며, 이 전자들은 완전히 채워진 $5s^2 5p_6$ 껍질에 의해 둘러싸여 있기 때문에 주위의 결정장에 비교적 민감하지 않은 것으로 알려져 있다^[1]. 본 연구에서는 현재까지 알려지지 않은 형광체를 제작하여 Eu^{3+} 이온의 전하전달 전이와 방출형광 특성을 분석하여 결정속에 어떠한 환경에 있는지를 알아보고자 한다.

II. MATERIAL AND METHOD

1. 고상법에 의한 형광체 합성

고상법은 형광체 시료합성에 널리 사용되고 있는 합성법으로 고온에서 합성하는 방법이다. 이 방법으로 합성된 물질은 재현성이 높고 공기 중에서 매우 안정적이다. 이러한 합성법은 시료를 대량으로 합성이 가능하고 비용이 적게 들어 경제적이다. 본 연구에서는 형광체 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 의 합성은 고상법으로 시료를 합성하였다.

형광체 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 를 합성하기 위해 시작물질 La_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.99%)와 WO_3 (Kanto 99.0%)를 사용하였다. 형광체를 합성하기 전에 전 처리로 La_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.99%)를 1,000 °C로 10 시간 동안 하소하여 탄소를 제거 하였다^[14]. 시작물질 La_2O_3 와 WO_3 를 전자저울로 (OHAUS, GA200) 측정하여 옥사발(아게이트 몰타르)에서 5분 동안 균일하게 혼합, 분쇄 후 알루미늄 도가니에 담아 덮개를 덮은 후 전기로(아전가열 08F-11)에서 가열하여 형광체 합성하였다. 전기로의 가열조건은 온도 상승률은 300 °C/h로 유지하여 실온에서 950 °C까지 온도를 상승시켰다. 시료를 950 °C의 온도에서 10 시간동안 하소하여 고상법으로 형광체 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 를 합성하였다. 이렇게 합성된 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체에 활성제로 Eu^{3+} 이온 1.0 mol%를 첨가한 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 최종 형광체를 합성하였다 [Table 1].

Table 1. Synthesis of $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$. (Pure and 1.0 mol%)

Consistency	Raw material (formula weight (mg))			
	Eu^{3+} mol%	La_2O_3	WO_3	Eu_2O_3
pure		325.81	695.52	0
1.0 mol%		322.55	695.52	3.519

2. XRD 측정

$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 분말 시료에 Eu^{3+} 를 활성제로 첨가하여 결정상의 변화를 알아보기 위하여, X-선 회절장치 PHILIPS (Netherlands)사의 XPERT-MPD system을 이용하여 회절각 10~70 (2 Theta)각도로 조정하여 측정 하였다. 이때 사용한 X-선의 타겟은 Line Focus 3 kW Cu-Ka X-ray Tube 이었으며 2 Theta 방식으로 측정하였다. 그리고 시료의 데이터의 결정성을 분석하기 위해 ICSD 카드와 비교 분석하였다.

3. 여기 및 방출 스펙트럼 측정

본 실험에 사용된 측정 장치는 여기 스펙트럼의 형광 특성을 측정하기 위하여 Xe-arc 램프를 여기 광원으로 한 PII(photon technology international(U.S.A))를 사용하였다. 여기 및 방출 스펙트럼 측정은 실온에서 측정 하였다. 여기 스펙트럼 측정은 먼저 합성된 분말 시료를 측정 장치의 시료 홀더에 넣고 여기 광원의 입사 각도를 60도로 고정한다. 입사되는 램프 형광이 45도일 경우 강한 형광 신호를 측정할 수 있으나 램프 형광이 방출형광과 같이 측정된다. 여기 광원의 신호를 제거하면서 강한 방출형광을 측정할 수 있는 입사 각도는 60도였다. 측정 장치에 외부 빛이 측정되지 않도록 측정 장치의 덮개를 닫는다. 여기 및 방출 스펙트럼 측정 시 측정 해상도는 0.25 nm를 유지하였고, 장치의 모든 슬릿 간격은 0.5 mm를 유지하였다. 장치내의 PMT의 증폭 전압은 항상 일정하게 유지 하였다. 측정 장치상의 모든 전원을 인가한다. Xe 램프, PMT, 측정 장치 안정화를 위하여 10 분간 대기 한다. 여기 및 방출 스펙트럼 측정 시 2차 산란선을 피하기 위하여 여기 광원의 파장에 따라 적당한 필터를 같이 사용하였다.

4. 온도에 따른 형광 감쇄곡선 및 수명시간 측정

본 연구에서는 Eu^{3+} 이온을 직접 여기 하기 위하여 Nd-YAG (Spectron Laser Systems, model: SL800) 펄스 레이저의 4차 조화파 266 nm를 사용하였다. 펄스 레이저의 주파수는 10 Hz이고 펄스당 에너지는 10 mJ이고 펄스 지속 시간은 5 ns였다. 입사된 레이저는 반사거울(266 nm 또는 99 % 반사) 1, 2, 3과 프리즘(266 nm)을 거쳐 cryostat에 조사된다. Cryostat의 창문의 재질은 퀴츠로 되어 있어 입사되는 여기 광원에 영향을 주지 않는다. 입사된 광원은 시료에 조사된다. 이때 시료에서 나오는 형광은 cryostat 창문을 지나고 렌즈 1, 2를 통하여 단색기의 입사 슬릿으로 집광한다. 이 때 슬릿 1, 2의 간격은 200 μm 로 고정하였다. 다만 신호 측정이 불가능 할 정도로 작을 경우는 슬릿 간격을 예외적으로 1 mm로 하였다. 단색기로 입사된 형광은 다시 분광되어 PMT(photomultiplier tube, Hamamatsu R928)로 입사된다. PMT에서 증폭된 신호는 오실로스코프(Tektronix DPO 3054)를 통하여 개인용 컴퓨터에서 수집되었다.

III. RESULT

1. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 XRD 분석

Fig. 1은 고상법으로 950 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 시간 하소하여 얻은 XRD 스펙트럼 이다. Fig. 1의 (a)는 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체에 Eu^{3+} 이온이 첨가되지 않은 XRD 스펙트럼 이고, 그림 (b)는 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체에 Eu^{3+} 이온을 1.0 mol%를 첨가한 XRD 스펙트럼 이다. 합성된 시료의 결정구조는 단사정 구조이고, XRD 스펙트럼의 피크 $2\theta = 14.1, 16.2, 18.2, 24.5, 27.2, 28.8, 30.3, 33.3, 45.7, 51.9, 52.8, 55.0, 56.2^{\circ}$ 에 나타나 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 의 C2/c 공간군 구조를 가지고 있는 것으로 알려져 있다^{5]}.

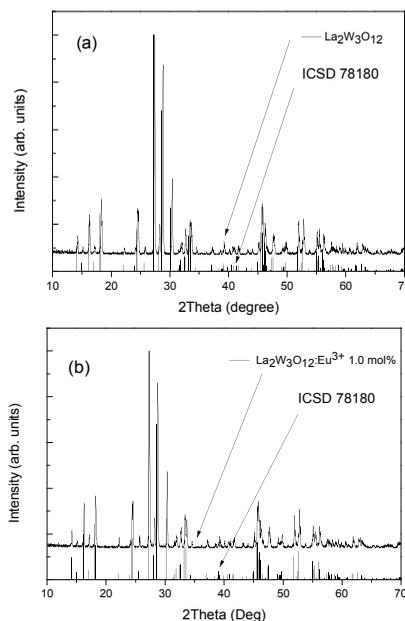


Fig.1. XRD patterns of the (a) $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, (b) $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol%.

2. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 여기 및 방출 스펙트럼

Fig. 2는 상온에서 측정된 시료 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 이다. 여기 스펙트럼은 618 nm($\text{Eu}^{3+}, {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) 형광을 관찰하여 200~500 nm까지 측정하였다. 여기 스펙트럼의 250~350 nm 영역에서 286 nm의 중심밴드에서 넓은 밴드가 관찰되었다. 넓은 밴드는 WO_4 그룹과 Eu^{3+} 이온의 전하 전달 밴드이며, $\text{O}^{2-} - \text{W}^{6+}, \text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 의 ligand-to-metal 전하 전달 흡수가 이루어진다^{11]}.

각 피크의 위치는 365 nm에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 전이, 368 nm에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 전이, 378 nm에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_4$ 전이, 396 nm에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 전이, 418 nm에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ 전이, 467 nm에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 전이, 537 nm에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 전이에 의한 피크가 나타났으며, 396 nm에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ 전이가 가장 강하게 나타났다. 여기 스펙트럼의 전하 전달 밴드인 200~300 nm 영역에서 반치폭은 39 nm로 나타났다. 350~500 nm 영역에서는 Eu^{3+} 의 f-f 전이에 의한 피크가 나타나며, Eu^{3+} 의 ${}^5\text{D}_4, {}^5\text{D}_4, {}^5\text{G}_4, {}^5\text{D}_3, {}^5\text{D}_2$ 전이에 해당된다. 방출 스펙트럼은 280, 395 nm를 각각 여기 하여 500 nm부터 750 nm까지 측정하였다. Eu^{3+} 이온의 ${}^5\text{D}_0$

→ ${}^7F_2(609, 614, 619, 622\text{nm})$ 전하 전이에 의한 발광현상으로 알려져 있다. 618 nm에서 강한 피크가 보이며, 이것은 Eu^{3+} 의 유도 전기 쌍극자 전이인 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 의 형광의 세기가 결정장과 무관한 자기 쌍극자 전이인 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 보다 크기 때문이다.

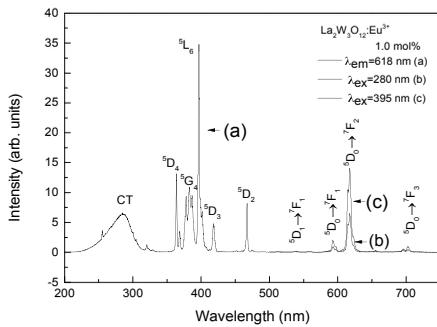


Fig. 2. Emission spectra of the $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$. $\lambda_{em}=618\text{ nm}$ (a), $\lambda_{ex}=280\text{ nm}$ (b), $\lambda_{ex}=395\text{ nm}$ (c).

Fig. 3은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체의 여기 스펙트럼 200~320 nm 밴드를 가우시안 피팅법으로 분석한 결과이다. 2개의 밴드가 겹쳐져 있는 것을 확인하였다. 260 nm 피크에서는 W - O의 밴드이고 285 nm 피크에서는 Eu - O 의한 전하전달밴드가 함께 존재 하였다. O - Eu가 O - W 보다 강하게 나타나는데 그 이유는 전하전달밴드에서 O - W의 에너지가 Eu^{3+} 로 전달이 효과적으로 일어난 결과로 여겨진다.

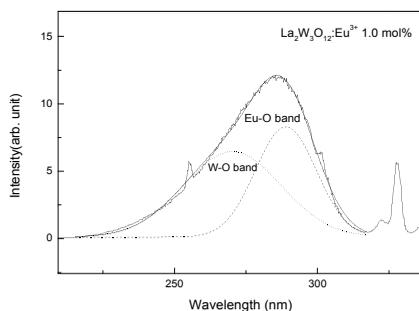


Fig. 3. Charge transfer band of Eu-O and W-O. (The broken curves are Gaussian function curves obtained by fitting).

3. 온도에 따른 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체의 형광 및 시간 분해 스펙트럼

Fig. 4는 희토류 이온이 도핑 되지 않은 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형

광체를 7, 100, 200, 300 K에서 266 nm로 여기한 290~800 nm까지 측정 온도에 따른 방출스펙트럼 이다. 7 K에서 500 nm의 주 피크를 보였고, 방출형광의 반치 폭이 115 nm로 나타났다. 또한 266 nm로 여기하여 온도에 따른 500 nm 근처의 방출 스펙트럼에서 저온에서 상온으로 갈수록 형광의 세기가 약하게 나타났다.

Fig. 5는 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체 7 K에서 300 K까지 266 nm로 여기한 525 nm의 방출 수명시간을 측정 한 것이다. 형광 감쇄곡선은 단일 지수함수에서 벗어남을 알 수 있다. 그리고 온도가 저온에서 상온으로 상승할수록 수명시간이 짧아지는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 여기 온도에 따른 수명시간으로 7 K에서 114 μs 였고, 100 K 에서 94 μs , 200 K에서 10 μs , 300 K에서 0.5 μs 로 나타났다. 이것은 온도가 증가할수록 모체 격자 내의 열소광에 의해 수명시간이 짧아진 것이다. 이러한 이유는 WO_4 의 이온 간격이 서로 가까워 에너지 전달이 잘 이루어지기 때문이다.

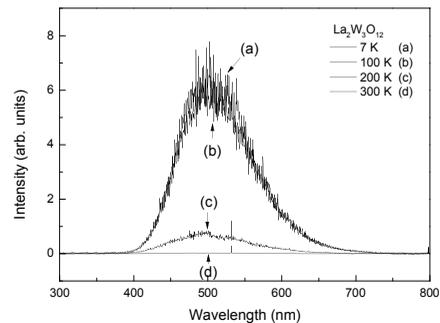


Fig. 4. Emission spectra of the 266 nm excitation. 7 K, 100 K, 200 K, 300 K.

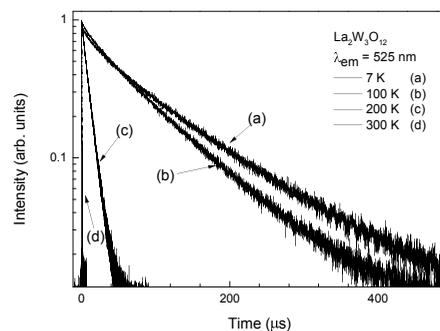


Fig. 5. Decay curve of the $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. 7 K, 100 K, 200 K, 300 K.

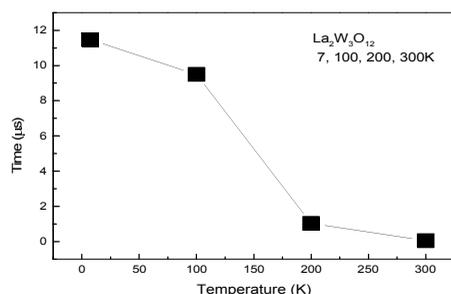


Fig. 6. Life time to the $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$.
7 K, 100 K, 200 K, 300 K.

IV. CONCLUSION AND DISCUSSION

희토류 이온을 첨가한 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체를 고상법으로 합성하였다. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 형광체의 소결 온도는 950°C 였다. XRD 스펙트럼 분석으로 합성된 형광체의 결정상을 확인하였으며, 시료의 XRD 스펙트럼은 ICSD 카드(78180)에 보고된 데이터 스펙트럼과 비교하였을 때 La 자리에 Eu^{3+} 이온이 잘 치환된 것으로 여겨진다. 이들의 격자상수는 $a=12.30184(5) \text{ \AA}$, $c=5.88162(2) \text{ \AA}$ 이었다.

합성된 시료의 여기 및 방출 스펙트럼을 측정하였다. $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 의 여기 스펙트럼에서 $250\sim 350 \text{ nm}$ 영역에서 WO_4 그룹과 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 전하전달밴드를 확인하였다. 전하전달밴드의 반치폭은 39 nm 였으며, 396 nm 부근에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 전이에 의한 강한 흡수피크가 나타났다. Eu^{3+} 의 활성제 농도가 1.0 mol\% 인 여기 스펙트럼에서 각 파장에 따라 ${}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{G}_4$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_1$ 전이를 확인할 수 있었고, 방출 스펙트럼의 에너지 전이로 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 과 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^7\text{F}_2$, ${}^7\text{F}_3$ 에 의한 방출 전이가 나타나는 것을 알 수 있었다. 선포이 아주 좁은 여기 스펙트럼선들은 Eu^{3+} 의 흡수 준위들이며 396 nm 부근에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 전이에 대응하는 강한 피크가 나타남을 확인하였다.

WO_4 그룹의 방출 형광의 세기는 온도가 7 K 에서 상온으로 증가할 때 비방사 전이에 의해 100 K 부터 형광강도가 급격히 감소하였으며, 수명시간도 짧아지는 것을 확인하였다. 수명시간이 7 K 에서 $114 \mu\text{s}$, 100 K 에서 $94 \mu\text{s}$, 200 K 에서 $10 \mu\text{s}$, 300 K 에서 $0.5 \mu\text{s}$ 로 나타났다. 측정온도가 상승하면 형광 강도가 감소하고 온

도에 따른 적분 방출 세기 변화는 7 K 에서 형광 강도가 300 K 에서의 형광 강도에 비해 190 배 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 실온 측정에는 WO_4 에 의한 방출형광이 아주 작게 나타남을 의미한다. 이것은 WO_4 가 상온보다 저온에서 에너지 전달이 잘 이루어지고 있다는 것이다.

Reference

- [1] G. Blasse, B.C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [2] R.C. Ropp, "Luminescence and the Solid State, Studies in Inorganic Chemistry 12", Elsevier Science Publishing Company Inc., 1991.
- [3] C.R. Ronda, T. Justel and H. Nikol, "Rare earth phosphors: Fundamentals and applications", J. Allo. Comp., 275, pp. 669-676, 1998.
- [4] J.Y. Je, "Fluorescence Characteristics of $\text{GdOS}:\text{Tb}^{3+}$ Intensifying Screen According to Increase of Tube Voltage", J. Korea Soc. Radiol., Vol. 8, No. 5, pp. 261-264, 2014.
- [5] L.H. Brixner, A.W. Sleight, "Crystal growth and precision lattice some -type rare earth tungstates", Mater. Res. Bull. Vol. 8, pp. 1269, 1973.
- [6] P.K. Babu, H. Jang, E.S. Kim, L. Shi, H.J. Seo, F.E. Lopez, "Optical Properties and White-Light Emission in Dy^{3+} -Doped Transparent Oxyfluoride Glass and Glass Ceramics Containing CaF_2 Nano crystals", J. Korea Phys. Soc. Vol. 54, No. 4, April, pp. 1488-1491, 2009.
- [7] S.H. Kim, "Thermoluminescence Properties of $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ Scintillation Single Crystal", J. Korea Soc. Radiol., Vol. 8, No. 7, pp. 455-459, 2014.
- [8] R. Borja-Urbya, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, "Strong broad green UV-excited photoluminescence in rare earth (RE= Ce, Eu, Dy, Er, Yb) doped barium zirconate", Materials Science Vol. 176, pp. 1388-1392, 2011.
- [9] M. Yoshimura and A Rouanet, "Rapid quenching of melts in the system $\text{La}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ ", J. Materials Science Vol. 12, pp. 415-417, 1976.
- [10] V.K. Yanoskii, V.I. Voronkova, "Ab-initio structure determination of $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ ", J. Solid State Chemistry Vol. 182, pp. 209-214, 2009.
- [11] M. Ivanova, G.M. Balagina and Rode Eya, Izv AN, "Phase diagram of the $\text{La}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ system", Materials Science. Vol. 6,

pp. 914-919, 1970.

- [12] C.A. Kodaira, F.H. Brit and M.C.F.C. Felinto, "Luminescence investigation of Eu^{3+} ion in the $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$ matrix (RE=La and Gd) produced using the Pechini method", J. solid state chem. Vol. 171, pp. 401-407, 2003.
- [13] H. Jinping, L. Hongshan, Z. Pingle, Y. Xibin and L. Yikang, "Synthesis and luminescent properties of $\text{Y}_6\text{W}_2\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors", J. lumin. Vol. 126, pp. 881-885, 2007.
- [14] M.H. Chambrier, R.M. Ibberson and F. Goutenoire, "Structure determination of $\alpha\text{-La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ ", J. Solid State chem. Vol. 183, pp. 1297-1302, 2010.