



&lt;연구논문&gt;

ISSN 1225-8024(Print)  
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지  
J. Korean Inst. Surf. Eng.  
Vol. 50, No. 3, 2017.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2017.50.3.206>

## BiNbO<sub>4</sub>:RE<sup>3+</sup> (RE = Dy, Eu, Sm, Tb) 형광체의 광학 특성

이상운, 조신호\*

신라대학교 신소재공학부

## Photoluminescence Properties of BiNbO<sub>4</sub>:RE<sup>3+</sup> (RE = Dy, Eu, Sm, Tb) Phosphors

Sangwoon Lee and Shinho Cho\*

Division of Materials Science and Engineering, Silla University, Busan 46958, Korea

(Received April 14, 2017 ; revised May 1, 2017 ; accepted May 5, 2017)

### Abstract

BiNbO<sub>4</sub>:RE<sup>3+</sup> (RE = Dy, Eu, Sm, Tb) phosphors were prepared by solid-state reaction at 1100°C and their structural, photoluminescent, and morphological properties were investigated. XRD patterns exhibited that all the synthesized phosphors exhibited a triclinic system with a dominant (210) diffraction peak, irrespective of the type of activator ions. The surface morphologies of rare-earth-ion-doped BiNbO<sub>4</sub> phosphors were found to depend strongly on the type of activator ions. The Eu<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup> doped BiNbO<sub>4</sub> phosphors revealed a strong red (613 nm) emission resulting from the <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> transition of Eu<sup>3+</sup> and a dominant yellow (575 nm) emission originating from the <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> transition of Dy<sup>3+</sup>, respectively, which were the electric dipole transitions, indicating that the activator ions occupy sites of non-inversion symmetry in the BiNbO<sub>4</sub> phosphor. The main reddish-orange emission spectra of Sm<sup>3+</sup>-doped BiNbO<sub>4</sub> phosphors were due to the <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>7/2</sub> (607 nm) magnetic dipole transition, indicating that the Sm<sup>3+</sup> ions were located at inversion symmetry sites in the BiNbO<sub>4</sub> host lattice. As for Tb<sup>3+</sup>-doped phosphors, green emission was obtained under excitation at 353 nm and its CIE chromaticity coordinates were (0.274, 0.376). These results suggest that multicolor emission can be achieved by changing the type of activator ions incorporated into the BiNbO<sub>4</sub> host crystal.

*Keywords* : Phosphor, Photoluminescence, Activator

## 1. 서 론

최근에 디스플레이, 조명등, 광통신 분야에 응용하기 위하여 연색 지수와 광 효율이 높은 백색광 소재 개발에 많은 관심이 집중되고 있다[1-2]. 특히 발광 다이오드 (light emitting diode)는 친환경적이며 효율적인 에너지 저장 소자이므로 기존의 형광등과 백열등을 대체하는 광원으로 폭넓게 응용되고 있다. 현재 상업적으로 이용 가능한 백색광 다이오

드는 청색 칩 (chip) 상부에 황색 형광체 분말을 도포하거나 혹은 기본 삼색인 적색, 녹색, 청색 (RGB) 발광 형광체를 레진 (resin)을 사용하여 칩과 결합하여 제조하고 있다[3]. 그러므로, 발광 세기가 강한 백색광을 구현하기 위해서는 근적외선에서 청색에 이르는 넓은 파장 영역에서 빛을 흡수하고 RGB 삼색을 방출하는 새로운 형광체의 개발은 필연적이다. 전세계 많은 연구자들은 안정한 광학 특성을 갖는 고효율의 형광체를 합성하기 위하여 희토류 이온이 도핑된 다양한 모체 결정 (host crystal)의 발광 특성을 조사하고 있다[4]. 이중에서, BiNbO<sub>4</sub> 모체 결정은 열 및 화학적으로 안정하고, 고체 레이저, 촉매, 전기 광학 소자를 포함한 다양한 분야에 광범위하게 응용할 수 있기 때문에 형광체의 모체

\*Corresponding Author: Shinho Cho

Division of Materials Science and Engineering, Silla University  
Tel: +82-51-999-5698 ; Fax: +82-51-999-5465  
E-mail: scho@silla.ac.kr

결정으로 사용하기에 흥미로운 물질이다.

일반적으로 형광체의 발광 파장은 열 및 화학적으로 안정한 모체 결정에 도핑되는 활성제 이온의 종류, 도핑 농도, 소결 온도, 여기 광원의 파장에 상당한 의존성을 보이는 것으로 보고되고 있다[5]. Dabre 등[6]은 고상반응법을 사용하여 소결 온도 1500°C에서 다양한 활성제 이온을 도핑하여 이중 페로브스카이트 구조의  $Sr_2ZnWO_6$  형광체를 제조하였으며,  $Pr^{3+}$ 이 도핑된  $Sr_2ZnWO_6$  형광체의 경우에 491 nm와 499 nm에 최대 발광 세기를 갖는 청색 발광을 포함한 적색 영역에서 약한 다수의 발광 파장을 방출하였다. Hsiao 등 [7]은 시트르산 졸겔 방법 (citric sol-gel method)을 사용하여  $LaNbO_4$  형광체를 제조하였으며, 하소 온도를 700°C에서 1200°C로 증가함에 따라 흡광 스펙트럼이 적색 이동하였고, 260 nm로 형광체를 여기 시켰을 때 408 nm에 피크를 갖는 청색 발광을 관측하였다. Sakuma 등 [8]은  $Eu^{2+}$  이온이 도핑된  $Ca-\alpha-SiAlON$  세라믹 형광체를 합성하였으며, 활성제  $Eu^{2+}$  이온의 농도가 증가함에 따라 발광 파장이 적색 이동함을 보고하였다.

본 연구에서는 서로 다른 활성제  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  이온이 도핑된  $BiNbO_4$  형광체를 합성하여 활성제 이온이 형광체의 결정 구조, 발광과 흡광 파장, 발광 세기, 결정 입자의 크기와 형상, 모체 내에서 활성제 이온의 자리 대칭성에 미치는 효과를 조사하였다.

## 2. 실험

초기 물질  $Bi_2O_3$  (순도: 99.9%),  $Nb_2O_5$  (99.9%),  $Dy_2O_5$  (99.9%),  $Eu_2O_3$  (99.5%),  $Sm_2O_3$  (99.9%) 와  $Tb_4O_7$  (99.9%)를 화학양론적으로 준비하여 고상반응법 (solid-state reaction)을 사용하여 네 종류의  $BiNbO_4:Dy^{3+}$ ,  $BiNbO_4:Eu^{3+}$ ,  $BiNbO_4:Sm^{3+}$ ,  $BiNbO_4:Tb^{3+}$  형광체를 합성하였다. 초기 물질의 정량은 정밀저울 (ABT220-4M, Kern)을 사용하여 측정 한 후에, 적정 양의 에탄올과 지르코니아 볼과 함께 플라스틱 병에 넣고 12시간 동안 볼밀 (ball-mill) 작업과 70°C에서 10시간 동안 건조시킨 후에 아게이트 막 자사발에서 갈아서 80  $\mu m$ 의 체로 걸러내고 각각 알루미늄 도가니에 담아 박스형 전기로에 넣어 분당 4°C의 속도로 승온시켜 400°C에서 4시간 동안 하소 공정과 1100°C에서 5 시간 동안 소결하여 합성하였다.

합성한 형광체 분말의 결정 구조는 X-선 회절법 (X-ray diffraction: XRD, Ultima IV, Rigaku)을 사

용하여 회절각 20 - 70° 영역에서 분당 4°의 스캔 속도로 측정하였고, 표면의 미세 형상과 결정 입자의 크기는 주사전자현미경 (SEM, CX-200, Coxem)으로 촬영하였다. 흡광과 발광 특성은 상온에서 제논 램프를 광원으로 갖는 형광광도계 (FS-2, Scinco)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 네 종류의 활성제 이온을 각각 단일 도핑한  $BiNbO_4:RE^{3+}$  ( $RE = Dy, Eu, Sm, Tb$ ) 형광체 분말을 XRD로 측정 한 것이다. 도핑된 활성제 이온

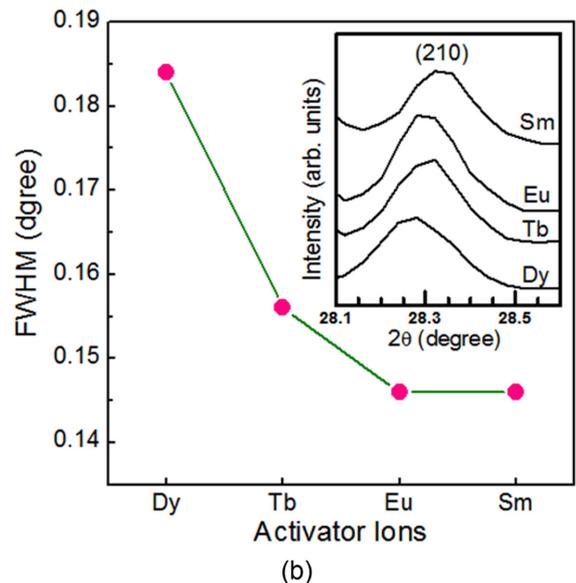
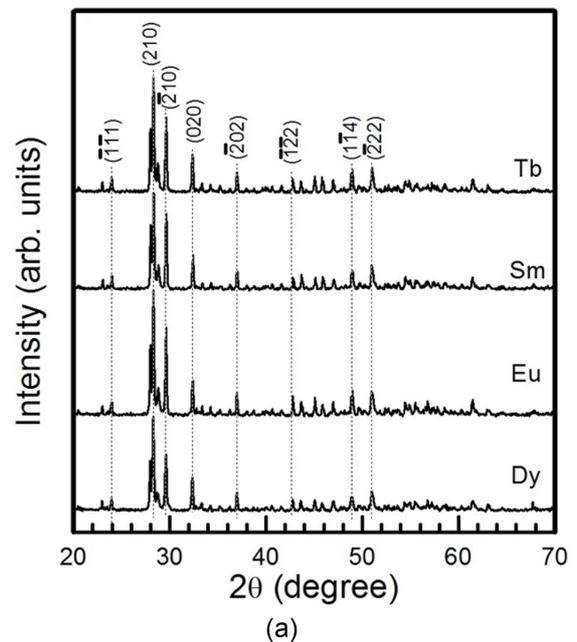


Fig. 1. (a) XRD patterns and (b) FWHM of  $BiNbO_4:RE^{3+}$  ( $RE = Dy, Eu, Sm, Tb$ ) phosphors.

의 종류에 관계없이 모든 형광체 분말의 주 회절 피크는  $28.32^\circ$ 에서 발생하였으며, 주 회절 피크 이외에 상대적으로 약한 회절 세기를 갖는  $23.96^\circ$ ,  $29.64^\circ$ ,  $32.36^\circ$ ,  $36.96^\circ$ ,  $42.72^\circ$ ,  $49.00^\circ$ ,  $51.04^\circ$ 에 중심을 갖는 회절 피크들이 관측되었다. 전자의 주 피크는 (210)면에서 발생하였으며, 후자는  $(\bar{1}11)$ ,  $(\bar{2}10)$ ,  $(020)$ ,  $(\bar{2}02)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}2)$ ,  $(1\bar{1}4)$ ,  $(\bar{2}22)$  면에서 발생한 회절 피크들이다. 상기의 결과로부터 합성한 형광체는 PDF 카드 #01-071-1518과 일치하는 삼사정계 (triclinic system)의 결정 구조임을 확인하였다. 주 회절 피크인 (210)면의 세기는  $\text{Dy}^{3+} < \text{Sm}^{3+} < \text{Tb}^{3+} < \text{Eu}^{3+}$  이온이 도핑된 순서로 증가하였으며, 반치폭 (full width at half maximum)의 크기는  $\text{Eu}^{3+} = \text{Sm}^{3+} < \text{Tb}^{3+} < \text{Dy}^{3+}$  순으로 증가하였다 [그림 1(b) 참조]. 네 종류의 서로 다른 활성제 이온이  $\text{BiNbO}_4$  모체 격자에 각각 도핑 되었을 때 결정 구조의 변화는 발생하지 않았고, 회절 피크의 세기만 변하였는데, 이것은 도핑되는 활성제 이온의 반경, 배위 구조와 물리화학적 특성이 유사하기 때문으로 판단된다 [9].

그림 2는 서로 다른 활성제 이온이 도핑된  $\text{BiNbO}_4$  형광체 분말의 미세 표면 형상을 SEM으로 촬영한 것을 나타낸 것이다. 그림 2(a)에서 보듯이,  $\text{Dy}^{3+}$  이온이 도핑된 형광체의 경우에 평균 크기  $1.4 \mu\text{m}$ 를 갖는 작은 입자들과  $4.4 \mu\text{m}$ 인 큰 결정 입자들이 결합된 형태를 보이고 있으며,  $\text{Eu}^{3+}$  이온이 도핑된 형광체의 경우에는 그림 2(b)에서 보듯이 다각형의 일정하지 않은 크기의 결정 입자들이 결합되어 있다. 그림 2(c)에서 보듯이,  $\text{Sm}^{3+}$  이온이 치환 고용된 경우에는 평균 크기  $10.1 \mu\text{m}$ 를 갖는 큰 입자들 사이

에 평균 크기  $2.5 \mu\text{m}$ 인 입자들이 조밀하게 뭉쳐져 있음을 볼 수 있다.  $\text{Tb}^{3+}$  이온의 경우에는 작은 결정 입자들이 서로 뭉쳐져서 큰 덩어리를 형성하고 있다. 이와같이 결정 입자의 크기와 형상은 모체 결정에 주입되는 활성제 이온의 종류에 의존성을 나타냄을 알 수 있다.

그림 3은  $\text{BiNbO}_4:\text{Dy}^{3+}$  형광체의 흡광 (삽입 그림)과 발광 스펙트럼의 결과를 나타낸 것이다. 파장  $575 \text{ nm}$ 로 제어한  $\text{BiNbO}_4:\text{Dy}^{3+}$  형광체 분말은 파장 영역  $350 - 500 \text{ nm}$ 에서 검출되는 활성제  $\text{Dy}^{3+}$  이온에 의한 흡광 스펙트럼만 관측되었다. 이때 파장  $388$ ,  $426$ ,  $452$ ,  $472 \text{ nm}$ 에서 발생한 흡광 파장은  $\text{Dy}^{3+}$  이온이 각각  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$  전이에 의해 발생한 흡광 신호들이다[10].  $388 \text{ nm}$ 로 여기 시킨  $\text{BiNbO}_4:\text{Dy}^{3+}$  형광체 분말의 발광 스펙트럼은 네 종류의 발광 신호를 나타내었다. 발광 스펙트럼 중 에서 세기가 가장 강한  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  ( $575 \text{ nm}$ ) 전기 쌍극자 전이 (electric dipole transition)에 의한 황색 발광 스펙트럼,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  ( $479 \text{ nm}$ ) 자기 쌍극자 전이 (magnetic dipole transition)에 의한 청색 발광 스펙트럼과 두 발광 피크에 비해 상대적으로 발광 세기가 약한  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$  ( $663 \text{ nm}$ ) 자기 쌍극자 전이에 의한 적색 발광 스펙트럼과  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$  ( $754 \text{ nm}$ ) 전이에 의한 적외선 발광 스펙트럼으로 구성되었다 [11]. 발광 피크의 세기는  $575$ ,  $479$ ,  $663$ ,  $754 \text{ nm}$  순으로 감소하였다. 본 실험의 경우에,  $\text{Dy}^{3+}$  이온의  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  ( $575 \text{ nm}$ ) 전기 쌍극자 전이에 의한 발광 세기가  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$  ( $663 \text{ nm}$ ) 자기 쌍극자 전이에 의한 발광

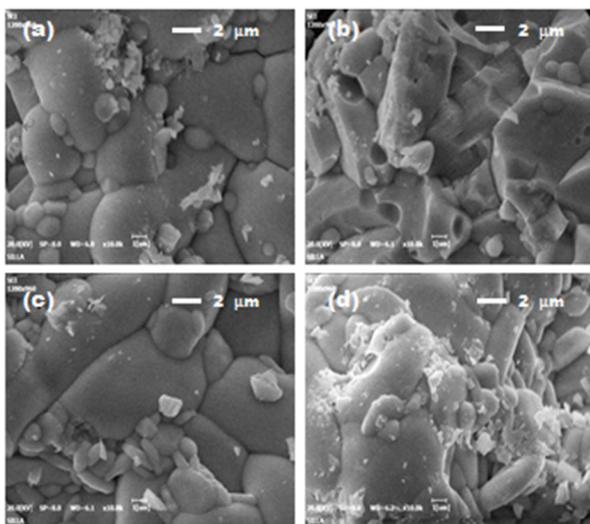


Fig. 2. SEM surface images of the  $\text{BiNbO}_4$  phosphors doped with (a)  $\text{Dy}^{3+}$ , (b)  $\text{Eu}^{3+}$ , (c)  $\text{Sm}^{3+}$ , and (d)  $\text{Tb}^{3+}$ .

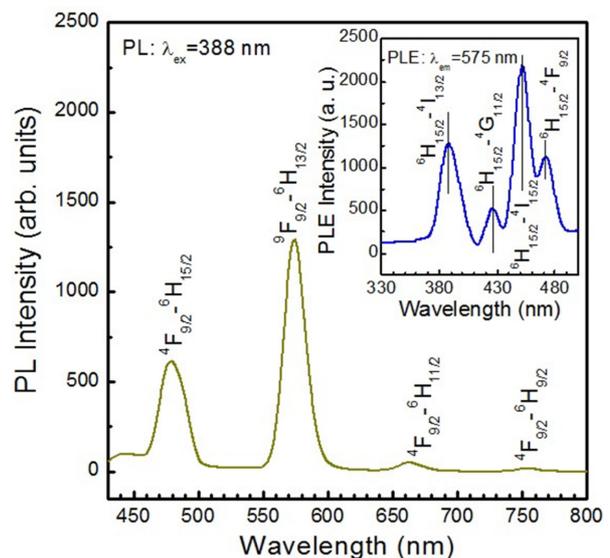


Fig. 3. Excitation and emission spectra of  $\text{BiNbO}_4:\text{Dy}^{3+}$  phosphors.

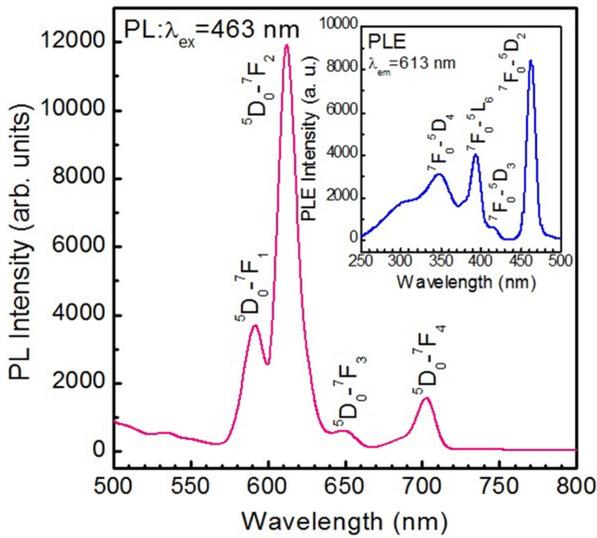


Fig. 4. Excitation and emission spectra of BiNbO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors.

세기보다 26배 크기 때문에 BiNbO<sub>4</sub> 모체 격자 내에 위치하는 Dy<sup>3+</sup> 이온은 반전 대칭을 갖지 않는 자리에 위치한다.

그림 4는 Eu<sup>3+</sup> 이온이 도핑된 BiNbO<sub>4</sub> 형광체 분말의 흡광 (삽입 그림)과 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 방출 파장 613 nm로 제어한 BiNbO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체 분말은 두 종류의 흡광 스펙트럼을 보였다. 한 종류의 흡광 신호는 250 - 320 nm 영역에 걸쳐서 분포하며 302 nm에 피크를 갖는 O<sup>2-</sup>-Eu<sup>3+</sup> 이온들 사이에 발생한 미약한 CTB 흡광 스펙트럼이고, 다른 한 종류의 흡광 신호는 320 - 500 nm 파장 영역에서 관측되었다. 348, 393, 415, 463 nm의 피크에서 관측된 흡광 스펙트럼은 모체 결정 내에 위치하는 Eu<sup>3+</sup> 이온의 <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>4</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>3</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>2</sub> 전이 신호이다[12]. 형광체의 발광 스펙트럼은 상기의 흡광 파장 중에서 가장 강한 흡광 세기를 나타내는 463 nm의 흡광 파장을 선택하여 형광체를 여기시켜 측정하였다. 형광체 분말은 613 nm에 피크를 갖는 발광 세기가 제일 강한 적주황색 발광 스펙트럼과 상대적으로 발광 세기가 약한 주황색 (593 nm), 두 적색 (651, 703 nm) 발광 스펙트럼으로 구성되었다. 여기서 613 nm의 적주황색 발광 스펙트럼은 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 전기 쌍극자 전이 신호이며, 593 nm의 주황색 발광 스펙트럼은 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 자기 쌍극자 전이, 651 nm와 703 nm의 두 적색 발광 스펙트럼은 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>와 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> 전기 쌍극자 전이에 의해 발생하였다[13-14]. 본 실험의 경우에, <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 전기 쌍극자 전이에 의한 적주황색 발광 (613 nm)의 세기가 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 자기 쌍극자 전이에 의한 주황색 발광 (593 nm)의 세기에 비해 3.2배 크기 때

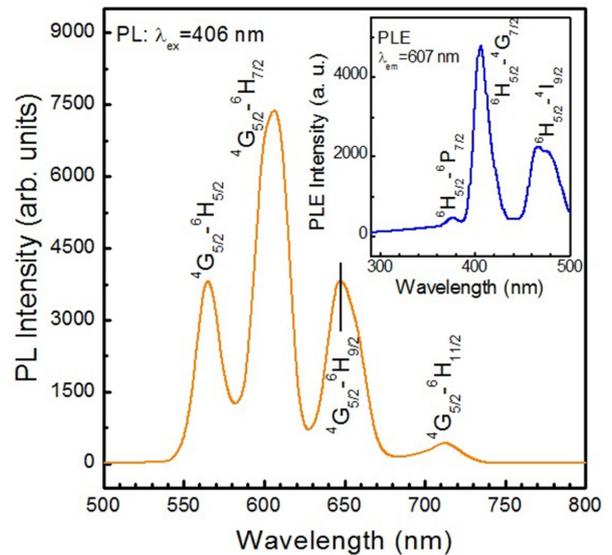


Fig. 5. Excitation and emission spectra of BiNbO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> phosphors.

문에 Eu<sup>3+</sup> 이온은 BiNbO<sub>4</sub> 모체 격자 내에서 비반전 대칭 자리(non-inversion symmetry)를 차지하고 있다.

그림 5는 Sm<sup>3+</sup> 이온이 도핑된 BiNbO<sub>4</sub> 형광체 분말의 흡광 (삽입 그림)과 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 방출 파장 607 nm로 제어한 BiNbO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> 형광체 분말의 흡광 스펙트럼은 360 - 500 nm 영역에서 발생한 Sm<sup>3+</sup> 이온의 4f-4f 전이 신호로 구성되었다. 특히 377, 406, 466 nm에 피크를 갖는 흡광 신호는 모체 결정 내에 위치하는 Sm<sup>3+</sup> 이온의 <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>P<sub>7/2</sub>, <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>→<sup>4</sup>G<sub>7/2</sub>, <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 전이에 의하여 발생한 흡광 스펙트럼이다[15]. 상기의 흡광 신호들 중에 가장 강한 흡광은 <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>→<sup>4</sup>G<sub>7/2</sub> 전이 (406 nm)에 의하여 발생하였다. 파장 406 nm로 여기시킨 BiNbO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> 형광체 분말의 발광 스펙트럼은 Sm<sup>3+</sup> 이온의 전형적인 네 종류의 발광 스펙트럼을 나타내었다. 565, 607, 648, 712 nm에 발광 피크를 갖는 황색, 적주황색, 두 적색 발광 신호가 관측되었는데, 이것은 <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> 자기 쌍극자 전이, <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>7/2</sub> 자기 쌍극자 전이, <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>9/2</sub> 전기 쌍극자 전이, <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> 전기 쌍극자 전이에 의하여 각각 발생하였다[16]. 본 실험에서는 607 nm의 적주황색 발광 스펙트럼의 세기가 최대이었다. <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>7/2</sub> 자기 쌍극자 전이에 의한 적주황색 발광 (607 nm)의 세기가 <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>9/2</sub> 전기 쌍극자 전이에 의한 적색 발광 (648 nm)의 세기에 비해 1.9배 크기 때문에 BiNbO<sub>4</sub> 모체 격자 내에 위치하는 Sm<sup>3+</sup> 이온은 반전 대칭 자리 (inversion symmetry)에 위치한다.

그림 6은 Tb<sup>3+</sup> 이온이 도핑된 BiNbO<sub>4</sub> 형광체 분

말의 흡광 (삽입 그림)과 발광 스펙트럼의 결과를 나타낸 것이다. 방출 파장 544 nm로 제어한  $\text{BiNbO}_4:\text{Tb}^{3+}$  형광체 분말의 흡광 스펙트럼은 353 nm를 정점으로 하여 230 - 400 nm 영역에 걸쳐서 폭넓게 분포하는  $\text{Tb}^{3+}$  이온의  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_9$  전이 신호에 의하여 발생한 것이다[17]. 상기의 흡광 파장 353 nm로 여기 시켰을 때  $\text{BiNbO}_4:\text{Tb}^{3+}$  형광체 분말의 발광 스펙트럼은  $\text{Tb}^{3+}$  이온의  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$  전이에 의하여 각각 488 nm (청색), 544 nm (녹색), 590 nm (주황색), 613 nm (적주황색), 650 nm (적색), 703 nm (적색)에서 관측되었다[18]. 상기의 발광 스펙트럼 중에서  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (544 nm) 자기 쌍극자 전이에 의한

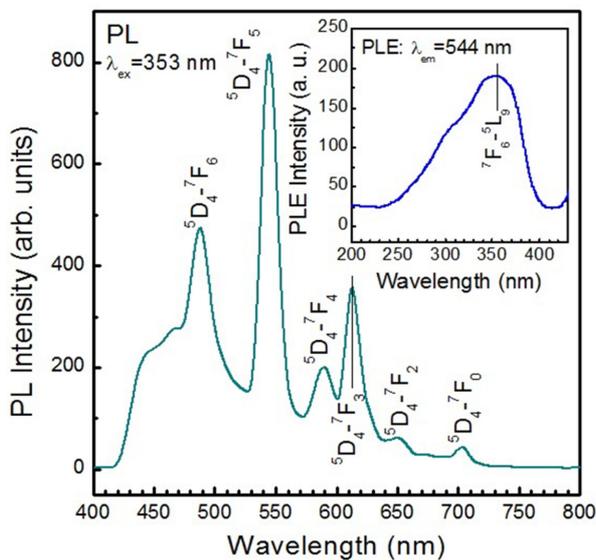


Fig. 6. Excitation and emission spectra of  $\text{BiNbO}_4:\text{Tb}^{3+}$  phosphors.

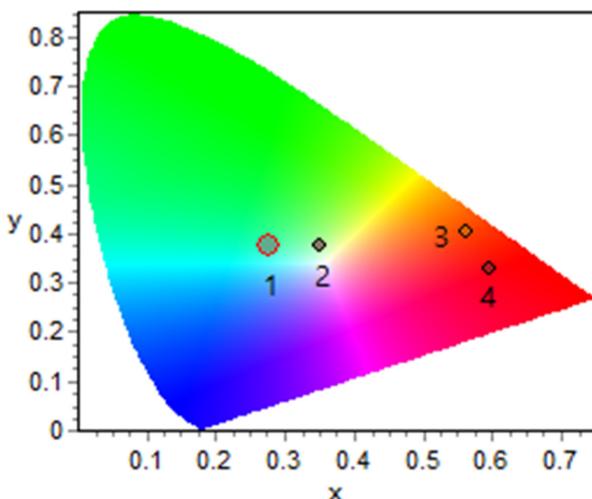


Fig. 7. CIE chromaticity coordinates of the  $\text{BiNbO}_4$  phosphors synthesized with different activator ions of (1)  $\text{Tb}^{3+}$ , (2)  $\text{Dy}^{3+}$ , (3)  $\text{Sm}^{3+}$ , and (4)  $\text{Eu}^{3+}$ .

녹색 발광 스펙트럼의 세기가 가장 강하였으며, 이것의 발광 세기는  $\text{Tb}^{3+}$  이온의  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  (488 nm) 전기 쌍극자 전이에 의한 청색 발광의 세기에 비해 1.7배 증가하였다. 이 결과로부터 모체 결정 내에 위치하는  $\text{Tb}^{3+}$  이온은 반전 대칭 자리에 위치함을 확인할 수 있다.

그림 7은  $\text{BiNbO}_4$  모체 결정에 다양한 활성제 이온을 도핑한 형광체 분말의 CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) 1931 색 좌표 (x, y)를 나타낸 것이다. 색 좌표는 형광체 분말의 발광 스펙트럼 데이터를 기반으로 조사하였다. 그림 7에 표시된 숫자는  $\text{BiNbO}_4$  모체 결정에 도핑된 활성제 (1)  $\text{Tb}^{3+}$ , (2)  $\text{Dy}^{3+}$ , (3)  $\text{Sm}^{3+}$ , (4)  $\text{Eu}^{3+}$  이온을 나타내며,  $\text{BiNbO}_4$  형광체의 색 좌표는 각각 (0.274, 0.376), (0.348, 0.376), (0.560, 0.406), (0.597, 0.328) 이었다.

#### 4. 결 론

고상반응법을 사용하여  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  이온이 각각 단일 도핑된  $\text{BiNbO}_4$  형광체 분말을 합성하였다. XRD 측정 결과, 활성제 이온의 종류에 관계없이 모든 형광체 분말은 (210) 주 피크를 갖는 삼사정계이었다. 결정 입자의 형상과 크기는 활성제 이온의 종류에 따른 의존성을 보였다.  $\text{Dy}^{3+}$  이온이 도핑된 경우에, 주 흡광 파장은 388 nm 이었으며, 주 발광 스펙트럼은  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  전기 쌍극자 전이에 의한 575 nm의 황색 발광이었고,  $\text{Eu}^{3+}$  이온이 도핑된 경우에, 주 흡광 파장 463 nm로 여기 시켰을 때 주 발광 스펙트럼은  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  전기 쌍극자 전이에 의하여 613 nm의 적주황색 발광이 관측되었다.  $\text{Sm}^{3+}$  이온이 도핑된 형광체의 주 흡광 스펙트럼은 406 nm에서 발생하였고, 주 발광 스펙트럼은  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  자기 쌍극자 전이에 의한 607 nm의 적주황색 발광이었다.  $\text{Tb}^{3+}$  이온의 경우에, 주 발광 스펙트럼은  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  자기 쌍극자 전이에 의한 544 nm의 녹색 발광이었다. 합성한 형광체 분말은 조명 분야에서 녹색, 황색, 적주황색, 적색 발광 소재로 응용 가능성을 제시한다.

#### References

- [1] A. Khanna, P. S. Dutta, Tunable Color Temperature Solid State White Light Source Using Flux Grown Phosphor Crystals of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , and  $\text{Tb}^{3+}$  Activated Calcium Sodium Molybdenum Oxide, Opt. Mater. 37 (2014) 646-655.

- [2] J. Sun, X. S. Zhang, L. L. Yuan, Z. J. Feng, Z. Ling, L. Li, White Emission from  $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$  Co-doped Fluoride Zirconate under Ultraviolet Excitation, *Chin. Phys. B*, 23(11) (2014) 114103-1-114103-4.
- [3] W. Lv, Y. Jia, W. Lu, Q. Zhao, M. Jiao, B. Shao, H. You,  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ -doped and Codoped  $NaY_9(SiO_4)_6O_2$  Phosphors: Luminescence, Energy Transfer, Tunable Color Properties, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 3(2) (2014) R9-R13.
- [4] R. Krishnan, J. Thirumalai, S. Thomas, M. Gowri, Luminescence and Magnetic Behavior of Almond Like  $(Na_{0.5}La_{0.5})MoO_4:RE^{3+}$  (RE=Eu, Tb, Dy) Nanostructures, *J. Alloy. Compd.* 604 (2014) 20-30.
- [5] G. S. R. Raju, H. C. Jung, J. Y. Park, B. K. Moon, R. Balakrishnaiah, J. H. Jeong, J. H. Kim, The Influence of Sintering Temperature on the Photoluminescence Properties of Oxyapatite  $Eu^{3+}:Ca_2Gd_8Si_6O_{26}$  Nanophosphors, *Sensor. Actuat. B*, 146(1) (2010) 395-402.
- [6] K. V. Dabre, K. Park, S. J. Dhoble, Synthesis and Photoluminescence Properties of Microcrystalline  $Sr_2ZnWO_6:RE^{3+}$  (RE=Eu, Dy, Sm and Pr) Phosphors, *J. Alloy. Compd.* 617 (2014) 129-134.
- [7] Y. J. Hsiao, T. H. Fang, Y. S. Chang, Y. H. Chang, C.H. Liu, L.W. Ji, W. Y. Jywe, Structure and Luminescent Properties of  $LaNbO_4$  Synthesized by Sol-gel Process, *J. Lumin.* 126(2) (2007) 866-870.
- [8] K. Sakuma, N. Hirosaki, R. J. Xie, Red-shift of Emission Wavelength Caused by Reabsorption Mechanism of Europium Activated  $Ca-\alpha-SiAlON$  Ceramic Phosphors, *J. Lumin.* 126(2) (2007) 843-852.
- [9] Z. Li, J. Zeng, G. Zhang, Y. Li, A New Promising Phosphor,  $Na_3La_2(BO_3)_3:Ln$  (Ln=Eu, Tb), *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3624-3630.
- [10] Z. Wang, P. Li, Q. Guo, Z. Yang, Luminescent Property of a New Yellow Emitting Phosphor  $Sr_2ZnMoO_6:Dy^{3+}$ , *Optik*, 126 (2015) 731-734.
- [11] D. Gao, Y. Li, X. Lai, Y. Wei, J. Bi, Y. Li, M. Liu, Fabrication and Luminescence Properties of  $Dy^{3+}$  doped  $CaMoO_4$  Powders, *Mater. Chem. Phys.*, 126 (2011) 391-397.
- [12] U. Caldino, A. Speghini, S. Berneschi, M. Bettinelli, M. Brenci, E. Pasquini, S. Pelli, G. C. Righini, Optical Spectroscopy and Optical Waveguide Fabrication in  $Eu^{3+}$  and  $Eu^{3+}/Tb^{3+}$  Doped Zinc-Sodium-Aluminosilicate Glasses, *J. Lumin.* 147 (2014) 336-340.
- [13] D. S. Jo, Y. Y. Luo, K. Senthil, T. Masaki, D. H. Yoon, Synthesis of High Efficient Nanosized  $Y(V,P)O_4:Eu^{3+}$  Red Phosphors by a New Technique, *Opt. Mater.* 33 (2011) 1190-1194.
- [14] J. S. Bae, J. P. Kim, J. H. Yoon, M. S. Won, K. S. Shim, J. H. Jeong, Structural and Luminescent Properties of Eu-Doped  $GdVO_4$  Thin-Film Phosphors Grown on Various Substrates by Using Pulsed Laser Deposition, *J. Korean Phys. Soc.* 51(2) (2007) 572-575.
- [15] Z. Yang, Y. Han, Y. Song, Y. Zhao, P. Liu, Synthesis and Luminescence Properties of a Novel Red  $Sr_3Bi(PO_4)_3:Sm^{3+}$  Phosphor, *J. Rare Earth.* 30(12) (2012) 1199-1202.
- [16] B. J. Chen, L. F. Shen, E. Y. B. Pun, H. Lin,  $Sm^{3+}$ -doped Germanate Glass Channel Waveguide as Light Source for Minimally Invasive Photodynamic Therapy Surgery, *Opt. Express*, 20(2) (2012) 879-889.
- [17] L. Lin, H. Lin, Z. Wang, B. Zheng, J. Chen, S. Xu, Z. Feng, Z. Zheng, Luminescence Properties of Alkali Metal Ions Sensitized  $CaFCl:Tb^{3+}$  Nanophosphors, *J. Rare Earth.* 33(10) (2015) 1026-1030.
- [18] H. L. Li, Z. L. Wang, S. J. Xu, J. H. Hao, Improved Performance of Spherical  $BaWO_4:Tb^{3+}$  Phosphors for Field-Emission Displays, *J. Electrochem. Soc.* 156(5) (2009) J112-J116.