

# Optical spectroscopy of Tb<sup>3+</sup> ions doped NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> phosphors

Changyong Yoon

Department of Nuclear Medicine, Dongnam Institute of Radiological & Medical Sciences Cancer center

Received: June 07, 2018. Revised: August 25, 2018. Accepted: August 31, 2018

## ABSTRACT

Luminescence properties of NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> doped with Tb<sup>3+</sup> ions are investigated by optical and laser excitation spectroscopy. The phosphors were prepared by solidstate reaction method The X-ray diffraction(XRD) was used to analyze the crystal structure and the crystallinity of the samples. The excitation and emission spectra and decay curve of NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>(0.01 ~ 30mol%) were measured at room temperature. The f - d band of Tb<sup>3+</sup> is observed in the excitation spectra of NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> in the wave length region 205 ~ 245 nm. Strong emission lines due to the <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> transition and weak emission lines due to the <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> transition are observed in the emission spectra of NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>. The energy transfer and cross relaxation between Tb<sup>3+</sup> ions are discussed in NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> in the emission spectra and life time.

Keyword: Luminescence, X-ray diffraction, Energy transfer

## I. INTRODUCTION

산화물계의 대표적인 형광체로 사용되는 인산염계 산화물은 안전성이 높고 발광 효율이 우수하며 비교적 저렴한 재료로 합성이 가능한 장점을 가진다.<sup>[1]</sup> 또한 이러한 인산염계 산화물은 모체물질의 흡수 파장이 이들 물질 내에 첨가되는 희토류 이온들의 형광특성 응용에 적합하여 효율성이 높은 LED용 백색 형광체 개발을 위한 좋은 모체 결정으로 사용된다.<sup>[2]</sup> 특히 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 강한 사면체 결합을 하고 있으며 음이온으로 인해 132 ~ 186 nm 영역에 효율적인 흡수가 가능하다.<sup>[3]</sup>

녹색형광을 방출하는 활성이온은 Tb<sup>3+</sup> 이온이 대표적이다. Tb<sup>3+</sup> 이온의 전자배치는 4f 전자 궤도에 8 개의 전자들이 채워진 [Xe]4f<sup>8</sup>5d<sup>0</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>6</sup>의 전자배치를 갖는다. Tb<sup>3+</sup> 이온이 첨가된 형광체의 흡수는 모체의 종류에 따라서 차이는 있지만 210 ~ 255 nm 사이에서 넓은 f - d 밴드가 나타난다. 방출전이는 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=6,5,4,3,2,1,0)전이에 의한 380 ~ 460

nm 사이의 청색 방출이 보이고 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=6,5,4,3,2,1,0)전이에 의한 녹색형광 방출이 나타난다.<sup>[4-6]</sup> <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 및 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 전이는 스핀과 각운동량이 바뀌는 전이이며 스핀 선택 규칙과 우기성 선택 규칙에 의하여 금지된 전이이다. 하지만 Tb<sup>3+</sup> 이온이 모체 결정장의 영향을 받게 되면 스핀 궤도 상호작용에 의해 f - d 준위가 f - f 준위에 영향을 주어 스핀 선택 규칙과 우기성 선택 규칙이 부분적으로 허용된다.<sup>[7]</sup> 또한 Tb<sup>3+</sup> 이온의 농도가 증가하면 Tb<sup>3+</sup> 이온간의 에너지 전달에 의해 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 전이의 형광강도가 감소하고 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 전이의 형광강도가 증가하는 교차이완이 나타난다. 그 중에서도 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 전이의 녹색 형광강도가 가장 강하게 나타난다.<sup>[8]</sup>

활성이온으로 첨가된 희토류 이온의 형광은 자신이 존재하는 국지적 환경에 절대적으로 의존한다.<sup>[9-10]</sup> 그러므로 첨가된 희토류 이온이 격자의 어느 자리를 차지하는지에 대한 정보는 매우 중요한 사항이다.<sup>[11]</sup> 또한 희토류 이온을 첨가한 인산염계는 첨가되는 희토류 이온 반경에 따라 서로 다른

결정 구조가 채택될 수 있으므로 다양한 모체에 대해 연구가 필요하다. 본 연구에서는 훌륭한 광학 특성으로 인하여 형광체 및 레이저 발생 물질로서 상당한 산업적 관심의 대상이 되며 지금까지 연구가 다양하게 진행 되지 않은 인산염계인 (PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 모체로 하는 NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>에 Tb<sup>3+</sup> 이온을 첨가하여 형광특성을 연구하였다.

## II. MATERIAL AND METHOD

### 1. 형광체 합성

본 연구에서는 희토류 이온이 첨가된 형광체 NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>를 합성하기 위해 고상법을 사용하였다. 형광체의 시작물질로 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>를 사용하였다. Tb<sup>3+</sup> 이온의 농도를 0, 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10, 20, 30 mol% 첨가하여 형광체를 합성하였다. 시작물질을 전자저울(OHAUS, GA200)을 사용하여 측정하여 혼합하였다. 혼합된 시작물질은 알루미늄 도가니에 담아 덮개를 덮고 전기로(아전가열)에서 가열하여 형광체를 합성하였다. 전기로의 가열 조건은 300 °C로 5 시간, 600 °C로 10 시간 하소 후 각각 분쇄 혼합 과정을 거쳐 형광체를 완성하였다.

### 2. X선 회절 측정(XRD)

X - ray diffraction (XRD) 를 통해 합성된 시료의 구조를 분석 하였다. 실험장비는 Philips (Netheland), X'Pert-MPD System 을 사용하였으며 X선은 파장 1.5405 Å 의 Cu-Kα 선으로 니켈 필터를 통과하여 시료에 조사하였다. 측정범위는 10 ~ 70°(2θ)이고, 2 Theta 방식으로 측정하였다. 결과는 PDF 카드를 이용하여 확인하였다.

### 3. 여기 방출 스펙트럼 및 레이저 분광 측정

합성된 형광체의 형광 스펙트럼은 제논 아크 (Xe-arc) 램프를 여기 광원으로 한 PTI(Photon technology international - U.S.A)를 사용하여 측정하였다. 여기 스펙트럼은 형광체가 방출하는 가장 강한 방출 형광을 관찰하면서 여기 파장을 연속적으로 측정하였다. 방출스펙트럼은 여기 파장을 고정시키고 형광체에 입사시킨 후 형광체에서 분광기의 회절격자를

변화시켜 방출 파장의 형광강도를 측정하였다.

레이저 분광학 실험장치를 사용하여 레이저 분광 및 수명시간 측정하였다. Nd-YAG (Spectron Laser Systems, model:SL 800) 레이저의 355 nm를 입사시켜 3 개의 반사거울 프리즘을 거쳐 cryostat (JANIS CCS-100) 내부에 고정된 시료에 조사하였다. 시료에서 나오는 방출형광은 볼록 렌즈를 사용하여 집광하였고 단색기의 입력 슬릿을 통하여 분산되었다. 분산된 형광은 광전자증배관(photomultiplier tube; PMT)를 통하여 전기신호로 증폭되어 오실로스코프(Tektronix DPO3054)를 사용하여 데이터를 수집, 저장하였다.

## III. RESULT

### 1. NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>의 XRD 분석

Fig 1은 Tb<sup>3+</sup> 이온이 첨가된 NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 형광체의 XRD 스펙트럼이다. 시료의 결정성을 PDF#25-0857 카드<sup>[12]</sup>와 비교하여 확인할 수 있었다. NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> 형광체의 XRD 스펙트럼에서 불순물 상이 발견되지 않았으며 PDF#25-0857 카드와 비교하여 잘 일치하였다. 이는 Tb<sup>3+</sup>이온이 30 mol% 까지 첨가되어도 형광체의 결정구조가 NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 결정상을 유지한다는 것을 의미한다.

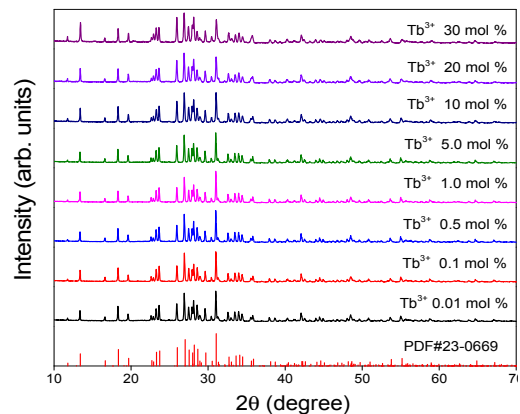


Fig. 1. The XRD patterns of NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:xTb<sup>3+</sup> (x = 0.01% ~ 30%)

### 2. NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>의 여기 및 방출 스펙트럼

Fig 2의 (a)는 NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> 형광체의 Tb<sup>3+</sup> 이

온의 농도 별 여기 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 543 nm( $Tb^{3+}, ^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ) 형광을 관찰하여 측정하였다. 205 ~ 245 nm 영역에서 넓은  $Tb^{3+}$ 의 4f - 5d 전이이 이에 의한 f - d 밴드가 나타나고 234 ~ 380 nm 영역까지 좁은 선폭의 f - f 밴드의 피크들이 관찰된다.

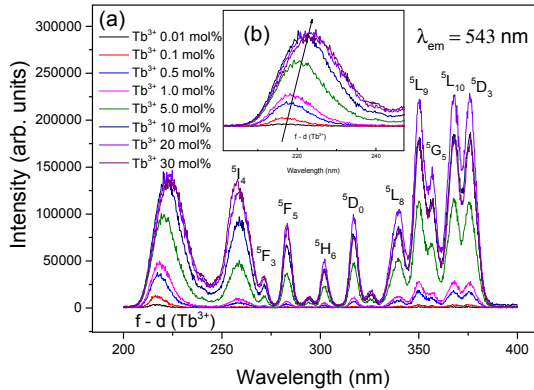


Fig. 2. (a) Excitation spectra of the  $NaCa(PO_3)_3:Tb^{3+}$  ( $\lambda_{em} = 543$  nm), (b) 4f - 5d transfer band.

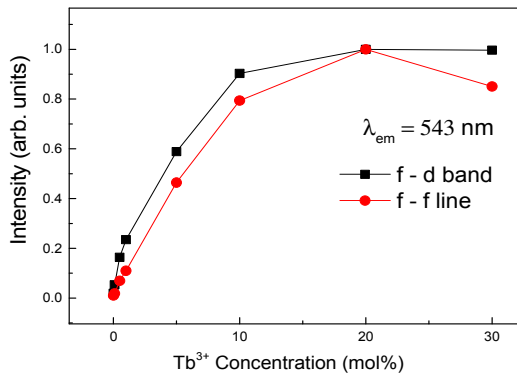


Fig. 3. Excitation luminescence intensity of the  $NaCa(PO_3)_3:Tb^{3+}$ .

Fig 3의 (b)에서  $NaCa(PO_3)_3:Tb^{3+}$  형광체의  $Tb^{3+}$  이온의 농도 별 여기 스펙트럼의 f - d 밴드부분만 보였다. f - d 밴드에서는  $Tb^{3+}$  이온의 농도가 높아질수록 장파장쪽으로 이동을 보였다. 이것은  $Tb^{3+}$  이온의 농도가 증가함에 따라 결정장의 강도가 상대적으로 약해졌기 때문이다.  $NaCa(PO_3)_3:Tb^{3+}$  형광체는 f - f 밴드의 형광강도가 f - d 밴드의 형광강도 보다 높게 나타났다. Fig 4는  $Tb^{3+}$  이온의 농도 변화에 따른 f - d 밴드 영역 및 f - f 밴드 영역을 적분하여 나타낸 형광강도이다. 각 형광강도는 최

대 1로 규격화 하여 나타내었다.  $Tb^{3+}$  이온의 농도 증가 할수록 형광강도가 20 mol%까지 증가하고 농도소광을 보였다.

Fig 4의 (a)는  $NaCa(PO_3)_3:Tb^{3+}$  형광체를  $Tb^{3+}$  이온의 농도변화에 따라 355 nm의 레이저로 여기 한 방출 스펙트럼이다.  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  전이의 피크들은 나타나고  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=3,4,5,6$ ) 전이의 피크들이 관찰되었다.  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  전이는  $NaCa(PO_3)_3:Tb^{3+}$  형광체 에서 f - f 밴드의 형광강도가 f - d 밴드의 형광강도보다 높아서 355 nm 레이저로 여기 한 방출 스펙트럼에서 형광이 나타났다. Fig 4의 (b)에서  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  전이 부분을 확대하여 나타내었다. Fig 5에서  $NaCa(PO_3)_3:Tb^{3+}$  형광체의 방출 스펙트럼에서  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  전이와  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  전이를 적분한 형광강도를 나타내었다. 최대 강도를 1로 규격화 하였다.

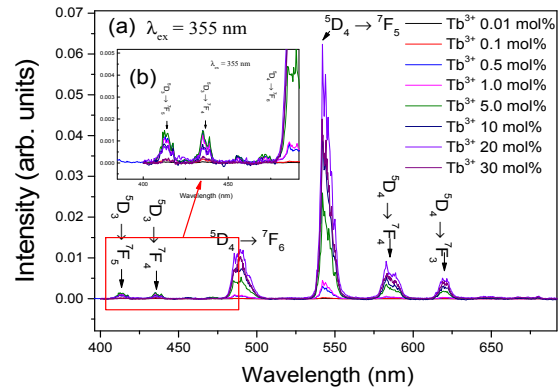


Fig. 4. (a) Emission spectra of the  $NaCa(PO_3)_3:Tb^{3+}$  ( $\lambda_{ex} = 355$ nm), (b)  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  Emission spectra.

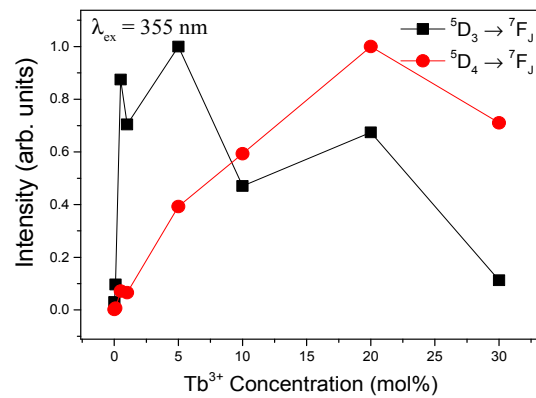


Fig. 5. Emission luminescence intensity of  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  and  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ .

Tb<sup>3+</sup> 이온의 농도가 증가할수록 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 전이가 저 농도에서는 형광강도가 증가하나 농도가 높아질수록 감소하였다. <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 전이는 형광 강도가 지속적으로 상승하는 결과를 보였다. 이것은 Tb<sup>3+</sup> 이온의 농도가 증가할수록 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> + <sup>7</sup>F<sub>6</sub> → <sup>5</sup>D<sub>4</sub> + <sup>7</sup>F<sub>0</sub>로 교차이완이 발생하여 상대적으로 <sup>5</sup>D<sub>3</sub>의 형광강도는 감소하고 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>의 형광강도는 증가한 결과이다.

### 3. NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>의 수명시간

Fig 6의 (a)에서 NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> 형광체의 방출 스펙트럼에서 542 nm(Tb<sup>3+</sup>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>) 형광 수명시간을 나타내었다. Tb<sup>3+</sup> 이온의 농도가 적을수록 형광의 초기 상승시간이 큰 것을 알 수 있다. Fig 6의 (b)에서는 NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> 형광체의 Tb<sup>3+</sup> 이온의 농도변화에 따른 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 전이의 형광 수명시간 변화를 나타내었다. 수명시간은 Tb<sup>3+</sup> 이온의 농도가 저농도에서는 증가하였으나 농도가 증가할수록 지속적으로 감소하였다.

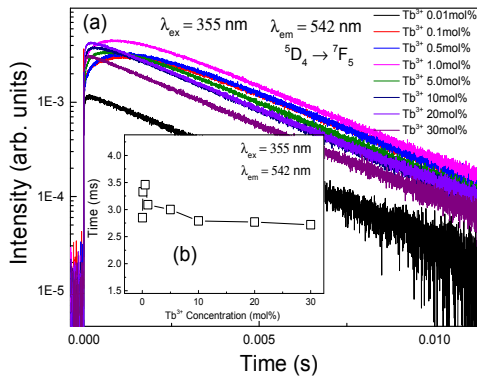


Fig. 6. (a)Decay curve of the NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> ( λ<sub>ex</sub> = 355nm, λ<sub>em</sub> =542 ), (b)Life time of the <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>.

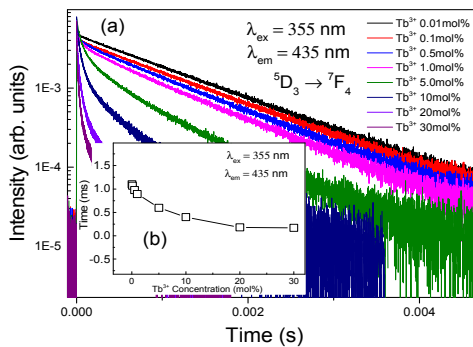


Fig. 7. (a)Decay curve of the NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> ( λ<sub>ex</sub> = 355nm, λ<sub>em</sub> =435 ), (b)Life time of the <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub>.

Fig 7의 (a)에서 435 nm(Tb<sup>3+</sup>, <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub>)형광을 관찰하여 측정한 수명시간을 나타내었다. Fig 7의 (b)는 NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> 형광체의 Tb<sup>3+</sup> 이온의 농도변화에 따른 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> 전이의 형광 수명시간 변화를 나타내었다. Tb<sup>3+</sup> 이온의 농도가 높아질수록 형광의 수명시간이 급격하게 감소하는 것을 관찰하였다. 이것은 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> 준위에서 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 준위로의 에너지 전달 현상이 초기시간에 빠른 감쇄가 일어나지만 Tb<sup>3+</sup> 이온의 농도가 증가할수록 에너지 확산에 의한 빠른 에너지 전달에 의한 영향이 더 크게 작용하기 때문이다.

NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Tb<sup>3+</sup> 형광체의 형광 수명시간의 초기 상승시간과 전체 수명시간을 계산하기 위해 식(1)을 이용하여 피팅 하였다.

$$I = [I_0 + I_1(1 - e^{-t/\tau})]e^{-t/\tau} \quad (1)$$

식 (1)에서 I<sub>0</sub>는 t = 0 일 때 초기 형광 강도이고 I<sub>1</sub>는 에너지 전달로부터 더해진 강도이다. τ 과 τd 는 형광의 상승시간과 수명시간이다. 그림 Fig 8은 NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>(0.1mol%)형광체의 방출 스펙트럼에서 542 nm(Tb<sup>3+</sup>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>)형광 수명시간을 나타내었다. 피팅 결과 형광의 초기 상승시간은 1.11 ms이고 형광의 수명시간은 3.10 ms로 나타났다.

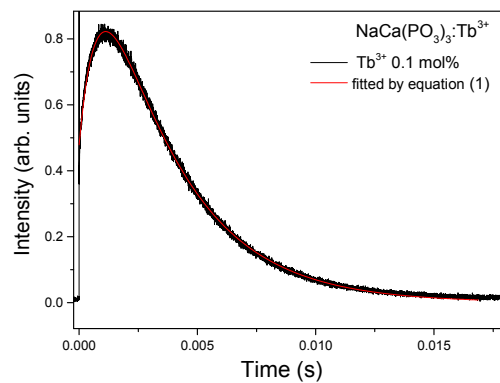


Fig. 8. Decay curve of the NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>(0.1 mol%, λ<sub>ex</sub> = 355nm, λ<sub>em</sub> =542), (The red solid line is a fit to Eq.(1))

Fig. 9는 NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>(0.1 mol%)형광체의 방출 스펙트럼에서 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 전이와 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> 전이의

형광 수명시간을 나타내었다.  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$  이의 수명시간은 1.07 ms로  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  전이의 형광의 초기 상승시간 1.11 ms와 유사하게 나타났다. 이것은 형광의 초기 수명시간에  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$  전이의 에너지가  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  전이로 에너지 전달이 일어나기 때문이다.

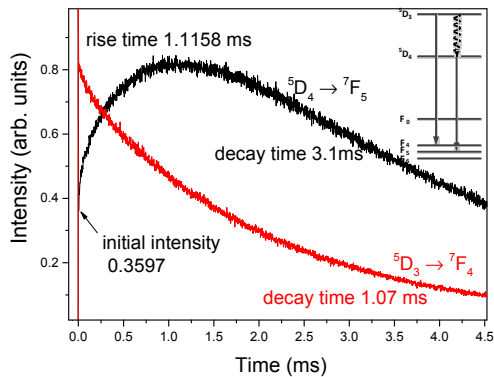


Fig. 9. Life time comparison between  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$  and  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ .

#### IV. DISCUSSION

희토류 이온  $Tb^{3+}$ 가 첨가된  $NaCa(PO_3)_3$  형광체의 분광학적 특성을 연구하였다. 형광체는 고상법으로 합성하였고 X선 회절 분석을 이용하여 활성제의 농도 변화에 대한 결정성을 확인하여 Ca 자리에  $Tb^{3+}$  이온이 잘 치환된 것으로 여겨진다. 여기 및 방출 스펙트럼에서 210 ~ 240 nm 영역에서 넓은  $Tb^{3+}$ 의 4f - 5d 전이에 의한 f - d 밴드가 나타났다. f - f 전이의 피크들은  ${}^5I_4$ ,  ${}^5F_5$ ,  ${}^5H_6$ ,  ${}^5D_0$ ,  ${}^5L_8$ ,  ${}^5L_9$ ,  ${}^5L_{10}$ ,  ${}^5D_3$  전이에 의한 피크들이 관찰 되었다. 355 nm로 여기 한 방출 스펙트럼에서  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$  ( $J=3,4,5,6$ ) 전이의 피크들이 관찰되었으며  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$  ( $J=4,5$ ) 전이의 피크들은 관찰되었다.  $Tb^{3+}$  이온의 농도가 20 mol%까지 증가하고 농도소광을 보였으며 교차이완이 발생하여 상대적으로  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$  전이의 형광강도는 감소하고  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$  전이의 형광강도는 증가하였다. 이것은  $Tb^{3+}$  이온의 농도가 증가할수록 교차이완이 발생하여 상대적으로  ${}^5D_3$ 의 형광강도는 감소하고  ${}^5D_4$ 의 형광강도는 증가한 결과이다.

#### V. CONCLUSION

$Tb^{3+}$ 가 첨가된  $NaCa(PO_3)_3$  형광체의  $Tb^{3+}$  이온의

농도가 20 mol%까지 증가하고 농도소광에 따른 형광 강도가 감소하였다. 또한  $Tb^{3+}$  이온의 농도가 높아질수록 형광의 수명시간이 감소하는 것을 관찰하였다. 이것은  ${}^5D_3$  준위에서  ${}^5D_4$  준위로의 에너지 전달 현상이 초기시간에 빠른 감쇄가 일어나지만  $Tb^{3+}$  이온의 농도가 증가할수록 에너지 확산에 의한 빠른 에너지 전달에 의한 영향이 더 크게 작용하기 때문이다. 또한  $Tb^{3+}$  이온의 농도가 20 mol% 이상에서는 형광체 활성제 사이의 거리가 가까워져서 방출 에너지를 주변 활성제 이온들에 쉽게 전달하고 결함과 같은 소광 중심으로 에너지가 빠져나가 농도소광 나타났다. 희토류 이온이 포함된 산화물계 형광체의 합성과 형광체내의 에너지 전달과 상호작용 연구를 통해 형광체의 합성과 형광특성 및 에너지 전이에 대한 결과로 X선 검출기, 디스플레이, 조명 등 많은 응용분야에 사용될 수 있는 물질 제조에 도움 될 것으로 기대된다.

#### Reference

- [1] J. Dexpert Ghys, R. Mauricot, M.D. Faucher, "Spectroscopy of  $Eu^{3+}$  ions in monazite type lanthanide orthophosphates  $LnPO_4$ ,  $Ln= La$  or  $Eu$ ," *Journal of luminescence*, Vol. 69, No. 4, pp. 203-215, 1996.
- [2] S. Zhang, Y. Huang, H. J. Seo, "The spectroscopic properties and structural occupation of  $Eu^{3+}$  sites in  $LiMgPO_4$  phosphor," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 157, No. 5, pp. 186-190, 2010.
- [3] Y. Wang, D. Wang, "Photoluminescence properties of  $La(PO_3)_3:Tb^{3+}$  under VUV excitation," *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 180, No. 12, pp. 3450-3455, 2007.
- [4] C. Mu, J. He, "Synthesis and luminescent properties of Rare Earth ( $Eu^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$ ) doped  $Ba_3(PO_4)_2$  nanowires by chemical precipitation in nanochannels," *Materials Letters*, Vol. 70, pp. 101-104, 2007.
- [5] D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, J. L. Glasper, "The mechanism of cross-relaxation in  $Y_3Al_5O_{12}: Tb^{3+}$ ," *Solid State Communications*, Vol. 20, No. 7, pp. 673-676, 1976.
- [6] G. Blasse, A. Bril, "Investigations of  $Tb^{3+}$ -activated phosphors," *Philips Research Reports*, Vol. 22, No. 5,

pp. 481, 1967.

- [7] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Springer-Verlag, pp. 91, 1994.
- [8] J. Garcia Sole, L. E. Bausa, D. Jaque, *An Introduction to the optical spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons, pp. 190, 2005.
- [9] H. J. Seo, C. W. Park, "Property of Optical Spectroscopy on the Lanthanum Tungstate doped Eu<sup>3+</sup> Ion," *Journal of the Korean Society of Radiology*, Vol. 9, No. 1, pp. 39-45, 2015.
- [10] S. G. Jin, "A Study on the Luminescence Properties of LiGd<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>," *Journal of the Korean Society of Radiology*, Vol. 9, No. 3, pp. 169-175, 2015.
- [11] J. L. Yuan, H. Zhang, J. T. Zhao, H. H. Chen, X. X. Yang, G. B. Zhang, "Synthesis, structure and luminescent properties of Lu(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>," *Optical Materials*, Vol. 30, No. 9, pp. 1369-1374, 2008.
- [12] I. Abrahams, G. E. Hawkes, A. Ahmed, T. Di Cristina, D. Z. Demetriou, G. I. Ivanova, "Structures of the chain metaphosphates NaM(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M=Ca or Sr)," *Magnetic Resonance in Chemistry*, Vol. 46, No. 4, pp. 316-322, 2008.

## Tb<sup>3+</sup> 이온이 첨가된 NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 형광체의 형광특성

윤창용

동남권원자력의학원 핵의학과

### 요 약

Tb<sup>3+</sup> 이온이 첨가된 NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼 및 레이저 분광 측정을 통하여 형광특성을 조사 하였다. 고상법으로 NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> 형광체를 합성하였다. X선 회절측정(XRD)을 사용하여 형광체의 결정 구조 및 결정성을 분석하여 Tb<sup>3+</sup> 이온이 30 mol%까지 첨가되어도 형광체의 결정구조가 NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 결정상을 유지하였다. NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>(0.01 - 30mol %)형광체의 여기 및 방출 스펙트럼과 형광의 감쇠곡선을 상온에서 측정 하였다. NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>의 여기 스펙트럼에서 205 ~ 245 nm 영역에서 넓은 Tb<sup>3+</sup>의 4f - 5d 전이에 의한 f - d 밴드가 나타났다. NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>의 방출 스펙트럼에서 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 전이에 의한 강한 피크와 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 전이에 약한 피크가 관찰 되었다. 방출 스펙트럼의 형광 강도와 형광의 수명시간 분석을 통하여 Tb<sup>3+</sup> 이온 사이의 에너지 전이 및 교차 이완이 확인되었다.

중심단어: 형광, X선 회절측정, 에너지 전이