[UCI]I804:24011-200000241021

2011년 2월
교육학석사(물리교육)학위논문

# Mechanical Alloying에 의해 합성된 $Y_2O_3-H_3BO_3:Eu^{3+}$분말의 발광 특성

조선대학교 교육대학원

물리교육전공

공 현 식

# Mechanical Alloying에 의해 합성된 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$분말의 발광 특성

Photoluminescence of $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$ Powders by Mechanical Alloying

2011년 2월

조선대학교 교육대학원

물리교육전공

공 현 식

# Mechanical Alloying에 의해 합성된 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$분말의 발광 특성

지도교수 김 현 구

이 논문을 교육학석사학위 청구논문으로 제출함

2010년 10월

조선대학교 교육대학원

물리교육전공

공 현 식

# 공현식의 교육학 석사학위 논문을 인준함

심사위원장　조선대학교　교수　　서 동 주　인

심사위원　　조선대학교　교수　　신 용 진　인

심사위원　　조선대학교　교수　　김 현 구　인

2010년　12월

# 조선대학교 교육대학원

# 목 차

ABSTRACT

제1장 서 론 ..... 1

제2장 이 론 ..... 3

제1절 기계적 합금법 ..... 3

제2절 X-선 회절 분석 ..... 7

1. X-선 회절 분석의 특징 ..... 7

2. 회절무늬 해석 ..... 9

제3절 열적 특성-열분석기 ..... 13

1. 열중량분석기(TGA)의 측정 원리 ..... 13

2. 시차열분석법(DTA)의 원리 ..... 16

제4절 형광 특성 ..... 19

1. 여기 매커니즘 ..... 21

2. 발광 메커니즘 ..... 23

제3장 시료제작 및 측정 ..... 24

제1절 시료제작 ..... 24

제2절 측정 ····· 25
1. XRD 측정 ····· 25
2. SEM 측정 ····· 25
3. 열분석 측정 (TG/DTA) ····· 26
4. 광발광 특성 측정 ····· 27

제4장 실험결과 및 고찰 ····· 28
제1절 X-선 회절 분석 ····· 28
제2절 SEM 실험 ····· 36
제3절 TG/DTA 분석 ····· 37
제4절 광발광 분석 ····· 38

제5장 결 론 ····· 45

참고문헌 ····· 47

# List of Tables

Table 1. The JCPDS card of $Y_2O_3$ ····· 11
Table 2. The JCPDS card of $H_3BO_3$ ····· 12
Table 3. 외부 에너지원에 따른 발광 현상의 분류 및 주요 응용 분야 ····· 19
Table 4. $2\sin\theta/\lambda$ and $D_{hkl}=\kappa\lambda/\beta\cos\theta$ for Williamson-Hall method and Scherrer method ····· 30
Table 5. Size of particle for tm from Scherrer method ····· 33

# List of Figures

Fig. 1. Representative constituents of starting powders used in mechanical alloying, showing their deformation characteristics. ····· 4
Fig. 2. Ball-powder collision of powder mixture during mechanical alloying. ···· 4
Fig. 3. Schematic illustration of possible transitions between composite, intermetallic and amorphous phase. ····· 5
Fig. 4. Horizontal and vertical TGA diagram. ····· 14
Fig. 5. Heating block of DTA. ····· 16
Fig. 6. The measure process of DTA signal at melting pure material. ····· 17
Fig. 7. DTA curve ····· 18
Fig. 8. 형광체의 구성 ····· 20
Fig. 9. Symmetric stretching vibrational mode and configurational coordination diagram ····· 21
Fig. 10. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼 ····· 22
Fig. 11. 단순화된 (a) $Ce^{3+}$ 이온과 (b) $Eu^{3+}$ 이온의 에너지 준위. ····· 23
Fig. 12. Schematic diagram of planetary ball mill. ····· 24
Fig. 13. Schematic diagram of LS 55 ····· 27
Fig. 14. X-ray diffaction patterns of $Y_2O_3-H_3BO_3:Eu^{3+}$ powders by planetary ball mill as a function of different $t_m$. ····· 29
Fig. 15. ····· 34
(a) Williamson-Hall plot showing $\beta\cos\theta/\lambda$ vs. $2\sin\theta/\lambda$ for the powder of 30 min milling.
(b) Internal strain with the $t_m$ obtained from William-Hall method.
(c) Crystallite size obtained by applying the Scheller formula to different peaks of XRD patterns for the powder with 30 min of $t_m$.

(d) Evolution of crystallite size with the $t_m$ obtained from Scherrer method.
Fig. 16. X-ray diffraction pattern for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(8 mol%) mixture annealed at 800℃ for 1h. ····· 35
Fig. 17. The hourly variation of SEM images for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(4 mol%) mixture. ····· 36
Fig. 18. TG/DTA patterns for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$ mixture after milling for 300 min. ····· 37
Fig. 19. PL emission spectra for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$ mixtures ($t_m$=300 min) as a function of different temperatures and $Eu^{3+}$ concentrations. ····· 38
Fig. 20. PL emission spectra for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(8 mol%) mixtures of the 300 min milling to the indicated annealing temperatures. ····· 39
Fig. 21. PL emission spectra for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(8 mol%) mixtures of milling for 300 min to the indicated annealing times at 800℃. ····· 40
Fig. 22. PL emission spectra for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(4 mol%) mixtures of the 300 min milling the indicated annealing temperatures. ····· 41
Fig. 23. PL emission spectra for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(4 mol%) mixtures of milling of 300 min to the indicated annealing times at 900℃. ····· 42
Fig. 24. PL emission spectra for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(4 mol% and 8 mol%) mixtures after milling of 120 min and 300 min. ····· 43
Fig. 25. PL emission spectra of $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$ mixtures of 120 min milling to the indicated annealing times. ····· 44

# ABSTRACT

## Photoluminescence of $Y_2O_3-H_3BO_3:Eu^{3+}$ Powders by Mechanical Alloying

Hyun-Sic Gong
Advisor : prof. Hyun-Goo Kim, Ph.D.
Major in Physics Education
Graduate School of Education, Chosun University

The formation and photoluminescence(PL) properties of the $Eu^{3+}$-doped $Y_2O_3$ and $H_3BO_3$ mixture using mechanical alloying(MA) method were investigated by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA), and luminescence spectrophotometer.

After milling for 300 min, significant decreases in the relative intensities of the peaks can be observed. The internal strain and crystallite size calculated using Williamson-Hall method were 0.00141 and 58.8 nm respectively for the 30 min milled mixture, and the crystallite size calculated using Scherrer method decreased with increasing milling time($t_m$). The entire milling precess could be divided into three different stages: agglomeration ($0<t_m\leq30$ min), disintegration (30 min$<t_m\leq120$ min), and homogenization (120 min$<t_m\leq300$ min). The transition temperature and the weight reduction rate measured by the TG/DTA were 645.58℃ and 2.851%, respectively. The strongest intensity of

$Eu^{3+}$ doped mixture was measured by doping the 8 mol% of $Eu^{3+}$, annealing of 800℃ for 1h and milling for 300 min. Under 240 nm excitation, all of spectra consist of sharp peaks centering at the similar wavelengths : 592 nm($^5D_o \rightarrow {}^7F_1$), 613 nm, 628 nm($^5D_o \rightarrow {}^7F_2$) and 650 nm($^5D_o \rightarrow {}^7F_3$). The 592 nm emission corresponds to the orange color, while 613 nm, 625 nm emissions correspond to the red color.

# 제1장 서 론

형광체(luminescent material)는 여러 특정 형태의 에너지를 흡수하여 열복사나 전자기 복사로 에너지를 방출하는 물질로 정의되며, 형광체에 의해 방출된 전자기 복사선은 자외선(ultraviolet, UV)이나 적외선 영역대도 존재하지만 대부분 가시광선 영역에 있다. 특히 100년 이상 오래된 연구 역사를 가지고 있는 무기(inorganic) 형광체는 형광등을 포함하여, Cathod Ray Tube(CRT), X-ray 사진건판, 광고용 사인보드, Plasma Display Panel(PDP), Light Emitting Diode(LED) 등에 사용되어 우리 생활에 밀접히 관련되어 있으며, 향후 의학, 보안 등 인간이 정보를 얻고자 하는 모든 분야에 널리 활용된다.

응용 분야가 광범위한 형광체는 최근에 백색 LED를 중심으로 R&D 투자 확대와 정책적 지원이 활발히 이루어지고 있는데, 이는 소재의 경우 개발이 어렵지만 성공할 경우 장기간의 진입장벽 구축이 가능하고, 제품의 기능이나 성능에 미치는 영향이 그 어느 분야보다 크기 때문에, 그리고 교토의정서에 의한 탄소 배출 의무 감축 뿐만 아니라, 2010년 이후 선진국 중심으로 백열등 사용이 전면 금지됨에 따라 고효율 형광등과 조명용 LED의 수요가 급증할 것으로 예상되기 때문이다.

미래의 광원으로 각광 받는 백색 LED를 중심으로 한 연구의 중요성이 부각되면서, 최근 정부의 그린 뉴딜 정책과 함께 국내 대기업들까지 본격 가세하여 이 분야 연구에 박차를 가하고 있는 상황이다[1].

순수한 결정 분말을 원하는 조성과 나노 크기의 결정 및 비정질 금속합금으로 합성하는 새로운 기술이 기계적인 합금(Mechanical Alloying, MA)[2-6] 방법이다. MA는 용기가 회전하면서 원심력이 분말과 볼들에 작용하여 어느 정도까지 이들을 끌어 올리고, 중력의 작용으로 용기바닥으로 이들이 떨어진 다음, 분말들이 충돌하는 볼들에 의해 층 모양의 입자들로 형성되고[7], 계속 회전함에 따라 입자들이 세분화 된다. MA는 Koch 등[8]에 의해 $Ni_{60}Nb_{40}$ 금속유리의 제작에 응용되었으며, 비정질에 관한 열역학적 과정은 Schwarz 등[9]에 의해 연구되었다.

1966년 GaN 청색 LED가 상용화 된 이래 백색 LED에 이르기까지 많은 발전을 이루었으나 아직 질적 개선을 위한 과제는 산적해 있는 상태이다. 적색 형광체는 자외선으로부터 적색까지의 에너지 차이가 여타의 경우보다 더 커, 높은 효율의 형광체를 얻기가 매우 어렵다. 따라서 청색 LED 그리고 near-UV LED와 조합될 고효율 적색 형광체의 개발이 녹색이나 청색 형광체보다 더욱 시급히 요구되고 있는 상황이다.

Chong 등[10]은 sol-gel방법으로 제작된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광필름의 광발광 특성을 연구하였으며, Dhoble 등[11]은 $Y_2O_3:Eu$ 형광체들을 연소법과 침전기술에 의해 제작하였으며, 두 기술에 의해 제작된 $Y_2O_3:Eu$ 형광체의 광발광 특성과 X-ray 여기 발광 특성을 비교하였다.

Wang[12] 등은 PDP에 응용하기 위해서 $Y_{0.95-x}M_xBO_3:0.05Eu^{3+}$(M:$Bi^{3+}$, $La^{3+}$, $Sc^{3+}$, $0 \le x \le 0.1$) 형광체를 solid-state reaction을 통해 합성하여, 자외선영역 하에서 광발광 특성을 연구하였으며, F. S. Chen등[13]은 solvothermal 합성법을 이용하여 $YBO_3:Eu^{3+}$ 분말의 형성과 광발광 특성을 연구하였다.

본 논문은 $Eu^{3+}$를 도핑시킨 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$ 형광체 분말을 MA 방법에 의해 합성하였으며, 분말의 구조적 특성과 $Eu^{3+}$의 농도, 열처리 온도, 열처리 시간 그리고 밀링 시간에 따른 광발광 특성을 조사하였다.

# 제2장 이 론

## 제1절 기계적 합금법

기계적 볼밀링에 의한 합금[14]은 고체상 확산법의 하나로서 2종 이상의 금속 분말을 고에너지의 볼 밀로 혼합하여 합금을 얻는 방법으로 1966년 미국 INCO사의 Paul D. Merica Research Laboratory에서 니켈기지 초합금을 이용한 저온과 고온강도의 특성을 가진 가스터빈용 합금개발을 위해 사용되었다[15].

1970년는 Benjamin에 의해 MA기술을 attritor에 최초로 응용하였으며, attritor는 강력한 교반을 수반하는 고에너지 볼밀로서 에너지 전달 매체인 고체구들 사이의 분말들이 균일하고 미세하게 분산된 합금을 조성하도록 한 것이다. 고에너지 볼밀은 재래의 볼밀에서 회전속도의 제한에 따른 밀링강도의 제약을 극복하여 효과적인 밀링을 위한 것으로 균일한 미세조직을 가진 복합물이 얻어진다. 그림 1과 그림 2는 볼-분말-볼의 충돌을 통한 기계적 합금화가 되는 과정을 나타내었다.

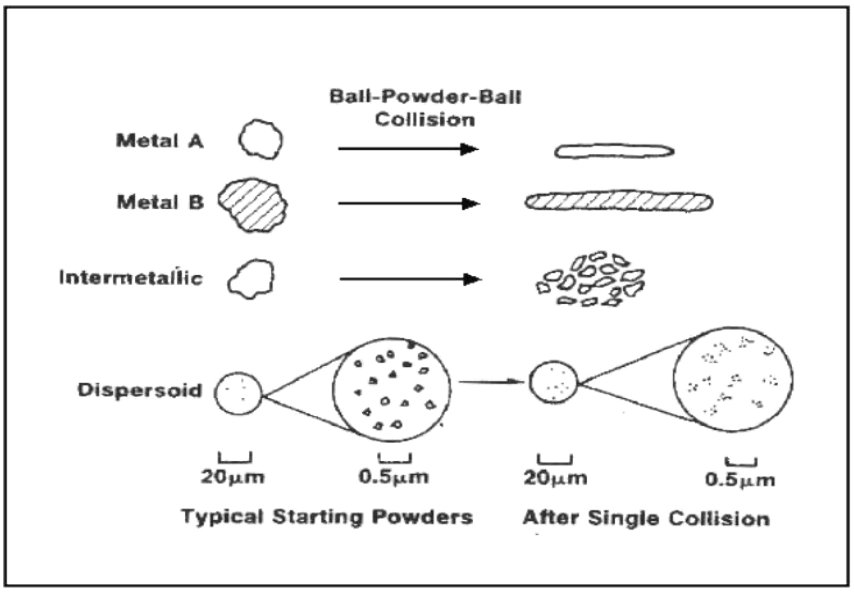


Fig. 1. Representative constituents of starting powders used in mechanical alloying, showing their deformation characteristics.

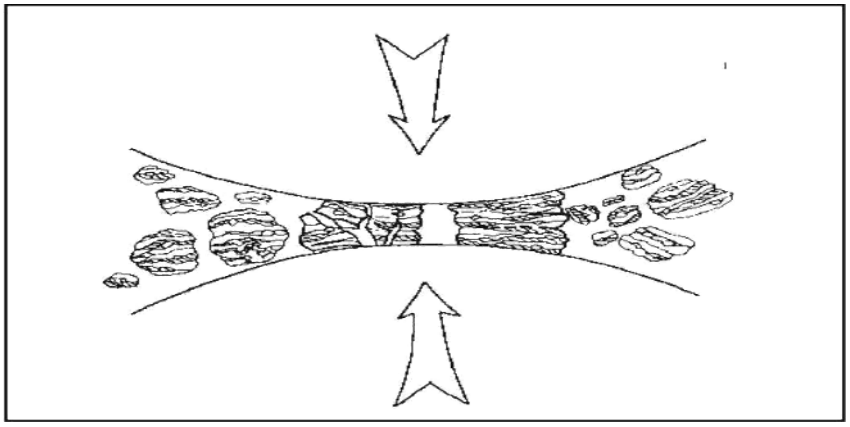

Fig. 2. Ball-powder collision of powder mixture during mechanical alloying.

MA 방법은 용기가 회전하면서 마찰력과 원심력이 작용하여 분말들과 볼들이 어느 높이까지 끌어 올려지며 중력의 작용으로 용기 바닥으로 떨어진다. 따라서 분말들이 충돌하는 볼에 의해 층모양의 입자들로 형성되고, 계속 회전함에 따라 입자들은 세분화되는 것이다. 이러한 MA 방법에 의한 가능한 천이를 그림 3에 나타내었다.

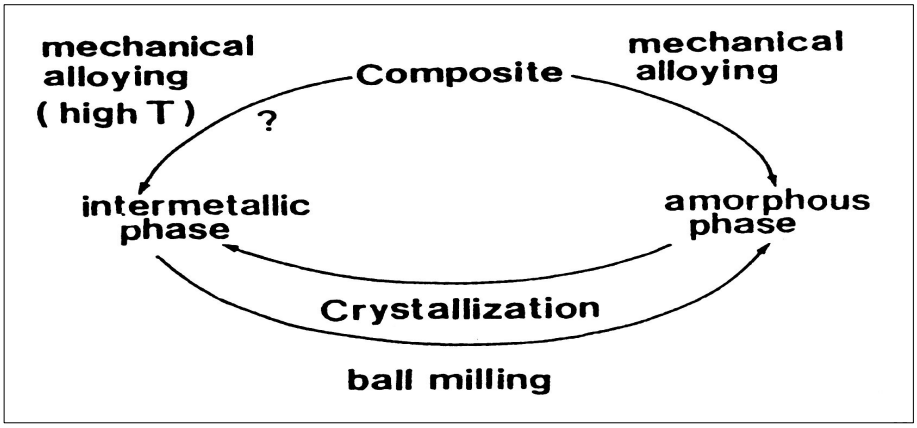


Fig. 3. Schematic illustration of possible transitions between composite, intermetallic and amorphous phase.

이러한 MA 방법은 급냉응고법 등으로 합금화하기 힘든 성분 원소를 대상으로 반복된 충격, 냉간 압점, 그리고 파쇄로 원하는 분산상을 얻을 수 있으며, 2종 이상의 금속 분말을 고에너지 볼 밀로 혼합하여 합금을 얻는 방법이다. 조건에 따라서는 준안정상, 나노크기의 합금 분말, 또는 비정질 분말 등이 MA 방법으로 제조될 수 있다. MA 방법은 오염되기 쉽지만 분말과 같은 재질로 만들어진, 볼, 로드(rod), 탱크를 사용함으로써 최소화시켜 줄 수 있다. 현재 사용되고 있는 볼밀의 종류는 vibratory 밀, centrifugal 밀, attrition 밀, planetary 밀, tumber 밀 등이 있다.

볼 밀링에 의한 MA의 과정은 입자모양과 분포 그리고 내부구조 등에 따라 5단계로 나누어 살펴 볼 수 있다[16][17].

제1 단계는 초기 단계로서, 원소분말들이 깨어지면서 판상으로 변형되고 그 면은 깨끗한 표면을 갖는다. 제2 단계는 압접주도 단계로서, 깨끗한 표면을 가진 판상형태들의 상대적인 양이 증가하고 층상구조 형태가 관찰된다. 제3 단계는 등축입자 형성단계로서, 한 분말내의 층상구조의 배열방향이 거의 같은 방향으로 정렬되어 보인다. 제4 단계는 불규칙한 방향의 압접단계로서 압접이 여러 방향으로 층상구조가 복잡하게 얽혀있는 구조를 보이며, 입자모양은 완만해지고 구상형태에 가까워지고 층간 거리는 아주 미세화 되어 간다. 마지막 단계는 정상상태단계로서, 더 이상 층상의 미세구조를 관찰할 수 없고, 분말의 정도 값은 일정한 값에 도달하고 입자크기는 균일해진다.

MA의 실험적 조절요소는 크게 세 가지로 나누어 볼 수 있는데[18] 첫째는 압점과 파괴사이의 균형을 이루는 것이다. 지방산 등의 가공 조절제를 사용하여 과도한 압접을 방지하거나 액체질소를 사용한 저온 밀링을 이용하여 충분한 파괴를 일으키게 하여야 한다. 둘째는 밀링 시간으로 평균 입도에 영향을 준다. 세 번째는 분말의 총 무게와 볼의 중량 비이다. 실험에 따라 다를 수 있으나 분말이 과다하면 합금분말의 화학적 균일성을 얻을 수 없다.

# 제2절 X-선 회절 분석

## 1. X-선 회절 분석의 특징

순금속, 합금, 금속간 화합물 등의 결정상태, 원자배열, 결함구조 등을 이해하는 수단으로서 X-선 회절법에 의한 재료의 구조해석을 다룬다.

X-선은 1985년 독일의 물리학자 뢴트겐(Röentgen)에 의해서 발견되었고, X-선의 본질은 빛(光) 뿐만 아니라 라디오파, $\gamma$-선 등과 함께 파장이 각기 다른 전자기파에 속한다. X-선은 뢴트겐에 의해 발견된 후 물질의 내부를 밝히는데 있어 단순한 X-선의 투과력에 의한 10∼1 cm 정도의 해상력(resolution)에 국한하는 라디오그래피(Radiography) 뿐만 아니라 원자구조 수준인 Å정도의 물질의 내부구조를 밝히는데 이용될 수 있다는 소위 “XRD(X-ray diffraction)" 현상이 확립된 것은 독일의 Laue에 의한 X-선 회절실험이 성공한 이후이며, 이것은 또한 X-선의 파동성과 결정내의 원자의 규칙적인 배열을 동시에 입증한 계기가 되기도 하였다. 한편 Laue에 의한 X-선 회절 실험 결과를 Bragg는 다른 각도에서 해석하였고, Laue가 사용했던 수식보다 더욱 간단한 수식으로 회절에 필요한 Bragg의 법칙으로 나타내었으며, 이 X-선 회절 현상을 이용하여 각종 물질의 결정구조를 보다 정확하게 밝혀낼 수 있게 되었다.

X-선은 고속의 전자가 무거운 원소의 원자에 충돌할 때 발생한다. 가열된 음극 필라멘트로부터 나온 열전자는 양극표적을 향해서 가속되고, 이때 전자의 종속도는 전자가 얻은 운동에너지가 전기장에 의해서 전자에 한 일 eV와 같다고 놓음으로써 계산할 수 있다.

$$E_k = eV = \frac{1}{2} m_e v^2 \qquad (2\text{-}1)$$

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m_e}} \qquad (2\text{-}2)$$

여기서 $e$는 전자의 전하, $m_e$는 전자질량, $v$는 전자속도 그리고 $V$는 양극 간 전압이다. 이 전자의 운동에너지는 충돌 시 대부분 열로 전환되어지며, 단지 1% 미만의 에너지만이 X-선을 발생시키는데 이용된다. 양극의 역할을 하는 표적으로는 보통 Cr,

Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W 등이 사용된다. 표적에 도달한 고속의 전자는 원자핵의 쿨롱장에 의해서 강하게 굴곡되어 저지당한다. 이 때 전자의 운동에너지 중 일부가 전자기파의 형으로 방사하는데 이것이 X-선이다. 이 X-선은 보통 연속적인 파장을 가지고 있기 때문에 연속 X-선 혹은 제동 X-선(bremsstrahlung)이라 한다. 한편 운동에너지의 일부는 표적원자의 궤도전자를 쫓아내든지 아니면 높은 준위로 들뜨게 함으로써 에너지를 잃는다, 이때도 높은 궤도로부터 낮은 궤도로 전자가 떨어지면서 X-선이 방사되는데, 이 X-선은 궤도간의 에너지 차에 의해 주어지는 특정한 파장으로 특성 X-선이라 부른다. 만일 하나의 전자가 쿨롱력에 의해서 완전히 저지되어 그의 운동에너지 E가 하나의 x광자로 변한다면 그 X-선은 최대의 에너지를 가지게 되고, Duane-Hunt 법칙으로 표현하면,

$$\mathrm{E} = \mathrm{eV} = \mathrm{h}\nu_{\mathrm{max}} = \frac{hc}{\lambda_{\mathrm{min}}}$$

$$\lambda_{\mathrm{min}} = \frac{hc}{eV_{\mathrm{max}}}$$

$$\lambda_{\mathrm{min}} = \frac{1.24}{V_{\mathrm{max}}}\ \mathrm{nm} \qquad (2\text{-}3)$$

이 된다. 보통 연속 X-선과 특성 X-선은 전자 궤도간의 에너지 차에 관계되는 것으로 그 파장은 표적으로 사용된 원소의 종류에 관계가 있으며, X-선관에 걸어준 전압과는 관계 없다.

X-선 회절분석의 특징은 첫째, 시료에 대한 제한이 적은 점이다. 시료를 파괴함이 없이 측정 가능하고 측정시간은 수 십분 정도이며, 시료는 금속, 합금, 무기화합물, 암석광물, 유기화합물, 생체재료 등 무엇이든지 가능하고, 결정질 및 비정질재료, 그리고 본 실험에 사용된 분말시료나 판상, 액체, 리본, 박막시편에 대해서도 측정 가능하다. 물질의 결정구조와 화합형태가 다르면 회절모양의 형태가 변화하므로 표준물질의 데이터 파일과 대조해서(JCPDS card 이용) 물질을 구별할 수 있다. 둘째, 격자상수를 정밀하게 구할 수 있다. 결정의 면 간격 d(Å)를 정확히 측정하는 일이 가능하고 구조를 미리 알고 있으면 격자상수를 정밀하게 구할 수 있다. 셋째, 미소결정의 크기를 구할 수 있다. 회절선의 폭을 측정해서 평균 입자크기가 50∼200 Å인 미소 결정의 크기를

구할 수 있다. 기타 특징으로는 결정성의 좋고 나쁨을 조사할 수 있으며 결정의 배향성을 조사할 수 있다. 또한 결정내부의 변형을 측정할 수 있고, 혼합물과 화합물을 쉽게 구별할 수 있는 장점을 지닌다.

실험에 사용된 측정기기의 주사 회전축(scan axis)은 여러 가지 방법 중에서 가장 보편적으로 쓰이는 $\theta/2\theta$축 회전법에 사용되었다. 즉, X-선원이 고정되어 있는 상태에서 시료는 $\theta$로, 카운터는 $2\theta$로 회전하며 측정하는 방법이다.

특성 X-선의 강도는 튜브 전압이 낮은 영역에서는 튜브 전압의 제곱에 비례하지만 튜브 전압이 여기전압의 4~5배가 되면 강도의 증가율은 저하된다. 튜브 전류에 대해서는 거의 비례해서 증가하기 때문에 바탕선(background)도 높아지는 자료가 얻어지게 된다. 본 실험에서는 40 kV, 30 mA를 선택하여 측정하였다. 일반적으로 튜브 전압과 전류를 높여 측정하면 피크와 바탕선의 구별이 용이해지고, 좀 더 매끄러운 회절도형을 얻을 수 있는 장점이 있다.

## 2. 회절무늬 해석

분말 시료를 측정해서 얻은 회절 모양은 알고 있는 물질의 모양과 일치할 때까지 비교하는 방법으로 표준 필름들이 필요하고, 다른 한 가지 방법으로는 미지 물질의 회절 모양으로부터 얻은 d값들을 X-선 분말 자료 파일에 있는 평면 카드, JCPDS (joint committe on power diffraction standards) 카드 위에 수록된 표준 시료 50,000 종류의 표준 시료 값들과 비교하는 방법이 있다. 단일 성분을 표함한 시료를 확인하기 위해 이 파일을 사용할 때에는 우선 미지 시료의 세기가 가장 큰 선에 대한 d값을 색인표에서 찾아 처음의 d값을 포함하여 그 이상의 값들이 존재하므로 다음으로 세기가 센 d값들을 기록된 값들과 일치하는지 비교한다. 끝으로 가지고 있는 여러 가지 카드들과 비교한다. 카드와 필름상의 모든 선들이 일치해야만 정확한 확인이 된다. 관찰한 면간의 간격으로부터 단위격자를 유도하고 그것을 카드에 수록된 것과 비교하는 방법을 사용하여 자료를 분석한다. 만일 미지 시료가 혼합물이면 각 성분을 개별적으로 확인해야 하는데, 이는 d값들이 단일 성분에 속해 있는 것처럼 처리한다. 한 성분에 대하여 확인한 후, 확인된 성분의 모든 선들은 제외하고 다음 성분을 확인한다. 나머지

선 중에서 가장 세기가 큰 것을 100으로 놓고 이를 기준으로 하여 재평가한 다음 전 과정을 반복한다. 오차를 줄이기 위하여 파일에 있는 카드의 실험을 계속한다.

회절곡선의 폭 B는 결정의 두께 t가 얇아질수록 넓어지기 때문에 이 두 각에 경로차를 나타내는 방정식을 Bragg식과 비슷하게 쓸 수 있다. 그러나 이것은 서로 인접한 면간거리에 대한 것이 아니라, 결정의 전체 두께에 대한 것이다. 본 실험에 사용된 결정립의 크기 측정원리는 다음과 같이 전개된다. (m+1), (m−1)개의 면에 대하여,

$$2t\sin\theta_1 = (m+1)\lambda$$

$$2t\sin\theta_2 = (m-1)\lambda \qquad (2\text{-}4)$$

두 번째 항을 빼주면,

$$t(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = \lambda$$

$$2t\cos\left(\frac{\theta_1+\theta_2}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta_1-\theta_2}{2}\right) = \lambda \qquad (2\text{-}5)$$

$$\sin\left(\frac{\theta_1-\theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1-\theta_2}{2}\right)$$

그러나 $\theta_1$과 $\theta_2$는 둘 다 $\theta_B$에 대단히 가까운 값이므로

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B \text{ (근사적)}$$

$$2t\left(\frac{\theta_1-\theta_2}{2}\right)\cos\theta_B = \lambda$$

$$t = \frac{\lambda}{B\cos\theta_B} \qquad (2\text{-}6)$$

으로 전개되어진다. 다음과 같은 Scherrer의 식

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \qquad (2\text{-}7)$$

은 회절 곡선의 폭을 측정하여 대단히 미세한 결정립의 크기를 평가하는데 이용된다 [19].

표 1과 표 2는 $\lambda = 1.54060$ Å 일 때 $Y_2O_3$와 $H_3BO_3$의 JCPDS card이다.

Table 1. The JCPDS card of $Y_2O_3$

43-1036 Wavelength= 1.54056

Y2O3

Yttrium Oxide

Rad.: CuKa1 λ: 1.5405 Filter: Mono ₢ d-sp: Calculated

Cut off: 15.0 Int.: Calculated I/Icor.: 8.60

Ref: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)

Sys.: Cubic S.G.: Ia3 (206)

a: 10.604 b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 16 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.032 Dm: SS/FOM: $F_{30}$=561(.0017, 31)

Peak height intensity. Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POWD v. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from 25-1200. Atomic positions from O'Connor, H., Valentine, T., Acta Crystallogr., 25 2140-2144 (1969): Y(1) in 8b, Y(2) in 24d with x=-0.0327, O in 48e with x=0.3907, y=0.152, z=0.3804. Isotropic thermal parameters approximated from values reported for Yb2 O3 by A. Saiki, et al., J. Ceram. Assoc. Jpn., 93 649-654 (1985): Y(1), B=0.25; Y(2), B=.21; O, B=0.50. Intensity threshold for <1=0.1%. Mn2 O3 type. PSC: cI80. Mwt: 225.81. Volume[CD]: 1192.36.

| d ₢ | Int | h | k | l | d ₢ | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5.30200 | <1 | 2 | 0 | 0 | 1.15700 | 1 | 2 | 4 | 8 |
| 4.32900 | 6 | 2 | 1 | 1 | 1.14350 | 1 | 6 | 5 | 5 |
| 3.06100 | 100 | 2 | 2 | 2 | 1.13040 | <1 | 6 | 6 | 4 |
| 2.83400 | <1 | 1 | 2 | 3 | 1.11780 | 1 | 1 | 5 | 8 |
| 2.65100 | 25 | 4 | 0 | 0 | 1.09370 | 1 | 7 | 6 | 3 |
| 2.49900 | 2 | 4 | 1 | 1 | 1.08230 | 2 | 8 | 4 | 4 |
| 2.37100 | 1 | 4 | 2 | 0 | 1.07120 | 1 | 8 | 5 | 3 |
| 2.26100 | 3 | 3 | 3 | 2 | 1.06040 | 1 | 8 | 6 | 0 |
| 2.16500 | <1 | 4 | 2 | 2 | 1.05000 | <1 | 10 | 1 | 1 |
| 2.08000 | 4 | 1 | 3 | 4 | 1.03980 | 2 | 2 | 6 | 8 |
| 1.93600 | 1 | 5 | 2 | 1 | 1.03000 | <1 | 3 | 4 | 9 |
| 1.87450 | 39 | 4 | 4 | 0 | 1.02040 | 3 | 10 | 2 | 2 |
| 1.81860 | 1 | 4 | 3 | 3 | 1.01110 | 1 | 7 | 6 | 5 |
| 1.76730 | <1 | 6 | 0 | 0 | .993200 | 1 | 8 | 5 | 5 |
| 1.72020 | 2 | 6 | 1 | 1 | .984600 | 2 | 0 | 4 | 10 |
| 1.67660 | 1 | 0 | 2 | 6 | .976200 | 1 | 1 | 6 | 9 |
| 1.63620 | 2 | 1 | 4 | 5 | .968000 | 1 | 10 | 4 | 2 |
| 1.59860 | 13 | 6 | 2 | 2 | .960000 | 1 | 8 | 7 | 3 |
| 1.56350 | 3 | 1 | 3 | 6 | .944700 | 1 | 10 | 5 | 1 |
| 1.53060 | 4 | 4 | 4 | 4 | .937300 | 1 | 8 | 8 | 0 |
| 1.49960 | 1 | 5 | 4 | 3 | .923000 | 1 | 10 | 4 | 4 |
| 1.47050 | 1 | 0 | 4 | 6 | .916000 | 1 | 10 | 5 | 3 |
| 1.44300 | 1 | 7 | 2 | 1 | .909300 | 1 | 8 | 6 | 6 |
| 1.41700 | 1 | 6 | 4 | 2 | .902700 | 1 | 8 | 7 | 5 |
| 1.34670 | 1 | 6 | 5 | 1 | .896200 | 2 | 10 | 6 | 2 |
| 1.32550 | 4 | 8 | 0 | 0 | .889900 | <1 | 9 | 6 | 5 |
| 1.30530 | 2 | 7 | 4 | 1 | | | | | |
| 1.28590 | 2 | 8 | 2 | 0 | | | | | |
| 1.26740 | 1 | 6 | 5 | 3 | | | | | |
| 1.24970 | 1 | 8 | 2 | 2 | | | | | |
| 1.23270 | 2 | 8 | 3 | 1 | | | | | |
| 1.21640 | 3 | 6 | 6 | 2 | | | | | |
| 1.18560 | 4 | 8 | 4 | 0 | | | | | |
| 1.17100 | <1 | 8 | 3 | 3 | | | | | |

Table 2. The JCPDS card of $H_3BO_3$

30-0620 Wavelength= 1.54056

H3BO3

Hydrogen Borate

Sassolite, syn

Rad.: CuKa1 λ: 1.5405 Filter: Ni Beta ⌀M d-sp:

Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: Erd, R., U.S. Geol. Surv. Bull., (1975)

Sys.: Triclinic S.G.: $P\bar{1}$ (2)

a: 7.039 b: 7.064 c: 6.585 A: 0.9965 C: 0.9322

α: 92.53 β: 101.20 γ: 119.88 Z: 4 mp:

Ref: Zachariasen, W., Acta Crystallogr., 7, 305 (1954)

Dx: 1.495 Dm: 1.478 SS/FOM: $F_{30}$=14(.0195,114)

εα: 1.3355(4) ηωβ: 1.4525(4) εγ: 1.456(3) Sign: - 2V: 5-1°

Ref: Ibid.

Color: Colorless
Analyzed reagent (impalpable powder), Mallinckrodt Chemical Works Lot RPS. Similar pattern given by natural material from Death Valley, California, USA. C.D. Cell: a=7.039, b=7.064, c=6.585, α=103.75, β=101.20, γ=60.12, a/b=0.9964, c/b=0.9321, S.G.=P-1(2). PSC: aP28. To replace 9-335. Deleted by 25-97. Mwt: 61.83. Volume[CD]: 274.65.

| d ⌀ | Int | h | k | l | d ⌀ | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6.08000 | 60 | $\bar{1}$ | 1 | 0 | 1.64300 | 3 | 3 | $\bar{3}$ | 2 |
| 5.94000 | 30 | 1 | 0 | 0 | 1.63800 | 3 | 1 | $\bar{3}$ | 3 |
| 5.01000 | 1 | $\bar{1}$ | 0 | 1 | 1.59300 | 3 | 0 | 0 | 4 |
| 4.79700 | 4 | 0 | $\bar{1}$ | 1 | 1.56400 | 1 | 4 | $\bar{3}$ | 1 |
| 4.61100 | 4 | $\bar{1}$ | 1 | 1 | 1.47900 | 1 | 3 | $\bar{4}$ | 2 |
| 4.21700 | 5 | 1 | $\bar{1}$ | 1 | 1.40100 | 2 | 1 | $\bar{4}$ | 3 |
| 4.06100 | 2 | 0 | 1 | 1 | 1.33000 | 1 | $\bar{5}$ | 1 | 1 |
| 3.52800 | 1 | $\bar{1}$ | 2 | 0 | 1.17400 | 2 | 4 | $\bar{1}$ | 3 |
| 3.43900 | 3 | 1 | 1 | 0 | | | | | |
| 3.32100 | 3 | $\bar{2}$ | 1 | 1 | | | | | |
| 3.18400 | 100 | 0 | 0 | 2 | | | | | |
| 3.02100 | 7 | 0 | 2 | 0 | | | | | |
| 2.95600 | 16 | 2 | 0 | 0 | | | | | |
| 2.92200 | 16 | 0 | $\bar{2}$ | 1 | | | | | |
| 2.84300 | 11 | $\bar{2}$ | 2 | 1 | | | | | |
| 2.72300 | 3 | 1 | $\bar{1}$ | 2 | | | | | |
| 2.64900 | 8 | 2 | $\bar{2}$ | 1 | | | | | |
| 2.56900 | 7 | 0 | 2 | 1 | | | | | |
| 2.50000 | 5 | $\bar{2}$ | 0 | 2 | | | | | |
| 2.29800 | 8 | $\bar{2}$ | $\bar{1}$ | 1 | | | | | |
| 2.29000 | 8 | $\bar{1}$ | $\bar{2}$ | 1 | | | | | |
| 2.25700 | 16 | 1 | 2 | 0 | | | | | |
| 2.23700 | 17 | 2 | 1 | 0 | | | | | |
| 2.16800 | 4 | 2 | $\bar{3}$ | 1 | | | | | |
| 2.09700 | 8 | 1 | 1 | 2 | | | | | |
| 2.03900 | 4 | 3 | $\bar{2}$ | 1 | | | | | |
| 2.01900 | 3 | 0 | $\bar{3}$ | 1 | | | | | |
| 1.98600 | 3 | 3 | $\bar{1}$ | 1 | | | | | |
| 1.97900 | 3 | $\bar{3}$ | 3 | 1 | | | | | |
| 1.69100 | 4 | $\bar{4}$ | 1 | 1 | | | | | |
| 1.64700 | 3 | 2 | 1 | 2 | | | | | |

# 제3절 열적 특성-열분석기

## 1. 열중량분석기(TGA)의 측정 원리

열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA)는 시료에 온도프로그램을 가하여 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 재료의 질량손실은 증발이나 가스상 산물을 생성하는 화학반응에 의해 발생된다. 특히 TGA 실험시 재료는 가스상 분위기에 민감하여 사용된 충진가스(purge gas)가 불활성($N_2$, He, Ar)이 아닌 경우 시료는 가스($O_2$, air)와 반응하여, 예를 들면 산화분해(oxidation decomposition)거동과 관련해 산소를 제거하여 분해거동을 연구하는데 이용할 수 있다. 질량변화는 매우 감도 있는 전자저울에 의해 연속적으로 측정된다. 따라서 열중량분석시는 전자저울의 기능이 절대적으로 중요하다 할 수 있으므로 사용시 기기의 전자저울에 유의해야 할 것이다. 참고로 그림 4에서 보는 바와 같이 TGA에 사용된 전자저울은 수평한(horizontal) 타입과 수직(vertical) 타입으로 구분된다. TGA 측정 시 발생될 수 있는 부력(buoyancy) 현상이나 끌림힘(drag force)에 의한 간섭은 보정에 의해 더욱 정확한 데이터를 얻을 수 있다. 부력 효과는 온도 상승과 함께 기체의 밀도가 낮아져 시료의 질량이 증가되어 보이는 현상이다.

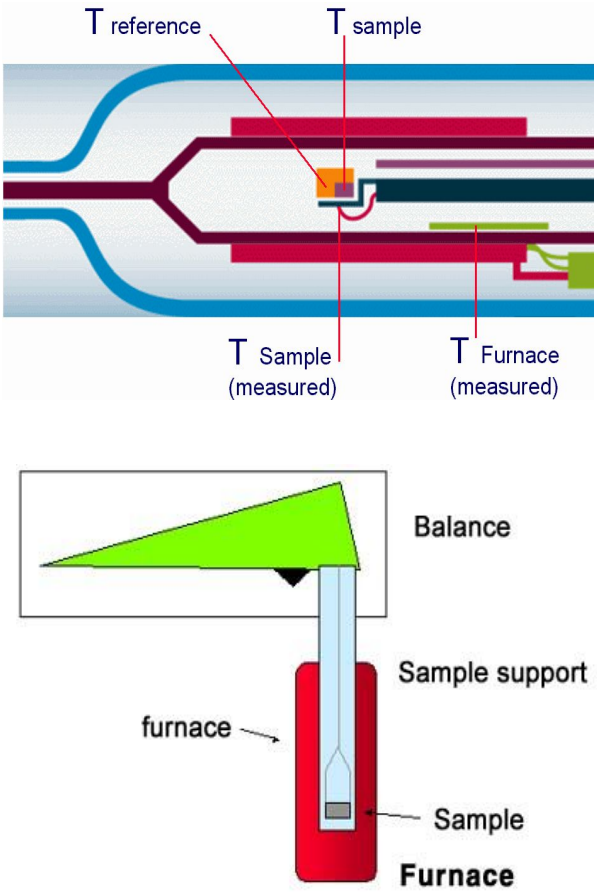


Fig. 4. Horizontal and vertical TGA diagram.

일반적으로 TGA는 불활성 환경(inert atmosphere)에서 분해온도와 분해반응과정에 대한 정보 뿐만 아니라 공기나 산소 환경 하에서 연소과정(combustion profile)에 대한 연구가 가능하다. 결합기법(coupling technique)으로 알려진 EGA(evolved gas analysis)기술은 고분자의 열에 의한 환경적 연구 시 중요한 분석법이다. 즉, TGA에 MS(mass spectrometer)나 FT-IR(Fourier transform infrared spectrometer)을 관계하여 시료로부터 방출되는 가스를 정성 분석하는 것이다. 아울러 TGA에 DTA를 겸하고 있는 경우 무게변화는 물론 흡열(endothermic)반응과 발열(exothermic)반응을 측정할 수 있다.

열중량 분석은 휘발성 물질(수분, 용매 등), 고분자, 카본블랙(carbon black), 탄소섬유(carbon fiber), 회분(ash), 충진제(filler) 등의 함량을 검출하는데 이상적인 조성 분석법이며, 고분자가 연소되는 온도영역에서는 분해속도(decomposition kinetics)가 고분자마다 서로 다르기 때문에 가치 있는 고분자의 정량적 분석이 가능하다.

물질의 조성에 의한 특성은 각각의 질량손실구간(mass loss step)의 온도와 구간의 높이(% 또는 ug, mg)로 결정된다. 물이나 잔류용매(residual solvent), 첨가유와 같은 휘발성 물질은 상대적으로 낮은 온도에서 방출된다. 이러한 물질의 제거는 기체 압에 따라 다르다. 낮은 압력(진공상태)에서는 증발이 가속화되어 질량손실이 낮은 온도 쪽으로 이동된다. TGA 곡선 중 질량손실구간은 DTG(derivative TG) 곡선의 피크로 나타낼 수 있다.

## 2. 시차열분석법(DTA)의 원리

시차열분석법(differential thermal analysis, DTA)에서는 시료와 기준물질을 하나의 가열로(furnace) 내에서 가열시켜 시료와 불활성 기준물질간의 온도 차이를 열전쌍(thermocouple)으로 측정한다. 그림 5에서 보는 바와 같이 시료의 열적 변화를 관심 온도 영역에서 열적 변화를 일으키지 않는 불활성 물질과 비교함으로써 시료의 온도는 시료의 절대 온도만이 측정될 때 보다 더욱 정확하게 측정될 수 있다.

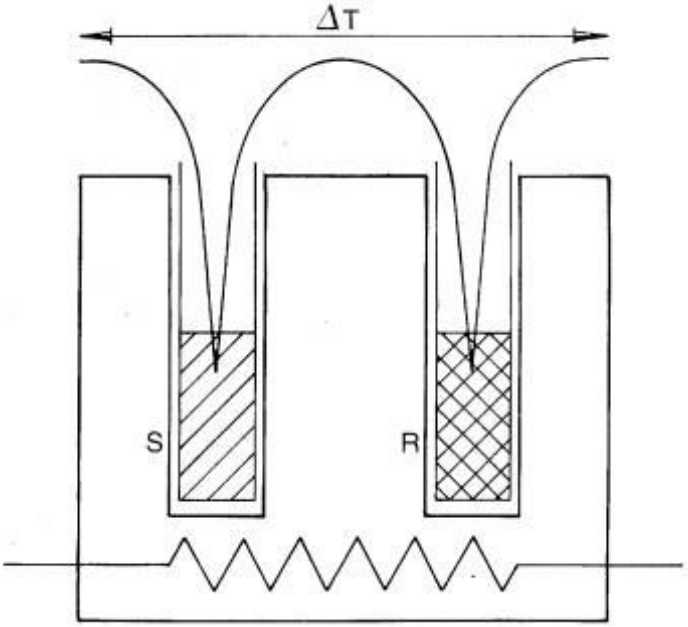


Fig. 5. Heating block of DTA.
(S: sample, R: reference)

시료가 어떤 반응을 하게 되면 시료와 기준물질의 온도차가 발생하는데 시료의 용융(흡열 반응)시 온도 차이는 증가되고 시료 용융이 끝날 때까지 그 온도차는 계속 된다.

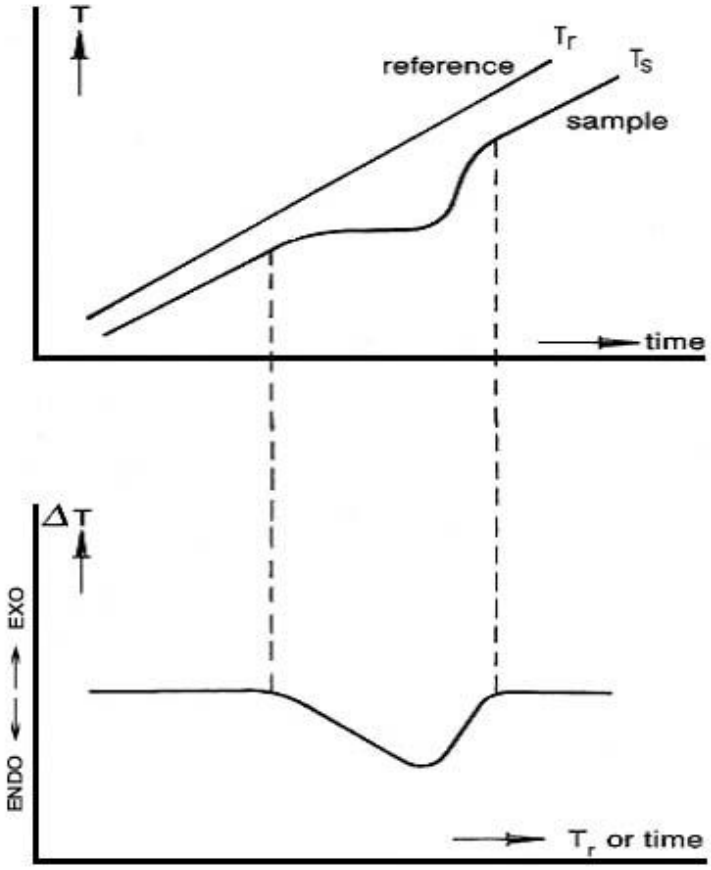


Fig. 6. The measure process of DTA signal at melting pure material.

이 온도차를 기준 물질의 온도 Tr의 함수로서 그리면 DTA 곡선을 얻을 수 있게 된다. 예를 들어 그림 6에서 보는 바와 같이 발열반응(exothermic reaction) 중에 시료와 기준물질간의 온도차는 반응 전 혹은 반응 후 더욱 커진다. 전형적인 DTA 곡선은 그림 7과 같고 DSC 측정 곡선과 비슷하게 피크와 단계별 변화가 나타남으로써 열적 거동을 읽을 수 있게 된다. 다만, DSC는 ㎽로써 열 유속(heat flow)을 측정하므로 정량·정성적 분석이 가능한 반면, DTA는 시료와 기준물질간의 온도 차이만을 제공하므로 정량분석이 어렵고 정성분석에 쓰이며, 일반적으로 DTA는 DSC보다 감도가 낮고

SDTA(single DTA)에서는 기준물질이 사용되지 않는다. SDTA는 TGA와 TMA, DMA 실험시 동시에 측정된다. 이 기술은 질량이나 크기 변화를 수반하지 않는 열적 거동을 검출하기 때문에 TGA와 TMA, DMA의 커브를 해석하는데 도움을 준다. 예를 들어 TGA에서 SDTA는 흡열/발열과정을 구별하고 용융과 같은 상전이를 검출하는데 사용된다. 또한 순수한 금속의 용융점을 측정함으로써 TGA의 온도 보정에 사용된다.

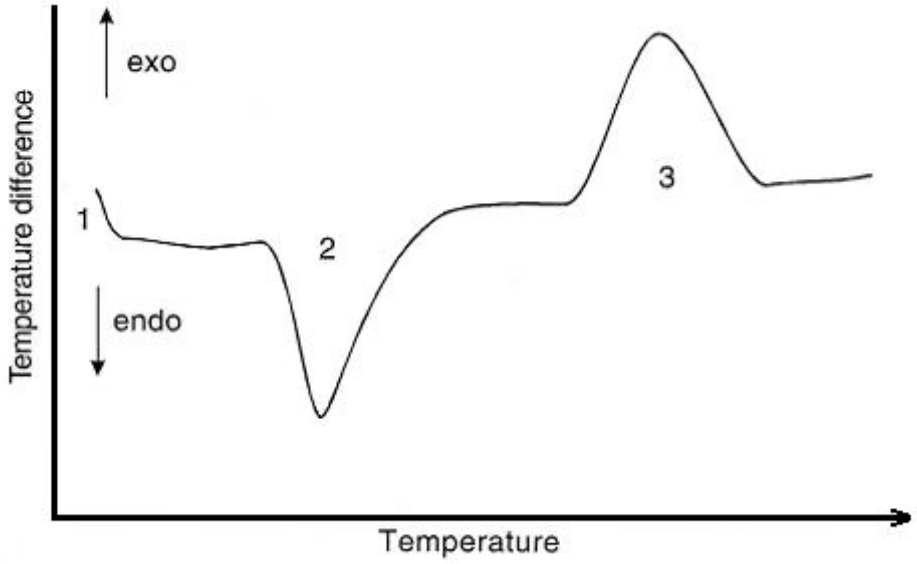


Fig. 7. DTA curve :

1. initial displacement, 2. melting, 3. exothermic chemical reaction.

## 제4절 형광 특성

발광 물질은 외부로부터 공급된 에너지를 흡수하여 가시광선 영역의 빛 에너지를 방출하는 물질로, 발생된 빛의 특성은 해당 발광 물질이 갖는 고유의 에너지 준위 상태 및 천이에 따라 달라진다.

표 3에 나타난 바와 같이 발광 현상은 공급된 외부 에너지원에 따라 분류할 수 있으며 이에 따라 발광 물질의 종류와 응용 범위가 달라진다.

Table 3. 외부 에너지원에 따른 발광 현상의 분류 및 주요 응용 분야[20]

| 발광 현상 | 외부에너지 | | 주요 응용 분야 |
|---|---|---|---|
| 광 발광<br>Photoluminescence | 빛 | X-ray | (방사선) 선량계, 의료 분야 등 |
| | | Vacuum ultraviolet(UV)<br>~ 200 nm | Neon sign<br>PDP(Plasma Display Panel) |
| | | UV<br>200 ~ 400 nm | 형광 램프(Fluorescent Lamp)<br>CCFL(Cold Cathode Fluorescnet Lamp) |
| | | Near UV, 가시광선<br>400 nm ~ | 백색 LED(Light Emitting Diode) 형광/야광 안료 |
| 음극선 발광<br>Cathodoluminescence | 전자빔 | 10 ~ 40 kV | CRT(Cathode Ray Tube) |
| | | 300 ~ 3,000 V | FED(Field Emission Display) |
| | | ~ 100 V | VFD(Vacuum Fluorescent Display) |
| 전계 발광<br>Electroluminescence | 고전압 AC/DC field | | ELD(Electroluminescence Display) |

대부분의 디스플레이 및 조명 소자에는 형광체라 불리는 무기물 발광 물질이 사용된다. 그림 8은 형광체는 일반적으로 모체(host lattice:H.L.)와 모체 내에 고르게 도핑(doping)된 활성이온(activator:A)으로 구성되는 것을 나타낸 것이다.

모체는 활성 이온을 지지해 주는 역할을 하며, 외부로부터 공급된 에너지를 흡수하여 활성 이온에 전달해 주는 역할을 한다. 활성 이온은 에너지를 전달 받아 직접적으로 빛을 내는 역할을 하지만, 직접 외부 에너지를 흡수할 수도 있다. 활성 이온의 전자 에너지 준위 및 천이는 형광체의 발광 파장을 직접적으로 결정하며 발광 효율에도 큰 영향을 미친다. 활성 이온으로는 희토류 및 전이 금속 이온이 주로 쓰인다. 경우에 따라, 에너지 전달이 더욱 효과적으로 일어나도록 돕거나 모체 내에서 활성 이온의 전하

균형을 맞추기 위해 부활성제(sensitizer:S)가 추가적으로 사용되기도 한다. 그림 8에서 EXC.(excitation)는 외부 에너지에 의한 여기, E.T.(energy transfer)는 에너지 전달, EM.(emission)은 발광, 그리고 H(heat)는 열적 진동을 의미한다.

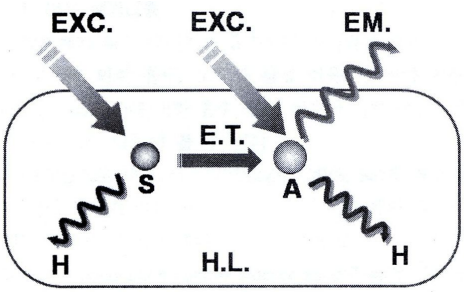


Fig. 8. 형광체의 구성.

형광체가 외부 에너지를 흡수하여 가시광선 영역의 빛을 내는 과정은 활성 이온과 활성 이온을 둘러싸고 있는 주변 이온들이 활성 이온을 중심으로 조화 진동하는 단순한 모형을 생각하면 쉽게 이해할 수 있다. 진동에 의해 발생하는 힘은 평형 위치로부터 벗어난 거리에 비례하여 활성 이온의 potential energy는 거리의 제곱에 비례하게 되므로 그림 9에 나타난 바와 같이 활성 이온이 느끼는 potential energy는 평형 위치로부터 벗어난 거리에 대해 포물선 형태의 관계를 갖는다. 형광체는 외부로부터 에너지가 공급되면, 전자가 기저 상태 (ground state : G.S.)에서 여기 상태로 여기되고, 여기 상태 (excited state : E.S.)의 최저 준위로 비발광 천이하며, 여기 상태에서 기저 상태로의 발광 천이하고, 기저 상태의 최저 준위로 비발광 천이의 과정을 거치게 된다. 그림 9에서 L(ligand)은 주변이온을 의미한다.

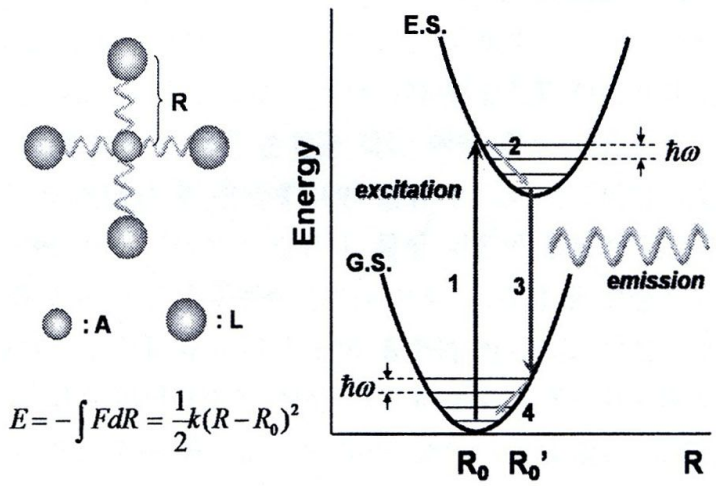


Fig. 9. Symmetric stretching vibrational mode and configurational coordination diagram.

## 1. 여기 매커니즘

형광체가 외부 에너지를 흡수하여 여기되는 경우는 크게 모체에 의한 흡수, 모체와 이온 간 전하 이동에 의한 흡수, 활성 이온에 의한 직접적인 흡수 등으로 나누어 볼 수 있다.

CRT용으로 주로 사용되었던(Zn, Cd)(S, Se)계 형광체와 같이 모체가 반도체 특성을 갖는 경우, 모체의 에너지 밴드 갭보다 큰 외부 에너지가 공급되면 모체가 에너지를 흡수하여 conduction band와 valance band에 각각 자유전자와 정공이 형성된다. 모체 내 음이온의 전자가 활성 이온의 에너지 준위로 이동하여 외부 에너지를 흡수하기도 한다. 가령 $Y_2O_3$:$Eu^{3+}$ 형광체는 $O^{2-}$ 이온에서 $Eu^{3+}$ 이온으로 전자가 이동하면서 외부 에너지를 흡수하며, 그림 10에 나타난 바와 같이 여기 스펙트럼 내 253㎚부근에 이에 따른 강한 흡수 밴드를 갖는다. 활성 이온으로는 전이 금속 및 희토류 금속 이온이 주로 사용되며 활성 이온의 에너지 준위 간 천이에 의해서도 외부 에너지를 직접

흡수할 수 있다. 먼저 전이 금속 이온은 완전히 채워지지 않은 $d$ 오피탈의 에너지 준위가 전자 천이를 수반하며 외부 에너지를 흡수한다. 희토류 금속 이온의 경우 $4f$ 준위와 $5d$ 준위간의 천이 혹은 $4f$ 준위간 천이를 수반하며 외부 에너지를 흡수 할 수 있다. 특히 $Eu^{3+}$ 이온과 $Ce^{3+}$ 이온의 경우 $4f$-$5d$ 천이에 의한 흡수 밴드가 다른 이온들에 비해 낮은 에너지 영역에 위치하고, 강하고 넓은 흡수 밴드를 갖는다. 반면 희토류 금속 이온의 $4f$준위간 천이는 대체로 흡수 밴드의 폭이 좁고 강도는 약하다. 또한 희토류 금속의 $4f$ 전자들은 외부의 $5s$, $5p$ 전자들에 의해 차폐되어 있어, 주변 이온에 의한 영향을 적게 받아 흡수 밴드의 위치가 모체의 조성에 따라 크게 변하지 않는다. 그림 10의 excitation 스펙트럼에서 300 ㎚ 내지 450 ㎚의 흡수 밴드가 이에 해당한다[21].

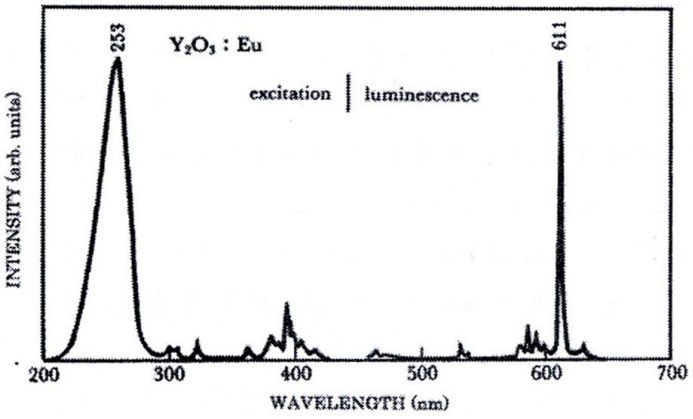


Fig. 10. $Y_2O_3$:$Eu^{3+}$ 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼.

## 2. 발광 메커니즘

외부 에너지를 흡수하여 여기된 전자는 에너지를 잃으며 다시 기저 상태로 되돌아오고, 이때 가시광선 영역의 빛이 방출된다. 발광 특성은 활성 이온의 에너지 준위에 직접적으로 영향을 받으므로, 발광 메커니즘을 활성 이온의 종류에 따라 구분해 볼 수 있다.

먼저 희토류 금속의 3가 이온들은 대체로 $4f$ 준위간 천이에 의해 발광한다. 대표적으로 $Eu^{3+}$, $Tb^{3+}$, $Sm^{3+}$ 등이 이에 해당한다. $5s$, $5p$ 전자들에 의해 차폐된 $4f$ 전자들은 주변 이온과 상호 작용이 매우 적으므로 결정장의 크기가 매우 작고 configurational coordinate diagram 상에서 평형 위치로부터 벗어난 거리가 매우 작다. 따라서 그림 10의 luminescence 스펙트럼에 나타낸 것과 같이 모체의 조성에 따라 크게 변하지 않는 고유의 발광 스펙트럼을 나타내며, 발광 밴드는 대체로 폭이 좁다. 따라서 $4f$ 준위간 천이에 의해 발생된 빛의 색은 활성 이온의 종류에 의해 이미 정해졌다고 볼 수 있다.

한편, $Ce^{3+}$, $Eu^{2+}$, $Sm^{2+}$과 같은 몇몇 희토류 금속 이온들은 $4f$-$5d$ 천이를 일으켜 강하고 넓은 발광 밴드를 보인다. 그림 11은 $Ce^{3+}$이온과 $Eu^{2+}$이온의 에너지 준위를 개략적으로 나타낸 것이다. 최외각에 존재하는 $5d$ 전자들은 외부결정장에 의해 크게 영향을 받아 에너지 준위가 분열된다. 발광은 $5d$ 준위 중 가장 낮은 에너지 준위에서 $4f$ 준위로의 천이에 의해 주로 나타나므로, 결정장의 크기가 변하면 형광체의 발광 파장은 변하게 된다. 그림 11에서 S. O.(Spin Orbit coupling)는 스핀-오빗 결합, Δ (Crystal field)은 결정장을 의미한다.

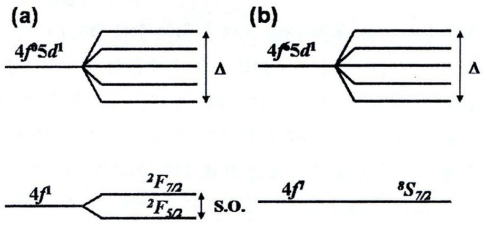


Fig. 11. 단순화된 (a) $Ce^{3+}$이온과 (b) $Eu^{3+}$ 이온의 에너지 준위.

# 제3장 시료 제작 및 측정

## 제1절 시료제작

$Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$ 분말 시료의 제작을 위해 Aldrich사의 Yttrium oxide($Y_2O_3$) 99.99%(FW 225.81)와 JUNSEI사의 Boric acid($H_3BO_3$) 99.5% (FW 61.83)을 몰비가 1:1이 되도록 혼합하고, 여기에 Alfa Aesar사의 Europium(Ⅲ) nitrate hexahydrate ($Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) 99.9%(FW 446.07)를 1 mol%, 2 mol%, 4 mol%, 6 mol%, 8 mol%, 10 mol%를 각각 첨가하여 시료를 제작하였다.

제작된 시료는 planetary ball mill을 사용해서 상온에서 밀링하였다. 밀링 조건으로는 80 ㎖ 체적의 지르코늄 밀(zirconia mill)에서 볼과 시료의 무게비가 50:1이 되도록 2.68 g의 시료와 직경 15 mm의 지르코늄 구(zirconia ball) 13개를 사용하여 500 rpm의 회전속도로 하였다.

밀링 시간(milling time, $t_m$)은 각각 0, 15, 30, 60, 120, 그리고 300분으로 하였으며, 정확한 분석을 위해 각 $t_m$마다 동일량을 동일한 조건으로 혼합하여 밀링하였다. 그리고 급격한 온도 상승을 막기 위해 15분 밀링 후 30분 휴식 하였다.

그림 12는 본 연구에 사용된 기기의 모형도로서 독일 FRITSCH사의 pulverisette 6 planetary mono mill (W × H × D : 370 × 530 × 500 mm) 이다.

Fig. 12. Schematic diagram of planetary ball mill.

## 제2절 측정

### 1. XRD 측정

제작된 분말의 상태를 조사하기 위하여 XRD를 사용하였다. XRD실험에서 X-선원은 단색 CuK$\alpha$선($\lambda$=1.54060 Å)을 사용하였으며, 가속전압과 전류는 각각 40 kV와 30 mA이었다. $2\theta$의 측정범위는 10~100 °까지로 하였으며, 주사 속도는 1 sec/0.03 step으로 하였다.

### 2. SEM 측정

$t_m$에 따른 시료 분말의 형성 과정과 형태를 측정하기 위하여 SEM(Hitachi S-4800)을 사용하였다. 각각의 $t_m$별 시료에 대하여 500배율에서 SEM사진을 찍어 $t_m$의 변화에 따른 시료 분말의 형성 과정과 형태를 측정하였다.

실험 과정은 다음과 같다.

① carbon paste에 시료를 뿌리고 건조 시킨다.

② 백금 증착기에 60초 동안 7 ㎚정도로 코팅한다.

③ 전자 현미경으로 관찰한다.

## 3. 열분석 측정 (TG/DTA)

TG는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때 주어진 시간동안 시료의 무게변화를 기록한 것이며, DTA는 시료를 일정한 속도로 가열 혹은 냉각시켰을 때 그 온도 범의 안에서는 열적특성의 변화가 없는 기준 물질과 시료와의 온도차 ΔT를 온도의 함수로 기록한 것으로 50~940 ℃ 온도구간에서 가열속도를 10 ℃/min로 측정하였다.

그 실험 과정은 다음과 같다.

① 0점을 조절한다.

② TG안의 저울에 시료 10～15 ㎎을 백금 pan에 놓고 무게를 측정한다.

③ 산소가 유입되지 않도록 질소를 furnace안에 가득 채운다.

④ 질소가 계속 공급되도록 한다.

⑤ 샘플 이름, 설정 온도, 가열 속도 설정한다.

⑥ TG 저울이 일정하게 유지되도록 10에서 20분 유지한다.

⑦ 무게 일정하게 되면 측정을 시작한다.

## 4. 광발광 특성 측정

그림 13은 Perkin Elmer사의 LS55 기기로서 Eu의 mol%별, 열처리 온도 및 시간별, 분말의 $t_m$별 등에 따른 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$ ; $Eu^{3+}$의 광발광 특성을 알아보기 위하여 520 ㎚에서 700 ㎚사이의 파장에 따른 발광 정도를 측정하였다. Zenon discharge lamp(20㎾)를 이용하여 excitation은 240 ㎚를 사용하였고, Excitation Slit은 10.0 ㎚, Emission Slit은 8.0 ㎚으로 하였고, Scan Speed는 300 ㎚/min으로 하였다.

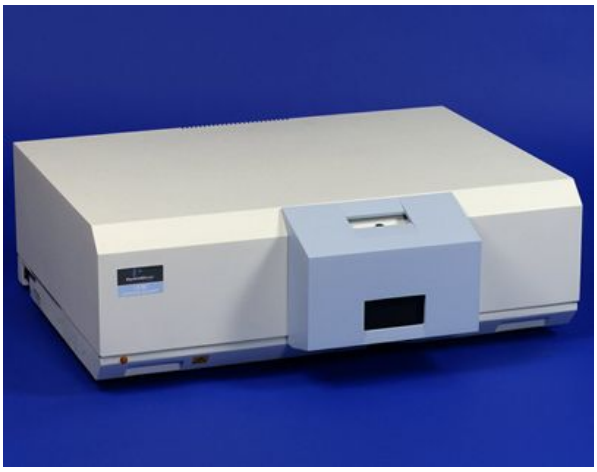

Fig. 13. Schematic diagram of LS 55.

# 제4장 실험결과 및 고찰

## 제1절 X-선 회절 분석

그림 14는 MA에 의해 합성한 시료 분말의 $t_m$에 따른 X-선 회절 모양의 변화를 나타낸 그림이다. 15분 동안 밀링하였을 경우 약 $2\theta = 28.0^o$ 부근에서 $H_3BO_3$ 피크가 사라지는 것이 관측되었는데, 이는 $H_3BO_3$가 $Y_2O_3$ 에 고용된 것으로 생각된다. $t_m$이 15분, 30분, 그리고 60분일 경우 X-선 강도는 큰 차이를 보이지 않았으나, 120분 밀링이 경우에는 회절선 강도가 뚜렷히 감소하기 시작하여 300분 밀링시에는 $Y_2O_3$ 피크의 일부([222], [440], [622])를 제외하고는 비정질 형태로 나타남을 알 수 있었다.

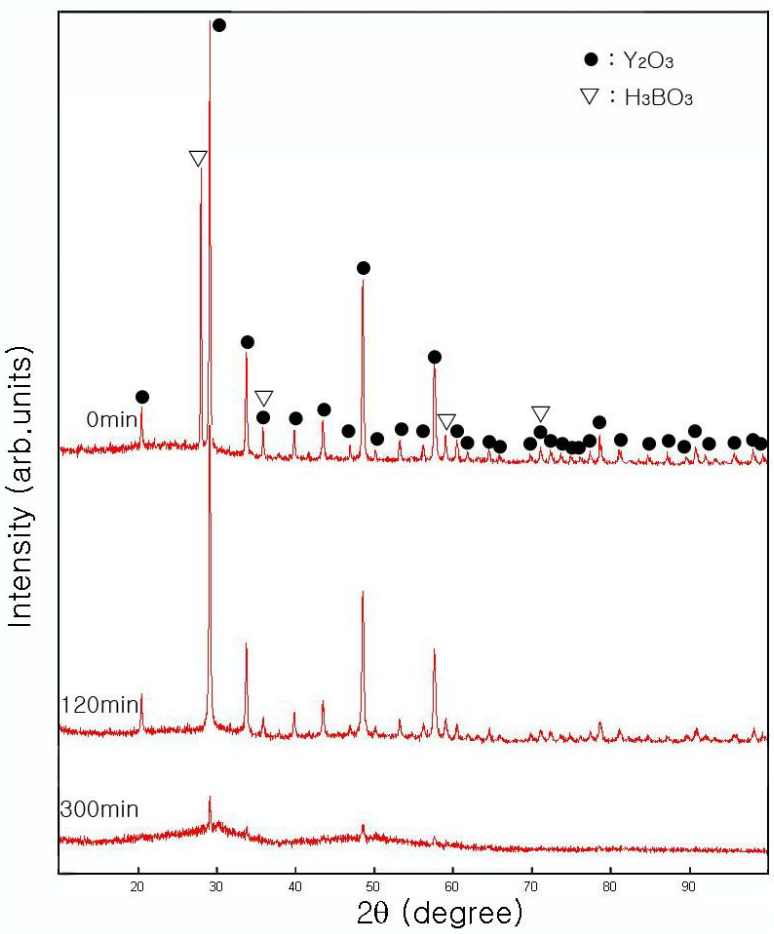


Fig. 14. X-ray diffaction patterns of $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$ powders by planetary ball mill as a function of different $t_m$.

표 4는 Williamson-Hall[22-24]방법과 Scherrer[25]방법을 사용하여 구한 시료 분말의 $\beta\cos\theta/\lambda$, $2\sin\theta/\lambda$와 $D_{hkl}=k\lambda/\beta\cos\theta$을 $t_m$에 따라 정리한 것이다.

Table 4. $2\sin\theta/\lambda$ and $D_{hkl}=k\lambda/\beta\cos\theta$ for Williamson-Hall method and Scherrer method ; (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 120 min, and (d) 300 min milling.

Table 4. (a)

| $2\theta$ | Williamson-Hall | | Scherrer |
|---|---|---|---|
| | $2\sin\theta/\lambda$ | $\beta\cos\theta/\lambda$ | $D_{hkl}=k\lambda/\beta\cos\theta$ |
| 20.49 | 0.23089403 | 0.001974358 | 45.58443354 |
| 29.1613 | 0.326811019 | 0.001941731 | 46.35039496 |
| 33.7988 | 0.377375274 | 0.002239476 | 40.18796395 |
| 35.9347 | 0.40046084 | 0.001590598 | 56.58248517 |
| 37.9349 | 0.421953717 | 0.007590708 | 11.85660194 |
| 39.8428 | 0.442335096 | 0.001886289 | 47.71273094 |
| 41.7025 | 0.462083609 | 0.003749893 | 24.00068352 |
| 43.4731 | 0.480772936 | 0.002174128 | 41.39590532 |
| 46.9306 | 0.51693314 | 0.001840425 | 48.90175187 |
| 48.5269 | 0.533471212 | 0.002439512 | 36.89262629 |
| 50.1232 | 0.549905763 | 0.001817455 | 49.51979028 |
| 53.2539 | 0.581824767 | 0.00239209 | 37.62400799 |
| 56.2106 | 0.611571437 | 0.002949942 | 30.5090782 |
| 57.6055 | 0.625465057 | 0.001758129 | 51.19078766 |
| 59.0365 | 0.639621918 | 0.001164276 | 77.30127476 |
| 60.4428 | 0.653437256 | 0.002312197 | 38.92402469 |
| 61.7998 | 0.666675003 | 0.002296085 | 39.1971552 |
| 63.2375 | 0.680597955 | 0.003417031 | 26.33865319 |
| 64.534 | 0.693061697 | 0.002827829 | 31.8265376 |
| 65.9059 | 0.706153647 | 0.003367122 | 26.7290599 |
| 69.8014 | 0.742770211 | 0.002742802 | 32.8131634 |
| 71.0586 | 0.75440634 | 0.003265604 | 27.55998307 |
| 72.3288 | 0.766070569 | 0.002160314 | 41.66060759 |
| 73.6017 | 0.777665166 | 0.004284375 | 21.00656616 |
| 74.9221 | 0.789591019 | 0.003185144 | 28.2561795 |
| 76.205 | 0.801077776 | 0.003157621 | 28.50246781 |
| 77.3249 | 0.811023044 | 0.002611355 | 34.46486854 |
| 78.5798 | 0.822075103 | 0.001294159 | 69.54321042 |
| 81.0261 | 0.843335357 | 0.001525341 | 59.00318583 |
| 83.6033 | 0.865317328 | 0.003988668 | 22.56392286 |
| 84.6699 | 0.874287366 | 0.001483133 | 60.68236749 |
| 87.121 | 0.89461266 | 0.001453894 | 61.90274473 |
| 89.5944 | 0.914707949 | 0.003796839 | 23.70392795 |
| 90.7388 | 0.92386206 | 0.000859564 | 104.7042744 |
| 91.9598 | 0.933527278 | 0.001394232 | 64.55167081 |
| 93.2726 | 0.943800899 | 0.003673892 | 24.49718502 |
| 95.6753 | 0.962282013 | 0.002693455 | 33.4143301 |
| 98.0224 | 0.979927055 | 0.001605042 | 56.07329108 |

Table 4. (b)

| $2\theta$ | Williamson-Hall | | Scherrer |
|---|---|---|---|
| | $2\sin\theta/\lambda$ | $\beta\cos\theta/\lambda$ | $D_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta$ |
| 20.5042 | 0.231052333 | 0.00230318 | 39.07639911 |
| 29.1598 | 0.326794573 | 0.001941738 | 46.35023714 |
| 33.7745 | 0.377111862 | 0.002239621 | 40.18537589 |
| 35.8812 | 0.399884258 | 0.001590839 | 56.57392588 |
| 39.91 | 0.443050766 | 0.002200025 | 40.90862715 |
| 43.4941 | 0.480993918 | 0.001863552 | 48.29485654 |
| 46.8817 | 0.516424923 | 0.001840766 | 48.89269936 |
| 48.4902 | 0.533092141 | 0.002134106 | 42.17222165 |
| 50.1241 | 0.549914999 | 0.001817449 | 49.51997215 |
| 53.229 | 0.581572582 | 0.00239235 | 37.61991055 |
| 56.1779 | 0.61124464 | 0.000885517 | 101.6355291 |
| 57.5888 | 0.625299264 | 0.002051149 | 43.87784231 |
| 59.0716 | 0.639967917 | 0.002909692 | 30.93111289 |
| 60.4662 | 0.653666309 | 0.001733452 | 51.91952894 |
| 61.8475 | 0.667138633 | 0.002295513 | 39.20692606 |
| 63.1767 | 0.680011311 | 0.003418147 | 26.33005607 |
| 64.5098 | 0.692829861 | 0.002262948 | 39.77113279 |
| 65.9288 | 0.706371326 | 0.003366686 | 26.73252349 |
| 69.8217 | 0.742958813 | 0.003290584 | 27.35077142 |
| 71.0905 | 0.754700418 | 0.002177251 | 41.33652506 |
| 72.2999 | 0.765806222 | 0.002700433 | 33.32798845 |
| 73.6135 | 0.777772203 | 0.004284045 | 21.00818468 |
| 74.9192 | 0.789564941 | 0.003185206 | 28.25563159 |
| 76.1644 | 0.800715785 | 0.003158498 | 28.49455287 |
| 77.3183 | 0.810964658 | 0.002611475 | 34.46328049 |
| 78.5336 | 0.821669953 | 0.001035844 | 86.88563761 |
| 80.9951 | 0.843068327 | 0.00254311 | 35.38973468 |
| 83.565 | 0.864993829 | 0.002992184 | 30.07836659 |
| 84.7398 | 0.874872584 | 0.002964616 | 30.35806031 |
| 87.1871 | 0.895155156 | 0.003875196 | 23.22463471 |
| 89.6405 | 0.915078475 | 0.003795322 | 23.71340244 |
| 90.7156 | 0.923677394 | 0.001409814 | 63.83818872 |
| 92.0323 | 0.934097852 | 0.003715779 | 24.22103051 |
| 93.2142 | 0.943346499 | 0.003675873 | 24.48397641 |
| 95.643 | 0.962036355 | 0.002694293 | 33.40393375 |
| 98.0007 | 0.97976579 | 0.001316273 | 68.37488505 |
| 99.2174 | 0.988753358 | 0.001585693 | 56.75752173 |

Table 4. (c)

| $2\theta$ | Williamson-Hall | | Scherrer |
|---|---|---|---|
| | $2\sin\theta/\lambda$ | $\beta\cos\theta/\lambda$ | $D_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta$ |
| 20.4951 | 0.230950886 | 0.001645471 | 54.69558352 |
| 29.1756 | 0.326967802 | 0.001941668 | 46.35189993 |
| 33.7987 | 0.37737419 | 0.001919707 | 46.88216347 |
| 35.9312 | 0.400423122 | 0.002545413 | 35.3577142 |
| 39.8856 | 0.442790927 | 0.001886034 | 47.71919368 |
| 43.5056 | 0.481114926 | 0.002485339 | 36.21236895 |
| 46.9598 | 0.517236569 | 0.001840221 | 48.90716331 |
| 48.5106 | 0.533302857 | 0.002744369 | 32.79442883 |
| 50.1464 | 0.550143838 | 0.003634566 | 24.76223996 |
| 53.249 | 0.581775143 | 0.002392141 | 37.62320146 |
| 56.2523 | 0.611988106 | 0.002949368 | 30.51501076 |
| 57.6145 | 0.625554401 | 0.00146521 | 61.42466143 |
| 59.0548 | 0.639802318 | 0.002909933 | 30.92854406 |
| 60.5023 | 0.654019623 | 0.002888882 | 31.15392109 |
| 61.8911 | 0.667562312 | 0.003441512 | 26.15129264 |
| 64.5182 | 0.692910336 | 0.002262843 | 39.7729728 |
| 65.8917 | 0.706018652 | 0.004490173 | 20.04377015 |
| 69.829 | 0.74302663 | 0.003290437 | 27.35198752 |
| 71.0519 | 0.754344567 | 0.002721758 | 33.06686477 |
| 72.3603 | 0.766358643 | 0.003238906 | 27.78716388 |
| 73.6774 | 0.778351694 | 0.004282256 | 21.01695759 |
| 74.8416 | 0.788866928 | 0.003186858 | 28.24098477 |
| 77.4084 | 0.811761474 | 0.003131444 | 28.74073056 |
| 78.5711 | 0.821998819 | 0.002071134 | 43.45444667 |
| 81.1564 | 0.84445707 | 0.003047717 | 29.53030387 |
| 84.7502 | 0.874959627 | 0.002964371 | 30.36057384 |
| 87.1905 | 0.895183052 | 0.003875086 | 23.2252908 |
| 89.5897 | 0.914670165 | 0.004746443 | 18.96156717 |
| 90.8785 | 0.924973235 | 0.003285359 | 27.39427061 |
| 95.7274 | 0.9626781 | 0.004487344 | 20.05640622 |
| 98.1039 | 0.980532413 | 0.004276608 | 21.04471436 |

Table 4. (d)

| $2\theta$ | Williamson-Hall | | Scherrer |
|---|---|---|---|
| | $2\sin\theta/\lambda$ | $\beta\cos\theta/\lambda$ | $D_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta$ |
| 29.1568 | 0.326761681 | 0.001618308 | 55.61362536 |
| 48.5578 | 0.533790333 | 0.002439215 | 36.89711233 |
| 57.6773 | 0.626177716 | 0.004287125 | 20.99308925 |

표 5는 Scherrer방법을 사용하여 구한 시료 결정의 크기를 구한 것으로 밀링 시간이 길어질수록 입자 크기는 점차 감소함을 볼 수 있다.

Table 5. The size of particle for $t_m$ from Scherrer method.

| milling time(min) | 입자 크기(㎚) |
|---|---|
| 15 | 42.2 |
| 30 | 41.2 |
| 120 | 33.3 |

그림 15는 시료 분말의 입자의 크기와 내부 변형율의 변화를 Williamson-Hall 과 Scherrer 방법을 사용하여 구하였다[26]. 그림 15(a)는 30분 밀링한 시료 분말을 Williamson-Hall 방법을 이용하여 $\beta\cos\theta/\lambda$와 $2\sin\theta/\lambda$를 축(표 4(b))으로 하여 그린 그림으로 결정크기는 약 58.8 ㎚이었으며, 변형율을 의미하는 직선의 기울기는 약 0.00141이었다. 여기서 $\beta$는 반치폭, $\lambda$는 X선의 파장, 그리고 $\theta$는 회절각이며, 그림 15(b)는 Williamson-Hall 방법을 사용하여 구한 분말 시료의 내부변형율의 변화를 $t_m$에 따라 그린 그림으로서 15분 밀링할 경우에는 0.00049, 30분 밀링할 경우에는 0.00141, 120분 밀링할 경우는 0.00317, 그리고 300분 밀링할 경우는 0.00808로 내부변형율은 $t_m$에 따라 대체적으로 증가함을 볼 수 있었다. 시료 분말의 이러한 특성은 밀링하는 동안 볼과 분말들의 충돌에 의한 어긋나기 등의 결함에 의한 것으로 생각할 수 있다. 또한 그림 15(c)는 30분 동안 밀링한 시료 분말의 평균 결정크기를 알기 위한 그림으로 Scherrer의 공식[27] $D_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta$을 이용하여 계산하였는데, 여기서도 역시 $D_{hkl}$은 결정의 크기, $k$는 Scherrer 상수, $\beta$는 반치폭, $\lambda$는 X선의 파장, 그리고 $\theta$는 회절각이다. Scherrer 방법을 이용하여 계산된 값은 약 42.2 nm이었으며, $t_m$에 따른 평균 결정크기의 변화 (그림 15(d))는 표 5에서 보는 바와 같이 120분 밀링할 때 까지는 $t_m$에 따라 감소함을 볼 수 있었다. Williamson-Hall 방법에 의해 계산된 결정크기가 Scherrer 방법에 의해 계산된 결정크기에 비해 더 높은 것을 볼 수 있었

는데, 이 차이는 Scherrer 방법에서는 생각하지 않은 내부변형에 관련된 퍼짐 현상을 Williamson-Hall 방법에서는 고려했기 때문인 것으로 생각된다.

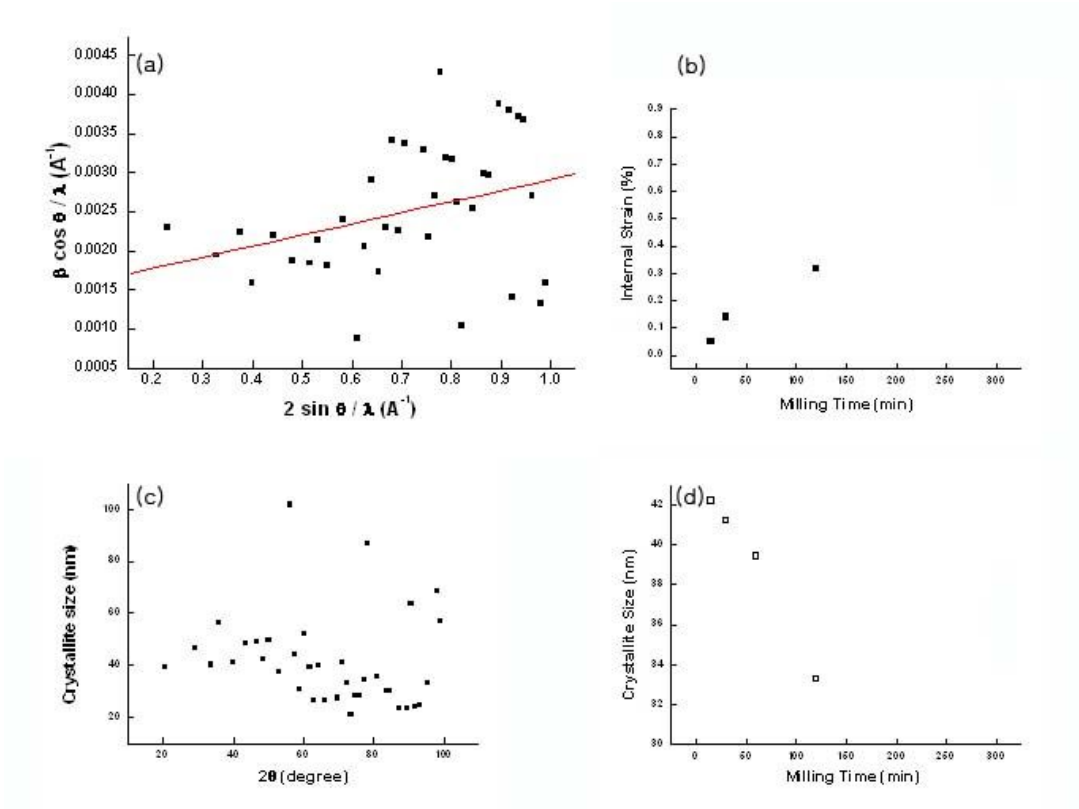


Fig. 15. (a) Williamson-Hall plot showing $\beta\cos\theta/\lambda$ vs. $2\sin\theta/\lambda$ for the powder of 30 min milling.

(b) Internal strain with the $t_m$ obtained from William-Hall method.

(c) Crystallite size obtained by applying the Scheller formula to different peaks of XRD patterns for the powder with 30 min of $t_m$.

(d) Evolution of crystallite size with the $t_m$ obtained from Scherrer method.

그림 16은 Eu 8 mol%를 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$ 분말에 혼합하여 300분 밀링한 후 800℃에서 1시간 동안 열처리한 시료의 X-선 회절 모양이다. 300분 밀링한 시료에서 측정되었던 $Y_2O_3$ 피크들과 더불어 $YBO_3$ 피크가 석출됨을 알 수 있었다.

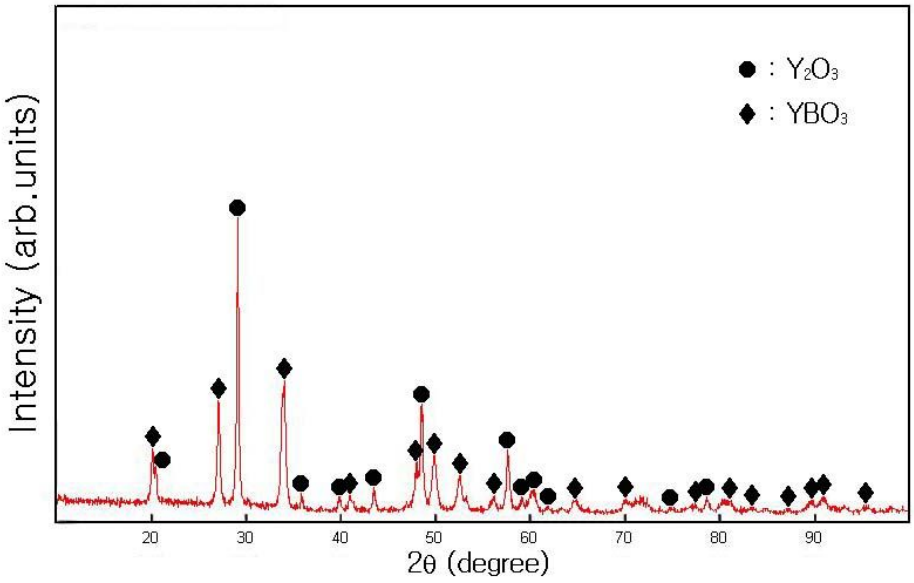


Fig. 16. X-ray diffaction pattern for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(8 mol%) mixture annealed at 800℃ for 1h.

## 제2절 SEM 실험

그림 17은 시료 분말의 $t_m$ 에 따른 분말 형태의 변화를 관찰하기 위해 FE-SEM을 이용하였다. 그림 17(a)는 밀링하기 전의 분말을 500배로 관찰하였을 때는 큰 입자 주위에 분말 형태의 입자들이 엉켜 붙어 있는 것이 관측되었으나, 5000배로 측정하였을 때는 각진 모양의 덩어리 형태의 입자들과 그 주위에 가는 실처럼 보이는 입자들이 관측됨을 볼 수 있었다. 그림 17(b), (c)는 15분, 30분 밀링한 시료의 SEM 사진으로서 실처럼 생긴 모양의 입자들은 보이지 않고 점차 큰 덩어리가 되어가는 것을 볼 수 있었으며, 그림 17(d)는 60분 밀링한 시료의 SEM 사진으로서 일부 덩어리 모양은 그대로 보였으나 대부분이 점차 파쇄되어가는 것을 볼 수 있었다. 120분 밀링한 시료(그림 17(e))는 60분 밀링한 시료에서 보였던 덩어리 대부분이 파쇄 됨을 알 수 있었으며, 300분 밀링한 시료(그림 17(f))에서는 상당히 균일한 입자들이 관측되었다. 따라서 전체적인 밀링 과정을 세분화해 보면 30분까지의 덩어리화 단계, 120분까지의 붕괴단계, 120분 이후의 균일화 단계로 나눌 수 있음을 알 수 있다.

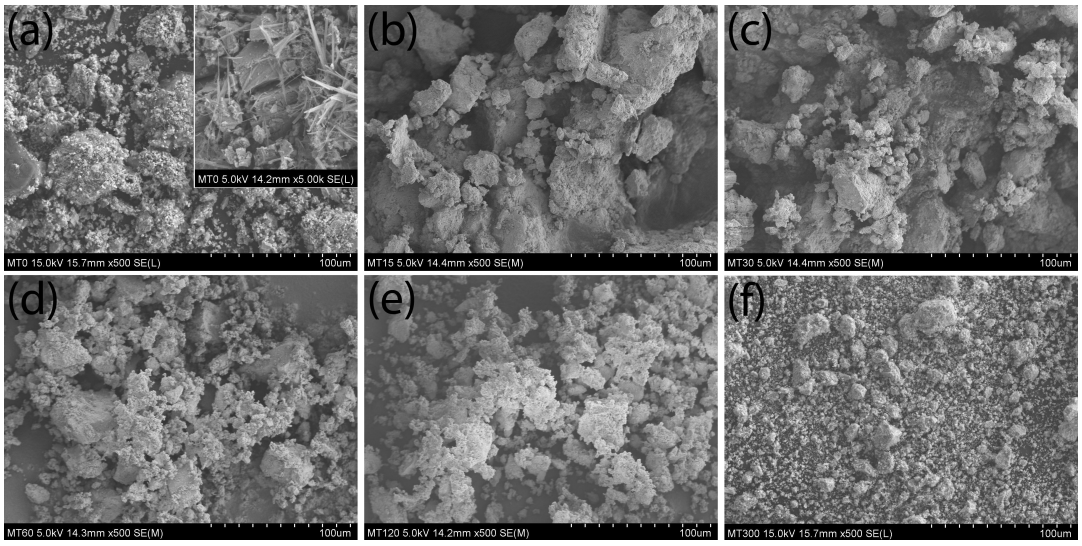


Fig. 17. The hourly variation of SEM images for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(4 mol%) mixture : (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (f) 300min

## 제3절 TG/DTA 분석

그림 18은 Eu를 4 mol% 도핑한 시료 분말을 300분 밀링한 후 측정한 TG/DTA 그림이다. 전이 온도는 645.58℃ 이었으며 734.09℃까지의 무게 감소율이 2.851%로서 가장 크게 나타남을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서의 열처리 온도는 600℃부터 100℃씩 증가시키기로 하였다.

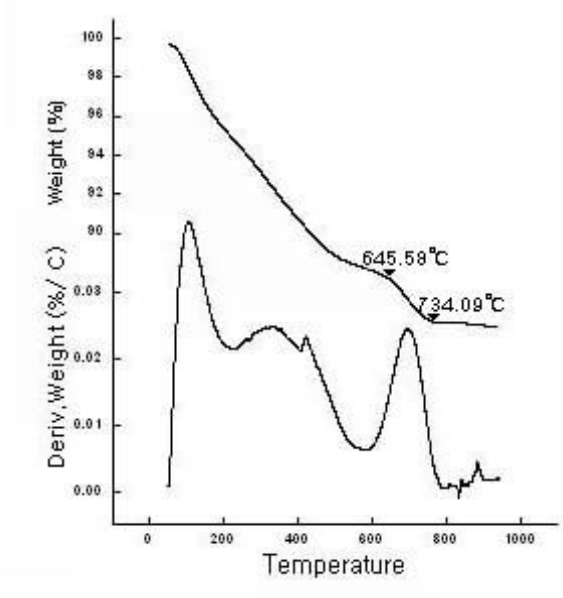


Fig. 18. TG/DTA patterns for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$ mixture after milling for 300 min.

## 제4절 광발광 분석

그림 19는 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$ 분말에 $Eu^{3+}$를 1 mol%(1M), 2 mol%(2M), 4 mol%(4M), 6 mol%(6M), 8 mol%(8M) 그리고 10 mol%(10M) 씩 첨가한 다음, MA방법으로 300분 밀링하여 700℃, 800℃, 900℃, 1000℃, 1100℃ 그리고 1200℃로 1시간씩 열처리 한 시료들을 240 ㎚로 여기 시켜 발광 강도를 비교한 그림이다. $Y_2O_3$-$H_3BO_3$ 분말에 $Eu^{3+}$를 8 mol% 첨가한 시료를 800℃로 열처리 한 경우의 발광 강도가 가장 높음을 알 수 있었으며, 8 mol% 보다 낮은 농도에서는 4 mol%를 첨가한 시료를 900℃로 열처리 했을 경우의 발광 피크가 대체로 높게 나타남을 알 수 있었다.

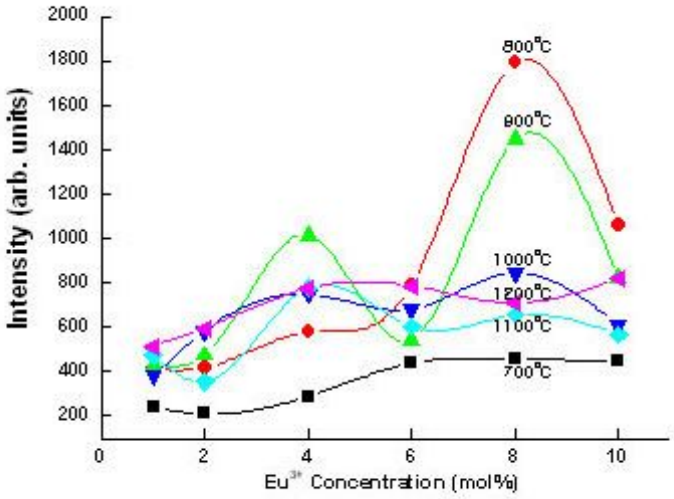


Fig. 19. PL emission spectra for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$ mixtures ($t_m$=300 min) as a function of different temperatures and $Eu^{3+}$ concentrations.

그림 20은 300분 밀링한 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(8 mol%) 분말 시료를 700℃에서 1200℃까지 100℃씩 올려가며 1시간씩 열처리 한 후 240 nm로 여기 시켜 발광 강도를 측정한 그림이다. 800℃로 열처리 한 시료의 발광 강도는 613 nm에서 가장 높았으며, 800℃보다 더 높은 온도로 열처리했을 경우에는 발광 강도가 더 낮게 측정됨을 알 수 있었다. 그러나 628 nm에서는 열처리 온도에 따라 큰 차이를 보이지 않았다.

시료를 240 nm로 여기 시켰을 때의 발광피크는 주로 592 nm, 613 nm, 628 nm 그리고 650 nm 부근에서 관측되었다. 이들은 들뜬 $Eu^{3+}$ 이온이 $^5D_o$ 레벨에서 $^7F_j$ (j=1~3) 레벨로 천이가 일어나는 것과 관련이 있는 것으로 생각된다. 592 nm 부근에서의 오렌지색 발광 피크는 자기쌍극자 천이에 의한 $Eu^{3+}$ 이온의 $^5D_o \rightarrow {}^7F_1$ 천이 때문으로 생각되고, 반면에 613 nm와 628 nm 부근에서의 빨간색 발광 피크는 전기쌍극자 천이에 의한 $^5D_o \rightarrow {}^7F_2$ 천이 때문으로 생각되며, 또한 650 nm의 발광피크는 $^5D_o \rightarrow {}^7F_3$ 천이 때문으로 생각된다[28-31].

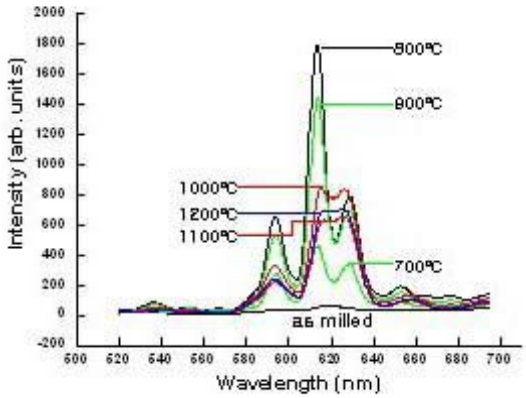


Fig. 20. PL emission spectra for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(8 mol%) mixtures of milling for 300 min to the indicated annealing temperatures.

그림 21은 300분 밀링한 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(8 mol%) 분말 시료를 800℃에서 1시간, 2시간 그리고 3시간 열처리 한 후 발광강도를 측정한 것으로, 1시간 열처리 했을 경우의 발광 강도가 613 ㎚ 에서 가장 높았으며, 열처리 시간이 증가됨에 따라 발광 강도가 점차 낮아짐을 알 수 있었다.

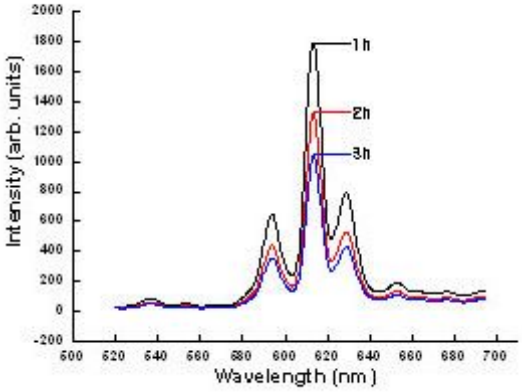


Fig. 21. PL emission spectra for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(8 mol%) mixtures of the 300 min milling to the indicated annealing times at 800℃.

그림 22는 300분 밀링한 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(4 mol%) 분말 시료를 700℃에서 1200℃까지 100℃씩 올려가며 1시간씩 열처리 한 후 240 ㎚로 여기 시켜 발광 강도를 측정한 그림이다. 900℃로 열처리 한 시료의 발광 강도가 가장 높았으며, 900℃보다 더 높은 온도로 열처리했을 경우에는 발광 강도가 더 낮게 측정됨을 알 수 있었다. $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(4 mol%) 분말 시료의 경우 628 ㎚ 부근의 발광 강도가 613 ㎚ 부근의 발광 강도보다도 조금 더 높게 측정되어 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(8 mol%) 분말 시료의 경우와는 강도의 높낮이 지점이 약간 다른 모양으로 측정되었다.

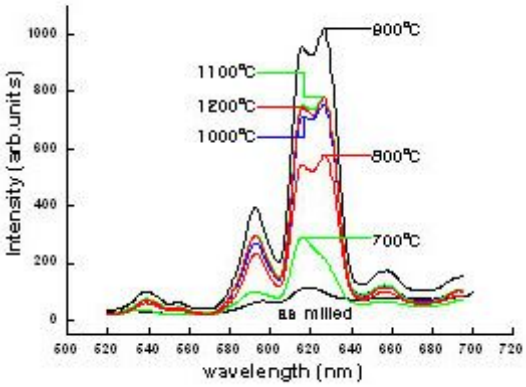


Fig. 22. PL emission spectra for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(4 mol%) mixtures of milling forf 300 min to the indicated annealing temperatures.

그림 23은 300분 밀링한 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(4 mol%) 분말 시료를 900℃에서 1시간, 2시간 그리고 3시간 열처리 한 후 발광강도를 측정한 것으로, 1시간 열처리 했을 경우의 발광 강도가 628 ㎚ 부근에서 가장 높았으며, 열처리 시간이 증가됨에 따라 발광 강도가 점차 낮아짐을 알 수 있었다.

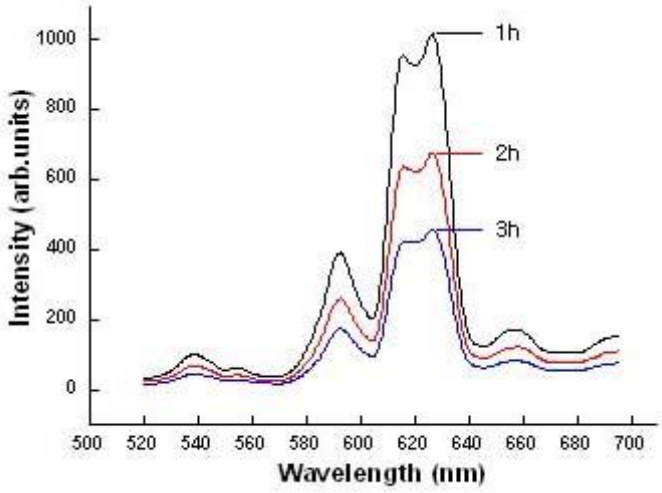


Fig. 23. PL emission spectra for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(4 mol%) mixtures of 300 min milling to the indicated annealing times at 900℃.

그림 24는 300분 밀링한 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(4 mol%, 8 mol%) 분말 시료와 120분 밀링한 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(4 mol%, 8 mol%) 분말 시료를 700℃에서 1200℃까지 100℃씩 올려가며 1시간씩 열처리 한 후 240 ㎚로 여기 시킨 분말 시료의 발광 강도를 비교한 것으로, 동일한 조건에서는 120분 밀링한 시료의 발광 강도는 300분 밀링한 시료의 발광 강도 보다 대체적으로 낮게 측정됨을 알 수 있었다. 8 mol%의 경우에는 120분 밀링한 시료의 열처리 온도를 증가시킬 경우에도 300분 밀링한 시료의 발광 강도에는 미치지 못했지만, 4 mol%의 경우에는 열처리 온도를 증가시키면 비슷한 강도를 얻을 수는 있었다.

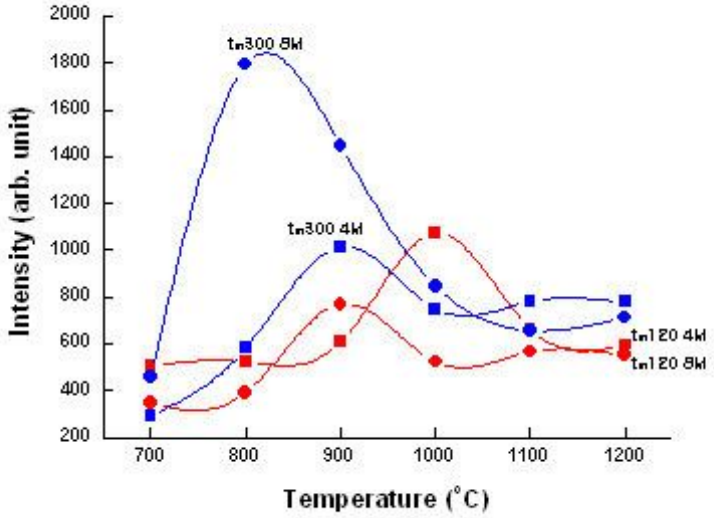


Fig. 24. PL emission spectra for $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(4 mol% and 8 mol%) mixtures after milling for 120 min and 300 min.

그림 25 (a)는 120분 밀링한 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(4 mol%) 분말 시료를 1000℃에서 1시간, 2시간 그리고 3시간 열처리 한 후 발광강도를 측정한 것이고, 그림 25 (b)는 120분 밀링한 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(8 mol%) 분말 시료를 900℃에서 1시간, 2시간 그리고 3시간 열처리 한 후 발광강도를 측정한 것이다. $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$ 시료를 300분 밀링한 경우처럼 1시간 열처리 했을 경우의 발광 강도가 가장 높게 측정됨을 알 수 있었다.

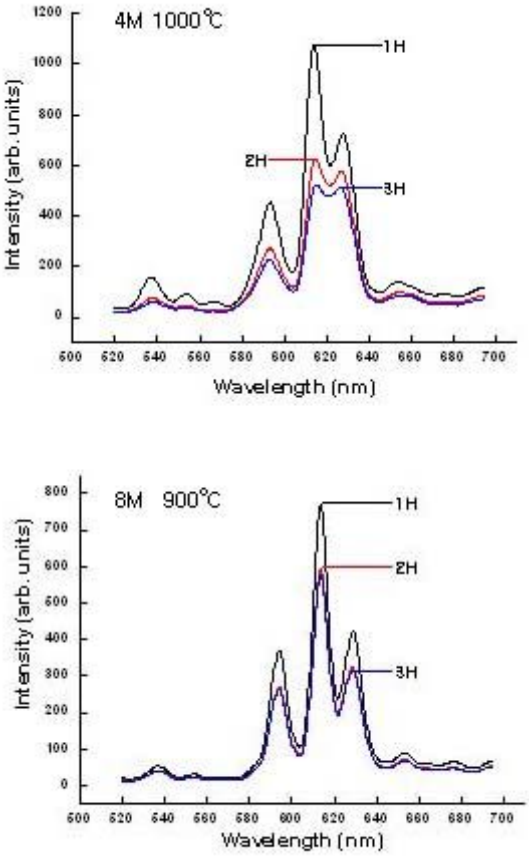


Fig. 25. PL emission spectra of $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$ mixtures of 120 min milling to the indicated annealing times.

# 제5장 결 론

$Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$분말을 MA법을 이용하여 상온에서 합성한 다음 XRD, SEM, TG/DTA, 그리고 spectrophotometer를 사용하여 얻은 특성은 다음과 같다.

1. 15분 동안 밀링하였을 경우 일부 $H_3BO_3$ 피크가 사라지는 것이 관측되었으며, 120분 밀링 까지는 $t_m$에 따라 X-선 강도가 큰 차이를 보이지 않았으나, 120분 밀링인 경우에는 회절선 강도가 뚜렷히 감소하기 시작하였고, 300분 밀링시에는 $Y_2O_3$ 피크의 일부([222], [440], [622])를 제외하고는 비정질 형태로 나타남을 알 수 있었다.

2. 30분 밀링한 시료 분말을 Williamson-Hall 방법을 이용하여 구한 결정크기는 약 58.8 ㎚이었으며, 변형율은 약 0.00141이었다. 그리고, 내부변형율은 $t_m$에 따라 대체적으로 증가함을 볼 수 있었다. 또한 30 min 밀링한 시료를 Scherrer 방법을 이용하여 계산한 평균 결정크기는 약 42.2 nm이었으며, $t_m$에 따른 평균 결정크기의 변화는 $t_m$에 따라 감소함을 볼 수 있었다.

300분 밀링한 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$(8 mol%) 분말시료를 800℃로 1시간 동안 열처리한 결과 $Y_2O_3$ 와 $YBO_3$ 가 석출됨을 알 수 있었다.

3. FE-SEM을 이용하여 시료 분말의 $t_m$ 에 따른 분말 형태의 변화를 관찰한 결과 대체적으로 덩어리화 단계 ($0<t_m\leq30$ min), 붕괴단계 ($30$ min$<t_m\leq120$ min), 그리고 균일화 단계 ($120$ min$<t_m\leq300$ min)로 나눌 수 있다.

4. Eu를 4 mol% 도핑한 시료 분말의 전이 온도는 645.58℃, 무게 감소율은 2.851%임을 알수 있다.

5. 시료를 Zenon discharge lamp (20 ㎾)를 이용하여 240 ㎚로 여기 시켰을 때 발광 강도가 가장 높은 경우는 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$ 분말에 Eu를 8 mol% 첨가한 시료를 800℃로 1시간 열처리 한 경우였으며, 592 ㎚, 613 ㎚, 628 nm 그리고 650 ㎚부근에서 관측되었다. 592 ㎚ 부근에서의 오렌지색 발광 피크는 $^5D_o \rightarrow {}^7F_1$ 천이 때문으로 생각되고, 613 ㎚와 628 ㎚ 부근에서의 빨간색 발광 피크는 $^5D_o \rightarrow {}^7F_2$ 천이 때문으로 생각되며, 또한 650 ㎚의 발광피크는 $^5D_o \rightarrow {}^7F_3$ 천이 때문으로 생각된다.

Eu 농도와 밀링시간에 관계없이 1시간 동안 열처리 할 때 가장 발광 강도가 높았으며, 열처리 시간이 증가됨에 따라 발광 강도가 점차 낮아짐을 알 수 있었다.

동일한 조건에서는 120분 밀링한 시료의 발광 강도는 300분 밀링한 시료의 발광 강도 보다 대체적으로 낮음을 알 수 있었다.

# 참고문헌


[1] 박성욱, “Li이 첨가된 LaVO4:Eu3+의 형광 특성 연구”(이학석사 학위논문, 부경대학교,2009), pp.1-4.

[2] E. Arzt and Schult.. *New Materials Mechanical Alloying Techniques.* DGM, Germany 3, 1988.

[3] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O. Scarbrough.. *Appl. Phys. Lett.* 43:1017, 1983.

[4] D. Roy, D. Chakravarty, R. Mitra and I. Manna.. *J. Alloys Comp.* 460:320, 2008.

[5] S. Kumaran, T. Sasikumar, R. Arockiakumar and T. Srinivasa Rao.. *Powder Tech.* 185:124, 2008.

[6] H. G. Kim and W. N. Myung.. Inter. *J. of Non-Equilibrium Processing.* 10:305, 1998.

[7] R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer.. *Mater. Sci. and Tech.*, VCH, Weinheim. 195, 1991.

[8] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O. Scarbrough.. *Appl. Phy. Lett.* 43:1017, 1973.

[9] R. B. Schwartz, R. R. Petrich and L. K. Saw.. *J. Non-Cryst. Solids.* 76:281, 1985.

[10] M. K. Chong, K. Pita and C. H. Kam.. *J. Phys. Chem. of Solids* 66:213, 2005.

[11] S. J. Dhole et al., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* B266:3437, 2008.

[12] Y. Wang, L. Wang.. *Materials Letters.* 60:2645, 2006.

[13] F. S. Chen, C. H. Hsu, C. H. Lu.. *Journal of Alloys and Compounds.* 505:L1, 2010.

[14] R. W. Cahn, P. Hassan and E. J. Kramer.. *Mate. Sci. and Technol:Processing of Metals and Alloys.* (VCH, Weinheim. 1991), p. 199

[15] G. Jang, F. Kutner and G. Korb.. *Powder Metall Int.* 9:24, 1977.

[16] J. S. Benjamin, T. E. Volin.. *Metall. Trans.* 5:1929, 1974.

[17] J. S. Benjamin.. *Metall. Trans.* 10:1945, 1974.

[18] P. S. Gilman, J. S. Benjamin, Ann.. *Rev. Master. Sci.* 13:279, 1983.

[19] B. D. Cullity.. *Elements of X-RAY DIFFRACTION*, second edition, Philippines, Addison-Wesley Publishing Company, 1978, pp. 102.

[20] 유형선, 강동석, 전덕영. “초학자를 위한 형광체 입문. ” 『인포메이션 디스플레이』, 11, no.1 (2010), pp2-6

[21] L. Ozawa, M. Itoh.. *Chem. Rev.* 103:3835, 2003.

[22] G. K. Williamson and W. H. Hall.. *X-ray line broadening from field alumimium and wolfram*, Acta Met. Vol. 1, 1953, pp. 22-31,

[23] M. E. Rabanal, A. Varez, B. Levenfeld, J. M. Torralba.. "Magnetic properties of Mg-ferrite after milling precess" , *J. Mater. Process. Tecnol.* 143:470-474, 2003.
[24] G. K. Williamson and W. H. Hall.. *Acta Met.* 1:22, 1953.
[25] M. E. Rabanal, A. Vorez, B. Levenfeld and J. M. Torralba.. *J. Mater. Process. Technol..* 143 :470, 2003.
[26] W. H. Hall.. *Proc. Phys. A*, 62:741, 1949.
[27] B. D. Cullity.. Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley 284, 1978.
[28] F. S. Chen, C. H. H, C. H. L.. *J. Alloys and Compounds.* 505:L3, 2010.
[29] J. Zhang, J. Lin.. *J. Crystal Growth.* 271:213, 2004.
[30] R. T. Wegh, et al., *Science* 283:663, 1999.
[31] C. Feldmann, et al., *J. Lumin.* 92:245, 2001.

# 저작물 이용 허락서

| 학 과 | 물리교육 | 학 번 | 20088081 | 과 정 | 석 사 |
|---|---|---|---|---|---|
| 성 명 | 한글: 공 현 식 한문 : 孔 炫 植 영문 : Hyun-Sic Gong | | | | |
| 주 소 | 광주광역시 남구 진월동 신흥아파트 301동 1102호 | | | | |
| 연락처 | E-MAIL : konghs214@paran.com | | | | |
| 논문제목 | 한글 : Mechanical Alloying에 의해 합성된 $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$분말의 발광 특성<br>영문 : Photoluminescence of $Y_2O_3$-$H_3BO_3$:$Eu^{3+}$ Powders by Mechanical Alloying | | | | |

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집・형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포・전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송・출력을 허락함.

2010 년 12 월 일

저작자: 공 현 식 (서명 또는 인)

# 조선대학교 총장 귀하