

SK-16 유리속에서 일어나는 Tb와 Ce이온간의 에너지 전달

본 명기, 오 학태, 윤 수인(부산대학교),
김 중환(동의대학교), 설 정식(경남대학교)

I. 서론

유리속의 들뜬 원자나 이온이 열이나 빛의 형태로 에너지를 방출하면서 이완하지 않고 이웃한 원자나 이온에게 에너지를 전달하여 들뜨게하고 이완하는 것을 에너지전달이라 한다.¹⁾⁻³⁾ 에너지전달은 복사, 비복사, 공명에너지전달등 여러 형태로 나타나며 발광의 효율을 감소시키는 quenching의 원인이 되기도 하고 광흡수와 발광의 효율을 증가시키기도 한다. 에너지전달을 이용하여 형광 효율이 높은 형광체의 개발, 효율이 높은 레이저 host의 개발이 활발이 이루어지고 있다. 본 연구에서는 시간지연 분광법으로 SK16유리에 Ce, Tb를 첨가하여 Ce³⁺와 Tb³⁺의 에너지 전달과정을 연구하였다.^{4),5)}

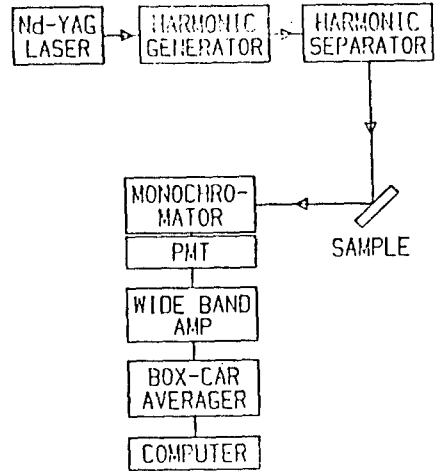


그림 1. box-car averager를 사용한 시간지연분광

II. 본론

SK16 유리는 SiO₂, B₂O₃가 network former인 borosilicate유리의 한 종류이다. 본 실험에서는 batch를 잘 섞어서 1270°C에서 25분간 용융하여 급냉한 후에 550°C에서 2시간동안 서냉하여 유리를 제작하였으며 희토류원소의 산화물을 wt%비로 첨가하였다. 시료의 광흡수스펙트럼은 UV-VIS spectrophotometer(Shimadzu UV-265)로 측정하였으며, 광발광스펙트럼과 수명 시간은 OMA(EG&G PAR 1467)와 box-car averager(PAR 162&164)를 사용하여 각각 측정하였다. 들뜬광은 Q-switching Nd-YAG 레이저의 3차고조파(355nm)를 사용하였으며 pulse의 폭은 10nsec이다. 그림 1은 box-car averager를 사용한 시간지연분광측정장치의 개략도이다. Ce³⁺와 Tb³⁺이온의 에너지준위는 그림 2와 같다. 그림 2의 준위는 4f¹¹의 전자배치를 갖는 상태이며 Ce³⁺ 이온의 Rydberg준위인 5d¹은 그림 3c)의 SK16:Ce 0.5wt% 유리의 광흡수스펙트럼에서 구한 값이다. 그림3에서 Tb³⁺가 첨가된 유리의 광흡수(그림 3a)는 320nm에서 증가하고 Ce³⁺가 첨가된 유리의 광흡수(그림 3b)는 360nm에서 급격히 증가하고 Ce³⁺와 Tb³⁺가 같이 첨가된 유리의 광흡수

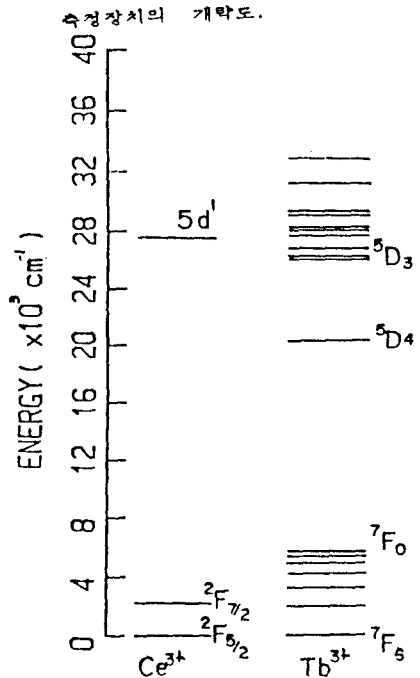


그림 2. Ce³⁺이온과 Tb³⁺이온의 에너지준위도.

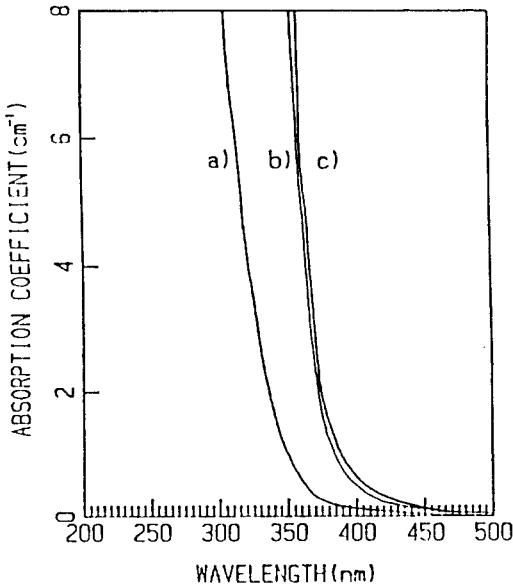


그림 3. 광흡수스펙트럼. a)는 SK16:Tb 0.5wt%, b)는 SK16:Ce0.5, Tb0.5wt%, c)는 SK16:Ce0.5wt%.

(그림 3b))는 Ce³⁺가 첨가된 유리의 광흡수와 같다. SK16:Tb2.0wt% 유리의 광발광스펙트럼은 그림 4b)와 같다. $^5D_3 \rightarrow ^7F_0$ 의 천이에 해당하는 여러개의 발광선(492, 550, 588, 628nm)을 가지며 4f → 4f의 Intrahand천이이며 spin의 선택율에 의하여 금지된 천이이므로 각 발광선에 따라 1 - 2msec의 긴 형광 수명시간을 가진다. 그림 4a)는 SK16: Tb2, Ce2wt% 유리의 발광스펙트럼이다. Tb2wt%가 첨가된 그림 4b)에 비해서 430nm를 중심으로한 Ce³⁺의 넓은 발광스펙트럼이 나타나며 Tb³⁺의 발광의 세기가 증가하였다. 즉 Tb만 첨가된 SK16유리에 Ce이 같이 함유되면 Ce³⁺의 발광이 나타남 뿐만아니라, Tb³⁺의 발광의 세기가 증가한다. 그림 5는 Q-switching pulse의 들뜸광이 시료에 조사된 후 시간에 따른 발광의 세기를 시간지연본광속정장치로 측정하여 대수로 나타낸 것이다. 발광의 세기가 1/e되는 시간을 형광수명시간이라 하며 390nm에서 측정하였다. Tb³⁺의 발광수명시간은 발광선에 따라서 1-2msec이며 Ce와 Tb의 첨가량에 따라 변화가 없었다. 그림 5b)의 SK16:Ce2wt% 유리의 Ce³⁺이온의 수명 시간은 약 35nsec이며, 그림 5a)의 SK16:Ce2, Tb2wt%

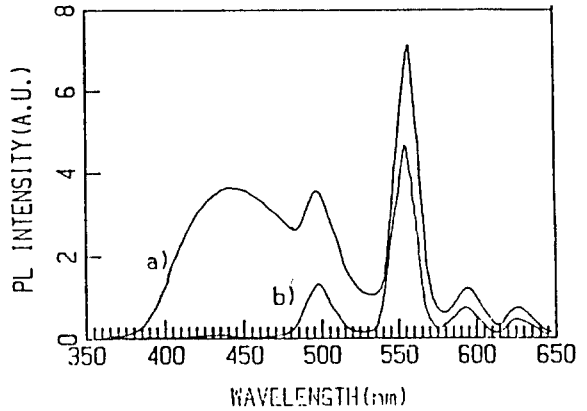


그림 4. OMA로 측정한 광발광스펙트럼. a)는 SK16: Ce2, Tb2wt%, b)는 SK16:Tb2.0wt%.

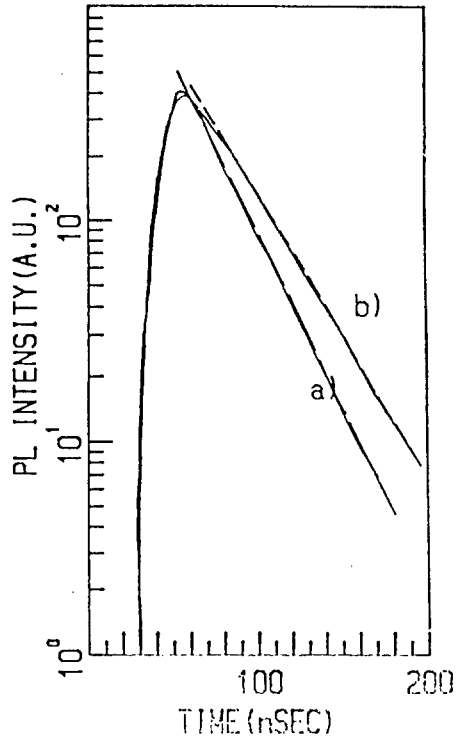


그림 5. 390nm에서 측정된 Ce³⁺발광의 수명시간. a)는 SK16:Ce2, Tb2wt%, b)는 SK16:Ce2wt% 유리의 Ce³⁺의 수명시간은 약 28nsec이다. 발광이완 과정에서 수명시간은 비복사천이나 에너지전달 과정이 있으면 순발광이완과정에 비해 수명시간이 짧아진다. 그림 4에서 Ce이 첨가되면 Tb³⁺의 발광이 증가하고 그림 5에서 Ce³⁺의 수명시간이 감소하므로

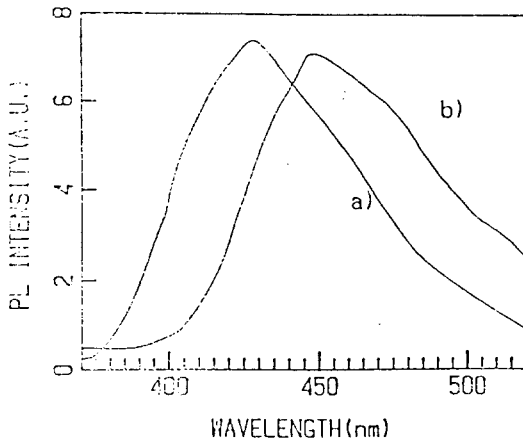


그림 6. 지연시간 80nsec에서 측정한 Ce³⁺ 발광의 시간지연스펙트럼. a)는 SK16:Ce2, wt%, b)는 SK16:Ce2, Tb2wt%.

Ce와 Tb가 같이 첨가된 SK16유리에서는 Ce³⁺에서 Tb³⁺로 에너지 전달이 일어날 수 있다. 즉 Ce³⁺ 이온이 주개(donor)이고 Tb³⁺이온이 받개(accepter)이다. 그림 6은 Ce와 Tb가 첨가된 유리의 시간지연 스펙트럼이다. 지연시간은 80nsec이며 80nsec의 짧은 지연시간에서는 수명시간이 짧은 Ce³⁺의 발광 스펙트럼이다. 그림 6a)는 SK16:Ce2wt%유리의 Ce³⁺의 발광스펙트럼이며, b)는 SK16:Ce2, Tb2wt% 유리의 Ce³⁺의 발광스펙트럼이다. b)의 스펙트럼은 a)의 스펙트럼에 비하여 긴 파장쪽으로 이동한 것으로 나타난다. 그림 4와 5에서 Ce³⁺에서 Tb³⁺로 에너지 전달이 일어나므로 그림 6의 a), b)의 두 스펙트럼의 차이는 에너지전달에 의한 것이다. 그림 6a)의 385nm를 중심으로한 발광의 감소는 Tb³⁺ 이온의 $^1F_3 \rightarrow ^5D_3$ 의 천이와 같은 크기의 에너지이다. Ce와 Tb이 같이 첨가된유리에서는 Ce³⁺이온의 발광중 Tb³⁺의 $^1F_3 \rightarrow ^5D_3$ 의 천이에 해당하는 들뜸은 Tb³⁺이온으로 전달되기 때문에 Ce³⁺이온의 높은 에너지쪽의 발광스펙트럼은 감소하지만 Ce³⁺이온으로부터 에너지를 받은 Tb³⁺이온의 발광은 증가함을 알 수 있다.

III. 결 론

시간지연분광법으로 SK16:Ce, Tb유리의 광발광스펙트럼, 수명시간, 시간지연 스펙트럼을 측정한 결과 Ce³⁺ → Tb³⁺의 에너지전달이 일어났다. Ce³⁺와 Tb³⁺의 수명시간이 크게 다르기 때문에 상대적으로 수명시간이 짧은 주개인 Ce³⁺의 수명시간만 에너지 전달에 의해 짧아짐을 알 수 있었다. 또 주개 Ce³⁺ 이온의 발광 스펙트럼에서 에너지 전달이 일어나는 파장의 발광이 감소하였다.

참고문헌

1. P. Haumerling, Tunable Solid State Laser(New York: Springer-Verlag, 1985).
2. G. S. Dixon et al, Phys. Rev., B33, 2713 (1986).
3. R. C. Powell et al, J. Appl. Phys. 58,6(1986).
4. T. Hallstein, S. K. Lyo, and R. Orbach, Phys. Rev., B16,934(1971).
5. R. Flach, D. s. Hamilton, P. M. Selzer, and W. M. Yen, Phys. Rev. Lett., 25,1034(1975).
6. G. H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals(New York: Wiley,1968).
7. 김 중환, 부산대학교 물리학과 이학박사학위논문, 1989.