

## YAlO<sub>3</sub>:Tb<sub>x</sub><sup>3+</sup>에서 발광소멸 곡선을 이용한 에너지 전달에 관한 연구

김광철<sup>†</sup> · 최진수<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>한국기술교육대학교 교양학부 물리학과전공, \*국방과학연구소

## A Study on the Energy Transfer of YAlO<sub>3</sub>:Tb<sub>x</sub><sup>3+</sup> using Decay Curves

Gwang Chul Kim<sup>†</sup> and Jin Soo Choi<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>Physics Department, School of Liberal Arts, KOREATECH

\*Agency for Defence Development

### Abstract

YAlO<sub>3</sub>:Tb<sub>x</sub><sup>3+</sup> has been synthesized by a combustion process and the concentration x of Tb was varied from 0.001 and 0.05 mol% per mole of YAlO<sub>3</sub>. The energy transfer of <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub>(385nm) and <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>(544nm) transitions on the YAlO<sub>3</sub>:Tb<sub>x</sub><sup>3+</sup> (x=0.001, 0.05) have been investigated by using decay curves. The energy transfer mechanism was explained by Inokuti and Hirayama model. The results of calculation and fitting showed that values of n are 6.11(x=0.01) and 6.13(x=0.005). These indicate that the energy transfer mechanism between Tb<sup>3+</sup> ions is dipole-dipole interaction.

**Key Words** : Decay curve, Energy transfer mechanism, Dipole, Interaction

### 1. 서 론

전기 쌍극자와 exchange 상호작용으로부터 일어나는 에너지 전달에 대한 연구는 이론적[1,2] 뿐만 아니라 실험적[3-7]으로도 많은 연구가 진행되고 있다. 특별히 고체 결정 내에서 일어나는 donor와 acceptor간의 에너지 전달 과정에 대한 메커니즘을 이해하는 것은 응용을 위한 중요한 일이다. energy transfer 과정에 대한 응용은 분자 계, 액정, tunable laser, solar energy transfer device 등에서 적용되고 있다[8-10]. 에너지 전달 과정에 대한 이론적 연구는 Forster[11]에 의하여 처음 시작되었으며, 에너지 전달이 donor와 acceptor간 전기적 dipole-dipole 상호작용에 의한 비방사 전이로 가정하여 에너지 전달 율을 계산하였다. Dexter[12]는 dipole-quadrupole, quadrupole-quadrupole의 상호작용과 분자간의 거리가 매우 가까울 때 두 파동함수의 exchange 상호작용을 보완 한 Forster-Dexter모형을 제시하였다. 그 후에 Inokuti와 Hirayama[13]는 여기된 donor의 소멸곡선에 대한 적분 식을 근사적으로 풀어

에너지 전달 이론을 정량적으로 분석하였다. 이 이론은 donor 소멸곡선에 대한 실험적 연구 결과를 바탕으로 donor에서 acceptor로의 에너지 전달 현상을 분석하는데 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 YAlO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>에서 Tb<sup>3+</sup>의 첨가량에 따른 발광 색의 변화를 cross relaxation에 의한 energy transfer로 설명하고 각 전이에 대한 발광소멸곡선을 분석하여 에너지 전달의 메커니즘을 규명하고자 한다. 이 발광소멸곡선은 Inokuti와 Hirayama 모델을 이용하여 분석하였다.

### 2. 실험방법

본 실험에서 사용한 YAlO<sub>3</sub>:Tb<sub>x</sub><sup>3+</sup>는 연소법(combustion method)으로 합성하였으며 초기 물질로 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O를 사용하여 1050°C에서 5시간 동안 반응시켰다. Tb<sup>3+</sup>의 농도는 0.001에서 0.05 mole비까지 변화시켰다. 얻어진 시료는 X-선 회절 시험을 통하여 상을 확인하였다.

발광소멸곡선을 측정하는 장치 도는 Fig. 1에서 보여준다. 여기에서 여기 광원은 펄스 형 Nd-YAG 레이

<sup>†</sup>E-mail : kim@koreatech.ac.kr

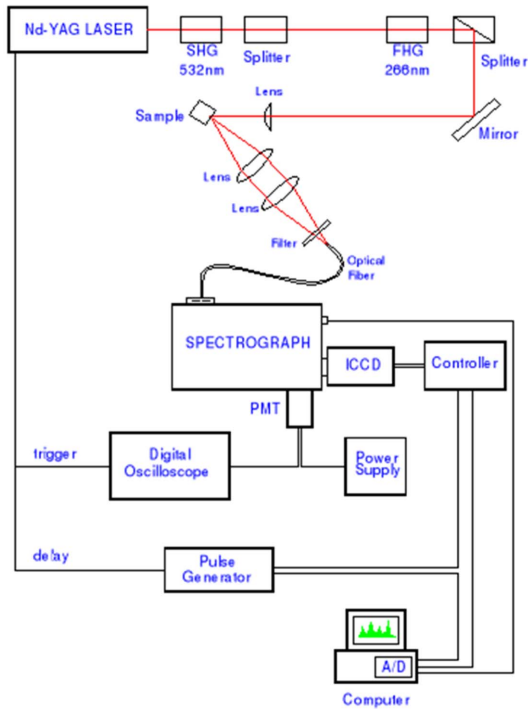


Fig. 1. A schematic diagram of time-resolved photoluminescence measurement.

저 (Quantel, Brilliant  $\omega$ )를 사용하였으며, 시료에서 방출한 빛은 석영렌즈로 집속하여 optical fiber bundle을 사용하여 분광기(Acton Research SpectraPro-300i, SP-308) 슬릿에 입사시켰다. 특정 파장에서 시간에 따른 광 소멸 곡선을 측정할 때는 슬릿이 부착된 Hamamatsu사의 side-on형 PMT R928을 사용하였다. PMT의 출력은 Digital Oscilloscope (Lecroy, LC564)를 사용하여 기록하였다.

### 3. 이 론

에너지 전달 현상을 실험과 연관하여 연구하기 위해서는 한 이온에서 주변의 근접한 다른 이온으로의 미시적 관점의 에너지 전달 뿐만 아니라 시료 내에 임의로 분포되어 있는 수많은 donor와 acceptor로부터의 발광을 확률적인 관계식으로 구하여야 한다. 이러한 확률적인 관계식은 실험적으로 측정되는 발광 소멸곡선과 직접적으로 관계된다.

통계적 관점에서 이 현상을 다루기 위하여 부피가 매우 크고 acceptor의 수가 무한히 많은 경우를 고려하면,  $N_A \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ 이고  $N_A/V$ 는 acceptor 농도로서

유한한 값을 갖는다. 만일 부피  $V$ 를 반지름이  $R_V$ 인 구로 가정하면  $V=4\pi R_V^3/3$ 이 되고, donor 이온이 여기된 후에 시간  $t$ 가 경과되어 여기 상태에 남아있을 확률의 평균값인  $\langle P(t) \rangle$ [13]는

$$\langle P(t) \rangle \geq \exp(-t/\tau_R)$$

$$\lim_{N_A/R_V \rightarrow \infty} \left[ \frac{4\pi}{V} \int_0^{R_V} \exp[-W_{DA}(R) \cdot t] R^2 dR \right]^{N_A} \quad (1)$$

와 같이 나타낼 수 있다. 여기에서  $\tau_R$ 은 여기된 donor가 주변과의 상호작용 없이 소멸되는 고유 수명시간 (intrinsic lifetime)이며, donor와 acceptor 간의 거리  $R$ 에 대한 함수인 에너지 전달률  $W_{DA}(R)$ 이 주어지면 donor의 소멸함수를 구할 수 있다. Multipolar 상호작용에 의한 에너지 전달을 고려하면 에너지 전달률  $W_{DA}(R)$ 은 거리의  $n$ 승에 반비례하고 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$W_{DA}(R) = \frac{\alpha_{DA}^{(n)}}{R^n} = \frac{1}{\tau_R} \left( \frac{R_0}{R} \right)^n \quad (2)$$

여기서  $R_0$ 는 임계거리를 나타내며,  $n$ 의 값은 dipole-dipole 상호작용일 경우에는 6, dipole-quadrupole 상호작용일 경우에는 8, quadrupole-quadrupole 상호작용일 경우에는 10을 갖는다. Donor-acceptor (D-A) 전달율에 비하여 donor-donor (D-D) 전달율이 상대적으로 매우 빠른 경우에 여기 에너지는 많은 donor 이온들 간에 빠르게 이동하게 된다. 이는 donor 이온이 acceptor 이온 주위에 균일하게 분포하는 것과 같은 효과를 가진다. 이러한 현상을 donor의 소멸곡선에 대한 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$I(t) = I(0) \exp \left[ -t/\tau_R - \frac{n_A}{n_0} \Gamma \left( 1 - \frac{3}{n} \right) \left( \frac{t}{\tau_R} \right)^{3/n} \right] \quad (3)$$

여기서  $\Gamma$ 는 감마 함수이다.

### 4. 결과 및 논의

$YAlO_3:Tb_x^{3+}$ 에서  $Tb^{3+}$ 의 농도가 증가함에 따라 청색 발광에서 녹색 발광으로 변화 하였으며 이는  $Tb^{3+}$ 의 농도가 증가함에 따라  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$  전이에서  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  전이로 에너지 전달이 발생하는 것을 시간 분해 photoluminescence 측정을 통하여 알 수 있었다[14]. 따라서 donor에 해당하는  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$  전이에 의한 발광 수명시간은 감소하며 이에 따라 acceptor인  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  전이에 의한 발광의 증가시간도 함께 빨라지는 것을 알 수 있

었다. 이 결과들로부터 YAlO<sub>3</sub>에 포함된 Tb<sup>3+</sup> 이온들 간의 cross-relaxation에 의한 D-A 에너지 전달을 직접적으로 관찰할 수 있었고 이에 관여하는 상호작용과 메커니즘을 찾아내기 위하여 donor와 acceptor에 의한 발광의 소멸곡선을 측정하였다. Donor와 acceptor의 소멸곡선 특성을 비교하기 위하여 Tb<sup>3+</sup>의 농도가 x = 0.005와 x = 0.01일 때의 결과를 Fig. 2에 함께 나타내었다. 이 소멸곡선들은 donor와 acceptor에 해당하는 청색발광과 녹색발광의 peak 중에서 가장 세기가 강한 파장인 385 nm (<sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub>)와 544 nm (<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>)의 형광에 대하여 측정한 결과이다. Tb<sup>3+</sup> 불순물로 첨가된 형광체에서 발생하는 cross-relaxation에 의한 에너지 전달 과정은 (3)식에서 주어지는 Inokuti-Hirayama 모델의 multipolar 상호작용에 의한 D-A 전달로서 잘 설명된다[13]. Fig. 3은 에너지 전달에 관여하는 multipolar 상호작용을 알아보기 위하여 x = 0.005와 x = 0.01일 때 385 nm 파장의 donor 발광 소멸곡선을 ln{-ln(I(t)-t/τ<sub>R</sub>)}와 ln(t/τ<sub>R</sub>)<sup>3</sup>의 관계로 나타낸 것이다. 여기서 τ<sub>R</sub>은 Tb<sup>3+</sup>의 농도가 낮은 x = 0.001일 때의 소멸곡선으로부터 지수적으로 감소하는 구간에서 구한 1.29 msec를 사용하였다.

YAlO<sub>3</sub>:Tb<sub>x</sub><sup>3+</sup> (x = 0.005, 0.01).

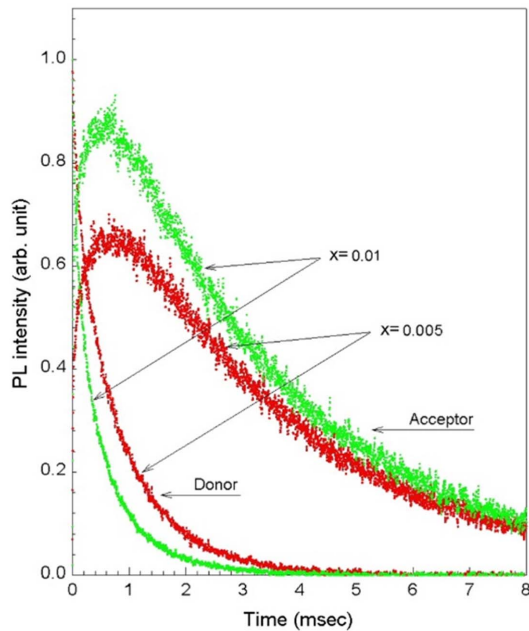


Fig. 2. Comparison of donor and acceptor decay curves in.

Fig. 3의 그래프에서 기울기는 (3) 식에서 1/n에 해당하며 fitting으로부터 구한 n의 값은 6.11과 6.13이었다. 이는 Tb<sup>3+</sup> 이온 간의 에너지 전달에 관여하는 상호작용이 dipole-dipole 상호작용임을 의미한다. Fig. 4는 dipole-dipole 상호작용(n=6)에 대하여 (3) 식으로 fitting한 YAlO<sub>3</sub>:Tb<sub>x</sub><sup>3+</sup>(x=0.005, 0.01)의 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub> 전이에 의한 발광(385 nm) 소멸곡선을 나타낸 것이다.

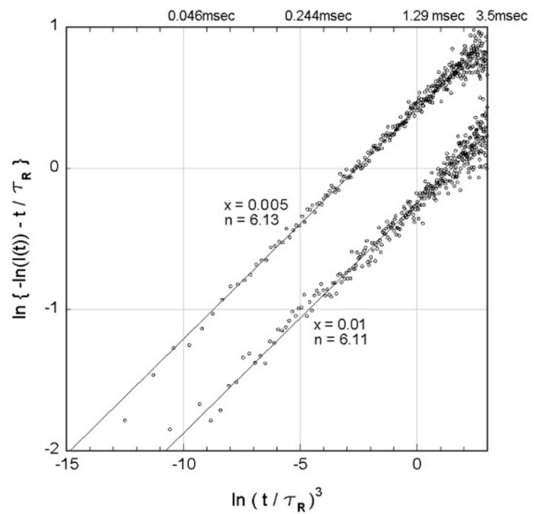


Fig. 3. Plots of ln{-ln(I(t)-t/τ<sub>R</sub>)} vs ln(t/τ<sub>R</sub>)<sup>3</sup> in <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub> (385 nm) transition of YAlO<sub>3</sub>:Tb<sub>x</sub><sup>3+</sup> (x = 0.005, 0.01).

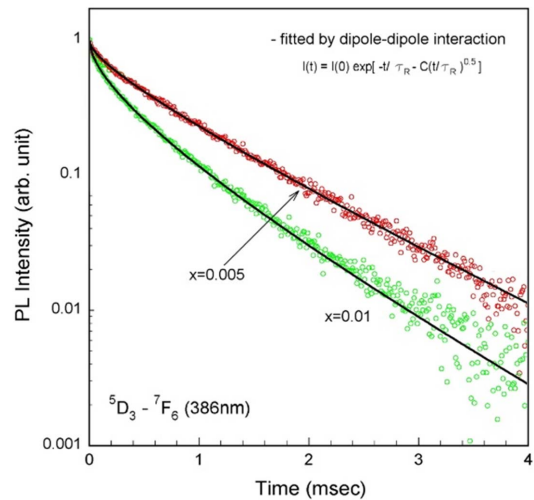


Fig. 4. Comparison of theoretical decay curves and experimental data in <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub>(385 nm) transition of YAlO<sub>3</sub>:Tb<sub>x</sub><sup>3+</sup>(x=0.005, 0.01).

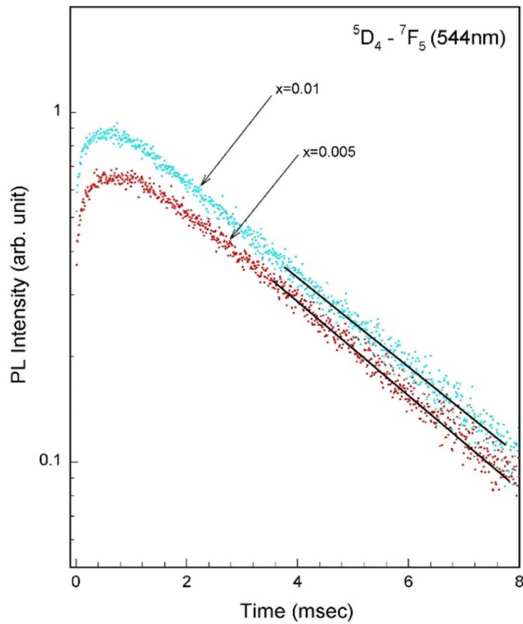


Fig. 5. Comparison of theoretical decay curves and experimental data in  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  (544 nm) transition of  $YAlO_3:Tb^{3+}$  ( $x = 0.005, 0.01$ ).

fitting 결과와 실험값이 잘 일치함을 알 수 있다. 여기에서  $I(0)$ 는 fitting에 의하여 구하였으며  $n_a/n_0$ 는 첨가한 모든  $Tb^{3+}$  이온이  $YAlO_3$ 에서 Y의 자리를 차지하고 있다는 가정 하에  $YAlO_3$  결정 내에서 Y의 단위 부피당 자리수로부터 환산하여 계산하였다. Fig. 5는 acceptor에 해당하는  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  전이에 의한 544 nm 파장의 발광 소멸곡선을 나타낸 것이다. fitting 결과와 실험값이 잘 일치함을 알 수 있다. 여기 광원에 의해 여기된 후 초기 시간대에는  ${}^5D_3$ 으로부터의 cross-relaxation에 의한 에너지 전달이 활발히 이루어져 발광의 세기가 증가하다가 일정시간 후로는 지수 적으로 감소하였다. 초기의 발광 증가 시간(rise time)은  $Tb^{3+}$ 의 농도가 증가함에 따라 더욱 빨라졌는데 이는  $Tb^{3+}$ 의 농도가 증가하면  $Tb^{3+}$  이온간의 거리가 가까워지게 되고 따라서 에너지 전달 율이 커져 에너지가 점점 빠르게 전달되기 때문이다. 이는  $Tb^{3+}$ 의 cross-relaxation에 의한 D-A 에너지 전달을 직접적으로 설명하는 또 하나의 현상이기도 하다. 여기 후에 일정시간이 지나면 Fig. 5에서 실선으로 나타낸 바와 같이  $Tb^{3+}$ 의 농도에 관계 없이 3.38 msec의 동일한 수명시간을 갖고 소멸하였는데 이는 donor로부터 에너지를 전달받은 후에 acceptor로부터의 발광은 주변과의 상호작용 없이  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  전이에 의

한 단일 과정의 방사 전이(radiative transition)로 소멸하는 것을 의미한다.

## 5. 결 론

$YAlO_3:Tb^{3+}$ 에서  $Tb^{3+}$ 의 농도가 증가함에 따라 청색 발광에서 녹색 발광으로 변화 하였으며 이는  $Tb^{3+}$ 의 농도가 증가함에 따라  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$  전이에서  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  전이로 에너지 전달이 발생하는 것을 관찰 하였다. 이 현상으로부터  $YAlO_3$ 에 포함된  $Tb^{3+}$  이온들 간의 cross-relaxation에 의한 D-A 에너지 전달을 직접적으로 관찰할 수 있었고 이에 관여하는 상호작용과 메커니즘을 찾아내기 위하여 donor와 acceptor에 의한 발광의 소멸곡선을 측정하였다. 이 소멸곡선들은 donor와 acceptor에 해당하는 청색발광과 녹색발광의 peak 중에서 가장 세기가 강한 파장인 385 nm ( ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ )와 544 nm ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ) 그리고  $Tb^{3+}$ 의 농도가  $x = 0.005$ 와  $x = 0.01$ 에 대한 결과이다. 이 소멸곡선에 대하여 Inokuti-Hirayama 모델을 적용하여 n 값을 구한 결과는 6.11 ( $x = 0.01$ )과 6.13 ( $x = 0.005$ )이었다. 이 값은  $Tb^{3+}$  이온 간의 에너지 전달에 관여하는 상호작용이 dipole-dipole 상호작용임을 알 수 있었다.  $n = 6$ 에 대하여 Inokuti-Hirayama 모델을 적용하여  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ 와  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  전이에 의한 발광 소멸곡선을 fitting 하였으며, 그 결과와 실험값이 잘 일치함을 알 수 있었다.

## 감사의 글

이 논문은 한국기술교육대학교 교육연구 진흥비 지원 프로그램에 의하여 수행되었음.

## 참고문헌

1. N. J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin California, Chap. 9, 1978.
2. V. M. Agranovich and M. D. Galanin, "Modern Problems in Condensed Matter Sciences", North-Holland Amsterdam, Vol. 3, 1982.
3. A. Hara and Y. Gondo, "Energy-Donor Phosphorescence and Energy Transfer by Exchange Interaction in a Rigid Matrix", J. Chem. Phys., Vol. 85(4), pp. 1894-1897, 1986.
4. G. J. Yi, J. A. Tuchman, and G. F. Neumark, "Excitation Transfer in Donor-Acceptor Pair Luminescence", Applied Physics Letters, Vol. 58(5), pp. 520-522, 1991.

5. H. S. Jeon, S. K. Kim, S. C. Kim, S. H. Park, H. L. Park, and S. I. Mho, "Indirect Energy Transfer of Ce<sup>3+</sup> → Eu<sup>2+</sup> in CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Phosphor", Solid State Comm., Vol. 102(7), pp. 555-559, 1997.
6. H. S. Jeon, S. K. Kim, H.L.Park, G. C. Kim, J. H. Bang, and M. Lee, "Observation of Two Independent Energy Transfer Mechanisms in BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Ce<sup>3+</sup><sub>0.06</sub>+Eu<sup>2+</sup><sub>x</sub> Phosphor", Solid State Comm., Vol. 120, pp. 221-225, 2001.
7. K. H. Kwon, W. B. Im, H. S. Jang, H.S. Yoo, and D. Y. Jeon, "Luminescence Properties and Energy Transfer of Site-Sensitive Ca<sub>6-x-y</sub>Mg<sub>x-z</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup><sub>y</sub>, Mn<sup>2+</sup><sub>z</sub> Phosphors and Their Application to Near-UV LED-Based White LEDs", Inorganic Chemistry, Vol. 48, pp. 11525-11532, 2009.
8. S. Taen, "Molecular Size and Luminescence decay Influenced by Energy Transfer by the Exchange Mechanism", J. Chemical Physics, Vol. 108(16), pp. 6857-6860, 1998.
9. B. Henderson and G. F. Imbusch, "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids", Clarendon Press Oxford, pp. 505-540, 1989.
10. V. M. Kenkre and R. S. Knox, Physical Review, Vol. B9, pp. 5274, 1974.
11. Th. Forster, Ann. Physik, Vol. 2, pp. 55, 1948.
12. D. L. Dexter, J. Chemical Physics, Vol. 43, pp. 1978, 1965.
13. M. Inokuti and F. Hirayama, "Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence", J. Chemical Physics, Vol. 43(6), pp. 1978-1989, 1965.
14. G. C. Kim, J. S. Choi, and S. N. Lee, "Study on the Energy Process of YAlO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> Using Time-Resolved Photoluminescence" J. Korean Society for Imaging & Technology, Vol. 16(1), pp. 17-23, 2010.

---

접수일: 2015년 2월 26일, 심사일: 2015년 3월 11일,  
게재확정일: 2015년 3월 23일