

CaMoO₄:Tb³⁺ 녹색 형광체 분말과 박막의 제조와 발광 특성

전용일¹, 조신호^{1,a}

¹ 신라대학교 신소재공학과

Synthesis and Emission Properties of CaMoO₄:Tb³⁺ Green Phosphor Powders and Thin Films

Yongil Jeon¹ and Shinho Cho^{1,a}

Department of Materials Science and Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea

(Received January 22, 2013; Revised February 27, 2013; Accepted March 1, 2013)

Abstract: CaMoO₄:Tb³⁺ green phosphor powders and thin films were successfully prepared by using the solid-state reaction method and the radio-frequency magnetron sputtering technique, respectively. The crystalline structure of all phosphor powders with different Tb³⁺ ion concentrations was found to be a tetragonal system with the maximum diffraction intensity at 28.58°, while that of the phosphor thin films, irrespective of the type of substrate, was amorphous. As for the phosphor powders, the grain particles showed the chain-like patterns with inhomogeneous size distribution, the excitation spectra were composed of a broad band peaked at 307 nm and two small narrow bands centered at 381 and 492 nm, and the highest green emission spectrum was observed at 0.01 mol of Tb³⁺ ions. As for the phosphor thin films, the average transmittance exceeding 85% was measured in the 400~1,100 nm range and the optical band gap showed a significant dependence on the type of substrate.

Keywords: Phosphor, Thin film, CaMoO₄:Tb, Solid-state reaction, Magnetron sputtering

1. 서 론

최근에 BaMoO₄, SrMoO₄, CaMoO₄와 같은 광학적 특성이 우수한 몰리브덴산염 (molybdates) 물질을 형광체, 레이저 물질, 섬광 검출기 (scintillation detectors), 광전자 분야에 응용하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다 [1-3]. 특히, CaMoO₄ 물질은 녹색

발광을 하는 회중석 (scheelite)형 결정 구조 (정방 정계 C_{4h}⁶)를 갖는 것으로 알려져 있어서, CaMoO₄ 박막을 광전자 소재, 고체 레이저, 부식 방지 코팅재 (anti-corrosion coating materials)에 다양하게 응용할 수 있기 때문에 몰리브덴산염 녹색 형광체 박막 성장에 상당한 관심이 집중되고 있다 [4].

지금까지 CaMoO₄ 분말은 연소 합성법 (combustion synthesis) [5], 용제법 (flux method) [6], 초크랄스키법 (Chochralski technique) [7], 고상반응법 (solid-state reaction method) [8], 착체중합법 (complex polymerization method) [9]과 같은 다양한 방법에 의하여 합성되어 왔으나, 이에 반하여 CaMoO₄ 형광체 박막 제작에 대한 문헌들은 많지 않

a. Corresponding author; scho@silla.ac.kr

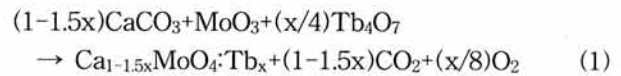
은 실정이다. 일반적으로 박막은 본질적으로 작은 결정 입자를 나타내고 수평 방향으로 산란이 작기 때문에 분말 시료에 비하여 우수한 분해능을 갖는 것으로 보고되고 있으나, 증착 방법에 따라 다양한 특성을 보이고 있다 [10]. Cui 등 [10]은 단순 화학 반응법을 사용하여 칼슘 이온을 포함하는 알칼리 수용액에 순도 99.9 wt.%의 몰리브덴 금속 기판을 담구어서 CaMoO_4 박막을 성장시켰으며, 파장 230 nm로 여기시켰을 때 500 nm에 발광 피크를 나타내면서 폭넓게 분포하는 발광 스펙트럼을 관측하였다. Gao 등 [11]은 상온에서 NaClO 혹은 H_2O_2 용액을 추가한 비가역 갈바니전지 방법 (irreversible galvanic cell method)을 사용하여 결정화된 균일한 회중석 결정 구조를 갖는 CaMoO_4 박막을 형성시켰으며, 510 nm에서 최대 발광 세기를 갖는 스펙트럼을 얻었음을 제시하였다. Marques 등 [12]은 착체 증합법을 사용하여 무질서 (disorder)와 질서적인 CaMoO_4 박막을 제작하였고 서로 다른 온도와 시간 동안에 열처리를 수행하여 파장 영역 470~820 nm에서 강한 발광 스펙트럼을 관측하였으며, 이 발광 신호는 복합 덩어리 빈자리 (complex cluster vacancies)에 의하여 발생한다고 발표하였다.

균일한 표면과 높은 결정성을 갖는 형광체 박막을 성장시키기 위해서는 박막의 발광 현상과 격자 구조에 직접적인 영향을 미치는 결정 구조와 조성비가 중요한 변수이다. 고온에서 박막 성장 시 MoO_3 물질의 용이한 휘발성과 불순물이 발생할 가능성이 높기 때문에 본 연구에서는 저온 성장, 일정한 조성비와 비교적 간단한 장비로 구성되는 라디오파 (radio frequency, rf) 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 박막을 성장시키고자 한다. 본 연구의 목적은 두 가지이다. 첫째, 고상 반응법을 사용하여 모체 결정 CaMoO_4 에 Tb^{3+} 이온의 농도를 체계적으로 치환 고용하여 발광 효율이 높은 녹색 형광체를 합성하는 데 있다. Tb^{3+} 이온의 농도를 달리하여 합성한 형광체 분말의 결정 구조, 표면 형상, 흡광과 발광 스펙트럼을 비교 분석하여 최적의 Tb^{3+} 이온의 농도를 결정하였다 [13]. 둘째로, 라디오파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 다양한 기판 위에 $\text{CaMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 녹색 형광체 박막을 성장시켜 기판의 종류에 따른 형광체 박막의 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 CaMoO_4 에 +3가인 Tb^{3+} 를 편입시키

는 방법으로 3개 Ca^{2+} 이온들을 2개 Tb^{3+} 이온들로 치환 고용하는 방식을 채택하였다. 즉, $3\text{Ca}^{2+} = 2\text{Tb}^{3+} + \text{V}_{\text{Ca}}$, 여기서 V_{Ca} 는 Ca 빈자리 (vacancy)를 나타낸다. $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Tb}_x^{3+}$ 녹색 형광체 분말 시료는 초기 물질 CaCO_3 (순도: 99.9%, Sigma-Aldrich Co.), MoO_3 (99.5%, Sigma-Aldrich Co.), Tb_4O_7 (99.9%, Sigma-Aldrich Co.)을 화학 양론적으로 준비하여 합성하였다. 이때 Tb^{3+} 이온의 몰 비를 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol로 변화시켰으며, 화학 반응식은



으로 주어진다. 상기의 초기 물질을 정밀 저울로 측량하여 에탄올, ZrO_2 볼과 함께 플라스틱 병에 넣고 밀봉한 후, 300 rpm의 속도로 24시간 볼밀 (ball-mill) 작업을 수행하였다. ZrO_2 볼을 걸러낸 다음에, 혼합 분쇄된 용액을 비커에 담아서 40℃의 건조기에서 20시간 동안 건조하였다. 건조한 시료를 아게이트 막자사발 (agate-mortar)에 넣고 곱게 갈아서 80 μm 크기의 체로 걸러내고, Tb^{3+} 이온의 농도별로 구별하여 각각 알루미늄 도가니에 담아 튜브형 진기로에 장입하였다. 상온에서 분당 2℃의 속도로 승온시켜 350℃에서 3시간 동안 하소 공정을 실시한 후에, 온도를 계속 상승시켜 1,000℃에서 5시간 동안 소결하였다. $\text{CaMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 형광체 박막은 라디오파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 증착 온도 400℃에서 다양한 기판 (유리, 석영, 사파이어, 실리콘) 위에 증착하였다. 기판은 아세톤, 에탄올, 증류수의 순서대로 각각 20분 씩 초음파 세척을 실시하였고, 질소 가스로 습기를 제거하고 시편 고정대에 장착하였다. 스퍼터링 타겟은 소성한 형광체 분말 시료를 프레스로 40 MPa의 힘을 5분 동안 가하여 직경 1인치, 두께 15 mm를 갖는 원형 소결체 (pellet)로 제조하였다. 타겟과 기판 사이의 간격은 5 cm로 고정하였으며, 스퍼터링 챔버의 초기 진공도는 로터리 펌프와 터보 펌프를 사용하여 5×10^{-6} Torr 이하로 배기하였고, 증착시 기판의 온도는 시편 고정대 뒤에 장착되어 있는 할로겐 램프를 사용하여 400℃로 유지하였다. 아르곤과 산소를 각각 스퍼터링 가스와 반응성 가스로 사용하였고, 산소 분압비는 총 혼합 가스의 10%로 유지하였다. 가스 투입 후에 챔버의 진공도는 2.5×10^{-2} Torr로 고정하였으며, 균일한 박막을 성장시키기 위하여 시편 고정대를 모터를 사용하여 10 rpm의

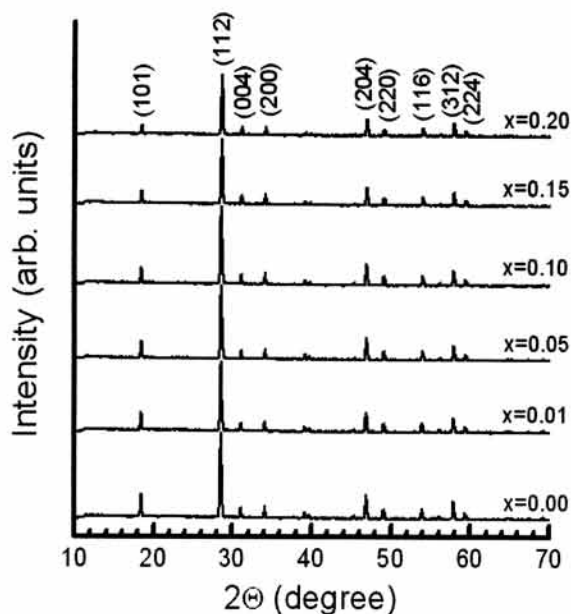


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Tb}_x^{3+}$ phosphor powders synthesized with different Tb^{3+} ion mol ratios.

속도로 회전시키면서 형광체 박막을 증착시켰다.

형광체 분말과 박막의 결정 구조는 $\text{Cu-K}\alpha$ 복사선 (파장: 1.5406 \AA)을 사용하는 X-선 회절 장치 (X-ray diffractometer: Shimadzu, XRD-6000)를 사용하여 산란각 $10^\circ \sim 70^\circ$ 영역에서 분당 4° 의 스캔 속도로 측정하였으며, 결정 입자의 크기와 표면 형상은 전계형 주사전자현미경 (field emission-scanning electron micro-scopy: FE-SEM, Hitachi, S-4800)으로 조사하였다.

흡광과 발광 스펙트럼은 제논 램프를 광원으로 갖는 형광 광도계 (fluorescence spectrometer, Scinco, FS-2)를 사용하여 관측하였으며, 형광체 박막의 흡수율은 자외선-가시광 분광계 (UV-VIS spectrophotometer, Amersham, Ultrospec-3300 Pro)를 사용하여 파장 $200 \sim 1,100 \text{ nm}$ 영역에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Tb^{3+} 이온의 몰 비 $x=0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 \text{ mol}$ 의 변화에 따라 합성한 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Tb}_x^{3+}$ 형광체 분말 시료를 XRD로 측정된 결과를 나타낸 것이다. Tb^{3+} 이온의 몰 비에 관계없이 모든 녹색 형광체

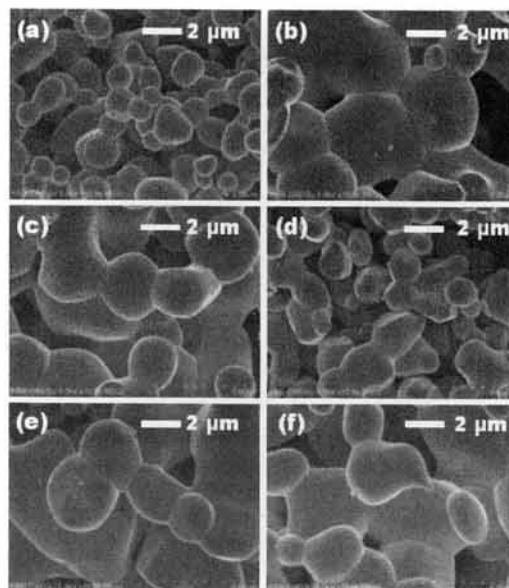


Fig. 2. Surface SEM images of $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Tb}_x^{3+}$ phosphor powders synthesized with various Tb^{3+} ion mol ratios of: (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.05, (d) 0.10, (e) 0.15, and (f) 0.20 mol.

분말 시료는 28.58° 에서 최대 회절 세기를 갖는 주 피크와 상대적으로 약한 세기를 갖는 $18.48^\circ, 31.08^\circ, 34.14^\circ, 46.92^\circ, 49.10^\circ, 53.92^\circ, 57.88^\circ, 59.38^\circ$ 에 중심을 둔 회절 피크들이 관측되었다. 전자는 (112) 면에서 발생한 회절 피크이며, 후자는 (101), (004), (200), (204), (220), (116), (312), (224) 면에서 회절된 피크들이다. 이 결과로부터 합성한 형광체 분말은 JCPDS #85-0585에 제시된 회절상과 일치하였으며, 정방 정계 (tetragonal system)의 결정 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. Tb^{3+} 이온의 몰 비가 0.01 mol에서 0.10 mol로 증가함에 따라 주 회절 피크의 세기는 점차적으로 증가하여 0.10 mol에서 최댓값을 나타내었고, Tb^{3+} 이온의 몰 비가 더욱 증가함에 따라 회절 세기는 순차적으로 감소하였다. 한편, (112) 면의 반치폭 (full width at half maximum)의 크기는 몰 비에 관계없이 일정하였으며, 그 값은 약 0.18° 이었다.

그림 2는 서로 다른 Tb^{3+} 이온의 몰 비로 합성한 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Tb}_x^{3+}$ 녹색 형광체 분말에서 형성된 결정 입자의 표면 형상을 SEM으로 촬영한 결과를 나타낸 것이다. 그림 2(a)에서 보듯이, Tb^{3+} 이온이 주입되지 않은 경우에 결정 입자는 구형에 근접한 형상을 나타내었고, 평균 크기는 대체적으로 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 이

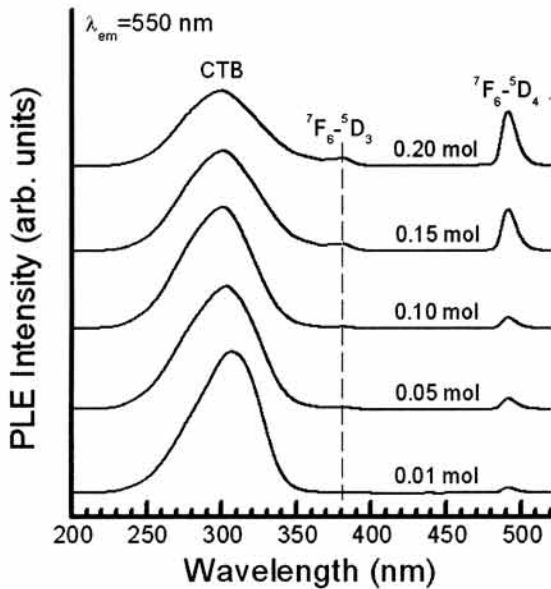


Fig. 3. Photoluminescence excitation spectra of $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Tb}_x^{3+}$ phosphor powders synthesized with various Tb^{3+} ion mol ratios.

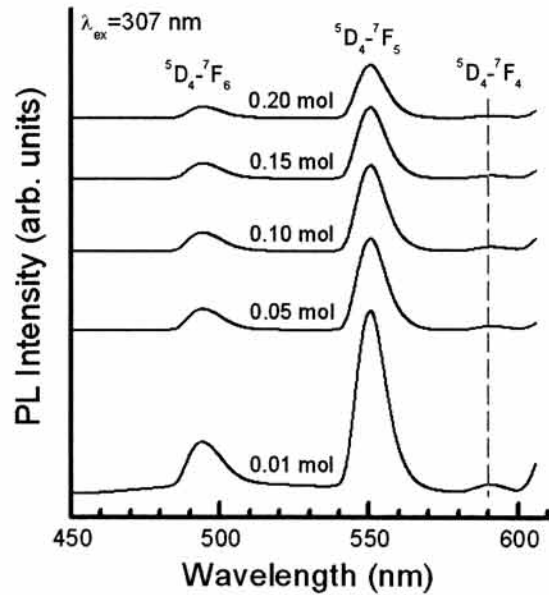


Fig. 4. Photoluminescence spectra of $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Tb}_x^{3+}$ phosphor powders synthesized with various Tb^{3+} ion mol ratios.

었다. Tb^{3+} 이온의 몰 비가 0.01 mol인 경우에 평균 결정 입자는 $3.50 \mu\text{m}$ 로 크게 증가하였으며, Tb^{3+} 이온의 몰 비가 더욱 증가함에 따라 결정 입자의 크기는 순차적으로 감소하는 경향을 보였고 0.10 mol에서 최소의 크기를 나타내었다. 전반적으로 결정 입자는 Tb^{3+} 이온의 몰 비가 높은 경우에 서로 뭉쳐진 응집 형태로 나타남을 관측할 수 있었다.

그림 3은 Tb^{3+} 이온의 몰 비 변화에 따라 합성한 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Tb}_x^{3+}$ 형광체 분말의 흡광 (photoluminescence excitation) 스펙트럼을 나타낸 것이다. Tb^{3+} 이온의 몰 비가 0.01 mol인 형광체 분말의 경우에 반치폭이 52 nm이며 307 nm에 피크를 갖는 주된 흡광 스펙트럼과, 상대적으로 흡광 세기가 비교적 작고 492 nm에 피크를 갖는 스펙트럼과 381 nm에 피크를 갖는 매우 작은 신호들이 관측되었다. 307 nm를 정점으로 하여 220-365 nm 영역에 걸쳐서 광범위하게 분포하는 흡광 신호는 Tb^{3+} 이온에 의한 $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ 전이에서 발생한 전하 전달 밴드 (charge transfer band)이고, 후자의 두 신호들 중에서, 381 nm 발광 피크 신호는 Tb^{3+} 이온의 $7F_6 \rightarrow 5D_3$ 전이에 의해 발생한 것이며, 492 nm 발광 신호는 $7F_6 \rightarrow 5D_4$ 전이에 의해 발생한 신호이다 [14]. Tb^{3+} 이온의 몰 비가 0.01

mol에서 0.20 mol로 증가함에 따라 주 흡광 스펙트럼의 피크는 단파장 쪽으로 약 6 nm 이동하였고, 세기는 점점 감소하는 경향을 나타내었다. 이 현상은 농도 소광 (concentration quenching) 효과로 알려져 있으며, Tb^{3+} 이온의 몰 비가 증가함에 따라 이온 사이의 거리가 가까워져서 서로 뭉치는 현상이 주도적으로 작용하여 발광 세기가 현저히 감소한다 [15]. 한편, 492 nm에 피크를 갖는 흡광 스펙트럼의 피크 위치는 변하지 않았으나 세기는 계속 증가하여 0.20 mol에서 최댓값을 나타내었는데, 그 크기는 0.01 mol과 비교할 때 약 10배 증가하였다.

그림 4는 파장 307 nm로 여기 시킨 Tb^{3+} 이온의 몰비에 따른 $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{MoO}_4:\text{Tb}_x^{3+}$ 녹색 형광체 분말의 발광 (photoluminescence) 스펙트럼을 나타낸 것이다. Tb^{3+} 이온의 몰 비가 0.01 mol인 경우에, 형광체 분말은 발광 세기가 제일 강한 550 nm의 피크를 갖는 녹색 발광과 상대적으로 발광 세기가 약한 494와 591 nm에 피크를 갖는 청색과 주황색 발광 스펙트럼들이 각각 관측되었다. 이 발광 신호들은 Tb^{3+} 이온의 $5D_4 \rightarrow 7F_j$ ($j=4, 5, 6$) 전이에 의해 발광된 신호들이다 [16]. 주황색 발광 스펙트럼은 $5D_4 \rightarrow 7F_4$ 전이에 의한 발광 신호이며, 녹색 발광 스펙트럼은 $j=5$ 에 의한 $5D_4$

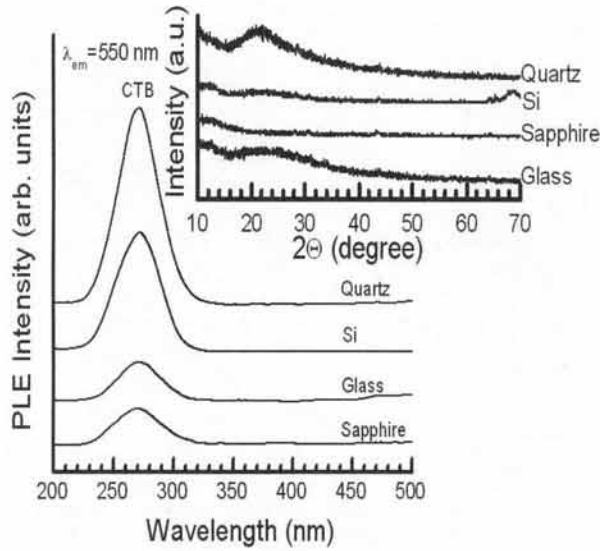


Fig. 5. Excitation spectra of $\text{Ca}_{0.925}\text{MoO}_4:\text{Tb}_{0.05}^{3+}$ phosphor thin films deposited at various substrates. The inset indicates the XRD patterns of the thin films.

$\rightarrow^7\text{F}_5$ 전이 신호이며, 청색 발광스펙트럼은 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 전이에 의한 발광 신호이다. 본 실험의 경우에 Tb^{3+} 이온의 농도가 0.01 mol일 때 가장 강한 세기의 발광 신호들이 관측되었으며, Tb^{3+} 이온의 농도가 점점 증가함에 따라 발광 스펙트럼의 세기는 점차적으로 감소하였다. Tb^{3+} 이온의 몰 비가 0.01 mol인 경우에 비해서 0.20 mol인 경우에 관측된 세 발광 스펙트럼, 즉 청색, 녹색, 주황색 스펙트럼의 세기는 각각 3.1, 2.1, 3.5배 감소하였다. 이 결과는 발광 세기가 활성제 Tb^{3+} 이온의 농도와 밀접하게 관련되어 있으며, 농도 소광 현상에 의해 감소하는 것으로 해석할 수 있다.

그림 5는 증착 온도 400°C 와 산소 분압비 10%에서 다양한 기판, 즉 유리, 석영, 사파이어, 실리콘 위에 성장한 $\text{Ca}_{0.925}\text{MoO}_4:\text{Tb}_{0.05}^{3+}$ 녹색 형광체 박막의 흡광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 기판의 종류에 관계없이 모든 형광체 박막의 경우에 흡광 세기가 강한 270 nm를 정점으로 하여 217~330 nm 영역에 걸쳐서 광범위하게 분포하는 주된 흡광 스펙트럼이 관측되었다. 흡광 스펙트럼의 세기는 사파이어, 유리, 실리콘, 석영 기판 위에 증착된 형광체 박막의 순으로 증가하였고, 석영 기판 위에 증착된 흡광 스펙트럼의 세기는 사파이어 기판 보다 약 5.1배 증가함을 알 수 있었다. 이것은 사용한 기판과 형광체 박막 사이의 결

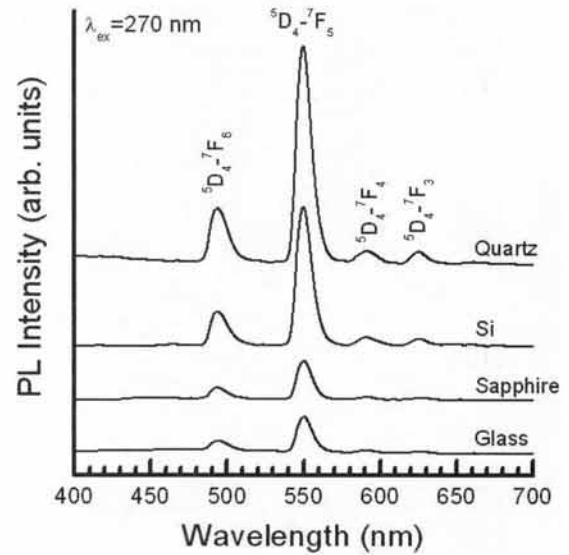


Fig. 6. Emission spectra of $\text{Ca}_{0.925}\text{MoO}_4:\text{Tb}_{0.05}^{3+}$ phosphor thin films deposited at various substrates.

합력과 격자 부정합 (lattice mismatch)에 의한 차이 때문인 것으로 사료된다. 증착된 형광체 박막의 결정 구조는 그림 5의 삽입 그림에서 보듯이, 사용한 기판의 종류에 관계없이 비정질로 확인되었다.

그림 6은 다양한 기판 위에 성장된 $\text{Ca}_{0.925}\text{MoO}_4:\text{Tb}_{0.05}^{3+}$ 형광체 박막을 파장 270 nm로 여기시켰을 때 관측된 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 기판의 종류에 관계없이, 성장된 모든 형광체 박막은 발광 세기가 매우 강한 550 nm의 피크를 갖는 녹색 발광 스펙트럼과, 그 다음으로 강한 494 nm에 피크를 갖는 청색 발광 스펙트럼과 상대적으로 발광 세기가 제일 약한 591와 625 nm에 피크를 갖는 각각 주황색과 적색 발광 스펙트럼들이 관측되었다. 이 발광 신호들은 형광체 분말 시료에서 얻은 결과와 일치하였다. 석영 기판 위에 증착한 형광체 박막의 경우에 가장 강한 녹색 발광 스펙트럼이 관측되었다. 청색 발광 스펙트럼의 세기에 대한 녹색 발광 스펙트럼세기의 비는 유리, 사파이어, 석영, 실리콘 기판을 사용한 경우에 각각 2.8, 3.1, 3.9, 4.0이었다.

그림 7은 자외선-가시광 분광계를 사용하여 서로 다른 기판 위에 증착한 $\text{Ca}_{0.925}\text{MoO}_4:\text{Tb}_{0.05}^{3+}$ 형광체 박막에서 측정된 광학 흡수율과 투과율 스펙트럼을 나타낸 것이다. 유리 기판 위에 증착된 형광체 박막의 흡수단 (absorption edge)에서 흡수율은 317 nm에서

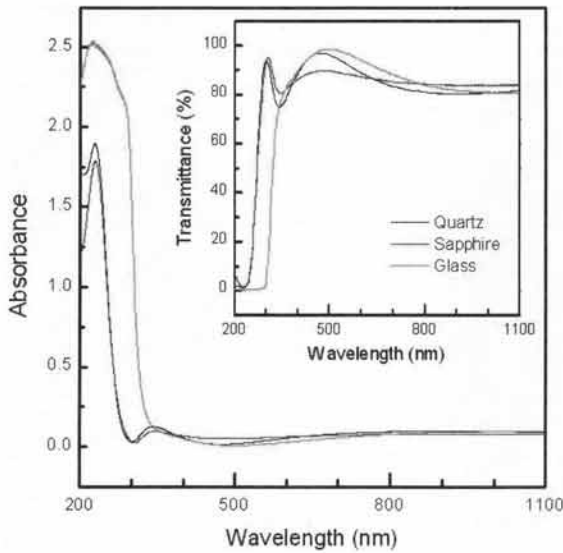


Fig. 7. Absorbance and transmittance spectra of $\text{Ca}_{0.925}\text{MoO}_4:\text{Tb}_{0.05}^{3+}$ phosphor thin films deposited at various substrates.

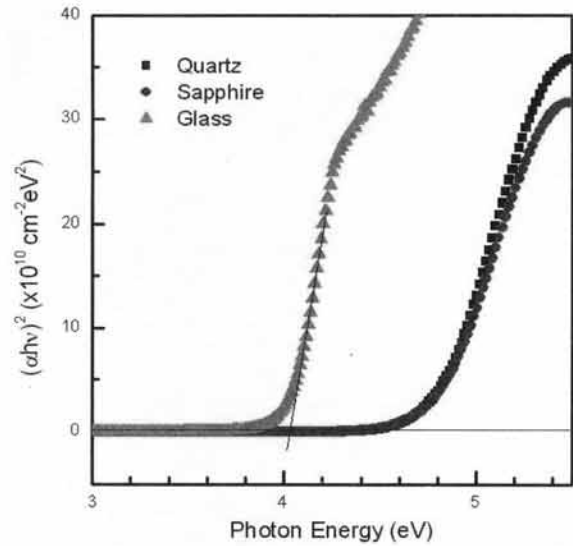


Fig. 8. Plot of $(ah\nu)^2$ vs photon energy $h\nu$ for the $\text{Ca}_{0.925}\text{MoO}_4:\text{Tb}_{0.05}^{3+}$ phosphor thin films deposited at various substrates.

관측되었고, 사파이어와 석영 기판 위에 증착된 박막의 흡수단은 각각 272와 270 nm에서 나타났다. 평균 투과율 T(%)는 광학 흡수율 A와의 관계식, $T(\%) = 10^{-2A}$ 을 사용하여 결정할 수 있으며 [17], 파장 영역 400~1,100 nm에서 그 값은 석영, 사파이어, 유리 위에 증착된 박막의 경우에 각각 85, 86, 88%이었다.

다양한 기판 위에 증착된 $\text{Ca}_{0.925}\text{MoO}_4:\text{Tb}_{0.05}^{3+}$ 박막의 광학 밴드갭 에너지는 Tauc 모델과 제곱 함수, $(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ 을 사용하여 높은 흡수 영역에서 결정할 수 있다 [18]. 여기서 A는 상수, h는 Planck 상수, $h\nu$ 는 입사 광자의 에너지, E_g 는 광학 밴드갭 에너지를 나타낸다.

그림 8은 x축을 입사 광자 에너지 $h\nu$, y축을 $(ah\nu)^2$ 의 값으로 선택하여 측정한 데이터를 표시한 것이다. 이때 광학 밴드갭 에너지 E_g 는 그림 8에서 데이터가 급격히 증가하는 흡수단 영역의 값을 가장 잘 맞추는 선을 광자 에너지 $h\nu$ 를 나타내는 x축으로 연장하여 x축과 만나는 점으로 결정하였다. 유리 기판 위에 박막을 증착한 경우에 밴드갭 에너지는 4.03 eV이었으며, 석영과 사파이어 기판을 사용한 경우에 밴드갭 에너지는 각각 4.78, 4.79 eV으로 증가하였다. 이 값은 Lei 등 [19]이 화학 용액 증착법 (chemical solution deposition method)을 사용하여 제작한 CaMoO_4

박막의 밴드갭 에너지 값인 4.18 eV와 비슷하였다. 이 결과는 증착 시 사용하는 기판의 종류에 따라 밴드갭 에너지가 현저한 차이를 나타냄을 제시하며, 이것은 증착된 박막과 기판 사이의 격자 부정합의 크기와 결합력의 차이에 의해 발생할 수 있다.

4. 결론

고상 반응법을 사용하여 활성제 이온 Tb^{3+} 의 몰 비를 변화시키면서 $\text{Ca}_{1-x}\text{MoO}_4:\text{Tb}_x^{3+}$ 형광체 분말을 합성하였으며, 그 시료를 프레스로 압축하여 타겟을 제작하였고, 라디오파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 다양한 기판 위에 $\text{Ca}_{0.925}\text{MoO}_4:\text{Tb}_{0.05}^{3+}$ 형광체 박막을 성장하였다. 형광체 분말의 경우에, 활성제 이온 Tb^{3+} 의 몰 비에 따른 형광체의 결정 구조, 표면 형상과 발광 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 형광체 시료는 Tb^{3+} 이온의 몰비에 관계없이 주 피크는 (112)면에서 회절된 신호이며, 결정 구조는 정방 정계를 나타내었다. 결정 입자의 크기는 Tb^{3+} 이온의 몰비가 증가함에 따라 전반적으로 감소하는 경향을 보였다. 흡광 스펙트럼은 전하 전달 밴드에 의해 형성된 307 nm를 중심으로 넓은 흡수 스펙트럼과 381, 492 nm에 피크를 갖는 매우 약한 신호가 관측되었으

며, 발광 세기가 제일 강한 550 nm의 피크를 갖는 녹색 발광은 Tb³⁺ 이온의 몰 비가 0.01 mol인 시료에서 발생하였다. Ca_{0.925}MoO₄:Tb_{0.05}³⁺ 녹색 형광체 박막은 증착 온도 400°C와 산소 분압비 10%에서 유리, 석영, 사파이어, 실리콘 기판 위에 각각 성장되었으며, 형광체 박막의 흡광 스펙트럼은 기판의 종류에 관계없이 흡광 세기가 강한 270 nm를 정점으로 광범위한 영역에 분포하는 주된 흡광 스펙트럼이 관측되었으며, 박막의 광학 투과율은 85% 이상을 나타내었다.

REFERENCES

- [1] T. Thongtem, A. Phuruangrat, and S. Thongtem, *Mater. Lett.*, **62**, 454 (2008).
- [2] P. G. Zverev, *Phys. Stat. Sol. C*, **1**, 3101 (2004).
- [3] M. J. Kim and Y. D. Huh, *Opt. Mater.*, **35**, 263 (2012).
- [4] Y. Wang, J. Ma, J. Tao, X. Zhu, J. Zhou, Z. Zhao, L. Xie, and H. Tian, *Ceram. Inter.*, **33**, 693 (2007).
- [5] P. Yang, G. Q. Yao, and J. H. Lin, *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 389 (2004).
- [6] K. Teshima, K. Yubuta, S. Sugiura, Y. Fujita, T. Suzuki, M. Endo, T. Shishido, and S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **6**, 1598 (2006).
- [7] M. Fujita, M. Itoh, S. Takagi, T. Shimizu, and N. Fujita, *Phys. Stat. Sol. B*, **243**, 1898 (2006).
- [8] Y. S. Hu, W. D. Zhuang, and H. Q. Ye, *J. Rare Earths*, **22**, 821 (2004).
- [9] A. P. A. Marques, D. M. A. Melo, C. A. Paskocimas, P. S. Pizani, M. R. Joya, E. R. Leite, and E. Longo, *J. Solid State Chem.*, **179**, 658 (2006).
- [10] C. Cui, J. Bi, and D. Gao, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 3463 (2008).
- [11] D. Gao, X. Lai, C. Cui, P. Cheng, J. Bi, and D. Lin, *Thin Solid Films*, **518**, 3151 (2010).
- [12] A. P. A. Marques, V. M. Longo, D. M. A. Melo, P. S. Pizani, E. R. Leite, J. A. Varela, and E. Longo, *J. Solid State Chem.* **181**, 1249 (2008).
- [13] Z. J. Zhang, H. H. Chen, X. X. Yang, and J. T. Zhao, *Mater. Sci. Eng. B*, **145**, 34 (2007).
- [14] M. A. Flores-Gonzalez, G. Ledoux, S. Roux, K. Lebbou, P. Perriat, and O. Tillement, *J. Solid State Chem.*, **178**, 989 (2005).
- [15] J. Zhang, Y. Wang, Z. Zhang, Z. Wang, and B. Liu, *Mater. Lett.*, **62**, 202 (2008).
- [16] S. Cho, *J. KIEEME*, **24**, 659 (2011).
- [17] S. Cho, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **10**, 185 (2009).
- [18] F. Yakuphanoglu, M. Sekerci, and O. F. Ozturk, *Opt. Comm.*, **239**, 275 (2004).
- [19] H. Lei, X. Zhu, S. Zhang, G. Li, X. Tang, W. Song, Z. Yang, J. Dai, and Y. Sun, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 045404 (2009).