



저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이 학 박 사 학 위 논 문

솔-젤 법으로 합성된 $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ 나노
입자의 분광학 및 열형광 특성



2010년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

제 재 용

이 학 박 사 학 위 논 문

솔-젤 법으로 합성된 $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ 나노
입자의 분광학 및 열형광 특성

지도교수 서 호 진

이 논문을 이학박사 학위논문으로 제출함.



2010년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

제 재 용

제재용의 이학박사 학위논문을 인준함.

2010년 2 월 25일



주 심 이학박사 도 시 홍 인
부 심 이학박사 노 경 석 인
위 원 이학박사 옥 치 일 인
위 원 이학박사 장 경 혁 인
위 원 이학박사 서 효 진 인

목 차

1. 서론	1
2. 이론	4
2.1 형광	4
2.1.1 결정장 포텐셜	8
2.1.2 대칭성에 의한 에너지준위 분리	13
2.1.3 전이 모멘트 및 전이 확률	17
2.1.4 함수의 우기성(parity)에 의한 선택률	19
2.1.5 대칭성에 의한 선택률	20
2.1.6 J 값에 의한 선택률	22
2.2 란탄족 원소의 분광학적 특성	25
2.2.1 란탄족 원소의 선택률과 분광학적 특성	25
2.2.2 Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성	28
2.3 열형광	30
2.3.1 열형광체의 glow curve	32
2.3.2 포획매개변수의 분석방법	38
2.4 ZrO_2 의 물리적 특성	42
2.4.1 단사정 ZrO_2	42
2.4.2 정방정 ZrO_2	43
2.4.3 입방정 ZrO_2	43
3. 실험 방법	45
3.1 솔-젤법에 의한 ZrO_2 나노 형광체 합성 방법	45
3.2 ZrO_2 나노 형광체의 특성분석 방법	47
3.3. 레이저 분광 측정 및 사이트 선택 여기스펙트럼 측정법	48
3.4 형광 수명시간 측정법	51
3.5 열형광 측정법	51

4. 결과 및 논의	53
4.1 ZrO ₂ 나노 형광체의 소결온도에 따른 입자 특성	53
4.2 여기 및 방출스펙트럼	58
4.3 형광 수명시간	72
4.4 자외선과 X-선 조사의 열형광 특성	81
5. 결론	93
참고문헌	95



표 목 차

표 1. Mulliken 기호	14
표 2. Bethe와 Mulliken 기호의 상호관계	15
표 3. J값에 따른 대칭 그룹의 에너지 준위 분리	15
표 4. Full-rotational group compatibility	16
표 5. 결정학 점군	21
표 6. ED 와 MD 전이에 관한 선택률	23
표 7. 266 nm 여기의 형광수명(ms)	74
표 8. 355 nm 여기의 형광수명(ms)	74
표 9. T-type ZrO ₂ 나노 형광체의 peak (a) ~ (e)에 대한 peak shape parameter들과 활성화 에너지	83
표 10. M-type ZrO ₂ 나노 형광체의 peak (a) ~ (c)에 대한 peak shape parameter들과 활성화 에너지	85
표 11. T-type ZrO ₂ :Eu ³⁺ 1.0 mol% 나노 형광체의 peak shape parameter들과 활성화 에너지	87
표 12. T-type과 M-type이 혼재된 ZrO ₂ :Eu ³⁺ 1.0 mol% 나노 형광체의 peak shape parameter들과 활성화 에너지	89
표 13. M-type ZrO ₂ :Eu ³⁺ 1.0 mol% 나노 형광체의 peak shape parameter들과 활성화 에너지	91

그 립 목 차

그림 1. 형광체의 에너지 전달	5
그림 2. 형광 방출 과정의 순서	7
그림 3. 3가 란타늄 이온의 4f ⁿ 배열 에너지 준위	27
그림 4. 열형광체의 trap과 열형광 방출 과정	31
그림 5. glow curve 인자	39
그림 6. ZrO ₂ 의 상 변화	44
그림 7. 솔-젤법에 의한 ZrO ₂ 의 합성 과정	46
그림 8. 사이트 선택 레이저 분광 실험장치	50
그림 9. 열형광 측정 장치의 개략도	52
그림 10. ZrO ₂ 의 소결온도가 700 °C인 X-선 회절상	54
그림 11. ZrO ₂ 의 소결온도가 1000 °C인 X-선 회절상	55
그림 12. ZrO ₂ 의 소결온도가 1350 °C인 X-선 회절상	56
그림 13. ZrO ₂ 의 소결온도에 따른 투과전자현미경 사진	57
그림 14. Eu ³⁺ 에너지 준위	59
그림 15. ZrO ₂ 에 Eu ³⁺ 가 1.0 mol% 첨가된 나노 형광체의 여기 스펙트럼	60
그림 16. ZrO ₂ 에 Eu ³⁺ 가 1.0 mol% 첨가된 T-type 나노 형광체의 ⁷ F ₀ → ⁵ D ₀ 여기 스펙트럼	62
그림 17. ZrO ₂ 에 Eu ³⁺ 가 1.0 mol% 첨가된 T-type과 M-type이 혼재된 나노 형광체의 ⁷ F ₀ → ⁵ D ₀ 여기 스펙트럼	63
그림 18. ZrO ₂ 에 Eu ³⁺ 가 1.0 mol% 첨가된 M-type 나노 형광체의 ⁷ F ₀ → ⁵ D ₀ 여기 스펙트럼	64
그림 19. ZrO ₂ 에 Eu ³⁺ 가 1.0 mol% 첨가된 나노 형광체에 266 nm로 여기한 방출 스펙트럼	66

그림 20. ZrO ₂ 에 Eu ³⁺ 가 1.0 mol% 첨가된 나노 형광체에 355 nm로 여기한 방출 스펙트럼	67
그림 21. ZrO ₂ 에 Eu ³⁺ 가 1.0 mol% 첨가된 나노 형광체를 578.66 nm로 여기한 T-type의 상온 방출 스펙트럼	69
그림 22. ZrO ₂ 에 Eu ³⁺ 가 1.0 mol% 첨가된 나노 형광체를 581.8 nm로 여기한 M-type의 상온 방출 스펙트럼	70
그림 23. ZrO ₂ 에 Eu ³⁺ 가 1.0 mol% 첨가된 나노 형광체를 582.22 nm로 여기한 M-type의 상온 방출 스펙트럼	71
그림 24. 266 nm 여기의 T-type의 측정 온도에 따른 형광 수명	75
그림 25. 266 nm 여기의 M-type의 측정 온도에 따른 형광 수명	76
그림 26. 355 nm 여기의 T-type의 측정 온도에 따른 형광 수명	77
그림 27. 355 nm 여기의 M-type의 측정 온도에 따른 형광 수명	78
그림 28. 상온에서 T-type과 M-type의 ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ 의 사이트 형광 수명 측정	79
그림 29. M-type의 상온과 저온 형광 수명 측정	80
그림 30. T-type ZrO ₂ 나노 형광체의 열형광 glow curve	82
그림 31. M-type ZrO ₂ 나노 형광체의 열형광 glow curve	84
그림 32. T-type ZrO ₂ :Eu ³⁺ 1.0 mol% 나노 형광체의 열형광 glow curve	86
그림 33. T-type과 M-type이 혼재된 ZrO ₂ :Eu ³⁺ 1.0 mol% 나노 형광체의 열형광 glow curve	88
그림 34. M-type ZrO ₂ :Eu ³⁺ 1.0 mol% 나노 형광체의 열형광 glow curve	90
그림 35. M-type ZrO ₂ 나노 형광체의 X-선 열형광 glow curve	92

Optical spectroscopy and thermoluminescence properties of $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ nano particles synthesized by sol-gel method

Jae Yong Je

Department of Physics, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

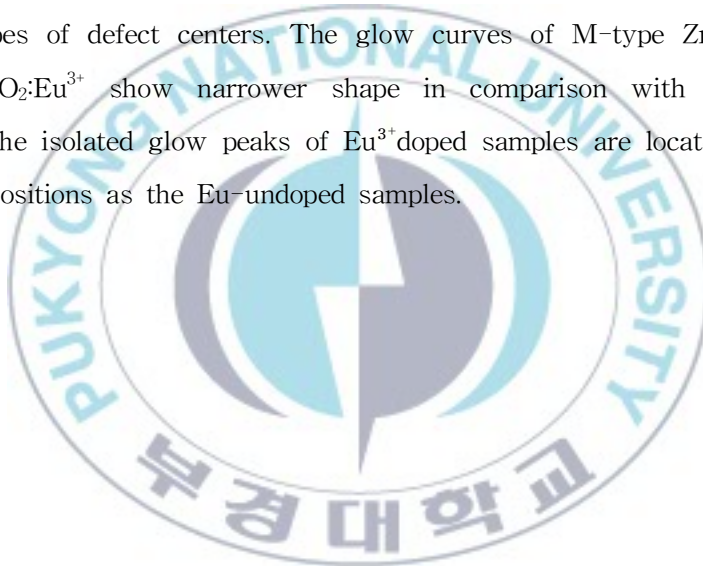
ZrO_2 and Eu^{3+} -doped ZrO_2 nanoparticles were synthesized by Sol-gel method and their luminescence and thermoluminescence properties are investigated by optical and laser-excitation spectroscopy. The doping concentration of Eu^{3+} ions in ZrO_2 is 1.0 mol%. The structural characteristic were investigated by x-ray diffraction(XRD) and transmission electron microscopy(TEM). The XRD patterns are compared with JCPDS cards to identify the crystal phases of the ZrO_2 nanoparticles sintered at different temperatures.

The XRD patterns confirm that ZrO_2 and $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ were synthesized with tetragonal and monoclinic phases sintered at temperatures of 700 and 1350 °C, respectively. The samples sintered at 1000 °C show both of the tetragonal and monoclinic phases. The particle sizes are estimated to be 22.5 nm for tetragonal and 80.5 nm for monoclinic phases. The particle size of ZrO_2 sintered at 1000 °C is estimated to be 47.5 nm. The results indicate that the particle size increases with increasing sintering temperature. The TEM images lead to be estimated the lattice constants of 0.312 nm (tetragonal phase) and 0.454 nm (monoclinic phase) which are in well agreement with the values in literatures.

Both the tetragonal type (T-type) and monoclinic type (M-type) $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ exhibit strong red emission peaking at 610 nm due to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition under the excitation at 266 and 355 nm. The relative emission intensity due to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition in comparison with that of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition becomes stronger for M-type $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ which was synthesized at higher sintering temperature (1350 °C). This is due to the lower crystal field symmetry of Eu^{3+} in the M-type ZrO_2 than that of T-type ZrO_2 . It is interesting to note that the emission spectrum of T-type $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ is much broader than that of M-type $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$. The results are attributed to the incomplete substitution Eu^{3+} ions in T-type $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ indicating that part of the Eu^{3+} ions does not occupy the Zr^{4+} sites but forms Eu^{3+} -clusters. At the sintering temperature of 700 °C, the Eu^{3+} ions do not have enough thermal activation energy to occupy the Zr^{4+} sites in T-type $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$.

The luminescence decay times are estimated to be 0.659 and 0.573 ms for T-type and M-type $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$, respectively, at room temperature. Under excitation at 266 nm corresponding to the excitation at charge transfer band of $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ in ZrO_2 , the decay curves are nearly single exponential for M-type $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$, while slightly deviates from single exponential for T-type $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$. However, the decay curves deviate largely from single exponential for the luminescence obtained by exciting at 355 nm. The excitation energy of the 355 nm laser radiation corresponds to the energy located just below charge transfer band and does not match with Eu^{3+} energy levels in ZrO_2 . The band-edge-excitation by 355 nm results in the excitation of defect centers formed near Eu^{3+} ions and then transfer the energy from defect centers to Eu^{3+} ions with non-exponential decay. The excitation spectra obtained under the excitation at the $^5\text{D}_0$ level also show different line broadening, i.e. broader for T-type and narrower for M-type.

The thermoluminescent characteristics of the Eu^{3+} -doped and undoped T-type ZrO_2 and M-type ZrO_2 are investigated by analyzing the glow curves after irradiation at 245 nm UV light and 6 MV X-rays. The glow curves of the samples are resolved into isolated glow peaks by Gaussian curve-fitting method in order to obtain peak shape parameters and activation energies. The glow curve of the M-type ZrO_2 is resolved into three isolated glow peaks with the main peak locating at about 355 K. On the other hand the curve of T-type ZrO_2 is composed of five isolated glow peaks. The results indicate that M-type ZrO_2 has single dominant defect centers and T-type ZrO_2 has several types of defect centers. The glow curves of M-type $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ and T-type $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ show narrower shape in comparison with Eu-undoped samples. The isolated glow peaks of Eu^{3+} -doped samples are located nearly at the same positions as the Eu-undoped samples.



1. 서 론

1600 년대 최초의 인공 형광체가 발견된 이후 형광 물질 연구는 1960 년대 컬러텔레비전이 등장한 후 본격적인 연구가 이루어지기 시작하였다. 형광체는 외부의 에너지를 흡수하여 빛을 발생하는 물질로서 그 응용분야로는 광학재료, 발광재료, 결정재료, 자성재료 등 다양한 분야에서 다양한 특성을 가지고 있다. 형광체는 주로 광 활성 이온을 첨가하여 필요한 파장영역의 가시광선을 얻는다. 전이금속이나 희토류 이온이 광 활성 이온으로 사용되는데 얻고자하는 파장 영역에 따라 적절한 이온을 호스트 물질에 첨가한다. 예를 들면 적색 형광체로서는 3가 Europium 이 녹색 형광체로서는 3가 Terbium이 많이 이용되고, 형광 물질 중 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 가 대표적 적색 형광체로서 컬러텔레비전, 디스플레이, 조명등에 이용된다.

ZrO_2 (Zirconium dioxide; Zirconia)는 자연 상태의 $ZrSiO_4$ 에서 추출하며 용융 온도가 매우 높아 연마재, 내열재, 초전물질, 축전기 재료, 유리등 응용 범위가 대단히 넓다. 이 물질은 가시광선 영역에서 투명하고 높은 굴절률(2.1 - 2.2)을 가지기 때문에 우수한 백색 안료와 opacifier로 이용된다. 지르코니아는 분자량이 123.22 용점이 2700 °C로서 세라믹 중에서는 비중이 5.73 정도로 비교적 크며, Mohs 경도는 6.5 정도 이다. 상온에서는 물, 대부분의 산, 및 알칼리에 용해되지 않으며, 질산이나 고온의 염산, 질산 및 황산에 용해된다. 그리고 이 물질은 고체 상태의 전해물, 촉매, 절연체, 가스 센서 등에서 다양하게 응용되고 있다[1-3].

지르코니아는 세 가지 결정상을 갖고 있다. 순수한 지르코니아는 상온에서 부터 약 1170 °C까지 단사정(monoclinic)으로 안정한 지르코니아 이온이 7개의 산소와 결합하고 있다. 1170 °C부터 2370 °C까지 정방정(tetragonal)으로 존재하고 산소와 지르코니아 이온의 결합관계가 8개이다. 단사정에서 정방정으로 상전이 시 지르코니아 이온의 배위수가 7에서 8로 변환이고 결정 화학적으로 보면 지르

코니아 이온이 산소 이온에 대해서 정육면체형의 8배위를 하고 있다. 그 이상 온도 2370 °C에서 안정한 입방정(cubic)으로 전이하여 약 2700 °C 근처에서 용융된다. 정방정은 냉각 시 1070 °C에서 단사정으로 상변화를 일으키면서 약 3 ~ 5 %의 부피팽창을 한다. 굴절률이 크고 녹는점이 높으므로 내식성이 크다. 즉, 온도의 급변에 견디므로 내열재료나 도가니 등에도 널리 사용된다.

순수한 지르코니아는 실온에서 단사정이지만 약 1100 °C에서 정방정으로 전이한다. 이때 수축을 하며 실온으로 냉각 시 팽창을 하고 이로 인해 재료의 균열을 유발하게 되는 단점이 있다. 이러한 전이가 일어나지 않도록 하기 위해 적당량의 CaO, MgO, Y₂O₃ 등의 첨가제를 ZrO₂에 고용시켜 정방정이나 입방정의 지르코니아를 제조한다[4-7]. 안정화 지르코니아 첨가제 중 TZP(tetragonal zirconia polycrystal)는 주로 Y₂O₃, CeO₂를 고용시킨 것으로 높은 강도와 인성을 나타낸다. Y₂O₃를 첨가제로 사용하여 안정화된 정방정 혹은 입방정 지르코니아는 Y³⁺ 이온의 반경(1.011 Å)이 Zr⁴⁺ 이온의 반경(0.84 Å)보다 커서 양이온 결합조직의 팽창을 가져오고 Y³⁺ 이온의 치환에 따라 발생된 산소공공들이 Zr⁴⁺ 이온과 최근접으로 결합되어 산소이온의 과밀화를 완화시키게 되어 내부 변형이 감소되고 지르코니아가 안정화 된다. CeO₂도 Y₂O₃와 마찬가지로 Ce⁴⁺ 이온의 반경(0.97 Å)이 Zr⁴⁺ 이온의 반경보다 크기 때문에 양이온 결합조직의 팽창을 가져와서 정방정 혹은 입방정의 지르코니아가 안정화 된다[8].

지금까지 발표된 연구에서 Xin 등은 ZrO₂:Eu³⁺ 나노 형광체의 소결온도에 따른 입자 특성과 형광 특성에서 소결온도 증가는 정방정에서 단사정으로 상변화와 함께 전하전달밴드(charge transfer band, CTB)의 적색 이동(red shift)을 확인 하였다[9]. 그리고 Patra와 Ghosh[10]는 ZrO₂의 소결온도에 따른 입자 특성과 함께 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 사진을 통하여 격자 간격을 측정하여 격자간격이 0.294 nm로 확인 하였으며, Eu³⁺를 첨가하여 전하전달밴드 여기에 의한 방출 형광을 측정하였다. 그 결과 소결온도의 증가와 활성화제 이온의 첨가량이 증가할수록 방출 형광이 크게 나타남을 확인하였고,

방출 형광 강도의 또 다른 증가요인으로 Zhang[11] 등은 Eu와 O의 결합 길이가 짧으면 형광 강도가 증가함을 확인하였다.

액상 합성방법에는 공침법[12], 분무법[13], 수열합성법[14], 솔-젤법[15], 연소법[16] 등의 여러 가지 방법이 있다. 본 연구에서는 ZrO_2 를 솔-젤법으로 합성하여 나노 형광체를 제작하고 Eu^{3+} 이온의 첨가 유무와 소결온도를 700 °C, 1000 °C, 1350 °C로 각각 달리하여 만들었다. Eu 이온이 첨가된 ZrO_2 나노 형광체를 사이트 선택 레이저 여기 분광학 방법으로 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 여기스펙트럼과 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)의 방출스펙트럼, 수명시간을 저온에서 상온까지 측정하여 분석하였다. 사이트선택 레이저 분광학은 이들 스펙트럼의 각 사이트들과 형광 특성을 규명하기위해 사용되어지며, 첨가된 Eu^{3+} 가 Zr의 자리에서 어떤 상태로 존재 하는지를 밝혀낸다. 266 nm로 Eu^{3+} 이온의 전하전달밴드로 직접 여기하는 것과 355 nm의 band edge 부분인 defect 사이트를 선택적으로 여기하여 첨가된 Eu^{3+} 이온의 에너지 전달과 소결온도에 따른 결합상태를 확인한다. 그리고 X-선 회절분석과 투과 전자 현미경을 통하여 나노 형광체의 결정성과 구조 및 입자 크기를 비교 분석을 통하여 하여 물리적 특성을 비교 분석 하였다.

그리고 절연체나 반도체에 방사선을 조사하고 이 물질에 열을 가하면 방출되는 열형광(thermoluminescent, TL)을 분석하고자 한다. 소결온도가 다른 순수한 ZrO_2 나노 형광체의 자외선 조사에 의한 열형광은 Castano [17]등에 의해 솔-젤법으로 만든 정방정 ZrO_2 에서 입자크기의 증가는 열형광 강도의 증가를 나타내었으며, Rivera[18]등은 ZrO_2 에 Eu^{3+} 를 첨가하여 단사정 소결체를 만들고 β -선을 20 Gy 조사하여 측정한 열형광에서 Eu^{3+} 의 첨가는 glow peak의 주 peak가 고온으로 이동하였으며, 처음 2시간동안 10 %의 fading 특성과 그 이후 30일 동안 3 %의 손실을 나타내는 결과를 밝혔다. 본 연구에서 처음으로 소결온도에 따른 전하전달밴드 사이트와 band edge 부분의 여기 스펙트럼 측정 결과가 자외선 및 고에너지 X-선 열형광 glow curve peak와의 상관관계를 밝혀 물리적인 열형광 특성을 규명하고자 한다.

2. 이 론

2.1 형광

고체가 외부로부터 자극을 받으면 고체 내의 전자, 정공 또는 이온이 기저상태에서 높은 에너지의 여기상태(excited state)로 천이하는데, 이것이 다시 원래의 상태로 되돌아갈 때 여분의 에너지 일부를 빛으로 방출하는 경우가 있다. 이와 같이 열방사에 의하지 않는 발광 현상을 형광이라 하고 형광을 발생하는 물질을 형광체[19,20]라 한다. 이들 형광체는 다양한 형태의 에너지를 흡수하여 호스트 물질 자체의 고유한 성질에 의해 형광특성이 결정된다. 호스트 물질로는 크게 유기물과 무기물로 나눌 수 있지만 대부분의 형광체는 안정성이 높은 무기물이다.

일반적으로 형광체는 주 격자, 즉 호스트 격자와 활성제로 구성되며, 활성제의 역할은 발광과정에 관여하는 에너지 준위를 결정하여 발광 색을 결정하고 발광효율에 영향을 준다. 그리고 주 격자 내부에서 효율을 높이기 위하여 증감제가 첨가되기도 한다. 또한 형광체의 주 격자가 자체 발광하는 경우도 있지만 대부분 주 격자 내에 치환된 소량의 활성제 치환과 oxygen vacancy와 같은 격자결함(색 중심)에 의해서도 발광하게 된다. 이러한 빛의 방출 순서를 그림 1에 나타내었다. 형광체의 형태는 활성제가 혼입 결정구조로 구성된 수 μm 크기의 분말형태 또는 박막형태로 주어진다[21-23].

활성제는 주로 양이온이며 주 격자의 양이온 자리에 치환되어 형광을 방출한다. 따라서 활성제와 주 격자의 치환될 양이온의 입자 크기 차이가 클 경우 결정 결함이 발생되어 형광의 소멸 중심이 될 수 있다. 형광체 입자의 크기에 따라 활성제가 grain 내부보다 표면에 존재할 수 있어 비 방사 전이 과정에 의해 형광의 효율이 크게 떨어질 수 있다.

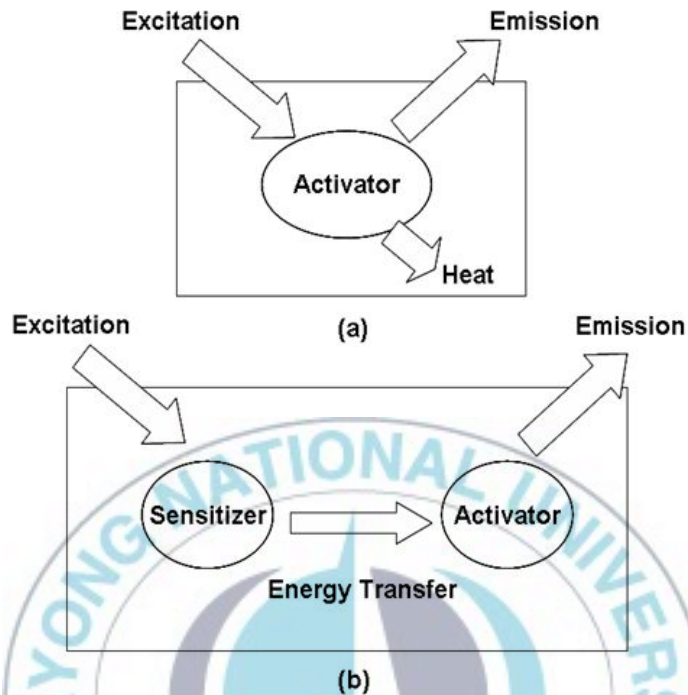


그림 1. 형광체의 에너지 전달. (a) luminescent ion activator (b) energy transfer from a sensitizer. 여기원으로부터 activator가 에너지를 흡수하여 방출하는 과정과 여기원으로부터 증감제를 통한 에너지 전달과 활성제의 형광 방출.

활성제의 가전자 수가 호스트 양이온의 것과 다른 경우에는 전하보상을 할 수 있는 이온을 증감제로 첨가하여야 한다. 주 격자는 주로 단일한 상을 형성하여야 물질의 발광 특성을 제어하기가 쉽다. 활성제가 첨가되었을 경우 외부로부터 에너지 흡수는 호스트의 엑시톤 밴드와 같이 주로 주 격자 물질 자체에 의한 경우가 크므로 적당한 영역의 흡수 밴드를 가지고 있어야 한다.

증감제의 첨가로 인하여 전하 보상과 주 격자의 band gap 내부에 trap level을 형성시켜 형광 특성을 저하시키는 경우가 있어 열처리 과정을 거쳐 특성을 증가시키기도 한다. 활성제의 주요 원소는 희토류계 원소이고 희토류 원소는 채

워지지 않은 4f 전자들의 내부 전이에 의해 형광을 발생시키고 외부전자들의 shielding effect에 의해 주 격자의 crystal field에 덜 민감하다는 장점을 가진다. 주로 Pr^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} 등이 이용되고 그 외에 Mn^{2+} , Bi^{3+} 등이 사용된다. 각각의 원소는 고유한 파장영역에서 형광을 방출하고 어떤 색을 방출하는 형광체인지에 따라 활성화제 원소로서 선택하게 된다[24].

형광체는 에너지 변환으로서 큰 에너지를 형광체가 흡수하여 낮은 에너지를 방출하는 stoke shift 현상이 관찰된다. 그러나 Er^{3+} 에 의해 활성화되는 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 형광체는 infra-red 영역에서 광자를 흡수하여 가시광선 영역에서 방출하는 anti-stoke shift를 나타내는 형광체도 상당수 존재한다. 형광체 내에서의 천이 과정은 형광 물질에 따라 조금씩 다르게 나타나더라도 전체적으로 볼 경우 여기로부터 에너지를 흡수하는 과정과 활성화제 중심에서 에너지가 전달되는 과정 및 여기 상태의 이완 과정과 기저상태로의 천이에 기인한 광 방출 과정을 순차적으로 거치게 된다. 이러한 형광체의 여기 에너지 및 발광 과정을 도식적으로 나타내면 그림 2와 같다. 여기로부터 에너지는 활성화제에서 흡수되기도 하지만 주 격자 결정에서 흡수되는 것이 일반적이고 흡수된 에너지는 격자 진동을 통해 활성화제로 이동된다. 즉 외부에너지는 기저상태의 에너지 준위를 여기상태로 변화시키는 것이며 이들 에너지 준위의 차이가 발광스펙트럼을 결정하게 된다.

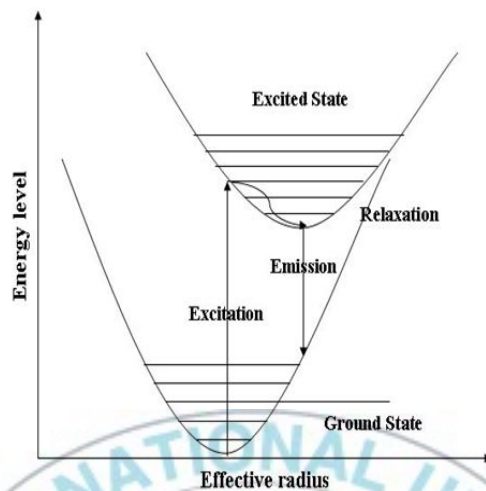


그림 2. 형광 방출 과정의 순서. 여기원으로부터 에너지의 흡수, 활성제 중심 내에서 에너지 준위의 여기, 여기상태의 완화, 기저상태로의 천이와 방출의 순서.

형광체의 효율은 형광체를 여기시키는데 소요된 총 에너지 중에서 방사되는 가시광선이 차지하는 에너지의 비율을 말한다. 실제로 형광체로 입사된 에너지의 양과 방사되는 에너지의 양을 정량화 하는 것은 상용화된 표준 샘플을 기준으로 상대적인 효율을 제시하는 경우가 많다. 형광체의 효율을 높이기 위해서는 주 격자와 활성제가 적절하게 선택되어 각 에너지 전달이 효율적으로 이루어져야 한다. 즉, 주 격자 내에서 적절한 원자가 상태를 안정되게 유지하여야 하고 활성제 이온의 크기는 주 격자 내의 양이온과 크기가 가능한 같아야 격자 불일치에 의한 변형을 방지하여 에너지 손실을 최소화 할 수 있다. 주 격자와 활성제에 대해서는 전하보상 등을 위해 증감제를 첨가하는 경우도 있으나 주의해야 할 것이 불순물 조정이다. 불순물이 결정 구조 내에 혼입되면 에너지 소광원으로 작용하여 효율을 현저히 떨어뜨릴 수 있다.

2.1.1 결정장 포텐셜[25]

결정장 상호작용은 계의 모든 전자들에 의한 중심 란탄족 이온들의 전자구름의 섭동이다. 그 결정장 Hamiltonian H_{CF} 는

$$H_{CF} = -e \sum_{i=1}^n V(r_i) \quad (1)$$

와 같이 정의된다. $V(r_i)$ 는 전자의 포텐셜이며, r_i 는 전자의 위치 벡터이다. 그 합은 중심금속이온의 모든 전자들 i 에 대한 것이고, e 는 기본전하이다. 만일 $4f^n$ 전자에 관한 결정장 섭동이 시간에 무관한 전하분포 $\rho(R)$ 에 의해 일어난다면 결정장 포텐셜은

$$V(r_i) = \int \frac{\rho(R)}{|R - r_i|} d\tau \quad (2)$$

와 같이 주어질 것이다. 여기서 R 은 주위의 일반 점의 위치벡터이고, $d\tau$ 는 체적 요소이다. 전하분포와 체적 요소의 곱은 전하의 차원을 가진다. 그 적분은 전 공간에 대한 것이다. 적분 대신에 원자적 위치 R_L 에서 분리된 점전하 $-Ze$ 를 합할 수 있다. 리간드(ligand)에 의해 생성된 전하를 고려하면

$$V(r_i) = \sum_L \frac{(-Ze)_L}{|R_L - r_i|} \quad (3)$$

과 같이 될 것이다. 합은 희토류이온에 의해 경험된 결정장에 기여하는 주변 이온들에 대한 것이다. 이 식 3은 점전하 정전기적 모델에서 사용된다. 전하분포가 분리된 전하들 보다 더 일반적일지라도, 더 쉽게 가시화하는 이점을 갖고 있다. 식 2는 다음 식

$$\frac{1}{|R - r_i|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \omega) \quad (4)$$

을 사용하여 전개할 수 있다. 여기서 $P_k(\cos \omega)$ 는 *Legendre Polynomials*이고, ω 는 R 과 r_i 사이의 각이다. $r_{<}$ 은 (r_i, R) 의 단거리이고 $r_{>}$ 은 장거리이다. 만일 결정의 전하분포가 $4f$ 전자들의 전하분포를 관통하지 않는다면 $r_i < R$ 이라고 가정할 수 있고, 식 4는

$$\frac{1}{|R - r_i|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_i^k}{R^{k+1}} P_k(\cos \omega) \quad (5)$$

가 되며, $P_k(\cos \omega)$ 는 극 각 (θ, ϕ) 와 (θ_i, ϕ_i) 에 의해 R 과 r_i 사이의 각 ω 를 표현하는 구면조화 부가정리에 의해 더 전개될 수 있다. 이와 같은 (θ, ϕ) 는 교란시키는 전하들의 각 분포를 특성화하고, (θ_i, ϕ_i) 는 전자 i 의 각 위치를 나타낸다. 여기서,

$$P_k(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k Y_k^{q*}(\theta, \phi) Y_k^q(\theta_i, \phi_i) \quad (6)$$

가 되는데, Y_k^q 는 구면조화 함수이고, $Y_k^{q*}(\theta, \phi)$ 는 $Y_k^{-q}(\theta, \phi)$ 의 복소 공액으로

$$Y_k^{q*}(\theta, \phi) = (-1)^q Y_k^{-q}(\theta, \phi) \quad (7)$$

와 같이 정의된다. $Y_k^{-q}(\theta, \phi)$ 와 $Y_k^q(\theta_i, \phi_i)$ 를 각각 Y_k^{-q} 와 $Y_k^q(i)$ 로 단축해서 쓰고, 구면 조화함수와 tesseral 조화함수 간의 관계를 고려하는 것을 포함하여 여러 가지 일련의 변환을 거쳐 식 6은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$P_k(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2k+1} \left[Z_{k_0}^c Z_{k_0}^c(i) + \sum_{q=1}^k (Z_{k_q}^c Z_{k_q}^c(i) + Z_{k_q}^s Z_{k_q}^s(i)) \right] \quad (8)$$

구면 조화함수 $Y_k^q(i)$ 를 동일한 변환특성을 갖는 tensor 연산자 $C_q^k(i)$, 즉

$$C_q^k(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^q(i) \quad (9)$$

로 치환하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$P_k(\cos \omega) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \left[Z_{k_0}^c C_0^k(i) + \sum_{q=1}^k \left(Z_{k_q}^c \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{-q}^k(i) + (-1)^q C_q^k(i)) \right. \right. \\ \left. \left. + Z_{k_q}^s \frac{i}{\sqrt{2}} (C_{-q}^k(i) - (-1)^q C_q^k(i)) \right) \right] \quad (10)$$

식 5와 식 10을 조합한 후 식 2의 결정장 포텐셜 $V(r_i)$ 는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$+ Z_{k_q}^s \frac{i}{\sqrt{2}} (C_{-q}^k(i) - (-1)^q C_q^k(i)) \Big] \times \int \rho(R) \frac{r_i^k}{R^{k+1}} d\tau \quad (11)$$

이 식을 간단하게 하기 위해, 아래와 같은 계수 B_0^k, B_q^k 및 B'^k_q 를 도입하고,

$$B_0^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Z_{k_0}^c \int \rho(R) \frac{r_i^k}{R^{k+1}} d\tau \quad (12)$$

$$B_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Z_{k_q}^c}{\sqrt{2}} \int \rho(R) \frac{r_i^k}{R^{k+1}} d\tau \quad (13)$$

$$B'_{\frac{k}{q}} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Z_{\frac{k}{q}}^s}{\sqrt{2}} \int \rho(R) \frac{r^k}{R^{k+1}} d\tau \quad (14)$$

또한 분리된 음전하를 고려하면, 식 10은 다음 식

$$V(r_i) = \sum_{k=0}^{\infty} \left[B_0^k C_0^k(i) + \sum_{q=1}^k (B_q^k (C_{-q}^k(i) + (-)^q C_q^k(i)) \right. \\ \left. + (B_q'^k (C_{-q}^k(i) - (-)^q C_q^k(i))) \right] \quad (15)$$

와 같이 고쳐 쓸 수 있다. O_h , C_{2v} , C_{3v} 및 C_{4v} 에 있어서 결정장 포텐셜은 다음과 같다.

$$V^{even}(O_h) = B_0^4 \left[C_0^4 \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{14}} (C_{-4}^4 + C_4^4) \right] + B_0^6 \left[C_0^6 - \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{2}} (C_{-6}^6 + C_6^6) \right]$$

$$V^{odd}(O_h) = 0$$

$$V^{even}(C_{2v}) = B_0^2 C_0^2 + B_2^2 (C_{-2}^2 + C_2^2) + B_0^4 C_0^4 + B_2^4 (C_{-2}^4 + C_2^4)$$

$$+ B_4^4 (C_{-4}^4 + C_4^4) + B_0^6 C_0^6 + B_2^6 (C_{-2}^6 + C_2^6)$$

$$+ B_4^6 (C_{-4}^6 + C_4^6) + B_6^6 (C_{-6}^6 + C_6^6)$$

$$V^{odd}(C_{2v}) = B_0^1 C_0^1 + B_0^3 C_0^3 + B_2^3 (C_{-2}^3 + C_2^3) + B_0^5 C_0^5 + B_2^5 (C_{-2}^5 + C_2^5)$$

$$+ B_4^5 (C_{-4}^5 + C_4^5) + B_0^7 C_0^7 + B_2^7 (C_{-2}^7 + C_2^7)$$

$$+ B_4^7(C_{-4}^7 + C_4^7) + B_6^7(C_{-6}^7 + C_6^7)$$

$$V^{even}(C_{3V}) = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_3^4(C_{-3}^4 - C_3^4)$$

$$+ B_0^6 C_0^6 + B_3^6(C_{-3}^6 - C_3^6) + B_6^6(C_{-6}^6 + C_6^6)$$

$$V^{odd}(C_{3V}) = B_0^1 C_0^1 + B_0^3 C_0^3 + B_3^3(C_{-3}^3 - C_3^3)$$

$$+ B_0^5 C_0^5 + B_3^5(C_{-3}^5 - C_3^5) + B_0^7 C_0^7$$

$$+ B_3^7(C_{-3}^7 - C_3^7) + B_6^7(C_{-6}^7 + C_6^7)$$

$$V^{even}(C_{4V}) = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_4^4(C_{-4}^4 + C_4^4)$$

$$+ B_0^6 C_0^6 + B_4^6(C_{-4}^6 + C_4^6)$$

$$V^{odd}(C_{4V}) = B_0^1 C_0^1 + B_0^3 C_0^3 + B_0^5 C_0^5 + B_4^5(C_{-4}^5 + C_4^5)$$

$$+ B_0^7 C_0^7 + B_4^7(C_{-4}^7 + C_4^7) \quad (16)$$

2.1.2 대칭성에 의한 에너지준위 분리

(1) 대칭조작의 행렬표현[26]

분자의 구조는 그 분자에 속한 원자들의 공간배열에 의해 정해지고 분자구조의 특징은 알맞은 대칭성으로 나타낼 수 있다. 이렇게 대칭조작에 따라 분자의 구조를 나타낼 때, 이것을 행렬표현 또는 표현(representation)이라고 부르며, 기호 $\Gamma(R)$ 로 표기한다. 여기서 R 는 대칭조작을 나타낸다. 즉 대칭조작 R 를 행렬로 나타낸 것이 “표현”이다.

① Character tables

각 점군의 대칭성을 종합적으로 표현한 것을 “character table”이라고 한다. Mulliken의 기호는 표현 Γ 의 차수나 대칭의 종류를 나타내는 기호로서 분광학에서 많이 사용되고 있다. 표 1은 Mulliken 기호에 대하여 간단하게 정리한 것이다.

② 가약표현과 기약표현

n 개의 원자로 이루어진 분자는 각 원자마다 공간에서 3의 자유도를 갖게 되므로, 분자의 거동에 관하여 행렬로 표현하면 $(3n \times 3n)$ 의 차수를 갖게 된다. 이러한 큰 차수를 갖는 행렬은 여러 가지 변환을 거쳐 좀 낮은 차수의 행렬들로 나타낼 수 있는데, 이렇게 차수를 줄일 수 있는 표현을 가약표현이라고 하며, 더 이상 차수를 줄일 수 없는 표현을 기약표현이라고 부른다. 일반적으로 표현의 특징을 나타내는 기호는 Bethe 기호와 Mulliken 기호 두 가지가 있다. 표 2는 부분 대칭그룹에서 두 기호 사이의 상호관계이다.

표 1. Mulliken 기호

기 호	표현의 차수	대 칭 성	기 호			
A , B	1		C_n	$C_2 \perp C_n$	σ_h	i
E	2	대 칭	σ_v (또는 σ_d)			
T (F)	3	반 대 칭	A	1	'	g
			B	2	"	u

(2) 결정장에 의한 에너지 준위 분리

자유이온들이 가지고 있는 에너지 준위들은 대부분 축퇴되어 있다. 축퇴된 에너지 준위들은 호스트 속에서 리간드들의 섭동작용에 의해 분리된다. 분리 수는 리간드들의 상태, 즉 그 리간드들로 이루어진 대칭 그룹의 종류와 그 준위를 형성하는 이온의 총 각운동량 J 값에 의존한다. 일반적으로 대칭성이 낮을수록 더 많은 분리가 일어난다. 그리고 우기성(parity)에서 금지되는 에너지 전이들이 이러한 결정장의 영향으로 전이가 부분적으로 허용되기도 한다.

표 3은 여러 가지 대칭그룹에서 총 각 운동량 J 값에 의한 에너지 준위의 분리를 나타내었다. J 값이 커짐에 따라 분리수도 많아진다. 또 여러 가지 대칭 구조에서 대칭성이 낮을수록 분리수가 커진다. 본 연구에서는 O_h , C_{4v} , C_{2v} , C_{3v} 점군을 주로 다루므로 표 4에 J 값에 따르는 에너지 준위의 분리를 상세하게 나타내었다.

표 2. Bethe와 Mulliken 기호의 상호관계

	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6
O_h	A_1	A_2	E	T_1	T_2	-
C_{4v}	A_1	A_2	B_1	B_2	E	-
C_{3v}	A_1	A_2	E	-	-	-
C_{2v}	A_1	B_1	A_2	B_2	-	-

표 3. J값에 따른 대칭 그룹의 에너지 준위 분리

J	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Cubic	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Lower symmetry	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Cubic	$O_h, O, T_d, T_h, T.$								
Hexagonal	$D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{8h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}, D_3, C_{3v}, S_6, C_3.$								
Tetragonal	$D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, D_{2d}, S_4.$								
Lower symmetry	$D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_s, S_2, C_1.$								

표 4. Full-rotational group compatibility

C_{2v}		C_{3v}	
J	Irreducible representations	J	Irreducible representations
0	Γ_1	0	Γ_1
1	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	1	$\Gamma_2 + \Gamma_3$
2	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	2	$\Gamma_1 + 2\Gamma_3$
3	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4$	3	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3$
4	$3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4$	4	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + 3\Gamma_3$
5	$2\Gamma_1 + 3\Gamma_2 + 3\Gamma_3 + 3\Gamma_4$	5	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 4\Gamma_3$
6	$4\Gamma_1 + 3\Gamma_2 + 3\Gamma_3 + 3\Gamma_4$	6	$3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 4\Gamma_3$
7	$3\Gamma_1 + 4\Gamma_2 + 4\Gamma_3 + 4\Gamma_4$	7	$2\Gamma_1 + 3\Gamma_2 + 5\Gamma_3$
8	$5\Gamma_1 + 4\Gamma_2 + 4\Gamma_3 + 4\Gamma_4$	8	$3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 6\Gamma_3$
C_{4v}		O_h	
J	Irreducible representations	J	Irreducible representations
0	Γ_1	0	Γ_1^+
1	$\Gamma_2 + \Gamma_5$	1	$\Gamma_4^+ + \Gamma_5^+$
2	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	2	$\Gamma_3^+ + \Gamma_5^+$
3	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$	3	$\Gamma_2^+ + \Gamma_4^+ + \Gamma_5^+$
4	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$	4	$\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+ + \Gamma_5^+$
5	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 3\Gamma_5$	5	$\Gamma_3^+ + 2\Gamma_4^+ + \Gamma_5^+$
6	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 3\Gamma_5$	6	$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+ + 2\Gamma_5^+$
7	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 4\Gamma_5$	7	$\Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ + 2\Gamma_4^+ + 2\Gamma_5^+$
8	$3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 4\Gamma_5$	8	$\Gamma_1^+ + 2\Gamma_3^+ + 2\Gamma_4^+ + 2\Gamma_5^+$

2.1.3 전이 모멘트 및 전이 확률

원자가 한 상태에서 다른 한 상태로 전이하면서 에너지를 흡수하거나 방출하게 된다. 일반적으로 원자는 외부로부터 에너지를 얻어 기저상태에서 높은 에너지의 여기상태로 전이하며 이것이 다시 원래의 상태로 되돌아갈 때 에너지 일부를 빛으로 방출하게 된다. 즉 빛이 방출되려면 그에 상응하는 에너지 전이가 있어야 한다. 이러한 에너지 전이는 여러 가지 상태에 의하여 제한되어 선택적으로 이루어진다. 결과적으로 전이 발생 여부는 전이 모멘트의 적분 값이 0이 되는지 여부에 의해 결정된다.

(1) 전이 모멘트[27]

전이 모멘트 M_k 는 다음과 같은 식으로 표시된다.

$$M_k = \int \Psi_i \mu_k \Psi_j d\tau \quad (k = x, y, z) \quad (17)$$

여기서 μ_k 는 전기쌍극자 모멘트이며 Ψ_i 와 Ψ_j 는 전이가 일어나는 두 상태의 전 파동함수(total wave function)를 뜻한다. 전 파동함수 Ψ 는 스핀함수 S 와 다른 모든 파동함수 Φ 의 곱으로 표시된다.

$$\Psi_i = \Phi_i S_i \quad (18)$$

스핀함수 S 는 쌍극자 모멘트 μ 의 영향을 받지 않으므로 전이 모멘트 M_k 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$M_k = \int \Psi_i \mu_k \Psi_j d\tau = \int \Phi_i \mu_k \Phi_j d\tau_1 \int S_i S_j d\tau_2 \quad (19)$$

파동함수의 직교성 규격에 따라 스핀함수 S 를 Kronecker delta, δ_{ij} 로 표시하면

$$\int S_i S_j d\tau = \delta_{ij} \quad (20)$$

이 된다. 따라서 전이가 일어나기 전과 후의 스핀의 상태가 같지 않으면 전이모멘트 M_k 는 0이 된다. 이러한 전이를 “spin forbidden” 이라 부른다. 즉,

$$M_k = \int \Psi_i^\dagger \hat{M}_k \Psi_f d\tau = 0 \quad (\Delta S \neq 0) \quad (21)$$

이다. 스핀함수가 같다는 것은 두 상태의 스핀다중도가 같다는 뜻이며, 같은 다중도를 가질 때만이 전이가 허용된다. 즉 식 17에서 $S_i = S_f$ 인 경우에 M_k 의 값이 0이 되지 않으며, 이러한 전이를 “spin allowed” 라 부른다. 이 때 전이에 의한 스펙트럼을 관찰할 수 있다.

전기쌍극자와 자기쌍극자를 함께 고려하면 식 16은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$M = \int \Psi_i^\dagger \hat{O} \Psi_f d\tau \quad \text{또는} \quad M = \langle \Psi_i | \hat{O} | \Psi_f \rangle \quad (22)$$

여기서 Ψ_i 와 Ψ_f 는 각각 처음 상태와 마지막 상태의 파동함수이고 $\hat{O}$ 는 전기쌍극자와 자기쌍극자 연산자의 합이다.

(2) 전이 확률 p

어떤 상태 i 에 있던 계가 얼마 후 상태 f 에 있게 될 전이 확률 p 는 전이모멘트의 제곱, $|M|^2$ 에 비례하게 된다. 즉

$$p \propto |\langle \Psi_i | \hat{O} | \Psi_f \rangle|^2 \quad (23)$$

이다. 여기서, 전기쌍극자 연산자 O_{ED} 는 x, y, z 와 같이 변환되고, 이온 안에서 전하의 선형적 변위를 유도하며, 자기쌍극자 연산자 O_{MD} 는 R_x, R_y, R_z 와 같이 변환되고, 전하의 회전적 변위를 유도한다.

2.1.4 함수의 우기성 (parity)에 의한 선택률

(1) 전기쌍극자(electric dipole : ED)의 경우

전이가 일어날 때, 선택률에 의해 제약을 받게 되는데, 선택률은 전이가 일어날 수 있는 가능성을 나타낸다. 따라서 이 선택률에 의하여 스펙트럼으로 나타나는 피크를 예측할 수 있다. 그러나 선택률로 스펙트럼의 강도를 알 수는 없다. 다만 선택률에서 허용되면 형광 피크가 나타나고, 선택률에서 금지되면 형광 피크가 나타나지 않는다는 것을 알 수 있을 뿐이다. 전기쌍극자 모멘트 연산자는 기함수이므로, 선택률에 의해 전이가 허용되려면 두 상태에 대한 표현 중 하나의 표현이 기표현이면 다른 하나는 우표현이어야 식 19에서 세 표현의 곱이 모든 대칭연산에 대하여 대칭인 표현을 얻을 수 있다. 예를 들면 f 궤도 내의 전이에 있어서 전기쌍극자 (ED)전이의 경우 전기쌍극자 모멘트 연산자가 기함수이기 때문에 전체 행렬요소 $\langle f_i | O_{ED} | f_f \rangle$ 가 기함수를 나타내면서 전이 확률은 0이 된다. 즉,

$$\rho_{ED} \propto |\langle f_i | O_{ED} | f_f \rangle|^2 = 0. \quad \text{우기성 금지} \quad (24)$$

(2) 자기쌍극자(magnetic dipole : MD)의 경우

자기쌍극자의 경우는 전기쌍극자의 경우와 반대이다. 즉 자기쌍극자 모멘트 연산자는 우함수이기 때문에 두 파동함수 Ψ_i 와 Ψ_f 가 모두 기함수이거나 또는 우함수이어야 세 함수의 곱이 모든 대칭연산에 있어서 대칭인 함수를 얻을 수

있다. 예를 들면 f 궤도 내의 전이에 있어서 자기쌍극자 전이의 경우 자기쌍극자 모멘트 연산자가 우함수이기 때문에 전체 행렬요소 $\langle f_i | O_{MD} | f_f \rangle$ 가 우함수를 나타내면서 전이확률은 일정한 값을 가진다. 즉,

$$\rho_{MD} \propto |\langle f_i | O_{MD} | f_f \rangle|^2 \neq 0. \quad \text{우기성 허용} \quad (25)$$

그러나 자기쌍극자 전이의 세기는 전기쌍극자 전이의 10^{-6} 정도로서 매우 약하다.

2.1.5. 대칭성에 의한 선택률

결정의 대칭성에 관한 이론은 광학결정의 형광 특성을 이해하는데 있어서 기초가 된다. 결정은 모두 일정한 기하학적인 구조를 가지는 규칙적인 집합체이며 또 이 주기적인 규칙성에 의해 여러 가지 대칭성을 갖는다. 32가지 결정학 점군은 두 가지로 나눌 수 있는데 21가지는 비 중심대칭이고 11가지는 중심대칭군이다 [표 5].

두 결정장 준위사이의 ED 나 MD 전이의 금지 또는 허용 여부는 결정학적 점군에 대한 대칭성에 의한 선택률로부터 검토할 수 있으며 그 편광 방향에서 전이가 관찰될 것이다. 결정 중에 놓여 있는 희토류의 유도된 전기쌍극자 전이에 있어서 결정장 포텐셜의 기함수 항은 파동함수를 더 높은 5d 상태를 4f 상태에 섞여 들어가도록 한다. 이는 Judd-Ofelt 이론에서 잘 정립되어 있다. 이 이론에 의하면 유도된 전기쌍극자 전이는 오직 사이트의 점군이 대칭중심을 포함하지 않을 때 관찰할 수 있다. 그것은 4f 파동함수에 반대 우기성 배치를 혼합함으로써 결정장 포텐셜의 기수 부분이 0이 되지 않기 때문이다. 예를 들면, 식 14에서 O_h 군의 경우 $V^{\text{odd}} = 0$ 이나, 반대 우기성이 혼합되면 $V^{\text{odd}} \neq 0$ 이 된다. 그러나 때로는 전기쌍극자 전이들은 중심대칭 계에서도 관찰된다. 이것은 vibronic

coupling, 즉 전기적 그리고 자기적 파동함수의 coupling 이다. 이러한 진동들은 분자진동 또는 전체적으로 결정격자의 진동일 수 있다. 만일 바닥상태 파동함수의 쌍극자 연산자와 마지막 상태파동함수의 기약표현들에 속하는 최초 여기상태들의 정상 진동들이 있다면 전이 모멘트는 0이 아니다. 즉,

$$M = \langle \Psi_i | \mu | \Psi_f \rangle \neq 0 \quad (26)$$

MD 전이는 중심대칭과 비 중심대칭에서 모두 허용된다. 일반적으로 대칭성이 높으면, 더 많은 전이들이 낮은 사이트 대칭성을 갖는 계 보다 대칭적인 제한에 의해 금지된다. 높은 대칭의 사이트를 차지하는 3가 란탄족 원소 이온의 스펙트럼에서 보다 낮은 대칭의 사이트에서 스핀-궤도 락 내의 피크가 더 잘 관찰될 것이다.

표 5. 결정학 점군[28]

비 중심대칭 (21)	$C_{6v}, C_6, D_6, D_{3h}, D_3, C_{3v}, C_{3h}, C_3, D_4, C_{4v}, C_4, S_4, D_{2d}, D_2, C_{2v}, C_2, C_s, C_1, O, T_d, T$
중심대칭(11)	$O_h, T_h, D_{6h}, C_{6h}, D_{4h}, C_{4h}, D_{3d}, C_{3i}, D_{2h}, C_{2h}, C_i$

만일 전이의 세기가 낮다면 선택률에 의한 예상보다 피크가 더 적게 나타날 것이다. 때로는 선택률에서 예상된 것보다 더 많은 피크가 관찰되는데, 이것은 “satellite line”들이다. 이런 현상은 진동 전이나 광학적으로 동등하지 않은 사이트들의 발생에 기인한다. 예를 들면 3가 란탄족 원소이온이 2가 양이온으로 바뀐 경우이다. 란탄족 이온과 같은 결정결함으로부터 부가적인 피크를 발생할 수 있다.

2.1.6 J 값에 의한 선택률

두 에너지 준위 사이의 전이 허용 여부는 그 준위를 형성하는 이온의 전자 총 각 운동량 상태를 나타내는 $J(= L+S, L+S-1, \dots, |L-S|)$ 값에 의존한다. 여기서 $L(= \sum_i^n l_i)$ 과 $S(= \sum_i^n s_i)$ 는 각각 이온이 가지고 있는 모든 전자의 궤도 각 운동량과 전체 스핀 각 운동량을 나타내는 양자수이다. 전기쌍극자에 있어서는 ΔJ 값이 2, 4, 6 등 우수이면 전이가 허용된다. 자기쌍극자에 있어서는 두 준위 사이의 ΔJ 값이 0, ± 1 이면 전이가 허용되나 J 값이 0인 두 준위사이의 전이가 금지된다. 즉,

$$\begin{aligned} M_{ED} &= \langle \Psi_i | O_{ED} | \Psi_f \rangle \neq 0 & \Delta J &= 2, 4, 6 \\ M_{MD} &= \langle \Psi_i | O_{MD} | \Psi_f \rangle \neq 0 & \Delta J &= 0(0 \leftrightarrow 0), \pm 1 \end{aligned} \quad (27)$$

표 6은 전기쌍극자와 자기쌍극자 전이의 유도에 대한 선택률이다. 표 2-4의 에너지 분리와 표 6의 선택률에 의하여 형광 스펙트럼 중에서 나타나는 피크의 수를 알 수 있다.

예를 들면, O_h 에 있어서 표 2-4로부터 $J = 0, 1, 2$ 에 따르는 에너지 분리는 각각 $J_0 \rightarrow \Gamma_1^+$, $J_1 \rightarrow \Gamma_4^+$, $J_2 \rightarrow \Gamma_3^+ + \Gamma_5^+$ 이다. 그래서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 사이의 전이는 실제로 각각 $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_1^+$, $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$, $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+ + \Gamma_5^+$ 사이의 전이이다. 그런데 표 6에서 보듯이 $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_1^+$, $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+$, $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$ 사이의 전이는 모두 선택률 금지로 나타나 있고, $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$ 사이의 전이만 선택률 허용으로 나타나 있다. 즉 O_h 에 있어서 에너지 준위는 $J = 0, 1, 2$ 이면 1개, 1개, 2개로 분리되나 선택률에 의하여 실제 형광 피크는 0, 1, 0개로 나타나게 된다.

표 6. ED 와 MD 전이에 관한 선택률

O_h	MD				
	Γ_1^+	Γ_2^+	Γ_3^+	Γ_4^+	Γ_5^+
Γ_1^+	-	-	-	R_x, R_y, R_z	-
Γ_2^+	-	-	-	-	R_x, R_y
Γ_3^+	R_z	-	-	R_x, R_y, R_z	R_x, R_y
Γ_4^+	R_x, R_y, R_z	-	R_x, R_y, R_z	R_x, R_y, R_z	R_x, R_y
Γ_5^+	R_z	R_x, R_y, R_z	R_x, R_y, R_z	R_x, R_y, R_z	R_x, R_y
	R_z				

C_{4v}	ED					MD				
	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Γ_1	π	-	-	-	α, σ	-	σ	-	-	α, π
Γ_2	-	π	-	-	α, σ	σ	-	-	-	α, π
Γ_3	-	-	π	-	α, σ	-	-	-	-	α, π
Γ_4	-	-	-	π	α, σ	-	-	σ	-	α, π
Γ_5	α, σ	α, σ	α, σ	α, σ	π	α, π	α, π	α, π	α, π	σ

C_{2v}	ED				MD			
	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
Γ_1	z	x	-	y	-	R_y	R_z	R_x
Γ_2	x	z	y	-	R_y	-	R_x	R_z
Γ_3	-	y	z	x	R_z	R_x	-	R_y
Γ_4	y	-	x	z	R_x	R_z	R_y	-

C_{3v}	ED			MD		
	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_1	Γ_2	Γ_3
Γ_1	π	-	α, σ	-	σ	α, π
Γ_2	-	π	α, σ	σ	-	α, π
Γ_3	α, σ	α, σ	α, σ, π	α, π	α, π	α, σ, π

C_{4v} 에 있어서 표 4로부터 $J = 0, 1, 2$ 에 따르는 에너지 분리는 각각 $J_0 : \Gamma_1$, $J_1 : \Gamma_2 + \Gamma_5$, $J_2 : \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$ 이다. 그래서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 사이의 전이는 실제상 각각 $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$, $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2 + \Gamma_5$, $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$ 사이의 전이이다. 여기에서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 와 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이는 전기쌍극자 전이이고 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이는 자기쌍극자 전이이다. 그런데 표 6에서 보면 전기쌍극자 전이인 $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$ 와 $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$ 사이의 두 전이는 선택률 금지로 나타나 있고, 그 외의 전이들은 모두 허용되어있다. 즉 C_{4v} 에 있어서 비록 에너지 준위는 $J = 0, 1, 2$ 에 따라 각각 1개, 2개, 4개로 분리되나 선택률에 의하여 실제 형광 피크는 각각 1개, 2개, 2개로 나타난다.

마찬가지 방법으로 C_{2v} 에 있어서는 비록 에너지 준위는 $J = 0, 1, 2$ 에 따라 1, 3, 5개로 분리되나 선택률에 의하여 실제 형광 피크 수는 1, 3, 4개로 나타나게 되며, C_{3v} 에 있어서는 대응되는 전이가 모두 허용되기 때문에 실제 형광 피크 수는 분리된 에너지 준위 수와 같이 1, 2, 3개로 나타나게 됨을 알 수 있다.

2.2 란탄족 원소의 분광학적 특성

2.2.1 란탄족 원소의 선택률과 분광학적 특성

란탄족 원소들은 원소주기율표상에서 제3족 A에 속하며, 57번부터 71번까지 15종 원소들의 총칭이다. 1970년대까지도 희토류 원소들이라고 알려졌던 것으로서 원소들의 활용은 1950년부터 시작하여 급격히 신장되었다. 여러 응용 중에서 형광 물질에 관한 분야가 레이저분광학에서 많이 취급되고 있다. 란탄족 원소들은 원자번호의 증가에 따라 4f 궤도에 전자들이 규칙적으로 차 들어가는 것이 아니고 $4f^{n-1}5d^16s^2$ 와 $4f^n6s^2$ 두 가지 전자구조를 형성한다. 란탄족 이온들은 이 불완전하게 채워진 4f shell 에 의해서 그 특성이 결정된다. 4f 궤도는 이온의 내부에 자리 잡고 있고 채워진 바깥 전자각인 $5s^2$ 와 $5p^6$ 에 의해 주위로부터 잘 차폐되어 있다. 따라서 $4f^n$ 배열로 된 내부 준위들 사이의 광학적인 준위는 외부 결정장의 영향을 적게 받는다. 이는 란탄족 원소들의 $4f^n$ 준위와 관련되는 스펙트럼의 피크들로 하여금 매우 날카롭게 한다. 그들의 광학적 흡수전이는 우기성-선택률에 의해서 강하게 금지되어져 있어 실제로 매우 약한데 흔히 허락되어진 전이의 10^{-6} 정도이다. 우기성 선택률은 적당한 대칭 진동을 가지는 전자전이의 조합과 d 파동함수 안으로 반대 우기성 파동함수의 작은 양이 섞임으로 인하여 완화되어진다.

그림 3은 란탄족 3가 이온들의 n의 함수에 따른 $4f^n$ 배열로부터 발생하는 에너지 준위들의 실제적인 부분을 표현한다. 그림에서 주어진 각 막대기는 원자의 전자에너지 상태를 나타내고 막대기의 폭은 결정장 분리의 등급에 대한 차수를 나타낸다. 막대기의 오른쪽 기호는 Russell-Saunders term 기호로 표시되었다. Ln(III)이온은 혼합물 중에서 화학적으로 속박되어 있다. 만약 이온이 임의의 상호작용으로부터 완전히 고립되어 있다면 전자배열의 축퇴는 다음 식으로 주어진다.

$$(4\ell+2)!/[N!(4\ell+2-N)!] \quad (28)$$

여기서 ℓ 은 각각의 전자각 모멘트와 관련된 양자수(f 전자에서는 $\ell=3$), N 은 subshell 에서의 전자 수이다. 결정, 유리, 용액 중의 Ln(III) 이온은 결정장 또는 리간드장 효과로부터 생기는 전기장의 영향에 의하여 자유이온의 구형대칭이 파괴되며 따라서 각각의 분광학적 준위가 분리된다. 고체에서, 선택률은 절대적인 규칙으로 고려되지는 않는다. 선택률의 완화는 근본적으로 복합적인 파동함수와 교란되지 않은 파동함수에 관계된다.

광학적 흡수 전이는 우기성 선택률에 의해서 강하게 금지되어져 있다. 우기성 선택률의 완화는 진동에 의해 매우 약한 영향력을 가진다. 더 중요한 것은 희토류 이온이 역대칭이 없는 결정학적인 위치를 소유할 때 표현되어지는 결정장의 홀수 성분이다. 이들 홀수 성분들은 $4f$ 파동함수 내에서 $5d$ 와 같은 반대 우기성 파동함수의 작은 양을 섞는다. 이러한 방법에서 내부 배열 $4f^n$ 중의 원래 금지되어있던 $4f - 4f$ 전이는 적어도 허락되어진 $4f - 5d$ 전이로부터 약간의 전이 확률을 가진다.

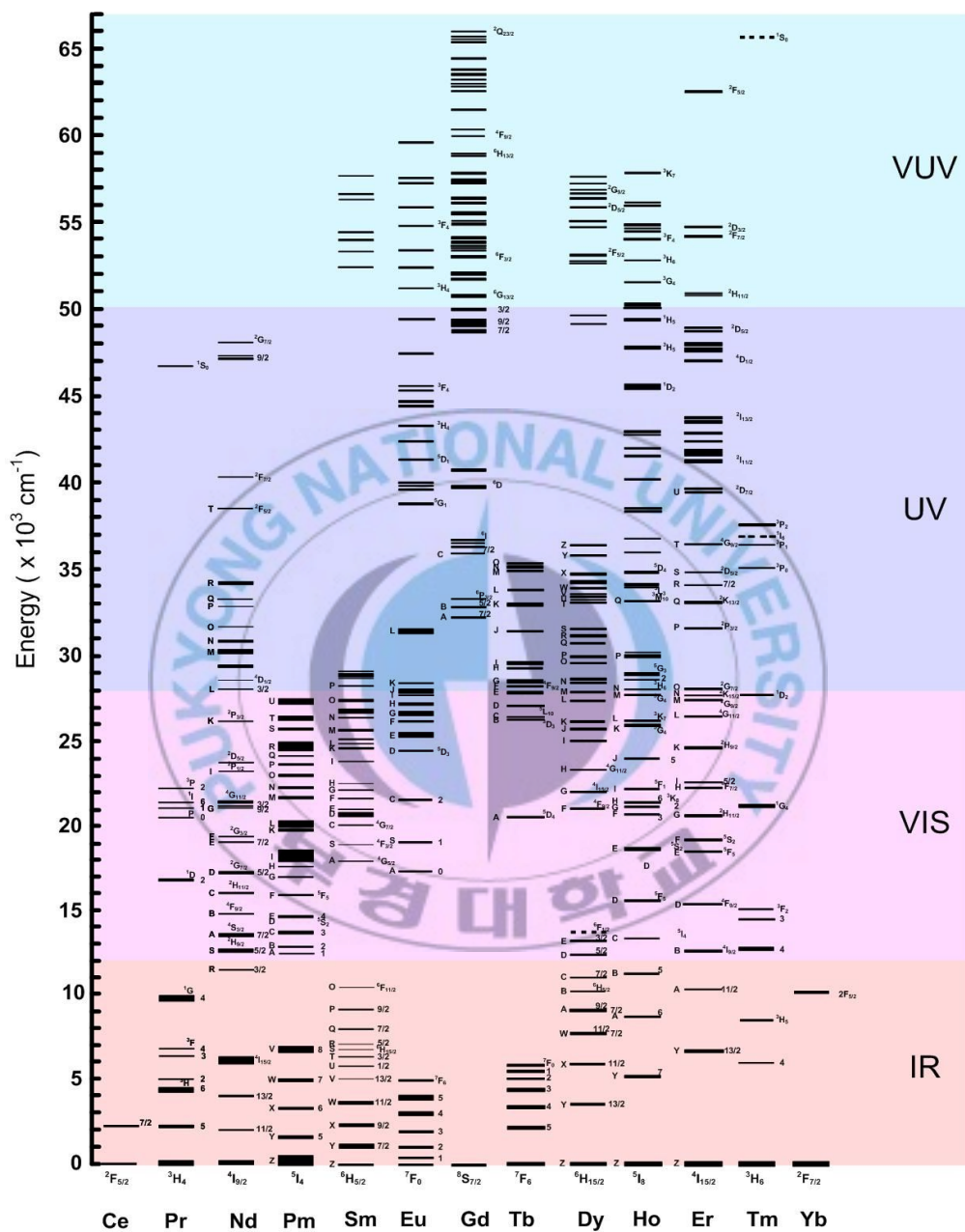


그림 3. 3가 란탄족 이온의 $4f^n$ 배열 에너지 준위. $4f^n$ 배열로부터 발생하는 에너지 준위들.

2.2.2 Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성

(1) J값에 의한 에너지 준위의 다중분리 및 전이

$J = 0$ 준위에 있어서 ${}^7\text{F}_0$ 와 ${}^5\text{D}_0$ 는 비 축퇴되어 있다. 그러므로 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이 수 즉 스펙트럼에서 피크의 수가 곧 호스트 물체의 사이트 수를 의미한다. ${}^{2s+1}\text{L}_J$ 준위들은 연구 가능한 스펙트럼 영역에서 발견 가능하다. $J \neq 0$ 인 ${}^7\text{F}_J$ 와 ${}^5\text{D}_J$ 준위들은 잘 분리되거나 분리된 결정장 준위들 사이의 중첩은 없다. 그러므로 스펙트럼 분석이 간단하여진다. $J = 1$ 준위는 cubic 결정장에서 분리가 안 되고 3중 축퇴는 유지된다. hexagonal, trigonal 또는 tetragonal 결정장에서 2개 준위로 분리된다. orthorhombic, monoclinic 또는 trigonal의 결정장에서 모든 결정장 축퇴를 제거하고 3개 준위에 대응하는 형광이 관찰된다. orthorhombic 보다 더 낮은 대칭들에 대하여 모든 결정장의 분리가 이미 제거되어 결정장 분리가 관찰되지 않을 것이다.

$2500 \sim 40000 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 많은 수의 결정장 준위들이 계산되어지나 대부분의 유도된 전기쌍극자 전이가 선택률에 의하여 금지되기 때문에 실제의 스펙트럼에서는 적은 수의 전이들만이 관찰된다. 그밖에 Eu^{3+} 이온은 Eu^{2+} 이온으로 전이하는 경향이 있다.

(2) 선택률에 의한 점군의 판단

유도된 전기쌍극자와 자기쌍극자에 관한 선택률을 사용하여 서로 다른 점군들을 판단하는 것은 원리적으로 가능하다. 이것은 1969년 Sinha 와 Butter와 같은 여러 저자들에 의해 연구되었다. 계에 첨가된 Eu^{3+} 이온의 흡수스펙트럼에서 란타늄 원소 사이트의 점군을 판단하는 절차는 많이 발전되어졌다. 이러한 판단은 모두 선택된 전이를 기초로 한다. Eu^{3+} 흡수스펙트럼에서 가장 흥미 있는 전이들은 다음과 같은 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 및 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow$

5L_6 이다. 자기쌍극자 전이인 $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ 을 제외한 이 모든 전이들은 유도된 전기쌍극자 전이들이다. 형광 스펙트럼에서 대응되는 전이들은 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ (또는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 와 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (또는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ 만일 관찰되면)이다. 그 절차는 흡수스펙트럼에 있어서 주어질 것이다. $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ 전이는 처음의 조잡한 분리를 만들도록 허용한다. 이 전이에 있어서 만약 3개의 피크가 관찰되면 그 점군은 orthorhombic, monoclinic 또는 triclinic이다. 두 개의 피크는 그 점군이 hexagonal, trigonal 또는 tetragonal임을 나타낸다.



2.3 열형광

열형광은 X선이나 γ 선, 하전입자, 자외선 등과 같은 이온화 방사선을 조사한 유전체 시료에 가열하면 시료로부터 흡수된 에너지의 일부가 더 긴 파장의 빛으로 방출되는 것을 말한다[28,29]. 열형광 물질의 가열온도에 따른 열형광 강도를 나타낸 것을 glow curve 이라하며, 방출되는 빛의 파장은 방사선의 종류와 관계없는 물질 고유의 특성이고 발광은 방사선이 흡수된 후 빛의 방출이 일어나는 시간 차이에 따라 10^{-8} 초 정도 이하인 경우의 것을 형광 이고 그 이상의 경우를 인광(phosphorescence)으로 구별하여 부른다. 형광은 방사선의 흡수와 재 방출이 거의 동시에 일어나는 과정으로 온도에 무관하지만 인광은 방사선의 흡수와 재 방출의 최대 열형광 강도에 도달하는 시간 사이의 시간 지연이 있으며 온도에 많이 의존한다.

그림 4는 열형광 과정의 에너지 준위와 금지대 띠 내에 전자 trap과 재결합 중심을 가진 에너지 띠 모형을 나타낸 것이다. 열형광 물질이 띠 간격(band gap)보다 더 큰 이온화 방사선 에너지를 흡수하면 가전자대(valence band)의 전자는 전도대(conduction band)로 여기 되고, 여기 된 전자의 대부분은 매우 짧은 시간($\sim 10^{-8}$ 초) 이내에 가전자대의 정공과 재결합하면서 열형광을 방출한다. 하지만 그들 중 일부는 공결자(vacancy), 격자 간 원자(interstitial), 불순물(impurity) 등과 같은 격자결함에 기인하는 금지된 띠 내의 국소화된 전자 trap에 포획되며, 동시에 전자의 여기로 생성된 가전자대 정공은 정공 trap에 포획된다. 상온에서 전자는 전자 trap에 오랜 시간 포획된 채로 남아있지만, 시료를 가열하면 trap에 포획된 전자가 trap 깊이의 에너지보다 더 큰 에너지를 흡수하여 전도대로 여기 되어 자유전자로 이동하다가 정공 trap의 재결합 중심(recombination center)과 재결합하면서 조사된 방사선량에 비례하는 열형광이 방출해서 낮은 에너지 준위로 떨어진다.

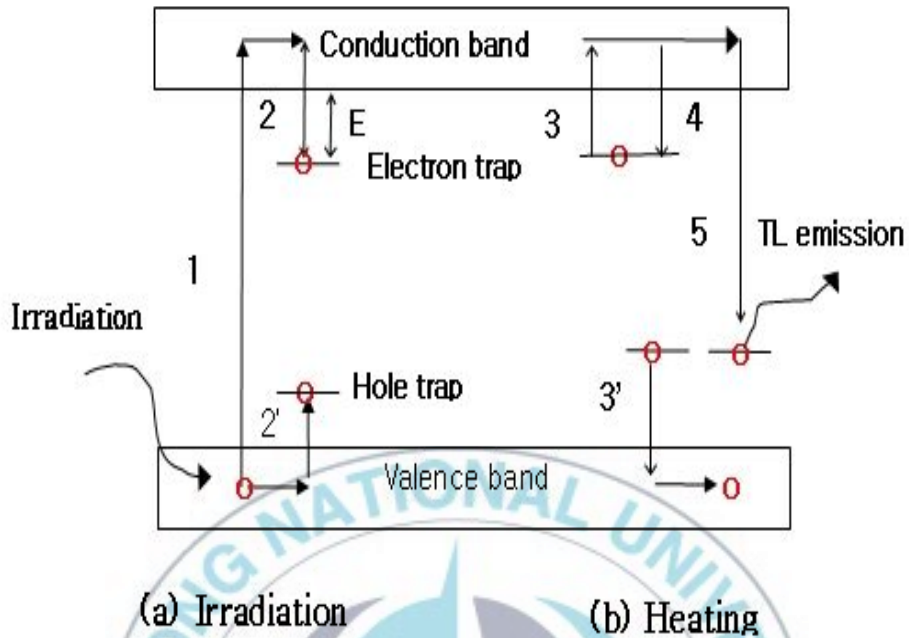


그림 4. 열형광체의 trap과 열형광 방출 과정. 시료를 가열하면 trap에 포획된 전자가 에너지를 흡수하여 전도대로 여기 되어 조사된 방사선량에 비례하는 열형광이 방출된다.

열형광 방출은 전자 trap에서 소비한 평균 시간만큼 지연되고, 전자가 온도 T일 때 trap에서 보낸 평균 시간은 Arrhenius식으로 주어진다.

$$\tau = s^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (29)$$

여기서 E는 전도대 아래에 있는 trap의 깊이, 즉 활성화 에너지(activation energy)이고, k는 boltzmann 상수, T는 절대온도(K)를 나타낸다. 따라서 활성화 에너지가 E인 전자 trap에서 전자 1개가 단위시간당 방출되는 확률은 온도와 전자가 포획되는 포획 중심의 에너지 준위 값에 의존하고 이탈할

확률 P 는

$$P = \tau^{-1} = s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (30)$$

로 주어지며 s 는 진동수인자(frequency factor)[30]또는 열형광에서는 이탈진동수(attempt-to-escape frequency)[31]라 부르기도 한다.

진동수 인자의 물리적 의미는 전자 trap을 퍼텐셜 장벽으로 보고 전자가 장벽을 치는 진동수와 반사계수의 곱으로 나타낼 수 있다[32]. trap에 포획된 전자 1개가 단위 시간당 이탈할 확률 P 의 온도 의존성은 활성화 에너지 E 와 진동수 인자 S 의 값과 관련이 있고, $\exp(-E/kT)$ 는 볼츠만 인자로 포논(phonon)과의 상호작용을 통해 전자에게 열에너지를 전달해 줄 확률이다.

2.3.1 열형광체의 glow curve

열형광체의 열형광 강도 $I(t)$ 는 가열하는 동안 전자와 정공이 재결합 중심에서 재결합하는 율에 비례한다. 따라서 h 를 재결합 중심에 포획된 정공의 농도(concentration)로 두면

$$I(t) = -\frac{dh}{dt} \quad (31)$$

이다. 시료에 온도를 증가시키면 처음에는 재결합율의 증가로 열형광 강도가 증가하여 최대치를 이룬 후 포획된 전자의 수가 감소함에 따라서 점차 감소하므로 온도에 따른 열형광 강도를 나타낸 glow curve는 하나의 peak를 형성하게 된다. 여러 개의 peak를 가진 glow curve는 활성화 에너지가 다른 여러 개의 trap 준위에 의한 glow peak들이 중첩되어 나타나는 것이다. 이를 해석하면 열형광 현상에 관한 물리적 특성과 선량에 관한 정보를 얻을 수 있다.

열형광에 대한 최초의 이론적 설명은 1945년 Randall과 Willkins[33]에 의해 제시되었다. 이들은 단일 trap과 단일 재결합 중심에 의한 glow peak에 대해 전도대로 여기 된 자유전자가 재포획되지 않고 모두 재결합한다고 가정하는 1차 발광과정일 경우 열형광 강도는 열에너지에 의해 trap에 포획된 전자가 trap 준위에서 전도대로 이탈하는 율에 비례하고, 또 포획된 전자 밀도에 선형적으로 비례한다고 가정하였다. 따라서 절대온도 T 에서의 열형광 강도 $I(t)$ 는 Maxwell 분포에 따라

$$I(t) = -C \cdot \frac{dn}{dt} = C \cdot s \cdot n \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (32)$$

로 표현되며 C 는 상수이고 n 은 온도 T 에서의 포획된 전자의 밀도이다. 따라서 방사선 조사시의 온도 T_0 에서의 포획된 전자의 초기 밀도를 n_0 라 하고 선형적인 가온율 $\beta = \frac{dT}{dt}$ 의 경우 32식을 적분하여 n 을 구하면

$$n = n_0 \cdot \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^{T'} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (33)$$

으로 나타나고, Randall과 Willkins에 의한 1차 발광과정의 glow curve의 식은 다음과 같다.

$$I(t) = C \cdot n_0 \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^{T'} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (34)$$

여기서 34식을 미분하여 peak 온도 T_g 를 구할 수 있으며, T_g 는

$$\frac{\beta \cdot E}{k \cdot T_g^2} = s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (35)$$

의 관계를 만족한다. 이 식으로부터 활성화 에너지 E나 진동수인자 S의 두 변수 중 어느 하나를 알면 나머지 한 변수를 구할 수 있고, 식 34에서 진동수 인자와 선형 가온율이 일정하면 glow curve의 피크 온도는 활성화 에너지 E에 비례하고 S/β가 크게 되면 glow curve의 최대 온도는 저온 쪽으로 이동한다.

1948년 Galrick 과 Gibson[34]은 재포획률이 우세한 2차 발광과정의 경우 trap 준위로부터의 전자의 이탈률을 포획 전자밀도의 제곱에 비례한다고 가정하여 열형광 강도를 다음과 같이 표현하였다.

$$I(T) = -C \frac{dn}{dt} = C \cdot s' \cdot n^2 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (36)$$

여기서 s'는 전지수항(pre-exponential factor)이며, $s = n_0 \cdot s'$ 으로 두고 선형적으로 가열할 때 2차 발광과정에 대한 glow curve의 식은 다음과 같다.

$$I(T) = C \cdot n_0 \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \left[1 + n_0 \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-2} \quad (37)$$

한편 34식과 37식으로 표현되는 1차 및 2차 발광과정에 대한 glow curve의 식으로서는 설명할 수 없는 glow peak들이 알려짐에 따라서 재결합율과 재포획률을 고려한 보다 일반적인 발광차수에 대한 이론이 필요하게 되었다. 1956년 Adirovitch는 전자 trap과 정공 trap사이에서의 전하 흐름을 제시하였다. Adirovitch[35]에 의하면 전자 trap의 밀도를 N, 정공 trap의 밀도를 h, 전자 trap에 포획된 전자의 밀도를 n, 전자 trap으로부터 여기 되어 전도대에 있는 자유전자의 밀도를 n_c , 전도대에 있는 자유전자의 재결합 확률을 A_h ,

재포획 확률을 A_n 이라할 때 열형광 강도는 재결합에 의한 정공 trap의 밀도 변화와 같으며, 이것은 정공 trap의 밀도와 전도대의 자유전자 밀도의 곱에 비례하므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$I(t) = -\frac{dh}{dt} = A_n \cdot h \cdot n_c \quad (38)$$

또한 trap에 포획된 전자밀도의 변화는 온도 T 일 때 trap으로부터의 이탈율과 재포획률의 차이로 주어진다. 재포획률은 전자에 의해 포획되지 않고 비어 있는 전자 trap의 밀도 $(N-n)$ 와 전도대에 있는 자유전자의 밀도의 곱에 비례하면서 다음과 같다.

$$-\frac{dn}{dt} = s \cdot n \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - A_n \cdot n_c \cdot (N-n) \quad (39)$$

그리고 결정이 전기적으로 중성이라 할 때, 전 과정을 통해 전하의 보존이 성립해야 하므로 $h = n + n_c$ 이고 이것을 시간 t 로 미분하면

$$\frac{dh}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt} \quad (40)$$

로 쓸 수 있으며, 식 38과 식 39를 식 40에 대입하면 다음과 같다.

$$\frac{dn_c}{dt} = s \cdot n \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - n_c \cdot [h \cdot A_h + (N-n) \cdot A_n] \quad (41)$$

(38), (39), (41)의 세 개의 식은 전자 trap과 정공 trap사이에서의 전자수송을 설명하는 기본방정식이지만, 이 식들의 해석적인 해는 구할 수 없고 필요

한 여러 매개변수들을 수치해석으로 해를 구할 수밖에 없다. glow curve로부터 glow peak의 특성을 나타내는 매개변수들을 직접 결정할 수가 없다.

따라서 1960년 Halperin과 Braner[36]는 Adirovitch의 이론에서 포획전자의 밀도가 전도대로 여기된 자유전자의 밀도에 비해 매우 크고 ($n \gg n_c$), 포획전자의 이탈률이 자유전자의 재결합률에 비해 매우 크다고

($|\frac{dn}{dt}| \gg |\frac{dn_c}{dt}|$)로 가정하였다. 따라서 식 41은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$n_c = \frac{s \cdot n \cdot \exp(-\frac{E}{kT})}{[h \cdot A_h + (N-n) \cdot A_n]} \quad (42)$$

이 식을 다시 식 38에 대입하면 열형광 강도는 다음과 같다.

$$I(t) = -\frac{dh}{dt} = -\frac{dn}{dt} = \frac{s \cdot n \cdot \exp(-\frac{E}{kT}) \cdot h \cdot A_h}{[h \cdot A_h + (N-n) \cdot A_n]} \quad (43)$$

식 43에서 재결합이 우세한 1차 발광과정인 경우, $A_h \cdot h \gg (N-n) \cdot A_n$ 이므로 Randall과 Wilkins에 의한 1차 발광과정을 나타내는 식 34와 동일하다.

재포획률이 우세한 2차 발광과정의 경우는 전자 trap의 밀도가 포획된 전자밀도보다 크다고 가정할 수 있으므로 $N \gg n$ 이고, $A_h \cdot h \ll (N-n) \cdot A_n$ 으로 근사를 취하여 식 43에 적용하면 2차 발광과정의 경우 열형광 강도는 다음과 같다.

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = \left(\frac{s \cdot A_h}{N \cdot A_n} \right) \cdot n^2 \cdot \exp(-\frac{E}{kT}) \quad (44)$$

여기서 특별한 경우 $\frac{s \cdot A_h}{N \cdot A_n} = s' \equiv \frac{s}{n_0}$ 으로 두면 Garlick과 Gibson의 2차 발광과정에 대한 식 36과 같다.

따라서 1차 또는 2차 발광과정이 아닌 glow peak에 대해서는 44식으로 표현된 Halperin과 Braner의 glow curve에 대한 이론식을 사용하는 것보다 실험적으로 결정되어야 할 매개변수인 발광차수(kinetic order of TL) m 을 도입하고 trap 준위로부터의 전자의 이탈 확률을 포획전자밀도의 m 승에 비례한다고 가정하는 것이 더욱 편리하다[37-39]. 즉, 열형광 강도는

$$I(T) = -C \frac{dn}{dt} = C \cdot s' \cdot n^m \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (45)$$

여기서 m 은 1차나 2차가 아닌 수이며 s' 은 전지수항이다. 따라서 $m=1$ 인 1차 발광과정의 경우 식 45의 해는 Randall과 Wilkins에 의한 식 6과 동일하며, $m \neq 1$ 인 경우 식 45를 적분하여 열형광 강도를 구하면 다음과 같다.

$$I(T) = C \cdot n_0 \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \left[(m-1) \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' + 1 \right]^{-\frac{m}{m-1}} \quad (46)$$

여기서 $s = n_0^{m-1} \cdot s'$ 이며 이 식은 $m=1$ 인 경우를 제외한 일반차수의 발광과정에 대한 glow curve의 식이다. 그리고 1차 발광과정의 경우와 마찬가지로 46식을 미분하여 0으로 두어 peak 온도 T_g 를 구하면 다음과 같다.

$$\left[(m-1) \frac{s}{\beta} \right] \int_{T_0}^{T_g} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT + 1$$

$$= \frac{s \cdot m \cdot k \cdot T_g^2}{\beta \cdot E} \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T_g}\right) \quad (47)$$

2.3.2 포획매개 변수의 분석 방법

(1) peak shape 법

열형광 특성은 trap의 활성화 에너지와 진동수 인자에 의해 나타나고 trap된 전자들이 열 자극을 받아 방출되는 glow curve를 해석하여 결정할 수 있다. 열형광 glow curve의 피크 모양과 피크 온도 등은 활성화 에너지, 진동수 인자이다. 가온율, 조사선량, trap 준위의 밀도, 재결합과정의 구조 등에 따라 결정된다. 가온율과 조사선량, trap 준위의 밀도 등은 실험 조건으로 주어지므로 열형광체의 고유특성은 주로 활성화 에너지와 진동수 인자, 및 발광과정의 차수등과 같은 포획매개 변수에 의존하고 여러 개의 glow curve로부터 선량을 평가하기 위해서는 이들 포획매개변수의 정확한 값을 구해야 한다.

1차 발광에 대하여 glow curve의 대칭성을 이용하여 곡선상의 3곳의 점 즉 최대 열형광 강도(I_m)가 나타나는 피크 온도를 T_m , 피크의 반치폭($T_m/2$)에 해당하는 저온측 온도를 T_1 , 고온 측 온도 T_2 로부터 발광차수, 활성화 에너지 및 진동수 인자 등을 결정하는 방법을 peak shape법이라 한다[40].

Fig.2는 glow curve의 T_m , T_1 , T_2 로부터 $\omega=T_2-T_1$, $\delta=T_2-T_m$, $\tau=T_m-T_1$ 을 나타낸다. 이때 glow curve의 대칭성을 나타내는 기하학적 인자 $\mu_g = \frac{\delta}{\omega}$ 로 정의하고, 매개변수를 이용하여 활성화 에너지 E를 구할 수 있다.

$$E = \frac{qkT_m^2}{\delta} \quad (48)$$

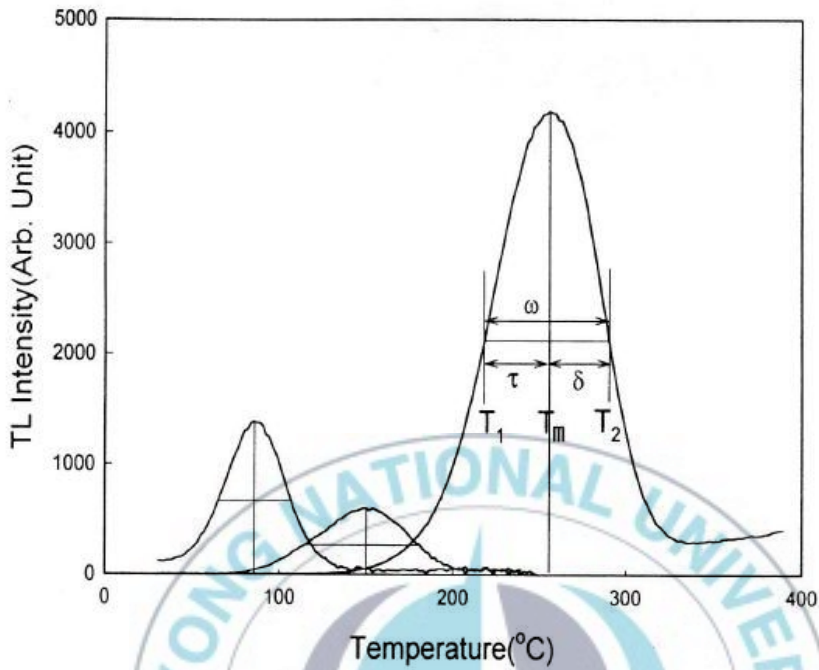


그림 5. glow curve 인자. 최대 열형광 강도(I_m)가 나타나는 피크 온도를 T_m , 피크의 반치폭($T_m/2$)에 해당하는 저온측 온도를 T_1 , 고온 측 온도 T_2 .

q 는 glow curve의 모양에서 계산되는 인자 이다. Halperin과 Braner[36], Grossweiner[41] 및 Lushchik[42] 등은 매개변수를 사용하여 1차 및 2차 발광과정에 대해 활성화 에너지를 결정하는 방법을 제시하였다. 발광과정이 1차 및 2차 일 때 각각의 인자 q_1 과 q_2 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q_1 = 1.72 \frac{\mu_g}{1 - \mu_g} (1 - 1.58C) \quad (49)$$

$$q_2 = \frac{2\mu_g}{1 - \mu_g} (1 - 2C) \quad (50)$$

μ_g 는 glow curve의 기하학적 인자로서 $\mu_g \leq e^{-1}(1+C)$ 일 때는 1차 발광이고 $\mu_g > e^{-1}(1+C)$ 이면 2차 발광이다. $C = \frac{2kT_m}{E}$ 이며, μ_g 에 대한 근사식은 $\mu_g' = \frac{\delta}{\omega}$ 이다. 식 49와 50에 μ_g 를 대입하고 그 결과를 식 48에 대입하면 각 차수에 대한 활성화 에너지는 다음과 같다.

$$E_1 = \frac{1.72}{\tau} kT_m^2(1 - 2.58C) [eV] \quad (51)$$

$$E_2 = \frac{2}{\tau} kT_m^2(1 - 3C) [eV] \quad (52)$$

glow curve으로부터 측정된 T_m 과 ω , τ , δ 를 이용하여 일반차수의 발광과정에 대해서도 적용할 수 있는 활성화 에너지에 대한 식은 다음과 같이 제시하였다[43].

$$Ex = Cx\left(\frac{kT_m^2}{x}\right) - Bx(2kT_m) \quad (53)$$

x 는 각각 ω , τ , δ 를 의미하며 각 매개변수를 사용할 때의 일반 차수에 대한 상수 Cx 와 Bx 는 진동수 인자의 온도 의존성을 무시하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_\omega = 2.52 + 10.2(u_g - 0.42) : B_\omega = 1$$

$$C_\delta = 0.976 + 7.33(u_g - 0.42) : B_\delta = 0 \quad (54)$$

$$C_\tau = 1513 (u_g - 0.42) : B_\tau = 1.58 + 4.2(u_g - 0.42)$$

여기서 기하학적 인자 u_g 는 활성화 에너지 E 와 진동수 인자 S 및 발광차수 m

에 의존하며 식 48에서 주어진 일반차수의 발광과정에 대한 glow curve의 식으로부터 수치 해석에 의해 계산할 수 있다.

Chen의 계산 결과에 의하면 활성화 에너지 범위가 $0.1 \text{ eV} \leq E \leq 1.6 \text{ eV}$, 진동수 인자의 범위가 $10^5 \text{ sec}^{-1} \leq S \leq 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ 일 때 u_g 는 활성화 에너지 E 와 진동수 인자 S 에 거의 독립적이고 m 에 의존한다. 1차 발광과정의 경우 u_g 가 0.42, 2차 발광과정에서 u_g 는 0.52로 나타났다. 2차 발광과정은 1차 발광과정에 비해 재포획 확률이 큰 경우이므로 열형광 방출의 지연이 일어나 glow curve의 오른쪽 면적이 1차 발광과정보다 크게 나타난다. 그리고 일반차수의 발광과정일 경우 glow curve의 식을 수치 해석하여 u_g 와 m 과의 관계를 계산하면 다음과 같다.

$$m = \exp (-2.962 + 7.064 u_g) \quad (55)$$

그리고 Chen에 의하면 식 53을 사용하여 활성화 에너지 E 를 결정할 경우 단일 glow peak가 1차 발광과정일 때는 τ 를, 2차 발광과정일 때는 δ 를 사용하는 것이 이론적 오차를 적게 하며 T_m 과 T_2 를 정확히 측정하기 어려울 때는 일반적으로 ω 를 사용하는 것이 오차가 가장 작다고 알려졌다.

2.4 ZrO₂의 물리적 특성

지르코니아는 일반적으로 단사정, 정방정, 그리고 입방정의 세 가지 상변화를 가지는 것으로 알려져 있으나 이들 외에도 고압 하에서 사방정(orthorhombic)으로[44] 존재하며, 정방정이나 입방정 지르코니아의 표면을 연마하거나 ion implantation에 의해 생성되는 능면정(rhombohedral)이 있다[45]. 단사정은 약 1170 °C까지 안정하다가 그 이상 온도에서는 정방정으로 전이하여 2370 °C까지 안정한 상으로 존재하다가 용융이 일어나는 2700 °C까지는 입방정으로 존재한다. 순수한 지르코니아로부터 상온에서 안정한 cubic상의 단결정을 성장시키기란 불가능하고 정방정에서 단사정으로 상전이 시 3 ~ 5 %의 부피변화가 있으며 [46,47], 또 생각하면 팽창하므로 CaO, MgO, Y₂O₃ 또는 희토류계 산화물 등의 안정제를 첨가하면 첨가물질의 양이온이 지르코니아 이온을 치환하여 치환형 고용체를 이루면서 전기적 중성을 맞추어 주기 위해 적당량의 산소격자 결함을 생성시키며, 존기 생성된 산소 격자결합들이 단위 포 내에서 통계적으로 분포하면서 격자를 일그러뜨려 상온에서도 안정화 지르코니아를 얻을 수 있도록 한다. 특히 ZrO₂:Y₂O₃계의 경우 eutectic composition에서 고용체를 형성함으로써 양이온의 이동도를 저지시키고 정방정에서 단사정으로의 전이 온도를 실온이하로 낮추어[48,49] 고온 상인 형석형의 입방정 결정구조가 되어 실온에서도 안정된 상태로 존재하게 된다.

2.4.1 단사정 ZrO₂

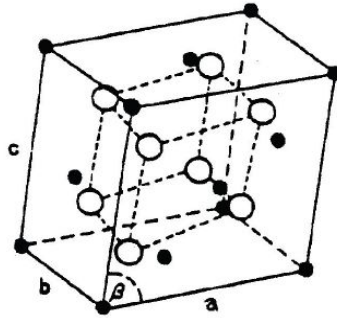
단사정 지르코니아는 Zr 이온이 7개의 산소 이온과 결합되어 있으며 산소이온은 3개의 Zr 이온과 결합되어 있는 O_I와 4개의 Zr이온과 결합되는 O_{II}로 구별된다. 평균 ZrO_I 길이는 2.07 Å이고 평균 ZrO_{II} 길이는 2.21 Å이다. O_I과 O_{II}가 Zr 이온에 결합되어 있는 형태를 보여주고 Zr-O_{II}와의 결합은 4면체 결합이지만 O_{II} 이온들과 Zr은 134.3°의 각을 이루어 4면체가 갖는 각도인 109.5°도와 차이가 나고 다른 두 O_{II} 이온들은 Zr의 4면체의 각도에 가깝게 결합되어 있으므로 4개의 O_{II} 이온들은 동일 평면상에 놓여 있지 않다.

2.4.2 정방정 ZrO_2

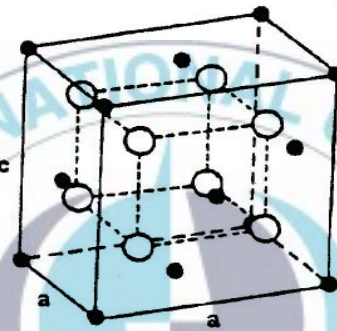
산소 이온들이 입방정 fluorite 구조 안에 산소이온 위치에서 벗어남으로 인하여 정방정 구조를 가지게 된다. 이러한 산소 이온의 위치 이동은 8개의 산소이온을 Zr 이온과 2.08 Å 떨어져 있는 4개의 산소이온과 2.38 Å 떨어져 있는 나머지 4개의 산소이온으로 구별된다.

2.4.3 입방정 ZrO_2

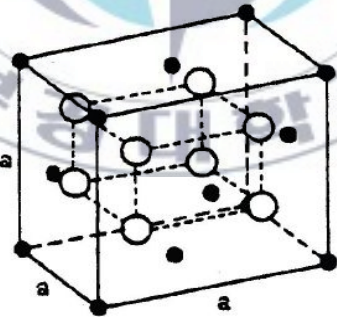
입방정 지르코니아는 용융점이 약 2680 ~ 2730 °C사이의 온도에서 안정한 고온 상이다. 그러나 CaO, MgO 또는 Y_2O_3 와 같은 안정화제를 수 % 첨가하게 되면, 이 입방정은 더 낮은 온도까지 그 결정구조를 유지할 수 있다. 이 입방정 ZrO_2 - MgO 계나 다른 안정화제를 첨가한 계의 열역학적 안정영역이 상온까지 이르지 않는으나, 냉각 시 준 안정상으로 유지될 수 있다. 그리고 입방정 지르코니아는 면심 CaF_2 구조를 가지며 각 Zr 이온은 8개의 산소이온과 각 산소이온은 4개의 Zr 이온과 2.22 Å의 동일한 거리를 갖고 정방정 지르코니아와 마찬가지로 첨가제에 의해 상온에서 안정화 될 수 있다.



(a)



(b)



(c)

그림 6. ZrO_2 의 상변화 (●---Zr 원자, ○---O 원자). (a) 단사정, (b) 정방정, (c) 입방정.

3. 실험 방법

3.1. 솔-젤법에 의한 ZrO_2 나노 형광체 합성 방법

솔-젤법이란 금속의 유기 또는 무기 화합물을 출발물질로 하여 용액 중에서 화합물의 가수분해와 중축합 반응을 진행시켜 솔을 겔로 고화하고, 이 솔을 가열하여 세라믹스를 제조하는 방법이다. 솔-젤법에 의한 세라믹스의 저온 합성 방법은 다음과 같이 분류할 수 있다.

- 1) 용액의 겔화(가수분해와 중축합)
- 2) 습윤 겔(wet gel)의 건조
- 3) 건조 겔(dry gel)의 열처리

솔이란 입자 크기가 1 ~ 1000 nm 정도의 입자들로 중력의 작용이 무시될 정도로 작은 반데르발스 인력이나 표면 전하가 주로 작용하여 침전이 발생하지 않고 분산된 콜로이드 서스펜션(colloid suspension)을 의미한다. 이들 솔은 그 분산용매인 용액의 제거에 의하여 겔로 진이되며, 유동성이 상실된 겔을 열처리하여 세라믹스를 제조한다[50].

솔-젤법에 의해 제조된 세라믹스의 구조, 형상 및 성질은 금속 알콕사이드, 용매, 물의 첨가량 및 축매에 따라 영향을 받으며, 금속 알콕사이드를 출발물질로 하여 세라믹스를 제조할 경우 다음과 같은 반응이 진행된다. 솔-젤법의 출발 물질을 용액으로 할 경우 용액 중에 함유되는 물질로서는

- 1) 금속화합물 : 목적하는 산화물용
- 2) 물 : 가수분해용
- 3) 용매 : 균질용액 제조용
- 4) 산 또는 암모니아 : 축매작용
- 5) 기타 첨가물

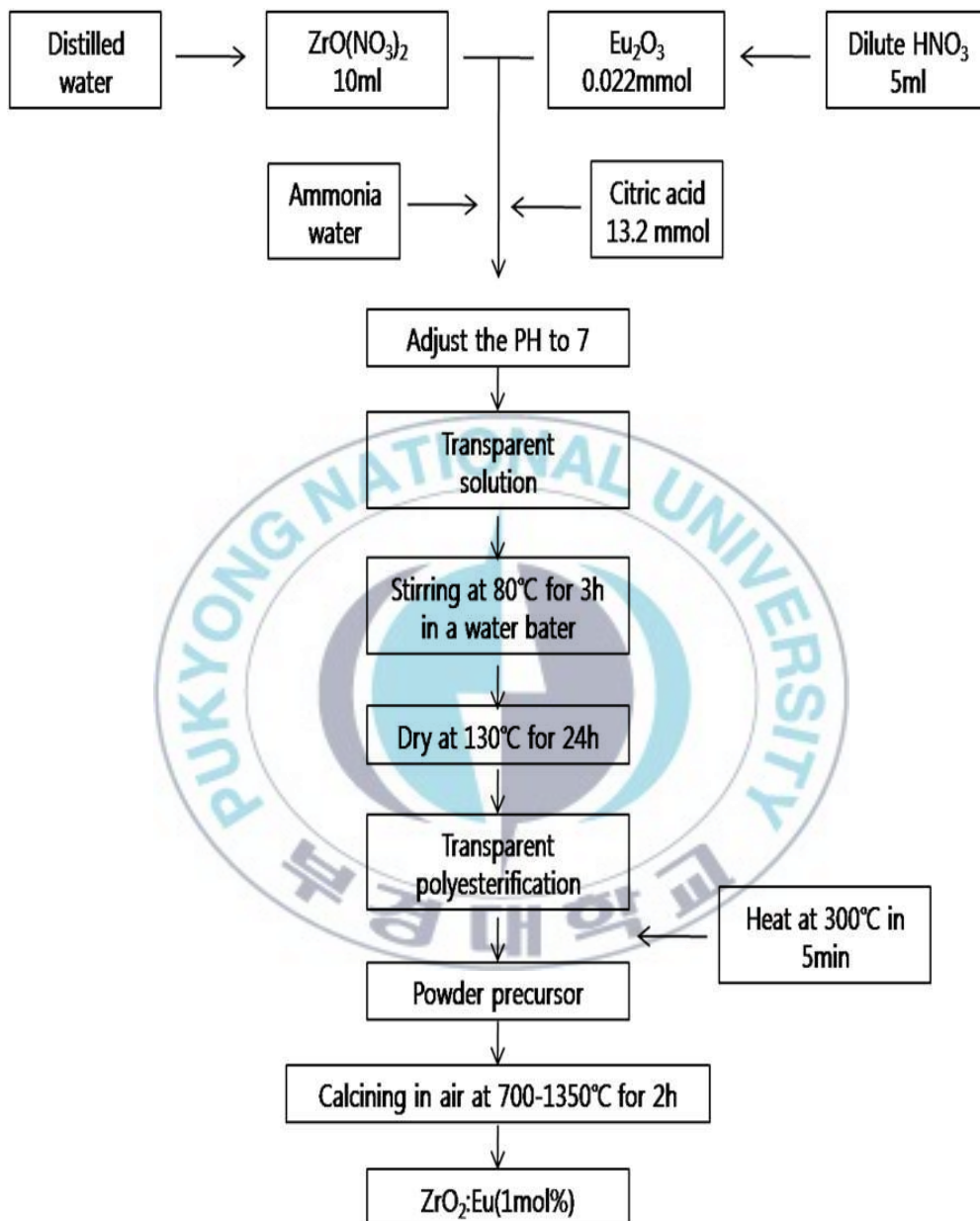


그림 7. 솔-젤법에 의한 $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ 의 합성 과정.

등이 있다. ZrO_2 에 Eu^{3+} 이온이 1.0 mol%가 첨가된 시료를 제작하기 위하여 그림 7과 같은 과정으로 제작하였다. 지르코니아와 희토류 이온이 첨가된 지르코니아의 입자 특성 및 형광 특성을 조사하기 위해 활성제로 Eu_2O_3 를 1.0 mol% 무게를 측량 후 Eu_2O_3 와 증류수 50 ml를 80 °C에서 30분 동안 용액 내에 막대자석을 넣어 혼합하였다. 그리고 nitric acid를 5 ml를 투여하고 $Zr(NO_3)_2$ 와 같이 합성 후 citric acid를 13.2 mmol을 투여하여 투명한 용액을 만들고 PH를 측정하였다. PH를 7정도로 만들기 위하여 ammonia를 여러 번에 나누어 조금씩 투여하면서 PH를 측정하였다. 이렇게 조성된 액체를 80 °C에서 3시간동안 교반하고 130 °C에서 24시간동안 건조시켰다. 건조된 시료는 300 °C에서 5분간 가열하여 분말형태를 만들고 소결 온도를 달리하기 위하여 700 °C, 1000 °C, 1350 °C에서 2시간 소결하였다.

3.2. ZrO_2 나노 형광체의 특성 분석 방법

시료의 소결 온도 변화에 따른 결정상 변화를 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(XRD, XPert-MPD diffraction syste, Philips)를 사용하여 회절각 10 - 70° 범위에 2 θ 각도로 Cu target, 40 kV, 30 mA로 X-선 회절 분석을 하였다. 그리고 시료 데이터의 결정성을 분석하기 위해 JCPDS 카드와 비교 분석 하였다. ZrO_2 나노 형광체의 입자 크기는 Scherrer 방정식을 이용하여 계산 하였다[51].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \Theta} \quad (56)$$

β 는 회절 피크의 반치폭, Θ 는 회절 피크의 각이며 λ (0.154 nm)는 X-선 고유 파장 이다. 그리고 소결된 분말의 입자 형상과 크기, 분포를 알아보기 위하여 투과전자 현미경을 사용하여 분석하였다.

3.3. 레이저 분광 측정 및 사이트 선택 여기 스펙트럼 측정법

본 연구에서 전하전달밴드인 Eu^{3+} 이온을 직접 여기하기 위하여 그림8과 같이 Nd-YAG (Spectron Laser Systems, model: SL800) 레이저의 4차 조화파 266 nm를 입사시켜 반사거울(266 nm 99 % 반사) 1, 2를 거쳐 cryostat 내부에 고정된 시료에 조사한다. 시료의 온도는 온도 제어장치에서 조절한다. 시료에서 나오는 형광은 PMT(photomultiplier tube, Hamamatsu R92)를 통하여 전기신호로 증폭되어 오실로스코프(LeCroy model: 9310)에서 측정하였다. 또한 band edge의 defect 부분을 여기하기 위하여 그림 8과 같이 Nd-YAG 레이저에서 나오는 3차 조화파 355 nm 레이저를 반사 거울(355 nm 99 % 반사) 1, 2를 거쳐 시료에 직접 조사하고 266 nm 측정 과정과 동일한 방법으로 측정 하여 컴퓨터에 기록하여 저장하였다.

그리고 사이트 선택 여기스펙트럼을 측정하기 위한 레이저 분광 시스템의 장치는 그림8에서 Nd:YAG의 532 nm 레이저로 펌핑한 색소레이저(Spectron Laser Systems, model: SL4000B/G)를 여기 광으로 사용하였다. 색소레이저에 사용된 색소는 엑시톤(Exciton) 사의 로다민(rhodamine R590 + R610)을 사용하였다. 색소 사용 방법은 다음과 같다. 색소레이저 발진기에 사용될 색소는 비커에 메탄올 1 L, 로다민 R590 63.0 mg, 로다민 R610 30.6 mg을 넣는다. 로다민 R590과 R610 두 색소가 잘 혼합될 수 있도록 초음파로 약 1시간 동안 혼합하여 주었다. 그리고 색소레이저 증폭기에 사용될 색소는 같은 방법으로 메탄올 1 L, 로다민 R590 34.0 mg, 로다민 R610 12.4 mg을 비커에 넣는다. 약 1시간 초음파로 혼합된 색소레이저의 파장 범위는 570 nm 에서 610 nm 이다. 시료는 분말 시료용 홀더(holder)를 사용하여 cryostat에 장착하였다.

그림 8과 같이 여기레이저를 나노 형광체에 조사 시키고 나노 형광체에서 나오는 형광을 볼록렌즈(1 lens, 2 lens) 2개를 사용하여 집속하였다. 형광을 단색기(monochromator)의 입사 슬릿 slit) 에 집속하였다. 집속 된 신호는 단색기(Acton

Research Corporation, model: SpectraPro-750)를 사용하여 분광시켰다. 분광된 다음은 PMT를 사용하여 증폭하고, 디지털 오실로스코프를 사용하여 계량하였다. 여기 파장은 파장측정기(New focus Incorporated model: Wave length Meter 7711)를 사용하여 파장을 확인하였다. 디지털 오실로스코프의 신호, 단색기의 선택된 파장, 파장측정기의 파장은 개인용 컴퓨터를 이용하여 데이터를 수집, 저장하였다. Cryostat 의 온도는 온도제어기(Lakeshore, model: 330)를 사용하여 제어, 측정하였다.



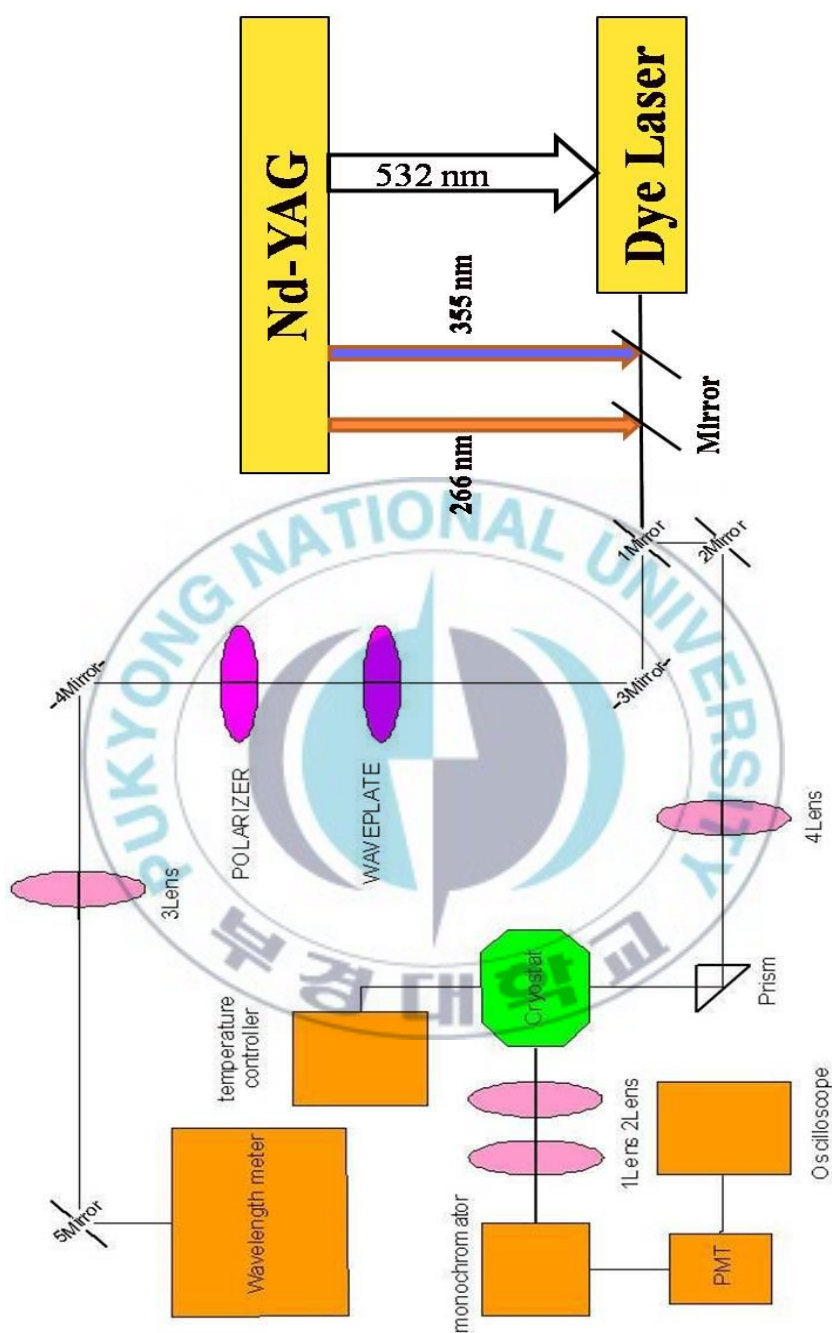


그림 8. 사이트 선택 레이저 분광 실험장치.

3.4. 형광 수명시간 측정법

수명시간을 측정할 때는 시료에 조사되는 색소 레이저의 파장을 고정하고, 모노크로미터의 grating을 조정하여 측정하고자 하는 형광의 파장을 선택하여 형광의 수명시간을 오실로스코프로 측정하였다. 정확한 측정을 위해 오실로스코프에 임피던스 600 Ω 을 사용하여 신호를 증폭시켰다. 입력신호의 보정을 위하여 먼저 수명시간을 측정하고, 모노크로미터의 신호 입력부 슬릿을 0 mm 로 닫고 background 신호를 측정한다. 측정신호에서 background 신호를 빼주어, 수명시간을 측정한다. 파장측정기의 파장값은 진공 속에서의 파장이어서 공기중 파장으로 환산하였다.

3.5 열형광 측정법

소결 온도와 Eu^{3+} 의 첨가 유무에 따른 각각의 나노 형광체 5종류의 시료를 준비하였다. 각각의 시료는 ZrO_2 의 소결온도가 700, 1350 $^{\circ}\text{C}$ 인 시료와 ZrO_2 에 Eu^{3+} 가 1.0 mol% 첨가되고 소결온도가 700, 1000, 1350 $^{\circ}\text{C}$ 인 나노 형광체이다. 자외선 조사에 따른 열형광을 측정하기 위하여 자외선 램프를 사용하여 254 nm 파장으로 30분 조사하였다. 그리고 X-선 조사에 따른 열형광 특성을 측정하기 위하여 6 MV X-선 500 cGy를 선형 가속기를 사용하여 조사하였다.

그림 9는 자외선과 X-선이 조사된 시료의 열 형광을 측정하는 장치의 개략도이다. 시료를 선형 가열율로 가열하고 동시에 시료의 온도를 측정하기 위하여 세라믹 열판에 열전대를 부착하였다. 선형 가열율은 2 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 로 설정하였다. 시료를 가열할 때 방출되는 열 형광 강도는 Quartz filter를 통과하여 광전자 증배관에 수집되어 증폭되며 열형광 신호로 바뀌고, 이 열형광 신호와 열전대로 측정한 열기전력은 열형광분석기에 입력되어 증폭된다. 분석기의 출력인 온도와 열형광 강도 신호는 glow 곡선을 나타내었다.

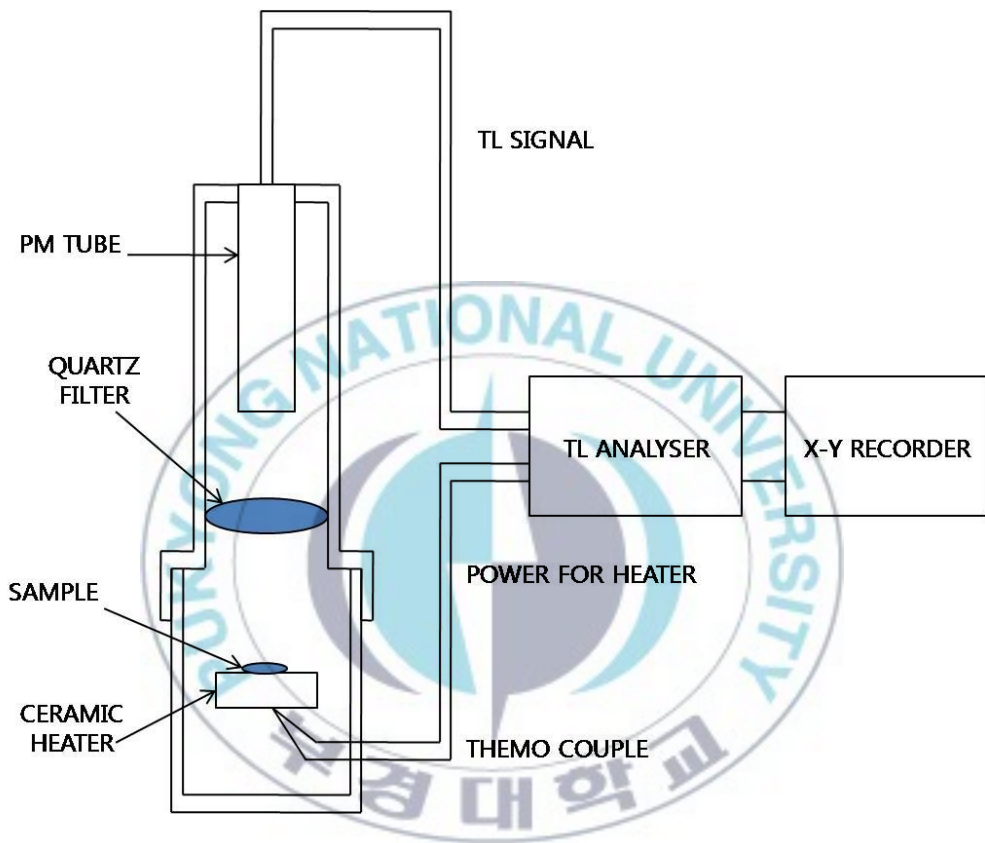


그림 9. 열형광 측정 장치의 개략도. 시료를 선형 가열율로 가열하고 광전자 증배관을 이용하여 열형광 강도를 측정 하였다.

4. 결과 및 논의

4.1 ZrO_2 나노 형광체의 소결온도에 따른 입자 특성

그림 10에서 Eu^{3+} 가 1.0 mol% 첨가된 ZrO_2 를 온도 700 °C에서 2시간 동안 소결한 시료의 X-선 회절상을 나타내었다. Vladimir 등에 의하면[52] 입방정과 정방정은 같은 위치에서 나타나 $2\theta = 34^\circ$ 부근의 피크가 각각 2개의 면으로 분리되어 나타나면 단사정 구조를 나타낸다고 알려져 있다. 소량으로 첨가된 활성제 Eu^{3+} 의 피크는 나타나지 않았다. 700 °C에서 2시간 동안 소결한 그림10은 X-선 회절상 피크 $2\theta = 30.30, 34.78, 35.26, 50.36, 60.2^\circ$ 에 나타나 전형적인 정방정임이 JCPDS 카드(그림 10 아래)로 확인되었다. 그림 11에서 소결온도 1000 °C는 단사정과 정방정이 혼합되어 나타나며, 700 °C 나노 형광체와 비교해보면 X-선 회절상의 피크 $2\theta = 28.14^\circ$ 과 31.47° 피크가 함께 나타난다. 그림 12와 같이 온도를 1000 °C에서 더 높은 온도로 증가하면 정방정에서 단사정으로 변하여 1350 °C에서는 단사정만 나타나고 $2\theta = 28.25^\circ$ 와 31.56° 에 나타났다.

소결 온도에 따른 입자 크기는 식 56으로부터 구하였다. 700 °C에서 2 시간동안 소결하였을 경우 평균 입자 크기는 22.5 nm, 1000 °C에서 2 시간동안 소결한 경우 47.5 nm, 1350 °C에서 2시간 동안 소결한 경우는 80.5 nm로 나타났으며, 소결온도가 증가하면 입자의 크기도 증가하는 결과를 나타냈다. 이러한 입자의 크기는 결정구조와 관련되며 입자의 크기가 작을수록 높은 대칭성을 가짐을 알 수 있다 [53]. 즉 정방정 ZrO_2 는 D_{4h} 점군이고 단사정 ZrO_2 는 C_{2h} 또는 C_s 점군으로 알려져 있다.

지금부터 700 °C에서 소결한 정방정 나노 형광체를 T-type ZrO_2 나노 형광체, 1350 °C에서 소결한 단사정 나노 형광체를 M-type ZrO_2 나노 형광체로 명

명한다. 그림 13은 T-type 및 M-type ZrO_2 나노 형광체의 투과 전자 현미경 사진이다. T-type ZrO_2 나노 형광체의 격자간격은 0.312 nm이고 M-type ZrO_2 나노 형광체의 격자간격은 0.454 nm로 확인되었다. 이러한 결과는 X-선 회절상과의 비교에서도 소결온도가 증가함에 따라 입자의 크기도 증가하고 격자간격도 증가하는 경향을 보였다.

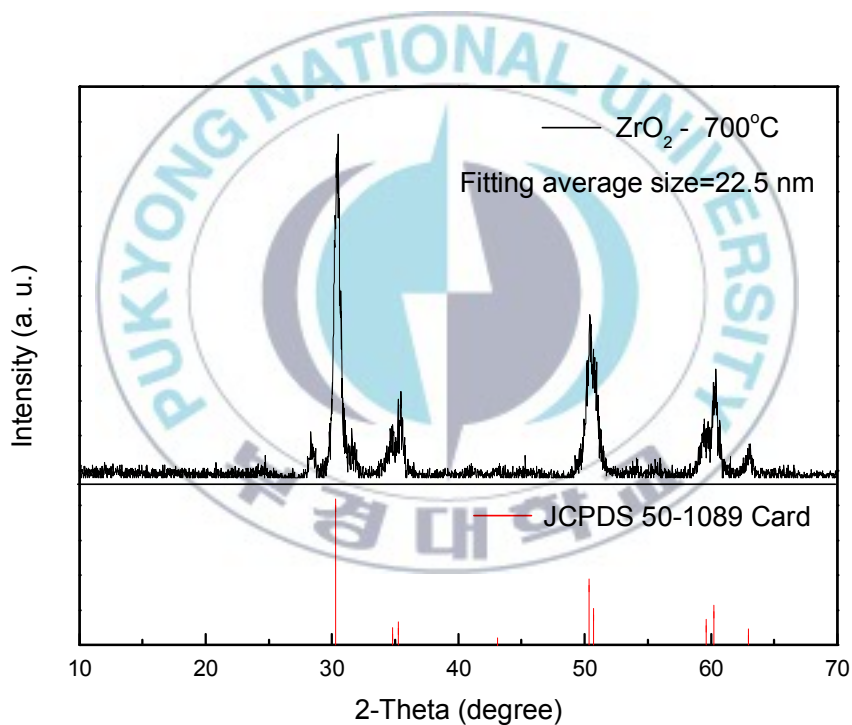


그림10. ZrO_2 의 소결온도가 700 °C 인 X-선 회절상. 정방정만 나타나고 입자의 크기는 22.5 nm로 나타났다.

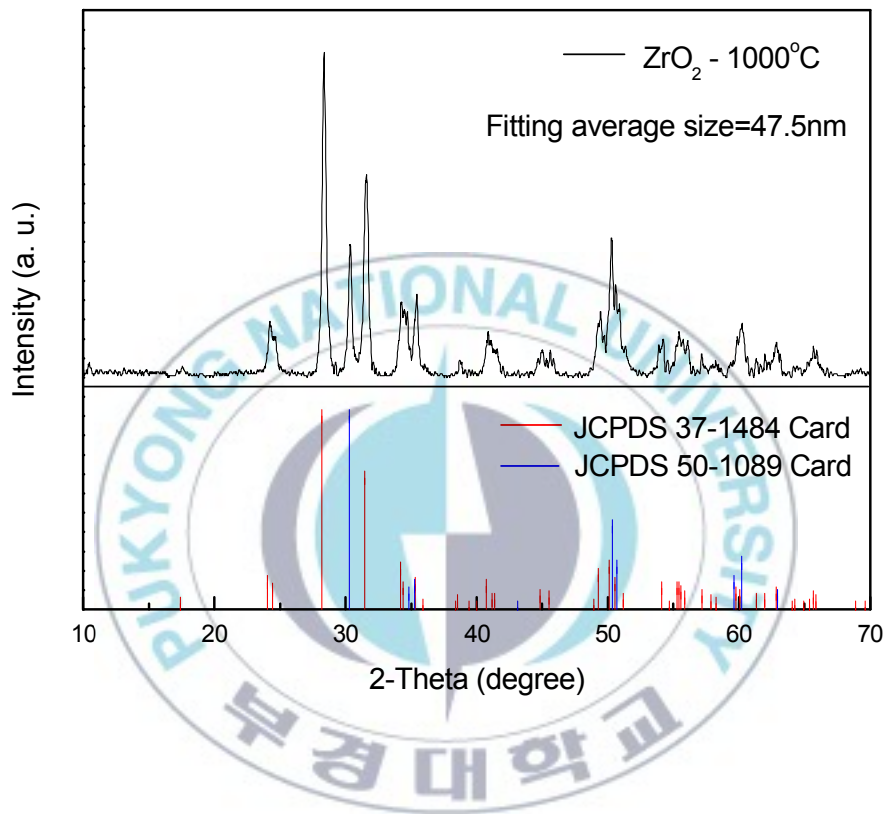


그림11. ZrO_2 의 소결온도가 1000°C 인 X-선 회절상. 정방정과 단사정이 함께 나타나며 입자의 크기는 47.5 nm로 나타났다.

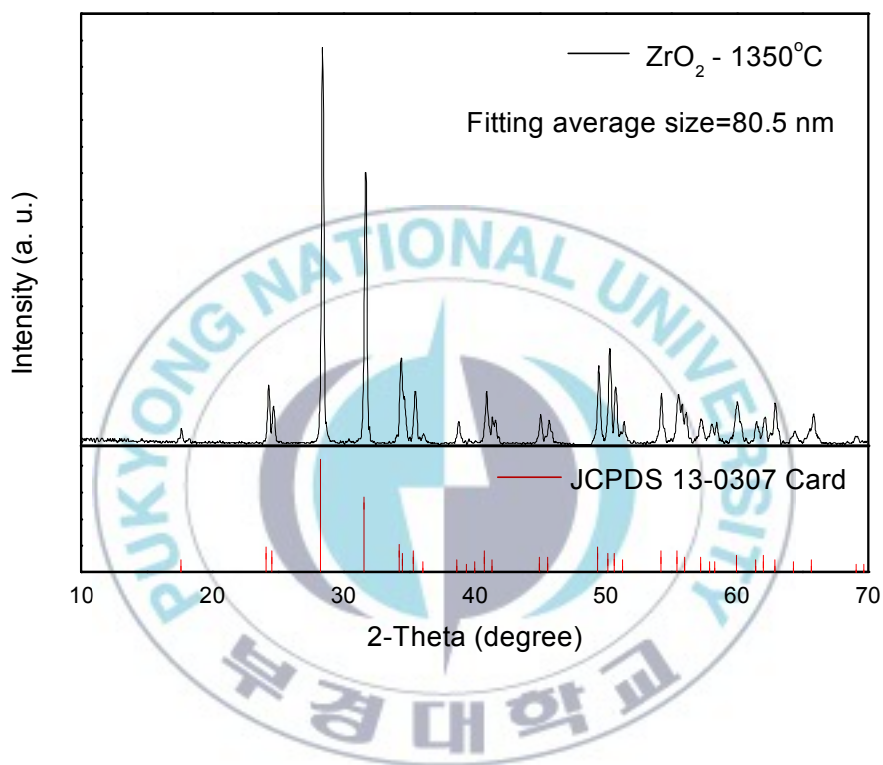


그림12. ZrO₂의 소결온도가 1350 ℃인 X-선 회절상. 단사정만 나타나며 입자의 크기는 80.5 nm로 나타났다.

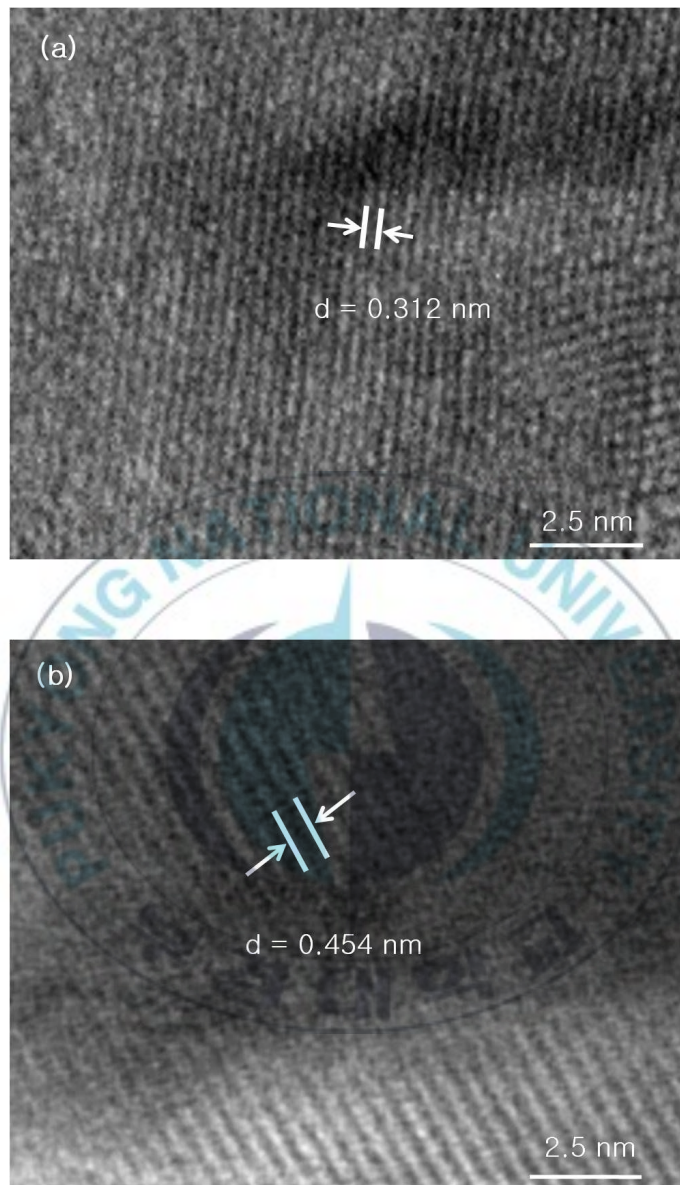


그림 13. ZrO_2 의 소결온도에 따른 투과전자현미경 사진. (a) T-type (b) M-type.

4.2 여기 및 방출 스펙트럼

그림 14는 Eu^{3+} 의 에너지 준위도이다. 그림에서 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 의 전하전달밴드도 함께 표시하였다. 그림에서 청색 화살표는 여기를 나타내고 적색 화살표는 형광 방출을 나타낸다. 그림에서 266 nm(37579 cm^{-1}) 레이저는 $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 의 전하전달밴드를 여기하게 된다. 그러나 355 nm(28169 cm^{-1})는 Eu^{3+} 의 전하전달밴드나 Eu^{3+} 의 $4f^7$ 에너지 준위와 일치하지 않는다. 일반적으로 전하전달밴드 에너지의 아래 부분은 호스트 내에서의 결합에 의한 흡수밴드가 존재하는 것으로 알려져 있다. Eu^{3+} 의 $^5\text{D}_0$ 부근은 색소레이저로 파장을 가변하여 Eu^{3+} 이온을 직접 여기할 수 있다. 본 연구에서는 그림과 같은 3가지 서로 다른 파장의 레이저 광선으로 방출 스펙트럼, 수명시간, 여기스펙트럼을 측정하였다.

그림 15는 T-type 및 M-type $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 나노 형광체의 여기스펙트럼이다. 여기 스펙트럼 측정 시 620 nm의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 형광을 monitoring 하였다. 제논(Xe) 램프로 200 nm부터 580 nm 까지 스캔 하였다. 여기 스펙트럼에서 220 ~ 300 nm의 넓은 흡수 밴드는 Eu^{3+} 와 O^{2-} 의 상호작용에 의한 전하전달밴드이고 T-type 및 M-type $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 모두 비슷한 스펙트럼 모양을 보인다. 선포이 좁은 여기스펙트럼 선들은 Eu^{3+} 의 흡수 준위들이다. 390 nm 부근에 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 전이에 대응되는 강한 피크가 나타났고 460 nm 부근에 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 전이에 대응되는 피크가 관찰된다. 그러나 T-type 나노 형광체의 여기 선포이는 M-type과 비교하여 약간 넓으며 607 nm, 1350 °C에서는 614.7 nm로 형광방출 피크는 소결온도의 증가에 따라 적색으로 이동함을 알 수 있다.

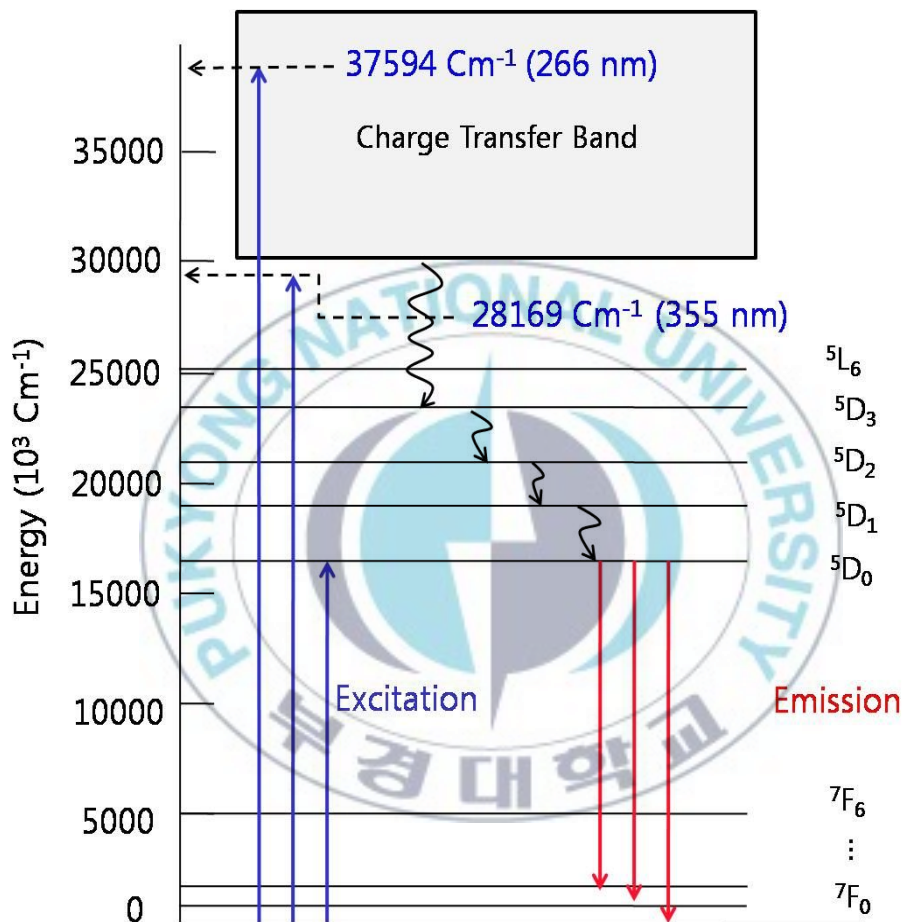


그림 14. Eu^{3+} 에너지 준위. 266 nm 여기는 전하전달밴드 여기이고 355 nm 여기는 결합 부분의 band edge 여기이다.

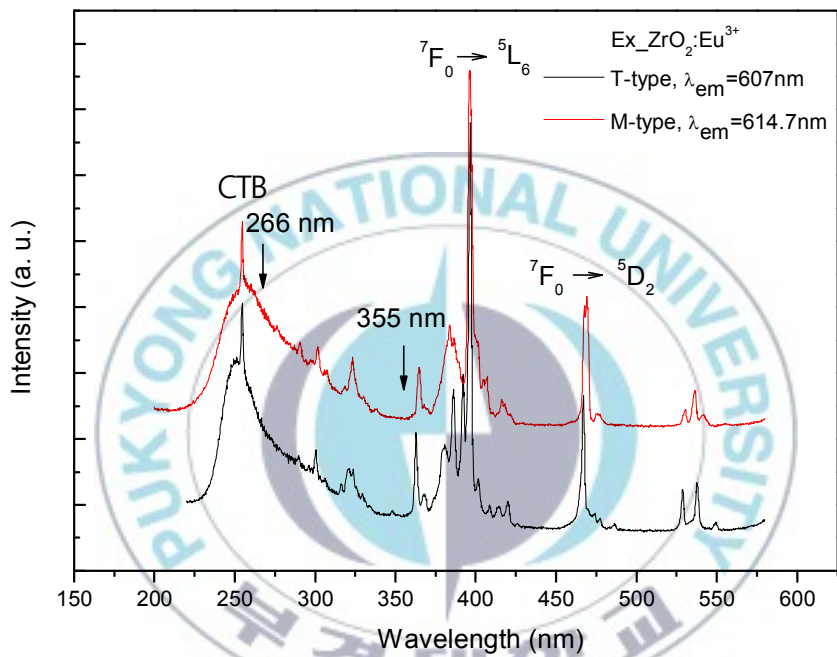


그림 15. ZrO_2 에 Eu^{3+} 가 1.0 mol% 첨가된 나노 형광체의 여기 스펙트럼.

그림 16은 색소 레이저를 이용하여 소결온도가 700 °C인 T-type 나노 형광체의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 전이 여기 스펙트럼을 측정한 것이다. 여기 스펙트럼은 575 nm에서 581 nm 까지 넓은 선폭을 보이는데 일반적인 형광체(예: $Y_2O_3:Eu^{3+}$)와 비교하여 선폭이 매우 넓음을 알 수 있다. 이러한 이유는 T-type 의 경우 낮은 소결온도(700 °C) 합성으로 인하여 Eu^{3+} 이온이 ZrO_2 의 Zr^{4+} 자리에 완전히 치환되지 않고 일부의 Eu^{3+} 이온들이 cluster 형태로 존재하기 때문으로 여겨진다. Cluster 형태로 존재하는 경우 Eu^{3+} 는 cluster내에서 다양한 결정장, 포논에너지, 결정 결함 등이 존재하기 때문이다.

그림 17은 소결온도가 1000 °C인 나노 형광체의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 의 사이트를 상온에서 측정한 여기 스펙트럼을 나타내었다. 소결온도가 1000 °C인 나노 형광체로서 578 nm 근처에 넓은 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 의 피크가 존재하고, 700 °C 나노 형광체에서 나타나지 않았던 582 nm 근처의 분리된 2개의 피크가 나타났다. 이는 그림 10, 11, 12의 XRD 에서도 확인 되었듯이 1000 °C에서 합성한 경우는 T-type과 M-type의 동시에 존재하여 나타나는 현상 때문이다.

그림 18은 소결온도가 1350 °C인 M-type 나노 형광체의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 전이 여기 스펙트럼이다. 서와 마찬가지로 여기 스펙트럼 측정 시 monitoring 방출형광은 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1,2...6$) 전이에 의한 형광(파장 > 590 nm) 이었다. 그림 18에서 M-type은 그림 16의 T-type과 달리 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 스펙트럼의 선폭은 좁고 두개의 큰 피크와 한 개의 작은 피크로 구성됨을 알 수 있다. 가장 큰 피크는 582.4 nm 에 위치한다. M-type의 경우 Eu^{3+} 이온은 1350 °C의 고온에서 합성되어 Zr^{4+} 를 차지할 충분한 활성화에너지를 가질 수 있다. 따라서 동일한 3개의 서로 다른 Zr^{4+} 사이트에 Eu^{3+} 이 존재하며 ZrO_2 형광체 내에 Eu^{3+} 이 치환된 상태로 존재한다고 할 수 있다.

ZrO_2 형광체에서 Zr^{4+} 자리에 Eu^{3+} 이온이 들어가면 전하보상에 의한 결함발생이 필수적이다. +3가 이온이 +4가 자리에 들어가면 전하보상을 위해

산소 vacancy등 결함이 발생하게 된다. M-type ZrO_2 나노 형광체의 여기스펙트럼서 582.4 nm의 가장 큰 피크의 Eu^{3+} 는 가까운 (nearest neighbor 또는 next nearest neighbor) 주변에 결함이 없는 경우로 생각되며 나머지 두 피크는 결함과 관련된 Eu^{3+} 이온에 의한 것으로 추정된다. 결론적으로 솔-젤 법으로 합성된 $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 나노 형광체는 M-type의 경우가 T-type 보다 더 고온에서 합성되어 Eu^{3+} 이온이 M-type에 더 안정된 상태로 존재함을 알 수 있다.

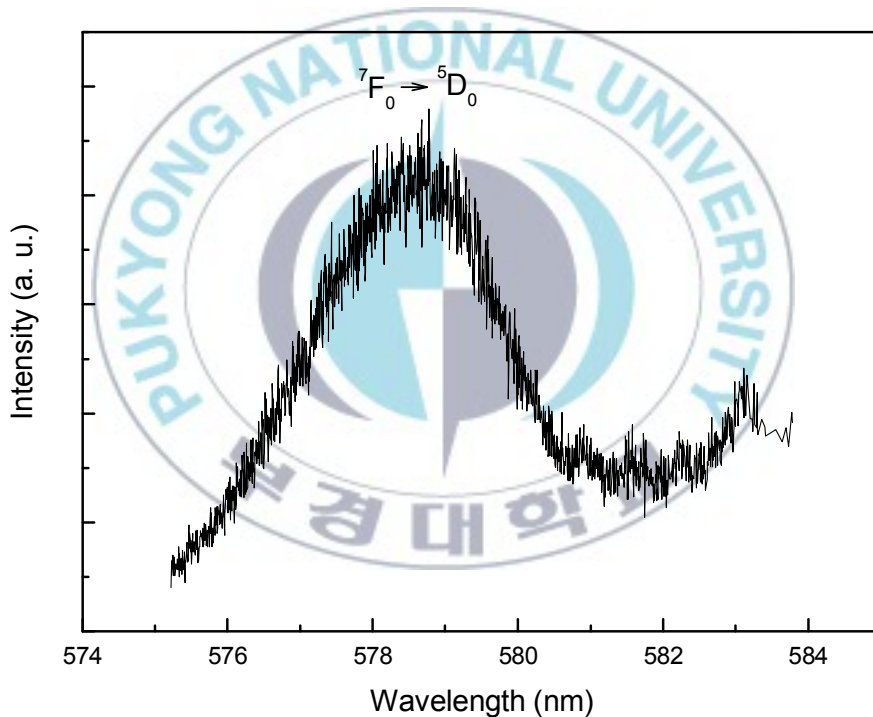


그림 16. ZrO_2 에 Eu^{3+} 가 1.0 mol% 첨가된 T-type 나노 형광체의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 여기 스펙트럼. 578 nm 근처의 peak가 넓게 나타내었다.

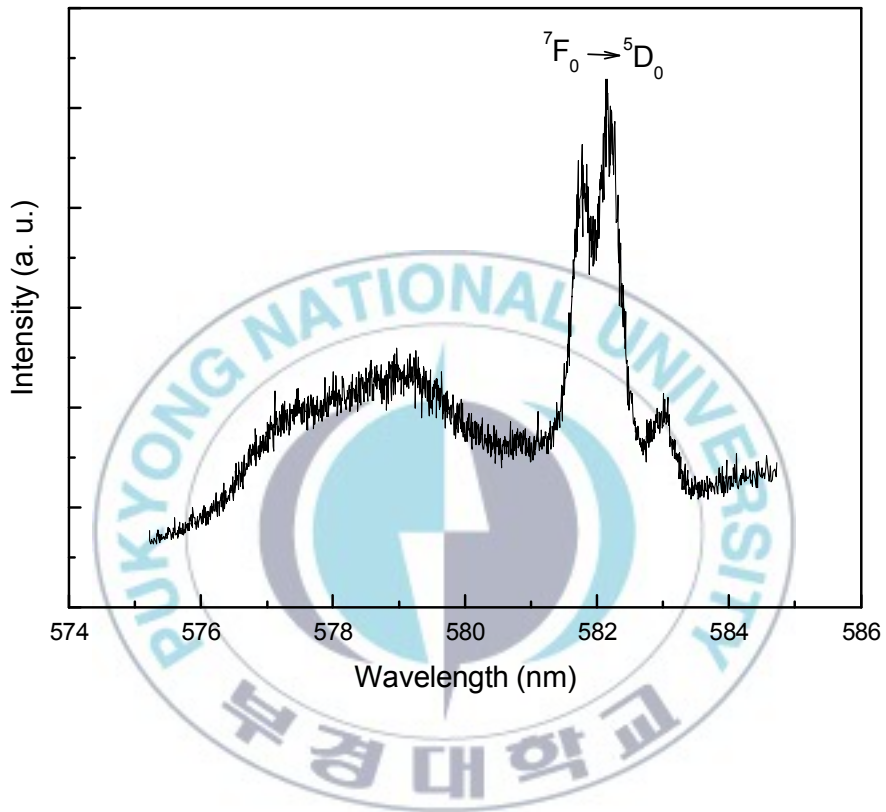


그림 17. ZrO_2 에 Eu^{3+} 가 1.0 mol% 첨가된 T-type과 M-type이 혼재된 나노형광체의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 스펙트럼.

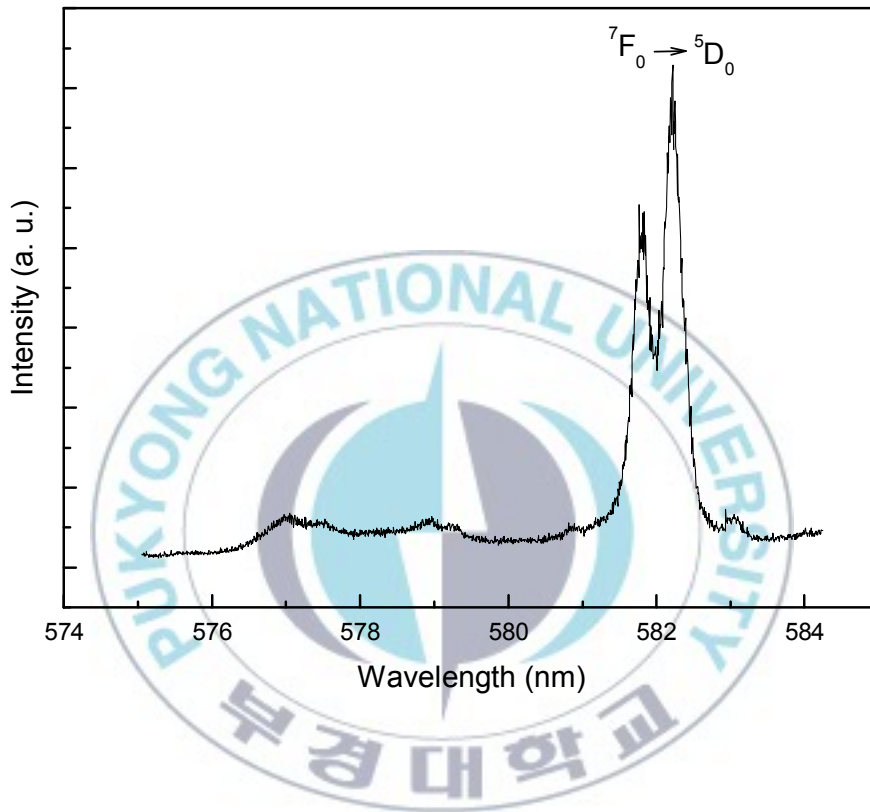


그림 18. ZrO_2 에 Eu^{3+} 가 1.0 mol% 첨가된 M-type 나노 형광체의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 여기 스펙트럼. 582 nm 근처에서 서로 다른 두 사이트의 peak 폭이 좁게 나타났다.

그림 19(a) 및 19(b)는 ZrO_2 에 Eu^{3+} 가 1.0 mol% 첨가된 T-type과 M-type 시료의 측정 온도에 따른 방출 형광 스펙트럼을 나타내었다. 266 nm로 여기하여 18, 100, 150, 200, 300 K에서 방출형광을 측정한 결과 585 nm 근처에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이에 의한 피크가 관찰되며 615 nm 근처에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에 의한 피크도 관찰된다. 1350 °C에서 소결한 단사정의 M-type 스펙트럼과 700 °C에서 소결한 정방정의 T-type 스펙트럼의 가장 큰 차이는 스펙트럼에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=1,2$) 전이 선들의 선폭의 차이이다. T-type 스펙트럼에서는 피크의 선폭이 매우 좁게 나타나며 M-type 스펙트럼선은 선폭이 넓게 관찰된다. 특히 T-type 스펙트럼에서 590 nm 부근의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이에 의한 방출 선의 수는 단일 사이트의 방출선의 수 3개 보다 더 많이 관찰된다. 이는 앞의 여기스펙트럼에서 관찰된 것과 같이 M-type은 여러 개(3개)의 사이트를 차지한 Eu^{3+} 이온들이 발생하는 형광 선들이기 때문이다. 측정온도에 따른 스펙트럼 모양은 큰 차이가 발견되지 않았다. 266 nm 여기는 전하전달밴드의 여기로서 Eu 사이트를 직접 여기하므로 고온에서 소결한 단사정의 시료에서 Eu^{3+} 이온이 Zr^{4+} 자리를 효과적으로 대신하여 cluster를 형성하는 저온 나노 형광체의 정방정보다 피크의 폭이 좁게 나타남을 알 수 있다.

그림 20(a)와 20(b)는 ZrO_2 에 Eu^{3+} 가 1.0 mol% 첨가된 T-type과 M-type 시료를 355 nm로 여기한 방출형광 스펙트럼이다. 355 nm로 여기하여 18, 150, 300 K에서 방출형광을 측정한 결과를 585 nm 근처에서의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 과 615 nm 근처의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에 의한 스펙트럼은 266 nm 여기 경우와 같이 온도에 따른 스펙트럼 모양은 큰 차이가 보이지 않는다. 그러나 M-type 스펙트럼 모양은 355 nm 여기(그림 19(b))와 266 nm 여기(그림 20(b))는 매우 다른 모양을 보인다. 이는 355 nm 여기는 그림 266 nm 여기와 달리 직접 Eu^{3+} 이온을 여기하지 않기 때문이다. 355 nm의 여기는 band edge 부분의 결합의 한 흡수 밴드를 여기하여 Eu^{3+} 로의 에너지 전달에 의해 형광이 발생하기 때문에 특정한 사이트의 Eu^{3+} 이온만 여기되기 때문으로 여겨진다.

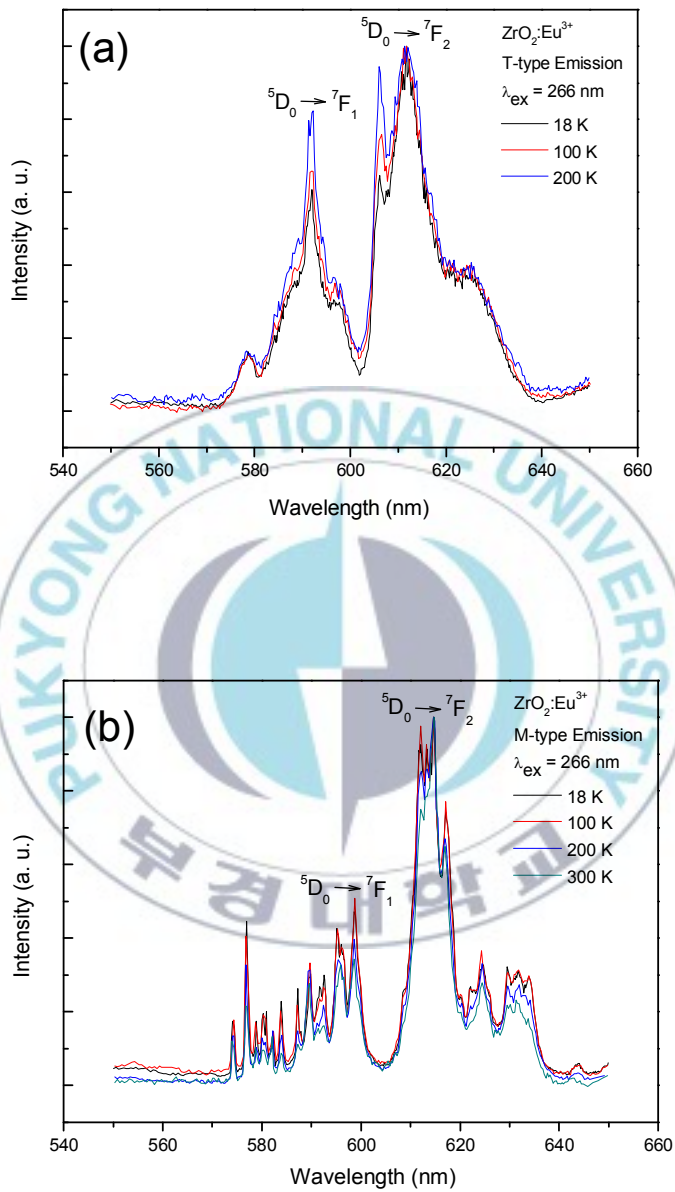


그림 19. ZrO_2 에 Eu^{3+} 가 1.0 mol% 첨가된 나노 형광체에 266 nm로 여기한 방출 스펙트럼. (a) T-type과 (b) M-type의 방출형광.

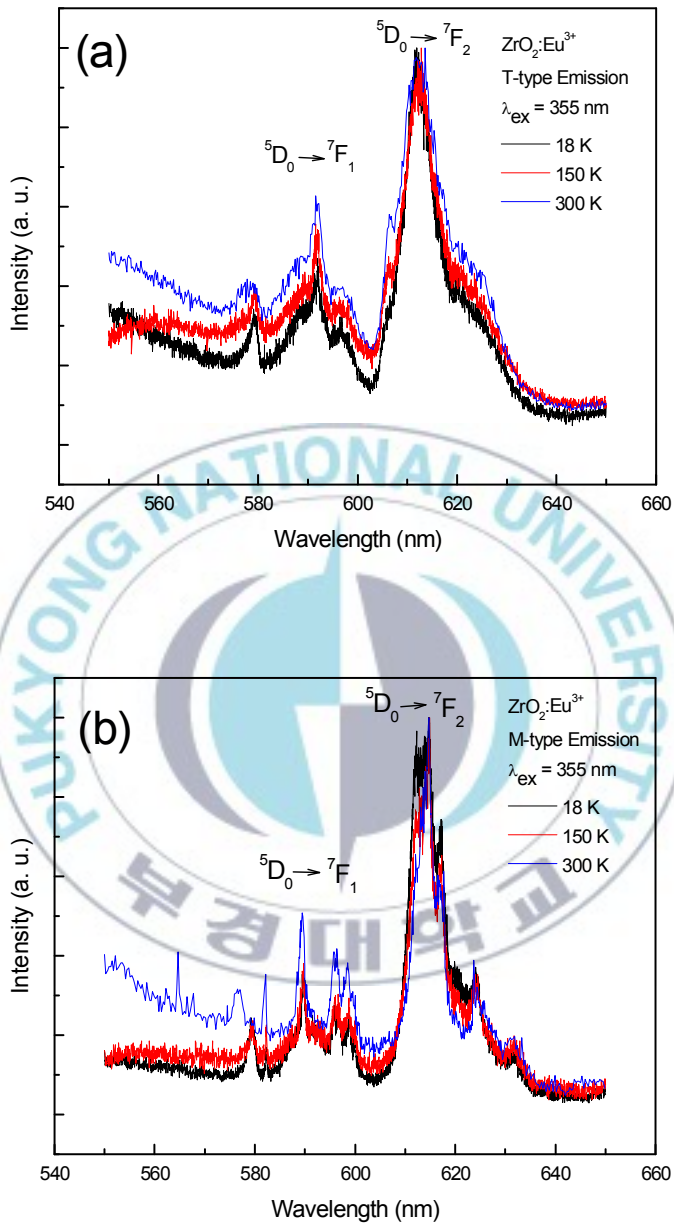


그림 20. ZrO_2 에 Eu^{3+} 가 1.0 mol% 첨가된 나노 형광체에 355 nm로 여기한 방출 스펙트럼. (a) T-type과 (b) M-type의 방출형광.

266 nm 여기(전하전달밴드)는 들뜬 Eu^{3+} 이온이 비방사 전이과정을 거쳐 $^5\text{D}_0$ 상태로 이완된 다음 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J(J = 0, 1, \dots, 4)$ 전이의 형광을 발생시킨다. 따라서 모든 종류(다양한 환경에 존재하는)의 Eu^{3+} 이온이 형광을 방출한다.

그림 21에서 소결 온도가 700 °C 인 T-type의 $^5\text{D}_0$ 사이트를 색소레이저를 tuning 하여 578.66 nm의 T-type $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 를 여기하여 얻은 방출 스펙트럼이다. 592 nm 근처의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 과 612 nm 근처 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 의 피크는 266 nm 여기와 제논 램프의 UV 여기에 의한 방출 스펙트럼과 비슷하게 나타났다. 피크의 상대적 크기는 결정장과 무관한 자기쌍극자 전이인 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 과 전기 쌍극자 전이인 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 의 형광세기 비를 구한 결과 전기 쌍극자 전이가 2배로 크게 나타났다.

그림 22와 그림 23은 각각 581.8 nm 및 582.22 nm로 여기한 M-type 나노 형광체의 형광방출 스펙트럼이다. 그림 22에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 과 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 의 피크가 595 nm 근처와 614 nm 근처에서 나타나고 형광세기의 비는 전기 쌍극자 전이가 3.6배 정도 큰 것으로 나타났다. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 과 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에 의한 방출 피크가 581.8 nm로 여기 했을 때보다 상대적인 형광방출의 강도가 증가하는 결과를 나타내었고 형광세기의 비는 전기 쌍극자전이가 3배 정도 크고 M-type에서 피크의 폭이 좁게 나타났다. 이러한 결과는 고온에서 활성제로 첨가된 불순물의 결함이 감소하여 형광강도의 세기가 증가하였다. 결과적으로 소결온도에 따른 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 과 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 의 형광방출 피크를 비교하면 높은 온도에서 소결된 나노 형광체의 피크는 시료의 소결과정에서 Eu^{3+} 가 Zr^{4+} 의 자리를 효과적으로 대신하여 주위에 밀집되거나 결함이 감소하여 피크의 폭이 좁게 나타나고 형광방출의 세기도 증가한다고 볼 수 있다.

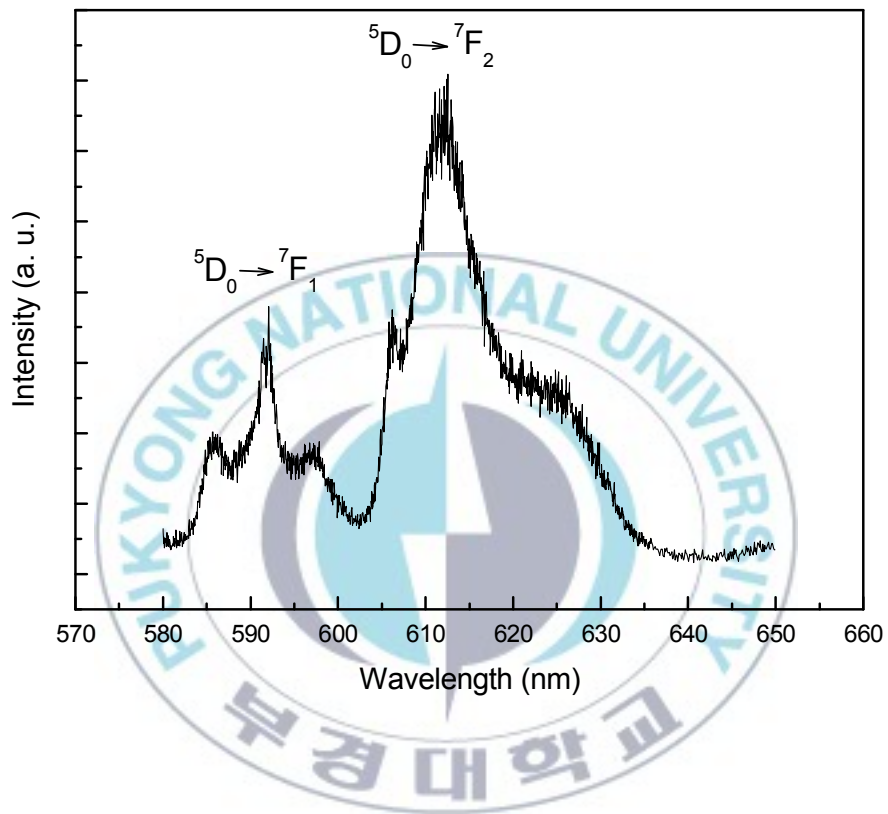


그림 21. ZrO_2 에 Eu^{3+} 가 1.0 mol% 첨가된 나노 형광체를 578.66 nm로 여기한 T-type의 상온 방출 스펙트럼.

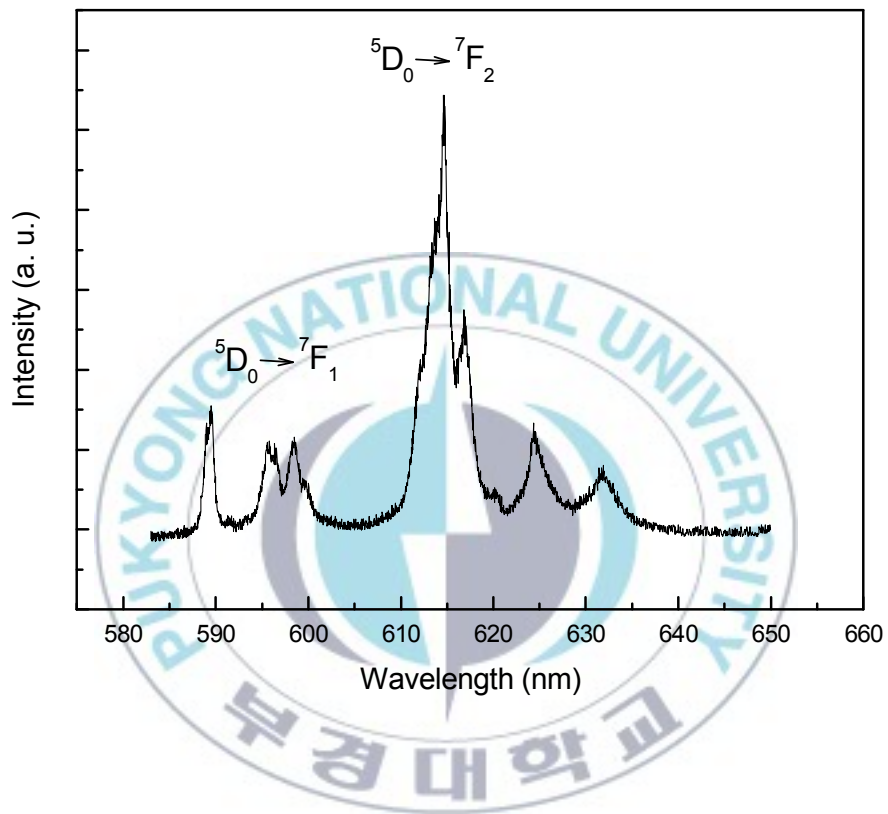


그림 22. ZrO_2 에 Eu^{3+} 가 1.0 mol% 첨가된 나노 형광체를 581.8 nm로 여기한 M-type의 상온 방출 스펙트럼.

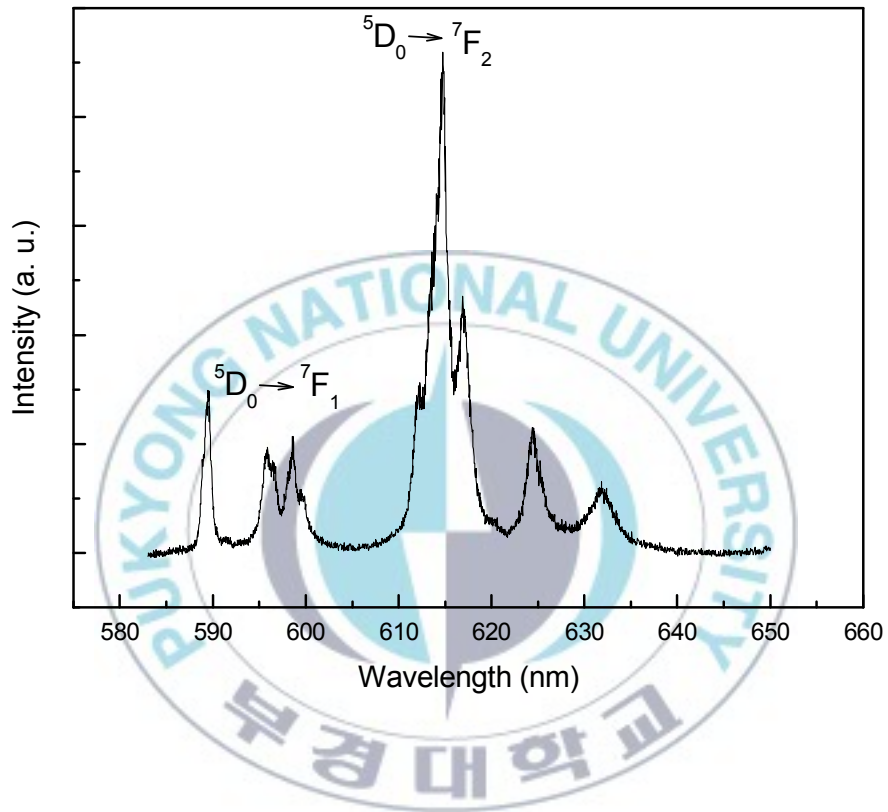


그림 23. ZrO_2 에 Eu^{3+} 가 1.0 mol% 첨가된 나노 형광체를 582.22 nm로 여기한 M-type의 상온 방출 스펙트럼.

4.3 형광수명 시간

그림 24는 T-type $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 의 전하전달밴드 266 nm 여기에 의한 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 형광의 감쇠곡선이고 네모안의 작은 그림은 초기 형광 수명시간을 확대하여 나타낸 것이다. 온도에 따라 평균 수명시간은 비슷하게 나타났으며 각 온도에서 측정한 형광 수명은 초기 시간을 제외한 직선부의 형광수명 시간으로 0.606, 0.635, 0.680, 0.560 ms로 나타났다(표 7). 레이저 펄스 입사 후 초기 시간 영역에서는 온도에 따라 큰 차이를 보였다. 저온에서는 초기 시간에 Eu^{3+} 이온들 사이의 에너지 전달과 $^5\text{D}_0$ 까지 높은 에너지 준위로부터의 이완과정으로 인해 증가 시간(rise time)이 보인 후 지수 함수적으로 감소하는 결과를 나타내었다. 상온에서는 초기 시간에 증가시간이 보이지 않는데 이는 포논의 도움으로 매우 빠른 이완과정을 거쳐 $^5\text{D}_0$ 상태에 이르기 때문으로 여겨진다. 그림 25는 M-type $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 의 $^5\text{D}_0$ 준위의 수명시간이다. T-type 과 유사하게 저온에서는 네모안의 작은 그림에서 초기 시간 영역을 확대하면 증가시간이 보이고 지수 함수적으로 감쇠함을 알 수 있다. 각 온도에서 측정한 형광 수명은 초기 시간을 제외한 직선부의 형광수명 시간으로 0.491, 0.521, 0.537, 0.583 ms로 나타났다 (표 8).

그림 26과 그림 27은 T-type 및 M-type $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 를 band edge 흡수 영역(결함 흡수 영역)에 355 nm로 여기하고 온도를 변화시키면서 측정한 $^5\text{D}_0$ 형광의 감쇠곡선이고 네모안의 작은 그림은 초기 형광수명을 확대하여 나타낸 것이다. 266 nm 여기와 달리 비지수 함수적으로 형광의 시간적 감쇠가 일어남을 알 수 있다. 측정온도 18, 150, 300 K에서 평균 수명시간은 0.659, 0.616, 0.667 ms로 나타났고 상온에서 측정한 결과가 저온보다 초기에 급격한 빠른 수명시간을 보인다. 여기서 형광 수명시간 계산은 평균수명시간으로 적분하여 계산하였다. 그림 27은 M-type 시료를 355 nm로 여기하고 측정 온도에 따른 형광 수명을 나타내었다. 18, 150, 300 K에서 측정한 형광 수명은 초기 시간을 제외한 직선부의 형광수명 시간으로 0.530, 0.514, 0.523 ms로 나타났다. 355 nm 여기는 band edge

부분을 여기한 결과로 결합 부분의 에너지 확산에 의해 초기부분의 형광수명이 급격히 감소한 후 비지수 함수적으로 감소하였다. 표 7과 표 8은 266 nm와 355 nm 여기의 T-type과 m-type의 평균 수명을 나타내었다.

그림 26과 그림 27에서 355 nm로 여기한 경우 266 nm 여기와 비교에서 비지수 함수적으로 형광이 감쇠한 이유는 결합으로부터 흡수된 355 nm 에너지는 결합사이의 에너지 확산이 이루어지고 최종적으로 Eu^{3+} 로의 에너지 전달이 일어나기 때문이다. 266 nm 여기와 색소 레이저에 의한 $^5\text{D}_0$ 준위의 여기는 Eu^{3+} 이온을 직접 여기하여 $^5\text{D}_0$ 준위까지 이완되어 형광이 발생하고 Eu^{3+} 이온들 사이의 에너지 확산은 큰 영향을 주지 않기 때문이다. 이는 본 연구의 Eu^{3+} 이온의 농도는 1.0 mol%로 적어 Eu^{3+} 이온들 사이의 거리가 에너지 확산이 일어날 수 있을 정도로 충분히 가깝지 않기 때문이다.

그림 28은 상온에서 T-type과 M-type $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 나노 형광체의 상온에서의 $^5\text{D}_0$ 준위를 직접 여기하여 얻은 형광의 감쇠곡선이다. 두 곡선에서 T-type 시료는 0.694 ms로 나타나고 M-type 시료는 0.576 ms로 M-type의 형광수명 시간이 지수 함수적 형광 감쇠 곡선을 나타내고 T-type은 약간의 비지수 함수적 형광 감쇠가 일어남을 알 수 있다. 그리고 그림 29(a)는 소결 온도가 1350 °C인 M-type 나노 형광체의 300 K에서 581 nm와 582 nm로 여기한 형광수명으로 0.568 ms와 0.585 ms로 나타났다. 그림 29(b)는 16 K에서 여기 사이트를 달리한 형광수명 측정으로 576, 578, 580, 582 nm에서 0.531, 0.559, 0.460, 0.551 ms로 나타났다. 상온보다 저온에서 형광 수명시간은 비슷한 값을 보였고 두 경우 모두 지수 함수적 감쇠 곡선을 보였다.

표 7. 266 nm 여기의 형광수명(ms).

Type	Temperature (K)			
	18	100	200	300
T-type	0.606	0.635	0.680	0.560
M-type	0.491	0.521	0.537	0.583

표 8. 355 nm 여기의 형광수명(ms).

Type	Temperature (K)		
	18	150	300
T-type	0.659	0.616	0.667
M-type	0.530	0.514	0.523

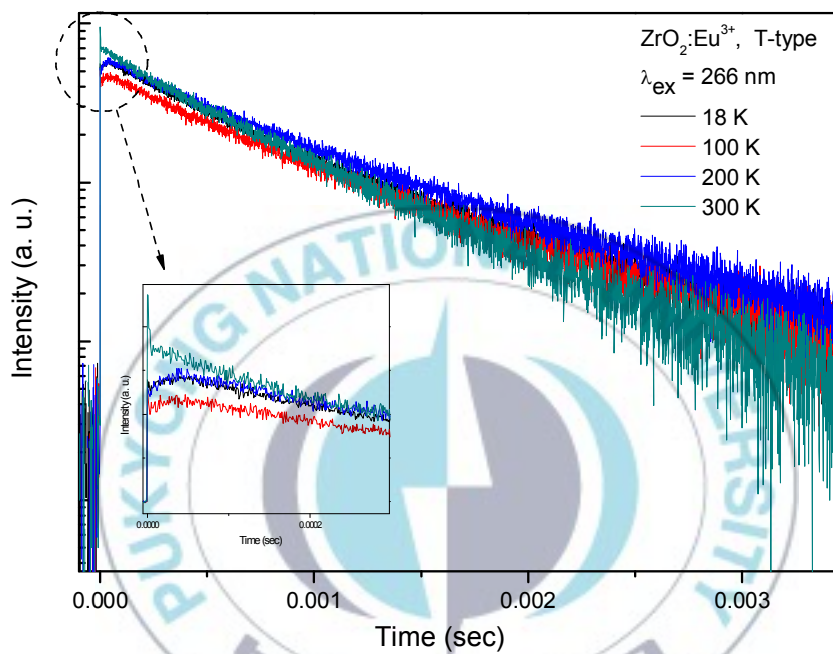


그림 24. 266 nm 여기의 T-type의 측정 온도에 따른 형광 수명. 초기 형광 수명의 증가 후 거의 선형적인 형광수명시간을 나타내었다.

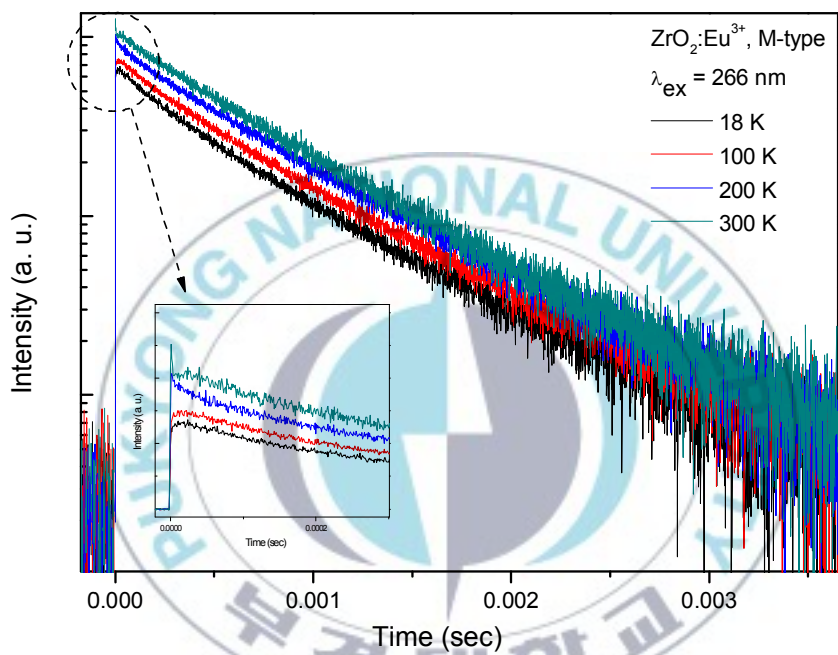


그림 25. 266 nm 여기의 M-type의 측정 온도에 따른 형광 수명.

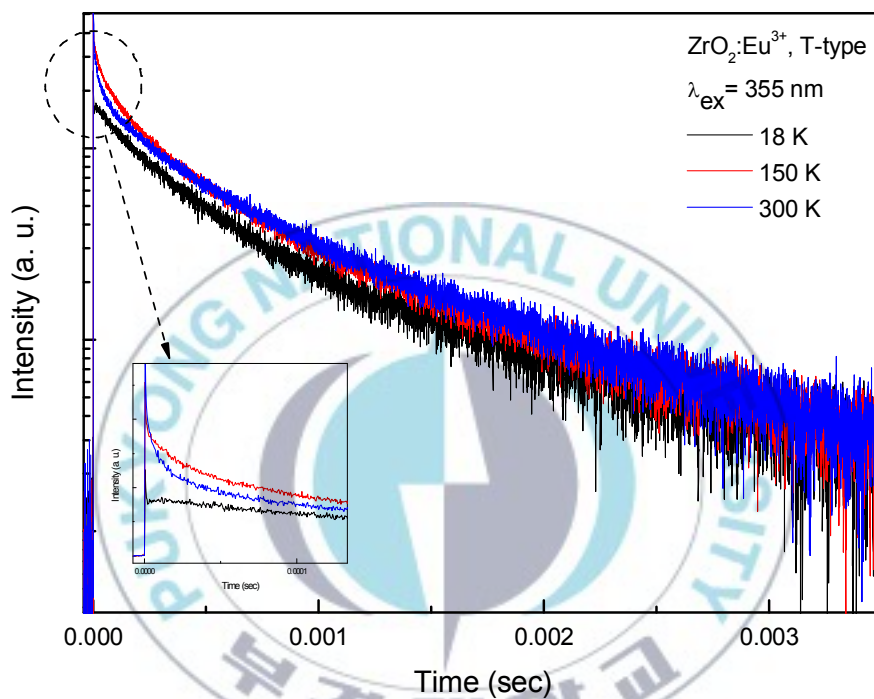


그림 26. 355 nm 여기의 T-type의 측정 온도에 따른 형광 수명. 초기 형광 수명의 급격하게 감소하고 비 선형적인 형광수명 시간을 나타내었다.

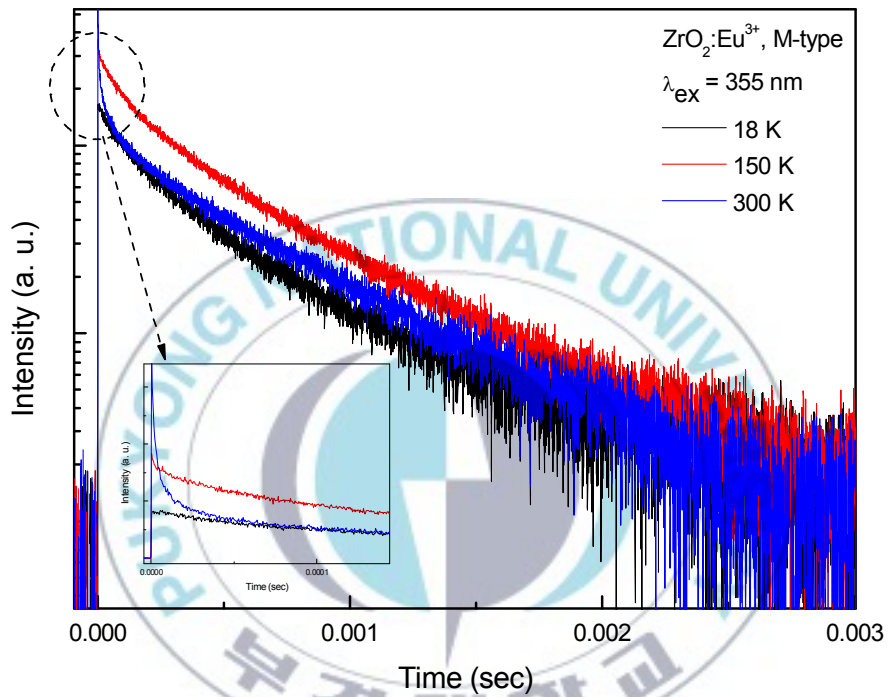


그림 27. 355 nm 여기의 M-type의 측정 온도에 따른 형광 수명.

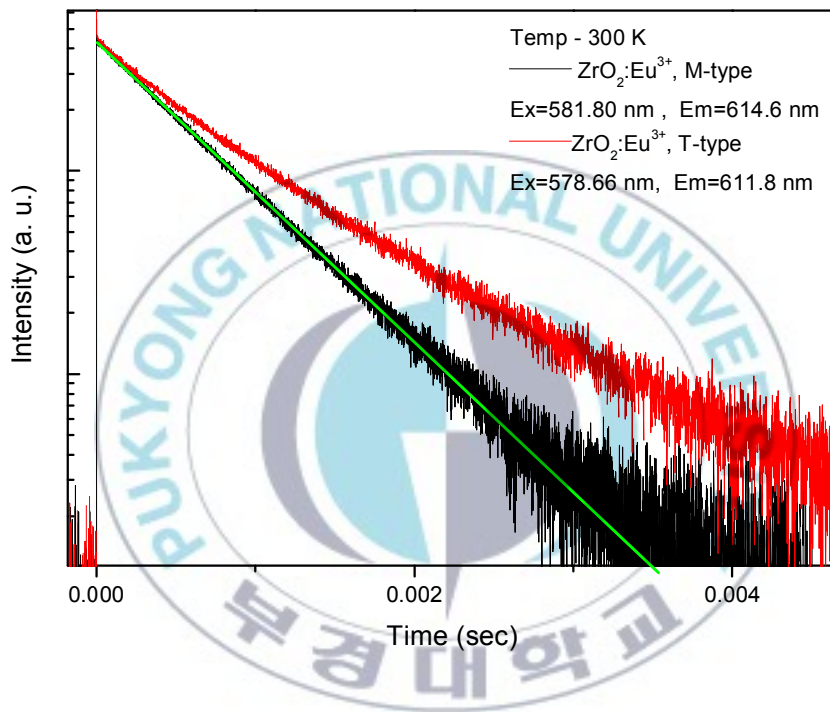


그림 28. 상온에서 T-type과 M-type의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 의 사이트 형광 수명 측정.
578.66 nm와 581.80 nm여기로 300 K에서의 형광수명 측정.

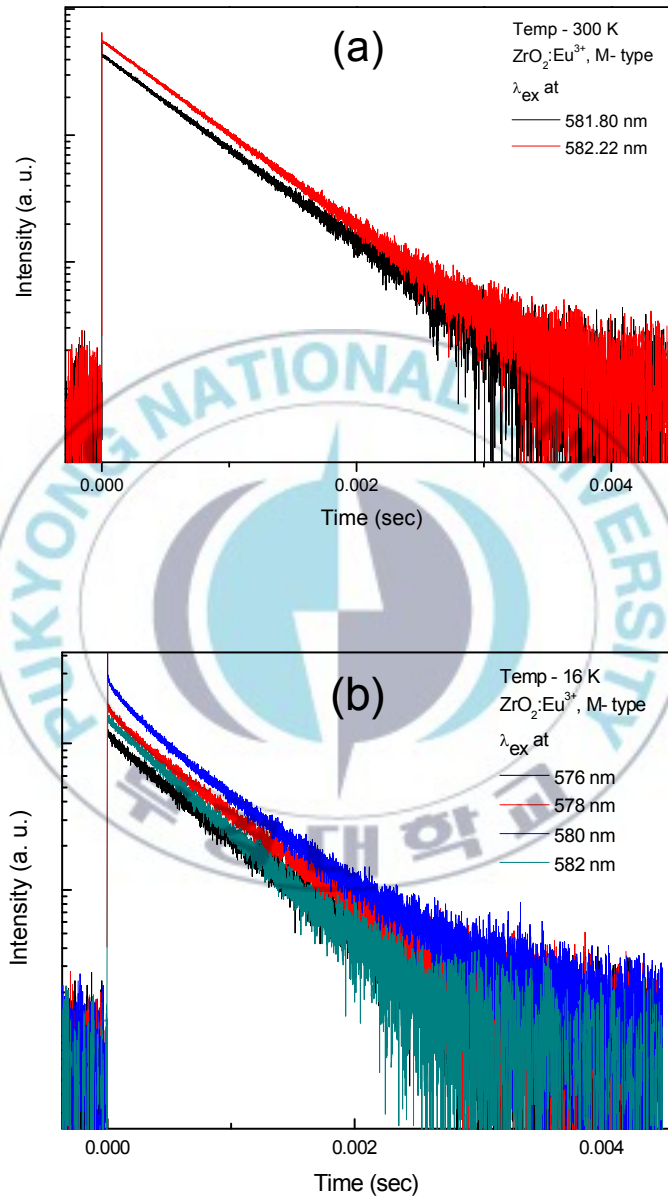


그림 29. M-type의 상온과 저온 형광 수명 측정. (a) 300 K에서의 측정 (b) 16 K에서의 측정

4.4 자외선과 X-선 조사의 열 형광 특성

열 형광 선량계의 제작 시 첨가하는 활성제의 농도와 소결 온도는 열형광 특성을 크게 변화 시킨다. 그림 30은 T-type ZrO_2 의 나노 형광체에 254 nm의 자외선을 30분 조사한 시료를 2 $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 의 선형 가온율로 가열하여 구한 열형광 glow curve이다. 그림 30에서 보는 바와 같이 glow peak는 303, 345, 371, 414 및 425 K에서 나타났다.

각각의 glow peak는 금지대 내에 있는 trap들에 대한 정보를 가지고 있으므로, 각 trap에 대한 포획 매개 변수를 결정하기위해 본 연구에서는 glow curve를 Gaussian 함수를 이용하여 단일 glow curve로 분리한 후 peak shape법을 사용하였다. 단일 glow curve로부터 구한 peak (a) ~ (e)의 peak shape parameters T_m , ω , δ , τ 는 표 9와 같다. 그리고 peak (a) ~ (e) 각각의 단일 glow curve에 대한 활성화 에너지는 Chen의 공식을 사용하여 구하였으며 그 값은 각각 5.21, 1.58, 0.92, 0.93 및 0.64 eV 이었다.

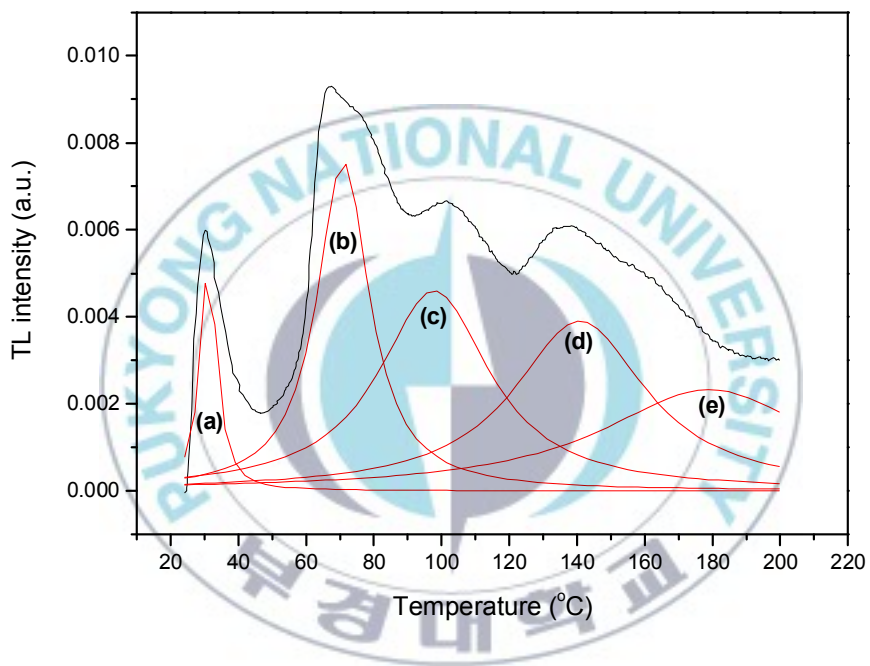


그림 30. T-type ZrO_2 나노 형광체의 열형광 glow curve. 254 nm의 자외선을 30분 조사.

표 9. T-type ZrO_2 나노 형광체의 peak (a) ~ (e)에 대한 peak shape parameter들과 활성화 에너지.

parameters	peak (a)	peak (b)	peak (c)	peak (d)	peak (e)
$T_1(\text{K})$	301.05	334.75	351.05	389.95	413.75
$T_m(\text{K})$	303.25	344.85	371.05	414.35	452.25
$T_2(\text{K})$	307.95	353.95	390.55	437.95	484.15
$\omega(\text{K})$	8.9	19.2	39.5	48	70.4
$\tau(\text{K})$	2.2	10.1	20	24.4	38.5
$\delta(\text{K})$	6.7	9.1	19.5	23.6	31.9
$E(\text{eV})$	5.21	1.58	0.92	0.93	0.64

그림 31은 M-type ZrO_2 나노 형광체의 열형광 glow curve를 나타낸다. 시료는 254 nm의 자외선을 30분 조사하였으며, 선형 가온율은 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ 이었다. 그림 31에서 보는 바와 같이 glow peak는 3개의 단일 peak로 구성되었으며, 주 peak는 355 K이었다.

M-type ZrO_2 나노 형광체의 포획매개변수를 구하기 위하여 그림 31의 열형광 glow curve를 Gaussian fitting 하여 단일 glow curve로 분리한 후 peak (a) ~ (c)에 대하여 구한 peak shape parameter들은 표 10에 나타내었다. 그리고 peak shape법으로 구한 peak b(trap b)와 peak c(trap c)의 활성화 에너지는 표 10에 표시한 바와 같이 각각 1.02 eV와 1.06 eV이었다.

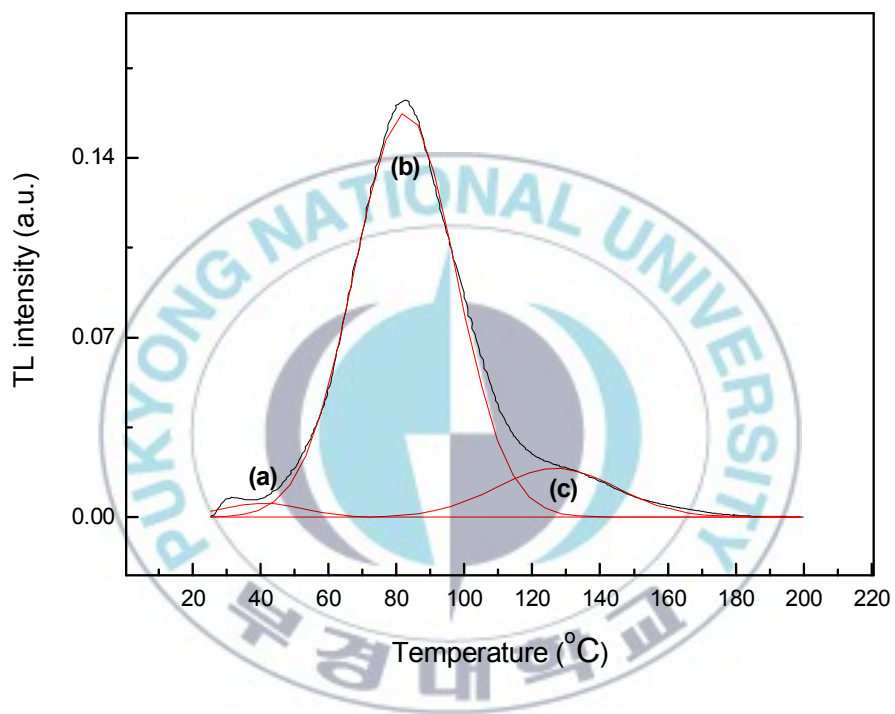


그림 31. M-type ZrO_2 나노 형광체의 열형광 glow curve. 254 nm의 자외선을 30분 조사.

표 10. M-type ZrO_2 나노 형광체의 peak (a) ~ (c)에 대한 peak shape parameter들과 활성화 에너지.

parameters	peak (a)	peak (b)	peak (c)
$T_1(\text{K})$	–	338.12	379.55
$T_m(\text{K})$	313	355.25	400.15
$T_2(\text{K})$	–	374.05	421.75
$\omega(\text{K})$	–	35.93	42.2
$\tau(\text{K})$	–	17.13	20.6
$\delta(\text{K})$	–	18.8	21.6
$E(\text{eV})$	–	1.02	1.06

그림 32는 소결온도가 700 °C이고 $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 나노 형광체에 254 nm의 자외선을 30분간 조사한 후 2 °C/sec의 선형 가온율로 가열하면서 측정한 열형광 glow curve를 나타낸다. 열형광 glow curve를 Gaussian fitting 하여 단일 glow curve로 분리하면 그림 32에서 보는 바와 같이 열형광 glow curve는 4개의 단일 peak로 분리되었으며, peak(a) ~ (d)에 대한 peak shape parameter들은 표 11과 같고, 활성화 에너지는 각각 2.96, 2.95, 0.60 및 0.66 eV이었다.

ZrO_2 나노 형광체의 크기는 소결온도가 높을수록 커지며 결정성도 좋아진다. 결정성이 나쁘면 공격자, 격자간 원자 및 불순물등 여러 가지 결정결함이 존재하며, 이 결정결함들은 열형광 trap으로 작용한다. M-type ZrO_2 나노 형광체는 1350 °C에서 소결하였으므로 여러 가지 종류의 결정결함이 적다. 이

로 인해 M-type ZrO_2 나노 형광체의 열형광 특성은 그림 31에서와 같이 주 peak(약 355 K)와 상대적으로 매우 작은 2개의 peak만이 나타났다. 반면에 T-type ZrO_2 나노 형광체는 700 °C에서 소결되었으므로 결정성이 나쁘고 열형광에 기여하는 여러 가지 결정결함들이 많으므로 그림 30에서 보는 바와 같이 복잡한 열형광 glow curve를 나타내는 것으로 생각된다.

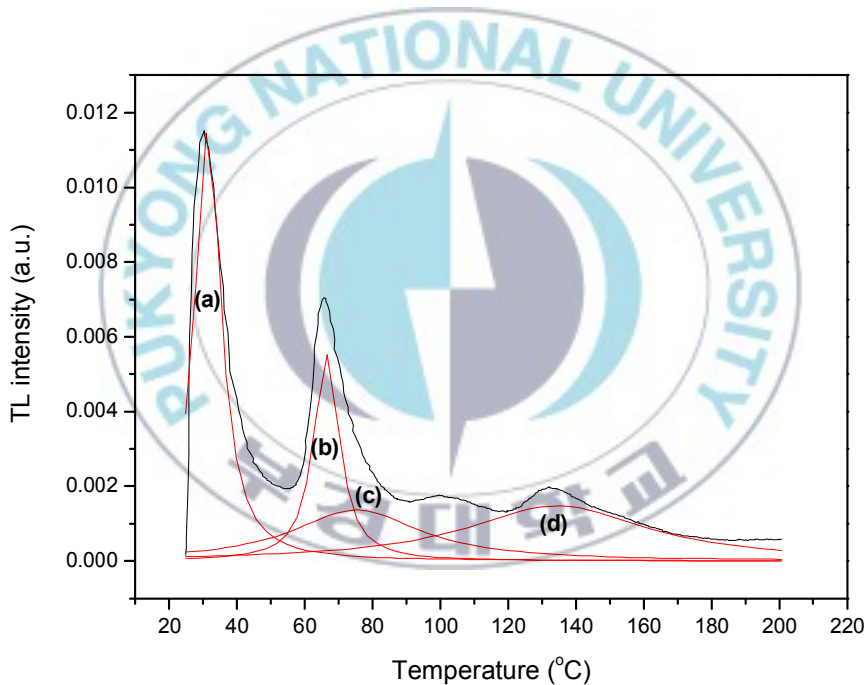


그림 32. T-type $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 나노 형광체의 열형광 glow curve. 254 nm의 자외선을 30분 조사.

표 11. T-type $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 나노 형광체의 peak shape parameter들과 활성화 에너지.

parameters	peak (a)	peak (b)	peak (c)	peak (d)
$T_1(\text{K})$	299.65	334.45	323.55	373.95
$T_m(\text{K})$	304.15	339.75	349.15	406.75
$T_2(\text{K})$	309.05	344.45	372.15	440.95
$\omega(\text{K})$	9.4	10	48.6	67
$\tau(\text{K})$	4.5	5.3	25.6	32.8
$\delta(\text{K})$	4.9	4.7	23	34.2
$E(\text{eV})$	2.96	2.95	0.60	0.66

그림 33은 소결온도가 1000 °C 인 $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 나노 형광체에 254 nm의 자외선을 30분간 조사한 후 2 °C/sec의 선형 가온율로 가열하면서 측정한 열형광 glow curve를 나타낸다. 이 열형광 glow curve를 Gaussian함수를 이용하여 peak분리하면 그림 33에서 보는 바와 같이 열형광 glow curve는 4개의 단일 glow peak로 분리되었으며, peak온도는 각각 307, 348, 382 및 406 K 이었다. peak shape법으로 구한 이 단일 peak들의 peak shape parameter들은 표 12에 나타내었다. 그리고 각 trap에 대한 활성화 에너지는 각각 3.06, 3.58, 1.81, 0.8 eV 이었다.

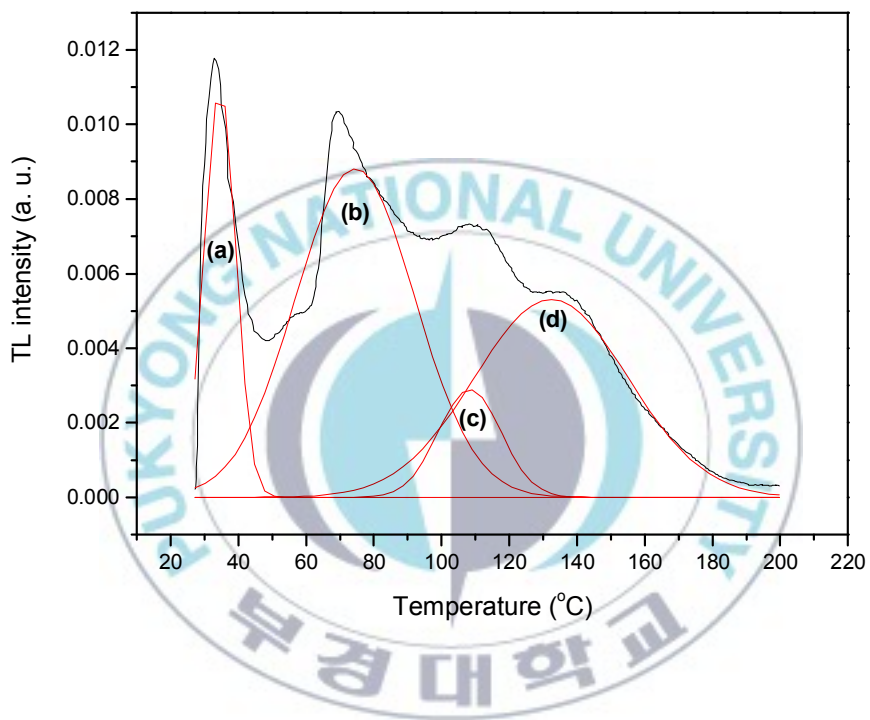


그림 33. T-type과 M-type이 혼재된 ZrO₂:Eu³⁺ 1.0 mol% 나노 형광체의 열 형광 glow curve. 254 nm의 자외선을 30분 조사.

표 12. T-type과 M-type이 혼재된 $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 나노 형광체의 peak shape parameter들과 활성화 에너지.

parameters	peak (a)	peak (b)	peak (c)	peak (d)
$T_1(\text{K})$	301.85	326.55	370.45	378.95
$T_m(\text{K})$	307.15	347.75	381.55	405.95
$T_2(\text{K})$	313.15	368.45	392.55	432.45
$\omega(\text{K})$	11.7	13.4	22.1	53.5
$\tau(\text{K})$	4.4	4.6	11.1	27
$\delta(\text{K})$	7.3	8.8	11	26.5
$E(\text{eV})$	3.06	3.58	1.81	0.8

그림 34는 소결온도가 1350 °C 인 $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 나노 형광체의 열형광 glow curve를 나타낸다. 열형광 glow curve는 앞의 실험과 동일하게 254 nm의 자외선을 30분간 조사한 후 2 °C/sec의 선형 가온율로 가열하면서 측정하였다. 이 열형광 glow curve를 Gaussian 함수를 이용하여 peak 분리하면 그림 34에서 보는 바와 같이 열형광 glow curve는 3개의 단일 glow peak로 구성되었으며, peak 온도는 각각 307, 353 및 395 K 이었다.

표 13은 peak shape법으로 구한 이 단일 peak들의 peak shape parameter들을 나타내고, 각 trap에 대한 활성화 에너지는 각각 2.03, 0.88 및 0.78 eV 이었다.

또한 Eu^{3+} 를 1.0 mol% 첨가한 M-type ZrO_2 (그림 34)와 T-type ZrO_2 나노 형광체의 열형광 glow curve(그림 32)의 peak 온도들은 Eu^{3+} 를 첨가하지 않은 M-type ZrO_2 (그림 31)과 T-type ZrO_2 나노 형광체의 열형광 glow

peak(그림 30) 온도와 거의 같다. 이것은 trap의 특성이 같은 것을 의미하며, 그리고 peak 모양이 다른 것은 Eu^{3+} 이온의 영향으로 생각된다.

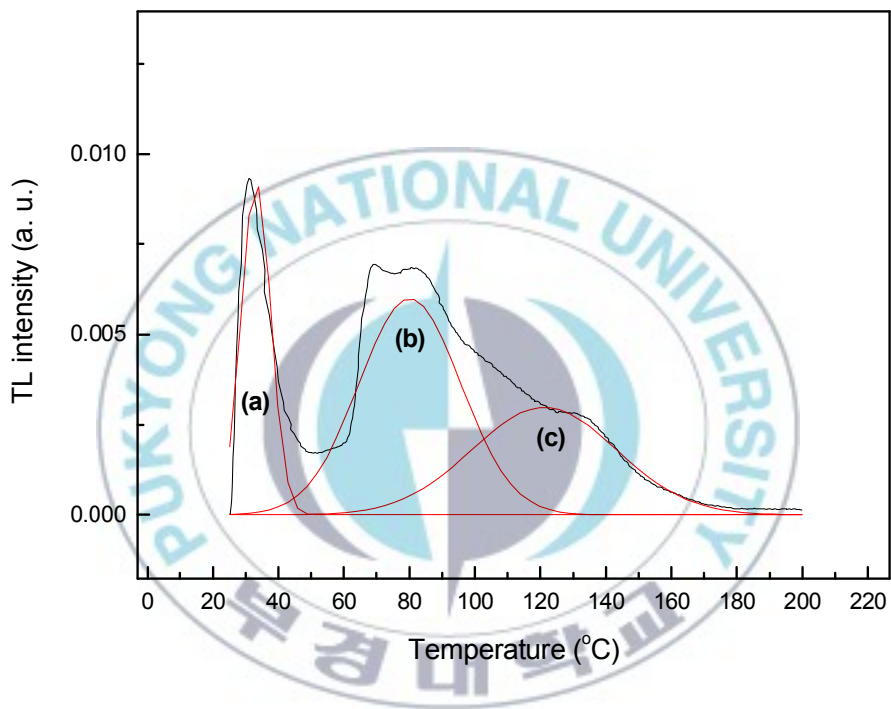


그림 34. M-type $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 나노 형광체의 열형광 glow curve. 254 nm의 자외선을 30분 조사.

표 13. M-type $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ 1.0 mol% 나노 형광체의 peak shape parameter들과 활성화 에너지.

parameters	peak (a)	peak (b)	peak (c)
$T_1(\text{K})$	300.85	334.55	368.65
$T_m(\text{K})$	307.05	353.45	394.75
$T_2(\text{K})$	312.45	371.85	420.05
$\omega(\text{K})$	11.6	37.3	51.4
$\tau(\text{K})$	6.2	18.9	26.1
$\delta(\text{K})$	5.4	18.4	25.3
$E(\text{eV})$	2.03	0.88	0.78

그림 35는 M-type ZrO_2 나노 형광체에 6 MV X-선을 500 cGy 조사하고 8시간 경과 후에 2 °C/sec의 선형 가온율로 가열하면서 측정한 열형광 glow curve이다. 그림 35에 삽입된 작은 네모그림에서 보는 바와 같이 가열판에서 나오는 빛(back ground)이 250 °C에서부터 급격히 증가하므로 본 실험에서는 열형광 glow curve에서 가열판에 의한 빛의 양(back ground)을 빼주었다. 그리고 열형광 glow curve를 Gaussian 함수를 이용하여 그림 35와 같이 2 개의 단일 peak로 분리한 후 peak shape parameter들과 활성화 에너지를 구하였다. 단일 peak (a) 와 (b)의 활성화 에너지는 각각 0.998 eV와 1.15 eV 이었다. 또한 X-선을 조사한 M-type ZrO_2 나노 형광체의 glow peak는 자외선을 조사한 경우에 비해 고온에서 큰 peak가 나타났다. 이것은 자외선에 의해 여기되지 않았던 deep trap에 있던 전자들이 6 MV X-선에 의해 전도대로 여기되어 나타난 현상으로 생각된다.

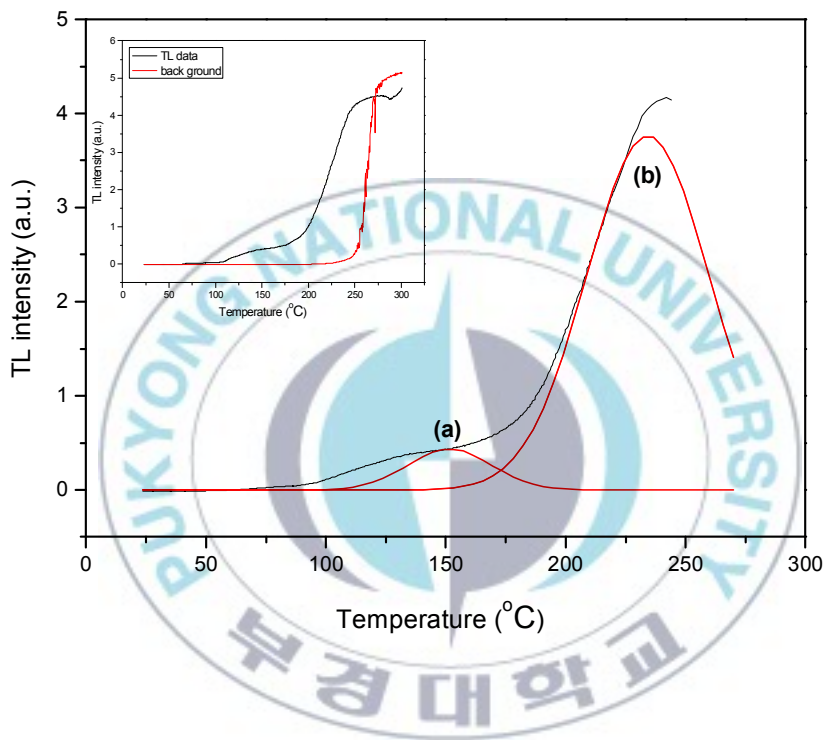


그림 35. M-type ZrO₂ 나노 형광체의 X-선 열형광 glow curve. 6 MV X-선을 500 cGy 조사.

5. 결 론

솔-젤법으로 ZrO_2 에 Eu^{3+} 를 1.0 mol% 첨가하여 ZrO_2 나노 형광체를 합성하였다. 소결온도에 따른 X-선 회절상은 700 °C에서 정방정이 나타나고 1000 °C에서는 정방정과 단사정이 같이 존재하며, 1350 °C에서는 단사정만 나타났으며, JCPDS 카드의 비교에서 잘 일치하였다. 이렇게 합성한 나노 형광체의 평균 입자 크기는 700 °C에서 22.5 nm, 1000 °C에서 47.5 nm, 1350 °C에서는 80.5 nm로 나타나 소결온도가 증가하면 입자의 크기가 증가하고 단사정으로 변화 하였으며, TEM 측정 결과에서는 소결온도의 증가는 격자의 간격이 0.312 nm에서 0.454 nm로 증가함을 알 수 있다.

ZrO_2 에 첨가된 Eu^{3+} 이온은 소결온도가 증가함에 따라 Eu^{3+} 의 전기쌍극자 전이인 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 의 형광의 세기가 결정장과 무관한 자기 쌍극자 전이인 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 보다 크게 증가하였다. 이 두 전이에서 보여지는바와 같이 소결온도에 따른 형광의 세기는 700 °C에서 2배, 1350 °C에서 3.6배로 나타났으며, 결정장과 관련이 있는 것으로 판단된다. 그리고 낮은 온도에서 소결된 나노 형광체보다 높은 온도에서 소결된 나노 형광체에서 peak의 폭이 좁게 나타났다. 즉, 낮은 온도보다 높은 온도에서 소결하면 Eu^{3+} 가 Zr^{4+} 자리에 안정되게 존재하여 에너지 전달이 잘 일어난다고 볼 수 있다.

형광 수명측정에서 T-type의 형광수명은 0.695 ms이고 M-type의 형광수명은 0.573 ms로서 형광수명은 에너지 준위 사이의 전자 전이율에 반비례한다. 이러한 결과는 두 나노 형광체의 상변화로 인하여 고온에서 Eu^{3+} 이온이 Zr^{4+} 자리에 안정되게 위치하여 에너지 전달이 잘 일어난 결과 형광수명이 짧게 나타난 것으로 판단되어지며, 전하전달밴드 부분인 266 nm와 band edge의 결합 부분인 355 nm의 형광수명에서 266 nm는 초기 형광수명의 증가와 지수함수적인 형광수명이 나타나는 반면 355 nm의 형광수명은 결합들 사이의 에너지 확산에 의하여 급격한 형광수명의 감소와 함께 비지수 함수적인

형광수명을 나타내었다. 또한 저온에서 소결한 T-type보다 고온에서 소결한 M-type에서 형광수명이 짧게 나타났다.

ZrO₂ 나노 형광체에 245 nm UV를 조사한 T-type ZrO₂, M-type ZrO₂와 Eu³⁺가 1.0 mol% 첨가된 T-type ZrO₂와 M-type ZrO₂의 glow curve 특성을 Gaussian fitting과 peak shape 방법으로 활성화 에너지를 구하였다. 그리고 6MV X-선을 조사한 M-type ZrO₂의 glow curve와 비교 분석하였다. 소결온도가 높을수록 형광체의 입자 크기가 커져 결정성이 좋아지고 결정결함들이 감소하였다. 즉 M-type ZrO₂ 나노 형광체의 glow curve에서 주 peak가 355 K에서 거의 단일한 peak를 나타냈으며, T-type ZrO₂ 나노 형광체에서는 낮은 소결온도로 인하여 결정결함이 증가하여 여러 개의 peak로 나타났다.

또한 Eu³⁺를 1.0 mol% 첨가한 M-type ZrO₂와 T-type ZrO₂ 나노 형광체의 열형광 glow curve의 비교에서 glow peak 온도는 거의 같게 나타났으며, 이것은 trap의 특성이 같은 것을 의미하고 curve의 모양이 다른 것은 Eu³⁺ 이온의 영향으로 생각된다. 자외선과 X-선을 조사한 M-type ZrO₂ 나노 형광체에서 glow peak가 X-선이 고온에서 peak가 나타났으며, 이것은 자외선에서 여기되지 않았던 깊은 trap의 전자들이 6MV X-선에 의해 전도대로 여기되어 나타난 결과로 여겨진다.

앞으로 ZrO₂ 나노 형광체가 방사선 선량측정과 평가를 위한 용도로 사용하기 위해서는 방사선 선량변화와 활성화제 첨가량의 변화 및 fading 측정을 통하여 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 생각되어진다.

참 고 문 헌

- [1] E. C. Subbarao and H. S. Maiti, Adv. Ceram. **24**, 731 (1988).
- [2] D. Yuan and F. A. Kroger, J. Electrochem. Soc. **116**, 594 (1996).
- [3] M. Maczka, E. T. G. Lutz, H. J. Verbeek, K. D. Oskam, A. Meijerink, J. Hanuza and M. Stuiyinga, J. Phys. Chem. Solids **60**, 1909 (1999).
- [4] A. E. Bohe, J. Andrade-Gamboa, J. M. Pasquevich, A. J. Tolley and J. L. Pelegrina, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 755 (2000).
- [5] J. A. Navio, M. C. Hidalgo, G. Colon, S. G. Botta and M. I. Litter, Langmuir **17**, 202 (2001).
- [6] S. Somiya and T. Akiva, J. Eur. Ceram. Soc. **19**, 81 (1999).
- [7] Y. Wang, L. Yin, O. Palchik, Y. R. Hachohen, Y. Koltypin and A. Gedanken, Chem. Mater. **13**, 1248 (2001).
- [8] Li, I. W. Chen and J. E. Penner-Hahn, J. Am. Ceram. Soc. **10**, 1527 (1975).
- [9] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun and Q. Xin, Mater. Chem. and Phys. **91**, 361 (2005).
- [10] A. Patra and P. Ghosh, Langmuir. **22**, 6321 (2006).
- [11] Y. Tao, G. W. Zhao, X. Ju, X. G. Shao and W. P. Zhang, Mater. Lett. **28**, 137 (1996).
- [12] X. Li, H. Liu, J. Wang, X. Zhang and H. Cui, Opt. Mater. **25**, 407 (2004).
- [13] Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, S. B. Park and K. Okuyama, J. Phys. Chem. Solids **60**, 1855 (1999).
- [14] Y. Hakuta, T. Haganuma, K. Sue, T. Adschiri and K. Arai, Mater. Res. Bull. **38**, 1257 (2003).
- [15] D. Ravichandran, R. Roy, A. G. Chakhovskoi, C. E. Hunt, W. B. White and S. Erdei, J. Lumin. **71**, 291 (1997).

- [16] J. J. Zhang, J. W. Ning, X. J. Lui, Y. B. Pan and L. P. Huang, Mater. Res. Bull. **38**, 1249 (2003).
- [17] P. Salas, E. Rosa, D. Mendoza, P. Gonzalez, R. Rodriguez and V. M. Castano, Mater. Lett. **45**, 241 (2000).
- [18] T. Rivera, C. Furetta, J. Azorín, M. Barrera, and A. M. Soto, Rad. Eff. Def. Solids, **162**, 379 (2007).
- [19] K. H. Hsu and K. S. Chen, Ceram. Int. **25**, 339 (1999).
- [20] S. Shionoya and W. M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Chap. 3.2 (1998).
- [21] 정승묵, 윤상현, 박대희, 임기조, 기초 디스플레이 공학, 내하출판사 321-345 (2007).
- [22] 배강진, 형광체에 관하여, 경북대학교 대학원 (2001).
- [23] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1994).
- [24] G. Blasse, J. Solid State Chem. **62**, 207 (1986).
- [25] C. Görller-Waland and K. Binnemans, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Chapter 155, (ed. K. A. Gschneidner. Jr. and L. Eyring), Elsevier Science B. V., Amsterdam (1996).
- [26] 金淙澤. 朴斗善, 化學結合과 郡論, 螢雪出版社 (1985).
- [27] F. J. Duarte and H. J. Metcalf, Appl. Phys. **17**, 2224 (1978).
- [28] G. F. J. Garlick and D. E. Mason, J. Electrochem. Soc. **96**, 90 (1949).
- [29] D. Curie, *Luminescence in Crystals*, Methuen, London (1960).
- [30] S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York (1941).
- [31] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, John Willy and Son, New York (1960).
- [32] N. F Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Dover, New York (1964).

- [33] J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. London. **A184**, 336 (1945).
- [34] G. F. J. Garlick and A. F. Gibson, Proc. Phys. Soc. **60**, 574 (1960).
- [35] E. I. Adirovitch, J. Phys. Rad. **17**, 705 (1956).
- [36] A. Halperin and A. A. Braner, Phys. Rev. **117**, 408 (1960).
- [37] C. Muntoni, A. Rucci and A. Serpi, Ricerca Sci. **38**, 762 (1968).
- [38] R. Chen, J. Appl. Phys. **40**, 570 (1969).
- [39] P. Macciota-Serpi, A. Rucci and A. Serpi, J. Lumin. **9**, 488 (1975).
- [40] R. Chen and Y. Kirsh, *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, Pergamon Press, Oxford (1981).
- [41] L. I. Grossweiner, J. Appl. Phys. **24**, 1306 (1953).
- [42] C. B. Lushchick, Soviet. Phys. JETP. **3**, 390 (1956).
- [43] R. Chen, J. Electrochem. Soc. **116**, 1254 (1969).
- [44] C. J. Howard, E. H. Kisi and O. Ohtaka, J. Am. Ceram. Soc. **74**, 2321 (1991).
- [45] H. Hasegawa, J. Mater. Sci. Lett. **4**, 1092 (1985).
- [46] O. C. Standard and C. C. Sorrell, *Densification of Zirconia Conventional Methods*, Key Engineering Materials Vols. 251-300 (1998).
- [47] S. H. Kim, S. Y. Choi and S. H. Cho, J. Kor. Ceram. Soc. **25**, 601 (1988).
- [48] 김대준, 요업재료의 과학과 기술 **8**, 157 (1993).
- [49] J. Vleugels, Z. X. Yuan and O. Van, J. Eur. Ceram. Soc. **22**, 873 (2002).
- [50] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Willy, New York (1990).
- [51] Cullity, *X-線 回折*, 반도출판사 (1990).
- [52] B. Vladimir, B. Irera and H. Lilian, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 982 (1997).
- [53] S. Somiya and T. Akiva, J. Eur. Ceram. Soc. **19**, 81 (1999).

감사의 글

학부와 대학원과정까지 11년이라는 긴 세월이 지났습니다. 저에게 제재용 박사라는 이름과 이 논문이 완성될 수 있도록 6년 동안 대학원 과정에서 부족한 저를 지도하신 서효진 교수님께 진심으로 깊은 감사를 드립니다. 정년을 앞두고 바쁘신 가운데도 현직에서 마지막 논문 심사와 본 논문을 직접 다듬어 주시고 천년약속을 부탁하신 도시홍 교수님, 10년을 넘게 한결같이 저를 도와주시고 이 논문의 시작과 마무리까지 도와주신 마산대학교 노경석 교수님, 논문의 문법적인 부분을 지적하고 심사를 맡아주신 옥치일 박사님, 그리고 늘 실험실에서 반겨주고 도와주는 장경혁 박사님 감사 합니다. 그리고 많은 학문적 도움과 격려를 해주신 물리학과 모든 교수님께 감사드립니다.

이 논문의 실험에 도움을 준 실험실 시량, 김은식, 전병천, 교학빈, 김슬기, 박철서 선생님과 동의과학대학 박철우 교수님, 부산 백병원 구재홍, 진성진 선생님에게도 감사합니다. 같은 실험실은 아니지만 대학원 석사, 박사과정에서 함께하고 도움을 준 양현경 박사, 정종원에게 감사합니다. 그리고 대학원 과정을 마무리하도록 도와주신 부산백병원 방사선 종양학과 조홍래 교수님, 안기정 교수님, 김철진, 백미영 전공의, 박동현 실장님, 강정훈, 꺾관섭, 박은태, 박성광, 권봉준, 박민규, 이경희, 이미영, 노영미 선생님에게 감사합니다.

마지막으로 시골에서 저를 키워주신 부모님, 막내 동생을 후원하는 큰누나, 작은누나, 형과 모든 가족들에게 감사합니다. 그리고 병원생활과 학교생활로 많은 시간을 같이 해주지는 못했던 사랑하는 남주, 윤주와 우리아이들을 보살피 주시는 장인, 장모님에게 감사합니다. 직장 생활과 아이들까지 돌봐야하는 사랑하는 아내, 곧 태어날 셋째 행운이와 함께 우리 다섯 식구 행복한 일만 가득하기를 바라면서 이 논문의 영광을 사랑하는 가족들과 함께하고자 합니다.

2010년1월1일

제 재 용