



공 학 석 사 학 위 논 문

Eu³⁺ 이온이 첨가된 세슘 몰리브덴산염 형광체의 분광학 특성



부경대학교대학원

의 생 명 융 합 공 학 협 동 과 정

이 준 영



공 학 석 사 학 위 논 문

Eu³⁺ 이온이 첨가된 세슘 몰리브덴산염 형광체의 분광학 특성



부경대학교대학원

의 생 명 융 합 공 학 협 동 과 정

이 준 영



이준영의 공학석사 학위논문을 인준함.

2015 년 2 월 27 일





목	차

Abstract	V
1. 서 론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 형광체	3
2.2 에너지 전달	4
2.3 희토류 이온의 분광학적 특성	8
2.3.1 희토류 이온의 4f-4f 전이와 4f-5d 전이	11
2.4 Eu ³⁺ 이온의 분광학적 특성	14
2.5 Cs₂Mo₅O16의 결정 구조	17
3. 실험방법	19
3.1 고상법에 의한 시료 합성	19
3.2 TG 및 DTA 측정 및 분석	23
3.3 XRD 측정	26
3.4 SEM 촬영	28
3.5 여기 및 방출 스펙트럼 측정	30
4. 결과 및 논의	32
4.1 X-선 회절 분석	32
4.2 SEM 결과 분석	35
4.3 Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ :Eu ³⁺ 의 여기 및 방출 스펙트럼 분석	38
5. 결론	52
참고문헌	53

i



그림 목차

그림 1. 형광체 내의 에너지 전이과정	. 5
그림 2. 증감제에 의한 에너지 전이 과정	7
그림 3. 희토류(3가) 이온의 4㎡ 배열 에너지 준위	10
그림 4. 형광체의 형광 방출 과정의 전자 배치 좌표도	13
그림 5. Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ 의 결정구조	18
그림 6. 고상법에 의한 Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ :Eu ³⁺ 형광체의 합성과정	21
그림 7. Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ 의 TG 및 DTA 그래프	25
그림 8. XRD 장치의 구성도	27
그림 9. SEM 장치의 구성도	29
그림 10. 여기 및 방출 스펙트럼 측정 장치	31
그림 11. Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ 시료와 ICSD83754 비교	33
그림 12. Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ 형광체의 Eu ³⁺ 농도 변화에 따른 XRD 스펙트럼	34
그림 13. Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ 의 결정 입자 표면	36
그림 14. Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ :Eu ³⁺ (1.0 mol%)의 결정 입자 표면	37
그림 15. Cs2Mo5O16:Eu ³⁺ (1.0 mol%) 형광체의 여기 및 방출 스펙트럼	39

Collection @ pknu

ii

그림 16. Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ :Eu ³⁺ 형광체에서 여기 스펙트럼과 Eu ³⁺ 의 에너지 준위
도40
그림 17. Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ :Eu ³⁺ 형광체에서 Eu ³⁺ 의 에너지 준위도43
그림 18. Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ 형광체의 Eu ³⁺ 농도변화(0, 0.01, 0.1, 1, 5, 10) mol%에
따른 여기 및 방출 스펙트럼45
그림 19. Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ 형광체의 Eu ³⁺ 농도변화(0, 0.01, 0.1, 1, 5, 10) mol%에
따른 스펙트럼
그림 20. Eu ³⁺ 이온의 농도(0.01, 0.1, 1, 5, 10) mol%에 따른 전하전달 밴드
스펙 트럼
그림 21. Eu ³⁺ 이온의 농도에 따른 전하전달 밴드를 규격화(normalize)한
적분 형광세기 변화48
그림 22. Eu ³⁺ 이온의 농도에 따른 Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ :Eu ³⁺ 형광체의 4f-4f(350~
500 nm)영역에서 규격화(normalize)한 적분 형광세기 변화49
그림 23. Eu ³⁺ 이온의 농도에 따른 Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ :Eu ³⁺ 형광체의 방출 스펙트
럼에서 (⁵ D₀→ ⁷ F₂)/(⁵ D₀→ ⁷ F₁)의 형광 방출 세기의 비

iii

Collection @ pknu

표 목차

Ħ	1.	바닥상태에서 🗄	3가 희토류	이온의 4	f 궤도	의 전자수	<u>-</u>	16
Ŧ	2.	Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ :Eu ³⁺	형광체 농	도변화에	따른	혼합 계량	값	22
Ŧ	3	Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ :Eu ³⁺	(1.0 mol%)	형광체의	여기	전이		42
Ŧ	4	Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ :Eu ³⁺	(1.0 mol%)	형광체의	방출	전이		42





A study on concentration dependence of Eu³⁺ luminescence in Cs₂Mo₅O₁₆

Jun Young Lee

Department of Biomedical engineering Pukyong National University

Abstract

Luminescence properties of red-light-emitting Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ phosphors are investigated by the laser-excitation spectroscopy at room temperature. The phosphors were synthesized by solid state reaction and the formation of the samples was characterized by X-ray powder diffraction analysis. The patterns are in the good agreement with standard (ICSD 83754). The optimum temperature to synthesize the Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ phosphors are estimated to be 450 °C by thermogravimetry and differential thermal analysis. The excitation and emission spectra of Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ (0, 0.01, 0.1, 1, 5, 10 mol %) are measured by optical spectrometer equipped with Xe lamp. The strong excitation lines in the wavelength region 350-470 nm are attributed to the ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$ transition and the $^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{2}$ transition of Eu³⁺ in Cs₂Mo₅Mo₁₆. The strong excitation bands due to the ligand to metal ion charge transfer (CT) transition of Cs_2 and O^{2-} - Eu³⁺ CT transition are observed in the UV region for Eu³⁺ -doped Cs₂Mo₅O₁₆ phosphors. Emission spectrum shows the strong lines at 550-680 nm corresponding to the 5D_0 \rightarrow 7F_1 and 5D_0 \rightarrow 7F_2 transitions. The maximum luminescence intensity is obtained at Eu³⁺ concentration of 10 mol%. The difference in luminescence properties by changing the doping concentration of Eu³⁺ are discussed in relation with crystal structure of Cs₂Mo₅O₁₆.



Collection @ pknu

1

본 연구에서 사용된 호스트 물질 Cs₂Mo₅O₁₆이다. Cs₂Mo₅O₁₆ 결정의 결 정구조는 알려져 있으나 Eu³⁺ 이온을 첨가한 Cs₂Mo₅O₁₆의 형광특성 연구 는 아직 이루어지지 않고 있다 [4]. Cs₂Mo₅O₁₆ 격자에 첨가된 Eu³⁺ 이온은 호스트와 양이온의 크기를 고려할 때 Cs⁺ 자리를 차지 할 것으로 예상한 다. 이 경우 Cs⁺ 와 Eu³⁺는 원자가 전자수에 차이가 있어 형광 방출시 전

형광체는 외부에너지를 흡수하여 빛을 방출하는 물질로서 광전자 소자 의 다양한 분야에서 응용되고 있다 [1]. 본 연구에서는 희토류 이온이 첨 가된 몰리브덴산염계 형광체를 합성하고 분광학 특성을 연구하였다. 희토 류 이온 중에서 Eu³⁺ 이온을 사용하였는데 Eu³⁺ 이온은 자외선 영역에서 넓은 여기 밴드를 가지고 610 nm 부근에 강한 적색 형광을 방출한다. 일 반적으로 Eu³⁺ 이온이 첨가된 형광체의 특성은 250~350 nm 영역에서 전 하전달 전이 밴드가 나타나며 395 nm 부근에서 ⁵L₆ 준위에 대응하는 강한 흡수 전이가 존재한다. 방출 형광은 ⁵D₀에서 ⁷F₂ 전이에 의한 615 nm 부 근의 강하고 선 폭이 좁은 형광이 발생한다 [2-3]. 이러한 Eu³⁺의 여기 및 방출 스펙트럼은 활성이온인 Eu³⁺ 이온과 호스트의 상호좌용에 관한 정보 를 포함하고 있어서 형광원리 규명을 가능하게 한다.

1. 서 론



광 메커니즘을 연구하였다.

본 연구에서는 고상법을 이용하여 모체 Cs₂Mo₅O₁₆에 Eu³⁺ 이온을 활성 제로 하여 0.01, 0.1, 1, 5, 10 mol%의 농도로 첨가하여 합성하였고 합성된 시료의 결정 구조를 X-ray Diffraction (XRD)로 확인하였다. 또한 형광 분 광기를 사용하여 자외선 영역에서의 여기 및 방출 스펙트럼을 측정하여 형광특성과 이온간의 에너지 전달을 분석하고 Eu³⁺ 이온의 형광물질의 형

하보상 등 많은 변수가 개입 될 것으로 생각된다. 따라서 본 연구의 형광 특성분석으로 이와 관련한 정보를 얻을 수 있을 것이다.

2. 이론적 배경

2.1 형광체

형광체란 외부로부터 에너지를 흡수하여 물질내의 형광발생 중심의 고 유한 에너지 준위에 해당하는 빛을 방출하는 물질이다. 방출하는 빛의 수 명시간에 따라 형광과 인광으로 나누기도 하지만 형광과 인광을 구분하는 특별한 기준이 없어 일반적으로 형광은 냉광(luminescence)으로 통칭한다 [5].

형광체는 모체와 활성제, 증감제로 구성되는데 모체는 형광체의 주성분 이고 활성제의 활성이온을 수용하는 공간이기도 하다. 활성제는 방출 형 광의 색을 결정하고 형광발생 효율을 결정하며 일반적으로 모체에 대해 소량 불순물로 첨가되어 모체의 양이온 자리에 치환된다. 치환된 활성이 온은 형광 방출 과정의 에너지 준위에 따른 형광색을 결정하고 형광효율 에도 영향을 준다. 증감제는 모체에서 받은 에너지를 활성이온으로 전달 하거나 에너지를 스스로 흡수하여 형광효율을 증가시키는 역할을 한다. 모체와 활성제, 증감제의 상호관계는 최적의 발광과정에서 방출하는 형광



2.2 에너지 전달

외부로부터 에너지를 흡수한 형광체는 활성이온이 들뜬 상태로 여기 되 는데 여기된 활성이온이 바닥상태로 내려가면서 에너지를 방출한다. 이때 방출하는 에너지는 형태에 따라 다르게 나타나며 방사전이와 비방사전이 로 나눌 수 있다. 방사전이는 빛 에너지를 방출하고 바닥상태로 되돌아가 고 비방사전이는 빛이 아닌 열로 에너지를 방출하고 바닥상태로 되돌아간 다. 이 과정에서 모체, 활성이온, 증감이온과의 다양한 상호작용이 있게 된다. 발광중심의 농도가 증가되면 서로간의 거리가 가까워져 상호작용으 로 인한 발광 세기가 점차 줄어드는 소광현상이 발생할 수 있어 최대의 형광을 얻기 위하여 적절한 농도가 필요하게 된다 [7].

형광체 내에서 에너지 전달에 의한 전이과정을 그림 1에 나타내었다. 형광체로의 에너지 전달원리에 의하면 A->A*로 전이시 방사전이와 포논 이 상호작용하고 열에너지를 방출하는 비방사전이가 동시에 발생하게 된 다. 활성제를 통해 이온들 사이의 궤도함수의 상호작용이나 이온간의 겹 침 등에 의하여 이온들 사이에 에너지를 전달하거나 형광과정에 있어서 에너지 준위들을 결정하게 된다.



Collection @ pknu



그림 1. 형광체 내의 에너지 전이과정. (a) 활성제에 의한 빛과 열에너지 방출과 정. (b) 여기 된 이온이 빛 에너지를 방출하는 방사전이와 열 에너지를 방출하 는 비방사전이 과정.



(1)







그림 2. 증감제에 의한 에너지 전이 과정.(a) 증감제를 통한 에너지 전이에 의한 활성제의 에너지 방출.(b) 활성제에 전이된 에너지가 A₁*에서 A₂*를 거쳐 빛 에 너지를 방출하는 과정.



(3)

2.3 희토류 이온의 분광학적 특성

형광체에서 발광의 중심이 되는 활성제는 주로 희토류 원소가 사용된다. 희토류 원소는 원소주기율표상 제 6주기 제3족 원소에 속하며 57번부터 71번까지 총 15종 원소들로 이루어져 있고 란탄족 원소라고 부르기도 한 다.

그림 3은 3가 란탄족 원소의 에너지 준위(Dieke diagram)을 나타낸 것 이다. 희토류 원소는 4f 전자껍질에 덜 채워진 전자들이 있는 원소들로 이온의 광학적 특성은 덜채워진 4f 전자각에 의해 결정되며 이온내부에 위치한 4f 궤도는 바깥 전자각인 5s²와 5p⁶에 의해 결정장 영향으로부터 차폐되고 있다. 이러한 4f 궤도전자의 특성으로 주위의 음이온이나 쌍극 자 분자와의 상호작용에서 공유결합성은 거의 없고 정전기적 결합성을 뛰 게되며 전이 금속에서 흔하지 않은 발광특성을 가지게 된다. 4f 궤도전자 들의 전이에는 같은 4f 궤도로 전이하는 f-f 전이와 5d 궤도로 전이하는 f-d 전이가 있고 인접한 리간드의 산소 음이온이 4f 준위로 전이되는 전 하전달 전이 등이 있다. Ce³⁺, Eu²⁺, Tb³⁺, Sm²⁺ 이온 등은 f-d 전이에 의한 넓은 스펙트럼을 나타내고 그 외 대부분의 희토류 이온들은 f-f 전이에 의

8

Collection @ pknu

흡수 스펙트럼은 4f 전자배치로부터 생기는 다중도의 바닥상태와 들뜬 상 태 간의 전이에 해당한다 [8-9]. 희토류 이온중에서 2가와 3가 모두 안정 된 상태로 존재할수 있는 원소는 Eu, Sm, Tm, Yb 이온이 있는데 호스트의 양이온 원자가에 의해 결정되는 경우가 많다.







그림 3. 희토류(3가) 이온의 4^{fn} 배열 에너지 준위.

Collection @ pknu

2.3.1 희토류 이온의 4f-4f 전이와 4f-5d 전이

전자배치 좌표도는 희토류 이온의 에너지 전이를 모체와의 진동상호작 용으로 표현할 수 있으며 좌표도는 발광중심과 주변 이온 사이의 거리에 대한 위치에너지 함수를 나타내고 있다 [10]. 그림 4는 전자배치 좌표도를 나타낸 것이다. 에너지 E와 거리 R의 함수에서 바닥 상태 g에서 중심과 리간드 사이의 평형 거리 R₀이고 V'는 여기 상태의 진동상태이고 여기 상 태 e는 센터와 리간드 사이의 평형 거리 R'o 를 가진다. V는 바닥 상태의 진동 상태이다. ΔR = R'o - R₀에서 위쪽 화살표는 여기, 아래쪽 화살표는 방출을 의미한다 [11]. 4f 이온들의 전기 쌍극자 4f-4f 전이는 1960년대 중 반 Judd와 Ofelt에 의해 이론적인 정립이 이루어졌는데 불완전하게 채워 진 4f 궤도 전자들은 바깥 전자각에 의해 차폐되어 결정장과 격자진동의 영향이 흡수와 방출 선들이 선스펙트럼을 나타낸다 [12].

희토류 금속의 4f 전자껍질의 에너지 준위에서는 4f-4f간의 전이는 금지 되어 있는데 같은 반전성을 가지고 있기 때문이다. 반대로 상자성 파장함 수와의 혼합으로 4fⁿ-4fⁿ⁻¹5d¹ 전이 또는 전하이동(charge transfer) 전이 (4fⁿ-4fⁿ⁻¹L¹, L=ligand)와 혼합이 일어나서 일부 허용 상태로 바뀌며 복사 단면적이 작고 형광 수명시간도 ms 정도로 길다. 또한 바깥 궤도함수 5s

11

Collection @ pknu

와 5p의 차폐로 인하여 선폭이 좁은 형광이 일어나게 되며 희토류 주변 에 리간드의 환경에 매우 민감하며 복잡한 리간드와 만날 때 매우 강한 흡수전이나 방출전이를 나타낸다. 적외선에서부터 자외선까지 전이대가 존재한다 [13-14].

4f-5d 전이흡수대는 다른 희토류 이온과 비교해 장파장 쪽에 위치해있 고 산화물 중에서 최소 에너지인데 외부영향이 커서 모체결정에 따라 흡 수, 형광파장이 변화한다. 많은 산화물 모체결정들 중에서 자외선 영역에 존재하는 4f-5d 전이는 폭넓은 흡수, 발광영역을 가지고 있다.







그림 4. 형광체의 형광 방출 과정의 전자 배치 좌표도.



2.4. Eu³⁺ 이온의 분광학적 특성

Europium은 주기율표 제 3A족에 속하며 전자 배열은 [Xe]4f⁶인 희토류 원소이다. 표 1은 바닥상태에서 3가 희토류 이온의 4f 궤도의 전자수를 나타내었는데 Eu³⁺ 이온은 불완전하게 4f 궤도에 채워진 6개의 전자들이 각각 가지는 스핀과 궤도각운동량의 조합에 의해 결정되는 에너지 준위를 가진다. Eu³⁺ 이온은 J=0 준위에 있어 ⁷F^o와 ⁵D⁰는 비축퇴 되어 있다. 그러 므로 이 부근의 스펙트럼에서 피크의 수는 곧 호스트 물체의 사이트 수를 의미한다. J≠0인 ⁷FJ와 ⁵DJ 준위들은 결정장에 의해 분리되나 결정장의 대 칭성에 따라 전이선들이 축퇴 되어 나타난다. J=1 준위는 cubic 결정장에 서는 분리가 되지 않고 3중 축퇴 되어 있다. 육방정계 (Hexagonal), 삼방 정계 (trigonal) 또는 정방정계 (tetragonal) 결정장에서 2개 준위로 분리된 다. 이 보다 대칭성이 더 낮은 orthorhombic, monoclinic 또는 trigonal 의 결정장에서 모든 결정장 축퇴가 제거되고 3개 준위로 분리된다. 따라서 형광 측정으로 확인된 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ 전이와 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ 전이의 스펙트럼선 수 를 확인하면 사이트의 대칭성을 알 수 있다.

희토류 이온의 4f-4f 전이들은 우기성 선택률에 의해 전기 쌍극자 전이 가 엄격히 금지되어 있으나 결정격자와의 상호작용, 주변 리간드 이온과

Collection @ pknu

의 전자의 공유, 4f 에너지 준위 사이의 파동 함수의 믹싱으로 금지된 전 기 쌍극자 전이가 완화되어 약하게 전기 쌍극자 전이가 일어난다. 이러한 유도 전기 쌍극자 전이는 희토류 이온이 느끼는 결정장에 민감한데 결정 장의 대칭성이 높으면 잘 일어나지 않고 낮은 대칭성일수록 잘 일어난다. 유도 전기 쌍극자 전이는 J 선택률에 의해 그 크기가 결정되는데 ΔJ=2 인 경우 유도전기 쌍극자 전이가 가장 강하게 일어나고 AJ=1인 경우 유 도 전기 쌍극자 전이가 매우 약하게 일어난다. 반대로 4f-4f 전이들의 자 기 쌍극자 전이는 우기성 선택율 AJ=1에 의해 허용된 전이이나 자기 쌍 극자 전이 자체가 이 매우 적다. Eu³⁺ 이온에서 이온이 느끼는 결정장 대 칭성이 낮을 때는 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이가 강하게 일어나고 대칭성이 높을 때 는 상대적으로 ⁵D₀ → ⁷F₁ 전이가 강하게 발생한다. 590 nm 부근에서는 ⁵D₀ → ⁷F₁ 상태의 자기 쌍극자 전이에 의한 약한 적황색 형광이 일어나 며 610~620 nm 부근에서는 ⁵D₀ → ⁷F₂ 유도 전기 쌍극자 전이에 의한 강 한 적색 형광이 일어난다. 또한 300 nm 부근에서는 넓은 전하 전이 밴드 가 나타난다. 이는 Eu³⁺ 이온을 둘러싸고 있는 리간드에 의해 4f 전자 상 태로 여기된 에너지 밴드이다. 이러한 에너지 밴드는 주위 리간드의 성질 에 따라 에너지 준위가 결정된다 [15-17].

15

Collection @ pknu

Atomic		# of
number	Ions	4f electrons
57	La ³⁺	
58	Ce ³⁺	1
59	Pr ³⁺	2
60	Nd ³⁺	3
61	Pm ³⁺	DNAL 14
62	Sm ³⁺	5
63	Eu ³⁺	6
64	Gd ³⁺	7 📜
65	Tb ³⁺	8
66	Dy ³⁺	9
67	Ho ³⁺	10
68	Er ³⁺	CH OL M
69	Tm ³⁺	12
70	Yb ³⁺	13
71	Lu ³⁺	14

표 1. 바닥상태에서 3가 희토류 이온의 4f 궤도의 전자수.



2.5 Cs₂Mo₅O₁₆의 결정구조

결정은 격자 구조에 의해 물리적, 화학적 성질이 크게 의존되며 결정의 형태는 동일한 구성요소가 더해져서 3차원적인 주기적 배열을 이룬다. 물 질을 구성하는 원자의 종류와 공간 내의 규칙적 배열에 의한 결정구조를 이해하면 물질이 가지는 특성을 알 수 있다 [18].

그림 5에서 (a)는 Cs₂Mo₅O₁₆의 전체적인 결정구조를 나타내며 단사정계 형태이고 C 2/c 공간군을 가지며 8면체로 구성된 Mo-O 결합에 다면체로 구성된 Cs-O 결합이 연결된다. (b)에서 한개의 Cs는 최대 10개의 O를 가 지며 (c)에서 Mo-O의 구성체제 기본요소는 5개의 정팔면체가 넓은 ReO₃ 형 구조의 형태로 되어 있다. 이 각각의 Mo-O결합들은 엇갈리게 형성되 이 모서리부분을 공유함으로써 2개의 다른 동일한 ReO₃형 팔면체들과 결 합한다. 격자상수는 a=2144 pm, b=555.9 pm, c=1433.8 pm이며 체적은 143800 pm³이다 [4].





그림 5. Cs₂Mo₅O₁₆의 결정구조. (a) 전체적인 결합구조. (b) 세슘과 산소의 결합구 조. (c)몰리브덴과 산소의 결합구조.



3. 실험방법

3.1 고상법에 의한 시료합성

형광체합성을 위한 방법으로는 고상법, 수열합성법, 공침법, 연소합성법, 솔-젤법 등이 있다. 본 연구에서 사용한 고상법은 가장 일반적으로 사용 되는 방법으로 각 조성의 원소를 포함하는 산화물이나 탄산염 등의 분말 을 배합, 혼합한 후 고온에서 반응시키는 방법이다 합성방법이 복잡하지 않고 쉬워 간단하게 제조할 수 있고 다른 합성법에 비해 합성비용이 적으 며 대량합성이 가능하다. 또한 공기 중에서 안정성과 재현성이 뛰어나다. 하지만 고온에서 제조하여 입자의 크기가 크고(1>1μm) 혼합과 분쇄를 기 계적인 방법으로 사용하여 균일, 균질성이 떨어지며 최종 산화물의 입자 크기, 모양이 또한 불균질하다. 시료 혼합 시에는 오염이 발생할 가능성이 있으며 열처리과정에서 발생하는 응집현상과 분쇄공정으로 인한 형광체효 율의 감소를 가져올 수 있다.

본 연구에서 시작물질 Cs₂Co₃ (Sigma-Aldrich 99%), MoO₃ (Sigma-Aldrich 99.5%), Eu₂O₃ (Sigma-Aldrich 99.99%)을 사용하여 Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ 형광체를 합성하였다. 시작물질을 구성원소들 질량의 합인 화학당량비로

19

Collection @ pknu

구하고 화학당량비에 모체에 필요한 총 mol 수를 곱하여 주고 다시 원재 료의 구성단위 mol 수를 나누어 주었다. Eu³⁺ 이온을 첨가시에는 농도를 달리하여 도핑 농도를 계산하였다. 계산된 시작물질을 전자저울(OHAUS, GA200)로 측정한 뒤 옥사발(아게이트 몰타르)에서 5분 정도 혼합 분쇄 후 알루미나 도가니에 넣고 전기로(아전가열 08F-11)에서 가열하여 시료를 합성하였다. 가열조건은 온도상승률을 100 °C로 설정하고 450 °C까지 상 승시킨 후 20시간동안 하소한 뒤 실온에서 충분히 자연냉각하고 분쇄하 였다. 분쇄된 시료물질을 한번 더 위와 동일한 방법으로 가열, 냉각, 분쇄 과정을 거쳤으며 Eu³⁺ 이온의 농도를 각각 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10 mol%로 달리하여 합성된 Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺을 XRD로 측정하여 ICSD 카드와 비교 분 석하였다.





그림 6. 고상법에 의한 Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ 형광체의 합성과정.



표 2. Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ 형광체 농도변화에 따른 혼합 계량값.

11	nit	•	a
U	ΠL	٠	y

mol%	Raw material (formula weight)		
(Eu ³⁺)	Cs ₂ Co ₃	MoO ₃	Eu ₂ O ₃
0	0.987833	2.16994	0
0.01	0.987234	2.16994	0.000105
0.1	0.986346	2.16994	0.001055
1	0.977460	2.16994	0.010558
5	0.937966	2.16994	0.052794
10	0.888600	2.16999	0.105589
NNO	E th	HOLI	3171



3.2 TG 및 DTA 측정 및 분석

열중량측정(thermogravimetry: TG) 및 시차열분석(differential thermal analysis: DTA)은 온도를 서서히 높이면 온도변화에 따른 각각의 물질 특 성이 다르게 나타난다. 이 과정에서의 상태변화를 조사함으로써 물질에 따른 열특성을 파악할 수 있는 분석법이다.

열중량측정은 온도상승에 따른 시료의 중량변화를 측정하는 것으로 시 료를 가열로에 넣어 일정한 온도상승 속도로 가열한다. 가열시료에서 중 량변화가 나타나면 전기신호로 변화를 검출한다. 이것을 받아서 변화된 빔을 원래의 상태로 돌려놓기 위해 전류가 공급되고 그의 전류 값에 상당 하는 중량의 변화가 기록되는 구조로 되어 있다.

시차열분석은 온도를 내리고 올릴 때 기준물질과 시료의 온도차를 나타 내 측정하는 것으로 측정원리는 TG와 거의 유사한데 시료에 흡열 또는 발열 변화가 생기는 경우에 기준물질과의 사이에 온도차가 발생한다. 이 때 온도차이를 전기적으로 검출하여 기록한다. 그림 7에서 DTA 그래프가 143 ℃에서 감소하면서 흡열반응을 보이며 TG 그래프상으로 수분 증발에 의한 질량감소를 보여주고 있으며 526 ℃에서 발열반응에 의한 결정화가 되었다. 556 ℃에서의 흡열반응은 용융점에 해당하는데 결과적으로 시료

23

Collection @ pknu

의 적정한 합성온도는 TG, DTA 그래프의 변동이 작은 430~518 ℃ 구간에 서 합성되는 것으로 여겨진다.









3.3 XRD 측정

X선을 결정에 조사하면 물질은 회절현상을 발생한다. 그때 발생하는 회 절 현상은 물질 구조상 고유한 것이므로 이를 이용하여 결정의 구조와 격 자 상수를 측정할 수 있으며 XRD 측정을 통해 합성된 시료의 구조를 분 석할수 있다. 본 실험에서는 고강도 세라믹 밀폐 튜브(3Kw급)에 X-선의 파장이 1.5405 Å인 니켈필터를 사용하는 Philips사의 X'pert - MPD diffraction system 장치를 이용하였다. 측정범위는 10~70 °이며 2-theta 방식이다. 또한 결정을 비교분석 하기 위해 ICSD 카드를 사용하였다. 그 림 8은 XRD장치의 구성도를 나타내었다.







3.4 SEM 촬영

SEM(Scanning electron microscop)은 시료 표면을 전자선으로 주사하여 입체 구조를 직접 관찰하는 기능을 가진 전자현미경이다. SEM으로 분말 시료의 표면의 형상을 자세히 관찰 할 수 있으며 물체를 구성하는 입자들 의 형상과 크기를 관찰할 수 있다. 또한 물체를 구성하는 원소와 화합물 의 종류 및 상대적인 양을 분석할 수 있다.

그림 9는 SEM의 원리로 고 진공 하에서 고전압을 필라멘트에 가하면 열 전자빔이 방출되고, 이 열 전자빔이 도전성을 가진 시료표면에 입사된 후 전자빔은 그 에너지의 대부분은 열 발생으로 잃게 되지만 나머지 10% 정도는 시료의 구성원자를 여기 또는 전리시키고, 일부는 산란되어 시료 에서 밖으로 나오게 된다. 이때 여러 가지 정보를 가진 신호를 방출하는 데 이들 중 2차 전자를 이용하여 광증폭기를 통해 CRT에 이미지를 형성 하게 된다.

본 연구의 SEM 촬영에서는 Tungsten filament type의 전자총에 가속전 압은 0.5~25 KV이며 해상도는 4.0 nm, x25~200 k의 확대능을 가진 Hitach사의 S-2400 장치를 이용하였다.







그림 9. SEM 장치의 구성도.



3.5 여기 및 방출 스펙트럼 측정

형광체의 자외선과 가시광선 영역에서 형광특성을 측정하기 위해 합성 된 Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ (1mol%) 시료를 Xe-arc lamp를 여기 광원으로 한 PTI (Photon technology international -U.S.A)형광분광기로 측정하였다.

여기 스펙트럼은 연속적인 영역에 걸친 여기 파장을 형광체에 입사하여 고정된 모노크로미터를 통해 나오는 특정 형광 파장의 형광세기를 측정한 다. 방출 스펙트럼은 여기 파장의 세기를 고정시켜서 형광체에 입사시킨 후에 형광체에서 방출되어 나오는 방출 파장의 형광세기를 측정하고 2차 산란선을 제거하기 위해 필터를 장착한다. 그림 10은 여기 및 방출 스펙 트럼 측정장치를 나타낸 것이다.





- Lamp housing and Powersupply
- Adjustable slits
- **B** Excitation Monochromator
- 4. Sample Compartment
- 5 Baffle
- **5** Filter holders

- Z Excitation/Emission optics
- 8. Cuvette holder
- 9. Excitation Correction
- 10. Emission port shutter
- 11. Emission Monochromators
- 12 PMT detectors

그림 10. 여기 및 방출 스펙트럼 측정 장치.



4. 결과 및 논의

4.1 X-선 회절분석

본 연구에서는 고상법으로 Cs₂Mo₅O₁₆를 합성하였고 결정상을 확인하기 20 = 10~70 °구간에서 XRD 스펙트럼을 측정하였다. 그림 11과 같이 Cs₂Mo₅O₁₆의 XRD 스펙트럼과 ICSD 83754 카드를 비교하였으며 최고 피 크는 25.548 °로 동일하게 나타났으며 그외 피크인 20.472 °, 26.909 °, 28.389 °, 30.485 °, 33.049 °, 46.519 °에서도 격자 상수 값 오차 범위인 5 % 이내로 잘 일치하고 있는 것을 확인하였다. 그림 12에서는 Eu³⁺ 이온 을 0.01, 0.1, 1, 5, 10 mol%로 첨가하여 합성하였고 합성한 Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ 형광체를 비교하였다. 피크가 동일하게 잘 일치하는 것을 알 수 있었고 불순물 상도 나타나지 않은 것으로 확인되었다.









그림 12. Cs₂Mo₅O₁₆ 형광체의 Eu³⁺ 농도 변화에 따른 XRD 스펙트럼.

Collection @ pknu

4.2 SEM 결과분석

합성된 Cs₂Mo₅O₁₆와 Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ (1.0 mol%)의 결정 입자 표면을 관 찰하기 위해 SEM 촬영을 하였다. 촬영조건에는 SE detector를 사용하였고 가속전압은 15 KV, 전자총과 시편사이의 거리는 7.7~7.8 mm로 설정하였다. 그림 13은 Eu³⁺ 이온이 첨가되지 않은 Cs₂Mo₅O₁₆의 결정입자 표면을 촬영한 SEM 사진으로 (a)는 2500배 확대하였으며 큰 입자들의 평균 크기 는 10 µm 정도이며 육각형 형태의 입자구조에 입자의 크기 분포가 다양 하며 모서리가 날카롭고 전체적인 표면이 거칠어져 보이게 관찰된다. (b) 는 25000배 확대하여 나타낸 사진이며 평균 크기는 1 µm 정도이다.

그림 14는 Eu³⁺ (1.0 mol%) 가 첨가된 사진으로 (a)는 2500배, (b)는 15000배 확대 하였다. Eu³⁺ 이온이 첨가됨에 따라 입자들의 숫자는 현저 하게 감소하였으나 비교적 입자의 크기 분포가 균일하게 되었으며 결정 입자의 모양은 육각형 형태에서 모서리가 둥글게 깍인 형태로 변형되는 것을 확인할 수 있었다. 평균 크기 또한 15000배 확대영상에서 평균크기 가 1μm 정도로 증가되는 것으로 관찰 되었다.





그림 13. Cs₂Mo₅O₁₆의 결정 입자 표면. (a) 2500배. (b) 25000배.



(a)



그림 14. Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ (1.0 mol%)의 결정 입자 표면. (a)2500배. (b) 15000배.



(a)

4.3 Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺의 여기 및 방출 스펙트럼 분석

그림 15는 Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ (1.0 mol%)의 여기 스펙트럼과 방출 스펙트 럼을 나타낸 것이다. 여기 스펙트럼은 616 nm (${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$) 형광을 모니터 링 하여 200~500 nm까지 측정하였다. 200~350 nm 영역에서는 최대강도 가 272 nm인 넓은 밴드가 관찰되며 이 밴드는 O²⁻ 이온의 전자가 Eu³⁺로 전달되는 전하전달 밴드이다. 350~500 nm 영역에서의 피크들을 관찰해보 면 397 nm에서 ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$ 전이에 해당하는 가장 강한 피크가 나타났으며 365 nm에서 ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$ 전이에 해당하는 가장 강한 피크가 나타났으며 365 nm에서 ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$ 전이에 해당하는 가장 강한 피크가 나타났으며 367 nm를 여기광으로 하여 500~800 nm까지 측정하였으며 616 nm에서 가장 가장 강한 피크인 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ 전이가 나타났다. 또한 593 nm에서 ${}^{5}D_{0}$ $\rightarrow {}^{7}F_{1}$ 전이, 705 nm에서 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ 전이가 관찰되었다 [19-20].

측정된 방출 스펙트럼의 피크 중에 593 nm (⁵D₀ → ⁷F₁)는 자기쌍극자 전이에 의한 적록색 형광을 나타내며 616 nm (⁵D₀ → ⁷F₂)는 유도 전기 쌍 극자 전이에 의한 적색 형광을 나타낸다. 그림 16에서는 Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ (1.0 mol%) 형광체의 여기 스펙트럼으로부터 구한 에너지 준위와 여기선 을 나타내었다.









그림 16. Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ 형광체에서 여기 스펙트럼과 Eu³⁺의 에너지 준위도.







준다.

표 3은 Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ (1mol%)의 여기 스펙트럼에서의 에너지 전이를 파장과 에너지로 나타낸 것이고 표 4는 방출스펙트럼에서 얻은 파장과 에너지를 나타낸 것이다.

그림 17은 Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ (1mol%)의 에너지 준위에 따른 파장을 보여

Ŧ	3	Cs ₂ Mo ₅ O ₁₆ :Eu ³⁺	(1.0	mol%)	형광체의	여기	전이.
---	---	---	------	-------	------	----	-----

Wavelength (nm)	Transition	Energy (cm ⁻¹)
365	${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{4}$	27397
384	${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{7}$	26385
397	${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$	25188
419	$^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{3}$	23837
467	${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{2}$	21390

표 4 Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ (1.0 mol%) 형광체의 방출 전이.

Wavelength (nm)	Transition	Energy (cm ⁻¹)			
593	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$	17922			
616	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$	18552			
705	${}^{5}\text{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\text{F}_{4}$	20601			
A A A CH OL IN					





그림 17. Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ 형광체에서 Eu³⁺의 에너지 준위도.



그림 18 (a)는 Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ 형광체의 Eu³⁺ 이온의 농도변화에 따른 여기 및 방출 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼이 동일하게 Eu³⁺ 이온의 농도가 증가할수록 전하전달 밴드는 커지며 스펙트럼의 피크 또한 높아지는 것을 확인할 수 있다.

여기 스펙트럼에서의 200~350 nm 영역은 전하전달 전이 밴드이며 형 광 강도는 Eu³⁺의 농도가 증가할수록 전반적으로 증가하지만 1~10 mol% 사이에서 급격하게 증가한다. 또한 농도에 따른 변화에도 350-500 nm영 역의 여러 흡수 피크들의 위치 변화는 없다. 방출스펙트럼에서는 616 nm 에서 유도 쌍극자 전이인 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이에서 최대피크가 나타나고 593 nm, 705 nm에서 ⁵D₀ → ⁷F₁, ⁵D₀ → ⁷F₄ 전이에 의한 방출 피크들이 나타나 며 농도에 따라 형광강도가 증가하였다. 그림 18 (b)는 저 농도 부분의 여 기 및 방출 스펙트럼의 확대 그림을 나타내었고 그림 19에서는 농도 변 화에 따른 여기 및 방출 스펙트럼을 각각 나타내었다.





그림 18. (a) Cs₂Mo₅O₁₆ 형광체의 Eu³⁺ 농도변화(0, 0.01, 0.1, 1, 5, 10) mol%에 따 른 여기 및 방출 스펙트럼.(b) 저 농도 부분 확대 스펙트럼.





그림 19. Cs₂Mo₅O₁₆ 형광체의 Eu³⁺ 농도변화(0, 0.01, 0.1, 1, 5, 10) mol%에 따른 스펙트럼.(a) 여기 스펙트럼.(b) 방출 스펙트럼.





할 수 있었다.

세기의 비율은 비슷하게 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 그림 21은 Eu³⁺ 이온의 농도에 따른 전하전달 밴드를 규격화한 적분 형 광세기 변화를 나타내었다. Eu³⁺ 이온의 농도증가에 따라 형광세기가 증가 하지만 1 mol% 이하에서의 세기 변화는 상대적으로 크지 않은 것을 확인

전하전달 밴드 스펙트럼은 그림 20 (a)에서 자세하게 나타내었는데 Eu³⁺ 이온의 농도 0.01, 0.1, 1, 5, 10 mol%에 따른 형광세기가 농도에 비례하여 증가하는 것을 볼수 있었고 (b)에서는 저 농도 0.01, 0.1, 1 mol% 부분의 확대 스펙트럼에서 0.01 mol% 형광 방출 세기와 0.1 mol%의 형광 방출



그림 20. (a) Eu³⁺ 이온의 농도(0.01, 0.1, 1, 5, 10) mol%에 따른 전하전달 밴드의 스펙트럼. (b) 저 농도(0.01, 0.1, 1) mol% 부분의 확대 스펙트럼.



그림 21. Eu³⁺ 이온의 농도에 따른 전하전달 밴드를 규격화(normalize)한 적분 형 광세기 변화.

그림 22는 Eu³⁺ 이온의 농도 변화에 따른 여기 스펙트럼에서의 ⁷F₀ → ⁵L₈ 전이, ⁷F₀ → ⁵L₇ 전이, ⁷F₀ → ⁵L₆ 전이, ⁷F₀ → ⁵D₂ 전이를 규격화하여 적 분한 형광 세기 변화 그래프로 나타내었다. Eu³⁺ 이온이 첨가된 10 mol% 까지의 구간에서는 농도소광 현상이 나타나지 않고 형광의 세기가 계속적 으로 증가하는 것을 확인할 수 있다.



그림 22. Eu³⁺ 이온의 농도에 따른 Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ 형광체의 4f-4f(350~500 nm) 영역에서 규격화(normalize)한 적분 형광세기 변화.



⁵D₀ → ⁷F₂ 전기쌍극자 전이의 강도는 Eu³⁺ 이온의 사이트 대칭에 매우 민감한 것으로 알려져 있는데 (⁵D₀ → ⁷F₂)/(⁵D₀ → ⁷F₁) 의 형광 방출세기의 비를 R 비율(%)로 나타낸다. R 비율(%)로부터 Eu³⁺ 이온의 주변환경 결정 장의 일그러짐 정도를 측정 할 수 있다 [21-23]. 그림 23는 Cs₂Mo₅O₁₆ 형 광체의 Eu³⁺ 농도에 따른 593 nm 영역의 자기 쌍극자 전이와 616 nm 영 역의 전기 쌍극자 전이의 형광방출 세기의 비율을 적분하여 선형눈금으로 나타내었다. 0.1 mol%에서 형광 방출 세기의 비율이 약간 감소하였으나 0.1~10 mol%까지 농도증가에 따른 형광 방출 세기의 비율은 전체적으로 증가 하였고 5~10 mol%의 형광 방출 세기의 비율은 비슷하게 되어지는 것을 관찰할 수 있었다.





그림 23. Eu³⁺ 이온의 농도에 따른 Cs₂Mo₅O₁₆:Eu³⁺ 형광체의 방출 스펙트럼에서 (⁵D₀→⁷F₂)/(⁵D₀→⁷F₁)의 형광 방출 세기의 비.

H



5. 결론

본 연구에서는 고상법을 이용하여 Eu³⁺ 이온을 첨가한 Cs₂Mo₅O₁₆ 형광 체를 합성하였다. TG-DTA를 분석하여 적정 합성온도를 구하였고 X-선 회 절 분석을 통해 형광체의 결정성 및 결정구조를 확인하였다. 또한 Eu³⁺ 이 온의 농도를 0.01, 0,1, 1.0, 5.0, 10 mol%로 달리하며 합성한 형광체의 분 광학적 특성을 조사하였다. ICDS 83754 카드와 비교한 결과 형광체의 결 정상이 잘 유지됨을 확인하였다. 616 nm 형광을 모니터링 하여 200~500 nm까지 측정한 여기 스펙트럼에서는 200~350 nm 영역에서는 전하전달 밴드를 관찰하였고 397 nm에서 ⁷F₀ → ⁵L₆ 전이에 해당하는 최대 여기 피 크를 관찰하였다. 방출 스펙트럼에서는 593 nm (⁵D₀ → ⁷F₁)에서 자기 쌍 극자 전이와 616 nm (⁵D₀ → ⁷F₂)에서 유도 전기 쌍극자 전이를 확인하였 다. (⁵D₀ → ⁷F₂)/(⁵D₀ → ⁷F₁)형광세기 비 분석에서는 0.1 mol%에서 형광세 기 증가 비율이 약간 감소하나 첨가된 Eu³⁺ 이온의 농도가 증가할수록 형 광세기가 전체적으로 증가하였고 10 mol%까지의 농도에서는 농도소광이 발생하지 않음을 확인하였다.



참고문헌

- [1] S. Shionoya, W.M. Yen, Phosphor Handbook. **391**, 511 (1999).
- [2] C. K. Jorgensen and B. R. Judd, Mol. Phys. 8, 281 (1964)
- [3] G. Blasse, Structure and bonding 26, 43 (1976)
- [4] B. M. catehouse, B. M. miskin. Acta cryst. 1293, B31 (1975)
- [5] G. Blasser, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin, Heidlberg. (1994).
- [6] R.C. Powell and G. Blasse, Struct. Bond. 42, 70 (1980).
- [7] 서효진, LED 형광체를 위한 분광학 분석. 59, 16 (2013)
- [8] L. Shi, Crystal growth and excited-state dynamics of Eu²⁺ luminescence in Eu-doped LiBaF₃ single crystals, 부경대학교 대학원 (2008).
- [9] L. Shi, Luminescence dynamics of Eu²⁺ in LiBaF₃ crystals, 부경대학교 대학원 (2011).
- [10] H. J. Seo, Chem. Phys. Lett. 479, 65 (2009).
- [11] 구재흥, 희토류 이온이 도핑된 K₂Ba(WO₄)₂ 형광체의 합성 및 분광학
 특성, 부경대학교 대학원 11, (2012).
- [12] B. Judd, Physical Review **127** (3), 750 (1962)





- [13] B. R. Judd, Phys. Rev. **127**, 750 (1962).
- [14] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37, 511 (1962)
- [15] 장경혁, 고분해 레이저 분광학에 의한 Gd₂O₃:Eu³⁺ 박막의 형광 특성

연구, 부경대학교 대학원 (2005).

- [16] K.H. Jang, W.K. Sung, E.S. Kim, L. Shi, J.H. Jeong, and H.J. Seo, J. Lumin.129, 1853 (2009).
- [17] K.H. Jang, E.S. Kim, L. Shi, J.H. Jeong, and, H.J. Seo, Chem. Phys. Lett.479, 65 (2009).
- [18] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8 edition (Pan Korea Book Corp., Seoul, 2012), p. 3.
- [19] R. Zhu, y. Huang, and H. J. Seo, J. AM. Ceram. Soc 94, 3380 (2011).
- [20] C. Qin, M. Gu, Y. Huang, G. Chen, L. Shi, X. Qiao, and H. J. Seo, J. Nanosci. Nanotech **11**, 9570 (2011)
- [21] R. S. Yadav, R. K. Dutta, M. Kumar, and A. C. Pandey, J. Lumin. **129**, 1078-1082 (2009).
- [22] M. M, Haque, H. L. Lee, and D. K. Kim, J. Alloys Compd. 481, 792-796 (2009).



[23] I. Omkaram, B. Vengala Rao, S. Buddhudu, J. Alloys Compd. 474, 565-568 (2009).





감사의 글

본 논문이 완성될 때까지 도움을 주신 모든분들께 감사의 말씀을 드립 니다. 또한 모든 과정에서 부족한 저를 이끌어주시고 지도해주신 서효진 교수님께 진심으로 머리 숙여 감사 드립니다. 바쁘신 와중에도 부족한 논 문을 심사해주신 박철우 교수님께도 감사의 말씀 드립니다. 그리고 가장 가까운 곳에서 항상 학문적으로 도와주시고 논문이 완성 되기까지 많은 도움을 주신 장경혁 박사님과 항상 좋은 말씀을 해주시는 마산대학 노경 석 교수님께 감사 드립니다. 학문적인 길로 저를 이끌어 주신 구재흥 교 수님께도 감사 드립니다. 항상 조언을 아끼지 않은 노일훈 선생님, 석사과 정을 같이 하면서 서로에게 힘이 되어준 김일수 선생님, 김성환 선생님에 게도 감사 드립니다. 항상 응원해주시고 학업을 진행할 수 있게 배려해 주시는 부민병원 권대석 부장님께 감사 드립니다.

부족한 아들이지만 끝없는 사랑과 믿음을 주시는 아버지와 어머니, 그 리고 항상 따뜻한 말들로 응원해주신 누나들과 매형들께 큰 감사 드립니 다. 마지막으로 항상 곁에서 불평 한마디 하지 않고 저를 믿고 기다려주 는 봉선이에게 항상 미안하고 감사드립니다.

2015년 2월

이 준 영

