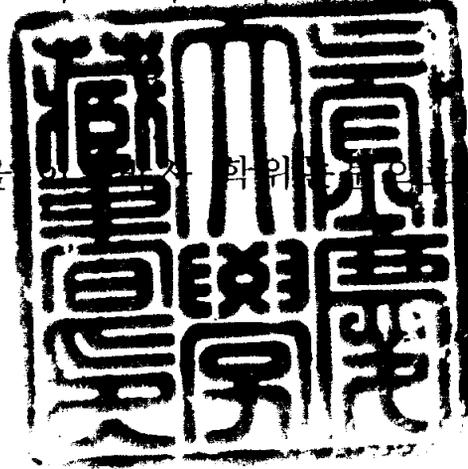


이학박사 학위논문

$\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 및 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$
결정의 형광 특성 연구

지도교수 서 효 진

이 논문을 이학박사 학위논문으로 제출함



2004년 2월

부경대학교 대학원

물 리 학 과

허 성 욱

허성욱의 이학박사 학위 논문을 인준함

2003년 12월 26일

주	심	이학박사	金重煥	
부	심	이학박사	이성수	
위	원	이학박사	최병훈	
위	원	이학박사	문병기	인 
위	원	이학박사	서훈진	

목 차

Abstract	vi
1. 서론	1
2. 이론	4
2.1 결정장과 에너지 준위.....	4
2.1.1 결정장 포텐셜.....	4
2.1.2 대칭성에 의한 에너지 준위 분리.....	8
2.1.3 전이모멘트 및 전이 확률.....	11
2.1.4 함수의 우기성에 의한 선택률.....	12
2.1.5 대칭성에 의한 선택률.....	13
2.1.6 J값에 의한 선택률.....	15
2.2 란탄족 원소	18
2.2.1 란탄족 원소의 분광학적 특성	18
2.2.2 Sm^{2+} 이온의 특성	18
2.3 착색 중심	21
2.3.1 착색 중심의 의미.....	21
2.3.2 착색 중심의 종류와 형성.....	21
2.4 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 구조와 착색 중심 형성.....	26
2.4.1 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 구조	26
2.4.2 이온 반경과 결정 구조의 변화.....	27
2.4.3 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정에서의 착색 중심.....	28
3. 실험	31
3.1 실험장치 및 방법.....	31
3.1.1 색소 레이저.....	31
3.1.2 분광학 실험장치.....	33
3.1.3 실험 방법.....	33
3.2 결정의 성장 및 시료제작.....	36
4. 결과 및 논의	39

4.1 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 의 여기스펙트럼 및 방출스펙트럼	39
4.2 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정 중 Li^+ 이온의 영향.....	47
4.3 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 및 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정의 자외선 조사 영향.....	53
5. 결론	61
참고문헌	63

표 목 차

표 2-1 Mulliken의 기호.....	9
표 2-2 Bethe와 Mulliken의 기호의 상호관계.....	9
표 2-3 Splitting for integral J	10
표 2-4 Full - rotational group compatibility.....	10
표 2-5 결정학 점군	14
표 2-6 ED와 MD 전이의 유발에 관한 선택률.....	16
표 2-7 착색 중심의 종류와 형성.....	25
표 2-8 결정 중의 각 이온 반경들의 비교.....	27

그림 목 차

그림 2.1	Sm^{2+} 이온의 에너지 준위도.....	20
그림 2.2	알칼리 할로겐화물에서 전형적인 전하 재분배 중심.....	22
그림 2.3	KMgF_3 결정의 구조	26
그림 2.4	$\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 가능한 사이트	28
그림 2.5	착색 중심	30
그림 3.1	색소레이저의 작동원리	31
그림 3.2	고 분해능 레이저 분광 시스템	33
그림 3.3	자외선 조사 실험 장치도	35
그림 3.4	분위기로 내부 구조 및 작동원리	36
그림 3.5	성장된 결정의 가공 및 시료 홀더에 고정	38
그림 4.1	10 K에서 전체 형광에 대한 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼(1.0 mol % 시료)	39
그림 4.2	10 K에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 여기시 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 전이에 대응하는 방출스펙트럼	40
그림 4.3	10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 전이에 대응하는 형광들의 시간거동	41
그림 4.4	100 K에서 전체 형광에 대한 ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼(2.0 mol % 시료).....	42
그림 4.5	10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼	43
그림 4.6	10 K에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 여기 시 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 와 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 전이에 대응하는 방출스펙트럼	44
그림 4.7	$\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정 중 Sm^{2+} 이온의 농도와 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 시약에 따른 스펙트럼 비교	45
그림 4.8	10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ (2.0 mol %) 결정의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼	46
그림 4.9	10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 와 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼 비교.....	47
그림 4.10	10 K에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 여기 시 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정에서	

	D 피크에 의한 형광의 방출스펙트럼	48
그림 4.11	10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}'$ 결정의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼.....	50
그림 4.12	10 K에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 여기 시 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}'$ 결정의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이에 대응하는 방출스펙트럼.....	51
그림 4.13	10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}'$ 결정의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이에 대응하는 형광들의 수명 시간.....	52
그림 4.14	10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼에 대한 자외선의 영향	54
그림 4.15	10 K에서 측정된 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이에 대응하는 자외선을 쬐이기 전후의 여기스펙트럼.....	55
그림 4.16	300 K와 10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼에 대한 자외선의 영향	56
그림 4.17	10 K와 300 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}'$ 결정의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼에 대한 자외선의 영향	57
그림 4.18	10 K에서 자외선을 쬐인 후 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 상세한 여기스펙트럼	59
그림 4.19	10 K에서 자외선을 쬐인 후 열처리 한 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 방출스펙트럼.....	60
그림 4.20	10 K에서 자외선을 쬐인 후 열처리 한 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 수명 시간.....	60

Luminescence properties of $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ and $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ crystals

Seong Wook Heo

Department of Physics, Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

$\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ and $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ crystals were grown by the Czochralski method and their luminescence properties have been investigated by site-selective laser spectroscopy. Five lines observed in the excitation spectrum for the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ transition of Sm^{2+} are attributed to Sm^{2+} with different site symmetries. The two of the five sites have been intensively investigated by adding Li^+ ions in $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ and by UV irradiation on the $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ and $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ crystals. The Sm^{2+} ion substitutes for a K^+ ion in the KMgF_3 crystal and a K^+ vacancy is created for charge compensation in the vicinity of Sm^{2+} . Different positions of the charge compensating vacancy give rise to Sm^{2+} with different crystal field symmetries in which C_{4v} and C_{2v} sites for Sm^{2+} had already been elucidated. By temporal and spectral analysis of the Sm^{2+} luminescence, the doping of Li^+ ions in $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ crystal forms new Sm^{2+} site. The Li^+ ion does not substitute for the Mg^{2+} site but for

the K^+ site. When Li^+ ions are replaced by K^+ ions interstitial fluorine atoms can be introduced into the $KMgF_3$ crystal because the ionic radii of the Li^+ ion is much smaller than the K^+ ion. This fact results in the formation of H_A centers (F_2^- molecular ion) by UV irradiation on the sample. Sm^{2+} ions associated with interstitial fluorine atoms are responsible for the Sm^{2+} site (called site E) corresponding to the excitation line at 682.55 nm due to the ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition. The peak intensity of the excitation line for the E site is considerably increased by UV irradiation (355 nm pulsed laser) at 10 K. By increasing temperature from 10 K to room temperature for the sample irradiated by 355 nm pulsed laser at 10 K, a numerous new peaks are appeared in the ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ excitation spectrum measured at 10 K. These results are ascribed to the hopping or reorientation of the $[F_2^-]$ centers about Sm^{2+} ions.

1. 서 론

희토류 이온을 결정 속에 첨가하면 희토류 이온은 결정격자의 어느 한 사이트에 위치하게 된다. 그 때 희토류 이온이 차지하게 되는 사이트는 결정격자의 양이온 자리이다. 만일 희토류 이온과 host 결정의 양이온 사이에 원자가가 다르면, 전하 보상에 따른 빈 격자점이 생성될 수 있다. 또 희토류 이온과 host 결정의 양이온의 크기가 다르면, 공간적인 찌그러짐이 발생한다. 그렇게 되면 결정장이 변하면서 host 결정 속에 있는 이온들에 영향을 미쳐 에너지 준위가 변한다. 원자가 상태만 고려하면 KMgF_3 결정에 2가 희토류 이온이 차지할만한 사이트는 Mg^{2+} 이온 자리일 것으로 여겨진다. 그렇지만 원자가 상태와 함께 치환될 입자의 기하학적인 크기도 고려되어야 한다. 이에 대해서 이미 많은 연구자들이 Eu^{2+} 이온은 KMgF_3 결정에서 Mg^{2+} 이온의 자리에 들어가지 않는다고 밝힌 바 있다.^[1,2] KMgF_3 결정에 2가 희토류 이온 (Eu^{2+} , Sm^{2+})이 첨가되면 이 희토류 이온은 K^+ 이온 자리를 차지하게 된다. 그리고 장만송^[3]은 이들의 주장에 입각하여 Sm^{2+} 이온이 KMgF_3 결정에서 작은 Mg^{2+} 이온 자리가 아닌 큰 K^+ 이온의 자리를 차지하며 전하보상에 의하여 다양한 Sm^{2+} 사이트가 존재함을 밝혔다.

2가 희토류 이온이 K^+ 이온의 자리를 차지하면 전하 보상으로 인한 빈 격자점의 생성과 함께 희토류 이온 주위가 공간적으로 불안정해져서 틈새(interstitial) F 원자가 들어갈 수도 있다. 예를 들어 Rhoads 등^[4]에 의하면, KMgF_3 결정에 Na^+ 이온을 첨가시키면 Na^+ 이온은 K^+ 이온 자리를 차지하게 된다. K^+ 이온보다 Na^+ 이온의 크기가 작기 때문에 K^+ 이온 자리에 쉽게 들어 갈 수 있다. 이렇게 되면 K^+ 이온 자리를 차지한 작은 불순물 Na^+ 이온에 의해 KMgF_3 결정 속에 여유 공간이 생기게 된다. 이 여유 공간에 틈새 F 원자가 들어가 외부 자극에 의하여 정상 F 이온 사이트에 중심을 둔 이원자 분자이온 F_2^- 를 만들게 된다.

3가 상태이든 2가 상태이든 아니면 두 가지 경우 모두에서 결정에 첨가된 Sm 이온은 결정 속에서 안정되게 존재한다. 그러나, Sm^{2+} 이온의 원자가 상태는 host 물질의 구조와 화학적 특성 (예를 들면 host 이온의 이온 반경과 원자가 상태)에 강하게 의존한다. Sm^{2+} 이온은 KCl과 같은 알칼리 할로젠화물에서 그리고 CaF_2 , SrClF , BaClF 들과 같은 알칼리 토 할로젠화물 안에서 안정되게 존재한다. Wood 등^[5]이 CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 결정 속의 Sm^{2+} 이온에 대해 연구한 이래, KCl, SrClF, BaClF, LiBaF₃ 등의 광학결정에 첨가한

Sm^{2+} 이온의 형광특성에 대한 연구가 계속되었으며,^{16~13)} 오늘날에도 Sm^{2+} 이온이 첨가된 알칼리 할로겐화물과 알칼리 토 할로겐화물에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. Fong 등^[14]과 Ramponi 등^[15]은 Sm^{2+} 이온이 면심입방체인 KCl 결정 속에서 K^+ 이온 자리를 차지하며 빈 격자점 위치에 따라 C_{2v} 와 C_{4v} 두 가지 사이트를 가짐을 확인하였다. 이들의 연구 결과는 KMgF_3 결정 속에 Sm^{2+} 이온을 첨가했을 때 생길 사이트에 대한 관심을 갖게 한다. 이온 반경이 비슷한 Sm^{2+} 이온과 Eu^{2+} 이온을 첨가한 KMgF_3 결정에 대한 연구가 Tsuboi^[11]와 서효진 등^[12]에 의하여 이루어졌다. Tsuboi는 KMgF_3 결정 속에서 Eu^{2+} 이온이 cubic 사이트 외에 tetragonal (C_{4v}) 사이트와 trigonal (C_{3v}) 사이트를 가질 수 있다고 보고했고, 서효진 등은 Eu^{2+} 이온이 KMgF_3 결정 속에서 cubic 사이트와 non-cubic 사이트를 갖는다고 하였다.

$\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 분광학적 특성에 관한 연구가 이미 Valyashko 등과 Gacon에 의하여 진행되었다. Valyashko 등은 KMgF_3 결정 속에서 Sm^{2+} 이온의 흡수스펙트럼과 방출스펙트럼에 대하여 조사하였다.^[16,17] 그러나 KMgF_3 결정의 구조나 사이트에 관한 자세한 정보는 밝혀내지 못하였다. Gacon은 KMgF_3 결정에서 Sm^{2+} 이온의 방출스펙트럼을 측정하였다.^[18] 이 연구에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 에 대응하는 많은 선들이 복합 중심에 기인함을 밝혔다. 그러나, host 결정의 사이트에 대해서는 밝혀내지 못하였다.

본 연구실의 장만송^[3]은 Sm^{2+} 이온이 첨가된 KMgF_3 결정을 성장시킨 후 Sm^{2+} 이온의 사이트와 관련된 광학적 특성을 분석하였다. KMgF_3 는 cubic 구조를 갖는 광학결정이다. Sm^{2+} 이온이 KMgF_3 결정 속에 첨가될 때는 K^+ 이온의 자리를 차지하면서 Sm^{2+} 이온 주변은 전하평형이 이루어지지 않게 된다. 그리하여 전하보상의 원리에 따라 Sm^{2+} 이온 주변의 K^+ 이온 자리에 빈 격자점이 하나 생기게 된다. 장만송은 KMgF_3 결정에서 이 빈 격자점이 생길 수 있는 경우를 Sm^{2+} 이온과 제일 가까운 곳, Sm^{2+} 이온이 놓여있는 면 대각선위치, Sm^{2+} 이온이 포함된 단위포에서 체대각선 위치, 체대각선 위치보다도 더 먼 곳 등 4가지로 밝혀내고, 결정학적으로 C_{4v} , C_{2v} , C_{3v} 및 O_h 구조를 가진다고 하였다.

본 연구에서는 KMgF_3 결정을 성장시킨 후 고 분해능 레이저 분광 시스템을 이용하여 사이트 선택 레이저 여기 (site selective laser excitation) 스펙트럼, 시간분해 스펙트럼 (time resolved spectrum) 등을 측정하여 지금까지 밝혀지지 않은 사이트들과 그들의 형광 특성을 규명하고자 한다. 이를 위하여 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정에 Li^+ 이온을 첨가하여 여기 및 방출 스펙트럼을 측정하였

고, $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정과 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정에 자외선을 조사하여 여기 및 방출 스펙트럼을 측정하였다.

본 논문의 구성은 Sm^{2+} 이온의 사이트들과 그들의 형광 특성을 규명하기 위하여 결정장 포텐셜과 대칭성에 의한 에너지 준위 분리, 그리고 전이 모멘트와 전이 확률, 선택률에 대하여 이론적으로 살펴보았다. 그리고, 란타늄 원소의 분광학적 특성과 Sm^{2+} 이온의 특성, $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정과 그 구조에 대하여 살펴보는 한편, 본 연구의 중심 과제인 착색 중심의 개념과 종류 및 형성에 대하여 살펴보았다.

실험에서는 색소 레이저와 분광학 실험 장치, 실험 방법 그리고 결정의 성장 및 시료 제작에 대하여 설명하였다. 결과 및 논의에서는 Li^+ 이온을 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정에 첨가하여 흡수와 방출 스펙트럼을 측정하면서 수명 시간을 비교하고, Li^+ 이온의 영향을 입은 Sm^{2+} 이온에 의한 피크를 밝혀내었다. 그리고 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 및 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정에 자외선을 조사한 후의 흡수 스펙트럼과 방출 스펙트럼을 측정하여 자외선에 의해 생성된 착색 중심에 의한 형광 피크도 밝혔다. 뿐만 아니라 시료를 열처리한 후 형광을 측정하여 F 형광과 새로 추가된 형광들이 자외선 조사와 열처리의 작용에 민감한 착색 중심에 기인한 것임을 밝혀 보았다.

2. 이 론

2.1 결정장과 에너지준위

2.1.1 결정장 포텐셜¹⁹⁾

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

$$H_{CF} = -e \sum_{i=1}^n V(r_i) \quad 2.1.1$$

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

$$V(r_i) = \int \frac{\rho(R)}{|R - r_i|} d\tau \quad 2.1.2$$

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

$$V(r_i) = \sum_L \frac{(-Ze)_L}{|R_L - r_i|} \quad 2.1.3$$

과 같이 될 것이다. 합은 희토류이온에 의해 경험된 결정장에 기여하는 주변 이온들에 대한 것이다. 이 식 2.1.3은 점전하 정전기적 모델에서 사용된다. 전하분포가 분리된 전하들 보다 더 일반적일지라도, 더 쉽게 가시화하는 이점을 갖고 있다. 식 2.1.2는 다음 식

$$\frac{1}{|R - r_i|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \omega) \quad 2.1.4$$

을 사용하여 전개할 수 있다. 여기서 $P_k(\cos \omega)$ 는 Legendre Polynomials이고, 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 2.1.4는

$$\frac{1}{|R - r_i|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_i^k}{R^{k+1}} P_k(\cos \omega) \quad 2.1.5$$

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,

$$P_k(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k Y_k^{q*}(\theta, \phi) Y_k^q(\theta_i, \phi_i) \quad 2.1.6$$

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

$$Y_k^{q*}(\theta, \phi) = (-1)^q Y_k^{-q}(\theta, \phi) \quad 2.1.7$$

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 식2.1.6은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$P_k(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2k+1} \left[Z_{k_0}^c Z_{k_0}^c(i) + \sum_{q=1}^k (Z_{k_q}^c Z_{k_q}^c(i) + Z_{k_q}^s Z_{k_q}^s(i)) \right] \quad 2.1.8$$

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

$$C_q^k(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_q^k(i) \quad 2.1.9$$

로 치환하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$P_k(\cos \omega) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \left[Z_{k_0}^c C_0^k(i) + \sum_{q=1}^k \left(Z_{k_q}^c \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{-q}^k(i) + (-1)^q C_q^k(i)) \right. \right. \\ \left. \left. + Z_{k_q}^s \frac{i}{\sqrt{2}} (C_{-q}^k(i) - (-1)^q C_q^k(i)) \right) \right] \quad 2.1.10$$

식2.1.5와 식2.1.10을 조합한 후 식2.1.2의 결정장 포텐셜 $V(r_i)$ 는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$V(r_i) = \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \left[Z_{k_0}^c C_0^k(i) + \sum_{q=1}^k \left(Z_{k_q}^c \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{-q}^k(i) + (-1)^q C_q^k(i)) \right. \right. \\ \left. \left. + Z_{k_q}^s \frac{i}{\sqrt{2}} (C_{-q}^k(i) - (-1)^q C_q^k(i)) \right) \right] \times \int \rho(R) \frac{r_i^k}{R^{k+1}} d\tau \quad 2.1.11$$

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

$$B_0^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Z_{k_0}^c \int \rho(R) \frac{r^k}{R^{k+1}} d\tau \quad 2.1.12$$

$$B_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Z_{k_q}^c}{\sqrt{2}} \int \rho(R) \frac{r^k}{R^{k+1}} d\tau \quad 2.1.13$$

$$B'_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Z_{k_q}^s}{\sqrt{2}} \int \rho(R) \frac{r^k}{R^{k+1}} d\tau \quad 2.1.14$$

또한 분리된 유전하를 고려하면, 식2.1.10은 다음 식

$$V(r_i) = \sum_{k=0}^{\infty} \left[B_0^k C_0^k(i) + \sum_{q=1}^k (B_q^k (C_{-q}^k(i) + (-1)^q C_q^k(i)) \right. \\ \left. + (B'_q{}^k (C_{-q}^k(i) - (-1)^q C_q^k(i))) \right] \quad 2.1.15$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$V^{even}(C_{4V}) = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_4^4 (C_{-4}^4 + C_4^4) \\ + B_0^6 C_0^6 + B_4^6 (C_{-4}^6 + C_4^6)$$

$$V^{odd}(C_{4V}) = B_0^1 C_0^1 + B_0^3 C_0^3 + B_0^5 C_0^5 + B_4^5 (C_{-4}^5 + C_4^5) \\ + B_0^7 C_0^7 + B_4^7 (C_{-4}^7 + C_4^7)$$

2.1.2 대칭성에 의한 에너지준위 분리

(1) 대칭조작의 행렬표현^[20]

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 2-1은 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 2-2는 부분 대칭그룹에서 두 기호 사이의 상호관계이다.

표 2-1 Mulliken 기호

기 호	표현의 차수		기 호			
A, B	1	대칭성	C_n	$C_2 \perp C_n$	σ_h	i
E	2	대칭	A	1	'	g
T (F)	3	반대칭	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. 분리수는 리간드들의 상태, 즉 그 리간드들로 이루어진 대칭 그룹의 종류와 그 준위를 형성하는 이온의 총 각운동량 J값에 의존한다. 일반적으로 대칭성이 낮을수록 더 많은 분리가 일어난다. 그리고 우기성(parity)에서 금지되는 에너지 전이들이 이러한 결정장의 영향으로 전이가 부분적으로 허용되기도 한다.

표 2-3은 여러 가지 대칭그룹에서 총 각 운동량 J값에 의한 에너지 준위의 분리를 나타내었다. J값이 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 2-4에 J값에 따르는 에너지 준위의 분리를 Bethe 기호로 상세하게 나타내었다.

표 2-2 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	-	-

⌘ 2-3 Splitting for integral J

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 .								

⌘ 2-4 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	Γ_4^+
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 천이하며 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 적분값이 0이 되는지 여부에 의해 결정된다.

(1) 전이 모멘트^[20]

전이 모멘트 M_k 는 다음과 같은 식으로 표시된다.

$$M_k = \int \Psi_i \mu_k \Psi_j d\tau \quad (k = x, y, z) \quad 2.1.16$$

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.

$$\Psi_i = \Phi_i S_i \quad 2.1.17$$

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

$$M_k = \int \Psi_i \mu_k \Psi_j d\tau = \int \Phi_i \mu_k \Phi_j d\tau_1 \int S_i S_j d\tau_2 \quad 2.1.18$$

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

$$\int S_i S_j d\tau_2 = \delta_{ij} \quad 2.1.19$$

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

$$M_k = \int \Psi_i \mu_k \Psi_j d\tau = 0 \quad (\Delta S \neq 0) \quad 2.1.20$$

이다. 스핀함수가 같다는 것은 두 상태의 스핀다중도가 같다는 뜻이며, 같은 다중도를 가질 때만이 전이가 허용된다. 즉 식2.1.17에서 $S_i = S_j$ 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 식2.1.16은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$M = \int \Psi_i O \Psi_j d\tau \quad \text{또는} \quad M = \langle \Psi_i | O | \Psi_j \rangle \quad 2.1.21$$

여기서 Ψ_i 와 Ψ_j 는 각각 처음 상태와 마지막 상태의 파동함수이고 O 는 전기쌍극자와 자기쌍극자 연산자의 합이다.

(2) 전이 확률 ρ

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

$$\rho \propto |\langle \Psi_i | O | \Psi_j \rangle|^2 \quad 2.1.22$$

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 허용되면 두 상태에 대한 표현 중 하나의 표현이 기표현이면 다른 하나는 우표현이어야 식 2.1.19에서 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 $\langle f_i | O_{ED} | f_j \rangle$ 가 기함수를 나타내면서 전이 확률은 0이 된다. 즉

$$\rho_{ED} \propto |\langle f_i | O_{ED} | f_j \rangle|^2 = 0. \quad \text{우기성 금지} \quad 2.1.23$$

(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 $\langle f_i | O_{MD} | f_j \rangle$ 가 우함수를 나타내면서 전이 확률은 일정한 값을 가진다. 즉

$$\rho_{MD} \propto |\langle f_i | O_{MD} | f_j \rangle|^2 \neq 0. \quad \text{우기성 허용} \quad 2.1.24$$

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

2.1.5. 대칭성에 의한 선택률

결정의 대칭성에 관한 이론은 광학결정의 형광특성을 이해하는데 있어서 기초가 된다. 결정은 모두 일정한 기하학적인 구조를 가지는 규칙적인 집합체

이며 또 이 주기적인 규칙성에 의해 여러 가지 대칭성을 갖는다. 32가지 결정학 점군은 두 가지로 나눌 수 있는데 21가지는 비중심대칭이고 11가지는 중심대칭군이다 (표 2-5).

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 대칭 중심을 포함하지 않을 때 관찰할 수 있다. 그것은 4f 파동함수에 반대 우기성 배치를 혼합함으로써 결정장 포텐셜의 기수 부분이 0이 되지 않기 때문이다. 예를 들면, 식 2.1.14에서 O_h 군의 경우 $V^{\text{odd}} = 0$ 이나, 반대 우기성이 혼합되면 $V^{\text{odd}} \neq 0$ 이 된다. 그러나 때로는 전기쌍극자 전이들은 중심대칭계에서도 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

$$M = \langle \Psi_i | O | \Psi_j \rangle \neq 0 \quad 2.1.25$$

MD 전이는 중심대칭과 비중심대칭에서 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 케도 띠 내의 피크가 더

표 2-5 결정학 점군(32)

비중심대칭 (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)	$O_h, T_h, D_{6h}, C_{6h}, D_{4h}, C_{4h}, D_{3d}, C_{3h}, D_{2h}, C_{2h}, C_i$

잘 관찰될 것이다. 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 원소 이온이 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 $L(=\sum_l l_i)$ 과 $S(=\sum_s s_i)$ 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 준위 사이는 전이가 금지된다. 즉

$$\begin{aligned} M_{ED} &= \langle \Psi_i | O_{ED} | \Psi_f \rangle \neq 0 & \Delta J &= 2, 4, 6 \\ M_{MD} &= \langle \Psi_i | O_{MD} | \Psi_f \rangle \neq 0 & \Delta J &= 0(0 \leftrightarrow 0), \pm 1 \end{aligned} \quad 2.1.26$$

표 2-6은 전기쌍극자와 자기쌍극자 전이의 유도에 대한 선택률이다.⁽¹⁹⁾ 표 2-4의 에너지 분리와 표 2-6의 선택률에 의하여 형광스펙트럼 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 실제상 각각 $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_1^+$, $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$, $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+ + \Gamma_5^+$ 사이의 전이이다. 그런데 표 2-6에서 보면 $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_1^+$, $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+$, $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$ 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 2-6 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, R_z
Γ_3^+	-	-	-	R_x, R_y, R_z	R_x, R_y, R_z
Γ_4^+	R_x, R_y, R_z	-	R_x, R_y, R_z	R_x, R_y, R_z	R_x, R_y, R_z
Γ_5^+	-	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_x	-	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 2-4로부터 $J = 0, 1, 2$ 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 2.6에서 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 원소

2.2.1 란탄족 원소의 분광학적 특성

란탄족 원소들은 원소주기율표상에서 제3족 A에 속하며, 57 번부터 71 번까지 15종 원소들의 총칭으로, 1970년대까지도 희토류 원소들이라고 알려졌던 것이다.^[21] 란탄족 원소들은 원자번호의 증가에 따라 4f 궤도에 전자들이 규칙적으로 차 들어가는 것이 아니고 $4f^n 5d^1 6s^2$ 와 $4f^n 6s^2$ 두 가지 전자구조를 형성한다. 란탄족 이온들은 덜 채워진 4f shell에 의해서 분광학적 특성이 결정된다. 4f 궤도는 이온의 내부에 자리 잡고 있고 채워진 바깥 전자각인 $5s^2$ 와 $5p^6$ 에 의해 주위 결정장으로부터 잘 차폐되어 있다. 따라서 $4f^n$ 배열로 된 내부 준위들 사이의 광학적인 준위는 외부 결정장의 영향을 적게 받는다. 그렇기 때문에 란탄족 원소들의 $4f^n$ 준위와 관련되는 스펙트럼의 피크들은 매우 날카롭다. 그들의 광학적 흡수 전이는 우기성 선택률에 의해서 강하게 금지되어져 있어 실제로 매우 약한데 흔히 허락되어진 전이의 10^{-6} 정도이다. 우기성 선택률은 적당한 대칭 진동을 가지는 전자 전이의 조합과 d 파동함수 안으로 작은 양의 반대 우기성 파동함수가 섞임으로 인하여 완화되어진다. Ln(III) 이온은 혼합물 중에서 화학적으로 속박되어 있다. 만약 이온이 임의의 상호작용으로부터 완전히 고립되어 있다면 전자배열은 다음 식과 같이 축퇴된다.

$$(4l+2)!/[N!(4l+2-N)!] \quad 2.2.1$$

여기서 l 은 각각의 전자 각 모멘트와 관련된 양자수 (f 전자에서는 $l = 3$), N 은 subshell에 있는 전자 수이다. 결정, 유리, 용액 중의 Ln(III) 이온은 결정장 또는 리간드장 효과로부터 생기는 전기장의 영향을 받아 자유이온의 구형대칭이 파괴되므로 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 선택률이 어떻게 완화되어질까? 진동은 매우 약한 영향력을 가진다. 더 중요한 것은 희토류 이온이 점대칭 (inversion)이 없는 자리에 위치할 때 표현되어지는 결정장의 홀수 성분이다. 이들 홀수 성분들은 4f 파동함수 내에서 5d

와 같은 반대 우기성 파동함수에 섞임이 일어난다. 이러한 방법에서 내부 배열 $4f^n$ 중의 원래 금지되어있던 $4f \rightarrow 4f$ 전이는 허락되어진 $4f \rightarrow 5d$ 전이로부터 약간의 전이 확률을 가진다.

2가 희토류 이온들 (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+})은 다른 $4f \rightarrow 5d$ 전이를 나타낸다. Sm^{2+} 는 가시광선영역 내에서, Eu^{2+} 와 Yb^{2+} 는 장파장 자외선영역 내에서 각각 위의 전이를 나타낸다. 3가 (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+})가 되는 경향을 가지는 3가 이온들은 자외선 영역 내에서 charge-transfer 흡수 밴드를 가진다. Nd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} 그리고 Tm^{3+} 와 같은 보다 적은 음전하를 띠는 sulfide는 30000 cm^{-1} 부근의 에너지 영역 내에서 charge-transfer band를 가진다.

2.2.2 Sm^{2+} 이온의 특성

Sm^{2+} 이온의 전자배치는 Eu^{3+} 이온과 같으므로 앞에서도 언급했듯이 각 준위의 term symbol은 같다. 단지 Sm^{2+} 이온의 원자핵의 양성자수가 Eu^{3+} 이온보다 한 개 작기 때문에 외각 전자들이 형성한 에너지 준위들이 상응하는 Eu^{3+} 이온의 에너지 준위보다 낮다.

그림 2.1은 Sm^{2+} 이온의 에너지 준위도이다.^[22] 본 연구에서는 ${}^7\text{F}_0$ 준위에서 ${}^5\text{D}_0$ 준위와 ${}^5\text{D}_1$ 준위로 여기하면서 스펙트럼을 측정하였다. ${}^7\text{F}_0$ 준위와 ${}^5\text{D}_0$ 준위는 단일 준위로서 결정장 속에서 에너지 분리가 일어나지 않는다. 그러므로 이 두 준위 사이의 여기 스펙트럼의 피크 수는 Sm^{2+} 이온의 사이트 수를 나타낸다.

위에서 나타낸 Sm^{2+} 이온의 준위는 f 궤도 내의 서로 다른 전자배열로 생기는 것이다. 그래서 이들 사이의 전이는 $f \rightarrow f$ 전이로서 금지된 전이이다. 그러나 Sm^{2+} 이온이 결정장 속에서 전기장의 영향을 받아 에너지 준위가 부분적으로 변화를 가져오게 되며 따라서 원래 금지되었던 $f \rightarrow f$ 전이이지만 부분적으로 전이가 허용되게 된다. 허용 여부는 결정장의 대칭성에 의존한다. 외부 전기장을 제공하는 결정의 구조가 중심대칭인 경우 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 와 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 에 대응하는 전이는 금지되고, MD 전이에서 허용된 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 와 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 에 대응하는 전이만 가능하다. Sm^{2+} 이온의 전이 사이에서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 에 대응하는 전이는 유도된 ED 전이로서 그의 형광도 가장 강하게 나타나고, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 에 대응하는 전이는 MD 전이로서 그의 형광도 약하게 나타난다. 그리고 간격이 작은 에너지 준위 사이에 전이가 일어날 때는 phonon에게 에너지

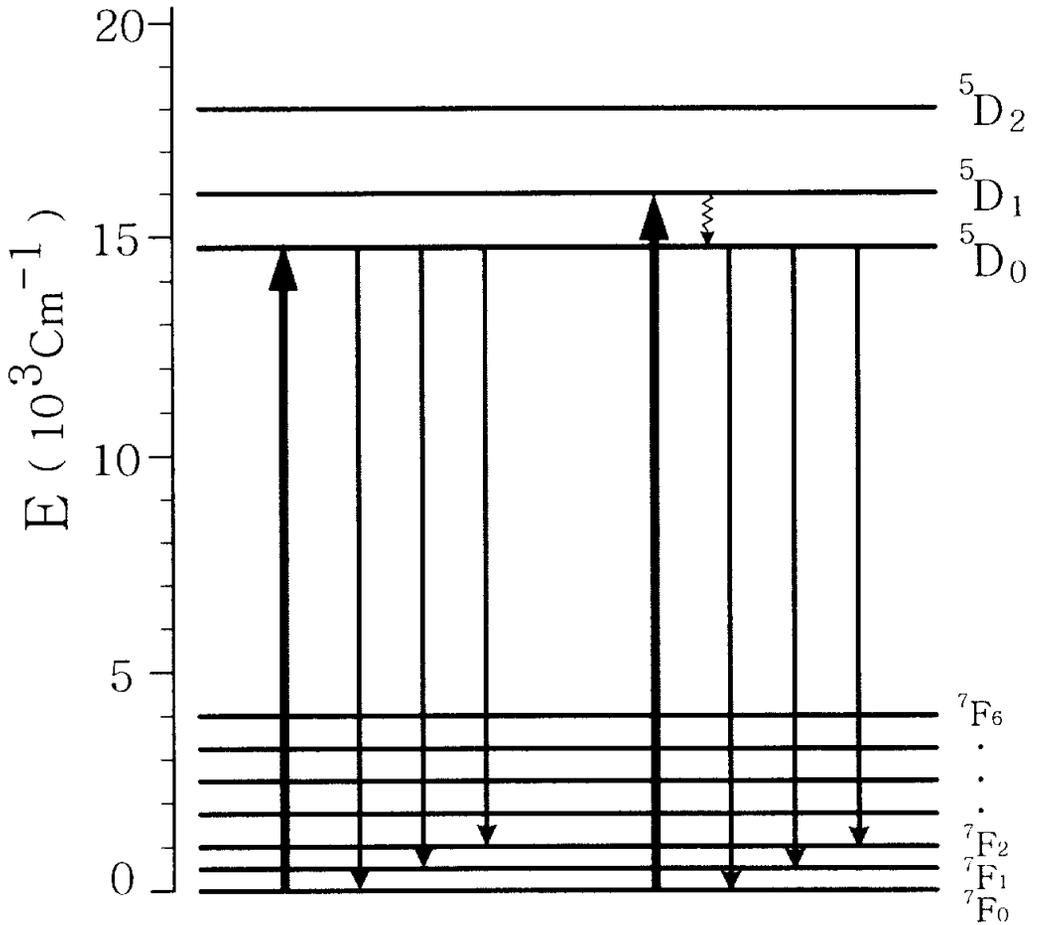


그림 2.1 Sm^{2+} 이온의 에너지 준위도, 굵은 실선은 여기스펙트럼, 가는 실선은 방출스펙트럼, 물결선은 비방사 전이를 나타냄.

를 빼앗기면서 비방사 전이가 되어 형광을 방출하지 않거나 약한 형광을 방출하게 되며, 반대로 간격이 큰 에너지 준위 사이에 전이가 일어날 때는 phonon에게 에너지를 빼앗기지 않아 방사전이가 되면서 비교적 강한 형광을 방출하게 된다. 그래서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j=0\dots6$) 전이와 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j=0\dots6$) 전이는 에너지 준위 사이의 간격이 크므로 방사전이를 일으키면서 형광을 방출하게 된다.

2.3 착색 중심 (color center)

2.3.1 착색 중심의 의미

착색 중심은 알칼리 할로겐화물, 알칼리 토 불화물, 또는 금속 산화물과 같은 투명한 결정 속에 광학적 흡수 밴드를 형성하는 원자 또는 전자 결합을 말한다. 착색 중심은 감마선 또는 X선에 의하여, 또는 불순물에 의하여, 때로는 전기분해를 통하여 만들어진다. 알칼리 할로겐화물 결정을 알칼리 금속 또는 할로겐의 증기 속에서 가열하거나 X선과 같은 방사선 또는 자외선으로 조사하면 착색 중심이 생겨서 흡수 밴드가 나타난다. 1886년 Goldstein이 발견하여, 1930년경부터 Göttingen 대학에서 계통적으로 연구되었다.^[23,24] 가장 잘 알려진 착색 중심은 F 중심이다. 기호 F는 색을 의미하는 독일어 단어 Farbe에서 왔다. 예를 들면, F 중심은 할로겐화물인 KCl 안의 빈 격자점에 있는 전자 하나로 이루어진다. KCl의 흡수 밴드는 적색이지만, F 중심을 포함하는 KCl 결정은 청색을 띤다.^[25]

2.3.2 착색 중심의 종류와 형성^[26]

이온 결정에 방사선이나 자외선 등을 조사하면, 고유한 격자 이온들과 불순물이 존재하는 이온들에서 많은 형광 특성의 변화가 일어날 수 있다. 이 변화들을 세 가지 결합에 의한 것으로 분류할 수 있다. 즉, 원자가 상태의 변화들을 포함하는 전자결합, 치환된 격자 이온들을 구성하는 이온 결합, 자리가 어긋난 고리 (dislocation loops)와 공백 상태 (voids)와 같은 결합 등이다. 이런 형태의 결합들은 이온 결정 안에서 관찰되어 왔다.

(1) 전자결합

① 불순물의 원자가 변화들

자외선의 조사로 생기는 착색 중심은 시료 안에 존재하는 불순물과 관련하여 생긴다. 격자 결합이 전자 또는 홀을 포획하면 원자가 상태가 변화된다. 결정 격자의 자리를 차지한 불순물을 [Y] 또는 $[Me^{2+}]$ 와 같은 부호로 나타낸다. 여기서 Y는 음이온 불순물, Me는 금속불순물을 표시하고, 위 첨자는 불순물의 원자가 상태를 나타낸다. 자외선 조사에 의한 원자가 상태의 변화는 결

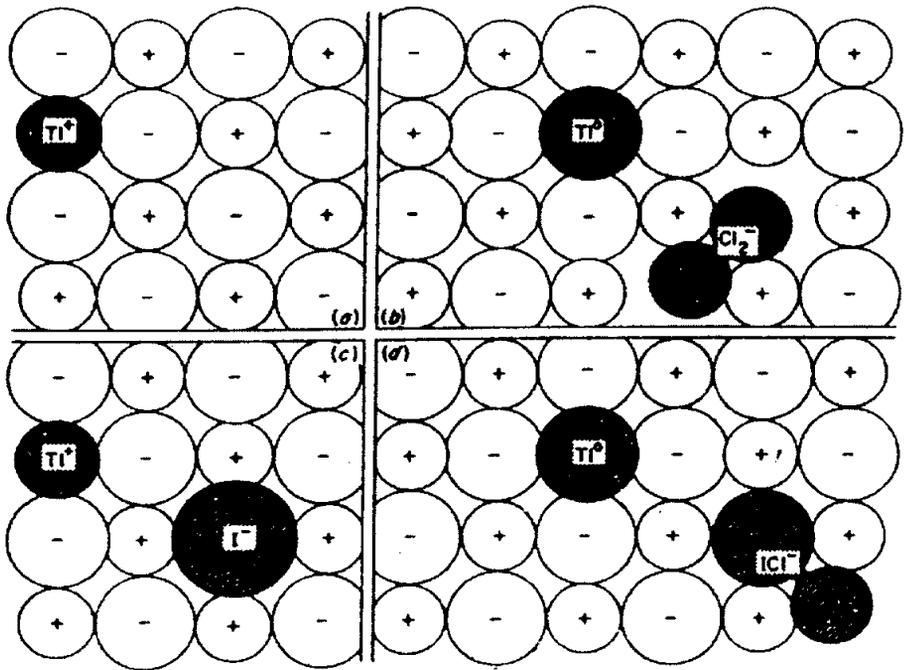


그림 2.2 알칼리 할로겐화물에서 전형적인 전하 재분배 중심. (a) 정상 원자가에서 TI 불순물을 포함하는 KCl 결정의 일부 (b) 전자를 포획한 TI 불순물. 부수하는 자기 포획된 홀 중심을 형성하는 원인이 됨. (c) TI 불순물과 I 불순물을 포함하는 결정의 일부 (d) I로부터 TI으로 이동한 전자를 갖는 TI 불순물과 I 불순물

함의 다른 광학적 흡수 밴드들 또는 스핀 공명 스펙트럼 특성을 가져올 수도 있다. 한편, 온도가 높아지면, 많은 결함들은 불안정하게 된다. 자외선 조사에 의해 전이금속 이온의 원자가도 알칼리 할로겐화물에서 변화된다. 전하들은 또한 불순물 음이온 부근에서 포획될 수 있다. 그림 2.2는 전하상태가 다른 불순물의 예들을 보여준다.

② 격자 결함과 자기 포획된 전하들의 원자가 변화들

결정 결함은 전자 또는 홀을 포획함으로써 결함의 특성을 변화시킬 수 있다. 실제로 결함을 가진 알칼리 할로겐화물과 알칼리 토 산화물 내에 방사선 또는 자외선을 조사하면 결함에 변화가 일어난다. 자기 포획 (self trap)된 홀

에 의하여 알칼리 할로겐화물에서 특유한 스핀 공명 스펙트럼과 광학적 흡수 밴드들을 관찰할 수 있다. 그림 2.2(b)는 전자를 포획한 탈륨 불순물 (Tl^0)과 자기 포획된 홀 중심 (Cl_2)이 형성되는 것을 보여주고 있다. 격자결함은 자기 포획된 홀에 의해 만들어지고, 그 때 동반되는 전자는 불순물과 함께 그림 2.2(b)에서 보는 것처럼 몇 가지 다른 결함에서 포획된다.

(2) 이온 결함

① 빈 격자점

이온 또는 원자를 잃은 격자 사이트를 빈 격자점이라 부른다. 이온 화합물에서 관찰되는 대부분의 결함들은 음이온 빈 격자점들이다. 빈 격자점 결함들은 특별한 이름들이 붙여졌다. 단독으로 하전된 화합물에서 전자 한 개를 포함하는 음이온 빈 격자점은 F 중심이라 부른다. 그 중심들은 원래 그 자리에 있었던 음이온과 동일한 전하를 갖는다. 불순물을 포함하는 알칼리 할로겐화물에서 F 흡수 밴드에 약간 가까운 피크들이 있다. 이들은 복사로 생긴 흡수 밴드들로서 알칼리 불순물에 이웃한 F 중심이다. 이 중심들은 F_A 중심이라 불린다. 양이온 빈 격자점들을 포함하는 많은 결함들이 MgO에서 발견되었다. 이들은 이웃 산소들에 의해 공유되어 있는 홀을 가진 Mg^{2+} 이온 빈 격자점에서 포획된 홀로 구성된다. 이렇게 포획된 홀로 구성된 양이온 빈 격자점을 V 중심이라 부른다.

② 빈 격자점 집합체 (vacancy aggregate)

자외선 조사, 열처리, 또는 광학적 표백에 의하여 빈 격자점의 군들이 형성될 수 있다. 빈 격자점의 집합체와 관련하여 “빈 격자점 쌍”, “두 빈 격자점”, “빈 격자점 집합체” 등이 있다. “빈 격자점 쌍”은 가장 가까이 있는 음이온과 양이온 빈 격자점들로 짜여져 있고, “두 빈 격자점”은 가장 가까이 있는 두 양이온 빈 격자점들로 구성된다. “빈 격자점 집합체”는 두 개 이상의 빈 격자점의 군들로 구성된다.

최근에 알칼리 할로겐화물에서 F 중심의 집합체들이 실험에 많이 이용되었기 때문에 “빈 격자점 - 집합체 중심”이란 용어 보다 “F - 집합체 중심”이란 용어가 사용되거나, 더 짧은 용어 “집합체”가 사용되고 있으며, 그 의미는 훨씬 제한적이다. 서로에게 인접한 두 개, 세 개, 그리고 네 개의 “F 중심”으로

구성되어 있는 집합체에 한정하여 사용되고 있다. 이들 F - 집합체들은 명확한 칭호가 주어졌는데, 두 개의 F 중심은 M 중심, 세 개의 F 중심은 R 중심, 그리고 네 개의 F 중심은 N 중심이라 하고, 지금은 일반적으로 쓰이고 있다.

③ 틈새 (interstitial)

격자 원자 또는 이온이 어떤 영향으로 원래 사이트로부터 떨어져 나갈 때, 떨어져 나간 격자 원자 또는 이온은 원래 사이트로 돌아오거나, 표면까지 이동하거나, 또는 정상 격자 사이트가 아닌 다른 위치에 남을 수 있다. 이렇게 하여 결정 격자가 공간적으로 불안정하게 되는데 이런 여유 공간을 틈새라 하고, 그 위치는 틈새 사이트라 부른다. 원자 또는 이온은 틈새이고, 빈 격자 점과 틈새로 구성된 이중 결함은 Frenkel defect이다. 틈새 중심에는 여러 가지 가능한 형태들이 있다.

더욱이, 틈새 이온들은 틈새 사이트의 중심에 위치하든지 아니면 분자 이온과 같은 다른 배치의 중심을 형성하기 위해 격자 이온들의 하나와 결합할 수 있다. 예를 들면 틈새 할로겐화물 원자가 격자 할로겐화물 이온과 결합하여 이원자 분자 이온이 된다. 이 이원자 분자 이온은 격자 할로겐화물 이온의 격자 사이트를 공유한다. 이 분자 이온 결함은 조사된 알칼리 할로겐화물에서 생기고 H 중심이라 불린다. H 중심은 대응되는 격자 사이트들보다 더 많은 이온들이 있다는 의미에서 참 격자 결함이다. 이것은 완전한 격자에서 $[X_2]$ 홀 포획에 대조된다. 여기서 그 음이온은 두 격자 사이트를 갖는다. 불순물이 섞인 결정에서 이웃 알칼리 양이온에 인접한 H 중심을 H_A 중심이라 부른다.

④ 틈새 집합체

틈새 집합체 중심들은 빈 격자점 집합체 중심들만큼 잘 연구되지는 않았다. Itoh와 공동연구자들은 최근의 더 좋은 실험적 기초에서 틈새 집합체의 개념을 확립하려고 많은 노력을 했다. 그리고 조사된 알칼리 할로겐화물에서 관찰한 몇몇 자외선 흡수 밴드에서 틈새 집합체에 의한 것을 발견하였다. 그들은 KBr에서 이른바 V_4 band는 이중 틈새 halogen 중심에 의한 것이라고 제안하였다. 만일 이것이 정확하다면 이 중심은 H_2 중심이다.

(3) 어긋나기와 공백상태

산화물 결정에 방사선을 조사하면 어긋나기 고리와 같은 큰 거시적 결함이

형성된다. 할로겐화물 결정에 조사하면 어긋나기 고리와 공백상태가 만들어진다는 증거는 많지 않다. 그러나, 전자 현미경을 사용하면 고온일 때 알칼리 할로겐화물에서 큰 거시적 결함의 성장을 관찰할 수 있다. 그리고, 복사로 생긴 결함은 공백상태 또는 어긋나기 고리를 만드는 이 결정 안에서 집합체이다. 이 절에서 살펴 본 대표적인 착색 중심의 종류와 형성 과정을 표2-7에 정리하였다.

표 2-7 착색 중심의 종류와 형성

종 류	형 성
F 중심	빈 격자점 + 전자
V 중심	빈 격자점 + 홀
H 중심	틈새 이온(원자) + 중성원자
F _A 중심	F 중심 + 불순물
V _A 중심	V 중심 + 불순물
H _A 중심	H 중심 + 불순물

2.4 KMgF₃ 결정의 구조와 착색 중심 형성

2.4.1 KMgF₃ 결정의 구조

KMgF₃ 결정은 ABF₃ (A: 알칼리 금속; B: 알칼리 토 금속)형 fluoroperovskites 군에 속하는 불화물이다. 광학적 특성이 우수한 KMgF₃ 결정은 분광학 분야에서 호스트 물질로 많이 연구되고 있다.^[11~4,16~18] KMgF₃ 결정의 구조는 그림 2.3과 같다. 그림에서 처럼 Mg²⁺ 이온을 중심으로 했을 때, 8개의 K⁺ 이온은 입방체를 이루고 있고 6개의 면 중심에 F⁻ 이온이 각각 한 개씩 놓이면서 8면체 구조를 이루고 있으며 그 중심에 Mg²⁺ 이온이 들어있다.^[27] 여기서 Mg²⁺ 이온을 중심으로 F⁻ 이온이 만든 8면체는 구조적으로 결합이 매우 강하다. 즉 F⁻ 이온이 Mg²⁺ 이온과는 강하게 결합하고 있고 K⁺ 이온과는 비교적 느슨한 결합을 하고 있다. 따라서 어떤 불순물이 K⁺ 이온 자리를 차지할 때 주변의 리간드인 F⁻ 이온의 영향을 적게 받게 된다.

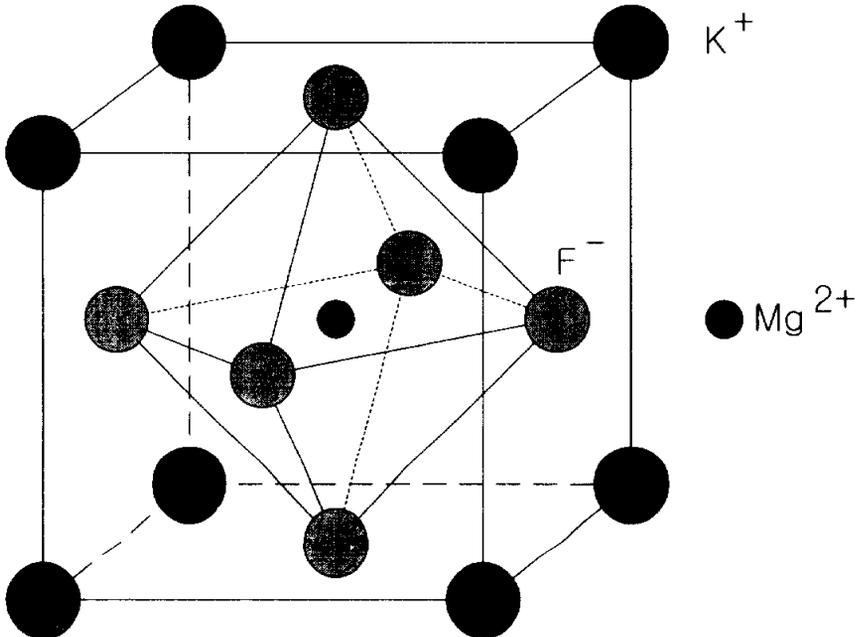


그림 2.3 KMgF₃ 결정의 구조

2.4.2 이온반경과 결정 구조의 변화

KMgF₃ 결정은 3 종류의 원소로 이루어진 화합물로서 +1가 양이온과 +2가 양이온이 포함되어 있다. 전하 상으로 볼 때 Sm²⁺ 이온은 KMgF₃ 결정 속에 첨가될 때 Mg²⁺ 이온 자리를 차지할 것처럼 보인다. 그러나 실제로 불순물이 첨가될 수 있는 자리는 전하보다 주로 입자들의 기하학적인 크기에 의해 결정된다. 크기가 어울리지 않으면 결정이 이루어질 수 없기 때문이다. 그러므로 불순물이 어느 자리에 들어갈 수 있는가를 판단하기 위해서 각 입자들의 이온 반경을 알아볼 필요가 있다.

이온반경은 리간드 수와 결정장 크기 등 주변환경에 의해 일정범위 내에서 달라질 수 있다. 표 2-8에서 보면 불순물인 Sm²⁺ 이온이 Mg²⁺ 이온 자리를 차지할 가능성은 적고 K⁺ 이온 자리를 차지하게 될 가능성이 큼을 알 수 있다. KMgF₃ 결정에 불순물을 첨가하는 연구들은 이미 많이 진행이 되었다. 많은 연구자들에 의해 Eu²⁺ 이온이 KMgF₃ 결정에서 Mg²⁺ 이온의 자리에 들어가지 않는다는 사실을 밝혀졌다.^{11,21} 따라서 Eu²⁺ 이온 (1.39Å)보다 더 큰 Sm²⁺ 이온 (1.44Å)은 KMgF₃ 결정에서 K⁺ 이온의 자리를 차지할 것으로 예상된다. 그리고 Sm²⁺ 이온이 K⁺ 이온의 자리를 차지하게 되면 전하 평형이 파괴된다. 그러나 물체는 언제나 전체적으로는 전기적으로 중성을 이루려고 한다. 전기적 중성을 이루기 위하여 Sm²⁺ 이온 주변의 K⁺ 이온 하나가 다른 곳으로 이동하게 된다. 따라서 원래의 K⁺ 이온 자리에 빈 격자점이 하나 생기게 된다. 이렇게 물질이 전하 평형을 이루려고 상응하는 변화를 일으키는 현상을 전하 보상이라고 한다. 하나의 빈 격자점이 KMgF₃ 결정 속에서 어디에 생기든지 결정 구조로부터 알아보고자 한다.

표 2-8 결정중의 각 이온반경들의 비교

양이온 명칭	리간드 수	결정 속에서 양이온의 반경(Å)
K ⁺	12	1.78
Mg ²⁺	6	0.86
Sm ²⁺	12	1.44
Li ⁺	6	0.90

KMgF_3 결정의 구조를 설명할 때 언급한 것과 같이 Mg^{2+} 이온을 에워싼 6개의 F⁻ 이온이 8면체 구조의 매우 강한 결합을 함으로 인해 K⁺ 이온이 F⁻ 이온과 상대적으로 느슨한 결합을 하고 있다. 따라서 빈 격자점이 생기는 위치가 한 개 단위포를 넘게 되면 K⁺ 이온 자리를 차지한 Sm^{2+} 이온에 미치는 빈 격자점의 영향이 매우 작거나 거의 없을 것이다. 게다가 강한 결합을 하고 있는 8면체의 가림 작용도 함께 관여할 것이다. 이 경우들은 Sm^{2+} 이온에게 있어서 빈 격자점이 없는 것과 같으므로 원래의 O_h 구조를 보존하게 된다. 그래서 한 개 단위포 내에서 빈 격자점이 생기는 세 경우를 고려하면 이론상 Sm^{2+} 이온에게 있어서 총 4 가지의 사이트, C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} 및 O_h 가 있다.

이 4 가지 중 세 가지 사이트를 그림 2.4에서 각각 나타냈다. C_{2v} 사이트는 그림에서 ㉠의 위치에 빈 격자점이 Sm^{2+} 이온과 면대각선 위치에 놓이고, C_{3v} 사이트는 그림에서 ㉡의 위치에 빈 격자점이 Sm^{2+} 이온과 체대각선 위치에 놓이며, C_{4v} 사이트는 그림에서 ㉢의 위치에 빈 격자점이 Sm^{2+} 이온의 바로 옆에 놓인다. O_h 사이트는 그림에 나타나지 않는다. 빈 격자점이 Sm^{2+} 이온에

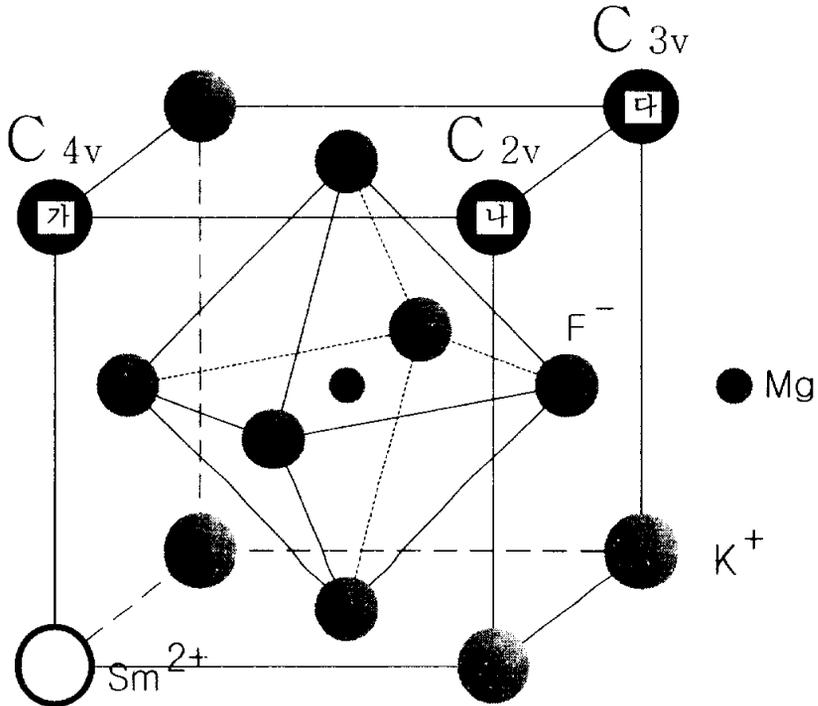


그림 2.4 KMgF_3 결정의 가능한 사이트

서 멀리 생기거나 또는 가까이 생겼더라도 Sm^{2+} 이온에 대해 거의 영향을 미치지 못한다.

한 개 단위포 내에서 C_{2V} 사이트가 생길 수 있는 가능한 위치는 12개가 있고, C_{3V} 사이트가 생길 수 있는 가능한 위치는 8개가 있으며, C_{4V} 사이트가 생길 수 있는 가능한 위치는 6개가 있다. O_h 사이트가 생길 수 있는 가능한 위치는 매우 많다고 할 수 있지만 실제상 첨가된 Sm^{2+} 이온의 농도에 의존한다. 불순물의 첨가 농도가 크면 클수록 O_h 사이트가 생길 가능성은 작다. 단지 수학적인 확률만 고려하면 동일한 상태를 만드는 가능한 위치가 많을수록 그 상태에 대응하는 형광도 강할 것이다. 이것으로 볼 때 C_{2V} , C_{3V} , C_{4V} 에 대응하는 형광은 차례로 약해지는 순서일 것이다. 그러나 이들 형광의 세기와 O_h 에 대응하는 형광의 세기는 단순히 비교할 수 없다. 불순물의 첨가 농도에 관련되기 때문이다. 불순물 첨가 농도가 클수록 C_{2V} , C_{3V} 및 C_{4V} 세 사이트는 많아지고 따라서 그들 사이트에 대응하는 형광의 세기는 강해질 것이다.

2.4.3 KMgF_3 결정에서의 착색 중심^[4,28]

KMgF_3 결정에서 논의될 착색 중심은 H_A 중심이며, 이 중심은 자외선 조사를 받아 격자 불소 이온에 결합된 틈새 불소 중성원자인 이원자 분자이온 [F_2]이다. 앞 절에서 살펴보았듯이 KMgF_3 결정에 Sm^{2+} 이온이 불순물로 들어 갈 수 있는 사이트는 K' 이온 자리이다. 이 K' 이온 자리에 이온 반경이 작은 다른 이온이 들어가면 틈새가 생기게 된다. 그렇게 되면 그 여유 공간에 F 중성원자가 하나 들어가게 되고 주변의 격자 F 이온과 결합하여 F_2 분자이온을 형성한다. 이것이 곧 새로운 발광 중심으로 되는데 H_A 중심이라 부른다. 예를 들면 KMgF_3 결정에 Li^+ 이온을 불순물로 첨가하면 이온반경이 작은 Li^+ 이온이 K' 이온 자리를 차지함으로써 그 자리에 여유 공간이 생기게 된다. 아래 그림 2.5(a)는 K' 이온이 하나 떨어져 나간 자리에 불순물 이온이 들어오게 되면 틈새가 생기고 그 틈새에 F 중성 원자가 들어와 F 이온과 결합하여 이원자 불소 이온 즉, F_2 이온이 형성되는 것을 보여 주고 있다.

다른 예를 들면 KMgF_3 결정에 Sm^{2+} 이온을 불순물로 첨가하면 전하보상에 의해 K' 빈 격자점이 형성되어 Sm^{2+} 이온 주변에 K' 이온 자리를 차지함으로써 그 자리에 여유 공간이 생기게 된다. K' 이온이 하나 떨어져 나간 자리에 불순물 이온이 들어오게 되면 틈새가 생기고 그 틈새에 F 중성 원자가 들

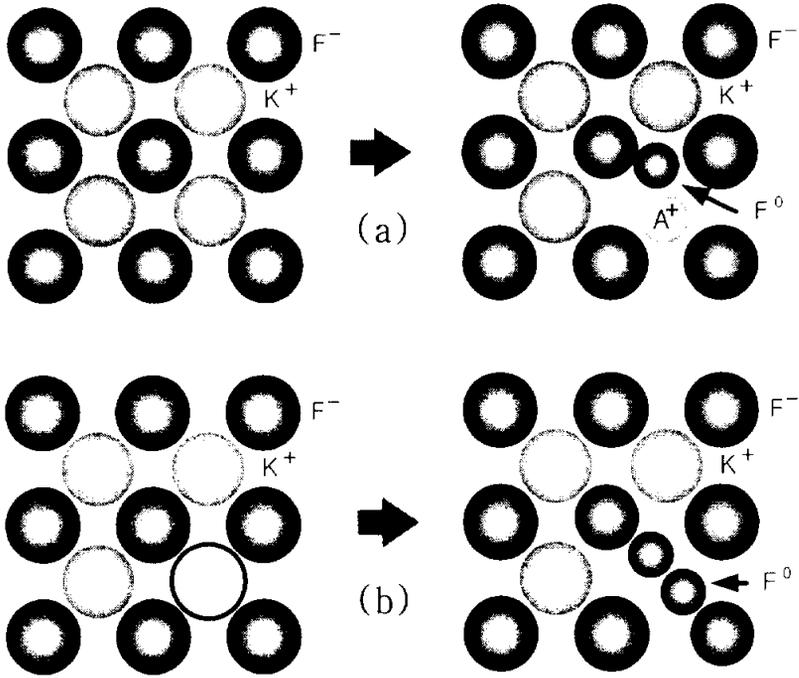


그림 2.5 착색 중심, (a) 이온반경이 작은 불순물 이온이 K^+ 이온 자리를 차지할 때, (b) K^+ 이온 자리에 빈 격자점이 생겼을 때

어와 F^- 이온과 결합하여 이원자 불소 이온 즉, F_2^- 이온이 형성되는 것을 보여 주고 있다. 이것을 다음과 같이 수식으로 나타낼 수 있다.

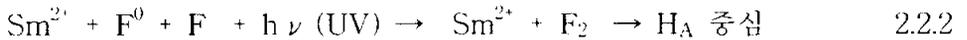


그림 2.5(b)에서 보는 것과 같이 K^+ 이온의 자리가 비어 있는 빈 격자점에 F^- 중성 원자가 두 개 들어갈 수도 있을 것이다. 그렇게 되면 그 중성 원자와 F^- 이온이 결합해서 F_2^- 이온이 두 개 만들어질 수도 있을 것이다.

3. 실험

3.1 실험장치 및 방법

3.1.1 색소 레이저

본 연구에서는 광학 소자가 적고 정렬이 쉬운 grazing-incidence configuration^[29~34]을 갖는 색소 레이저를 만들어 실험에 이용하였으며, 그 장치도는 그림 3.1에 나타내었다. 입사빔은 polarizer를 지나 beam splitter에서 두 가닥의 빔으로 갈라진다. polarizer를 조절하면 투과빔과 반사빔의 비율을 변화시킬 수 있다. oscillator에 입사되는 빔과 amplifier에 입사되는 빔의 세기 비율을 3:7로 조절하였다. 두 가닥의 빔 중 한 가닥은 계속 직진하여 렌즈 1에서 집속된 후 oscillator dye cell을 펌핑한다. 다른 한 가닥은 거울3에서 반사되어 렌즈2에서 집속한 후 amplifier dye cell을 펌핑한다. oscillator dye cell에서 발생된 형광들 중에서 거울2에 수직으로 입사되는 형광은 반사되어 원래의 입사방향의 반대방향인 회절격자로 입사된다. 여기서 거울2를 조절하여 거울2에서의 반사 빔과 원래 회절격자로 향하는 강한 빔을 완전히 일치시킨다. 회절격자로 입사되는 형광의 대부분은 거울1쪽으로 반사되고, 일부는

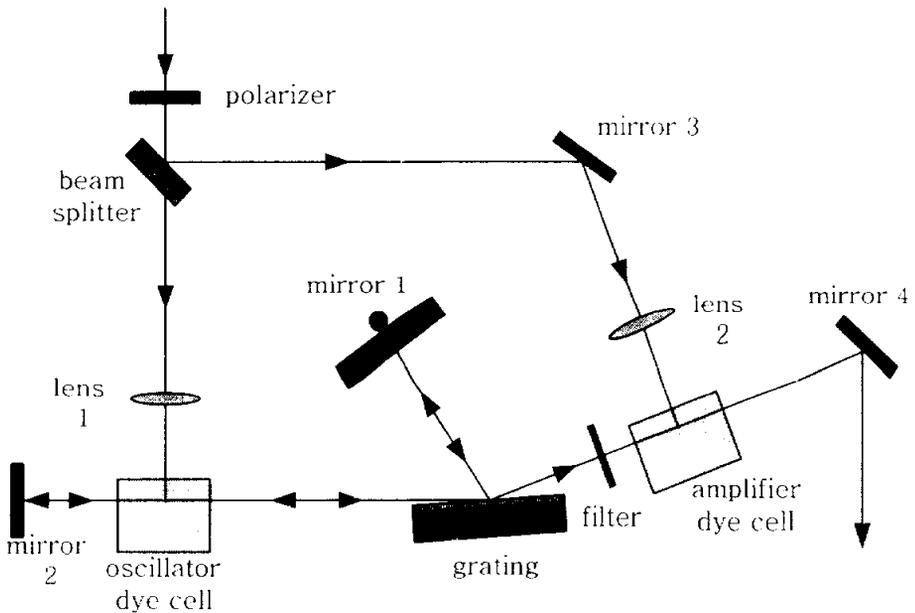


그림 3.1 색소 레이저의 작동 원리

amplifier dye cell 쪽으로 반사된다. 거울1쪽으로 반사되는 빔들은 서로 간섭이 되면서 일정한 파장범위 (색소에 따라 다름)를 가지면서 퍼진다. 거울1은 그 중의 한 파장의 형광만을 선택하여 회절격자로 재 반사시킨다. 이 형광은 또 회절격자에서 반사되어 oscillator dye cell을 거쳐 거울1에 입사된다. 이렇게 특정하게 선택된 파장의 형광은 거울2 → oscillator dye cell → 회절격자 → 거울1 → 회절격자 → oscillator dye cell → 거울2를 반복하여 오 가면서 1차 레이저광이 만들어진다. 이렇게 만들어진 레이저빔은 회절격자에서 일부가 amplifier dye cell로 입사되는데, 거기서 2차 펌핑빔에 의해 증폭되어 세기가 충분히 큰 레이저광이 만들어진다. 이렇게 만들어진 레이저빔은 거울4를 거쳐 실험에 이용된다.

3.1.2 분광학 실험장치

고 분해능 레이저 분광 시스템을 사용하여 실험을 진행하였고, 실험장치의 구성은 그림 3.2에서 나타내었다. 이 실험장치는 레이저 발생 및 제어부분 (Nd:YAG laser, dye laser, dye scan 제어기, dye scan 제어용 PC, 파장계), 저온장치 및 온도제어 (시료 밀폐 실 포함) 부분 (저온장치, 자동온도 제어기, 진공 chamber)과 형광관측 및 측정 부분 (단색광계, 단색광계 제어기, PMT 증폭기, 형광 제어용 PC, digital oscilloscope)으로 구성되어 있다.

본 시스템에서 사용한 색소 레이저는 펄스 폭이 5 ns, 광 단절 진동수는 10 Hz이며 최대 출력은 50 mJ이었다. 파장 가변 범위는 400~990 nm이고 초 저 주사 (scan) 속도는 0.005 nm/min 이었다. 시료의 온도는 10 K에서 상온까지 제어하였다. 특히 본 시스템은 고 분해 레이저 분광 장치로서 파장분해능이 0.01 Å (in 500 nm)이었다.

3.1.3 실험방법

본 연구에서는 위에서 소개한 분광학 시스템을 사용하여 시료의 여기스펙트럼, 방출스펙트럼, 수명시간 등을 측정하였다.

(1) 여기스펙트럼 측정

전체 형광에 대한 여기스펙트럼을 측정할 때는 형광 제어용 컴퓨터로

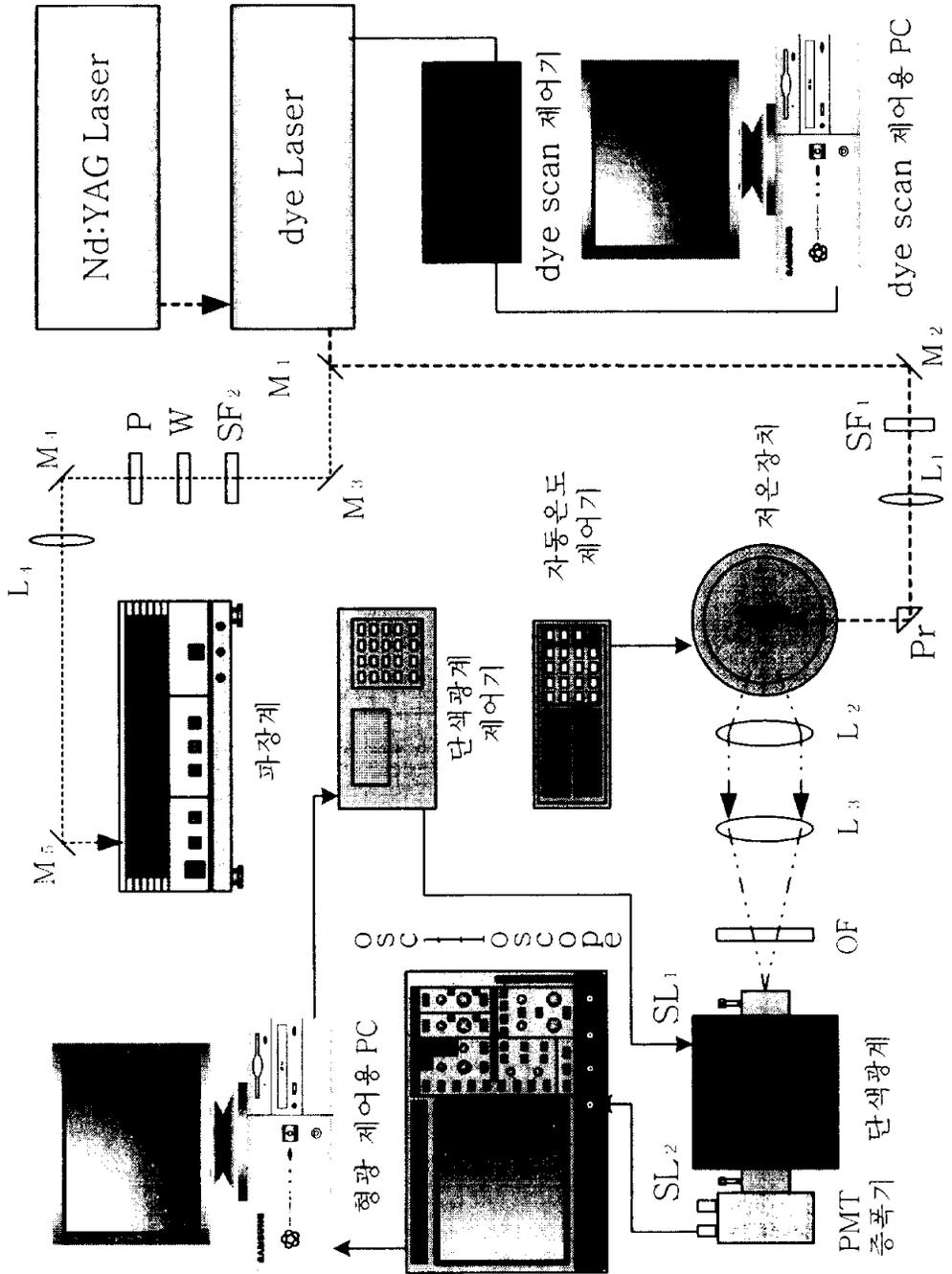


그림 3.2 고 분해능 레이저분광학 시스템

monochromator의 회절격자를 zero order에 놓아 방출되는 여러 가지 파장의 형광을 모두 선택하도록 고정하고, dye scan 제어용 컴퓨터로 색소 레이저의 파장을 일정한 범위에서 변화시키면서 레이저로 시료를 조사하였다. 이 때 입력되는 빛 신호는 PMT에서 전기적 신호로 바뀌고, 이 신호를 oscilloscope로 관찰하면서 형광 제어용 컴퓨터에 기록하였다. 특정 형광에 대한 여기스펙트럼을 측정할 때는 형광 제어용 컴퓨터로 monochromator의 회절격자를 특정 파장의 파장에 따라 대응되는 회절격자를 선택하고 monochromator의 선택파장을 특정 파장의 파장으로 맞추어 방출되는 여러 가지 파장의 형광 중에서 단일 파장의 형광만을 선택하도록 한다. 그 외는 앞의 것과 같이 하였다. 형광의 특정한 파장을 선택하거나 또는 형광변화에 대한 비교적 상세한 신호를 얻기 위하여 색소 레이저의 파장을 0.001 nm/s 낮은 속도로 변화시켰다.

(2) 방출스펙트럼 측정

Dye scan 컴퓨터로 색소 레이저의 파장을 특정한 파장에 고정하고 레이저를 시료에 쬐이면서 그 때 방출되는 형광을 monochromator에 입력하였다. 그리고 형광 제어용 컴퓨터로 형광을 파장에 따라 차례로 전기적 신호로 바꾸고, 이 신호를 oscilloscope로 관찰하면서 형광 제어용 컴퓨터에 기록하였다. 스펙트럼 측정시 monochromator 양 옆에 설치된 두 슬릿의 폭을 200 μm 에서 500 μm 사이로 조절하여 실험하였다.

(3) 형광의 수명시간 측정

시료에 쬐이는 색소 레이저의 파장을 어느 한 특정한 값으로 고정하였다. 이 때 방출되는 형광 중에서 특정한 파장의 형광만을 전기적 신호로 바꾸어 기록하였다. 두 슬릿의 폭을 모두 4 mm 로 넓혀 신호의 세기를 가능한 한 크게 하였다. 수명 시간을 측정할 때는 입력저항을 50 Ω 으로 하여 측정하므로 신호가 많이 작아진다. 때로는 매우 약한 형광의 수명 시간을 측정할 때는 신호의 세기를 크게 하기 위하여 입력저항을 600 Ω 으로 하였다. 또는 여기파장과 거의 중첩이 되는 형광의 수명시간을 측정할 때는 매우 강한 여기광에 섞여있는 형광을 분리하려고 100 $k\Omega$ 등 여러 가지 다른 입력저항을 제작하여 측정에 이용하였다.

이 실험에서 여기스펙트럼 파장은 wavelength meter로 측정된 진공 중에서

의 값이고, 방출스펙트럼 파장은 monochromator로 측정된 공기 중에서의 값이다. 그리고 여기스펙트럼과 방출스펙트럼 중에서 특별한 설명이 없는 것은 delay time을 모두 4.5 ms로 하였다.

(4) 시료에 대한 자외선 (355 nm laser) 조사

시료에 대한 자외선의 영향을 분석하기 위하여 시료에 355 nm laser를 조사하였다. 우선 YAG laser 빔이 지나갈 때 방해받지 않도록 반사 거울 5를 쪼갬다. 그리고 YAG laser에서 나오는 355 nm laser를 반사 거울 1, 2, 3을 거쳐 시료에 1시간 쪼였다. 그런 다음 거울5를 원래 상태로 세워두고 dye laser에서 나오는 특정한 레이저 파장으로 시료를 쪼이면서 여기스펙트럼과 방출스펙트럼 등을 측정하였다. 필요에 따라 시료의 온도를 10 K에서 상온까지 조절하였다.

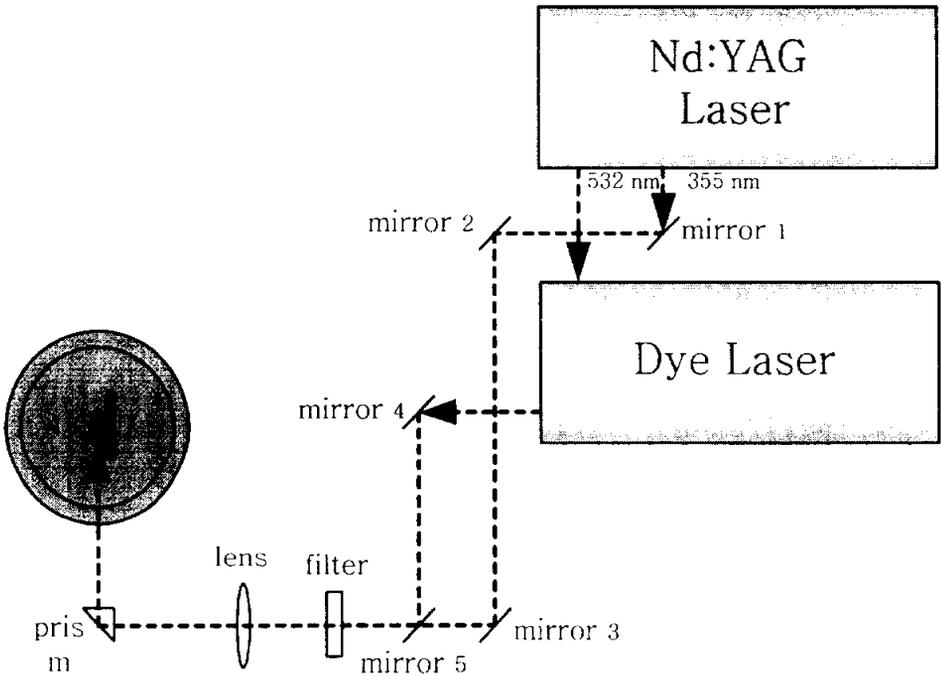


그림 3.3 자외선 조사 실험 장치도

3.2 결정성장 및 시료제작

본 실험에서 사용한 시료는 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 과 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 의 두 종류이다. KMgF_3 결정과 같은 불화물은 공기 중의 수분과 산소에 매우 민감하여 쉽게 조해되거나 산화된다. 따라서 불소화합물 결정을 성장시키는 것은 산화물 결정을 성장시키는 것보다 여러 가지 면에서 훨씬 어렵다. 현재 세계적으로 미국 CREOL의 Chai 그룹^[35~36]과 러시아의 Khaidukov 그룹^[37~38] 등 몇몇 그룹만이 양질의 결정을 성장시키고 있다.

$\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 및 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정은 초크랄스키법으로 성장시켰으며, 그 장치도를 그림 3.4에 나타내었다. 결정 성장을 위한 원료 분말은 KF (99+% aldrich), MgF_2 (99.9% aldrich), SmF_3 (99.9%, 일본, 고 순도)를 사용하였다. 직접 KMgF_3 를 사용하여 결정을 성장시킨 것이 아니고 KF와 MgF_2 두 물질로부터 KMgF_3 를 합성하였다. 충분히 건조된 시약을 분위기로 내에

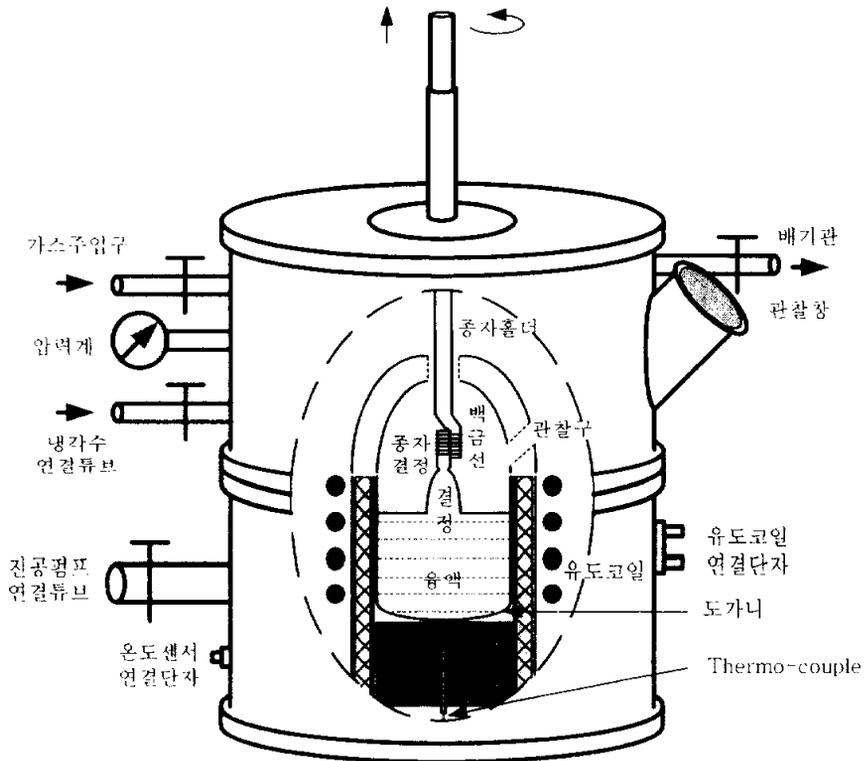


그림 3.4 분위기로 내부 구조 및 작동 원리

넣은 후 다시 공기를 뽑고 Ar 기체를 채워 넣었다. 공기 중의 산소나 수분이 소결 시의 고온에서 시약과 반응하는 것을 막기 위한 것이므로 진공도가 높을수록 좋다. 그리고 Ar 기체를 채워 넣는 것은 진공상태에서 고온의 시료가 장시간 동안에 증발하는 것을 억제하기 위한 것이다. 증발하면 불순물의 농도가 달라지고 불질의 조성도 달라질 수 있다. Ar 기체의 표준 대기압 보다 더 높게 채워 넣는 것도 바로 이러한 억제 작용을 크게 하기 위해서이다. 최종 분위기로 내에 Ar 기체를 1.5 Kgf/cm^2 로 채운 후 냉각장치를 가동하면서 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서 8 시간 동안 자동 소결하였다. 소결 후의 시약의 상태는 백색 가루 모양이었고 수증기가 빠져나오면서 가루 사이에 많은 빈 공간들이 생기면서 부피가 눈에 띄게 커졌다.

적당한 크기의 각기둥모양으로 자른 순수한 KMgF_3 종자 결정을 종자 홀더에 고정하여 시약이 든 도가니를 분위기로에 넣었다. 건조가 끝난 후 Ar 기체를 1.5 Kgf/cm^2 로 채워 넣었다.

냉각장치를 가동하면서 온도 조절 프로그램을 실행하여 $200 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ 의 속도로 가열하였다. $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 부터 $2 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{min}$ 의 속도로 계속하여 가열하면서 도가니의 시약과 분위기로 내의 상태를 주의 깊게 관찰하였다. $910 \text{ }^\circ\text{C}$ 부터 분위기로 내에 연기같은 물질이 증발하기 시작하였다. $934 \text{ }^\circ\text{C}$ 부터 시약이 녹기 시작하여 온도를 $934 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 고정하였다. 6 분이 지나 시약이 완전히 녹았으며 액면 위에 얇은 고체 층이 떠돌고 있었다. 30 분 가량 원래의 온도를 유지하다가 종자홀더를 내려 종자 결정을 액면에 붙였다.

결정을 적당하게 성장시킨 후, 인상속도를 3 mm/h 로 높인 후 온도를 $0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m}$ 의 속도로 높이면서 결정의 굵기를 점점 가늘게 하였다. 약 20 분 후 패속 인상을 실행하면서 성장시킨 결정과 액면의 상태를 주의하여 관찰하였다. 결정이 액면에서 급방 분리되었을 때 인상을 즉시 중단하였다. 결정이 액면에서 분리된 후 $650 \text{ }^\circ\text{C}/3\text{h} - 20 \text{ }^\circ\text{C}/4\text{h} - 20 \text{ }^\circ\text{C}/10\text{h}$ 의 프로그램으로 냉각하였다. 냉각과정을 너무 빨리 하면 결정에 크랙이 쉽게 생기게 된다.

초크랄스키법으로 성장시킨 KMgF_3 결정은 횡단면이 4각 모양을 가진 무색 투명한 원기둥이다. 일반적으로 어깨부분에서 조금 아래로부터 말단부분 전 사이의 결정이 좋은 질을 가진다. 그래서 그 사이의 부분을 취하여 그림 3.5(a)와 같이 축 방향에 따라 6면체로 잘라 내었다. KMgF_3 결정은 물과 반응을 하므로 자를 때의 냉각제로서 물 대신에 100 %의 식용유를 사용하였다.

잘라낸 결정은 사포를 이용하여 연마하였다. 1000 번, 1500 번, 2000 번 사포를 차례로 사용하여 결정 표면을 매끈하게 하였고, 최종적으로 알루미늄 가

루를 뿌린 연마 전용 천 위에서 연마하였다. 연마시의 냉각제로서도 역시 100%의 식용유를 사용하였다. 잘 연마된 시료를 저온 접착제를 사용하여 그림 3.5(b)에처럼 시료 홀더에 고정하였다.

시료를 홀더에 고정할 때 시료에서 발생하는 형광을 되도록 많이 밀폐 용기 밖으로 발사되게 하기 위하여 형광 창구의 중앙을 향하도록 고정하였다. 또 시료에 열 전달이 잘 되도록 하기 위하여 되도록 접착제를 넓은 면적에 골고루 발라 주었으며 또 저온에서도 접착이 잘 될 수 있도록 특수한 저온 접착제를 사용하였고 잘 건조시킨 후 실험에 이용하였다. 또 홀더와 홀더 고정 부분 사이에도 열 전달이 잘 되는 점성 물질을 발라주어 열 전달 효과를 높였다.

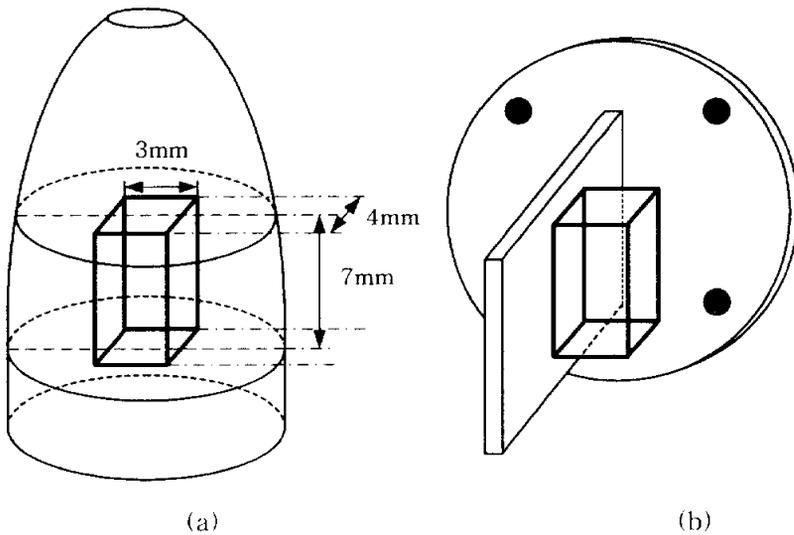


그림 3.5 성장된 결정의 가공 및 시료 홀더에 고정

4. 결과 및 논의

4.1 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 의 여기스펙트럼 및 방출스펙트럼

그림 4.1은 10 K에서 측정된 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ (1.0 mol%) 결정의 여기스펙트럼이다. 스펙트럼 중의 각 피크는 Sm^{2+} 이온의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이에 대응하는 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 선명한 피크가 5개 나타나있다. 각 피크에 의한 형광을 왼쪽에서부터 차례로 A, B, C, D 및 E 라고 하자. Sm^{2+} 이온의 ${}^5\text{D}_0$ 와 ${}^7\text{F}_0$ 준위는 결정장 속에서 분리되지 않는 단일 준위이다. 그래서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이에 의한 여기스펙트럼의 피크 수는 곧 결정 속에 존재하는 Sm^{2+} 이온의 종류 즉 사이트 수를 나타낸다.^[39] 즉 Sm^{2+} 이온이 KMgF_3 결정 속에서 5가지 서로 다른 환경 속에 놓여 있기 때문에 5개의 피크가 나타난 것이다.

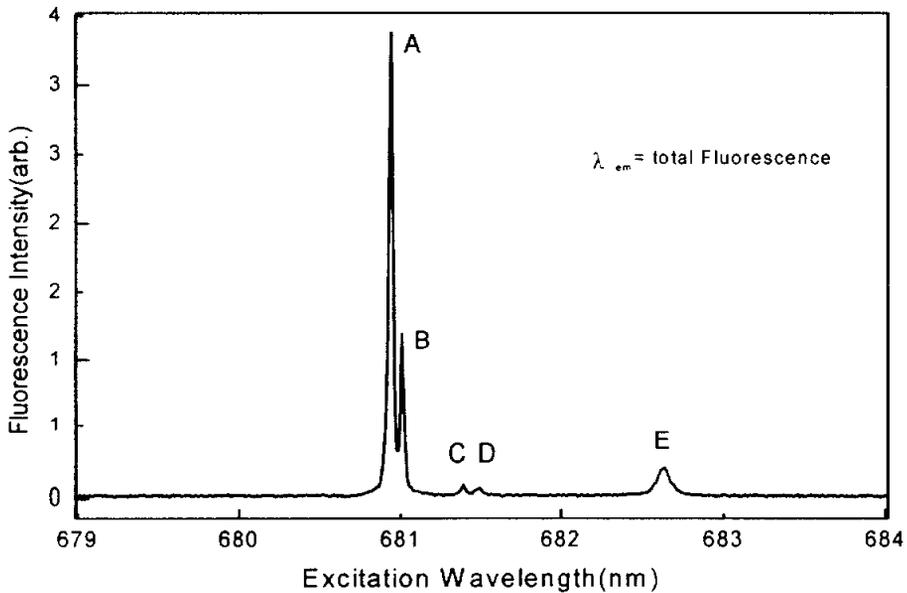


그림 4.1 10 K에서 전체형광에 대한 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이의 여기스펙트럼(1.0 mol% 시료)

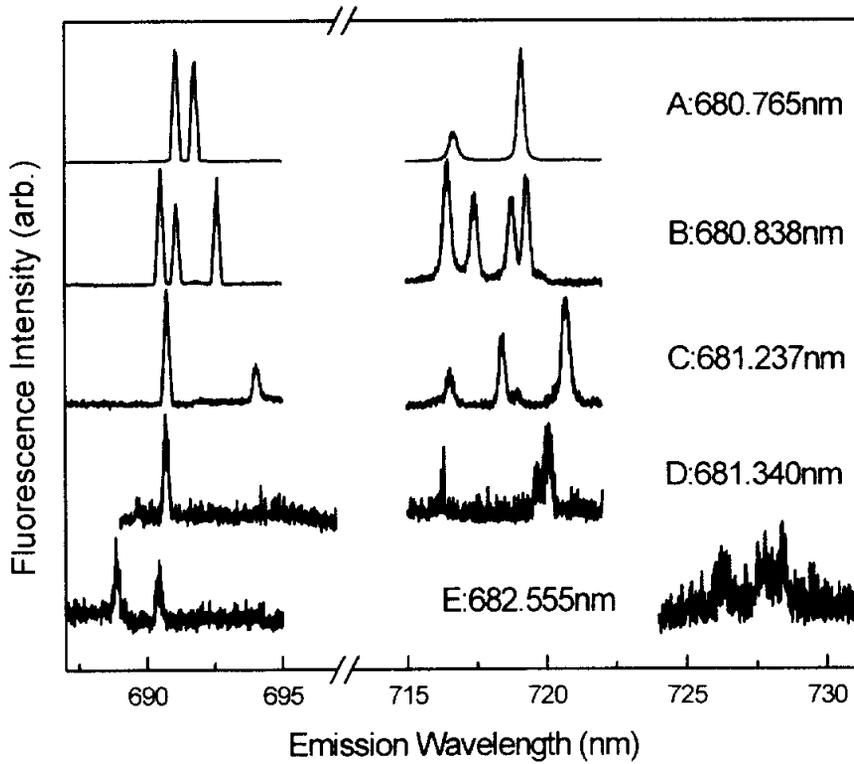


그림 4.2 10 K에서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 시 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 전이에 대응하는 방출스펙트럼. 우측의 파장은 각 site 의 여기파장이다.

그림 4.1에서 각 피크의 파장을 색소 레이저로 여기하여 얻은 형광의 방출스펙트럼은 그림 4.2와 같다. 690 nm 부근의 피크들은 Sm^{2+} 이온의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이에 대응하는 형광들이고, 720 nm 부근의 피크들은 Sm^{2+} 이온의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 대응하는 형광들이다. 그림에서처럼 A, B, C 피크에 대응하는 방출스펙트럼은 매우 선명한 피크를 나타내었고, D, E 피크에 의한 방출스펙트럼은 형광의 세기가 약하기 때문에 피크가 선명하게 나타나지 않았다. 그림 4.3은 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정에서 방출되는 형광의 수명시간이다. A, B 피크에 의한 형광의 수명시간은 각각 16.8 ms, 18.4 ms로서 비교적 길게 나타났고, C, E 피크에 의한 형광의 수명시간은 각각 2.02 ms, 2.29 ms로서 상대적으로

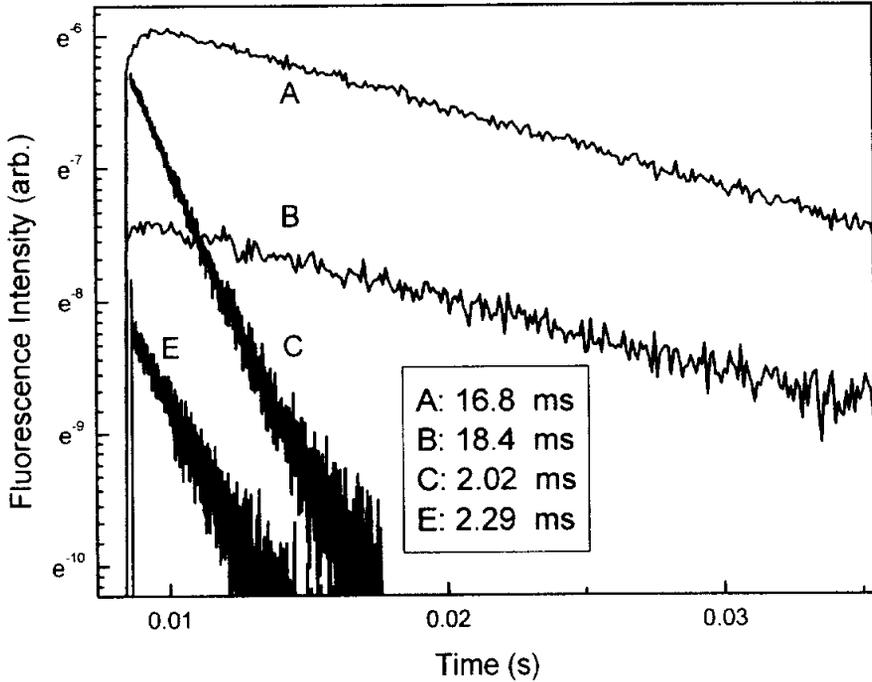


그림 4.3 10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이에 대응하는 형광들의 시간거동

짧게 나타났다. D 피크에 의한 형광의 수명시간은 형광의 세기가 약해서 측정하지 못하였다. 여기서도 A, B 피크에 의한 형광은 비슷한 수명시간을 나타냄을 볼 수 있다. 일반적으로 대칭성이 높을수록 수명시간이 길고, 반대로 대칭성이 낮을수록 수명시간이 짧다. 앞에서 나타내었던 방출스펙트럼으로부터 대칭성에 의한 에너지 준위 분리규칙과 선택률의 제약을 받는 각 준위들 사이의 전이법칙을 적용하여 분석함으로써 A, B 및 C 피크에 의한 형광은 각각 2.3.2절에서 서술한 C_{4v} , C_{2v} 및 C_{3v} 사이트에 대응된다는 것이 이미 장만송에 의해 밝혀져 있다.

그림 4.4는 100 K에서 측정한 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 여기스펙트럼이다. 스펙트럼의 각 피크는 Sm^{2+} 이온의 ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이에 대응하는 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 선풍이 다소 넓은 모양을 한 피크가 6개 나타나 있다. 역시 위와 마찬가지로 방법으로 피크 a, b, c, e, f에 대응하는 사이트는 앞에서

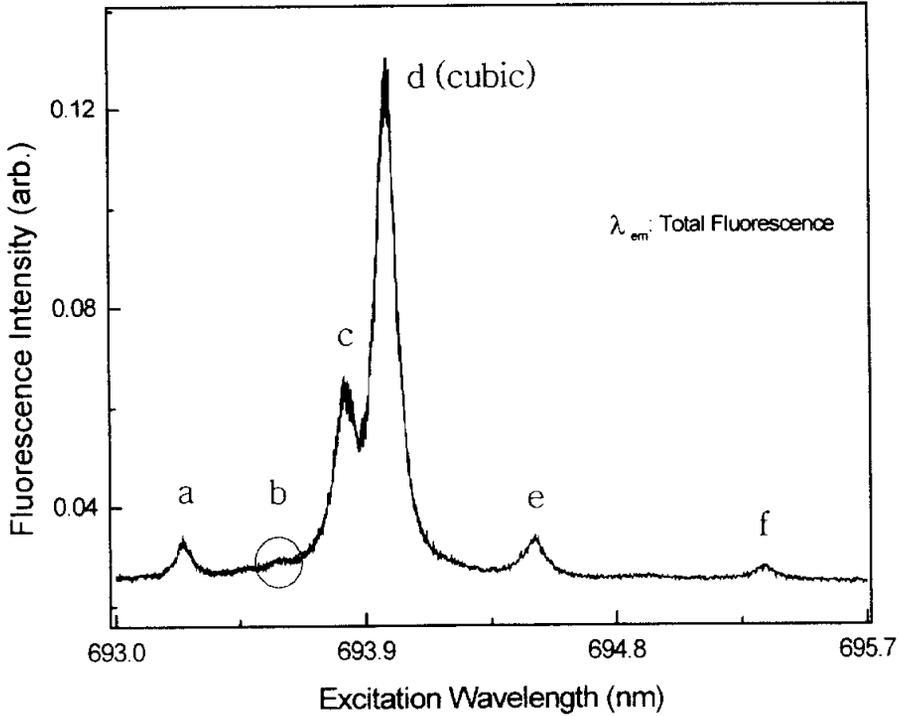


그림 4.4 100 K에서 전체 형광에 대한 ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ 전이의 여기스펙트럼 (2.0 mol% 시료)

언급한 C_{4v} , C_{2v} 및 C_{3v} 인데, 그밖에 피크 d에 대응하는 사이트는 cubic이라는 것도 역시 장만송이 밝힌 바 있다^[3]. Cubic 사이트에 대응하는 형광 피크가 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 전이의 여기스펙트럼 (그림 4.1)에서는 나타나지 않고 ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ 전이의 여기스펙트럼 (그림 4.4)에서만 나타난 것은 대칭성에 의한 선택률 제약을 받기 때문이다 (2.1.6절 참조). 그러나 그림 4.1의 여기스펙트럼에서 D와 E 피크에 의한 형광에 대응하는 사이트는 명확하게 밝혀내지 못하였다.

지금까지 Sm^{2+} 이온의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 또는 ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ 에 대응되도록 여기하면서 얻은 스펙트럼들을 취급하였다. 그림 4.5는 10 K에서 Sm^{2+} 이온의 5D_1 준위를 여기하면서 측정된 것으로서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼이다. 그림에서처럼 각 피크들을 왼쪽에서부터 차례로 A₁, B₁, C₁, D₁, E₁로

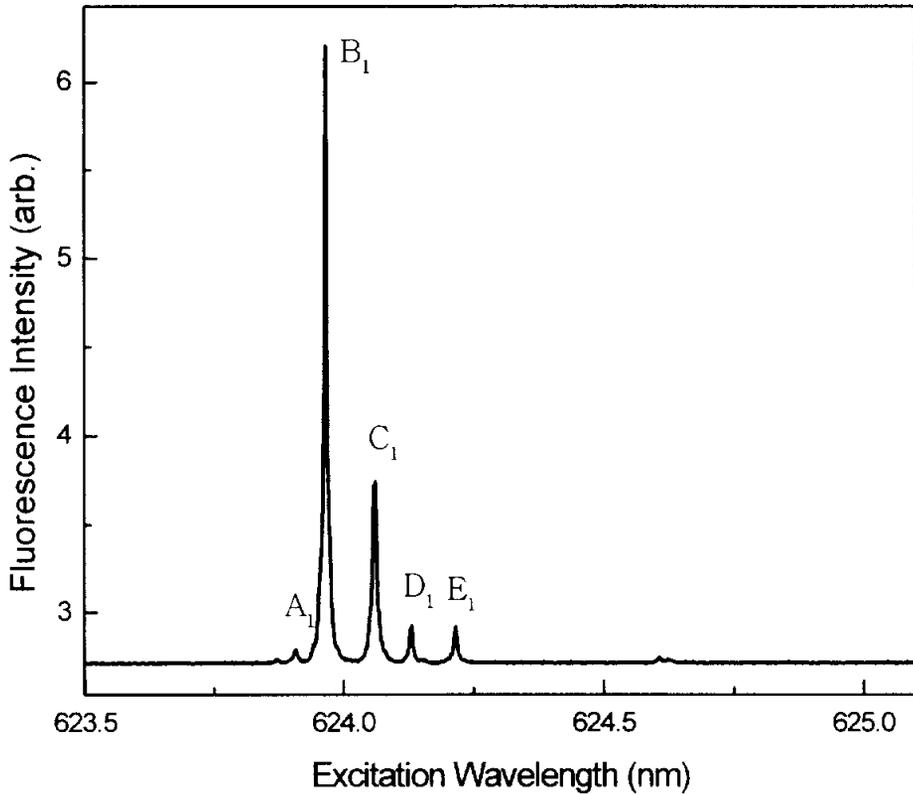


그림 4.5 10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼

표시하였다. 각 피크에 대응되는 방출스펙트럼은 그림 4.6에서 나타내었다. 역시 그림 4.2에서와 마찬가지로 스펙트럼 중에서 690 nm 부근의 피크들은 Sm^{2+} 이온의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이에 대응하는 형광들이며 720 nm 부근의 피크들은 Sm^{2+} 이온의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 대응하는 형광들이다. 그리고 680 nm 부근의 피크들은 Sm^{2+} 이온의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 전이에 대응하는 형광들이다.

그림 4.6에서 보는 바와 같이 A₁, D₁, E₁ 스펙트럼은 같은 종류의 형광이라는 것을 알 수 있다. 즉 같은 결정장 환경에서 방출되는 형광으로서 앞에서 나타낸 B 피크에 의한 형광의 방출스펙트럼 (그림 4.2)과 같다는 것을 알 수

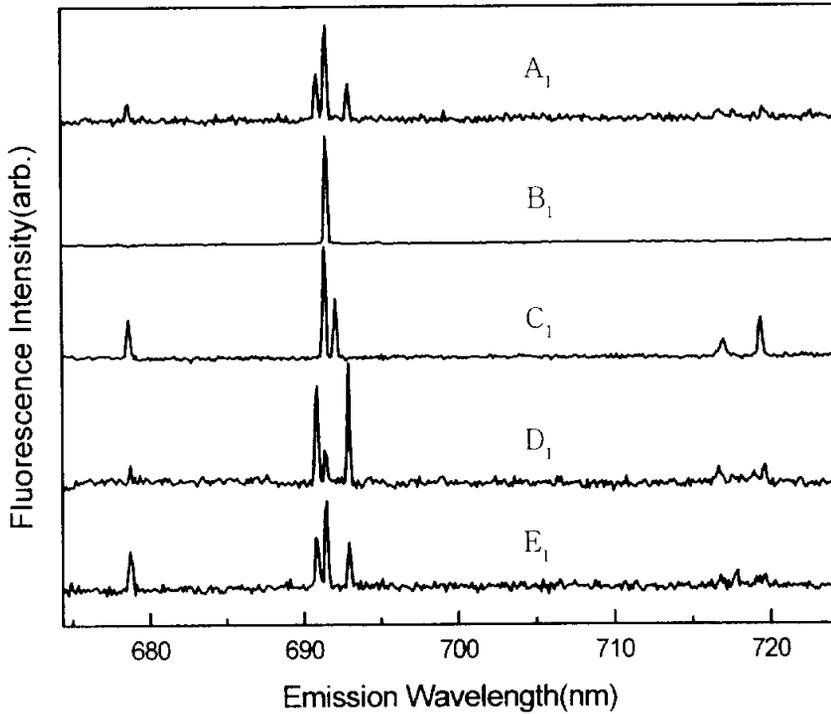


그림 4.6 10 K에서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 여기 시 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 와 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이에 대응하는 방출스펙트럼

있다. 그리고 C_1 피크에 대응하는 스펙트럼 모양을 보면 그림 4.2 중의 A 피크에 의한 형광의 방출스펙트럼과 같음을 알 수 있다. 그런데 B_1 피크는 그림 4.2 중에서 같은 모양의 방출스펙트럼을 찾을 수 없다. 이것은 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 때에는 나타나지 않았고, 100 K에서 ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ 여기시에 나타났던 새로운 방출스펙트럼으로서 cubic 사이트에 대응되는 형광이라는 것이 이미 입증되었다.^[31] 그래서 본문에서는 아직까지 밝혀지지 않은 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼 중의 D와 E 피크에 의한 형광을 규명하고자 한다.

그림 4.7은 10 K에서 측정한 Sm^{2+} 이온의 첨가농도가 서로 다른 결정의 여기스펙트럼이다. 위에서부터 KMgF_3 결정에 차례로 Sm^{2+} 이온을 각각 0.3 mol%, 1.0 mol%, 2.0 mol%씩 첨가하였다. 그림에서 보는 것처럼 C, D 피크에 의한 형광은 A, B 피크에 의한 형광보다 세기가 매우 약할 뿐만 아니라,

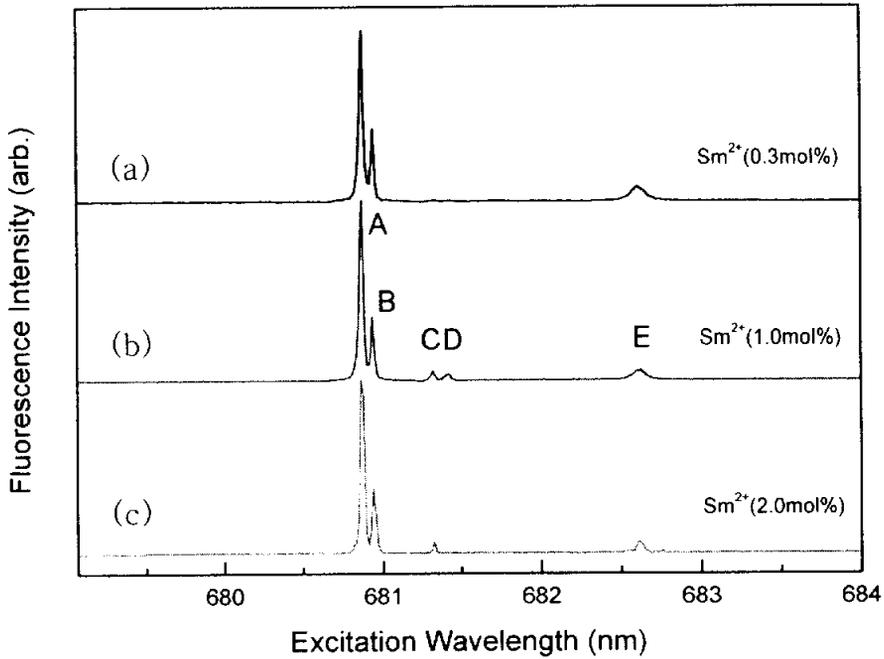


그림 4.7 KMgF₃ 결정 중 Sm²⁺ 이온의 농도와 KMgF₃:Sm²⁺ 시약에 따른 스펙트럼 비교

첨가되는 Sm²⁺ 이온의 농도에 의한 영향도 크게 받는다. Sm²⁺ 이온의 첨가 농도가 적을 (0.3 mol%) 때는 C, D 피크에 의한 형광은 거의 나타나지 않았지만 첨가 농도가 클 (1.0%) 때는 선명히 나타났다. 그런데 D 피크에 의한 형광은 결정을 성장시킨 시료에 따라 나타나기도 하고 (그림 4.7 (b)) 나타나지 않기도 하였다 (그림 4.7 (c)). 여기에서 D 피크에 의한 형광이 Sm²⁺ 이온의 농도가 커지면서 없어지는 양상을 나타내고 있는데 실제로 잘 나타나던 형광이 불순물의 농도가 2배 증가할 때 갑자기 완전히 없어지는 현상은 불순물의 농도가 너무 커서 발생한 형광소멸의 이론으로는 해석이 잘 되지 않는다. 그래서 결정성장 과정을 되돌아보았다. 그림 4.7(C)는 결정을 여러 번 성장시키면서 기존의 시약을 다 사용한 후 새 시약을 사용한 것이다. 물론 같은 회사의 시약을 사용했지만 시약에 포함된 미량의 불순물 농도는 다를 수 있다. 그래서 D 피크에 대응하는 형광은 시약에 미량으로 포함된 불순물과 관련이 있

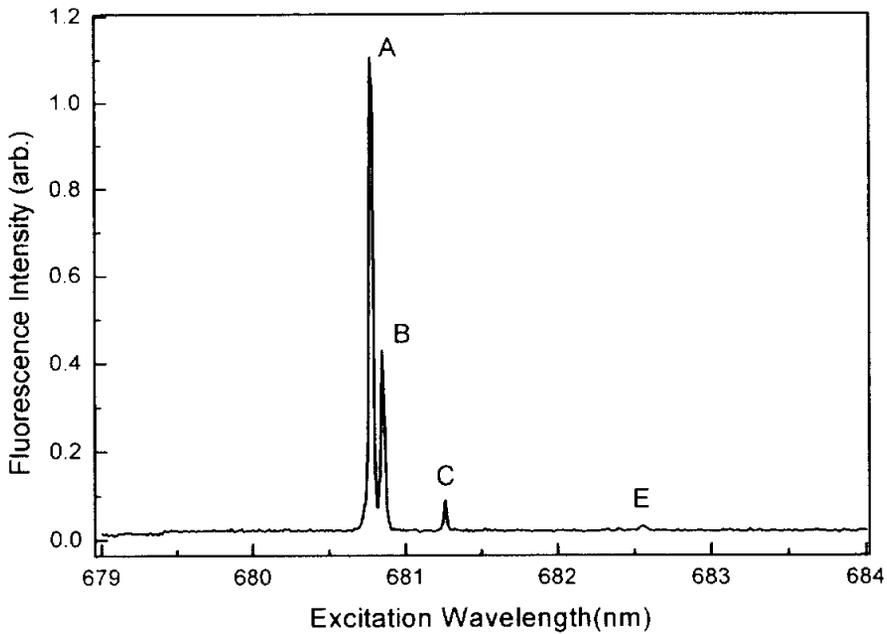


그림 4.8 10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ (2.0 mol%) 결정의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼

을 것으로 추정하였다. 최소한 D 피크가 나타나지 않는 것은 Sm^{2+} 이온의 농도가 증가한 것과는 무관할 것이다. 그림 4.8은 새 시약으로 결정을 성장시켜서 만든 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 시료로 다시 측정한 여기스펙트럼이다. 스펙트럼 중에서 D 피크가 나타나지 않았음이 분명하다. 그래서 D 피크에 의한 형광은 시약에 미량으로 함유된 의도되지 않은 다른 불순물의 영향을 받은 Sm^{2+} 이온으로부터 방출되었을 것으로 보여진다. 실제상 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 시료를 제작할 때 사용된 시약에는 극 미량의 Li^+ 이온이 섞여 있는 것으로 보이며, 시료자체에 미량으로 첨가되어 있는 이 Li^+ 이온의 양은 시약마다 다소 다를 수 있다. 시료에 Li^+ 이온이 상대적으로 많이 섞여 있으면 Sm^{2+} 이온에 영향을 많이 주게 되고 그렇지 않으면 작게 영향 주거나 거의 영향을 주지 않을 것이다. 그래서 위에서 추정한 의도되지 않은 다른 불순물이 Li^+ 이온이거나 또는 Li^+ 이온과 비슷한 어떤 양이온일 것으로 보고, Li^+ 이온을 첨가한 시료를 성장시켜 형광을 관찰하였다.

4.2 KMgF₃:Sm²⁺ 결정 중 Li⁺ 이온의 영향

앞에서 D 피크에 의한 형광은 시약에 미량으로 함유된 의도되지 않은 다른 불순물의 영향을 받은 Sm²⁺ 이온으로부터 방출되었을 것으로 추정하였다. 이러한 추정의 사실여부를 확인하기 위하여 KMgF₃:Sm²⁺ 결정에 Li⁺ 이온을 첨가하여 새로운 결정을 성장시켰다. 그리하여 Li⁺ 이온이 첨가되기 전후 스펙트럼의 변화를 비교하여 보았다. 그림 4.9는 10 K에서 KMgF₃:Sm²⁺ 결정에 Li⁺ 이온이 첨가되기 전후의 시료에서 측정된 여기스펙트럼이다. Li⁺ 이온이 첨가되기 전, KMgF₃:Sm²⁺ 결정의 여기스펙트럼과 비교하여 보면 그림에서처럼 원래 나타나던 피크들의 위치는 변하지 않고 다만 Li⁺ 이온이 첨가된 후의 여기스펙트럼에서는 D 피크만 많이 커졌을 뿐이다. 그리고 Li⁺ 이온의 첨가농도를 증가시키면 D 피크도 따라서 더 커졌다. 이것은 D 피크는 Li⁺ 이온과

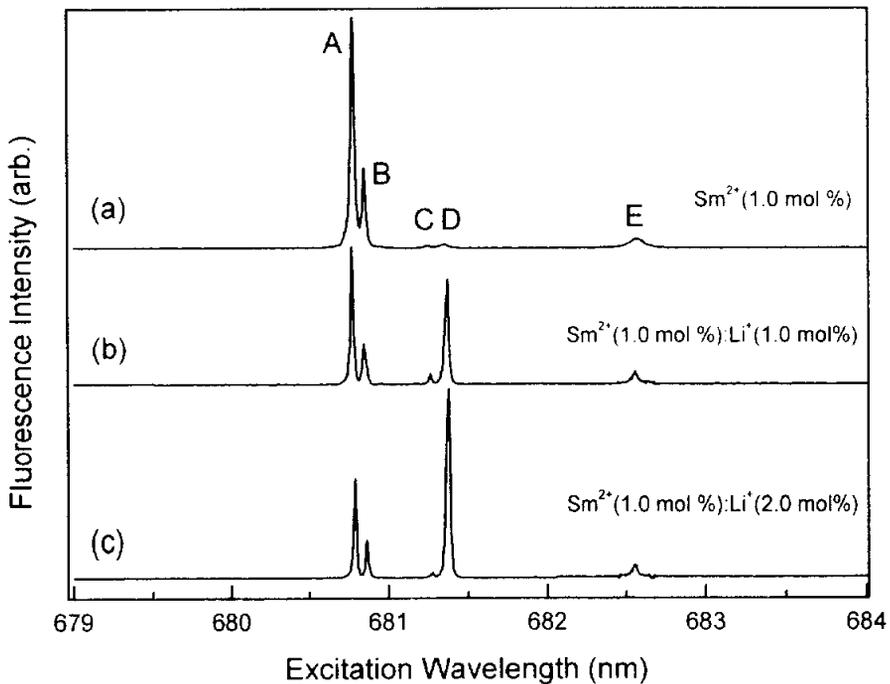


그림 4.9 10 K에서 KMgF₃:Sm²⁺와 KMgF₃:Sm²⁺:Li⁺ 결정의 ⁷F₀ → ⁵D₀ 전이에 대응하는 여기스펙트럼 비교

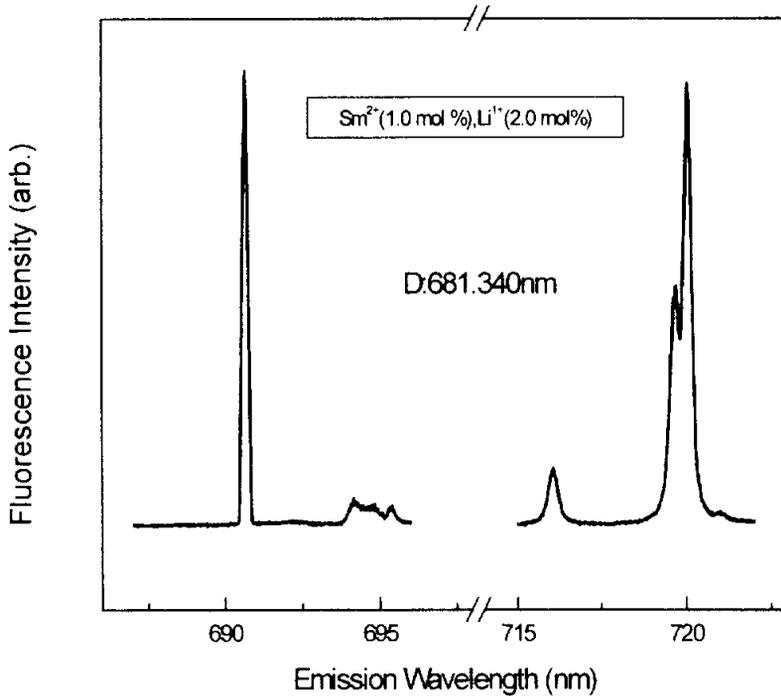


그림 4.10 10 K에서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 시 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정에서 D 피크에 의한 형광의 방출스펙트럼

적접적인 관계가 있음을 말해 준다. 그러면, 앞의 Li^+ 이온이 첨가되기 전인 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정에서는 왜 D 피크에 대응하는 형광이 나타났는가? 그것은 앞에서 언급한 바와 같이 바로 그 시료에 Li^+ 이온이 극히 미량으로 함유되어 있었기 때문이었다.

각 피크들 사이의 특성을 서로 비교하여 보기 위하여 Li^+ 이온을 첨가한 후 얻은 여기스펙트럼 (그림 4.9 (c)) 중 각 피크들에 대응하는 방출스펙트럼을 측정하였다. 측정결과 피크 A, B, C 및 E 에 대응하는 방출스펙트럼들은 거의 변화가 없었고 다만 Li^+ 이온의 첨가로 인하여 커진 D 피크에 대응하는 방출스펙트럼만 신호가 크게 측정되었다. 그래서 D 피크에 대응하는 방출스펙트럼만 따로 그림 4.10에 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 스펙트럼의 특징이 매우 선명히 관찰되었다. 그림 4.10에서 볼 수 있는 것처럼 D 피크에 의

한 형광의 방출스펙트럼은 A, B 및 E 피크에 의한 형광의 방출스펙트럼 (그림 4.2 참조)과는 다른 모양을 하고 있다. 그런데 E 피크에 의한 방출스펙트럼은 C 피크에 의한 형광의 방출스펙트럼 (그림 4.2 참조)과는 좀 비슷한 양상을 보이기는 하지만 695 nm 부근에 몇몇 넓은 모양의 작은 피크들이 중첩되어 있고, 또 720 nm 부근에 두 개의 큰 피크가 인접하여있는 특징으로 볼 때 결과적으로 D 피크에 의한 형광과 C 피크에 의한 형광은 같은 환경에서 기인하였다고는 판단할 수 없다. 이로부터 D 피크는 Li^+ 이온과 관련이 되는 어떤 새로운 환경을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

이제 Li^+ 이온이 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정 속에서 어떤 방식으로 어느 자리를 차지하는지를 알아보자. 제일 쉽게 생각할 수 있는 것은 그들의 이온반경으로부터 고찰하는 것이다. $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정의 구조와 각 이온반경의 크기를 비교하여 보면 Li^+ 이온의 이온반경은 Mg^{2+} 이온반경과 비슷하고 K^+ 이온의 반경보다는 많이 작다. 이는 Li^+ 이온이 Mg^{2+} 이온의 자리와 K^+ 이온의 자리를 차지할 가능성이 모두 있다는 것을 제시하여 준다. 먼저, 만약 Li^+ 이온이 Sm^{2+} 이온과 가까운 Mg^{2+} 이온자리를 차지하면 Sm^{2+} 이온이 K^+ 이온 자리를 차지하면서 파괴되었던 전하평형이 보완된다. 따라서 Sm^{2+} 이온 주변에 원래 전하보상으로 생겼던 빈 격자점이 없어지게 된다. 비록 빈 격자점은 없지만 전하가 다른 이온이 서로 자리바꿈을 하였기 때문에 그 자리에 결함이 생기게 된다. 그래서 KMgF_3 결정의 대칭구조를 참조하여 보면 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정에서 Li^+ 이온이 어느 Mg^{2+} 이온 자리를 차지하든지 관계없이 Sm^{2+} 이온에 대해서는 언제나 똑 같은 trigonal (C_{3v}) 대칭구조 환경을 만들게 될 것이다 (그림 2.4). 이것은 Li^+ 이온이 첨가된 시료의 여기스펙트럼에 단 하나의 새로운 피크가 추가되는 것과 잘 일치되는 양상을 보인다. 그러나 앞에서도 언급했듯이 D 피크에 의한 형광의 방출스펙트럼 (그림 4.10)을 보면 이미 C_{3v} 대칭구조로 알려진 C 피크에 의한 형광의 방출스펙트럼과는 다르다. 방출스펙트럼이 다르다는 것은 그 형광에 대응하는 환경이 다르다는 것을 말한다. 즉 D 피크에 의한 형광의 환경이 trigonal (C_{3v}) 대칭구조가 아니라는 것을 말해준다. 이로부터 위에서 한 첫 번째 가설, 즉 Li^+ 이온이 Mg^{2+} 이온의 자리를 차지할 가능성은 적다고 할 수 있다.

다음, 만약 Li^+ 이온이 Sm^{2+} 이온에 이웃한 K^+ 이온자리를 차지하면 전하상으로 원래의 평형상태가 그대로 유지되면서 아무런 변화를 가져오지 못한다. 그러면 Sm^{2+} 이온에 있어서는 거의 원래의 환경이 유지되고 따라서 스펙트럼도 변화를 가져오지 않을 것이다. 그런데 Li^+ 이온이 첨가된 후에는 스펙

트림에 매우 큰 변화를 가져왔다. 그래서 Li^+ 이온이 첨가된 후에 생기는 큰 변화는 이 경우와는 다른 환경에 기인할 것으로 추정된다.

앞에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정 중 Sm^{2+} 이온의 $^5\text{D}_0$ 준위를 여기하면서 방출되는 형광들을 분석하였다. 계속하여 10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정에서 Sm^{2+} 이온의 $^5\text{D}_1$ 준위를 여기하면서 방출되는 전체 형광을 알아보자. 그림 4.11은 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼이다. 그림에서 나타난 것처럼 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정에서는 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정에서 (그림 4.5 참조)보다 624.8 nm 부근에 비교적 강한 피크 하나가 추가되었을 뿐 다른 것은 거의 비슷하다. 그림에서처럼 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정에서 추가된 피크를 F로 표시한다. 이 피크는 Li^+ 이온의 첨가로 나타난 것이므로 Li^+ 이온과 관련됨을 알 수 있다. 그림 4.12는 추가되어 나타난 피크 F의 방출스펙트럼이다. 그림에서 나타난 것처럼 스펙트럼은 그림 4.10에서 나타낸 D 피크에 의한 방출스펙트럼

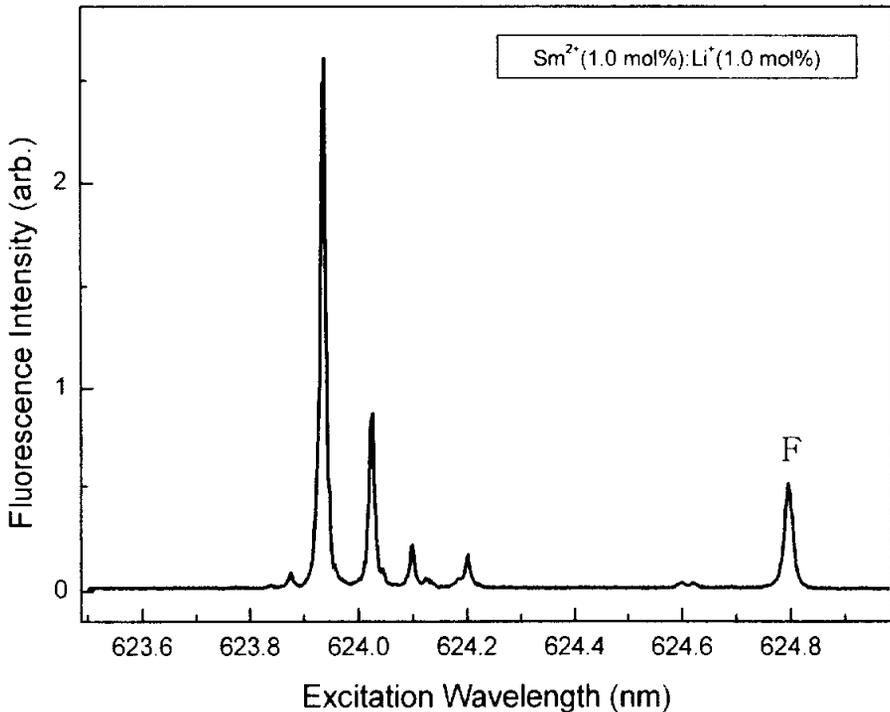


그림 4.11 10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정의 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼

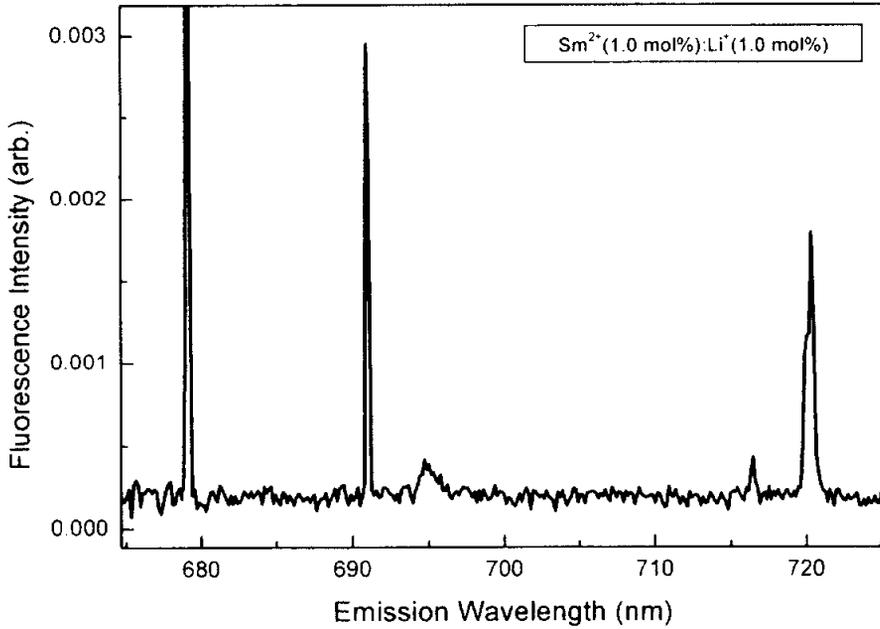


그림 4. 12 10 K에서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 여기 시 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이에 대응하는 방출스펙트럼

과 같다. 그림 4.12에서 680 nm 부근의 피크는 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 전이에 대응하는 형광으로서 그림 4.10에서는 나타내지 않았다.

D 피크는 앞의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 전이의 여기스펙트럼 (그림 4.1)에서도 오직 하나만 나타났었고, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 전이의 여기스펙트럼 (그림 4.11)에서도 하나만 나타났다. 앞에서도 나타냈듯이 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 전이의 여기스펙트럼에서 B 피크와 같은 피크는 3 개로, 그리고 A 피크와 같은 피크는 2개로 나타난다는 것이 이미 밝혀졌다.¹³⁾ 즉, C_{2v} , C_{4v} 사이트에 대응하는 B, A 피크들은 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 전이의 여기 스펙트럼에서는 개수가 많아졌지만, D 피크는 많아지지 않았다. 이것은 D 피크에 대응하는 형광의 환경이 A, B 등 피크에 대응하는 환경과 다름을 시사해주는 것이다.

그림 4.13은 Li 이온이 첨가된 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정에서 Li⁺ 이온에 의하여 커진 형광의 수명시간을 측정한 것이다. 여기에서도 D 피크에 의한 형광의 수명시간은 5.97 ms 로서 수명시간이 비교적 긴 A, B 피크에 의한 형광과 수

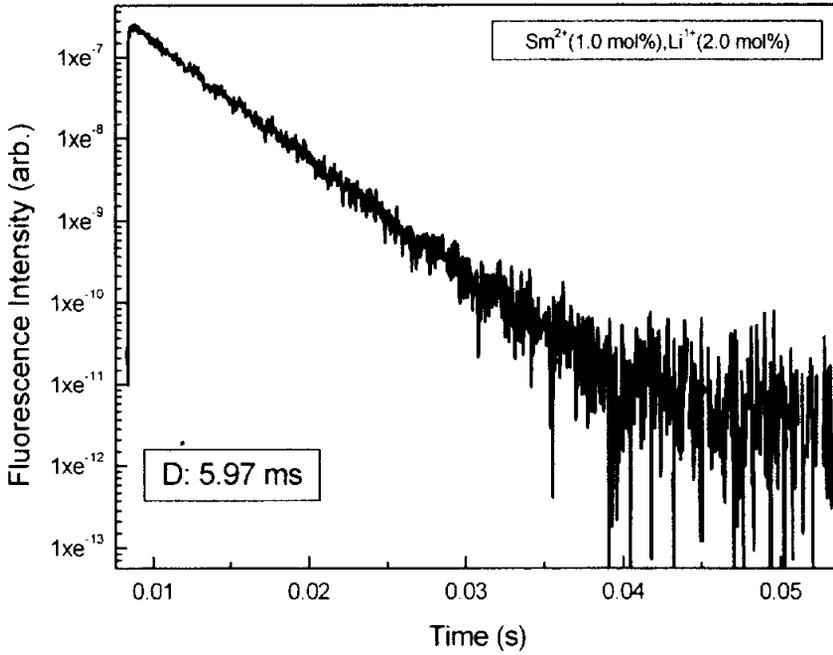


그림 4. 13 10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이에 대응하는 형광들의 수명시간

명시간이 비교적 짧은 C, E 피크에 의한 형광 사이의 값을 가지며 D 피크는 A, B 피크 또는 C, E 피크와는 다른 환경을 가지고 있다는 것을 나타내고 있다.

4.3 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 및 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정의 자외선 조사 영향

$\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 및 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정의 스펙트럼 중에서 어떤 피크들이 착색 중심과 관련이 있는지를 알아보기 위하여 위 두 시료에 각각 자외선을 조사한 후 스펙트럼들을 얻었다. 일반적으로 할로겐화합물 결정에 자외선을 조사하면 불순물과 관련된 착색 중심이 형성된다. 자외선 조사 전후의 스펙트럼을 비교분석하기 위하여 자외선 (355 nm 펄스 레이저)이 쏘여지는 경로와 원래의 여기빔과 정확하게 일치시켰다 (3.1.3절의 그림 3.3 참조). 즉 자외선을 일정하게 쏘인 후 그 경로를 차단하고 여기빔만을 시료에 입사시키면서 스펙트럼을 측정하였다.

그림 4.1에서 보인 것처럼 E 피크의 여기스펙트럼 모양은 매우 폭이 넓어 다른 A, B, C 피크들과 전혀 다른 모습을 나타낸다. E 피크의 방출스펙트럼도 위치적으로 다른 A, B, C 피크들과 큰 차이를 보이고 있다. 이것은 E 피크가 A, B, C 등 피크와는 다른 환경을 가지고 있다는 것을 시사하고 있다. 그림 4.14는 10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ (1.0 mol%) 시료에 자외선을 조사하기 전후의 여기스펙트럼을 비교한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 자외선을 조사한 후 (아래 그림) C, D 피크는 거의 변화를 일으키지 않았지만 E 피크는 매우 큰 변화를 가져왔다. 이는 10 K에서 자외선을 조사함으로써 인하여 E 피크를 발생하는 어떤 상태가 많이 만들어졌다는 것을 설명한다.

그림 4.15는 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ (1.0 mol%) 시료에 자외선을 조사 및 재조사하면서 얻은 스펙트럼들이다. 그림 4.15(a)는 자외선을 조사하기 전의 10 K에서 측정한 스펙트럼이고 그림 4.15(b)는 10 K에서 자외선을 1시간 동안 조사한 후 10 K에서 측정한 스펙트럼이며 그림 4.15(c)는 저온장치의 가동을 중단하고 24 시간을 지나 300 K까지 자연적으로 온도평형이 된 후 다시 10 K로 온도를 내려 측정한 스펙트럼이다. 그림 4.15(d)는 다시 10 K에서 자외선을 1시간 조사한 직후 10 K에서 측정한 스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이 10 K에서 자외선을 조사한 후에는 무엇보다도 E 피크에 의한 형광이 많이 커졌다. 그 외에도 몇몇 작은 피크들이 새롭게 나타났다. 이는 E 피크에 의한 형광은 자외선의 영향을 많이 받는다는 것을 설명한다. 즉 자외선을 조사하는 과정에 E 피크를 만들게 하는 환경이 더 많이 만들어졌다는 것을 알 수 있다. 이렇게 저온에서 만들어진 환경이 상온으로 가면서 또 더 많이 만들어졌음을 그림 4.15(c)로부터 알 수 있다. 그러나 10 K에서 다시 자외선을 조사하니 처음 자외선을 조사할 때와 거의 같은 상황 (그림 4.15(b))으로 되돌아갔다.

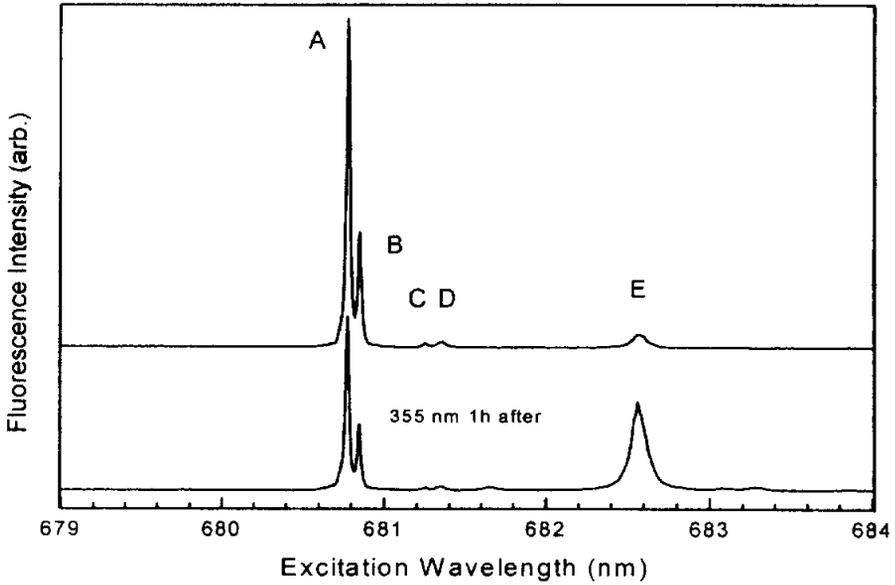


그림 4.14 10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼에 대한 자외선의 영향

이는 상온에서 더 많아졌던 환경들이 저온에서 다시 적어지면서 원래 상태로 회복되었음을 말해준다.

E 피크의 착색 중심과의 관련성을 더 자세히 알아보기 위하여 시료의 온도를 변화시키면서 자외선을 조사한 후 일련의 스펙트럼들을 측정하였다. 그림 4.16은 상온과 저온에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 시료에 자외선을 조사하기 전후에 측정된 스펙트럼들이다. 그림에서 보는 바와 같이 상온에서 자외선을 조사한 후 E 피크가 현저하게 커졌다 (그림 4.16(b)). 이는 상온에서도 자외선을 조사함으로써 인하여 E 피크를 발생시키는 어떤 상태가 많이 만들어졌다는 것을 나타낸다. 계속하여 시료를 상온으로부터 저온으로 냉각시킨 후 다시 자외선을 조사한 후 측정된 스펙트럼 (그림 4.16(c))과 앞의 자외선을 조사하기 전의 스펙트럼과 비교하여 보면 A, B 피크는 거의 변화가 없고 E 피크만이 선명하게 커졌음을 알 수 있다. 즉 상온에서 자외선을 먼저 조사한 후에 다시 저온 (10 K)에서 자외선을 조사할 때나 바로 저온 (10 K)에서 자외선을 조사할 때의 스펙트럼의 변화는 차이가 없었다. 그러나 A 와 B 피크는 온도에 매우 큰 의존

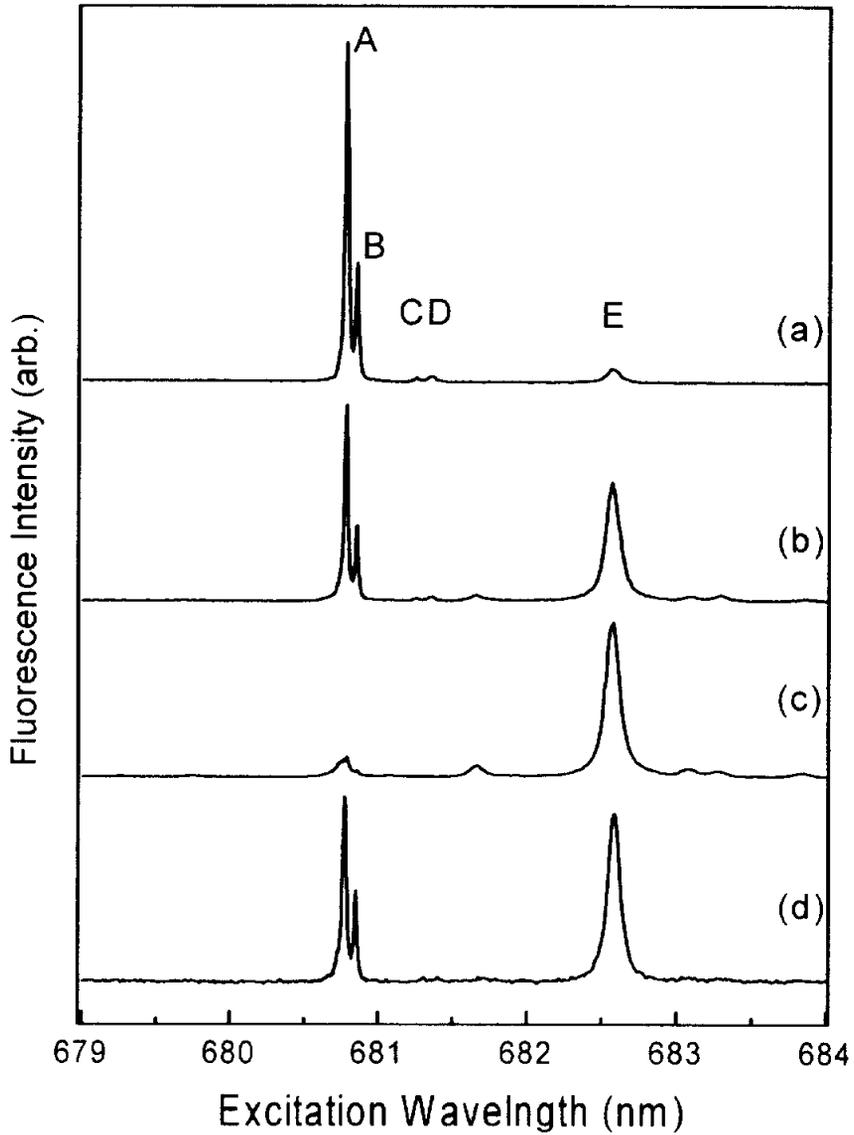


그림 4.15 10 K에서 측정된 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이에 대응하는 자외선을 쬐이기 전후의 여기스펙트럼. (a) 자외선을 쬐이기 전 10 K에서 측정된 것. (b) 10 K에서 자외선을 1시간 쬐인 후 10 K에서 측정된 것. (c) 상온까지 온도를 올렸다가 다시 10 K로 온도를 내려 측정된 것. (d) 그림 (c) 상태, 10 K에서 다시 자외선을 1시간 쬐인 후 측정된 것.

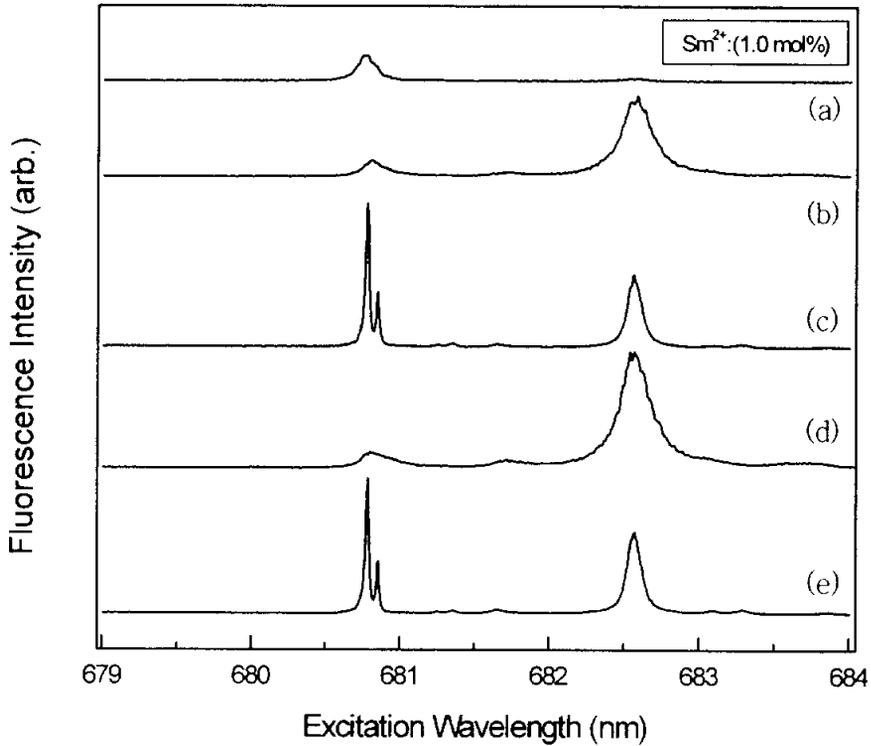


그림 4.16 300 K와 10 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^3\text{D}_0$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼에 대한 자외선의 영향. (a) 자외선 조사 전 300 K에서 측정된 것. (b) 300 K에서 자외선 1시간 조사 후 측정된 것. (c) 10 K에서 자외선 1시간 조사 후 측정된 것. (d) 300 K에서 자외선 1시간 조사 후 측정된 것. (e) 10 K에서 다시 자외선 1시간 조사 후 측정된 것.

성을 보여주었다. 즉 형광의 세기가 상온에서는 매우 작고 저온 (10 K)에서는 매우 크다. 이것 역시 E 피크의 환경은 A, B와는 전혀 다르다는 것을 말해 준다. 그밖에 몇몇 새로운 작은 피크들이 나타나 있다. 계속하여 시료를 상온에서 자연 평형 상태로 두었을 때 자외선을 1시간 조사한 후 스펙트럼 (그림 4.16 (d))을 측정하였으며 다시 시료의 온도를 10 K 까지 낮추었을 때 자외선을 1시간 조사하고 또 스펙트럼 (그림 4.16(e))을 측정하였다. 즉 앞의 두 과정 (그림 4.16의(b)와 (c))을 반복하여 측정된 스펙트럼은 좋은 재현성을 나타

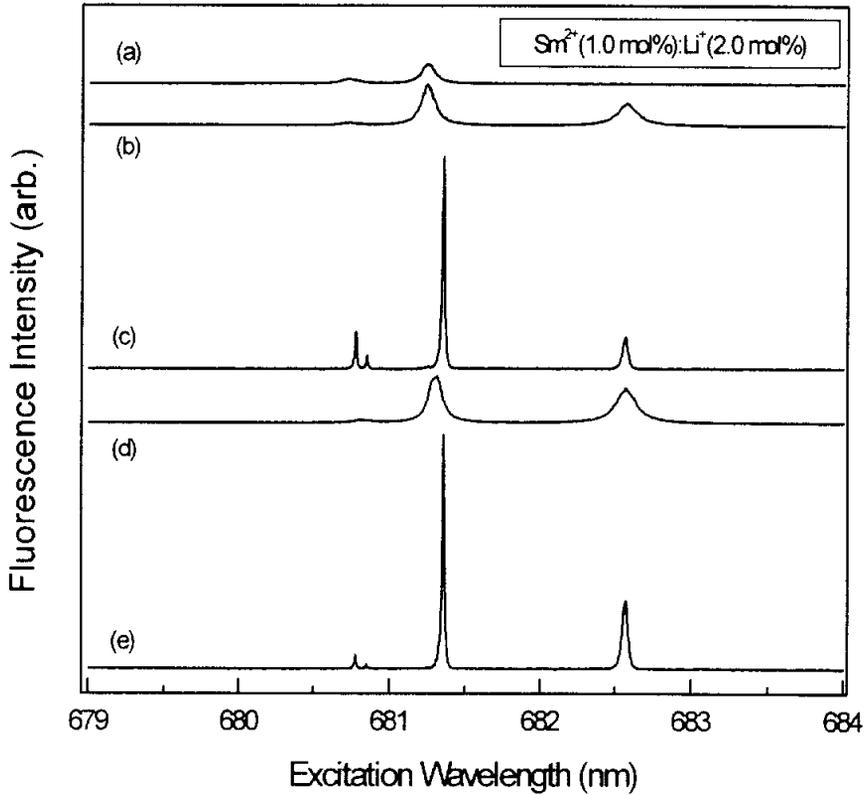


그림 4.17 10 K와 300 K에서 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^6\text{D}_0$ 전이에 대응하는 여기스펙트럼에 대한 자외선의 영향. (a) 자외선 조사 전 300 K에서 측정된 것. (b) 300 K에서 자외선 1시간 조사 후 측정된 것. (c) 10 K에서 자외선 1시간 조사 후 측정된 것. (d) 300 K에서 자외선 1시간 조사 후 측정된 것. (e) 10 K에서 다시 자외선 1시간 조사 후 측정된 것.

났다. 이는 커졌거나 새로 생성된 피크에 의한 형광들은 온도의 변화와 시간의 변화와 무관하다는 것을 나타낸다. 이로부터 E 피크는 비교적 안정한 환경에 기인한다는 것을 알 수 있다.

그림 4.17은 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 시료에 대해 위와 똑같은 변화를 주면서 얻은 일련의 스펙트럼이다. 그림 4.16과 비교하여 보면 그림 4.17에서는 Li^+ 이온에 대응되는 D 피크가 추가되었을 뿐 다른 변화는 거의 없다. 이는 E 형광은 불순물인 Li^+ 이온과는 무관하다는 것을 나타낸다. 그밖에 D 피크에 의한 형광

도 자외선을 조사한 후에 크게 나타났다. 이로부터 D 피크에 의한 형광도 역시 자외선을 조사할 때 대응하는 환경이 많이 만들어진다는 것을 알 수 있다. 여기에서 Li^+ 이온의 첨가로 강해지는 D 피크에 의한 형광도 착색 중심과 관련이 있음을 알 수 있다.

지금까지 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정으로부터 얻은 여러 가지 스펙트럼 분석을 종합하면 D 피크에 의한 형광에 관하여 다음과 같은 것을 알 수 있다. Li^+ 이온이 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정에 첨가될 때 Li^+ 이온이 Sm^{2+} 이온에 이웃한 K^+ 이온 자리를 차지하면 전하 상으로는 원래의 평형상태가 유지되면서 아무런 변화를 가져오지 않는다. 그러나 이온 반경이 아주 작은 Li^+ 이온이 K^+ 이온 자리를 차지함으로써 그 자리에 여유 공간이 커지게 된다. 그렇게 되면 그 여유 공간에 F 중성원자 하나가 들어오면서 주변의 F 이온과 결합하여 F_2 분자 이온을 형성한다. 이것이 곧 새로운 발광중심으로 되는데 착색 중심의 일종인 H_A 중심이다. 이 착색 중심은 틸새 불소 원자이다. Rhoads 등¹⁴⁾은 KMgF_3 와 KCl 결정 속에서 Na^+ 이온이 K^+ 이온 자리를 차지하면 Na^+ 이온 주변에 H_A 착색중심이 생긴다는 것을 보고하였다. 그 연구에서도 이온 반경이 보다 작은 Na^+ 이온이 K^+ 이온 자리를 차지하면서 생긴 틸새가 착색 중심을 생성하였다고 보고되었다. $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정에 Li^+ 이온이 첨가된 후 D 피크가 커지는 것은 Li^+ 이온을 첨가함으로써 틸새가 생겼고, 그로 인하여 H_A 착색 중심을 많이 만들었기 때문이다. 자외선을 조사할 때 많이 만들어지는 것은 착색 중심의 특징 중의 하나이다.

그림 4.18은 자외선을 조사하였던 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 상세한 여기스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이 여기스펙트럼 중 A, B 피크에 새로 나타난 형광 피크들이 중첩된 상태를 나타내고 있다. 각 피크들의 특성을 알아보기 위하여 대응하는 방출스펙트럼을 측정하였다 (그림 4.19). 그림에서처럼 A, B 형광의 스펙트럼에는 기존의 방출스펙트럼에 새로운 방출스펙트럼이 중첩되어 있다는 것을 확실히 보여 준다. 이 새로 추가된 피크들은 기존의 피크 양쪽으로 작게 추가되어 나타났다. 그리고 E, F, G, H, I 형광의 방출스펙트럼을 보면 거의 비슷한 모양을 하고 있으며, 단지 E 형광의 스펙트럼이 매우 강하게 나타났을 뿐이다. 그리고 이 형광의 스펙트럼들은 앞의 A, B 형광에 추가되어 나타난 형광들과도 거의 비슷한 방출스펙트럼 모양을 가지고 있다. 이로부터 열처리 후 나타난 새로운 형광 피크들은 모두 비슷한 환경을 가지고 있음을 알 수 있다. 그림 4.20은 앞의 각 형광들의 수명시간이다. 여기에서도 A, B 형광을 제외하고는 나머지 E, F, G, H, I 형광들의 수명 시간은 매우 비슷

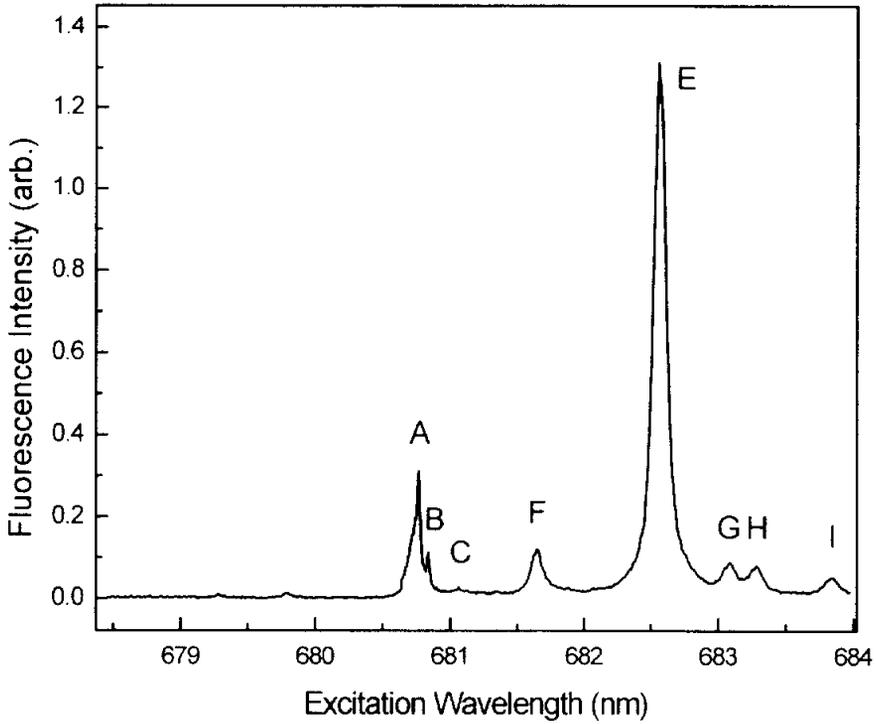


그림 4.18 10 K에서 자외선을 쬐인 후 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 상세한 여기스펙트럼

하게 나타났다. 이는 이들 형광의 메커니즘이 서로 같음을 다시 한번 보여준다.

$\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정 중에서 E 피크에 의한 형광에 관하여 이상과 같은 결과 분석들을 종합하여 보면 다음과 같은 것을 알 수 있다. Sm^{2+} 이온이 K^+ 이온 자리를 차지하면서 전하보상으로 인하여 K^+ 이온 주변에 하나의 빈 격자점이 만들어진다. 그러면 이 빈 격자점에 주변으로부터 불소 중성 원자 (F)가 끼어들어올 수 있다. 이 불소 중성 원자는 이웃한 불소이온과 결합하여 불소분자 이온 (F_2^-)을 만들게 되는데 이것이 착색 중심의 일종인 H_A 중심이다. 이러한 착색 중심은 자외선을 조사할 때 많이 생기며 또 상온에서는 격자들의 움직임 (이동, 회전)이 더 활발해지면서 저온에서 보다 더 많이 만들어지게 된다.

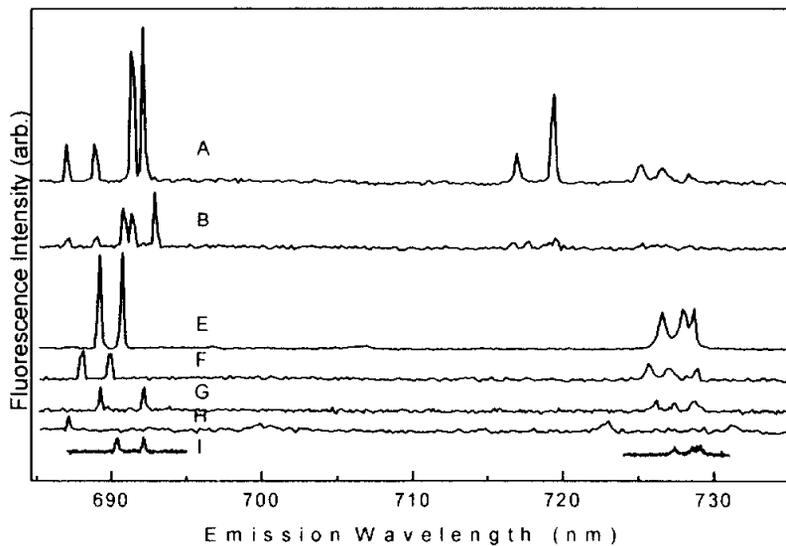


그림 4.19 10 K에서 자외선을 쬐인 후 열처리를 한 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 방출스펙트럼

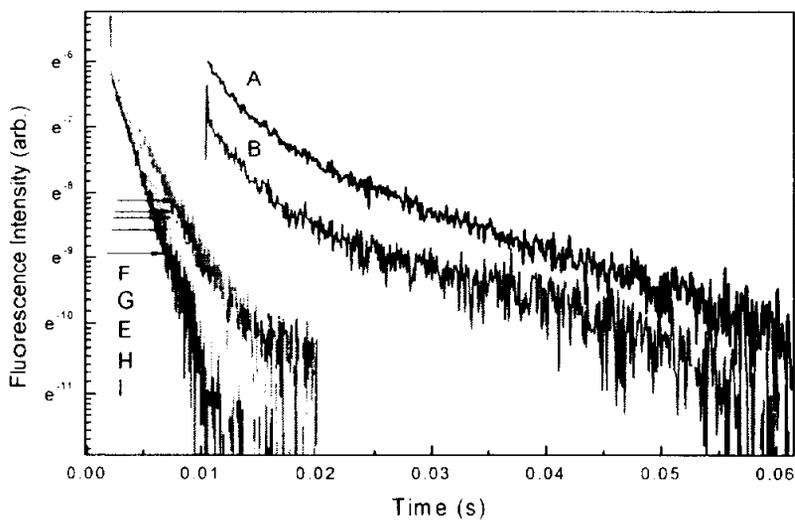


그림 4.20 10 K에서 자외선을 쬐인 후 열처리를 한 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정 형광의 수명시간

5. 결 론

본 연구에서는 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정과 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정을 Czochralski 방법으로 육성하였고 결정 속의 Sm^{2+} 이온이 방출하는 형광의 스펙트럼을 고찰하였다. Sm^{2+} 이온의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 두 준위사이에 대응하는 여기스펙트럼에서 5개의 서로 다른 Sm^{2+} 사이트에 대응되는 총 5 개의 선명한 피크를 관측하였고 각 사이트에 의한 형광의 발생환경을 규명하였다.

KMgF_3 결정은 cubic 구조를 갖는데 Sm^{2+} 이온이 결정 속에 첨가되면 이온 반경의 크기가 비슷한 K^+ 이온 자리를 차지하게 된다. 이 때 전하보상에 의하여 Sm^{2+} 이온 주변의 K^+ 이온 자리에 빈 격자점이 생기게 된다. 이 빈 격자점이 생기는 위치에 따라 Sm^{2+} 이온은 결정장이 다른 환경에 놓이게 되는데, 그 중 순수하게 빈 격자점의 위치에만 의존하는 환경인 O_h , C_{3v} 및 C_{2v} 대칭성을 가진 사이트는 이미 밝혀졌지만 Sm^{2+} 이온 이외의 불순물과 착색중심에 관련되는 환경은 밝혀내지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정에 Li^+ 이온을 첨가하여 Sm^{2+} 이온에 미치는 영향을 관찰하였으며, 또 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정과 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정에 자외선을 조사할 때 일어나는 형광 스펙트럼 변화들을 고찰하였다. 이들 여러 가지 스펙트럼 분석과 이론적인 가능성을 종합하여 다음과 같은 결론을 도출해 내었다.

$\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}:\text{Li}^+$ 결정 속에서 이온 반경이 작은 Li^+ 이온이 K^+ 이온 자리를 차지함으로써 그 자리에 여유 공간이 생기게 된다. 그렇게 되면 그 여유 공간에 불소 중성 원자(F) 하나가 끼어 들어오면서 인접한 불소 이온(F)과 결합하여 불소 분자 이온(F_2)을 형성한다. 이로 인하여 Mg^{2+} 이온을 중심으로 6개의 불소 이온(F)이 이루고 있던 8 면체가 찌그러지게 되면서 Sm^{2+} 이온에 새로운 환경을 만들어준다. 이 새로운 환경에 대응하는 피크는 Sm^{2+} 이온의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 에 대응하는 여기스펙트럼에서 D 피크이다. 그리고 Sm^{2+} 이온이 K^+ 이온 자리를 차지하면서 전하 보상으로 인하여 K^+ 이온 자리에 생기는 빈 격자점은 앞의 경우의 이온 반경의 차이로 생긴 틈새보다 훨씬 더 큰 틈새를 제공하므로 주변으로부터 불소 중성 원자(F)가 끼어 들어갈 수 있다. 이 불소 중성 원자는 역시 이웃한 불소 이온(F)과 결합하여 불소 분자 이온(F_2)을 만들게 되는데 이로 인하여 또 불소 이온(F)으로 이루어진 8 면체가 대칭성을 잃게 되면서 Sm^{2+} 이온에 새로운 환경을 만들어준다. 이 새로운 환경에 대응하는 피크는 Sm^{2+} 이온의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 에 대응하는 여기스펙트럼에서 E 피크

이다. 위에서 서술한 착색중심들은 자외선을 조사할 때 많이 생기게 되며 또 상온에서는 F_2 분자 이온이 이동이나 회전을 하게 되어 저온에서 보다 Sm^{2+} 환경들이 더 많이 만들어지게 된다. 착색중심의 이러한 특성들은 스펙트럼으로 잘 나타나고 그 결과는 이론과 아주 잘 일치하였다.

참 고 문 헌

- [1] T. Tsuboi and A. Scacco, *J. Phys.* **10**, 7259 (1998).
- [2] H. J. Seo, B.K. Moon, and T. Tsuboi, *Phys. Rev. B*, **62**, 688 (2000).
- [3] 장만송, "Sm²⁺ 이온이 첨가된 KMgF₃ 결정의 성장 및 레이저 분광학 연구",
부경대학교 대학원 박사학위논문(2003).
- [4] J. E. Rhoads, B. H. Rose, and L. E. Halliburton, *Phys. Rev. B* **11**, 5115 (1975).
- [5] D. L. Wood and W. Kaiser, *Phys. Rev.* **126**, 2079 (1962).
- [6] F. K. Forg, M. N. Sundberg, R. H. Heist, and C. R. Chilver, *Phys. Rev. B* **3**,
50 (1971).
- [7] G. Grenet and M. Kibler, A. Gros, J. C. Souillat, and J. C. Gacon, *Phys. Rev.*
B **22**, 5052 (1980).
- [8] A. S. M. Mahbub'ul Alam and B. Di Bartolo, *Phys. Rev.* **19**, 1030 (1967).
- [9] J.-P. R. Wells, A. Sugiyama, T. P. J. Han, H. G. Gallagher, *J. Lumin.* **87-89**,
1029 (2000).
- [10] A. J. Ramponi and J. C. Wright, *Phys. Rev. B* **35**, 2413 (1987).
- [11] J. D. Axe and P. P. Sorokin, *Phys. Rev.* **130**, 945 (1963).
- [12] J.-P. R. Wells, A. Sugiyama, T. P. J. Han, H. G. Gallagher, *J. Lumin.* **35**
91 (1999).
- [13] A. Meijerink, G. J. Dirksen, *J. Lumin.*, **63**, 189 (1995).
- [14] F. K. Fong, M. n. Sundberg, R. H. Heist, and C. R. Chilver, *Phys. Rev. B* **3**,
50 (1971).
- [15] A. J. Ramponi and J. C. Wright, *Phys. Rev. B* **31**, 3965 (1985).
- [16] E. G. Valyashko, S. N. Bodrug, A. V. Krutikov, V. N. Mednikova, and V. A.
Smirnov, *Opt. Spec.* **44**, 425 (1978).

- [17] E. G. Valyashko, S. N. Bodrug, V. N. Mednikova, and V. A. Smirnov, *Opt. Spec.* **42**, 174 (1977).
- [18] J. C. Gacon and A. Gros, H. Bill and J. P. Wicky, *J. Phys.* **42**, 587 (1980).
- [19] C. Görller-Walrand and K. Binnemans, Chapter 155, in "*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*" (ed. K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring), (Elsevier Science B. V. 1996).
- [20] 金淙澤, 朴斗善, 化學結合과 郡論, 螢雪出版社 (1985).
- [21] 하영구, 하윤경, "란탄족 원소들의 화학", 주식회사 푸른길 (1999).
- [22] A. Meijerink, G. J. Dirksen, *J. Lumin.* **63**, 190 (1995).
- [23] 이화학대사전, 삼일출판사 (1980)
- [24] T. Tsuboi and A. Scacco, *J. Phys.* **10**, 7259 (1998).
- [25] G. Blasse, B. C. Gramaier, "*Luminescent Materials*" Springer. Verlag Berlin Heidelberg (1996).
- [26] J. H. Crawford, Jr., L. M. Slifkin, "*Point Defects in Solids*" Plenum Press. New York-London (1972).
- [27] 李廷鎔, "재료 결정학 (*The Crystal Structure of Materials*)" 淸文閣 (1997).
- [28] B. H. Rose, J. E. Rhoads, and L. E. Halliburton, *Phys. Rev. B* **14**, 3583 (1976).
- [29] I. Shoshan, N. N. Danon, and U. P. Oppenheim, *J. Appl. Phys.* **48**, 4495 (1977).
- [30] M. G. Littman and H. J. Metcalf, *Appl. Phys.* **17**, 2224 (1978).
- [31] M. G. Littman, *Appl. Opt.* **23**, 4465 (1984).
- [32] F. J. Duarte and H. J. Metcalf, *Appl. Phys.* **17**, 2224 (1978).
- [33] K. Liu and M. G. Littman, *Opt. Lett.* **6**, 117 (1981).
- [34] T. Chang and M. G. Littman, *Opt. Lett.* **6**, 117 (1981).
- [35] J. F. H. Nicholls, XX. Zhang, M. Bass, B. H. T. Chai and B. Henderson, *Opt.*

- Comun, **137**, 281 (1997).
- [36] B. Chai, J. Lefaucheur, A. Pham, G. Lutts and J. Nicholls, Proceedings of SPIE, **1863**, 131 (1993).
- [37] A. A. Kaminskii, V. S. Mironov, S. N. Bagaev, N. M. Khaidukov, M. F. Joubert and G. Boulon, Phys. Stat. Sol. A **145**, 177 (1994).
- [38] N. M. Khaidukov, X. Zhang and J. P. Jouart, J. Lumin. **72-74**, 213 (1997).
- [39] J. C. Bunzli, luminescent probes in *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences* (ed) J. C. Bunzli and G. R. Choppin (Elsevier, Amstradam) 1989.

감사의 글

5년이 흘렀습니다. 만학인 만큼 마음 쓸 곳이 너무 많아 한결같이 공부에만 집중하기 어려웠습니다. 에너지 총량 일정이라는 한계를 깊이 인식할 수 있었습니다. 어디에 있어도 광물성 실험실이 마음 한 쪽을 차지하고 있었습니다.

만학도를 받아 인내하시면서 격려와 초달로 지도해주신 서효진 교수님께 마음 속 깊이 감사를 드리며, 알찬 논문이 되도록 심사하시고 조언해 주신 최병춘, 문병기 교수님, 동의대학교 김중환 교수님, 신라대학교 이성수 교수님께도 감사를 드립니다. 또한 늘 격려해 주셨던 도시홍, 강갑중, 김선일 교수님을 비롯한 물리학과 모든 교수님께 감사드립니다. 그리고 학부시절의 부산대학교 은사님들과 석사과정 때의 고려대학교 은사님들의 따뜻한 가르침을 잊을 수 없습니다.

같은 연구실에서 5년 동안 생활하면서 인생과 학문을 토론하며 의기투합했던 장만송 선생님의 도움에 깊은 감사를 드리고, 논문을 읽고 교정해 주신 기초과학연구소 김청식, 박종호, 배종성 선생님께 감사를 드립니다. 그리고 레이저 분광학 실험실 대학원생 정용조 군과 장경혁 군의 성원에 감사를 드리면서, 이 과정 중에 여러모로 도움을 주신 재직 학교 모든 분들에게도 감사를 드립니다.

특히 학위 과정 동안 인내해주신 가족들의 사랑을 감사합니다. 포기하지 않으면 꿈은 이루어진다는 것을 다시 한 번 깨닫게 해 주신 하나님께 영광을 돌려 드립니다.

2004. 1. 3.

허성욱