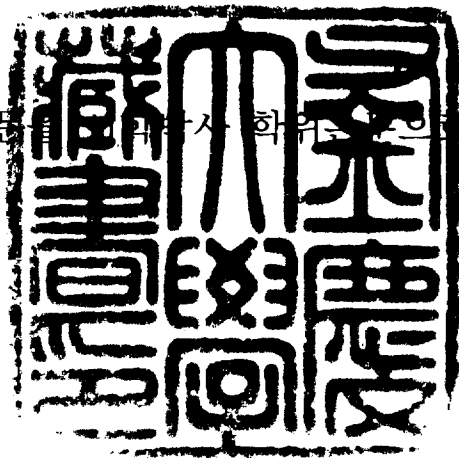


이학박사 학위논문

PLD 방법에 의한 ZnGa_2O_4 형광체
박막의 제작 및 발광 특성 연구

지도교수 정 중 현

이 논문은 이학박사 학위논문으로 제출함



2002년 2월

부경대학교 대학원

물리학과

문 병 선

문병선의 이학박사 학위논문을 인준함

2001년 12월 26일

주	심	이학박사	서	홍근	
부	심	이학박사	이	정석	
위	원	이학박사	이	성수	
위	원	이학박사	문	병기	
위	원	이학박사	정	광전	

목 차

Abstract	ix
1. 서론	1
1.1. 형광체의 종류 및 특성	1
1.2. ZnGa_2O_4 형광체의 결정 구조	7
1.3. ZnGa_2O_4 형광체의 발광 특성	9
1.4. 연구 목적	12
2. 이론	15
2.1. 결정장	15
2.1.1. 결정장안에서 광학적 활성 이온의 거동	15
2.1.2. 결정장	16
2.2. 전자적 중심과 radiation field와의 상호작용	17
2.2.1. 전자기장의 전파	17
2.2.2. 시간에 의존하는 섭동 이론	23
2.2.3. 전자기적 상호작용의 Hamiltonian	29
2.2.4. 고체에서 국부장에 의한 보정	35

2.3. 광학적 자발천이와 유도천이	35
2.3.1. Einstein의 A와 B 계수	35
2.3.2. 자발 천이 확률	39
2.3.3. 광의 흡수	41
2.3.4. 자발 천이의 선폭	46
3. 실험 방법	52
3.1. PLD 방법의 개요	52
3.2. PLD 원리	56
3.3. PLD system	61
3.3.1. 레이저 장치	61
3.3.2. 진공장치	65
3.3.3. 기판 가열 장치	68
3.4. ZnGa_2O_4 형광체 박막의 제작	68
3.4.1. Target 제작	68
3.4.2. 기판 준비	69
3.4.3. 박막 제작 방법	70
3.4.4. 박막의 제작 조건	71

3.5. ZnGa_2O_4 형광체 박막의 특성 평가	72
4. 결과 및 고찰	75
4.1. ZnGa_2O_4 세라믹 형광체의 특성	75
4.2. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막 특성	75
4.2.1. 산소 분압에 따른 박막 특성	75
4.2.2. 기판 온도에 따른 박막 특성	83
4.2.3. 후열처리 온도에 따른 박막 특성	88
4.3. $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 박막 특성	95
4.4. $\text{MgO}(100)$ 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 박막 특성	97
4.5. 기판 종류에 따른 ZnGa_2O_4 박막 특성 비교	104
5. 결론	111
참고문헌	113

표 목 차

표 1.1. 발광색에 따른 형광체의 분류	2
표 1.2. 현재 사용되고 있는 형광체의 여기원에 따른 분류	3
표 1.3. 표시소자의 종류와 그에 사용되는 형광체의 특성	4
표 1.4. 평판 표시소자 종류	6
표 3.1. 광학 재료의 광 투과 범위	64
표 3.2. ZnGa_2O_4 형광체 박막의 증착 조건	72
표 4.1. 소결 시킨 zinc gallate 시료들의 상과 발광 강도	80

그 립 목 차

그림 1.1. ZnGa_2O_4 의 구조	8
그림 1.2. ZnGa_2O_4 와 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 형광체의 발광 스펙트럼	10
그림 1.3. ZnGa_2O_4 와 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 형광체의 색좌표(CIE) 모식도	11
그림 2.1. $(w_{\text{fi}}-w)$ 에 대한 $[\sin^2(w_{\text{fi}}-w)t/2]/(w_{\text{fi}}-w)^2$ 의 변화	28
그림 2.2. 광학적 방출 및 흡수 천이 확률들	38
그림 2.3. 물질을 통과한 후 beam의 강도 감소	41
그림 2.4. 강도 $I(\omega, \hat{\varepsilon})$ 인 beam에 의해 유도된 $\omega, \hat{\varepsilon}$ mode 내의 천이 확률들	42
그림 2.5. 천이 스펙트럼의 Lorentzian lineshape	49
그림 3.1. PLD법에 의한 박막 제작 과정	58
그림 3.2. 레이저광을 조사한 표적의 열적인 변화	59
그림 3.3. PLD법에 의한 박막의 결정화 과정	60
그림 3.4. PLD 장치	62

그림 3.5. 레이저를 표적 표면에 집속하였을 때 plume 모양	64
그림 3.6. 진공 챔버 내의 parameter	66
그림 3.7. X-선 회절기의 개략도	73
그림 4.1. ZnGa_2O_4 형광체 세라믹의 XRD pattern	76
그림 4.2. ZnGa_2O_4 형광체 세라믹의 발광 스펙트럼	77
그림 4.3. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 산소 분압에 따른 XRD pattern	79
그림 4.4. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 산소 분압에 따른 AFM 사진	81
그림 4.5. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 산소 분압에 따른 발광 스펙트럼	82
그림 4.6. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 온도 변화에 따른 XRD pattern	85
그림 4.7. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 온도 변화에 따른 AFM 사진	86
그림 4.8. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 온도에 따른 발광 스펙트럼	87

그림 4.9. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 후열처리 온도에 따른 XRD pattern	89
그림 4.10. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 후열처리 온도에 따른 AFM 사진	91
그림 4.11. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 후열처리 온도에 따른 여기스펙트럼	92
그림 4.12. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 후열처리 온도에 따른 발광 스펙트럼	94
그림 4.13. $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 온도에 따른 XRD pattern	96
그림 4.14. $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 온도에 따른 AFM 사진	98
그림 4.15. $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 온도에 따른 발광 스펙트럼	99
그림 4.16. $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 온도에 따른 발광 스펙트럼	101
그림 4.17. $\text{MgO}(100)$ 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 온도에 따른 AFM 사진	102

그림 4.18. MgO(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 온도에 따른 발광 스펙트럼	103
그림 4.19. ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 종류에 따른 XRD pattern	107
그림 4.20. ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 종류에 따른 AFM 사진	108
그림 4.21. ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 종류에 따른 발광 스펙트럼	109

Growth and Luminescence Characteristics of ZnGa_2O_4 Phosphor Thin Films by Pulsed Laser Deposition Method

Byung Seon Moon

*Department of Physics, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

Oxide thin-film phosphors have received considerable attention for use in flat-panel displays due to their excellent luminescent characteristics, stability in high vacuum, and absence of corrosive gas emission under electron bombardment when compared to currently used sulfide-based phosphors. Recently, ZnGa_2O_4 , one of the most promising luminescence oxide materials has attracted enormous attention for blue emission. It can be used for the applications in vacuum fluorescent display(VFD) and field emission display(FED) as a low-voltage cathodoluminescence phosphor. ZnGa_2O_4 has a spinel structure with space group of Fd_{3m} . In the normal oxide spinel (AB_2O_4) structure, Zn^{2+} ions occupy the tetrahedrally coordinated A-sites, whereas Ga^{3+} ions occupy the B-sites which are octahedrally coordinated.

The ZnGa_2O_4 powder samples were synthesized through solid state reactions of ZnO and Ga_2O_3 powders in the evacuated quartz tube at 1000°C for 12 hours in an electric furnace. The calcined powder was pressed into a disk with 25 mm diameter and 2 mm thickness, and then sintered at 1000°C for 5 hours in the Ar ambient. A single phase dense ZnGa_2O_4 ceramic was as a target. The films were grown by

pulsed laser deposition method using an ArF excimer laser with a wavelength of 193nm. The beam of excimer laser was guided into a high vacuum chamber and focused on the surface of ZnGa_2O_4 target with a spot size of $1 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$. The distance between target and substrate was kept at 35 mm. The laser fluence was approximately 4.0 J/cm^2 . ZnGa_2O_4 thin film phosphors have been deposited using a pulsed laser deposition (PLD) technique on Si (100), Al_2O_3 (0001) and MgO (100) substrates at substrate temperature range over $350^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ with various oxygen pressures (50, 100, 200 and 300 mTorr) and post annealing temperatures (550 (as grown), 600 and 700°C).

ZnGa_2O_4 films show polycrystalline structure with Si (100) and Al_2O_3 (0001) substrates, and epitaxial structure with MgO (100) substrate. All peaks of the X-ray diffraction (XRD) patterns of the as-deposited thin films were consistent with the spinel structure of zinc gallate. (311) is the main peak of the standard powder diffraction pattern of ZnGa_2O_4 , whereas (222) is the preferred orientation of the film deposited on Si(100). Based on the result of the experiment, the films have different morphology, crystallinity and film thickness under the different deposition conditions. According to the result of postannealing, at 600°C , the vaporization of ZnO triggered a partial decomposition of ZnGa_2O_4 . In other words, a small amount of ZnGa_2O_4 was converted to Ga_2O_3 due to the vaporization of ZnO at 600°C . Thus we can observe ZnGa_2O_4 phases along with Ga_2O_3 phases at 600°C .

A room temperature photoluminescence (PL) spectra of ZnGa_2O_4 phosphor thin films grown at the different oxygen pressures in Si (100) substrate show that the film grown at 100 mTorr has higher luminescent intensity. PL spectra of the film grown at oxygen pressure 100 mTorr are composed of three main transition peaks 420 nm, 465 nm and 520 nm in a blue region. Emission spectra of ZnGa_2O_4 films

grown on the Si (100) substrate at a deposition oxygen pressure of 100 mTorr, annealed at different temperatures for 30 min. reveal the broad band extending from 350 nm to 600 nm peaking at 460 nm. The main peaks of spectra slightly shift toward the UV range. PL intensity became weaker after annealing at higher temperatures.

The luminescent intensity and peaking wavelength for ZnGa_2O_4 is closely related to the Zn/Ga stoichiometry. And Zn/Ga ratio depends on the various deposition conditions like substrate temperature, oxygen pressure, and substrate. Especially, the substrate is one of the most important factor to determine the PL intensity. The PL spectra exhibit a broad-band emission extending from 300 to 600 nm, peaking at about 450 nm, and appear to be composed of several overlapping emission bands. The full width at half maximum (FWHM) was 170 nm under the excitation wavelength of 254 nm. The enhanced PL intensity and crystallinity was observed with the Al_2O_3 and MgO substrates. The PL intensities from it will be subsequently described that the better luminescent characteristics of the films were achieved from the films with the epitaxial structure of ZnGa_2O_4 due to the better crystallinity.

1. 서 론

1.1. 형광체의 종류 및 특성

형광체란 lamp, X-ray screen, 표시소자(display)의 야광도료로서 매우 광범위한 분야에 이용되는 발광 현상을 가진 무기 고체를 말한다.^[1,2] 발광은 어떤 형태의 에너지를 흡수하여 여기 상태가 된 물질이 평형상태로 되돌아 갈 때 역 과정으로 흡수한 에너지를 빛의 방출이라는 형태로 내보내는 현상이다. 발광에는 여기원을 제거한 다음에 여기 강도가 온도에 무관하게 일정한 지수 함수적인 여광(afterglow)이 매우 짧은 시간 동안 나타나는 것을 형광(fluorescence)이라 하고, 오랜 시간 동안 나타나는 것을 인광(phosphorescence)이라고 구분하여 말한다. 더 구체적으로 형광을 여기 중의 발광으로, 인광을 여기를 정지한 다음의 발광으로 정의할 수 있다.

형광체의 발광현상은 주로 두가지 mechanism에 의해 이루어진다. 첫번째는 host에서 활성제(activator)만의 발광이 있으며, 두번째는 활성제만의 발광효율이 작을 경우 host에 증감제(sensitizer)를 첨가하여 증감제에서 활성제로의 energy transfer에 의해 활성제의 발광 효율을 높이는 방법이 있다. 표 1.1에는 대표적인 발광색에 해당하는 형광체의 종류 및 특성을 기술하였다.

표 1.2에 여기원에 따라 형광체를 분류하여 나타내었다. 표 1.2에 나타낸 바와 같이 형광체는 광으로 여기하는 photoluminescence(PL), 가속된 전자선으로 여기하는 cathodoluminescence(CL), 높은 전기장을 형광물질에 인가하여 여기하는 electroluminescence(EL), 화학반응 에너지를 이용하여 형광물질을 여기하는 chemiluminescence, 열에너지를 이용하여 형광물질을 여기하는 thermoluminescence(TL), 그리고 마찰과 같은 역학적 에너지를 이용한 triboluminescence(TL) 등으로 구분된다.^[3] 형광체의 종류에는 발광이 활성제의 에너지 준위에 의하여만 결정되는 insulator phosphor, 분자와 분자 궤도의 구조에 의하여 크게 영향을 받는 molecular phosphor, 그리고 결정 상태와 결합 상태의 band 구조에 의해 결정되는 semiconductor phosphor 등이 있다. Insulator phosphor는 band-gap이 3.8 eV ~ 4.5 eV

표 1.1. 발광색에 따른 형광체의 분류

	형광체	파장 (nm)	휘도 (lm/W)	잔광시간 (ms)
적색(Red)	Y_2O_2S	652	215	0.9
	$Y_2O_3:Eu$	611	284	2.3
	$Y_2W_3O_{12}:Eu$		300	
	$YVO_4:Eu$	619	217	0.8
	$YVO_4:Eu,Bi$			
	$Gd_2O_3:Eu$			
	$Cd_2(PO_4)_2:Mn$	618		
	$Zn_3(PO_4)_2:Mn$	638	163	30
	$ZnSe:Cu$	650		
	$(Zn,Cd)S:Ag$	670	88	
	$(Zn,Cd)Se:Cu$			
녹색(Green)	$ZnS:Cu,Au,Al$	535	483	15-30 μs
	$(Zn,Cd)S:Ag$	535		15-30 μs
	$Zn_2SiO_4:Mn$	522	520	
	$Zn_2Al_2O_4:Mn$	513		
청색(Blue)	$ZnS:Ag, Cl$	450	140	
	$ZnS:Mg$			5-15 μs
	$CaMg(SiO_3)_2:Ti$	415		

로서 매우 넓기 때문에 활성제의 기저상태 및 여기상태 에너지 준위 차이가 band-gap 사이에 위치할 수 있고, 그것의 에너지 준위 차이가 가시광선 영역에 해당하는 경우라면 insulator phosphor는 표시소자로 사용 가능하다.^[4]

표시소자는 가장 직접적이고 효율적인 정보전달 수단이며, 여러 가지 정보를 눈으로 볼 수 있게 만들어 인간에게 전달해 주는 기계와 인간 사이의 교량 역할을 하는 매우 중요한 전자장치이다. 가정용 TV, 과학기기용 오실

표 1.2. 현재 사용되고 있는 형광체의 여기원에 따른 분류

명칭	여기원	용도와 주요물질
Photoluminescence (PL)	빛	야광도료($\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$) 형광등($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{F}, \text{Cl})_2:\text{Sb}, \text{Mn}$)
Cathodoluminescence (CL)	음극선 전자	브라운관($\text{ZnS}:\text{Au}, \text{Cl}, \text{Cu}$ $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$)
Electroluminescence (EL)	전기장	LD($\text{GaAs}, (\text{Ga}, \text{Al})\text{As}$) EL($\text{ZnGa}_2\text{O}_4, \text{ZnS}):\text{Mn}$)
X-ray luminescence	X-ray	X선 필름($\text{CaWO}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$) X선 증감판($\text{CsI}:\text{Na}$) LED($\text{GaP}:\text{N}, \text{GaP}:\text{Zn}, \text{GaAs}$)
Thermoluminescence (TL)	열	($\text{CaF}_2:\text{Mn}$)
Radioluminescence	방사선	Scintillation Counter ($\text{NaI}:\text{Tl}$)

로스코프 및 각종 스크린, 레이저 표시기 등이 표시소자를 통하여 엄청난 정보와 영상들이 전달되고 있으며, 산업현장에서의 각종 표시판넬, 교통, 우주, 군사, 항공분야에까지 응용분야가 폭발적으로 증가하고 있다.

최근에는 멀티미디어 환경의 성숙과 더불어 고속 정보통신망의 구축으로 더욱 많은 정보의 교환이 가능해졌다. 표 1.3에 대표적인 표시소자를 종류별로 분류하여 그에 사용되는 형광체의 특성을 나타내었다. 지금까지의 표시소자 중에서 가격 대 성능비가 다른 방식에 비해 상대적으로 우수하며 자연색을 재현하는 광 특성이 뛰어난 표시소자로 인식되고 있는 방식은 음

표 1.3. 표시소자의 종류와 그에 사용되는 형광체의 특성

	요구 조건	기존 형광체
PDP (plasma display panel)	147 nm의 진공 자외선에 의해 양호한 발광을 요구	적색 : $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 녹색 : $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 청색 : $(Mg)Al_4O_{23}:Eu^{2+}$
ELD (electro - luminescence display)	모체 재료에 적절한 발광 이온을 첨가하여 가시 광선 영역의 발광이 가능해야 하며 106 V/cm 정도의 고 전기장을 인가할 수 있어야 한다. (주로 band-gap이 큰 반도체 사용)	모체로는 ZnS, CaS, SrS, $ZnGa_2O_4$ 를 주로 쓰며 Mn, Tb, Sm, Eu, Ce 등의 희토류 원소를 섞어 3색을 구현
CRT (cathod ray tube)	발광효율이 좋아야함	청색 : $ZnS:Ag$ 녹색 : $ZnS:Cu, Al$ 적색 : $Y_2O_3S:Eu$
VFD (vacuum fluorescence display)	저속 전자선 여기 발광 형광체, 양극전압 12 V ~ 15 V에서 사용	녹색 : $ZnO:Zn$ 청색 : $ZnS:Cl$ 적색 : $(Zn_{0.22}Cd_{0.78})S:Cl$ 황화물형광체에 In_2O_3 등의 전도물질을 혼합하여 저 저항화 함으로써 multi color화 함
FED (field emission display)	저전압(400 V 이하)에서 발광 효율 증가, 순도 증가	녹색 : $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$

극선관(cathode-ray tube, CRT)형으로 통상 칼라브라운관으로 알려져 있다. 이 방식의 표시소자는 비교적 간단한 제조 공정으로 경제성이 뛰어나 뿐 아니라, 넓은 시야각 및 full color의 탁월한 색휘도를 가지고 있어 품질 및 기능에 있어서는 거의 결함이 없는 것으로 인식되고 있다. 그러나 이러

한 고화질에도 불구하고 현재 더 이상의 응용 가능성이 제한 받고 있는데, 그것은 바로 CRT형 표시소자가 갖는 무거운 무게와 큰 부피 때문이다. 그리고 화면 크기를 증가시키기 위해서는 그 무게와 부피가 기하급수적으로 늘어나야 되기 때문에 화면 크기의 확대에 한계가 있다.

휴대용 정보 통신장비의 발전에 따라 극도의 편의성과 기동성이 요구되는 현대사회에서 큰 부피와 다루기 어려운 무게는 극복되어야 할 문제점으로 대두되고 있다. 따라서 CRT가 가진 고화질의 장점을 유지하면서 보다가볍고 작은 부피를 가진 새로운 형태의 표시소자로 1980년 초부터 대두된 것이 표 1.4와 같은 평판형 표시소자(flat panel display)이며, 특히 최근에 연구가 가장 활발히 진행중인 평판형 표시소자 중의 하나가 전계 발광 표시소자(field emission display, FED)이다.

FED는 진공 내에서 방출된 전자가 형광 층에 충돌하여 발광하는 CRT와 동일한 표시 메카니즘을 가지고 있다. 형태상으로는 LCD, PDP, ELD 등의 평판표시소자와 같이 수 mm의 얇은 구조로 되어 가볍고 소비전력이 매우 작은 것으로 알려져 있다. FED는 표시 품질, 해상도, full color 화 등에서 우수한 특성을 갖고 있으며, 소비전력, 두께, 무게 등에서도 다른 방식에 비해 월등하며 원리적으로 CRT와 LCD의 단점들을 보완하고 있다. 따라서 FED는 CRT의 우수한 특성에 가장 가까운 평판 표시소자가 될 것으로 예상하고 있다.

FED 방식은 1958년에 처음으로 그 가능성이 제안되었으며 1968년에 Spindt 등에 의해 연구가 시도된 바 있으나,^[5] 전계 방출용 팁의 과도한 손상과 형광체의 기술부족으로 좌절되었다. 그러다가 프랑스의 국립연구소인 LETI가 독자적으로 수년간의 연구를 바탕으로 하여 소자의 구조, 전계 방출용 팁 및 형광체 기술에 있어서 획기적인 개선을 이루었다. 1990년에는 두께 2 mm인 6 inch TV 수상기의 단색 FED 표시소자의 구현을 가능하게 하였다.^[6] 그래서 FED는 평판 표시소자 분야에 있어서 가장 잠재성이 큰 기술 중의 하나로 평가되고 있다.

FED형 평판 표시소자가 실현되기 위해서는 저전압에서 발광효율과 표면에서의 발광효율이 높으며, 표면에서의 전도성, 높은 광 투과성, 우수한 화학적 열적 안정성을 가진 형광체를 개발하여야 한다. 그리고 미세팁 제

표 1.4. 평판 표시소자 종류

emissive display	PDP (plasma display panel)
	LED (light emitting diode)
	ELD (electro-luminescence display)
	VFD (vacuum fluorescence display)
	FED (field emission display)
non-emissive display	LCD (liquid crystal display)

조기술 등의 핵심 기술들이 반드시 해결되어야 한다.^[7] 이러한 기술적 문제점들 중에서도 미세 팁에서 방출된 전자를 게이트 전극에 의해 조절하여 양극전위에 의해 가속시켜 형광체를 발광시키는 FED의 구조특성상, 고전위의 가속 전압으로 형광체를 발광시키는 CRT용 형광체를 그대로 사용하기에는 발광과 효율 면에서 어려움을 가지고 있다. 이러한 문제점은 저전압에서 구동이 가능한 형광체의 개발을 통하여, 저전압 작동에 의해 음극과 양극간의 전기적인 파괴를 방지할 수 있으므로 그 거리를 수 백 Å까지 줄일 수 있다. 따라서 소자에서 방출한 전자들을 양극의 화소에 집속할 필요가 없어서 FED의 제작이 보다 용이해지고 우수한 표시특성을 갖는 FED를 구현할 수 있다.

저전압 형광체의 제조기술이 FED의 경제성 및 표시품질과 직접 관계되기 때문에 저전압 구동형 full color 형광체의 제조 성패가 사실상 FED의 장래를 좌우할 것으로 판단되고 있다. 그러므로 성공적인 FED형 평판 표시소자가 생산되기 위해서는 많은 FED 핵심요소 기술 중에서도 저전압에서 가속되는 전자에서도 효율적으로 발광될 뿐만 아니라 고진공(10^{-7} Torr 이하)에서도 안정한 물성을 갖는 형광체가 반드시 필요하다.

FED용 형광체는 크게 황화물계와 산화물계로 나누어진다. 황화물계 형광체는 휘도와 효율은 좋지만 잔류가스의 방출로 인해 수율과 안전성이 나

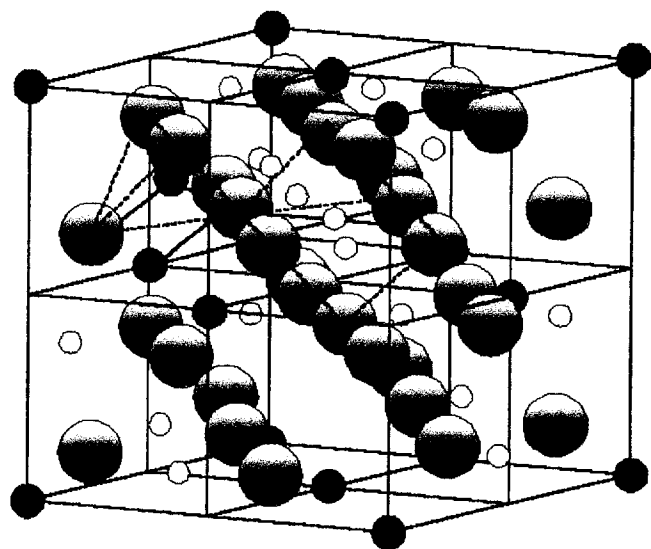
뿐만 아니라 산화물계 형광체는 효율은 떨어지지만 고진공에서 안정하고 부식성 가스의 방출이 적어 FED 응용에 있어 유리하다고 알려져 있다.^[8,9] 특히 ZnGa_2O_4 형광체는 FED와 같은 평판 표시소자 분야에서 zinc silicate나 zinc sulfide계 형광체보다 발광효율이 우수하고, 열적으로 안정하며, 청색 영역의 형광을 방출하므로 많은 연구자들에 의해 연구가 진행되고 있다.^[10]

1.2. ZnGa_2O_4 형광체의 결정 구조

FED 표시소자에 응용 가능한 형광체인 ZnGa_2O_4 는 ZnO 와 Ga_2O_3 의 결합에 의해 형성되는 이성분계 산화물이다. 스피넬 구조를 갖는 결정들은 여러 활성이온의 치환이 용이하고 화학적 안정성으로 인하여 저전압 형광체의 모체 결정으로 많은 연구가 이루어지고 있다.^[11,12]

일반식 AB_2O_4 를 갖는 ZnGa_2O_4 는 암염(rock salt)과 첨가연광(zinc blend) 구조가 결합된 것으로 볼 수 있는 입방정(cubic) 구조를 가지며 공간군(space group)은 $\text{Fd}_{3m}(\text{O}_{h7})$ 에 속한다. ZnGa_2O_4 스피넬의 결정구조를 그림 1.1에 제시하였다. 산소 이온들은 최밀 충전(closed packing)된 면심입방(face-centered cubic)을 형성한다. 이 구조의 부 단위에는 4개의 원자와 4개의 팔면체 틈새(octahedral interstice) 및 8개의 사면체 틈새(tetrahedral interstice)가 있어 전체적으로 12개의 틈새가 존재하는데, 3개의 양이온들(2가 양이온 1개와 3가 양이온 2개)로 채워진다. AB_2O_4 의 기본 cell에서 두개의 팔면체 자리와 하나의 사면체 자리가 채워지며, 이 단위 8개가 32개의 산소 이온(C_{3v})과 16개의 팔면체 양이온(D_{3d}) 및 8개의 사면체 양이온(T_d)들을 포함하는 단위격자(unit cell)를 구성한다.

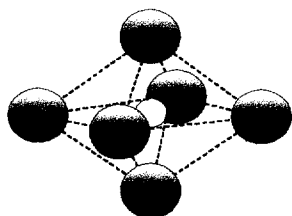
일반적으로 ZnGa_2O_4 는 정스피넬 구조인 것으로 설명된다. 이것은 모든 Zn^{2+} 이온이 A 자리를 4 배위적으로 점유하며 Ga^{3+} 이온들이 8 배위적으로 B 자리를 차지한다는 것을 의미한다. Moeller 등은 ZnGa_2O_4 의 단결정 연구를 통하여 ZnGa_2O_4 가 격자상수 $a = 8.37 \text{ \AA}$ 인 정스피넬 구조인 것으로 보고하였다.^[13] 그러나 Hoffman과 Brown은 ZnGa_2O_4 에서 Ga^{3+} 이온들이 사면체 자리를 차지하고, Ga^{3+} 이온들과 Zn^{2+} 이온들이 팔면체 자리를 각각 반씩 점유하는 역스피넬 구조로 묘사하였다.^[14] $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 에서 녹색 형



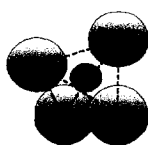
● Zn^{2+}

○ Ga^{3+}

● O^{2-}



32 Octahedral Interstices



64 Tetrahedral Interstices

그림 1.1. ZnGa_2O_4 의 구조

광은 Mn^{2+} 이온이 4 배위 위치에 있을 때 Mn^{2+} 이온에 의한 형광이고, Mn^{2+} 이온이 Zn^{2+} 이온의 크기와 유사하고, Zn^{2+} 이온과 같은 원자가 상태(valence state)에 있어서 Mn^{2+} 이온이 Zn^{2+} 이온을 치환하여 들어갈 것이므로 Hoffman 등의 해석은 가능성이 없는 것으로 판단된다. 한편, $ZnGa_2O_4$ 의 격자상수에 관하여 많은 연구자들이 주로 Moeller 등이 제시한 결과를 인용하고 있으나, 최근에 Wendschuh-Josties 등은 $ZnGa_2O_4$ 분말에 관한 X-선 회절분석 연구로부터 $ZnGa_2O_4$ 의 열처리 온도에 따라 격자상수가 변하는 것으로 보고하였다.^[15]

1.3. $ZnGa_2O_4$ 형광체의 발광 특성

$ZnGa_2O_4$ 는 그 자체로 청색 형광 특성을 가지고 있는 물질이다. Mn이나 Cr 활성화제의 혼입에 의해 각기 녹색 및 적색 발광특성을 갖게 된다. 그림 1.2에 solid state reaction법에 의해 제작된 $ZnGa_2O_4$ 와 Mn^{2+} 이온을 활성화제로 첨가시킨 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체 분말의 발광특성을 제시하였다.^[16] 254 nm 파장의 자외선으로 여기하여 측정한 $ZnGa_2O_4$ 의 발광 스펙트럼을 보면, 약 460 nm에서 극대점을 가지면서 360 nm로부터 610 nm까지의 넓은 영역에서 밴드 스펙트럼을 나타내는 청색 형광체에 해당한다. Itoh는 $ZnGa_2O_4$ 형광체의 발광 거동에 관하여 실온에서 gallate 발광의 극대치가 470 nm 파장에서 일어나며, 이 발광은 몇개의 발광 밴드로 구성되는 것으로 보고하였다.^[17] 또한 Yu 등은 gallate 발광이 그 결정의 구성 성분인 ZnO와 Ga_2O_3 의 비에 따라 매우 민감하게 변화된다는 것을 발견하였다.^[10] 특히 ZnO와 Ga_2O_3 의 혼합비가 1:1로부터 1.3:1로 변화됨에 따라 발광 피크가 349 nm(자외선)로부터 458 nm(청색)로 이동하여, Ga-O 결합이 자외선 발광이나 청색 발광의 원인이며 Zn/Ga 비가 발광 밴드에 영향을 주기 때문으로 해석했다.

최근에 Poort가 4.2 K로부터 500 K까지의 온도 범위에서 흡수 및 발광 스펙트럼과 잔광시간을 측정함으로써 다음의 메커니즘을 제안하였다.^[18] Zinc gallate 모 격자의 에너지 흡수는 전자-홀 쌍(exciton)을 형성하게 되고, 이것이 모체 gallate 그룹에서 발광적(radiative)으로 재결합이 일어나면

청색 발광이고, Mn^{2+} 이온이 있을 때에는 Mn^{2+} 중심에서 발광적 재결합이 일어나게 되어 녹색발광이 나타난다고 보고하였다. 그리고 비 발광적인 소광(quenching)은 중심의 농도에 따라 달라진다고 주장하였다.

Mn을 첨가하였을 때 나타나는 형광특성을 살펴보면, 505 nm 부근에서 발광하는 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체는 245 nm와 283 nm에서 흡수 밴드를 나타낸다. Minor band는 Mn^{2+} 중심에 의한 광자의 직접 흡수에 의한 것이고, 245 nm에서의 흡수는 증감제 역할을 하는 Ga^{3+} 이온에 의한 것이며, 여기된 에너지는 Mn^{2+} 이온으로 비복사 전이한다. Ga_2O_3 의 여기 스펙트럼은

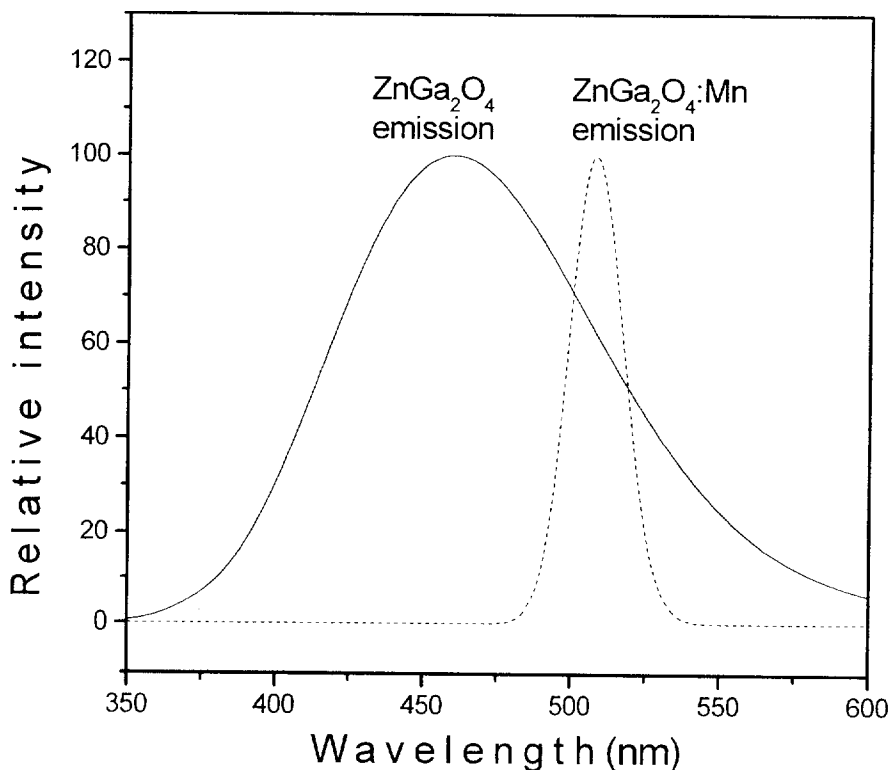


그림 1.2. $ZnGa_2O_4$ 와 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체의 발광 스펙트럼

ZnGa_2O_4 의 여기 스펙트럼에 가장 가깝고 gallium은 ZnGa_2O_4 발광의 원인이 된다.^[10]

그림 1.3에서는 ZnGa_2O_4 와 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 형광체의 저전압 음극선 발광에 대한 실온에서 색좌표를 유사 형광체들과 비교하여 나타내었다. ZnGa_2O_4 형광체의 색좌표는 $x = 0.170$, $y = 0.130$ 이며, 음극선관용 청색 형광체인 $\text{ZnS}:\text{Cl}$ 에 비해 백색을 더 띤다. 한편 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 형광체의 색좌표는 $x = 0.073$, $y = 0.696$ 으로서 $\text{ZnS}:\text{TbF}_3$ 및 $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}$ 과 비교하였다.

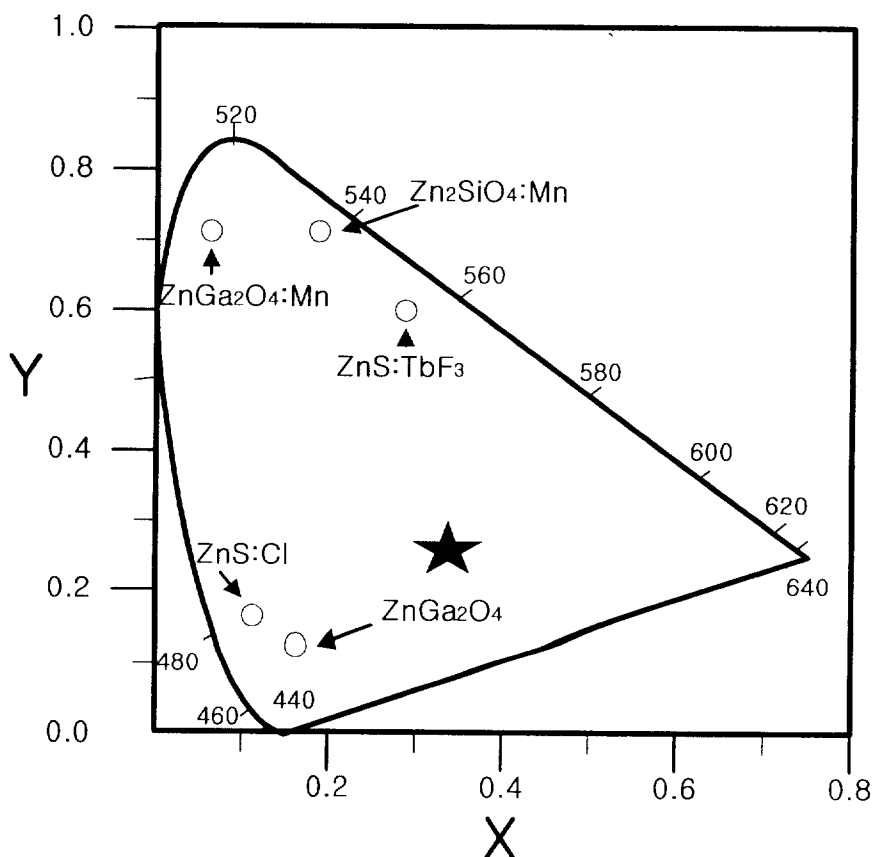


그림 1.3. ZnGa_2O_4 와 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 형광체의 색좌표(CIE) 모식도

황-녹색에 일치하는 색좌표가 $x = 0.213$, $y = 0.696$ 이므로 상업적으로 이용되고 있는 형광체인 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ 보다 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ 형광체가 더 포화된 녹색임을 알 수 있다. 그리고 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ 형광체는 표준 녹색의 전계발광 형광체로 이용되고 있는 색좌표 $x = 0.30$, $y = 0.60$ 인 ZnS:TbF_3 형광체보다도 더 우수한 색상을 발현한다는 것을 알 수 있다. 저전압에서 우수한 발광특성을 나타내는 것으로 알려진 ZnGa_2O_4 는 스피넬(spinel) 구조를 갖는 ZnO 와 Ga_2O_3 의 산화물로서 광학적 띠 간격은 약 4.4 eV인 것으로 알려져 있다. 또한 고온에서의 구동시간 측정실험으로부터 뛰어난 안정성이 검증된 바 있다.

1.4. 연구 목적

스피넬 구조의 형광체인 ZnGa_2O_4 는 band-gap이 매우 크며 적절한 도핑으로 우수한 전도도를 낼 수 있다. 낮은 전압에서도 높은 휘도의 발광 특성을 지니고 있으므로 FED, VFD, ELD 등의 형광체로 사용되기에 매우 유리한 장점을 가지고 있다. 또한 CRT에 주로 사용되는 청색과 녹색의 형광체인 ZnS:Cl 은 sulfur gas를 생성하여 부식되거나 산소와 반응하여 발광 효율을 감소시키는 문제점이 있다. 그러나 ZnGa_2O_4 산화물 형광체를 이용하여 이러한 문제점들을 해결할 수 있다.

ZnGa_2O_4 형광체는 활성제의 첨가 없이도 청색 발광을 나타내는 자체활성(self-activated) 형광체로서 Mn^{2+} 이나 Cr^{3+} 등과 같은 활성제의 혼입에 의하여 각기 녹색과 적색 발광을 나타내는 것으로 보고되어지고 있다.^[19] 높은 발광 효율을 가진 형광체를 얻기 위해서는 새로운 형광 물질을 찾는 노력과 함께 입자크기, 입자의 형상 및 모체 격자 내의 균일한 활성제의 분포 등과 같은 요소들을 조절하는 것이 필요하다.

ZnGa_2O_4 산화물 형광체는 일반식 AB_2O_4 에 의해 표현되는 스피넬 구조를 갖는다. 스피넬 구조의 여러 장점들 때문에 최근에 ZnGa_2O_4 에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 형광체 박막의 발광 효율을 개선시키기 위해 Mn^{2+} 이나 Cr^{3+} 등과 같은 활성제를 첨가시키기 위한 모체 결정으로서 ZnGa_2O_4 산화물 형광체를 택하여 밀도가 높고 ZnO 의 휘발이

적은 ZnGa_2O_4 세라믹을 solid state reaction법으로 제작하였다. 또한 여러 장점들 중에서도 특히 표적의 화학 조성비와 일치하는 박막을 성장시킬 수 있는 PLD(pulsed laser deposition)법의 우수한 특성 때문에 PLD법을 사용하여 ZnGa_2O_4 형광체 박막을 제작하였다.

원하는 특정 영역의 파장을 내는 형광의 에너지 준위에 관여하는 여러 활성제 이온을 첨가시키기 위해서는 모체 결정인 ZnGa_2O_4 형광체 자체가 PLD법에 의해 안정적으로 제조가 가능하여야 한다. 또한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 우수한 형광 특성을 갖는 제작 조건을 구해야 한다. ZnGa_2O_4 형광체에 관한 기존 연구자들의 연구 영역은 ZnGa_2O_4 형광체 분말에 관한 형광 특성 조사이거나 제작하는 방법이 PLD법이 아닌 radio frequency magnetron sputtering법과 같은 박막 제조법을 택하였다. 또는 PLD법에 의해 ZnGa_2O_4 형광체 박막을 제조하였으나 특정한 기판에 대해서만 연구가 진행되어져 왔다.

본 연구에서는 기존 연구자들의 ZnGa_2O_4 형광체 박막에 대한 단편적인 연구 범위보다는 PLD법을 사용하여 다음과 같은 여러 제작 조건에 따라 ZnGa_2O_4 형광체 박막을 제작하였고 발광 특성을 조사하였다. 우선, 제작 과정에서 PLD 장치의 진공 챔버 내의 산소 분압과 증착 과정의 기판 온도의 효과가 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 결정 구조와 형광 특성에 어떤 영향을 미치는 가를 알아보기 위해 산소 분압 및 기판 온도를 변화시키면서 박막을 제작하고, ZnGa_2O_4 형광체 박막의 결정 구조 및 형광 특성에 관해 조사하였다. 두번째로 ZnGa_2O_4 형광체 박막을 증착하는 기판의 종류를 변화시켜 증착하는 ZnGa_2O_4 형광체 물질과 사용한 기판의 lattice mismatch가 달라짐에 따른 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 결정 구조 변화, 그리고 가장 우수한 형광 특성을 나타내는 기판을 선정하였다. 본 연구에 사용한 기판은 Si(100)와 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 그리고 $\text{MgO}(100)$ 세 종류이었다.

Si(100) 기판의 경우는 몇몇 연구자들에 의해 PLD법이 아닌 radio frequency magnetron sputtering법과 같은 다른 증착법을 사용하여 제작된 박막에 대한 연구 결과가 보고되어 있으며, $\text{MgO}(100)$ 기판의 경우는 본 연구의 증착 방법과 같은 PLD법으로 제작한 연구 결과가 보고되어 있는 상태이다. 그러나 동일한 증착 방법을 사용하면서 ZnGa_2O_4 형광체 박막 제

작시의 다른 조건은 변화 없이 기관의 종류만 변화하였을 경우에 나타나는 기관의 영향에 관한 종합적인 연구 결과는 아직 체계적으로 연구되어지지 않은 실정이다.

본 연구에서는 박막 제작 성능이 우수한 PLD법을 이용하여 형광체 박막을 제작하였으며, 산소 분압, 기관 온도를 변화시켜 제작한 박막의 특성 조사로부터 박막 제작의 최적 조건을 구하였다. 가장 형광 특성이 양호한 최적 조건에서 제작한 기관 종류에 따른 박막들의 형광 특성을 비교 분석하였다. 특히 다른 연구자들의 연구 결과가 아직 보고된 바 없는 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기관으로 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 물질을 사용하여 PLD법에 의해 증착한 박막의 결정 구조 및 형광 특성에 관해 조사하였다.

2. 이 론

2.1. 결정장

2.1.1. 결정장안에서 광학적 활성 이온의 거동

결정장안에 놓여있는 이온들의 광학적 천이는 꼭 참여진 내부 셀들의 전자들이 아닌 외부 셀들에 있는 전자들에서 일어난다. 이들 바깥쪽 셀들의 전자들은 내부 셀의 정전 중심장(electrostatic central field)과 결정장의 영향을 받는다. 정전 중심장은 내부 셀의 전자와 원자핵에 의한 상호작용이며, 결정장은 주변의 원자나 이온에 의한 상호작용이다. 이때 고려되는 Hamiltonian은^[20,21]

$$H = H_{Fl} + H_c \quad (2.1)$$

이 되며, 여기서 H_{Fl} 는 결정장에 의한 Hamiltonian H_c 를 제외한 이온의 Hamiltonian으로서 $H_{Fl} = H_0 + H' + H_{so}$ 이며 결정장에 의한 Hamiltonian H_c 를 제외하였다. H_0 와 H' 및 H_{so} 는 각각 중심장에 기인하는 항, 전자들 상호간에 기인하는 항, spin-orbit 상호작용에 기인하는 항으로서 각각의 값은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) \right) \\ H' &= \sum_i \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) \\ H_{so} &= \sum_i \xi(r_i) l_i \cdot s_i \end{aligned} \quad (2.2)$$

H_c 는 이온의 바깥쪽 전자들과 정전기적 결정장과의 상호작용을 나타내는 Hamiltonian으로서 아래 (2.3)식과 같고, 합은 R_l 에 있는 주변 이온과 내부 전자들에 대한 것이다. 총 Hamiltonian의 고유상태와 고유값들은 여러 항

들의 상대적인 크기에 따라 달라지므로 다음과 같은 몇 가지 영역으로 나눠볼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 H_c &= \sum_i \sum_l H_c(r_i, R_l) \\
 &= \sum_i \sum_l \frac{Z_l e^2}{|R_l - r_i|}
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

1. Weak crystal field : $H_c \ll H', H_{so}$. 이 경우는 초기에 결정장 H_c 를 무시하고, 자유이온의 고유상태와 고유에너지 값을 구한 다음에 H_c 를 섭동항으로 취급한다.

2. Intermediate crystal field : $H' > H_c > H_{so}$. 이 경우는 초기에 H_{so} 를 무시하고, 자유이온 LS항들의 함수들로부터 시작한다. H_c 가 orbital 연산자이므로 H_c 의 행렬성분들을 자유이온의 L 함수들을 기저함수로 사용하여 새로운 결정장 orbital 상태들이 구해진다. 파울리 원리를 도입하여 스핀 S 상태 함수들을 곱하여 최종적인 상태를 구한다. 그 이후 H_{so} 를 섭동항으로 취급한다.

3. Strong crystal field : $H_c > H' > H_{so}$. 이 경우는 초기에 H' 와 H_{so} 를 무시하고, 한개 전자 orbital 항들의 합으로 구한 고유상태들을 한개 전자의 결정장 orbital들의 곱으로서 구한 다음, 전자들 사이의 상호작용을 고려한 후 최종적으로 spin-orbit 상호작용을 섭동항으로 취급한다.

2.1.2. 결정장

정전 결정장을 야기하는 ligand 이온들을 점 전하로 나타내는 점 이온 모델을 사용하여 결정장을 간단하게 기술할 수 있다. 이 모델에서는 광학적으로 활성인 전자의 파동함수와 ligand들의 파동함수의 overlap, ligand 전자들의 유한한 공간 전하 밀도 분포를 무시한다. 광학적 중심 이온이 느끼는 결정장은 광학적 중심 이온의 주변 이온 배열에 따라 다른 대칭성을 나타낸다. 여섯 개의 주변 이온들이 각각 $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ 를 따라 a만큼 이격

되어 있고, 원점에 중심 이온이 놓이는 octahedral symmetry(O_h)와 한 입방체의 윗면과 아래 면의 교차적인 모서리에 네 개의 주변 이온이 분포하고, 중심에 광학적 중심 이온이 위치하는 tetrahedral symmetry(T_d) 등이 있다. Octahedral symmetry로부터 distortion에 의해 tetragonal symmetry, trigonal symmetry 등의 보다 더 낮은 symmetry를 갖는 배열 등이 나타난다. 이런 경우 먼저 완전한(O_h , T_d) symmetry에 의한 결정장의 에너지 준위들과 파동함수들을 구한 다음에 보다 더 낮은 대칭성을 나타내는 결정장의 효과를 섭동항으로 취급한다.

2.2. 전자적 중심과 radiation field와의 상호작용

2.2.1. 전자기장의 전파

전자기장과 원자적 중심 사이의 상호 작용에 의해 원자적 중심들에서 광학적 천이가 일어나게 된다. 이러한 전자기장들은 전하밀도와 전류밀도에 의해 맥스웰 방정식들로 주어진다. 한 변의 길이가 L 이고 부피가 V 인 한 입방체를 고려하자. 이 공간 내부는 선형적이고 등방성이며 비자기적인 물질로 가득 채워져 있다고 가정하고, 이 공간 내부에 전자기장이 갇혀있다고 가정하자. 물질 내에 속박 전하 이외의 어떤 다른 전하가 없고, 속박 전하들의 진동운동에 기인하는 전류 이외의 보통의 전류가 없다면, 맥스웰 방정식들은 다음과 같은 간단한 형태를 갖는다.

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot \vec{E} &= 0 \\
 \nabla \cdot \vec{B} &= 0 \\
 \nabla \times \vec{E} &= 0 \\
 \nabla \times \vec{B} &= \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

여기서 κ 는 물질의 유전상수이다. 한 개의 벡터 포텐셜 $\vec{A}$ 와 스칼라 포텐셜 ϕ 에 의해 주어지는 전기장 $\vec{E}$ 와 자기장 $\vec{B}$ 는

$$\vec{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \quad (2.5a)$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (2.5b)$$

로 주어지며, 여기서 $\vec{A}$ 와 ϕ 는 이들 방정식들에 의해 유일하게 정의되어 있지 않는다. 왜냐하면 f 를 시간과 공간에 대한 어떤 스칼라 함수라 할 때 $\vec{A}' = \vec{A} + \nabla f$ 와 $\phi' = \phi - (\partial f / \partial t)$ 은 $\nabla \times \nabla f = 0$ 임을 고려할 경우 $\nabla \times \vec{A}' = \nabla \times \vec{A}$ 가 되어지고,

$$\begin{aligned} -\nabla\phi' - \frac{\partial\vec{A}'}{\partial t} &= -\nabla\phi - \frac{\partial}{\partial t}\nabla f - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial t}\nabla f \\ &= \nabla\phi - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} = \vec{E} \end{aligned} \quad (2.6)$$

이므로

$$\begin{aligned} \phi' &= \phi - \frac{\partial f}{\partial t} \\ \vec{A}' &= \vec{A} + \nabla f \end{aligned} \quad (2.7)$$

이 된다.

이들 ϕ' 와 $\vec{A}'$ 또한 맥스웰 방정식들의 좋은 해들이 된다. 이러한 것들을 gauge transformations이라 한다. ϕ 와 $\vec{A}$ 에서의 이러한 임의성을 없애기 위해서는 추가적인 조건이 필요하며, radiation 문제들에서 편리한

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 \quad (2.8)$$

인 Coulomb gauge를 고려하자. $\nabla \cdot \vec{E} = 0$ 이므로 $0 = -\nabla^2 \phi - (\partial/\partial t) \nabla \cdot \vec{A}$ 를 고려하면

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (2.9)$$

이 된다. Coulomb gauge에서 ϕ 는 전하의 분포 함수이지만 선형 등방성 물질의 경우 속박 전하 밀도가 영이 되므로 어느 자유로운 전하들이 없는 경우 $\phi = 0$ 이 된다. 그러므로 (2.5)식은

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \\ \vec{B} &= \nabla \times \vec{A} \end{aligned} \quad (2.10)$$

이 된다.

윗 식들을 맥스웰 방정식들에 대입하여 정리하면 벡터 포텐셜 $\vec{A}$ 에 대해서는

$$\nabla^2 \vec{A} = \mu_0 \epsilon_0 \chi \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = \left(\frac{n}{c}\right)^2 \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} \quad (2.11)$$

와 같은 미분방정식을 얻게되고, 진공에서의 빛의 속도를 c , 물질의 굴절율을 $n (n = \sqrt{\chi})$ 이라 하면 $\mu_0 \epsilon_0 = c^{-2}$ 가 된다. 우리가 관심을 갖는 (2.11)식의 해들은 진행하는 전자기파인

$$\vec{A}_k^0 \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.12)$$

이며, 여기서 k 와 ω 는

$$\frac{w}{k} = \frac{c}{n} = v \quad (2.13)$$

로 주어지며, v 는 파의 속도이며, $\vec{k}$ 는 진행하는 파의 전파 방향을 향하는 파수벡터이다. 파장은

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (2.14)$$

이며, 여기서 k 는 파수벡터의 크기이다. 진행하는 파 형태인 해들에 대해

$$\exp i\vec{k} \cdot (\vec{r} + L\hat{x}) = \exp i\vec{k} \cdot \vec{r}, \text{ etc} \quad (2.15)$$

와 같은 주기적인 경계조건을 부가하자. 여기서 $\hat{x}$ 는 x 방향의 단위 벡터를 나타낸다.

(2.15)식의 경계조건을 만족하는 파수 벡터는,

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad (2.16)$$

와 같은 성분들을 갖는 파수벡터 $\vec{k} = k_x\hat{x} + k_y\hat{y} + k_z\hat{z}$ 로 제한된다. 여기서, n_x, n_y, n_z 들은 양이나 음의 정수들이다. 이러한 조건들을 만족하는 k 값에 대해서 각진동수 w 는,

$$w = w_k = (ck/n) \quad (2.17)$$

로 되어 맥스웰 방정식들의 해는 이제 파수벡터 $\vec{k}$ 에 의해 특정지워 지게 된다.

(2.16)식을 이용하면 크기가 k 와 $k + dk$ 사이에 존재하는 서로 다른 k

값들의 수는,

$$4\pi\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (2.18)$$

이 되며, (2.17)식을 (2.18)식에 대입하여 정리하면, 각속도의 크기가 w 와 $w + dw$ 사이에 존재하는 각진동수를 갖는 해들의 수인 $\vec{k}$ -modes 밀도인 $\rho_k(w)$ 는,

$$\rho_k(w) = \frac{V}{2\pi^2 v^3} w^2 dw \quad (2.19)$$

이 된다.

개개의 $\vec{k}$ -modes들에 대해 두 개의 특징적인 편광 modes가 가능하므로 radiation의 전기장 벡터 $\vec{E}$ 는 두 개의 특징적인 편광 방향을 갖게된다. 모든 $\vec{k}$ -modes와 편광 modes들에 대한 합을 취하면 가장 일반적인 벡터 포텐셜 $\vec{A}$ 는,

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{r}, t) = & \sum_{all\ modes} [\vec{A}_k^{(0)} \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - wt) \\ & - \vec{A}_k^{(0)*} \exp -i(\vec{k} \cdot \vec{r} - wt)] \end{aligned} \quad (2.20)$$

와 같은 형태가 되고, 이 벡터 포텐셜에 의해 전기장과 자기장은

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) = & \sum_{modes} [\vec{E}_k^{(0)} \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - wt) \\ & - \vec{E}_k^{(0)*} \exp -i(\vec{k} \cdot \vec{r} - wt)] \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned}\vec{B}(\vec{r}, t) = & \sum_{\text{modes}} [\vec{B}_k^{(0)} \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \\ & - \vec{B}_k^{(0)*} \exp -i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]\end{aligned}\quad (2.22)$$

로 구해진다. 여기서 $\vec{E}_k^{(0)}$ 와 $\vec{B}_k^{(0)}$ 는 다음과 같은 관계식을 만족한다.

$$\vec{E}_k^{(0)} = i\omega_k \vec{A}_k^{(0)}, \quad \vec{B}_k^{(0)} = \frac{\vec{k} \times \vec{E}_k^{(0)}}{\omega_k} \quad (2.23)$$

$\vec{E}_k^{(0)}$ 와 $\vec{B}_k^{(0)}$ 의 크기는

$$|\vec{B}_k^{(0)}| = \frac{|\vec{E}_k^{(0)}|}{v} \quad (2.24)$$

이며, $\vec{E}_k^{(0)}$ 와 $\vec{A}_k^{(0)}$ 두 벡터는 서로 평행하다.

$\nabla \cdot \vec{E} = \nabla \cdot \vec{A} = 0$ 이므로 각각의 mode에 대해 $\vec{k} \cdot \vec{A}_k^{(0)} = 0$ 이 되어 그 결과 $\vec{A}_k$ 와 $\vec{E}_k$ 는 $\vec{k}$ -modes의 전파 방향에 대해 수직이고, (2.23)식으로부터 $\vec{B}_k$ 는 $\vec{k}$ 와 $\vec{E}_k$ 에 수직이다. $\vec{k}$ -modes 내에 포함된 전자기파의 에너지는 $2\epsilon_0 \chi |\vec{E}_k^{(0)}|^2 V$ 이다. 그러므로 $\vec{E}_k^{(0)}$ 가 k 에 대해 느리게 변하는 함수일 경우 단위 체적당, 단위 각속도 당의 에너지 밀도 $u(\omega)$ 를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$u(\omega) = 4\epsilon_0 \chi |\vec{E}_k^{(0)}|^2 \rho_k(\omega) \quad (2.25)$$

여기서 인자 2는 같은 $\vec{E}_k^{(0)}$ 값을 갖는 두 개의 편광 modes 때문이다. 에너지 밀도는 개개의 허용된 mode의 광자의 수들로 나타낼 수 있다.

만일 n_u 가 특정한 편광 방향을 갖는 각 진동수의 한 mode 내의 광자

들의 수이라면 이 진동수와 편광 상태에서의 에너지는 $n_w \hbar \omega$ 가 된다. 그러므로 두 개의 편광 방향을 고려할 경우 단위 체적당 단위 각진동수 당의 에너지는 다음과 같다.

$$u(\omega) = 2 n_w \hbar \omega \rho_k^{(w)} / V \quad (2.26)$$

2.2.2. 시간에 의존하는 섭동 이론

섭동항들이 없을 때 한 양자계는 고유상태를 특정 짓는 문자의 집합을 n 으로 표시할 경우 고유상태들 $|n\rangle$ 과 에너지 고유값들 E_n 에 의해 기술되어진다. 그 계가 섭동항 H_1 에 의해 교란되어질 때 그 계의 Hamiltonian은 $H + H_1$ 이 되며, 이 Hamiltonian에 대한 고유상태들을 H_1 이 가해지기 전의 처음 정상상태들의 선형 결합으로 주어지는 새로운 고유 상태,

$$\Psi = \sum_n c_n(t) |n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) \quad (2.27)$$

를 구하고자 한다. 위의 Ψ 는 아래의 Schrödinger 방정식을 만족한다.

$$\begin{aligned} (H + H_1) \sum_n c_n(t) |n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) \\ = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n(t) |n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) \end{aligned} \quad (2.28)$$

$H|n\rangle = E_n|n\rangle$ 이므로 (2.28)식은 아래 식과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \sum_n c_n(t) H_1 |n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) \\ = i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} |n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) \end{aligned} \quad (2.29)$$

위 (2.29)식의 좌측에서 $\langle f |$ 를 취하고 직교조건을 이용할 경우 위 (2.29)식은 아래와 같이 된다.

$$\frac{dc_f}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n(t) \langle f | H_1 | n \rangle \exp(i\omega_{fn}t) \quad (2.30)$$

여기서, $\hbar \omega_{fn} = E_f - E_n$ 이다. $t=0$ 인 초기에 계가 상태 $|n\rangle = |i\rangle$ ($c_i(0) = 1, c_n(0) = 0 (n \neq i)$)에 있다고 가정하자. 또한 섭동항 H_1 이 작아 $t = 0$ 이후의 어느 시간에 위 (2.30)식의 우변의 $c_n(t)$ 를 $c_n(0)$ 으로 대체시킬 수 있다고 가정하면 위 (2.30)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{dc_f}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \langle f | H_1 | i \rangle \exp(i\omega_{fi}t) \quad (2.31)$$

우리가 고려하는 섭동항들은 실수이고, 각 진동수 ω 를 가지고 시간에 따라 진동할 경우 섭동항들은

$$H_1 = V \exp(-i\omega t) + V^* \exp(i\omega t) \quad (2.32)$$

와 같이 나타낼 수 있으며, 여기서, V 는 단지 공간좌표들의 함수이다. (2.32)식을 (2.31)식에 대입하면

$$\begin{aligned} \frac{dc_{fi}(t)}{dt} = & -\frac{i}{\hbar} [V_{fi} \exp i(\omega_{fi} - \omega)t \\ & + V_{fi}^* \exp i(\omega_{fi} + \omega)t] \end{aligned} \quad (2.33)$$

이 되며, 시간에 대한 적분을 취하면 아래 (2.34)식과 같이 된다. $|c_f(t)|^2$ 는 초기에 $|i\rangle$ 상태에 있던 계가 t 초 후에 $|f\rangle$ 상태에서 발견될 확률이며, (2.34)식 내의 분자들 중의 어느 하나가 0이 될 때에 $c_f(t)$

$$\begin{aligned}
c_f(t) = & -\frac{i}{\hbar} \left[V_{fi} \left(\frac{\exp i(\omega_{fi}-\omega)t-1}{i(\omega_{fi}-\omega)} \right) \right. \\
& \left. + V_{fi}^* \left(\frac{\exp i(\omega_{fi}+\omega)t-1}{i(\omega_{fi}+\omega)} \right) \right]
\end{aligned} \tag{2.34}$$

가 중요해 질 것이므로 다음과 같은 두 가지의 경우로 나누어서 생각할 수 있다.

1. $\omega_{fi} - \omega = 0$. ω 가 섭동항 내의 각진동수이므로 양의 값이고, $\omega = \omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ 이므로

$$E_f - E_i = \hbar \omega \tag{2.35}$$

이 되어지고, $|f\rangle$ 상태의 에너지가 $|i\rangle$ 상태의 에너지보다 높으므로 이 경우는 흡수 과정에 해당한다.

2. $\omega_{fi} + \omega = 0$. 이 경우에는 $|f\rangle$ 상태의 에너지가 $|i\rangle$ 상태의 에너지보다 낮으므로 광의 방출 과정에 해당한다.

(2.34)식의 우변의 첫째 항인 흡수 과정에 대해 상세하게 고려해 보자. 첫째 항은

$$\begin{aligned}
c_f(t) &= -\frac{V_{fi}}{\hbar} \left[\left(\frac{\exp i(\omega_{fi}-\omega)t-1}{(\omega_{fi}-\omega)} \right) \right] \\
&= -\frac{V_{fi}}{\hbar} [\exp i(\omega_{fi}-\omega)t/2] \\
&\quad \times \frac{[\exp i(\omega_{fi}-\omega)t/2 - \exp(-(\omega_{fi}-\omega)t/2)]}{(\omega_{fi}-\omega)}
\end{aligned} \tag{2.36}$$

이 되며, 이 식으로부터 천이 확률 $|c_f(t)|^2$ 는

$$|c_f(t)|^2 = 4 \left| \frac{V_{fi}}{\hbar} \right|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} (\omega_{fi} - \omega) t}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \quad (2.37)$$

이 된다.

복사장과 상호작용에 의해 유도된 흡수 과정에서는 복사장으로부터 한 개의 광자 에너지를 끌어내어 전자적 에너지로 흡수하게 되는 것이다. 에너지 보존 법칙에 의해 $E_f - E_i = \hbar \omega$ 가 된다. 그렇지만 그림 2.1에 나타난 바와 같이 흡수 과정이 공명 진동수 ω_{fi} 근방에서 일어날 수 있는 데 이 불일치는 Heisenberg의 에너지-시간 불확정성 원리에 기인한다. 복사장과 전자계가 상호 작용할 때처럼 섭동항에 대단히 많은 수의 진동 modes들이 포함될 경우 ω 를 준 연속적인 값들로 간주할 수 있으므로 섭동항은

$$H_1 = \sum_w V^{(w)} \exp(-i\omega t) + \text{complex conjugate} \quad (2.38)$$

와 같은 형태가 되며, 섭동항에 기인하는 t 초 동안에 $|i\rangle$ 상태에서 $|f\rangle$ 상태로 천이 할 확률은 개개의 모든 진동 modes들에 대한 확률의 합으로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$|c_f(t)|^2 = \sum_w \left| \frac{V_{fi}}{\hbar} \right|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} (\omega_{fi} - \omega) t}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{fi} - \omega) \right]^2} \quad (2.39)$$

Modes들의 밀도가 클 경우 위 식의 합은 적분으로 대체시킬 수 있다. 단위 각진동수 당의 독립적 진동 modes들의 수로 정의되는 modes 밀도를 $\rho(\omega)$ 로 나타낼 경우 (2.39)식의 확률은 (2.40)식과 같다. 그림 2.1에 보이는 바와 같이 $\omega \approx \omega_{fi}$ 인 좁은 폭의 modes들만이 흡수 확률에 관계된다.

이런 범위에 포함되는 modes들에 대해서 섭동항 $V^{(w)}$ 를 일정하다고 가정하고, $\rho(w)$ 가 충분히 느리게 변하여 $\rho(w_{fi})$ 로 대치할 수 있다고 가정하면, $|c_f(t)|^2$ 은

$$|c_f(t)|^2 = \int \left| \frac{V_{fi}^{(w)}}{\hbar} \right|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} (\omega_{fi} - \omega)t}{[\frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)]^2} \rho(w) dw \quad (2.40)$$

와 같으며, (2.40)식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} |c_f(t)|^2 &= \left| \frac{V_{fi}^{(w)}}{\hbar} \right|^2 \rho(w_{fi}) \int_0^\infty \frac{\sin^2 \frac{1}{2} (\omega_{fi} - \omega)t}{[\frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)]^2} dw \\ &= \left| \frac{V_{fi}^{(w)}}{\hbar} \right|^2 \rho(w_{fi}) 2t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 X}{X^2} dw \end{aligned} \quad (2.41)$$

위 식의 적분 값이 π 이므로 (2.41)식은

$$|c_f(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} t \left| V_{fi}^{(w)} \right|^2 \rho(w = w_{fi}) \quad (2.42)$$

로 된다.

$|f\rangle$ 상태의 에너지가 $|i\rangle$ 상태의 에너지 보다 높은 흡수 과정에 대해 유도된 위 식은 (2.34)식의 우변의 첫째 항을 고려하였을 때 구해진 것이다. 방출 과정에 대해서는 최종 상태 $|f\rangle$ 의 에너지가 처음 상태 $|i\rangle$ 의 에너지보다 낮고, 이 경우 w_{fi} 는 음수가 되어 (2.34)식의 우변의 두번째 항이 유효하게 된다. 기저상태 a와 여기 상태 b 사이의 천이 확률들을 결정하는 $|V_{ba}^{(w)}|^2$ 와 $|V_{ab}^{(w)*}|^2$ 에 의해 결정되는 흡수와 방출 과정을 고려하자. $|V_{ba}^{(w)}|$ 와 $|V_{ab}^{(w)*}|$ 는 같으므로 흡수와 방출에 대한 천이 확률 값은 동

일하다. 단위 시간당 $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ 로 천이 할 확률을 천이 확률 W_{if} 로 정의하면, (2.42)식으로부터 W_{if} 는 다음과 같이 되어진다.

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} t |V_{fi}^{(w)}|^2 \rho(w) \quad (2.43)$$

여기서 $\hbar = \pm(E_f - E_i)$ 이며, 양의 부호는 흡수 천이를 의미하며, 음의 부호는 방출 천이를 의미한다. (2.43)식을 Fermi's Golden Rule이라 한다.

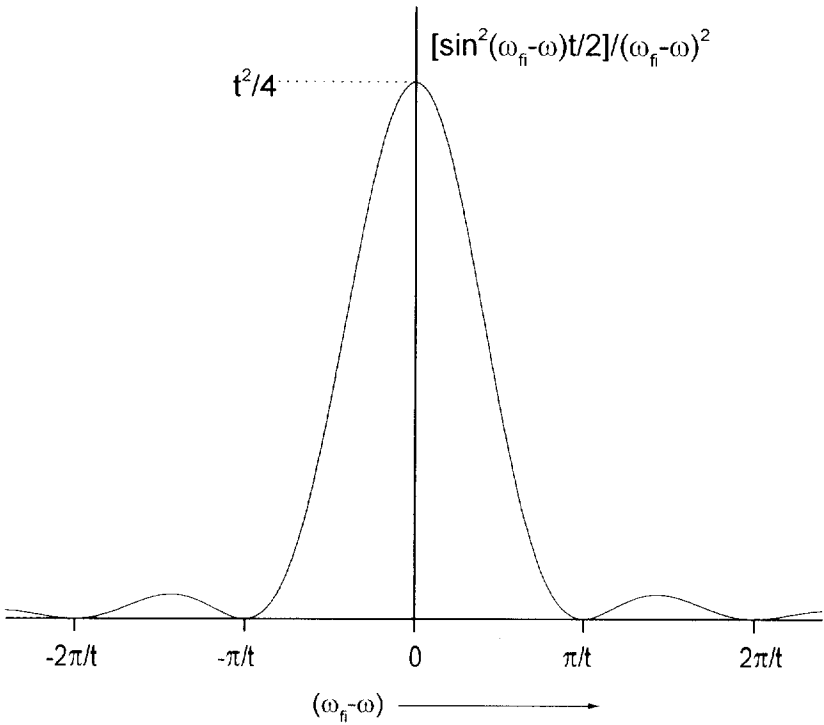


그림 2.1. $(w_f - w)$ 에 대한 $\left[\frac{\sin^2(w_f - w)t/2}{(w_f - w)^2} \right]$ 의 변화

2.2.3. 전자기적 상호작용의 Hamiltonian

전자적 중심을 묘사하는 한 개의 Hamiltonian을 구하고자 할 경우, 광학적 천이들은 가장 바깥쪽의 외부 쉘에 있는 전자들의 상태 변화에만 관계된다는 사실을 이용하자. 꼭 차여진 내부 쉘 안의 전자들과 이 아래의 부쉘들 내의 전자들은 이런 광학적 천이들에 의해 영향을 받지 않는다. 이들 내부 쉘 안의 전자들이 만드는 일정한 정전 중심장(central field)이 바깥쪽 외각 전자들과 상호 작용한다고 간주하자. 이때 이 계의 Hamiltonian은

$$\begin{aligned} H &= H_{F1} + H_c \\ &= H_0 + H' + H_{so} + H_c \end{aligned} \quad (2.44)$$

(2.44)식과 같이 된다. 여기서 H_{F1} 는 자유 이온의 Hamiltonian이고, H_c 는 결정내의 결정장에 의한 Hamiltonian이며, H_{F1} 내의 H_0 , H' , H_{so} 는 다음과 같이 주어진다.

$$H_{F1} = H_0 + H' + H_{so} \quad (2.45)$$

$$H_0 = \sum_i \left(-\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V'(\vec{r}_i) \right) \quad (2.46)$$

$$H' = \sum_{i < j} \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \quad (2.47)$$

$$H_{so} = \sum_i \zeta(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (2.48)$$

따라서, 원자적 계의 바깥쪽 전자들의 에너지 준위는 H_0 의 배위 내에 축퇴되어 있던 준위가 $LS \text{ term}$ 이 ($H_0 + H'$)에 의해 분리되고, 다시 총 각 운동량 J multiplet($H_0 + H' + H_{so}$)에 의해 축퇴되어 있던 $LS \text{ term}$ 들이 더욱 미세하게 분리되고 난 이후 이들 미세하게 분리된 각각 축퇴된 준위들이 결정장(H_c)에 의해 더욱 세분화되어 분리된다.

(2.44)식에 의해 기술된 한 고체 내의 전자적 중심에 대한 Hamiltonian은 전자기장과 전자적 중심과의 상호작용에 의해 변경되어야 한다. 이것은 운동 에너지에 해당하는 $\sum_i \vec{p}_i^2/2m$ 항에서 $\vec{p}_i$ 를 $\vec{p}_i + e\vec{A}$ 로 바꾸면 된다. 스핀이 있는 전자의 자기 모멘트와 자기장과의 상호작용 에너지를 추가하면, (2.44)식에 의해 주어지는 Hamiltonian 외의 이들 상호작용에 의한 나머지 Hamiltonian은 다음과 같다.

$$\sum_i \frac{(\vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i, t))^2}{2m} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{e}{m} \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{B}(\vec{r}_i, t) \quad (2.49)$$

여기서 $\vec{r}_i$ 는 i 번째 전자의 위치를 나타낸다. (2.49)식을 전개하여 정리하면, 섭동항을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$H_1 = \frac{e}{2m} \sum_i (\vec{p}_i \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}_i + 2\vec{s}_i \cdot \vec{B} + e^2 \vec{A}^2) \quad (2.50)$$

여기서 $e^2 \vec{A}^2$ 항은 보통의 빛의 강도에 대한 상호작용에서는 무시 가능할 정도로 작은 양이다.

Coulomb gauge에서는 $\vec{p}_i \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}_i - i\hbar \nabla \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}_i$ 와 같은 관계식이 성립되므로 (2.50)식의 섭동항은

$$H_1 = \frac{e}{m} \sum_i (\vec{A} \cdot \vec{p}_i + \vec{s}_i \cdot \vec{B}) \quad (2.51)$$

이 된다. (2.45), (2.46), (2.47), (2.48)식들을 사용하면 섭동항 H_1 은,

$$\begin{aligned} H_1 = & \frac{e}{im} \sum_{\text{modes}} \sum_i (\exp i(\vec{k} \cdot \vec{r}_i - w_k t)) \\ & \times \left(\frac{\vec{p}_i \cdot \vec{E}_k^{(0)}}{w_k} + i \vec{s}_i \cdot \vec{B}_k^{(0)} \right) + \text{complex conjugate} \end{aligned} \quad (2.52)$$

이며, 이것은 (2.32)식에서 가정했던 $V^{(w)} = V^{(w_*)}$ 이므로 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$V^{(w_*)} = \frac{e}{im} \sum_i (\exp i(\vec{k} \cdot \vec{r}_i)) \left(\frac{\vec{p}_i \cdot \vec{E}_k^{(0)}}{w_k} + i \vec{s}_i \cdot \vec{B}_k^{(0)} \right) \quad (2.53)$$

$\vec{p}_i$ 와 $\vec{s}_i$ 에 대한 기대값들을 택할 경우 광학적 영역에서 $\vec{p}_i \cdot \vec{E}_k^{(0)} / w_k$ 항 값은 $\vec{s}_i \cdot \vec{B}_k^{(0)}$ 항 값에 비해 훨씬 큰 값이다. $\vec{k} \cdot \vec{r}_i \ll \text{unity}$ 인 광학적 영역에서는 $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ 를 급수 전개하여 $1 + i\vec{k} \cdot \vec{r}$ 까지만 근사시키면 $V^{(w_*)}$ 는 다음과 같다.

$$V^{(w_*)} \simeq \frac{e}{im} \sum_i \left(\frac{\vec{p}_i \cdot \vec{E}_k^{(0)}}{w_k} + i \frac{(\vec{k} \cdot \vec{r}_i)(\vec{p}_i \cdot \vec{E}_k^{(0)})}{w_k} + i \vec{s}_i \cdot \vec{B}_k^{(0)} \right) \quad (2.54)$$

위 (2.54)식의 우변의 둘째 항은

$$\begin{aligned} (\vec{k} \cdot \vec{r}_i)(\vec{E}_k^{(0)} \cdot \vec{p}_i) &= \frac{1}{2} [(\vec{k} \cdot \vec{r}_i)(\vec{E}_k^{(0)} \cdot \vec{p}_i) \\ &\quad + (\vec{k} \cdot \vec{p}_i)(\vec{E}_k^{(0)} \cdot \vec{r}_i)] \\ &\quad + \frac{1}{2} [(\vec{k} \cdot \vec{r}_i)(\vec{E}_k^{(0)} \cdot \vec{p}_i) \\ &\quad - (\vec{k} \cdot \vec{p}_i)(\vec{E}_k^{(0)} \cdot \vec{r}_i)] \end{aligned} \quad (2.55)$$

와 같이 전개되어지고, 벡터 관계식

$$(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot (\vec{c} \times \vec{d}) = (\vec{a} \cdot \vec{c})(\vec{b} \cdot \vec{d}) - (\vec{a} \cdot \vec{d})(\vec{b} \cdot \vec{c}) \quad (2.56)$$

와 (2.23), (2.24)식들을 이용할 경우 (2.54)식 내의 우변의 둘째 항은

$$\frac{1}{2}(\vec{k} \times \vec{E}_k^{(0)}) \cdot (\vec{r}_i \times \vec{p}_i) = \frac{1}{2} w_k \vec{l}_i \cdot \vec{B}_k^{(0)} \quad (2.57)$$

와 같이 되어진다. 결국 (2.54)식의 우변은 $\vec{p}_i = m \vec{r}_i$ 을 사용하면 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \frac{m}{2} [(\vec{k} \cdot \vec{r}_i)(\vec{E}_k^{(0)} \cdot \vec{r}_i) + (\vec{k} \cdot \vec{r}_i)(\vec{E}_k^{(0)} \cdot \vec{r}_i)] \\ = \frac{m}{2} \frac{d}{dt} [(\vec{k} \cdot \vec{r}_i)(\vec{E}_k^{(0)} \cdot \vec{r}_i)] \end{aligned} \quad (2.58)$$

이제는 (2.54)식의 $V^{(w_k)}$ 에 대한 표현의 첫째 항에서 공간 의존적 연산자는 $\vec{p}_i$ 이다. 그래서 (2.54)식 내의 $V^{(w_k)}$ 의 첫번째 부분에서 연산자 $\vec{p}_i$ 를 $imw_k \vec{r}_i$ 로 대체시킬 수 있다. 그러므로 $\hbar w_{fi} = E_f - E_i$ 와 아래와 같은 연산자 관계식을 사용하여 $\vec{p}_i$ 대신 $m \vec{r}_i$ 을 사용하자.

$$\vec{r} = -\frac{i}{\hbar} [\vec{r}, H] \quad (2.59)$$

$$\langle f | \vec{p}_i | i \rangle = imw_{fi} \langle f | \vec{r}_i | i \rangle \quad (2.60)$$

그리고 비슷한 방법으로 (2.58)식 내에 e/imw_k 를 곱하여 정리하고, 두 개의 2계 텐서 연산자에 대해 축약 표현을 사용하면,

$$\frac{imw_{fi}}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r}_i)(\vec{E}_k^{(0)} \cdot \vec{r}_i) = \frac{imw_{fi}}{2} \vec{r}_i \vec{r}_i : \vec{k} \vec{E}_k^{(0)} \quad (2.61)$$

와 같이 되어짐을 알 수 있다. 이들을 사용하면, $V^{(w_k)}$ 는

$$V^{(w_k)} \simeq \sum_i [e \vec{r}_i \cdot \vec{E}_k^{(0)} + \frac{e}{2m} (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i) \cdot \vec{B}_k^{(0)} + \frac{1}{2} e \vec{r}_i \vec{r}_i : \vec{k} \vec{E}_k^{(0)}] \quad (2.62)$$

로 되어 흡수 천이와 방출 천이에 대한 실제적인 적당한 표현이 된다.

$V^{(w_k)}$ 내의 첫번째 항에는 $\sum_i e \vec{r}_i$ 형태가 포함되어 있는 데 이는 전기 쌍극자(ED)항이고, $e/2m \sum_i (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i)$ 을 포함하고 있는 두번째 항은 자기 쌍극자(MD)항이고, 반면에 축약 표현된 $e \vec{r}_i \vec{r}_i$ 을 포함하고 있는 세번째 항은 전기 사극자(EQ)항이다. 보어 반경과 보어 magnetron μ_B 을 사용할 경우 이들 허용된 천이들의 상대적 강도는 $ED:MD:EQ \simeq (ea_0)^2 : (\mu_B/c)^2 : (ea_0^2\pi/\lambda)^2$ 와 같이 근사 되며, 이 비율은 대략 $1:10^{-5}:10^{-6}$ 이다.

이제 (2.62)식의 전기 쌍극자 항을 이용해 전자적 중심과 radiation field와의 상호 작용을 고려해 보자. (2.62)식의 우변의 첫째 항에 대해 Fermi's Golden Rule (2.43)식에 적용하면,

$$W_{if}(ED) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{pol} |\langle f | e \vec{r}_i \cdot \vec{E}_k^{(0)} | i \rangle|^2 \rho_k(w) \quad (2.63)$$

로 되어 지며, 여기서 합은 두 개의 편광 modes들에 대한 것이고, w 는 천이의 중심 진동수이다. 한개의 단위 편광 벡터를 $\hat{\epsilon}_o$ 라 할 때 $\vec{E}_k^{(0)} = E_k^{(0)} \hat{\epsilon}_o$ 로 놓으면, (2.63)식은 다음과 같아진다.

$$W_{if}(ED) = \frac{\pi}{2\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{pol} \left| \langle f | \sum_i e \vec{r}_i \cdot \hat{\epsilon}_k | i \rangle \right|^2 \times 4\epsilon_0 \chi \left| \vec{E}_k^{(0)} \right|^2 \rho_k(w) \quad (2.64)$$

Radiation의 에너지 밀도에 비례하는 천이 확률인 위 결과는 자기 쌍극자 전이 및 전기 사극자 전이들에 대해서도 유효하다. 불규칙적으로 여러 방향으로 편광된 radiation의 경우

$$\sum_{pol} \left| \langle f | \sum_i e^{\vec{r}_i} \cdot \hat{\epsilon}_k | i \rangle \right|^2 = \frac{2}{3} \left| \langle f | \sum_i e^{\vec{r}_i} | i \rangle \right|^2 \quad (2.65)$$

와 같고, radiation의 $\vec{E}_k$ 벡터들이 z 방향과 같은 특정한 한 방향을 향할 경우 이 편광 modes만이 고려되어야 하므로

$$\sum_{pol} \left| \langle f | \sum_i e^{\vec{r}_i} \cdot \hat{\epsilon}_k | i \rangle \right|^2 = \left| \langle f | \sum_i e^{\vec{r}_i} | i \rangle \right|^2 \quad (2.66)$$

와 같은 근사가 가능하다.

대부분의 에너지 준위들이 축퇴되어 있으므로 개개의 i 에 의해 표시된 개개의 상태들을 i_n 으로 표시하고, 같은 의미로 f 를 f_m 으로 표시할 수 있게되며, 이들 개개의 준위들의 축퇴도를 g_i 와 g_f 라 하자. 만일 준위 i 가 f 준위보다 낮은 에너지 준위일 경우 i 로부터 f 로의 흡수 천이에 대한 전기 쌍극자 천이 확률은 모든 다른 최종 상태 및 처음 상태들에 대한 합으로서 주어진다. 전기 쌍극자 천이 확률은,

$$W_{if}(ED) = \frac{\pi}{2\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{g_i} \times \sum_{i_n f_m} \sum_{pol} \left| \langle f | \sum_i e^{\vec{r}_i} \cdot \hat{\epsilon}_E | i \rangle \right|^2 u(\omega) \quad (2.67)$$

이 된다.

전자적 중심의 한 기저상태 (a)와 여기상태 (b) 사이의 천이들에 대해 천이 확률을 적용하자. 기저 준위의 축퇴도를 g_a 라 하고 개개의 기저 준위들을 $|a\rangle$ 라 표시하고, 여기 준위의 축퇴도를 g_b 라 하고 개개의 여기 준위들을 $|b\rangle$ 라 표시하자. (2.67)식에 의해 주어지는 a 상태로부터 b 상태로의 흡수 천이 확률(W_{ab})과 b 상태에서 a 상태로의 방출 천이 확률(W_{ba})식에서 i 와 f 를 각각 a 와 b 로 바꾸면 된다. 동일한 에너지 밀도를 갖는 radiation field에 대해 양자 역학적 분석은 흡수와 방출 확률들이

$$g_a W_{ab} = g_b W_{ba} \quad (2.68a)$$

로 주어진다.

2.2.4. 고체에서 국부장에 의한 보정

위에서 논의된 전기장 $\vec{E}$ 와 자기장 $\vec{B}$ 는 물질 내에서 거시적 혹은 평균적 장들이다. 그렇지만 radiation이 근방의 원자들에 대해 편광 시킬 것이므로 미시적 장($\vec{E}_{loc}$)과 거시적 장($\vec{E}$)은 서로 같지 않아 함축적 보정인자 $(|\vec{E}_{loc}|/|\vec{E}|)^2$ 이 천이들에 적용되어야한다. 이 보정인자에 대한 일반적인 공식은 없다. 고도의 부분적 대칭성을 갖는 결정들에서 n 을 물질의 굴절률이라 할 때 보통 보정인자를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\left(\frac{|\vec{E}_{loc}|}{|\vec{E}|}\right)^2 = \left(\frac{n+2}{3}\right)^2 \quad (2.69)$$

2.3. 광학적 자발천이와 유도천이

2.3.1. Einstein의 A와 B 계수

Einstein은 전자기장에 의해 유도된 천이 확률이 특정 천이 진동수에서 radiation field의 에너지 밀도 $u(w)$ 에 비례한다고 가정하여 a 상태와 b 상태들 사이의 흡수 천이 확률을 다음과 같이 가정하였다.

$$W_{ab} = B_{ab} u(w) \quad (2.70)$$

여기서, B_{ab} 는 a 상태에서 b 상태로의 유도 흡수 천이에 대한 Einstein 계수이다. 유사하게 b 상태에서 a 상태로의 방출 천이 확률에 대해서

$$W_{ab} = B_{ba} u(\omega) \quad (2.71)$$

과 같이 나타낼 수 있고, B_{ba} 는 b 상태에서부터 a 상태로의 유도 방출 천이 확률에 대한 Einstein 계수이다. (2.68a)식으로부터

$$g_a B_{ab} = g_b B_{ba} \quad (2.68b)$$

와 같은 관계식이 성립한다.

유도 흡수와 유도 방출을 통해 radiation과 상호 작용하는 많은 수의 전자적 중심들이 있다면, (2.68b)식으로부터 개개의 두 준위들의 평형 상태 점유수들인 N_a 와 N_b 사이에는 $N_a / N_b = g_a / g_b$ 가 성립되어야한다. 그렇지만 열적 평형 상태의 한 계의 정확한 비는 볼츠만 인자에 의해

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{g_a}{g_b} \exp[(E_b - E_a)/kT] \quad (2.72)$$

와 같이 주어지고, 일반적으로 평형 상태에 있는 여기 준위의 점유수들은 기저 준위의 점유수들에 비해 낮다.

정확한 점유수에 대한 비를 얻기 위해서는 자발 방출이라 부르는 radiation에 의해 유도되어지지 않는 추가적인 방출 과정이 있을 것이라 추측 가능하고, 자발 방출 A_{ba} 에 대한 Einstein 계수는 상태 b 로부터 a 상태로 자발 방출할 천이 확률이다. A_{ba} 와 B 계수들 사이의 관계식을 구하기 위해 온도 T 에 열적으로 평형 상태에 있는 radiation으로 채워진 한 공동(cavity) 내의 전자적 중심들의 집합을 고려하자. 이 경우 흑체 복사 이론으로부터 radiation field 내의 에너지 밀도는

$$u(\omega) = \frac{(\hbar \omega^3 / \pi^2 v^3)}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1} \quad (2.73)$$

와 같이 주어진다.

각 준위에서의 점유수들의 변화는 다음과 같은 비율 방정식들에 의해 주어진다.

$$\begin{aligned}\frac{dN_a}{dt} &= -N_a B_{ab} u(\omega) + N_a B_{ba} u(\omega) + N_a B_{ab} \\ \frac{dN_b}{dt} &= -\frac{dN_a}{dt}\end{aligned}\quad (2.74)$$

여기서, $\hbar = E_a - E_b$ 이다. 평형상태에서 $dN_a/dt = 0$ 이므로 (2.60)식과 (2.74)식으로부터

$$u(\omega) = \frac{A_{ba}/B_{ba}}{\frac{g_b}{g_a} \frac{N_a}{N_b} - 1} \quad (2.75)$$

을 얻게 된다. (2.73)과 (2.75)식을 비교하면

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{g_a}{g_b} \exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) \quad (2.76)$$

임을 알 수 있고, 이식과 (2.72)식에서

$$\frac{A_{ba}}{B_{ba}} = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 v^3} \quad (2.77)$$

와 같은 관계식을 얻게된다. (2.73)식과 (2.77)식을 이용하면 유도 및 자발 방출이 포함된 완전한 방출 천이 확률, $A_{ba} + B_{ba} u(\omega)$ 을 다음과 쓸 수 있다.

$$W_{ba} = A_{ba} \left[1 + \frac{1}{\exp(\hbar \omega/kT) - 1} \right] = A_{ba} [1 + n_\omega(T)] \quad (2.78)$$

여기서 $n_\omega(T)$ 는 각진동수 ω 의 한 mode 내의 광자들의 평형적인 수인 광자의 점유수이다. 그리고 (2.73)와 (2.77) 식으로부터

$$A_{ba} = B_{ba} [u(\omega) / n_\omega(T)] = B_{ba} 2p_k(\omega) \hbar \omega_k \quad (2.79)$$

를 얻을 수 있고, 여기서 우리는 개개의 전자기적 mode 내의 한개 광자에 의해 유도된 유도 천이 확률과 자발 천이 확률이 같음을 알 수 있다. 또한 유도 흡수에 기인한 천이 확률은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$W_{ab} = B_{ab} u(\omega) = \left(\frac{g_b}{g_a} \right) A_{ba} n_\omega(T) \quad (2.80)$$

그림 2.2에 흡수 및 방출 천이 확률을 도시하였다. 여기서 $n(\omega)$ 는 천이가 일어나는 진동수 mode에서의 광자 점유수이며, g_a 와 g_b 는 이들 두 에너지 준위들의 통계적 가중치이다.

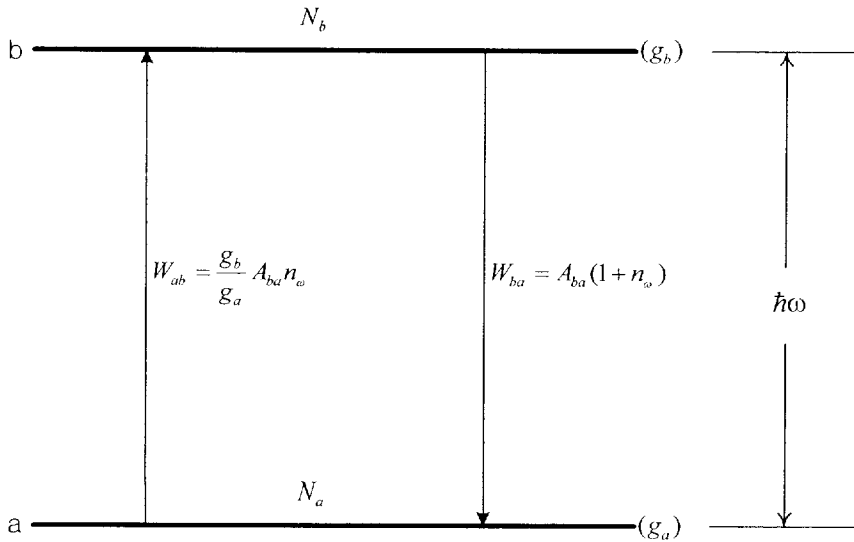


그림 2.2. 광학적 방출 및 흡수 천이 확률들

2.3.2. 자발 천이 확률

(2.67)식에 의해 주어지는 전기쌍극자 천이 $A_{ba}(ED)$ 를 고려하자, 여기서 $u(w) = 2\hbar w_k \rho_k(w)$ 와 i 와 f 를 각각 b 와 a 로 바꾸고, (2.65)식과 local field 보정 인자인 (2.69)식을 사용하면,

$$A_{ba}(ED) = \frac{\pi}{\epsilon_0 k \hbar^2} \frac{1}{g_b} \sum_{a_n b_m} | \langle a_n | \sum_i e \vec{r}_i | b_m \rangle |^2 \times \left(\frac{|\vec{E}_{loc}|}{|\vec{E}|} \right)^2 \frac{\hbar \omega^3}{3\pi^2 v^3} \quad (2.81)$$

을 얻게 되고, n 이 물질의 굴절률일 때 $v = c/n$ 의 관계식과 전기 쌍극자 모멘트 연산자 $\sum_i e \vec{r}_i$ 를 $\vec{\mu}_e$ 로 대치하면 자발 천이 확률은

$$A(ED) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4n\omega^3}{3\hbar c^3} \left(\frac{|\vec{E}_{loc}|}{|\vec{E}|} \right)^2 \frac{1}{g_b} \times \sum_{a_n, b_m} | \langle a_n | \vec{\mu}_e | b_m \rangle |^2 \quad (2.82)$$

와 같이 나타낼 수 있다.

편광 방향 $\hat{\epsilon}$ 를 갖고 방출하는 자발 방출 천이 확률을 정의하면 유용하다. 만일 k -modes의 밀도 $\rho_k(w)$ 을 가진 편광 방향 $\hat{\epsilon}$ 의 광자들만이 체적 V 내부에 특별한 radiation이 있고, 이 radiation field에서 mode당 한 개의 광자 만 있을 경우 이 radiation field에 의해 유도된 편광 벡터 $\hat{\epsilon}$ 를 갖는 한 개 광자가 체적 V 내부로 자발 방출될 천이 확률 식은 다음과 같이 주어진다.

$$A(ED, \hat{\varepsilon}) = \frac{\pi}{\varepsilon_0 k \hbar^2 V} \left(\frac{|\vec{E}_{loc}|}{|\vec{E}|} \right)^2 \frac{1}{g_b} \times \sum_{a_n, b_m} |\langle a_n | \vec{\mu}_e | b_m \rangle|^2 p_k(\omega) \hbar \omega \quad (2.83)$$

천이 확률들을 논의할 때 에너지 준위들 a와 b는 매우 정확한 값으로 정의되어 있다고 가정하였으므로, 천이 또한 특정한 폭이 없는 매우 sharp한 선이 될 것이라고 가정하였다. 그러나 모든 천이들은 적당히 규격화된 선형 함수 $g(w)$ 또는 $g(\nu)$ 에 의해 기술될 수 있는 특정한 폭을 가진 천이들이다. 이들 사이의 관계식은 다음과 같다.

$$\int g(\omega) d\omega = \int g(\nu) d\nu = 1; \quad g(\nu) = 2\pi g(\omega) \quad (2.84)$$

결과적으로 단위 각속도 당의 자발 방출 천이 확률은 다음과 같이 정의어진다.

$$A(\omega) = Ag(\omega) \quad (2.85)$$

이 식을 (2.83)식에 적용하면, 개개의 k-modes에서 편광 방향 $\hat{\varepsilon}$ 를 갖는 한 개 광자가 포함된 radiation field에 의해 유도된 w 에서의 단위 각속도 당 편광 방향 $\hat{\varepsilon}$ 의 한 개 광자를 방출하는 천이 확률로서 $A(ED, \hat{\varepsilon})g(w)$ 를 정의할 수 있다.

k-modes 내의 밀도가 $\rho_k(w)$ 이므로 $A(ED, \omega, \hat{\varepsilon}) = A(ED, \hat{\varepsilon}) \cdot g(w) / \rho_k(w)$ 을 $(\hat{\varepsilon}, w)$ mode의 한 광자가 체적 V 내로 방출될 자발 천이 확률로서 다음과 같이 정의 할 수 있다.

$$A(ED, \omega, \hat{\varepsilon}) = \frac{\pi}{\varepsilon_0 k \hbar V} \left(\frac{|\vec{E}_{loc}|}{|\vec{E}|} \right)^2 \frac{1}{g_b} \times \sum_{a_n, b_m} |\langle a_n | \mu_e \cdot \hat{\varepsilon} | b_m \rangle|^2 g(\omega) \quad (2.86)$$

2.3.3. 광의 흡수

그림 2.3에서와 같이 두께 l 인 물질의 벽을 통과해서 나가는 강도가 $I(\omega, \hat{\epsilon})$ 이고, $\hat{\epsilon}$ 방향으로 선형적으로 편광된 평행한 단일 복사 광선을 생각하자. 광자 선속에 따라 강도 밀도를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$I(\omega, \hat{\epsilon}) = N(\omega, \hat{\epsilon}) \hbar \omega v \quad (2.87)$$

여기서 $N(\omega, \hat{\epsilon})$ 은 광선에서 단위 부피당 $(\omega, \hat{\epsilon})$ mode의 광자의 수이고, v 는 광선의 속도이다 ($v = c/n$).

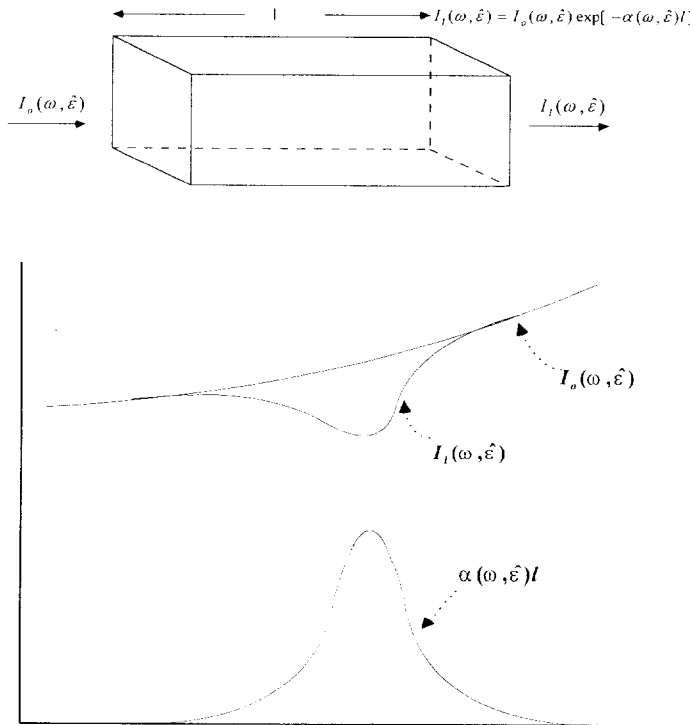


그림 2.3. 물질을 통과한 후 beam의 강도 감소

광자들의 선속이 물질을 통과해 지나갈 때 물질의 중심 전자와 작용하고, 방출과 흡수 과정은 그림 2.4에서 보여주는 것과 같이 광선 내의 광자들의 밀도를 바꿀 수 있다. $(\omega, \hat{\epsilon})$ mode의 광자의 수는 1보다 더 크다고 볼 수 있다. 그래서 자발 방출과정은 유도 방출 과정과 비교해서 무시해도 좋다. 이것은 그림 2.4에서 그 해답을 얻을 수 있다.

N_a 와 N_b 는 정확하게 기저 준위와 여기 준위의 전자 중심들의 수 밀도이다. 광선과의 상호작용 때문에 광선은 N_a 와 N_b 의 값이 바뀌지 않을 만큼 충분히 작다고 본다. 이 양은 물질 전체를 통해 상수값으로 여겨질 수 있다.

Radiation이 물질 내부를 통과해 갈 때의 radiation이 있는 부피 V 에 대해서만 생각하자. 이것은 복사에 대한 이 부피에서 광자들의 수인 $n(\omega, \hat{\epsilon})$ 를 변화시키고, 이 radiation과 상호 작용하는 기저 준위와 여기 준위에 있는 각각 $N_a V$ 와 $N_b V$ 개의 원자들이 있다. 즉, $n(\omega, \hat{\epsilon}) = N(\omega, \hat{\epsilon})V$ 이다. 흡수계수 $\alpha(\omega, \hat{\epsilon})$ 는 I_o 와 I_l 로부터 $\alpha(\omega, \hat{\epsilon}) = \ln[I_o(\omega, \hat{\epsilon})/I_l(\omega, \hat{\epsilon})]$ 로 주어진다.

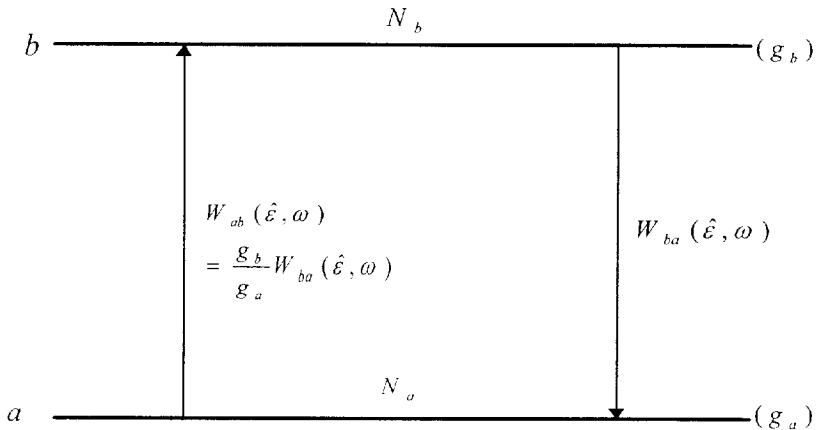


그림 2.4. 강도 $I(\omega, \hat{\epsilon})$ 인 beam에 의해 유도된 $\omega, \hat{\epsilon}$ mode
내의 천이 확률들

상기 그림 2.4에서 $n(\omega, \hat{\varepsilon})$ 의 변화는

$$\begin{aligned} dn(\omega, \hat{\varepsilon}) &= N_b VW_{ba}(\omega, \hat{\varepsilon}) - N_a VW_{ab}(\omega, \hat{\varepsilon}) \\ &= \left[N_b - \frac{g_b}{g_a} N_a \right] VA(\omega, \hat{\varepsilon}) n(\omega, \hat{\varepsilon}) \\ &= \Phi(\omega, \hat{\varepsilon}) n(\omega, \hat{\varepsilon}) \end{aligned} \quad (2.88)$$

과 같다. 광자들의 밀도인 $N(\omega, \hat{\varepsilon})$ 가 $n(\omega, \hat{\varepsilon})$ 크기로 변하므로 광자들의 밀도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dN(\omega, \hat{\varepsilon})}{dt} = \Phi(\omega, \hat{\varepsilon}) N(\omega, \hat{\varepsilon}) \quad (2.88a)$$

이 방정식은 물질을 통과하는 광선 내의 $N(\omega, \hat{\varepsilon})$ 의 시간에 따른 변화량을 얻기 위해 적분할 수 있다. 그 결과,

$$N(\omega, \hat{\varepsilon})_1 = N(\omega, \hat{\varepsilon})_0 \exp(\Phi(\omega, \hat{\varepsilon}) t) \quad (2.89)$$

이 된다.

t 초 동안 광선은 물질을 통과해서 변위 $l = vt$ 만큼 움직였으므로 (2.89) 식에 $t = l/v = ln/c$ 값을 대입할 수 있다. 광선의 강도 $I(\omega, \hat{\varepsilon})$ 가 $N(\omega, \hat{\varepsilon})$ 에 비례하므로 물질을 통과한 거리에 대한 강도의 변화는 다음 식과 같다.

$$I_1(\omega, \hat{\varepsilon}) = I_0(\omega, \hat{\varepsilon}) \exp(-x(\omega, \hat{\varepsilon}) t) \quad (2.90)$$

여기서, 흡수계수 $\alpha(\omega, \hat{\varepsilon})$ 은 다음과 같다.

$$\alpha(\omega, \hat{\epsilon}) = -\frac{\Phi(\omega, \hat{\epsilon})}{v} = A(\omega, \hat{\epsilon}) = \left[N_b \frac{g_b}{g_a} N_a \right] \frac{V}{v} \quad (2.91)$$

이 식을 유도할 때 N_a 와 N_b 는 물질 전체에 걸쳐 균일한 값을 가지고, 시간에 따라 변하지 않는 값으로 가정하였다. 그러나 만일 광선이 매우 강하다면 N_a 와 N_b 의 값은 바뀔 수 있다.

매우 강한 광선의 처음 일부분에 의해 여기 준위의 점유수가 $N_a/g_a = N_b/g_b$ 이 성립할 때까지 강한 흡수가 있을 수 있다. Radiation이 전기 쌍극자 과정을 통해 원자와 상호 작용 한다면 (2.91)식에 (2.86)식인 $A(ED, \omega, \hat{\epsilon})$ 에 대한 값을 대입하면,

$$\begin{aligned} \alpha(ED, \omega, \hat{\epsilon}) = & \left(N_b \frac{g_b}{g_a} - N_a \right) \frac{\pi \omega}{\epsilon_0 \hbar v} \left[\frac{|\vec{E}_{loc}|}{|\vec{E}|} \right]^2 \frac{1}{g_b} \\ & \times \sum_{a_n, b_m} |\langle a_n | \vec{\mu}_e \cdot \hat{\epsilon}_E | b_m \rangle|^2 g(\omega) \end{aligned} \quad (2.92)$$

이 성립되고, 모든 주파수에 대한 적분에 의해 polarization $\hat{\epsilon}$ 에서의 흡수 강도는 다음 식과 같이 구해진다.

$$\begin{aligned} \int \alpha(ED, \omega, \hat{\epsilon}_E) d\omega = & \left(N_b \frac{g_b}{g_a} - N_a \right) \frac{\pi \omega}{\epsilon_0 \hbar c n} \\ & \times \left[\frac{|\vec{E}_{loc}|}{|\vec{E}|} \right]^2 \frac{1}{g_b} \\ & \times \sum_{a_n, b_m} |\langle a_n | \vec{\mu}_e \cdot \hat{\epsilon}_E | b_m \rangle|^2 \end{aligned} \quad (2.93)$$

자기 쌍극자 흡수 강도에 대한 동일한 표현은 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned}
\int \alpha(MD, \omega, \hat{\epsilon}_E) d\omega &= \left(N_b \frac{g_b}{g_a} - N_a \right) \\
&\times \frac{\pi \omega n}{\epsilon_0 \hbar c^3} \frac{1}{g_b} \\
&\times \sum_{a_n, b_m} | \langle a_n | \vec{\mu}_m \cdot \hat{\epsilon}_B | b_m \rangle |^2
\end{aligned} \tag{2.93a}$$

이 식들에서 편광 벡터 $\hat{\epsilon}_E$ 와 $\hat{\epsilon}_B$ 는 radiation 내의 전기장과 자기장의 방향을 향한다.

광학적으로 등방성인 물질내의 매우 높은 대칭성을 가지는 위치에 있는 원자의 경우 흡수 계수는 편광과 $|\langle \vec{\mu} \cdot \hat{\epsilon} \rangle|^2 = |\langle \vec{\mu} \rangle|^2/3$ 에 대해 독립적이어야 한다. 전기 쌍극자와 자기 쌍극자 각각의 천이에 대한 정확한 등방성 흡수 계수는 (2.81)식을 사용하여 자발 천이 확률값(A_{ba})에 의해 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\alpha(\omega) = \left(N_b \frac{g_b}{g_a} - N_a \right) \frac{\pi^2 c^2}{n^2 \omega^2} g(\omega) \tag{2.94}$$

등방성 물질인 경우 흡수 강도는 다음과 같이 주어진다.

$$\int \alpha(\omega) d\omega = \left(N_b \frac{g_b}{g_a} - N_a \right) A_{ba} \frac{\lambda^2}{4n^2} \tag{2.93b}$$

여기서, λ 는 천이 중심의 진공에서의 파장이다.

광선이 매우 강하지 않을 때와 같은 일반적인 조건하에서 $N_b \ll N_a$ 이어서 N_b 는 무시 가능하다. 등방성 물질의 경우 흡수 강도(strength)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\int \alpha(\omega) d(\omega) \simeq N_a \frac{g_b}{g_a} A_{ba} \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \quad (2.93)$$

이 식은 실험적으로 측정된 흡수 강도로 천이 확률을 계산할 때 자주 사용되어 진다. 이 식을 응용하는데 있어서 단위를 가장 주의해야 한다. $\alpha(\omega)$ 는 각속도 ω 각각의 값에 대한 흡수계수이다. 이것은 radiation의 진동수로 $\alpha(\nu) = \alpha(\omega)$ 와 같이 표시할 수 있다. 진동수와 각진동수와 흡수계수에 관한 관계식은 다음과 같이 주어진다.

$$\int \alpha(\nu) d\nu = \frac{1}{2\pi} \int \alpha(\omega) d\omega \simeq N_a \frac{g_b}{g_a} A_{ba} \frac{\lambda^2}{8\pi n^2} \quad (2.95)$$

$\alpha(\nu) = \alpha(\omega)$ 에 대한 식의 경우 N_b 항은 (2.84)와 (2.94)식에 의해 생략되었다. (2.84)와 (2.94)식으로부터

$$\alpha(\nu) = \left(N_a \frac{g_b}{g_a} - N_b \right) A_{ba} \frac{\lambda^2}{8\pi n^2} g(\nu) \quad (2.96)$$

을 얻을 수 있다.

2.3.4. 자발 천이의 선폭

(2.74)식은 radiation의 존재 하에 각 에너지 준위들의 점유수 변화율을 나타낸다. 만일 radiation이 없다면 $n(\omega) = 0$ 이므로

$$\frac{dN_b}{dt} = -N_b A_{ba}$$

이 성립되고, 위 식을 시간에 대해 적분하면

$$N_b(t) = N_b(0) \exp(-A_{ba}t) \quad (2.97)$$

와 같이 됨을 알 수 있다. $t=0$ 의 짧은 순간에 강한 pulse에 의해 여기상태의 점유수 $N_b(0)$ 가 만들어지고, 단위 시간 동안 복사되는 방출의 세기 $I(\omega)_t = A_{ba}N_b(t)\hbar\omega$ 로 쓸 수 있다. 그러므로 $t>0$ 에서는 $I(\omega)_t = I(\omega)_0 \exp(-A_{ba}t)$ 이 될 것으로 기대된다. 지수 항은 보통 $\exp(-t/\tau_R)$ 로 쓸 수 있는 데, 여기서 τ_R 은 복사 감쇄시간이다. 그러므로 다음과 같은 관계식이 성립함을 알 수 있다.

$$\tau_R^{-1} = A_{ba} \quad (2.98)$$

$\langle t \rangle$ 로 표시하는 여기 상태에서의 시간 t 에 대한 기대값은 한 원자가 여기 상태에 머무르는 평균 시간을 의미한다. 그러므로 $\langle t \rangle$ 는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} \langle t \rangle &= \frac{1}{N_b(0)} \int_{-\infty}^{\infty} N_b(t) dt \\ &= \int_0^{\infty} \exp(-t/\tau_R) dt = \tau_R = (A_{ba})^{-1} \end{aligned} \quad (2.99)$$

측정된 τ_R 값의 범위는 한 주어진 자유 원자와 분자들에 대한 허용된 전기쌍극자 전이의 $10^{-8}s$ 값으로부터 어떤 유기 분자들의 triplet-singlet 전이의 1ms 보다 큰 값까지이다. 강도의 지수적인 감쇄는 펄스의 radiation으로 갑자기 시료를 여기 시켜 측정 가능하다.

또 다른 실험적으로 중요한 양은 전이의 선포(linewidth)이다. 이것을 설명하기 위해 $E_b - E_a = \hbar\omega_{ba}$ 의 에너지 값만큼 분리된 바닥상태 a 와 여기상태 b 를 갖는 two-level system을 생각하자. 이 system에 섭동 분석을 적용해서 다음과 같은 미분 방정식을 얻게된다.

$$\frac{dc_a}{dt} = -\frac{i}{\hbar} c_b(t) \langle a | H_1 | v \rangle \exp(i\omega_{ab}t) \quad (2.100a)$$

$$\frac{dc_b}{dt} = -\frac{i}{\hbar} c_a(t) \langle a | H_1 | a \rangle \exp(i\omega_{ba}t) \quad (2.100b)$$

섭동항의 행렬 표현 시 행렬의 대각성분들 $\langle a | H_1 | a \rangle$ 와 $\langle b | H_1 | b \rangle$ 를 0으로 간주하였다. 그리고 H_1 이

$$H_1 = V^{(\omega)} \exp(-i\omega t) + V^{(\omega)*} \exp(i\omega t) \quad (2.32)$$

와 같은 다음과 같은 가장 일반적인 형태를 취하고, 우리가 관심을 갖는 공명 진동수 근방 ($\omega \sim \omega_{ba}$)의 radiation을 고려하면, 다음과 같은 rate equation을 얻게 된다.

$$\frac{dc_a(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} c_b(t) (V^{(\omega)*})_{ab} \exp i(\omega_{ab} + \omega)t \quad (2.101a)$$

$$\frac{dc_b(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} c_a(t) (V^{(\omega)*})_{ba} \exp i(\omega_{ba} - \omega)t \quad (2.101b)$$

여기서, 초기조건은 $C_b(0) = 1$, $C_a(0) = 0$ 이다. 여기 상태에 있는 원자를 발견할 확률이 $\exp(-t/\tau_R)$ 에 따라 변한다고 가정하였으므로, $C_b(t) = \exp(-t/2\tau_R)$ 를 rate equation (2.101)식의 해로 생각할 수 있다. (2.101a)식에 앞의 $C_b(t)$ 값을 대입하면, 다음과 같은 미분 방정식이 되어진다.

$$\frac{dc_a}{dt} = -\frac{i}{\hbar} (V^{(\omega)*})_{ab} \exp[i(\omega_{ab} + \omega)t - t/2\tau_R] \quad (2.102)$$

윗 식의 해는

$$c_a(t) = \frac{(V^{(\omega)})_{ab}}{\hbar} \frac{\exp[i(\omega_{ab} + \omega)t - t/2\tau_R] - 1}{(\omega_{ab} + \omega) + i/2\tau_R} \quad (2.103)$$

로 된다. $|C_a(t)|^2$ 은 원자가 바닥 상태로 떨어질 확률이므로 이는 원자가 각속도 ω 를 가진 한 개의 광자를 방출할 확률을 나타내게 된다. 매우 긴 관찰 시간 이후에는 다음과 같이 천이의 진동수 분포를 알 수 있다.

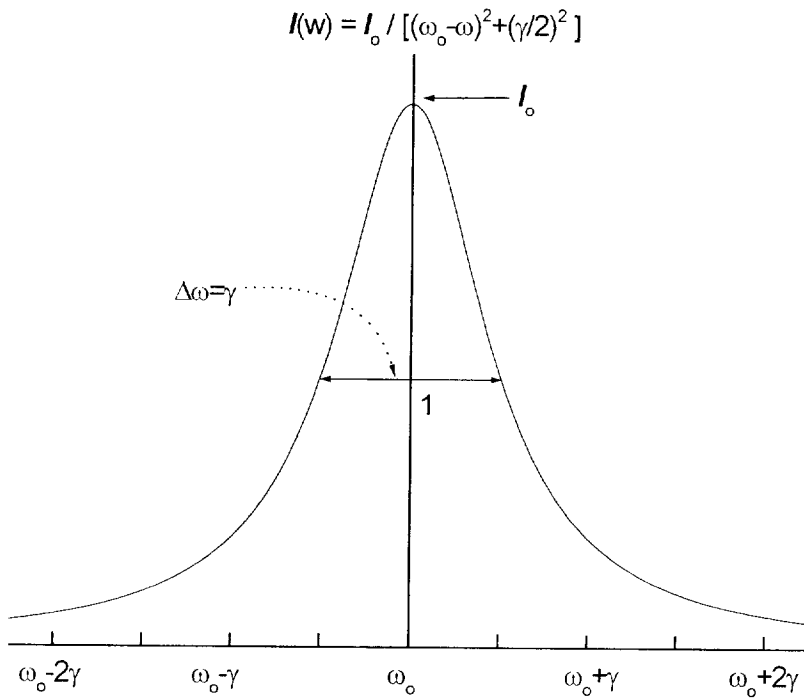


그림 2.5. 천이 스펙트럼의 Lorentzian lineshape

$$\begin{aligned}
 |c_a(\infty)|^2 &= \left| \frac{(V^{(\omega)*})_{ab}}{\hbar} \right|^2 \frac{1}{(\omega_{ab} + \omega)^2 + \left(\frac{1}{2\tau_R}\right)^2} \\
 &= \left| \frac{(V^{(\omega)*})_{ab}}{\hbar} \right|^2 \frac{1}{(\omega_{ab} - \omega)^2 + \left(\frac{1}{2\tau_R}\right)^2}
 \end{aligned} \quad (2.104)$$

만일 $V^{(\omega)}$ 가 천이에 관계되는 주파수 범위에 대해 일정한 상수값으로 여겨 질 수 있을 만큼 주파수 ω 에 대해 충분히 느리게 변한다면 천이의 주파수에 따른 분포 형태는 반치폭 $\Delta\omega$ 를 가진 Lorentzian lineshape을 가지게 된다. 여기서 $\Delta\omega$ 는 그림 2.5에 예시한 것과 같이 $\Delta\omega = 1/\tau_R = A_{ba}$ 로 주어진다.

자발 천이 확률의 선평은 불확정성 원리에 의해 설명된다. 여기된 상태의 에너지를 측정할 수 있는 시간은 여기된 상태에서 시간 t 에 대한 기대치($\Delta t = \tau_R$)와 일치하는 Δt 이다. 천이에서 에너지의 폭은 $\Delta E = \hbar \Delta\omega$ 이다. $\Delta\omega = 1/\tau_R = A_{ba}$ 관계식으로부터 $\Delta E \cdot \Delta t = \hbar \Delta\omega \tau_R = \hbar$ 식이 유도되어진다. 그러므로 여기 상태의 특정한 수명은 방출된 주파수에 대한 Lorentzian distribution 분포를 따른다. 이런 분석은 여기 상태가 단지 복사적으로 감쇄하는 경우에 대해 고려한 것이다. 추가적인 다른 감쇄 과정이 개입될 수도 있으므로 총 감쇄율($1/\tau$)을 구하기 위해서는 개개의 모든 감쇄율들을 더해야 한다. 여기서 τ 는 $\tau \leq \tau_R$ 을 만족하며, τ 는 진동수와 천이의 진동수 폭을 결정하는 $\Delta\omega$ 와 τ 는 $\Delta\omega = 1/\tau$ 인 관계식을 만족한다. 만일 복사 천이의 보다 높고 보다 낮은 두 준위들이 이와 같은 특정한 수명을 가진다면 천이의 에너지 폭은 두 준위들에 대한 불확정 값들의 모든 합이 되어야 한다. 그런 과정을 따르는 수명에 의한 천이 에너지 폭의 넓어짐을 naturally homogeneous하다고 하거나 또는 일반적으로 linewidth broadening으로 알려져 있다. 그리고 Lorentzian lineshape로 그와 같은 천이의 에너지 폭의 넓어짐을 특징 지을 수 있다.

일반적으로 허용된 전기 쌍극자 전이는 $\tau_R = 10^{-8}s$ 이고, $\Delta E \simeq 0.5 \times$

$10^{-3}cm^{-1}$ 은 $\simeq 2 \times 10^{-3}nm$ 영역의 가시광선 스펙트럼 선폭을 가진다. 원자들이나 분자들, 고체들로부터의 스펙트럼들에 대한 에너지 선폭의 넓어짐은 아래와 같은 몇 가지 여러 다른 mechanism으로 나눌 수 있다.

1. 기체의 Doppler broadening : atoms와 molecules의 열적 운동.
2. 에너지 스펙트럼의 미세구조 또는 초미세 구조와 같은 풀어지지 않는 구조적 문제.
3. 고체 내에서 광학적으로 활성인 이온들의 주변 환경에 따른 결정 구조의 정적 비틀림.
4. 격자 진동들과 관계되는 결정의 환경에 따라 변하는 동적 비틀림.

3. 실험 방법

3.1. PLD 방법의 개요

박막을 제작하기 위한 기술에는 sol-gel법, 열 증착법, sputtering법, molecular beam epitaxy(MBE)법 등이 있으며, 최근에는 PLD법을 이용한 여러 가지 박막 제작 기술이 활발히 연구되어지고 있다. PLD법을 이용한 박막 제작에 있어 레이저는 아주 중요하다. 가간섭성과 단색성을 가지는 광자 형태의 순수한 에너지인 레이저는 아주 미세한 구멍을 가공하는 것에서부터 터널 형태의 큰 구멍을 뚫는 일에 이르기까지 아주 다양하고 광범위하게 응용되어지고 있다.

현대사회에 있어 레이저는 야금술, 의학기술, 전자산업과 같은 많은 분야에서 필수적인 요소로 자리잡아 가고 있으며, 재료과학의 신소재 개발에 있어서 제조과정을 관측하기 위한 보조장치로서 사용될 뿐만 아니라 레이저의 복사에너지로 직접 물질에 조사하여 물질의 형태를 변형시켜 새로운 물질을 제작하는 장치로 사용하기도 한다. 이러한 영역으로는 물질의 극히 제한된 부분을 녹여 그 곳에서 광섬유를 석출하는 방법, 레이저를 이용한 반도체의 후열처리, 물질 표면의 불순물을 용해하여 세척하는 등의 다양한 영역에 사용되고 있으며 최근에는 박막을 제작하기 위한 PLD법에도 널리 이용되고 있다.^[22]

여러 가지 실용적인 기술의 경우와 같이 다양한 레이저의 응용분야가 개발된 것은 처음부터 이러한 분야를 개발하기 위한 목적에 의해 이루어진 것이 아니라 레이저의 이론적인 연구를 하는 과정에서 자연스럽게 나온 결과이다. 레이저가 개발된 이후 초기에는 레이저와 물질간의 상호작용에 관한 이론적 연구가 주된 부분이었으며 주로 이러한 연구의 이론적인 모델을 증명하기 위해 실험을 하게 되었고, 그 연구 결과로부터 많은 실용적인 응용 방법이 개발되었다. 이러한 역사적인 과정에서 오랜 시간동안 PLD법은 다른 분야에 비해서 잘 알려지지 않은 분야였다. 그러나 1980년대 후반부터 PLD법을 이용한 박막 제작에 많은 관심을 갖게 되어 최근에는 활발한 연구가 이루어지고 있는 분야이다. 이러한 PLD의 역사적인 발달과 전개과

정 그리고 그 기본적인 특징에 대해서 설명하고자 한다.

개념적으로나 실험 방법에 있어서 PLD법은 매우 단순하며 여러 가지 박막 제조방법 중에서 가장 간단한 방법이다. 기본적인 PLD 실험장치는 진공 챔버 내에 target(표적) holder와 substrate(기판) holder, 레이저의 초점을 맞추어 target의 표면에 조사하기 위한 광학기구들로 간단하게 구성되어지며, 박막으로 증착하기 위한 물질을 기화시키기 위해 고출력의 레이저가 이용된다. 물질을 기화시키는 에너지원이 진공장치 내부에 있는 다른 박막 제조법의 경우에는 기술적으로 많은 제한이 따른다. 그러나 진공장치와 에너지원의 분리기술은 다양한 동작 모드에 쉽게 응용될 수 있다. 따라서 반응가스 분위기에서 박막을 성장시킬 수 있으며 혼합된 기술로서 다양한 형태의 증발원을 사용할 수 있다.

PLD 실험장치는 매우 간단한 반면에 레이저와 target 사이의 상호작용은 매우 복잡한 물리현상으로 물질을 ablation하는 레이저의 물리적 특성뿐만 아니라 target의 위치와 광학 및 열역학적 성질 등에 직접적으로 관계된다. 레이저의 복사에너지가 고체의 표면에 흡수될 때 전자기 에너지는 전자 여기 에너지로 전환된 후 기화, ablation, 여기의 과정을 거쳐 플라즈마를 형성한다. 입자들이 높은 밀도로 존재하는 플라즈마 내에서의 평균자유행로는 매우 짧으므로 레이저 빔이 쏘여진 후 즉각 폭발적인 형태로 target의 표면에서 진공 속으로 플라즈마가 형성된다. 이러한 과정은 장점뿐만 아니라 많은 단점을 가지고 있다. 다양한 응용성, 즉각적인 반응, 큰 에너지를 가진 기화물, 적절한 기화 등이 장점이며, 단점으로는 원하지 않는 cluster 및 미세한 조각 형태의 물질이 존재한다는 것과 입자들이 방출되는 각이 좁으므로 넓은 면적의 박막을 제작하는 것은 매우 어렵다는 것이다. 이러한 단점은 현재 다양한 방법으로 연구되고 있으며 많은 해결 방법들이 제안되고 있다.^[23~25]

PLD에 관한 최초의 실험이 거의 30년 전에 이루어졌지만 1980년대 후반 까지도 PLD는 거의 알려지지 않은 상태였다. 이러한 PLD 기술이 오랜 시간동안 개발되지 않은 상태로 남아 있는 데는 몇 가지 이유가 있다. 첫 번째 이유는 sputtering법, MBE법과 같은 다른 박막 성장기술과의 경쟁 때문이다. 금속, 유전체, 산화물 박막을 상업적으로 성장시키기 위해

sputtering법이 일반적으로 사용되어져 왔다. 반면에 MBE법은 최초로 III-IV족 화합물 반도체를 epitaxial한 층으로 성장시키기 위해 중점적으로 연구되었다. 실험실에서 얻어진 연구결과를 전기 소자와 광전기 소자로 만들어 상업적으로 이용하기 위해 복합 반도체 장치를 생산하기 위한 공정으로 응용하기까지 10년 이상의 연구와 개발과정이 소요되었다. 최근에 이르러 MBE법에 의한 연구분야는 다양한 물질에서도 이루어지고 있다. 이와 같이 sputtering법과 MBE법의 장치 개발은 계속적으로 연구되어져 왔으며, 이러한 활동들은 장치 제조업자들에 의해 이루어졌다. 이제는 이와 유사한 경향이 PLD법의 경우에도 시작되고 있다. 두번째 이유는 PLD가 너무 많은 곳에 응용될 수 있어 빠른 발전을 방해하였다는 것이다. 이러한 다양한 응용성으로 인하여 여러 가지 물질을 연구하게 되어 한 분야에 깊이 있는 연구를 할 수 없게 되었다.

초창기의 PLD는 유기물, 반도체, 유전체, 그리고 내화성 금속에 관하여 연구를 시작하였으나 대부분의 연구가 지속적으로 이루어지지 못했었다. 또한, 오랫동안 이 방법을 지칭하는 이름이 정하여지지 않았다는 것으로부터도 그 다양성을 알 수 있다. Laser sputtering, LADA(laser-assisted deposition and annealing), PLE(pulsed laser evaporation), LMBE(laser molecular beam epitaxy), LIFE(laser-induced flash evaporation) 등의 다양한 형태로 불리어져 왔었다. 현재 사용되고 있는 PLD란 이름은 1989년 4월에 샌프란시스코에서 개최된 제 1 회 Material Research Society Symposium에서 공식적으로 채택되었다.

PLD법을 이용한 박막 제작에 관한 연구는 1965년 Smith와 Turner에 의해 처음으로 보고되었다.^[26] 그들은 ruby laser(파장 $\lambda = 694 \text{ nm}$, 강도 $I = 10^6 \text{ W/cm}^2$, pulse duration $\tau = 1 \text{ ms}$)를 이용하여 광학적으로 만족할만한 박막을 만들었다. 레이저 기술의 발달로 보다 큰 repetition rate를 갖는 CO₂ 레이저와 Nd:Glass 레이저가 개발되어 PLD법으로 두꺼운 박막을 만들 수 있게 되었다.^[27,28] 최근에는 PLD법의 laser source로서 단파장 영역에서 고출력, 고효율 특성을 가진 엑시머 레이저(excimer laser)가 주로 사용되어지고 있다.^[25,29,30]

1960년대에는 PLD법으로 화합물 성분의 물질을 증착할 때 target과 박

막 사이에 화학식량의 보존을 입증하였으나, 레이저와 target의 상호작용에 관한 지식이나 관찰은 경험에 의존하고 일시적인 연구여서 PLD법에 의한 박막의 증착 조건을 개선하는 데 적용되지 못하였다. 그럼에도 불구하고 이후 PLD 발전을 선도하는 기초 연구가 된 perovskite 산화물 BaTiO_3 강유전체 박막에 관한 연구가 있었다.^[26]

1970년대에는 레이저 증착법에 있어서 새로운 차원의 큰 발전이 있었는데, 이는 아주 짧은 광 펄스를 생성하는 Q-switch 레이저의 실용화와 고효율의 2 차 조화 발전자를 개발하여 화학식량을 보존할 수 있었으며 target의 흡수 깊이 감소로 인하여 splashing을 제거할 수 있었다. 1970년대 후반에 처음으로 반도체 초격자 박막을 성장시켰고, 반응가스 분위기에서 박막을 증착하는 방법과 미립자 형성을 줄이는 획기적인 방법도 연구되었다.^[31,32] 1980년대 초에 들어서 다양한 산화물과 플루오르화물 유전체 박막이 제작되었고,^[33,34] 동시에 MBE법에 의해 제작된 것과 견줄만한 양질의 반도체 박막을 PLD법에 의해 성장시켰다.^[34~37] 이어 1980년대 중반까지 PLD 법에 의한 산화물과 플루오르화물 박막의 성장에 관한 많은 연구보고가 있었다. 1987년 고온 초전도체 박막을 성공적으로 성장시킨 연구^[38]가 보고된 뒤, 이 분야에 대한 학계의 관심이 높아져 많은 연구가 이루어지고 있다.

산화물 고온 초전도체와 유사한 구조를 가지고 있는 강유전체 perovskite 박막의 성장은 아주 자연스럽게 이루어진 또 하나의 연구분야이다.^[39,40] 특히, 1990년대에 이르러 강유전체 박막을 제작하여 차세대 비휘발성 기억소자인 ferroelectric random access memory(FRAM)를 개발하려는 연구가 활발히 보고되고 있다. 또한, PLD법은 다이아몬드 구조의 탄소 박막^[41], buckminster fullerenes(C_{60}) 및 $\text{B-C}_3\text{N}_4$ 박막을 제작하는 데 이용되고 있다.^[42] 1996년에는 이 방법에 의한 전이금속 다이칼코게나이드(NbS_2 , MoS_2 , NbSe_2) 박막 제작에 관한 연구가 보고되었고,^[43] 1990년대에 이르러 많은 연구자들이 PLD법으로 여러 분야에서 다양한 박막을 성공적으로 제작하고 있다.^[44~62] 특히 최근에는 표적의 화학 조성비와 일치하는 박막을 성장시킬 수 있는 PLD법의 우수한 특성 때문에 PLD법을 사용하여 형광체 박막을 제작한 연구 결과가 보고되고 있다.^[63]

3.2. PLD 원리

PLD법은 에너지가 높은 불연속적인 레이저광을 렌즈로 집속시켜 고체 표적에 조사하여 방출되는 plume을 마주보는 기판 위에 증착시켜 박막을 형성하는 증착법이다. 이 방법은 융점이 높은 재료인 경우에도 간단하게 박막 형성이 가능하고 특히 많은 원소가 결합된 산화물 초전도체 박막 및 반도체, 강유전체 박막 증착에도 효과적이다.^[25,29,64,65] PLD법에는 여러 가지 특징이 있는데, 그 중 가장 큰 특징은 표적의 화학 조성비와 일치하는 박막을 제조할 수 있는 가능성이다. 종래의 열증착법과 sputtering법이 화학 조성비가 일치하지 않는 박막을 만드는 것에 비해 PLD법은 복잡한 화학식을 가지고 있는 고온 초전도체 같은 산화물의 증착에도 이용할 수 있다.^[66~68]

PLD법은 엑시머 레이저나 Nd-YAG 레이저에서 방출되는 짧은 펄스 레이저광을 표적 위의 좁은 면적에 집속시켜 짧은 시간간격동안 수백 MW의 에너지가 표적에 공급되므로 순간적인 온도상승이 일어나 plume이 튀어나오게 한다. 챔버 내의 압력이 $\sim 10^{-5}$ Torr보다 낮은 진공에서 이들 plume의 자유 비행 거리는 1 m 이상이기 때문에 충돌 없이 기판에 도달할 수 있으며 또한 기판 위에서 plume의 이동(migration)도 활발하기 때문에 비교적 낮은 기판 온도에서도 결정성이 좋은 박막 증착이 가능하다. PLD법으로 박막을 증착할 경우 다음과 같은 장점이 있다.

우선, 레이저광이 진공 챔버 외부에서 입사되기 때문에 기존의 물리적인 증착 방법에서 우려되는 필라멘트에 의한 오염 등을 제거할 수 있으므로 박막 증착시 오염될 가능성이 매우 적다. 그리고, 형성된 plume이 표적 조성을 그대로 가지고 있으므로 박막 증착시 표적의 조성비와 일치시킬 수 있다. 또한, 진공 챔버 내부에 필라멘트나 히터가 필요하지 않기 때문에 산소와 같은 활성기체를 주입하여도 박막 증착이 가능하고, 박막 증착에 사용되는 레이저가 고 에너지이기 때문에 고속의 박막 증착이 가능한 유리한 점들이 있다.

그러나 PLD법으로 제조한 박막은 plume에 들어있는 μm 크기의 큰 덩어리 때문에 비교적 거친 표면 구조를 나타내며, 형성 plume의 크기가 작기

때문에 넓은 면적의 균일한 특성을 갖는 박막을 제조하기 어려운 단점이 있다. 이것은 PLD법으로 제작한 박막을 소자로 응용하는데 제한 요인이 된다. 표면 구조는 기판 온도, 증착 속도, 표적과 기판사이의 거리, fluence (한 펄스당 표적의 단위면적에 입사되는 레이저 에너지) 등의 성장조건에 의존한다. 특히 레이저의 파장이 짧을수록, 표적의 밀도가 높을 수록 평탄한 표면 구조를 얻을 수 있다. 증착에 충분한 fluence를 얻기 위해서는 렌즈로 레이저광을 집속시켜 표적에 입사시키는데, 이때 표적에서 형성된 plume의 밀도가 방향에 따라 달라지므로 증착되는 박막의 두께가 균일하지 않게 된다.

그림 3.1에 PLD법으로 박막을 제조하는 과정을 나타내었다. 펄스 레이저광이 표적 표면에 조사되면 표면으로부터 원자, 분자, 이온 등으로 이루어진 plume이 형성되고, 이 plume의 입자들이 기판 위에 증착되어 박막으로 성장하게 된다. 이 때 필요에 따라 진공장치 안으로 적당량의 가스를 흘려보내 반응가스 분위기에서 박막을 성장시킬 수 있다.

그림 3.2는 레이저광이 표적에 조사될 때 세라믹 표적 표면의 열적인 변화 상태를 보여주고 있다.^[68] 그림 (a)는 세라믹 표적이 강한 펄스 레이저를 흡수하여 순간적으로 표적이 녹으면서 plume을 형성하기 시작한다. 이때 표적 표면에서는 고체와 액체 상태가 동시에 존재한다. 그림 (b)는 입사된 레이저광이 표적 내부로 침투하여 plume 형성이 더욱 많이 일어나서 표적 반대쪽인 진공 속으로 단열 팽창하여 plume을 형성하고, 녹는 지점이 표적 내부로 더 침투한다. 그림 (c)는 표적의 녹는 지점이 한계에 이르게 되면 다시 응고가 시작되고 다시 plume이 작아지게 된다. 그림 (d)는 다시 응고가 되어 처음의 상태로 돌아가며 표면은 강한 레이저 광 때문에 검게 변한다. 이 과정은 ~ 30 ns 사이에 일어난다.

그림 3.3은 target 표면으로부터 형성되어 나온 플라즈마 입자들이 기판 위에 증착되어 결정으로 성장해 가는 과정을 설명한 것이다. 집속된 레이저빔이 target 표면에 조사되면 target 표면으로부터 플라즈마가 형성된다. 이러한 플라즈마 입자들은 맞은 편에 있는 기판 표면에 증착 되게 되는데, 기판 표면에 증착된 플라즈마 입자들은 기판 위를 돌아다니다가(이 과정을 migration이라 한다.) 적당한 온도에서 안정된 위치에 머물러 결정화되어

박막으로 성장한다. 따라서 migration은 결정화된 박막 성장에 있어서 가장 중요한 과정이다.

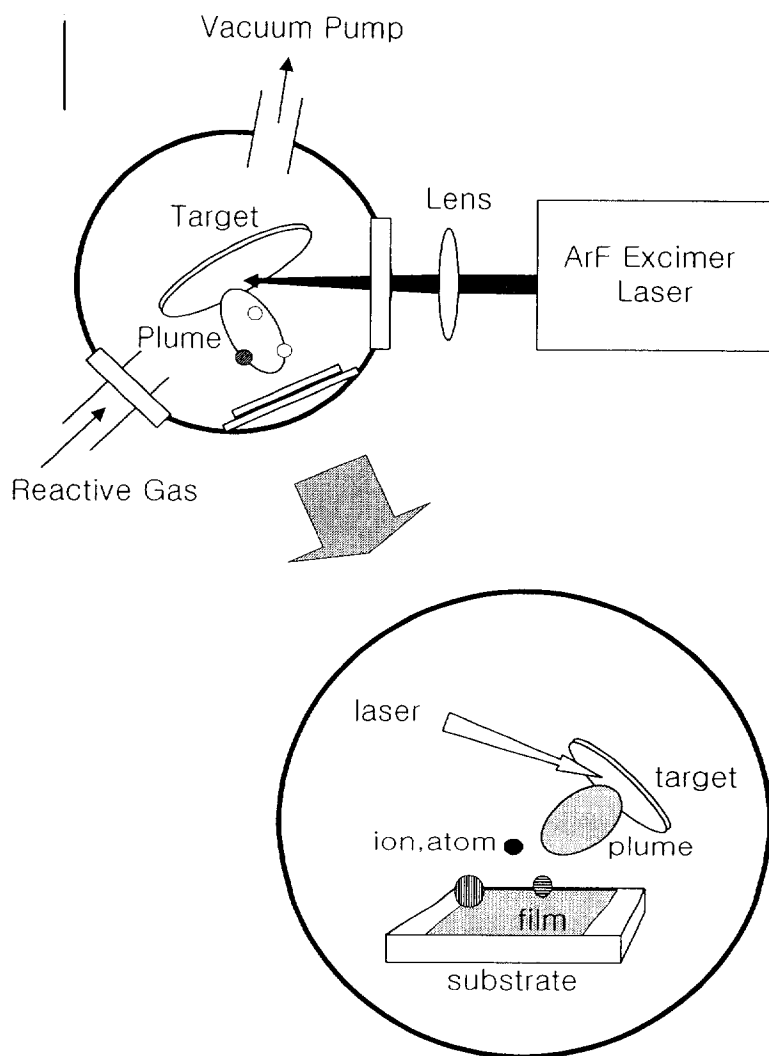


그림 3.1. PLD법에 의한 박막 제작 과정

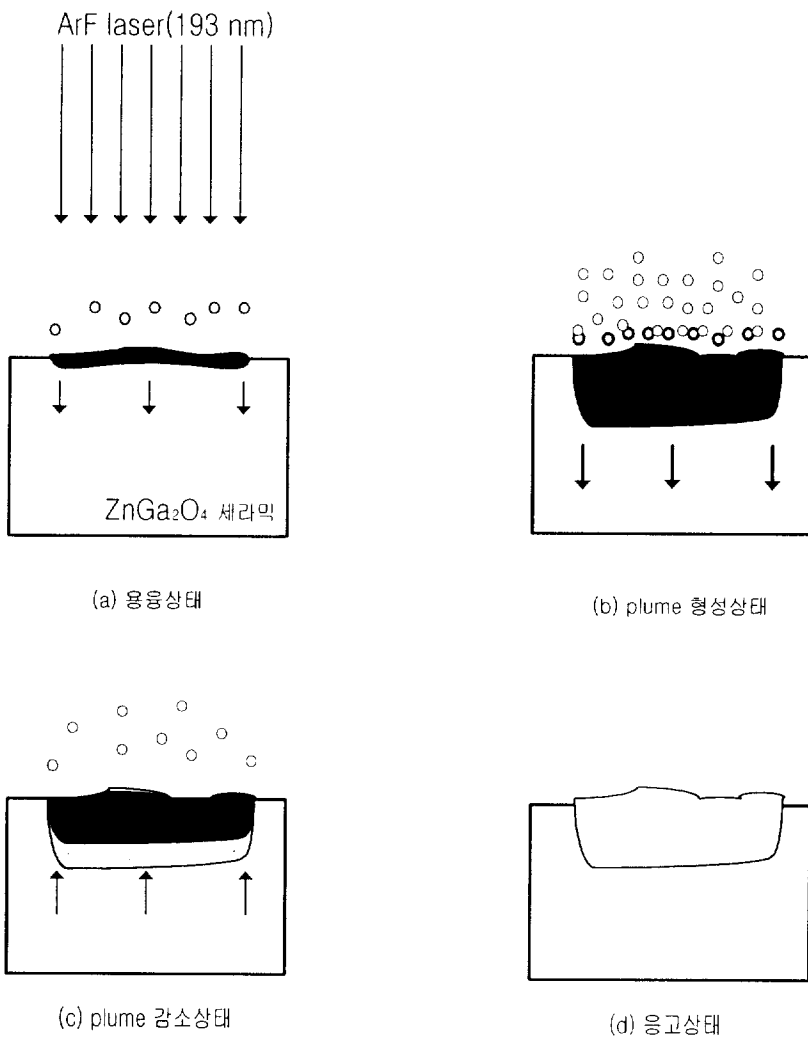


그림 3.2. 레이저광을 조사한 표적의 열적인 변화

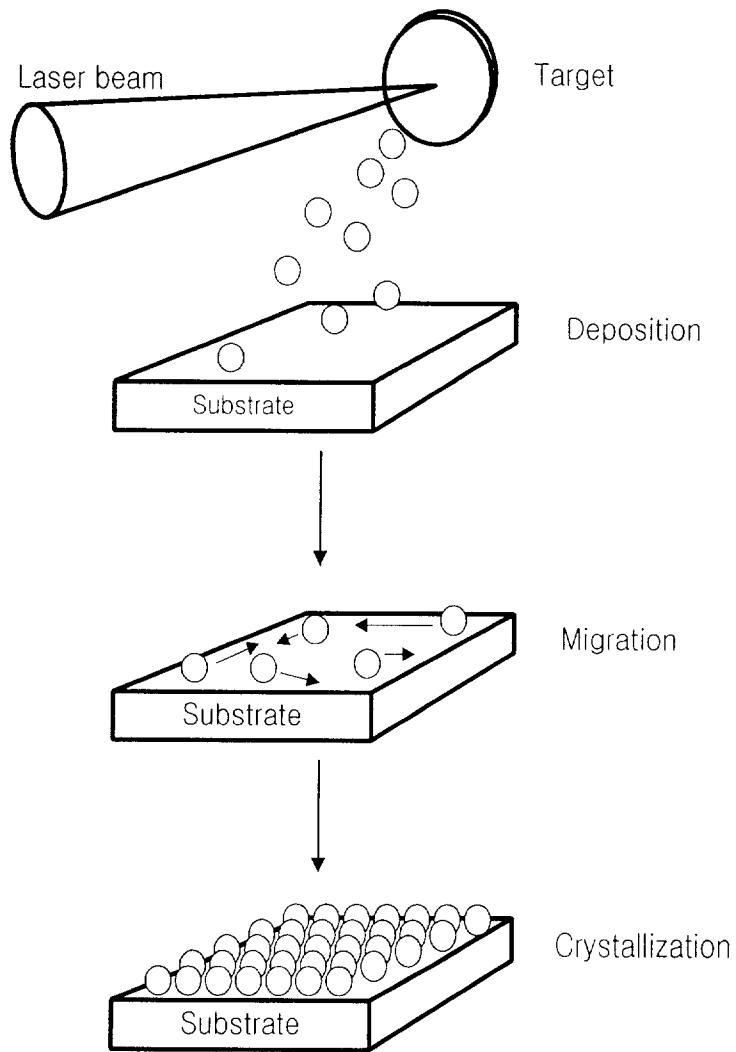


그림 3.3. PLD법에 의한 박막의 결정화 과정

3.3. PLD system

본 연구에서는 ZnGa_2O_4 형광체 박막을 성장시키기 위한 장치로서 그림 3.4와 같은 PLD system을 구성하였다. 여기원은 파장이 193 nm인 ArF excimer laser(Lambdaphysik, COMPex205)를 이용하였고, laser 빔을 target에 집속하기 위하여 mirror와 렌즈를 사용하였다. 진공장치는 rotary pump(Woosung, D20A)와 turbo molecular pump(Mitsubishi, PT-500)를 사용하여 고진공(1×10^{-8} Torr)으로 만들어진다. 진공장치 내부는 중앙을 중심으로 target holder와 히터가 내장된 substrate holder가 수평으로 설치되어 있고, substrate holder를 전후로 이동시켜서 target과 기판 사이의 거리를 조절할 수 있도록 설계하여 제작하였다. 그리고 산화물 박막 제작시 반응가스를 공급 조절할 수 있는 가스 공급 장치가 설치되어 있다.

Target holder는 4개의 target이 각각 자전 및 공전을 하도록 제작하였다. 또한, 일정한 진공 조건에서 연속적인 실험을 하기 위하여 기판의 교체 가능하도록 보조 진공장치(load lock chamber)와 연결하였다. 박막의 성장방법은 렌즈로 집속한 레이저빔을 target 표면 위에 약 45° 로 조사시키면 target 표면으로부터 법선 방향으로 플라즈마가 형성되고, 이 플라즈마 입자들이 맞은 편에 있는 기판 위에 증착되어 박막으로 성장하게 된다.

3.3.1. 레이저 장치

PLD법의 여기원으로 사용한 엑시머 레이저는 기체 레이저의 일종으로 단파장 영역에서 고출력, 고효율을 갖는 레이저이다. Excimer는 excited state dimer에서 유래된 것으로서 엑시머 레이저의 활성매질인 excimer란 에너지가 기저 상태에 있는 원자와 여기 상태에 있는 원자로 구성되는 분자를 일컫는 말이다. Excimer는 에너지가 높은 상태일 때만 안정하게 존재할 수 있는 분자이며, 빛을 내고 기저상태로 떨어지면 즉시 해리되어 존재하지 않게 된다. 이러한 excimer는 고압상태에서 높은 효율로 생성된다. 엑시머 레이저는 여기상태의 비활성 기체 원자(Ar, Kr, Xe)가 할로젠 원자(F, Cl)와 결합하여 기체 할로젠 화합물 excimer를 형성하며, 그 종류로

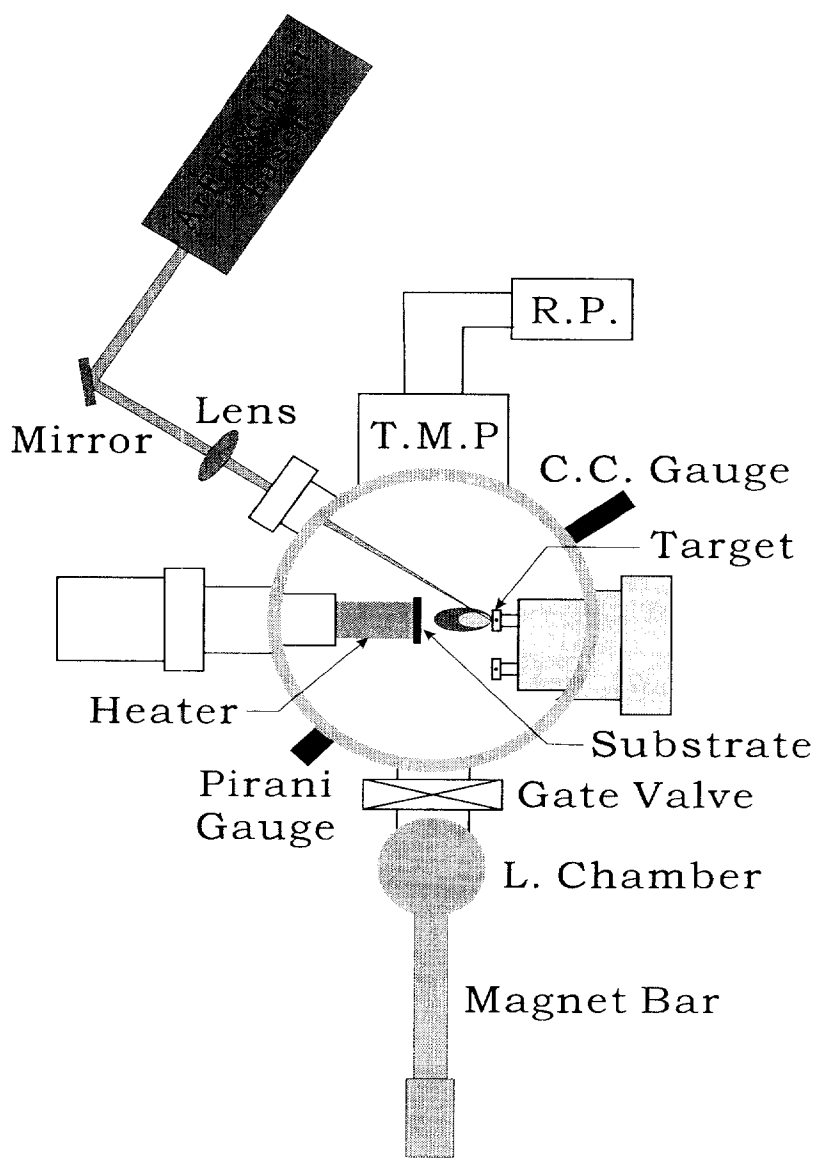


그림 3.4. PLD 장치

ArF($\lambda=193$ nm), KrF($\lambda=248$ nm), XeCl($\lambda=308$ nm), XeF($\lambda=351$ nm)를 들 수 있으며, 자외선 영역에서 짧고 강한 펄스 광을 발생시킨다.^[69]

본 연구에서 이용한 엑시머 레이저는 Nova TubeTM 기술을 이용한 것이다. Nova TubeTM의 핵심 기술은 정교한 설계와 최적의 물질을 사용함으로써 오염현상을 제거한다는 것이다. 또한, excimer laser는 halogen source Halo SafeTM을 사용하였다. Halogen source는 필요한 halogen을 현장에서 생성한다. 따라서 위험한 halogen fluorine을 보관하기 위한 압축 가스통이 필요 없고 가스를 취급하는 것이 매우 간단해졌으며 tank halogen에 비해 순도가 높으므로 광학 기구들의 오염을 줄일 수 있다.

레이저는 주위 환경에 민감한 기계이므로 청결을 유지해야함은 물론 습도, 온도 및 진동에 영향을 받지 않도록 세심한 주의를 기울여야 한다. 특히 진동을 방지하기 위해서 진동 방지용 테이블 위에 레이저를 설치하였으며, halogen source Halo SafeTM는 진동 방지용 테이블 밑에 설치해 두었다. 또한, 레이저 작동 중에 갑작스런 정전을 대비하여 UPS(무정전전원장치)를 설치하였다.

표 3.1에 렌즈 및 윈도우의 재료와 레이저 파장의 투과 영역을 표시하였다. 본 실험장치에는 투과 영역이 190 nm~2500 nm인 UV-grade fused silica 렌즈를 사용하였고, target 표면에 laser 광을 집속하기 위하여 초점 거리 37 cm인 렌즈를 사용하였다. 강한 레이저가 표적의 표면에 입사되었을 때 순간적으로 수백 MW의 에너지가 표적에 공급되므로 국부적으로 순간적인 온도 상승에 의한 자유팽창 때문에 원자 집단이 표적 앞으로 튀어나오게 되는데 이를 plume이라 한다. 표적의 표면과 레이저 사이의 상호작용은 수십 ns 사이에 일어나며 표적의 표면과 레이저의 상호작용으로 열 방출, sputtering, desorption, cluster 방출, 이온화 등이 일어나고 plume과 기관의 상호작용으로 증착, resputtering, 표면이동, 이온여기, 응집, 결정화 등이 일어난다. 그림 3.5는 레이저가 target 표면에 집속 되었을 때 발생하는 plume의 모양을 나타낸 것이다.

표 3.1. 광학 재료의 광 투과 범위

Material	Transmittance Range(nm)
Magnesium fluoride	140 - 7500
Sapphire	150 - 5000
Calcium fluoride	150 - 8000
UV-grade fused silica ^a	190 - 2500, 2600 - 4000
Borosilicate crown glass	315 - 2350
Zinc sulphide	400 - 12,000
Zinc selenide	550 - 16,000

^a UV-grade fused silica absorbs energy in the range 2500 - 2600 nm

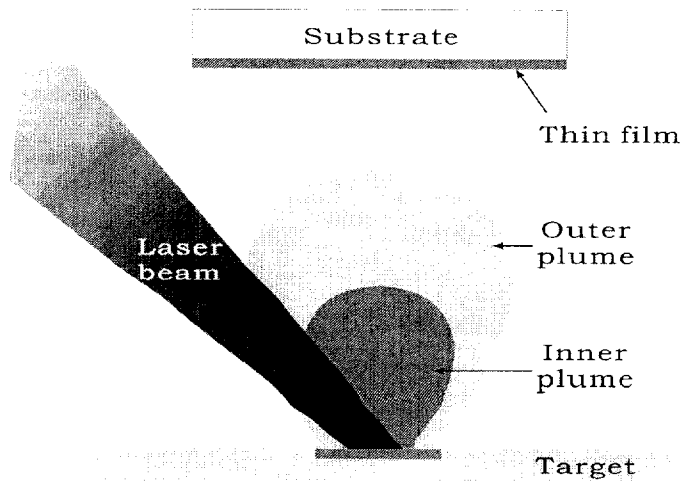


그림 3.5. 레이저를 표적 표면에 집속하였을 때 plume 모양

3.3.2. 진공장치

레이저로부터 출력된 레이저빔이 target 표면에 조사되면, target 표면으로부터 플라즈마가 형성되어 이 플라즈마 입자들이 기판에 도달하여 박막으로 성장하기 위해서는 진공상태가 필요하다. 만약 대기압의 공기 분위기에서 박막을 성장하면 target 표면으로부터 ablation된 입자들이 직진하는데 방해를 받아 공기 중에서 안개와 같은 미립자가 형성되어 버리므로 균일하고 평탄한 표면의 박막을 얻기 어렵다. 또한, 공기분자가 박막 안으로 파고들어 불순물이 되어 지고, 공기 중의 활성화된 분자가 박막 물질과 화합물을 형성한다. 그리고 증발물질이 공기분자와 반응해서 화합물을 형성하고, 정상적인 증발이 불가능하게 되는 문제점이 발생한다.^[70] 따라서 박막이 증착되는 진공장치로부터 공기분자를 배제시킬 필요가 생긴다. 이를 배제라 하고 공기가 1 기압 이하의 압력으로 배기된 상태를 진공이라 한다. 보통 진공기술에서 취급하는 진공은 잔류기체의 포함 정도에 따라 저진공($10^3 \sim 10^0$ Torr), 중진공($10^0 \sim 10^{-3}$ Torr), 고진공($10^{-3} \sim 10^{-7}$ Torr), 초고진공($10^{-7} \sim 10^{-11}$ Torr), 극고진공(10^{-11} Torr 이하)으로 개략적인 구분이 가능하다.^[71]

진공 챔버는 PLD system에서 가장 핵심적 구성 요소 중의 하나이다. 그림 3.6에 본 연구에서 사용한 진공 챔버의 기하학적 형태를 나타내었다. 그림 3.6은 진공 챔버를 설계할 때 고려해야 할 몇 가지 중요한 매개변수들을 제시해 주고 있다. 모든 진공 챔버에 요구되는 standard port(pumping port, gas inlet, pressure gauging 및 view port 등) 이외에 챔버에는 target, 기판 및 레이저 빔 등에 상응하는 port가 확보되어야 한다. 진공 챔버의 형태에는 십자형(crosses), 원통형(cylinder), 구형(sphere) 등이 있으며, 본 실험에서 설계하여 제작한 진공 챔버는 원통형이다. 그리고 진공 챔버 안의 target holder는 동일한 진공 조건에서 계속적으로 실험하기 위해서 네 개의 target을 붙일 수 있도록 설계하였다. 아울러 레이저 원도우는 항상 깨끗하게 유지시켜야 한다. 기판을 가열할 경우 챔버도 함께 가열되므로 외부 냉각을 해야 할 필요가 있다.

본 실험에 사용한 진공 챔버는 그림 3.6에 도시된 바와 같이 laser port

길이 L , target port flange와 target 사이의 거리 T , target과 기관 사이의 거리 S , substrate port flange와 기관 사이의 거리 Z , target 표면의 법선(target normal)과 레이저빔 경로 사이의 각 θ 등을 나타내었다.

본 실험의 진공 챔버 제작에 있어서는 L , θ 및 $T+S+Z$ 의 값을 고정시켰고, target과 기관과의 거리 S 는 Z 를 조정하여 변화시킬 수 있도록 하였으며 그 범위는 3 ~ 10 cm이다. PLD법으로 박막을 제작할 때 target 표면으로부터 형성된 플라즈마는 target 표면의 법선을 따라 앞으로 퍼져 나오지만 상당량의 물질은 레이저 윈도우를 포함한 챔버 내의 모든 표면에 증착되며 특히 반응가스를 사용할 경우에 심하다. 레이저 윈도우에 달라붙은 물질은 레이저빔과 상호작용을 일으키며 그 결과 레이저 윈도우에 손상을 줄 수도 있다. 이 경우 laser port의 길이 L 을 증가시키면 레이저 윈도우에

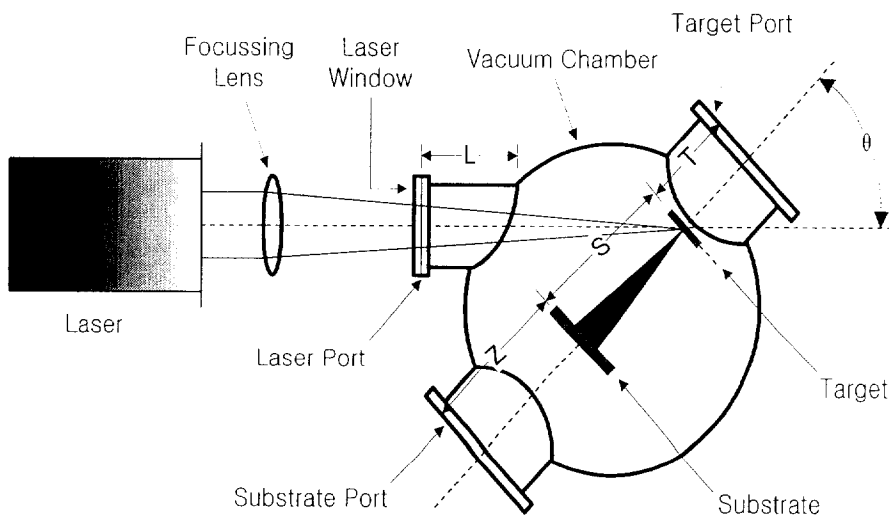


그림 3.6. 진공 챔버 내의 parameter

증착 되는 물질의 비율이 줄어드나 그 길이가 지나치게 길어지면 레이저빔의 초점을 맞출 수 있는 가용면적이 줄어든다. 따라서 적절한 길이를 선택할 필요가 있다.

그림 3.6과 같이 레이저빔과 target 표면의 법선과의 각 θ 는 substrate holder를 비롯한 다른 장치들이 레이저빔의 경로 내에 위치하지 않도록 설계할 필요가 있다. 각 θ 가 너무 크지 않도록 해야하는데, 그 이유는 target 표면과 평행에 가까운 각도에서는 초점의 크기와 위치를 통제하기가 어렵기 때문이다. 반면에 사이각 θ 가 너무 작게 되면 substrate holder가 레이저빔의 경로를 방해할 수 있기 때문에 적절한 각도의 선택이 필요하다. 따라서 45° 전후가 권장할 만한 각이며, 본 연구에서도 레이저빔과 target 표면의 법선과의 각 θ 를 약 45° 가 되도록 설계하였다.

Load lock chamber는 실험 중에 main chamber의 진공조건을 유지한 채로 대기압 상태에서 기판을 교환하기 위한 장치이다. Main chamber와 load lock chamber 사이에는 gate valve가 있어서 필요에 따라 두 챔버 사이를 쉽게 개폐할 수 있다. Magnet bar는 main chamber 안에 있는 기판을 load lock chamber 쪽으로 꺼낼 때나 load lock chamber로부터 main chamber 안의 substrate holder에 기판을 장착하려고 할 때 사용한다.

Main chamber를 진공으로 만들기 위해서는 RP로 5×10^{-2} Torr 이하의 진공도가 되게 한 후에 TMP를 가동하여 고진공으로 만든다. TMP의 배기 용량은 분당 500 리터이며, 회전속도는 초당 670 회이다. 보조펌프(backing vacuum pump)인 RP의 배기 용량은 분당 380 리터이다. 진공 측정장치로는 저진공 게이지인 pirani gauge가 main chamber와 load lock chamber에 각각 한 개씩 부착되어 있으며, 약 5×10^{-3} Torr까지의 압력을 측정하는데 사용된다. Cold cathode gauge는 pirani gauge로 측정할 수 없는 고진공을 측정하는 데 사용되고 main chamber에 부착되어 있다.

Substrate holder는 플라즈마 입자들이 증착되는 기판을 붙이는 판으로 target holder와 마주보고 위치해 있다. 히터는 substrate holder에 내장되어 있으며 기판온도를 올리는 역할을 한다. 그리고 target holder는 네 개의 target을 장착할 수 있도록 되어있고, 각각 자전 및 공전을 할 수 있도록 설계하였다. 따라서 다층 박막을 성장시킬 경우나 기판을 교체하여 동

일한 진공조건에서 실험을 할 경우에 진공을 해제하지 않고 연속적인 실험을 행할 수 있다.

가스공급장치는 진공 챔버 안으로 반응가스를 흘려보내는 장치이며 필요에 따라 두 종류의 가스를 선택적으로 공급할 수 있고, mass flow controller(MFC:Pungjurn, Rich field)로 공급하는 반응가스의 양을 미세하게 조절할 수도 있다.

3.3.3. 기판 가열 장치

기판 가열 장치는 진공 챔버의 target holder 맞은편에 0 °C ~ 700 °C까지의 온도 범위로 조절 가능한 세라믹 히터를 직접 설계 및 제작하였다. 온도 제어는 0 °C ~ 1300 °C의 온도 범위를 갖는 P-100(한영 전자) temperature controller를 사용하였고, 0 V ~ 300 V까지 전압을 조절할 수 있는 SCR Unit(SJM - 60, 성진 전자)를 사용하여 전압을 제어하였다. 그리고 증착 온도가 고온이기 때문에 heater 자체의 과열 및 system 내의 급격한 온도 변화 방지를 위해 cooling system을 설치하였다.

3.4. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 제작

3.4.1. Target 제작

형광체의 합성법에는 시료 자체를 물리적으로 milling하여 고온에서 장시간 합성시키는 solid state reaction method와 urea를 사용하여 순식간에 1600 °C까지 온도를 올려 급속하게 합성을 하는 combustion method^[72,73]와 sol gel method 등 저온 합성법이 있고, E-beam이나 sputter를 이용하여 박막을 만들기도 한다. 본 실험에서는 고온에서 장시간 합성시키는 solid state reaction method^[74]를 사용하였다. Solid state reaction method는 분말(powder) 상태의 서로 다른 물질을 잘 혼합하여 고온(1000 °C~1500 °C)으로 온도를 높여 물질을 합성하는 방법이다. 온도를 올리면 열 에너지에 의해 물질을 이루는 원자의 운동에너지가 증가하여 이웃한 물질로 원자가

이동(침투)하게 되어 새로운 화합물을 합성하게 된다. 이 때 물질의 합성은 두 물질의 경계에서 일어나므로 반응물질의 입자 크기가 반응속도를 좌우하는 요소가 된다.

PLD용 ZnGa_2O_4 세라믹 target를 제작하기 위한 원료로써 ZnO (99.999%, Aldrich)와 Ga_2O_3 (99.999%, Aldrich)를 1:1의 비율로 혼합하였다. 이렇게 혼합된 시료를 막자 사발을 사용하여 20분 정도 milling을 실시하였고, 충분히 혼합된 원시료를 수정관(quartz tube)에 넣고 진공펌프와 연결하여 진공도가 10^{-3} Torr까지 진공 배기 하였다. 진공 배기의 목적은 휘발성이 높은 원소의 휘발을 방지하고, 대기의 불순물로부터 보호하기 위함이다. 10^{-3} Torr로 진공 배기된 수정관의 한쪽을 높은 온도(수정관의 녹는점 1200°C)의 불꽃으로 충분히 가열하여 녹인 후 수정관 속의 원시료를 진공으로 완전히 밀봉하였다. 이 때 주의해야 할 점은 수정관의 가열시 원시료의 가열을 막기 위해 신속하게 가열하고 밀봉해야 한다. 수정관 속에서 진공 밀봉된 원시료들을 합성하기 위하여 전기로에 넣고 1000°C 에서 12시간 하소하였다. 이렇게 하소가 끝난 ZnGa_2O_4 분말을 PLD용 1인치 세라믹 표적으로 성형하기 위하여 10 % polvinylalcohol(PVA) 용액을 결합제(binder)로 4 wt% 혼합하여 유발로 고루 섞어준 후 직경 20 mm의 금형 틀에 채우고 750 kg/cm^2 의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 세라믹은 1050°C 에서 3시간동안 소결하여 세라믹을 완성하였다. 제조한 ZnGa_2O_4 세라믹을 PLD용 target로 사용하기 위해서 직경 20 mm, 두께 약 2.5 mm의 크기로 연마하였다.

3.4.2. 기판 준비

ZnGa_2O_4 형광체 박막을 증착하기 위해 Si(100), MgO(100), 그리고 Al_2O_3 (0001) 기판을 각각 사용하였다. Si(100), MgO(100), 그리고 Al_2O_3 (0001) 기판은 diamond cutter로 적당한 크기($10\text{ mm} \times 13\text{ mm}$)로 잘라서 사용하였다. Si(100) 기판은 표면의 SiO_2 층을 제거하기 위하여 불산(Hydrofluoric acid) 용액으로 etching 처리하였다. 실리콘 기판을 불산 용액에 5 분 정도 담가두었다가 꺼내어 증류수로 씻어낸 후, 킴와이프스로

기관 표면에 묻은 물기를 닦아내고 불빛에 비춰서 표면에 이물질이 있는지 살핀다. 표면이 깨끗하지 않으면 위와 같은 방법으로 한 번 더 etching 처리한다. MgO(100)와 Al₂O₃(0001) 기관은 기관 표면에 흡착된 유기물이나 무기물 등과 같은 오염물을 제거하기 위해 초음파 세척기를 75 ℃의 온도로 유지하며 증류수, 에탄올, isopropanol 순으로 각각 5분 동안 초음파 세정을 하였고 고압 질소가스를 사용하여 건조하였다.

3.4.3. 박막 제작 방법

Target과 기관을 준비하여 박막을 제작하는 방법을 순서적으로 기술하면 다음과 같이 요약할 수 있다. 우선, 진공 챔버 및 광학기구를 cleaning 하고, target 및 기관을 준비하여 장착한 다음 박막의 성장온도를 결정 한 후 온도제어기에 프로그램을 입력한다. 그리고, RP를 사용하여 진공 챔버의 진공압력이 5×10^{-2} Torr 이하가 되면 TMP를 작동시켜 1×10^{-6} Torr의 진공을 형성하여 진공도가 1×10^{-6} Torr 이하로 내려가면 히터온도를 올리기 위해 온도제어기의 프로그램을 실행시킨다. 온도가 설정한 위치에 도달하면 TMP를 끄고, 가스 주입 controller를 이용해서 원하는 양의 산소를 주입시킨다. 산소가 다 주입되게 되면 레이저를 가동시킬 준비를 하고, 레이저빔의 경로를 변경시킬 반사 거울, 레이저빔을 집속할 렌즈의 위치를 잘 설정해 둔다.

레이저 에너지와 펄스 수를 설정한 후 레이저를 가동시킨다. 이 때 레이저를 가동시킨 후 어느 정도의 시간을 두고 레이저를 warming up하여 레이저를 충분히 예열하여 원하는 레이저 에너지에 맞춘다. 레이저로부터 출력된 레이저빔의 경로를 반사거울로 약 90° 바뀌서 레이저 빔이 집속 렌즈의 중앙으로 가도록 맞춘다. 집속 렌즈로 집속시킨 레이저 빔을 진공 속에 있는 target 표면에 입사시키면 target 표면으로부터 플라즈마가 형성되는데 이 플라즈마 입자들이 target의 맞은 편에 위치한 기관 위에 증착되어 박막으로 성장하게 된다. 기관과 target 사이의 거리를 맞추고 기관이 플라즈마의 중앙에 위치하도록 한다. 레이저 에너지와 펄스 수를 조정하면서 박막을 제작한다.

3.4.4. 박막의 제작 조건

제조한 ZnGa_2O_4 형광체 세라믹 target을 사용하여 PLD법으로 ZnGa_2O_4 형광체 박막을 증착하였다. PLD법으로 증착된 박막의 특성을 결정짓는 변수들은 표적과 기판 사이의 거리, 산소 분압, 기판온도, 레이저 에너지 밀도 및 레이저의 주파수 등이 있다.

산화물은 박막 성장시 적당한 산소 분위기를 만들어 줄 필요가 있다. 본 실험에서는 산소 분압에 따른 박막의 증착조건을 조사하기 위하여 산소 분압을 50 mTorr ~ 300 mTorr까지 변화시키면서 기판온도 550 °C에서 증착하였다.

기판과 표적 사이의 거리에 따라 기판에 형성되는 plume의 상대적 위치가 달라지고 이에 따라 증착된 박막의 조성비도 거리에 따라 달라진다. 본 실험에서는 기판과 표적 사이의 거리를 35 mm ~ 40 mm까지 변화시키면서 기판온도 550 °C에서 ZnGa_2O_4 형광체 박막을 증착시켰다.

박막 증착시 처음 10분 동안은 예비 ablation을 행하여 세라믹 표적의 표면에 존재하는 이물질들을 제거하였다. 이때 기판은 shutter로 가려서 plume에 노출되지 않도록 하였다. 예비 ablation이 끝난 다음 shutter를 열고 기판을 적당한 위치에 고정시켜, 레이저 주파수 1 Hz로 10분 동안 박막을 증착하고 나머지 시간은 5 Hz로 100분간 증착하였다. 처음에 레이저 주파수를 1 Hz로 하여 박막을 증착한 것은 기판 위에 증착한 입자들이 안정된 자리를 찾을 수 있는 시간을 주기 위함이다. 처음부터 레이저 주파수가 너무 빠르면 증착된 박막에 빈 공간이 많이 생기므로 좋지 않다.

박막 증착이 끝난 후, ZnGa_2O_4 형광체 박막을 실온까지 자연 냉각시켰다. 증착이 끝난 박막은 습기에 약하므로 일정한 향온, 향습이 유지되는 시료 보관함(Iuchi, Auto Dry Decicator) 속에 보관하였다. 또한 PLD법으로 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막은 후열처리 효과를 측정하기 위해 고주파 전기로 사용하여 Ar 분위기에서 600 °C, 700 °C로 열처리하였다. 표 3.2는 본 실험에서 제작한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 증착 조건을 정리한 것이다.

표 3.2. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 증착 조건

Target	ZnGa ₂ O ₄ 형광체 세라믹
Substrate	Si(100), MgO(100), Al ₂ O ₃ (0001)
Substrate temperature	350 °C, 450 °C, 550 °C
O ₂ gas pressure	50, 100, 200, 300 mTorr
Excimer laser	ArF (193nm)
Repetition frequency	5Hz
Laser fluence	138 ~ 160 mJ
Target - substrate distance	35 ~ 40 mm
Deposition time	100 min

3.5. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 특성 평가

PLD법을 이용하여 여러 조건하에서 제작한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 구조 및 물성을 측정하기 위하여 XRD, AFM, 형광분광기 등을 사용하였다.

ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 구조와 결정성을 조사하기 위하여 X-선 회절 (Philips, X'Pert) 실험을 하였다. X-선은 Cu-K α 선으로 니켈 필터를 통과한 후 시료에 조사되었으며, 측정 시 가속전압 40 kV, 전류 30 mA로 하여 2θ 를 분당 2°의 스캔 속도로 측정했고, 이 때 산란각(2θ)은 0° ~ 80°였다. XRD는 물질의 구조를 해석하기 위한 장치이다. 이것은 X-선 생성원, 조사하려는 시료를 에워싸는 goniometer 및 goniometer 위에 나와 있는 X-선 detector로 구성되어 있다. 복사선 파장은 detector의 정면에 위치해 있는 monochromator에 의해 선택된다. 시료와 detector 위치에 대한 여러 기하학적인 구성이 가능하다. 그림 3.7의 $\theta - 2\theta$ 구성에서, 시료 표면에 대해 측정된 입사각 θ 와 입사 beam과 detector 사이의 각 2θ 가 동시에 감지된다. 결과적으로 시료 내에서 Bragg 조건을 만족하는 면들에 대한 회절 무늬를 얻을 수 있다. 이러한 구성은 시료 자체에 관한 회절 평면의 방향을 조사하려는 texture 측정에 사용된다.

ZnGa_2O_4 형광체 박막의 표면의 미세구조는 AFM(Digital Instrument, MutimodeTM SPM)을 사용하여 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 의 면적에 대하여 측정하였다. AFM은 시료 표면을 예리한 탐침(probe)으로 scanning하여 탐침과 시료 사이에 작용하는 힘을 측정하여 시료의 표면 형태나 특성을 알아내는 측정 장치이다. 탐침과 시료 사이의 거리를 $1\ \mu\text{m}$ 에서 $100\ \text{\AA}$ 이내까지 변화시켰을 때 탐침과 시료 사이의 근거리영역(시료 표면 $\sim 100\ \text{\AA}$ 정도)에서는 주로 원자간의 힘이 작용하고, 시료 표면으로부터 $3\ \text{\AA} \sim 4\ \text{\AA}$ 까지는 척력이 작용하고 그보다 멀어지면 인력이 작용한다. 한편 원거리가 되면 전하 또는 극성물질의 전기 쌍극자에 의한 정전기력, 자화에 의한 정자기력 등이 나타나는데, 이 힘들은 대개 인력으로 작용한다. 이와 같은 힘을 전기 신호로 검출하여 탐침과 시료 사이의 힘 또는 힘의 기울기를 구한다.

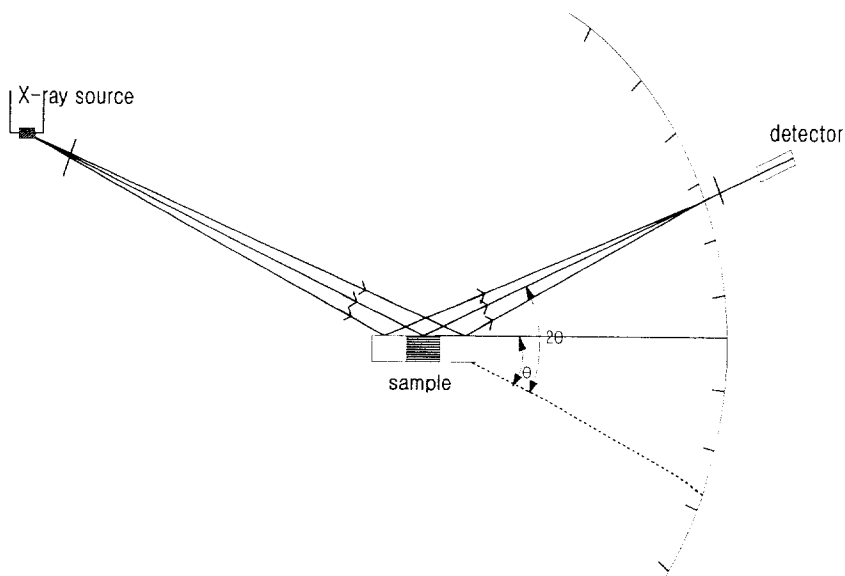


그림 3.7. X-선 회절기의 개략도. 회절 평면은 시료 평면과 나란.

AFM의 장점으로는 첫째, 도체, 반도체, 절연체 등 거의 모든 시료를 측정할 수 있고, 둘째로는 대기압 상태에서 측정하는 힘이 극히 작으므로 ($10^{-6} \sim 10^{-9}$ N) 대부분 비파괴로 측정 가능하며, 셋째로 다양한 환경(대기압 상태, 액체 내, 진공 중 등)에서 측정이 가능하고, 마지막으로 원자 분해능으로 삼차원 형상의 정보를 얻을 수 있다. 이런 장점들로부터 AFM은 절연체의 형상을 측정 할 뿐 아니라 반도체, 유기물, 생체 등에도 응용분야를 넓혀가고 있다.

PLD법으로 제작되어진 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 여기 스펙트럼과 발광 스펙트럼은 Luminescence Spectrometer(Perkin-Elmer, LS-50B)을 사용하여 실온에서 측정하였다. 원형 cell holder에 양면 tape를 사용하여 제작한 박막을 부착하여 박막 표면에 여기광을 집속하였다. 여기광원은 Xenon 램프를 사용하였다. 이때 Si(100) 기판에 증착한 박막의 형광을 얻기 위해 여기광의 232 nm 파장을 박막 표면에 조사하였고, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 와 $\text{MgO}(100)$ 기판에 각각 증착한 박막의 형광을 얻기 위해 여기광의 254 nm 파장을 박막 표면에 조사하였다. 형광을 측정하기 위해 excitation 슬릿의 분해능을 15 nm에 고정시켰고, emission 슬릿의 분해능을 10 nm로 고정된 상태로 200 nm ~ 600 nm의 파장 영역에서 형광을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. ZnGa_2O_4 세라믹 형광체의 특성

그림 4.1은 박막 증착을 위해 제작한 ZnGa_2O_4 세라믹 표적의 XRD pattern이다. 그림에서 보면 (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511)과 같은 피크들로 이루어진 스피넬 ZnGa_2O_4 다결정 상을 형성함을 알 수 있다. 특히 36° 근방에서 나타나는 (311) 피크가 ZnGa_2O_4 세라믹에 있어 주 피크임을 확인할 수 있다. ZnGa_2O_4 분말의 경우 XRD pattern의 주 피크는 (311) 면에서 나타나며, 이러한 결정구조에서 형광체로서의 특성이 우수한 것으로 알려져 있는데 본 실험에서 제작한 ZnGa_2O_4 세라믹의 경우도 분말의 경우와 같은 결과를 보임을 알 수 있다.

그림 4.2는 표적으로 사용하기 위해 1050°C 에서 3시간 소결하여 얻은 ZnGa_2O_4 형광체 세라믹을 254 nm의 자외선으로 여기시켜 실온에서 측정된 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. ZnGa_2O_4 형광체는 모체 그 자체로 청색 발광을 나타내는 특성을 가지고 있다. 그림에서 보면 ZnGa_2O_4 형광체 세라믹은 300 nm로부터 550 nm까지의 넓은 파장영역에서 광을 방출하는 스펙트럼을 나타내고 있고, 410 nm 근처에서 최대 피크값을 보이고 있다.

4.2. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막 특성

4.2.1. 산소 분압에 따른 박막 특성

일반적으로 ZnGa_2O_4 와 같은 산화물 형광체는 박막 성장 시 주입시켜주는 산소의 양과 후열처리 온도에 따라서 결정성과 형광특성이 달라진다. 그림 4.3은 주입시켜주는 산소의 양이 ZnGa_2O_4 형광체 박막에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해서 산소 분압을 50 mTorr, 100 mTorr, 200 mTorr, 300 mTorr로 변화시킴에 따른 XRD pattern을 나타낸 것이다. 이때 증착 시의 기판온도는 550°C 로 고정시켰고, target와 기판 사이의 거리

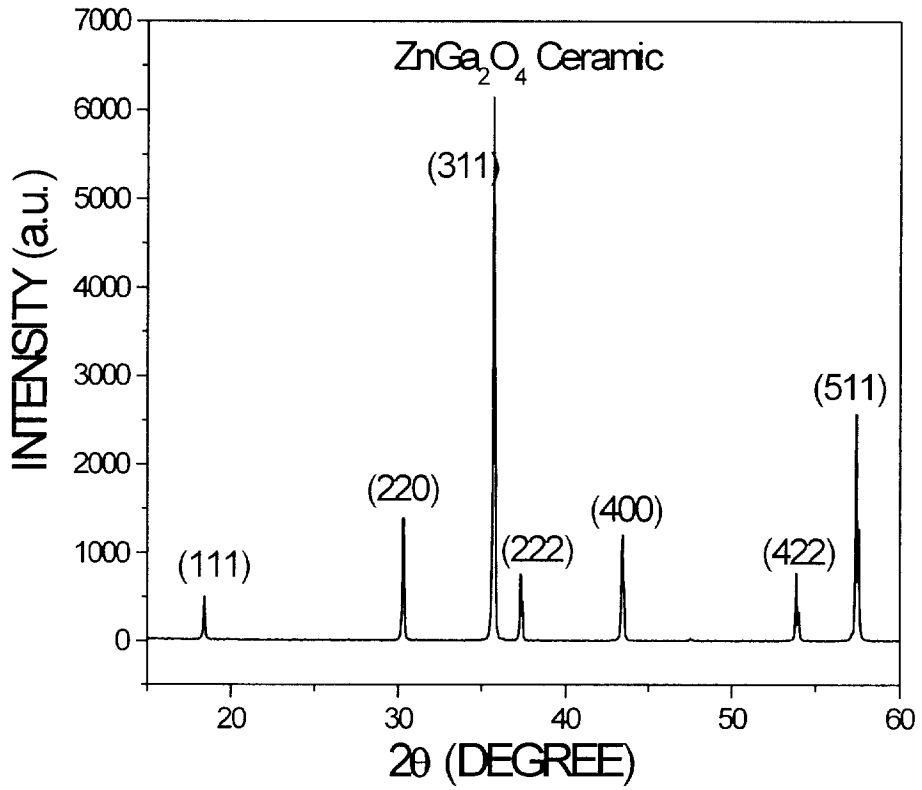


그림 4.1. ZnGa₂O₄ 형광체 세라믹의 XRD pattern

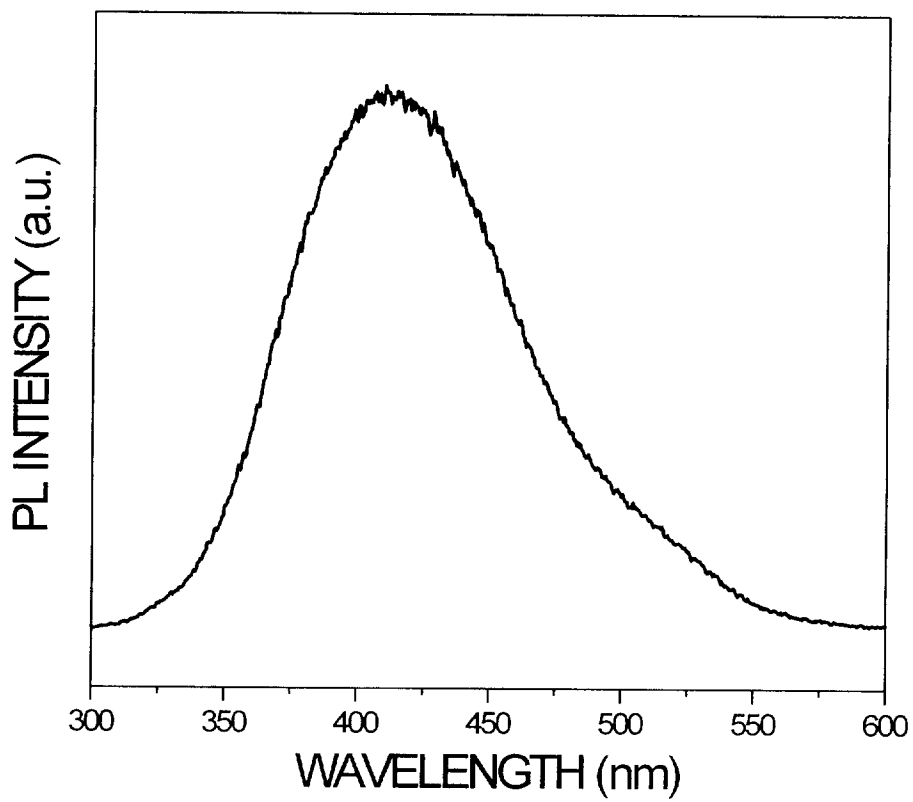


그림 4.2. ZnGa_2O_4 형광체 세라믹의 발광 스펙트럼

는 35 mm였으며 기판은 Si(100)을 사용하였다.

그림 4.3에서 보면 산소 분압에 관계없이 (111), (220), (311), (222), (400), (511)의 피크가 나타나고 있다. 이는 ZnGa_2O_4 와 Si(100) 기판의 lattice mismatch가 약 12 %여서 다결정 구조로 성장한 것임을 알 수 있다. 증착한 박막이 zinc gallate의 스피넬 구조와 일치함을 확인하였으며, 36° 근방의 (311) 피크가 ZnGa_2O_4 의 주 피크였다. 산소를 100 mTorr 주입할 때까지는 ZnGa_2O_4 분말과 유사한 XRD pattern을 나타내지만, 그 이상에서는 오히려 결정성이 나빠지는 것을 볼 수 있다. 따라서 산소의 주입 양에 따라서 박막이 성장될 때 박막의 결정성에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있다. 이는 ZnGa_2O_4 형광체 제조시 산소 분압에 따른 Ga_2O_3 와 같은 다른 상이 함께 나타난다는 보고^[16] 및 산소 분압이 증가되어짐에 따라 Zn^{2+} 이온의 손실이 줄어든다는 보고^[75,76]와 어긋나지 않는다. 특히 두 번째 상인 Ga_2O_3 상이 나타나는 것을 제외하면 산소 분압이 100 mTorr일 때가 ZnGa_2O_4 분말의 XRD pattern과 가장 유사함을 확인할 수 있었다. 또한 모든 산소 분압에서 Ga_2O_3 의 피크가 나타나는데, 이것은 증착 과정에서 증기 압력이 낮은 Zn^{2+} 가 휘발하여 새로이 나타나는 Ga_2O_3 피크로 예상되어진다.

ZnGa_2O_4 를 MgO(100) 기판에 증착한 Lee 등은 제작 과정의 산소 분압이 감소하면 PL의 세기가 감소하게 되고, ZnGa_2O_4 상 외에 Ga_2O_3 로 추정되는 두 번째 상이 출현한다고 보고하였다.^[75] 그리고 Hsu 등의 보고에 의하면 ZnGa_2O_4 형광체 분말 제조 시 표 4.1과 같이 ZnO와 Ga_2O_3 의 조성 비율 (mol%)을 달리하여 제조한 경우, 이들이 나타내는 XRD pattern은 B와 C의 경우는 단일상의 ZnGa_2O_4 스피넬 구조를 나타냈으나, A의 경우는 Ga_2O_3 조성비율이 ZnO의 조성비보다 많아 ZnGa_2O_4 외에 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 상이 나타남을 확인하였다.^[74] 또한 Moon 등의 보고에 의하면, ZnO의 조성비 (mol %)를 $\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 1.3:1, 1.2:1, 1.1:1, 1:1, 1:1.1, 1:1.2, 1:1.3$ 으로 변화시키면서 solid state reaction법으로 제조한 ZnGa_2O_4 분말 형광체의 XRD 결과는 $\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 가 1:1.1의 비에서 Ga_2O_3 의 상이 처음으로 나타나는 것에 비해 1.3:1의 비에서 처음으로 ZnO의 상이 나타나는 것을 확인하였다.^[77] 이는 형광체 제조시 Zn^{2+} 이온의 손실이 Ga^{3+} 이온의 손실보다는 많다는

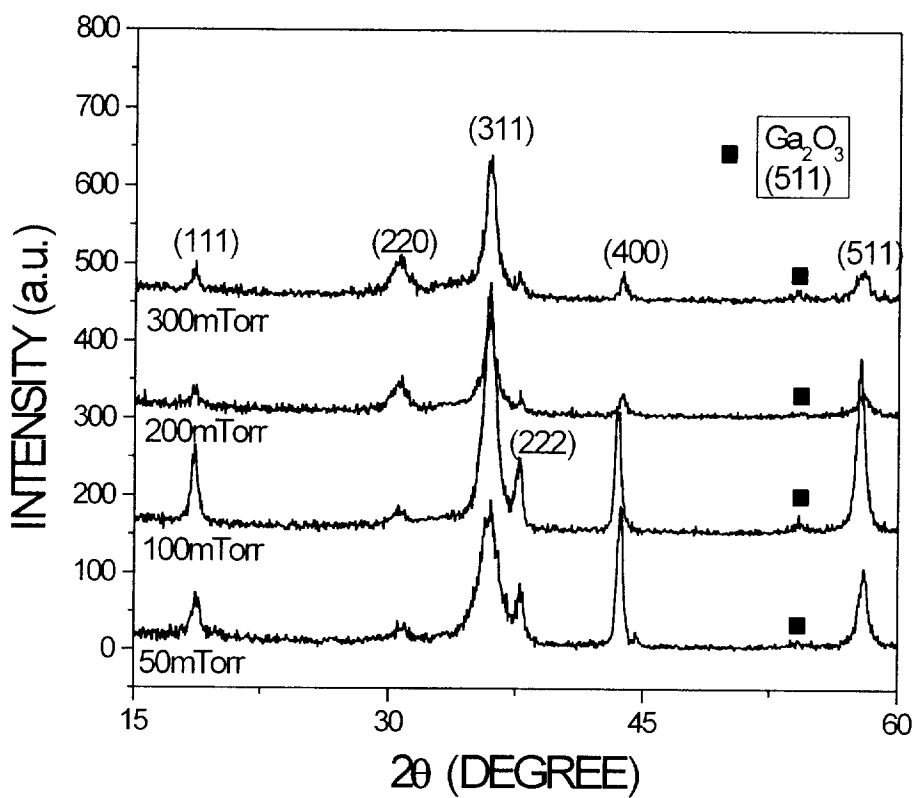


그림 4.3. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 산소
분압에 따른 XRD pattern

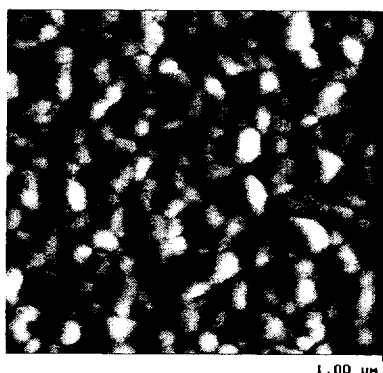
표 4.1. 소결 시킨 zinc gallate 시료들의 상과 발광 강도^[67]

Sample	Composition (mol %)		Phases in the calcined powders	Relative emission intensity
	ZnO	Ga ₂ O ₃		
A	44	56	ZnGa ₂ O ₄ + β -Ga ₂ O ₃	58
B	47	53	ZnGa ₂ O ₄	100
C	50	50	ZnGa ₂ O ₄	65
D	53	47	ZnGa ₂ O ₄ + ZnO	32
E	55	45	ZnGa ₂ O ₄ + ZnO	27

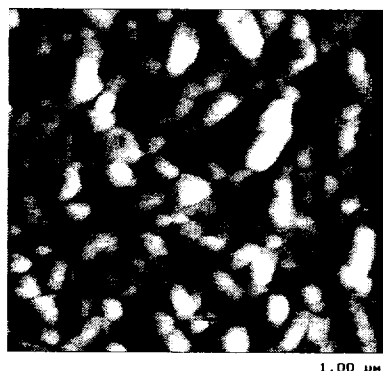
것을 나타내는 것으로 제안하였다. 본 실험의 결과인 그림 4.3에서와 같이 산소 분압에 관계없이 Ga₂O₃ 상은 나타나지만 ZnO의 상이 나타나지 않는 것은 형광체 분말 제조과정, target 제작과정 및 박막 제작과정에서의 Zn²⁺ 이온의 휘발이 Ga³⁺ 이온의 휘발보다는 많았음을 알 수 있다.

그림 4.4는 산소 분압에 따라서 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 AFM 사진이다. 그림에서 살펴보면 산소 분압에 따라서 증착한 박막의 표면, 결정성, 그리고 grain 모양들이 다르게 나타났음을 확인하였다. 산소 분압 50 mTorr와 100 mTorr의 경우 grain의 모양은 길쭉한 기둥모양을 나타내고 있고, 200 mTorr와 300 mTorr의 경우 원형에 가까운 grain 모양을 나타내었다. 특히 100 mTorr에서 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 경우가 가장 큰 grain을 형성하였는데, 이것은 그림 4.1에서 살펴본 XRD pattern 중에서 두번째 상인 Ga₂O₃ 상을 제외하면 가장 ZnGa₂O₄ 분말에 가까운 XRD pattern을 나타내는 것과 같은 연관성을 암시하고 있음을 알 수 있다. 따라서 ZnGa₂O₄ 형광체 박막을 성장시킬 때 최적의 산소 분압은 100 mTorr임을 알 수 있다.

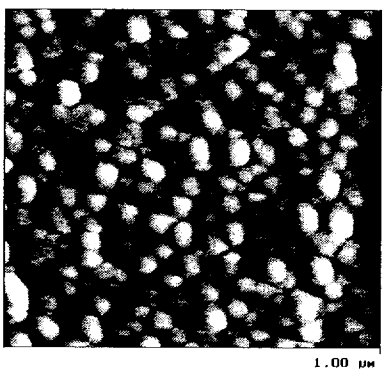
그림 4.5는 산소 분압에 따라 Si(100) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 실온에서 측정한 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 박막을 제작할 때 기판 온도는 550 °C이고, 기판과 target 사이의 거리는 3.5 cm로 유지하였다. 발광스펙트럼은 Xenon 램프의 232 nm 파장으로 여기하였다. 그림 4.5



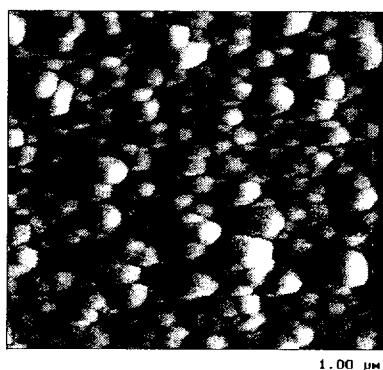
(a) 50 mTorr



(b) 100 mTorr



(c) 200 mTorr



(d) 300 mTorr

그림 4.4. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 산소 분압에 따른 AFM 사진

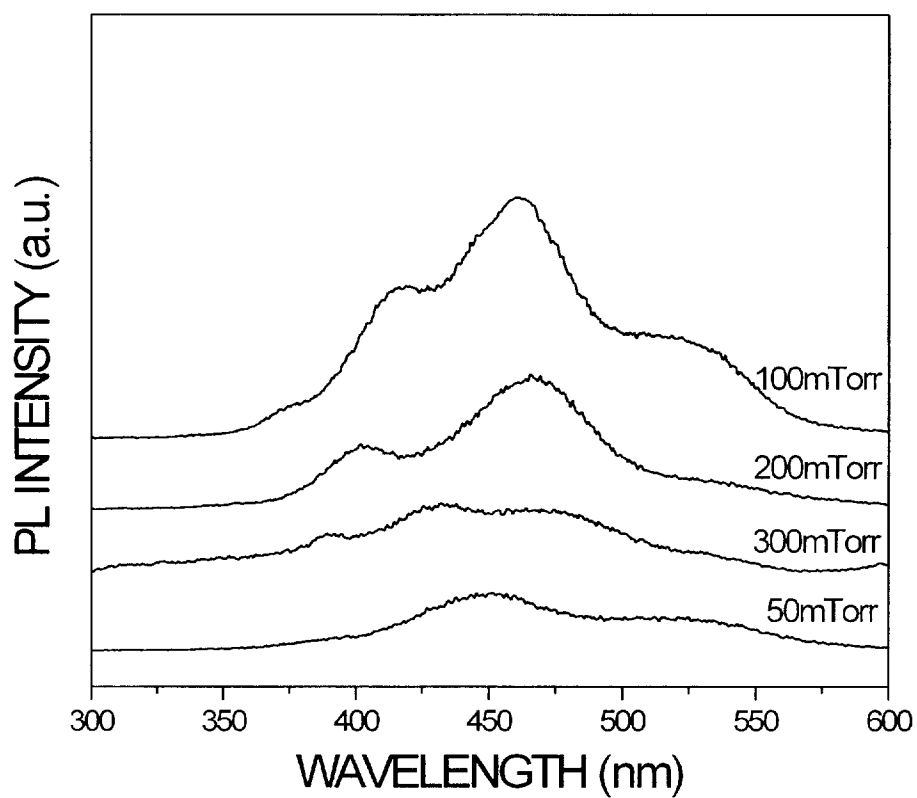


그림 4.5. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 산소
분압에 따른 발광 스펙트럼

에서 보면 발광 스펙트럼 내에 여러 개의 발광 밴드가 복합적으로 나타나면서 350 nm에서 600 nm까지 넓게 확장되어진 주 피크가 460nm인 발광 스펙트럼을 확인하였다. 개개의 발광 스펙트럼이 몇 개의 피크로 이루어진 형상임을 알 수 있다.

Hsu 등의 보고에 의한 표 4.1에 따르면 Ga_2O_3 가 과도하게 많은 A의 경우로 제작한 형광체의 PL 세기는 오히려 감소한다고 하였다.^[74] 또한 Lee 등의 보고에 의하면 산소 분압을 0 mTorr에서 130 mTorr까지 변화시키면서 증착한 박막의 경우, 산소 분압이 증가함에 따라 Zn/Ga의 비와 PL의 세기가 함께 증가하였다. 이는 두번째 상으로 추정되는 Ga_2O_3 상이 생성되어짐에 따라 결정성이 떨어짐에 기인한다고 제안하였다.^[75] 또한 Hsu 등의 보고에 의하면 공기 중에서 제작한 ZnGa_2O_4 형광체는 순수한 ZnGa_2O_4 상을 나타내지만 산소 분압이 없는 진공 중에서 제작한 ZnGa_2O_4 형광체는 ZnGa_2O_4 형광체 외에 Ga_2O_3 상이 형성되어짐을 확인하였다.^[16] 따라서 본 연구의 산소 분압에 따른 PL의 세기 증가는 ZnGa_2O_4 분말제조과정, target 제조과정에서 너무 많은 Zn^{2+} 이온들이 휘발됨에 따라 과도한 Ga^{3+} 이온들이 존재하게 되었으며 박막 제작 과정에서 산소 분압을 증가시킴에 따라 Zn/Ga의 비가 증가되어 Ga^{3+} 이온의 concentration quenching이 일어나는 시점까지는 PL 세기가 증가하고 있는 것으로 생각되어진다.

산소 분압이 100 mTorr를 넘어서 200 mTorr, 300 mTorr 이상으로 변할 경우 오히려 PL의 상대적 세기가 감소하였다. 이는 산소 분압 증가에 따른 Zn/Ga의 비가 증가되어져 여분의 Ga^{3+} 이온의 수가 상대적으로 감소되어진 것에 기인함을 알 수 있다. 따라서 본 연구의 산소 분압에 따른 XRD pattern 결과가 나타내는 것은 증착한 박막의 결정성 및 PL 세기 모두 산소 분압에 따라 많이 변하며, 증착 과정에서 산소 분압에 의해 변하는 Zn/Ga의 비가 박막 결정 성장에 큰 영향을 주는 주된 요인 중의 하나임을 알 수 있다.

4.2.2. 기판 온도에 따른 박막 특성

Si(100) 기판에 산소 분압 100 mTorr를 유지하면서 기판의 온도를 변화

시키면서 PLD법으로 제작한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 결정 구조 분석 및 표면 형상, 그리고 발광 특성을 조사하였다. 기판 온도가 박막 증착 과정에 미치는 영향을 조사하여 결정성 및 발광 특성에 가장 좋은 기판 온도를 구하였다.

그림 4.6은 Si(100) 기판에 증착 온도를 350 °C, 450 °C, 550 °C로 변화시키면서 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 (111), (220), (311), (222), (400), (511)면 방향의 피크들이 나타나는 다결정 구조를 가짐을 확인하였고, 특히 35 ° 부근의 (311)면 방향의 피크와 44 ° 부근의 (400)면 방향의 피크가 많은 변화를 보이고 있다. 350 °C의 경우 (311)면 방향의 피크가 다른 피크들에 비해 상대적으로 크지만 아직까지 완전한 zinc gallate 스피넬 구조를 형성하지 못한 것으로 생각된다. 450 °C부터는 ZnGa_2O_4 분말과 유사한 면 방향의 피크들이 나타나는 것으로 보아 450 °C부터 스피넬 구조를 형성하는 것으로 보여진다.

Si(100) 기판에 radio frequency magnetron sputtering법으로 제작한 ZnGa_2O_4 형광체 박막에 대한 Hsieh 등의 보고와 같이 기판 온도가 증가함에 따라 (311)피크가 증가되어지며 (222)피크가 점차 약해지는 특성을 나타냈다.^[78] 특히 증착 온도에 관계없이 54 ° 근방에서는 다른 피크들에 비해 상대적으로 작지만 Ga_2O_3 의 (511)피크가 나타났다. 이것은 증착 과정 중에 ZnO의 증기압이 Ga_2O_3 보다 훨씬 높아서 Zn 이온의 손실에 의한 것으로 볼 수 있다.^[16]

그림 4.7은 기판 온도 변화에 따라 Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 AFM 사진이다. 증착 온도에 관계없이 길쭉한 타원 형태와 둥근 원형 형태의 grain들이 복합적으로 증착하였음을 알 수 있고, 이 결과는 그림 4.6에서 본 XRD pattern의 결과와 일치함을 알 수 있다. Grain은 60 nm에서 100 nm까지의 크기로 균일하게 성장하였음을 확인할 수 있었다.

그림 4.8은 Si(100) 기판에 증착한 기판 온도에 따른 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 발광 스펙트럼이다. 여기광은 $\lambda = 232 \text{ nm}$ 를 사용하였다. 그림 4.8에서 보면 증착 온도가 증가할 수록 더 높은 발광 강도를 가짐을 확인하였고, 350 nm에서 600 nm까지의 넓은 영역의 발광 밴드를 가지며, 460 nm에서 주 피크 위치임을 확인할 수 있었다. Hsieh 등은 기판 온도가 증가함

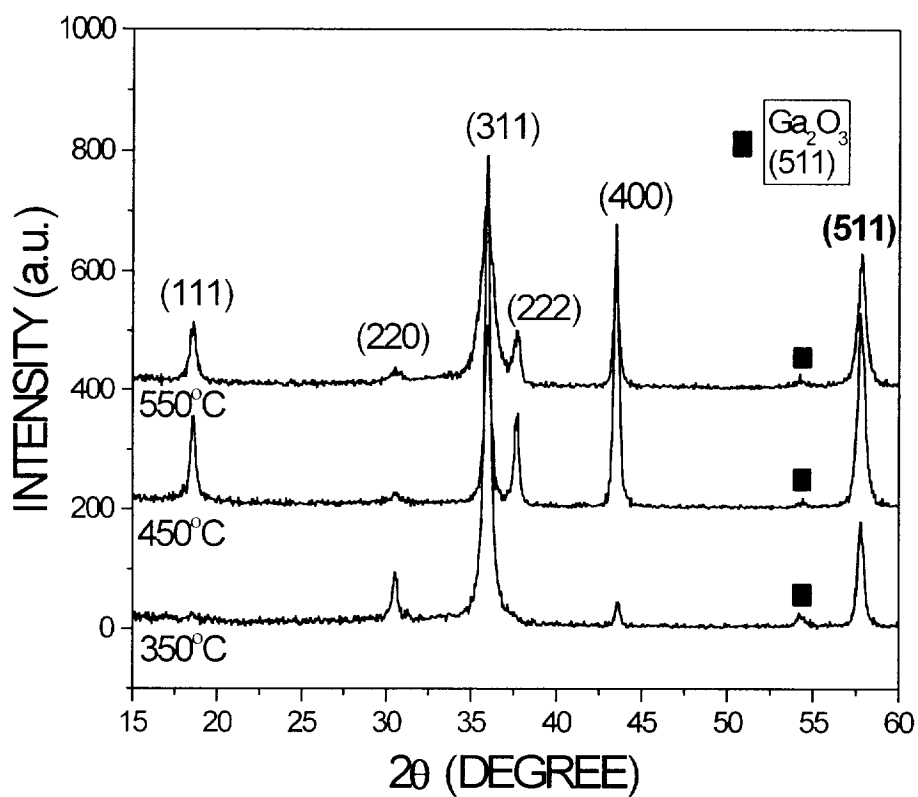
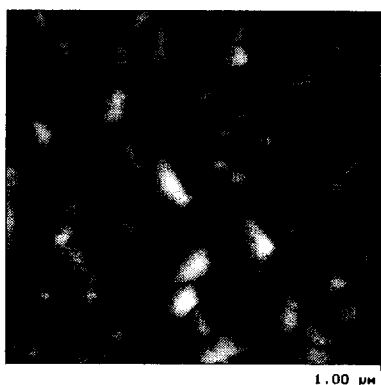
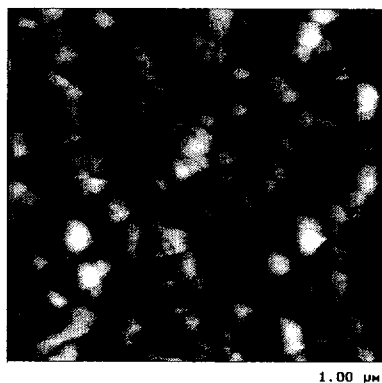


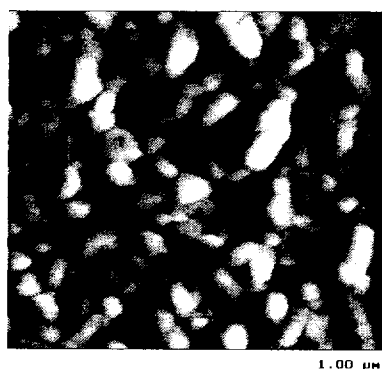
그림 4.6. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 기판 온도 변화에 따른 XRD pattern



(a) 350 °C



(b) 450 °C



(c) 550 °C

그림 4.7. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 온도 변화에 따른 AFM 사진

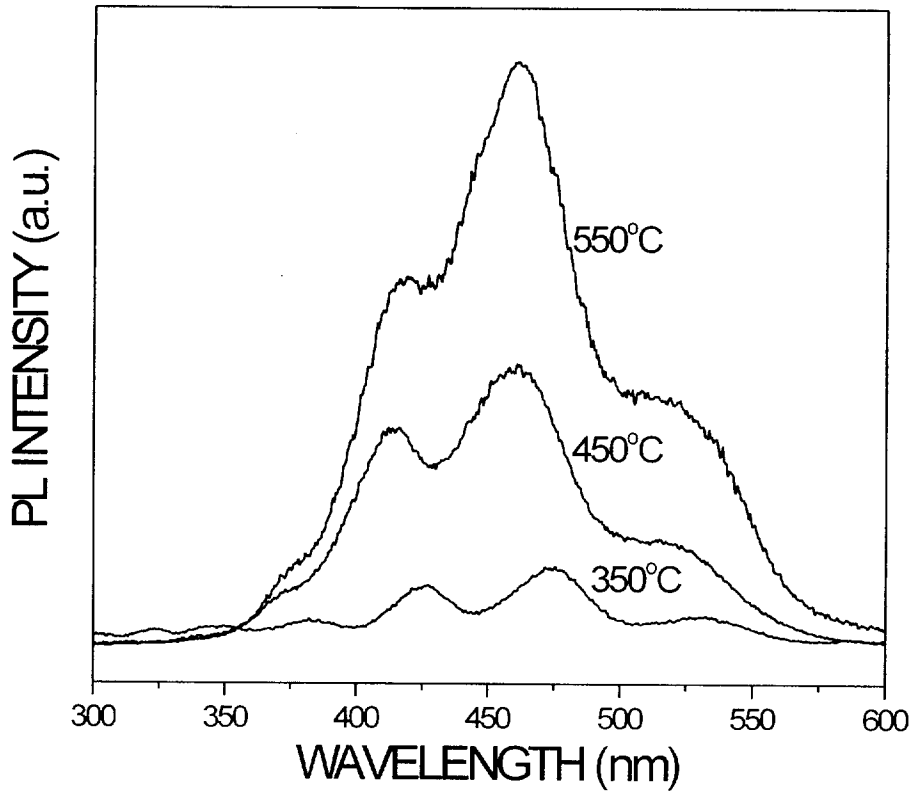


그림 4.8. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 발광 스펙트럼

에 따라 Si(100) 기판에 증착 되어지는 박막의 (222) 우선 배향성이 사라지고 (311)면이 주 피크인 분말의 XRD pattern 형태로 되어져 감을 확인하였다.^[78] 또한, Si(100) 기판에 증착한 박막의 경우 ZnGa_2O_4 형광체 분말과 유사한 결정 구조를 보이는 박막일 수록 PL의 세기가 더욱 좋다고 보고하였다.

본 연구의 경우 앞의 그림 4.7의 온도 증가에 따른 박막의 XRD pattern 이 분말 형태의 XRD pattern으로 바뀌어지고, 온도 증가에 따라 PL의 상대적 세기가 증가함을 확인할 수 있다. 또한 분말과 유사한 XRD pattern 을 보이는 기판 온도 450 °C 이상에서 증착한 박막들의 PL 스펙트럼들은 각각의 피크 위치가 거의 변하지 않음이 확인되었다. 이는 기판 온도 증가에 따라 발광에 관여하는 이온들의 에너지 준위에서의 큰 변화가 없음을 의미하고, 기판의 온도가 증가함에 따라 상대적으로 피크의 세기가 증가하는 것은 Zn^{2+} 이온의 손실이 Ga^{3+} 이온의 손실보다 많아서 발광에 관여되는 site의 수가 증가함에 기인한 것으로 보여진다. 따라서, 제작과정에서 다른 제작 조건은 고정시킨 채 기판 온도만 변화시킬 경우 Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 경우 증착하는 기판의 온도가 높으면 높을 수록 ZnGa_2O_4 분말의 결정성과 유사하게 되어지며, 분말의 결정성에 가까워 질 수록 발광 특성이 좋음을 확인하였다. 그리고 증착하는 과정에서 진공 챔버 내의 산소 분압과 마찬가지로 기판의 온도 또한 박막의 결정성 및 발광에 관여되는 중요한 인자임이 드러났다.

4.2.3. 후열처리 온도에 따른 박막 특성

PLD법에 의해 Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막을 후열처리 하여, 박막의 결정성과 발광 특성이 후열처리 온도에 따라 변하는 의존성을 구하였다.

그림 4.9는 기판온도 550 °C에서 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막을 600 °C, 700 °C로 후열처리한 후의 XRD pattern이다. 증착 조건은 산소 분압 100 mTorr와 Si(100) 기판을 사용하였다. 그림에서 보면 550 °C에서 증착한 박막의 경우는 각 피크들의 반치폭이 크고, 후열처리 온도가 높아짐에 따라

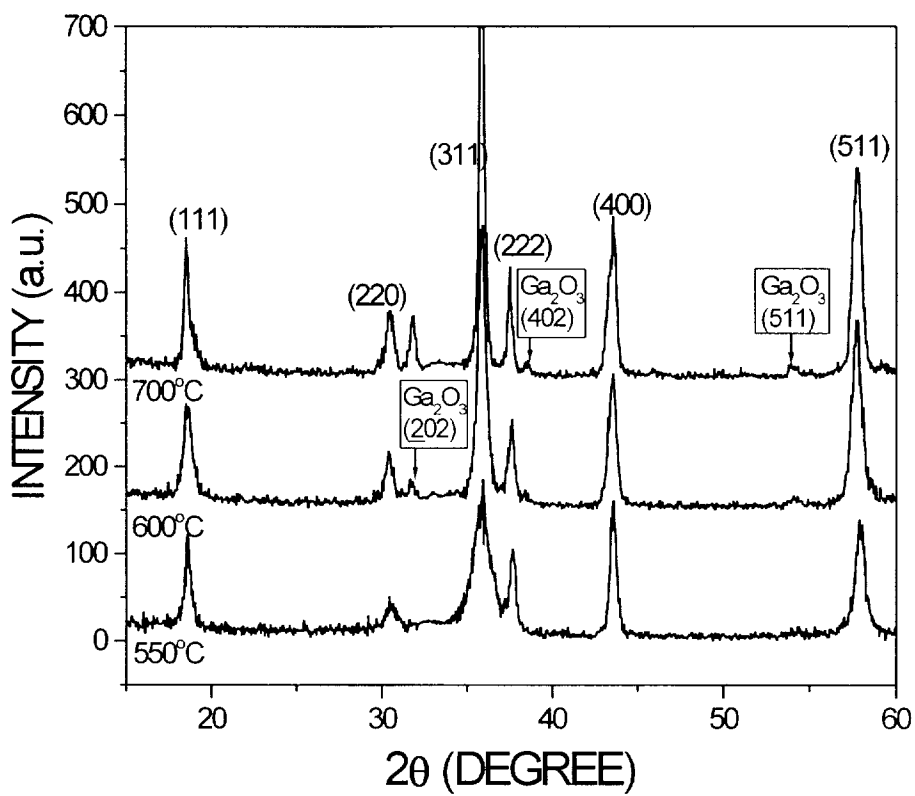


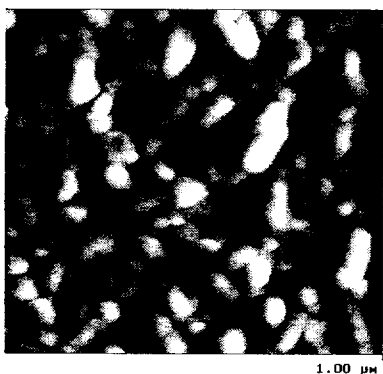
그림 4.9. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 후열처리 온도에 따른 XRD pattern

서 모든 피크의 반치폭이 줄어들었고, 주 피크인 (311) 면의 피크의 세기가 상대적으로 증가함을 알 수 있다. 특히 후열처리를 한 후의 박막에 있어 두드러진 특징은 온도가 높아질수록 550 °C에서 나타나지 않았던 Ga_2O_3 의 피크들이 나타난다는 것이다. 이것은 Lee 등이 발표한 기판 온도가 200 °C 보다 높아지면 Zn 이온들이 휘발되어 상대적으로 Ga^{3+} 이온들이 많아진다는 것^[63]과 일치하는 결과라고 사료된다. 또한 이 결과는 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 발광 특성에 영향을 미칠 것이라고 예측할 수 있다.

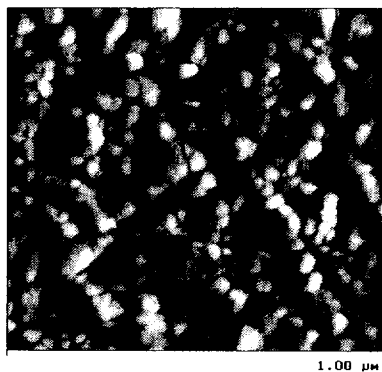
그림 4.10은 산소 분압 100 mTorr하에서 기판온도 550 °C로 유지하며 Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 박막의 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 크기의 한 표면을 AFM으로 촬영한 표면의 사진이다. 그림 4.10 내의 (a), (b), (c) 사진들은 각각 550 °C(as-grown)상태 및 600 °C, 700 °C에서 후열처리한 후의 AFM 상들이다. 후열처리는 Ar가스 분위기에서 30분간 행하였다. 서로 다른 온도에서의 후열처리 과정에 따라 ZnGa_2O_4 박막의 표면 morphology들은 많이 변하였다. 후열처리 온도가 점진적으로 증가함에 따라 표면상의 grain 모양이 거의 응집이 없는 길쭉한 타원 형태로부터 둥근 원형 형태로 심하게 응집되어 수십 nm 내의 응집체가 형성되어져 감을 확인할 수 있었다.

그림 4.11은 100 mTorr의 산소 분압하에서 Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 박막을 각각 550 °C(as-grown), 600 °C, 700 °C 온도들에서 30분간 후열처리 한 후, 460 nm 형광을 monitoring한 ZnGa_2O_4 박막의 여기 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 전체적인 거동 형태를 보면 단일 온도 내의 최고 피크치는 약 232 nm 근방으로서 그 위치는 거의 변하지 않으나, 후열처리 온도가 증가함에 따라 상대적인 세기는 감소하고 있다. 이는 후 열처리 온도가 증가함에 따라 박막 표면에서의 흡수와 관련된 이온 분포가 변화하는 것으로 보여지며, 이 부분은 뒤의 발광 스펙트럼에서 나타난 후 열처리 온도가 증가함에 따른 박막 표면의 변화와 어긋나지 않는다.

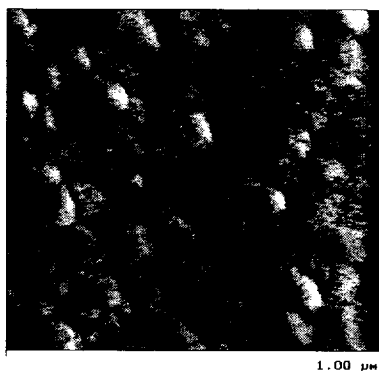
Solid state reaction법으로 제작한 Mn^{2+} 를 첨가한 ZnGa_2O_4 형광체 분말에 대한 Shea 등의 연구 결과에 의하면, 300 nm 이하의 자외선 영역에서 ZnO는 거의 흡수가 일어나지 않지만 Ga_2O_3 의 여기 스펙트럼들은 ZnGa_2O_4 형광체의 여기(230~260 nm)와 거의 동일한 패턴 및 피크 위치를 가진다고 보고되었다.^[79] 또한, Hsieh 등은 기판 온도가 증가함에 따라 Ga/Zn의



(a) as-grown (550°C)



(b) 600°C



(c) 700°C

그림 4.10. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의
후열처리 온도에 따른 AFM 사진

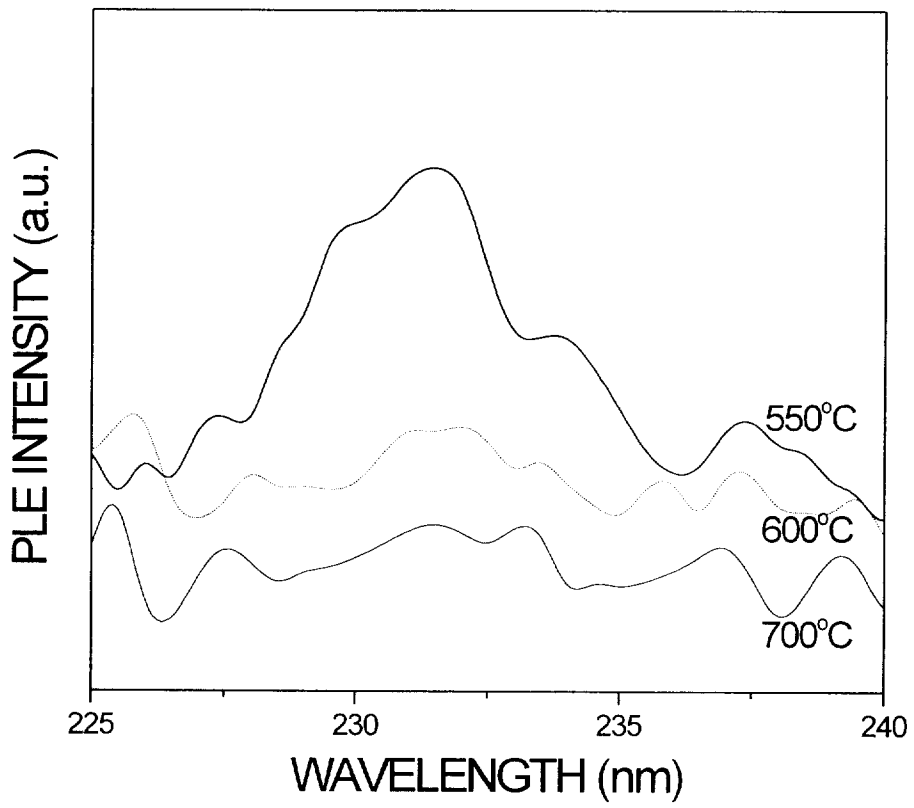


그림 4.11. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 후열처리 온도에 따른 여기스펙트럼. 460 nm 의 형광을 monitor 하였다.

비가 증가함을 보고하였다.^[80,81] 그러나, 본 연구 결과는 후열처리 온도가 증가할 수록 460 nm 형광을 monitoring한 여기 스펙트럼의 상대적인 세기는 감소하였다.

그림 4.12는 100 mTorr의 산소 분압에서 Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 박막을 각각 550 °C (as-grown), 600 °C, 700 °C의 온도에서 30분간 후열처리 한 후 자외선 영역의 빛인 $\lambda = 232 \text{ nm}$ 의 여기광으로 여기한 발광 스펙트럼이다. 460 nm에서 주 피크를 갖는 350 nm ~ 600 nm 범위에 걸치는 넓은 band의 형태를 보인다. 후열처리 온도가 증가할 수록 단일 스펙트럼 상의 주 피크의 강도는 점점 줄어들고 있음을 확인하였다. 이는 그림 4.11의 후열처리 온도가 증가함에 따라 460 nm에서 monitoring한 여기스펙트럼의 상대적인 세기가 감소하는 것과 관계가 있으며, 후열처리 온도가 증가함에 따라 발광과 흡수에 관여되는 Ga^{3+} 이온들의 수가 많아져 Ga^{3+} 이온에 의한 concentration quenching 효과에 기인하는 것으로 해석된다. 또한, 그림 4.12에 나타난 바와 같이 후열처리 온도가 증가할 수록 단일 스펙트럼 상의 주 피크의 위치가 서로 다른 위치에서 나타나지만 개개의 스펙트럼 내의 작은 피크들의 상대적인 위치는 거의 변하지 않음이 확인되었다.

Hsu 등의 보고인 표 4.1에 따르면 표 4.1내의 B와 C의 경우보다 A의 경우가 Ga_2O_3 의 양이 많으나 측정되는 형광의 세기는 오히려 A의 경우가 약하게 측정되어짐을 보고하였다.^[74] 이는 형광을 내는 에너지 준위가 이온의 에너지 준위가 아닌 결정 내의 결함이나 새롭게 생성된 전자-홀 쌍(exciton) 등이 모체 gallate 그룹에서 발광적으로 재결합이 일어나는 것으로 추정 가능하다. 그리고 저온 후열처리 과정에서는 나타나지 않았던 피크들 (370 nm, 410 nm, 460 nm, 510 nm)이 고온 후열처리 후의 시료에서는 새롭게 나타나기 시작하였다. 그림 4.12에서 주 피크의 위치는 510 nm 범위에 걸친 460 nm의 위치와 370 nm 위치에서 나타나고 있음을 확인할 수 있었다.

따라서, 본 실험 결과로부터 Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 후열처리 온도에 따라 박막 결정성은 as-grown 상태와는 다름을 확인하였다. 또한, 후열처리 온도 변화에 따라 결정 구조 변화뿐만 아니라 발

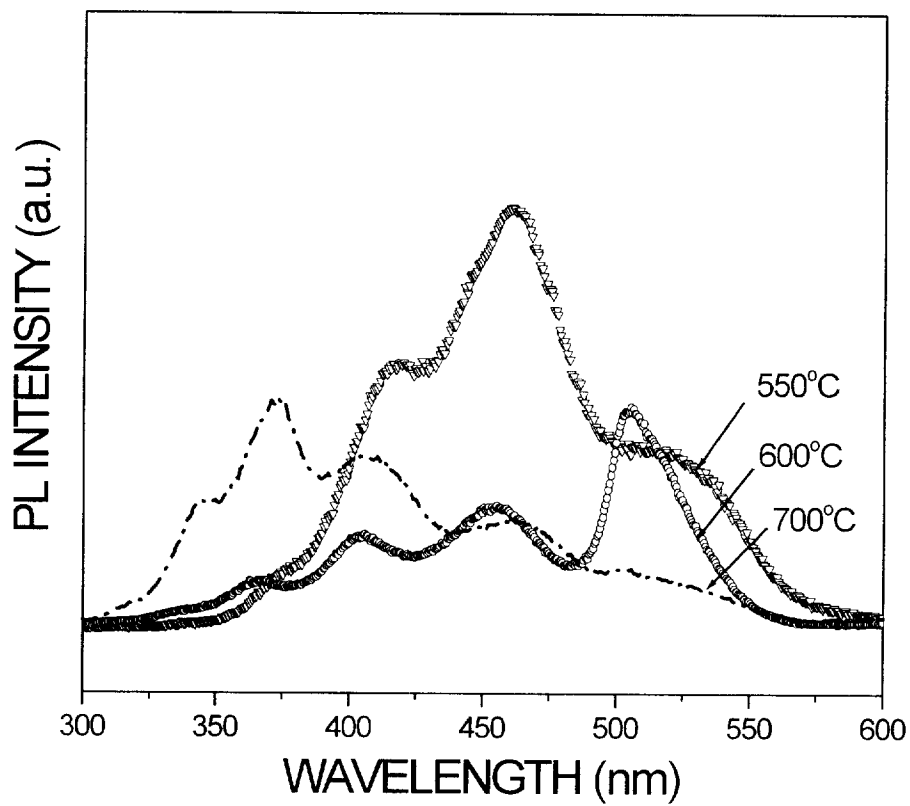


그림 4.12. Si(100) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의
후열처리 온도에 따른 발광 스펙트럼

광 스펙트럼 내에 나타나는 형광의 주 피크의 위치가 변하고, 형광의 주 피크의 세기가 점점 작아 지는 특성들을 확인하였다. 따라서, 박막 제작 후의 열처리 온도 또한 박막의 결정성 및 발광 특성에 관여되는 한 인자임을 확인할 수 있었다.

4.3. $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 박막 특성

PLD 방법을 이용하여 ZnGa_2O_4 형광체 박막을 제작하는 경우, 기판의 영향에 관한 종합적인 연구 결과는 아직 체계적으로 연구되어지지 않은 실정이다. 그래서 본 연구에서는 박막을 제작할 때 다른 조건은 변화 없이 기판 종류만을 변화시켜 우수한 형광 특성을 내는 기판을 조사하였다. 본 연구에서는 ZnGa_2O_4 형광체 박막에 대한 새로운 기판으로서 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 물질을 사용하여 증착한 박막의 결정 구조 및 형광 특성에 관한 조사를 하였다. $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판에 PLD법으로 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막에 대한 다른 연구자들의 연구 결과는 아직까지 연구되어 보고된 바 없는 상태이다. 앞의 실험 결과들과 같이 Si(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 경우는 몇몇 연구자들에 의해 PLD법이 아닌 radio frequency magnetron sputtering법과 같은 다른 증착법을 사용하여 제작한 연구 결과가 보고되어 있는 실정이다.

그림 4.13은 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판에 증착한 기판 온도에 따른 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 XRD pattern이다. 그림에서 보면 증착 온도가 낮을 수록 완전한 ZnGa_2O_4 상을 형성하지 못하여 (311)면 방향의 피크가 주로 나타나고 있는 반면, 증착 온도가 높아질수록 (111), (220), (311), (222), (511)면 방향의 피크들이 나타나는 zinc gallate 스피넬 구조와 일치함을 확인하였다. 특히 35° 부근의 (311)면 방향의 피크는 온도가 높아질수록 감소하였고, 상대적으로 37° 부근의 (222)면 방향의 피크의 세기가 증가함을 확인하였다. 또한 550°C 에서 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 경우 (111), (222), (511)면 방향의 피크들이 다른 피크들에 비해 상대적으로 크게 나타나고 있는 것을 확인하였다. 이는 lattice mismatch가 큰(12 %) Si(100)의 경우와는 달리 ZnGa_2O_4 가 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 와 lattice mismatch가 약 6 % 인 것을 고려할 경우

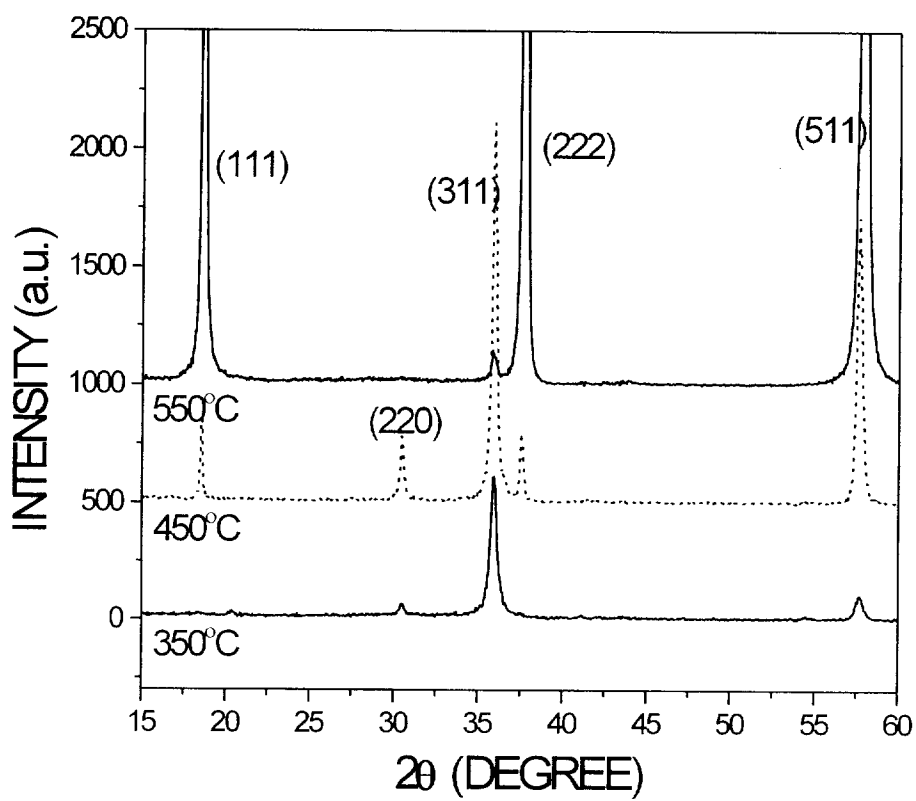


그림 4.13. Al₂O₃(0001) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의
기판 온도에 따른 XRD pattern

서로 나란한 (111)면과 (222)면 방향의 성장이 우세함을 확인할 수 있었다. 따라서 기판과 박막의 lattice mismatch가 작을 수록 기판에 따라 특정한 우선 배향성을 가짐을 알 수 있다.

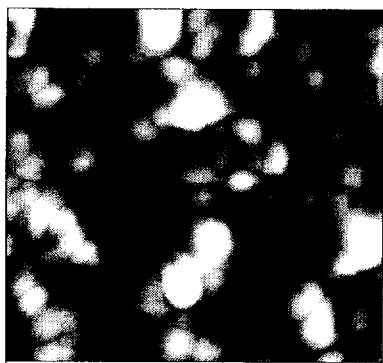
그림 4.14는 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판에 기판 온도 변화에 따라 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 AFM 사진이다. 기판 온도가 350°C 인 경우 둥근 형태의 grain들과 이 grain들이 엉겨붙은 균일하지 못한 표면 형태를 나타내고 있다. 450°C 의 경우에는 크기가 비슷한 둥근 형태의 grain들이 비교적 균일하게 증착하였음을 알 수 있다. 한편 550°C 의 경우는 길쭉한 타원 모양의 grain들이 두 개씩 짝을 이루어 나비 날개 모양을 한 특이한 형태의 grain들을 형성하였음을 확인하였다.

그림 4.15는 산소 분압 100 mTorr에서 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 온도에 따라서 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기광은 $\lambda = 254\text{ nm}$ 를 사용하였다. 그림에서 보면 증착 온도에 관계없이 460 nm에서 최대 피크를 갖는 300 nm에서 600 nm까지의 넓은 범위의 파장 영역에 걸쳐서 형광 스펙트럼이 나타남을 확인하였다. 증착 온도가 높아질수록 형광 스펙트럼의 강도가 증가함을 확인하였다. 이는 Si(100)면 위에 증착한 박막의 기판 온도 증가에 따른 형광의 세기 증가와 일치하는 결과임을 알 수 있다.

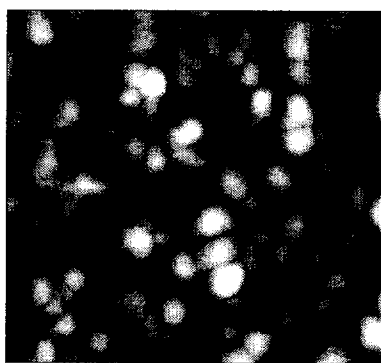
4.4. $\text{MgO}(100)$ 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 박막 특성

박막을 제작하는 방법을 PLD법으로 하고, ZnGa_2O_4 형광체 박막 제작시의 다른 조건은 변화 없이 기판의 종류만 변화하였을 경우에 나타나는 기판의 영향에 관한 종합적인 특성을 조사하기 위해, $\text{MgO}(100)$ 기판을 사용하여 기판 온도 변화에 따른 결정 구조 및 발광 특성에 관해 조사하였다.

그림 4.16에는 산소 분압 100 mTorr하에서 박막의 기판 온도(350°C , 450°C , 550°C)변화에 따라 $\text{MgO}(100)$ 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 박막의 XRD pattern을 나타냈다. 기판 온도 변화에 관계없이 MgO 기판 자체의 강한 회절 피크 때문에 박막 내의 다른 회절 피크의 크기는 상대적으로 매우 약하게 나타나고 있다. 특히 43° 부근에서는 $\text{MgO}(200)$ 기판과 거의 비



(a) 350 °C



(b) 450 °C



(c) 550 °C

그림 4.14. $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의
기판 온도에 따른 AFM 사진

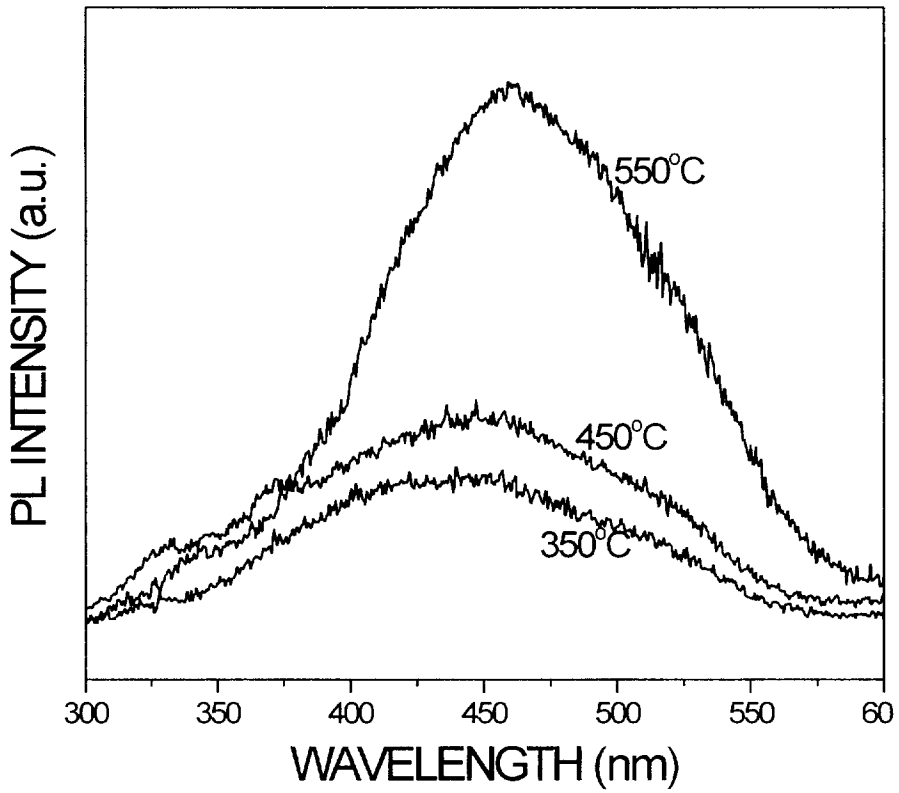


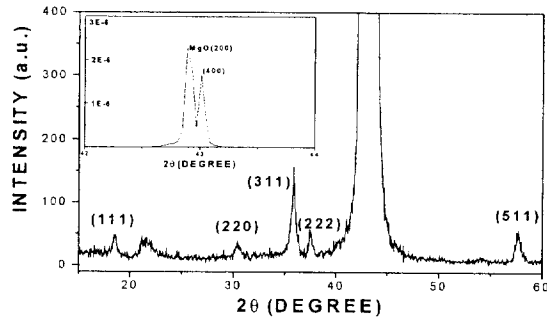
그림 4.15. Al₂O₃(0001) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의
기판 온도에 따른 발광 스펙트럼

슷한 강도의 (400) 피크가 관찰됨을 확인하였다. 이것은 MgO 기판과 ZnGa_2O_4 의 결정 구조가 같은 Cubic 구조를 가지고 있고, lattice mismatch 가 2 %이내로 매우 작아 ZnGa_2O_4 박막 성장 시 MgO 기판과 같은 면 방향으로 epitaxial 하게 성장한 결과로 여겨진다. 그러나 본 실험에서는 350 °C의 기판 온도에서 성장한 박막의 XRD pattern이 ZnGa_2O_4 분말의 XRD pattern에 가까운 (311)면이 상대적으로 강한 피크 높이를 나타내었다. 박막을 증착하는 초기에는 표면 에너지를 최소화하려는 경향에 의해 최소 표면 에너지를 갖는 면이 기판에 평행하게 성장하는 것으로 알려져 있다.^[82] 이러한 예는 ZnGa_2O_4 와 같은 스피넬 구조를 갖는 Mn-Zn 페라이트 박막을 비정질 기판에 증착하였을 때, 일반적으로 (111) 우선 배향성을 갖는다는 결과와 일치한다. 또한, 스피넬 구조에서 산소 이온과 금속 이온의 이온 반경을 고려할 경우 산소 이온이 금속 이온에 비해 훨씬 크기 때문에 산소 이온에 의한 영향으로 원자 충전 밀도를 계산하였을 때 (111) → (100) → (311)의 순서로 원자 충전 밀도가 감소한다는 결과에서 (111)면이 최소 표면 에너지를 갖는 면임을 알 수 있다.^[83,84] 그러나 박막의 두께가 점점 두꺼워지면 초기 박막 성장의 현상과는 달리 기판에 빨리 성장하는 방향으로 박막이 성장하여 (100) 우선 배향성이 나타날 수 있다.

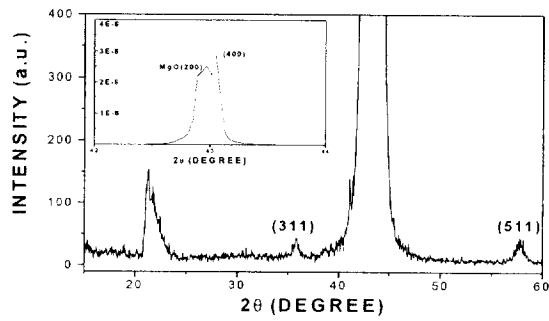
Ming 등은 (111) 우선 배향성을 가지는 박막에서도 박막 성장이 진행됨에 따라서 (100)면이 (111)면의 성장속도보다 빠르게 성장하여 우선 배향성이 바뀔 수 있다고 보고하였다.^[85]

그림 4.17은 산소 분압 100 mTorr의 조건에서 MgO(100) 기판에 증착한 기판 온도에 따른 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 AFM 사진이다. 기판온도 350 °C에서 증착한 경우 둥근 형태의 grain들이 균일하게 형성되어진 표면 형태를 나타내고 있다. 450 °C의 경우는 작은 grain들이 서로 응집되어진 거대 grain들이 나타나고 있음을 알 수 있다. 기판 온도가 550 °C인 경우에 있어서는 작은 grain들과 이 작은 grain들이 엉겨붙어 형성된 grain들이 공존하는 표면 형태를 보이고 있다.

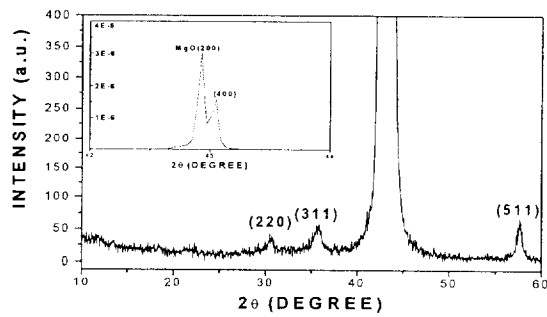
그림 4.18은 산소 분압 100 mTorr에서 MgO(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 온도에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 실온에서 자외선 영역의 빛인 $\lambda = 254 \text{ nm}$ 의 여기광에 의해 여기한 발광



(a) 350 °C

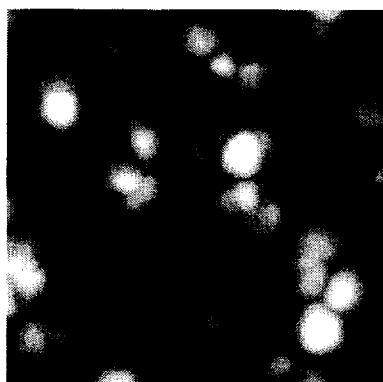


(b) 450 °C

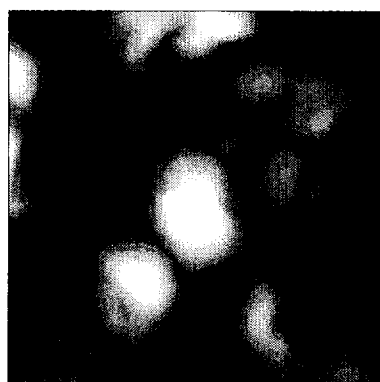


(c) 550 °C

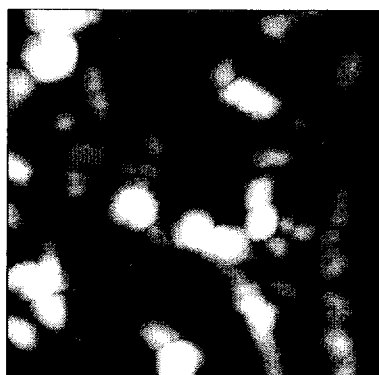
그림 4.16. MgO(100) 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 온도에 따른 XRD pattern



(a) 350 °C



(b) 450 °C



(c) 550 °C

그림 4.17. MgO(100) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 AFM 사진

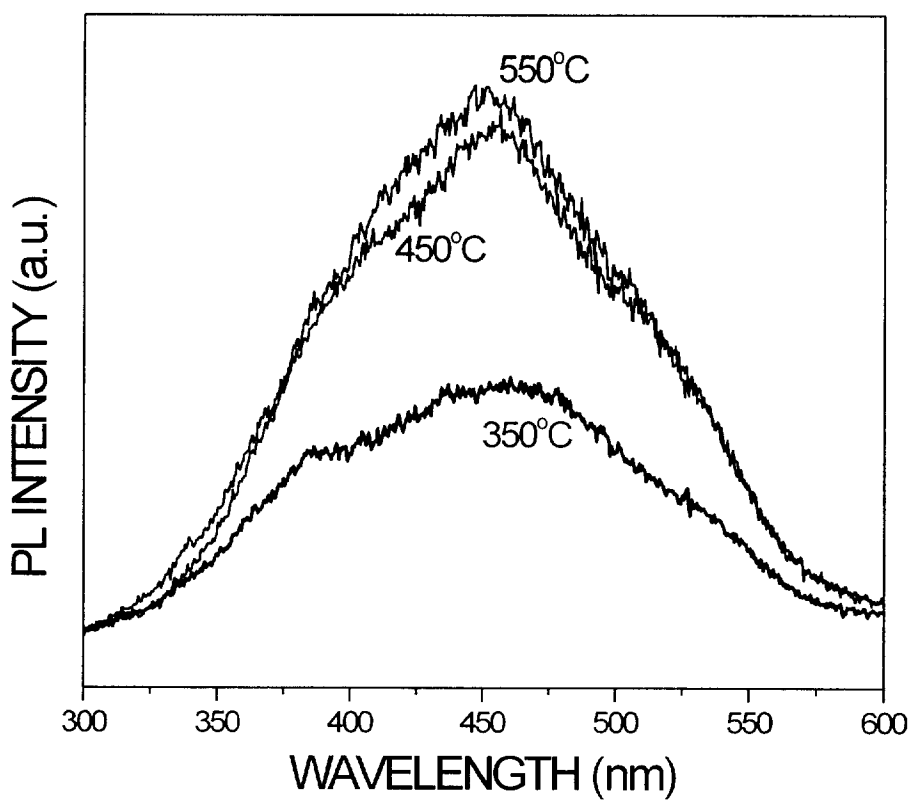


그림 4.18. MgO(100) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 발광 스펙트럼

스펙트럼이다. 기판 온도에 관계없이 넓은 band gap을 갖는 반도체와 같이 강한 자체 활성화에 기인된 발광에 의해 300 nm에서 600 nm까지의 넓은 영역의 형광 스펙트럼을 나타낼 수 있고, 이 결과는 Tran 등이 보고한 결과와 일치함을 알 수 있다.^[74,86,87] 특히 기판 온도에 따라서 나타나는 발광 스펙트럼의 최대 강도 피크는 각각 464 nm, 456 nm, 그리고 451 nm로서 온도가 증가함에 따라서 발광 강도의 세기가 증가하였다. 350 °C의 경우는 발광 강도의 세기도 약하고 곡선 형태도 다른 온도에 비해 완전한 gaussian 형태를 보이지 못하고 있다. 이것은 증착 온도가 낮아 충분히 결정화되지 않아서 나타나는 현상으로 여겨진다.

그림 4.18의 결과는 Si(100) 기판, Al₂O₃(0001) 기판에 증착한 박막의 기판 온도 증가에 따른 PL 세기의 증가와 일치하는 결과로서, 이들 세 개의 기판에 증착할 때 산소 분압을 100 mTor로 일정하게 유지하였다. Lee 등의 보고에 의하면 산소 분압 100 mTorr에서 MgO(100) 기판에 증착한 박막의 경우 기판 온도가 증가하면 할수록 PL의 상대적 세기가 증가함을 관측하였다.^[75] 산소 분압 100 mTorr에서 기판 온도를 올리면서 증착한 박막의 형광 특성은 이들의 실험 결과와 일치하였다.

MgO(100) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 결정성은 기판의 면방향과 나란하게 성장하는 기판 의존성이 강한 결정성을 확인하였다. 또한, 기판 온도가 증가할 수 록 이 의존성은 두드러지게 나타났으며, 기판과 epitaxial하게 성장한 박막일 수록 상대적으로 형광의 세기가 강함을 확인하였다.

4.5. 기판 종류에 따른 ZnGa₂O₄ 박막 특성 비교

스피넬 구조를 갖는 ZnGa₂O₄ 형광체는 그 결정 구조의 안정성과 고온에서 화학적 안정성 때문에 Mn²⁺(Green), Eu³⁺(Red), Ce³⁺(Blue) 등과 같은 활성 이온들의 모체 결정으로 매우 우수하다고 알려져 있다. ZnGa₂O₄ 형광체 박막을 PLD법으로 제작하여 가장 안정적이고 좋은 PL 특성을 내는 기판을 찾고자 하였다. 동일한 증착 방법을 사용하면서 ZnGa₂O₄ 형광체 박막 제작시의 다른 조건은 변화 없이 기판의 종류만 변화시키면서 박막을 제작

하였다. 증착한 박막에 미치는 기판의 영향에 관해 조사하여 박막의 결정성과 형광 특성과의 관계를 규명하였다.

Si(100) 기판과 MgO(100) 기판을 사용해 다른 연구자들에 의해 보고된 개별적 특성들을 본 연구에 의해 나타난 종합적 실험 결과에 의해 비교 평가하였고, 박막의 결정성 및 PL 특성에 대한 제작 조건을 체계화하였다. 또한 다른 연구자들에 의해 보고된 바 없는 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판을 사용하여 PLD법으로 ZnGa_2O_4 형광체 박막을 증착하여, 결정성과 PL 특성을 다른 기판에 성장한 박막의 그것들과 비교하여 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 결정성 및 PL 특성에 기판이 미치는 영향이 중요한 인자임을 확인하였다.

그림 4.19의 (a), (b), (c)는 100 mTorr의 산소 분압 하에서 각각의 기판(Si(100), $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, MgO(100)) 위에서 기판 온도 550 °C로 고정시켜 증착한 ZnGa_2O_4 박막의 XRD pattern이다. 그림 4.19 (a)의 경우 Si(100)을 기판으로 사용한 것이다. 그림에서 보면 (111), (220), (311), (222), (400), (511) 피크가 나타나는 다결정 구조로서, 증착한 박막이 zinc gallate 스피넬 구조와 일치하는 분말 형태와 유사한 주 피크가 (311) 면에서 나타나는 XRD pattern 임을 확인하였다. PLD 법에 의해 Si(100) 기판에 ZnGa_2O_4 형광체를 증착한 박막에 대한 다른 연구자들의 연구 결과는 아직 보고되어 있지 않고, radio frequency magnetron sputtering법과 같은 다른 증착 방법을 사용하여 Si(100) 기판에 ZnGa_2O_4 형광체 박막을 제작한 결과는 보고되어 있다.^[78,80] 본 연구 결과인 그림 4.19의 (a)는 증착 방법이 다른 이들 연구자들의 결과와 유사하다. 증착 과정에서 증기 압력이 높은 Zn^{2+} 이온의 증발에 따른 Ga_2O_3 피크가 나타나고 있음을 확인하였다. 그러나, 기판이 상이한 그림 4.19내의 (b) 와 (c)에서는 Ga_2O_3 피크가 나타나지 않았다. 이는 다른 기판에 비해 Si(100) 기판에 증착하는 과정에서 Zn^{2+} 이온의 휘발이 더 많음을 의미한다. 그 이유는 기판과 증착하는 물질과의 lattice mismatch에서 기인하는 것으로 추정된다. ZnGa_2O_4 상 이외에 Ga_2O_3 상이 나타날 경우 더 결정성이 좋지 않은 상태가 되고, 결정성이 나빠질 수록 형광의 세기가 더 감소한다는 보고^[75]와 일치한다.

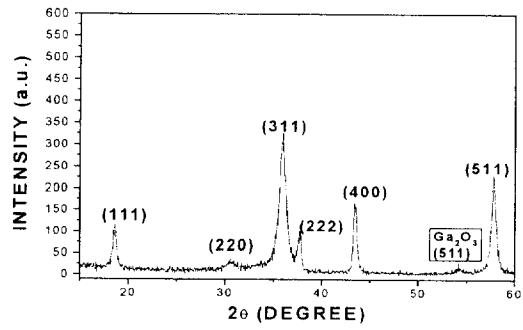
그림 4.19 (b) 의 경우는 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 를 기판으로 사용하여 PLD법에 의해 증착한 박막의 XRD pattern이다. 증착 방법에 관계없이 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 를

ZnGa₂O₄ 박막의 기판으로 사용한 다른 연구자들의 연구 결과는 아직 보고된 바 없다. 그림에서 보면 (111)면과 그리고 (111)면과 나란한 (222)면 방향이 기판과 나란하게 성장한 것임을 알 수 있고, 이는 Si(100) 기판에 증착한 그림 4.19 (a)와 비교하여 볼 때 Al₂O₃(0001) 기판에 ZnGa₂O₄ 박막이 더 epitaxial하게 잘 성장함을 알 수 있다.

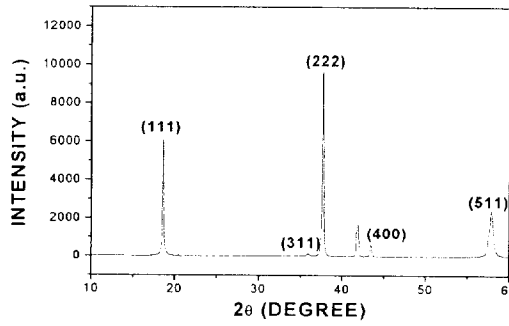
그림 4.19 (c)는 MgO(100) 기판에 성장한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 XRD pattern이다. MgO(100) 기판은 다른 기판들에 비해 ZnGa₂O₄와 lattice mismatch가 2 %이내로서 매우 작다. 그림에서 보면 MgO 기판 자체의 강한 회절 강도에 의해 ZnGa₂O₄의 회절신호가 상대적으로 매우 약하게 측정됨을 보이고 있지만, 특히 43° 부근에서는 (400)피크가 관찰됨을 확인하였다. 이것은 MgO 기판과 ZnGa₂O₄의 결정 구조가 같은 cubic 구조를 가지고 lattice mismatch가 2 %이내로 매우 작아 ZnGa₂O₄ 박막 성장시 MgO(100) 기판과 같은 방향으로 성장한 결과라고 생각되어진다. 이는 그림 4.19 (a), (b)의 경우와 비교하여 MgO(100) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 박막이 가장 epitaxial하게 성장한 것으로서, MgO(100) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 박막의 형광의 세기가 다른 기판에 증착한 박막의 형광의 세기보다 훨씬 크게 나타나고 있다.

그림 4.20은 산소 분압 100 mTorr에서 기판온도 550 °C로 유지하며 기판 종류에 따라서 증착한 ZnGa₂O₄ 박막의 1 μm × 1 μm 크기의 한 표면을 AFM으로 촬영한 표면 사진이다. 기판 종류에 따라서 각기 다른 표면 형태를 나타내었다. Si(100)위에 증착한 경우는 주상형의 막대모양의 grain들이 밀집되게 형성되었고, Al₂O₃(0001) 위에 증착한 경우는 길쭉한 타원모양의 grain들이 두 개씩 짝을 이루어 나비 날개 모양의 grain들을 형성하였음을 알 수 있다. 그리고 MgO(100) 기판에 증착한 경우는 사각형에 가까운 모양의 grain들이 서로 엉겨붙어 있는 형태를 하고 있음을 확인할 수 있었다.

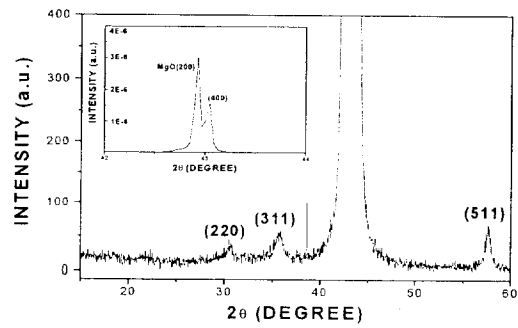
그림 4.21은 100 mTorr의 산소 분압 하에서 기판온도 550 °C를 유지하면서 기판종류 (Si(100), Al₂O₃(0001), MgO(100))를 달리하여 증착한 박막의 자외선 영역의 파장 λ = 232 nm를 여기광으로 하여 실온에서 측정한 발광 스펙트럼이다. 기판에 관계없이 이들은 다른 넓은 band gap을 갖는



(a) Si(100), 550°C

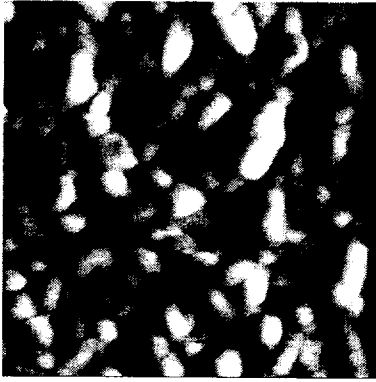


(b) Al₂O₃(0001), 550°C



(c) MgO(100), 550°C

그림 4.19. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 기판 종류에 따른 XRD pattern



(a) Si (100)



(b) Al_2O_3 (0001)



(c) MgO (100)

그림 4.20. ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 종류에 따른 AFM 사진

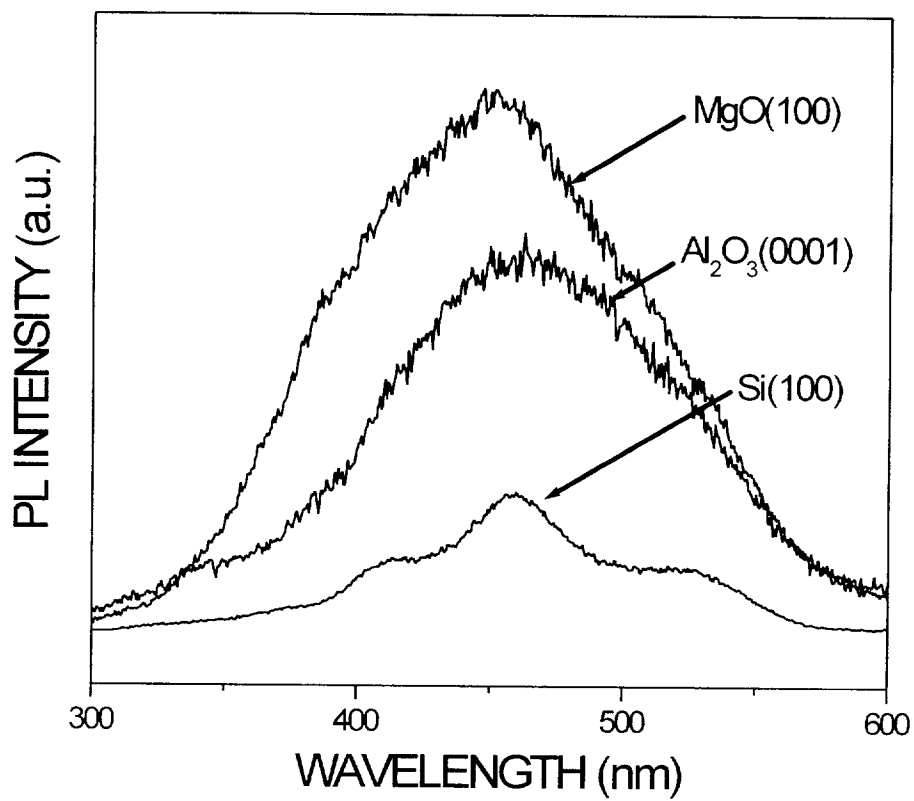


그림 4.21. ZnGa_2O_4 형광체 박막의 기판 종류에 따른 발광 스펙트럼

반도체와 같이 자체 활성화에 기인된 발광에 의해 300 nm에서 600 nm까지의 넓은 영역의 형광 스펙트럼을 나타냄을 알 수 있다. Si(100) 기판에 산소 분압 및 기판 온도를 변화시키면서 제작한 ZnGa_2O_4 박막의 형광의 주된 피크는 산소 분압 및 기판 온도에 관계없이 460 nm에서 나타났다. $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판에 산소 분압 100 mTorr를 유지하고, 기판 온도를 증가하면서 ZnGa_2O_4 박막을 증착할 경우 460 nm에서 형광의 주된 피크가 나타났다으며, 온도 변화에 따라 주 피크의 이동이 없었다. 산소 분압 100 mTorr에서 MgO(100) 기판에 기판 온도를 350 °C, 450 °C, 550 °C로 증가하면서 증착한 ZnGa_2O_4 박막의 주된 형광 피크는 451 nm $\rightarrow$ 456 nm $\rightarrow$ 460 nm로 이동되었다. 이와 같은 결과는 증착하는 기판의 종류에 따라 ZnGa_2O_4 박막의 주된 형광 피크가 결정됨을 의미하는 것으로 사료된다. 또한, 산소 분압과 기판 온도, 그리고 후열처리 온도를 변화시킬 경우 박막 결정 내의 발광에 관여되는 이온 주변의 결함이나 새롭게 생성된 전자-홀쌍(exciton)의 모체 gallate 그룹 내에서의 변화에 기인하여 이들 형광의 주된 피크의 위치가 결정되고 주 피크의 이동이 일어나는 것으로 추정된다.

5. 결 론

형광체의 발광특성은 분말 입자의 크기나 입자 형상, 모체 결정 내에 첨가하는 활성제의 균일한 분포 및 결정 구조에 크게 의존한다. 형광체를 제작할 때 발광특성을 향상시키기 위해 이들 요소들을 적절하게 조절할 수 있다. 본 연구에서는 모체 결정으로 적당한 ZnGa_2O_4 박막에 대한 발광특성을 조사하기 위해 ZnO 분말과 Ga_2O_3 분말을 이용해 solid state reaction법에 의해 ZnGa_2O_4 분말을 제작하였으며, 제조된 ZnGa_2O_4 분말을 이용하여 세라믹 target을 제작하였다. 제작된 target을 이용하여 PLD법에 의해 다음과 같은 여러 가지 조건에 따라 ZnGa_2O_4 형광체 박막을 제작하고 발광특성을 조사하였다.

제작 과정에서 PLD 장치의 진공 챔버 안의 산소 분압과 기판 온도가 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 결정 구조와 형광 특성에 어떤 영향을 미치는가를 알아보기 위해 산소 분압 및 기판 온도에 따라 박막을 제작하였다. 또한, 기판의 종류를 변화시켜 ZnGa_2O_4 형광체 물질과 기판과의 lattice mismatch가 달라짐에 따른 박막의 결정 구조 변화와 형광 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Si(100) 기판에 산소 분압 별로 증착한 박막의 실온에서 측정한 형광 특성은 100 mTorr의 산소 분압에서 제작한 박막의 형광 세기가 가장 강하였으며, 청색 영역에서 420 nm , 465 nm , 520 nm의 세 가지 주된 형광 피크를 얻었다.
2. 100 mTorr의 산소 분압을 유지하면서 Si(100) 기판에 기판 온도별(350℃, 450℃, 550℃)로 증착한 박막은 450℃ 이상의 온도에서 분말 상의 ZnGa_2O_4 스핀넬 구조를 형성함을 확인하였고, 또한 증착 온도가 증가할수록 스핀넬 구조를 갖는 분말 상에 가까워져 형광의 세기가 증가함을 확인하였다.
3. 같은 조건에서 제작한 박막들에 대하여 후열처리 온도를 변화시킨 결과 650℃ 이상의 열처리 온도에서 ZnGa_2O_4 의 상 이외에 Ga_2O_3 상이 두드러지게 나타났고, 형광의 세기 또한 감소하였다. 이는 박막 표면의 과도

한 여분의 Ga^{3+} 이온에 의해 형광의 세기가 오히려 감소하는 것으로 해석된다.

4. $Al_2O_3(0001)$ 와 $MgO(100)$ 을 기판으로 하여 기판 온도별로 증착한 박막은 기판과 $ZnGa_2O_4$ 물질의 lattice mismatch가 작을 수록 epitaxial하게 성장하였고, 박막의 결정성이 양호해 짐에 따라 형광의 세기 또한 증가하였다.

본 연구에서는 $Si(100)$, $Al_2O_3(0001)$, $MgO(100)$ 기판에 $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막을 성공적으로 제작하였으며, 특히 $ZnGa_2O_4$ 와 lattice mismatch가 2 % 이내로 매우 작은 $MgO(100)$ 기판에서 epitaxial하게 성장한 박막을 얻을 수 있었다. 산소 분압과 기판 온도, 후열처리에 의해 $ZnGa_2O_4$ 박막의 구성비, 박막의 결정성, 박막의 표면 형상 등이 크게 영향을 받음을 확인하였다. Zinc silicate 나 zinc sulfide 계 형광체보다 발광효율이 우수하고 열적으로 안정하여 FED와 같은 평판 표시소자 분야에서 청색 영역의 형광 특성을 갖는 물질인 $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막의 형광 특성은 제작 조건들에 크게 영향을 받음을 확인하였으며, 결정성이 좋고 적당한 Zn/Ga 의 비들을 가질 때 우수한 형광 특성이 나타남을 확인하였다.

앞으로는, Zn^{2+} 이온의 증기압이 높아 박막 제작 과정에서 Zn^{2+} 이온이 많이 휘발되므로 zinc rich한 target을 만들어 박막의 성장 조건에 따라 target과 박막에서의 Zn/Ga 조성비 간의 관계에 대하여 알아보고 그에 따른 형광 특성을 연구할 필요가 있다. 또한 우수한 형광 특성을 나타낸 $MgO(100)$, $Al_2O_3(0001)$ 기판을 이용하여 $ZnGa_2O_4$ 에 Mn^{2+} , Cr^{3+} 등의 활성화제 이온을 첨가하여 박막을 제작하고, $ZnGa_2O_4$ 에 증감제로 sulfur나 selenium을 첨가한 물질에 Mn^{2+} 와 Li^+ 를 함께 첨가한 박막을 제작하여, FED와 같은 평판 표시소자에 응용될 수 있는 보다 고효율의 형광체 박막에 대한 연구가 필요하다고 생각된다.

참고 문헌

- [1] A. L. N Stevels, J. Lumin. **12**, 97 (1976).
- [2] R. P. Rao, J. Mater. Sci. **21**, 3386 (1986).
- [3] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer-Verlag, New York, 1994).
- [4] Kawazoe and N. Ueda, J. Appl. Phys. **76**, 7935 (1994).
- [5] C. A. Spindt, J. Appl. Phys. **39**, 3504 (1968).
- [6] R. Isnard, Pixel International: The Field Emission Display Company IVMC., Grenoble, France, (1994).
- [7] H. F. Gray, *The Field-Emitter Array: Information Display*, (1993) p. 9.
- [8] A. O. Dmitrienko, B. I. Gorfinkel, V. V. Mihailova, I. V. Burmatova and J. H. Kim, Proceedings of the 10th international vacuum microelectronics conference, Kyongju, Korea, p. 281 (1997).
- [9] S. M. Jacobsen, J. Soc. Inf. Display **4**, 331 (1996).
- [10] C. F. Yu and P. Lin, J. Appl. Phys. **79**, 7191 (1996).
- [11] A. van Die, A. C. H. I. Leenaers, W. F. van der Weg and G. Blasse, Mater. Res. Bull. **22**, 781 (1987).
- [12] D. L. Wood, G. F. Imbusch, R. M. Macfalane, P. Kisliuk and D. M. Larkin, J. Chem. Phys. **48**, 5255 (1968).
- [13] T. Moeller and G. L. King, J. Am. Chem. Soc. **76**, 6060 (1954).
- [14] C. W. Hoffman and J. J. Brown, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 63 (1968).
- [15] M. Wendschuh-Josties, H. St. C. O'Neill, K. Bente and G. Brey, Neues Jharb. Mineral, Monatsh, 273 (1995).
- [16] K. H. Hsu and K. S. Chen, Ceram. Int. **25**, 339 (1999).
- [17] S. Itoh, M. Yokiyama and K. Morimoto, J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 3430 (1987).
- [18] S. H. M. Poort, D. Cetin, A. Meijerink and G. Blasse, J.

- Electrochem. Soc. **144**, 2179 (1997).
- [19] Z. Yan, M. Koike and H. Takei, *J. Cryst. Growth* **165**, 183 (1996)
- [20] B. Henderson and G. F. Imbush, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Clarendon press, Oxford, 1989).
- [21] S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (Academic Press, New York and London, 1970).
- [22] J. T. Cheung and H. Sankur, *CRC Crit. Rev. Solid State* **15**, 60 (1988).
- [23] J. A. Greer and M. D. Tabat, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **3**, 88 (1995).
- [24] N. Inoue, T. Ozaki, T. Monnaka, S. Kashiwabara and R. Fujimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 704 (1997).
- [25] L. Corraera and S. Nicoletti, *Mater. Sci. Eng. B-Solid* **32**, 33 (1995).
- [26] H. M. Smith and A. F. Turner, *Appl. Opt.* **4**, 147 (1965).
- [27] G. Hass and J. B. Ramsey, *Appl. Opt.* **8**(6), 1115 (1969).
- [28] M. J. Weber, *Handbook of Laser Wavelengths* (CRC Press, California and Berkeley, 1999).
- [29] J. Gottmann, A. Husmann, T. Klotzbucher and E. W. Kreutz, *Surf. Coat. Tech.* **100**, 415 (1998).
- [30] S. Yimaz, T. Venkatesan and R. G. Muthaupt, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2479 (1991).
- [31] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- [32] A. R. Elshabini and F. D. Barlow, *Thin Film Technology Handbook* (McGraw-Hill, New York, 1997).
- [33] H. Sankur, *Proc. MRS Symp.* **29**, 373 (1984).
- [34] V. S. Ban and D. A. Kramer, *J. Mater. Sci.* **5**, 978 (1970).
- [35] J. T. Cheung, M. Khoshnevisan and T. Magee, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 462 (1983).

- [36] J. T. Cheung and T. Magee, J. Vac. Sci. Technol. A **1**(3), 1604 (1983).
- [37] J. J. Dubowski, D. F. Williams, P. B. Sewell and P. Norman, Appl. Phys. Lett. **46**(11), 1081 (1985).
- [38] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Lee, W. L. McLean and M. Croft, Appl. Phys. Lett. **51**, 619 (1987).
- [39] R. Ramesh, K. Luther, B. Wilkens, D. L. Hart, E. Wang, J. M. Tarascon, A. Inam, X. D. Wu and T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. **57**(15), 1505 (1990).
- [40] J. S. Horwitz and K. S. Grabowski, D. B. Chrisey and R. E. Leuchfner, Appl. Phys. Lett. **59**(13), 1565 (1991).
- [41] A. Rengan and J. Narayan, *Laser Ablation of Eletronic Materials*, edited by E. Foragassy and S. Lazare (Elsevier, North Holland, 1992), p. 363-376.
- [42] R. F. Curl and R. E. Smalley, Sci. Am. October 54 (1991).
- [43] H. Lee, M. Kanai and T. Kawai, Thin Solid Films **277**, 98 (1996).
- [44] T. Tomio, H. Miki, H. Tabata, T. Kawai and S. Kawai, J. Appl. Phys. **76**, 5886 (1994).
- [45] H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai and M. Okuyama, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 544 (1995).
- [46] M. G. Norton and C. B. Carter, J. Mater. Res. **5**, 2762 (1990).
- [47] S. P. Sena, R. A. Lindely, H. J. Blythe, C. Sauer, M. Al-Kafarji and G. A. Gehring, J. Magn. Magn. Mater. **176**, 111 (1997).
- [48] M. G. Norton, C. Scarfone, J. Li, C. B. Carter and J. W. Mayer, J. Mater. Res. **6**, 2022 (1991).
- [49] N. Maffei and S. B. Krupanidhi, J. Appl. Phys. **74**, 7551 (1993).
- [50] W. Jo and T. W. Noh, Appl. Phys. Lett. **65**, 2780 (1994).
- [51] T. Smausz, N. Kresz and B. Hopp, Appl. Surf. Sci. **177**, 66 (2001)
- [52] J. un, J. Wu, H. Ling, W. Shi, Z. Ying and F. Li, Phys. Lett. A.

- 280, 381 (2001).
- [53] J. Narayan, P. Tiwari, X. Chen, J. Singh, R. Chowdhury and T. Zheleva, Appl. Phys. Lett. **61**(11), 1290 (1992).
 - [54] G. M. Norton, P. G. Kotula and C. B. Carter, J. Appl. Phys. **70**(5), 2871 (1991).
 - [55] G. L. Doll, J. A. Sell, C. A. Taylor and R. Clarke, Phys. Rev. B **43**, 6816 (1991).
 - [56] T. A. Friedmann, K. F. McCarty, E. J. Klaus, D. Boehme, W. M. Clift, H. A. Johnsen, M. J. Mills and D. K. Ottesen, Appl. Phys. Lett. **61**(20), 2406 (1992).
 - [57] Y. Kakehi, A. Okamoto, Y. Sakurai, Y. Nishikawa, T. Yotsuya and S. Ogawa, Appl. Surf. Sci. **169**, 560 (2001).
 - [58] M. E. Koleva, S. Zotova, P. A. Atonasov, R. I. Tomov, C. Ristoscu, V. Nelea, C. Chiritescu, E. Gyorgy, C. Ghica and I. N. Migailescu, Appl. Surf. Sci. **168**, 108 (2000).
 - [59] A. D. Giacomo, V. A. Shakgatov, G. S. Senesi and S. Orlando, Spectrochim. Acta. B **56**, 1459 (2001).
 - [60] E. W. Kreutz, J. Gottmann, M. Mergens, T. Klotzbucher and B. Vosseler, Surf. Coat. Tech. **116**, 1219 (1999).
 - [61] J. W. Park, C. M. Rouleau and D. H. Lowndes, J. Cryst. Growth **193**, 516 (1998).
 - [62] T. M. Chen and Y. W. Chen, J. Solid State Chem. **150**, 204 (2000).
 - [63] Y. E. Lee, K. P. Norton and J. D. Budai, Appl. Phys. Lett. **74**, 3155 (1999).
 - [64] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films* (Academic Press, New York, 1992).
 - [65] D. B. Chrisey and G. K. Jubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (John Wiley and Sons, New York, 1994).
 - [66] M. K. Wu, L. R. Ashburn, C. J. Toyng, P. H. Hor, R. L. Meng, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908

- (1987).
- [67] T. Goto and A. Niimi, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 209 (1988).
 - [68] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, Nature **332**, 138 (1988).
 - [69] O. Svelto, *Principles of Lasers*, 2nd ed., (Plenum Press, New York, 1982).
 - [70] 金原 榮：薄膜の 基本技術 chap. 2, 東京大學出版社 (1990).
 - [71] 堀越原一：真空技術 chap. 1, 東京大學出版社 (1990).
 - [72] J. J. Kingsley, N. Mnaickam and K. C. Patil, B. Mater. Sci. **13**, 179 (1990).
 - [73] A. J. Lindop, C. Matthews and D. W. Goodwin, Acta. Crystallogr. B **31**, 2940 (1975).
 - [74] K. H. Hsu, M. R. Yang and K. S. Chen, J. Mater. Sci.-Mater. El. **9**, 283 (1998).
 - [75] Y. E. Lee, D. P. Norton, C. Park and C. M. Rouleau, J. Appl. Phys. **89**(3), 1653 (2001).
 - [76] I. K. Jeong, S. I. Mho and H. L. Park, Solid State Commun. **108**, 823 (1998).
 - [77] J. W. Moon, H. S. Moon, E. S. Oh, H. I. Kang, J. S. Kim, H. L. Park and T. W. Kim, Int. J. Inorg. Mater. **3**, 575 (2001).
 - [78] I. J. Hsieh, K. T. Chu, C. F. Yu and M. S. Feng, J. Appl. Phys. **76**(6), 3735 (1994).
 - [79] L. E. Shea, R. K. Datta and J. J. Brown. Jr., J. Electrochem. Soc. **141**, 1950 (1994).
 - [80] I. J. Hsieh, M. S. Feng, K. T. Kuo and P. Lin, J. Electrochem. Soc. **141**(6), 1617 (1994).
 - [81] J. Hsieh, K. T. Shu, C. F. Yu and M. S. Feng, J. Appl. Phys. **76**(6), 3735 (1994).
 - [82] Y. H. Jeong and Y. J. Kim, J. Korean Phys. Soc. **35**(2), 145 (1998).
 - [83] K. Matsumoto, S. Nakagawa and M. Nave, Proceedings, ICF-5, India 545 (1989).

- [84] H. S. Cho, M. H. Kim and H. J. Kim, J. Mater. Res. **9**(9) 2425 (1994).
- [85] N. B. Ming and L. Sunagawa, J. Cryst. Growth **87**, 13 (1988).
- [86] T. K. Tran, W. Pard, J. W. Tonn, B. K. Wangner, S. M. Jacobsen, C. J. Summers, P. N. Yocom and S. K. McClelland, J. Appl. Phys. **78**, 5691 (1995).
- [87] S. Itoh, H. Toki, Y. Sato, K. Morimoto and T. Kishino, J. Electrochem. Soc. **138**, 1509(1991).

감사의 글

학문의 즐거움을 안다는 것은 큰 행운입니다. 이런 즐거움을 누릴 수 있는 기회를 주시고, 용기와 격려를 마다하지 않으셨고, 큰 울타리가 되어 주신 정중현 지도교수님께 머리 숙여 감사드립니다. 선배님으로서, 스승님으로서 많은 학문적 지도와 세심한 노력을 아끼지 않으신 서효진, 문병기 교수님께 진심으로 감사 말씀드립니다. 또한 많은 가르침과 깨우침을 주신 신라대학교 이성수 교수님께 심심한 감사 말씀드립니다. 부족한 점을 일깨워 주시고 격려를 아끼지 않으셨던 경성대학교 이정식 교수님께도 심심한 감사 말씀드립니다. 그리고 잔잔한 미소로, 묵묵히 늘 학문적 조언을 해 주신 최병춘 교수님께 감사드립니다. 물리 학문의 기초를 처음부터 다듬어 주셨던 물리학과와 모든 교수님들께 감사 말씀드립니다. 그리고 분광학의 기초를 알게하여 주셨고, 닦아지고 싶은 마음을 갖게하여 주셨던, 부산대학교의 총장님이셨던 윤수인 교수님께도 감사 말씀드립니다. 연구실의 타고난 멋쟁이, 연구실의 미래인 후배 종성이의 많은 실험적 노력에 대한 감사를 종성이에게 영광스럽고 훌륭한 미래가 있기를 진심으로 기원하는 마음으로 대신하고자합니다. 듄직하고, 항상 여유 있는, 그래서 좋은 후배 용하군의 많은 수고스러움과 노력에 대한 감사를 진정한 학문의 즐거움을 맛볼 수 있는 밝은 미래가 있기를 바라는 마음으로 대신합니다. 학부 때부터 끊임없는 물심 양면의 많은 관심과 사랑을 주신 선배 박종만 박사님께 감사드리며, 박사 과정의 멋쟁이 용대 선배님, 깊이 있는 우정을 간직한 동기 용주, 그리고 실험실의 많은 후배들의 격려에 고마운 마음을 금할 길 없습니다.

공부를 할 수 있게 허락하여 주신 국립과학수사연구소 남부분소의 소장님, 이공학과장님, 이공학실장님께도 심심한 감사 말씀드립니다. 신혼에 젖어 행복한, 그래서 멋있는 이공학과와 조영진 선생님의 많은 격려와 노력, 그리고 성실함에 진심으로 고마운 감사 말씀드립니다. 논문이 탈고되기까지 많은 노력을 아끼지 않은, 이공학과와 유일한 꽃이라 고달픈 은정이게 고마운 마음 전합니다. 그리고 묵묵히 지켜봐 주시고 격려해 주신 전 우정씨와 설부경씨에게도 감사 말씀드리며, 많은 격려들을 아끼지 않으셨던 국과수 남부분소의 많은 직원 여러분에게 감사 말씀드립니다. 특히, 선

배이자, 스승이자, 상사이셨던, 지금도 그러한 국과수 박남규 과장님의 많은 격려와 지도가 오늘의 결실이 있게 된 원동력의 하나였음을 말씀드리며, 스스로 머리숙여 감사드립니다.

천재라서 멋있는 표준과학연구원의 권택용 박사님, 헌심한 그리고 깊은 우정을 준 전자통신연구원의 주정진 박사님의 많은 지도와 격려에 감사드립니다. 멀리있는 친구 종진, 은준, 상구, 후배 성수, 옥련 등과 함께 이 기쁨을 나누고 싶습니다. 그리고 국과수 중부분소의 오재근 박사님, 박영국 박사님을 비롯하여 저를 알고 아껴주시고 멀리서 응원과 격려를 아끼지 않으신 모든 분들께 감사드립니다.

물심양면으로 크고 넓은 사랑을 주셨고 끊임없는 보살핌을 주신 사랑하는 장인 어른, 장모님께 이 지면을 빌어 감사 말씀드립니다. 그리고 생각이 아름답고 순수한, 그래서 아름다운 두 처형 및 그 가족, 처가의 유일한 희망인 멋쟁이 처남 등의 많은 격려와 사랑에 의해 힘을 얻을 수 있었던 점 이 지면을 빌어 깊은 감사 말씀드립니다. 우리 집안의 기둥인 형님 내외분, 탁월한 재주꾼이자 낚시꾼이고 멋있는 동생 병주 내외와 조카 용석이, 끊임없이 성실하고, 아직도 귀엽기만 한 막내 동생 병우와 함께 이 기쁨을 나누어 누리하고자 합니다. 학문적 동료이자, 토론의 상대자이자, 후배이자, 아내인 사랑하는 홍지희의 끝없는 노력과 사랑, 헌신에 대해 열심히 노력하는 멋진 남편, 존경받는 훌륭한 아빠가 되기 위해 노력하겠다는 다짐으로 대신 하고자 합니다. 그리고 너무 예뻐 걱정이고 그리이스 로마 신화의 신들의 왕인 가장 힘이 센 제우스 신을 좋아하는 큰 딸 문영경, 보고 있노라면 신기하기만 한 귀염둥이 작은 딸 문성경이에게 가장 존경하는 대상이 아빠라고 말할 수 있는 딸들의 멋진 아빠가 되겠노라고 다짐하면서 가족과 함께 이 영광과 기쁨을 함께 누리하고자 합니다.

끝으로 낳아주시고 길러주신, 당신들의 안위보다는 자식을 먼저 생각하시는, 오직 자식들만을 위하시는, 없음에 몸부림 치셨고, 그래서 힘드셨던, 그래서 지금의 행복이 가장 소중한 사랑하는 두분 부모님! 아버지, 어머니 사랑합니다. 두 분께 이 논문을 바칩니다.

2002년 새해 벽두
문병선