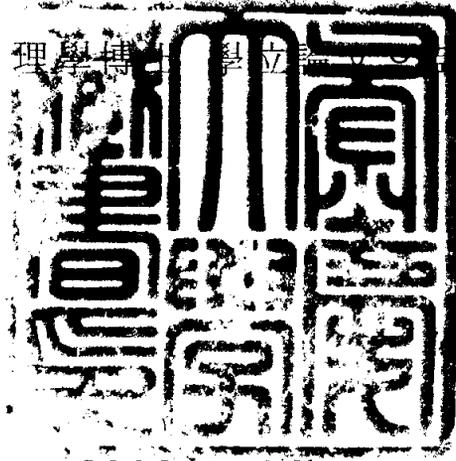


理学博士 学位論文

$\text{Sm}^{2+}$  이온이 첨가된  $\text{KMgF}_3$  결정의  
성장 및 레이저 분광학 연구

指導教授 徐孝鎭

이 論文을 理學博 學位 提出함



2003年 8月

釜慶大 學校 大學院

物理學科

張萬松

# 張万松의 理學博士 學位 論文을 認准함

2003年 6月 26日

主	審	理學博士	문 병 기	
副	審	理學博士	이 성 수	
委	員	理學博士	강 집 증	
委	員	理學博士	최 병 훈	
委	員	理學博士	이 규 리	

# 목 차

Abstract .....	i
1. 서론 .....	01
2. 이론 .....	04
2.1. 결정장과 에너지 준위 .....	04
2.1.1 결정장 포텐셜(potential) .....	04
2.1.2 대칭성에 의한 에너지 준위 분리 .....	08
2.1.3 전이모멘트 및 전이확률 .....	11
2.1.4 함수의 우기성(parity)에 의한 선택률 .....	12
2.1.5 대칭성에 의한 선택률 .....	13
2.1.6 J 값에 의한 선택률 .....	15
2.2. 란탄족 원소 .....	17
2.2.1 란탄족 원소의 분광학적 특성 .....	17
2.2.2 $\text{Eu}^{3+}$ 이온의 분광학적 특성 .....	19
2.2.3 $\text{Sm}^{2+}$ 이온의 특성 .....	21
2.3. $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정 .....	22
2.3.1 $\text{KMgF}_3$ 결정 구조 .....	22
2.3.2 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 가능한 사이트 .....	24
3. 결정성장 및 시료 제작 .....	28
3.1. 결정성장의 일반원리 .....	28
3.1.1 단결정의 육성방법 .....	28
3.1.2 성장한 결정의 결합 .....	29
3.2. $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 성장 .....	31
3.2.1 결정성장 시스템 .....	31
3.2.2 결정성장 과정 .....	32

3.3. 시료 제작 .....	46
4. 분광학 실험장치 및 실험방법 .....	47
4.1. 색소 레이저 제작 .....	47
4.2. 분광학 실험장치 .....	49
4.3. 실험 방법 .....	51
5. 결과 및 논의 .....	53
5.1. $\text{Sm}^{2+}$ 이온의 ${}^5\text{D}_0$ 준위를 여기할 때 측정된 스펙트럼 .....	53
5.1.1 10 K에서 측정된 스펙트럼 .....	53
5.1.2 100 K에서 측정된 스펙트럼 .....	63
5.2. $\text{Sm}^{2+}$ 이온의 ${}^5\text{D}_1$ 준위를 여기할 때 측정된 스펙트럼 .....	66
5.2.1 10 K에서 측정된 스펙트럼 .....	66
5.2.2 100 K에서 측정된 스펙트럼 .....	76
5.3. $\text{Sm}^{2+}$ 이온의 ${}^5\text{D}_2$ 준위를 여기할 때 측정된 스펙트럼 .....	79
5.3.1 10 K에서 측정된 스펙트럼 .....	79
5.4 각 사이트의 에너지 준위 계산 .....	89
6. 결론 .....	96
참고문헌 .....	98

# 표 목 차

표 2-1 Mulliken 기호 .....	08
표 2-2 Bethe와 Mulliken 기호의 상호관계 .....	09
표 2-3 Splitting for integral J .....	10
표 2-4 Full-rotational group compatibility .....	10
표 2-5 결정학 점군(point groups)(32) .....	14
표 2-6 ED 와 MD 전이의 유발에 관한 선택률 .....	16
표 2-7 KMgF <sub>3</sub> 결정 중 각 이온반경의 비교 .....	24
표 5-1 Sm <sup>2+</sup> 이온의 <sup>3</sup> D <sub>0</sub> 준위 중 각 형광에 대응하는 사이트와 수명시간 .....	88
표 5-2 Sm <sup>2+</sup> 이온의 각 사이트에서 분리된 에너지 준위 .....	95

# 그림 목 차

그림 2.1	3가 란탄족 이온의 $4f^0$ 배열 에너지 준위 .....	18
그림 2.2	$\text{Sm}^{2+}$ 이온과 $\text{Eu}^{3+}$ 이온의 에너지 준위도 .....	22
그림 2.3	$\text{KMgF}_3$ 결정의 구조 모형 .....	23
그림 2.4	결정의 방향지수 및 이온의 배위 수 .....	25
그림 2.5	$\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 가능한 사이트 .....	27
그림 3.1	액체, 고체 상전이 그래프 .....	29
그림 3.2	초크랄스키법을 사용한 결정성장 시스템 .....	33
그림 3.3	분위기로 내부 구조 및 작동 원리 .....	34
그림 3.4	초크랄스키법을 사용하는 결정성장 체계도 .....	35
그림 3.5	여러 가지 원인으로 잘 성장되지 않은 결정들 .....	42
그림 3.6	본 시스템에서 성장시킨 결정들 .....	44
그림 3.7	성장된 결정의 가공 및 시료 홀더에 고정 .....	46
그림 4.1	색소 레이저의 작동 원리 .....	48
그림 4.2	고 분해 레이저 분광학 시스템 .....	50
그림 5.1	10 K에서 전체형광에 대한 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이의 여기스펙트럼 (0.3 mol% 시료) .....	54
그림 5.2	10 K에서 ${}^5\text{D}_0$ 준위 여기서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이의 방출스펙트럼 (0.3 mol% 시료) .....	55
그림 5.3	10 K에서 전체형광에 대한 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이의 부분 여기스펙트럼 (0.3 mol% 시료) .....	56
그림 5.4	10 K에서 전체형광에 대한 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이의 여기스펙트럼 (1.0 mol% 시료) .....	57
그림 5.5	10 K에서 ${}^5\text{D}_0$ 준위 여기서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이의 방출스펙트럼 (1.0 mol% 시료) .....	58
그림 5.6	10 K에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이의 선택적인 여기스펙트럼 (1.0 mol % 시료) .....	59
그림 5.7	10 K에서 ${}^5\text{D}_0$ 준위에 대응하는 각 형광의 수명시간 측정 (1.0 mol% 시료) .....	60

그림 5.8	10 K에서 $^5D_0$ 준위에 대응하는 각 형광의 수명시간 계산 (1.0 mol% 시료) .....	61
그림 5.9	10 K에서 전체 형광에 대한 $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ 전이의 여기스펙트럼 (2.0 mol% 시료) .....	62
그림 5.10	100 K에서 전체 형광에 대한 $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$ 전이의 여기스펙트럼 (2.0 mol% 시료) .....	63
그림 5.11	100 K에서 $^5D_0$ 준위 여기서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 전이의 방출스펙트럼 (2.0 mol% 시료) .....	64
그림 5.12	10 K에서 전체형광에 대한 $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ 전이의 여기스펙트럼 (2.0 mol% 시료) .....	67
그림 5.13	10 K에서 전체 형광에 대한 $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ 전이의 부분 여기스펙트럼 (2.0 mol% 시료) .....	67
그림 5.14	10 K에서 $^5D_1$ 준위 여기서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 전이의 방출스펙트럼 (1.0 mol% 시료) .....	68
그림 5.15	10 K에서 $^5D_1$ 준위 여기서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 전이의 상세한 방출스펙트럼 (2.0 mol% 시료) .....	69
그림 5.16	10 K에서 $^5D_1$ 준위 여기서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 전이의 부분 방출스펙트럼 (2.0 mol% 시료) .....	69
그림 5.17	10 K에서 $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ 전이의 선택적인 여기스펙트럼 비교 (2.0 mol% 시료) .....	71
그림 5.18	10 K에서 $^5D_0$ 준위에 대응하는 K 형광의 수명시간 계산 (2.0 mol% 시료) .....	73
그림 5.19	10 K에서 720.50 nm 형광에 관한 $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ 전이의 선택적인 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료) .....	74
그림 5.20	10 K에서 $^5D_1$ 준위의 작은 피크 여기서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 전이의 방출스펙트럼(2.0 mol% 시료) .....	74
그림 5.21	100 K에서 전체 형광에 대한 $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ 전이의 여기스펙트럼 (2.0 mol% 시료) .....	76
그림 5.22	100 K에서 $^5D_1$ 준위 여기서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 전이의 방출스펙트럼 (2.0 mol% 시료) .....	77
그림 5.23	100 K에서 $^5D_1$ 준위의 시간에 따르는 $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ 전이의	

	여기스펙트럼 비교(2.0 mol% 시료) .....	78
그림 5.24	10 K에서 전체 형광에 대한 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 전이의 여기스펙트럼 (2.0 mol% 시료) .....	79
그림 5.25	10 K에서 전체형광에 대한 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 전이의 상세한 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료) .....	80
그림 5.26	10 K에서 645 nm 필터 사용시 전체형광에 대한 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 전이의 여기스펙트럼 비교(2.0 mol% 시료) .....	81
그림 5.27	10 K에서 645 nm 필터 사용시 680.00 nm 형광에 대한 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 전이의 여기스펙트럼 비교(2.0 mol% 시료) .....	81
그림 5.28	10 K에서 645 nm 필터 사용시 680.00 nm 형광에 관한 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 전이의 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료) .....	82
그림 5.29	10 K에서 ${}^5D_2$ 준위 여기서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이의 방출스펙트럼 (2.0 mol% 시료) .....	83
그림 5.30	10 K에서 delay time을 15 ms에 두고 645 nm 필터 사용시 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 에 대응하는 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료) .....	84
그림 5.31	10 K에서 delay time을 4.5 ms에 두고 645 nm 필터 사용시 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 에 대응하는 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료) .....	85
그림 5.32	10 K에서 645 nm 필터 사용시 C 형광에 관한 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 의 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료) .....	86
그림 5.33	10 K에서 전체 형광에 대한 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 전이의 여기스펙트럼(2) (1 mol % 시료) .....	89
그림 5.34	10 K에서 ${}^5D_0$ 준위 여기서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이의 방출스펙트럼(2) (1 mol % 시료) .....	90
그림 5.35	10 K에서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 전이의 선택적인 여기스펙트럼(2) (1 mol % 시료) .....	91
그림 5.36	10 K에서 전체 형광에 대한 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 전이의 부분 여기스펙트럼(2) (2 mol% 시료) .....	92
그림 5.37	10 K에서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 전이의 선택적인 여기스펙트럼(2) (2 mol 시료) .....	93
그림 5.38	10 K에서 ${}^5D_2$ 준위 여기서 넓은 영역에서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이의 방출스펙트럼(2 mol 시료) .....	94

# Growth and laser spectroscopy of $\text{KMgF}_3$ crystals doped with $\text{Sm}^{2+}$ ions

Wan-Song Zhang

Department of Physics, Graduate School,  
Pukyong National University

## Abstract

$\text{Sm}^{2+}$  doped  $\text{KMgF}_3$  crystals were grown by the Czochralski method and the defect structure of  $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$  crystals were investigated by site-selective laser spectroscopy. The  $\text{KMgF}_3$  crystals doped with  $\text{Sm}^{2+}$  (0.5 mol%, 2.0 mol%) were grown from the melt in Ar-gas atmosphere. The starting material was prepared by mixing KF and  $\text{MgF}_2$  in a molar ratio of 1:1, and then was annealed for 1h at 150 °C and heated up to the melting temperature in a furnace filled with Ar gas with a chamber pressure of 1.5 atm. The pulling speed was 5 mm/h and the rotation was 10 rpm. Single crystals up to 5 cm in length and 2 cm in diameter were successfully pulled.

The transitions between  $^5\text{D}_J$  and  $^7\text{F}_J$  ( $J=0, 1$  and  $2$ ) states of  $\text{Sm}^{2+}$  in  $\text{KMgF}_3$  strictly obey electric dipole (ED) and magnetic dipole (MD) selection rules and symmetry selection rules. From the excitation spectrum of the  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$  transition two dominant sites with  $\text{C}_{4v}$  and  $\text{C}_{2v}$  symmetries and two minor  $\text{C}_{3v}$  sites are identified at 11K. The site with  $\text{O}_h$  symmetry is

observed at the excitation spectrum of the  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  transition. The lifetimes of the  ${}^5D_0$  emissions were measured at different excitation lines at 10 K and were estimated to be 23.02 ms, 16.76 ms, 18.38 ms, 2.29 ms and 2.02 ms for  $O_h$ ,  $C_{4v}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}(I)$  and  $C_{3v}(II)$ , respectively. The temporal evolution of all the fluorescence exhibits a single exponential decay curve. The site with  $O_h$  symmetry is responsible for  $Sm^{2+}$  with a vacancy far from the  $Sm^{2+}$  ion. The sites with  $C_{4v}$  and  $C_{2v}$  symmetries are assigned to  $Sm^{2+}$  with the vacancies at the nearest-neighbor  $K^+$  site along the [100] direction and at the second nearest-neighbor  $K^+$  site along the [110] direction, respectively. It is assumed that the two  $C_{3v}$  sites do not come from  $Sm^{2+}$  with the third-nearest-neighbor  $K^+$  vacancy along the [111] direction but from  $Sm^{2+}$  associated with other defects. From the emission spectra of the individual sites all the energy levels ( ${}^5D_2$ ,  ${}^5D_1$ ,  ${}^5D_0$ ,  ${}^7F_2$ ,  ${}^7F_1$  and  ${}^7F_0$ ) of individual sites are assigned.

# 1. 서 론

20세기 말 활성화된  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 붉은빛 인광체(phosphors)가 컬러 텔레비전에 응용되면서 희토류에 대한 형광특성의 연구가 활발하게 진행되기 시작하였다. 란탄족 원소의 산업적, 과학적 가치가 증대되면서 이에 대한 다양한 분광학적 정보가 요구되고 있다. 그러나 이러한 유용성에도 불구하고 현재까지 많은 분광정보가 알려지지 않고 있어 희토류 원소의 이용 증대를 위해 보다 많은 분광학적인 연구가 필요 되고 있다. 지금까지 3가 란탄족 이온의 분광학적인 연구가 폭 넓게 진행되어 왔다. 그 중에서  $\text{Nd}^{3+}$  와  $\text{Eu}^{3+}$  이온은 다른 이온들 보다 훨씬 많이 연구되었다.  $\text{Eu}^{3+}$  이온은 비축퇴된 기저상태  ${}^7\text{F}_0$ 를 가지고 있고  ${}^7\text{F}_J$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) 및  ${}^5\text{D}_J$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4$ ) 준위들 사이에 적절한 간격을 이루고 있으며 또 이 준위들 사이의 에너지 차이는 광학적 분광학에 의해 연구될 수 있는 스펙트럼영역에 속한다. 그밖에 단일 준위 사이의 에너지 전이에 대응하는 형광으로부터 외부의 결정장 변화의 정보를 탐사하기에 적합하다. 이러한 원인들은  $\text{Eu}^{3+}$  이온으로 하여금 매우 흥미로운 분광학적인 특성을 가지게 한다. 따라서 많은 학자들은 그에 관련된 여러 가지 연구를 진행하였다.

그 후 연구자들은 또 2가 란탄족 이온들에 대해서도 관심을 갖고 조사를 진행하였다. 예를 들면  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  등이다. Sardar 는  $\text{RbMgF}_3$  및  $\text{KMgF}_3$  에 각각  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  등 이온을 첨가하여 광학적 특성을 조사하였으며,<sup>[1,2]</sup> Scacco 등은  $\text{KMgF}_3$  결정에  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  등 희토류 불순물을 첨가하여 광학소자에 활성화 매질로서의 사용가능성을 논의하였다. 그리고 Tsuboi 는  $\text{KMgF}_3$  결정에서  $\text{Eu}^{2+}$  이온의  $4f^7 \rightarrow 4f^7$  전이에 기인하는 흡수밴드를 관찰하면서 여러종류의 사이트에 대하여 보고하였다.<sup>[3]</sup> 연구자들은 또  $\text{KMgF}_3$  결정에  $\text{Ce}^{3+}$  이온,  $\text{Gd}^{3+}$  이온 등 여러 가지 다른 희토류 이온을 첨가하여 분광학적 특성을 조사하였다.<sup>[4,5]</sup> Seo 등은<sup>[6]</sup> 는  $\text{KMgF}_3$  결정에  $\text{Eu}^{2+}$  이온을 첨가하여  $4f^7 \rightarrow 4f^7$  전이사이의 이광자여기(two-photon excitation) 분광학을 보고하였다. 이 보고에서는  $\text{Eu}^{2+}$  이온이  $\text{KMgF}_3$  결정에서 cubic 사이트와 non-cubic 사이트를 가진다고 밝혔다. 2가 희토류에 대한 조사가 시작되면서  $\text{Sm}^{2+}$  이온에 대해서도 관심이 이어졌다. 여러 학자들은  $\text{Sm}^{2+}$  이온의 형광특성을 알아보기 위하여  $\text{KCl}$ ,  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ ,  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{SrClF}$ ,  $\text{BaClF}$ ,  $\text{CaF}_2$  등 여러 가지 광학결정에  $\text{Sm}^{2+}$  을 첨가하여 조사를 진행하였다.<sup>[7~14]</sup> Meijerink 는 또  $\text{Sm}^{2+}$  이온을  $\text{LiBaF}_3$  결정에 첨가하여 그들의 분광학적 특성을 조사하였다.<sup>[15]</sup> 그들 연구에

따르면  $\text{Sm}^{2+}$  이온은  $\text{LiBaF}_3$  구조 중에서 중심 대칭위치를 차지하고 전하 상으로 잘 어울려 격자결합이 생기지 않았다. 그리고 Ramponi 등은  $\text{Sm}^{2+}$  이온을  $\text{KCl}$  결정에 첨가한 후 전하보상에 의하여 만들어진 사이트에 대하여 연구하였다.<sup>[16]</sup> 그들은 저온(12 K)에서 선택적 레이저 여기를 통하여  $\text{KCl}:\text{Sm}^{2+}$  결정에서  $C_{2v}$  와  $C_{4v}$  두 가지 유형의 사이트가 총 9개임을 확인하였다.  $\text{KCl}$  은 매우 간단한 화합물로서 그의 결정구조는 면심입방체이다.  $\text{KMgF}_3$  결정의 구조는 면심입방체에 체심입방체를 결합한 것으로 볼 수 있다. 그러면  $\text{Sm}^{2+}$  이온을  $\text{KMgF}_3$  결정에 첨가하면 어떠한 사이트들이 생길 것인가? 앞에서  $\text{Eu}^{2+}$  이온이  $\text{KMgF}_3$  결정속에서 cubic 사이트와 non-cubic 사이트를 갖는다고 보고되었다. 그래서 이 non-cubic 사이트의 더욱 구체적이고도 상세한 정보에 대해 흥미가 생긴다. 그리고  $\text{Sm}^{2+}$  이온은  $\text{Eu}^{2+}$  이온과 전하도 같고 이온반경도 비슷하다. 그래서 전하보상으로 사이트가 만들어지는 현상이 비슷할 것으로 추정되며 또  $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{KCl}:\text{Sm}^{2+}$  와 비교되면서 매우 흥미 있는 스펙트럼들이 관측될 것으로 기대된다. 게다가 요즈음은 불화물이 레이저 호스트 결정으로 각광을 받고 연구 중이므로  $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$  결정의 분광학적 특성을 연구하는 것은 매우 실제적인 의의가 있을 것이라 생각된다.

불화물 결정은  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 등과 같은 garnet 계열<sup>[17]</sup>의 산화물 보다 여러 가지 장점이 있다. 불화물 결정내의  $\text{F}^-$  이온은  $\text{O}^{2-}$  이온보다 음전하 양도 적고 이온반경도 작으므로 첨가된 희토류 양이온과 주변의  $\text{F}^-$  이온과의 결합력이 약해져 낮은 포논 에너지를 가지도록 하므로 비방사 천이로 인한 에너지 손실이 적어지고 광효율이 높아진다. 게다가 불화물은 낮은 비선형 굴절률을 가지고, 넓은 파장영역에서 투명한 특성을 가진다. 불화물의 이러한 여러 가지 장점 때문에 현재 많은 연구자들에 의해 조사되고 있다.

물론  $\text{KMgF}_3$  결정에 첨가된  $\text{Sm}^{2+}$  이온의 분광학적 특징은 이미 여러 방면으로 조사되었다. Valyashko 등은  $\text{KMgF}_3$  결정속에서  $\text{Sm}^{2+}$  이온의 흡수스펙트럼과 방출스펙트럼에 대하여 연구한 결과를 보고하였다.<sup>[18,19]</sup> 그러나  $\text{KMgF}_3$  결정의 구조나 사이트에 대해서는 스펙트럼의 분해능이 낮아 발견하지 못하였다. Gacon 은  $\text{KMgF}_3$  결정에서  $\text{Sm}^{2+}$  이온의 방출스펙트럼을 새롭게 측정하였다.<sup>[20]</sup> 그러나 역시 호스트 결정의 사이트에 대해서는 취급하지 않고 다만  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  에 대응하는 많은 수량의 라인이 복합센터에 기인한다고 결론지었을 뿐이다. 그밖에 앞에서 언급한 Tsuboi 도  $\text{KMgF}_3$  결정 속에서  $\text{Eu}^{2+}$  이온이 cubic 사이트 외에 tetragonal ( $C_{4v}$ ) 사이트와 trigonal ( $C_{2v}$  또는  $C_{3v}$ ) 사이트를 가질 수 있다고 보고했을 뿐 상세한 결과는 얻어내지 못하였다.

이러한 배경에서 본 연구는  $\text{KMgF}_3$  결정에  $\text{Sm}^{2+}$  이온이 첨가될 때 사이트에 관한 더욱 상세한 정보를 얻어내려고 한다.

본 연구에서는  $\text{KMgF}_3$  결정을 성장시킨 후 고 분해능 레이저 분광 시스템을 이용하여 사이트선택 레이저 여기(selective laser excitation), 시간분해 형광(time resolved spectrum) 등을 측정하는 방법으로  $\text{KMgF}_3$  결정 중에서  $\text{Sm}^{2+}$  이온이 갖는 사이트를 상세하게 밝히고 또 각 사이트에 대응하는 에너지 준위를 측정하려고 한다. 이 연구의 결과는 향후 우수한 광학소자를 만들거나 새로운 호스트 레이저 결정을 발견하는데 이론적 기반이 될 것으로 기대된다.

## 2. 이 론

### 2.1 결정장과 에너지준위

#### 2.1.1 결정장 포텐셜(potential)<sup>[21]</sup>

결정장 상호작용은 그 계의 모든 전자들에 의한 중심 란탄족 이온들의 전자구름의 섭동(perturbation)이다. 그 결정장 Hamiltonian  $H_{CF}$ 는 다음과 같이 정의된다.

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

여기서  $V(r_i)$ 는 전자에 의해 느끼는 포텐셜이다.  $r_i$ 는 전자의 포텐셜 벡터이다. 그 합은 중심금속이온의 모든 전자들  $i$ 에 대한 것이다.  $e$ 는 기본전하이다. 만일  $4f^n$  전자에 관한 결정장 섭동이 시간에 무관한 전하분포  $\rho(R)$ 에 의해 일어난다면 그 결정장 포텐셜은 다음에 의해 주어질 것이다:

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

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

$$V(r_i) = \sum_L \frac{(-Ze)L}{|R - r_i|}. \quad 2.1.3$$

그 합은 희토류이온에 의해 경험된 결정장에 기여하는 주변이론들에 대한 것이다. 이 식은 점전하 정전기적 모델(PCEM)에서 사용되어질 것이다. 전하분포가 분리된 전하들 보다 더 일반적일지라도, 뒤에 말하는 것은 그것들을 더 쉽게 눈에 보이게 하는 이점을 갖고 있다.

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

여기서  $P_k(\cos \omega)$ 는 Legendre Polynomials 이고,  $\omega$ 는  $R$  과  $r_i$  사이의 각이다.  $r_{<}$ 은  $(r_i, R)$ 의 단거리이고  $r_{>}$ 은 장거리이다. 만일 결정의 전하분포가  $4f$  전자들을 관통하지 않는다면  $r_i < R$  이라고 가정할 수 있다.

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

$P_k(\cos \omega)$ 는 극각  $(\theta, \varphi)$ 와  $(\theta_i, \varphi_i)$ 향에서  $R$  과  $r_i$  사이의 각  $\omega$ 를 표현하는 구면조화 부가정리에 의해 더 확장되어질 수 있다. 이와 같은  $(\theta, \varphi)$ 는 교란(disturb)시키는 전하들의 각 분포를 특성화하고  $(\theta_i, \varphi_i)$ 는 전하  $i$ 의 각 위치를 표현한다.

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

여러 가지 일련의 변환을 거쳐 위 식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$P_k(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2k+1} \left[ Z_{k0}^c Z_{k0}^c(i) + \sum_{q=1}^k (Z_{kq}^c Z_{kq}^c(i) + Z_{kq}^s Z_{kq}^s(i)) \right] \quad 2.1.7$$

구면 조화함수  $Y_k^q(i)$ 는 tensor 연산자  $C_q^k(i)$ 에 의해 대치될 수 있다. 그것은 구면 조화함수로서 동일 변환특성을 갖는다.

$$C_q^k(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^q(i) \quad 2.1.8$$

이로부터 우리는 다음 식을 발견한다.

$$P_k(\cos \omega) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \left[ Z_{k0}^c C_0^k(i) + \sum_{q=1}^k \left( Z_{kq}^c \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{-q}^k(i) + (-1)^q C_q^k(i)) \right) \right]$$

$$+ Z_{kq}^s \frac{i}{\sqrt{2}} (C_{-q}^k(i) - (-1)^q C_k^q(i))] \quad 2.1.9$$

식(2.1.5)와 식(2.1.9)을 조합한 후 식(2.1.2)중의 결정장 포텐셜  $V(r_i)$ 는 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$V(r_i) = \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \left[ Z_{k0}^c C_0^k(i) + \sum_{q=1}^k \left( Z_{kq}^c \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{-q}^k(i) + (-1)^q C_k^q(i)) \right. \right. \\ \left. \left. + Z_{kq}^s \frac{i}{\sqrt{2}} (C_{-q}^k(i) - (-1)^q C_k^q(i)) \right) \right] \times \int \rho(R) \frac{r_i^k}{R^{k+1}} d\tau \quad 2.1.10$$

이 표현을 간단하게 하기 위해, 우리는  $B_0^k, B_q^k$  및  $B'_q{}^k$ 를 도입하면

$$\text{coefficient } B_0^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Z_{k0}^c \int \rho(R) \frac{r^k}{R^{k+1}} d\tau \quad 2.1.11$$

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

$$\text{coefficient } B'_q{}^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Z_{kq}^s}{\sqrt{2}} \int \rho(R) \frac{r^k}{R^{k+1}} d\tau \quad 2.1.13$$

식(2.1.10)은 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$V(r_i) = \sum_{k=0}^{\infty} \left[ B_0^k C_0^k(i) + \sum_{q=1}^k (B_q^k (C_{-q}^k(i) + (-1)^q C_k^q(i)) \right. \\ \left. + (B'_q{}^k (C_{-q}^k(i) - (-1)^q C_k^q(i))) \right] \quad 2.1.14$$

예를 들면, cubic ( $O_h$ ) 및  $C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}$  에 있어서:

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

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

$$\begin{aligned} V^{even}(C_{2V}) &= B_0^2 C_0^2 + B_2^2 (C_{-2}^2 + C_2^2) + B_0^4 C_0^4 + B_2^4 (C_{-2}^4 + C_2^4) \\ &\quad + B_4^4 (C_{-4}^4 + C_4^4) + B_0^6 C_0^6 + B_2^6 (C_{-2}^6 + C_2^6) \\ &\quad + B_4^6 (C_{-4}^6 + C_4^6) + B_6^6 (C_{-6}^6 + C_6^6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V^{odd}(C_{2V}) &= B_0^1 C_0^1 + B_0^3 C_0^3 + B_2^3 (C_{-2}^3 + C_2^3) + B_0^5 C_0^5 + B_2^5 (C_{-2}^5 + C_2^5) \\ &\quad + B_4^5 (C_{-4}^5 + C_4^5) + B_0^7 C_0^7 + B_2^7 (C_{-2}^7 + C_2^7) \\ &\quad + B_4^7 (C_{-4}^7 + C_4^7) + B_6^7 (C_{-6}^7 + C_6^7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V^{even}(C_{3V}) &= B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_3^4 (C_{-3}^4 - C_3^4) \\ &\quad + B_0^6 C_0^6 + B_3^6 (C_{-3}^6 - C_3^6) + B_6^6 (C_{-6}^6 + C_6^6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V^{odd}(C_{3V}) &= B_0^1 C_0^1 + B_0^3 C_0^3 + B_3^3 (C_{-3}^3 - C_3^3) \\ &\quad + B_0^5 C_0^5 + B_3^5 (C_{-3}^5 - C_3^5) + B_0^7 C_0^7 \\ &\quad + B_3^7 (C_{-3}^7 - C_3^7) + B_6^7 (C_{-6}^7 + C_6^7) \end{aligned}$$

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

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

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

## 2.1.2 대칭성에 의한 에너지준위 분리

### (1) 대칭조작의 행렬표현<sup>[22]</sup>

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

#### ① Character Tables

각 점군의 대칭성을 종합적으로 행렬로 표현한 것을 “character table”이라고 한다. Mulliken의 기호는 표현  $\Gamma$ 의 차수나 대칭의 종류를 나타내는 기호로서 분광학에서 많이 사용되고 있다. Mulliken 기호에 대한 설명을 표로 간단히 정리하면 다음과 같다(표 2-1).

#### ② 가약표현과 기약표현

$n$ 개의 원자로 이루어진 분자는 각 원자마다 공간에서 3의 자유도(degree of freedom)를 갖게 되므로, 분자의 거동(motion)에 관하여 행렬로 표현하면  $(3n \times 3n)$ 의 차수를 갖게 된다. 이러한 큰 차수를 갖는 행렬은 여러 가지 변환을 거쳐 좀 낮은 차수의 행렬들로 나타낼 수 있는데, 이렇게 차수를 줄일

표 2-1 Mulliken 기호

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

수 있는 표현을 가약표현(reducible representation)이라고 하며, 더 이상 차수를 줄일 수 없는 표현을 기약표현(irreducible representation)이라고 부른다.

일반적으로 표현의 특징을 나타내는 기호는 Bethe 기호와 Mulliken 기호 두 가지가 있는데 표 2-2에서는 부분 대칭그룹에서 두 기호사이의 상호관계를 나타냈다.

(2) 결정장에 의한 에너지 준위 분리

자유이온들이 가지고 있는 에너지 준위들은 대부분 축퇴되어 있는데 이러한 축퇴된 에너지 준위들은 호스트 속에서 리간드들의 섭동작용에 의해 분리를 일으킨다. 분리 수는 리간드들의 상태, 즉 그 리간드들로 이루어진 대칭그룹의 종류와 그 준위를 형성하는 이온의 J값에 의존한다. 일반적으로 대칭성이 낮으면 낮을수록 더 많은 분리가 일어난다. 그리고 유기성에서 금지되는 에너지 전이들이 이러한 결정장의 영향으로 전이가 부분적으로 허용되기도 한다.

표 2-3는 여러 가지 대칭그룹에 의한 에너지 준위의 분리를 나타냈는데 전자 총 각운동량을 나타내는 J 값이 커짐에 따라 분리수도 많아진다. 이 전자 총 각운동량을 나타내는 J 값에 따르는 분리를 보여주고 있다. C<sub>2v</sub>, C<sub>3v</sub>, C<sub>4v</sub> 및 O<sub>h</sub> 대칭그룹에서 J값에 따르는 에너지 준위 분리를 표 2-4에서 Bethe 기호로 상세히 나타냈다.

표 2-2 Bethe와 Mulliken 기호의 상호관계

	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$	$\Gamma_6$
O <sub>h</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	E	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	-
C <sub>4v</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	E	-
C <sub>3v</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	E	-	-	-
C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	-	-

⌘ 2-3 Splitting for integral J

J	0	1	2	3	4	5	6	7	8
cubic	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Lower symmetry	1	3	5	7	9	11	13	15	17
cubic	O <sub>h</sub> , O, T <sub>d</sub> , T <sub>h</sub> , T.								
Hexagonal	D <sub>6h</sub> , D <sub>6</sub> , C <sub>6v</sub> , C <sub>8h</sub> , C <sub>6</sub> , D <sub>3h</sub> , C <sub>3h</sub> , D <sub>3d</sub> , D <sub>3</sub> , C <sub>3v</sub> , S <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> .								
Tetragonal	D <sub>4h</sub> , D <sub>4</sub> , C <sub>4v</sub> , C <sub>4h</sub> , C <sub>4</sub> , D <sub>2d</sub> , S <sub>4</sub> .								
Lower symmetry	D <sub>2h</sub> , D <sub>2</sub> , C <sub>2v</sub> , C <sub>2h</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>s</sub> , S <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> .								

⌘ 2-4 Full-rotational group compatibility

C <sub>2v</sub>		C <sub>3v</sub>	
J	Irreducible representations	J	Irreducible representations
0	$\Gamma_1$	0	$\Gamma_1$
1	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	1	$\Gamma_2 + \Gamma_3$
2	$2 \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	2	$\Gamma_1 + 2 \Gamma_3$
3	$\Gamma_1 + 2 \Gamma_2 + 2 \Gamma_3 + 2 \Gamma_4$	3	$\Gamma_1 + 2 \Gamma_2 + 2 \Gamma_3$
4	$3 \Gamma_1 + 2 \Gamma_2 + 2 \Gamma_3 + 2 \Gamma_4$	4	$2 \Gamma_1 + \Gamma_2 + 3 \Gamma_3$
5	$2 \Gamma_1 + 3 \Gamma_2 + 3 \Gamma_3 + 3 \Gamma_4$	5	$\Gamma_1 + 2 \Gamma_2 + 4 \Gamma_3$
6	$4 \Gamma_1 + 3 \Gamma_2 + 3 \Gamma_3 + 3 \Gamma_4$	6	$3 \Gamma_1 + 2 \Gamma_2 + 4 \Gamma_3$
7	$3 \Gamma_1 + 4 \Gamma_2 + 4 \Gamma_3 + 4 \Gamma_4$	7	$2 \Gamma_1 + 3 \Gamma_2 + 5 \Gamma_3$
8	$5 \Gamma_1 + 4 \Gamma_2 + 4 \Gamma_3 + 4 \Gamma_4$	8	$3 \Gamma_1 + 2 \Gamma_2 + 6 \Gamma_3$

C <sub>4v</sub>		O <sub>h</sub>	
J	Irreducible representations	J	Irreducible representations
0	$\Gamma_1$	0	$\Gamma_1^+$
1	$\Gamma_2 + \Gamma_5$	1	$\Gamma_4^+$
2	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	2	$\Gamma_3^+ + \Gamma_5^+$
3	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2 \Gamma_5$	3	$\Gamma_2^+ + \Gamma_4^+ + \Gamma_5^+$
4	$2 \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2 \Gamma_5$	4	$\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+ + \Gamma_5^+$
5	$\Gamma_1 + 2 \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 3 \Gamma_5$	5	$\Gamma_3^+ + 2 \Gamma_4^+ + \Gamma_5^+$
6	$2 \Gamma_1 + \Gamma_2 + 2 \Gamma_3 + 2 \Gamma_4 + 3 \Gamma_5$	6	$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+ + 2 \Gamma_5^+$
7	$\Gamma_1 + 2 \Gamma_2 + 2 \Gamma_3 + 2 \Gamma_4 + 4 \Gamma_5$	7	$\Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ + 2 \Gamma_4^+ + 2 \Gamma_5^+$
8	$3 \Gamma_1 + 2 \Gamma_2 + 2 \Gamma_3 + 2 \Gamma_4 + 4 \Gamma_5$	8	$\Gamma_1^+ + 2 \Gamma_3^+ + 2 \Gamma_4^+ + 2 \Gamma_5^+$

### 2.1.3 전이모멘트 및 전이확률

원자가 한 상태에서 다른 한 상태로 전이하면서 에너지를 흡수하거나 방출하게 되는데 일반적으로 원자는 외부로부터 에너지를 얻어 기저상태에서 높은 에너지의 여기상태로 천이하며 이것이 다시 원래의 상태로 되돌아갈 때 여분의 에너지 일부를 빛으로 방출하게 된다. 높은 상태에서 낮은 상태로 전이하면서 상응하는 에너지를 빛에너지의 형식으로 방출한다. 즉 빛이 방출되려면 그에 상응하는 에너지 전이가 있어야 하는데 이러한 에너지 전이는 여러 가지 상태에 의하여 제한되어 선택적으로 전이를 이루게 된다. 결과적으로 전이 발생여부는 전이모멘트의 적분값이 0이 되는지 여부에 의해 결정된다.

#### (1) 전이모멘트(transition moments)<sup>[22]</sup>

전이모멘트  $M$ 은 다음과 같은 식으로 표시된다.

$$M_k = \int \Psi_i \mu_k \Psi_j d\tau \quad (k = x, y, z) \quad 2.1.15$$

여기서  $\mu_k$  는 전기쌍극자 모멘트(electric dipole moment)이며  $\Psi_i$ 와  $\Psi_j$  는 전이가 일어나는 두 상태의 전 파동함수(total wave function)를 뜻한다. 전 파동함수  $\Psi$ 는 스핀함수  $S$ 와 다른 모든 파동함수  $\Phi$ 의 곱으로 표시된다.

$$\Psi_i = \Phi_i S_i \quad 2.1.16$$

스핀함수  $S$ 는 쌍극자모멘트  $\mu$ 에 영향을 받지 않으므로 전이모멘트  $M_k$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$M_k = \int \Psi_i \mu_k \Psi_j d\tau = \Phi_i \mu_k \Phi_j d\tau_1 \int S_i S_j d\tau_2 \quad 2.1.17$$

파동함수의 직교성규격에 따라 스핀함수  $S$ 를 Kronecker delta,  $\delta_{ij}$  로 표시하면

$$\int S_i S_j d\tau_2 = \delta_{ij} \begin{cases} = 1 & (i=j) \\ = 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad 2.1.18$$

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

$$M_k = \int \Psi_i \mu_k \Psi_j d\tau = 0 \quad (\Delta S \neq 0) \quad 2.1.19$$

같은 스핀함수를 갖는다는 뜻은 두 상태의 스핀다중도(spin multiplicity)가 같다는 뜻이며, 같은 다중도를 가질 때만이 전이가 허용된다. 즉 식 (2.1.17)에서  $S_i = S_j$  인 경우에  $M_k$ 의 값이 0이 되지 않으며, 이러한 전이를 “spin allowed” 라 부른다. 이 때 전이에 의한 스펙트럼을 관찰할 수 있다.

전기쌍극자와 자기쌍극자를 함께 고려하면 식(2.1.14)는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$M = \int \Psi_i O \Psi_j d\tau \quad \text{또는} \quad M = \langle \Psi_i | O | \Psi_j \rangle \quad 2.1.20$$

여기서  $\Psi_i$  와  $\Psi_j$  는 각각 처음 상태와 마지막 상태의 파동함수이고  $O$  는 전기쌍극자와 자기쌍극자 연산자이다.

## (2) 전이확률 $\rho$

어떤 상태  $i$  에 있던 계가 얼마 후 상태  $f$  에 있게 될 전이확률  $\rho$  는 전이 모멘트의 제곱,  $|M|^2$  에 비례하게 된다. 즉

$$\rho \propto |\langle \Psi_i | O | \Psi_j \rangle|^2. \quad 2.1.21$$

전기쌍극자 연산자  $O_{ED}$  :  $X, Y, Z$  와 같이 변환됨

$O_{ED}$  : 이온안에서 전하의 선형적 변위를 유도함

자기쌍극자 연산자  $O_{MD}$  :  $R_x, R_y, R_z$  와 같이 변환

$O_{MD}$  : 전하의 회전적 변위를 유도함

## 2.1.4 함수의 우기성(parity)에 의한 선택률

### (1) 전기쌍극자의 경우

전자의 전이가 일어날 때, 선택률에 의한 제약을 받게 된다. 선택률이란 전자전이가 일어날 수 있는 가능성을 나타낸다. 따라서 이 선택률에 의하여 스펙트럼으로 나타나는 피크를 예측할 수 있다. 그러나 선택률로서 스펙트럼의 강도를 알 수 있는 것은 아니다. 단지 선택률에서 허용되면 형광 피크가 나타나고 선택률에서 금지되면 형광 피크가 나타나지 않는다는 것을 알 수 있을 뿐이다.

전기쌍극자모멘트 연산자는 기함수(odd-function)연산자이므로, 두 상태에 대한 표현 중 하나의 표현이 기표현(odd representation)이면 다른 하나는 우표현(even representation)이어야 하고, 하나의 표현이 우표현이면 다른 하나는 기표현이어야만 식 2.1.19에서 세 표현의 곱이 모든 대칭연산에 대하여 대칭인 표현을 얻을 수 있다. 예를 들면  $f$  궤도 내의 전이에 있어서 전기쌍극자(ED)전이의 경우 전기쌍극자모멘트 연산자가 기함수이기 때문에 전체 행렬요소  $\langle f_i | O_{ED} | f_f \rangle$ 가 기함수를 나타내면서 전이확률은 0이 된다. 즉

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

## (2) 자기쌍극자의 경우

자기쌍극자(MD)의 경우는 전기쌍극자의 경우와 반대이다. 즉 자기쌍극자모멘트 연산자는 우함수(even function)이기 때문에 두 파동함수  $\psi_i$  와  $\psi_f$ 가 모두 기표현이거나 또는 우표현이어야 세 표현의 곱이 모든 대칭연산에 있어서 대칭인 표현을 얻을 수 있다. 예를 들면 예를 들면  $f$  궤도 내의 전이에 있어서 자기쌍극자(MD)전이의 경우 자기쌍극자모멘트 연산자가 우함수이기 때문에 전체 행렬요소  $\langle f_i | O_{MD} | f_f \rangle$ 가 우함수를 나타내면서 전이확률은 일정한 값을 가진다. 즉

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

그러나 자기쌍극자전이의 세기는 전기쌍극자 전이의  $10^{-6}$ 으로서 매우 약하다.

### 2.1.5. 대칭성에 의한 선택률

결정의 대칭성에 관한 이론은 광학결정의 형광특성을 이해하는데 있어서 기초가 된다. 결정은 모두 일정한 기하학적인 구조를 가지는 규칙적인 집합체이며 또 이 주기적인 규칙성에 의해 여러 가지 대칭성을 갖는다. 32가지 결정학 점군은 두 가지로 나눌 수 있는데 21가지는 비중심대칭이고 11가지는 중심대칭군이다(표 2-5).

두 결정장 준위사이의 ED 나 MD 전이의 금지 또는 허용 여부는 결정학적 점군에 대한 선택률로부터 검토할 수 있으며 그 편광 방향에서 전이가 관찰될 것이다. 결정 중에 놓여있는 희토류의 유도된 전기쌍극자 전이에 있어서 결정장 포텐셜의 기함수 항은 더 높은 5d 상태를 4f 상태에 섞여 들어가도록 한다. 이는 Judd-Ofelt 이론에서 잘 정립되어있다. 이 이론에 의하면 유도된 전기쌍극자 전이는 오직 사이트의 점군이 대칭중심을 포함하지 않을 때 관찰할 수 있다. 그것은 4f 파동함수에 반대 우기성 배치를 혼합함으로써 결정장 포텐셜의 기수 부분이 0이 되지 않기 때문이다. 예를 들면, 식 2.1.14에서  $O_h$ 군의 경우  $V^{odd} = 0$  이고 반대 우기성이 혼합되면  $V^{odd} \neq 0$ 이 된다. 그러나 때론 전기쌍극자 전이들은 중심대칭계에서도 관찰된다. 이것은 vibronic coupling, 즉 전기적 그리고 자기적 파동함수의 coupling 이다. 이러한 진동들은 분자진동 또는 전체적으로 결정격자의 진동일 수 있다. 만일 바닥상태 파동함수의 쌍극자 연산자와 마지막 상태파동함수의 기약표현들에 속하는 최초 여기상태들의 정상진동들이 있다면 전이모멘트는 0이 아니다. 즉

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

MD 전이는 중심대칭과 비 중심대칭에서 모두 허용되었다. 일반적으로 대칭이 높으면, 더 많은 전이들이 낮은 사이트 대칭을 갖는 계 보다 대칭적인 제한에 의해 금지된다. 높은 대칭의 사이트를 차지하는 3가 란탄족 원소이온

표 2-5 결정학 점군(point groups)(32)

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

의 스펙트럼에서 보다 낮은 대칭의 사이트에서 스핀-궤도 띠 내의 피크가 더 잘 관찰될 것이다. 만일 전이의 세기가 낮다면 선택률에 의한 예상보다 피크가 더 적게 나타날 것이다. 때로는 선택률에서 예상된 것보다 더 많은 피크가 관찰된다. 이것은 “satellite line”들이다. 이런 현상은 진동 전이나 광학적으로 동등하지 않은 사이트들의 발생에 기인한다. 예를 들면 3가 란탄족 원소이온이 2가 양이온으로 바뀐 경우이다. 란탄족 이온과 같은 결정결함으로부터 부가적인 피크를 발생할 수 있다.

### 2.1.6 J 값에 의한 선택률

두 에너지 준위사이의 전이허용 여부는 또 그 준위를 형성하는 이온의 전자 총 각 운동량 상태를 나타내는  $J(=L+S, L+S-1, \dots, |L-S|)$  값에 의존한다. 여기서  $L(= \sum_i l_i)$ 과  $S(= \sum_i s_i)$ 는 각각 이온이 가지고 있는 모든 전자의 궤도 각 운동량과 전체 스핀 각 운동량을 나타내는 양자수이다.

전기쌍극자에 있어서는  $\Delta J$  값이 2, 4, 6 등 우수이면 전이가 허용된다. 자기쌍극자에 있어서는 두 준위 사이의  $\Delta J$  값이 0,  $\pm 1$ 이면 전이가 허용이 되나 J 값이 0인 두 준위사이의 전이가 금지된다. 즉

$$M = \langle \Psi_i | O_{ED} | \Psi_f \rangle \neq 0 \quad \Delta J = 2, 4, 6$$

$$M = \langle \Psi_i | O_{MD} | \Psi_f \rangle \neq 0 \quad \Delta J = 0(0 \leftrightarrow 0), \pm 1$$

표 2-6 은 전기쌍극자와 자기쌍극자 전이의 유도(induce)에 대한 선택률이다.<sup>1211</sup> 표 2-4의 에너지 분리와 표 2-6의 선택률에 의하여 형광스펙트럼 중에서 나타나는 피크의 수를 알 수 있다.

예를 들면:

$O_h$ 에 있어서 표 2-4로부터  $J = 0, 1, 2$  에 따르는 에너지 분리는 각각  $J_0 : \Gamma_1^+$ ;  $J_1 : \Gamma_4^+$ ;  $J_2 : \Gamma_3^+ + \Gamma_5^+$  이다. 그래서  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ;  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ;  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  사이의 전이는 실제상 각각  $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_1^+$ ;  $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$ ;  $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+ + \Gamma_5^+$  사이의 전이이다. 그런데 표 2-6에서 보면  $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_1^+$ ;  $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+$ ;  $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$  사이의 전이는 모두 선택률 금지( $\langle - \rangle$ )로 나타나 있고,  $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$  사이의 전이만 선택률 허용으로 나타나 있다. 즉  $O_h$ 에 있어서 비록

에너지 준위는  $J = 0, 1, 2$  에 따라 1—1—2 로 분리되나 선택률에 의하여 실제 형광 피크는 0—1—0으로 나타나게 된다.

$C_{4v}$ 에 있어서 표 2-4로부터  $J = 0, 1, 2$  에 따르는 에너지 분리는 각각  $J_0 : \Gamma_1 ; J_1 : \Gamma_2 + \Gamma_5 ; J_2 : \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$  이다. 그래서  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0 ; {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 ; {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  사이의 전이는 실제상 각각  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1 ; \Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2 + \Gamma_5 ; \Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$  사이의 전이이다. 여기에서  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$

표 2-6 ED 와 MD 전이의 유발에 관한 선택률

$O_h$	MD				
	$\Gamma_1^+$	$\Gamma_2^+$	$\Gamma_3^+$	$\Gamma_4^+$	$\Gamma_5^+$
$\Gamma_1^+$	-	-	-	$R_x, R_y, R_z$	-
$\Gamma_2^+$	-	-	-	-	$R_x, R_y, R_z$
$\Gamma_3^+$	-	-	-	$R_x, R_y, R_z$	$R_x, R_y, R_z$
$\Gamma_4^+$	$R_x, R_y, R_z$	-	$R_x, R_y, R_z$	$R_x, R_y, R_z$	$R_x, R_y, R_z$
$\Gamma_5^+$	-	$R_x, R_y, R_z$	$R_x, R_y, R_z$	$R_x, R_y, R_z$	$R_x, R_y, R_z$

$C_{4v}$	ED					MD				
	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$
$\Gamma_1$	$\pi$	-	-	-	$\alpha, \sigma$	-	$\sigma$	-	-	$\alpha, \pi$
$\Gamma_2$	-	$\pi$	-	-	$\alpha, \sigma$	$\sigma$	-	-	-	$\alpha, \pi$
$\Gamma_3$	-	-	$\pi$	-	$\alpha, \sigma$	-	-	-	-	$\alpha, \pi$
$\Gamma_4$	-	-	-	$\pi$	$\alpha, \sigma$	-	-	$\sigma$	-	$\alpha, \pi$
$\Gamma_5$	$\alpha, \sigma$	$\alpha, \sigma$	$\alpha, \sigma$	$\alpha, \sigma$	$\pi$	$\alpha, \pi$	$\alpha, \pi$	$\alpha, \pi$	$\alpha, \pi$	$\sigma$

$C_{2v}$	ED				MD			
	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$
$\Gamma_1$	$z$	$x$	-	$y$	-	$R_y$	$R_z$	$R_x$
$\Gamma_2$	$x$	$z$	$y$	-	$R_y$	-	$R_x$	$R_z$
$\Gamma_3$	-	$y$	$z$	$x$	$R_z$	$R_x$	-	$R_y$
$\Gamma_4$	$y$	-	$x$	$z$	$R_x$	$R_z$	$R_y$	-

$C_{3v}$	ED			MD		
	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$
$\Gamma_1$	$\pi$	-	$\alpha, \sigma$	-	$\sigma$	$\alpha, \pi$
$\Gamma_2$	-	$\pi$	$\alpha, \sigma$	$\sigma$	-	$\alpha, \pi$
$\Gamma_3$	$\alpha, \sigma$	$\alpha, \sigma$	$\alpha, \sigma, \pi$	$\alpha, \pi$	$\alpha, \pi$	$\alpha, \sigma, \pi$

와  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  전이는 전기쌍극자 전이이고  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  전이는 자기쌍극자 전이이다. 그런데 표 2-6에서 보면 전기쌍극자 전이인  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$  와  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$  사이의 두 전이는 선택률 금지(《—》)로 나타나 있고, 그 외의 전이들은 모두 허용되어있다. 즉  $C_{4v}$ 에 있어서 비록 에너지 준위는  $J = 0, 1, 2$  에 따라 1—2—4 로 분리되나 선택률에 의하여 실제 형광 피크는 1—2—2로 나타나게 된다.

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

## 2.2 란탄족 원소

### 2.2.1 란탄족 원소의 분광학적 특성

란탄족 원소들은 원소주기율표상에서 제3족 A에 속하며, 57번부터 71번까지 15종 원소들의 총칭이다. 1970년대까지도 희토류 원소들이라고 알려졌던 것으로서 원소들의 활용은 1950년부터 시작하여 급격히 신장되었다.<sup>[23]</sup> 여러 응용 중에서 형광물질에 관한 분야가 레이저분광학에서 많이 취급되고 있다. 란탄족 원소들은 원자번호의 증가에 따라 4f 궤도에 전자들이 규칙적으로 차 들어가는 것이 아니고  $4f^{n-1}5d^16s^2$  와  $4f^n6s^2$  두 가지 전자구조를 형성한다. 란탄족 이온들은 이 불완전하게 채워진 4f shell 에 의해서 그 특성이 결정된다. 4f 궤도는 이온의 내부에 자리잡고 있고 채워진 바깥 전자각인  $5s^2$  와  $5p^6$  에 의해 주위로부터 잘 차폐되어 있다. 따라서  $4f^n$  배열로 된 내부 준위들 사이의 광학적인 준위는 외부 결정장의 영향을 적게 받는다. 이는 란탄족 원소들의  $4f^n$  준위와 관련되는 스펙트럼의 피크들로 하여금 매우 날카롭게 한다. 그들의 광학적 흡수전이는 우기성-선택률에 의해서 강하게 금지되어져 있어 실제로 매우 약한데 흔히 허락되어진 전이의  $10^{-6}$  정도이다. 우기성 선택률은 적당한 대칭 진동을 가지는 전자전이의 조합과 d 파동함수 안으로 반대 우기성 파동함수의 작은 양이 섞임으로 인하여 완화되어진다. 그림 2.1은 란탄족 3가 이온들의 n의 함수에 따른  $4f^n$  배열로부터 발생되는 에너지 준위<sup>[24]</sup>들의 실제적인 부분을 표현한다. 그림에서 주어진 각 막대기는 원자의 전자에너지 상태를 나타내고 막대기의 폭은 결정장 분리의 등급에 대한 차수를 나타낸다. 막대기의 오른쪽 기호는 Russell-Saunders term 기호로 표시되었다. Ln(III)이

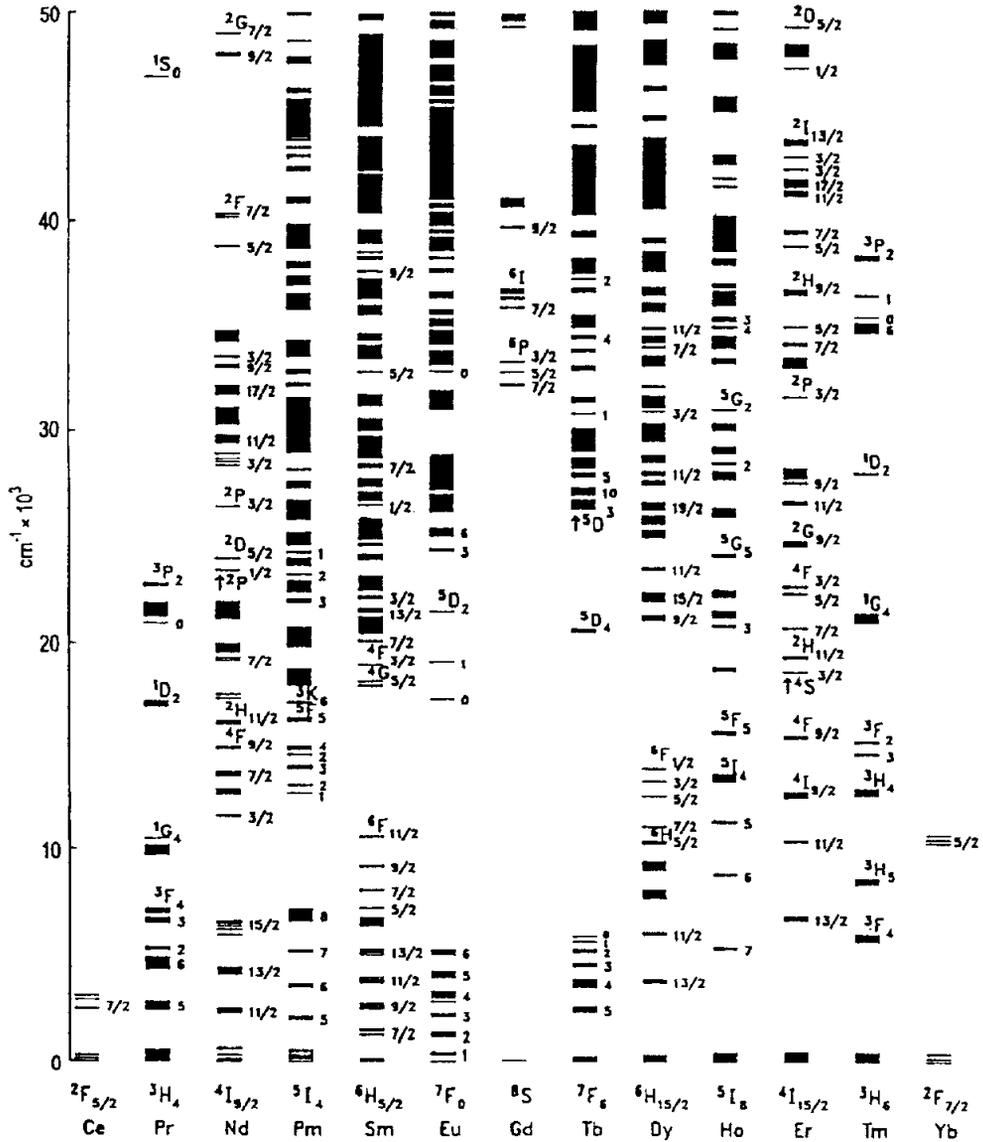


그림 2.1 3가 란탄족 이온의 4f<sup>n</sup> 배열 에너지 준위

온은 혼합물중에서 화학적으로 속박되어 있다. 만약 이온이 임의의 상호작용으로부터 완전히 고립되어 있다면 전자배열의 축퇴는 다음 식으로 주어진다.

$$(4l+2)!/[M!(4l+2-M)!]$$

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

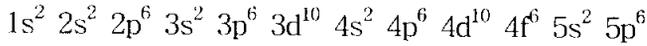
광학적 흡수 전이는 유기성 선택률에 의해서 강하게 금지되어져 있다. 유기성 선택률이 어떻게 완화되어질까? 진동은 매우 약한 영향력을 가진다. 더 중요한 것은 희토류 이온이 역대칭이 없는 결정학적인 위치를 소유할 때 표현되어지는 결정장의 흡수 성분이다. 이들 흡수 성분들은  $4f$  파동함수 내에서  $5d$ 와 같은 반대 유기성 파동함수의 작은 양을 섞는다. 이러한 방법에서 내부 배열  $4f^n$  중의 원래 금지되어있던  $4f \rightarrow 4f$  전이는 적어도 허락되어진  $4f \rightarrow 5d$  전이로부터 약간의 전이확률을 획득한다.

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

## 2.2.2 $Eu^{3+}$ 이온의 분광학적 특성<sup>[25]</sup>

$Sm^{2+}$  이온과  $Eu^{3+}$  이온은 에너지 준위가 비슷하다. 단지  $Sm^{2+}$  이온의 경우에 원자핵의 인력이 좀 더 작기 때문에 에너지 준위들이  $Eu^{3+}$  이온에서 보다 좀 아래로 내려와 있다. 그래서  $Eu^{3+}$  이온의 분광학적 특성을 조사하는 것은  $Sm^{2+}$  이온의 특성을 연구하는데 매우 큰 도움이 된다.

Eu<sup>3+</sup> 의 전자배열은 다음과 같다.



(1) J값에 의한 에너지 준위의 다중분리 및 전이

J=0 준위에 있어서 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> 와 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 는 비축퇴되어 있다. 그러므로 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 전이 수 즉 스펙트럼에서 피크의 수가 곧 호스트 물체의 사이트 수를 의미한다. <sup>2s+1</sup>L<sub>J</sub> 준위들은 연구 가능한 스펙트럼 영역에서 발견 가능하다. J≠0 인 <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 와 <sup>5</sup>D<sub>J</sub> 준위들은 잘 분리되나 분리된 결정장 준위들 사이의 중첩은 없다. 그러므로 스펙트럼 분석이 간단하여진다. J=1 준위는 cubic 결정장에서 분리 안되나 3중축퇴는 유지된다. hexagonal, trigonal 또는 tetragonal 결정장에서 2개 준위로 분리된다. orthorhombic, monoclinic 또는 trigonal의 결정장에서 모든 결정장 축퇴를 제거하고 3개 준위에 대응하는 형광이 관찰된다. orthorhombic 보다 더 낮은 대칭들에 대하여 모든 결정장의 분리가 이미 제거되었다. 그러므로 결정장 분리가 관찰되지 않을 것이다.

2500~40000 cm<sup>-1</sup> 영역에서 많은 수의 결정장 준위들이 계산되어지나 대부분의 유도된 전기쌍극자 전이가 선택률에 의하여 금지되기 때문에 실제의 스펙트럼에서는 적은 수의 전이들만이 관찰된다. 그밖에 Eu<sup>3+</sup> 이온은 Eu<sup>2+</sup> 이온으로 전이하는 경향이 있다.

(2) 선택률에 의한 점군의 판단

유도된 전기쌍극자와 자기쌍극자에 관한 선택률을 사용하여 서로 다른 점군들을 판단하는 것은 원리적으로 가능하다. 이것은 1969년 Sinha 와 Butter 와 같은 여러 저자들에 의해 연구되었다. 계에 첨가된 Eu<sup>3+</sup> 이온의 흡수스펙트럼에서 란타늄 원소 사이트의 점군을 판단하는 절차는 많이 발전되어졌다. 이러한 판단은 모두 선택된 전이를 기초로 한다. Eu<sup>3+</sup> 흡수스펙트럼에서 가장 흥미있는 전이들은 다음과 같은 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>1</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>2</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 및 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>L<sub>6</sub> 이다. 자기쌍극자 전이인 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>1</sub> 을 제외한 이 모든 전이들은 유도된 전기쌍극자 전이들이다. 루미네센스 스펙트럼에서 대응되는 전이들은 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub>, <sup>5</sup>D<sub>1</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub> (또는 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 와 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> (또는 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub> 만일 관찰되면)이다. 그 절차는 흡수스펙트럼에 있어서 주어

질 것이다.  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  전이는 처음의 조잡한 분리를 만들도록 허용한다. 이 전이에 있어서 만약 3개의 피크가 관찰되면 그 점군은 orthorhombic, monoclinic 또는 triclinic이다. 두 개의 피크는 그 점군이 hexagonal, trigonal 또는 tetragonal임을 나타낸다.

만일 대칭이 orthorhombic( $D_2, C_{2v}$ ), monoclinic( $C_2, C_s$ ) 또는 triclinic( $C_1$ )임이 알려지면, 그 이상의 분리는  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  전이를 기초로 하여 만들어질 수 있다. 3개의 피크는 그 점군이  $D_2$  임을 4개의 피크는 대칭이  $C_{2v}$  임을 나타낸다. 만약 5개의 피크가 검출된다면, 3개의 가능한 대칭은 역시  $C_s, C_3,$  및  $C_1,$  이다. 이들은 편광된 스펙트럼이 얻어질 수 있는 단결정에서만 분리되어질 수 있다.  $C_2$  와  $C_s$  대칭을 갖는 계의 전이들은 각각  $2(X+Y)+3Z$ 와  $3(X+Y)+2Z$ 로 편광된다. 모든 결정장 전이들은 모든 편광(대칭제한이 없는)에서 허용되기 때문에 이것은  $C_1$  에 대한 경우가 아니다.

### 2.2.3 $Sm^{2+}$ 이온의 특성

$Sm^{2+}$  이온의 전자배치는  $Eu^{3+}$  이온과 같다. 그러므로 그들의 에너지 준위 형성 메커니즘이 같다. 그래서 앞에서도 언급했듯이 각 준위의 기호가 꼭 같다. 단지  $Sm^{2+}$  이온의 원자핵의 양전하수가  $Eu^{3+}$  이온보다 한 개 작기 때문에 외각 전자들이 형성한 에너지준위들이 상응하는  $Eu^{3+}$  이온의 에너지 준위보다 다소 낮다. 그림 2.2는  $Sm^{2+}$  이온과  $Eu^{3+}$  이온의 에너지 준위도이다.<sup>[26]</sup>

$Sm^{2+}$  이온은  $Eu^{2+}$  이온과 전하가 꼭 같고 이온반경도 비슷하다. 따라서 전하보상 등 여러 면에서 서로 비슷한 거동을 보이게 된다. 그리고  $Sm^{2+}$  이온 ( $4f^6$ )는 붉은색  $5d \rightarrow 4f$  방출을 보일 수 있다. 그러나, 만약  $4f^5 5d$  configuration의 가장 낮은 레벨이 높은 에너지에서 발생한다면, intraconfigurational  $4f^6$  방출이 관찰된다. 이것은  $Sm^{2+}$  전이가 더 긴 파장에서 발생되어진다 할지라도,  $Eu^{3+}$  의 경우와 비슷한 경향을 보이기 때문이다.

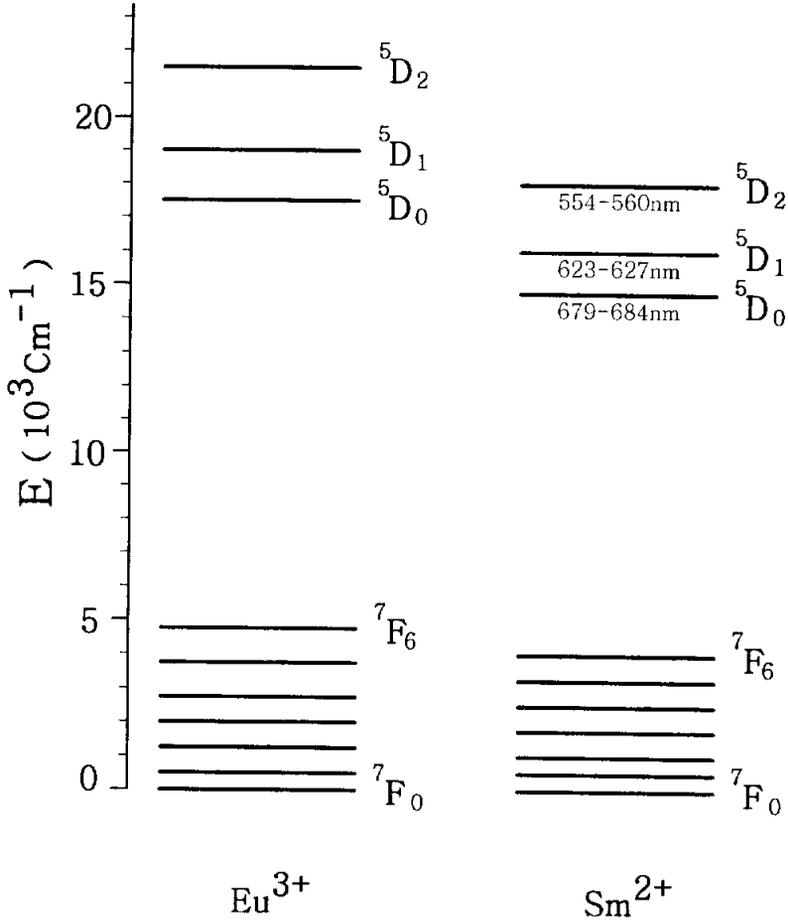


그림 2.2  $\text{Sm}^{2+}$  이온과  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 에너지 준위도

## 2.3 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정

### 2.3.1 $\text{KMgF}_3$ 결정의 구조

물질의 여러 성질, 즉 물리적 성질, 화학적 성질, 전기적 성질, 광학적 성질 등은 모두 물질을 구성하는 원자의 종류와 배열인 결정구조에 의해 정해진다. 따라서 신소재의 개발이나 이들 재료의 성질을 규명하는데 있어서 결정구조에 대한 지식과 이해가 선행되어야 한다.<sup>[27]</sup>

$\text{KMgF}_3$  결정은  $\text{ABF}_3$  (A: alkali metal; B: alkaline earth metal)형 fluoepovskites 군에 속하는 불화물이다. 광학적 특성이 우수한  $\text{KMgF}_3$  결정은 분광학

분야에서 호스트 물질로 많이 연구되고 있다. 결정구조는 그림 2.3 에서 보는 바와 같이 두 측면으로 볼 수 있다. 하나는 그림 2.3(a)에서처럼  $Mg^{2+}$  이온을 중심으로 했을 때, 8개의  $K^+$  이온은 입방체를 이루고 있고 6개의면 중심에  $F^-$  이온이 각각 한 개씩 놓이면서 8면체 구조를 이루고 있으며 그 중심에  $Mg^{2+}$  이온이 들어있다. 전체적으로 면심입방구조와 체심입방구조의 조합으로 되어있다. 많은 경우에 이러한 측면으로 구조를 해석하고 있다.<sup>[28-30]</sup> 다른 하나는 그림 2.3(b)에서처럼  $K^+$  이온을 중심으로 했을 때, 8개의  $Mg^{2+}$  이온은 입방체를 이루고 그 중심에  $K^+$  이온이 놓이며 각 모서리 중심에 12개의  $F^-$  이온이 위치하고 있다. 8개의 각 모퉁이에는  $Mg^{2+}$  이온을 중심으로  $F^-$  이온이 8면체를 이루고 있다.  $KMgF_3$  결정 속에서  $Ce^{3+}$  이온의 전자스핀 공진을 조사할 때 Ibragimov 는 이러한 차원의 구조를 이용하였다.<sup>[31]</sup> 여기서  $Mg^{2+}$  이온을 중심으로  $F^-$  이온이 만든 8면체는 구조적으로 결합이 매우 강하다. 즉  $F^-$  이온이  $Mg^{2+}$  이온과는 매우 밀접한 관계를 가지고 있고  $K^+$  이온과는 비교적 느슨한 결합을 하고 있다. 따라서 어떤 불순물이  $K^+$  이온자리를 차지할 때 주변의 리간드인  $F^-$  이온의 영향을 적게 받게 된다.

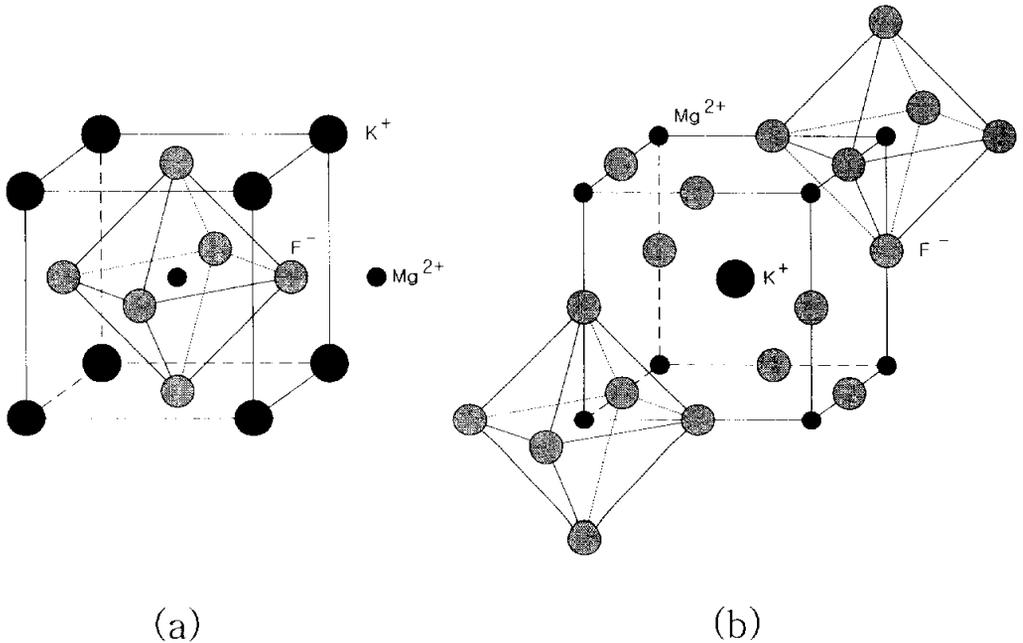


그림 2.3  $KMgF_3$  결정의 구조 모형

### 2.3.2 KMgF<sub>3</sub>:Sm<sup>2+</sup> 결정의 가능한 사이트

KMgF<sub>3</sub>결정은 3종류의 원소로 이루어진 화합물로서 +1가 양이온과 +2가 양이온이 포함되어있다. 일단 전하상으로 볼 때 KMgF<sub>3</sub>결정 중 Sm<sup>2+</sup> 이온의 가능한 도핑위치는 Mg<sup>2+</sup> 이온 자리이다. 그러나 도핑의 가능 여부는 전하보다 주로 입자들의 기하학적인 크기에 의해 결정된다. 크기에서 어울리지 않으면 결정이 이루어질 수 없기 때문이다. 그래서 각 입자들의 이온 반경을 알아본다.

이온반경은 리간드 수와 결정장 크기 등 주변환경에 의해 일정범위 내에서 가변성을 가진다. 표 2-7에서 보면 불순물인 Sm<sup>2+</sup> 이온이 Mg<sup>2+</sup> 이온 자리를 차지할 가능성은 적고 K<sup>+</sup> 이온 자리를 차지하게될 가능성이 큼을 알 수 있다. KMgF<sub>3</sub> 결정에 불순물을 도핑하는 연구들은 이미 많이 진행이 되었다. Tsuboi는 Eu<sup>2+</sup> 이온이 KMgF<sub>3</sub> 결정에서 Mg<sup>2+</sup> 이온의 자리에 들어가지 않는다는 사실을 밝혔다.<sup>[3]</sup> 이 사실로부터 Eu<sup>2+</sup> 이온(1.39Å)보다 더 큰 Sm<sup>2+</sup> 이온(1.44Å)은 KMgF<sub>3</sub> 결정에서 K<sup>+</sup> 이온의 자리를 차지하게 된다는 것을 판단할 수 있다. Sm<sup>2+</sup> 이온이 K<sup>+</sup> 이온의 자리를 차지하면 전하 상으로 평형이 파괴된다. 그러나 물체는 언제나 전체적으로는 전기적으로 중성을 이루려고 한다. 전기적 중성을 이루기 위하여 Sm<sup>2+</sup> 이온 주변의 K<sup>+</sup> 이온 하나가 다른 곳으로 이동하게된다. 따라서 원래의 K<sup>+</sup> 이온자리에 빈 공간(vacancy)이 하나 생기게 된다. 이렇게 물질이 전하 상으로 평형을 이루려고 상응하는 변화를 일으키는 현상을 전하보상 이라고 한다. 하나의 빈 공간이 KMgF<sub>3</sub>결정 속에서 어디에 생기는지를 결정구조로부터 알아본다.

그림 2.4(a)에서 나타낸 것처럼 Sm<sup>2+</sup> 이온의 주변에 빈 공간들이 생길 수 있는 자리는 A, B, C, D, E, F, G 등이다. 이러한 가능성들을 분류하면 첫 번

표 2-7 KMgF<sub>3</sub> 결정 중 각 이온반경의 비교

양이온 명칭	리간드 수	결정 속에서 양이온의 반경(Å)
K <sup>+</sup>	12	1.78
Mg <sup>2+</sup>	6	0.86
Sm <sup>2+</sup>	12	1.44

째, Y방향으로 생기는 A, B(그 방향으로 계속 연장될 수 있음)이다. 물론 X 방향(예를 들면 M)과 Z방향으로도 마찬가지로이다. 두 번째, Y, Z의 합성 방향으로 생기는 C, D(역시 계속 연장 가능)이다. X, Y의 합성 방향으로(예를 들면 N)과 X, Z의 합성 방향으로 생기는 경우도 역시 마찬가지이다. 세 번째, X, Y, Z의 합성 방향으로 생기는 E(계속 연장 가능)이다. 이밖에도 F, G 등과 같은 위치에 생기는 여러 가지 경우가 있다. 위 세 가지 분류는 대칭학적으로 각각  $C_{4v}$ ,  $C_{2v}$  및  $C_{3v}$ 에 속하는 점군이다. 같은 점군에 속해도 이루는 환경은 다를 수 있다. 예를 들면 A, B 두 경우는 모두  $C_{4v}$  점군에 속하지만  $Sm^{2+}$  이온에 미치는 영향은 다르다. 이러한 현상은 Ramponi 등의 연구<sup>16)</sup>에서 나타났었는데 KCl 결정에서  $C_{2v}$ ,  $C_{4v}$  두 종류의 사이트가 총 9개 발견되었다. 이런 여러 가지 경우들을 다음의 두 종류로 분류할 수 있다. 즉 한 개 단위포(unit cell) 내에서 생기는 경우 A, C, E와 그 밖에서 생기는 경우 B, D, F, G이다. 여기서 단위포란 격자점들을 연결하여 만든 3차원에서의 평행육면체를 말한다. 그런데  $KMgF_3$  결정의 구조를 설명할 때 언급한 것과 같이  $Mg^{2+}$  이온을 에워싼 6개의  $F^-$  이온이 8면체 구조의 매우 강한 결합을 함으로 인해  $K^+$  이온이  $F^-$  이온과 상대적으로 느슨한 결합을 하고 있다. 따라서 빈 공간이 생기는 위치가 한 개 단위포를 넘게되면  $K^+$  이온 자리를 차지한  $Sm^{2+}$  이온에 미치는 빈 공간의 영향이 매우 작거나 거의 없을 것이다. 게다가 강한 결합을 하고 있는 8면체의 가림 작용도 함께 관여할 것이다. 따라서 빈 공간이 생기

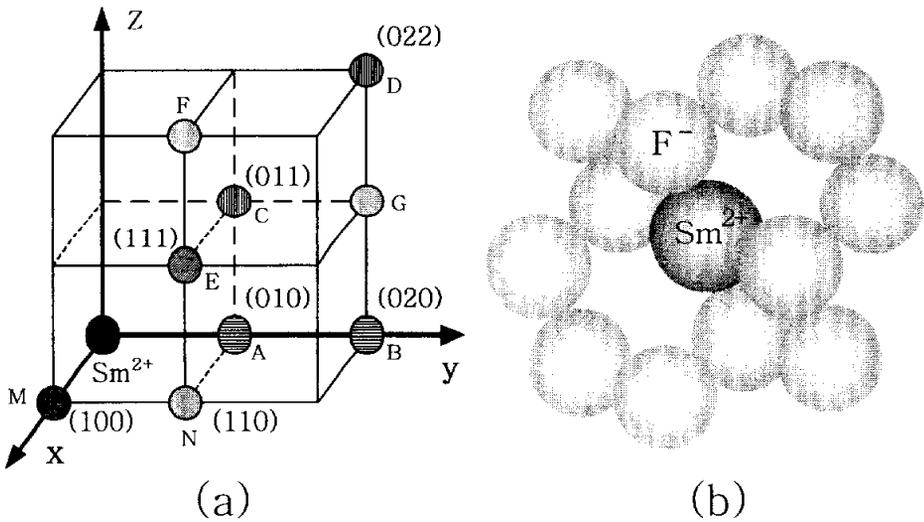


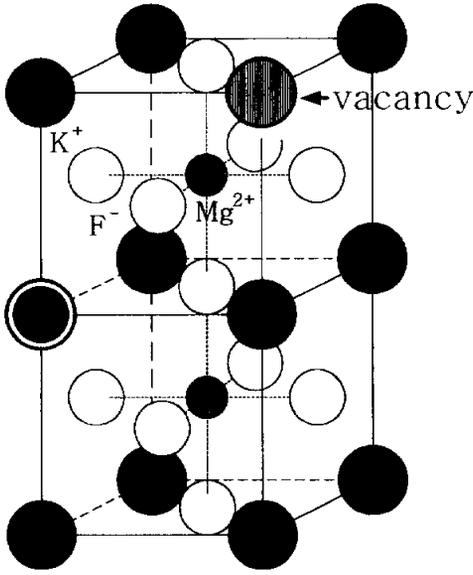
그림 2.4 결정의 방향지수 및 이온의 배위 수

는 위치가 한 개 단위포를 넘는 모든 경우가 다 같다고 할 수 있다. 이 때의 경우들은  $\text{Sm}^{2+}$  이온에게 있어서 빈 공간이 없는 것과 같으므로 원래의  $O_h$  구조를 보존하게 된다. 그래서 한 개 단위포 내에서 빈 공간이 생기는 3개 경우 A, C, E를 고려하면 이론상  $\text{Sm}^{2+}$  이온에게 있어서 총 4개의 사이트,  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{4v}$  및  $O_h$  가 있다.

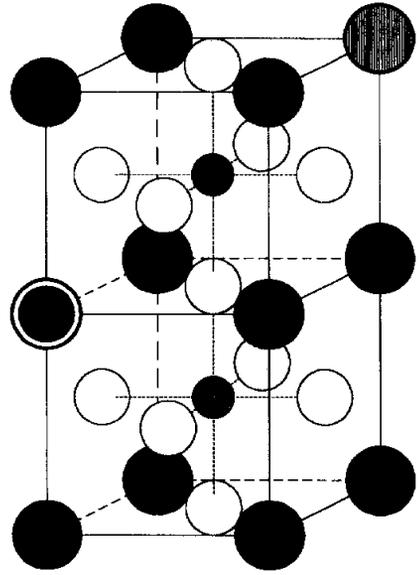
위 4개의 사이트는 그림 2.5에서 각각 나타냈다.  $C_{2v}$  사이트는 그림 2.5(a)에서처럼 빈 공간이  $\text{Sm}^{2+}$  이온이 놓인 면대각선 위치에 놓이고,  $C_{3v}$  사이트는 그림 2.5(b)에서처럼 빈 공간이  $\text{Sm}^{2+}$  이온이 놓인 체대각선 위치에 놓이며,  $C_{4v}$  사이트는 그림 2.5(c)에서처럼 빈 공간이  $\text{Sm}^{2+}$  이온의 바로 옆에 놓인다.  $O_h$  사이트는 그림 2.5(d)에서처럼 빈 공간이  $\text{Sm}^{2+}$  이온에서 멀리 생기거나 또는 가까이 생겼더라도  $\text{Sm}^{2+}$  이온에 대해 거의 영향을 미치지 못한다.

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

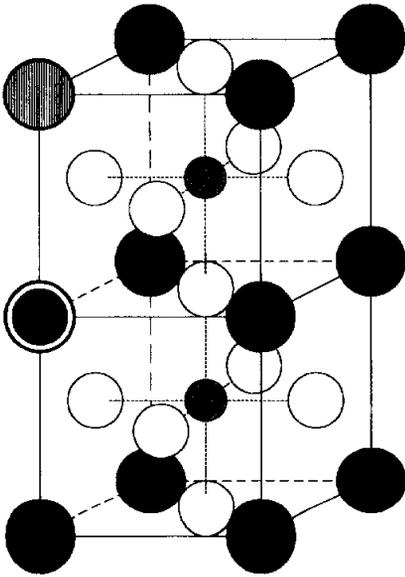
$\text{Sm}^{2+}$  이온과 주변의 리간드인  $\text{F}^-$  이온만을 취급한 그림 2.4(b)에서  $\text{Sm}^{2+}$  이온 리간드 수가 12개임을 쉽게 알 수 있다. 일반적으로 결정 중의 리간드수는 7~9개이다. 리간드 수가 12개인 경우는 많지 않다. 리간드 수가 이처럼 많기 때문에 그 중심에 있는 이온과의 거리가 멀게 되면서 파동함수들 사이의 중첩이 적어진다. 게다가 앞에서도 여러 번 언급했듯이  $\text{Sm}^{2+}$  이온과 주변의 리간드 사이의 상호작용도 약하다. 이러한 원인들은 실험 data 들과 이론이 매우 좋은 일치를 이루게 할 것이다.



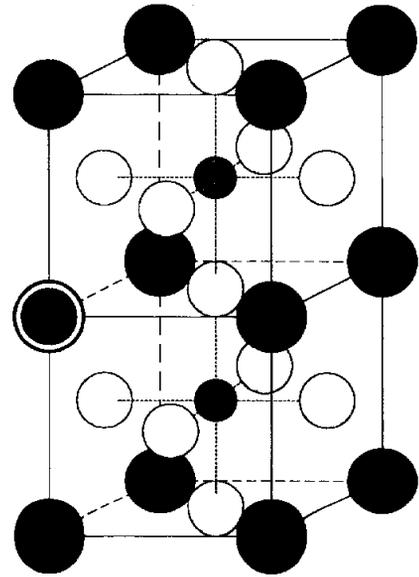
(a)



(b)



(c)



(d)

(a)  $C_{2v}$  (b)  $C_{2v}$  (c)  $C_{2v}$  (d)  $O_h$

그림 2.5  $KMgF_3:Sm^{2+}$  결정의 가능한 사이트

## 3. 결정성장 및 시료제작

### 3.1 결정성장의 일반원리

#### 3.1.1 단결정의 성장방법

단결정을 성장시키는 방법은 지금까지 여러 가지가 개발되어 있으며 결정화하는 방법에 따라 크게 용융상태에서의 성장, 용액에서의 성장, 기상에서의 성장, 고체상태에서의 성장 및 이들의 조합에 의한 성장으로 나눌 수 있다. 대표적인 단결정 성장방법은 베르누이법, 브리지먼법, 초크랄스키법, 플릭스법, 수열합성법 등이 있다. 기초연구나 실현성 테스트 단계에서 작은 단결정을 만들 때는 여러 가지 수단을 이용할 수 있는데 광학결정의 대부분은 초크랄스키법(Czochralski method)으로 성장한다.

초크랄스키법(용융인상법)은 1816년 초크랄스키가 납의 표면장력을 측정하는 방법으로 고안한 것인데, 금속 결정의 성장에서 시작되어 약 150년 뒤에 이르러 산화물 결정, 반도체 Si 단결정의 성장 및 제조기술로 발전된 기술이다.

초크랄스키법의 장점은 ①성장 결정이 직접 도가니에 접하지 않기 때문에 도가니에 의한 제약(반응, 수축응력 등)이 없다. ②임의의 결정 축 방향으로 단결정을 성장시킬 수 있다. ③대형 단결정을 재현성이 좋게 얻을 수 있다. ④성장 중 상태관측이 가능하고 산화물광학결정을 얻는 데는 최적의 방법 중 하나이다. 한편, 단점으로는 ①도가니 재료의 용점 이상의 결정은 성장이 불가능하다. ②화합물로서는 분해 용융하지 않는, 이른바 콩그루언트(congruent) 용융한 화합물일 때만 양질의 단결정을 얻을 수 있다. 그러므로 양질의 단결정을 성장시키려면 그 재료계의 상태도를 잘 알아야한다.

용융인상법을 이용한 단결정 성장의 중요한 요소로는 ①결정 인상속도, ②결정 회전속도의 두 가지가 있지만, 이것들은 독립변수가 아니고 제3의 요소인 ③성장도가니 안의 온도 분포(인상 축 방향 및 경 방향)가 강하게 관여하고 있다. 그리고 이들 세 가지 요소에 관련해 ④성장결정의 크기, ⑤도가니의 형상(특히 지름), ⑥도가니 안 용액의 깊이, ⑦결정의 용점, ⑧용액의 점성, ⑨인상 결정의 방위, ⑩결정성장 시의 온도제어 등 여러 요소가 더해져 서로 복잡하게 작용하기 때문에 성장 조건의 정량화(定量化)는 어렵다. 이 때문에 단결정 성장은 개개인의 기술에 의존하는 수가 많으며 따라서 『결정성장은 과

학이 아니라 예술이다』라고 말하기도 한다. 특히 초크랄스키법에 의한 결정 성장을 수동으로 할 때는 여러 가지 현상(고체액체 계면의 매니스커스 형상, 지름 변화, 성장능의 발생 패시트 형상 등)을 수시로 관찰하여야 한다.

### 3.1.2 성장된 결정의 결합

성장한 결정들에서 흔히 볼 수 있는 결합은 크게 거시적 결합, 구조적 결합, 광학적 결합으로 나눌 수 있다.

①거시적 결합: 단결정 안의 거시적 결합에는 크랙(crack)과 기포(gas bubble or void and cavity) 두 가지가 있다.

②크랙을 없애려면 종자를 붙일 때 용액과 충분히 친화시키고 결정을 크게 성장할 때는 서서히 용액 온도를 낮추면서 어깨부분을 형성해야 한다. 콩그루 언트 조성이 아닌 용액에서의 성장에서는 결정 내의 조성이 점차 변화하므로, 냉각 속도가 크면 변형이 결정 안에 축적되어 크랙 발생의 원인이 되는 경우가 있다. 크랙이 없는 단결정 성장에는 성장시키는 결정지름을 사용한 도가니 안지름의 약 1/2 이하로 낮추는 것이 매우 중요하다.

③기포의 개입은 브리지먼이나 초크랄스키법으로 성장된 결정 중에서 흔히 나타나는 현상이다. 기포 형성의 메카니즘에 관한 코케이인(Cockayne)<sup>[32]</sup>의 기술에 따르면 다음과 같은 몇 가지 원인이 있다. 결정 성장에 수반하는 불순물 리치의 액체 또는 용질의 침입, 가스 성분 불순물의 편석, 방출된 휘발성 불순물의 침입, 용액내의 기포 침입, 빈자리의 응축, 주물에서 흔히 볼 수 있는 액

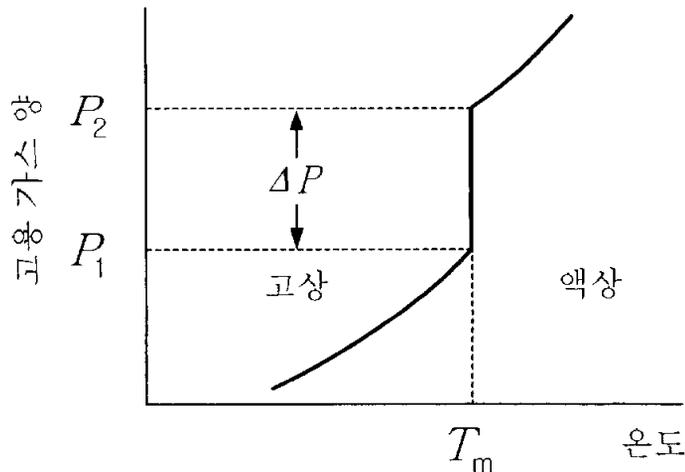


그림 3.1 액체, 고체 상전이 그래프

체의 불충분한 공급에서의 결정화 등이다.

일반적으로 어떤 물질에 녹아 들어간 가스양(고용 가스 양)은 그림 3.1에서도 식적으로 표시한 것과 같이 용점에서 불연속으로 되어 있고 액체-고체의 상전이인 결정화에 있어  $\Delta P$  만큼 고체 액체 계면에서 방출된다. 결정화 속도가 느릴 경우 이 방출된 가스는 액체 안에서 대류 등에 따라 확산되고 계면 근방에서 과포화는 되지 않는다. 그러나 결정화 속도가 빠르면 확산이 충분히 이루어지지 않고 계면에서 과포화되어 결국에는 기포의 핵이 형성되어 계면에 트랩되고 결정안으로 들어가게 된다. 가스의 확산은 액의 점성에도 관여하므로 낮은 용점을 갖는 재료일수록 작은 인상 속도가 필요하다. 흔히 결정을 성장시킬 때 적당한 속도로 회전시키는 것으로 기포의 개입을 막는다.

②구조적 결함과 불균일성: 성장된 결정 안에서 볼 수 있는 거시적 불균일성은 조성의 불균일성과 굴절률의 불균일성으로 크게 나뉘고 성장 셀(cell), 코어(core), 성장무늬 등이다.

③성장 셀이 나타나는 것은 고농도의 불순물 도핑의 경우에서 흔히 볼 수 있다. 셀 성장의 메카니즘은 평형 상태도에서 생기는 조성적 과냉각(constitutional supercooling)에 의존하는 것으로 알려져 있다.<sup>[33]</sup> 성장 셀의 발생은 결정 내 조성의 불균일성 즉 굴절률의 불균일성을 초래하기 때문에 적절한 온도 기울기와 인상 속도의 선택으로 억제하여야 한다. 특히 인공그루언트(incongruent) 조성 용액에서의 성장은 여러 번의 인상성장에서 용액 조성이 달라지기 때문에 되도록 새 용액을 사용할 필요가 있다. 따라서 불순물 첨가 또는 전율고용체 결정 성장에서는 온도 기울기와 인상 속도의 비 G/R을 적당하게 선택할 필요가 있다. 셀 성장을 억제하기 위하여 온도 기울기를 크게 하면 역으로 용액 내의 대류가 활발해져서 스트라이에이션을 발생시키게 되므로 주의해야 한다.

④스트라이에이션은 성장무늬라는 뜻인데 결정성장의 온도 변동 등에 따라 생기는 주기적인 조성 변동이나 불순물 농도 변동이 굴절률 변동(광학적 변형)으로 검출되는 것이다. TSSG(top seeded solution growth)법으로 성장한 결정 중에서는 특히 스트라이에이션의 억제가 양질의 단결정을 얻는데 매우 중요하다.

⑤코어는 결정의 중심축에 따라 광학적 변형, 굴절률이 변한 심(心)이 들어 있는 경우를 가리킨다. 코어의 형성은 성장시의 고체 액체 경계면에 최조밀면인 패시트가 나타나고, 불순물의 근소한 농도 차이에 따라 광학적 변형인 굴절률의 변화 또는 색조의 차이로서 검출된다. 결정의 대칭성이 높고 결정습

성이 강한 결정계에 나타나기 쉽고, 특히 고체 액체 계면 형상이 불록 모양에서 패시트 면과 대체로 일치하기 때문이다. 코어 영역의 격자상수는 코어 이외의 영역과 비교해 약간 크다는 것이 알려져 있다.

③고체 액체 계면 형상과 결정의 회전: 결정의 고체 액체 계면 형상이 용액 내의 대류에 관여하고 있다는 것은 오래 전부터 흥미의 대상으로 되어 있고, 초크랄스키법에서의 용액 내 대류를 관찰하는 시뮬레이션 실험에 대한 보고는 많이 있다.<sup>[34]</sup> 또 수치 해석에 의거한 이론적 접근도 오래 전부터 유체역학의 관점에서 이루어져왔다<sup>[35]</sup>. 초크랄스키 결정 성장에서 대류의 연구는 특히 가넷 결정에서 고체 액체 계면 모양이 갑자기 불록에서 오목으로 변하는 현상의 발견으로부터 시작되었고<sup>[36~38]</sup>, 이 현상은 결정성장에서 유체에 대한 관찰법이 중요하다는 것을 알려준 획기적인 현상이다.

회전은 그의 회전속도와 결정성장 단계에 따라 다른 효과를 발생한다. 도가니 주변에서 열을 공급하고 있으므로 액 안에 온도 기울기가 생겨 자연 대류가 존재한다. 회전수가 적을 때는 자연대류가 지배적이므로 액 표면에서 결정을 향하여 이동하면서 결정중심에 따라 아래로 내려가는 패턴을 나타낸다. 회전수가 증가하면 회전에 따라 원심력이 증가하므로 계면 근방 바로 아래에 있는 액이 위로 솟아 바깥쪽으로 이동하여 강제대류가 지배적이다. 또한 어느 쪽의 대류에서도 계면 근처에서는 난류가 아닌 층류로 되어 있다. 그리고 결정지름이 커짐에 따라 결정 주변의 원심력 및 종자 봉(결정)이 받는 회전모멘트가 점점 커진다.

## 3.2 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ 결정의 성장

$\text{KMgF}_3$  결정과 같은 불화물은 공기중의 수분과 산소에 매우 민감하여 쉽게 조해하거나 산화한다. 따라서 불소화합물 결정을 성장시키는 것은 산화물 결정을 성장시키는 것보다 여러 가지 면에서 훨씬 어렵다. 그래서 현재 세계적으로 미국 CLEOL 의 Chai 그룹<sup>[39~40]</sup>과 러시아의 Khaidukov 그룹<sup>[41~43]</sup> 등 몇몇 그룹만이 양질의 결정을 성장시키고 있는 상황이다.

### 3.2.1 결정성장 시스템

본 연구에서 사용된 초크랄스키법 결정성장 장치를 그림 3.2에 나타냈다. 전체 시스템은 크게 다섯 부분으로 나눌 수 있다. ①분위기로 chamber ②가

열장치(유도 코일, 도가니 포함) ③온도제어장치(Thermo-couple 포함) ④냉각 장치(유도 코일, 밀폐 용기, 종자 홀더 등 3부분) ⑤인상 및 회전장치. 이 중에서도 ①부분이 전체 시스템의 심장부라 할 수 있겠다. 분위기로 chamber 내의 구조 및 작동원리를 설명하면 아래와 같다(그림 3.3).

Thermo-couple은 온도제어기에 연결되어 도가니의 온도를 제어한다. 도가니는 부피가 88cm<sup>3</sup> 인 백금(Pt) 도가니를 사용하였고 가열은 고주파 가열방식을 채용했으며 온도 제어는 프로그램 제어가 가능한 autotuning 온도조절기를 사용하였다. 도가니, 유도코일, Thermo-couple 및 종자홀더는 모두 분위기로 내에 설치되어 있다. 도가니 주위를 이중 알루미늄 튜브로 둘러싸고 튜브 사이와 도가니 밑은 내화벽돌을 채워 넣었다. 그리고 도가니 위는 알루미늄 뚜껑을 3중으로 씌웠다. 이러한 구조는 온도 안정성과 분위기로 내의 온도 분포의 균일성을 크게 높였다. 그밖에 용기 내에 진공 및 가압을 할 수 있어 수분과 산소의 영향을 쉽게 제거할 수 있고 필요에 따라 성장환경도 바꿀 수 있는 등 많은 장점들이 있다. 그리고 밀폐용기 표면과 유도코일 내부 및 종자홀더 속으로 냉각수가 흐를 수 있게 되어 고온에서도 안정하게 작동할 수 있다. 게다가 관찰 창을 통해 전반적인 결정성장 과정을 직접 관찰하면서 제어할 수 있어 매우 편리하다.

### 3.2.2 결정성장 과정

본 연구에서 사용된  $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$  결정은 초크랄스키법으로 성장시키었으며 그림 3.4에 결정성장의 체계도를 나타냈다. 결정성장의 전반 과정은 다음과 같다.

#### ①결정성장시스템의 점검

결정성장시스템의 세밀한 점검은 결정을 성공적으로 성장시키는데 근본적인 기반을 제공한다. 초크랄스키법을 사용한 결정성장 장치는 기계, 공학, 전자, 자동제어 등 여러 분야가 종합적으로 결합된 비교적 정밀하고도 복잡한 시스템이다. 또 고온(약 1000℃), 고압 환경에서 작동해야 하므로 일반 시스템보다도 상황이 훨씬 복잡하다. 게다가  $\text{KMgF}_3$  와 같은 불화물 결정을 성장시킬 때는 또 새로운 문제들이 추가된다. 잘 알려져 있듯이 불소(F)는 자연계에서 산화성이 제일 강하다. 산화성이 강한 불소가 또 고온의 환경을 만났으므로 그에게 최고의 산화성을 발휘할 수 있는 최적의 환경이 지어진 셈이다. 그래서 분위기로 내의 모든 물질들이 급속히 산화 및 부식된다. 반응이 잘 되

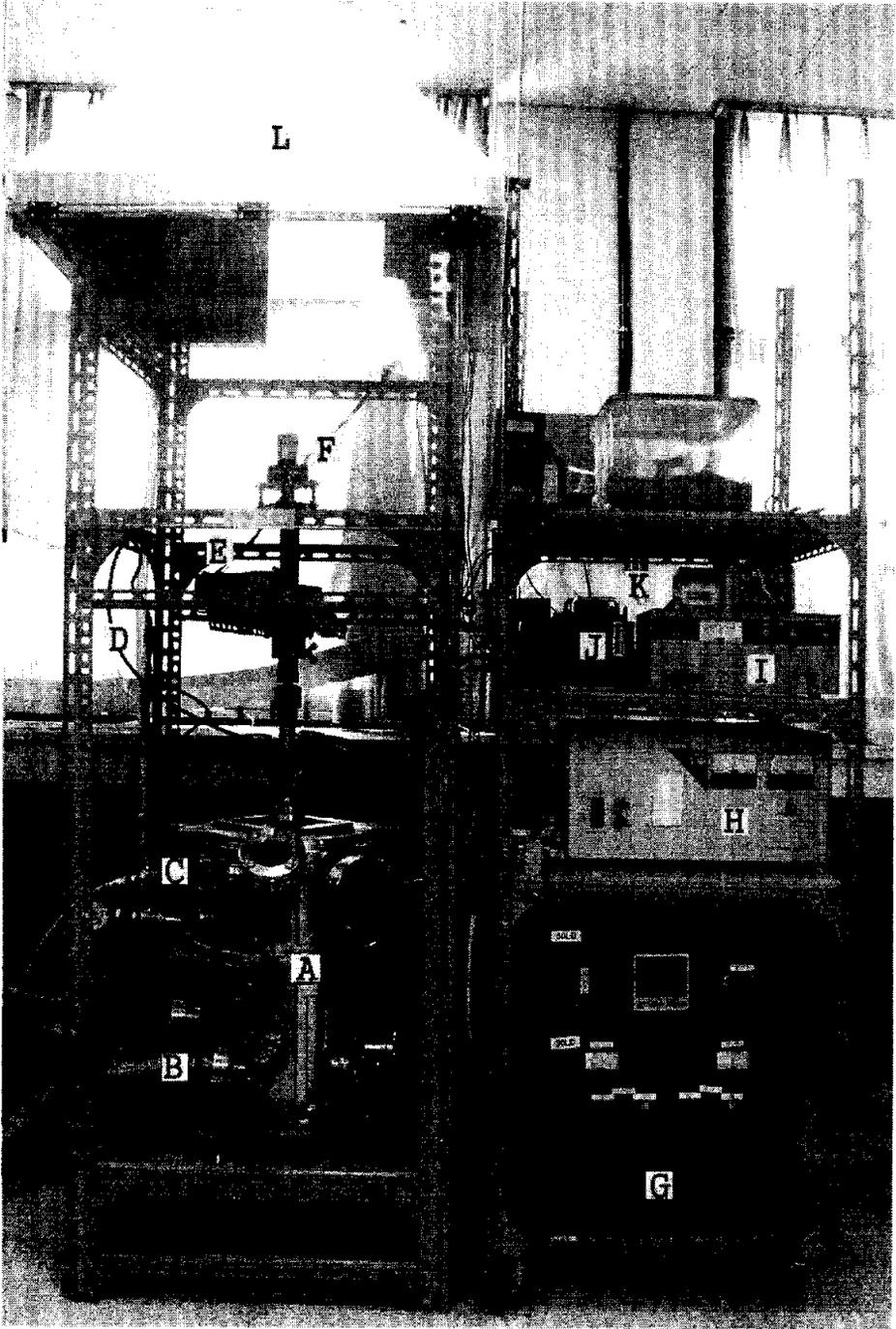


그림 3.2 초크랄스키법을 사용한 결정성장 시스템

A: 분위기로 chamber, B: 진공펌프 튜브, C: Ar기체 튜브, D: 냉각수 튜브,  
 E: 인상모터, F: 회전모터, G: 가열전원 및 온도제어, H: chamber 조명전원,  
 I: 회전모터 전원, J: 인상모터 전원, K: 전원 타이머, L: hood

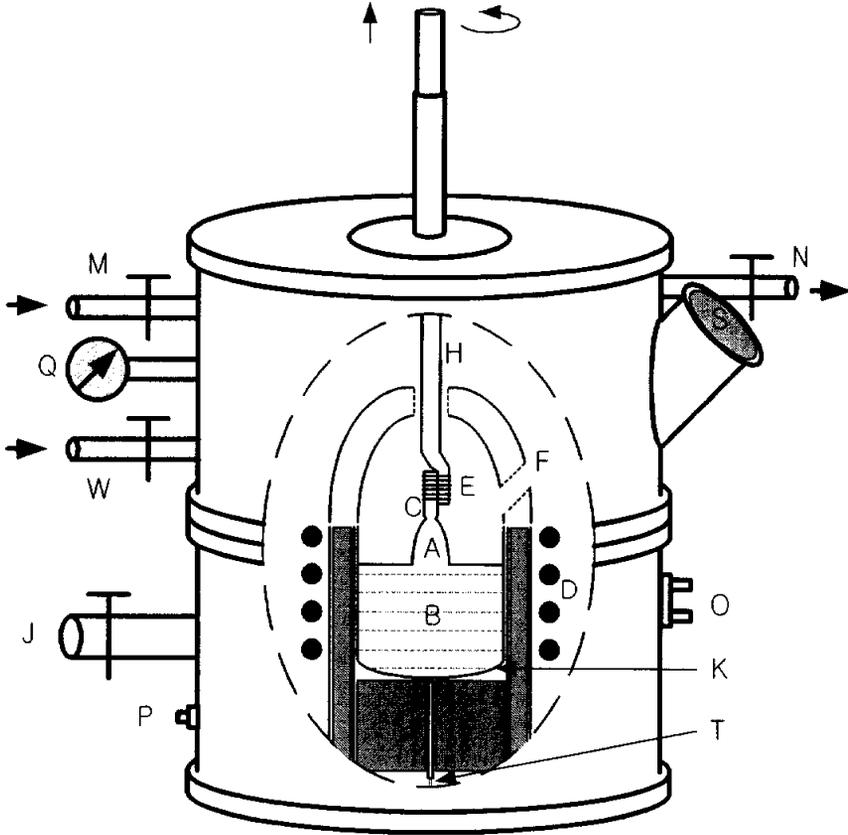


그림 3.3 분위기로 내부 구조 및 작동 원리

A: 성장중인 결정, B: 용액, C: 종자결정, D: 유도코일, E: 백금선, F: 도가니 덮개의 관찰창, G: 도가니 덮개, H: 종자홀더, J: 진공펌프 연결튜브, K: 도가니, M: 가스 주입구, N: 배기관, O: 유도코일 연결단자, P: 온도 센서 연결단자, Q: 압력계, S: 관찰 창구, T: Thermo-couple, W: 냉각수 연결 튜브.

지 않는 고 순도의 백금(Pt) 도가니가 부식되는 것은 물론 세라믹 그리고 내화 벽돌마저도 부식된다. 이러한 최악의 환경 때문에 분위기로 내에 여러 가지 고장이 자주 생긴다. 그러므로 시스템의 점검은 필수적이다. 점검을 잘 거친 후에라도 작동 중에 예상 밖의 고장들이 늘 생긴다. 특히 thermo-couple의 부식으로 접점이 분리되거나 내부 연결부와의 접촉불량으로 온도제어가 잘 되지 않는 경우가 생긴다.

움직이지 않는 부분을 밀봉하기는 비교적 쉬운 것이다. 그러나 움직이는 상

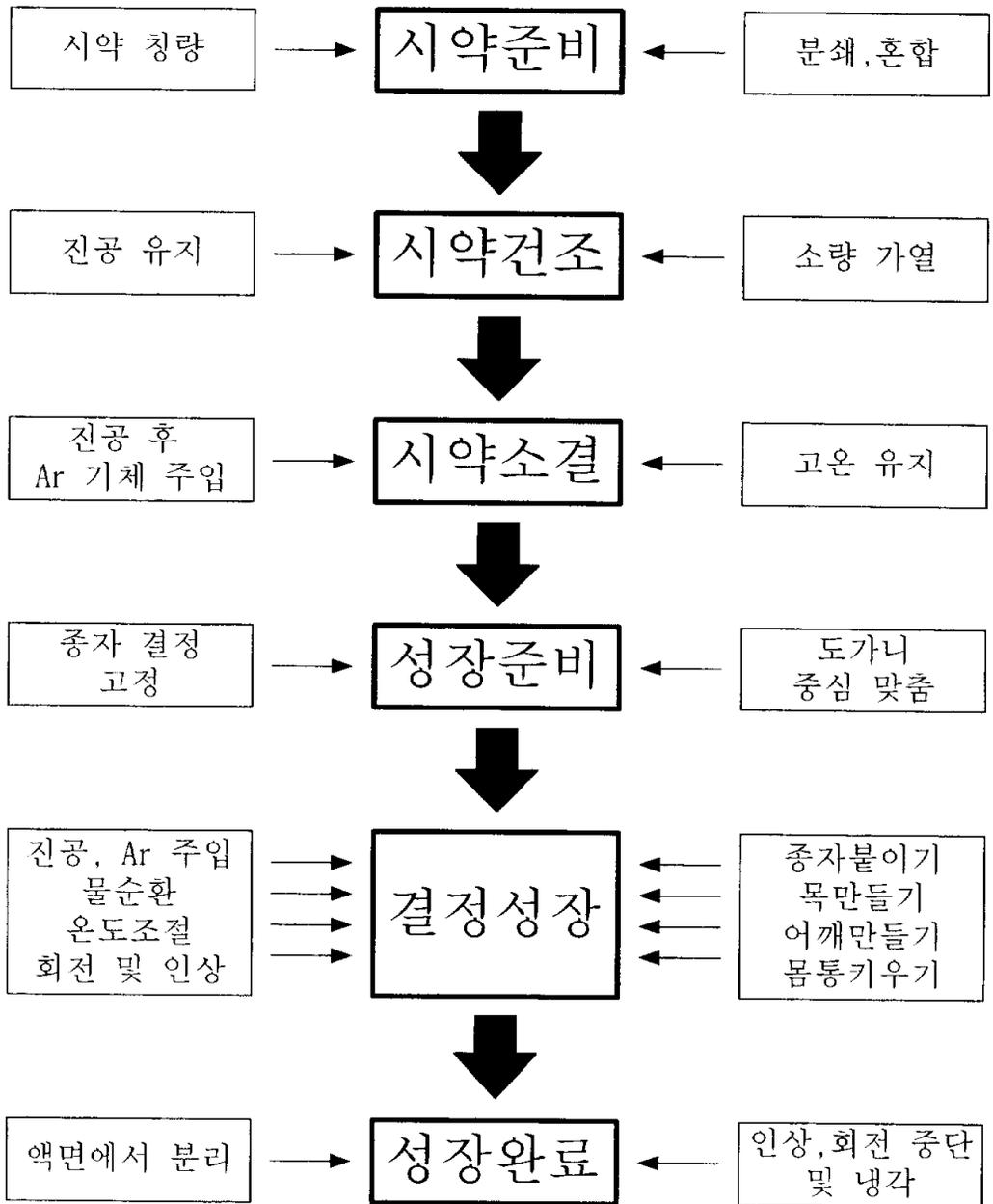


그림 3.4 초크랄스키법을 사용하는 결정성장 체계도

태에서 또 안팎의 압력차이까지 있는 상황에서 밀봉하기는 결코 쉽지 않다. 초크랄스키법의 결정성장 장치에서 전형적인 부분은 종자홀더의 인상과 회전이다. 그래서 그 움직이는 부분을 고압 내열 오링으로 밀봉하였다. 움직이는 종자홀더와 오링 사이의 압력이 너무 작으면 밀봉도가 떨어진다. 반대로 그들 사이의 압력이 너무 크면 종자홀더의 인상과 회전이 원활하지 않다. 적당한 압력을 유지하여 밀봉도를 높이면서도 종자홀더로 하여금 원활하게 움직이게 할 수 있도록 하기 위하여 오링과 종자홀더 사이에 진공 오일을 발라 주었다.

### ②결정성장 분위기로 내의 청소 및 건조

분위기로 내는 흔히 여러 가지 부식물질들로 심하게 오염되어 있다. 또 오래 동안 작동을 멈춘 장치는 공기 중의 수분을 많이 흡수한다. 다른 물질과 수분이 결정성장에 방해되지 않게 하기 위하여 결정성장 전에 시스템을 충분히 청소하고 건조하는 것은 매우 필요하다. 먼저 진공청소기를 사용하여 분위기로 내의 부식물질들을 말끔히 제거하였다. 그리고 분위기로 내벽과 유도코일 및 도가니 위 뚜껑 등을 메탄올을 사용하여 닦았다. 시스템 건조는 공기 분위기에서 1000℃를 유지하면서 5시간 동안 진행하였다. 고온으로 가열하기 때문에 냉각수를 통과시키는 것은 필수이다.

### ③도가니 청소

도가니의 청결여부는 결정의 순도에 직접적인 영향을 준다. 그러므로 성장시킬 결정의 순도를 높이는 데는 도가니의 청소가 필수적이다. 백금 도가니의 청소는 일반적인 세척이나 물리적인 방법으로는 좋은 효과를 얻지 못한다. 백금은 가격이 비싸고 강도가 매우 약하기 때문에 두드리거나 딱딱한 도구로 긁어내는 방법을 사용할 수 없다. 화학적 방법으로서 진한 염산에 담가서 끓이는 방법, 고온(1000℃ 이상)으로 소각하는 방법, 용해성이 강한 무기물 용매를 이용하여 녹여내는 방법 등 여러 가지가 있는데 효과에 따라 한 가지 방법만을 쓸 수도 있고 몇 가지 방법을 겸하여 쓸 수도 있다.

먼저 물리적 방법을 사용하여 가벼운 청소를 한 도가니를 진한 염산에 담가서 1시간 남짓 끓인 후 세제를 사용하여 재차 가볍게 세척하였다. 그 다음 강한 무기용매인 KF를 도가니에 채워 넣고 분위기로 내에 넣고 가열하여 660℃에서 완전히 녹인 후 30분 유지하고 천천히 냉각시켰다. KF를 물로 녹여낸 후 또 세제로 가볍게 세척하고 건조시켰다.

### ④시약의 청량, 분쇄 및 섞음

시약의 정확한 청량은 불순물의 농도를 달리하여 성장시킬 때 매우 중요하다. 만약 시약의 청량이 정확하지 않으면 몇 가지로 혼합한 물질 중 어떤 것

은 남게 되고 어떤 물질은 모자라게 되어 호스트 물질의 순도에 큰 영향을 끼치게 된다. 시약의 분쇄 및 섞는 과정은 소결 효과에 중요한 영향을 미치기 때문에 되도록 부드럽게 분쇄해야 하고 잘 섞어야 한다. 본 연구에서는 각각 [KF 99+% ALDRICH], [MgF<sub>2</sub> 99.9% ALDRICH], [SmF<sub>3</sub> 99.9%, 日本, 고 순도] 시료를 사용하였다. 먼저 저울을 이용하여 희백색 알갱이 모양으로 된 MgF<sub>2</sub>를 31.05g 취하여 절구에 넣고 부드럽게 분쇄하였다. 경도가 크므로 잘 다루어야 하며 비교적 긴 시간이 소요된다. 그 다음 흰 가루모양인 KF와 옅은 황색 가루모양인 SmF<sub>3</sub>를 각각 28.95g, 1.033g을 취하여 이미 잘 부수어 놓은 MgF<sub>2</sub>와 함께 잘 섞었다. 흡수성이 매우 강한 KF는 개봉하지 않은 시료 통 안에서도 부분적으로 덩어리로 엉키어 있었으며, 칭량하고 섞는 사이에 공기중의 수분을 눈에 띄게 흡수하였다. 여기서 MgF<sub>2</sub>를 KF보다 먼저 취급하는 것은 KF가 공기중의 노출되는 시간을 줄이기 위한 것이다. 물론 MgF<sub>2</sub>도 흡수성이 있지만 KF에 비하면 훨씬 약하고 게다가 MgF<sub>2</sub>를 부수는데는 비교적 긴 시간이 소요된다.

#### ⑤시약의 건조

시약의 건조도 소홀히 할 수 없는 중요한 작업이다. 수분은 고온에서 시약과 반응하여 다른 물질이 생성될 수 있기 때문에 시약의 순도가 떨어지고, 심하면 시약의 용점이 변화하거나 또는 녹은 후 다시 응결되어 결정성장이 불가능하게 된다. 일정한 비례로 잘 섞은 시약을 백금도가니에 다져 넣고 분위기로 내에 넣었다. 지속적으로 진공펌프를 가동하여 진공상태를 유지하면서 24시간 동안 80℃의 온도로 가열하였다. 여기에서 온도를 너무 높이면 시료가 낮은 압력 상태에서 휘발하거나 수분과 반응할 수 있고 또 온도를 너무 낮추면 수분증발효과가 떨어진다. 그리고 진공펌프를 지속적으로 가동하지 않으면 시약 또는 분위기로 내의 기타 물질 속에서 빠져나온 수분이 분위기로 내에 채워지면서 압력을 높여 시약의 수분증발을 억제하게 된다.

#### ⑥시약의 소결

시약의 소결은 두 가지 이상의 물질로부터 하나의 새로운 물질을 합성하는 과정이다. 화학적으로  $A+B \rightarrow AB$ 이다. 즉 A+B는 두 물질의 혼합물이고 AB는 순수물이다. 그래서 소결이 잘 안되면 어느 물질을 성장시켰는지 알 수 없다. 본 연구에서는 직접 KMgF<sub>3</sub>를 사용하여 결정을 성장시킨 것이 아니고 KF와 MgF<sub>2</sub> 두 물질로부터 KMgF<sub>3</sub>를 합성하여 결정을 성장시켰다. 그러므로 충분히 소결해야한다. 충분히 건조된 시약을 분위기로 내에 넣은 후 다시 공기를 뽑고 Ar 기체를 채워 넣었다. 여기에서 분위기로 내의 공기를 뽑는 것은

공기 중의 산소나 수분이 소결 시의 고온에서 시약과 반응하는 것을 막기 위한 것이므로 진공도가 높을수록 좋다. 이미 정해진 시스템의 한계 내에서 공기 중의 산소와 수분을 되도록 줄이기 위하여 공기를 뽑은 후 Ar 기체를 적당히 채워 넣고 또 공기를 뽑았다. 이러한 과정을 몇 번 반복하면서 공기중의 산소와 수분을 충분히 줄였다. 물론 반복 차수를 높이면 높일수록 더 좋은 효과를 얻을 수 있겠지만 효과의 상승 정도와 경제적인 지출도 고려하여야 한다. 그리고 Ar 기체를 채워 넣는 것은 진공상태에서 고온의 시료가 장시간 동안에 증발하는 것을 억제하기 위한 것이다. 증발하면 불순물의 농도가 달라지고 물질의 조성도 달라질 수 있다. Ar 기체의 표준 대기압 보다 더 높게 채워 넣는 것도 바로 이러한 억제 작용을 크게 하기 위해서이다. 물론 채워 넣는 압력이 크면 클수록 좋겠지만 그것은 시스템 한계의 제한을 받는다. 최종 분위기로 내에 Ar 기체를 1.5Kgf/cm<sup>2</sup>로 채운 후 냉각장치를 가동하면서 650℃의 온도에서 8시간 동안 자동 소결하였다. 소결 후의 시약의 상태는 백색 가루모양 이었고 수증기가 빠져나오면서 가루 사이에 많은 공간들이 생기면서 부피가 눈에 띄게 커졌다.

#### ⑦시약을 녹임

시약을 녹이는 과정에는 물질의 상태변화를 동반한다. 즉 고체에서 액체로 변화한다. 일반적으로 가루 모양의 고체가 녹으면 부피가 반 이상으로 줄어드는데 이것이 시약을 녹이는 목적 중의 하나이다. 물론 결정을 성장시키려면 녹이는 것은 당연하지만 이 단계에서는 녹이기만 하고 성장시키지는 않는다. 그리고 녹이는 과정 중에서 실제 사용중인 시스템에 대응하는 상태 변화 온도를 알아내는 것이 중요하다. 그러면 결정 성장 중에서 최적의 온도를 선택하는데 큰 도움이 된다. 결정성장시의 온도가 너무 낮아도 결정의 질이 좋지 않지만 너무 높으면 결정이 잘 성장되지 않을 뿐만 아니라 시약의 증발이 심하여 시약의 조성비 또는 불순물의 농도가 변화할 수 있다.

잘 소결된 시료를 역시 냉각장치를 가동하면서 850℃ 까지 프로그램에 따라 가열하였다. 850℃부터는 3℃/1m의 속도로 계속 가열하면서 불순물이 침가된 후 본 가열장치의 온도에 따르는 시약의 실제 상태변화를 관찰하였다. 실제 시스템에서 나타내는 온도는 표준값과 다르다. 이는 온도센서와 도가니의 접촉상태, 온도계의 오차, 열 평형에 수요되는 시간 등 여러 가지 요소와 관련된다. 한 시스템에서 같은 양의 시약이라도 온도와 시약상태의 관계는 시간에 따라 변화한다.

각 단계별로 온도변화에 따르는 시료의 상태와 분위기로 내의 상황은 다음

과 같다: ㉠ 900℃일 때, 분위기로 내에 연기 같은 기체가 생기기 시작; ㉡ 955℃일 때, 시약이 눈덩이가 물에 녹아 내리는 것처럼 녹기 시작하면서 942℃까지 온도가 내려감; ㉢ 960℃일 때, 5분 후 모든 시약이 녹아 물처럼 되면서 열평형에 도달. 액체 속에서 올라온 기포가 액면 위에서 떠돌아다님. 분위기로 내에 함박눈 같은 물질이 흩날림. 시약이 완전히 녹은 후 10분이 지나서 200℃/1h의 속도로 냉각하였다. 냉각 후 얼음모양으로 굳은 시약을 비닐 봉지에 넣어서 건조함에 보관하였다.

#### ⑧위의④~⑦과정반복

도가니에 든 시약의 양을 많이 하려고 ④~⑦과정을 똑같이 반복하였다. 부피를 많이 차지하는 가루상태의 시약을 한꺼번에 많이 넣을 수 없기 때문에 두 번에 나누어 시약을 녹였고 녹인 후의 두 번의 시약을 함께 도가니에 넣었다. 시약의 양을 많이 하는 것은 도가니의 열 용량을 크게 하여 온도 안정성을 높이기 위한 것이다. 시약의 양이 적으면 온도가 쉽게 출렁거리고 성장시킨 결정의 질도 좋지 않다. 특히 결정을 크게 키울 때는 이 과정이 더욱 필요하다.

#### ⑨종자를 홀더에 고정 및 도가니의 중심 조정

적당한 크기의 각기둥모양으로 자른 순수한  $\text{KMgF}_3$  종자결정을 종자 홀더에 고정하였다. 부식이 잘 안 되는 백금선을 반드시 사용하되 굵기와 강도가 적당한 것을 선택해야 한다. 종자결정을 종자홀더에 묶을 때 반드시 단단하게 묶어야 하지만 가능한 한 너무 많이 감지 말아야 한다. 백금선은 비저항이 매우 작은 도체로서 분위기로 내의 유도코일로부터 쉽게 적지 않은 양의 에너지를 유도 받아 발열할 수 있는데 감은 양이 많을수록 발열량이 더 많게 된다. 특히 결정성장의 초기단계, 종자를 액면에 담글 때 유도코일과 가까워져 그로부터 많은 양의 에너지를 얻어 발열하게 되는데 그 발열량이 클수록 백금선이 느슨해져 종자결정이 움직이거나 심하면 빠질 수도 있다. 그래서 단단함을 추구하여 너무 많이 감으면 오히려 역효과를 초래하게 된다. 종자결정이 빠지면 결정성장은 곧바로 실패로 이어진다. 그래서 이 과정은 전반 결정성장 과정의 핵심부분이라 해도 과언이 아닐 정도로 중요하다.

종자결정을 홀더에 고정한 후 시약이 든 도가니를 분위기로에 넣었다. 도가니를 넣을 때도 여러 가지 방면으로 고려해야 한다. 첫째, 온도 센서와 접촉이 잘 되게 하여야 하며 그 사이에 다른 이물질이 들어가지 않게 해야 한다. 이물질이 들어가면 열전도가 잘 되지 않게 되고 따라서 온도센서가 정확한 온도를 감지할 수 없게 된다. 두 번째, 안정하게 놓아야 하되 종자결정의 중

심과 도가니의 중심이 일치하게 잘 놓아야 한다. 도가니가 안정하게 놓이지 않으면 결정성장 과정 중 쉽게 움직일 수 있고 그렇게 되면 중심이 변화하게 되고 또 온도센서와의 접촉상태가 변하면서 온도가 출렁거리게 된다. 도가니의 중심이 잘 잡히지 않으면 결정이 도가니의 중심에서 자라지 못하게 된다. 그런데 고주파를 이용한 본 가열장치에서는 도가니 자체가 바로 유일한 발열체이다. 따라서 도가니 내의 온도분포는 당연히 도가니 중심에서 점대칭이 될 것이다. 그러므로 도가니의 중심에서 벗어난 결정은 온도분포가 균일하지 않는 환경에서 성장시키게 되며 따라서 성장시킨 결정의 질도 떨어지게 된다. 이러한 상황은 결정이 크면 클수록 더욱 심할 것이다.

그밖에 도가니의 위 뚜껑도 중심을 잘 잡아서 놓아야 하며 또 관찰 창 F가 관찰창구 S와 일치하게 하여야 한다. 사실은 이 과정도 소홀히 할 수 없는 작업이다. 물론 관찰 창이 처음부터 삐뚤어져서 내부 시약의 상태를 관찰할 수 없다면 더 말할 나위 없이 결정을 성장시킬 수 없다. 그렇지만 처음에는 관찰 창의 위치가 정확했다라도 위 뚜껑의 중심이 삐뚤어지면 매우 쉽게 종자홀더의 회전에 따라 위 뚜껑이 돌게 된다. 그것은 대류에 의한 온도 손실을 가능한 한 줄이기 위해 종자홀더가 관통하는 위 뚜껑의 구멍을 원래부터 작게 뚫었기 때문이다. 그래서 처음에는 중심이 좀 안 맞아도 무방하나 결정 성장 도중에 시약으로부터 증발한 기체가 그 간격 사이에서 승화되어 눈꽃 같은 결정을 형성하게 되고 결정은 가면 갈수록 커지면서 작은 간격을 점점 더 좁게 만든다. 결국 위 뚜껑은 종자홀더에 의해 불규칙하게 돌면서 관찰 창의 위치를 바꾸어 시선을 막아버린다.

#### ⑩시약의 재 건조

종자결정과 시료가 든 도가니를 잘 고정된 위⑤의 과정을 다시 반복하였다. 이 과정은 생략해도 무방하지만 단지 조작 과정 중에서 시료나 시스템이 공기 중에 노출되면서 여분의 수분을 흡수했을 것을 감안하였다. 건조가 끝난 후 Ar 기체를 1.5 Kgf/cm<sup>2</sup>로 채워 넣었다.

#### ⑪결정성장(온도조절, 회전 및 인상)

이 단계의 처음 과정은 시약을 녹이는 ⑦의 단계와 비슷하다. 역시 냉각장치를 가동하면서 프로그램을 실행하여 200℃/1h의 속도로 가열하였다. 900℃부터 2℃/1m의 속도로 계속하여 가열하면서 도가니의 시약과 분위기로 내의 상태를 주의 깊게 관찰하였다. 910℃부터 분위기로 내에 연기같은 물질이 증발하기 시작하였다. 934℃부터 시약이 녹기 시작하여 온도를 934℃에 고정하였다. 6분이 지나 시약이 완전히 녹았으며 액면 위에 얇은 고체 층이 떠돌고

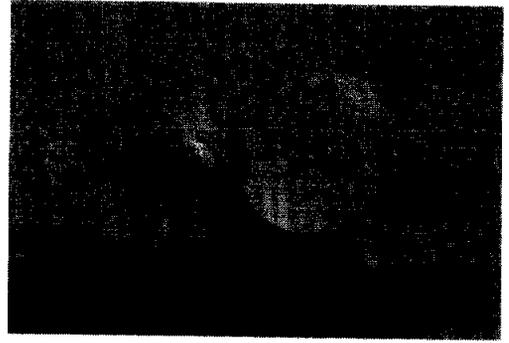
있었다. 30분 가량 원래의 온도를 유지하다가 종자홀더를 내려 종자 결정을 액면에 붙였다. 30분간 온도를 유지하는 이유는 충분한 온도평형을 하기 위한 것 외에 액체내부의 기포를 되도록 많이 방출시키고 또 시약이 열적으로 안정한 상태가 되도록 하기 위한 것이다.

종자를 붙이는 단계는 결정성장의 시작이며 또 결정의 질을 결정하는 중요한 단계이다. 이 단계에 시약의 온도, 종자의 회전, 종자와 액면의 접촉상태 등이 결정성장에 직접적인 영향을 준다. 시약액의 온도가 너무 낮으면 종자 주변에 결정이 급속히 자라면서 단결정을 형성하기 어렵고, 또 온도가 너무 높으면 결정이 잘 성장되지 않으며 심하면 종자 결정이 녹아서 끊어진다. 온도 조절은 되도록 천천히 하고 조금씩 함으로서 온도평형이 되는데 필요한 시간적 여유를 충분히 제공해야 한다. 그리고 종자홀더의 회전은 액체의 상태와 성장시킨 결정의 크기 등에 따라 적당히 조절해야 한다. 성장시킨 결정이 클수록 회전반경이 커지면서 필요한 회전모멘트가 커진다. 또, 시약의 점성이 커져도 저항력이 커져 역시 회전에 필요한 회전모멘트가 커진다. 이런 경우에는 회전속도를 줄여야 한다. 그렇지 않으면 종자결정이 비틀려 쉽게 끊어질 수 있다. 시약의 점성은 당연히 물질에 따라 다르지만 같은 물질이라도 성장과정 중에서 시간에 따라 달라지는데 일반적으로 시간이 지날수록 점성이 커진다. 결정성장 과정 중에 종자홀더의 회전목적은 시약으로 하여금 물질 및 온도 분포가 균일하게 하고 또 성장시킨 결정 내에 기포가 개입되는 것을 방지하기 위해서이다. 결정성장 과정에는 용액에서 기포가 많이 생긴다. 비록 녹인 후 처음 단계에 액체 내부의 기포를 많이 방출시켰지만 기포는 의연히 계속 생긴다. 그러므로 종자봉의 회전은 필수이다. 회전을 했을지라도 회전속도가 작으면 그림 3.5(a)에서처럼 쉽게 기포가 결정속에 개입한다.

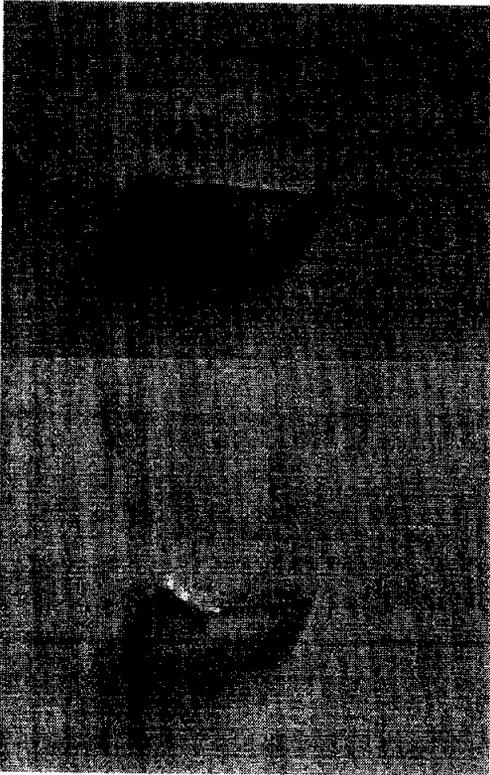
분위기로의 내부구조에서도 알 수 있듯이 관찰의 목적으로 불가피하게 도가니 위 뚜껑에 관찰창을 뚫어 놓았기 때문에 관찰 창이 있는 쪽의 온도는 관찰 창이 없는 쪽보다 필연적으로 온도가 낮기 마련이다. 이 원인도 결정을 회전시키면서 성장해야 할 필요성을 제시한다. 종자가 잘 붙어진 다음에는 적당히 키우다가 크기를 줄이면서 목을 만들었다. 결정성장에서 목을 만드는 것은 양질의 단결정을 성장시키는데 있어서 중요한 역할을 한다. 원래 목 만들기 기술은 다 결정질 종자로 단결정을 키우기 위해 도입되었는데 이렇게 만들어진 단괴의 어긋나기(dislocation) 밀도도 종자에 비해 훨씬 적다. 목은 필요한 경우 반복적으로 더 만들 수도 있다.<sup>[44]</sup> 목이 없이 종자결정에 직접 몸통이 붙으면 결정의 질이 좋지 않다. 잘 성장되는 결정일지라도 그의 기하학



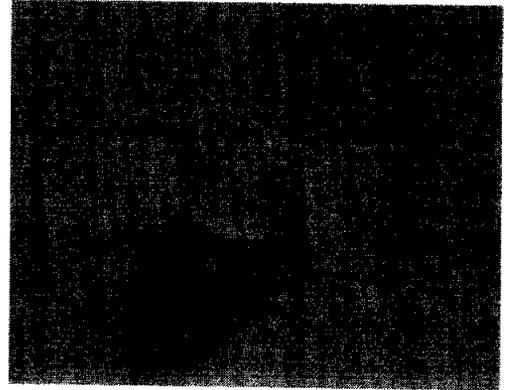
(a)



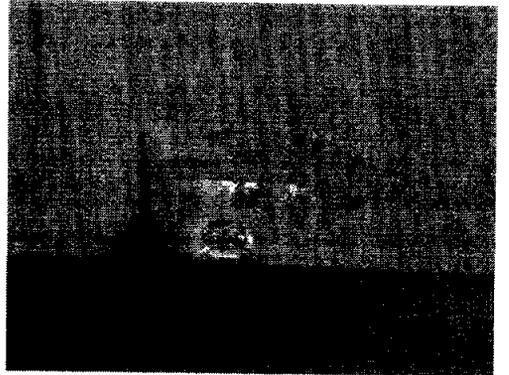
(b)



(c)



(d)



(e)

그림 3.5 여러 가지 원인으로 잘 성장되지 않은 결정들  
(a) 기포가 개입된 결정, (b) 목이 없는 결정, (c) 작게 성장된 결정  
(d) 몸통이 없는 결정, (e) 크랙이 심한 결정

적인 모양은 그림 3.5(b)에서처럼 대칭성을 잃게 된다.

결정화가 잘 되는 결정은 목을 만들 때 인상과 회전속도는 원래대로 보존하면서 온도를 조금씩 높였다. 물론 인상속도를 높이면서도 목을 만들 수 있지만 그렇게 하면 결정의 질이 떨어진다. 이 때 온도를 너무 높이면 성장 중의 결정이 액면에서 분리되면서 성장이 중지될 수 있다. 목을 적당히 만든 후 어깨부분을 키웠다. 어깨부분을 키울 때는 성장되는 결정의 상태에 따라 온도와 인상속도 및 회전속도를 적당히 낮추었다. 회전을 빨리 시키면 결정이 잘 성장되지 않는다. 어깨를 잘 키우지 못하면 그림 3.5(c)에서처럼 결정이 너무 작게 성장된다. 여기에서 온도를 너무 낮추어 어깨가 갑작스럽게 빨리 커지지 않도록 해야 한다. 그렇게 되면 역시 결정의 질이 떨어진다. 어깨부분을 적당히 성장시킨 다음에 점차 몸통부분을 성장시키는 단계로 넘어갔다. 위의 경우와 반대로 온도를 점차 높였고 인상속도도 점차 크게 하였다. 몸통을 키우는 단계에서는 성장되는 결정의 크기에 따라 온도와 인상속도를 미세하게 조절해 주고 용액의 점성과 성장되는 결정의 지름에 따라 회전속도를 적당히 조절해주면 된다. 그래서 미끈한 원기둥 모양의 결정을 키우는 것이 제일 바람직하다. 그러나 이 단계에도 성장되는 결정의 상태변화를 수시로 주의 깊게 관찰하여야 한다. 때로는 분위기로 내의 상태가 잘 관찰되지 않아 몸통을 키우지 못하고 어깨에서 바로 꼬리부분으로 넘어가 그림 3.5(d)에서처럼 몸통이 없는 결정이 성장되는 경우도 생긴다.

#### ⑫결정성장 종결

이 단계에 이르면 결정성장이 95%는 성공했다고 말할 수 있다. 그러나 이 단계도 소홀히 할 수 없다. 이 단계를 소홀히 하면 앞의 모든 작업이 헛되게 된다. 결정이 필요한 크기만큼 성장되었을 때는 즉시 종결하여야 한다. 시간이 흐르면 흐를수록 실패의 가능성만 커지기 때문이다.

일단 인상속도를 3mm/h로 높인 후 온도를 0.5℃/m 의 속도로 높이면서 결정의 굵기를 점점 가늘게 하였다. 약 20분 후 쾌속 인상을 실행하면서 성장시킨 결정과 액면의 상태를 주의하여 관찰하였다. 결정이 액면에서 금방 분리하지 않고 조금 붙여진 상태를 유지하면서 냉각할 때도 있다. 그러나 결정과 용액 사이의 접촉면적을 작게 조절하기가 쉽지 않아 흔히 접촉면적이 비교적 커지게 된다. 그렇게 되면 아래 나머지 액의 무질서한 냉각으로 생긴 크랙이 직접 성장시킨 결정에까지 영향이 미쳐 그림 3.5(e)에서처럼 결정에 심한 크랙이 생기면서 오히려 완전히 분리하여 냉각하는 것보다도 훨씬 못한 역효과를 가져오게 된다. 결정이 액면에서 분리된 후 650℃/3h -- 20℃/4h -- 20℃



(a)



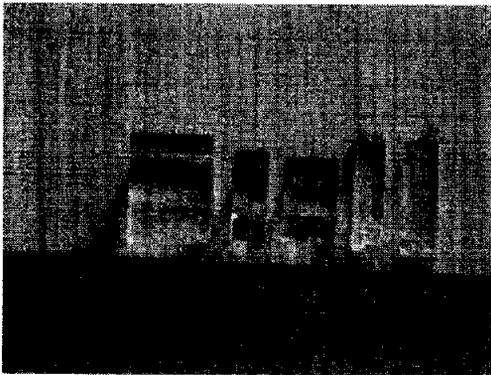
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

그림 3.6 본 시스템에서 성장시킨 결정들

- (a)  $\text{KMgF}_3:\text{Cr}(0.5\text{mol})$ , (b)  $\text{KCl}$ , (c)  $\text{KMgF}_3:\text{Sm}(1\text{mol}),\text{Li}^+(2\text{mol})$ ,  
 (d)  $\text{KMgF}_3:\text{Sm}(2\text{mol})$ , (e)  $\text{KCl}:\text{Sm}(0.5\text{mol})$ , (f)  $\text{KMgF}_3:\text{Eu}(0.5\text{mol}),\text{Li}^+(1\text{mol})$

되었을 때 인상을 즉시 중단하였다. 온도강하의 급속한 변화로 인하여 결정에 크랙이 생기는 것을 방지하기 위하여 성장시킨 결정을 액면에서 완전히 분리/10h의 프로그램으로 냉각하였다. 냉각과정을 너무 빨리 하면 결정에 크랙이 쉽게 생기게된다. 여기서 마지막으로 조심해야 될 것은 냉각 후 결정을 꺼낼 때 종자부분이 끊어지면서 분위기로 내에 떨어져 깨지지 않도록 하는 것이다.

지금까지  $\text{KMgF}_3$ 결정의 성장과정을 예로 성장에 관련된 여러 가지 사항들을 상세히 서술하였다. 결과적으로 결정성장은 매우 어려운 기술로서 실패율 또한 상당히 높은 편이다. 그러므로 초보자들은 실제 조작을 통해 많은 유용한 경험들을 쌓아야 한다.

### 3.3 시료제작

초크랄스키법으로 성장시킨  $\text{KMgF}_3$  결정은 횡단면이 4각 모양을 가진 무색 투명한 원기둥이다. 일반적으로 어깨부분에서 조금 아래로부터 말단부분 전 사이의 결정이 좋은 질을 가진다. 그래서 그 사이의 부분을 취하여 그림 3.7(a)와 같이 축 방향에 따라 6면체(4mm — 5mm — 6mm)로 잘라 내었다.  $\text{KMgF}_3$  결정은 물과 반응을 하므로 자를 때의 냉각제로서 물 대신에 100%의 식용유를 사용하였다.

잘라낸 결정은 사포를 이용하여 연마하였다. 먼저 1000#, 1500#, 2000#을 차례로 사용하여 결정표면을 매끈하게 하였고 최종 알루미늄 가루를 뿌린 연마 전용 천 위에서 시료의 광택을 높였다. 연마시의 냉각제로서도 역시 100%의 식용유를 사용하였다. 잘 연마된 시료를 저온 접착제를 사용하여 그림 3.7(b)에처럼 시료 홀더에 고정하였다.

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

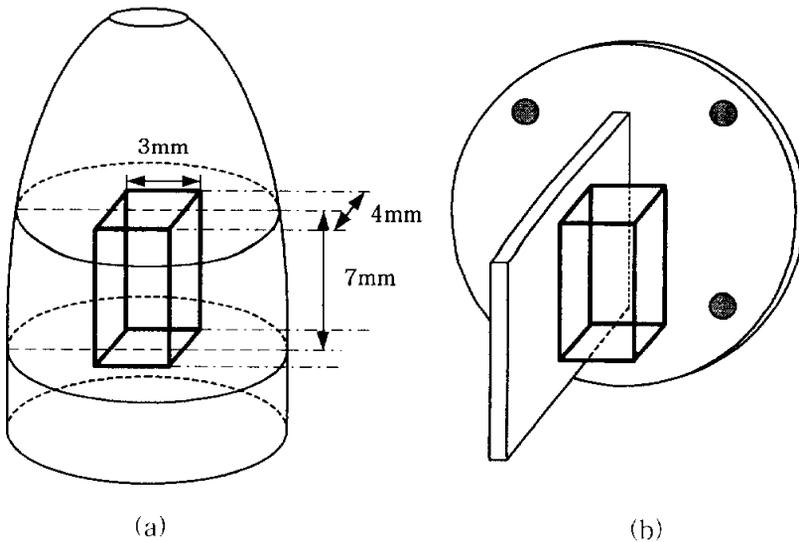


그림 3.7 성장된 결정의 가공 및 시료 홀더에 고정

## 4. 분광학 실험장치 및 실험 방법

### 4.1 색소 레이저의 제작

본 연구에서는 광학적 소자가 적고 정렬이 쉬운 grazing-incidence configuration<sup>[45-50]</sup>을 갖는 색소 레이저를 만들어 실험에 보조적으로 이용하였다. 장치의 개략도는 그림 4.1에서 나타냈다. 그림에서  $D_1$ ,  $D_2$  은 각각 oscillator dye cell 과 amplifier dye cell 이다. G는 회절격자이고  $M_0$  은 회전 가능한 100% 반사거울이다.  $L_1$  과  $L_2$  는 선형의 집속 렌즈이고  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  은 역시 100% 반사거울이다. BS1은 beam splitter 이고 P는 polarizer 이며 F는 공간 필터이다. 회절격자 G는 보통 단위 밀리미터당 1000개 이상의 격자 선을 갖는데 투과형 회절격자(transmission grating)와 반사형 회절격자(reflection grating)이다.<sup>[51]</sup> 본 시스템 제작에서는 반사형 회절격자를 사용하였다.

입사빔은 P를 지나 BS1에서 두 가닥의 빔으로 갈라진다. P를 조절하면 투과빔과 반사빔의 비율을 가변할 수 있다. 일반적으로 oscillator에 입사되는 빔과 amplifier에 입사되는 빔의 비율을 3:7로 하는데 본 장치에서도 P를 조절하여 그 비율에 맞추었다. 갈라진 두 빔 중 한 가닥은 계속 직진하여 렌즈  $L_1$ 에서 집속한 후 oscillator dye cell을 펌핑한다. 다른 한 가닥은 거울  $M_2$ 에서 반사되어  $L_2$ 에서 집속한 후 amplifier dye cell을 펌핑한다.  $D_1$ 에서 발생된 형광들 중에서  $M_1$ 에 수직으로 입사되는 형광은 100% 반사되어 원래의 입사방향의 반대방향인 G로 입사된다. 여기서  $M_1$ 을 잘 조절하여  $M_1$ 에서의 반사빔과 원래 G로 향하는 강한 빔을 완전히 일치시킨다. G로 입사되는 형광은 대부분  $M_0$  쪽으로 반사되고 일부분이  $D_2$  쪽으로 반사된다.  $M_0$  쪽으로 반사되는 빔들은 서로 회절과 간섭이 되면서 일정한 파장범위(색소에 따라 다름)를 가지면서 퍼진다.  $M_0$ 은 그 중의 한 파장의 형광만을 선택하여 G로 다시 반사시킨다. 이 형광은 또 G에서 반사되어  $D_1$ 을 거쳐  $M_1$ 에 입사된다. 이렇게 특정하게 선택된 파장의 형광은  $M_1 \rightarrow D_1 \rightarrow G \rightarrow M_0 \rightarrow G \rightarrow D_1 \rightarrow M_1$  노정을 반복하면서 1차 레이저광이 만들어진다. 이렇게 만들어진 레이저빔은 G에서 일부분  $D_2$ 로 입사되는데 거기서 2차 펌핑빔에 의해 증폭되어 세기가 충분히 큰 레이저광이 만들어진다. 이렇게 만들어진 레이저빔은  $M_3$ 을 거쳐 실험에 이용된다. 여기서 G의 경사각을 적당히 조절하여  $M_1$ 에서 반사되어오는 빛으

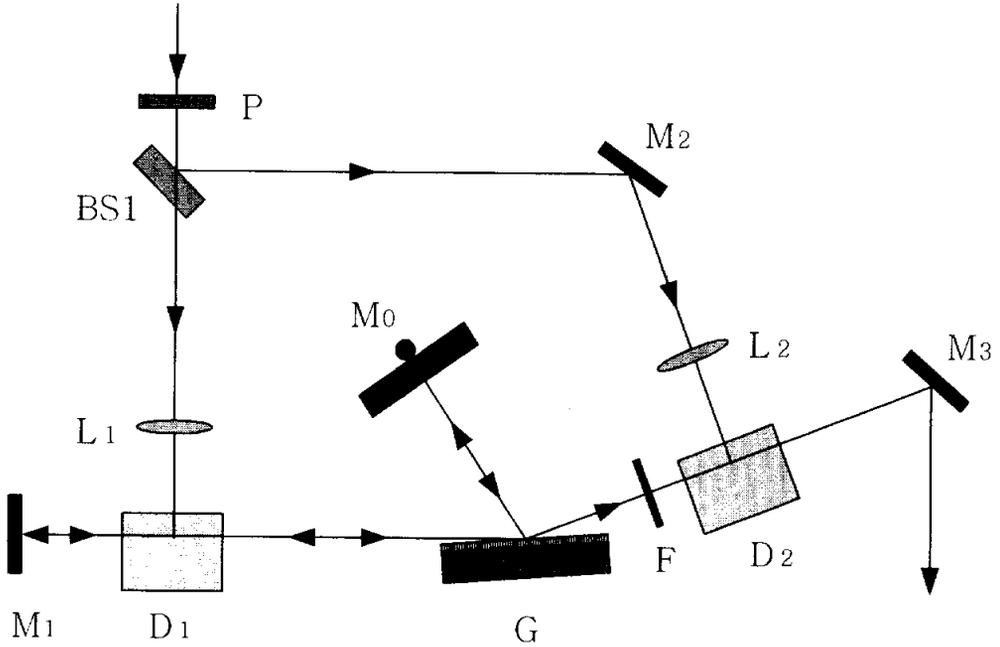


그림 4.1 색소 레이저의 작동 원리

로 하여금 G 전체에 고루 퍼지도록 해야 한다. 퍼짐이 잘되지 않으면 레이저 발생효과가 좋지 않을 뿐만 아니라 에너지 밀도가 높은 레이저빔에 의해 G가 타버릴 수 있다. 여기서  $M_0$ 의 방향을 잘 조절하는 것은 레이저광의 생성여부에 결정적인 역할을 한다. 반드시 G에서 입사된 형광을 그대로 원 경로에 따라 되돌려 보내어야 한다. 조금만 비틀려도 레이저광이 발생되지 않는다.  $M_0$ 를 수평방향에서 회전하면 만들어지는 레이저빔을 가변 할 수 있다.

만들어진 레이저빔의 ASE를 줄이기 위하여 여러 가지 조치를 취하였다. 그 기본은 빔의 경로를 잘 맞추는 것인데 무엇보다도  $D_1$ 에서 레이저의 1차 펌핑빔이 집속한 후 정확하게  $M_1$ 의 반사 빔과 일치시켰고  $D_2$ 에서는 2차 펌핑빔을 입사되는 1차 레이저빔과 잘 맞추었다. 빔이 잘 맞추어지지 않으면 레이저광은 약하게 되거나 심지어 생성되지 않고 불필요한 ASE만 잔뜩 커지게 된다. 그밖에 1차 생성된 레이저빔이  $D_2$ 로 입사될 때 공간필터 F를 이용하여 레이저 빔 이외의 형광을 잘라내어 증폭되는 것을 방지하였고 또  $D_2$ 의 색소를 매우 묽게 하였다. 특히  $D_2$ 의 색소 농도를 너무 크게 하면 ASE의 증가가 레이저광의 증가를 초과한다. 그리고 색소 레이저의 출력을 높이기 위해 2대의 펌프를 이용하여  $D_1$ 과  $D_2$ 의 색소를 각각 순환시키는 동시에 물 순환을 통

하여 색소를 냉각시켰다. 또 가능한  $P \rightarrow BS1 \rightarrow D_1 \rightarrow G \rightarrow D_2$  ;  $P \rightarrow M_2 \rightarrow D_2$  등 빔의 경로를 줄여 출력의 감소를 줄였다. 그러나 색소레이저의 해상도를 높이기 위하여  $M_0$  와  $G$ 사이의 거리는 비교적 멀리 하였다. 이 때에는 출력이 불가피하게 감소하게 된다.

여기서 주의해야 할 것은 pumping빔이 dye cell 벽에 집속되어 cell 벽이 손상 입을 것을 피해야 한다. 1차 증폭을 거쳐 나오는 색소 레이저의 출력은 시료를 여기하는데는 충분하였고 파장의 가변, 출력의 안정성 등 효과도 매우 만족스러웠다. 그밖에 ASE 의 영향도 적었으며 레이저의 집속 패턴도 우수하였다.

## 4.2 분광학 실험장치

본 연구에서는 고 분해능 레이저 분광학 시스템을 사용하여 실험을 진행하였다. 실험장치의 구성은 그림 4.2에서 나타내었다. 그림 중 1은 Nd:YAG 레이저, SL802G, 2는 색소 레이저,SL:400 B/G, 3은 색소 레이저 냉각장치, 4는 Nd:YAG 레이저 전원, 5는 진공 펌프, 6은 He 저온장치,JANIS MODEL, 7은 저온실(시료 밀폐실), 8은 Wavelength Meter, Fizeau, 9는 dye scan 제어기, 10은 Madel 330 자동온도제어기, 11은 dye scan 제어용 컴퓨터, 12는 형광 제어 및 측정용 컴퓨터, 13은 PMT 증폭기, 14는 monochromator 제어기, 15는 digital oscilloscope, LeCroy 9310, 16은 PMT, 17은 monochromator 이다. 그밖에 L은 렌즈, Pr은 프리즘, SL은 슬릿, SF는 공간필터, OF는 광학필터, P는 polarizer, W는 waveplate, M은 반사거울(100%, 부분), A는 레이저 흡수기 등이다. 전체 구성은 크게 3개 부분으로 나눌 수 있다.

첫 번째, 레이저 발생 및 제어부분으로서 1~4, 8, 9, 11 등이 포함된다. 1에서 생성한 532 nm 녹색 레이저가 2를 pumping 하면 2에서 일정 범위(색소에 따라 다름)내의 연속 파장의 레이저가 생성된다. 생성된 레이저는  $M_1$ 에 의하여 대부분 반사되고 극소 부분의 레이저가  $M_3, M_4, M_5$  에 반사되어 8에서 파장을 나타낸다. 8에 입사하기 전에 P를 통하여 수평방향의 편광은 제거된 후  $L_4$  에 의하여 정확하게 집속된다. 그밖에  $SF_1$ 를 통하여 레이저에 포함된 ASE를 제거하고 입사되는 레이저의 출력에 따라 W를 적당히 조절한다. 색소레이저의 파장조절은 11이 9를 통하여 실행한다. 3은 2의 색소를 냉각하고 4는 1에 전기 에너지를 공급하는 동시에 15에 trigger 신호를 제공 등 전기적 자동 제어를 한다.

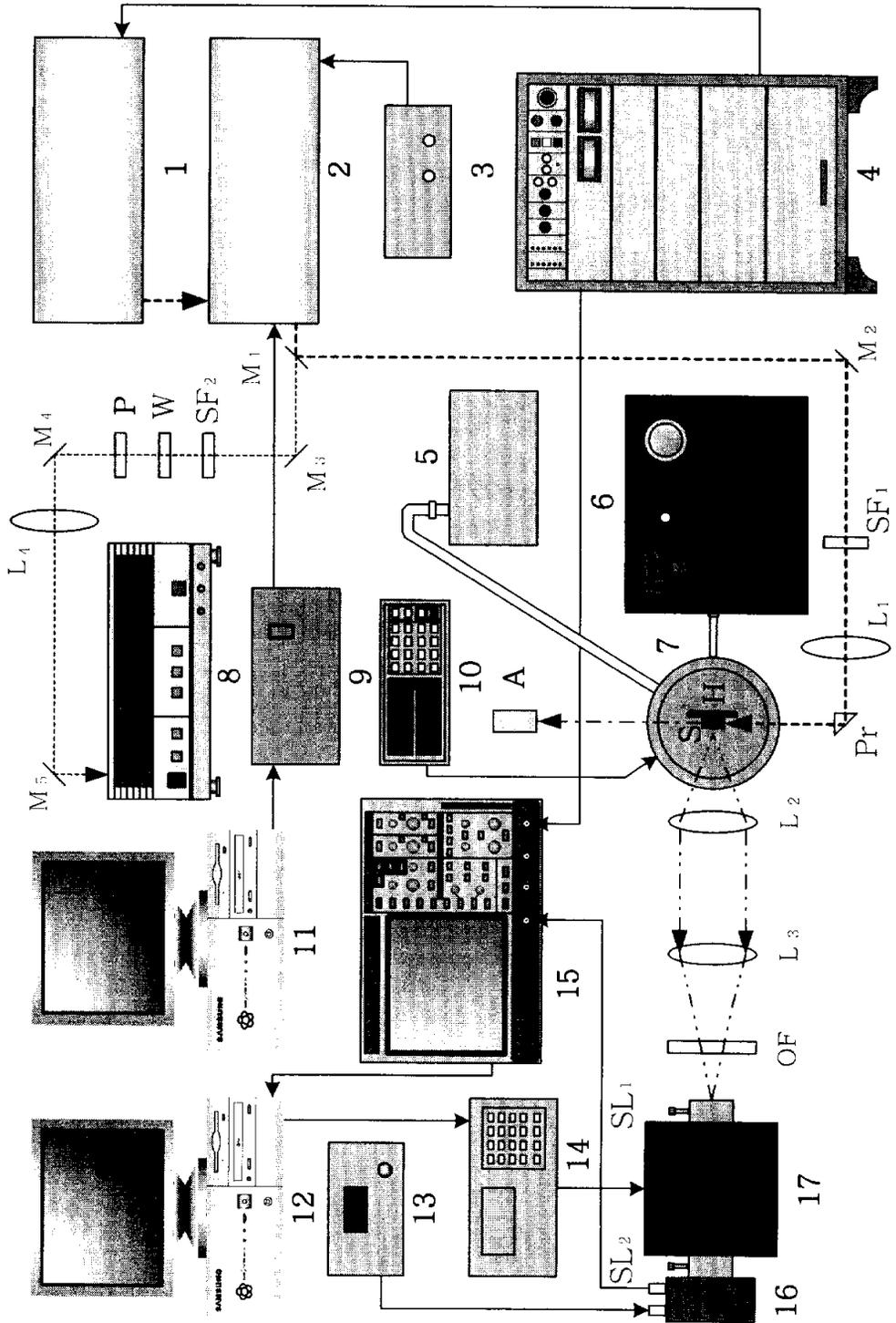


그림 4.2 고 분해 레이저 분광학 시스템

두 번째, 저온장치 및 온도제어(시료 밀폐 실 포함) 부분으로서 5~7, 10 등이 포함된다. 5는 7로부터 공기를 뽑아내어 열전도를 막는다. 6은 7안을 냉각하고 10은 설정온도와 실제온도와의 차이에 따라 가열출력을 조절하는 방식으로 7안의 온도를 제어한다.

세 번째, 형광관측 및 측정 부분으로서 12~17 등이 포함된다. 7에서 방출되는 형광은  $M_1$  과  $M_2$  에 의해 수집되어 17에 입사된다. 17에서 전체 형광 또는 선택된 형광이 16에서 전기신호로 바뀌어 15로 입력된다. 그래서 모든 측정에서 전기신호의 변화 규율은 곧 형광의 변화 규율을 반영하게 된다. 광신호를 전기신호로 바꾸는 과정에서 신호의 크기는 13에서 조절한다. 입력된 신호는 15에서 관찰가능하며 동시에 12에 기록된다. 형광의 제어 및 선택은 14를 통하여 12에서 진행한다. 형광이 17에 입력될 때 필요에 따라 적당한 광학 필터를 사용하며 또  $SL_1$  과  $SL_2$ 을 적당히 조절하여 스펙트럼의 해상도와 세기를 조절한다. 물론 스펙트럼의 세기는 시료에 따라 다르지만 지정된 시료에서 스펙트럼의 세기는 pumping 하는 레이저 출력, 슬릿의 크기, PMT 증폭기의 전압 등으로 조절한다. 무엇보다도 광시스템의 alignment를 잘 하는 것은 매우 중요하다. 그래야 시스템의 성능들을 최적으로 발휘시킬 수 있다.

본 시스템에서 사용한 색소 레이저는 펄스폭이 5 ns 이고 초퍼 주기는 10 Hz이며 최대 출력은 50 mJ이다. 파장 가변 범위는 400~990 nm이고 초저주사(scan) 속도는 0.005 nm/min 이다. 시료의 온도는 10 K에서 상온까지 제어하였다. 특히 본 시스템은 고분해 레이저 분광 장치로서 파장분해능이 0.01 Å(in 500 nm)에 달한다. 그래서 미세한 신호도 잘 포착하여 결정장 내의 사이트분석과 같은 고정밀 분석을 진행할 수 있다.

### 4.3 실험방법

본 연구에서는 위에서 소개한 분광학 시스템을 사용하여 시료의 여기스펙트럼, 방출스펙트럼, 수명시간 등을 측정하였다. ㉠여기스펙트럼을 측정할 때는 컴퓨터(12)를 이용하여 monochromator로 하여금 형광의 특정한 파장을 선택하거나 또는 모든 형광의 파장을 선택하도록 고정하고 컴퓨터(11)을 이용하여 색소 레이저의 파장을 변화시키면서 변화하는 레이저로 시료를 조사하였다. 이 때 방출되는 형광을 PMT에서 전기신호로 바꾸어 oscilloscope에서 관찰하면서 신호의 변화를 컴퓨터(11)에 기록하였다. 형광변화에 대한 비교적 상세한 신호를 얻기 위하여 색소 레이저의 파장을 0.001 nm/s 낮은 속도로

변화시켰다. ⑥방출스펙트럼을 측정할 때는 컴퓨터(11)을 이용하여 색소 레이저의 파장을 특정한 파장에 고정하여 불변하는 레이저로 시료를 쬐이면서 방출되는 형광을 monochromator로 입력하였다. 그리고 컴퓨터(12)를 이용하여 입력된 형광을 파장에 따라 차례로 전기신호로 변화하여 oscilloscope에서 관찰하면서 그 신호의 강약을 역시 컴퓨터(12)에 기록하였다. 방출스펙트럼을 측정할 때는 monochromator 양 옆에 설치된 두 슬릿의 조절이 매우 중요한 의미를 가진다. 일반적으로 스펙트럼의 해상도가 높을수록 좋으므로 형광이 세기가 충분히 크기만 하면 두 슬릿을 가능한 한  $200\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$  로 좁혀서 스펙트럼을 측정하였다. ⑦형광의 수명시간을 측정할 때는 시료에 쬐이는 색소 레이저의 파장을 어느 한 특정한 값으로 고정하였다. 이 때 방출하는 형광 중에서 특정한 파장의 형광만을 전기신호로 바꾸어 기록하였다. 수명시간을 측정할 때는 일반적으로 두 슬릿을 모두 4 mm 로 넓혀 신호의 세기를 되도록 크게 하였다. 이미 한정된 형광이기 때문에 해상도는 관여되지 않고 신호의 세기가 주요한 문제로 되기 때문이다. 수명시간을 측정할 때는 입력저항을  $50\Omega$ 으로 하여 측정하므로 신호가 많이 작아진다. 때론 매우 약한 형광의 수명시간을 측정할 때는 신호의 세기를 크게 하기 위하여 입력저항을  $600\Omega$ 으로 하였다. 또는 여기파장과 거의 중첩이 되는 형광의 수명시간을 측정할 때는 매우 강한 여기광에 섞여있는 형광을 분리하려고  $100\text{K}\Omega$  등 여러 가지 다른 입력저항을 제작하여 측정에 이용하였다.

본 실험에서 여기스펙트럼 파장은 wavelength meter로 측정한 것으로서 진공 속에서의 값이고 방출스펙트럼 파장은 monochromator로 측정한 것으로서 공기 중에서의 값이다. 그리고 여기스펙트럼과 방출스펙트럼 중에서 특별한 설명이 없는 것은 delay time을 모두 4.5 ms에 두었다.

## 5. 결과 및 논의

### 5.1 $\text{Sm}^{2+}$ 이온의 $^5\text{D}_0$ 준위를 여기 할 때 측정된 스펙트럼

#### 5.1.1 10 K에서 측정된 스펙트럼

$\text{Sm}^{2+}$  이온이  $\text{KMgF}_3$  결정 속에서 어떤 변화가 생겼는지를 알아보기 위하여 먼저 10 K 에서 전체 형광에 대한  $^5\text{D}_0$  준위의 여기스펙트럼을 측정하였다(그림 5.1). 스펙트럼에는 그림에서처럼 크고 작은 4개의 피크가 나타났다. 각 피크를 그들의 위치와 크기에 따라 그림에서처럼 A, B, C 및 D 형광이라고 명명한다. 강도가 약한 D 피크를 한번 더 확인하기 위하여 상응하는 부근을 다시 세밀하게 측정된 후 확대하여 D 피크 위에 함께 그렸다. 세밀하게 측정된 D 피크의 부근도 역시 한 개의 피크로 볼 수 있다. 즉  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  $^5\text{D}_0$  준위 여기스펙트럼에는 4개의 피크가 나타났다. 이것은  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  $^5\text{D}_0$  준위 부근에 서로 다른 준위가 4개 있다는 것을 의미한다. 그런데  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  $^5\text{D}_0$ ,  $^7\text{F}_0$  준위는 결정장 속에서 분리가 되지 않는 단일준위이다. 그래서 10 K에서  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$  전이에 의한 여기스펙트럼의 수는 곧 결정속에 존재하는 Sm의 종류 즉 사이트 수를 나타낸다.<sup>152)</sup> 이로부터  $\text{Sm}^{2+}$  이온이  $\text{KMgF}_3$  결정 속에서 4가지 서로 다른 환경 속에 놓여있어서 원래의  $^5\text{D}_0$  준위가 조금씩 달라졌기 때문이다. 이는 2.3.2절에서 설명한  $\text{Sm}^{2+}$  이온이  $\text{KMgF}_3$  결정 속에서 4가지 서로 다른 상황 즉 4가지 사이트가 있을 것이라는 추정과 매우 잘 어울리는 양상을 보인다. A, B, C 등 각 형광들의 특성을 알아보기 위해 그들의 방출스펙트럼들을 각각 측정하였다(그림 5.2). 그 중 D 형광은 세기가 너무 약하여 그의 방출스펙트럼을 측정하지 못하였다. 그림 5.2 중 690 nm 부근의 피크들은  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  전이에 대응하는 형광들이고 720 nm 부근의 피크들은  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  전이에 대응하는 형광들이다. 앞서서도 설명했듯이  $^5\text{D}_0$  준위는 단일 준위이기 때문에 690 nm 부근과 720 nm 부근의 피크 수는 곧 결정장으로 인한  $^7\text{F}_1$  준위와  $^7\text{F}_2$  준위의 분리 수를 각각 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 A, B, C 형광의 방출스펙트럼들은 각각 2—2; 3—4 좌우; 2—3씩 분리된 양상을 나타내고 있다. 특별한 다른 원인에 의하여 새로운 피크가 추가되기 전에는 일반적으로 나타난 피크의 수가 항상 에너지 준위의 분리 수 보다 적다. 그것은 선택률에 의하여 금지되거나 또는 에너지 간격이 같은 피크들이 중첩되기 때문이다. 그래서 비록 720 nm 부근에 A 형광의 피크가 2개 밖에 나타나지

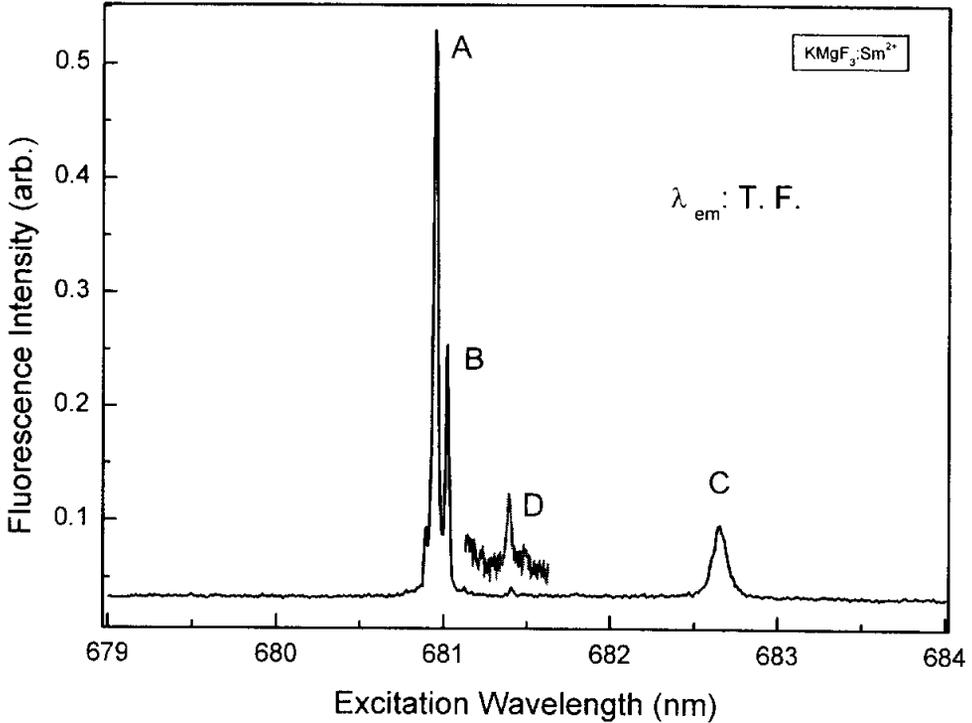


그림 5.1 10 K에서 전체형광에 대한  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  전이의 여기스펙트럼 (0.3 mol% 시료)

않았지만 그에 상응하는 에너지 준위가 한 두 개 더 있을 가능성도 제시하여 준다. 이러한 분석과 그림 2.5와 표 2-3을 함께 고려하면 A, B 형광은 각각  $C_{4v}$ ,  $C_{2v}$  사이트에 대응된다고 추정할 수 있다. 그밖에 방출스펙트럼 중에서 단지 분리된 피크 수만 고려하면 C 형광은  $C_{3v}$  사이트에 대응된다고 판단할 수 있다. 그런데 여기스펙트럼 중의 피크모양과 방출스펙트럼 중의 피크 위치가 A, B 등 형광들과 많이 다르다. 첫째, 여기스펙트럼에서 C 형광이 A, B 형광에 비하여 그의 피크 폭이 매우 넓고 둘째, 방출스펙트럼 피크의 위치도 A, B 보다 매우 다른 곳에 자리하고 있다. 단지 빈 공간의 위치적인 차이만으로 피크의 모양과 위치 상에서 이렇게 큰 차이를 가져오지는 않을 것이다. 그래서 C 형광은  $C_{3v}$  구조에 대응은 되지만 그림 2.5에서 나타낸 4개 사이트 중의  $C_{3v}$  사이트와는 다른 메커니즘을 가지고 있을 것으로 추정된다.

C 형광이 4개 사이트 중에서 배제된다면 형광의 세기가 너무 약하여 확인하기 어려운 D 형광을 제외하고도 또 다른 형광이 더 관찰되어야 한다. 물론 선택률에 의하여 나타나지 않았을 수도 있다. 그래서 그림 5.1 중 D 형광 오

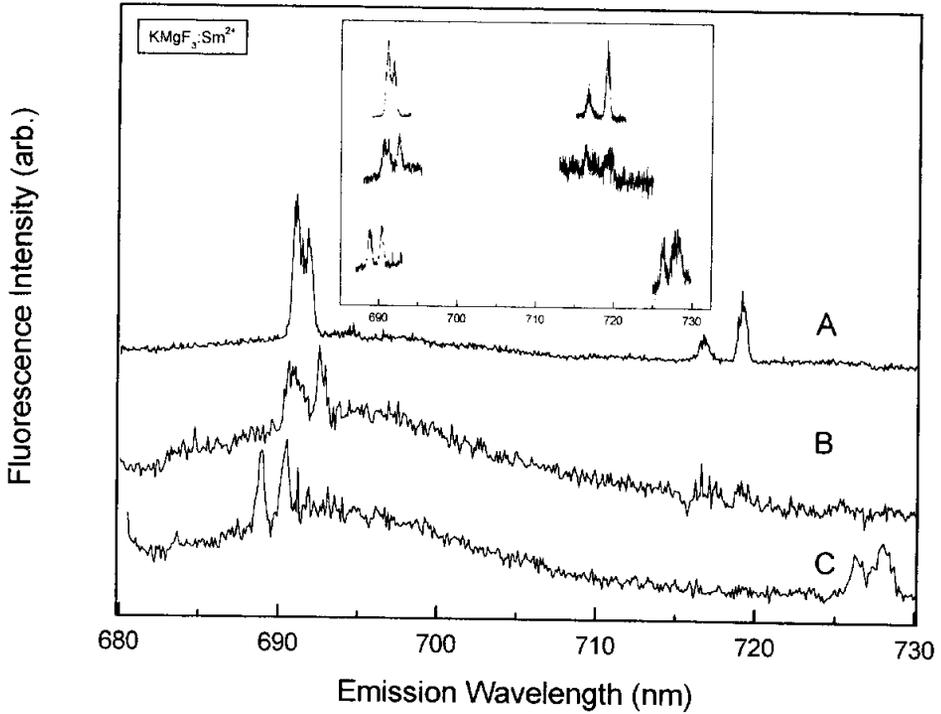


그림 5.2 10 K에서  $^5D_0$  준위 여기시  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  전이의 방출스펙트럼 (0.3 mol% 시료)

른쪽에 있을 수 있는 피크의 유무를 확인하려고 여러 가지 조치를 취하여 상응하는 부근의 여기스펙트럼을 더욱 상세하게 측정하였다(그림 5.3). 그림에서 보는 바와 같이 D 형광 오른쪽에 피크가 한 개 더 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 이 피크를 E형광이라고 명명한다. 여기서 E형광이 어느 사이트에 대응되는지는 확인할 수 없다. 그 이유는 E 형광보다 더 강한 D 형광도 형광의 세기가 너무 낮아서 그들의 방출스펙트럼 측정이 어려웠기 때문이다.

강도가 낮은 형광의 스펙트럼을 측정하는데는 여러 가지 방법이 있지만 근본적으로는 방출되는 형광의 세기를 크게 하여야 한다. 그렇게 하려면 무엇보다도 시료 자체의 형광방출 능력을 높여야 한다. 시료 자체가 강한 형광을 방출하게 하려면 당연히 형광방출원인  $Sm^{2+}$  이온의 농도를 적당히 높여야 한다. 물론 농도를 너무 높이면 오히려 역효과를 나타낼 수 있다. 이런 취지에서 출발하여 원래 시료중의  $Sm^{2+}$  농도를 3배 이상 높은  $KMgF_3:Sm^{2+}(1 \text{ mol} \%)$  결정을 성장시켰다. 잘 성장된 결정을 앞에서와 같은 방법으로 가공하여 시료를 만들었다. 역시 위에서 설명한 것처럼 먼저  $Sm^{2+}$  이온의  $^5D_0$  준위 부근을 스

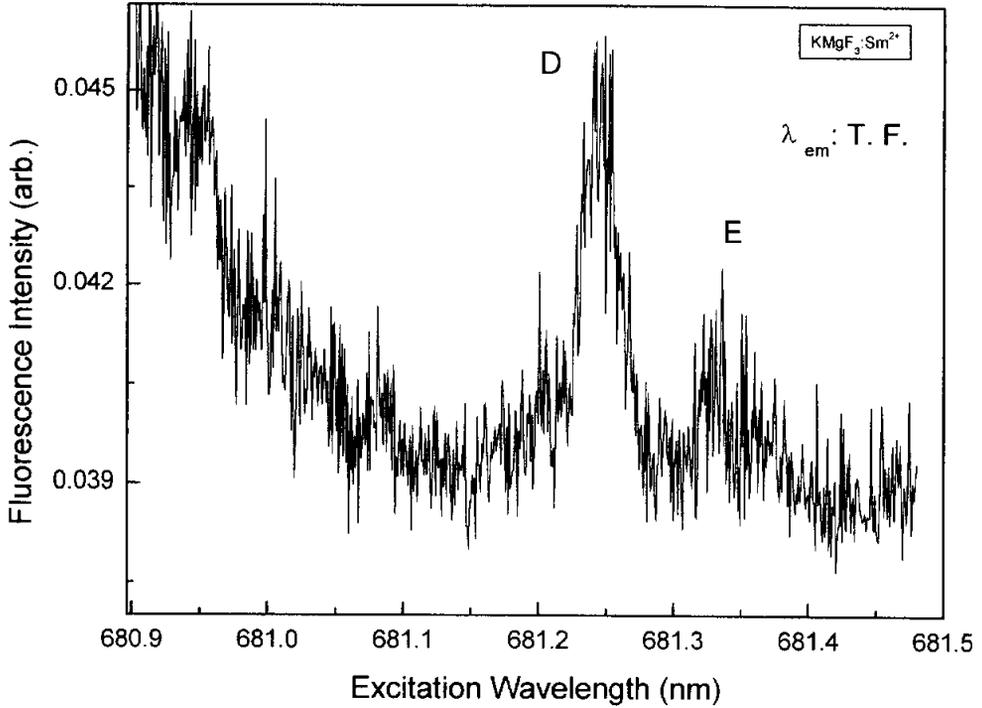


그림 5.3 10 K에서 전체형광에 대한  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  전이의 부분 여기스펙트럼(0.3 mol% 시료)

캔 하면서 방출되는 전체 형광을 측정하였다. 그 스펙트럼은 그림 5.4에서처럼 나타났다.

그림 5.4의 스펙트럼과  $Sm^{2+}$  이 0.3 mol % 첨가되었을 때와 비교하면, 피크의 전체 모양은 비슷하나 형광의 세기가 약 8배 커졌다. 그리고  $KMgF_3:Sm^{2+}$  (0.3 mol %) 시료일 때 잘 나타나지 않았던 E 피크도 매우 선명하게 나타났다. 형광의 세기가 많이 커졌기 때문에 각 형광의 방출스펙트럼(그림 5.5)도 매우 만족스럽게 측정이 되었다. 스펙트럼 중(그림 5.5의 작은 블록)에서 680 nm 부근의 피크들은  $Sm^{2+}$  이온의  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  전이에 대응하는 형광들이고, 690 nm 부근의 피크들은  $Sm^{2+}$  이온의  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  전이에 대응하는 형광들이며, 720 nm 부근의 피크들은  $Sm^{2+}$  이온의  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  전이에 대응하는 형광들이다.  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  전이는 단일 준위 사이의 전이기 때문에 각 형광들의 대응하는 피크들은 모두 한 개만 나타난다. 그래서  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  전이에 대응하는 피크들의 상세한 스펙트럼(그림 5.5의 작은 블록 밖)만 필요된다. 그림에서 보는 바와 같이 세기가 약하여 측정이 어려웠던 D형광이 잘 측

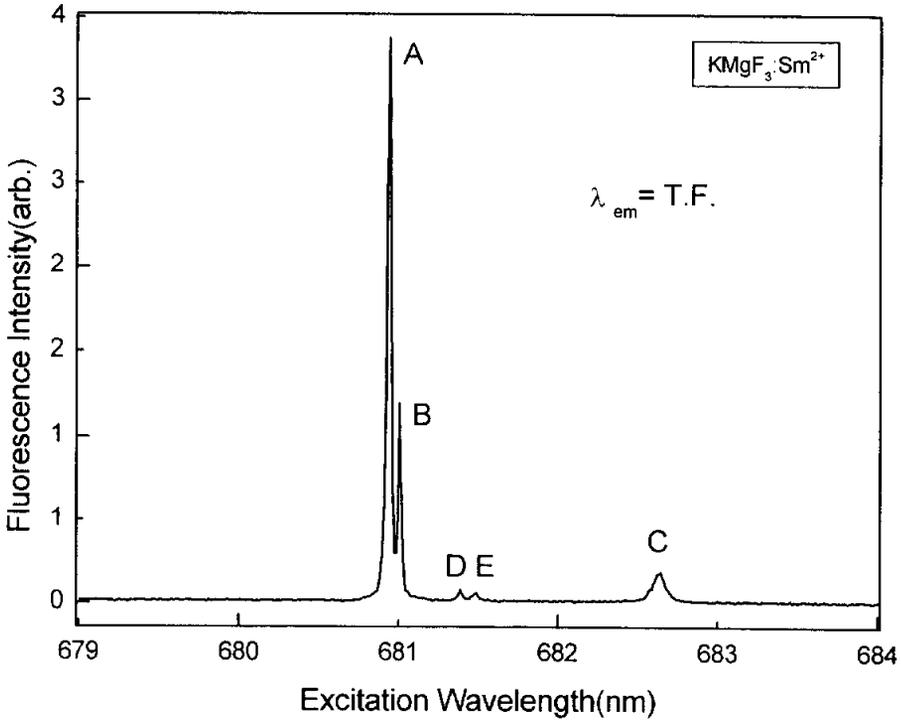


그림 5.4 10 K에서 전체형광에 대한  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  전이의 여기스펙트럼 (1.0 mol% 시료)

정되었을 뿐만 아니라 그보다 세기가 더 약한 E형광도 잘 측정이 되었다. 게다가 A 형광은 물론 B, C 등 다른 형광들의 방출스펙트럼들도 선명하게 측정되어 분리된 피크의 수가 분명하다. 그림에서 보는 바와 같이 A, B 형광 피크는 각각 1-2-2, 1-3-4로 분리되어 있다. 앞의 2.1.6의 분석에 따르면,  $C_{4V}$  사이트에서 비록 에너지 준위는  $J = 0, 1, 2$ 에 따라 1-2-4로 분리되나 선택률에 의하여 실제 형광 피크는 1-2-2로 나타나고 또  $C_{2V}$  사이트에서 비록 에너지 준위는  $J = 0, 1, 2$ 에 따라 1-3-5로 분리되나 선택률에 의하여 실제 형광 피크는 1-3-4로 나타난다. 이로부터 A, B 형광은 각각  $C_{4V}$ ,  $C_{2V}$  사이트에 대응된다고 판단할 수 있다. 그리고 D 형광의 방출스펙트럼 피크 분리 수도 앞에서 분석한  $C_{3V}$ 의 분리 수 1-2-3과 매우 좋은 일치를 보인다. 게다가 그들 피크들의 분포 위치도 A, B 형광과 비슷하다. 그러므로 D 형광은  $C_{3V}$ 에 대응된다고 판단할 수 있다. 그런데 그림에서 보다싶이 C 형광의 방출스펙트럼 중 피크의 분리 수는 분명히 1-2-3으로 나타났다. 이는 C 형광도 역시  $C_{3V}$  사이트에 대응된다는 것을 의미한다. 이렇게 C, D형

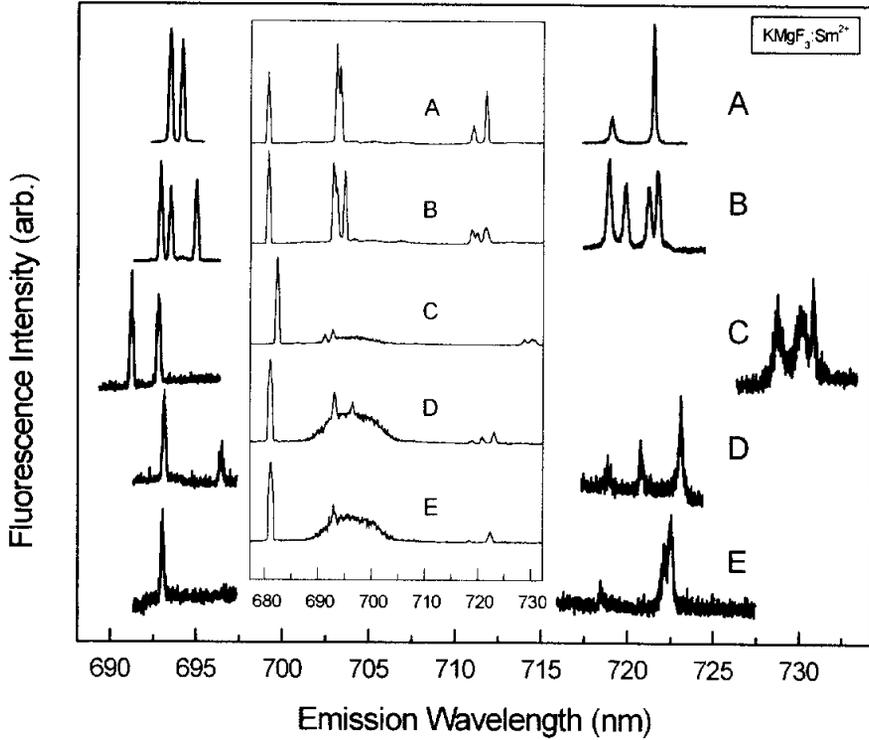


그림 5.5 10 K에서  $^5D_0$  준위 여기시  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  전이의 방출스펙트럼(1.0 mol% 시료)

광은 모두  $C_{3v}$  대칭구조에 속하지만 서로 다르므로 각각  $C_{3v}(I)$ ,  $C_{3v}(II)$ 에 대응된다 고한다. 그밖에 E형광은 그의 스펙트럼 분리수가 1—1—3으로 나타났는데 이는  $C_{3v}$ 의 분리 1—2—3과 비슷한 대응을 이루기도 한다. 게다가 그들의 피크 위치들도 D형광과 비슷하다. 그러나 이미  $C_{3v}$ 에 훨씬 더접근하는 D형광이 분석되었기 때문에 그 가능성을 포기할 수밖에 없다. 그래서 E형광의 메카니즘이 무엇인지, 또  $Sm^{2+}$  이온과는 어떤 관련이 있는지는 아직 미지수다.

여기스펙트럼 중 피크의 중첩 여부를 확인하기 위하여 특정한 형광에 대한 여기스펙트럼을 측정하였다(그림 5.6). 그림에서 보는 것과 같이 A, B형광에 대한 여기스펙트럼에는 단일하게 피크 한 개씩만 나타났다. 그런데 C, D형광에 대한 여기스펙트럼에는 예상된 피크 외에 A, B형광의 위치에 피크들이 추가되었다. 그것은 C, D형광(688.89 nm, 694.11 nm) 주변의 매우 강한 A, B형광(691.80 nm, 692.63 nm)이 따라 나온 것으로 추정된다. 이로부터  $Sm^{2+}$  이온의  $^5D_0$  준위에서 A, B, C, D형광의 피크가 각각 한 개씩 나타남을 확인할

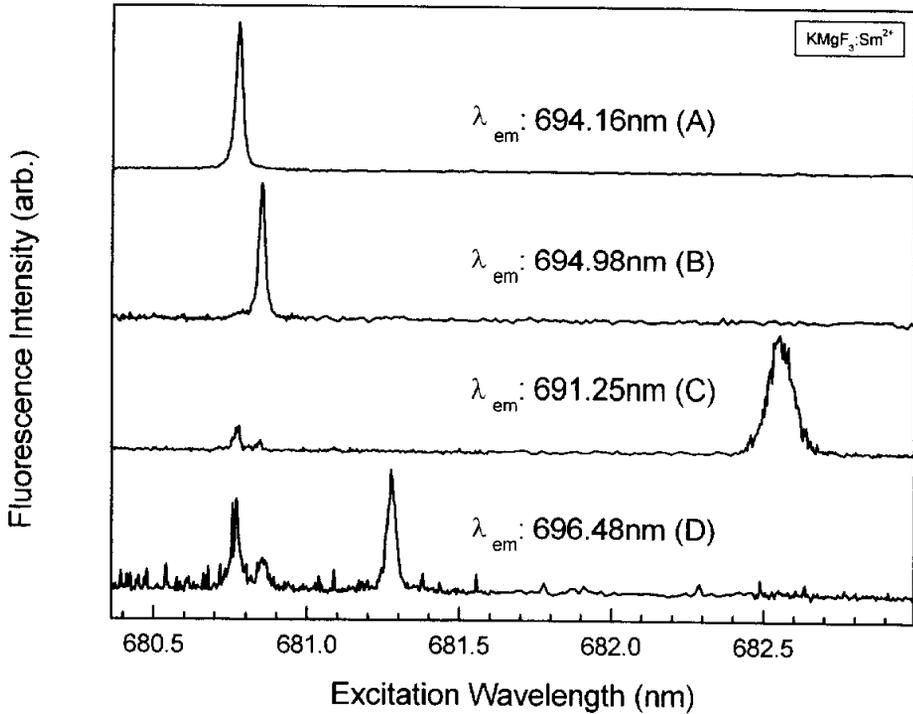


그림 5.6 10 K에서  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  전이의 선택적인 여기스펙트럼 (1.0 mol % 시료)

수 있다. 여기서 E 형광에 대해서는 확인할 수 없다. 다른 모든 형광들과의 중첩으로 인하여 순수한 E 형광의 여기스펙트럼은 측정할 수 없기 때문이다.

그림 5.7은 전체형광에 대하여 측정한 A, B, C, D 및 E 형광의 수명시간이다. 그림에서 보면 A, B 형광은 모두 비교적 긴 수명시간을 가지고, C, D 형광은 비교적 짧은 수명시간을 가지며, E형광은 그 사이에 놓인다.  $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$  결정의 단위포(그림 2.5)에서 보면  $C_{2v}$ ,  $C_{4v}$  두 경우는 그들의 vacancy가 모두  $\text{Sm}^{2+}$  이온이 놓인 한 측면에 놓이고 두 경우와 다르게 그의 vacancy가 체대각선 위치에 놓인다. 이는 그림 5.6에서 보는 것처럼 각각  $C_{2v}$ ,  $C_{4v}$  두 경우에 대응되는 A, B 의 두 형광이 비슷한 수명시간을 가지고  $C_{3v}$  의 경우에 대응되는 D 형광이 다른 수명시간을 가지는 것과 일치한다. 그림 5.8에서는 A 형광의 수명시간 그래프에 대하여 지수함수의 감쇠분석을 하였다. 같은 방법으로 B, C 등 다른 형광의 수명시간에 대해서도 감쇠분석을 하였다. 분석 결과 B 형광의 수명시간이 18.38 ms로서 제일 길었고 D 형광의 수명시간이 2.02 ms로서 제일 짧았다. A, E 및 C형광의 수명시간이 각각 16.76

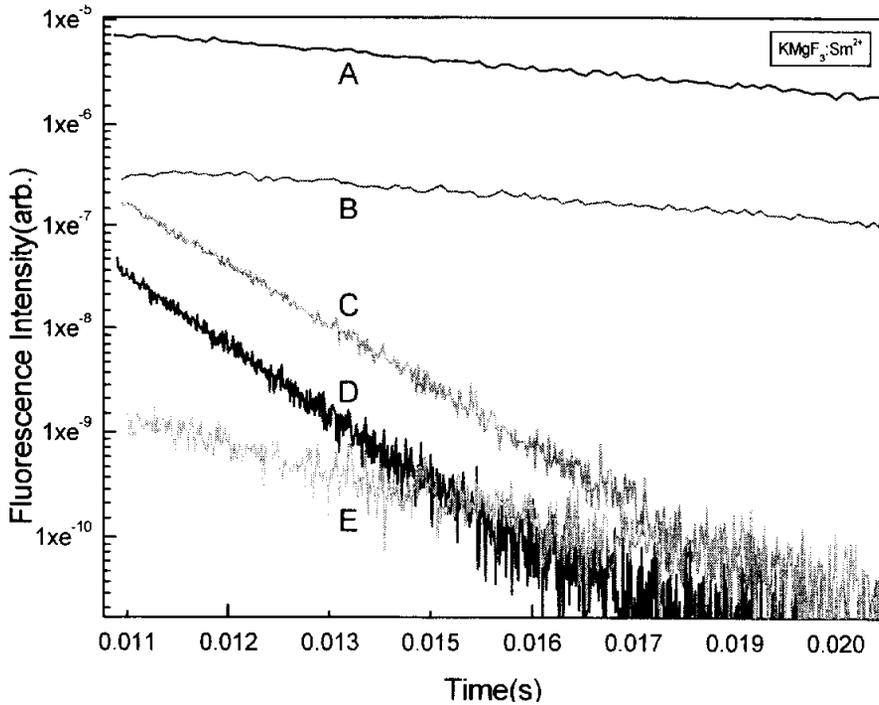


그림 5.7 10 K에서  $^5D_0$  준위에 대응하는 각 형광의 수명시간 측정  
 (1.0 mol% 시료) A:  $\lambda_{ex}=680.77$  nm; B:  $\lambda_{ex}=680.85$  nm;  
 C:  $\lambda_{ex}=682.57$  nm; D:  $\lambda_{ex}=681.26$  nm; E:  $\lambda_{ex}=681.36$  nm

ms, 5.97 ms, 2.29 ms로서 짧아지는 순으로 그 사이를 차지했다. 지금까지 세기가 비교적 약한 E형광의 메카니즘은 아직 잘 알려지지 않았으며, 또 cubic 에 대응되는 형광도 아직 나타나지 않았다.

위에서 보인 것처럼  $KMgF_3$  결정에 첨가한  $Sm^{2+}$  이온의 농도를 0.3 mol %로부터 1 mol %로 증가하였더니 방출되는 형광들의 세기가 거의 농도에 제곱으로 증가하여 스펙트럼도 매우 선명하게 측정되었다. 그래서 농도를 좀 더 증가하면 스펙트럼이 좀 더 강할 것이라고 추정되어  $KMgF_3$  결정에  $Sm^{2+}$  이온이 2 mol %이 되도록 결정을 성장시켰다. 2 mol % 시료로부터 얻은 여기 스펙트럼은 그림 5.9에서 나타내었다. 강도가 약한 C 형광은 다시 세밀하게 측정된 후 확대하여 C 형광 피크위에 함께 그렸다. 그림 5.9와 그림 5.4를 비교하여 보면 A, B 형광에 비하여 C 형광이 눈에 띄게 감쇠하였고 E형광은 완전히 소멸되었다.  $Sm^{2+}$  이온이 0.3 mol % 첨가된 시료에서도 약하게 나타나났었고 또 첨가 농도를 3배 이상 높은 1.0 mol % 시료에서는 매우 선명하게 커진 E형광이 왜 첨가 농도를 2배 더 증가하면 갑자기 사라지는 것인가?

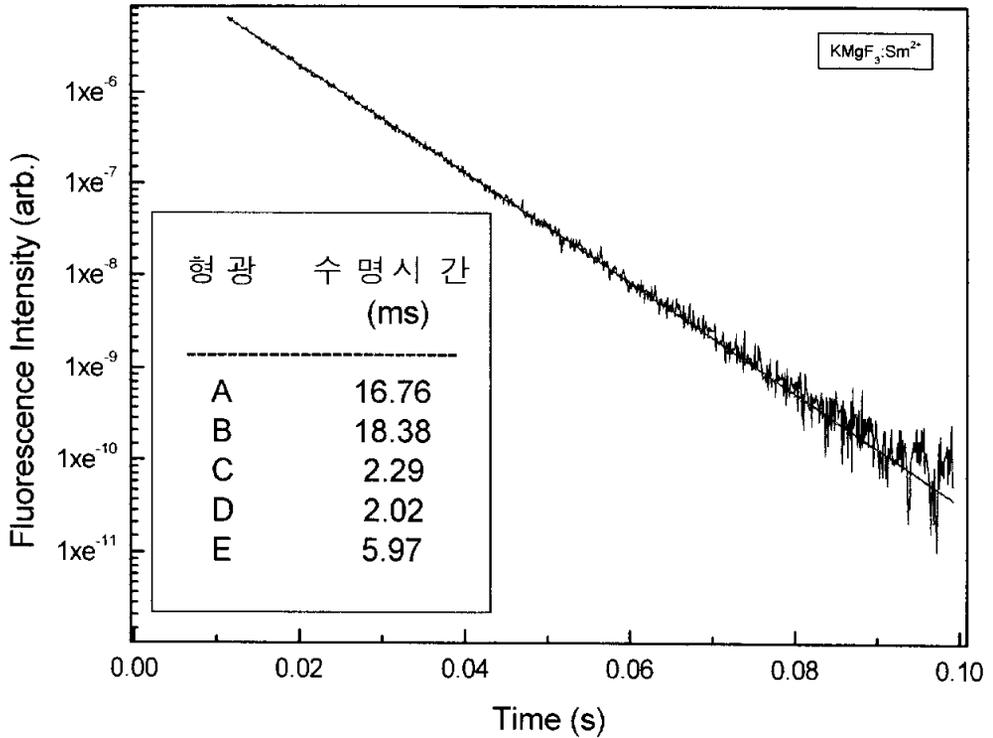


그림 5.8 10 K에서  $^5D_0$  준위에 대응하는 각 형광의 수명시간 계산 (1.0 mol% 시료)

불순 불순물의 농도가 너무 높으면 concentration quenching 에 의하여 형광 세기가 되려 감소되기는 하지만 세기가 큰 다른 형광보다 세기가 작은 형광이 먼저 감소되는 경우는 없다. 여기서 단지 농도의 변화만으로 위의 현상을 해석하기 어렵다. 그래서 결정성장의 과정을 돌이켜 본다.  $Sm^{2+}$ :0.3 mol % 시료와  $Sm^{2+}$ :1.0 mol % 시료를 성장시킬 때는 똑 같이 기존의 시약을 사용했었고  $Sm^{2+}$ :2.0 mol % 시료를 성장시킬 때는 세 가지 시약 KF,  $MgF_2$ ,  $SmF_3$  중  $MgF_2$  를 새로 구입한 것을 사용하였다. 비록 한 회사(ALDRICH)에서 생산한 같은 시약이지만 미량으로 함유된 불순물은 좀 다를 수 있다. 더욱이 기존의 시약은 보존시간이 긴 관계로 수분이 많이 흡수된 상태였었다. 이러한 상황들로 미루어볼 때 E형광은 시약에 미량으로 섞여 있는 불순물 또는 수분 및 수분과 화합된 새로운 물질 등과 관련이 될 것으로 추정된다. 그러므로 여기서 최소한 E형광은  $Sm^{2+}$  이온과 무관하다는 것을 알 수 있다. 만약  $Sm^{2+}$  이온과 관련이 된다면 호스트 결정을 이루는 시약의 변화에 의존하지 않는다. 그리고 여기서 D 형광도 불순물인  $Sm^{2+}$  이온과 큰 연관이 없다는 것을 알 수 있다.

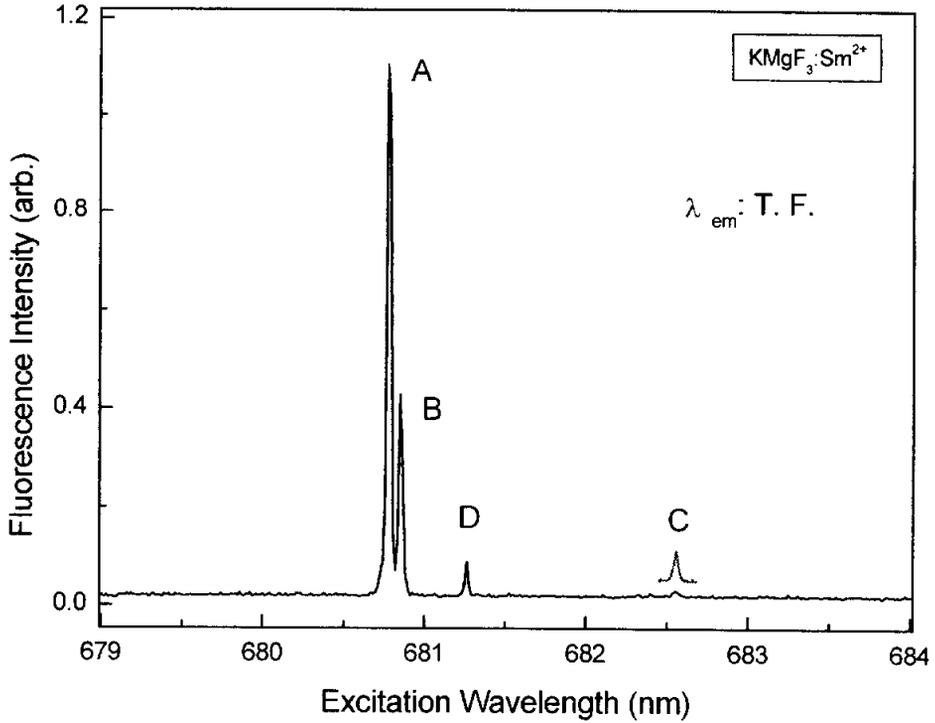


그림 5.9 10 K에서 전체 형광에 대한  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  전이의 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료)

아마도  $\text{KMgF}_3$  결정자체와 연관이 큰 형광일 것이다.<sup>[53-55]</sup> 이렇게 E형광 및 앞에서 논의된 C 형광의 특성과 그들의 출처는 하나 하나 드러나고 있다. 그러나 cubic 에 대응되는 형광에 관련된 정보는 지금까지 전혀 알지 못하고 있다. 물론 실제로 cubic 사이트가 존재하지 않을 수도 있지만,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  전이는 cubic 사이트에 있어서 금지되기 때문에 그에 대응하는 형광이 나타나지 않았을 가능성이 더 크다.

### 5.1.2 100 K에서 측정된 스펙트럼

그림 5.10은 100 K에서 전체 형광에 대하여 측정된  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  ${}^5\text{D}_0$  준위에 대한 여기스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  준위에 대응하는 파장(680 nm 좌우)보다 긴 파장 영역(694 nm 부근)에서 피크들이 나타났다. 이는 저온(10 K)에서는 다만 기저준위에서 여기되는 것과는 달리 100 K 정도에서는 활성화된 포논의 도움을 받아 기저준위보다 에너지가 큰 위 준위에서도 여기되기 때문이다. 즉 그림 5.10은  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  전이에 대응되는 여기스펙트럼이다.  ${}^5\text{D}_0$  준위는 단일 준위이기 때문에 스펙트럼 중의 피크들은 곧  ${}^7\text{F}_1$  준위의 분리 수와 사이트 상황을 함께 나타낸다. 표 2-2에 의하면 이론적으로  ${}^7\text{F}_1$  준위는 대칭성이 제일 낮은  $\text{C}_{2v}$  환경 속에서도 최대 3개로 밖에 분리되지 않는다. 그런데 실제 측정된 스펙트럼에는 작은 피크를 제외하고도 선명한 피크들이 5개나 나타났다. 이는  ${}^7\text{F}_1$  준위가 여러 가지 환경 속에 놓여 있다는 것을 의미한다. 즉  $\text{Sm}^{2+}$  이온이 여러 가지 사이트

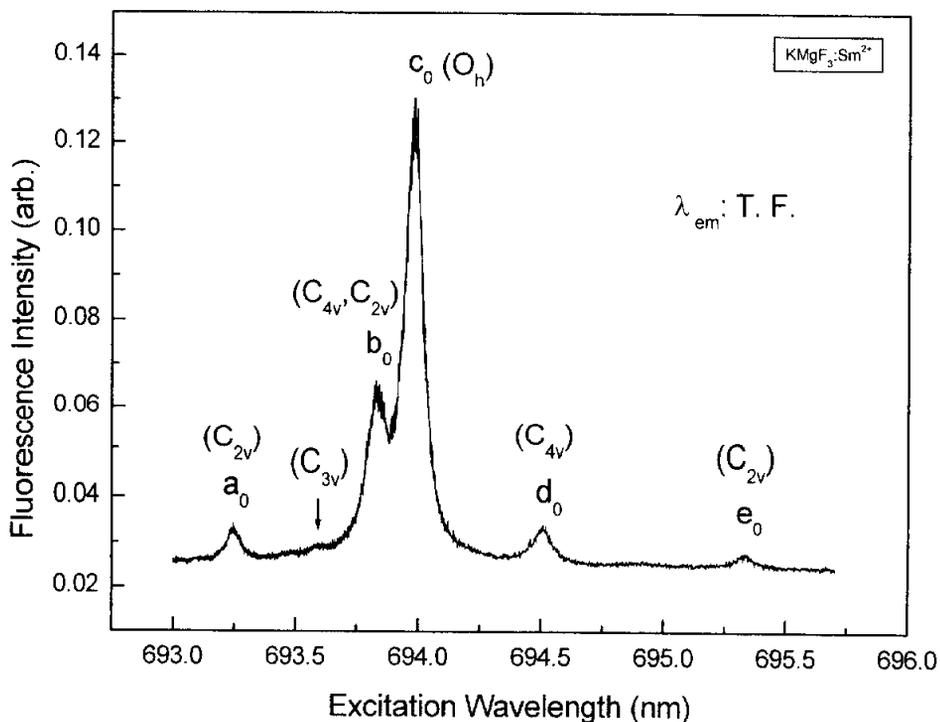


그림 5.10 100 K에서 전체 형광에 대한  ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  전이의 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료)

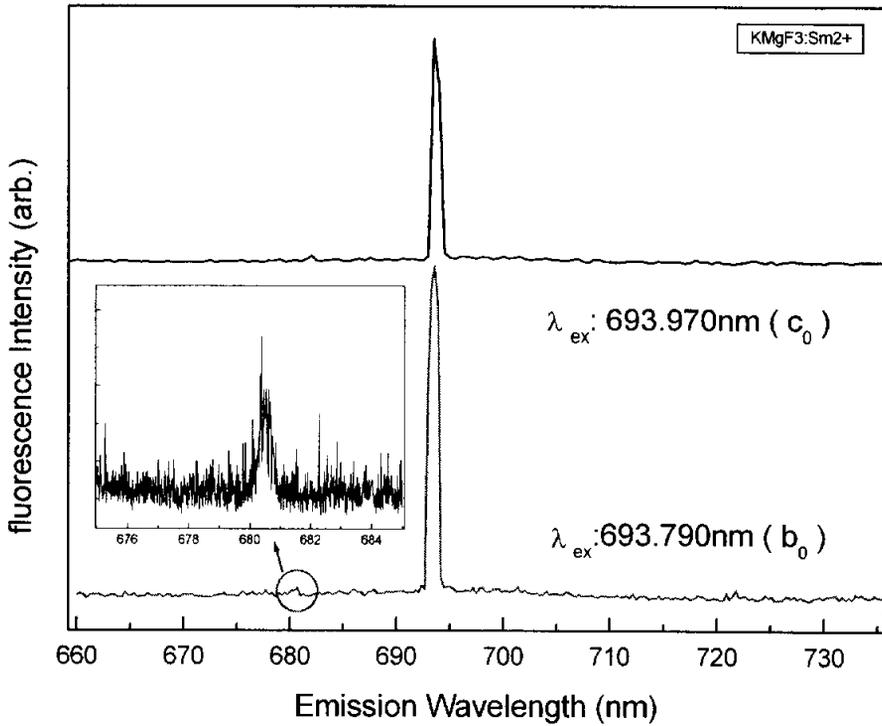


그림 5.11 100 K에서  ${}^5D_0$  준위 여기시  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  전이의 방출스펙트럼(2.0 mol% 시료)

를 갖고 있다는 것을 다시 한번 알 수 있다. 그림에서 표시한 것처럼 각 형광 피크들을 차례로  $a_0, b_0, c_0, d_0, e_0$  로 표시한다. 그리고  $a_0$  과  $b_0$  사이의 작은 피크를  $f_0$  라 표시한다. 여기서  $KMgF_3:Sm^{2+}$  (2.0 mol %) 시료를 사용하였기 때문에 E형광은 관여하지 않는다. 그래서 만약  $Sm^{2+}$  이온이 실제로 앞에서 서술한 4가지 서로 다른 환경을 가진다면 C 형광을 제외하고도 여기스펙트럼에서 최대로  $1+2+2+3=8$ 개의 피크가 나타날 수 있다. 그러나 시료의 온도가 올라감에 따라 형광의 세기가 낮아지고 피크들의 폭도 넓어지면서 피크들이 사라지거나 중첩되는 경우가 있으며, 또 선택률에 의해 금지되는 것들도 있으므로 실제로 나타나는 피크 수는 적다.

앞에서도 언급한 것처럼 지금까지 cubic 사이트에 대응하는 형광이 나타나지 않는 것은  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  전이가 cubic 구조에 있어서 금지되기 때문인 것으로 추정하였다. 그러나  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$  전이는 cubic 구조에서 허용된다. 그래서 그림 5.10에서 cubic 사이트에서 방출되는 형광을 기대해 본다. 스펙트럼중 세기가 비교적 큰 두 피크  $b_0, c_0$  의 특성을 알아보기 위하여 그들의 방출스펙트

럼을 측정하였다(그림 5.11). 그림에서 보면 두 경우 모두 690 nm 부근에  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  전이에 대응하는 형광 피크만 나타났다. 그런데  $b_0$ 에 대응하는 방출스펙트럼 중  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  전이에 대응하는 680 nm 부근을 자세히 측정하였더니 하나의 피크가 나타남을 확인하였다(그림 중 작은 블록). 이것은  $b_0$ 에 대응하는 형광은  $C_{4v}$ ,  $C_{2v}$  또는  $C_{3v}$  사이트에 기인하는 형광이라는 것을 의미한다. 720 nm 부근에도 작게나마 2~4개 피크들로 이루어진 형광이 있을 것이다. 그런데  $c_0$ 의 방출스펙트럼에는 695 nm 부근에  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  전이에 대응하는 피크만 매우 강하게 나타날 뿐 그 외의  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  전이에 대응하는 피크는 전혀 나타나지 않았다. 따라서  $c_0$  형광은 cubic 사이트에서 방출되는 형광이라는 것을 알 수 있다. 그것은 cubic 구조에 있어서  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  전이는 금지되고  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  전이는 허용되는 2.1.6 절의 J값에 의한 선택률과 잘 일치하기 때문이다. 여기서  $c_0$  피크는 선택률에 의하여 직접 판단할 수 있었고 그 외의  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $d_0$ ,  $e_0$  및  $f_0$  피크는 그림 5.5로부터 계산된(5.4 절)에너지 준위들에 의해 각각 ( $C_{2v}$ ), ( $C_{4v}$ ,  $C_{2v}$ ), ( $C_{4v}$ ), ( $C_{2v}$ ) 및 ( $C_{3v}$ )에 대응됨을 알 수 있다.

## 5.2 Sm<sup>2+</sup> 이온의 <sup>5</sup>D<sub>1</sub> 준위를 여기 할 때 측정된 스펙트럼

### 5.2.1 10 K에서 측정된 스펙트럼

앞에서 Sm<sup>2+</sup> 이온의 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 준위를 여기하면서 방출되는 형광들을 분석하였다. <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 준위에서 얻은 판단을 검증하고 또 그 준위에서 얻지 못한 새로운 정보를 얻어내려고 계속하여 10 K에서 Sm<sup>2+</sup> 이온의 <sup>5</sup>D<sub>1</sub> 준위를 여기하면서 방출되는 전체 형광을 측정하였다. 그림 5.12에서 나타난 것처럼 세 개의 피크군으로 나타났다. 하나는 623.3~623.8 nm 사이에 6개의 피크가 밀집해 있고 다른 하나는 624.15 nm 부근에 2개의 약한 피크가 부분적으로 중첩되어 있으며 또 하나는 626.40~626.90 nm 사이에 역시 약한 두 개의 피크가 쌍을 이루고 있다. 두 번째와 세 번째 피크군은 확대하여 그림에서 두 개의 작은 블록으로 나타냈고, 피크들이 많은 첫 번째 피크군은 그림 5.13에서 따로 나타났다. 역시 설명을 쉽게 하기 위하여 그림에서처럼 각 피크들을 왼쪽으로부터 A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>, D<sub>1</sub>, E<sub>1</sub>, F<sub>1</sub>, G<sub>1</sub>, H<sub>1</sub>, I<sub>1</sub>, J<sub>1</sub> 로 표시하였다. 이 스펙트럼 중의 피크개수는 곧 <sup>5</sup>D<sub>1</sub> 준위의 분리상황을 나타낸다. 물론 C 형광의 피크도 함께 섞여 있을 것이다. 그러나 이 스펙트럼은 Sm<sup>2+</sup> 이 2 mol % 첨가된 시료에서 측정되었으므로 E 형광은 관여하지 않는다.

형광들의 메카니즘을 알아보기 위하여 각 피크에 대응하는, <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 준위로부터 방출되는 스펙트럼을 측정하였다(그림 5.14). 역시 그림 5.5와 마찬가지로 스펙트럼 중에서 680 nm 부근의 피크들은 Sm<sup>2+</sup> 이온의 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub> 전이에 대응하는 형광들이고 690 nm 부근의 피크들은 Sm<sup>2+</sup> 이온의 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> 전이에 대응하는 형광들이며 720 nm 부근의 피크들은 Sm<sup>2+</sup> 이온의 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 전이에 대응하는 형광들이다. 그림 5.14에서 보는 것과 같이 스펙트럼의 분리 상황으로부터 B<sub>1</sub>, E<sub>1</sub>, F<sub>1</sub> 스펙트럼은 같은 종류의 형광이라는 것을 알 수 있다. 즉 같은 환경에서 방출되는 형광이다. 690 nm 부근에서 그들의 피크 크기가 다른 것은 스펙트럼 측정 시 스캔 속도가 좀 빨랐기 때문에 측정된 수치가 피크 극치를 정확하게 포착하지 못하였기 때문이다. 비록 720 nm 부근의 스펙트럼이 선명하지 않지만 그들의 형광은 그림 5.5 중의 B 형광과 같다고 판단할 수 있다. 즉 이 세 스펙트럼은 모두 C<sub>2v</sub> 사이트에 대응되는 형광들이다. 이로부터 C<sub>2v</sub> 사이트의 <sup>5</sup>D<sub>1</sub> 준위는 3개로 분리되어 있다는 것을 알 수 있다. 이는 표 2-4의 이론과 매우 좋은 일치율을 이룬다. 따라서 B 형광이 C<sub>2v</sub> 사이트에서 발생된 것임을 확인할 수 있다. 그 다음 D<sub>1</sub> 형광은 그들의 스펙트럼 모양

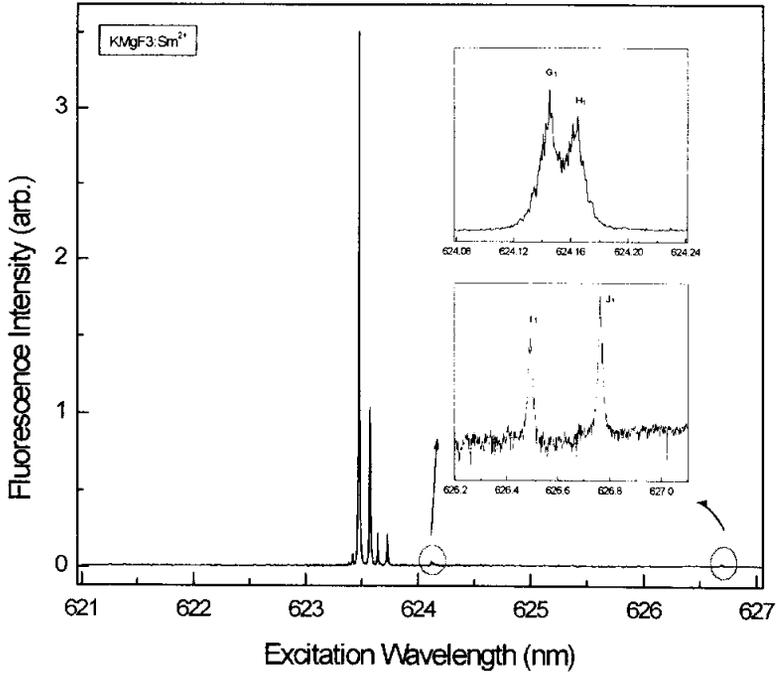


그림 5.12 10 K에서 전체형광에 대한  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  전이의 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료)

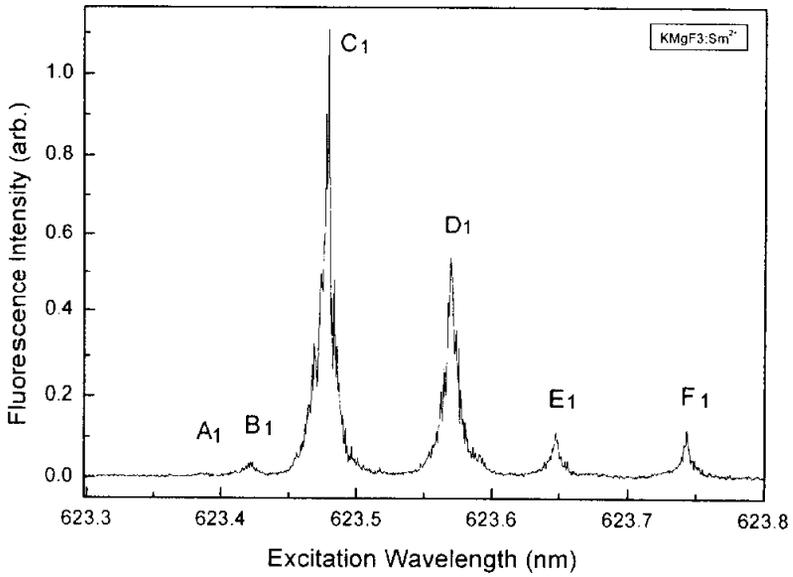


그림 5.13 10 K에서 전체 형광에 대한  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  전이의 부분 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료)

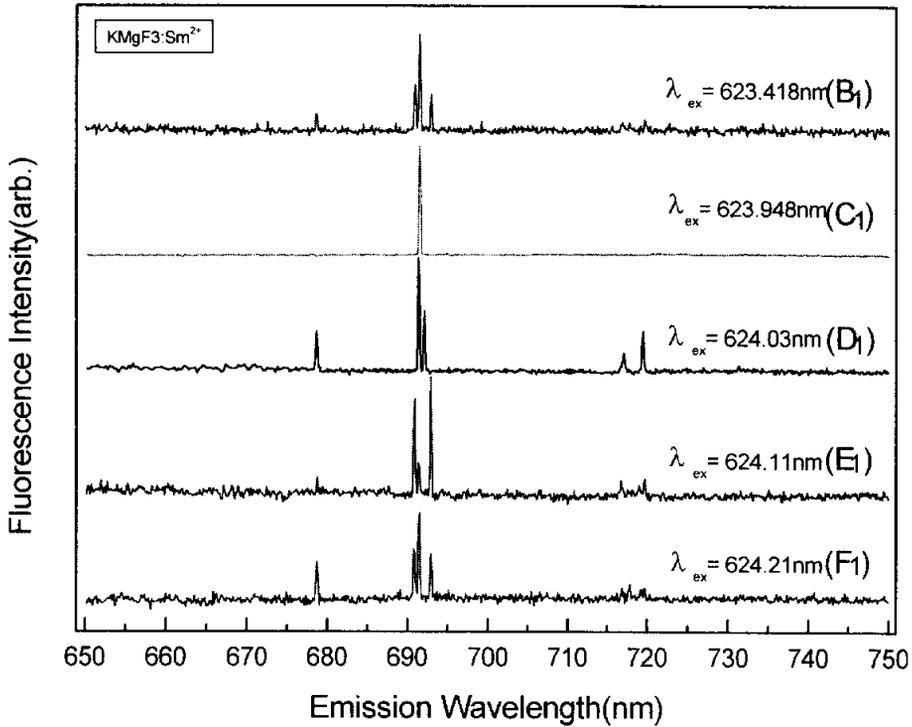


그림 5.14 10 K에서  $^5D_1$  준위 여기시  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  전이의 방출스펙트럼(1.0 mol% 시료)

을 보면 그림 5.5 중의 A 형광과 같음을 알 수 있다. 즉 이 스펙트럼은  $C_{4v}$  사이트에 대응하는 형광일 것이다. 그런데 표 2 3에 근거하면  $C_{4v}$  사이트에서  $^5D_1$  준위는 2개로 분리된다. 그러므로 그림 5.12에서도  $D_1$  피크 외에 A 형광에 대응하는 또 하나의 피크가 나타나야 한다. 그러나 지금까지는 하나밖에 확인되지 않았다. 이것은 아마도 다른 하나의 피크가 그 부근의 피크인  $C_1$  형광과 중첩되어있기 때문이다. 매우 약한 피크로 나타난  $A_1$  형광은 그의 위치나 세기로 봐서 분리되어 나타난 다른 하나의 A 형광일 가능성은 작다. B 형광보다도 훨씬 큰 A 형광의 다른 한 피크가 그렇게 작을 가능성은 많지 않다.

그런데  $C_1$  형광은 그림 5.5 중에서 같은 모양의 스펙트럼을 찾을 수 없다. 아마도 이것은  $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$  여기시 에는 나타나지 않았던 새로운 형광일 것이다. 이 새로운 형광을 K 형광이라고 명명한다. 앞에서 그림 5.10의  $C_0$  피크를  $O_h$  사이트에서 방출되는 형광이라는 것을 알아냈다. 그래서 이 형광이  $O_h$  사이트에서 방출되는 형광일 것으로 추정된다. 표 2 3의 이론에 의하면  $O_h$  구조

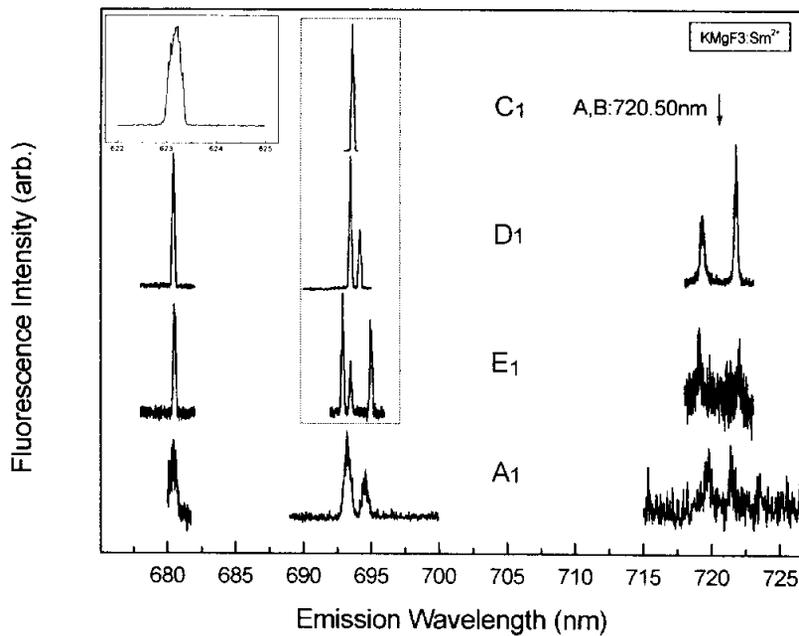


그림 5.15 10 K에서  $^5D_1$  준위 여기시  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  전이의 상세한 방출스펙트럼(2.0 mol% 시료)

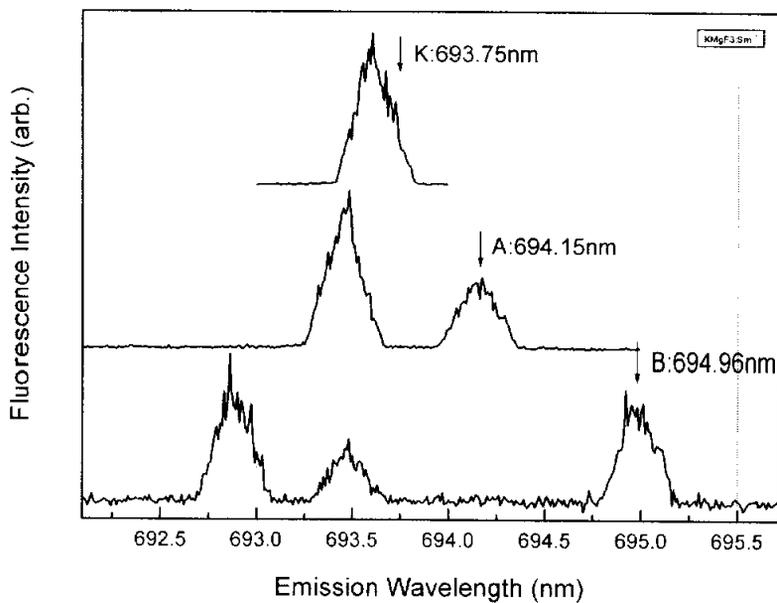


그림 5.16 10 K에서  $^5D_1$  준위 여기시  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  전이의 부분 방출스펙트럼(2.0 mol% 시료)

에서  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  $^5\text{D}_1$  준위는 오직 1개로만 분리된다. 때문에 그림 5.12의 여기스펙트럼에서 한 개의 피크로 이루어진 방출스펙트럼(그림 5.14 중의 두 번째)을 가진 피크가 다만  $\text{C}_1$  하나로 나타난 것은 매우 합리적이다. 그런데  $\text{O}_h$  사이트에서 방출되는 형광이 그림 5.4의 여기스펙트럼에서는 왜 나타나지 않은 것인가? 앞의 2.1.5절에서 나타난 대칭성의 선택률에 의하면  $\text{O}_h$  구조에 속하는 중심대칭 그룹에서는 다만 자기쌍극자 전이만 가능하다. 그런데 또 J-선택률에 의하면 자기쌍극자 전이에 있어서 J 값이 0인 두 준위사이의 전이는 금지되어 있다. 바로 이 때문에  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ 의 전이에 대응하는 여기스펙트럼(그림 5.4)에서는  $\text{O}_h$  구조에 대응하는 형광피크가 나타나지 않은 것이다. 그러나  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$  전이의 경우에는  $\Delta J = \pm 1$ 로서 허용된 전이이므로 대응하는 여기스펙트럼(그림 5.12)에서도 형광피크가 나타났다. 마찬가지로 그림 5.14에서  $\text{O}_h$  구조에 대응된다고 추정된  $\text{C}_1$  형광의 방출스펙트럼에서 오직  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 에 대응하는 피크만 나타나고  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 와  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 에 대응하는 피크는 둘 다 나타나지 않은 것도 바로  $\Delta J = 0$  또는  $\Delta J = 2$ 이기 때문이다. 이로부터 그림 5.12에서 새로 나타난 형광  $\text{C}_1$ 이  $\text{O}_h$  구조에 대응됨을 알 수 있다. 이렇게 여기스펙트럼(그림 5.12) 중에서 세기가 비교적 큰 피크들은 거의 해석되었다. 그러면 세기가 매우 약한  $\text{G}_1, \text{H}_1, \text{I}_1, \text{J}_1$  피크들은 각각 어디에서 방출되는 형광들인가. 비록 세기가 너무 약하여 그들의 방출스펙트럼을 정확하게 측정하지는 못했지만 그들의 전체적인 스펙트럼 모양, 그리고 파장위치와 피크수 등을 종합하면  $\text{G}_1, \text{H}_1$  피크들은  $\text{C}_{3v}$ 에 대응하는 D 형광으로 추정되고  $\text{I}_1, \text{J}_1$  피크들은 C 형광으로 추정된다. 여기서 두 피크  $\text{G}_1, \text{H}_1$ 을 D 형광과 가까이 있는 E형광은 아니다. 그것은  $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$ (2%) 시료에서는 E 형광이 전혀 나타나지 않기 때문이다. D 형광으로 추정한  $\text{G}_1, \text{H}_1$  피크가 여기스펙트럼(그림 5.12)에서 두 개로 나타난 것도 표 2-4에서 나타난 이론과 잘 일치한다. 그래서 D 형광이  $\text{C}_{3v}$  사이트에 대응된다는 앞의 추정이 옳았음을 알 수 있다. 위 그림 5.14에 의한 분석의 믿음성을 높이려고 부분 방출스펙트럼을 더 세밀히 측정하였고 그밖에 여기스펙트럼(그림 5.13)중 매우 약한 피크  $\text{A}_1$ 에 대응하는 방출스펙트럼 등도 측정하였다(그림 5.15). 그림 중 왼쪽 위의 블록은 피크  $\text{C}_1$ 를 여기할 때 여기준위  $^5\text{D}_1$ 에서 직접 기저준위인  $^7\text{F}_0$ 로 방출된 스펙트럼이다. 그리고 나중의 설명을 쉽게 하기 위하여 블록 안의 세 스펙트럼을 확대하여 그림 5.16에서 따로 나타내었다. 앞에서도 설명했듯이 피크  $\text{C}_1$ 에 대응하는 형광은  $\text{O}_h$  사이트에서 방출된 것이다. 그림 5.15에서 보는 것과 같이 각각  $\text{D}_1, \text{E}_1, \text{A}_1$ 에 대응하는 스펙트럼에는 680 nm 부근과 720 nm 부

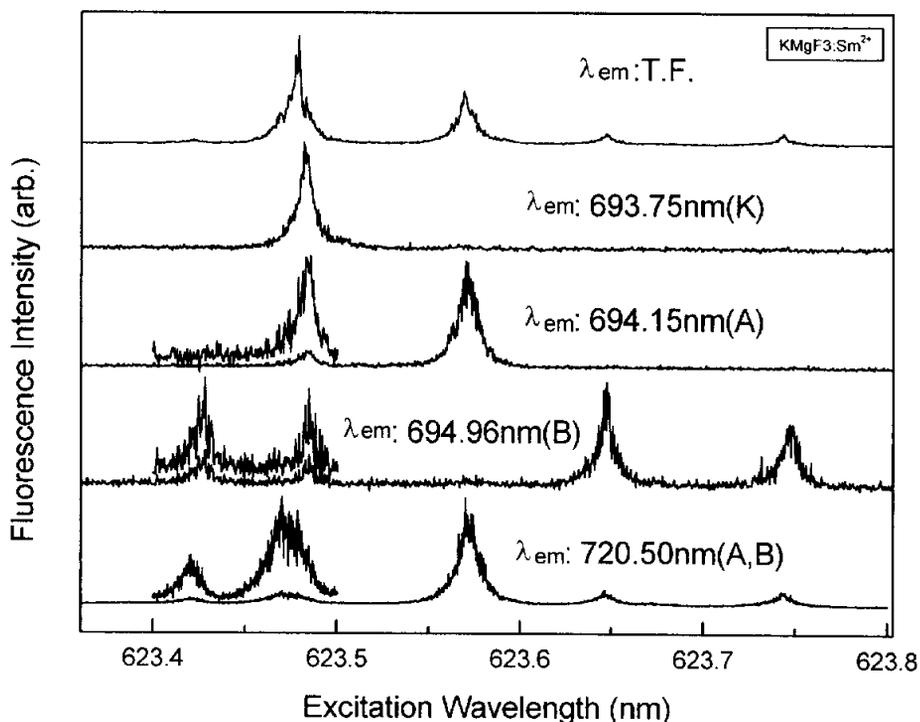


그림 5.17 10 K에서  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  전이의 선택적인 여기스펙트럼 비교 (2.0 mol% 시료)

근에서 모두 형광이 방출되었다. 그러나  $C_1$ 에 대응하는 스펙트럼에는 그 부근에 형광이 모두 나타나지 않았다. 이것도 앞의 2.15절과 2.16절에서 설명한 대칭성 선택률 및 J-선택률과 일치하다. 즉 각각  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 와  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  전이에 대응하는 형광(680 nm 부근과 720 nm 부근)은 관측되지 않고(J:  $0 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 2$ 이기 때문에),  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ 와  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  전이에 대응하는 형광(623 nm 부근과 695 nm 부근)은 관측되었다(J:  $1 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 1$ 이기 때문에). 또 그림 5.15에서 보는 것과 같이 각각  $D_1$ ,  $A_1$ 에 대응하는 방출스펙트럼은 그들의 피크위치와 모양에서 서로 다르다. 이는 이 두 피크가 같은 형광이 아니라는 것을 설명한다. 이로부터 앞에서 피크  $A_1$ 이 A 형광이 아닐 것이라는 추정이 맞는 것을 알 수 있다. 표 2.4에 따르면 그림 5.12에서 A 형광에 대응되는 피크가 두 개 관측되어야 하는데 왜 하나( $D_1$  피크)만 관측되었는가? 지금까지는 단지  $C_1$  피크(K 형광)의 부근에 중첩되어 있을 것으로 추정할 뿐이다.

그림 5.13에서 새로 발견된 K 형광 및 A, B 형광에 대응하는 피크 수를 더 한층 확인하기 위하여 특정형광에 관한 여기스펙트럼을 측정하였다. 그림

5.17종의 가운데 세 개의 스펙트럼은 위에서부터 차례로 K 형광(693.75 nm), A 형광(694.15 nm) 및 B 형광(694.96 nm)(그림 5.16 참조)만을 각각 모니터링 하면서 측정한 여기스펙트럼이고, 제일 아래의 스펙트럼은 그림 5.15중의 오른쪽 위에 표시된 A, B 형광(720.50 nm)을 함께 모니터링하면서 측정한 여기스펙트럼이며 제일 위의 스펙트럼은 전체형광을 모니터링 하면서 측정한 여기스펙트럼(그림 5.13과 같음)이다. 그림 5.16에서 보면 K 형광의 부근에는 A, B 형광이 인접해 있다. 그래서 A, B 형광을 제외한 단순한 K 형광만을 모니터링 하기 위하여 K 형광의 피크위치에서 좀 오른쪽인 693.75 nm 위치를 선택하였고, 게다가 피크의 넓이를 좁힘으로서 형광사이의 중첩을 피하려고 모노크로메터의 양쪽 슬릿을 150  $\mu\text{m}$ 로 좁혔다. 이렇게 측정한 스펙트럼을 보면(그림 5.17의 위로부터 두 번째) 다만 623.5 nm 부근에 하나의 피크만 나타났다. 이는 새로 나타난 K 형광이 그림 5.12의 여기스펙트럼에서 단 하나의 피크만을 가진다는 것을 확인하여준다. 이는 K 형광이  $O_h$  사이트에서 방출된다는 것과 잘 일치한다. 표 2-4에 의하면  $^5D_1$  준위가  $O_h$  구조에서는 분리되지 않기 때문이다. 마찬가지로 A 형광만을 모니터링하면서 측정한 스펙트럼을 보면(그림 5.17 세 번째 스펙트럼) 그림 5.13의 여기스펙트럼에서 이미 나타난  $D_1$  피크 외에 K 형광위치 부근에 또 하나의 피크가 나타났다. 이는 A 형광의 다른 한 피크가 K 형광과 중첩이 되었을 수 있다는 앞의 추정이 맞다는 것을 의미하며 동시에  $D_1$  피크가  $C_{4v}$  사이트에서 방출되는 A 형광이라는 것을 다시 한번 확인하여 준다. 표 2-4에 의하면  $^5D_1$  준위가  $C_{4v}$  사이트에서 2개로 분리되기 때문이다. 마찬가지로 B 형광만을 모니터링 하면서 측정한 스펙트럼을 보면 그림 5.13의 여기스펙트럼에서 B의 형광으로 판단한 세 피크  $B_1$ ,  $E_1$ ,  $F_1$ 의 위치에 선명한 피크들이 나타났으므로 앞의 판단이 정확하다는 것을 알 수 있다. 그런데 K 형광 피크 부근에 피크 하나가 또 나타나 있다. 이것은 694.96 nm 위치에서 B 형광만을 모니터링 할 지라도 그의 가까운 곳에 있는 K 형광이 매우 강하기 때문에 적은 양의 형광이 섞여 나오기 때문이다. 표 2-4에 의하면  $^5D_1$  준위가  $C_{2v}$  구조에서는 3개로 분리된다. 그러므로 B 형광은  $C_{2v}$  사이트에 대응된다는 것을 또 한번 확인할 수 있다.

물론 K 형광과 더 가까이 있는 A 형광을 모니터링 할 때도 K 형광이 섞여 나왔을 것이다. 이처럼 세기가 강한 K 형광은 A, B 두 형광에 영향을 미친다. 그래서 K 형광의 영향을 완전히 벗어난 스펙트럼을 얻기 위하여 K 형광과 완전히 떨어진 720.50 nm의 형광(그림 5.15 참조)을 모니터링 하면서 여기스펙트럼을 측정하였다(그림 5.17의 제일 아래). 그림에서 보는 바와 같이 B

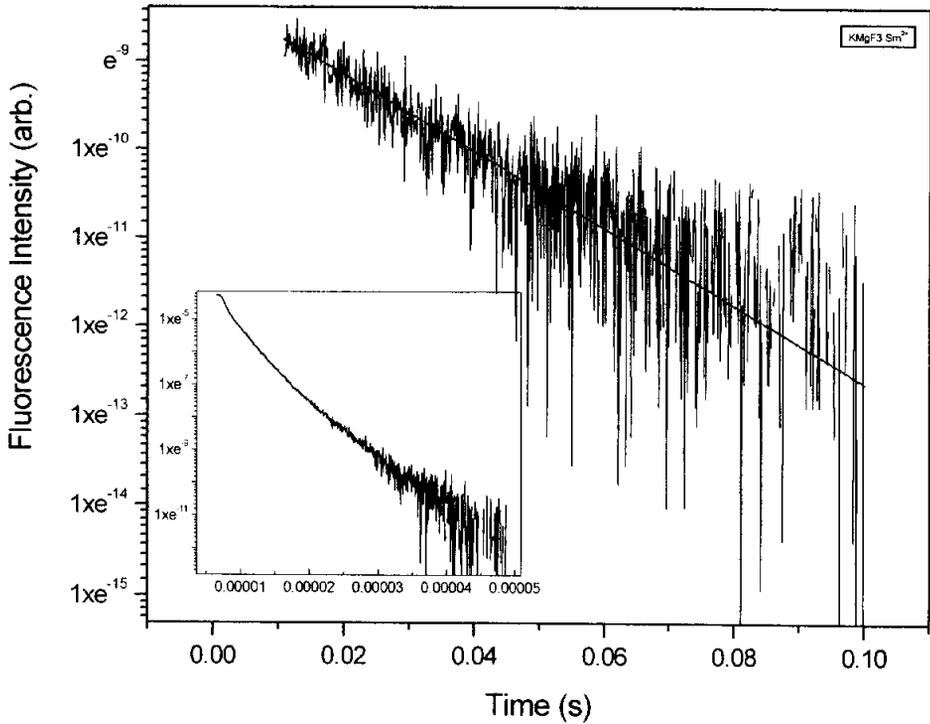


그림 5.18 10 K에서  $^5D_0$  준위에 대응하는 K 형광의 수명시간 계산  
(2.0 mol% 시료)  $\lambda_{ex}$ : 623.478 nm;  $\lambda_{em}$ : 693.60 nm; R: 50 $\Omega$

형광에 대응되는 세 개의 피크와 A 형광에 대응되는 두 개의 피크가 모두 선명하게 나타났다. 이는 앞에서 설명한 A 형광을 모니터링 하면서 측정한 여기스펙트럼(그림 5.17의 세 번째 스펙트럼)에서 나타난 두 개의 피크 중 왼쪽 피크에 K 형광만 섞여있는 것이 아니라 A 형광도 포함되어 있었다는 명백한 증거가 된다. K 형광이 전혀 관여하지 않았는데 그 위치에 피크가 나타났기 때문이다. 그런데 K 형광위치 부근의 스펙트럼(그림 5.17)을 보면 좌우가 대칭이 되지 않는다. 즉 오른쪽에 또 다른 형광의 피크가 중첩된 양상을 나타낸다. 이 중첩된 피크는 절대 K 형광일 수는 없다. 이것은 아마도  $A_1$  형광이나(그림 5.15 참조) 또는 기타 형광이 중첩된 것일 것이다. 이로써 A, B 및 K 형광의 사이트는 표 2 4의 이론과 잘 일치하면서 여러 번 확인되었다.

새로 발견된 K 형광의 수명시간(그림 5.18)은 23.02 ms로서 이미 앞에서 측정된 형광들 중 제일 긴 B 형광(18.38 ms)보다도 더 길다. 앞의 2.3.2절에서 설명한 이론적으로 가능한 사이트를 보면  $O_h$  사이트는 4가지 중 그 어느 사이트보다도 대칭성이 높다. 그러므로 K 형광이  $O_h$  사이트에 대응된다고 하는

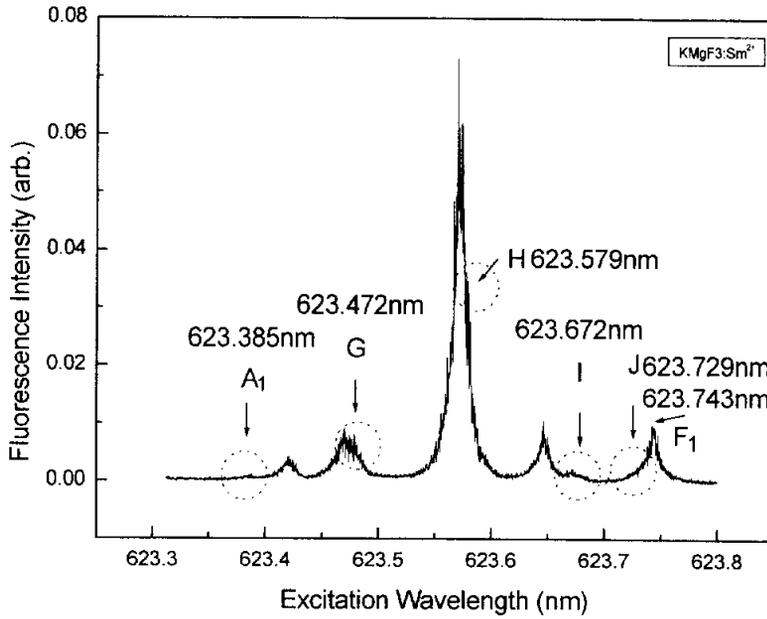


그림 5.19 10 K에서 720.50 nm 형광에 관한  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  전이의 선택적인 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료)

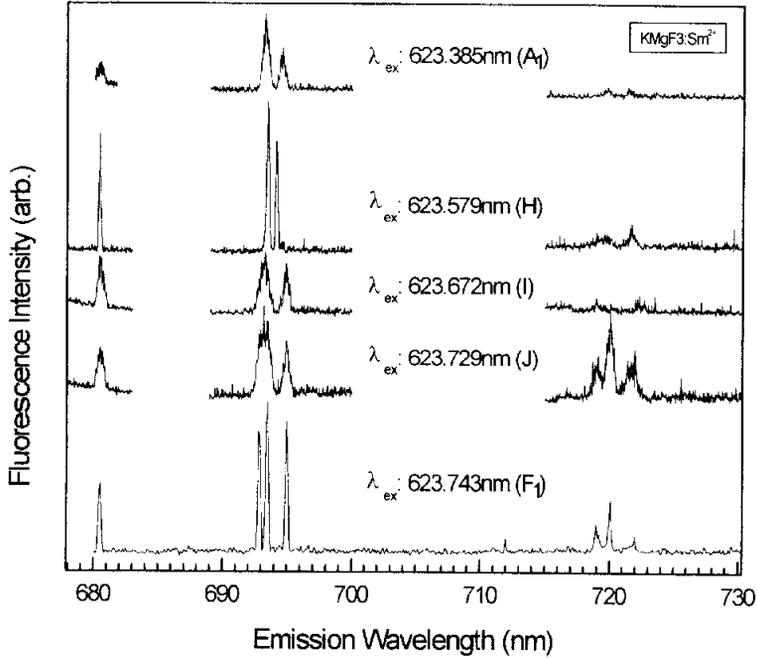


그림 5.20 10 K에서  ${}^5D_1$  준위의 작은 피크 여기시  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  전이의 방출스펙트럼(2.0 mol% 시료)

것은 대칭성이 높을수록 대응되는 형광의 수명시간이 길다는 분광학의 일반 원리라도 잘 일치한다. 물론 여기준위에서 직접 기저 준위로의  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$  전이에 대응하는 K 형광은 수명이 매우 짧아 수  $\mu s$ 에 지나지 않는다(그림 5.18의 삽입그림). 게다가 그림에서 보는 바와 같이 그래프도 직선이 아니고 아래로 완곡 되었는데 이것은 여기준위에서 급속히 그 아래 준위로 전이하였기 때문이다.

실제상 그림 5.12에는 앞에서 언급한 A, B, K 등 형광들 밖에도 크고 작은 많은 형광들이 포함되어 있다. 그림 5.19는 그림 5.17의 제일 아래 스펙트럼을 확대한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 작은 피크 A<sub>1</sub>, I 그리고 다른 피크와 중첩되어 나타나는 G, H 등이 있다. 이들 중 부분 피크의 방출스펙트럼을 그림 5.20에서 나타냈다. 그림에서 나타난 것과 같이 F, I, J 피크들의 방출스펙트럼들은 이미 B 형광으로 알려진 F<sub>1</sub>의 방출스펙트럼과는 다른 모양을 하고 있다. 뿐만 아니라 A 또는 K 형광의 방출스펙트럼과도 전혀 다르다. 이로부터 이 피크들은 지금까지 논의되고 있는 4가지 사이트와는 무관하다는 것을 알 수 있다. 그러나 서로 비슷한 스펙트럼모양을 가지고 있는 것으로 보아 어떤 같은 형광메카니즘을 가지고 있다는 것을 알 수 있다. H형광의 방출스펙트럼 모양은 앞에서 설명한 A 형광과 같다. 이는 강한 A 형광의 영향을 받아 원래의 스펙트럼 모양을 잘 나타내지 못했거나 또는 거기에 다른 피크가 첨부되지 않았기 때문일 것이다.

## 5.2.2 100 K에서 측정된 스펙트럼

그림 5.21은 100 K에서 전체 형광에 대한 여기스펙트럼이다. 스펙트럼 중에서 피크들은  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  전이에 대응하는 것으로서  ${}^5D_1$  준위에 대응하는 파장(약 623.5 nm) 보다 10 nm 큰 영역에 위치한다. 그림에서 보는 것처럼 100 K에서  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$  전이에 대응하는 스펙트럼(그림 5.10)에서보다 훨씬 많은 피크들이 나타났다. 이것은 앞의 스펙트럼에서처럼  ${}^7F_1$  준위의 분리 상황만 나타낼 뿐만 아니라  ${}^5D_1$  준위의 분리 상황까지 함께 나타나기 때문이다. 이론적으로  $C_{4v}$  사이트 중  ${}^5D_1$  준위와  ${}^7F_1$  준위는 각각 2개로 분리되므로 가능한 스펙트럼의 피크는 4개이고  $C_{2v}$  사이트 중  ${}^5D_1$  준위와  ${}^7F_1$  준위는 각각 3개로 분리되므로 가능한 스펙트럼의 피크는 9개이며  $C_{3v}$  사이트 중  ${}^5D_1$  준위와  ${}^7F_1$  준위는 각각 2개로 분리되므로 가능한 스펙트럼의 피크는 역시 4개이다. 그리고  $O_h$  사이트 중  ${}^5D_1$  준위와  ${}^7F_1$  준위는 분리되지 않으므로 가능한 스펙트럼

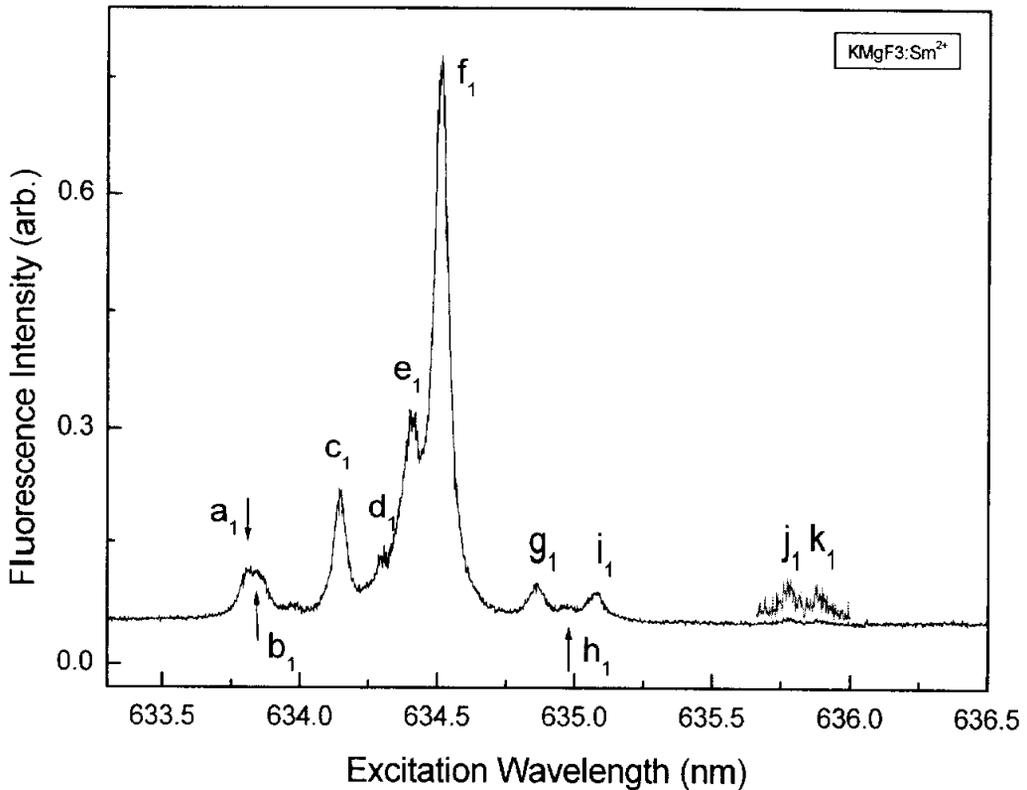


그림 5.21 100 K에서 전체 형광에 대한  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  전이의 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료)

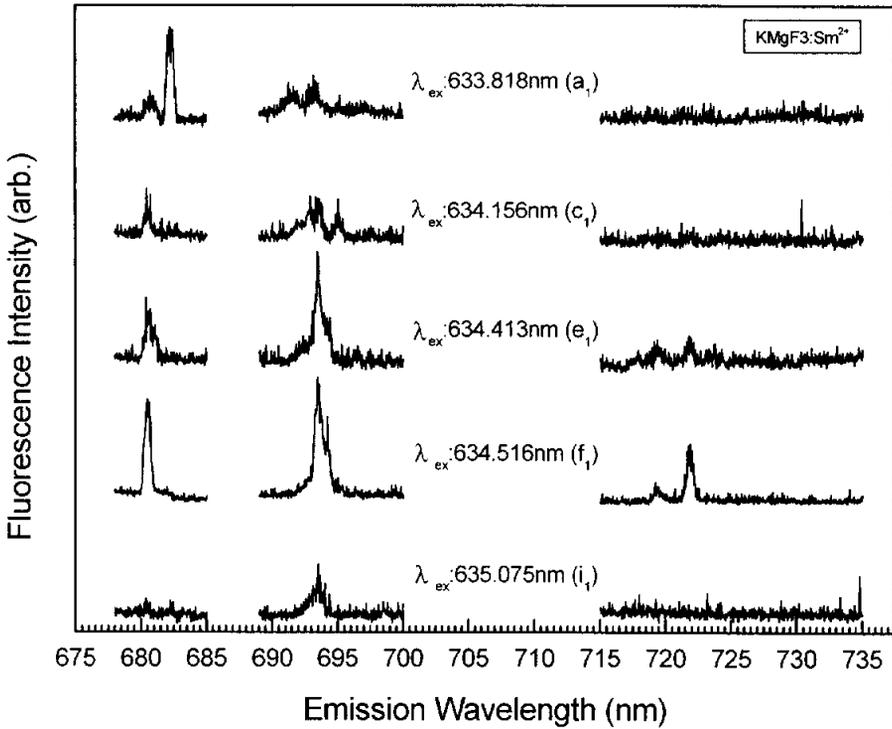


그림 5.22 100 K에서  $^5D_1$  준위 여기시  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  전이의 방출스펙트럼 (2.0 mol% 시료)

의 피크는 오직 1개이다. 이렇게 모든 가능한 스펙트럼 피크 개수는  $4+9+4+1=18$ 개이다. 그러나 그림에서처럼 실제로 관측된 피크개수는 약 10여 개뿐이다. 이는 여러 에너지 격차 중 적지 않은 경우 서로 비슷하거나 같게 되어 피크들이 중첩되고, 또 어떤 전이는 여러 가지 선택률에 의해 금지되며, 또 어떤 피크는 온도의 상승에 따라 작아지거나 사라지기 때문이다. 피크들의 형광 특성을 알아보기 위하여 부분 피크들에 대한 방출스펙트럼을 측정하였다.(그림5.22). 100 K에서 측정하였기 때문에 그림에서처럼 스펙트럼들이 전반적으로 약하고 중첩되어 있다. 피크  $e_1$  와  $i_1$  의 스펙트럼은 비슷한 모양을 가지고 피크  $c_1$  은 앞에서 취급한 B 형광의 방출스펙트럼과 비슷하며 피크  $f_1$  의 스펙트럼은 에너지 격차가 비슷한 여러 형광이 중첩된 양상을 나타낸다. 그들의 형광세기도 다른 것들 보다 2배 이상 크다(그림 중에서는 1/2로 줄였음). 피크  $a_1$  의 스펙트럼은 전혀 다른 모양을 하고 있다.

그림 5.21중에서 각 피크들의 형광파장과 이미 알려진  $^5D_1$  준위와  $^7F_J$  준위의 분리된 에너지에 근거하면 다음과 같은 것을 알 수 있다. 피크  $d_1$ ,  $j_1$ ,  $k_1$

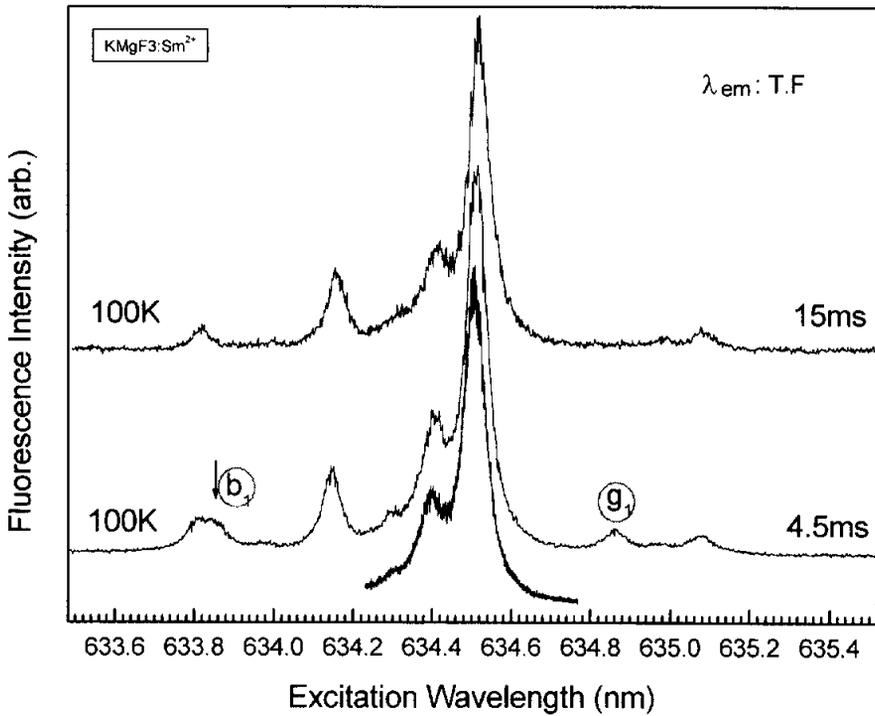


그림 5.23 100 K에서  $^5D_1$  준위의 시간에 따르는  $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$  전이의 여기스펙트럼 비교(2.0 mol% 시료)

은  $C_{2v}$  사이트에 대응하는 형광들이고, 피크  $c_1$ ,  $h_1$ ,  $i_1$  은  $C_{4v}$  사이트에 대응하는 형광들이며, 피크  $c_1$  은  $O_h$  사이트에 대응하는 형광들이다. 그리고 피크  $f_1$  은  $C_{2v}$  와  $C_{4v}$  사이트에 대응하는 형광들이 중첩되어 있음을 알 수 있다. 그러나 피크  $a_1$  에 대응하는 형광의 스펙트럼이 특이한 것으로 보아 다른 메카니즘에 기인한 것으로 추정된다. 피크  $b_1$  과  $g_1$  은 아래에서 논의한다. 그림 5.23은 100 K에서 delay time을 각각 15 ms, 4.5 ms 로 하여 측정된 여기스펙트럼이다. 상하 두 스펙트럼을 비교하여 보면 피크  $b_1$  과  $g_1$  의 변화가 크다. 즉, 측정 포인터를 길게 두었을 때는 포착되지 않았고 delay time을 짧게 두었을 때는 포착되었다. 이는 두 피크  $b_1$  과  $g_1$  에 대응하는 형광의 수명시간이 짧다는 것을 의미한다. 그런데 앞에서 측정된 C, D 형광의 수명시간은 각각 2.29 ms와 2.02 ms로서 A, B 형광들의 수명시간(16ms, 18 ms)보다 많이 짧으므로 위 두 개의 피크가 C 또는 D 형광일 수 있다. 그러나 그림 5.5에서 측정된 C, D 형광의 방출스펙트럼으로부터 계산된 에너지 준위와 비교하면 위 두 개의 피크  $b_1$ ,  $g_1$ 이 C 형광의 것이라는 것을 판단할 수 있다.

### 5.3 Sm<sup>2+</sup> 이온의 <sup>5</sup>D<sub>2</sub> 준위를 여기 할 때 측정된 스펙트럼

#### 5.3.1 10 K에서 측정된 스펙트럼

지금까지 Sm<sup>2+</sup> 이온의 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 와 <sup>5</sup>D<sub>1</sub> 두 준위를 각각 여기하면서 얻은 스펙트럼의 분석을 통하여 Sm<sup>2+</sup> 이온이 KMgF<sub>3</sub> 결정 속에서 어떠한 사이트를 갖는 가하는 것을 고찰하였다. 제일 처음 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 준위를 여기할 때 얻은 스펙트럼으로부터 1차 적으로 C<sub>2v</sub>, C<sub>3v</sub> 및 C<sub>4v</sub> 세 사이트를 찾아내었고, 그 다음 <sup>5</sup>D<sub>1</sub> 준위를 여기할 때 얻은 스펙트럼으로부터 위 세 사이트를 재확인하는 동시에 O<sub>h</sub> 사이트를 찾아냈다. 그래서 이미 확인된 형광의 사이트는 재확인하고 또 처음으로 알려진 형광의 사이트는 확인하려고 Sm<sup>2+</sup> 이온의 <sup>5</sup>D<sub>2</sub> 준위를 여기하면서 스펙트럼들을 측정하였다. 그림 5.24는 저온(10 K)에서 방출되는 전체 형광을 모니터링하면서 측정된 Sm<sup>2+</sup> 이온의 <sup>5</sup>D<sub>2</sub> 준위 여기스펙트럼이다. 먼저

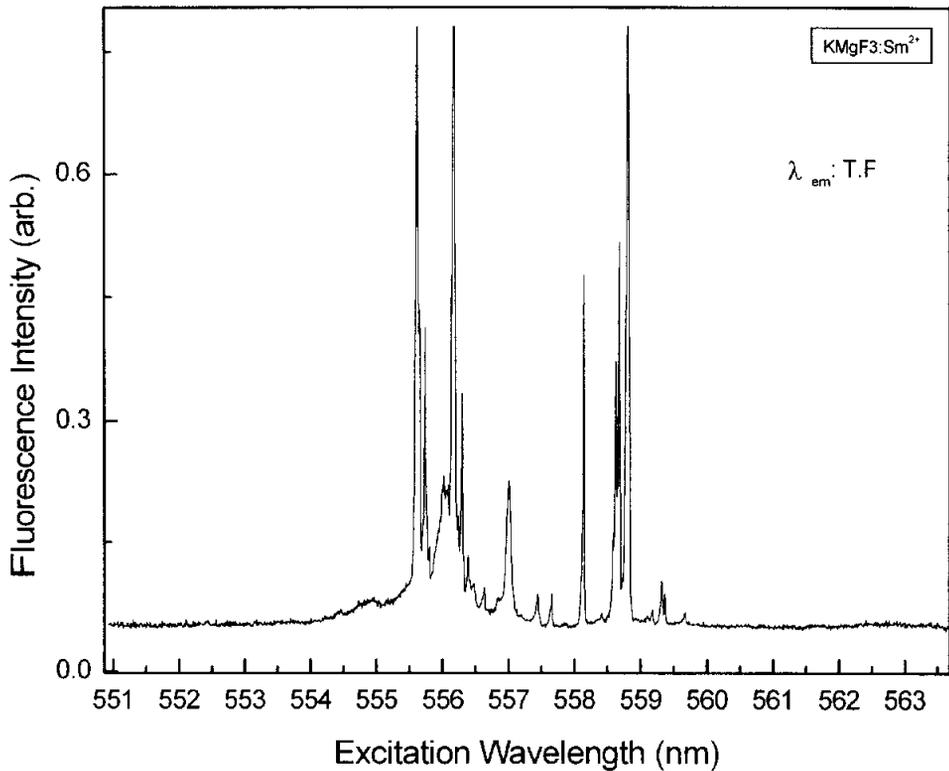


그림 5.24 10 K에서 전체 형광에 대한 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>2</sub> 전이의 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료)

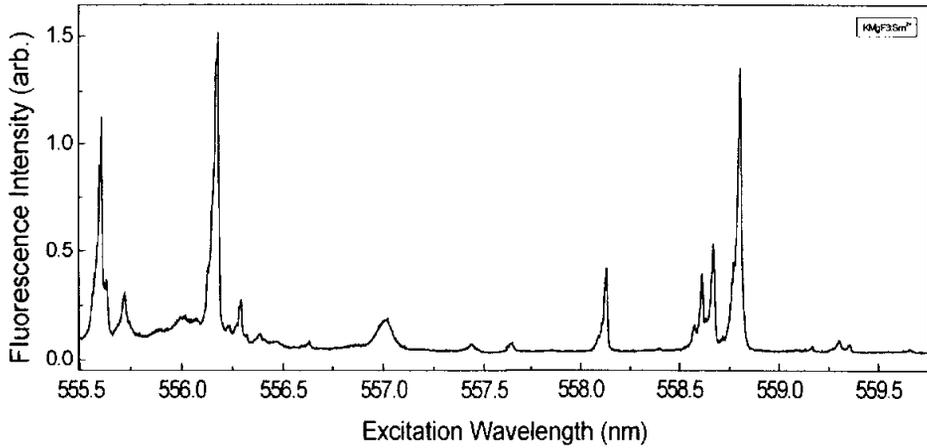


그림 5.25 10 K에서 전체형광에 대한  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  전이의 상세한 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료)

550.920 nm로부터 563.663 nm까지의 매우 넓은 영역을 스캔하였다. 그림에서 나타난 것과 같이 형광의 피크들은 비교적 넓은 영역에 분포되어 있으며 피크의 개수도 그 어느 때 보다는 많고 피크들의 모양도 다양하다. 이것은 위 준위로 올라가면 올라갈수록 에너지 준위들 사이의 가능한 전이가 많아지기 때문이다. 그밖에 에너지가 비교적 높은  ${}^5D_2$  준위 부근에는  $Sm^{3+}$ 의 에너지 준위들도 인접하여 그것들의 형광도 함께 나타날 것이다. 스펙트럼을 더욱 상세히 보여주기 위하여 피크 부분만을 그림 5.25에서 따로 나타냈다. 그림에서 나타난 것처럼 여기스펙트럼이 너무 복잡하여 분석하기에 어려움이 있다. 그래서 필터를 사용하여 일정한 범위내의 형광만 측정하였다. 즉 특정파장의 필터를 사용하여  $Sm^{2+}$ 의 두 에너지준위  ${}^5D_2$ 와  ${}^5D_1$ 로부터 직접  ${}^7F_J$  준위들로 전이하는 형광들을 잘라내었다. 그림 5.26은 645 nm 필터를 사용한 후의 여기스펙트럼이다. 그중 두 스펙트럼은 오실로스코프의 delay time을 각각 4.5 ms와 15 ms에 두었을 때의 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 필터 사용 후의 스펙트럼은 눈에 띄게 달라졌다. 특히 오른쪽의 강한 피크들이 매우 많이 작아졌다. 이로부터 오른쪽의 강한 피크들은  $Sm^{3+}$ 의 형광일 것이라고 추정할 수 있다. 또 그림에서 보면 측정포인트가 다름에 따라 스펙트럼도 많은 차이를 보인다. 측정포인트가 4.5 ms에서 15 ms로 약 3배 가량 길어지니 적지 않은 피크들(그림에서 동그라미로 표시)은 작아지거나 없어졌다. 그러나 오른쪽 부분에 위치한 피크들의 모양과 강도는 거의 변화를 가져오지 않았다. 이로부터 작아지거나 사라진 피크들은 수명시간이 비교적 짧은 형광들이고 거의 변

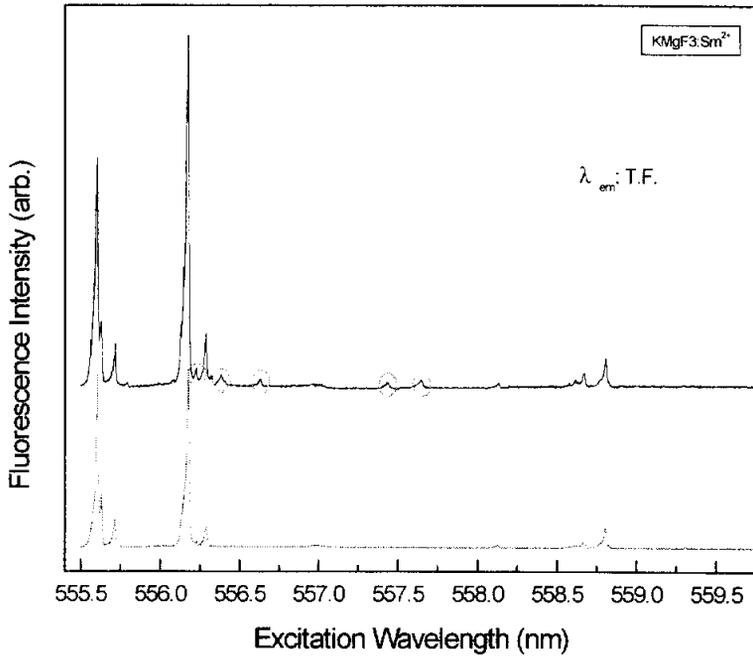


그림 5.26 10 K에서 645 nm 필터 사용시 전체형광에 대한  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  전이의 여기스펙트럼 비교(2.0 mol% 시료)

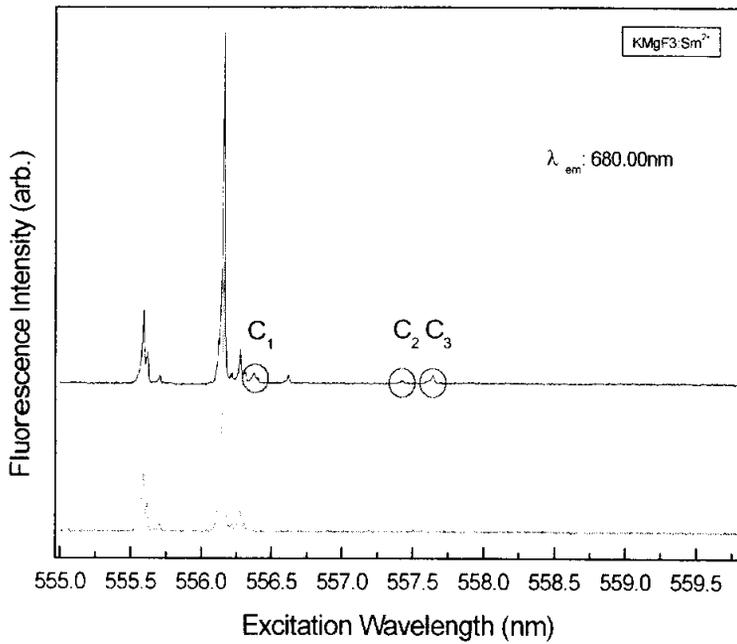


그림 5.27 10 K에서 645 nm 필터 사용시 680.00 nm 형광에 대한  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  전이의 여기스펙트럼 비교(2.0 mol% 시료)

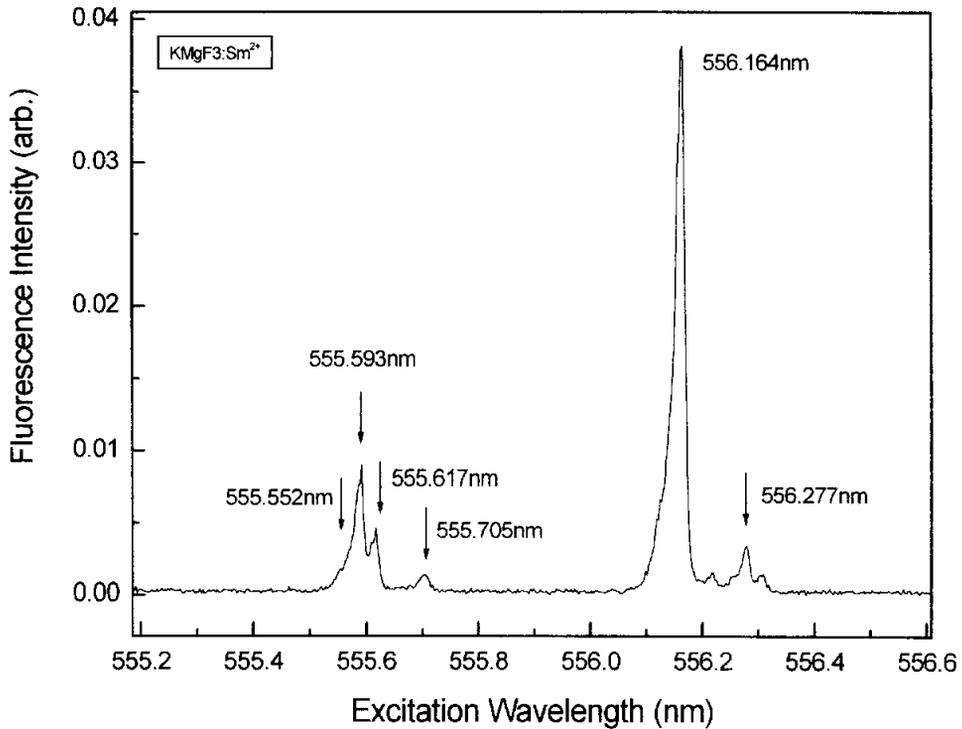


그림 5.28 10 K에서 645 nm 필터 사용시 680.00 nm 형광에 관한  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  전이의 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료)

화를 하지 않은 오른쪽의 피크들은 수명시간이 비교적 긴 형광이라는 것을 알 수 있다.

본 연구에서 관심이 모아지는 형광은 바로 제일 처음부터 취급하였던  ${}^5D_0$  준위에서  ${}^7F_1$  준위로의 전이에 대응하는 형광이다. 그래서 위의 여기스펙트럼을 더 한층 간단하게 하고 또 새로운 변화로부터 분석을 확보하기 위하여  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  전이에 대응하는 680 nm의 형광만을 모니터링 하면서 여기스펙트럼을 측정하였다(그림 5.27). 스펙트럼은 앞의 것과 마찬가지로 측정 포인터를 각각 4.5 ms 와 15 ms 로 두고 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 두 스펙트럼은 모두 앞의 필터만을 사용할 때 보다 훨씬 더 간단해졌다.  $Sm^{3+}$  이온의 형광으로 추정된 오른쪽 피크들은 완전히 사라졌다. 이는 사라진 형광들이  $Sm^{2+}$  이온의  ${}^5D_0$  준위와 무관하다는 것을 알 수 있다. 이로부터 앞의 추정이 맞는 것을 알 수 있다. 그리고 측정 포인터가 4.5 ms 일 때 나타나던 피크들이 측정포인터가 15 ms 일 때 완전히 사라지는 피크들은 앞에서 설명한 수명시간이 비교적 짧은 C, D, E 등 형광들일 것으로 추정된다. 여기서  $C_1, C_2, C_3$

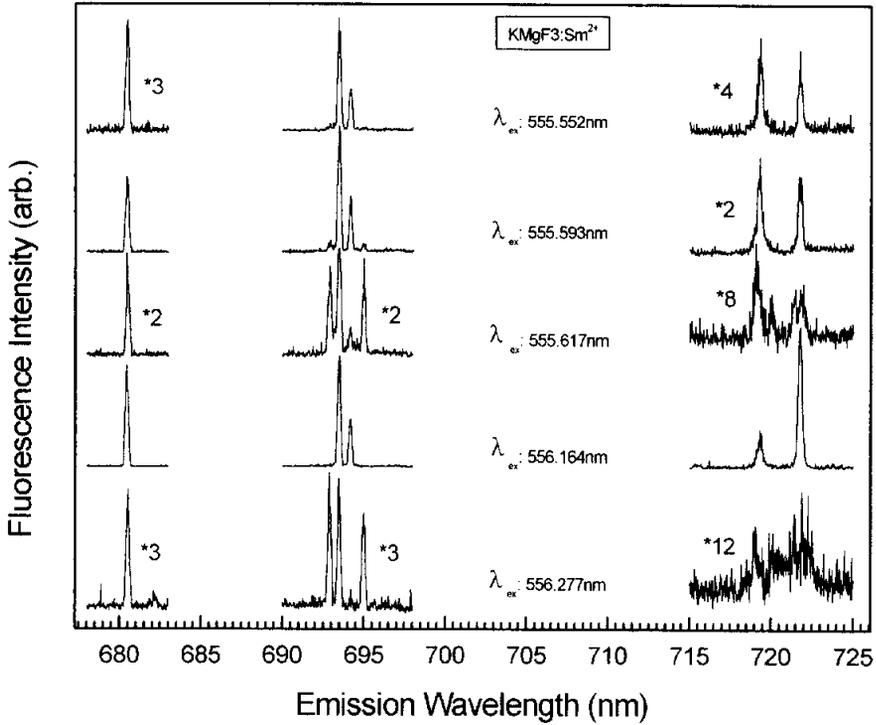


그림 5.29 10 K에서  $^5D_2$  준위 여기시  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  전이의 방출스펙트럼(2.0 mol% 시료)

으로 표시된 작은 피크들은 나중에 설명하기로 한다. 그림 5.28은 바로 앞 그림 중 밑의 그림의 피크가 있는 부분을 확대한 것이다. 그림에서 나타난 것처럼 크고 작은 피크들이 10 여개 나타나있다. 피크들의 특성을 알아보기 위하여 그 중 강도가 비교적 큰 몇몇 피크에 대응하는 방출스펙트럼을 측정하였다(그림 5.29). 쉽게 관찰하기 위하여 그림에서 작은 피크들을 적절하게 확대(확대배수를 옆에 표시하였음)하였다. 그림에서 보면 전체 스펙트럼을 그들의 모양에 따라 두 조로 나눌 수 있다. 첫 조는 첫 번째, 두 번째 및 네 번째 스펙트럼으로 이루어 졌고, 두 번째 조는 세 번째와 다섯 번째로 이루어 졌다. 이들 스펙트럼을 앞에서 설명한 방출스펙트럼(그림 5.5)과 비교하여 보면 첫 번째 조의 스펙트럼은 A 형광 즉  $C_{IV}$  에 대응되고, 두 번째 조의 스펙트럼은 B 형광 즉  $C_{2v}$  에 대응된다. 그리고 두 번째, 세 번째 스펙트럼에는 대응하는 피크가 매우 가깝게 놓여 서로 상대방의 스펙트럼에 적은 양으로 중첩되어 있는 양상을 나타내고 있다. 이렇게 큰 피크들은 모두 A 형광이 아니면 B 형광이다.  $^5D_1$  준위를 여기할 때 강하게 나타났던 K 형광은 없는 듯 하다.

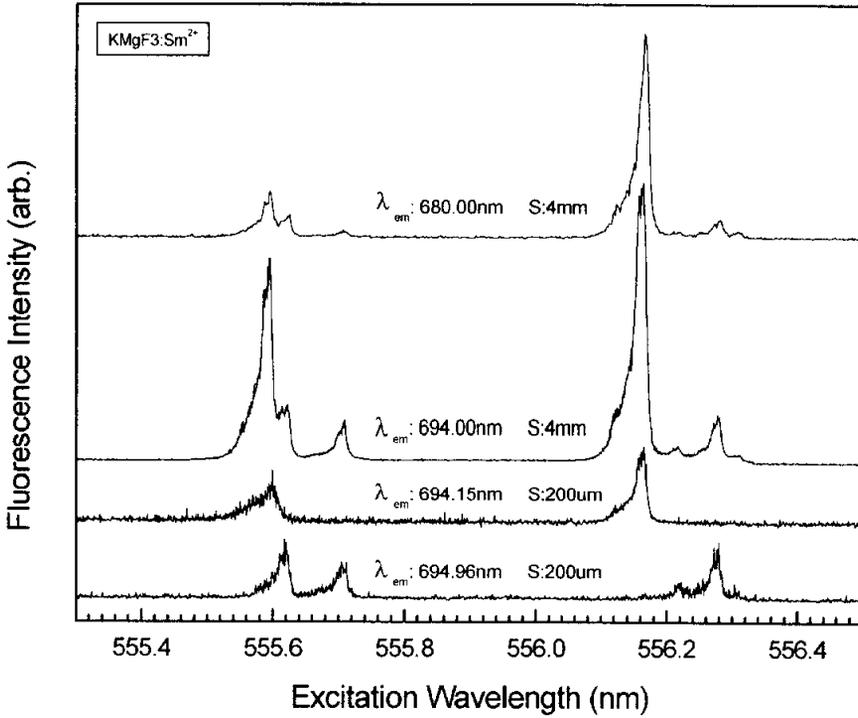


그림 5.30 10 K에서 delay time을 15 ms에 두고 645 nm 필터 사용시  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  에 대응하는 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료)

사실상 이론적으로 K 형광은 여기에 나타나지 않는 것이 타당하다. 왜냐하면 앞의 2.1.5절에서 나타낸 대칭성의 선택률에 의하면  $O_h$  구조에 속하는 중심대칭 그룹에서는 다만 자기쌍극자 전이만 가능한데 2.1.6절의 J-선택률에 의하면 자기쌍극자 전이에 있어서  $\Delta J=0$  또는  $\Delta J=2$  이면 전이가 금지되어 있다. 즉  ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_2$  와  ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_0$  에 대응하는 형광은 둘 다 나타나지 않는다. 그러면 D 형광은 어디에 있는가. 그림 5.28에서 측정을 하지 않은 555.705 nm 위치의 피크 등 작은 피크들 속에 D 형광이 있을 것이라고 생각할 수 있지만 그것은 불가능하다. delay time을 15 ms 로 정하였기 때문에 수명시간이 짧은 C 형광이 거기에 나타날 수 없다. 그 작은 피크들도 역시 A 또는 B 형광이거나 기타 다른 형광에 대응하는 피크들일 것이다. 앞의 표 2-1에 의하면 그림 5.21의 스펙트럼에는 A 형광의 피크가 4개, B 형광의 피크가 5개 나타날 수 있다. 그러나 스펙트럼의 중첩과 선택률에 의한 금지 때문에 실제로 나타나는 피크 수는 그보다 적다. 형광의 수명시간과 피크의 위치를 감안하면 그림 5.27중 첫 번째 스펙트럼에서 나타나있던 피크가 두 번째 스펙트럼에서 사라

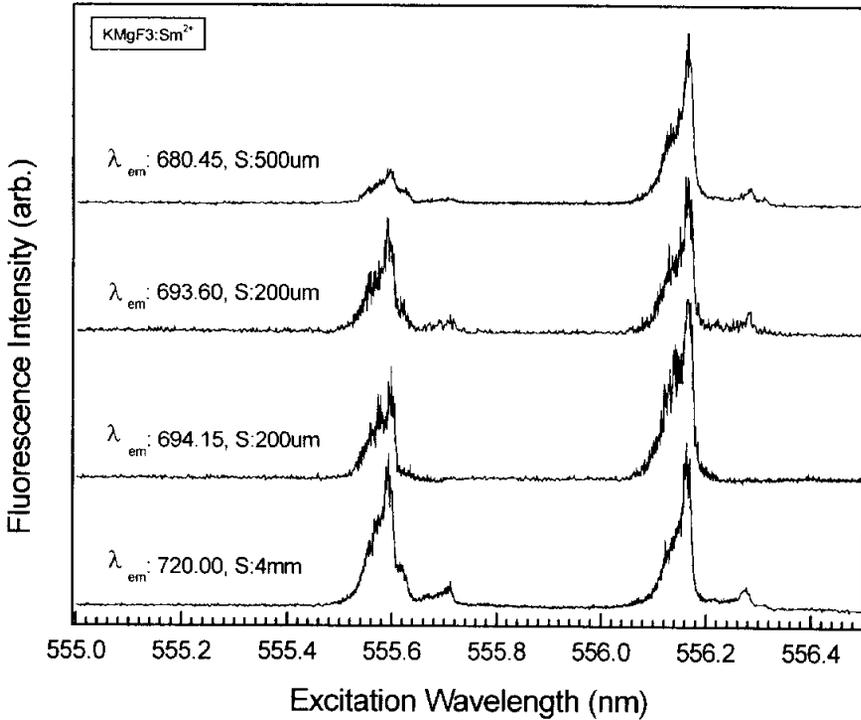


그림 5.31 10 K에서 delay time을 4.5 ms에 두고 645 nm 필터  
 사용시  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  에 대응하는 여기스펙트럼 (2.0 mol% 시료)

지는 피크들 중에는 C 형광이 있을 것이다.  ${}^5D_2$  준위의 여기스펙트럼에 대하여 더 자세한 정보를 얻기 위하여 역시 앞에서처럼 특정한 형광에 대한 여기스펙트럼을 측정하였다. 그림 5.30은 각각 680.00 nm, 694.00 nm, 694.15 nm 및 694.96 nm의 형광을 모니터링 하면서 측정한 여기스펙트럼이다. 그림 5.30에서 보면 처음 스펙트럼은 사실상 K 형광을 제외한 모든 가능한 형광에 대한 여기스펙트럼과 같고, 두 번째 스펙트럼은 슬릿을 4mm로 최대한 넓혔기 때문에 그 파장에 인접한 A, B 및 K(만약 방출이 된다면) 등 형광에 대한 여기스펙트럼과 같게 된다. 그리고 세 번째와 네 번째의 경우는 슬릿을 200 $\mu$ m로 좁혔기 때문에 각각 다만 A 형광, B 형광에 대한 여기스펙트럼이다. 그림 5.30에서 보면 위 두 스펙트럼의 상대크기는 차이가 있지만 피크의 모양과 수는 그의 완전한 일치를 이룬다. 상대크기의 차이는 형광의 강도가 같지 않은 서로 다른 파장의 형광을 모니터링 했기 때문이다. 형광의 강도가 같아도 모니터링 하는 피크 위치의 변동에 따라 실제 측정되는 형광의 세기는 달라진다. 그래서 스펙트럼 분석 중 상대크기는 중요하지 않다. 이로부터 두 번째

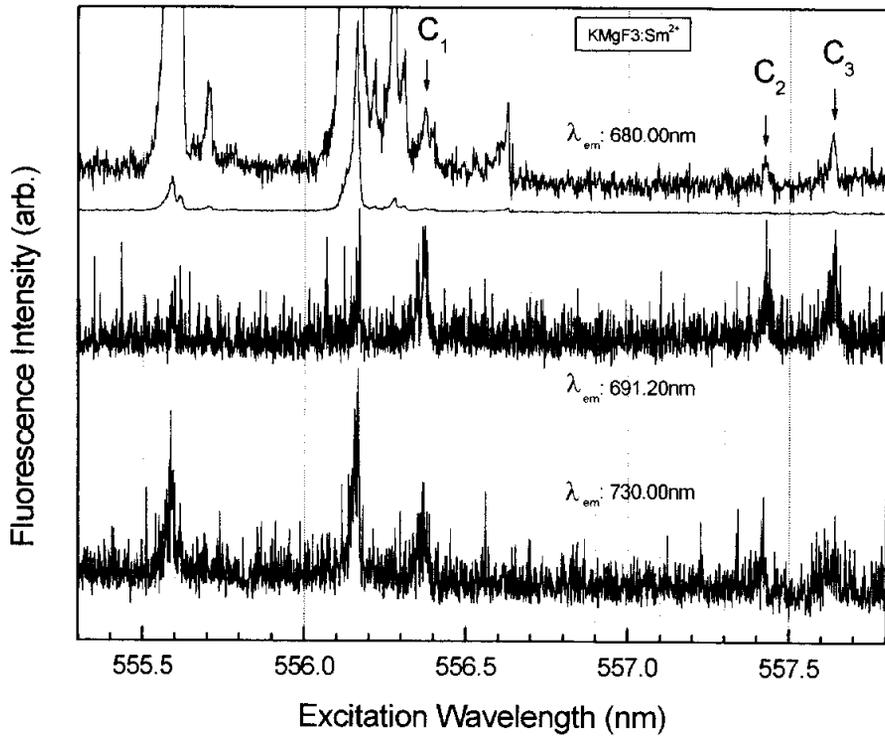


그림 5.32 10 K에서 645 nm 필터 사용시 C 형광에 관한  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 의 여기스펙트럼(2.0 mol% 시료)

스펙트럼에서는 K 형광이 관여하지 않았음을 알 수 있다. 만약 K 형광이 관여하면 두 스펙트럼이 같을 수 없다. 그리고 순수한 A 형광에 대한 세 번째 스펙트럼과 순수한 B 형광에 대한 네 번째 스펙트럼을 중첩하면 두 번째 형광과 거의 일치함을 보아낼 수 있다. 이는 두 번째 스펙트럼이 다만 A 와 B 의 형광에 대한 여기스펙트럼이라는 것을 알 수 있다. 즉 K 형광이 관여하지 않는다는 것을 다시 한번 확인하여준다. 이 모든 것을 종합하면  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  의 여기 시에는  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  에 대응하는 K 형광이 나타나지 않았다는 것을 판단 할 수 있다. cubic 사이트에 대응되는 K 형광이  $Sm^{2+}$  의  ${}^5D_2$  준위를 여기할 때 방출되지 않는 것도 앞의 2.1.6절에서 설명한 J값에 의한 전이법칙과 일치 한다. 이는 K 형광은 cubic 사이트에 대응된다는 것을 재확인하여 준다. 그러나 여기에서 C, D 및 E 등 형광이 나타나지 않는 것은 아니다. 앞서서도 설명했듯이 이들의 형광은 수명시간이 짧기 때문에 delay time을 길게 두면 측정되지 않는다. delay time을 짧게 두면 수명시간이 길고 짧은 형광들이 모두 측정이 된다. 그렇게 되면 여러 가지의 형광들이 많이 나오기 때문에 중첩이

심하게 되어 전체 스펙트럼이 넓은 모양을 가지고 또 피크들 사이의 경계도 선명하지 않다. 그림 5.31은 delay time을 4.5 ms 에 두고 각각 특정한 형광에 대하여 측정된 여기스펙트럼이다. 그래서 수명시간이 비교적 긴 A, B 형광뿐만 아니라 수명 시간이 비교적 짧은 D, E 형광도 측정된다. C 형광은 다른 형광들 보다 위치(그림 5.5 참조)가 많이 달라서 여기에서는 측정되지 않았을 것이다. 그림에서 보면 스펙트럼 모양이 그림 5.30에서 나타낸 것과 똑 같다. 그런데 A, B 형광이 D, E 형광(그림 5.4참조)들 보다 강도가 크기 때문에 스펙트럼 중에서는 주로 A, B 형광의 특성으로 나타났다. 그 중 첫 번째, 두 번째 및 네 번째의 스펙트럼은 거의 비슷한 모양을 나타내고 오직 세 번째 스펙트럼만이 다른 모양을 나타낸다. 여기에서 첫 번째, 네 번째 스펙트럼이 같은 것은 이해가 어렵지 않다. 둘 다 모든 형광에 대한 여기스펙트럼이기 때문이다. 그런데 K 형광위치를 모니터링 한 두 번째 스펙트럼은 왜 변화가 없는가. 이것은 앞에서 설명한 것과 같이 비록 K 형광의 위치를 모니터링 하였지만 사실상 K 형광은 존재하지 않았고 결과적으로 그 위치의 부근에 있는 A, B 형광을 모니터링 한 셈이다. 게다가 전체 스펙트럼은 주로 A, B 두 형광의 특성을 나타내기 때문에 그러한 양상을 보인 것이다. 세 번째 스펙트럼만이 순수한 A 형광의 특성을 나타낼 수 있었다(역시 그림 5.12 참조).

위에서 C 형광은 다른 형광들 보다 위치가 많이 달라서 측정되지 않을 것이라고 하였다. 그래서 그것을 확인하려고 C 형광에 대한 여기스펙트럼을 단독으로 측정하였다. 그림 5.32는 각각 691.20 nm와 730.00 nm(모두 C 형광임. 그림 5.5 참조)인 형광을 모니터링 하면서 측정된 여기스펙트럼이다. 그 중 제일아래의 것은 10배로 확대한 것이다. 비교 분석하기 위하여 앞에서 나타낸 680.00 nm에 대한 여기스펙트럼(그림 5.27위)을 함께 그렸다. 그림에서 보는 것과 같이 C 형광에 대한 여기스펙트럼은 전체적으로 매우 약하며 스펙트럼 모양도 앞에서 설명한 A 또는 B 형광들과 많이 다르다. 앞에서 취급하였던 여기스펙트럼(그림 5.27 위)중에서 매우 약한 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> 피크가 C 형광이라는 것이 선명히 나타났다. 그밖에 그림 5.32에서 왼쪽 두 개의 피크도 C 형광인데 A 형광의 강한 피크와 거의 중첩이 되어있다. 그러나 delay time을 길게 둘 때에는 스펙트럼 측정에 나타나지 않는다.

지금까지 Sm<sup>2+</sup> 이온의 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, <sup>5</sup>D<sub>1</sub>, <sup>5</sup>D<sub>2</sub> 세 준위를 각각 10 K와 100 K에서 여기하면서 여기스펙트럼, 방출스펙트럼 및 수명시간 등을 측정하였다. 이러한 많은 실험 수치들에 대한 상세하고도 거듭되는 분석을 거쳐 A, B, C, D 및 K 형광에 대응하는 사이트들을 찾아내었으며 또 그들 형광의 수명시간을 측정

하여 냈다. 그 결과를 표 5-1에서 간단히 정리하였다.

표 5-1  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  $^5\text{D}_0$  준위 중 각 형광에 대응하는 사이트와 수명시간

형 광	K	A	B	C	D
사 이 트	$\text{O}_h$	$\text{C}_{4v}$	$\text{C}_{2v}$	$\text{C}_{3v(\text{I})}$	$\text{C}_{3v(\text{II})}$
수명시간 (ms)	23.02	16.76	18.38	2.29	2.02

## 5.4 각 사이트의 에너지 준위 계산

지금까지 여러 가지 방법으로  $\text{Sm}^{2+}$  이온의 4종 사이트가 실존하고 있음을 증명하였으며 또 각 사이트에 대응하는 형광들도 모두 찾아내었다. 다음은 각 형광들의 여기스펙트럼과 방출스펙트럼으로부터 많이 또는 적은 차이를 가지는 각 사이트들의 에너지준위를 구하려고 한다. 제일 처음 전기장 속에서도 분리가 되지 않는 단일 준위  $^5\text{D}_0$  로부터 시작한다.

그림 5.33은  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  $^5\text{D}_0$  준위의 여기스펙트럼이다. 저온(10 K)에서 측정하였기 때문에 스펙트럼 중의 피크들은 모두  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$  전이에 대응되는 형광들이다. 그림으로부터  $\text{Sm}^{2+}$  이온의 세 사이트  $\text{C}_{4v}$ ,  $\text{C}_{2v}$ ,  $\text{C}_{3v}$  에 대응되는  $^5\text{D}_0$  준위는 각각  $14689 \text{ cm}^{-1}$ ,  $14687 \text{ cm}^{-1}$ ,  $14678 \text{ cm}^{-1}$  임을 구할 수 있다. 그림 5.34는  $\text{Sm}^{2+}$  이온의 4개 사이트,  $\text{C}_{4v}$ ,  $\text{C}_{2v}$ ,  $\text{C}_{3v}$  및  $\text{O}_h$  에 대응하는 방출스펙트럼이다. 695 nm 부근의 피크와 720 nm 부근의 피크

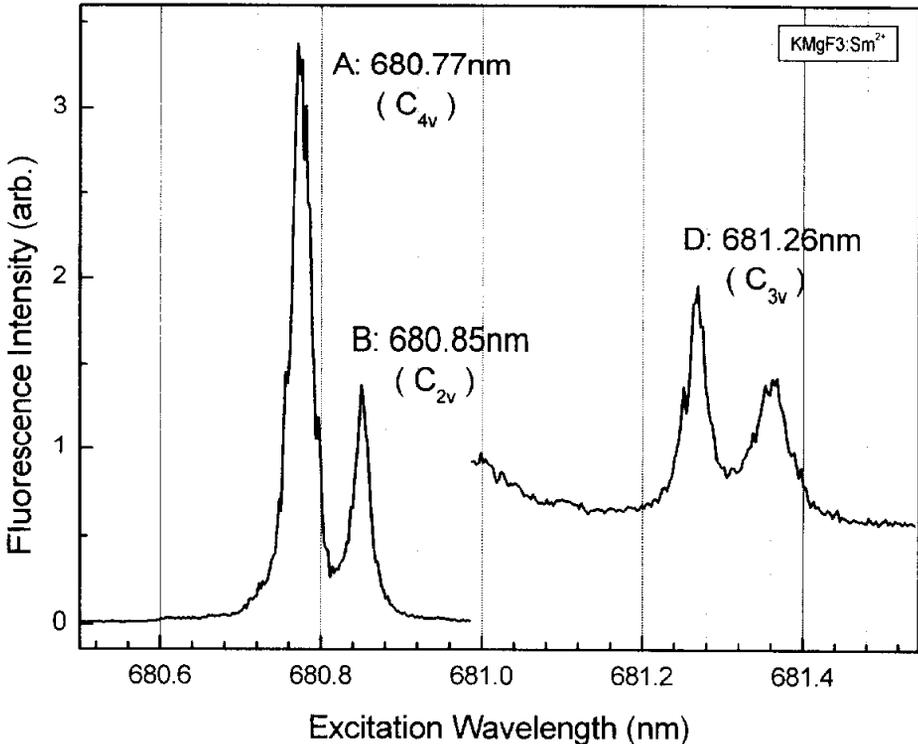


그림 5.33 10 K에서 전체 형광에 대한  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$  전이의 여기스펙트럼(2)(1 mol % 시료)

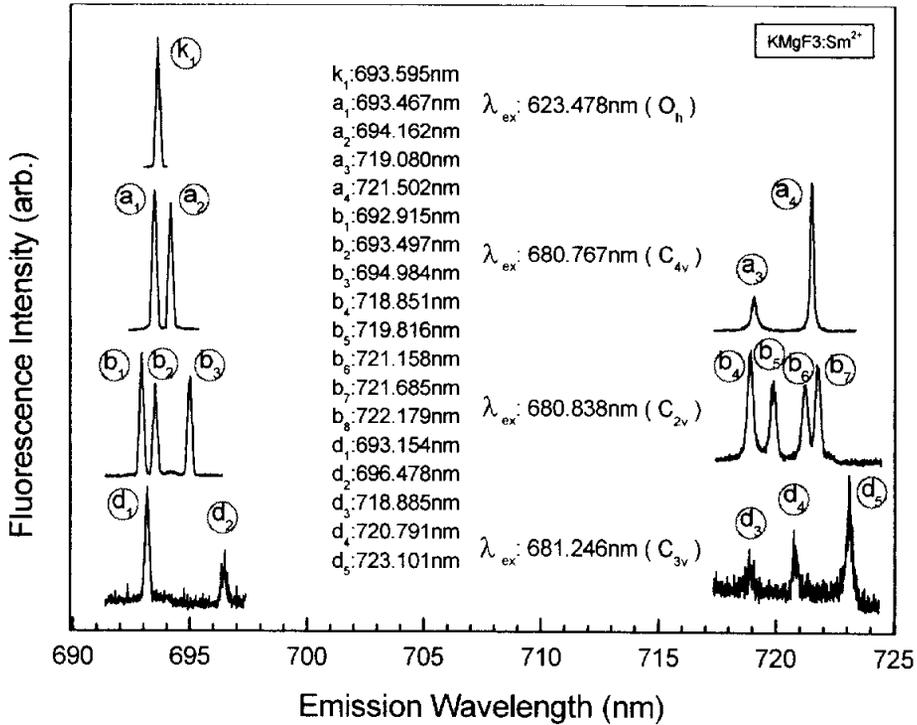


그림 5.34 10 K에서  $^5D_0$  준위 여기시  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  전이의 방출스펙트럼(2)(1 mol % 시료)

는 각각  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  전이와  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  전이에 대응하는 형광들이다. C<sub>4v</sub> 사이트는 각각  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  전이와  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  전이에 대응하는 형광들이다. C<sub>4v</sub> 사이트의  $^5D_0$  준위 에너지는 이미 위에서 14.689 cm<sup>-1</sup> 으로 계산되었다. 그러므로 A 형광 스펙트럼중의 a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> 피크들의 대응하는 형광 파장으로부터 C<sub>4v</sub> 사이트의 2 개로 분리된  $^7F_1$  준위 에너지는 각각 269(14.689-14.420) cm<sup>-1</sup>, 283(14.689-14.406) cm<sup>-1</sup> 임을 알 수 있다. 계속 하여 a<sub>3</sub>, a<sub>4</sub> 피크들의 대응하는 형광 파장으로부터 2 개로 분리된 C<sub>4v</sub> 사이트의  $^7F_2$  준위 에너지는 각각 782(14.689-13.907) cm<sup>-1</sup>, 829(14.689-13.860) cm<sup>-1</sup> 임을 알 수 있다. 같은 방법으로 B 형광 스펙트럼중의 b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>, b<sub>4</sub>, b<sub>5</sub>, b<sub>6</sub>, b<sub>7</sub> 피크들로부터 3 개로 분리된 C<sub>2v</sub> 사이트의  $^7F_1$  준위 에너지는 각각 255 cm<sup>-1</sup>, 267 cm<sup>-1</sup>, 298 cm<sup>-1</sup> 이고 4 개로 분리된 C<sub>2v</sub> 사이트의  $^7F_2$  준위 에너지는 각각 776 cm<sup>-1</sup>, 795 cm<sup>-1</sup>, 820 cm<sup>-1</sup>, 831 cm<sup>-1</sup> 임을 알 수 있다. 마찬가지로 D 형광 스펙트럼중의 d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>, d<sub>3</sub>, d<sub>4</sub>, d<sub>5</sub> 피크들로부터 2 개로 분리된 C<sub>3v</sub> 사이트의  $^7F_1$  준위 에너지

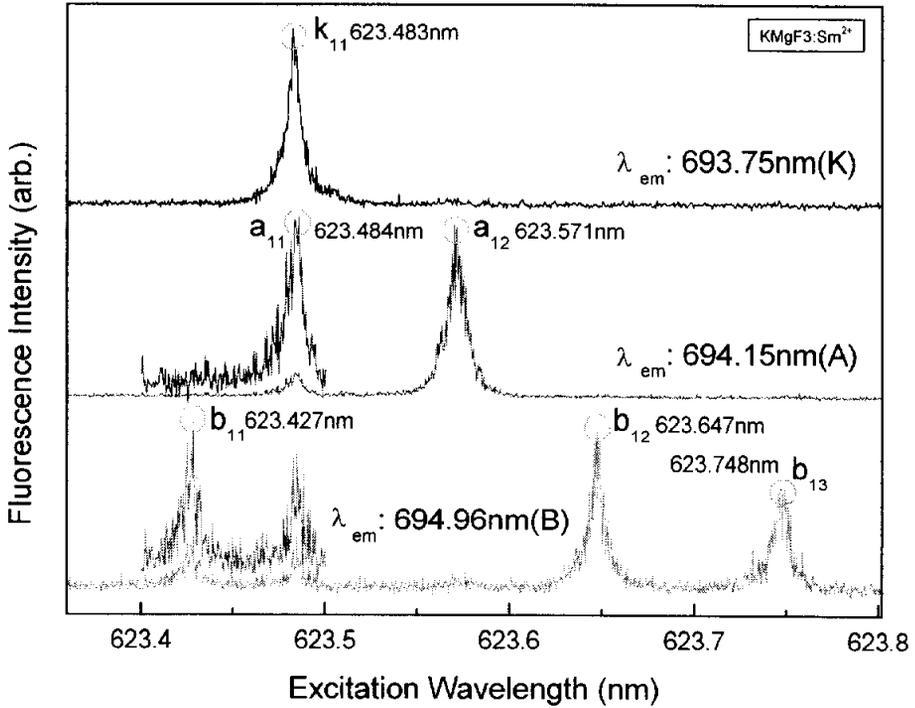


그림 5.35 10 K에서  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  전이의 선택적인 여기스펙트럼(2)  
(1 mol % 시료)

는 각각  $251\text{ cm}^{-1}$ ,  $320\text{ cm}^{-1}$  이고 3 개로 분리된  $C_{3v}$  사이트의  ${}^7F_2$  준위 에너지는 각각  $768\text{ cm}^{-1}$ ,  $804\text{ cm}^{-1}$ ,  $849\text{ cm}^{-1}$  임을 알 수 있다. 그런데 K 형광은  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  ${}^5D_0$  준위의 여기스펙트럼에서도 나타나지 않았을 뿐만 아니라  ${}^5D_1$  준위 여기 시  ${}^5D_0$  준위로부터 그라운드 준위인  ${}^7F_0$  준위로의 전이에 대응하는 형광도 나타나지 않았다. 그래서  $O_h$  사이트의  ${}^5D_0$  준위 에너지를 알 수가 없다. 따라서  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  전이에 대응되는 형광 피크  $k_1$  은 있지만  ${}^7F_1$  준위 에너지를 알 수 없다. 단지  $k_1$  피크로부터  ${}^5D_0$  준위와  ${}^7F_1$  준위사이의 에너지 차이가  $14.417\text{ cm}^{-1}$  임을 알 수 있을 뿐이다. 게다가  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  전이에 대응되는 형광도 나타나지 않아서  $O_h$  사이트의  ${}^7F_2$  준위의 에너지도 알 수 없다.

그림 5.35는 특정한 형광 K, A 및 B 형광에 대한  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  ${}^5D_1$  준위 여기스펙트럼이다. 역시 저온(10 K)에서 측정된 스펙트럼이기 때문에 그림 중의 모든 피크들은  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  전이에 대응되는 형광들이다. 역시 앞의 방법과 마찬가지로 피크  $k_{11}$  로부터  $O_h$  사이트의  ${}^5D_1$  준위 에너지는

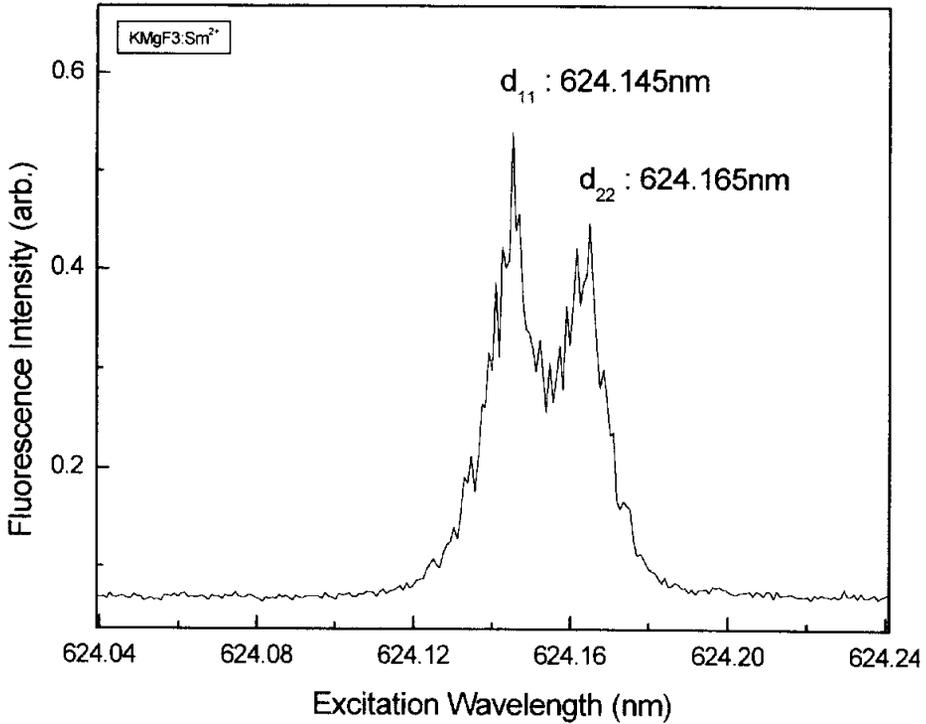


그림 5.36 10 K에서 전체 형광에 대한  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  전이의 부분 여기스펙트럼(2)(2 mol% 시료)

$16039\text{cm}^{-1}$  임을 알 수 있다. 또 피크  $a_{11}$  과  $a_{12}$  로부터 2개로 분리된  $C_{4v}$  사이트의  ${}^5D_1$  준위 에너지가 각각  $16039\text{cm}^{-1}$ ,  $16037\text{cm}^{-1}$  임을 알 수 있다. 계속하여 피크  $b_{11}$ ,  $b_{12}$ ,  $b_{13}$  로부터 3개로 분리된  $C_{2v}$  사이트의  ${}^5D_1$  준위 에너지가 각각  $16040\text{cm}^{-1}$ ,  $16035\text{cm}^{-1}$ ,  $16032\text{cm}^{-1}$  임을 알 수 있다.

그림 5.36은 총 형광에 대한  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  ${}^5D_1$  준위 여기스펙트럼 중 D 형광이 위치한 부분이다. 역시 저온(10 K)에서 측정하였기 때문에 스펙트럼 중의 피크들은  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  전이에 대응되는 형광들이다. 역시 앞의 방법과 마찬가지로 피크  $d_{11}$  과  $d_{12}$  로부터 2 개로 분리된  $C_{3v}$  사이트의  ${}^5D_1$  준위 에너지가 각각  $16022\text{cm}^{-1}$  와  $16021\text{cm}^{-1}$  임을 알 수 있다. 계속하여  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  ${}^5D_2$  준위 에너지를 구하려고 한다. 앞에서 언급했듯이  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  ${}^5D_2$  준위 여기스펙트럼에서는 K 형광의 피크가 나타나지 않았다. 물론 이것은 선택률 이론과도 잘 어울린다. 그리고 D 형광도 잘 확인되지 않았다. 아마도 형광의 세기가 너무 작은 탓일 것이다. 즉  $\text{Sm}^{2+}$  이

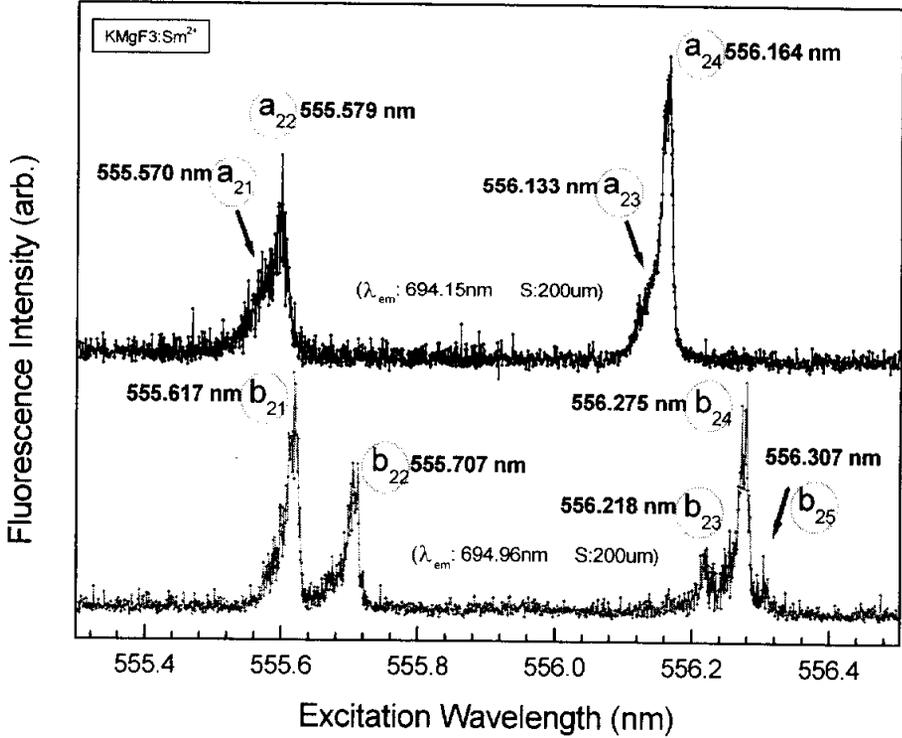


그림 5.37 10 K에서  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  전이의 선택적인 여기스펙트럼(2)  
(2 mol 시료)

온의 4 개 사이트 중 다만 A 형광에 대응되는  $C_{4v}$  사이트와 B 형광에 대응되는  $C_{2v}$  사이트만 확인되었다. 그림 5.37은 앞에서 설명한 그림 5.30 중 아래 두 스펙트럼을 확대한 것이다. 이들 스펙트럼들도 저온(10 K)에서 측정하였기 때문에 스펙트럼 중의 피크들은 모두  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  전이에 대응되는 형광들이다. 먼저 위의 A 형광 스펙트럼을 자세히 보면 선명한 피크  $a_{22}$  와  $a_{24}$  의 왼쪽에 피크  $a_{21}$  과  $a_{23}$  이 매우 가깝게 중첩되어 있음을 알 수 있다. 이 4개 피크들로부터 4개로 분리되어있는  $Sm^{2+}$  이온의  $C_{4v}$  사이트  ${}^5D_2$  준위 에너지가 각각  $18000\text{ cm}^{-1}$ ,  $17999\text{ cm}^{-1}$ ,  $17981\text{ cm}^{-1}$ ,  $17980\text{ cm}^{-1}$  임을 구할 수 있다. 계속하여 아래의 B 형광 스펙트럼을 보면 선명한 피크가  $b_{21}$ ,  $b_{22}$ ,  $b_{23}$  및  $b_{24}$  로서 4 개 밖에 없지만 자세히 보면 피크  $b_{24}$  오른쪽에 작은 피크  $b_{25}$  가 있음을 알 수 있다. 이 5개의 피크로부터 분리되어있는  $Sm^{2+}$  이온의  $C_{2v}$  사이트  ${}^5D_2$  준위 에너지가 각각  $17998\text{ cm}^{-1}$ ,  $17995\text{ cm}^{-1}$ ,  $17979\text{ cm}^{-1}$ ,  $17977\text{ cm}^{-1}$ ,  $17976\text{ cm}^{-1}$  임을 구할 수 있다. 물론 그림에서 보면 피크  $b_{21}$  과  $b_{22}$  의 왼쪽에도 각각 어떤 다른 형광이

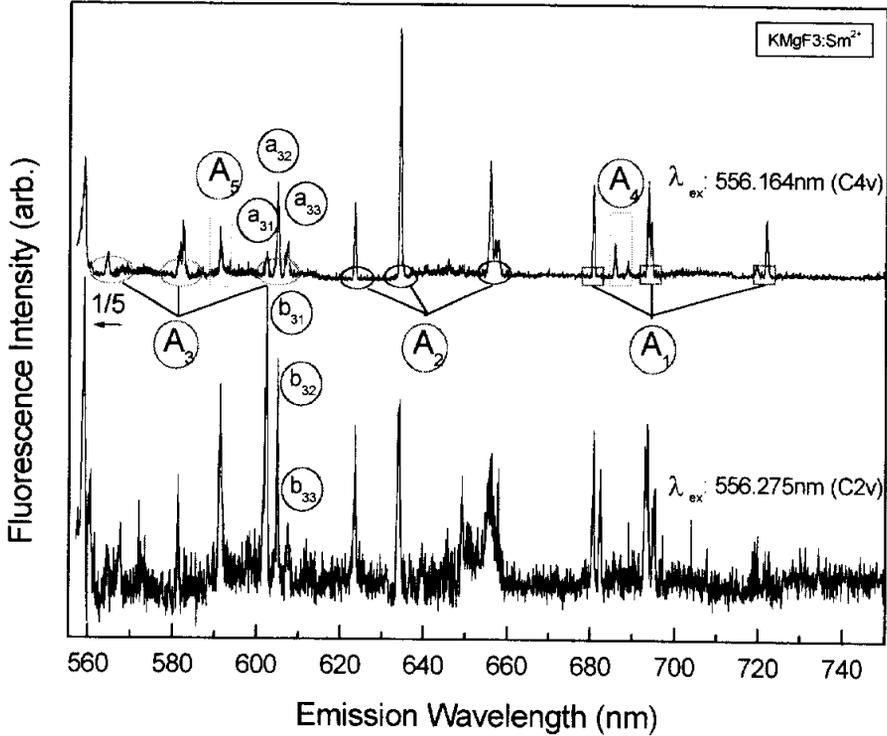


그림 5.38 10 K에서  $^5D_2$  준위 여기시 넓은 영역에서  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  전이의 방출스펙트럼(2 mol 시료)

중첩된 듯 한 양상을 보이지만 그들의 스펙트럼 모양과 B 형광의 전체 스펙트럼 모양을 비교해보면 B 형광과는 무관한 것으로 보아진다.

$a_{24}$ ,  $b_{24}$  두 피크는 형광세기도 크고 또 서로 중첩이 되지 않았다. 그래서 이 두 피크에 대한 선택적인 여기스펙트럼을 측정하면 A, B 형광을 서로 분리하여 분석할 수 있다. 그림 5.38은 이 두 피크를 각각 여기하면서 얻은 방출스펙트럼이다. 즉 각각  $Sm^{2+}$  이온의  $^5D_2$  준위의  $C_{4v}$  와  $C_{2v}$  사이트에 대응하는 방출스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이  $Sm^{2+}$  이온의  $^5D_2$ ,  $^5D_1$  및  $^5D_0$  준위로부터  $^7F_0$ ,  $^7F_1$ ,  $^7F_2$  및  $^7F_3$  등 준위로 전이하는 형광들이 모두 포함되어 있다. 많은 피크들을 먼저  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  3개조로 나눌 수 있다.  $A_1$  조는 차례로 앞에서 여러 번 취급되었던  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  전이에 대응하는 형광군이고  $A_2$  조는 차례로  $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$  전이에 대응되는 형광군이며  $A_3$  조는 차례로  $^5D_2 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_2 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_2 \rightarrow ^7F_3$  전이에 대응되는 형광군이다. 그런데 피크  $A_4$  와  $A_5$  에 대응되는 전이는 아직까지 불명확하다.

A 형광에 있어서 앞에서 이미 그림 5.34 중의 여기준위  $a_{24}$  에 대응하는 에너지가  $17980 \text{ cm}^{-1}$  임을 구하였다. 그러므로  ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_3$  전이에 대응하는 3개 피크로부터 3개로 분리된  $C_{4v}$  사이트의  ${}^7F_3$  준위 에너지는 각각  $17980-16608=1372 \text{ cm}^{-1}$ ,  $17980-16533=1447 \text{ cm}^{-1}$ ,  $17980-16472=1508 \text{ cm}^{-1}$  를 구할 수 있다. 마찬가지로 B 형광에 있어서도 앞에서 이미 여기준위  $b_{24}$  에 대응하는 에너지가  $17977 \text{ cm}^{-1}$  임을 구하였다. 그러므로  ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_3$  전이에 대응하는 3개 피크로부터 3개로 분리된  $C_{2v}$  사이트의  ${}^7F_3$  준위 에너지는 각각  $17977-16605=1372 \text{ cm}^{-1}$ ,  $17977-16533=1444 \text{ cm}^{-1}$ ,  $17977-16464=1513 \text{ cm}^{-1}$  를 구할 수 있다.

이렇게 지금까지  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  $C_{4v}$ ,  $C_{2v}$  사이트에 대응하는  ${}^5D_0$ ,  ${}^5D_1$ ,  ${}^5D_2$  준위 및  ${}^7F_0$ ,  ${}^7F_1$ ,  ${}^7F_2$ ,  ${}^7F_3$  준위 에너지를 구하였고 또  $C_{3v}$  와  $O_h$  사이트에 대응하는 부분 준위의 에너지를 구하였다. 계산한 에너지들을 표 5-2에 정리하였다.

표 5-2  $\text{Sm}^{2+}$  이온의 각 사이트에서 분리된 에너지 준위

Sm <sup>2+</sup> 이온의 사이트	분리된 에너지 준위 ( cm <sup>-1</sup> )						
	<sup>5</sup> D <sub>2</sub>	<sup>5</sup> D <sub>1</sub>	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	<sup>7</sup> F <sub>2</sub>	<sup>7</sup> F <sub>1</sub>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>
C <sub>4v</sub> ( A 형광)	18000						
	17999	16039	14689	1372	782	269	0
	17981	16037		1447	829	283	
	17980			1508			
C <sub>2v</sub> ( B 형광)	17998	16040	14687	1372	776	255	0
	17995	16035		1444	795	267	
	17979	16032		1513	820	298	
	17977				831		
C <sub>3v</sub> ( D 형광)		16022	14678		768	251	0
		16021			804	320	
					849		
O <sub>h</sub> ( K 형광)		16039					0

## 6. 결 론

본 연구에서는  $\text{Sm}^{2+}$  이온이 첨가된  $\text{KMgF}_3$  결정을 성장시킨 후  $\text{Sm}^{2+}$  이온의 사이트 선택에 관련된 광학적 특성을 분석하였다.

먼저  $\text{KF}$  와  $\text{MgF}_2$  및  $\text{SmF}_3$  를 잘 분쇄하고 혼합한 후  $80^\circ\text{C}$ 에서 진공을 유지하면서 충분히 건조하였다. 잘 건조된 시료를 Ar 기체의 환경 속에서  $650^\circ\text{C}$ 의 고온을 유지하여 8시간 소결하였다. 완전히 소결된 시료를 역시 Ar 기체의 환경 속에서 Czochralski 방법으로 무색 투명한  $\text{KMgF}_3:\text{Sm}^{2+}$  결정을 성장시켰다.  $\text{Sm}^{2+}$  이온의 여러 가지 농도를 갖는 결정을 얻기 위하여  $\text{SmF}_3$  의 양을 달리하여 여러 번 성장시켰다. 각기 등 모양으로 잘 성장된 결정을 선택하여 축 방향에 따라 6면체 모양으로 절단하고 광택이 나도록 연마하여 시료를 제조하였다.

고 분해능 레이저 분광장치를 이용하여  $\text{Sm}^{2+}$  이온의 여기스펙트럼, 방출스펙트럼, 수명시간 등 여러 가지 미세한 스펙트럼을 측정하였으며 아울러 이러한 실험수치의 분석과 관련된 이론을 통하여  $\text{Sm}^{2+}$  이온이  $\text{KMgF}_3$  결정 속에 첨가될 때 다음과 같은 메카니즘을 가진다는 것을 알아내었다.

$\text{KMgF}_3$  은 cubic 구조를 갖는 광학결정이다.  $\text{Sm}^{2+}$  이온이  $\text{KMgF}_3$  결정 속에 첨가될 때는 이온반경의 크기에 따라  $\text{K}^+$  이온의 자리를 차지하면서  $\text{Sm}^{2+}$  이온 주변에는 전하평형을 잃게 된다. 그리하여 전하보상의 원리에 따라  $\text{Sm}^{2+}$  이온 주변의  $\text{K}^+$  이온 하나가 다른 곳으로 이동하게 되면서 그 자리에 빈 공간이 하나 생기게 된다.  $\text{KMgF}_3$  결정에서 이 빈 공간이 생길 수 있는 경우는 다음과 같은 4가지 경우가 있다. 첫 번째,  $\text{Sm}^{2+}$  이온과 제일 가까운 곳 즉 바로 인접한 곳에 빈 공간이 생기는 경우; 두 번째,  $\text{Sm}^{2+}$  이온이 놓여있는 면 대각선위치에 빈 공간이 생기는 경우; 세 번째,  $\text{Sm}^{2+}$  이온이 포함된 단위포(unit cell)에서 체대각선 위치에 생기는 경우; 네 번째,  $\text{Sm}^{2+}$  이온에서 체대각선 위치보다도 더 멀리 생기는 경우이다. 이 4가지 경우는 결정학적으로  $C_{4v}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$  및  $O_h$  구조를 가진다. 실제상 위 네 번째 경우에는 무수히 많은 상태를 포함하고 있다. 그러나  $\text{K}^+ - \text{F}^-$  의 결합이 느슨하고 또  $\text{Mg}^{2+} - \text{F}^-$  사이 강한 8면체 결합의 가림 작용 때문에 한 개 단위포를 벗어난 모든 경우가 거의 같은 효과를 나타낸다. 즉  $\text{Sm}^{2+}$  이온에 있어서 마치 아무런 영향을 주지 않는 것처럼 된다.

$\text{Sm}^{2+}$  이온의  ${}^5\text{D}_0$  와  ${}^7\text{F}_0$  준위들은 각 사이트 중에서 그들의 에너지가 다소 변화를 가져오고  ${}^5\text{D}_1$ ,  ${}^5\text{D}_0$  및  ${}^7\text{F}_1$ ,  ${}^7\text{F}_2$  등 준위들은 각 사이트 중에서 분리를 일으킨다.  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  ${}^5\text{D}_0$  준위를 여기할 때  $\text{C}_{4v}$ ,  $\text{C}_{2v}$ ,  $\text{C}_{3v}$  세 사이트는 대응하는 형광 피크들이 나타났으므로 각 사이트에 대응하는  ${}^5\text{D}_0$  준위의 에너지를 구할 수 있었다. 따라서  ${}^5\text{D}_1$ ,  ${}^5\text{D}_2$  준위 및  ${}^7\text{F}_1$ ,  ${}^7\text{F}_2$  등 다른 준위들의 에너지도 구할 수 있었다. 그러나  $\text{O}_h$  사이트는 대응하는 형광 피크들이 나타나지 않아  $\text{O}_h$  사이트에 대응하는  ${}^5\text{D}_0$  준위의 에너지를 구할 수 없었으며 따라서  ${}^5\text{D}_1$ ,  ${}^5\text{D}_2$  준위 및  ${}^7\text{F}_1$ ,  ${}^7\text{F}_2$  등 준위들의 에너지도 구할 수 없었다.  $\text{Sm}^{2+}$  이온의  $\text{O}_h$  사이트에 있어서는 다만  ${}^5\text{D}_1$  준위에 대응하는 여기스펙트럼에서 대응하는 형광이 나타났으므로  ${}^5\text{D}_1$  준위의 에너지를 구할 수 있었다.

전반적으로 각 사이트에 대응하는 에너지 준위 분리와 선택률에 관련된 이론은 실제 측정된 실험 수치와 매우 좋은 일치율을 이루어 비교적 원만한 결과를 얻어내었다. 이것은  $\text{Sm}^{2+}$  이온의 주변에 리간드인  $\text{F}^-$  이온이 12개로서 많아 이온 사이의 거리가 멀기 때문에 과동함수들의 중첩이 적어진 것에 기인한다. 그런데 위 4가지 사이트 중에서  $\text{C}_{3v}$  사이트의 에너지 분리와 선택률 이론과 일치율을 이루는 형광은 C, D 두 형광이 있다. 그 중에서도 D 형광은  $\text{C}_{3v}$  사이트와 더 좋은 일치율을 이룬다. 그러나 C, D 형광의 수명시간(2.29 ms, 2.02 ms)이 A, B 형광의 수명시간(16.76 ms, 18.38 ms) 보다 훨씬 짧게 나타났다. 일반적인 형광이론에 의하면  $\text{C}_{3v}$  보다 대칭성이 더 낮은  $\text{C}_{2v}$  사이트에 대응하는 B 형광의 수명시간이 더 짧게 나타나야 한다.  $\text{C}_{3v}$  사이트에 대응하는 형광의 수명시간이 매우 짧게 나타나는 것은 위에서 논의된  $\text{K}^+ - \text{F}^-$  사이의 강한 결합으로 이루어진 8면체의 가림 작용과 관련이 될 수 있지만 상세한 것은 더 연구되어야 한다.

## 참 고 문 헌

- [1] D. K. Sardar, W. A. Sibley and R. Alcalá, *J. Lumin.* **27**, 401 (1982).
- [2] D. K. Sardar, M. D. Shinn, and W. A. Sibley, *Phys. Rev. B* **26**, 2382 (1982).
- [3] Taiju Tsuboi and Augusto Scacco, *J. Phys.* **10**, 7259 (1998).
- [4] M Yamaga, M Honda, N Kawamata, T Fujita, K Shimamura and T Fukuda, *J. Phys.* **13**, 3461 (2001).
- [5] N. S. Altshuler, E. Kh. Lvoilova, L. D. Livanova, V. G. Stepanov, and A. L. Stolov, *Sov. Phys.* **15**, 1973 (1974).
- [6] H. J. Seo, B.K. Moon, and T. Tsuboi, *Phys. Rev. B*, **62**, 688 (2000).
- [7] F. K. Forg, M. N. Sundberg, R. H. Heist, and C. R. Chilver, *Phys. Rev. B* **3**, 50 (1971).
- [8] G. Grenet and M. Kibler, A. Gros, J. C. Souillat, and J. C. Gacon, *Phys. Rev. B* **22**, 5052 (1980).
- [9] A. S. M. Mahbub'ul Alam and Baldassare Di Bartolo, *Phys. Rev.* **19**, 1030 (1967).
- [10] D. L. Wood and W. Kalser, *Phys. Rev.* **126**, 2079 (1962).
- [11] Jon-Paul R. Wells, Akira Sugiyama, Thomas P. J. Han, Hugh G. Gallagher, *J. Lumin.* 87-89 1029-1031 (2000).
- [12] A. J. Ramponi and J. C. Wright, *Phys. Rev. B* **35**, 2413 (1987).
- [13] J. D. Axe and P. P. Sorokin, *Phys. Rev.* **130**, 945 (1963).
- [14] J.-P. R. Wells, A. Sugiyama, T. P. J. Han, H. G. Gallagher, *J. Lumin.* **35** 91-102 (1999).
- [15] A. Meijerink, G. J. Dirksen, *J. Lumin.* **63**, 189 (1995).

- [16] Albert J. Ramporni and John C. Wright, *Phys. Rev. B* **31**, 3965 (1985).
- [17] A. A. Kaminskii, *Crytalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes* (CRC Press, New York) 1998
- [18] E. G. Valyashko, S. N. Bodrug, A. V. Krutikov, V. N. Mednikova, and V. A. Smirnov, *Opt. Spec.* **44**, 425 (1978).
- [19] E. G. Valyashko, S. N. Bodrug, V. N. Mednikova, and V. A. Smirnov, *Opt. Spec.* **42**, 174 (1977).
- [20] J. C. Gacon and A. Gros, H. Bill and J. P. Wicky, *J. Phys.* **42**, 587 (1980).
- [21] C. Görller-Walrand and K. Binnemans, Chapter 155, in "*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*" (ed. K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring), (Elsevier Science B. V. 1996).
- [22] 金淙澤, 朴斗善, 化學結合과 郡論, 螢雪出版社 (1985).
- [23] 하영구, 하운경, "란탄족 원소들의 화학", 주식회사 푸른길 (1999).
- [24] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience Publishers, New York, 1968).
- [25] G. Blasse, B. C. Gramaier, "*Luminescent Materials*" Springer. Verlag Berlin Heidelberg (1996).
- [26] A. Meijerink, G. J. Dirksen, *J. Lumin.* **63**, 190 (1995).
- [27] 李廷鎔, "재료 결정학(*The Crystal Structure of Materials*)" 淸文閣 (1997).
- [28] J. E. Rhoads, B. H. Rose, and L. E. Halliburton, *Phys. Rev. B* **11**, 5115 (1975).
- [29] J. T. Lewis, J. L. Kolopus, E. Sonder, and M. M. Abraham, *Phys. Rev.*

- B 7, 810 (1973).
- [30] B. H. Rose, J. E. Rhoads and L. E. Halliburton, *Phys. Rev. B* **14**, 3583 (1976).
- [31] S.W.Henderson, C.P.Hale, J.R.Magee, M.J.Kavaya, and A.V. Huffaker, *Opt. Lett.* **16**, 773 (1991).
- [32] H. Koizumi ; *Acta Cryst.*, B **32**, 2680 (1977).
- [33] K. Kubodera, S. Miyazawa, J. Nakano and K. Otsuka ; *Opt. Commun.*, **27**, 345 (1978).
- [34] J. M. Ziman ; "Principle of the Theory of Solid" (Cambridge Univ. Press, 1964).
- [35] N. Uchida and N. Niizeki, *Proc. IEEE*, **61**, 1073 (1973).
- [36] D. A. Pinnow, L. G. van Uitert, A. W. Warner and W. A. Bonneret ; *Appl. Phys. Lett.*, **15**, 83 (1969).
- [37] Y. Ohmachi, N. Uchida and N. Niizeki ; *J. Appl. Phys.* **41**, 164 (1972).
- [38] T. O. Woodruff and H. Ehrenreich ; *Phys. Rev.* **123**, 1553 (1961).
- [39] J. F. H. Nicholls, XX. Zhang, M. Bass, B. H. T. Chai and B. Henderson, *Opt. Comun*, **137**, 281 (1997).
- [40] B. Chai, J. Lefaucheur, A. Pham, G. Lutts and J. Nicholls, *Proceedings of SPIE*, **1863**, 131 (1993).
- [41] A. A. Kaminskii, V. S. Mironov, S. N. Bagaev, N. M. Khaidukov, M. F. Joubert and G. Boulon, *Phys. Stat. Sol. A* **145**, 177 (1994).
- [42] N. M. Khaidukov, X. Zhang and J. P. Jouart, *J. Lumin.* **72/74**, 213 (1997).
- [43] N. M. Khaidukov, X. Zhang and J. P. Jouart, *J. Lumin.* **72-74**, 213 (1997).

- [44] Brain. R. Pamplin (저), 김정남 (역), “결정성장학(CRYSTAL GROWTH)”  
대웅 (1998).
- [45] I. Shoshan, N. N. Danon, and U. P. Oppenheim, J. Appl. Phys. **48**, 4495  
(1977).
- [46] M. G. Littman and H. J. Metcalf, Appl. Phys. **17**, 2224 (1978).
- [47] M. G. Littman, Appl. Opt. **23**, 4465 (1984).
- [48] F. J. Duarte and H. J. Metcalf, Appl. Phys. **17**, 2224 (1978).
- [49] K. Liu and M. G. Littman, Opt. Lett. **6**, 117 (1981).
- [50] T. Chang and M. G. Littman, Opt. Lett. **6**, 117 (1981).
- [51] Jurgen R. Meyer-Arendt(저), 장수, 조재홍 外 共譯 “응용광학”, 대웅  
(1999).
- [52] J. C. Bunzli, luminescent probes in *Lanthanide probes in life, chemical  
and earth sciences* (ed) J. C. Bunzli and G. R. Choppin (Elsevier,  
Amstradam) 1989.
- [53] J. T. Lewis, L. Kolopus, E. Sonder, and M. M. Abraham, Phys. Rev. B,  
**7**, 810 (1973).
- [54] C. R. Riley and W. A. Sibley, Phys. Rev. B, **1**, 2789 (1970).
- [55] C. R. Riley and S. I. Yun and W. A. Sibley, Phys. Rev. B, **5**, 3285  
(1973).

## 감사의 글

먼저 이 논문이 완성되기까지 인내와 사랑으로 저를 이끌어 주시고 지도해주신 서효진 교수님께 머리 숙여 감사를 드립니다. 지도교수님 못지 않게 저를 많이 가르쳐 주시고 아껴주신 문병기 교수님께 큰 감사를 드리면서 아울러 함께 심사를 맡아주신 강갑중 교수님, 최병춘 교수님, 이성수 교수님께도 감사를 드립니다. 항상 다독여 주시고 격려하여주신 도시홍 학장님께 진심으로 감사를 드리면서 물리학과 모든 교수님께도 감사의 마음을 전하고 싶습니다. 그리고 논문을 자상히 고쳐주시고 많은 조언을 주신 김청석 박사님, 박종호 박사님께도 감사를 드립니다.

한 연구실에서 몇 년을 같이 생활하면서 여러모로 도움을 주시고 인생을 가르쳐 주신 허성욱 선생님, 많은 도움을 준 후배 장경혁 군에게도 감사를 드리면서 저에게 도움을 주신 모든 분들에게도 함께 감사의 마음을 전하고 싶습니다.

특히 제가 학위를 마칠 수 있도록 뒷바라지해 주신 장인, 장모님에게 깊은 감사를 드리면서 오늘의 이 기쁨의 결실을 아내와 딸 그리고 형제자매와 함께 나누고자 합니다.

끝으로 저에게 유학의 기회를 주신 연변대학교 김병민 총장님과 연변과학기술대학 임진호 학장님께 감사를 드리면서 두 분의 건승을 빕니다.

2003. 07. 11. 釜山에서.

張方松