

이학석사 학위논문

고분해 레이저 분광학에 의한 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
박막의 형광 특성 연구



2005년 2월

부경대학교 대학원

물 리 학 과

장 경 혁

장경혁의 이학석사 학위 논문을 인준함

2005년 2월 일

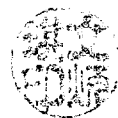
주 심 이학박사 정 중 현



위 원 이학박사 서 효 진



위 원 이학박사 문 병 기



◆ 목 차

1. 서론	1
2. 이론	3
2.1. 결정장과 에너지 준위	3
2.1.1. 결정장과 포텐셜	3
2.1.2. 대칭성에 의한 에너지 준위 분리	7
2.1.3. 전이모멘트 및 전이확률	10
2.1.4. 함수의 우기성(parity)에 의한 선택률	13
2.1.5. 대칭성에 의한 선택률	14
2.1.6. J값에 의한 선택률	15
2.2. 란탄족 원소	19
2.2.1. 란탄족 원소의 분광학적 특성	19
2.2.2. Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성	21
2.3. $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 결정	23
3. 실험방법	26
3.1. 시료준비	26

3.1.1. PLD 법	26
3.1.2. 시료제작	27
3.2. 분광학 실험	29
3.2.1. 여기 스펙트럼 측정	32
3.2.2. 방출 스펙트럼 측정	32
3.2.3. 수명시간 측정	33
4. 결과 및 논의	34
4.1. ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 스펙트럼	35
4.2. 사이트 선택적 여기에 의한 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2$) 방출 스펙트럼.....	40
4.3. 측정온도에 따른 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 및 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1,$ 2) 방출 스펙트럼 변화	43
4.4. 기판 온도 및 산소 분압을 달리하여 성장시킨 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 형광 특성	48
5. 결론	51
참고문헌	53

◆ 표 목 차

표 1. Mulliken 기호	8
표 2. Bethe와 Mulliken 기호의 상호관계	9
표 3. Splitting for integral J	9
표 4. Full-rotational group compatibility	10
표 5. 결정학 점군(point groups)	15
표 6. 전기쌍극자와 자기쌍극자전이의 유발에 관한 선택률	17
표 7. 란탄족 원소들의 전자배치	22
표 8. $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 박막 성장 조건에 따른 시료 명칭	34
표 9. 시료 II 의 측정 온도에 따른 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 스펙트럼 피크 위치	44
표 10. 시료 II 에 측정 온도에 따른 각 피크의 수명 시간	44

◆ 그 림 목 차

그림 1. 3가 라탄족 이온의 $4f^n$ 배열 에너지 준위	20
그림 2. Cubic Gd_2O_3 의 C_2 , S_6 의 구조	24
그림 3. Monoclinic Eu_2O_3 의 3가지 구조	25
그림 4. PLD 장치	28
그림 5. 분광학 실험 장치	30
그림 6. Cryostat 내부 장치	31
그림 7. 시료 II의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 스펙트럼	37
그림 8. 여기, 방출 약도	38
그림 9. Energy level diagram	39
그림 10. 시료 II의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2$) 방출 스펙트럼	41
그림 11. 시료 II의 대한 각 피크의 형광 감쇠	42
그림 12. 시료 II의 측정온도에 따른 여기 스펙트럼	45
그림 13. 시료 II의 측정온도에 따른 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2$) 방출 스펙트럼	46

그림 14. a, b, c-d 준위 사이의 에너지 전이	47
그림 15. 시료 i, ii, iii의 여기 스펙트럼	49
그림 16. 시료 i, ii, iii의 XRD	49
그림 17. 시료 I, II, IV의 여기 스펙트럼	50
그림 18. 시료 I, II, III, IV, V의 XRD	50

SITE-SELECTIVE LASER-EXCITATION SPECTROSCOPY
OF $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ THIN FILMS

Kyoung Hyuk Jang

*Graduate School of Education
Pukyong National University*

Abstract

Luminescence properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ thin films are investigated by site-selective laser-excitation spectroscopy in the temperature region 20 - 300K. The films were grown by pulsed laser deposition method on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ substrates with different substrate temperatures and oxygen pressures. Two different crystalline structures of Gd_2O_3 , cubic and monoclinic phases, are identified in the excitation spectra of the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ transition of Eu^{3+} . The emission spectra of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^4\text{F}_J$ ($J= 1, 2, \dots, 5$) transitions from individual Eu^{3+} centers were obtained by tuning the laser to resonance with each excitation line. The excitation line at 580.92 nm corresponds to the line from Eu^{3+} with C_2 site symmetry of cubic phase Gd_2O_3 . The excitation lines at 578.49 , 582.34 and 582.52 nm are attributed to Eu^{3+} at three different sites with C_s symmetries of monoclinic phase Gd_2O_3 . The ratio of peak height of the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ transition of cubic phase to that of the monoclinic phase depends on deposition condition, oxygen pressure and substrate temperature. The results are discussed in comparison with XRD patterns.

1. 서론

20세기 말 컬러 텔레비전 등장과 함께 가시광선 영역의 형광을 방출하는 란타늄 이온들의 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서도 Eu^{3+} 는 호스트 물질에 불순물로 첨가되어 적색 형광체로 사용되고 있으며, 고효율의 안정된 적색 형광 물질을 얻기 위하여 아직도 많은 연구가 진행되고 있다. 최근에는 고효율이면서 안정성이 좋은 박막 형광체의 연구가 산업적 요구에 의해 많은 연구가 이루어지고 있으며, 이에 대한 다양한 분광학적인 정보가 요구되고 있다. 그러나 이러한 유용성에도 불구하고 현재까지 형광체 박막에 대한 분광학적인 연구가 많이 알려지지 않고 있어, 란타늄 원소를 이용한 박막의 사용 증대를 위해서 보다 많은 분광학적 연구가 필요하다.

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 이 준위들 사이의 에너지 차이는 분광학에 의해 연구될 수 있는 스펙트럼영역에 속한다. Eu^{3+} 는 ${}^5\text{D}_0$, ${}^7\text{F}_0$ 비축퇴되어 있기 때문에 불순물로 첨가된 Eu 이온의 사이트를 쉽게 확인 할 수 있다. 또한 ${}^5\text{D}_0$ 에서 ${}^7\text{F}_0$ 로 방출 될 때 강한 ED(electric dipole) transition 이 610 nm 부근에서 일어나 적색을 나타낸다.

배종성 등은 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 박막에 Li 을 더 첨가하여 형광 효율이 더 좋아 지는 것을 확인하였고, 기판의 종류나, 박막 성장시 기판의 온도, 산소 분압등의 조건을 변화 시켜 가면서 여러 가지 박막형광체를 얻었다.¹⁾ 그리고 Seo 등도 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 박막을 연구하였고, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 에서는 cubic 상만 존재하지만 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 에서는 monoclinic 과 cubic 상이 동시에 존재하는 것을 알았다. 또한 어떤 조건에서는 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 보다 더 좋은 형광을 나타내는 것을 발표하였다.²⁾ 이러한 박막의 연구가 있었지만 박막 Gd_2O_3 나 Y_2O_3 에 첨가된 Eu^{3+} 이온이 가지는 정확한 사이트(site)의 분석이 이루어지 않았다.

Buijs 등은 여러 가지 호스트 물질에 Eu^{3+} 을 넣어 분광학적 변화를

연구하였다.³⁾ 호스트 결정으로는 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, Eu_2O_3 이었고, 이 결정들은 이온 반경의 크기만 제외하고 같은 결정 구조를 가지고 있다. Cubic 구조를 가진 결정은 Eu^{3+} 가 들어갈 양이온(Y^{3+} , Gd^{3+})의 국부적 대칭(local symmetry)인 S_6 와 C_2 대칭의 두 가지 구조를 가지고 있고, 에너지 전이가 일어난다고 발표하였다.

Eu_2O_3 의 경우 Yakel 은 결정에서 monoclinic Eu_2O_3 를 XRD (X-ray diffraction) 의 방법을 사용하여 조사하여 Eu 이 가질 수 있는 monoclinic 상 3가지를 기록하였다.⁴⁾ Jagannathan 등은 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 에 Ca, Li, Na, K, Ba, Sr, Zn, Mg 등을 미량 첨가하여 양자 효율의 변화를 관찰하였다.⁵⁾ 그는 EPR(electron paramagnetic resonance) 방법을 사용하여 Y_2O_3 의 C_2 , S_6 격자 구조에 빈자리(vacancy) 가 있다는 것을 확인하였다.

Dexpert-Ghys 등은 monoclinic $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 결정에서 서로 다른 3개의 사이트를 차지하는 Eu^{3+} 를 사이트 선택적 여기방법을 사용하여 4.2 K, 77 K, 300 K 에서 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ 여기 스펙트럼, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 방출 스펙트럼을 조사하였다.⁶⁾ Daly 등은 monoclinic $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 결정을 80 K 에서 같은 방법으로 조사하여, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_{0,1,2}$ 여기, 방출시켜 스펙트럼을 확인하였다. 그들은 각 사이트별로 방출스펙트럼, 여기 스펙트럼을 정리 발표하였다.⁷⁾ 그러나 Gd_2O_3 박막에 첨가된 Eu^{3+} 에서는 아직 구체적인 내용이 발표되지 않았다.

많은 사람들이 형광체 분석에 선택적 사이트 여기 방법(site-selective laser-excitation spectroscopy)을 사용하였지만, 아직까지 그 범위가 박막에 이르지 못하는 못하였다. 본 연구에서는 처음으로 박막에 선택적 사이트 여기 방법을 사용하여 박막을 분석 하였다. $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 박막의 성장 조건에 따른 분광학 특성을 저온에서 조사하였다. 사이트의 구조를 상세하게 밝히고 각 사이트에 대응하는 에너지 준위를 측정하였다. 그리고 위의 방법으로 시행한 결과 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 에서 cubic 과 monoclinic 이 나타났고, XRD 분석과도 일치함을 알 수 있었다. 이 연구의 결과는 향후 우수한 형광체 박막을 만들거나 새로운 박막을 성장시키는데 많은 도움이 될 것으로 기대된다.

2. 이론

2.1 결정장과 에너지준위

2.1.1 결정장 포텐셜⁸⁾

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 체적 요소의 곱은 전하의 차원을 가진다. 그 적분은 전 공간에 대한 것이다. 적분 대신에 원자적 위치 R_L 에서 분리된 점전하 $-Ze$ 를 합할 수 있다. 리간드(ligand)에 의해 생성된 전하를 고려하면,

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

이 된다. 그 합은 희토류이온에 의해 경험된 결정장에 기여하는 주

변 이론들에 대한 것이다. 이 식은 점전하 정전기적 모델(PCEM)에서 사용되어질 것이다. 전하분포가 분리된 전하들 보다 더 일반적인지라도, 뒤에 말하는 것은 그것들을 더 쉽게 눈에 보이게 하는 이점을 갖고 있다. 이는

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

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

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

이다. $P_k(\cos\omega)$ 는 극각 (θ, ϕ) 와 (θ_i, ϕ_i) 항에서 R 과 r_i 사이의 각 ω 를 표현하는 구면조화 부가정리에 의해 더 확장되어질 수 있다. 이와 같은 (θ, ϕ) 는 교란(disturb)시키는 전하들의 각 분포를 특성화하고, (θ_i, ϕ_i) 는 전하 i 는 각 위치를 표현한다. 이는

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

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

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

이로부터 우리는 다음 식을 발견한다.

$$P_k(\cos \omega) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \left[Z_{k0}^c C_0^k(i) + \sum_{q=1}^k \left(Z_{kq}^c \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{-q}^k(i) + (-1)^q C_q^k(i)) + Z_{kq}^s \frac{i}{\sqrt{2}} (C_{-q}^k(i) - (-1)^q C_q^k(i)) \right) \right] \quad 2.1.9$$

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

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

이 표현을 간단하게 하기 위해, 우리는 B_0^k, B_q^k 및 B_q^k 를 도입하면,

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

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

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

식 2.1.10 은 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} V(r_i) = & \sum_{k=0}^{\infty} \left[B_0^k C_0^k(i) + \sum_{q=1}^k (B_q^k (C_{-q}^k(i) + (-)^q C_q^k(i)) \right. \\ & \left. + (B_{-q}^k (C_{-q}^k(i) - (-)^q C_q^k(i))) \right] \end{aligned} \quad 2.1.14$$

예를 들면, cubic (O_h) 및 C_{2v}, C_{3v}, C_{4v} 에 다음과 같다.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.2 대칭성에 의한 에너지준위 분리

(1) 대칭조작의 행렬표현⁹⁾

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 나타

낸 것이 “표현”인 것이다.

①Character Tables

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

②가약표현과 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 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 에서는 부분 대칭그룹에서 두 기호사이의 상호관계를 나타냈다.

표 1. Mulliken 기호

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

(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 대칭 그룹의 종류와 그 준위를 형성하는 이온의 J값에 의존한다. 일반적으로 대칭성이 낮으면 낮을수록 더 많은 분리가 일어난다. 그리고 우기성에서 금지되는 에너지 전이들이 이러한 결정장의 영향으로 전이가 부분적으로 허용되기도 한다.

표 3 은 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_{2v} , C_{3v} , C_{4v} 및 O_h 대칭그룹에서 J값에 따르는 에너지 준위 분리를 표 4 에서 Bethe 기호로 상세히 나타냈다.

표 2. Bethe와 Mulliken 기호의 상호관계

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

표 3. Splitting for integral J

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

표 4. Full-rotational group compatibility

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

C_{4v}		O_h	
J	Irreducible representations	J	Irreducible representations
0	Γ_1	0	Γ_1^+
1	$\Gamma_2 + \Gamma_5$	1	Γ_4^+
2	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	2	$\Gamma_3^+ + \Gamma_5^+$
3	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$	3	$\Gamma_2^+ + \Gamma_4^+ + \Gamma_5^+$
4	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$	4	$\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+ + \Gamma_5^+$
5	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 3\Gamma_5$	5	$\Gamma_3^+ + 2\Gamma_4^+ + \Gamma_5^+$
6	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 3\Gamma_5$	6	$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+ + 2\Gamma_5^+$
7	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 4\Gamma_5$	7	$\Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ + 2\Gamma_4^+ + 2\Gamma_5^+$
8	$3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 4\Gamma_5$	8	$\Gamma_1^+ + 2\Gamma_3^+ + 2\Gamma_4^+ + 2\Gamma_5^+$

2.1.3 전이모멘트 및 전이확률

원자가 한 상태에서 다른 한 상태로 전이하면서 에너지를 흡수하거나 방출하게 되는데, 일반적으로 원자는 외부로부터 에너지를 얻어 기저상태에서 높은 에너지의 여기상태로 전이하며 이것이 다시 원래의 상태로 되돌아갈 때 여분의 에너지 일부를 빛으로 방출하게 된다. 높은 상태에서 낮은 상태로 전이하면서 상응하는 에너지를 빛 에너지의 형식으로 방출한다. 즉 빛이 방출되려면 그에 상응하는 에

너지 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)⁹⁾

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 μ_k 는 전기쌍극자 모멘트(electric dipole moment)이며, Ψ_i 와 Ψ_j 는 전이가 일어나는 두 상태의 전 파동함수(total wave function)를 뜻한다. 전 파동함수 Ψ 는 스핀함수 S 와 다른 모든 파동함수 Φ 의 곱으로 표시된다.

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

스핀함수 S 는 쌍극자모멘트 μ 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, δ_{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 전이모멘트 M_k 는 0 이 된다. 이러한 전이를 “spin forbidden”

이라 부른다. 즉,

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

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

전기쌍극자와 자기쌍극자를 함께 고려하면, 식 2.1.14는 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 Ψ_i 와 Ψ_j 는 각각 처음 상태와 마지막 상태의 파동함수이고, O 는 전기쌍극자와 자기쌍극자 연산자이다.

(2) 전이확률 p

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

$$p \propto |\langle \Psi_i | O | \Psi_f \rangle|^2 \quad 2.1.21$$

이다. 여기서 연산자는 아래와 같다.

전기쌍극자 연산자

O_{ED} : x, y, z 와 같이 변환됨

O_{ED} : 이온 안에서 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) 전기쌍극자(electric dipole: ED)의 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 전이의 경우 전기쌍극자모멘트 연산자가 기함수이기 때문에 전체 행렬요소 $\langle f_i | O_{ED} | f_f \rangle$ 가 기함수를 나타내면서 전이확률은 0이 된다. 즉

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

이 된다.

(2) 자기쌍극자(magnetic dipole: MD)의 경우

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

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

이 된다. 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 5).

두 결정장 준위사이의 전기쌍극자나 자기쌍극자전이의 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 정립되어 있다. 이 이론에 의하면 유도된 전기쌍극자 전이는 오직 사이트의 점군이 대칭중심을 포함하지 않을 때 관찰할 수 있다. 그것은 4f 파동함수에 반대 우기성 배치를 혼합함으로써 결정장 포텐셜의 기수 부분이 0이 되지 않기 때문이다. 예를 들면, 식 2.1.14에서 O_h 군의 경우 $V^{\text{odd}} = 0$ 이고 반대 우기성이 혼합되면 $V^{\text{odd}} \neq 0$ 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

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

표 5. 결정학 점군(point groups)¹⁰⁾

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)	$O_h, T_h, D_{6h}, C_{6h}, D_{4h}, C_{4h}, D_{3d}, S_6, D_{2h}, C_{2h}, C_i$

이 된다. 자기쌍극자전이는 중심대칭과 비 중심대칭에서 모두 허용되었다. 일반적으로 대칭이 높으면 더 많은 전이들이 낮은 사이트 대칭을 갖는 계보다 대칭적인 제한에 의해 금지된다. 높은 대칭의 사이트를 차지하는 3가 란탄족 원소이온의 스펙트럼에서 보다 낮은 대칭의 사이트에서 스핀-궤도 락스 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 ΔJ 값이 2, 4, 6 등 우수이면 전이가 허용된다.

자기쌍극자에 있어서는 두 준위 사이의 ΔJ 값이 0, ± 1 이면 전이가 허용이 되나 J 값이 0인 두 준위사이의 전이가 금지된다. 즉,

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

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

이다. 표 6 은 전기쌍극자와 자기쌍극자 전이의 유도(induce)에 대한 선택률이다.⁸⁾ 표 4 의 에너지 분리와 표 6 의 선택률에 의하여 형광스펙트럼 중에서 나타나는 피크의 수를 알 수 있다.

예를 들면 O_h 에 있어서 표 4 로부터 $J = 0, 1, 2$ 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 6 에서 보면 $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_1^+$; $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+$; $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$ 사이의 전이는 모두 선택률 금지(《—》)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—0 으로 나타나게 된다.

C_{4v} 에 있어서 표 4 로부터 $J = 0, 1, 2$ 에 따르는 에너지 분리는 각각 $J_0 : \Gamma_1$; $J_1 : \Gamma_2 + \Gamma_5$; $J_2 : \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$ 이다. 그래서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 사이의 전이는 실제상 각각 $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$; $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2 + \Gamma_5$; $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$ 사이의 전이이다. 여기에서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 와 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이는 전기쌍극자 전이이고 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이는 자기쌍극자 전이이다. 그런데 표 6 에서 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 허용되어 있다. 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—2 로 나타나게 된다.

마찬가지 방법으로 C_{2v} 에 있어서는 비록 에너지 준위는 $J = 0, 1, 2$ 에

표 6. 전기쌍극자와 자기쌍극자전이의 유발에 관한 선택률

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

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

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

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

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

2.2 란탄족 원소

2.2.1 란탄족 원소의 분광학적 특성

란탄족 원소들은 원소주기율표상에서 제3족 A 에 속하며, 57번부터 71번까지 15종 원소들의 총칭이다. 1970년대까지도 희토류 원소들이라고 알려졌던 것으로서 원소들의 활용은 1950년부터 시작하여 급격히 신장되었다.¹¹⁾ 란탄족 원소들은 원자번호의 증가에 따라 4f 궤도에 전자들이 규칙적으로 차들어 가는 것이 아니고, $4f^n 5d^1 6s^2$ 와 $4f^n 6s^2$ 두 가지 전자구조를 형성한다. 란탄족 이온들은 불완전하게 채워진 f4 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 1 은 란탄족 3가 이온들의 n 의 함수에 따른 $4f^n$ 배열로부터 발생하는 에너지 준위들의 실제적인 부분을 표현한다¹²⁾. 그림에서 주어진 각 막대기는 원자의 전자에너지 상태를 나타내고, 막대기의 폭은 결정장 분리의 등급에 대한 차수를 나타낸다. 막대기의 오른쪽 기호는 Russell-Saunders term 기호로 표시되었다.

Ln(III) 이온은 혼합물중에서 화학적으로 속박되어 있다. 만약 이온이 임의의 상호작용으로부터 완전히 고립되어 있다면 전자배열의 축되는 다음 식으로 주어진다.

$$(5l+2)!/[N! (4l+2-N)!]$$

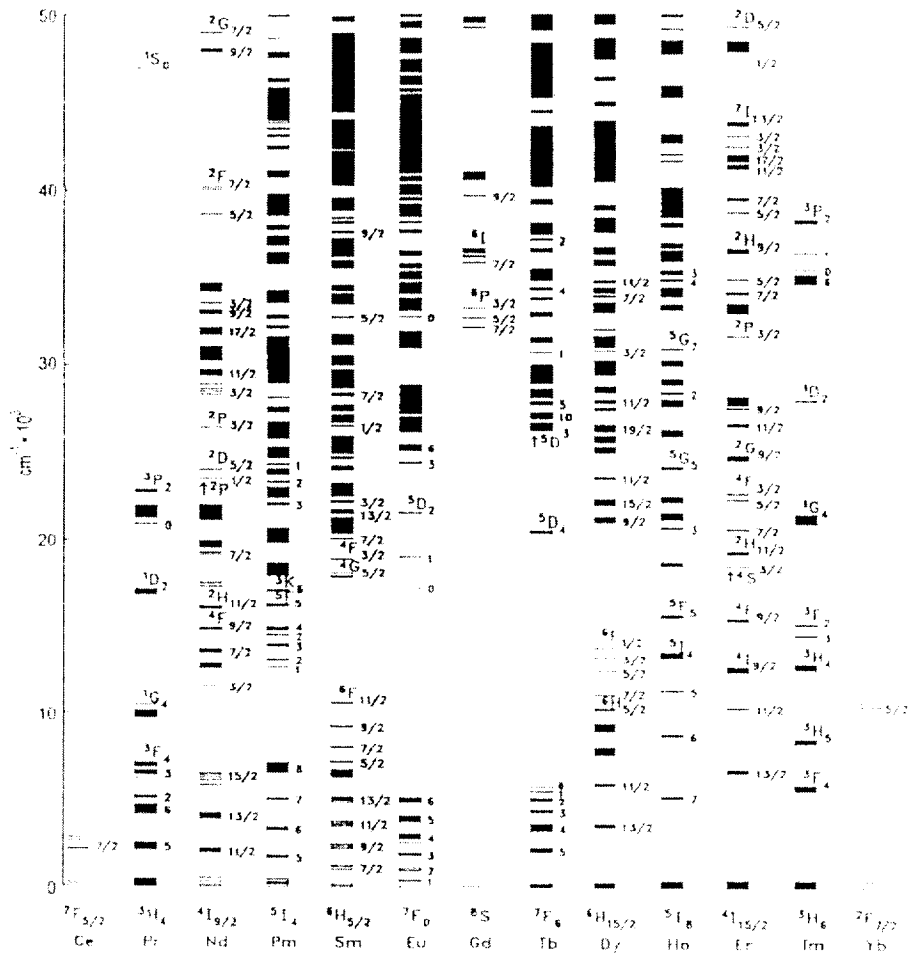


그림 1. 3가 란탄족 이온의 $4f^n$ 배열 에너지 준위(3)

이다. 여기서 l 은 각각의 전자각 모멘트와 관련된 양자수(f 전자에서는 $l = 3$)이고, 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 파동

함수와 교란되지 않는다.

광학적 흡수 전이는 우기성 선택률에 의해서 강하게 금지되어져 있다. 우기성 선택률 완화는 진동에 의해 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 5d와 같은 반대 우기성 파동함수의 작은 양을 섞는다. 이러한 방법에서 내부 배열 4fⁿ 중의 원래 금지되어있던 4f—4f 전이는 적어도 허락되어진 4f—5d 전이로부터 약간의 전이확률을 획득한다.¹⁴⁾

2.2.2 Eu³⁺ 이온의 분광학적인 특성¹⁵⁾

(1) J값에 의한 에너지 준위의 다중분리 및 전이

J = 0 준위에 있어서 ⁷F₀ 와 ⁵D₀ 는 비축퇴 되어 있다. 그러므로 ⁷F₀ → ⁵D₀ 전이 수 즉 스펙트럼에서 피크의 수가 곧 호스트 물체의 사이트 수를 의미한다. ^{2s+1}L_J 준위들은 연구 가능한 스펙트럼 영역에서 발견 가능하다. J≠0 인 ⁷F_J 와 ⁵D_J 준위들은 잘 분리되나 분리된 결정장 준위들 사이의 중첩은 없다. 그러므로 스펙트럼 분석이 간단하여진다. J = 1 준위는 cubic 결정장에서 분리 안되나 3중 축퇴는 유지된다. hexagonal, trigonal 또는 tetragonal 결정장에서 2개 준위로 분리된다. orthorhombic, monoclinic 또는 trigonal의 결정장에서 모든 결정장 축퇴를 제거하고 3개 준위에 대응하는 형광이 관찰된다. orthorhombic 보다 더 낮은 대칭들에 대하여 모든 결정장의 분리가 이미 제거되었다. 그러므로 결정장 분리가 관찰되지 않을 것이다. 2500 ~ 40000 cm⁻¹ 영역에서 많은 수의 결정장 준위들이 계산되어지나 대부분의 유도된 전기쌍극자 전이가 선택률에 의하여 금지되기 때문에 실제의 스펙트럼에서는 적은 수의 전이들만이 관찰된다. 그밖에 Eu³⁺ 이온은 Eu²⁺ 이온으로 전이하는 경향이 있다.

(2) 선택률에 의한 점군의 판단

유도된 전기쌍극자와 자기쌍극자에 관한 선택률을 사용하여 서로

다른 점군들을 판단하는 것은 원리적으로 가능하다. 이것은 1969년 Sinha 와 Butter와 같은 여러 저자들에 의해 연구되었다. 계에 첨가된 Eu^{3+} 이온의 흡수스펙트럼에서 란탄족 원소 사이트의 점군을 판단하는 절차는 많이 발전되어졌다. 이러한 판단은 모두 선택된 전이를 기초로 한다. Eu^{3+} 흡수스펙트럼에서 가장 흥미있는 전이들은 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 및 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 이다. 자기쌍극자 전이인 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 을 제외한 이 모든 전이들은 유도된 전기쌍극자 전이들이다. 루미네스스 스펙트럼에서 대응되는 전이들은 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (또는 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 와 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (또는 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ 만일 관찰되면)이다. 그 절차는 흡수스펙트럼에 있어서 주어질 것이다. ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 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.

표 7. 란탄족 원소들의 전자배치

		K			L			M			N				O				P
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s			
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2			
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2			
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2			
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2			
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2			
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2			
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2			
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2			
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2			
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2			
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2			
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2			
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2			
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2			
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2			

2.3 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 결정

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.¹⁶⁾

Gd_2O_3 결정은 cubic, monoclinic 2가지의 결정 구조를 가진다. Gd_2O_3 는 융점 $1200 - 1300\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 cubic 상을 가지며, 점군은 $\text{Ia}\bar{3}$ 이다. 좀 더 높은 온도 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서는 monoclinic 상을 가지며 C2/m 점군을 가진다.¹⁷⁾

일반적으로 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 경우 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 와 같은 결정 구조와 사이트를 가진다. 다만 Y 와 Gd 의 반경차이가 있다. Coordination number 가 6 일 경우 각각의 크기는 Eu^{3+} ($1.087\text{ \AA}$), Gd^{3+} ($1.078\text{ \AA}$), Y ($1.04\text{ \AA}$) 이다. $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 에서 Eu^{3+} 이 Gd^{3+} 의 자리에 들어가게 되면, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 에서 Eu^{3+} 가 Y^{3+} 자리에 들어가는 것 보다 distortion 이 작다. 그림 2, 그림 3 과 같이 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 는 cubic 일 경우 C_2 대칭, S_6 대칭의 2가지를 가지고, monoclinic $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 C_s 대칭의 3가지를 가진다.⁴⁾

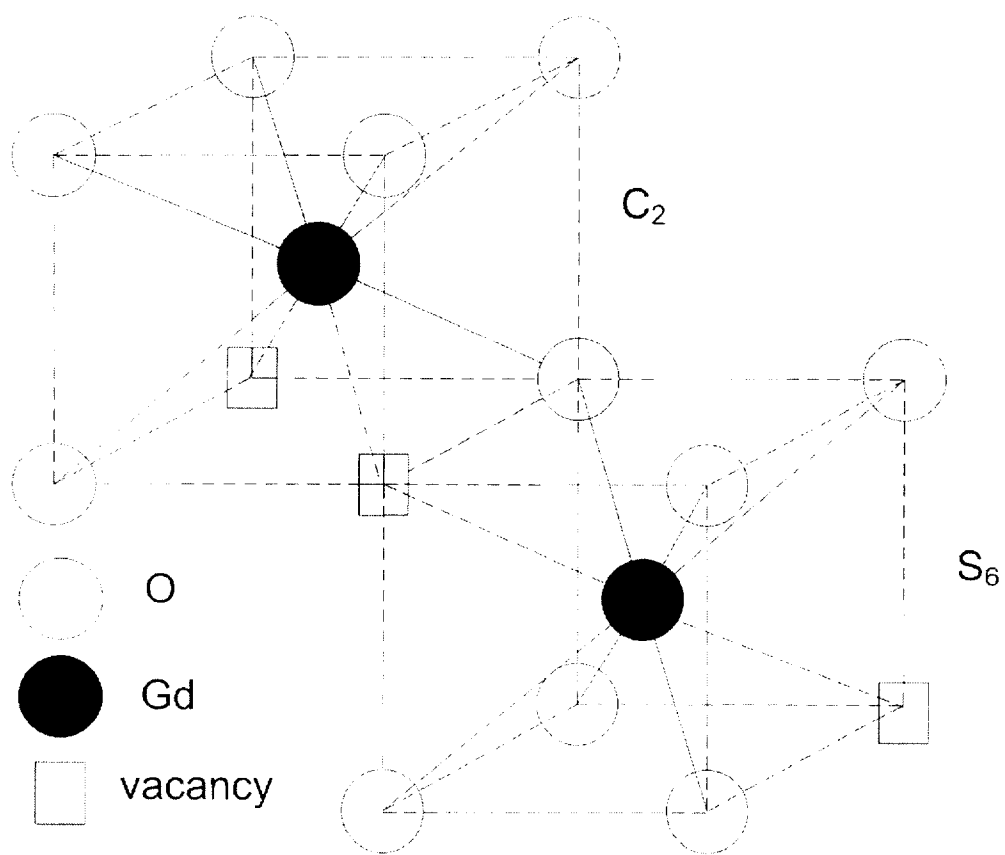


그림 2. Cubic Gd_2O_3 의 C_2 , S_6 의 구조

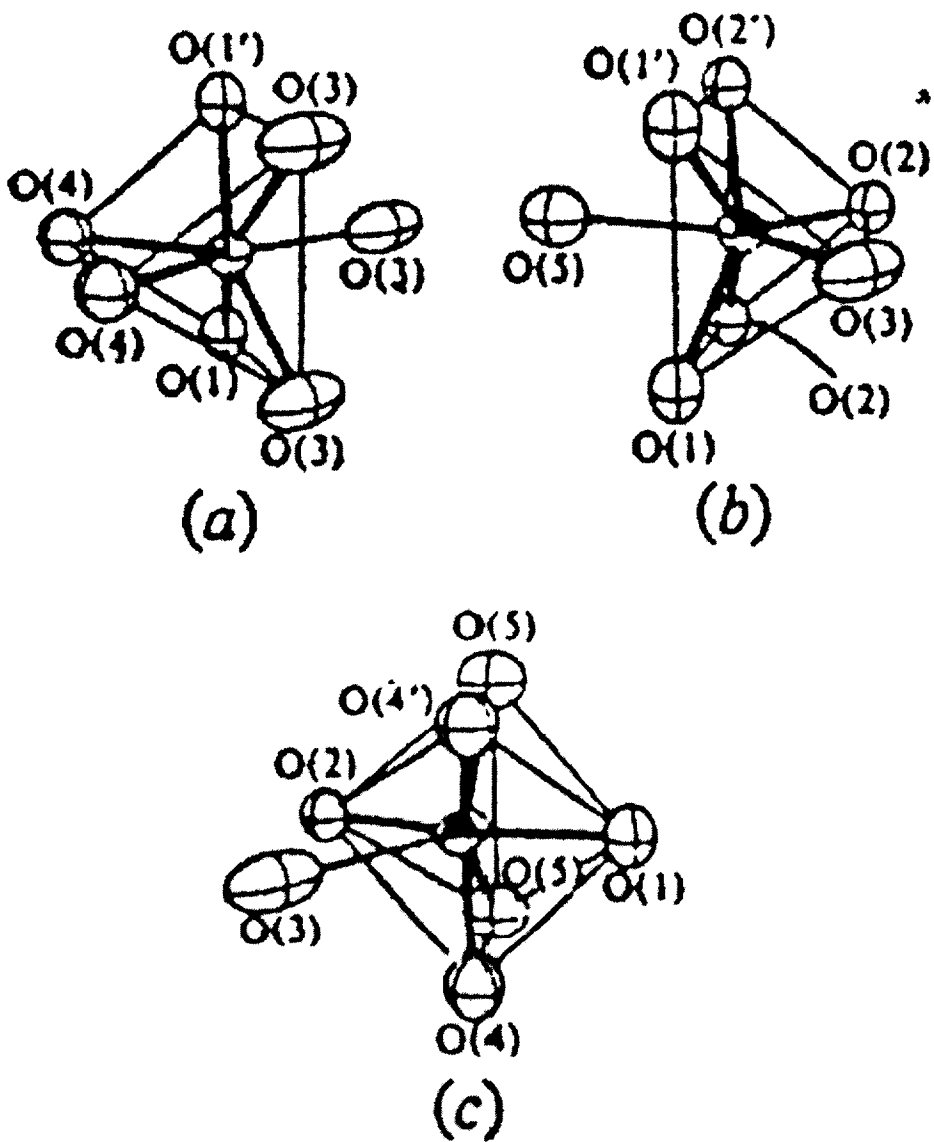


그림 3. Monoclinic Eu_2O_3 의 3가지 구조

3. 실험방법

3.1 시료준비

3.1.1 PLD 법

박막을 형성시키는 방법은 Sol-Gel¹⁸⁾, MOCVD¹⁹⁾, PLD, sputtering²⁰⁾ 등의 여러 가지 방법이 있는데 이것을 크게 분류하여 물리적 증착법 (Physical Vapor Deposition: PVD)과 화학적 증착법 (Chemical Vapor Deposition: CVD)으로 크게 나뉜다. 화학적 증착법은 화학적 precursor를 챔버안으로 유입시켜, 가열된 기판위에서 화학적 반응을 일으켜 박막 물질을 형성시키는 방법이다. 그리고 물리적 증착법은 박막 물질의 precursor 인 타겟이나 원료를 증발시켜 기판위에 직접시키는 방법으로 sputter 하는 방식에 따라 sputtering, evaporation, laser ablation, electron beam evaporation 등으로 구분된다.

PLD 법은 물리적 증착법의 하나로 단파장의 레이저 펄스로 타겟의 표면과 충돌시키고 그 evaporants 로 막을 형성시키는 방법이다²¹⁾²²⁾. 이때 evaporants 는 plume 을 형성하는데 이것은 원자, 분자, 전자, 이온 및 micron-sized particles 등의 여러 종류의 활성이 큰 입자의 복합체로 구성되어 있다. 이 plume 이 결정화에 알맞게 가열된 기판에 접촉되면 그것이 박막형성 메카니즘으로 연결된다. 이렇게 만들어진 박막은 특성이 뛰어나고 다른 박막제작 방법에 비해 간편하다는 이점이 있기 때문에 많은 연구가 수행되고 있다²¹⁾.

3.1.2 시료제작

$Gd_{2-x}Eu_xO_3$ ($x=0.08$) 분말 시료는 Gd_2O_3 와 Eu_2O_3 의 화학적량 (stoichiometric amounts) 으로부터 준비되었다. Gd_2O_3 와 Eu_2O_3 를 혼합하여 20 시간 동안 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 소결하여 박막증착용 세라믹 표적 (Target)을 완성하였다. 이러한 과정을 통해 만들어진 세라믹을 PLD 용 표적으로 사용하기 위해서 직경은 1인치, 두께는 약 2.5 mm 의 크기로 연마하였다. 세라믹 표적을 이용하여 박막은 193 nm 의 파장을 갖는 ArF 엑시머 레이저를 사용한 PLD 방법으로 제작하였고, 표적과 기판 사이의 거리는 35 mm 로 유지시켰다. 레이저 fluence 는 대략 4.0 J/cm^2 이고, 박막 증착을 하기 전에 10분 동안을 예비 ablation 을 하여 표적의 표면에 존재하는 오염물질을 제거한 후 셔터를 열어 레이저 주파수를 1 Hz 로 박막을 10분 동안 증착시킨 다음 나머지 시간을 5 Hz 로 60 분 동안 증착하였다. $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 박막은 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 기판 온도 500, 600, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 산소 분압 100, 150, 250 mTorr 를 유지하여 성장시킨 시료를 사용하였다.¹⁾

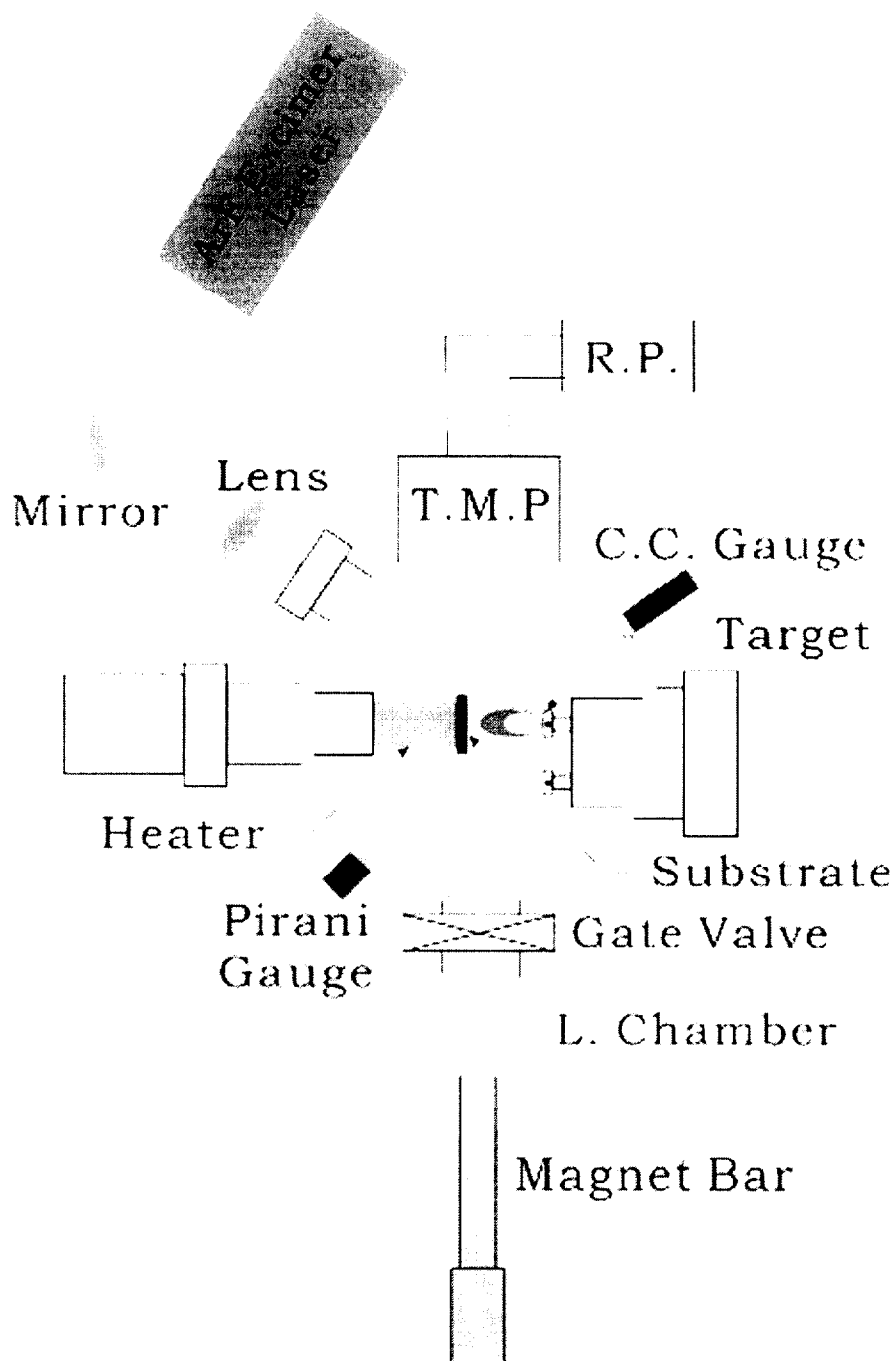


그림 4. PLD 장치

3.2 분광학 실험

PLD 방법으로 만들어진 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 박막을 사이트 선택적 여기 레이저 분석법으로 조사하였다. Nd:YAG(Spectron Laser Systems, model: SL800)의 532 nm 레이저로 펌핑한 색소레이저(Spectron Laser Systems, model: SL4000B/G)를 여기광으로 사용하였고, 색소는 Exciton 사의 rhodamine 590 + 610 을 사용하였다. 색소 레이저 발진기에 메탄올 1리터에 rhodamine 590-63.0 mg 과 rhodamine 610-30.6 mg을 넣는다. 그리고 색소 레이저 증폭기에 메탄올 1리터에 rhodamine 590-34.0 mg 과 rhodamine 610-12.4 mg을 넣는다. 시료는 그림 5 및 그림 6 과 같이 장치하였다. 그림 6 과 같이 박막에 각도를 주어 일부 레이저는 반사하고 나머지는 투과하게 하여 형광을 측정할 수 있었다. 시료는 저온용 접착제를 사용하여 홀더(holder)에 부착하였다. 측정신호는 모노크로미터(Acton Research Corporation, model: SpectraPro-750)를 사용하였다. 측정 신호는 PMT 를 사용하여 증폭하고, 오실로스코프(LeCroy model: 9310)를 사용하여 측정하였다. 여기파장은 파장측정기(Fizeau, model: Wavelength Meter 7711)를 사용하여 파장을 확인하였다. Cryostat 의 온도는 온도제어기(Lakeshore, model: 330)를 사용하여 제어, 측정하였다.

형광체 박막의 구조적 특징과 결정성을 조사하기 위하여 XRD(X-ray diffraction) 실험하였다. 사이트 선택적 여기 레이저 분석법을 사용하여 시료의 여기 스펙트럼, 방출 스펙트럼, 수명시간을 측정하였다.

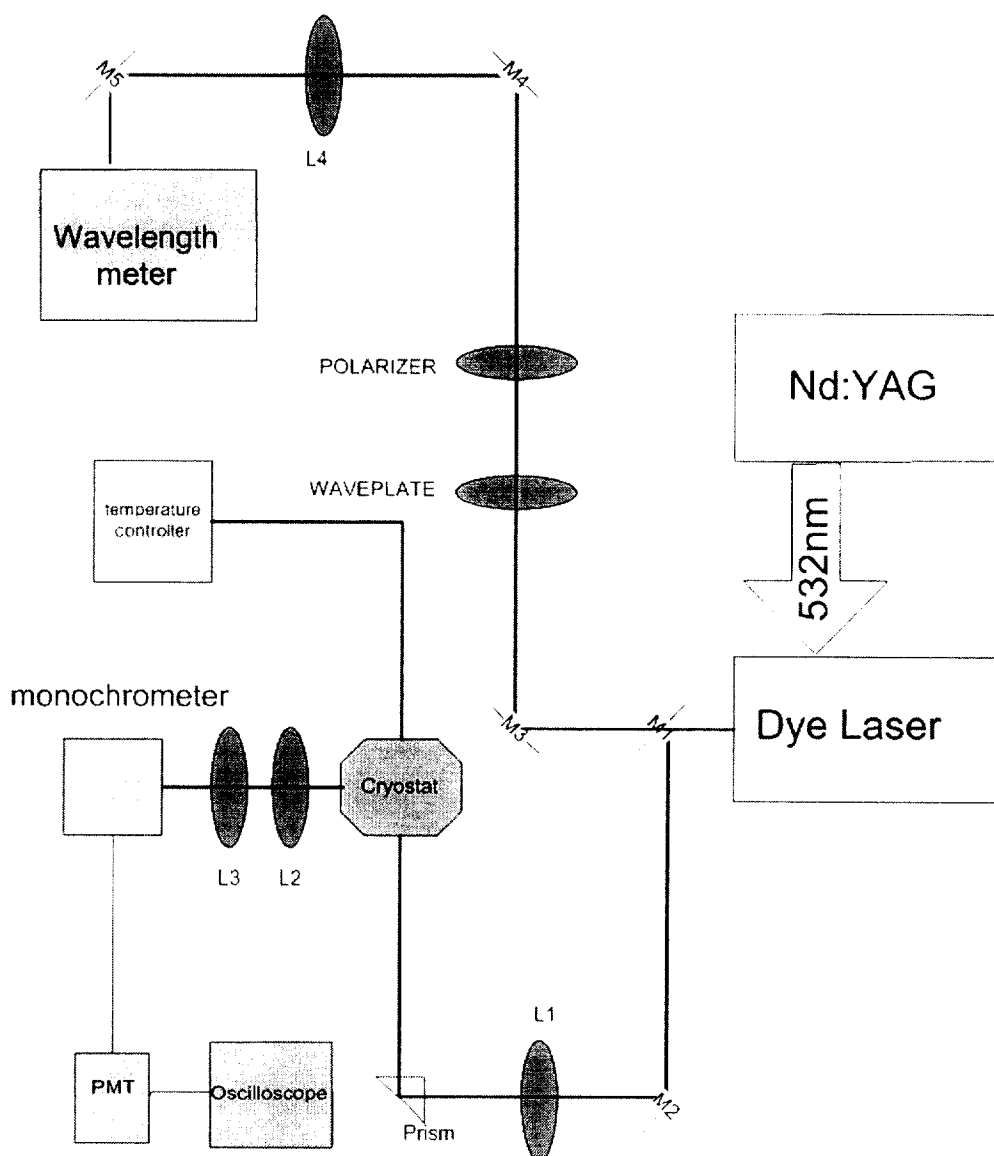


그림 5. 분광학 실험 장치. L1-L4:렌즈, M1(부분 투과거울), M2-5:반사거울

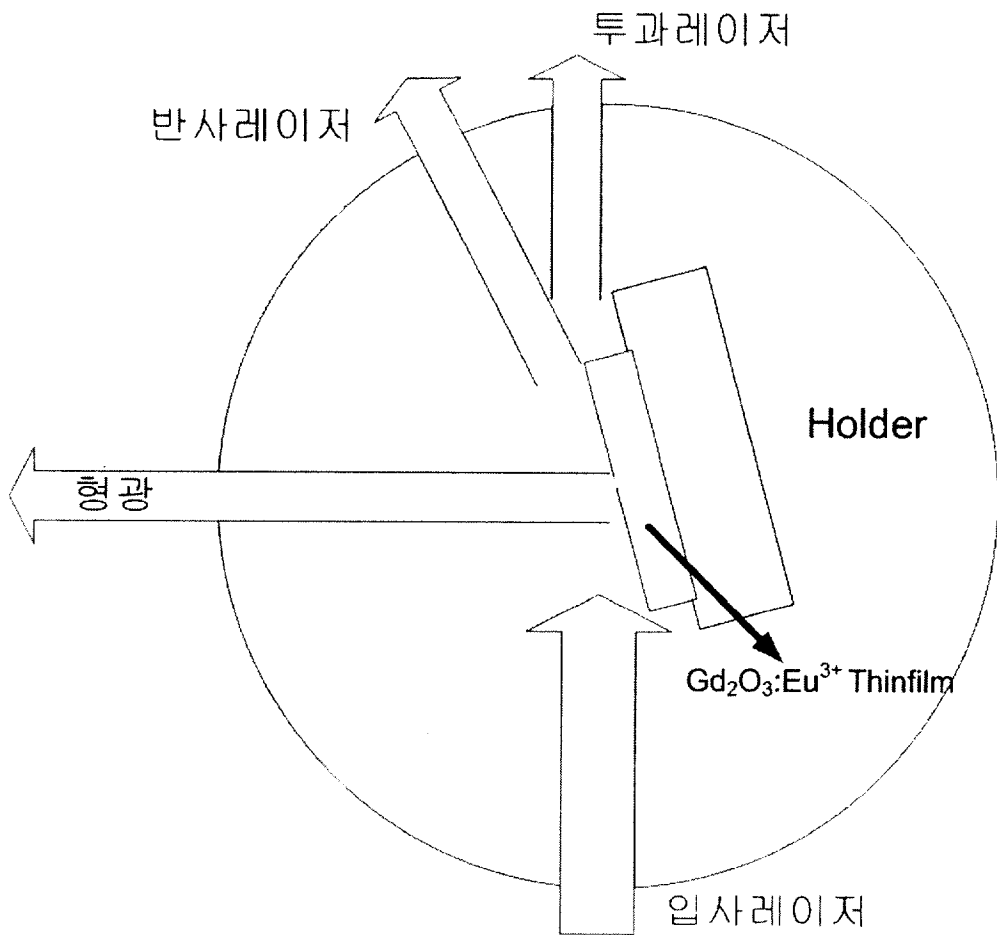


그림 6. Cryostat 내부 장치

저온을 만들기 위해 먼저 cryostat 내부의 공기를 진공 펌프를 작동하였다. 저온장치를 사용하여 온도를 내리면서 200 K 가 되면 cryostat 진공 벨브를 잠그고, 진공 펌프 작동을 중지시킨다. 그리고 목표 온도가 될 때 까지 기다린다. 목표 온도에서 안정한 상태가 되면 측정을 시작한다.

3.2.1 여기 스펙트럼 측정

먼저 입사되는 레이저의 파워가 일정한지 파워 미터를 사용하여 측정하고 색소레이저 파장이 안정 될 때 까지 기다린다. 그림 5 에서 L2, L3 렌즈로 형광을 모노크로미터의 슬릿(slit) 부분에 일치하도록 렌즈를 조정한다. 항상 동일한 부분이 측정되도록 한다. 레이저 파워가 안정되면 측정을 시작한다. 여기스펙트럼을 측정할 때는 모노크로미터를 사용하여 슬릿을 3 mm 일정하게 유지한다. 색소레이저의 파장을 변화 시켜가면서 오실로스코프 시간 커서(time-cursor) 위치는 360 μ s 로 하였다. 색소레이저에서 원하는 파장 이외의 파장을 제거하기 위하여 590 nm 필터를 사용하였고, 이때 L2, L3 렌즈를 사용하여 포커스를 조정하였다. 다른 시료를 사용할 때도 같은 포커스를 사용하여 측정하였다. 정확한 신호를 얻기 위하여 색소레이저의 파장 변화를 0.001 nm/s 의 낮은 속도로 변화시키며 측정하였다.

3.2.2 방출 스펙트럼 측정

방출 스펙트럼은 여기 스펙트럼의 피크위치에 색소레이저의 파장을 고정시키고, 모노크로미터의 파장을 변화시켜 측정하였다. 슬릿은 500 μ m 로 고정을 하였다. 오실로스코프의 시간 커서 위치는 865 μ s 에 고정하였고, 모노크로미터의 파장이동은 0.1 nm/min 로 하여 정밀한 측정이 가능하도록 하였다.

3.2.3 수명시간 측정

수명시간을 측정할 때는 시료에 조사되는 색소레이저의 파장을 고정하고, 모노크로미터의 파장을 고정하여 원하는 파장의 수명시간을 측정할 수 있었다. 수명시간을 측정할 때는 일반적으로 슬릿을 크게 개방하여 측정하지만 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 경우 형광 효율이 아주 좋았기 때문에 슬릿을 1 mm 만 개방하여 측정하였다. 정확한 측정을 위해 오실로스코프에 600 Ω 을 사용하여 신호를 증폭시켰다. 입력신호의 보정을 위하여 먼저 수명시간을 측정하고, 모노크로미터의 신호 입력부 슬릿을 0 mm 로 닫고 background 신호를 측정한다. 측정신호에서 background 신호를 빼주어, 수명시간을 측정한다. 파장측정기의 파장값은 진공 속에서의 파장이고, 모노크로미터의 측정값은 공기중의 파장이다.

4. 결과 및 논의

표 8 과 같이 7개의 시료에 대하여 각각 시료에 여기 스펙트럼, 방출 스펙트럼, 수명시간을 측정하였다. 4.1절에서는 21 K 에서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 스펙트럼을 측정하여 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 박막에서 monoclinic 상 및 cubic 상을 구분하여 각 사이트의 대칭성을 분석하였다. 4.2절에서는 각 사이트를 여기하여 방출하는 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 전이의 형광스펙트럼을 수명시간 측정과 함께 분석하였다. 4.3절에서는 측정 온도에 따른 여기 스펙트럼 및 방출 스펙트럼의 변화를 측정하였다. 4.4절에서는 박막 성장시 기판 온도 및 산소 분압에 따른 여기 스펙트럼의 변화와 XRD를 비교하였다. 표 8 은 박막 성장시 산소 분압 및 기판 온도에 따라 시료의 이름을 명하였다. 표 8 에서 시료 III와 ii는 동일한 시료이다.

표 8. $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 박막 성장 조건에 따른 시료 명칭

시료이름	산소분압(mTorr)	기판온도(℃)
I	100	600
II	150	600
III	200	600
IV	250	600
V	300	600
i	200	500
ii	200	600
iii	200	700

4.1 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 스펙트럼

그림 7 은 21 K 에서 색소레이저의 파장을 575.4 nm 에서 584 nm 까지 변화시켜가면서 측정한 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 전이 여기스펙트럼이다. 여기서 스펙트럼 측정시 monitoring 한 방출 형광은 5D_0 에서 7F_J ($J = 1, 2$) 로 전이하는 전체 형광(total luminescence)이었다 (그림 8 참조).

여기 스펙트럼에서 그림 7 과 같이 4개의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 피크가 관찰되었다. 각각의 피크는 578.50 nm, 580.92 nm, 582.52 nm, 582.54 nm 에 위치하고 있고, 이를 a, b, c, d 로 표시하였다. a, b, c 및 d 피크의 반치폭(full width at half maximum; FWHM)은 14.85 cm^{-1} , 3.55 cm^{-1} , 17.19 cm^{-1} , 6.51 cm^{-1} 를 가진다. 이 중 580.92 nm 의 b 피크는 상대적으로 좁은 선폭을 가지며, 582.50 nm 부분의 c, d 피크는 서로 중첩되어 있다. 이를 구별하기 위하여 그림 7-B 는 이를 상세히 측정하여, 정확한 피크 위치를 확인하였다.

그림 7 과 같이 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기스펙트럼에서 4개의 피크가 존재한다는 사실은 Eu^{3+} 이온이 Gd_2O_3 박막에서 최소한 4 종류의 서로 다른 환경에 있음을 의미한다. 그 이유는 Eu^{3+} 이온의 5D_0 , 7F_0 준위는 결정장 속에서 분리가 되지 않는 단일 준위이기 때문이다. 그림 9 과 같이 Gd_2O_3 박막에서 서로 다른 환경 속에 놓여있는 Eu^{3+} 이온은 5D_0 준위가 조금씩 다르다. 측정된 4개의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기스펙트럼 피크 위치와 Gd_2O_3 에서 지금까지 알려진 Eu^{3+} 의 5D_0 준위를 비교하여 b 피크는 cubic $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 5D_0 준위이고, a, c, d 는 monoclinic Gd_2O_3 에 첨가된 Eu^{3+} 의 5D_0 준위에 대응됨을 확인하였다.⁷⁾

Cubic Gd_2O_3 의 b 피크에 해당하는 Eu^{3+} 는 C_2 대칭을 가지고 그림 2 와 같은 대칭에 해당한다. Monoclinic Gd_2O_3 의 a, c, d 피크는 모두 C_s 대칭을 가진다. 편의상 a, c, d 에 해당하는 C_s 대칭을 각각 $C_s(\text{I})$, $C_s(\text{II})$, $C_s(\text{III})$ 라 하고 그림 3 과 같은 대칭성을 가진다. Monoclinic Gd_2O_3 결정의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기스펙트럼은 Yakel⁴⁾, Bihari¹⁵⁾, Daly¹⁷⁾ 등에 의해 보고되었다. Yakel은 monoclinic Eu_2O_3 의 결정에서 서로 다른 3개의 상이 존

재한다는 것을 발표하였고, Bihari 는 monoclinic Eu_2O_3 결정에서 사이트 에너지 전이를 연구하였다. Daly 는 monoclinic $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 결정에서 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_{0,1,2}$ 및 ${}^5\text{D}_{0,1,2} \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, \dots, 6$) 을 선택적 사이트 여기 방법으로 각 사이트를 조사 발표하였다.

본 연구의 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 monoclinic 의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 여기스펙트럼이 cubic 의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 선폭보다 더 넓은 이유는 Gd_2O_3 의 monoclinic 의 C_s 사이트가 cubic Gd_2O_3 의 C_2 사이트 보다 박막 성장 과정 중에 distortion 정도가 더 크기 때문으로 여겨진다. 그리고 monoclinic Gd_2O_3 박막의 a, c, d 피크 선폭은 Yake⁴⁾ 등이 보고한 monoclinic Gd_2O_3 결정의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 여기 스펙트럼의 피크 선폭보다 더 넓은 것을 확인하였다. 이 이유도 앞에서 말한 이유인 결정화 정도에 따른 것으로 여겨진다. 그에 따라 inhomogeneous broadening이 증가한 것으로 여겨진다.

불순물로 첨가된 Eu^{3+} 는 Gd_2O_3 의 Gd^{3+} 자리를 차지한다. Cubic Gd_2O_3 는 그림 2 와 같이 두 종류의 서로 다른 Gd^{3+} 사이트(C_2 , S_6)가 존재한다. 그러나 그림 7 에서는 C_2 대칭을 가진 피크만 관찰된다. 2.1.5에서 설명한 것과 같이 S_6 대칭은 중심 대칭군(centrosymmetry)을 가지기 때문에 symmetry selection rule 에서 induced ED transition 이 금지된다. 반면에 cubic Gd_2O_3 의 C_2 와 monoclinic Gd_2O_3 의 $\text{C}_s(\text{I})$, $\text{C}_s(\text{II})$, $\text{C}_s(\text{III})$ 는 induced ED transition 이 허용된 전이이다 (표 5 참조). Distortion 이 크다면 symmetry selection rule 이 깨어지고, e 지점에 피크를 확인할 수 있을 것이다. 하지만 cubic Gd_2O_3 의 S_6 사이트에 들어간 Eu^{3+} symmetry selection rule 을 잘 따르는 것을 확인하였다.

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 경우는 cubic 상만 존재하는데,²³⁾ 특이하게 본 연구와 같이 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 박막은 cubic 상과 monoclinic 상이 동시에 존재한다. Gd_2O_3 나 Y_2O_3 결정에서는 cubic 이나 monoclinic 상이 동시에 존재할 수 없으며, 결정에서 cubic 상은 융점이 1220 - 1300 °C, monoclinic 상은 융점이 1400 °C 이다. Monoclinic 상은 cubic 상 보다 더 높은 온도에서 결정이 형성되는데, 이것이 박막에서는 동시에 존재하는 것은 흥미로운 일이다.²⁴⁾ 이러한 현상에 대해서는 정확한 원인은 아직 알려지지 않았다.

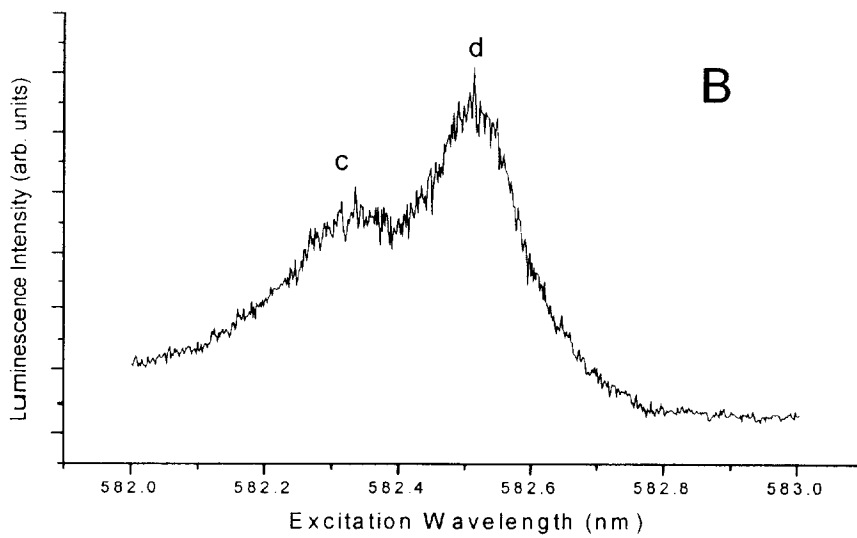
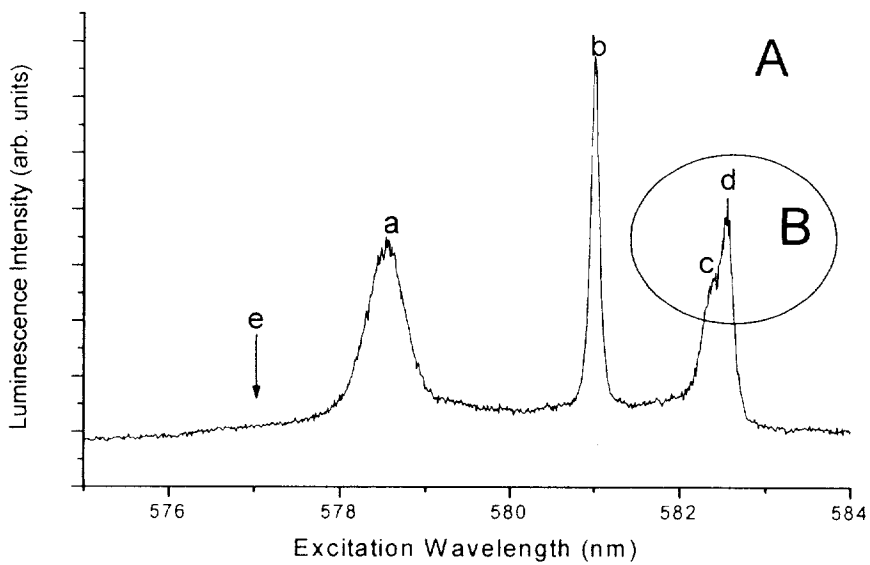


그림 7. 시료 II의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 스펙트럼

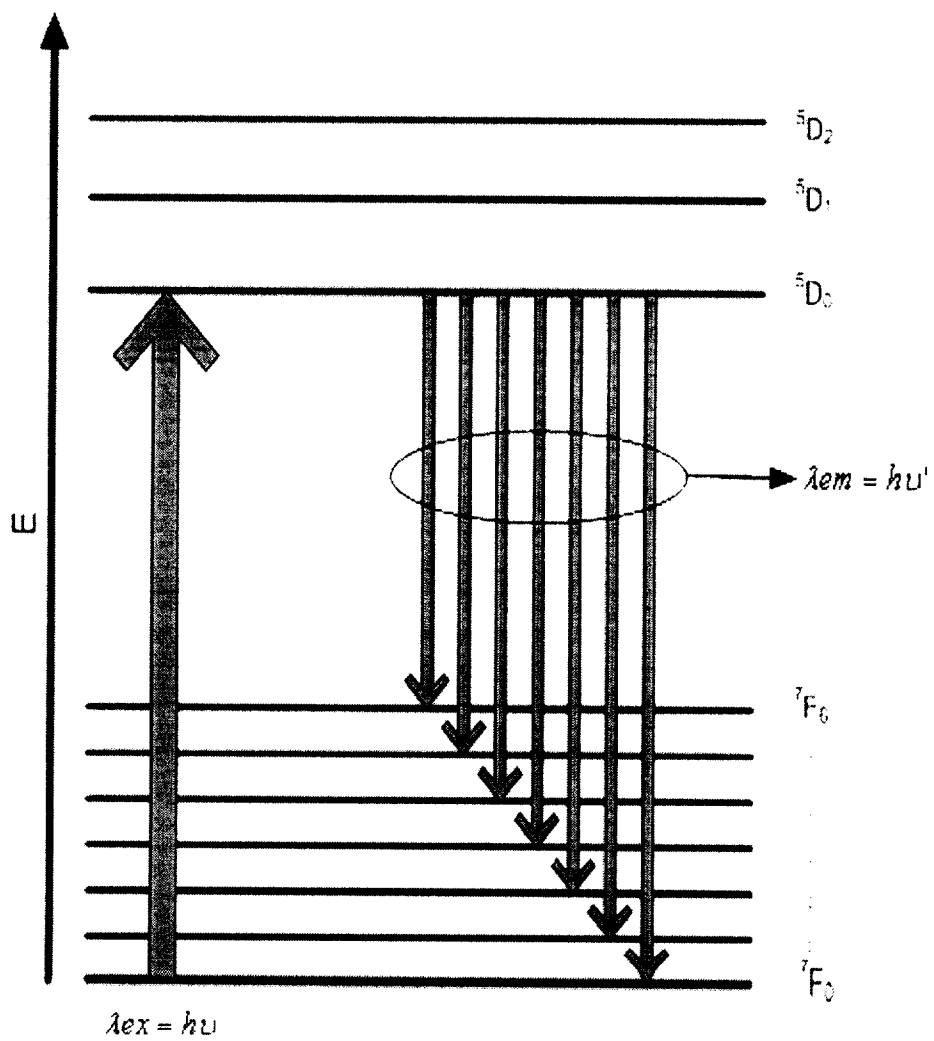


그림 8. 여기, 방출 약도

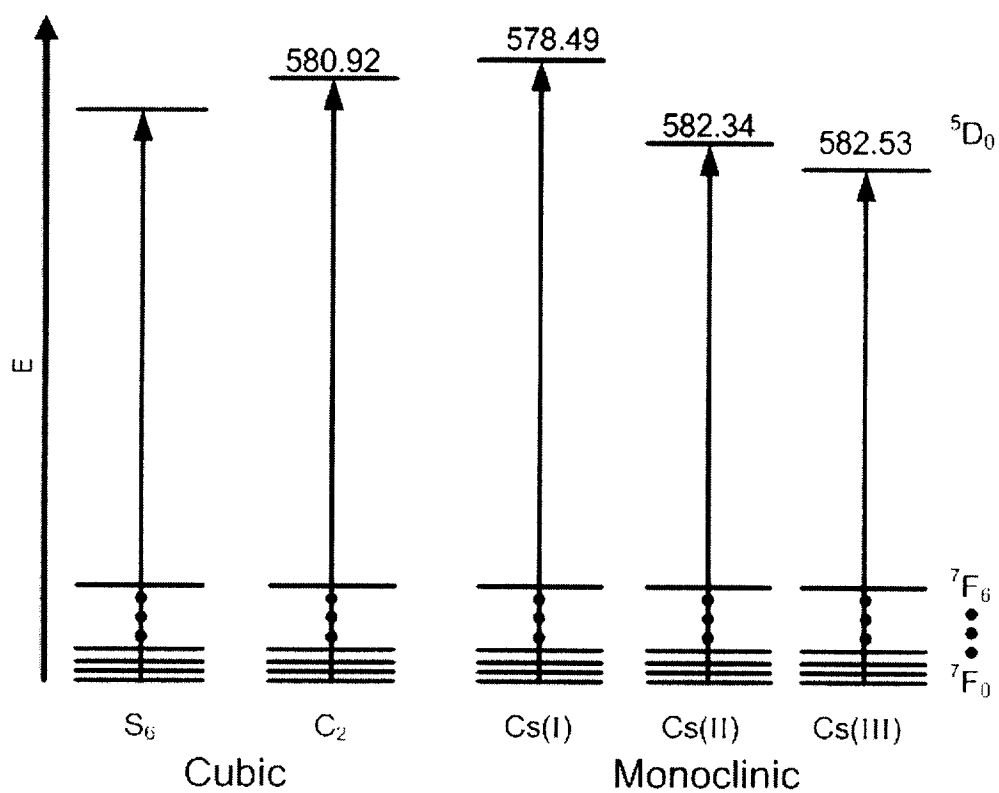


그림 9. Energy level diagram

4.2 사이트 선택적 여기에 의한 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2$) 방출 스펙트럼

21 K 에서 $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ 여기 스펙트럼에서 관찰한 4개의 Eu^{3+} 사이트 (a:C_S(I), b:C₂, c:C_S(II), d:C_S(III))를 색소레이저의 파장을 tuning 하여 (a:578.49 nm, b:580.92 nm, c:582.34 nm, d:582.52 nm) 각 사이트를 여기 하여 그림 10 와 같은 방출 스펙트럼을 얻었다. 그 결과 각각의 사이트로부터 나오는 형광 스펙트럼이 서로 다른 형태를 보이고 있다(그림 10).

Cubic Gd₂O₃ 의 C₂ 와 비교하면 monoclinic Gd₂O₃ 에서 C_S(I), C_S(II), C_S(III) 사이트의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2$) 방출 스펙트럼은 같은 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 이러한 3개의 사이트 모두가 624 nm 위치에서 최대 피크가 나타났다. 이와 달리 cubic Gd₂O₃ 에서 C₂ 대칭인 b 사이트를 여기하는 경우 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이인 610 nm에서 최대의 피크가 나타났다. 590 nm 근처의 피크들은 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 에 해당하는 것이고, 610 nm 근처의 피크들은 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 에 해당하는 피크들인데, 각 사이트의 방출 스펙트럼 피크 위치는 이미 알려진 값들과 잘 일치하였다.⁶⁷⁾

21 K 에서 여기 파장을 a:578.49 nm, b:580.92 nm, c:582.34 nm, d:582.52 nm 에 두고 방출 스펙트럼은 주피크인 a:623.39 nm, b:611.00 nm, c:623.39 nm, d:623.39 nm 에서 수명시간을 측정한 결과 C_S(I), C₂, C_S(II), C_S(III) 사이트가 각각 847 μ s, 733 μ s, 657 μ s, 637 μ s 로 다른 것을 알 수 있었다. C_S(II), C_S(III) 의 경우 비슷한 수명시간을 나타내었다.

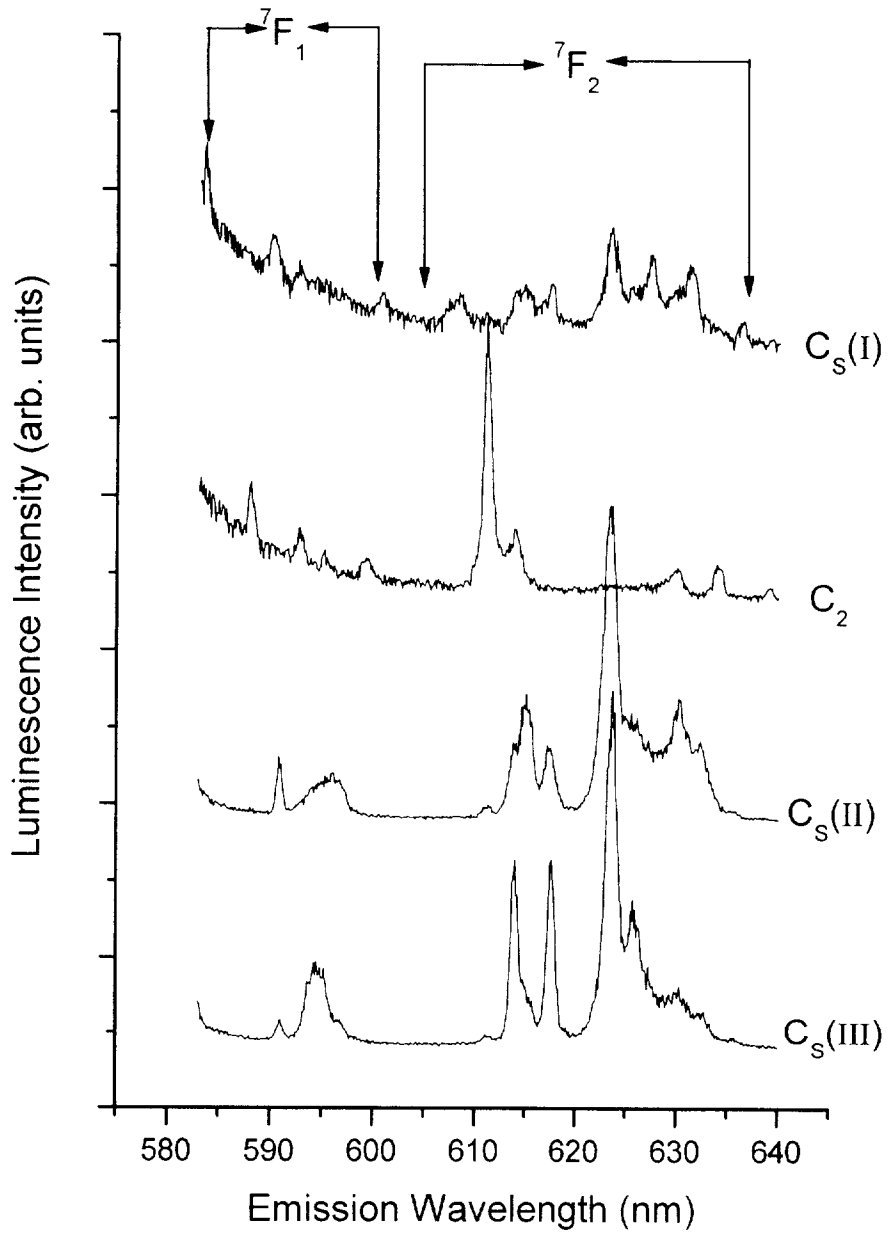


그림 10. 시료 II의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2$) 방출 스펙트럼

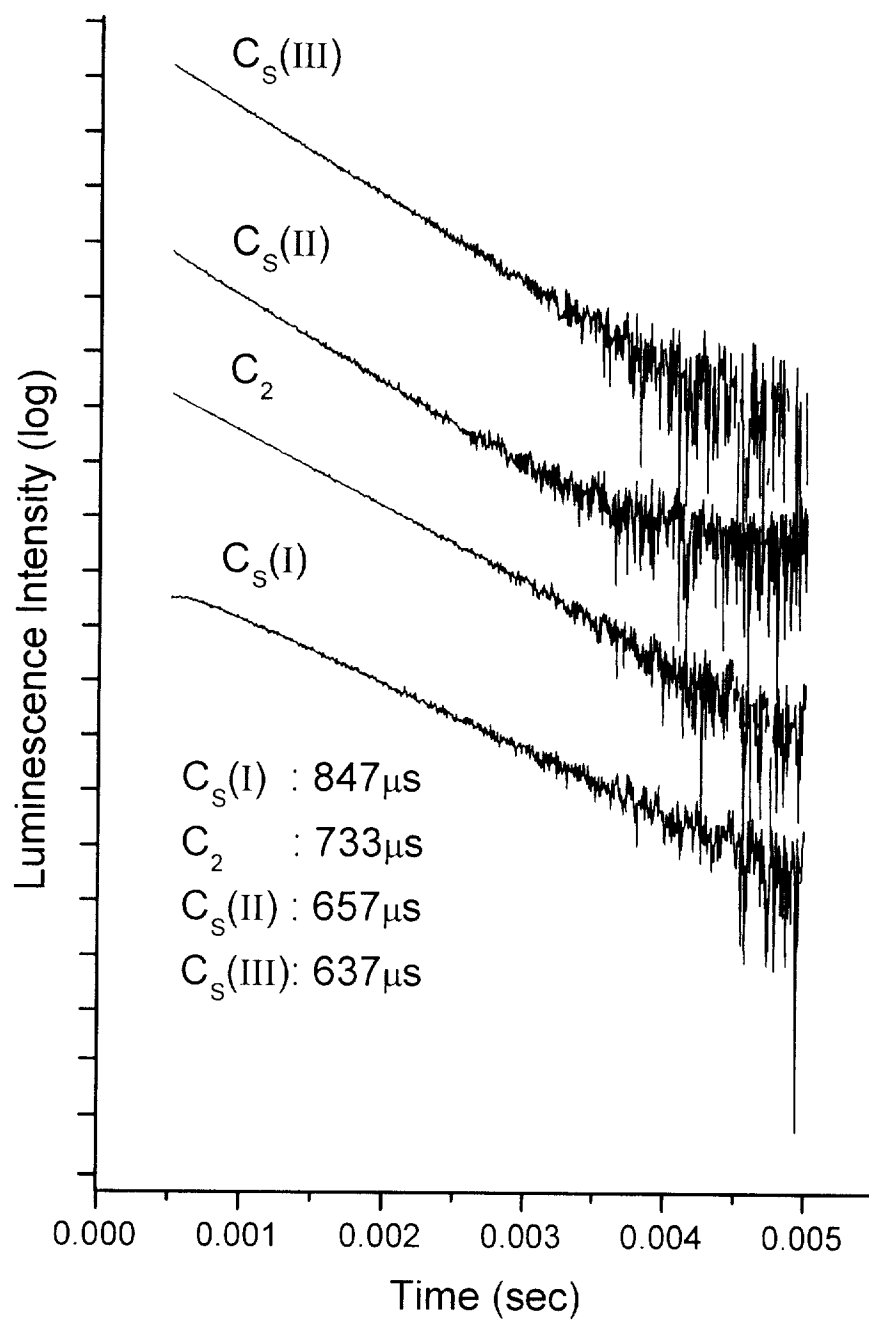


그림 11. 시료 II에 대한 각 피크의 형광 감쇠

4.3 측정온도에 따른 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 및 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2$) 방출 스펙트럼 변화

시료의 온도를 21 K 에서 295 K 까지 높여 가며 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 및 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2$) 방출 스펙트럼을 측정하였다. 그림 12 은 21 K, 100 K 및 295 K 에서의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 스펙트럼이다. 측정온도가 100 K 로 높아짐에 따라 c:C_s(II), d:C_s(III) 의 피크는 서로 중첩되어 구별을 할 수 없다. 이 두 피크를 100 K 이상의 온도에서는 c-d 또는 C_s(II-III) 로 표시하겠다. 온도에서의 피크 위치는 표 9 과 같다. 온도가 21 K 에서 295 K 로 올라가면 b:C₂ 는 0.88 cm^{-1} , 6.81 cm^{-1} 만큼 단파장 쪽으로 이동하였고, c-d:C_s(II-III) 사이트 역시 100 K $\rightarrow$ 295 K 로 온도가 올라가면서 10.62 cm^{-1} 만큼 단파장 쪽으로 이동하였다. 반면에 a:C_s(I) 의 경우는 피크의 위치는 큰 변화가 없었다.

측정 온도가 높아질수록 monoclinic 상 C_s(I), C_s(II), C_s(III) 사이트에 대등하는 a, c, d 피크가 cubic 상 C₂ 에 대응되는 b 피크 보다 상대적으로 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 cubic 상의 C₂ 사이트의 Eu³⁺ 이온에서 monoclinic 상의 C_s(I), C_s(II), C_s(III) 사이트의 Eu³⁺ 이온으로의 에너지 전달을 예상 할 수 있다.

이를 확인하기 위해서 온도별로 확인된 각각의 피크에 색소레이저의 파장을 tuning 하여 100 K (그림 13-A), 295 K (그림 13-B) 에서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2$) 방출 스펙트럼을 측정하였다. 그림 13 에서 C₂ 사이트를 여기 할 때 나타나는 611 nm 위치의 피크가 C_s(I), C_s(II-III) 사이트를 여기 할 때도 나타나는 것을 확인 하였다. 그리고 C_s(I), C_s(II-III) 사이트를 여기 할 때 나타나는 624 nm 위치의 피크도 작게 보이지만 C₂ 사이트를 여기 할 때도 나타나는 것이 확인 되었다. 측정온도가 295 K 로 높아지면서 그림 13-B 에서 C₂ 사이트의 624 nm, C_s(II-III) 사이트의 611 nm 부분 (점선 원형)에서 상대적인 크기가 더욱 커진 피크를 확인 할 수 있다.

표 10 은 a, b, c-d의 각 피크에서 슬릿을 3 mm 로 고정하고 수명시간을 온도별로 측정하였다. a 피크는 150 K 에서 가장 긴 수명시간을 나타내었고, b, c-d 피크는 온도가 증가할수록 수명시간이 짧아졌다.

온도에 따른 측정결과 cubic $C_2 \rightarrow$ monoclinic $C_s(I)$, $C_s(II)$, $C_s(III)$ 로 일방적인 에너지 전달은 아닌 것으로 확인 되었다. 따라서 그림 14 와 같은 온도 증가에 따른 cubic, monoclinic 사이의 에너지 전이를 나타내었다. 측정 온도가 21 K $\rightarrow$ 100 K $\rightarrow$ 295 K 로 높아지면서 포논의 영향이 커지고 ΔE_1 , ΔE_2 만큼의 에너지는 얻거나 잃게 되면서 cubic $\leftrightarrow$ monoclinic 간에 서로 에너지 전이가 생긴다.

표 9. 시료 II 의 측정 온도에 따른 $^7F_0 \rightarrow ^7D_0$ 여기 스펙트럼 피크 위치

	a ($C_s(I)$)	b (C_2)	c ($C_s(II)$)	d ($C_s(III)$)
21 K	578.49 nm	580.92 nm	582.34 nm	582.52 nm
100 K	578.51 nm	580.89 nm	582.39 nm	
295 K	578.48 nm	580.66 nm	582.03 nm	

표 10. 시료 II 의 측정 온도에 따른 각 피크의 수명 시간

온도(K)	a 피크 (μs)	b 피크 (μs)	c-d 피크 (μs)
21	930	750	620
50	1090	740	600
100	1190	730	580
150	1200	720	590
200	1170	710	590
250	1140	710	570
295	1110	710	580

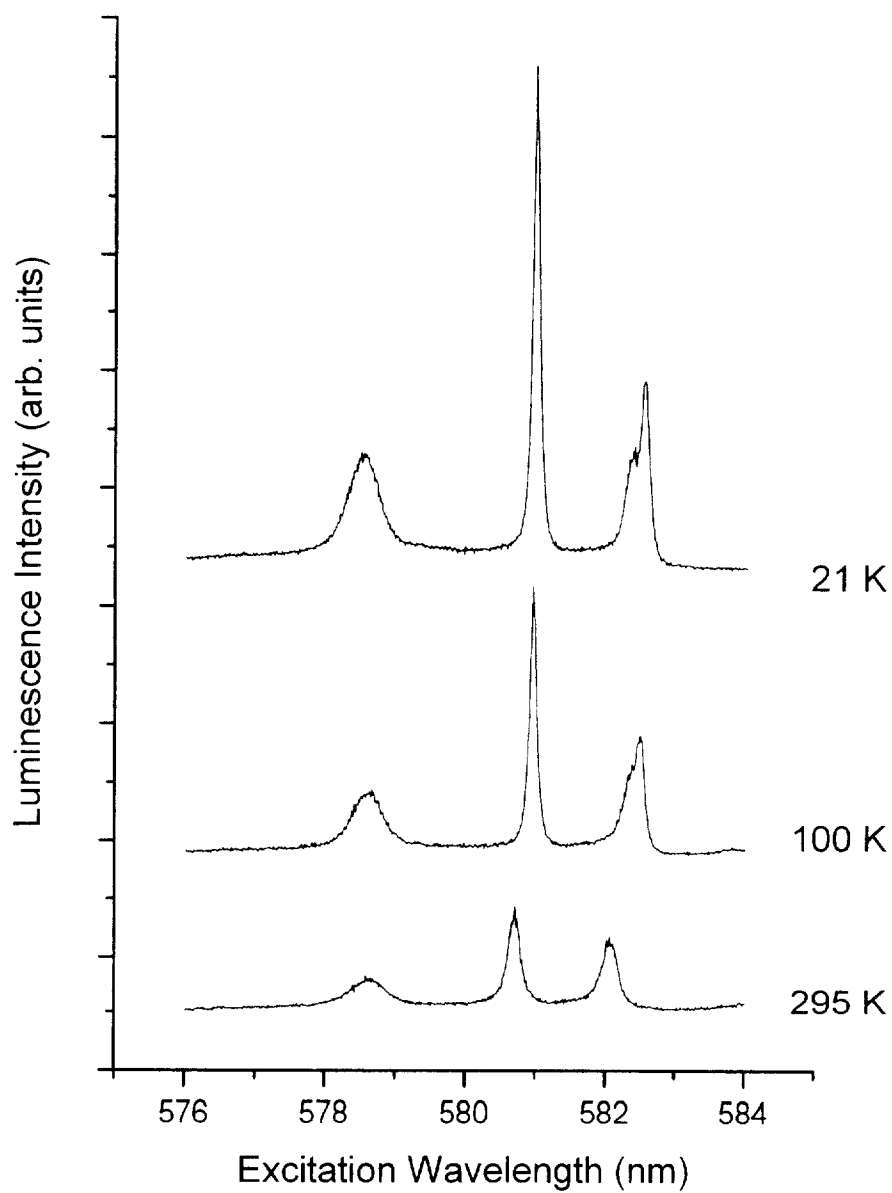


그림 12. 시료 II의 측정온도에 따른 여기 스펙트럼

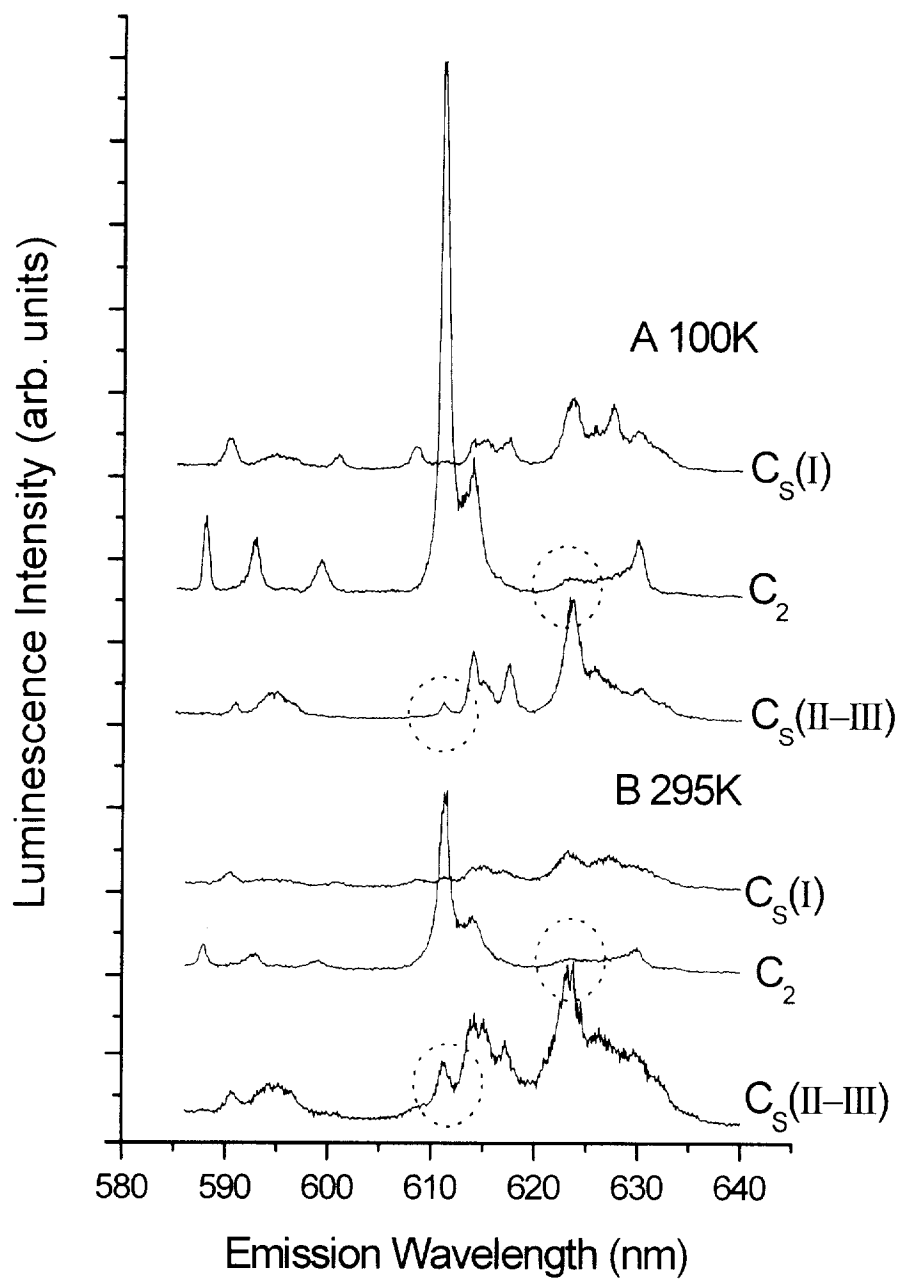


그림 13. 시료 II의 측정온도에 따른 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2$) 방출 스펙트럼

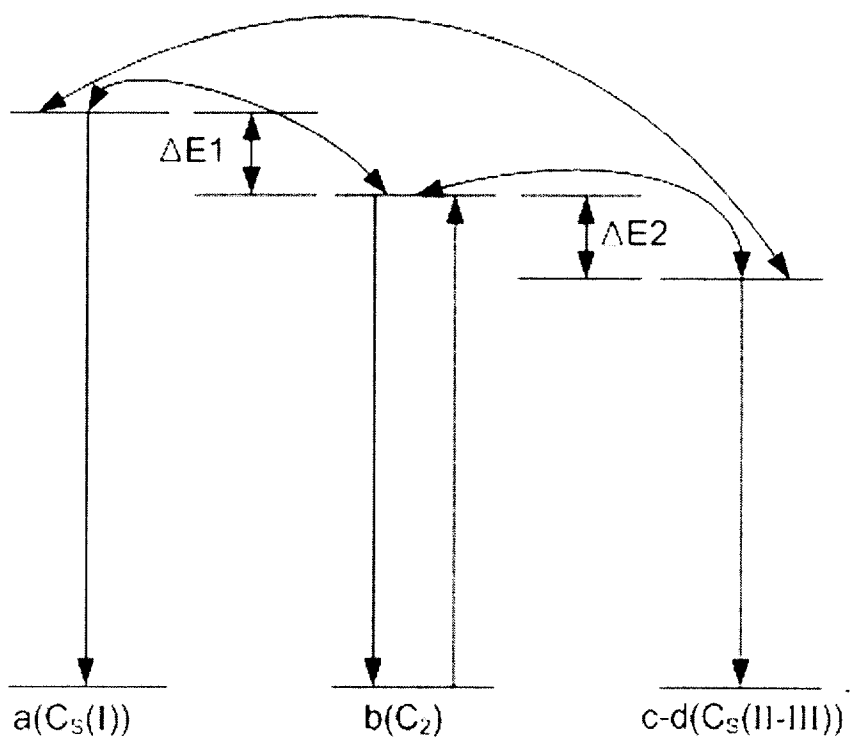


그림 14. a, b, c-d 준위 사이의 에너지 전이

4.4 기판 온도 및 산소 분압을 달리하여 성장시킨 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 박막 형광 특성

그림 15 는 21 K 에서 기판 온도 500, 600, 700 °C 에서 성장한 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ 여기 스펙트럼이다. 기판온도 500 °C 에서 성장한 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 박막은 Cs(I) , Cs(II) , Cs(III) 의 monoclinic 상을 확인할 수 없고 cubic 인 b 피크만 확인할 수 있다. 기판온도 600, 700 °C 에서 성장한 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 박막은 그림 7 에서와 같이 4개의 $a(\text{Cs(I)})$, $b(\text{C}_2)$, $c(\text{Cs(II)})$, $d(\text{Cs(III)})$ 피크를 확인할 수 있다. 기판온도 700 °C 에서 성장한 박막의 C_2 사이트 형광이 상대적으로 가장 큰 것을 알 수 있다.

그림 16 의 XRD 측정에서도 기판온도 따라서 박막의 결정화 정도가 달라지는 것을 확인 할 수 있다. 그림 16 에서 28 ° 위치에 $\text{C}(222)$, 58 ° 위치에서 $\text{C}(444)$ 에서 cubic 구조라는 것을 알 수 있었고, 31 ° 부분에서 $\text{M}(402)$ 라는 monoclinic 구조를 분석할 수 있었다. 기판온도 700 °C 에서 cubic 상이 상대적으로 가장 큰 것을 확인할 수 있다. 그림 15 의 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ 여기 스펙트럼 결과와 잘 일치하고 있다.

그림 17 은 21 K 에서 산소 분압 100, 150, 250 mTorr 에서 성장한 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ 여기 스펙트럼이다. 100, 150, 250 mTorr 에서 모두 $a(\text{Cs(I)})$, $b(\text{C}_2)$, $c(\text{Cs(II)})$, $d(\text{Cs(III)})$ 피크를 확인할 수 있다. 산소 분압에 따라 상대적으로 C_2 인 cubic 보다 Cs(I) , Cs(II) , Cs(III) 인 monoclinic 상이 커짐을 확인했다. 산소 분압 150 mTorr 에서 성장한 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 monoclinic 상이 상대적으로 가장 큼을 확인 할 수 있다.

그림 18 은 산소분압을 달리하여 성장한 박막에 XRD 를 사용하여 측정하였다. 산소분압에 따라 결정화 정도가 달라지는 것을 확인 하였다. 그림 18 에서 28 ° 위치에 $\text{C}(222)$, 58 ° 위치에서 $\text{C}(444)$ 에서 cubic 구조라는 것을 알 수 있었고, 31 ° 위치에서 $\text{M}(402)$, 63 ° 위치에서 $\text{M}(804)$ 라는 monoclinic 구조를 분석할 수 있었다. 산소분압 250 mTorr 에서 cubic 상이 상대적으로 가장 큰 것을 확인할 수 있다. 그림 17 의 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ 여기 스펙트럼과 잘 일치하고 있다.

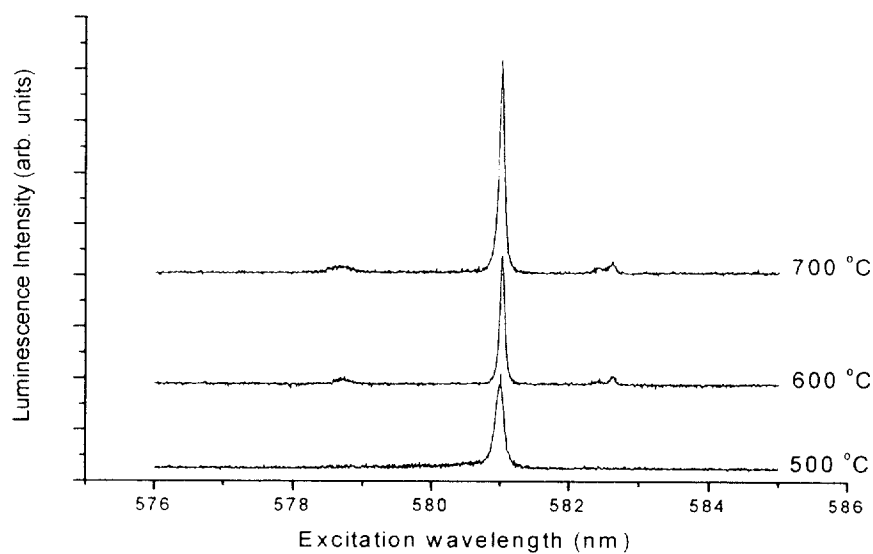


그림 15. 시료 i, ii, iii 의 여기 스펙트럼

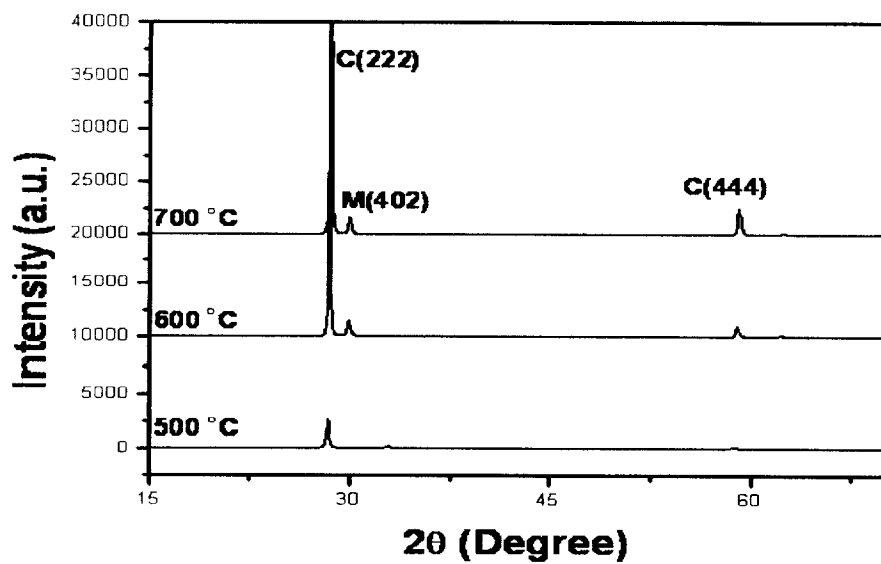


그림 16. 시료 i, ii, iii의 XRD

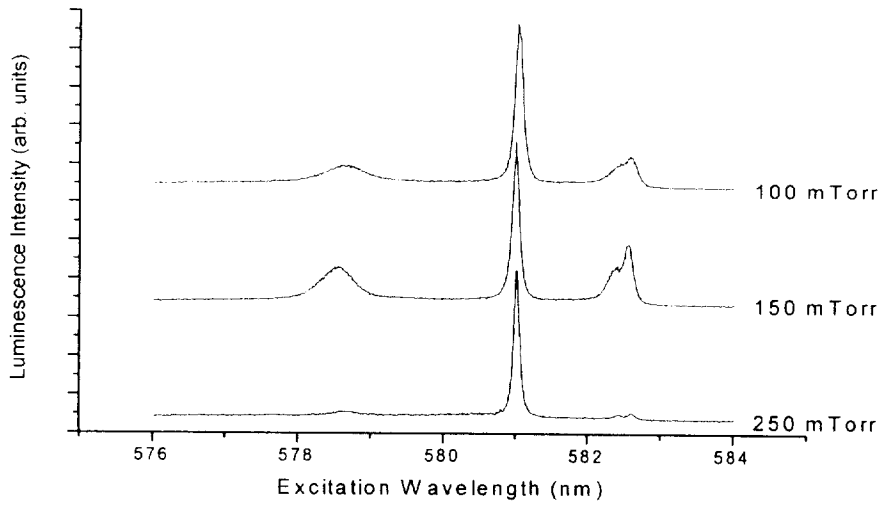


그림 17. 시료 I, II, IV 의 여기 스펙트럼

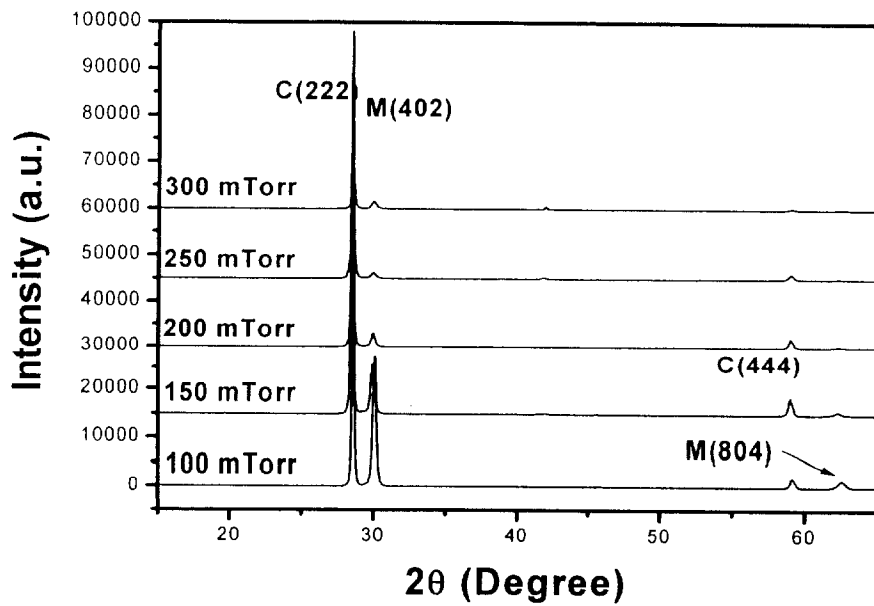


그림 18. 시료 I, II, III, IV, V 의 XRD

5. 결론

본 연구는 PLD 기법으로 만들어진 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 박막의 결정구조를 21 K, 100 K 및 295 K 에서 사이트 선택적 레이저 여기 분광의 방법으로 형광학 특성을 조사하였다.

박막에 대한 사이트 선택적 레이저 여기 분광의 방법으로 Eu^{3+} 의 여기 스펙트럼, 방출 스펙트럼, 수명시간 등의 여러 가지 미세한 스펙트럼을 측정하였으며, Gd_2O_3 에 불순물로 첨가된 Eu^{3+} 이온이 Gd^{3+} 자리에 들어가 박막속에서 어떠한 상태로 존재하는지 연구하였다.

Gd_2O_3 박막에 Eu^{3+} 이온이 Cs(I) , C_2 , Cs(II) , Cs(III) 의 최소한 4 종류의 서로 다른 환경에 있음을 확인하였다. 박막은 결정보다 결정화 정도가 낮기 때문에, 결정에서 보다 넓은 반치폭을 가지는 것을 확인하였다.

Gd_2O_3 의 cubic 상은 C_2 대칭과 S_6 대칭을 가진다. Judd-Ofelt 의 symmetry selection rule 에 따라, 유도된 전기쌍극자 전이는 오직 사이트의 점군이 대칭중심을 포함하지 않을 때 관찰할 수 있다고 하였다. 따라서 C_2 대칭은 관찰이 가능하고, S_6 대칭은 관찰이 되지 않았다. 결정의 distortion 이 큰 경우에는 이런 이론에 위배되는 경우가 있는데, 측정된 Gd_2O_3 박막에서는 symmetry selection rule이 잘 적용되었다. Gd_2O_3 나 Y_2O_3 결정에서는 cubic 이나 monoclinic 상이 동시에 존재할 수 없으며, 한 가지 상만을 가지는데, 박막에서 2가지 상이 나타났다.

Cubic 과 monoclinic 사이의 에너지 전이를 조사한 결과 시료의 온도가 높아질수록 cubic C_2 대칭과 monoclinic Cs(I) , Cs(II) , Cs(III) 대칭에서 서로 에너지를 전이가 있음을 확인하였다.

기판온도와 산소농도를 달리하여 박막을 성장 시켜 cubic 과 monoclinic 을 제어 할 수 있었다. 기판온도 600 $^{\circ}\text{C}$, 산소 농도가 250 mTorr 에서 monoclinic 상이 상대적으로 가장 작았고, 형광효율도 가장

좋은 것으로 나타났다. 분석을 XRD 와 비교하여 cubic 상과 monoclinic 상의 존재를 확인하고 분석이 정확함을 알 수 있었다.

본 연구는 최초로 사이트 선택적 여기 분광학 방법으로 박막 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ 의 여기, 방출 및 수명시간을 분석하였고, 정확한 분석이 된다는 것을 알 수 있었다. 앞으로는 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 의 여기, 방출 및 수명시간을 분석하여 더 많은 정보 획득이, 향후 우수한 형광체 박막을 만들거나 새로운 박막을 성장시키는데 많은 도움이 될 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- 1) 배종성, 정중현, 이성수, 새물리 **48**, 109 (2004).
- 2) S. Y. Seo and S. H. Lee, J. Appl. Phys. **92**, 5248 (2002).
- 3) M. Buijs, A. Meyerink and G. Blasse, J. Lumin. **37**, 9 (1987).
- 4) Harry L. Yakel, Acta Cryst. B **35**, 564 (1979).
- 5) R. Jagannathan, T. R. N. Kutty, M. Kottaisamy and P. Jeyagopal, Jpn J. Appl. Phys. **33**, 6207 (1994).
- 6) J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, and P. Caro, Phys. Rev. B **23**, 607 (1981).
- 7) J. G. Daly and J.A Schmidt, Phys. Rev. B **27**, 5250 (1983).
- 8) 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).
- 9) 金淙澤, "化學結合과 群論", 螢雪出版社 (1985).
- 10) H. Koizumi, Acta Cryst. B **32**, 2680 (1977).
- 11) 하영구, 하운경, "란탄족 원소들의 화학", 푸른길 (1999).
- 12) G. H. Dieke, "*Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*" Interscience Publishers, New York (1968).
- 13) W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, J. Chem. Phys. **90**, 343 (1989).
- 14) 장만송, " Sm^{2+} 이온이 첨가된 $KMgF_3$ 결정의 성장 및 레이저 분광학 연구",釜慶大學校 大學院 (2003).
- 15) G. Blasse and B. C. Gramaier, "*Luminescent materials*" Springer. Verlag Berlin Heidelberg (1996).

- 16) 李廷鎔 "재료 결정학(*The Crystal Structure of materials*)", 淸文閣 (1997).
- 17) C. Görller-Walrand and K. Binnemans, Chapter 44, in "*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*" (ed. K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring), (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- 18) T. Kawano, T. Sei, T. Tsuchiya, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 2178 (1991).
- 19) Hiroshi Nakasima, Siteki Hazumi, Tazumi, Tadashi Kamiya, Kouji tominaga and Masaru Okada, Jpn, J. Appl. Phys. **33**, 5139 (1994).
- 20) S. Ibuki, T. Nakagawa, and Y. Hamakawa, Jpn, J. Appl. Phys. **29**, 532 (1990).
- 21) D. B. Chrisey and G. K. Hubler, "*Pulse laser deposition of thin films*" John Wiley and Sons INC, (1994).
- 22) 이상열, "펄스레이저 증착법의 원리와 응용" 전기학회지 **45**, 17 (1996).
- 23) J. S. bea, S. B. Kim, J. H. Jeong, J. C. Park, D. K. Kim, S. H. Byeon, S. S. Yi, Thin Solid Films **471**, 224 (2005).
- 24) S. Y. Seo, K,-S. Sohn, H. D. Park, and S. Lee, J. Electrochem. Soc. **149**, H12 (2002).

감사의 글

이 논문이 완성되기까지 인내와 사랑으로 저를 이끌어 주시고 하나부터 열까지 지도해주신 서효진 교수님께 머리 숙여 감사드립니다. 이 논문의 심사와 시료를 제공해 주신 정중현 교수님께 감사드립니다. 또한 심사와 학문적 도움을 문병기 교수님께도 감사드립니다.

많은 격려를 해주신 강갑중 교수님과 도시홍 교수님에게도 감사드립니다. 논문 작성에 많은 도움을 주신 박종호 교수님, 배종성 박사님 감사합니다. 옆에서 도움을 주신 심규성, 김용하, 김샛별, 김일민, 송인진에게 감사합니다.

한 연구실에서 같이 생활하면서 많은 도움을 주신 장만송 교수님과 허성욱 선생님, 정용조 선배, 유지혜 후배, 성외관 선생님, 제재용에게 감사합니다. 저에게 정신적, 물질적으로 도와주신 모든 분들에게 감사드립니다.

마지막으로 항상 사랑으로 저를 보살피 주시는 부모님과 사랑스러운 동생 경원, 경지에게 감사합니다.

2005년 1 월

장경혁