



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이 학 석 사 학 위 논 문

Eu 이온이 첨가된 KCl 결정의
형광특성



2007 년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

제 재 용

이 학 석 사 학 위 논 문

Eu 이온이 첨가된 KCl 결정의 형광특성

지도교수 서 효 진

이 논문을 졸업학위논문으로 제출함.



2007 년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

물 리 학 과

제 재 용

제재용의 이학석사 학위 논문을 인준함

2007년 2월 일



주 심 이학박사 최 병 춘

위 원 이학박사 서 효 진

위 원 이학박사 문 병 기

목 차

1. 서론	01
2. 이론	03
2.1. 물질과 빛	03
2.1.1 원자흡수와 원자방출	03
2.1.2 루미네센스 (luminescence)	03
2.1.3 복사의 자연방출과 여기 방출	04
2.2. 란타넘 원소	06
2.2.1. 란타넘 원소의 분광학적 특성	06
2.2.2. Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성	09
2.2.3. Eu^{2+} 이온의 분광학적 특성	12
3. 실험	15
3.1. 결정성장	15
3.2. 분광학 실험	22
3.2.1. 실험장치	22
3.2.2. 방출스펙트럼 측정	22
3.2.3. 수명시간 측정	23
3.2.4. 광흡수 측정	24
4. 결과 및 논의	25
4.1. Eu^{2+} 방출 스펙트럼 전달	25
4.2. Eu^{2+} 와 Eu^{3+} 방출 스펙트럼과 Eu^{3+} 및 Eu^{2+} 사이의 에너지 전달	28
5. 결론	34
참고문헌	35

표 목 차

표 3-1 원료 분말에 첨가된 불순물의 양 16



그 립 목 차

그림 2-1 자연천이방출 모형	04
그림 2-2 여기방출 모형	04
그림 2-3 시상수의 정의	05
그림 2-4 3가 란탄족 이온의 4f ⁿ 배열 에너지 준위	08
그림 2-5 Eu ³⁺ 이온의 에너지 준위도	11
그림 2-6 Eu ²⁺ 이온의 에너지 준위도	13
그림 2-7 Eu ²⁺ 이온의 에너지 준위와 결정장(Δ)의 크기	14
그림 3-1 결정성장 체계도	17
그림 3-2 분위기로 내부 구조 및 작동 원리	18
그림 3-3 Czochralski방법으로 성장시킨 결정들	20
그림 3-4 시료의 가공 및 홀더 고정	21
그림 3-5 분광학 실험 장치	23
그림 3-6 광 흡수 측정 장치도	24
그림 4-1 Czochralski 방법으로 성장한 KCl:Eu 결정의 방출 스펙트럼(시료A)	26
그림 4-2 Bridgman 방법으로 성장된 시료B의 14K 형광 스펙트럼(붉은 실선)	27
그림 4-3 16K에서 355nm로 여기한 시료 B의 방출 스펙트럼	29
그림 4-4 상온에서 355nm로 여기한 시료 B의 Eu ³⁺ 방출스펙트럼	30
그림 4-5 16K와 상온에서 시료 B의 형광스펙트럼	31
그림 4-6 상온에서의 시료 B의 방출스펙트럼	32
그림 4-7 Eu ²⁺ 와 Eu ³⁺ 사이의 에너지 전달 모형	33

Luminescence properties of KCl crystals doped with Eu ions

Jae Yong Je

Graduate School of Education
Pukyong National University

Abstract

Luminescence properties of KCl:Eu crystals are investigated by laser excitation spectroscopy. The results of the KCl:Eu crystals grown by the Czochralski (sample A) method are compared with those of the crystal grown by Bridgman method (sample B). The luminescence are observed not only from Eu^{2+} ions but also from Eu^{3+} ions in KCl crystal grown by Bridgman method. The holes are observed near the 415 nm and 465 nm in the emission spectra of Eu^{2+} which is attributed to energy transfer from 4f5d state of Eu^{2+} to ${}^5\text{D}_3$ and ${}^5\text{D}_2$ levels of Eu^{3+} , respectively. The Eu^{2+} emission band for the sample A is much broader than that for the sample B and the peak position of the sample A is shifted to lower energy from 417 nm to 434 nm. The zero phonon lines for both samples are observed at 410.3 nm with several phonon peaks. Five holes for ${}^5\text{D}_2$ level are observed between 462.5 and 467 nm which have never been reported up to now.

1. 서론

희토류 이온이 첨가된 물질을 자외선으로 여기하면 자외선에서 적외선에 이르는 넓은 영역에서 형광을 방출한다. 형광 방출 특성은 희토류 이온이 어떤 호스트 물질에 첨가되었는지 어떤 이온 상태로 존재하는지에 따라 크게 달라진다[1]. 첨가된 희토류 이온은 호스트 물질에서 호스트의 양이온과 대치되거나 밀집상태 (cluster)로 존재한다. 밀집상태로의 존재 여부는 호스트의 특성과 시료의 합성과정에 의존하기도 한다. 물질 속에서 Eu 이온의 원자가 (valence)는 3가 뿐만 아니라 2가의 상태로도 안정되게 존재할 수 있으며 어떤 상태로 존재하는지는 Eu 이온과 대치되는 호스트의 양이온의 가전자수에 크게 의존한다. 주로 호스트의 양이온이 2가 일 때는 Eu^{2+} 상태로 3가일 때는 Eu^{3+} 상태로 존재하나 양이온의 크기와 결정 구조 등 그 외의 조건에도 영향을 받는다. 본 연구에서는 Eu 이온이 첨가된 KCl 결정의 형광특성을 분석하였다. Eu 이온은 시료의 합성방법에 따라 Eu^{3+} 와 Eu^{2+} 이온이 동시에 KCl 결정에 존재하기도하고 Eu^{2+} 이온만 존재하기도 하였다. 고분해 레이저 분광학방법에 의해 이들 이온이 결정에서 어떤 원자가 상태로 존재하는지 Eu^{2+} 와 Eu^{3+} 사이에 어떤 상호작용으로 형광을 발생하는지를 밝히고자 한다.

Eu^{3+} 이온은 4f 궤도에 6개의 전자가 있고 바깥궤도 5s5p 가 꽉차있는 전자배치를 하고 있다. 전자전이는 4f⁶ 궤도의 전자들이 만드는 에너지 준위 사이에 일어나며 다른 희토류 이온과 마찬가지로 가시광선영역에서 형광을 방출한다. Eu^{3+} 이온은 비 축퇴된 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 있다. 또 이 준위들 사이의 에너지 차이는 광학적 분광학에 의해 연구될 수 있는 가시광선 영역에 속한다. Eu^{3+} 이온은 $J=0$ 준위에 있어서 ${}^5\text{D}_0$, ${}^7\text{F}_0$ 비 축퇴 되어있기 때문에 이 두 준위 사이의 여기스펙트럼과 방출스펙트럼 측정으로 불순물로 첨가된 Eu 이온의 사이트를 확인

할 수 있다 [2]. 색소 레이저를 이용하여 5D_0 준위를 선택적으로 여기하여 얻은 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1,2,3$) 전이에 의한 형광은 Eu^{3+} 이온이 존재하는 국소 결정장 (local crystal field)의 정보를 포함하고 있어 Eu^{3+} 가 결정에서 어떤 사이트에 존재하는지 알 수 있다.

Eu^{2+} 이온은 Eu^{3+} 이온과 달리 4f 궤도에 7개의 전자가 있고 $4f^7 \rightarrow 4f^7$ 전자전이 에너지가 큰 반면에 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ 전자전이 에너지는 상대적으로 작아 f-d 전이가 주로 일어난다. f-d 전이는 Eu^{3+} 의 f-f 전이처럼 바깥 궤도에 가려져 있지 않기 때문에 격자진동이나 호스트 물질의 결정장의 영향에 크게 의존한다. 따라서 형광 스펙트럼의 밴드 폭은 Eu^{3+} 형광의 선폭에 비해 대단히 넓게 분포하며 형광의 중심파장도 많이 달라진다[2].

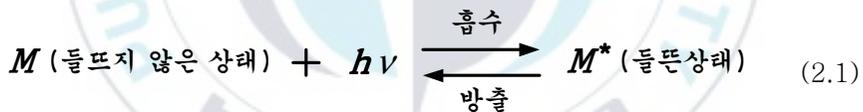
본 연구에서는 두가지의 Eu이온이 첨가된 단결정 KCl을 시료로 사용하였다. 하나는 본 연구자가 Czochralski 방법으로 직접 성장시킨 $KCl:Eu^{2+}$ 단결정이고 다른 하나는 충남대학교 물리학과 강준길 교수로부터 제공받은 Bridgman 방법으로 성장한 $KCl:Eu$ 결정이다. 결정에 따라 Eu^{2+} 뿐만 아니라 Eu^{3+} 형광도 관찰되었으며 Eu^{3+} 와 Eu^{2+} 사이의 상호작용이 관찰되었다. KCl에서의 Eu^{3+} , Eu^{2+} 사이의 상호작용은 Kang 등 [3,4]에 의해 발표된 바 있으나 다른 연구는 거의 없는 실정이다. 본 연구에서는 Kang 등과 상이한 결과를 얻었으며 비교 분석하였다.

2. 이론

2.1 물질과 빛

2.1.1 원자흡수와 원자방출

원자는 빛에너지를 흡수하여 높은 에너지 상태까지 들떴다가 바닥상태나 더 낮은 들뜬 상태로 되돌아갈 때 특정 파장의 빛에너지를 방출한다. 원자의 들뜬 상태와 바닥상태가 평형을 이룰 때 에너지 E 와 광자 N 의 관계는 식(2.1)로 나타낼 수 있다. 바닥상태의 원자가 광자를 흡수하는 것을 원자흡수(atomic absorption)라하고, 들뜬 상태가 바닥상태로 되돌아 가면서 광자를 방출하는 과정을 원자방출(atomic emission) 이라고 한다.



2.1.2 루미네센스(luminescence).

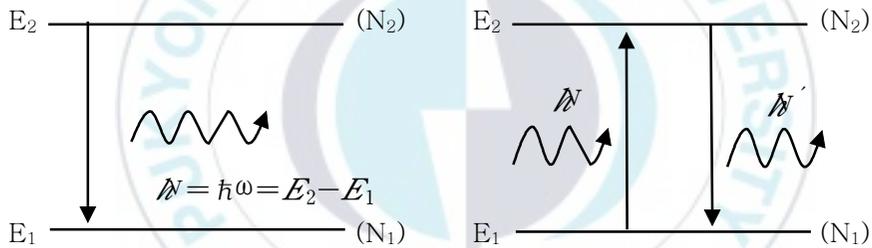
고체에 외부로부터 자극을 가하면 고체 내의 전자, 정공 또는 이온이 기저상태에서 높은 에너지의 여기상태(excited state)로 천이하는데, 이것이 다시 원래의 상태로 되돌아갈 때 여분의 에너지 일부를 빛으로 방출하는 경우가 있다. 이와 같이 열방사에 의하지 않는 발광 현상을 일반적으로 루미네센스(luminescence)라 하고 루미네센스를 발생하는 물질을 일반적으로 형광체라 한다. 불순물 원자가 결정의 격자에 들어가면 정상적인 원자배열에 의하여 규칙적으로 분포하던 퍼텐셜(potential)에너지가 불순물 원자가 있는 곳에서 변하게 되고, 그 결과 발광중심이 되는 준위계열이 생기면서

발광하게 되는 것이다. 이 때, 여기(excitation) 와 이에 따르는 발광과의 시간간격이 대단히 짧은데 일반적으로 10^{-4} 초 정도 이하인 경우의 것을 형광(fluorescence), 이 이상의 경우를 인광(phosphorescence)으로 구별하여 부른다.

2.1.3 복사의 자연방출과 여기방출

(1) 복사의 자연천이 방출(spontaneous emission)

<그림2-1>에서 위 준위 E_2 에 단위 부피당 N_2 개의 원자가 머물러 있고, 아래 준위 E_1 ($E_1=0$ 일때 기저준위라 함)에는 N_1 개의 원자가 머물고 있다고 하자.



<그림 2-1> 자연천이방출 모형 <그림 2-2> 여기방출 모형

Einstein 의 복사이론에 의하면 위 준위에 원자들은 자연적으로 광파동 또는 광양자를 방출하면서 아래 준위 E_1 으로 천이한다.

(2) 복사의 여기 방출

<그림2-2>에서처럼 외부로부터 $E = \hbar\omega$ 를 가진 여기광을 받으면 형광체 내 기저 상태에 있던 원자들은 대응하는 ($\hbar\omega = E_2 - E_1$) 여기상태에 올라간다. 여기상태에 올라간 원자는 위에서 언급한 자연 법칙에 따라 다시 기저상태로 천이한다. 이 때 대응하는 에너지($\hbar\omega'$)를 가진 형광을 방출한

다. 이 경우 입사광의 광양자 에너지 $h\nu$ 는 형광의 광양자 에너지 $h\nu'$ 보다 일반적으로 크다. 따라서 형광의 파장은 입사광의 파장보다 길다. 이것이 스톡크의 법칙(stock's law)이다.

(3) 형광의 수명시간.

원자들이 $E_2 \rightarrow E_1$ 로 떨어질 때의 미소시간 dt 와 줄어든 양 dN_2 사이의 관계식은

$$dN_2 = -AN_2 dt \quad (2.2)$$

로 주어진다. 여기서 A 는 Einstein 계수라고 부르며 N_2 와 A 는 각각

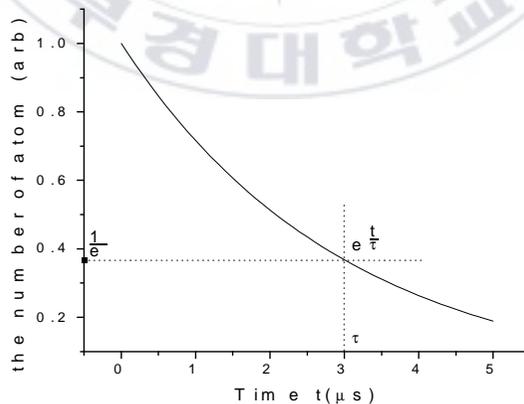
$$[N_2] = \frac{1}{cm^3}, [A] = \frac{1}{Sec} \text{의 물리차원을 갖는다. } A = \frac{1}{\tau} \text{로 놓으면}$$

$$(2.2)\text{식으로부터 } N_2(t) = N_0 e^{-At} = N_0(0) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.3)$$

로 표현되는데, 여기서 τ 는 평균수명(average life), 또는 수명(lifetime)이라 부른다. 이것은 바로 위 준위가 감쇠하는 시상수(time constant)이다.

<그림2-3>에서처럼, 시상수 τ 는 지수함수 $e^{-\frac{t}{\tau}}$ 에 있어서 $e^{-\frac{t_c}{\tau}} = e^{-1}$ 이

되는 시간 t_c 를 말한다. 이 때 $\frac{\tau}{t_c} = 1$ 이므로 $t_c = \tau$ 이다.



<그림 2-3> 시상수의 정의

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. 여러 응용 중에서 형광물질에 관한 분야가 레이저분광학에서 많이 취급되고 있다. 란탄족 원소들은 원자번호의 증가에 따라 4f 궤도에 전자들이 규칙적으로 채워 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 자리 잡고 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 피크들을 매우 예리하게 한다. 그들의 광학적 흡수전이는 우기성 선택률에 의해서 강하게 금지되어 있어 실제로 매우 약한데, 보통 허락된 전이의 10^{-6} 정도이다. 우기성 선택률은 적당한 대칭 진동을 가지는 전자전이의 조합과 d 파동함수 속에 반대 우기성 파동함수가 부분적으로 섞이게 되는 현상 때문에 완화된다. <그림2-4>는 란탄족 3가 이온들의 n의 함수에 따른 $4f^n$ 배열로부터 발생하는 에너지 준위들의 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.

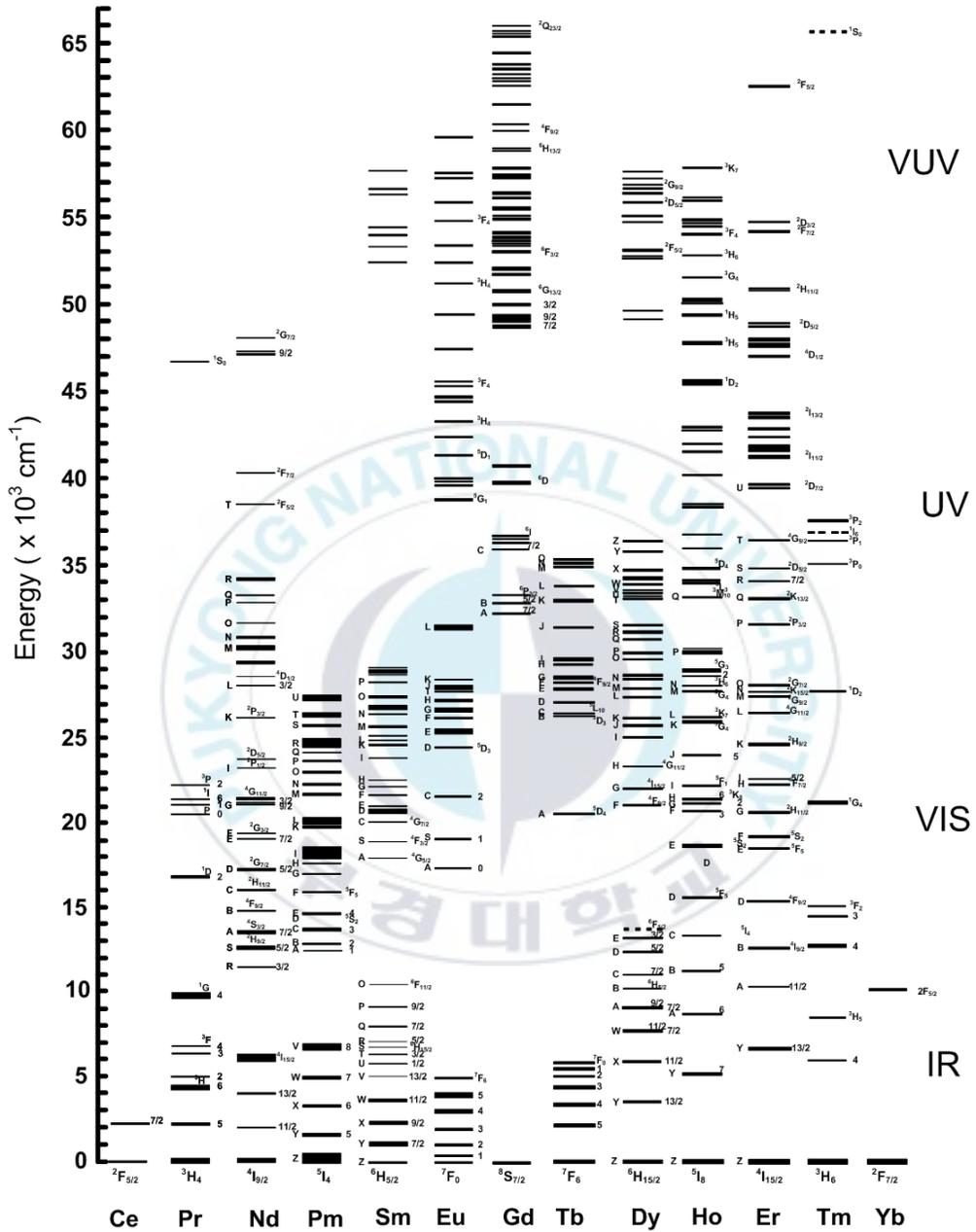
란탄족이온은 호스트 물질 내에서 화학적으로 속박되어 있다. 만약 이온이 임의의 상호작용으로부터 완전히 고립되어 있다면 전자배열의 축퇴는 다음 식으로 주어진다.

$$(4l + 2)!/[N!(4l + 2 - N)!] \quad (2.4)$$

여기서 l 은 각각의 전자각 모멘트와 관련된 양자수(f 전자에서는 $l = 3$), N 은 subshell 에서의 전자 수이다. 결정, 유리, 용액 중의 란탄족이온은 결정장 또는 리간드장 효과로부터 생기는 전기장의 영향에 의하여 자유이온의 구형대칭이 파괴되며, 각각의 분광학적 준위가 분리된다. 고체에서, 선택률은 절대적인 규칙으로 고려되지는 않는다. 선택률의 완화는 파동함수와 겹쳐지기 때문이다.

광학적 흡수 전이는 유기성 선택률에 의해서 강하게 금지되어져 있다. 유기성 선택률 완화는 진동에 의해 매우 약한 영향을 가진다. 더 중요한 것은 희토류 이온이 역대칭이 없는 결정학적인 위치를 점유할 때 표현되는 결정장의 홀수 성분이다. 이들 홀수 성분들은 $4f$ 파동함수 내에 $5d$ 와 같은 반대 유기성 파동함수가 부분적으로 섞이게 한다. 이러한 방법으로 내부 배열 $4f^n$ 중의 원래 금지되어있던 $4f \rightarrow 4f$ 전이는 적어도 허락된 $4f \rightarrow 5d$ 전이로부터 약간의 전이확률을 획득한다.

2가 희토류 이온들(Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+})은 $4f \rightarrow 5d$ 전이를 나타내기도 한다. Sm^{2+} 는 가시광선영역 내에서, Eu^{2+} 와 Yb^{2+} 는 가시광선 영역에 가까운 자외선영역 내에서 각각 위의 전이를 나타낸다. 3가 이온들(Sm^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+})은 자외선 영역 내에서 charge-transfer 흡수 밴드를 가진다. Nd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} 이온들은 보다 적은 음전하를 띠는 호스트 내에서 30000cm^{-1} 주위의 스펙트럼 영역에서 charge-transfer 전이를 보인다.



<그림 2-4> 3가 란탄족 이온의 $4f^n$ 배열 에너지 준위

2.2.2 Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성

(1) J값에 의한 에너지 준위의 다중분리 및 전이

J=0 준위에 있어서 ${}^7\text{F}_0$ 와 ${}^5\text{D}_0$ 는 비축퇴되어 있다. 그러므로 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 전이 수, 즉 스펙트럼에서 피크의 수가 곧 호스트 물체의 사이트 수를 의미한다. ${}^{2s+1}\text{L}_J$ 준위들은 연구 가능한 스펙트럼 영역에서 발견 가능하다. J \neq 0 인 ${}^7\text{F}_J$ 와 ${}^5\text{D}_J$ 준위들은 잘 분리되나 분리된 결정장 준위들 사이의 중첩은 없다. 그러므로 스펙트럼 분석이 간단하다. J=1 준위는 cubic 결정장에서는 분리가 되지 않으나, 3중 축퇴는 유지된다. Hexagonal, trigonal 또는 tetragonal 결정장에서 2개 준위로 분리된다. Orthorhombic, monoclinic 또는 trigonal의 결정장에서 모든 결정장 축퇴를 제거하고 3개 준위에 대응하는 행광이 관찰된다. Orthorhombic 보다 더 낮은 대칭들에 대하여는 이미 결정장의 분리가 일어났으므로 더 이상 결정장 분리가 관찰되지 않을 것이다.

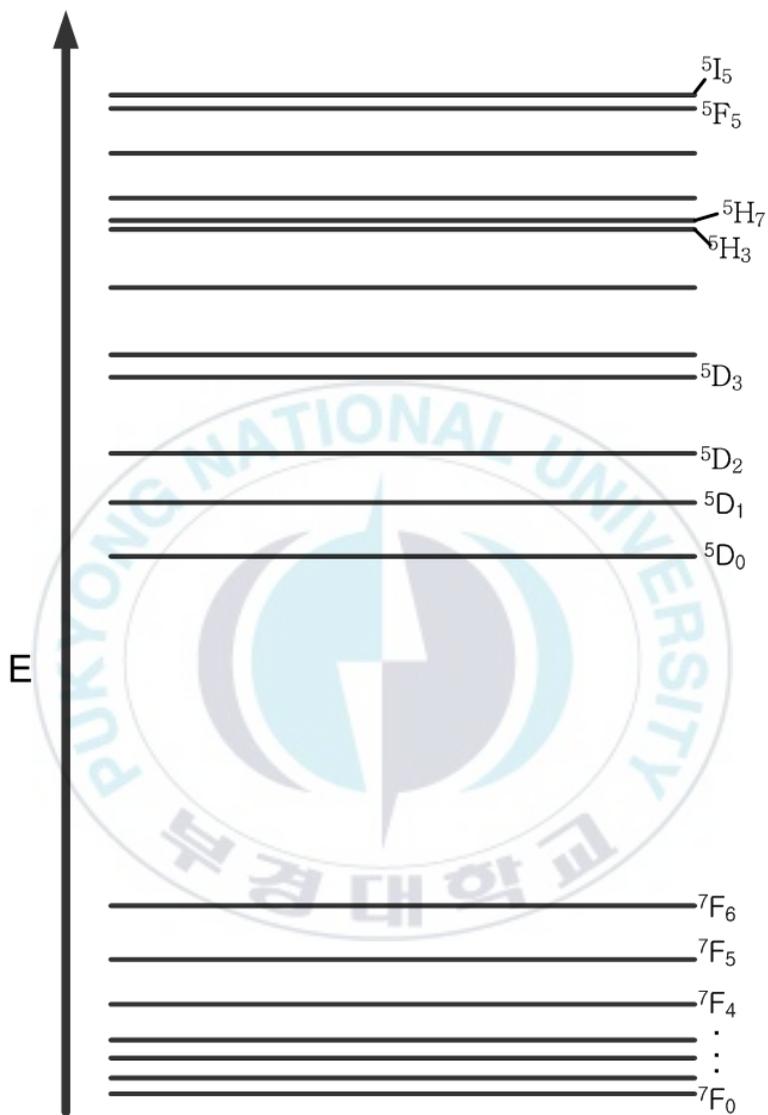
2500~40000 cm^{-1} 영역에서 많은 수의 결정장 준위들이 계산되어지나 대부분의 유도된 전기쌍극자 전이가 선택률에 의하여 금지되기 때문에, 실제의 스펙트럼에서는 적은 수의 전이들만이 관찰된다. 그밖에 Eu^{3+} 이온은 Eu^{2+} 이온으로 전이하는 경향이 있다.

(2) 선택률에 의한 점군의 판단

유도된 전기쌍극자와 자기쌍극자에 관한 선택률을 사용하여 서로 다른 점군들을 판단하는 것은 원리적으로 가능하다. 계에 첨가된 Eu^{3+} 이온의 흡수스펙트럼에서 란타늄 원소 사이트의 점군을 판단하는 절차는 많이 발전되어 있다. 이러한 판단은 모두 선택된 전이를 기초로 한다. Eu^{3+} 흡수스펙트럼에서 가장 흥미있는 전이들은 다음과 같은 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 및 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 이다. 자기쌍극자 전이인 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 을 제외한 모든 전이들은 유도된 전기쌍극자 전이들이다. 루미네센스 스펙트럼에서 대응되는 전이들은 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (또는 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$),

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 와 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (또는 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$; 만일 관찰되면)이다. 그 절차는 흡수스펙트럼에 있어서 주어질 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.



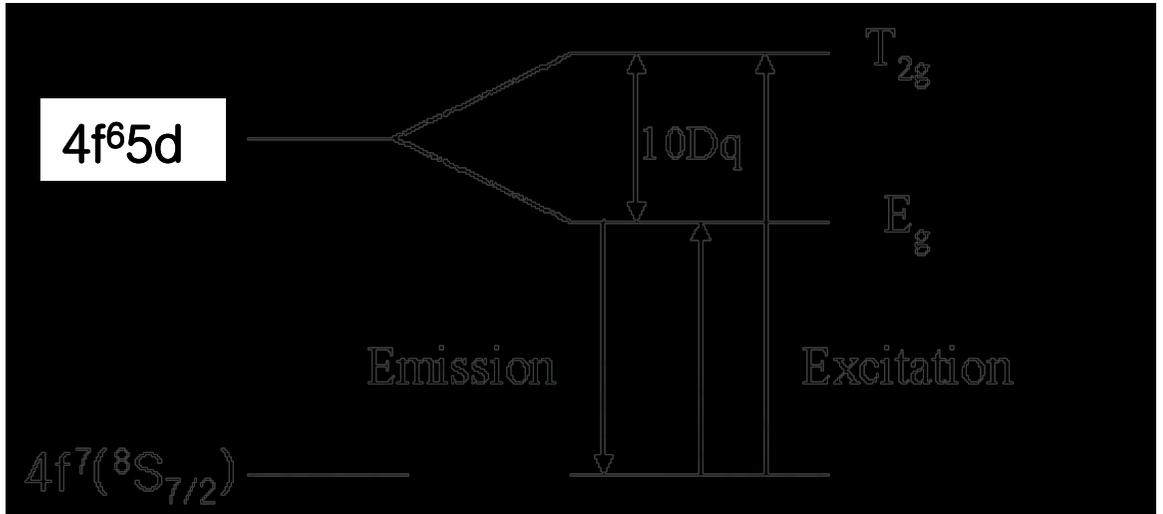


<그림 2-5> Eu^{3+} 이온의 에너지 준위도

2.2.3 Eu^{2+} 이온의 분광학적 특성

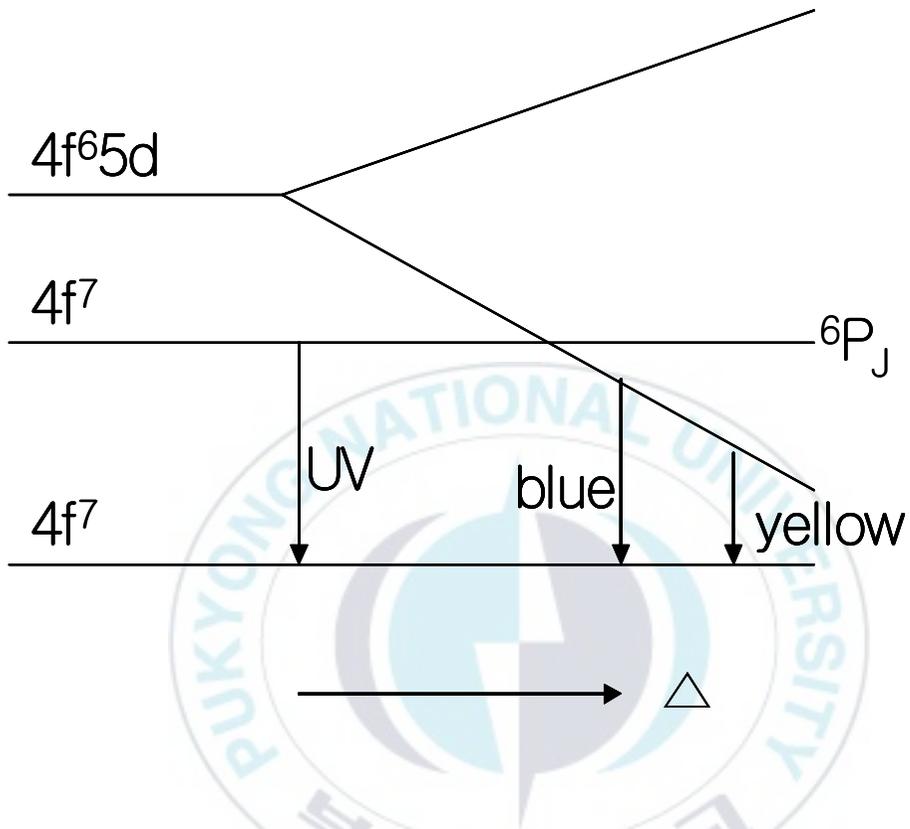
Eu^{2+} 이온의 바닥상태는 $4f^7(^8S_{7/2})$ 이고, 일반적으로 바닥상태에서 여기 상태인 $4f^65d(T_{2g})$ 와 $4f^65d(E_g)$ 로의 전이에 의한 2개의 broad band는 전자기장 스펙트럼의 자외선 영역에 위치한다. 이 전이는 parity allowed transition 이므로 내부전이인 $4f \rightarrow 4f$ 전이 보다 그 세기가 강하다. Eu^{2+} 이온 주위의 열적인 진동과 결정 장에 의해 넓은 스펙트럼을 가지지만 온도가 낮아지면 $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ 의 흡수 band는 선폭이 감소한다. 하지만 Eu^{3+} 의 parity forbidden transition 인 $4f \rightarrow 4f$ 전이와 비교하면 대단히 넓은 선폭을 가진다. Eu^{2+} 이온이 할로젠화 결정에 불순물로 첨가되면 호스트의 양이온 자리에 들어가고 Eu^{2+} 이온의 형광특성은 호스트의 결정격자의 결정 장에 의존한다. fluorite 구조를 가진 결정에서는 Eu^{2+} 이온에 작용하는 결정 장은 8개의 리간드로 둘러싸인 정육면체 대칭구조이며 5중 축퇴된 d 궤도의 에너지 준위는 이중 축퇴된 E_g 준위와 삼중 축퇴된 T_{2g} 준위로 나누어진다. 그 분리를 $10Dq$ 라 한다(<그림2-6>).

Fluoroperovskite 구조(ABX_3)에서는 Eu^{2+} 이온이 호스트의 1가 양이온 자리에 치환되어 12개의 리간드로 둘러싸이며 이 또한 T_{2g} 와 E_g 로 분리된다. 이 두 에너지 준위의 상대적인 위치는 리간드의 배위에 의존한다. 8개와 12개의 리간드로 둘러싸인 경우는 E_g 가 T_{2g} 준위보다 낮은 에너지 준위에 위치하고 6개의 리간드로 둘러싸인 경우는 이와 반대로 T_{2g} 준위가 E_g 준위보다 낮은 에너지 준위에 위치한다. 결과적으로 형광 스펙트럼은 여기상태 $4f^65d(E_g \text{ or } T_{2g})$ 에 바닥상태인 $^8S_{7/2}$ 의 전이이며 낮은 온도에서는 Stokes shift가 작으면 zero-phonon과 몇몇 phonon 선들이 관찰되어 진다.



<그림 2-6> Eu^{2+} 이온의 에너지 준위도

할로젠 결정에서 Eu^{2+} 이온의 sharp한 형광과 흡수 band를 보면 주로 $4f^65d \leftrightarrow 4f^7$ transition에 의한 스펙트럼만 관찰되지만 몇몇 fluorides 에서 parity forbidden transition인 $4f7 \rightarrow 4f7$ 전이에 의한 스펙트럼도 관찰되어진다. 이 경우 $4f^65d$ 준위가 $4f^7$ 준위의 6P_1 여기 상태보다 높은 에너지 상태에 있어야 한다. <그림2-7>에서 $4f^7$ (6P_1) 준위가 $4f^65d$ 보다 낮은 에너지 상태에 있으려면 결정장의 세기가 작아야 하며 불화물 결정이 이에 속한다. 대부분의 할라이드계 물질이나 산화물의 경우는 결정장이 불화물에 비해 세어서 청색 또는 황색 형광을 낸다.



<그림 2-7> Eu^{2+} 이온의 에너지 준위와 결정장(Δ)의 크기.

3. 실험

3.1 결정성장

본 실험에서 사용한 시료는 KCl:Eu이고 초크랄스키법(Czochralski method)으로 성장시켰으며, <그림3-1>에 결정성장의 체계도를 나타내었으며, 분위기로 내부구조 및 작동 원리는 <그림3-2>에 나타내었다.

작은 단결정을 만들 때 여러 가지 방법을 이용할 수 있는데 광학결정의 대부분은 초크랄스키법으로 성장한다. 본 실험에 사용한 초크랄스키법의 장점은 성장 결정이 직접 도가니에 접하지 않고, 임의의 결정 축 방향으로 단결정을 성장시킬 수 있으며, 단결정의 재현성이 좋고, 성장 중 결정의 상태관측이 가능하다.

초크랄스키법을 이용한 단결정 성장의 중요한 요소는 인상속도, 결정의 회전속도, 성장 도가니안의 온도분포, 성장결정의 크기, 도가니 지름, 결정 성장 중의 온도제어 등 여가가지 요소가 더해져 서로 복잡하게 작용한다. 이 때문에 단결정 성장은 개개인의 기술에 의존하는 경우가 많고 결정을 수동으로 성장시킬 경우 여러 가지 현상을 수시로 관찰하여야 한다.

도가니 안에 시료를 넣기 전 빈 도가니를 분위기로 내부의 Thermo-couple위에 위치시키고 온도조절기(KV1000, 한국 CINO 전자)를 이용하여 Auto tuning을 실시하였다. Auto tuning의 각 단계별 온도 설정은 100℃, 200℃, 300℃, 400℃, 500℃, 550℃, 600℃, 650℃의 8단계를 설정하여 설정온도와 Thermo-couple의 측정온도 차이를 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이내로 하였다.

결정 성장을 위한 원료분말은 표3-1에 의하여 고 순도의 KCl 분말(99.99%, aldrich)과 EuCl_3 분말(99.9%, aldrich)을 사용하였다. 정확한 칭량을 위하여 전자저울(OHAUS, USA)을 이용하였고 습도의 영향을 최대한 줄이기 위하여 시료가 공기 중에 노출되는 시간을 최대한 줄이고 시료의

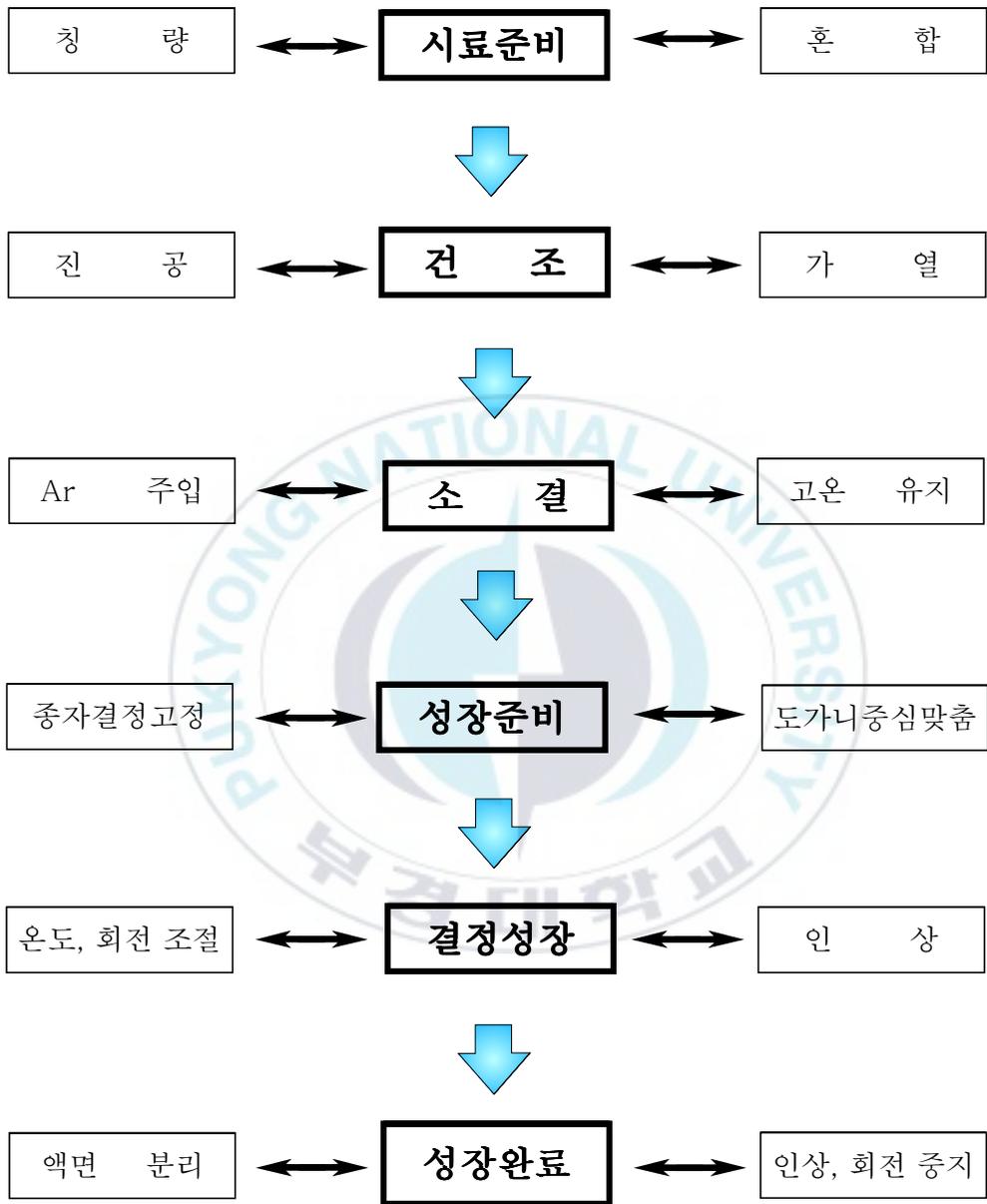
칭량은 빠른 시간 내에 이루어 졌다.

이렇게 칭량된 KCl과 EuCl_3 시료는 잘 밀봉된 시료통속에서 흔들여 혼합시켰다. KCl을 미세하게 분쇄하여 사용할 경우 부피가 증가하여 시료의 용융과정에서 도가니내의 용액양이 급격히 감소한다. 이러한 이유로 KCl과 Eu^{3+} 는 흔들어서 혼합은 하지만 미세하게 분쇄하지는 않았다.

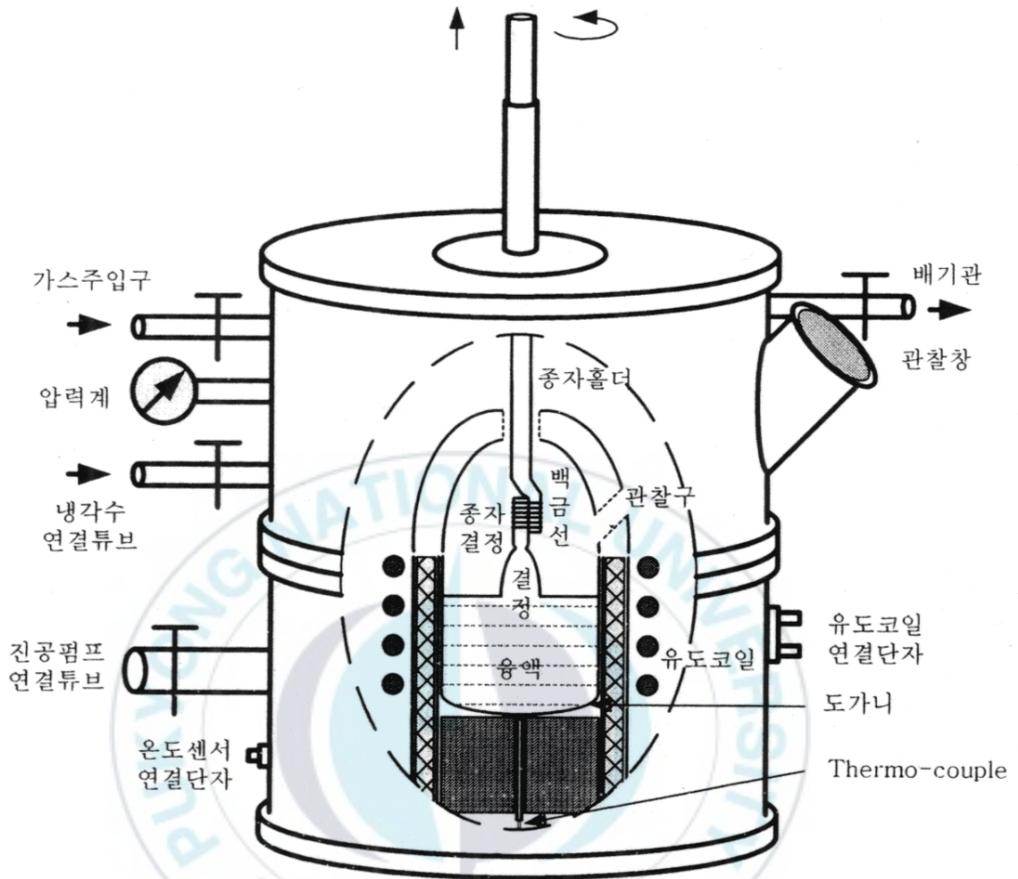
이렇게 혼합된 시료는 결정성장을 위하여 <그림3-2>의 분위기로 chamber내부의 백금도가니에 담겨 놓여지고 chamber 내부는 진공 펌프를 이용해 공기를 뽑고 Ar 기체를 채워 넣었다. 공기 중의 산소나 수분이 고온에서 시약과 반응하는 것을 막기 위한 것이므로 진공도가 높을수록 좋다. 그리고 Ar 기체를 표준 대기압보다 높게 채우는 것은 증발 시 불순물의 농도와 물질의 조성이 달라지는 것을 방지하기 위해서이다. 위의 방법으로 Ar 기체의 투입과 뽑기를 3회 실시하였다. 마지막 3회 실시에서는 Ar 기체를 4psi로 채운 후 냉각수를 공급하면서 온도 조절기를 이용하여 100℃에서 10시간동안 자동 건조하였다.

표 3-1. 원료 분말에 첨가된 불순물의 양

Chemical Formula	KCl(g)	EuCl_3 (g)
Formula Weight	74.55	258.32
Weight %	99.5	0.5
Total Weight(g)	74.177	1.292



<그림 3-1> 결정성장 체계도



<그림 3-2> 분위기로 내부 구조 및 작동 원리

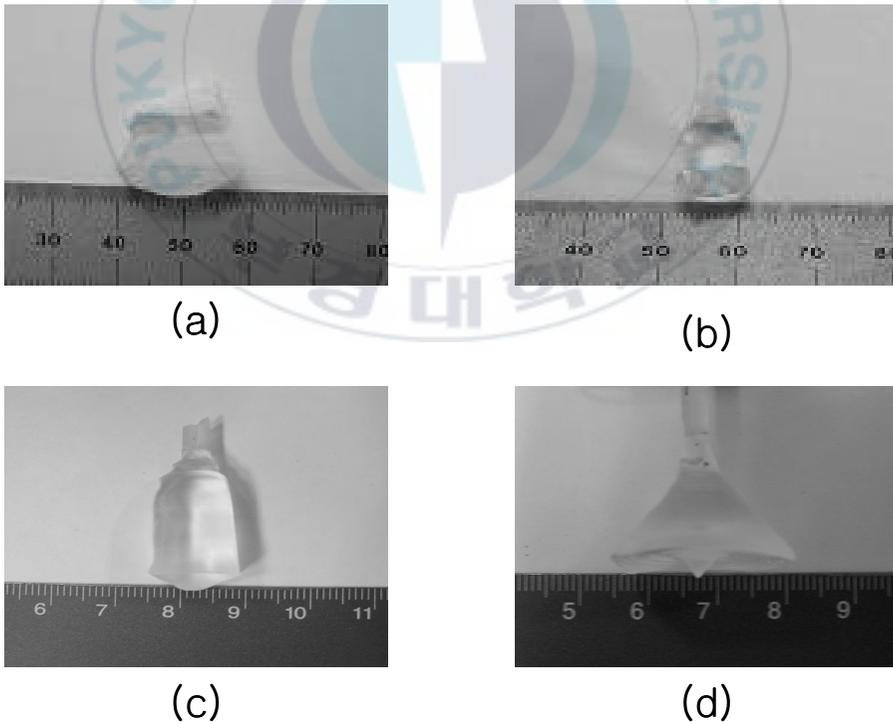
KCl:Eu로 합성한 시료를 도가니 용적의 100%가 되도록 채우고 RF에 의한 유도가열 하였다. 이렇게 건조된 시료는 5시간동안 500℃까지 올려 자동 소결하고 이 온도를 5시간동안 유지시켰다. 잘 소결된 시료는 500℃부터 시료가 완전히 녹을 때 까지는 1℃/min로 상승시키며 분위기로 내의 상태를 주의 깊게 관찰하였다. 552℃에서 시료 분말이 녹기 시작하여 도가니 상부의 가루 분말 움직임이 시작되었다. 555℃에서 분말이 완전히 녹고 기포가 발생하였으며 20분 동안 555℃를 유지시킨 후 종자결정을

액면에 붙었다. 종자를 액면과 접촉 시킨 후 인상속도는 2 mm/hr로 설정하고 종자의 회전속도는 20rpm 으로 설정하였다. 이때 종자를 붙이는 단계는 결정성장의 시작이고 결정의 질을 결정하는 중요한 단계이다. 이 단계는 시료의 온도, 종자결정의 회전, 종자와 용액면의 접촉 상태 등이 결정성장에 직접적인 영향을 준다. 용액의 온도가 너무 낮으면 종자주변에 결정이 급속히 성장하면서 단결정의 크기가 너무 커지고 용액의 온도가 너무 높으면 결정이 잘 성장되지 않고 심하면 종자 결정이 녹아서 끊어진다. 온도 조절은 조금씩 미세하게 조절하면서 온도평형이 되는데 필요한 시간을 충분히 제공해야 한다. 그리고 종자결정의 회전은 액체의 상태와 성장시킨 결정의 크기 등에 따라 적당히 조절해야 한다. 성장시킨 결정이 커지면 회전반경이 커져 회전모멘트가 커진다. 또 용액의 점성이 커져도 저항력이 커져 회전모멘트가 커진다. 이런 경우 회전속도를 줄여야 한다. 그리고 결정성장에서 종자홀더의 회전목적은 용액의 온도 분포가 균일하게 하고 성장시킨 결정 내에 기포가 발생하는 것을 방지하기 위해서이다. 그러므로 종자결정이 용액에 서서히 녹고 용액에 접촉된 상태로 남아 있는 온도와 회전속도가 적당하다.

결정의 질을 향상시키기 위하여 목 부위는 종자결정으로부터 성장한 단결정의 내부로 전파하는 결함을 막기 위하여 하는 과정이다. 종자결정의 직경보다 약간 작게 성장 되도록 함으로써 성장 방향에 평행한 전위를 제외한 전위 등의 결함이 결정 밖으로 빠져나가 단결정의 결함을 줄이도록 하였다. 이때의 도가니 온도는 552℃이고, 인상속도는 1mm/hr이며 회전속도는 25rpm이었다. 목 부분을 만든 후 용액의 온도를 서서히 낮추면서 결정의 어깨 부분이 만들어 진다. 이 부분을 만들 때에는 온도와 회전속도 및 인상속도를 적당히 낮추었다. 여기서 주의할 점은 온도와 회전속도 및 인상속도를 너무 낮추어 어깨 부위가 빨리 커지지 않도록 해야 한다. 이렇게 어깨부위가 만들어지면 몸통을 만들기 위한 직경까지 결정을 성장시켰다. 몸통부위를 만들 때 어깨부위에서 결정성장이 시작되면 용액과 도가니내의 온도차이가 크고 단결정의 내부에서 외부로의 열 이동이 용이하

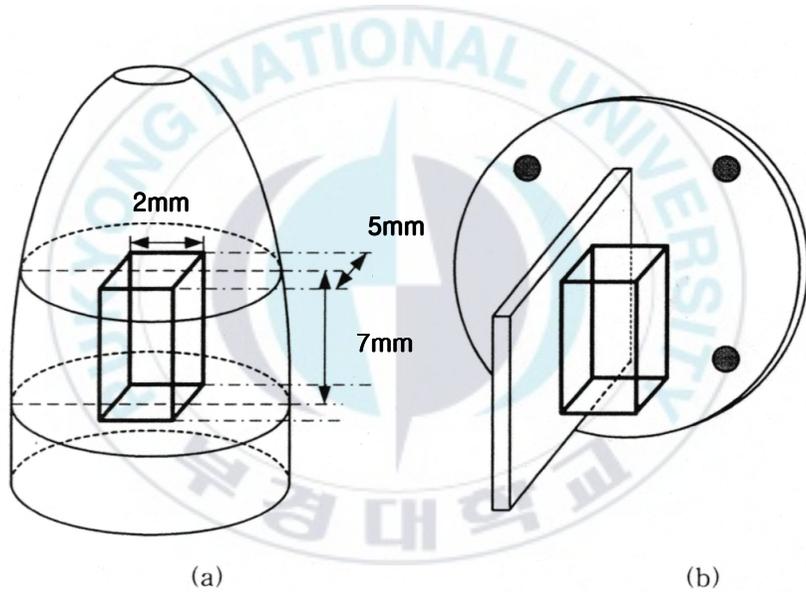
여 고화되는 양이 많다. 그리고 용액면이 내려감으로써 도가니의 가열량이 커지므로 용액의 온도가 상승하여 결정의 직경이 줄어들기 때문에 온도를 서서히 내려줌으로써 처음과 마지막의 직경이 어느 정도 균일한 직경의 단결정을 얻을 수 있도록 하였다. 이때의 도가니 온도는 545℃이고 인상속도는 3mm/hr이고 회전속도는 20rpm이었다. 그리고 단결정과 용액의 분리를 위하여 body growing이 끝나면 단결정을 빠른 속도로 인상시키고 빠른 속도로 단결정을 끌어 올릴 때 생길 수 있는 crack을 줄이기 위하여 용액의 온도를 올려 주어 단결정과 용액을 분리 시켜 주었다. 마지막으로 성장된 단결정을 용액 면으로부터 분리시킨 후 상온까지 냉각하는 과정으로 너무 빠른 냉각은 단결정에 전위나 crack을 발생시킬 수 있으므로 주의해야 한다. 이러한 것을 방지하기 위하여 100℃/hr로 냉각하였다.

이렇게 성장한 KCl:Eu는 <그림3-3>에 나타내었다.



<그림 3-3> Czochralski방법으로 성장시킨 결정들

초크랄스키법으로 성장시킨 KCl:Eu 결정은 어깨부분 조금 아래로부터 말단부분 사이가 결정의 좋은 질을 가진다. 그래서 <그림3-4>(a) 부분을 잘라 내었다. KCl:Eu는 물과 반응하여 녹으므로 자를 때의 냉각제는 석유를 사용 하였다. 잘라낸 결정은 1000번 사포를 사용하여 결정의 표면을 매끈하게 하였고, 최종적으로 알루미늄 가루와 석유를 뿌린 비단 천위에서 연마하였다. 잘 연마된 시료는 접착제를 사용하여 <그림3-4>(b)에서처럼 시료 홀더에 고정하였다.



<그림 3-4> 시료의 가공 및 홀더 고정

3.2 분광학 실험

3.2.1 실험장치

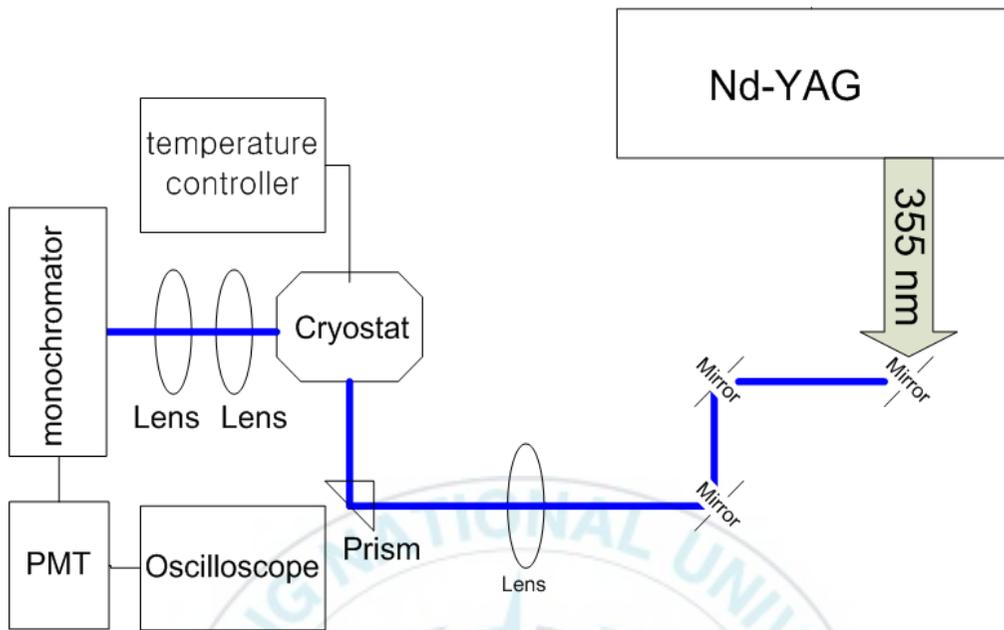
본 연구에 사용된 레이저 분광 시스템의 장치는 Nd:YAG(Spectron Laser Systems, model: SL800)의 355 nm 레이저 여기광원을 사용하였고, 시료는 <그림3-4>와 같이 장치하였다. 시료는 저온용 접착제를 사용하여 홀더(holder)에 부착하였다. 측정신호는 모노크로미터(Acton Research Corporation, model: SpectraPro-750)를 사용하였다. 측정 신호는 PMT를 사용하여 증폭하고, 오실로스코프(LeCroy model: 9310)를 사용하여 측정하였다. Cryostat의 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 방출 스펙트럼, 수명시간을 측정하고 필요에 따라 저온에서 상온까지 조절하면서 측정하였다.

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

3.2.2 방출 스펙트럼 측정

방출 스펙트럼은 색소레이저의 특정한 파장에 고정시키고 레이저를 시료에 쬐이면서 이때 방출되는 형광을 모노크로미터에 입력 하였다. 슬릿은 500 μm 로 고정을 하였다. 오실로스코프의 시간 커서 위치는 865 μs 에



<그림 3-5> 분광학 실험 장치

고정하였고, 모노크로미터의 파장이동은 0.1 nm/min 로 하여 정밀한 측정이 가능하도록 하였다.

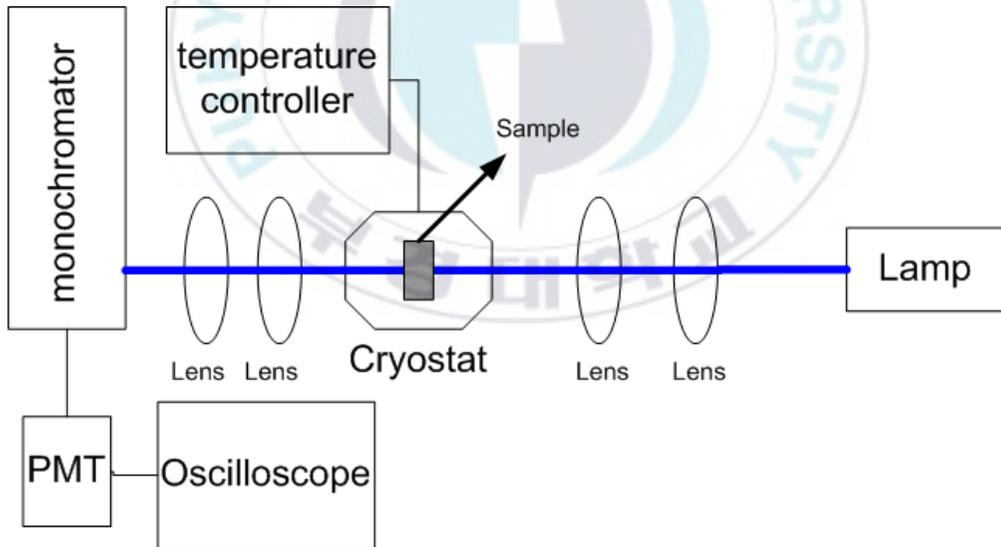
3.2.3 수명시간 측정

수명시간을 측정할 때는 시료에 조사되는 색소레이저의 파장을 고정하고, 모노크로미터의 파장을 고정하여 원하는 파장의 수명시간을 측정 할 수 있었다. 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.

3.2.4 광 흡수 측정

KCl:Eu³⁺ 단결정에 대한 실온의 광 흡수는 700~3000nm 파장영역에서 UV-Visible spectrometer (Cary 5E, Varian, U.S.A)로 측정하였다. 그리고 <그림3-5>와 같은 장비로서 광원 tungstem-halogen lamp (100W)와 온도제어장치(Jansis, C210-4, U.S.A)를 이용하여 온도를 12~300K 까지 변화시키면서 광 흡수를 측정하였다.

시료로부터 나온 광을 초점 거리 10, 30 cm인 볼록렌즈로 집속하여 단색분광기 (SPEX 1702, f=3.4cm, U.S.A)에 입사시킨 후, 광증배관에서 전기적 신호로 전환, 증폭시켜 Datascan에 입력하고 이 신호는 RS-232C 포트를 통하여 PC로 전송되며 이를 autoscan 프로그램으로 스펙트럼을 분석하였다. <그림3-6>는 KCl:Eu의 광 흡수 측정 장치도이다.



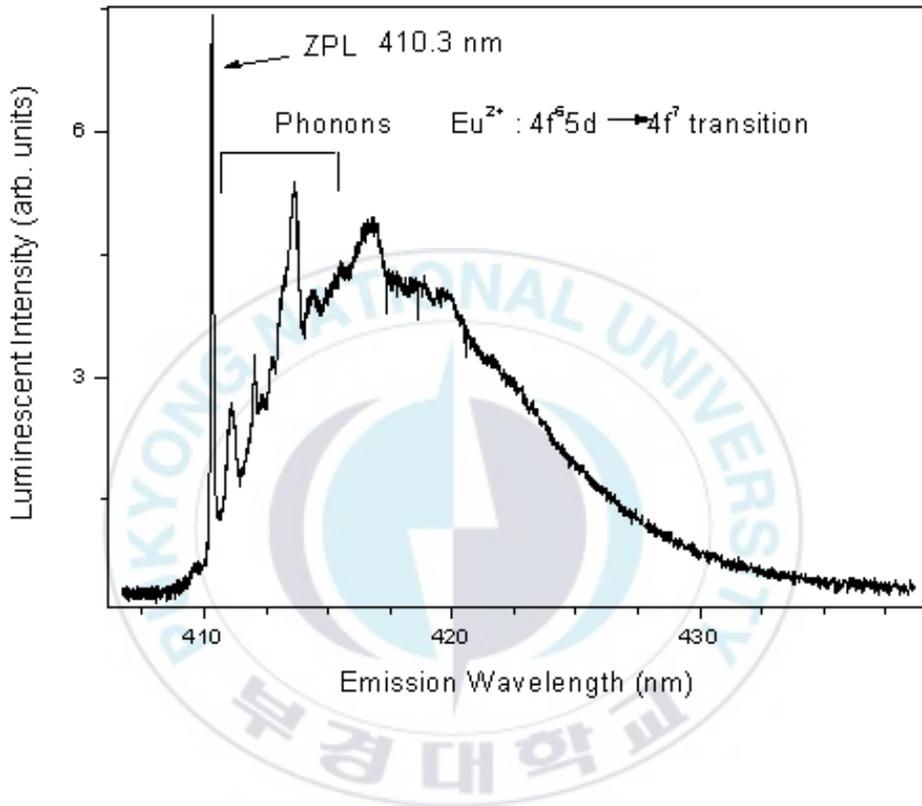
<그림 3-6> 광 흡수 측정 장치도

4. 결과 및 논의

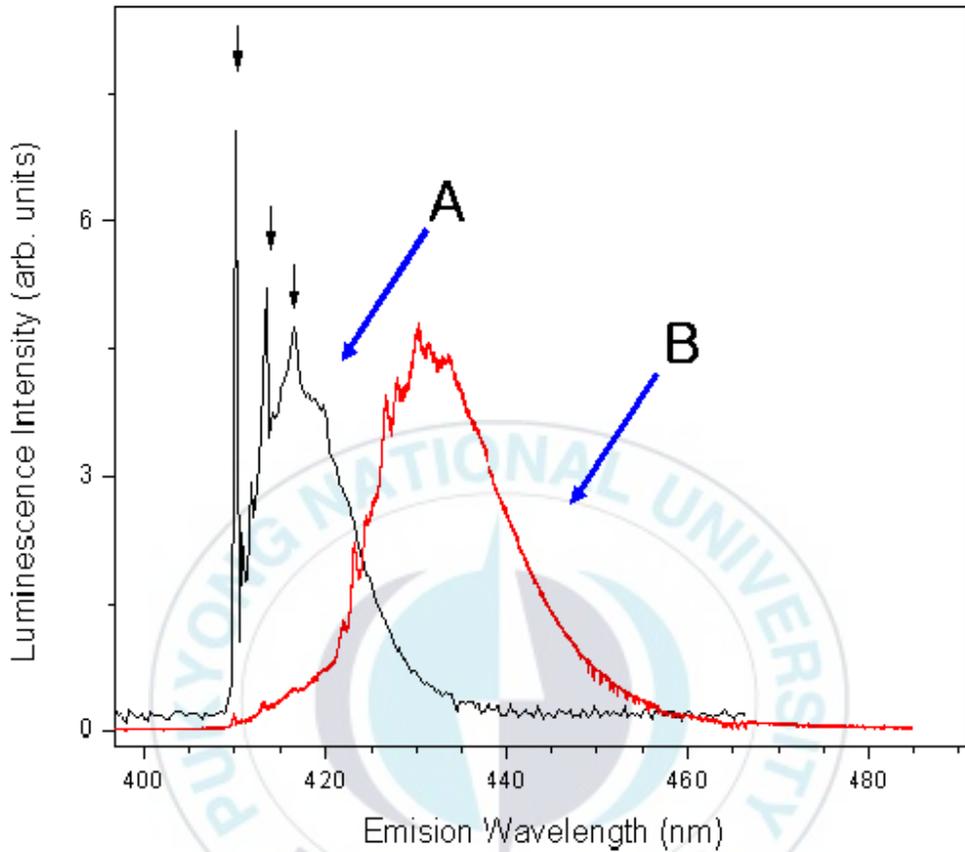
4.1. Eu^{2+} 방출 스펙트럼

<그림4-1>은 Czochralski 방법으로 성장한 Eu 이온이 첨가된 KCl 결정의 14 K 방출 스펙트럼이다. 여기 파장은 355 nm 이고 측정온도는 14 K 이었다. 지금부터 Czochralski 방법으로 성장한 KCl:Eu 결정을 시료A로 부르고 Bridgman으로 성장한 시료를 시료B로 부르기로 한다. <그림 4-1>은 전형적인 Eu^{2+} 의 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 전이에 의한 형광 스펙트럼이다. 그림에서 410.3 nm에서 나타난 피크는 Eu^{2+} 의 바닥상태와 $4f5d$ 준위 사이의 zero-phonon line (ZPL)이다. ZPL을 시작으로 포논 밴드가 연이어 나타나고 있다. 이 결과는 이미 보고된 KCl: Eu^{2+} 의 저온 방출스펙트럼과 잘 일치하고 있다 [5]. 그러나 시료A에서는 Eu^{3+} 형광은 발견할 수 없었으며 Eu 이온은 이 결정에서 Eu^{2+} 상태로만 존재하는 것으로 여겨진다. 일반적으로 알칼리 염소계 화합물 (NaCl, KCl, RbCl, CsCl)에 첨가된 Eu 이온은 1가 양이온 (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) 자리를 차지하여 전기적으로 보다 안정적인 Eu^{2+} 상태로 존재한다[1, 6-8]. 따라서 정제된 단결정에서는 Eu^{3+} 형광은 발견되지 않는다.

<그림4-2>는 Bridgman 방법으로 성장한 시료B의 방출 스펙트럼 (붉은색)이다. 비교를 위하여 시료A의 스펙트럼과 함께 그려놓았다. <그림 4-1>의 시료A와 동일한 방법으로 측정된 스펙트럼이지만 두 스펙트럼은 큰 차이를 보인다. 시료 A와 같은 위치(410.3 nm)에 ZPL과 포논선들 (그림에서 화살표)를 확인할 수 있고 시료 A에는 보이지 않는 다른 포논 피크들이 435 nm 까지 이어지고 있다. 그리고 방출밴드의 중심이 417 nm에서 434 nm로 이동 하였으며 선폭도 더 넓어졌다. 이는 Bridgman으로 성장한 시료B의 결정의 결정성이 시료A 보다 떨어진다는 것을 의미하며



<그림 4-1> Czochralski 방법으로 성장한 KCl:Eu 결정 (시료A)의 방출 스펙트럼. 측정온도는 14 K이고 355 nm 펄스 레이저로 여기 하였다. 410.3 nm 에 zero-phonon line (ZPL)과 포논 밴드들이 보인다.



<그림 4-2> Bridgman 방법으로 성장된 시료B의 14 K 형광 스펙트럼(붉은 실선). 비교를 위하여 Czochralski 방법으로 성장한 시료A의 방출스펙트럼(검은 점선)을 같이 표시하였다. 그림에서 화살표의 포논선들은 두 스펙트럼에서 모두 보인다.

시료B에는 시료A와 동일한 상의 KCl:Eu 도 존재할 뿐만 아니라 다양한 상의 KCl:Eu가 공존한다고 할 수 있다. 이 결정은 결정성장시 의도적으로 완전히 용융되기 전에 응고시켰다.

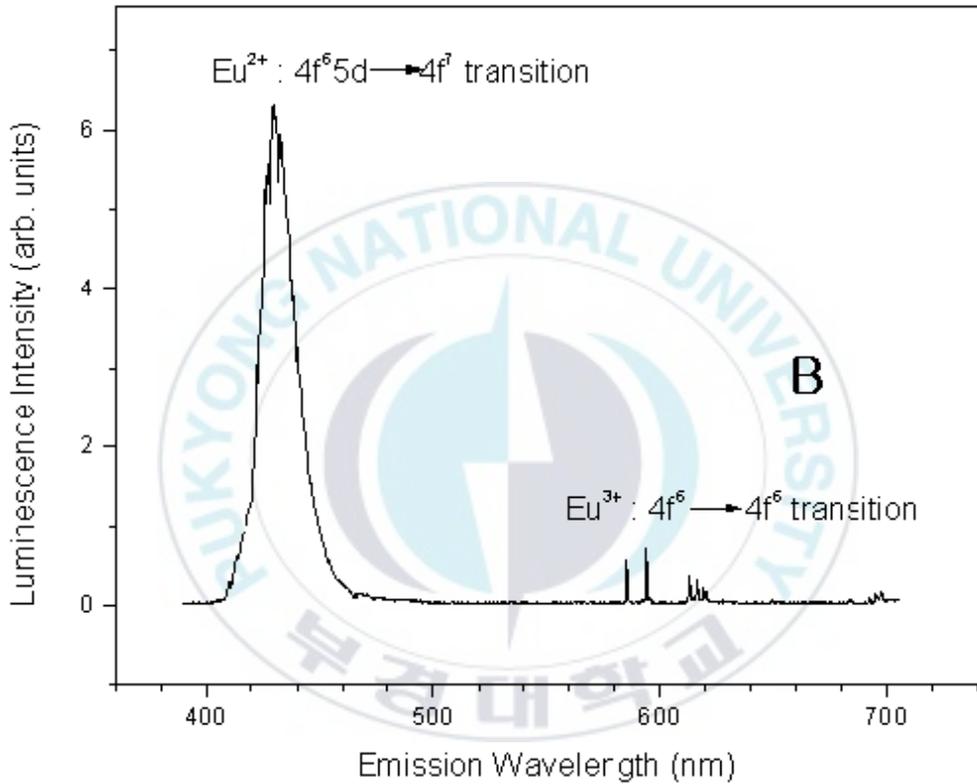
4.2. Eu^{3+} 방출 스펙트럼과 Eu^{3+} 및 Eu^{2+} 사이의 에너지 전달

시료B의 경우 <그림4-3>처럼 Eu^{2+} 뿐만아니라 Eu^{3+} 형광도 관찰된다. Eu^{3+} 형광은 상온과 저온 모두에서 나타났다. <그림4-4>의 상온 스펙트럼에서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=0,1,2,3,4$) 전이에 의한 방출 선들이 선명하게 나타났으며 이중에서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 선이 가장 강하게 나타났다. 상온의 시료B의 형광 스펙트럼에서는 <그림4-5>와 같이 415 nm 부근과 465 nm 부근에 홀이 생성되었음을 확인할 수 있다. 415 nm 홀의 경우 온도가 저온(16K)로 내려가면 홀이 사라졌으며 465 nm 부근의 홀은 저온에서도 발견되었다.

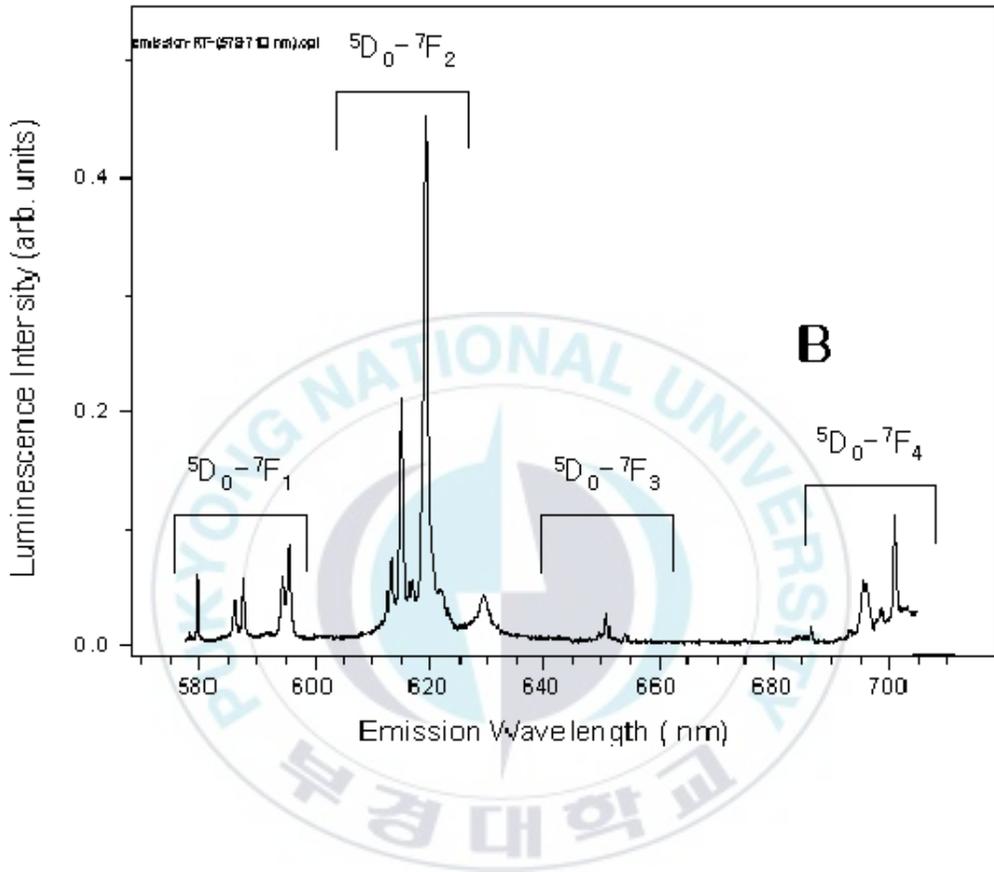
홀들의 위치는 Eu^{3+} 의 ${}^5\text{D}_3$ 와 ${}^5\text{D}_2$ 준위와 잘 일치하는 것으로 확인하였다. 따라서 Eu^{2+} 의 415 nm 형광은 Eu^{3+} 를 ${}^5\text{D}_3$ 준위로 들뜨게 하고 Eu^{2+} 형광은 Eu^{3+} 를 ${}^5\text{D}_2$ 준위로 들뜨게하여 그림과 같은 홀이 생성되었음을 알 수 있다. 저온에서는 Eu^{2+} 의 4f5d 밴드와 약하게 결합된 포논밴드만 보일 뿐 415 nm 홀은 보이지 않는다. 이는 Eu^{2+} 와 Eu^{3+} 의 ${}^5\text{D}_3$ 준위는 상온에서만 포논의 도움으로 상호작용하여 에너지를 전달한다고 할 수 있다. 반면에 465 nm 홀은 저온 및 상온 모두에서 Eu^{2+} 에서 Eu^{3+} ${}^5\text{D}_2$ 로 에너지 전달함을 알 수 있다. 그림 4-7의 에너지 준위 모형에서 Eu^{2+} , Eu^{3+} 사이의 에너지 전달을 설명할 수 있다.

<그림4-7>에서 355 nm UV에 의해 여기된 Eu^{2+} 이온은 4f⁶5d 준위로 여기된 후 포논을 방출하고 여기준위 5d 밴드의 최저점까지 이완된다. 이후 바닥 준위 ${}^7\text{S}_{7/2}$ 로 전이되면서 그림 4-5와 같이 밴드가 넓은 형광을 방출한다. 이 형광 중에서 415 nm 부근의 형광은 가까이에 있는 Eu^{3+} 이온을 바닥상태 ${}^7\text{F}_0$ 에서 ${}^5\text{D}_3$ 까지 들뜨게 하고 ${}^5\text{D}_0$ 까지 비방사 전이 과정을 거쳐 이완된 후 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=0,1,2,3,4$) 전이에 의해 그림4-4와 같은 형

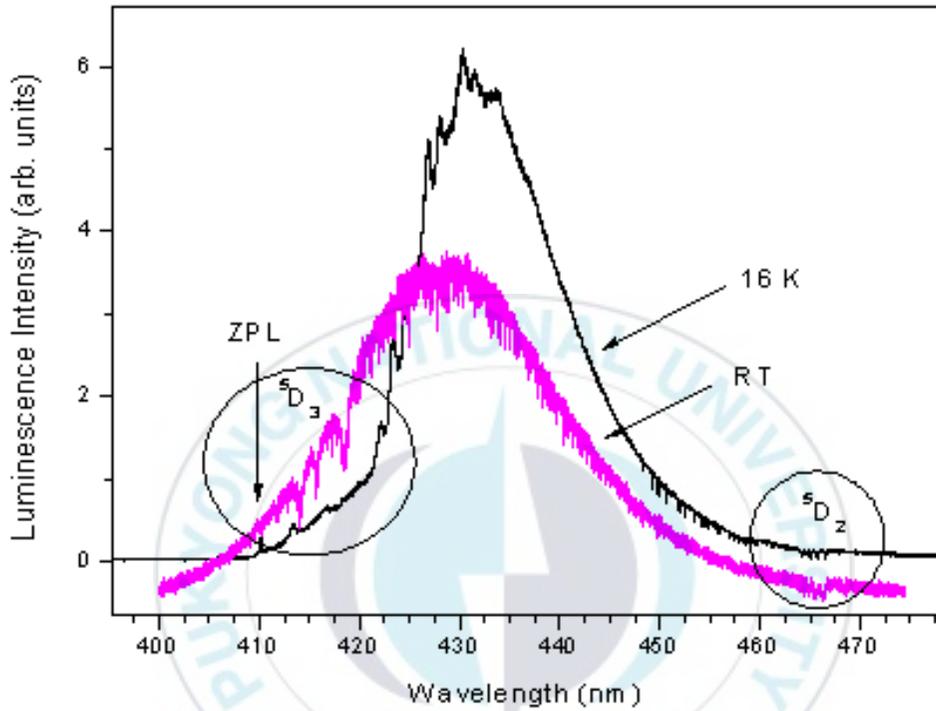
광을 방출한다. 465 nm 부근의 형광은 Eu^{3+} 이온을 $^5\text{D}_2$ 상태로 들뜨게 하고 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0,1,2,\dots$) 형광을 방출한다. 관찰되는 Eu^{3+} 형광은 많은 부분이 Eu^{2+} 로부터 에너지가 전달되어 발생하지만 Eu^{3+} 가 355 nm 빛을 직접 흡수하여 방출하는 부분도 있을 것으로 여겨진다.



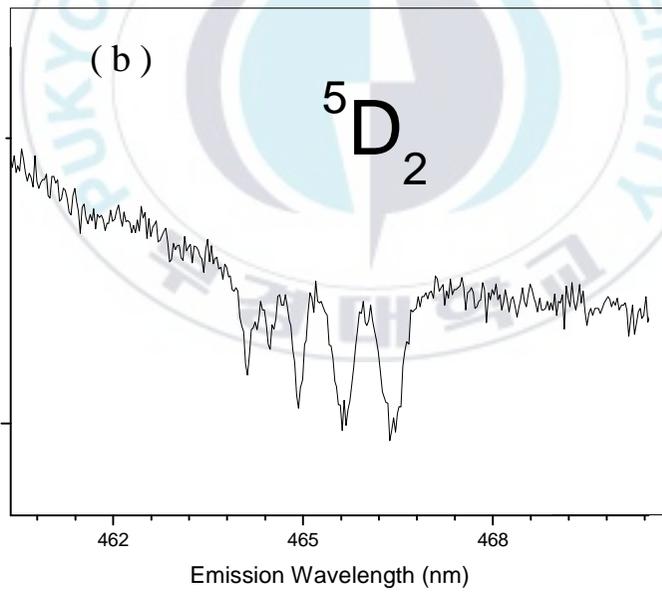
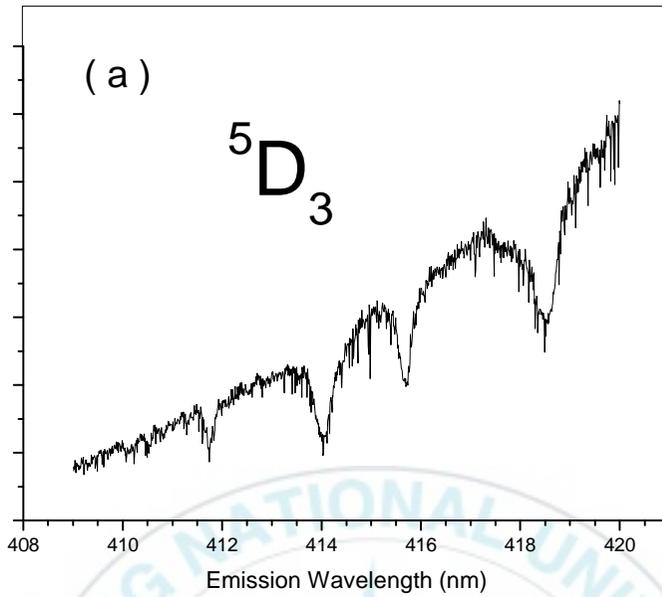
<그림 4-3> 16 K에서 355 nm 로 여기한 시료 B의 방출 스펙트럼. Eu^{2+} 및 Eu^{3+} 형광이 모두 관찰된다.



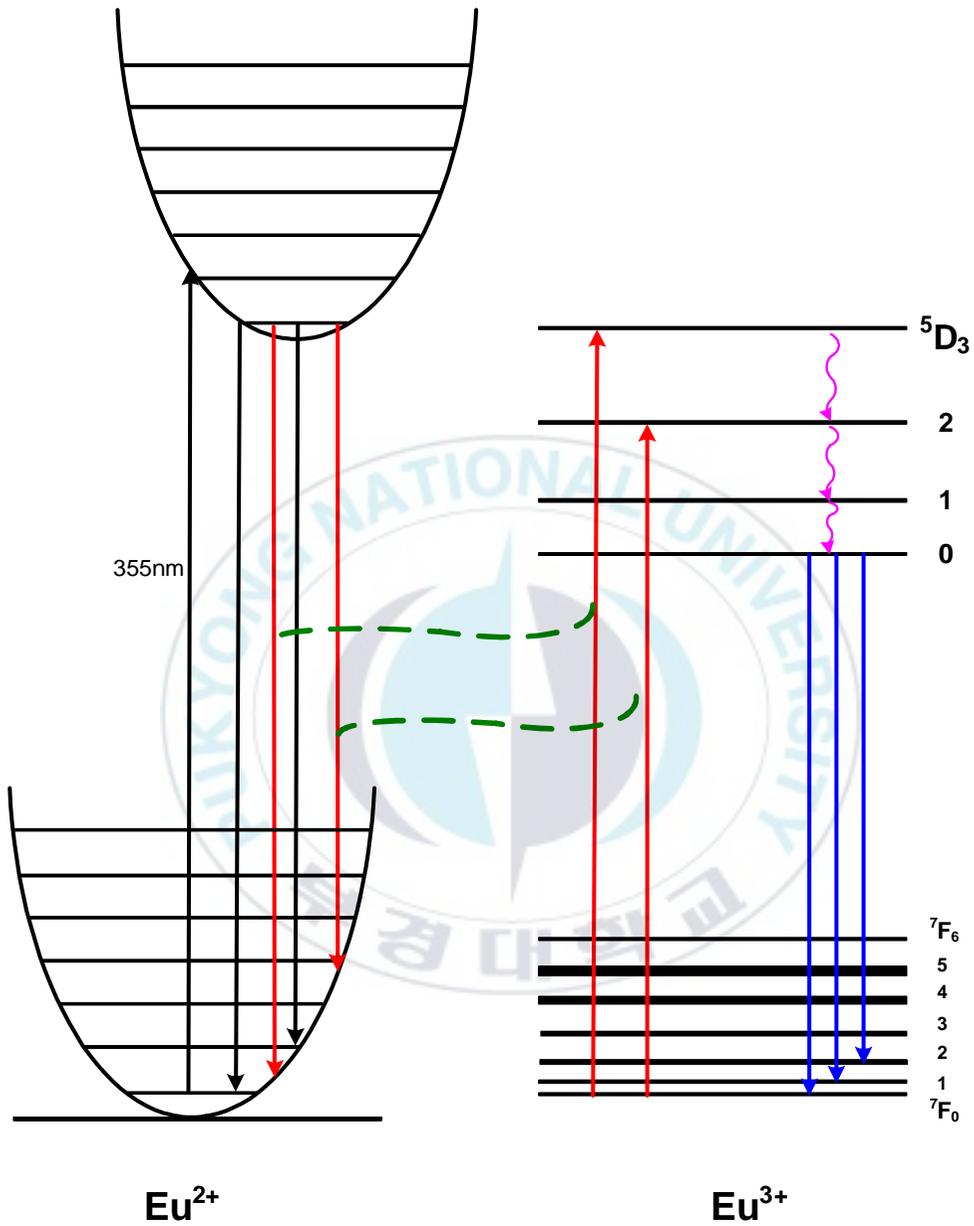
<그림 4-4> 상온에서 355 nm로 여기한 시료 B의 Eu^{3+} 방출스펙트럼.



<그림 4-5> 16 K와 상온에서 시료 B의 형광스펙트럼. 상온의 스펙트럼에서 415 nm 부근에 홀이 관찰되나 저온에서는 보이지 않는다. 465 nm 부근의 홀은 저온과 상온에서 모두 관찰된다.



<그림 4-6> 상온에서의 시료 B의 방출스펙트럼. 상온에서는 5D_2 및 5D_3 의 홀이 모두 관찰된다.



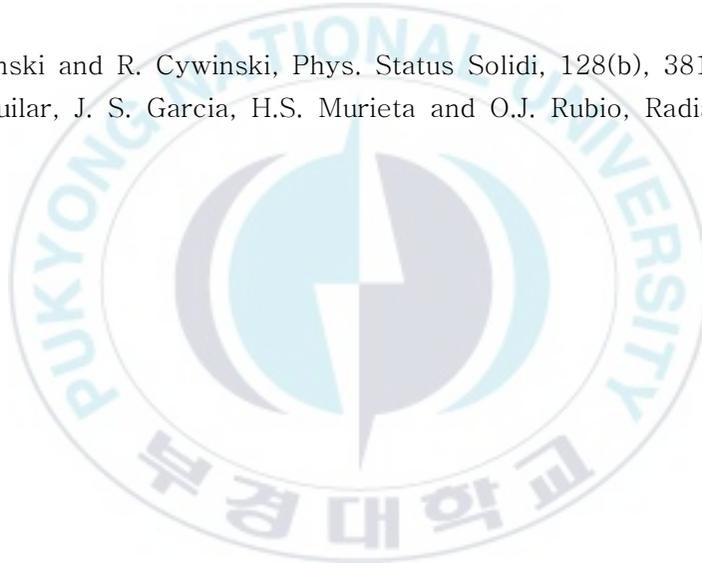
<그림 4-7> Eu^{2+} 와 Eu^{3+} 사이의 에너지 전달 모형.

5. 결론

KCl 결정에 첨가된 Eu이온의 형광 특성을 분석하였다. Bridgman 방법으로 성장된 KCl:Eu 결정 (시료 B) 은 Eu^{3+} 와 Eu^{2+} 모두가 존재하며 두 이온 사이에 에너지 전달을 확인하였다. Eu^{2+} 의 $4f^65d$ 밴드에서 Eu^{3+} 의 ${}^5\text{D}_3$ 와 ${}^5\text{D}_2$ 준위로의 에너지 전달로 Eu^{2+} 의 5d 밴드에 선명한 홀이 생성됨을 확인하였다. 이중 ${}^5\text{D}_3$ 로의 에너지 전달에 의한 415 nm 홀은 저온에서는 발견되지 않았으며 465 nm 홀은 저온과 상온 모두에서 발견되었다. 465 nm 부근의 홀들은 본 연구자에 의해 처음으로 관찰하였다. Czochralski 방법으로 성장한 KCl:Eu (시료 A)의 Eu^{2+} 의 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 전이에 의한 형광밴드는 이미 보고 된 사실과 잘 일치하였으나 시료 B의 경우는 시료 A 보다 형광의 밴드 폭이 더 넓었으며 피크 파장도 434 nm로 시료 A의 417 nm 보다 장파장 쪽으로 이동하였다. 본 연구 결과는 Bridgman 으로 성장된 KCl 결정은 완전한 결정성을 이루지 못하여 Eu^{3+} 도 존재하게 되는데 KCl 내에서 K^+ 자리에 대치되어 있지 않고 EuCl_3 cluster 상태로 존재하여 Eu^{2+} 와 Eu^{3+} 사이에 상호작용이 일어난다고 생각된다. 앞으로 추가적인 분석을 통하여 Eu^{2+} 와 Eu^{3+} 가 KCl에서 어떤 상태로 결합되어있는지 분석되어야 할 것이다.

참고문헌

1. J.O. Rubio, J. Phys. Chem. Solids 52, 101 (1991).
2. A.J. Rampomi and J.C. Wright, Phys. Rev. B 35, 2413 (1987).
3. J.G. Kang, J.S. Jung, J.P. Hong, S.J. Won, Y. Son and C.K. Rhee, J. Phys. Condens. Matter 13, 2835 (2001).
4. J.G. Kang, M.K. Nah and Y. Son, J. Phys. Condens. Matter 12, L199 (2000).
5. W. E. Born and M. Wagner, Phys. Rev. 145, 689 (1966).
6. J.A. Hernandez, W.K. Cory and J. O. Rubio, J. Chem. Phys. 72, 198 (1980).
7. E. Magenski and R. Cywinski, Phys. Status Solidi, 128(b), 381 (1985).
8. M.G. Aguilar, J. S. Garcia, H.S. Murieta and O.J. Rubio, Radiat. Eff. 73, 53 (1983).



감사의 글

본 논문이 완성되기까지 학문적으로 부족한 저를 항상 지도와 격려를 하여주신 서효진 교수님께 진심으로 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

바쁘신 가운데도 본 논문을 다듬어 주신 최병춘 교수님께 감사드립니다. 아울러 2년이 넘게 학문적 도움뿐만 아니라 본 논문의 심사를 맡아주신 문병기 교수님께도 감사드립니다. 그리고 많은 배려와 격려를 해주신 정중현 교수님과 홍지상 교수님을 비롯한 물리학과 모든 교수님께 감사드립니다.

대학원 생활에서 항상 옆에서 도움을 주는 장경혁, 심규성, 권일민, 유지혜에게 감사드립니다. 그리고 동생이지만 친구 같은 양현경, 김은식에게 감사드립니다.

그리고 부산 백병원 방사선 종양학과 조홍래 교수님, 안기정 교수님, 학부 때부터 항상 옆에서 도와주시는 박철우 실장님, 영상의학과 신운재 박사님을 비롯한 방사선 종양학과 박동현 선생님, 강정훈 선생님, 궤관섭 선생님, 박은태 선생님, 박성광 선생님, 김철진 선생님, 이경희 선생님, 이미영 선생님, 문지원 선생님, 신경외과 감마나이프실 진성진 선생님께 감사드립니다.

마지막으로 오늘이 있기까지 정성으로 보살피 주신 고성 부모님과 장유형님, 사랑하는 딸 남주를 키워주시는 장인장모님, 맞벌이와 뒷바라지에 수고하는 사랑하는 아내 박숙남에게 고마움을 전합니다.

2007년 1 월

제 재 용