

교 육 학 석 사 학 위 논 문

고 분 해 레이저 분광학에 의한
 $CeF_3:Eu^{3+}$ 의 형광 특성 연구



2007년 2월

부 경 대 학 교 교 육 대 학 원

물 리 교 육 과

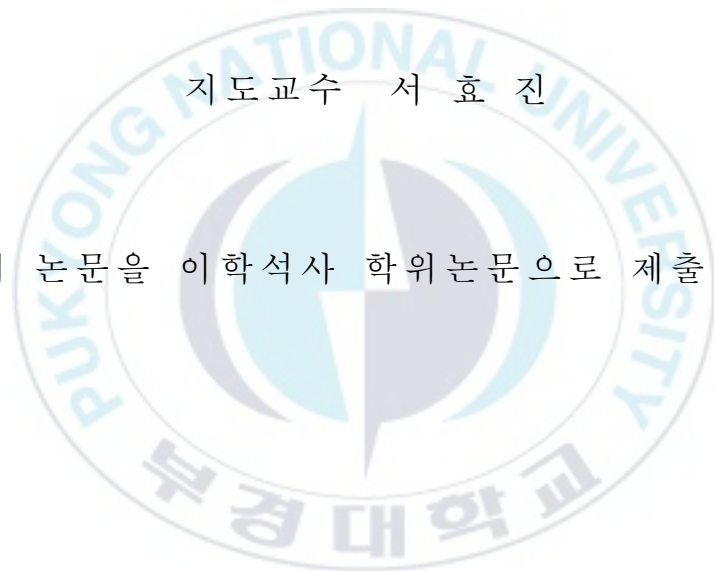
유 지 혜

교 육 학 석 사 학 위 논 문

고 분 해 레이저 분광학에 의한
 $CeF_3:Eu^{3+}$ 의 형광 특성 연구

지도교수 서 효 진

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함.



2007년 2월

부 경 대 학 교 교 육 대 학 원

물 리 교 육 과

유 지 혜

유지혜의 교육학석사 학위 논문을 인준함

2006년 12월 10일



주 심 이학박사 최 병 춘 ㉠

위 원 이학박사 서 효 진 ㉠

위 원 이학박사 문 병 기 ㉠

목 차

I. 서 론	1
II. 이 론	4
2.1. 물질과 빛	4
2.1.1. 원자 흡수와 원자 방출	4
2.1.2. 루미네센스 (Luminescence)	4
2.1.3. 복사의 자연방출과 여기방출	5
2.2. Upconversion 모형	9
2.2.1. STEP 과정	9
2.3. 란탄족 원소	11
2.3.1. 란탄족 원소의 분광학적 특성	11
2.3.2. Eu^{3+} 이온의 분광학적 특성	14
III. 실험 방법	17
3.1. 시료 및 제작	17

3.2. 분광학 실험	18
3.2.1. 여기 스펙트럼 측정	21
3.2.2. 방출 스펙트럼 측정	21
3.2.3 수명시간 측정	22
IV. 결과 및 논의	23
4.1. $\text{CeF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 여기 스펙트럼	23
4.2. 사이트 선택적 여기에 의한 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=1, 2$) 방출 스펙트럼	26
4.2.1. ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 전이에 의한 방출 스펙트럼	26
4.2.2. Upconversion 방출 스펙트럼	28
4.3. 선택적 형광의 여기 스펙트럼	31
4.4. 형광의 수명시간	35
V. 결 론	38
참고문헌	39

그 립 목 차

그림 2-1. 자연천이 방출 모형	5
그림 2-2. 여기방출 모형	5
그림 2-3. Upconversion 개념도	6
그림 2-4. 시상수의 정의	8
그림 2-5. STEP 모형	9
그림 2-6. STEP 과정에서 population (N^3)의 시간거동	10
그림 2-7. 3가 란탄족 이온의 $4f^n$ 배열 에너지 준위	13
그림 2-8. Eu^{3+} 이온의 에너지 준위도	16
그림 3-1. 시료 제작 및 고정	18
그림 3-2. 실험 장치도	20
그림 4-1. 전체 형광 (total luminescence)을 12K에서 monitoring한 $\text{CeF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ 전이의 여기 스펙 트럼	24
그림 4-2. Energy level diagram	25

그림 4-3. 12K에서 각각의 A, B, C, D, E 사이트에서의 방출 스펙트럼	27
그림 4-4. 420 ~ 460 nm 영역에서의 upconversion 형광	29
그림 4-5. 340nm ~ 400nm 영역에서의 upconversion 형광 ..	30
그림 4-6. $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=1, 2)$ 형광의 여기 스펙트럼	32
그림 4-7. $^5D_3 \rightarrow ^7F_2$ 형광의 여기 스펙트럼	33
그림 4-8. $^5H_3 \rightarrow ^7F_4$ 형광의 여기 스펙트럼	34
그림 4-9. $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 형광 수명시간	35
그림 4-10. $^5H_3 \rightarrow ^7F_J$ 형광 수명시간	36
그림 4-11. $^5H_3 \rightarrow ^7F_J$ 형광 수명시간	36
그림 4-12. $CeF_3:Eu^{3+}$ 결정에서의 STEP 과정 upconversion	37

**Luminescence properties of $\text{CeF}_3:\text{Eu}^{3+}$ investigated
by high resolution laser spectroscopy.**

Ji Hye Yoo

Graduate School of Education

Pukyong National University

Abstract

Luminescence properties of $\text{CeF}_3:\text{Eu}^{3+}$ are investigated by high-resolution laser-excitation spectroscopy. More than five lines corresponding to the different crystallographic sites for Eu^{3+} are observed in the excitation spectra of ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ transition at 12 K. The sharp lines at 577.6 (A), 577.9 (B), 575.3 (C), 579.1 (D), 579.4 (E) show quite different behavior in comparison with the broad band in the wavelength range of 574 ~ 586 nm (F band). Upconversion emissions in the wavelength ranges of 426 ~ 452 nm and 340 ~ 390 nm are observed as the five sites (A to E) are selectively excited, while no upconversion emission was observed for the site with broad F band. The results indicate that the sites A to E are attributed to the isolated Eu^{3+} with different crystallographic symmetries situated near the Eu^{3+} clusters and the site F with broad band are due to the Eu^{3+} clusters. The pump photon energy of the upconversion excitation matches with the transitions ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{I}_5$. The ions in the ${}^5\text{I}_5$ state relax nonradiatively in cascade to the lower levels causing ${}^5\text{H}_3$ and ${}^5\text{D}_3$ levels to emit. The origin of different crystallographic sites and upconversion mechanism of Eu^{3+} in CeF_3 are discussed in detail.

I. 서론

희토류 이온이 첨가된 물질의 광학적 특성은 이 이온들이 들어간 호스트 물질의 성질에 크게 의존한다. 지금까지 알려진 많은 호스트 물질들은 주로 산화물인데 산화물 호스트는 공기 중에서 안정성이 매우 뛰어나다. 그러나 형광 효율, 자외선 영역의 불투명성 등 고효율이면서 양질의 광학 소자로서는 많은 단점을 가지고 있다. 이러한 산화물 호스트의 단점을 극복할 수 있는 것이 불화물 호스트이다. 불화물 결정의 경우 결정내의 불소 이온 F^- 는 전기 음성도도 크고 이온반경이 산소 이온에 비해서 작기 때문에 첨가된 희토류 이온과 주변 F^- 리간드 사이의 결합력이 약하여 낮은 포논 에너지를 가진다. 이 낮은 포논에너지는 비방사 천이과정에 의한 에너지를 최소화하기 때문에 매우 중요하다. 본 연구의 CeF_3 결정은 불화물 결정의 장점뿐만 아니라, 공기 중에서도 안정하여 실용성이 뛰어난 물질이다. 특히 섬광체(scintillator)로서 많은 연구가 이루어지고 있다 [1]. 일반적인 섬광체의 경우 섬광 특성을 향상시키기 위해 희토류 이온을 첨가하기도 하는데, CeF_3 경우는 아직 희토류 이온이 첨가된 결정의 특성은 보고되지 않고 있다. 본 연구에서는 Eu^{3+} 이온을 이온주입식 방법으로 첨가한 $CeF_3:Eu^{3+}$ 결정의 형광 특성을 고분해 레이저 분광학으로 조사하였다.

620 nm 부근에 강한 적색 형광을 내는 Eu^{3+} 이온은 적색 형광체에 대표적으로 사용되는 희토류 이온이다. Eu^{3+} 이온의 에너지 준위는 비 축퇴된 기저상태 7F_0 를 가지고 있고 7F_J ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 및 5D_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 스펙트럼 영역에 속하며 강한 적색 형광은 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에서 나온다. Eu^{3+} 이온의 5D_0 , 7F_0

준위는 결정장 속에서도 분리되지 않는 단일 준위이다. 두 준위 사이의 에너지는 파장 가변이 비교적 쉬운 가시광선에 해당하는 17300 cm^{-1} (약 578 nm)이다. 5D_0 및 7F_0 준위 사이의 여기(excitation) 및 방출(emission) 선들은 결정 속에서 Eu^{3+} 가 차지하는 하나의 사이트(site)에 한 개의 스펙트럼을 나타낸다. 즉 여러 개의 사이트가 존재한다면 사이트 수만큼의 스펙트럼선이 관찰될 것이다. 따라서 사이트 선택 여기 (site-selective excitation)에 의한 방출 스펙트럼 분석으로 Eu^{3+} 이온이 결정 속에서 어떤 결정장 환경 속에서 존재하는지를 알 수 있다.

원자는 빛 에너지를 흡수하면 높은 에너지 상태까지 들떴다가 바닥상태나 더 낮은 들뜬 상태로 돌아 갈 때 특정 파장의 빛에너지를 방출한다. 일반적으로 Stock's 법칙으로 형광의 파장은 입사광의 파장보다 길게 나타난다. 즉 형광의 광 에너지보다 입사광의 광 에너지가 작게 나타난다. Upconversion은 입사광에너지보다 더 큰 에너지를 방출하는 현상이다. 즉 이온이 바닥상태에서 광 에너지를 흡수(ground state absorption; GSA)하여 다시 바닥상태로 돌아가기 전에 또 다른 광 에너지를 흡수(excited state absorption; ESA)하여 높은 에너지 상태로 전이하는 것이다. Upconversion은 에너지 준위의 미소한 차이에도 효율성이 크게 달라지므로 호스트의 종류와 희토류 이온의 종류에 크게 의존한다. Upconversion 연구는 주로 적외선으로 여기하여 가시광선과 자외선이 방출하는 Er^{3+} , Ho^{3+} 및 Tm^{3+} 이온에 대해 많이 연구되었지만 Eu^{3+} 이온이 불순물로 첨가된 호스트 물질에서의 upconversion의 연구는 매우 적다 [2].

Tain등[3]은 불화물 호스트인 LaF_3 에 첨가된 Eu^{3+} 의 5D_0 준위를 여기하여 upconversion 형광을 관찰하였다. $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 가 583nm 색소 레이저로 여기 되어 340nm~420nm 파장영역에서 자외선 upconversion 형광을 얻었다. Roger등[4]은 저온에서 CaF_2 , SrF_2 와 BaF_2 결정에서 Eu^{3+} 을 불순물로

첨가하여 레이저 선택적 여기에 의해 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 전이에 의한 upconversion을 관찰하였다. 또 실온에서 ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ 전이에 의한 upconversion을 관찰 하였다. Riman등[5]은 Judd-Ofelt 분석 등을 이용해 불화물이 첨가된 유리에서 upconversion에 의해 417nm, 429nm, 455nm에서 푸른색 형광을 방출하는 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{1,2,3}$ 전이를 관찰하였다. Reisfeld 와 Boehm[6]은 인산염 유리에서 Sm^{3+} 와 Eu^{3+} 사이에서의 에너지 upconversion을 연구하였다. 그러나 아직까지 CeF_3 결정에 첨가된 Eu^{3+} 의 특성에 관해서는 아직까지 발표된 연구 내용이 없다[7].

1989년 Anderson등 [8, 9]은 CeF_3 결정에서 아주 빠른 섬광 특성을 발견하였으며, Pedrini등 [10,11]은 CeF_3 의 Ce^{3+} 의 5d level 형광을 연구하였다. 보통 Ce은 286nm와 305nm에서 방출 band를 가지지만 사이트수와 결정적 특성에 의존한다[12]. Encarnacion등 [13]은 X-ray 여기에 의해 CeF_3 결정에 doping 한 이온의 종류에 따라 다른 방출 특성을 나타냄을 연구하였다. Ho^{3+} , Er^{3+} 와 Tm^{3+} 에서 섬광이 감소하고 상대적으로 Lu^{3+} 가 doping 되었을 때는 섬광이 강하게 증가함을 관찰하였다. CeF_3 결정은 VUV (vacuum ultraviolet)까지 투명하고 공기 중에서도 안정적이기 때문에 매우 좋은 광전자 소자로 알려져있다. 1

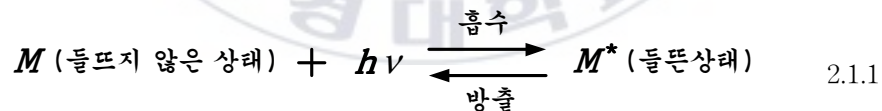
본 연구에서는 $CeF_3:Eu^{3+}$ 결정을 펄스 색소 레이저로 Eu^{3+} 의 5D_0 준위를 여기하여 방출되는 형광들은 고찰하였으며, 형광의 여기 스펙트럼, 방출 스펙트럼, 형광의 수명 시간 등을 측정하고 여러 가지 upconversion 과정 중 CeF_3 에서 Eu^{3+} 의 upconversion이 어떤 과정을 통해 나타나는 것인지 살펴보았다. Upconversion 형광의 시간적 거동은 대부분 에너지 전달 정보를 포함하고 있기 때문에 수명 시간분석으로 에너지 전달 메커니즘을 알아낼 수 있다. 이러한 연구결과는 광전자소자 물질로서의 효율 및 응용 가능성에 대한 정보가 되므로 새로운 광전자 소자 물질의 개발에 있어 많은 도움을 줄 것으로 생각된다.

Ⅱ. 이 론

2.1 물질과 빛

2.1.1 원자흡수와 원자방출

원자는 빛에너지를 흡수하여 높은 에너지 상태까지 들떴다가 바닥 상태나 더 낮은 들뜬 상태로 되돌아갈 때 특정 파장의 빛에너지를 방출한다. 원자의 들뜬 상태와 바닥상태가 평형을 이룰 때 에너지 E 와 광자 $h\nu$ 의 관계는 식 2.1.1로 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. [14]



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 짧는데 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)

그림 2-1에서 위 준위 E_2 에 단위 부피당 N_2 개의 원자가 머물러 있고, 아래 준위 E_1 ($E_1=0$ 일 때 기저준위라 함)에는 N_1 개의 원자가 머물고 있다고 하자.

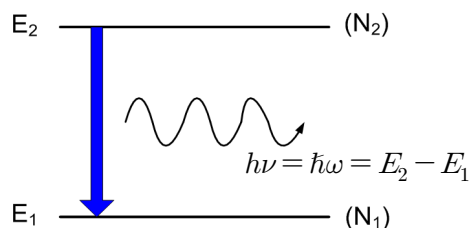


그림 2-1. 자연천이방출 모형

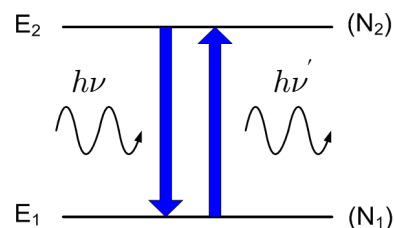
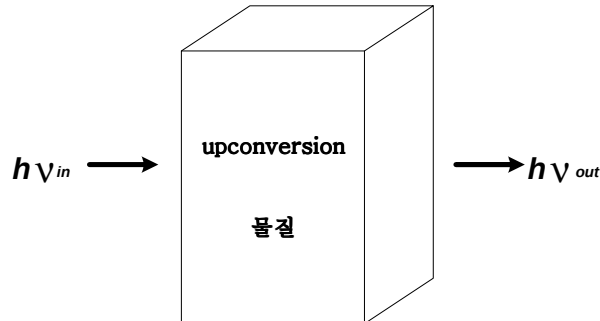


그림 2-2. 여기방출 모형



$$h\nu_{in} < h\nu_{out}$$

그림 2-3. Upconversion 개념도

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

(2) 복사의 여기 방출

그림2-2에서처럼 외부로부터 $E=h\nu$ 를 가진 여기광을 받으면 형광체 내 기저 상태에 있던 원자들은 대응하는 ($h\nu = E_2 - E_1$) 여기상태로 들뜨게 된다. 여기상태로 들뜬 원자는 위에서 언급한 자연 법칙에 따라 다시 기저상태로 천이한다. 이 때 대응하는 에너지($h\nu'$)를 가진 형광을 방출한다.

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. 그러나 20세기 중기에 방출되는 형광이 자극광의 파장보다 짧은 경우가 발견되었다. 즉 방사광의 광자에너지가 입사광의 광자에너지보다 더 큰 경우에 해당한다. 바로 이런 낮은 광자에너지($h\nu_{in}$)를 가진 입사광으로 높은 광자에

너지($h\nu_{out}$)를 가진 방사광을 유도하는 과정을 upconversion 이라고 한다. 그림 2-3에 upconversion 개념도를 나타내었다.

(3) 형광의 수명시간

원자들이 $E_2 \rightarrow E_1$ 로 천이할 때의 미소시간 dt 와 줄어드는 양 dN_2 사이의 관계식은

$$dN_2 = -AN_2 dt \quad 2.1.2$$

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

$[N_2] = \frac{1}{cm^3}, [A] = \frac{1}{sec}$ 의 차원을 갖는다. $A = \frac{1}{\tau}$ 로 놓으면 2.1.2식으로부터

$$N_2(t) = N_0 e^{-At} = N_0(0) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad 2.1.3$$

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

constant) 이다. 그림2-4에서처럼, 시상수 τ 는 지수함수 $e^{-\frac{t}{\tau}}$ 에 있어

서 $e^{-\frac{t_c}{\tau}} = e^{-1}$ 이 되는 시간 t_c 를 말한다. 이 때 $\frac{t_c}{\tau} = 1$ 이므로 $t_c = \tau$

이다.

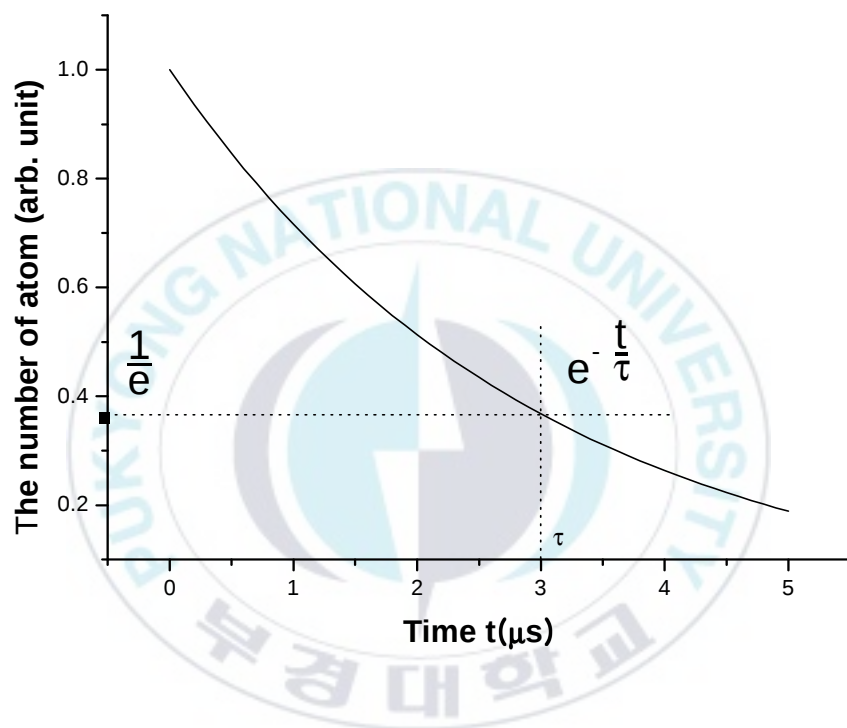


그림 2-4. 시상수(時常數)의 정의

2.2 Upconversion 의 모형

2.2.1 STEP (Sequential Two-Photon Excitation Process) 과정

그림 2-5에서 표시한 것과 같이 한 이온이 여기광에 의해 준위 0에서 준위 2로 여기되었다가 비 방사 전이에 의해 준위 1로 전이하여 준안정 준위 1에 머무르고 있을 때에 연속하여 입사되는 여기광에 의하여 준위 3으로 전이하게 된다. 이 과정에서 2차 여기에 의해 upconversion 준위로 여기된 점유수는

$$N_3(t) = N_3(0)e\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad 2.2.1$$

으로 주어진다. 여기서 $N_3(0)$ 은 준위 3으로 여기된 초기의 점유수이다.

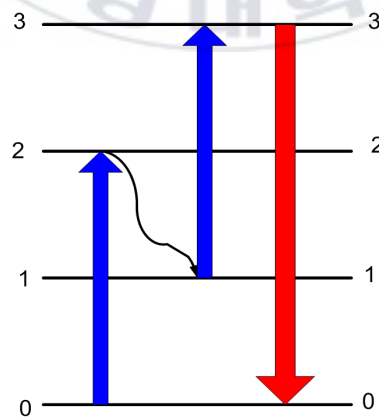


그림 2-5. STEP 모형

그림 2-6은 식2.2.1을 그래프로 나타낸 것이다. Parameter τ 를 각각 2, 4, 6 으로 취하였다[15].

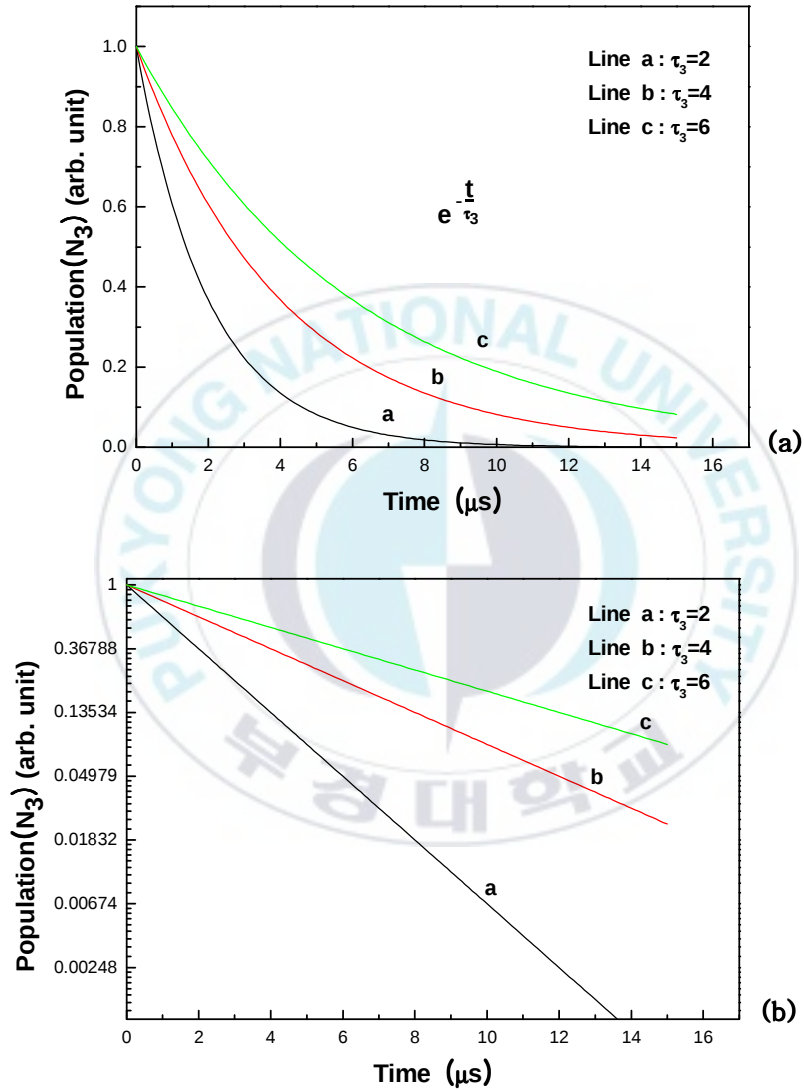


그림 2-6. STEP 과정에서 $population(N^3)$ 의 시간거동.

τ_3 은 *upconversion* 준위의 수명시간 이다.

(그림(b)는 그림(a)를 *log-scale*로 나타낸 것이다.)

2.3 란탄족 원소

2.3.1 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[16]. 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 선택율에 의해서 강하게 금지되어 있어 실제로 매우 약한데, 보통 허락된 전이의 10^{-6} 정도이다. 우기성 선택율은 적당한 대칭 진동을 가지는 전자전이의 조합과 d 파동함수 속에 반대 우기성 파동함수가 부분적으로 섞이게 되는 현상 때문에 완화된다.

그림 2-7 은 란탄족 3가 이온들의 n의 함수에 따른 $4f^n$ 배열로부터 발생하는 에너지 준위들의 실제적인 부분을 표현한다[17]. 그림에서 주어진 각 막대기는 원자의 전자에너지 상태를 나타내고 막대기의 폭은 결정장 분리의 등급에 대한 차수를 나타낸다. 막대기의 오른

쪽 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.

$$(4l + 2)! / [M(4l + 2 - N)!] \quad 2.4.1$$

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, 선택율은 절대적인 규칙으로 고려되지는 않는다. 선택율의 완화는 파동함수와 겹쳐지기 때문이다.

광학적 흡수 전이는 우기성 선택율에 의해서 강하게 금지되어져 있다. 우기성 선택율 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 우기성 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[18].

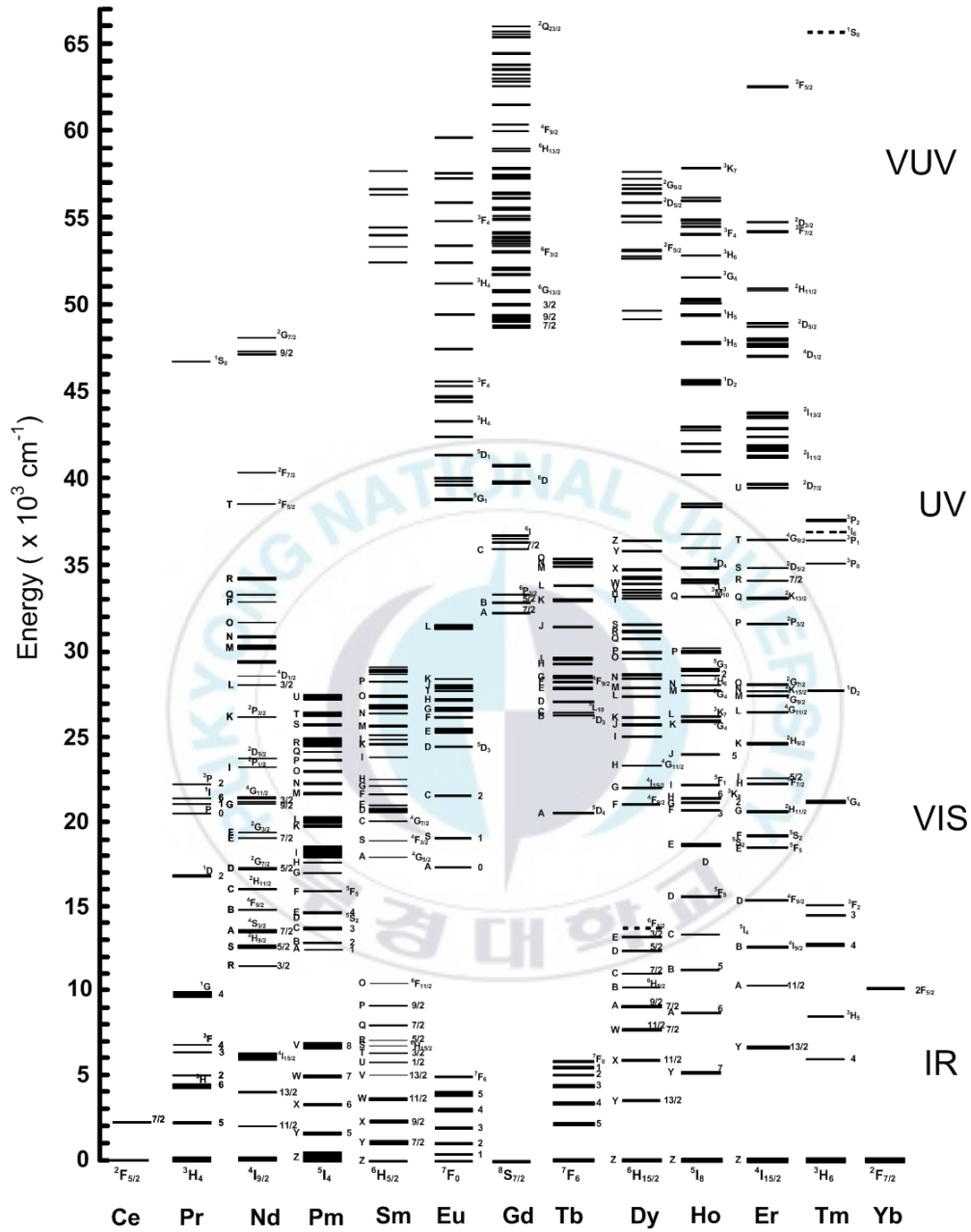


그림 2-7. 3가 란탄족 이온의 4fⁿ 배열 에너지 준위

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 가시광선영역에 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.

2.3.2 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 triclinic 장에서 모든 결정장 축퇴를 제거하고 3개 준위에 대응하는 형광이 관찰된다. Orthorhombic 보다 더 낮은 대칭들에 대하여는 이미 결정장의 분리가 일어났으므로 더 이상 결정장 분리가 관찰되지 않을 것이다.

$2500 \sim 40000 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 많은 수의 결정장 준위들이 계산되어 지나 대부분의 유도된 전기쌍극자 전이가 선택율에 의하여 금지되기 때문에, 실제의 스펙트럼에서는 적은 수의 전이들만이 관찰된다. 그

밖에 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 발전되어있다. 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 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 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 [19].

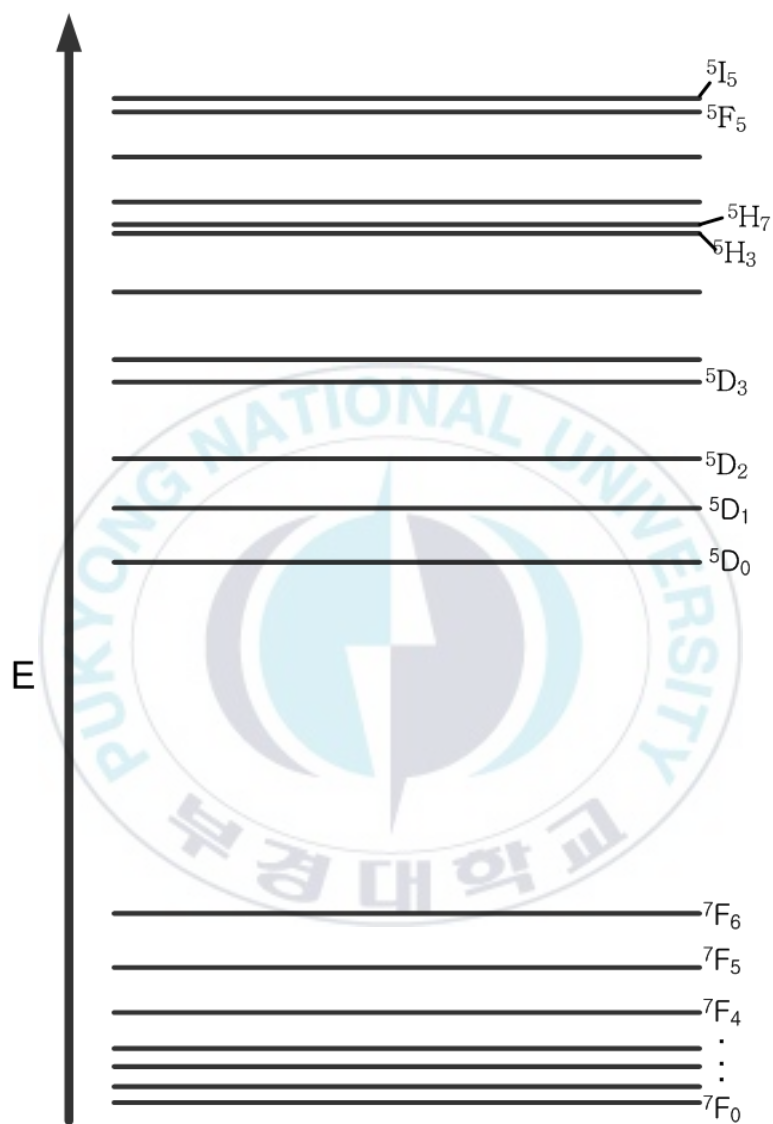


그림 2-8. Eu^{3+} 이온의 에너지 준위도

III. 실험 방법

3.1 시료 및 측정준비

시료 $\text{CeF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 결정은 일본 전기통신대학 카와노교수 연구팀으로부터 제공 받았다. Eu^{3+} 이온은 이온주입방식으로 첨가되어 결정의 표면에만 존재하며 Eu^{3+} 가 존재하는 표면층은 수백 nm 정도이다. 이온 주입시 가속전압은 최대 180 KeV 이고 Eu^{3+} 이온이 $10^{11}\text{--}10^{12}$ ions/sec로 생성되어 fluence 는 10^{15} ions/cm² 이다. $\text{CeF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 결정을 9mm × 6mm × 5mm 로 cutting하여 MODEL 95-2809 GRINDER/POLISHER을 이용하여 레이저가 통과하는 시료표면 (Eu 가 첨가된 면)과 수직방향 두 면을 연마하였다. 연마 시 사용된 사포는 1000-1500-2000으로 바꾸어가며 연마하였고 사포 연마작업을 마친 다음 비단에 1 μm 인 알루미늄 가루를 뿌려 시료의 표면을 연마하였다.

잘 가공된 시료는 저온장치의 cold finger에 접착시켜 12K 까지 온도를 내릴 수 있는 저온장치 안에 고정하였다. 시료를 홀더에 고정할 때 시료에서 발생하는 형광을 되도록 많이 밀폐용기 밖으로 나오게 하기 위하여 형광 창구의 중앙을 향하도록 고정하였다. 저온에서도 접착이 잘 되는 특수한 저온 접착제를 사용하였고, 잘 건조시킨 후 실험에 이용하였다. 또 홀더와 홀더 고정 부분 사이에도 열 전달이 잘되는 점성 물질을 발라주어 열 전달 효과를 높였다.

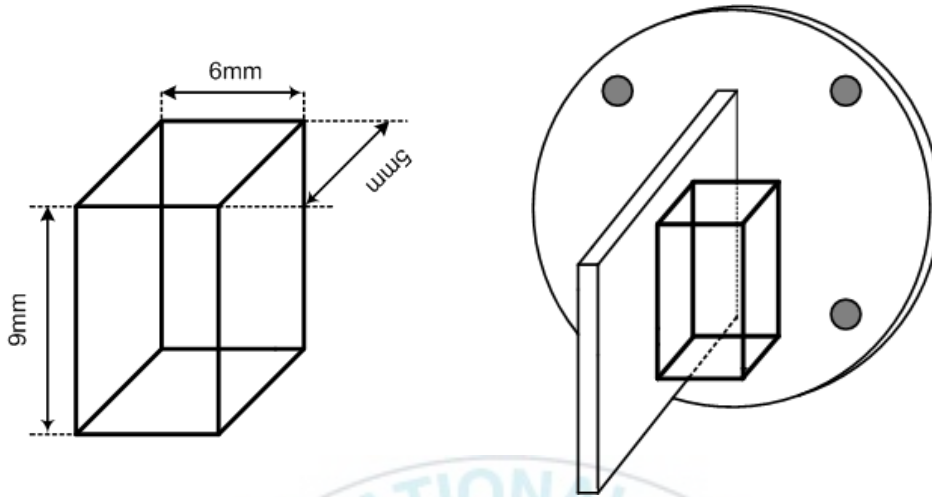
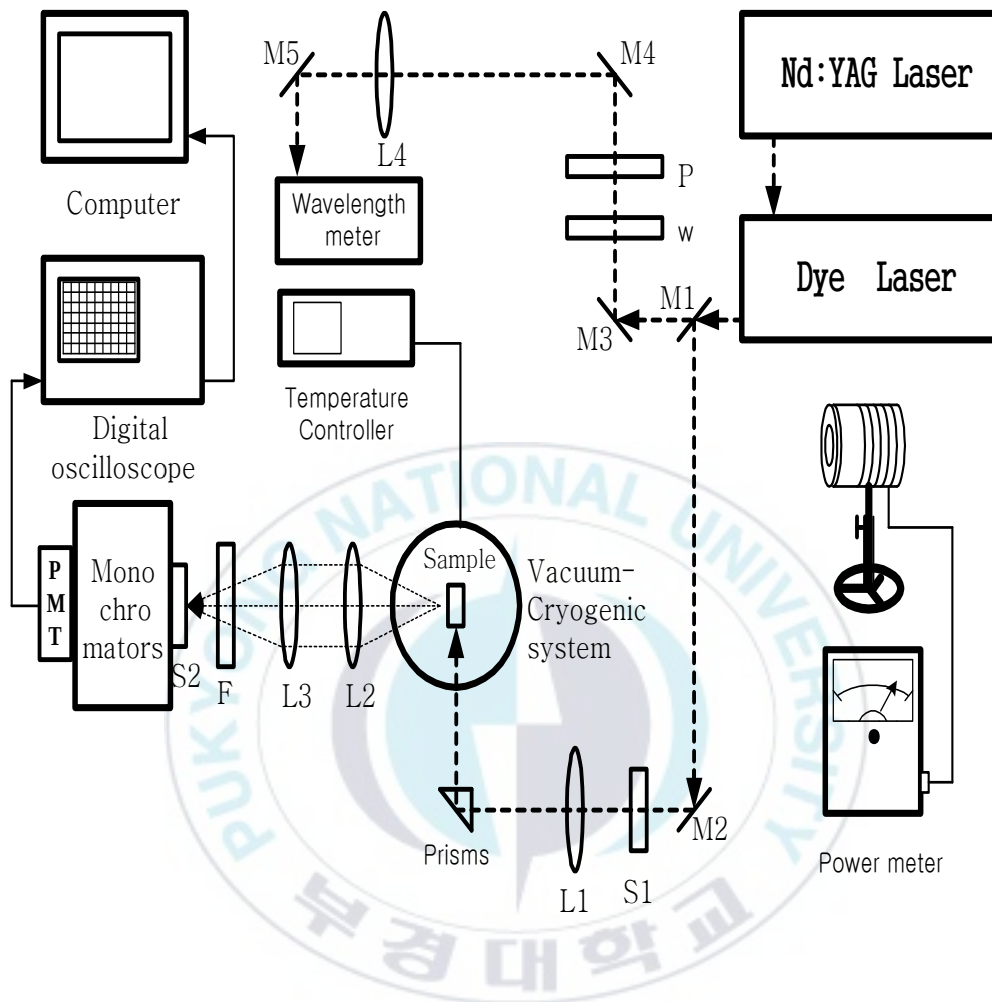


그림 3-1. 시료 제작 및 고정

3.2 분광학 실험

준비된 시료를 사이트 선택적 여기 레이저 분석법으로 조사하였다. Model SL802G SL800 Series pulsed Nd:YAG laser에서 발생하는 532nm로 pumping 한 후 색소레이저(Spectron Laser System, Model: SL400B/G)를 여기광으로 사용하였다. 색소는 Exciton사의 rhodamine 590+610을 사용하였다. 색소 레이저 발진기에 메탄올 1ℓ에 rhodamine 590-63.0mg 과 rhodamine 610-30.6mg 을 넣는다. 그리고 색소레이저 증폭기에 메탄올 1ℓ에 rhodamine590-30.4mg 과 rhodamine 610-12.4mg 을 넣는다. 시료는 그림1과 같이 장치하였다.

그림3-2는 실험 장치도이다. Nd:YAG 레이저로부터 Dye 레이저를 거쳐 나오는 레이저 beam은 거울 M1에서 두 갈래로 갈라진다. 하나는 거울 M1에 반사된 후 거울 M2, slit S1, 렌즈 L1 및 프리즘을 거쳐서 시료에 쏘여진다. 다른 하나는 거울 M1을 투과한 후 거울 M3, 1/4 파장판 (waveplates), 편광자 P, 거울 M4, 거울 M5를 거쳐, 파장측정기 (Fizeau, Model: Wavelength Meter 7711)로 입사되어 파장을 확인하는데 이용된다. 시료에서 방출되는 형광은 렌즈 L2, L3, filter F 및 slit S2를 거쳐 모노크로미터 (Acton Reserch Corporation, Model: SpectraPro-750)에서 선택된 형광은 PMT를 사용하여 증폭시키고, 오실로스코프 (LeCroy Model : 9310)를 거쳐서 computer에 입력되어 처리 및 기록된다. 저온 유지 장치의 온도는 온도제어기(Lakeshore, Model : 330)를 사용하여 제어, 측정 하였다. 저온을 만들기 위하여 먼저 저온 유지 장치 내부의 공기를 진공 펌프로 뽑아낸다. 수소 저온장치를 사용하여 온도를 내리면서 200K가 되면 저온 유지 장치의 진공 벨브를 잠그고, 진공 펌프 작동을 중지 시킨다. 그리고 저온(12K)이 될 때까지 기다린다. 저온에서 안정한 상태가 되면 측정을 시작한다.



M1, M2, M3, M4, M5 : mirror. W : waveplates

S1, S2 : slit.

P : polarizers.

L1, L2, L3, L4 : lens.

F : filter.

그림3-3. 실험장치도

3.2.1 여기 스펙트럼 측정

먼저 입사되는 레이저의 파워가 일정한지 파워 미터를 사용하여 측정하고 색소레이저 파장이 안정될 때까지 기다린다. 그림 3-2에서 L2, L3 렌즈로 형광을 모노크로미터의 슬릿 부분에 일치하도록 렌즈를 조정한다. 항상 동일한 부분이 측정되도록 한다. 여기스펙트럼을 측정할 때는 모노크로미터를 사용하여 슬릿을 3 mm로 일정하게 유지한다.

상온(300K), 200K, 100K, 12K에서 여기 파장을 관찰하였다. 색소 레이저의 파장을 변화시켜가면서 오실로스코프의 시간커서(time-cursor)를 0.2 ms로 하였다. 색소 레이저의 파장 중 원하는 파장 이외의 파장은 제거하기 위해서 590 nm 필터를 사용하였고, 이때 L2, L3 렌즈를 이용하여 포커스를 조정하였다. PMT를 600으로 증폭시켰다. 색소레이저의 파장변화를 300K, 200K, 100K에서는 20 nm/s로 하였고, 12K 저온에서는 보다 정확한 신호를 얻기 위해서 파장변화를 0.1 nm/s의 낮은 속도로 변화시키면서 측정하였다.

3.2.2 방출 스펙트럼 측정

본 실험은 저온에서의 결정 특성을 알아보기 위한 실험이므로 저온(12K)에서 여기된 방출 스펙트럼만 측정하였다. 방출 스펙트럼은 여기 스펙트럼에서 관찰되어진 피크의 위치에 색소레이저의 파장을 고정 시키고, 모노크로미터의 파장을 변화시키면서 측정하였다. 슬릿은 200 μm 로 고정하였다. 오실로스코프의 시간 커서 위치는 350.0 μs 에 고정하고 PMT는 600으로 하였다. 방출스펙트럼을 측정할 때에는 필터를 사용하지 않았다. 모노크로미터의 파장은 0.02 nm/s로 하여 세밀한 측정이 가능하도록 하였다.

3.2.3 수명시간 측정

형광의 수명시간을 측정할 때는 시료에 쏘이는 색소 레이저의 파장을 어느 한 특정한 값으로 고정시키고, 이때 방출되는 형광 중에서 특정한 파장의 형광만을 전기신호로 바꾸어 기록하였다. 수명시간을 측정할 때는 일반적으로 슬릿을 $200\ \mu\text{m}$ 로 개방하여 측정하였다. 보다 정확하게 측정하기 위해서 오실로스코프에 $600\ \Omega$ 의 저항을 달아서 신호를 증폭시켰다.

입력신호를 보정하기 위해서 먼저 수명시간을 측정하고, 모노크로미터의 신호 입력부 슬릿을 닫고 background 신호를 측정한다. 측정 신호에서 background 신호를 빼주어, 수명시간을 측정한다. 파장측정기의 파장값은 진공 속에서의 파장이고 모노크로미터의 측정값은 공기 중의 파장이다.

IV. 결과 및 논의

4.1 $CeF_3:Eu^{3+}$ 의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 스펙트럼

그림 4-1은 12K에서 측정한 $CeF_3:Eu^{3+}$ 결정의 여기 스펙트럼이다. 색소 레이저의 파장은 574.0nm에서 583.7nm 까지 scan하면서 측정하였다. 측정 시 단색화 장치 (monochromator)의 회절격자를 zero-order에 놓고 측정하였다. 즉, 시료에서 발생하는 모든 형광 (total luminescence)을 PMT로 monitoring 하면서 여기파장을 스캔하였다. 그림 4-1a 의 여기 스펙트럼에서 581 - 582 nm 사이의 넓은 밴드와 함께 5개의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 피크가 관찰된다. 각각의 피크는 577.6 nm, 577.9nm, 575.3nm, 579.1nm, 579.4nm에 위치하고 있고, 이 피크들을 각각 A, B, C, D, E라고 표시하였다. 여기 스펙트럼에서 넓은 밴드 부분은 F band로 표시하였다. 이 밴드는 그림 4-1b와 같이 확대한 그림에서 574 nm에서 587 nm 까지 넓게 분포해 있으며 581.5 nm 와 583 nm 부근에 선폭이 큰 피크가 보인다. 그림 4-1과 같이 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 전이에 의한 여기 스펙트럼의 피크 수는 곧 CeF_3 결정 속에 존재하는 Eu^{3+} 이온의 사이트 수를 나타낸다. 즉 Eu^{3+} 이온이 CeF_3 결정 속에서 그림 4-2와 같이 다섯 가지 서로 다른 환경 속에 놓여 있기 때문에 5개의 피크가 나타난 것이며 넓은 밴드는 결합이나 Eu 이온 cluster에 의해 형성된 것으로 여겨진다.

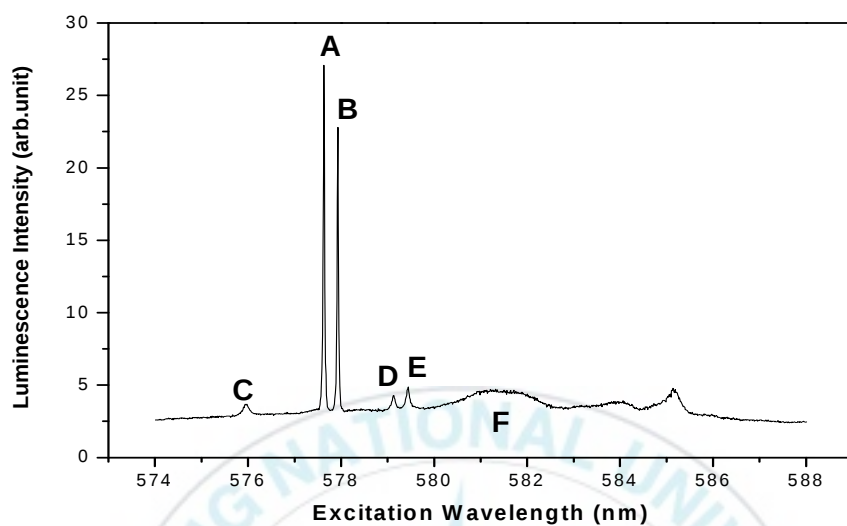


그림 4-1a

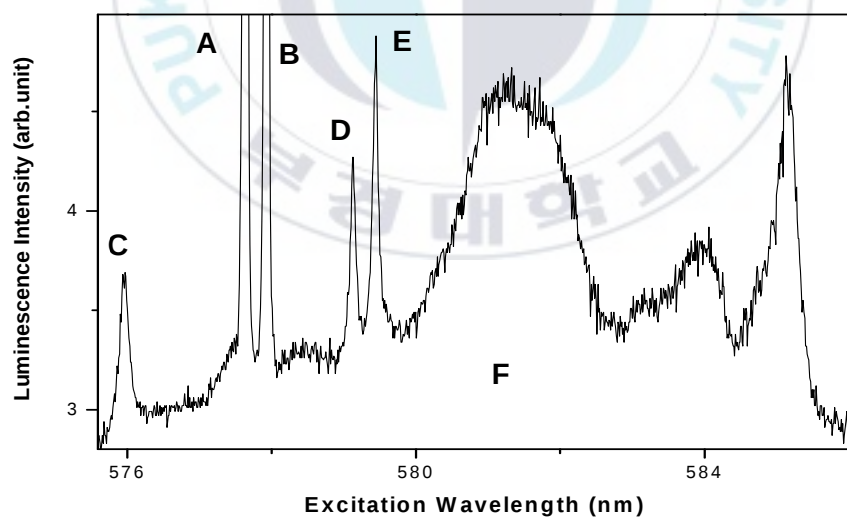


그림 4-1b

그림 4-1. 전체 형광 (*total luminescence*)을 12K에서 *monitoring*한 $CeF_3:Eu^{3+}$ 의 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 전이의 여기 스펙트럼

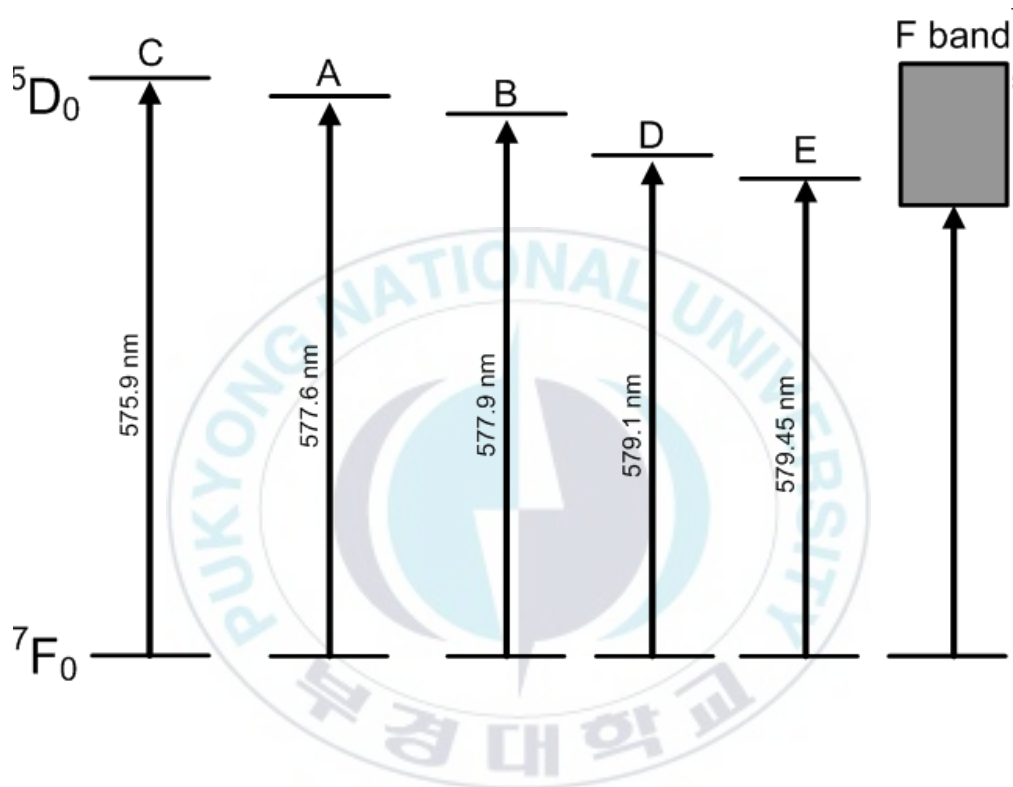


그림 4-2. Energy level diagram

4.2 사이트 선택적 여기에 의한 방출 스펙트럼

4.2.1 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 전이에 의한 방출 스펙트럼

그림 4-1의 12K $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ 여기 스펙트럼에서 관찰한 5개의 Eu^{3+} 사이트 A (577.6 nm), B (577.9 nm), C (575.9 nm), D (579.1 nm) 및 E (579.4nm)를 색소 레이저의 파장을 조율하면서 각각의 사이트를 여기하여 585 nm ~ 610 nm 영역에서 방출 스펙트럼을 그림 4-3과 같이 얻었다.

각각의 A, B, C, D, E 사이트를 여기하였을 때 완전히 동일한 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1,2$) 방출 스펙트럼을 관찰할 수 있다. 마찬가지로 F 밴드를 여기하여도 동일한 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 만약 각각의 사이트와 F 밴드가 서로 독립적으로 고립되어 있다면 다른 사이트를 여기 할 경우 반드시 다른 스펙트럼이 관찰되어야 한다. 그러나 그림과 같은 동일한 스펙트럼은 각각의 사이트가 고립되어 있지 않고 에너지 전달이 가능한 거리에서 모여 있다는 것을 의미한다. 예를 들어 고립된 A 사이트를 여기 한다면 들뜬 A 사이트의 에너지가 기저상태로 이완되면서 A 사이트 Eu^{3+} 의 형광을 내지만 A 사이트가 다른 사이트와 이웃하여 있다면 이 에너지가 주변의 다른 사이트 A, B, C, D, 또는 E로 전달된다. A 사이트에서 다른 사이트로 (또는 같은 A 사이트) 에너지 전달이 가능하고 두 사이트 또는 세 사이트 이상의 이온들 사이의 에너지 전달을 가정할 수 있다. 관찰되는 방출 스펙트럼은 A 사이트가 아닌 제일 마지막으로 방출되는 사이트의 정보를 포함하게 된다. 본 실험 결과는 이온 주입으로 첨가된 Eu^{3+} 는 CeF_3 결정 속에서 Ce^{3+} 자리와 대치되어 (substitution) 존재하지 않고 틈새 (interstitial)에

두 사이트 이상이 서로 이웃하여 존재한다고 말할 수 있다. 결정성장시 용융상태에서 첨가된 Eu^{3+} 이온이라면 이온의 크기와 가전자 수가 같은 Ce^{3+} 자리를 대치하여 차지할 것이며, Eu^{3+} 는 한 개의 독립된 사이트를 가지고 결정장 대칭성도 Ce^{3+} 사이트의 대칭성과 같은 C_2 대칭성일 것으로 예상된다. 그러나 본 연구의 $\text{CeF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 는 용융상태에서 성장된 $\text{CeF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 와 같은 스펙트럼 특성을 가지지 않는 것을 알 수 있다.

그림에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=1,2$)에 해당하는 여러 개의 피크 중에서 비교적 선명하게 나타난 3개의 피크를 각각 ①, ②, ③ (①:594.6nm, ②:597.5nm, ③:599.8nm)라 표시하였다.

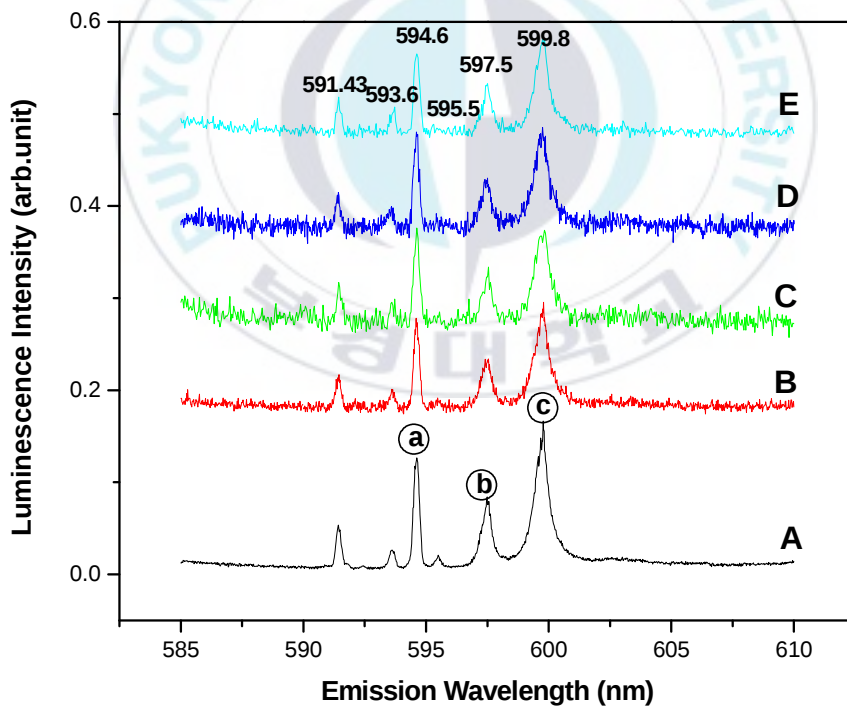


그림4-3. 12K에서 각각의 A, B, C, D, E 사이트에서의 방출 스펙트럼

4.2.2 Upconversion 방출 스펙트럼

각각의 사이트를 여기 하였을 때 그림 4-3처럼 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 전이에 해당하는 A (577.6nm) 및 B (577.9nm) 사이트를 여기 하였을 때 그림 4-1과 같은 여기 에너지 보다 작은 에너지의 형광 (Stokes emission 이라함)이 방출 될 뿐만 아니라 그림 4-4와 4-5처럼 여기에너지 보다 큰 upconversion 형광을 관찰하였다. C, D 및 E 사이트를 여기하면 upconversion 형광은 그림 4-4와 4-5의 A, B 사이트를 여기 할 때와 스펙트럼은 동일하지만 신호는 매우 약하였다. 그러나 F 밴드를 여기하면 upconversion 형광은 전혀 관찰되지 않았다. 그림 4-4 와 4-5에서 A와 B사이트를 여기하여 얻은 방출 스펙트럼은 Stock's 방출과 마찬가지로 완전히 동일하였다.

그림 4-4의 420 - 460 nm 파장 범위에서 upconversion은 429.4, 431.2, 432.8, 436.4, 442.5 및 450.9 nm에서 피크가 나타났으며 Eu^{3+} 의 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0,1,2..$) 전이에 대응되는 형광이다. 그림 4-5의 340 - 400 nm 영역에서는 352.6, 359.1, 및 379.9 nm에서 피크가 나타났으며 Eu^{3+} 의 ${}^5H_3 \rightarrow {}^7F_J$ 전이에 대응되는 것으로 여겨진다.

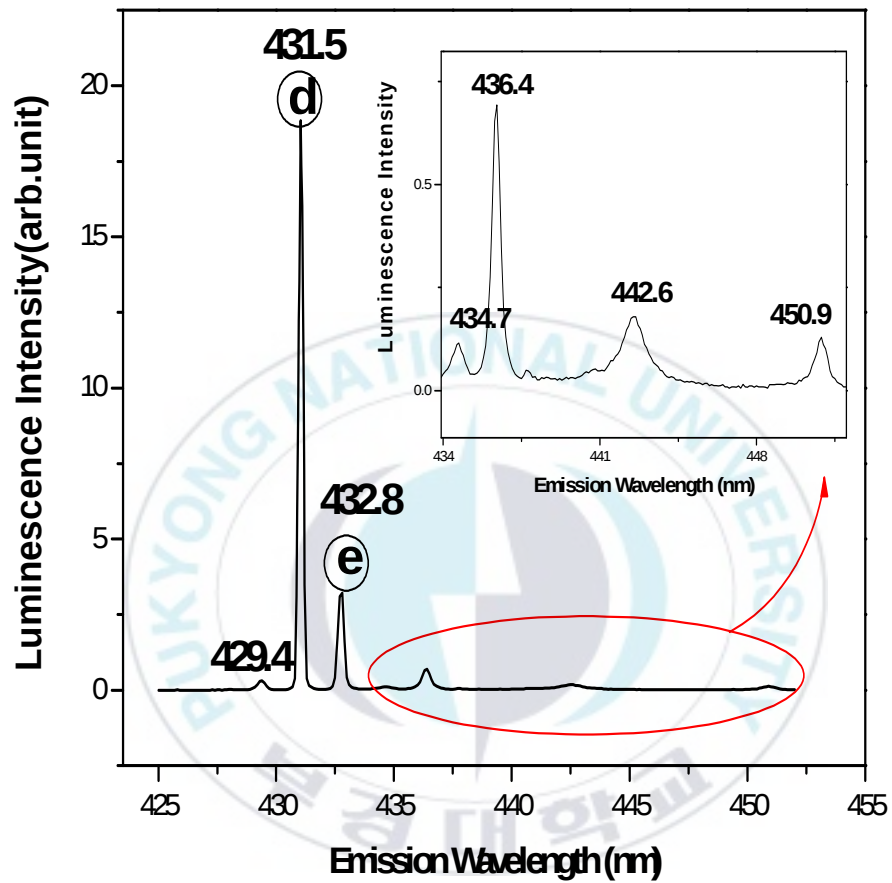


그림 4-4. 420 ~ 460 nm 영역에서의 *upconversion* 형광

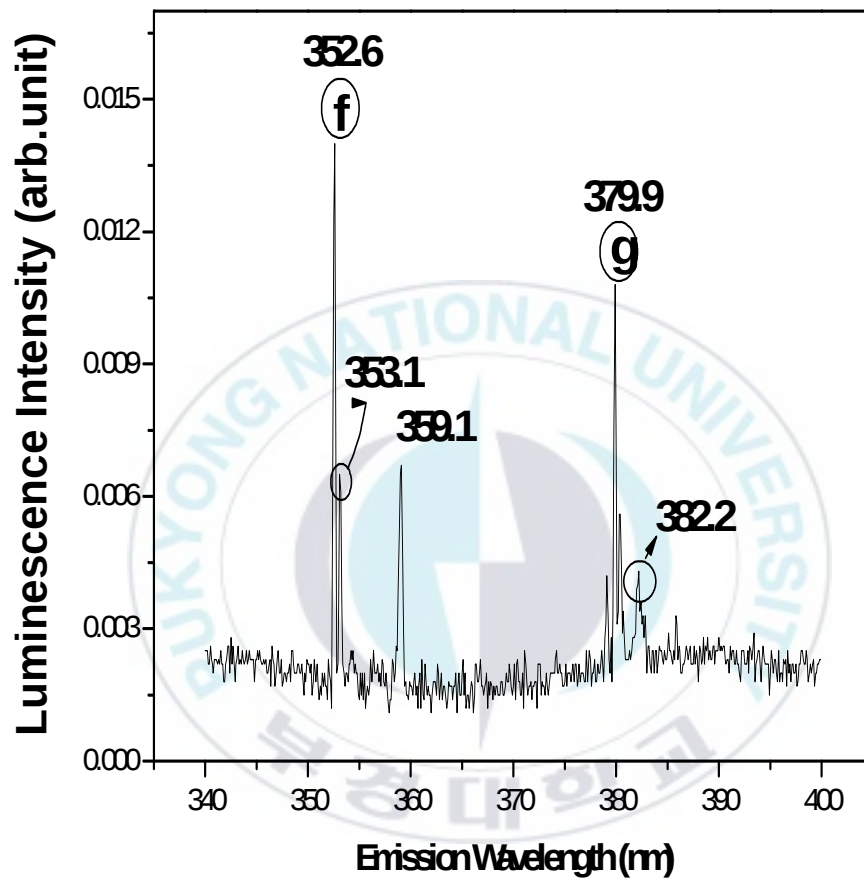


그림 4-5. 340 ~ 400 nm 영역에서의 *upconversion* 형광

4.3 선택적 형광의 여기 스펙트럼

Upconversion 형광의 mechanism을 좀 더 분석하기 위하여 total luminescence가 아닌 방출 파장을 선택적으로 monitoring하면서 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 여기 스펙트럼을 측정 하였다. Total luminescence는 Eu^{3+} 가 내는 모든 형광을 monitoring 하는 경우이다. 따라서 total luminescence에 대한 여기 스펙트럼은 upconversion 형광과 Stoke's 형광의 두 가지 정보를 모두 포함 하게 된다. 그림 4-3 에서 나타난 피크 중에서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J(J=1,2)$ 형광에 해당하는 ①, ②, ③ 형광들의 여기 스펙트럼이 그림 4-6과 같이 측정되었다. 이 그림은 그림 4-1b와 비교하면 4-1b의 F 밴드만 남고 A, B, C, D 및 E 피크가 사라진 모양이다. 그러나 4-7과 4-8의 upconversion 형광의 여기 스펙트럼은 F 밴드를 제외한 A, B, C, D, E 피크만 관찰된다. 따라서 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J(J=1,2)$ 형광은 넓은 F 밴드에 의한 것이고 A, B, C, D 및 E 사이트를 여기 할 때만 upconversion 형광을 발생한다. 실험결과를 토대로 F 밴드는 CeF_3 결정 속에서 cluster 형태의 Eu^{3+} 이온에 의한 것으로 생각 된다. 바꾸어 말하면 Eu^{3+} 는 CeF_3 결정 속에서 비균질 적인 다양한 결정장 환경 속에 존재하며 서로 다른 결정장을 가진 이온들은 cluster로 존재하여 이온들 사이의 에너지 전달 또는 에너지 확산이 일어나 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 형광이 발생한다. 그리고 이온 cluster 내에서는 upconversion이 일어나지 않음을 알 수 있다. 이들 이온은 ESA 영역에 결함 준위나 알 수없는 sink가 있어 ESA로 여기 된 에너지는 비방사 천이과정을 거쳐 기저상태로 이완 된다고 할 수 있다. 그러나 upconversion을 일으키는 A, B, C, D 및 E 사이트의 Eu^{3+} 이온은 cluster 부근에 존재하고 ESA 준위는 투명하여 Eu^{3+} 의 ESA에

의한 에너지는 방사천이 과정을 거쳐 기저 상태로 돌아온다고 할 수 있다.

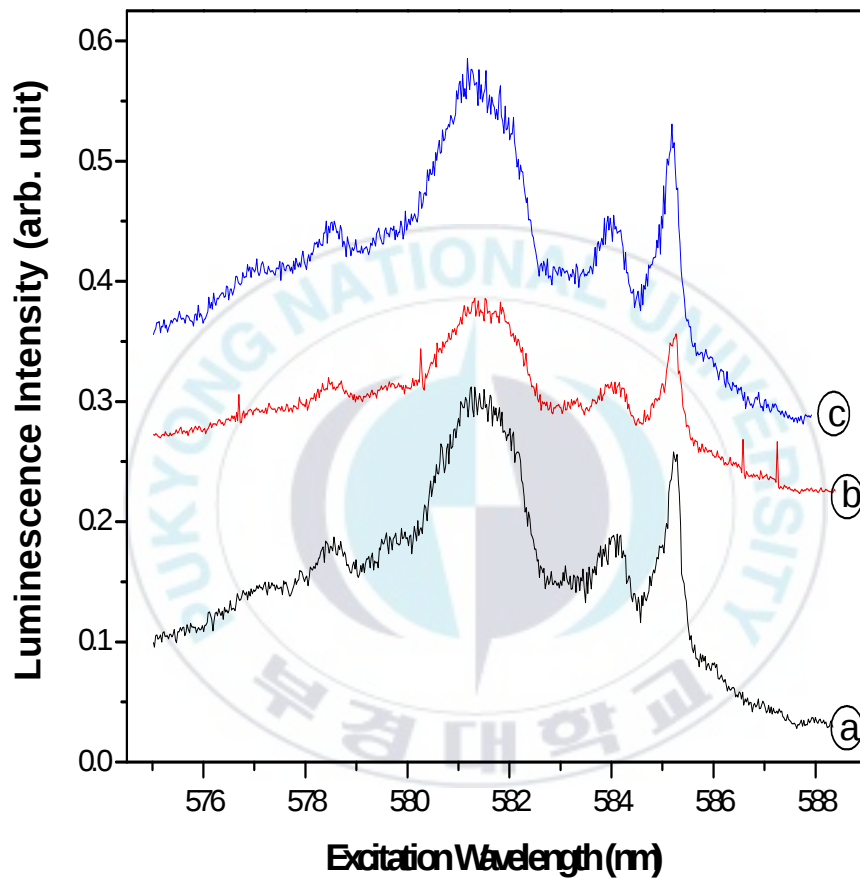


그림 4-6. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J=1,2)$ 형광의 여기 스펙트럼

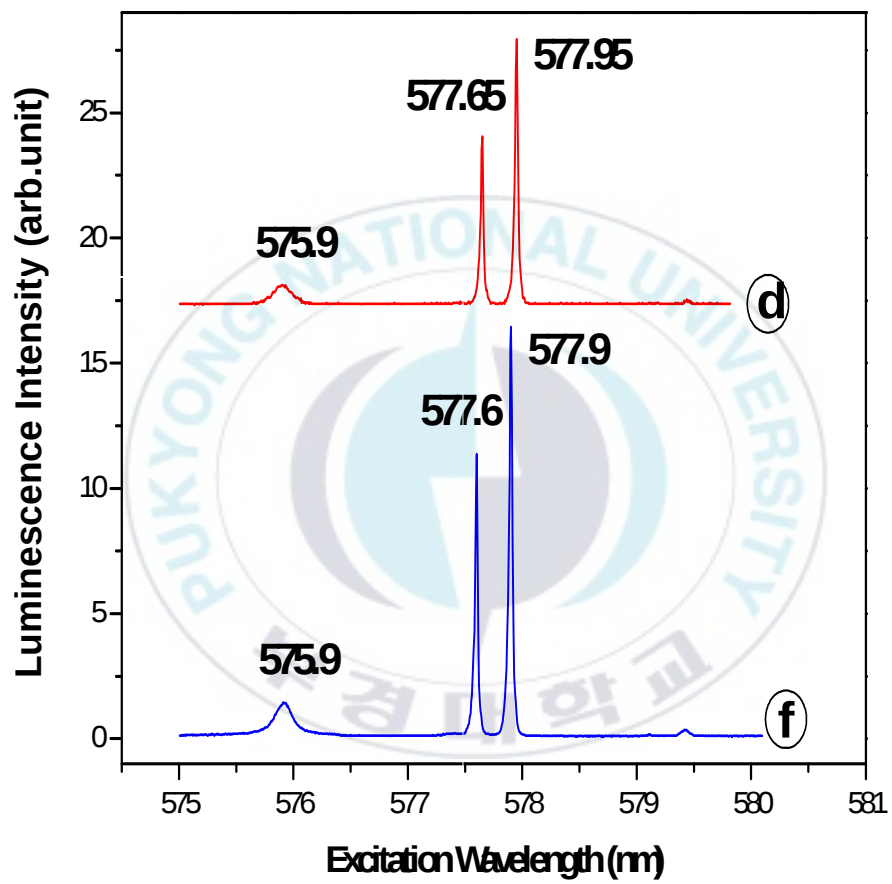


그림 4-7. ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_2$ 형광의 여기 스펙트럼

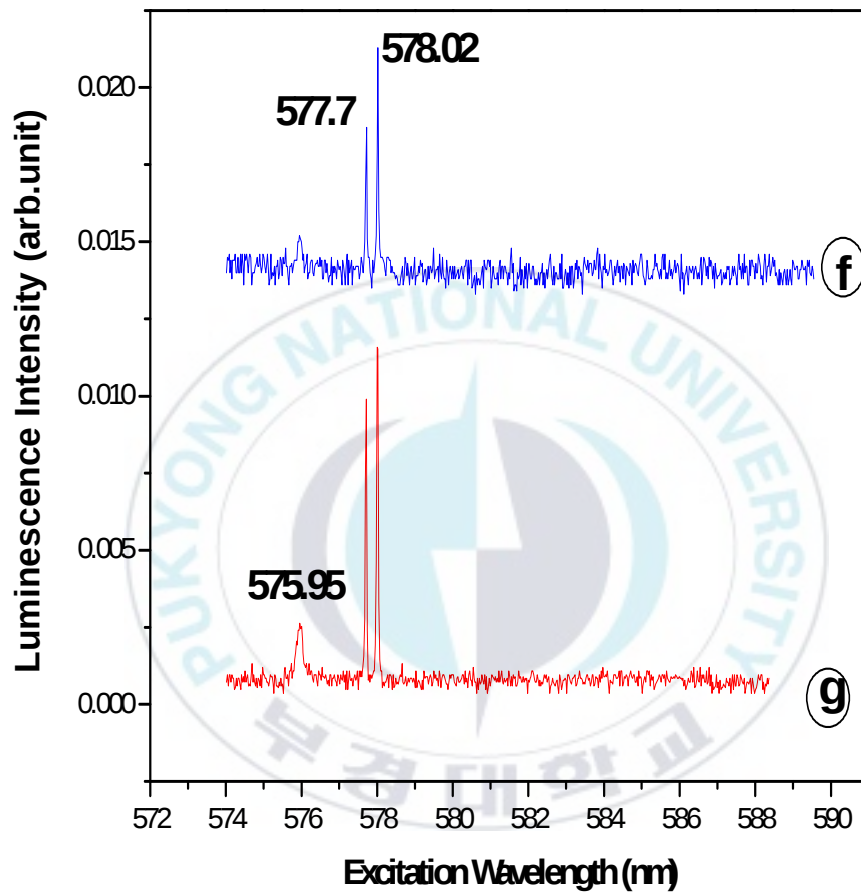


그림 4-8. ${}^5H_3 \rightarrow {}^7F_4$ 형광의 스펙트럼

4.4 형광의 수명 시간

Upconversion 및 Stock 형광의 수명시간을 측정하였다. 그림 4-9, 그림 4-10 및 그림 4-11은 각각 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 및 $^5H_3 \rightarrow ^7F_J$ 형광의 수명시간이다. $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 형광의 수명시간은 $480 \mu s$ 이며, $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 및 $^5H_3 \rightarrow ^7F_J$ 형광은 각각 $300 \mu s$ 및 $7.6 \mu s$ 이다. 모든 경우에 수명시간은 단일 지수함수로 나타났고 초기시간에 rise time은 관찰되지 않았다. 이는 upconversion 과정이 ET가 아닌 STEP 임을 말해준다. 따라서 Eu 이온은 한 개의 광자를 흡수하여 5D_0 상태로 여기 되고 동시에 들어오는 다른 광자를 흡수하여 5I_5 준위까지 ESA가 일어난다(그림 4-12). 5I_5 로 여기된 이온은 이완되면서 그림과 같은 upconversion 형광을 방출하게 되는 것이다.

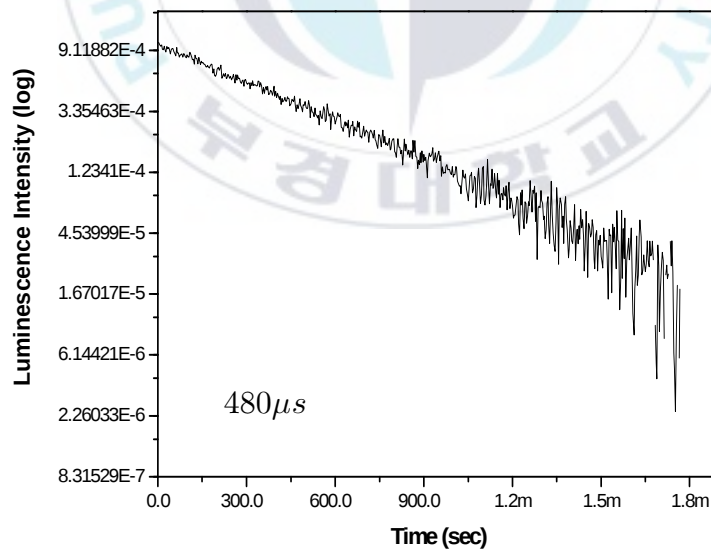


그림 4-9. $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 형광 수명 시간

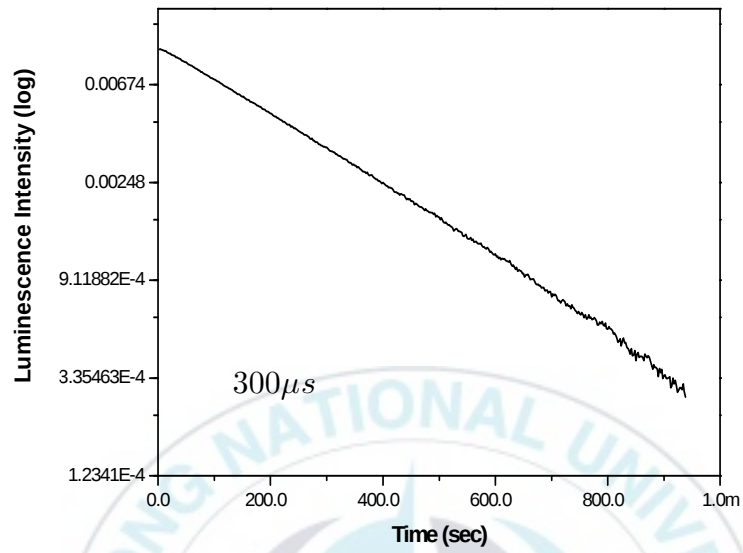


그림 4-10. $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 형광 수명 시간

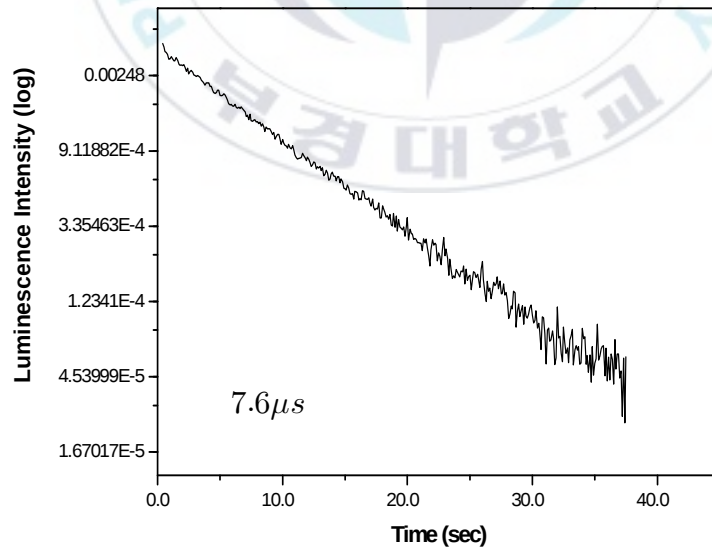


그림 4-11. $^5H_3 \rightarrow ^7F_J$ 형광 수명 시간

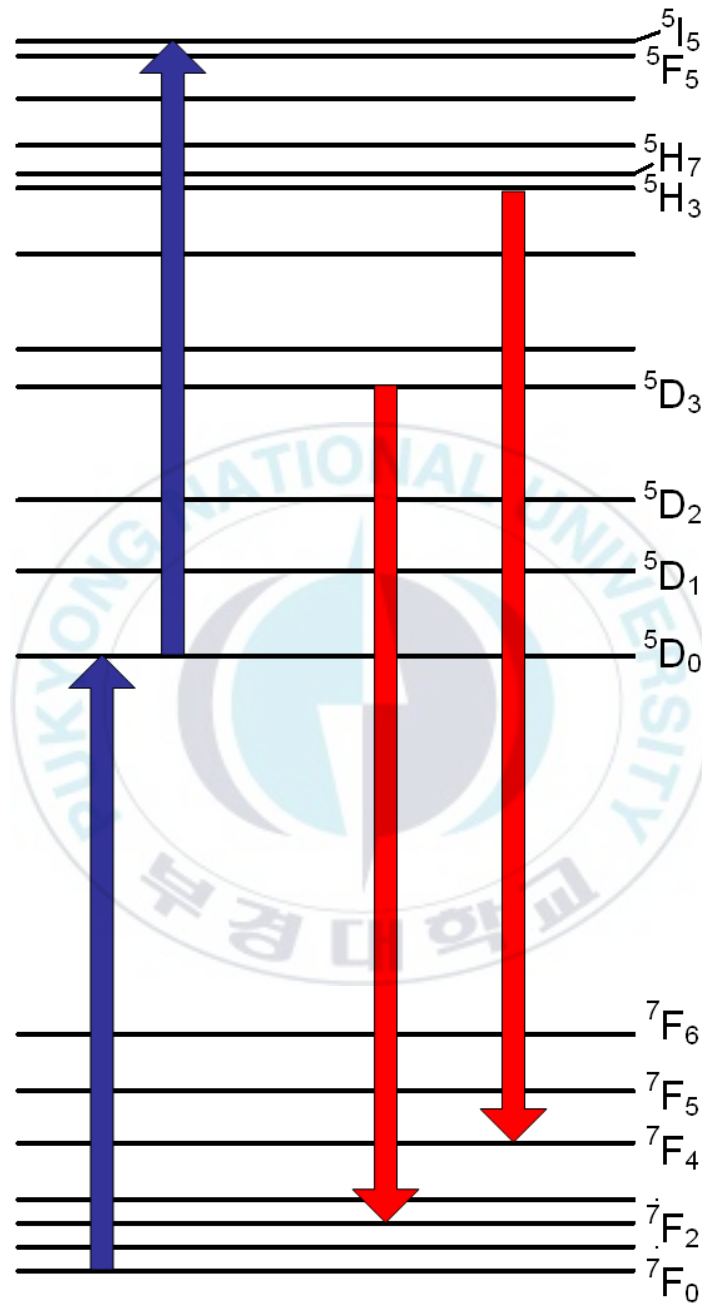


그림4-12. $CeF_3:Eu^{3+}$ 결정에서의 STEP 과정 upconversion

V. 결 론

본 논문에서는 저온 (12K) 에서 Eu^{3+} 가 이온 주입식 방법으로 doping 되어진 CeF_3 결정에서 Eu^{3+} 의 형광특성을 사이트 선택적 레이저 여기 분광법으로 조사하였다. 567nm ~ 599nm 범위의 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 여기 스펙트럼에서 5개의 선편이 좁은 피크(A, B, C, D, E)와 넓은 밴드(F)를 확인 하였다. 이는 최소한 6개의 서로 다른 환경에 Eu^{3+} 가 존재한다고 할 수 있다. 날카로운 선편을 가진 다섯 개의 서로 다른 사이트를 여기하여 345 - 390 nm 와 426 - 452 nm 영역에서 upconversion 형광을 관찰하였다. 345 - 390 nm 영역은 ${}^5\text{H}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 전이이고 426 - 452 nm 영역은 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 의한 upconversion 형광이다. 이 upconversion은 수명 시간이 단일 지수함수로 나타났으며 이는 upconversion이 STEP (sequential two photon excited process) 과정임을 나타낸다. Upconversion은 A에서 E 까지 5개의 사이트를 여기할 때만 관찰되었고 F 밴드를 여기하면 upconversion 형광이 관찰되지 않았다. Upconversion을 일으키지 않는 넓은 밴드는 Eu^{3+} 가 CeF_3 에서 집단(cluster)으로 존재한다고 추정되지만 자세한 연구는 annealing 과정을 거친 시료에 대해 수행되어야 한다.

참고문헌

- [1] J. J. Ju, M. H. Lee, M. Cha. and H. J. Seo, J. Opt. Soc, Am. B 20, 1990 (2003).
- [2] J. C. Wright, Topics in Applied Physics, Vol.15, "*Radiationless processes in Molecules and condensed physics*", ed. F. K. Kong (Springer-verlag 1976). pp.239.
- [3] W. Tian, R. S. Pandher, B. R. Reddy, J. Appl. Phys. 88, 5 (2000).
- [4] Jon-Paul R. Wells, R. J. Reeves, J. Lumin. 66 & 67, 219 (1996).
- [5] M. Dejneka, E. Snitzer, R.E. Riman, J. Lumin. 65, 227 (1995).
- [6] R. Reisfeld and L. Boehm, J. Solid State Chem. 4, 417 (1972).
- [7] E. Auffray. et. al. Nucl. Instr. Meth. A 383, 367 (1996).
- [8] D.F. Anderson, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-36, 137 (1989).
- [9] W.W. Moses and S.E. Derenzo. Nucl. Instr. Meth. A 299, 51 (1990).
- [10] C. Pedrini, B. Moine, J. C. Gacon and B. Jacquier, J. Phys. Condense. Matter 4, 5461 (1998).
- [11] C. Pedrini, B. Moine, D. Boutet and P. Martin, "*Heavy scintillators for Scientific and Industrial Applications*", eds. F. De Notaristefani, P. Lecoq and M. Schneegans (Editions Frontieres, 1993) p. 187.
- [12] M. Nikl and C. Pedrini, Sol. State Comm. 90, 155 (1994).
- [13] E. G. Villora, K. Shimamura, S. Nakakita, M. Nikl and N. Ichinose. Nucl. Instr. and Meth. A 537, 139 (2005).

- [14] 김선일. TELLURITE 유리와 $\text{Gd}(\text{MoO}_4)_3$ 결정에서 Pr^{3+} 의 Upconversion에 관한 연구, 부산대학교 이학박사 2.1.1. 학위논문 (1992).
- [15] G. J. Kintz, R. Allen and L. Esterowitz. in: "*Digest of Conference on Lasers and Electro - Optics*" (Optical Society of America, Washinhton, D. D. , 1988) Paper FB2.
- [16] 하영구, 하윤경, "란탄족 원소들의 화학", 푸른길 (1999).
- [17] G. H. Dieke, "*Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*" Interscience Publishers, New York (1968).
- [18] 장만송, " Sm^{2+} 이온이 첨가된 KMgF_3 결정의 성장 및 레이저 분광학 연구",釜慶大學校 大學院 (2003).
- [19] G. Blasse and B. C. Gramaier, "*Luminescent mateials*" Springer. Verlag Berlin Heidelberg (1996).

감사의 글

먼저 이 논문이 완성되기까지 인내와 사랑으로 저를 이끌어주시고 지도 해주신 서효진 교수님께 머리 숙여 감사드립니다. 여러모로 많이 부족한 제가 논문이라는 작은 결실을 맺을 수 있도록 논문을 심사해주시고, 아낌 없는 격려와 지도를 해주신 문병기 교수님, 최병춘 교수님께도 깊은 감사드립니다.

한 연구실에서 같이 생활하면서 논문에 많은 도움을 준 김은식 선배, 제 채용님, 실험실 생활을 즐겁게 할 수 있게 웃음을 주는 양혜민, 민애진, 추지훈 후배 그리고 전병천군에게도 고마움을 표합니다. 특히 실험과 논문으로 힘들어할 때 질책과 가르침으로 이끌어주신 장경혁 선배님께 감사드립니다.

나의 소울 메이트 영주, 민승이 정윤이와 사랑하는 우리 00동기들, 십여년 한결 같은 이복회 친구들, 항상 그리운 Ellens팀 식구들과 제가 항상 웃으며 생활할 수 있게 힘을 준, 제가 아는 모든 분들에게 정말 고맙다는 말을 전합니다.

어려움 속에서도 학업에 정진할 수 있도록 사랑을 베풀어 주시고, 늘 한결같은 마음으로 큰딸을 지지해주시는 부모님과 사랑하는 동생 지영이, 늘 듬직하고 씩씩한 우리집 막내 민호, 나의 엔돌핀인 나라와 기쁨을 나누고자 합니다. 그리고 마음속에서 늘 든든한 힘이 되어주는 희범이 오빠와 이 작은 결실의 기쁨을 함께 하고자 합니다.

2007년 1월

유 지 혜