



2007 學年度 教育學碩士(物理傳攻) 學位論文

ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄ : Eu³⁺ 結晶의 光學的 特性 研究

朝鮮大學校 教育大學院

物理教育專攻

全 智 恩

ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄: Eu³⁺ 螢光體의 光學的 特性 研究

- Optical PropEuties of ZnGa₂O₄ and ZnGa₂O₄: Eu^{3+} Crystals -

2007年 8月

朝鮮大學校 教育大學院

物理教育專攻

全 智 恩

ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄: Eu³⁺ 結晶의 光學的 特性 研究

指導教授 崔 聖 休

이 論文을 敎育學碩士學位申請 論文으로 提出함.

2007年 4月

朝鮮大學校 教育大學院

物理教育專攻

全 智 恩

全智恩의敎育學 碩士 學位 論文을 認准 합니다.

審査委員長	大學校 教授	印
審査委員	大學校 教授	印
審査委員	大學校 教授	印

2007 年 6 月

朝鮮大學校 教育大學院

ABSTRACT
제 1 장 서 론1
제 2 장 이 론2
제1절 반도체에서의 광흡수3
제 3 장 실 험
제1절 ZnGa2O4 및 ZnGa2O4:Eu ³⁺ 결정 성장
제2절 ZnGa ₂ O ₄ 및 ZnGa ₂ O ₄ :Eu ³⁺ 결정의 조성성분 분석12
제3절 ZnGa ₂ O ₄ 및 ZnGa ₂ O ₄ :Eu ³⁺ 결정 구조 분석
제4절 ZnGa ₂ O ₄ 및 ZnGa ₂ O ₄ :Eu ³⁺ 결정의 광흡수 측정15
제 4 장 실험결과 및 고찰16
제1절 ZnGa2O4 및 ZnGa2O4:Eu ³⁺ 결정의 조성분석16
제2절 ZnGa ₂ O ₄ 및 ZnGa ₂ O ₄ :Eu ³⁺ 결정구조

	제3절	ZnGa	a_2O_4	및	$ZnGa_2O_4$: Eu^{3+}	결정의	광흡수	특성	 3
제	5 장	결	론						 9
참	고문헌								 30

그 림 목 차

Fig. 2-1-1. Direct band tra	nsition in semiconductors
Fig. 2-1-2. Indirect band to	ansition in semiconductors8
Fig. 3-1-1. (a) muffle furns crystals. (b) High Tempe Eu ³⁺ crystal	ace for growing ZnGa ₂ O ₄ and ZnGa ₂ O ₄ : Eu ³⁺ erature Furnace for growing ZnGa ₂ O ₄ and ZnGa ₂ O ₄ : s
Fig. 4-1-1. EDX spectrum	of $ZnGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$: Eu^{3+} crystals17
Fig. 4-2-1. X- ray diffraction crystals.	on patterns of ZnGa ₂ O ₄ and ZnGa ₂ O ₄ : Eu ³⁺ 20
Fig. 4-2-2. Lattice constant	t a(Å) of ZnGa ₂ O ₄ and ZnGa ₂ O ₄ : Eu ³⁺ crystals 21
Fig. 4-3-1. Optical absorption	ion spectra of ZnGa ₂ O ₄ crystals at 297 K24
Fig. 4-3-2. Optical absorpti	ion spectra of ZnGa ₂ O ₄ : Eu ³⁺ crystals at 297 K25
Fig. 4-3-3. Plot of $(a \cdot hv)^{t}$ crystals at 297	" vs. the incident photon energy hv in ZnGa ₂ O ₄ "K26
Fig. 4-3-4. Plot of $(a \cdot hv)^{1}$ ZnGa ₂ O ₄ : Eu ³⁺	^a vs. the incident photon energy hv in crystals at 297 K27

표 목차

Table.	4 - 1 - 1.	The	quantit	ative	ratios	between	the	starting	eleme	nts	
	an	ıd me	easured	eleme	nts ir	n ZnGa ₂ O4	and	l ZnGa ₂ C	$\mathbf{b}_4 : \mathrm{Eu}^3$	⁺ crystals	

Table. 4-1-1. X-ray diffraction data of $ZnGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$: Eu³⁺ crystals. 22

Table. 4-3-1.	Direct energy	gaps of	ZnGa ₂ O ₄	and ZnG	a_2O_4 : Eu ³⁺		
	crystals at 29	97 K				······2	8

The Optical Properties of $ZnGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$: Eu^{3+} crystals

Jeon, Ji – Eun Advisor : Prof. Choe, Sung-Hyu, Ph. D. Department of Physics Education Graduate School of Education, Chosun University

ABSTRACT

In the present work, basic studies on optical properties of $ZnGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4:Eu^{3+}$ crystals were carried out. The composition, structure, and optical properties of $ZnGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4:Eu^{3+}$ crystals were studied Stoichiometry of these compound semiconductors were determined using the energy dispersive x-ray analyser(EDX). The quantitative ratios of composition elements between the starting samples and the measured samples are reasonable values from the results of EDX with in the limit of detection error. The x-ray diffraction(XRD) analysis revealed that $ZnGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4:Eu^{3+}$ crystals have a cubic structure and the samples were a layered type with the c^{-} axis perpendicular to the layers in the crystals. The lattice constant of these samples were a = 8.3348 Å for $ZnGa_2O_4$, and a = 8.3123 Å for $ZnGa_2O_4:Eu^{3+}$ crystals. The optical absorption spectra obtained near the fundamental absorption edge showed that these compounds have a direct energy band gaps. The direct energy gaps of $ZnGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4:Eu^{3+}$ are given by 4.386 eV and 4.324 eV at 297 K, respectively.

제1장서론

ZnGa₂O₄ 결정은 높은 전기 전도성과 저 진공 하에서 안정성 때문에 저 전압 구동 표시 소자용 형광체로 유력시되어 많은 연구가 이루어지고 있다.^[1,2] ZnGa₂O₄는 ZnO와 Ga₂O₃의 화합물로서 spinel 구조를 이루고 있고, 에너지 띠 간격이 약 4.4 eV로서 첨가된 물질이 없는 경우에 ZnGa₂O₄ 자체 활성화에 의한 청색 발광을 보이고 있다.^[3] 또한 ZnGa₂O₄에 Mn이 첨가되면 510 nm를 주된 peak로 하는 녹색 발광 형광체로서 널리 알려져 있는 물질이다.^[4,5]

ZnGa₂O₄ 결정에 관한 연구는 시료의 제작 조건 및 음극선 발광 스펙트럼 분 석 등의 기본적인 현상에 관하여는 보고되고 있으나, 실용화를 위한 휘도 향상 의 노력은 부족한 상태이다. 따라서 발광 세기에 영향을 미치는 발광 기구 해석 과 형광 모체의 결함 특성에 관한 연구를 필요로 한다. AB₂O₄ 화합물 반도체에 전기저항을 변화시키고, 광 흡수 영역을 넓히기 위해서 4f 물질을 불순물로 첨가 할 때 나타나는 특성 제어에 대한 연구가 필요하다. 4f물질중의 하나인 희토류 금속인 europium을 ZnGa₂O₄ 결정에 불순물로 첨가할 경우 주 격자점에 위치한 zine와 대치된 europium이 Eu³⁺ ion 으로 T_d site symmetry에 위치하여 Eu³⁺ ion의 4f 사이의 분리된 에너지 준위 사이의 radiative decay에 의한 광 발광 피 크가 관측되고, 광학적 에너지 갭이 변화하게 된다.^[6-28]

본 연구에서는 ZnO와 Ga₂O₃ 분말을 1:1의 몰 비로 혼합하여 순수한 ZnGa₂O₄ 결정과 여기에 europium을 불순물로 첨가하여 ZnGa₂O₄ : Eu³⁺ 결정을 성장 하였다. 성장된 결정의 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, 297 K 온도 영역에 서 광 흡수 스펙트럼을 측정하여 광학적 에너지 갭을 계산하여, 기본물성을 규 명하였다.

제 2 장 이 론

제 1 절 반도체에서의 광흡수[29.30]

화합물 반도체 결정의 에너지 밴드 구조에서 전자가 금지대 보다 같거나 큰 에 너지의 광자를 흡수하면 전자가 가전자 띠로부터 전도띠로 전이하게 되는데 이것 을 기초흡수라 하며 반도체의 에너지 갭을 결정하는데 중요한 정보를 준다. 전자의 전이형태는 광자만이 전이하는 직접전이와 포논을 수반하는 간접전이로 구분한다. ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄:Eu³⁺ 결정은 직접 및 간접 전이 형 반도체이므로 먼저 각각 광흡수 계수를 포함한 식을 유도하고, 직접전이 및 간접전이 에너지 갭을 계산하는 과정을 논의한다.

그림(2-1-1)은 직접전이 형 에너지 밴드 구조를 나타내고 있으며, **k** = 0에서 가 전자대에서 최대 그리고 금지 대 위의 전도 대에 최소점이 존재하고 있다. 이 때 전 도대의 최소 점을 에너지가 0인 점으로 잡으면 전도 대 에너지 E_c와 가전자대 에 너지 E_v는 다음과 같은 식으로 각각 표현할 수 있다.

$$E_{c}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^{2} \mathbf{k}^{2}}{2 m_{e}}$$

여기서, k"과 k'은 각각 밴드의 파동벡터이며, me와 mh는 각각 전자와 정공의 유효질량이다.



Fig. 2-1-1. Direct band transition in semiconductors.

전자가 광을 흡수하여 가전자대 $E_v(\mathbf{k}')$ 로부터 전도 대 $E_c(\mathbf{k}'')$ 로 전이할 확률은 식 (2-1-2) 와 같이 주어진다.

광흡수 스펙트럼측정으로부터 광흡수계수 a를 구할 수 있으므로 W_c,와 a 와의 관계를 구해 보면 편리하다. W_c,는 단위체적당 전이비율이므로, 두께 d인 경계면에 수직으로 광을 조사시킬 때 결정의 단위 면적을 통과하여 단 위시간에 흡수되는 광자의 수는 W_c, d'이고, 흡수될 에너지는 $\hbar W_{cv} \cdot W_{cv}^{o} \cdot d$ 이다. 또한, 결정내의 광 에너지 밀도 µ에 a·d의 곱과 같으므 로 흡수계수 a와 µ는 photon의 wave vector에 직교하는 두개의 전기장 편 광을 고려하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

따라서 , 식(2-1-2)로 부터 직접 허용전이에 의한 흡수계수는 식 (2-1-4) 와 같고

만약, 전도대와 가전자대가 식(2-1-1)과 같이 나타낸다면,

$$E_{cv} = E_c - E_v = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_r}$$

 $m_r^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1} \cdots (2-1-5)$

로 되며, 또한 윗 식을 사용하면

$$d^{3} \mathbf{k} = 4\pi \ k^{2} d\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\hbar^{3}} \ (2m_{r})^{3/2} \left(E_{cv} - E_{g}\right)^{1/2} \ dE_{cv} \cdots (2-1-6)$$

가 된다. 따라서 , 식(2-1-4)의 흡수계수는

$$\alpha_d = \frac{2 e^2 (2m_r)^{3/2}}{\epsilon m^2 c^2 \hbar^4 \omega} |\boldsymbol{\pi_l} \cdot \boldsymbol{P_c} \cdot \boldsymbol{v}|^2 \cdot (\hbar \omega - E_g)^{1/2} \dots (2-1-7)$$

이 주어진다. 포물선형 밴드 구조인 경우는 k=0인 근접영역에서 구 대칭 으로 근사시킬 수 있다.그러므로 , 밴드가 구 대칭이라면 제곱평균 운동량 연산자를 사용하여 흡수 단 근방에서 식(2-1-7)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\mathfrak{a}_{d} = \frac{A_{1}}{\hbar \omega} (\hbar \omega - E_{g})^{1/2}$$

단, 근방의 좁은 파장영역에서는 우변의 분모 ħω가 일정하다고 고려할 수 있으므로, A₁에 포함시켜도 된다. 그러나 (2-1-8)식을 그대로 이용할 경우 다음 식으로 표현할 수 있다. ħω는 hv와 같으므로 식(2-1-9) 는

 $(\mathfrak{a}_{d} \cdot \mathbb{N})^{2} \sim (\mathbb{N} - E_{g}) \cdots (2-1-10)$

으로 바꾸어 쓸 수 있으므로, (a_d· ♪)²에 대한 hv의 그래프는 직선이 되고, (a_d· ♪)²가 0인 점에서 hv값이 직접전이에 관계하는 에너지 밴드 갭(Eg)이 되다.

간접 전이 형 반도체에서 광흡수 과정과 에너지 갭은 그림(2-1-2)에서와 같이 간접전이에서는 전도대의 바닥이 원점에 있지 않다. 이러한 경우에는 전자는 운동량 선택 율이 적용되지 않기 때문에 가전자대의 꼭대기로부터 전도대의 바닥으로 직접전이 할 수 없고 두 단계 과정을 거친다. 즉, 간접 전이에 의해서 전자가 초기상태(0)로 부터 최종상태(f)에 도달하기에는 광흡 수와 포논 흡수에너지(ħω + ħω_s) 또는 광흡수와 포논 방출에너지(ħω ħω_s)가 필요하게 됨을 알 수 있다.

에너지가 포물면 상을 하고 있는 경우에 전이확률은

$$W_{ca} \propto \frac{|\overline{H_0^{\sigma}}|^2 |H_c^{c}|^2}{(\omega_{i^{\prime}0} - \omega)^2} \int_0^{\hbar\omega + \hbar\omega_{s-E_s}} (\hbar\omega + \hbar\omega_s - E_g)^{1/2} E^{1/2} dE$$

$$= \frac{|\vec{H}_{0}^{\varphi}|^{2} |\vec{H}_{c}^{\varepsilon}|^{2}}{(\omega_{i \ 0} - \omega)^{2}} (\hbar \omega + \hbar \omega_{s} - E_{g})^{2} \cdots (2-1-11)$$

으로 된다. 여기서, 포논 흡수확률은 포논 밀도에 비례하여

$$| H_c |^2 \propto N_{\rho} = [e^{\hbar \omega_s / kT} - 1]^{-1} \dots (2-1-12)$$

로 쓸 수 있으므로, 흡수계수는 다음 식으로 주어진다.

$$a_{ca} \propto \frac{|\overline{H}_{o}^{p}|^{2}}{(\omega_{i0} - \omega)^{2}} \cdot \frac{(\hbar\omega + \hbar\omega_{s} - E_{g})}{E^{\hbar\omega_{s}/kT} - 1}$$

$$(\hbar\omega \geq E_{g} - \hbar\omega_{s}) \cdots (2-1-13)$$



Fig. 2-1-2. Indirect band transition in semiconductors.

ħω<Eg-ħωs 에 대해서는 α_{ce}=0이다. 또한, 포논 방출확률은 Np+1에 비 례한다. 따라서 예상했던 직접전이와 포논 방출을 수반한 전이에 대한 흡수 계수는

$$a_{ca} \propto \frac{|\overline{H}_{o}^{\beta}|^{2}}{(\omega_{i} - \omega)^{2}} \frac{e^{\hbar \omega_{s}/kT}}{E^{\hbar \omega_{s}/kT} - 1} (\hbar \omega - \hbar \omega_{s} - E_{g})^{2}$$

$$(\hbar \omega \geq E_{g} + \hbar \omega_{s}) \cdots (2-1-14)$$

ħω < E_g + ħω_s 에 대해서는 α_{ca} = 0이다. 따라서 수직전이가 허용되는 간접 전이에 대한 흡수계수는 식(2-1-13), (2-1-14)으로부터

$$a = \frac{A(\hbar\omega + \hbar\omega_s - E_g)^2}{E^{\hbar\omega_s/kT} - 1} + \frac{Be^{\hbar\omega_s/kT}(\hbar\omega - \hbar\omega_s - E_g)^2}{e^{\hbar\omega_s/kT} - 1}$$
$$= C[\hbar\omega - \hbar\omega_s - E_g]^2 \dots (2-1-15)$$

로 주어진다.

이와 같은 결과로부터 반도체 밴드 간 전이는 식(2-1-10), (2-1-15)의 흡 수계수 aⁿ과 관계되며, n = 2인 경우 직접 허용전이이고, n = 1/2인 경우 간접 허용 전이가 된다. 결과적으로 입사광자 에너지와 반도체에서의 직접전이 및 간접전이 에너지 갭과의 관계는 기초 흡수 단 부근만을 고려하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

제 3 장 실 험

제 1 절 ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄:Eu³⁺ 결정의 결정 성장

ZnO와 Ga₂O₃ 분말을 1:1의 mole비로 사용하여 순도 높은 에탄올과 같이 교반기 를 이용해 2시간 섞은 후 건조기를 이용하여 건조를 한다. 그리고 ball jar에 넣고 Mixer Mill로 10시간 동안 섞은 다음 이 시료를 흑연도가니 속에 넣는다. 이 흑연 도가니를 저온용 전기로(그림 3-1-1(a))에 넣고 상온에서 5 ℃/min로 일정하게 800 ℃까지 승온 시킨 다음, 5시간 유지시킨 후 서냉시킨다.

냉각시킨 시료를 다시 분말로 만들고 Mixer Mill에 5시간 정도 섞은 후 고온용 전기로(그림 3-1-1(b))에 흑연도가니를 넣은 다음, 상온에서 1000 ℃까지는 5 ℃ /min 승온 속도로 1000~1350 ℃까지는 2 ℃/min로 승온시킨 후 10시간 유지 후 10 ℃/min의 하강속도로 서냉 시키면 ZnGa₂O₄ 결정을 합성하며, 불순물로 첨가한 europium은 1.0 mole% 첨가하였다. ZnGa₂O₄는 흰색 계통의 분말이며, 여기에 europium 불순물을 첨가했을 경우에는 노란색 계통의 분말을 띄었다.



Fig. 3-1-1. (a) muffle furnace for growing ZnGa₂O₄ and ZnGa₂O₄:Eu³⁺ crystals, (b) High Temperature Furnace for growing ZnGa₂O₄ and ZnGa₂O₄:Eu³⁺ crystals.

제 2 절 ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄: Eu³⁺ 결정의 조성성분 분석

ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄:Eu³⁺ 결정의 조성분석은 energy dispersive X-ray analyzer (EDX: Link, AN-10000) 장치를 사용하여 각 조성 성분에 특성 X-ray의 세기를 측정하고, 이 특성 X-ray세기를 비교하여 조성을 결정하는 방법을 사용했 다.

이 방법으로 측정한 조성비는 약 0.1%의 오차 범위 내 에서 본 실험에서 요구되는 조성 분석 값을 얻을 수 있었다.

제 3 절 ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄: Eu³⁺ 의 구조분석^[39-41]

ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄: Eu³⁺ 결정의 결정구조는 분말 X - ray회절 방법으로 구했 다. 측정장치는 X - ray diffractometer(Rigaku Gigerflex, D/Max yA)를 사용하여 회절무늬를 기록하고, 이 회절무늬를 해석하여 결정구조를 결정하였다.

ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄:Eu³⁺ 결정은 입방구조를 가지고 있으므로 격자면 사이의 간격 d와 Miller지수(*h k l*) 및 격자상수 *α*사이에는

$$\frac{1}{a^2} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}\right) \dots (3-2-1)$$

의 관계가 있다. 이들 격자면 사이에는 Bragg법칙이 성립하고, Bragg법칙에서 n = 1인 경우를 주로 해석하면

식(3-2-2)를 미분하면

 $\triangle \lambda = 2 \triangle d \sin \theta + 2 d \cos \theta \triangle \theta \qquad (3-2-3)$

식(3-2-2)으로 식(3-2-3)을 나누면

 $\frac{-\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + \cot \Theta \cdot \Delta \Theta \dots (3-2-4)$

단색 X - ray를 실험에 사용하기 때문에 △λ = 0 이고, 식(3-2-4)는

가 된다. θ가 90°일 때 cotθ는 0에 가까워지므로, θ=90° 부근의 반사에서 가장 정 확한 격자상수를 구할 수 있다. 그러나 실제로는 θ=90°에서 측정이 불가능하므로 θ의 여러 값에 대하여 격자상수 α의 값을 구하고, 그 값을 Nelson - Riley 보정 식^[16]을 사용하면 격자상수 α의 값은

$$\frac{-\cos^{2}\Theta}{2}\left(\begin{array}{c} \frac{1}{\sin\Theta} + \frac{1}{\Theta} \end{array}\right) \dots (3-2-6)$$

에 일차적으로 비례한다. 본 실험에서는 식(3-2-1)을 사용하여 각각의 회절무늬 피크에 격자상수 *a*를 구하고, 식(3-2-6)과 격자상수 *a*의 그래프에서 최소자승법을 사용하여 ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄: Eu³⁺ 결정의 격자상수를 구하였다.

제 4 절 ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄: Eu³⁺ 결정의 광흡수 측정

광흡수 측정은 UV - VIS - NIR spectrophotometer (Hitachi, U - 3501)를 사용하 여 297 K 온도에서 200 ~ 600 nm 까지의 입사광 파장영역에서 측정했다. 광학적 에너지 갭을 구하기 위해서는 200 ~ 580 nm 영역에서 광흡수 스펙트럼을 정밀하게 측정하였으며, 이 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지에 대응되는 광흡수계 수(a)를 구하고 (a·hv)ⁿ ~ (hv - Eg)의 관계로부터 직접전이 에너지 갭((Egd)을 계산 하였다.

제 4 장 실험결과 및 고찰

제 1 절 ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄:Eu³⁺ 결정의 조성 분석

ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄: Eu³⁺ 결정의 성분 및 조성은 각 조성의 EDX spectrum을 분석하여 구하였다. ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄: Eu³⁺ 결정의 EDX spectrum은 zinc, oxygen은 K-선의 특성 X-선을 사용했으며, gallium, europium은 L-선의 특성 X-선을 사용하여 구하였으며, 99.999% 순도를 갖는 zinc, gallium, oxygen 및 europium 원소에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하였다.

ZnGa₂O₄ 결정의 경우 그림 (4-2-1)과 같은 EDX spectrum을 보여 주고 있으며 zinc, gallium, 및 oxygen에 해당되는 뚜렷한 특성 X-선 peak가 나타나고 있다. 이 들 peak 면적을 계산하여 비교해 보면 zinc의 경우 출발 시 24.32 % 이었는데 측 정된 결과는 24.24 %이고, gallium의 경우 출발 시 51.87 % 이었는데 측정된 결과 는 52.07% 이었으며, oxygen의 경우에는 출발 시 23.81 % 이었는데 측정된 결과 는 23.69 %로 오차 범위 내에서 일치하고 있다. 이러한 결과는 EDX의 분석 오차 범위를 고려하면 타당한 분석치 이며, 측정에 사용한 시료는 출발 원소의 조성과 오차 범위 내에서 일치하는 조성을 갖는 시료를 사용하였다.

ZnGa₂O₄: Eu³⁺ 결정의 경우는 그립 (4-2-1)과 같으며, 그림에서와 같이 europium 의 특성 X-선 peak가 그림표에서도 뚜렷이 나타난다. 그림 (4-1-1)의 EDX spectrum의 조성 분석치는 표 (4-2-1)에 수록하였다.



Fig. 4-1-1. EDX spectrum of crystals; (a) $ZnGa_2O_4$ and (b) $ZnGa_2O_4$: Eu³⁺.

Table. 4-1-1. The quantitative ratios between the starting elements and measured elements in $ZnGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$: Eu³⁺ crystals

(Units : at %)

	ZnC	a_2O_4	$ZnGa_2O_4$: Eu^{3+}		
elements	starting	measured	starting	measured	
Zn	24.32	24.24	24.18	24.23	
Ga	51.87	52.07	51.58	52.04	
О	23.81	23.69	23.67	23.12	
Eu	_	_	0.57	0.61	

제 2 절 ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄: Eu³⁺ 결정의 결정구조

ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄: Eu³⁺ 결정의 결정구조를 분석하기 위하여 분말 x-ray 회절 법으로 구한 x-ray 회절무늬는 그림(4-1-1)과 같다. X-ray 회절무늬 해석으로부터 ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄: Eu³⁺ 결정의 결정구조는 space group *Fa*³*m*(*O*⁷)에 속한 Cubic 구조로 합성되었다. 그림(4-1-2)와 같이 Nelson - Riley의 보정식을 사용하여 구한 격자상수는 ZnGa₂O₄ 경우 *a* = 8.3348 Å이었고, ZnGa₂O₄: Eu³⁺ 결정의 경우도 ZnGa₂O₄ 와 같은 Cubic구조이고, 격자상수는 *a* = 8.3123Å 으로 각각 주어졌다. ZnGa₂O₄ 경우 격자상수 *a* = 8.3348 Å JCPDS^[43]의 ZnGa₂O₄ 결정에서 구한 격자상 수 *a* = 8.3349Å와 비교해 보면 잘 일치한 값이다.

이들 ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄:Eu³⁺ 결정에서 회절무늬 피크의 격자간격 d와 회절무 늬의 세기 및 Miller 지수(hkl) 값은 표(4-1-1)에 요약하였다.



Fig. 4-2-1. X-ray diffraction patterns of $ZnGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$: Eu³⁺ phosphors.



Fig. 4-2-2. Lattice constant a(A) of $ZnGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$: Eu³⁺ crystals.

2	$ZnGa_2O_4$		Zn	Ga_2O_4 :	Eu	u ZnGa ₂ O ₄			
d	I/I ₀	hkl	d	I/I_0	hkl	d	I/I ₀	hkl	
4.8179	11.29	111	4.8006	20.75	111	4.808	10	111	
2.9522	27.38	220	2.9440	31.11	220	2.946	28	220	
2.5164	100	311	2.5119	100	311	2.513	100	311	
2.4088	12.03	222	2.4049	20.71	222	2.406	13	222	
2.0856	19.04	400	2.0838	16.61	400	2.083	24	400	
1.9170	1.23	331	1.9106	0.76	331	1.912	1	331	
1.7026	9.36	422	1.7018	8.5	422	1.7011	12	422	
1.6040	33.17	511	1.6032	28.66	511	1.6040	46	511	
1.4743	37.79	440	1.4728	31.18	440	1.4734	59	440	
1.4087	1.92	531	1.4088	0.9	531	1.4088	3	531	
1.3184	3.04	620	1.3177	1.79	620	1.3180	5	620	
1.2711	9.73	533	1.2706	7.46	533	1.2713	15	533	
1.2568	5.58	622	1.2561	4.2	622	1.2565	10	622	
1.2002	1.21	444	1.2028	2.87	444	1.2030	4	444	
1.1677	0.92	551	1.1670	0.6	551	1.1671	2	551	
1.1139	4.19	642	1.1131	2.19	642	1.1137	6	642	
1.0851	13.40	731	1.0845	8.39	731	1.0851	24	731	
1.0419	4.54	800	1.0414	2.45	800	1.0420	8	800	
0.9826	1.61	660	0.9822	1.04	660	0.9823	4	660	
0.9626	7.69	751	0.9624	4.38	751	0.9624	16	751	
0.9564	2.22	662	0.9556	1.55	662	0.9561	5	662	
0.9319	3.08	840	0.9318	1.28	840	0.9319	6	840	
0.9149	0.59	911	0.9136	0.16	911	0.9149	1	911	
0.8886	0.75	664	0.8882	0.42	664	0.8885	2	664	
0.8738	6.11	931	0.8737	2.64	931	0.8737	13	931	
0.8508	9.73	844	0.8507	5.56	844	0.8507	24	844	
0.8378	0.53	933	0.8372	0.20	933	0.8377	1	933	
	cubic		cubic JCPDS 38-1240			1240			
a=	8.3348	Å	a= 8.3123 Å a= 8.3349 Å					Å	

Table. 4-2-1. X-ray diffraction data of $ZnGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$: Eu³⁺ crystals.

제 3 절 ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄: Eu³⁺ 결정의 광흡수 특성

기초흡수 단 영역에서 측정한 ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄:Eu³⁺ 결정의 광흡수 스펙트 럼은 그림(4-3-1) 와 그림(4-3-2) 와 같다. 297 K에서 ZnGa₂O₄ 결정의 광흡수 스펙 트럼은 428 nm 영역에서 광흡수 증가가 일어나고 있다. europium를 첨가한 ZnGa₂O₄:Eu³⁺ 결정에서는 zinc 와 대치하여 들어간 europium이 가전자대와 전 도 대 사이에 불순물 준위를 만들기 때문에 기초흡수 단 영역은 장파장 영역으로 약간 이동되었다.

밴드 간 광흡수 이론에 의하면 기초흡수 단 영역에서 광흡수 계수(a)는 입사광의 에너지 (*h*v)에 따라 변화하며, 광흡수 계수(a)와 입사광의 에너지(*h*v)와의 관계를 구하면

 $(\alpha \cdot h\nu)^n = A(h\nu - E_q) \cdots (4-2-1)$

이 된다. 여기서, A는 전이과정을 결정하는 상수이다. 식(4-2-1)을 사용하여 n = 2 일 때 직접전이 에너지 갭(Egd)을 구하였다. ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄:Eu³⁺ 결정에서 (α·𝔊)²과 /w와의 관계를 구하여 그리면 그림(4-2-3) 및 그림(4-3-4) 와 같다. 그림(4-3-3) 와 그림(4-3-4) 에서 외삽법으로 (α·𝔊)² = 0인 점을 구하면 직접전 이 에너지 갭이 된다. 표(4-3-1)에서 나타낸 것과 같이 297 K에서 구한 ZnGa₂O₄ 결정의 직접전이 에너지 갭은 4.386 eV 이고, ZnGa₂O₄:Eu³⁺ 경우는 4.324 eV 로 주어졌다. ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄:Eu³⁺ 결정에서 (α·𝔊)² 과 /w와의 관계를 그리면 그림(4-3-3) 및 그림 (4-3-4) 과 같다.



Fig. 4-3-1. Optical absorption spectrum of ZnGa₂O₄ crystals at 297 K.



Fig. 4-3-2. Optical absorption spectrum of ZnGa₂O₄: Eu³⁺ crystals at 297 K.



Fig. 4-3-3. Plot of $(a \cdot hv)^n$ vs. the incident photon energy hv in $ZnGa_2O_4$ crystals at 297 K.



Fig. 4-3-4. Plot of $(a \cdot hv)^n$ vs. the incident photon energy hv in $ZnGa_2O_4$: Eu^{3+} crystals at 297 K.

Table.4-3-1.Direct energy gaps of $ZnGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$: Eu^{3+} crystals at 297 K.



제 5 장 결 론

ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄:Eu³⁺ 결정을 고온전기로에서 성장하여 성장한 결정의 조 성 성분과 결정구조를 분석하고,광흡수 특성을 측정하였다. EDX 화학당량 조성을 오차범위 내에서 만족한 시료만을 측정용 시료로 사용하였으며, x-ray 회절무늬 측 정으로부터 구한 ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄:Eu³⁺ 형광체의 결정구조는 입방구조이며, ZnGa₂O₄ 형광체의 격자상수 *a* = 8.3348 Å 이었고, ZnGa₂O₄:Eu³⁺ 형광체의 격자상 수 *a* = 8.123 Å이었다. 성장한 ZnGa₂O₄ 및 ZnGa₂O₄:Eu³⁺ 결정들은 직접 전이형 에너지 밴드 구조를 가지고 있으며 광학적 에너지 띠 간격은 ZnGa₂O₄의 경우 297 K에서 4.386 eV 이었고, ZnGa₂O₄:Eu³⁺결정에서는 4.324 eV이었으며, europium을 불순물로 첨가할 때 광학적 에너지 간격이 약간 감소하였다.

참고문헌

- T. Omato, N. Ueda, K. Ueda and H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett., 64(9), 1077(1994).
- I. J. Hsieh, K. T. Chu, C. F. Yu and M. S. Feng, J. Appl. Phys. 76(6), 3735(1994).
- S. Itch, H. Toki, Y. Sato, K. Morimoto and T. Kishino, J. Electrochem. Soc., 138(5), 1509(1991).
- W. Jia, H. Liu, S. Huang, X. Wu, L. Lu and W. M. Yen, J. Electrochem. Soc. 142(5), 1637(1995).
- L. E. Shea, R. K. Datta and J. J. Brown, Jr., J. Electrochem. Soc., 141(7), 1950(1994).
- 6. Yang Zhi-Ping, Liu Yu-Feng, Wang Li-Wei, Yu Quan-Mao, Xiong Zhi-Jun, Xu Xiao-Ling "Luminesce properties of the single white emitting phosphor Eu²⁺, Mn²⁺ co-doped Ca₂Si O₃Cl₂" Acta Physica Sinica vol.56. no.1 (2007) p.546-50
- Jiang Weiwei, Xu Zheng and Zhang Xiyan "Spectral characteristics of optical storage material CaSrS: Eu, Sm" Materials Letters vol.61 lssues 4-5 (2007) p.1042-1045
- Fengqun Huang, Yian Zheng, Ying Yang "Syudy on Macromolecular Metal Complexes :Synthesis, Characterization, and Fluorescence Properties of Stoichiometric Complexes for Rare Earth Coordinated with Poly(acrylic acid)" Applied Polymer Science, vol.103 (2007) p 351–357
- 9. Xianqing Piao, Takashi Horikawa, Hiromasa Hanzawa, and Ken-ichi Machida

"Preparation of $(Sr_{1-x}Ca_x)_2Si_5N_8/Eu^{2+}$ Solid Solutions and Their Luminescence Properties" Electrochemical Society, 153(12) (2006) H232-H235

- L R P Kassab, R de A Pinto, R A Kobayashi, M Piasecki, P Bragiel and I V Kityk "Photoinduced non-linear optics of Eu₂O₃ doped TeO₂-≥ O₂-PbO glasses" J. Phys.D: Appl. Phys. 40 (2007) 1642-1645
- Ulrich Oberndorfer and Klaus Rennings Centre for European Economic Research (ZEW), Mannheim, Germany "Costs and Competitiveness Effects of the European Union Emissions Trading Scheme" European Environment Eur. Env.17,(2007) 1-17
- Fei Zhao, Hao-Ling Sun, Gang Su, and Song Gao"Synthesis and Size-Dependent Magnetic Properties of Monodisperse EuS Nanocrystals" small 2,No.2 (2006) 244–248
- Nicola Pinna, Georg Garnweitner, Pablo Beato, Markus Niederberger, and MarkusAntonietti "Synthesis of Yttria-Based Crystalline and Lamellar Nanostructures and their Formation Mechansim" small 1,No.1 (2005)
- B.Claudet, V.V.Sokolov, B.A.Kolesov, L.A.Sheludyakova and I.Yu.Filatova "Manifestatoin of europium ions in photoinduced absorption of lanthanum-gallium-sulfide-oxide glasses" Physica B: Condensed Matter vol. 390, lssues 1-2 (2007) p.40-44
- 15. F.J.Manjon, D.Errandonea, J.Lopez-Solano, P.Rodriguez-Hernandez, S.Radescu, A.Mujica, A.Munoz, N.Garro, J.Pellicer-Porres, A.Segura, Ch.Ferrer-Roca, R.S.Kumar, O.Tschauner, and G.Aquilanti "Crystal stability and pressure-induced phase transitions in scheelite A WO₄ (A = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu) binary oxides. II:Towards a systematic understanding" phys. stat. sol.(b)244, No.1,(2005)295-302

- J.Lopez-Solano, P.Rodriguez-Hernandez, S.Radescu, A.Mujica, A.Munoz, D.Errandonea, F.J.Manjon, J.Pellicer-Porres, N.Garro, A.Segura, Ch.Ferrer-Roca, R.S.Kumar, O.Tschauner, andG.Aquilanti"Crystalstability and pressure-induced phase transitions in scheelite AWO₄(A = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu) binary oxides. I:A review of recent ab initio calculations, ADXRD,XANES,and Raman studies" phys. stat. sol.(b) 244, No.1, (2007) 325-330
- L.Zhu, K.L.Yao, and Z.L.Liu " First-principles studies of magnetic properties and electronic structure of *Eu C₆₀*" Solid State Communications vol.141, Issue 11, (2007) p.628-631
- 18. Kaczmarek, M., Lis, S. "Luminescence characterisation of the reaction system histidine- $KBrO_3 - Tb(III) - H_2SO_4$ " Journal of Fluorescence vol.16, no.6 (2006) 825-30
- Chi Ru-an, Dal Zu-xu, Xu Zhi-gao, Wu Yuan-xin, Wang Cun-wen "Correlation analysis on partition of rare earth in ion-exchangeable phase from weathered crust ores" Transactions of the Nonferrous Metals Society of China vol.16,no.6 (2006) 1421-5
- 20. Hye Young Koo, Seo Hee Ju, Seung Kwon Hong, Dae Soo Jung, Yun Chan Kang and Kyeong Youl Jung "Effect of Boric Acid Flux and Drying Control Chemical Additive on the Characteristics of $Y_2O_3:Eu$ Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis" Japanese Journal of Applied Physics vol.45, no.12 (2006) pp.9083-9087
- 21. Hyug Jong Kim, Min Wan Kim, Hyung su Kim, Hyu Suk Kim, Sang Woo Lee, Byung Ho Chio, Bong Kyo Jeong, Hyuoung ho Lee "Atomic layer deposition of aluminum oxide thin film on $BaMgAl_{10}O_{17}: Eu_{2+}$ phosphor" Molecular Crystals and Liquid Crystals vol.459 (2006) 239-45

- 22. Park, W.J. Yoon, S.G. Yoon, D.H. "Photoluminescence properties of Y_2O_3 co-doped with Eu and Bi compounds as red-emitting phosphor for white LED" Electroceramics vol.17,no.1 (2006) 41-4
- 23. Sugiyama, A. Araki, S. Sakamoto, N. Watanabe, T. Yoshimura, M. "Fabrication of amorphous bulk and multi-phase ceramics by melting method in the $HfO_2 - Al_2O_3 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3$ system" Electroceramics vol.17, no.1 (2006) 71-4
- 24. Shen Yi, Zhang Ping, Zheng Zhental, Qu Yuanfang "Influence of different additives on the luminescence properties of $SrAl_2O_4$: (Eu,Dy) phosphors" Chinese Ceramic Society vol.34 no.10 (2006) 1187–90
- Wynter, C.I. Ryan, D.H. Taneja, S.P. May, L. Oliver, F.W. Brown, D.E. Iwunzie, M. "Mossbauer studies of ¹⁵¹Eu in europium oxalate, europium bissalen ammonium and europium benzoate " Hyperfine Interactions vol.166,no.1-4 (2005) 499-503
- 26. Yang Zhipmg, Hu Yufeng, Xiong Zhijun, Xu Xiaoling, Li Panlai "Luminescent properties of the single white emitting phosphor Sr₂MgSiO₅: (Eu²⁺, Mn²⁺) " Chinese Ceramic Society vol.34, no.10 (2006) 1195–8
- 27. Yuhua Wang, Lei Wang "Defect states in Nd^{3+} -doped $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$ "Applied physics vol.101, no.5 (2007) 53108-1-5
- Tringe, J.W. Felter, T.E. Talley, C.E. Morse, J.D. Stevens, C.G. Castelaz, J.M. Wetzel, C. "Radiation damage mechanisms for luminescence in Eu-doped GaN " Applied physics vol.101, no.5 (2007) 54902-1-3
- 29. J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, New York : Dover Pub. inc., 1971, ch. 3.

- 30. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, New York : Mc Graw Hill, 1976, ch. 2, 7.
- 31. D. Curie, Luminescence in Crystals, LONDON : METHUEN & CO LTD, 1963, ch. 1.
- G. Blasse, B. C. Grabmaier, Luminescence Materials, New York : Springer -Verlag, 1994, ch. 1-2.
- P. Golderg, Luminescence of Inorganic solids, New York : Academic Press, 1966, ch. 4.
- 34. R. C. Ropp. Luminescence and the Solid state, NY : Elsevier, 1991, ch. 7.
- A. S. Marfunin, Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals, New York : Springer-Verlag, 1979, ch. 5.
- Perrin, F, "Fluorescence des solutions. Induction moleculaire. Polarisation et duree d'emission. Photochimie." Ann de phys. 12: 169, 1929.
- S. Hüfner. Optical spectra of Transparent Rare Earth Compounds, NY : Academic Press, 1978.
- 38. G. H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, NY: Interscience Publishers, 1968, ch. 5.
- 39. J. B. Nelson, D. P. Riley, Proc, Phys. Soc., London, 57: 160, 1945.
- 40. B. D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction, Canada : Addison-Wesley

Pub., 1978, ch. 2.

- 41. DAN McLACHLAN, jr. X-RAY CRYSTAL STRUCTURE, NY : McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC., 1957, ch. 3.
- 42. Klaus D. Mielenz. Measurement of Photoluminescence, NY & London : Academic press, 1982, ch. 1.
- 43. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), 37-1322

감사의 글

학교에 다시 들어 왔을 때 그 생경감이 익숙함으로 탈바꿈 시켜준 3년이라 는 시간이 흘렀습니다.

새로운 환경 속으로 다시 적응하기 위해 뛰어들고 그동안의 것을 모두 포기하 고 다시 시작해야 하는 것이 제겐 쉬운 결정은 아니 였지만 그만큼의 많은 일 들과 변화 속에서 훌륭한 결정 이였다고 생각합니다. 그 고마운 시간 속에 고 마운 사람들도 참 많았습니다. 논문을 마치며 끝이 아니고 또 다른 새로운 시 작이라 여기며 그동안 끝 마 칠 수 있도록 도움을 주신 분들께 감사의 말씀을 드리고자 이렇게 글을 씁니다.

미덥지 못한 저 때문에 애 많이 타셨던 지도 교수님께 먼저 깊은 감사말씀 드 립니다. 그리고 항상 제게 따뜻하게 대해주시고 챙겨주셨던 서 동주 교수님, 그 리고 매학기 학업에 방향을 제시해주신 물리교육과 교수님들, 항상 제게 격려 와 조언을 잊지 않으신 자연대 물리학과 교수님들께도 깊은 감사의 말씀을 드 립니다. 실험 할 때부터 논문 끝마칠 때 까지 주말도 포기하고 늦은 새벽까지 도움을 주시고 항상 얼굴 한번 찡그리지 않고 해주신 방 태환 선생님정말 고맙 습니다. 그리고 마지막까지 도와주시고 조언해주신 김 영섭 선생님 감사합니다. 그리고 제 결정에 든든한 지원자가 되어주시고 힘이 되어주신 사랑하는 부모님 먼저 대학원선배이고 많은 도움을 주고 격려해주었던 동생내외, 외롭지 않게 해준 막내 동생, 학생 신분으로 결혼해 홀로 떨어져 지내 많이 안타까워 하시 며 힘이 되 주신 시부모님, 그리고 우리 남편 챙겨준 고모 내외분들께 진심으 로 고맙고 감사합니다.

그리고 홀로 지내면서도 많이 배려해주고 이해해주며 기다려준 사랑하는 울 랑 군,그리고 배속에서 엄마 짜증 내는거 다 받아주고 함께 해준 울 환희미안하 고 고맙고 사랑합니다.그리고 날 변함없이 챙겨주고 아껴주는 사랑하는 내 친 구 선회, 연하, 내가 좀 더 학교생활을 잘 할 수 있도록 도와준 든든한 현식 군 고맙다는 말을 전합니다.그리고 이렇게 논문 을 끝마칠 수 있도록 많은 도 움을 주신 분들 모두 언급하지 못했지만 감사의 말씀을 드립니다.

2007년 8월 전 지 은 드림