

2024년 2월

석사학위 논문

희토류 이온이 첨가된 CaTiO_3
페로브스카이트 기반 다기능성
나노복합체 개발 및 광학적 특성

조선대학교 대학원

과학교육학과

김 다 영

희토류 이온이 첨가된 CaTiO_3
페로브스카이트 기반 다기능성
나노복합체 개발 및 광학적 특성

Development and optical properties of rare-earth doped
 CaTiO_3 perovskite based multifunctional nanocomposite

2024 년 2 월 23 일

조선대학교 대학원

과 학 교 육 학 과

김 다 영

희토류 이온이 첨가된 CaTiO_3
페로브스카이트 기반 다기능성
나노복합체 개발 및 광학적 특성

지도교수 정 경 복

이 논문을 이학 석사학위신청 논문으로 제출함.


2023 년 10 월


조선대학교 대학원


과학 교육 학 과

김 다 영

김다영의 석사학위논문을 인준함

위원장 명노준 

위 원 정경복 

위 원 김선우 

2023 년 12 월

조선대학교 대학원

목 차

I. 서론	1
II. 이론	5
2.1 형광체의 종류와 발광 원리	5
2.1.1 하향 변환 (Down-conversion, DC)	9
2.1.2 상향 변환 (Up-conversion, UC)	12
2.2 표면증강라만산란 (Surface-Enhanced Raman Scattering; SERS)	15
III. 실험 재료 및 실험 방법	21
3.1 실험 재료	21
3.2 하향 변환 칼슘 티타늄 산화물의 합성	22
3.2.1 유로퓸 (Europium)을 첨가한 칼슘 티타늄 산화물 (CaTiO ₃ :Eu ³⁺) 합성	22
3.2.2 금 나노 입자가 결합된 칼슘 티타늄 산화물 나노 복합체 (CaTiO ₃ :Eu ³⁺ @Au NCs) 합성	23
3.3 상향 변환 칼슘 티타늄 산화물의 합성	25
3.3.1 이터븀 (Ytterbium)과 에르븀 (Erbium)을 첨가한 칼슘 티타늄 산화물 (CaTiO ₃ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺) 합성	25

3.3.2	CaTiO ₃ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺ 나노 입자의 표면 개질	26
3.4	합성한 칼슘 티타늄 산화물 나노 복합체의 특성 분석	27
3.5	세포 독성 평가	30
IV.	결과 및 고찰	31
4.1	하향 변환 CaTiO ₃ :Eu ³⁺ 형광체의 특성	31
4.1.1	불 밀링 시간에 따른 특성	31
4.1.2	Eu ³⁺ 이온 농도에 따른 특성	33
4.1.3	열처리 온도에 따른 특성	41
4.2	CaTiO ₃ :Eu ³⁺ @Au 나노 복합체의 특성	50
4.3	상향 변환 CaTiO ₃ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺ 나노 입자의 특성	56
4.3.1	불 밀링 시간에 따른 결정 구조 및 표면 형상	56
4.3.2	광 발광 특성	58
4.3.3	표면 개질	61
4.3.4	세포 독성 평가	68
V.	결론	69
	참고 문헌	71

List of Tables

Table 1. Experimental Raman active modes (cm^{-1}) for CaTiO_3 and $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders	38
Table 2. EDS analysis results of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at the annealing temperature of 1200 °C	43
Table 3. EDS analysis results of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs	52
Table 4. EDS analysis results of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs	64
Table 5. EDS analysis results of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs	65

List of Figures

Figure 1. Luminescence of phosphors	5
Figure 2. Jablonski diagram including vibrational levels for absorbance, non-radiative decay, and fluorescence	6
Figure 3. Schematic diagram showing the down-conversion processes; (1) Absorption, (2) Vibrational relaxation, (3) Emission	9
Figure 4. (a) Energy level diagram of lanthanides and (b) Main luminescent transitions of the lanthanides in the visible part of the electromagnetic spectrum	11
Figure 5. Schematic diagram showing the up-conversion achieved (a) Excited state absorption; ESA, (b) Energy transfer up-conversion; ETU and (c) Photo avalanche; PA processes	12
Figure 6. Schematic energy level diagrams, up-conversion excitation and visible emission schemes for the $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	14
Figure 7. Schematic diagram of the energy transitions for Rayleigh and Raman scattering	16
Figure 8. Localized surface plasmon resonance (LSPR) effect of metal nanostructures induced by electromagnetic waves of light	20
Figure 9. Schematic illustration of the mechanism of Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)	20
Figure 10. Photographs of the (a) planetary ball-mill, (b) bowl and balls and (c) schematic illustration of the ball motion during mixing	24
Figure 11. Experimental process using photoreduction method of $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs	24

Figure 12. (a, b) Excitation and emission spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at different ball-milling times and (c) PL emission intensities as a function of ball-milling times	32
Figure 13. XRD patterns of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at different Eu^{3+} -doping concentrations	33
Figure 14. (a) Schematic diagram of Bragg's law and (b) CaTiO_3 perovskite structure	35
Figure 15. FTIR spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at different Eu^{3+} -doping concentrations	36
Figure 16. Raman spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at different Eu^{3+} -doping concentrations.....	38
Figure 17. (a, b) Excitation and emission spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at different Eu^{3+} -doping concentrations and (c) PL emission intensities as a function of Eu^{3+} -doping concentrations	40
Figure 18. XRD patterns of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at different annealing temperatures	41
Figure 19. SEM images of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at different annealing temperatures of (a) 600 °C, (b) 800 °C, (c) 1000 °C, (d) 1200 °C, (e) 1400 °C and (f) EDS spectrum of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at the annealing temperature of 1200 °C	43
Figure 20. FTIR spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at different annealing temperatures	45
Figure 21. Raman spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at different annealing temperatures	45
Figure 22. (a, b) Excitation and emission spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at different annealing temperatures and (c) PL emission intensities as a function of annealing temperatures	47

Figure 23. (a) Excitation and emission spectra of 6 mol% Eu^{3+} doped CaTiO_3 powders and (b) Energy level structure of the trivalent europium ion (with wavelengths for $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$). The inset shows luminescence photographs	49
Figure 24. XRD patterns of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs at different Au -doping concentrations	50
Figure 25. SEM images of the (a) $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders, (b) $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs and (c)-(h) Elemental mapping images of Ca, Ti, O, Eu and Au in $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs	52
Figure 26. (a, b) Excitation and emission spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs at different Au -doping concentrations and (c) PL emission intensities as a function of Au -doping concentrations	54
Figure 27. SERS Spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs at different Au -doping concentrations	55
Figure 28. XRD patterns of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs at different ball-milling times	56
Figure 29. SEM images of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs at different ball-milling times; (a) 12 h, (b) 24 h, (c) 48 h and (d) 72 h	57
Figure 30. (a) Emission spectra of $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs under 980 nm excitation at 0.5 mW and (b) Schematic illustration of involved energy transfer between Yb^{3+} and Er^{3+} in CaTiO_3 . The inset is shows luminescence photograph	59
Figure 31. (a) Emission spectra of $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs under 980 nm excitation at different powers and (b) Excitation powers dependence at 543 nm of $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs under 980 nm excitation	60
Figure 32. XRD patterns of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs and $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs	61
Figure 33. SEM images of the (a) $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs and (b) $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs	62

Figure 34. TEM images of the (a) $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs, (b)-(f) Elemental mapping images of Ca, Ti, O, Yb and Er in $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs and (g) EDS spectrum of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs	64
Figure 35. TEM images of the (a) $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@SiO_2$ NPs, (b)-(g) Elemental mapping images of Ca, Ti, O, Yb, Er and Si in $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@SiO_2$ NPs and (h) EDS spectrum of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@SiO_2$ NPs	65
Figure 36. FTIR spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs and $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@SiO_2$ NPs	67
Figure 37. Emission spectra of excitation under 980 nm, $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs and $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@SiO_2$ NPs	67
Figure 38. Cell viability: MTT assay. Histograms represent the percentage, with respect to control cells (Ctrl, 100 %), of viable cells after the exposure to 0, 5, 10, 20 and 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@SiO_2$ NPs of 24 h	68

ABSTRACT

Development and optical properties of rare-earth doped CaTiO₃ perovskite based multifunctional nanocomposite

Kim Da Young

Advisor : Prof. Jung Gyeong Bok Ph.D.

Department of science education

Graduate School of Chosun University

Recently, rare-earth doped fluorescent materials have been attracting a lot of attention because of their high quantum yield, sharp emission bandwidth, photostability, low toxicity, and tunable optical properties by varying lanthanide dopants in the host matrix. Calcium titanate (CaTiO₃) has been widely studied as a host material because of its good chemical and thermal stability, bio-ceramic with excellent biocompatibility, and low phonon energy among oxide materials.

In this dissertation, we investigated the structural and optical properties of Eu³⁺ doped CaTiO₃ (CaTiO₃:Eu³⁺) perovskite phosphor powders obtained via the high-energy ball-milling (HEBM) method, and we examined the influence of ball-milling time, Eu³⁺ concentration, and annealing temperature on these properties. The highest photoluminescence (PL) emission intensity was observed at an annealing temperature of 1200 °C and a Eu³⁺ ion concentration of 6 mol%. The PL spectra showed strong characteristic peaks at 614 nm by the ⁵D₀ → ⁷F₂ electric dipole transition of Eu³⁺ at an excitation wavelength of 398 nm. These results suggest that the PL emission intensity of

CaTiO₃:Eu³⁺ perovskite phosphor powders can be controlled by Eu³⁺ concentration and annealing temperature. To develop of SERS-fluorescence bimodal nanocomposites, we synthesized Au-decorated CaTiO₃:Eu³⁺ nanocomposites (CaTiO₃:Eu³⁺@Au NCs). The SERS and PL emission intensities of CaTiO₃:Eu³⁺@Au NCs were enhanced compared to those of CaTiO₃:Eu³⁺ powders. The highest SERS and PL emission intensities were observed at an Au concentration of 0.08 mol/L.

In recent years, rare-earth doped up-conversion nanoparticles (UC NPs) have been attracting attention because NIR excitation light causes minimal photo damage, induces practically no auto-fluorescence background, and can penetrate biological tissues to a much greater extent. The CaTiO₃:Yb³⁺,Er³⁺ NPs were synthesized by HEBM, and their crystal structure and surface morphology were investigated by XRD and FE-SEM. The PL spectra of CaTiO₃:Yb³⁺,Er³⁺ NPs under the excitation of a 980 nm diode laser consist of two characteristic emission bands from ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} (red) and ⁴S_{3/2}, ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} (green) transitions. For biomedical applications, the surface of CaTiO₃:Yb³⁺,Er³⁺ NPs was modified with SiO₂, and cytotoxicity was examined. The MDA-MB-231 cell viability assay showed higher than 80 % cell viability in the presence of 5, 10, 20, and 40 µg/mL NPs. This study showed that the CaTiO₃:Yb³⁺,Er³⁺@SiO₂ NPs have the potential to be used in biomedical applications.

I. 서론

디스플레이, 광촉매, 태양전지, 바이오이미징 및 조명 산업 분야 등 전체적인 빛 기반 기술에서 높은 발광 효율을 가진 형광체 재료는 주요한 역할을 하고 있다 [1-4]. 따라서 각 분야에 적합한 특성을 갖춘 형광체 재료를 개발하는 것은 매우 중요하다.

백색 LED (white-light emitting diode)는 저전력 소비, 긴 수명, 높은 연색 지수 (color rendering index; CRI), 높은 발광 효율 등의 특성으로 인하여 기존 조명으로 사용되고 있는 백열등, 형광등을 대체할 차세대 조명으로 주목을 받고 있다. 현재 상용화되고 있는 백색 LED 는 YAG:Ce³⁺ 형광체와 청색 GaN LED 칩 결합으로 구현된다. 그러나 YAG:Ce³⁺ 형광체와 청색 GaN LED 칩을 조합하여 제조된 백색 LED 는 적색이 결여되어 CCT (correlated Color Temperature)가 7615 K 정도로 높고 연색 지수가 85 로 낮다. 이에 높은 연색성이 필요한 디스플레이의 백라이트나 조명에 적용하기에는 적합하지 않다 [5,6]. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위한 고효율의 형광체 개발이 필수적이다. 최근 낮은 적색 발광의 형광체 문제를 해결하기 위해 희토류 양이온 유로퓸 (Eu³⁺), 사마륨 (Sm³⁺), 프라세오디뮴 (Pr³⁺)을 다양한 종류의 모체에 첨가하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다 [7-10]. 형광체에서 희토류 양이온이 방출하는 빛의 효율을 향상시키기 위해서는 안정한 화학적 및 열적 특성을 가진 모체 결정을 찾는 것이 중요하다.

페로브스카이트 (perovskite) 결정 구조를 지닌 칼슘 티타늄 산화물 (Calcium Titanate; CaTiO₃)은 화학 및 열적 안정성이 뛰어나며 인체에 무해하고,

강유전성, 전도 특성을 가지고 있으며, 이러한 특징을 통해 생체 재료 및 전기 재료 등 다양하게 응용되고 있다. CaTiO_3 에 희토류 양이온을 첨가하는 경우 높은 효율의 발광 특성을 나타내며, 이로써 백색 LED 및 전계 방출 디스플레이 (field emission display; FED)와 같은 다양한 광전자 소자 개발이 가능하다. 또한, 이러한 물질은 광촉매 및 바이오이미징 분야에서 잠재적인 후보 물질로 연구가 이루어지고 있다 [11-15]. 특히, 희토류 양이온에서 Eu^{3+} 은 높은 색 순도와 뛰어난 적색 발광 특성을 가진 물질로 Eu^{3+} 가 첨가된 CaTiO_3 ($\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$) 형광체의 연구가 널리 보고되고 있다 [16-20]. 광활성 이온의 농도와 열처리 온도 변화는 형광체의 광 발광 특성에 크게 영향을 준다. $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체에 대한 연구는 오랫동안 활발하게 진행되었으나, 대부분 Eu^{3+} 첨가 농도에 따른 구조 및 광학적 특성에 중점을 두고 연구되었다. 따라서, 높은 광 발광 효율을 가진 형광체 개발을 위해서는 Eu^{3+} 의 농도뿐만 아니라 열처리 온도에 따른 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 광학적 특성에 대한 연구가 필요하다.

최근, 희토류 이온을 이용한 상향 변환 (Up-conversion) 나노 입자가 양자점에 비해서 세포, 조직에 대한 독성이 거의 없는 생체 적합한 형광 물질로 각광을 받고 있다. 상향 변환 형광체는 근적외선 파장의 빛을 흡수해서 가시광선 영역의 파장대로 방출하는 특성을 가지고 있기 때문에 광 피해를 유발하지 않고 생물학적 물질에 깊이 침투할 수 있어 바이오 샘플을 다루기에 적합하다 [21, 22]. 또한, 방출 대역폭이 좁아서 종래의 방법보다 향상된 선택성 및 감도를 보여줄 잠재력을 갖고 있다. 바이오 분석에 활용되는 상향 변환 형광체는 물에 잘 분산되고 독성이 없으며 표면이 안정화되도록 기능화가 쉽고 높은 상향 변환 효율을 나타내어야 한다.

그러나, 이들 조건들을 모두 만족시키는 상향 변환 형광 물질은 아직 개발되지 않은 상태이다. 따라서 이러한 조건들을 모두 충족시킬 수 있는 고효율의 상향 변환 형광체 개발이 필요하다.

형광체를 이용한 바이오이미징은 바이오메디컬 분야에서 가장 많이 사용되고 있는 방법 중의 하나이다. 그러나 형광 이미징은 직관적이고 빠르지만, 다중 검출은 어렵다. 광신호를 이용한 분자 영상 중 라만 산란에 기반을 둔 분광 측정은 비침습적으로 생화학 분자 수준에서 조직 및 생체 물질에 대한 정보를 좁은 폭의 스펙트럼과 이미징으로 제공하며, 분자들마다 고유한 라만 신호를 가지고 있어 동시에 다중 검출이 가능한 중요한 이점이 있다. 특히, 나노플라즈모닉스 기반의 표면증강라만산란 (Surface Enhanced Raman Scattering: SERS)을 이용하면 미량의 시료만으로도 ELISA 보다 1,000 배 이상의 높은 신호를 얻을 수 있다. SERS 는 고민감도로 다중 검출이 가능하지만 이미징 속도는 매우 느리다 [23, 24]. 따라서 분자 영상 및 질병 진단을 위해서는 SERS 와 형광 이미징의 각각의 장점을 갖는 고효율의 다기능 나노 복합체 개발이 필요하다.

본 연구에서는 고 에너지 볼 밀링 (high-energy ball-milling; HEBM) 방법으로 Eu^{3+} 을 첨가한 CaTiO_3 하향 변환 (Down-conversion, DC) 형광체 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 분말을 합성하였고, 밀링 시간 및 광 활성화 이온 Eu^{3+} 의 농도, 열처리 온도의 변화에 따른 구조적 특성과 광학적 특성을 연구하였다. 본 연구의 결과로부터 Eu^{3+} 의 농도와 열처리 온도를 조절함으로써 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 페로브스카이트 형광체 분말의 발광 강도를 조절할 수 있는 가능성을 제시하였다.

표면증강라만산란 (Surface Enhanced Raman Scattering; SERS)과 형광 (fluorescence) 두 가지 기능을 갖는 다기능 나노 복합체 (nanocomposites; NCs) 개발을 위해 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말에 광환원 방법으로 금 나노 입자 (Au NPs)를 결합하여 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs 를 개발하고, Au NPs 의 농도에 따른 SERS 와 형광의 바이모달 특성을 연구하였다.

상향 변환 (Up-conversion, UC) 형광체는 CaTiO_3 모체에 Yb^{3+} 와 Er^{3+} 를 co-doping 하여 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 를 개발하고 결정 구조 및 광학적 특성을 조사하였다. 바이오메디컬 응용을 위해 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 의 표면을 SiO_2 로 개질하여 광학적 특성과 세포 독성을 연구하였다.

II. 이론

2.1 형광체의 종류와 발광 원리

외부로부터 공급된 에너지가 입사될 때 빛이 발생하는 현상을 발광 (luminescence)이라고 하며, 외부 에너지원에 따라 광 발광 (Photo-luminescence; PL), 음극선 발광 (Cathode-luminescence; CL), 전계 발광 (Electro-luminescence; EL) 등이 있다 [25-27]. 이 중에서 광 발광은 자외선이나 가시광의 빛 (photon) 에너지를 흡수하여 발광하는 것을 말하며, 형광 (fluorescence)과 인광 (phosphorescence)이 여기에 해당한다. 형광체 (phosphor)는 일반적으로 형광과 인광의 특성을 가진 물질을 통틀어 뜻하며, 주체가 되는 모체 (host)와 발광 중심인 활성화제 (activator), 그리고 광 효율을 촉진시켜주는 증감제 (sensitizer)로 구성되어 있다 (Figure 1).

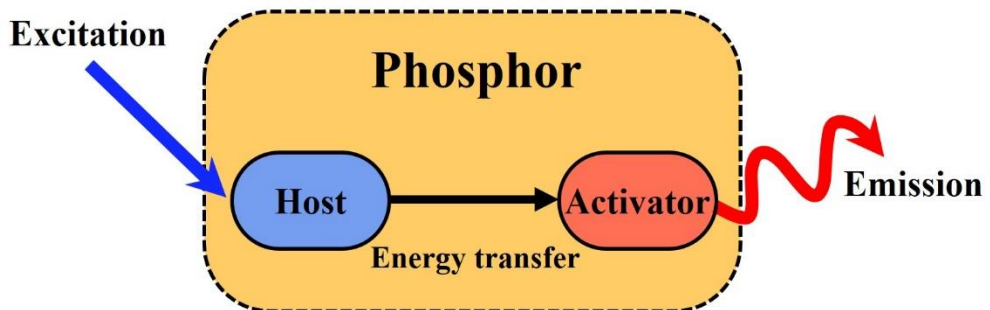


Figure 1. Luminescence of phosphors.

모체에서 빛의 에너지를 흡수하게 되고 이때 기저 상태 (ground state)의 전자가 높은 에너지 상태의 여기 상태 (excited state)로 전이하게 되며 활성제로 전달되어 다시 기저 상태로 돌아오면서 발광하는 것이 형광체의 기본적인 발광 원리이다 (Figure 2).

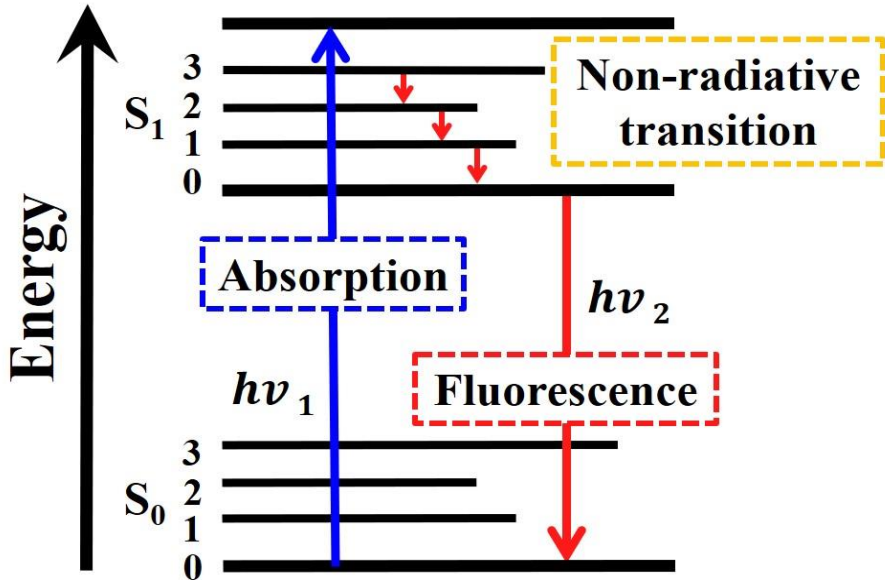


Figure 2. Jablonski diagram including vibrational levels for absorbance, non-radiative decay, and fluorescence.

모체는 활성제 이온을 격자 내에 고정시키고 활성제 또는 증감제와 상호작용을 통해 외부로부터 공급된 에너지를 흡수하여 활성제가 방출하는 에너지들을 전달해주는 역할을 한다. 따라서 형광체의 광학적 효율을 증가시키기 위해서는 모체가 외부로부터 에너지를 흡수하여 활성제까지 효율적으로 에너지를 전달하는 것이 중요하다. 이를 위해 모체의 구조는 불순물을 첨가하는 과정에서 화학적으로 변화 없는 안정된 결정 구조를

가져야 한다. 모체의 결정화 (crystallization)가 충분하지 않으면 형광체에 결함 (defect)이 존재하게 되어 에너지 손실이 발생하게 되므로 형광체의 발광 효율이 떨어진다. 또한, 모체의 선택 조건으로 양이온인 활성화제가 모체의 양이온 자리에 치환하여 발광하므로 크기나 원자의 상태가 비슷해야 한다. 만약 모체의 양이온과 활성화제 이온의 차이가 클 경우 활성화제가 물질 내부 또는 표면에 석출되어 에너지 공명 현상으로 인해 광 특성이 감소하게 된다. Hume-Rothery theory 이론에 따르면 활성화제 양이온과 모체 양이온의 간의 이온 반경 차이가 15 % 미만인 경우, 모체 양이온에서 활성화제 이온으로 치환이 가능하게 된다. 모체의 격자 진동 에너지는 형광체의 광학 특성에 큰 영향을 준다. 들뜬 상태 수명 (excited state lifetime)으로 인해 높은 에너지 준위에 있는 전자들은 바닥 상태로 비방사 전이 (non-radiative decay)가 되기도 하지만, 낮은 포논 에너지를 가지고 있는 모체를 사용할 경우, 다중 포논 완화로 인해 비방사 전이를 억제하고 효과적인 방사 전이 (radiative decay)가 유도될 수 있다 [28-30].

활성제는 주로 희토류 양이온인 유로퓸 (Eu^{3+}), 홀뮴 (Ho^{3+}), 어븀 (Er^{3+}), 프라세오디뮴 (Pr^{3+}), 터븀 (Tb^{3+}), 디스프로슘 (Dy^{3+}), 이터븀 (Yb^{3+}) 등으로 모체의 양이온 자리에 치환되며, 일반적으로 활성화제의 높은 농도가 발광 효율 또한 높은 것으로 알려져 있으나 과도한 농도에서는 발광 세기가 감소하게 된다. 이러한 현상을 농도 소광 (concentration quenching)에 기인한다고 설명할 수 있으며, 이같은 현상을 방지하고자 일반적으로 희토류 원소는 모체 내 0.1 ~ 20 mol% 이내의 적정 농도를 첨가한다 [31,32]. 희토류 원소는 일부가 채워진 4f 전자를 가지며, 매우 들뜬 상태 수명을 가지고 있기 때문에 고유한 광학적 특성이 나타난다. 이 4f 전자는 외부의 5p, 6s 전자들에

인해 차폐되어 있기 때문에, 이로써 원소의 결합 또는 외부 환경에 영향을 덜 받게 된다. 4f 전자들의 내부 전이에 의해 색 순도가 높은 발광 특성을 나타내고 스펙트럼의 폭이 매우 좁다 [33]. 외부에서 인가되는 광자 (photon)의 에너지와 모체에 도핑되는 활성제의 종류에 따라 여러 발광 특성을 나타내는데, 크게 하향 변환 (Down-conversion; DC)과 상향 변환 (Up-conversion; UC)으로 나눌 수 있으며 각각의 역할이 다르므로 희토류 원소의 조성을 조절하여 새로운 파장의 빛을 방출하고 효율적인 발광 특성을 발휘할 수 있도록 설계해야 한다.

2.1.1 하향 변환 (Down-conversion; DC)

하향 변환 (DC)은 자외선 및 근 자외선과 같은 단파장의 광 에너지가 형광체 내에 흡수되어 입사 파장보다 상대적으로 파장이 긴 낮은 에너지로 변환되는 광학 프로세스이다. Figure 3 은 형광 소재인 이온으로부터 에너지 전달에 대한 하향 변환 발광 과정을 나타낸 것이다.

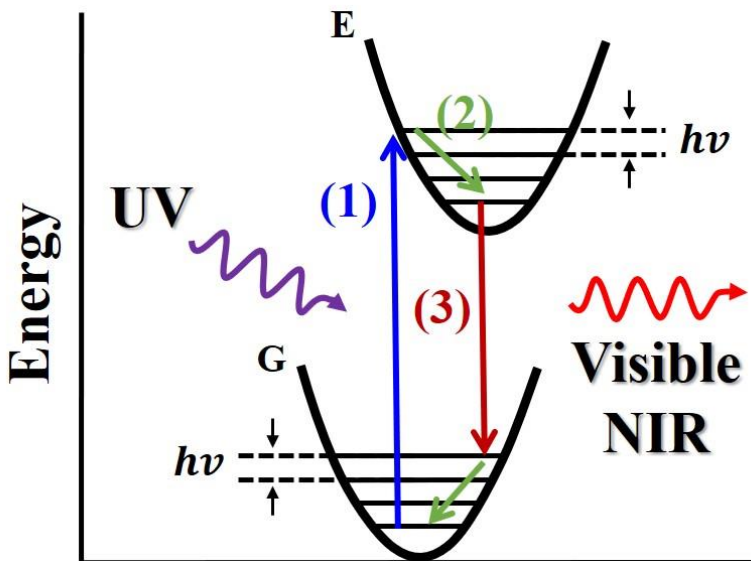


Figure 3. Schematic diagram showing the down-conversion processes; (1) Absorption, (2) Vibrational relaxation, (3) Emission.

형광체에 자외선 및 근자외선의 고 에너지가 조사되면 기저 상태의 전자는 들뜬 상태로 여기 된다. 여기 상태의 원자는 진동에 의해 여기 상태의 가장 낮은 준위로 비방사 전이가 일어난다. 이를 진동 이완 (vibrational relaxation; VR)이라고 한다. 여기 상태의 가장 낮은 준위에서 다시 기저 상태로 전이되면서 가시광선 및 적외선을 방출한다. 이러한 과정

때문에 흡수된 에너지와 방출한 에너지에 차이가 존재하며 그 차이가 스토크스 이동 (Stokes shift) 된다 [34,35]. 하향 변환 형광체에서 일반적으로 사용되는 광활성 이온은 유로퓸 (Eu^{3+}), 에르븀 (Er^{3+}), 프라세오디뮴 (Pr^{3+}), 터븀 (Tb^{3+}), 디스프로슘 (Dy^{3+}) 등이 있으며, 이 희토류 양이온은 f 전자에 의해 흡광 및 발광이 모두 금지된 전이 (forbidden transition)이다. 이 같은 특성으로 들뜬 상태에서의 여기 전자 수명 (life time)은 길어지며 이로 인해 원소 간의 에너지 전이가 매우 효과적으로 일어난다. Figure 4 는 희토류 양이온들의 에너지 레벨을 나타내었다 [36-40].

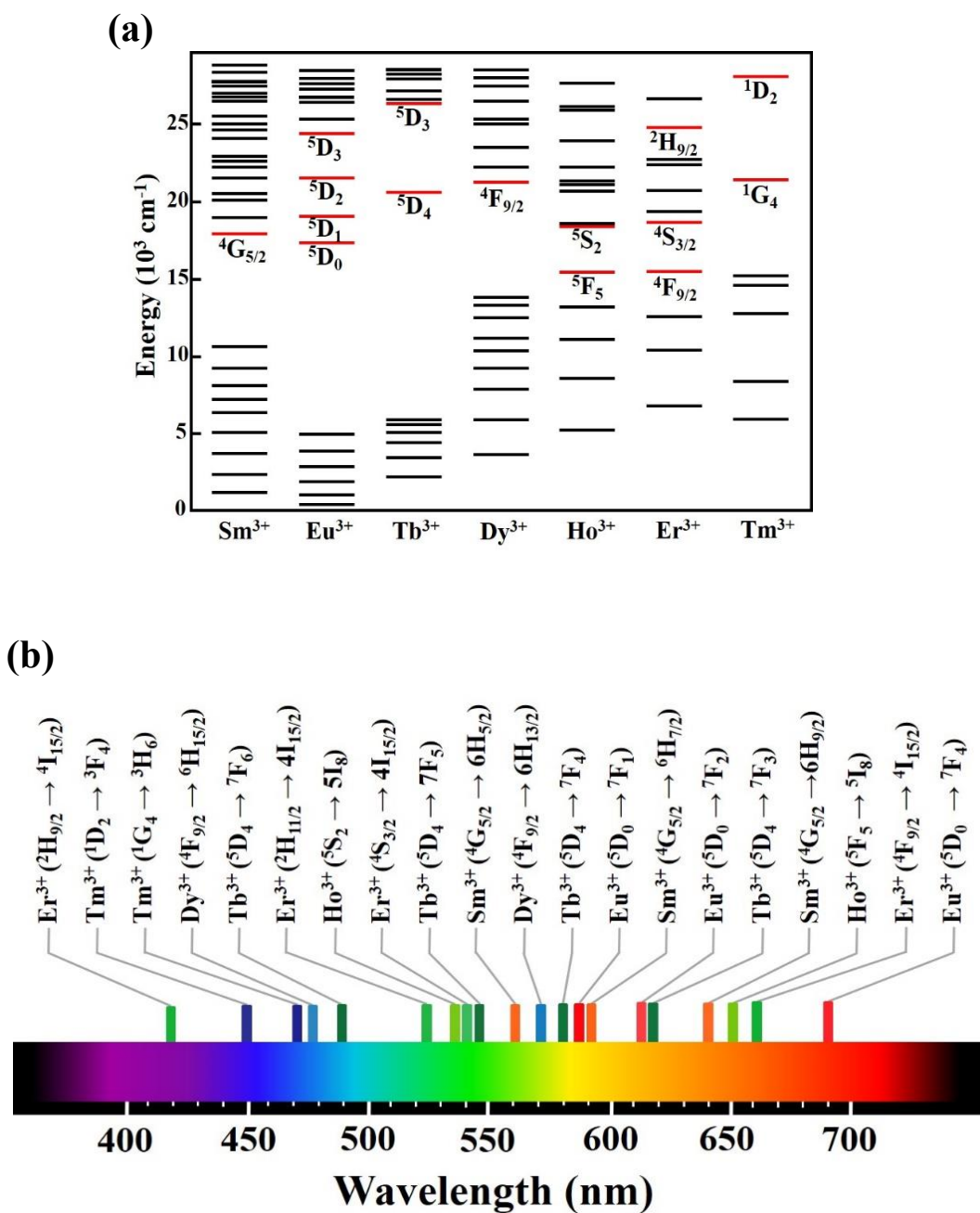


Figure 4. (a) Energy level diagram of lanthanides and (b) Main luminescent transitions of the lanthanides in the visible part of the electromagnetic spectrum.

2.1.2 상향 변환 (Up-conversion; UC)

상향 변환 형광체는 장파장의 광원을 흡수하는 증감제와 단파장의 빛을 방출하는 활성제가 모체 물질에 도핑된 구조를 가지며, 증감제가 흡수한 광자의 에너지를 이웃한 활성제에 전달해 주면서 입사광보다 짧은 파장의 발광이 일어난다 [41]. 상향 변환 형광체는 반-스토크스 (Anti-stoke) 이동에 의한 광 변환 현상 중 발광 효율이 가장 높은 물질로 알려져 있으며, 그 중에서도 특히 희토류 원소가 도핑된 형광체가 합성의 용이함, 우수한 화학적 및 광학적 안정성, 높은 발광 효율로 주목을 받고 있다. 희토류 이온을 도핑한 상향 변환 형광체는 양자점에 비해서 세포 및 조직에 대한 독성이 거의 없는 생체 적합한 형광 물질로 각광을 받고 있으며, 자가 형광 신호를 최대한 제거할 수 있고, 조직 침투 깊이가 뛰어나다는 장점을 가지고 있다. 또한, 광표백 현상이 일어나지 않으며 방출 대역폭이 좁아서 종래의 유기 형광체보다 향상된 선택성 및 감도를 보여줄 수 있다 [42-44].

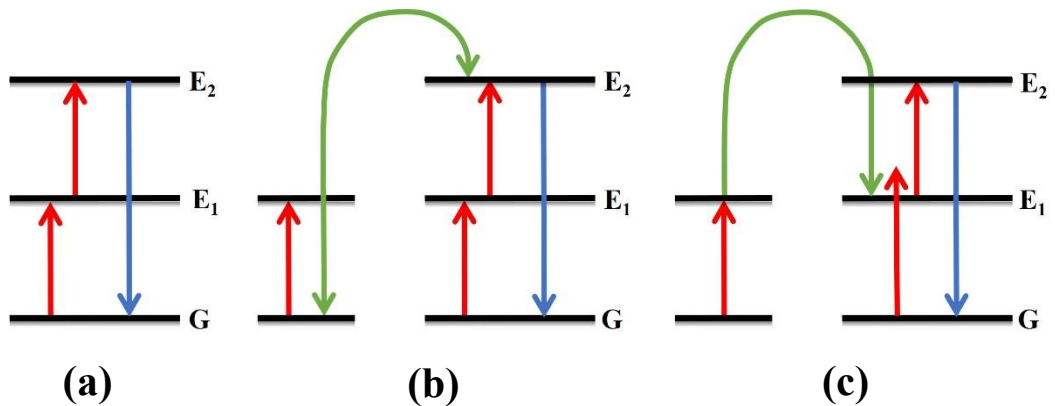


Figure 5. Schematic diagram showing the up-conversion achieved (a) Excited state absorption; ESA, (b) Energy transfer up-conversion; ETU and (c) Photo avalanche; PA processes.

Figure 5 는 상향 변환의 에너지 전달에 대한 발광 원리를 나타낸 것이다. 일반적으로 상향 변환 현상을 발생시키는 주요 원리는 ESA (energy state absorption), ETU (energy transfer up-conversion), PA (photon avalanche)로 크게 3 가지로 정의할 수 있다. ESA 는 바닥 상태에서 흡수로 인해 E_1 으로 여기된 에너지가 다음 에너지 레벨인 E_2 로 여기 되는 것을 말한다. 하지만 활성제 내 에서만 일어나는 과정으로 효율이 낮다는 단점이 있다. ETU 는 감광제 내의 바닥 상태에서 에너지를 받아 E_1 으로 여기된 에너지가 활성제로 이동하여 E_2 에너지로 여기 되는 반면, 감광제의 E_1 으로 여기된 에너지는 바닥 상태로 이동하게 된다. 두 개의 이온 (sensitizer, activator)들 사이의 에너지 전달로 인한 상호작용에 있어 Yb^{3+} 이온 및 Er^{3+} 이온과 같이 감광제와 활성제의 에너지 준위가 같을 때 직접 전이를 통하여 에너지 전달을 함으로써 발생한다. PA 과정은 E_2 와 같이 높은 에너지 상태에 있는 이온이 낮은 에너지 준위로 전이될 때 그 에너지를 바닥 상태에 있는 전자에 영향을 주며 여기 되는 것이다. PA 과정은 광활성 이온의 농도가 증가하게 되면 모체 내의 이온 간의 간격이 줄어들게 되면서 에너지 전달 과정이 일어날 확률이 증가한다 [45-47].

상향 변환 형광체에서 이터븀 (Yb^{3+}), 에르븀(Er^{3+}), 터븀 (Tm^{3+}), 홀븀 (Ho^{3+}) 등이 증감제와 활성제로 많이 사용된다. 그 이유는 figure 6 에 나타난 바와 같이 Yb^{3+} 이온의 ${}^2F_{5/2}$ 에너지 준위와 Er^{3+} , Tm^{3+} 그리고 Ho^{3+} 이온의 에너지 준위의 위치가 유사하여 에너지 전달이 효율적으로 이루어질 수 있기 때문이다 [48-51].

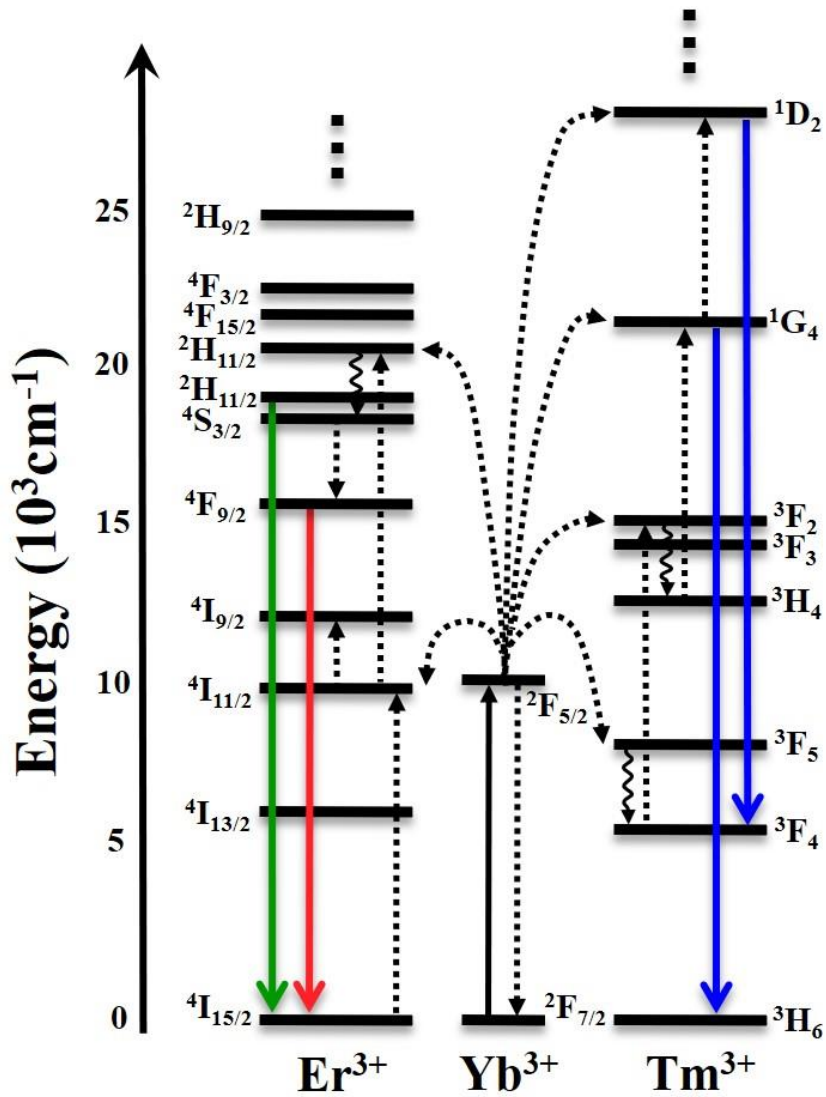
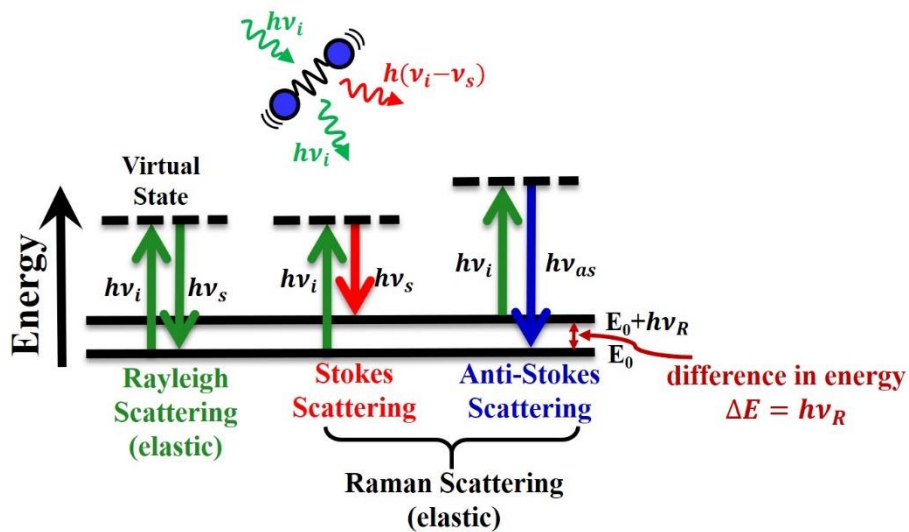


Figure 6. Schematic energy level diagrams, up-conversion excitation and visible emission schemes for the $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$.

2.2 표면증강라만산란 (Surface-Enhanced Raman Scattering; SERS)

빛이 물질과 상호작용하여 여러 방향으로 흩어지는 현상을 산란이라고 한다. 이때 산란된 빛이 원래의 입사된 빛 에너지를 유지하면서 산란이 되는 과정을 레일리 산란 (Rayleigh scattering) 또는 탄성 산란 (elastic scattering) 이라고 하며, 입사된 빛 에너지와 다르게 산란된 빛이 작거나 큰 에너지로 전환되는 현상을 라만 산란 (Raman scattering) 또는 비탄성 산란 (inelastic scattering)이라고 한다. 라만 분광학은 인도의 물리학자 C.V. Raman 에 의해 발견되었고 1930 년 노벨 물리학상을 수상하였다. 입사된 빛 에너지의 일부가 물질을 구성하는 원자의 진동 및 분자의 회전을 위한 에너지로 사용되고, 나머지 빛 에너지가 산란될 때, 원래의 입사된 빛의 에너지에 비해 작고 파장이 긴 빛이 산란광으로 나타나는 과정을 스토크스 라만 산란 (Stokes Raman scattering)이라 한다. 반면에 물질이 빛 에너지에 의해 흡수될 때, 짧은 파장의 산란광을 방출하는데 이러한 과정을 반-스토크스 라만 산란 (Anti-stokes Raman scattering)이라고 한다 (Figure 7(a)). Figure 7(b)에서 나타냈듯이 라만 산란은 레일리 산란과 비교해 얼마만큼 에너지를 잃은 것인지 혹은 얻은 것인지를 분자의 진동 스펙트럼을 측정하여 라만 이동 (Raman shift, cm^{-1})으로 표시함으로써, 이는 분자의 구조나 물질의 정성 및 정량 분석에 이용되고 있다 [52-56].

(a)



(b)

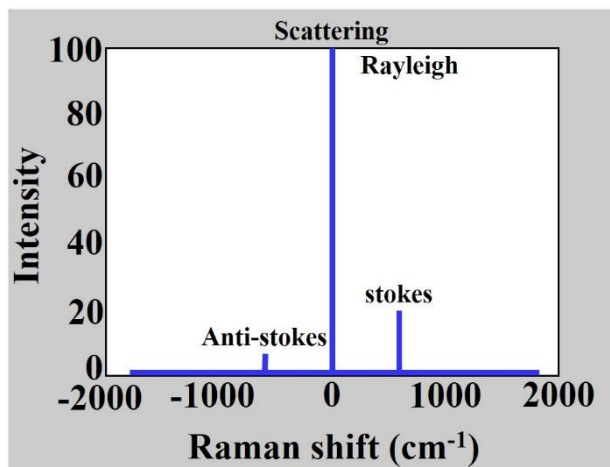


Figure 7. Schematic diagram of the energy transitions for Rayleigh and Raman scattering.

라만 산란은 원자 또는 분자에 전기장을 가했을 때, 핵은 (-) 극으로, 전자는 (+) 극으로 편극 현상이 일어나게 된다. 이때, 전자와 핵이 서로 분리되므로 분자 내부에 유도된 전기 쌍극자 모멘트가 생성된다. 쌍극자 모멘트의 크기는 전기장의 세기 E 와 분자가 얼마나 쉽게 편극 되는지를 나타내는 분극률에 의해 결정된다.

유도된 쌍극자 모멘트 \vec{P} 는 분자의 분극률 α 와 가해진 전기장 E 의 곱으로 나타낸다.

$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (1)$$

분자에 진동수가 ν_0 인 빛이 입사 될 때, 전기장의 세기 \vec{E} 를 시간 t 의 함수로 나타내면

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2)$$

가 되며, \vec{E}_0 는 진동의 진폭이고 ν_0 는 빛의 진동수이다. 이 때, 유도 쌍극자 모멘트 \vec{P} 가 유도된다.

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3)$$

α 는 비례 상수로 분자 내부의 구조에 따른 물질의 고유량으로, 이처럼 가해진 전기장과 쌍극자 모멘트의 진동수가 같은 경우 레일리 산란이 일어나게 된다. 만약 분자가 ν 의 진동수를 가지고 단순 조화 운동을 한다고 가정하면,

$$\vec{q} = \vec{q}_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (4)$$

로 나타나게 된다.

만약 분극률이 분자의 진동에 따라 변하게 된다면

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \quad (5)$$

로 α_0 는 평형 상태에서의 편극성으로, $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$ 는 평형 상태일 때, \vec{q} 의 변화에 대한 α 의 변화의 비이다. 식 (4)에 식 (5)를 대입하고 일차 미분항까지만을 고려하면

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \cos(2\pi vt) \quad (6)$$

가 된다. 이 경우 \vec{P} 는

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu)t)] \quad (7)$$

로 나타난다. 식 (7) 우변의 첫 번째 항은 레일리 산란을 나타낸다. 나머지 부분은 반-스토크스 산란과 스토크스 산란을 나타낸다. 식 (7)로부터 라만 산란은 입사광에 대해 진동수가 $\nu_0 \pm \nu$ 로 변하는 것을 알 수 있다. 또한 라만 산란이 일어나기 위해서는

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0 \quad (8)$$

을 만족해야 한다. 이는 분자가 진동하는 동안 분극률의 변화가 일어나야 라만 산란이 일어남을 의미한다. 산란광의 에너지 변화는 분자의 진동 운동에 따라 달라진다. 라만 분광학은 분자의 진동 운동에 따른 산란광의 에너지의 변화를 분석한다.

라만분광법은 샘플의 상태가 고체 또는 기체뿐만 아니라 액체에서도 산란이 약하기 때문에 수용액 상태에서도 시료 측정이 가능하다. 또한, 형광 라벨이 필요 없으며 비파괴적 분석법으로 생체 조직 및 세포의 생화학적, 형태학적 정보 분석 연구뿐만 아니라 임상에도 적용되고 있다. 하지만 라만 분광 기술이 많은 응용에도 불구하고 라만 신호의 세기가 형광 신호에 비해 매우 낮아서 상용화로 연결되지 못하는 단점을 가지고 있다 [57,58]. 이러한 문제점을 개선할 수 있는 방법 중 하나인 1974년 Fleishmann 등에 의해

표면증강라만산란 (Surface-Enhanced Raman Scattering; SERS)이 보고되었다 [59]. SERS 는 고감도 분석 기술로써 금속 나노 구조 주변에 표적 분자가 존재하는 경우 해당 분자에 대한 라만 신호가 크게 증가하는 현상으로 기존 라만 신호를 약 $10^6 \sim 10^{14}$ 배 정도 증폭시킨다. SERS 의 기본 원리는 금속 나노 입자 (metal nanoparticle)의 표면 플라즈몬 (surface Plasmon)에 의한 전자기 증강 (electromagnetic enhancement; EM) 이론으로 설명할 수 있다. 표면 플라즈몬 (surface Plasmon)은 나노 크기의 금속 물질이 유전체와 경계를 형성할 때, 외부 빛 에너지에 의해 금속 표면의 전자들이 집단적으로 진동하여 생기는 근접장이다. 입사된 전자기파의 주파수와 표면 플라즈몬의 주파수가 일치하면 둘 사이에서 공명이 발생하고 강한 전자기장이 발생하게 된다. 이러한 공명이 금속 표면에 강하게 형성되는 것을 국소 표면 플라즈몬 공명 (Localized surface plasmon resonance; LSPR)이라 한다. 즉, 입사광은 금속 표면에서 LSPR 를 발생시키고, LSPR 로 형성된 전자기장이 분석 물질과의 상호 작용을 통해 라만 신호를 크게 향상시킨다 [60-62]. Figure 8, 9 에서 각각 금속 나노 입자의 LSPR 과 SERS 의 원리를 나타낸다.

표면증강라만산란에 사용되는 금속 나노 입자는 일반적으로 금 (Au), 은 (Ag), 구리 (Cu), 백금 (Pt) 등이 사용되고 있으며, 그 중 Au 또는 Ag 로 이루어진 귀금속 나노 입자는 가시광선 영역 대의 빛과 강하게 공명하기 때문에 흡광 및 산란이 매우 강하게 나타난다. 표면 플라즈몬 공명의 주파수는 금속 나노 입자의 크기, 형태 등에 의해 달라지며 이를 조절하여 고감도 표면증강라만산란에 대한 신호를 얻을 수 있다 [63].

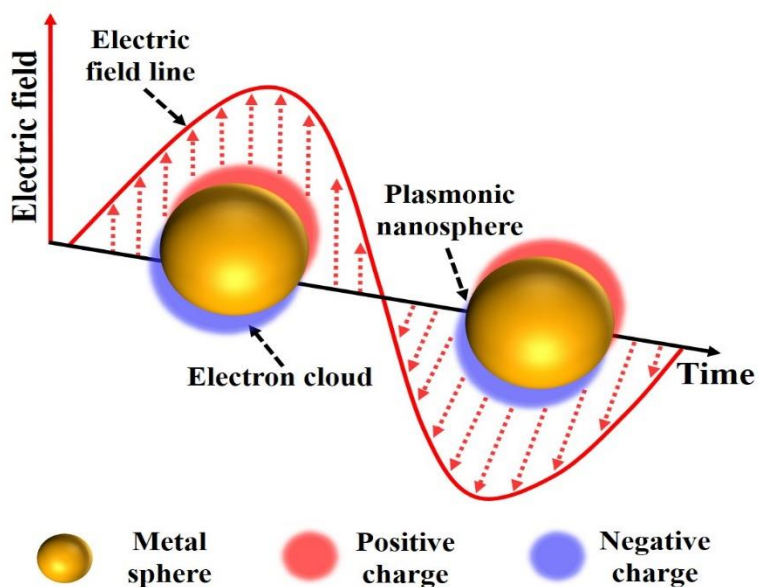
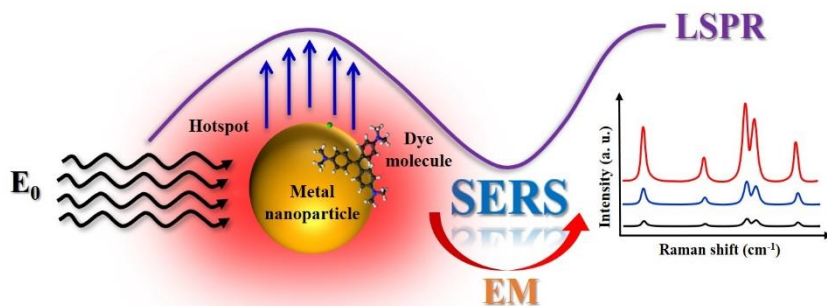


Figure 8. Localized surface plasmon resonance (LSPR) effect of metal nanostructures induced by electromagnetic waves of light.



Total electric field ($E_{in} = E_0 + E_{LM}$) \longrightarrow Raman dipole (m_{ind}) \longrightarrow Dipole radiation (E_{DP})
Scattering (E_{SC})

Figure 9. Schematic illustration of the mechanism of Surface Enhanced Raman Scattering (SERS).

III. 실험 재료 및 실험 방법

3.1 실험 재료

실험에 필요한 시약은 Calcium carbonate (CaCO_3), Calcium chloride dehydrate ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Titanium(IV) oxide (TiO_2), Europium(III) oxide (Eu_2O_3), Ytterbium(III) oxide (Yb_2O_3), Erbium(III) oxide (Er_2O_3), Gold(III) chloride trihydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), crystal violet ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$), Cyclohexane (C_6H_{12}), Triton X-100 (TX-100), 1-Hexanol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$)이며, Sigma-Aldrich 에서 구입하였다. Tetraethyl Orthosilicate (TEOS), Ammonia solution 28 % (NH_3)는 Fujifilm 에서, Ethyl Alcohol 99 % ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)는 Duksun 에서 구입하였다.

3.2 하향 변환 칼슘 티타늄 산화물의 합성

3.2.1 유로퓸 (Europium)을 첨가한 칼슘 티타늄 산화물 ($\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$) 합성

$\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 페로브스카이트 형광체 분말은 CaCO_3 , TiO_2 , Eu_2O_3 를 원료 물질로, 고 에너지 볼 밀링 (high-energy ball-milling; HEBM) 방법을 이용하여 건식으로 합성하였다. Figure 10 에 밀링 장비, 지르코늄 용기 (80 mL), 15 mm 지르코늄 (ZrO_2) 볼, 밀링 장비의 회전 운동에 대한 개략도를 나타내었다. 지르코늄 용기에 원료 물질과 지르코늄 볼을 넣은 후 400 rpm 의 회전 속도로 상온에서 볼 밀링 하였다. 볼과 시료의 무게 비는 50 : 1 로, 밀링 시간은 60, 120, 180, 240, 300 분으로 변화시켰다. 밀링 시 마찰에 의한 온도를 막기 위해 15 분 간격으로 정시하였다. 희토류 이온 Eu^{3+} 의 몰 비는 첨가 농도에 따른 광 특성 변화를 보기 위해 4, 6, 8, 10, 12 mol% 로 변화시켰다. 밀링 후 시료는 전기로에서 7 °C/min 속도로 승온시켜 600, 800, 1000, 1200, 1400 °C에서 1 시간 동안 유지 후, 자연 냉각으로 Eu^{3+} 가 첨가된 CaTiO_3 형광체 분말을 합성하였다.

3.2.2 금 나노 입자가 결합된 칼슘 티타늄 산화물 나노 복합체 (CaTiO₃:Eu³⁺@Au NCs) 합성

기존 CaTiO₃:Eu³⁺ 형광체 합성 시에 입자의 응집 및 분산성에 대한 문제를 해결하기 위해 CaCO₃에서 CaCl₂·2H₂O로 변경하여 CaTiO₃:Eu³⁺ 형광체 분말을 합성하였다. CaTiO₃:Eu³⁺@Au NCs는 광환원법을 사용하여 제작되었다 (figure 11). 300 mL의 증류수에 CaTiO₃:Eu³⁺ (6 mol%) 형광체 분말 0.5 g을 1시간 동안 초음파 처리를 한 후 입자가 균일하게 분산되도록 1시간 동안 자기 교반 (400 rpm, 40 °C)을 진행하였다. HAuCl₄·3H₂O 용액은 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 mol/L의 농도로 준비하였다. 증류수에 분산된 CaTiO₃:Eu³⁺ 형광체 시료에 각 농도의 HAuCl₄·3H₂O 용액 3 mL를 첨가하여 30분 동안 자기 교반 (400 rpm, 40 °C)을 진행하였다. CaTiO₃:Eu³⁺ 형광체 분말과 HAuCl₄·3H₂O 시료를 충분히 혼합시킨 후, UV 램프 (8 W, 365 nm)를 조사하면서 30분 동안 자기 교반 (400 rpm, 40 °C)을 하였다. 원심분리 (2000 rpm, 5분)로 시료를 수거 후, 증류수와 에탄올을 반복 세척 3회를 실시하였다. 최종적으로 얻어진 침전물은 60 °C에서 24시간 건조하였다.

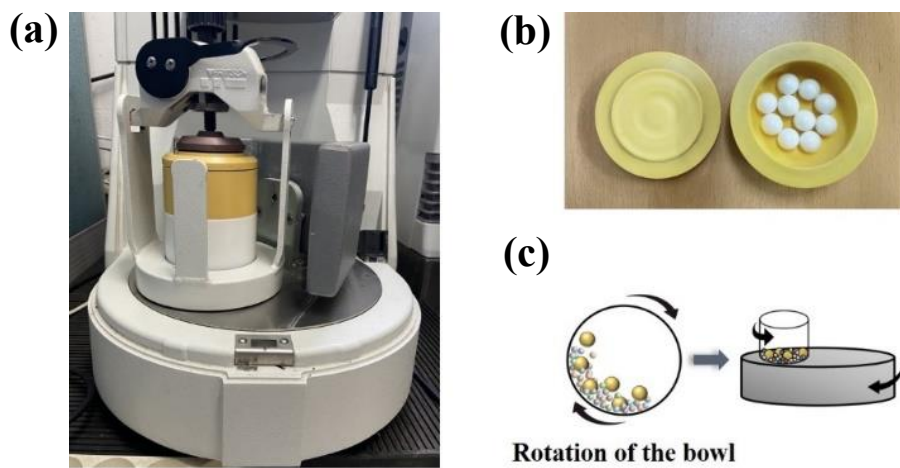


Figure 10. Photographs of the (a) planetary ball-mill, (b) bowl and balls and (c) schematic illustration of the ball motion during mixing.

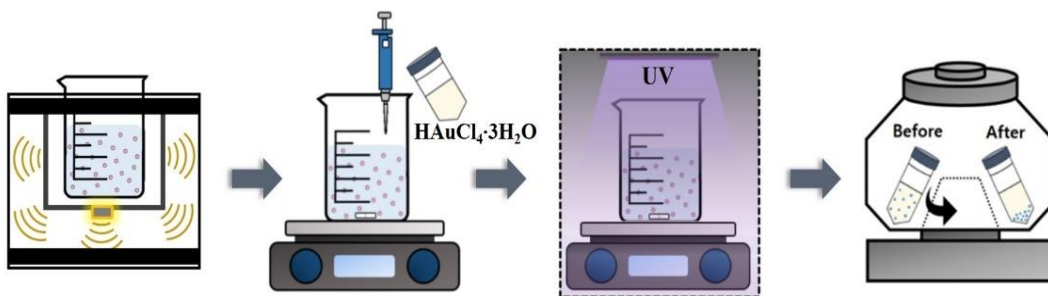


Figure 11. Experimental process using photoreduction method of $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs.

3.3 상향 변환 칼슘 티타늄 산화물의 합성

3.3.1 이터븀 (Ytterbium)과 에르븀 (Erbium)을 첨가한 칼슘 티타늄 산화물 ($\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$) 합성

$\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 페로브스카이트 형광체 분말은 CaCO_3 , TiO_2 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 를 출발 물질로 고 에너지 볼 밀링 (high-energy ball-milling; HEBM) 방법을 이용하여 습식으로 합성하였다. 80 mL 지르코늄 용기에 위의 원료 물질들, 10 mm 지르코늄(ZrO_2) 볼, 그리고 에탄올 (20 mL)을 함께 넣은 후 400 rpm 의 회전 속도로 상온에서 볼 밀링 하였다. 사용한 희토류 이온 Yb^{3+} 와 Er^{3+} 의 몰 비는 Yb^{3+} 는 1 mol%, Er^{3+} 는 0.5 mol%로 고정하였다. 볼과 시료는 무게 비 45 : 1 로 하였으며, 밀링 시간은 12, 24, 48, 72 시간으로 변화시켰다. 밀링 시 마찰에 의한 온도를 막기 위해 15 분 간격으로 정시하였다. 밀링 후 시료는 전기로에서 7 °C/min 속도로 승온시켜 1000 °C에서 1 시간 동안 열처리 진행 후 상온에서 자연 냉각으로 건조하여 Yb^{3+} 및 Er^{3+} 가 첨가된 CaTiO_3 상향 변환 형광체 분말을 합성하였다.

3.3.2 CaTiO₃:Yb³⁺,Er³⁺ 나노 입자의 표면 개질

100 mL 의 비커에 Cyclohexane (15 mL), Triton X-100 (3.4 mL) 및 1-hexanol (3.6 mL)을 넣고 400 rpm 의 회전 속도로 5 분간 교반 하였다. 교반 후 200 mg 의 CaTiO₃:Yb³⁺,Er³⁺ 형광체 분말과 증류수 (1.2 mL)를 위의 합성 용액에 첨가하여 5 분간 균일하게 혼합하였다. 그런 다음 400 μL 의 Tetraethyl Orthosilicate (TEOS)와 400 μL 의 Ammonia solution (28 %)를 첨가하여 최종 합성 용액을 실온에서 24 시간 동안 교반 하였다. 교반 후 입자를 분리하기 위해 에탄올을 첨가하여 생성된 나노 복합체 (CaTiO₃:Yb³⁺,Er³⁺@SiO₂ NPs)를 15 분 동안 원심 분리 (6000 rpm)하여 증류수와 에탄올로 반복 세척 3 회 진행 후 40 °C에서 24 시간 건조하였다.

3.4 합성한 칼슘 티타늄 산화물 나노 복합체의 특성 분석

a) X-선 회절 (X-ray diffraction; XRD)

시료의 결정 구조는 XRD 를 통해 분석하였으며, X-선 회절 분석기 (PANalytical, X'pert PRO MPD)의 광원은 Cu-K α 선 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)을 이용하여 가속 전압과 전류는 각각 40 kV 와 30 mA 로 사용하였다. X-선의 산란 각 (2 θ)의 측정 범위는 20 - 80° 로 하였으며, 스캔 속도는 0.02°/sec 로 측정하였다.

b) 전계방출형 주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM)

시료의 결정 입자의 크기와 표면 형상은 15 kV 의 가속 전압에서 FE-SEM (S-4800 Hitachi, Tokyo, Japan)으로 측정하였고, 에너지 분산형 분광 분석법 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy; EDS)은 EDS (E-MAX, Horiba, Japan)를 통해 Mapping 하여 원소 분포 및 구성 물질을 확인하였다.

c) 전계방출형 투과전자현미경 (Field Emission Transmission Electron Microscope; FE-TEM)

시료의 결정 입자의 크기와 표면 형상의 미세구조를 확인하기 위해 200 kV 의 가속 전압에서 FE-TEM (JEM-2100F, JEOL, Japan)으로 관찰하였고, 에너지 분산형 분광 분석법은 EDS (X-MaxN 80T, Oxford Instruments plc, UK)를 통해 Mapping 하여 원소 분포 및 구성 물질을 확인하였다.

d) 푸리에 변환 적외선 (Fourier transform infrared; FT-IR) 분광

시료의 분자 간 결합 구조를 분석하기 위해 FT-IR 측정을 하였으며, 측정을 위해 합성한 분말을 Potassium bromide (KBr)와 1 : 100 비율로 혼합하여 펠릿 (pellet)을 제작하였고, FT-IR 분광기 (Nicolet 6700 spectrophotometer, Sinco)를 사용하여 400 - 4000 cm^{-1} 영역에서 측정하였다.

e) 라만 분광 (Raman spectroscopy)

라만 분광 스펙트럼은 785 nm 의 다이오드 레이저가 장착된 XperRam F/1.4 시스템 (Nanobase Inc., Seoul, Korea)을 사용하여 측정하였다. 나노 복합체 시료 ($\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$)의 라만 스펙트럼은 0.65 mW 의 레이저 세기로 5 초 동안 조사하여 100 - 700 cm^{-1} 영역에서 측정하였다. 금 나노 입자가 결합된 나노 복합체 시료 ($\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs)의 SERS 효과를 측정하기 위해 crystal violet (100 μM)을 라만 프로브로 사용하였다. 나노 복합체 샘플에 crystal violet 을 섞은 후 알루미늄 호일에 5 μL 를 떨어뜨린 다음 건조하여 측정하였다. 샘플에 조사되는 레이저의 출력은 0.6 mW 로 노출 시간 1 초, 축적 횟수 (accumulation number) 10 회로 하였다. 동일한 샘플에서 서로 다른 위치를 10 회 이상 측정하여 평균 값을 사용하였다.

f) 광 발광 분광 (Photo-luminescence spectroscopy; PL)

시료의 광학적 특성은 하향 변환 형광체 시료 ($\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 및 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs)의 경우 제논 (Xenon) 램프를 광원으로, 상향 변환 형광체 시료 ($\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 및 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs)의 경우 980 nm (0.5 mW)의 다이오드 레이저를 광원으로 갖는 형광 광도계 (FluoroMax-4 spectrofluorometer, Horiba Jobin Yvon Inc., Japan)를 사용하여 상온에서 측정하였다.

3.5 세포 독성 평가

a) 세포 배양

MDA-MB-231 세포는 한국세포주은행 (KCLB, Seoul, Korea)에서 분양 받아 사용하였다. Cell culture dish 를 PBS 로 washing 하여 1 mL 의 1Xtrypsin EDTA 를 dish 에 처리 후 incubator 에 4 분간 incubation 시킨다. cell 이 분리되는 것을 현미경을 통해 확인 후, centrifugation (1200 rpm, 4 min)하여 cell 을 가라앉힌다. centrifugation 이 끝나면 cell pellet 을 제외한 상층액 부분을 제거하고 새로운 culture dish 에 media 를 넣고 cell 이 골고루 퍼지도록 충분히 풀어준다. 흔들어진 후 37 °C, CO₂ 조건 하에 incubator 에서 배양하였다.

b) 세포 독성 평가

세포는 유방암 세포인 MDA-MB-231 을 통해 독성 평가를 시행했다. Counting 된 cell 을 이용하여 96-well plate 에 5×10^4 으로 seeding 한다. 24 시간 뒤, seeding 이 완료된 96-well plate 에 media 처리한다. 나노 복합체 시료 (CaTiO₃:Yb³⁺,Er³⁺@SiO₂ NPs)을 각 농도 (5, 10, 20, 40 µg/mL)에 따라 MDA-MB-231 세포가 있는 96-well plate 에 주입한다. 24 시간 경과 후, 기존 media 를 제거하고 0.25 mg/mL 농도의 MTT 용액을 넣어준다. Incubator 에서 2 ~ 4 시간 배양하고 media 를 조심히 제거한다. media 가 제거된 plate 에 200 µL 의 DMSO 를 넣고 흔들어진 후, 570 nm 에서 흡광도 (SPARK, TECAN, UK)를 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

4.1 하향 변환 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 특성

4.1.1 불 밀링 시간에 따른 특성

Figure 12는 불 밀링 시간에 따라 1000 °C에서 열처리한 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu^{3+} 10 mol%) 페로브스카이트 형광체의 광학적 특성에 대한 여기 (photoluminescence excitation; PLE)와 발광 (photoluminescence emission; PL) 스펙트럼이다. Figure 12(a),(b)에서 보여주는 것 같이 발광 파장 614 nm 및 여기 파장 398 nm에서 측정된 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말의 여기 및 발광 스펙트럼은 불 밀링 시간 240 분에서 최대로 나타나는 현상을 관찰할 수 있으며, 그 이상의 밀링 시간에서는 점차 감소하였다. 이는 불 밀링으로 인한 열 및 기계적 변형이 증가하여 비방사 전이 생성으로 인해 방출 강도의 소광으로 이어진다는 것을 나타낸다 [64].

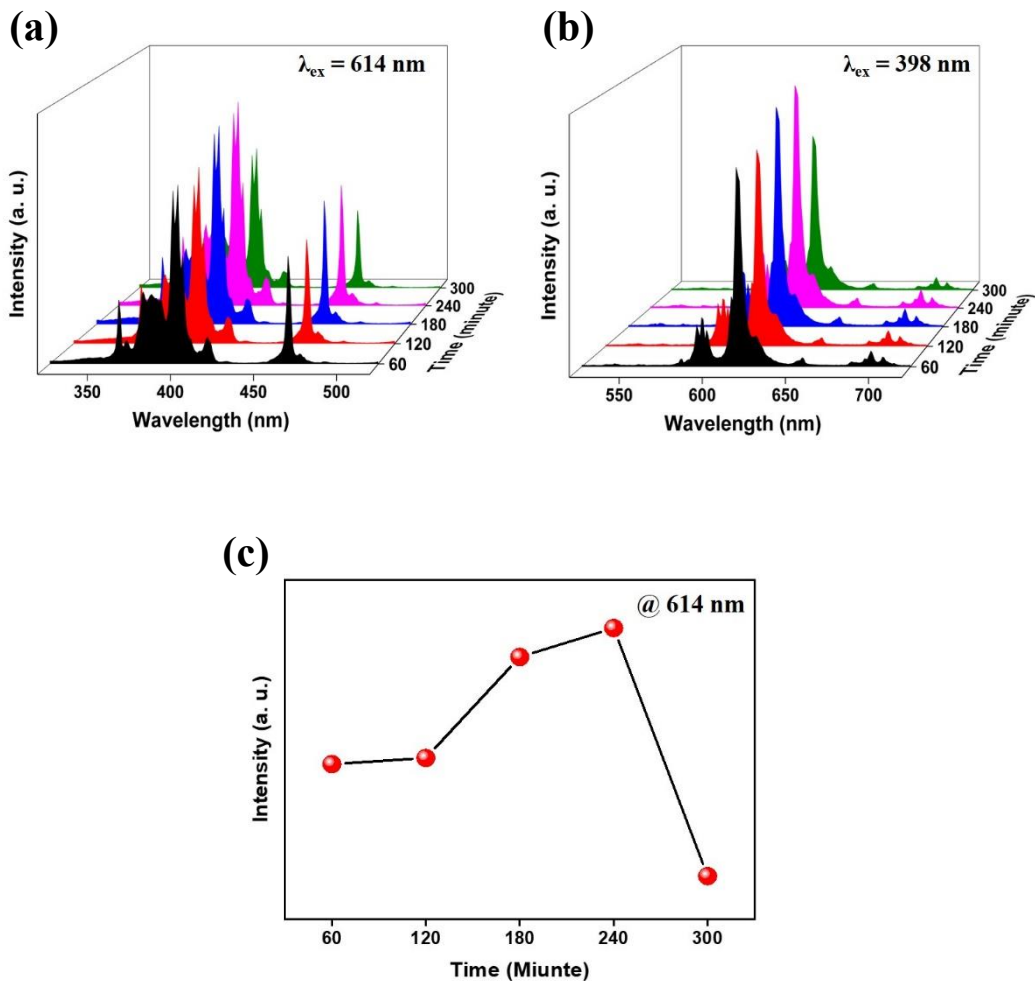


Figure 12. (a, b) Excitation and emission spectra of the CaTiO₃:Eu³⁺ powders at different ball-milling times and (c) PL emission intensities as a function of ball-milling times.

4.1.2 Eu^{3+} 이온 농도에 따른 특성

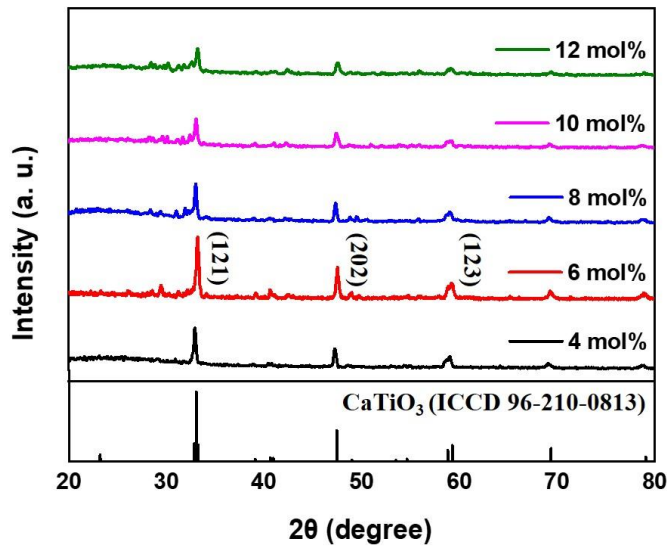


Figure 13. XRD patterns of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at different Eu^{3+} -doping concentrations.

Figure 13 은 고 에너지 볼 밀링 방법으로 240 분 동안 합성하여 1200 °C에서 열처리한 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 페로브스카이트 형광체 분말의 Eu^{3+} 첨가 농도에 따른 X-선 회절(XRD) 패턴을 나타내었다. 광활성 이온 Eu^{3+} 의 첨가 농도의 영향 없이 모든 형광체 시료에서 32.9° 부근에 최대의 회절 세기를 갖는 (121) 면의 주 회절 피크가 확인되었다. 이에 비해 상대적으로 약한 세기를 가지고 있는 47.4°, 59.1°, 69.2°는 각 (202), (123), (242) 면에서 발생한 것으로 구성되어 있으며, 형광체 분말의 결정 구조는 ICCD (No. 96-210-0813)와 일치하는 CaTiO_3 사방정계 (orthorhombic) 결정 구조를 나타냈다. Eu^{3+} 첨가 농도 6 mol% 에서 주 회절 피크의 강도가 최대에 도달했으며, 이후 Eu^{3+} 첨가 농도가 증가함에 따라 주 회절 피크의 강도가 점차 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

일반적으로 페로브스카이트 구조에서 A site 는 이온 반경이 큰 물질이 위치하며 12 개의 산소와 배위를, A site 이온보다 상대적으로 작은 B site 의 이온은 6 개의 산소와 배위를 하고 있다. 페로브스카이트 구조적 안정성은 A, B 및 O 이온의 반경을 기준으로 계산되며 Goldschmidt 공차 계수에 의해 $0.8 < t < 1.0$ 에 포함되어야 페로브스카이트 구조로 안정적일 수 있음을 예측할 수 있다 (식 9).

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (9)$$

격자 면의 거리가 d 인 결정에서 입사광 1 과 2 가 격자 면과 θ 의 각도를 가지며 입사된 뒤 결정 내부에서 회절할 때, 입사광 1 과 2 는 서로 $2d\sin(\theta)$ 만큼의 경로 차가 생기게 된다. 이때 회절된 두 빛의 경로 차가 입사광의 파장의 정수배 일 때 보강 간섭이 일어나게 되며 이 조건을 브래그 법칙 (Bragg's law)이라고 한다 (식 10). 식 11 은 사방정계 결정 구조에 적용되는 방정식으로 figure 14 에 브래그 법칙과 사방정계 페로브스카이트 구조를 나타내었다.

$$\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (10)$$

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (11)$$

λ 는 X-선 $K\alpha$ 의 파장을 나타내며 (h, k, l) 은 면의 지수, 그리고 a, b, c 는 각 축의 격자 상수를 나타낸다. Eu^{3+} 첨가 농도 6 mol% 의 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말의 주 회절 피크 32.9° (121), 47.4° (202), 59.1° (123) 를 이용하여 격자 상수를 구하였다.

$$\frac{\lambda}{2} \sin^{-1}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (12)$$

위의 식을 이용하여 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (6 mol%)의 격자 상수를 계산하면 $a = 5.361$, $b = 7.651$, $c = 5.392$ 의 값을 가진다. 이 값은 알려진 CaTiO_3 사방정계의 값과 유사하다 [65,66].

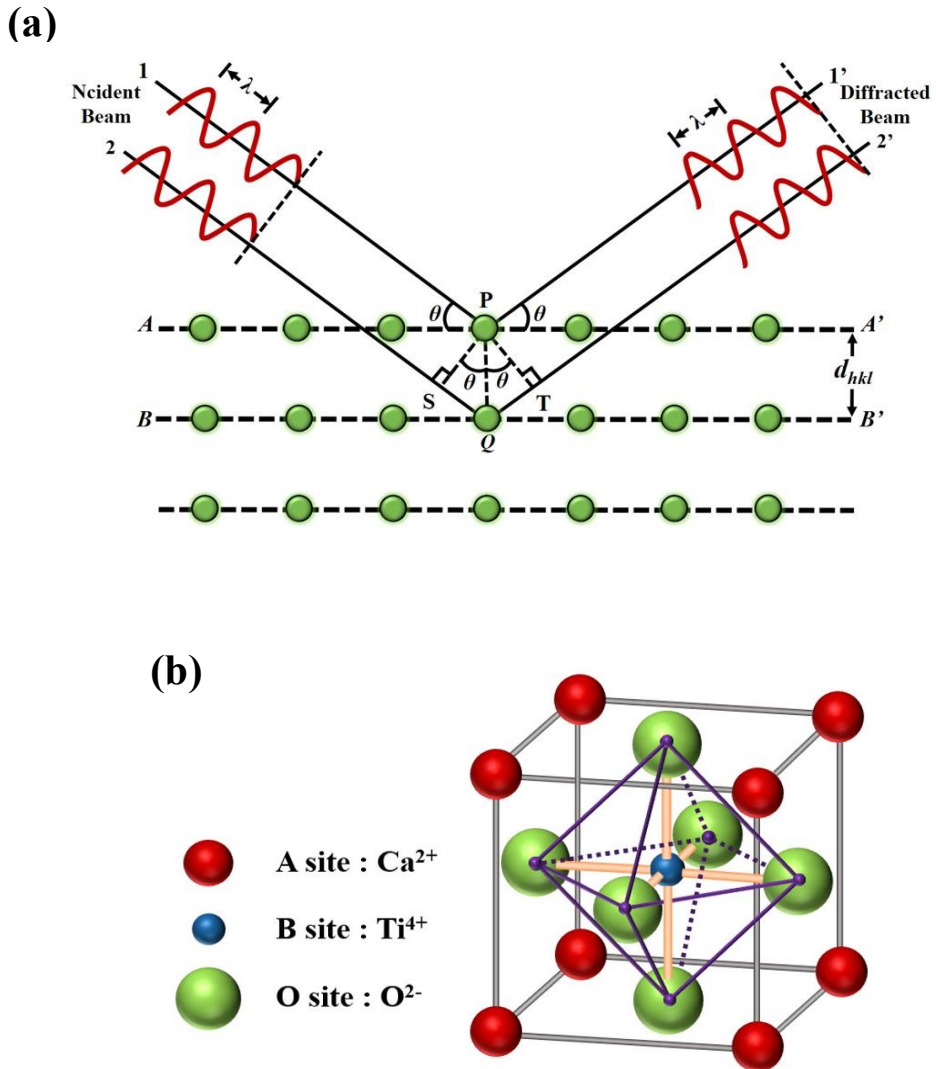


Figure 14. (a) Schematic diagram of Bragg's law and (b) CaTiO_3 perovskite structure.

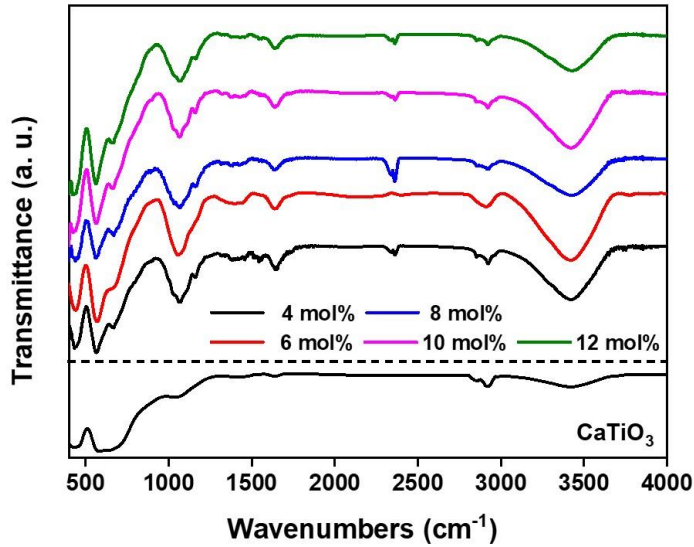


Figure 15. FTIR spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at different Eu^{3+} -doping concentrations.

Figure 15 는 1200 °C에서 열처리 진행한 Eu^{3+} 농도에 따른 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말과 CaTiO_3 시료의 푸리에 변환 적외선 (FT-IR) 측정 결과를 나타내었다. 그 결과 Eu^{3+} 첨가 농도의 영향 없이 모든 스펙트럼은 유사한 형태이며, CaTiO_3 시료의 흡수 밴드와 동일하였다. 흡수 밴드 432 와 563 cm^{-1} 는 각각 Ti - O - Ti 브리징 신축 모드 (bridging stretching mode)와 Ti - O 신축 진동 (stretching vibration)을 나타낸다. 이는 TiO_6 팔면체와 CaTiO_3 페로브스카이트형 구조의 형성을 시사한다 [67]. 1068 cm^{-1} 와 1414 cm^{-1} 는 C - O 신축 진동 (stretching vibration)과 C = O 신축 진동 (stretching vibration)을 나타내며, 1650 cm^{-1} 와 3423 cm^{-1} 은 각각 O - H 굽힘 진동 (bending vibration)과 O - H 신축 진동 (stretching vibration)을 나타낸다. 위 흡수 밴드들은 FT-IR 측정 중에 대기의 수분과 이산화탄소 등에 인한 흡수 피크이다. CaTiO_3 시료의 FT-IR 의 측정 결과는 Eu^{3+} 을 첨가한 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 스펙트럼과

동일함을 확인하였다. 이 결과는 희토류 이온인 Eu^{3+} 이 CaTiO_3 에 효과적으로 혼합되었음을 알 수 있다.

Figure 16은 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리 진행한 Eu^{3+} 농도에 따른 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 페로브스카이트 형광체와 CaTiO_3 시료의 라만 스펙트럼을 나타내었다. 라만 피크 122 cm^{-1} 는 $\text{Ca}-\text{TiO}_3$ 의 격자 진동 (lattice vibration), $174, 221, 246, 293, 342, 380\text{ cm}^{-1}$ 는 $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ 의 굽힘 모드 (bending mode)를 의미한다. 467 cm^{-1} 는 TiO_6 의 비틀림 모드 (torsional mode)로부터 기인하고, 632 cm^{-1} 는 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 신축 모드 (stretching mode)를 나타낸다. Table 1에서 확인된 바와 같이 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 라만 밴드는 CaTiO_3 시료의 라만 밴드와 유사하고 참고 문헌 또한 일치함을 확인하였다 [68,69]. 이 결과로부터 라만 뿐만 아니라 FT-IR 측정 결과 및 XRD 결과에서 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말이 잘 합성되었음을 알 수 있다. 즉, 희토류 이온 Eu^{3+} 이 CaTiO_3 에 효과적으로 첨가되었음을 의미한다.

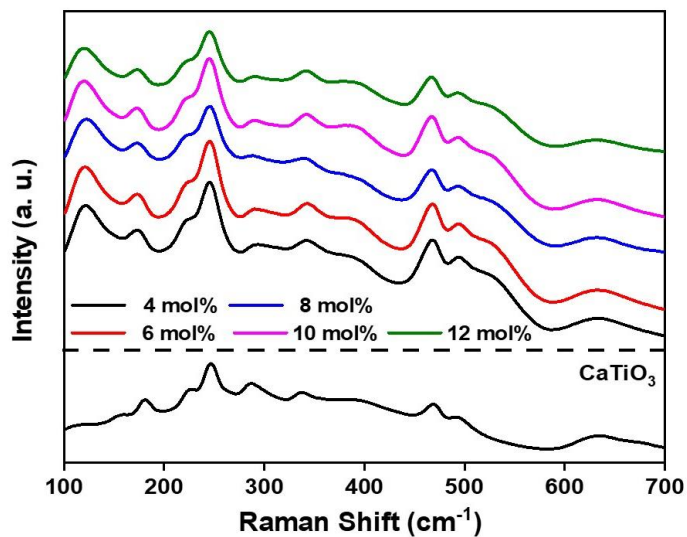


Figure 16. Raman spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at different Eu^{3+} -doping concentrations.

Table 1. Experimental Raman active modes (cm^{-1}) for CaTiO_3 and $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders.

No	Peak (cm^{-1})		Assignment
	CaTiO_3	$\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$	
P ₁	117	122	Ca - TiO_3 Lattice mode
P ₂	180	174	
P ₃	246	244	O - Ti - O Bending mode
P ₄	287	293	
P ₅	335	344	
P ₆	469	467	Ti - O_3 Torsional mode
P ₇	494	494	
P ₈	633	633	Ti - O Stretching mode

Figure 17 은 1200 °C에서 열처리 진행한 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 페로브스카이트 형광체 분말의 Eu^{3+} 농도에 따른 광학적 특성에 대한 PL 스펙트럼이다. Figure 17(a)에서 확인된 바와 같이 발광 파장 614 nm 에서 측정된 결과, $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 분말의 여기 스펙트럼은 희토류 이온 Eu^{3+} 의 농도 6 mol%에서 최대로 나타나는 것을 확인할 수 있었고, 그 이상의 농도에서는 발광 강도가 점차 감소하였다. Figure 17(b)는 여기 파장 398 nm 에서 측정된 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말의 발광 스펙트럼 결과로, figure 17(c)의 그래프에서 가장 발광 효율이 높은 파장 614 nm 에서 Eu^{3+} 의 농도에 따른 상대적 세기 변화를 표현하였다. Eu^{3+} 의 농도가 4~6 mol%까지 발광 강도가 증가하였지만, 그 이상의 농도에서 발광 강도는 감소되는 것이 관찰되며, 이 같은 현상을 농도 소광 (concentration quenching)에 기인하는 것으로 해석된다 [70]. 위의 실험 결과로부터 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 페로브스카이트 형광체 분말의 광 발광은 614 nm 에서 가장 강한 발광 피크가 나타났으며, Eu^{3+} 의 첨가 농도 6 mol%에서 최적의 발광 세기를 확인할 수 있었다.

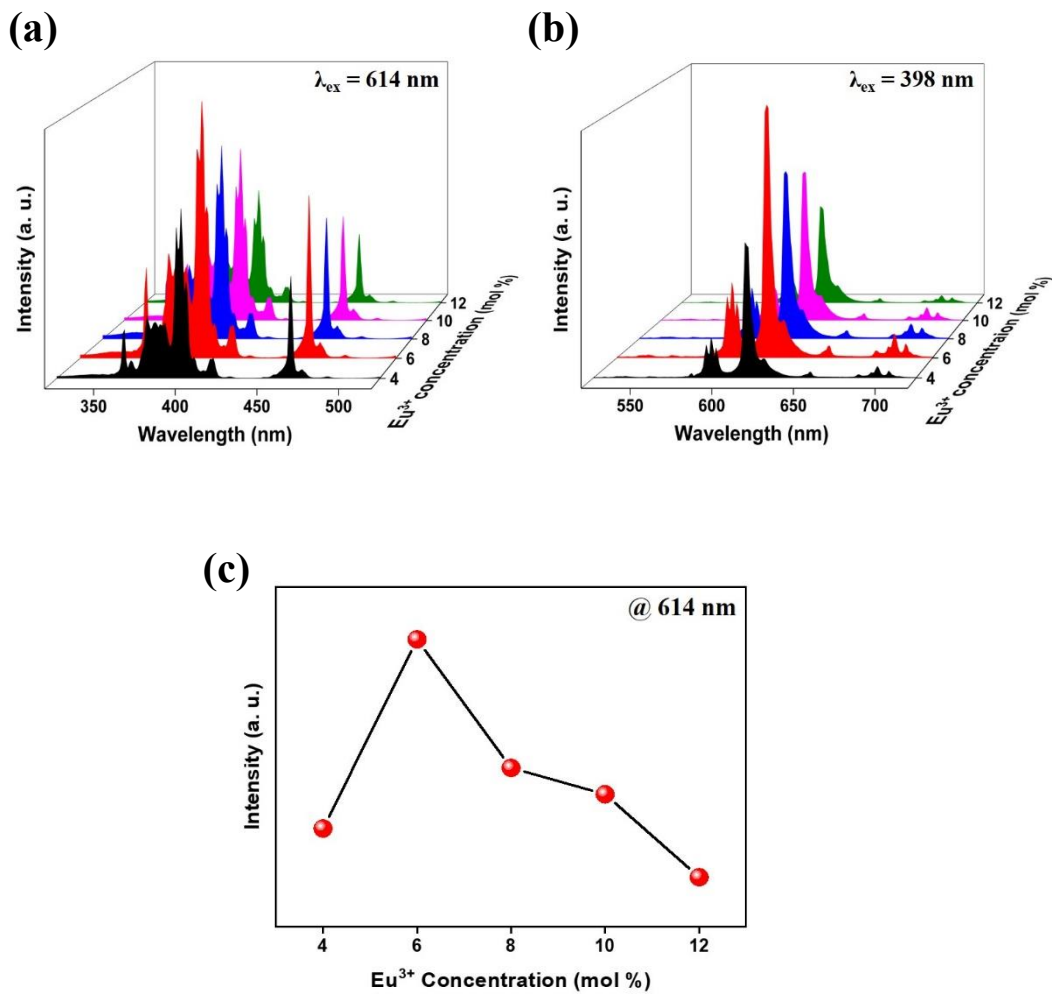


Figure 17. (a, b) Excitation and emission spectra of the CaTiO₃:Eu³⁺ powders at different Eu³⁺-doping concentrations and (c) PL emission intensities as a function of Eu³⁺-doping concentrations.

4.1.3 열처리 온도에 따른 특성

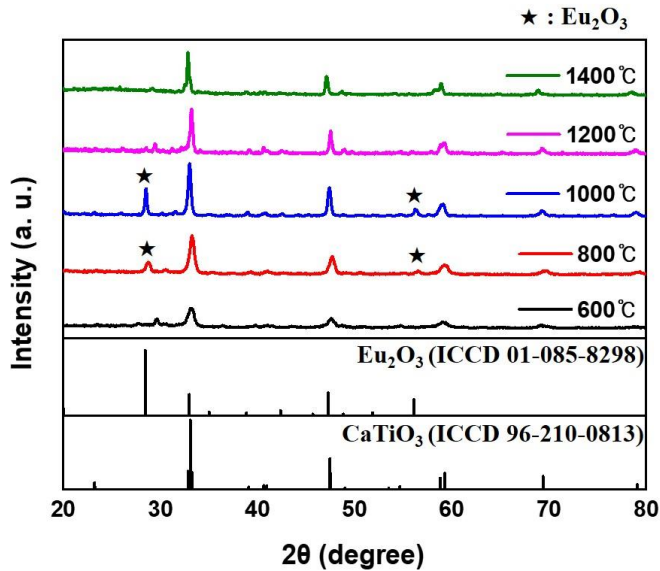


Figure 18. XRD patterns of the CaTiO₃:Eu³⁺ powders at different annealing temperatures.

Figure 18 은 열처리 온도에 따른 CaTiO₃:Eu³⁺ (Eu³⁺ 6 mol%) 페로브스카이트 형광체 분말의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. XRD 피크의 세기는 600 °C로 열처리한 시료에서 가장 작게 나타났다. 800 °C 및 1000 °C로 열처리 진행한 시료의 X-선 회절 패턴은 CaTiO₃의 주요 회절 피크 32.9° (121), 47.4° (202), 59.1° (123), 69.2° (242) 외에 28.5° 부근에서 회절 피크가 관측되었다. 이 결과로부터 Eu₂O₃ (ICCD No. 01-085-8298) 상이 혼합되어 있는 것을 확인할 수 있었으나 Eu³⁺이 효과적으로 혼합되어지지 않음을 알 수 있었다. 열처리 온도를 1200 °C 이상으로 증가시킨 시료에서는 Eu₂O₃의 결정 구조의 피크가 사라지게 되면서 사방정계의 CaTiO₃ 결정 구조와 일치함을 관찰하였다.

Figure 19(a)-(e)는 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu^{3+} 6 mol%) 페로브스카이트 형광체 분말의 열처리 온도에 따른 FE-SEM 사진이다. 600 ~ 1000 °C로 열처리 온도가 상승함에 따라 개별 나노 입자가 응집된 것을 확인할 수 있었다. 1000 °C에서는 고온에 입자가 녹아 입자 간의 경계가 모호하며 불규칙한 형상을 가지고 있는 것이 관측되었다. 열처리 온도 1200 °C에서는 각 입자들의 경계가 명확하게 드러나면서 각각의 뚜렷한 형태를 보이며, 1400 °C까지 열처리 온도가 증가하면서 입자의 크기는 더욱 크게 증가하였다. Figure 19(f)는 시료의 성분 조성을 확인하기 위해 EDS 분석 결과를 나타내었다. 1200 °C에서 열처리 진행한 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 조사한 결과로는 Ca, Ti, O, Eu 으로 이루어져 있으며 다른 불순물이 감지되지 않음을 확인할 수 있었다 (Table 2).

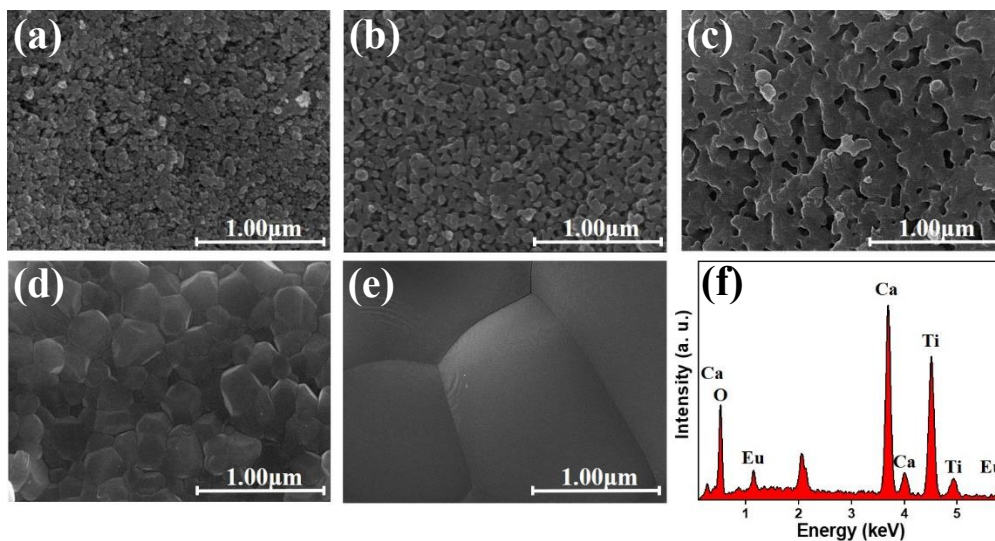


Figure 19. SEM images of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at different annealing temperatures of (a) 600 °C, (b) 800 °C, (c) 1000 °C, (d) 1200 °C, (e) 1400 °C and (f) EDS spectrum of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at the annealing temperature of 1200 °C.

Table 2. EDS analysis results of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at the annealing temperature of 1200 °C.

Element	Weight %	Atomic %
O K	38.99	67.74
Ca K	21.18	14.68
Ti K	25.91	15.03
Eu L	13.93	2.55
Totals	100.00	100.00

열처리 온도에 따른 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu^{3+} 6 mol%) 페로브스카이트 형광체 분말의 FT-IR 측정 결과를 나타내었다 (Figure 20). 위의 그래프에서 보여주는 것 같이 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu^{3+} 6 mol%) 형광체 흡수 밴드는 열처리 온도에 따른 모든 시료가 CaTiO_3 의 흡수 밴드와 동일 하였으며, 600 °C 및 800 °C에서는 1414 cm^{-1} (C = O 신축 모드 (stretching mode))의 흡수 밴드의 강도가 강하게 나타났다.

Figure 21 은 열처리 온도에 따른 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu^{3+} 6 mol%) 페로브스카이트 형광체 분말의 라만 스펙트럼을 나타내었다. 열처리 온도 600 °C 및 800 °C에서는 라만 피크의 세기는 상대적으로 작게 나타났으며, 1000 °C 이상 온도가 상승함에 따라 라만 피크의 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

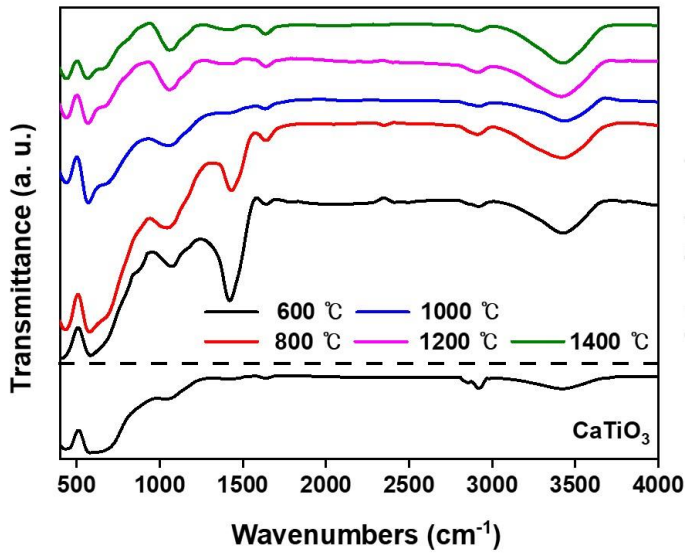


Figure 20. FTIR spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders at different annealing temperatures.

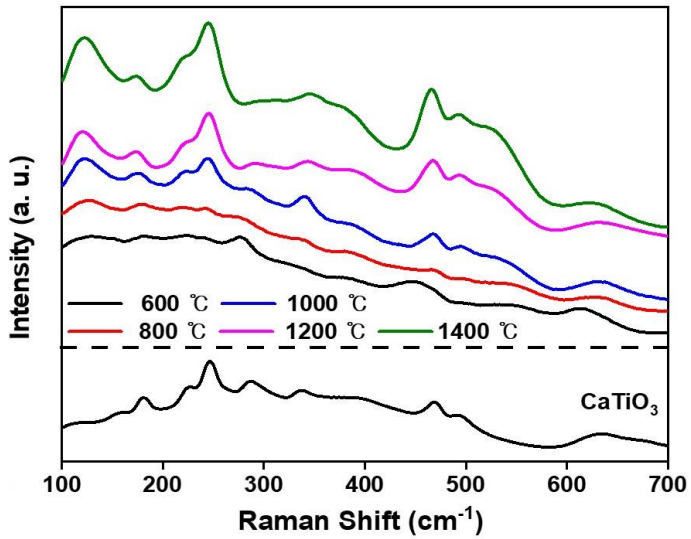


Figure 21. Raman spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^3$ powders at different annealing temperatures.

Figure 22 는 Eu^{3+} 6 mol%의 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 페로브스카이트 형광체 분말의 열처리 온도 변화에 따른 PL 스펙트럼을 표현한 것이다. Figure 22(a)는 발광 파장 614 nm 에서 측정된 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 페로브스카이트 형광체 분말의 여기 스펙트럼이다. 열처리 온도 600 °C에서 1200 °C까지 여기 스펙트럼의 강도가 상승한 뒤, 1400 °C에서 감소하였다. Figure 22(b)는 여기 파장 398 nm 에서 측정된 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼이다. Figure 22(c)의 그래프는 서로 다른 온도에서 열처리 진행한 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 페로브스카이트 형광체의 발광 강도를 상대적으로 나타냈으며, 가장 높은 발광 효율을 가진 파장 614 nm 에서 관찰되었다. 600 °C에서 1200 °C까지 열처리 온도가 상승함에 따라 발광 스펙트럼의 강도도 증가하였지만, 더 높은 온도 1400 °C에서는 감소하였다. 위의 실험 결과에 따르면, $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 페로브스카이트 형광체 분말의 발광은 Eu^{3+} 의 첨가 농도가 6 mol%로, 열처리 온도가 1200 °C 일 때 최대의 발광 세기를 나타내며, 614 nm 에서 가장 강한 발광 피크를 나타낸 것으로 확인되었다. 이는 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 페로브스카이트 형광체 분말의 적색 발광의 세기를 제어하기 위해 Eu^{3+} 의 농도 및 열처리 온도 변화를 조절할 수 있음을 시사한다.

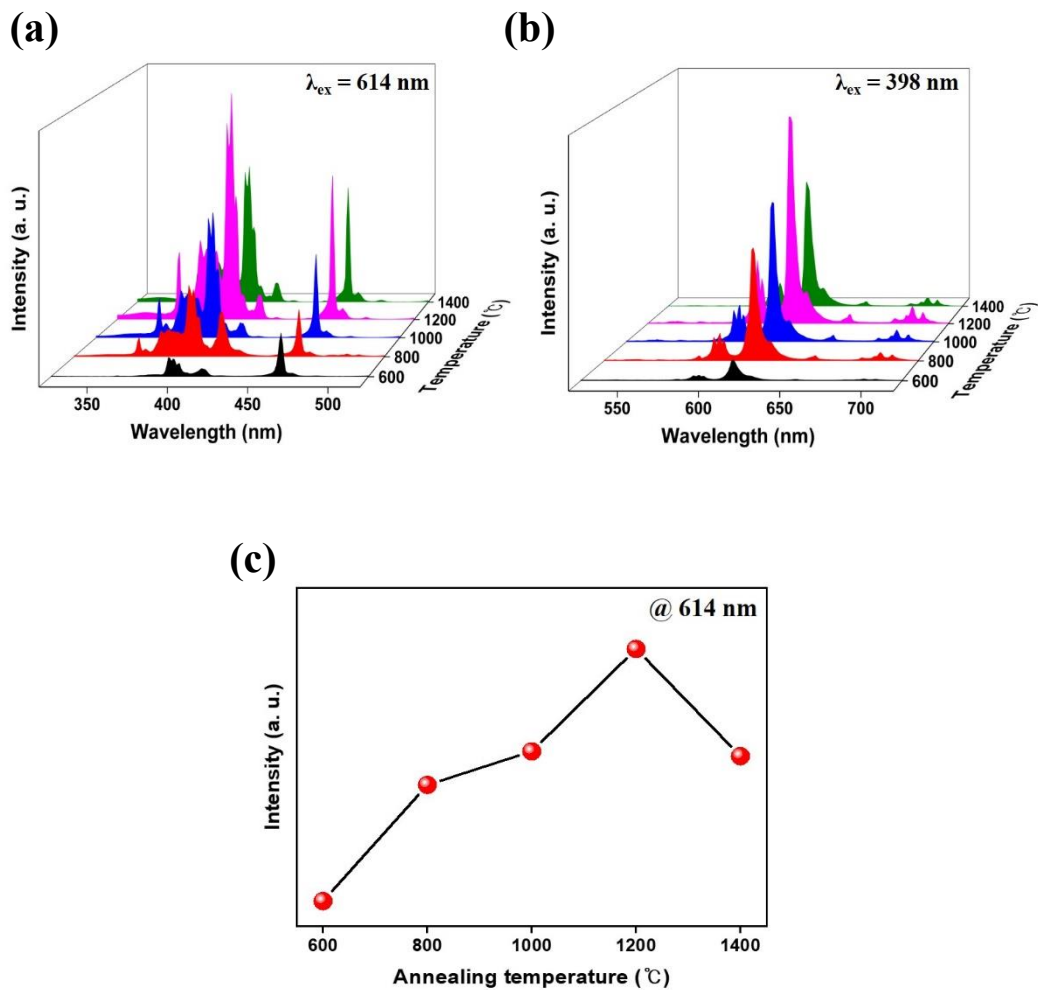
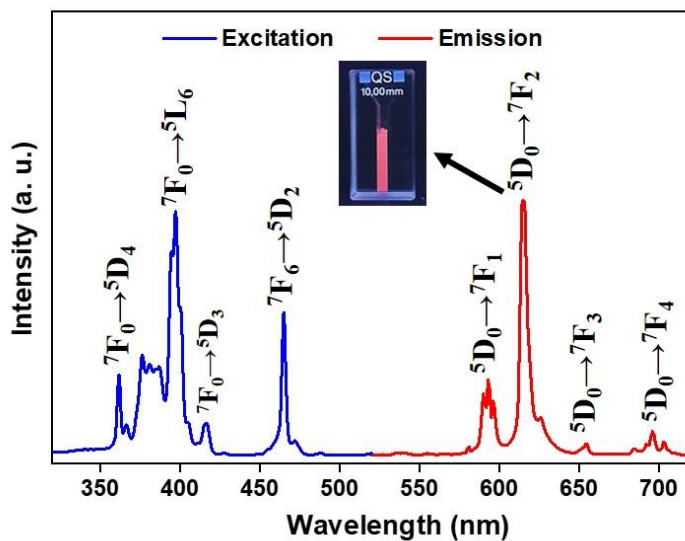


Figure 22. (a, b) Excitation and emission spectra of the CaTiO₃:Eu³⁺ powders at different annealing temperatures and (c) PL emission intensities as a function of annealing temperatures.

위의 실험 결과를 에너지 준위와 함께 설명하기 위해, Eu^{3+} 의 첨가 농도 6 mol%, 열처리 온도 1200 °C에서 합성한 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 페로브스카이트 형광체 분말의 여기 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 Eu^{3+} 의 에너지 준위 다이어그램과 함께 제시했다 (Figure 23). Figure 23(a) 그래프 내부에 삽입된 이미지는 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말에 UV 램프 (8W, 365 nm)를 조사할 때의 발광 사진이다. 위의 사진에서 보여지는 바와 같이 강한 적색 발광이 나타나는 것이 관찰되었다. 발광 파장 614 nm 로 제어한 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말의 여기 스펙트럼은 350 - 500 nm 영역 내에서 발생하는 Eu^{3+} 의 f-f 전이에 인한 것으로 362, 398, 417, 465 nm 의 여기 파장은 호스트 결정 내부에 존재하는 ${}^7\text{F}_0$ 에너지 준위에서 ${}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{D}_2$ 로의 각 전이로 인해 발생한 여기 스펙트럼이다 [71]. 상기의 여기 스펙트럼 중, 가장 강한 강도의 에너지 준위는 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (398 nm) 전이에 의해 발생하였다. 근 자외선 파장인 398 nm 로 여기된 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 페로브스카이트 형광체 분말의 발광 스펙트럼은 Eu^{3+} 의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (593 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (614 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (655 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (696 nm) 전이로 인해 발생하였다 [72,73]. 위의 발광 스펙트럼 중에서도 전기 쌍극자 전이로 인한 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (614 nm) Eu^{3+} 이온의 적색 발광 스펙트럼의 강도가 가장 높았다.

(a)



(b)

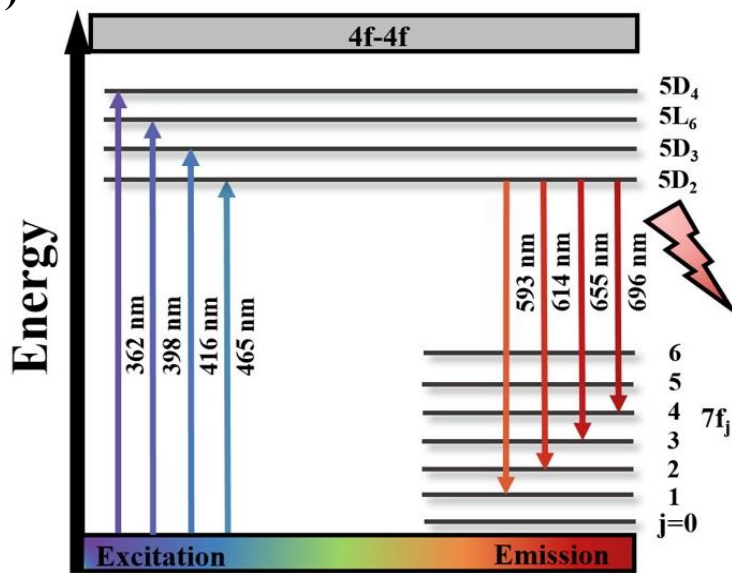


Figure 23. (a) Excitation and emission spectra of 6 mol% Eu³⁺ doped CaTiO₃ and (b) Energy level structure of the trivalent europium ion (with wavelengths for CaTiO₃:Eu³⁺). The inset shows luminescence photographs.

4.2 CaTiO₃:Eu³⁺@Au 나노 복합체의 특성

본 연구에서는 표면증강라만산란 (Surface Enhanced Raman Scattering; SERS)과 형광(fluorescence)의 두 가지 기능을 가진 나노 복합체 (nanocomposites; NCs) 개발을 위해 CaTiO₃:Eu³⁺ 형광체에 Au 나노 입자 (Au NPs)를 결합하여 다기능 나노 복합체 (CaTiO₃:Eu³⁺@Au NCs)를 개발하고 Au NPs의 농도에 따른 광학적 특성을 조사하였다.

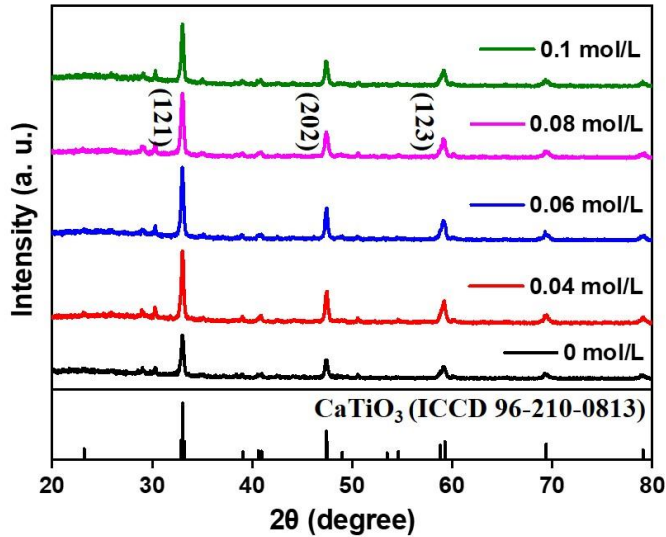


Figure 24. XRD patterns of the CaTiO₃:Eu³⁺@Au NCs at different Au -doping concentrations.

Figure 24 는 희토류 이온 Eu³⁺의 농도가 6 mol%로, 1200 °C에서 열처리 진행한 CaTiO₃:Eu³⁺ 페로브스카이트 형광체 분말의 Au NPs의 농도에 따른 XRD 측정 결과를 나타내었다. Au NPs이 결합된 CaTiO₃:Eu³⁺ 다기능 나노 복합체 (CaTiO₃:Eu³⁺@Au NCs)는 CaTiO₃의 사방정계 결정 구조 (ICCD (No. 96-210-0813))와 일치하였으며, 주 회절 피크 세기는 Au NPs이 결합되지 않은 CaTiO₃:Eu³⁺ 형광체 분말에 비해 증가하였다.

Figure 25 (a),(b)는 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말 및 Au NPs 의 농도가 0.08 mol/L 인 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs 의 FE-SEM 사진이다. 평균 입자 크기는 약 2 μm 이며, 이 입자들은 직육면체의 형태로 이루어져 있다. $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말은 표면이 깨끗하고 매끄럽지만, Au NPs 이 결합된 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs 는 시료 표면에 수 나노미터 크기의 작은 입자들이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 Mapping 및 EDS 분석을 통하여 Ca, Ti, O, Eu 및 Au 으로 물질에 대한 주요 원소들로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다 (Figure 25(d-h), (Table 3)).

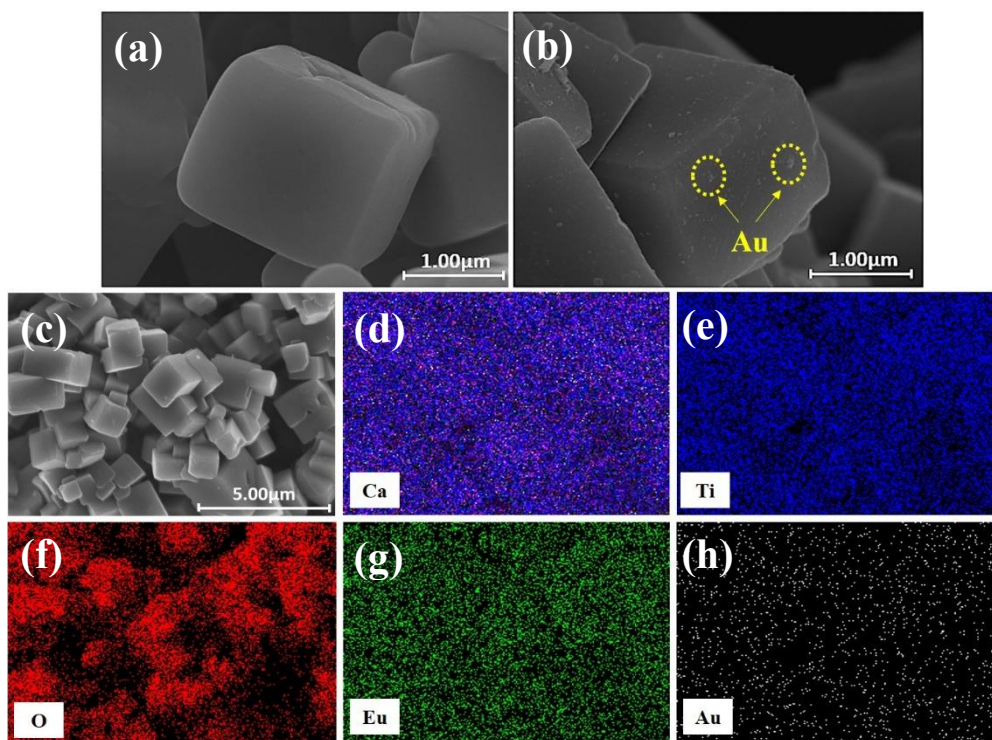


Figure 25. SEM images of the (a) $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders, (b) $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs powders and (c)-(h) Elemental mapping images of Ca, Ti, O, Eu and Au in $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs.

Table 3. EDS analysis results of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs.

Element	Weight %	Atomic %
O K	44.40	73.15
Ca K	16.12	10.60
Ti K	24.95	13.73
Eu L	14.37	2.49
Au L	0.17	0.02
Totals	100.00	100.00

Figure 26 은 Au NPs 의 농도에 따른 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au NCs}$ 의 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼이다. Figure 26 (a),(b)에서 볼 수 있는 것과 같이 발광 파장 614 nm 및 여기 파장 398 nm 에서 측정된 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au NCs}$ 의 여기 및 발광 스펙트럼의 세기는 Au NPs 의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며, 가장 강한 발광 세기를 가진 농도는 0.08 mol/L 에서 나타났다. Figure 26 (c)는 최대 발광 파장인 614 nm 에서 Au NPs 의 농도에 따른 상대적인 발광 강도를 표현한 것이다. Au NPs 의 농도가 0.04 mol/L 에서 0.08 mol/L 로 증가함에 따라 광 발광 세기도 점차 상승하였다. 이 같은 현상은 Au 금속 나노 물질에 빛이 조사되면 표면 플라즈몬에 의해서 주위의 전자기장을 국부적으로 증대시킬 수 있게 되어 인접해 있는 형광체를 여기 시킨다. 여기된 형광체는 Au 의 표면 플라즈몬과 공명을 통해서 발광 경로를 증대시키는 광 발광 증폭 (photo-luminescence emission enhancement)이 발생한다 [74]. 그러나 그 이상의 Au NPs 의 농도 (> 0.1 mol/L)에서는 광 발광 세기가 감소하였다. 이는 과도한 농도 이상으로 인해 여기된 형광체의 에너지가 금속 나노 입자의 비발광 경로로 전이가 되어 형광체의 소광 현상이 발생하기 때문이다.

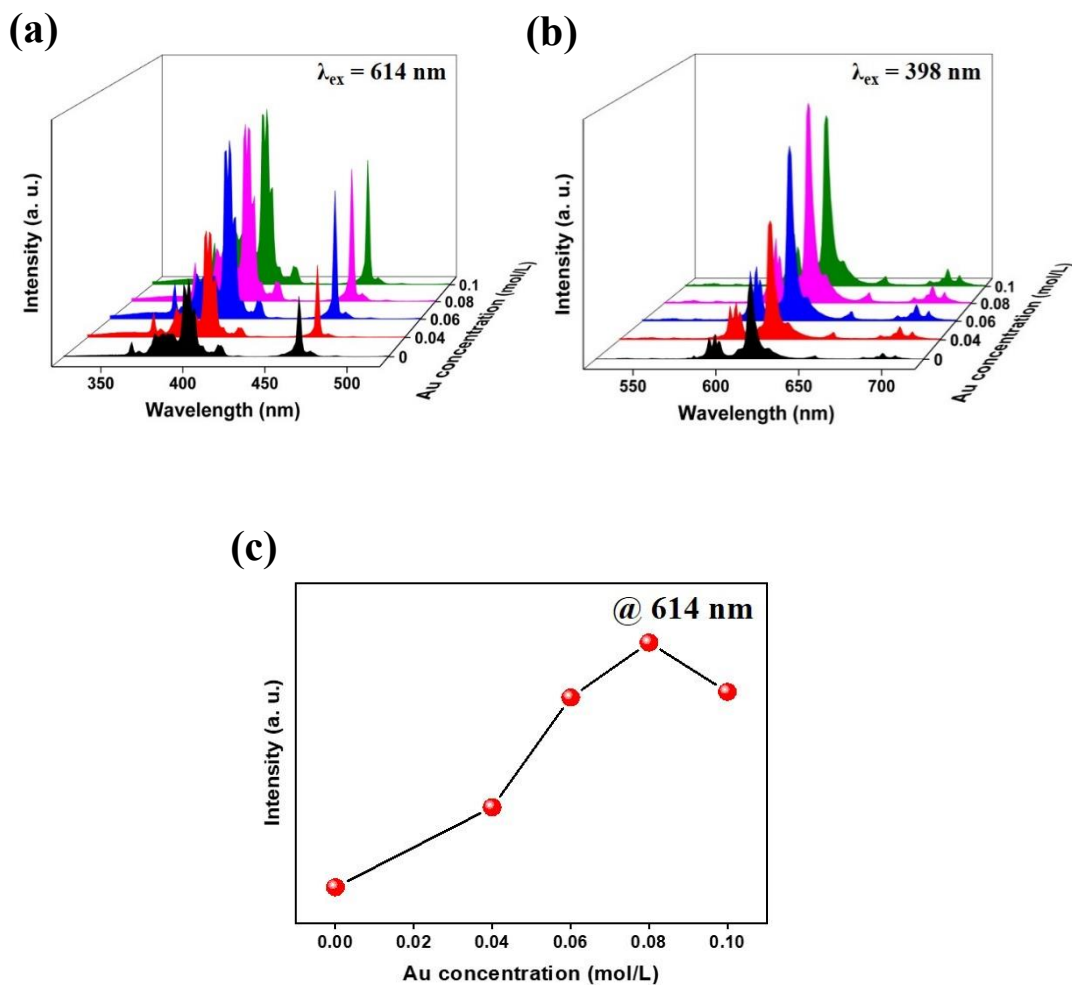


Figure 26. (a, b) Excitation and emission spectra of the CaTiO₃:Eu³⁺@Au NCs at different Au -doping concentrations and (c) PL emission intensities as a function of Au -doping concentrations.

Au NPs 의 농도에 따른 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs 의 SERS 기관에서 라만 신호의 증폭을 알아보기 위해서 알루미늄 호일 (Al foil)과 Au 농도에 따른 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs 의 SERS 기관에서 Crystal Violet ($100 \mu\text{M}$)의 라만 신호를 비교하였다. Figure 27 에서 볼 수 있는 것처럼 알루미늄 호일과 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs 의 SERS 기관에서 Crystal Violet 은 동일한 주요 라만 피크 522 (skeletal vib of radical orientation), 722 (C-H bend), 912 (skeletal vib of radical orientation), 1171 (C-H bend), 1389 (N-phenyl stretching), 1619 (C-C stretching) Cm^{-1} 를 나타내었다 [75]. Crystal Violet 의 라만 신호는 Au 의 hot-spot 에 의해 알루미늄 호일보다 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs 의 기관에서 크게 증가되었으며, Au NPs 의 농도 0.08 mol/L 에서 가장 증폭된 값을 얻었다. 그 이상의 Au NPs 의 농도에서는 라만 신호의 세기가 감소하는 현상이 나타났다. 이는 Au 나노 입자들의 응집에 의하여 hot-spot 형성이 효율적으로 이루어지지 않았기 때문으로 사료된다.

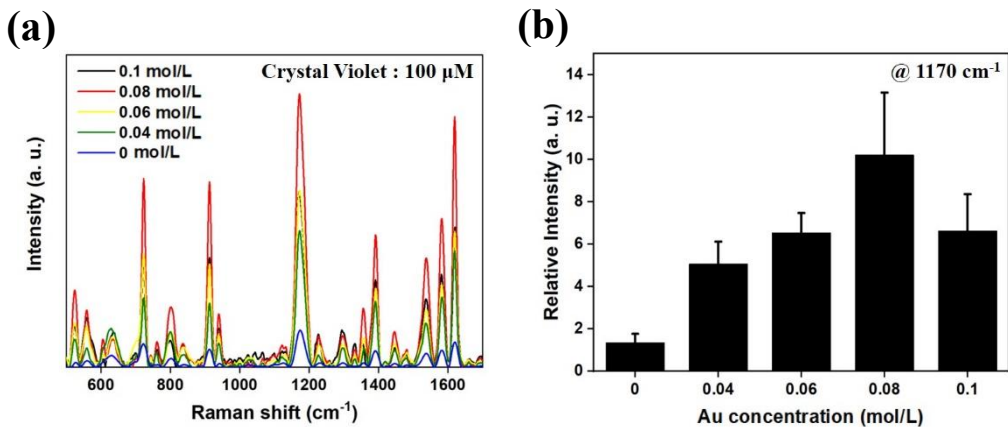


Figure 27. SERS spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs at different Au -doping concentrations.

4.3 상향 변환 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 나노 입자의 특성

4.3.1 볼 밀링 시간에 따른 결정 구조 및 표면 형상

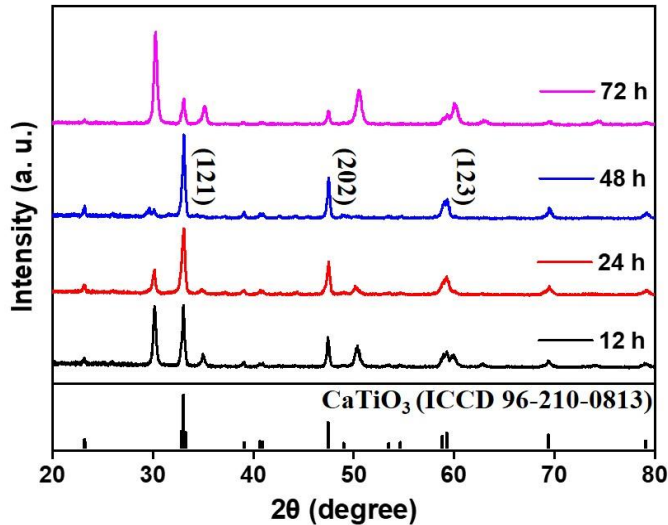


Figure 28. XRD patterns of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs at different ball-milling times.

Figure 28 은 볼 밀링 시간에 따른 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs (Yb^{3+} 1 mol%, Er^{3+} 0.5 mol%)을 1000°C 에서 열처리한 시료의 XRD 패턴을 나타내었다. 모든 시료에서 XRD 패턴은 CaTiO_3 의 주요 회절 피크 32.9° (121), 47.4° (202), 59.1° (123), 69.2° (242)가 나타났지만, 48 시간을 제외한 12, 24 및 72 시간 밀링한 시료에서 30.5° 및 52.5° 부근에 또 다른 회절 패턴이 확인되었다. 이 결과로부터 48시간 이하로 밀링한 시료는 효과적으로 합성되지 못함을 알 수 있으며, 72 시간 이상으로 밀링한 시료는 과도한 밀링으로 인해 시료의 결정 구조가 변화했음을 확인할 수 있었다. X-선 주요 회절 피크의 세기는 48 시간 밀링한 시료가 가장 높았으며, ICCD (No. 96-210-0813)와 일치하는 CaTiO_3 의 사방정계 결정 구조로 확인되었다.

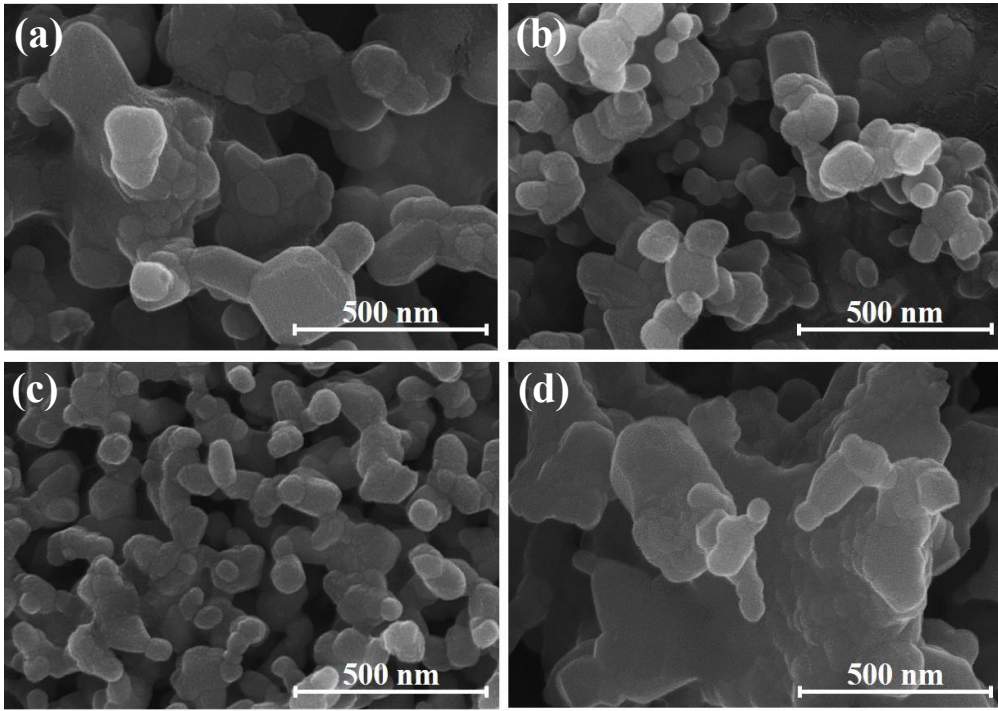


Figure 29. SEM images of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs at different ball-milling times; (a) 12 h, (b) 24 h, (c) 48 h and (d) 72 h.

Figure 29(a)-(d)는 1000 °C에서 열처리한 볼 밀링 시간에 따른 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs (Yb^{3+} 1 mol%, Er^{3+} 0.5 mol%)의 FE-SEM 사진이다. 밀링 시간이 12 시간에서 48 시간으로 증가함에 따라 입자 크기가 줄어들었다. 하지만 더 긴 시간인 72 시간 시료에서는 과도한 밀링 시간으로 인해 나노 입자들이 응집되어 크고 불규칙한 덩어리의 형태로 재형성되었다. 이 관측 결과는 X-선 회절 패턴과 일치하며, 48 시간 동안 밀링한 시료는 약 100 ~ 150 nm 크기의 구형 형태로 나타났다.

4.3.2 광 발광 특성

Figure 30 은 여기 파장 980 nm 에서 48 시간 동안 불 밀링하여 1000 °C에서 열처리한 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs (Yb^{3+} 1 mol%, Er^{3+} 0.5 mol%)의 상향 변환 광 발광 스펙트럼을 나타냈다. Figure 30(a) 그래프 내부에 삽입된 이미지는 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 에 여기 파장 980 nm 를 조사할 때의 발광 사진이다. 위의 사진에서 보여지는 바와 같이 강한 녹색 발광이 나타나는 것이 관찰되었다. 상향 변환 방출 과정은 figure 30(b)에 Yb^{3+} , Er^{3+} 의 에너지 준위 다이어그램을 나타낸 것과 같이 980 nm 의 여기 파장에 의해 Yb^{3+} 는 에너지를 흡수하여 여기 상태 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 로 전이한다. Yb^{3+} 의 여기 상태와 Er^{3+} (${}^4\text{I}_{15/2}$)의 바닥 상태 사이에서 비방사 전이가 발생하여 Er^{3+} 는 여기 상태 (${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$)에 도달하고, Yb^{3+} 는 바닥 상태 (${}^2\text{F}_{7/2}$)로 돌아간다. 여기된 Er^{3+} 는 Yb^{3+} 로부터의 연속적인 에너지 전달을 통해 더 높은 에너지 수준 여기 상태로 이동하게 되며, 이에 따라 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 전이에 기인되는 강한 녹색 (527 및 543 nm)과 약한 적색 (656 nm)으로 방출을 나타낸다 (Figure 30(b)) [76-78].

Figure 31 은 0.4 ~ 0.8 mW 범위의 laser power 에 따른 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs (Yb^{3+} 1 mol%, Er^{3+} 0.5 mol%)의 광 발광 스펙트럼을 나타냈다. laser power 가 증가함에 따라 더 많은 광자의 양에 의해 광 발광 세기가 증가하였으며, 강한 녹색으로 방출되는 발광 피크 543 nm 에서 laser power 에 따른 광 발광 세기는 선형으로 증가하였다 (Figure 31(b)).

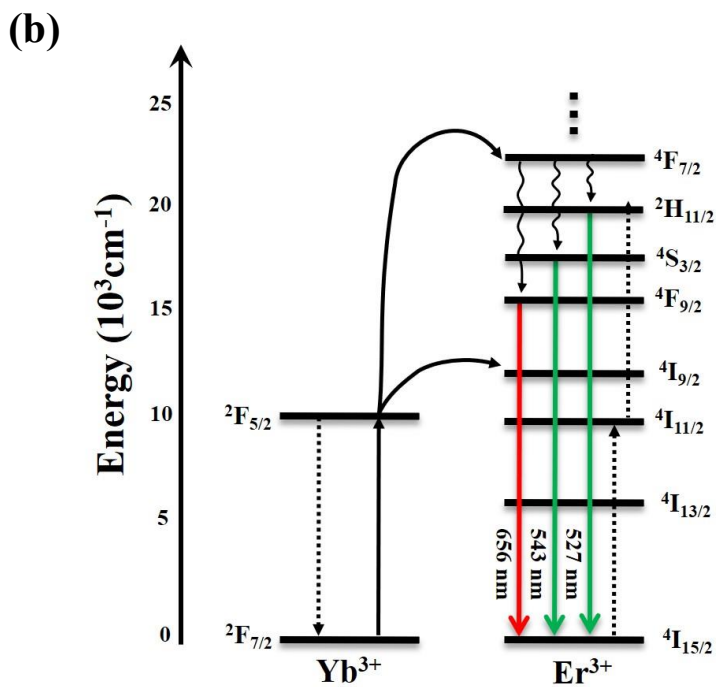
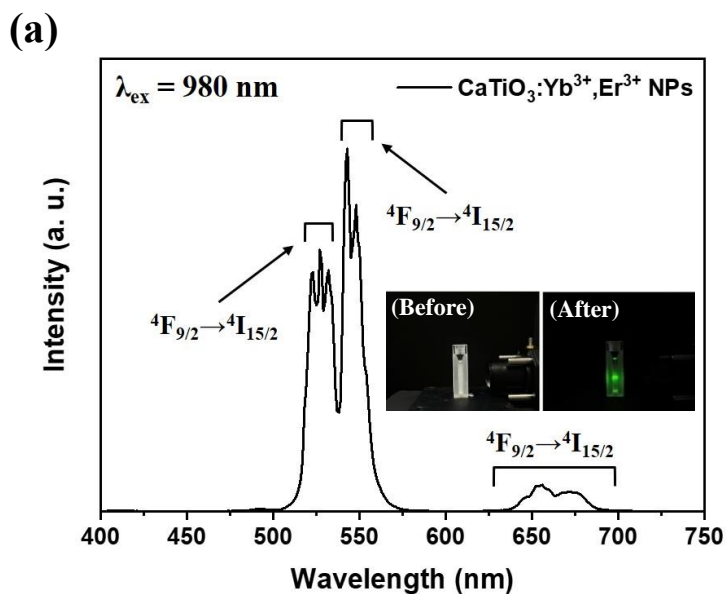


Figure 30. (a) Emission spectra of CaTiO₃:Yb³⁺,Er³⁺ NPs under 980 nm excitation at 0.5 mW power. and (b) Schematic illustration of involved energy transfer between Yb³⁺ and Er³⁺ in CaTiO₃. The inset is shows luminescence photograph.

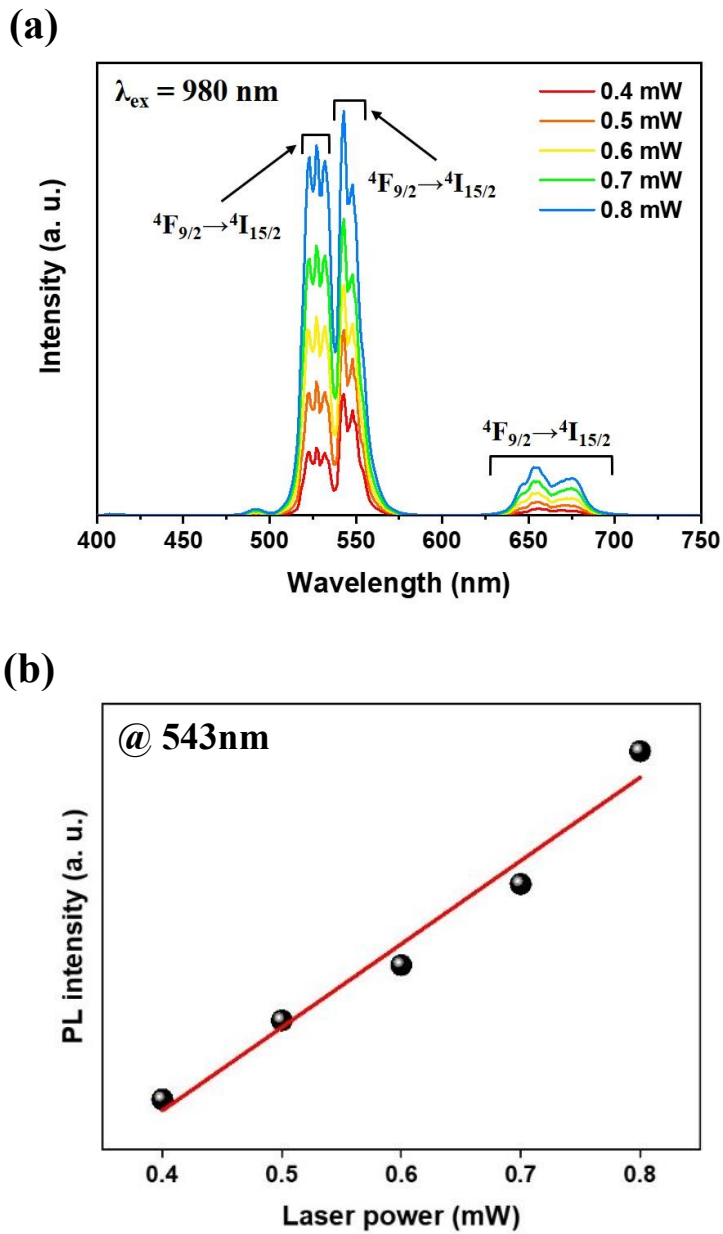


Figure 31. (a) Emission spectra of $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs under 980 nm excitation at different powers and (b) Excitation powers dependence at 543 nm of $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs under 980 nm excitation.

4.3.3 표면 개질

본 연구에서는 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 에 SiO_2 로 표면 개질하여 상향 변환 나노 입자 ($\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs)를 개발하고 이들의 구조와 광학적 특성을 분석하였다. 또한, 바이오이미징 응용을 위해 세포 독성 실험을 수행하였다.

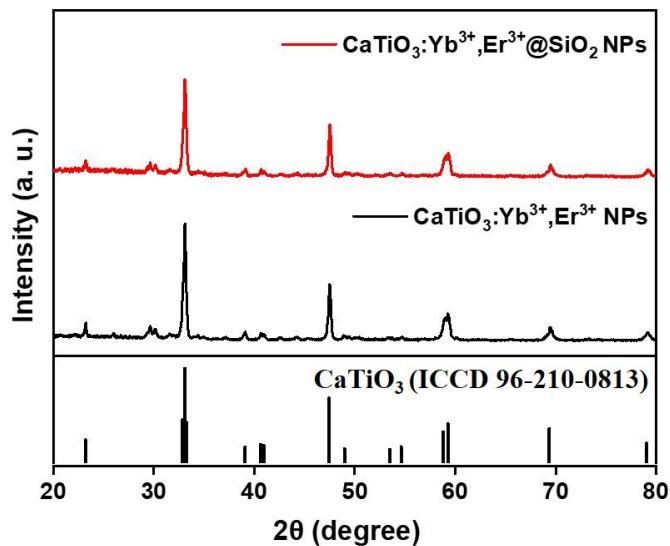


Figure 32. XRD patterns of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs and $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs.

Figure 32 는 48 시간 동안 볼 밀링으로 합성하여 1000 °C에서 열처리한 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 및 위 시료에 SiO_2 로 표면 개질한 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs 의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다. $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 에 비해 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs 의 주 회절 피크가 약간 감소되었으나, 표면 개질 후에도 CaTiO_3 사방정계 결정 구조 (ICCD (No. 96-210-0813))가 일치하며, 결정 구조가 유지되었음을 확인할 수 있다.

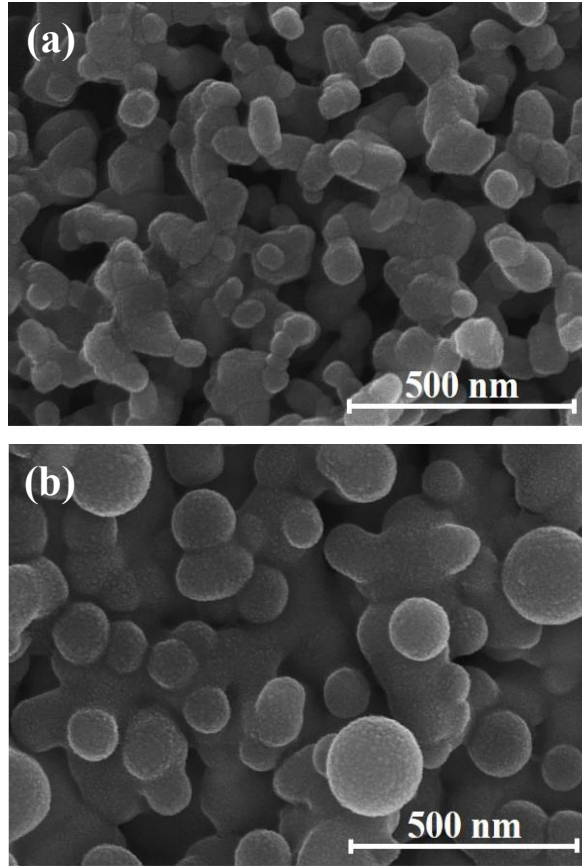


Figure 33. SEM images of the (a) $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs and (b) $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs.

$\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 및 SiO_2 로 표면 개질된 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs 의 FE-SEM 사진을 figure 33 에 각각 나타냈다. 두 시료 모두 평균 입자 크기는 약 100~150 nm 로, $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 는 불규칙한 구형으로 형성되어 있지만 SiO_2 로 표면 개질된 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs 에서는 더욱 뚜렷한 구형을 띠고 있다. 또한 표면에 수 나노미터 크기의 작은 입자들이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

시료의 표면 미세구조를 자세히 관찰하고자 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 및 SiO_2 로 표면 개질된 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs 의 FE-TEM 사진을 각각 나타냈다 (Figure 34(a), Figure 35(a)). SiO_2 로 표면 개질된 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs 의 경우, 중앙의 어두운 부분 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 에 옅은 색의 SiO_2 가 수 nm 로 둘러싸여 있는 것을 관찰할 수 있었으며, 성공적으로 표면이 개질되었음을 확인하였다. Figure 34(b-g), Figure 35(b-h)에 각 시료의 성분 조성을 확인하기 위해 EDS 및 Mapping 분석 결과를 나타내었다. 각각 조성한 주요 원소로 구성되어 있으며, 다른 불순물은 검출되지 않음을 확인할 수 있었다 (Table 4, Table 5).

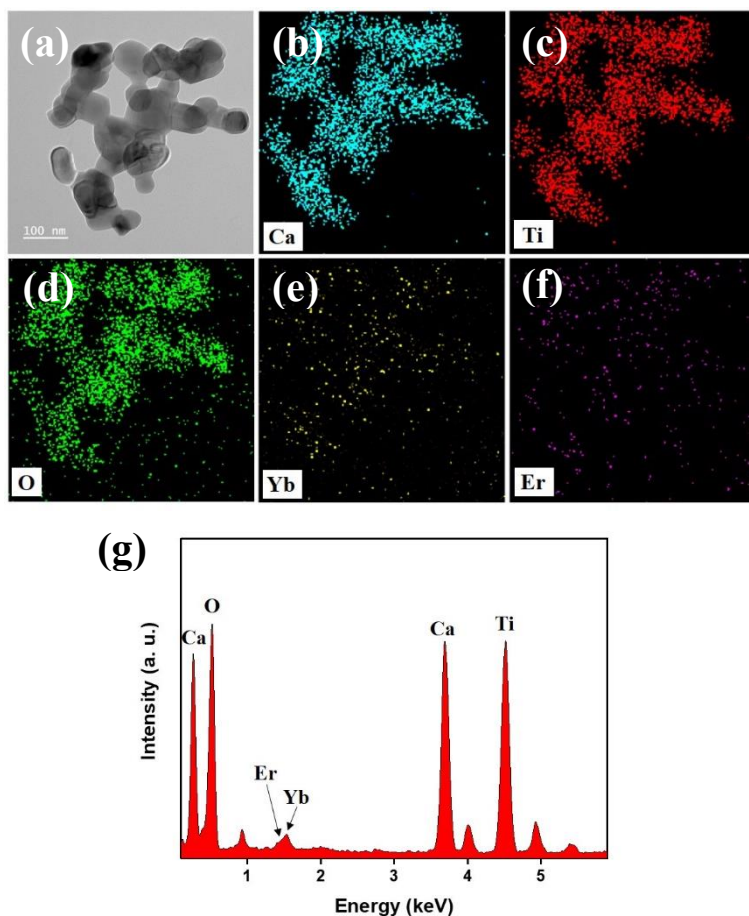


Figure 34. TEM images of the (a) $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs, (b)-(f) Elemental mapping images of Ca, Ti, O, Yb and Er in $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs and (g) EDS spectrum of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs.

Table 4. EDS analysis results of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs

Element	Weight %	Atomic %
O K	30.04	55.43
Ca K	29.71	21.88
Ti K	35.50	21.88
Er L	0.80	0.14
Yb L	3.95	0.67
Totals	100.00	100.00

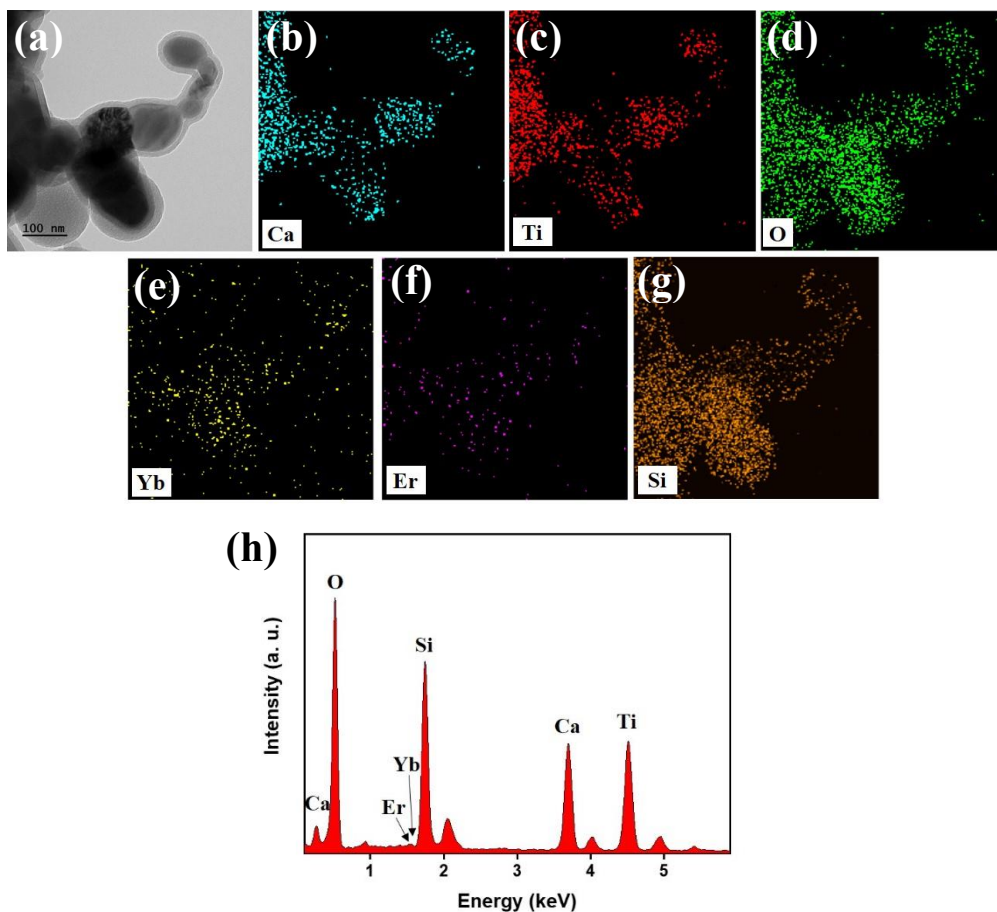


Figure 35. TEM images of the (a) $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs, (b)-(g) Elemental mapping images of Ca, Ti, O, Yb, Er and Si in $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs and (h) EDS spectrum of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs.

Table 5. EDS analysis results of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs.

Element	Weight %	Atomic %
O K	41.46	62.20
Si K	21.50	18.37
Ca K	15.86	9.50
Ti K	19.27	9.66
Er L	0.87	0.13
Yb L	1.03	0.14
Totals	100.00	100.00

Figure 36 에 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NP 및 SiO_2 로 표면 개질된 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ @ SiO_2 NPs 의 FT-IR 측정 결과를 나타내었다. $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ @ SiO_2 NPs 흡수 밴드의 경우, $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 흡수 밴드에 비해 Ti - O - Ti 브리징 신축 모드 (441 cm^{-1})와 Ti - O 신축 진동 모드 (576 cm^{-1})의 흡수 피크가 약간 이동되었다. 또한 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ @ SiO_2 NPs 에서 SiO_2 에 대한 Si - OH 대칭 진동 모드 (954 cm^{-1}) 및 Si - OH 비대칭 진동 모드 (1093 cm^{-1})가 확인되었다 [79].

Figure 37 은 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 및 SiO_2 로 표면 개질된 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ @ SiO_2 NPs 두 형광체 시료의 발광 스펙트럼을 나타내었다. 여기 파장 980 nm 에서 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 에 비해 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ @ SiO_2 NPs 의 발광 세기가 약간 감소되었지만 강한 녹색 (527 및 543 nm)과 약한 적색 (656 nm)으로 동일하게 나타났다.

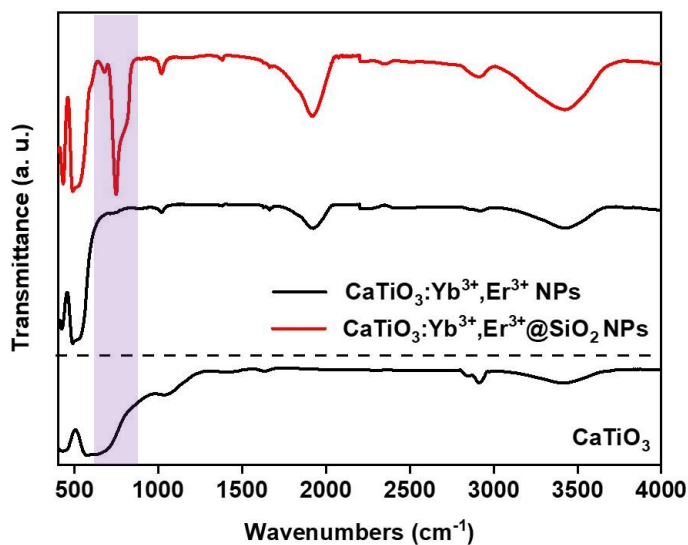


Figure 36. FTIR spectra of the $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs and $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@SiO_2$ NPs.

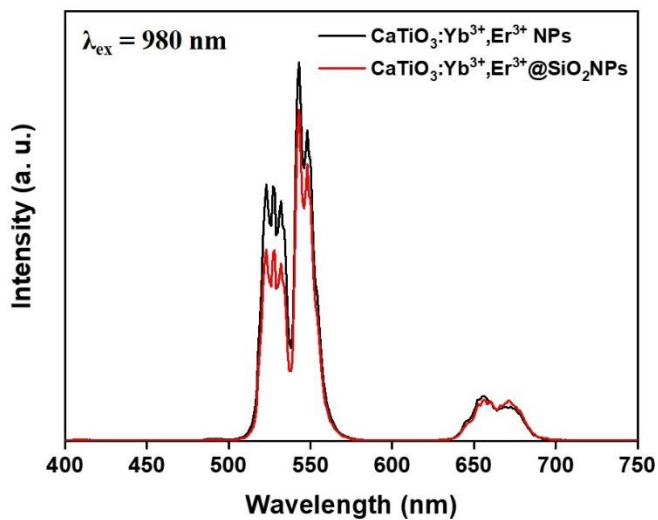


Figure 37. (a) Emission spectra of excitation under 980 nm, $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs and $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@SiO_2$ NPs.

4.3.4 세포 독성 평가

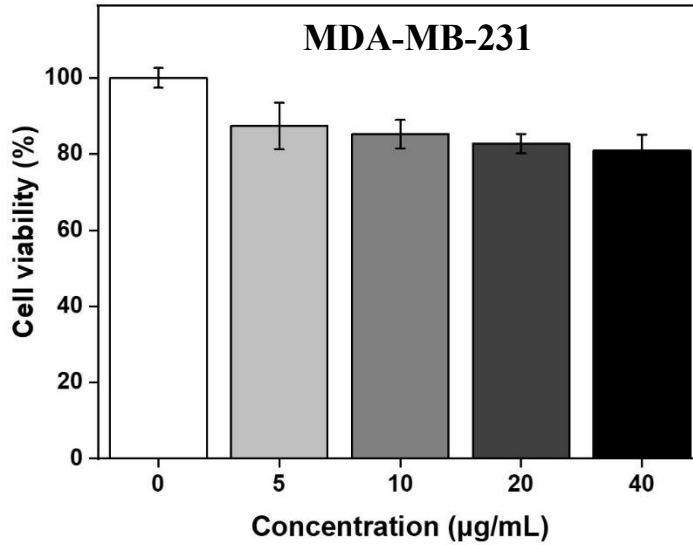


Figure 38. Cell viability: MTT assay. Histograms represent the percentage, with respect to control cells (Ctrl, 100%), of viable cells after the exposure to 0, 5, 10, 20 and 40 µg/mL CaTiO₃:Yb³⁺,Er³⁺@SiO₂ NPs of 24 h.

SiO₂ 로 표면 개질된 CaTiO₃:Yb³⁺,Er³⁺@SiO₂ NPs 를 바이오메디컬 분야에 응용하기 위해 세포 독성을 평가했다. Figure 38 은 유방암 세포 MDA-MB-231 에서 CaTiO₃:Yb³⁺,Er³⁺@SiO₂ NPs 에 대한 독성 평가에 대한 결과를 나타내었다. CaTiO₃:Yb³⁺,Er³⁺@SiO₂ NPs 의 농도 0, 5, 10, 20, 40 µg/mL 에서 24 시간 동안 배양하여 세포 생존율을 확인하였다. 세포 생존율 (cell viability)은 CaTiO₃:Yb³⁺,Er³⁺@SiO₂ NPs 의 농도가 증가할수록 생존율이 약간 감소하였지만 고 농도인 40 µg/mL 에서 약 80 %로 높은 생존율을 나타내었다.

V. 결론

본 연구에서는 희토류 이온이 첨가된 CaTiO_3 페로브스카이트 기반 다기능성 나노 복합체 개발 및 광학적 특성을 연구하였다. CaTiO_3 에 Eu^{3+} 을 도핑한 하향변환 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말을 고 에너지 볼 밀링 방법으로 합성하였고, 밀링 시간 (30, 60, 120, 240, 300 분)의 변화, 광활성 이온 Eu^{3+} 의 농도 변화 (4, 6, 8, 10, 12 mol%) 및 열처리 온도 변화 (600, 800, 1000, 1200, 1400 °C)에 따른 구조적 특성과 광학적 특성을 조사했다. $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말의 광 발광 세기는 밀링 시간 240 분, 열처리 온도 1200 °C, Eu^{3+} 의 농도 6 mol%에서 Eu^{3+} 이온의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 기인한 적색 (614 nm)의 가장 강한 발광 특성을 나타냈다.

표면증강라만산란과 형광의 두 가지 기능을 가진 나노 복합체 개발을 위해 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말에 Au NPs 를 결합하여 나노 복합체 ($\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs)를 개발하였고, Au NPs 의 농도에 따른 SERS 와 형광의 바이모달 특성을 연구하였다. $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs 의 SERS 와 광 발광 세기는 Au NPs 의 농도가 0.04 ~ 0.08 mol/L 까지 서서히 증가하다가 0.1 mol/L 에서 감소하였다. 위 결과로부터 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Au}$ NCs 는 SERS 와 형광의 바이모달 특성으로 다 기능적인 바이오 메디컬 분야에의 응용 가능성을 시사한다.

상향변환 형광체로 CaTiO_3 모체에 Yb^{3+} 와 Er^{3+} 를 co-doping 하여 고 에너지 볼 밀링 방법으로 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 를 개발하였고, 결정 구조 및 광학적 특성을 조사하였다. 여기 파장 980 nm 에서 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 의 PL 스펙트럼은 Er^{3+} 이온의 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 전이에 기인하는

상향변환 과정을 통해 강한 녹색 (527 와 543 nm)과 약한 적색 (656 nm)의 발광 피크를 확인하였다.

또한, 본 연구에서는 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs 의 표면을 SiO_2 로 개질하여 세포 독성을 조사하였다. 유방암 세포 MDA-MB-231 을 이용하여 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs 의 세포 독성 평가를 한 결과, 80 % 이상의 세포 생존율을 보였다. 위 결과로부터 $\text{CaTiO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$ NPs 은 바이오 메디컬 분야에서 다양하게 활용될 수 있는 가능성을 제시한다.

참고 문헌

- [1] Z. Yunpeng., et al. “Green and red phosphor for LED backlight in wide color gamut LCD.” *Journal of Rare Earths*. **38**, 1-12 (2020)
- [2] Y. Xiaogang and W. Dunwei. “Photocatalysis: From fundamental principles to materials and applications.” *Journal of ACS Applied Energy Materials*. **1**, 6657-6693 (2018)
- [3] L. Shuiping., et al. “Improvement of photovoltaic performance of perovskite solar cells by interface modification with CaTiO₃.” *Journal of Power Sources*. **449**, 227504 (2020)
- [4] S. Zhen., et al. “Nanostructured La₂O₃:Yb³⁺/Er³⁺: Temperature sensing, optical heating and bio-imaging application.” *Journal of Materials Research Bulletin*. **92**, 39-45 (2017)
- [5] Y. Shi., et al. “Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties.” *Journal of Materials Science and Engineering R reports*. **71**, 1-34 (2010)
- [6] P. Jin Young and Y. Hyun Kyoung. “Development of red-emitting La₂ZnTiO₆:Eu³⁺ phosphors for WLED and visualization of latent fingerprint applications.” *Journal of Materials Today Communications*. **31**, 103391 (2022)
- [7] Z. Jin., et al. “Synthesis, electronic structure and photoluminescence properties of Ba₂BiV₃O₁₁:Eu³⁺ red phosphor.” *Journal of Dyes and Pigments*. **132**, 159-166 (2016)
- [8] P. Seung Hyok., et al. “Melilite-Structure CaYAl₃O₇:Eu³⁺ Phosphor: Structural and Optical Characteristics for Near-UV LED-Based White Light.” *Journal of Physical Chemistry C*. **116**, 26850-26856 (2012)

- [9] R. Bonam V., et al. "Synthesis and luminescent features of $\text{NaCaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ green phosphor for near UV-based LEDs." *Journal of Alloys and Compounds*. **564**, 100-104 (2013)
- [10] R. Hee Suk., et al. "Luminescence properties of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ green phosphor for near UV-based white LED." *Journal of Materials Letters*. **70**, 37-39 (2012)
- [11] S. Wenting., et al. " $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ layers coated SiO_2 particles: Core-shell structured red phosphors for near-UV white LEDs." *Journal of Alloys and Compounds*. **493**, 561-564 (2010)
- [12] Shivaram, M., et al. "Synthesis and luminescence properties of Sm^{3+} doped CaTiO_3 nanophosphor for application in white LED under NUV excitation." *Journal of Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*. **128**, 891-901 (2014)
- [13] W. Yibing., et al. "Zn-doped $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors for enhanced photoluminescence in white LEDs by solid-state reaction." *Journal of Luminescence*. **31**, 152-157 (2015)
- [14] L. Xiaoming., et al. "Monodisperse spherical core-shell structured $\text{SiO}_2\text{-CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ phosphors for field emission displays." *Journal of Applied Physics*. **99**, 124902 (2006)
- [15] Z. Jun Cheng., et al. "Studies on AC electroluminescence device made of $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ diphase ceramics." *Journal of Applied Physics Express*. **3**, 022601 (2010)
- [16] S. Dhananjay kumar and J. Manam. "Structural and photoluminescence studies of red emitting $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ perovskite nanophosphors for lighting applications." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **27**, 10371-10381 (2016)
- [17] H. Duong Thi Mai., et al. "Preparation and optical characterization of Eu^{3+} -doped CaTiO_3 perovskite powders." *Journal of Alloys and Compounds*. **537**, 54-59 (2012)

- [18] S. Sudipta., et al. "Defect correlated fluorescent quenching and electron phonon coupling in the spectral transition of Eu^{3+} in CaTiO_3 for red emission in display application." *Journal of Applied Physics*. **115**, 193101 (2014)
- [19] S. Priti and R, Shyam Bahadur. "Enhanced photoluminescence in a Eu^{3+} doped CaTiO_3 perovskite phosphor via incorporation of alkali ions for white LEDs." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **151**, 109916 (2021)
- [20] K. Takuhiro., et al. "An inorganic electroluminescent device using calcium phosphate doped with Eu^{3+} as the luminescent layer." *Journal of Materials Science and Engineering: B*. **178**, 306-310 (2013)
- [21] Z. Karolina., et al. "Upconverting Nanoparticles as a New Bio-Imaging Strategy- Investigating Intracellular Trafficking of Endogenous Processes in Neural Tissue" *Journal of Molecular Sciences*. **24**, 1122 (2023)
- [22] Z. Karolina., et al. "Nano-bio interactions of upconversion nanoparticles at subcellular level: biodistribution and cytotoxicity" *Journal of Nanomedicine*. **18**, 233-258 (2023)
- [23] L.Li., et al. "Surface-enhanced Raman scattering nanotags for bioimaging" *Journal of Applied physics*. **129**, 191101 (2021)
- [24] D. Tuan Vo., et al. "Plasmonic nanoprobe for SERS biosensing and bioimaging" *Journal of Article*. **3**, 89-102 (2009)
- [25] J. Chen., et al. "Site-Dependent Luminescence and Thermal Stability of Eu^{2+} Doped Fluorophosphate toward White LEDs for Plant Growth." *Journal of ACS Applied Materials Interfaces*. **8**, 20856-20864 (2016)
- [26] T. Coenen and N. Haegel. "Cathodoluminescence for the 21st Century: Learning More from Light." *Journal of Applied Physics reviews*. **4**, 031103 (2017)
- [27] K. Drabczyk., et al. "Electroluminescence imaging for determining the influence of metallization parameters for solar cell metal contacts." *Journal of Solar Energy*. **126**, 14-21 (2016)

- [28] G. Blasse and B. C. Grabmaier. "Luminescent materials." *Journal of Advances in Chemical Engineering and Science*. (1994)
- [29] M. Nakamura., et al. "Synthesis and luminescence properties of a Cyan-blue Thiosilicate-based Phosphor $\text{SrSi}_2\text{S}_5:\text{Eu}^{2+}$." *Journal of Information Display*. **11**, 135-139 (2010)
- [30] U. Mizutani and H. Sato. "The Physics of the Hume-Rothery Electron Concentration Rule." *Journal of Crystals*. **7**, 9 (2017)
- [31] N. An et al., "Structure and luminescence properties of a novel broadband green-emitting oxyapatite-type phosphor." *Journal of RSC Advances*. **10**, 11608-11614 (2020)
- [32] W. Yibing et al., "Enhancing photoluminescence with Li-doped $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors prepared by solid state synthesis." *Journal of Luminescence*. **155**, 269-274 (2014)
- [33] W. M. Yen., et al. "phosphor Handbook." *Journal of CRC press*. (1998)
- [34] A. Gabr., et al. "Modeling Down-Conversion and Down-Shifting for Photovoltaic Applications." *Journal of IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. **978**, 48-52 (2012)
- [35] T. Trupke., et al. "Improving Solar Cell Efficiencies by Down-Conversion of High-Energy Photons." *Journal of Applied Physics*. **92**, 1668-1674 (2002)
- [36] L. QingBei., et al. "Preparation of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ down-conversion luminescent material and its application in dye-sensitized solar cells." *Journal of Science Bulletin*. **56**, 3114-3118 (2011)
- [37] S. Agrawal and D. Vikas. "Down conversion luminescence behavior of Er and Yb doped Y_2O_3 phosphor." *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. **7**, 601-606 (2014)
- [38] L. Zhu., et al. "Synthesis of $\text{Ag}^+/\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ with luminescence and antibacterial properties." *Journal of Advanced Powder Technology*. **30**, 23-29 (2019)

- [39] D. Sushma., et al. "Influence of Tb³⁺ doping on the structural and down-conversion luminescence behaviour of SrLaAlO₄ nanophosphor. Journal of Luminescence." **221**, 117064 (2020)
- [40] N. Basavaraju., et al. "MgNb₂O₆: Dy³⁺ nanophosphor: A facile preparation, down conversion photoluminescence and UV driven photocatalytic properties." Journal of ceramics international. **47**, 10370-10380 (2021)
- [41] J. Zhou., et al. "Up conversion Luminescent Materials: Advances and Applications." Journal of Chemical reviews. **115**, 395-465 (2015)
- [42] G. Chen., et al. "Up conversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics." Journal of Chemical reviews. **114**, 5161-5214 (2014)
- [43] D. R. Blanca and J. Daniel. "Up conversion Nanoparticles for In Vivo Applications: Limitations and Future Perspectives." Journal of Methods and Applications in Fluorescence. **7**, 22001 (2019)
- [44] X. Li., et al. "Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: Progresses and challenges." Journal of Nano Today. **8**, 643-676 (2013)
- [45] A. Francois., et al. "Up conversion and Anti-Stokes Processes With f and d Ions in Solids." Journal of Chemical reviews. **104**, 139-174 (2004)
- [46] M. F. Joubert., et al. "Photon Avalanche Up conversion in Rare Earth Laser Materials." Journal of Optical Materials. **11**. 181-203 (1999)
- [47] G. B. Maria and P. P. Julia. "Up conversion luminescent nanoparticles in physical sensing and in monitoring physical processes in biological samples." Journal of Methods and Applications in Fluorescence. **3**, 42002 (2015)
- [48] R. V. Perrella., et al. "CaTiO₃:Er³⁺:Yb³⁺ Up conversion from 980 nm and 1550 nm Excitation and its Potential as Cells Luminescent Probes." Journal of Materials Chemistry and Physics. **223**, 391-397 (2019)

- [49] X. Li., et al. “Blue up conversion of Tm^{3+} using Yb^{3+} as energy transfer bridge under 1532 nm excitation in Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} tri-doped CaMoO_4 .” *Journal of Rare Earths*. **33**, 475-479 (2015)
- [50] M. K. Mahata., et al. “Up conversion photoluminescence of Ho^{3+} - Yb^{3+} doped barium titanate nanocrystallites: Optical tools for structural phase detection and temperature probing.” *Journal of Scientific Reports*. **10**, 8775 (2020)
- [51] M. Wang., et al. “NIR-Responsive Silica-Coated NaYbF_4 : $\text{Er}/\text{Tm}/\text{Ho}$ Up conversion Fluorescent Nanoparticles with Tunable Emission Colors and Their Applications in Immunolabeling and Fluorescent Imaging of Cancer Cells.” *Journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces*. **113**, 19021-19027 (2009)
- [52] C. V. Raman and K. S. Krishnan. “A new type of secondary radiation.” *Journal of Nature* **121**, 501-502 (1928)
- [53] J. Robin., et al. “Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers.” *Journal of Nanoscale Research Letters*. **14**, 231 (2019).
- [54] C. Ardalan., et al. “Raman Spectroscopy and Microscopy Applications in Cardiovascular Diseases: From Molecules to Organs.” *Journal of National Library of Medicine*. **8**, 107 (2018)
- [55] T. George. and C. Jacques. “Raman microscopy: developments and application.” *Journal of Academic press*. (1996)
- [56] B. Gurvinder and S, Rakesh. “Raman spectroscopy- Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse.” *Journal of Forensic Sciences*. **6**, 209-215 (2015)
- [57] D. Andrew and E. Alistair. “Raman Spectroscopy and Related Techniques in Biomedicine.” *Journal of Sensors*. **10**, 1871-1889 (2010)
- [58] Z. Cheng., et al. “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for Bioanalysis: Reliability and Challenges.” *Journal of Chemical Reviews*. **118**, 4946-4980 (2018)

- [59] M. Fleischmann, et al. "Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode." *Journal of Chemical Physics Letters*. **26**, 163-166 (1974)
- [60] C. Alan, and K. Patanjali. "Surface-enhanced Raman scattering." *Journal of Chemical society reviews*. **27**, 241-250 (1998)
- [61] R. Bin., et al. "Surface-enhanced Raman spectroscopy: Benefits, trade-offs and future developments." *Journal of Chemical Science*. **11**, 4563-4577 (2020)
- [62] Gabudean. A. M., et al. "Localized surface plasmon resonance (LSPR) and surface-enhanced Raman scattering (SERS) studies of 4-aminothiophenol adsorption on gold nanorods." *Journal of Molecular Structure*. **993**, 420-424 (2011)
- [63] H. Mohammad Kamal., et al. "Surface- enhanced Raman scattering: realization of localized surface plasmon resonance using unique substrates and methods." *Journal of Analytical and bioanalytical chemistry*. **394**, 1747-1760 (2009)
- [64] A. Othman., et al. "The effect of milling time on Structural, optical and Photoluminescence Properties of ZnO Nanocrystals." *Journal of Light and Electron Optics*. **156**, 161-168 (2018)
- [65] M. Tatiana., et al. "CaTiO₃:Eu³⁺ obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach." *Journal of Optical Materials*. **32**, 990-997 (2010)
- [66] N. Nurxat and S. Kai. "Perovskite Ferroelectric Nanomaterials." *Journal of Nanoscale*. **5**, 8752-8780 (2013)
- [67] W. Yun Fang., et al. "Enhancement of Photoluminescence and Color Purity of CaTiO₃:Eu Phosphor by Li Doping." *Journal of the American Ceramic Society*. **95**, 1360-1366 (2011)
- [68] U. Balachandran and N. G. Eror. "Laser -induced Raman scattering in calcium titanate." *Journal of Solid State Communications*. **44**, 815-818 (1982)

- [69] M. Mário., et al. “Structural and Optical Properties of CaTiO₃ Perovskite-Based Materials Obtained by Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis: An Experimental and Theoretical Insight.” *Journal of Acta Materialia*. **57**, 5174-5185 (2009)
- [70] C. Jacinto., et al. “Normalized- lifetime thermal-lens method for the determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to Nd³⁺ -doped glasses.” *Journal of Physical Review B*. **73**, 125107 (2006)
- [71] P. Serna Gallén., et al. “Site-selective symmetries of Eu³⁺ -doped BaTiO₃ ceramics: a structural elucidation by optical spectroscopy.” *Journal of Materials Chemistry C*. **7**, 13976-13985 (2019)
- [72] B. Inas. “Molten Chloride Synthesis, Structural Characterisation and Luminescence Spectroscopy of Ultrafine Eu³⁺ -Doped BaTiO₃ and SrTiO₃.” *Journal of Materials Letters*. **57**, 183-187 (2002)
- [73] P. Rohan., et al. “Probing Crystal Structure and Site-selective Photo-physical properties of various Eu³⁺ doped Niobates.” *Journal of the American Ceramic Society*. **103**, 2617-2629 (2019)
- [74] I. Victor., et al. “Aerosol Dry Printing for SERS and Photoluminescence-Active Gold Nanostructures Preparation for Detection of Traces in Dye Mixtures.” *Journal of Nanomaterials*. **12**, 448 (2022)
- [75] E. J. Liang., et al. “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Crystal Violet in the Presence of Halide and Halate Ions with Near-Infrared Wavelength Excitation.” *Journal of Physical Chemistry A*. **101**, 7330-7335 (1997)
- [76] J. Mu., et al. “Upconversion luminescent perovskite CaTiO₃:Yb³⁺/Er³⁺ nanocubes.” *Journal of Alloys and Compounds*. **797**, 1002-1006 (2019)
- [77] K. Kumar et al. “Biocompatible Yb³⁺/Er³⁺ Co-activated La₂(WO₄)₃ Upconversion Nanophosphors for Optical Thermometry, Biofluorescent, and Anticancer Agents.” *Journal of Inorganic Chemistry*. **61**, 3851-3865 (2022)

- [78] C. R. Garcia., et al. "Green Upconversion of a SrLaAlO₄:Yb,Er Phosphor and Its Application for LED Illumination." *Journal of Electronic Materials*. **52**, 1-9 (2022)
- [79] G. Alexandru., et al. "New silica nanostructure for the improved delivery of topical antibiotics used in the treatment of staphylococcal cutaneous infections." *Journal of Pharmaceutics*. **463**, 170-176 (2014)

감사의 글

연구에 첫 발을 내디디던 순간부터 석사 과정을 마치는 이 순간까지, 많은 분들은 응원과 도움이 있었기에 여기까지 올 수 있었습니다. 감사의 말씀을 전하기에는 부족한 글이지만 도움을 주신 분들께 이 지면을 통해 감사의 인사를 드립니다.

먼저 부족한 저를 이끌어 주시며 더 나아가 지금의 결실을 맺을 수 있게 지도해주신 정경복 지도교수님, 진심으로 감사드립니다. 전공을 변경하여 ‘물리’ 라는 학문의 첫 걸음을 교수님의 따뜻한 격려와 조언 덕분에 자신감을 갖고 도전할 수 있었습니다. 또한 학문의 외적인 부분에서도 교수님께서 가르쳐 주신 삶의 지혜를 통해 한 사람으로서 더욱 성숙해질 수 있었습니다. 앞으로도 교수님의 가르침을 마음에 새기며 더 큰 발전을 이루기 위해 노력하여 교수님께 자랑스러운 제자가 되겠습니다.

바쁘신 와중에도 저의 학위 논문 심의를 위하여 한걸음 해주신 명노준 교수님, 김선우 교수님께 깊은 감사의 인사를 드립니다. 아울러 저의 물리교육과를 위해 항상 노력해주시는 하미순 교수님, 조광희 교수님께 감사드립니다.

학부 4 년 동안 무지한 저에게 연구실이라는 경험과 학업에 대한 호기심을 자극해주신 황규석 교수님께 감사의 말씀을 드립니다. 교수님의 지도와 격려 덕분에 연구자로서 한층 더 성장할 수 있는 계기가 되었던 것 같습니다. 또한 학부 시절 많은 도움 주셨던 전영선 선생님, 그리고 오빠들, 막내라고 어리광만 부렸던 저를 지금까지도 진심 어린 조언해주시고 응원해 주셔서 감사의 마음을 전합니다.

고등광기술연구소에 계신 명노성 박사님, 항상 믿음과 격려로 응원해 주셔서 정말 감사드립니다. 앞으로도 박사님께서 자랑스러워하실 만한 연구자가 되도록 노력하겠습니다.

석사 과정 기간 동안 되돌아보니 좋은 인연을 맺어 참 감사한 일들이 많았던 것 같습니다. 석사 과정과 병행하며 1 년이라는 기간 동안 연구장비 전문인력양성과정을 수료할 수 있게 이끌어 주신 김종균 박사님, 김삼혁 박사님, 장홍섭 선생님, 최호웅 선생님께 감사드립니다. 실험 분석에 있어 많은 조언과 도움을 주신 덕분에 연구를 하면서 더 높은 성취를 이룰 수 있었던 것 같습니다. 그리고 같이 교육을 이수하여 지금까지도 서로를 응원해주는 다희, 현아, 지인 그리고 우리 교육생들, 소중한 시간 함께 보내줘서 모두 고맙습니다.

처음 연구실 들어왔을 때, 낯설었던 저에게 많은 배려와 도움을 준 호은이와 성진이에게 고마운 마음을 전합니다. 연구실 들어와서 1 년 동안 잘 따라준 인철이에게 너무 고마웠고, 현준이, 은솔이 모두 연구실에서 좋은 경험을 많이 쌓았으면 좋겠습니다.

다양한 순간과 위치에서 제게 힘이 되어준 준수와 성혁이, 나의 소중한 금쪽이 친구 지원이와 가은이, 귀여운 은영이, 그리고 인선, 영진, 지은, 하경, 민혁, 이 외에도 나의 친구로 계속 옆을 지켜주고 소중한 시간 함께 해준 친구들에게 고마운 마음을 전하고 싶습니다.

언제나 저의 학업을 지지해주시고, 지금에 저를 이르기까지 사랑으로 길러주신 부모님, 부모님의 사랑과 헌신 덕분에 이렇게 건강하게 자라서 하고 싶은 일을 하며 살아갈 수 있었습니다. 항상 부족하고 서툰 딸이지만 늘 사랑해주시고 믿어주셔서 감사드립니다. 앞으로도 자랑스러운 딸이

되도록 열심히 살아가겠습니다. 마지막으로 우리 할머니, 자주 찾아 뵙지 못해서 너무 죄송하고 빨리 건강 회복하셔서 건강하시고 많이 웃으시면서 지내셨으면 좋겠습니다.

지금까지 많은 도움을 주신 감사함을 잊지 않고 마음에 담아 함께 했던 소중한 분들에게 감사하는 마음을 전하며 글을 마치겠습니다.

김 다 영 드림.