



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

2012년 2월  
박사학위논문

분무열분해법으로 성장된  
 $\text{BaTiO}_3$  와  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의  
구조와 광학적 특성

朝鮮大學校 大學院

科學教育學科

吳 尙 美

분무열분해법으로 성장된  
BaTiO<sub>3</sub> 와 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의  
구조와 광학적 특성

Structural and Optical Properties of BaTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>:  
Eu<sup>3+</sup> Films Deposited by Spray Pyrolysis

2012 年 2 月 24 日

朝鮮大學校 大學院

科學教育學科

吳 尙 美

분무열분해법으로 성장된  
BaTiO<sub>3</sub> 와 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의  
구조와 광학적 특성

指導教授 徐 東 珠

이 論文을 理學博士 學位申請 論文으로 提出함

2011 年 10 月


朝鮮大學校 大學院


科學教育學科


吳 尙 美





# 吳尙美의 博士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 崔 聖休 

委 員 朝鮮大學校 教授 李 相烈 

委 員 朝鮮大學校 教授 洪 光俊 

委 員 朝鮮大學校 教授 申 容珍 

委 員 朝鮮大學校 教授 徐 東珠 

2011 年 12 月

朝鮮大學校 大學院

# 목 차

LIST OF TABLES .....	iv
LIST OF FIGURES .....	v
ABSTRACT .....	viii
I. 서 론 .....	1
II. 이 론 .....	5
A. 분무열분해법에 의한 박막 성장 .....	5
B. Perovskite 구조를 갖는 BaTiO <sub>3</sub> .....	9
1. Perovskite 구조 .....	9
2. Perovskite 구조를 갖는 BaTiO <sub>3</sub> 의 성질 .....	9
C. 발광 .....	14
1. 발광 .....	14
2. 고유 발광 .....	16
3. 비고유 발광 .....	21
a. 속박된 여기자의 재결합 .....	21
b. 밴드 - 불순물 간의 재결합 .....	23
c. 주개 - 받개 쌍 재결합 .....	23

III. 실험 및 측정 .....	27
A. 실험 .....	27
1. 분무열분해장치 제작 .....	27
2. BaTiO <sub>3</sub> 및 BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 박막의 제조 .....	28
B. BaTiO <sub>3</sub> 및 BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 박막의 특성 측정 .....	29
1. 결정구조 .....	29
2. 표면 형태 및 조성비 .....	29
3. 광투과율, 광흡수 및 광학적 에너지갭 .....	30
4. 광발광 특성 .....	30
IV. 실험 결과 및 고찰 .....	31
A. BaTiO <sub>3</sub> 및 BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 박막의 결정구조 .....	31
B. BaTiO <sub>3</sub> 및 BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 박막의 표면 형태와 화학 양론적 조성비 .....	44
1. BaTiO <sub>3</sub> 및 BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 박막의 표면 형태 .....	44
2. BaTiO <sub>3</sub> 및 BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 박막의 화학 양론적 조성비 .....	48
C. BaTiO <sub>3</sub> 및 BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 박막의 광학적 특성 .....	53
1. BaTiO <sub>3</sub> 및 BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 박막의 광투과율과 광흡수율 .....	53
2. BaTiO <sub>3</sub> 및 BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 박막의 광학적 에너지갭 .....	57
3. BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 박막의 광발광 특성 .....	79

V. 결 론 .....87

참고문헌 ..... 89

## LIST OF TABLES

Table 1. Parameters of spray deposition. ....	8
Table 2. Structure and kinds of perovskite. ....	9
Table 3. Binding energy of exciton. ....	17
Table 4. Comparison of XRD data of JCPDS(031-0174) and experimental results of the BaTiO <sub>3</sub> thin film. ....	33
Table 5. Comparison of XRD data of JCPDS(034-0129) and experimental results of the BaTiO <sub>3</sub> thin film. ....	33
Table 6. EDS results of the BaTiO <sub>3</sub> film annealed at 650 °C in air. .....	51
Table 7. EDS results of the BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> film annealed at 650 °C in air. .....	53
Table 8. Variation of the direct and indirect energy gap of the BaTiO <sub>3</sub> film annealed at 650 °C with crystalline size. ....	72

## LIST OF FIGURES

Fig. 1. Schematic representation of the deposition processes initiated with increasing substrate temperature. ....	5
Fig. 2. Schematic diagram of analytical model for droplets. ....	6
Fig. 3. Perovskite structure of BaTiO <sub>3</sub> . ....	10
Fig. 4. Distortion of BaTiO <sub>3</sub> unit cell in its polymorphic forms. ....	12
Fig. 5. Variation of phase transition and lattice constant of BaTiO <sub>3</sub> crystal with temperature. ....	13
Fig. 6. Principal radiative (solid line) and non-radiative (dashed line) transitions causing photoluminescence. ....	16
Fig. 7. Energy band diagram of semiconductor and insulator. (a) Exciton state in relation to the conduction band edge, (b) Energy levels of exciton in simple band model. ....	20
Fig. 8. Diagram of excitonic complexes. ....	22
Fig. 9. Process of D to A pair recombination. (a) Donor-to-acceptor transition, (b) Effect of Coulomb interaction on emission energy. ....	24
Fig. 10. Geometrical description of radiative recombination in direct transition type. ....	26
Fig. 11. Spray pyrolysis system for preparing BaTiO <sub>3</sub> and BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> films. ....	28
Fig. 12. XRD diffraction patterns of the BaTiO <sub>3</sub> films deposited at various temperature. ....	32
Fig. 13. XRD diffraction patterns of the BaTiO <sub>3</sub> films annealed at 650 °C in air. ....	35
Fig. 14. XRD diffraction patterns of the BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> films deposited with various Eu <sup>3+</sup> concentration. ....	36
Fig. 15. Lattice constant a <sub>0</sub> of the BaTiO <sub>3</sub> films. ....	37
Fig. 16. Lattice constant a <sub>0</sub> of the BaTiO <sub>3</sub> films annealed at 650 °C in air. ....	38

Fig. 17. Lattice constant $a_0$ of the $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ films deposited with $\text{Eu}^{3+}$ concentration of 1 mol%. .....	39
Fig. 18. Variation crystalline size of the $\text{BaTiO}_3$ films with substrate temperature. ....	41
Fig. 19. Crystalline size of the $\text{BaTiO}_3$ films annealed at substrate temperature of 650 °C. ....	42
Fig. 20. Crystalline size of the $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ films. ....	43
Fig. 21. The surface morphologies of the $\text{BaTiO}_3$ films prepared at various temperature ( $\times 100,000$ ). (a) 350 °C, (b) 400 °C, (c) 450 °C, (d) 500 °C. ....	45
Fig. 22. The surface morphologies of the $\text{BaTiO}_3$ films prepared at annealing temperature of 650 °C ( $\times 100,000$ ). (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min. ....	46
Fig. 23. The surface morphologies of the $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ films deposited with various $\text{Eu}^{3+}$ concentration ( $\times 10,000$ ). (a) 0.0 mol %, (b) 1.0 mol %, (c) 2.0 mol %, (d) 3.0 mol % .....	47
Fig. 24. EDS spectra of the $\text{BaTiO}_3$ films deposited at various substrate temperature. ....	49
Fig. 25. EDS spectra of the $\text{BaTiO}_3$ films prepared at annealed at 650 °C. ....	50
Fig. 26. EDS spectra of the $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ films deposited with various $\text{Eu}^{3+}$ concentration. ....	52
Fig. 27. Optical transmission spectra of the $\text{BaTiO}_3$ films deposited at various substrate temperature. ....	54
Fig. 28. Optical transmission spectra of the $\text{BaTiO}_3$ films prepared at annealing temperature of 650 °C. ....	55
Fig. 29. Optical absorption spectra of the $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ films deposited with various $\text{Eu}^{3+}$ concentration. ....	56
Fig. 30. Plots of $(\alpha \cdot h\nu)^2$ of the $\text{BaTiO}_3$ films versus photon energy. (a) 350 °C, (b) 375 °C, (c) 400 °C, (d) 425 °C, (e) 450 °C, (f) 475 °C, (g) 500 °C. ....	58

Fig. 31. Plots of $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ of the BaTiO <sub>3</sub> films versus photon energy. (a) 350 °C, (b) 375 °C, (c) 400 °C, (d) 425 °C, (e) 450 °C, (f) 475 °C, (g) 500 °C. ....	62
Fig. 32. Direct and indirect energy gap of the BaTiO <sub>3</sub> films versus growth temperature. ....	66
Fig. 33. Plots of $(\alpha \cdot h\nu)^2$ of the BaTiO <sub>3</sub> films annealed at 650 °C versus photon energy. (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min. ....	67
Fig. 34. Plots of $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ of the BaTiO <sub>3</sub> films annealed at 650 °C versus photon energy. (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min. ....	69
Fig. 35. Direct and indirect energy gap of the BaTiO <sub>3</sub> films versus annealing time. ....	71
Fig. 36. Electronic structure of perovskite. ....	73
Fig. 37. Plots of $(\alpha \cdot h\nu)^2$ of the BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> films prepared with various Eu <sup>3+</sup> concentration versus photon energy. (a) 0.0 mol %, (b) 0.5 mol %, (c) 1.0 mol %, (d) 1.5 mol %, (e) 2.0 mol %, (f) 2.5 mol %, (g) 3.0 mol %. ....	75
Fig. 38. Variation of the direct optical energy gap of the BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> films with Eu <sup>3+</sup> concentration. ....	79
Fig. 39. Photoluminescence spectra of the BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> film deposited with 0.0 mol % of Eu <sup>3+</sup> concentration at 300 K. ....	81
Fig. 40. Photoluminescence spectra of the BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> film deposited with 1.0 mol % of Eu <sup>3+</sup> concentration. ....	82
Fig. 41. Photoluminescence spectra of the BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> film deposited with 2.0 mol % of Eu <sup>3+</sup> concentration. ....	83
Fig. 42. Photoluminescence spectra of the BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> film deposited with 3.0 mol % of Eu <sup>3+</sup> concentration. ....	84
Fig. 43. Comparison of photoluminescence spectra of the BaTiO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> films deposited with 0.0 and 2.0 mol% of Eu <sup>3+</sup> concentration. ....	86



# ABSTRACT

## Structural and Optical Properties of BaTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> Films Deposited by Spray Pyrolysis

Oh, Sang Mi

Advisor: Prof. Dong Ju Seo. Ph.D.

Department of Science Education,

Graduate School of Chosun University

BaTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> films were deposited on glass substrates using spray pyrolysis. The precursor solutions were obtained by varying the concentration of barium acetate, titanium oxide acetylacetonate, europium nitrate pentahydrate in twice-distilled water. A spray solution of 0.02 M concentration nebulized by ultrasonic vibration was sprayed for 120 min. at a flow rate of 2 cc/min onto a glass substrate which was kept at a constant substrate temperature ranging from 350 °C to 500 °C.

The crystal quality and phase of BaTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> films were characterized by X-ray diffraction(XRD) spectroscopy in  $\theta \sim 2\theta$  geometry. The surface morphology, microstructure and thickness of the films were determined by using a scanning electron microscope (SEM), and stoichiometry of the perovskite type BaTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> films were measured through energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The optical transmission and absorption of BaTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> films were measured by using UV-VIS-NIR spectrophotometer in wavelength ranging from 200 ~ 1200 nm. Photoluminescence (PL) of BaTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> films were characterized by a PL device consisting of a double spectrometer, a PM-tube, a Ge-detector and cryogenic system. Photoluminescence of BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> films were measured at 300 K.

The crystal structure of the BaTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> thin films prepared

at various substrates temperatures and impurity concentrations of  $\text{Eu}^{3+}$  were identified with a polycrystalline phase with cubics of (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220) planes and hexagonal of (101), (004), (202), (205), (214), (109) planes. The lattice parameter  $a_o$  of the cubic  $\text{BaTiO}_3$  grain was a 4.031 Å and the lattice parameter  $a_o$  and  $c_o$  of the hexagonal  $\text{BaTiO}_3$  grain were 5.720 and 13.965 Å.

The crystalline size of  $\text{BaTiO}_3$  thin films and annealed- $\text{BaTiO}_3$  thin films were identified with 8.14 ~ 12.21 nm and 8.14 ~ 8.88 nm. The crystalline size of the non-annealed samples was larger than that after annealing. It can be inferred that annealing of the samples led to the tensile stress in the films because the interatomic spacing and lattice parameters were reduced.

The surface morphologies of  $\text{BaTiO}_3$  films prepared at various substrate temperatures and the annealed  $\text{BaTiO}_3$  films at 650 °C, as deduced from the SEM microstructure, show that the films consisted of hexagonal-like grains and cubic-like grains.

The chemical composition of the  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  films obtained from the EDS peaks indicates that the atomic percentage of Ba, Ti and Eu of the as-prepared films is nearly the same as those of the spray solution in the limits of detector resolution. The chemical composition of the Ba and Ti of the  $\text{BaTiO}_3$  films annealed at 650 °C in the air were found to be 89.67 and 89.54 at. %, respectively. The chemical composition of the Ba, Ti and Eu of the  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  films deposited with  $\text{Eu}^{3+}$  impurity concentration of 3.0 mol % were identified as 15.86, 15.85 and 0.21 at. %, respectively, except for the Si due to the glass substrate. Since oxygen also enters in to the composition of the glass substrate, this element was not evaluated in order to avoid erroneous results.

The optical transmission spectra of the  $\text{BaTiO}_3$  films deposited at various substrate temperatures was about 20 ~ 90 % in the wavelength range of 200 ~ 1200 nm. The optical absorption spectra of the  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  films deposited with  $\text{Eu}^{3+}$  impurity concentration above the 1.0 mol %  $\text{Eu}^{3+}$  showed a

fundamental absorption edge shift to the longer wavelength, whereas these edges shifted to the shorter wavelength for the samples prepared at  $\text{Eu}^{3+}$  concentration of 0.0 ~ 1.0 mol %.

The surface morphology, the grain size and the grain boundary width of the  $\text{BaTiO}_3$  films affected the lattice constant and the optical energy band gap of the samples. Direct band gap and indirect band gap of  $\text{BaTiO}_3$  were found to be 3.275 ~ 3.545 eV and 3.027 ~ 3.145 eV, respectively. The shift of the optical energy band gap of as-prepared and annealed  $\text{BaTiO}_3$  are due to the changes in the lattice constant and the grain size of the samples.

From the results of photoluminescence of  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  films, the emission line appearing at 580 nm could be attributed to the  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  transition, peaks at 593 nm to  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , the line at 615 nm corresponds to  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  transition, and the lines at 661 nm and 702 nm to  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  and  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  transitions, respectively. The emission peak at 593 nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ) is known as a magnetic dipole transition, and the peak at 615 nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) is an electric dipole transition. The  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  electric dipole transition, which is here much stronger than the  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  magnetic dipole transition, is independent of the symmetry site of the  $\text{Eu}^{3+}$  ions.

## I. 서 론

티탄산염 계열인  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  그리고  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  와 같은  $ABO_3$  provskite 화합물은 상자성 물질로서 유전 상수 값이 크며 광전자적인 특성이 좋아 광전자 소자, 평판 관넬 디스플레이 (flat panel display), 마이크로파 소자 등에 많이 이용되고 있어, 최근 전자산업에 응용하기 위해 provskite 구조를 갖는 물질의 많은 연구가 이루어지고 있다[1, 2].

Perovskite 구조를 이루는  $BaTiO_3$ 는 큐리 온도 이하에서는 정방정계이지만, 그 이상의 온도에서는 입방정계로 변하여 저항 값이 급격하게 증가하는 성질을 갖는다.  $BaTiO_3$  팔면체 결정의 대칭성이  $130^\circ C$  근방에서는 사방정계에서 입방정계로,  $-5^\circ C$  근방에서는 정방정계에서 사방정계로,  $-90^\circ C$  근방에서는 사방정계에서 능면체로 상전이가 일어남을 많은 연구가들이 확인하였다[3 ~ 7]. 또한  $BaTiO_3$ 는 캐패시터 재료로서 잘 알려져 있는 절연체이지만,  $Ba^{2+}$ 의 일부를  $La^{3+}$ ,  $Sn^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  등의 3가 원소들을 첨가하거나,  $Ti^{4+}$ 의 일부를  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$  등의 5가 원소들을 첨가하면 반도체의 특성을 나타낸다[8 ~ 13].  $BaTiO_3$  단결정의 EPR (electron paramagnetic resonance) 실험에서 불순물로 첨가된 Fe 3가 이온이 티타늄 위치에 치환되어 있다는 사실이, 사방정계  $BaTiO_3$  결정의 변형이 자발분극의 자승에 비례함이,  $BaTiO_3$  세라믹의 에이징 특성이 유전상수에 영향을 미칠 수 있다는 사실 등이 연구 보고 되었다[14 ~ 16].  $BaTiO_3$  단결정 내에 도메인의 존재가 확인되고 이 도메인에 대한 상세한 해석과  $BaO-TiO_2$  계의 상평형도,  $BaTiO_3$  세라믹의 구조와 유전특성,  $BaTiO_3$ 에 불순물을 도핑할 경우  $BaTiO_3$ 가 PTC 등의 특성을 가지게 된다는 사실이 연구 보고되었다[17 ~ 21]. 또한 Heywang[22]은  $BaTiO_3$ 에 불순물 원자를 치환시키면 큐리 온도를 높은 온도 쪽으로 또는 낮은 온도 쪽으로 이동 시킬 수 있음을 확인하였다[23].

$BaTiO_3$ 는 물성(유전상수, 압전계수, 열전계수, 탄성계수)이 좋아 압전소자, 캐패시터, 고전압용 세라믹 유전체, 다층 세라믹 축전기(multilayer ceramic capacitors-MLCC)[24 ~ 29]등에 활용된다. Sn(주석)과 Ce(세륨)이 첨가된  $BaTiO_3$ 는 열용량이 작아 시료의 미세한 온도변화에도 전기저항의 변화가 생겨

온도 제어용 센서[30]로 사용되며, 체온계, 습도계, 기압계, 풍속계, 마이크로파전력계의 측정, 통신장치의 온도에 의한 특성변화의 보상, 통신회선의 자동이득 조정 등에 이용된다. 또한 쿼리 온도 보다 높아지면 저항 값이 증가하여 양의 저항 온도계수를 가지므로 PTC (positive temperature coefficient) 서미스터로 사용되고[31 ~ 34], 도파관[35]과 발광물질[36]에 많이 응용된다. 압전성을 이용하여 초음파 발전소자로 활용되고, FRAM(ferroelectric random access memory)과 VLSI (초대형집적회로)의 콘덴서[37, 38] 제조에서 높은 유전상수 물질의 필요성 때문에 BaTiO<sub>3</sub>의 얇은 박막 물질의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 일반적으로 강유전체 물질의 전기적, 광학적 특성은 물질의 낱알 크기에 의존하는데[39], 강유전 상전이 특성을 나타내는 BaTiO<sub>3</sub>의 결정입자의 물성과 크기 의존성에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다[40 ~ 46]. Uchino 등은 BaTiO<sub>3</sub> 결정이 실온에서 100 nm 보다 작은 낱알 크기를 갖는 경우는 정방정계상이 사라지며, 낱알크기가 0 ~ 69 nm인 경우 BaTiO<sub>3</sub> 결정은 입방정계와 정방정계의 혼합 상이 존재한다고 보고하였다[47 ~ 49].

BaTiO<sub>3</sub> 박막은 sol-gel법[50, 51], 화학증착법(chemical vapor deposition)[52], sputtering[53] 등 여러 가지 방법으로 제조되고 있다. 그러나 rf-sputtering[54]과 화학증기증착법(metal organic chemical vapor deposition (MOCVD)은 출발 물질이 필름에 증착될 때 화학 양론적인 변화[55]를 수반하며 BaCl<sub>2</sub>와 같은 원료 물질이 박막 안에 잔존하여 성능을 저하시킬 뿐만 아니라 박막이 반응할 수 있는 원인[56]을 제공하고 이외에도 균열과 껍질 벗겨짐의 원인[57]이 되기도 한다. MOCVD와 sol-gel법도 유기물 제거를 위해 500 °C 이상의 고온에서 열처리 과정이 필요하다. 이들에 대한 제조 방법과 장단점은 이미 많은 연구[58, 59]를 통해 보고되었고[60], 이와 같은 박막 제조 방법은 고가의 진공장치를 필요로 하며 박막의 성장 속도가 느린 단점이 있다. 그러나 박막 성장 방법 중에서 분무열분해법[61 ~ 63]은 고용체 용액을 가열된 기관위에 분무하여 반도체 박막 및 황화물 박막을 성장시키는 방법으로 박막 제조 단가가 저렴하고, 박막 제조 과정이 다른 방법에 비하여 간단하여 상용의 전도성 박막 제조에 많이 이용되고 있다.

특히 분무열분해법은 용액을 노즐을 통하여 분무함으로써 미세한 입자를 가열된 기관 위로 보내어 증착되도록 하는 방법으로 여기에 초음파 무화장치를 이용

하면 아주 미세한 용액 입자를 분무하게 되므로 박막의 균질성을 향상시킬 수 있다. 또한 분무열분해법은 용액의 조성을 자유롭게 조정함으로써 화학적 조성이 정확한 혼합물을 제조할 수 있고, 기판의 크기와 모양에 제한을 받지 않는다는 장점이 있다. 분무열분해법은 대기압에서 수행되므로 진공에서 공정이 이루어지는 CVD 나 MOCVD 방법에 비해 여러 가지 제조 변수의 제어가 힘들고 제작 시 대기로부터 불순물 유입을 통제할 수 없는 단점이 있지만, 산화물 반도체나 금속산화물 박막 성장에 많이 활용되고 있으며, 분무열분해법으로 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 제조하여 그 물성을 연구한 보고는 거의 없다.

본 연구에서는 초음파 무화장치 (ultrasonic nebulization system)와 분무열분해장치를 제작하여 사용하였고, 가열된 유리기판 위에 분무용액을 분무하여 BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막을 성장시켰다. BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 성장 온도 변화와 불순물로 첨가한 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도에 따른 시료들의 구조적 특성은 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD)를 이용하여 2 $\theta$ 를 10 ~ 70 ° 까지 변화시키면서 측정된 X-선 회절무늬로부터 BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 결정구조, 격자상수, 결정입자의 크기 등을 규명하였다. BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 표면 형태와 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 사용하여 실온에서 관찰하였고, BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 금속이온의 농도비는 에너지 분산 X-선 분석기 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 이용하여 측정하였다. BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 광흡수와 광투과율은 UV-VIS-NIR 분광기를 이용하여 200 ~ 1200 nm 파장 영역에서 측정하였고, BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 직접 전이 광학적 에너지갭은  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  과 광자 에너지에 대한 곡선의 직선 부분  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$  인 점을 외삽하여 구하였고, 간접 전이 광학적 에너지갭은  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  과 광자 에너지에 대한 곡선의 직선 부분을 외삽하여 구하였다. BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 광발광 (Photoluminescence, PL) 특성 측정은 double spectrometer (Spes, 1403, USA), PM-tube (R943-02, GaAs), Ge-detector (North Coast Science Corp, E0-817L), 그리고 cryogenic system 으로 구성된 PL 측정 장치를 사용하여 PL 스펙트럼을 300 K에서 측정하였다.

본 논문은 제 I 장부터 제 V 장으로 구성되었으며, 제 I 장에서  $\text{BaTiO}_3$  및  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막에 대한 여러 과학자들의 물성 측정 과정과 적용되는 분야 그리고 제조 방법 등을 서론으로 구성하였으며, 제 II장에서는 분무열분해법에 의한 박막성장 기구,  $\text{BaTiO}_3$  및  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 구조와 관련이론을 정리하였다. 제 III장에서는  $\text{BaTiO}_3$  및  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 실험 장치, 시료의 제작 및 특성 조사에 이용한 실험 방법을 기술하였다. 또한, 제 IV장에서는 실험 결과를 고찰하였으며, 제 V장에서 본 연구의 결론을 정리하였다.

## II. 이 론

### A. 분무열분해법에 의한 박막 성장

분무열분해법은 가열된 기판 위에 용액을 분무하여 열분해 과정을 통하여 기판위에 박막을 성장시키는 방법으로 특히 산화물의 증착에 많이 사용되고 있다. CVD 방법은 반응 물질이 가스 상인 반면, 분무열분해법에서는 반응 물질이 작은 방울에서 덩어리까지의 범위이다. 반응 물질들은 운반자 기체에 의하여 일정한 온도로 유지되어 있는 전기로 속의 기판 위로 수송되어 박막이 형성되는데 그 과정은 그림 1과 같다[64]. 그림에서 A는 기판에 도달한 작은 방울이 건조된 다음 기판 위에 반응하여 박막이 형성되는 것이다. B는 작은 방울이 기판에 접근함에 따라 용매는 기화하고 고체는 승화된 다음 기판위에 녹아 응축되고 기체는 이중 반응이 일어나 기판 표면 위에 확산된다. C는 CVD 방법으로 용매가 없는 증기를 기판 표면에 불어 넣는 경우로 기판 표면에서 이중반응이 일어난다. 마지막으로 가장 높은 온도영역인 D는 작은 방울이 기판 위에 도달하기 전에 기화하여 증착되고 이중의 화학 반응은 증기 상에서 일어난다.

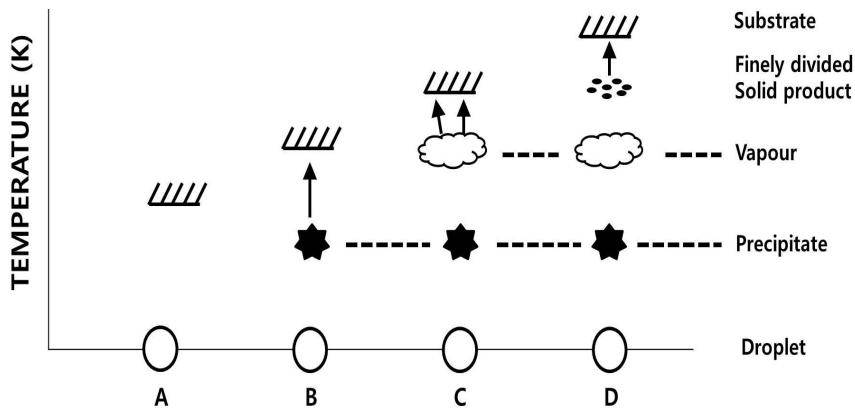


Fig. 1. Schematic representation of the deposition processes initiated with increasing substrate temperature.



분무 용액은 금속 염화물 혹은 금속 질산염을 증류수, 부탄올, 에탄올 등에 용해시켜 제조하며, 제조된 용액을 빠른 기체의 흐름이나 초음파 발진자를 이용하여 미세한 연무로 전환한 후 운반자 기체로 기관에 분무한다. 이 때 연무는 초음파 진동을 증가시키기에 따라 작은 방울의 직경이 감소하며, 공기 변환기를 이용하면 작은 방울의 직경이 작은 연무로 만들어질 수 있으므로 박막의 균질성을 향상시킬 수 있다. 전기로 내에서 기관을 향하여 이동하는 작은 방울의 끌림 상수  $C_D$ 는 운동 중에 찌그러짐 때문에 강체구의 값과 다르다[65]. 그 차이는 작은 방울의 직경이 1.5mm 보다 클 때 또는 Reynolds 수가 700 이상일 때 커진다.

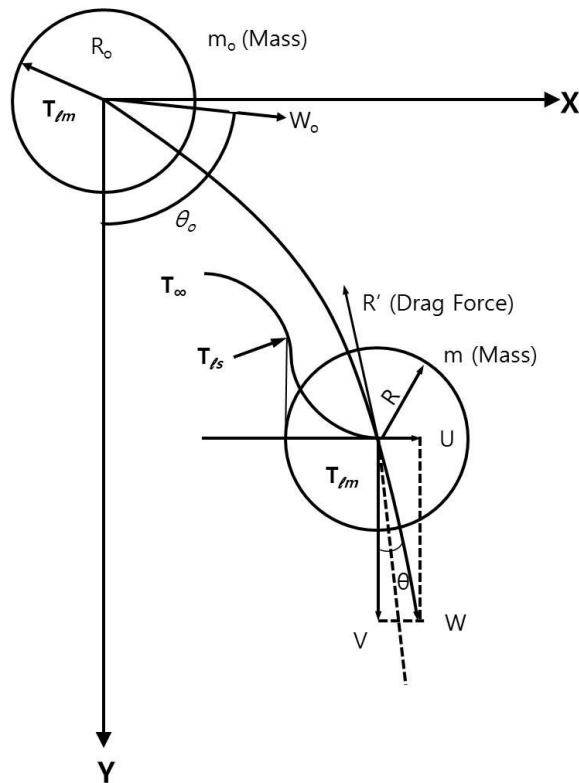


Fig. 2. Schematic diagram of analytical model for droplets.

그러므로 강체구의 끌림 상수  $C_D$ 를 제한된 조건하에서 분무된 작은 방울이 이용할 수 있다. 그림 2에서 작은 방울의 운동방정식은[66]

$$m \frac{dU}{dt} = -R' \sin \Theta \quad (2 - 1)$$

$$m \frac{dV}{dt} = mg \left( \frac{\rho_t - \rho_g}{\rho_t} \right) - R' \cos \Theta \quad (2 - 2)$$

로 주어진다. 여기서  $U$ 는 작은 방울의 수평 속도성분,  $R'$ 은 끌림 힘,  $V$ 는 작은 방울의 수직 속도성분,  $\Theta$ 는 분무 각,  $\rho_t$ 는 액체밀도,  $\rho_g$ 는 기체밀도이고

$$R' = C_D A \frac{\rho_g W^2}{2} = C_D \times \pi R^2 \times \frac{\rho_g W^2}{2} \quad (2 - 3)$$

$$C_D = 24 / Re_d \quad : \quad Re_d < 2$$

$$C_D = 10 / Re_d \quad : \quad 2 < Re_d < 500 \quad (2 - 4)$$

$$C_D = 0.44 \quad : \quad 500 < Re_d < 10^5$$

이다. 여기서  $Re_d$ 는 작은 방울의 Reynolds 수,  $W$ 는 작은 방울의 속도이다. 이때 열분해법으로 박막을 형성하는 과정은 운반자 기체의 흐름, 용액의 농도  $C$ , 용액의 흐름  $q$ , 연무의 반경, 노즐과 기관 사이의 거리, 가스 분위기, 기관의 온도  $T_s$ , 그리고 가열된 통로를 지나는 속도 등의 매개 변수들로 설명될 수 있고 대표적인 값은 표 1과 같다.

Table 1. Parameters of spray deposition.

Parameter	Piezoelectric transducer	Pneumatic transducer
Flow of carrier gas	3 ~ 6 l min <sup>-1</sup>	3 ~ 6 l min <sup>-1</sup>
Solution concentration	0.1 ~ 0.4 l <sup>-1</sup>	0.1 ~ 0.4 l <sup>-1</sup>
Solution flow	30 ~ 60 cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup>	500 ~ 800 cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup>
Droplet radius	1 ~ 4 μm	5 ~ 50 μm
Distance nozzle to substrate	3 ~ 5 mm	40 mm
Temperature of the gaseous environment	380 ~ 520 °C	380 ~ 520 °C
Speed of substrate through furnace	10 ~ 40 mm min <sup>-1</sup>	10 ~ 40 mm min <sup>-1</sup>

또한, 분무열분해법은 반응 가스와 운반자 기체의 혼합물 그리고 유기 또는 무기 화합물로 형성되어 있는 시작 물질이 가열된 기판 표면에서 화학적으로 환원 또는 가수분해 반응에 의하여 금속 또는 산화물 박막으로 성장된다. 이때 기판의 온도는 박막 형성 시 중요한 인자가 된다. 기판의 온도가 박막 성장 시 최적 온도보다 높으면 증착 효율이 감소하여 박막의 두께가 얇아진다. 박막의 두께가 균일하지 않을 경우에는 기판을 회전시키는 방법이 이용될 수 있다. 박막이 성장할 때 산소의 흡착이 문제일 경우는 운반자 기체를 공기가 아닌 Ar 같은 불활성 기체를 사용하며 기판의 크기와 모양에 제한을 받지 않는다.

## B. Perovskite 구조를 갖는 BaTiO<sub>3</sub>

### 1. Perovskite 구조

양이온 A, B와 음이온의 크기가 상당히 다른 ABO<sub>3</sub>의 3 성분계 화합물들은 대부분 페로브스카이트 구조로 결정화 한다. 크기가 큰 A 양이온과 음이온 O가 하나의 FCC(face centered cubic - 면심입방격자)를 형성한다는 점에서 FCC-파생 구조 (FCC-derivative)로 생각할 수 있다. 크기가 작은 B 양이온은 이 FCC 배열 내의 8면체 자리를 점유하며, 산소를 가장 가까운 이온으로 갖는다. 대표적인 페로브스카이트 종류의 구조는 표 2와 같다.

Table 2. Structure and kinds of perovskite.

Perovskite Structure (ABO <sub>3</sub> )	Kinds of Perovskite
A <sup>2+</sup> B <sup>4+</sup> O <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub> , CaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , PbTiO <sub>3</sub> , PbZrO <sub>3</sub>
A <sup>3+</sup> B <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	LaGaO <sub>3</sub> , LaAlO <sub>3</sub>
A <sup>1+</sup> B <sup>5+</sup> O <sub>3</sub>	KNbO <sub>3</sub>

### 2. Perovskite 구조를 갖는 BaTiO<sub>3</sub>의 성질

일반적으로 ABO<sub>3</sub>의 화학식을 갖는 페로브스카이트형 구조의 대표적인 강유전체로는 BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>가 있다. ABO<sub>3</sub>의 화학식 중 BaTiO<sub>3</sub>는 1개의 Ba와 3개의 O가 FCC를 형성한다. A 위치의 양이온 Ba는 단위격자의 모서리(꼭지점)에 위치하며 총 12개의 O와 배위를 하게 되고, B의 양이온보다 이온반경이 크며 낮은 전하를 갖는다. B 위치의 양이온 Ti는 결정구조에서 단위격자의

중심에 위치하며 6의 배위수를 가지고, 퀴리 온도 이상에서는 단위격자의 중심에 위치하지만, 퀴리 온도 이하로 온도가 감소하면 중심에서 벗어나게 되어 쌍극자가 형성되고 이로 인해 강유전성을 띄게 된다[67].

그림 3은 BaTiO<sub>3</sub>의 결정구조를 나타낸 것으로 BaTiO<sub>3</sub>는 8개의 Ba<sup>2+</sup>이온이 만든 정육면체의 6개의 면심에 O<sup>2-</sup>이온과 1개의 체심에 Ti<sup>4+</sup>이온이 존재하는 결정구조를 보인다[67].

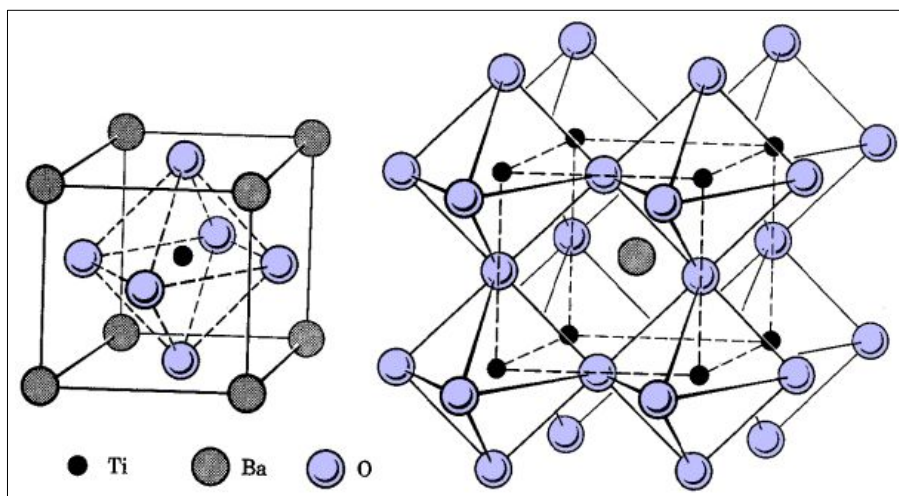


Fig. 3. Perovskite structure of BaTiO<sub>3</sub>.

BaTiO<sub>3</sub>는 여러 가지 동질 이상을 가지며, 결정형이 다른 5종으로 알려져 있다. 4종은 페로브스카이형 구조이고, 나머지 1종은 육방정계이다. 강자성 얇은 박막의 원자구조는 결정의 온도 변화에 대해 매우 민감하다. 온도가 변할 때 8면체의 결정은 뒤틀리게 되는데 이러한 다른 결정구조는 입방정계, 정방정계, 사방정계, 그리고 능면체이다. 그 결과 뒤틀린 8면체는 함께 쌍을 이루어 매우 큰 자발적인 분극을 이룰 수 있다. 이 큰 자발적인 분극은 온도에 의존하며, 유전상수가 큰 값을 가지게 된다.

강유전성을 갖는 BaTiO<sub>3</sub>는 약 130 °C (약 393 K) 근방에서는 상유전 특성을

나타내는 입방정계 ( $a = 4.009 \text{ \AA}$ )이고, 약  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  이하에서는 입방체 결정격자의 한 변이 늘어나 정방정계 ( $a = 3.992 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.036 \text{ \AA}$ )로 되고 분극의 방향도 격자 상수가 늘어나  $c$  방향으로 향하게 되어 격자상수의 비는  $c/a > 1$  이 된다. 이러한 결정구조의 전이 현상으로  $\text{BaTiO}_3$ 는 그 유전 특성이 강유전성을 띠게 된다 [23]. 이렇게 약  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 를 기준으로 상유전성에서 강유전성으로 성질이 바뀌는 온도를 퀴리 온도라 한다. 일반적으로 육방정계는 두개의  $\text{TiO}_6$  group이 면을 공유하여  $\text{Ti}_2\text{O}_9$  group을 형성하므로  $\text{Ti}_2\text{O}_9$ 에 존재하는 Ti원자들은 서로 강하게 반발하게 되어 분극현상이 나타난다. 이러한 자발적인 분극현상은 외부전장에 의해 반전시킬 수 있기 때문에  $\text{BaTiO}_3$ 는 강유전체가 된다. 또한, 강유전체에서 상유전체로 전환하는 상전이점에 해당하는 퀴리 온도에서 대부분의 세라믹 물질은 온도가 올라감에 따라 저항이 감소하지만 이 경우는 보통 100배 이상으로 고유저항이 갑자기 증가하게 된다. 즉, 온도가 올라감에 따라 비정상적으로 저항이 증가하는 PTC 현상을 나타나게 되고, 온도 변화에 매우 민감하게 반응하여 온도가  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  증가함에 따라 저항은 약  $10^5 \sim 10^6$  정도 변화하는데, 다른 반도체에서는 나타나지 않는 현상이며 페로브스카이트형 반도체에서만 나타나는 특성이다.

$\text{BaTiO}_3$ 의 온도를 더욱 낮추어  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 가 되면 입방체가 한 변보다는 면 대각선 쪽으로 길어져 사방 정계로 결정축도 기울어진다. 그리고 늘어난 두 격자 상수의 길이는 같은 값이 된다. 더욱 낮은 온도 즉,  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$  근방에서 또다시 결정이 상전이가 발생하는데 이때는 체심 대각선을 따라 길어지게 되어 능면체가 된다.

그림 4는  $\text{BaTiO}_3$ 의 온도변화에 따른 결정을 그림으로 나타낸 것이다[68, 23]. 각 온도 범위에서  $\text{BaTiO}_3$ 의 쌍극자 방향은 단위세포 결정의 늘어난 방향과 일치함을 보여주고 있다[23].

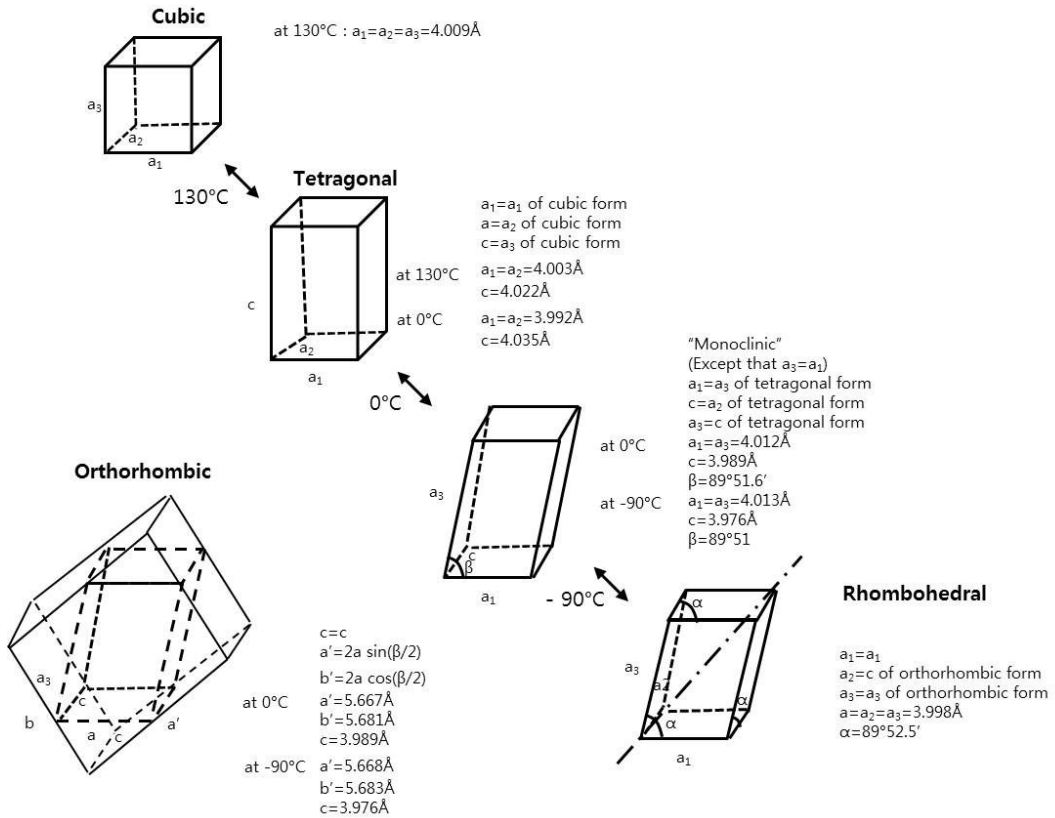


Fig. 4. Distortion of BaTiO<sub>3</sub> unit cell in its polymorphic forms. Data are from Kay and Vousden

Kay와 Vousden[6]은 온도가 낮아지면 팔면체 내부 중심에 있는 Ti<sup>4+</sup> 이온이 6개의 꼭지점에 있는 산소들 중 한 개, 두 개, 세 개 쪽으로 차츰 이동함에 따라 세 가지의 강유전성이 나타난다고 하였다. 이러한 설명은 BaTiO<sub>3</sub>의 원자 변위를 간결하게 표현한 것이며 동시에 BaTiO<sub>3</sub>의 구조를 이해하는데 유용한 근사 이론이라 할 수 있다[23].

Megaw[4]는 페로브스카이트형 결정세포에서 능면체로 된 것의 정확한 원자의 위치를 밝혔다. 그림 5는 BaTiO<sub>3</sub>의 온도에 따른 격자상수의 변화를 나타낸 것으로 BaTiO<sub>3</sub>는 온도에 따라 여러 가지 결정구조를 갖고 결정구조가 바뀔 때 마다

쌍극자의 방향과 크기가 변하게 됨을 알 수 있다. 열적인 히스테리시스는 하강온도와 상승온도에 대하여 각각 전이점 근처에서 발생하는데, 정확한 전이온도와 열적인 히스테리시스의 양은 결정의 크기, 온도 변화 비율, 응력 상태 등에 의존한다. 그림에서  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  부근과  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  부근 그리고 약  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  부근에서 각각 전이점이 생긴다[23].

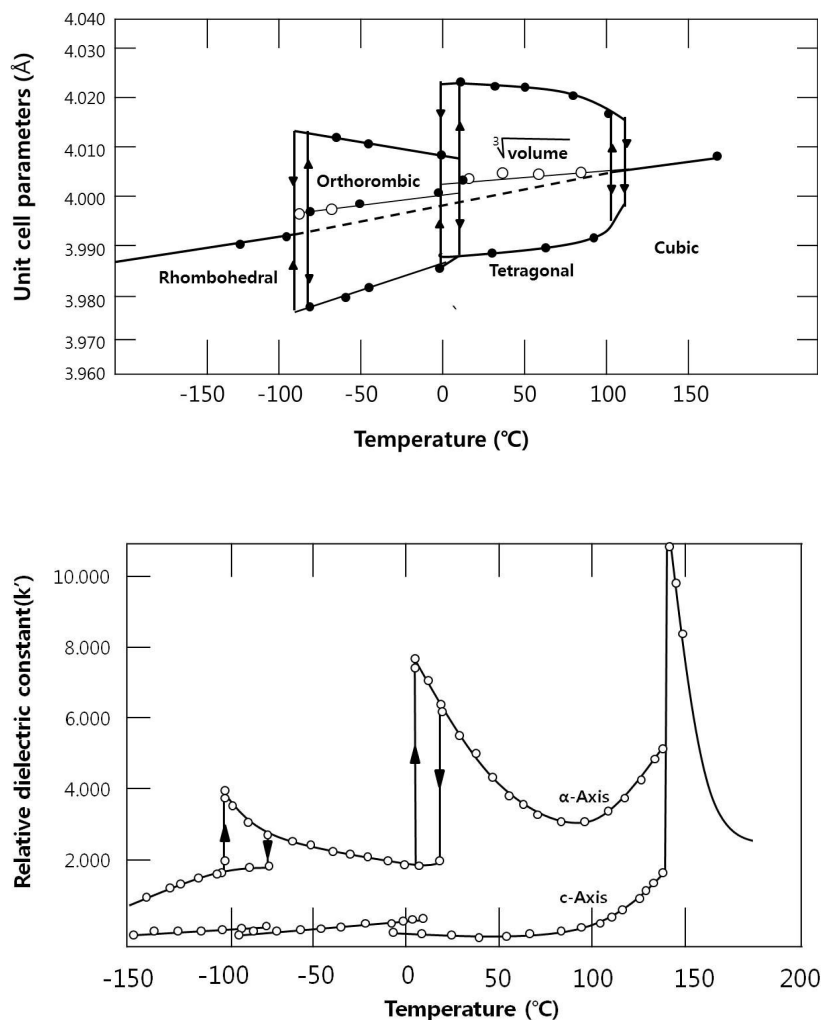


Fig. 5. Variation of phase transition and lattice constant of BaTiO<sub>3</sub> crystal with temperature.



## C. 발광 [69 ~ 75]

### 1. 발광

발광은 원자, 분자, 고분자 및 결정체에 외부 에너지를 가하여 그 물질 내의 고유한 전자 상태 간의 전이에 의해 흡수된 에너지를 빛의 형태로 방출하여 원래의 평형상태로 되돌아가는 일련의 물리적 현상을 일컫는다. 발광 물질, 즉 형광체라고 하는 것은 외부 에너지를 흡수하여 가시광을 방출하는 물질을 통틀어 말하며 가시광을 방출하는 현상을 발광이라고 한다. 이때 발광의 종류는 발광물질에 흡수되는 외부 에너지의 종류에 따라 3가지로 구분하는데, 전기장을 걸어주어 전자를 여기 시키면 electroluminescence (EL), 음극선을 이용하여 전자를 여기 시켜주면 cathodluminescence (CL), 그리고 레이저와 같은 강력한 빛에너지를 흡수시켜 광자를 방출시키면 photoluminescence (PL) 이라 한다[79].

이러한 발광은 열복사와 구별된다. 단의 파장 당 발광 방출 에너지 밀도는 항상 발광하는 물질의 특정온도에서 열복사로부터 생기는 에너지 밀도보다 크기 때문에 키르호프 법칙을 따르지 않는다.

발광의 가장 중요한 양상은 형광과 인광이다. 형광은 천연적인 형식으로부터 방출하는 반면 인광은 여기되는 복사가 없어진 후 오랫동안 지속되는 방출을 뜻한다. 초기의 낮은 압력하에 기체 상태의 발광과 액체 상태의 형광은 광학적인 반전에 의해서 결정된 방출 특징에 적용되는 반면, 인광은 이원자 분자 성질의 재결합 과정 때문에 발광의 온도 의존적 붕괴에 적용된다. 그러므로 형광은 여기 동안 방출된 발광이라고 정의하며 인광은 여기가 끝난 후 방출된 발광으로 정의한다. 형광과 인광의 분리는 기체 상태에서 여기된 원자들의 평균 수명이기 때문에 여기가 끝난 후  $10^{-8}$ 초에서 고정되어질 수 있다. 고체 상태에서 매우 긴 지속기간의 인광이 일어날 수 있고 이를 열발광이라 한다. 열발광은 몇몇 긴 잔광 고체들이 충분히 낮은 온도에서 차가워지고 여기 된 후 어둠속에서 따뜻해진다면 온도가 올라감에 따라 발광한다.

광발광은 여기 에너지와 대상 물질의 종류에 상관없이 비슷한데 PL의 관점에서 과정을 살펴보면 크게 세단계로 나누어 생각 할 수 있다.

첫 번째 단계는 가전자대에 있던 전자가 광자 에너지를 흡수하여 여기 상태인

전도대로 올라가는 과정이다. 즉, 가전자대에는 정공들이 위치하고 전도대에는 전자들이 위치하게 되어 전자-홀 쌍을 형성한다. 그러나 전도대에서 전자들은 여기상태이기 때문에 안정하지 못하여 다시 원래의 평형상태, 즉 가전자대로 되돌아오려는 성질이 있다. 두 번째 단계는 전자-홀 쌍을 이루고 있던 전자와 정공의 재결합 과정으로 복사성 재결합과 비복사성 재결합이 있다. 이때 복사성 재결합이 광발광에 기여하는 재결합이다. 세 번째 단계는 복사성 재결합에 의한 광자 에너지의 방출과정으로 이때 방출되는 광자 에너지는 그 물질의 내부 상태인 밴드 갭 에너지, 불순물의 종류, 농도, 결정상태 등을 반영하며 나타난다.

이와 같은 세단계의 과정은 광자 에너지가 물질에 조사되고 있는 한 지속적으로 일어나며 여기 에너지를 정지 시켰을 때 대략  $10^{-8} \sim 10^{-10}$  초 이상의 수명을 갖는 인광과는 구분된다. 또한 그림 6에서처럼 에너지 준위 간의 전이로 광발광을 설명할 수 있다. 스핀이 허용된 전이 즉, 단일항에서 단일항으로 또는 삼중항에서 삼중항으로 전이하면 광발광 또는 형광으로 정의한다. 스핀이 금지된 전이 즉, 삼중항에서 단일항으로 전이하면 인광으로 정의한다. 그림에서 S는 단일항 레벨, T는 삼중항 레벨, A는 흡수, IC는 내부전환, IS는 항간교차, F는 형광, P는 인광을 나타낸다. 바닥상태 ( $S_0$ )에 있던 전자들이 광자 에너지를 흡수하여 여기상태 ( $S_n$ )로 올라가면 안정하지 못하여 여기상태 중의 가장 안정한 상태인  $S_1$  또는  $T_1$  상태로 전이하고 다시 바닥상태인  $S_0$  상태로 전이하면서 광자를 방출하게 된다. 이때  $S_1 \rightarrow S_0$ 로 전이 하면 광발광이고,  $T_1 \rightarrow S_0$ 로 전이하면 인광이라 한다.

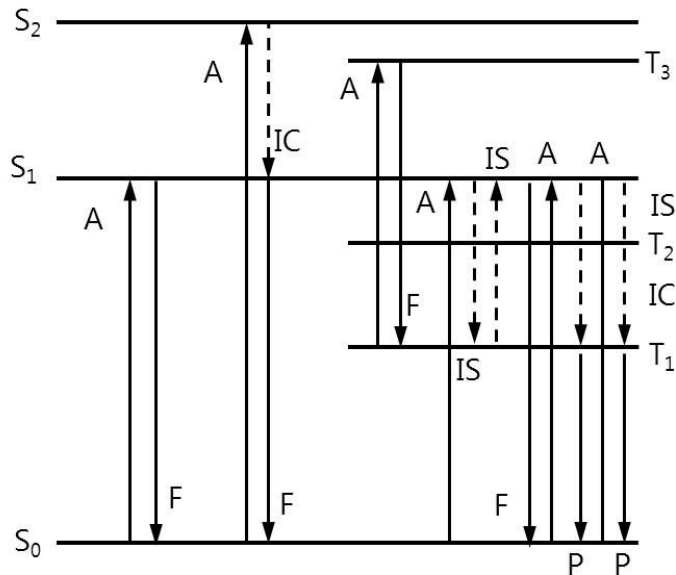


Fig. 6. Principal radiative (solid line) and non-radiative (dashed line) transitions causing photoluminescence.

## 2. 고유 발광

결정에서 투명할 것이라고 생각되는 에너지 간격 바로 밑에 구조를 가지고 있는 반사 및 흡수 스펙트럼을 볼 수 있는데 이 구조는 직접, 또는 간접 과정을 통해 광자가 여기자를 생성하면서 흡수되기 때문에 나타난다. 정전인력 작용 때문에 전자가 양성자에 속박되는 것과 같이 전자와 홀은 서로 속박될 수 있는데, 속박된 전자-홀을 여기자라고 한다. 여기자는 결정 속에서 들뜸에너지를 운반하지만 전기적으로 중성이다. 여기자는 모든 절연체 결정 속에 생길 수 있는데 어떤 종류의 여기자는 본질적으로 불안정하여 자유전자와 자유홀로 나누어진다.

에너지 간격보다 큰 에너지를 가진 광자가 결정에 흡수되면 자유전자와 자유홀이 생성되는데, 이 과정에서 문턱 값은 직접과정의 경우  $\hbar\omega > E_g$  이다. 포논

이 관여하는 간접과정에서는 문턱값이 포논에너지  $\hbar\omega$  만큼 낮다. 그리고 여기자가 형성될 때에는 에너지가 문턱값보다 여기자의 결합 에너지 만큼 낮아진다[70, 76 ~ 78]. 표 3은 여기자의 결합 에너지를 나타낸 것이다.

Table 3. Binding energy of exciton.

Exciton	Binding Energy	Exciton	Binding Energy	Exciton	Binding Energy
Si	14.70	BaO	56.00	RbCl	440.00
Ge	3.80 ~ 4.10	InP	4.00	LiF	1000.00
GaAs	4.20	InSb	0.40	AgBr	20.00
Gap	3.50	KI	480.00	AgCl	30.00
CdS	29.00	KCl	400.00	TlCl	11.00
CdSe	15.00	KBr	400.00	TlBr	6.00

띠 끝 근처의 예리한 선스펙트럼은 저온에서만 볼 수 있는 여기자 방출의 결과이다. 순수한 반도체 결정이나 절연체 결정의 원자들이 띠 간격 에너지 폭 이상의 에너지를 갖는 광자에 의해서 여기 되면 가전자대의 전자는 전도대로 여기되고 가전자대에는 양으로 대전된 정공이 남게 된다. 이때 정공의 영향으로부터 충분히 벗어나지 못하게 여기된 전자는 정공과 재결합 할 수 없는 안정한 상태로 될 때 여기자가 형성된다. 이와 같이 자유전자와 자유정공의 쌍으로 구성된 여기자는 상호 쿨롱 인력이 작용한다. 따라서 수소 원자처럼 전자가 정공주위를 궤도 운동하는 양자화 된 에너지 상태에 존재 할 수 있게 될 때의 전자와 정공의 결합을 자유 여기자라 한다. 자유 여기자는 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의하여 소멸된다. 이러한 재결합이 일어날 때 에너지는 스펙트럼으로서 방출될 수 있다.

그림 7은 에너지 간격 바로 밑에 여기자를 형성하는 전이를 나타낸 것이다. 그림 (a)는 전도대와 가전자대가 모두  $k=0$  에 있는 간단한 띠구조에서 전도 띠 끝에 나타난 여기자 준위를 나타낸 것이다. 여기자는 병진 운동에너지를 가질 수 있지만, 방사 재결합 과정 때문에 불안정하다. 방사 재결합이 일어나면 전자는 가전자대 속에 있는 홀에 떨어지고 광자 또는 포논을 방출하게 된다. 그림 (b)는 직접 전이 과정으로 생성된 여기자의 에너지 준위를 나타낸 것이다. 가전자대의 상단에서 시작되는 광학적 전이를 화살표로 나타내었고, 가장 긴 화살표는 에너지 간격을,  $E_{ex}$ 는 여기자의 결합 에너지를 나타낸 것이다. 절대 영도에서 결정에 나타나는 가장 낮은 진동수의 흡수선은  $E_{ex}$ 가 아니고  $E_g - E_{ex}$ 이다.

여기자의 결합에너지는 세 가지 방법으로 측정할 수 있다. 첫 번째는 원자 전자띠에서 시작되는 광학적 전이 중에서 한 개의 여기자를 만드는데 필요한 에너지와 한 개의 자유전자와 자유 홀을 만드는데 필요한 에너지의 차에서 측정할 수 있다. 두 번째는 재결합 발광에서 자유전자와 자유 홀이 재결합 스펙트럼선의 에너지와 여기자 재결합 스펙트럼선의 에너지를 비교하여 구할 수 있다. 세 번째로 여기자를 광학적으로 이온화시켜 자유 운반자로 만들어서 측정할 수 있다.

여기자는 불순물이나 결합에 포획 될 때까지 격자 사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다[79, 80].

수소 원자 모형에서 자유 여기자의 이온화 에너지는 다음과 같이 계산 된다 [81 ~ 83].

여기 되지 않은 결정의 전자 에너지  $E_{nk}$  는 슈뢰딩거 방정식

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi_{nk}(r) = E_{nk} \Psi_{nk}(r) \quad (2 - 5)$$

의 고유치로 주어진다. 여기서  $n$ 은 전자의 양자 상태,  $k$ 는 결정의 운동량,  $V$ 는 결정의 주기 퍼텐셜,  $r$ 은 위치,  $\Psi$ 는 전자의 파동함수이다. 이 방정식의 해는 Bloch 함수

$$\Psi_{nk}(r) \equiv \exp(ik \cdot r) u_{nk}(r) \quad (2 - 6)$$

로 주어진다. 여기서  $u_{nk}$ 는  $V(r)$ 과 같은 주기성을 갖는다.

여기 된 전자 - 정공 쌍에 대한 전자의 고유값에 대한 슈뢰딩거 방정식은

$$\left( \frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e^*} - \frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_h^*} - \frac{e^2}{\epsilon r_{eh}} \right) \Psi = E \Psi \quad (2 - 7)$$

으로 주어진다. 여기서  $\hbar$ 는 플랑크 상수  $\frac{h}{2\pi}$ 이고,  $m_e^*$ 와  $m_h^*$ 는 전자와 정공의 유효질량이다.  $\Psi$ 는 Bloch 함수, 그리고  $\frac{e^2}{\epsilon r_{eh}}$ 은 매질의 유전상수에 의하여 수정된 전자 - 홀 상호작용이다. (2 - 7)식의 슈뢰딩거 방정식은 수소 원자에 대한 방정식과 유사하다. (2 - 7)식의 방정식 해, 자유 여기자의 에너지  $E_{ex}^{free}$ 는

$$E_{ex}^{free} = - \frac{m_r^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2 - 8)$$

으로 주어지는데[81], 여기서

$$\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (2 - 9)$$

이다. 여기서  $m_r^*$ 는 전자 - 정공 쌍의 환산질량,  $\epsilon$ 는 유전 상수,  $n$ 은 여기자 상태를 나타내는 양자수, 그리고  $e$ 는 전하량이다.

전도대의 바닥을  $E_c = 0$  이라 할 때 세 가지의 중요한 결론이 주어진다[83].

1. 전자 - 정공 쌍의 정전기적 인력 때문에 자유 여기자에 의한 발광에너지는 띠 간격에너지  $E_g$  보다  $\frac{m_r^* e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2}$  만큼 작다.
2. 자유 여기자는 에너지가 (2 - 6)식에 의하여 주어지는 양자 상태에서 빛을

방출한다. 따라서 자유 여기자에 의해 방출되는 PL 에너지는

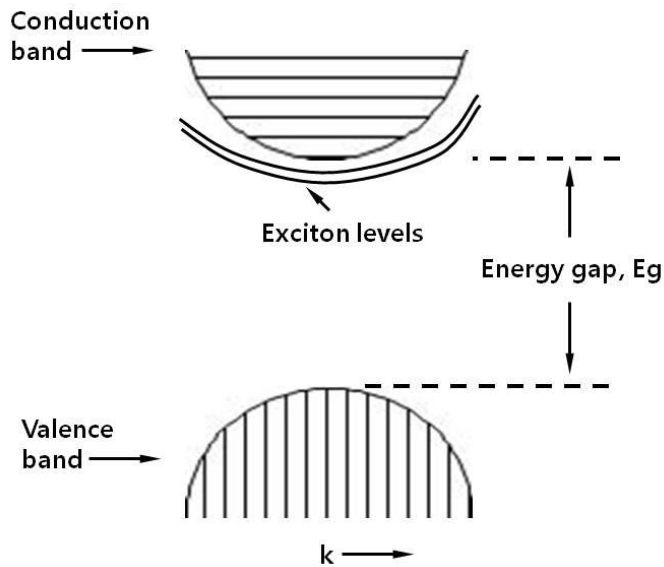
$$h\nu = E_g - E_{ex}^{free} \quad (2 - 10)$$

이다. 여기서  $E_{ex}$ 는 자유 여기자의 에너지로  $E_{ex}(n = \infty)$ 는 전도대 끝 에너지이다. 이때 자유 여기자의 병진에너지는 무시하였다.

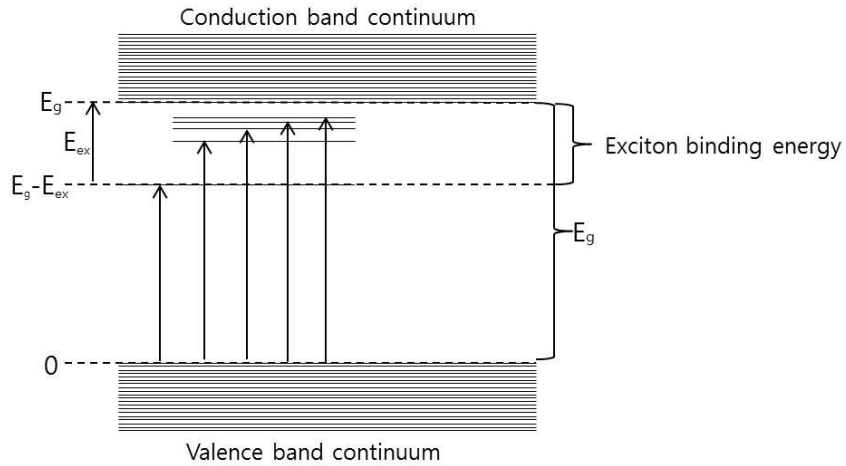
3. 전자 - 정공 쌍에 대한 슈뢰딩거 방정식의 전자의 궤도반경에 대한 기댓값은

$$\langle r_n \rangle = n^2 a_e \quad (2 - 11)$$

이다. 여기서  $a_e = \epsilon \left( \frac{m_e}{m_e^*} \right) a_o$  인데,  $a_o$ 는 보어 반경 0.53 Å이다.



(a)



(b)

Fig. 7. Energy band diagram of semiconductor and insulator.

- (a) Exciton state in relation to the conduction band edge,
- (b) Energy levels of exciton in simple band model.

### 3. 비고유 발광

#### a. 속박된 여기자의 재결합

어떠한 조건하에서 여기자의 결합에너지는 중성 혹은 이온화된 불순물과 같은 점 결함이 있으므로 증가된다. 에너지는 여기자가 불순물에 트랩 될 수 있는지를 결정하는 기본적인 기준이 된다. 만약 여기자가 불순물 근처에 있을 때 여기자의 결합에너지 증가에 해당하는 계의 총 에너지가 감소한다면, 여기자는 불순물에 속박된다. 반대로 여기자가 결함근처에 있을 때 계의 에너지가 증가된다면, 여기자는 자유롭게 된다[81].



그림 8은 여기자의 가능한 결합 상태를 나타낸 것이다. 여기서 b는 속박된 여기자, f는 자유 여기자, -는 전자, +는 정공,  $\ominus$ 는 받개,  $\oplus$ 는 주개를 나타낸다.

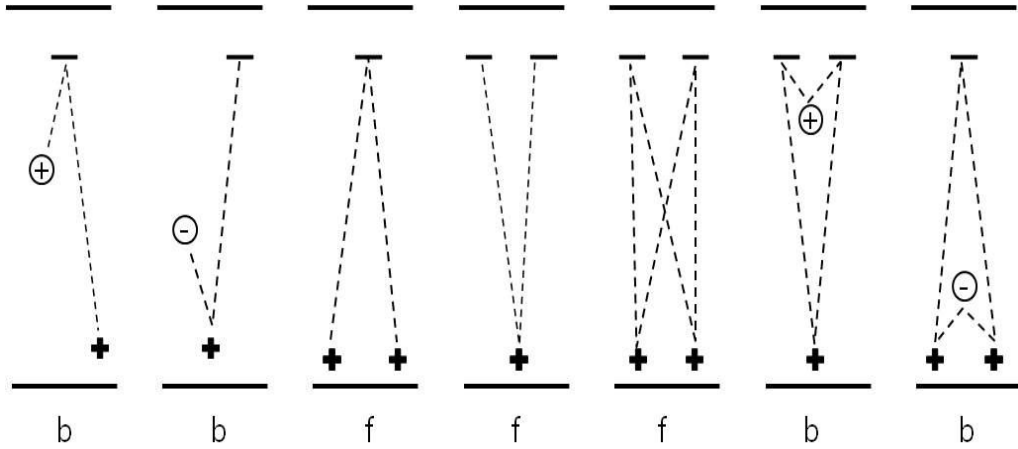


Fig. 8. Diagram of excitonic complexes.

속박된 여기자는 관여된 불순물의 형태에 따라 다음과 같이 나눌 수 있다.

- 중성 주개에 구속된 여기자 ( $D^0X$ )
- 중성 받개에 구속된 여기자 ( $A^0X$ )
- 이온화된 주개에 구속된 여기자 ( $D^+X$ )
- 이온화된 받개에 구속된 여기자 ( $A^-X$ )

여기자가 중성 불순물에 구속되었다면 이때의 발광에너지는 각각

$$h\nu_{A^0X} = E_g - E_X - AE_A \quad (2 - 12)$$

$$h\nu_{D^0X} = E_g - E_X - BE_D \quad (2 - 13)$$

$$h\nu_{D^+X} = E_g - E_D - CE_D \quad (2 - 14)$$

$$h\nu_{A^-X} = E_g - E_A - DE_A \quad (2 - 15)$$

식으로 주어진다. 위 식에서  $A, B, C, D$ 는 상수이며  $E_A, E_D$ 는 각각 받개 및 주개의 이온화 에너지를 의미한다.

### b. 밴드 - 불순물간의 재결합

주개 불순물은 전도대의 자유전자를 포획하여 중성상태를 유지하고 받개 불순물은 가전자대의 정공을 포획하여 중성상태를 유지한다. 따라서 전도대의 전자와 받개 준위의 구속된 정공과의 재결합과 주개 준위의 구속 전자와 가전자대의 정공과의 재결합을 기대할 수 있다. 이와 같은 현상을 밴드 - 불순물간의 재결합이라 하고 이때 각각 방출되는 광자 에너지는

$$h\nu = E_g - E_D \pm \frac{1}{2} kT \quad (2 - 16)$$

$$h\nu = E_g - E_A \pm \frac{1}{2} kT \quad (2 - 17)$$

으로 표시된다.

### c. 주개 - 받개 쌍 재결합

한 물질 내에 주개 준위와 받개 준위가 동시에 형성되어 있다면, 주개에 구속된 전자와 받개에 구속된 정공과의 재결합이 발생할 수 있는데 이를 D-A pair 방출이라 한다. 주개와 받개는 쌍을 형성하여 결정 내에 있는 분자처럼 작용한다. 주개와 받개 사이의 쿨롱 인력은 그들 사이의 결합에너지를 감소시킨다. 즉, 중성 주개와 중성 받개가 가까이 있을 때 주개에 구속된 전자는 받개에 구속된 정공과 재결합이 가능하다. 재결합 후 완전히 이온화된 상태에서 결합에너지는 0이 되고, 이에 대응하는 준위가 띠 끝에 놓이게 된다. 이와 같은 주개와 받개의 상호작용에 의해 불순물 준위가 변화된 양은 유전상수  $\epsilon$ 인 매질내부에서 쿨롱 에너지가 된다. 쿨롱 에너지  $E_c$ 는

$$E_c = \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (2 - 18)$$

이다. 여기서  $e$ 는 전자의 전하량,  $r$ 은 주개와 받개 쌍 사이의 거리이다. 주개와 받개 사이의 거리  $r$ 이 크고 zero-phonon 일 때, 재결합에 의해서 방출되는 광자의 에너지는  $h\nu$ 는 [84]

$$h\nu = E_g - (E_A + E_D) + E_c \quad (2 - 19)$$

이다. 여기서  $E_A$ 는 받개의 이온화 에너지이고,  $E_D$ 는 주개의 이온화 에너지이다.

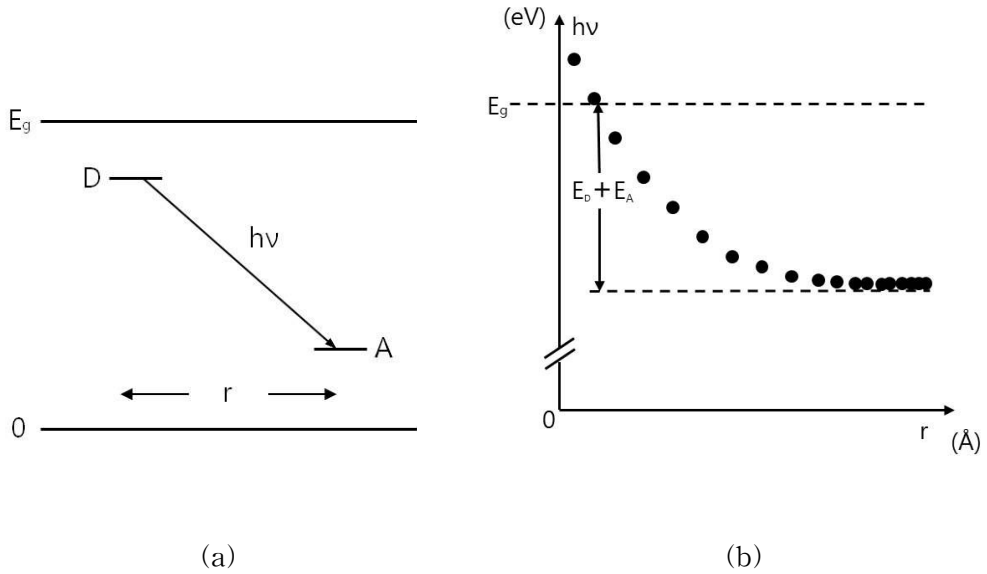


Fig. 9. Process of D to A pair recombination.

(a) Donor-to-acceptor transition,

(b) Effect of Coulomb interaction on emission energy.

그림 9의 (a)는 주개 - 받개 전이를 나타내는 모델이고, (b)는 거리  $r$ 의 변화에 따른 방출된 광자 에너지와의 관계이다. 여기서  $r$ 은 주개 - 받개 분리 거리를 나타낸다.  $r$ 값은 결정격자 내에서 불연속적인 값이므로 불순물 위치의 특징을 주는 다수의 광발광 스펙트럼이 기대된다. 거리  $r$ 인 고립된 중성의 주개 - 받개 쌍에 대하여, 속박된 전자와 속박된 정공이 재결합할 전이 확률은 쌍 간 거리에 좌우되며 파동함수 중첩의 제공에 비례한다[85].

주개와 받개 준위가 얇을 때, 전이 확률  $W(r)$ 은 [85]

$$W(r) = W_0 \exp\left(-\frac{2r}{r_B}\right) \quad (2 - 20)$$

이다. 여기서  $W_0$ 는 주어진 주개 - 받개 쌍에 대한 반응상수이고,  $r_B$ 는 주개와 받개 중 더 얇은 곳에 위치하는 상태의 보어 반경이다. 주개가 충분히 얇아서 수소형 근사(hydrogenic approximation)가 성립할 때,  $E_D$ 와  $r_B$  [86]은

$$E_D = \frac{e^2}{2\epsilon r_B} \quad (2 - 21)$$

이다. 거리가 먼 주개 - 받개 쌍의 전이는 가까운 쌍의 전이보다 확률이 적다. 그러므로 발광의 세기는 주개 - 받개 쌍 사이의 간격이 감소할 때 증가해야 한다. 그러나 가능한 쌍의 수는 거리  $r$ 이 감소할 때 줄어든다. 그러므로 발광의 세기는 거리  $r$ 이 변함에 따라 극대 값이 존재하게 된다.

$r$ 은 불연속적인 형태로 변화하기 때문에, 발광스펙트럼은 미세구조를 나타내야 한다.  $r$ 값이 클 때 ( $r > 40 \text{ \AA}$ ) 발광의 선은 완만한 스펙트럼을 형성하면서 중첩된다. 불연속적인 선의 구조는  $10 \sim 40 \text{ \AA}$ 의 범위에서 쌍의 간격으로만 분해될 수 있다.

방출 피크가 주개 - 받개 쌍의 재결합으로부터 생긴다는 것을 증명 하는 데는 다음과 같은 3가지 실험적인 방법이 적용된다[87].

첫째, 쌍 방출의 가장 직접적인 증명으로서 거리  $r$ 의 변화에 따르는 일련의 예리

한 선이 관측된다[88, 89].

둘째, pulse excitation 후 광의 여기시간이 다를 때 발광의 변화를 보면 시간이 지남에 따라 점차 멀리 떨어져 있는 쌍 사이의 전이가 나타나게 되어 결국 발광의 피크 위치가 점차 낮은 에너지 쪽으로 이동된다[85].

셋째, 여기강도를 증가시킴에 따라 피크의 위치가 더 높은 에너지 쪽으로 이동한다[86]. 이 에너지의 이동방향은 띠 간격에너지의 온도 의존에 의한 방향과는 반대이다. 또한 이 이동은 긴 수명을 가지고서 멀리 떨어져 있는 주개 - 받개 쌍 상태의 포화에 의한 것이다.

그림 10은 지금까지 설명한 복사성 재결합의 기하학적인 모델을 간략히 나타낸 것이다. 여기서 X는 여기자, D는 주개, A는 받개, D.A.는 깊은 받개, D.D.는 깊은 주개, D-A는 주개 - 받개 쌍을 나타낸다.

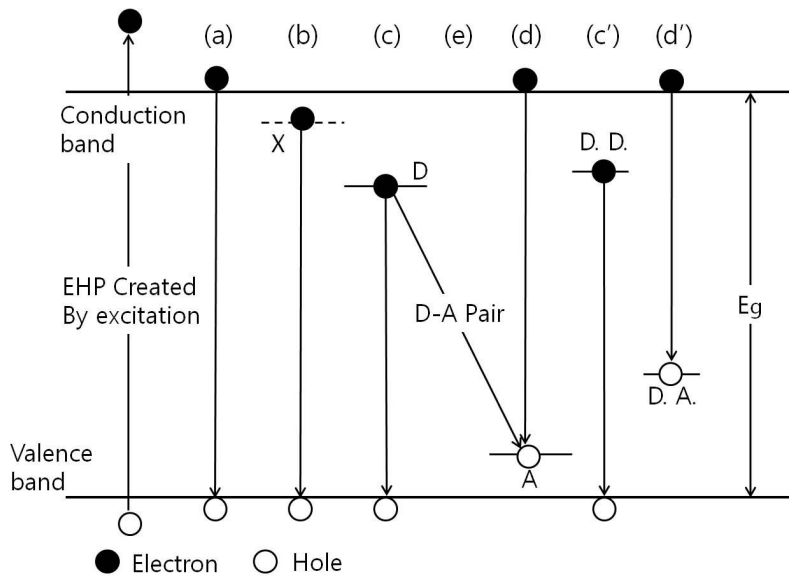


Fig. 10. Geometrical description of radiative recombination in direct transition type.

### III. 실험 및 측정

#### A. 실험

##### 1. 분무열분해장치 제작

본 연구에서는 자체 제작한 분무열분해장치를 이용하여  $\text{BaTiO}_3$  및  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막을 유리기판 위에 성장시켰다. 분무열분해장치는 전기로, 자동 온도 조절 장치, 분무기, 가스 제어 장치로 구성되어 있고 그림 11과 같다. 전기로는 석영관 (직경 70 mm)에 칸탈 선을 감고 내화 벽돌과 고온용 석면으로 절연 및 차폐한 원통형으로 제작하였고 외부는 스테인레스 스틸로 되어 있다. 자동 온도 조절 장치는 프로그램화하여 일정한 시간 동안 전기로의 온도를  $\pm 1^\circ\text{C}$  이내에서 일정하게 유지되도록 만들었다. 초음파 무화장치는 상업용 가습기 발전자 (TDK KU-3394 HB T, Japan)를 삼각 플라스크 바닥에 부착한 것으로 전력조절에 의하여 무화량을 조절하도록 하였다. 분무기는 노즐을 이중으로 하여 석영 유리로 제작하였다. 가스제어 장치는 자동 온도 조절장치에 연결되어 있어서 기판이 일정한 온도로 유지되면 밸브가 자동적으로 열려 무화된 분무용액을 운반자 가스 (공기, 질소, 아르곤 등)에 의하여 기판에 도달하도록 제어 한다.

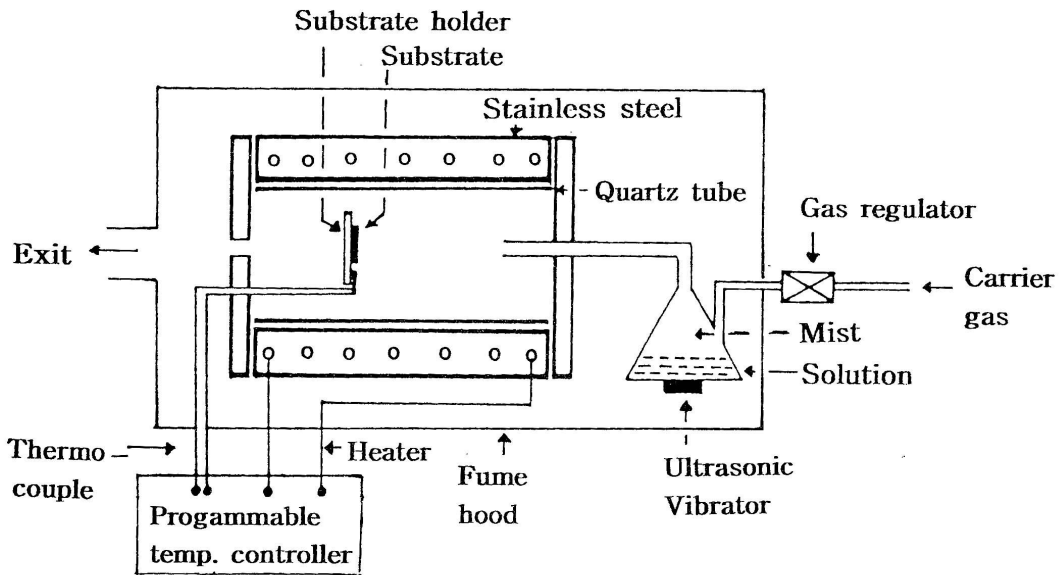


Fig. 11. Spray pyrolysis system for preparing  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  films.

## 2. $\text{BaTiO}_3$ 및 $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 박막의 제조

분무열분해법으로  $\text{BaTiO}_3$  및  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막을 유리기판 위에 성장시켰다. 기판의 청결도는  $\text{BaTiO}_3$  및  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 성장과 특성에 중요한 변수로 작용하기 때문에 기판으로 사용된 유리기판(corning 7059)을 화학세척, 증류수, 초음파로 세척한 후 건조하여 사용하였다.

$\text{BaTiO}_3$  및  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막을 성장시키기 위해 사용한 시약은  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Aldrich, 99%), titanium oxide acetylacetonate (Aldrich, 99%), Europium Nitrate pentahydrate (Aldrich, 99.9%)와 이차 증류수이며, 0.01 몰의 수용액을 만든 후 증류수를 혼합하여 분무용액을 만들어 사용하였다.

세척된 유리기판을 전기로 내의 기판 지지대 위에 올려놓고, 기판과 분무기 사이의 거리는 25 cm로 일정하게 유지하였다. 기판의 온도는  $350 \sim 500^\circ\text{C}$  영역에

서 25 °C 씩 증가시키면서 노즐이 이중으로 되어있는 분무장치를 이용하여 분무 용액을 약 2 cc/min의 분무율로 가열된 유리기판 위에 분무하였다. 분무용액이 분무된 유리기판을 전기로 속에서 실온까지 서서히 냉각시켜 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 성장시켰다. BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막 성장은 유리기판의 온도를 450 °C로 일정하게 유지시키면서 BaTiO<sub>3</sub> 박막 성장용 분무용액에 Europium Nitrate pentahydrate (Aldrich, 99.9 %)을 미량 첨가하여 BaTiO<sub>3</sub> 박막 성장과 동일한 방법으로 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막을 제조하였다.

## B. BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 특성 측정

### 1. 결정구조

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장된 BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 결정구조와 격자상수를 조사하기 위해 X-선 회절 분광기 (XRD, PANalytical, 구 Philips. X'pert PRO MPD, Netherlands)를 사용하였다. 이때 X-선은 CuK<sub>α</sub>선 ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )이고, 가속 전압은 40 kV, 필라멘트 전류는 30 mA, scanning speed는 2°/min, 측정각도 범위는 2 $\theta$ 를 10 ~ 70° 까지 변화 시키면서 X-선 회절무늬의 세기를 기록하였다. BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 격자상수는 X-선 회절무늬를 실온에서 측정한 후 시료에 대한 X-선 회절각 2 $\theta$ 에 따른 면 간격 d 와 Miller 지수(hkl)로부터 구하여 Nelson-Riley 의 보정식을 이용하여 구하였고, 결정구조를 확인하였다.

### 2. 표면 형태 및 조성비

BaTiO<sub>3</sub> 박막과 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 표면 형태와 미세 구조는 주사전자현미경 (Hitachi, FE-SEM S-4800, Japan)으로 관찰하였다. 시료를 지지대에 부착하고 가속전압 10 kV, 전자 비임의 전류를 0.01  $\mu$ A로 하여 시료에 주사하면서 브라운관 (CRT)에 부착된 컴퓨터를 이용하여 박막의 표면을 관찰하였다.

제조된 BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 화학 양론적 조성비는 에너지분산 X-



선 분광기(EDS, ISIS 310, Oxford, England)를 이용하였고, 표준시료로서 O K-line (quartz), Ti K-line (Ti), Ba L-line (BaF<sub>2</sub>), Eu L-line (EuF<sub>3</sub>)을 사용하여 BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 각 원소에서 방출되는 EDS 스펙트럼으로부터 Ba, Ti, O와 Eu의 특성 X-선의 면적을 환산하여 시료를 구성하고 있는 각 원소를 정량 분석하였다.

### 3. 광투과율, 광흡수 및 광학적 에너지갭

분무열분해법으로 제조된 BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 광흡수 및 광투과 특성 측정은 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitachi, U-3051, Japan)를 이용하여 200 ~ 1200 nm 영역에서 측정하였고, 광흡수 스펙트럼으로부터 박막에 입사한 빛 에너지 ( $h\nu$ )에 대응하는 광흡수계수 ( $\alpha$ )를 측정하였다. 광자에너지 대 광흡수 그래프로부터  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$  과  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = 0$  인 점을 외삽하여 BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 직접 전이와 간접 전이의 광학적 에너지갭을 구하였다.

### 4. 광발광 특성

광발광 (Photoluminescence, PL)특성 측정은 double spectrometer (Spes, 1403, USA), PM-tube (R943-02, GaAs), Ge-detector (North Coast Science Corp, E0-817L), 그리고 cryogenic system으로 구성된 PL 측정장치를 사용하여 측정하였다. 300 ~ 900 nm 파장 영역의 분광을 위하여 500 nm에서 blazed 된 1200 grooves/mm의 grating를 사용하였다. PL 측정 시 여기 광원으로 He-Cd 레이저 (Li-conix, 3650N, USA)의 325 nm을 사용하였고, BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막으로부터 방출되는 PL 스펙트럼은 300 K에서 측정하였다.

## IV. 실험 결과 및 고찰

### A. BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 결정구조

BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절무늬를 조사하였다. 기판의 온도를 350 ~ 500 °C 범위 내에서 25 °C 간격으로 온도를 증가시키면서 제조한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 제조 온도 변화에 따른 X-선 회절무늬는 그림 12와 같다. 유리기판 위에 성장된 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정구조는 입방구조와 육방정계 구조를 갖는 다결정 형태로 성장된 박막임을 알 수 있었다. 그림에서 나타낸 바와 같이 BaTiO<sub>3</sub>의 입방구조인 (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220)면과, 육방정계 구조의 (101), (004), (202), (205), (214), (109)면이 관측되었다. 또한, 성장온도가 증가하여도 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 X-선 회절무늬의 세기와 위치의 변화가 없는 것으로 보아 본 실험에서 행한 성장 온도 변화에 따른 시료의 결정구조는 거의 변화하지 않음을 확인 할 수 있었다.

본 실험에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 X-선 회절무늬와 JCPDS 카드 (031-0174)와 (034-0129)를 비교한 결과는 표 4와 5에 각각 나타내었다. BaTiO<sub>3</sub> 박막의 성장 온도가 증가하여도 X-선 회절무늬의 상대적인 세기는 약간 변하지만 피크의 위치(2θ)와 면간격 d는 잘 일치함을 알 수 있다.

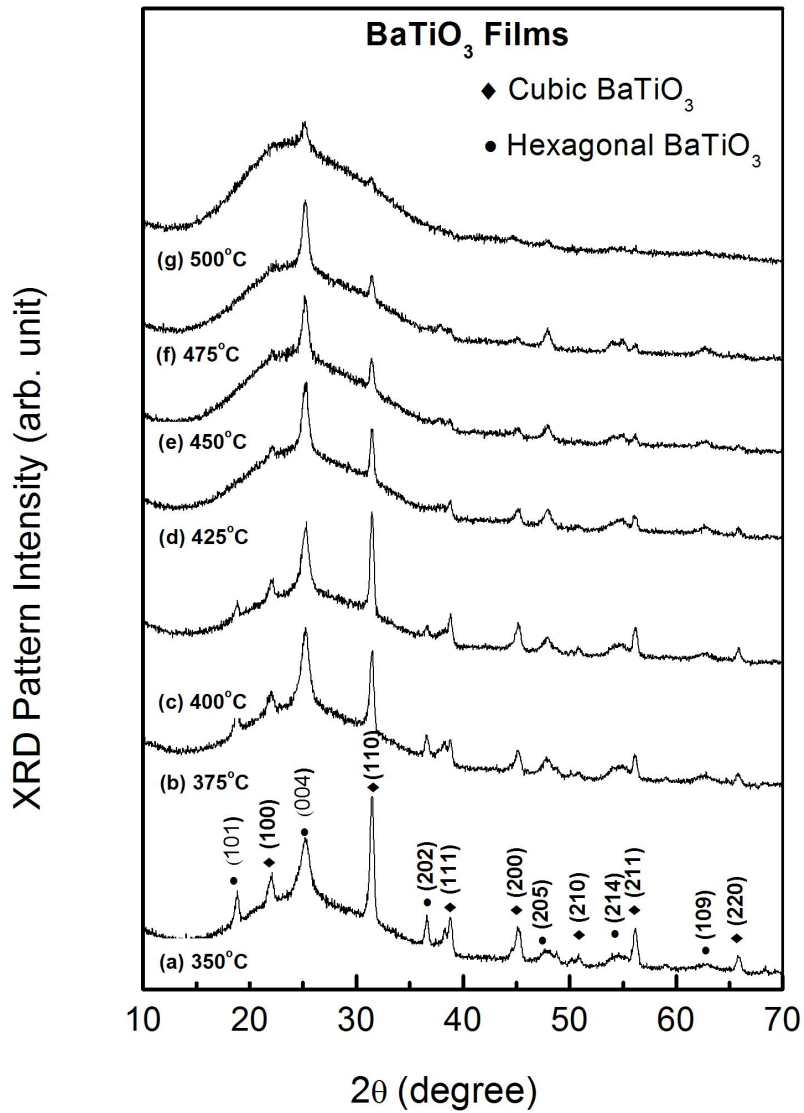


Fig. 12. XRD diffraction patterns of the BaTiO<sub>3</sub> films deposited at various temperature.

Table 4. Comparison of XRD data of JCPDS(031-0174) and experimental results of the BaTiO<sub>3</sub> thin film.

JCPDS (031-0174)					Experiments	
d(Å)	h	k	l	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
4.0400	1	0	0	14.0	4.03229	20.03
2.8500	1	1	0	100.0	2.84066	100
2.3280	1	1	1	30.0	2.31890	28.54
2.0160	2	0	0	35.0	2.00007	21.39
1.8030	2	1	0	10.0	1.79358	6.53
1.6445	2	1	1	25.0	1.64039	23.89
1.4250	2	2	0	15.0	1.41802	11.41

Table 5. Comparison of XRD data of JCPDS(034-0129) and experimental results of the BaTiO<sub>3</sub> thin film.

JCPDS (034-0129)					Experiments	
d(Å)	h	k	l	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
4.67445	1	0	1	2	4.70442	20.45
3.49191	0	0	4	1	3.53754	45.47
2.33655	2	0	2	16	2.34934	17.56
1.85390	2	0	5	13	1.86472	7.02
1.65130	2	1	4	32	1.64039	23.89
1.48127	1	0	9	3	1.47746	3.56

그림 13은 400 °C에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 650 °C에서 각각 30 분, 60 분, 90 분 동안 열처리한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 X-선 회절무늬이다. (a)는 400 °C에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 X-선 회절무늬를 나타낸 것이고, (b) ~ (d)는 400 °C에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 650 °C에서 각각 30 분, 60 분, 90 분 동안 열처리한 것이다. 400 °C에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 X-선 회절무늬 피크와 열처리한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 X-선 회절무늬 피크의 변화가 없는 것으로 보아 열처리 온도와 시간에 관계없이 결정구조는 거의 변화하지 않았다. 그러므로 본 실험에서 행한 열처리 온도와 시간 범위 내에서 열처리가 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정성에 큰 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다.

그림 14는 분무열분해법으로 불순물 Eu<sup>3+</sup> 이온을 첨가하여 유리기판 위에 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 X-선 회절무늬이다. (a) ~ (g)는 불순물로 첨가한 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도를 0.0 ~ 3.0 mol % 까지 각각 0.5 mol % 씩 증가시키면서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 X-선 회절무늬로 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 결정구조는 입방구조와 육방정계 구조를 갖는 결정입자가 유리기판 위에 성장된 다결정 박막임을 알 수 있었다. BaTiO<sub>3</sub>의 입방구조인 (110), (111), (200)면과 육방정계 구조의 (004), (205), (214), (109)면이 관측되었다. 또한 불순물로 첨가한 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도가 증가하여도 피크의 변화가 없는 것으로 보아 본 실험에서 불순물로 첨가한 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도 범위내에서 유리기판 위에 성장시킨 시료는 불순물 농도에 관계없이 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정구조와 같음을 확인 할 수 있었는데, 이것은 Hreniak 등의 결과와도 일치한다[90].

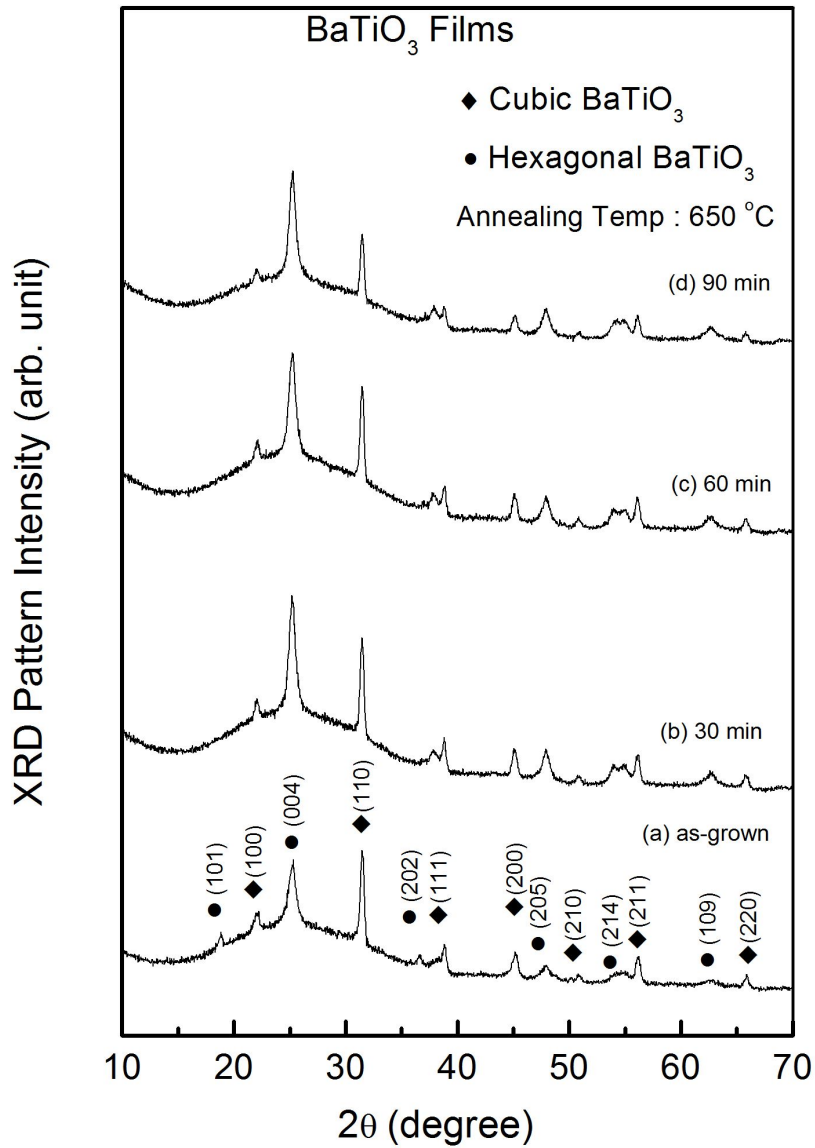


Fig. 13. XRD diffraction patterns of the BaTiO<sub>3</sub> films annealed at 650 °C in air.

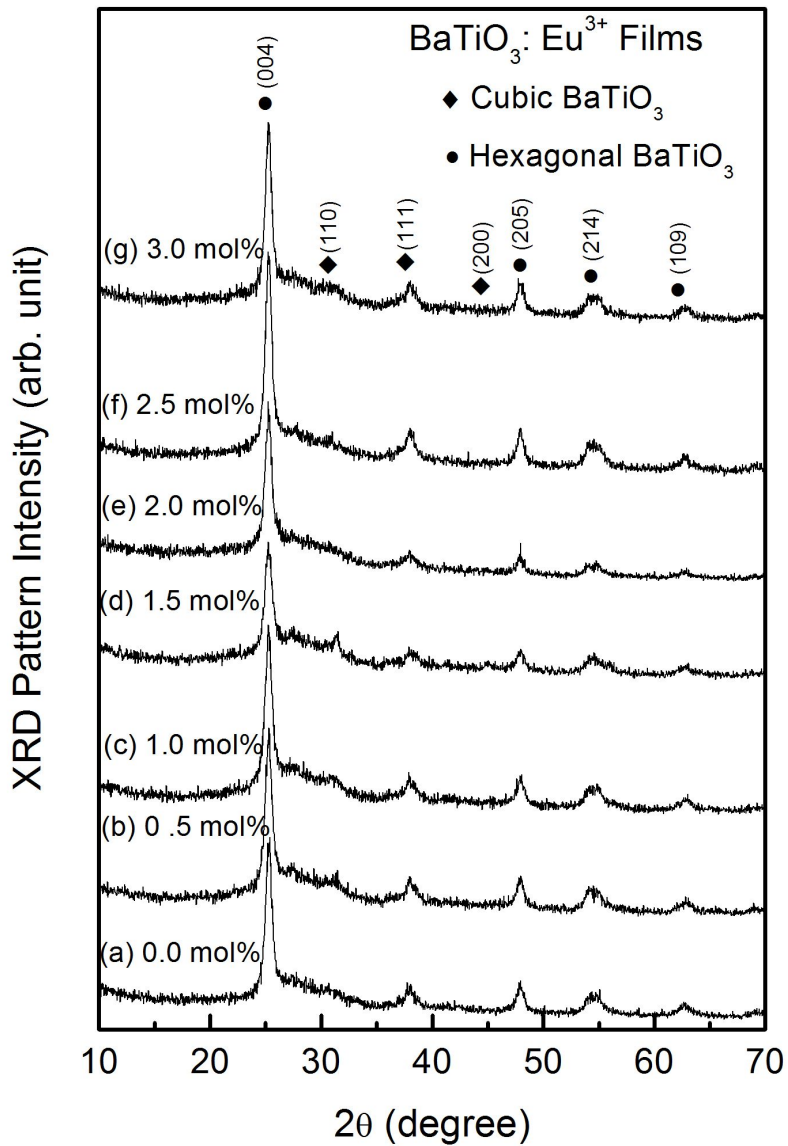


Fig. 14. XRD diffraction patterns of the BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> films deposited with various Eu<sup>3+</sup> concentration.

그림 15는 400 °C에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 입방구조의 격자상수 a<sub>0</sub>를 나타낸 것이다. BaTiO<sub>3</sub> 박막의 입방구조 격자상수 a<sub>0</sub>는 면간거리 d와 Miller 지수 (hkl)의 관계식을 이용하여 구한 값을 Nelson-Riley의 보정식[91]을 이용하여 보정하였다. 그 결과 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 격자상수 a<sub>0</sub> = 4.031 Å 이었고, 이 값은 JCPDS 카드 (31-0174)의 bulk BaTiO<sub>3</sub>의 격자상수 a<sub>0</sub> = 4.031 Å와 잘 일치하였다.

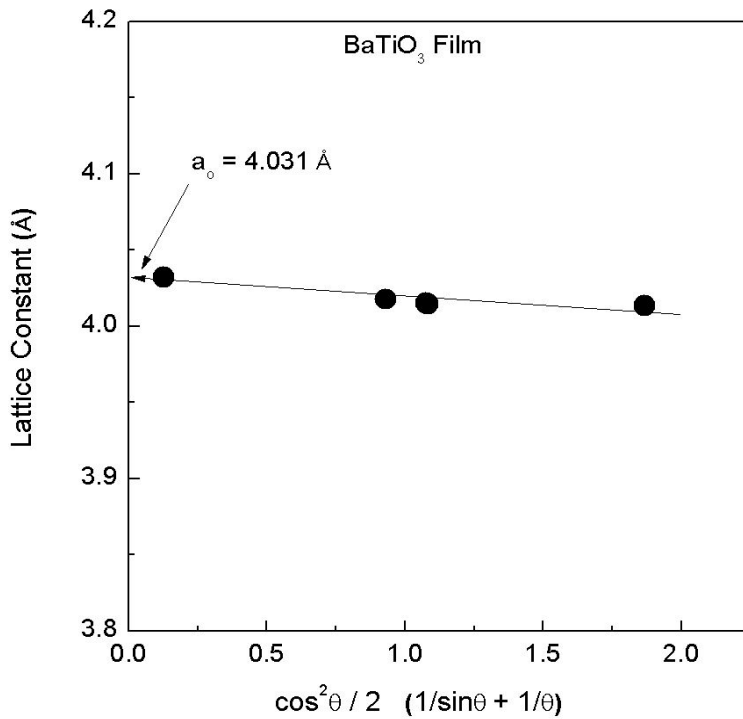


Fig. 15. Lattice constant a<sub>0</sub> of the BaTiO<sub>3</sub> films.

그림 16은 400 °C에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 650 °C에서 30 분 동안 공기 중에서 열처리한 시료의 격자상수를 나타낸 것으로 650 °C에서 30 분 동안 열처리한 입방구조 BaTiO<sub>3</sub>의 격자상수 a<sub>0</sub> = 4.008 Å 이었다. 열처리 전후의 입방구조 BaTiO<sub>3</sub>의 격자상수의 값을 비교하면, 열처리 하지 않은 입방구조 BaTiO<sub>3</sub> 박막



의 격자상수의 값이 열처리 후의 격자상수 값보다 약간 크다. 이와 같이 열처리 후 격자상수의 감소는 열처리 시에 BaTiO<sub>3</sub> 박막에서 변형력이 작용하기 때문으로 판단되는데 이러한 결과는 X. M. Lu의 결과와도 일치한다[92]. 같은 방법으로 구한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정이 육방정계 구조인 경우의 격자상수  $a_0 = 5.720 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 13.965 \text{ \AA}$  이었다. 이 값을 JCPDS 카드 (34-0129)의 bulk BaTiO<sub>3</sub>의 격자상수  $a_0 = 5.724 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 13.967 \text{ \AA}$  와도 잘 일치하였다.

그림 17은 1 mol % 의 불순물 Eu<sup>3+</sup> 이온을 첨가한 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 격자상수를 나타낸 것이고, 입방구조 격자상수  $a_0 = 3.770 \text{ \AA}$  이었다.

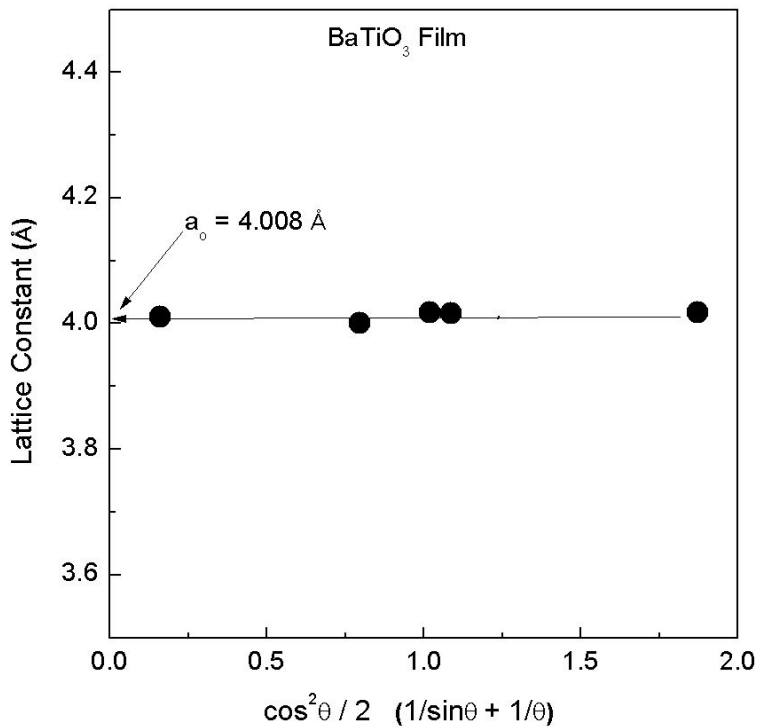


Fig. 16. Lattice constant  $a_0$  of the BaTiO<sub>3</sub> films annealed at 650 °C in air.

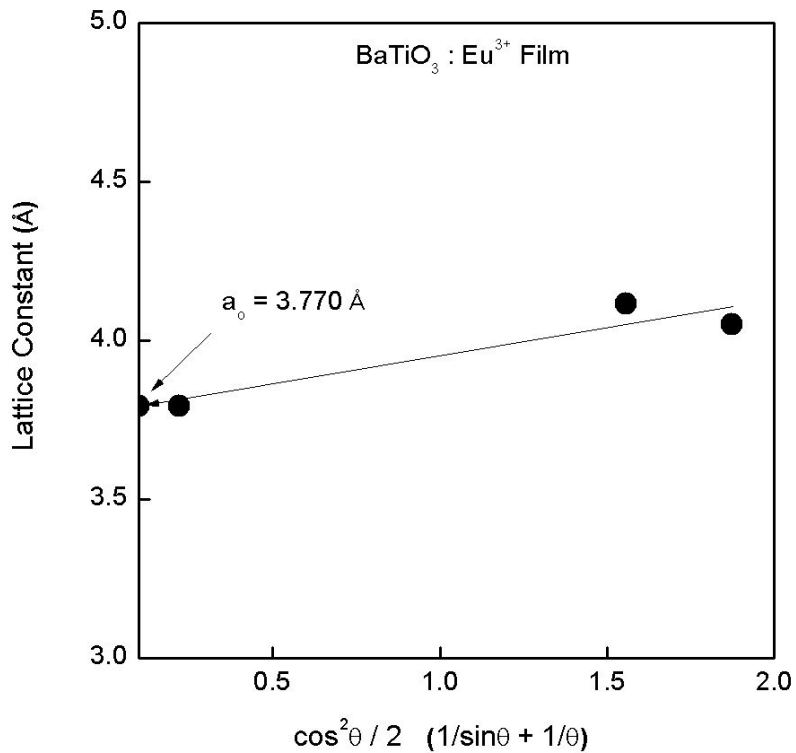


Fig. 17. Lattice constant  $a_0$  of the  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  films deposited with  $\text{Eu}^{3+}$  concentration of 1 mol%.

또한  $\text{BaTiO}_3$  박막의 미세한 결정의 크기는 Debye-Scherrer 식[93]을 이용하여  $\text{BaTiO}_3$  박막의 (110)면을 X-선 회절무늬 세기와 반치 폭(FWHM)으로부터 계산하였다.

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \Theta_B} \quad (3 - 1)$$

여기서  $t$ 는 결정입자의 크기,  $B$ 는 X-선 회절무늬 피크의 최대강도의 1/2이 되는

곳에서 측정된 회절선의 반치 폭이다. 그리고  $\lambda$ 는 X-선 파장,  $\theta_B$ 는 회절무늬 피크의 위치이다.

그림 18은 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 성장 온도에 따른 결정립의 크기를 나타낸 것이다. BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정크기는 350 ~ 400 °C의 온도 범위에서는 약 9.77 nm에서 8.88 nm로 약간 감소하다가 400 ~ 425 °C의 온도 범위에서는 12.21 nm로 약간 증가하였다. 그리고 425 ~ 450 °C의 온도 범위에서는 일정하다가 450 ~ 500 °C의 온도 범위에서는 결정크기가 12.21 nm에서 8.14 nm로 감소하였다. 350 ~ 500 °C까지 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정크기는 대체적으로 약 8.14 ~ 12.21 nm 이었다. 이 결과는 Y. Kobayashi 등이 ball milling 방법으로 합성시킨 결정크기의 결과 값 10 nm ~ 21 nm 와 일치한다[94].

그림 19는 400 °C에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 650 °C의 온도에서 각각 30 분, 60 분, 90 분 동안 열처리한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정크기를 나타낸 것이다. 열처리한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정크기는 30 분에서 60 분 까지 열처리하는 동안 8.14 nm에서 8.88 nm로 약간 증가하다가 60 분에서 90 분 까지는 일정하였다. 30 분, 60 분, 90 분 동안 열처리한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정크기는 대체적으로 8.14 ~ 8.88 nm로 나타났다. 이러한 결과는 그림 18과 비교했을 때 열처리 전보다 열처리 후에 약간 감소하였다. 열처리 후에 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정크기가 감소한 이유는 열처리 시 BaTiO<sub>3</sub> 박막에서 변형력이 작용하기 때문으로 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 원자사이의 간격, 즉 격자상수와 결정크기가 열처리 시 감소하기 때문이다. 이러한 결과는 X. M. Lu[92] 와 Vasant Kumar와 Mansigh[104]의 결과와도 일치함을 알 수 있다.

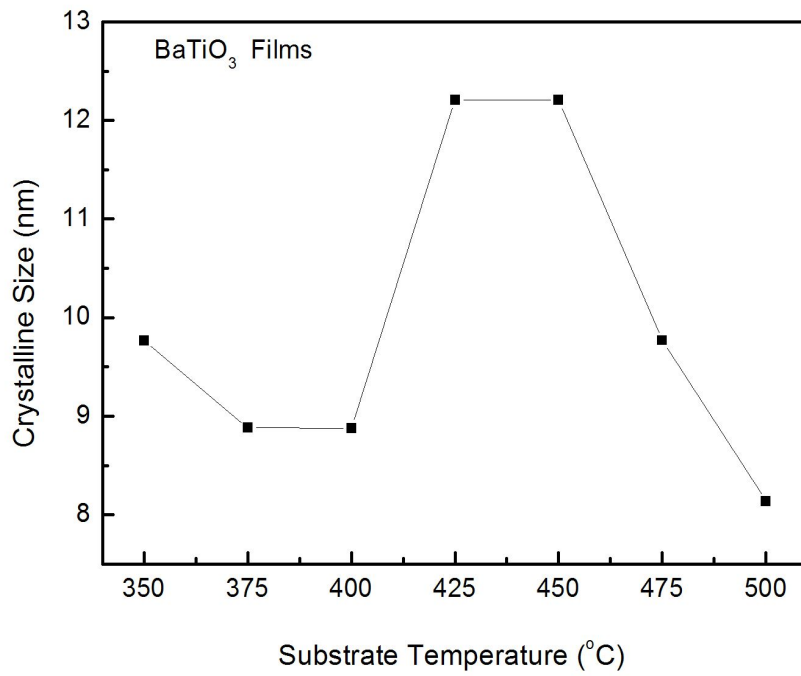


Fig. 18. Variation crystalline size of the BaTiO<sub>3</sub> films with substrate temperature.

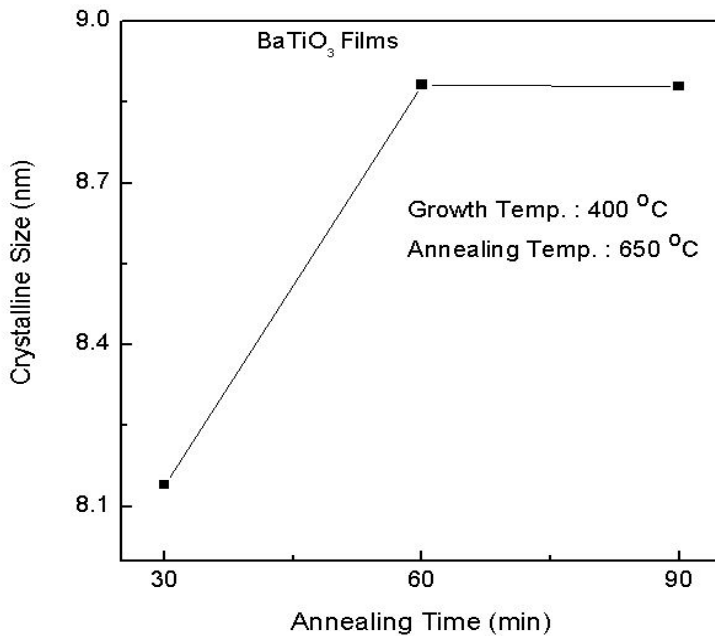


Fig. 19. Crystalline size of the BaTiO<sub>3</sub> films annealed at substrate temperature of 650 °C.

그림 20은 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 불순물로 첨가한 Eu<sup>3+</sup> 이온의 첨가 농도에 따른 결정크기를 나타낸 것이다. 불순물 Eu<sup>3+</sup> 이온을 0.0 ~ 1.0 mol % 첨가했을 때는 결정크기가 2.63 nm에서 4.37 nm까지 증가하다가 2.0 mol %의 불순물을 첨가했을 때는 2.20 nm로 감소하였다. 그리고 2.5 mol %까지는 결정크기가 일정하다가 다시 3.0 mol %의 불순물을 첨가했을 때는 3.29 nm로 결정크기가 약간 증가하였다. 0.0 ~ 3.0 mol %의 불순물 첨가 농도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 대체적인 결정크기는 약 2.20 ~ 4.36 nm 이었다. 이것은 D. Hreniak[109] 등이 연구한 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 결정크기 약 2.205 ~ 4.368 nm의 결과와 잘 일치한다. 또한 Eu<sup>3+</sup> 이온의 불순물을 첨가했을 때 결정크기의 변화는 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막 성장의 소결온도와 불순물 Eu<sup>3+</sup> 이온의 첨가 농도에 의존하는데, 이는 R. Pazik[95] 등이 연구한 결과와도 일치한다.

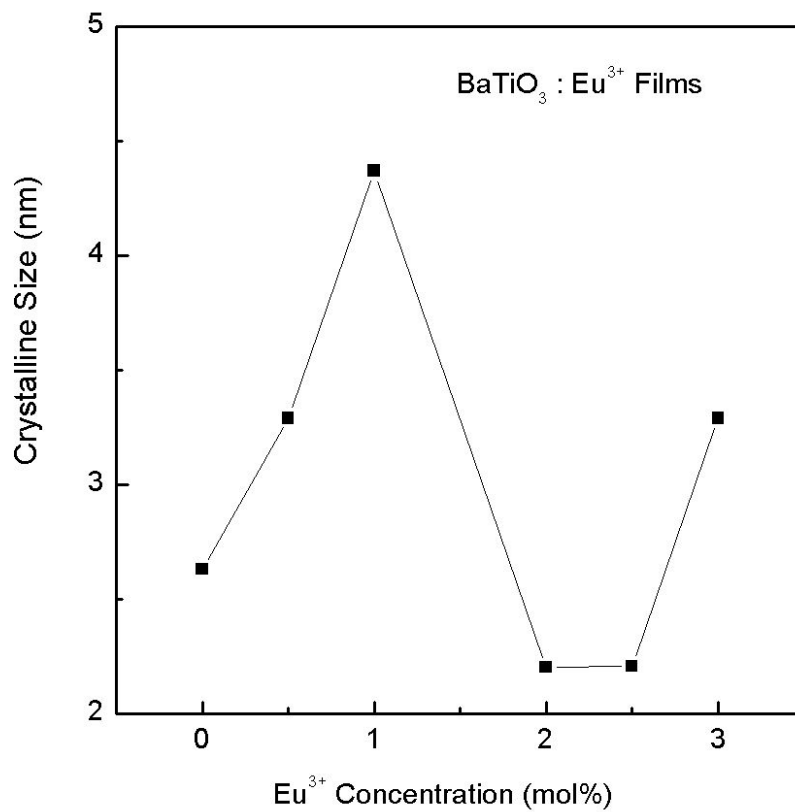


Fig. 20. Crystalline size of the BaTiO<sub>3</sub> : Eu<sup>3+</sup> films.

## B. BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 표면 형태와 화학 양론적 조성비

### 1. BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 표면 형태

그림 21은 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 성장 온도 변화에 따른 표면 형태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. (a), (b), (c), (d)는 기판의 온도를 각각 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C 에서 유리기판 위에 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 표면 사진이다. (a), (b), (c)에서는 큰 덩어리의 입자들이 보이다가 성장 온도가 증가함에 따라 육각형 모양과 사각형 모양의 입자들이 유리기판 위에 고르게 분포하였고, 입자의 밀도도 증가하였다. 이와 같이 큰 덩어리가 보이는 현상은 I. Gallily 등이 분무열분해법으로 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 표면 형태를 분석하여 얻은 결과에서 언급한 것처럼 이러한 큰 입자들은 브라운 운동으로부터 야기된 물방울 응고 때문이다[96 ~ 99].

그림 22는 400 °C에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 일정한 온도 650 °C에서 열처리한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 열처리 시간에 따른 표면 형태를 관찰한 결과이다. (a), (b), (c)는 각각 30 분, 60 분, 90 분 동안 열처리한 박막의 표면 형태를 나타낸 것으로 열처리한 박막의 표면 형태는 열처리 시간이 증가할수록 육각형 모양과 사각형 모양의 입자들이 고르게 분포하였다.

그림 23은 불순물 Eu<sup>3+</sup> 이온을 첨가시켜 유리기판 위에 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 표면 사진을 나타낸 것이다. (a), (b), (c), (d)는 불순물로 첨가한 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도를 0.0 ~ 3.0 mol % 까지 각각 1.0 mol % 씩 증가시키면서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 표면 사진으로 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 결정입자들이 고르게 분포하였다. 그림 21 ~ 23을 분석한 결과 열처리 온도와 시간, 그리고 불순물 Eu<sup>3+</sup> 이온의 첨가 농도가 BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 표면형태, 난알의 크기, 난알의 경계 폭 등에 약간 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

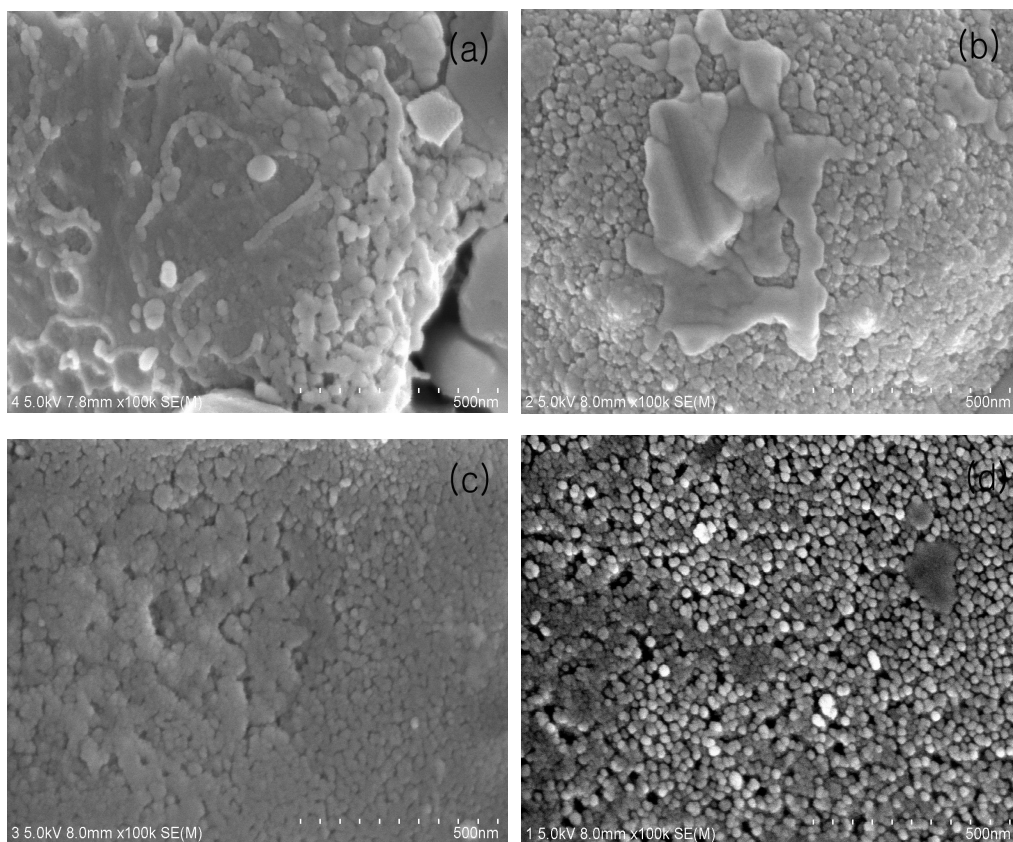


Fig. 21. The surface morphologies of the BaTiO<sub>3</sub> films prepared at various temperature ( $\times 100,000$ ). (a) 350 °C, (b) 400 °C, (c) 450 °C, (d) 500 °C.



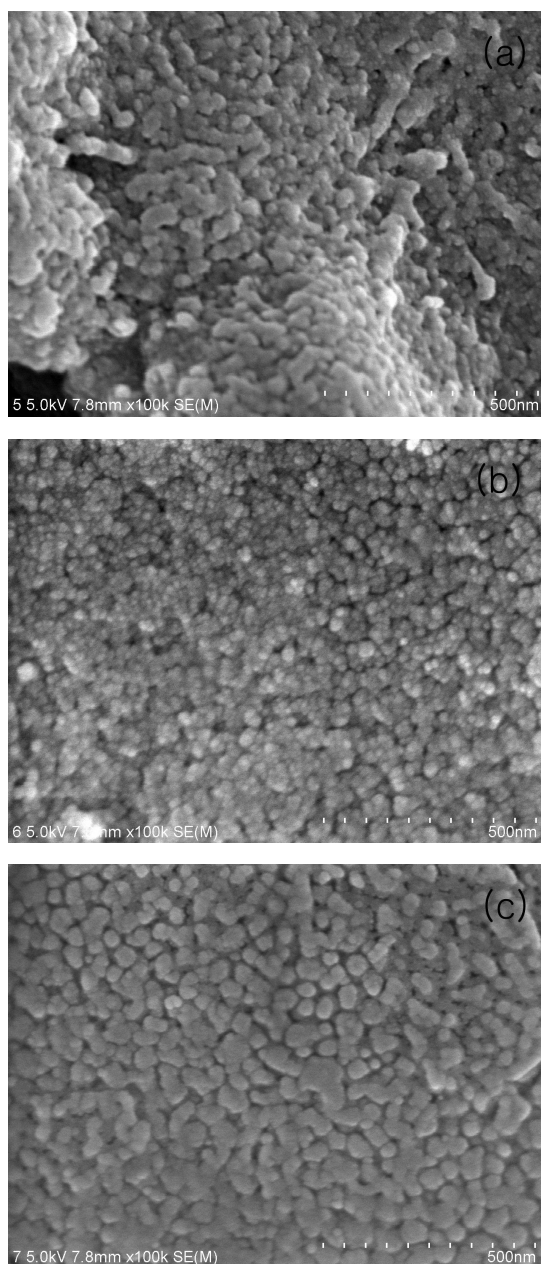


Fig. 22. The surface morphologies of the BaTiO<sub>3</sub> films prepared at annealing temperature of 650 °C ( $\times 100,000$ ). (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min.

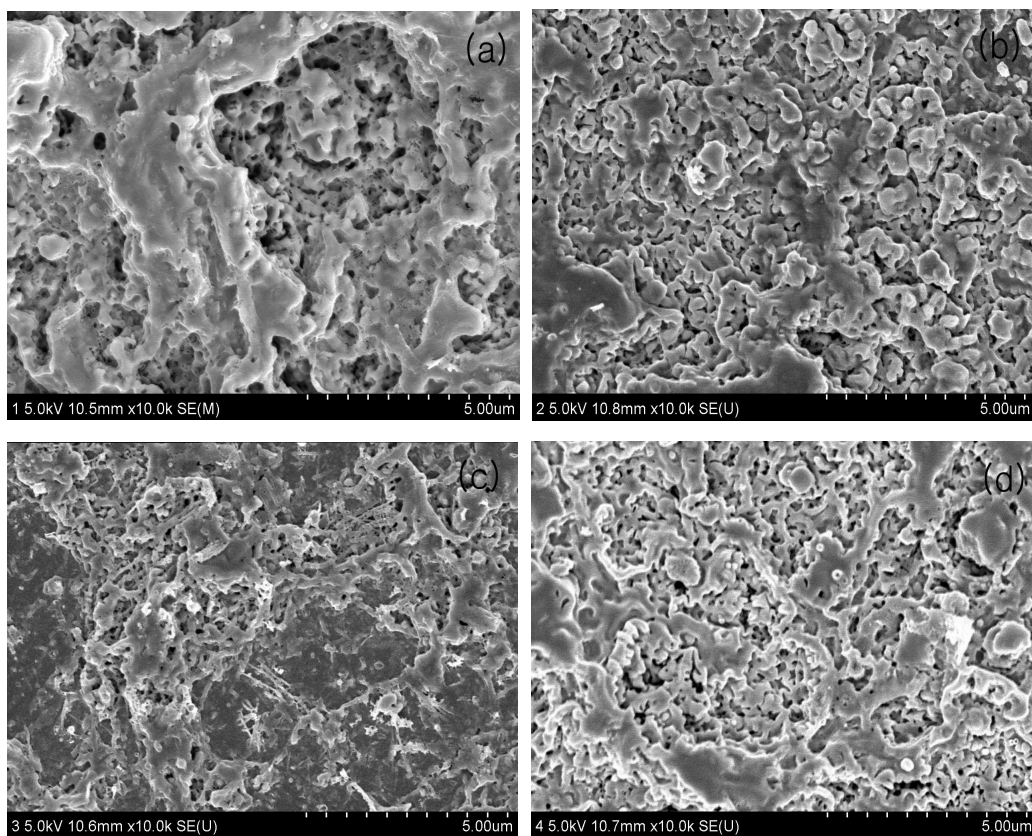


Fig 23. The surface morphologies of the BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> films deposited with various Eu<sup>3+</sup> concentration ( $\times 10,000$ ). (a) 0.0 mol %, (b) 1.0 mol %, (c) 2.0 mol %, (d) 3.0 mol %.

## 2. BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 화학 양론적 조성비

그림 24는 성장 온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 EDS 스펙트럼을 나타낸 것으로 (a), (b), (c), (d)는 각각 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막이다. 그림 25는 400 °C에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 650 °C에서 열처리하여 제조한 열처리 시간 변화에 따른 EDS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

그림 24, 25의 EDS 스펙트럼 결과에서 Ba와 Ti 이외에 Si와 O에 대한 봉우리가 관측되었는데, 이들은 유리기판으로부터 방출된 봉우리로 판단된다. BaTiO<sub>3</sub> 박막의 EDS 스펙트럼 측정 시 표준 시료로는 Ba L-line (BaF<sub>2</sub>)와 Ti K-line (Ti)를 사용하였다. BaTiO<sub>3</sub> 박막의 각 원소에서 방출되는 Ba와 Ti의 특성 X-선 피크의 면적을 환산하여 시료를 구성하고 있는 각 원소의 화학 양론적 조성을 분석한 결과 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 Ba : Ti의 비는 박막 제조 시 사용한 분무 용액의 Ba : Ti의 비와 일치하였다. BaTiO<sub>3</sub> 박막의 조성 성분 분석 시 시료와 유리기판에서 나오는 O의 피크는 분해할 수 없어서 계산에서 제외하였다.

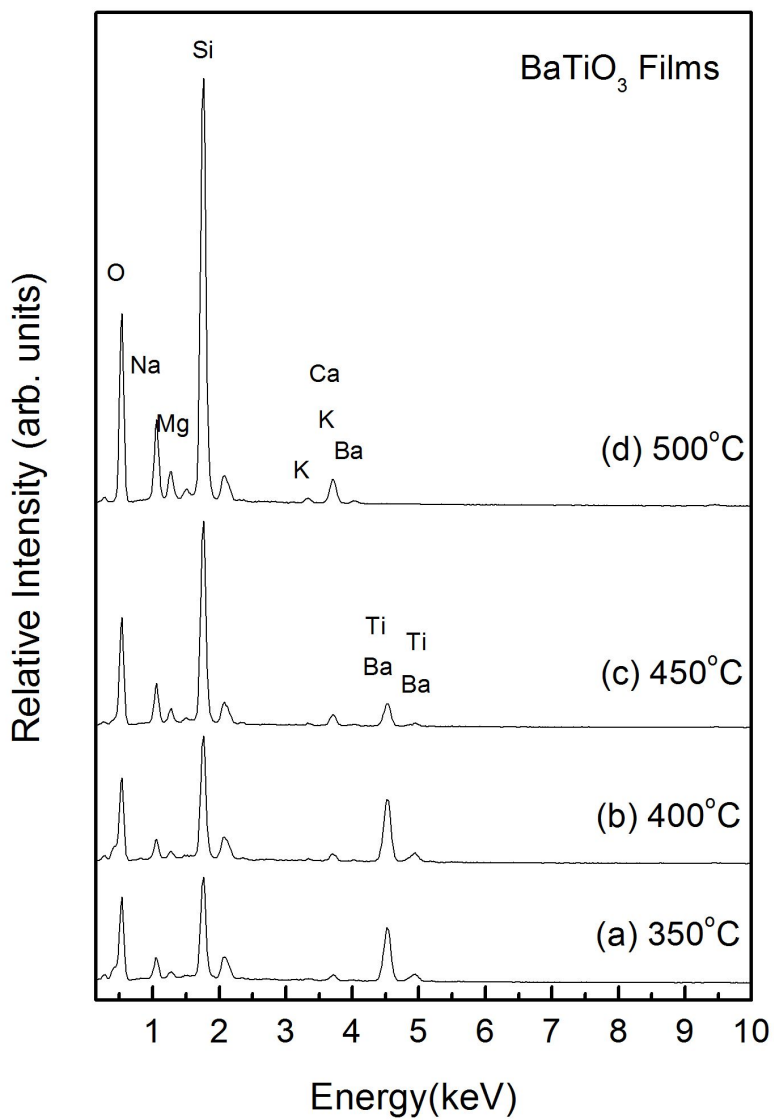


Fig. 24. EDS spectra of the BaTiO<sub>3</sub> films deposited at various substrate temperature.

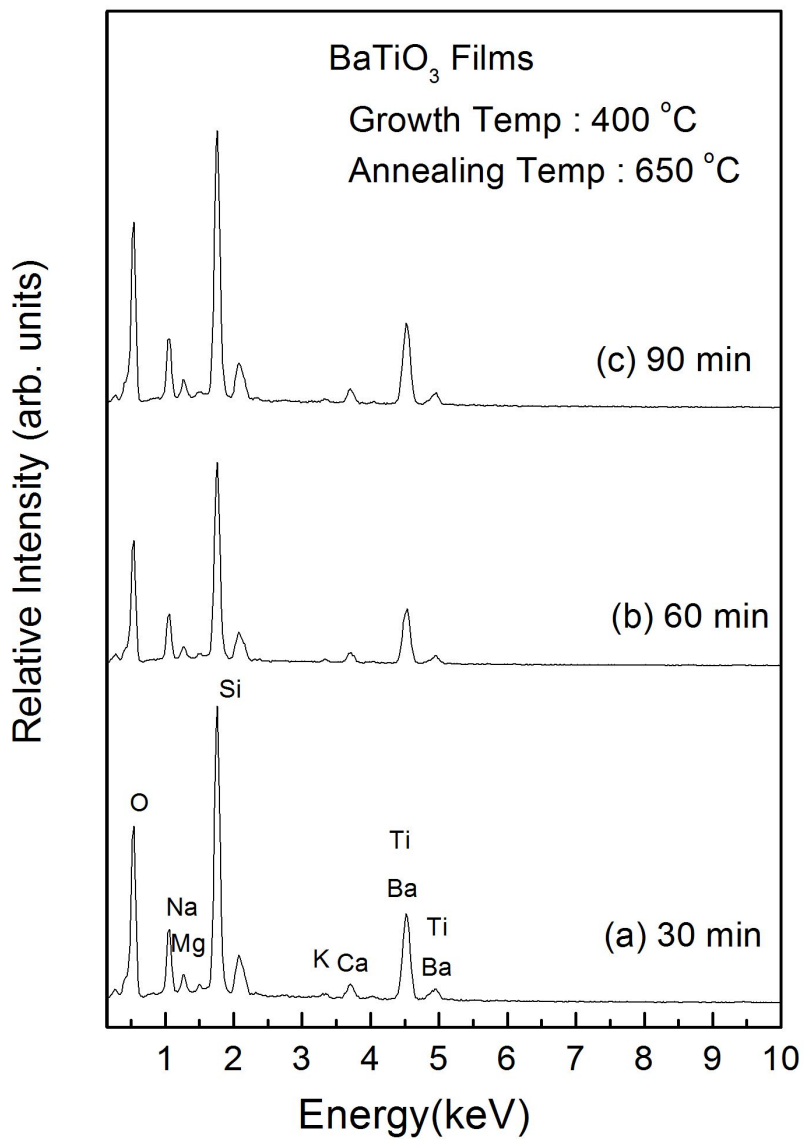


Fig. 25. EDS spectra of the BaTiO<sub>3</sub> films prepared at annealed at 650 °C.

표 6은 400 °C에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 650 °C에서 각각 30 분, 60 분, 90 분 동안 열처리하여 제조한 시료의 화학 양론적 조성비를 요약한 것이다. 30 분 동안 열처리한 BaTiO<sub>3</sub> 박막에서 Ba : Ti의 특성 X-선 피크의 면적을 환산하여 결정한 시료의 화학 양론적 조성비 즉 Ba : Ti의 비는 89.67 : 89.54 임을 알 수 있었다. 이처럼 시료의 금속 이온의 비는 시료를 제조할 때 사용한 분무용액의 금속 이온의 비와 EDS 검출기 분해능 ( $\pm 0.5$  at. %)의 오차 범위 내에서 거의 일치하였다.

Table 6. EDS results of the BaTiO<sub>3</sub> film annealed at 650 °C in air.

	Time (min)	Ba (at. %)	Ti (at. %)
Growth Temp : 400 °C	30	89.67	89.54
Annealing Temp : 650 °C	60	9.47	9.61
	90	0.86	0.85

그림 26은 불순물 Eu<sup>3+</sup> 이온의 첨가 농도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 EDS 스펙트럼을 나타낸 것으로 (a), (b), (c), (d)는 불순물로 첨가한 Eu<sup>3+</sup> 이온 농도를 0.0 ~ 3.0 mol % 까지 각각 1.0 mol % 씩 증가시키면서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막이다. 그림의 EDS 스펙트럼 결과에서 Ba, Ti와 Eu 이외에 Si와 O에 대한 봉우리가 관측되었는데, 이들은 유리기판으로부터 방출된 봉우리로 판단된다. BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 EDS 스펙트럼 측정 시 표준 시료로는 Ba L-line (BaF<sub>2</sub>), Ti K-line (Ti)와 Eu L-line (EuF<sub>3</sub>)를 사용하였다. 그림 24와 동일한 방법으로 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막을 구성하고 있는 각 원소의 화학적 조성을 분석한 결과 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 Ba : Ti : Eu의 비는 박막 제조 시 사용한 분무 용액의 Ba : Ti : Eu의 비와 일치하였다. 또한 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 조성 성분 분석 시 시료와 유리기판에서 나오는 O의 피크는 분해할 수 없어서 계산에서 제외하였다.

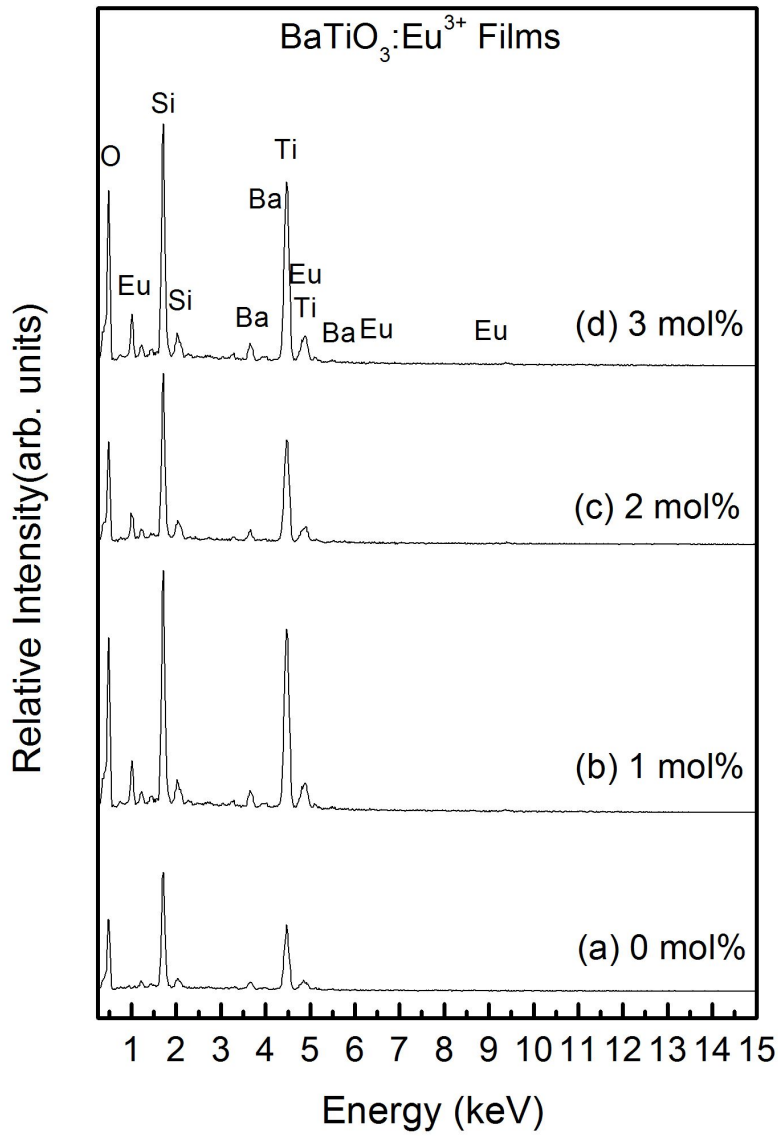


Fig. 26. EDS spectra of the BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> films deposited with various Eu<sup>3+</sup> concentration.

표 7은 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 불순물 첨가 농도에 따른 화학 양론적 조성비를 요약한 것이다. 불순물 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도를 3.0 mol % 첨가한 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막에서 Ba : Ti : Eu의 특성 X-선 피크의 면적을 환산하여 결정된 시료의 화학 양론적 조성비, 즉 Ba : Ti : Eu의 비는 15.86 : 15.85 : 0.21 임을 알 수 있었다. 표에서 나타낸 것처럼 각각의 불순물을 첨가한 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 금속이온의 비는 박막 제조 시 사용한 분무용액의 금속 이온의 비와 EDS 검출기 분해능 ( $\pm 0.5$  at. %)의 오차 범위 내에서 거의 일치하였다.

Table 7. EDS results of the BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> film annealed at 650 °C in air.

(mol %)	Ba (at. %)	Ti (at. %)	Eu (at. %)
0.0	12.97	12.92	0.00
1.0	15.06	15.27	0.01
2.0	15.01	15.05	0.10
3.0	15.86	15.85	0.21

### C. BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 광학적 특성

#### 1. BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 광투과율과 광흡수율

BaTiO<sub>3</sub> 박막의 광투과율 스펙트럼은 UV-VIS-NIR Spectrophotometer를 사용하여 측정하였으며, 그림 27은 성장 온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 박막에 입사한 빛의 광투과율을 나타낸 것이다. BaTiO<sub>3</sub> 박막의 광투과율은 성장 온도가 350 ~ 425 °C의 범위에서는 18 ~ 50 % 정도였으나, 그 이상의 온도인 450 ~ 500 °C에서는 55



~ 90 % 정도였다. 따라서 박막의 성장 온도가 증가함에 따라 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 광투과율이 증가함을 알 수 있다.

그림 28은 400 °C에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 650 °C에서 열처리하여 제조한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 열처리 시간 변화에 따른 광투과율을 나타낸 것이다. 350 nm 이하 영역에서는 시료에 입사한 빛이 거의 흡수가 일어나며, 360 nm 영역부터 시료의 광투과율이 서서히 증가하였다. 또한 800 ~ 1200 nm 영역에서 광투과율은 20 ~ 50 % 이었다.

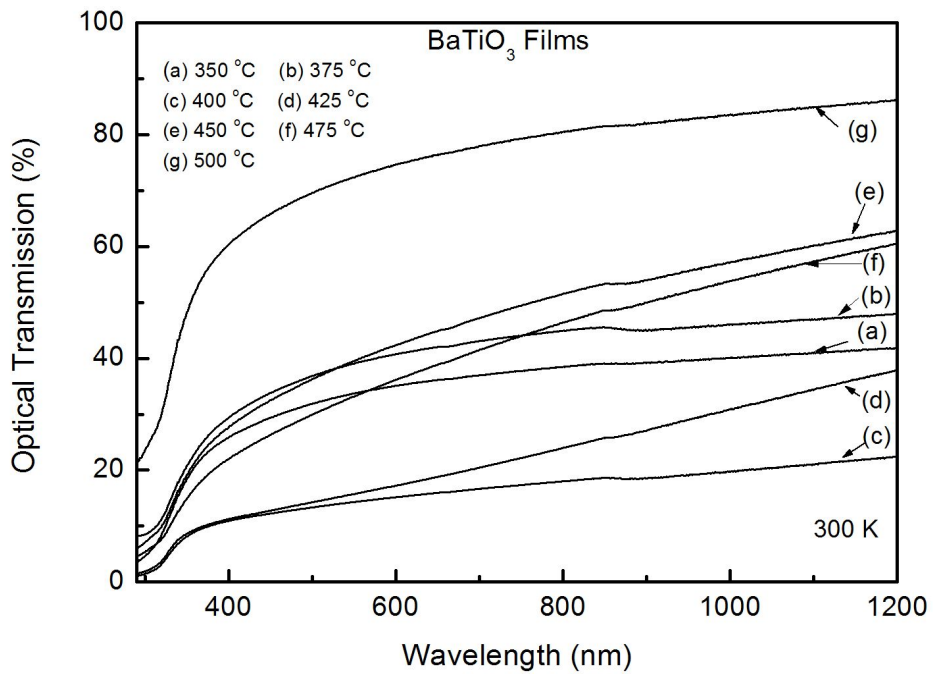


Fig. 27. Optical transmission spectra of the BaTiO<sub>3</sub> films deposited at various substrate temperature.

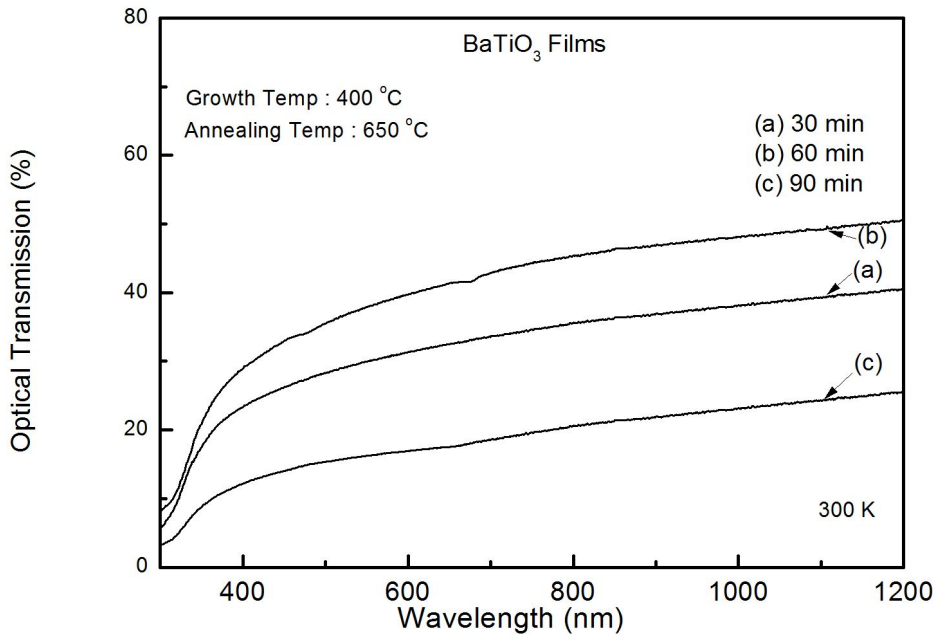


Fig. 28. Optical transmission spectra of the BaTiO<sub>3</sub> films prepared at annealing temperature of 650 °C.

BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 광흡수율 스펙트럼은 UV-VIS-NIR Spectrophotometer를 사용하여 측정하였으며, 그림 29는 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 불순물 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막에 입사한 빛의 광흡수율을 나타낸 것이다. BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 광흡수의 기초 흡수단은 0.0 ~ 1.0 mol %의 불순물 Eu<sup>3+</sup> 이온을 첨가한 시료에서는 단파장 영역으로 약간 이동하는 반면, 그 이상의 불순물 Eu<sup>3+</sup> 이온을 첨가한 시료에서는 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 광흡수 기초 흡수단이 장파장 영역으로 이동함을 알 수 있었다.

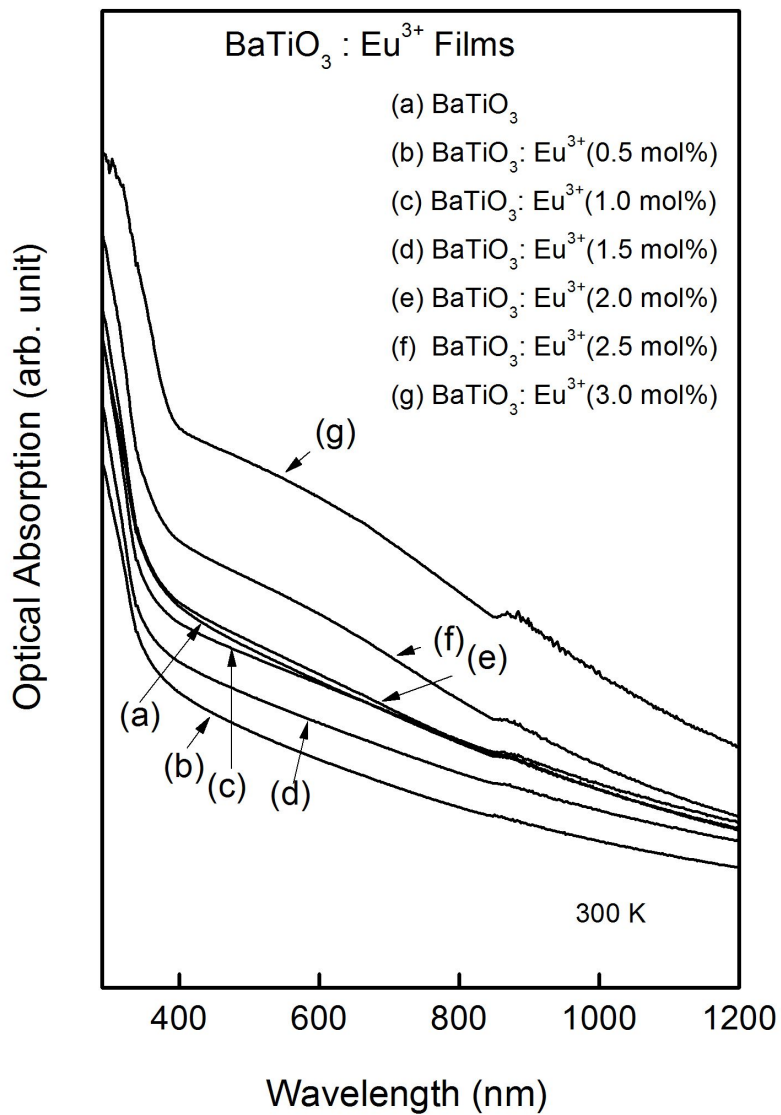


Fig. 29. Optical absorption spectra of the BaTiO<sub>3</sub> : Eu<sup>3+</sup> films deposited with various Eu<sup>3+</sup> concentration.

## 2. BaTiO<sub>3</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 광학적 에너지갭

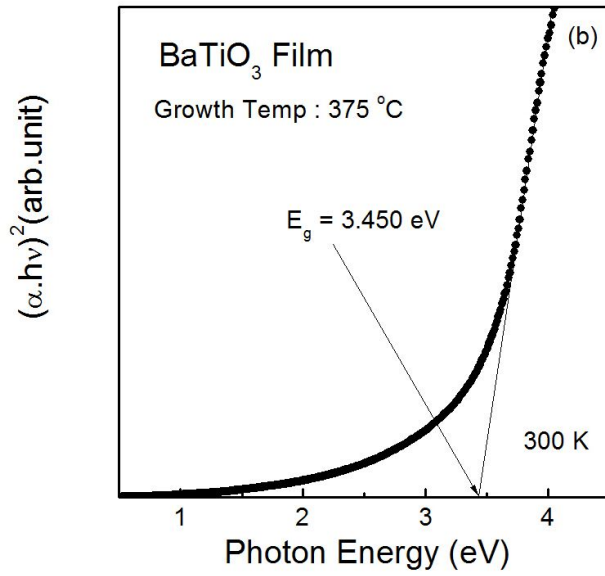
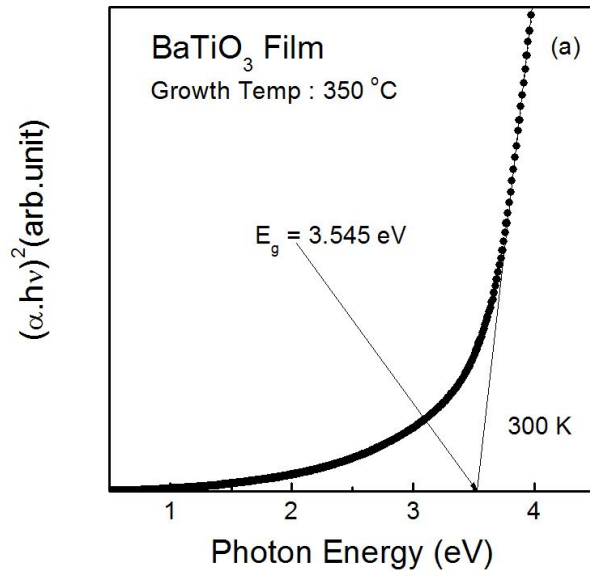
BaTiO<sub>3</sub> 박막의 광학적 에너지갭은 광흡수 스펙트럼에서 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 광흡수 계수( $\alpha$ )와 시료에 입사한 빛 에너지( $h\nu$ )의 관계식[100, 101]

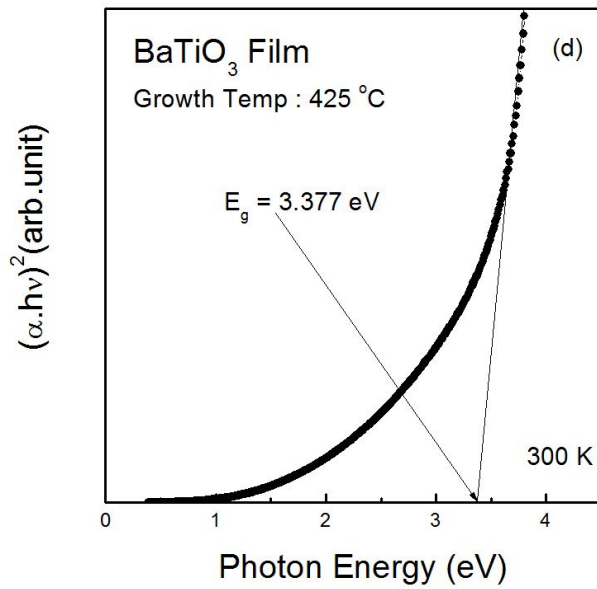
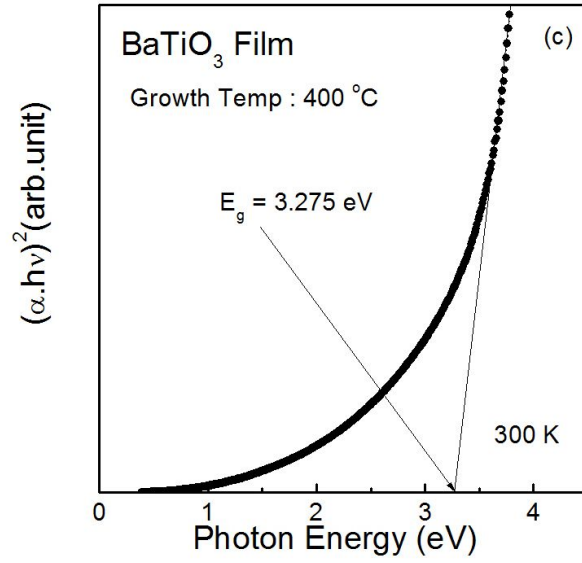
$$(\alpha \cdot h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (3 - 2)$$

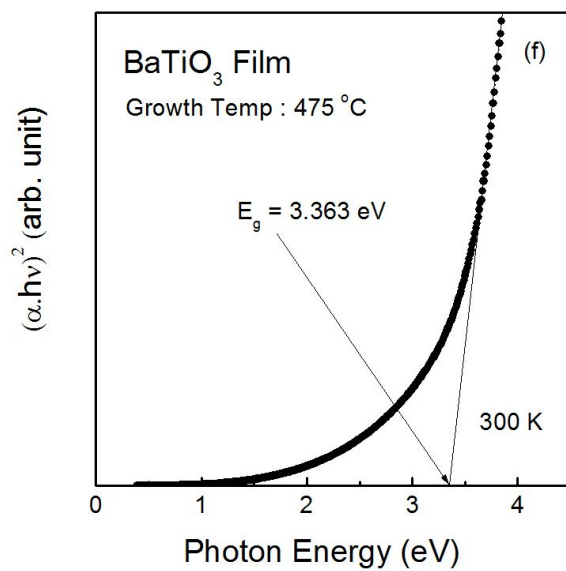
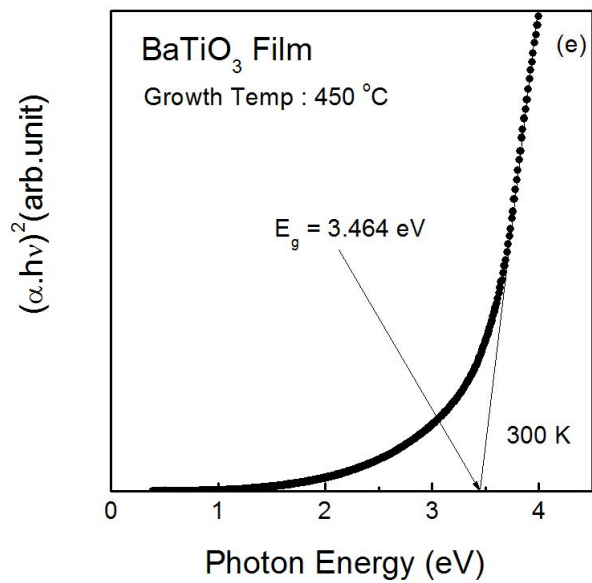
으로부터 구할 수 있다. 여기서  $A$ 는 상수이고,  $h\nu$ 는 시료에 입사한 빛 에너지,  $E_g$ 는 시료의 광학적 에너지갭이다.  $n$ 은 광학적 전이에 의존하며,  $n = 2$  인 경우는 직접 전이,  $n = 1/2$  인 경우는 간접 전이이다. BaTiO<sub>3</sub> 박막의 직접 전이 광학적 에너지갭은  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과 광자 에너지에 대한 곡선의 직선 부분에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점을 외삽하여 구하였고, 간접 전이 광학적 에너지갭은  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ 과 광자 에너지에 대한 곡선의 직선 부분에서  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = 0$ 인 점을 외삽하여 구하였다.

그림 30은 기판 온도를 350 ~ 500 °C 범위에서 50 °C 씩 증가시키면서 유리기판 위에 성장 시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막에 입사한 빛에너지  $h\nu$ 와  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 의 관계를 나타낸 그림이다. 그림 (a)의  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$  인 점의 직선 부분을 외삽하여 직접 전이 광학적 에너지갭을 구한 결과 값은 3.545 eV 이었다. 또한 375 ~ 500 °C에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 직접 전이 광학적 에너지갭은 그림 (a)의 방법과 동일한 방법으로 구한 결과 각각 3.450, 3.275, 3.377, 3.464, 3.363, 3.509 eV이었다.

그림 31은 BaTiO<sub>3</sub> 박막에 입사한 빛에너지의  $h\nu$ 와  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ 의 관계를 그려 각각의 성장 온도에 따른 간접 전이 광학적 에너지갭을 나타낸 것이다. 그림의  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = 0$  인 점의 직선부분을 외삽하여 간접 전이 광학적 에너지갭을 구한 결과 값은 각각 3.128, 3.027, 3.055, 3.071, 3.041, 3.027, 3.145 eV이었다.







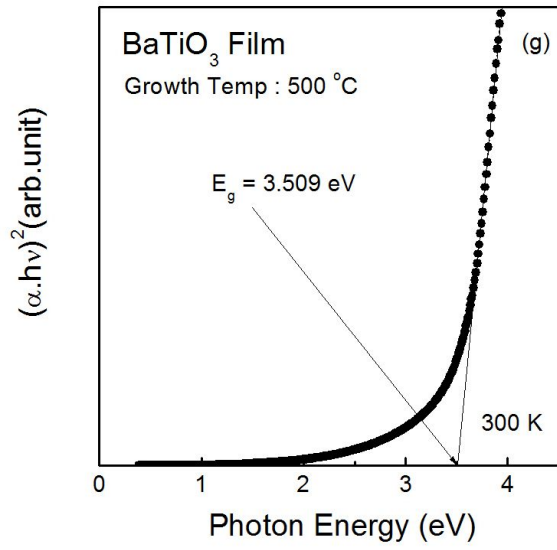
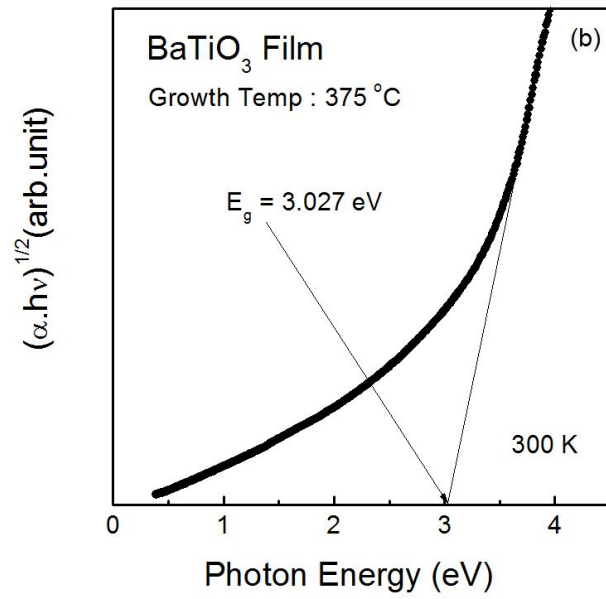
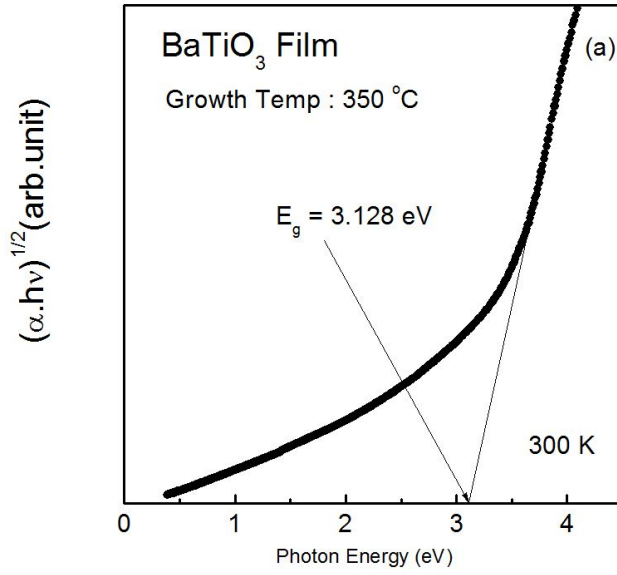
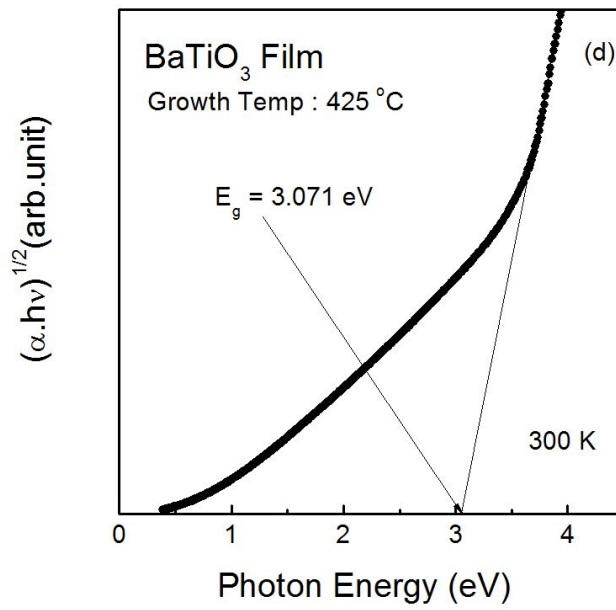
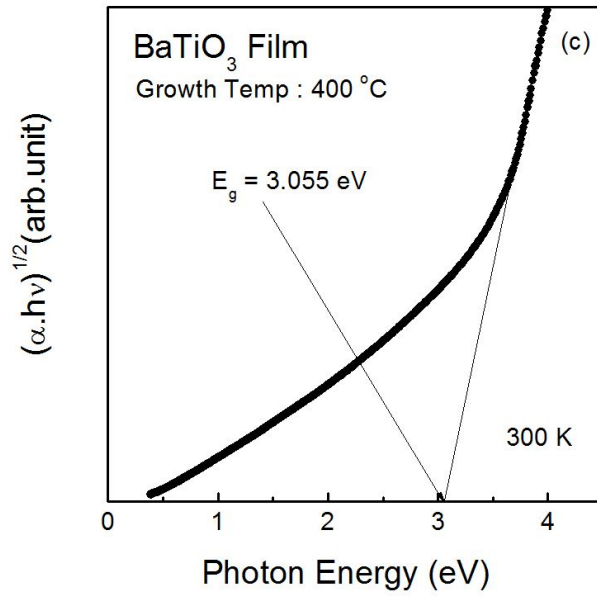
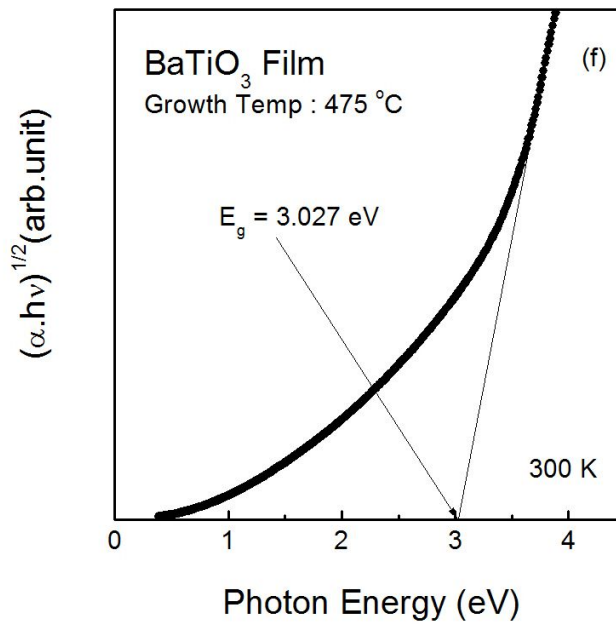
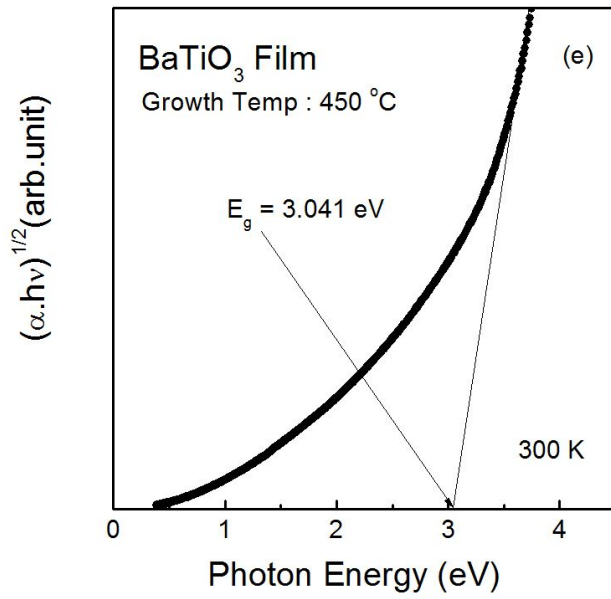


Fig. 30. Plots of  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  of the BaTiO<sub>3</sub> films versus photon energy.  
 (a) 350 °C, (b) 375 °C, (c) 400 °C, (d) 425 °C, (e) 450 °C, (f) 475 °C,  
 (g) 500 °C.









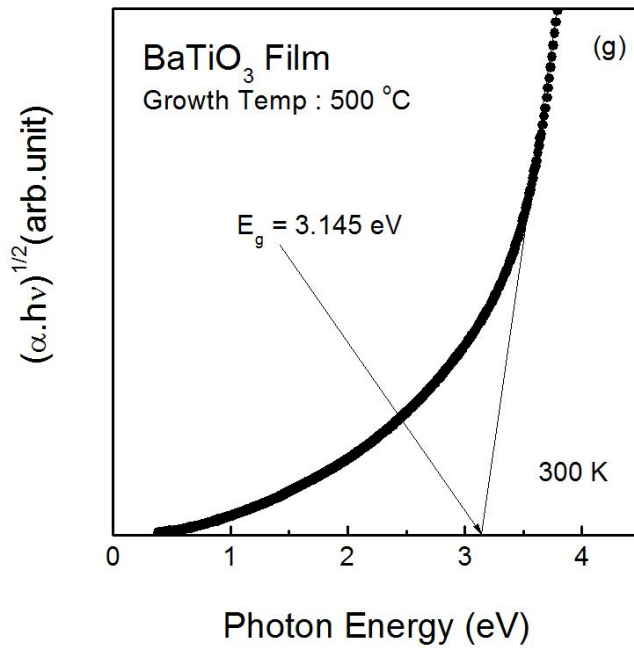


Fig. 31. Plots of  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  of the  $\text{BaTiO}_3$  films versus photon energy.

- (a) 350 °C, (b) 375 °C, (c) 400 °C, (d) 425 °C, (e) 450 °C, (f) 475 °C,  
 (g) 500 °C.

그림 32는 350 ~ 500 °C까지 온도를 50 °C씩 증가시키면서 성장시킨  $\text{BaTiO}_3$  박막의 직접 전이와 간접 전이의 광학적 에너지갭의 변화를 나타낸 그림이다.  $\text{BaTiO}_3$  박막의 성장 온도에 따른 직접 전이 광학적 에너지갭은 3.275 ~ 3.545 eV 이고, 간접 전이 광학적 에너지갭은 3.027 ~ 3.145 eV이었다. 이 결과는 X. M. Lu와 M. N. Kamalasanan 등과 Nickolay Golego의 직접 전이 광학적 에너지갭 결과 값 2.95 ~ 3.95 eV와 비교하면 타당하다고 할 수 있다[92, 102, 103].

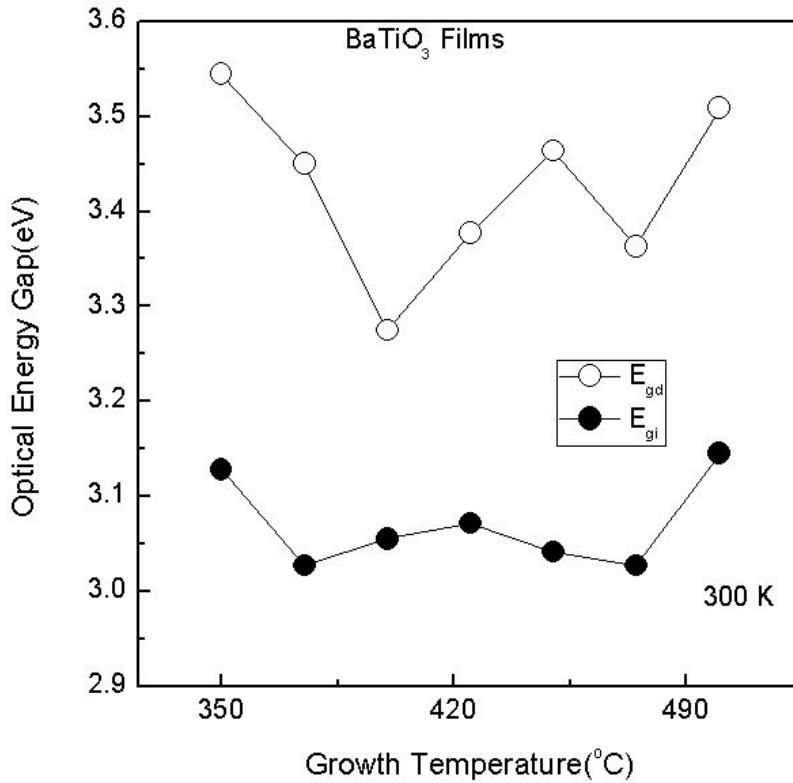


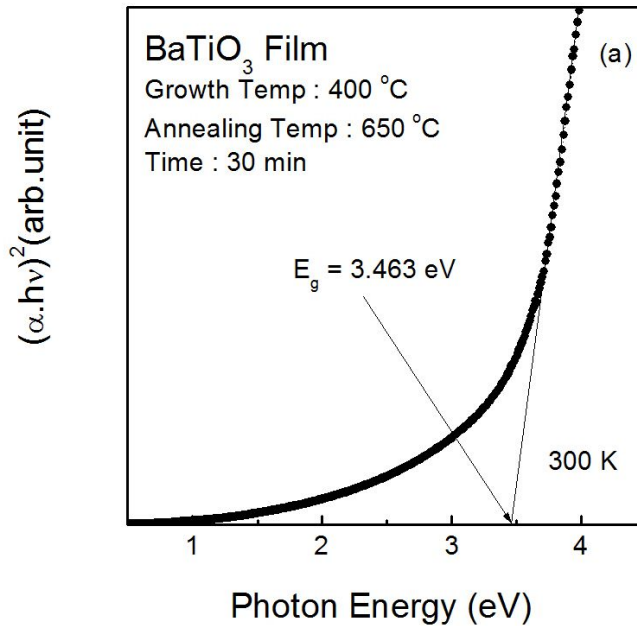
Fig. 32. Direct and indirect energy gap of the BaTiO<sub>3</sub> films versus growth temperature.

그림 33과 34는 400 °C에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 650 °C에서 각각 30 분, 60 분, 90 분 동안 공기 중에서 열처리한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 직접 전이 광학적 에너지갭과 간접 전이 광학적 에너지갭을 나타낸 것이다.

그림 35는 650 °C에서 각각 30 분, 60 분, 90 분 동안 열처리한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 직접 전이와 간접 전이의 광학적 에너지갭의 변화를 나타낸 것이다. 650 °C에서 열처리한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 직접 전이 광학적 에너지갭은 3.307 ~ 3.463 eV이고, 간접 전이 광학적 에너지갭은 2.925 ~ 3.086 eV 이었다.

BaTiO<sub>3</sub> 박막의 열처리 전과 후의 직접 전이 광학적 에너지갭 결과를 비교하면 열처리 전은 3.275 ~ 3.545 eV이고, 열처리 후는 3.307 ~ 3.463 eV로 직접 전이

광학적 에너지갭이 감소하였다. 이처럼 열처리 전과 후의 광학적 에너지갭의 변화는 X. M. Lu[92] 등의 연구결과에서 언급했듯이 격자상수, 그리고 결정크기와 관련이 있다. BaTiO<sub>3</sub> 박막의 격자상수  $a_0$ 는 열처리 전 4.031 Å에서 열처리 후 4.008 Å로 감소하였다. 또한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 성장 온도에 따른 결정크기와 400 °C에서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 650 °C에서 각각 30 분, 60 분, 90 분 동안 열처리한 결정크기를 비교하면, 열처리 전 8.14 ~ 12.21 nm에서 열처리 후 8.14 ~ 8.88 nm로 약간 감소하였다. 따라서 열처리 후 광학적 에너지갭이 감소한 이유는 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 원자사이의 간격, 즉 격자상수와 결정크기가 열처리하면서 감소하기 때문이다[92]. 이 결과는 Vasant Kumar와 Mansigh의 결과와도 일치함을 알 수 있다[104].



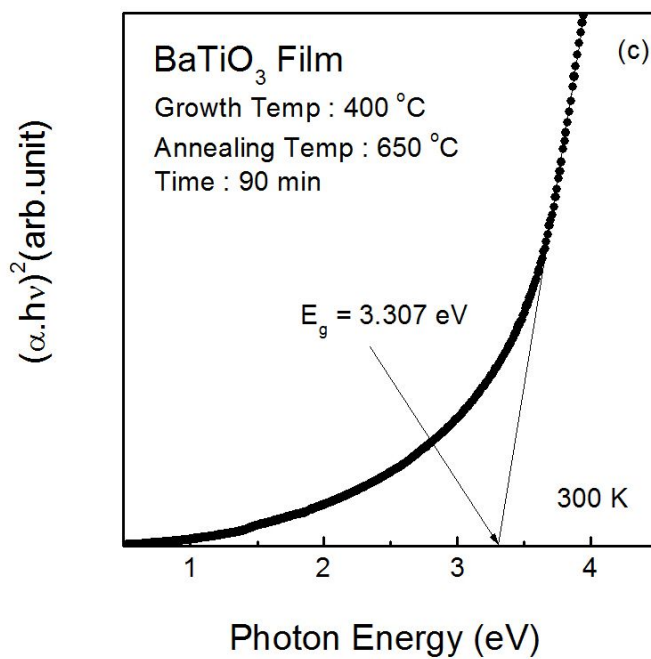
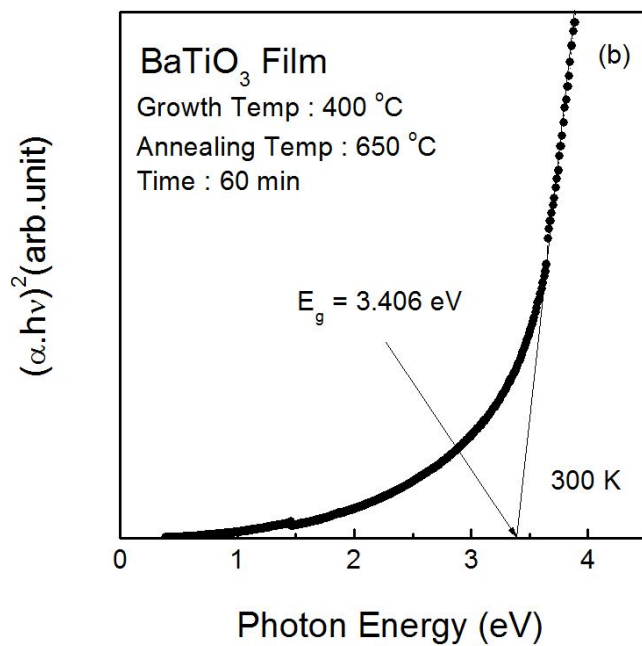
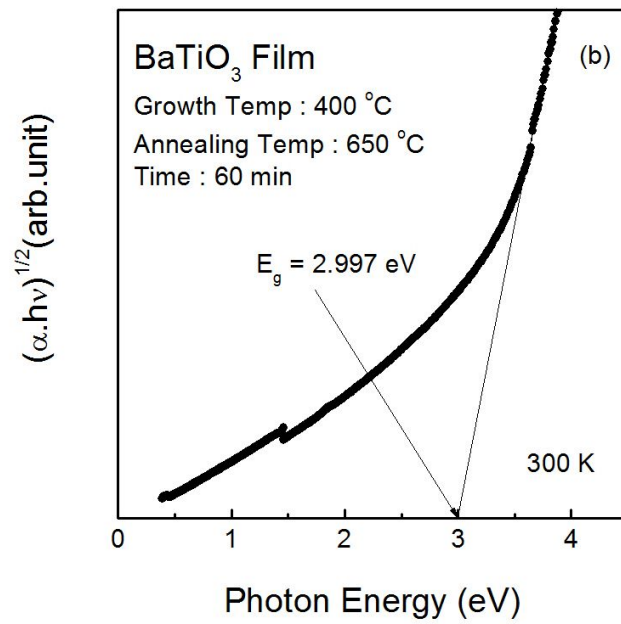
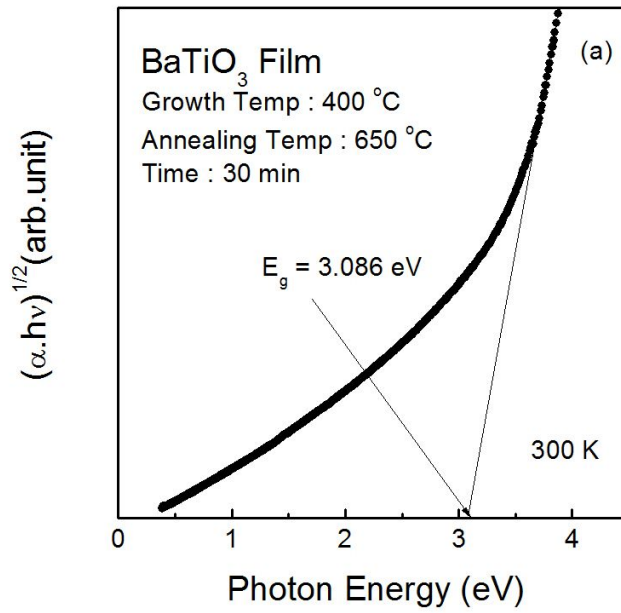


Fig. 33. Plots of  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  of the BaTiO<sub>3</sub> films annealed at 650 °C versus photon energy. (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min.





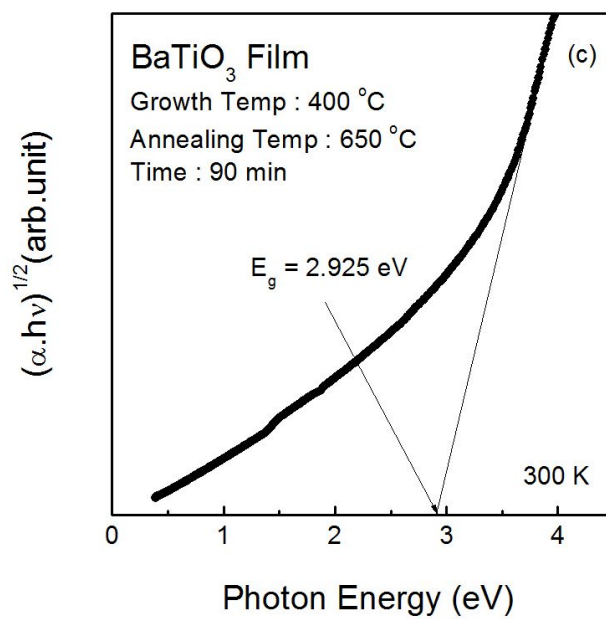


Fig. 34. Plots of  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  of the BaTiO<sub>3</sub> films annealed at 650 °C versus photon energy. (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min.

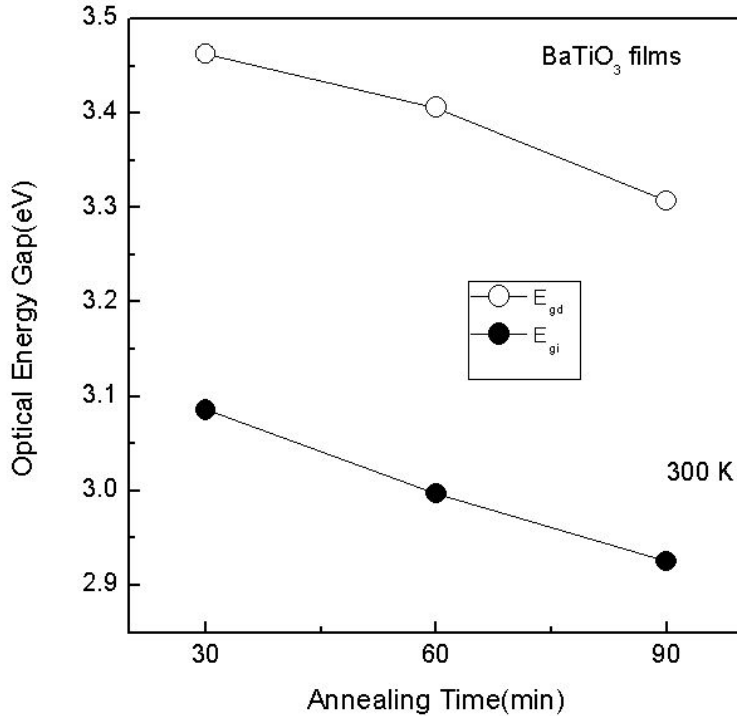


Fig. 35. Direct and indirect energy gap of the BaTiO<sub>3</sub> films versus annealing time.

열처리 후 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정크기에 따른 광학적 에너지갭의 변화를 비교해보면 표 8과 같다. 650 °C에서 열처리 했을 때, 결정크기가 증가하면 직접 전이와 간접 전이의 광학적 에너지갭이 감소하였다. 열처리한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 입자 크기에 대한 광학적 에너지갭의 변화는 원자사이의 간격 즉, 격자상수와 밀접한 관계가 있고[92], 열처리 시 BaTiO<sub>3</sub>의 광학적 에너지갭의 감소는 분극화 현상과 전자-홀 상호 작용을 감소시키는 분자 사이의 공간의 감소 때문이다[104]. 열처리한 BaTiO<sub>3</sub> 박막에서 결정크기가 증가하면 층만된 원자가 띠의 증가로 광학적 에너지갭의 감소 현상이 나타난다. 또 광학적 에너지 갭의 변화는 에너지띠의 뒤틀림을 일으키는 변형력과 띠에서 결정립과 결정립계의 경계 효과 때문일 수도 있다.

Table 8. Variation of the direct and indirect energy gap of the BaTiO<sub>3</sub> film annealed at 650 °C with crystalline size.

Crystalline Size (nm)	Opical Energy Gap (eV)	
	Direct Energy Gap	Indirect Energy Gap
8.140	3.463	3.086
8.882	3.406	2.997
8.879	3.307	2.925

그림 36은 페로브스카이트 구조를 갖는 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 전자구조와 에너지갭의 관계를 나타낸 것이다[105]. 그림에서 위쪽은 전도띠이고 아래쪽은 원자가 띠를 나타낸다. 두 띠에서 가장 작은 에너지 차이는 에너지갭이다. 그리고 가장 낮은 전도 띠 에너지는

$$\Gamma_{25'} = \epsilon_d \quad (3 - 3)$$

로 주어진다. 가장 높은 원자가 띠 에너지는

$$\Gamma_{15+} = \epsilon_p + 2\sqrt{2}(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}) \quad (3 - 4)$$

로 주어져서 에너지갭은

$$E_g = \Gamma_{25'} - \Gamma_{15+} = \epsilon_d - \epsilon_p - 2\sqrt{2}(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}) \quad (3 - 5)$$

이다. 여기서  $\epsilon_d$ 는 티타늄 3d 전자 자리의 에너지이고,  $\epsilon_p$ 는 산소 2p 전자 자리의 에너지이며,  $V_{pp\sigma}$ 는 이웃하는 산소 2p 자리의  $\sigma$  결합 에너지이고,  $V_{pp\pi}$ 는 이웃하는 산소 2p 자리의  $\pi$  결합에너지이다.

$V_{pp\sigma}$  와  $V_{pp\pi}$  모두 원자간 거리가 증가함에 따라 다음과 같이 감소한다.

$$V_{pp\sigma} + V_{pp\pi} = (\eta_{pp\sigma} + \eta_{pp\pi}) (\hbar^2/m) d^{-n} \quad n > 0 \quad (3 - 6)$$

여기서  $\eta_{pp\sigma}$  와  $\eta_{pp\pi}$  의  $\eta$ 은 무차원 상수 (dimensionless coefficients)이고,  $\hbar$ 는 플랑크 상수,  $m$ 은 전자 질량,  $d$ 는 이웃 산소 원자 간 거리이다.

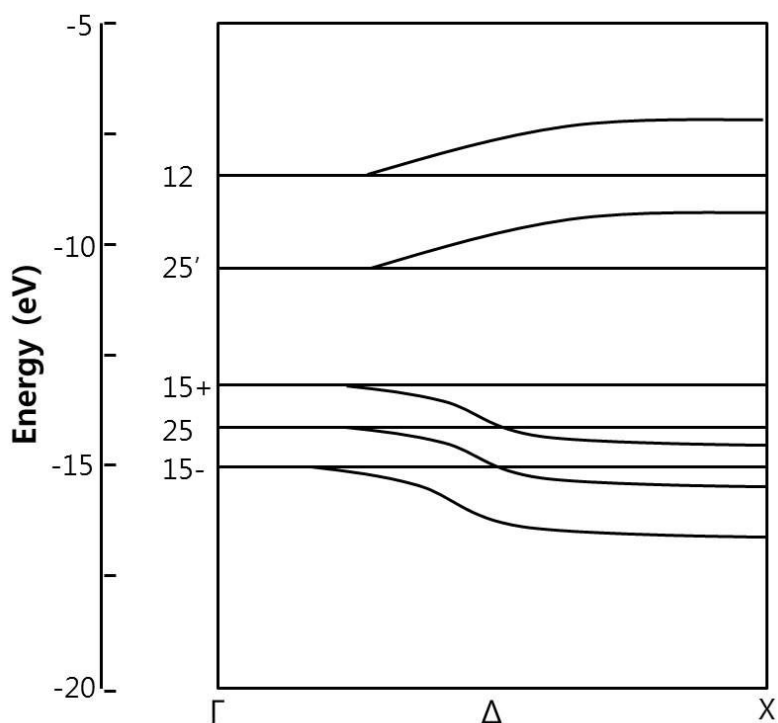
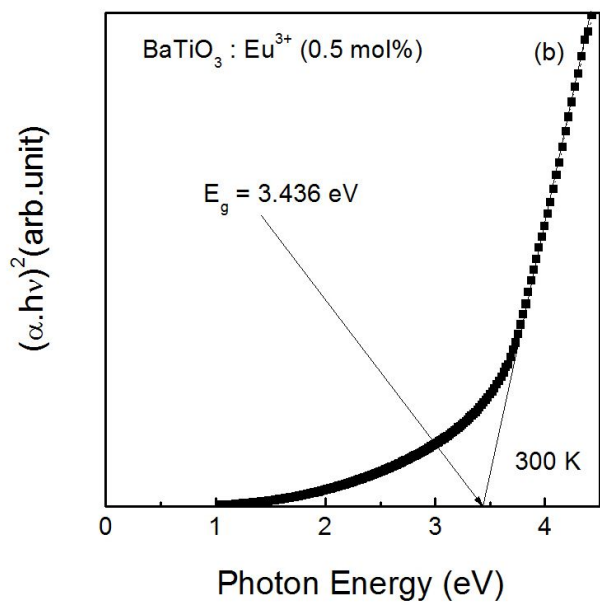
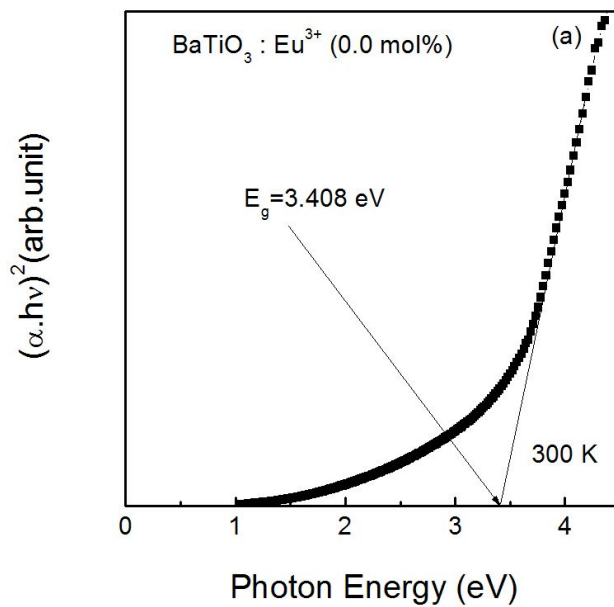
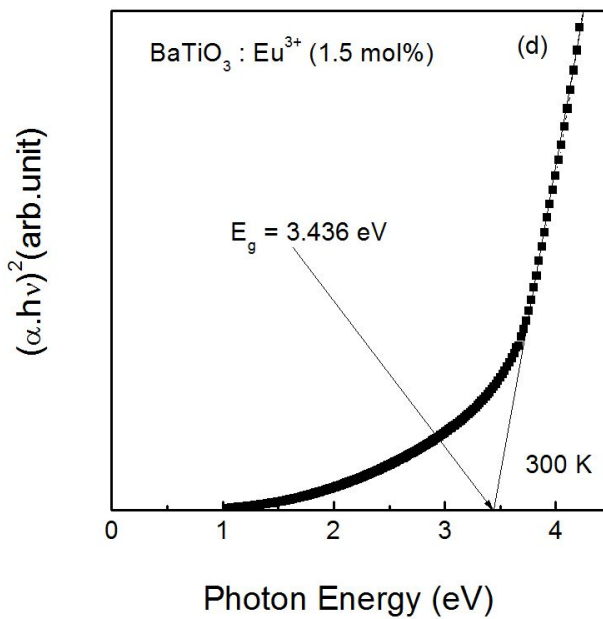
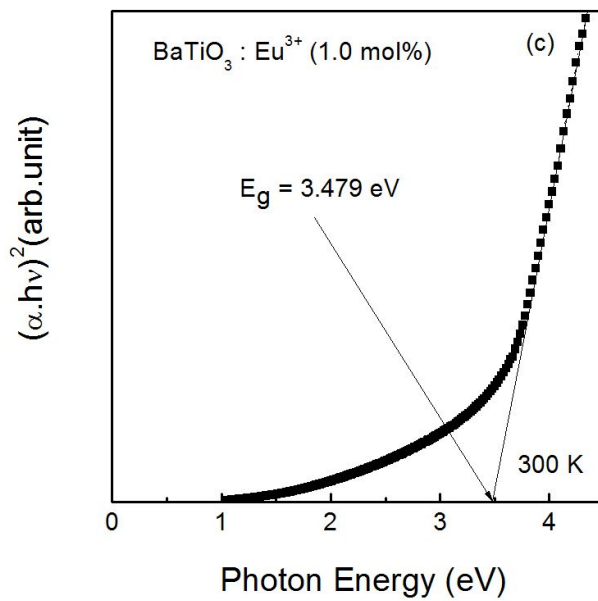


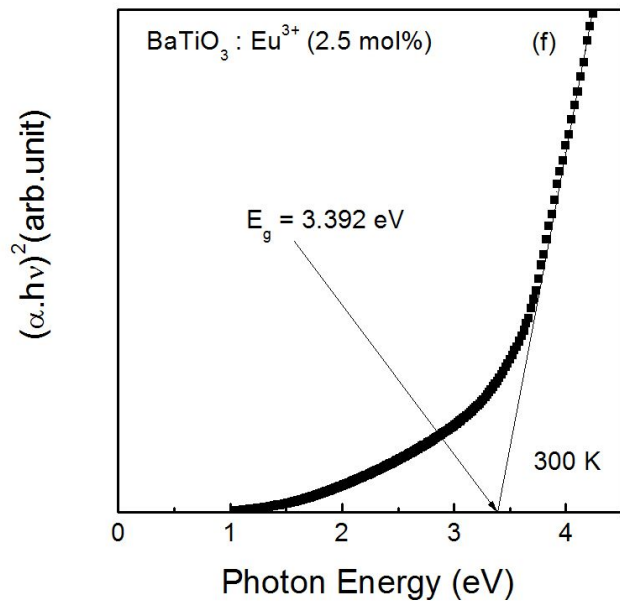
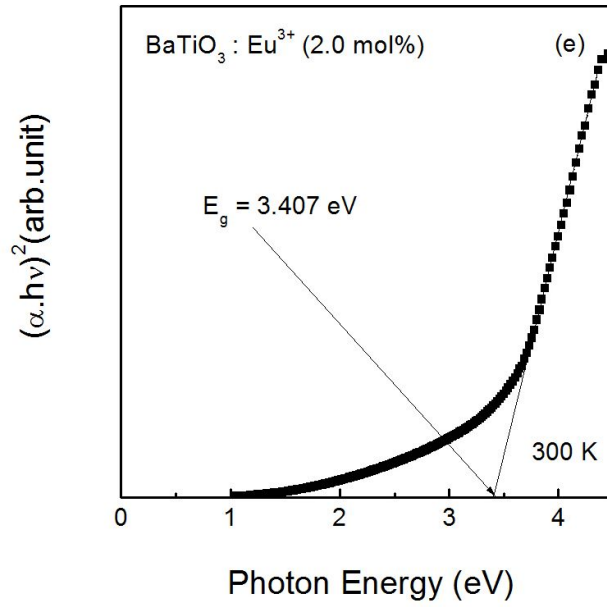
Fig. 36. Electronic structure of perovskite.

그림 37은  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막에 입사한 빛에너지의  $h\nu$ 와  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 의 관계를 나타낸 그림으로  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 직접 전이 광학적 에너지갭을 나타낸 것이다. 그림 (a)의  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$  인 점의 직선 부분을 외삽하여 직접 전이 광학적 에너지갭을 구한 결과 값은 3.408 eV 이었다. 동일한 방법으로 불순물로 첨가한  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 농도를 0.5 ~ 3.0 mol %까지 각각 0.5 mol % 씩 증가시켜 성장시킨  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 직접 전이 광학적 에너지갭은 각각 3.436, 3.479, 3.436, 3.407, 3.392, 2.896 eV 이었다. 불순물로 첨가한  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 농도가 증가함에 따라  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 직접 전이 광학적 에너지갭이 약간씩 감소함을 알 수 있다.

그림 38은 불순물로 첨가한  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 농도에 따른  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막에 입사한 빛에너지의  $h\nu$ 와  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 의 관계를 나타낸 그림으로  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 직접 전이의 광학적 에너지갭은 2.896 ~ 3.479 eV 이었다.









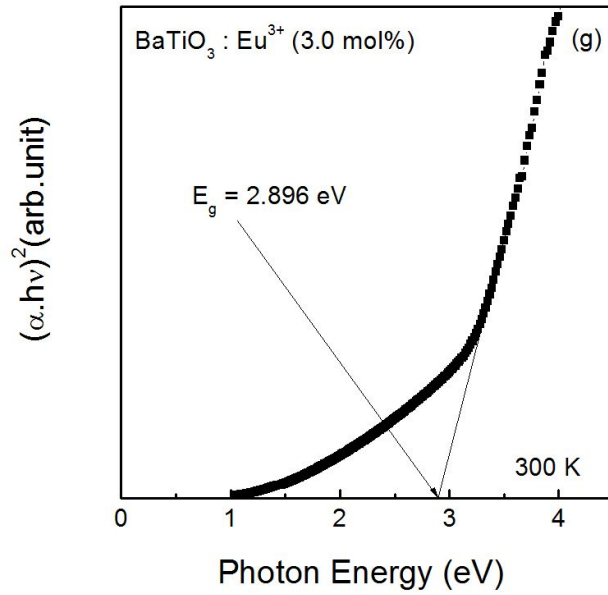


Fig. 37. Plots of  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  of the BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> films prepared with various Eu<sup>3+</sup> concentration versus photon energy.

- (a) 0.0 mol %, (b) 0.5 mol %, (c) 1.0 mol %, (d) 1.5 mol %, (e) 2.0 mol %, (f) 2.5 mol %, (g) 3.0 mol %.

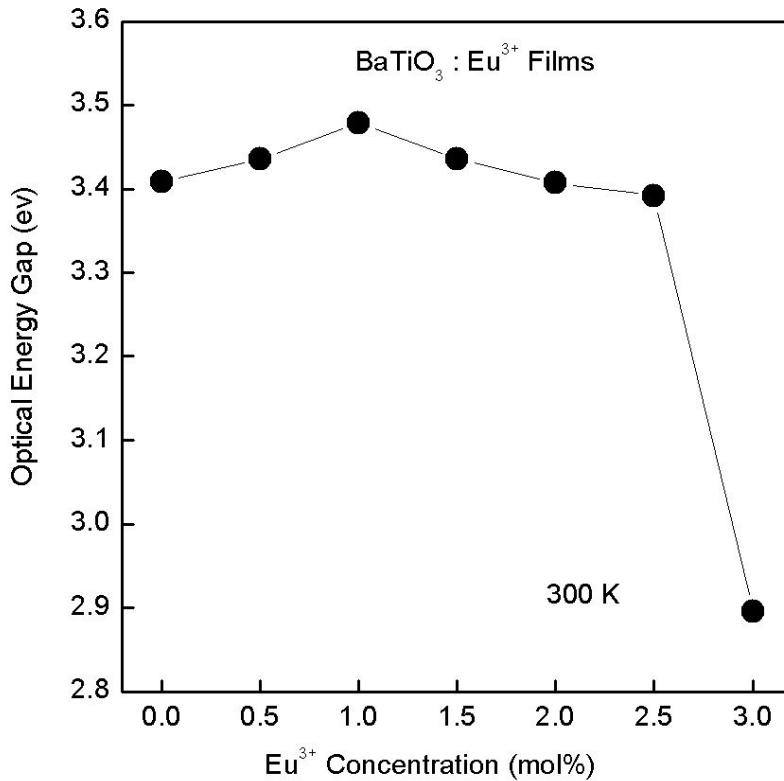


Fig. 38. Variation of the direct optical energy gap of the BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> films with Eu<sup>3+</sup> concentration.

### 3. BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 광발광 특성

그림 39 ~ 42는 불순물로 첨가한 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도를 0.0 ~ 3.0 mol % 까지 각각 0.1 mol % 씩 증가시키면서 성장시킨 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 PL 스펙트럼을 300 K에서 측정하여 나타낸 것이다. Eu<sup>3+</sup> 이온을 첨가하지 않은 그림 39에서는 550 nm 이후에 피크가 나타나지 않았다. 반면 Eu<sup>3+</sup> 이온을 첨가한 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막에서는 580 nm, 593 nm, 615 nm, 661 nm, 702 nm 부근에서 PL 피크를 확인할 수 있었다. 661 nm 영역에서 나타나는 PL 피크는 불순물의 첨가 농도가 낮은 1.0 mol%(그림 40)에서는 잘 나타나지 않았지만, 불순물의 첨가 농도가 높은 2.0

mol %(그림 41)과 3.0 mol %(그림 42)에서는 피크의 상대적인 세기가 커졌다.

BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막에서 PL 피크가 나타나는 이유는 BaTiO<sub>3</sub>의 페로브스카이트 구조에서 Ba<sup>2+</sup>이온과 O<sup>2-</sup>이온의 거리는 2.83 Å인데 반하여, Ti<sup>4+</sup>이온과 O<sup>2-</sup>이온의 거리는 2.00 Å이다. 그러므로 Eu<sup>3+</sup>이온이 도핑 되었을 때 이온 반지름을 고려해 보면 Ti<sup>4+</sup>자리에 Eu<sup>3+</sup>가 대치된 경우가 Ba<sup>3+</sup>자리에 Eu<sup>3+</sup>가 대치된 경우보다 Eu<sup>3+</sup>가 가장 가까운 산소와 더 강하게 상호작용을 하기 때문이다[106, 107].

580 ~ 702 nm 영역에서 나타난 피크들은 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 여기 준위에서 <sup>7</sup>F<sub>j</sub> (J = 0, 1, 2, 3, 4, 5) 기저준위 상태로 Eu<sup>3+</sup> 이온의 분리된 에너지 준위간의 복사 전이 때문이다. 일반적으로 더 높은 laying level <sup>7</sup>F<sub>5</sub>, <sup>7</sup>F<sub>6</sub> 에 전이는 그들의 낮은 세기 때문에 발견하기 어렵다[108].

그림 40 ~ 42에서 나타낸 것처럼 580 nm에서의 피크는 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub> 전이, 593 nm에서의 피크는 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> 전이, 615 nm에서 관측할 수 있는 피크는 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 전이, 661 nm에서의 피크와 702 nm에서의 피크는 각각 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub> 전이, <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> 전이 때문이다. 이러한 결과는 R. Pazik 등이 연구한 결과와 잘 일치 한다[109 ~ 114].

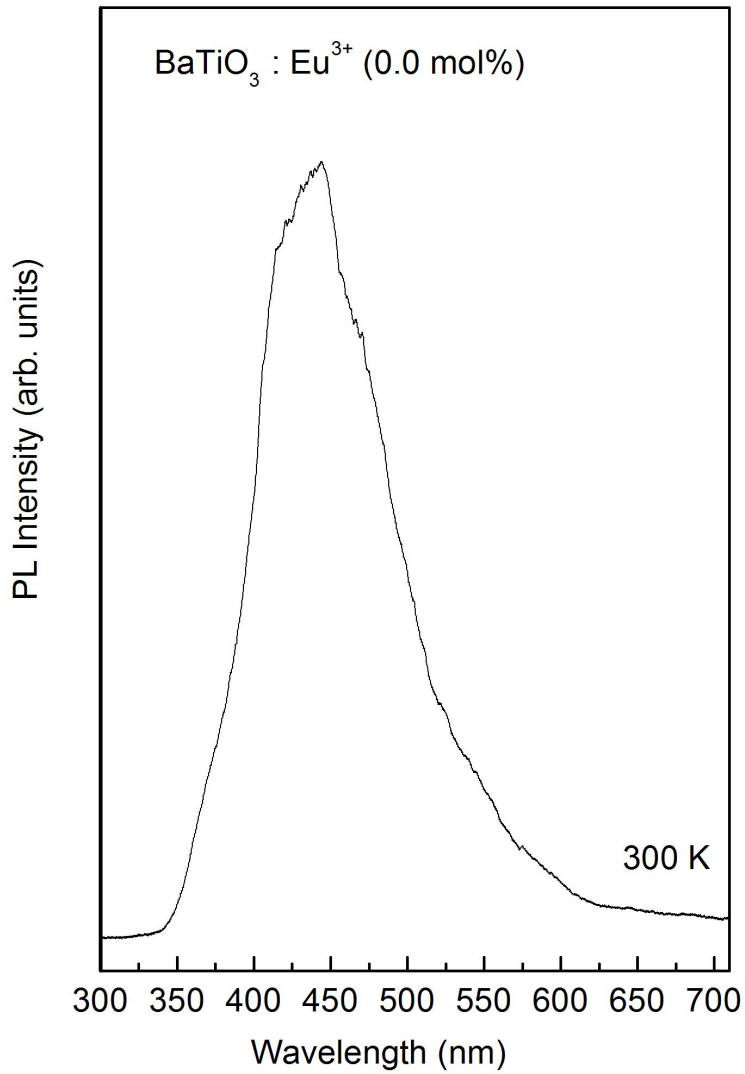


Fig. 39. Photoluminescence spectra of the BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> film deposited with 0.0 mol % of Eu<sup>3+</sup> concentration at 300 K.

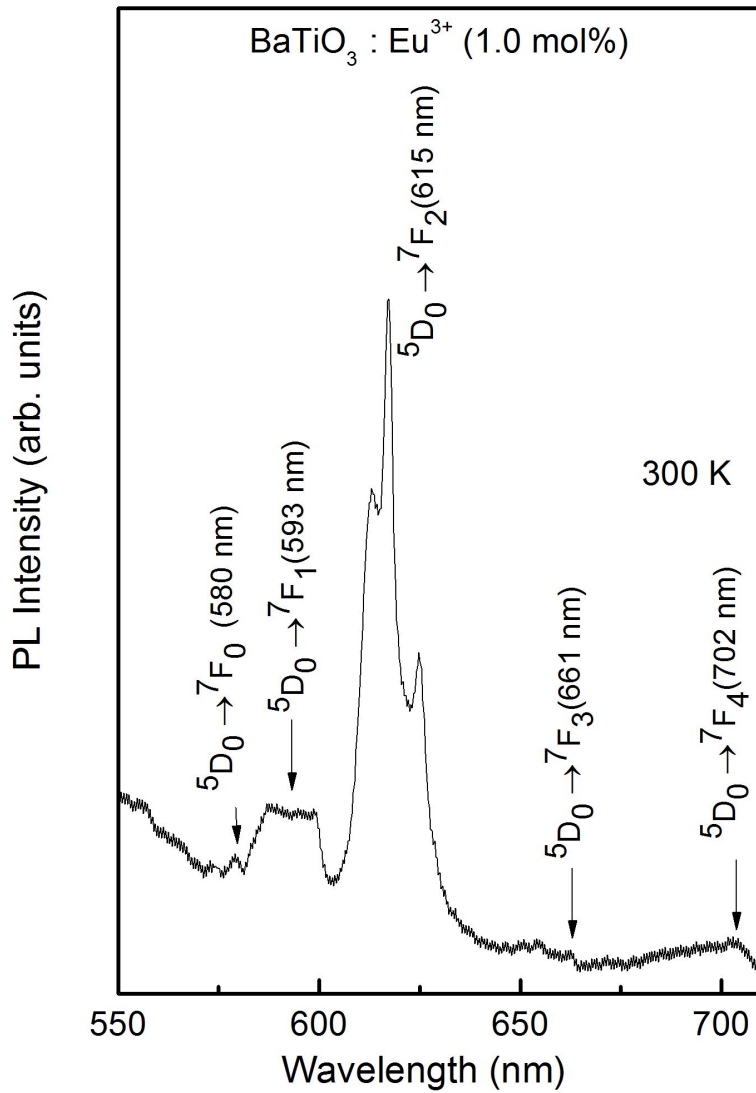


Fig. 40. Photoluminescence spectra of the BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> film deposited with 1.0 mol % of Eu<sup>3+</sup> concentration.

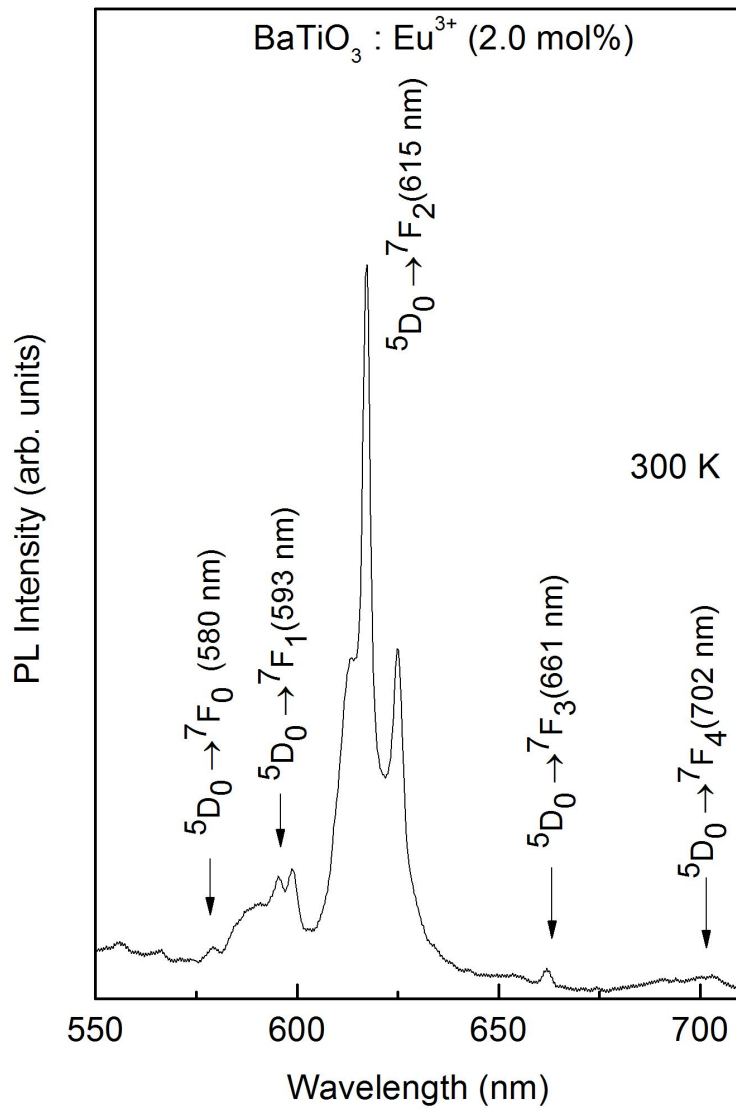


Fig. 41. Photoluminescence spectra of the  $\text{BaTiO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  film deposited with 2.0 mol % of  $\text{Eu}^{3+}$  concentration.

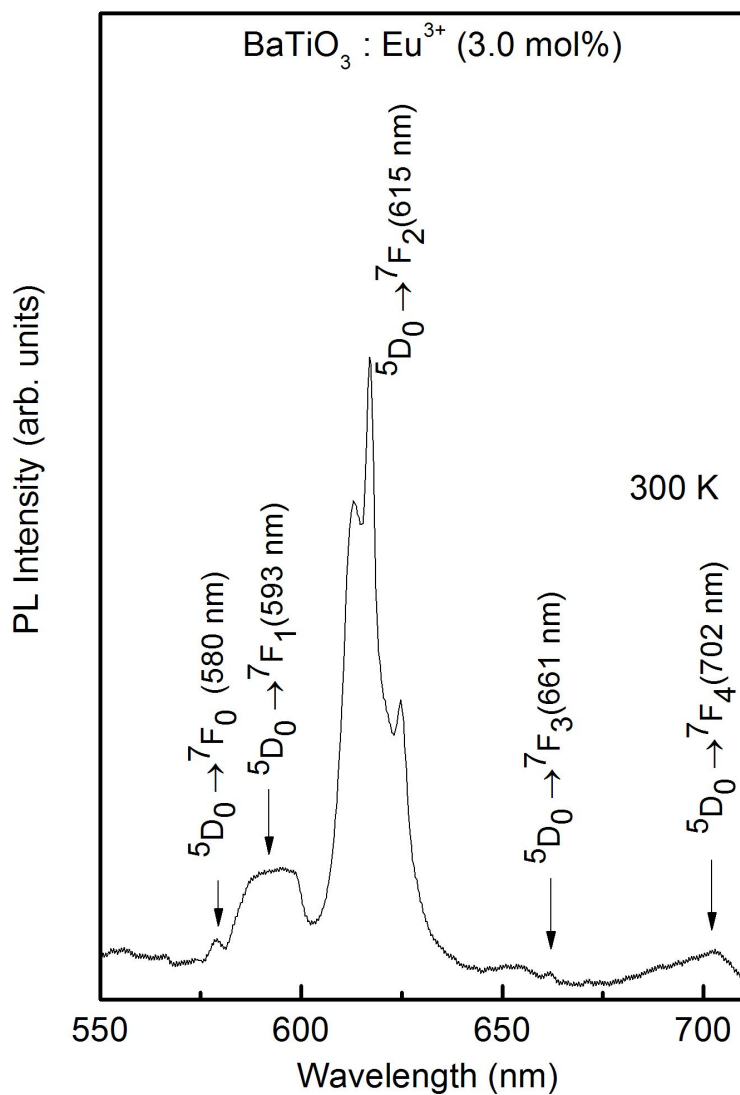


Fig. 42. Photoluminescence spectra of the BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> film deposited with 3.0 mol % of Eu<sup>3+</sup> concentration.

그림 43은 불순물  $\text{Eu}^{3+}$  이온을 첨가하지 않은  $\text{BaTiO}_3$  박막 (a)와 불순물  $\text{Eu}^{3+}$  이온을 2.0 mol % 첨가하여 유리기판 위에 성장시킨  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막 (b)의 PL 스펙트럼을 비교한 그림이다.  $\text{Eu}^{3+}$  이온을 2.0 mol % 첨가한 박막 (b)에서는 580 nm, 593 nm, 615 nm, 661 nm, 702 nm 부근에서 예리한 피크를 확인할 수 있었고, 이들 피크들은  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 f-f shell 내에서 일어나는 전자 전이이다. 역 대칭 자리를 차지하고 있는  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 경우 전기쌍극자 f-f 전이가 엄격하게 금지된다는 것은 잘 알려졌다. 이것은 단지 선택규칙  $\Delta J = 0, \pm 1$  을 만족하는 자기쌍극자 전이로 존재할 수 있다[110]. 그림의 593 nm에서 보이는  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 의 전이 피크는 자기쌍극자 방출에 의한 것인데,  $\text{Eu}^{3+}$  이온이 역 대칭 자리에 있을 때 발생한다. 그리고 615 nm에서의  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 의 전이 피크는 전기쌍극자 방출에 의한 것이고,  $\text{Eu}^{3+}$  이온이 대칭 자리에 있을 때 발생한다. 그림에서  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 의 전기쌍극자 전이가  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 의 자기쌍극자 전이 보다 더 예리하게 나타난 것으로 보아 대칭  $\text{Eu}^{3+}$  자리에 위치함을 알 수 있다. 이러한 결과는 Ekambaram와 Zhang 등이 연구한 결과와도 일치 한다[115, 116].

또한  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  /  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  의 강도의 비가 감소하는 것으로 보아 농도가 증가할수록 대칭  $\text{Eu}^{3+}$  이온 자리의 증가에 기여하기 때문으로 판단되며, 입방구조의  $\text{BaTiO}_3$  상에서  $\text{Eu}^{3+}$ 가 대칭 자리에서 허용된 전이라는 결과와도 일치한다 [117]. 이 결과는 D. Hreniak[118] 등이 연구한 결과와도 일치한다.  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 결정크기가 2.205 ~ 4.368 nm로 작아서 대칭자리의 전이인  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 의 전기쌍극자 전이가  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 의 자기쌍극자 전이 보다 더 예리하게 나타났는데, 본 실험에서 성장시킨  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 결정크기가 약 2.20 ~ 4.36 nm로 작아  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 의 전기쌍극자 전이가  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 의 자기쌍극자 전이 보다 더 예리하게 나타나서 대칭 자리의 전이의 결과가 타당하다고 할 수 있다.

또한 615 nm 파장 영역에서 피크의 갈라짐이 나타난다. 이것은 결정크기의 감소와 함께, 전자-포논 결합과 결정장 축소로 피크의 폭 넓히기와 발광 피크의 갈라짐이다. 이러한 결과는 Sharma와 Samantaray 등이 연구한 결과와도 잘 일치 한다[119, 120]. 580 nm 주위의 두개 이상의 방출피크는  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  전이의 쪼개진 전이 (split transition)이며 두개의  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 다른 자리의 구조적인 증거이다[117].



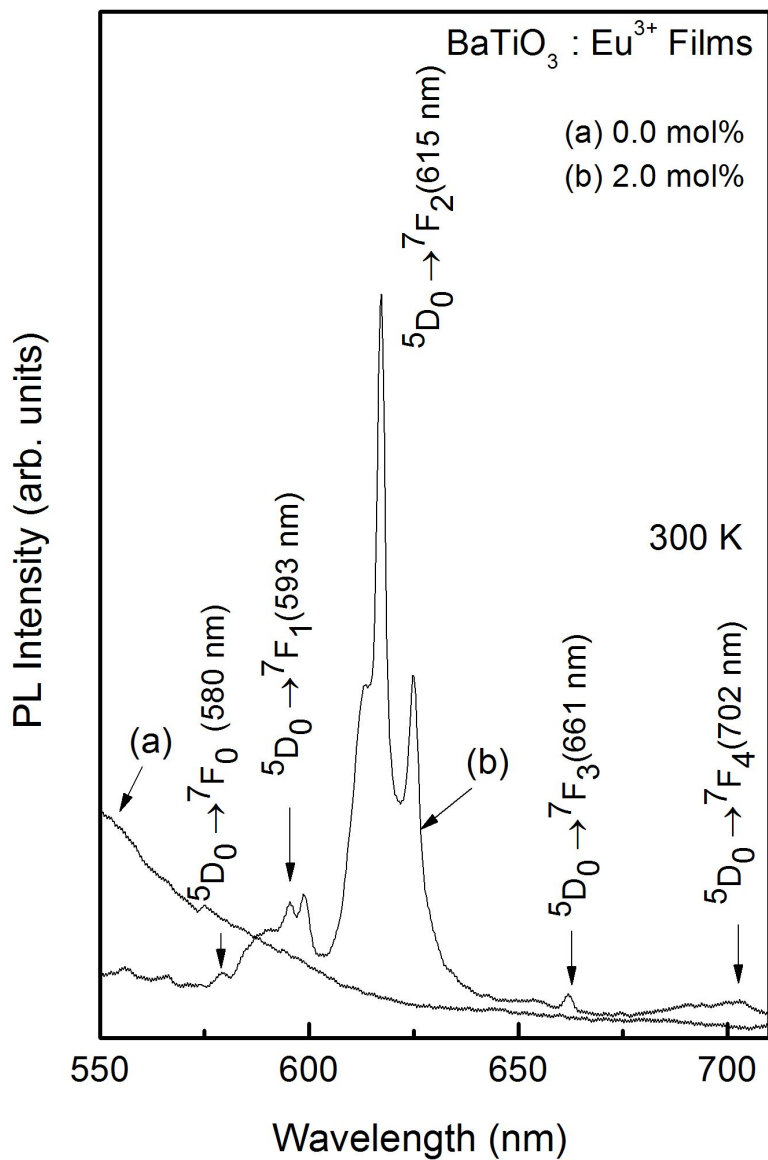


Fig. 43. Comparison of photoluminescence spectra of the BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> films deposited with 0.0 and 2.0 mol% of Eu<sup>3+</sup> concentration.

## V. 결 론

분무열분해법으로  $\text{BaTiO}_3$  및  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막을 유리기판 위에 성장시켰다. 성장된  $\text{BaTiO}_3$  및  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 결정구조와 격자상수는 XRD로 조사하였다. SEM과 EDS로  $\text{BaTiO}_3$  및  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 표면 형태와 미세구조 그리고 박막을 구성하고 있는 원소를 정량 분석하여 시료의 화학적 조성비를 분석하였다. 또한 UV-VIS-NIR spectrophotometer로 박막의 광투과율과 광흡수 계수를 측정하였으며, 흡수계수와 광자에너지와의 그림으로부터 광학적 에너지 갭을 구하였다. PL 측정 장치를 사용하여  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막으로부터 방출되는 PL 스펙트럼으로 PL 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨  $\text{BaTiO}_3$  및  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 X-선 회절분석 실험 결과  $\text{BaTiO}_3$ 의 입방구조인 (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220)면과 육방정계 구조의 (101), (004), (202), (205), (214), (109)면이 성장된 다결정형태의 박막이었고, 시료의 성장 온도, 열처리 온도와 시간, 불순물로 첨가한  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 농도에 따른  $\text{BaTiO}_3$  및  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 결정구조는 거의 변하지 않았다.

2.  $\text{BaTiO}_3$  박막의 입방구조의 격자상수  $a_0 = 4.031 \text{ \AA}$  이었고, 열처리 후 격자 상수  $a_0 = 4.008 \text{ \AA}$ 으로 열처리 후 감소하였다. 이것은 열처리 시  $\text{BaTiO}_3$  박막에서 변형력이 작용하기 때문이다. 성장 온도에 따른  $\text{BaTiO}_3$  박막의 결정크기는 약 8.14 ~ 12.21 nm 이고, 열처리한  $\text{BaTiO}_3$  박막의 결정크기는 8.14 ~ 8.88 nm로 열처리 전보다 열처리 후에 감소하였다. 이는  $\text{BaTiO}_3$  박막의 원자사이의 간격, 즉 격자상수와 결정크기가 열처리 시 감소하기 때문이다. 0.0 ~ 3.0 mol %의 불순물  $\text{Eu}^{3+}$  이온을 첨가한  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 결정크기는 약 2.20 ~ 4.36 nm 이었다.

3.  $\text{BaTiO}_3$  및  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 표면 형태는 성장 온도, 열처리 시간, 불순물  $\text{Eu}^{3+}$  이온의 농도가 증가할수록 육각형 모양과 사각형 모양의 입자들이 고르게 분포하였다.  $\text{BaTiO}_3$  및  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  박막의 EDS 분석 결과 금속 이온의 비는

시료를 제조할 때 사용한 분무용액의 금속 이온의 비와 거의 일치하였다.

4. 성장 온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 광투과율은 200 ~ 1200 nm 영역에서 20 ~ 90 % 이었고, 성장 온도가 증가함에 따라 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 광투과율이 증가하였다. BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 광흡수율을 측정된 결과 불순물로 첨가한 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도가 0.0 ~ 1.0 mol % 까지는 기초 광흡수단이 단파장 영역으로 약간 이동하는 반면, 그 이상의 농도에서는 기초 광흡수단이 장파장 영역으로 이동하였다.

5. 성장 온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 직접 전이 광학적 에너지갭은 3.275 ~ 3.545 eV 이고, 간접 전이 광학적 에너지갭은 3.027 ~ 3.145 eV 이었다. 그리고 650 °C에서 열처리한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 직접 전이 광학적 에너지갭은 3.307 ~ 3.463 eV 이고, 간접 전이 광학적 에너지갭은 2.925 ~ 3.086 eV 이었다. BaTiO<sub>3</sub> 박막의 열처리 전보다 열처리 후 광학적 에너지갭이 감소한 이유는 열처리에 따라 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 원자 사이의 간격, 즉 격자상수가 감소하기 때문이다. 불순물로 첨가한 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 직접 전이의 광학적 에너지갭은 2.896 ~ 3.479 eV 이었다.

6. 불순물 Eu<sup>3+</sup> 이온을 첨가한 BaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 박막의 광발광 스펙트럼 결과 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub> (580 nm), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> (593 nm), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> (615 nm), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub> (661 nm), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> (702 nm)의 피크를 확인할 수 있었고, 불순물 Eu<sup>3+</sup> 이온의 농도가 증가할수록 피크의 세기가 증가하였다..

7. 615 nm 영역에서 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>의 전기쌍극자 전이가 593 nm 영역에서 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>의 자기쌍극자 전이보다 더 예리하게 나타난 것으로 보아 Eu<sup>3+</sup>가 대칭 자리에 위치한다. 또한 615 nm 파장 영역에서 피크의 갈라짐은 결정크기의 감소와 함께, 전자-포논 결합과 결정장 축소로 피크의 폭 넓히기와 발광 피크의 갈라짐이다.

## 참 고 문 헌

- [1] J. R. Hobbs, Laser Focus World **30** 47 (1994).
- [2] A. Vorobiev, P. Rundqvist, K. Khammehane and S. Gevorgian, Appl. Phys. Lett. **83** 1344 (2003).
- [3] M. E. Lines and A. M. Glass, Bell Telephone Laboratories INC. 1 (1982).
- [4] H. D. Megaw, Phy. Soc. **58** 132 (1946).
- [5] A. D. Bretteville, J. Amer. Ceram. Soc. **29** 303 (1946).
- [6] H. F. Kay and P. Vousden, *Symmetry Changes in Barium Titanate at Low Temperatures and their Relation to its Ferroelectric Properties*, edited by H. H. Wills (University of Bristol 1949) Vol. 40 pp. 1019 - 1040.
- [7] M. C. Wittels and F. A. Sherrill, J. Appl. Phys. **28** 606 (1957).
- [8] S. B. Desu and D. A. Payne, J. Am. Ceram. Soc. **73** 3416 (1990).
- [9] P. Gerthsen and B. Hoffman, Solid State Electron, **16** 617 (1973).
- [10] H. M. Al-allak, G. J. Russell and J. Woods. J. Phy, D. Appl. Phys. **20** 1645 (1987).
- [11] V. J. Tennery and R. L. Cook, J. Am. Ceram. Soc. **44** 187 (1961).
- [12] H. Brauer, Solid State Electron, **17** 1013 (1974).
- [13] M. Anliker, H. R. Brugger and W. Kanzig, J. Phys. Acta **27** 99 (1954).
- [14] A. W. Horning, J. Phys. Chem. Sol. **10** 1 (1959).
- [15] W. J. Merz, Phy. Rev. **76** 1221 (1949).
- [16] W. P. Mason, J. Acoust. Soc. **27** 73 (1955).
- [17] E. A. Little, Phy. Rev. **98** 978 (1955).
- [18] D. E. Rase and Rustum Roy, J. Amer. Ceram. Soc. **38** 102 (1955).
- [19] L. Egerton and S. E. Koonce, J. Amer. Ceram. Soc. **38** 412 (1955).
- [20] G. Goodman, J. Amer. Ceram. Soc. **46** 48 (1963).
- [21] W. Heywang, J. Amer. Soc. **47** 484 (1964).
- [22] W. Heywang, Ferroelectrics **1** 177 (1970).

- [23] Yeon. Kyu-Ho, *A Study on the Dielectric Characteristics of a Thin Film BaTiO<sub>3</sub>*, (Dept. of Electronics Engineering Graduate School, Dong-A, Univ. Pusan, Korea, 1987) pp5 - 17.
- [24] P. P. Phule and S. H. Risbud, *J. Mater. Sci.* **25** 1169 (1990).
- [25] M. Oledzka, N. E. Brese and R. E. Riman, *Chem. Mater.* **11** 1931 (1999).
- [26] P. K. Dutta and J. R. Gregg, *Chem. Mater.* **4** 843 (1992).
- [27] M. M. Wu, J. B. Long, G. G. Wang, A. H. Huang, Y. J. Luo, S. H. Feng and R. R. Xu, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 3254 (1999).
- [28] P. C Joshi and S. B. Eesu, *Thin Solid Films* **300** 289 (1997).
- [29] W. T. Liu, S. Cochrane, S. T. Lakshmikummar, D. B. Knorr, E. J. Rymaszewski, J. M. Borrego and T. M. Lu, *IEEE Electron Device Lett* **14** 320 (1993).
- [30] S. N. Chen, E. S. Ramakrishnan and W. W. Grannemann, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 3** 678 (1985).
- [31] D. Zhou, Y. Chen, D. Shang, H. Lie, Y. Hu and S. Gong, *Sens. Actuators A* **116** 450 (2004).
- [32] S. K. Lee, G. J. Choi, U. Y. Hwang, K. K. Koo and T. J. Park, *Mater. Lett.* **57** 2201 (2003).
- [33] W. K. Kuo, B. Lo and Y. C. Ling, *Mater. Chem. and Phys.* **60** 132 (1999).
- [34] A. B. Sabin, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1** 10 (1993).
- [35] D. M. Gill, B. A. Blick, C. W. Conrad, B. W. Wessels and S. T. Ho, *Appl. Phys. Lett.* **69** 2968 (1996).
- [36] B. A. Block, B.W. Wessels, *Appl. Phys. Lett.* **65** 25 (1994).
- [37] S. K. Lee, G. J. Choi, U. Y. Hwang, K. K. Koo and T. J. Park, *Materials Lett.* **57** 2201 (2003).
- [38] W. K. Kuo, B. Lo and Y. C. Ling, *Mater. Chem. and Phys.* **60** 132 (1999).
- [39] A. Jaccard, W. Kanzing and M. Peter, *Helv. Phys. Acta* **26** 521 (1953).

- [40] H. Kniepkamp and D. A. Payne, Phys. Rev. **B 54** 3158 (1996).
- [41] J. S. Zhu, X. M. Lu, W. Jiang, W. Tian, M. Zhu, M. S. Zhang, X. B. Chen, X. Liu, and Y. N. Wang, J. Appl. Phys. **81** 1392 (1997).
- [42] V. Tura, L. Mitoseriu, C. Papusoi, T. Osaka and M. OKuyama, J. Electroceram. **2** 163 (1998).
- [43] T. Takeuchi, M. Tabuchi, K. ado, K. Honjo, O. Nakamura, H. Kageyama, Y. Suyama, N. Ohtori and M. Nagasawa, J. Mater. Sci. **32** 4053 (1997).
- [44] K. Uchino, E. Sadanaga and T. Hirose, J. Am. Ceram. Soc. **72** 1555 (1989).
- [45] K. Saegusa, E. R. Wendell and H. K. Bowen, J. Am. Ceram. Soc. **76** 1505 (1993).
- [46] M. S. Zhang, J. Yu, W. Chen and Z. Yin, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **40** 33 (2000).
- [47] K. Uchino, E. Sadanaga and T. Hirose, J. Am. Ceram. Soc. **72** 1555 (1989).
- [48] K. Saegusa, E. R. Wendell and H. K. Bowen, J. Am. Ceram. Soc. **76** 1505 (1993).
- [49] T. Takeuchi, M. Tabuchi, K. Ado. K. Honjo. O. Nakamura, H. Kageyama. Y. Suyama. N. Ohtori and M. Nagasawa, J. Mater. Cci. **32** 4053 (1997).
- [50] B. T. Matthias and A. von Hippel, Phys. Rev. **73** 1378 (1948).
- [51] D. Hennings, M. Klee and R. Waser, Adv. Mater. **3** 334 (1991).
- [52] S. Das, Microwave & RF **33** 93 (1995).
- [53] V. K. Varadan, K. A Jose, V. V. Varadam, R. Hughes and J. F. Kelly, J. Microwave **38** 244 (1995).
- [54] W. J. Gemulla and R. D. Hall, J. Microwave **13** 47 (1960).
- [55] B. S. Kwak, K. Zhang, E. P. Boyd, A. Erbil and B. J. Wilkens, J. Appl. Phys. **69** 767 (1991).
- [56] L. D. Madsen and E. M. Griswold, J. Mater. Res. **12** 2612 (1997).

- [57] M. Yoshimura, S. E. Yoo, M. Hayashi and N. Ishizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** 2007 (1989).
- [58] Z. Xu, H. K. Chae, M. H. Frey and D. A. Payne, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **27** 1 (1992).
- [59] H. P. Beck, W. Eiser and R. Habercom, *J. Euro. Ceramic Soc.* **21** 687 (2001).
- [60] Hyun-Goo Kong and Kyung-Won Seo, *Applied Chemistry*, **2** 729 (1998).
- [61] K. Nonaka, S. Hayashi, K. Okada and N. Otsuka, *J. Mater. Res.* **6** 1750 (1991).
- [62] S. C. Zhang, G. Mulholland and G. L. Messing, *J. Mater. Synth. Process.* **4** 4 (1996).
- [63] G. L. Messing, S. C. Zhang and G. V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** 2707 (1993).
- [64] H. K. Pulker, *Coating on Glass* (Elsevier Amsterdam, 1984) Chapter 6.
- [65] T. Shrotsuka and A. Hiratm, *Behavior of Single Droplet in Engineering of Bubble and Droplet*(in Japan), **27** (1969).
- [66] M. Tamaka, H. Watanabe, K. Hashimoto, Y. Motoki, M. Naritomi, G. Mishio and S. Kitani, *Nuclear Technology* **54**, 54 (1981).
- [67] Yong-Ryul Kim and Kwang-Seung Yang, *J. Korean Oil Chemists' Soc.* **20** 346 (2003).
- [68] W. R. Cook, *Piezoelectric Ceramic*, (Academic Press. London and New York, 1971) pp. 53 - 114.
- [69] J. I. Pankove *Optical processes in semiconductors* (Dover Publication, Inc, New York, 1971) Chapter 11, Chapter 17.
- [70] Charles Kittel, *Solid State Physics*, (Eu Publication, Seoul, 1985), Chapter 11.
- [71] Lim. Bong Hwan, *Photoluminescence of rapid thermal annealed InP* (Department of physics Graduate School, Dongguk Univ. 1989) pp 4 - 13.
- [72] Choi. Yong-Dae, *Photoluminescence of Epitaxially Grown Cds Thin*

- Films*, (Department of physics Graduate School, Chung-Ang Univ. 1988) pp 20 - 29.
- [73] Eun - joo Shin, *Raman and Photoluminescence Characterization of Compound Semiconductors*, (Department of Physics, Graduate School, Chungnam National Univ. TaeJon, Korea, 1998) pp 22 - 23.
- [74] Kim. Kwang Sik, *A study on the photoluminescence of the Si ion implanted GaAs*, (Department of physics Graduate School, Dongguk Univ. 1987) pp 3 - 11.
- [75] Young Gyu Kim, *A Study on the photoluminescence of the Silicon Single Crystals*, (Physics Education Graduate School of Education. Dongguk Univ. 1989) pp 3 - 14.
- [76] J. Frenkel, Phys. Rev. **37** 17 (1937).
- [77] W. R. Heller and A. Marcus, Phys. Rev. **84** 809 (1951).
- [78] D. L. Dexter and W. R. Heller, Phys. Rev. **84** 377 (1951).
- [79] Y. S. Park and B. K. Shin, *Electroluminescence*, edited by J. I. Pankove (Springer - Verlag, New York, 1977) pp. 133 - 170.
- [80] M. Lovell, A. Avery and M. Vernon, *Physical Properties of Materials* (ELBS, Berkshire, 1979) pp. 231 - 232.
- [81] Kevin K. Smith, Thin Solid Films **84** 171 (1981).
- [82] W. Kohn. Solid State Phys. **5** 257 (1957).
- [83] H. Barry bebb and E. W. Williams, *Semiconductors and Semimetals*, edited by R. K. Willardson and Albert C. beer (Academic press, New York, 1972), Vol. 8, Chap. 4. pp. 279 - 282.
- [84] H. L. Malm, R. R. Haering, Can. J. Phys. **49** 2970 (1971).
- [85] K. Colbow, Phys. Rev. **141** 742 (1966).
- [86] S. Iida, J. Phys. Soc. Japan. **25** 177 (1968).
- [87] K. Ikeda, K. Uchida and Y. Hamakawa, J. Phys. Chem. Solids **34** 1985 (1973).
- [88] J. J. Hopfield, D. G. Thomas and M. Gershenson, Phys. Rev. Lett. **10** 162



- (1963).
- [89] D. G. Thomas, M. Cershenzon, F. A. Trumbore, *Phys. Rev. A* **269** 133 (1964).
- [90] D. Hreniak, W. Streck, J. Amami, Y. Guyot, G. Boulon, C. Goutaudier and R. Pazik. *Journal of Alloys and Compounds* **380** 348 (2004).
- [91] J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.* **57** 160 (1945).
- [92] X. M. Lu, J. S. Zhu, W. Y. Zhang, G. Q. Ma and Y. N. Wang, *Thin Solid Films* **274** 165 (1996).
- [93] B. D. Cullity, *Elements of X - ray Diffraction (Addison - Wesley, Reading, 1978)*, p102.
- [94] Y. Kobayashi, T. Tanase, T. Tabata, T. Miwa and M. Konno, *J. Eur. Ceramic* **28** 117 (2008).
- [95] R. Pazik, R. j. Wiglusz and W. Streck, *Materials Research Bulletin* **44** 1328 (2009).
- [96] I. Gallily, *J. Coll. Sci.* **12** 161 (1957).
- [97] G. M. Hidy and J. R. Brock, *J. Coll. Sci.* **20** 477 (1965).
- [98] J. M. Schneider, N. R. Lindbald, D. Lindbald and D. Hendricks, *J. Coll. Sci.* **20** 610 (1965).
- [99] L. Sangjin, S. Taehwan, Y. Jondo , K. Hyokbo, G. L. Messing and Jun Byungei. *J. Elsevier. Materials Letters* **58** 2932 (2004).
- [100] C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **60** 201 (2000).
- [101] J. I. Pankove, *Optical Process in Semiconductors (Dover Pub. Inc. New York, 1971) Chapter 3.*
- [102] M. N. Kamalasan, N. Deepak Kumar and S. Chande, *J. Appl. Phys.* **76** 4603 (1994).
- [103] Nickolay Golego, S. A. Studenikin and Michael Cocivera, *Chem. Mater.* **10** 2000 (1998).
- [104] C. V. R. Vasant Kumar and A. Mansingh, *7th, IEEE Int. Symp. on Application of Ferroelectrics*, (IEEE, New York, 1990) p. 713.

- [105] Walter A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, (W. H. Freeman and Company, San Francisco, CA, 1980) pp. 438 – 452.
- [106] H. Yamanoto, S. Makisima and S. Shionoya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **23** 1321 (1967).
- [107] C. B. Samantaray, M. L. Nanda Goswami, D. Bhattacharya, S. K. Ray and H. N. Acharya, *Materials Letters* **58** 2299 (2004).
- [108] G. Blasse and B. C. Grabmeier, *Luminescent Materials*, (Springer – Verlag, New York, 1994) pp 24 – 26.
- [109] R. Pazik, D. Hreniak, W. Strek, V. G. Kessler and G. A. Seisenbaeva, *Journal of Alloys and Compounds* **451** 557 (2008).
- [110] C. B. Samantaray, M. L. Nanda Goswami, D. Bhattacharya, S. K. Ray and H. N. Acharya, *Materials Letters* **58** 2299 (2004).
- [111] A. Gedanken, R. Reisfeld, L. Sominski, Z. Zhong, Y. Koltypin, G. Panczer, M. Graft and H. Minti, *Appl. Phys. Lett.* **77** 945 (2000).
- [112] M. J. Weber and R. F. Schaufele, *Phys. Rev.* **138** 1544 (1965).
- [113] N. J. Cockroft and J. C. Wright, *Phys. Rev.* **45** 9642 (1992).
- [114] A. Patra, E. Sominska, S. Ramesh, Y. Koltypin, Z. Zhong, H. Minti, R. Reisfeld and A. Gedanken, *J. Phys. Chem.* **103** 3361 (1999).
- [115] S. Ekambara, *J. Alloys Comd.* **L 1** 390 (2005).
- [116] H. W. Zhang, X. Y. Fu, S. Y. Niu and Q. Xin, *J. Alloys. Compd.* **459** 103 (2008).
- [117] W. Strek, D. Hreniak, G. Boulon, Y. Guyot and R. Pazik. *Optical Materials* **24** 15 (2003).
- [118] D. Hreniak, W. Strek, J. Amami, Y. Guyot, G. Boulon, C. Goutaudier and R. Pazik. *J. Alloys and Compounds* **380** 348 (2004).
- [119] B. Sharma, J. V. Prasad, S. B. Rai and D. K. Rai, *Solid State Commum.* **93** 623 (1995).
- [120] C. S. Samantaray, M. L. Nanda Goswami, D. Bhattacharya, S. K. Ray and H. N. Acharya, *Materials Lett.* **58** 2299 (2004).

## 감사의 글

대학원 생활을 마치려고 하는 이 순간 아쉬움과 후회도 많이 남습니다. 지금 이 자리에 오기까지 부족한 저를 감싸주시고 가르침을 주신 많은 분들께 고마움을 전하고자 합니다.

미숙한 제가 학위과정을 수료하고 논문이 완성되기까지 여러 가지 면에서 지도해 주시고 격려해 주신 지도교수 서 동 주 교수님께 마음 속 깊이 감사를 드립니다. 또한 바쁘신 와중에서도 본 논문의 전반적인 내용을 검토하시고 아낌없는 조언과 너그러운 질책을 해주신 최 성 휴 교수님, 이 상 열 교수님, 홍 광 준 교수님, 신 용 진 교수님께 진심으로 감사드립니다. 학위과정 중 많은 가르침과 따뜻한 격려를 해주시고 깊은 배려로 제가 연구 할 수 있도록 해주신 조선대학교 물리학과 교수님들과 사범대학 과학교육과 교수님들, 그리고 제게 배려와 용기를 주신 박 현 주 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

실험과 측정을 하는데 여러 가지로 도움을 주신 조선대학교 공동실험실습관 선생님들, 한국기초과학지원센터 측정실 선생님을 비롯한 모든 분들의 고마움도 잊지 못 할 것입니다.

오늘에 이르기까지 지극한 사랑으로 헌신적인 뒷바라지를 해주신 부모님, 시부모님 그리고 형제분들에게도 감사드립니다. 또한, 이해와 사랑으로 묵묵히 지켜봐준 남편과 박사 마지막 학기 수업을 같이 듣고, 같이 공부했던 첫째 딸, 나희에게도 감사하고 사랑하는 마음을 전합니다. 그리고 논문 마무리 할 때 유독 더웠던 여름을 같이 공부하면서 잘 견뎌준 둘째 딸, 세연이 에게도 감사하고 사랑하는 마음을 전합니다.

끝으로 이 작은 결실을 맺도록 큰 힘과 사랑을 주신 모든 분들께도 진심으로 감사를 드립니다.

2011 년 12 월

吳 尙 美 드림.