

Sm²⁺ 이온이 첨가된 KMgF₃ 결정의 성장 및 레이저 분광학 연구

장만송, 허성욱, 장경혁, 서효진, 문병기 (부경대학교)
 이성수 (신라대학교), 장기완 (창원대학교)
hiseo@pknu.ac.kr

Czochralski 방법으로 KMgF₃:Sm²⁺ 결정을 성장시키고 고 분해 레이저 분광법을 이용하여, 형광특성을 조사하였다. Sm²⁺ 이온이 KMgF₃ 결정에서 C_{4v}, C_{2v}, C_{3v} 및 O_h 형광 방출 사이트를 가진다는 것을 확인하였고, 아울러 각 사이트의 에너지 준위를 구하였다.

Sm²⁺ 이온과 원자가가 같고 이온반경이 비슷한 Eu²⁺ 이온이 KMgF₃ 결정 속에서 cubic 과 non-cubic 의 사이트를 가진다는 것이 보고되었다 [1,2]. 그러나 Sm²⁺나 Eu²⁺가 KMgF₃ 결정 속에서 정확히 어느 자리를 차지하는지는 알려지지 않고 있다. 본 연구는 여기스펙트럼, 방출스펙트럼, 수명시간을 분석하여 KMgF₃ 결정 속에서 Sm²⁺ 이온의 사이트 정보를 상세히 연구한다.

Sm²⁺ 이온의 ⁵D₀ 와 ⁷F₀ 준위는 결정장 속에서 분리가 되지 않는 단일준위이다. 따라서 10 K에서 ⁷F₀ → ⁵D₀ 전이에 의한 여기스펙트럼의 피크 수는 곧 결정 속에 존재하는 Sm의 종류 즉 사이트 수를 나타낸다 [3]. 그림 3.1은 온도 10 K 에서 전체 형광에 대한 Sm²⁺이온의 ⁵D₀ 준위 여기스펙트럼이다. 그림에서 5 개의 선명한 피크가 나타났다. 이로부터 Sm²⁺이온이 KMgF₃ 결정 속에서 여러 가지 다른 환경 속에 놓여있다는 것을 알 수 있다. 그림에서 A, B, C, D, E에 대응되는 사이트의 방출스펙트럼들을 측정하였다 (그림 2). 690 nm 부근의 피크들은 Sm²⁺이온의 ⁵D₀ → ⁷F₁ 전이에 대응하는 형광들이며, 720 nm 부근의 피크들은 Sm²⁺이온의 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이에 대응하는 형광들이다. 여기서 B, D 형광의 분리수가 각각 정확하게 1-3-5, 1-2-3 이기 때문에 결정장 속의 에너지 준위 분리 수에 의하여 각각 C_{2v}, C_{3v} 사이트에 대응됨을 알 수 있다. 그런데 A형광의 분리 수는 1-2-2로서 C_{4v} 사이트의 이론적인 수치 1-2-4와 완전한 일치를 이루지 못하고 있다. 그러나 선택율에 의해 금지되어 그중 2개의 피크가 나타나지 않는다는 것을 감안하면 A 형광은 C_{4v} 사이트에 대응된

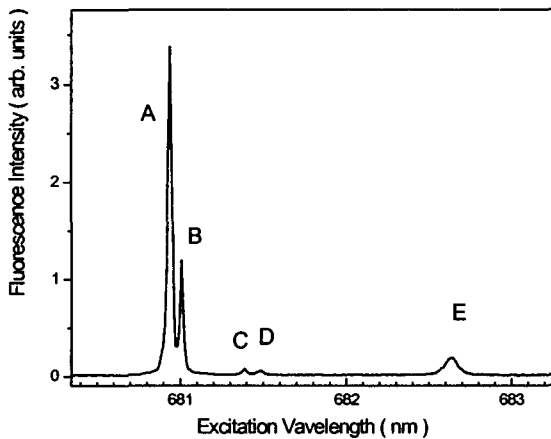


그림 1. ⁷F₀-⁵D₀ 여기스펙트럼 (10 K)

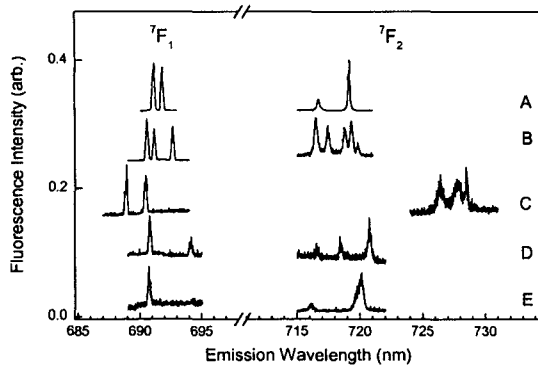


그림 2. $^5D_0 - ^7F_J$ ($J=1,2$) 방출 스펙트럼 (10 K).

다. 각 형광의 수명시간을 측정한 결과 A, B 형광이 각각 16.76 ms, 18.38 ms 로서 비슷하게 길었다. C, E 형광의 여기스펙트럼 과 방출스펙트럼 모양 그리고 그들의 수명시간(2.29 ms, 5.97 ms)을 보면 Sm^{2+} 이온의 사이트와는 무관하다는 것을 알 수 있다.

그림 3은 100 K 에서 전체 형광에 대하여 측정한 Sm^{2+} 이온의 5D_0 준위에 대한 여기스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이 694 nm 부근에서 피크들이 나타났다. 이는 100 K 에서 활성화된 포논의 도움을 받아 기저준위보다 에너지가 큰 위 준위에서도 여기되기 때문이다. 앞의 10 K 여기 스펙트럼에서 O_h 사이트에 대응하는 형광이 나타나지 않았다. 그것은 $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ 전이가 O_h 구조에 있어서 금지되기 때문이다. 그러나 $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$ 전이는 O_h 구조에서 허용된다. 스펙트럼에서 피크의 크기가 비교적 큰 두 피크 b_0, c_0 의 특성을 알아보기 위하여 방출스펙트럼을 측정하였더니 c_0 의 방출스펙트럼에는 다만 695 nm 부근에 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 전이에 대응하는 피크만 강하게 나타날 뿐 그 외의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0, ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이에 대응하는 피크는 전혀 나타나지 않았다. 따라서 c_0 형광이 바로 O_h 사이트에서 방출되는 형광이라는 것을 알 수 있다.

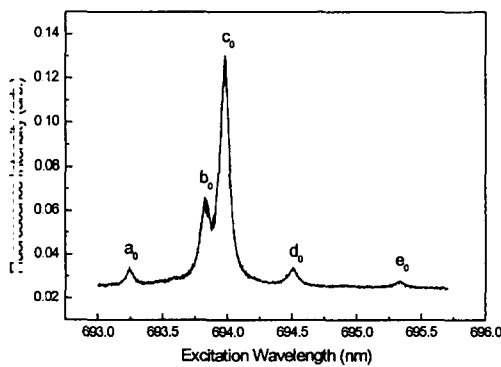


그림 3. 5D_0 준위의 여기스펙트럼. 측정온도 100 K

- [1] H. J. Seo, B.K. Moon, and T. Tsuboi, Phys. Rev. B **62**, 12688 (2000).
- [2] T. Tsuboi and A. Scacco, J. Phys.: Condens. Matter, **10**, 7259 (1998).
- [3] J. G. Bunzli, *Luminescent probes in Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences* (ed) J. G. Bunzli and G. R. Choppin (Elsevier, Amsterdam) 1989.