

# 비화공식 예광탄 응용을 위한 Dy+Ce 및 Dy+Na 이중 도핑된 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>의 높은 열발광 특성

박진우<sup>1</sup> · 김나경<sup>1</sup> · 최지운<sup>1</sup> · 최영승<sup>1</sup> · 류상혁<sup>1</sup> · 양성진<sup>2</sup> · 정덕형<sup>2</sup> · 신병하<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>한국과학기술원 신소재공학과, <sup>2</sup>(주)풍산방산기술연구원

## High Thermoluminescence Properties of Dy+Ce, and Dy+Na Co-Doped MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> for a Light Tracer Application

Jinu Park<sup>1</sup>, Nakyung Kim<sup>1</sup>, Jiwoon Choi<sup>1</sup>, Youngseung Choi<sup>1</sup>, Sanghyuk Ryu<sup>1</sup>,  
Sung-Jin Yang<sup>2</sup>, Duck Hyeong Jung<sup>2</sup>, and Byungha Shin<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST),  
Daejeon 34141, Republic of Korea

<sup>2</sup>Poongsan Defense R&D Institute, Gyeongju 38026, Republic of Korea

(Received November 18, 2022 : Revised December 23, 2022 : Accepted January 9, 2023)

**Abstract** ‘Tracers’ are bullets that emit light at the backside so that the shooter can see the trajectory of their flight. These light-emitting bullets allow snipers to hit targets faster and more accurately. Conventional tracers are all combustion type which use the heat generated upon ignition. However, the conventional tracer has a fire risk at the impact site due to the residual flame and has a by-product that can contaminate the inside of the gun and lead to firearm failure. To resolve these problems, it is necessary to develop non-combustion-type tracers that can convert heat to luminance, so-called ‘thermoluminescence (TL)’. Here, we highly improve the thermoluminescence properties of MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> through co-doping of Dy<sup>3+</sup>+Ce<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup>+Na<sup>+</sup>. The presence of doping materials (Dy<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>) was confirmed by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). The as-synthesized co-doped MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> was irradiated with a specific radiation dose and heated to 500 °C under dark conditions. Different thermoluminescence characteristics were exhibited depending on the type or amounts of doping elements, and the highest luminance of 370 cd/m<sup>2</sup> was obtained when Dy 10 % and Na 5 % were co-doped.

**Key words** MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, thermoluminescence, co-doping, tracer.

## 1. 서 론

인류의 역사상 수많은 전쟁이 이어져오는 과정에서 정보는 전쟁의 중요한 요소 중 하나로 인식되어 왔다. 실제로 과거의 몽고군이 대제국을 건설할 수 있었던 가장 큰 이유 중 하나는 그들이 적진에 침투하기 전까지 자신의 위치를 노출하지 않음과 동시에 적이 어디에 있는지를 거의 정확하게 알고 있었기 때문이다.<sup>1)</sup> 따라서 과거에 대량 살상·파괴전에서 행해지고 있던 전쟁의 양상은 과학기술의

발달에 의해 원격 정밀 타격전, 정보·전자전, 비살상전 등으로 변화<sup>2,3)</sup> 하면서 현대의 전쟁에서는 정보의 우위가 곧 전쟁의 승리로 직결되고 있다. 사수 및 아군에게 육안으로 사격지점을 파악할 수 있도록 정보를 주는 예광탄 역시 중요한 정보자산으로 널리 사용된다. 그러나, 전통적으로 사용되어져 온 화공식 예광제는 작전수행 및 환경적인 문제점으로 인해 개선 및 발전이 필요하다.

화공식 예광제는 산화제, 금속 원료 및 유기 연료를 포함하는 조성을 갖는다. 산소를 포함하는 금속염을 산화제

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : byungha@kaist.ac.kr (B. Shin, KAIST)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

로 사용하여 발열 반응을 일으켜 지속적인 연소가 가능하며 금속원자의 종류에 따라 발광색상(적색: 질산 스트론튬, 녹색: 질산바륨, 황색: 질산나트륨 등)을 조절할 수 있다. 유기 연료의 경우 일반적으로 예광제에 존재하는 환원 물질과 산화제의 금속이 반응하여 예광제가 적절한 연소 시간을 갖도록 반응속도를 조절한다. 그러나 기존의 화공식 예광제는 어떤 각도에서 보아도 동일한 휘도를 갖는 이상적인 확산 방사(Lambertian emission) 특성 때문에 사수의 위치가 적에게 쉽게 노출된다는 단점을 지닌다. 그리고 총열 내부에서 발화되는 예광제의 부산물에 의해 총열 내부가 쉽게 오염되어 화기의 고장과 잔류 연소 반응에 의해 탄착지 화재의 위험을 초래하여 환경오염의 문제점을 야기한다. 따라서 연소 과정을 포함하여 점화에서 발생하는 발광 이외의 에너지 유형에 의해 빛을 방출할 수 있는 '단방향 관측가능 예광제' 물질의 개발이 필요하다.<sup>4)</sup>

기존 탄환의 사출 환경에 적용할 수 있는 다른 발광 메커니즘으로 압광, 열발광을 생각해볼 수 있다. 그러나, 압광은 빛을 내기 위해서 압력이 변화하는 환경이 요구되기 때문에, 압력의 변화가 없는 비행 중인 탄환에서는 지속적인 압광 구현이 어렵다. 따라서 본 연구에서는 화공식 예광제를 대체하는 기술로 탄환이 발사될 때 발생하는 열에너지를 이용하여 빛을 내는 '열발광' 메커니즘을 채택하였다.

열을 가했을 때 빛을 방출하는 열발광에는 결함(trap) 준위가 필요하다. 결함이 있는 결정에 방사선이나 입자 빔이 조사되면, 전자는 결함 준위에 제한된다. 통상적으로 전자는 결함 준위에 안정적으로 머무르지만, 열이 가해지면 전도대에 포획되어 원자가대의 정공과 결합하여 빛을 방출한다[Fig. 1(a)].<sup>4)</sup> 열발광은 결함에 의해 발생하는 준위로 인한 발광현상이기 때문에 결함에 매우 민감하다. 결함에는 크게 두 가지 유형이 있는데, 합성 과정에서 공공(vacancy)로 인한 본질적 결함과 이종 원소 도핑으로 인한

결함이다. 따라서 이종원소의 종류와 양을 조절함으로써 결함 준위와 전자 밀도의 위치를 제어할 수 있다.

이전 논문에서 우리는 방사선의 총 조사량과 여기 온도를 바꾸는 과정을 통해 Dy 단일 원소 도핑된 열발광 물질  $MgB_4O_7$ 의 휘도를 25  $cd/m^2$ 까지 개선시킬 수 있었다.<sup>4)</sup> 하지만, 야간 사격 시 12.7 mm구경의 유효사거리에서 요구되는 최소 필요 휘도는 100  $cd/m^2$  이상 필요하므로 더 높은 휘도를 갖는 열발광 물질 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 과거에 진행했던 Dy 도핑된  $MgB_4O_7$  열발광 물질에 Ce, Na를 활용하여 이종 도핑(Dy+Ce, 그리고 Dy+Na)을 진행하여 열발광 특성을 향상시키고 그 특성을 분석하였다. 도핑 원소의 종류나 양에 따라 다른 발광 특성을 나타내었고, 총 방사선 조사량 20,000 Gy, 여기 온도 500 °C, Dy 5% + Na 5% 조건에서 370  $cd/m^2$ 의 가장 높은 휘도를 얻을 수 있었다. Dy, Ce, 그리고 Na의 도핑의 유무는 XPS에서 확인하였다.

## 2. 실험방법

이전 논문에서 보고된 고상 반응 합성법(solid-state reaction)을 사용하여 열발광 모체인  $MgB_4O_7$ 를 합성하였다.<sup>4,7)</sup> 탄산 마그네슘( $MgCO_3$ , 순도  $\geq 95\%$ , Merck) 및 붕산( $H_3BO_3$ , 순도  $\geq 99.5\%$ , Merck)을 20.0 mL의 증류수와 함께 화학양론적 비율로 혼합하였다. 이때 이종 도핑을 위해  $Dy(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  (순도  $\geq 99.9\%$ , Merck),  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (순도  $\geq 99.99\%$ , Merck),  $NaNO_3$  (순도  $\geq 99.0\%$ , Merck) 물질을 각각 몰 비율에 맞춰 첨가하였다. 위의 혼합물을 80 °C로 고정된 자기 교반기 위에서 용액의 절반이 증발할 때까지 교반하여 균일한 용액을 얻었다. 이 혼합물은 머플러기로부터 가열 속도 4 °C/min 으로 400 °C까지 가열하여 해당 온도에서 4시간 동안 유지한 후 자연적으로 식혔다. 고른 분말 입자를 얻기 위해 식은 샘플을 몰탈과 폐슬을 이용하

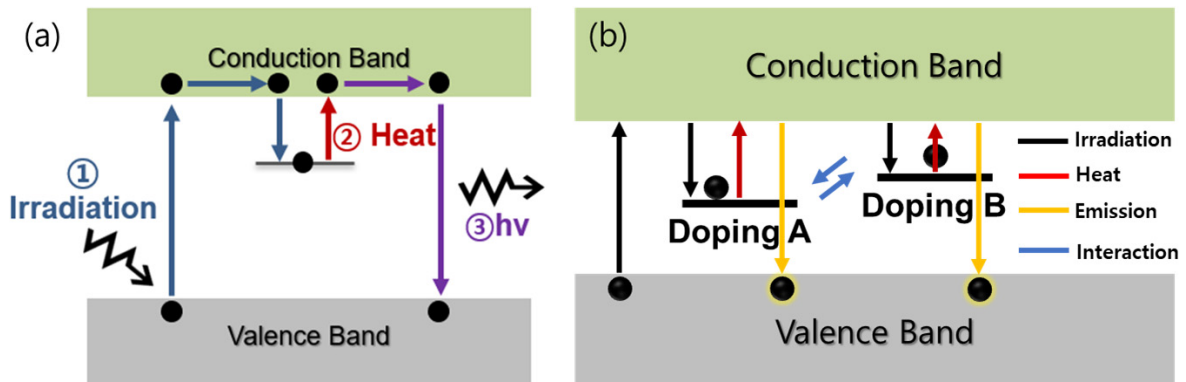


Fig. 1. A mechanism of thermoluminescence of (a) single-doped<sup>4)</sup> and (b) co-doped material.

여 잘게 분쇄하였다. 이 분말을 다시 머플전기로서 가열 속도 2 °C/min으로 850 °C까지 가열하여 해당 온도에서 12시간 동안 유지한 후 자연적으로 식혔다.

트랩 내 전자를 채우기 위해 한국원자력연구소의 고준위  $\gamma$ -선(<sup>60</sup>Co) 조사장치를 이용하여 상온에서 선량률 10,000 Gy/h로 필요한 총 선량만큼 방사선을 조사하였다. 열발광 특성은 모두 암실에서 진행되었으며, 분말 시료를 500 °C로 고정된 핫플레이트 위에 올려놓은 뒤 색채휘도계(Minolta CS-100A)를 이용하여 휘도 및 CIE 좌표를 얻었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Dy+Ce 이중 도핑된 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>의 열발광 특성 분석

Dy 단일 도핑된 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 열발광 물질의 휘도 향상을 위해 다양한 에너지를 갖는 트랩 준위를 형성을 유도하는 이종원소 동시 도핑 실험을 진행하였다[Fig. 1(b)]. 먼저, Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>와 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 다양한 비율로 섞은 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>에 각각

10,000 Gy와 15,000 Gy의 방사선량을 조사한 후 암실에서 여기 온도 500 °C의 환경에서 발광 휘도 변화를 살펴보았다. 도핑 농도는 Fig. 2에 표시한 것처럼 Dy 10%, Dy 5% + Ce 5%, Dy 10% + Ce 10%, Ce 10%를 사용하였다. 10,000 Gy와 15,000 Gy 두 조건 모두 Dy나 Ce이 단독으로 도핑되었을 때 보다 Dy와 Ce이 함께 도핑되었을 때 더 높은 휘도를 보였으며, Dy 5% Ce 5%가 도핑되었을 때 최고 휘도를 보였다. Dy와 Ce의 농도가 10%로 증가하면 오히려 휘도가 감소하는 결과를 보였는데 이는 과잉 트랩 준위가 여기된 캐리어의 방사성 재결합(radiative recombination)을 방해하는 요소로 작용하였기 때문에 휘도가 감소한 것으로 추정된다. 따라서, 적절한 도핑 농도인 Dy 5% + Ce 5%의 농도 조건에서 10,000 Gy와 15,000 Gy에 대해 각각 73.3 cd/m<sup>2</sup>과 89.5 cd/m<sup>2</sup>의 휘도를 보였고, 암실에서도 눈으로 충분히 식별 가능할 만큼 밝은 빛을 보였다[Fig. 3(a)]. Dy, Ce이 동시 도핑된 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>는 색 좌표  $x = 0.412\sim 0.484$ ,  $y = 0.430\sim 0.471$  범위로 노란색 발광 색상을 가졌다[Fig. 3(b)].

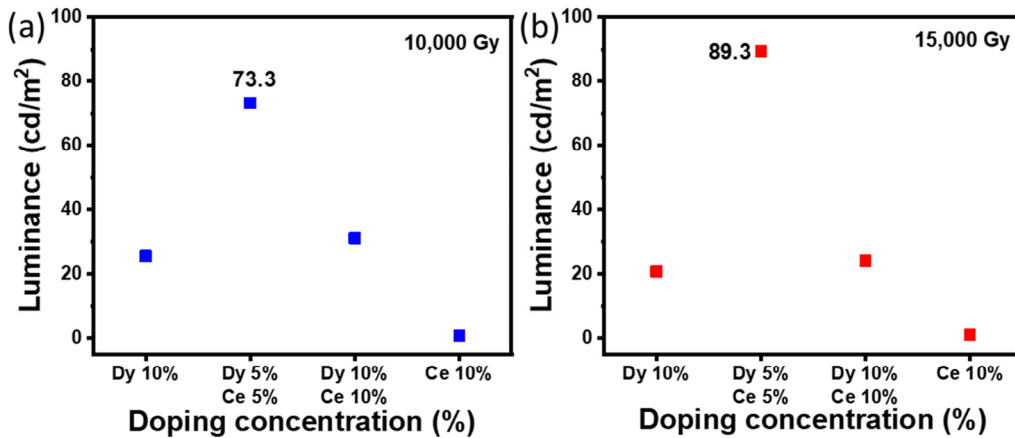


Fig. 2. Luminance of MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> with various doping concentrations of Dy and Ce that were exposed to (a) 10,000 Gy and (b) 15,000 Gy.

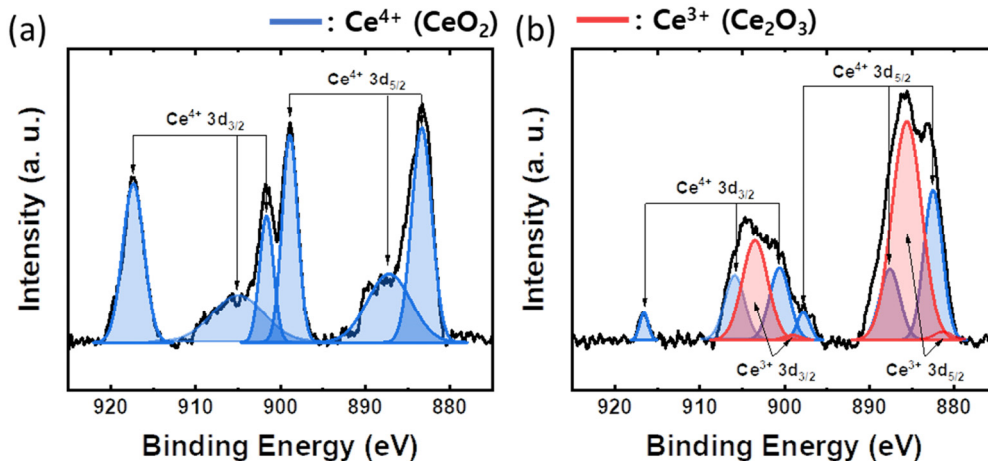
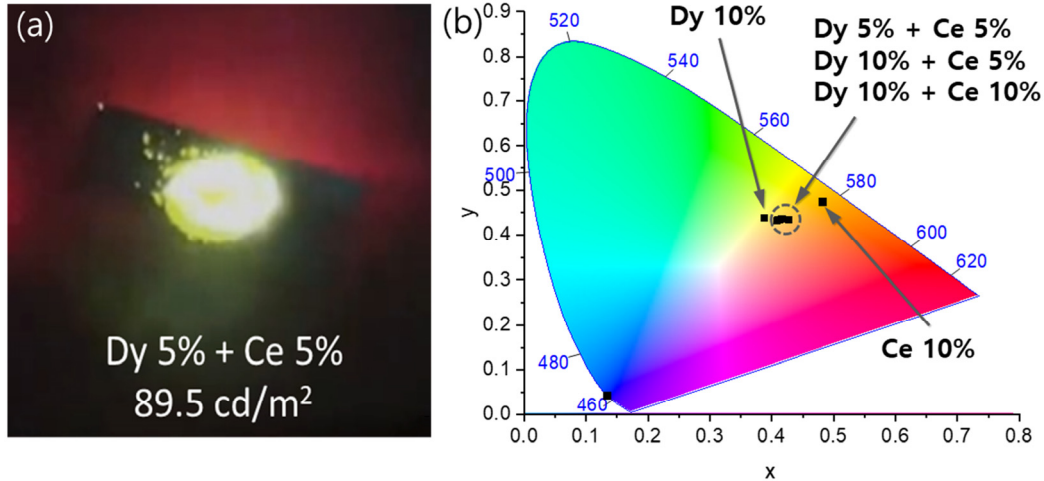


Fig. 3. High-resolution XPS spectra of Ce 3d. MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> with a doping concentration of (a) Dy 0 % Ce 10 % and (b) Dy 5 % Ce 5 %.

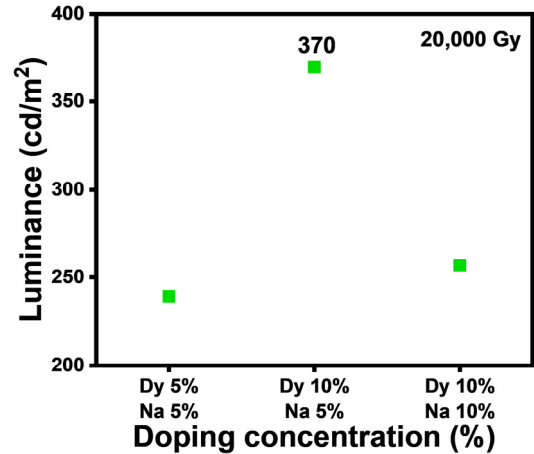


**Fig. 4.** (a) The image of co-doped (Dy 5 %, Ce 5 %) powder heated at 500 °C in the dark room. (b) CIE coordination of Dy+Ce co-doped  $MgB_4O_7$  for various doping concentrations.

단일 원소 도핑과 이중 원소 도핑일 때의 결합 차이를 비교하기 위해 XPS 분석을 진행해보았다(Fig. 4). Ce만 10 % 도핑된 샘플의 Ce 결합에너지를 확인해보면, 모든 Ce 원소가  $Ce^{4+}$  이온 형태로 산소와 결합하여  $CeO_2$  결합을 이루고 있었다. 반면, Dy와 Ce이 동시 도핑된 샘플의 경우,  $Ce^{4+}$  뿐만 아니라  $Ce^{3+}$ 도 산소와 만나  $Ce_2O_3$  형태로 존재하고 있었다. 일반적으로  $Ce^{4+}$ 는 정공의 깊은 트랩 준위로 작용한다고 알려져 있고, 이는 비방사성 재결합을 야기한다.<sup>8)</sup> 즉, Ce만 도핑된  $MgB_4O_7$ 은  $Ce^{4+}$ 에 의한 비방사성 재결합 트랩 준위가 많아 휘도가 낮다. 하지만, 소량의 Dy와 동시 도핑이 될 경우, Dy와 Ce 간의 전자 이동으로 인해  $Ce^{4+}$ 에서  $Ce^{3+}$ 로 산화수 변동이 생기고,  $Ce^{3+}$ 는 4f 바닥 상태( $^2F_{5/2}$ ,  $^2F_{7/2}$ )에서 5d로 여기 될 수 있는 준위를 갖는다.<sup>9)</sup> 이러한  $Ce^{3+}$ 에 의해 생성된 준위는  $Dy^{3+}$  이온의 준안정  $^4F_{9/2}$  준위와  $^6H_{13/2}$  준위 사이의 전이에 방사성 재결합을 도와주는 역할을 하여 단일 Dy 도핑 조건보다 휘도가 증가한 것으로 판단된다.

### 3.2. Dy+Na 이중 도핑된 $MgB_4O_7$ 의 열발광 특성 분석

$Dy(NO_3)_3$ 에  $Na(NO_3)$ 를 동시 도핑하여 합성한  $MgB_4O_7$ 에 방사선량 20,000 Gy를 조사하여 여기 온도 500 °C의 환경에서 발광 휘도 변화를 살펴보았다(Fig. 5). Dy+Na의 도핑 농도를 각각 Dy 5 % + Na 5 %, Dy 10 % + Na 5 %, Dy 10 % + Na 10 %로 변화시키며 휘도를 측정하였다. 각각의 조건에서 휘도는 239, 370, 257  $cd/m^2$ 를 보였으며 이는 앞서 언급한 Dy+Ce 보다 약 3배 가량 높은 휘도를 보였고, Dy 10 % + Na 5 % 동시 도핑된 샘플은 주변이 밝아질 정도로 크게 향상된 밝기를 확인할 수 있었다[Fig. 6(a)].  $Na^+$ 이온

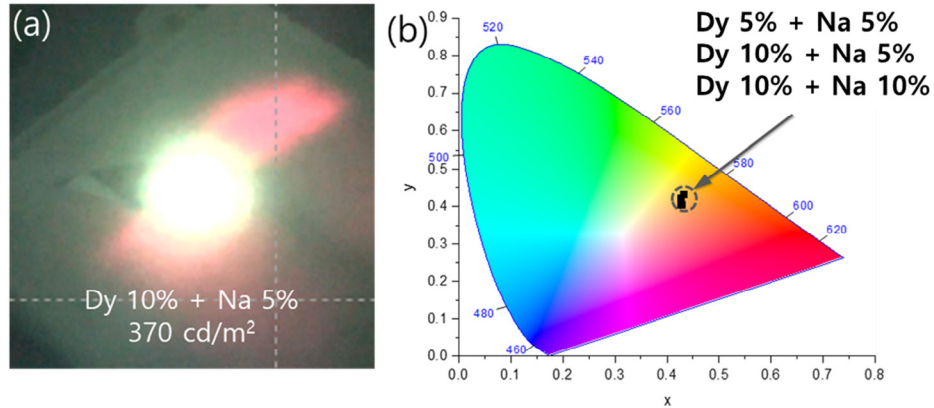


**Fig. 5.** Luminance of various doping concentrations of Dy+Na co-doped  $MgB_4O_7$  that were exposed to 20,000 Gy.

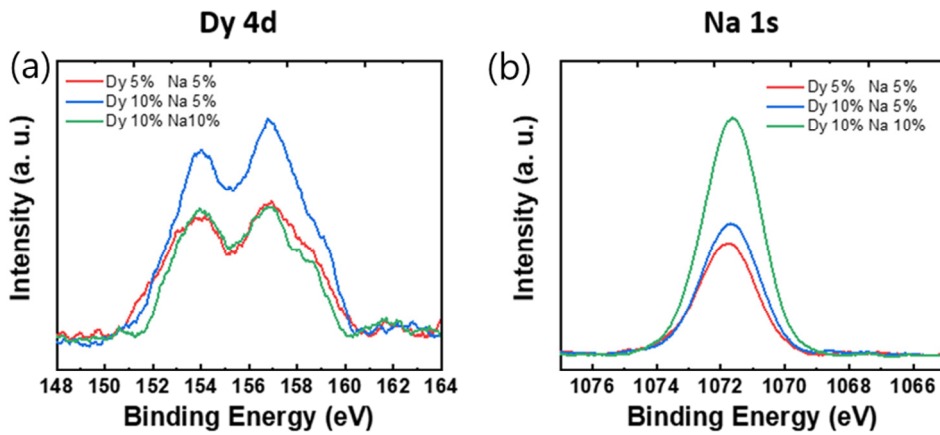
은 소광 중심역할을 하는 결합에 대해 보상된 전하를 가진다고 알려져 있고,<sup>8,10)</sup>  $Na^+$ 의 이온 반지름은 116 pm로 매우 작은 크기를 갖기 때문에  $MgB_4O_7$  열발광 물질의 결정 격자 안에 도핑이 잘 될 것으로 예상할 수 있다. 따라서 발광 재결합이 가능한 트랩 준위를 많이 만들어 열발광 물질의 휘도를 크게 향상시킨 것으로 판단된다. Dy와 Na가 동시 도핑된 조건은 노란색( $x = 0.392 \sim 0.402$ ,  $y = 0.416 \sim 0.423$ ) 빛을 보였다[Fig. 6(b)].

Dy와 Na를 각기 다른 농도로 도핑한 샘플의 XPS 분석을 해본 결과, 각 도핑 농도에 따라서 픽의 세기가 달라졌다(Fig. 7). 먼저, Na의 도핑 농도를 고정하고 Dy의 도핑 농도를 5 %에서 10 %로 변화시켰을 때, Na 1s의 픽의 세기는 거의 그대로인 반면, Dy 4d의 픽의 세기는 증가하였다. 이는 Dy의 도핑 양을 증가시켰기 때문에, 증가한 도핑 양만





**Fig. 6.** (a) The image of co-doped (Dy 10 %, Na 5 %) powder heated at 500 °C in the dark room. (b) CIE coordination of Dy+Na co-doped MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> for various doping concentrations.



**Fig. 7.** High-resolution XPS spectra of (a) Dy 4d and (b) Na 1s of Dy+Na co-doped MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> with various doping concentrations.

큼 더 많은 트랩 준위가 생긴 것으로 추측된다. 하지만, Dy의 도핑 농도를 고정하고 Na의 도핑 농도를 5%에서 10%로 변화시켰을 경우, Na 1s 피크의 세기가 증가한 반면, Dy 4d의 피크의 세기는 오히려 감소했다. 이는 원자 크기가 작은 Na 원자가 모체에 더 잘 침투하여 트랩을 형성하고, 그로 인하여 Dy가 들어갈 공간이 줄어들기 때문에 Dy 4d 피크의 세기가 감소한 것으로 추측된다.

이와 같은 결과를 토대로 Dy의 도핑 농도를 특정 농도 이상 증가시키면 오히려 비 발광 재결합을 야기하는 트랩 준위가 생성되어 휘도가 감소하지만, 소광 중심역할을 하는 결함에 대해 보상된 전하를 공급해줄 수 있는 Na의 추가 도핑은 비발광 재결합을 막아줄 수 있는 역할을하여 휘도를 증가시키는 것으로 판단된다. 또한, 이온 크기가 작은 Na<sup>+</sup> 역시 일정 농도 이상 도핑되면 Dy가 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 모체에 도핑되는 것을 방해하여 트랩 준위 밀도를 감소시켜 휘도가 낮아지는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

일종 원소(Dy) 도핑을 통한 열발광 물질 MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>의 휘도 개선은 특정 농도에서 최댓값을 보이는 한계가 있었다. 다른 에너지를 갖는 트랩 준위의 추가 생성은 기존 도핑 원소에 의해 형성된 트랩 준위와 협력 작용을 통해 휘도 향상을 기대할 수 있기 때문에 본 연구에서는 이중 원소 동시 도핑 실험을 진행하였다. Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>와 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 그리고 Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>와 NaNO<sub>3</sub>를 동시 도핑하여 특정 방사선량을 조사한 후 암실에서 500 °C로 고정된 여기 온도에서 휘도 변화를 측정하였다. 두 경우 모두 단일 Dy 도핑 조건 보다 향상된 발광 휘도를 보였으며, 특히 방사선량 15,000 Gy 조건에서 Dy 5 % + Ce 5 % 샘플은 89.5 cd/m<sup>2</sup>, 방사선량 20,000 Gy 조건에서 Dy 10 % + Na 5 % 샘플은 370 cd/m<sup>2</sup>의 매우 높은 휘도를 보였다. XPS 분석을 통해, Ce이 단독으로 도핑될 때는 비방사 재결합을 야기하는 Ce<sup>4+</sup>로 존재하지만, Dy와 동시 도핑이 될 때는 Dy와 Ce 사이의 전자

이동으로 인해  $Ce^{3+}$  준위가 생성되어 이 준위가  $Dy^{3+}$  이온 ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ )의 방사성 재결합을 도와주어 휘도가 증가한 것으로 판단된다. Na의 경우, 작은 이온 크기를 갖기 때문에  $MgB_4O_7$  격자 내에 더 잘 침투하고, 소광 중심역할을 하는 결함에 대해 보상된 전하를 가지기 때문에 발광 재결합을 유도하는 많은 트랩 준위를 만들어 휘도가 크게 향상된 것으로 판단된다. 본 연구를 통해 열발광 물질이 화공식 예광제의 대체재로 쓰일 수 있는 가능성을 제시하였다.

하지만, 본 실험에서는 도핑 원소의 종류 및 농도에 따른 밴드갭 내 트랩 준위 변화에 관한 분석을 따로 진행하지 않았기 때문에 발광 특성 변화의 원인을 파악할 수 없었다. 또한, 이중 도핑된 열발광 물질은 과거 논문에서 언급한 것처럼 트랩 준위의 위치와 트랩간의 상호작용이 매우 복잡한 메커니즘을 지니고 있기 때문에<sup>11)</sup> 추가적인 분석이 진행되어야 정확한 원인 규명이 가능할 것으로 판단된다.

## Acknowledgement

We would like to thank Poongsan R&D Institute for their financial support for this research project in 2022.

## References

1. D. Bae, Natl. Def. Res. Ser., **8**, 71 (2003).
2. T. Kwon, Q. J. Def. Policy Stud., **7**, 65 (2004).
3. J.-U. Lee and W.-S. Kim, Def. Technol., **8**, 46 (2001).
4. J. Park, N. Kim, J. Choi, J. Koh, H. S. Chin, D. H. Jung and B. Shin, Korean J. Mater. Res., **32**, 9 (2022).
5. N. Kucuk, A. H. Gozel, M. Yüksel, T. Dogan and M. Topaksu, Appl. Radiat. Isot., **104**, 186 (2015).
6. Y. S. Kawashima, C. F. Gugliotti, M. Yee, S. H. Tatum and

- J. C. R. Mittani, Radiat. Phys. Chem., **95**, 91 (2014).
7. L. F. Souza, R. M. Vidal, S. O. Souza and D. N. Souza, Radiat. Phys. Chem., **104**, 100 (2014).
8. T. D. Gustafson, Ph. D. Thesis, p. 1-208, Oklahoma State University, Oklahoma (2018).
9. A. Ozdemir, V. Altunal, V. Guckan, K. Kurt and Z. Yegingil, J. Alloys Compd., **865**, 158498 (2021).
10. T. K. G. Rao, B. C. Bhatt, J. K. Srivastava and K. S. V. Nambi, J. Phys.: Condens. Matter, **5**, 1791 (1993).
11. C. Furetta, G. Kitis, P. S. Weng and T. C. Chu, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, **420**, 441 (1999).

## <저자소개>

### 박진우

한국과학기술원 신소재공학과 박사과정 학생

### 김나경

한국과학기술원 신소재공학과 박사과정 학생

### 최지운

한국과학기술원 신소재공학과 박사과정 학생

### 최영승

한국과학기술원 신소재공학과 박사과정 학생

### 류상혁

한국과학기술원 신소재공학과 박사과정 학생

### 양성진

(주)풍산방산기술연구원 수석연구원

### 정덕형

(주)풍산방산기술연구원 선임연구원

### 신병하

한국과학기술원 신소재공학과 부교수