

KCl:Eu 단결정 성장과 형광특성

제재용¹ · 장경혁^{2,+} · 박철우¹

Crystal Growth and Luminescence Properties of KCl Doped with Eu²⁺ Ions

Jae-Yong Je¹, Kyoung-Hyuk Jang^{2,+}, and Chul-Woo Park¹

Abstract

Single crystal of KCl doped with Eu²⁺ ions was grown by the Czochralski method in the high pressure Ar gas(purity 99.999 %) atmosphere with chamber pressure from which the crystal with high quality was obtained. As grown KCl:Eu²⁺ crystal was checked by X-ray diffraction. Luminescence properties of KCl:Eu are investigated by laser-excitation spectroscopy under 355 nm excitation at 14 and 295 K. The broad emission band due to the Eu²⁺ 5d → 4f transition is peaked at 417 nm with full width at half maximum of about 20 and 30 nm.

Keywords : Luminescence, KCl, Eu, Single crystal, Czochralski method

1. 서론

희토류 원소들은 최근 광 산업분야의 급속한 발전과 함께 다양한 분야에서 사용되고 있다. 이들 이온은 배위 환경에 따라 예민하게 변하는 형광 특성을 가지고 있으며, 호스트 물질에 첨가된 화합물은 반도체, 초자성체, 초전도체, 압전 물질 및 레이저 발진체 등에서 매우 중요한 역할을 한다. 또한 희토류 이온이 첨가된 물질을 자외선으로 여기하면 자외선에서 적외선에 이르는 넓은 영역에서 형광을 방출한다. 이러한 형광 방출 특성은 희토류 이온이 어떤 호스트 물질에 첨가되었는지 어떤 이온 상태로 존재하는지에 따라 크게 달라진다[1].

Alkali halide계에 속하는 단결정 KCl은 NaCl 구조를 가지며, 2개의 부속면심입방격자로서 4개의 alkali, 4개의 halide 원자들로 구성되어있고, 격자상수 $a_0 = 6.29294 \text{ \AA}$ 로 알려져 있다[2-4]. 첨가된 희토류 이온은 호스트 물질에서 호스트의 양이온과 대체되거나 밀집상태로 존재하고 밀집상태로의 존재 여부는 호스트 특성과 시료의 합성과정에 의존하기도 한다. 4f → 4f 전이를 일으키는 희토류 원소들은 날카로운 선스펙트럼을 나타낸다. 2가의 희토류 Eu²⁺ 이온은 4f⁷ → 4f⁶5d 전이로

인하여 넓은 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 이 전이는 우기성 허용 전이(parity allowed transition) 이므로 우기성 금지 전이(parity forbidden transition)인 내부 4f → 4f 전이 보다 그 세기가 월등하게(~10⁶ 배) 강하다. Eu²⁺이온 주위의 열적인 진동과 결정 장에 의해 넓은 스펙트럼을 가지지만 온도가 낮아지면 4f⁷ → 4f⁶5d의 흡수 band는 선폭이 감소한다. 하지만 Eu³⁺의 우기성 금지 전이인 4f → 4f 전이와 비교하면 대단히 넓은 선폭을 가진다.

할로젠 결정에서 Eu²⁺ 이온의 흡수 밴드는 주로 4f⁷ → 4f⁶5d 전이에 의한 스펙트럼만 관찰되지만 몇몇 불화물(fluorides)에서는 우기성 금지 전이인 4f⁷ → 4f⁷ 전이에 의한 스펙트럼도 관찰되어 진다. 이 경우 4f⁶5d 준위가 4f⁷ 준위의 ⁶P_J 여기 상태보다 높은 에너지 상태에 있어야 한다.

2가 Eu 이온은 3가 Eu 이온과 달리 4f 궤도에 7개의 전자가 있고 4f⁷ → 4f⁷ 전자전이 에너지가 큰 반면에 4f⁷ → 4f⁶5d 전자전이 에너지는 상대적으로 작아 f → d 전이가 주로 일어난다. f → d 전이는 Eu³⁺의 f → f 전이처럼 바깥 궤도에 가려지지 않기 때문에 격자진동이나 호스트 물질의 결정장에 크게 의존한다. 따라서 형광 스펙트럼의 밴드 폭은 Eu³⁺ 형광의 선폭에 비해 대단히 넓게 분포하며 형광 중심파장도 많이 달라진다[5].

본 연구에서는 양질의 단결정을 얻기 위해 초크랄스키(Czochralski) 방법으로 직접 KCl:Eu 단결정을 성장시켰다. KCl에서 Eu³⁺, Eu²⁺ 사이의 상호작용은 Kang 등[6,7]에 의해 발표된 바 있으나, 본 연구에서는 Bridgman법으로 성장한

¹동의과학대학 방사선과(Department of Radiological Technology, Dong-Eui Institute of Technology)

²부경대학교 기초과학연구소(Research Institute for Basic Science, Pukyong National University)

⁺Corresponding author: khjang@gmail.com

(Received : Jul. 29, 2010, Revised : Oct. 29, Dec. 7, 2010,

Accepted : Dec. 15, 2010)

Kang 등과 상이한 결과를 얻었으며 레이저 여기 분광학 방법으로 분석하고자 한다.

2. KCl:Eu 단결정 성장

본 연구에서는 Eu 이온이 첨가된 KCl 단결정을 초크랄스키 방법으로 성장시켰다. 초크랄스키 방법의 장점은 성장 결정이 직접 도가니에 접하지 않고, 임의의 결정 축 방향으로 단결정을 성장시킬 수 있으며, 단결정의 재현성이 좋고, 성장 중 결정의 상태관측이 가능하다.

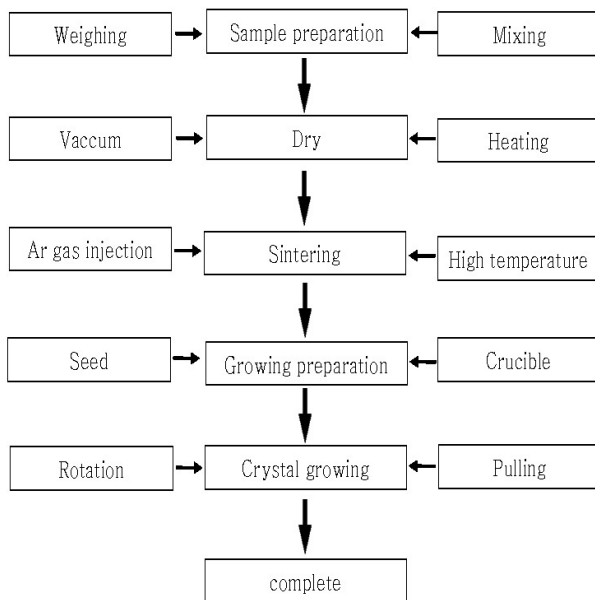


Fig. 1. Flow chart for KCl:Eu by the Czochralski method.

초크랄스키 방법을 이용한 단결정 성장의 중요한 요소는 인상속도, 결정의 회전속도, 성장 도가니안의 온도분포, 성장결정의 크기, 도가니 지름, 결정성장 중의 온도제어 등 여가가지 요소가 더해져 서로 복잡하게 작용한다. 이 때문에 단결정 성장은 개개인의 기술에 의존하는 경우가 많고 결정을 수동으로 성장시킬 경우 여러 가지 현상을 수시로 관찰하여야 한다. Fig. 1은 결정성장의 체계도를 나타내었으며 도가니 안에 시료를 넣기 전 빈 도가니를 분위기 챔버 내부의 열전대(thermocouple)위에 위치시키고 온도조절기를 이용하여 auto tuning을 실시하였다. Auto tuning의 각 단계별 온도 설정은 100, 200, 300, 400, 500, 550, 600, 650 °C의 8단계를 설정하여 설정온도와 열전대의 측정온도 차이를 ± 1 °C 이내로 유지 하였다.

단결정 성장을 위한 원료 분말은 고 순도의 KCl 분말(Aldrich, 99.99 %)과 EuCl₃ 분말(Aldrich, 99.9 %)을 사용하였고 K와 Eu의 비를 0.5 mol%를 사용하였다. 정확한 칭량을

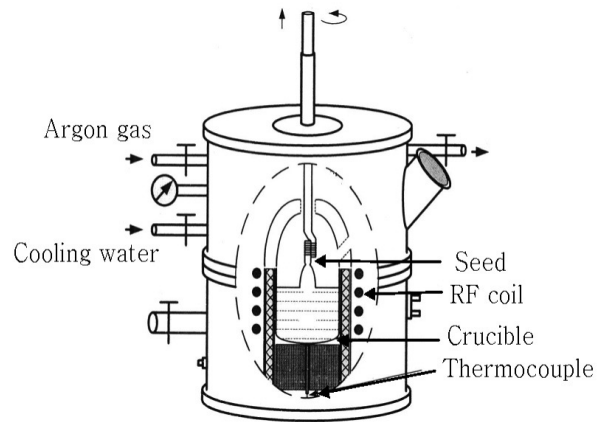


Fig. 2. The schematic diagram of crystal growing chamber.

위하여 전자저울(OHAUS, GA200)을 이용하였고, 사용한 원료분말의 양은 KCl 74.177 g, EuCl₃ 1.292 g 이었다. 습도의 영향을 최대한 줄이기 위하여 시료가 공기 중에 노출되는 시간을 최대한 줄여 빠른 시간 내에 합성하였다.

혼합된 원료분말 시료는 결정성장을 위하여 Fig. 2의 분위기로 챔버 내부 백금도가니에 채워놓고 내부는 로타리 진공 펌프를 이용해 공기를 제거하고 Ar 기체를 채워 넣었다. 공기 중의 산소나 수분이 고온에서 시약과 반응하는 것을 막기 위한 것이므로 진공도가 높을수록 좋다. 그리고 Ar 기체를 표준 대기압보다 높게 채우는 것은 용융과정에서 시료의 증발 시 불순물의 농도와 물질의 조성이 달라지는 것을 방지하기 위해서이다. 위의 방법으로 Ar 기체의 투입과 잔존 공기 제거를 3회 실시하였다. 마지막 3회 실시에서는 Ar 기체를 4 psi로 채운 후 고주파 전기로를 가열 하여 100 °C에서 10 시간 동안 자동 건조하였다. 일반적으로 초크랄스키 결정성장 방법은 챔버 내의 압력을 대기압으로 성장한다. 하지만 이러한 방법으로는 충분한 소결 과정을 거치더라도 원료 분말들이 용융 과정에서 증발하게 된다. 증발의 결과로 인해 각 원료분말이 정확한 비율을 유지할 수 없게 되어 결정 성장을 방해하는 요소가 된다. 또한 증발로 인하여 챔버 내벽에 흡착하고 결정 성장 과정 관찰을 힘들게 한다. 본 연구의 결정 성장 방법은 일반적으로 알려진 초크랄스키 방법과 달리 챔버 내부를 고압으로 유지하는 새로운 초크랄스키 방법을 사용하였다. 본 연구에서는 챔버 내부를 4 psi의 고압으로 유지시켜 증발을 최소화하고 외부의 공기 유입을 막아 양질의 결정을 하였다.

이렇게 건조된 시료는 100 °C/hr로 500 °C까지 상승시킨 후 5시간동안 온도를 유지시켰다. 잘 소결된 시료는 500 °C부터 시료가 완전히 녹을 때 까지 1 °C/min로 상승시키며 분위기로 내의 상태를 주의 깊게 관찰하였다. 552 °C에서 시료 분말이 녹기 시작하여 도가니 상부 가루 분말의 움직임이 시작되었다. 555 °C에서 분말이 완전히 녹고 기포가 발생하였으며 20

분 동안 555 ℃를 유지시킨 후 종자결정을 용액면에 접촉하였다. 종자를 액면과 접촉 시킨 후 인상속도는 2 mm/hr로 설정하고 종자의 회전속도는 20 rpm으로 설정하였다. 이때 종자를 붙이는 단계는 결정성장의 시작이고 결정의 질을 결정하는 중요한 단계이다. 이 단계는 시료의 온도, 종자결정의 회전, 종자와 용액면의 접촉 상태 등이 결정성장에 직접적인 영향을 준다.

용액의 온도가 너무 낮으면 종자주변에 결정이 급속히 성장하면서 단결정의 크기가 너무 커지고 용액의 온도가 너무 높으면 결정이 잘 성장되지 않고 심하면 종자 결정이 녹아서 끊어진다. 그러므로 종자 결정의 회전은 용액의 상태와 결정의 크기 등에 따라 적당히 조절해야 한다. 성장시킨 결정이 커지면 회전반경이 커져 회전모멘트가 커진다. 또 용액의 점성이 커져도 저항력이 커져 회전모멘트가 커진다. 그리고 결정성장에서 종자결정의 회전목적은 용액의 온도 분포를 균일하게 하고 성장시킨 결정 내에 기포가 발생하는 것을 방지하기 위함이다. 종자결정이 용액에서 서서히 녹고 용액에 접촉된 상태로 남아 있을 수 있는 온도와 회전속도의 유지가 중요하다.

결정의 목 부위는 종자 결정으로부터 성장한 단결정 내부로 결합 전파를 막기 과정이다. 종자 결정의 반경보다 약간 작게 성장 되도록 함으로써 성장 방향에 평행한 전위를 제외한 전위 등의 결함이 결정 밖으로 빠져나가 결정의 결함을 줄이도록 하였다. 이때의 도가니 온도는 552 ℃이고, 인상속도는 1 mm/hr이며 회전속도는 25 rpm이었다. 목 부분을 만든 후 용액의 온도를 서서히 낮추면서 결정의 어깨 부분을 만들었다. 이 부분을 만들 때 온도와 회전속도 및 인상속도는 545 ℃, 20 rpm, 2 mm/hr로 설정하였다. 이렇게 어깨부위가 만들어지면 결정의 몸통을 만들기 위한 반경까지 결정을 성장시켰다.

몸통 부위를 만들 때는 용액과 도가니 내의 온도 차이가 크고 단결정의 내부에서 외부로의 열 이동이 용이하여 고화되는 양이 많다. 그리고 용액량의 감소로 도가니 용액의 온도가 상승하여 결정의 반경이 줄어들기 때문에 온도를 서서히 내려줌으로써 몸통 부위 처음 시작과 마지막 끝의 반경이 균일한 단결정을 얻을 수 있도록 하였다. 이때의 도가니 온도는 545 ℃이고 인상속도는 3 mm/hr이고 회전속도는 20 rpm이었다. 그리고 단결정과 용액의 분리를 위하여 몸통 성장이 끝나면 단결정을 빠른 속도로 인상시킨다. 빠른 속도로 단결정을 끌어 올릴 때 생길 수 있는 결함을 줄이기 위하여 용액의 온도를 올려 주어 단결정과 용액을 분리 시켜 주었다. 마지막으로 성장된 단결정을 용액 면으로부터 분리시킨 후 실온까지 냉각하는 과정이 너무 빠르면 단결정에 전위나 균열이 발생 할 수 있으므로 이러한 것을 방지하기 위하여 100 ℃/hr로 냉각하였다. 이렇게 성장한 KCl:Eu 단결정은 Fig. 3과 같다.

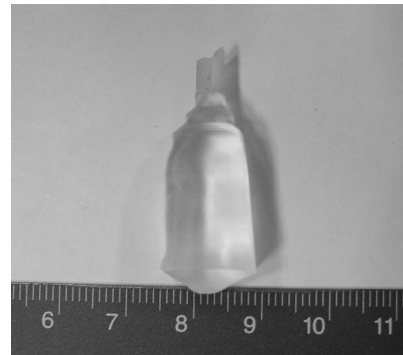


Fig. 3. Photograph of the KCl:Eu single crystal grown by the Czochralski method.

성장된 KCl:Eu 결정을 X-선 회절분석기(Philips, XPert-MPD diffraction system)로 측정하였다. 측정조건은 10 ~ 70° 범위에 2θ 각도로 Cu target, 40 kV, 30 mA 였다. 측정 데이터는 JCPDS 카드와 비교 분석하였다.

분광학 측정의 계략도를 Fig. 4에 나타내었다. 사용된 여기 광원은 펄스 Nd:YAG (Spectron Laser Systems, SL800) 레이저를 사용하였다. 시료는 저온용 접착제를 사용하여 홀더(holder)에 부착하였다. 분광기(Acton Research Corporation, SpectraPro -750)와 광증배관(Hamamatsu, R928)을 사용하였다. 디지털 오실로스코프(LeCroy, 9310)와 개인용 컴퓨터를 사용하여 데이터를 수집하였다. Cryostat의 온도는 온도제어기(Lakeshore, 330)를 사용하여 제어, 측정하였다.

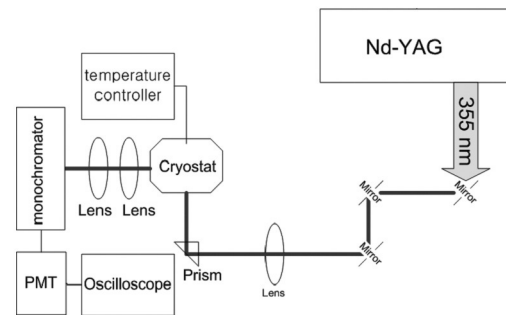


Fig. 4. The equipment diagram of spectroscopy measurement system.

방출 스펙트럼은 여기 파장을 355 nm로 하고 방출되는 형광을 분광기에 입사 하였다. 입력부 슬릿 간격은 500 μm 로 고정을 하였다. 디지털 오실로스코프의 지연 시간(delay time)은 865 μs 에 고정하였고, 임피던스는 1 MΩ 이었다. 분광기의 정밀도는 0.1 nm 이고 방출 스펙트럼의 측정 온도는 14 K 및 295 K 였다.

성장된 KCl:Eu 단결정의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 결과를 JCPDS(41-1476) 카드와 비교하여 24, 28, 40, 47, 50, 58, 66° 부근의 피크와 매우 잘 일치하였다.

따라서 성장된 단결정은 Fig. 3과 같이 아주 투명하고 결정성이 대단히 좋음 확인하였다.

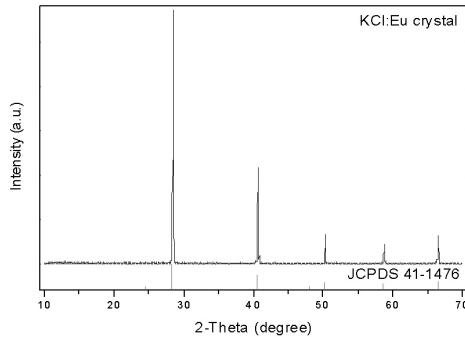


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the KCl:Eu crystal.

3. 방출 스펙트럼 및 zero phonon line

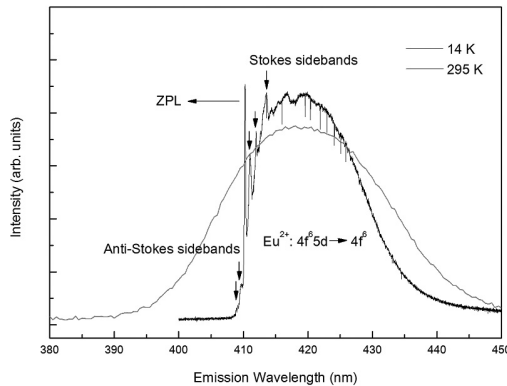


Fig. 6. The emission spectrum of the $4f^65d \rightarrow 4f^7$ transition of Eu^{2+} in KCl crystal.

Fig. 6은 초크랄스키 방법으로 성장한 KCl:Eu 결정의 방출 스펙트럼이다. 전형적인 Eu^{2+} 의 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 전이에 의한 형광 스펙트럼이다. 그림에서 410.3 nm에서 나타난 피크는 Eu^{2+} 의 바닥상태와 $4f5d$ 준위 사이의 zero phonon line(ZPL) 이고 zero phonon line을 중심으로 anti-Stokes 사이드 밴드와 Stokes 사이드 밴드가 나타나고 있다. 시료의 결정성이 매우 좋은 경우 특별하게 zero phonon line이 저온 측정에서 확인되는 경우가 있다. Zero phonon line은 순수한 전자 전이로 생기는 현상으로 물질의 기본 속성을 이해하는데 아주 중요하다. 저온에서 진동이 작아지면 포논 에너지의 전달이 작아지고 들뜸 상태의 가장 낮은 에너지 준위와 바닥상태의 가장 낮은 에너지 준위로 전이되는 zero phonon line이 관찰된다[8]. 이 결과는 이미 보고된 KCl:Eu²⁺의 저온 방출스펙트럼과 잘 일치하고 있다[9]. 그러나 일반적으로 Eu^{3+} 이 첨가되면 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이 때문에 610 nm 부근에서 적색발광 특성을 나타내지만[10,11] Fig.6에서는 Kang[6]등이 Bridgman법으로 성장시킨 KCl 결

정과 달리 Eu^{3+} 형광은 관찰 되지 않았으며, 또한 실온에서 결정 성장 과정에서 발생한 스펙트럼 홀이 관찰되지 않았다. 활성제로 첨가된 Eu 이온은 KCl 결정 속에서 Eu^{2+} 상태로만 존재하는 것으로 여겨진다. 일반적으로 알칼리 염소계 화합물 (NaCl, KCl, RbCl, CsCl)에 첨가된 Eu 이온은 1가 양이온 (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+)자리를 차지하여 전기적으로 보다 안정적인 Eu^{2+} 상태로 존재한다[1,12,13]. 따라서 정제된 단결정에서는 Eu^{3+} 형광은 발견되지 않았다.

4. 결론

본 연구에서는 KCl:Eu 단결정을 고압 초크랄스키 방법으로 성장하였다. X-선 회절실험 측정결과 매우 양질의 결정을 성장되었음을 확인하였다. 활성제로 첨가된 Eu 이온은 결정내에서 Eu^{2+} 의 상태로 안정되게 존재하며 Eu^{2+} 의 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 전이에 의한 417.0 nm에서 형광밴드, 410.3 nm에서 zero phonon line 그리고 포논 사이드밴드가 관찰되었다. 본 연구에서 고압 초크랄스키 방법으로 성장한 단결정은 대기압 초크랄스키 방법보다 결정성이 우수하여 첨가된 Eu는 알칼리 염소계 화합물의 1가 양이온 자리에서 안정된 Eu^{2+} 상태로 존재함을 알 수 있다.

감사의 글

측정 및 분석에 도움을 주신 부경대학교 서효진 교수님께 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] J. Rubio O, "Doubly-valent rare-earth ions in halide crystals", *J. Phys. Chem. Sol.*, vol. 52, no. 1, pp. 101-174, 1991.
- [2] S. Kawamura and B. S. H. Royce, "Thermally stimulated current studies of electron and hole traps in single crystal", *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 50, no. 2, pp. 669-677, 1978.
- [3] B. Henderson, *Defects in Crystalline Solids*, Crane & Russak, New York, pp. 69-103, 1972.
- [4] F. S. Galasso, *Structure, and Properties of Inorganic Solids*, Pergamon Press, New York, p. 63, 1972.
- [5] A. J. Rampomi and J. C. Wright, "Site-selective laser spectroscopy of defect aggregation kinetics in KCl:Sm²⁺", *Phys. Rev.*, vol. 35, p. 2413, 1987.
- [6] J. G. Kang, J. S. Jung, J. P. Hong, S. J. Won, Y. Son, and

C. K. Rhee, "Spectral holes and induced luminescence in KCl co-doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions", *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 13, p. 2835, 2001.

[7] J. G. Kang, M. K. Nah, and Y. Son, "Luminescence from KCl co-doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions", *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 12, p. L199, 2000.

[8] Kyoung Hyuk Jang, "Laser spectroscopic investigation of Eu^{2+} ions doped in CaF_2 nanoparticles", *New Physics: Sae Mulli*, vol. 60, no. 4, pp. 440-443, 2010.

[9] W. E. Born and M. Wagner, "Vibrational coupling of nearly degenerate electronic states", *Phys. Rev.*, vol. 145, pp. 689-698, 1966.

[10] Soung-Soo Yi, "Photoluminescence characteristics of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ thin film grown on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ substrate by PLD", *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 13, no. 3, pp. 252-257, 2004.

[11] S. S. Yi, "Photoluminescence of Li-doped $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ thin film phosphors grown by pulsed laser deposition", *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 11, no. 6, pp. 252-257, 2004.

[12] J. A. Hernandez, W. K. Cory, and J. Rubio O, "Optical investigation of divalent europium in the alkali chlorides and bromides", *J. Chem. Phys.*, vol. 72, pp. 198-205, 1980.

[13] M. G. Aguilera, J. Garcia Sole, H. S. Murrieta, and J. Rubio O, "X-ray induced precipitation of Eu^{2+} in the alkali halides" *Radiat. Eff.*, vol. 73, pp. 53-59, 1983.



제재용(Jae Yong Je)

- 1975년 2월 14일생
- 2004년 8월 동서대학교 전자공학과 (공학사)
- 2007년 2월 부경대학교 물리학과 (이학석사)
- 2010년 2월 부경대학교 물리학과 (이학박사)
- 2010년 3월 ~ 현재 동의과학대학 방사선과 전임강사
- 주관심분야 : 결정성장, 형광체, 방사선센서



장경혁(Kyoung Hyuk Jang)

- 2002년 02월 부경대학교 물리학과 (이학사)
- 2005년 02월 부경대학교 물리학과 (이학석사)
- 2008년 08월 부경대학교 물리학과 (이학박사)
- 2010년 03월 ~ 부경대학교 기초과학연구소 선임연구원
- 주관심분야 : 불화물결정, 형광체



박철우(Chul Woo Park)

- 2009년 3월 ~ 현재 부경대학교 물리학과 (박사과정)
- 2009년3월 ~ 현재 동의과학대학 방사선과 조교수
- 주관심분야 : 방사선치료, 방사선물리, 방사선 계측