Aluminum Borate 화합물에 있어서 Eu²⁺이온의 발광성

張起錫

공군사관학교 화학과 (2000. 4. 9 접수)

A Fundamental Study of Eu²⁺ Luminescence in Aluminum Borate Compounds

Ki-Seog Chang

Department of Chemistry, Korea Air Force Academy, Chungbuk 363-849, Korea (Received April 9, 2000)

요 약. 알루마늄 보레이트 화합물, CaAl₂(BO₃)₂O, SrAl₄(BO₃)₂O와 BaAl₂(BO₃)₂O은 매우 효과적으로. Eu²⁻ 이은의 형광성을 나타내는 발광격자를 가지고 있다. 발광 피크는 Eu²⁻: CaAl₂(BO₃)₂O 화합물에 있어서 450 nm이고 Eu²⁺: SrAl₂(BO₃)₂O 화합물에 있어서 411 nm이며 Eu²⁻: BaAl₄(BO₃)₂O 화합물에 있어서 375 nm이다. 그리므로 Eu²⁺: CaAl₂(BO₃)₂O 화합물은 파란색을 내는 좋은 형광체이며, 특별히, 진공자외선 제 는 플라스마 램프에 있어서 우수한 형광물질로 기대된다. Eu²⁺ 이온은 PDP 형광채로써 관심이 높으며, Stokes shift는 형광물질의 도평격자 크기에 의해서 결정이 된다. Stokes shift는 발광 파장을 결정하는 하나 의 중요한 요소이다. 만일, 도평격자의 크기가 작아집에 따라 Eu²⁺ 이온의 5d 에너지 준위가 낮아지면, 발광 파장은 길어지고 Stokes shift 크기는 커진다. 그리므로 결정격자의 크기를 측정하면 Eu²⁺ 이온의 Stokes shift 와 5d 에너지 준위 등의 발광성질을 예측할 수 있다.

ABSTRACT. The compounds, $CaAl_2(BO_3)_2O$, $SrAl_2(BO_3)_2O$ and $BaAl_2(BO_3)_2O$, are good host lattices for highly efficient Eu^{2+} luminescence. The europium emission peaks at 450 nm in Eu^{2-} : $CaAl_2(BO_3)_2O$, 411 nm in Eu^{2+} : $SrAl_2(BO_3)_2O$ and 375 nm in Eu^{2+} : $BaAl_2(BO_3)_2O$. The Eu^{2+} : $CaAl_2(BO_3)_2O$ Phosphor shows a high output and should be a good maintenance in VUV Xe lamps. It is ideally suited for use in PDP phosphors. The Eu^{2+} ion is interesting because the Stokes shift emission is a strong host dependent. The difference in the Stokes shift is one important factor leading to a difference in wavelength. If the 5d level of Eu^{2+} ion is lower in energy, according to a decrease in the doping lattice size, then the emission wavelength will be longer and the Stokes shift will be smaller. Therefore, a knowledge of the relationship between the crystal lattice size and the Stokes shift, (or the energy of the 5d level), is essential for being able to predict Eu^{2+} emission properties.

서 톤

회토류 원소들(rare earth elements) 중, Eu²⁺ 이은 은 도핑(doping)격자의 크기와 발광물질의 구조에 따라 서 광범위한 발광파장, 빨간색으로부터 자외선까지 넓 은 범위의 파장을 내는 독특한 성질을 지닌 유일한 금속이온이다. 그 결과, Eu²⁺ 이온의 형광체는 다양한 색깔의 빛을 내는데 이용되고 있다. 이미, 보고된 물질 로써 SrMg₂S₄: Eu²⁺ 화합물은 자외선 근처의 빛을 발 광하는 썬텐 화장품의 주된 형광물질이고 BaMgAl₆O_{.7}: Eu²⁺ 화합꾿은 형광등에 이용될 뿐 아니라 플라스마 디스플레이의 파란색을 내는 형광체로 이용되고 있다. SrGa₂S₄: Eu²⁺ 화합물은 전자발광 디스플레이(electroluminescent display)의 녹색을 내는 형광물질로 알려져 있다.

란탄족 원소들 중, Eu²⁻ 이온의 발광소멸 수명이 d →f 궤도의 에너지 전이(parity allowed transition)에. 의해서 비교적 짧은 약 1 µs이기 때문에 디스플레이를 구성하는 파란색 형광체로서 Ce²⁺ 이온과 함께 상업적



Fig. 1. Energy level diagram for Eu²⁺ ion.

인 관심이 무엇보다 높다. 발광물질의 도핑격자 구조와 크기에 의한 발광피크의 확장현상을 제외하더라도, 넓 은 발광피크는 넓은 밴드의 4f°5d' 에너지준위로부터 좁은 밴드의 4f⁷에너지준위로의 에너지전이에 의해서 비롯되며, 간혹, 선 발광피크는 417 전자배치 속에서 관찰될 수 있다(Fig. 1). 다른 중요한 요소는 Eu²⁺ 이 온의 5d 에너지준위와 밀접하게 관련된 Stokes shift이 다. 형광체인 Eu²⁺ 이온의 발광과정에 있어서, Eu²⁺ 이 온의 Stokes shift는 강력하게 주 발광물질의 도핑격자 크기에 관계되므로 결정구조와 함께 관심이 매우 높다. 그러므로 결정구조, Stokes shift, 그리고 5d 에너지준 위사이의 관련성에 대한 정보는 매우 중요하며, 그러한 요소들은 형광체 Eu¹⁺ 이온의 발광성질을 파악하는 기 본자료가 된다. 이 연구보고서에서는 새로운 화합물. $CaAl_2(BO_3)_2O$, $SrAl_2(BO_3)_2O$ 와 $BaAl_2(BO_3)_2O$ 에 Eu^{2*} 이온이 도핑된 형광물질을 합성하여 발광파장을 측정 하며, 발광물질의 구조와 치환격자의 대칭성과 크기 등 에 관련된 Eu²⁺ 이온의 형광특성을 조사하는데 연구의 목적을 두고 있다.

실 험

분말시료의 합성

Eu²⁺001M0399Al2(BO3)2O(M=Ca. Sr and Ba) 분말 시 료는 0.5% EupOn(Alfa, 99,999%)와 99% MCOn(M= Ca, Sr, and Ba)(Alfa, 99.99%), Al-O.(Alfa, 99.999%), Al-O. B:O:(Alfa, 99.98%)의 혼합물을 가열하고 CO 기체를 제거한 후, 후속 열처리 과정을 거쳐 합성하였다. 먼저, 이 혼합물을 절대온도 893 K에서 약 1시간 동안 가열 하여 CO, 기체를 제거하고, 다시 실온까지 식힌 다음, 시료를 막자사발에 넣고 미세하게 분쇄하여 잘 섞는다. 분말결정(powder crystal) 화합물을 만들기 위해서, 잘 섞인 미세한 분말 시료를 다시 백금 도가니(Pt crucible) 에 넣고 전자로에서 1173~1273 K의 온도로 12시간 동안 가열한다(Fig. 2). 이때, Eu¹⁴ 이온을 Eu²⁴ 이온 으로 확원시키기 위하여, 가열하는 동안 Fig. 2에서처 럼 4% H,/N, 가스를 전기로에 계속적으로 불어넣는다. 생성물의 X-선 회절모형(X-ray powder diffraction pattern)은 필립스샤의 회절기(Philips diffractometer)를 이용하여 측정하였으며, 단결정의 결정구조로부터 얻어 진 자료와 함께 컴퓨터 프로그램의 하나인 LAZY-PULVERIX(the computer program LAZY-PULVERIX)¹ 에 의해서 계산된 피크의 모양과 위치를 비교하여 생 성된 물질을 확인하였다.



0. 5× Eug0s + 0. 99 CaCOs + A12Os + B2Os \rightarrow Eug. 51 Cac. 55A12(BO3)20 **0.** 5× Eug0s + 0. 99 SrCOs + A12Os + B2Os \rightarrow Eug. 51Sr0, 55A12(BO3)20 **0.** 5× Eug0s + 0. 99 BaCOs + A12Os + B2Os \rightarrow Eug. 51Bac. 55A12(BO3)20 *Fig.* 2. Synthesis diagram of Eu²⁺ ion doped aluminum borate materials.



Fig. 3. Spectrometer diagram: Schematic diagram for the molecular luminescence/excitation spectrometer.

분광학적 측정

형광체의 분광학적 측정은 Fig. 3에서 보여준 분광 기의 개략도처럼 Cary exitation, Oriel emission monochromator와 Oriel 350-w Xe lamp가 장착된 Spectrofluorimeter를 사용하였다. 광학적 성질의 측정을 위 한 시료는 합성된 분말 결정체 상태이며, 발광물질의 형광 분광선은 monochrometor를 이용하여 형광과장을 PMT에 집계하였다.

Stokes Shift 측정

우리는 이 보고서에서 발광과정의 일반적인 이해를 발전시키기 위해서 형광물질의 Stokes shift를 측정하 였다.² 형광체 이온의 발광과정은 configurational coordinate diagram(Fig. 4(a))을 사용하여 아주 쉽게 설명 할 수 있다. 일치된 흡광과 발광의 분광선은 Fig. 4(a)와 Fig. 4(b)에서 보여주고 있다. Fig. 4(a)에서 g로 표시된 안정한 바닥상태의 전자는 형광체의 격자와 형광체와 직접 결합한 주변의 가까운 원자간 평균거리. r에 의 해서 나타날 수 있는 harmonic potential로 표시할 수 있다. e*로 표시된 들뜬 전자상태는 새로운 원자간 거 리, r*로 일종의 구조적 재조정에 의한 에너지 전이를 기대할 수 있다. 스펙트로스코피 용어의 정의에 있어서. 빛의 흡수는 g상태로부터 e*상태로의 에너지전이를 말 하며, Fig. 4(b)에서는 점선으로 표시하였다. Fig. 4(b) 에서 실선으로 표시된 e*상태로부터 g상태로의 얘너져 전이는 발광과정을 나타낸다. 격자간 거리, 1의 중가에



Fig. 4. Configurational coordinate diagram (a), and associated spectra (b). Absorption of energy causes the transition from the ground state, g, to the excited state, e (dashed line), resulting in the excitation curve in (b). After a structural rearrangement, given by Δr , a photon of longer wavelength is emitted, given by the solid curve in (b).

따라서 발광하는 빛은 흡수된 빛보다 낮은 에너지(긴 과장)를 갖게 될 것이다. 훌쾅과 발광사이의 에너지차 이를 Stokes shift라고 정의하고, 이는 형광채와 리간 드사이의 진동에너지로 들뜬 정도를 측정할 수 있다. 빨간색 형광쳬인 Eu^{*}·이은에서 보여진 것처럼 Δr=r*-r 값이 매우 작기 때문에 f→f 에너지 전이는 격자의 크기변화와 크게 관련되어지지 않고 오히려 격자 주변 의 환경에 직접적으로 영향을 받는다. 반면에, Eu²⁺ 이온에서는 d-궤도가 결정장 세기의 변화에 따라서 영향이 크므로 d→f 에너지 전이는 형광체 격자의 크 기에 따라 밀접한 관계가 있다. 사실, Fig. 1과 Fig. 4는 Eu²⁺ 이온의 configurational coordinate diagram을 나 타내며, 안정한 바닥상태의 g는 전자배치상태 417의 ⁸S₁₀ term으로 나타내고 들뜬 상태의 c*는 전자배치상 태 40°5d'와 4f'의 'Pm term이다. 위의 Stokes shift 정의에 따라, 흉광과 발광피크사이의 에너지 차이에 의 해서 Stokes shift를 측정하였다.

There is our symmetry and geometry of the action (contraction of the full)					
Compound	Space group	Site symmetry	Site geometry	M-O distance	
CaAl ₂ (BO ₃) ₂ O	Rbar3 c	s,	Trigonal Antiprism	2.381Å	
SrAf ₂ (BO ₃) ₂ O	R 32	\mathbf{D}_{n}	Trigonal Prism	2.552Å	
BaAl ₂ (BO ₃) ₂ O	R32	\mathbf{D}_{s}	Trigonal Prism	2.748Á	

Table 1. Site symmetry and geometry of MAI₂(BO₃)₂O(M=Ca, Sr & Ba)

결과 및 고찰

MO_s(M=Ca, Sr and Ba) 딸면체 분자구조와 M-O결 합길이

CaAb(BO₄)₀ 화합물¹은 스페이스그룹(Space group) 이 R3c(h)인 대칭성(centrosymmetry) 구조이며, SrAb (BO3))(O와 BaAl2(BO3))(O 화합물 은 동일한 결정구조 이고 스페이스 그룹은 R32로 비대칭성(noncentrosymmetry) 구조이다(Table 1), 형광체인 Eu¹⁴ 이온은 발광물질의 알칼리 토금속, 즉, Ca. Sr와 Ba원자 격자 위치에 도핑되는데, 각각의 격자 대칭성은 CaO, 분자 구조의 경우 S.로 trigonal antiprism이고 서로 같은 분자구조를 갖는 SrO,와 BaO, 구조는 D,으로 약간 비뚤어진 migonal prism이다(Fig. 5와 Table 1), 알칼 리 토금속 원자들, Ca, Sr와 Ba 원자의 크기에 따라 서 단위세포들의 부피(V/z: V=volume of the unit cell and z=number of compound in the unit cell)가 결 정되며, 가장 중요한 도핑격자의 분자구조인 MO.에 있어서 M-O의 원자간 거리는 원자의 크기의 증가에 따라 증가한다; Ca-O의 경우는 2.381Å이고 Sr-O의 경우는 2.552Å이며, 그리고 Ba-O의 경우는 2.748Å 으로 증가하다.

형광체 분말시료의 X-선 회절모형과 계산된 X-선 회절모형

Fig. 6의 위는 합성된 형광체 분발시료, Eu., Ca., Al. (BO,), O의 X-선 회절모형(XRD)이고 Fig. 6의 아래는 CaAl, (BO,), O 화합물의 단결정 결정구조로부터 언어진 자료에 의해서 계산된 피크위치와 보형의 X-선 회절도 형으로, 두 XRD 그림은 서로 일치함을 보여준다. 우







Fig. 6. XRD spectra : top) Powder X-ray diffraction trace of Eu_xCa_{1.8}Al₂(BO₃)₂O(x=0.01). bottom) Powder X-ray diffraction trace of CaAl₃(BO₃)₂O generated with the computer program LAZY-PULVERIX.⁹

리는 이러한 생성물 X-선 회절모형과 재산된 X-선 회 절모형과의 비교에 의해서, Eu²⁺ 이온이 도평된 분발 형광물짚이 합성됨을 판단할 수 있는데, 같은 방법의 XRD 비교결과로부터 Eu²⁺: CaAl₂(BO₃)₂O, Eu²⁺: SrAl₂ (BO₄)₂O와 Eu²⁺: BaAl₂(BO₃)₂O 분말결정의 고용체 화 합물을 새로이 합성하였음을 확인하였다.

(BO₃)^上 그룹의 전자구조와 발광물질청광체 사이의 에너지 전이

차세대 평면화면으로 알려진 PDP(Plasma Display

張起錫



Fig. 7. Electronic structure of the $(BO_3)^{1-1}$ group.

Panel)에서 일반적으로 이용되고 있는 플라스마인 VUV(Vacuum Ultra Violet) Xe-lamp의 파장은 147 nm 이고, 오르토 붕소산(orthoborate) 화합물에 있어서 (BO₂)³⁻ 그룹의 흡수파장은 약 (50 nm이다(*Fig.* 7). (BO₃)³⁻ 그룹의 전자 에너지구조는 DV-SCM-Xα quantum-chemical method⁵에 의해서 계산되었으며, *Fig.* 7의 n 에너지 준위로부터 들뜬 π* 에너지 준위 로의 에너지 전이에 의한 흡수밴드는 173 nm이고 π 에너지 준위로부터 들뜬 π* 에너지 준위로의 에너지 전이에 의한 흡수밴드는 150 nm이다. 따라서 오르토 봉소산 결정화합물은 VUV Xe-lamp에 있어서 에너지 효율이 매우 높게 기대되며, PDP를 위한 광학 물질로 서 좋은 특성을 지니고 있음을 보여준다. *Fig.* 8은 Blasse의 이론을 적용한 발광물질·형광체 사이의 에너



Fig. 9. Configurational coordinate diagram: The dashed curves are the excited states, e's and the solid curve is the ground state, g.

지 전이과정을 보여주는 모식도여다.⁶ 진공상태의 Xe 렘프는 파장 147 nm의 플라스마 빛을 방출하고, 이러 한 진공자외선 에너저는 발광물질의(BO₃)⁵ 그룹에 의 해서 흡수가 일어난다. (BO₃)⁵ 그룹에 전이된 에너지 는 다시 형광체인 Eu²⁺ 이온에 전이되어 Eu²⁺ 이온은 들뜬 상태가 된다. 들뜬 상태의 Eu²⁺ 이온이 바닥상태 로 안정화되면서 빛을 발광하게 되는데, 발광물질의 구 조와 Eu²⁺ 이온격자의 크기에 따라서 여러 가지 색깔의 빛, 자외선에서부터 빨간색까지의 빛을 발광하게 된다.

형광체의 분광학과 Stokes Shift

Fig. 10과 Table 2는 Eu²⁺: CaAl₂(BO₃)₂O, Eu²⁺: SrAl₂ (BO₃)₂O와 Eu²⁺: BaAl₂(BO₃)₂O의 발광성에 대한 실험



Fig. 8. Energy transfer at host-luminescent center.



Fig. 10. Emission spectra of Eu²⁺:MAl₂(BO₃)₂O(M=Ca; CABO, Sr; SABO and Ba; BABO).

Table 2. Excitation and emission peaks of $MAI_2(BO_3)_2O(M=Ca, Sr \& Ba)$

	Peaks (u	Stokes Shift		
Compound	Excitation	Emission	(unit : cm ⁻¹)	
CaAl ₂ (BO ₃) ₂ O	288	450	12500	
SrAi ₂ (BO ₃) ₂ O	315	411	7420	
BaAl ₂ (BO ₃) ₂ O	307	375	5910	

결과이다. Eu²⁺: CaAl₄(BO₃)₂O 화합물은 기대했던 450 nm 의 형광파장을 갖는 결과를 얻었으며, 이는 현재 컬러 사잔 브라운관의 파란색 빛에 직접적으로 사용되는 ZnS: Ag 화합물(emission peak=450 nm, x=0.146 and y=0.061)⁷과 유사한 결과를 나타냈다. 따라서 Eu²⁺ 이 은이 도핑된 CaAl₂(BO₃)₂O 화합물은 보다 효과적인 새로운 형광체로 기대되는 신소재 불질이다.

Table 2와 Fig. 10에서 보여주는 실험결과는 Table 1의 알칼리 토금속과 산소원자와의 거리(da.o=2.381 Å, ds=0=2.552Å과 dc=2.748Å)와 상관관계가 있다. 형광체인 Eu²⁺ 이온이 도핑되는 격자의 크기가 감소할 에 따라서 Fig. 4의 d-에너지 준위가 낮아지고, 발광 파장은 375 nm in Eu²⁺: CaAl₂(BO₃)₂O, 411 nm in Eu¹⁺: SrAl₂(BO₃);O² 450 nm in Eu²⁺: BaAl₂(BO₃);O² 길어진다. 격자의 대칭성과 형태 그리고 발광물질의 격 자구조에 따른 발광파장과 Stokes shift의 변화에 대한 영향은 이 실험을 통해서 파악되지 않았으며, 격자의 크기에 따라서 라에너지 준위의 변화에 의한 Stokes shift는 높은 관련성을 보였다. 이러한 실험결과의 설명 을 위해서는 Fig. 4(a)을 뒷면에서 바라본 Fig. 9와 같은 configurational coordinative diagram이 필요함을 알 수 있었다. 따라서 Ar=r*-r값은 음이며 절대값, IArl이 클수록, 다시 말해서 격자의 크기가 감소할수록 $(d_{Bs,0}=2.748\text{ Å}>d_{Sr,0}=2.552\text{ Å}>d_{Cs,0}=2.748\text{ Å}(Table - 2)),$ 들뜬 e*에너지 준위는 Fig. 9에서 보다 좌측 아래로 낮아지는 현상을 보인다. 이 결과는 Stokes shift의 중 가로 나타나며(5,910 cm⁻¹ in Eu²⁺:BaAL(BO₃)-O<7,420 cm⁻⁻ in Eu²⁺:SrAL₂(BO₃)₂O<12,500 cm⁻¹ in Eu²⁺: CaAL(BO₃)₂O), 피크의 폭도 넓어진다. 이러한 Stokes shift의 변화결과를 *Table* 2에 나타냈으며, 흡수피크는 세 가지 화합물, Eu²⁺:CaAL(BO₃)₂O, Eu²⁺:SrAL₂ (BO₃)₂O와 Eu²⁺:BaAL₂(BO₃)₂O 모두 300 nm 파장부근이고 발광피 크는 격자의 크기에 따라서 변화함이 나타났다. 결국 이 화합물의 발광피크는 고용체제(solid solution system)의 변화로 결정할 수 있음을 보여준다.

12,500 cm⁻ⁱ의 Stokes shift와 450 nm에서 강한 형 광을 나타내는 Eu²⁺:CaAl₂(BO₃)₂O 화합물은 PDP 형 광체로써 기대되는 새로운 물질이다.

본 연구는 공군사관학교 항공우주연구소(the Aerospace Research Institute of the Korea Air Force Academy)의 지원에 의하여 이루어졌으며, 분광학적 자료의 측정은 미국 오레곤주립대 화학과 Dr. Keszler 연구실 의 도움으로 수행되었다. 이에 갂사를 드립니다.

인 용 문 헌

- Yvon K.; Jeitscho W.; Parthe E. J. Appl. Cryst. 1997, 10, 73.
- 2. Diaz A. Ph.D. Thesis, Oregon State Univ. 1997, Chap. 1.
- Chang K. S.; Keszler D. A. Mater. Res. Bull. 1998, 33, 299.
- Chang K. S. Ph.D. Thesis, Oregon State Univ. 1998, Chap. 3 & 4.
- Xia Y.; Chen C.: Tang D.; Wu B. Adv. Mater. 1995. 7, 79.
- Blasse G. J. Chem. Phys. 1966, 45, 2356.
- Hase T.; Kano T.; Nakazawa E.; Yamamoto H. Advances in Electronics and Electron Physics, 1990, 79, 271.