

## Scattering법을 이용한 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 청색형광체의 구조와 발광특성 연구

### A Study of the Structure and Luminescence Property of BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> Blue Phosphor using Scattering Method

김광복\*, 김용일\*\*, 구경완\*\*\*, 천희곤\*\*\*\*, 조동율\*\*\*\*

(Kwang-Bok Kim\*, Yong-Il Kim\*\*, Kyung-Wan Koo\*\*\*, Hui-Gon Chun\*\*\*\*, and Dong-Yul Cho\*\*\*\*)

#### Abstract

A phosphor for Plasma Display Panel, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>, showing a blue emission band at about 450nm was prepared by a solid-state reaction using BaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as starting materials with flux AlF<sub>3</sub>. The study of the behaviour of Eu in BAM phosphor was carried out by the photoluminescence spectra and the Rietveld method with X-ray and neutron powder diffraction data to refine the structural parameters such as lattice constants, the valence state of Eu, the preferential site of Mg atom and the site fraction of each atom. The phenomenon of the concentration quenching was around 2.25~2.3wt% of Eu due to a decrease in the critical distance for energy transfer of inter-atomic Eu. Through the combined Rietveld refinement, *R*-factor, *R*<sub>wp</sub>, was 8.11%, and the occupancy of Eu and Mg was 0.0882 and 0.526 at critical concentration. The critical distance of Eu<sup>2+</sup> in BAM was 18.8Å at 2.25% Eu of the concentration quenching. Furthermore, *c/a* ratio was decreased to 3.0wt% and no more change was observed over that concentration. The maximum entropy electron density was found that the modeling of β-alumina structure in BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> correct coincided showing Ba, Eu, O atoms of *z*=1/4 mirror plane.

**Key Words** : Plasma Display Panel, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> blue phosphors, β-alumina structure, Rietveld refinement, Maximum entropy method (MEM)

#### 1. 서론

최근 디지털시대로의 급속한 발전과 함께 정보와 영상을 효율적으로 표시하는 소자의 개발이 필연적으로 대두되고 있다. 더욱이 고휘도, 대면적, 고해상도, 저가격 및 저전압 구동 등의 특성을 가진 전자정

보표시장치가 요구되면서 가시광선 발광의 핵심재료인 무기물 형광체에 관한 연구가 증대하고 있다[1,2]. 특히, 무기물 형광체를 이용하여 구동하는 Flat Panel Display (FPD)중 차세대 정보표시 소자로 주목을 받고 있는 Plasma Display Panel (PDP)에 이용되고 있는 적, 청, 녹색의 형광체는 고온열화 및 피로특성의 개선이 요구되고 있어 산화물계의 형광모체를 사용하고 있다[3]. 이중 PDP용 청색형광체로 이용되고 있는 BAM 계열의 형광모체는 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>, BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>, 및 BaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub> 등이 알려져 있으며, 결정성에 따라 발광효율이 다른 것으로 보고되고 있다[4].

결정성이 우수한 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>을 형광모체로 하는

\* : 고려아연(주) 기술연구소  
(울산광역시 울주군 온산읍 대정리 505)  
(Fax: 052-231-6489, kbkim@koreazinc.co.kr)  
\*\* : 한국표준과학연구원 소재특성평가센터  
\*\*\* : 영동대학교 정보전자공학부  
\*\*\*\* : 울산대학교 첨단소재공학부  
2001년 10월 18일 접수, 2001년 11월 14일 1차심사완료  
2001년 12월 18일 2차심사완료

청색형광체는 Penning gas (Ne+Xe) 방전에 따른 147nm의 파장을 갖는 Vacuum Ultraviolet (VUV) 영역에서 높은 양자효율, 색순도 및 잔광시간이 짧은 특성을 가지고 있으나  $\text{Eu}^{2+}$ 의 concentration quenching 및 도펀트의 열화로 인한 발광휘도와 양자효율이 감소하여 Full Color의 구현에 문제점이 제기되어 왔다[5].

$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) 청색형광체는 Ba 또는 Eu 및 산소원자를 함유한 mirror 면과 Al, Mg 및 산소원자를 함유한 2개의 spinel block으로 둘러싸인  $\beta$ -alumina 구조로 되어 있다. 이 구조는  $\text{NaAl}_3\text{O}_8$ 과 비슷하여 (Na, Al) $^{4+}$ 를 (Ba, Mg) $^{4+}$ 가 치환하는 구조로서  $P6_3/mmc$ 의 공간군으로 이루어져 있다[6]. 청색형광체에서 중요한 역할을 하고 있는 활성제인  $\text{Eu}^{2+}$ 는  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 의 형광모체에서 2d 위치의  $\text{Ba}^{2+}$ 와 격자 치환하는 것으로 알려져 있다[9]. 그러나, 그 고용되는 양이 어느 정도인지 아직까지 밝혀지지 않았으며, 일부 화학 및 표면분석법으로 추정하고 있기 때문에 농도감쇄 현상과 열화기구를 알기 위해서는 BAM 형광모체에서 활성제로 작용하고 있는  $\text{Eu}^{2+}$ 의 고용량과 위치를 결정구조학적으로 정확히 이해해야 한다.

따라서, 본 연구에서는 고상반응법으로 제조한  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  청색형광체의 X-ray와 중성자회절 데이터를 Rietveld법으로 결정구조를 정밀화하고  $\text{Eu}^{2+}$ 의 고용량 및 치환위치가 발광특성의 영향에 미치는 정도를 결정구조 모델링과 광학적 특성을 바탕으로 비교, 연구하였다.

## 2. 실험 방법

형광체의 제조는  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 의 원료를 사용하였으며 원료분말의 균일한 혼합과 소결 반응을 촉진하기 위하여 flux로  $\text{AlF}_3$ 를 0.01몰 첨가하여 고상반응법으로 제조하였다. 출발물질의 원료 약 1kg을 화학적 조성비로 계산하여 24~30시간 동안 ball mill로 균일하게 혼합한 후 알루미늄 도가니에 넣고 1,400~1,420°C의 온도에서 94%  $\text{N}_2$ 와 6%  $\text{H}_2$ 의 혼합가스를 투입하면서 환원성 분위기하에서 1시간 동안 소성시켰다. 다시 꺼내어 2~3회 수세 및 2차 혼합한 후 동일한 소성 조건으로 1회 더 반응시키고, 수세, 건조하여 BAM 형광체 분말을 제조하였다.

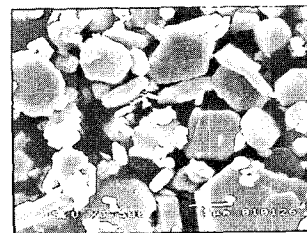
입도측정은 Coulter Counter (C-C, Beckman Coulter, multi-sizer 3) 및 형광체의 형상과 크기는 SEM (Jeol, SEM-5200)으로 관찰하였다. 제조된 형광체의 광학적 특성은 Photo Analyzer (EG&G,

Spectra-C11)를 사용하였으며, PDP 형광체의 사용영역인 진공자외선에 따른 광학적 특성은 D2 lamp가 장착된 VUV Photoluminescence (KIST)로 측정하였다. XRD (Rigaku Denki, D/max-2200V) 패턴은 40KV/130mA, Cu  $\text{K}\alpha_1$  타겟으로 Bragg 회절각도 15~140°, 주사속도는 0.02°/5s step scan mode 조건으로 측정하였다. 중성자 회절 데이터는 1.8348Å의 중성자로 0~160° 범위까지 한국원자력연구소 하나로센타에서 측정하였다. 다결정분말의 구조해석을 위한 Rietveld refinement 프로그램은 RIETAN을 이용하였으며[7], 이들로부터 얻어진 구조인자 정보를 이용하여 전자들의 밀도분포를 알 수 있는 Maximum Entropy Electron Density (MEED)로 구조해석 모델링을 최적화하였다[8].

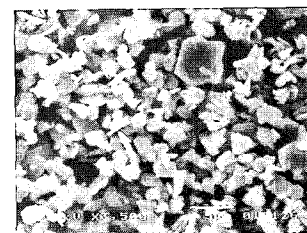
## 3. 결 과

### 3.1 발광특성

고상반응법으로 제조된  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  청색형광체는 5~8 $\mu\text{m}$  크기로 가우시안의 입도분포를 나타냈으며 표면 미세조직을 그림 1에 나타내었다.



(a) flux를 첨가하지 않은 BAM 형광체



(b) 0.01M  $\text{AlF}_3$ 를 첨가한 BAM 형광체

그림 1. Flux의 유·무에 따라 제조한 BAM 형광체의 SEM 사진.

Fig. 1. SEM image of BAM phosphor with and w/o flux.

그림 1의 (a)는 flux인 AIF<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 형광체이고 (b)는 0.01M의 AIF<sub>3</sub>를 첨가한 형광체 분말의 형상이다. 결정입자의 크기와 입자형상을 조절해주는 flux의 유무에 따라 결정입자의 크기와 형상은 다르게 나타남을 알 수 있었다.

아울러 진공자외선 영역에서 여기 발광스펙트럼을 측정한 결과를 그림 2에 나타내었다.

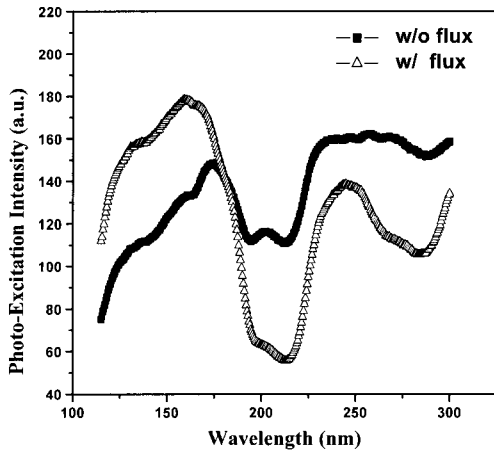


그림 2. VUV에서 BAM 형광체의 여기스펙트럼.  
Fig. 2. Excitation spectra of BAM powders under VUV.

그림 1과 그림 2에서 볼 때 입자가 판상이면서 입도가 10 $\mu$ m를 넘으면 각각의 쓰이는 용도가 다를 것을 알 수 있다. 즉 그림 1(a) 형광체는 삼파장램프로에 적합하고 (b) 형광체는 진공자외선 영역에서 높은 발광강도를 나타내기 때문에 PDP용 청색형광물질에 적합한 것을 알 수 있다. 여기스펙트럼에서 254nm와 310nm의 발광피크는 활성제인 Eu<sup>2+</sup>의 직접적인 천이에 기인하지만, 170nm는 형광모체의 여기에 기인하기 때문으로 사료된다. 또한 175nm이상의 에너지에서는 VUV의 침투 깊이가 감소하여 BAM형광체의 표면에 있는 일부 Eu<sup>2+</sup>만이 발광에 기여하기 때문인 것으로 판단된다[9].

### 3.2 구조해석

BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>의 형광모체는  $\beta$ -알루미나 구조를 이루고 있으며 1개의 mirror면을 2개의 spinel block으로 둘러 싸여진 layer-by-layer구조이며, c축이 a(=b)축보다 약 4배 정도 긴 격자구조를 갖는다. Ba, Mg, Al, Eu의 양이온을 중심으로 산소원자가 각각 4, 6,

9배위를 각각 2개, 2개, 1개씩 포함하고 있으며 단위격자의 구조를 그림 3에 나타내었다.

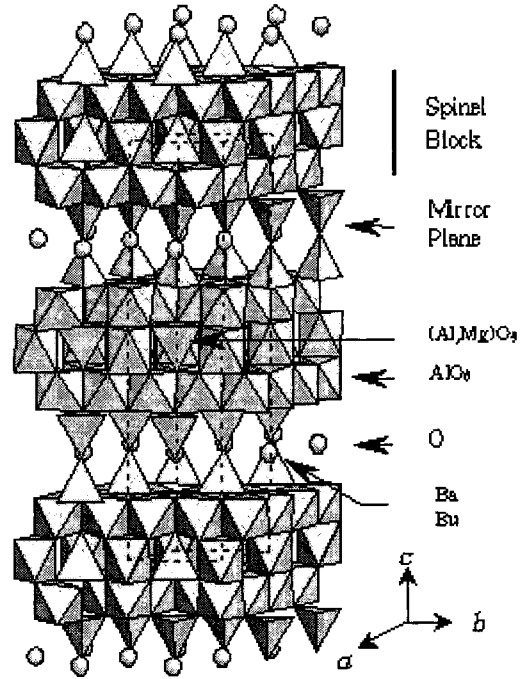


그림 3. Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>의 단위격자.  
Fig. 3. Unit cell of Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>.

일반적으로 Rietveld법을 이용해 재료의 구조해석을 하기 위해서는 사전에 구조적 정보가 어느 정도 필요하다. BAM 형광체는 단결정이 아니고 다결정 분말이기 때문에 *P6<sub>3</sub>/mmc*의 공간군을 가진 Ba<sub>0.75</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17.25</sub>의 원자구조 정보를 이용하여 결정구조를 정밀화하였다. Ba 원자는 mirror 면의 2d (1/3, 2/3, 3/4) 자리에 위치한다. Mg 원자는 Al 주위에 있는 산소의 배위정도에 따라 4배위나 6배위에 위치해 있으며, 두 자리에 부분적으로 치환하여 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>을 형성하게 된다[10]. 따라서, Mg의 원자위치와 양을 알기 위해 중성자 회절패턴을 이용하여 4배위 (tetrahedral site)와 6배위 (octahedral site)에 각각 치환하는 경우로 가정하여 Rietveld refinement를 한 후, *R<sub>wp</sub>* (*R*-factor)를 계산해 본 결과, 4배위가 4.65%, 6배위가 5.15%로서 Mg은 4배위인 4f (1/3, 2/3, z) 자리에 우선적으로 치환하고 있음을 알 수 있었다[11]. 여기서 *R<sub>wp</sub>* factor는 fitting의 정도를 판단하는 척도로서 식 1과 같이 나타낼 수

있다.

$$R_{wp} = \{\sum w_i [y_i(o) - y_i(c)]^2 / \sum w_i [y_i(o)]^2\}^{1/2} \quad (1)$$

그림 4에 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 청색형광체의 중성자 회절 패턴에 대한 Rietveld refinement 결과를 나타내었다. Rietveld법을 이용한 구조해석에서 Mg와 Al 원자 및 Ba와 Eu 원자위치 각각 동일하였다. 그림 4에서 그래프의 실선부분은 인위적인 모델링을 바탕으로 계산되어진 적분강도를 나타내며 점으로 표시된 부분은 실측된 적분회절강도를 나타낸다. 그래프 하단에 표시된 세로선은 각 회절각에 대한 면지수를 나타내고, 하단에 보이는 실선은 각 회절면에서 실측치와 계산치와의 벗어난 정도를 나타낸다.

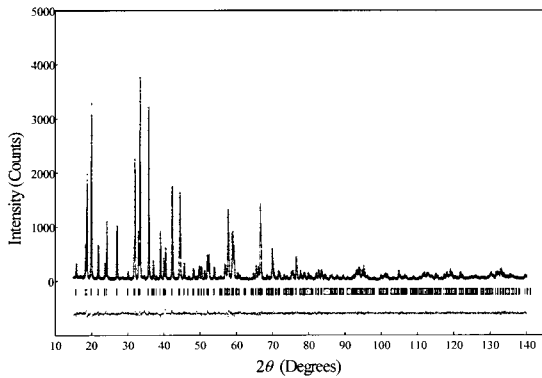


그림 4. BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 청색형광체의 중성자 회절 데이터의 Rietveld refinement 패턴.

Fig. 4. Rietveld refinement pattern of neutron diffraction data for BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> blue phosphor.

그림 4의 중성자 회절패턴으로부터 얻어낸 원자구조인자에 관한 정보인 격자상수, 각 원자의 위치, 등방성 열진동인자 및 Mg와 Al의 치환정도 등은 X-ray 회절패턴의 정밀구조해석에 이용된다. Eu 원자는 중성자에 대한 흡수계수(4.530×10<sup>-19</sup>cm<sup>-2</sup>)가 크기 때문에 중성자와 X-ray를 조합하는 것이 바람직하다고 판단된다. 중성자와 X-ray를 조합하여 Rietveld refinement한 결과를 그림 5에 나타내었다. 각각 X-ray 회절 데이터를 이용하여 Rietveld 결과를 보면 R<sub>wp</sub>는 11.29%, 중성자 회절의 R<sub>wp</sub>는 5.05%였으나 그림 4의 결과를 X-ray와 조합한 결과 R<sub>wp</sub>는 8.11%로 낮아졌다.

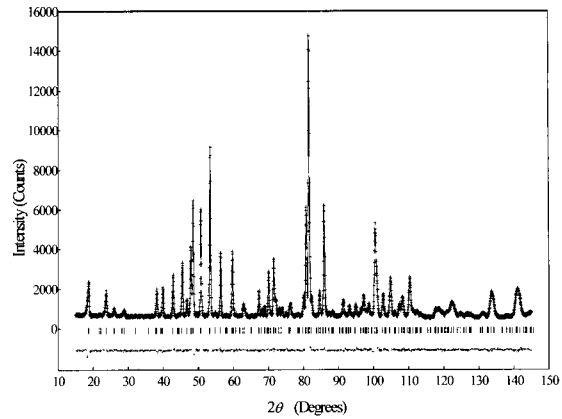


그림 5. BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 청색형광체의 X-ray 회절 데이터의 Rietveld refinement 패턴.

Fig. 5. Rietveld refinement pattern of X-ray diffraction data for BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> blue phosphor.

표 1. BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 청색형광체의 결정구조적 데이터.

Table 1. Crystallographic data for BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> blue phosphor.

atom	site	x	y	z	g <sup>ii)</sup>	iii) B/Å <sup>2</sup>
Ba(1)	2d <sup>i)</sup>	1/3	2/3	3/4	0.978(2)	1.32
Eu(1)	2d	1/3	2/3	3/4	0.0882	1.58
Al(1)	12k	0.1651	0.3302	-0.1054	1.0	0.45
Al(2)	4f	1/3	2/3	0.0229	0.474	0.88
Mg(1)	4f	1/3	2/3	0.0229	0.526	0.88
Al(3)	4f	1/3	2/3	0.1745	1.0	0.84
Al(4)	2a	0.0	0.0	0.0	1.0	0.15
O(1)	12k	0.1535	0.3071	0.0514	1.0	0.49
O(2)	12k	0.5405	0.009	0.1481	1.0	0.95
O(3)	4f	1/3	2/3	-0.0585	1.0	1.62
O(4)	4e	0.0	0.0	0.1446	1.0	0.61
O(5)	2a	1/3	2/3	0.25	1.0	2.23
Space group	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>					
Lattice Parameter	<i>a</i> = <i>b</i> = 5.6268(4) Å <i>c</i> = 22.6620(2) Å <i>V</i> = 621.3873(2) Å <sup>3</sup>					

Notes: Constraints on occupancy : Ba(1) + Eu(1) = 1.0,

Al(2) + Mg(1) = 1.0

i) Multiplicity and Wyckoff notation.

ii) Occupation factor.

iii) Isotropic temperature factor.

그림 5의 Rietveld refinement 구조해석결과로부터 결정구조 데이터를 표 1에 나타내었다. 표 1의 구조해석 결과로부터 표 2에는 상호원자간 거리와 결합각을 각각 나타내었다. Al과 O 원자는 4배위와 6배위 양쪽 모두에 위치하고 있으며, Mg 원자는 4배위에 위치하고 있음을 알았다. Ba 자리에 치환된 Eu 원자와 O 원자는 9배위에 위치하고 있다. 여기서 단위격자당 Eu의 위치는 균질하게 고용되었다는 가정하에 평균값을 의미한다.

표 2. BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 청색형광체의 상호원자간 거리와 결합각.

Table 2. Interatomic distance and bond angles for BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> blue phosphor.

Distance		Bond angles	
bonds	(Å)	bonds	(°)
Tetrahedral coordination		Tetrahedral coordination	
Al(2)-O(3)	1 1.874	O(1)-Al(2)-O(3)	110.21
Al(2)-O(1)	3 1.854	O(1)-Al(2)-O(1)	108.71
Al(3)-O(5)	1 1.713	O(2)-Al(3)-O(5)	109.82
Al(3)-O(2)	3 1.763	O(2)-Al(3)-O(2)	109.22
Octahedral coordination		Octahedral coordination	
Al(1)-O(3)	1 1.955	O(4)-Al(1)-O(1)	84.82
Al(1)-O(4)	1 1.837	O(4)-Al(1)-O(2)	98.81
Al(1)-O(1)	2 1.979	O(3)-Al(1)-O(1)	91.71
Al(1)-O(2)	2 1.879	O(3)-Al(1)-O(2)	84.31
		O(1)-Al(1)-O(1)	81.92
Al(4)-O(1)	6 1.896	O(1)-Al(1)-O(2)	92.97
9-Polyhedron coordination		9-Polyhedron coordination	
Ba/Eu-O(5)	3 3.248	O(2)-Al(1)-O(2)	93.52
Ba/Eu-O(2)	6 2.796	O(1)-Al(4)-O(1)	93.88
		O(1)-Al(4)-O(1)	86.28

### 3.3 Concentration Quenching

산화물형광체에 활성제로 첨가되고 있는 Eu 이온은 Eu<sup>2+</sup> ↔ Eu<sup>3+</sup>의 천이로 인해 청색 및 적색을 나타낸다. BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> 형광모체에 첨가되는 Eu은 환원분위기에서 첨가되기 때문에 불안정하며, Ba 원자와 이온반경 비슷하여 격자중에서 Ba 원자와 치환하게 된다. 특히, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 청색형광체는 첨가되는 Eu의 농도에 따라 발광강도가 감소하는 concentration quenching 현상이 나타난다[12]. 이는 Eu의 농도가 증가하면서 상호 Eu간의 전자천이가 증가하여 모체에서 흡수되어 Eu<sup>2+</sup>로 에너지가 전달되는 확률보다 동일한 격자면이나 이웃하는 격자면의 Eu으로 에너지가 천이할 확률이 달라지기 때문으로 이해되고 있으나 이에 대한 연구는 미흡하다.

고상반응법으로 Eu을 첨가하면서 BAM형광체를 제조한 후 발광스펙트럼을 측정한 결과를 그림 6에 나타내었다. Eu의 농도가 약 2.2~2.3wt% 범위에서 발광강도가 증가후 감소하는 것을 알 수 있다.

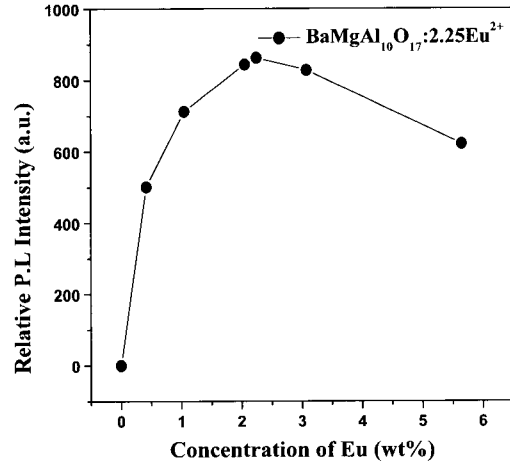


그림 6. BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> AM형광체에서 Eu농도에 따른 상대발광강도.

Fig. 6. Relative luminescent intensity depending on the Eu concentration in BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>.

첨가제의 농도가 증가함에 따라 상호원자간 거리는 감소하면서 결정구조학적으로 어느 고용한에 가까워지면 특성이 바뀌는 이른바, critical distance (R<sub>c</sub>)를 Rietveld법으로 결정을 하면 쉽게 이해될 수 있다. 지금까지는 발광과 여기 스펙트럼의 교차부근의 면적을 이용하여 R<sub>c</sub> 값을 결정하였기 때문에 BAM에서 실제 여기와 발광스펙트럼 상에서 교차면적이 작고 매 측정마다 적분면적의 값이 부정확하여 R<sub>c</sub> 값을 정확히 결정할 못했다. 본 연구에서는 3.2 절의 Rietveld refinement를 이용하여 정밀구조해석한 격자상수의 정보로부터 R<sub>c</sub> 값을 식 2로부터 계산하였다[13].

$$P_{Eu^{2+}-Eu^{2+}} = 3 \cdot 10^{12} \cdot \frac{P_A}{R^6 \tau_{Eu}} \cdot \frac{1}{E^4} \int f_{Eu}(E) F_{Eu}(E) dE$$

$$P_{factor} = \frac{P(different - mirror - plane)}{P(same - mirror - plane)} \approx \left( \frac{R_a}{R_{c/2}} \right)^6$$

$$R_c \approx 2 \left( \frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3} \quad (2)$$

표 3. BAM형광체에서 Eu농도에 따른  $R_c$ 값의 변화.  
Table 3. Critical distance( $R_c$ ) depend on the Eu concentration.

Sample	$V^{1)}$	$g^{2)}$	$P_{factor}^{3)}$	$R_c^{4)}$
BAM0.42 <sup>5)</sup>	622.0812	0.0029	14.93	58.9
BAM1.05	621.4590	0.0162	14.97	33.2
BAM2.25	621.3772	0.0882	14.98	18.8
BAM3.08	621.3075	0.0912	15.14	18.6
BAM5.65	621.1071	0.0966	15.15	18.3

- 1) unit cell volume ( $\text{\AA}^3$ )
- 2) occupation factor of Eu in Rietveld refinement results
- 3) probability of energy transfer
- 4) critical distance ( $\text{\AA}$ )
- 5) Inductively Coupled Plasma results

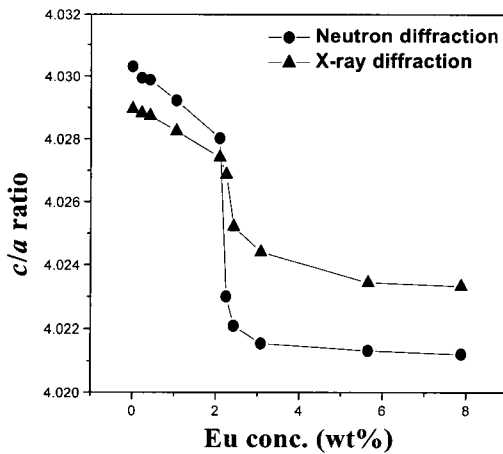


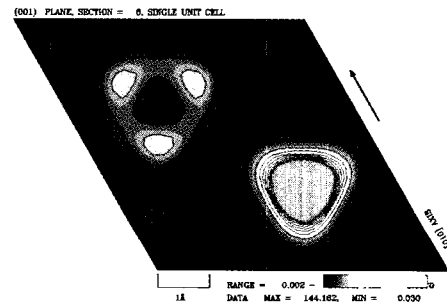
그림 7.  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  청색형광체에서 Eu 농도에 따른  $c/a$  비의 변화.

Fig. 7.  $c/a$  ratio depends on the Eu concentration in  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  blue phosphor.

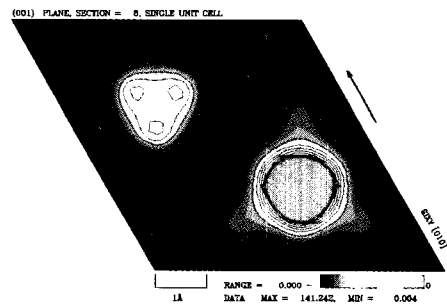
여기서  $V$ 는 단위격자의 부피 ( $\text{\AA}^3$ ),  $x_c$ 는 Eu 이온의 원자분율,  $N$ 은 Eu 이온의 원자수,  $R_c$ 는 critical

distance ( $\text{\AA}$ )를 나타낸다. Eu 농도에 따라  $P_{factor}$ 와  $R_c$  값의 변화를 표 3에 나타내었다. 표 3에서 알 수 있듯이 Eu의 첨가 농도가 2.25%까지는  $R_c$  값이 지속적으로 감소하다가 그 이상의 농도에서는 거의 변하지 않고 있으며, 에너지 천이 확률의 비율을 나타내는  $P_{factor}$ 는 동일한 mirror 면에서 에너지가 천이할 확률이 지속적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이상과 같은 근거로 볼 때 2.25~2.3wt%의 Eu 농도가  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 의 형광모체에 고용될 수 있는 최적의 농도라고 판단된다.

아울러 Eu 농도에 따라 제조한 형광체를 X-ray와 중성자를 조합하여 Rietveld refinement한 후 격자상수의 비인  $c/a$ 비를 도시한 결과를 그림 7에 나타내었다. 이 그림에서 약 2.2~2.3wt% 부근의 Eu 첨가농도에서  $c/a$ 비가 더 이상 감소하지 않는 것을 알 수 있는데 이는  $R_c$ 값이 이 농도감쇄 부근의 농도에서 더 이상 변하지 않는 이유를 잘 설명해주고 있다.



(a)  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 의  $z=1/4$



(b)  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 의  $z=1/4$

그림 8.  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  형광체의 MEED.  
Fig. 8. MEED of  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  blue phosphor.

### 3.4 Maximum Entropy Method

Rietveld refinement로 fitting한 후 각 회절면에 대한 결정구조 인자로부터 MEED법을 이용하여 이온 및 전자들의 위치와 전하분포상태를 알 수 있다. BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 형광체에 대한 MEED의 실행결과를 그림 8에 나타내었다. 이때 x,y,z의 픽셀크기는 64, 64, 128로서 각 원자간 거리를 64 및 128 등분했다는 의미이며 Linux 환경에서 실행하였다.

그림 8은 (0, 0, 1/4)면을 중심으로 Eu이 첨가되기 전과 후의 전자밀도분포를 나타낸다. 2d 위치의 Ba 또는 Eu과 12k 산소원자 주위의 전하밀도가 Eu이 첨가되면서 변하고 있는 것을 알 수 있으며, z=1/4, 3/4면에 Ba 또는 Eu의 양이온과 산소원자가 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다. Ba 원자주위에서 전하들의 밀도 분포도 (a) 1.617 [e/Å<sup>3</sup>] 및 (b) 1.19 [e/Å<sup>3</sup>]로 Eu이 첨가되면서 밀도는 감소하였다. 아울러 Rietveld refinement시 가정했던 원자구조 모델링과도 z=1/4면의 MEED 결과가 잘 일치하고 있음을 알았다.

### 4. 결 론

Plasma Display Panel(PDP)용 청색형광체로 이용되고 있는 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>의 결정구조와 발광특성에 관하여 연구하였다. 형광체의 합성은 고상반응법을 이용하여 BaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 출발물질로 사용했고, flux인 AlF<sub>3</sub>를 소량 첨가하였다. BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 청색형광체의 구조와 발광특성을 scattering 방법으로 연구하고자 X-ray와 중성자회절 데이터를 Rietveld refinement 프로그램인 RIETAN 2000을 이용하여 정밀하게 조사하였다.

BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 청색형광체는 β-alumina구조였으며 Ba, Eu는 mirror면의 2d (1/3, 2/3, 3/4)자리에 위치하였고 Mg은 산소와 4배위를 하고 있었으며 g 값은 0.526이었다. 또한 Al 원자는 주위의 산소원자와 4배위 및 6배위를 하고 있었다. X-ray와 중성자를 조합하여 Rietveld refinement 결과 R<sub>wp</sub>는 8.11%였다. Concentration quenching 현상은 2.25~2.3% Eu 농도 부근에서 나타났으며, 에너지전이를 위한 critical 거리는 18.8Å으로 그 이상의 농도에서는 더 이상 증가하지 않았다. 이는 이웃하는 Eu원자간 천이확률이 동일한 mirror 면에 있는 Eu 원자와의 천이확률보다 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 아울러 이 농도부근에서 c/a 비율의 변화는 감소하다가 변하지 않는 것으로 보아 BAM 형광체에서 Eu의 고용량은 2.2~2.3%인 것으로 판단된다. 또한 MEED를

이용하여 mirror 면에서 Ba과 O원자의 배열 및 전자 밀도분포를 확인한 결과, 초기 β-alumina 구조의 모델링과 잘 일치했으며 Eu농도가 증가할 수록 전자밀도는 1.617 [e/Å<sup>3</sup>]에서 1.19 [e/Å<sup>3</sup>]로 감소하였다.

### 감사의 글

본 연구는 “과학기술부-한국과학재단 지정 울산대학교 기계부품 및 소재특성평가 연구센터”의 지원에 의한 것입니다.

### 참고 문헌

- [1] S. H. M. Poort, W. P. Blokpel, and G. Blasse, "Luminescence of Eu<sup>2+</sup> in barium and strontium aluminate and gallate", Chem. Mater. Vol. 7, p. 1547, 1995.
- [2] D. Ravichandran, R. Roy, W.B. White, and S. Erdei, "Synthesis and characterization of sol-gel derived hexa-aluminate phosphors", J. Mater. Res. Vol. 12, p. 819, 1997.
- [3] C. H. Kim, I. E. Kwon, C. H. Park, Y. J. Hwang, H. S. Bae, B. Y. Yu, C. H. Pyun, and G. Y. Hong, "Phosphors for plasma display panels", J. Alloys and Compounds, Vol. 311, p. 33, 2000.
- [4] A. L. N. Stevels, "Effect of non-stoichiometry on the luminescence of Eu<sup>2+</sup>-doped aluminates with the β-alumina type crystal structure", J. Lumin., Vol. 17, p. 121, 1978.
- [5] R. Roy, D. Ravichandran, and W. B. White, "Hydrothermal hexaaluminate phosphors", J. Soc. Information Display, Vol. 4, p. 183, 1996.
- [6] C. R. Peters and M. Bettman, "Refinement of the structure of sodium β-alumina", Acta Cryst. Vol. B27, p. 1826, 1971.
- [7] F. Izumi and T. Ikeda, "A rietveld-analysis program rietan-98 and its applications to zeolites", Mater. Sci. Forum, Vol. 198, p. 321, 2000.
- [8] S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Takata, and M. Sakata, "A program package for electron-density-distribution calculation by the maximum entropy method", J. Appl. Cryst., Vol. 26, p. 453, 1993.
- [9] D. Ravichandram, S. T. Johnson, E. Erdei, R. Roy, and W. B. White, "Crystal chemistry and

luminescence of the  $\text{Eu}^{2+}$ -activated alkaline earth aluminate phosphors", *Displays*, Vol. 19, No. 197, 1999.

- [10] N. Iyi, Z. Inoue and S. Kimura, "The crystal structure of barium hexaaluminate phase I (barium  $\beta$ -alumina)", *J. Solid State Chem.*, Vol. 52, p. 66, 1986.
- [11] K. B. Kim, D. Y. Sung, J. M. Ahn, Y. I. Kim, K. W. Koo, H. G. Chun, and D. Y. Cho, "Study on the behavior of Eu in  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$  phase using rietveld refinement", *Proceeding of the KIMM Annual Autumn Conference 2001*, p. 77, 2001.
- [12] J. L. Sommerdijk and A. L. N. Stevels, "The behaviour of phosphors with aluminate host lattices", *Philips Tech. Rev.*, Vol. 37, p. 221, 1977.
- [13] A. L. N. Stevels and A. D. M. Schrama-de Pauw, " $\text{Eu}^{2+}$  luminescence in hexagonal aluminates containing large divalent or trivalent cations", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 123, p. 691, 1976.