

## EPR 측정에 의한 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$ 형광체의 열적 안정성 연구

허경찬 · 김용일 · 유권상\*

한국표준과학연구원, 대전유성우체국 사서함 102호, 304-600

문병기

부경대학교 물리학과, 부산시 남구 대연 3동 599-1, 304-600

(2005년 8월 10일 받음, 2005년 8월 16일 최종수정본 받음)

플라즈마 디스플레이(Plasma Display Panel: PDP)용 청색 형광체인  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$ (CMS :  $\text{Eu}^{2+}$ )를 고상반응(solid-state reaction)법으로 합성하였다. 합성한 재료를 실온에서부터 1,100°C까지 열처리하여 photoluminescence(PL)와 EPR 측정으로 열적 안정성을 연구하였다. CMS :  $\text{Eu}^{2+}$  형광체를 대기 분위기 하에서 상온에서부터 700°C까지 열처리하였을 때 PL의 변화는 없었으나, 700°C 이상의 온도에서 열처리 하였을 때는 PL의 감소를 나타내었다. 700°C까지 PL의 안정된 거동을 보이는 것은 구조적으로 안정된 12 면체를 하고 있는  $\text{Ca}^{2+}$  이온의 일부를  $\text{Eu}^{2+}$  이온이 점유하고 있어  $\text{Eu}^{2+}$ 의 원자가 변화에 영향을 미치지 못했으나, 700°C 이상의 PL의 감소는  $\text{Eu}^{2+}$ 에서  $\text{Eu}^{3+}$ 의 산화에 의한 것이라는 것을 EPR 흡수세기의 변화로부터 알 수 있었다.

**주제어** :  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$ (CMS :  $\text{Eu}^{2+}$ ) 청색 형광체, 광냉광(photoluminescence : PL), 전자 상자성 공명(electron paramagnetic resonance : EPR), 열적 안정성

### I. 서 론

진공자외선(vacuum-UV; VUV) 등을 조사시켜 가시광선을 내는 형광체는 lamps, CRT(cathode ray), PDP 및 다양한 표시소자에 응용되고 있어 최근 새로운 형광체 개발에 많은 연구가 진행되고 있다[1-3]. 이 중에서도 PDP는 다른 표시소자에 비해 얇고 가벼우며 대형 평면화에 용이하고, 넓은 시야각을 가지고 있어 벽걸이형 고선명 TV(HDTV) 소자 등에 많이 이용되고 있어 관심이 집중되고 있다.

그러나, VUV 형광체의 응용에 있어서 형광체 수명, luminance 효율 및 VUV 흡수 최적화 등의 향상이 절실히 요구되고 있으나, 현재 VUV 형광체는 이러한 요구를 충족시키지 못하고 있다.

고 효율과 고 색 순도의 성질을 가지고 있어, PDP용 청색 형광체로 많이 사용하고 있는  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ (BAM)은 진공자외선 영역에서 높은 양자효율특성을 나타내고 있지만[2], PDP 제조과정에 수반되는 500°C의 열처리나, VUV 조사 등에서 thermal degradation 및 색 순도 등의 변화가 일어난다[4].  $\text{Eu}^{2+}$  이온의  $4f^65d^1$ 에서  $4f^7$ 의 전이에 기인하는 약 450 nm의 청색 빛을 방출하는 BAM의 thermal degradation은 열처리에 의한  $\text{Eu}^{2+}$  이온에서  $\text{Eu}^{3+}$  이온으로 산화와 BAM의 2차원 층을 가지고 있는 결정구조(alumina)와 관련성이 있다는 보고도 있다[5, 6]. 그러나 아직까지 luminance의 감소에

원인 규명이 명확하게 되어 있지 않아 열화 안정성에 대한 연구와 함께 새로운 청색 형광체를 찾기 위한 연구가 진행되고 있는데, 최근 Wagner 등은 PDP용 청색 형광체로서  $\text{Eu}^{2+}$  silicate 형광체  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$ (CMS)가 이용될 수 있다고 보고하고 있다[7].

따라서 본 연구에서는 host lattice에 다른 이온을 치환하였을 때 치환 원자의 주변환경의 변화나 이온의 산화상태 등의 정보를 얻는데 유용한 EPR을 이용하여 CMS :  $\text{Eu}^{2+}$ 의 열적 안정성을 살펴보았다.

### II. 실험 방법

CMS 형광체 합성은 고상반응법으로 하였으며, 각각 순도 99.99% 이상의  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{EuF}_3$ 을 적당량을 4~7 시간 동안 ball mill로 균일하게 혼합한 후 알루미늄 보트에 넣고 1,250~1,300°C의 온도에서 95%  $\text{N}_2$ 와 5%  $\text{H}_2$ 의 환원성 분위기에서 3시간 동안 반응시켰다. 이때 형광체의 합성을 촉진시키기 위하여 약 5 wt%의  $\text{NH}_4\text{F}$ 를 flux로 첨가하였다. 이 때  $\text{Eu}^{2+}$  이온의 첨가농도는 0.01 mol이었다. 열처리 조건에 따른 CMS의 luminescence 거동을 알아보기 위하여 약 30분 동안 대기 분위기에서 500°C에서 1,100°C까지 열처리하였다.

PL spectra 측정은 deuterium lamp 광원에 단색화 장치를 이용하여 147 nm radiation하에서 390~600 nm의 파장범위에서 측정하였다. 진공자외선에 따른 광학특성은 VUV/PL 분광

\*Tel: (042) 868-8164, E-mail: ryuks@kriss.re.kr

학기기, Acton research corporation, Monochrometer VM-504로 분석하였다.

EPR 흡수신호를 측정하기 위하여 CMS 분말 시료 30 mg 을 석영관 튜브(quartz tube)관에 넣은 후 EPR 기기의 자기장 값이 최대이고 전기장 값이 최소가 되도록 시료의 위치를 조절 한 후 공동(cavity)에 넣어 측정하였다. 이 때 receiver gain은  $4 \times 10^3$ , microwave power는 1.5 mW, modulation amplitude는 0.5 mT였다. EPR기기는 JEOL, JEX PX-200, 마이크로웨이브 진동수는 9.48 GHz인 X-band이고, 100 kHz 범위의 변조주파수에서 측정하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 CMS:Eu<sup>2+</sup>의 결정구조를 나타낸 것으로 chemical formular unit, Z, 가 4인 monoclinic space group C 2/c의 공간군과  $a=9.7474(2)$  Å,  $b=8.9384(2)$  Å,  $c=5.2490(1)$  Å,  $\beta=105.87(1)$  Å인 격자상수를 갖는다[8].

Fig. 2는 열처리 온도의 변화에 따른 CMS:Eu<sup>2+</sup>의 PL emission과 PL excitation(PLE) spectra를 나타낸다. Fig. 2(a)는 열처리 온도에 따른 PL spectra를 나타낸 것으로 열처리 온도에 따른 PL의 세기는 약 700°C까지는 변화가 없고 그 이상의 온도에서는 감소하지만, 약 447 nm 파장의 중심 피크는 온도변화에 따라 변화가 없음을 알 수 있다. Fig. 2(a)의 PLE spectra에서 약 250 nm와 320 nm의 emission peaks들은 직접 여기(excitation)에 해당하는 피크들이다.

일반적으로, 열처리 온도변화에 따른 Eu<sup>2+</sup> 청색 형광체의 luminescence 감소는 Eu<sup>2+</sup> 이온이 Eu<sup>3+</sup> 이온으로의 산화가 직접적인 원인으로 알려져 있다[4]. 따라서 Fig. 2에 보인 것처럼, CMS:Eu<sup>2+</sup>의 PL 세기의 변화와 열처리 온도에 따른

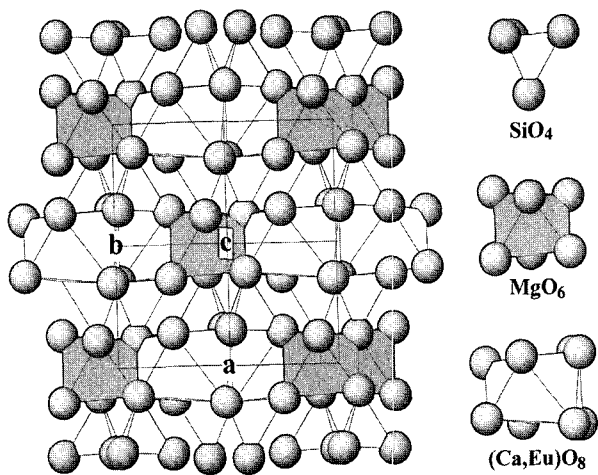


Fig. 1. Crystal structure of CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup>.

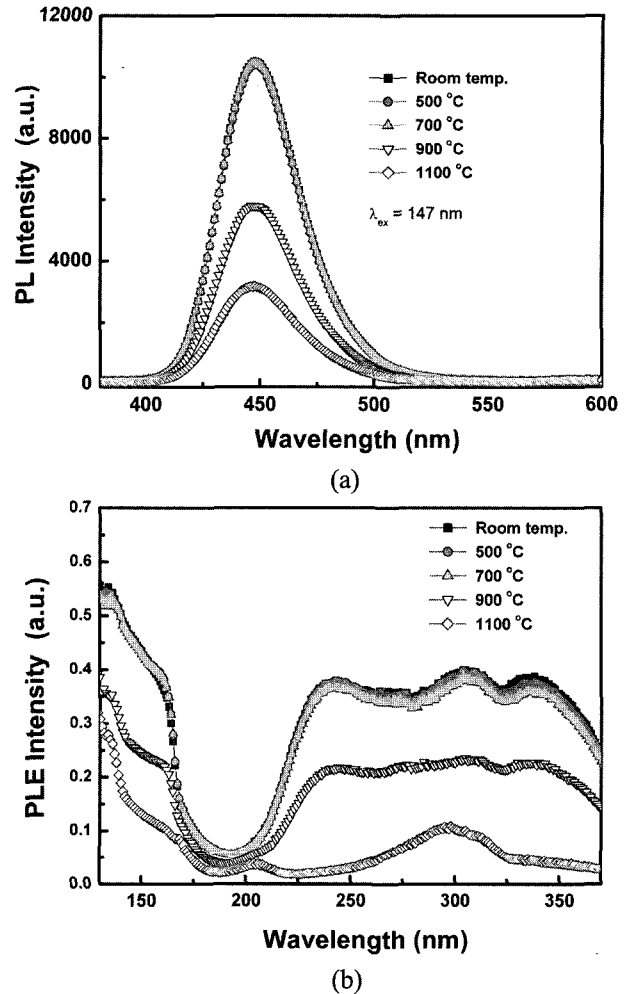


Fig. 2. (a) PL and (b) PLE spectra of CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup> as a function of annealing temperature.

Eu 이온의 산화 상태와의 관계를 알아보기 위하여 EPR 신호를 측정하였다. Fig. 3은 실온에서 열처리온도에 따른 CMS의 Eu<sup>2+</sup> EPR 흡수신호를 나타내었다. 이 흡수신호는 uncoupled electron( $4f^7, S=7/2, L=0$ )을 가진 Eu<sup>2+</sup> 이온에 의한 것이다. 이 Eu<sup>2+</sup> 이온의 기저상태의 에너지는 Hund's rule에 의해  $^8S_{7/2}$ 을 나타낸다. 반면에, Eu<sup>3+</sup> 이온의 경우는  $4f^6$ , ground state energy,  $^7F_0$ 로 비자성의 성질을 가지기 때문에 비록, Van Vleck 상자성 효과로 EPR 흡수신호를 측정할 수 있지만 Eu<sup>2+</sup>의 EPR 흡수신호에 비해 신호의 세기가 매우 작기 때문에 측정하기 어렵다.

Fig. 3에 보는 바와 같이, 이 흡수신호의 자기장 범위가 넓게 측정된 것은 Eu<sup>2+</sup>( $^8S_{7/2}$ )의 스핀 에너지가 host lattices의 영향에 의해 분리된 미세구조 흡수신호 때문이다. 그리고 <sup>153</sup>Eu과 <sup>151</sup>Eu의 핵스핀  $I=5/2$ 인 두 동위원소와  $^8S_{7/2}$ 인 Eu<sup>2+</sup>의 전자 사이의 초미세상호(superhyperfine)작용 등으로 인한 중첩신호 때문에 단순히 미세구조에 의한 7개의 공명흡수선

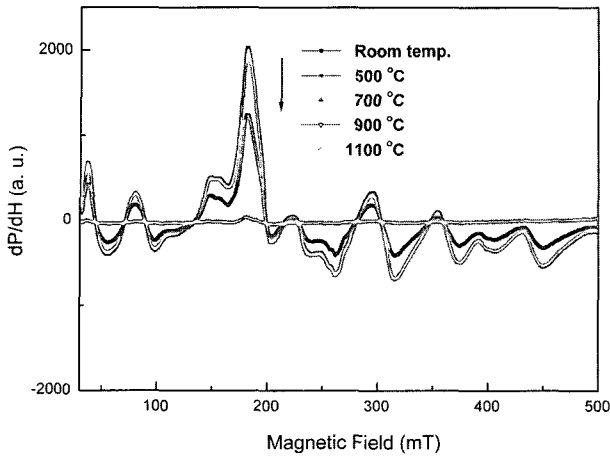


Fig. 3. EPR spectra of  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$  with annealing at various temperatures.

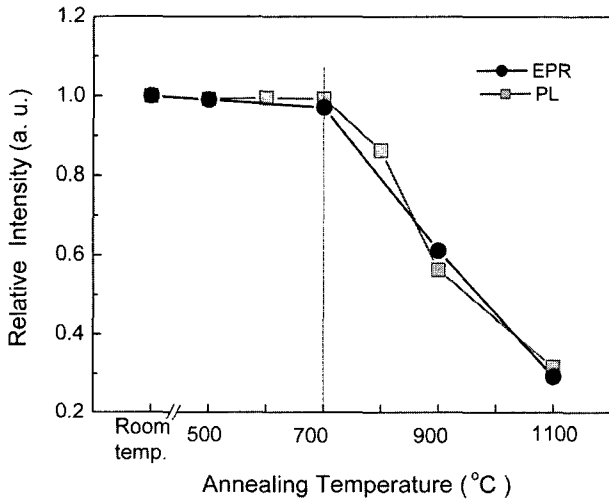


Fig. 4. Relation of relative EPR and PL intensity of  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$  with annealing at various temperatures.

( $\Delta M_s = \pm 1$ )보다 더 많은 흡수신호를 볼 수 있다. 이 흡수신호의 세기는 열처리온도가 700°C까지는 변화가 없었으나 700°C 이상으로 열처리하였을 때 흡수신호의 세기가 점점 작아짐을 알 수 있다. 하지만, 열처리 온도와 관계없이 이 흡수신호의 위치와 신호의 모양이 변화되지 않음을 볼 수 있다. 이것은 약 700°C 이상의 온도에서 열처리했을 때,  $\text{Eu}^{2+}$ 에서  $\text{Eu}^{3+}$ 로의 원자가 변화로 인한 비자성의 성질을 가진  $\text{Eu}^{3+}$ 의 증가에 의한 것이라 볼 수 있다.

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 PL 세기와  $\text{Eu}^{2+}$  EPR 흡수 세기와의 상관관계를 나타낸 것이다. 상온에서 PL 세기를 기준으로 보았을 때  $\text{Eu}^{2+}$  EPR 흡수신호의 세기는 약 700°C까지는 변화가 없으나, 그 이상에서는 급격히 감소됨을 나타내고 있다. 이것은 약 700°C까지는  $\text{Eu}^{2+}$ 의 농도 변화가 거의 없었으나, 900°C에서는 열처리하지 않은 시료에 비해 약

39%의 감소를 보였고, 1,100°C에서는 71%의 감소에 기인하고 있음을 반증하고 있다.

한편 PL 세기는 700°C까지는 거의 동일하고, 700°C 이상부터 감소하여  $\text{Eu}^{2+}$ 의 상대적인 농도를 보여주는 EPR 세기의 거동과 잘 일치한다. 이 결과는 CMS :  $\text{Eu}^{2+}$ 의 447 nm에 해당하는 blue-emitting PL 세기의 감소원인이 대부분  $\text{Eu}^{2+}$  이온의 산화에 의한 영향임을 나타내고 있다[4].

열처리 조건에 따른 CMS :  $\text{Eu}^{2+}$ 의 청색 형광체의 PL 세기의 열적 거동 및 luminance 감소의 원인을 알아보기 위하여 VUV-PL 및 EPR 스펙트럼을 상온에서 측정 분석하였다. 최소 스핀 농도  $10^{-14}$  mol까지 측정할 수 있는 기기를 사용하여 PDP 청색 형광체로 사용될 수 있는 CMS :  $\text{Eu}^{2+}$ 에서 Eu 원자가 변화에 의한 열적 거동을 살펴본 결과 외부환경에 따른 미소한 원자가 변화를 감지할 수 있는 EPR은 형광체의 dopant로 사용되는 Eu 원자의 변화상태를 관찰하는데 매우 유용한 수단이 될 수 있음을 알 수 있었다.

#### IV. 결 론

PDP 등의 표시소자에 사용할 수 있는 청색 형광체를 개발하기 위하여 CMS :  $\text{Eu}^{2+}$ 를 고상 반응법으로 합성하여 실온에서 1,100°C까지 열처리하였으며 CMS :  $\text{Eu}^{2+}$  형광체의 열적 안정성을 측정하기 위하여 열처리 온도에 대한 PL spectra를 관측하였다. 약 700°C까지는 PL 세기가 안정되어 있었으나, 그 이상의 온도에서는 급격히 감소하였다. 감소원인을 규명하기 위하여 EPR 신호를 관측하였는데, 그 결과도 PL 측정결과와 잘 일치하였으며, 이는  $\text{Eu}^{2+}$ 에서  $\text{Eu}^{3+}$ 로의 산화에 기인하는 것으로 확인할 수 있었다. 따라서 EPR은 형광체의 dopant로 사용되는 Eu 원자의 변화상태를 관찰하는데 매우 유용한 수단이 될 수 있음을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] J. Koike, T. Kojima, R. Toyonaga, A. Kagami, T. Hase, and S. Inaho, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1008(1997).
- [2] C. R. Ronda, *J. Lumin.*, **72-74**, 49(1997).
- [3] C. R. Ronda, *J. Alloys Compd.*, **225**, 534(1995).
- [4] S. Oshio, T. Matsuoka, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(11), 3903(1998).
- [5] K. B. Kim, K. W. Koo, T. Y. Cho, and H. G. Chun, *Mater. Chem. and Phys.*, **80**, 682(2003).
- [6] T. Kunimoto, R. Yoshimatsu, K. Hhmi, S. Tanaka, and H. Kobayashi, *IEICE Trans. Electron.* **E85-C**, 11(2002).
- [7] B. K. Wagner. "Current status of FED phosphor." *Extended Abstract of Fifth Int. Conf. of Display Phosphors.* 317(1999).
- [8] L. Levien and C. T. Prewitt, *Am. Mineral.*, **66**, 315(1981).

## Thermal Stability of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$ Phosphor by EPR Measurement

**Kyoung-chan Heo, Yong-Il Kim, and Kwon-Sang Ryu\***

*Korea Research Institute of Standards and Science, P.O.Box 102, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea*

**Byung Kee Moon**

*Department of Physics, Pukyong National University, 599-1 Daeyeon 3-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea*

(Received 10 August 2005, in final form 16 August 2005)

The blue-color emitting phosphor powder,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$  (CMS :  $\text{Eu}^{2+}$ ), was synthesized by the solid-state reaction method. The synthesized powder was annealed from room temperature to 1,100°C in air. Its PL property and valence state of Eu atoms was measured by the photoluminescence (PL) and the electron paramagnetic resonance (EPR) spectrometers, respectively. The PL intensity was stable to 700°C, but drastically decreased to 1,100°C. The behavior of EPR intensity was very similar to the PL intensity. The EPR measurement showed that decreased intensity of the PL was caused to the oxidation from the ion  $\text{Eu}^{2+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$  ions. The EPR spectrometer was powerful as a tool that could distinguish between the valence states of Eu atom as a dopant in various phosphors.

**Key words :** blue-color emitting  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$  (CMS :  $\text{Eu}^{2+}$ ) powder, photoluminescence (PL), electron paramagnetic resonance (EPR), thermal stability ,