

Eu를 첨가한 BaMgAl₁₀O₁₇ 및 CaMgSi₂O₆ 형광특성에 대한 EPR 연구허경찬*, 김용일¹, 유권상, 남승훈²

한국표준과학연구원 전자기표준부

¹ 한국표준과학연구원 물질량표준부² 한국표준과학연구원 환경안전계측센터(EPR study on fluorescence properties of BaMgAl₁₀O₁₇ and CaMgSi₂O₆ doped Eu)Kyong Chan, Heo*, Y.I. Kim¹, K.S. Ryu, S.H. Nahm²

KRISS, Division of Electromagnetic Metrology

¹ KRISS, Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation² KRISS, Center for Environment & Safety Measurement

1. 서론

Eu²⁺을 첨가한 BaMgAl₁₀O₁₇(BAM) 및 CaMgSi₂O₆(CMS) blue-형광체는 진공자외선(VUV) 등을 조사시켜 가시광선의 빛을 내는 형광 lamps, CRT(Cathode ray tube) 및 플라즈마 디스플레이(Plasma Display Panel) 등에 다양하게 응용되고 있다[1]. 현재 Eu²⁺이온을 첨가시킨 BaMgAl₁₀O₁₇(BAM)의 형광특성과 결정구조를 관련시킨 연구결과가 보고되고 있다.

본 연구에서는 BaMgAl₁₀O₁₇(BAM):Eu 및 CaMgSi₂O₆(CMS):Eu 형광체의 열처리온도에 따른 Eu 이온의 산화상태 변화와 주변 리간드 이온에 의한 형광특성의 영향에 대하여 EPR(electron paramagnetic resonance) 흡수신호를 측정하여 분석하였다.

2. 실험방법

CaMgSi₂O₆(CMS):Eu, BaMgAl₁₀O₁₇(BAM):Eu형광물질은 각각 순도 99.9 % 이상의 CaCO₃, MgO, SiO₂, EuF₃와 BaCO₃, Al₂O₃, MgO, Eu₂O₃을 적당량 당량하여 4 ~ 7시간동안 ball mill로 균일하게 혼합한 후 알루미늄보트에 넣고 1,250 ~ 1,400 °C의 온도에서 95 % N₂와 5 % H₂의 환원성 분위기에서 2시간동안 반응시켰다. 이때 형광체의 합성을 촉진시키기 위하여 약 5 wt%의 AlF₃를 flux로 첨가하였다. EPR기기는 JEOL, JEX PX-200, 마이크로웨이브 진동수는 9.48 GHz인 X-band이고, 100 kHz 범위의 변조주파수에서 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

형광모체에서 Eu 불순물의 산화상태에 따라 형광특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 Eu²⁺이온의 경우는 uncoupled electron, 4f⁷(S = 7/2)로서 paramagnetic ground state ⁸S_{7/2}을 가지는 반면, Eu³⁺의 경우는 ground state energy ⁷F₀로 non-magnetic 성질을 가지기 때문에 특히, Eu²⁺이온에 의한 EPR 흡수신호는 쉽게 측정되지만, Eu³⁺이온에 의한 EPR 흡수신호는 매우 약한 흡수신호로 측정된다.

Fig. 1은 열처리 온도에 따른 (a) BAM:Eu²⁺와 (b) CMS:Eu²⁺ 형광체에 대한 Eu²⁺ EPR 흡수신호를 보여준다. 이 흡수신호의 특징은 Fig. 1-(a), BAM(hexagonal structure)에서 열처리 온도가 증가할수록 EPR 흡수신호의 세기가 감소함을 볼 수 있고, Eu²⁺형광체의 EPR 흡수신호의 특징은 $g_{eff} = 3.715(90 \text{ mT})$, $g_{eff} = 2.951(133 \text{ mT})$ 인 두 흡수 신호를 볼 수 있었다. 그림 1-(b)는 CMS(monoclinic structure)의 Eu²⁺이온에 의한 EPR 흡수신호이며, 이 흡수신호의 특징은 Eu²⁺의 동위원소(¹⁵¹Eu, ¹⁵³Eu)의 핵스핀 I=5/2에 의한 초미세구조의 흡수신호 및 미세구조에 의해 흡수신호 등에 기여하는 흡수신호이다. 이 CMS 흡수신호는 Eu²⁺의 상대적인 농도를 보여주는 EPR 흡수신호의 세기가 안정화되어 있었고 이러한 특징은 PL data에서도 유사한 거동을 보였고 Fig. 2에 나타내었다. 하지만, 그림1-(b)와 그림 2에서 BAM의 경우, 열처리 온도가 증가할수록 EPR 흡수신호의 세기의 감소보다 PL Intensity가 더 빠르게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Eu²⁺이온의 농도 의존성뿐만 아니라 Eu²⁺이온이 주변의 리간드 이온에 의한 에너지 준위의 변화에도 영향을 받는다고 생각된다.

4. 결론

BAM의 경우는 열처리 온도가 증가할수록 Eu^{2+} EPR 흡수신호의 세기가 점차적으로 감소하였으며, $1,100^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 경우 Eu^{2+} 이온의 EPR 흡수신호의 Intensity은 약 43 % 감소를 보였다. 반면, PL intensity의 경우는 약 60% 감소를 보였다. CMS의 경우는 700°C 는 흡수신호의 세기가 변화가 없었고 PL blue-emitting 세기와 유사한 거동을 볼 수 있었다.

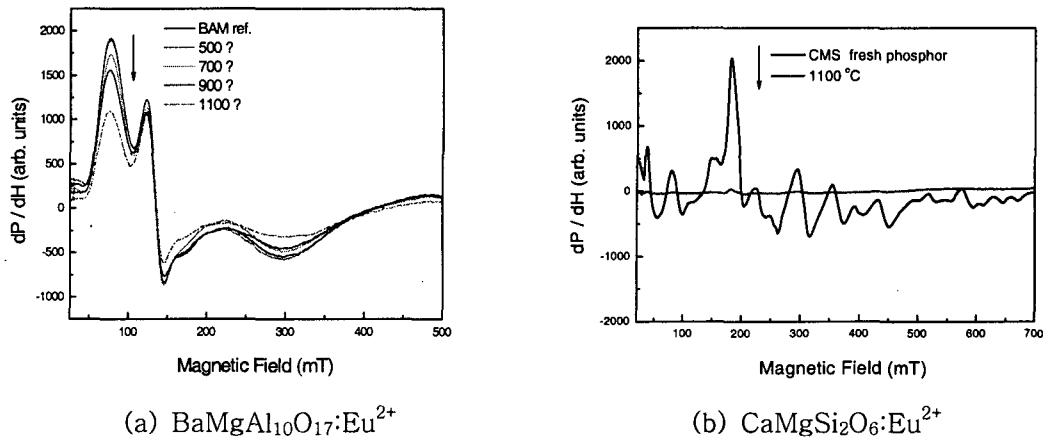


Fig. 1. EPR spectra measured at room temperature of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{CaMgAl}_6\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ with annealing temperature.

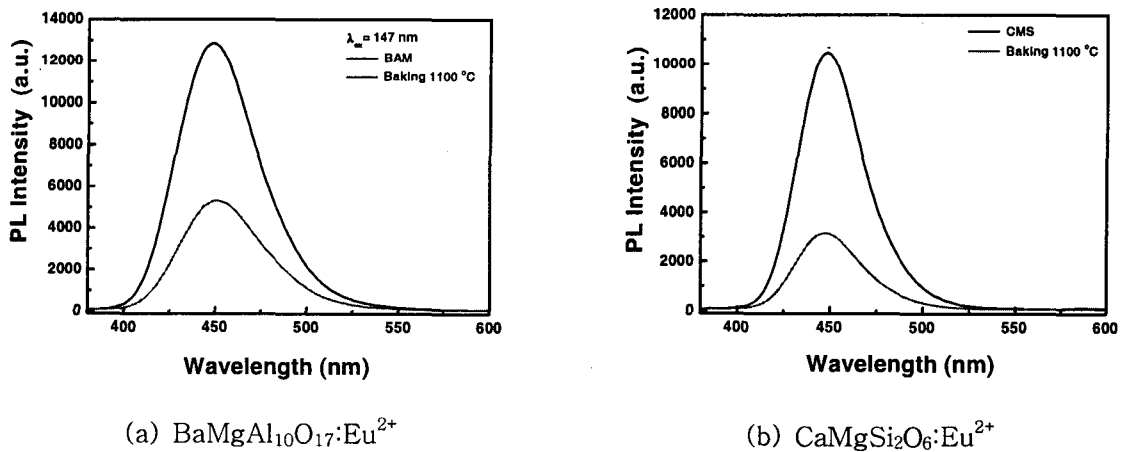


Fig. 2. PL spectra of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ depending on baking temperature.

5. 참고문헌

[1] Y.I. Kim, K.B. Kim, M.J. Jung, and J.S. Hong, Journal of Luminescence 99, 91 (2002).