

붕규산유리 매질 내에서의 Eu³⁺ 이온의 형광특성

金鍾九 · 李宗揆 · 金正錫 · 金承洙 · 全寬植

한국원자력연구소

(1997. 3. 7 접수)

Optical Spectroscopy of Eu³⁺ in Borosilicate Glasses

Jong-Goo Kim, Jong-Gyu Lee, Jung-Suk Kim, Seung-Soo Kim, and Kwan Sik Chun

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105 Yusung, Taejon 305-600, Korea

(Received March 7, 1997)

요약. 유로퓸의 조성을 2~33% Eu₂O₃ 범위에서 변화시키면서 제조한 붕규산유리 매질에서의 Eu³⁺ 이온에 대한 형광 및 형광붕괴시간을 측정하였다. 붕규산유리 매질 내에서 Eu³⁺ 이온의 형광은 f⁶ 전자구조내의 SL 결합에 의해 이루어진 준위간의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) 전이들이고, 스펙트럼에서 양자수 J에 따른 Stark 부준위의 수로부터 Eu³⁺ 이온 주변결정장의 대칭성 위수가 $n \leq 2$ 인 낮은 대칭성을 갖고 있음을 알았다. 붕규산유리 매질 내의 음이온성 산소와 Eu³⁺ 이온의 상대적 비에 따라 형광수명들의 종류 및 분률이 달라졌으며, 이로부터 붕규산유리 매질 내의 Eu³⁺ 이온에 대한 주변의 결합조건을 추정하였다.

ABSTRACT. Fluorescence spectra and life time of Eu³⁺ ion in borosilicate glass medium are measured. Electronic transitions of Eu³⁺ ion in borosilicate glass medium are found to come from $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) transitions of SL coupling system in f⁶ electrons configuration. From the number of Stark sublevels in spectra, crystal field for Eu³⁺ ion is also found to have the symmetric character of low symmetry order, $n \leq 2$. The fraction and the number of components of life times were varied depending on the composition of Eu³⁺ in borosilicate glasses, from which the binding condition between the Eu³⁺ ion and anionic oxygen of borosilicate glass can be deduced.

서 론

원자력발전소의 운영에 따라 불가피하게 발생하는 방사성폐기물을 안전하게 지층에 저장하여, 영구적으로 생태계로부터 격리하려는 많은 노력이 이루어지고 있다. 핵분열생성물을 포함한 방사성폐기물 원소들을 어느 저절한 고체담체에 안정한 형태로 가두어 처분하는 방법에 있어서, 고체담체 매질의 가장 중요한 조건은 오랜세월동안 부식 및 풍화작용에 견딜 수 있는 화학적 내구성이다. 1950년대 중반이래 수십년에 걸쳐 방사성폐기물에 대한 최선의 담체 선택을 위한 연구가 이루어진 결과, 근래에 calcine, supercalcine, multibarrier calcine, 유리, 유리세라믹, SYNROCK 등 여러 후보물질 중 붕규산유리가 방사성 폐기물고화체로써 경제성 및 적용성측면에서 가장 적절한 물질로 평가를 얻고 있다.¹ 방사성폐기물 고화체로써 붕규산유리고화체의 화학적 내구성은 붕

규산유리와 방사성폐기물원소가 혼합되어 만들어진 생성물의 물리화학적특성에 영향을 받을 것이며, 이를 유리고화체의 특성연구를 위하여 XRD, STEM, 전기전도도 측정 등 여러 측정방법들이 적용되고 있다.^{2,3} 본 연구에서는 대부분이 양이온인 방사성폐기물원소들의 붕규산유리 매질 내에서의 결합방법 규명에 유로퓸원소를 분광학적 탐침으로 사용하려는 목적으로, 붕규산유리 매질에서의 유로퓸의 분광학적 특성을 측정하였다. 유로퓸원소는 핵분열생성물 중의 하나이며, 전자구조가 f⁶인 Eu³⁺ 이온은 주변 결정장에 영향을 받지 않고 축퇴되지 않은 5D_0 전자상태로부터 주변의 결정장에 따라 축퇴된 Stark 부준위의 분할특성이 달라지는 7F_J 상태로의 형광을 수반하는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 전이특성을 보인다. 이러한 Eu³⁺ 이온의 탐침으로의 이용은 콜-겔-유리 전이과정에서 나타나는 실리카의 구조 및 거동 추적연구,⁴ 유기산

과 금속이온 결합연구⁵ 등 많은 분야에서 알려져 있다. 본 연구에서는 불란서 Marcoul에서 사용하고 있는 대표적인 봉규산유리의 조성(54.9% SiO₂; 16.9% B₂O₃; 5.9% Al₂O₃; 11.9% Na₂O; 2.4% Li₂O; 4.9% CaO; 3.0% ZnO)을 참고로 하여, 여러 조성으로 Eu₂O₃를 첨가한 유리고화체를 제조하여 유리 매질 내의 Eu³⁺ 이온의 형광스펙트럼 및 형광수명을 측정하였다. 측정한 형광스펙트럼의 Stark 부준위의 특성으로부터 Eu³⁺ 이온 주변결정장의 대칭성을 규명하였으며, 봉규산유리 매질 내의 유로퓸의 조성에 따른 형광수명들의 종류 및 분률들의 결과로부터 봉규산유리 매질 내의 Eu³⁺ 이온에 대한 주변의 결합조건을 추정하였다.

실험

Eu₂O₃(Aldrich Co., 99.999%) 및 봉규산유리의 재료물질로 SiO₂(Merck Co., TLC G-type 60), B₂O₃(Showa Chem., C.P.), Al₂O₃(Aldrich Co., 99.9%), Na₂CO₃(Junsei Chem., E.P.), Li₂CO₃(Aldrich Co., 99.997%), CaO(Fisher, ACS), ZnO(Hayashi, C.P.)들을 사용하였다. 위의 재료물질들을 참고유리의 조성이 되도록 혼합하고, 유로퓸의 양을 Eu₂O₃ 무게로 2.0%부터 4.8%, 9.1%, 13.0%, 16.7%, 23.1%, 28.6%, 33.3 %까지 되도록 첨가하여 직경 10 mm, 높이 50 mm의 석영용기에 담아 고로에서 5 °C/분으로 1200 °C까지 온도를 올리고 2시간 동안 지속적인 가열 후 식히는 과정을 통하여 시편을 제조하였다.⁶ 제조된 시편의 조성을 비파괴분석인 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, JEOL JXA-8600) 분석, 시편의 용해 후 ICP(Jovin Yvon JY-50P) 및 AA(Perkin Elmer 3100) 분석방법으로써 측정하였다. 각 시편들의 결정성을 확인하기 위하여 X선 회절측정(XRD, Siemens D-500)을 하였다. 각 시편 중 포함된 유로퓸원소의 흡수 및 방출스펙트럼, 형광수명(Flash lamp trigger frequency=25 Hz; λ_{ex}=385 nm, λ_{em}=615 nm)을 Fluorometer(EDINBURGH Co. CD-900)로 측정하였다.

결과 및 고찰

Table 1은 EPMA 및 ICP 분석을 통하여 얻은 유리고화체 시편들 중 주요원소들의 조성이다. 편의상 각각의 시편들의 이름을 Eu₂O₃의 조성에 따라 S-1

(2.0%), S-2(4.8%), S-3(9.1%), S-4(13.0%), S-5(16.7%), S-6(23.1%), S-7(28.6%), S-8(33.3%)로 하였다. S-6까지 시편들의 분석결과를 보면 제조된 봉규산유리시편의 주요원소들의 조성은 고온의 시편 제조과정에서 회발에 의한 큰 감손이 있었을 것이라 생각되는 Li를 제외하고 실험값과 계산값이 큰 차이를 보이지 않아, 원하는 시편이 만들어졌음을 확인할 수 있었다. S-7, S-8 시편들에 대한 조성분석은 시각적으로 다른 시편들에서 볼 수 있는 투명성 등 유리의 특성을 보이지 않아 제외하였다. 각 시편들에 대한 X선 회절측정결과에 의하면 23% Eu₂O₃ 이하의 시편에서는 어떠한 결정성을 찾아 볼 수 없었으나, S-7, S-8 시편 즉 29% 이상의 시편에서는 Fig. 1의 뚜렷한 X선 회절피크를 볼 수 있었다. 이 X선 회절피크는 JCPDS card number⁷에 Ca₂Eu₈(SiO₄)₆O₂의 구조식에

Table 1. The composition of simulated borosilicate glasses determined by EPMA and ICP measurements

	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6
Eu ₂ O ₃ (%)	cal.	2.0	4.8	9.1	13.0	16.7
	exp.	1.9	5.1	9.3	12.9	16.3
SiO ₂ (%)	cal.	53.8	52.2	49.9	47.8	45.7
	exp.	54.8	51.2	50.9	46.1	47.5
B ₂ O ₃ (%)	cal.	16.6	16.1	15.4	14.7	14.1
	exp.	16.3	16.4	15.1	15.3	13.6
Al ₂ O ₃ (%)	cal.	5.8	5.6	5.4	5.1	4.9
	exp.	6.2	6.5	6.2	5.5	5.7
Li ₂ O(%)	cal.	2.4	2.3	2.2	2.1	2.0
	exp.	0.53	0.51	0.24	0.02	0.02
Na ₂ O(%)	cal.	11.7	11.3	10.8	10.4	9.9
	exp.	11.1	11.6	9.8	11.4	10.1

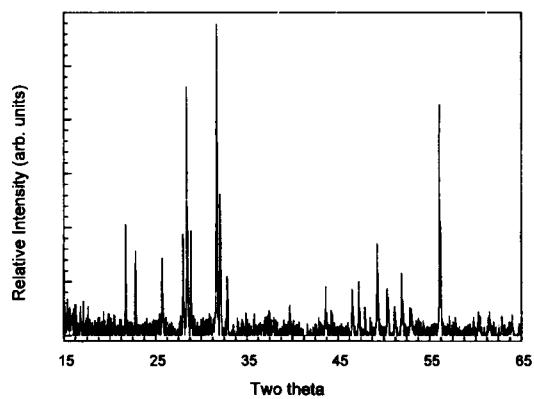


Fig. 1 X-ray diagrams of the crystal formed in the S-7, 8 samples.

해당하는 것으로 알려져 있으며, 2θ값 변환 및 계산에 의하여 육방결정계($\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$; $a=9.435 \text{ \AA}$, $b=9.435 \text{ \AA}$, $c=6.9105 \text{ \AA}$) 구조를 갖는 결정상태를 확인하였다. 이러한 결정상태의 확인으로부터 붕규산유리의 제조에 있어 무결정성의 유리라는 특성을 유지하기 위해서는 유로퓸 조성이 적어도 23% Eu₂O₃ 이내여야 함을 알았다.

Fig. 2는 붕규산유리 매질내에서 Eu³⁺ 이온의 흡수 및 방출스펙트럼으로, 방출스펙트럼은 흡수스펙트럼상의 최대 흡수파장인 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 전이띠내의 385 nm에서 여기시켜 520~750 nm 영역에서 측정하였으며 유로퓸의 조성이 낮은 S-5시편들까지는 공통적으로 a스펙트럼의 모양을 보이고, 조성이 23% 이상인 시편들은 역시 공통적으로 b스펙트럼의 모양을 보였다. a, b의 두 방출스펙트럼에서 모두 무게중심(barycenter)이 583, 597, 617, 657, 707 nm인 크게 다섯 밴드가 측정되었으며, 이들 전이들은 Eu³⁺ 이온의 f^6 전자구조 내의 SL coupling에 의해 이루어진 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 , 7F_4 전이에 해당하며, 이는 Carnall들에 의해 보고된 결과⁸와 일치한다. Fig. 3은 유리에 첨가한 원재료인 분말상태의 Eu₂O₃의 방출스펙트럼을 붕규산유리시편에서와 같은 385 nm에서 여기시켜 측정한 것으로 Fig. 2의 스펙트럼과는 상이한 모양을 보이며, 이는 붕규산유리 매질내에서 유로퓸의 상태가 산화물상태와는 다른상태로 있다는 증거가 된다. 즉 처음 첨가된 산화물격자내의 유로퓸은 유리가 만들어지는 과정에서 산소를 잃고 최종

생성물인 붕규산유리 매질 내에서 조금은 자유로운 양이온상태로 존재한다는 생각이 가능하다.

붕규산유리의 구조는 유리구성의 주성분으로써 원료들인 SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃들의 산소다리결합으로 이루어진 무결정성 3차원 망상구조로, 이들 원료들의 산소다리결합구조에 알카리 혹은 알카리토족원소들의 산화물들이 첨가되면 그들의 산소를 공여함으로써 산소다리결합을 끊고 음이온을 떤 산소결합을 형성한다.⁹ 따라서 붕규산유리고화체내의 이러한 음이온성을 갖는 산소원자들은 대부분 양이온성을 갖는 방사성폐기물원소들에 대하여 이온성 결합을 할 수 있는 리간드로의 작용이 가능하고, 이들 리간드들과 Eu³⁺ 이온들과 형성되는 착물을 생각할 수 있다.

Eu³⁺ 이온은 착물을 이루는 주변의 결합환경에 매우 민감하다. 520 nm에서 750 nm 영역에 해당하는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 전이들은 주변음전하와의 상호작용에 따라 스펙트럼모양이 매우 달라진다. 이는 다중상태 7F_J 가 주변음이온에 의한 결정장의 대칭특성에 따라 양자수 J에 따른 Stark 부준위(sublevel)의 분할수가 달라지고 결과적으로 독특하게 분할된 스펙트럼을 보이기 때문이다.¹⁰ Fig. 4는 붕규산유리 매질내에서 Eu³⁺ 이온에 대한 결정장분할특성을 알아보기 위하여 Fig. 2 스펙트럼상에서 비교적 형광세기가 크고 fitting이 용이한 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, 7F_1 , 7F_2 전이의 측정값에 대한 Gaussian-Lorentzian fitting 결과이다. Fig. 2의 a, b 스펙트럼 모두 결과적으로 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 에 대하여 각각 1, 3, 5 상태로 분할된 상태를 보이는데, 이는 붕규산유리 매질 내의 Eu³⁺ 이온 주변결정장의 대칭성 위수가 $n \leq 2$ 인 낮은 대칭성을 갖고 있음을

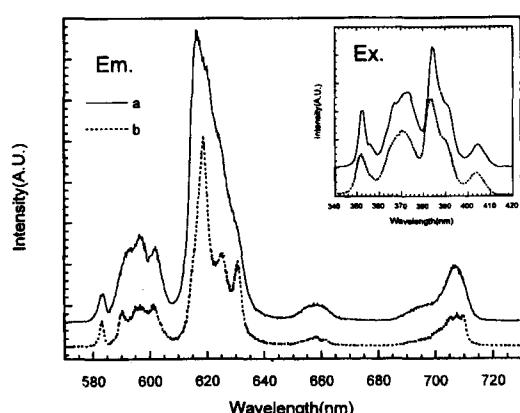


Fig. 2. Fluorescence spectra of Eu³⁺ in borosilicate glasses of: a; 5~17% Eu₂O₃, b; 23~33% Eu₂O. ($\lambda_{\text{em}}=615 \text{ nm}$ for Ex. spectra; $\lambda_{\text{ex}}=385 \text{ nm}$ for Em. spectra)

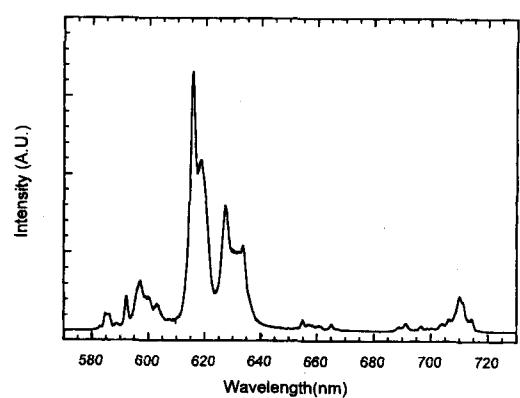


Fig. 3. Fluorescence spectra of Eu₂O₃ powder excited within the $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$ band.

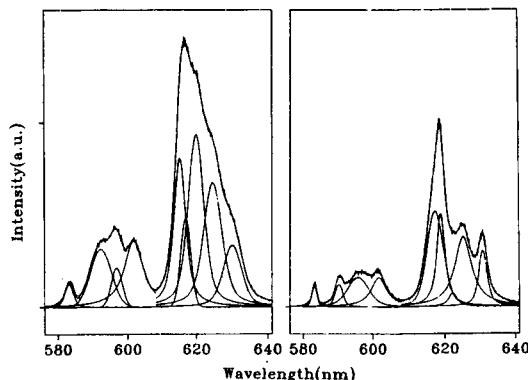


Fig. 4. Gaussian-Lorentzian fitted curves for the $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2$) transitions in Fig. 2a, b spectra(Left, for the spectra a; Right, for the spectra b).

의미한다.¹¹ Fig. 2의 617 nm 근처인 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이에 해당하는 띠에서 유로퓸의 조성이 상대적으로 높은 상태의 b 스펙트럼이 a 스펙트럼에 비하여 뚜렷한 분할현상을 보이는데, 이는 무결정성 3차원 망상구조로 이루어진 붕규산매질 공간에 Eu³⁺ 이온이 채워짐에 따라 구조적으로 신축성이 떨어지고 이에 따라 진동-전자 상호작용이 적어지기 때문일 것이다. 뚜렷한 X선 회절피크를 보인 29% Eu₂O₃ 이상의 시편의 상태는 단일한 상의 상태는 아니고 붕규산유리와 결정상태화합물이 혼재되어 있을 것으로 생각되고, Fig. 2b에서 결정상태화합물의 유팔결정계 대칭성 변수 $n=6, 3$ 에 해당하는 대칭구조의 각 $J=0, 1, 2, 3, 4$ 에 대한 Stark 부준위의 수 1, 2, 3, 5, 6이 뚜렷이 보이지 않는 것은 결정상태화합물의 조성이 아주 낮던지 혹은 결정상태 격자내에서 유로퓸형광에 대한 소광효과가 크기 때문이다.

Fig. 5는 각 시편들에 대한 형광수명곡선이고, Table 2는 이 곡선들을 fitting하여 얻은 형광수명이다. 9% Eu₂O₃ 범위까지의 시편들에 대한 형광수명은 2 msec 정도로써 단일수명특성을 보이나 17% Eu₂O₃ 이상의 시료부터는 2 msec 수명특성과 함께 0.17 msec, 0.02 msec의 보다 짧은 수명을 갖는 둘 혹은 셋이 혼합된 다중수명특성을 보인다. 여기서 특성적인 것은 유로퓸의 함량이 증가할수록 2 msec 수명의 형광비율은 줄어들고, 짧은 수명의 형광비율이 증가하는 현상이다. 이와 같은 현상은 Eu³⁺ 이온에 대해 결합을 할 수 있는 음이온의 산소원자의 수의 비에 따라 생성되는 유로퓸착물의 종류와 수가 변화

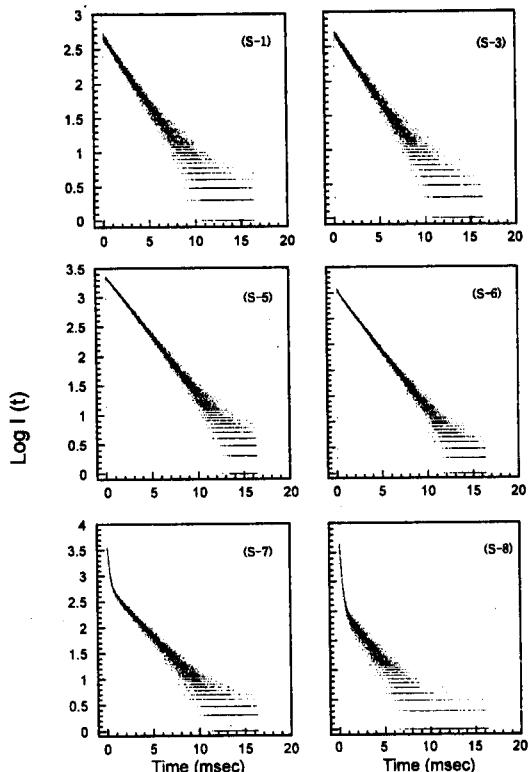


Fig. 5. Decay curves of the fluorescence for the S-1, 3, 5, 6, 7, 8 samples measured at RT by exciting 384 nm within the $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$ band and by detecting at 617 nm within the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ band.

되고 있음을 의미한다. 즉 9.1% Eu₂O₃까지의 시편들에 대한 형광이 약 2 msec의 단일 수명특성을 갖는 것은 망상구조인 유리고화체내의 공간내의 음이온을 띠는 리간드인 산소원자의 수가 Eu³⁺ 이온의 수에 비하여 충분하고 따라서 Eu³⁺ 이온과 음이온전하의 결합방식이 단일할 것이다. 17% Eu₂O₃ 이상의 시편들에서는 2 msec인 수명의 형광비율이 감소하면서 약 20 μsec인 수명의 형광비율과 함께 약 0.17 msec인 수명의 형광비율이 계속 증가하는 다중수명특성을 보이는데, 이는 Eu³⁺ 이온의 수가 상대적으로 많아짐에 따라 처음의 음이온을 띠는 산소원자의 수가 충분할 때의 결합방식과는 다른 착물들이 생성됨을 의미한다. 그리고 모든 시편들에서 얻은 형광수명들을 크게 보면 약 2 msec, 0.17 msec, 20 μsec의 세 종류인데, 이는 붕규산유리 매질 내에서 Eu³⁺ 이온의 착물로써 결합방식이 셋 이상이라는 생각을하게 한다.

Table 2. Fluorescence life time of Eu³⁺ in simulated borosilicate glasses depending on the Eu composition (Oxide Weight %)

	Eu ₂ O ₃ (%)	Mean lifetime (sec)	Std dev. (sec)	Yield (%)
S-1	2.0	2.15 E(-3)	1.35 E(-4)	100
S-3	9.1	2.20 E(-3)	4.56 E(-4)	100
S-5	16.7	2.10 E(-3)	3.53 E(-4)	83
		1.70 E(-5)	1.89 E(-6)	17
S-6	23	1.80 E(-3)	3.16 E(-4)	74
		1.71 E(-4)	1.91 E(-5)	4
		1.99 E(-5)	2.31 E(-6)	22
S-7	29	2.20 E(-3)	2.75 E(-4)	6
		1.75 E(-4)	5.40 E(-5)	70
		2.09 E(-5)	2.29 E(-6)	24
S-8	33	2.18 E(-3)	3.82 E(-4)	6
		1.70 E(-4)	6.10 E(-5)	73
		1.98 E(-5)	4.00 E(-6)	21

이상에서와 같이 붕규산유리 매질 내에서 리간드로써 음이온성산소와 Eu³⁺ 이온과의 착물형성 가능성을 설정하고 형광스펙트럼 및 수명을 측정함으로써 이들 착물들의 결합방식을 규명하려는 작업을 하였다. 여기서의 결과들은 IR 등 다른 측정방법들과 결합하면 보다 명확하게 대부분 양이온인 방사성폐기물 원소들의 유리고화체 내에서의 결합을 포함한 거동방식의 추정을 가능하게 할 것이다. 그리고 앞서의 Eu₂O₃ 조성이 높은 시편에서 X선 회절측정에 의한 결정성의 확인은 붕규산유리 매질 내에서 음이온성 산소수에 대해 양이온의 수가 어느 이상으로 높아지면 붕규산유리고화체의 화학적 내구성에 나쁜 영향³을 주는 결정성화합물이 형성될 수 있음을 보여준다. 담체로써 붕규산유리 중 양이온의 함량은 결정성화합물형성이 일어나지 않도록 적절한 용량을 유지하여야 하며, 이는 양이온에 대해 리간드로써 작용하는 음이온성 산소의 수에 의존할 것으로 생각된다. 그리고 이 연구에서 제조한 시편들에서 보다 유로퓸의 조성을 더욱 좁은 간격으로 맞춘 시편들을 제조하여 형광스펙트럼 및 수명을 측정한다면 붕규산유리내의 음이온성 산소와 양이온들간의 반응에서 더욱 정량적인 접근이 가능할 것이다.

결 론

붕규산유리 매질 내의 유로퓸의 형광스펙트럼 측정결과들에서 유로퓸상태가 원재료로 넣어준 산화

물에서의 특성과는 다른 Eu³⁺의 조금은 자유로운 이온상태로 존재함을 알았고, 형광스펙트럼이 Eu³⁺ 이온의 f⁶ 전자구조내의 SL 결합에 의해 이루어진에너지준위 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0, ^7F_1, ^7F_2, ^7F_3, ^7F_4$ 에 해당하는 전이에 의한 것임을 확인하였다. 그리고 형광수명의 측정결과에서 붕규산유리 매질 내에서 음이온성 산소들은 Eu³⁺ 이온에 대하여 리간드로써 작용하고, 이들 Eu³⁺ 이온과 리간드로써 음이온성 산소들의 상대적비에 따라서 여러 착물들이 형성될 수 있음을 제시하였다.

본 연구 중 유리의 조성분석에 많은 도움을 주신 최계천 박사와 최광순님께 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Cunnane, J. C.; Bates, J. K.; Ebert, W. L.; Feng, X.; Mazer, J. J.; McGrail, B. P. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, 294, 225.
- Nikiforov, A. S.; Polyakov, A. S.; Demin, A. V.; Fedorova, M. I. *Proceedings of the 1991 Joint International Waste Management Conference 1991*, 2, 133.
- Terese, V.; Palmeter, I.; Joseph, I.; David, P. L. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, 212, 153.
- Bouajai, A.; Ferrari, M.; Montagna, M.; Moser, E.; Piazza, A.; Campstrini, R.; Carturan, G. *Philosophical Magazine B* **1995**, 71, 4, 633.
- Huel-Yang D. ke; Edward R. Birnbaum; Dennis W. Darnall; Gary D. Rayson; Paul J. Jackson *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 782.
- Hisayoshi Mitamura; Takashi Murakami *J. Nuclear Material* **1985**, 136, 104, 133.
- JCPDS card number=29-320, In *Powder Diffraction File*; International Center for Diffraction Data: Pennsylvania, 1996.
- Carnall, W. T.; Fields, P. R.; Rajnak, K. *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 4450.
- Larkin, M. J. *Nuclear Energy* **1986**, 25(6), 343.
- Brian, G. Wybourne *Spectroscopic Properties of Rare Earths*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, U. S. A., 1965; p 163.
- Bunzli, J.-C. G. In *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*; Bunzli, J.-C. G and Choppin G. R., Ed.; ELSEVIER: New York, U. S. A., 1989; p 219.