

Photoluminescence analysis of Lewis base coordinate europium(III) β -diketonate complex

Lee Sung-Hwan and Lee Gyu-Hwan[★]

*Inorganic and Organometallic Chemistry Lab., Department of Chemistry, Hannam University,
Yuseong-daero 1646, Yuseong-gu Daejeon 305-811, Korea*

(Received June 8, 2015; Revised June 15, 2015; Accepted June 15, 2015)

유로퓸(III) β -디케토네이트 착물의 루이스 염기 배위에 따른 발광 특성 분석

이성환 · 이규환[★]

한남대학교 화학과

(2015. 6. 8. 접수, 2015. 6. 15. 수정, 2015. 6. 15. 승인)

Abstract: Lanthanide complexes have attracted much attention because of their unique light emitting property. The light-emitting efficiencies of europium β -diketonate complexes were compared with those of complexes coordinated by the ligands of amines or phosphine oxides. The results demonstrated that the complexes that were coordinated by phosphine oxides had higher light-conversion performance than those coordinated by amines. The highest light-emitting efficiency was observed when the ligand of trioctylphosphine oxide was coordinated. In order to determine the coordination equivalency of trioctylphosphine oxide in the above complexes, ³¹P-NMR and their photoluminescence spectra were measured. The findings showed that the europium β -diketonate complex had one or two coordination equivalencies of trioctylphosphine oxide according to the steric hindrance of its original ligand.

요약: 란타넘족 착물은 독특한 발광 특성으로 인하여 많은 연구가 되고 있는 물질이다. 유로피움(III) β -디케토네이트 착물에 아민계열 또는 포스핀옥사이드계열 리간드를 추가로 배위 결합시켜 발광 효율을 비교하였으며, 아민계열 배위보다는 발광 효율 증진에는 포스핀옥사이드 계열이 더 좋은 추가 리간드임을 확인하였다. 그 중에서도 트리옥틸포스핀 옥사이드를 배위시켰을 때 가장 높은 발광효율이 관찰되었다. 추가로 배위될 수 있는 트리옥틸포스핀 옥사이드의 당량을 확인하기 위해서 ³¹P-NMR과 photoluminescence를 분석하였다. 유로피움(III) β -디케토네이트 화합물은 리간드의 입체장애에 따라 트리옥틸포스핀 옥사이드의 배위 당량은 1 개 또는 2 개가 가능함을 확인하였다.

Key words: europium β -diketonate, EuFOD, lanthanide, down shifting, trioctylphosphine oxide

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)42-629-8816 Fax : +82-(0)42-629-8811

E-mail : gyuhlee@gmail.com

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

실리콘 태양전지(silicon solar cell)는 태양 스펙트럼 파장의 많은 부분을 수확할 수 있는 1100 nm인 실리콘의 적절한 밴드갭(bandgap)과 높은 수명으로 인하여 전 세계 태양전지 시장의 90% 이상을 점유하고 있다.^{1,2} 그러나 이 밴드갭보다 짧거나 긴 파장의 태양광은 효율적으로 수확하지 못하는 한계가 있다. 실리콘 태양전지의 효율 증가를 위한 방법으로 자외선 영역을 흡수하여, 가시광선 영역으로 파장 변환하는 down conversion 방식과 적외선 영역을 흡수하여 가시광선 영역으로 파장 변환하는 up conversion 방식의 연구가 활발히 진행되고 있다.^{3,4} Down conversion 방식은 열의 형태로 빠져 나가는 자외선 영역의 높은 에너지의 광자를 1 개 이상의 낮은 에너지 광자로 전환시키는 것이며, 보통 적용은 태양전지의 기판 윗면에 위치시킨다. Down shifting은 down conversion과 유사하지만 파장변환과정에서 단지 1 개의 낮은 에너지 광자를 방출하는 차이점이 있다.⁵ 이론적인 효율의 한계는 태양의 전체 스펙트럼을 전류로 환산했을 때의 값인 1000 W/m²의 30% 수준에 불과하지만, 태양 스펙트럼의 변환효율을 증가시키기 위한 목적으로 down shifting 방식을 적용할 경우 38.6%까지 증가가 가능하다.⁶

란탄족 계열의 यू로퓼(Eu)과 터븀(Tb) 원소는 실리콘 태양전지에서 down shifting 방식에 적용 가능한 흡수 파장대와 방출 파장대를 갖고 있다. EuCl₃나 Eu(NO₃)₃와 같은 यू로퓼 착물의 경우 Eu³⁺ 이온 화합물이나, 이들 화합물의 photoluminescence (PL) 세기는 매우 낮다.^{7,8} 이는 잘 알려진 바와 같이 Eu³⁺ 이온의 f-f 전이 흡광계수가 현저히 낮기 때문에 레이저와 같은 매우 강한 광원이 아니면 관찰하기 어렵기 때문이다.⁹ Eu³⁺ 이온의 f-f 전이의 낮은 흡광계수로 빛을 잘 흡수하지 않는 것은 원소 고유의 물리적 특성이다. 이를 간접적으로 해결하기 위한 방법으로 잘 알려진 것이 sensitization라고 일컫는 빛을 잘 흡수할 수 있는 리간드를 Eu³⁺ 이온에 배위시켜 에너지를 전달하는 방법이며, 주로 불포화 유기 화합물 리간드가 이용된다.¹⁰ 이 경우 흡광계수가 큰 리간드가 빛에 의해 들뜨게(excitation) 되고, 그 에너지가 중심 금속으로 이동되어, 그 에너지에 의해서 Eu³⁺ 이온이 발광하는 메카니즘으로 ligand-to-metal charge transfer (LMCT), antenna effect 또는 sensitization로 알려져 있다.¹¹ 따라서 리간드의 구조가 다르면 sensitization도 다르기 때문에 Eu³⁺ 이온의 PL의 세기도 달라진다.¹²

중심대칭성(Centrosymmetry)이 있는 란탄족 착물의 경우 f-f 전이가 forbidden이기 때문에, 대칭성이 없는 착물의 발광 세기는 더 커지게 된다.¹³ 따라서 높은 PL 세기 특성을 기대하기 위해서는 서로 다른 치환기가 붙어있는 리간드가 같은 치환기가 붙어있는 경우보다 더 유리하다고 할 수 있다. 이외에 यू로퓼 착물의 발광 효율에 영향을 미치는 요인으로는 비복사성 이완(non-radiative decay)이 있다. LMCT 에 의하여 중심 금속으로 이동된 에너지가 바닥상태로 떨어지면서 에너지를 빛으로 발산(radiative decay)해야 하는데, 빛이 아닌 열이나 다른 요인으로 에너지를 발산하는 것을 비복사성 이완이라고 한다.¹⁴ 란탄족 착물의 경우 H₂O나 NH₃와 같은 리간드가 치환되어 있을 경우 광자효율이 떨어지는데, 이는 들뜬상태의 에너지가 O-H 또는 N-H결합의 진동 에너지로 전달이 쉽게 일어나기 때문이라는 것은 잘 알려져 있다.¹⁵ 즉 중심 금속으로 전이된 에너지가 주변의 H₂O로 빼앗기면서 발광하지 않고 바닥상태로 떨어지는 것이다. 이와는 반대로, 몇몇 경우의 보고에서는 수분에 의해서 यू로퓼 착물의 PL 세기가 증가한다는 결과가 있다.¹⁶ 이는 यू로퓼 착물의 농도가 높을 경우 용액 상에서 이합체(dimer)나 삼합체(trimer)와 같은 뭉치(cluster)가 형성되어 PL 세기가 감소하나, 수분이 존재하는 경우 다시 단량체(monomer)가 형성되면서 PL 세기가 증가하는 현상으로 해석하는 것이 일반적이다.¹⁷

유로퓼 착물의 경우 배위수가 6에서 9배위까지 알려져 있다.¹⁸ 이처럼 높은 배위가 가능할 경우 6배위인 Eu(β -diketonate)₃ 착물의 경우 비이온성 리간드가 추가로 배위될 수 있으며, H₂O나 NH₃처럼 작은 분자의 경우 더 쉽게 배위되는 것이 일반적이다. 이들 분자에 의한 비복사성 이완 역시 यू로퓼 중심에 배위되기 때문에 일어나는 것이다. 따라서 이들 분자의 배위결합을 방지하고자 한다면, 배위 결합력이 더 강한 리간드를 미리 배위시켜서 यू로퓼 착물의 비어있는 배위 결합 공간을 막아버리면 더 높은 발광 세기를 기대할 수 있다. Eu(diketonate)₃ 착물에 서로 다른 두 개의 비이온성 리간드를 치환시킬 때 동일한 두 개의 비이온성 리간드를 치환시킨 경우에 비하여 비대칭성이 커지기 때문에 양자 효율(quantum efficiency)이 증가한다는 결과가 최근에 보고되었다.¹⁹

본 연구에서는 Eu(β -diketonate)₃ 착물 중에서 europium(III)-tris(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octanedionate); EuFOD와 europium(III)-tris(2-thenoyltri-fluoroacetate); Eu(TTA)₃를 선택하였고, 추가 배위

결합은 phosphine oxide계열 리간드인 trioctylphosphine oxide; TOPO와 triphenylphosphine oxide; TPPO를 사용하였고, amine계열의 리간드로는 2,2'-bipyridine; Bipy과 1,10-phenanthroline; Phen를 사용하여 리간드에 따른 발광 특성과 추가 배위 결합 유무를 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

본 실험에서 사용한 란탄족 착물들은 공기 중의 수분을 배위할 수 있기 때문에 glove box에 보관하여 사용하였다. 란탄족 계열의 β -diketonate 리간드를 가지는 europium(III)-tris(1,1,1,2,2,3,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octanedionate); EuFOD는 Aldich사의 제품을 사용하였다. Europium(III)-tris(2-thenoyltrifluoroacetate); Eu(TTA)₃는 일반적으로 알려진 방법으로 합성하였고,²⁰ 추가 루이스 염기 배위 리간드로는 비이온성 형태의 phosphine oxide 계열인 trioctylphosphine oxide (TOPO)와 triphenylphosphine oxide (TPPO), amine 계열인 2,2'-bipyridine (BiPy)과 1,10-phenanthroline (Phen)은 모두 Aldrich사에서 구입하여 추가 정제를 하지 않고 사용하였다. 합성한 Eu(TTA)₃ · 2H₂O 경우 Dean-Stark 방법으로 벤젠을 이용하여 수분을 제거하였다. 추가 리간드의 결합 확인을 위한 ³¹P-NMR은 Bruker사의 Ascend TM 400 Mhz NMR을 사용하여 인산을 외부 표준물질로 162 MHz, CDCl₃로 상온에서 측정하였고, 추가 리간드의 결합에 따른 광발광 특성의 차이는 Hitachi사의 F7000 spectrometer로 측정하였다.

2.2. 실험

Eu(TTA)₃ · 2H₂O는 알려져 있는 방법으로 합성을 하였다.²⁰ 250 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 2-theoyltrifluoroacetone 1.33 g(6 mmol)을 넣고 ethanol 30 mL에 용해시킨 후 1 N NaOH 6 ml를 첨가하였다. EuCl₃ · 6H₂O 0.73 g(2 mmol)를 소량의 물에 용해시킨 후 30분에 걸쳐서 첨가하고 30분 동안 저어준다. 물 200 mL를 천천히 주입한 후 70 °C에서 5분간 가열하고 실온으로 천천히 냉각시키면 고체 생성물이 형성되며 거른 후 진공 건조하여 노란색 분말 형태로 얻었고(수득률 60.0%) 수화되어 있는 물은 Dean-Stark 장비에 벤젠을 사용하여 수분을 제거하였다.

Europium β -diketonate 착물의 추가 배위 합성은 5 mL 플라스크에 벤젠 혹은 톨루엔 3 mL에 당량비로 유로폼 착물과 비이온성 리간드를 용매에 혼합하여 합성

Table 1. Conditions of coordination ratio of europium complex with various ligands and phase

Eu complex	Ligand	Mol ratio (Eu:Ligand)	Phase
EuFOD	-	-	Solid
EuFOD	TOPO	1:1	Liquid
EuFOD	TOPO	1:2	Liquid
EuFOD	TPPO	1:2	White solid
EuFOD	TOPO, TPPO	1:1	White solid
EuFOD	Bipy	1:1	Solid
EuFOD	Phen	1:1	Semi-solid
Eu(TTA) ₃	TOPO	1:2	Liquid

하였고, 용매를 제거하여 분말 혹은 점도가 짙은 액상으로 얻어졌다. 이와 같은 방법으로 추가 비이온성 리간드를 배위시킨 유로폼 착물을 합성하였고, 반응 조건과 물성을 Table 1에 정리하였다. EuFOD의 경우 추가 TOPO리간드의 당량비 차이에 따른 물성의 차이는 없었으며, 추가 리간드 종류에 따른 물성의 변화가 있었으며, 각각의 추가 비이온성 리간드를 배위시킨 유로폼 착물들은 클로로폼 용매에 0.06 mmol 농도로 준비하여 PL 세기를 비교하였다. EuFOD와 Eu(TTA)₃의 추가 리간드 배위 결합 가능성은 ³¹P-NMR을 통하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

EuFOD의 PL, PLE 측정(Fig. 1과 2)으로 최대 흡수 파장영역 300 nm와 최대 방출 파장영역 615 nm를 확인하였고, Eu³⁺ 이온의 낮은 흡광계수에 비해 EuFOD는 갖고 있는 β -diketonate리간드의 비대칭성(asymmetric) fluorocarbon그룹에 의해 비교적 높은 PL 세기를 나타

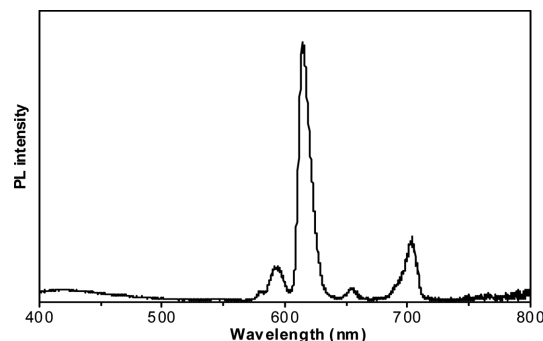


Fig. 1. PL spectrum of EuFOD in CHCl₃ at the excitation 300 nm.

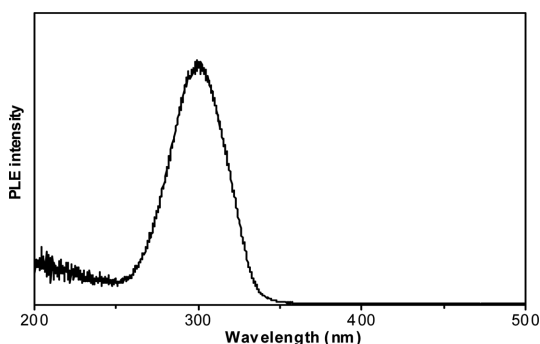


Fig. 2. PLE spectrum of EuFOD in CHCl_3 at the emission 615 nm.

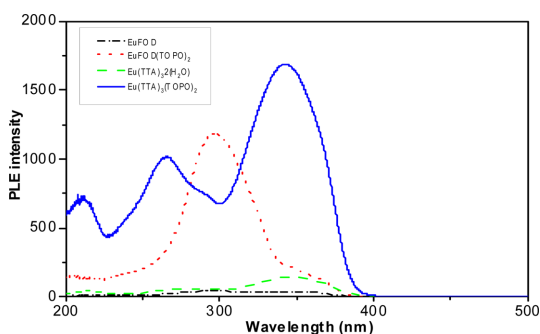


Fig. 3. PLE spectra of the complexes, in which $\text{Eu}(\text{diketonate})_3$ is coordinated by TOPO at the emission of 615 nm.

낸다는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서 사용한 EuFOD 와 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 는 모두 β -diketonate 구조의 란탄족 +3가 착물로 이를 $\text{Ln}(\beta\text{-diketonate})_3$ 라고 부른다. Ln^{3+} 착물의 발광 효율을 증가시키기 위하여 유포폼 착물과 비이온성 리간드인 trioctylphosphine oxide를 당량비 1:2로 추가 배위 결합하여 최대 방출 파장 영역인 615 nm의 photoluminescence excitation (PLE)를 측정하였다(Fig. 3). 추가 리간드 배위 결합이 없는 EuFOD 와 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 의 PLE 세기는 추가 리간드를 갖고 있는 EuFOD 와 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 에 비해 상대적으로 PLE 세기가 낮으며, $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 경우 2수화물 상태에서는 PLE 세기가 낮았다. EuFOD 와 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 모두 trioctylphosphine oxide(TOPO) 리간드의 결합으로 최대 흡수량이 크게 증가하였으며, $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 의 경우 300 nm뿐만 아니라 345 nm에서 최대로 흡수하는 것을 확인하였다. EuFOD 보다 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 가 넓은 흡수 파장대를 갖고 발광 효율이 뛰어나 파장 변환 층의 적용시 효율이 뛰어날 것으로 판단된다.

유포폼 착물과 비이온성 리간드를 amime 계열의

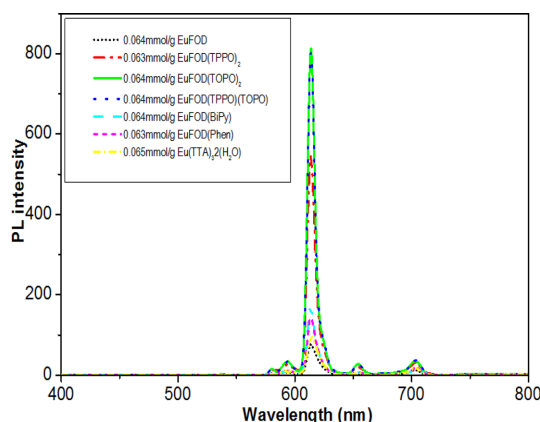


Fig. 4. PL spectra of the complexes, in which $\text{Ln}(\text{diketonate})_3$ is coordinated by TOPO at the excitation of 300 nm.

BiPy , Phen 를 추가하여 당량비 1:2로 배위 결합시킨 후 흡수 파장 영역인 300 nm의 photoluminescence를 측정하였다(Fig. 4). EuFOD 계열의 화합물을 비교해 볼 때 비이온성 리간드 중에서는 amine 계열 보다는 phosphine oxide 계열이 큰 PL 세기 증가를 나타냈고, 그 중에서도 TOPO를 배위 결합시켰을 때 가장 좋은 PL 세기를 얻을 수 있었다. 또한 TOPO 2 개를 배위 결합시킨 것과 TOPO, triphenylphosphine oxide (TPPO)를 각각 한 개씩을 배위 결합시킨 것을 비교해 볼 때 PL 세기의 변화는 거의 동일한 결과를 얻었다. LMCT 메커니즘으로 주변 리간드의 에너지를 전달받아 발광하는 Eu^{3+} ion은 리간드의 종류가 다를 경우 비대칭성 (asymmetry)로 인하여 PL 세기가 더욱 증가하는 경향성을 갖는데²⁰ 반해서 EuFOD 의 경우 다른 종류의 추가 리간드에 따른 PL 세기의 차이가 거의 없었다. 이는 보고된 연구의 경우²¹ 사용한 phosphine oxide 리간드가 대칭성(symmetry)이 높은 triphenylphosphine oxide이나, 본 연구에서 사용한 TOPO의 경우 긴 탄화수소 치환기에 의하여 두 개의 TOPO를 치환시켜도 대칭성은 높지 않기 때문인 것으로 해석된다.

$\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 의 경우 TOPO와 TPPO 리간드를 사용하여 8 배위가 가능하다.²² EuFOD 의 경우 비이온성 리간드를 치환시킨 보고가 있었으나²³ EuFOD 에 TOPO 리간드가 몇 개의 추가 배위가 가능한지는 아직 명확하게 확인되지 않았다. 이 의문을 풀기 위하여 $3.0 \times 10^{-4} \text{ M}/\text{CHCl}_3$ 의 $\text{Eu}(\beta\text{-diketonate})_3$ stock-solution과 TOPO $6.0 \times 10^{-4} \text{ M}/\text{CHCl}_3$ 용액을 제조하고 서로 비율을 달리하여 섞어서 용액을 만들었다. 최종 용액의 유포폼 착물의 농도는 모두 동일하도록 만들었으며, 만든

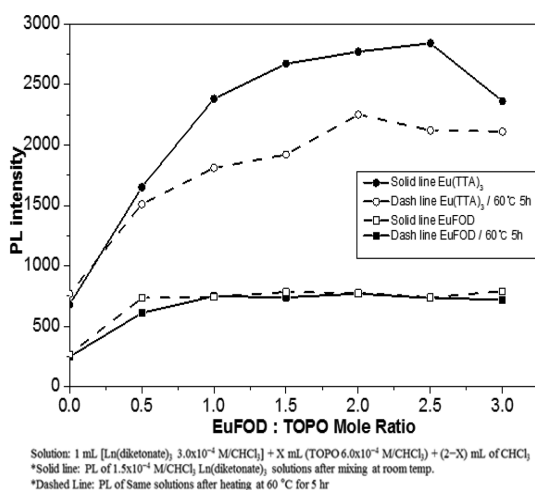


Fig. 5. Maximum emission data of $\text{Ln}(\text{diketonate})_3(\text{TOPO})_x$ in CHCl_3 .

용액은 바로 PL 세기를 측정하였다. 또한 비이온성 리간드가 실온에서도 쉽게 배위되는지, 아니면 가열이 필요한지를 알아보기 위하여 PL 세기 측정한 용액을 60°C 에서 5시간 가열한 다음 다시 PL 세기를 측정하여 보았다. 그 결과를 보다 쉽게 비교하기 위하여 Fig. 5에 Eu^{3+} 이온의 최고 방출 파장인 614 nm 에서 PL 세기를 TOPO 몰비에 따라서 그래프로 도시하였다. 그림에서 실선은 실온에서 섞은 직후의 데이터이며,

점선은 가열 후의 데이터이다. $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 가 EuFOD 에 비하여 전체적으로 PL 세기가 강하게 나오는 것을 알 수 있다. 이는 tris(2-thenyltrifluoroacetate); TTA의 구조가 tris(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octanedionate); FOD에 비하여 짝지움(conjugation)이 많기 때문에 보다 많은 빛을 흡수, 즉 몰흡광계수가 더 크기 때문으로 해석된다. EuFOD 의 경우 TOPO 1:1 이상의 비율에서 거의 동일한 PL 세기를 보이는 것으로 보아 TOPO의 배위가 1개 이상은 되지 않는다고 예상되고 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 의 경우 1:2 이상의 비율에서도 조금씩 상승하는 것으로 보아 2개까지 추가 배위된다고 판단된다. TOPO를 배위시킬 때 가열이 필요한지에 대한 실험에서는 가열 후에 오히려 PL 세기가 감소하는 결과로 미루어보아 가열은 필요하지 않다고 생각되고 오히려 가열로 인한 화학물의 분해가 의심된다.

EuFOD 와 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 의 phosphine oxide 계열의 TOPO 리간드에 대한 추가 배위수를 보다 명확히 확인하기 위하여 ^{31}P -NMR을 측정하여 확인하였다. Fig. 6에 인산을 기준으로 TOPO 리간드와 EuFOD 에 당량비 1:1로 배위 결합한 유로퓸 착물의 ^{31}P -NMR 측정 결과를 보면 리간드로 사용한 TOPO는 47 ppm 위치에서 나타나지만, $\text{EuFOD}(\text{TOPO})$ 는 -25 ppm 으로 리간드의 결합에 따라 up field 영역으로 이동됨을 확인하였다. Fig. 7에서 EuFOD 에 TOPO를 당량비로 1:2로 섞었을

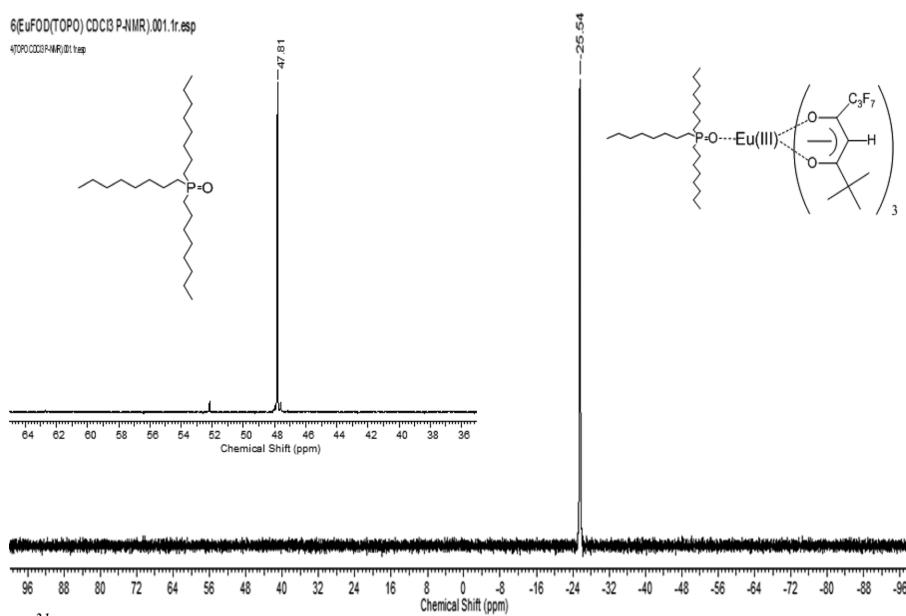


Fig. 6. ^{31}P -NMR spectrum of the complex, which is from the reaction of EuFOD with TOPO in the mole ratio of 1:1.

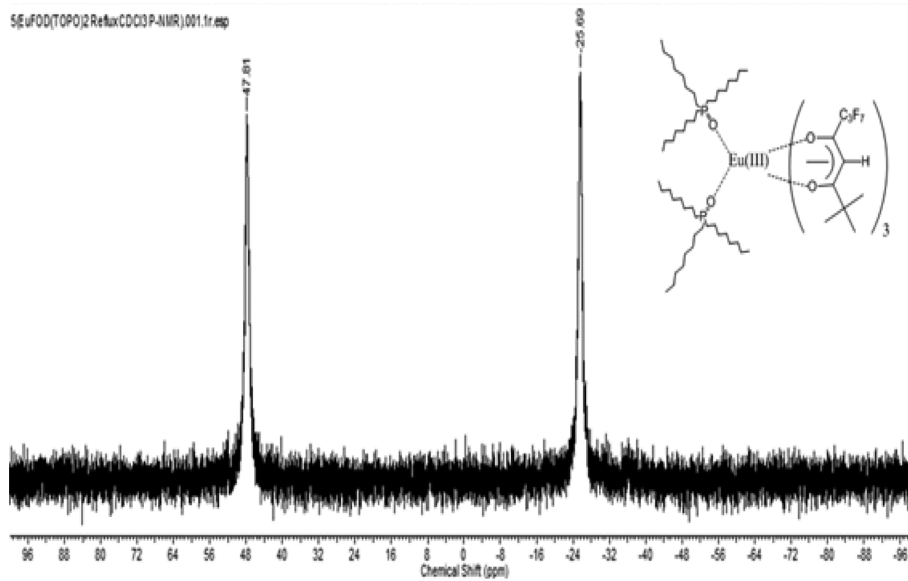


Fig. 7. ^{31}P -NMR spectrum of the complex, which is from the reaction of EuFOD with TOPO in the mole ratio of 1:2.

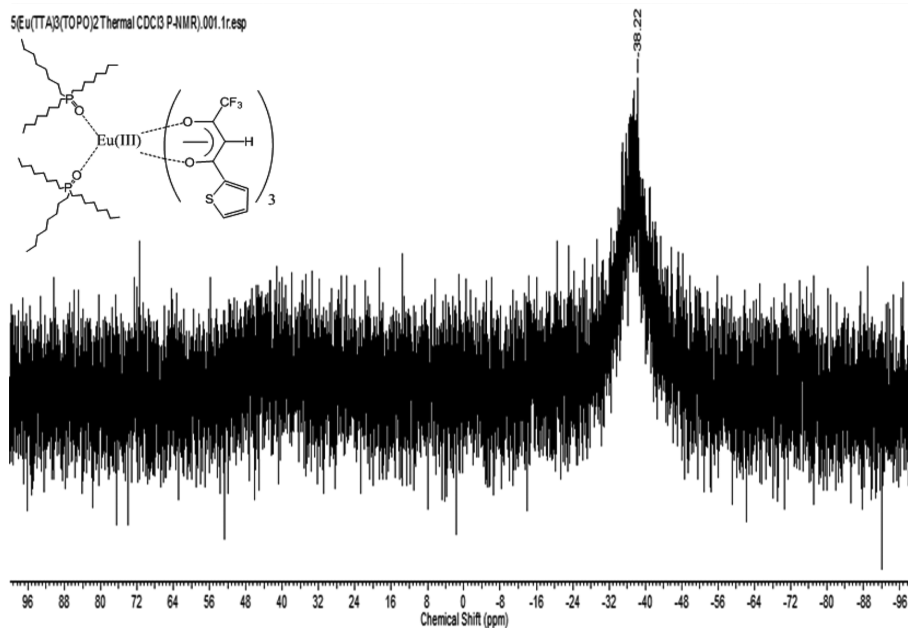


Fig. 8. ^{31}P -NMR spectrum of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TOPO})_2$.

경우에는 배위 결합하지 못한 TOPO 리간드가 47 ppm에서 확인됨으로써 EuFOD의 경우 TOPO 추가 리간드가 1:1 비율 이상에서는 PL 세기가 증가하지 않는 발광특성 데이터를 뒷받침 한다. EuFOD와는 달리 Fig. 8의 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 의 경우 당량비 1:2 배위 결합에서 -38 ppm의 단일 peak로 확인되어, $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 는 추가

리간드 배위 결합을 2 개까지 허용할 수 있는 것으로 확인하였다. 이와 같이 β -diketonate의 구조에 따라 TOPO 리간드의 배위수가 달라지는 것은 입체적 장애에 기인된 것으로 해석되어지며, FOD 리간드의 경우 입체적 장애가 큰 *t*-butyl기와 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 기가 치환되어 있다는 점에서 이러한 가설을 뒷받침 한다. Fig. 9에

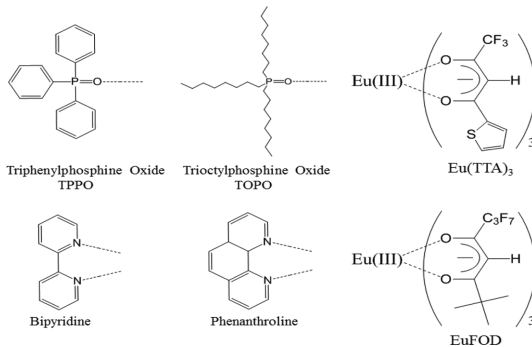


Fig. 9. Molecular structures of europium complexes and ligands used in this study.

실험에 사용된 유로퓸 착물과 리간드의 구조식을 표기하였다.

4. 결 론

Europium β -diketonate 착물인 EuFOD와 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 에 비이온성 루이스 염기 리간드인 trioctylphosphine oxide, triphenylphosphine oxide, 2, 2'-bipyridine 그리고 1, 10-phenanthroline을 추가 배위시킬 때의 광발광 특성을 조사하였다. EuFOD와 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 모두 비이온성 루이스 염기 리간드를 추가 결합시킬 때 PL, PLE 세기가 증가됨을 확인하였다. 조사한 리간드 중에서는 phosphine oxide 계열의 리간드가 amine 계열 리간드에 비해 PL 세기 증가가 뚜렷하였으며 그 중에서 trioctylphosphine oxide (TOPO) 리간드의 PL 세기 증가가 가장 큰 것을 확인하였다. EuFOD와 TOPO 리간드의 당량비에 따른 PL 세기 결과에서 당량비 1:1 이상의 반응에서 PL 세기의 뚜렷한 증가가 없었다. 이 결과를 보다 확실히 규명하기 위해 EuFOD와 TOPO 리간드를 1:1과 1:2로 반응시켜 ^{31}P -NMR로 분석해 본 결과 1:2 당량의 경우 유로퓸에 배위된 TOPO와 배위되지 않은 자유 TOPO 리간드가 1:1의 비율로 존재함을 확인하였다. 이는 TOPO 리간드가 갖는 긴 사슬의 alkyl기와 EuFOD가 갖고 있는 β -diketonate의 *t*-butyl기와 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 기에 의한 입체적인 장애로 인하여 EuFOD의 경우 TOPO가 2개가 아닌 1개만 배위 되는 것으로 해석된다. 이에 반해 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 는 EuFOD에 비해 TTA의 입체적 장애가 상대적으로 적기 때문에 2개의 TOPO 리간드가 추가로 배위 결합되는 것이 가능하며, 이는 당량에 따른 PL 분석과 ^{31}P -NMR로 분석으로 입증할 수 있었다.

감사의 글

본 연구에 도움을 주신 한국과학기술연구원(KIST) 한준수 박사님께 감사드리며 2013년도 한남대학교 학술연구비가 지원되었습니다.

References

1. M. Haase and H. Schaefer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 5808-5829 (2011).
2. A. Shalav, B. S. Richards, T. Trupke, K. W. Kramer and H. U. Gudel, *J. Appl. Phys. Lett.*, **86**, 013505 (2005).
3. M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Luthi, H. U. Luthi and M. P. Hehlen, *Phys. Rev.*, **61**, 3337-3346 (2000).
4. C. Strumpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Svrcek, V. Svrcek, del C. Canizo and I. Tobias, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **91**, 238-249 (2007).
5. B. S. Richards, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **90**, 2329-2337 (2006).
6. T. Trupke, M. A. Green and P. Würfel, *J. Appl. Phys.*, **92**, 1668-1674 (2002).
7. J. Chrysochoos, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1110-1112 (1974).
8. M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, L. Charbonniere, L. Douce and R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12694-12695 (2001).
9. G. Blasse, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2356-2360 (1966).
10. B. L. An, J. X. Shi, W. K. Wong, K. W. Cheah, R. H. Li, Y. S. Yanf and M. L. Gong, *J. Lumin.*, **99**, 155-160 (2002).
11. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **109**, 4283-4374 (2009).
12. H. R. Li, J. Lin, H. J. Zhang, L. S. Fu, Q. G. Meng and S. B. Wang, *Chem. Mater.*, **14**, 3651-3655 (2002).
13. O. Laporte and W. F. Meggers, *J. Optical Society Am.*, **11**, 459-462 (1925).
14. S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, **10**, 214-217 (1942).
15. A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. Gareth Williams and M. Woods, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 493-503 (1999).
16. A. I. Voloshin, N. M. Shavaleev and V. P. Kazakov, *J. Luminescence.*, **93**, 191-197 (2001).
17. A. H. Bruder, S. R. Tamny, H. A. Rockefeller and C. S. Springer, *Inorg. Chem.*, **13**, 880-885 (1974).
18. G. Vicentini, L. B. Zinner, J. Zukerman-Schpector and

- Zinner, K. *Coordination Chem. Rev.*, **196**, 353-382 (2000).
19. N. B. Lima, S. M. Goncalves, S. A. Junior and A. M. Simas, *Sci. Reports.*, **3**, 2395-2302 (2013).
20. L. B. Melby, N. J. Rose, E. Abramson and J. C. Caris, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5117-5125 (1964).
21. S. M. Mattson, E. J. Abramson and L. C. Thomson, *J. less-common Metals.*, **112**, 373-380 (1985).
22. A. T. Kandil and K. Farah, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1491-1494 (1980).
23. H. Iwanaga, A. Amano, F. Furuya and Y. Yamasaki, *Jpn. J. Apply. Phys.*, **45**, 558-562 (2006).