

연소합성법에 의한 SnO₂:Eu³⁺ 오렌지색 형광체의 제조

Preparation of orange-emitting SnO₂:Eu³⁺ phosphors by combustion synthesis

김진영, 강종혁, 전덕영*

Jin Young Kim, Jong Hyuk Kang, and Duk Young Jeon*

Abstract

A novel ceramic synthesis technique, combustion synthesis, is explored to produce a orange-emitting SnO₂:Eu³⁺ phosphors. This technique involves a reaction of metal salts with a citric acid as an organic fuel. The variation of the ratio of citric acid to metal introduces change in reaction temperature and atmosphere of the combustion reaction, which in turn influences crystallinity and luminescence properties of the final products seriously. And, the heat treatment of the as-synthesized product increases its luminescence intensity. Especially, the samples treated at above 1100 °C show a orange-emission peak, which is attributed to the formation of single phase and well-crystallized SnO₂:Eu oxides in the rutile structure

Key Words : Combustion synthesis, SnO₂:Eu³⁺, Phosphor, luminescence

1. 서 론

연소합성법은 유기 연료를 사용하여 금속원소 간의 화학적인 반응이 상당히 강한 발열반응인 것을 이용한 재료합성법으로 원소 혼합분말 압분체의 한 지점에서 반응을 일으켜 이 화학반응의 연소파를 통해 압분체 전체로 자기전파 (self-propagation) 시킴과 동시에 잉여의 반응열을 분말 합성과 결정화에 이용하는 방법이다. [1] 최근 이 반응을 통해 비교적 낮은 합성온도에서 짧은 공정시간으로 균일하면서 결정성을 갖는 미세한 세라믹 분말을 얻을 수 있는 이점 때문에 형광체 합성법으로의 적용에 많은 기대가 증가되고 있다. [2] 연소합성을 통한 분말의 제조는 연소반응의 상태에 따라 연소온도가 달라지므로 결정성이나 비표면적 등의 분말특성에 큰 영향을 줄 수 있는데 이러한 연소반응에 영향을 주는 변수로서 가

장 중요한 것은 1) 연료의 종류 및 2) 연료와 산화제의 비이다. 연료의 종류는 그 자체로서 연소과정에 영향을 주는 것 이외에도 금속이온과의 착염 형성여부가 중요하며, 연료와 산화물제의 비는 연소불꽃의 온도, 연소파의 전파속도와 생성 분말의 형상 및 조성에 영향을 미친다. [3] 지금까지 알려진 연료의 물질로는 urea(CH₄N₂O), glycine(C₂H₅NO₂), carbonylhydrazide(CH₂N₂O), citric acid(C₆H₈O₇) 등이 사용되고 있다. 본 연구에선 SnO₂:Eu³⁺ 형광체의 연소합성을 위한 연료로 citric acid를 사용하였는데, 이는 이 연료가 SnO₂ 화합물을 제조하는 동안에 매우 높은 반응열을 생성하고, 금속 양이온과의 착염을 잘 형성시키는 연료로 보고되고 있기 때문이다. [4] 본 연구에서는 연소반응을 통해 SnO₂:Eu³⁺ 형광체 분말을 합성하고, 연료인 citric acid 양을 달리하여 반응상태 및 생성 분말의 특성 변화를 살펴보고자 한다.

* KAIST 재료공학과
(대전광역시 유성구 구정동 373-1)
Fax: 042-869-3310
E-mail : djy@mail.kaist.ac.kr

2. 실험

그림 1은 연소합성법에 의해 SnO₂:Eu³⁺ 형광체

를 제조하는 공정도를 나타낸 것이다. 출발원료로는 Aldrich사의 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), $\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.99%) 분말을 사용하였고 여기에 citric acid (Aldrich, 99.5%)를 첨가하였다. Sn/citric acid의 비는 1/0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5, 7의 몰 비로 칭량하여 에탄올에 넣고 혼합하였다. 이 혼합물을 투명한 용액이 될 때까지 교반하였으며 90 °C 이상에서 가열하여 백색의 분말을 얻었다. 이 분말을 300 °C 이상에서 가열하는 동안 열분해시켜 흑갈색의 전구체를 얻었다. 이 전구체를 마노 유발을 사용하여 분쇄한 후 900 °C ~ 1200 °C에서 4시간동안 열처리하였다.

원료 혼합물 및 합성된 시료의 상 확인은 Cu K_α 를 선원으로 사용한 goniometer를 사용하였고 40 kV, 45 mA의 조건에서 측정하였다. 시료의 입형 및 입자크기는 Schottky Based Field Emission gun을 사용한 주사 전자 현미경으로 관찰하였다. 또한 연료첨가에 따른 반응온도와 미반응으로 인하여 생성된 불순물의 정도를 알아보기 위해 TG/DSC (STA 1500, Rheometric사)를 이용하여 열분석을 시행하였다. 생성 분말의 Cathodoluminescence (CL) 측정은 Kimball Physics사의 FRA-2X1-2/EGPS-2X1 electron gun system을 이용하였다.

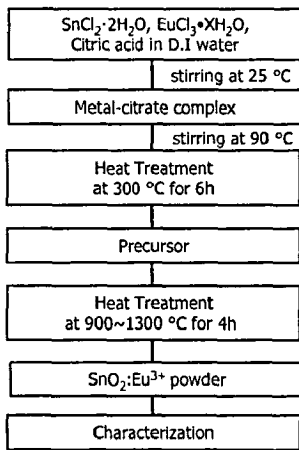


그림 1. 연소합성법에 의한 $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 제조 공정도

Fig. 1. Flowchart of $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ preparation by combustion synthesis

3. 결과 및 고찰

그림 2는 그림 1의 두 번째 단계까지인 즉, 연소반응이 일어나기 직전인 금속-citrate 착입상태로 건조된 분말의 열분석을 측정된 결과이다. 170 °C 근처에서의 큰 발열 피크는 연소합성법의 특징인 금속착염과 유기연료간의 급격한 발열반응이 이루어지고 있음을 나타낸다. 이후의 더 높은 온도에서 관찰되는 약한 흡열 피크는 미분해된 잔존하는 유기연료의 카본계 물질 및 흡착된 물의 분해에 의한 것으로 추정된다. [5]

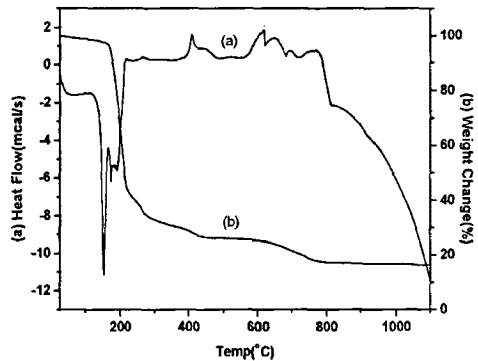


그림 2. 건조된 Sn citrate의 TG/DSC 곡선

(a) Heat flow, (b) Weight change

Fig. 2. TG/DSC curve of the dried Sn citrate

(a) Heat flow, (b) Weight change

그림 3은 연소합성법에 의하여 제조된 시료들에 대한 X선 회절패턴을 나타낸다. 그림 3(a)는 연소반응 바로 직후의 $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ 전구체에 대한 X선 회절분석의 결과로, 추후 열공정이 없이도 전구체 그 자체에서 SnO_2 단일상의 루틸(rutile) 구조를 갖는 회절패턴을 얻을 수 있었다. 그러나 연소합성에 의한 $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ 전구체의 경우, 순간적인 발열반응에 의해 얻어진 물질이므로 아직 미약한 결정성과 연료의 불완전 연소로 인해 잔존하는 카본상으로 인해 발광은 관찰되지 않았다. 추후 전구체의 고온에서의 열처리는 결정성(그림 3(b))과 발광의 향상을 가져왔다.

그림 4 (a), (b)는 각각 연소반응에 의해 합성된 $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 의 전구체와 이를 1200 °C에서 4시간 열처리한 상태의 주사전자현미경 사진이다. 연소합성에 의한 $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 분말의 입자크기(≤ 100 nm)는

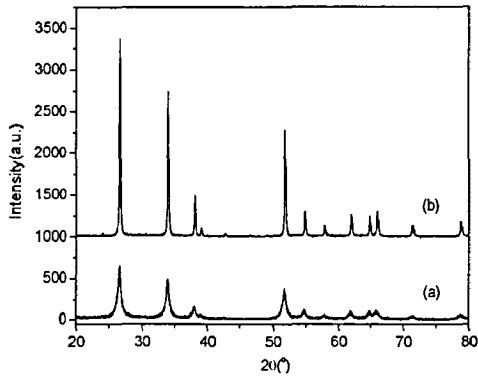


그림 3. 각각 (a) 300 °C(전구체)와 (b) 1200 °C에서 열처리를 한 SnO₂:Eu³⁺ 분말의 X 선 회절 패턴

Fig. 3. XRD curves of SnO₂:Eu³⁺ powder heated at (a) 300 °C(precursor) and (b) 1200 °C

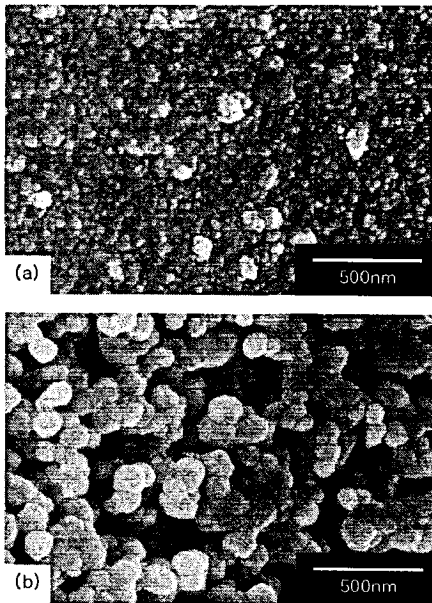


그림 4. 각각 (a) 300 °C(전구체)와 (b) 1200 °C에서 열처리를 한 SnO₂:Eu³⁺ 분말의 SEM 사진

Fig. 4. SEM micrographs of SnO₂:Eu³⁺ powder heated at (a) 300 °C(precursor) and (b) 1200 °C

동일한 온도에서 제조된 고상반응시료의 입자크기 (200~500 nm)에 비해 매우 작았으며, 또한 균일한 입도 분포를 보였다. 이는 연소반응 도중 방출되는 가스에 의해 덩어리를 분해시켜서 입자의 성장을 방해하는 것으로 알려져 있으며, 반응도중 더 많은 가스가 방출될수록 생성되는 입자의 비표면적은 커지고 크기는 작아지는 것으로 보고되고 있다. [6]

그림 5는 citric acid 양을 달리하여 제조한 SnO₂:Eu³⁺ 분말의 발광특성을 측정된 결과이다. 그림에서 보여지는 바와 같이, 발광강도는 연료인 citric acid의 양에 따라 급격한 차이를 보인다. 이에 따른 정확한 원인규명은 계속 수행 중에 있다.

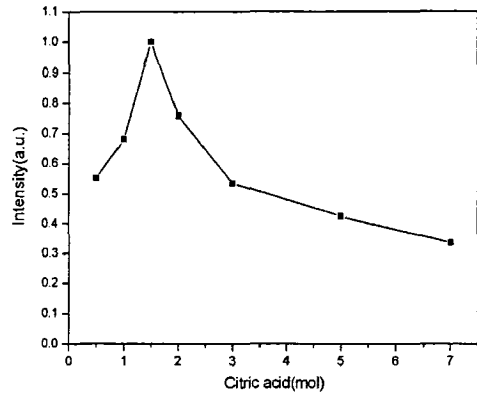


그림 5. Citric acid 양을 달리하여 제조한 SnO₂:Eu³⁺ 분말의 빛 발광 특성

Fig. 5. CL of the combustion synthesized SnO₂:Eu³⁺ phosphor powders with varying the ratio of citric acid/metal

4. 결론

본 연구에서는 연소합성법을 사용하여 오렌지색 발광을 하는 저전압용 SnO₂:Eu³⁺ 형광체의 합성을 시도하였다. 생성된 SnO₂:Eu 시료의 특성 결과, 균일한 입도분포를 갖으면서 고상합성에 비해 작은 크기를 갖는 분말을 얻을 수 있었다. 그러나 발광 시험 결과, 고상에 비하여 약 83%의 발광효율 밖에 갖지 못했으며, 연료의 양에 따라 큰 발광강도의 차이를 보였다.

참고 문헌

- [1] J.B. Holt, "Self-propagating high temperature synthesis", Engineered Materials Handbook, 4 227 (1991).
- [2] J. McKittrick, L.E. Shea, C.F. Bacalski, and E.J. Bosze, "The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis", Displays, 19, 169 (1999).
- [3] D.A. Frank-Kamenetskii, "Diffusion and heat transfer in chemical kinetics", 2nd Ed., Plenum, New York (1969).
- [4] L. Fraigi, D.G. Lamas, and N.E. Walsoe de Reca, "Novel method to prepare nanocrystalline SnO₂ powders by a gel-combustion process", NanoStructured Materials, 11, 311 (1999).
- [5] L. Fraigi, D.G. Lamas, and N.E. Walsoe de Reca, "Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO₂ powders", Materials Letters, 47, 262 (2001).
- [6] L.E. Shea, J. McKittrick, and O.A. Lopez, "Synthesis of red-Emitting, small particle size luminescent oxides using an optimized combustion process", J. Am. Ceram. Soc., 79, 3257 (1996).