

실리카계 유리의 희토류 이온 분광특성 연구

윤윤열 · 김태삼 · 길대섭 · 황 연 · 정현생

한국자원연구소

Spectroscopic Studies of Rare-earth Elements in Silicate Glasses

Y. Y. Yoon, T. S. Kim, D. S. Kil, Y. Hwang and H. S. Chung

Korea Institute of Geology, Mining and Materials (KIGAM), Taejon 305-350

(1997년 7월 28일 받음, 1998년 1월 7일 최종수정본 받음)

초 록 실리카 유리에 3가 이온 희토류 원소인 Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} 를 첨가한 경우의 분광특성 변화를 연구하였다. 유리시료의 분광특성은 희토류를 첨가한 경우의 과장영역에 따른 흡수 및 발광과장의 변화를 관찰하였으며, 희토류 함량을 1~10wt%까지 첨가하여 함량변화에 따른 형광세기 변화를 조사하였다. 형광특성 측정 결과 희토류 원소의 함량이 10wt%까지 형광세기는 함량에 비례하여 계속 증가하였으며, 시료의 형광특성을 상온에서 관측한 결과 400~500nm사이에서 가장 많은 빛을 흡수하여 가시광선 영역인 600nm 부근에서 방출되는 형광세기가 가장 크게 나타났다. 이때 방출되는 희토류 원소들은 Eu^{3+} 의 경우 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}$, Sm^{3+} 은 $4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}$, Tb^{3+} 은 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}$ 의 전이임일 알 수 있었다.

Abstract Spectroscopic properties of Eu^{3+} , Sm^{3+} and Tb^{3+} ions in silicate glasses have been studied. The absorption and emission properties were investigated with the wavelength and rare-earth element concentration. The results showed that the emission spectrum of Eu^{3+} was a transition from ${}^5\text{D}_0$ excited level to ${}^7\text{F}$ ground state and Sm^{3+} was from $4\text{F}_{5/2}$ to ${}^6\text{H}$ and Tb^{3+} was from ${}^5\text{D}_4$ to ${}^7\text{F}$. The emission intensity was linearly increased with rare-earth element concentrations up to 10wt%.

1. 서 론

최근에 유리에 유기물 또는 무기물을 doping 시켜 광학적 특성을 변환시키는 active glass device의 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1~8)} 이들 특성변환유리의 제조에는 형광특성이 뛰어난 무기 dopant로서 3가의 희토류 원소를 첨가한 유리소재가 고체레이저 및 광통신 등 여러 분야에서 쓰일 수 있는 신소재로 각광을 받고 있다.^{1~3)} 그러나 실리카 유리 제조에는 고온이 요구되며 높은 점성으로 인하여 희토류 원소를 doping한 유리재료의 연구에는 한계가 있어 최근에 저온에서도 제조가 가능한 sol-gel법에 의해 희토류 원소를 첨가시키는 유리소재에 대하여 활발히 연구되고 있다.^{2~4,7)} 그러나 이 방법은 금속 alkoxide를 합성하여 가수분해시키는 방법으로 유리소재를 제조하게 되므로 희토류 alkoxide의 합성이 필수적이다.

본 실험에서는 sol-gel법에 의해 희토류 alkoxide를 합성한 후 특성변환 유리를 제조하는 방법을 사용하지 않고 고온의 용해로를 사용하고 시료에 여러 가지 희토류 원소를 첨가한 후 용융시키는 방법으로 시료를 제조하여 생성된 유리의 광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

특성변환유리 제조에 사용한 원료들은 소다유리 제조공정에서 사용하는 것과 동일한 규사, 소다회, 백운석, 석회

석, 장석, 망초의 6가지 원료를 혼합하여 사용하였다. 유리 제조는 규사 70wt%, 소다회 22wt%, 백운석 16wt%, 석회석 8wt%, 장석 2wt%, 망초 1wt%가 되도록 일정하게 조합하고 여기에 순도 99.9% 이상을 가진 10 μm 의 희토류 산화물분말 (Aldrich Co.)을 일정량 첨가하여 제조하였다. 원료들이 균질하게 섞이도록 100mesh 이하로 고른 다음 mixer mill을 사용하여 약 24시간 동안 혼련 시켜 준비하였다. 혼합된 시료는 20g을 취하여 용량 50ml 백금도가니로 옮긴 후 전기로에서 용융 시켜 유리를 제조하였다. 유리 제조를 위해 Elevator type 전기로를 이용하였고, 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 1100 $^{\circ}\text{C}$ 까지 올린 후 10분 동안 유지한 다음 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 1450 $^{\circ}\text{C}$ 까지 노의 온도를 상승시킨 후 2시간동안 유지시켜 원료들이 완전히 용융되도록 하였다. 용융된 유리시료는 600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 내린 후 상온까지 로냉을 시키고, 표면을 4mm두께가 되도록 연마하여 시편을 준비하였다.

제조된 유리시료는 유리단면을 EDX (JEOL, JSM-6400)를 사용하여 원소별로 mapping하여 시료내의 희토류 원소의 분포를 조사하였으며 원료와 제조된 유리시편의 원소분석은 XRF와 PIXE로 함량을 분석하였다. 유리소재 내에서 희토류 원소와 실리카와의 결정구조는 XRD를 사용하여 분석하였다. 시료의 분광특성은 IR (Research Series FTIR, Mattson Instrument Inc., USA), UV/VIS (Lambda 3B, Perkin Elmer, USA) 분광기를 사용하여

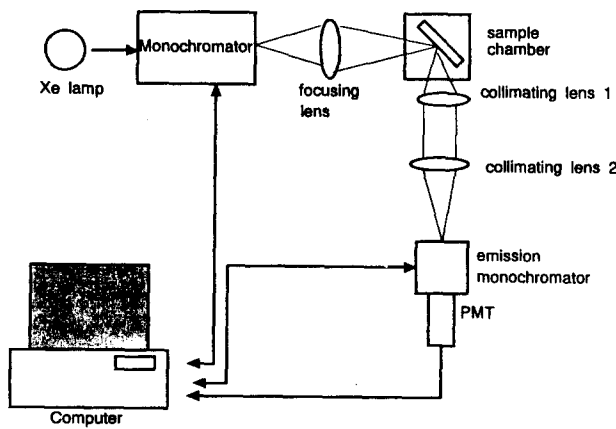


Fig. 1. Schematic diagram of the fluorescence detection system.

광흡수 특성을 조사하였고, 형광특성을 측정하기 위한 측정 장비는 실험실에서 조립한 장비로 태양광과 유사한 백색광을 방출하는 Xe lamp 광원을 사용하였다. 제논방전램프는 Oriels사의 Arc lamp power supply에 연결한 300watt Xe 램프를 사용하였다. 램프로부터 나온 빛은 지름 40mm의 zoom 렌즈로 excitation monochromator의 입사슬릿에 초점을 맞추고 파장별로 골라 사용하였다. 광원 쪽에 사용한 단색광 장치는 GCA/McPERSON사의 제품으로 1,800grooves/mm grating을 사용하여 파장범위 200~800nm까지 사용할 수 있다. 선택적으로 얻어진 들뜨기 광원은 $f/n=1.5$ 인 볼록렌즈를 사용하여 시료에 초점을 맞추었다. 시료에서 방출되는 형광의 측정효율을 높이기 위하여 시료와 검출기 사이에 수집용 렌즈인 $f/n=1.5$ 와 $f/n=7.5$ 인 볼록렌즈를 조합하여 설치하여 빛을 모아 2차 분광기인

Table 1. Major elements concentration of Eu^{3+} doped glasses.

sample	Al	Si	K	Ca	Eu	Fe	Ti(ppm)
1	0.73	40.7	0.56	7.2	0.49	0.15	210
2	0.48	39.5	0.44	8.4	1.87	0.14	240
3	0.36	38.9	0.47	8.6	2.9	0.14	270
4	0.43	39.1	0.50	6.4	4.98	0.10	300
5	0.37	37.3	0.40	8.0	6.6	0.14	76

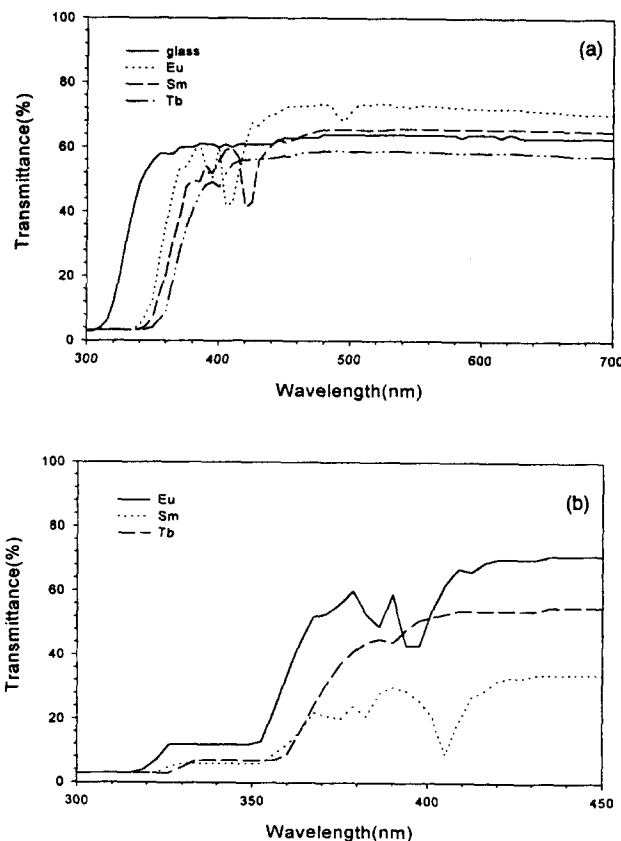


Fig. 2. UV/VIS absorption spectra of the glass samples. (a) scanned 300~700nm, (b)scanned 300~450nm.

emission monochromator (1200groove/mm, focal length = 25cm, Oriels Co.)의 입사슬릿 (slit width = 100 μ m)으로 보내도록 설치하여 시료에서 방출되는 가시광선영역의 형광을 측정하였다. 이상과 같은 형광측정장비는 그림 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

유리시료 조제에 사용된 원료들 중 규사, 백운석, 장식 및 석회석의 주 원소들의 조성을 XRF (Shimadzu, MXF-2100, Japan)로 분석하였으며, 희토류 원소를 첨가하여 만든 유리시료의 성분은 PIXE (Proton Induced X-ray Emission, NEC, 5SDH-2, USA)로 주성분과 첨가한 희토류 원소를 분석하였다. 제조한 유리시편의 주원소를 분석한 결과를 표 1에 나타내었다.

시료의 분광특성

희토류 원소를 첨가한 특성변환 유리의 원소별 분포와 희토류 원소가 유리 매질 내에서 존재하는 형태를 조사하기 위하여 EDX, XRD 측정을 하였다. 유리매질에 첨가된 희토류 원소 중 Eu^{3+} 이 유리매질 내에서의 분포된 상황을 EDX로 mapping한 결과 유리 내에서 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 또한 XRD 분석결과에서 특징피크가 관찰되지 않으므로 Eu^{3+} 이 결정화된 상태로 존재하는 것이 아니라 유리 내에 분산되어 있고 유리의 특성인 비정질 상태를 유지하여 희토류 원소의 첨가에 의해 유리특성이 변형되지 않았음을 알 수가 있었다. 시료의 분광특성은 IR 및

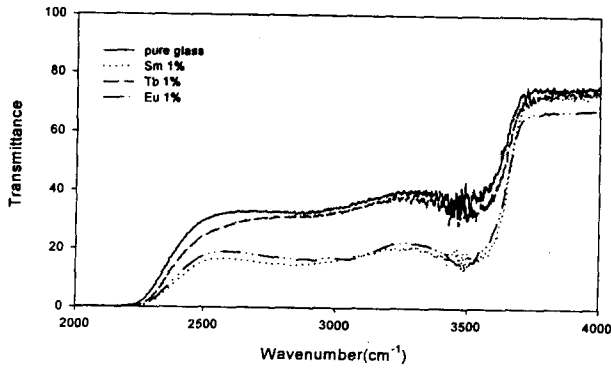


Fig. 3. IR transmittance spectra with rare-earth elements.

UV/VIS 분광기로 측정하였다. 자외선 및 가시광선영역에서 빛의 투과율을 UV/VIS 측정할 결과는 그림 2와 같다. 표준유리시료는 실험과정에서 언급한 원료를 혼합하여 제조한 시편을 사용하였으며, 자외선 및 가시광선 영역인 300nm부터 700nm까지의 파장영역에서의 흡수파장을 조사한 결과 약 350nm 보다 짧은 파장을 갖는 광원은 대부분 유리시편에 의해 흡수되거나 반사되어 유리매질을 투과하지 못하는 것을 알 수 있었다. 그림 2에서 순수한 유리 및 Tb³⁺를 첨가한 경우는 비슷한 흡수특성을 나타내고 있으나 Tb³⁺의 경우 390nm 부근에서 약간의 흡수현상이 나타나고 있다. 그러나 Eu³⁺과 Sm³⁺를 첨가한 유리의 경우 350nm~400nm사이에 광을 흡수하는 현상이 나타났다. 그림 2의 (b)에서 350nm~450nm까지 확대한 그림을 보면 Eu와 Sm의 흡수현상이 뚜렷이 구별이 된다. 그리고 순수한 유리의 경우 약 300nm 이상에서 광이 투과되거나 희토류를 첨가한 시료의 경우 350nm 이상에서 광이 투과되었다. 희토류를 첨가한 시료와 순수한 유리시료와의 흡광도의 차이가 발생하는 이유는 희토류 시료에 의한 광특성이 변하여 나타날 수도 있으나 그 원인에 대해서는 확인할 수가 없었다.

적외선 영역에서의 분광특성을 400cm⁻¹~4000cm⁻¹ 파장영역에서 조사한 IR 분석결과 유리시편이 두꺼워 1100cm⁻¹ 부근에서 Si-O-Si stretching vibration에 의한 피크는 관찰이 되지 않았으며 약 2300cm⁻¹ 미만의 장파장영역까지는 유리시편을 투과하지 못하였다. 그리고 첨가된 희토류 원소인 Eu³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺의 함량에 따른 적외선영역의 투과스펙트럼은 함량변화에 따른 투과율차이가 크게 변하지 않았다. 그러나 그림 3에서 같은 함량의 희토류원소 1%를 첨가한 유리시편의 IR 스펙트럼을 보면 순수한 유리와 희토류원소를 첨가한 경우의 적외선투과율이 현저히 변하는 것을 알 수가 있다. 그림 3에서 순수한 유리와 Tb를 첨가한 유리의 경우 투과율의 차이가 크게 다르지는 않으나 Eu³⁺과 Sm³⁺를 첨가한 경우 2500~3500cm⁻¹영역에서 투과율이 약 20% 정도 감소하는 것으로 나타나고 있다.

형광특성

희토류 원소를 첨가한 유리시료의 형광특성을 형광측정장치를 이용하여 조사하였다. 유리소재 내에서 3가의 희토류 원소들의 일반적인 f-f 전이과정은 표 2와 같다. 이들 원

소들 중 광합성에 이용되는 600nm 부근에서 형광을 방출하는 원소들인 Eu³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺의 3가지 원소들을 함유한 유리시편을 제작하고 Xe 램프를 광원으로 사용하여 형광특성을 측정하였다. 형광 측정결과 Eu³⁺, Sm³⁺의 경우 붉은 빛의 형광이 관측되었으며, Tb³⁺의 경우 노란 색의 형광이 관측되었다.

각 희토류 원소의 excitation과 emission 파장을 관측하기 위하여 Eu³⁺의 경우 610nm에 측정파장을 고정시키고 excitation 파장을 300~500nm까지 변화시키며 관측한 결과와 최대의 흡광파장인 462nm에 광원을 고정시키고 유리시편에서 방출되는 형광을 500~700nm까지 측정할 결과는 그림 4에 나타내었다. Eu³⁺의 흡수 및 방출 스펙트럼을 관측한 결과 ⁵D₀→⁷F₂의 전이인 462nm에서 빛을 흡수하여 618nm에서 가장 강한 형광이 방출되는 것을 알 수가 있었다. Sm³⁺의 경우도 Eu³⁺과 같은 파장대에서 형광측정실험을 한 결과 흡광 및 방출 스펙트럼을 그림 5에 나타내었다. Sm³⁺의 경우 468nm에서 가장 강한 흡광파장이

Table 2. Luminescence wavelength and transition level of tri-valent rare-earth ions in silicate glass.

Ion	Luminescence wavelength(nm)	Transition level
Sm ³⁺	599,(561, 564)	⁴ F _{3/2} → ⁶ H
Eu ³⁺	589(610)	⁵ D ₀ → ⁷ F
Tb ³⁺	547(540)	⁵ D ₄ → ⁷ F ₅ (⁷ F ₄)

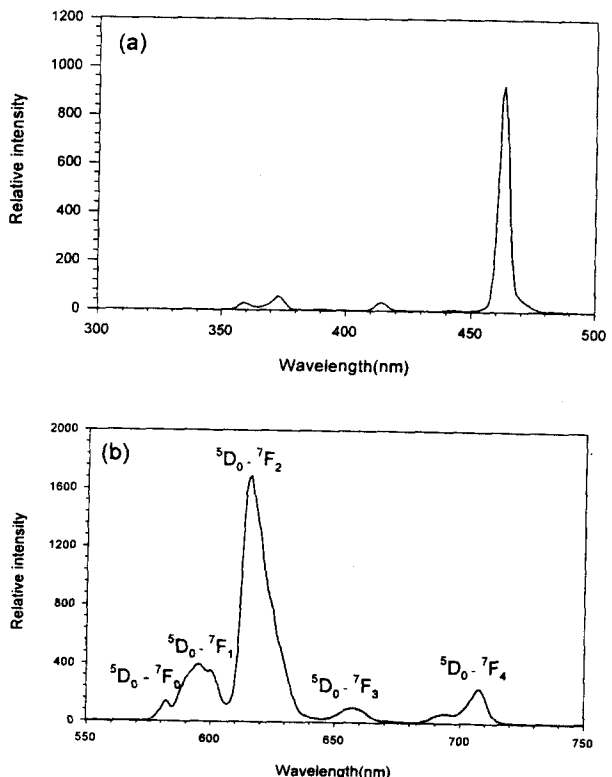


Fig. 4. Excitation(a) and emission(b) spectrum of Eu³⁺ ion in silicate glass.

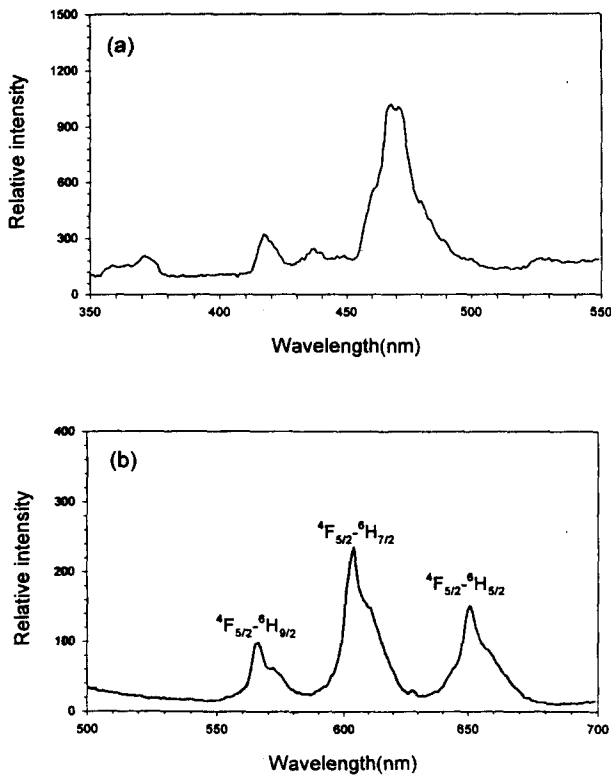


Fig. 5. Excitation(a) and emission(b) spectrum of Sm^{3+} ion in silicate glass.

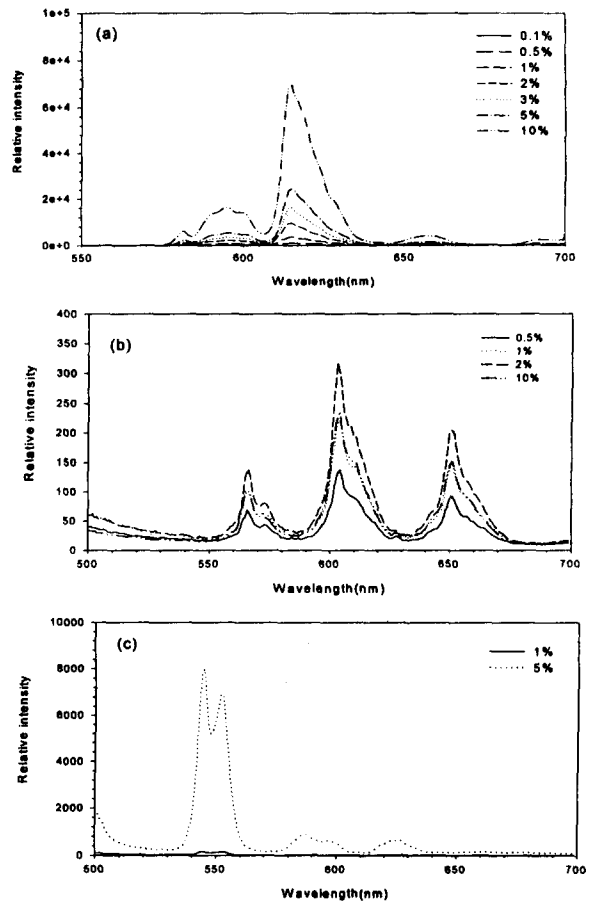


Fig. 7. Fluorescence intensity variation with rare-earth element concentration. (a) Eu, (b) Sm, and (c) Tb

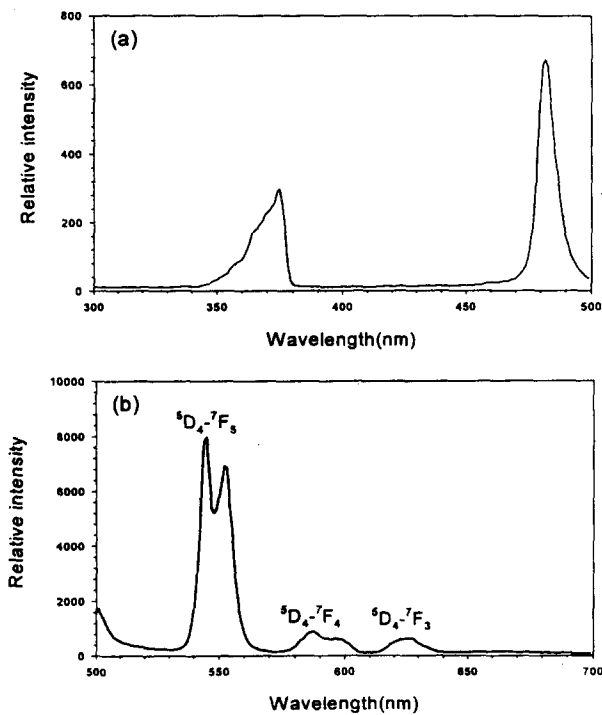


Fig. 6. Excitation(a) and emission(b) spectrum of Tb^{3+} ion in silicate glass.

관측되었으며, 이 파장을 흡수하여 나오는 형광은 566, 604, 651nm의 세 파장이 관측이 되었으며 604nm에서 방출되는 형광의 세기가 가장 강하였다. 이 결과로 Sm^{3+} 의

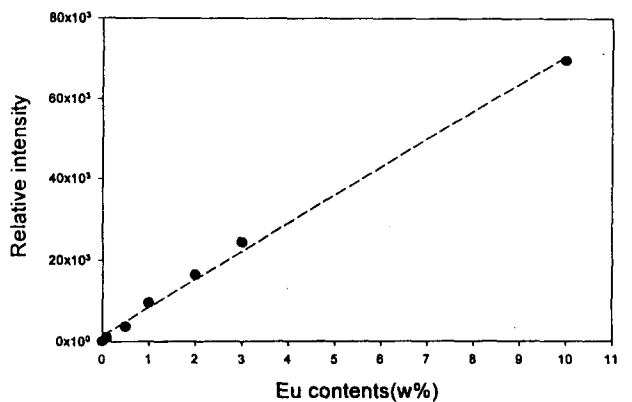


Fig. 8. Fluorescence intensity relation vs. Eu contents.

형광전이는 $4F_{5/2} \rightarrow 6H_{7/2}$ 를 통해 가장 강한 형광이 방출되었다. Tb의 경우에는 375, 482nm의 파장을 흡수하고 482nm에서 흡수한 파장에서 방출되는 형광은 545, 552의 두 개의 큰 형광피크와 587, 626nm의 파장에서 방출되는 작은 피크를 관찰할 수 있었으며, 이 결과를 그림 6에 나타내었다. Tb^{3+} 의 흡수 및 방출 스펙트럼에서 $5D_4 \rightarrow 7F_5$ 전이를 통해 가장 강한 형광이 방출되는 것을 알 수가 있었다.

Sm^{3+} 의 경우 같은 농도에서 형광의 세기는 Eu^{3+} 에 비하여 1/10 정도로 낮았으며 형광의 세기는 0.5~10% 농도범위에서 농도에 비례하여 계속 증가하였다. Eu^{3+} 의 경우에

도 0.1~10% 농도범위까지 함량을 변화시키며 형광세기를 측정하였으나 10%의 함량 변화까지 형광의 세기가 포화되지 않고 계속 증가하였다. 희토류 원소의 농도변화에 따른 형광세기변화를 그림 7에 나타내었으며, 그림 8에 희토류 원소 중 Eu^{3+} 의 최대의 형광피크인 618nm에서 관측된 농도변화에 따른 형광세기를 plotting한 결과를 나타내었다. 형광의 세기가 농도증가와 비례하여 계속 증가하는 것을 1차 regression fitting 한 결과와 비교하면 잘 알 수가 있다.

4. 결 론

판유리에 희토류 원소를 첨가한 경우의 광특성을 측정하였다. 희토류 산화물을 유리원료와 함께 용융시켜 제조한 4mm 두께의 유리시편의 광특성의 UV/VIS, IR 스펙트럼에서 희토류 원소를 첨가하더라도 광흡수 변화는 관찰되지 않았다. 그러나 가시광선영역인 300~700nm사이에서 희토류 원소에 의한 형광특성이 관찰되었다. 유리시료에 Eu, Sm과 Tb의 산화물을 첨가하여 제조한 유리시편의 형광특성에서 400~500nm부근에서 광을 흡수하여 600nm부근에서 형광을 방출하였다. 형광측정장치를 사용하여 각 원소별 광전이 과정을 조사한 결과 Eu^{3+} 은 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에서 가장 강한 형광을 방출하였으며, Sm^{3+} 의 경우 $4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 전이에서, Tb^{3+} 의 경우는 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 전이에서 가장 강한 형

광을 방출하는 것이 관찰되었다. 또한 희토류 원소의 함량을 10wt% 까지 유리시료에 첨가하더라도 형광의 세기는 포화가 되지 않고 함량에 비례하여 증가하였다.

참 고 문 헌

1. H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrt, J. Non-Cryst. Solids, **183** (1995) 191.
2. Xianping Fan, Minquan Wang, Guohong Xiong, Materials Letters, **27** (1996) 177.
3. Brandon T. Stone, Kevin L. Bray, J. Non-Cryst. Solids, **197** (1996) 136.
4. Masayuki Nogami, Yoshihiro Abe, J. Non-Cryst. Solids, **197** (1995) 73.
5. Xuelu Zou, Hisayoshi Toratani, J. Non-Cryst. Solids, **181** (1995) 87.
6. Xuelu Zou, Aki Shikida, Hiroaki Yanagita, Hisayoshi Toratani, J. Non-Cryst. Solids, **181** (1995) 100.
7. Neil D. Koone, T.W. Zerda, J. Non-Cryst. Solids, **183** (1995) 243.
8. A. Renuka Devi, C.K. Jayasankar, J. Non-Cryst. Solids, **197** (1995) 111.