

A study on the heat treatment effect upon luminous properties of oxy-fluoride glass doped with TiO₂

Heesu Woo and Seung-Gu Kang[†]

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

(Received November 3, 2020)

(Revised November 18, 2020)

(Accepted November 18, 2020)

Abstract In this study, the optical properties of CaF₂-Al₂O₃-B₂O₃-TiO₂ (CABT) system glass doped with rare earth ion, that is used in various light devices due to its excellent luminous properties, were analyzed as a function of kind of crystal phases formed and size of crystals generated in the glass matrix. TiO₂ was added to control nucleation and crystallization, and Eu₂O₃ was added to enhance the luminescence characteristics. DTA analysis was performed to confirm the heat treatment condition of crystal generation, and XRD and SEM analysis were carried out for the crystal phase change of nanometer size. As a result of the analysis, the luminous properties of oxy-fluoride-based glass were improved due to crystallization of nanometer size, but was rather degraded when excessively large crystals were generated.

Key words TiO₂, Oxy-fluoride, Photoluminescence, Rare-earth ion, CaF₂, Nano-crystal

TiO₂가 첨가된 oxy-fluoride 계 유리의 발광특성에 미치는 열처리 효과 연구

우희수, 강승구[†]

경기대학교 신소재공학과, 수원, 16227

(2020년 11월 3일 접수)

(2020년 11월 18일 심사완료)

(2020년 11월 18일 게재확정)

요약 본 연구에서는 광 발광특성이 우수하여 각종 광장치에 사용되고 있는 CaF₂-Al₂O₃-B₂O₃-TiO₂(CABT) 계 유리의 열처리 조건 및 결정상 생성에 따른 광학적 특성을 연구하였다. CAB 유리의 핵형성 및 결정성장을 제어하기 위해 핵형성제 TiO₂를 첨가하고, 발광 특성을 향상시키기 위해 희토류 이온 Eu₂O₃를 첨가하였다. 열처리 조건에 따른 결정 성장 특성을 확인하기 위해 DTA 분석을 수행하였으며, 이에 따른 나노 크기 결정상 변화에 대한 XRD 및 SEM 분석을 수행하였다. 분석 결과 100 nm 크기의 결정생성은 발광강도를 향상시키지만 그 이상의 큰 결정 입자생성은 오히려 발광 특성을 저하시켰다.

1. 서론

지난 수십 년 동안 결정화유리(glass-ceramics) 제품은 그 높은 투명성과 화학적 내구성, 성형성 등의 장점으로 인해 일상생활은 물론 특수 분야에도 널리 사용되어 왔다. 최근에는 환경과 에너지 부분, 광학, 반도체 부분에 결정화유리가 많이 사용되는 추세인데, 특히 광학 유리 분야에서 사용이 크게 확대되고 있다[1]. B₂O₃는 유리 공업에서 중요한 유리 형성제 및 용제로서 사용된다. B₂O₃ 성분이 풍부한 유리 용해물은 점성이 다소 높다는

단점이 있으나 결정체 형태에서는 선형 및 비선형 광학 특성을 가지고 있어 봉산이 포함된 유리는 광전자 센서, 광학 및 전자 장치용 레이저, 인광기 등에 사용된다[2,3].

한편 F 이온이 포함된 불소 유리는 낮은 포논 에너지로 인해 희토류 이온을 도핑할 경우 우수한 광발광 특성을 나타내는 특징이 있다. 그러나 불소유리는 열 안정성 및 내수성이 낮고 용융 과정을 거치면서 유리 내부의 불소 성분이 휘발될 수 있다는 문제점이 있다[4]. 이를 해결하기 위해 불소 유리에 Al₂O₃를 첨가함으로써, 불소 손실을 줄이는 oxy-fluoride계 유리가 주목을 받고 있다. Oxy-fluoride계 유리는 낮은 포논 에너지와 높은 희토류 이온 용해도를 가지고 있어 형광 수명이 길다는 등의 향상된 발광특성을 나타낸다[5].

[†]Corresponding author

E-mail: sgkang@kgu.ac.kr

희토류 이온으로 도핑된 유리질 발광체에 관해서는 많은 분야에서 연구가 진행되어오고 있는데 Oxy-fluoride 계 유리에 도핑되는 대표적인 희토류 이온은 Eu³⁺[6], Er³⁺[7], Dy³⁺[2,8], Sm³⁺[9] 등이 있다. Oxy-fluoride 계 유리의 나노 결정화를 유도하기 위해 여러 핵형성제가 사용되고 있으나 그 중, 전이금속인 TiO₂는 높은 화학적 안정성, 비독성, 우수한 핵형성 능력으로 인해 전기 및 광학용 특수유리에서 핵형성제의 원료로 주로 사용된다[10].

B₂O₃ 기반 유리 매트릭스에서 TiO₂는 Ti⁴⁺ 이온 상태로 존재하며 TiO₄, TiO₆ 및 TiO₃ 형태의 구조 단위체로 유리 네트워크에 참여한다. Eu₂O₃가 도핑된 유리에 TiO₂를 첨가시켜 열처리 반응을 진행하면 유리 내부에서 Eu-O-Ti 결합을 형성하여 발광 효율을 증진시킨다고 알려져 있다[11,12].

Ti⁴⁺가 포함된 붕산염 유리에 대한 연구결과는 많이 발표되었지만, oxy-fluoride 계 붕산염 유리에 대한 연구는 상대적으로 많이 수행되지 않았다. 따라서 본 논문에서는 화학적 내구성 및 발광특성이 우수한 oxy-fluoride 계 붕산염 유리 중 CaF₂-Al₂O₃-B₂O₃ 계 유리를 선정하고 이에 Eu₂O₃와 TiO₂를 첨가하여 열처리 조건 및 나노 결정상 생성에 따른 photoluminescence 변화에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

CaF₂-Al₂O₃-B₂O₃-TiO₂(CABT) 계 유리 제조를 위한 원료로 CaF₂(Kojundo Chemical Co., 99.9%), Al₂O₃(Kojundo Chemical Co., 99.9%), B₂O₃(Samchun Pure Chemical Co., 99.9%), TiO₂(Kojundo Chemical Co., 99.9%), Eu₂O₃(Kojundo Chemical Co., 99.%)를 사용하였다. 모분말 조성은 CaF₂, Al₂O₃, B₂O₃의 몰비를 각각 3 : 2 : 5로 정하되, 핵형성제 TiO₂ 1 mol%를 CaF₂와 치환하기 위하여 추가로 첨가하였다.

준비된 분말을 지르코니아 볼로 24시간 동안 분쇄 및 혼합과정을 진행한 후, 알루미늄 도가니에 담아 전기로에서 1300°C로 1시간 동안 용융한 후, 300°C로 가열된 흑연몰드에 부어 유리질 CABT 계 시편을 제조하였다. CABT 계 유리를 45 μm 이하 크기로 분쇄하여 승온속도 10°C/min으로 DTA(Differential Thermal Analysis, Seiko Exstar 6000) 분석을 통해 유리전이온도(T_g), 유리연화온도(T_s), 그리고 결정화 온도(T_p)를 찾아내었다.

모유리의 DTA 그래프를 통해 얻어진 CABT 계 유리의 유리전이온도와 결정성장 최대온도 사이 구간에서 몇 가지 온도를 설정 후 그에 따른 열처리를 진행하여 결정화유리를 제조하였다. 자세한 온도 및 시간 조건은 '결

과 및 고찰'부분에서 상세히 나타내었다. 제조한 결정화 유리의 결정상 분석을 위해 XRD(X-Ray Diffraction analysis, Pan'alytical, X'pertpro, Netherlands)로 분석하였다. 이때, 열처리한 각 시편들은 내부응력 제거를 위해서 유리전이온도에서 30분 동안 열처리를 진행하였다.

열처리 온도에 따른 미세구조 분석을 위해 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, NanoSEM 450, Nova Co.)를 이용하였다. 분석 전에 시편 표면을 3 wt% hydrofluoric acid(HF)로 20초간 에칭하였다. 또한 제조한 결정화 유리들에 대하여 PL(Photo-luminescence, PSI, Darsa-5000)로 400~780 nm 영역에서의 발광특성을 관찰하였다. 여기원으로는 500 W 제논 램프를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

모유리의 DTA 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. 유리전이온도는 560.8°C, 유리연화점은 593.8°C 결정성장 시작온도는 647.7°C 그리고 결정성장 최대온도는 728.3°C로 나타내었다. 나노크기 결정성장기에 따라 발광 특성을 분석하기 위해서 본 연구에서는 열처리 온도 구간을 첫 번째 결정성장 시작온도 보다 낮은 600°C부터 640°C까지로 선택하였다.

CABT 계 유리의 열처리에 따른 온도별 XRD 분석 결과 값을 Fig. 2에 나타내었다. 열처리 시간은 4 h으로 고정하였다. 급냉하여 얻어진 모유리는 완전한 비정질 형태로 나타났으며, 600~610°C 범위 온도에서 열처리된 시편은 모유리와 마찬가지로 결정피크가 발생하지 않은 형태로 발현되었다.

620°C로 열처리된 시편에서 아주 미세한 피크가 발생되며 이는 CaF₂(calcium fluoride) 결정상으로 분석되었

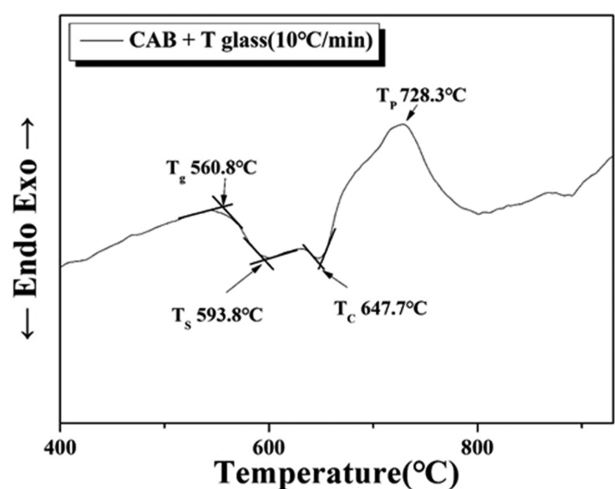


Fig. 1. DTA result of CaF₂-Al₂O₃-B₂O₃-TiO₂ (CABT) glass system measured at heating rate of 10°C/min.

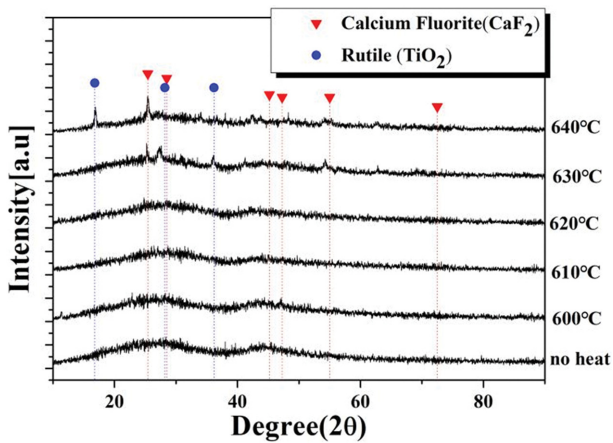


Fig. 2. XRD result of $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{:Eu}$ glass-ceramics heat treated at 600~640°C for 4 h.

다. 630°C 온도 이상에서 CaF_2 와 TiO_2 2개의 결정상이 발현됨을 확인하였으며, 열처리 온도가 높아질수록 결정상 피크강도가 높아지는 경향을 나타내었다. 이는 열처리 온도가 DTA에서 분석된 결정성장 시작 온도인 647.7°C에 가까울수록 결정이 더 잘 생성되는 것으로 판단되나, 핵형성제로 첨가된 TiO_2 가 별도의 결정상으로 나타나는 것에 대한 자세한 메카니즘은 별도의 연구가 필요할 것으로 생각된다.

XRD 결정상 분석을 바탕으로 온도별 열처리에 따른 시편의 SEM 분석을 진행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 전체적으로 결정상이 발현된 형태를 보였으며, 600~610°C로 열처리된 시편의 경우 100~200 nm의 크기로 구형 입자 결정상이 형성되었다. 그러나 600~610°C로 열처리된 시편의 결정상은 그 크기 및 생성량이 매우

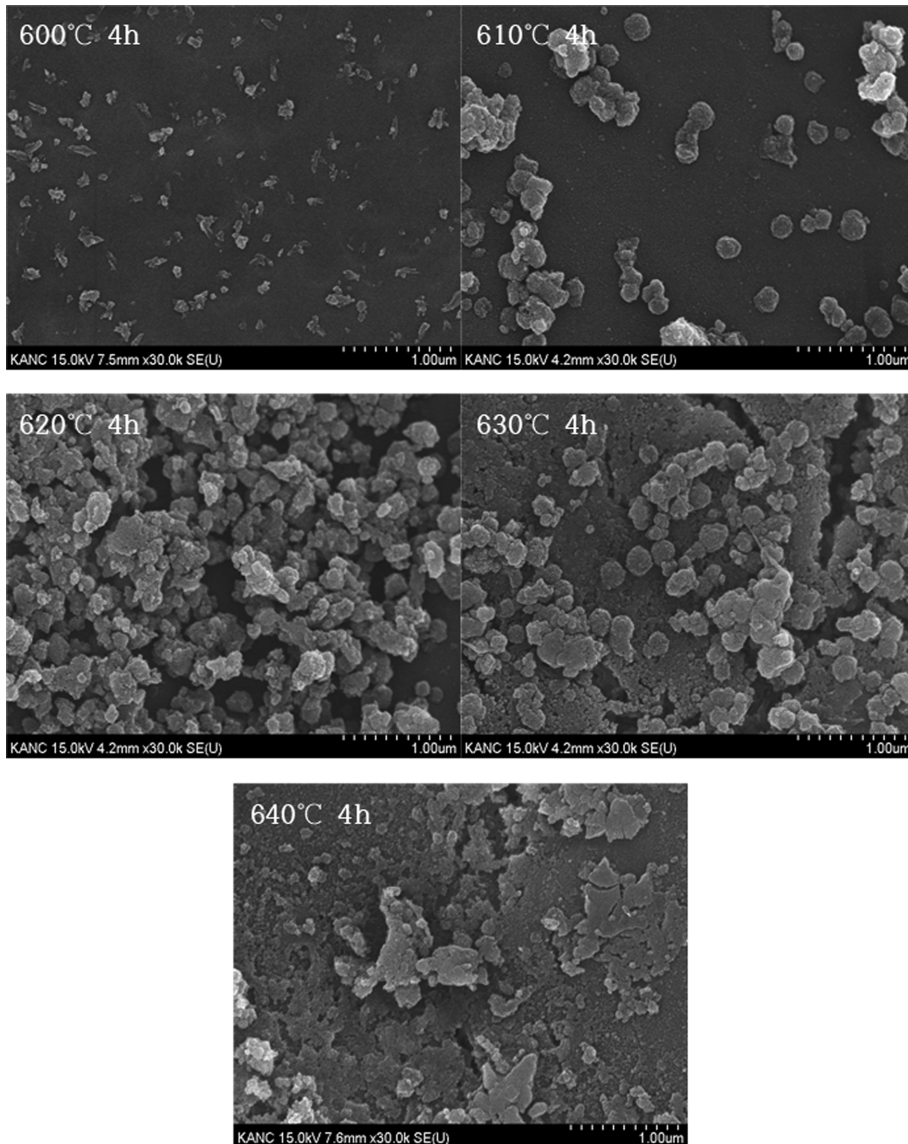


Fig. 3. SEM result of $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{:Eu}$ glass-ceramics heat treated at 600~640°C for 4 h.

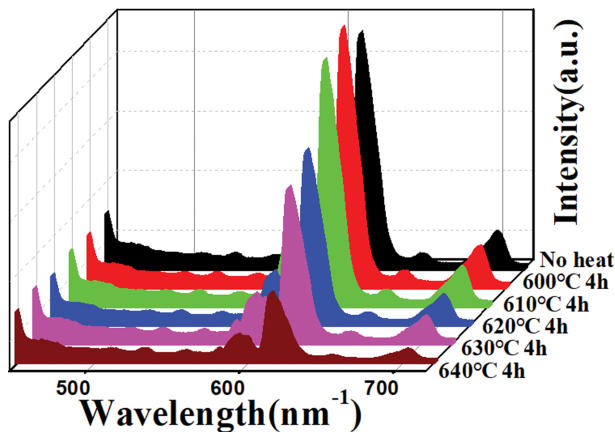


Fig. 4. PL spectrum results of CaF₂-Al₂O₃-B₂O₃-TiO₂:Eu glass ceramics heat treated at various temperatures for 4 h.

적어 XRD 분석에서 검출되지 않았다(Fig. 2). 열처리 온도가 올라갈수록 결정성장이 크게 일어나며 결정크기가 1 μm에 가까워짐을 보였다. 그에 따라 결정화유리의 투명성이 저하되는 현상을 육안상으로 관찰할 수 있었다.

CABT계 결정화유리의 PL(Photo-Luminescence) 분석 결과 값을 Fig. 4에 나타내었다. 모든 시편에서 615 nm의 파장값에서 가장 높은 강도의 빛이 방출되었다. 이를 바탕으로 정확한 여기파장을 찾기 위해 200~450 nm 범위 내에서 여러 파장의 빛을 결정화유리에 조사했을 때, 시편에서 방출되는 빛 중 가장 높은 발광 강도를 나타내는 여기 파장은 395 nm로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 제조된 결정화유리를 발광시키기 위한 여기 파장을 395 nm로 정하였다.

비정질 시편에 비해 600°C/4 h으로 열처리된 시편의 PL 강도 값이 높게 나타났다. 그러나 그 이상의 온도로 열처리할 경우 온도가 증가할수록 그 발광 강도값이 감소하는 경향을 나타내었다.

600°C로 열처리된 시편에 생성된 수 나노미터 크기의 결정상은, DTA 결과(Fig. 1)에서 얻은 결정화 시작 온도인 647.7°C 그리고 결정성장 최대온도인 728.3°C보다 매우 낮은 온도에서 열처리 된 것이고, 또한 XRD 패턴(Fig. 2)에서는 결정피크가 검출되지 않았던 경우이다. 즉, 600°C의 낮은 온도로 열처리된 시편에 생성된 수 나노미터 크기의 결정상은 분석기기로는 검출할 수 없었다. 그럼에도 불구하고 비정질 시편에 비해 높은 PL 강도 값을 나타낸 것으로 보아, 나노미터 결정이 광학특성을 향상시킨 것으로 판단된다.

Calcium difluoride 결정상에 존재하는 F⁻ 이온은 낮은 포논에너지로 인하여 europium oxide의 에너지 전이를 도와주는 역할을 한다. 특히 균일하게 분포된 CaF₂ 나노결정의 형성은 유리 매트릭스 내의 Eu³⁺ 이온의 응집을 억제하면서 분산성을 높여서 발광특성을 향상시키는 것

으로 알려져 있다. 하지만 과도한 열처리가 진행될 경우 calcium difluoride 결정상이 크게 성장하면서 Eu³⁺ 이온들을 응집시켜 클러스터를 형성함으로써 발광 강도를 감소시키게 된다[13]. 또한 630°C 이상으로 열처리된 시편에서는 CaF₂ 결정상 이외에도 TiO₂ 결정상이 형성되었다. 이때, 급격하게 발광효율이 감소하는 경향을 나타냈는데, 이로부터 전이 금속 결정상 rutile은 발광과정에서 Eu³⁺와 반응하지 못하고 오히려 발광정도에 부정적인 영향을 미치게 되는 것을 알 수 있다[12,14,15].

4. 결 론

본 연구에서는 oxy-fluoride 계 유리인 CaF₂-Al₂O₃-B₂O₃-TiO₂:Eu³⁺에 TiO₂를 첨가하여 열처리 온도에 따른 발광 효율을 연구하였다. 낮은 포논에너지 특성을 가져 발광특성을 증폭시키는 calcium fluoride 결정화 유리를 제조하였고, 이로부터 결정화거동과 미세구조 특성, 그리고 발광특성을 분석하였다.

DTA 분석을 통해 설정한 열처리조건을 바탕으로 결정화유리를 제작 후, 그에 따른 XRD 분석을 한 결과, calcium difluoride 결정상과 rutile이 확인되었으며 열처리 온도가 증가할수록 XRD 패턴상의 피크강도 값도 증가하는 것을 확인하였다. SEM 분석을 통해 600°C에서 수 나노미터 크기의 결정이 형성됨을 확인하였으며, 620°C에서 2가지의 결정상이 형성되고, 그 이후 온도가 높아질수록 결정성장이 진행됨을 확인하였다. PL 분석 결과, 전체적으로 613 nm 부근에서 빛을 방출하였으며, 600°C로 열처리된 시편에 발광강도 값이 최대치를 나타내었으나 그 이상의 열처리 온도에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

본 연구로부터 oxy-fluoride 계 유리의 발광효율을 높이기 위해서는 나노입자 결정성장 제어가 매우 중요함을 알 수 있었다. 또한 향후 TiO₂ 첨가량에 따른 결정상 제어 및 Eu₂O₃의 응집에 따른 발광 특성변화를 추가로 연구할 필요가 있다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2020학년도 경기대학교 대학원 연구원장학 생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

- [1] P.P. Fedorov, "Transparent oxyfluoride glass ceramics",

- J. Fluor. Chem. 172 (2015) 22.
- [2] Y. He, "Photoluminescence properties of Dy³⁺ doped oxyfluoride germanosilicate optical glass-ceramics", Opt. Commun. 315 (2014) 59.
- [3] H. Doweidar, "Structure and properties of CaF₂-B₂O₃ glasses", J. Mater. Sci. 47 (2012) 4028.
- [4] T. Katoa, "Dosimetric, luminescence and scintillation properties of Ce-doped CaF₂-Al₂O₃-B₂O₃ glasses", J. Non-Cryst. Solids 509 (2019) 60.
- [5] Y. Yu, "A new transparent oxyfluoride glass ceramic with improved luminescence", J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 405.
- [6] J. Fu, "Eu²⁺ ions and CaF₂-containing transparent glass-ceramics", Mater. Res. Bull. 37 (2002) 1843.
- [7] Z.-x. Hou, "Synthesis and spectroscopic properties of Er³⁺-doped CaF₂ nanocrystals in transparent oxyfluoride tellurite glass-ceramics", J. Alloys Compd. 514 (2012) 109.
- [8] M. Sk, "Lasing potentialities and white light generation capabilities of Dy³⁺ doped oxy-fluoroborate glasses", J. Lumin. 153 (2014) 382.
- [9] A. A. Ali, "Optical properties of Sm³⁺-doped CaF₂ bis-muth borate glasses", J. Lumin. 129 (2009) 1314.
- [10] P. Naresh, "Optical and dielectric features of zinc oxy-fluoro borate glass ceramics with TiO₂ as crystallizing agent", Ceram. Int. 40 (2014) 2249.
- [11] H. Liu, "Preparation and photoluminescence properties of europium ions doped TiO₂ nanocrystals", J. Nanosci. Nanotech. 13 (2013) 5119.
- [12] N. Rajya Lakshmi, "Influence of TiO₂ ions on spectroscopic properties of oxyfluoride glasses", Mater. Today Proc. 18 (2019) 192.
- [13] G. Zhao, "Study on photoluminescence properties of oxyfluoride germanate Glass", J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2332.
- [14] G.H.A. Melo, "Optical and spectroscopic properties of Eu₂O₃ doped CaBAI glasses", Opt. Mater. 54 (2016) 98.
- [15] W. Han, "The Effect of crystallinity on the photoluminescence of TiO₂ nanoparticles", J. Microelectron. Packag. Soc. 26 (2019) 23.