

청색긴잔광발광체 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 의 합성과 특성

윤명, 정성룡, 조현우

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서 최첨단돌파전을 힘있게 벌려 경제발전과 국방력강화, 인민생활향상에 이바지하는 가치있는 연구성과들을 많이 내놓아야 합니다.》

긴잔광발광재료로는 발광칠갑, 발광섬유, 발광수지, 발광사기 등을 만들어 소방안전, 교통운수, 건축물장식, 계기 등 여러 분야에서 약한 빛표시재료로 리용할수 있으며 최근에는 정보기록, 고에너지복사선탐측 등 그 응용영역이 점차 확대되고있다.[1, 2, 4]

긴잔광발광재료의 합성방법에는 고온고상법, 졸-겔법, 공침법 등이 있는데 여기서 가장 실용적인것은 고온고상법이다. 지금까지 연구된 규산염계긴잔광발광재료는 알루미늄산염계긴잔광발광재료보다 잔광시간은 짧지만 화학적으로 안정하고 내수성과 자외선견딤성이 좋으며 발광색이 다양하여 응용범위가 넓다. 특히 유리, 사기 등에서 응용특성이 알루미늄산염계긴잔광발광재료보다 우월하다.

규산염계긴잔광발광재료중에서 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 는 잔광시간이 비교적 길고 초기밝기가 세므로 이 재료에 대한 연구가 심화되고있다.[3]

우리는 고온고상법으로 청색긴잔광발광체 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 를 합성하고 발광체의 상조성과 발광 및 잔광특성에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 연구하였다.

실험 방법

Eu^{2+} , Dy^{3+} 을 포함하고있는 규산스트론튬마그네시움 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 는 SrCO_3 (99.5%), MgO (99.9%), Eu_2O_3 (99.99%), Dy_2O_3 (99.99%)을 고온고상반응시켜 제조하였다. 이때 미량의 붕산(H_3BO_3 , 99.5%)을 조용제로 첨가하였다. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{2+}, y\text{Dy}^{3+}+z\text{H}_3\text{BO}_3$ (x, y, z 는 몰분률)의 조성에 따라 원료물질들을 평량하여 혼합하였다. 기질조성은 규소함량을 달리하는 방법으로 변화시켰다.

평량한 원료물질들을 혼합하고 여기에 미량의 에타놀을 첨가하여 마뇌절구에서 분쇄하였다. 혼합물을 120℃의 건조로에서 2h동안 건조시킨 다음 900℃, 공기분위기에서 4h동안 예비소성하고 다시 1 200~1 300℃, 흑연분말의 환원성분위기에서 4h동안 소성하였다. 방온도까지 식힌 다음 분쇄하였다.

상분석은 X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)로, 러기 및 발광스펙트르는 형광분광광도계(《RF-5000》)로 측정하였다.

잔광밝기 및 감쇠특성은 방온도에서 잔광밝기측정기로 시료를 어두운 곳에서 24h동안 방치하였다가 색온도 6 500K, 비침도 1 000lx인 광원으로 30min동안 쬔 다음 측정하였다.

실험결과 및 해석

조용제의 영향 각이한 봉산함량에서 합성한 시료들의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 합성한 모든 시료들의 XRD도형은 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 의 표준XRD도형(《JCPDS No. 75-1736》)과 완전히 일치하였다. 즉 봉산함량이 변하여도 기질결정인 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 이 얻어지며 다른 불순물상들은 존재하지 않는다. 또한 활성화제인 Eu^{2+} 와 공활성제인 Dy^{3+} 의 첨가에 의해서도 주결정상이 달라지지 않았다.

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 은 SrCO_3 이 분해되어 생긴 SrO 와 MgO , SiO_2 이 반응하여 생긴 규산염들이 다시 서로 작용하여 형성된다. XRD도형에서 이러한 중간상들의 회절봉우리가 나타나지 않으므로 1 300°C에서 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 이 성과적으로 형성된다는것을 알수 있다.

또한 같은 봉산함량에서 소성온도가 높아질수록 시료의 결정화도가 더욱 높아진다.

$\text{Sr}_{1.97}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.01\text{Eu}^{2+},0.02\text{Dy}^{3+}+z\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 러기 및 발광스펙트르는 그림 2와 같다.

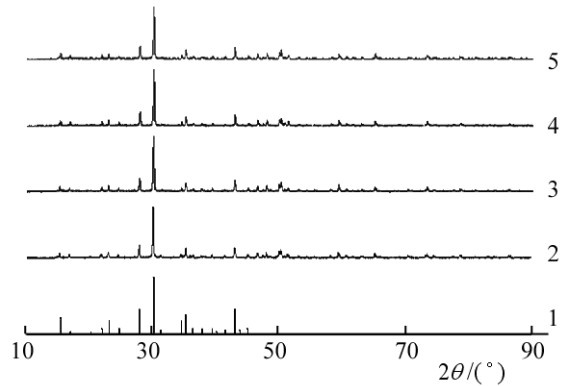


그림 1. 각이한 봉산함량에서 합성한 시료들의 XRD도형

1-5는 봉산의 물분율이 각각 0, 7.5, 15.0, 22.5, 30.0인 경우

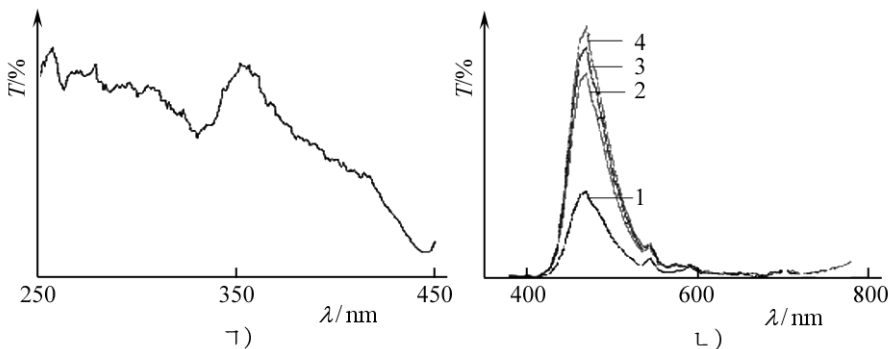


그림 2. $\text{Sr}_{1.97}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.01\text{Eu}^{2+},0.02\text{Dy}^{3+}+z\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 러기(㉠), $z=30.0$ 및 발광스펙트르(㉡)
1-4는 z 가 각각 7.5, 15.0, 22.5, 30.0인 경우

그림 2에서 보는바와 같이 Eu^{2+} 의 특성러기봉우리는 355nm근방에서 나타나며 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 가 250~450nm범위의 넓은 파장에서 러기될수 있다는것을 알수 있다.

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 의 발광스펙트르도 넓은 띠의 연속스펙트르이며 봉우리위치는 470nm 근방에 있다.

Dy^{3+} 의 특징적인 발광봉우리가 나타나지 않은것은 Dy^{3+} 이 시료에서 발광중심이 아니라는것을 보여준다. Eu^{2+} 의 특성봉우리와 함께 세기가 약한 약간의 Eu^{3+} 의 특성봉우리들이 나타나는데 이것은 Eu^{3+} 이 완전히 환원되지 못하였기때문이다.[5]

또한 봉산의 물분율이 증가함에 따라 제조한 발광시료의 발광세기가 점차 세지며 증가뒹이 작아진다. 그러나 봉산의 량이 지내 많으면 소결과정에 액상을 형성하면서 발광시료중

에 비교적 많은 불순물결정과 유리상을 형성함으로써 재료의 발광특성에 영향을 미친다.

붕산의 물분율이 30mol%일 때 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 의 발광특성이 가장 좋다.

각이한 온도에서 합성한 $\text{Sr}_{1.97}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.01\text{Eu}^{2+}, 0.02\text{Dy}^{3+}+30\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 잔광감쇠곡선은 그림 3과 같다.

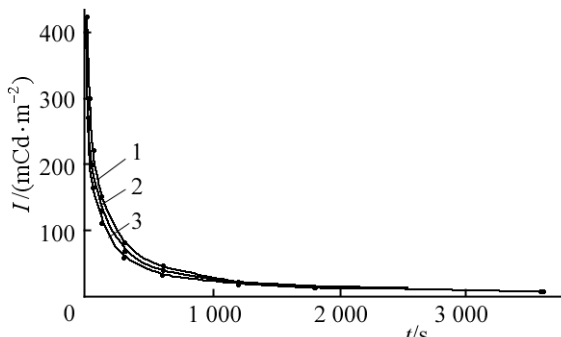


그림 3. 각이한 온도에서 합성한 $\text{Sr}_{1.97}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.01\text{Eu}^{2+}, 0.02\text{Dy}^{3+}+30\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 잔광감쇠곡선
1-3은 소성온도가 각각 1 200, 1 250, 1 300°C인 경우

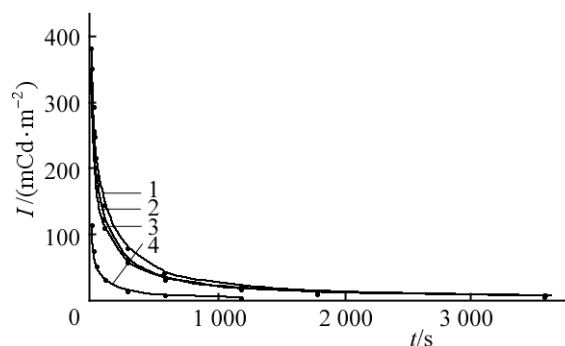


그림 4. $y/x=2$ 일 때 발광체들의 잔광감쇠곡선
1-4는 x 가 각각 0.005, 0.010, 0.020, 0.040인 경우

그림 4에서 보는바와 같이 Eu^{2+} 의 농도가 증가하다가 0.010이상에서는 다시 감소한다. 즉 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.01\text{Eu}^{2+}, 0.02\text{Dy}^{3+}$ 의 잔광특성이 다른 시료들보다 좋다.

그림 5에서 보는바와 같이 y/x 가 2일 때 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 의 잔광특성이 가장 좋으며 그 이상에서는 잔광특성이 떨어진다.

기질의 영향 Si의 함량에 따르는 $\text{Sr}_{1.97}\text{MgSi}_n\text{O}_{3+2n}:0.01\text{Eu}^{2+}, 0.02\text{Dy}^{3+}+30\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 XRD도형은 그림 6과 같다.

그림 6에서 보는바와 같이 모든 시료가 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 의 단일상으로 되어있으며 불순물의 회절봉우리는 나타나지 않았다. 또한 규소함량이 많아질수록 시료들의 결정화도가 높아진다는것을 알수 있다.

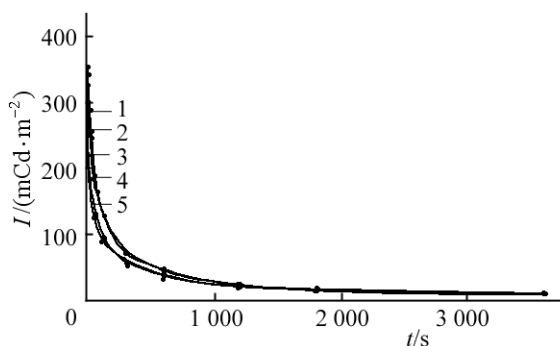


그림 5. $x=0.005$ 일 때 발광체들의 잔광감쇠곡선
1-5는 y/x 가 각각 1, 2, 4, 6, 8인 경우

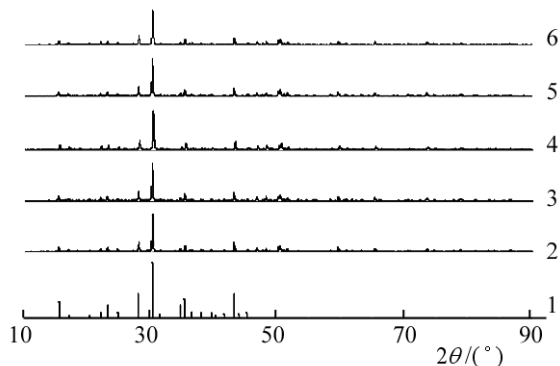


그림 6. $\text{Sr}_{1.97}\text{MgSi}_n\text{O}_{3+2n}:0.01\text{Eu}^{2+}, 0.02\text{Dy}^{3+}+30\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 XRD도형

1-6은 n 이 각각 2.0, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2인 경우

규소함량에 따르는 $\text{Sr}_{1.97}\text{MgSi}_n\text{O}_{3+2n}:\text{0.01Eu}^{2+},\text{0.02Dy}^{3+}+30\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 발광스펙트럼과 잔광감쇠곡선은 그림 7과 같다.

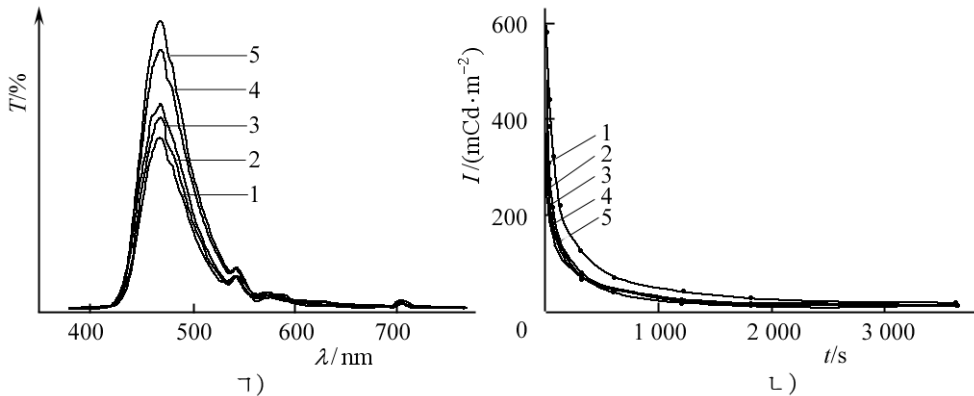


그림 7. $\text{Sr}_{1.97}\text{MgSi}_n\text{O}_{3+2n}:\text{0.01Eu}^{2+},\text{0.02Dy}^{3+}+30\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 발광스펙트럼(㉠)과 잔광감쇠곡선(㉡))
1-5는 n 이 각각 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2인 경우

그림 7에서 보는바와 같이 시료의 발광세기는 규소함량이 많아짐에 따라 점차적으로 세지며 규소의 함량이 화학량론조성보다 많아질 때 발광세기는 크게 증가하지 않는다.

또한 시료의 잔광시간, 잔광초기밝기는 모두 규소함량이 많아짐에 따라 증가한다. $n=2.2$ 인 시료의 잔광시간이 가장 길며 초기밝기도 제일 세다.

맺 는 말

우리는 고온고상법으로 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 를 합성하고 상조성과 려기 및 발광스펙트럼, 잔광감쇠특성을 검토하여 가장 합리적인 합성조건을 밝혔다.

조용제로 붕산을 30mol%, 소성온도 1 250℃, 활성제로 Eu^{2+} , 보조활성제로 Dy^{3+} , 물질량비 2, Eu^{2+} 의 량이 0.01mol%, Si의 량이 2.2mol%일 때 합성한 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 의 잔광시간이 길고 초기밝기도 세다.

참 고 문 헌

- [1] K. V. Eeckhout et al.; Materials, **3**, 2536, 2010.
- [2] 陈小博 等; 材料导报, **23**, 11, 11, 2009.
- [3] 蔡进军 等; 化工技术与开发, **38**, 8, 13, 2009.
- [4] 陈小博 等; 无机化学学报, **26**, 79, 2010.
- [5] 刘兵 等; 中国陶瓷, **49**, 1, 27, 2013.

주체105(2016)년 2월 5일 원고접수

Synthesis and Characteristics of Blue Persistent Luminescence $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$

Yun Myong, Jong Song Ryong and Jo Hyon U

We synthesized blue persistent luminescence $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ by using high temperature-solid phase method.

The optimal conditions is as follows: the amount of H_3BO_3 , Eu^{2+} , Dy^{3+} and Si are individually 30, 0.01, 0.02 and 2.2mol% and the temperature is 1 250°C.

Key words: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, high temperature-solid phase method, blue persistent luminescence