

Ba₄(Si₃O₈)₂:Eu²⁺ 형광체의 합성과 특성에 대한 연구

윤명, 정성룡, 한영남

긴잔광발광재료는 러기에너지를 저축하였다가 광원을 끈 후에 천천히 빛을 내보낼 수 있는 재료이며 특히 가시선대역의 러기과장을 가지는 긴잔광발광재료들은 조명재료, 야간표시소자, 축광재료로 조명과 련관된 많은 분야들에서 광범히 리용되고있다.

규산염계형광체인 Ba₄(Si₃O₈)₂:Eu²⁺는 기질안정성과 가시선대역에서의 러기 및 발광특성이 아주 좋으며 우수한 내수성과 Dy³⁺을 공침가하면 10h이상에 달하는 긴 잔광시간을 가지는것으로 하여 최근에 와서 연구자들[1, 2]의 관심을 모으고있다.

우리는 고온고상법으로 Ba₄(Si₃O₈)₂:Eu²⁺형광체의 기질합성에 미치는 소성온도와 소성시간의 영향과 그 발광특성에 대하여 연구하였다.

실험 방법

Ba₄(Si₃O₈)₂:Eu²⁺는 BaCO₃(99.9%), SiO₂(99.9%), Eu₂O₃(99.99%)을 고온고상반응시켜 만들었다. 이때 적은 량의 붕산(H₃BO₃, 99.9%)을 용제로 첨가하였다. 원료물질들을 평량하여 혼합한 다음 적은 량의 에타놀을 첨가하여 마뇌절구에서 분쇄하였다. 혼합물을 120°C의 건조로에 넣고 2h동안 건조시켰다.

기질형성조건을 확정하기 위한 실험은 활성제를 첨가하지 않은 상태에서 1 200°C이상의 온도, 산화성분위기에서 진행하였으며 형광체의 합성은 활성제를 첨가한 상태에서 흑연분말의 환원성분위기속에서 소성하는 방법으로 진행하였다. 방온도까지 식힌 다음 꺼내어 분쇄하여 분말상태로 만들어 측정에 리용하였다.

발광재료의 상분석은 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》, (Cu-K_α선))로 하였고 빛발광스펙트르(러기 및 발광스펙트르)는 형광분광광도계(《RF-5000》)를 리용하여 측정하였다.

실험결과 및 분석

Ba₄(Si₃O₈)₂:Eu²⁺시료들을 용제인 붕산(H₃BO₃)을 적은 량 첨가하거나 첨가하지 않은 상태에서 각이한 온도와 시간동안 합성하고 XRD분석을 진행하여 Ba₄(Si₃O₈)₂결정상이 형성되는 합리적인 합성조건을 찾았다.

1 200°C에서 합성한 시료들의 XRD도형은 그림 1과 같다. 아래에는 여러가지 규산바리움결정의 표준회절도형들을 주고 그우에는 1 200°C의 온도에서 붕산을 첨가하지 않은 것과 첨가한 시료들의 XRD도형을 보여주었다.

각이한 조건에서 합성한 시료들의 XRD도형들을 보면 1 200°C에서 시료를 소성할 때 시료는 완전히 단일상이 아니며 기본상은 Ba₂SiO₄이고 약간의 BaSiO₃상도 존재한다.

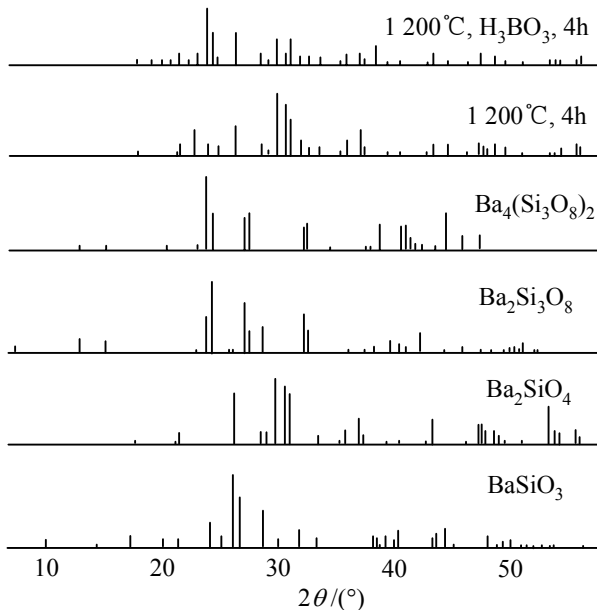


그림 1. 1 200°C의 온도에서 합성한
시료들의 XRD도형

$\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$ 표준도형과도 일치하고 소성이 끝난 다음 유리상도 형성되지 않았다. 이로부터 우리는 1 250°C의 온도에서 봉산을 넣지 않고 6h동안 소성하여 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$ 형광체기질을 합성하였다.

우와 같은 기질형성조건(1 250°C, 6h)에서 1mol%의 Eu_2O_3 을 첨가하고 CO 환원성분위기속에서 소성하여 얻은 형광체의 XRD도형은 그림 2의 기질의 XRD도형과 완전히 일치하였다.

환원성분위기속에서 1 250°C, 6h동안 합성한 $\text{Ba}_{3.992}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2 \cdot 0.01\text{Eu}^{2+}$ 의 러기 및 발광스펙트르는 그림 3과 같다. 그림 3으로부터 러기스펙트르($\lambda_{\text{발광}}=506\text{nm}$)는 270~420nm구간의 넓은 피스펙트르로 되어 있으며 367nm에서 러기봉우리의 세기가 가장 높다는것을 알수 있다.

발광스펙트르($\lambda_{\text{러기}}=367\text{nm}$)에서는 봉우리중심이 506nm인 400~700nm에서의 넓은 비대칭발광봉우리가 나타났다. 이것은 Eu^{2+} 의 $5d-4f$ 이행에 의한것이다.

발광스펙트르의 비대칭성으로부터 이 형광체에는 2개이상의 발광중심이 존재한다고 예견할수 있다. 이를 위하여 발광스펙트르에 대한 가우스분해를 진행하였다. 결과 그림 3에서 보는바와 같이 봉우리위치가 각각 500, 550nm에 위치한 2개의 대칭적인 발광봉우리가 존재한다는것을 알수 있다.

봉산을 용제로 5% 넣을 때 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$ 이 형성되어 기본상으로 되며 여전히 적은 량의 Ba_2SiO_4 , BaSiO_3 의 불순물상이 존재한다는것을 알수 있다.

한편 1 250°C와 1 300°C의 온도에서 합성한 시료들의 XRD도형은 그림 2와 같다. 1 300°C에서 4h동안 소성할 때에는 봉산을 넣었는가 넣지 않았는가에 관계없이 시료가 거의나 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$ 단일상으로서 표준도형과 잘 일치하지만 아직도 두 시료들에 약간의 BaSiO_3 상이 존재하는것을 볼수 있다. 봉산을 넣지 않은 경우 시료의 소결이 부분적으로 일어나기 시작하며 봉산을 넣은 경우에는 도가니의 밑부분에 부분적으로 유리상이 형성되어 도가니와 시료를 분리하기가 어려웠다.

1 250°C에서 6h동안 합성한 시료는

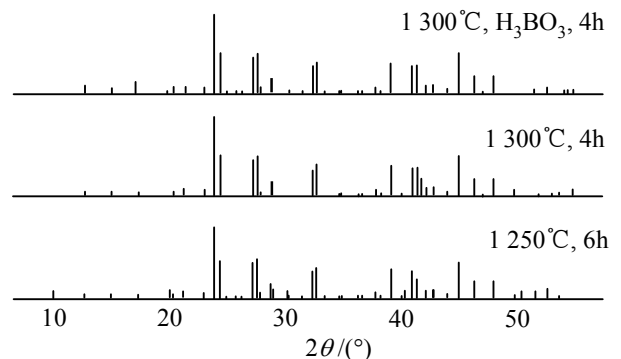


그림 2. 1 250°C이상의 온도에서 합성한
시료들의 XRD도형

기질인 Ba₄(Si₃O₈)₂의 결정구조는 그림 4와 같다. 이 상은 단사정계에 속하며 공간군은 P2₁/c이다. 그중 3개의 [SiO₄]⁴⁻ 4면체는 꼭두점산소를 공유하면서 사슬구조를 이룬다. 2개의 Ba²⁺(Ba I)은 2개의 사슬구조의 말단에 있으며 다른 2개의 Ba²⁺(Ba II)은 2개의 사슬구조사이에 있다. 이 두가지 사슬위치에 놓인 Ba²⁺은 모두 8배위이며 주위의 8개의 산소원자와 [BaO₈]다면체구조를 이룬다. 이 비대칭발광의 원인은 Ba₄(Si₃O₈)₂중에 2개의 비대칭성의 Ba²⁺위치(Ba I 과 Ba II)가 존재하기 때문이다. 사슬구조의 말단에 놓인 Ba I 은 8면체구조의 비대칭성이 2개의 사슬구조사이에 있는 Ba II보다 훨씬 더 크다.

Eu²⁺반경(8배위, 0.126nm)은 Ba²⁺반경(8배위, 0.135nm)과 비슷하므로 Ba₄(Si₃O₈)₂:Eu²⁺에서 활성제이온인 Eu²⁺은 기질중의 Ba²⁺을 치환하여 8개의 산소원자와 공유결합을 이룰수 있다. 때문에 Eu²⁺이 결정사슬에 들어갈 때 Ba²⁺의 위치를 치환하여 Eu²⁺(I)과 Eu²⁺(II)을 형성한다. Eu²⁺(I)의 비대칭성이 Eu²⁺(II)의 비대칭성보다 훨씬 크므로 Eu²⁺(I)의 결정체마당은 Eu²⁺(II)의 결정체마당보다 약하다.

Eu²⁺의 경우 그것의 4f전자는 최외층 전자의 차폐작용으로 인하여 바깥결정체마당의 영향을 적게 받는다. 그러나 그것의 5d전자는 바깥마당에 대하여 매우 민감하며 따라서 결정체마당이 약할수록 그것의 발광봉우리는 짧은 파장방향으로

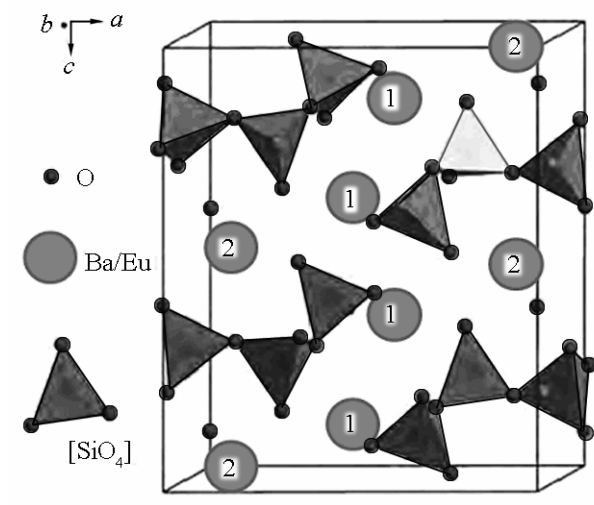


그림 4. Ba₄(Si₃O₈)₂의 결정구조

이동하게 된다. 때문에 그것의 비대칭발광은 Eu²⁺이 Ba₄(Si₃O₈)₂사슬에 들어가 서로 다른 Ba²⁺을 치환하여 생긴것으로 볼수 있다.

맺는 말

고온고상법을 리용하여 환원성분위기속에서 Ba₄(Si₃O₈)₂:Eu²⁺ 형광체를 합성하였다. 이때 1 250℃의 온도에서 6h동안 소성하였다.

합성한 Ba₄(Si₃O₈)₂:Eu²⁺형광체의 러기 및 발광스펙트르를 분석한 결과 러기봉우리파장은 270~420nm이고 발광봉우리파장은 506nm이다.

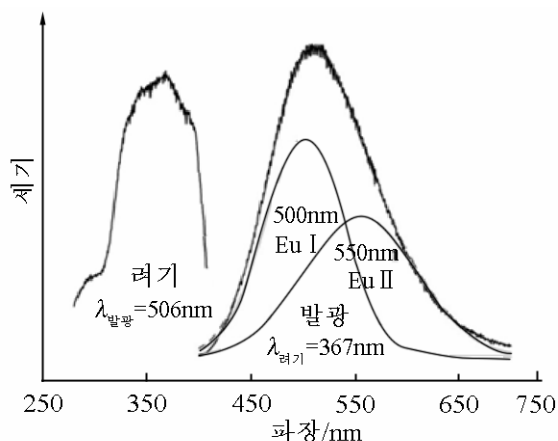


그림 3. 합성시료의 러기 및 발광스펙트르

참 고 문 헌

- [1] Yuhua Wang et al.; Journal of Luminescence, 133, 25, 2013.
[2] 杨中服 等; 发光材料, 30, 12, 12070, 2014.

주체107(2018)년 4월 5일 원고접수

On Synthesis and Characteristics of $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor

Yun Myong, Jong Song Ryong and Han Yong Nam

We synthesized $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor by high-temperature solid phase reaction under the reductive atmosphere. The sintering temperature is 1 250°C and time is 6 hours.

This phosphor shows broad excitation band of 270~420nm and emission band centered at 506nm.

Key words: phosphor, $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$