

Photoluminescence properties of oxy-fluoride glass-ceramics of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system

Taewan Ha and Seunggu Kang[†]

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

(Received April 9, 2021)

(Revised April 17, 2021)

(Accepted April 19, 2021)

Abstract The change of the photoluminescence properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics doped with rare earth material, that is used as laser and optical sensors, was analyzed according to heat treatment temperature. The heat treatment conditions for fabricating glass-ceramics were obtained through non-isothermal thermal analysis, and X-ray diffraction analysis was performed to determine the degree of crystal growth and kinds of crystal phases generated according to the heat treatment temperature. Using Scherrer's equation, it was predicted that crystals with a size of 25~40 nm would be generated inside the glass-ceramics. Photoluminescence (PL) analysis showed that the specimens heat-treated at 660°C to 670°C for 1 hour had the highest PL intensity. Also, from the CIE color coordinate analysis, all glass-ceramics specimens emitted red-orange light regardless of the heat treatment condition.

Key words Oxy-fluoride, Glass-ceramics, Rare earth material, Heat-treatment, Photoluminescence

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 oxy-fluoride 결정화 유리의 광 발광 특성

하태완, 강승구[†]

경기대학교 신소재공학과, 수원, 16227

(2021년 4월 9일 접수)

(2021년 4월 17일 심사완료)

(2021년 4월 19일 게재확정)

요약 레이저, 광학센서 등에 사용되고 있는 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리에 희토류 물질을 첨가하였을 때, 열처리 온도에 따른 결정화유리의 발광 특성 변화에 대하여 연구하였다. 결정화유리를 얻기 위한 열처리 조건은 비등온 열분석을 통해 얻었으며, 열처리 온도에 따른 결정성장 정도 및 생성된 결정상 종류를 파악하기 위해 XRD 분석을 진행하였다. Scherrer's equation을 이용한 결과, 결정화유리 내부에 25~40 nm 크기의 결정들이 생성된 것으로 계산되었다. Photoluminescence (PL) 분석결과, 660~670°C에서 1시간 열처리 된 시편이 가장 우수한 PL 강도를 보였으며, CIE 색좌표계 분석결과, 열처리 유무와 관계없이 모든 결정화유리 시편들은 red-orange 빛을 발광하는 것으로 나타났다.

1. 서론

전통적으로 유리는 산화물 분말을 고온에서 용융시킨 뒤, 용체를 상온으로 급냉시키는 방법으로 제조한다. 유리는 창, 용기, 섬유 등 전통적인 제품으로부터 전자, 광학, 기계, 에너지, 메모리, 내열, 내화학분야 등에 다양하게 적용되어 왔다. 최근에는 특히, 격자의 포논 에너지 (phonon energy)변화를 제어한 광학유리에 대한 관심이 증가하고 있다. 이에 따라 광학유리를 디스플레이[1], 레

이저[2], 광섬유[3], 생체 의료기기[4] 등 첨단산업에 적용하기 위해 다양한 연구가 이루어지고 있다.

Fluoride 계 유리는 포논 에너지가 낮아 광학 및 양자 효율이 높게 나타내지만, 화학적으로 불안정하다는 단점이 있다. 이를 해결하기 위해 산화물계 유리질에 불화물계 결정을 생성시켜, 산화물과 불화물의 장점을 모두 갖는 oxy-fluoride 계 유리에 대한 관심이 급증하고 있다. 산화물계 유리 조성으로는 alumino-silicate 유리가 주로 사용되어 왔는데, Al^{3+} 과 Si^{4+} 양이온이 유리형성 능력이 우수하고, 높은 화학적 내구성과 기계적 안정성을 갖고 있기 때문이다. 특히, 가시광선 영역대에서 높은 투과도를 나타내기 때문에 특수 윈도우 및 렌즈 등 많은 광학

[†]Corresponding author

E-mail: sgkang@kgu.ac.kr

소재로도 연구가 진행되었다[5-9].

Fluoride 계 결정상으로는 PbF_2 및 CdF_2 등을 활용한 연구들이 진행되었지만, 최근에는 CaF_2 결정상이 많은 관심을 받고 있다. 특히, 이러한 결정상들은 aluminosilicate 조성과의 결합 시 유리 모상과 굴절률이 비슷하다는 장점이 있어 광학소재로써 활용범위가 넓다[10]. 결정화유리는 비정질 상을 유리전이온도(T_g) 이상에서 열처리하여 유리질 모상에 결정체를 분산시켜 형성된 복합 다상재료이다. 결정화유리는 유리질 모상에 생성된 결정상의 종류, 크기, 분포 등에 따라 기계적, 화학적, 광학적, 열적 특성 등 다양한 성질을 제어할 수 있으므로 모유리에는 없던 새로운 특성을 얻을 수 있다.

이를 통해 oxy-fluoride 계 결정화 유리에 희토류 이온을 첨가하면, 불화물계 결정상과 희토류 이온의 상호작용에 의해 우수한 발광특성을 확보할 수 있으며, 결정성장 시, 나노미터 크기의 입자응집을 막는 효과가 있어, 결정성장 및 광 특성 제어가 용이하다는 장점도 있다[11,12]. 희토류 물질 중 La_2O_3 를 유리에 첨가할 시, 4f-orbital에 전자가 없으므로 고유의 발광색을 띠는 반면, La^{3+} 이온의 높은 field strength로 인해 우수한 광학특성을 확보할 수 있어 이와 관련된 많은 연구가 이루어져 왔다[13,14].

따라서 본 논문에서는 열처리 조건에 따른 결정화유리의 우수한 발광특성을 확보하고자 oxy-fluoride-silicate 계 유리 중, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리를 선정하여 연구하였다. 특히 희토류 물질인 Eu_2O_3 를 첨가하여 열처리 조건에 따른 photoluminescence 특성 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

Oxy-fluoride 계 결정화 유리 제조를 위한 출발원료로 CaF_2 (KOJUNDO Chemical Co., 99.9%), Al_2O_3 (SAMCHUN PURE Chemical Co., 99%), SiO_2 (KOJUNDO Chemical Co., 99.9%), La_2O_3 (KOJUNDO Chemical Co., 99.9%), Eu_2O_3 (KOJUNDO Chemical Co., 99.9%)를 사용하였다. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (이하 LCAS) 계 모유리 제조를 위해 CaF_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , La_2O_3 분말의 물비를 각각 3 : 2 : 4.85 : 0.15로 하여 배치를 준비하였다. 배치 분말은 zirconia balls로 24 h 동안 분쇄 및 혼합한 뒤 알루미늄 도가니에 담아 전기로에서 1450°C 로 1시간 동안 용융한 후, 상온의 탄소몰드에 부으면서 급냉시켜 모유리를 제조하였다.

제조된 LCAS 계 유리는 $45\ \mu\text{m}$ 이하 크기로 분쇄한 뒤 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 DTA(Seiko Exstar 6000) 분석을 통해 결정화 기구를 고찰하였다. DTA 결과를 기반으로 하여 결정성장시작온도와 결정성장 최대온도를 확

보하였고, 이 data를 이용하여 결정화유리의 열처리 스케줄을 정하였다. X-Ray 회절분석기(XRD, Pan'alytical, X'pertpro, Netherlands)를 사용하여 제조된 결정화유리의 결정상을 확인하였으며, 결정크기 계산을 위해 Scherrer's equation을 사용하였다.

상온에서 발광특성은 photoluminescence 기기(PL, PSI, Darsa-5000)로 450~770 nm 영역에서의 측정하였다. 여기원으로는 500 W 제논 램프를 사용하였으며 결정화유리 시편의 발광 스펙트럼으로부터 CIE(Commission International de l'Eclairage) 색 좌표를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에 모유리의 DTA 분석 결과를 나타내었다. 유리전이온도(T_g)는 611°C 이었고, 2개의 결정생성 발열 피크가 나타났다. 2개 발열피크 온도는 각각 $679^\circ\text{C}(T_{p1})$ 및 $834^\circ\text{C}(T_{p2})$ 이었고, 결정성장시작온도는 각각 $641^\circ\text{C}(T_{cl})$ 및 $819^\circ\text{C}(T_{c2})$ 로 확인되었다. 첫 번째 발열 피크(T_{p1})는 CaF_2 결정상에 의한 것임을 확인하였으며, 두 번째 발열 피크(T_{p2})는 XRD 분석결과, anorthite($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 및 CaF_2 결정상이 동시 생성된 것에 기인하는 것으로 나타났다(Fig. 2 참조).

상대적으로 저온인 구간에서 불화물계 결정이 먼저 생성되는 이유는 이온의 이동도 차이 때문이다. Liu 등은 산화물계 유리를 열처리하여 결정화유리를 제조하면, 유리형성체가 결정상으로 석출되는 반면, oxy-fluoride 계 유리에는 유리형성체가 결정상으로 석출되지 않는다고 하였다[15]. 그 이유는 유리형성 이온들보다 수식제 이온 및 F^- 이온의 이동도가 크기 때문이라고 주장하였다.

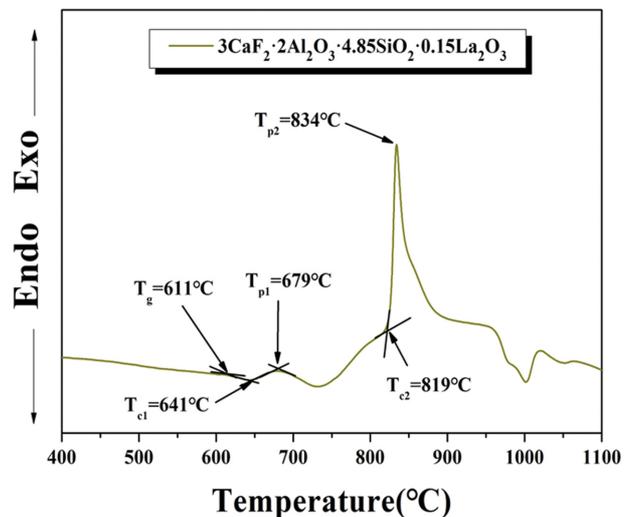


Fig. 1. DTA result of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass system measured with heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

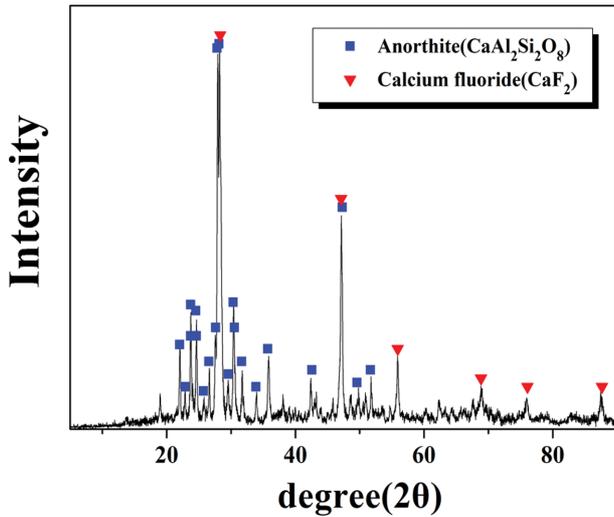


Fig. 2. XRD result of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Eu}$ glass-ceramics heat-treated at 834°C for 16 h.

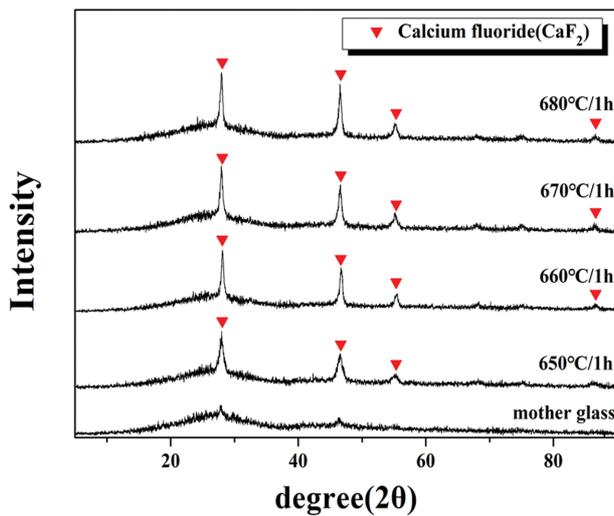


Fig. 3. XRD result of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Eu}$ glass ceramics heat-treated at various conditions.

즉 유리형성 양이온(Si^{4+})이나 중간제 양이온(Al^{3+})은 유리 모상 내의 O^{2-} 이온들에 의해 강하게 결합되어 있는 반면, 수식제 양이온(Ca^{2+})은 상대적으로 약한 2차 결합을 하고 있다. 따라서 더 쉽게 F^- 이온과 결합할 수 있으므로 CaF_2 결정상이 낮은 온도에서 먼저 생성된다고 하였다[15-17].

본 연구에서는 열처리 조건에 따른 결정화유리의 발광 특성을 분석하기 위해서 $650\sim 680^\circ\text{C}$ 에서 1 h 조건으로 모유리를 열처리 하였다. Figure 3에 LCAS 계 유리의 열처리 조건에 따른 XRD 분석 결과를 나타내었다. 모유리에는 어떠한 결정상도 생성되지 않았으나, 결정화유리에는 열처리온도와 무관하게 calcium fluoride(CaF_2) 결정상이 생성되었다. 또한, 열처리온도가 증가할수록 결

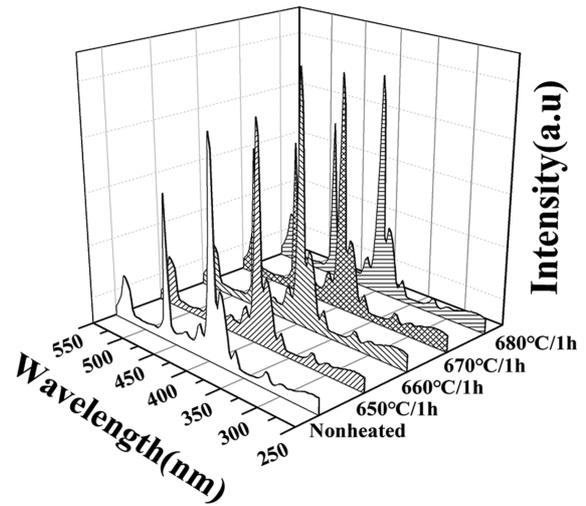


Fig. 4. PLE spectrum results of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Eu}$ glass ceramics heat-treated at various conditions.

정 피크의 세기도 미세하게 증가하였다. XRD 결과를 바탕으로, LCAS 계 결정화유리의 결정크기를 예측하기 위해 Scherrer's equation을 이용하여 계산하였다.

$$\tau = \frac{k\lambda}{\text{FWHM} \times \cos\theta} \quad (1)$$

여기서 τ 는 결정크기, k 는 무차원 형상계수로 0.94이며, λ 는 X-ray 파장, FWHM은 가장 강도가 높은 피크의 반가폭, θ 는 Bragg 각도를 의미한다. 그 결과, 약 25~40 nm 크기의 결정이 생성된 것으로 계산되었다. 열처리온도가 증가하여도 결정크기의 증가폭이 뚜렷하지 않은 것은 산화물계 결정의 성장과는 다른 메커니즘을 갖기 때문이다. 즉, 앞서 설명한 바와 같이 열처리 과정에서 높은 이동성을 갖는 Ca^{2+} 및 F^- 이온들이 이온결합을 통해 결정이 생성되고 성장하는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

이렇게 성장하는 결정상 주위의 유리모상은 점차 그 점도가 증가하게 되는데, 이는 결정생성 및 성장 거동을 억제하게 된다[15,17,18]. 따라서 열처리 온도가 증가하여도 결정상의 성장이 미미하였던 것으로 판단된다.

LCAS 계 모유리와 결정화유리의 PLE 및 PL 분석결과를 각각 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다. PLE(Photo-luminescence excitation) 분석은 방출되는 빛의 세기가 가장 높은 지점을 찾는 분석으로, 희토류 물질에 의해 발광되는 파장 값을 기반으로 정확한 여기파장을 분석하는 기법이다. 따라서 Fig. 4로부터, 열처리와 관계없이 모든 시편의 여기파장은 394 nm인 것을 확인하였다. 이를 바탕으로 394 nm를 여기파장으로 하여 PL 분석을 진행하였다. PL 분석결과, 모든 시편들은 613 nm가 주 피크로 나타나, 높은 강도의 적색 빛을 방출하는 것을 알 수 있었다. 또한 부 피크는 590 nm 영역대에서 나타

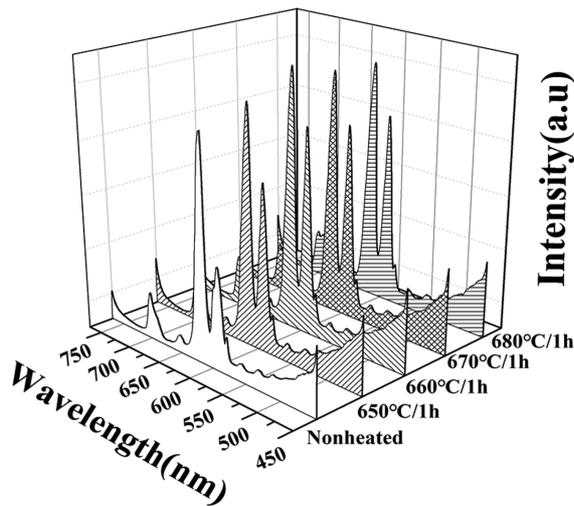


Fig. 5. PL spectrum results of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Eu}$ glass ceramics heat-treated at various conditions.

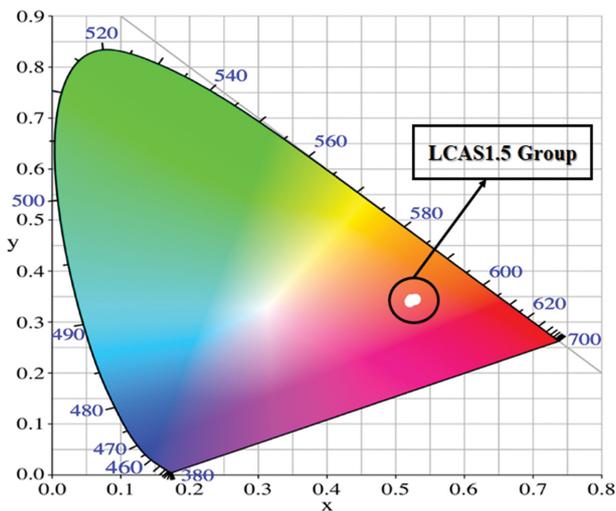


Fig. 6. CIE color coordinate system of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Eu}$ glass ceramics heat-treated at various conditions.

났다. 한편, 모유리 시편에 비해 결정화유리의 PL 강도 값이 높게 나타났는데, 이는 CaF_2 결정상에 존재하는 낮은 포논에너지의 F^- 이온이 luminescent activator의 에너지 전이를 돕는 역할을 했기 때문이다. 하지만, 과도하게 결정성장이 진행되면 activator 이온의 응집으로 인해 오히려 발광특성이 감소하는 결과를 초래한다[19].

따라서 CaF_2 결정상이 나노미터 크기로 균일하게 분포되어 있다면 Eu^{3+} 이온응집이 발생하지 않아 우수한 발광 특성 발현이 가능하다. 본 연구에서 열처리 온도가 증가할수록 PL intensity가 증가하다가 680°C에서 intensity가 미세하게 감소하였다. 따라서 본 실험에서 준비된 LCAS 계 결정화유리의 적절한 열처리 온도 범위는 660~670°C 인 것으로 판단된다.

Figure 5의 PL spectrum에서 얻은 데이터를 이용하여,

발광된 빛의 정보를 CIE 색좌표에 표시하여 Fig. 6에 나타내었다. CIE 색좌표를 보면, 본 연구에서 제조된 시편들은 열처리 온도와 관계없이 모두 적색~주황색(red~orange color) 발광을 하는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리에 CaF_2 결정상을 생성시킨 결정화 유리를 제조하였고, Eu_2O_3 첨가에 따른 PL 특성을 분석하였다. 결정상 생성에 따른 두 개의 발열피크가 DTA 그래프에 나타났는데, 이온의 종류에 따른 결정화 메커니즘의 차이로 인해, 더 낮은 온도에서 CaF_2 결정상이 생성하였다.

LCAS 계 유리의 열처리온도가 증가할수록 CaF_2 결정상의 XRD 피크 강도가 증가하였다. Scherrer's equation을 통해 계산한 결과 25~40 nm 크기의 결정이 생성된 것을 알 수 있었다. 온도 증가에 비해 XRD 결정피크의 증가폭이 미미한 이유는 이온의 이동도 차이로 인해 유리질이 결정성장 거동을 제어했기 때문이다.

LCAS : Eu 계 결정화유리에 394 nm의 여기광을 쬐어 주었을 때 590 nm 영역대의 넓고 약한 녹색 발광과, 610 nm 영역대의 좁고 강한 적색 발광 특성을 나타냈다. 또한, 모유리보다 결정화유리 시편에서 PL intensity가 높았다. CIE 색 좌표계 분석 결과, 열처리 유무와 관계없이 적색~주황색 영역의 빛을 발광하였다.

본 연구결과로부터 LCAS : Eu 소재를 광학센서, 레이저 등 다양한 분야에서 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 다만 결정성 향상 및 높은 발광 강도를 얻기 위하여 공정조건에 대한 추가적인 실험 진행이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 2021년 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

- [1] G. Hou, "Improvement of mechanical strength in $\text{Y}^{3+}/\text{La}^{3+}$ co-doped silicate glasses for display screen", *Ceram. Int.* 45 (2019) 11850.
- [2] Y. Zhang, "A high quantum efficiency $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ phosphor-in-glass with excellent optical performance for white light-emitting diodes and blue laser diodes", *Chem. Eng. J.* 401 (2020) 125983.
- [3] J. Lei, "Laser-assisted embedding of all-glass optical fiber sensors into bulk ceramics for high-temperature

- applications”, *Opt. Laser Technol.* 128 (2020) 106223.
- [4] S. Kaewjaeng, “High transparency La_2O_3 - CaO - B_2O_3 - SiO_2 glass for diagnosis x-rays shielding material application”, *Radiat. Phys. Chem. Oxf. Engl.* 160 (2019) 41.
- [5] P. Watekar, “Linear and non-linear optical properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped alumino-silicate glass prepared by sol-gel method”, *J. Non Cryst. Solids* 351 (2005) 2446.
- [6] P. Watekar, “Optical properties of the alumino-silicate glass doped with Er-ions/Au particles, colloids and surfaces A: Physicochem”, *Eng. Aspects* 313-314 (2008) 492.
- [7] A. Halder, “Visible and near infrared up-conversion luminescence in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped yttria-alumino-silicate glass based optical fibers”, *J. Lumin.* 143 (2013) 393.
- [8] A. Ashjari, “Crystallization and optical properties of alumino-silicate and alumino-borosilicate glasses containing indium tin oxide”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 1368.
- [9] N. Suebsing, “Luminescent properties of calcium-alumino-silicate glasses (CaAlSi) doped with Sm_2O_3 and co-doped with $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$ for LED glass applications”, *J. Non Cryst. Solids* 523 (2019) 119598.
- [10] X.Y. Sun, “Luminescence behavior of Tb^{3+} ions in transparent glass and glass-ceramics containing CaF_2 nanocrystals”, *J. Lumin.* 129 (2009) 773.
- [11] P.P. Fedorov, “Transparent oxyfluoride glass ceramics”, *J. Fluor. Chem.* 172 (2015) 22.
- [12] M.H. Imanieh, “Crystallization of nano calcium fluoride in CaF_2 - Al_2O_3 - SiO_2 system”, *Solid State Sci.* 17 (2013) 76.
- [13] N. Elkhoshkhany, “Influence of La_2O_3 on the structural, optical and thermal properties of TeO_2 - ZnO - Li_2O - Nb_2O_5 glass”, *J. Non Cryst. Solids* 536 (2020) 119994.
- [14] A. Goel, “The effect of Cr_2O_3 addition on crystallization and properties of La_2O_3 -containing diopside glass-ceramics”, *Acta Mater.* 56 (2008) 3065.
- [15] X. Liu, “Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals”, *Prog. Mater. Sci.* 97 (2018) 38.
- [16] C. Rüssel, “Nanocrystallization of CaF_2 from $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ glasses”, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5843.
- [17] D. Chen, “Enhanced up-conversion luminescence in phase-separation-controlled crystallization glass ceramics containing $\text{Yb}/\text{Er}(\text{Tm})$: NaLuF_4 nanocrystals”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 2129.
- [18] Y. Lan, “Preparation and scintillation properties of Eu^{2+} : CaF_2 scintillation ceramics”, *J. Lumin.* 208 (2019) 183.
- [19] G. Zhao, “Study on photoluminescence properties of oxyfluoride germanate glass”, *J. Non Cryst. Solids* 357 (2011) 2332.