

[논문] 한국태양에너지학회 논문집
Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol. 22, No. 4, 2002

Eu^{3+} 가 첨가된 광변환 유리의 특성과 효과연구 1 (유리의 제조와 특성)

Characteristics of Photo-conversion Glass with Eu^{3+} and Its Use 1 (Glass Production and Photo-conversion Characteristics)

정헌생*, 안양규**, 길대섭*

Hun S. Chung*, Yang K. Ahn**, Dae S. Kil*

Key words : 광변환(photo-conversion), 유리(glass), 온실(green house), 형광(fluorescence), 방출스펙트럼(emission spectrum)

Abstract

Photosynthesis of plants is effective in the range of 550 to 700 nm of the wavelength of solar irradiation. If the conversion of ultraviolet to the above mentioned region is possible, the photosynthesizing ability is expected to be enhanced. Eu^{3+} doped soda-lime bulk and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol-gel coated glasses were prepared and their spectroscopic properties were studied. The absorption and emission spectra for the specimens were measured with the changes of wavelength and Eu ion concentration in the range of the wavelength of 300 to 700nm. The transmittance intensity of visible light through the bulk glass and the coated one was unchanged with the addition of Eu element. The emission spectrum intensity of Eu^{3+} was found to be the maximum at 618 nm which is a transition of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Additionally, it was shown that the intensity was linearly increased up to 10% of the Eu concentration.

* 한국지질자원연구원
** 건양대학교

* *Korea Institute of Geoscience and Minerals Resources*
** *Konyang University*

1. 서론

에너지 자원이 부족한 우리나라에서는 청정에너지인 태양에너지를 활용하는 연구가 주목을 받고 있다. 농업의 경쟁력 강화와 영농의 과학화, 첨단화 등으로 대도시 주변의 농촌지역을 중심으로 시설 원예농업이 증가하고 있으나, 국내 대부분의 온실들은 비닐온실이 주종을 이루고 있다. 90년대에 들어와 관심을 갖게된 반영구적인 유리온실은 농산물 생산공장의 역할을 하고 있으며 신설되는 온실들로 인해 에너지 소모량이 증가하고 있다.¹⁾ 90년대에 들어와 러시아, 일본 등의 국가에서 광변환에 의한 농업생산 증대기술 등이 개발되고 있고, '96년도에 국내에서도 식물성장을 촉진하는 파장의 빛을 내는 기능성 수지를 개발하고, 성능을 시험 한 바 있다.²⁾

지표에 도달하는 태양광 중 식물의 광합성 및 성장에 직접적으로 관여하는 빛은 가시광선 영역인 430-460nm과 600-700nm 인데, 특히 후자의 파장영역은 적외선에 가까운 파장영역으로써 태양광 중 단지 11%정도인 것으로 알려져 있다. 그런데 식물의 광합성에 도움이 되지 않는 지구에 도달하는 전체 태양광의 7%정도인 자외선 영역인 300-400nm의 태양광을 변환하여 식물성장을 촉진하는 파장의 빛으로 만들 수 있다면 이의 효과는 클 것이다. 광변환을 위하여 물질의 형광방출성질을 이용하여야 하는데, 형광 방출이란 파장이 짧은 자외선 등의 에너지를 흡수하여 그 물질이 갖는 특유의 빛을 말하며 대표적인 것으로 형광등에 사용되는 물질들이다.³⁻⁶⁾

유리온실을 위하여 광변환 기능은 물질이 가지는 형광방출성질을 유리재료에 부여할 수 있다. 온실의 경우 식물이 성장하는데 필요한 광량을 최대한 확보하여야 함으로, 태양광의 투광성을 좋게 하여야 하고, 따라서 거의 대부분의 파장을 투과

시키고, 자외선 영역과 350-430nm의 가시광선만을 흡수하여 550-650nm의 파장으로 변환시켜 주는 유리소재가 요구된다.

본 연구에서는 소다석회유리의 조성을 갖고 Eu³⁺를 첨가하여 용융성형한 벌크유리와 일반소다석회유리표면에 Eu³⁺첨가된 코팅제가 도포된 판유리를 제조하고, 이들에 대하여 분광학적특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 벌크유리시편

유리원료로 사용되는 규사, 장석, 백운석, 석회석, 소다회 및 망초 등을 일반적인 소다석회유리의 조성이 되도록 중량비로 칭량한 후, 48시간 혼합하였다. 이때 사용된 유리원료의 중량비는 규사 70%, 장석 2%, 백운석 16-18%, 석회석 8%, 소다회 22-23%, 망초 0.8%로 하여 혼련하고, 혼합된 분말 중 일정량을 취하여 정해진 조제 비율로 Eu₂O₃를 첨가하여 재 혼련하였다. 최종 혼합된 원료를 백금도가니에 넣고, 상자형 전기로에 장입하고 용융하였다.

유리용융을 위하여 상온에서 1300℃까지는 25℃/min의 속도로 승온하고 20분동안 그 온도를 유지한 후, 다시 20℃/min의 승온속도로 1450℃까지 승온하여 3시간을 유지한 후 상온까지 냉하였다. 필요시 시편의 두께는 현재 통용되고 있는 온실용 판유리를 고려하여 4mm가 되도록 하고 금강사와 세륨산화물 연마제를 사용하여 표면을 연마하였다.

2.2 코팅유리시편

Eu³⁺이온이 혼입된 TiO₂-SiO₂ 코팅용액을 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 먼저 용액의 균일한 혼합을 위해 필요한 용매 에탄올을 3등분하고, 우선적으로 에탄올 1/3에 EuCl₃·6H₂O를

완전히 녹인 후 필요한 양의 TEOS($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 용액에 서서히 가하면서 1시간 가량 교반한다. 그 다음 가수분해에 필요한 량의 물과 염산을 에탄올 1/3에 가하여 1시간 교반하였다. 나머지 에탄올 1/3로는 TEOT($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)를 가하여 혼합하였다. 코팅용액을 조제하기 위하여 상기한 첫 번째 용액에 두 번째 용액을 약 1시간에 걸쳐 뷰렛을 이용하여 서서히 가하면서 혼합하고, 계속해서 2시간 정도 더 교반하였다. 여기에 세 번째 용액을 가하고 1시간 이상 교반함으로써 최종 코팅용액을 제조하였다. 실험을 위하여 사용된 재료로 모두 시약급을 사용하였으며, 코팅용액의 조성을 TEOS에 대한 몰비로 표시하고, 이를 표 1에 요약하였다. 용액제조와 코팅은 글로브박스내 질소 분위기에서 이루어졌다.

표 1. Coating solution composition and coating conditions

Composition	Molar ratio
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	0.25
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	62
$\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	2.5
$\text{HCl}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	0.13
$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	0.25

Coating conditions	
Viscosity of solution	1.5 cp(ini.), 3.0 cp(fin.)
Aging time of solution	4 days
Temperature	room temperature
Withdrawl speed	5 cm/min.
Drying time	3 hours
Termal treatment	2 hours at 250°C; 1 hour at 450°C

조제한 코팅용액은 비이커에 넣고 상온에서 보관하면서 일정시간 간격으로 슬라이드유리에 덩코팅하여 사용하였으며, 코팅조건을 표 1에 요약하였다.

2.3 광변환특성

제조된 유리시편의 광변환특성을 관찰하기 위한 형광특성 측정장비는 실험실에서 꾸민 형광 측정장비를 사용하였다. 여기용 광원은 태양광과 유사한 백색광원인 Xe램프를 사용하였다. 제논방전램프는 자외선부터 적외선까지 비교적 고른 세기를 갖는 광원으로 300watt Xe램프를 사용하고, 램프로부터 나온 빛은 지름 40mm의 zoom렌즈로 excitation monochromator의 입사슬릿에 초점을 맞추고 파장별로 골라 사용하였다.

광원 쪽에 사용한 단색광 장치는 1800grooves/mm의 grating을 사용하여 파장범위 200-600nm까지 사용할 수 있다. 선택적으로 얻어진 여기 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 설치함으로써 빛을 모아 2차 분광기인 emission monochromator(1200groove/mm, focal length=25cm, Oriel Co.)의 입사슬릿 (slit width=100 μm)으로 보내도록 설치하여 시료에서 방출되는 가시광선영역의 형광을 측정하였다. 이상과 같은 형광측정시스템을 그림 1에 나타내었다.

또한 Xe램프를 사용할 때 자외선 영역의 광원의 세기가 미약한 단점을 보완하기 위하여 D2램프(50W)를 사용하여 200-400nm까지의 광흡수 파장을 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 분석

3.1 제조유리의 물리적 특성

제조한 용융유리를 기존의 시판중인 판유리와 비교하기 위하여 비커스경도, 충격시험, 가시광선 투과율 등을 수행하였다. 각 시편별로 10회

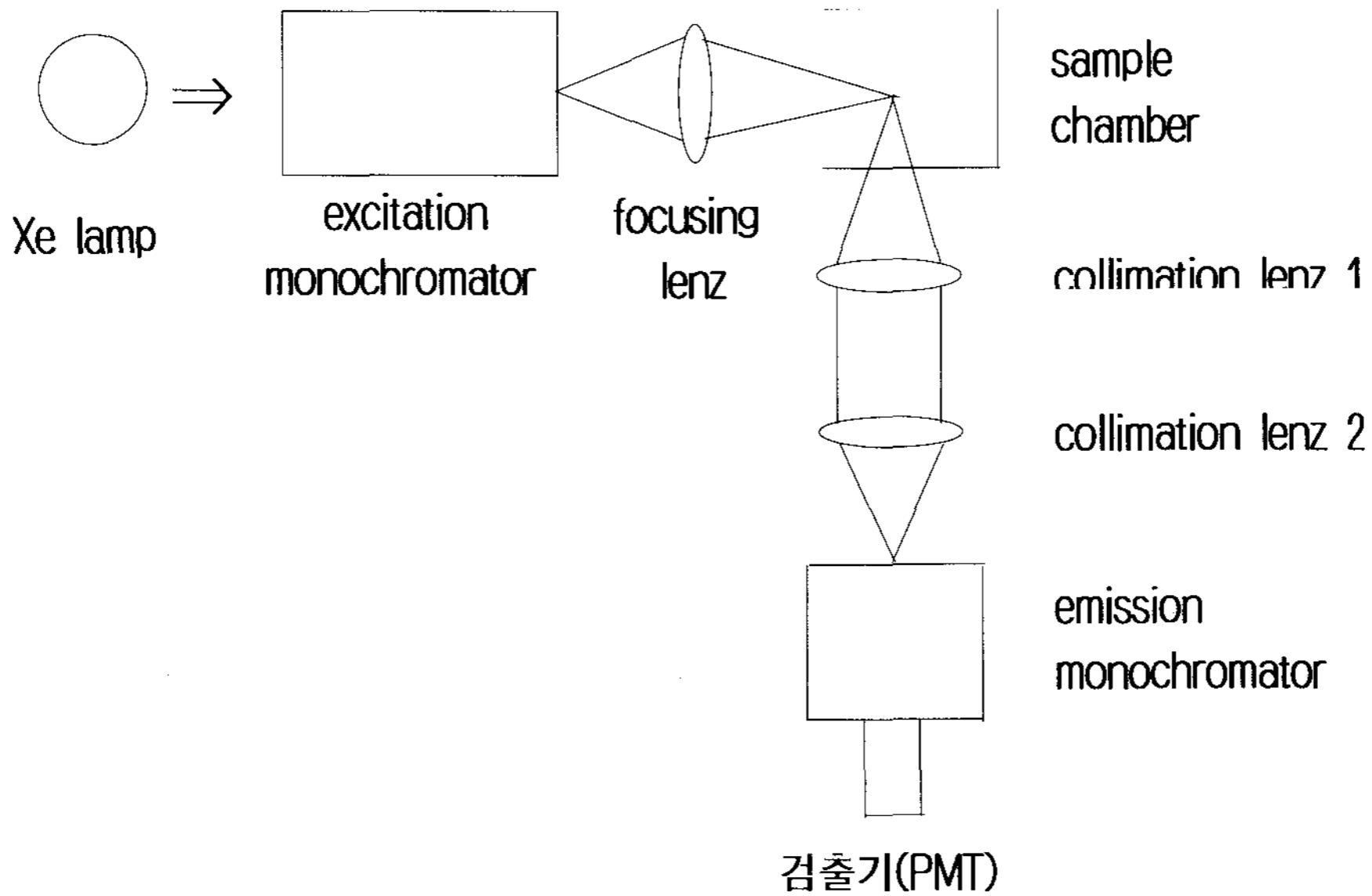


그림 1. Schematic diagram of fluorescence detection system

씩 Vicker hardness micrometer(Akashi MVK-E)로 경도를 측정한 결과 제조유리와 시판유리 모두 560-610Hv의 범위에 있어서 거의 유사한 값을 가진다. 시편의 두께 4mm로 하고 무게 59g, 지름 35mm 알루미늄 재질인 시험구를 낙하시켜 파괴되는 높이를 측정하여 충격 시험을 하였고, 제조유리와 시판유리 모두 2.1-2.5kg/cm로 되어 큰 차이는 없었다. 흡광광도계(Perkin Elmer Lambda, 313)를 사용하여 가시광선의 투과율을 측정하였고, 제조유리나 시판유리에 대하여 모두 90% 내외의 값을 갖고 있었다.

제조한 코팅용액으로 슬라이드유리를 이용하여 코팅하고 막두께 및 표면특성을 관찰하였다. 코팅용액의 점도는 용액제조 후 초기 약 1.5cp에서 시간이 흐를수록 높아졌으며, 대략 2.5cp까지는 양호한 코팅이 가능하였다. 그러나 3.0cp 이상의 점도에서는 코팅 후 열처리 시 막에 균열이 일어나게 되고, 균열은 점도가 높을수록 더 심하였다. 코팅막의 두께는 코팅용액의 점도

및 기판의 인상속도에 따라 결정되는데, 코팅용액의 점도가 1.5-2.0cp일 경우 막이 균질하고, 우수한 것으로 관찰되었다. 코팅은 일반적으로 5회까지 가능하였으며 열처리 후 박막은 1 μ m의 두께를 갖고 있어 1회당 막 두께의 평균은 0.2 μ m을 얻었다. 슬라이드유리에 이에 코팅재를 0.5-0.6 μ m두께로 양면을 동시에 코팅한 시편을 사용하여 자외선과 짧은 가시광 영역에서의 광투과 시험결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에는 포

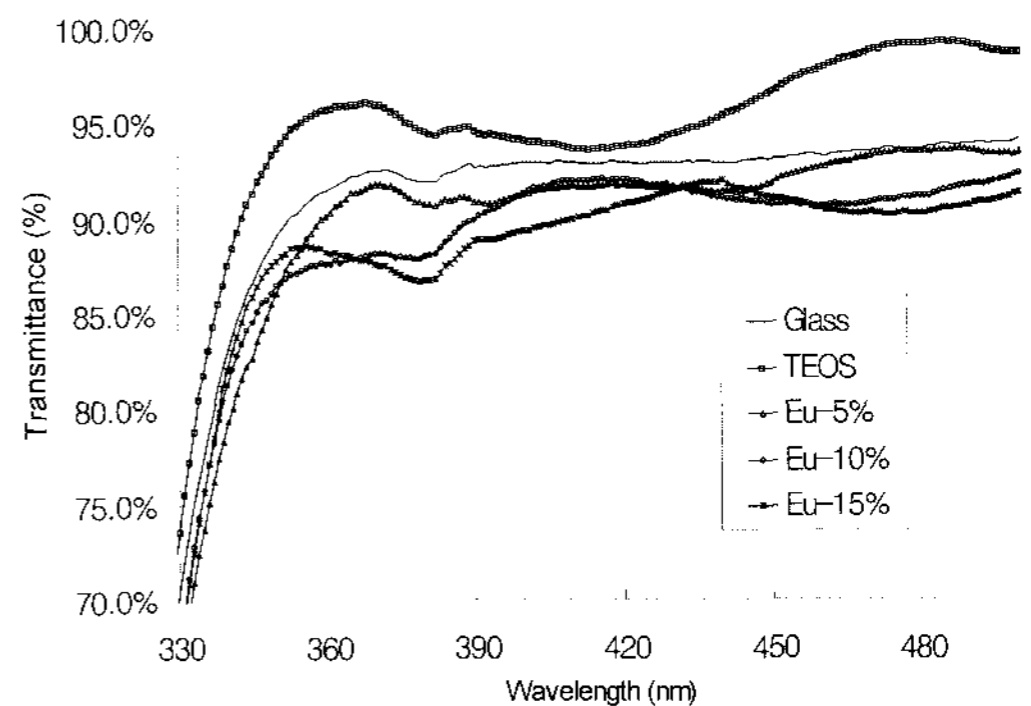
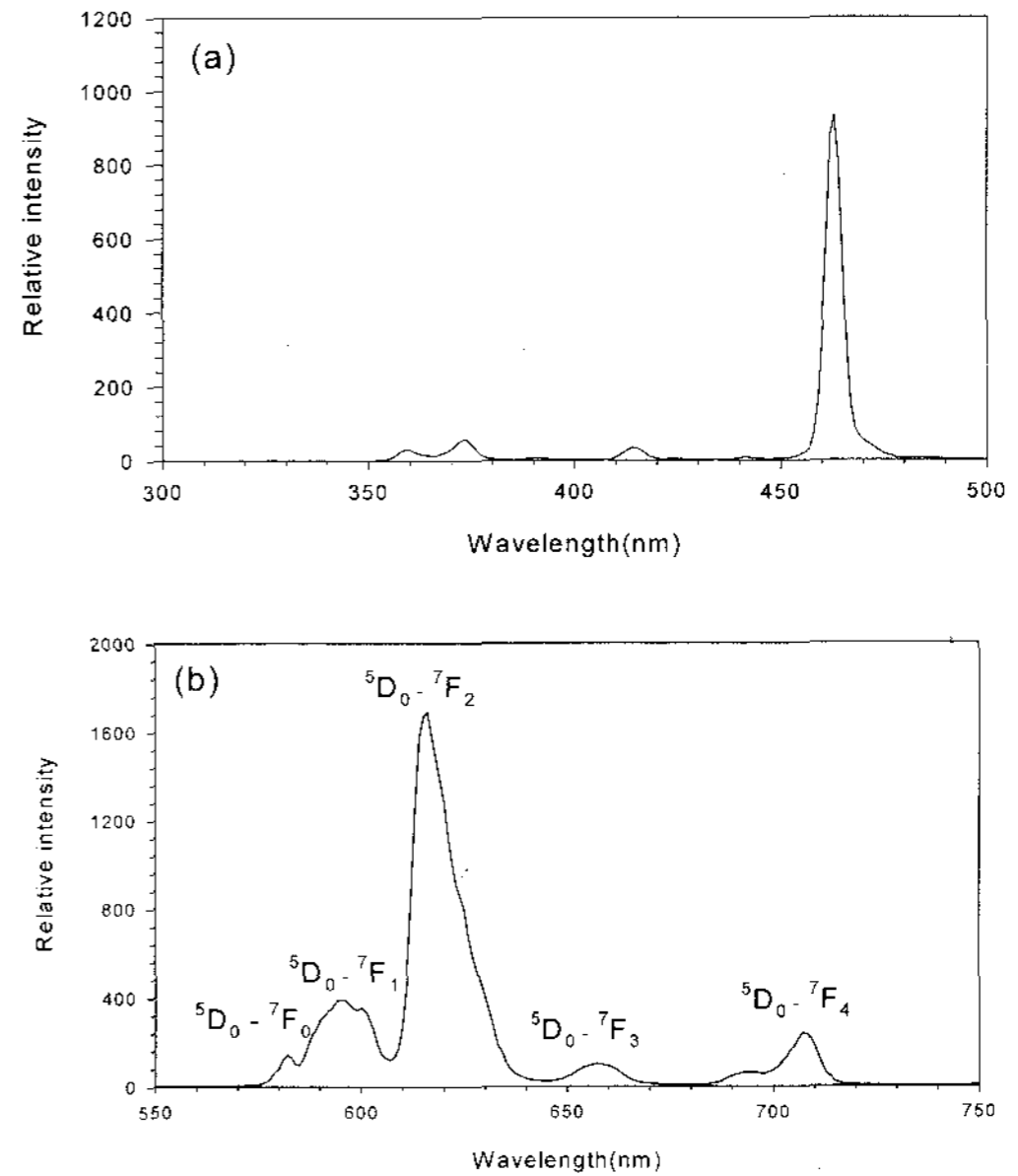


그림 2. Light transmittance of coated glass

합되지 않았지만, 측정결과 약 325nm에서 급격한 흡수가 일어났으며, 290nm이하의 파장에서는 광투과율이 공기 대비 5% 미만인 것으로 나타났고, 코팅재의 성분과 관계없이 슬라이드 유리와 같은 투과율을 보여주었다. 반면에 325nm이상의 파장에서는 코팅재의 화학조성비에 따라 각기 다른 광투과율을 보여 주고 있다. 슬라이드유리에 비하여 순수한 TEOS만 코팅했을 경우 코팅하지 않은 유리에 비하여 5%정도 높은 광투과율을 보여 주고 있는데, 이는 코팅에 의한 난반사의 제거에 기인하는 것으로 사료된다. Eu가 혼입된 경우에는 전체적으로 코팅을 하지 않은 유리에 비하여 3%정도 낮은 광투과율을 보여 주었다.

3.2 벌크유리의 광변환 특성

유리 속에 Eu이온을 소지 혼합법에 의해 첨가하여 발생하는 광변환 과정을 형광측정장치를 이용하여 분석하였다. 유리 속에 Eu^{3+} 원소의 들뜸과 방출파장을 관측하기 위하여 618nm에 측정파장을 고정시키고 들뜸파장을 300-500nm 까지 변화시키면서 관측한 결과를 그림 3(a)에 나타내었고, 이로부터 관측된 최대의 흡광파장인 462nm에 광원을 고정시키고 유리시편에서 방출되는 형광을 500-700nm까지 측정한 결과는 그림 2(b)에 포함하였다. Eu의 흡수 및 방출 스펙트럼을 관측한 결과 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 의 전이인 462nm에서 빛을 흡수하여 618nm에서 가장 강한 형광이 방출되는 것을 알 수가 있다. 자외선 또는 가시광선에 의해 Eu원소에서는 $^5\text{D}_j \rightarrow ^7\text{F}_j$ 전이가 발생하는데, 이때 방출하는 형광의 세기는 Eu^{3+} 이온의 주변환경의 대칭성이나 배위수와 연관이 있다. 그러므로 주변의 원소는 Eu^{3+} 이온과 치환이 되어 $^5\text{D}_0$ 준위로부터 방출되는 형광세기에 영향을 끼치게 된다. Eu를 첨가하여 제조된 $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 유리의 들뜸기 스펙트럼과 형광 스펙트럼을 관찰하여 보면



(a) Excitation spectrum, (b) Emission spectrum

그림 3. Excitation and emission spectra of Eu^{3+} ion in bulk glass

Eu^{3+} 이온은 Al-O와 결합을 선호하는 것으로 나타났다⁷⁾. Eu^{3+} 의 이완과정은 유리 매질의 종류에 의해서 변형이 되므로 용융유리와 다음에서 설명하게 될 코팅유리에서의 발광 스펙트럼은 서로 다를 수가 있다.

그림 3은 Eu^{3+} 의 최대 피크인 618nm에서 관측된 농도변화에 대한 형광세기를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 형광의 세기가 농도증가와 비례하여 계속 증가하는 것을 보여 주고 있으며, Eu산화물 10%범위까지 발광의 농도 포화 현상이 일어나지 않고 있었다. 다시 말하면, 462nm에서 흡수된 에너지가 618nm에서 형광을 방출하게 됨을 의미하는데, Eu의 양이 10wt%까지 증가하여도 이웃한 Eu-Eu사이의 상호간섭에 의한 포화 효과가 나타나지 않다고 할 수 있다.

3.3 코팅유리의 광변환 특성

기본 매질로 SiO_2 와 함께 TiO_2 를 첨가하여

제조한 졸-겔을 슬라이드유리에 도포한 시편은 예비실험에 따르면 TiO₂에 의해 280nm 부근에서 최대의 봉우리를 갖는 넓은 피크가 기본적으로 나타났다. 그러나 형광측정에서 이 부분은 자외선 영역에 해당되기 때문에 350nm이상의 파장에 대한 들뜸파장만 조사했다. 그림 5(a)는 Eu³⁺ 혼입 SiO₂-TiO₂ 3회 코팅시편에서 Eu³⁺ 이온의 가장 강한 형광선인 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이에 해당하는 610nm 부근의 발광을 일으키는 들뜸(흡수)파장을 조사한 것이다. 이 결과를 보면 Eu³⁺ 이온은 ⁵L₈(=355nm), ⁵G₃(=381nm), ⁵L₆(=395nm), ⁵D₃(=416nm), ⁵D₂(=460nm) 등의 에너지준위로 여기 됨을 알 수 있다. 이들 준위는 다시 ⁵D₀로 비방사 전이를 일으킨 다음 ⁷F_j로 전이가 되면서 610nm 대의 강한 형광을 방사하게 된다. 제일 강한 흡수파장인 395nm로 시료를 여기 시켰을 때 방사되는 형광의 파장을 조사하기 위해 같은 시편을 사용하여 조사한 결과는 그림 5(b)와 같다. 이 발광 스펙트럼에서 가장 강한 선은 예상한 대로 612nm의 형광선인데 이는 Eu³⁺ 이온이 ⁵L₆(=395nm)로 여기 되었다가 ⁵D₀로의 비방사 전이를 거쳐 ⁷F₂로 최종 전이를 일으키면서 나오는 형광 스펙트럼이다. 그 다음으로 강한 593nm의 파장은 ⁵D₀ → ⁷F₁에 해당하는 전이이다. 이러한 현상은 TEOS를 원료로하여 만든 Eu³⁺ 혼입 실리카 벌크유리의 Eu형광선의 특성과도 잘 일치한다.⁸⁾

그림 6은 형광세기가 코팅막의 두께에 따라 어떻게 변하는가를 관찰하기 위해, 1-5회 슬라이드유리에 코팅한 시편을 395nm로 여기 시켰을 때의 발광 스펙트럼이다. 이 경우 612nm에서의 형광방출은 코팅막의 두께가 증가할수록 증가함을 알 수 있다. 이는 코팅막의 두께가 증가함에 따라 더 많은 Eu³⁺ 이온이 들뜨게 되므로 612nm의 형광방출의 세기가 증가되는 것으로 볼 수 있다.

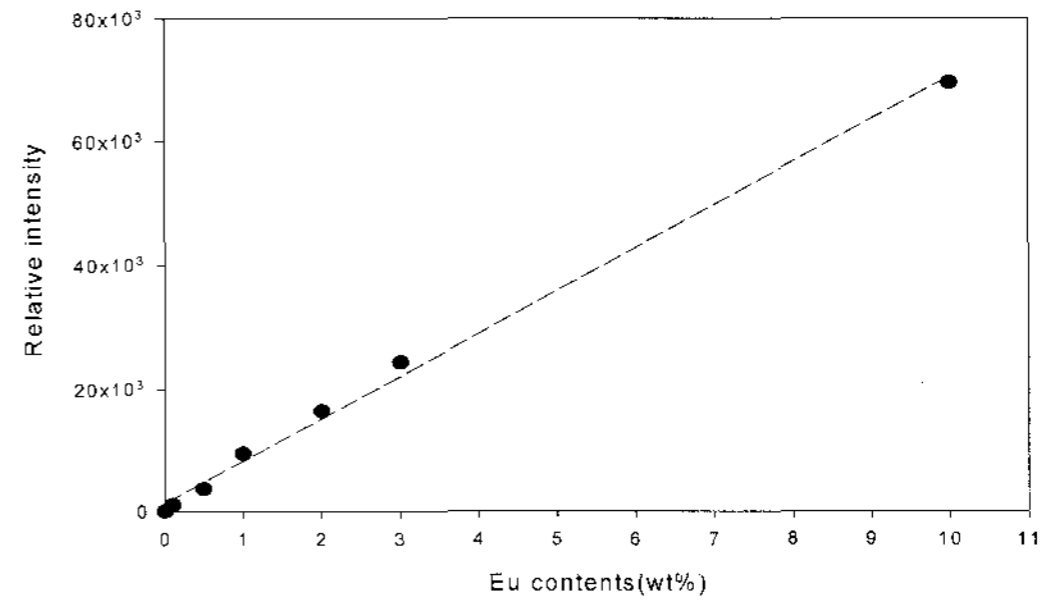
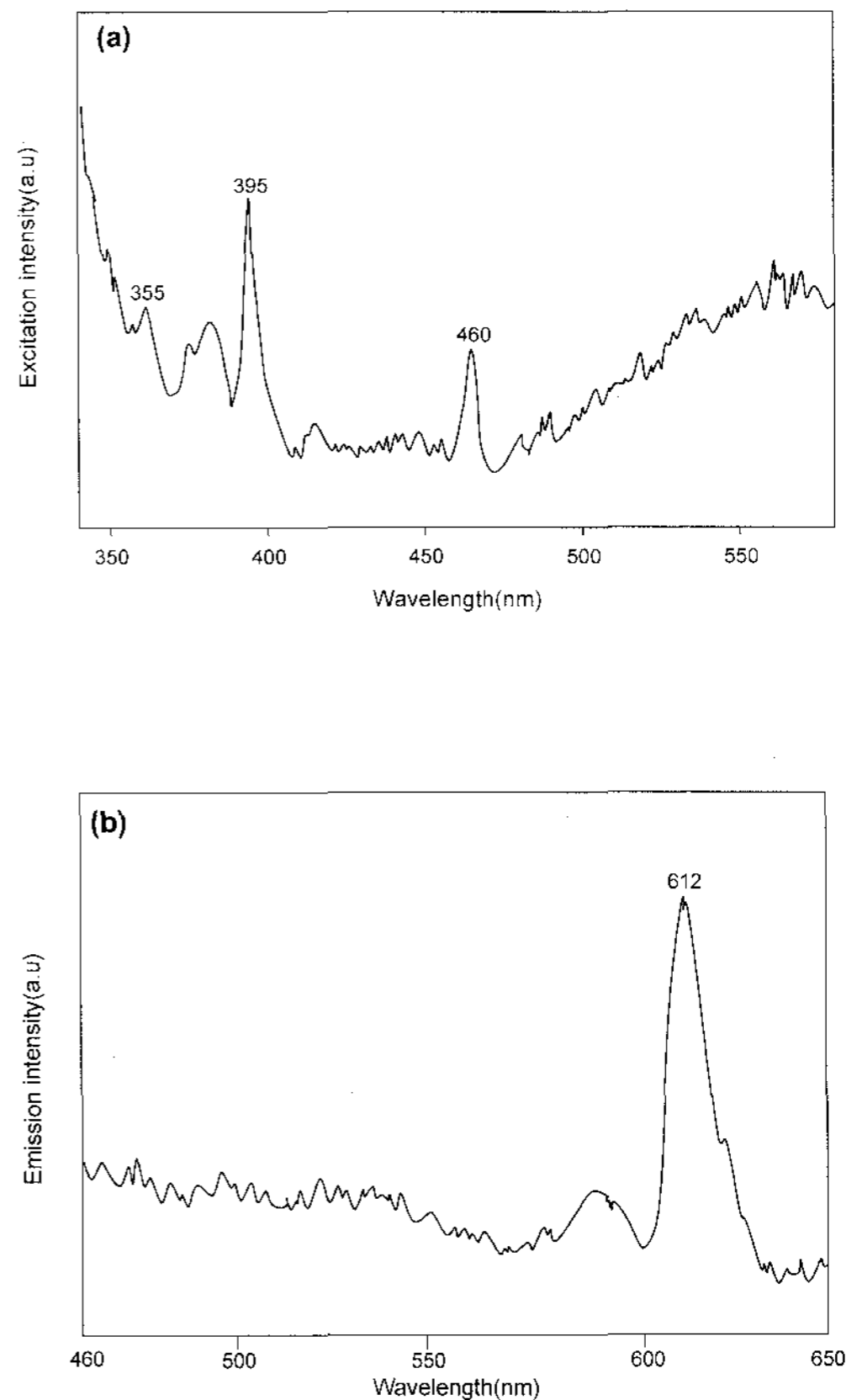


그림 4. Fluorescence intensity change with Eu content in bulk glass



(a) Excitation spectrum, (b) Emission spectrum

그림 5. Excitation and emission spectra of Eu³⁺ ion in coated glass

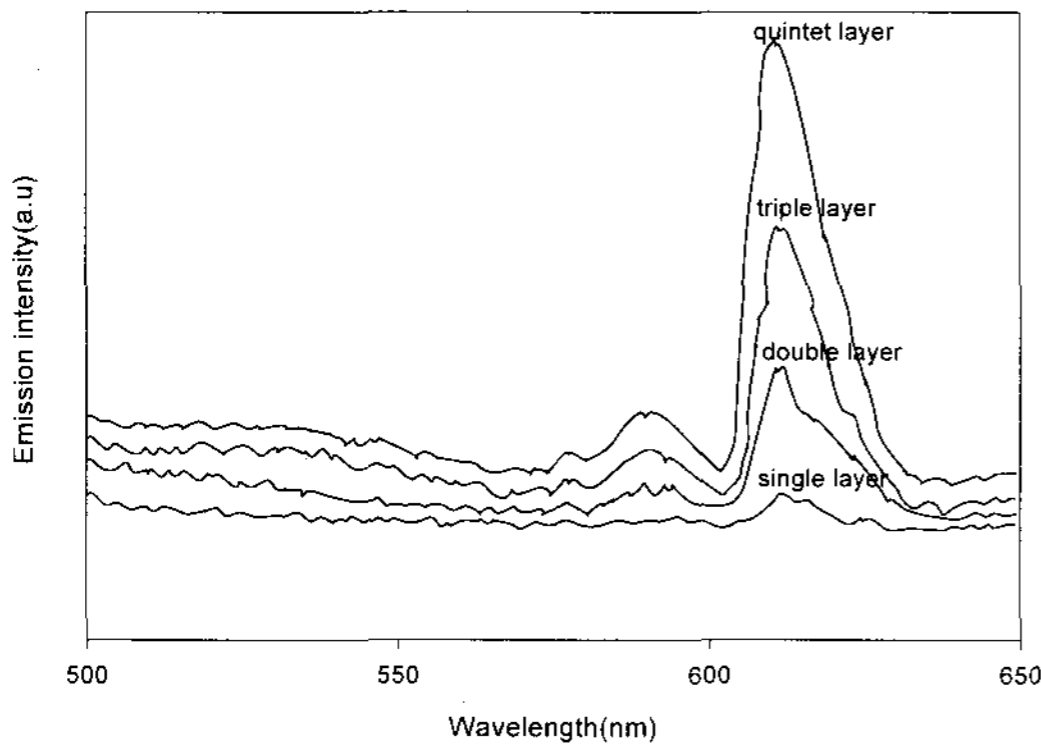


그림 6. Emission spectra of Eu^{3+} ion for coating thickness in coated glass

4. 결론

태양광 특히 400nm대의 자외선을 광합성에 유리한 600nm대의 파장으로 변환할 수 있는 소다 석회유리의 조성을 한 용융유리와 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 박막 코팅유리를 제조하고, 광변환특성을 조사하였다. 이때 Eu^{3+} 이온을 소지에 첨가하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대한 가시광선에서의 광투과 특성은 Eu^{3+} 의 첨가에 의하여 변하지 않았다. 또한, 제조된 시편을 가지고 300-700nm 파장범위에서 형광특성을 조사한 결과 300-500nm 범위내에서 여기되는 형광은 관측되지 않는 반면에 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 (=618\text{nm})$ 에서 가장 높은 세기의 형광을 방출하고 있었고, Eu^{3+} 농도 10wt%까지 형광세기

는 포화됨이 없이 선형적으로 증가하고 있음을 발견하였다.

후 기

본 연구는 산업자원부 에너지자원기술개발사업에 의하여 지원되었으며, 이에 감사를 드린다.

참고문헌

1. 박충춘, (1994), "시설원에 현대화 하우스 모델 선정 및 재배효과에 관한 연구", 농촌진흥청
2. 매일경제, (1996), "96년도 제 13주 IR52 장영실상", 매일경제신문 1996. 4. 1
3. K. Tonooka, F. Maruyama, N. Namata, and J. Ono, (1994), J. Luminescence, Vol.62, P.69
4. B. T. Stone, and K. C. Bray, (1996), J. Noncrystalline Solids, Vol.197, P.136
5. X. Zou, A. Shikida, H. Yanagita, H. Toratani, (1995), Noncrystalline Solids, Vol.181, P.100
6. U. Rambabu, P. K. Khanna, I. C. Rao, and S. Buddhudu, (1998), Materials Letters, Vol.34, P.269
7. M. Nogami, and Y. Abe, (1995), J. Noncrystalline Solids, Vol.197, P.73
8. X. Fan, M. Wang, and G. Xiong, (1996), Materials Letters, Vol.27, P.177