

고온고상법에 의한 청색긴잔광형광체 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 의 합성에 미치는 소성조건의 영향

김금성, 정훈일

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《에너지, 동력문제와 식량문제는 인민경제의 자립적이며 지속적인 발전을 이룩하는데서 관건적의의를 가집니다.》

세계적으로 자연에너지개발이 활발히 진행되면서 태양빛을 리용하여 야간에도 발광 특성을 나타내는 청색긴잔광형광체에 대한 연구[3—5]가 심화되고있다. 긴잔광형광체의 합성방법들가운데서 조작이 간단한 방법은 고온고상법[1, 2]이다.

우리는 고온고상법에 의한 청색긴잔광형광체 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 의 합성에 미치는 소성 조건의 영향을 검토하고 그것의 발광특성을 밝혔다.

실험 방법

$\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 형광체는 CaCO_3 (99.0%), Al_2O_3 (99.5%)을 기질원료로, Eu_2O_3 (99.5%), Nd_2O_3 (99.5%)을 활성제원료로, H_3BO_3 (99.5%)을 용제로 하여 고온고상법으로 합성하였다. 활성제들인 Eu^{2+} 과 Nd^{3+} 의 혼입량은 각각 0.01, 0.02mol로 고정하였다.

먼저 원료들을 화학량론비로 평량하고 마노절구에서 일정한 시간 혼합한 다음 절대 에틸알콜(99.7%)을 첨가하여 균일하게 혼합하였다. 이것을 알루미늄도가니에 넣고 뚜껑을 덮은 다음 고온소성로에 넣고 활성탄으로 환원성분위기를 보장하면서 소성하여 형광체를 합성하였다.

시료들의 상은 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)로, 러기 및 발광스펙트르는 형광분광광도계(《RF-5000》)로 분석하였다.

실험결과 및 고찰

소성온도의 영향 소성온도를 변화시키면서 2h동안 소성한 형광체분말의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 1 200℃에서 소성한 경우 CaAl_2O_4 상과 함께 적지 않은 량의 CaAl_4O_7 , $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 상도 나타난다. 소성온도가 높아짐에 따라 2개의 혼입물상의 세기가 점차 약해지지만 1 300℃에서도 적은 량의 혼입물이 존재한다. 소성온도가 1 350℃일 때 CaAl_4O_7 상은 완전히 없어지지만 적은 량의 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 상은 남아있다. 이것은 소성시간을

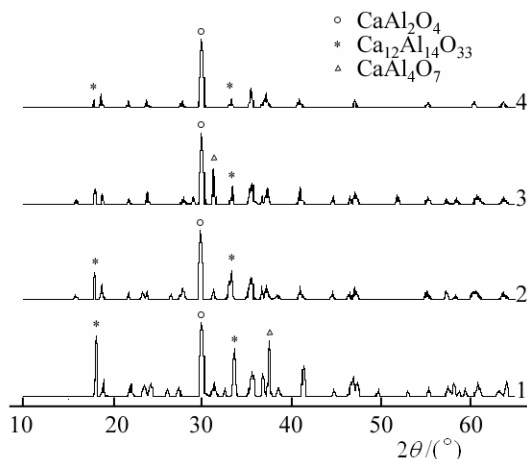


그림 1. 소성온도에 따르는 형광체분말의 XRD도형
1—4는 소성온도가 각각 1 200, 1 250, 1 300, 1 350℃인 경우

2h로 하였을 때 소성온도를 높이는것만으로는 혼입물상을 완전히 없애기 어렵다는것을 보여준다.

소성시간의 영향 소성 온도 1 350℃에서 소성시간을 변화시키면서 소성한 형광체분말의 XRD도형은 그림 2와 같다.

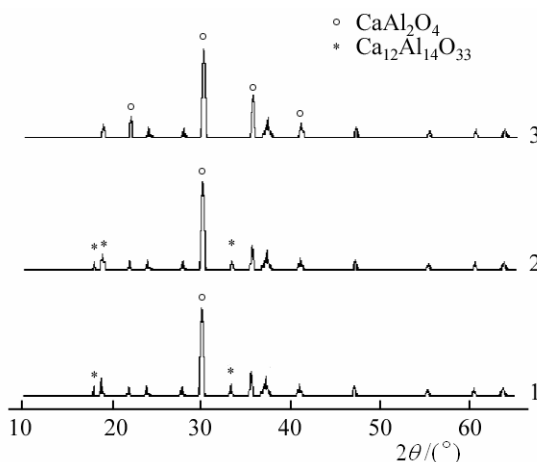


그림 2. 소성시간에 따르는 형광체분말의 XRD도형
1-3은 소성시간이 각각 2, 3, 4h인 경우

그림 2에서 보는바와 같이 3h동안 소성하였을 때에도 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 혼입물상이 여전히 존재하며 4h후에야 완전히 없어지고 기본상인 CaAl_2O_4 상만이 나타난다. 이것은 CaAl_2O_4 의 표준회절도형(《JCPDS 23-1036》)과 일치한다.

활성체들인 Eu^{2+} 과 Nd^{3+} 을 혼입하고 소성시간에 따르는 형광체의 발광세기(440nm)변화를 고찰한 결과는 그림 3과 같다.

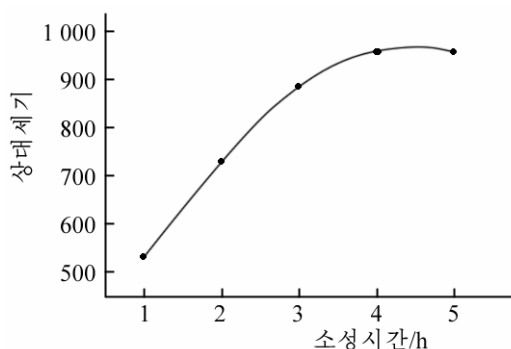


그림 3. 소성시간에 따르는 발광세기변화

그림 3에서 보는바와 같이 소성시간이 길어짐에 따라 440nm에 해당하는 봉우리세기는 초기에는 급격히 증가하다가 4h후에는 변화가 거의 없었다.

따라서 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 형광체의 합리적인 소성시간을 4h로 정하였다.

$\text{Ca}_{0.97}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+}, 0.02\text{Nd}^{3+}$ 형광체의 발광특성 $\text{Ca}_{0.97}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+}, 0.02\text{Nd}^{3+}$ 형광체의 러기 및 발광스펙트르는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 $\text{Ca}_{0.97}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+}, 0.02\text{Nd}^{3+}$ 형광체의 러기스펙트르는 Eu^{2+} 의 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 이행에 의한것으로서 280~380nm의 넓은 대역에 놓이며 봉우리에서 세기가 최대인 파장은 326nm이다.

한편 러기파장 326nm에서 러기시킬 때 발광파장은 440nm를 중심으로 한 380~520nm 구간에서 나타나며 청색발광을 한다.

최대세기에서 발광파장은 고유한 청색빛의 파장과 일치한다.

스펙트르분석을 통하여 $\text{Ca}_{0.97}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+}, 0.02\text{Nd}^{3+}$ 형광체는 자외선대역에서 러기되는 형광체이며 이 러기대역에서 고유한 청색발광을 나타낸다는것을 알수 있다.

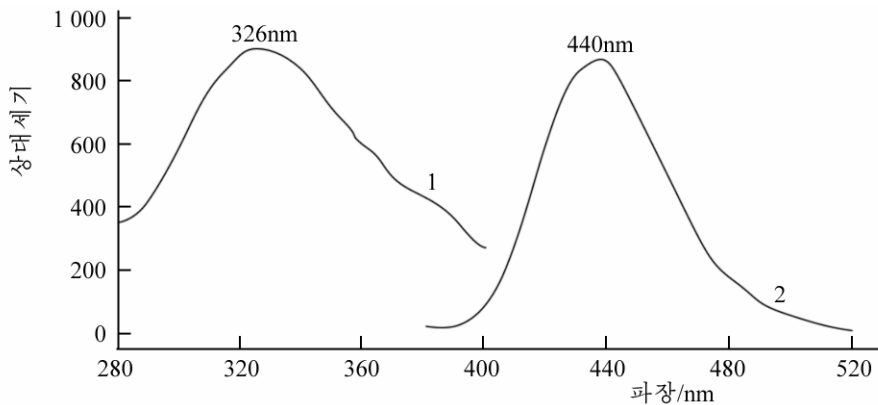


그림 4. $\text{Ca}_{0.97}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+}, 0.02\text{Nd}^{3+}$ 형 광체의 러기(1) 및 발광(2)스펙트르

맺 는 말

$\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 합성에 미치는 소성온도와 시간의 영향과 $\text{Ca}_{0.97}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+}, 0.02\text{Nd}^{3+}$ 형광체의 러기 및 발광스펙트르특성을 고찰하였다. 이 형광체의 합리적인 소성조건은 1350°C , 4h이다. 이 형광체의 발광파장 440nm에 해당하는 러기스펙트르는 326nm를 중심으로 하는 280~380nm의 넓은 대역에 놓이며 야외조건에서도 리용될수 있다.

참 고 문 헌

- [1] N. C. Korosin et al.; J. Therm. Anal. Calorim., 111, 1291, 2013.
- [2] T. Aitasalo et al.; J. Rare Earths, 27, 529, 2009.
- [3] C. Zhao et al.; J. Mater Lett., 61, 363, 2007.
- [4] X. J. Wang et al.; J. Lumin., 102, 24, 2003.
- [5] R. P. Rao; J. Electrochem. Soc., 143, 189, 1996.

주체109(2020)년 4월 5일 원고접수

Influences of the Sintering Conditions on the Synthesis of Blue Long Persistence Phosphor $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ by High Temperature-Solid State Synthesis

Kim Kum Song, Jong Hun Il

The reasonable sintering conditions of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ phosphor is the sintering temperature 1350°C and the sintering time 4h. The excitation spectrum of this phosphor for the emission wavelength 440nm is laid on the broad band between 280 and 380nm centering around 326nm, so it can be used for outside environment.

Keywords: CaAl_2O_4 , solid state method, sintering