

## 청색긴잔광형광체 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 의 발광세기에 미치는 활성제혼입량의 영향

김금성, 정훈일

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

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

지금까지 개발된 청색긴잔광형광체에는 알루미늄산염계형광체인  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ , 규산염계형광체인  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  등이 있다.[1, 4] 규산염계형광체는 화학적 및 열안정성이 알루미늄산염계형광체보다 좋지만 발광색이 연청색인것으로 하여 색순도가 알루미늄산염계형광체보다 떨어지므로 3원색긴잔광형광체제조[2, 3]에 리용하지 못한다.

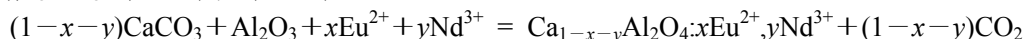
우리는 고온고상법으로 제조한 청색긴잔광형광체  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 의 발광세기에 미치는 활성제들인  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  혼입량의 영향을 평가하였다.

### 실험 방법

$\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 형광체는  $\text{CaCO}_3$ (99.5%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (99.95%)을 기질원료로,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (99.95%),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ (99.95%)을 활성제원료로,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ (99.5%)을 용제로 하여 고온고상법으로 합성하였다.

원료들을 정확히 평량하고 마노절구에서 일정한 시간동안 혼합한 다음 절대에틸알콜(99.7%)을 첨가하여 균일하게 혼합하였다. 이것을 알루미늄아도가니에 넣고 뚜껑을 덮은 다음 고온소성로에 넣고 활성탄으로 환원성분위기를 보장하면서 1 350℃에서 4h동안 소성하여 형광체를 합성하였다.

합성반응식은 다음과 같다.



시료들의 러기 및 발광스펙트르는 형광스펙트르분석기(《RF-5000》)로 측정하였다

$\text{Eu}^{2+}$ 만을 첨가하고 최적혼입량을 결정한 다음  $\text{Nd}^{3+}$ 의 혼입량을 변화시키면서 발광특성을 고찰하였다.

잔광감쇠특성은 합성한 시편을 태양빛으로 30min동안 러기시킨 다음 형광스펙트르분석기에서 30min에 한번씩 발광세기를 측정하는 방법으로 고찰하였다.

### 실험결과 및 고찰

$\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 결정은 단사정계이며 공간군은 P21/n이다.  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 결정구조에서  $\text{Ca}^{2+}$ 은 서로 다른 세가지 배위환경에 놓이는데 한가지는 9배위위치에, 다른 두가지는 6배위위치에 놓인다.

활성제들인  $\text{Eu}^{2+}$ (이온반경 0.125nm)과  $\text{Nd}^{3+}$ (이온반경 0.115nm)은 6배위위치(0.100nm)보다 9배위위치(0.118nm)에 더 잘 치환되어 들어간다.

$\text{Al}^{3+}$ 의 이온반경은 0.057nm로서  $\text{Eu}^{2+}$ 과  $\text{Nd}^{3+}$ 의 이온반경보다 매우 작으므로 치환되

기 어렵다. 따라서  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$  형광체의 러기 및 발광특성은 9배위위치의  $\text{Ca}^{2+}$ 과 치환된  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ 의 특성으로 볼수 있다.

$\text{Eu}^{2+}$ 의 영향  $\text{Eu}^{2+}$  혼입량에 따르는  $\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:x\text{Eu}^{2+}$  형광체의 발광세기(상대세기)변화는 그림 1과 같다.

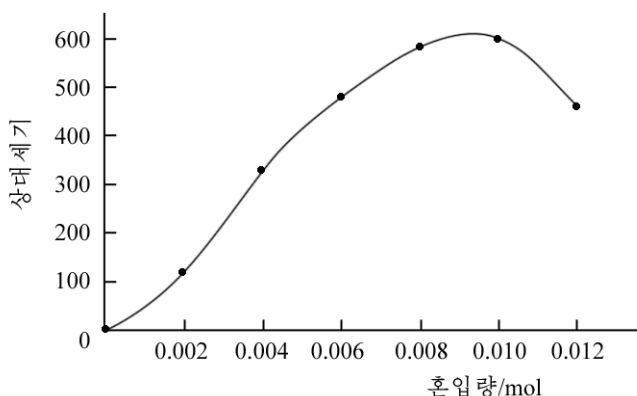


그림 1.  $\text{Eu}^{2+}$  혼입량에 따르는  $\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:x\text{Eu}^{2+}$  형광체의 발광세기변화

그림 1에서 보는바와 같이  $\text{Eu}^{2+}$  혼입량이 많아짐에 따라 형광체의 발광세기는 증가하다가 0.01mol근방에서 최대로 되며 그 이상에서는 감소한다. 그것은  $\text{Eu}^{2+}$  혼입량이 너무 많으면 기질살창에서 린접한  $\text{Eu}^{2+}$ 들사이의 거리가 가까워지고 같은 배위환경에 놓여있는 활성제이온들사이의 무복사에네르기전달이 일어나면서 농도소광현상이 나타나기때문이다. 따라서  $\text{Eu}^{2+}$ 의 혼입량을 0.01mol로 선정하였다.

$\text{Nd}^{3+}$ 의 영향  $\text{Nd}^{3+}$  혼입량에 따르는  $\text{Ca}_{0.99-y}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+}, y\text{Nd}^{3+}$  형광체의 발광세기(상대세기)변화는 그림 2와 같다.

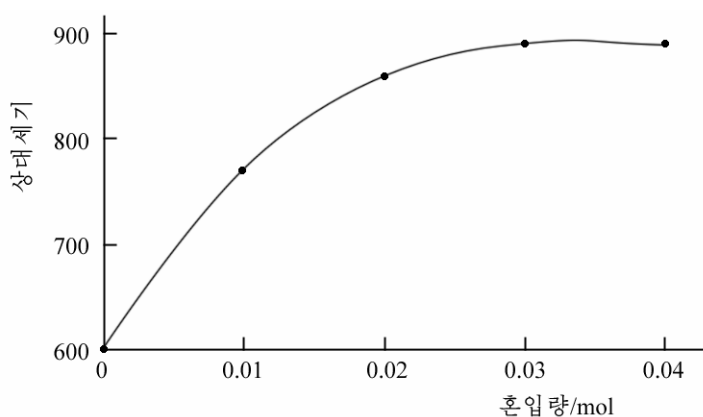


그림 2.  $\text{Nd}^{3+}$  혼입량에 따르는  $\text{Ca}_{0.99-y}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+}, y\text{Nd}^{3+}$  형광체의 발광세기변화

그림 2에서 보는바와 같이  $\text{Nd}^{3+}$  혼입량이 많아짐에 따라 형광체의 발광세기가 증가하다가 0.03mol이상에서는 변화가 거의 없다. 형광체의 발광세기는  $\text{Eu}^{2+}$ 만을 혼입하였을 때보다 더 세며 특히  $\text{Nd}^{3+}$  혼입량이 0.03mol일 때에는 1.48배 더 세다.

따라서  $\text{Nd}^{3+}$ 의 혼입량을 0.03mol로 선정하였다.

잔광감쇠특성  $\text{Nd}^{3+}$ 은 혼입되어 합정준위를 형성하므로  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$  형광체는 긴 잔광특성을 가진다.  $\text{Ca}_{0.96}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+}, 0.03\text{Nd}^{3+}$  형광체의 잔광감쇠특성은 그림 3과 같다.

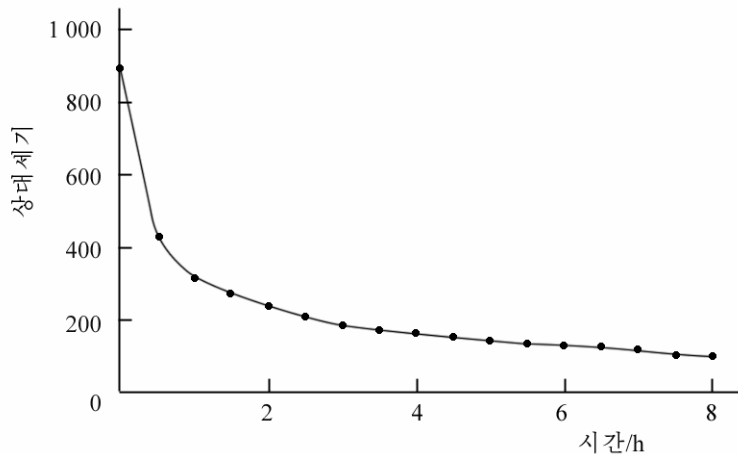


그림 3.  $\text{Ca}_{0.96}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+},0.03\text{Nd}^{3+}$ 형광체의 잔광감쇠특성

그림 3에서 보는바와 같이 형광체는 30min후에 발광세기(상대세기)가 급격히 감소하며 육안으로 관찰될 때까지의 잔광시간은 8h이다.

### 맺는 말

고온고상법으로 합성한  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 형광체의 발광세기에 미치는 활성제혼입량의 영향을 밝혔다. 발광세기가 최대인 활성제혼입량은  $\text{Eu}^{2+}$  0.01mol,  $\text{Nd}^{3+}$  0.03mol이다. 이 형광체의 잔광시간은 8h이다.

### 참고 문헌

- [1] T. Dong et al.; J. Optoelectron Adv. Mat., 5, 617, 2011.
- [2] P. Smert et al.; J. Lumin., 129, 1140, 2009.
- [3] B. Liu et al.; J. Lumin., 122, 121, 2007.
- [4] L. Haiyen et al.; J. Rare Earths, 25, 19, 2007.

주체110(2021)년 4월 5일 원고접수

### Influence of Doped Amount of Activators on the Luminescence Intensity of Blue Long Persistence Phosphor $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$

Kim Kum Song, Jong Hun Il

The  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$  phosphor was synthesized by high temperature-solid state method and the influence of doped amount of activators on its luminescence intensity was considered. The optimum doped amounts of activators are  $\text{Eu}^{2+}$  0.01mol and  $\text{Nd}^{3+}$  0.03mol. The lasting time of the phosphor is 8h.

Keywords:  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , long persistence, activator