[논 문] 한국재료학회지
Korean J. Mater. Res.
Vol. 32, No. 1 (2022)

https://doi.org/10.3740/MRSK.2022.32.1.9

비화공식 예광탄 응용을 위한 Dy^{3+}, La^{3+} 그리고 Ho^{3+}이 도핑된 MgB_4O_7의 열 발광 특성 분석

박진우[1] · 김나경[1] · 최지운[1] · 고재혁[1] · 진희식[2] · 정덕형[2] · 신병하[1†]
[1]한국과학기술원, [2]풍산기술연구원

Determination of Thermoluminescence Properties of MgB_4O_7 Doped with Dy^{3+}, La^{3+} and Ho^{3+} for a Light Tracer Application

Jinu Park[1], Nakyung Kim[1], Jiwoon Choi[1], Jaehyuk Koh[1],
Hee Sik Chin[2], Duck Hyeong Jung[2], and Byungha Shin[1†]

[1]Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daejeon 34141, Republic of Korea
[2]Poongsan Defense R&D Institute, Gyeongju 38026, Republic of Korea

(Received December 15, 2021 : Revised December 15, 2021 : Accepted December 16, 2021)

Abstract Bullets flying with a light from the back are called “tracers”. Tracers are ignited by the combustion gas of the propellant and emit bright light that allows the shooter to visually trace the flight path. Therefore, tracers mark the firing point for allies to assist shooters to hit target quickly and accurately. Conventional tracers are constructed with a mixture of an oxidizing agent, raw metal, and organic fuel. Upon ignition, the inside of the gun can be easily contaminated by the by-products, which can lead to firearm failure during long-term shooting. Moreover, there is a fire risk such as forest fires due to residual flames at impact site. Therefore, it is necessary to develop non-combustion type luminous material; however, this material must still use the heat generated from the propellant, so-called “thermoluminescence (TL)”. This study aims to compare the TL emission of Dy^{3+}, La^{3+} and Ho^{3+} doped MgB_4O_7 phosphors prepared by solid state reaction. The crystal structures of samples were determined by X-ray diffraction and matched with the standard pattern of MgB_4O_7. Luminescence of various doses (200 ~ 15,000 Gy) of gamma irradiated Dy^{3+}, La^{3+} and Ho^{3+} (at different concentrations of 5, 10, 15 and 20 %) doped MgB_4O_7 were recorded using a luminance/color meter. The intensity of TL yellowish (CIE x = 0.401 ~ 0.486, y = 0.410 ~ 0.488) emission became stronger as the temperature increased and the total gamma-ray dose increased.

Key words MgB_4O_7, thermoluminescence, lanthanide, doping, tracer.

1. 서 론

과거에 대량 살상전 및 파괴전으로 행해지던 전쟁의 양상은 과학기술의 발달로 원격 정밀 타격전, 정보·전자전, 비살상전 등으로 변화하였다.[1)] 이에 따라 기존 화공식 예광제를 사용하고 있는 탄환의 변화도 요구되고 있다. 예광탄은 탄자 후미에 예광제가 존재하여 탄환 발사 시 추진제의 연소 가스에 의해 점화되고 불빛을 내며 날아가는 탄환이다. 사수가 육안으로 탄도를 관측할 수 있게 제작한 탄환으로써, 아군에게 사격 지점을 표시해주거나, 사수가 빠르게 탄을 목표물에 적중시킬 수 있도록 사격 방향 조절을 유용하게 해준다.

화공식 예광제는 산화제(적색: 질산스트론튬, 녹색: 질산바륨, 황색: 질산나트륨 등), 금속원료 및 유기연료를 포함한 조성을 갖고 있다. 산소를 함유한 금속염은 산화제로 쓰이고, 이는 금속원료와 반응하여 발열 반응을

†Corresponding author
E-Mail : byungha@kaist.ac.kr (B. Shin, KAIST)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

함으로써 지속적인 연소를 가능케하며, 금속 원자의 종류에 따라 발광색상을 조절할 수 있다. 유기 연료의 경우 일반적으로 분자 내에 존재하는 환원 물질과 산화제의 금속이 반응하여 가시광선을 방출하는 생성물을 형성하고, 예광제가 적절한 연소 시간을 갖도록 반응속도를 조절해준다.

하지만, 기존 화공식 예광제는 람베르트식 빛 방출 특성때문에 아군의 위치가 적에게 노출되기 쉽다는 치명적인 단점을 갖고 있다. 또한, 총열 내부에서 점화된 예광제로부터 나오는 부산물에 의해 총기 내부가 오염되기 쉽기 때문에, 장기간 사격 시 화기의 고장으로 이어질 수 있으며, 남아 있는 잔류 불꽃에 의해 탄착지 화재 위험을 초래하는 문제점을 갖고 있다. 따라서, 연소과정이 포함된 발화에 의한 빛 발광이 아닌, 다른 종류의 에너지에 의해 빛을 낼 수 있는 '일방향 발광 가능 예광제' 물질 개발이 필요하다.

화공식을 제외하고 활용할 수 있는 발광 메커니즘에는 압광, 전기발광, 광 발광, 열 발광 등이 있다. 탄환 사출 시 발생하는 압력을 이용한 압광의 경우 지속적인 물리적 외부 에너지로 압력을 변화시켜야 하므로 압광을 구현하기 어렵다는 단점이 있다. 광 발광 역시 지속적으로 여기 전자기파를 공급하기 어렵다는 단점이 있고, 전계 발광의 경우 소·중 구경 탄환 내에 전기장을 공급할 수 있는 회로 설계가 어렵다는 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 화공식 예광제를 대체하기 위한 기술로, 탄환 사출 시 발생하는 열 에너지를 이용하여 발광하는 '열 발광' 메커니즘을 채택하였다.

열을 가했을 때 빛이 나오는 열 발광이 가능하기 위해서는 트랩 준위가 필요하다. 결함에 의해 생겨난 트랩을 가지고 있는 결정체에 방사선이나 입자빔 등을 조사하면, 트랩 준위에 전자가 갇히게 된다. 평상시에는 트랩 준위에 안정적으로 전자가 머물러 있으나, 열을 가해줄 경우 전도띠로 de-trap 되면서 원자가띠에 있는 정공과 결합하여 빛이 방출하게 된다(Fig. 1). 열 발광은 결함으로 생긴 트랩 준위에 의한 발광 현상이므로 결함에 대해 매우 민감하게 된다. 결함의 종류는 크게 두 가지가 있는데, 합성과정에서 생기는 공공(vacancy)에 의한 고유한 결함과 이종 원소를 도핑 함으로써 생기는 결함이 있다. 그러므로 이종 원소의 종류 및 양을 조절하여 결함의 트랩 준위의 위치와 전자 밀도를 제어할 수 있다.

본 연구에서는 Dy, La과 Ho을 각각 도핑 한 MgB_4O_7을 제작하여 열 발광 특성을 분석하였다. 도핑 원소의 종류 및 양에 따라 각기 다른 발광 특성을 나타낼 뿐만 아니라 방사선량과 여기 온도에 비례하여 휘도가 증가함을 확인하였다. MgB_4O_7의 합성 여부와 Dy, La 그리고 Ho의 도핑여부는 XPS로 확인하였다.

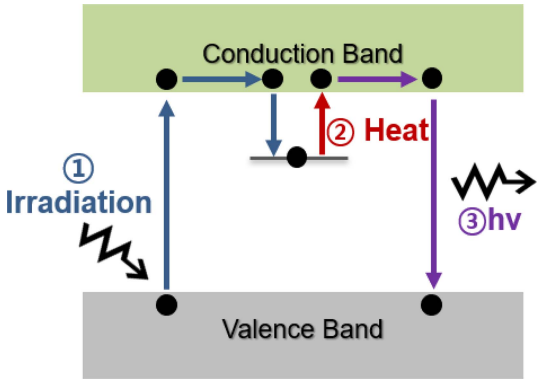

Fig. 1. A mechanism of thermoluminescence.

2. 실험방법

고상 반응 합성법(solid-state reaction)은 비교적 복잡하지 않은 합성공정으로 대량 생산이 용이하다는 장점이 있다. 따라서 이 연구에서는 MgB_4O_7 분말 합성을 위해 이전 논문들에서 언급된 고상 반응 합성법을 약간 수정하여 활용하였다.[2–4] 탄산 마그네슘($MgCO_3$, 순도 ≥ 95 %. Merck) 및 붕산(H_3BO_3, 순도 ≥ 99.5 %, Merck)을 10.0 mL의 증류수와 함께 화학양론적 비율로 혼합하였다. 균일한 용액을 얻기 위해 혼합물을 약 80 °C에서 가열하며 자기 교반기 위에서 교반하였다. 이 과정은 물의 절반이 증발할 때까지 지속되었다. 혼합물은 머플전기로에서 가열 속도 4 °C/min으로 400 °C까지 올린 후 4시간 동안 유지했다. 그 후, 식은 샘플을 몰탈과 페슬을 이용하여 잘게 분쇄하였다. 고른 분말이 된 샘플을 다시 머플전기로에서 850 °C에서 12시간동안 유지했다(가열 속도 2 °C/min). 란탄족 금속 이온 도핑을 위해 $La(NO_3)_3$, $Dy(NO_3)_3$, $Ho(NO_3)_3$ 물질을 각각 몰 비율에 맞춰 첨가하여 위에 언급한 방법으로 진행했다.

200, 400 그리고 1,000 Gy 방사선량의 경우, 한국원자력연구소의 저준위 γ-선(^{60}Co) 조사장치를 이용하여 상온에서 선량률 200 Gy/h로 각각 1시간, 2시간, 5시간을 시료에 조사하였다. 5,000 Gy와 10,000 Gy 방사선량은 고준위 γ-선(^{60}Co) 조사장치를 이용하여 상온에서 선량률 5,000 Gy/h로 각각 1시간, 2시간을 시료에 조사하였다.

열 발광 특성을 측정하기 위해 암실에서 합성된 MgB_4O_7 파우더를 핫플레이트 위에 올려놓은 뒤 색체휘도계 Minolta CS-100A을 이용하여 Luminance 및 CIE 좌표를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열 발광체 MgB_4O_7 구조 및 도핑 확인

고상 반응 합성법을 이용하여 제작된 MgB_4O_7 파우더의 격자상수와 결정구조를 확인하기위해 XRD (Cu-$K_{\alpha1}$

line, λ=1.54056Å) 패턴을 분석하여 확인하였다. 얻은 XRD결과는 사방(orthorhombic) 구조의 MgB_4O_7 표준 데이터(JCPDS 카드 번호 01-076-0666)와 일치했다(Fig. 2).

Dy, La 그리고 Ho 도핑 여부는 1 at%까지 검출 가능한 XPS 분석법을 이용하여 확인했다(Fig. 3). XPS 결과에서 Dy $4d_{5/2}$, La 3d, Ho $4d_{5/2}$ 결합에너지에 대해 두 개의 스펙트럼 성분이 나타났으며, 더 낮은 결합에너지의 성분(녹색 스펙트럼)은 도핑원소의 금속 상태에 기인한다. 즉, 도핑에 사용된 물질은 MgB_4O_7 모체 안에서 산화물 형태로 결합(적색 스펙트럼)되어있거나 금속 상태로 MgB_4O_7격자에 침입형 결함으로 존재함을 알 수 있었다. La과 Ho도핑의 경우 Dy에 비해서 MgB_4O_7 격자에 침입형 결함으로 더 많이 존재하여 도핑 효과가 더 적은 것으로 생각된다. 해당 내용에 따른 휘도 측정 결과는 뒤에서 더 자세하게 언급할 것이다.

3.2. 열 발광 특성 분석

도핑 종류 및 농도와 방사선량 및 여기 온도에 따른 발광 특성 변화를 살펴보았다. Fig. 4(a)는 Dy를 도핑한 MgB_4O_7 파우더에 각각 200, 400 그리고 1,000 Gy의 방사선량을 조사한 후 200 ℃의 여기온도를 가했을 때 발광 휘도를 측정한 결과이다. 도핑 물질이 첨가되면 열발광 특성이 증가하게되는데, 이는 불순물에 의한 격자 결함이 트랩의 생성에 기본적인 역할을 하기 때문이다.[5] 적절한 도핑 농도 일때 휘도가 높게 측정됐는데, 그 이유는 과도한 도핑 농도 시 오히려 비발광 재결합을 야기하는 결함이 많아지게 되어 휘도가 감소한 것으로 보인다. 또한, 방사선량이 증가할수록 휘도가 증가하는 경향성을 보인다는 사실을 알 수 있다. 방사선량이 200에서 1,000 Gy까지 증가함에 따라 트랩 준위에 더 많은 양의 전자들이 갇히게 되고, 열 발광의 세기는 트랩 준위에 갇힌 전자들의 양과 비례하기 때문에 방사선량이 증가할수록 휘도가 증가하게 된다.[6] 1,000 Gy보다 더 높은 고준위 방사선량에 대한 실험 결과는 뒤에서 더 자세하게 언급할 것이다.

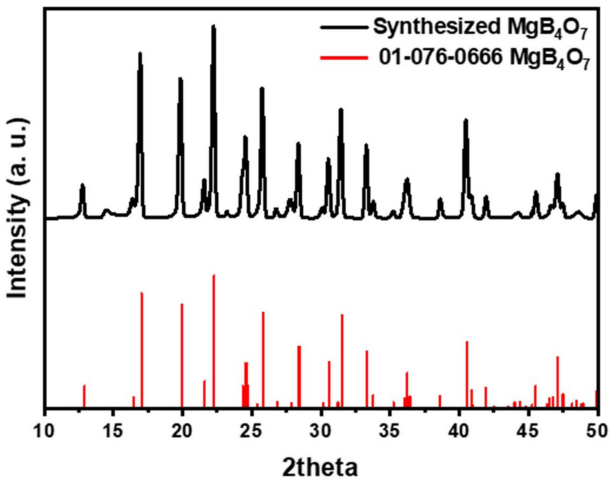

Fig. 2. XRD patterns of synthesized MgB_4O_7.

발광 특성은 도핑 농도와 방사선량 뿐만 아니라 여기 온도에서도 뚜렷한 차이를 보였다[Fig. 4(b)]. 도핑 농도에 상관없이 여기 온도가 높을수록 더 높은 휘도를 보인다. 이는 온도가 높아짐에 따라 트랩 준위에서 전도띠로 전자가 올라갈 확률이 더 높아지고, 이로 인해 전도대에 존재하여 발광 재결합을 야기하는 전자의 양이 증가하여 휘도가 증가한 것으로 사료된다. 또한, 여기 온도가 높아질 때 휘도 세기는 증가하는 반면 발광 지속시간은 비교적 짧아졌다. 이를 토대로 트랩 준위가 열발광에 큰 영향을 끼치는 사실을 확인할 수 있었다.

앞선 실험으로 우린 여기 온도가 높을수록, 그리고 방사선량이 많을수록 더 높은 발광 세기를 보인다는 사실을 확인했다. 이번에는 Ho과 La의 도핑농도를 조절하여 1,000 Gy의 방사선량과 300 ℃의 여기 온도 조건에서 같은 실험을 진행하였다(Fig. 5). 먼저 Dy와 마찬가지로 20 % 이상의 도핑 농도를 넘어서면 휘도가 오히려 감소하는 결과를 보였고, 이는 앞서 언급했듯이 비발광 재결

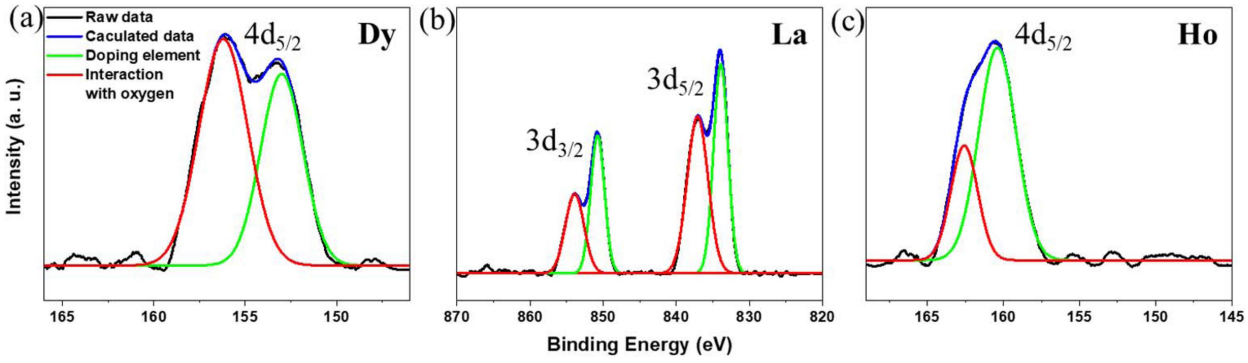

Fig. 3. High resolution XPS spectra of Dy 4d (a), La 3d (b) and Ho 4d (c) orbitals of doped MgB_4O_7.

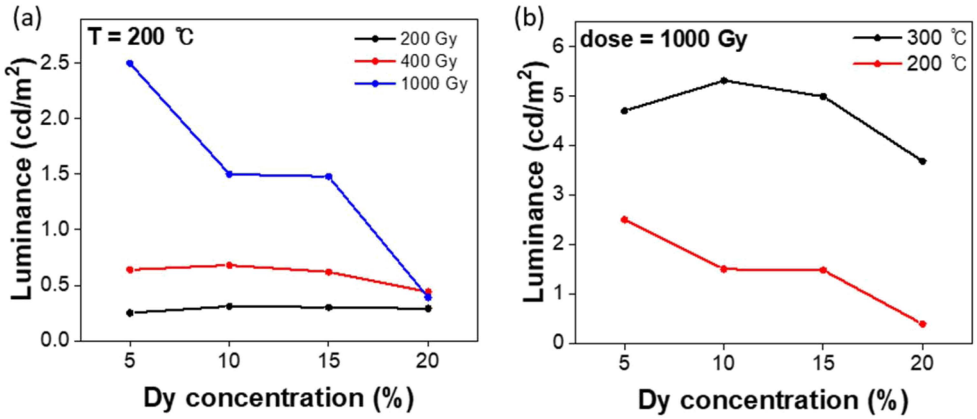

Fig. 4. Dependence of luminance on the Dy concentration for (a) various γ-ray dose at 200 °C, (b) different temperature at 1,000 Gy.

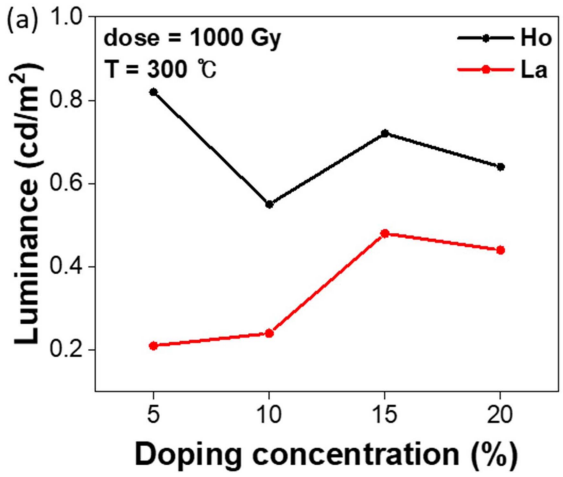

Fig. 5. Luminance of Ho and La doped MgB_4O_7 corresponding to doping concentration.

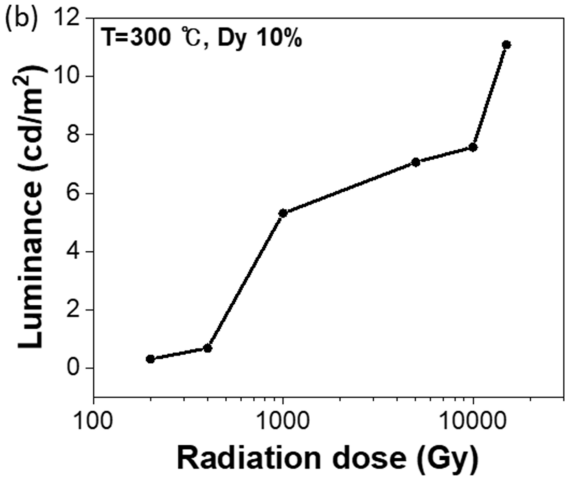

Fig. 6. Dependence of luminance and radiation dose of Dy 10 % doped MgB_4O_7.

합을 야기하는 결함이 많아지게 되어 휘도가 감소한 것으로 보인다. Dy와 가장 뚜렷하게 보이는 차이점은 바로 휘도 세기이다. 300 °C의 여기 온도에서 Dy 도핑 시 최대 5 cd/m^2 이상의 휘도를 보인 반면, Ho과 La는 그보다 낮은 1 cd/m^2 이하의 휘도를 보였다. 앞선 XPS 결과에서 알수있듯이, La과 Ho 도핑 물질은 MgB_4O_7 모체에 격자 결함을 야기하는 것보다 금속 형태의 침입형 결함으로 더 많이 존재하기 때문에 도핑 효과 감소에 의한 휘도 저하로 이어지는 것으로 보인다. Dy 10 %로 도핑된 MgB_4O_7 파우더를 1,000 Gy 보다 더 많은 방사선량에 노출 시킨 후 300의 여기온도를 가했을 때 발광 휘도는 방사선량에 비례하여 더 증가하여 15,000 Gy 조건에서 10 cd/m^{2}가 넘는 휘도값을 얻을 수 있었다(Fig. 6).

색좌표(CIE coordination)는 x = 0.401 ~ 0.486, y = 0.410 ~ 0.488 범위로 모든 도핑 물질에 대해서 yellowish한 색상을 보였으며 Dy, La, Ho 순서로 높은 색순도 값을 얻었다(Fig. 7). Dy 도핑된 MgB_4O_7의 경우 yellowish한 발광은 Dy^{3+} 이온의 준안정 $^4F_{9/2}$ 준위와 $^6H_{13/2}$ 준위 사이의 전이에 기인 한것으로 약 575 nm의 발광 스펙트럼

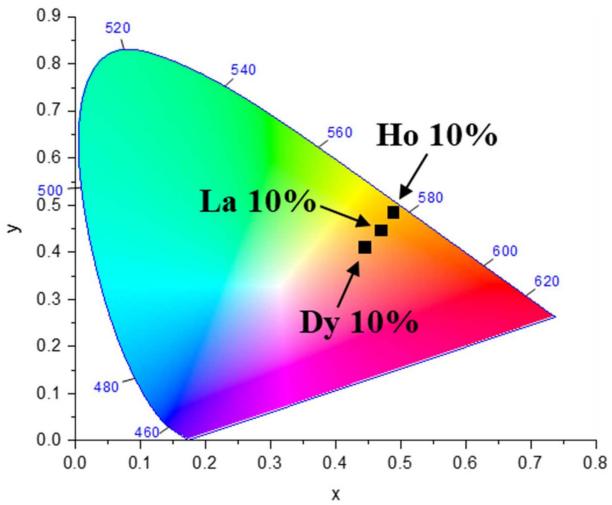

Fig. 7. CIE coordination of 10 % doped MgB_4O_7 for various doping elements.

피크를 갖는 것[7,8]과 일치한 결과이다. La과 Ho 도핑된 MgB_4O_7 역시 La^{3+}과 Ho^{3+} 이온의 준안정 준위 사이의 에너지 차이가 약 2.15 eV만큼 존재하는 곳에서 기인한 것으로 사료된다.

4. 결 론

Dy, La 그리고 Ho 도핑 된 사방 구조의 MgB_4O_7 열 발광 물질은 고상 반응 합성법으로 얻을 수 있었다. 도핑 물질은 MgB_4O_7 격자안에 산화물 또는 금속 형태로 존재했다. 산화물 형태로 존재하는 란탄족 원소는 열 발광 물질의 밴드 갭 안에 격자 결함에 의한 트랩 준위를 형성시켰고 감마선 조사를 통해 트랩 준위에 전자를 갇히게 만들 수 있었다.

란탄족 도핑 된 MgB_4O_7 물질은 조사된 방사선량과 온도에 비례해서 휘도가 증가했다. La과 Ho 도핑의 경우 모체에 산화물형태보다 격자의 침입형 결함의 형태로 더 많이 존재하기 때문에 같은 여기 조건에서 Dy 도핑보다 더 낮은 휘도를 보였다. 도핑 농도가 20 % 이상이 되면 휘도가 감소하였는데, 이는 비발광 재결합을 야기하는 결함이 많아졌기 때문이다. 란탄족으로 도핑 된 MgB_4O_7의 색좌표는 $x = 0.401 \sim 0.486$, $y = 0.410 \sim 0.488$ 범위 내로 yellowish 색을 가졌으며, 이는 Dy^{3+} 이온의 준안정 $^4F_{9/2}$ 준위와 $^6H_{13/2}$ 준위 사이의 전이에 기인한 575 nm의 발광 스펙트럼을 갖는 것과 일치한 결과였다. Dy, La 그리고 Ho 순으로 높은 색순도를 보였다.

일반적으로 야간 사격은 박명시(mesopic vision) 환경이므로 소 구경 탄환의 유효사거리에서 요구되는 최소 필요 휘도는 100 cd/m^2 이다. 따라서 화공식 예광제를 대체하기 위해 개발되는 열 발광 예광제는 더 밝은 휘도를 갖도록 연구개발이 지속적으로 필요하다고 생각된다.

Acknowledgement

We would like to thank POONGSAN R&D INSTITUTE for their financial support for this research project in 2021.

References

1. J.-U. Lee and W.-S. Kim, Defense and Technol., **8**, 46 (2001).
2. N. Kucuk, A. H. Gozel, M. Yüksel, T. Dogan and M. Topaksu, Appl. Radiat. Isot., **104**, 186 (2015).
3. L. F. Souza, R. M. Vidal, S. O. Souza and D. N. Souza, Radiat. Phys. Chem., **104**, 100 (2014).
4. Y. S. Kawashima, C. F. Gugliotti, M. Yee, S. H. Tatumi and J. C. R. Mittani, Radiat. Phys. Chem., **95**, 91 (2014).
5. C. Kim and M. Seo, J. Korean Soc. Radiology, **4**, 5 (2010).
6. S. İflazoğlu, A. Yılmaz, V. E. Kafadar, M. Topaksu and A. N. Yazıcı, Appl. Radiat. Isot., **147**, 91 (2019).
7. E. G. Yukihara, E. D. Milliken and B. A. Doull, J. Lumin., **154**, 251 (2014).
8. R. Lisiecki, B. Macalik, R. Kowalski, J. Komar and W. Ryba-Romanowski, Crystals, **10**, 1034 (2020).

<저자소개>

박진우
한국과학기술원 박사과정 학생

김나경
한국과학기술원 박사과정 학생

최지운
한국과학기술원 박사과정 학생

고재혁
한국과학기술원 석사과정 학생

진희식
(주)풍산 방산기술연구소 수석연구원

정덕형
(주)풍산 방산기술연구소 선임연구원

신병하
한국과학기술원 부교수