

# Synthesis and luminescent properties of Er<sup>3+</sup> doped CaZrO<sub>3</sub> long persistent phosphors

Byeong-Seok Park<sup>†</sup> and Jong-Koen Choi

Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received December 26, 2007)

(Accepted January 18, 2008)

**Abstract** Novel long persistent phosphors of CaZrO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> have been synthesized by traditional solid state reaction method. The long persistent phosphor crystalline particles were characterized by the X-ray diffraction (XRD), photoluminescence spectrophotometer, thermoluminescence (TL) and luminance meter. The results reveal that the samples are composed of single CaZrO<sub>3</sub> phase. The broadband emission spectra of 446 nm peak and 550 nm peak was revealed by synthesized at high temperature in N<sub>2</sub> gas. Green long persistent phosphors have been observed in the system for over 6 h after UV irradiation (254 nm). The main emission peak was ascribed to Er<sup>3+</sup> ions transition from <sup>5</sup>D<sub>5/2</sub> → <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>12/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> and <sup>2</sup>G<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, and the afterglow may be ascribed to the suitable trap centers in the CaZrO<sub>3</sub> host lattice.

**Key words** CaZrO<sub>3</sub>, Long persistent phosphor, Er<sup>3+</sup>, Afterglow

## Er<sup>3+</sup>를 첨가한 CaZrO<sub>3</sub> 축광성 형광체의 합성 및 발광 특성 분석

박병석<sup>†</sup>, 최종건

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2007년 12월 26일 접수)

(2008년 1월 18일 심사완료)

**요약** 새로운 CaZrO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> 축광성 형광체를 전통적인 고상반응법으로 제조하였으며, 분쇄한 축광성 형광체를 X 선 회절 분석, 광발광 분석, 열발광 분석과 휘도계를 통하여 장잔광 특성을 분석하였다. X 선 회절 분석 결과 순수한 CaZrO<sub>3</sub> 결정상을 확인 하였으며, 고온의 질소 분위기에서 합성한 경우 446 nm와 550 nm의 넓은 발광 피크가 나타났다. 합성한 장잔광 특성의 형광체의 발광 지속시간은 254 nm UV lamp로 여기 시킨 후 어두운 곳에서 6시간 이상 스스로 발광 하였다. 발광 피크는 Er<sup>3+</sup> 이온의 <sup>5</sup>D<sub>5/2</sub> → <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>와 <sup>2</sup>H<sub>12/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 그리고 <sup>2</sup>G<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 전이에 의한 것이며, 잔광 특성은 CaZrO<sub>3</sub> 격자 내에 적당한 trap center가 형성 된 것으로 판단된다.

### 1. 서 론

축광성 형광체는 태양 빛이나 인공광원에 의해 여기 된 후 어두운 곳에서 장시간 스스로 빛을 발하는 형광체로 약 1000년 전에 일본에서 만들어진 것으로 오랜 역사를 가지고 있으며, 20세기에 들어 ZnS:Cu, CaS:Bi 등의 황화물계 축광성 형광체가 개발되어 군사용 및 표식장치에 사용이 되어 왔다. 20세기 말경에 화학적으로 안정하고 높은 휘도와 잔광 특성이 매우 우수한 산화물계 축광성 형광체가 개발이 되었다. 따라서 최근에는 산화물계 축광성 형광체에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며,

다양한 산화물을 모결정으로 하는 장잔광 특성의 형광체가 연구되고 있다. 대표적으로 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy[1, 2]의 녹색 축광성 형광체는 발광 휘도 및 장잔광 특성이 매우 우수하여 여러 산업에 적용이 되고 있으며, Sr<sub>4</sub>Al<sub>19</sub>O<sub>25</sub>:Eu,Dy[3,4]는 청-녹색의 발광색을 가지며, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu[5]는 청색을 나타내며, CaTiO<sub>3</sub>:Pr[6]은 대표적인 적색 축광성 형광체이다. 또한 최근에 적색의 잔광특성을 나타내는 BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Mn과 BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu,Mn[7, 8]이 있으며, 녹색의 장잔광 특성을 보여주는 MgSnO<sub>4</sub>:Mn과 청색의 장잔광 특성을 지닌 SrMgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu,Dy와 ZrO<sub>2</sub>:Ti[9-11] 등이 연구되고 있으며, 기존에 시도되지 않았던 산화물계 모결정에 대해서도 전이금속 및 희토류 금속을 첨가하여 장잔광 특성의 형광체 제조를 시도하고 있다.

산화물계 축광성 형광체는 고온에서 합성한 재료로서

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-61-330-3242  
Fax: +82-61-330-2909  
E-mail: seok7002@msn.com

미세한 분말상태에서도 장잔광 특성을 가지고 있다. 따라서 도자기, 건축 내장재 등의 표면에 유약과 혼합하여 소성하여도 고유의 장잔광 특성을 유지 가능하며, 화학적으로 매우 안정하여 생활용품에 접목이 가능한데 그 예로 의류, 문구류, 생활가전, 레저용품, 악세서리 등에 적용되고 있으며, 표식장치용으로 지하철과 같은 지하시설물에 비상대피로 표식 및 소화전 표식, 도로의 표식장치 등 다양한 분야에 적용이 되어 활용이 되고 있다.

본 연구에서는 산화물계 재료로서  $\text{CaZrO}_3$ 를 모결정으로 하는 형광체가 장잔광 특성이 있다는 것이 최근에 보고되어 이에 따라 기존의 부활제로 사용된 Pr, Li가[12] 아닌 Er을 부활제로 첨가하여 장잔광 특성의 형광체 개발을 시도 하였다.

## 2. 실험 방법

출발원료는  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 를 사용하였다.  $\text{CaZrO}_3:\text{Er}^{3+}$ 의 촉광성 형광체는 부활제로 1 mol%를 고정하여 첨가 하였으며, 소성 온도를 낮추기 위해 용제로  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 를 사용하였으며 용제의 농도를 변화하여 혼합하였고,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 는 용제 및 공부활제 역할과 전하 균형을 위해 차등 첨가하여 균질한 혼합을 위해 출발원료를 에탄올과 혼합하여 습식으로 불밀을 행한 후에 건조하고,  $850^\circ\text{C}$ 에서 3시간 하소를 하였다. 그리고 다시 분말로 분쇄하여 몰드로 시편을 제작하였으며 여러 분위기와 온도에 따라 촉광성 형광체 합성을 시도하였다.

합성 된 형광체를 X-ray diffraction(XRD CuK $\alpha$ , PANalytical Co. X'Pert PRO MPD, Netherlands)을 이용하여 형광체의 구조 및 결정상을 확인 하였으며, He-Cd laser(Kimon, 1K, Japan)의 50 mW, 325 nm 파장의 여기원을 사용하였으며, 단색화 장치( $f=0.5$  m, Acton Research Co., Spectrograph 500i, USA)를 이용하여 광발광 분석을 행하였다. 또한 여기원을 365 nm UV lamp (F4T5BL, 4 W, Japan)와 254 nm UV lamp(G4T5, 4 W, Japan)를 사용하여 형광체를 1분간 여기 시킨 후에 여기원을 제거하고 5초 후에 스스로 발광하는 광발광 분석을 하였다. MINOLTA사의 LS-100(Japan)으로 장잔광 휘도 측정을 행하였다. 또한 열발광(TL) 스펙트럼을 측정하였다. 열발광 스펙트럼을 제외한 모든 것은 실온에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은  $1300^\circ\text{C}$ 에 3시간 열처리 하여 합성된  $\text{CaZrO}_3$ 의 X선 회절 분석 결과이다. 순수한 orthorhombic  $\text{CaZrO}_3$

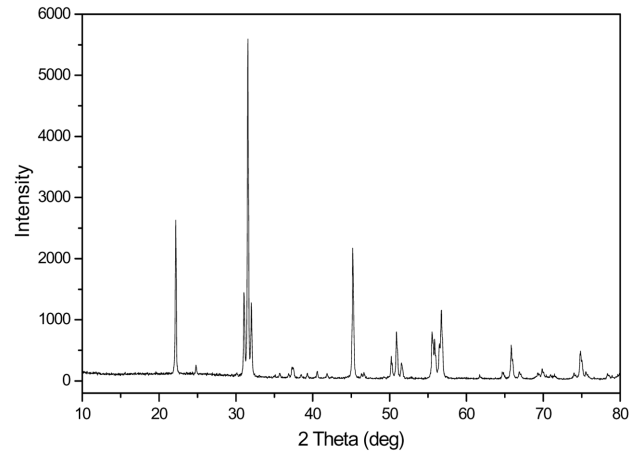


Fig. 1. The XRD pattern of pure  $\text{CaZrO}_3$ .

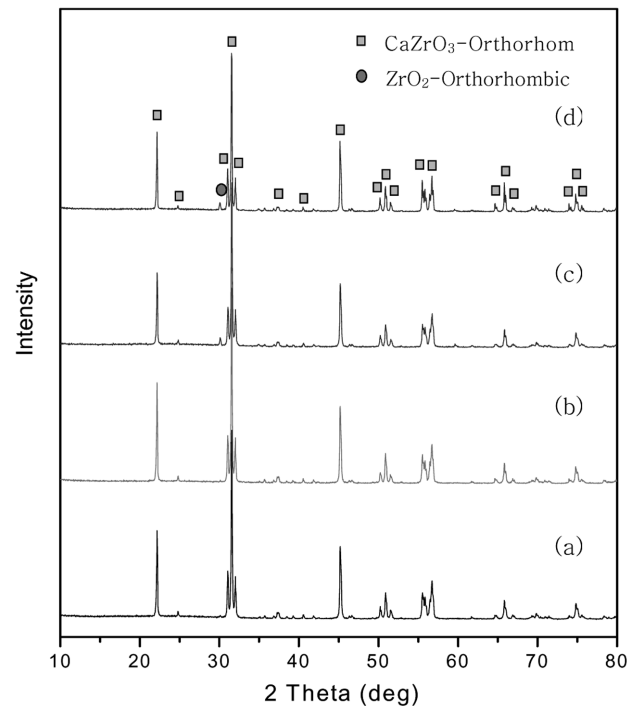


Fig. 2. The XRD pattern of  $\text{CaZrO}_3:\text{Er}^{3+}$  were prepared in vacuum furnace. (a)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  concentration of 0 mol%, (b) 1 mol%, (c) 5 mol%, (d) 10 mol%.

의 결정상임을 알 수 있으며,  $\text{CaZrO}_3$ 의 결정구조는 perovskite 형태에 속하며, 결정성이 높고 합성이 잘 일어났음을 알 수 있다. 대표적인 고온재료인  $\text{ZrO}_2$ 가  $1300^\circ\text{C}$ 에서도  $\text{CaO}$ 와 반응이 잘 일어났음을 알 수 있다. 이는 알칼리 금속인 Ca가 반응 온도를 낮춰주는 역할을 한 것으로 생각된다.

Fig. 2는  $\text{CaZrO}_3$ 의 모체결정에 부활제로 Er을 첨가하고, 용제(flux)를 포함하지 않고 합성한  $\text{CaZrO}_3:\text{Er}^{3+}$ 은 발광특성이 매우 낮아  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ 의 촉광성 형광체에서 용제로  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 휘도 및 장잔광 특성이

개선된다는[13] 보고에 따라 용제로 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 첨가하여 함량을 변화하여 실험을 행한 결정상의 변화를 나타낸 것이다. (a)는 용제를 첨가하지 않은 시료의 X 선 회절 피크를 나타낸 것으로 순수한 CaZrO<sub>3</sub> 결정상만 나타남을 알 수 있으며, (b)는 용제를 1% 첨가한 결과로 (a)와 같이 다른 결정상이 생성되지 않았다. 그러나 용제가 5% 첨가된 CaZrO<sub>3</sub> 형광체의 X선 회절 피크인 (c)에서는 orthorhombic 구조의 ZrO<sub>2</sub> 결정상이 생성 되었으며, 용제가 10%인 (d)에서도 또한 같은 결정상이 생성되었음을 알 수 있다. 이는 용제로 사용 된 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>가 ZrO<sub>2</sub>를 용융시켜 orthorhombic 구조의 ZrO<sub>2</sub> 결정상을 석출시키는 것으로 판단되며, ZrO<sub>2</sub>가 상온에서 안정한 결정상은 monoclinic 구조인데 모체결정과 같은 orthorhombic 구조를 가진 것으로 볼 때 CaZrO<sub>3</sub> 모체결정과 결합하여 부분적으로 orthorhombic ZrO<sub>2</sub> 결정상이 성장된 것으로 판단된다. 또한 일부 생성된 ZrO<sub>2</sub> 결정상으로 인해 B<sup>3+</sup> 이온이 Zr<sup>4+</sup> 이온의 자리에 일부 치환이 일어났을 것으로 추정되며, 이온 반경이 작은 B<sup>3+</sup>(0.2 Å)가 CaZrO<sub>3</sub>의 격자 내에 침입하여 침입형 고용체를 형성하고 있을 것으로 판단된다.

Fig. 3은 진공 분위기에서 고온 열처리를 통하여 합성된 CaZrO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> 축광성 형광체의 발광 스펙트럼을 나타내고 있다. 용제의 첨가량에 따라 발광 피크(peak)의 변화가 일어났는데 주 발광 피크는 446 nm에서 발생하는데 이는 Er<sup>3+</sup>의 <sup>5</sup>D<sub>5/2</sub> → <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>의 에너지 전이에 의한 것이며, 533 nm와 550 nm의 약한 발광 피크는 Er<sup>3+</sup>의 <sup>2</sup>H<sub>12/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>와 <sup>2</sup>G<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 각각의 에너지 전이에 의해 발생된 발광 피크이다[14]. <sup>5</sup>D<sub>5/2</sub> → <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>의 에너지 전이에 의한 446 nm의 발광 피크가 용제 5% 첨가 했을 때 가장 높게 나타났으며 10% 첨가 했을 경우에는 오히려 발광 피크를 감소하여 낮게 형성이 되었다. 따라서 용제의 농도는 5 mol%가 적당함을 알 수 있었다.

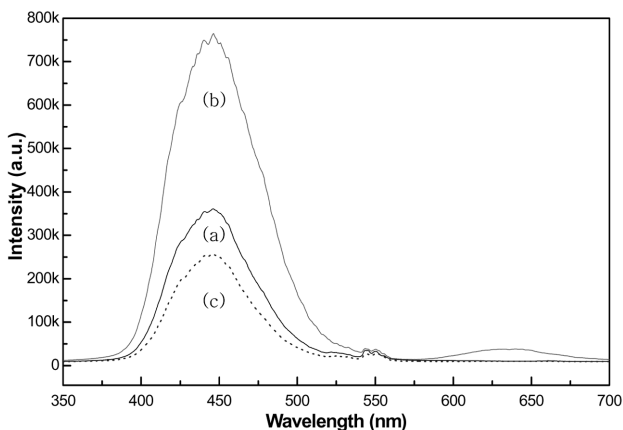


Fig. 3. Photoluminescence spectra of CaZrO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> were prepared in vacuum atmosphere. (a) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> concentration of 1 mol%, (b) 5 mol%, (c) 10 mol%.

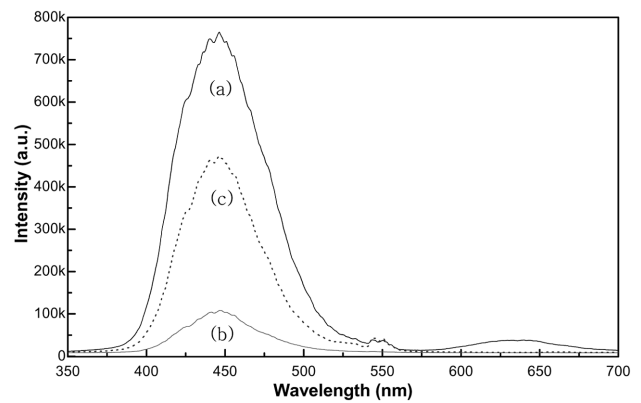


Fig. 4. Photoluminescence spectra of CaZrO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> were prepared in vacuum atmosphere. (a) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> concentration of 5 mol%, (b) 0 mol% and Li 5 mol%, (c) 5 mol% and Li 1 mol%.

Fig. 4는 용제의 변화에 따른 발광 스펙트럼을 보여주고 있는데 이는 진공분위기에서 열처리 한 결과이다. (a)는 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 5% 첨가한 경우 일 때의 발광 피크로 446 nm에서 가장 높게 나타나고 있으며, (b)는 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 첨가하지 않고, Li를 5% 첨가하였을 때의 발광 피크인데 매우 낮게 형성되어 있음을 알 수 있으며, (c)는 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 5% 첨가하고 Li를 1% 첨가하였을 경우의 발광 피크인데 (a)의 경우보다는 446 nm의 피크가 낮고, (b)보다는 높게 형성 된 것으로 Li가 진공분위기에서 열처리 한 경우에 446 nm의 발광을 억제하는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 질소분위기에서 열처리한 CaZrO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> 축광성 형광체의 발광 스펙트럼으로 용제의 첨가량에 따른 발광 피크의 변화를 나타낸 것으로 Er<sup>3+</sup> 이온의 <sup>2</sup>H<sub>12/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>의 에너지 전이에 의한 533 nm 발광 피크와 Er<sup>3+</sup> 이온의 <sup>2</sup>G<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>의 에너지 전이에 의한 550 nm 발광 피크가 용제 5% 첨가 했을 때 가장 높게 나타났

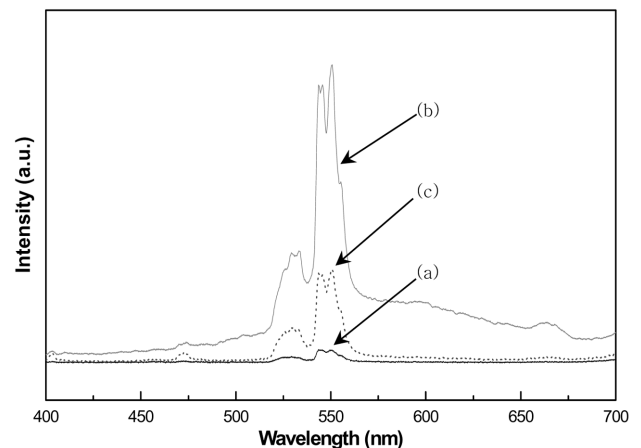


Fig. 5. Photoluminescence spectra of CaZrO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> were prepared in N<sub>2</sub> gas atmosphere. (a) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> concentration of 1 mol%, (b) 5 mol%, (c) 10 mol%.

으며 10% 첨가했을 경우에는 오히려 발광 피크가 감소되었다. Fig. 3의 진공 분위기에서는 446 nm의 발광 피크가 매우 높게 형성이 되었는데 질소분위기에서는 446 nm의 피크가 전혀 나타나지 않음을 알 수 있다. 446 nm의 발광 피크는 장잔광 특성을 저해하는 요인으로 작용한 것으로 판단된다. Fig. 6은 질소분위기에서 합성한 경우의 발광 스펙트럼으로 (a)는  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 를 5% 첨가한 경우 일 때의 발광 피크이며, (b)는  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 를 첨가하지 않고, Li를 5% 첨가하였을 때의 발광 피크인데 매우 낮게 형성되어 있음을 알 수 있으며, (c)는  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 를 5% 첨가하고 Li를 1% 첨가하였을 경우의 발광 피크인데 533 nm 발광 피크와 550 nm 발광 피크가 가장 높게 형성되었다. 따라서 용제로 사용한  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 는 5%

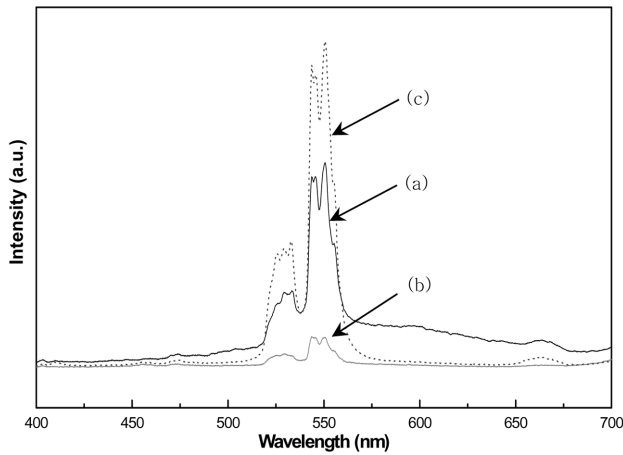


Fig. 6. Photoluminescence spectra of  $\text{CaZrO}_3:\text{Er}^{3+}$  were prepared in  $\text{N}_2$  gas atmosphere. (a)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  concentration of 5 mol%, (b) 0 mol% and Li 5 mol%, (c) 5 mol% and Li 1 mol%.

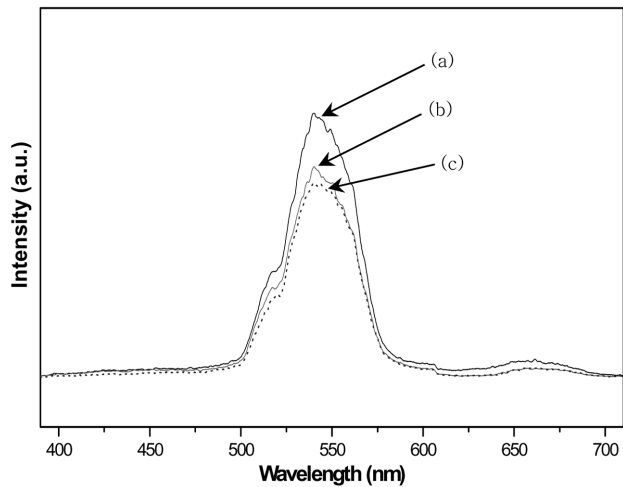


Fig. 7. Afterglow emission for  $\text{CaZrO}_3:\text{Er}^{3+}$  recorded at 5 s after UV-365 lamp irradiation for 1 min. (a)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  concentration of 5 mol%, (b) 0 mol% and Li 5 mol%, (c) 5 mol% and Li 1 mol%.

일 때가 적당 하였으며, Li를 추가하여 첨가하였을 때 발광 특성을 향상 시켜줄 수 있었다.

Fig. 7은 365 nm UV lamp를 여기원으로 사용하여 형광체를 조사한 후에 여기원을 제거하고 5초 후에 어두운 곳에서 스스로 발광하는 스펙트럼을 나타내고 있는데 540 nm의 넓은 발광 피크가 형성되었는데 용제의 변화에 의해서는 발광 피크는 변화가 없었으며, 발광 강도도 큰 차이가 없었다. Fig. 8은 254 nm UV lamp를 사용하여 얻은 발광 스펙트럼으로 Fig. 7과는 발광 피크의 차이가 있음을 알 수 있다. (a)는  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 를 5% 첨가한 경우 일 때의 발광 피크로 540 nm의 피크가 높지만 444 nm의 피크가 높게 형성됨을 알 수 있다. (b)는  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 를 첨가하지 않고, Li를 5% 첨가하였을 때의 발광 피크인데 540 nm의 발광 피크보다 444 nm의 피크가 더 높게

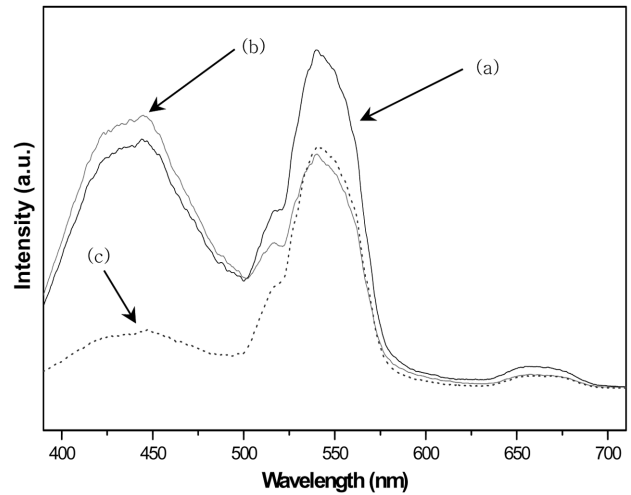


Fig. 8. Afterglow emission for  $\text{CaZrO}_3:\text{Er}^{3+}$  recorded at 5 s after UV-254 lamp irradiation for 1 min. (a)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  concentration of 5 mol%, (b) 0 mol% and Li 5 mol%, (c) 5 mol% and Li 1 mol%.

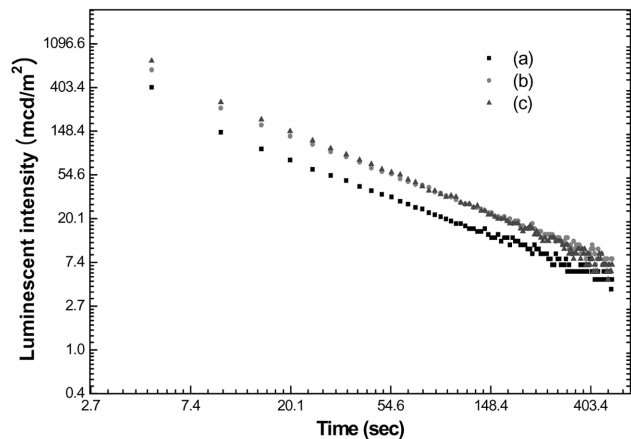


Fig. 9. Afterglow decay curves of  $\text{CaZrO}_3:\text{Er}^{3+}$  phosphors were prepared in  $\text{N}_2$  gas. (a)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  concentration of 1 mol%, (b) 5 mol%, (c) 10 mol%.

형성되었으며, (c)는 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 5% 첨가하고 Li를 1% 첨가하였을 경우의 발광 피크인데 540 nm의 발광 피크는 (a)보다는 낮으나 444 nm의 발광 피크가 급격히 낮아졌음을 알 수 있다.

Fig. 9는 질소 분위기에서 합성한 CaZrO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> 축광성 형광체의 장잔광의 발광 스펙트럼으로 여기원을 254 nm UV lamp을 사용하여 1분간 여기시킨 후에 여기원을 제거한 즉시부터 암실에서 장잔광 발광 휘도를 측정하는 그래프를 보여주는 것으로 용제인 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 발광 휘도를 나타낸 것이다. 용제가 10% 일 때인 (c)의 경우는 초기에는 가장 높은 휘도를 나타내고 있으나 2분 이후에는 용제가 5%인 경우가 더 높게 측정이 됨을 알 수 있다. 5%일 때가 초기 휘도는 10%보다 약간 낮으나 장잔광 특성은 가장 좋음을 알 수 있다. (a)의 경우는 용제가 1% 첨가된 경우인데 휘도가 낮게 형성되었다. 따라서 용제가 발광 휘도 및 장잔광 특성을 향상 시켜 줬음을 알 수 있다. 용제는 Fig. 5에서 5% 일 때 장잔광 발광 휘도가 가장 높게 나타났는데 장잔광 특성도 5% 일 때 가장 높게 나타나고 있다.

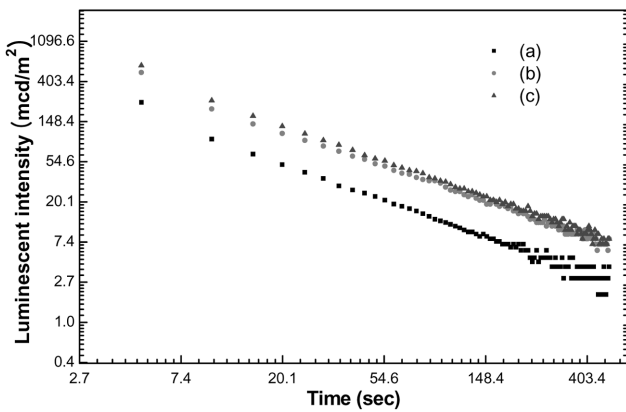


Fig. 10. Afterglow decay curves of CaZrO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> phosphors. (a) Vacuum, (b) H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas, (c) N<sub>2</sub> gas.

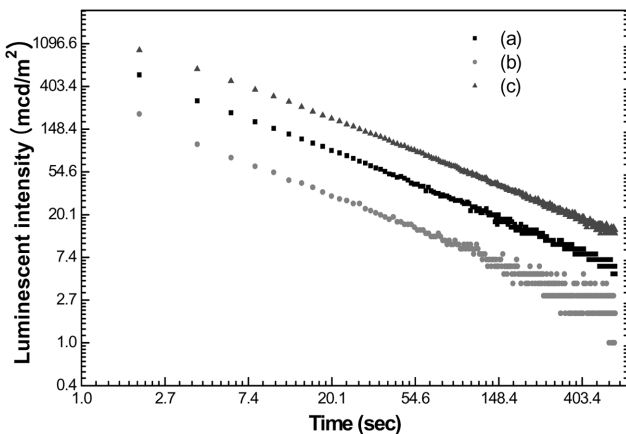


Fig. 11. Afterglow decay curves of CaZrO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> phosphors. (a) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> concentration of 5 mol%, (b) 0 mol% and Li 5 mol%, (c) 5 mol% and Li 1 mol%.

Fig. 10은 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 용제로 5% 첨가하여 합성한 경우로 열처리 분위기에 따른 장잔광 발광 휘도의 그래프로 (a)는 진공분위기에서 합성하였을 때이며, (b)는 5% H<sub>2</sub>를 첨가한 질소 분위기에서 합성한 경우이다. (c)는 질소 분위기에서 합성한 경우로 가장 높은 휘도를 나타내며, 진공 분위기에서 가장 휘도 및 장잔광 특성이 낮게 형성되었다. 이는 Fig. 3과 Fig. 4의 발광 스펙트럼에서 446 nm의 발광 강도가 매우 높게 형성되었는데 이것이 장잔광 발광 강도와 장잔광 특성을 억제하는 것으로 판단된다. Fig. 11은 254 nm UV lamp를 사용하여 얻은 장잔광 발광 휘도 그래프로 (a)는 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 5% 첨가한 경우 일 때의 발광 휘도 및 장잔광 특성을 나타내고 있으며, (b)는 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 첨가하지 않고, Li를 5% 첨가하였을 때의 발광 휘도인데 발광휘도가 가장 낮게 형성되어 있으며, (c)는 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 5% 첨가하고 Li를 1% 첨가하였을 경우의 발광 휘도로서 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>만 첨가했을 때보다 월등한 휘도와 장잔광 특성을 보여주고 있다. 따라서 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>가 발광 휘도와 장잔광 특성에 큰영향을 줌을 알 수 있으며, Li가 미량 추가로 첨가 되었을 때 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

Fig. 12는 열발광 스펙트럼을 나타낸 것으로 (a)는 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 5% 첨가한 경우 일 때의 열발광 강도를 나타내고 있으며, (b)는 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 첨가하지 않고, Li를 5% 첨가하였을 때의 열발광 강도인데 발광 강도가 가장 낮게 형성되어 있으며, (c)는 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 5% 첨가하고 Li를 1% 첨가하였을 경우의 열발광 강도로서 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>만 첨가했을 때보다 높은 열발광 강도를 보여주고 있다. 또한 (a)는 242°C의 열발광 피크를 가지고 있으며, (b)는 244°C, (c)는 246°C의 열발광 피크를 나타내고 있다. Li가 첨가 되었을 때와 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>와 Li가 함께 첨가 되었을

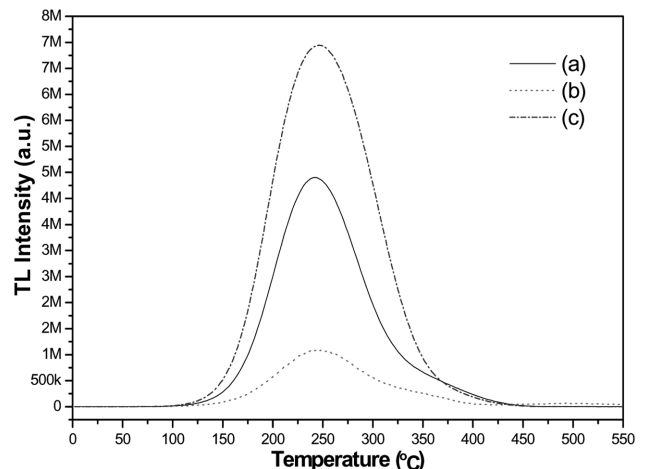


Fig. 12. TL curves of CaZrO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> were prepared in N<sub>2</sub> gas atmosphere. (a) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> concentration of 5 mol%, (b) 5 mol% and Li 1 mol%, (c) 0 mol% and Li 5 mol%.

때 트랩 센터(trap center)가 약간 깊은 준위로 이동하는 것으로 판단된다. 장잔광 메커니즘(mechanism)은 아직도 확실히 규명이 되지 못하였으며, 상당히 복잡한 구조를 가지고 있을 것으로 생각된다. 모결정 내에 미량 첨가된  $\text{Er}^{3+}$  이온의 크기가  $\text{Ca}^{2+}$  이온과의 차이가 크지 않기 때문에  $\text{Ca}^{2+}$ 의 자리에 주로 치환 되었을 것으로 판단되며, 또한  $\text{Zr}^{4+}$  이온의 자리에도 치환이 가능 할 것으로도 판단된다[15].  $\text{Er}^{3+}$  이온이  $\text{Ca}^{2+}$  이온의 자리에 치환이 되면 원자가 차이에 의해  $\text{Ca}^{2+}$  정공이 형성되며,  $\text{Er}^{3+}$  이온이  $\text{Zr}^{4+}$  이온의 자리에 치환이 되면 산소 정공이 형성되며, 중요한 결함 센터(defect center) 역할을 할 것으로 판단된다. 여기원에 의하여  $\text{CaZrO}_3$  격자 내에 자유 전자와 정공이 형성되며, 결함 센터인 트랩 에 자유전자가 잡혀 있다가 실온에 의해 해방되어 정공 및 또 다른 결함에 재결합 되어 발광하는 것으로 생각된다. 결함으로는 산소 정공 및 Ca 정공이 전자를 끌어들이는 역할을 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

부활제(Activator)로  $\text{Er}^{3+}$ 를 첨가하여  $\text{CaZrO}_3$  축광성 형광체를 합성하였다. 순수한  $\text{CaZrO}_3$  orthorhombic 결정상이 합성 되었으며, 용제인  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라  $\text{ZrO}_2$  orthorhombic 결정상의 생성이 증가하였다. 또한 용제로  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 를 첨가하였을 때 휘도 및 장잔광 특성이 향상되었으며,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 와 Li를 함께 첨가 하였을 때 특성이 더 향상되었다. 장잔광 특성은 어두운 장소에서 사람 눈으로 감지 가능한  $0.32 \text{ mcd/m}^2$ 의 밝기 까지 지속 시간은 약 6시간 이상이다.

#### 참 고 문 헌

[ 1 ] J. Holsa, H. Jungner, M. Lastusaari and J. Niittykoski, J.

- Alloy Compd. 323 (2001) 326.
- [ 2 ] H.B. Yuan, W. Jia, S. Basun, L. Lu, R.S. Meltzer and W.M. Yen, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3154.
- [ 3 ] Y.H. Lin, Z.L. Tang, Z.T. Zhang and C.W. Nan, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 996.
- [ 4 ] Y.H. Lin, Z.L. Tang and Z.T. Zhang, Mater. Lett. 51 (2001) 14.
- [ 5 ] T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari and J. Niittykoski, "Mechanisms of persistent luminescence in  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{RE}^{3+}$  doped alkaline earth aluminates", J. Lumin. 94-95 (2001) 60.
- [ 6 ] X. Zhang, J. Zhang, X. Zhang, L. Chen, S. Lu and X.J. Wang, "Enhancement of red fluorescence and afterglow in  $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$  by addition of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ", J. Lumin. 122-123 (2007) 959.
- [ 7 ] S. Ye, J. Zhang, X. Zhang and X. Wang, " $\text{Mn}^{2+}$  activated red long persistent phosphors in  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ", J. Lumin. 122-123 (2007) 914.
- [ 8 ] S. Abe, K. Uematsu, K. Toda and M. Sato, "Luminescent properties of red long persistence phosphors,  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ", J. Alloy. Compounds (2005) 1.
- [ 9 ] B. Lei, B. Li, X. Wang and W. Li, "Green emitting long lasting phosphorescence (LLP) properties of  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4: \text{Mn}^{2+}$  phosphor", J. Lumin. 118 (2006) 173.
- [10] C. Shi, Y. Fu, B. Liu, G. Zhang, Y. Chen, Z. Qi and X. Luo, "The role of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  in the blue long-lasting phosphor  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ", J. Lumin. 122-123 (2007) 11.
- [11] Y. Cong, B. Li, B. Lei and W. Li, "Long lasting phosphorescent properties of Ti doped  $\text{ZrO}_2$ ", J. Lumin. 126 (2007) 822.
- [12] Z. Liu, Y. Liu, J. Zhang, J. Rong, L. Huang and D. Yuan, "Long afterglow in  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Li}^+$  co-doped  $\text{CaZrO}_3$ ", Opt. Communications 251 (2005) 388.
- [13] A. Nag and T.R.N. Kutty, "Role of  $\text{B}_2\text{O}_3$  on the phase stability and long phosphorescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$ ", J. Alloy. Compounds 354 (2003) 231.
- [14] H. Yang, Z. Dai and Z. Sun, "Upconversion luminescence and kinetics in  $\text{Er}^{3+}: \text{YAlO}_3$  under 652.2 nm excitation", J. Lumin. 124 (2007) 208.
- [15] R.A. Davies, M.S. Islam, A.V. Chadwick and G.E. Rush, Solid State Ionics 130 (2000) 115.