Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 19, No. 3 (2009) 130-134

Luminescence properties of a new Tb^{3+} ion activated long persistent phosphor

Byeong-Seok Park† and Jong-Geon Choi

Department of Gemological Engineering, dongshin university, Naju 520-714, Korea

(Received March 30, 2009)
(Accepted April 15, 2009)

Abstract A new long persistent phosphors of $CaZrO_3$ was synthesized at high temperature with weak reduction atmosphere by a traditional solid state reaction method. Photoluminescence spectra analysis showed that the $CaZrO_3$ doped with Tb^{3+} emitted green-yellow emission caused by the energy level transition from the $^5D_3$ and $^5D_4$ to $^7F_1$~$^7F_6$. The main emission spectra of 542 nm peak by the $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ transition was revealed through synthesizing at high temperature in N_2 gas atmosphere. The afterglow emission spectra of $CaZrO_3 : Tb^{3+}$ long persistent phosphores arise at 546 nm peak of narrow range. After the 254 nm ultraviolet light excitation source was switched off, the green-yellow long persistent phosphor can be observed which could last for 8 h in the limit of light perception of dark-adapted human eyes (0.32 mcd/m^2).

Key words Luminescence, $CaZrO_3$, Tb^{3+}, Electron trap center, Afterglow

새로운 Tb^{3+} 이온 활성 축광성 형광체의 발광 특성

박병석†, 최종건

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2009년 3월 30일 접수)
(2009년 4월 15일 심사완료)

요 약 새로운 $CaZrO_3$ 축광성 형광체를 고온의 약한 환원 분위기에서 전통적인 고상반응법으로 합성하였다. 광발광 분석 결과 Tb^{3+} 이온을 첨가한 $CaZrO_3$ 축광성 형광체는 $^5D_3$, $^5D_4$ 에너지 준위에서 $^7F_1$~$^7F_6$ 준위로의 전이에 의해 황녹색의 발광을 나타내며, 고온의 질소분위기에서 합성한 경우의 축광성 형광체에 대한 스펙트럼의 주 피크는 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 전이에 의한 542 nm의 발광 피크가 생성되었다. $CaZrO_3 : Tb^{3+}$ 축광성 형광체의 잔광 발광 스펙트럼은 좁은 영역의 546 nm의 피크가 강하게 생성되었다. 잔광 휘도는 254 nm 자외선을 조사하고 전원을 끈 후에 측정하였으며, 녹황색의 축광성 형광체가 사람이 어두운 곳에서 인지 가능한 0.32 mcd/m^2까지 8시간 지속됨을 관찰하였다.

1. 서 론

축광성 형광체는 에너지를 저장하는 특별한 물질로서, 태양광이나 인공광원에 의해 에너지를 저장하였다가 실온상태에서 일반적으로 가시광선 영역의 빛을 발하는 것으로 매우 긴 시간 스스로 발광하는 재료를 말한다. 축광성 형광체는 근대에 들어 화학이 발달하면서 인간에 의해 여려 종류가 합성되어졌는데, 이들의 모체 결정으로 사용되어진 재료는 황화물계로서 여러 가지 단점을 가지고 있다. 화학적으로 불안정하여 내습성이 약하며, 자외선에 분해되는 특성을 가지고 있어 응용분야의 제약을 가지며, 실내에 한정되어 사용 되어도 여기원 역할을 하는 인공광원에도 자외선이 포함되어 있기 때문에 2~3년 주기로 교체되어야 하는 문제점이 있었다. 대표적으로 ZnS : Cu가 사용되어졌으며, 가장 잘 알려진 물질로서 야광재료라고 불리어져 왔다[1-3]. 1990년대 들어 화학적으로 안정한 산화물계 축광성 형광체가 개발되었으며, 연구가 활발히 진행되어 발광 휘도 및 장잔광 특성이 매우 우수한 형광체가 개발이 되어 다양한 산업에 적용되고 있으며, 새로운 모체 결정을 개발하기 위한 많은 연구가 시도 되고 있다. 형광체는 다결정이나 유리질의 분말의 형태를 갖으며, 다양한 모체에 활성화제가 첨가되어 다양한 발광 색상을 갖는다. 대표적인 산화물계 모체결정은 $SrAl_2O_4$이며[4, 5], 발광 휘도와 장잔광 특성이 매우 우수한 축광성 형광체로 알려져 있다.

산화물계 축광성 형광체로는 대표적으로 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+}가 발광휘도 및 장잔광 특성이 매우 우수하여 가장 많이 사용이 되고 있다. 최근에는 알루민산 스트론튬염

†Corresponding author
Tel: +82-61-330-3242
Fax: +82-61-330-3252
E-mail: seok7002@msn.com

계열의 모결정이 아닌 다양한 장잔광 특성을 갖는 새로운 모체 결정이 연구 되고 있는데, 그 예로 $Ca_2P_2O_7$, $Zn_2P_2O_7$, $Sr_2MgSi_2O_7$ 그리고 $CaAl_2Si_2O_8$ 등이 개발이 되어 있다[6-9]. 그 중에서 최근에 orthorhombic perovskite 결정구조의 $CaZrO_3$ 모체 결정이 개발되어 다양한 색상의 축광성 형광체가 합성되었는데, $CaZrO_3:Ho^{3+}$과 $CaZrO_3:Pr^{3+}$, Li^{+}, $CaZrO_3:Er^{3+}$의 축광성 형광체가 보고되었다[10-12].

본 연구에서는 $CaZrO_3$ 모결정에 희토류 금속인 Tb^{3+} 이온을 활성화제로 첨가하여 장잔광 특성의 형광체를 고상반응법으로 합성을 하였으며, 발광 특성 및 장잔광 특성을 연구하였다.

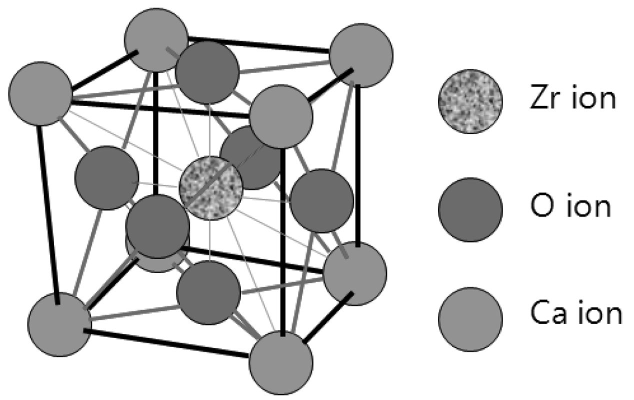

Fig. 1. Cubic perovskite structure of $CaZrO_3$.

2. 실험 방법

출발원료는 모체 결정의 원료로 $CaCO_3$, ZrO_2를 사용하였으며, 활성화제의 원료로 Tb_4O_7을 사용하였다. $CaZrO_3:Tb^{3+}$의 축광성 형광체는 활성화제로 Tb_4O_7의 함량을 변화하여 첨가하였으며, 그에 따른 장잔광 특성과 발광 휘도의 변화를 분석하였다. 원료의 혼합은 균질하게 하기 위해 출발원료를 에탄올과 혼합하여 습식으로 볼밀을 행한 후에 건조하고, 850°C에서 3시간 하소를 행하였다. 그리고 다시 분말로 분쇄하여 시편을 제작하였으며, 다양한 합성 분위기와 온도를 변화하여 축광성 형광체를 합성 하였다.

합성된 형광체를 He-Cd laser(Kimon, 1 K, Japan)의 50 mW, 325 nm 파장의 여기원을 사용하고, 단색화 장치 (f = 0.5 m, Acton Research Co., Spectrograph 500i, USA)를 이용하여 광발광 분석을 행하였다. 또한 여기원을 254 nm UV lamp(G4T5, 4 W, Japan)를 사용하여 형광체를 1분간 여기 시킨 후에 여기원을 제거하고 스스로 발광하는 광발광 분석을 시행하였다. 장잔광 발광 휘도의 측정은 MINOLTA사의 LS-100(Japan)을 이용하여 254 nm UV lamp에 1분간 조사하고, 여기원을 제거한 후 스스로 발광하는 장잔광 휘도를 측정하였다. 모든 기기분석은 실온에서 측정하였다.

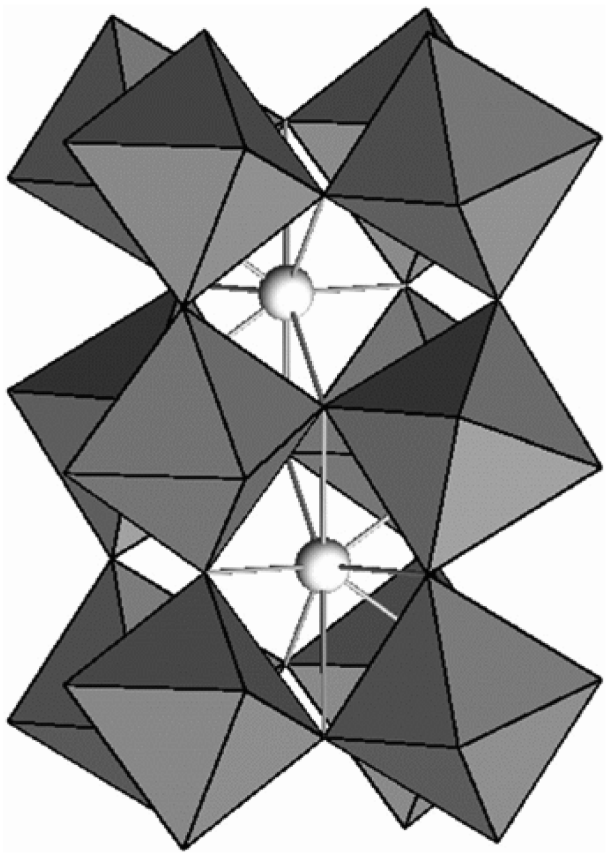

Fig. 2. Structure of $CaZrO_3$ perovskite viewed down [110].

3. 결과 및 고찰

모체 결정으로 사용한 $CaZrO_3$의 결정구조는 Fig. 1에 나타낸 것처럼 ABO_3 구조인 cubic perovskite 형태에 속하며, pcmn orthorhombic 구조로 알려져 있다. Fig. 2와 같이 ZrO_6의 octahedral framework 내에 Ca 이온이 위치하고 있는 형태로 Ca 이온은 12배위 위치이지만 아래쪽의 Ca 이온이 약간 오른쪽으로 치우쳐 있으며, 위의 Ca 이온은 왼쪽으로 약간 치우쳐 있는 형태임을 알 수 있다. 이는 ZrO_6의 octahedra가 약간 기울어져 있기 때문으로 Ca 이온은 8배위를 하고 있음을 알 수 있다[13]. 활성화제를 첨가하지 않은 $CaZrO_3$ 모체 결정을 고온에서 합성하여 미분쇄한 분말을 X-선 회절 분석하였다. Fig. 3에서와 같이 orthorhombic $CaZrO_3$ 임을 확인 하였고, JCPDS 35-0790 card와 비교한 결과 일치함을 알 수 있었으며, 모체 결정의 합성은 전통적인 고상반응법에 의해 비교적 쉽게 생성됨을 알 수 있었다.

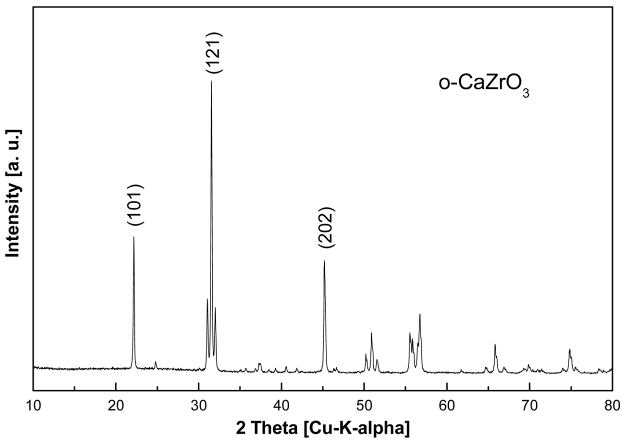

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of pure $CaZrO_3$ powder.

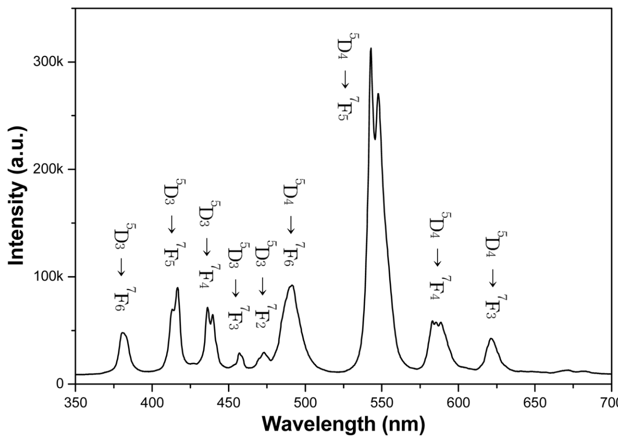

Fig. 5. Emission spectrum of $CaZrO_3 : Tb^{3+}$ long persistent phosphor.

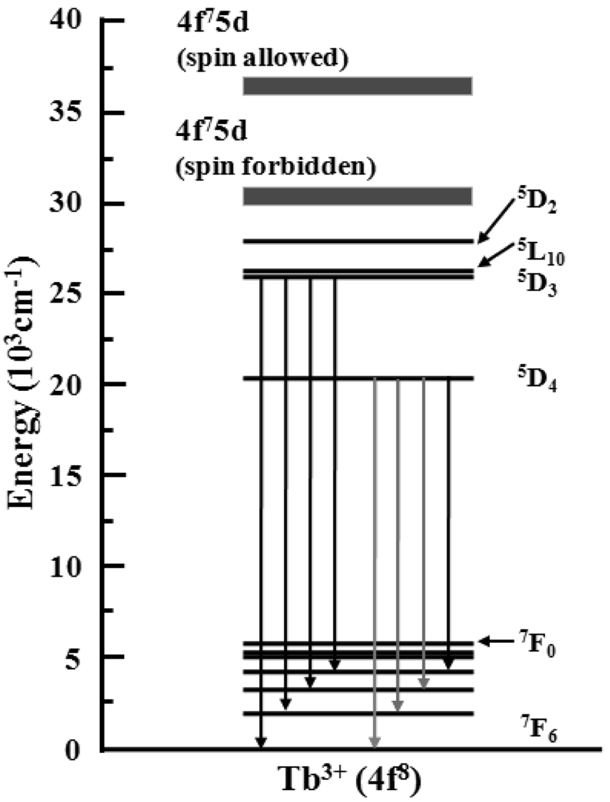

Fig. 4. Schematic energy level diagram of Tb^{3+} ion.

장잔광 특성의 형광체는 모체 결정에 활성화제가 첨가되어 발광 중심을 형성하는데, 이 때 첨가되는 활성화제는 대부분이 희토류 원소가 미량이 첨가된다. 본 실험에서는 Tb^{3+} 이온을 첨가하여 축광성 형광체를 합성하였다. Tb^{3+} 이온은 $[Xe]4f^9 5d^0 6S^2$의 전자배치를 하고 있으며, Tb^{3+} 이온의 바닥상태는 Fig. 4와 같이 $4f^8$의 전자배치를 갖는다. 발광 에너지 전이는 $^5D_3$ 준위에서 바닥상태 또는 $^7F_0$~$^7F_5$ 준위로의 전이에 의한 발광 스펙트럼이 형성되며, $^5D_4$ 준위에서 바닥상태 또는 $^7F_0$~$^7F_5$ 준위로의 전이에 의한 발광 스펙트럼이 생성되는 특성을 가지고 있다[14]. 따라서 가시광선 영역에서 발광 스펙트럼이 형성되는데, $^5D_3$ 준위와 $^5D_4$ 준위의 에너지 상태에 따라서 발광 스펙트럼의 변화가 발생한다.

$CaZrO_3 : Tb^{3+}$ 축광성 형광체의 발광 특성은 여기원으로 사용 된 He-Cd 325 laser의 조사에 의해 생성되는 발광 스펙트럼과 여기원을 제거한 후 형광체 스스로 발광하는 스펙트럼이 약간의 차이가 있음을 알 수 있다. Fig. 5에서 보여주고 있는 것은 He-Cd 325 laser의 조사에 의한 발광 스펙트럼을 나타내고 있는데, 크게 두 부분으로 나눌 수 있다. $^5D_3$ 준위에서의 전이에 의한 370 nm에서 480 nm의 영역의 발광 피크가 형성되어 있으며, $^5D_4$ 준위에서의 전이에 의한 480 nm에서 630 nm의 영역의 피크가 생성된 것을 볼 수 있는데, $^5D_3$ 준위에서의 전이에 의한 발광 피크는 전체적으로 낮게 형성되어 있으나, $^5D_3 \rightarrow {^7F_5}$ 전이에 의한 416nm의 발광 피크가 가장 높게 형성되어 있으며, $^5D_4$ 준위에서의 전이에 의한 발광 피크도 $^5D_4 \rightarrow {^7F_5}$ 전이에 의한 548 nm의 발광 피크가 가장 높게 형성 되어 있다. 따라서 바닥상태인 $^7F_6$ 준위 보다 $^7F_5$ 준위가 안정한 에너지 상태임을 알 수 있다. 548 nm의 발광 피크가 가장 우세하게 형성됨에 따라 발광 색상은 녹황색을 띈다.

여기원에 의한 활성화제의 가전자대의 전자가 준안정상태의 electron trap에 포획되어 있다가 여기원을 제거한 이 후에 electron trap center에 포획된 전자가 실온에 의해 서서히 기저상태로 전이됨에 따른 발광이 일어나는데 이 때 생성되는 발광 스펙트럼은 Fig. 6에서와 같이 여기원의 조사에 의해 발생되는 스펙트럼과 같은 형태를 갖고 있음을 알 수 있다. 따라서 장잔광 발광 스펙트럼과 여기원 조사에 따른 형광의 발광 메커니즘이 동일함을 알 수 있다.

활성화제인 Tb^{3+} 이온의 함량 변화에 따른 발광 스펙

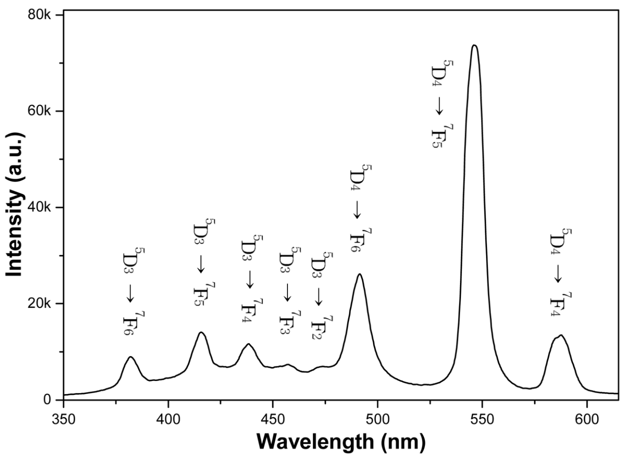

Fig. 6. Afterglow emission spectrum of $CaZrO_3 : Tb^{3+}$ long persistent phosphor.

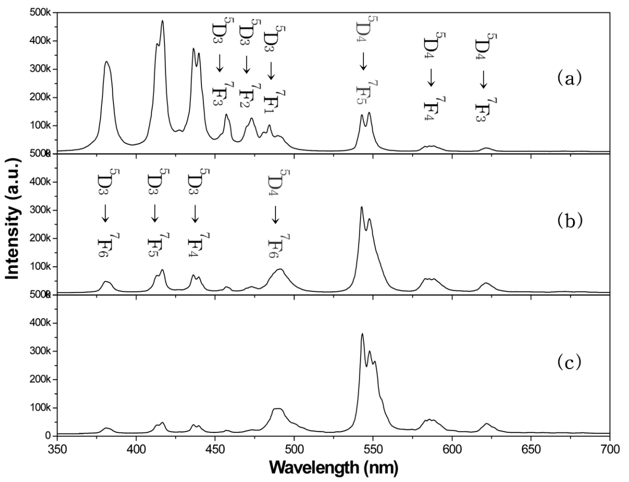

Fig. 7. Emission spectra of $Ca_{1-x}ZrO_3 : xTb^{3+}$ phosphors were prepared in N_2 gas atmosphere: (a) x = 0.001, (b) x = 0.01, (c) x = 0.02.

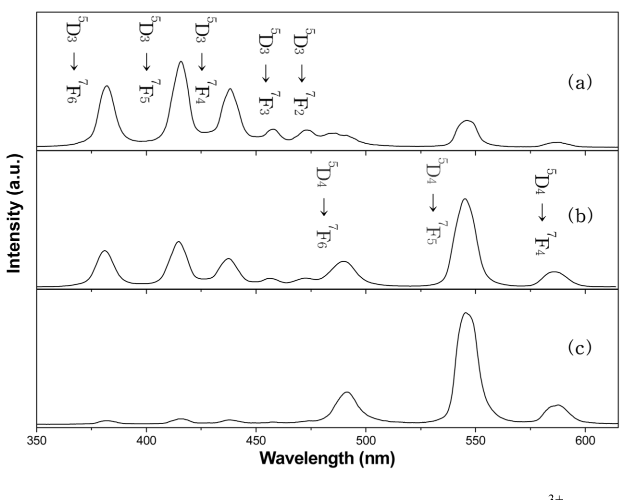

Fig. 8. Afterglow Emission spectra of $Ca_{1-x}ZrO_3 : xTb^{3+}$ phosphors were prepared in N_2 gas atmosphere: (a) x = 0.001, (b) x = 0.01, (c) x = 0.02.

트럼의 변화를 Fig. 7, 8에 나타내었다. Fig. 7은 여기원의 조사 중에 생성되는 발광 스펙트럼으로 활성화제인 Tb^{3+} 이온의 함량에 따른 스펙트럼의 변화가 큼을 알 수 있다. Tb^{3+} 이온이 치환될 격자에 대해 고찰해보면 배위수에 따라 이온반경이 변화하는데, Ca^{2+} 이온은 8배위 일 때 이온반경은 112 pm이며, Zr^{4+} 이온이 6배위 일 때 이온반경은 72 pm로 알려져 있다. 그리고 Tb^{3+} 이온은 6배위 일 때 이온반경이 92.3 pm이며, 8배위 일 때 104 pm이다[15]. 따라서 Ca^{2+} 이온의 8배위 격자와 이온반경이 근접하므로 Tb^{3+} 이온은 Ca^{2+} 이온의 격자에 치환이 될 것으로 판단된다. 이 때 2개의 Tb^{3+} 이온은 Ca^{2+} 이온의 격자에 치환이 되게 되면 산소 격자 공공이 생성이 된다. Fig. 7(a)는 Tb를 0.1 at% 첨가한 경우로 $^5D_3$ 준위에서 기저상태로 전이됨에 따른 370 nm에서 480 nm 영역의 발광 피크가 높게 형성되어 있으며, $^5D_4$ 준위에서 기저상태로 전이됨에 따른 480 nm에서 630 nm 영역의 발광 피크가 낮게 형성되어 있다. 그런데 Fig. 7(b), (c)의 경우를 보면 Tb를 각각 1 at%, 2 at% 첨가한 경우인데 (a)와 반대의 현상을 보여주고 있다. Fig. 8은 스스로 발광하는 발광 스펙트럼으로 Fig. 7과 같은 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 발광 색상이 0.1 at% 일 때는 cyan-violet이며, 1 at% 이상 일 때는 녹황색을 띄게 된다.

장잔광 특성의 변화는 Fig. 9와 같이 나타나는데, 잔광휘도 곡선의 변화가 있다. Fig. 9(a), (c)의 기울기는 비교적 일직선 형태를 유지하고 있음을 알 수 있는데 비하여 Fig. 9(b)의 기울기 곡선에는 변곡점이 생성된 것을 알 수 있다. 이것은 Fig. 7, 8의 스펙트럼에서 $^5D_3$ 준위와 $^5D_4$ 준위에 의한 발광 스펙트럼의 강도의 변화에 의한 것으로 $^5D_3$ 준위에 의한 발광 스펙트럼이 우세하며, $^5D_4$ 준위에 의한 발광 스펙트럼이 약하게 되는 x = 0.001

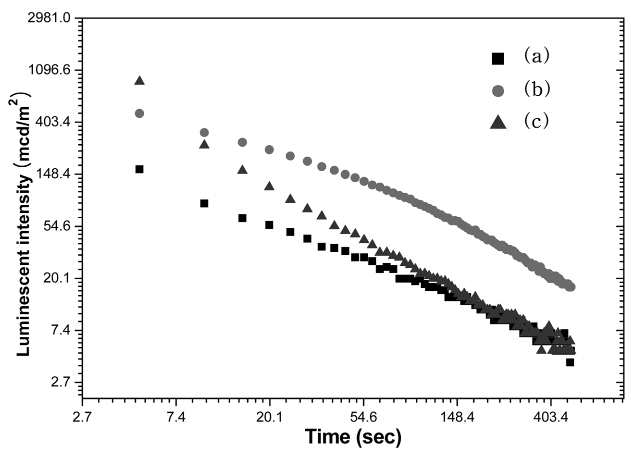

Fig. 9. Afterglow decay curves of $Ca_{1-x}ZrO_3 : xTb^{3+}$ phosphors were prepared in N_2 gas atmosphere: (a) x = 0.001, (b) x = 0.01, (c) x = 0.02.

의 경우에는 초기의 발광휘도가 낮게 형성되어 있지만 기울기는 낮게 형성되게 된다. 그러나 $^5D_3$ 준위에 의한 발광 스펙트럼이 매우 약하며, $^5D_4$ 준위에 의한 발광 스펙트럼이 강하게 되는 x = 0.02의 경우에는 초기의 발광휘도는 높게 형성되어 있으나 기울기가 크게 형성됨을 알 수 있다. Tb 1 at% 첨가한 Fig. 8(a) 경우에 $^5D_3$ 준위에 의한 발광 스펙트럼이 $^5D_4$ 준위에 의한 발광 스펙트럼에 비하여 약하지만 약 1/2 정도의 발광강도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 $^5D_3$ 준위에서 기저상태로 복사전이가 일어나기도 하지만 일부는 $^5D_4$ 준위로 비복사전이 되었다가 기저상태로 전이되면서 발광하는 과정이 존재하기 때문에 초기의 잔광휘도 곡선의 기울기가 낮게 형성되었다가 $^5D_3$ 준위에서 $^5D_4$ 준위로 전이되는 전자가 감소하게 되어 약 1분 후부터는 기울기가 증가하는 것으로 판단된다. $^5D_3$ 준위에 의한 발광은 $^5D_4$ 준위에 비하여 에너지 상태가 좀 더 안정하여 electron trap center에 포획되어 있던 전자가 실온에 의해 해방될 때 전자가 오래 머물게 되어 잔광 휘도 곡선의 기울기가 낮게 형성되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

$CaZrO_3$의 모체 결정에 Tb^{3+} 이온을 활성화제로 첨가하여 새로운 축광성 형광체를 고상반응법으로 합성하였다. $CaZrO_3 : Tb^{3+}$ 축광성 형광체의 광발광 특성은 Tb^{3+} 이온의 농도에 따라 발광특성의 변화가 일어남을 알 수 있었다. 0.1 at% 첨가된 경우에는 $^5D_3$ 준위에서 기저상태로의 전이에 의한 370 nm에서 480 nm의 영역의 발광 피크가 우세하며, 1 at% 이상 첨가된 경우에는 $^5D_4$ 준위에서의 전이에 의한 480 nm에서 630 nm의 영역의 피크가 우세하였다. 따라서 발광 색상이 cyan-violet에서 녹황색으로 변화하였다. 장잔광 특성은 1 at% 일 때 가장 우수하였으며, 초기 휘도에서는 2 at% 일 때가 약간 높게 나타나지만 잔광휘도의 감쇠 속도가 매우 빠르게 진행하였다. 장잔광 특성은 어두운 장소에서 사람 눈으로 감지 가능한 0.32 mcd/m^2의 휘도까지 약 8시간 지속되었다.

참 고 문 헌

[1] C. Chang and D. Mao, "Long lasting phosphorescence of $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}$, Dy^{3+} thin films by magnetron sputtering", Thin Sol. Fil. 460 (2004) 48.

[2] T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari and J. Niittykoski, "Mechanisms of persistent luminescence in Eu^{2+}, RE^{3+} doped alkaline earth aluminates", J. Lumin. 94 (2001) 60.

[3] K. Kato, I. Tautai, T. Kamimura, F. Kaneko, K. Shinbo, M. Ohta and T. Kawakami, "Thermoluminescence properties of $SrAl_2O_4 : Eu$ sputtered films with long phosphorescence", J. Lumi. 82 (1999) 213.

[4] Y. Kamiyanagi, M. Kitaura and M. Kaneyoshi, "Temperature dependence of long-lasting afterglow in $SrAl_2O_4$: Eu, Dy phosphor", J. Lumin. 122-123 (2007) 509-511.

[5] D. Jia, "Charging curves and excitation spectrum of long persistent phosphor $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+}", Opt. Mat. 22 (2003) 65.

[6] R. Pang, C. Li, S. Zhang and Q. Su, "Luminescent properties of a new blue long-lasting phosphor $Ca_2P_2O_7 : Eu^{2+}$, Y^{3+}", Mat. Chem. Phy. 113 (2009) 215.

[7] R. Pang, C. Li, L. Jiang and Q. Su, "Blue long lasting phosphorescence of Tm^{3+} in zinc pyrophosphate phosphor", J. All. Com. 471 (2008) 364.

[8] Y. Xu and D. Chen, "Combustion synthesis and photoluminescence of $Sr_2MgSi_2O_7$: Eu, Dy long lasting phosphor nanoparticles", Cera. Inter. 34 (2007) 2117.

[9] Z. Wang, Y. Wang, P. Zhang, X. Fan and G. Qian, "Tunable afterglow color in Eu^{2+}, and Dy^{3+} co-activated alkaline earth feldspar solid solutions phosphors", J. Lumi. 124 (2007) 140.

[10] B.S. Park and J.K. Choi, "Synthesis and luminescent properties of a new green $CaZrO_3 : Ho^{3+}$ long persistent phosphors", J. Ko. Cry. Grow. Cry. Tech. 18(3) (2008) 109.

[11] K.H. Hwang and J.K. Choi, "A study on the luminescence characterization of red long persistent phosphors by the B_2O_3 addition", J. Ko. Cry. Grow. Cry. Tech. 18(1) (2008) 22.

[12] B.S. Park and J.K. Choi, "Synthesis and luminescence properties of Er^{3+} doped $CaZrO_3$ long persistent phosphors", J. Ko. Cry. Grow. Cry. Tech. 18(1) (2008) 27.

[13] N.L. Ross and T.D. Chaplin, "Compressibility of $CaZrO_3$ perovskite: Comparison with Ca-oxide perovskites", J. Solid Sta. Chem. 172 (2003) 124.

[14] H. Yang and Y.S. Kim, "Energy transfer-based spectral properties of Tb-, Pr-, or Sm-codoped YAG : Ce nanocrystalline phosphors", J. Lumi. 128 (2008) 1572.

[15] Shannon, "Shannon ionic radii", Acta Cryst. 32A (1976) 751.