

Tb³⁺와 Eu³⁺로 활성화된 Al₃GdB₄O₁₂ 형광체의 발광특성

Photoluminance Properties of Al₃GdB₄O₁₂ Phosphors

Activated by Tb³⁺ and Eu³⁺

김기운, 김성우, 이임렬
Ki-Woon Kim, Sung-Woo Kim, Rhim-Youl Lee

Abstract

The new green and red phosphors for PDP application activated by Tb³⁺ and Eu³⁺ were synthesized, and their photoluminance properties were investigated. It was found that the brightness of Al₃GdB₄O₁₂:Tb³⁺ green phosphor under 147nm VUV irradiation was higher than that of commercial Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphor. But the emitting intensity of Al₃GdB₄O₁₂:Eu³⁺ red phosphor was inferior to the commercial (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ phosphor. Al₃GdB₄O₁₂ phosphor had a strong excitation band at 160nm associated with the host absorption, and also the photoluminance excitation intensity of Al₃GdB₄O₁₂:Tb³⁺ was higher than that of Zn₂SiO₄:Mn²⁺, but the intensity of Al₃GdB₄O₁₂:Eu³⁺ phosphor was smaller than (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ phosphor in the VUV range. Ce³⁺ co-doping in Al₃GdB₄O₁₂:Tb³⁺ and substitution of Al³⁺ by Ga³⁺ in Al₃GdB₄O₁₂:Eu³⁺ phosphor were tried, but they did not improved the optical property.

Key Words(중요용어) : Luminescent materials, Al₃GdB₄O₁₂, Borate phosphor, PDP

1. 서 론

최근의 디스플레이 시장의 대형화에 따라 PDP (plasma display panel), LCD (liquid crystal display) 및 FED(field emission display)와 같은 평판 디스플레이에 대한 연구가 고조되고 있으며 이중 40인치 이상의 대면적화에 가장 적합한 PDP에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 사용되는 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 녹색 형광체는 높은 발광효율과 색순도가 우수하여 PDP용으로 사용되고 있으나 감쇄시간이 14ms 정도로 길어 동화상 표시시 잔광의 문제점을 가지고 있어 이에 대한 개선이 요구되고 있으며¹⁾, 또한 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ 적색 형광체의 특성개선이 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는

Al₃GdB₄O₁₂ 모체에 Tb³⁺와 Eu³⁺로 각각 활성화시킨 녹색 및 적색의 새로운 형광체를 제조하여 VUV 조사에 대한 동 형광체의 발광 특성을 상용품인 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 녹색 형광체와 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ 적색 형광체와 동일 조건하에서 비교 분석하였다.

2. 실험

형광체 제조를 위한 출발물질로는 99.99% 이상의 고순도급 시약인 Al₂O₃, Eu₂O₃, Tb₄O₇, H₃BO₃ 및 Gd₂O₃를 사용하여 조성식에 따라 정량된 출발물질을 ball mill을 이용하여 균일하게 혼합한 후 고상반응을 통하여 형광체를 제조하였다. 합성은 1차로 600°C에서 2시간 동안 가열한 후 1150°C에서 4시간

동안 2차 가열하였다. 합성된 형광체의 구조분석은 X-선 회절기로, 입자모양과 입도분석은 주사전자현미경 및 입도분석기를 사용하였다. 형광체의 발광 특성은 300W 중소소램프를 장착한 VUV Spectrometer를 이용하여 발광스펙트럼, 여기스펙트럼 및 색좌표를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 입자형상 및 입도분포

고상반응을 통하여 제조된 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 및 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체들에 대한 X-선 회절도를 그림1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 제조된 형광체는 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}$ 의 단상이 형성되었음을 알 수 있었는데, 이는 활성제로 사용된 Tb^{3+} 와 Eu^{3+} 의 이온반경이 각각 0.92Å, 0.95Å으로 Gd^{3+} 의 이온반경 0.94Å과 매우 유사하기 때문이다.

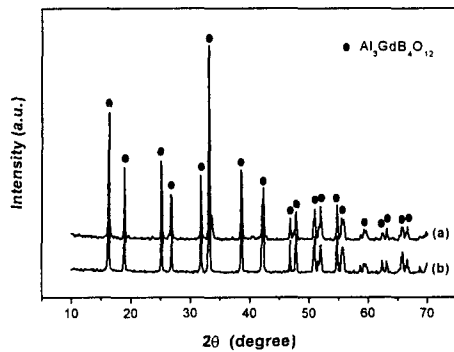


그림 1. (a) $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ (b) $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 X-선 회절도

Fig. 1. X-Ray diffraction patterns of (a) $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ (b) $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors.

그림2는 제조된 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 녹색형광체의 SEM 사진으로 형광체 분말들은 육각형 형태의 모양을 하고 있으며 입도의 크기는 1-2 μm 크기의 미세한 분말과 10 μm 이상인 조대한 분말이 혼재되어 있음을 확인할 수 있었으며 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 적색형광체도 이와 동일한 모양과 크기를 보여주고 있었다.

3-2 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 녹색형광체

그림3은 147nm 진공자외선의 여기에 따른

$\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 발광스펙트럼 (emission spectrum)과 상용품 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 의 발광스펙트럼을 함께 보였다. $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 는 활성제 원소 Tb^{3+} 의 $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ 에너지 천이에 의해 490nm, 542nm, 590nm 및 620nm 부근에서 발광 피크가 보이고 있는 녹색 형광체이며 이중 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 천이가 가장 강하기 때문에²⁾ $\lambda = 542\text{nm}$ 에서 최대의 발광 강도를 보이고 있다. $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 녹색형광체에서 Tb^{3+} 활성제 농도에 따른 발광휘도는 Tb^{3+} 농도에 따라 15%의 농도까지 증가하고 있으나, 그 이상의 양인 18%의 Tb^{3+} 농도에서는 발광의 세기가 저하되고 있는바, 이는 농도소광으로 설명될 수 있다.

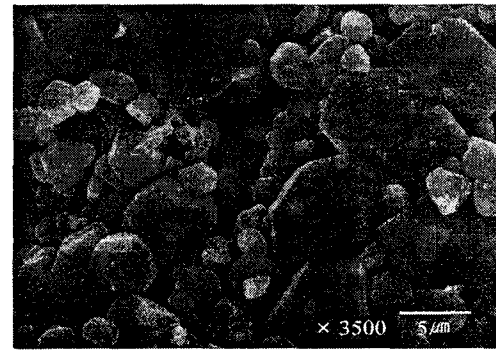


그림 2. $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 형광체의 SEM 사진
Fig. 2. SEM photo of $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ green phosphor.

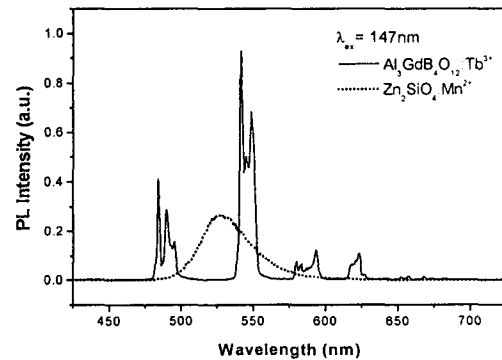


그림 3 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 형광체와 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 녹색 상용 형광체의 발광스펙트럼

Fig. 3. The emission spectra of $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ phosphor and the green commercial $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$.

147nm 진공자외선 여기 후 상용품 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 형광체의 휘도는 640 cd/m^2 인 반면, $Al_3GdB_4O_{12}:Tb^{3+}$ 형광체의 휘도는 660 cd/m^2 로 측정되어 본 연구에서 제조된 녹색형광체의 휘도가 상용 형광체의 휘도보다 우수함을 알 수 있었다. 한편 $Al_3GdB_4O_{12}:Tb^{3+}$ 형광체의 색좌표는 $x=0.355$, $y=0.591$ 이었는바 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 의 색좌표 $x=0.266$, $y=0.639$ 에 비하여 저하되고 있다. 또한 동형광체의 감쇄시간($\tau_{1/10}$)은 7.5ms로 측정되었는바 상용품 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 의 감쇄시간³⁾ 14ms 보다 짧았다.

그림4는 진공자외선 영역에서의 $Al_3GdB_4O_{12}:Tb^{3+}$ 형광체와 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 형광체의 여기스펙트럼이다. $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 형광체의 진공자외선 영역에서의 여기는 완만한 변화를 보이고 있는 반면 $Al_3GdB_4O_{12}:Tb^{3+}$ 형광체는 파장이 150~170nm 및 190~200nm 부근에서 상대적으로 큰 흡수를 보이는바 모체 $Al_3GdB_4O_{12}$ (즉, BO_3 group)의 흡수에 기인되고 있음을 보여주고 있다.³⁾

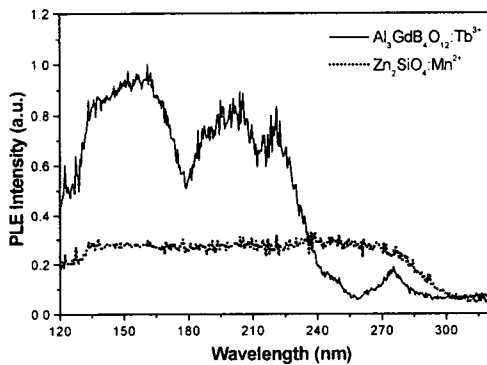


그림 4. $Al_3GdB_4O_{12}:Tb^{3+}$ ($\lambda_{mon}=542nm$) 와 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ ($\lambda_{mon}=525nm$)의 여기스펙트럼
Fig. 4. The excitation spectra of $Al_3GdB_4O_{12}:Tb^{3+}$ ($\lambda_{mon}=542nm$) and $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ ($\lambda_{mon}=525nm$).

3-3 $Al_3GdB_4O_{12}:Eu^{3+}$ 적색 형광체

그림5는 $Al_3GdB_4O_{12}:Eu^{3+}$ 형광체의 147nm 조사에 따른 발광스펙트럼으로 비교를 위하여 Kasei사의 상용품 $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 의 발광스펙트럼도 함께 나타내었다. $Al_3GdB_4O_{12}:Eu^{3+}$ 형광체는 614nm 에서 최대의 발광크기를 보이는 적색형광체로서 $Eu^{3+}(4f^6)$ 의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 및 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 천이에 의한 것으로 파장 593nm, 614nm, 650nm 및 700nm

에서 피크가 관찰되고 있다.⁴⁾ 한편 상용품 $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 형광체의 주발광의 파장은 593nm로서 $Al_3GdB_4O_{12}:Eu^{3+}$ 형광체의 주파장 614nm와 차이가 있다. 이는 Eu^{3+} 의 site의 symmetry가 다르고, 7F_1 레벨이 결정장(crystal field)에 영향을 받아 분리되기 때문이다. 147nm 진공자외선 조사 후 $Al_3GdB_4O_{12}:Eu^{3+}$ (15%) 형광체의 휘도는 185 cd/m^2 이었는바 이는 상용품의 휘도 363 cd/m^2 에 비하여 절반의 값으로 그 휘도 특성은 좋지 못하였다. 그러나 $Al_3GdB_4O_{12}:Eu^{3+}$ 형광체의 색좌표는 $x=0.654$, $y=0.337$ 로 $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 의 색좌표 $x=0.645$, $y=0.351$ 에 비하여 미약한 개선이 되었으며, 동형광체의 감쇄시간($\tau_{1/10}$)은 2.7ms로 상용품 $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 의 감쇄시간³⁾ 9ms 보다 짧아 그 특성이 우수하였다.

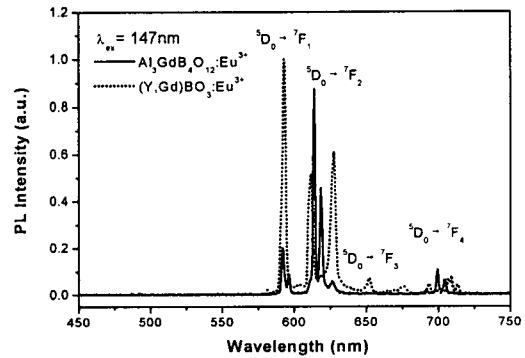


그림 5. 147nm의 여기에 의한 $Al_3B_4O_{12}:Eu^{3+}$ (15%) 형광체와 상용 $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 형광체의 발광스펙트럼
Fig. 5. The emission spectra of $Al_3B_4O_{12}:Eu^{3+}$ (15%) and commercial $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ phosphors under 147nm excitation.

그림6은 $Al_3GdB_4O_{12}:Eu^{3+}$ 형광체의 진공자외선 영역에서의 여기스펙트럼이다. 그림에는 비교를 위하여 상용품 $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 의 여기스펙트럼도 같이 표시하였다. $Al_3GdB_4O_{12}:Eu^{3+}$ 형광체는 파장 $\lambda=160nm$ 부근에서 큰 효율을 보이고 있는 것은 상용품 $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 와 유사하다. 그러나 $Al_3GdB_4O_{12}:Eu^{3+}$ 의 여기스펙트럼의 크기는 $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 에 비하여 작으며, 이는 그림5의 발광스펙트럼으로부터 측정된 $Al_3GdB_4O_{12}:Eu^{3+}$ 의 휘도가 $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 형광체 휘도에 비하여 적은 값

을 보이고 있는 한가지 이유이다.

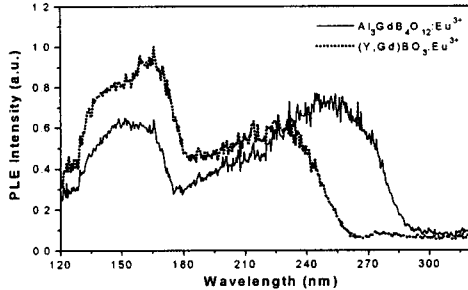


그림 6. VUV 범위에서의 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{mon}}=614\text{nm}$) 형광체와 상용 $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{mon}}=593\text{nm}$) 형광체의 여기스펙트럼

Fig. 6. The excitation spectra of $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{mon}}=614\text{nm}$) and commercial $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{mon}}=593\text{nm}$) phosphors in VUV range.

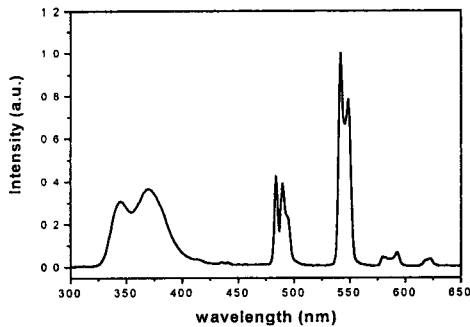


그림 7. 254nm의 여기에 의한 $\text{Al}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ (15%), Ce^{3+} (1%) 형광체의 발광스펙트럼

Fig. 7. The emission spectrum of $\text{Al}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ (15%), Ce^{3+} (1%) phosphor under 254nm excitation.

3-4 Ce^{3+} 부활성제 및 Ga^{3+} 치환

그림7에는 254nm 자외선에 의해 여기된 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 15%, Ce^{3+} 1% 형광체의 발광스펙트럼이다. 347nm, 370nm 부근에서 Ce^{3+} 에 의한 발광 피크가 관찰되고 있으며 이는 Ce^{3+} 로부터 Tb^{3+} 로의 에너지 전달과정이 일어나지 않고 있다는 것을 보여주고 있다. 또한 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 모

체 조성변화를 위하여 Al^{3+} 을 이온반경이 비슷한 Ga^{3+} 으로 치환하여 그 휘도 변화를 조사하였는바 Ga^{3+} 을 치환하지 않은 경우보다 휘도는 개선되지 못하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 새로운 PDP 형광체 개발을 위하여 Tb^{3+} 와 Eu^{3+} 을 활성제로 한 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}$ 형광체를 제조하여 147nm VUV 조사에 따른 발광 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 제조된 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 및 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말은 육각형 형태의 모양이었으며 평균 입도 크기는 $2.8\mu\text{m}$ 이었으나 그 분포는 미세한 크기와 조대한 분말의 bi-modal 분포를 하고 있었다.

2) $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 형광체는 파장 542nm에서 최대의 발광을 하는 녹색형광체로서, 147nm 진공 자외선 조사시 활성제 농도 15%에서 최대의 발광 세기를 보였으며, 그 감쇄시간은 7.5ms였다. 휘도는 상용품 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 에 비하여 증가하였으나 색좌표는 저하되었다.

3) $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 형광체는 $\lambda=614\text{nm}$ 에서 최대 발광을 하며 2.4ms의 감쇄시간을 갖는 적색형광체이었으며, 적색 발광의 휘도는 상용품 $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 보다 작았으나 색좌표는 일부 개선되었다.

4) $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}$ 형광체는 $\lambda=160\text{nm}$ 부근에서 모체에 의한 흡수밴드가 관찰되었다. 진공자외선 영역에서 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 녹색형광체의 여기특성은 상용품 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 에 비하여 우수하였으나 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 적색형광체의 여기특성은 상용품 $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 에 비하여는 저하되었다.

5) $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ (15%) 형광체는 부활성제 Ce^{3+} 농도의 증가에 따라 휘도가 감소하였으며 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ Al^{3+} 을 Ga^{3+} 으로 치환한 경우 그 휘도는 증가하지 않았다.

참 고 문 헌

- [1] A. Morell and N. E. Khiati, J. Electrochem. Soc., 140(7), 2019(1993).
- [2] J. M. P. J. Versteegen, J Electrochem. Soc., 121(12), 1631(1974).
- [3] C.R. Ronda, J Luminescence. 72(74), 49(1997).
- [4] J. A. R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 216(1967).