[논 문] 한국재료학회지
*Korean Journal of Materials Research*
Vol. 13, No. 8 (2003)

# $YBO_3$:Tb 형광체의 광특성에 대한 $La^{3+}$ 및 $Ce^{3+}$ 이온의 영향

온지원 · 이정백 · 김유혁†
단국대학교 첨단과학부

# Effect of $La^{3+}$ and $Ce^{3+}$ Ions on Photoluminescence Behavior of $YBO_3$:Tb Phosphors

Ji-Won On, Jeong-Baek Lee and Youhyuk Kim†
Department of Chemistry, School of Advanced Sciences, Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714

(2003년 5월 14일 받음, 2003년 8월 4일 최종수정본 받음)

**Abstract** In the present investigation, $La^{3+}$ and $Ce^{3+}$ ions were substituted for $Y^{3+}$ in the $YBO_3$:Tb in various concentrations. It has been found that these phosphors form solid solutions within limited concentration ranges. Excitation and emission spectra under 254 nm and 147 nm were investigated for these phosphors to evaluate influences of $La^{3+}$ and $Ce^{3+}$ ions on brightness and CIE color coordinates. It has been observed that brightness of (Y,La)$BO_3$:Tb under 254 nm and 147 nm when $La^{3+}$ ions are added show an increase of 2.7 times and 1.25 times, respectively. On the other hand, emission intensities of peaks in $Y_{0.8-x}BO_3$:$Tb_{0.2}$,$Ce_x$ show continuos decrease as $Ce^{3+}$ content is increased from 0 to 0.4. CIE color coordinates of prepared phosphors show yellowish green which is needed to be improved to be used for display applications.

**Key words** phosphors, borate, lamp, PDP(Plasma Display Panel), luminescence

## 1. 서 론

희토류 원소가 도핑된 보레이트를 모체로 하는 형광체는 높은 발광 효율로 인하여 기체 방전 디스플레이 패널 또는 형광 램프에 이용하기 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다.[1-5] 특히 최근에 각광받고 있는 대형 평판 디스플레이인 PDP(Plasma Display Panel)는 혼합 불활성 기체 방전 시 플라스마로부터 나오는 진공 자외선(147 nm, 172 nm)을 이용하여 형광체를 들뜨게 한다.[6] 그러므로 진공자외선 영역내인 160 nm 부근에 모체 여기띠(host excitation band)를 갖는 보레이트 모체(host lattice)는 훌륭한 후보 물질로 여겨지고 있다. 또한 보레이트 모체는 강한 B-O 공유 결합에 의하여 삼차원 적인 그물망 구조를 하고 있어 기체 방전하의 격렬한 조건에서도 잘 견딜 수 있는 내 플라스마성이 기대된다.[7] 이런 사실은 현재 상용으로 사용되는 적색 형광체인 (Y,Gd)$BO_3$:Eu의 경우 장시간의 열화 시험에도 분해 되지 않는 것으로 입증되고 있다. 한편 현재 상용되는 PDP용 녹색 형광체는 $Zn_2SiO_4$:Mn으로 휘도 및 색좌표등의 광학 성질은 우수하나 잔광시간이 길어 동영상에서 잔상 문제를 일으키고 있는 것으로 알려져 있다.[8] 이러한 단점을 개선하기 위하여 잔광시간에 영향을 주는 활성제 $Mn^{2+}$ 이온 대신에 $Tb^{3+}$ 이온을 이용한 형광체의 개발이 이루어지고 있으며 잔광 시간에 대한 개선이 이루어지는 것으로 보고 되고 있다.[5] $Tb^{3+}$ 이온은 현재 사용되는 고효율 삼파장 램프에 녹색 성분으로서 이론적인 최적 파장에 가까운 545 nm 부근에서 강한 발광 피크를 보이고 있다.[9,10] 본 연구에서는 보레이트($BO_3$) 모체에 $Tb^{3+}$로 도핑된 형광체를 합성하여 UV 및 VUV하에서 그 발광특성을 분석하고 $La^{3+}$ 및 $Ce^{3+}$를 첨가하여 이들 이온이 발광특성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

## 2. 실험 방법

형광체의 합성은 전통적인 고상 반응법에 의해 이루어졌다. $YBO_3$:Tb 형광체 제조에는 $Y_2O_3$, $B_2O_3$ 및 $Tb_4O_7$을 출발 물질로 화학 양론적으로 정량하여 유발에서 균일하게 혼합하였다. 이것을 도가니에 채워 전기로에서 1100°C에서 12시간 소성하였다. 활성제인 Tb 이온의 산화 상태를 3가로 유지하기 위하여 1차 소성에 의해 합성된 시료를 추가로 수소 기체(5%)하에서 900°C에서 3시간 동안 반응시켰다. 모체의 양이온 $Y^{3+}$의 일부를 치환한 (Y,M)$BO_3$:Tb (M = La, Ce) 형광체 합성에는 $Y_2O_3$, $B_2O_3$ 및 $Tb_4O_7$ 외에 $La_2O_3$와 $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$를 각각 첨가하여 새로운 화합물을 합성하였다. 합성된 형광체의 확인은 Cu K$\alpha$를 사용하는 Rigaku X-ray diffractometer를 이용하였으며 발광 및 여기 스펙트럼은 상온에서 Xe 램프를 사용하는 fluorescence spectrometer (Shimazu, RF-540) 및 중수소(deuterium)램프를 사용하는 VUV

†E-Mail : hyukim@dankook.ac.kr

fluorescence spectrometer에 의해 측정되어 졌다. 모든 여기 스펙트럼은 살리실산 나트륨에 의해 보정되어졌다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 형광체의 확인, 발광 및 여기 스펙트럼

Fig. 1은 $Y_{1-x}BO_3:Tb_x$ (x = 0.01~0.25)형광체 분말의 x-선 회절 결과를 보여 주고 있다. 연구된 Tb 이온의 농도 범위에서 이들 형광체는 모두 고용체를 잘 형성함을 알 수 있다. 이는 Y과 Tb 이온의 결정 이온 반경[11]이 0.93 Å과 0.92 Å으로 크기가 매우 유사한 것에 기인하는 것으로 판단된다. Fig. 2는 $(Y_{0.9-x},La_x)BO_3:Tb_{0.1}$의 형광체 분말의 x-선 회절 결과로서 고용체를 형성하는 농도 범위가 상당히 제한되고 있음을 알 수 있다. La 이온이 10 mole%가 첨가된 형광체의 경우(Fig. 2에서 x = 0.1)에는 $YBO_3$의 모체를 유지하고 있으나 20 mole%부터는 $LaBO_3$ 상이 일부 보이기 시작하고 있으며 그 이상의 농도에서는 $YBO_3$상이 유지되지 않고 있다. 마찬가지로 Y 이온이 10 mole%가 첨가된 경우(Fig. 2에서 x = 0.8)에는 $LaBO_3$상이 유지되고 있으나 벌써 다른 상들이 나타나기 시작하고 있다. Fig. 3은 $(Y_{0.8-x},Ce_x)BO_3:Tb_{0.2}$ 형광체 분말의 x-선 회절 결과를 보여 주고 있다. 이들 형광체의 경우에도 Ce 이온 농도가 1 mole%의 경우에만 고용체를 형성하고 있음을 알 수 있다. 이미 Ce 이온 농도가 5 mole%가 되면 $YBO_3$와 함께 새로운 상이 형성되어 혼합물을 이룸을 알 수 있었다. 이러한 결과는 La과 Ce 이온의 결정 이온 반경(각각 1.06 Å과 1.03 Å)이 Y 이온의 결정 이온 반경과 큰 차이를 보이기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4에는 $(Y_{0.7},La_{0.2})BO_3:Tb_{0.1}$ 형광체의 147 nm 진공 자외선 하에서의 $Tb^{3+}$ 이온에 의한 발광피이크의 모습을 도시하였다. 본 연구에서 합성된 모든 형광체의 발광스펙트럼은 Fig. 4에서 보듯이 전형적인 $Tb^{3+}$ 이온의 $f^8$ 전자내의 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 6, 5, 4, ..., 0)전이에 의한 스펙트럼을 보여준다.[12-14] $Tb^{3+}$ 발광스펙트럼은 문헌에 많이 보고 되어 있으며 일반적으로 높은 준위의 $^5D_4$와 $^5D_3$에서 낮은 에너지 준위인 $^7F_J$ (J = 6, 5, 4, ...., 0)로의 전이에 의해 나타나는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 측정된 Tb 이온의 농도는 10 mole% 이상의 높은 농도로서 낮은 농도에서 관측할 수 있는 $^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 6, 5, 4, ...., 0)의 전이는 $^5D_3$에서 $^5D_4$로의 cross relaxation에 의한 농도 소광에 의해 관측할 수 없었다. 관측된 피이크는 문헌에 기초하여 489 nm, 543 nm, 586 nm, 623 nm를 각각 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ 및 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$에 의한 전이로

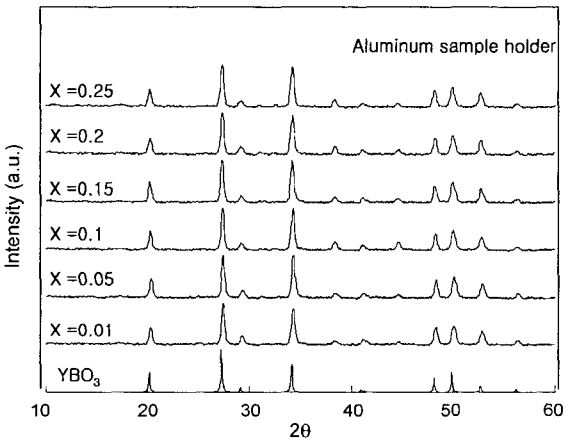


**Fig. 1.** XRD patterns of $Y_{1-x}BO_3:Tb_x$ phosphors.

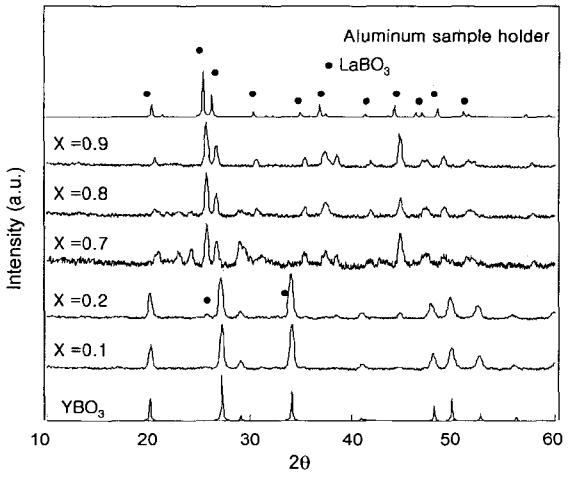


**Fig. 2.** XRD patterns of $(Y_{0.9-x},La_x)BO_3:Tb_{0.1}$ phosphors.

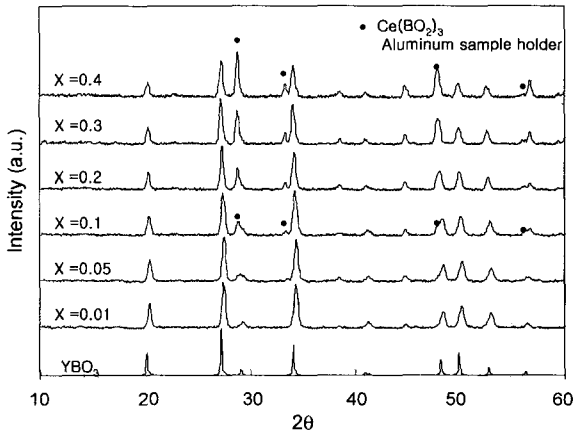


**Fig. 3.** XRD patterns of $(Y_{0.8-x},Ce_x)BO_3:Tb_{0.2}$ phosphors.

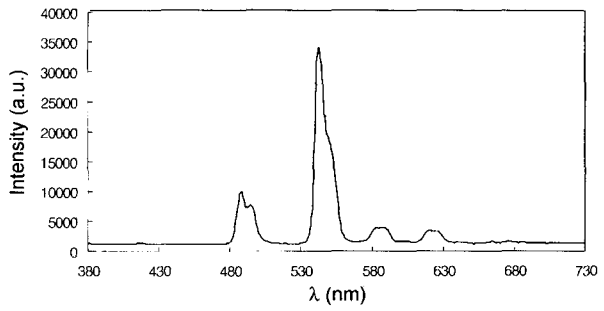


**Fig. 4.** The emission spectrum of $(Y_{0.7},La_{0.2})BO_3:Tb_{0.1}$ phosphor ($\lambda$ex = 147 nm).

확인할 수 있었다. Fig. 5는 $(Y_{0.9-x},La_x)BO_3:Tb_{0.1}$ (x = 0.1, 0.2, 0.7, 0.8, 0.9)형광체의 발광 세기 중 가장 강한 543 nm 피이크를 선택하여 250~400 nm에서 여기 하여 세기 변화를 관측한 여기 스펙트럼이고, Fig. 6은 115~300 nm에서의 여기스펙트럼이다.

Fig. 5에서 260~290 nm의 넓은 띠는 $Tb^{3+}$ 이온의 4f → 5d 전이에 기인하며 약한 세기의 340~385 nm의 피이크는 $Tb^{3+}$ 이온의 f-f 전이에 의한 것으로 알려지고 있다. La 이온 첨가에 의해 f-f 전이에 기인하는 여기 띠들의 세기가 증가하고 있으며 4f → 5d 전이에 기인하는 띠는 283 nm에서 271 nm로 이동하고 있으며 또한 폭이 감소하는 경향을 관측 할 수 있었다. Fig. 6에서 200~300 nm 영역의 피이크들은 $Tb^{3+}$ 이온의 전자 배열의 $^7D$와 $^9D$의 결정장 분리에 의한 것으로 보고 되고 있다.[5,15] 325 nm의 띠는 내부 f-f 전이에 의한 것으로 알려지고 있다. 모체 여기 띠는 165 nm 부근에 나타나 문헌에 나온 범위와 잘 일치하고 있다. La 이온이 많이 증가하면 (x = 0.7, 0.8인 경우) 모체 여기 띠가 많이 이동하여 160 nm 부근의 여기 세기는 많이 감소하고 있다. 이들 경우에 정확한 모체 여기 띠의 확인은 추후 연구를 필요로 한다.

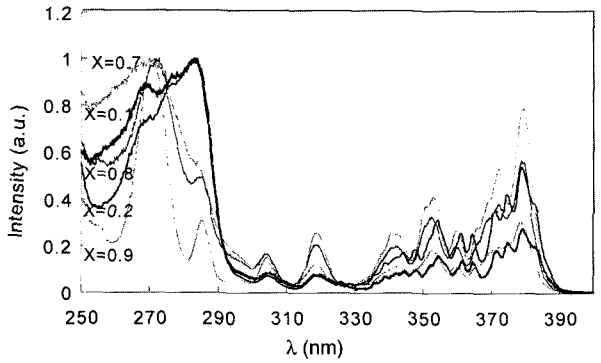


**Fig. 5.** Excitation spectra of $(Y_{0.9-x},La_x)BO_3:Tb_{0.1}$ phosphors ($\lambda$em = 543 nm).

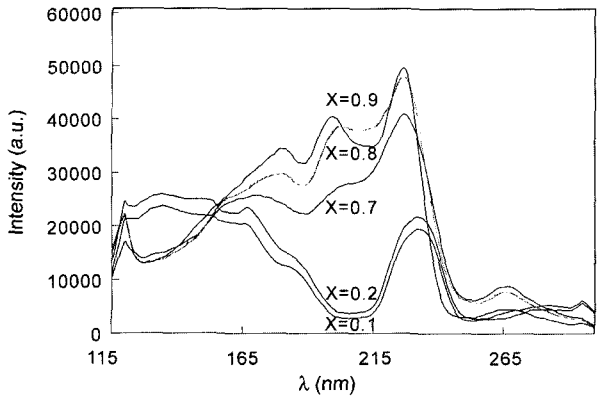


**Fig. 6.** Excitation spectra of $(Y_{0.9-x},La_x)BO_3:Tb_{0.1}$ phosphors ($\lambda$em = 543 nm).

### 3.2. 합성된 형광체의 발광세기 및 색좌표 변화

합성된 형광체의 발광 특성을 254 nm 및 147 nm의 여기광을 사용하여 분석 하였다. Fig. 7은 조성이 $Y_{1-x}BO_3:Tb_x$인 형광체의 결과로 광원에 따라 다른 농도 소광(concentration quenching)[16]의 범위를 보이고 있다. 254 nm하에서는 활성제가 5 mol%에서 최대 발광세기를 보이며, 147 nm하에서는 15 mol%에서 최대 발광세기를 보이고 있다. 이것은 여기 광이 조사된 후 활성제를 들뜨게 하는 메카니즘이 다른 것에 기인하는 것으로서 147 nm하에서의 발광세기의 경향은 최근 손 등[5]의 연구결과와 잘 일치하고 있다. 증감제로 가능한 이온을 탐구하기 위하여 3가의 산화상태에서 안정한 La과 Ce 이온을 첨가하여 이들 이온의 농도 변화에 대한 발광세기의 변화를 관측하였다. Table 1은 $(Y_{0.9-x},La_x)BO_3:Tb_{0.1}$ 형광체의 254 nm와 147 nm하에서 상대적인 휘도와 CIE 색좌표를 보이

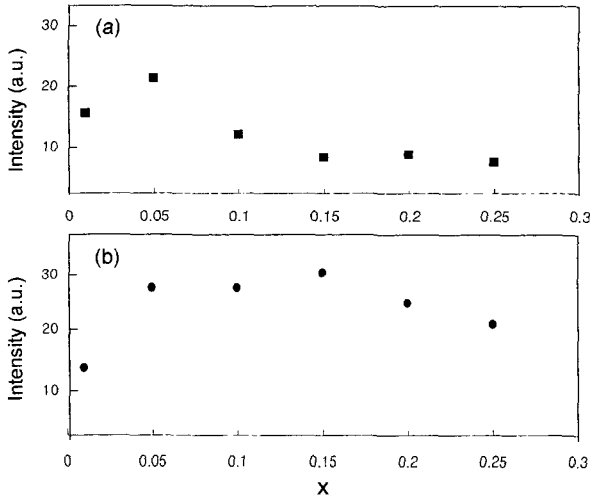


**Fig. 7.** The variation of emission intensities of $Y_{1-x}BO_3:Tb_x$ phosphors as a function of Tb concentration under (a) 254 nm, (b)147 nm.

**Table 1.** Relative brightness and CIE color coordinates of $(Y_{0.9-x}La_x)BO_3:Tb_{0.1}$ phosphors.

| x | brightness under 254 nm[a] | brightness under 147 nm[b] | color coordinates (x,y) |
|---|---|---|---|
| 0 | - | 76 | 0.278, 0.627 |
| 0.1 | 81 | 94 | 0.280, 0.626 |
| 0.2 | 150 | 95 | 0.280, 0.620 |
| 0.7 | 271 | 68 | 0.285, 0.602 |
| 0.8 | 177 | 69 | 0.286. 0.616 |
| 0.9 | 55 | 73 | 0.283. 0.626 |

[a]These are relative values(%) for $Y_{0.9}BO_3:Tb_{0.1}$. [b]These are relative values(%) for $Zn_2SiO_4$:Mn (commercial Kasei phosphor).

고 있다. 254 nm하에서의 상대휘도는 $Y_{0.9}BO_3:Tb_{0.1}$의 휘도를 100%로 기준으로 하였으며, 147 nm에서는 상용 Kasei 녹색 형광체인 $Zn_2SiO_4$:Mn 시료를 100%로 기준을 잡았다. 이들 형광체의 발광세기는 여기 광원의 에너지에 따라 다른 경향을 보이고 있다. 254 nm하에서는 La 이온의 농도가 70 mol%에서 최대 발광세기를 보이며, 147 nm하에서는 20 mol%에서 최대 발광세기를 보이고 있다. 이런 결과는 여기 광의 에너지가 모체 내에서 전이하여 활성제를 여기 시키는 메카니즘이 광원의 에너지에 따라 다름을 보여주고 있다. 그러나 La 이온은 여기 광에 상관없이 이들 모체에 첨가됨으로써 형광체의 휘도를 향상시키고 있음을 볼 수 있다.

즉, 254 nm하에서는 La 이온이 70 mol% 첨가되었을 때 $Y_{0.9}BO_3:Tb_{0.1}$에 비하여 휘도가 2.7배가 증가되었음을 보여주고 있다. 한편 147 nm하에서는 $Y_{0.9}BO_3:Tb_{0.1}$는 상용 형광체 $Zn_2SiO_4$:Mn에 비하여 76%의 휘도를 보이고 있으며 La 이온을 20 mol% 첨가 하였을 때 $Zn_2SiO_4$:Mn에 비하여 95%의 휘도로 약 1.25배가 증가함을 보여 주고 있다. 합성된 형광체의 CIE 색좌표는 상용품의 x = 0.215, y = 0.718에 비하여 노란색을 띠는 녹색으로 성능이 떨어지는 것으로 관측되고 있다. 이런 결과는 손등의 보고와도 잘 일치하는 것으로 PDP용 형광체로 적용되기 위해서는 색좌표의 개선이 필요함을 보여주고 있다.

Fig. 8은 $(Y_{0.8-x},Ce_x)BO_3:Tb_{0.2}$ (x = 0.01~0.3)형광체의 발광 세기 중 가장 강한 543 nm 피이크를 선택하여 115~300 nm에서 여기하여 세기 변화를 관측한 여기 스펙트럼이다. Fig. 8에서 Ce 이온 첨가에 의해 165 nm의 모체 여기띠가 156 nm로 이동하면서 그 세기가 감소함을 관측할 수 있다. 또한 147 nm 부근의 여기 띠도 단 파장의 135 nm로 이동하면서 세기가 급격히 감소함을 보여주고 있다. 반면에 233 nm 부근의 여기 띠는 Ce 첨가에 따라 위치에 큰 변화가 없음을 보여주고 있다. Fig. 9는 Ce 첨가에 따른 $(Y_{0.8-x},Ce_x)BO_3:Tb_{0.2}$ (x = 0.01~0.4)형광체의 발광 세기의 변화를 보여주는 그림이다. 일반적으로 Ce 이온은 많은 모체에서 Tb 이온에 의한 발광세기

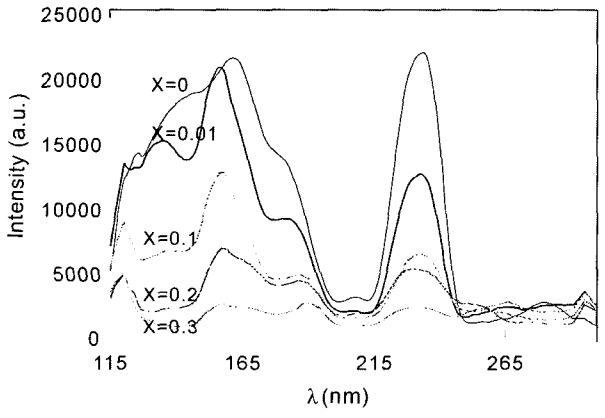


**Fig. 8.** Excitation spectra of $(Y_{0.8-x},Ce_x)BO_3:Tb_{0.2}$ phosphors ($\lambda$em = 543 nm).

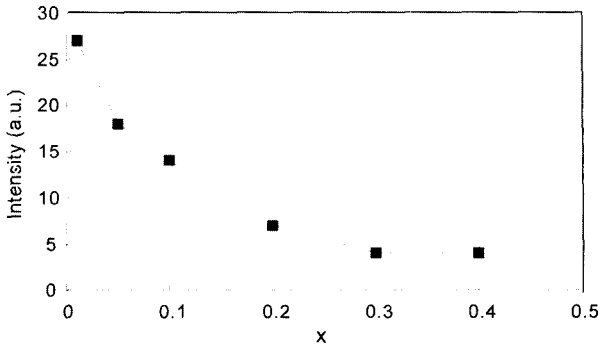


**Fig. 9.** The variation of emission intensities of $(Y_{0.8-x},Ce_x)BO_3:Tb_{0.2}$ phosphors as a function of Ce concentration.

를 증가시키는 좋은 증감제로 이용되어져 왔다.[17] 그러나 본 연구에 이용된 147 nm의 광원 하에서는 Ce 이온의 첨가에 의해 발광세기가 오히려 감소함을 관측할 수 있었다. 이들 합성된 형광체의 휘도는 상용 $Zn_2SiO_4$:Mn 형광체의 4~27% 수준으로 휘도가 급격히 감소함을 보여 주고 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 보레이트 모체에 Tb 이온을 도핑한 녹색 형광체를 제조하여 UV 및 VUV하에서 그 광 특성을 관찰 하였다. 또한 La 및 Ce 이온을 첨가하여 이들 이온이 형광체에 미치는 발광세기의 영향을 살펴보았다. 본 연구에서 얻은 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) $YBO_3$:Tb 형광체의 경우는 Tb 이온의 농도가 25 mol%가 되어도 고용체를 잘 형성하는 것으로 확인되었으나 La 이온이나 Ce 이온을 첨가한 경우에는 일부 농도에서만 고용체를 형성하고 있었다. 이런 차이는 첨가된 이온의 결정 이온 반지름의 크기에 기인하는 것으로 생각된다.

2) $YBO_3$:Tb 형광체의 발광스펙트럼은 254 nm 및 147 nm하에서 $\lambda$ = 543 nm에서 최대 발광 피이크를 보이는 유사한 형태를 보여주고 있으며 La과 Ce 이온이 첨가되었을 때에도 유사한 모습을 보였다. 여기 스펙트럼의 경우 115-300 nm의 영역은 모체의 영향을 크게 받는 영역으로 165 nm 부근의 모체 여기 띠가 La 이온이나 Ce 이온을 첨가하였을 때 그 위치와 세기가 변함을 관측할 수 있었다.

3) $YBO_3$:Tb 형광체의 Tb 이온에 대한 발광세기는 여기 광원의 에너지에 따라 다른 양상을 보이고 있었다. 또한 (Y,M)$BO_3$:Tb (M = La,Tb)형광체의 경우 발광세기는 La 이온 첨가의 경우 254 nm하에서 2.7배, 147 nm하에서 1.25배 증가하여 La 이온이 발광세기를 증가 시키는 역할을 함을 알 수 있었다. 반면에 Ce 이온의 경우에는 발광세기가 급격히 감소함을 관측할 수 있었다. 연구된 형광체들의 색좌표는 노란색을 띤 녹색 영역에 속하며 디스플레이에 사용되기 위해서는 색좌표가 개선 되어야함을 보이고 있다.

## 감사의 글

이 연구는 2002년도 단국대학교 대학 연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사합니다.

## 참 고 문 헌

1. Z. Yang, J. H. Lin, M. Z. Su, Y. Tao and W. Wang, J. Alloys and Comp., **308**, 94 (2000).
2. B. Moine, J. Mugnier, D. Boyer, R. Mahiou, S. Schamn and G. Zanchi, J. Alloys and Comp., **323-324**, 816 (2001).
3. W. T. Fu, C. Fouassier and P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., **22**, 899 (1987).
4. H. You, X. Wu, X. Zeng, G. Hong, C.-H. Kim, C.-H. Pyun and C.-H. Park, Mat. Sci. and Eng., **B86**, 11 (2001).
5. K.-S. Sohn, Y. Y. Choi and H. D. Park, J. Electrochem. Soc., **147**, 1988 (2000).
6. S. Shionoya and W. M. Yen, Phosphor Handbook, CRC Press (1998).
7. Y. Laureiro, M. L. Veiga, F. Fernandez, R. Saez-Puche, A. Jerez and C. Pico, J. Less Com. Met., **157**, 335 (1990).
8. F. Yoshimura and M. Yamakaya, in Proceedings of the Third International Display Workshops, Kobe, Japan, Nov. **2**, 77 (1996).
9. W. V. Schaik, S. Lizzo, W. Smit and G. Blass, J. Electrochem. Soc., **140**, 216 (1993)
10. M. Koedam and J. J. Opstelten, Light. Res. Technol., **3**, 205 (1971).
11. J. A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, 13th Ed., McGraw-Hill Book Company (1985).
12. G. Blasse and B. C. Grabmaier, Luminescent Materials, Spring-Verlag, p45 (1994).
13. H. X. Zhang, S. Buddhudu, C. H. Kam, Y. Zhou, Y. L. Lam, K. S. Wong, B. S. Ooi, S. L. Ng and W. X. Que, Mat. Chem. and Phys., **68**, 31 (2001).
14. S.-J. Ding, D. W. Zhang, P.-F. Wang and J.-T. Wang, Mat. Chem. and Phys., **68**, 98 (2001).
15. K.-S. Sohn, Y. Y. Choi, H. D. Park and Y. G. Choi, J. Electrochem. Soc., **147**, 2375 (2000).
16. D. L. Dexter and J. H. Schulman, J. Chem. Phys., **22**, 1063 (1954).
17. G. Blasse and A. Bril, J. Electrochem. Soc., 3252 (1972).