

A study on the luminescence characterization of red long persistent phosphors by the B₂O₃ addition

Ku-Hyeon Hwang[†] and Jong-Koen Choi

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

(Received November 22, 2007)

(Accepted December 28, 2007)

Abstract Red long persistent phosphors of CaZrO₃:Pr was synthesized by a solid reaction method. CaCO₃ and ZrO₂ were used as hosting materials and Pr was doped as luminescence center element, and B₂O₃ was used as flux. The XRD pattern confirmed crystalline phase of the phosphor, and photoluminescence investigation showed emission spectrum at 480~570 nm and 590~700 nm. Phosphor samples were synthesized with B₂O₃ flux concentration of 1, 5, 10 %, and luminescent peak of maximum intensity at 494 nm was obtained for 1 % B₂O₃. Luminescent peak of red color at 620 nm was of highest intensity for 10 % B₂O₃.

Key words CaZrO₃, Red long persistent phosphor, Pr³⁺, B₂O₃

B₂O₃ 첨가에 의한 적색 축광성 형광체의 발광특성에 관한 연구

황구현[†], 최종건

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2007년 11월 22일 접수)

(2007년 12월 28일 심사완료)

요 약 CaCO₃와 ZrO₂를 모체결정으로 하고 Pr을 부활제로, 용제로 B₂O₃을 사용하였으며 고상반응법으로 합성하여 CaZrO₃:Pr 적색 축광성 형광체를 제조하였다. XRD 분석을 통하여 시료의 결정상을 확인하였고, PL 검사를 통하여 480~570 nm영역과 590~700 nm 영역의 발광 스펙트럼을 관찰하였다. 용제로서 B₂O₃을 각각 1 %, 5 %, 10 %를 첨가하여 고상반응법으로 합성하였을 때, 494 nm에서 발광은 B₂O₃의 농도가 1%일 때 가장 높은 강도를 나타냈다. 적색을 나타내는 620 nm에서의 Peak는 B₂O₃의 농도가 10%일 때 가장 높은 강도를 나타내었다.

1. 서 론

현대 산업사회가 고도성장을 거듭하면서 각종 재해와 대형 안전사고가 많아지고 있다. 특히, 저녁시간이나, 정전 등 조명시설의 고장으로 어두운 장소에서 위급한 상황으로 큰 사고로 이어지는 광경을 자주 목격한다. 이에 따른 사전 안전예방의 대책으로 별도의 전원이거나 조명시설이 없이도 어두운 장소에서도 스스로 장시간 빛을 내어 이러한 재해를 예방하고 유사시에 신속하게 대응하여 안전을 지킬 수 있는 물질을 개발해야만 하는 상황이다 [1].

기존의 개발되어 사용되고 있는 자발적으로 발광하는

자발광 축광성 형광체의 경우 자체의 여기원으로 방사능 물질(Pm-147, Ra-266)을 포함하고 있어 취급 하거나 폐기할 때에는 문제가 많고, 그 중에서도 ZnS:Cu(녹색), CaS:Bi(청자색) 등의 모체결정이 황화물계인 축광성 형광체는 화학적으로 불안정하여 자외선의 조사에 의해 분해되기 쉽고, 대기 중에 있는 습기나 탄산가스에 불안정하여 내구성이 많이 저하되고, 처리 과정이나 폐기 처분 시 많은 어려움이 있으며 수명이 짧은 단점이 있다[2, 3]. SrAl₂O₄계 축광성 형광체가 이러한 약점을 보완하고 휘도나 장잔광 특성을 대폭 개선하였지만, 적색계열이 없어서 모든 색상을 구현하기 힘든 상황이다. 기본적인 형광체 색깔의 경우 적색, 녹색, 청색이 모두 완벽하게 만들어져야만 산업전반에 걸쳐 다양한 용도로 응용할 수 있는데, 산화물계에서 녹색과 청색의 형광체는 활발하게 연구가 진행되어 개발 실용화 되고 있으나 적색 형광체의 경우는 연구개발이 아직 미진하여 휘도와 잔광특성이

[†]Corresponding author
Tel: +82-61-330-3242
Fax: +82-61-330-2909
E-mail: mkpb721@hanmail.net

실용화하기에는 부족한 실정이다[4].

이에 본 연구는 여러 가지 다양한 분위기에서 열처리를 통하여 보다 선명하고 잔광특성이 오래 갈수 있는 산화물계 적색 축광성 형광체를 개발하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용되어진 모체결정의 재료는 CaCO₃와 ZrO₂를, 부활제로는 Pr₆O₁₁를 사용하였으며, 또한 Li₂CO₃를 첨가하였고, 용제로는 B₂O₃를 사용하였다. Fig. 1에 원료의 배합과정과 실험순서를 나타내었다. 안정된 CaZrO₃:Pr계 축광성 형광체를 고상반응법으로 합성함에 있어서 부활제의 양을 최적화시키기 위하여 Pr₆O₁₁의 투입하는 양을 1 mol%로 고정시켰다. 용제인 B₂O₃는 1~10 mol%까지 변화시켰으며, 보다 안정적인 물비가 되도록 정확하게 계량하여 혼합하였으며, 분말 원료의 비산방지과 효과적인 혼합을 위하여 습식으로 24시간 볼밀하고, 건조하여 850°C에 3시간 하소하였다. 다시 미분쇄하여 Ø20 몰드로 20 MPa의 압력으로 3~5회 가압하여 pellet을 제작하였다. Table 1에는 CaZrO₃:Pr 계 축광성 형광체의 각기 다른 온도와 열처리 분위기 및 용제의 투입

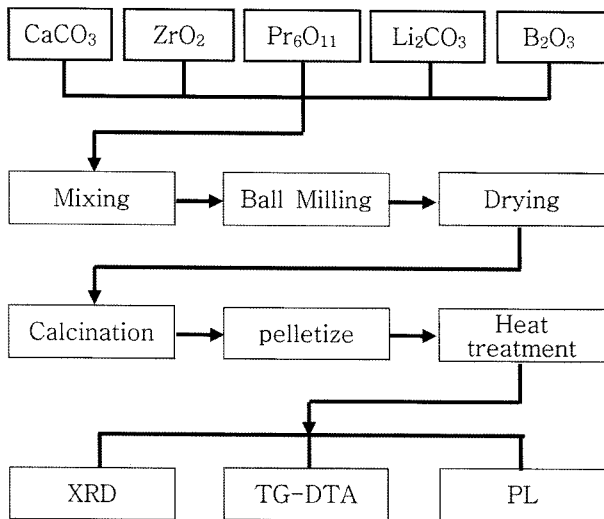


Fig. 1. Flow diagram of experimental procedure for preparation of starting materials CaZrO₃:Li, Pr.

Table 1
Composition and heat treatment condition of CaZrO₃:Li, Pr persistence phosphor. atmosphere

Atmosphere	Temperature (°C)	Time (hrs)	Pr (mol%)	Li (mol%)	B ₂ O ₃ (mol%)
Air	1400	3	0.1	0.5	1
N ₂	1400	3	0.1	0.5	5
Vacuum	1400	3	0.1	0.5	10

하는 양을 나타내었다. Pellet을 성형한 후 만들어진 시료를 알루미늄 도가니에 넣고 각기 다른 온도와 처리 분위기에 따라 1400°C의 온도 air 처리 분위기, 1400°C의 온도 N₂ 처리 분위기, 1400°C의 온도 vacuum 처리 분위기에 3시간 동안 열처리하였다. 열처리 후 용제의 함량의 증가함에 따라서 시료의 수축율은 증가하였는데 각각의 수축율은 1 mol%일 때 평균 16.7 %, 5 mol%일 때 18.5 %, 10 mol%일 때 19.5 %였다. 이는 용제의 함량의 증가함에 따라 시료의 치밀화가 이루어져 높은 소결밀도를 나타내는 것으로 보여진다.

50 mW power의 He-Cd laser의 325 nm 파장으로 PL 분석을 행하였다. 온도와 각기 다른 처리 분위기에 따라 시료의 특성변화와 입자의 크기 및 상태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 축광성 형광체의 합성

출발원료의 조성비에 따라서 혼합된 CaZrO₃:Pr 원료 내부의 미반응 출발원료를 제거하기 위한 과정인 하소를 하기 전 최적의 하소온도를 결정하기 위하여 열중량분석(TGA)과 시차열분석(DTA)을 한 결과를 Fig. 2에 나타내고 있다. 이 결과로부터 알 수 있듯이, 약 627.2°C에서 급격한 중량감소가 시작되며, 789.2°C 이후에는 중량감소가 거의 일어나지 않음을 알 수 있으며, 전체적인 중량 감소율은 20.2 wt% 이었으며, 이는 원료 분말에서 CO₂가 발생함으로 인해 감소되는 이론 평균 중량 감소율의 19.82 wt%와 거의 일치하는 값이다. CaZrO₃ 원료 분말의 충분한 하소를 위해서는 이보다 높은 850°C에서 하소를 행하였다.

고상반응법으로 제조된 CaZrO₃계의 축광성 형광체에 대하여 결정구조를 알아보기 위하여 미분쇄하여 분말형태

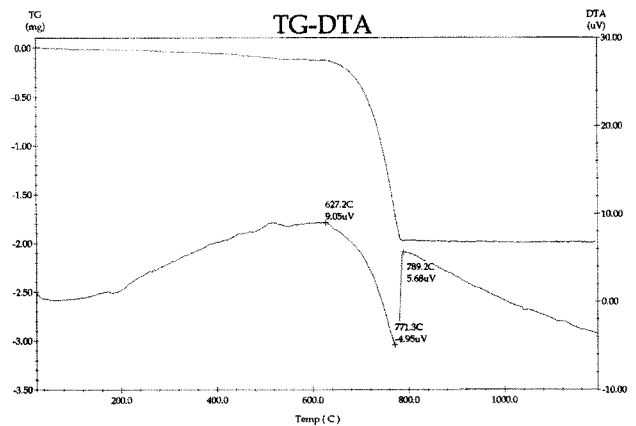


Fig. 2. TG-DTA curves of the starting materials (CaCO₃:ZrO₂).

로 만들어 PANalytical(Netherlands)사의 X-선 회절장치를 이용하여 기기분석을 실시하였다. Fig. 3은 Flux가 1% 일 때에는 순수한 CaZrO_3 의 결정상이 형성 되었으나 flux가 5%, 10% 증가함에 따라 일부 ZrO_2 orthorhombic 결정상이 검출되어졌다. 이는 B^{3+} 이온이 Zr^{4+} 이온 사이트에 치환되어 orthorhombic 결정상을 석출시키는 것으로 추측되어 진다. CaZrO_3 결정내에 Pr^{3+} 이온으로 doping되며 Ca^{2+} (114 pm)와 Pr^{3+} (113 pm)로 이온크기가 비슷하여 Pr^{3+} 이온은 Ca^{2+} 자리에 치환 될 수 있다. 그리고, Zr^{4+} 이온의 자리에 Pr^{3+} 이온이 치환 가능하다[5]. 또한, Pr^{4+} 이온으로 공존할 가능성이 있다. Ca^{2+} 와 Zr^{4+} 는 Pr^{3+} 와 다른 전자가에 의해 결합과 공공이 형성된다[6]. 각각의 이온의 크기가 다르기 때문에 격자 결함을 생성하며, 2개의 Pr^{3+} 이온이 Ca^{2+} 의 자리에 치환되면 한 개의 Ca^{2+} 이온 자리에 공공이 형성되며, 2개의 Pr^{3+} 이온이 Zr^{4+} 의 자리에 치환되면 한 개의 산소이온의 자리에 공공이 형성 된다.

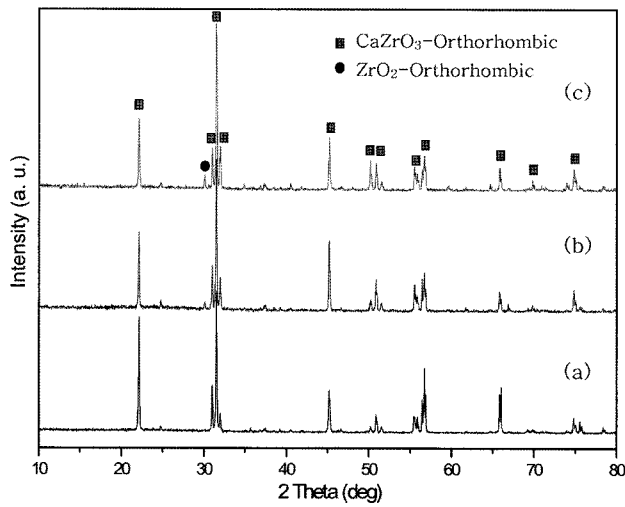


Fig. 3. The XRD pattern of $\text{CaZrO}_3 : \text{Li}, \text{Pr}$ samples.

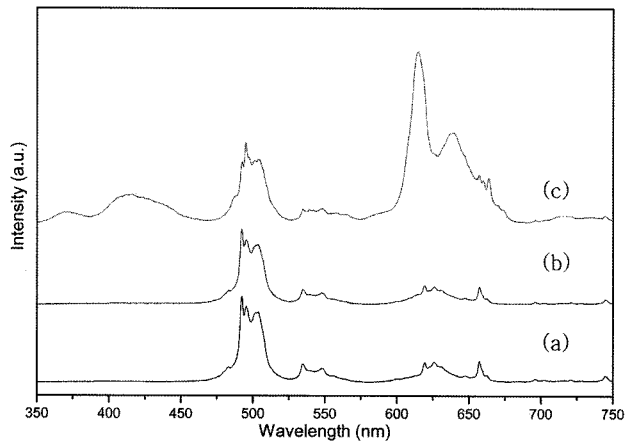


Fig. 4. Photoluminescence spectra of $\text{CaZrO}_3 : \text{Li}, \text{Pr}$ at 1400°C in air; (a) B_2O_3 1 mol%, (b) 5 mol%, (c) 10 mol%.

3.2. 축광성 형광체의 특성 분석

Fig. 4에서는 1400°C air 분위기에서 3시간 동안 열처리 한 후 분말로 분쇄하여 측정된 발광 스펙트럼이다. 이 그래프에서 B_2O_3 의 농도 1%일 때 494 nm peak에서 가장 높은 강도를 나타내었으며, 이는 Pr^{3+} 가 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 로 전이되는 과정으로 판단되며, 532 nm peak의 강도가 약한 발광곡선의 경우 Pr^{3+} 가 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 로 전이되는 과정으로 판단된다. B_2O_3 의 농도 10%일 때 적색 peak인 620 nm에서 가장 높은 강도를 나타내었는데, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$ 또는 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 로 전이된 것으로 생각된다[7, 8].

Fig. 5에서는 1400°C N_2 gas 분위기에서 열처리 한 후 분말로 분쇄하여 측정된 그래프에서 B_2O_3 의 농도 1%일 때 발광 peak는 494 nm에서 가장 높은 강도를 나타내었으며, 이는 Pr^{3+} 가 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 로 전이되는 과정으로 보여진다. B_2O_3 의 농도가 5%일 때와 10%일 때에는 1%일 때보다 상대적으로 강도가 낮게 나타났다.

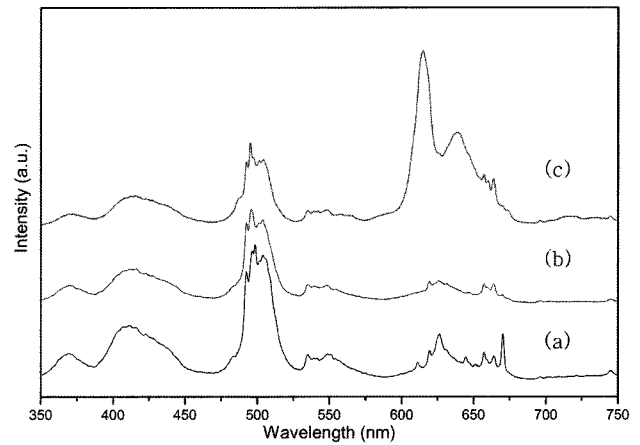


Fig. 5. Photoluminescence spectra of $\text{CaZrO}_3 : \text{Li}, \text{Pr}$ at 1400°C in N_2 gas; (a) B_2O_3 1 mol%, (b) 5 mol%, (c) 10 mol%.

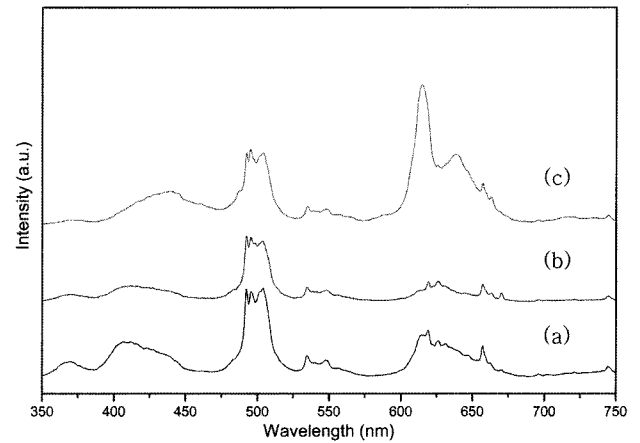


Fig. 6. Photoluminescence spectra of $\text{CaZrO}_3 : \text{Li}, \text{Pr}$ at 1400°C in vacuum; (a) B_2O_3 1 mol%, (b) 5 mol%, (c) 10 mol%.

Fig. 6에서는 1400°C vacuum 분위기에서 열처리 한 후 분말로 분쇄하여 측정된 그래프에서 B₂O₃의 농도 1%, 5%, 10% 일 때 494nm에서의 peak는 비슷한 강도를 나타내었다. B₂O₃의 농도 10%일 때 적색 Peak인 619 nm에서 가장 높은 강도를 나타내었는데, 이는 $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$, 3F_2 또는 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 로 전이된 것으로 여겨진다.

Fig. 7은 1400°C, N₂ gas 분위기에서 열처리 한 시료의 발광 peak로 주 peak인 495 nm peak와 535 nm peak 그리고 626 nm peak의 변화를 나타낸 것으로 B₂O₃의 함량 증가에 따라 495 nm의 peak는 감소하였으며, 626 nm의 peak는 10 mol%일 때 크게 증가하였고, 또한 1 mol%일 때 626 nm에서 10 mol%로 증가함에 따라 614 nm로 peak가 이동함을 알 수 있다.

3.3. 잔광특성

축광성 형광체는 화학적으로나 환경적으로 안정하고 잔

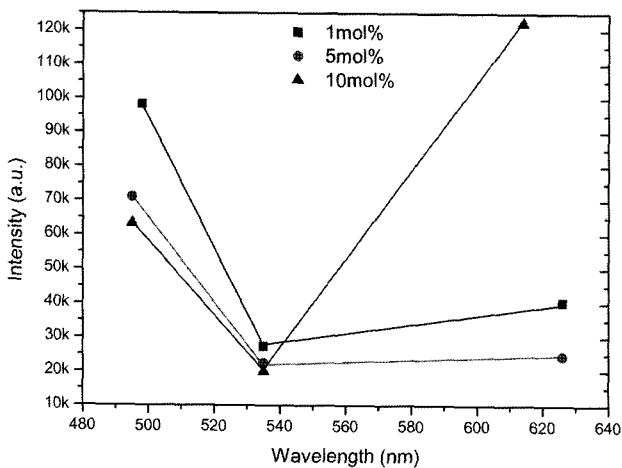


Fig. 7. Photoluminescence spectra of CaZrO₃:Li, Pr at 1400°C in N₂ gas.

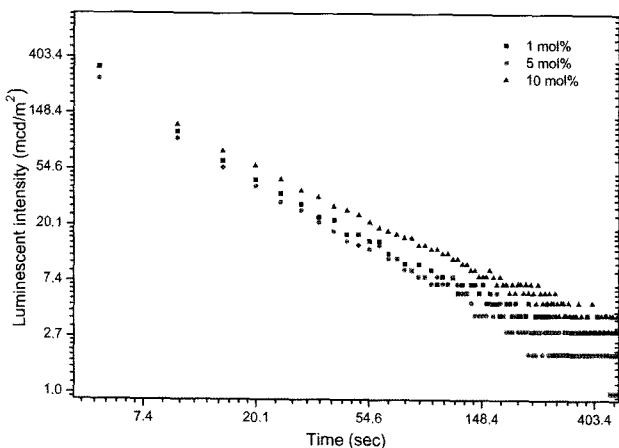


Fig. 8. Luminescence-time characteristics of as-grown CaZrO₃:Li, Pr phosphors.

광특성이 우수하며 잔광휘도가 높고 잔광시간이 길수록 좋은 평가를 받는다[9]. 본 연구에 사용되어진 CaZrO₃:Pr 적색 축광성 형광체의 장잔광 특성을 Fig. 8에 나타내었다. 용제로 사용된 B₂O₃의 함량변화에 따른 잔광특성을 나타낸 것으로 용제의 함량이 10 mol%일 때 가장 좋은 특성을 나타내고 있다. 암실에서 육안으로도 확인할 수 있을 정도의 잔광을 유지하였으며, 적색 축광성 형광체의 경우 여기원을 제거한 후 초기 휘도는 높았으나 어느 정도의 시간이 경과되고 급격히 휘도가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이에 따른 결점을 보완할 수 있는 개선방안이 좀 더 연구되어야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 CaCO₃와 ZrO₂를 모체결정으로 하고 부활제로는 Pr₆O₁₁을 사용하였으며, 또한 Li₂CO₃를 첨가하였고, flux로 B₂O₃을 사용하였으며 고상반응법으로 합성하여 CaZrO₃:Pr 적색 축광성 형광체를 제조하였다.

UV Ramp로 조사시켜 254 nm와 365 nm의 형광반응과 육안으로 느낄 수 있는 적색의 잔광을 확인하였다. 그리고, XRD 분석을 통하여 시료의 결정상을 확인하였고, PL 검사를 통하여 480~570 nm 영역의 스펙트럼을 관찰하였고, 적색의 가시광선의 범위인 590~700 nm 영역의 스펙트럼을 관찰하였다. Flux인 B₂O₃을 각각 1%, 5%, 10%를 첨가하여 고상반응법으로 합성하였을 경우, 495 nm에서 5%, 10% B₂O₃의 농도가 증가함에 따라 Peak의 강도는 줄어들었고, B₂O₃의 농도가 1%일 때 가장 높은 강도를 나타냈다. 적색 Peak 620 nm 부근에서 1%, 5% 첨가 하였을 때 보다 B₂O₃의 농도가 10%일 때 가장 높은 강도를 나타내었다.

참 고 문 헌

- [1] Z. Liu, Y. Liu, J. Zhang, J. Rong, L. Huang, D.S. Yuan, "Long afterglow in Pr³⁺ and Li⁺ co-doped CaZrO₃", Science Optics Communications 251 (2005) 388.
- [2] W. Hoogenstraaten, J. Philips Res. Rep. 13 (1958) 515.
- [3] J.G. Park, "Flux effect of alkali borates on SrAl₂O₄ phosphor ceramics", Kangnung National University 8~9.
- [4] Y.Y. Choi, "Synthesis and characterization of long phosphorescent oxide phosphors activated with rare earth elements", Department of Chemical Engineering Graduate School Chonbuk National University (2004) 7.
- [5] R.A. Davies, M.S. Islam, A.V. Chadwick and G.E. Rush, "Cation dopant sites in the CaZrO₃ proton conductor: a combined EXAFS and computer simulation study", Solid State Ionics 130 (2000) 115.
- [6] Z. Liu, Y. Liu, J. Zhang, J. Rong, L. Huang and D.S.

- Yuan, "Long afterglow in Pr^{3+} and Li^+ co-doped CaZrO_3 ", *Science Optics Communications* 251 (2005) 390.
- [7] A.P. Vink, P. Dorenbos and J.t.m.de Hass, "Photon cascade emission in $\text{SrAlF}_5 : \text{Pr}^{3+}$ ", *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 8889.
- [8] P.A. Rodnyi, P. Dorenbos and C.B. Stryganyuk, "Emission of Pr^{3+} in $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ under vacuum ultraviolet synchrotron excitation", *J. Phys Condens. Matter.* 15 (2003) 719.
- [9] Y.Y. Choi, "Synthesis and characterization of long phosphorescent oxide phosphors activated with rare earth elements", Department of Chemical Engineering Graduate School Chonbuk National University (2004) 161.