

Synthesis and luminescent properties of a new green $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ long persistent phosphors

Byeong-Seok Park[†] and Jong-Keon Choi

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

(Received May 22, 2008)

(Accepted June 9, 2008)

Abstract Novel green long persistent phosphors of $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ have been synthesized at high temperature with weak reduction atmosphere by traditional solid state reaction method. The role of H_3BO_3 as flux and the suitable concentration of Ho as activator on the $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ long persistent phosphors has been investigated. Crystals of Ho^{3+} doped CaZrO_3 long persistent phosphores were characterized by fluorescence spectrophotometer and photoluminescence (PL). The main emission spectra of 546 nm peak was revealed through synthesizing at high temperature in N_2 gas atmosphere. The afterglow emission spectra of $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ long persistent phosphores arise at 546 nm peak of narrow range. because that revealed pure green color. Green long persistent phosphors have been observed in the system for over 5 h after UV irradiation (254 nm). The main emission peak was ascribed to Ho^{3+} ions transition from $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_3$, and the afterglow may be ascribed to the trap centers in the CaZrO_3 host lattice.

Key words Green, CaZrO_3 , Long persistent phosphor, Ho^{3+} , Afterglow

녹색 발광의 $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ 축광성 형광체의 합성 및 발광 특성

박병석[†], 최종건

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2008년 5월 22일 접수)

(2008년 6월 9일 심사완료)

요약 새로운 녹색의 $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ 축광성 형광체를 고온의 약한 환원 분위기에서 전통적인 고상반응법으로 합성하였다. $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ 축광성 형광체에 첨가된 용제 H_3BO_3 의 역할과 부활제의 적정농도에 대하여 연구하였으며, 합성한 축광성 형광체의 형광 분석 및 광 발광 분석을 행하였다. 고온의 질소 분위기에서 합성한 $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ 축광성 형광체는 546 nm의 발광 피크가 나타남을 확인 하였으며, 장잔광 스펙트럼 또한 폭이 좁은 546 nm의 발광 피크가 나타남에 따라 순수한 녹색의 발광색을 띄고 있음을 확인하였다. 녹색의 $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ 축광성 형광체의 발광 지속시간은 254 nm UV lamp로 여기시킨 후 어두운 곳에서 5시간 이상 발광이 유지되었다. 발광 피크는 Ho^{3+} 이온의 $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_3$ 전이에 의한 것이며, 잔광 특성은 CaZrO_3 격자 내에 trap center가 생성됨 의하여 발생되는 것으로 판단된다.

1. 서론

산화물계 축광성 형광체는 20세기 후반에 개발이 된 이후, 현재 많은 연구가 진행되어 발광 휘도 및 장잔광 시간이 비약적으로 증가하여 다양한 산업에 적용이 되고 있다. 초기에는 지하철과 같은 지하시설물에 비상대피 유도표시, 소화전 등의 표식장치로서 적용이 시작되었으며, 최근에는 다양한 분야에 적용이 시도되어 스포츠·레

저용품, 문구류, 건축자재, 약제사리 등의 제품이 제조되고 있다. 산화물계 축광성 형광체는 화학적으로 안정한 특성을 가지고 있기 때문에 인체에도 안전하여 피부에 직접접촉 가능하므로 미세한 분말형태로 섬유소재와 혼합한 섬유가 개발되어 의류에도 적용이 시도되고 있다.

대표적인 산화물계 축광성 형광체로는 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ [1-3]의 녹색 축광성 형광체가 있으며, 발광휘도 및 장잔광 특성이 가장 우수하다. 최근에는 알루미늄산 스트론튬염 계열의 모결정이 아닌 다양한 장잔광 특성을 갖는 새로운 모결정이 연구 되고 있다. $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 는 400 nm와 660 nm의 피크에 의해 적색의 장잔광을 나타내며, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 는 460 nm 장잔광 발광

[†]Corresponding author
Tel: +82-61-330-3242
Fax: +82-61-330-3252
E-mail: jkchoi@dsu.ac.kr

피크가 나타나며, $\text{CaSnO}_3:\text{Sm}^{3+}$ 는 601 nm 발광 스펙트럼을 나타낸다. 390 nm와 534 nm 그리고 604 nm 장잔광 발광 스펙트럼을 가진 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 축광성 형광체도 보고되고 있다[4-7]. 그 중에서 최근에 orthorhombic perovskite 결정구조의 CaZrO_3 모결정이 개발되어 여러 가지 색상의 축광성 형광체가 합성되었다. $\text{CaZrO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 의 적색 축광성 형광체와 $\text{CaZrO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Li}^+$ 의 청색, $\text{CaZrO}_3:\text{Er}^{3+}$ 의 녹색 축광성 형광체가 보고되었다[8-10].

본 연구에서는 CaZrO_3 모결정에 히토류 금속인 Ho^{3+} 이온을[11] 부활제로 첨가하여 장잔광 특성의 형광체를 고상반응법으로 합성을 시도하였으며, 발광 특성 및 장잔광 특성 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

출발원료는 모체결정원료로 CaCO_3 , ZrO_2 를 부활제로 Ho_2O_3 와 용제로 H_3BO_3 를 사용하였다. 또한 Li_2CO_3 와 Na_2CO_3 를 첨가하여 고상반응법으로 실험을 행하였다. $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ 의 축광성 형광체는 부활제로 Ho_2O_3 의 함량을 변화하여 첨가 하였으며, 반응 온도를 낮추고 입자 성장을 돕기 위해 용제로 H_3BO_3 를 사용하였으며 용제의 농도를 변화하여 혼합하였고, Li_2CO_3 와 Na_2CO_3 를 용제 및 공부활제 역할과 전하 균형을 위해 차등 첨가하여 균질한 혼합을 위해 출발원료를 에탄올과 혼합하여 습식으로 볼밀을 행한 후에 건조하고, 850°C 에서 3시간 하소를 하였다. 그리고 다시 분말로 분쇄하여 시편을 제작하였으며 다양한 합성 분위기와 온도를 변화하여 축광성 형광체 합성을 시도하였다.

합성 된 형광체를 He-Cd laser(Kimon, 1 K, 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 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 저온발광 스펙트럼을 측정하였다. 저온 발광 스펙트럼을 제외한 모든 것은 실온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

CaZrO_3 의 결정구조는 perovskite 형태에 속하며, orthorhombic 결정상으로 알려져 있다. 대표적인 고온재료인 ZrO_2 가 1400°C 에서도 합성이 가능한 것은 알칼리 금속인 Ca가 반응 온도를 낮춰주는 역할을 하며, 용제로 첨

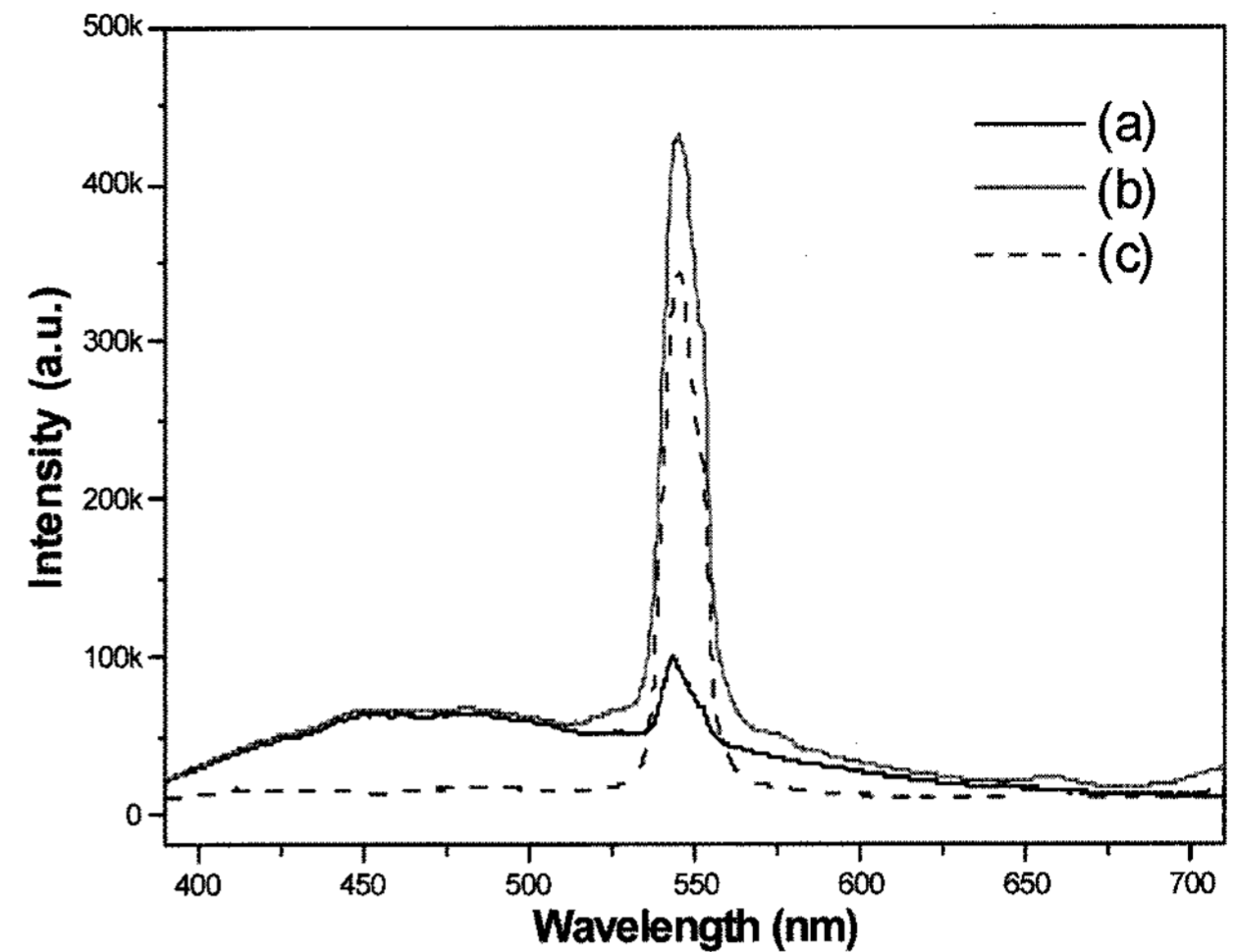


Fig. 1. Photoluminescence spectra of $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ prepared in N_2 gas atmosphere with different Ho concentration: (a) 0.1 mol%, (b) 1 mol%, (c) 2 mol%.

가 된 H_3BO_3 은 입자성장을 촉진시켜 입자를 조대하게 한다[12].

광발광 특성을 측정한 결과 Fig. 1은 질소 분위기에서 고온 열처리를 통하여 합성된 $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ 축광성 형광체의 발광 스펙트럼을 나타내고 있는데 부활제인 Ho의 농도에 따른 발광 피크의 변화를 나타내고 있다. (a)는 Ho이 0.1mol% 첨가 된 형광체의 발광 피크는 545 nm에서 발생하며, (b)는 Ho이 1 mol% 첨가한 경우로 546 nm의 발광 피크가 일어나며, (c)는 2 mol% 첨가했을 때 생성되는 발광 피크로 547 nm의 발광 피크가 확인 되었다. 이는 Ho^{3+} 의 $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_3$ 의 에너지 전이에 의한 것으로 여기서 $^5\text{I}_3$ 는 기저상태의 에너지 레벨이다 [13]. $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_3$ 의 에너지 전이에 의한 546 nm의 발

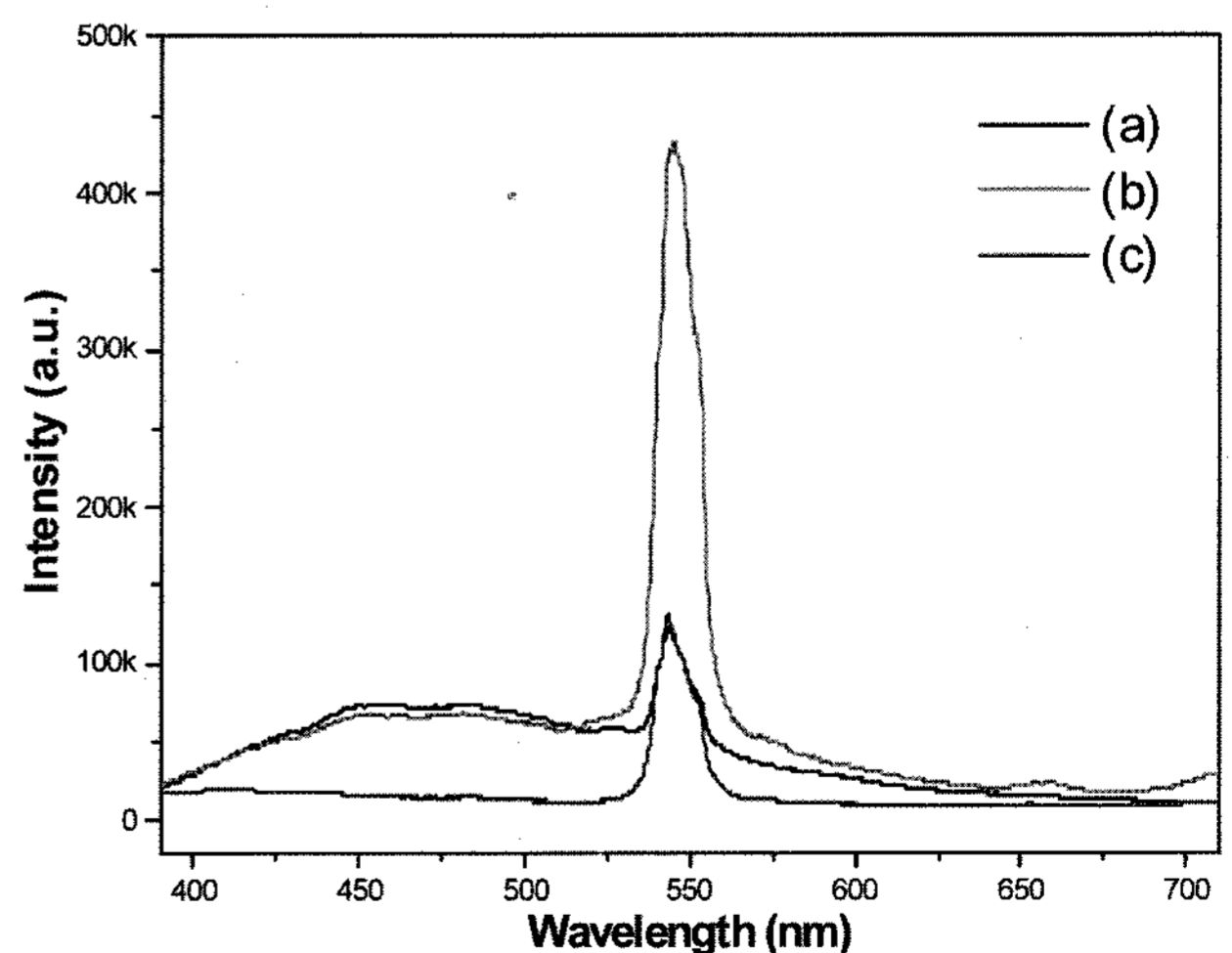


Fig. 2. Photoluminescence spectra of $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ prepared in N_2 gas atmosphere with different H_3BO_3 concentration: (a) 0 mol%, (b) 5 mol%, (c) 10 mol%.

나타났으며 2 mol% 첨가 했을 경우에는 오히려 발광 피크가 감소되어 낮게 형성 되었다. 따라서 Ho의 농도는 1 mol%가 적당함을 알 수 있었다. Fig. 2는 용제의 변화에 따른 발광 스펙트럼을 보여주고 있는데, 이는 질소 분위기에서 열처리 한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)는 H_3BO_3 를 첨가하지 않은 경우 일 때의 545 nm의 발광 피크 낮게 나타나고 있으며, (b)는 H_3BO_3 를 5 mol% 첨가하였을 때의 발광 피크인데 546 nm에서 매우 높게 형성되어 있음을 알 수 있으며, (c)는 H_3BO_3 를 10 mol% 첨가하였을 경우의 발광 피크인데 547 nm의 발광 피크가 낮게 형성되었다. 이는 부활제인 Ho의 농도가 2 mol% 첨가 된 경우와 같이 용제도 10 mol%가 혼합 된 경우에는 발광을 억제하는 소광작용을 한 것으로 판단된다. Fig. 3은 진공 분위기에서 열처리한 $\text{CaZrO}_3 : \text{Ho}^{3+}$ 축광성 형광체의 발광 스펙트럼으로 Ho 1 mol%와 H_3BO_3 를 5 mol% 동일하게 첨가하고 전하 보상 및 공부활제로 Na와 Li 그리고 Dy를 추가로 첨가하였는데 각각 첨가에 따른 발광 피크의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)는 H_3BO_3 만 5 mol% 첨가한 경우이며, (b)는 Li를 1 mol% 추가로 첨가한 경우이며, (c)는 Dy를 1 mol%, (d)는 Na를 1 mol% 추가로 첨가한 발광 스펙트럼이다. Ho^{3+} 이온의 $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_3$ 의 에너지 전이에 의한 546 nm 발광 피크의 강도 변화가 있으며, Li가 첨가 된 경우에는 440 nm 영역의 발광 피크가 생성 됨을 알 수 있으며, 547 nm의 발광 강도 매우 낮다. Dy가 첨가 된 경우에는 547 nm의 발광 강도 매우 낮아지며 482 nm와 575 nm의 Dy에 의한 새로운 발광 피크가 매우 강하게 나타남을 알 수 있다.

장잔광 발광 특성은 여기원으로 254 nm UV lamp로 약 1분간 조사하고 여기원을 제거 한 후 5초 후에 발광하는 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 4는 Ho 농도에 따른

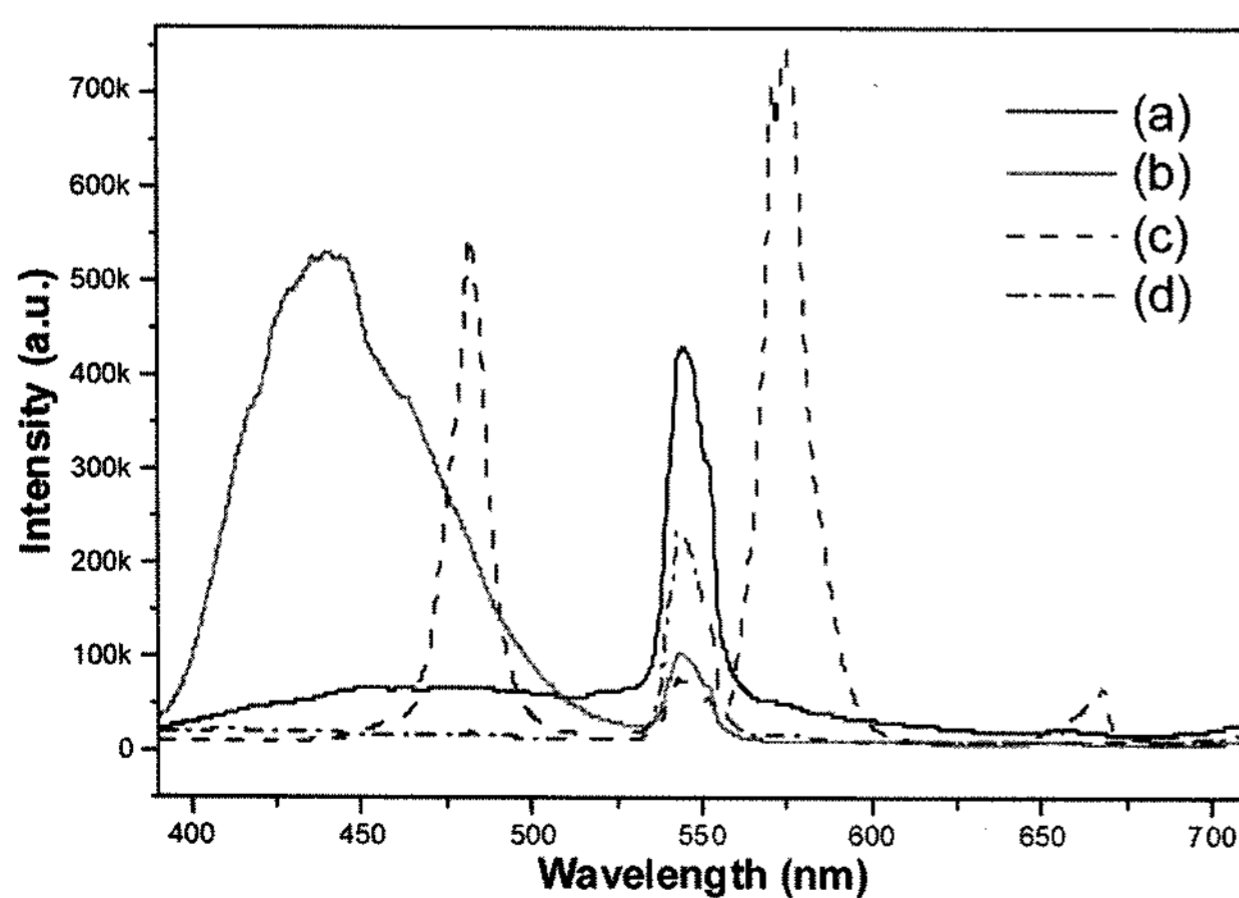


Fig. 3. Photoluminescence spectra of $\text{CaZrO}_3 : \text{Ho}^{3+}$ prepared in vacuum atmosphere with 5 mol% H_3BO_3 and different flux and co-activator: (a) none, (b) Li 1 mol%, (c) Dy 1 mol%, (d) Na 1 mol%.

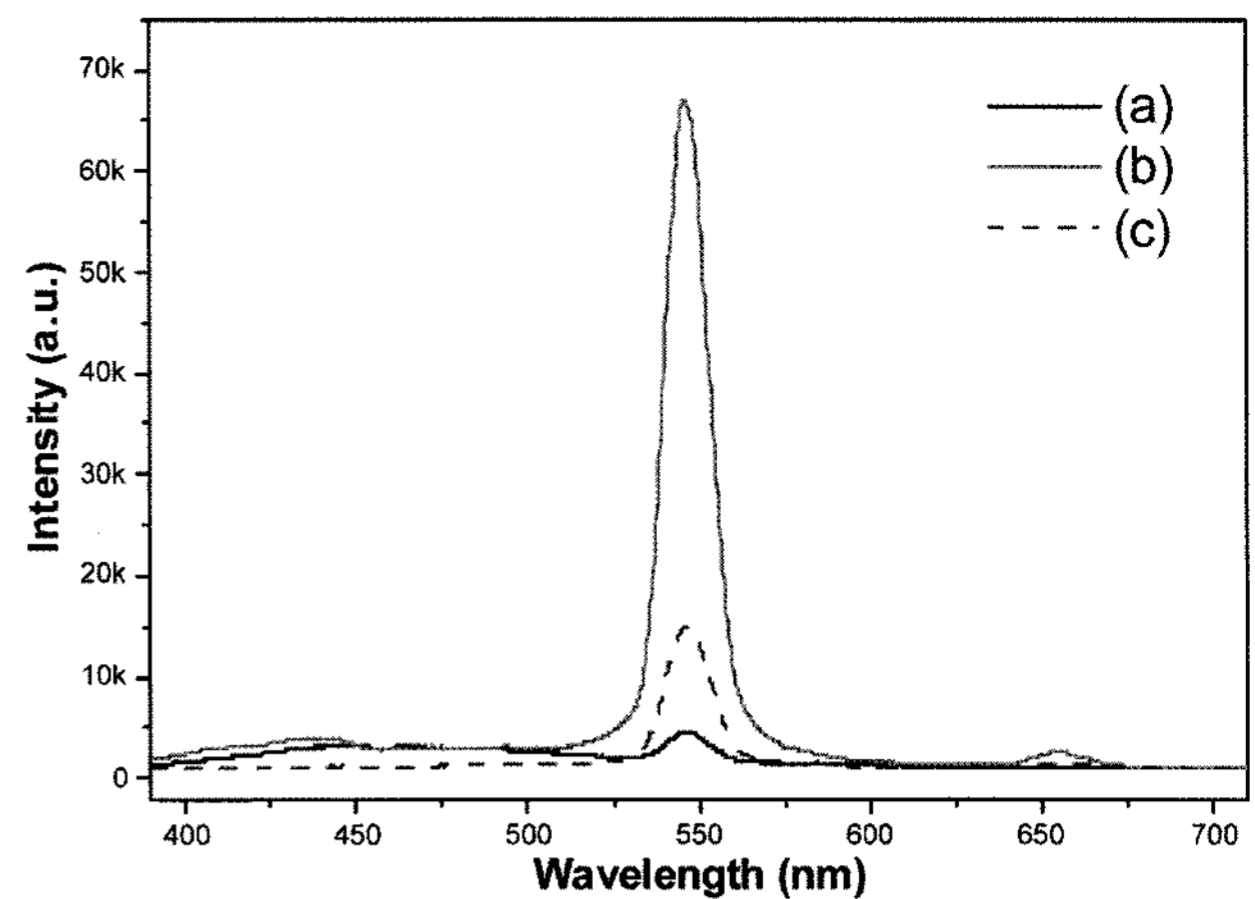


Fig. 4. Afterglow emission for $\text{CaZrO}_3 : \text{Ho}^{3+}$ prepared in N_2 gas atmosphere with different Ho concentration: (a) 0.1 mol%, (b) 1 mol%, (c) 2 mol%.

장잔광 발광 스펙트럼을 보여주고 있다. Fig. 4(a)는 Ho이 0.1 mol% 첨가 된 형광체의 발광 피크는 545 nm에서 발생하며, (b)는 Ho이 1 mol% 첨가한 경우로 546 nm의 발광 피크가 일어나며, (c)는 2 mol% 첨가했을 때 생성되는 발광 피크로 547 nm의 발광 피크가 확인 되었다. 이는 Ho^{3+} 의 $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_3$ 의 에너지 전이에 의한 것으로 광발광 스펙트럼과 장잔광 스펙트럼이 일치함을 알 수 있다. Ho의 농도가 1 mol% 일 때 가장 강하게 나타남을 알 수 있다. 따라서 부활제의 농도는 1 mol%가 적정하다고 판단된다. Fig. 5는 질소 분위기에서 열처리한 $\text{CaZrO}_3 : \text{Ho}^{3+}$ 축광성 형광체의 장잔광 스펙트럼으로 용제의 농도변화에 따른 발광 스펙트럼의 변화를 보여주고 있다. Fig. 5(a)는 H_3BO_3 를 첨가하지 않은 경우로 545 nm의 발광 피크 낮게 나타나고 있으며, (b)는 H_3BO_3 를 5 mol% 첨가하였을 때의 발광 피크로서 546 nm에서

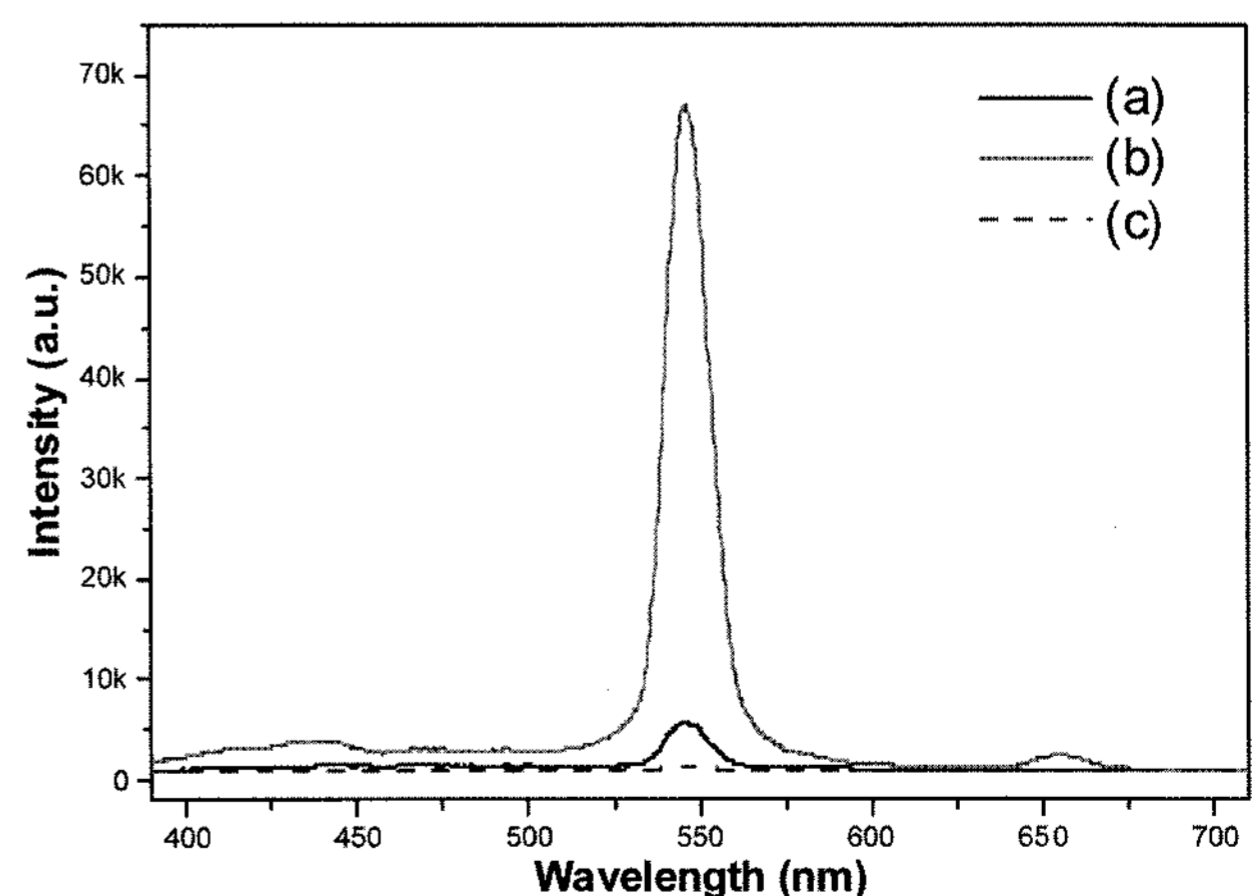


Fig. 5. Afterglow emission for $\text{CaZrO}_3 : \text{Ho}^{3+}$ prepared in N_2 gas atmosphere with different H_3BO_3 concentration: (a) 0 mol%, (b) 5 mol%, (c) 10 mol%.

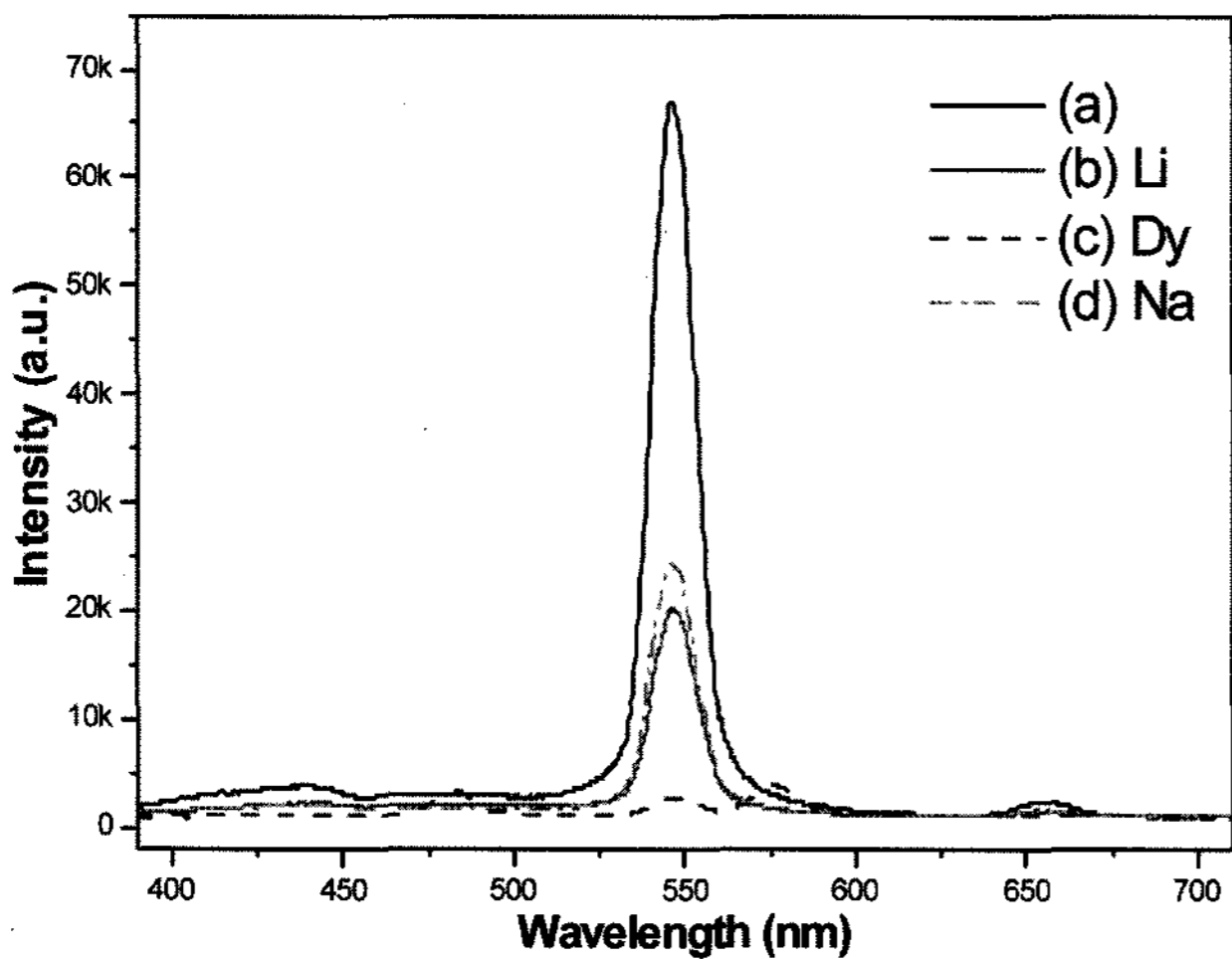


Fig. 6. Afterglow emission for $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ prepared in vacuum atmosphere with 5 mol% H_3BO_3 and different flux and co-activator: (a) none, (b) Li 1 mol%, (c) Dy 1 mol%, (d) Na 1 mol%.

매우 높게 형성되어 있음을 알 수 있으며, (c)는 H_3BO_3 10 mol%일 때 547 nm의 발광피크가 낮게 형성되었다. 따라서 5 mol%의 H_3BO_3 이 적정하며 장잔광 또한 부활제 및 용제의 함량은 각각 1 mol%와 5 mol%이 적정 농도이며, 농도가 더 증가하게 되면 소광 작용을 하고 있음을 알 수 있다. Fig. 6은 진공 분위기에서 열처리한 $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ 축광성 형광체의 장잔광 스펙트럼으로 Ho^{3+} 1 mol%와 H_3BO_3 를 5 mol% 동일하게 첨가하고 Na와 Li 그리고 Dy를 추가로 첨가한 경우 발광 피크의 변화를 나타낸 것이다. (a)는 H_3BO_3 만 5 mol% 첨가한 경우이며, (b)는 Li를 1 mol% 추가로 첨가한 경우이며, (c)는 Dy를 1 mol%, (d)는 Na를 1 mol% 추가로 첨가한 발광 스펙트럼이다. Ho^{3+} 이온의 $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_3$ 의 에너지 전이에 의한 546 nm 발광 피크의 강도 변화가 있으며, Li, Na가 첨가 된 경우에도 동일하게 546 nm의 발광 피크만 검출되지만 Dy가 첨가 된 경우에는 발광 강도 매우 낮아지며 482 nm와 575 nm의 Dy에 의한 새로운 발광 피크가 생성됨을 알 수 있다. 따라서 발광색상이 황색으로 나타나게 된다. 그 외 나머지는 순수한 녹색의 발광색을 나타낸다.

축광성 형광체의 가장 중요한 요소는 발광 휘도와 발광 지속시간이다. 초기 발광 휘도와 휘도의 시간에 대한 그래프를 보면 초기에 급격히 감소하다가 일정 휘도에 도달하게 되면 더 이상 휘도가 감소하는 속도가 급격히 낮아지게 되어 장시간 유지하게 되는 특성이 있다. Fig. 7은 질소 분위기에서 합성한 $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ 축광성 형광체의 장잔광의 발광 스펙트럼으로 여기원을 254nm UV lamp을 사용하여 1분간 여기 시킨 후에 여기원을 제거한 즉시부터 암실에서의 장잔광 발광 휘도를 측정하고 그

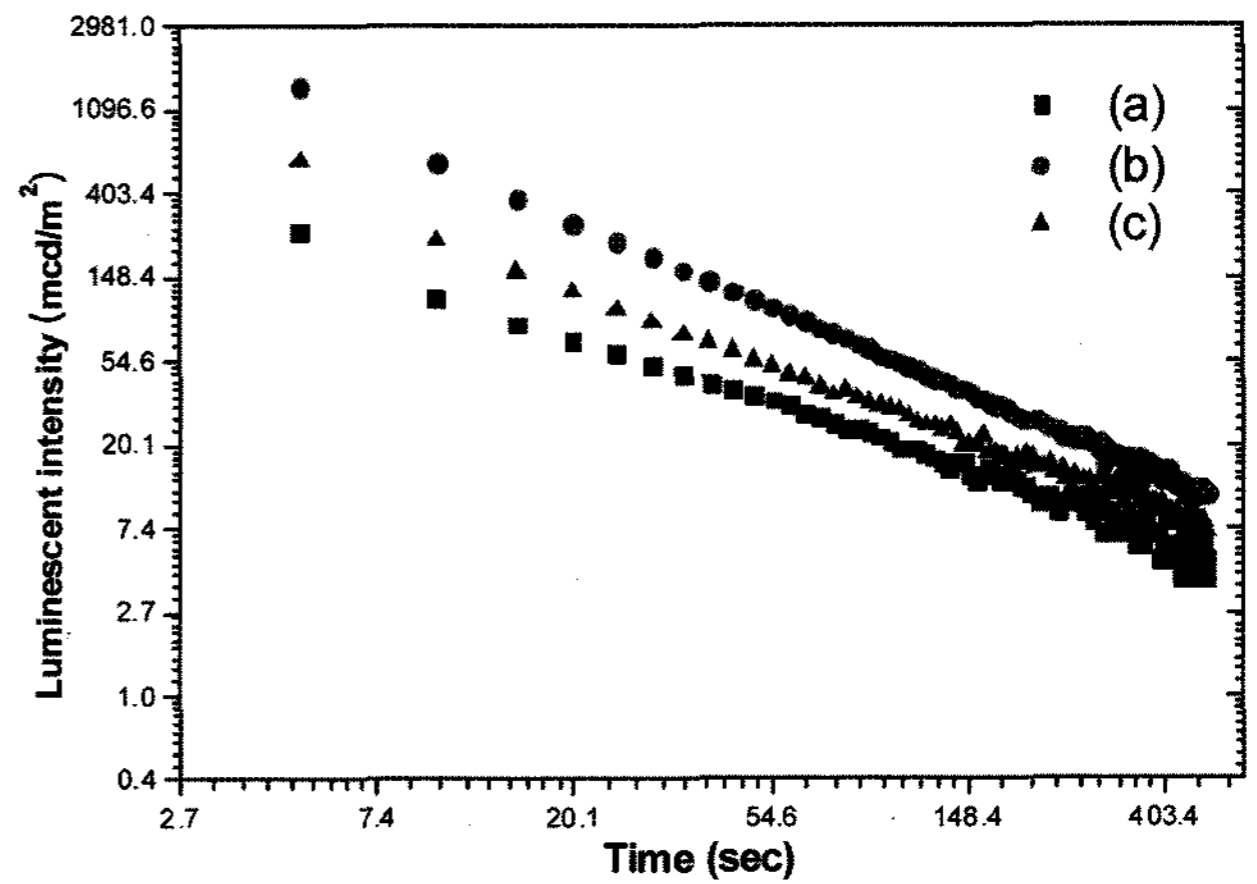


Fig. 7. Afterglow decay curves of $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ phosphors prepared in N_2 gas atmosphere with different Ho concentration: (a) 0.1 mol%, (b) 1 mol%, (c) 2 mol%.

래프를 보여주는 것으로 부활제인 Ho의 첨가량에 따른 발광 휘도를 나타낸 것이다. Ho이 0.1 mol%일 때인 Fig. 7(a)의 경우는 휘도가 가장 낮게 나타내고 있으며, Ho이 1 mol%일 때 초기 휘도와 장잔광 특성이 가장 좋을음을 알 수 있다. (c)의 경우는 2 mol% 첨가 된 경우로 Ho의 농도가 증가에 따라 모결정 내에 치환 되어 있는 부활제에 인접한 위치에 또 다른 부활제가 있는 경우 소광 작용을 하여 휘도가 낮게 형성 되는 것으로 판단된다. 용제인 H_3BO_3 의 함량의 변화에 따른 장잔광 특성은 Fig. 8에서 알 수 있듯이 5 mol% 일 때 가장 특성이 높으며, 10 mol% 첨가한 경우에는 오히려 발광 휘도 및 장잔광 특성이 급격히 저하되는 역할을 하고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 9는 Ho이 1 mol%, H_3BO_3 가 5 mol% 첨가한 경우에 Li, Dy, Na를 추가로 첨가한 경우의 발광 휘도를 나타내고 있는데 Li가 첨가된 경우는 비슷한

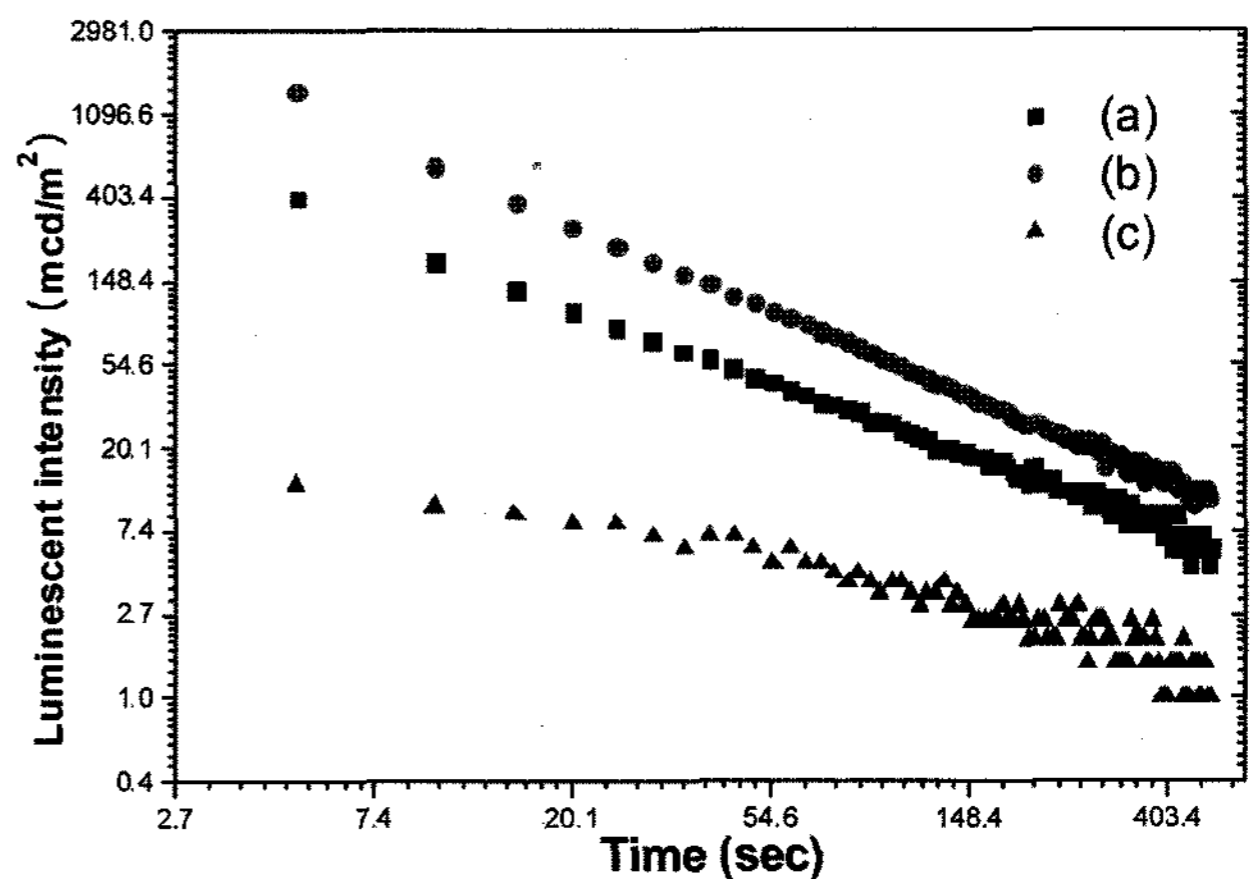


Fig. 8. Afterglow decay curves of $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ phosphors prepared in N_2 gas atmosphere with different H_3BO_3 concentration: (a) 0 mol%, (b) 5 mol%, (c) 10 mol%.

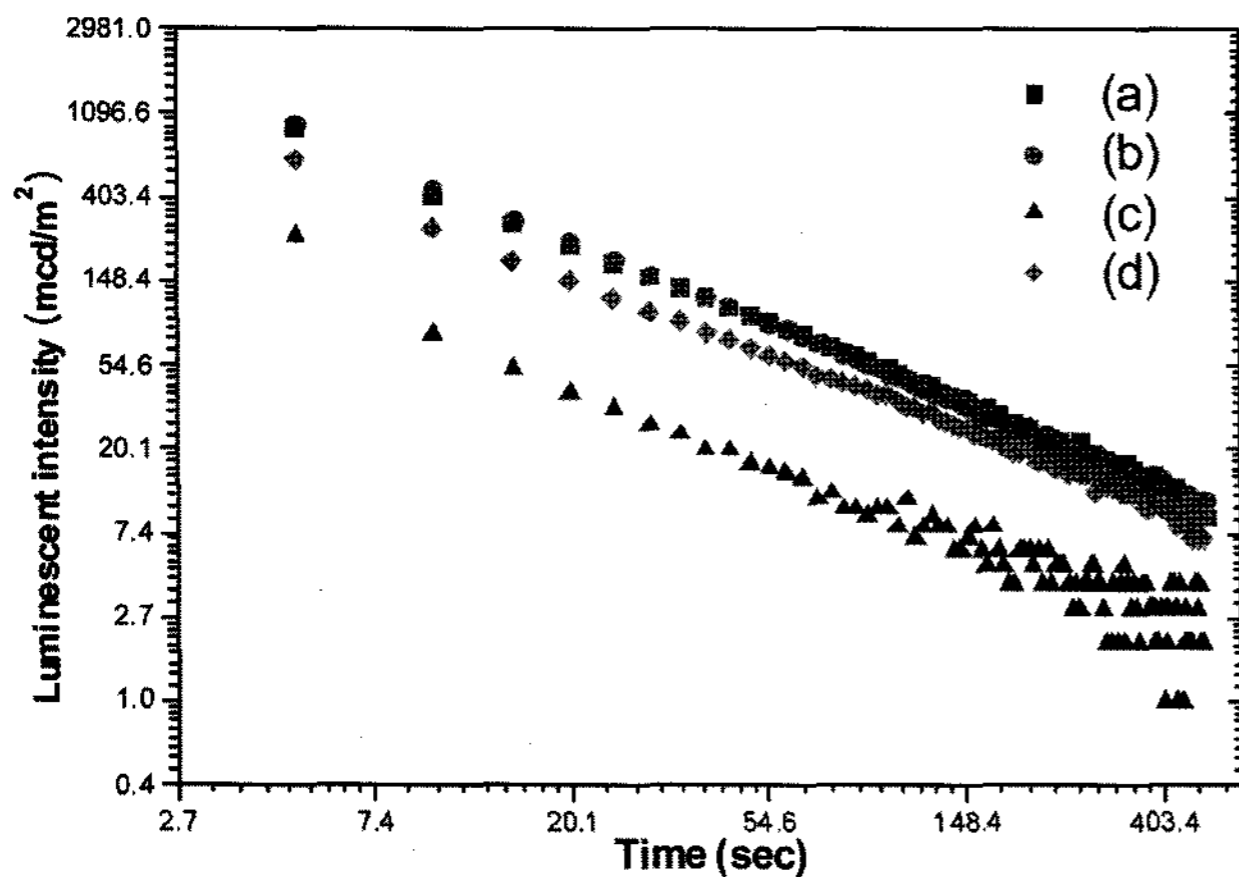


Fig. 9. Afterglow decay curves of $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ phosphors prepared in vacuum atmosphere with 5 mol% H_3BO_3 and different flux and co-activator: (a) none, (b) Li 1 mol%, (c) Dy 1 mol%, (d) Na 1 mol%.

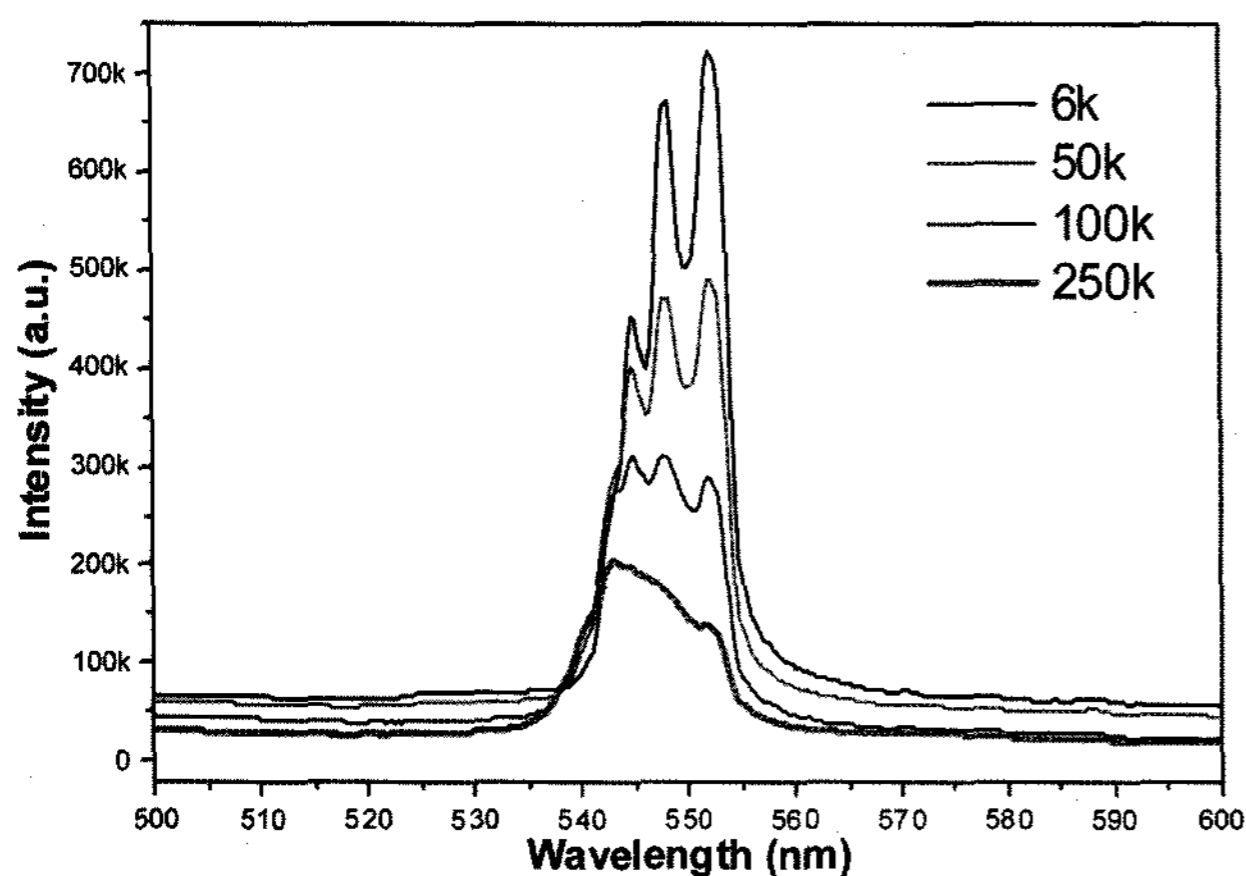


Fig. 10. Emission spectra of $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ prepared in N_2 gas atmosphere.

특성이 나타나며, Na가 첨가된 경우에는 휘도가 약간 떨어졌으며, Dy가 첨가된 경우에는 발광색상에도 변화가 있지만 휘도는 급격히 저하됨을 알 수 있다.

Fig. 10은 저온에서의 광발광을 측정된 스펙트럼으로 6 K에서는 545 nm, 548 nm, 552 nm의 3개의 피크가 뚜렷하게 구분이 되어 있음을 알 수 있는데, Ho^{3+} 이온의 $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_3$ 의 전이에 의한 에너지 준위의 구분이 명확히 분리되었음을 알 수 있으며, 장파장인 552 nm의 발광 강도가 가장 높게 형성되어 있으며, 여기 된 전자가 트랩에서 열 진동에 의한 전이가 감소되어 각각의 에너지 준위에서 기저상태로 전이되어 발생하는 광발광의 분리가 일어난 것으로 판단된다. 50 K에서는 548 nm의 피크가 가장 강하며, 100 K에서는 545 nm의 발광 피크가 가장 높음을 알 수 있다. 따라서 여기 된 전자가 열진동에 의하여 높은 에너지 준위로 이동하는 것으로 250 K에서는 543 nm의 발광 피크로 이동 하였다. 그러나 상

온에서는 546 nm의 발광 피크가 주로 나타남을 알 수 있었다.

4. 결 론

새로운 모결정인 CaZrO_3 에 부활제(Activator)로 Ho^{3+} 를 첨가하여 $\text{CaZrO}_3:\text{Ho}^{3+}$ 녹색 측광성 형광체를 고상법으로 합성하였다. 광발광 분석 결과 546 nm의 발광 피크가 확인되었으며, 장잔광 발광 특성 또한 546 nm의 발광 피크가 매우 강하게 나타났다. 장잔광 특성은 부활제인 Ho의 농도와 용제에 따라 특성의 변화가 일어났는데 Ho의 농도는 1 mol% 일 때 특성이 가장 강했으며, 용제는 H_3BO_3 가 5 mol% 첨가되었을 때 특성이 향상되었다. 장잔광 특성은 어두운 장소에서 사람 눈으로 감지 가능한 0.32 mcd/m^2 의 휘도까지 지속 시간은 5시간 이상이었다.

참 고 문 헌

- [1] Y. Kamiyanagi, M. Kitaura and M. Kaneyoshi, "Temperature dependence of long-lasting afterglow in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ phosphor", *J. Lumin.* 122-123 (2007) 509-511.
- [2] Y. Jia, M. Yei and W. Jia, "Stress-induced mechanoluminescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ", *Opti. Mater.* 28 (2006) 974.
- [3] O. Arellano-Tanoria, R. Melendrez, M. Pedroza-Montero, B. Casnanda, V. Chernova, W.M. Yenc and M. Barboza-Flores, "Persistent luminescence dosimetric properties of UV-irradiated $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ phosphor", *J. Lumin.* 128 (2008) 173.
- [4] 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) 911.
- [5] F. Song, C. Donghua and Y. Yuan, "Synthesis of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu},\text{Dy}$ and $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu},\text{Dy},\text{Nd}$ by a modified solid-state reaction and their luminescent properties", *J. Alloy. Compounds* 458 (2008) 564.
- [6] B. Lei, B. Li, H. Zhang and W. Li, "Preparation and luminescence properties of $\text{CaSnO}_3:\text{Sm}^{3+}$ phosphor emitting in the reddish orange region", *Opti. Mater.* 29 (2007) 1491.
- [7] N. Lakshminarasimhan and U.V. Varadaraju, "Luminescence and afterglow in $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+},\text{RE}^{3+}$ [RE = Ce, Nd, Sm and Dy] phosphors-Role of co-dopants in search for afterglow", *Materials Research Bulletin* (2008).
- [8] 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. Korea Crystal Growth and Crystal Technology* 18(1) (2008) 22.
- [9] Z. Liu, Y. Liu, J. Zhang, J. Rong, L. Huang and D. Yuan, "Long afterglow in Pr^{3+} and Li^+ co-doped CaZrO_3 ", *Opt. Communications* 251 (2005) 388.

- [10] B.S. Park and J.K. Choi, "Synthesise and luminescence properties of Er^{3+} doped CaZrO_3 long persistent phosphors", *J. Korea Crystal Growth and Crystal Technology* 18(1) (2008) 27.
- [11] J. Lia, J. Wanga, H. Tanb, X. Chenga, F. Songb, H. Zhanga and S. Zhao, "Growth and optical properties of $\text{Ho, Yb} : \text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal", *J. Crys. Growth* 256 (2003) 324.
- [12] A. Nag and T.R.N. Kutty, "Role of B_2O_3 on the phase stability and long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$ ", *J. Alloy. Compounds* 354 (2003) 221.
- [13] L. Feng, J. Wang, Q. Tangb, L. Liang, H. Liang and Q. Su, "Optical properties of Ho^{3+} -doped novel oxyfluoride glasses", *J. Lumin* 124 (2007) 187.