

InBO₃:Tb 형광체의 발광 특성

Luminescence of InBO₃:Tb Phosphor

이제혁¹, 이태희¹, 서광석^{1,a}, 류선운², 변재동²

(Je-Hyuk Lee¹, Tae-Hee Lee¹, Kwang-S. Suh^{1,a}, Sun-Yoon Ryu², and Jae-Dong Byun²)

Abstract

Emission characteristics of terbium-activated InBO₃ under cathode-ray(c.r.) and vacuum ultra violet(v.u.v.) irradiation have been investigated as a functions of nominal compositions and firing conditions. From the x-ray analysis, it was found that some of the synthesized samples contained excess In₂O₃ and the amount of the excess In₂O₃ varied with the nominal composition and heat treatment conditions. The samples with remanent excess In₂O₃ showed lower luminescence intensities than the ones free of excess In₂O₃. The phosphors of nominal composition of InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol%Tb synthesized at 1250 °C showed excellent CL and PL properties.

Key Words : Phosphor, Tb, InBO₃, Luminescence

1. 서론

Tb³⁺ ion은 가끔 $^5D_3 \rightarrow ^7F_j(j=0\sim6)$ 천이에 의한 청색 발광을 하지만 주로 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (550 nm근방) 천이에 의한 강한 녹색 발광을 한다. 이 강한 녹색 발광 때문에 Tb³⁺ ion은 CRT Display 및 PDP (Plasma Display Panel)와 Fluorescent Lighting Application에 이용될 뿐만 아니라 고체소자를 이용한 레이저 시스템에서 발광 center로써 쓰인다 [1-5].

Tb³⁺ ion을 Activator로 이용하는 형광체 중에서 현재 PRT(Projection Television)와 PDP에 사용되고 있는 것은 YBO₃:Tb이다[6]. 이 형광체는 전류 포화 특성이 좋고 VUV(Vacuum UltraViolet) Excitation에 의한 발광 효율이 높다. 이 형광체보다 더 우수한 전류 포화 특성을 가진 것으로 알려진 녹색 형광체는 InBO₃:Tb이다[6]. InBO₃:Tb형광

체는 모체로부터 Activator로의 에너지 전달 과정에서의 변환 효율이 좋으며, 고온에서도 이 효율이 유지되고 또한 매우 우수한 전류 포화 특성을 지니고 있다[7]. 이러한 장점 때문에 PRT용 형광체로서 InBO₃:Tb 형광체의 사용 가능성이 보고되었으나 그 이후로는 이 형광체에 대한 연구 보고사례가 없다[8]. 따라서 본 연구에서는 InBO₃:Tb 형광체를 좀 더 자세히 검토하고자 하였다. 모체의 조성 및 Activator의 함량과 열처리 과정에 따른 CL과 PL(VUV) 특성의 변화를 조사하여 PRT용 형광체로써의 사용가능성과 PDP용 형광체로써의 활용가능성에 대해서 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 원료는 Aldrich chemical사의 In₂O₃(4N), H₃BO₃(4N) 및 Tb₄O₇(5N)이다. 마이크로 전자 저울을 사용하여 ± 0.1mg의 오차범위까지 평량한 원료분말을 Agate유발에 넣어 에탄올 중에서 4시간 이상 혼합 및 분쇄한 후 충분히 건조시켰다. 건조된 시료를 Alumina Crucible에 담아서 1100 ~ 1400 °C 에서 4시간 동안 열처리하여 형광체를 합성하였다.

1. 고려대학교 재료공학과

(서울시 성북구 안암동 5가 1)

2. 선문대학교 재료시스템공학과

a. Corresponding Author : suhwang@korea.ac.kr

접수일자 : 2005. 10. 18

1차 심사 : 2006. 4. 3

2차 심사 : 2006. 6. 14

심사완료 : 2006. 6. 28

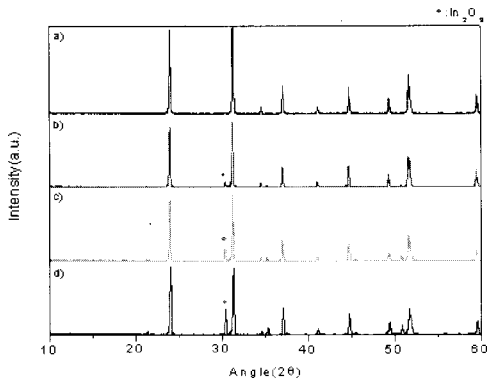


그림 1. InBO₃+5 mol%B₂O₃:2 mol%Tb을 (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C, (d) 1400 °C에서 4시간 열처리한 시료의 x-선 회절 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of InBO₃+5 mol%B₂O₃:2 mol%Tb fired at (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C, (d) 1400 °C for 4 hrs.

X-선 회절 분석에는 Rigaku사의 D/Max-Rc를 사용하였고 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)의 powder diffraction file을 참조하였다. VUV PL 특성은 자체 조립한 VUV 스펙트로미터로 측정하였다. 여기에 이용된 장비는 Hamamatsu사의 deuterium lamp, ARC사의 mirror와 grating part, home made chamber, Pfeiffer사 pump. ARC사의 mono-chromator이며 PL measuring에는 Lishio사의 lamp, home made chamber, Pfeiffer사의 pump, PSI-Darsa사의 detector를 사용하였다. cathode-luminescence(CL)측정은 상온에서 여러 시료를 장착할 수 있는 홀더에 형광시료를 담아 10⁻⁷ torr의 고진공 상태를 만든 후 CL 스펙트로미터를 사용하여 행하였다. 5 kV, 1 uA를 가하여 생긴 열전자로 시료를 여기시켜 발광된 빛을 집광하여 광학 필터를 통과시킨 후 Detector로 측정하여 CL 스펙트럼을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1, 2 및 3은 2 mol%의 Tb³⁺와 Excess B₂O₃를 각각 5, 10 및 15 mol% 첨가한 InBO₃를 1100 °C ~ 1400 °C으로 4시간 열처리한 후 측정된 X-ray 회절 패턴이다. 미반응 In₂O₃의 Peak를 제외하고는 모든 Peak들은 InBO₃로 indexing된다. 미반응 In₂O₃ Peak의 크기는 Excess B₂O₃와 열처

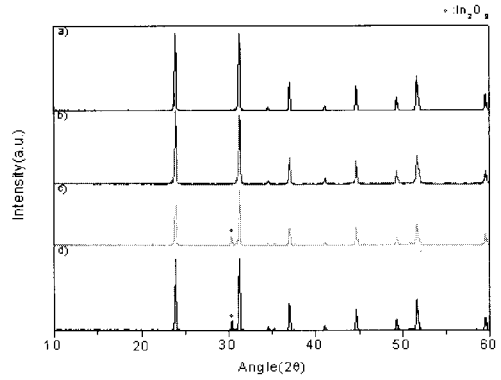


그림 2. InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol%Tb을 (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C, (d) 1400 °C에서 4시간 열처리한 시료의 x-선 회절 패턴.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol%Tb fired at (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C, (d) 1400 °C for 4 hrs.

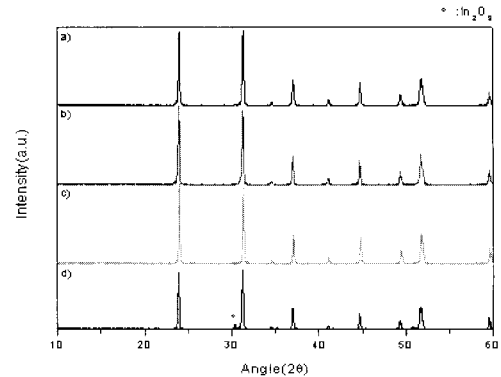


그림 3. InBO₃+15 mol%B₂O₃:2 mol%Tb을 (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C, (d) 1400 °C에서 4 시간 열처리한 시료의 x-선 회절 패턴.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of InBO₃+15 mol%B₂O₃:2 mol%Tb fired at (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C, (d) 1400 °C for 4 hrs.

리 온도에 따라 달랐다. Excess B₂O₃가 5 mol% 첨가된 경우(그림 1), 1100 °C에서 열처리한 시료에서는 In₂O₃ Peak이 관찰되지 않았으나 1200 °C 이상에서는 이 Peak이 열처리 온도에 따라 증가하였다.

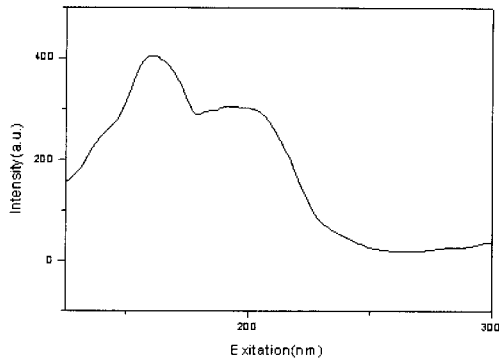


그림 4. InBO₃+5 mol%B₂O₃:2 mol%Tb을 1200 °C에서 4시간 열처리한 시료의 VUV 여기 스펙트럼.

Fig. 4. The vacuum UV excitation spectrum of InBO₃+5 mol%B₂O₃:2 mol%Tb fired at 1200 °C for 4 hrs.

Excess B₂O₃가 10 mol% 첨가되었을 때는(그림 2) In₂O₃ Peak이 1300 °C이상에서 관찰되었으며 첨가량이 15 mol%였을 때는(그림 3) 1400 °C이상에서만 매우 약한 In₂O₃ Peak이 관찰되었다. 열처리한 시료에서 In₂O₃ Peak이 관찰되는 것은 열처리 중에 B₂O₃의 증발로 인한 손실이 생겼기 때문으로 생각된다. 또한 In₂O₃ Peak이 보인 시료는 약간 퇴색되어 노란색을 띠고 있었으며 이런 시료들은 모두 발광세기가 낮았다.

그림 4, 5, 6 및 7은 2 mol%의 Tb³⁺와 Excess B₂O₃를 각각 5, 10 및 15 mol% 첨가한 InBO₃를 1100 °C ~ 1400 °C으로 4시간 열처리한 후 측정된 VUV PL 스펙트럼이다. VUV excitation 스펙트럼(그림 4)에서는 두 개의 밴드가 관찰되었다.

160 nm 근방의 폭 넓은 밴드는 InBO₃의 흡수에 의한 것이고, 200 nm 근방의 다른 밴드는 Tb³⁺ ion의 4f⁸ → 4f⁷5d 전이에 의한 것으로 생각된다 [9,10]. 조성과 열처리 조건이 다른 형광체들도 모두 이와 유사한 excitation 스펙트럼을 보였다. 147 nm(PDP 여기 파장)로 여기 시켰을 때 발광 스펙트럼에서는 489 nm, 551 nm, 582 nm 및 620 nm에서 4개의 Peak이 관찰되었으며, 이들은 각각 Tb³⁺ ion의 ⁵D₄ → ⁷F₆, ⁵D₄ → ⁷F₅, ⁵D₄ → ⁷F₄ 및 ⁵D₄ → ⁷F₃, 전이에 의한 것이다[5,9-11]. 5 mol%의 Excess B₂O₃가 첨가된 경우(그림 5) 저온(1100 °C와 1200 °C)에서 열처리한 시료가 고온(1300 °C와 1400 °C)에서 열처리한 시료보다 높은 발광 세기를 보였다. 이러한 결과는 X-선 분석에서도 보였듯이

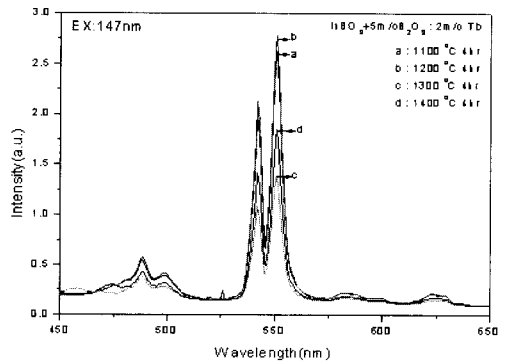


그림 5. InBO₃+5 mol%B₂O₃:2 mol%Tb을 다양한 온도에서 4시간 열처리한 시료의 PL 스펙트럼.

Fig. 5. PL spectra of InBO₃+5 mol%B₂O₃:2 mol%Tb fired at different temperatures for 4 hrs.

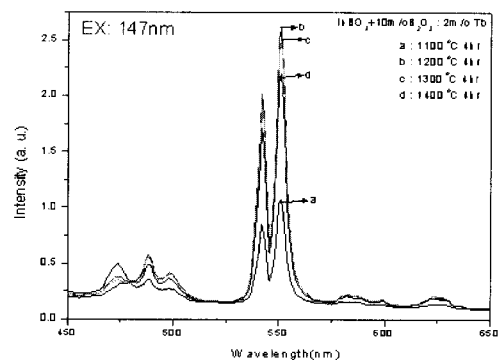


그림 6. InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol%Tb을 다양한 온도에서 4시간 열처리한 시료의 PL 스펙트럼.

Fig. 6. PL spectra of InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol%Tb fired at different temperatures for 4 hrs.

고온에서 열처리하는 과정 중에 일어나는 B₂O₃의 손실로 인해서 생긴 잔류 In₂O₃에 기인하는 것으로 생각된다. 즉, 이 잔류 In₂O₃는 청록색 영역의 빛을 흡수하여 녹색 발광세기를 감소시키는 것으로 생각된다.

10 mol% Excess B₂O₃가 첨가된 시료(그림 6)는 1400 °C에서 열처리 하였을 때 발광세기가 1200 °C와 1300 °C에서 열처리 하였을 때보다 낮았으며, 이 경우에도 잔류 In₂O₃가 있어서 발광세기가 낮은 것으로 생각된다.

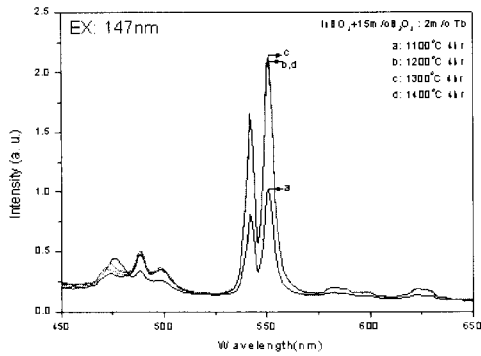


그림 7. InBO₃+15 mol%B₂O₃:2 mol%Tb을 다양한 온도에서 4시간 열처리한 시료의 PL 스펙트럼.

Fig. 7. PL spectra of InBO₃+15 mol%B₂O₃:2 mol%Tb fired at different temperatures for 4 hrs.

표 1. InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol%Tb을 1250 °C에서 4시간 열처리한 시료와 ZnS:Cu, Cl CRT 녹색 형광체의 CL 특성.

Table 1. CL characteristics of InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol%Tb, fired at 1250 °C for 4 hrs and ZnS:Cu,Cl(CRT phosphor).

Sample	CIE x	CIE y	상대 휘도
ZnS:Cu,Cl	0.2904	0.6159	100
InBO ₃ +10 mol%B ₂ O ₃ :2 mol%Tb	0.3307	0.622	47

15 mol% Excess B₂O₃를 첨가하였을 때는(그림 7) 1100 °C에서 열처리한 시료를 제외하고는 모두 비슷한 발광세기를 보였다. 한편, 1100 °C에서 열처리한 시료가 낮은 발광세기를 보이는 것은 Excess B₂O₃양이 너무 많았기 때문인 것으로 생각된다.

그림 8과 표 1은 InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol%Tb을 1250 °C에서 4시간 동안 열처리한 시료의 CL특성을 측정된 결과이며 reference로 사용한 형광체는 상용 CRT 녹색 형광체인 ZnS:Cu,Cl이다. 이 CL스펙트럼은 앞에서 본 PL스펙트럼과 차이가 없었으며, 색 좌표는 x=0.3321, y=0.6205였으며 휘도는 reference 대비 47 %였다.

그림 9과 표 2는 InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol%Tb을 1250 °C에서 4시간 동안 열처리한 시료의 VUV PL 특성을 측정된 결과이다. 여기서 사용한 reference 형광체는 상용 PDP 형광체인 YBO₃:Tb이다. 색 좌표는 x=0.3246, y=0.602였으며, 휘도는 reference 대비 98 %로 매우 우수한 특성을 보였다.

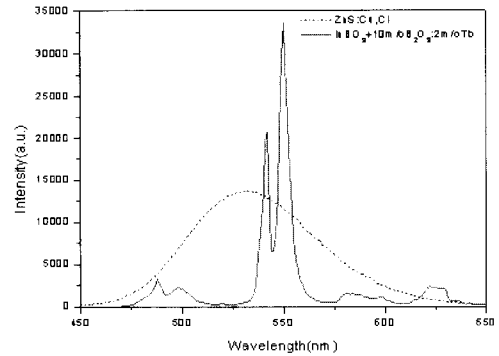


그림 8. InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol%Tb을 1250 °C에서 4시간 열처리한 시료와 ZnS:Cu,Cl (CRT 녹색 형광체)의 CL 스펙트럼.

Fig. 8. CL spectra of InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol%Tb fired at 1250 °C for 4 hrs and ZnS:Cu,Cl(CRT green phosphor).

표 2. InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol%Tb을 1250 °C에서 4시간 열처리한 시료와 YBO₃:Tb PDP 녹색 형광체의 VUV PL 특성.

Table 2. VUV PL characteristics of InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol%Tb fired at 1250 °C for 4 hrs and YBO₃:Tb(PDP phosphor).

Sample	CIE x	CIE y	상대 휘도
YBO ₃ :Tb	0.3443	0.5818	100
InBO ₃ +10 mol%B ₂ O ₃ :2 mol%Tb	0.3324	0.6181	98

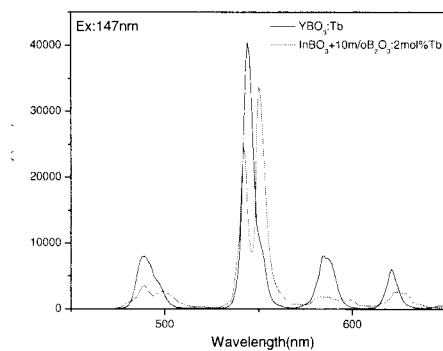


그림 9. InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol%Tb을 1250 °C에서 4시간 열처리한 시료와 YBO₃:Tb PDP 녹색 형광체의 VUV PL 스펙트럼.

Fig. 9. VUV PL spectra of InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol%Tb fired at 1250 °C for 4 hrs and YBO₃:Tb(PDP green phosphor).

4. 결 론

Tb³⁺이 activator인 InBO₃ 형광체는 초기의 조성 과 열처리 조건에 따라 다른 발광 세기를 보였다. X-ray와 발광 특성 측정 결과를 종합해 보면, 이는 열처리 과정 중에 B₂O₃의 증발 손실로 인해서 합성된 후 반응하지 않고 남아있는 In₂O₃의 영향을 받는 것으로 생각된다. 잔류 In₂O₃가 있는 시료는 In₂O₃가 남아있지 않은 시료보다 낮은 발광 세기를 보였다. 초기 조성이 InBO₃+10 mol%B₂O₃:2 mol% Tb이고 1250 °C에서 합성한 형광체에서 매우 우수한 VUV PL과 CL특성을 얻었다.

참고 문헌

- [1] Optical Characteristics of CRT Screens, JEDEC Publications No 16-C, Washington, 1975.
- [2] Matsuda, N., Tamatani, M., Tetuishi, Y., and Higuchi, K., Proc. Japan Display '86, p. 152, 1986.
- [3] Versteegen J. M. P. J., "A survey of a group of phosphors, based on hexagonal aluminate and gallate host lattices", J. Electrochem. Soc. Vol. 121, p. 1623, 1974.
- [4] Linz A, Jenssen H. P., Gabbe D. R., Castleberry D., and Douma M. H., ONR Research Technical Report, Contract N000 14-67-A-0204-0044, Washington, 1974.
- [5] D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, and J. L. Glasper, "The mechanism of ⁵D₃ -⁵D₄ cross relaxation in Y₃Al₅O₁₂:Tb³⁺", Solid State Commun., Vol. 20, p. 673, 1976.
- [6] G. Blasse and B. C. Grabmaier, Luminescent Materials, 1994.
- [7] T. Welker, "Recent developments on phosphors for fluorescent lamps and cathode-ray tubes", J. Luminescence 48&49, p. 49, 1991.
- [8] S. Shinoya and W. M. Yen, Phosphor Handbook, Vol. 185, p. 194, 1998.
- [9] G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson, and J. L. Hutchison, "Structural and optical properties of terbium oxide nanoparticle", J. Phys. Chem. Sol., Vol. 60, p. 503, 1999.
- [10] W. T. Carnell, P. R. Fields, and K. Rajnak, "Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. III. Tb³⁺", J. Chem. Phys., Vol. 49, p. 4447, 1968.
- [11] P. A. M. Berdowski, M. J. J. Lammers, and G. Blasse, "⁵D₃ -⁵D₄ cross relaxation of Tb³⁺ in α-GdO", Phys. Lett., Vol. 113, p. 387, 1985.