

(Sr,Ca)TiO₃:Pr,Al 형광체의 제조와 발광특성

Preparation and Luminescent Properties of (Sr,Ca)TiO₃:Pr,Al Phosphors

박창섭¹, 이정운¹, 유 일^{1,a}

(Chang-sub Park¹, Jeng-Un Lee¹, and Il Yu^{1,a})

Abstract

Sr_xCa_(1-x)TiO₃ red phosphors doped with Pr(0.13 mol%) and Al(0.23 mol%) were synthesized by solid state reaction method. Change of crystal structure occurred in Sr_xCa_(1-x)TiO₃:Pr,Al phosphors with increasing value of x. Green and red luminescence were observed from SrTiO₃:Pr,Al phosphors at low temperature. However, only red luminescence in the case of CaTiO₃:Pr,Al phosphors was measured at low temperature. The main cause of green luminescence was explained by the bandgap reduction.

Key Words : SrTiO₃, CaTiO₃, Luminescence, Pr³⁺, Low temperature

1. 서론

산화물계 형광체는 황화물계 형광체보다 고진공에서 구동시 화학적 안정성이 높고, 부식성 가스의 방출이 적기 때문에 FED(Field Emission Display)와 같은 저전압 디스플레이에의 응용이 유리한 형광체이다[1]. 그러나 현재 저전압용 산화물형광체는 개발 단계이고, 저전압 FED실현을 위해서는 저전압, 고전류 밀도하에서 고효율의 산화물 형광체 개발이 요구된다.

CaTiO₃:Pr,Al와 SrTiO₃:Pr,Al 형광체는 우수한 저전압용 산화물 모체로 알려져 있으며, 이 형광체에 Pr을 첨가할 경우, 모체에 따라 자외선 또는 음극선 조사시 녹색 혹은 적색 발광을 한다고 알려져 있다. 현재, CaTiO₃:Pr,Al와 SrTiO₃:Pr,Al 형광의 상온에서의 발광 연구는 많이 보고되고 있지만 [2], 저온에서의 연구는 미미하고, 메커니즘 또한 확실히 규명되어 있지 않다[3-5]. 따라서 본 연구에서는 Sr_xCa_(1-x)TiO₃:Pr,Al 형광체를 제조하여 x

의 변화에 따른 상온과 저온에서 형광체의 발광 메커니즘과 Ca에서 Sr로 치환에 따른 발광특성의 변화를 조사 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 Sr_xCa_(1-x)TiO₃:Pr,Al형광체는 Sr(NO₃)₂(Junsei, 99.9 %), CaSO₄(Junsei, 99 %), TiO₂(Adrich, 99.99 %), PrCl₃(H₂O)₇(Adrich, 99.9 %), Al(OH)₃(Chameleon, 99.99 %)와 용제로 NH₄Cl (Tedia, 99.9 %)을 출발원료로 사용하였다. Ti는 1 mol로 하고, Pr의 농도는 0.13 mol%. Al은 23 mol%, 그리고 NH₄Cl은 이전의 결과와 같이 5 mol%로 고정하였다[6]. 볼밀 과정을 통하여 균일하게 혼합된 원료 분말은 150 °C에서 24시간 건조 후 1300 °C에서 6시간 동안 공기 중에서 일반적인 고상 반응법으로 형광체를 합성하였다. 합성된 형광체의 결정구조는 X선 회절기 (RIGAKU 社)를 이용하여 평가하였고, Potoluminescence (PL)은 여기 광원으로 Nd-YAG LASER (LASERPHOTONIC. 社) 355 nm를 사용해서 상온 300 K부터 저온 14 K 까지 측정하였다. Cathodolum inescence (CL)은 100 μA/cm²의 전류와 1000 V의 전압이 인가된 전자총(KIMBALL PHYSICS)으로 여기하여 측정하였다.

1. 동의대학교 물리학과

(부산시 부산진구 가야3동)

a. Corresponding Author : 0324yu@deu.ac.kr

접수일자 : 2006. 1. 10

1차 심사 : 2006. 3. 28

2차 심사 : 2006. 4. 6

심사완료 : 2006. 4. 10

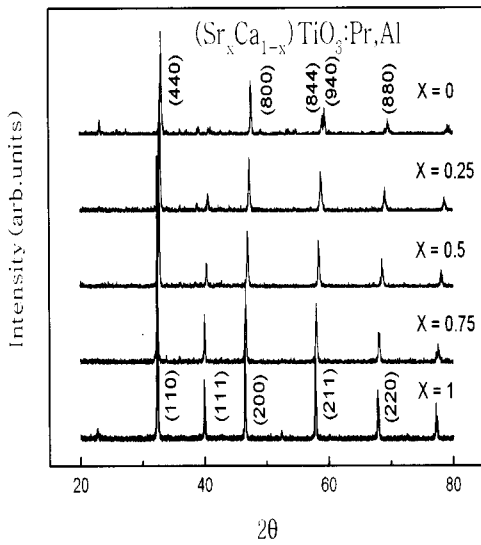


그림 1. $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 의 x의 다양한 변화에 따른 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ with variation of x.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체에 x=0에서 x=1까지 변화에 따른 XRD 패턴의 결과이다. 그림과 같이, x가 증가함에 따라 사방정계 페로브스카이트 구조 $CaTiO_3$ 는 입방정계 페로브스카이트 구조인 $SrTiO_3$ 로 변화했고, 결정구조의 변화와 함께 피크의 세기도 변화하였다.

그림 2는 $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체에서 x의 변화에 따른 XRD의 (440)면에서 (110)면으로의 변화이다. x가 증가함에 따라, 즉 Sr의 양이 늘어남에 따라 XRD피크의 세기는 커졌고, Ca 자리에 Sr이 치환되면서 피크는 왼쪽으로 이동되었다. 또한, Ca보다 크기가 큰 Sr의 양이 증가할수록 격자가 확대되어 모체의 밴드갭이 축소되는 것을 예상할 수 있다[7].

그림 3은 $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체의 상온에서의 PL이다. 그림에서와 같이 발광 스펙트럼은 612~616 nm부근에서 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 전이에 의한 적색발광이 관찰되었다. 일반적으로 $CaTiO_3:Pr,Al$ 형광체에서는 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 적색발광은 관측되지만, Pr^{3+} 에 의한 multiphonon 현상에 의해 $^3P_J(J=0,1) \rightarrow ^3H_4$ 녹색발광은 비발광 전이한다. 그러나 Ca에 Sr을 치환하면서 특이하게도 $(Sr_{0.75}Ca_{0.25})TiO_3:Pr,Al$ 형광

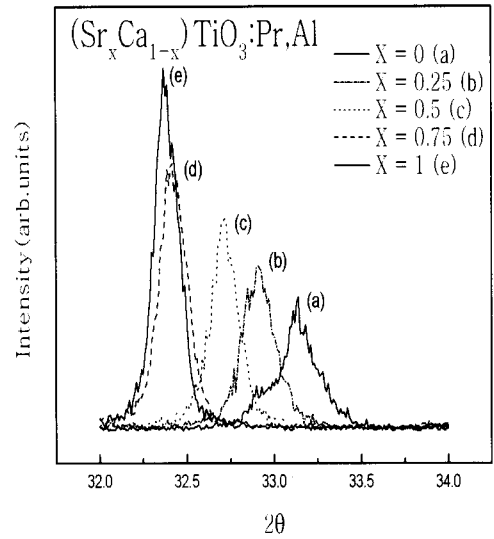


그림 2. $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 의 x의 변화에 따라 (110)면의 XRD 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ with (110) miller indices according to variation of x.

체에서는 $^3P_J(J=0,1) \rightarrow ^3H_4$ 의 494 nm에서 녹색발광이 일어났다. 이렇게 녹색 발광이 일어난 이유는 XRD결과에서 보듯이 x의 변화에 따라 밴드갭의 축소와 관련이 있는 것으로 추측된다. 그리고 x=0.25에서 x=0까지, 즉 $(Sr_{0.25}Ca_{0.75})TiO_3:Pr,Al$ 와 $CaTiO_3:Pr,Al$ 형광체는 녹색발광은 일어나지 않고 적색발광만 일어났다. 이 같은 녹색발광의 원인을 알아보기 위하여 x의 변화에 따른 저온 PL 실험을 하였다.

그림 4는 $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체의 저온(14K)에서의 PL스펙트럼의 변화이다. 그림과 같이 저온에서는 $SrTiO_3:Pr,Al$ 와 $(Sr_{0.75}Ca_{0.25})TiO_3:Pr,Al$ 형광체만 적색발광과 녹색발광이 동시에 일어났고, $CaTiO_3:Pr,Al$ 형광체부터 $(Sr_{0.50}Ca_{0.50})TiO_3:Pr,Al$ 형광체까지는 적색발광만 관찰되었다. $SrTiO_3:Pr,Al$ 형광체의 경우, 상온에서 적색발광만 일어나고 저온에서 녹색발광과 적색발광이 동시에 일어나는 이유는 상온에서는 thermal quenching현상에 의해 $^3P_J(J=0,1)$ 에서 4f5d밴드로 비발광전이 후 다시 1D_2 로 전이되면서 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 로의 적색발광만 일어나지만, 저온에서는 4f5d밴드로의 비발광전이가 줄어들면서 $^3P_J(J=0,1) \rightarrow ^3H_4$ 로의 발광이 일어난 것으로 보고 있다[8]. 그리고 $(Sr_{0.75}Ca_{0.25})TiO_3:Pr,Al$ 형광체

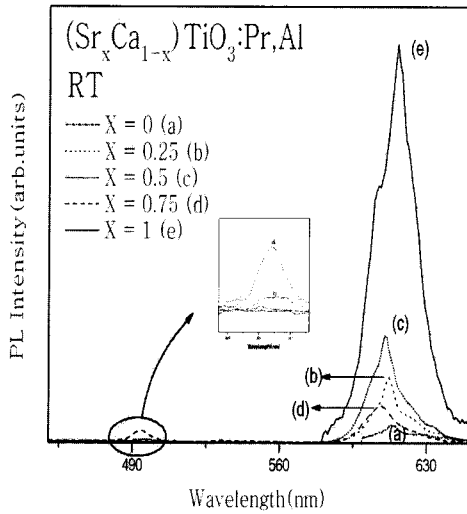


그림 3. $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 의 x 의 변화에 따른 광 여기 발광스펙트럼.

Fig. 3. PL emission spectra of $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ with variation of x under the 355 nm excitation at room temperature.

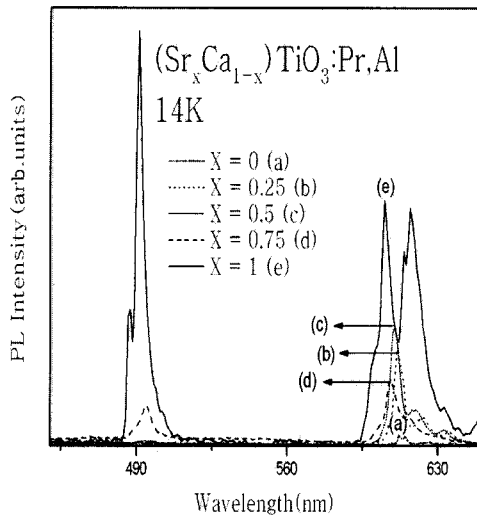


그림 4. 저온(14 K)에서의 $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 의 x 의 변화에 따른 광 여기 발광스펙트럼.

Fig. 4. PL emission spectra of $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ with variation of x under the 355 nm excitation at low temperature(14 K).

의 경우, 상온에서 녹색발광이 일어나는 이유는 Ca자리에 Sr을 치환함으로써 밴드갭이 변화되면서

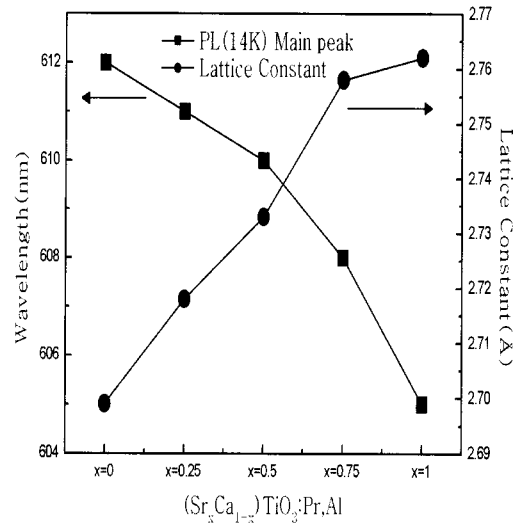


그림 5. x 의 변화에 따른 $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 의 광 여기에 의한 최고 발광 파장과 격자상수와의 관계.

Fig. 5. Relationships between PL maximum peak wavelength and lattice constant in $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ with variation of x under the 355 nm excitation at low temperature(14 K).

4f5d밴드의 위치가 이동하여 4f5d밴드로의 비발광 전이가 줄어 상온에서 녹색발광이 일어난 것으로 사료 된다. 그러나 $CaTiO_3:Pr,Al$ 형광체로부터 ($Sr_{0.50}Ca_{0.50}$) $TiO_3:Pr,Al$ 형광체에서는 상온 또는 저온에서 녹색발광이 일어나지 않는데 이 같은 이유는 밴드갭의 변화에 의해 생긴 4f5d밴드의 위치 이동만으로는 설명되지 않는다. 그래서 밴드갭의 변화와 $4f(^3P_1)-4f(^1D_2)$ 밴드의 변화를 확인하기 위해 저온에서 x 의 변화에 따른 적색 발광 스펙트럼의 파장의 이동을 보았다.

그림 5는 $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체 저온PL에서의 x 의 변화에 따른 격자상수와 적색 발광파장의 변화를 비교하였다. 그림에서와 같이 적색발광의 위치는 x 의 변화에 따라 변화하였고, 이 같은 발광파장의 이동은 밴드갭과 4f-4f밴드의 변화 때문이다. 그림에서는 나타나지 않지만 상온과 저온에서 녹색발광이 일어나는 ($Sr_{0.50}Ca_{0.50}$) $TiO_3:Pr,Al$ 형광체와 ($Sr_{0.75}Ca_{0.25}$) $TiO_3:Pr,Al$ 형광체, 그리고 $SrTiO_3:Pr,Al$ 형광체의 3P_1 밴드에서의 파장 변화는 거의 없으며, 1D_2 밴드의 파장 변화는 610 nm, 608 nm, 605 nm로 변화하였다. 이 같은 파장 변화의 차이는

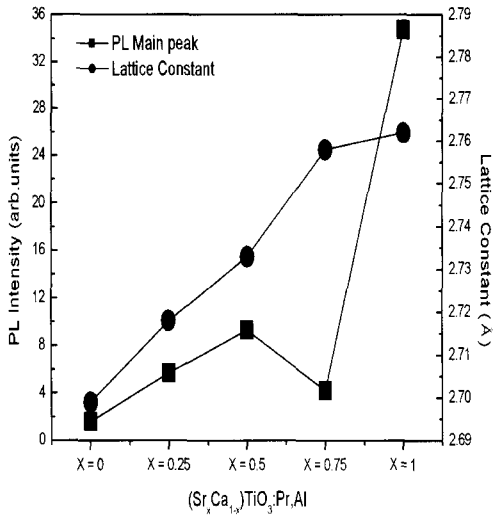


그림 6. x의 변화에 따른 $Sr_xCa_{1-x}TiO_3:Pr,Al$ 의 광 여기에 의한 발광 세기와 격자상수와와의 관계.

Fig. 6. Relationships between PL intensity and lattice constant in $Sr_xCa_{1-x}TiO_3:Pr,Al$ with variation of x under the 355 nm excitation at room temperature.

밴드갭이 변화하면서 4f-4f가 넓어짐을 알 수 있으며, 4f-4f밴드가 넓어짐으로써 Pr^{3+} 에서 강하게 일어나는 4f-4f밴드사이의 multiphonon현상이 일어나 $CaTiO_3:Pr,Al$ 형광체부터 ($Sr_{0.50}Ca_{0.50}$) $TiO_3:Pr,Al$ 형광체까지는 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 로의 적색발광만 상온과 저온에서 일어난 것으로 보인다.

그림 6은 격자 상수와 상온 PL세기의 비교이다. (Sr_xCa_{1-x}) $TiO_3:Pr,Al$ 형광체는 x가 증가함에 따라 격자상수는 커지며 $SrTiO_3:Pr,Al$ 형광체에서 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 적색발광의 세기가 가장 크게 일어났다. 그림에서와 같이 ($Sr_{0.75}Ca_{0.25}$) $TiO_3:Pr,Al$ 형광체에서의 적색발광의 세기가 크게 감소한 이유는 앞의 그림 3과 같이 ($Sr_{0.75}Ca_{0.25}$) $TiO_3:Pr,Al$ 형광체에서 녹색발광이 일어나면서 적색발광으로의 에너지전이 확률이 줄어들은 것이 원인인 것으로 추측된다. ($Sr_{0.75}Ca_{0.25}$) $TiO_3:Pr,Al$ 형광체를 제외하고는 적색발광의 세기는 선형적으로 나타나며, $SrTiO_3:Pr,Al$ 의 경우 Sr의 양에 따라 격자상수와 발광의 세기가 선형적으로 변한다[9]. 이 같은 결과로부터 격자상수의 변화는 발광의 세기와 관련 있는 것으로 생각되어진다.

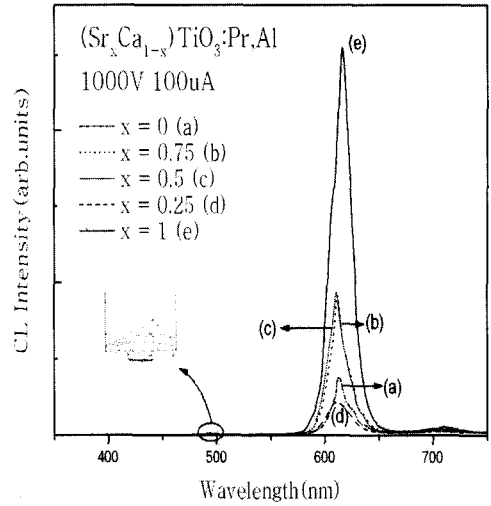


그림 7. 1000 V, 100 $\mu A/cm^2$ 조건하에서 $Sr_xCa_{1-x}TiO_3:Al,Pr$ 의 x의 변화에 따른 음극선 여기 발광스펙트럼.

Fig. 7. CL emission spectra of $Sr_xCa_{1-x}TiO_3:Al,Pr$ with variation of x under 1000 V, 100 $\mu A/cm^2$ condition.

그림 7은 $Sr_xCa_{1-x}TiO_3:Pr,Al$ 형광체의 CL 스펙트럼이다. 상온에서의 ($Sr_{0.75}Ca_{0.25}$) $TiO_3:Pr,Al$ 형광체의 CL 스펙트럼은 PL 스펙트럼과 같이 녹색과 적색발광이 동시에 확인되었으며, 또한 이같은 결과와 관련된 적색발광의 감소 또한 나타났다. 그리고 ($Sr_{0.50}Ca_{0.50}$) $TiO_3:Pr,Al$ 형광체의 경우 녹색발광의 피크가 미약하게 나타나 $CaTiO_3:Pr,Al$ 형광체에서 $SrTiO_3:Pr,Al$ 형광체로의 변화에서 선형적인 밴드갭의 변화가 예상되어진다. 이것을 통하여 $Sr_xCa_{1-x}TiO_3:Pr,Al$ 형광체의 경우 Sr의 양을 조절하여 격자상수와 밴드갭의 제어가 가능하며 이것으로 부터 녹색발광의 세기 조절이 가능함을 확인하였다.

4. 결론

$Sr_xCa_{1-x}TiO_3:Pr,Al$ 형광체에서 x가 증가함에 따라 사방정계 페로브스카이트 구조 $CaTiO_3$ 는 입방정계 페로브스카이트 구조인 $SrTiO_3$ 로 변화하였다. x의 변화와 함께 $CaTiO_3$ 형광체에서 $SrTiO_3$ 형광체로 변할수록 격자상수의 증가로 인한 밴드갭의 축소를 예상할 수 있다. 이런 밴드갭의 축소에

의해 $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{TiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$ 형광체는 상온에서 녹색 발광을 하였고, $\text{CaTiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$ 형광체에서 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{TiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$ 형광체의 경우는 밴드갭의 변화로 Pr^{3+} 의 4f-4f밴드간의 multiphonon현상에 의한 비발광 전이로 적색발광만 나타났다. 따라서 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$ 형광체에서 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$ 형광체로의 변화는 격자상수의 변화와 밴드갭을 변화시켰으며, 이러한 밴드갭의 변화는 적색발광의 과장변화를 가져왔다. 그리고 이 같은 밴드갭의 변화를 통하여 색의 변화를 가능하게 했다.

참고 문헌

- [1] S. M. Jacobsen, "Phosphors for full-color low-voltage field-emission display", *Journal of the SID*, 4/4, p. 331, 1996.
- [2] 변재동, 이용제, 장보윤, 이현덕, 유영문, 류선윤, " $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Ga}^{3+}$ 의 발광특성", *Journal of the Korean ceramic Society*, 38권, 8호, p. 705, 2001.
- [3] M.-A. Lee, "Luminescence characteristics of $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ phosphor", *고려대학교석사논문*, 1998.
- [4] H. Yamamoto, S. Okamoto, H. Tok, K. Tamura, and S. Itoh, "Effects of Al addition on luminescence properties of $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ", *Third International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors*, California, p. 3, 1997.
- [5] S. Okamoto, H. Kobayashi, and H. Yamamoto, "Enhancement of characteristic red emission from $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ by Al addition", *J. of Appl. Phys.*, Vol. 86, No. 10, p. 5594, 1999.
- [6] I. Yu and S.-H. Lee, "A Study on phosphor for flat panel display", *東議論集*, 第39輯, p. 159, 2003.
- [7] 장보윤, " $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$ 와 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ 형광체의 발광특성", *고려대학교대학원석사논문*, 2000.
- [8] 안희경, "비발광성 전이 조절을 통한 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 형광체의 여기 과정 연구", *서울대학교대학원석사논문*, 2000.
- [9] 박창섭, 이정운, 유 일, "FED용 Al 및 Pr 첨가 SrTiO_3 적색 형광체의 제조와 발광특성", *전기전자재료학회논문지*, 18권, 9호, p. 846, 2005.