

희토류를 첨가한 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 형 광체의 발광특성

박창섭*, 이정운, 이지영, 유일

동의대학교 물리학과*

Luminescent Properties of Rare Earth doped $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ Phosphors

Chang-Sub Park, Jeng-Un Lee, Ji-Young Lee, and Il Yu

Department of Physics, DongEui Univ.

Abstract : Eu^{3+} 와 Pr^{3+} 이 첨가된 SrTiO_3 형 광체를 고상반응법으로 제조하였다. $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 형 광체는 ${}^3\text{P}_J(J=0,1,2) \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 에 의한 490nm부근의 녹색발광과 ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 에 의한 618nm의 적색발광이 동시에 나타났다. $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}$ 형 광체는 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 형 광체와 달리 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 에 의한 583nm와 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 에 의한 610nm의 적색발광만 각각 관찰되었다. SrTiO_3 의 모체에서 Eu^{3+} 는 inversion symmetry를 가짐으로써 610nm의 electric dipole transition보다는 583nm의 magnetic dipole transition이 강하게 일어났다.

Key Words : SrTiO_3 , Eu^{3+} , Pr^{3+} , Phosphors

1. 서 론

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

대부분의 형광체는 모체와 활성 이온으로 구성되어 있다. 활성 이온은 모체에 들어가 발광 중심을 만들고 입사된 에너지가 모체를 통하여 전달되어 활성 이온을 여기 시킴으로써 발광을 하게 된다. 그러나 입사 에너지의 전달이 충분하지 못할 경우 원하는 발광을 얻지 못하므로 에너지 전달체인 증감제를 첨가하기도 한다.

본 연구에서는 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 형 광체에서 490nm부근의 녹색발광으로 인한 색순도의 감소를 없애고자 적색 발광만 하는 같은 희토류 원소인 Eu^{3+} 를 첨가하여 형광체의 최대 발광 농도와 발광 메커니즘을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 형 광체와 $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형 광체는 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Junsei, 99.9%), TiO_2 (Adrich, 99.99%), $\text{PrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ (Adrich, 99.9%), Eu_2O_3 (Acros, 99.99%)와 용제로 NH_4Cl (Tedia, 99.9%)을 출발원료로 사용하였다. Sr과 Ti는 1mol로 하고, Pr의 농도는 0.13mol%, 그리고 NH_4Cl 은 5mol%로 고정하였고, Eu의 농도는 0.06~0.27mol%로 변화시켜 첨가하였다. 불밀 과정을 통하여 균일하게 혼합된 분말은 150°C에서 24시간 건조 후 1300°C에서 4시간 동안 공기 중에서 일반적인 고상 반응으로 형광체를 합성하였다. 합성된 형광체의 결정구조는 X선 회절기(RIGAKU, 社)를 이용하여 평가하였고, 형광체의 형상은 SEM(Scanning electron microscopy)을 이용하여 조사하였다. Cathodoluminescence(CL)은 10^{-7}torr 의 진공도와 1000V,

$100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 전자선 여기 조건하에서 측정하였고, Photoluminescence(PL)은 여기 광원으로 Nd-YAG LASER (LASER-PHOTONIC, 社) 355nm를 사용해서 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1은 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 과 $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 을 첨가한 XRD의 패턴이다. JCPDS와 비교했을 때 SrTiO_3 의 단일상이 잘 형성되어 있으며, Eu^{3+} 의 농도가 증가할수록 Pr^{3+} 을 첨가하였을 때 보다 XRD peak는 오른쪽으로 미세하게 이동하였다.

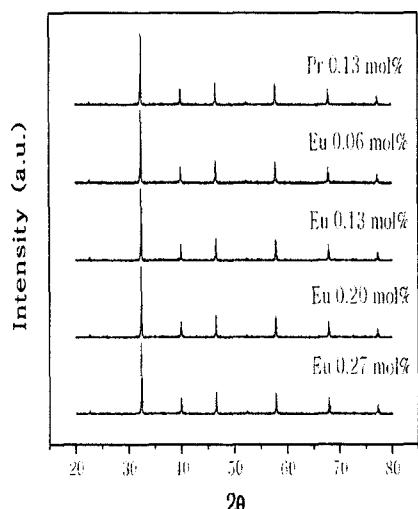


그림 1. $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 와 $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 XRD 패턴

그림2는 Pr과 Eu를 첨가한 SrTiO_3 형 광체의 SEM 이미지이다. Eu^{3+} 의 농도가 증가함에 따라 구형의 SrTiO_3 형 광체의 입자는 크기가 줄어든 것을 볼 수 있었다.

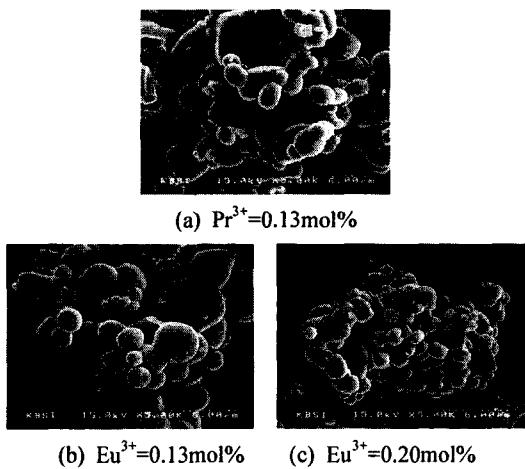


그림 2. $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 와 $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 SEM 이미지

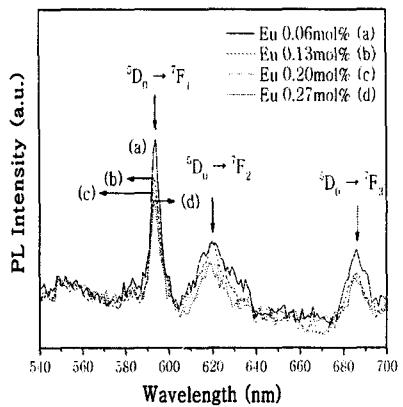


그림 3. $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 PL 스펙트럼

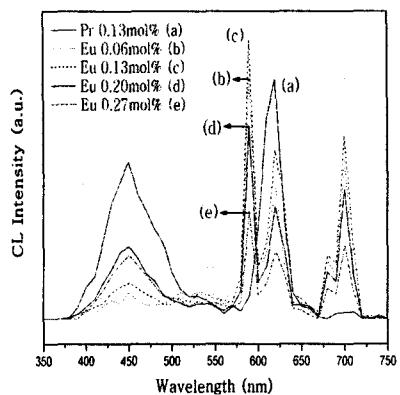


그림 4. $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 와 $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 CL 스펙트럼

그림 3은 $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 PL 스펙트럼이다. Eu^{3+} 의 농도가 증가 할수록 PL의 세기는 줄어들었으며, 이는 입자 크기 감소와 농도 퀸칭 현상과 관련이 있는 것으로 추측된다. Eu^{3+} 의 농도가 0.06mol%에서 최대발광이 일어났으며, 그림에서와 같이 583nm가 610nm보다 발광세기가

크게 일어나는 이유는 Cubic-Perovskite구조의 SrTiO_3 모체에서 Eu^{3+} 는 inversion symmetry[2]를 가짐으로써 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 에 의한 magnetic dipole transition이 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 에 의한 electric dipole transition보다 강하게 일어났다.

그림 4는 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 와 $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 CL 스펙트럼이다. SrTiO_3 에 Pr^{3+} 를 첨가한 경우 0.13mol%에서 최대 발광을 보였다. 그리고 Eu^{3+} 를 첨가한 경우 PL에서는 Eu^{3+} 의 농도가 0.06mol%, CL에서는 0.13mol%에서 최대 발광을 보았다. Eu^{3+} 를 첨가한 경우 PL과 CL에서 농도 차이가 나는 이유는 PL의 경우, 입자 크기에 영향을 받는 반면에 CL은 입자 크기에 의한 발광에 영향을 덜 받아서 0.13mol%에서 최대발광을 한 것으로 보인다.

4. 결 론

$\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체에서 Eu^{3+} 의 농도가 증가할수록 입자 크기는 작아졌으며 이로 인해 발광의 세기가 감소하였다. SrTiO_3 모체에서 Eu^{3+} 는 inversion symmetry를 가짐으로써 583nm서 일어나는 magnetic dipole transition이 610nm의 electric dipole transition보다 강하게 일어났다. 이 같은 결과로부터 $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 에 다른 불순물을 첨가할 경우, 모체의 cubic구조를 변화시켜 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 의 610nm에서 일어나는 발광을 증가 시킬 수 있을 것으로 기대된다.

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] Blasse, G. and Bril, A., Philips Tech. Rev., 31, p. 304, 1970.