

Al과 Pr이 첨가된 SrTiO₃ 적색 형광체의 발광 특성

박정규 · 류호진* · 박희동* · 최승철
아주대학교 재료공학과
*한국화학연구소 화학소재연구단
(1998년 12월 5일 접수)

The Luminescent Properties of SrTiO₃:Al, Pr Red Phosphor

Joung Kyu Park, Ho jin Ryu*, Hee Dong Park* and Seung Chul Choi

Department of Materials Science & Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-600, Korea

(Received December 5, 1988)

초 록

산화물계 형광체로서 SrTiO₃:Al, Pr 형광체는 FED용 적색 형광체로 주목받고 있다. 이 형광체의 경우 Al³⁺과 Pr³⁺의 첨가 여부에 따라 에너지가 흡수되는 경향이 큰 차이를 보인다. 여기 스펙트럼에서 359 nm에서 관찰되는 주피크는 Pr³⁺ 이온의 여기 레벨을 나타내는 것으로 Pr³⁺이온의 ¹S₀→¹D₂ 전이에 의한 것이고, 390 nm 부근에서의 흡수단은 3.2 eV로 SrTiO₃의 대칭에 따라 발광과정이 영향을 받는다. 이 형광체는 617 nm에서 최대 피크를 갖는 적색발광을 나타내고 이것은 ¹D₂→³H₄ 전이에 의한 것이다. 그리고 ¹D₂에서의 농도 퀀칭 현상이 Al³⁺과 Pr³⁺이온의 농도가 증가함에 따라 나타난다.

ABSTRACT

SrTiO₃:Al, Pr phosphor as an oxide compound phosphor is expect to be applied for a field emission display(FED). In this phosphor, the excitation spectrum shows a different tendency according to an addition Al³⁺ and Pr³⁺. In this excitation spectrum, the main peak at 359 nm represent excitation level of Pr³⁺ (¹S₀→¹D₂ transition) and the absorption edge is obtained to be located around the 390 nm(3.2 eV) which accords with band gap of SrTiO₃. Also the emission characteristic according to Ti/Sr molar ratio is influenced by the structure symmetry. The emission spectrum exhibits the red luminescence with the radiative decay of the ¹D₂ states(¹D₂→³H₄ transition). The concentration quenching phenomena at ¹D₂ state shows up as Al³⁺ and Pr³⁺ ion concentration increases.

Key words : SrTiO₃, Al³⁺, Pr³⁺, Photoluminescence

1. 서 론

최근에 평판 디스플레이에 대한 연구가 활발히 이루어지면서 FED(Field Emission Display)에 대해서 관심이 집중되고 있다. 특히 FED가 실용화되기 위해서는 우수한 FED용 형광체의 개발이 필수적이다. 기존의 CRT와 표시 소자에 사용되어온 형광체는 황화물계 화합물이 대부분이었고 발광을 위해서 고속 전자선이 사용되어 왔다.¹⁾ 그러나 FED용의 형광체로서는 고진공에서의 화학적 안정성과 저전압 구동에서의 우수한 발광효율을 얻기 위한 산화물계 형광체의 개발이 요구되고 있다.²⁾ 본 연구에서는 Al³⁺과 Pr³⁺을 첨가한 SrTiO₃계 적색 형광체를 일반적인 고상 반응에 의하여 합성하여 빛발광 측정을 하여 그 형광특성을 연구하였다. SrTiO₃는 등방계의 단위세포

를 갖는 페로브스카이트 구조로서, 여기에 Al³⁺과 Pr³⁺을 첨가하여 (Sr_{1-x}Pr_x)(Ti_{1-y}Al_y)O₃의 화학 양론적 조성을 갖는 형광체를 합성하였다. 희토류 이온인 Pr³⁺ 이온에 의한 발광특성은 많은 연구자들^{3,4)}에 의해 연구되었다. 특히 Gd₂O₂S·Pr 형광체의 경우 발광이 ³P₀ 레벨로부터 시작된다면 이것은 ³P₀→³H₄ 전이에 의한 녹색 발광이 나타나고, ¹D₂ 레벨로부터 시작된다면 이것은 ¹D₂→³H₄ 전이에 의한 적색 발광으로 나타난다. 그러나 SrTiO₃계 형광체의 경우 Pr³⁺ 이온만 첨가한 경우 여기 에너지의 흡수가 거의 일어나지 않아 발광으로 연결되지 않는다. 그러므로 에너지 레벨이 비슷한 Al³⁺ 이온을 함께 첨가하여 여기 에너지의 흡수와 발광이 일어나는 형광체의 발광과정에 대하여 연구하였으며, 실질적으로 가장 우수한 발광 특성을 갖는 Al³⁺과 Pr³⁺의 농도를 최적화 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 시약은 일본 고순도 화학연구소의 SrCO₃(99.9%), TiO₂(99.99%), Al(OH)₃(99.99%)와 PrCl₃(99.9%)이며, 이 시료가 소정의 조성이 되도록 정량한 다음 마노 유발을 사용하여 아세톤으로 습식 혼합하였다. 혼합된 분말을 알루미늄 도가니에 넣고 400°C에서 2시간동안 건조시킨 후 1200°C에서 6시간동안 하소하여 원하는 조성을 갖는 형광체를 합성하였다. 또한 Ti와 Sr의 몰비에 따른 형광특성의 변화도 연구하였다. 합성된 형광체의 구조는 X-선 회절분석기(RIGAKU社)를 사용하여 확인하였다. Photoluminescence(PL)은 여기 광원으로 제논방전램프를 사용한 형광 분광 광도계(Perkin Elmer社, LS-50형)로 측정하였고, Cathodoluminescence(CL)은 10⁻⁷ Torr의 고진공 상태에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

SrTiO₃계 형광체의 여기스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 이 그림에서 여기 스펙트럼이 Al³⁺이나 Pr³⁺의 첨가 여부에 따라 서로 다른 양상을 보이고 있다. (a)와 (b)에서는 흡수밴드가 명확히 나타나지 않고, Al³⁺이 첨가된 (c)의 경우 Al³⁺에 의해 에너지가 흡수되는 경향을 보인다. 더욱이 Al³⁺과 Pr³⁺ 이온이 모두 첨가된 (d)의 그림에서는 광학적 흡수전이가 확실하게 관찰된다. 또한 여기 스펙트럼에서 223 nm, 243 nm, 257 nm와 359 nm의 여기 레벨들이 관찰되고 있는데, 359 nm에서 관찰되는 피크는 Pr³⁺ 이온의 여기레벨을 나타내는 것으로서 Pr³⁺ 이온의 ¹S₀→¹D₂ 전이에 의한 것이고 나머지 피크들은 Al³⁺ 이온에 의한 여기레벨이라고 생각된다.

그리고 390 nm(3.2 eV) 부근에서 흡수단이 존재하는

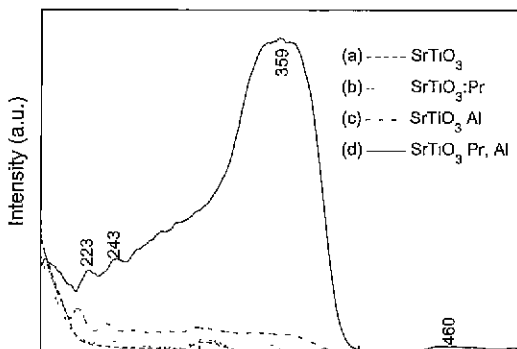


Fig. 1. Excitation spectrum of the 617 nm emission from (a) SrTiO₃, (b) SrTiO₃: (0.2 m/o)Pr, (c) SrTiO₃: (17 m/o)Al and (d) SrTiO₃: (17 m/o)Al, (0.2 m/o)Pr.

데 이것은 SrTiO₃의 밴드갭⁶⁾과 일치하는 것으로서 Ti의 3d 전도대 상태와 O의 2p 가전자대 상태 사이의 전이를 나타낸다고 생각된다. 460 nm와 510 nm에서의 피크는 Pr³⁺ 이온의 ³H₄ 바닥 상태에서부터 ³P₀, ¹P₁, ¹I₆, ³P₂ 여기 상태로의 전이에 해당되는 것으로서 이 경우의 전이는 Pr³⁺ 이온의 5d 배치 공간의 갈라짐에 관련된 것이다.

SrTiO₃ 자체의 여기 스펙트럼은 Fig. 2에 나타내었고, I과 II의 두가지 영역으로 나눌 수 있다. I-영역에서의 여기 스펙트럼은 SrTiO₃의 가전자대에서 전도대로 여기되는 전자에 의한 흡수로 발생하는 스펙트럼을 나타내는 것으로 보이며 이것은 단결정 SrTiO₃의 광학적 성질⁷⁾과 잘 일치하고 있다. II-영역에서 477 nm(2.6 eV) 근방의 높은 피크는 SrTiO₃의 밴드갭내에 불순물같은 intrinsic trap energy distribution이 존재함을 추정해 볼 수 있다. 즉 여기서 가전자대의 전자들이 이러한 trap 레벨로 채워지면서 대부분의 전자들이 trap에 안착하지 못하고 곧바로 다시 가전자대로 돌아오면서 생성되는 피크로 생각된다.

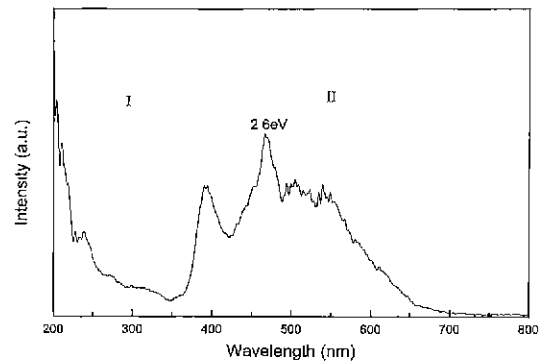


Fig. 2. Excitation spectrum of SrTiO₃. ($\lambda_{em}=376$ nm). The spectrum of SrTiO₃ is classified into two groups: I, II - region.

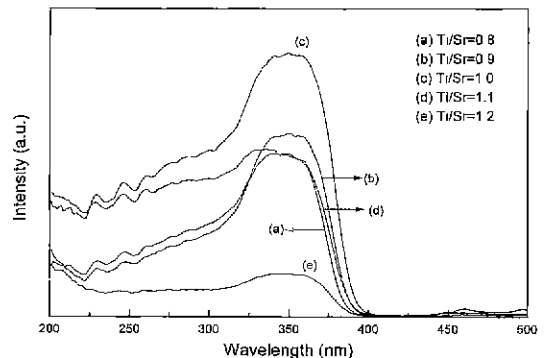


Fig. 3. Excitation spectrum of SrTiO₃: (17 m/o)Al, (0.2 m/o)Pr with different Ti/Sr molar ratio ($\lambda_{em}=617$ nm).

Ti/Sr의 몰비에 따른 여기 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. Ti/Sr의 몰비가 증가함에 따라 흡수되는 에너지는 점점 증가하다가 감소하는 경향을 보인다. 또한 Ti/Sr의 몰비에 따라 흡수단도 변화되는 것이 관찰되므로 이에 따라 SrTiO₃의 밴드갭도 변화된다고 볼 수 있다. 그러므로 SrTiO₃의 서로 다른 몰 조성에 따라 약간씩 에너지 밴드갭이 변함을 알 수 있고, Ti/Sr의 몰비가 0.8~1.0까지 증가함에 따라 에너지 밴드갭이 증가하다가 몰비가 1.0 이상이 되면서 다시 감소되었다. 여기에서 관찰된 밴드갭은 3.2~3.3 eV의 변화를 보였다.

Ti/Sr의 몰비에 따른 발광 스펙트럼은 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서도 Fig. 3의 경향과 비슷한 결과를 나타내고 있다. 즉 Ti/Sr의 몰비가 0.8~1.0 까지 증가함에 따라 발광강도도 증가하였고 몰비가 1.0 이상이 되면서 점점 발광강도가 감소하고 있다. 특히, Ti/Sr 몰비가 1.0 일때가 가장 우수한 발광강도가 관찰됨으로써 SrTiO₃:Al, Pr 형광체는 결정의 대칭성과 상당한 관련이 있을 것으로 생각된다. 또한 Ti의 양이 많아짐에 따라 발광강도가 감소하는 것은 결정을 이루고 남아있는 과잉의 Ti가 발광

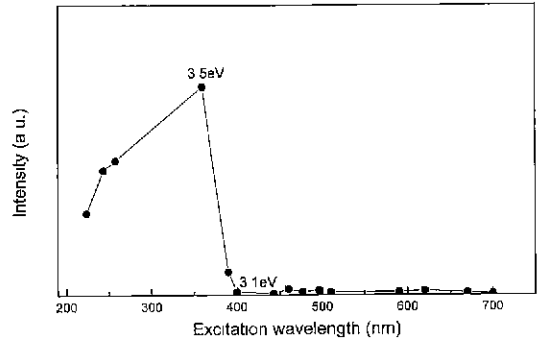


Fig. 6. The emission intensity of SrTiO₃: (17 m/o)Al, (0.2 m/o)Pr with different excitation wavelength(λ_{ex} =359 nm).

하는데 있어서 킬러⁸⁾로 작용하는 것으로 보인다.

Delay time에 따른 여기 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. Delay time은 광자가 입사된 후에 멈추는 시간으로 정의되고 Delay time의 영향은 비복사 전이에 관계되는데 이 그림에서는 Delay time의 변화에 따라서 피크의 위치 변화가 보이지 않았다. 그러나 Delay time이 긴 경우 여기 스펙트럼의 강도가 감소하고 있다. 이것은 Delay time이 긴 경우 원자들의 여기 상태는 이웃 원자들과의 상호 작용에 의해 영향을 받고 이러한 격자 진동이 비복사 전이를 일으켜 흡수되는 에너지의 양이 작아지게 되는 것이다.

여기 파장에 따른 발광강도의 변화는 Fig. 6에 나타내었다. 400 nm(3.1 eV)의 여기 파장을 경계로 서로 다른 발광강도를 보이고 있는데 3.1 eV 이상의 여기 에너지를 주어야만 전도대로 전자가 이동하여 효율적으로 Pr³⁺ 이온에 의한 적색 발광이 일어나는 것으로 보이며, 특히 3.5eV의 여기에너지인 경우 가장 높은 발광강도를 나타내는데, 이것은 Gandy⁹⁾에 의한 SrTiO₃ 단결정의 광학적 특성파도 유사한 결과이다. 또한 3.5 eV 이상인 경우는 오히려 발광강도가 감소하는 경향을 보이는데 이 현상은 Simanek과 Sroubek¹⁰⁾의 연구에서 설명될 수 있다. 이것은 SrTiO₃ 결정의 여기 상태는 이웃하는 산소와 티타늄 이온들에 관련된 전자와 정공에 의해 존재하고, 이것이 여기 에너지가 증가함에 따라 주위 격자 이온들의 진동이 강해지고 이에 따라 분극 효과와 정공-전자간의 상호 작용에 의해 전이 에너지가 감소하여 발광센터인 Pr³⁺ 이온에 효율적인 에너지 전이가 발생하지 않기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 7은 Al³⁺의 농도에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸 것으로 575 nm에서 650 nm 사이의 밴드를 갖고 617 nm에서 최대 발광 피크를 갖는 적색 발광이 관찰된다. 특히 Al³⁺의 농도가 17 mol%일 때 최대의 발광강도를

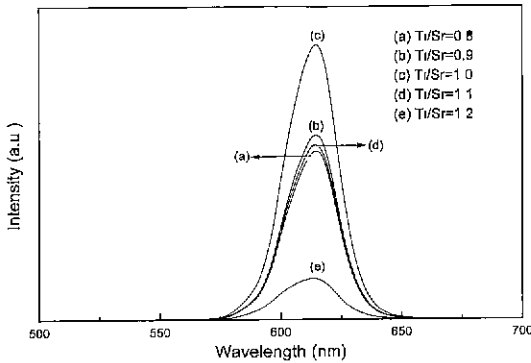


Fig. 4. Emission spectrum of SrTiO₃: (17 m/o)Al, (0.2 m/o)Pr with different Ti/Sr molar ratio(λ_{ex} =359 nm).

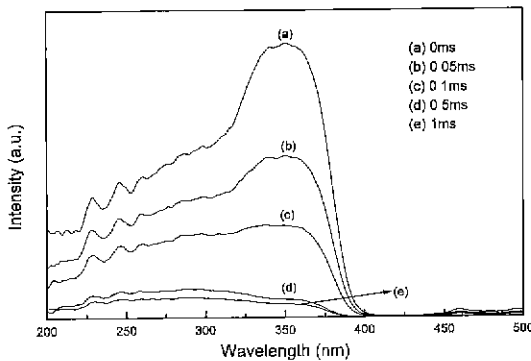


Fig. 5. Excitation spectrum of SrTiO₃: (17 m/o)Al, (0.2 m/o)Pr with different delay time(λ_{em} =617 nm).

나타낸다.

Al³⁺의 농도변화에 따른 X선 회절분석의 결과는 Fig. 8

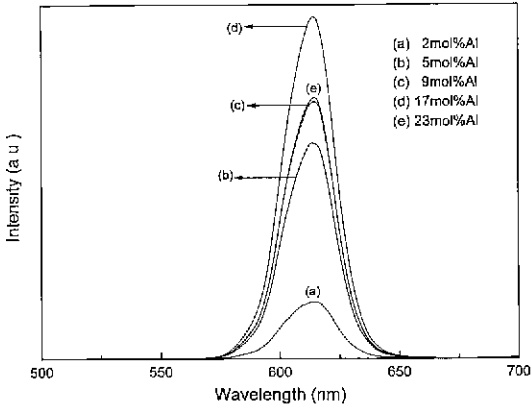


Fig. 7. Emission spectrum of SrTiO₃:Al, (0.3 m/o)Pr with different Al³⁺ concentrations(λ_{ex} =359 nm).

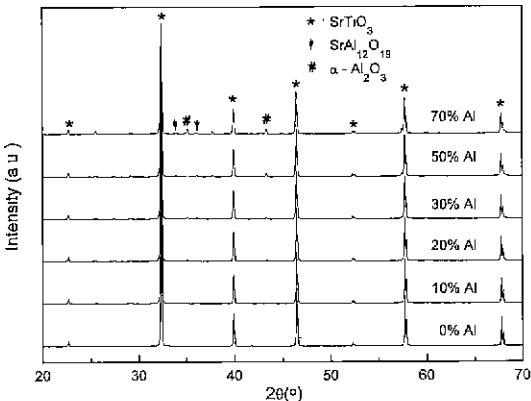


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of calcined powders with different Al³⁺ concentrations.

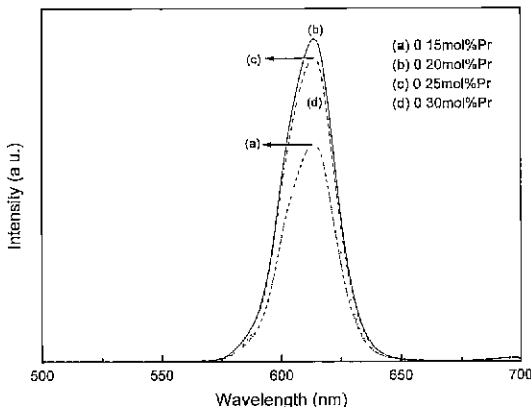


Fig. 9. Emission spectrum of SrTiO₃:(23 m/o)Al, Pr with different Pr³⁺ concentrations(λ_{ex} =359 nm).

에 나타내었다. 비교적 SrTiO₃ 단일상이 잘 형성되고 있고 Al³⁺의 농도가 증가함에 따라 $2\theta=35^\circ$ 와 43.3° 부근에서 α -Al₂O₃ 잔류상들이 존재함이 확인되었다. 또한 Al³⁺의 첨가량이 20 mol% 이상일 경우에는 미세한 양이지만 고용체인 SrAl₁₂O₁₉상이 관찰된다. 이것은 Al³⁺이 SrTiO₃의 Ti 일부를 치환하고 고용체가 형성되는 것으로서 이 고용체의 구조는 magnetoplumbite¹¹⁾ 형태의 구조로 Sr²⁺ 이온이 12개의 산소 이온으로 배워되어 있다.

Pr³⁺의 농도 변화에 따른 발광 스펙트럼은 Fig. 9에 나타내었다. 이 그림에서도 Pr³⁺의 농도가 증가함에 따라 발광강도가 증가하다가 0.2 mol% 이상이 첨가될 때 다시 감소하는 경향이 보인다. 그리고 적색의 발광은 Pr³⁺ 이온에 관련된 ¹D₂ 상태(¹D₂→³H₄ 전이)의 복사 이완에 의해 발생된다. 이것은 다른 문헌에 나와 있는 Pr³⁺의 발광¹²⁾과 잘 일치하고 있는데 Gd₂O₃:Pr³⁺의 형광체의 경우 발광이 ³P₀ 레벨에서부터 시작된다면 이것은 녹색(³P₀→³H₄ 전이)을 나타내고, 발광이 ¹D₂ 레벨로부터 시작된다면 이것은 적색의 발광을 일으키게 된다. 또한 Okumura¹³⁾등에 의하면 Y₂O₃에서 Pr³⁺의 발광 레벨은 Pr³⁺ 이온과 주위 산소 이온의 리간드에 의해 결정된다고 보고하고 있다. 이는 Pr³⁺ 이온과 주위 산소 이온의 리간드 사이의 거리가 짧아질수록 적색의 발광(¹D₂ 발광 레벨)을 나타내고, 반면에 거리가 길어질수록 녹색의 발광(³P₀ 발광 레벨)을 나타낸다 또한 Pr³⁺에서 ³P₀와 ¹D₂ 사이의 발광 상태가 변하는 임계 거리는 약 0.24 nm인 것으로 보고되고 있다.

Fig. 7과 Fig. 9에서 나타낸 것과 같이 첨가된 Al³⁺과 Pr³⁺의 농도가 적정량을 벗어남에 따라 발광강도가 감소하는 것은 농도 켈칭현상에 의해 설명할 수 있다. Leverenz¹⁴⁾에 의하면 적정량 이상의 도펀트가 첨가될 경우 형광체의 구조적인 불균일성과 화학적 complexity가 증가되어 발광강도가 떨어지게 된다고 보고하고 있다. 즉 도펀트의 양이 증가할수록 이 도펀트들이 응집하거나 이온대를 형성하여 비발광 중심 또는 킬러로 변환된다고 생각할 수 있다. 특히 활성 이온의 경우 위에서 언급한 Pr³⁺ 이온의 발광 상태에 대한 임계거리가 0.24 nm인 점을 감안할 때 활성이온의 농도가 증가할수록 이웃 산소 이온에 최근접하는 산소의 빈자리가 형성되고, 이에 따라 Pr³⁺ 이온과 산소 이온의 리간드 사이의 거리가 짧아져서 이웃하는 활성 이온들 사이에 전기 쌍극자 상호작용의 증가를 유발하고 이것이 이온대를 형성하여 비발광 중심이나 킬러로 작용된다고 볼 수 있다.

본 연구에서 Al³⁺ 이온의 영향은 Sr²⁺자리에 Pr³⁺ 이온이 치환됨에 따라 여분의 양전하가 형성되는데, Ti⁴⁺ 자리에 Al³⁺ 이온이 치환되어 전하 보상의 역할을 한다고 생각된다. 또한 Al³⁺ 이온을 첨가하지 않을 때보다 첨가한

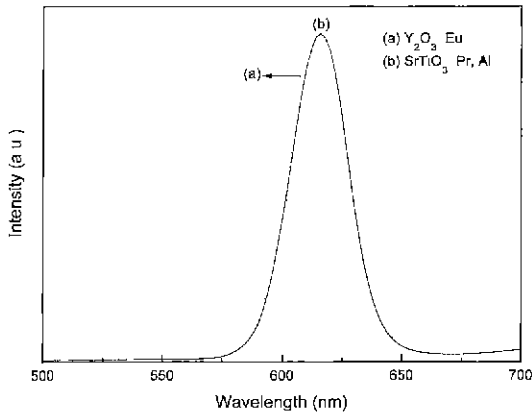


Fig. 10. CL spectrum of SrTiO₃:(23 m/o)Al, (0.3 m/o)Pr and commercial Y₂O₃:Eu.

경우가 훨씬 발광강도가 증가한다. 이것은 에너지 전달 현상으로 설명할 수 있는데, 형광체에 에너지가 입사되면 이 에너지가 Al³⁺ 이온에 의해 흡수되고 여기에 흡수된 에너지가 활성 이온인 Pr³⁺ 이온으로 전달되어 Pr³⁺ 이온의 ¹D₂→³H₄ 전이에 의한 적색발광이 일어난다. 이것은 Fig. 1의 여기 스펙트럼에서도 확인할 수 있다.

Fig. 10은 SrTiO₃:Al, Pr 형광체와 상용화되어 있는 Y₂O₃:Eu 형광체의 CL 스펙트럼을 비교한 그림으로서 측정 전압은 800V 이다. Y₂O₃:Eu 형광체의 경우 여러 개의 피크들이 관찰되며 x=0.6207, y=0.3634의 색좌표값을 갖는다. 반면에 SrTiO₃:Al, Pr 형광체는 단일피크를 보이며 x=0.6573, y=0.3374의 색좌표값을 갖는다.

4. 결 론

1. SrTiO₃:Al, Pr 형광체는 Pr³⁺이온의 ¹D₂→³H₄ 전이에 의해 617 nm에서 적색발광을 갖는다.
2. SrTiO₃:Pr에서 Al³⁺의 역할은 전하보상의 효과와 함께 흡수된 에너지를 발광중심인 Pr³⁺로 전달하여 발광 특성을 크게 향상시킨다.
3. 여기 스펙트럼에서 359 nm의 피크는 Pr³⁺이온의 ¹S₀→¹D₂ 전이에 의한 것이고, 390 nm 부근에서의 흡수단은 SrTiO₃의 밴드갭과 일치한다.
4. Ti/Sr 몰비가 1.0일 때 가장 우수한 발광강도를 보임으로써 이 형광체는 결정의 대칭성과 깊은 관련이 있을 것으로 보인다.
5. 여기 에너지가 3.5 eV 이상인 경우, 발광강도가 감소하는 것은 SrTiO₃ 결정의 여기상태는 이웃하는 O과 Ti 이온들에 관련된 전자와 정공에 의해 존재하고 이것

이 여기 에너지가 증가함에 따라 주위 격자 이온들의 진동이 강해지고 이에 따라 분극효과와 정공-전자간의 상호작용에 의해 전이 에너지가 감소하여 발광센터인 Pr³⁺ 이온에 효율적인 에너지 전달이 발생하지 않기 때문이다.

REFERENCES

1. 한정화, 김현정, 박희동, "YNbO₄에 Bi³⁺가 도핑된 형광체의 빛발광 및 저전압 음극선발광 특성." 요업학회지, **35**(3), 245-250 (1998).
2. S.M. Jacobsen, "Phosphors for Full-Color Low-Voltage Field-Emission Displays," *Int. Conf. Sci. 4th*, 331-335 (1996).
3. E.A. Fidancev, M.L. Blaise, M. Lacroche, P. Porcher, J. Coutures and J.P. Coutures, "Optical Study of a New Phase LaGa₃P₆:RE³⁺(RE=Pr, Nd, Eu) in the La₂O₃-Ga₂O₃ System," *J. Alloy and Comp*, **250**, 342-346 (1997).
4. A.M. Srivastava, D.A. Doughty and W.W. Beers, "Photon Cascade Luminescence of Pr³⁺ in LaMgB₅O₁₀," *J. Electrochem. Soc*, **143**(12), 4113-4116 (1996).
5. W.W. Piper, J.A. Deluca and F.S. Ham, "Cascade Fluorescent Decay in Pr³⁺-Doped Fluorides: Achievement of a Quantum Yield Greater than Unity for Emission of Visible Light," *J. Lum*, **8**, 344-348 (1974).
6. 김태균, 조남희, "The effect of Grain Boundary Diffusion on the Boundary Structure and Electrical Characteristics of Semiconductor SrTiO₃ Ceramics," 요업학회지, **34**(1), 23-30 (1997)
7. M. Cardona, "Optical Properties and Band Structure of SrTiO₃ and BaTiO₃," *Phys. Rev*, **140**, 2A, A651-A655 (1965).
8. S.H. Cho, J.S. Yoo and J.D. Lee, "Synthesis and Low-Voltage Characteristics of CaTiO₃:Pr Luminescent Powders," *J. Electrochem Soc*, **143**(10), L231-L234 (1996).
9. H.W. Gandy, "Optical Transmission of Heat-Treated Strontium Titanate," *Phys. Rev*, **113**(3), 795-800 (1959).
10. A.J. Lindop, C. Matthews and D.W. Goodwin, "The Refined Structure of Sr_{0.6}Al₂O₃," *Acta Crystallogr*, **B31**, 2940 (1975).
11. G. Blasse and B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, pp.26-45, Springer-Verlag, 1994.
12. M. Okunura, M. Tamatani, A.K. Albessard and N. Matosuda, "Luminescence Properties of Rare Earth Ion-Doped Monoclinic Yttrium Sesquioxide," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 6411-6415 (1997).
13. H.W. Leverenz, *An Introduction to Luminescence of Solids*, pp.299-341, Dover Pub, 1968.