

$Sr_{(1-x)}Ca_xTiO_3:Pr^{3+},Ga^{3+}$ 형광체의 발광메커니즘

장보윤 · 이용제 · 이현덕 · 변재동

고려대학교 재료공학과
(2000년 7월 29일 접수)

The Luminescence Mechanism of $Sr_{(1-x)}Ca_xTiO_3:Pr^{3+},Ga^{3+}$ Phosphor

Bo-Yun Jang, Yong-Jei Lee, Hyun-Deok Lee and Jae-Dong Byun

Division of Materials Science, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

(Received July 29, 2000)

초 록

$Sr_{(1-x)}Ca_xTiO_3:Pr^{3+},Ga^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1$) 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼과 분광 반사율을 조사하여 발광 메커니즘을 규명하고자 하였다. 발광 스펙트럼에서는 611~614 nm 사이에서 peak을 가지는 하나의 적색 발광 밴드가 관찰되었으며, 조성에 따라 발광 밴드의 모양이 달랐다. 이는 조성에 따른 모체의 결정 구조 변화 때문으로 생각된다. 여기 스펙트럼 끝단과 분광 반사율 스펙트럼의 흡수단은 서로 일치하였으며, 이 결과로부터 모체에 흡수된 에너지가 Pr^{3+} 에 전달되어 적색광을 방출하는 것이 주된 메커니즘으로 생각된다. 한편, 1200°C에서 4시간동안 열처리하여 합성한 $Sr_{0.4}Ca_{0.6}TiO_3:(0.1 \text{ mol}\%)Pr^{3+}, (0.2 \text{ mol}\%)Ga^{3+}$ 는 우수한 색순도와 휘도를 나타내었다.

ABSTRACT

The luminescence mechanism of $Sr_{(1-x)}Ca_xTiO_3:Pr^{3+},Ga^{3+}$ powder was investigated by studying the luminescence and diffuse reflectance characteristics. Emission spectra of $Sr_{(1-x)}Ca_xTiO_3:Pr^{3+},Ga^{3+}$ phosphor showed one red emission band peaking at 611~614 nm. The shapes of emission band varied slightly with the composition and this is attributed to the varying host crystal structure. The band edge of excitation spectra was very similar to the absorption edge of reflectance spectra. As x increased, both edges shifted to shorter wavelength. For the experimental result, it is considered that the excitation energy is absorbed by the host lattice, and subsequently transferred to Pr ion which gives its own characteristic red emission. $Sr_{0.4}Ca_{0.6}TiO_3:(0.1 \text{ mol}\%)Pr^{3+}, (0.2 \text{ mol}\%)Ga^{3+}$ phosphor calcined at 1200°C for 4 hs showed the highest brightness and the best color purity.

Key words : SrCaTiO₃, Phosphor, Luminescence, Reflectance, Energy transfer

1. 서 론

근래에 산화물 형광체에 다시 관심이 쏠리고 있는 것은 고진공에서 구동 시 황화물계 형광체 보다 화학적 안정성이 높고, 부식성 가스의 방출이 적기 때문에 Field Emission Display와 같은 저전압에의 응용에 유리한 형광체이기 때문이다.¹⁾

Pr이 도핑된 $SrTiO_3$ 와 $CaTiO_3$ 는 Pr^{3+} ion의 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 전이에 의한 적색 발광 밴드를 보인다.²⁻⁶⁾ $SrTiO_3:Pr$ 에 Ga^{3+} 또는 $Al^{7,8)}$ 을 첨가하거나, $CaTiO_3:Pr$ 에 1가 이온⁹⁾들을 첨가하여 적색발광 효율을 향상시키기 위한 방법도 연구되었다. 최근에는 Pr과 Ga이 도핑된 $SrTiO_3$ 단결정의 PL(Photo-luminescence) 특성에 관한 연구 결과로부터 Pr이 Ga과 함께 도핑 되면 각각이 서로 전하를 보상하는 역할을 하게 되어 $SrTiO_3$ 에서 Pr의 Sr 치환을 용이하게 한다는 것이 판명되었다.¹⁰⁾ 또한, Pr과 함께 도핑된 Ga은 결정 내에서 hole

trap center 역할을 하여 전자-정공 재결합 확률을 증가시켜 Pr의 적색 발광 효율을 높이는 데 중요한 역할을 한다는 것이 보고되었다.¹⁰⁾

$SrTiO_3:Pr^{3+}$ 의 여기 스펙트럼에서 끝단의 파장이 390 nm 인 모체의 충만대에서 전도대로의 여기 밴드와 Pr의 기저준위인 3H_4 준위로부터 $^3P_j(j=0,1,2,3)$ 준위의 여기밴드를 관찰할 수 있었다. 그러나 $CaTiO_3:Pr$ 의 여기 스펙트럼은 $SrTiO_3:Pr$ 의 여기 스펙트럼과 달리 모체의 충만대에서 전도대로의 여기 밴드의 끝단이 360 nm에서 관찰되었고, 파장 380 nm 근방에서 작은 밴드가 관찰되었다. 이 380 nm 근방의 작은 밴드는 Pr의 $4f_3 \rightarrow 4f_25d^1$ 전이에 의한 것으로 해석하였다.⁹⁾ 위의 두 형광체의 발광 밴드의 peak 파장은 613 nm 정도로 위치는 거의 차이가 없었으며, 모양이 약간 다르다는 것을 알 수 있었다. 이러한 발광밴드 모양의 차이는 $SrTiO_3$ 와 $CaTiO_3$ 의 결정구조가 다르기 때문이고, 여기 밴드 끝단의 파장이 달라지는 것은 $SrTiO_3$ 와 $CaTiO_3$ 의 격

자 상수가 다르기 때문인 것으로 생각된다.

한편, SrTiO₃와 CaTiO₃의 고용체인 Sr_(1-x)Ca_xTiO₃(0 ≤ x ≤ 1.0)의 결정구조는 x가 증가함에 따라 순차적으로 Cubic에서 Tetragonal, Nearly cubic, Rhombohedral, Orthorhombic 순으로 변화한다¹¹⁾고 하였으나, 다른 연구자들은 x가 증가함에 따라 tetragonal, nearly cubic, 및 rhombohedral을 거치지 않고 cubic에서 orthorhombic으로 서서히 변화해 간다고 하였다.^{12,13)} 또한 Sr_(1-x)Ca_xTiO₃(0 ≤ x ≤ 1.0)의 격자상수와 cell volume 그리고 Ti-O 결합길이는 x에 따라 거의 직선적으로 감소하는 것으로 알려져 있다.^{12,13)}

본 연구에서는 SrTiO₃-CaTiO₃ 고용체에 Pr을 도핑하여 고용체의 조성변화와 발광특성과의 관계를 조사하여 높은 발광효율을 갖는 형광체를 얻고, 아울러 Pr 이온의 여기 에너지가 주로 어디에서 기인하는지 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 원료는 Strem chemical사의 CaCO₃ (99.9995%), TiO₂(99.999%), Aldrich chemical사의 SrCO₃ (99.994%), PrCl₃(H₂O)₇(99.99%)와 GaCl₃(99.99%)이다. 마이크로 전자 저울을 사용하여 ±0.1 mg의 오차범위까지 원료를 평량하여 조성이 Stoichiometric Sr_(1-x)Ca_xTiO₃(0 ≤ x ≤ 1.0)가 되도록 하고 여기에 원하는 양의 Pr과 Ga를 첨가하였다. 평량한 원료 분말은 유발에 넣어 에탄올 중에서 4시간 이상 혼합 및 분쇄한 후 충분히 건조시켰다. 건조된 시료를 Alumina crucible에 담아서 1150~1400°C 온도에서 4시간동안 열처리하여 형광체를 합성하였다.

합성된 형광체 분말의 X선 회절 분석에는 D/Max-Rc (Rigaku사)를 사용하였고, photoluminescence(PL)는 Aminco-Bowman Luminescence Spectrometer를 사용하여 얻었다. Cathodoluminescence(CL)는 여러 시료를 장착할 수 있는 홀더에 형광시료를 담아 10⁻⁷ Torr의 고진공 상태를 만든 후 상온에서 CL spectrometer를 사용하여 행하였다. 형광체의 분광 반사 스펙트럼은 CARY/5E UV-VIS-NIR Spectrophotometer를 사용하여 얻었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1150°C에서 4시간 열처리하여 합성한 Sr_(1-x)Ca_xTiO₃:(0.1 mol%)Pr³⁺, (0.2 mol%)Ga³⁺(0 ≤ x ≤ 1.0) 형광체의 XRD 분석 결과이다. 양끝 조성인 CaTiO₃:(0.1 mol%)Pr³⁺, (0.2 mol%) Ga³⁺와 SrTiO₃:(0.1 mol%)Pr³⁺, (0.2 mol%)Ga³⁺의 X선 회절 피크는 JCPDS카드(각각 No.08-0091, 05-0634)의 Orthorhombic-perovskite 구조인 CaTiO₃와 Cubic-perovskite 구조인 SrTiO₃와 각각 일치하였다. 0 < x < 1인 조성 범위에서는 고용체를 형성하였고, x가 증가함에 따라 주 peak들이 오른쪽으로 이동하였다. 이것은 크기

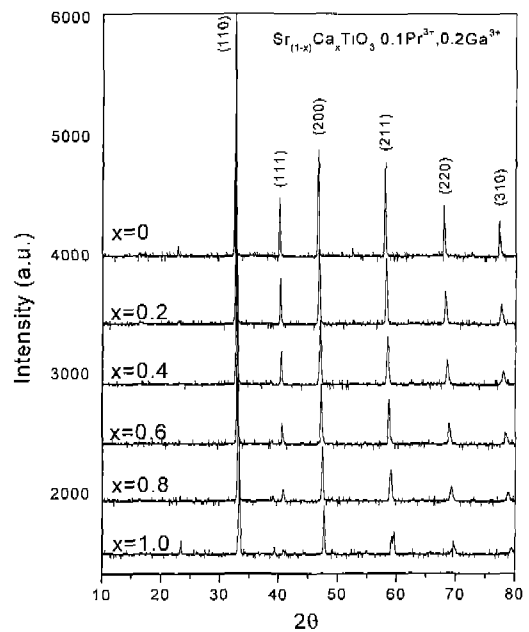


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Sr_(1-x)Ca_xTiO₃:(0.1 mol%) Pr³⁺, (0.2 mol%)Ga³⁺(0 ≤ x ≤ 1.0) calcined at 1150°C for 4 h.

가 작은 Ca이 Sr을 치환하면서 격자가 수축하기 때문으로 생각된다. 본 실험에서는 격자 상수를 결정하려는 시도는 없었으나, 다른 연구 결과^{11,12)}에 따르면, x가 증가함에 따라 격자 상수와 격자 부피가 직선적으로 감소하였다. 한편 본 실험에서 합성한 모든 시료에 첨가된 Pr³⁺와 Ga³⁺의 양은 각각 0.1 mol%와 0.2 mol% 이하로 낮기 때문에 이들은 SrTiO₃와 CaTiO₃의 결정구조에 영향을 미치지 않고, 이차상도 형성하지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 1150°C에서 4시간 열처리하여 합성한 Sr_(1-x)

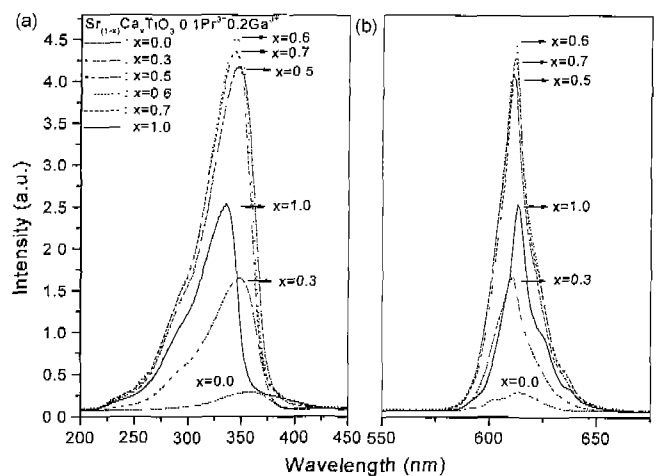


Fig. 2. (a) Excitation and (b) emission spectra of the Photoluminescence of Sr_(1-x)Ca_xTiO₃:Pr³⁺,Ga³⁺(0 ≤ x ≤ 1.0) calcined at 1150°C for 4 h.

Ca_xTiO₃:(0.1 mol%)Pr³⁺, (0.2 mol%)Ga³⁺(0≤x≤1.0) 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼이다. 모든 조성에서 611~614 nm에서 peak를 가지는 하나의 발광 밴드가 관찰되었다. 발광 밴드의 peak는 x에 따라 변화가 없었으나 밴드의 모양은 x에 따라 약간 달랐다. 발광세기도 조성에 따라 다소 차이가 있었으며, x=0.6 근방에서 최대치를 보였다. 발광 밴드의 intensity가 조성에 따라 차이를 보이는 이유는 모체의 결정 구조가 변함에 따라 activator인 Pr³⁺이온주위의 Crystal field도 달라져서 Pr³⁺ 이온의 에너지 준위에 영향을 미쳤기 때문으로 추정된다. 즉, Sr_(1-x)Ca_xTiO₃:Pr³⁺,Ga³⁺(0≤x≤1.0)의 결정 구조가 0≤x≤0.2에서 Cubic이고, x≥0.2에서는 x가 증가함에 따라 Tetragonal, Nearly cubic, Rhombohedral, Orthorhombic 순으로 바뀌어 가기 때문이다.¹¹⁾

x=0.6 근방에서 가장 높은 세기의 발광 밴드가 관찰된 이유는 다음과 같은 두 요인에 의한 것으로 생각된다. 첫 번째 요인은 crystal field에 의한 ¹D₂→³H₄ transition probability의 증가이다. 즉, Pr 이온의 적색 발광은 Pr 이온의 ⁴f₃ inner shell transition(¹D₂→³H₄)에 의해 일어나며, 이 transition은 parity selection rule에 의해 forbidden transition이다. 그러나 Pr 이온이 inversion symmetry가 없는 자리에 있으면 parity selection rule이 relaxation 되어 transition probability가 증가한다. 따라서 본 실험에서 host가 가질 수 있는 여러 구조 중 가장 inversion symmetry가 없는 rhombohedral (x=0.6) 구조일 때 transition probability가 가장 높고, 따라서 발광 세기가 가장 높을 것으로 생각할 수 있다.

다른 하나는 x에 따른 격자상수의 변화로 결정내의 발광 center, Pr 이온의 solubility의 변화에 기인한 것으로 생각된다. 일반적으로 Host 이온과 다른 종류의 이온이 host ion을 치환하여 결정체 내로 용해될 때, 그 용해도는 두 이온들간의 이온반경과 charge의 차이에 의해 결정되고, 그 차이가 작을수록 치환하는데 필요한 energy가 낮아진다.¹⁴⁾

Sr_{1-x}Ca_xTiO₃에서 A site의 평균 반경은 x에 따라서 1.26 Å(Sr²⁺)에서 1.06 Å(Ca²⁺)까지 변화하며, x=0.6에서는 그 값이 대략 1.14 Å으로, Pr³⁺(1.16 Å)의 이온반경과 매우 유사한 값을 갖는다. 따라서, x=0.6 근방에서 Sr_{1-x}Ca_xTiO₃으로의 Pr ion의 solubility가 가장 높아서 같은 양의 dopant를 첨가하였을 때 결정내의 실제 dopant의 농도는 x=0.6에서 가장 높을 것으로 추정할 수 있다. 이에 따라 x=0.6에서 Pr 이온에 의한 red emission band의 intensity가 가장 높게 관찰된 것으로 생각된다.

한편 여기 스펙트럼에서는 모든 조성에서 큰 폭의 여기 밴드가 관찰 되었으며, 양 끝 조성인 SrTiO₃:(0.1 mol%)Pr³⁺, (0.2 mol%)Ga³⁺와 CaTiO₃:(0.1 mol%)Pr³⁺, (0.2 mol%)Ga³⁺의 peak 파장은 각각 357 nm와 335 nm였고, x가 증가함에 따라 여기 밴드의 끝단이 단파장 쪽으로 이동해 가는 것이 관찰되었다.

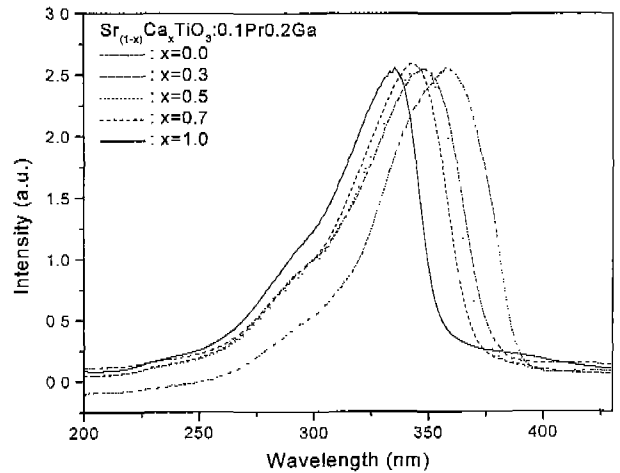


Fig. 3. Normalized PL excitation spectra of Sr_(1-x)Ca_xTiO₃:(0.1 mol%)Pr³⁺, (0.2 mol%)Ga³⁺ (0 ≤ x ≤ 1.0) calcined at 1150°C for 4 h.

Fig. 3은 x에 따른 여기밴드 끝단의 변화를 좀 더 자세히 관찰하기 위해 Fig. 2의 여기 스펙트럼의 세기의 최대치가 같아지도록 다시 plot 한 그래프이다. x가 증가할수록 여기 밴드 끝단이 단파장 쪽으로 이동하는 것을 명확히 관찰할 수 있었다. 여기 스펙트럼 끝단에서 기울기가 가장 큰 곳에서 연장선을 그어 Base line과 만나는 점의 파장과 에너지를 구하였다. x=0인 SrTiO₃:(0.1 mol%)Pr³⁺, (0.2 mol%)Ga³⁺의 여기 스펙트럼 끝단의 에너지는 3.2 eV였으며, x가 증가함에 따라 x=1.0인 CaTiO₃:(0.1 mol%)Pr³⁺, (0.2 mol%)Ga³⁺의 여기 스펙트럼 끝단의 에너지인 3.4 eV로 직선적으로 변화해 가는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 Sr 보다 크기가 작은 Ca의 양이 증가할수록 격자가 수축하여 모체의 밴드갭 에너지가 증가하기 때문으로 추정된다.^{15,16)}

Fig. 4는 1400°C에서 4시간 동안 열처리하여 합성한 Sr_(1-x)

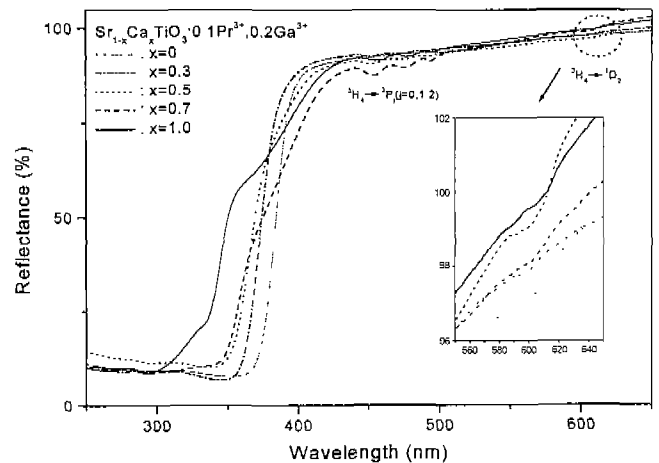


Fig. 4. Reflectance spectra of Sr_(1-x)Ca_xTiO₃:(0.1 mol%)Pr³⁺, (0.2 mol%)Ga³⁺ (0 ≤ x ≤ 1.0) at room temperature.

$\text{Ca}_x\text{TiO}_3:(0.1 \text{ mol}\%)\text{Pr}^{3+}, (0.2 \text{ mol}\%)\text{Ga}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 형광체의 분광 반사율 측정 결과이다. 420 nm 이상의 파장 영역에서는 모든 시료에서 x 와 무관하게 Pr^{3+} 의 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_j(j=0,1,2)$ 의 한 흡수 peak이 430~510 nm에서 관찰되었고, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 에 의한 흡수가 600~630 nm에서 나타났다. 또한 x 가 증가함에 따라 흡수단이 단파장 쪽으로 이동해 가는 것이 관찰되었다. 또 한편으로는 $x \geq 0.7$ 일 때 380 nm 부근에서 흡수가 일어 나는 것이 관찰되었다. 이와 유사한 결과를 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 에서 관찰되었음이 보고된바있으며, 이를 Pr 이온의 $^4f_3 \rightarrow 4f_25d_1$ 전이에 의한 것으로 해석하였다.⁹⁾ 이를 확인하기 위하여 순수한 $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$)를 합성하여 분광반사율을 측정 한 후 Pr이 도핑된 경우와 비교하였다.

Fig. 5는 1400°C에서 4시간 열처리하여 합성한 $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$)의 분광반사율 측정 결과이다. 이 결과를 Fig. 4와 비교해보면, Fig. 4에서 $x \geq 0.7$ 이고 Pr이 도핑된 시편에서 나타났던 380 nm 근방의 흡수는 여기서 관찰되지 않았다. 따라서 Fig. 4에서 관찰된 380 nm 부근의 흡수는 Pr 이온의 $^4f_3 \rightarrow 4f_25d_1$ 전이에 의해 생기는 것으로 추정된다. 한편, Fig. 2의 여기 스펙트럼에서는 380 nm 부근에서 여기 밴드가 관찰되지 않는 것으로 보아 $^4f_3 \rightarrow 4f_25d_1$ 전이에 의한 흡수는 적색 발광에 미치는 효율이 매우 낮은 것으로 생각된다. 또한, Fig. 3의 여기 스펙트럼 끝단과 유사하게 분광반사율 스펙트럼의 흡수단이 x 가 증가함에 따라 단파장 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있었고, 흡수단의 에너지를 외삽법으로 구한 결과, $x=0$ 인 SrTiO_3 의 흡수단의 에너지, 즉 밴드갭 에너지는 3.2 eV였으며, x 가 증가할수록 $x=1.0$ 인 CaTiO_3 의 밴드갭 에너지인 3.4 eV로 직선적으로 바뀌었다. 이 결과는 여기 스펙트럼에서 관찰된 결과와 잘 일치하였다. 이를 통해 여기 스펙트럼에서 여기 밴드의 끝단이 이동하는 것은 모체의 격자 상수 변화에 따른 밴드갭 에너지 변화 때문이라는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서

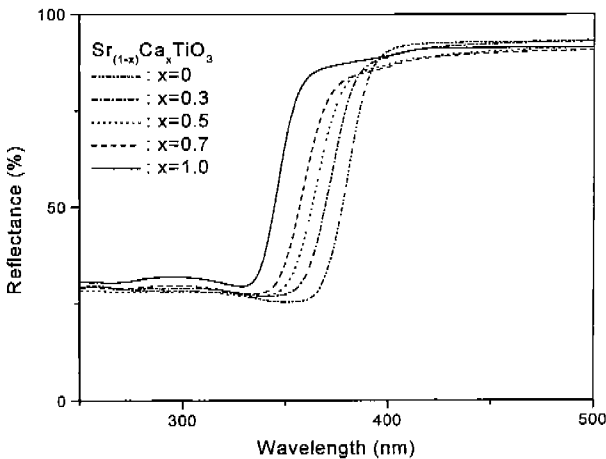


Fig. 5. Reflectance spectra of $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) at room temperature.

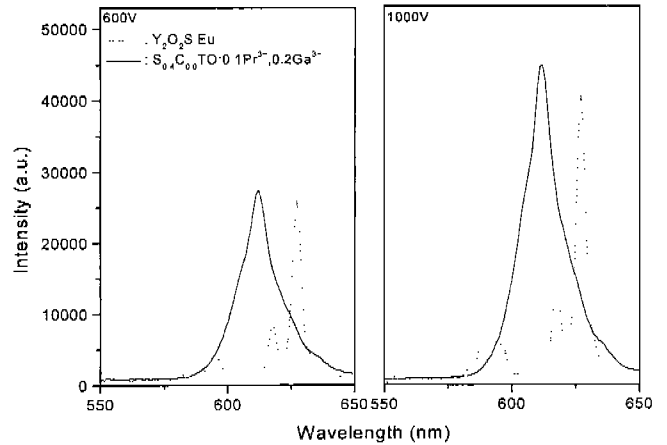


Fig. 6. CL spectra of $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{TiO}_3:(0.1 \text{ mol}\%)\text{Pr}^{3+}, (0.2 \text{ mol}\%)\text{Ga}^{3+}$ calcined at 1200°C for 4 h and $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ (CRT phosphor) at 600 V and 1000 V.

Fig. 2의 여기 스펙트럼은 모체의 충만대에서 전도대로의 여기에 의한 것임을 확인할 수 있고, 이것은 Pr 이온을 여기시키는 에너지가 주로 모체흡수에 의한 것이라는 것을 의미한다.

Fig. 4에서 $x < 0.7$ 인 경우에 380 nm 부근의 흡수가 관찰되지 않는 것은 모체의 밴드갭 에너지가 작아져 모체에 의한 흡수와 $^4f_3 \rightarrow 4f_25d_1$ 전이에 의한 흡수가 겹치기 때문으로 생각할 수 있다.

Fig. 6는 1200°C에서 4시간 동안 열처리하여 합성한 $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{TiO}_3:(0.1 \text{ mol}\%)\text{Pr}^{3+}, (0.2 \text{ mol}\%)\text{Ga}^{3+}$ 형광체의 CL 특성을 CRT 상용 형광체인 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 와 비교한 것이다. $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{TiO}_3:(0.1 \text{ mol}\%)\text{Pr}^{3+}, (0.2 \text{ mol}\%)\text{Ga}^{3+}$ 형광체의 색좌표는 (0.662, 0.336)였고, 휘도와 색순도 면에서 우수한 특성을 보였다.

4. 결 론

$\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ 분말의 조성비에 따른 발광 특성과 분광 반사율의 변화를 조사하여 Pr 이온의 여기 에너지가 주로 어디에서 기인하는지 규명하고, 높은 발광효율을 갖는 형광체를 얻고자 하였다.

$\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ 의 발광 스펙트럼에서는 611~614 nm에서 peak을 가지는 하나의 적색 발광 밴드가 관찰되었다. 이 발광 밴드의 모양은 조성비, x 에 따라 조금 달랐으며, 이는 x 에 따라 모체의 결정구조가 달라져서 activator인 Pr^{3+} 주위의 crystal field가 변하였기 때문으로 추정된다.

또한 이 형광체의 여기 스펙트럼 끝단과 분광 스펙트럼의 흡수단은 서로 일치하였으며, x 가 증가함에 따라 370 nm에서 340 nm로 이동하였다. 이 결과로부터, 적색 발광에 필요한 에너지를 모체가 흡수하여, Pr^{3+} 에 전달하는 것으로 생각된다.

한편, 1200°C에서 4시간 동안 열처리하여 합성한 Sr_{0.4}Ca_{0.6}TiO₃:(0.1 mol%)Pr³⁺, (0.2 mol%)Ga³⁺ 형광체에서 가장 높은 PL 및 CL 휘도를 얻었으며, 색좌표는(0.662, 0.336)였다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 신소재 과제(1998-017-E00130)지원에 의해서 수행되었습니다.

REFERENCES

1. S. M. Jacobsen, "Phosphors for Full-color Low-voltage Field-emission Displays," *J. Soc. Inf. Disp.*, **4/4**, 331-35 (1996).
2. L. M. Rabkin and D. S. Konevskaya, "Thermoluminescence and Capture Levels in CaTiO₃:Pr," *Sov. Phys. Solid State*, **8**(3), 794 (1966).
3. M. A. Lee, S. Nahm, M. H. Kim and J. D. Byun, "Luminescence Characteristics of SrTiO₃:Pr³⁺,Ga³⁺ Phosphor," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **35**(7), 757 (1998).
4. 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) (1996).
5. A. M. Srivastava, D. A. Doughty and W. W. Beers, "Photon Cascade Luminescence of Pr³⁺ in LaMgB₅O₁₀," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(12), 4113-16 (1996).
6. A. Lorenzo, L. E. Bausa and J. G. Sole, "Optical Spectroscopy of Pr³⁺ Ions in LiNbO₃," *Phys. Rev. B* **51**(23), 16643-50 (1995).
7. S. Itoh, H. Toki, K. Tamura and F. Kataoka, "A New Red-emitting Phosphor, SrTiO₃:Pr³⁺, for Low-voltage Electron Excitation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(11), 6387-91 (1999).
8. S. Okamoto, H. Kobayashi and H. Yamamoto, "Effects of Al Addition on Photoluminescence Properties in Rare-earth Ion-doped SrTiO₃," *J. Electrochem. Soc.*, **147**(6), 2389-93 (2000).
9. P. T. Diallo, P. Boutinaud, R. Mamou and J. C. Cousseins, "Red Luminescence in Pr³⁺ Doped Calcium Titanates," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **160**, 255 (1997).
10. J. D. Byun, Y. J. Lee, B. Y. Jang, Y. M. Yu and K. S. Suh, "Photoluminescence Characteristics of SrTiO₃:Pr³⁺,Ga³⁺ Single Crystal," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **621**, Q4.6.1 (2000).
11. M. Mcquarrie, "Structural Behavior in the System (Ba,Ca, Sr)TiO₃ and Its Relation to Certain Dielectric Characteristics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**, 444 (1955).
12. M. Ceh, D. Kolar and L. Golic, "The Phase Diagram of CaTiO₃-SrTiO₃," *J. Sol. Stat. Chem.*, **68**, 68 (1987).
13. T. Hirata, K. Ishioke and M. Kitajima, "Vibrational Spectroscopy and X-ray Diffraction of Perovskite Compounds Sr_{1-x}M_xTiO₃ (M=Ca, Mg; 0 ≤ x ≤ 1)," *J. Solid State Chem.*, **124**, 353-59 (1996).
14. J. Crawford and P. Jacobs, "Point Defect Energies for Strontium Titanate," "A Pair-potentials Study," *J. Solid State Chem.*, **144**, 423-29 (1999).
15. V. M. Fridkin, *Ferroelectric Semiconductors*, Consultants Bureau, New York, 1980.
16. K. A. Hyeon, S. H. Byeon, J. C. Park, D. K. Kim and K. S. Suh, "Highly Enhanced Photoluminescence of SrTiO₃:Pr by Substitution of (Li_{0.5}, La_{0.5}) Pair for Sr," *Solid State Commun.*, **115**, 99-104 (2000).