

SrTiO₃:Pr³⁺,Ga³⁺의 발광특성

변재동[†] · 이용제 · 장보운 · 이현덕 · 유영문* · 류선윤**

고려대학교 재료공학과

*한국화학연구소

**선문대학교 재료공학과

(2001년 2월 16일 접수; 2001년 6월 9일 승인)

Photoluminescence of SrTiO₃:Pr³⁺,Ga³⁺

Jae-Dong Byun[†], Yong-Jei Lee, Bo-Yun Jang, Hyun-Deok Lee, Young-Moon Yu* and Sun-Youn Ryou**

Department of Material Science, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-343, Korea

**Department of Material Science and Engineering, Sun Moon University, Choongnam 336-840, Korea

(Received February 16, 2001; Accepted June 9, 2001)

초 록

SrTiO₃에 Pr³⁺ 이온, 또는 Pr³⁺ 이온과 Ga³⁺ 이온을 첨가하여 합성한 형광체와 floating zone method로 성장시킨 단결정의 PL 특성을 조사하였다. 분말 형광체와 단결정에서 모두 Ga³⁺ 이온이 함께 첨가되었을 때 적색 발광 세기가 크게 증가하였다. XRF(X-Ray Fluorescence) 측정결과 Ga³⁺ 이온이 함께 첨가되었을 때 SrTiO₃ 결정 격자내의 Pr³⁺ 이온의 농도가 증가하였다. Ga³⁺ 이온이 함께 첨가되었을 때 적색 발광 세기가 증가하는 것은 첨가된 Ga³⁺ 이온이 결정내 발광 center인 Pr³⁺ 이온의 농도를 증가시켰기 때문이며, 또한 Ga³⁺ 이온이 hole trap center로 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

ABSTRACT

SrTiO₃ powder phosphors doped with Pr³⁺ or Pr³⁺ and Ga³⁺ were synthesized and the SrTiO₃ single crystals of the same compositions were grown by a standard floating zone method and their optical properties were investigated. In both the powder phosphors and single crystals, the addition of Ga in Pr-activated SrTiO₃ resulted in a considerable enhancement of the red emission band. The XRF(X-Ray Fluorescence) spectroscopy showed that the Pr³⁺ ions dissolved in the SrTiO₃ lattice has increased when Ga³⁺ was codoped. The enhancement of red emission intensity by Ga³⁺ codoping is attributed to the increased solubility of Pr³⁺ ions and the hole trapping effect of Ga³⁺ ions.

Key words : SrTiO₃, Phosphor, Single crystal, Luminescence, XRF

1. 서 론

Pr activated 형광체는 모체에 따라 자외선 또는 음극선 조사시 청색 혹은 적색 발광을 한다고 알려져 있다. Pr³⁺ 이온이 도핑된 SrTiO₃와 CaTiO₃는 Pr³⁺ 이온의 ¹D₂→³H₄ 전이에 의한 적색 발광 밴드를 보인다. SrTiO₃:Pr³⁺에 Ga³⁺ 또는 Al³⁺을 첨가하거나, CaTiO₃:Pr³⁺에 1가 이온들을 첨가하여 적색발광 효율을 향상시키기 위한 방법도 연구되었다.¹⁻³⁾ 높은 발광 효율 때문에 SrTiO₃:Pr³⁺,Ga³⁺는 field emission display와 같은 저전압에의 응용에 유리한 형광체이다.⁴⁾ 그러나 Ga³⁺ 또는 Al³⁺이 첨가되어 발광 효율이 증가하는 것을 설명하기 위한 메커니즘은 확실히 규명되지 않

았다. 이것은 SrTiO₃ 결정 격자 내로 Pr³⁺ 이온이 용해될 때, Ga³⁺ 또는 Al³⁺의 효과에 관한 정보가 부족하기 때문이다. 실제로 응용되는 형광체는 미세한 크기의 분말 형광체이기 때문에 단결정 형광체를 만들고 연구하려는 시도는 거의 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 SrTiO₃ 결정 격자내로 Pr³⁺ 이온이 용해될 때 Ga³⁺ 이온이 어떠한 역할을 하는지, 그리고 단결정의 발광 특성에 Ga³⁺ 이온이 어떠한 영향을 미치는지 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

분말 형광체를 합성하기 위해 사용한 원료는 SrCO₃ (99.994%), TiO₂(99.999%), PrCl₃(H₂O)₇(99.99%)와 Ga₂O₃ (99.999%)이다. 마이크로 전자 저울을 사용하여 ±0.1 mg의

[†]Corresponding author : jadbyun@korea.ac.kr

오차범위까지 원료를 평량하여 조성이 SrTiO_3 가 되도록 하고 여기에 원하는 양의 Pr^{3+} 과 Ga^{3+} 을 첨가하였다. 평량한 원료 분말은 유발에 넣어 에탄올 중에서 4시간 이상 혼합 및 분쇄한 후 충분히 건조시켰다. 건조된 시료를 alumina crucible에 담아서 1200°C 온도에서 4시간동안 열처리하여 형광체를 합성하였다.

순수한 SrTiO_3 단결정과 Pr^{3+} 이온이 doping된 SrTiO_3 단결정, 그리고 Pr^{3+} 이온과 Ga^{3+} 이온이 doping된 SrTiO_3 단결정을 floating zone method를 사용하여 성장시켰다. 순도 99.99%의 SrCO_3 과 TiO_2 , dopant로는 Pr_6O_{11} 과 Ga_2O_3 을 출발물질로 하여, mixed oxide technique으로 feed rod를 준비하였다. 원료분말은 SrTiO_3 이 만들어지도록 평량하여, 유발에 넣어 충분히 간 후, 1200°C 에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 분말을 12시간 동안 ball milling 한 후, 원통형 막대 모양으로 press 하였다. Press 한 시편을 1500 kgf/cm^2 의 압력으로 CIP(Cold Isostatic Press)하여, 1200°C 에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 rod를 절정 성장 기구에 장착하였다. Feed와 seed shaft는 각각 20 rpm의 속도로 서로 반대방향으로 회전하도록 하였으며, zone traveling rate는 15 mm/h 였다. 성장된 단결정 rod는 약 1 mm 두께의 disc 모양으로 잘랐고 finer diamond abrasive를 사용하여 경면이 될 때까지 polishing 하였다.

단결정 disc의 dopant 농도는 X-Ray Fluorescence(XRF) spectroscopy로 측정하였다. Optical absorption 및 luminescence는 Cary 5 double-beam spectrophotometer와 Aminco Bowman luminescence spectrometer로 각각 측정하였다. Luminescence 측정 시 흠뻑하는 여기 및 발광 beam이 최대의 세기를 갖고, scattering이 최소로 일어나는 각도로 위치

시켰다. 발광 스펙트럼은 여기 파장과 세기를 고정시켜서 형광체에 입사시킨 후에 형광체에서 방출되어 나오는 발광 파장의 세기를 $400\sim 800 \text{ nm}$ 범위에서 측정하여 얻었다. 여기 스펙트럼은 $220\sim 500 \text{ nm}$ 범위에 걸친 여기 파장을 형광체에 입사시키면서 고정된 emission monochromator를 통해 나오는 여기 파에 의한 발광세기 측정하여 얻었다. 여기파의 second-order rayleigh scattering을 제거하기 위해 attenuator를 사용하였으며, monochromator에는 4 mm의 폭을 가진 slit을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1200°C 에서 4시간동안 열처리하여 합성한 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ 의 PL 여기 및 발광 스펙트럼이다. Pr^{3+} 이온만 첨가된 시료는 Pr^{3+} 이온의 양이 증가함에 따른 발광세기의 변화가 거의 없었다. 그러나 Ga^{3+} 이온이 함께 첨가된 시료에서는 발광세기가 크게 증가하였으며, 발광세기가 Pr^{3+} 이온 양에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이와 유사한 결과는 여러 번 관찰된 바 있으며,¹⁾ Pr^{3+} 이온과 Al^{3+} 이온이 함께 첨가된 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ 에서도 관찰된 바 있다.²⁾ Al^{3+} 이온 첨가에 따른 발광세기의 증가를 SrTiO_3 의 결정성 향상 때문으로 해석한 바 있으나,²⁾ 단지 결정성 향상에 의해 발광세기가 크게 증가한다고는 생각되지 않는다. 이보다는 첨가된 Ga^{3+} 이온 또는 Al^{3+} 이온이 SrTiO_3 내의 Pr^{3+} 이온의 용해도를 증가시켜 SrTiO_3 내의 Pr^{3+} 이온의 농도를 증가시키거나, Ga^{3+} 이온과 Al^{3+} 이온이 발광 메커니즘에 직접 영향을 미치기 때문으로 생각된다.

Ga^{3+} 이온의 첨가가 Pr^{3+} 이온의 농도에 어떠한 영향을

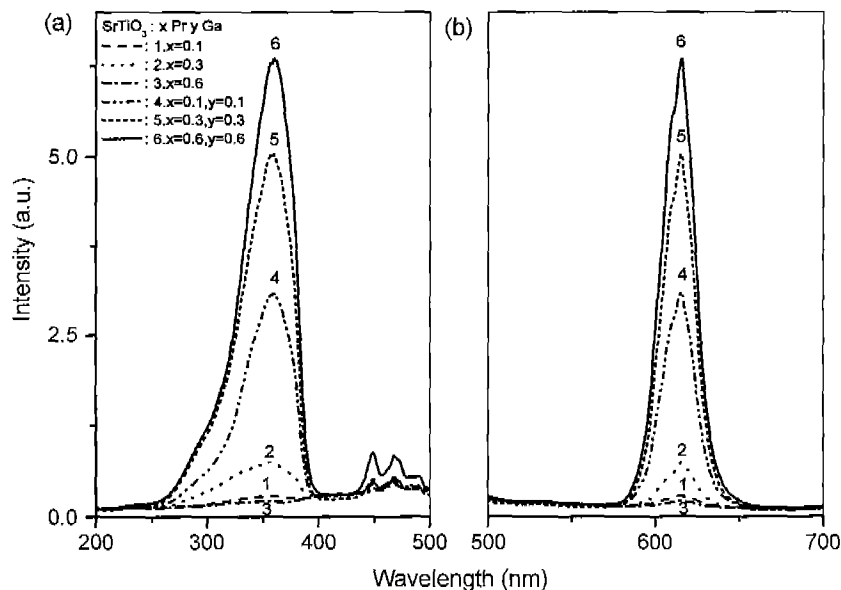


Fig. 1. (a) excitation and (b) emission spectra of $\text{SrTiO}_3:(x \text{ mol}\%) \text{Pr}^{3+}, (y \text{ mol}\%) \text{Ga}^{3+}$ calcined at 1200°C for 4 h. (1. $x=0.1$, 2. $x=0.3$, 3. $x=0.6$, 4. $x=0.1, y=0.1$, 5. $x=0.3, y=0.3$, 6. $x=0.6, y=0.6$).

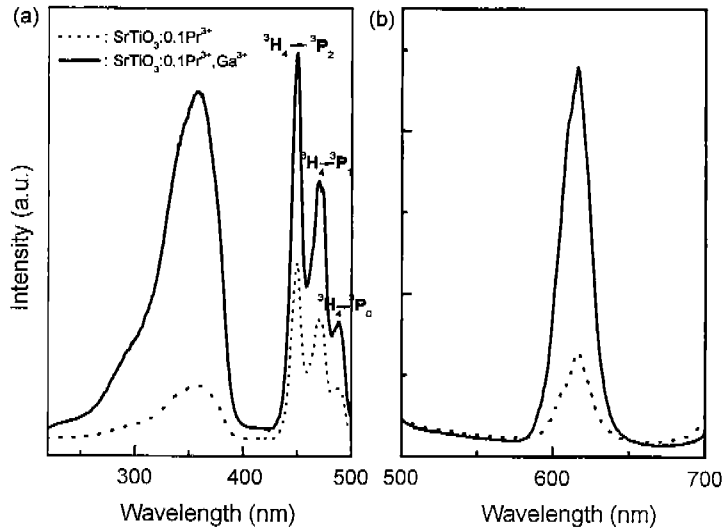


Fig. 2. (a) excitation and (b) emission spectra of SrTiO₃:(0.1 mol%) Pr³⁺ and SrTiO₃:(0.1 mol%) Pr³⁺, (0.1 mol%) Ga³⁺ single crystals.

미치는지 이해하기 위해서는 SrTiO₃:Pr³⁺,Ga³⁺ 분말 형광체의 결정 내 dopant의 농도를 알아야한다. 이를 위해서 Pr³⁺ 이온만 첨가되거나 Ga³⁺ 이온이 함께 첨가된 SrTiO₃ 단결정을 제조하여 결정내 Pr³⁺ 이온의 농도와 Ga³⁺ 이온의 농도를 측정하였고, 발광특성과 dopant 농도와의 관계를 조사하였다.

Fig. 2는 Pr³⁺ 이온만 첨가한 SrTiO₃ 단결정과 Ga³⁺ 이온이 함께 첨가된 SrTiO₃ 단결정의 여기 및 발광 스펙트럼이다. 여기 및 발광 스펙트럼의 모양은 SrTiO₃:Pr³⁺,Ga³⁺ 분말 형광체에서 관찰된 것과 잘 일치하였다.^{1,2)} Pr³⁺ 이온이 0.3 mol%이상 첨가된 시편에서는 어떠한 PL도 관찰되지 않

았다. 이러한 시편들의 비발광성은 Ti³⁺ 또는 free carrier 때문인 것으로 추정된다. 이러한 시편들은 넓은 파장 영역에 걸친 흡수 때문에 검푸른 색깔을 띠고, 이것은 발광을 감소⁷⁾시키는 역할을 하는 Ti³⁺ 이온⁶⁾ 또는 free carrier⁵⁾가 존재한다는 것을 의미한다. Pr³⁺ 이온이 0.3 mol% 이상 첨가된 단결정에서 적색발광을 관찰할 수 없는 이유와 Pr³⁺ 이온의 여기 에너지가 주로 어디에서 기인하는지 확인하기 위해 흡수율을 측정하였다.

Fig. 3는 순수한 SrTiO₃과 dopant가 첨가된 SrTiO₃의 흡수 스펙트럼이다. 흡수단은 400 nm(3.2 eV) 부근에서 관찰되었다. 또한 600 nm 이상에서는 파장이 증가함에 따라 흡

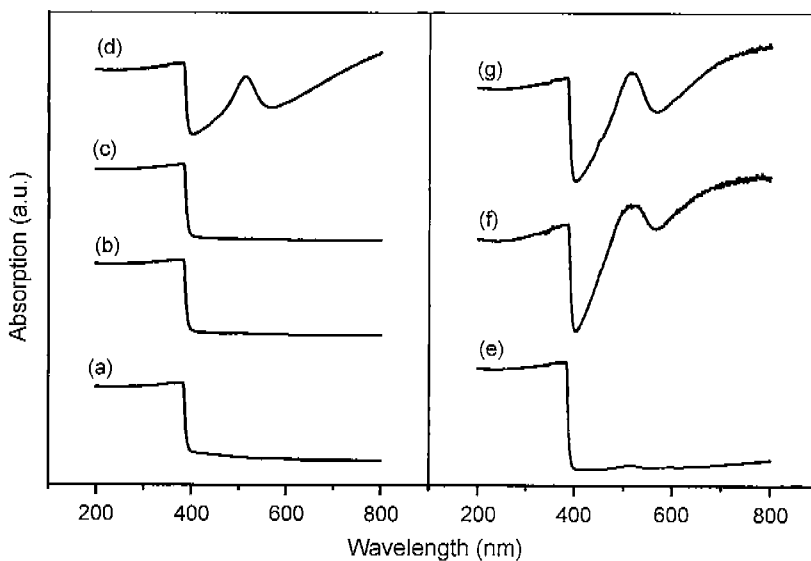


Fig. 3. Absorption spectra of (a) SrTiO₃, (b) SrTiO₃:(0.1 mol%) Pr³⁺, (b) SrTiO₃:(0.1 mol%) Pr³⁺, (c) SrTiO₃:(0.3 mol%) Pr³⁺, (d) SrTiO₃:(0.6 mol%) Pr³⁺, (e) SrTiO₃:(0.1 mol%) Pr³⁺, (0.1 mol%) Ga³⁺, (f) SrTiO₃:(0.3 mol%) Pr³⁺, (0.3 mol%) Ga³⁺, (g) SrTiO₃:(0.6 mol%) Pr³⁺, (0.6 mol%) Ga³⁺ single crystals.

수율이 증가하였고, 많은 양의 dopant가 첨가된 시편(Pr^{3+} 이온과 Ga^{3+} 이온이 각각 0.3 mol% 첨가된 시편을 제외하고)에서는 510 nm(2.4 eV) 부근에서 흡수 밴드가 관찰되었다. 이와 유사한 흡수 스펙트럼이 환원시킨 SrTiO_3 에서 관찰된 바 있다.⁵⁾ 이러한 흡수 밴드의 원인은 아직도 확실히 밝혀지지 않았으나, oxygen vacancy, 즉 F1 center와 같은 곳에 trapping 되어있는 전자의 여기 때문인 것으로 추정된다.⁵⁾ 또한 흡수 스펙트럼과 여기 스펙트럼을 비교해 보면, 여기 밴드는 모체의 층만대에서 전도대로의 여기 때문인 것으로 결론지을 수 있다.^{8,9)}

Pr^{3+} 이온의 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 전이에 따른 적색발광밴드에 대한 여기 스펙트럼(Fig. 2(a))은 끝단의 파장이 약 400 nm인 폭 넓은 밴드와 440과 500 nm 사이의 몇 개의 peak들로 구성되어 있다. 이러한 peak들은 그림에 표시되어있는 바와 같이 Pr^{3+} 이온의 4f shell 내부 에너지 준위 사이의 전이에 의한 흡수 때문으로 추정된다. 여기 스펙트럼에서 관찰된 큰 폭의 여기 밴드는 저온에서 측정된 SrTiO_3 의 모체발광에 대한 여기 스펙트럼과 잘 일치하였다.^{8,9)} 여기 밴드의 끝단의 에너지를 외삽법으로 구한 결과 SrTiO_3 의 밴드갭 에너지와 매우 유사한 약 3.2 eV였다.

발광 스펙트럼(Fig. 2(b))은 615 nm에서 peak를 가지는 하나의 적색 발광 밴드로 구성되어 있다. 이때 여기 파장은 360 nm였다. $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ 분말 형광체의 경우와 마찬가지로, Pr^{3+} 이온과 Ga^{3+} 이온이 각각 0.1 mol%씩 함께 첨가된 단결정의 적색 발광 세기는 Pr^{3+} 이온만 첨가된 단결정의 약 20배였다. 앞에서 지적한 바와 같이 Al^{3+} 이온이 함께 doping되었을 때 발광 세기가 증가하는 현상을 결정성의 증가에 기인한다는 것으로 보고하였으나,²⁾ 본 연구에서는 단결정에서도 같은 효과가 관찰되었기 때문에 Al^{3+} 이온 또는 Ga^{3+} 이온에 의한 발광세기의 증가는 결정성의 증가로 해석할 수 없다.

Ga^{3+} 이온이 함께 첨가되었을 때 단결정 내 Pr^{3+} 이온의 농도 변화를 측정하기 위해 XRF(X-Ray Fluorescence)를 측정하였다.

단결정 성장을 위해 출발물질에 넣어준 Pr^{3+} 이온과 Ga^{3+} 이온의 농도와 XRF로 측정된 단결정 내의 Pr^{3+} 이온과 Ga^{3+} 이온의 농도를 Table 1에 정리해 놓았다. Table 1에 나타나있는 결과로부터 SrTiO_3 결정격자내의 Pr^{3+} 과 Ga^{3+} 이온의 양이 출발물질에 넣어준 양보다 적다는 것과, Ga^{3+} 이온이 함께 첨가되었을 때 결정격자 내 Pr^{3+} 이온의 농도가 증가한다는 것을 알 수 있다. Sr^{2+} , Ti^{4+} , Pr^{3+} 그리고 Ga^{3+} 의 이온반경을 비교해 보면 Pr^{3+} 과 Ga^{3+} 이온은 각각 Sr^{2+} 자리와 Ti^{4+} 자리를 차지하게 된다. 따라서 Ga^{3+} 이온이 함께 첨가되었을 때 결정 내 Pr^{3+} 이온 농도가 증가하는 것은 Ga^{3+} 이온이 전하를 보상해 주기 때문이다.

XRF 분석 결과에 따르면, 시편 No. 2에서 activator인 Pr^{3+} 이온의 농도는 시편 No. 1에서의 농도의 약 2.5배였다.

Table 1. Results of XRF Analysis of the Single Crystal Specimens

Specimen number	Concentration in starting materials (mole fraction)		Concentration in crystal (mole fraction)	
	Pr	Ga	Pr	Ga
1	1.0×10^{-3}	0	9.0×10^{-5}	0
2	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	2.4×10^{-4}	8.7×10^{-4}
3	3.0×10^{-3}	0	4.5×10^{-4}	0
4	3.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}	5.0×10^{-4}	1.5×10^{-3}
5	6.0×10^{-3}	0	9.5×10^{-4}	0
6	6.0×10^{-3}	6.0×10^{-3}	1.56×10^{-3}	5.26×10^{-3}

그러므로 적색 발광 세기의 증가는 Ga^{3+} 이온이 함께 doping되어 SrTiO_3 결정 격자내의 Pr^{3+} 이온의 농도가 증가했기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 Ga^{3+} 이온이 함께 첨가되었을 때 Pr^{3+} 이온의 농도가 단지 2.5배 증가한 것에 비해 적색 발광 밴드의 세기는 약 20배 증가된 것이 관찰되었다. 따라서 발광 세기가 증가한 것을 단순히 결정 격자 내 Pr^{3+} 이온의 농도가 증가했기 때문인 것으로 설명을 할 수 없고, Ga^{3+} 이온이 발광 과정 중에 SrTiO_3 내에서 중요한 역할을 한다고 추정할 수 있다.

실험 결과를 토대로, Ga^{3+} 이온이 어떠한 역할을 하여 Pr^{3+} 이온의 적색 발광 세기를 증가시키는지 설명하는 모델을 다음과 같이 제안한다. Activator인 Pr^{3+} 이온과 coactivator인 Ga^{3+} 이온은 각각 Sr^{2+} 자리와 Ti^{4+} 자리를 차지하고 있으며, Pr^{3+} 이온은 effective positive charge를, Ga^{3+} 이온은 effective negative charge를 띠고 있다. 따라서 Pr^{3+} 이온과 Ga^{3+} 이온 사이에는 정전기적 인력이 작용하고 있으며 activator-coactivator pair를 형성하게 된다. 이와 같이 형성된 activator-coactivator pair의 Ga^{3+} 이온은 정공의 효과적인 trap center로 작용하며,³⁾ 발광세기를 향상시키는 역할을 한다고 생각된다.

4. 결 론

SrTiO_3 에 Pr^{3+} 이온, 또는 Pr^{3+} 이온과 Ga^{3+} 이온을 첨가하여 합성한 형광체와 floating zone method로 성장시킨 단결정의 PL 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

$\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ 분말 형광체에서만 아니라 단결정에서도 Ga^{3+} 이온 첨가에 의해 적색발광세기가 크게 증가하였다. XRF 분석결과 단결정 내의 Pr^{3+} 이온의 농도는 출발 물질에 넣어준 양에 비해 매우 낮았다. 그러나 Ga^{3+} 이온이 함께 첨가되었을 때 결정내의 Pr^{3+} 이온 농도가 약 2배 증가하였다. 따라서 Ga^{3+} 이온 첨가에 따른 적색 발광 세기의 증가는 첨가된 Ga^{3+} 이온이 결정 내 발광 center인 Pr^{3+} 이온의 농도를 증가시켰기 때문이며, 또한 Ga^{3+} 이온이 hole

trap center로 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

감사의 글

이 연구는 한국학술진흥재단의 신소재 과제(1998-017-E00130)에 의해 수행되었습니다.

REFERENCES

1. M. A. Lee, S. Nahm, M. H. Kim and J. D. Byun, "Luminescence Characteristics of SrTiO₃:Pr³⁺,Ga³⁺ Phosphor," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(7), 757-763 (1998).
2. S. Okamoto and H. Kobayashi, "Enhancement of Characteristic Red Emission from SrTiO₃:Pr³⁺ by Al Addition," *J. Appl. Phys.*, **86**(10), 5594-5598 (1999).
3. P. T. Diallo, P. Boutinaud, R. Mamou and J. C. Cousseins, "Red Luminescence in Pr³⁺ Doped Calcium Titanates," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **160**, 255-263 (1997).
4. S. Jacobsen, "Phosphors for Full Color Low Voltage Field Emission Displays," *J. Soc. Inf. Disp.*, **4**, 331-335 (1996).
5. W. S. Baer, "Free Carrier Absorption in Reduced SrTiO₃," *Phys. Rev.*, **144**, 734-738 (1966).
6. O. Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanates," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14**, 1159-1174 (1959).
7. R. C. Ropp, *Luminescence and the Solid State*, p. 290-293, Elsevier, New York, 1991.
8. L. De Haart, A. De Vries and G. Blasse, "On the Photoluminescence of Semiconducting Titanates Applied in Photoelectrochemical Cells," *J. Solid State Chem.*, **59**, 291-300 (1985).
9. L. Grabner, "Photoluminescence in SrTiO₃," *Phys. Rev.*, **177**, 1315-1323 (1969).