

## 초임계 유체법에 의한 $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ 형광체 분말 제조 및 발광특성

최근목<sup>†</sup> · 홍석형 · 임대영 · 노준석\* · 조승범\*

배재대학교 재료공학과

\*LG 화학기술연구원 신소재연구소

(2002년 7월 23일 접수; 2002년 9월 26일 승인)

### Preparation of $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ Phosphors Using Supercritical Fluid Method and its Luminescence Properties

Keun-Mook Choi<sup>†</sup>, Seok-Hyoung Hong, Dae-Young Lim, Jun-Seok Nho\* and Seung-Beom Cho\*

Department of Materials Engineering, Paichai University, Dae-Jeon 302-735, Korea

\*Advanced Materials Research Institute, Research Park, LG Chemical Ltd., Dae-Jeon 305-380, Korea

(Received July 23, 2002; Accepted September 26, 2002)

#### 초 록

본 연구에서는 초임계 mixing을 이용하여  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  형광체 분말을 제조하였으며, 일반적 제조 방법인 고상법으로 제조된 분말과 발광특성을 비교하였다. 초임계 mixing에 의해 제조된  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  형광체 분말은 단상의 perovskite 구조를 갖으며, 형상은 구형인 좁은 입도분포를 보인다. 발광특성의 증대를 sensitizer인  $\text{Al}^{3+}$ 과  $\text{Ga}^{3+}$ 를 첨가하여 형광체의 발광특성을 관찰하였다.

#### ABSTRACT

In this paper, we have prepared phase-pure  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  phosphor powder by Supercritical Fluid Mixing using  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{TiO}_2$  powders as starting materials. Its luminescent properties were investigated in comparison with  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  powders prepared by solid-state method with conventional mixing.  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  phosphor powders by Supercritical Fluid Mixing have spherical shapes and narrow particle size distribution. We have investigated the luminescent properties of  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  phosphor using  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Ga}^{3+}$  as sensitizer.

**Key words :** Supercritical fluid method, Phosphor,  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$

#### 1. 서 론

Field Emission Display(FED)는 Cathode Ray Tube(CRT)와 동일한 구동원리를 가지면서 무게와 부피가 작고 높은 색 표현력, 저 소비전력과 고효율의 장점을 갖는다. 또한 기존의 평판 디스플레이의 여러 가지 문제점을 해결할 수 있다는 측면에서 많은 연구가 진행되고 있다. 최근 이러한 문제를 해결하기 위하여 기존의 황화합물계 형광체가 아닌 산화물계 형광체에 대한 관심이 높아지고 있다.<sup>1)</sup>

특히 적색 발광 형광체로서 perovskite 구조의  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  형광체는 화학적으로 안정한 산화물이고 넓은 energy band gap을 가지면서 전기전도성이 우수하다고 알려져 있다.<sup>2)</sup> 또한 617 nm에서의 주 발광스펙트럼을 나타내고 있

어서 색 순도가 우수하며 FED용 형광체로서 유망 시 되고 있다. 초임계 유체는 반응성에 큰 영향을 주는 용질의 이동도가 용액보다 10~100배 정도 크며, 이때 용매의 밀도가 용액의 3분의 1정도로 작아지므로 용액 반응보다 이론적으로 300배 이상의 큰 반응성을 얻을 수 있다.<sup>3)</sup> 본 연구에서는 출발물질로서  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{TiO}_2$  분말을 사용하였다. 용매로서는 에탄올을 사용하여 형광체 분말을 제조하였다.

#### 2. 실험방법

초임계 유체를 이용한  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  phosphors 분말 합성 실험공정을 Fig. 1에 나타내었다. 출발원료로  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich Chemical, 99.0%)와  $\text{TiO}_2$  분말(Degussa, 99.0%, 25 nm)을 사용하였고, 용매로서는  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 가 에탄올에 녹지 않기 때문에 먼저 2-methoxyethanol(Aldrich Chemical, 99.0%)을 사용하여 clear sol을 제조 후에 에탄

<sup>†</sup>Corresponding author : Keun-Mook Choi  
E-mail : keunmook@hanmail.net  
Tel : +82-42-520-5392 Fax : +82-42-520-5390

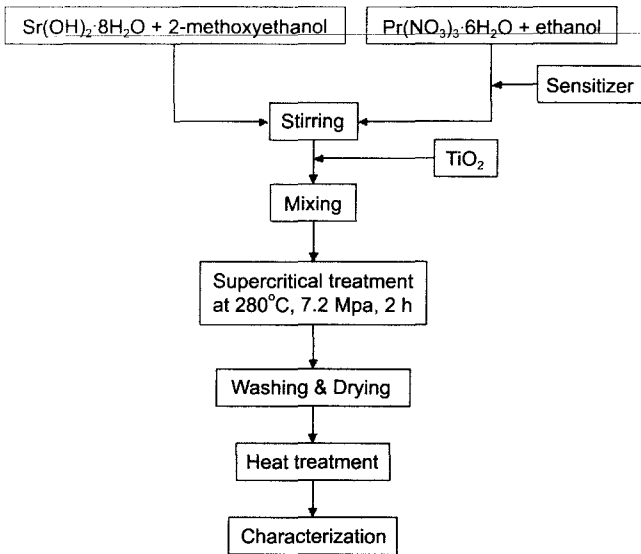


Fig. 1. A flow chart of  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  phosphors using supercritical fluid method.

올(Hayman, 99.9%)의 초임계 상태에서 반응시킨다. 초임계 상태에서 반응을 시키기 위해서  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 을 에탄올에 용해 시킨 후,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  또는  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 첨가한 용액과  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 2-methoxyethanol에 용해 시킨 용액을 혼합한다. 그 후  $\text{TiO}_2$  분말과 혼합용액을 autoclave 반응기 안에 넣고  $280^\circ\text{C}$ ,  $80 \text{ kgf/cm}^2$  하에서 반응시킨다. 이렇게 제조된 powders를 에탄올로 원심분리기 (5,000 rpm, 15 min)를 이용해 3회 세척 후에  $100^\circ\text{C}$ 의 dry oven에서 24시간 건조하여 raw powders를 얻었다. 이와 같이 얻어진 raw powders를 알루미늄이나 도가니에 넣고 SiC furnace에서  $4^\circ\text{C/min}$ 로 승온하여  $1300^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 열처리 후 로냉하여 phosphor powders를 제조하였다. 초임계 유체법으로 제조된 phosphor powders와 특성을 비교하기 위해서 일반적인 혼합을 통한 고상법으로 phosphor powders를 제조하였다. 제조 방법으로는  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PrCl}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 알루미늄 유발에서 에탄올에 습식 혼합하였다. 이 혼합된 분말은 알루미늄 도가니에서  $1300^\circ\text{C}$ , 3 h 동안 열처리하여 phosphor powders를 제조하였다.

제조된 phosphors powders의 물리·화학적 특성을 분석하기 위해서 다음과 같은 측정장비를 사용하였다. 제조된 분말의 온도에 따른 분해와 결정상 생성을 X-Ray Diffractometer(XRD: Shimadzu-XD-D1W, Target: Cu)에 의해 분석하였다. 이때 측정 조건은 전압 30 mV, 전류 30 mA,  $2^\circ\text{C/min}$ 의 scanning 속도로 측정하였다. 입자의 형태와 크기는 Scanning Electron Microscope(SEM: Topcon-ABT-32)에 의해 관찰하였다. 분말의 열적 변화를 관찰하기 위해서 Thermo Gravimetric-Differential Thermal Analysis(TG-DTA: MAC-TGDTA2000)를 사용하여 공기 중에서  $1200^\circ\text{C}$ 까지

$5^\circ\text{C/min}$ 의 승온 속도로 분석하였다. 형광체의 광 특성을 측정하기 위해서 photoluminescence excitation과 emission spectra는 He-Cd laser 여기하에 xenon lamp가 달린 photoluminescence spectrometer(ORIEL사의 MS 257)에 의해 측정하였다. Excitation spectra는 250 nm에서 400 nm까지 scanning wavelength에 의해 얻어지고 emission spectra는 340 nm 여기 원에 의해 측정하였다.

### 3. 결과 및 토의

초임계 mixing에 의해서 제조된 샘플의 XRD patterns를 Fig. 2에 제시하였다. 초임계 처리한 분말에서는  $\text{SrCO}_3$ 와  $\text{SrTiO}_3$ 상이 나타났다. 소성 온도가 증가함에 따라서  $800^\circ\text{C}$  이상에서는 carbonate phase가 완전히 분해되었고,  $800^\circ\text{C}$

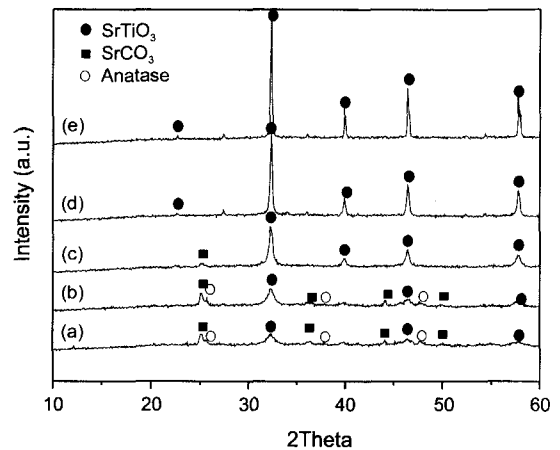


Fig. 2. XRD patterns of  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  phosphors using supercritical fluid mixing at various heat treatment: (a) raw, (b)  $600^\circ\text{C}$ , (c)  $800^\circ\text{C}$ , (d)  $1000^\circ\text{C}$  and (e)  $1300^\circ\text{C}$ .

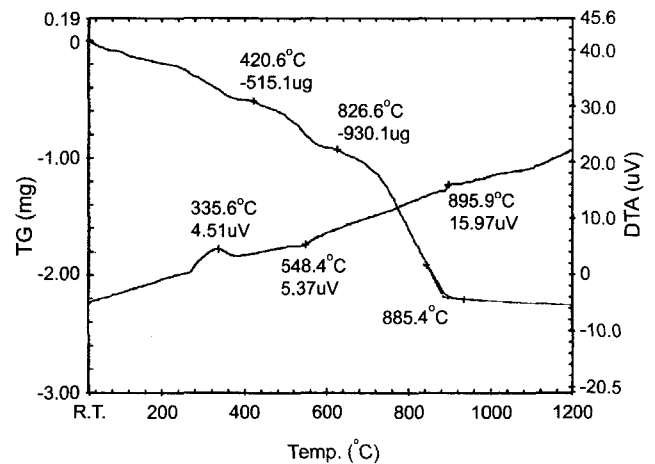
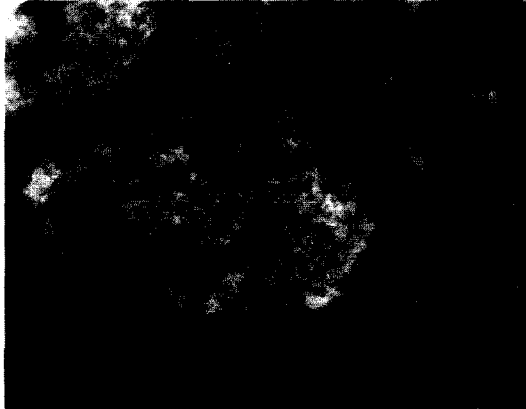
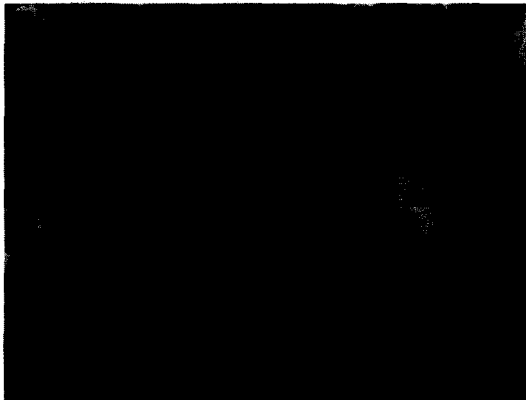


Fig. 3. TG-DTA of S-STPG powders using supercritical fluid mixing in the R.T.~ $1200^\circ\text{C}$  temperature range with heating rate of  $5^\circ\text{C/min}$ .

이상에서는 거의 순수한  $\text{SrTiO}_3$ 를 얻을 수 있었다.  $\text{SrTiO}_3$ 의 XRD peak의 intensity는 온도가 증가함에 따라서 증가하고,  $1300^\circ\text{C}$ 에서 가장 크게 나타났다. Fig. 3은 초임계 mixing에 의해 제조한 분말의 TG-DTA curve이다. 이 curve를 보면  $350^\circ\text{C}$ 에서 유기물의 휘발이 일어나고  $600^\circ\text{C}$



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. SEM images of  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$  powders (a) precursor by supercritical fluid mixing, (b) phosphor by supercritical fluid mixing ( $1300^\circ\text{C}$ , 3 h) and (c) phosphor by conventional mixing ( $1300^\circ\text{C}$ , 3 h).

부근에서부터 carbonate phase가 분해되기 시작하여  $900^\circ\text{C}$  이상에서 완전히 분해됨을 알 수 있다.  $896^\circ\text{C}$ 의 작은 흡열 peak는  $\text{Pr}^{3+}$  또는  $\text{Ga}^{3+}$  이온이 고용되는 온도라고 사료된다. 그 이유는  $800^\circ\text{C}$  이전에서 발광특성이 전혀 나타나지 않다가  $1000^\circ\text{C}$  이상에서 발광특성이 나타나는 Fig. 7의 결과와 잘 일치하였다. Fig. 4(a)는 초임계 유체법에 의해서 제조된 precursor powders이다. SEM 사진에서 보듯이 균일한 나노 크기의 powders가 형성되었으며, 이는 초임계 유체법에 의해 출발 원료들이 균일하게 혼합되기 때문이다. Fig. 4(b)는 초임계 유체법에 의해 균일 mixing된 precursor를 사용하여 제조된 powders의 SEM 사진이다. 이와 같이 균일 혼합된 precursor로  $1300^\circ\text{C}$ 에서 3 h 동안 열처리된  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  phosphor powders 구형에 가까운 형상을 가진다. 구형의 형광체는 Fig. 4(c)의 고상반응에서 얻어진 불규칙한 형상의 형광체에 비해 발광강도 뿐만 아니라 디스플레이 제조 시 쉽게 도포할 수 있는 장점을 가진다.

Fig. 5는  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$  phosphors의 excitation spectrum을 나타낸다.  $340\text{ nm}$ 의 broad band spectrum은  $\text{SrTiO}_3$ 의 흡수 스펙트럼과 유사하다. 따라서 이 밴드는 valence band에서 conduction band로 여기 되는 전자에 의한 흡수로 생각된다. 또한  $\text{SrTiO}_3$  내에서 전자가 정공과 재결합에 의해 방출되는 에너지가  $\text{Pr}^{3+}$  이온에 전달되어  $\text{Pr}^{3+}$  이온을 여기 시킴에 의한 것으로 생각된다. 이 밴드의 상당 부분이  $\text{Pr}^{3+}$  이온의 여기 band와 겹쳐 있어서 전자와 정공의 재결합 에너지가 효과적으로  $\text{Pr}^{3+}$ 을 여기 시키는 것으로 생각할 수 있다.<sup>4)</sup> 한편  $\text{Ga}^{3+}$ 을 첨가하면 charge compensation 뿐만 아니라, acceptor의 농도가 증가되어 전도대로 여기된 전자가 정공과 재결합 할 수 있는 확률을 증대시켜 더 많은 에너지가  $\text{Pr}^{3+}$  이온에 전달하기 때문에 발광세기가 증가하는 것으로 생각된다.

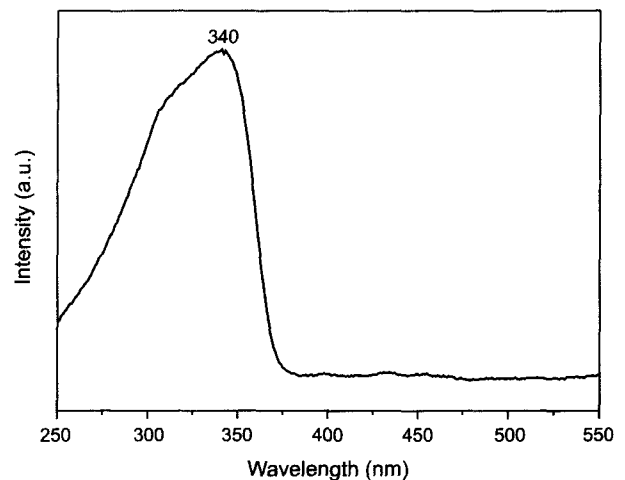


Fig. 5. Excitation spectra of  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$  phosphors.

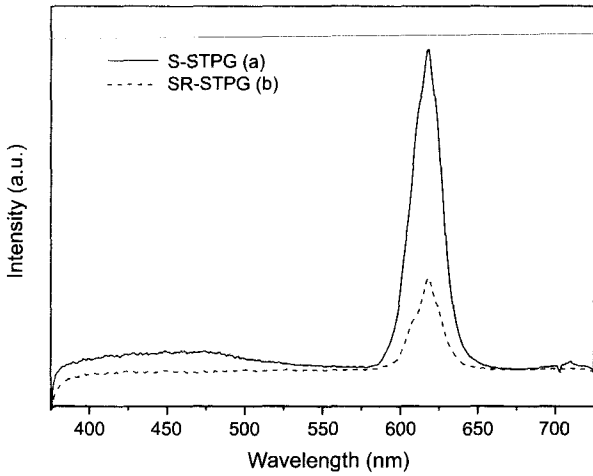


Fig. 6. Emission spectra of  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$  phosphors prepared by (a) supercritical fluid mixing (b) conventional mixing at  $1300^\circ\text{C}$  for 3 h.

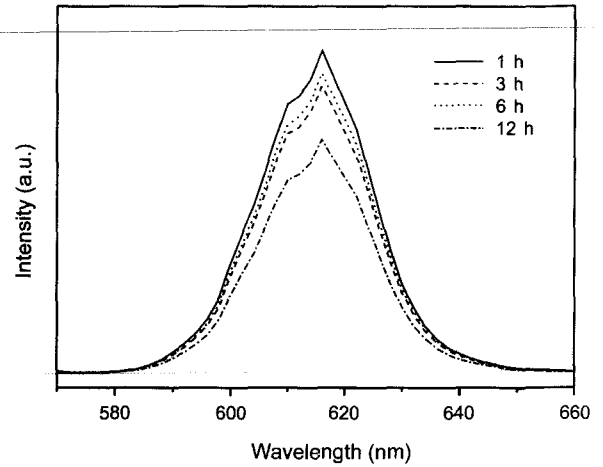


Fig. 8. Emission spectra of  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$  phosphors prepared by supercritical fluid mixing with various reaction time at  $1300^\circ\text{C}$ .

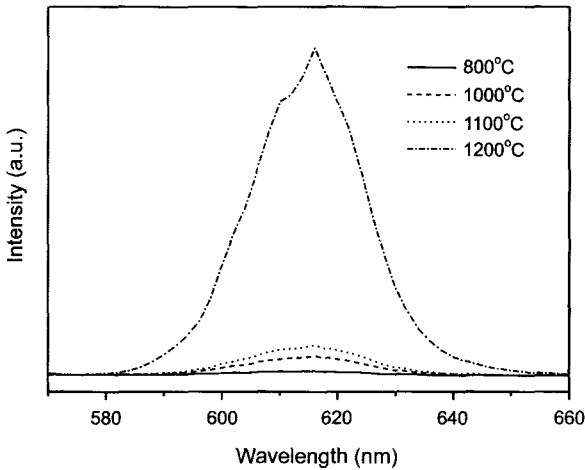


Fig. 7. Emission spectra of  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$  phosphors prepared by supercritical fluid mixing at various heat treatment.

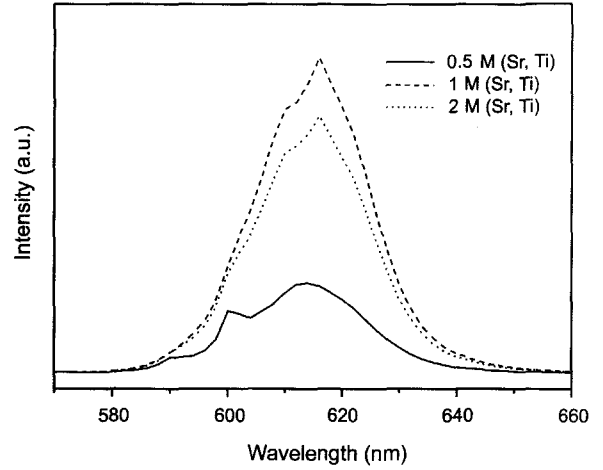


Fig. 9. Emission spectra of  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$  phosphors prepared by supercritical fluid mixing with concentration change at  $1300^\circ\text{C}$  for 3 h.

Fig. 6은 초임계 mixing에 의해서 제조된 분말과 conventional mixing에 의해서 제조된 분말의 photoluminescence 특성을 나타낸다. Luminescence 특성을 살펴보면 초임계 mixing로 제조된 분말은 conventional mixing에 의해 제조된 분말에 의해 PL 발광 강도가 약 3배 정도 높은 특성을 보인다. Fig. 4의 SEM 사진에서 보듯이 초임계 mixing에 의해 제조한 분말은 약  $1\ \mu\text{m}$  크기의 균일한 구형이며 분말 크기 분포도가 고상법에 의해 제조한 샘플보다 좁고 결정화도가 좋기 때문에 발광강도가 더 크게 나타난다고 사료된다.

Fig. 7은 초임계 유체법에 의해서 제조된 샘플의 온도에 따른 photoluminescence 특성을 나타낸다.  $1100^\circ\text{C}$  이하에서는 발광강도가 낮지만  $1200^\circ\text{C}$ 에서 현저히 증가하는

것을 알 수 있다. Fig. 2의 XRD patterns의 결과와 같이  $1000^\circ\text{C}$ 에서는 낮은 결정화도를 보이지만  $1300^\circ\text{C}$  이상에서는 결정화도가 급격히 증가한다. 그러므로 발광강도의 증가는 결정화도 증가와 비례한다고 사료된다. Fig. 8은  $1300^\circ\text{C}$ 에서 시료의 열처리 시간에 따른 발광 강도를 나타낸다. 1시간 동안 열처리한 시료의 발광강도가 가장 좋으며, 시간이 길어짐에 따라서 발광강도는 저하되는 경향을 보인다. 이것은 열처리 시간이 길어짐에 따라서 입자 성장이 일어 나고 응집이 일어나기 때문으로 사료된다.

Fig. 9는 출발 물질의 농도에 따른 발광 특성을 나타낸다. Sr과 Ti의 농도가 1 M 농도일 때 가장 발광강도가 높아진다. 0.5 M 농도와 2 M 농도일 때 Sr과 Ti가 화학량론적으로 반응하지 않았기 때문에 Ruddlesden-Popper(RP)

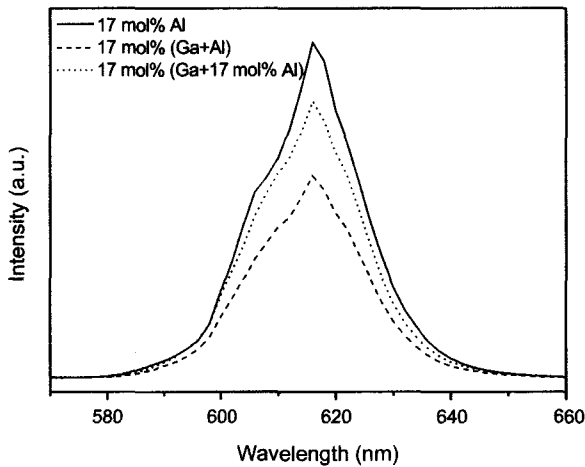


Fig. 10. Emission spectra of SrTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> phosphors prepared by supercritical fluid mixing with dopants concentration change at 1300°C for 3 h.

phase인 Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>와 Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>가 형성되었다. 이 상은 발광 강도를 저하시키는 평면결합이 존재하기 때문에 발광 강도를 저하시킨다.<sup>5)</sup>

Fig. 10은 sensitizer의 양에 따른 발광 강도를 나타낸다. 17 mol%의 Al이 첨가할 때 가장 발광 강도가 좋았다. Ga과 Al을 함께 첨가할 때에는 mol%가 두배가 되는 각각 17 mol%를 넣은 시료의 강도가 더 높은 경향을 보였다. 그 이유는 Al은 결정성을 향상시켜 SrTiO<sub>3</sub>에서 Pr로 에너지 전이를 도와주기 때문에 PL intensity를 증가시키지만 17 mol% 이상이 되면 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>와 같은 이차상이 형성되기 때문에 특성을 저하시킨다.<sup>5,6)</sup> 또한 Ga의 첨가는 정공을 형성시켜 전도대의 전자와 재결합할 수 있는 확률을 높여주어 Pr intensity를 증가시키지만, Al과 같이 사용하였을 경우에는 Al 단독으로 사용하였을 때 보다 발광 강도가 떨어짐을 알 수 있다. 이 결과로부터 sensitizer로서 Al을 첨가하는 것이 가장 바람직하며 임계치는 17 mol%가 적당하다고 생각된다.

#### 4. 결 론

초임계 mixing에 의해 제조된 시료는 800°C 이상에서 순수한 cubic perovskite 구조의 SrTiO<sub>3</sub> 상이 얻어졌으며, 약간의 응집이 되었지만 입자의 형태는 구형이며 좁은 입도분포를 나타내었다. 1300°C에서 3시간동안 열처리한 후의 입자크기는 약 1 μm 크기의 균일한 구형분말이 얻어졌고 이 분말의 발광특성은 일반적인 mixing에 의해 제조된 분말과 비교하면 PL 발광강도가 현저히 높게 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구의 일부는 한국과학재단의 지원(2001S-PT0002-20-0128)에 의하여 수행된 것으로 이에 감사 드립니다.

#### REFERENCES

1. S. Itoh, T. Kimizuka and T. Tonegawa, "Degradation Mechanism for Low-voltage Cathodoluminescence of Sulfide Phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, **136** [6] 1819-23 (1989).
2. H. Yamamoto, S. Okamoto, H. Toki, K. Tamura and S. Itoh, "Effects of Al Addition on Luminescence Properties of SrTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>," Third International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, California, November 3-5 (1997).
3. T. H. Kim, "A Study on the Preparation of Ferroelectric Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Powder using the Supercritical Fluid," *Depart. Inorg. Mater. Eng.*, Paichai University p. 6 (1998).
4. C. C. Klick and J. H. Schulman, "Luminescence in Solid," *Solid State Physics*, 5, eds. F. Seitz. and D. Turnbull, p. 97, Academic Press, New York (1957).
5. S. Okamoto, S. Tanaka and H. Yamamoto, "Defect Reduction in SrTiO<sub>3</sub> by Al Addition," *J. Lumin.*, **87-89** 577-79 (2000).
6. S. Itoh, H. Toki, K. Tamura and F. Kataoka, "A New Red-Emitting Phosphor, SrTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> for Low-voltage Electron Excitation(in Jpn.)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** 6387-91 (1999).