

Pr, Eu, Al을 첨가한 SrTiO₃ 형광체의 발광특성

Luminescent Properties of SrTiO₃ Phosphors doped with Pr, Eu and Al

박창섭¹, 유 일^{1,a}
(Chang-sub Park¹ and Il Yu^{1,a})

Abstract

SrTiO₃ red phosphors doped with Pr, Er and Al were synthesized by solid state reaction method. Three emission peaks in photoluminescence spectra of the SrTiO₃:Eu phosphors were observed at 583 nm, 610 nm and 685 nm. The emission peaks in the SrTiO₃:Eu phosphors were associated with charge-transfer states. The decrease of photoluminescence intensity in SrTiO₃:Eu, Al phosphors with doping Al ions was interpreted by the change of charge-transfer states.

Key Words : SrTiO₃, Eu³⁺, Pr³⁺, Luminescence

1. 서론

디스플레이는 정보전달의 가장 직접적인 매개체로 향후 본격적인 디지털 TV 서비스와 함께 급속하게 시장이 성장할 것으로 예상된다. 디스플레이는 크게 CRT(Cathode Ray Tube), FED(Field Emission Display), PDP(Plasma Display Panel)와 같은 발광형과 LCD(Liquid Crystal Display)와 같은 비발광형으로 구분하고, 발광형 디스플레이는 비발광형보다 자연스러운 화상을 제공할 수 있다. 발광형 디스플레이중 FED는 CRT와 평판 디스플레이의 장점을 모두 갖춘 차세대 유망 평판디스플레이로 주목받고 있다. FED의 원리는 CRT와 유사한 음극선발광(Cathodoluminescence)으로 미세 전자총에서 전자를 방출시켜 형광체를 여기 시켜 방출되는 빛으로 화면을 구성하기 때문에 CRT에 필적하는 화질을 구현할 수 있다. 또한 구조가 간단하고, 박형, 대면적화가 가능하며 디지털 방송구현에 적합하다[1]. 그러나 FED가 해결해야 할 중요한 핵심 기술 중 하나는 저전압 구동에 적합한 형광체 개발이다.

SrTiO₃:Pr³⁺ 형광체는 Ga³⁺, Al³⁺ 등의 첨가와 함께 적색 휘도가 매우 증가하는 저전압용 형광체로 알려져 있다[2-4]. 그러나 SrTiO₃모체의 경우 희토류 이온중에서 Pr이온 첨가에 의한 광특성 연구는 많이 보고되고 있으나, 다른 희토류 이온의 연구는 미비한 실정이다.

본 연구에서는 희토류 이온중 Pr을 대체할 수 있고, 여러 형광체 모체에서 적색발광이 보고된 Eu³⁺이온을 SrTiO₃에 첨가하여 적색발광을 확인하고, Eu³⁺이온에 의한 적색 발광의 메커니즘에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 모체와 부활제로 Sr(NO₃)₂(Junsei, 99.9%), TiO₂(Adrich, 99.99%), PrCl₃(H₂O)₇(Adrich, 99.9%), Eu₂O₃(ACROS, 99.9%), 그리고 Al(OH)₃(Chameleon 99.99%)와 용제로 NH₄Cl(Tedia, 99.9%)을 출발원료로 사용하였다. PrCl₃(H₂O)₇, Al(OH)₃, 그리고 NH₄Cl은 이전에 보고한 결과와 같이 0.13 mol%, 23 mol%, 그리고 15 mol%로 각각 고정하였고[5], Eu₂O₃은 0.06~0.27 mol%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.

1. 동의대학교 물리학과
(부산시 부산진구 가야동 산24)
a. Corresponding Author : 0324yu@deu.ac.kr
접수일자 : 2007. 1. 15
1차 심사 : 2007. 4. 30
심사완료 : 2007. 5. 15

합성된 형광체의 결정구조는 X선 회절기(RIGAKU社)를 이용하여 평가하였고, Photoluminescence(PL)은 여기 광원으로 Nd-YAG LASER (LASERHOTONIC社) 355 nm를 사용해서 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 SrTiO₃:Pr과 Eu³⁺의 농도변화에 따른 SrTiO₃:Eu 형광체의 XRD 패턴이다. JCPDS와 비교했을 때 Pr과 Eu를 첨가한 시료들은 SrTiO₃의 페로브스카이트 구조의 단일상이 잘 형성되었고, Eu의 농도에 따른 2차상은 관찰되지 않았다.

그림 2는 Pr, Eu, 그리고 Al을 SrTiO₃에 첨가한 형광체의 XRD 패턴이다. 그림에서와 같이 시료들은 SrTiO₃의 단일상이 잘 형성되어 있으며, Al과 Eu에 의한 피크의 이동과 반치폭의 변화는 관찰되지 않았다.

그림 3은 SrTiO₃:Eu 형광체의 Eu 농도변화에 따른 PL 발광 스펙트럼의 변화를 나타내었다. SrTiO₃:Eu 형광체의 PL 세기는 Eu³⁺의 농도가 Pr³⁺와 비슷한 분자량을 가지는 0.06 mol%일 때 최대가 되었으며, Eu³⁺의 농도가 증가 할수록 PL의 세기는 점점 감소하였다. 이 같은 부활제 농도의 증가에 따른 PL세기의 감소는 농도 퀸칭 현상과 관련이 있는 것으로 추측된다. 일반적으로 Eu를 첨가한 형광체의 경우, ⁵D₀→⁷F₂ 전이에 의한 발광세기는 ⁵D₀→⁷F₁에 의한 발광세기보다 크다. 그러나 SrTiO₃:Eu 형광체의 경우, 그림에서와 같이 ⁵D₀→⁷F₁의 583 nm가 ⁵D₀→⁷F₂의 610 nm 보다 발광세기가 높게 나타났다. 이 같은 이유는 입방정 페로브스카이트 구조의 SrTiO₃ 모체에서 Eu³⁺는 반전 대칭[6]을 가짐으로써 ⁵D₀→⁷F₁에 의한 자기 쌍극전이와 ⁵D₀→⁷F₂에 의한 전기쌍극전이보다 강하기 때문이다.

그림 4는 SrTiO₃:Pr와 그림 3에서 최대 발광세기를 보인 SrTiO₃:Eu(0.06 mol%) 형광체의 PL 발광 스펙트럼이다. 그림에서와 같이 SrTiO₃:Eu 형광체는 SrTiO₃:Pr 형광체에 비해 PL세기가 현저히 낮게 나타났다. SrTiO₃:Pr의 경우 상온에서 모체인 SrTiO₃에서 Pr³⁺이온의 ³P₀로 에너지가 전이되고 이 에너지가 다시 4f5d에서 ¹D₂로의 에너지 전이를 통해 녹색 발광 없이 적색 발광이 일어난다[5]. 그러나 SrTiO₃:Eu의 경우 CTS(Charge-transfer State)에서 Eu³⁺이온의 ⁵D₀로 직접 에너지 전이가

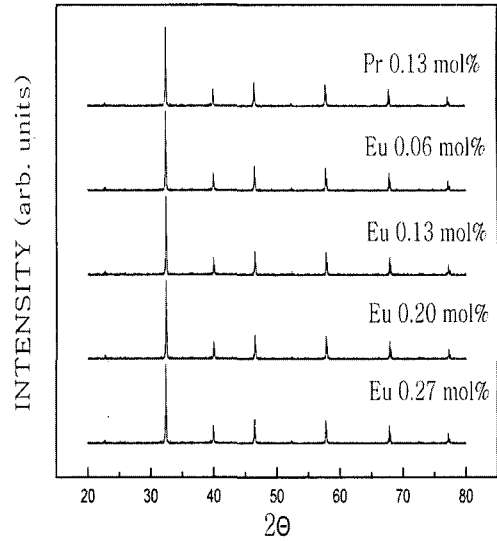


그림 1. Eu³⁺ 농도에 따른 SrTiO₃:Eu와 SrTiO₃:Pr의 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of SrTiO₃:Eu for various Eu³⁺ concentration and SrTiO₃:Pr.

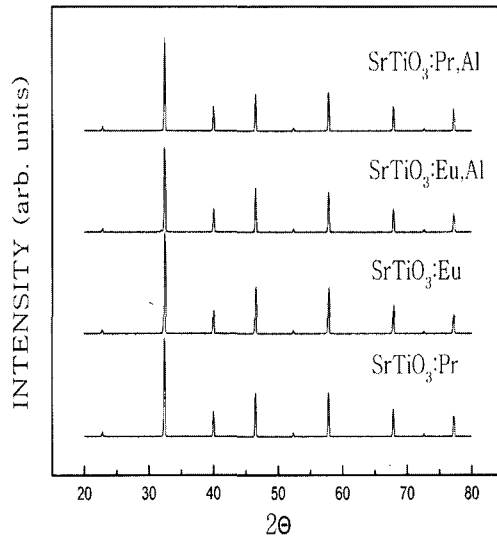


그림 2. SrTiO₃:Pr, SrTiO₃:Eu, SrTiO₃:Pr,Al and SrTiO₃:Eu,Al의 XRD 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of SrTiO₃:Pr, SrTiO₃:Eu, SrTiO₃:Pr,Al and SrTiO₃:Eu,Al.

일어나 발광의 세기가 Pr이온에 의한 발광에 비해 약하게 나타난 것으로 보여진다. 이 같은 결과에 대한 원인은 뒤에 설명되어진다.

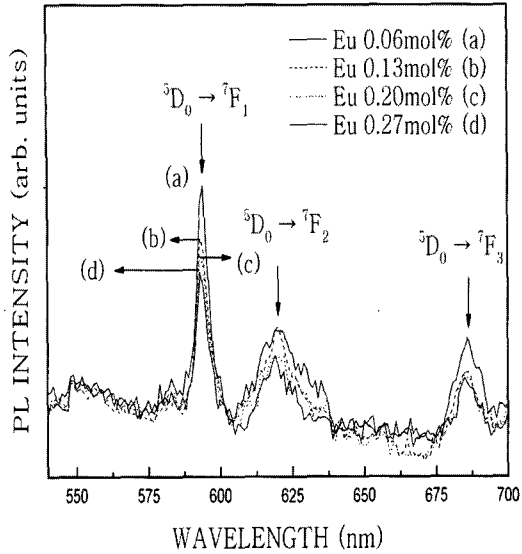


그림 3. Eu^{3+} 농도에 따른 $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 PL 스펙트럼.

Fig. 3. PL spectra of $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}$ phosphors for various Eu^{3+} concentration.

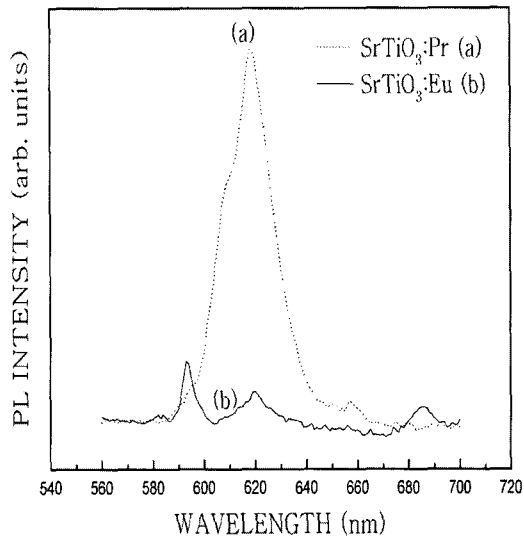


그림 4. $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 과 $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 PL 스펙트럼.

Fig. 4. PL spectra of $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ and $\text{SrTiO}_3:\text{Eu}$ phosphors.

그림 5는 그림 4의 Eu와 Pr을 첨가한 형광체에 Al을 23 mol% 첨가한 $\text{SrTiO}_3:\text{Eu,Al}$, $\text{SrTiO}_3:\text{Pr,Al}$ 형광체의 PL 발광 스펙트럼이다. $\text{SrTiO}_3:\text{Pr,Al}$ 형광

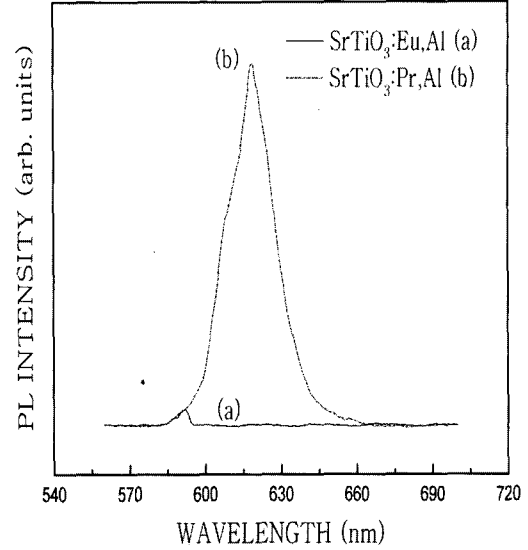


그림 5. $\text{SrTiO}_3:\text{Pr,Al}$ 과 $\text{SrTiO}_3:\text{Eu,Al}$ 형광체의 PL 스펙트럼.

Fig. 5. PL spectra of $\text{SrTiO}_3:\text{Pr,Al}$ and $\text{SrTiO}_3:\text{Eu,Al}$ phosphors.

체는 Al의 첨가에 의해 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 형광체보다 발광이 약 200배 정도 증가한다. 이는 모체 내에서 Al^{3+} 이온의 첨가로 인한 전자들의 재결합에 의해 Pr^{3+} 의 $^3\text{P}_0$ 밴드로의 에너지 증가가 원인인 것으로 보고되어 있으며[6], 그 결과 $^3\text{P}_0$ 밴드에서 $4\text{f}5\text{d}$ 밴드로의 전이를 통한 적색 발광은 현저히 증가되어진다. 그러나 본 실험은 $\text{SrTiO}_3:\text{Eu,Al}$ 형광체에 Al을 첨가하여 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이인 610 nm에서 일어나는 발광을 증가시키려고 하였으나, 그림에서와 같이 Eu^{3+} 만 첨가한 형광체보다 발광이 감소하였다. $\text{SrTiO}_3:\text{Eu,Al}$ 형광체에서 Eu와 Al의 첨가에 의한 발광의 감소 요인은 다음 모델을 통해 설명되어진다.

그림 6은 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr,Al}$, $\text{SrTiO}_3:\text{Eu,Al}$ 형광체의 Configurational coordinate 모델이다. $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 형광체의 경우, Pr^{3+} 이온의 CTS는 $4\text{f}5\text{d}$ 보다 위쪽에 위치하여 발광에 영향을 거의 주지 않기 때문에 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 형광체는 $4\text{f}5\text{d}$ 의 전이를 통한 적색발광이 일어난다. 그리고 Al첨가의 경우, $\text{SrTiO}_3:\text{Pr,Al}$ 형광체는 여기 과정에서 전도대와 가전자대에 각각 전자와 정공이 형성된다. 그리고 Al^{3+} 이온이 Ti^{4+} 와 치환되면서 잉여의 정공이 또한 생성된다. 이러한 Al^{3+} 이온에 트랩 되어 있는 정공과 전도대의 전자는 서로 재결합을 통해 모체에서 Pr^{3+} 의 $^3\text{P}_0$ 로의 에너지 전이가 증가하고 그 결과 적색발광

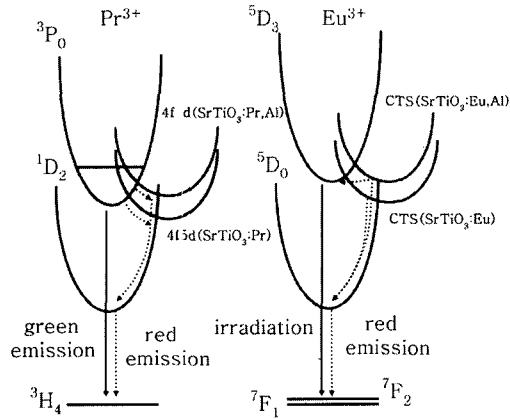


그림 6. SrTiO₃:Pr과 SrTiO₃:Eu 형광체의 configurational coordinate 모델.

Fig. 6. Configurational coordinate model of SrTiO₃:Pr and SrTiO₃:Eu phosphors.

이 증가한다. 또한, SrTiO₃:Pr 형광체에 Al을 첨가한 경우, 4f5d 준위는 그림에서와 같이 다소 변하지만 모체에서의 에너지 전이가 증가하기 때문에 4f5d 준위의 변화는 발광에는 영향을 거의 주지 않는다. 그러나 SrTiO₃:Pr,Al 형광체에 Sr²⁺이온 대신에 Ca²⁺나 Ba²⁺이온 등이 첨가될 경우 4f5d 준위는 더 위로 위치하게 되어 그림에서와 같이 ³P₀에서 4f5d 준위로의 전이 확률은 급격히 떨어져 적색발광은 감소하고 녹색발광이 나타난다.

SrTiO₃:Eu 형광체에서 Eu³⁺이온의 4f5d 준위는 Pr³⁺이온과는 반대로 CTS의 위쪽에 위치하기 때문에 발광에 영향을 거의 주지 않는다. 그러나 Eu³⁺이온의 CTS는 Pr³⁺이온의 4f5d 밴드와 비슷한 에너지 준위를 가지며, 이로 인해 그림에서와 같이 CTS의 에너지 준위에서 Eu³⁺이온의 ⁵D₀로의 전이에 의해 적색 발광이 일어나는 것으로 보인다. 그리고 SrTiO₃:Eu 형광체에 Al이 첨가될 경우, SrTiO₃ 모체에 첨가된 Al³⁺이온이 산소 음이온들 간의 거리를 변화시킴으로써 CTS 준위는 변하게 된다. 그리고 이러한 변화에 의해 SrTiO₃:Eu,Al 형광체는 Al첨가에 의해 CTS에서 ⁵D₃와 ⁵D₀로 전이가 가능하다. 그러나 Eu³⁺이온을 첨가한 형광체에서 ⁵D₃준위로의 전이는 비발광으로 보고되어 있다 [7]. 그러므로 SrTiO₃:Eu 형광체에서 Al첨가와 함께 PL세기는 CTS 준위의 변화에 의해 CTS에서 ⁵D₃로의 전이를 통한 발광 때문에 감소하게 된 것으로 보여진다.

4. 결론

SrTiO₃:Eu 형광체의 PL 세기는 Eu³⁺의 농도가 0.06 mol%일 때 최대가 되었고, Eu³⁺의 농도가 증가할수록 PL의 세기는 점점 감소하였다. SrTiO₃:Eu 형광체의 적색발광은 SrTiO₃:Pr의 4f5d와 비슷한 에너지 준위인 CTS에 의해 일어났다. SrTiO₃:Eu 형광체는 Eu를 첨가한 여러 다른 형광체와 달리 반전대칭을 가짐으로써 ⁵D₀→⁷F₁의 발광이 강하게 일어났다.

SrTiO₃:Pr 형광체에 Al을 첨가할 경우, 모체에서 Pr로의 전이 에너지 증가로 인해 발광의 증가가 일어나지만, SrTiO₃:Eu 형광체에 Al을 첨가할 경우에는 Eu의 CTS의 변화에 의해 적색 발광이 감소하였다.

참고 문헌

- [1] 안희경, "비발광성 전이 조절을 통한 SrTiO₃:Pr³⁺ 형광체의 여기 과정 연구", 서울대학교대학원 무기재료공학과 석사논문, 2000.
- [2] M. A. Lee, "Luminescence characteristics of SrTiO₃:Pr³⁺,Ga³⁺ phosphor", 고려대학교 재료공학과 석사논문, 1998.
- [3] H. Yamamoto, S. Okamoto, H. Tok, K. Tamura, and S. Itoh, "Effects of Al addition on luminescence properties of SrTiO₃:Pr³⁺", Third International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, California, p. 3, 1997.
- [4] S. Okamoto, H. Kobayashi, and H. Yamamoto, "Enhancement of characteristic red emission from SrTiO₃:Pr³⁺ by Al addition", J. of Appl. Phys., Vol. 86, No. 10, p. 5594, 1999.
- [5] 박창섭, 이정운, 유 일, "FED용 Al 및 Pr 첨가 SrTiO₃ 적색 형광체의 제조와 발광특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 9호, p. 846, 2005.
- [6] 유용찬, "Vacuum fluorescent displays용 적색 발광 SrTiO₃:Pr, Al, Ga 형광체의 열화 현상 이해 및 억제에 관한 연구", 한국과학기술원, 재료공학과 석사 논문, 2002.
- [7] S. Shionoya and W. M. Yen, "Phosphor Handbook", CRC, p. 197, 1998.