

## Er과 Y을 첨가한 SrTiO<sub>3</sub>:Al,Pr 형광체의 발광특성

### Luminescent Properties of SrTiO<sub>3</sub>:Al,Pr Phosphors doped with Er and Y

박창섭<sup>1</sup>, 이종백<sup>2</sup>, 유 일<sup>1,a</sup>  
(Chang-sub Park<sup>1</sup>, Jong Baek Lee<sup>2</sup>, and Il Yu<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

SrTiO<sub>3</sub>:Al,Pr red phosphors doped with Y and Er were synthesized by solid state reaction method. The luminescence properties of SrTiO<sub>3</sub>:Al,Pr phosphors before and after doping were examined by photoluminescence. Efforts were paid to elucidate the cause of the increase of green luminescence in (Sr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub>:Pr,Er and (Sr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub>:Pr,Al phosphors. The enhanced green luminescence was interpreted by the energy transfer between Er<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> ions, and the change of bandgap in the (Sr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub>:Pr phosphors.

**Key Words** : SrTiO<sub>3</sub>, Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Luminescence

#### 1. 서 론

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 방송구

현에 적합하다[1]. 그러나 FED가 해결해야 할 중요한 핵심 기술 중 하나는 저전압 구동에 적합한 형광체 개발이다.

SrTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> 형광체는 Ga<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> 등의 첨가와 함께 적색 휘도가 매우 증가하는 저전압용 형광체로 알려져 있다[2-4]. 또한, SrTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>는 상온에서 <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 전이에 의한 적색 발광은 관찰되지만 <sup>3</sup>P<sub>J</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>에 의한 녹색 발광은 거의 관찰되지 않는 것으로 알려졌다. 그러나 SrTiO<sub>3</sub>:Pr에 Y을 소량 첨가 할 경우, 상온에서 <sup>3</sup>P<sub>J</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>에 의한 녹색발광이 보고 되어있다[1]. 그러나 SrTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> 형광체에 Y을 첨가할 경우, 녹색발광의 세기가 증가 하지만 적색발광이 매우 감소한다. 이는 녹색발광이 일어남으로써 적색발광으로 전이되는 에너지가 줄어든 것이 원인인 것으로 추측된다.

본 연구에서는 이 같은 적색발광의 문제를 개선하기 위해 SrTiO<sub>3</sub>와 (Sr,Y)TiO<sub>3</sub>에 Pr, Al 그리고 Er의 농도를 달리한 형광체를 제조하여 결정구조를 관찰하고 PL(Photoluminescence)의 특성 변화를 연구하였다.

1. 동의대학교 물리학과  
(부산시 부산진구 가야동 산24)
  2. 동의대학교 화학공학과
- a. Corresponding Author : 0324yu@deu.ac.kr  
접수일자 : 2006. 7. 12  
1차 심사 : 2006. 7. 24  
2차 심사 : 2006. 9. 13  
심사완료 : 2006. 9. 18

#### 2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 원료는 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Junsei, 99.9%), TiO<sub>2</sub>(Adrich, 99.99%), PrCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>(Adrich,

99.9 %),  $\text{Er}_2\text{O}_3$ (Adrich, 99.9 %),  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (Acros, 99.99 %),  $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Chameleon 99.99 %) 와 용제로  $\text{NH}_4\text{Cl}$ (Tedia, 99.9 %)을 출발원료로 사용하였다.  $\text{PrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ 은 0.13 mol%,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 은 0.013 mol%,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 2.5 mol%와 23 mol%, 그리고  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 은 15 mol%로 고정하여 첨가하였다. 볼밀 과정을 통하여 균일하게 혼합된 분말은 150 °C에서 24시간 건조 후 1300 °C에서 6시간 동안 공기 중에서 일반적인 고상 반응으로 형광체를 합성하였다.

합성된 형광체의 결정구조는 X선 회절기(RIGAKU社)를 이용하여 평가하였고, 형광체의 형상은 SEM(FEI Company)을 이용하였고, Photoluminescence (PL)은 여기 광원으로 Nd-YAG LASER (LASERPHOTONIC社) 355 nm를 사용해서 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Er과 Al을 첨가한  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$ 과  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$  형광체의 SEM 이미지이다. 그림에서와 같이  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$  형광체와 Er을 첨가한 형광체는  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$  형광체보다 규칙적인 입자를 형성하였고,  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$  형광체에 Al을 첨가한 경우 2  $\mu\text{m}$ 정도의 막대 모양과 큰 입자들이 관찰되었다.

그림 2는  $\text{SrTiO}_3$ 와  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3$  모체에 Pr,Al그리고 Er을 첨가한 형광체의 XRD의 패턴이다. JCPDS와 비교했을 때 Pr과 Er을 첨가한 시료들은 입방정계 페로브스카이트의 단일상이 잘 형성되어있으며, Er과 Pr에 의한 2차상은 발견되지 않았다. Y만 첨가한 경우 Sr의 자리에 치환될 때 다른 이차상이 형성되지 않는다고 보고 되어있지만[1], Pr과 Er 그리고 Pr과 Al을 같이 첨가한 경우에는 미세한 이차상의 형태가 나타났다.

그림 3은  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$  형광체에 Er과 Al을 각각 첨가했을 때 (110)면에서의 XRD패턴이다.  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$  형광체와  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr},\text{Er}$  형광체의 격자상수는  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$ 에 비해 미세한 변화가 관찰되었으나, Y와 Al을 동시에 첨가한  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$  형광체의 경우는 그림에서 보듯이 현저한 격자상수의 변화가 일어났다.  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$  형광체에서 Y를 첨가할 경우  $\text{SrTiO}_3$ 의 미세구조를 변화시키지만, Al을 첨가할 경우 격자상수의 변화가 관찰되지 않는다[1]. 그러나  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 에 Al을 첨가할 경우 모체에서 Y은

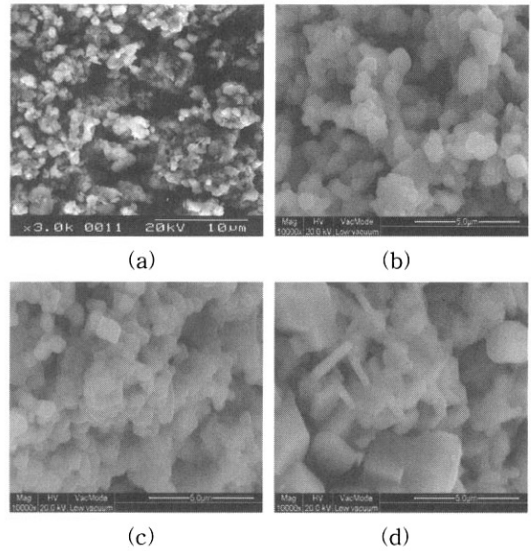


그림 1.  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$ 과  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 에서 Er 또는 Al을 첨가한 SEM 이미지. (a)  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$ , (b)  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$ , (c)  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr},\text{Er}$ , (d)  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$

Fig. 1. SEM images of  $\text{SrTiO}_3:\text{Al},\text{Pr}$  and  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$  doped with Al or Er. (a)  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$ , (b)  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$ , (c)  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr},\text{Er}$ , (d)  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$

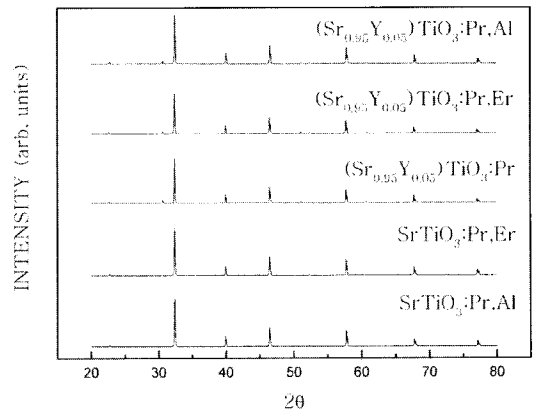


그림 2. Er 또는 Al을 첨가한  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 과  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 의 XRD 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$  and  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$  doped with Er or Al.

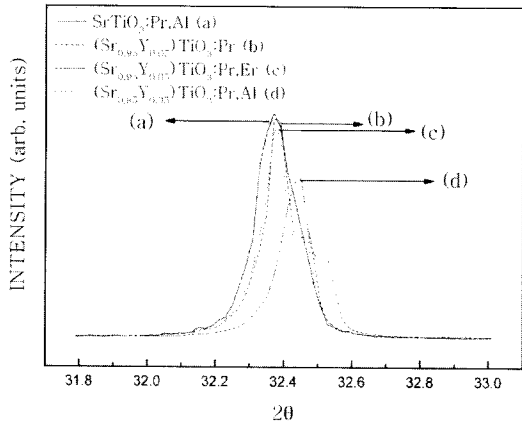


그림 3. SrTiO<sub>3</sub>:Pr,Al과 (Sr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub>:Pr에서 Er 또는 Al의 첨가에 따른 (110)면의 XRD 패턴.

Fig. 3. (110) XRD patterns of SrTiO<sub>3</sub>:Pr,Al and (Sr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub>:Pr doped with Al or Er.

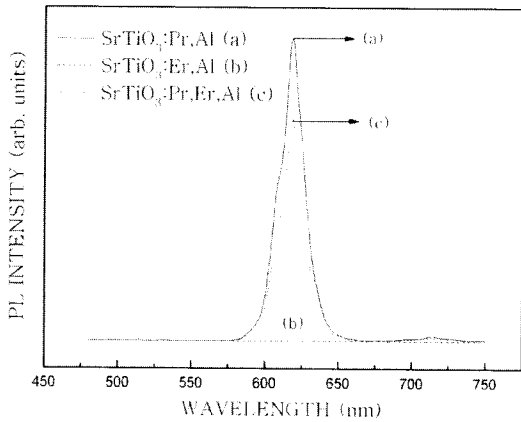


그림 4. SrTiO<sub>3</sub>:Al,Pr에서 Er의 첨가에 따른 광 여기 발광스펙트럼.

Fig. 4. PL emission spectra of SrTiO<sub>3</sub>:Al,Pr doped with Er under the 355 nm excitation at room temperature.

SrTiO<sub>3</sub>:Pr에 Y를 첨가할 때와 같이 미세구조의 변화를 일으키고, Y와 Al을 동시에 첨가하였을 때에는 Sr의 자리에 Y와 Pr이 그리고 Al이 Ti자리로 치환됨에 따라 SrTiO<sub>3</sub>:Pr,Al에 의한 결정의 찌그러짐 보다 Y를 첨가하였을 때의 결정의 변화가 더 심하게 일어나 격자상수의 감소가 일어난 것으로 보인다.

그림 4는 SrTiO<sub>3</sub>:Al,Pr,Er 형광체의 PL 스펙트럼이다. Er을 첨가한 ZnS와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형광체는 녹색과 적색발광이 보고 되어있다[6]. 그러나 Pr을 첨가하지 않은 SrTiO<sub>3</sub>:Er,Al 형광체는 SrTiO<sub>3</sub>:Pr,Al 형광체와 다르게 발광이 관찰되지 않았고, Pr과 Er을 동시에 첨가한 형광체는 SrTiO<sub>3</sub>:Pr,Al 형광체보다 적색 PL세기가 줄어들었음을 알 수 있다. 이 같은 결과로부터 Er과 Al은 Pr의 첨가 없이 적색발광에 기여할 수 없고, 특히 SrTiO<sub>3</sub> 모체에서 Er은 Pr의 발광을 방해하는 킬러로 작용한 것으로 보인다.

그림 5는 (Sr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub>:Pr 형광체에 Al 또는 Er을 첨가시킨 PL 스펙트럼이다. 그림 5(a)와 같이 (Sr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub>:Pr 형광체는 612 nm부근에서 최대 발광 피크를 갖는 적색 발광이 관찰되었다. 이것은 618 nm부근에서 최대피크를 보이는 SrTiO<sub>3</sub>:Pr 형광체와 다른 결과로 Y의 첨가와 함께 미세구조의 변화와 밴드갭의 변화에 기인하는 것으로 여겨진다. (Sr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub>:Pr 형광체에 Al을 첨가하였을 경우, 그림 5(c)에서 보는 바와 같이 적색 발광은 크게 줄어드는 대신 녹색 발광이 크게 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 SrTiO<sub>3</sub>:Pr 형광체에 Al을 첨가할 경우, 적색발광이 급격히 증가하는 경향이 있다[7]. 그러나 현 연구에서 (Sr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub>:Pr 형광체에 Al을 첨가할 경우 <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>의 적색발광이 줄어드는 대신에 <sup>3</sup>P<sub>J</sub>(J=0,1,2)→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>의 녹색발광이 크게 증가하였다. 이 같은 현상은 이전에 보고한 (Sr<sub>0.75</sub>Ca<sub>0.25</sub>)TiO<sub>3</sub>:Pr,Al 형광체에서 녹색발광의 결과와 상당히 유사하다. (Sr,Ca)TiO<sub>3</sub>:Pr,Al 형광체에 Ca/Sr 농도비를 변화시키면 격자상수와 밴드갭이 변하고, 그 결과 Pr이온의 4f5d밴드가 변하여 녹색 발광이 관측되었다[8]. 그림 3에서 보듯이 (Sr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub>:Pr,Er 형광체는 Al의 첨가와 함께 격자상수가 감소하였고, 그 결과 (Sr<sub>0.75</sub>Ca<sub>0.25</sub>)TiO<sub>3</sub>:Pr,Al 형광체와 같이 Pr이온의 4f5d밴드가 변하여 녹색 발광이 증가한 것으로 추측된다. (Sr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub>:Pr 형광체에 Er을 첨가하였을 경우, 이전의 그림 4의 SrTiO<sub>3</sub>:Pr,Er,Al 형광체에서 Er은 킬러로 작용해 적색 발광의 세기를 감소시키는 결과와 달리, 그림 5(d)에서 보는 것처럼 적색 발광의 변화 없이 녹색 발광이 증가하였음을 볼 수 있다. 그림 5(b)는 Er이 (Sr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub>의 발광에 기여하는지 여부를 확인하기 위한 실험이다. 그림에서와 같이 (Sr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub>:Er 형광체에서 Er에 의한 발광은 관찰되지 않았다. 이는 Er이 SrTiO<sub>3</sub>의 Sr자리에 고용은 되지만, Er만으로는 발광 센터로 작용을 하지 못함을 의미한다.

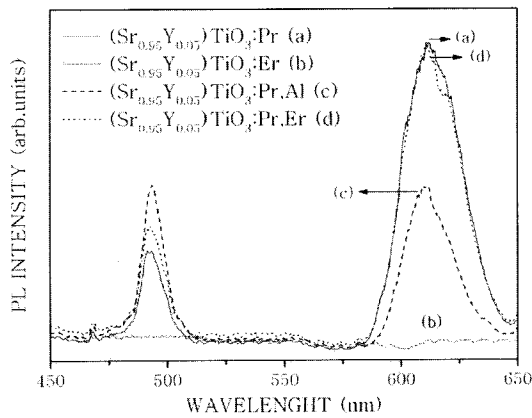


그림 5.  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 에서 Al 또는 Er의 첨가에 따른 광 여기 발광스펙트럼.

Fig. 5. PL emission spectra of  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$  doped with Al or Er under the 355 nm excitation at room temperature.

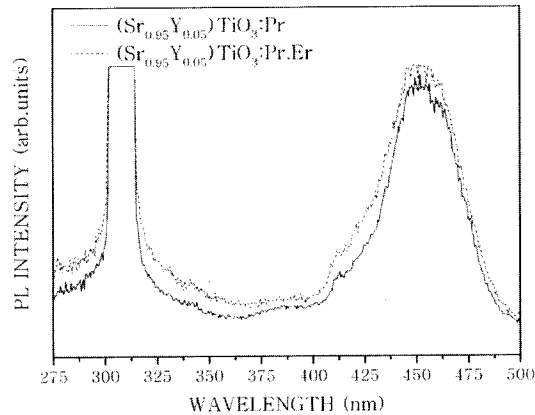


그림 6.  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 에서 Er의 첨가에 따른 광 여기 스펙트럼.

Fig. 6. PL excitation spectra of  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$  doped with Er at room temperature.

그림 6은  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 에 Er을 첨가한 경우의 PLE 스펙트럼이다. 그림과 같이 Pr과 Er을 동시에 첨가한 경우에 300 nm 부근의 세기는 Pr만 첨가한 경우와 비슷하지만, 450 nm 부근의 녹색발광에 기인하는 여기 스펙트럼이 증가되었음을 볼 수 있다. 본 연구에서 Pr과 Er을 동시에 첨가한  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr,Er}$  형광체에서 적색발광의 강도는 거의 변화가 없고, 녹색발광의 강도가 증가한 이유는 다음의 에너지 전이 모델로 설명이 가능하다.

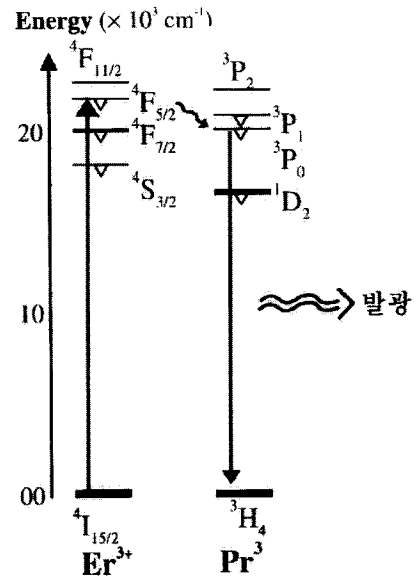


그림 7.  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 에서 Er의 첨가에 따른  $\text{Er}^{3+}$ 에서  $\text{Pr}^{3+}$ 로 에너지 전이 모델.

Fig. 7. Energy transfer form  $\text{Er}^{3+}$  to  $\text{Pr}^{3+}$  of  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$  doped with Er.

그림 7은  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 에 Er을 첨가한 경우 에너지 전이 모델이다. Y을 첨가하지 않은  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr,Er}$  형광체에서는  $\text{Er}^{3+}$ 는 여기상태  $\text{Pr}^{3+}$ 의  $^3\text{P}_0$ 로 에너지 전이가 일어나지 않아 비발광으로 관측된다. 그러나  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr,Er}$  형광체에서는 Y의 첨가로 인한 미세구조의 변화로 인해  $\text{Pr}^{3+}$ 의 4f5d밴드가 변화하고, 이것의 영향으로  $\text{Er}^{3+}$ 의 에너지가  $\text{Pr}^{3+}$ 의 여기상태  $^3\text{P}_0$ 로 전이한 후 기저상태  $^3\text{H}_4$ 로 전이가 일어나 적색 발광의 세기는 변화가 없고, 녹색 발광만 증가한 것으로 여겨진다.

#### 4. 결론

$\text{SrTiO}_3$ 와  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3$  모체에 Pr과 Er 그리고 Al을 첨가한 저전압용 적색 형광체를 고상반응법으로 제조하였다.  $\text{SrTiO}_3:\text{Al,Er}$  형광체에 Pr을 첨가 하지 않은 경우 적색발광은 관찰되지 않았고, Pr을 첨가한 경우는 Er이 Pr의 발광을 방해하는 킬러로 작용하였다.

$(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$  형광체에 Er을 첨가한 경우, Y의 첨가로  $\text{Pr}^{3+}$ 의 4f5d밴드가 변화하고, 그 결과  $\text{Er}^{3+}$ 의 에너지가  $\text{Pr}^{3+}$ 의 여기상태  $^3\text{P}_0$ 로 전이하여 적색 발광의 변화 없이 녹색 발광의 세기가 증가하였다.  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{TiO}_3:\text{Pr}$  형광체에 Al을 첨가한

경우 적색발광의 감소와 녹색발광의 증가는 격자 상수의 감소로 인한 밴드갭의 변화가 원인인 것으로 추측된다.

### 감사의 글

이 논문은 2005년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(2005AA093).

### 참고 문헌

- [1] 안희경, "비발광성 전이 조절을 통한  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  형광체의 여기 과정 연구", 서울대학교대학원 무기재료공학과 석사논문, 2000.
- [2] M.-A. Lee, "Luminescence characteristics of  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Ga}^{3+}$  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  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ", 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  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  by Al addition", J. of Appl. Phy., Vol. 86, No. 10, p. 5594, 1999.
- [5] S. Shionoya and W. M. Yen, "Phosphor Handbook", p. 197, 1998.
- [6] 박정규, 류호진, 박희동, 최승철, "Al과 Pr이 첨가된  $\text{SrTiO}_3$  적색 형광체의 발광 특성", 한국세라믹학회지, 36권, 5호, p. 478, 1998.
- [7] 박창섭, 이정운, 유 일, "(Sr,Ca)TiO<sub>3</sub>:Pr,Al형광체의 제조와 발광특성", 전기전자재료학회논문지, 19권, 5호, p. 422, 2006.