

Sm을 첨가한 SrTiO₃ 형광체의 발광특성

Luminescent Properties of SrTiO₃ Phosphors doped with Sm

박창섭¹, 유 일^{2,a}

(Chang-sub Park¹ and Il Yu^{2,a})

Abstract

Photoluminescence properties of SrTiO₃:Sm red phosphors synthesized by solid state reaction method were studied under 254 nm excitation. Emission bands at 576 nm and 616 nm in heavily Sm³⁺ ion doped SrTiO₃:Sm phosphors were observed, which were attributed to ⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2} and ⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2} transition of Sm³⁺, respectively. The Sm³⁺ ion concentration exhibiting the maximum emission intensity in the SrTiO₃:Sm was 30 mol%. The luminescence caused by Sm³⁺ in the SrTiO₃:Sm phosphors was interpreted by the energy transfer between Sm³⁺ ions.

Key Words : SrTiO₃, Sm³⁺, Pr³⁺, 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 음극선 발광(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. CRT와 비교할 때 FED용 형광체는 저전압 고전류 밀도 하에서 고효율의 발광특성이 요구된다. 현재 CRT 등에서 사용되는 적색의 Y₂O₂S:Eu 형광체는 저전압에서 휘도가 급격히 떨어지는 문제가 있고, 형광표시관에 사용되는 저전압용 ZnCd계 적색 형광체는 저전압 특성은 우수하지만 Cd이 포함되어 있어 환경적인 문제로 규제의 대상이 되고 있다. 따라서 이 같은 단점을 극복하고 저전압에서 사용될 수 있는 산화물계 적색 형광체의 개발이 요구된다.

SrTiO₃:Pr,Al 형광체의 고휘도 특성은 기존의 SrTiO₃:Pr³⁺에 Al 첨가함으로써 모체 결정성과 Pr³⁺로의 에너지 전달이 발광 효율의 향상에 기인하는 것으로 알려져 있다[2].

본 연구에서는 SrTiO₃ 모체에 부활제로 일반적으로 사용되는 Pr³⁺이온 대신에 Sm³⁺ 이온을 첨가한 SrTiO₃:Sm 형광체의 발광 특성을 연구하였다. 또한, Sm³⁺을 과량 첨가한 SrTiO₃:Sm 형광체에서 Sm³⁺ 이온의 농도 켄칭을 조사하였고, SrTiO₃:Pr,Al 형광체의 발광특성과 비교하여 Sm³⁺ 과량 첨가에 따른 SrTiO₃:Sm 형광체의 발광 메커니즘을 연구하였다.

1. 경북대학교 센서 및 디스플레이공학과
2. 동의대학교 물리학과, 부산IT융합부품연구소
(부산시 부산진구 가야동 산24)

a. Corresponding Author : 0324yu@deu.ac.kr

접수일자 : 2008. 6. 13

1차 심사 : 2008. 10. 15

심사완료 : 2008. 10. 21

2. 실험 방법

본 실험은 모체와 부활제로 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Junsei, 99.9%), TiO_2 (Adrich, 99.99%), $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Adrich, 99.9%)을 그리고 용제로 NH_4Cl (Tedia, 99.9%)을 출발원료로 사용하였다. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 와 TiO_2 는 1 mol, 그리고 NH_4Cl 은 15 mol%로 고정하였고, $\text{SmCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ 은 1~50 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.

합성된 형광체의 결정구조는 X선 회절기 (RIGAKU社)를 이용하여 평가하였고, 형광체의 형상은 SEM(FEI Company)을 이용하였고, Photoluminescence (PL) 측정은 여기 광원으로 수은램프(254 nm)를 사용하여 발광특성을 조사하였다. 발광스펙트럼은 DARSA PRO-5000을 이용하여 450 ~ 700 nm의 범위에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Sm^{3+} 이온의 농도변화에 따른 $\text{SrTiO}_3:\text{Sm}$ 형광체의 XRD 패턴이다. 그림에서와 같이 Sm^{3+} 이온을 10 mol% 미만 첨가한 시료들은 JCPDS와 비교했을 때 SrTiO_3 의 입방정계 페로브스카이트의 단일상이 잘 형성되었으나, Sm^{3+} 이온이 20 mol% 이상 첨가된 경우에는 Sm_2O_3 의 2차상이 관찰되었다.

그림 2는 기존에 많이 연구되어온 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 형광체와 Sm을 30 mol% 첨가한 $\text{SrTiO}_3:\text{Sm}$ 형광체의 SEM 비교 사진이다. 그림에서 비교를 위하여 제시한 기존의 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 형광체는 1~5 μm 정도의 입자들로 구성되어 있지만[3], 본 연구에서 $\text{SrTiO}_3:\text{Sm}$ 는 0.1~2 μm 정도의 모양이 불규칙한 입자들이 응집되어 있는 것을 볼 수 있다.

그림 3은 Sm^{3+} 이온의 농도변화에 따른 $\text{SrTiO}_3:\text{Sm}$ 형광체의 PL 발광 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 그림에서 576 nm 부근에서의 발광은 Sm^{3+} 의 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 전이에 의한 것이고, 616 nm 부근에서 나타나는 발광은 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ 전이에 의한 것이다[4]. 그림에서와 같이 $\text{SrTiO}_3:\text{Sm}$ 형광체는 Sm의 농도가 1~5 mol% 미만에서는 발광이 관측되지 않았지만 특이하게도 10 mol% 이상에서 적색 발광이 나타났다. 또한 Sm^{3+} 이온의 농도가 30 mol% 일 때 PL 발광 세기가 최대가 되었고, 50 mol%에서 발광은 급격하게 감소하였다.

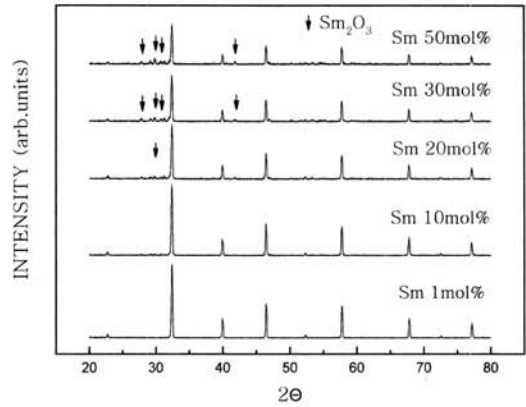


그림 1. Sm^{3+} 의 농도 변화에 따른 $\text{SrTiO}_3:\text{Sm}$ 형광체의 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of SrTiO_3 phosphors with various concentration of Sm^{3+} .

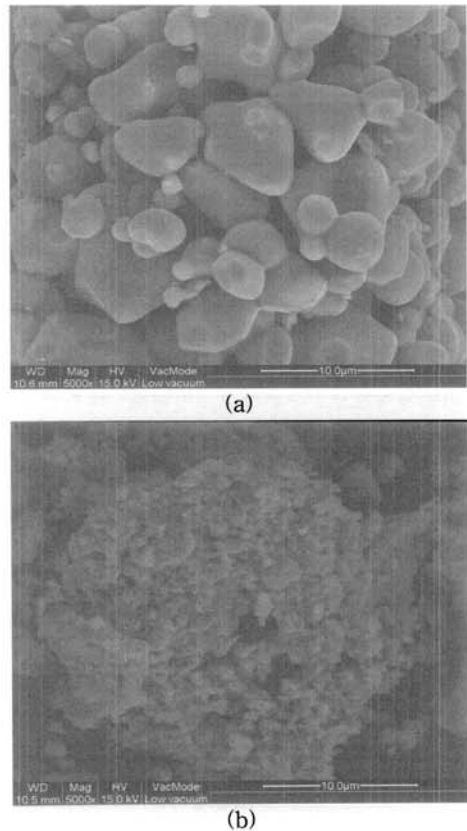


그림 2. SEM 이미지.

(a) $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$, (b) $\text{SrTiO}_3:\text{Sm}$ (30 mol%)

Fig. 2. SEM images of (a) $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$, (b) $\text{SrTiO}_3:\text{Sm}$ (30 mol%).

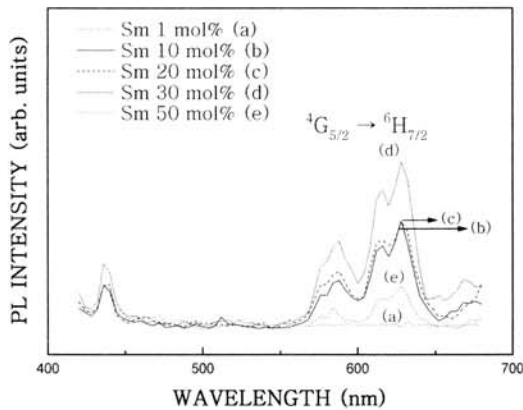


그림 3. Sm³⁺의 농도 변화에 따른 SrTiO₃:Sm 형광체의 PL 스펙트럼.

Fig. 3. PL spectra of SrTiO₃:Sm phosphors with various concentration of Sm³⁺.

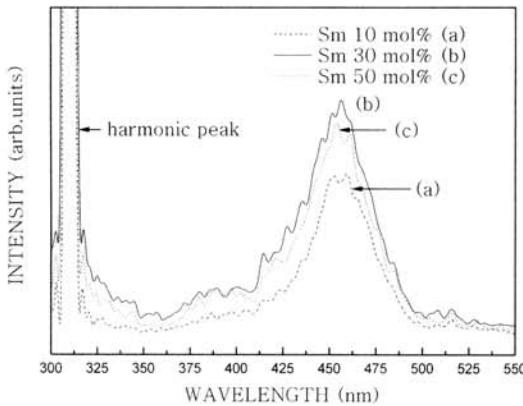


그림 4. Sm³⁺의 농도 변화에 따른 SrTiO₃:Sm 형광체의 여기 스펙트럼.

Fig. 4. PL excitation spectra of SrTiO₃:Sm phosphors with various concentration of Sm³⁺.

일반적으로 Sm³⁺ 이온을 부활제로 첨가한 형광체에서 Sm의 농도는 0.1~1 mol% 부근에서 최대 발광을 보인다. 그러나 본 연구는 이 같은 일반적인 결과와 달리 Sm을 1 mol% 첨가한 시료는 발광하지 않고, 10 mol% 이상의 Sm을 과량 첨가 상태에서 적색 발광이 관측되었다.

본 연구에서 적색 발광한 SrTiO₃:Sm 형광체의 Sm 농도는 기존에 보고된 Sm³⁺ 이온을 첨가한 형

광체의 Sm 농도와 비교하면 농도 켄칭 현상이 일어날 수 있는 농도 이상 첨가된 것이다. 이 같은 Sm 과량 첨가 조건에서 SrTiO₃:Sm 형광체가 발광하는 원인은 앞의 XRD 결과 Sm 농도가 20 mol% 이상에서 나타난 Sm₂O₃ 이차상을 생각해 볼 수 있으나 Sm₂O₃ 자체는 비발광으로 보고되어 지고 있으므로 다른 원인이 있는 것으로 추측된다.

그림 4는 SrTiO₃:Sm 형광체에서 Sm³⁺ 이온의 농도 변화에 따른 여기 스펙트럼의 결과를 나타내었다. 그림에서와 같이 460 nm 부근에서 나타나는 피크는 Sm³⁺ 이온에 의한 여기 피크로 보여진다. Sm³⁺의 농도가 30 mol%일 경우, 여기 스펙트럼의 세기는 발광 스펙트럼과 동일하게 최대를 보였다. 그러나 SrTiO₃:Sm 형광체에서 Sm의 농도가 50 mol%일 경우, 여기 스펙트럼의 세기는 30 mol%의 결과와 거의 비슷하게 나타났다.

이 같은 결과는 앞에서 Sm을 50 mol% 첨가한 시료의 발광 스펙트럼의 세기가 30 mol%에 비해 현저히 감소한 결과와 차이가 있는 것으로 SrTiO₃:Sm 형광체는 Sm의 농도 변화에 따라 발광과 여기 스펙트럼의 차이가 보였다.

그림 5는 Sm³⁺ 이온의 농도 변화에 따른 SrTiO₃:Sm 형광체의 PL 세기의 변화를 나타낸 것이다. Sm³⁺ 이온의 농도가 0.1 ~ 5 mol%까지는 거의 발광을 하지 않았다. 그러나 10 mol%부터 현저하게 적색 발광이 나타났고, 30 mol%일 때 적색 발광은 최대를 보였고, 그 이상의 농도에서는 발광이 감소되었다. 또한 그림에서와 같이 50 mol%의 PL 세기는 Sm 50 mol%의 여기 스펙트럼의 세기가 30 mol%와 비슷하고, 10 mol% 보다 높음에도 불구하고 10 mol% 보다 낮다. 그러므로 SrTiO₃:Sm 형광체에서 Sm³⁺ 이온을 30 mol% 이상 첨가한 시료의 PL 세기가 급격히 감소한 원인은 그림 1에서 Sm³⁺ 이온의 농도가 증가할수록 더욱 크게 나타나며, 비발광 중심으로 작용하는 Sm₂O₃의 이차상과 Sm³⁺, 즉 부활제 농도 증가에 따른 부활제간의 상호작용에 의한 농도 켄칭 현상이 원인인 것으로 추측된다. 그리고 다른 형광체와는 달리 희토류 이온의 농도가 10 mol% 이상에서 발광이 일어나는 이유에 대해 다음의 그림에서 설명하겠다.

그림 6은 SrTiO₃:Sm 형광체의 발광메커니즘을 나타낸 개략도이다. 먼저, 보고된 Al의 첨가에 의한 SrTiO₃:Pr,Al 형광체의 발광 메커니즘을 살펴보면 다음과 같다. SrTiO₃:Pr,Al 형광체에 Al이 첨가되면 SrTiO₃:Pr,Al 형광체는 여기 과정에서 전도대

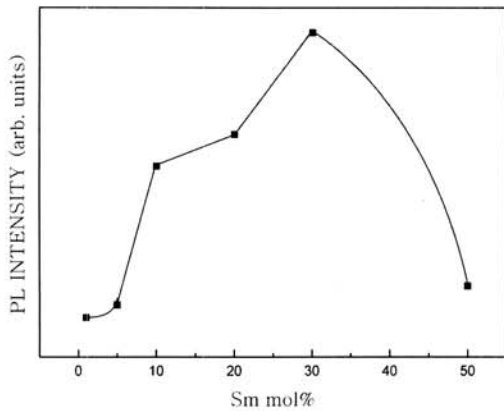


그림 5. SrTiO₃:Sm 형광체에서 PL세기와 Sm³⁺농도의 관계.

Fig. 5. Relationships between PL intensity and molar ratios of Sm³⁺ in SrTiO₃:Sm phosphors.

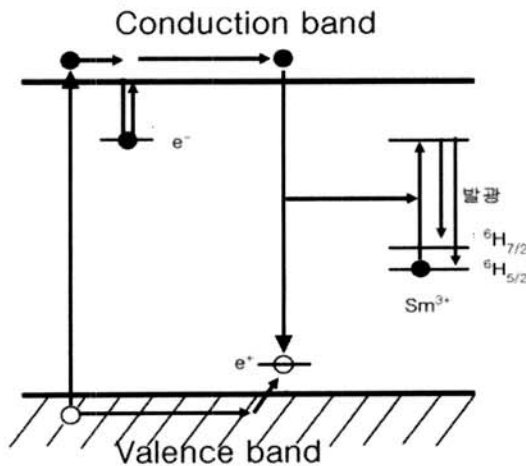


그림 6. SrTiO₃:Sm 형광체에서 발광 과정의 개략도.
Fig. 6. Schematic diagram of emission process in SrTiO₃:Sm phosphors.

와 가전자대에 각각 전자와 정공이 형성된다. 그리고 Al³⁺이온이 Ti⁴⁺와 치환 되면서 잉여의 정공이 또한 생성된다. 이러한 Al³⁺이온에 트랩 되어 있는 정공과 전도대의 전자는 서로 재결합을 통해 모체에서 Pr³⁺로의 에너지 전이가 증가하고 그 결과 적색발광이 약 200배 증가한다[3].

따라서 본 연구에서 일반적인 농도 퀀칭 이상의 Sm이 과량 첨가된 형광체에서 발광이 관측되는 이유는 SrTiO₃:Sm 형광체에서 일부의 Sm은 SrTiO₃:Pr,Al 형광체에서 Al과 같은 역할을 하고, 일부의 Sm은 발광에 직접 기여하는 부활제 역할을 하기 때문이다. 즉, Sm³⁺이온이 많아질수록 SrTiO₃ 모체내의 Sm³⁺이온은 트랩된 전자와 정공을 형성하여 재결합하면서 이 에너지가 다른 Sm³⁺이온의 발광 준위로 전이되어져 발광이 일어난 것으로 보여진다. 이는 Sm³⁺이온이 SrTiO₃:Pr,Al 형광체에서의 Al[5]같이 재결합을 통해 Pr³⁺이온으로의 에너지 전이 역할과 Pr³⁺이온의 발광 역할을 동시하기 때문에 일반적인 Sm 첨가 형광체 정도의 농도에서는 비발광하고 그 이상의 농도에서 발광하는 것으로 판단된다.

4. 결론

SrTiO₃:Sm 형광체의 경우 Sm의 농도가 일반적인 활성제의 농도가 아닌 30 mol%에서 최대발광을 보였다. PLE 측정결과 30 mol% 이상에서는 여기에너지는 비슷하게 나타났으나, 퀀칭 현상에 의해 발광의 감소가 일어났다.

SrTiO₃:Sm 형광체는 Sm³⁺이온의 농도가 증가하면서, Al과 비슷하게 Sm이 재결합을 통한 에너지가 다른 Sm으로 전이되면서 발광이 일어난 것으로 추측된다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(2007AA108).

참고 문헌

- [1] 안희경, "비발광성 전이 조절을 통한 SrTiO₃:Pr³⁺ 형광체의 여기 과정 연구", 서울대학교대학원 석사 논문, 2000.
- [2] 박정규, 류호진, 박희동, 최승철, "Al과 Pr이 첨가된 SrTiO₃ 적색 형광체의 발광 특성", 한국세라믹학회, 38권, 8호, p. 705, 2001.
- [3] 박창섭, 이정운, 유일, "FED용 Al 및 Pr 첨가 SrTiO₃ 적색 형광체의 제조와 발광특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 9호, p. 846, 2005.

[4] S. Okamoto, H. Kobayashi, and H. Yamamoto, "Enhancement of characteristic red emission from $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ by Al addition", J. Appl. Phys., Vol. 86, No. 10, p. 5594, 1999.

[5] 유용찬, "Vacuum fluorescent displays용 적색 발광 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$, Al, Ga 형광체의 열화 현상 이해 및 억제에 관한 연구", 한국과학기술원, 재료공학과 석사논문, 2002.