

(Sr,Ba)TiO₃:Pr,Al 형광체의 제조와 발광특성

Preparation and Luminescent Properties of (Sr,Ba)TiO₃:Pr, Al Phosphors

박창섭¹, 유 일^{2,a}
(Chang-sub Park¹ and Il Yu^{2,a})

Abstract

Sr_xBa_(1-x)TiO₃ red phosphors doped with Pr(0.13 mol%) and Al(0.23 mol%) were synthesized by solid state reaction method. Orthorhombic perovskite structure with increasing value of x in Sr_xBa_(1-x)TiO₃:Pr,Al phosphors changed to cubic perovskite structure. Emission bands at 615 nm and 492 nm in Sr_{0.25}Ba_{0.75}TiO₃:Pr,Al and BaTiO₃:Pr,Al phosphors were observed at room temperature. The main cause of green luminescence at 492 nm was explained by the change of the 4f5d band.

Key Words : SrTiO₃, BaTiO₃, Luminescence, Pr³⁺

1. 서론

디스플레이는 정보전달의 가장 직접적인 매개체로 정보 통신 산업에서 매우 중요한 위치에 있다. 디스플레이는 크게 CRT(Cathode Ray Tube), FED(Field Emission Display), 그리고 PDP(Plasma Display Panel)와 같은 발광형과 LCD(Liquid Crystal Display)와 같은 비발광형으로 구분된다. 발광형 디스플레이는 비발광형보다 자연스러운 화상을 제공할 수 있고, 특히, 그중 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 시킴으로써 방출되는 빛으로 화면을 구성한다[1]. 또한, FED는 CRT에 필적하는 화질을 구현하고, 동시에 구조가 간단하고, 무게도 가볍고, 그리고 부피도 작아 평판으로 만들기 적합하다.

FED는 CRT와 비교할 때 저전압과 고전류 밀도 구동이 요구된다. 저전압 구동에서 형광체는 알

은 전자선의 침투 깊이에 의한 표면 발광과 CRT와의 구조적 차이로 인한 표면 대전은 형광체의 발광효율을 떨어지게 한다. 고전류 밀도는 형광체 표면온도의 상승과 이로 인한 형광체의 열화로 발광효율 및 수명의 저하를 야기 한다[2]. 따라서 FED용 형광체는 저전압, 고 전류밀도 하에서 고효율의 안정한 물질이 요구된다.

현재 CRT 등에서 사용되는 적색의 Y₂O₂S:Eu 형광체는 저전압에서 휘도가 급격히 떨어지는 문제가 있고, 형광표시관에 사용되는 저전압용 적색 ZnCd계 형광체는 저전압 특성은 우수하지만 Cd이 포함 되어있어 환경적인 문제로 규제의 대상이 되고 있다. 따라서 이 같은 문제점을 해결하기 위해서는 저전압에서 사용될 수 있는 산화물계 적색 형광체의 개발이 요구된다.

페로브스카이트 구조의 SrTiO₃:Al,Pr 형광체는 우수한 저전압 특성과 환경 친화적 특성 때문에 새로운 산화물계 저전압 형광체의 모체로 주목받고 있다. 저전압에서 SrTiO₃:Pr³⁺의 고 휘도 특성은 Al 첨가에 의해 결정성과 Pr³⁺로의 에너지 전달 효율의 향상에 기인하는 것으로 알려져 있다[3,4]. 일반적으로 Pr³⁺의 ³P₀→³H₄ 전이에서 기인되는 490 nm 근처의 녹색발광과, ¹D₂-³H₄의 610 nm 근처의 적색발광이 보고 되어있다[5]. SrTiO₃:Pr³⁺ 형광체에서 ³P₀ 준위의 녹색 발광은 저온에서 관측이 되지만 상온에서는 온도소광 되고, ¹D₂ 준위의 적

1. 경북대학교 센서 및 디스플레이공학과

2. 동의대학교 물리학과

(부산시 부산진구 엄광로 995)

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

접수일자 : 2008. 4. 7

1차 심사 : 2008. 7. 2

심사완료 : 2008. 8. 14

색 발광은 상온에서 관측 된다[5]. SrTiO₃:Pr,Al 형광체에 대한 발광 연구는 많이 보고되어 있지만, BaTiO₃:Pr,Al와 Sr_xBa_(1-x)TiO₃:Pr,Al 형광체에 대한 연구는 미미하고, 메커니즘 또한 확실히 규명되어 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 Sr_xBa_(1-x)TiO₃:Pr,Al 형광체를 제조하여 x의 변화에 따른 발광 메커니즘과 Ba에서 Sr로 치환에 따른 발광특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 모체와 부활제로 Sr(NO₃)₂ (Junsei, 99.9 %), BaSO₄ (Junsei, 99 %), TiO₂ (Adrich, 99.99 %), PrCl₃(H₂O)₇ (Adrich, 99.9 %), 그리고 Al(OH)₃ (Chameleon, 99.99 %)을, 그리고 용제로 NH₄Cl (Tedia, 99.9 %)을 출발원료로 사용하였다. TiO₂의 농도는 1 mol로 하고, PrCl₃(H₂O)₇, Al(OH)₃, 그리고 NH₄Cl의 농도는 이전에 보고한 결과와 같이 0.13 mol%, 23 mol%, 그리고 15 mol%로 각각 고정하였다[6]. 불밀 과정을 통하여 균일하게 혼합된 원료 분말은 150 °C에서 24시간 건조 후 1300 °C에서 4시간 동안 공기 중에서 일반적인 고상 반응법으로 형광체를 제조하였다. 합성된 형광체의 결정구조는 X선 회절기 (RIGAKU 社)를 이용하여 평가하였다. Photoluminescence (PL)은 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 Sr_xBa_(1-x)TiO₃:Pr,Al 형광체에 x=0에서 x=1까지 변화에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. x가 증가함에 따라 육방정계 구조인 BaTiO₃는 입방정계 페로브스카이트 구조인 SrTiO₃로 변화하였으며, JCPDS와 비교하여 일치함을 확인하였다. 그림에서와 같이 Sr_xBa_(1-x)TiO₃:Pr,Al 형광체는 (Sr,Ca)TiO₃ 형광체의 결과[7]와 마찬가지로 결정구조의 변화와 함께 XRD 피크의 세기가 변화하였다.

그림 2는 Sr_xBa_(1-x)TiO₃:Pr,Al 형광체에서 x의 변화에 따른 XRD 메인피크의 세기와 2θ의 위치 이동과의 관계를 나타낸 그림이다. x가 증가함에 따라, 즉 Sr의 양이 늘어남에 따라 XRD 피크의 세기는 커졌고, Ba 자리에 Sr이 치환되면서 2θ의

값 역시 커졌다. 또한, Ba보다 크기가 작은 Sr의 양이 증가할수록 격자가 축소되어 모체의 밴드갭이 확대되는 것을 예상할 수 있다[8]. 이 같은 결과는 육방정계 구조인 BaTiO₃에 Pr과 Al을 첨가했을 경우 보다 입방정계 페로브스카이트 구조인 SrTiO₃일 때 축소된 격자구조에 첨가물인 Pr과 Al의 영향으로 인해 결정성의 증가를 보인 것으로 추측되어 진다[6].

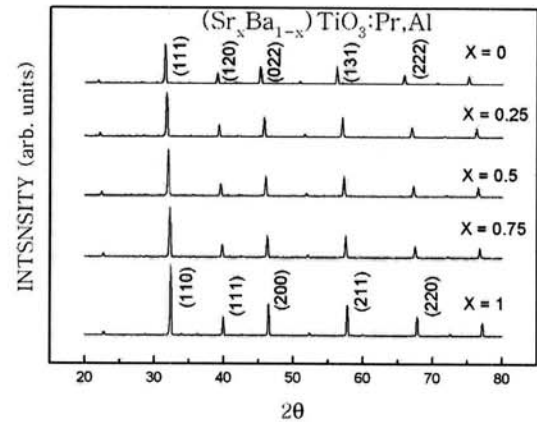


그림 1. x의 변화에 따른 Sr_xBa_(1-x)TiO₃:Pr,Al 형광체의 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of Sr_xBa_(1-x)TiO₃:Pr,Al phosphors with variation of x.

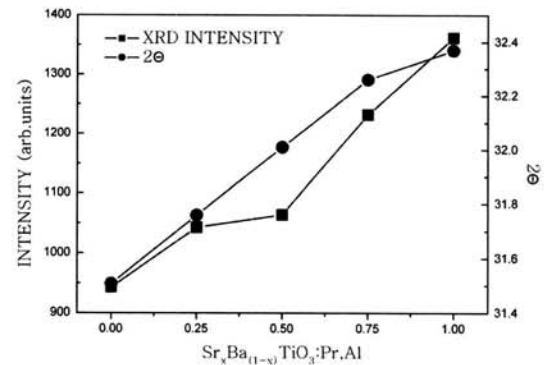


그림 2. Sr_xBa_(1-x)TiO₃:Pr,Al 형광체에서 XRD 세기 2θ 위치와의 관계.

Fig. 2. Relationships between XRD intensity and 2θ position in Sr_xBa_(1-x)TiO₃:Pr,Al phosphors.

그림 3은 $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체에 $x=0$ 에서 $x=1$ 까지 변화에 따른 PL 발광스펙트럼이다. 그림에서와 같이 613~616 nm 부근의 적색발광 스펙트럼은 Pr^{3+} 의 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 전이에 의한 발광이다. 이전에 보고한 밴드갭이 축소되는 $Sr_xCa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체와는 다르게 $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체의 경우, x 의 값이 커질수록, 즉 Sr의 농도가 커짐에 따라 밴드갭이 확장되어 적색의 발광파장은 613 nm에서 614 nm, 615 nm 그리고 616 nm로 선형적으로 변화하였다. 또한, 그림에서와 같이 492 nm 부근의 녹색 발광은 Pr^{3+} 의 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 전이에 기인하고, x 의 변화와 함께 파장이 변하는 적색 발광과 달리 x 의 변화에도 파장은 일정하였다. x 의 변화에 따른 밴드갭의 변화로 녹색발광의 파장은 변화하지 않고, 적색발광의 파장이 변한 것은 녹색발광의 $4f(^3P_0)$ -에너지 밴드는 변화가 없고, 적색 발광의 $4f(^1D_2)$ 가 변했음을 의미한다. 이러한 x 변화에 따른 $4f(^3P_0)$ - $4f(^1D_2)$ 밴드의 변화로 인하여 적색발광의 파장이 613~616 nm로 선형적으로 변화한 것으로 추측된다.

한편, $SrTiO_3:Pr,Al$ 형광체는 상온에서 $4f5d$ 전이에 의해서 적색 발광만 나타나고, 녹색발광은 비발광 전이하는 것으로 보고되어져 있다. 그러나 그림에서와 같이 특이하게도 $Sr_{0.25}Ba_{0.75}TiO_3:Pr,Al$ 와 $BaTiO_3:Pr,Al$ 형광체는 615 nm 부근의 적색 발광과 492 nm 부근의 녹색 발광이 동시에 관찰되었다. $SrTiO_3:Pr,Al$ 형광체와 달리 이들 형광체에서 녹색발광이 나타나는 이유는 이전에 보고한 $(Sr,Ca)TiO_3:Pr,Al$ 형광체에서와 같이 $4f$ - $4f$ 밴드의 변화와 $4f5d$ 밴드의 위치변화로 인한 3P_0 에서 $4f5d$ 로 전이가 감소했기 때문에 녹색과 적색발광이 동시에 나타난 것으로 보인다. 이 같은 결과에 대한 원인은 뒤에 상세히 설명되어진다. 또한 그림에서와 같이 $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체에서 x 가 증가함에 따라 발광세기가 증가함을 알 수 있다. 이 같은 결과는 x 의 증가와 함께 XRD세기가 증가하는 그림 2의 결과로부터 발광세기의 증가는 결정성과 관련이 있는 것으로 추측된다.

그림 4는 x 의 변화에 따른 $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체의 PL의 최고 발광 파장과 격자상수의 변화를 비교하였다. Fridkin[9]에 따르면 격자상수의 변화는 밴드갭의 변화를 가져올 수 있으며, 그림에서와 같이 x 의 증가에 따라 격자상수는 감소하였고, 발광 파장은 613 nm에서 614 nm, 615 nm 그리고 616 nm로 선형적인 변화를 나타냈다. 이는 앞에서 설명한바와 같이 격자상수의 축소로 인한 밴드갭의 확대가 $4f(^3P_0)$ - $4f(^1D_2)$ 밴드와 $4f5d$ 밴드의 변화에 영향을 주어 나타난 것으로 여겨진다.

이 같은 변화를 통한 $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체의 발광 과정을 다음의 모델을 통하여 설명하고자 한다.

그림 5은 x 의 증가에 따른 $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체의 Configurational coordinate 모델이다. 그림에서와 같이 $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체에서 x 가 증가함에 따라 밴드갭의 확대에 의해 그림 3의 결과와 같이 녹색발광의 3P_0 밴드는 파장의 변화 없이

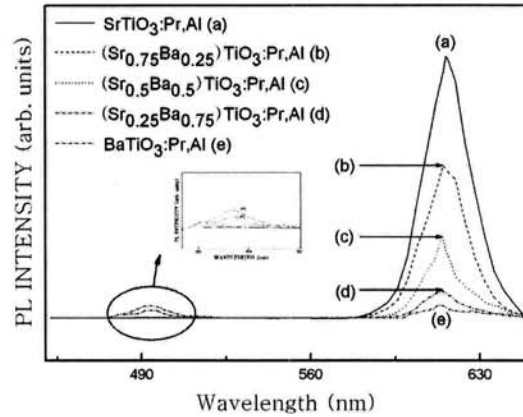


그림 3. x 의 변화에 따른 $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체의 PL 스펙트럼.

Fig. 3. PL spectra of $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ phosphors with variation of x .

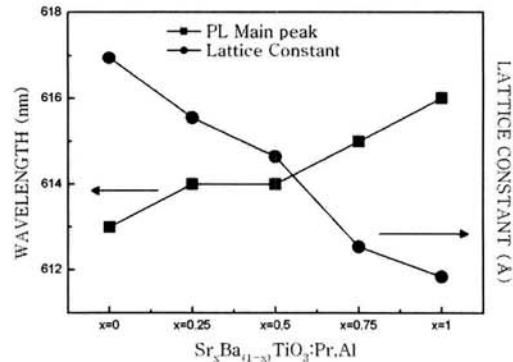


그림 4. $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체에서 PL에 의한 최고 발광 파장과 격자상수의 관계.

Fig. 4. Relationships between PL maximum peak wavelength and lattice constant in $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ phosphors.

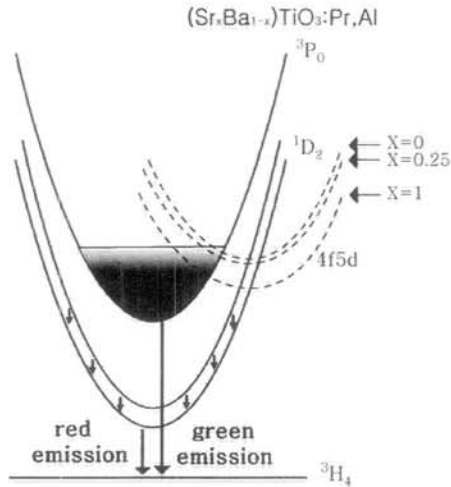


그림 5. $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체의 Configurational coordinate 모델.

Fig. 5. Configurational coordinate model of $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ phosphors.

고정되고, 적색발광의 1D_2 밴드가 그림에서 아래로 이동하여 PL 발광파장은 613 nm에서 616 nm, 장파장 쪽으로 선형적으로 이동되어진다. 또한 x 가 증가함에 따라 Pr^{3+} 이온 주변의 모체 구조를 변형시켜 Pr^{3+} 이온과 산소이온 사이의 거리를 가깝게 바꾸어 결정장의 세기에 의해 4f5d 밴드는 그림에서와 같이 아래로 이동됨에 따라 적색발광과 관련된 3P_0 에서 4f5d 밴드로의 전이 확률은 계속 증가하게 된다. 이 같은 4f5d 밴드의 이동 결과로 $x=0$ 와 $x=0.25$ 인 $BaTiO_3:Pr,Al$ 과 $Sr_{0.25}Ba_{0.75}TiO_3:Pr,Al$ 형광체는 3P_0 에서 4f5d밴드로의 전이감소로 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 로 떨어지는 녹색발광과 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 로 떨어지는 적색발광이 동시에 나타나고 $x=0.5$ 이상의 경우 3P_0 에서 4f5d로의 전이가 증가하여 적색 발광만 관측된다.

4. 결론

$Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체는 x 가 증가함에 따라 사방정 페로브스카이트 구조의 $BaTiO_3$ 는 정방정 페로브스카이트 구조인 $SrTiO_3$ 로 변화하였다. PL과 격자상수의 관계를 통하여 $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$ 형광체의 x 가 증가할수록 격자상수의 감소로 인한 밴드갭의 증가를 예상할 수 있었으며, 발광이 증가함을 알 수 있었다. $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3:Pr,Al$

형광체는 $x=0, x=0.25$ 일 경우, 3P_0 에서 4f5d로의 전이가 감소하여 적색과 녹색발광이 동시에 나타났으며, $x=1$ 인 경우, 4f5d 밴드와 1D_2 밴드가 아래로 이동함에 따라 3P_0 에서 4f5d로의 전이가 증가하여 적색의 발광만 나타난 것으로 보이며, 적색발광의 파장은 선형적인 변화를 보였다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(2008AA097).

참고 문헌

- [1] 이종덕, "전계 방출 이론 및 응용", 2-3 청범출판사, 1998.
- [2] 유일, 이승환, "평판디스플레이용 형광체에 관한 연구", 東議論集, 第39輯, p. 159, 2003.
- [3] H. Yamamoto, S. Okamoto, H. Tok, K. Tamura, and S. Itoh, "Effects of Al addition on luminescence properties of $SrTiO_3:Pr^{3+}$ ", Third International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, p. 3, 1997.
- [4] S. Okamoto, H. Kobayashi, and H. Yamamoto, "Enhancement of characteristic red emission from $SrTiO_3:Pr^{3+}$ by Al addition", J. of Appl. Phys., Vol. 86, No. 10, p. 5594, 1999.
- [5] H. Yamamoto, S. Okamoto, and S. Mitsumine, "New Oxide Phosphors for FEDs; Ruddlesden-Popper Phases Synthesized with III-Group Elements", The Sixth International Display Workshops, Sendai, p. 805, 1999.
- [6] 박창섭, 이정운, 유일, "FED용 Al 및 Pr 첨가 $SrTiO_3$ 적색 형광체의 제조와 발광특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 9호, p. 846, 2005.
- [7] 박창섭, 이정운, 유일, "(Sr,Ca)TiO₃:Pr,Al 형광체의 제조와 발광특성", 전기전자재료학회논문지, 19권, 5호, p. 422, 2006.
- [8] 장보윤, "CaTiO₃:Pr³⁺, Ga³⁺, Zn²⁺와 SrTiO₃:Pr³⁺, Ga³⁺ 형광체의 발광특성", 고려대학교대학원 석사논문, 2000.
- [9] V. M. Fridkin, "Ferroelectric Semiconductors", Consultants Bureau, New York, 1980.