

FED용 Al 및 Pr 첨가 SrTiO₃ 적색 형광체의 제조와 발광특성

Preparation and Luminescent Properties of SrTiO₃ : Al, Pr Red Phosphors for the FED

박창섭¹, 이정운¹, 유 일^{1,a}
(Chang-sub Park¹, Jeng-Un Lee¹, and Il Yu^{1,a})

Abstract

SrTiO₃:Al,Pr red phosphors for FED were synthesized by solid state reaction method. The dependence of their luminescent properties on Sr and Al concentration was investigated. The SrTiO₃:Al,Pr phosphors showed the characteristic X-ray diffraction patterns of the perovskite structure. Photoluminescence intensity and lattice constant in SrTiO₃:Al,Pr phosphors changed in quite a similar manner with Sr concentration. Photoluminescence intensity increased with increasing lattice constant, and the decrease of photoluminescence intensity and lattice constant occurred in the vicinity of 1 mol Sr concentration.

Key Words : SrTiO₃, Al³⁺, Lattice constant, Luminescence

1. 서 론

디스플레이는 정보전달의 가장 직접적인 매개체로 향후 본격적인 디지털 TV 서비스와 함께 급속한 시장 성장이 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 디스플레이가 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 필적한 화질을 구현할 수 있다. 또한 구조가 간단하고, 박

형, 대면적화가 가능하고 디지털 방송구현에 적합하다[1]. 그러나 FED가 해결해야 할 중요한 핵심 기술중 하나는 저전압 구동에 적합한 형광체 개발이다. CRT와 비교할 때 FED용 형광체는 저전압 고절류밀도 하에서 고효율의 발광특성이 요구된다. 현재 CRT 등에서 사용되는 적색의 Y₂O₂S:Eu 형광체는 저전압에서 휘도가 급격히 떨어지는 문제가 있고, 형광표시관에 사용되는 저전압용 ZnCdS 계 적색형광체는 저전압 특성은 우수하지만 Cd이 포함되어 있어 환경적인 문제로 규제 대상이 되고 있다. 따라서 이 같은 단점을 극복하고 저전압에서 사용될 수 있는 산화물계 적색 형광체의 개발이 요구된다.

페로브스카이트 구조의 SrTiO₃:Al,Pr 형광체는 우수한 저전압 특성, 그리고 환경친화적 특성 때문에 새로운 저전압 모체로 주목받고 있다. 저전압에서 SrTiO₃:Pr³⁺의 고 휘도 특성은 Al 첨가에 의해 결정성과 Pr³⁺로의 에너지 전달이 발광 효율의 향상에 기인하는 것으로 알려져 있다[2].

본 연구에서는 고상 반응을 통하여 SrTiO₃:Al,Pr 형광체를 제조하였고, 제조 조건과 격자상수에 따른 PL(Photoluminescence) 및 CL (Cathodoluminescence) 특성의 변화를 연구하였다.

1. 동의대학교 물리학과

(부산시 부산진구 가야동 산24)

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

접수일자 : 2005. 4. 12

1차 심사 : 2005. 5. 22

심사완료 : 2005. 7. 19

2. 실험 방법

그림 1은 고상반응에 의한 SrTiO₃:Al,Pr 형광체 제조의 개략적인 공정도를 나타낸다. SrTiO₃:Al,Pr 형광체는 Sr(NO₃)₂(99.9%), TiO₂(99.99%), PrCl₃(H₂O)₇(99.9%), Al(OH)₃(99.99%)와 용제로 NH₄Cl(99.9%)을 출발원료로 사용하였다. Sr(NO₃)₂와 Al(OH)₃은 0.7~1.1 mol, 0~34.5 mol%로 각각 변화시켰고, Pr은 0.13 mol%, 그리고 NH₄Cl은 5 mol%로 고정하여 첨가하였다. 분말 과정을 통하여 균일하게 혼합된 분말은 150 °C에서 24시간 건조 후 1250 °C에서 3시간 동안 공기 중에서 일반적인 고상 반응으로 형광체를 합성하였다.

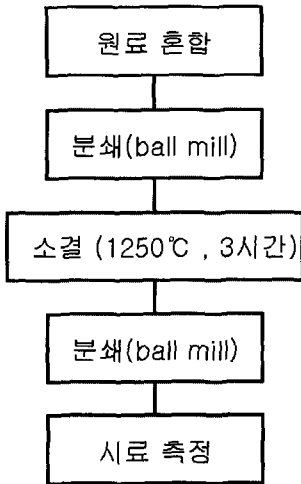


그림 1. 형광체 합성의 순서도.
Fig. 1. Flow chart of phosphor synthesis.

합성된 형광체의 결정구조는 X선 회절기(RIGAKU社)를 이용하여 평가하였고, 형광체의 형상은 SEM(Scanning electron microscopy)을 이용하여 조사하였다. Cathodoluminescence(CL)은 10⁻⁷ torr의 진공도와 1000 V, 100 μA/cm² 전자선 여기 조건하에서 측정하였고, Photoluminescence(PL)은 여기 광원으로 제논방전램프(365 nm)를 사용해서 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Sr 1 mol 첨가한 SrTiO₃:Al,Pr 형광체

에 Al³⁺의 농도변화에 따른 X-선 회절분석의 결과이다. 그림에서와 같이 페로브스카이트 구조의 SrTiO₃ 단일상이 비교적 잘 형성되고 있고, Al³⁺이온이 적정량 이상 첨가될수록 육방정인 SrAl₁₂O₁₉와 이차상과 α-Al₂O₃인 잔류상[2]이 생성되었다.

그림 3은 Al 23 mol%첨가한 SrTiO₃:Al,Pr 형광체의Sr/Ti mol비 변화에 따른 X-선 회절분석의 결과이다. Sr²⁺이온의 비율이 줄어들수록 α-Al₂O₃인 잔류상과 삼사정인 Ti₄O₇의 이차상이 생성되었다[3].

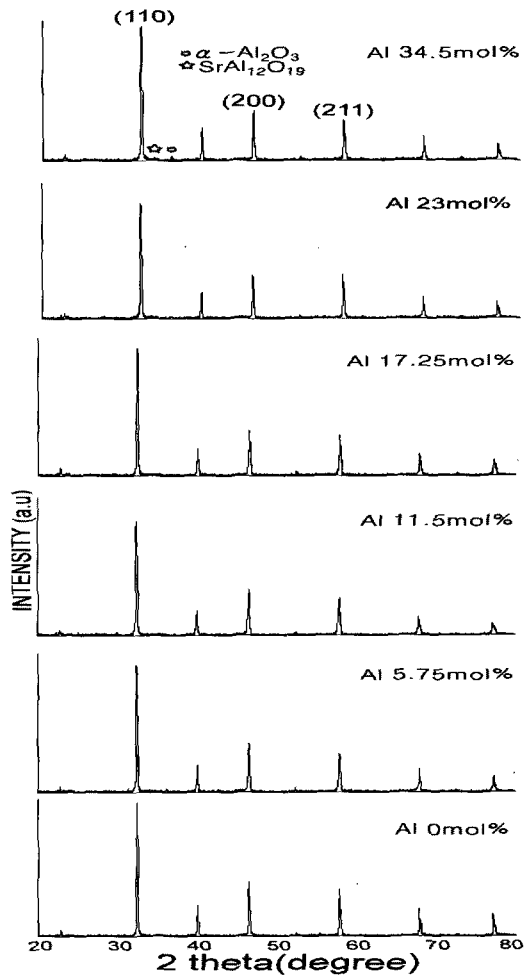


그림 2. SrTiO₃:Al,Pr의 Al³⁺의 다양한 몰 변화에 따른 XRD 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of SrTiO₃:Al,Pr with various molar ratios of Al³⁺.

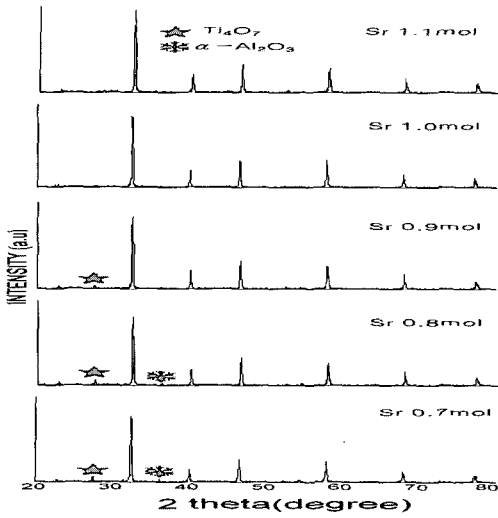


그림 3. SrTiO₃:Al,Pr의 Sr²⁺의 다양한 몰 변화에 따른 XRD 패턴.

Fig. 3. XRD patterns of SrTiO₃:Al,Pr with various molar ratios of Sr²⁺.

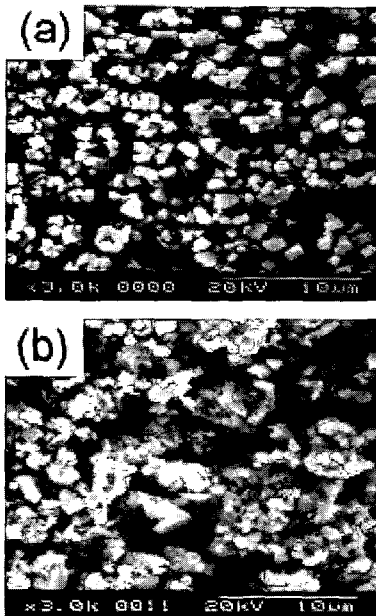


그림 4. SrTiO₃:Al,Pr의 SEM 이미지.
(a)Al 0 mol%, (b) Al 23mol%

Fig. 4. SEM images of SrTiO₃:Al,Pr.
(a)Al 0 mol% and (b) Al 23 mol%

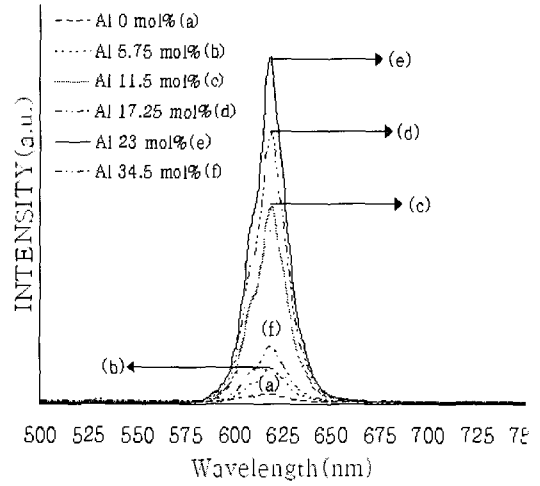


그림 5. Al³⁺의 몰 변화에 따른 SrTiO₃:Al,Pr의 광 여기 발광 스펙트럼.

Fig. 5. PL emission spectra of SrTiO₃:Al, Pr with various molar ratios of Al³⁺ under the 365 nm excitation at room temperature.

그림 4는 Al³⁺이온을 첨가하지 않았을 때와 23 mol%첨가 했을 때 SrTiO₃:Al,Pr 형광체의 SEM 사진이다. Al을 첨가하지 않았을 때 형광체는 1~2 μm 정도의 규칙적인 입자들로 구성되어 있는 것이 관찰 되었지만, 첨가하였을 때 형광체는 불규칙한 모양의 여러 가지 형태로 응집되어 있는 것이 관찰 되었다.

그림 5는 Sr 1 mol 첨가한 SrTiO₃:Al,Pr 형광체에 Al³⁺의 농도변화에 따른 PL 발광 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 그림에서와 같이 발광 스펙트럼은 580 nm에서 650 nm 사이의 밴드를 갖고 618 nm에서 최대 발광 피크를 갖는 적색 발광이 관찰 되었다. 이 같은 적색 발광은 Pr³⁺이온의 ¹D₂ → ³H₄ 상태의 천이에 기인한다. PL 강도는 그림에서와 같이 Al³⁺이온의 양이 23 mol%에서 최대치를 나타내었다, Al 첨가에 의한 PL 세기의 증가는 다음과 같은 메커니즘으로 설명할 수 있다[4]. SrTiO₃:Al,Pr 형광체는 여기 과정에서 전도대와 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 재결합하고 그 에너지가 Pr³⁺에 전달되어 Pr³⁺은 자체 고유의 적색광의 PL 세기가 증가한 것으로 보인다.

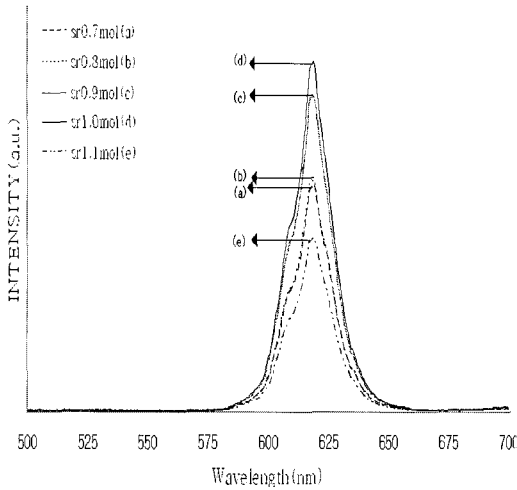


그림 6. Sr^{2+} 의 몰 변화에 따른 $SrTiO_3:Al,Pr$ 의 광 여기 발광 스펙트럼.

Fig. 6. PL emission spectra of $SrTiO_3:Al,Pr$ with various molar ratios of Sr^{2+} under the 365 nm excitation at room temperature.

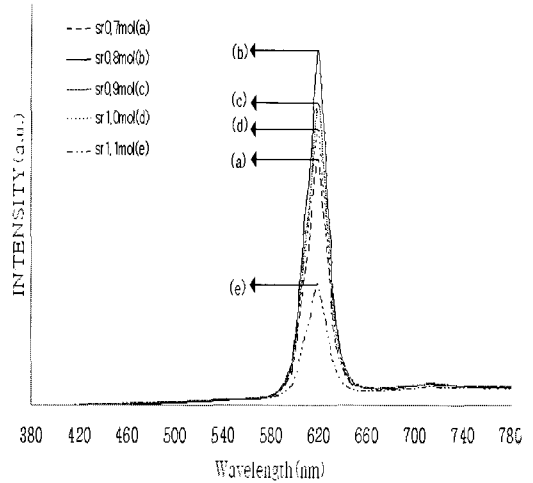


그림 8. 1000 V, $100 \mu A/cm^2$ 조건하에서 Sr^{2+} 의 몰 변화에 따른 $SrTiO_3:Al,Pr$ 의 음극선 여기 발광 스펙트럼.

Fig. 8. CL emission spectra of $SrTiO_3:Al,Pr$ with various molar ratios of Sr^{2+} under the 1000 V, $100 \mu A/cm^2$ condition.

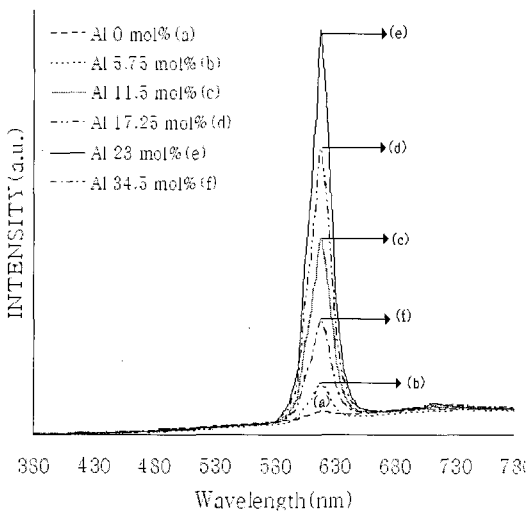


그림 7. 1000 V, $100 \mu A/cm^2$ 조건하에서 Al^{3+} 의 몰 변화에 따른 $SrTiO_3:Al,Pr$ 의 음극선 여기 발광 스펙트럼.

Fig. 7. CL emission spectra of $SrTiO_3:Al,Pr$ with various molar ratios of Al^{3+} under the 1000 V, $100 \mu A/cm^2$ condition.

그림 6은 Al 23 mol% 첨가한 $SrTiO_3:Al,Pr$ 형광체에 Sr^{2+} 이온의 농도 변화에 따른 PL 발광 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 발광강도는 Sr^{2+} 이온의 농도가 0.7 mol~1.0 mol 까지 증가함에 따라 증가하였지만, 몰비가 1.0 이상이 되면서 발광강도가 감소하였다.

그림 7은 Sr 1 mol 첨가한 $SrTiO_3:Al,Pr$ 형광체에 Al 농도변화에 따른 CL 발광 스펙트럼의 변화를 각각 나타내었다. 그림과 같이 1000 V, $100 \mu A/cm^2$ 여기 조건하에서 Al 농도 변화에 따른 $SrTiO_3:Al,Pr$ 형광체의 CL 스펙트럼의 모양과 위치는 PL 과 거의 동일하다.

그림 8은 Sr 1 mol 첨가한 $SrTiO_3:Al,Pr$ 형광체에 Sr의 농도변화에 따른 CL 발광 스펙트럼의 변화를 각각 나타내었다. 그림과 같이 Sr 농도 변화에 따른 $SrTiO_3:Al,Pr$ 형광체의 CL 스펙트럼의 세기는 그림 6의 PL 결과와 달리 Sr 0.8 mol 첨가한 시료가 가장 좋은 특성을 보였다.

그림 9는 Al 23 mol% 첨가한 $SrTiO_3:Al,Pr$ 형광체에 Sr mol 변화에 따른 격자상수와 PL 세기의 변화를 나타내었다. 그림에서와 같이 Sr 농도에 따른 PL세기와 격자상수는 비슷한 양상으로 변화하

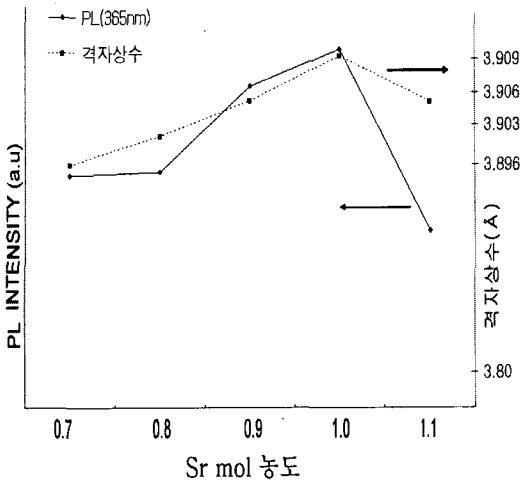


그림 9. Sr^{2+} 이온의 몰 변화에 따른 $SrTiO_3:Al,Pr$ 의 광 여기 발광 세기와 격자상수와의 관계.

Fig. 9. Relationships between PL intensity and lattice constant in $SrTiO_3:Al,Pr$ with the molar ratios of Sr^{2+} .

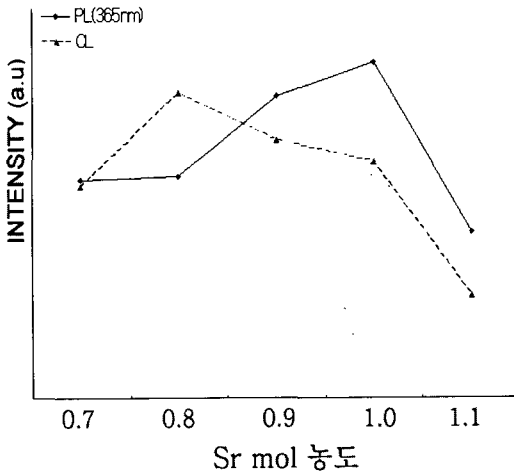


그림 10. Sr^{2+} 이온의 몰 변화에 따른 $SrTiO_3:Al,Pr$ 의 광 여기 발광과 음극선 여기 발광의 세기 비교.

Fig. 10. Relationships between PL and CL intensity in $SrTiO_3:Al^{3+}, Pr^{3+}$ with molar ratios of Sr^{2+} .

였다. $SrTiO_3:Al,Pr$ 형광체에서 Sr 농도가 1 mol 이하인 경우 PL 세기와 격자 상수는 비슷하게 감소하였고, Sr 농도가 1 mol 이상인 경우 PL 세기는 격자 상수에 비해 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 그리고 Sr 농도가 1 mol의 경우 PL 세기와 격자 상수는 최대값(3.909 Å)을 가졌다. 이 같은 결과로부터 $SrTiO_3:Al,Pr$ 형광체의 PL 세기는 격자 상수가 가장 큰 값을 가질 때 가장 우수함을 알 수 있다.

그림 10은 Al 23 mol% 첨가한 $SrTiO_3:Al,Pr$ 형광체에 Sr mol 변화에 따른 CL 및 PL 세기의 변화를 비교하였다. 그림에서와 같이 CL 세기는 Sr 0.8 mol에서, 그리고 PL은 Sr 1 mol에서 각각 최대값을 나타내었다. 이 같은 발광 강도의 차이는 형광체 및 형광막의 전도성 문제로 그 원인을 설명할 수 있다. 저전압 CL의 경우 PL과 달리 형광체 및 형광막의 전도성이 요구된다. 그러므로 이 같은 PL과 CL의 발광 강도 차이는 Sr이 0.8 mol인 경우 Sr/Ti 비가 어긋남으로 인해 Ti와 O의 화학적 결합에 변화가 생기고 이 같은 변화가 전도성에 기인하는 것으로 여겨진다.

4. 결론

FED용 $SrTiO_3:Al,Pr$ 적색 형광체를 고상반응법으로 제조하였다. $SrTiO_3:Al,Pr$ 형광체에 Al^{3+} 을 23 mol% 첨가하였을 때 PL 및 CL은 최대 발광 강도를 보였다. Sr 농도 변화에 따른 PL 세기와 격자 상수의 변화는 비슷한 양상을 보였다. 그리고 Sr mol 변화에 따른 격자 상수와 PL 세기의 관계는 $SrTiO_3:Al,Pr$ 형광체의 격자 상수가 가장 큰 값을 가질 때 PL 세기가 가장 우수하게 나타났다.

참고 문헌

- [1] 안희경, "비발광성 전이 조절을 통한 $SrTiO_3:Pr^{3+}$ 형광체의 여기 과정 연구", 서울대학교대학원 석사 논문, 2000.
- [2] 박정규, 류호진, 박희동, 최승철, "Al과 Pr이 첨가된 $SrTiO_3$ 적색 형광체의 발광 특성", 한국세라믹학회지, 36권, 5호, p. 478, 1998.
- [3] 이호성, 이정용, 정연철, 전덕영, " $SrTiO_3:Pr, Al$ 적색 형광체에서 TEM을 이용한 2차상의 관찰", 한국세라믹학회지, 38권, 3호, p. 225, 2001.
- [4] 유용찬, "Vacuum fluorescent displays용 적색 발광 $SrTiO_3:Pr, Al, Ga$ 형광체의 열화 현상 이해 및 억제에 관한 연구", 한국과학기술원 석사 논문, 2002.