

CaTiO₃:Pr 형광체의 전기 전도성이 음극선 발광에 미치는 영향

Effect of conductivity on Cathodoluminescence of CaTiO₃:Pr Phosphors

박용규, 한정인, 콕민기, 이인규, 김대현*

(Young-Kuy Park, Jeong-In Han, In-Kuy Lee, Dae-Hyun Kim*)

전자부품종합기술연구소(KETI), 한국항공대학교 재료공학과*

Abstract

In the present study, the luminescence characteristics and the effect of conductivity on cathodoluminescence of CaTiO₃:Pr was studied using disk specimens sintered at various temperatures and atmosphere. As a sintering temperature was increased from 1100 to 1400 °C, conductivity of CaTiO₃:Pr phosphor was improved and CL brightness was also increased about four times and decay time was reduced from 0.29 to 0.21 msec. And all samples prepared in Ar showed high conductivity, CL brightness and short decay time in comparison with those sintered in air.

Key words(중요 용어) : CaTiO₃:Pr, luminescence, decay time, energy transfer, conductivity

I. 서론

CRT와 동일한 구동 원리를 가지면서 무게와 부피가 작고, 높은 색표현력과 저소비전력, 고효율의 장점을 갖는 FED(field emission display)는 기존의 평판 디스플레이의 여러 가지 문제점을 해결할 수 있다는 측면에서 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 상품화를 위하여는 해결되어야 할 몇 가지 과제를 안고 있다. 대표적으로 고진공에서 구동되는 FED는 구동시 화학적 안정성과 표면 전하 축적(charge build-up)현상을 억제하기 위하여 양호한 전기 전도성을 갖는 형광체의 개발이 요구된다.^[1] 최근 이와 같은 문제를 해결하기 위한 방안으로 기존의 황화물계 형광체가 아닌 산화물계 형광체에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 적색 발광 형광체로서 perovskite 구조의 CaTiO₃:Pr 형광체는 화학적으로 안정한 산화물이고 전기 전도성과 색순도가 우수하여 FED용 형광체로서 유망시되고 있다. 본 연구에서는 소성온도, 소성분위기를 달리하여 제작된 시료의 XRD, SEM, PL(photoluminescence) 스펙트럼, PLE(photoluminescence excitation) 스펙트럼, decay time, I-V 곡선, CL 휘도를 측정하고 I-V 특성이 CL 휘도에 미치는 영향을 조사하여 발광 특성을 향상시키고자 하였다.

II. 실험

CaO(99.99%)와 TiO₂(99.998%)를 1:1의 비율로 측정하고, 0.15 mole%의 PrCl₃(99.9%)를 첨가하여 30분 동안 혼합한 후 1 ton/cm²로 압력을 가하여 디스크 형태의 펠릿을 제작하였다. 제작된 펠릿은 Ar 분위기와 air 분위기에서 1100 ~ 1400 °C의 온도로 10 시간 동안 소성하였다. 제작된 시료는 XRD를 측정하여 CaTiO₃의 결정 구조를 조사하였다. PL 스펙트럼과 excitation 스펙트럼은 Edinburge사의 PLE(photoluminescence excitation) 장치로 측정하였고, 여기 광원으로 1000 W의 Xe램프를 사용하였다. decay time은 Edinburge사의 TRS(Time Resolved Spectrum) 장치를 사용하여 측정하였다. 이때 섬광 등의 펄스 폭을 80 ps에서 10 sec까지 가변 할 수 있는 광원을 분광하여 여기 에너지원으로 사용하였다. I-V 특성을 조사하기 위하여 형광체가 스크린된 상판과 tip이 부착된 하판의 간격을 0.7 mm로 하고 6×10⁻⁷ torr까지 배기한 후 KEITHLEY사의 power supply를 이용하여 400 ~ 1000 V로 전압을 변화하면서 형광체를 통과하여 흐르는 전류의 양을 측정하였다. CL 휘도는 10⁻⁸ torr이하의 진공도를 유지하는 chamber에 시료를 넣고 electron gun에 인가되는 전압과 전류를 각각 200~4000 V와 0.2~1.8 mA로 을 변화시켜

가면서 측정하였다. 이때 휘도는 Minolta사의 Model CS-100을 사용하여 측정하였다.

III. 결과 및 논의

그림 1은 CaO와 TiO₂ 분말을 1:1로 혼합하고 온도를 1100 ~ 1400 °C로 변화하여 air 분위기에서 10시간 동안 소성된 시료의 X-선 회절 무늬이다. 1100 °C 및 1200 °C로 소성된 시료는 CaTiO₃ 결정 외에도 CaO, TiO₂ 결정이 혼재되어 있고 1300 °C에서 소성된 시료는 소량의 TiO₂ 결정이 관찰되었다. 1400 °C 온도로 소성된 시료는 CaTiO₃ 결정의 단일상으로 합성되었고 제작된 시료에서 관측된 CaTiO₃ 결정은 모두 perovskite orthorhombic의 동일한 결정구조로 형성되었음을 확인하였다. 그리고 그림에는 나타나지 않았지만 Ar 분위기에서 제작된 시료에서도 동일한 결과를 나타냈다. 따라서 CaO와 TiO₂를 1:1로 혼합하여 1400 °C 이상에서 10 시간 동안 소성할 때 완전한 CaTiO₃ 화합물이 형성됨을 알 수 있다. 그림 2(a)는 air 분위기에서 1100 ~ 1400 °C로 소성된 시료의 PL 스펙트럼과 PLE 스펙트럼이다. PL 스펙트럼은 612 nm와 614.5 nm에서 sharp한 peak를 가지며 소성온도와 분위기에 따른 스펙트럼의 변화가 관측되지 않았다. 612 nm와 614.5 nm의 발광 준위는 dopant로 첨가된 Pr³⁺이온의 ¹D₂ → ³F₄ 천이에 의한 발광 준위로 알려져 있다.^[3] PLE 스펙트럼을 보면 360

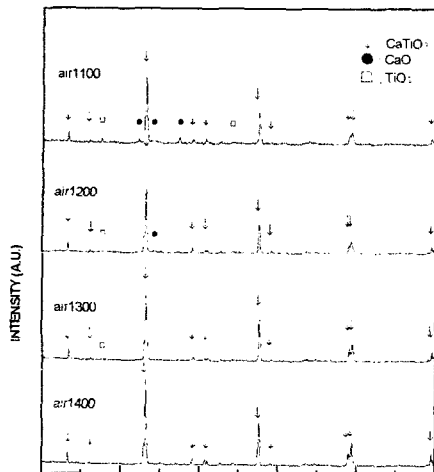


그림. 1 air 분위기에서 온도를 달리하여 소성된 CaTiO₃:Pr 형광체의 X선 회절 무늬.

Fig. 1 XRD patterns of CaTiO₃:Pr phosphors sintered at various temperatures in air.

nm(A)를 중심으로 하는 주된 peak와 395 nm(B)부근의 broad한 peak가 관측된다. 1100 ~ 1300 °C에서 소성된 시료는 여기 스펙트럼의 모양이 유사하고, 주된 peak는 358 nm에 위치하였다. 반면, 1400 °C 온도에서 소성된 시료는 395 nm 근방의 여기 스펙트럼 준위의 세기가 증가하여 주된 peak의 위

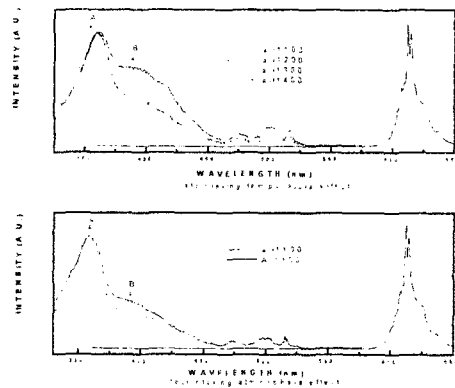


그림. 2 (a)air 분위기에서 온도를 달리하여 소성된 CaTiO₃:Pr의 PLE, PL 스펙트럼과 (b)1100 °C에서 분위기를 달리하여 소성된 시료의 PLE 및 PL 스펙트럼.

Fig. 2 PLE and PL spectra of CaTiO₃:Pr (a)sintered at four different temperatures in air (b)sintered at 1100 °C in three different atmospheres.

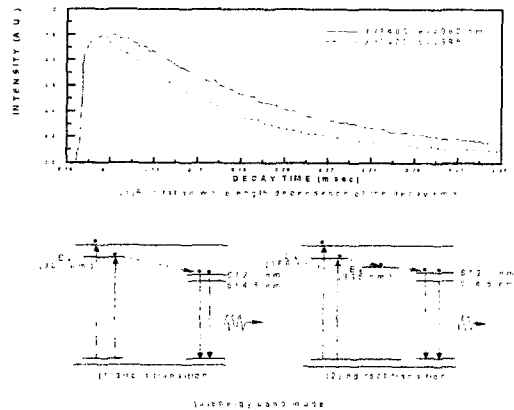


그림. 3 (a)air 분위기에서 1400 °C로 소성된 CaTiO₃:Pr형광체의 decay time(λ_{em} = 612 nm)과 (b)energy band model.

Fig. 3 (a)Decay time of CaTiO₃:Pr sintered at 1400 °C in air (λ_{em} = 612 nm) and (b)energy band model.

치가 361 nm로 이동되었다. (b)는 1100 °C에서 air와 Ar분위기로 소성된 시료의 PL 스펙트럼과 PLE 스펙트럼이다. 360 nm준위의 세기를 기준으로 할 때 395 nm준위의 상대적인 세기는 air분위기에서 소성된 시료의 경우 더 높게 나타났다. 1200 ~ 1400 °C로 air와 Ar 분위기에서 소성된 시료에서도 같은 결과가 나타났다. 이상에서 PL 스펙트럼은 소성온도와 소성분위기에 따라 변화되지 않은 반면 PLE 스펙트럼은 1100 ~ 1300 °C로 소성되어 CaO 또는 TiO₂ 결정이 혼재되어있는 시료에서는 비슷한 형태를 나타내고, 1400 °C로 소성하여 CaTiO₃의 단일상으로 합성된 시료에서는 395 nm의 여기 스펙트럼의 세기가 급격히 증가됨을 알 수 있다. 또한 395 nm의 여기 스펙트럼의 세기는 Ar 분위기에서 소성된 경우 더 낮게 나타났다. 그림 3(a)는 air분위기에서 1400 °C로 소성된 시료에 대해, emission 파장을 612 nm로 고정하고, excitation 파장을 각각 360 nm와 395 nm로 고정하여 측정된 decay time이다. excitation 파장을 360 nm로 고정된 경우의 decay time은 약 0.21 msec이고 395 nm로 고정하고 측정된 경우는 0.18 msec로 360 nm로 여기 시켰을 때의 decay time이 길게 나타났다. 이와 같은 결과는 360 nm준위에서 여기된 free carrier가 612 nm와 614.5 nm의 발광에 직접적으로 기여하기보다 다른 에너지 준위(395 nm 준위 또는 다른 결함 준위)로 전이되어 발광에 기여하는 것으로 설명된다. 이것은 (b)의 에너지 band model에서처럼 E_A의 에너지 준위로 여기된 free carrier는 (1)의 경로처럼 발광 준위의 전자를 직접 여기시키지 않고 (2)의 경로처럼 E_B의 에너지 준위로 전이된 후, 발광에 기여하기 때문에 decay time이 길게 나타나는 것으로 설명된다. 그림 4(a)는 air분위기에서 온도를 달리하여 소성된 시료에 대하여, emission 파장과 excitation 파장을 각각 612 nm와 360 nm로 고정하여 측정된 decay time이다. 1100, 1200, 1300, 1400 °C에서 소성된 시료의 decay time은 각각 0.290, 0.250, 0.218, 0.210 msec로 온도가 높아짐에 따라 decay time이 짧아지다가 1400 °C에서 소성된 시료는 1300 °C에서 소성된 시료와 비슷한 값을 나타냈다. 이런 현상은 Ar 분위기에서도 동일하게 나타났다. 온도가 증가하면 CaO와 TiO₂의 혼재된 결정이 줄어들면서 CaTiO₃:Pr 형광체 내부의 결함이 전체적으로 감소되어 decay time이 짧아진다고 생각된다. 그러나 1400 °C에서 소성된 시료는 1300 °C에서 소성된 시료의 decay time과 비교하여 뚜렷한 변화가 관측되지 않았다. 이것은

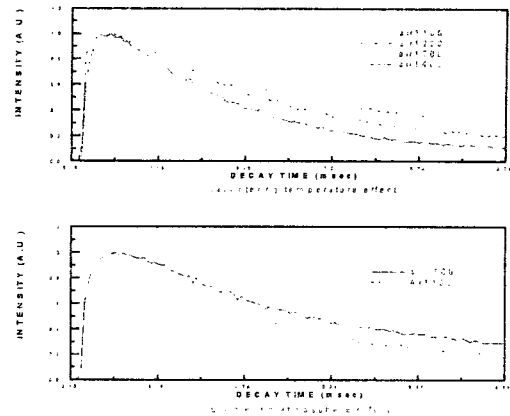


그림. 4 (a)air 분위기에서 온도를 달리하여 소성된 CaTiO₃:Pr의 decay time과 (b)1100 °C에서 분위기를 달리하여 소성된 CaTiO₃:Pr의 decay time.

Fig. 4 Variation in the decay time of CaTiO₃:Pr (a)sintered at four different temperatures in air (b)sintered at 1100 °C in different atmospheres.

PLE 스펙트럼에서 395 nm 준위의 세기가 변화하여 나타나는 것으로 판단된다. 즉 395 nm 준위의 여기스펙트럼의 세기는 1400 °C의 온도로 제작된 시료에서 크게 증가하여, 360 nm 준위로 여기된 전자는 395 nm 준위로 포획된 후 발광에 기여하게 되어 decay time이 길어지게 된다. 결과적으로 1400 °C온도에서는 결성 결함의 감소에 의한 decay time의 감소와, 395 nm 준위의 세기 증가로 인한 decay time의 증가가 동시에 나타나서 1300 °C에서의 decay time과 뚜렷한 차이를 나타내지 않는다고 해석된다. 그림 4(b)는 1100 °C에서 air와 Ar 분위기로 소성된 시료의 decay time이다. air 분위기에서 소성된 시료의 decay time은 0.29 msec이고 Ar 분위기에서 소성된 시료의 경우는 0.24 msec로 decay time이 짧아졌다. 이런 경향은 1100 ~ 1400 °C에서 소성된 모든 시료에서 동일하게 관측되었다. PLE 스펙트럼 결과와 비교하여 395 nm 준위의 세기가 낮을 때 decay time이 더 짧아짐을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 고온에서 소성될수록 decay time이 짧아지고, 같은 온도에서 소성된 시료일 경우에는 395 nm 준위의 세기가 낮을 때 decay time을 짧아짐을 알 수 있다. 그림 5는 제작된 CaTiO₃:Pr 형광체의 I-V 특성을 평가하기 위하여 전압을 400 ~ 1000 V로 변화하면서 형

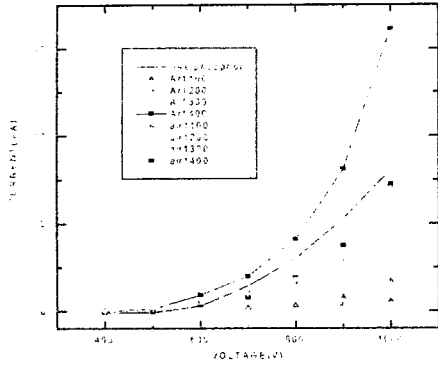


그림. 5 온도와 분위기를 달리하여 소성된 CaTiO₃:Pr 형광체의 전압에 따른 전류의 변화.

Fig. 5 current across CaTiO₃:Pr sintered in various atmospheres and temperatures as a function of voltage.

광체를 통과하여 흐르는 전류의 양을 나타낸 것이다. 고온에서 소성된 시료일수록 측정되는 전류가 크고, 같은 소성온도에서는 Ar분위기에서 소성된 시료가 air분위기에서 소성된 시료에서보다 전기전도성이 향상된 결과를 얻었다. 이것은 저온에서 소성된 시료는 CaO와 TiO₂등의 합성되지 않은 상들이 결합으로 작용하여 전기전도성을 저해하기 때문으로 생각된다. 그림 6(a)는 electron gun의 전압을 1 kV로 고정하여 전류를 0.2 ~ 1.8 mA로 변화하고 (b)는 1 mA로 전류를 고정하고 전압을 100 ~ 4500 kV로 변화하여 측정한 CL 휘도이다. air 분위기에서 1100, 1200, 1300, 1400 °C로 소성된 시료의 CL 휘도는 각각 5.7, 13.1, 18.3, 29.3, 52.3 cd/cm²(at 1 mA, 1 kV)로 소성온도가 증가함에 따라 휘도가 증가됨을 알 수 있다. 또한 Ar분위기에서 소성된 시료는 각각 8.5, 20.7, 24.6, 30.7 cd/cm²로 Ar분위기에서 소성된 시료의 CL 휘도가 향상됨을 알 수 있다. 그림 5의 I-V 곡선과 비교하여 제작된 형광체의 CL 휘도는 전도성이 클수록 향상되는데 이것은 형광체 표면에 전하가 축적되는 양이 감소되고 전류의 density가 높아져서 실질적인 여기전자의 수가 많아지기 때문으로 해석된다.

IV. 결론

소성온도, 소성분위기를 달리하여 CaTiO₃:Pr형광

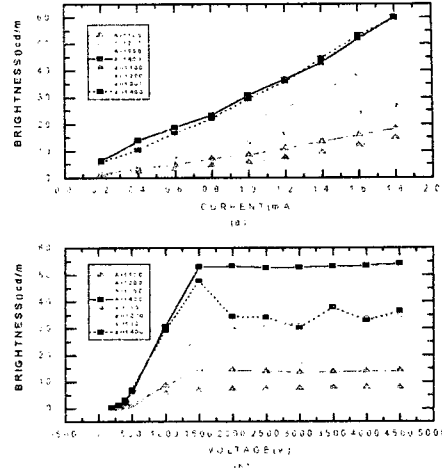


그림. 6 air와 Ar 분위기에서 온도를 달리하여 소성된 CaTiO₃:Pr의 (a)전류에 따른 CL 휘도(at 1kV)와 (b)전압에 따른 CL 휘도(at 1 mA).

Fig. 6 CL brightness of CaTiO₃:Pr sintered in two different atmospheres at various temperatures as a function of (a)current(at 1kV) and (b)voltage(at 1mA).

체를 제작하였다. 1300 °C 이하의 온도로 소성된 시료는 CaO 및 TiO₂ 상이 혼재되어 나타났고 1400 °C이상의 온도에서 소성된 시료는 perovskite orthorhombic 구조의 CaTiO₃ 단일상으로 합성되었다. CaO상과 TiO₂상이 혼재되어 있는 시료는 전기전도성을 감소시켜, 고온에서 소성된 시료일수록 전기전도성이 증가하게 되고 아울러 발광에 기여하는 전류밀도가 증가하게 되어 CL 휘도가 향상되었다. 그리고 air 분위기에서 보다 Ar 분위기에서 소성된 시료의 전기전도성이 증가하여 CL 휘도가 증가하였다. 또한 전기 전도성이 우수한 시료는 decay time이 짧은 결과를 얻었다.

참고문헌

- [1]. L. E. shea, R. K. Datta, and J. J. Brown, J. Electrochem. Soc., 141, 8, 2198(1994).
- [2]. J. D. Lee, "95 Annual Research Report", Semiconductor Materials Devices Lab, Seoul National University(1995).