

## Al<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>가 첨가된 Perovskite La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>와 Pyrochlore La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 발광 특성

박상미<sup>†</sup> · 박정규\* · 김창해\* · 박희동\* · 장호겸

고려대학교 화학과

\*한국화학연구원 화학소재부

(2001년 5월 21일 접수; 2001년 8월 3일 승인)

### Photoluminescence Behavior of Al<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> Doped Perovskite-type La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub> and Pyrochlore-type La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Sang Mi Park<sup>†</sup>, Joung Kyu Park\*, Chang Hae Kim\*, Hee Dong Park\* and Ho Gyeom Jang

Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

\*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

(Received May 21, 2001; Accepted August 3, 2001)

#### 초 록

La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>는 유전성을 갖는 특징으로 인해 여러 분야에 이용되고 있다. 본 연구는 perovskite 구조의 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>와 pyrochlore 구조의 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>를 모체로 하여 Al<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>가 첨가된 형광체의 발광 특성을 알아보려고 하였다. 두 구조 모두 Pr<sup>3+</sup>의 <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 전이에 의한 적색 발광을 나타내었다. 본 연구에서는 perovskite 구조의 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>:Pr 형광체의 에너지 전이 과정과 그 임계거리에 대한 조사를 통해 에너지 전달체로서의 Al<sup>3+</sup>의 역할을 제시하였다. 또한, perovskite 구조의 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>와 pyrochlore 구조의 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 사이의 발광특성 차이를 알아보기 위해서 trap-involved process와 charge transfer band를 조사하였다.

#### ABSTRACT

La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> are used in various parts by dielectric properties. The purpose of the present study is to understand the photoluminescence properties of Al<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> doped perovskite-type La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub> and pyrochlore-type La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphor, which characterized by the red emission (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>) of Pr<sup>3+</sup> ion. The explanation for the energy transfer and the corresponding critical distance were proposed on the role of Al<sup>3+</sup> ions as energy transfer mediates in perovskite-type La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>:Pr phosphor. In order to clarify the distinction of photoluminescence properties between the perovskite-type La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub> and the pyrochlore-type La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, the trap-involved process and the charge transfer band have been investigated.

**Key words :** La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Charge transfer, Trap-involved process, Sensitizer

#### 1. 서 론

최근에 pyrochlore 구조의 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>와 perovskite 구조의 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>는 유전성질 또는 강유전성을 갖는 특징으로 인해 여러 연구자에 의해 연구되었다.<sup>1-7)</sup> Pyrochlore 구조의 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>와 perovskite 구조의 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>의 경우 주로 가시광선 영역에서 발생하는 광전류는 산소와 La<sup>3+</sup> 혹은 Ti<sup>4+</sup> 사이의 charge transfer에 관여한다.<sup>4)</sup> 이로 인한 유전성으로 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Pr과 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>:Pr의 저전압 구동 적색 형광체로 응용 가능할 것이라 생각된다.

본 연구에서는 pyrochlore 구조의 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>와 perovskite 구조의 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>에서 Pr<sup>3+</sup>의 발광특성을 연구하고자 하였

다. Pr<sup>3+</sup>은 모체에 따라 다른 발광 스펙트럼-<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 전이에 의한 적색 발광, <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 전이에 의한 녹색발광, 4f-5d 전이에 의한 uv-을 나타낸다. 본 실험에 이용되는 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Pr과 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>:Pr의 발광과정은 활성제로 작용하는 Pr<sup>3+</sup>의 <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 전이에 의해 적색 발광을 나타내었다. 그러나 이 전이는 금지된 f-f 전기 쌍극자 전이로 발광세기가 약하다. 여기에 Al<sup>3+</sup>의 첨가는 발광세기를 증가시키는 증감제로서 매우 유용함이 발견되었다. 이것은 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>와 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>에서 Pr<sup>3+</sup>과 Al<sup>3+</sup> 사이의 charge transfer에 의해 나타나는 것이라 보여진다. 이런 면에서 에너지 전이 과정과 그에 따른 임계거리에 대한 연구를 실시하였고, perovskite 구조의 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>와 Pyrochlore 구조의 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 사이의 발광특성 차이를 알아보기 위해서 각각 trap-involved process와 charge transfer band를 조사하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : sangmi@kriect.re.kr

## 2. 실험방법

Pr<sup>3+</sup>과 Al<sup>3+</sup>이 첨가된 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>와 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>는 고상반응법<sup>8-10)</sup>에 의해 합성하였다. 출발물질로는 일본 고순도 화학연구소의 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%), TiO<sub>2</sub>(99.9%), Al(OH)<sub>3</sub>(99.99%), PrCl<sub>3</sub>(99.9%)를 소정의 조성이 되도록 정량한 후 아세톤 중에서 마노 유발을 사용하여 혼합하였다. 혼합한 분말을 알루미늄이나 도가니에 넣고 산소분위기에서 각각 1200°C와 1300°C에서 열처리 하여 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>상과 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 형광체를 합성하였다. 합성된 분말의 결정 구조는 X-선 회절분석기(CuKα-Ni filter)를 이용하여 확인하였다. 여기 및 발광특성 조사는 Xenon flash lamp를 이용한 Perkin-Elmer LS-50 luminescence spectrometer를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Pr<sup>3+</sup> 이온은 이온 반지름의 크기에 의해 Ti<sup>4+</sup> 보다 La<sup>3+</sup>에 치환될 것이다. 또한, Al<sup>3+</sup> 이온은 Ti<sup>4+</sup> 혹은 그 내부 위치에 치환될 것이다. 합성된 시료의 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)에서 보면, 대부분의 피크는 perovskite 구조의 입방체 구조를 갖는 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>상과 일치한다. La<sup>3+</sup>와 Ti<sup>4+</sup>에 Pr<sup>3+</sup>와 Al<sup>3+</sup>의 치환은 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>의 입방체 perovskite 구조에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보이며, unit cell parameter에 약간의 차가 나타난다. Pyrochlore 구조의 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>는 Fig. 1(b)에 나타내었다.

보통의 경우, 여기 복사선은 활성제에 의해 흡수되지만, La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>:Pr,Al 적색 형광체 흡수과정은 더 복잡하다. 이 형광체의 경우 적색을 내는 활성제가 Pr<sup>3+</sup>이지만, 여기 복사선은 활성제에 의해 매우 약하게 흡수된다. 따라서, 이 형광체는 모체 격자 내에 다른 이온(부활제)을 필요로 하게 된다. 즉, Al<sup>3+</sup>에서 여기 복사선을 흡수하고, 이 흡수된 에너지가 활성제인 Pr<sup>3+</sup>로 전이 되게 된다. 이러한 과정은 여기 스펙트럼인 Fig. 2에서 관찰될 수 있다. Fig. 2(a,b)의 경우 여

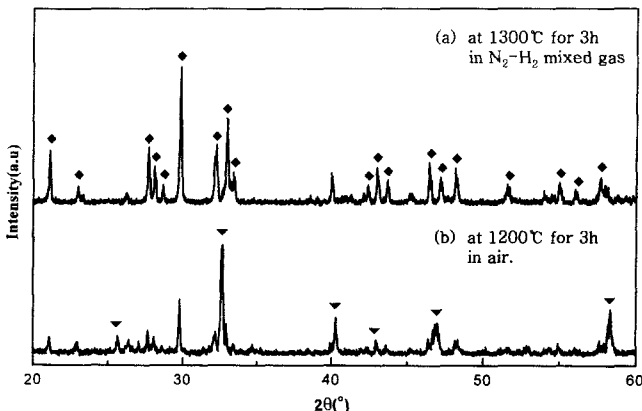


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>(◆) and (b) La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(▼) sample.

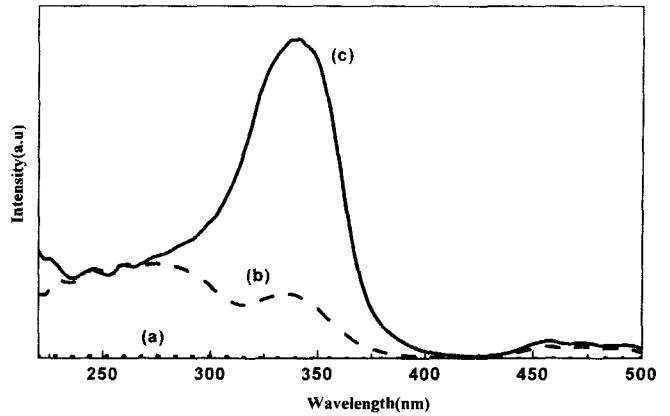


Fig. 2. Photoluminescent excitation spectra of (a) La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>, (b) La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>:Pr(0.2 mol%) and (c) La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>:Al(17 mol%), Pr(0.2 mol%) monitored at 617 nm.

기 스펙트럼은 매우 약한 흡수 띠를 나타낸다. 그러나 Fig. 2(c)에서 보면 Al<sup>3+</sup>와 Pr<sup>3+</sup>가 첨가된 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>는 강한 흡수 띠를 나타낸다. 그림에서 보면, 여기 스펙트럼은 338 nm 근처에 강한 띠를 보여주는데, 이것은 뒤에서 논 할 것이다. 460 nm와 500 nm 사이의 넓은 띠는 여기에 의해 바닥상태인 <sup>3</sup>H<sub>4</sub>에서 들뜬 상태의 <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub>, <sup>1</sup>I<sub>6</sub>, <sup>3</sup>P<sub>2</sub>로의 전이에 해당하는 것으로서 이 경우의 전이는 5d 전자배열의 splitting과 관계된다.

따라서, La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>:Pr, Al에서 Pr<sup>3+</sup>(활성제)와 Al<sup>3+</sup>(증감제) 사이에 발생하는 에너지 전이 과정을 조사하여 보았다. 에너지가 전달되는 거리는 활성제와 증감제 사이 상호작용에 의존하므로 전기 쌍극자-쌍극자 상호작용<sup>11)</sup>에 의한 에너지 전달에 대한 Dexter의 식으로부터 에너지 전이가 일어나는 임계거리를 구해야 한다. 식은 다음(1)과 같다.

$$P_{Al-Pr} = \frac{0.63 \times 10^{28} \times Q_A \int f_{Al}(E) \cdot F_{Pr}(E) dE}{R^6 \times \tau_{Al} E^4} \quad (1)$$

여기에서 R은 Pr<sup>3+</sup>와 Al<sup>3+</sup> 사이 거리이고, τ<sub>Al</sub>은 Al<sup>3+</sup>의 복사선 감쇠 시간, P<sub>A</sub>는 Pr<sup>3+</sup>의 oscillator strength, Q<sub>A</sub>는 Q<sub>A</sub> = 4.8 × 10<sup>-16</sup> P<sub>A</sub>로 주어지는 전이의 oscillator strength P<sub>A</sub>와 관계된다. 적분영역에서 f<sub>Al</sub>(E)와 F<sub>Pr</sub>(E)는 각각 Al<sup>3+</sup>의 발광 띠의 정규화된 모양과 Pr<sup>3+</sup>의 여기 띠를 나타낸다. oscillator strength는 Pr<sup>3+</sup>에 대한 문헌<sup>12)</sup>으로부터 구하였다. 이것은 Gaussian curve를 따르고, 관찰된 흡수 띠의 적분값을 나타낸다. Pr<sup>3+</sup>와 Al<sup>3+</sup> 사이 전자 전이의 임계거리는 전이 확률과 Al<sup>3+</sup>의 복사선 발광의 확률이 같은 거리이다. 임계거리는 다음 식(2)에 의해 구할 수 있다.

$$R_c^6 = 0.63 \times 10^{28} \times Q_A \int f_{Al}(E) \cdot F_{Pr}(E) dE \quad (2)$$

Al<sup>3+</sup> 발광 스펙트럼과 Pr<sup>3+</sup> 여기 스펙트럼의 spectral overlap은 Fig. 3에 나타내었다. 이것은 Gaussian 피크 함수

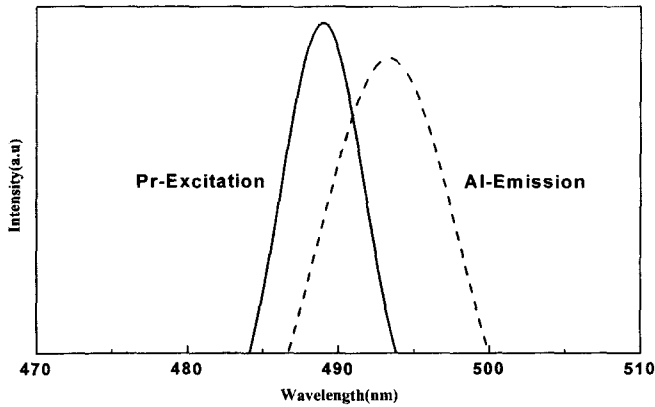


Fig. 3. Spectral overlap data between the activator ( $\text{Pr}^{3+}$ ) excitation spectrum and the sensitizer ( $\text{Al}^{3+}$ ) emission spectrum.

를 이용하여 각 스펙트럼으로부터 실험적으로 구하였다.  $\text{Pr}^{3+}$ 의 oscillator strength는  $10^{-6}$  정도이다. 이 값과 계산된 spectral overlap를 적용하면  $\text{Al}^{3+}$ 로부터  $\text{Pr}^{3+}$ 로의 에너지 전이의 임계거리( $R_c$ )는  $4.5 \text{ \AA}$ 이다. 이 임계거리  $R_c$ 는 결정구조내의  $\text{Pr}^{3+}$ 와  $\text{Al}^{3+}$  거리보다 더 큰 값으로 여기 에너지는  $\text{Al}^{3+}$ 에 의해 흡수되어  $\text{Pr}^{3+}$ 로의 에너지 전이가 일어남을 알 수 있다.

반면에, 전체적인 전이과정을 지연시킬 수 있는 trap-involved process가 290 nm 이상의 UV 영역에서 여기 될 때 어느 정도 나타나게 된다.<sup>13,14</sup> Robbins 등<sup>15</sup>은 모체와 활성제 이온사이에 발생하는 trap-involved charge transfer에 대해 논하였다. 여기 에너지에 대한 발광 거동의 의존성을 논하기 위해 617 nm에서의 발광세기를 여러 여기 에너지에 대하여 측정하였다. 결과를 Fig. 4(a,b)에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 발광 세기는  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 와  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 에 대해 각각 3.12 eV와 2.91 eV 사이에서 급격히 증가되었다. 이 값들은 3.12 eV와 2.91 eV 사이에서 알려진  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 와  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 의 band gap 에너지와 거의 일치한다.<sup>16</sup> 이것은 전자가  $\text{O}^{2-}$ 에서 활성제인  $\text{Pr}^{3+}$ 로의 charge transfer와 valence band에서 conduction band로의 charge transfer가 이런 여기에너지 이상에서의 에너지일 것이라는 것을 의미한다. Fig. 4(a,b)로부터 외삽한 값에 따르면,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Fig. 4(a))가 어떤 발광을 만들기 위해 필요한 최소의 여기에너지는 2.14 eV이다. 이 값은  $\text{Pr}^{3+}4f^1$ 과 conduction band edge 사이의 에너지 차이를 나타낸다. 반면  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ (Fig. 4(b))의 경우 최소 여기 에너지는 2.58 eV로 conduction band와 valence band 사이의 에너지 차이와 일치하는 결과이다. 이런 결과는 conduction band로부터 밀어낸  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 은 2.14 eV,  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 는 2.58 eV의 gap 사이에 populated trap level이 있다는 가정을 도출해 낼 수 있다. 위 가정을 기초로 하여, 만약 충분히 높은 에너지의 여기에너지가 제공된다면 이것은 에너지 band gap을 극복해 낼 수 있다는 것을 알 수

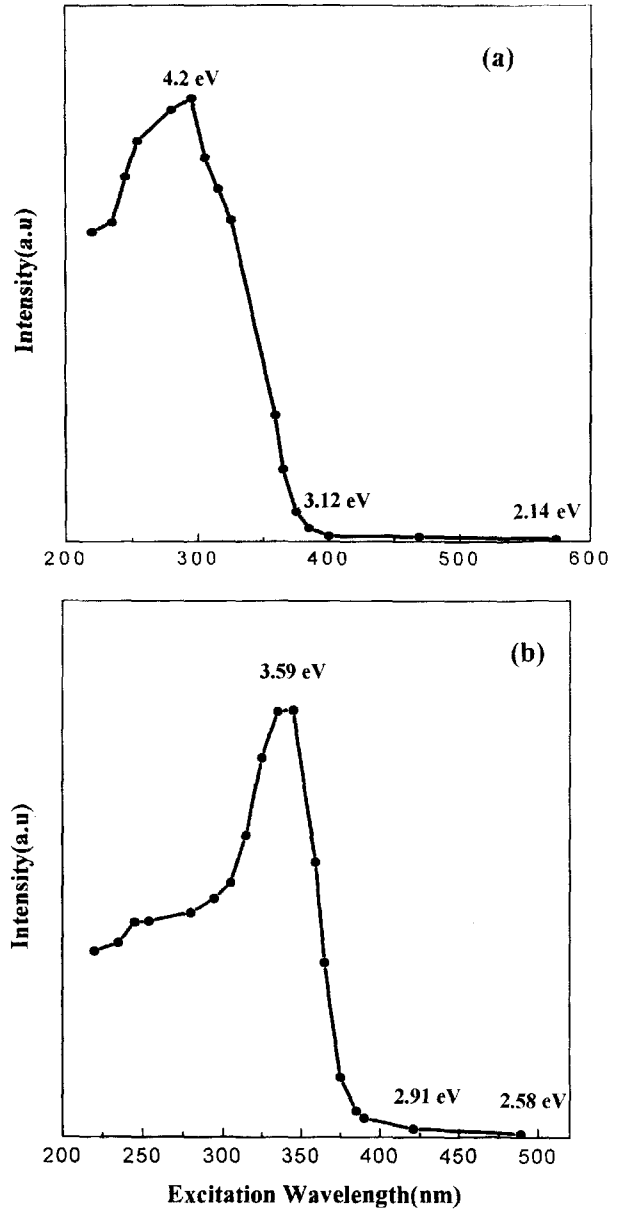


Fig. 4. The emission intensity (at 617 nm) of (a)  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ :Al(17 mol%), Pr(0.2 mol%) and (b)  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ :Al(17 mol%), Pr(0.2 mol%) with various excitation energy.

있다.

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 와  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  사이 charge transfer band의 차이를 명확히 구분하기 위해 Fig. 5와 같이 617 nm의 여기 스펙트럼을 측정하였다. Pyrochlore  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 에서 charge transfer band는 288 nm에서 관찰되었고,  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 에서의 charge transfer band는 나타나지 않았다. Campet 등<sup>4</sup>)에 따르면, pyrochlore  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 에서의 에너지 band gap은 (La-O) $\sigma$ 와 (La-O) $\sigma^*$  사이 splitting을 나타낸다고 하였다. 따라서, (Ti-O) $\pi$ 와 (Ti-O) $\pi^*$  사이의 band는  $\text{Ti}^{4+}t_{2g}$ 와 O:2p 궤도 사이의 부분적인 overlapping으로 인해 좁은 띠나 편재화된 level을 구성하게 된다. 반대로, perovskite  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$

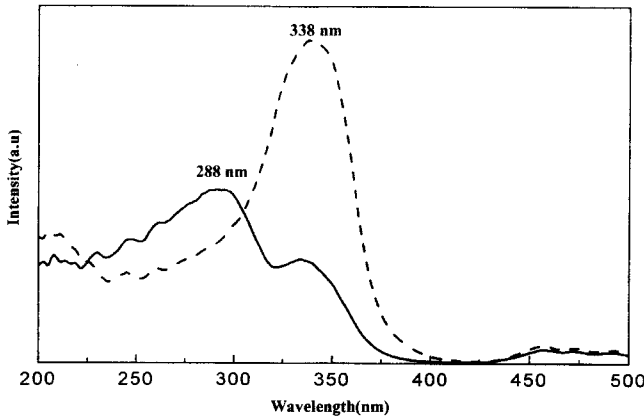


Fig. 5. The excitation spectra of La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Al(17 mol%), Pr(0.2 mol%) (solid line) and La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>:Al(17 mol%), Pr(0.2 mol%) (dotted line) monitored at 617 nm.

에서 에너지 band gap은 valence band (Ti-O) $\pi$ 와 conduction band (Ti-O) $\pi^*$  사이의 splitting을 나타낸다. 이것은 pyrochlore La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>에서의 광학적인 흡수는 LaO<sub>8</sub> center에 의한 것이고, perovskite La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>에서의 광학적인 흡수는 perovskite 구조를 가진 다른 titanate에서 처럼 TiO<sub>6</sub> octahedra center에 의한 것이라고 볼 수 있다. 따라서, Pr<sup>3+</sup>와 Al<sup>3+</sup>가 첨가된 pyrochlore La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>는 La-O의 강한 공유 결합성을 나타낼 것이다. 즉 O:2p와 La:5d의 겹침이 증가할 것이다. 이 결과는 예전에 보고되었던 defect pyrochlore에서의 결과와 일치한다.<sup>17)</sup> 공유 결합성이 증가할수록 전자는 더 넓게 퍼져서 전자사이의 상호작용이 감소하게 된다. 결과적으로, 전자 상호작용에 의해 에너지 level 사이의 splitting 정도가 달라지고, 그 level 사이의 전자전이는 공유 결합성이 증가할수록 더 낮은 에너지 쪽으로 이동한다. 이것을 nephelauxetic effect라 한다.<sup>15)</sup> 즉, 공유 결합성이 더 큰 곳에서는 구성하고 있는 이온 사이의 전기음성도 차가 적어서 이 이온들 사이의 전자전이 때 더 낮은 에너지로 이동한다. 그러나, perovskite 구조의 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>는 valence band의 (Ti-O) $\pi$ 와 conduction band의 (Ti-O) $\pi^*$  사이의 splitting을 나타내는 energy band gap을 갖는다. 이것은 La<sup>3+</sup>의 4f궤도가 (Ti-O) $\pi^*$ 의 위에 위치한 여러 빈 에너지 level을 구성한다는 것을 나타낸다. 즉, 이러한 level은 어떤 O $\rightarrow$ La charge transfer로 인해 band gap 내부에 부분적으로 찬 에너지 level을 형성한다. 이와 같이 Pr<sup>3+</sup>의 주 여기 과정은 Pr<sup>3+</sup>가 치환되는 La<sup>3+</sup>의 다른 흡수 중심으로 인해 338 nm에서 나타난다.

La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>에 Al<sup>3+</sup>와 Pr<sup>3+</sup>의 첨가된 양에 따른 농도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 가장 강한 흡수를 하는 338 nm에서 여기 시켰을 때 perovskite La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>:Al,Pr 형광체는 Pr<sup>3+</sup>의 radiative <sup>1</sup>D<sub>2</sub> $\rightarrow$ <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 전이에 의해 강한 적색 발광을 나타낸다. 이것은 기존에 보고된 Pr<sup>3+</sup>의 적색 발광과 일치한 결과이다.<sup>19)</sup> 그러나, Pr<sup>3+</sup>가 <sup>3</sup>P<sub>0</sub>로부터 발광이 된다면, Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

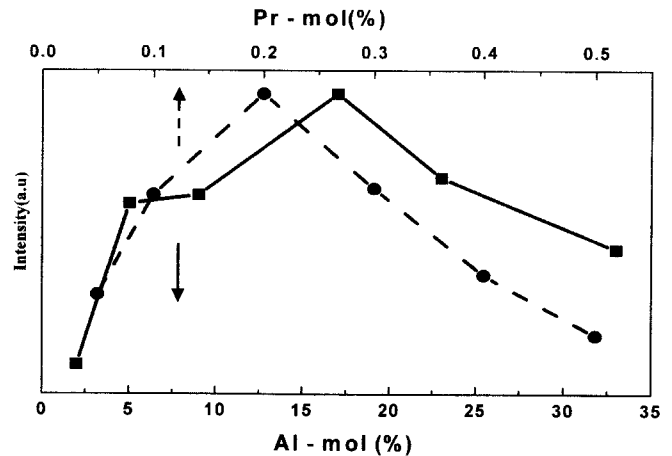


Fig. 6. The emission intensities of La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub> for different amounts of Al (Pr=0.2 mol%) and Pr (Al=17 mol%) addition.

:Pr에서처럼 녹색(<sup>3</sup>P<sub>0</sub> $\rightarrow$ <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 전이)을 나타낼 것이다. Okumura 등<sup>20)</sup>은 Pr<sup>3+</sup>와 주위 산소가 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 Pr<sup>3+</sup>의 발광 level을 결정한다는 것을 보여주었다. 이들의 연구에 의하면, Pr<sup>3+</sup>와 산소간의 거리가 짧아질수록 적색 발광(<sup>1</sup>D<sub>2</sub> emitting level)을 나타내는 반면, 거리가 길어질수록 녹색 발광(<sup>3</sup>P<sub>0</sub> emitting level)을 한다. 이런 이유로, perovskite 구조의 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>:Al,Pr 형광체의 경우 발광은 <sup>1</sup>D<sub>2</sub> state(<sup>1</sup>D<sub>2</sub> $\rightarrow$ <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 전이)의 복사선 감소일 것이라 추측된다. 최대 발광 세기는 0.2 mol% Pr<sup>3+</sup>와 17 mol% Al<sup>3+</sup>에서 나타났고, 농도 켈칭으로 인해 그 이상의 농도에서는 감소하였다.

#### 4. 결 론

Spectrum overlap과 계산된 임계거리의 결과에 의해 Pr<sup>3+</sup>와 Al<sup>3+</sup> 사이 에너지 전이는 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>:Al,Pr 형광체에서 중요한 요소이다. 즉, 계산된 임계거리가 입자간 거리보다 더 큰 것으로 보아 여기 에너지는 Al<sup>3+</sup>에 의해 흡수되어 Pr<sup>3+</sup>로의 에너지 전이가 일어남을 알 수 있다. Pyrochlore 구조의 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>와 perovskite 구조의 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub> 사이 photoluminescence의 차이를 명백히 하기 위해서 trap-involved process와 charge transfer band를 관찰하였다. Trap-involved process는 여러 여기 에너지에서 측정하였다. Pyrochlore 구조의 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>에서 발광을 일으키기 위해 필요한 최소의 여기 에너지는 2.14 eV였다. 이 값은 Pr<sup>3+</sup>:4f<sup>1</sup> level과 conduction band edge 사이 에너지 차를 말한다. 그러나 perovskite 구조의 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>의 경우 최소 여기 에너지는 2.58 eV였다.

Pyrochlore 구조의 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>에서 charge transfer band는 288 nm에서 관찰되었다. 반면, perovskite 구조의 La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>에서 charge transfer band는 나타나지 않았다. Pyrochlore 구조의 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 경우, 광학적 흡수는 LaO<sub>8</sub> center에 기

인한다. 이것은 더 강한 La-O 사이의 공유 결합성을 유발한다. 즉, 높은 공유성은 이런 이온들 사이의 전기 음성도 차를 더 낮은 에너지로 이동한다는 것을 의미한다. Perovskite 구조의  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 에서 광학적 흡수는  $\text{TiO}_6$  octahedra centers에서 일어난다. 이것은  $\text{La}^{3+}$  4f orbital이 일반적으로  $(\text{Ti-O})\pi^*$  위에 위치한 구분된 빈 에너지 level을 구성한다는 것을 나타낸다. 이것은 이 level은 oxygen→lanthanum charge transfer band로 인한 band gap내의 부분적으로 찬 에너지 level을 형성한다는 것을 말한다.

## REFERENCES

1. I. S. Rez, in collected papers on the properties of material used in optico-electronic devices, Izd. Sibis. Otd Akad. Nauk. USSR, No 10 (1975).
2. A. I. Leonov, M. M. Piryutko and E. K. Keler, *Bull. Acad. Sci., USSR*, 5, 756 (1966).
3. M. Abe and K. Uchino, "X-ray Study of the Deficient Perovskite  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ ," *Mater. Res. Bull.*, 9, 147-155 (1974).
4. G. Campt, M. Jakani, J. P. Doumerc, J. Claverie and P. Hagenmuller, "Photoconduction Mechanisms in Titanium and Rare Earth n-type Semiconducting Electrodes with Pyrochlore and Perovskite Structures," *Solid State Commun.*, 42, 93-96 (1982).
5. H. Ouchi and S. Kawashima, "Dielectric Ceramics for Microwave Application," *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, 24, 60-64 (1985).
6. P. A. Fuiere and R. E. Newnham, " $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(11), 2876-2881 (1991).
7. Y. J. Zhong, F. Azough and R. Freer, "The Effect of  $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  Second Phase on the Microstructure and Dielectric Properties of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15, 225-263 (1995).
8. B. H. Cho, T-S. Hwang, K-S. Sohn, H. D. Park and H. J. Chang, "The Photoluminescence and Decay Time of the Green Phosphor  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn, Mg}$ ," *J. Kor. Ceramic Soc.*, 35(10), 1101-1106 (1998).
9. J. K. Park, H. J. Ryu, H. D. Park and S. C. Choi, "The Luminescent Properties of  $\text{SrTiO}_3:\text{Al, Pr}$  Red Phosphor," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 36(5), 478-482 (1999).
10. C-H. Han, H-J. Kim and H. D. Park, "Phoro- and Cathodoluminescent Properties of  $\text{YnbO}_4:\text{Bi}$  Phosphors," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 35(3), 245-250 (1998).
11. G. Blasse, "Energy Transfer in Oxidic Phosphors," *Philips Res. Rep.*, 24, 131-144 (1969).
12. W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, "Spectral Intensities of the Trivalent Lanthandes and Actinides in Solution," *J. Chem. Phys.*, 49, 4412-4423 (1968).
13. I. F. Chang and G. A. Sai-Halasz, "Investigation of Energy Traps and Phosphorescence in Zinc Silicate Phosphors by Photostimulated Emission," *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2458-2464 (1980).
14. I. F. Chang and P. Thioulouse, "Treatment of Themostimulated Luminescence, Phosphorescence and Photostimulated Luminescence with a Tunneling Theory," *J. Appl. Phys.*, 53, 5873-5875 (1982).
15. D. J. Robbins, N. S. Casewell, Ph. Avouris, E. A. Giess, I. F. Chang and D. B. Dove, "A Diffusion Model for Electron-hole Recombination in  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:(\text{Mn,As})$  Phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2784-2793 (1985).
16. G. Campt, J. Claverie and P. Salvador, "Influence of  $\text{Cr}^{3+}$  Doping on Photoelectronic Processes of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Pyrochlore and  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  Perovskite Anodes," *J. Phys. Chem. Solids*, 44, 925-929 (1983).
17. R. J. Bouchard and J. L. Gillson, "A New Family of Bismuth - Precious Metal Pyrochlores," *Mat. Res. Bull.*, 6, 669-679 (1971).
18. G. Blasse, *Radiationless Processes in Luminescent Materials* (Plenum Press, New York), 287 (1980).
19. N. V. Kuleshov, V. G. Shcherbitsky, A. A. Lagatsky, V. P. Mikhailov, B. I. Minkov, T. Danger, T. Sandrock and G. Huber, "Spectroscopy Excited-state Absorption and Stimulate Emission in  $\text{Pr}^{3+}$ -doped  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  and  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  Crystals," *J. Lumin.*, 71, 27-35 (1997).
20. M. Okumura, M. Tamatani, A. K. Albessard and N. Matsuda, "Luminescence Properties of Rare Earth Ion-doped Monoclinic Yttrium Sesquioxide," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, 6411-6415 (1997).