

ZnGa₂O₄:Mn,O 형광체의 휘도 및 색도 특성



Brightness and Chromaticity Characteristics of ZnGa₂O₄:Mn,O Phosphors

박용규*, 한정인*, 궤민기*, 한종근*, 주성후*

(Yong-Kuy Park, Jeong-In Han, Min-Gi Kwak, Jong-Keun Han, Sung-Hoo Ju)

Abstract

In order to improve the brightness and chromaticity of green emitting low voltage phosphor for FED, we examine PL, PLE and CL emission characteristics of ZnGa₂O₄:Mn,O prepared in Ar and vacuum. ZnGa₂O₄:Mn,O sintered in vacuum shows about 16 times as bright as the one fabricated in Ar and excellent chromaticity. In PL emission spectra of ZnGa₂O₄:Mn,O at low temperature of 9 K, two peaks are observed at 504 nm and 513 nm. At room temperature, the two peaks are superimposed due to the lattice thermal vibrational energy, and only one peak is observed at 509 nm. From PLE measurements, it is believed that the energy levels of the host lattice and Mn ions are coexisted. The energy transfer from the host lattice to the emission center of Mn²⁺ ions occurs.

Key words(중요용어) : ZnGa₂O₄:Mn,O, Brightness(휘도), Chromaticity(색도)

1. 서 론

기존의 황화물계 형광체는 천연색의 표시 특성이 우수함에도 불구하고 고온, 고진공에서 황 등의 물질을 방출하게 되어 고온, 고진공과 관련된 표시 소자의 형광체로 사용할 때 소자의 수명이 단축되는 등의 여러 가지 문제를 발생 시키게 되어 최근 산화물계 형광체에 많은 관심이 집중되고 있다.¹⁾ 산화물계 형광체는 고진공 상태에서 화학적으로 안정되어 방출 개스가 거의 없고, 전기 전도성이 우수하여 전계 방출 표시 소자의 형광체로 적합하다.^{2,3)} 산화물계 형광체중에서 ZnGa₂O₄는 동일한 모체로 적색, 녹색, 청색의 발광이 가능하다는 장점을 가지고 있어 이에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

현재까지 보고된 ZnGa₂O₄를 모체로한 형광체의 개발 현황은 주로 시료의 제작 조건이나 PL/CL 현상적인 특성 연구에 대하여 주로 언급되고 있는 형편이며, 최근들어 ZnGa₂O₄:Mn 형광체의 발광 특성이 에너지 전이 과정에 기인된 발광 기구 특성에 관하여 깊이 있는 연구도 시도되고 있다.⁴⁾ 그러나 실용화되기 위하여 필요한 휘도 특성 및 색도

특성에 관한 연구개발은 아직까지 미흡한 형편이다.

본 연구에서는 ZnGa₂O₄에 MnO를 첨가하여 최적의 발광 조건을 찾아 발광 휘도 및 색순도를 개선하고, 합성된 녹색 발광 형광체의 발광 특성을 규명하고자 하였다. 발광 휘도와 색순도는 음극선 발광 휘도와 스펙트럼을 측정하여 조사하였고, PL(Photoluminescence)과 PLE(Photoluminescence Excitation) 스펙트럼을 측정하여 발광 특성을 조사하였다.

2. 실험

ZnGa₂O₄:Mn,O 형광체는 ZnO(99.999%)와 Ga₂O₃(99.999%) 분말을 사용하여 1 : 1의 mole 비로 혼합한후 도펀트로 MnO를 0.001에서 0.01 mole의 범위에서 첨가하였다. 혼합된 분말을 1 ton/cm²의 압력으로 가압하여 직경 10 mm, 두께 5 mm의 펠렛을 제작하였다. 제작된 펠렛은 Ar과 진공 분위기에서 고온 전기로를 이용하여 소성하였다. Ar 분위기에서의 소성 조건은 Ar을 200 cc/min을 유지하면서 상온에서 700 °C까지는 분당 10 °C씩 올리고 그 이상의 온도에서는 분당 5 °C씩 올려 900 - 1500 °C의 온도에서 10 시간 동안 유지시킨 후 10 °C/min으로 상온까지 내리는 방법으로 ZnGa₂O₄:Mn,O 시료를 제작하였다. 진공 분위기에

* : 전자부품종합기술연구소 부품연구 1팀

접수일자 : 1997년 1월 13일

심사완료 : 1997년 2월 25일

서의 소성 조건은 분위기를 진공으로 유지하기 위하여 한 쪽이 밀봉된 수정관에 펠렛을 넣고 진공 봉입 장치에서 10^{-6} torr 정도의 진공도를 유지한 후 다른 한 쪽을 봉입하였다. 배기하는 동안 시료 내부의 수분과 같은 불순물을 제거하기 위하여 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 30 분 동안 가열하였다. 소성 온도의 기울기는 Ar 분위기와 동일한 조건으로 조절하였다.

제작된 시료의 결정성은 X-선 회절기(XRD)를 이용하여 측정하였으며, 이 때 사용한 X-선의 파장은 1.54 \AA 인 $\text{CuK}\alpha$ 선이었다. XRD 측정시 회절 각 2θ 는 20° 에서 60° 까지 주사하였다. 음극선 발광 스펙트럼과 휘도를 측정하기 위하여 형광체를 여기시키는 에너지원으로 사용된 전자빔은 전압($0\sim 5\text{ kV}$ 범위)과 전류($0\sim 10\text{ mA}$ 범위)를 가변할 수 있는 전자총을 이용하여 조절되도록 하였고, 측정시 chamber 내의 진공도는 1×10^{-7} torr 이상으로 하였다. 발광 휘도와 색좌표는 Minolta사의 CS-100을 이용하여 측정하였다.

발광 특성을 조사하기 위하여 PL과 PLE를 이용하여 발광과 여기 스펙트럼을 측정 하였다. 발광 스펙트럼을 측정하기 위한 여기 광원은 $0\sim 500\text{ W}$ 의 범위에서 조절 가능한 수은 등의 빛을 313 nm 의 중심 파장을 가지는 Band Pass 필터로 투과시켜 사용하였다. 발광된 빛은 분광기(JOBIN YVON U1000)를 통하여 나오는 광학적 신호를 광 증배관에서 증폭하고 전기적 신호로 변환하여 광 계수기로 받아 컴퓨터로 처리하였다. PLE의 여기 광원은 $0\sim 1000\text{ W}$ 범위에서 조절 가능한 Xe 등을 사용하였고, 발광과 여기의 파장은 각각의 분광기(BENTHAM M300)를 이용하여 분광하였다.

3. 결과 및 논의

그림 1은 제작된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn,O}$ 형광체의 결정성을 조사하기 위하여 측정한 X-선 회절 무늬이다. 그림 1(a)는 JCPDS 카드로부터 그려진 스피넬 구조의 ZnGa_2O_4 에 대한 (311), (511), (220) 면으로 형성된 X-선 회절 무늬이고, 그림 1(b)와 (c)는 Mn을 첨가하여 각각 Ar과 진공 분위기에서 소성된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn,O}$ 형광체의 X-선 회절 무늬이다. 그림 1(b), (c)를 그림 1(a)와 비교하면 동일한 2θ 위치에서 X-선 회절 무늬가 나타남을 알 수 있다. 즉, Ar과 진공 분위기에서 제작된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn,O}$ 는 모두가 스피넬 구조의 ZnGa_2O_4 고용체가 형성 되었음을 알 수 있다.

그림 2는 Ar과 진공 분위기에서 소성된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn,O}$ 형광체의 전압과 전류 변화에 따른

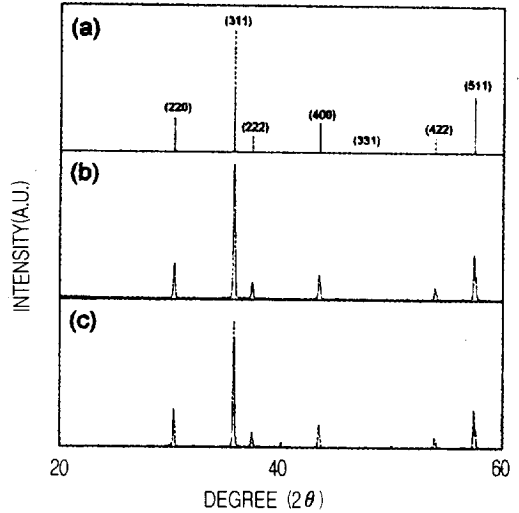


그림 1. (a) ZnGa_2O_4 의 JCPDS 카드, (b) Ar과 (c) 진공 분위기에서 소성된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn,O}$ 형광체의 X-선 회절 무늬

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for (a) JCPDS card of ZnGa_2O_4 , $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn,O}$ phosphor sintered in (b) Ar and (c) vacuum atmosphere.

CL 휘도를 나타낸 것이다. 그림 2 (a)는 전자빔의 전류를 1 mA 로 고정하고 전압을 500 에서 4500 V 까지 변화시켜 측정한 발광 휘도의 변화를 나타낸 것이고, 그림 2(b)는 1 kV 에서 전류를 0.2 에서 1.8 mA 까지 변화시켜 휘도를 측정한 것이다. Ar과 진공 분위기에서 소성된 시료의 발광 휘도를 비교하면, 진공 분위기에서 소성된 시료의 발광 휘도는 Electron Gun의 전압 및 전류를 각각 1 mA , 1 kV 로 고정하였을 때 측정된 최대 발광 휘도가 255 cd/m^2 인 반면 Ar 분위기에서 제작된 시료의 발광 휘도는 진공 분위기와 동일한 측정 조건에서 15.3 cd/m^2 이다. 따라서 Ar 분위기에서 소성된 시료보다 진공 분위기에서 소성된 시료의 발광 휘도가 약 16 배 정도 향상 되었음을 알 수 있다. 또한 전압과 전류가 증가함에 따라 발광 휘도가 선형적으로 증가하다가 포화되는 현상을 나타내고 있다. 발광 휘도의 포화 현상은 전자빔의 높은 전류와 전압에 의하여 시료가 가열되어 나타나는 발광의 열적 감소 현상, 여기 에너지 밀도의 증가로 바닥 상태에 존재하는 활성제가 고갈되는 활성제의 포화 현상, 여기된 활성제들 사이의 비복사를 일으키는 상호 작용과 같은 재결합 과정에 의한 포화 현상 등으로 설명 할 수 있다.⁵⁾

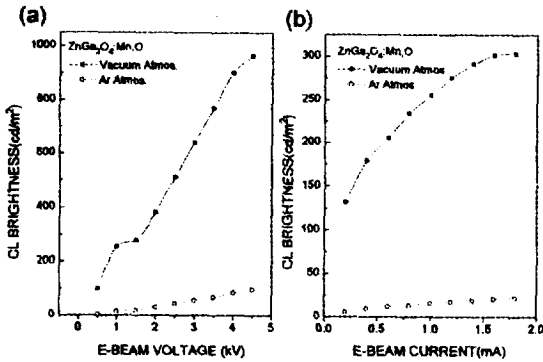


그림 2. Ar과 진공 분위기에서 소성된 ZnGa₂O₄:Mn₂O의 전압 (a)과 전류 (b)에 따른 CL 휘도

Fig. 2. CL brightness with the anode voltage (a) and current (b) of ZnGa₂O₄:Mn₂O sintered in Ar and vacuum atmosphere.

그림 3(a)는 진공 분위기에서 소성된 ZnGa₂O₄:Mn₂O(0.003 몰) 형광체의 CL 스펙트럼을 나타낸 것이고, 그림 3(b)는 MnO의 농도(0.001~0.01 몰)에 따른 발광(CL) 휘도의 변화를 나타낸 것이다. 측정에 사용된 전자빔의 전압과 전류는 각각 1 kV와 1 mA이며, 측정시 진공도는 1×10⁷ torr 이상으로 유지하였다. 그림 3(a)의 509 nm에서 주된 peak을 갖는 발광 스펙트럼은 Mn²⁺ 이온의 여기 준위인 ⁴T₁에서 기저 준위인 ⁶A₁으로 천이할 때 나타나는 발광이다. 그림 3(b)에서 MnO의 첨가량이 증가함에 따라 활성제의 밀도가 증가하게 되어 발광 확률이 증가하므로 발광 휘도는 MnO의 첨가량에 비례하여 증가한다. 그러나 MnO의 함량이 0.003 몰일 때 발광 확률과 에너지 전이 확률이 균형을 이루게 되어 발광 휘도는 더 이상 증가하지 않고 포화되어 최대의 발광 휘도를 나타낸다. 또한 0.003 몰 이상의 MnO를 첨가하면 발광 휘도는 다시 감소한다. 이 현상은 임계 농도 이상의 MnO가 첨가되면 에너지 전이 확률이 발광 확률을 초과하게 되어 초과된 MnO는 활성제로서 역할을 하지 못하고 오히려 발광을 저해하는 Killer Center로 작용하게 되므로 발광의 세기는 감소하는 것이다.

그림 4는 제작된 ZnGa₂O₄:Mn₂O 형광체의 음극선 발광에 의한 CIE(Commission Internationale de l'Éclairage) 색 좌표를 측정된 결과이다. 그림에 P로 표시한 좌표는 기존의 CRT에 사용되는 녹색 발광 형광체의 색도를 나타낸 것이고, P1으로 표시된 것은 Ar 분위기에서 소성된 시료의 색좌표를 나타낸 것이며, P2로 표시한 것은 진공 분위기에서

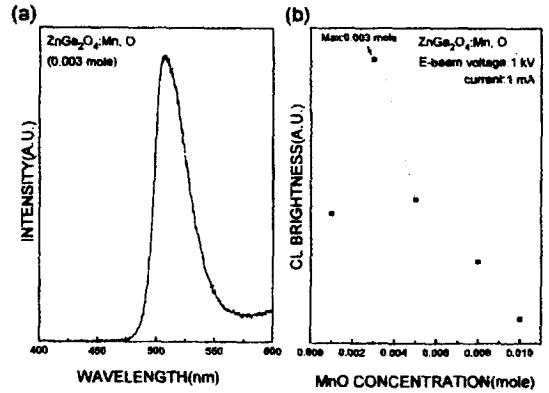


그림 3. 진공 분위기에서 소성된 ZnGa₂O₄:Mn₂O 형광체의 (a) CL 스펙트럼과 (b) MnO의 몰비에 따른 CL 휘도

Fig. 3. CL spectrum (a) and CL brightness with MnO mole ratio (b) of ZnGa₂O₄:Mn₂O phosphor sintered in vacuum atmosphere.

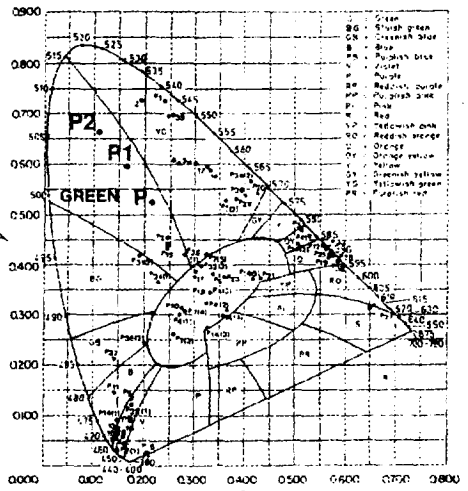


그림 4. 진공과 Ar 분위기에서 소성된 ZnGa₂O₄:Mn₂O의 색좌표

Fig. 4. CIE chromaticity diagram of ZnGa₂O₄:Mn₂O sintered in vacuum and Ar atmosphere.

소성된 시료의 색좌표를 나타낸 것이다. P1의 좌표 점은 x=0.1763, y=0.5963 이고, P2는 x=0.1235, y=0.6562 로 진공 분위기에서 소성된 ZnGa₂O₄:Mn₂O 형광체의 색도가 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 또한 제작된 시료의 색좌표를 CRT의 색좌표와 비교할 때 우수한 색도 특성을 나타내는 녹색

색 발광을 하고 있음을 알 수 있다.

그림 5(a)는 진공 분위기에서 제작된 $ZnGa_2O_4:Mn,O$ 형광체의 온도 변화에 따른 PL 스펙트럼이다. 그림에서 상온(300 K) PL 스펙트럼은 509 nm를 중심으로 하는 발광을 하고, 저온(9 K)으로 내려감에 따라 504와 513 nm를 중심으로 하는 두개로 분리된 peak를 나타낸다. 이것은 진공에서 제작된 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체의 경우 504와 513 nm를 중심으로 하는 두개의 peak로 구성되어 있음을 의미하며, 상온에서는 이 두 peak의 중첩에 의하여 509 nm를 중심으로 하는 발광 peak을 나타낸다. 그림 5(b)는 Ar 분위기에서 제작된 시료의 온도 변화에 따른 PL 스펙트럼으로 그림 5(a)와 비교할 때 peak 분리는 매우 적게 나타나며, 상온에서 발광 peak는 505 nm를 중심으로 갖는다. 제작된 시료의 peak 분리 현상은 온도가 내려감에 따라 격자 진동 에너지가 감소하여 Mn^{2+} 이온에 의한 504와 513 nm 발광에 해당하는 에너지 준위의 선 폭이 감소함으로써 나타난 현상이다. 또한 진공 분위기에서 소성된 경우에 peak 분리가 명확하게 나타나는 것은, 진공 분위기에서 소성할 경우에 환원이 일어나게 되어 산소의 함량이 감소하게 되므로 격자 결함이 많이 존재하게 되어 격자 진동에 의한 영향을 많이 받기 때문이다. 진공 분위기에서 소성된 시료의 산소 부족으로 인한 격자 결함은 Mn^{2+} 이온의 513 nm를 발광시키는 에너지 준위의 천이 확률을 증가시키는 것으로 보인다. 따라서 진공 분위기에서 소성된 시료의 경우 504 nm의 발광과 513 nm의 발광이 중첩되어 발광 스펙트럼의 중심 파장이 509 nm로 이동하는 것처럼 관측되고, 513 nm 발광의 세기가 증가된 것만큼 전체적인 발광 세기도 증가한다.

그림 6은 진공 분위기에서 소성된 $ZnGa_2O_4:Mn,O$ 형광체의 509 nm 발광 peak에 대하여 200에서 400 nm 까지 주사하여 측정된 여기 스펙트럼이다. $ZnGa_2O_4:Mn,O$ 의 여기 스펙트럼에 나타나는 240 nm 근처의 peak는 여기 에너지가 $ZnGa_2O_4$ 모체에 의하여 흡수되어 나타나는 것이고, 300 nm 근처의 peak는 Mn^{2+} 발광 중심에 의하여 흡수되어 나타나는 것이다.²¹ 따라서 $ZnGa_2O_4:Mn,O$ 형광체의 여기 스펙트럼은 $ZnGa_2O_4$ 모체에 의한 흡수와 Mn^{2+} 발광 중심에 의한 흡수가 공존 함을 알 수 있고, $ZnGa_2O_4$ 모체에 의한 여기는 넓은 밴드갭으로 인하여 Mn^{2+} 발광 중심에 의한 흡수보다 더 단파장 영역에서 일어난다. 또한 형광 모체로부터 활성제로의 에너지 전달이 일어난 경우의 여기 스펙트럼에서 모체에 의한 여기 에너지의 흡수 밴드

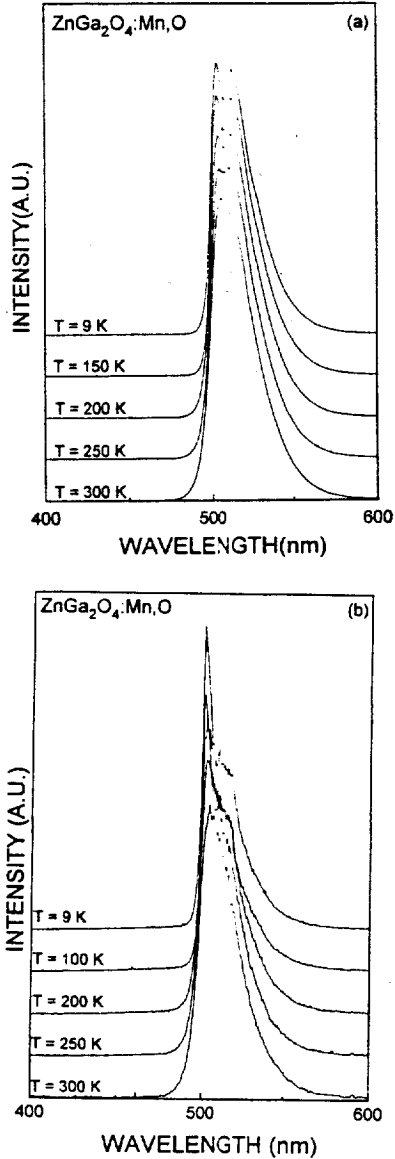


그림 5. 진공 (a)과 Ar (b) 분위기에서 제작된 $ZnGa_2O_4:Mn,O$ 의 온도 변화에 따른 PL 스펙트럼

Fig. 5. PL spectra with temperature of $ZnGa_2O_4:Mn,O$ sintered in vacuum (a) and Ar (b) atmosphere.

가 나타난다. 그러므로 $ZnGa_2O_4:Mn,O$ 의 경우에 $ZnGa_2O_4$ 모체로부터 Mn^{2+} 발광 중심으로 에너지 전이가 일어나고 있음을 알 수 있다.

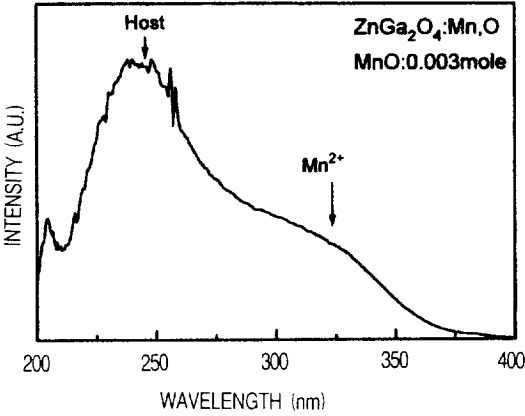


그림 6. ZnGa₂O₄:Mn,O 형광체의 여기 스펙트럼
 Fig. 6. Excitation spectrum of ZnGa₂O₄:Mn,O phosphor.

4. 결 론

MnO를 첨가한 ZnGa₂O₄를 Ar과 진공 분위기에서 소성하여 녹색 발광 ZnGa₂O₄:Mn,O 형광체를 합성하였다. 제작된 시료의 X-선 회절 무늬를 측정하여 소성된 모든 시료가 spinel 구조의 ZnGa₂O₄ 고용체로 형성 되었음을 확인 하였다. 진공 분위기에서 소성된 ZnGa₂O₄:Mn,O의 발광 휘도가 Ar 분위기에서 소성된 경우에 비하여 16 배 정도 증가하였다. MnO의 첨가량에 따른 발광 휘도는 0.003 몰 일 때 최대를 나타내고, 그 이상에서는 감소한다. 소성 분위기에 따른 색순도는 모든 경우에 CRT 형광체 보다 우수하나, 진공 분위기

에서 소성된 경우에 보다 향상된 결과를 나타낸다. ZnGa₂O₄:Mn,O 형광체의 PL 발광 스펙트럼은 504와 513 nm에서 두 개의 발광 peak을 나타내며, 상온에서는 이들 두 개 peak의 중첩에 의하여 509 nm를 중심으로 하는 발광 스펙트럼을 나타낸다. 또한 ZnGa₂O₄:Mn,O 형광체의 흡수 준위는 ZnGa₂O₄ 모체에 의한 240 nm 근처의 준위와 Mn 이온에 의한 300 nm 근처의 peak을 가지며, ZnGa₂O₄ 모체로부터 Mn²⁺ 발광 중심으로 에너지 전이가 일어난다.

※ 본 논문은 정보통신부에서 수행하는 96년도 FED 국책기술개발 사업의 연구비로 수행되었습니다.

References

1. L. E. Shea, R. K. Datta and J. J. Brown, Jr., J. Electrochem. Soc., 141(8), 2198(1994).
2. L. E. Shea, R. K. Datta and J. J. Brown, Jr., J. Electrochem. Soc., 141(7), 1950(1994).
3. S. Itoh, M. Yokoyama and K. Morimoto, J. Vac. Sci. Technol., A5, 3430(1987).
4. W. Jia, H. Liu, S. Huang, X. Wu, L. Lu and W. M. Yen, J. Electrochem. Soc., 142(5), 1637(1995).
5. C. F. Yu and P. Lin, J. Appl. Phys., 79(9), 7191(1996).