

ZnGa₂O₄:Mn 형광체 합성 및 발광 특성에 관한 연구

김수용* · 지석근*

*군산대학교

A study on luminescence a specific character and ZnGa₂O₄:Mn phosphor synthetic

Soo Yong Kim · Suk Kun Jee

Kunsan National University

E-mail: ksy8910@kunsan.ac.kr

"본 연구는 군산대학교 정보통신기술연구소의 부분적인 지원으로 수행되었음"

요 약

본 논문에서는 ZnO와 Ga₂O₃ 분말을 1:1의 mole비로 혼합하고 여기에 Mn을 첨가하여 Ar이나 진공 분위기에서 ZnGa₂O₄ : Mn을 합성하였다. 제작된 ZnGa₂O₄ : Mn의 발광 스펙트럼, 표면 사진 및 성분비를 측정하여 산소의 성분 변화가 발광 특성에 미치는 영향을 규명하고자 하였다. 또한 저온의 Photoluminescence(PL) 스펙트럼으로부터 Mn의 site symmetry가 발광 스펙트럼에 미치는 영향을 설명하였다.

Abstract

In this paper, synthesis here Mn add to Ar any a vacuum an atomosphere ZnGa₂O₄ : Mn, ZnO and Ga₂O₃ power of 1:1 mole ratio mixture. Manufacture a close examination of oxygen a component variation luminescence a specific character reach an in fluence of ZnGa₂O₄ : Mn, luminescence spectrum, the surface a picture and a component ratio measurement, also an explanation of Mn site symmetry and at luminescence spectrum reach an influence from low temperature photoluminescence spectrum.

키워드

temperature photoluminescence spectrum, ZnGa₂O₄ : Mn, ZnO and Ga₂O₃ ,oxygen

1. 서 론

ZnGa₂O₄ 형광체는 높은 전기 전도성과 저 진공 하에서 안정성 때문에 저 전압 구동표시 소자용 형광체로 유력시 되어 많은 연구가 이루어지고 있다. ZnGa₂O₄는 DC 30 V에서 구동하였을 경우에 0.7 lm/W의 효율을 나타내고, 고온에서 동작하였을 경우에 lifetime이 매우 안정되어 있는 것으로 보고되고 있다. ZnGa₂O₄는 ZnO와 Ga₂O₃의 화합물로서 spinel 구조를 이루고 있고, 에너지 band gap이 약 3.3 eV로서 첨가된 물질이 없는 경우에 ZnGa₂O₄ 자체 활성화에 의한 청색 발광을 보이고 있다. 또한 ZnGa₂O₄에 Mn이 첨가되면 510 nm를 주된 peak로 하는 녹색 발광 형광체로서 널리 알려져 있는 물질이다. 현재까지 ZnGa₂O₄ 형광체에 관한 연구로 I. J. Hsieh 등

은 RF(Radio Frequency) Magenetron Sputtering 방법으로 ZnGa₂O₄ 형광체 막을 성장시켜 열처리조건에 따른 막의 결정성과 Low Voltage CL(Cathodoluminescence)를 측정하여 ZnGa₂O₄ 형광체 내의 성분 변화가 발광 준위에 미치는 영향에 관하여 보고하였다. 또한 ZnO와 Ga₂O₃분말을 고온소결하여 최적의 ZnGa₂O₄ 합성조건을 조사하였고 제작된 시료를 동작시켜 동작 시간변화에 따른 표면의 Life Test를 통하여 ZnGa₂O₄가 기존의 CRT용 형광체와 비교하여 안정된 물질임을 규명하였다. L. E. Shea 등은 Solid-State redaction techniques 법에 의해 Mn을 doping하여 ZnGa₂O₄ 형광체를 합성하여 Mn dopant가 Zn 자리에 위치하게 되어 510nm를 중심으로 하는 녹색발광 현상을 규명하였고, ZnO와 Ga₂O₃의 Powder의 혼합비를 변화 시켜 가면서 제작된 시료의 발광기구를 규명하였다. 따라서 현재까지 발표된

ZnGa₂O₄ 형광체의 개발 현황은 주로 시료의 제작 조건 및 음극선 발광 spectrum 분석에 관하여 주로 연구되고 있으나 발광을 일으키는 발광 기구에 대한 연구는 미흡한 형편이다.

본 논문에서는 ZnO와 Ga₂O₃분말을 1:1의 mole 비로 혼합하고 여기에 Mn을 첨가하여 Ar 이나 진공 분위기에서 소성하여 ZnGa₂O₄:Mn을 합성하였다. 제작된 ZnGa₂O₄:Mn의 발광 spectrum, 표면 사진 및 성분비를 측정하여 산소의 성분 변화가 발광 특성에 미치는 영향에 관하여 규명하고자 하였다. 또한 저온의 photoluminescence(PL) spectrum으로부터 Mn의 site symmetry가 발광 spectrum에 미치는 영향에 대하여 설명하였다[1~2].

2. 시료의 제작

시료의 제작은 ZnO(99.999% purity)와 Ga₂O₃ (99.999% purity) 분말을 1:1의 mole 비로 1시간 동안 혼합한 후 2kg/cm²로 가압하여 ZnGa₂O₄ 펠렛을 제작하였다. 펠렛의 열처리 조건은 그림 1에서와 같이 전기로를 이용하여 Ar을 200cc/min으로 흘리면서 상온에서 700℃까지는 분당 10℃씩 올리고 그 이상의 온도에서는 분당 5℃씩 올려 900- 1500℃의 온도에서 10 시간 동안 유지시킨 후 10℃/min으로 상온까지 내리는 방법으로 ZnGa₂O₄ 시료를 제작하였다.

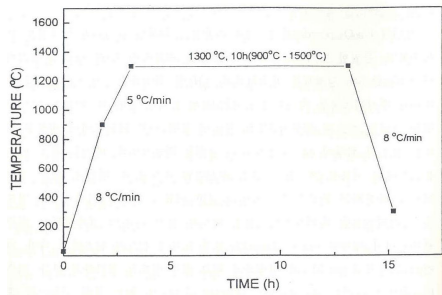


그림 1. 열처리 온도 Flowchart
Fig. 1 Heat treatment a temperature flowchart

또한 진공 분위기에서 펠렛을 소성하기 위하여 한 쪽이 밀봉된 석영관에 펠렛을 넣고 10⁻⁶torr의 진공으로 배기한 후 봉입하여 Ar 분위기에서 제작한 시료와 동일한 방법으로 온도를 조절하여 시료를 제작하였다. 그림 2는 진공봉입 장치의 개략도 및 사진을 나타낸다. 이때 제작된 진공 봉입상태는 그림 3에 나타내었다.

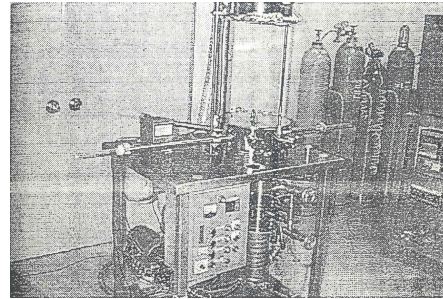


그림 2. 진공장치사진
Fig. 2 A vacuum equipment a photograph

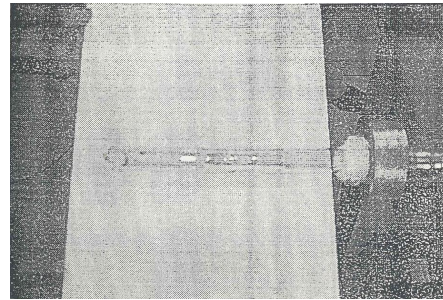


그림 3. 진공상태의 그림
Fig. 3 A picture of a vacuum the state

ZnGa₂O₄:Mn 형광체는 ZnO와 Ga₂O₃분말을 1:1로 혼합한 것에 Mn 분말을 0.001 - 0.01mole 첨가하여 위에서와 동일한 방법으로 시료를 제작하였다.

ZnGa₂O₄의 결정성을 조사하기 위하여 X-ray diffractometer를 이용하여 X-선 회절 무늬를 측정하였다. 이 때 사용한 X-선의 파장은 1.54Å인 Cu K_α 선이고, 회절각 2θ는 20°에서 60°까지 주사하여 얻은 회절무늬를 관측하였다. PL spectrum을 측정하기 위한 광원으로는 0 - 500 W 까지 가변할 수 있는 Hg lamp를 이용하였고, 이를 253.7, 289, 313, 334 및 365 nm의 filter를 사용하여 여기 광원의 파장을 조절하였다. 발광된 빛은 monochromator로 분광하여 PM tube로 받아 signal을 photon-counter에 연결하여 처리하였다. PL의 저온 측정은 9 K까지 내릴 수 있는 cryostat 저온 장치를 사용하여 9K 까지의 온도를 내린 후 다시 가열하여 상승시키는 방법으로 온도를 조절하였다. 이때 사용된 PL측정 Diagram은 그림 4 이다[3].

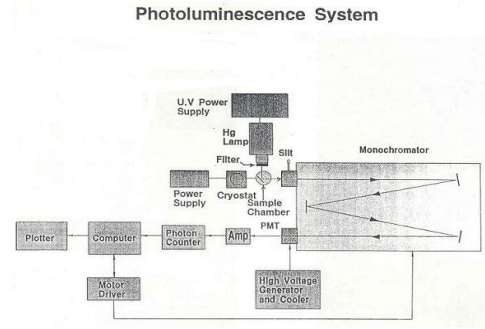


그림 4. PL 측정장치의 개략도
Fig. 4 An outline of photoluminescence measurement equipment

각 조건에서 제작한 ZnGa₂O₄의 발광휘도는 Minolta 사의 Model CS-100을 이용하여 측정 하였고, 결정입자의 크기와 성분비는 주사형 전자 현미경 (SEM)과 EPMA를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 논의

그림 5는 ZnGa₂O₄의 결정성을 알아보기 위하여 X-ray diffractometer을 이용하여 측정한 X-선 회절 무늬를 나타낸 것이다. 그림 5(a)는 ZnGa₂O₄에 대한 JCPDS card로부터 그려진 cubic 구조의 X-선 회절 무늬이고, 그림 5(b)는 ZnO와 Ga₂O₃ Powder를 1:1를 혼합하여 10시간 동안 소성한 시료의 X-선 회절 무늬이며, 그림 5(c)는 ZnGa₂O₄에 Mn을 첨가하여 소성한 시료의 X-선 회절무늬를 나타낸 것이다. 그림 5(b)와 (c)에 나타낸 X-선 회절 무늬는 그림 5(a)에서 보여진 ZnGa₂O₄의 X-선 회절 무늬와 일치하는 것으로 (311), (511)과 (220) 등의 peak를 갖는 다결정으로 성장하였음을 볼 수 있다. Mn을 첨가하지 않은 경우와 Mn을 첨가하여 소성한 경우에 모두 완전한 ZnGa₂O₄의 고용체를 형성하고 있음을 알 수 있다.

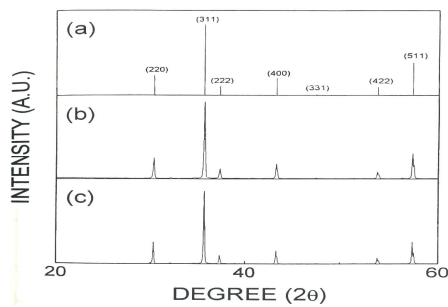


그림 5. 분말에 X-선 회절무늬
(a)ZnGa₂O₄:Mn의 JCPDS card (b)ZnGa₂O₄ (c) ZnGa₂O₄:Mn
Fig. 5 X-line diffraction a pattern at power
(a)JCPDS card of ZnGa₂O₄:Mn (b)ZnGa₂O₄ (c) ZnGa₂O₄:Mn

Ar 분위기와 진공 분위기에서 소성한 ZnGa₂O₄와 ZnGa₂O₄:Mn을 상온에서 253.7nm의 파장으로 여기시켜 발광되는 PL 스펙트럼을 그림 6에 나타내었다.

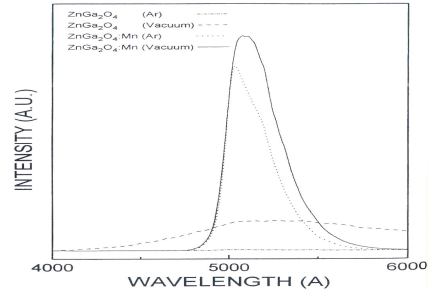


그림 6. Ar 및 진공분위기에서 소성한 ZnGa₂O₄ 와 ZnGa₂O₄:Mn의 PL 스펙트럼
Fig. 6 PL spectrum of plasticity ZnGa₂O₄ and ZnGa₂O₄:Mn in Ar and a vacuum an atmosphere

Ar 분위기에서 소성한 ZnGa₂O₄는 세기가 매우 약하고 반치폭이 넓은 100nm 이상의 발광 spectrum을 나타내고, 진공 분위기에서 소성한 ZnGa₂O₄는 Ar분위기에서 소성한 시료와 유사한 형태의 발광 spectrum을 보이나 세기가 향상된 청색 발광을 보이고 있다. 이와 같은 ZnGa₂O₄의 청색 발광은 자체 활성화에 기인되어 발광되는 것으로 널리 알려져 있다. ZnGa₂O₄에 Mn을 첨가하여 Ar 분위기에서 소성한 경우 발광 spectrum은 505 nm를 중심으로 하는 발광 peak를 나타내고, 진공 분위기에서 소성한 ZnGa₂O₄:Mn의 발광 spectrum은 509 nm를 중심으로 강한 발광 peak를 나타낸다. 505 nm와 509 nm를 중심으로 하는 강한 녹색 발광 peak는 형광 모체인 ZnGa₂O₄로 부터 Mn 이온으로의 에너지 천이에 의하여 Mn²⁺ 이온의 에너지 준위로부터 발광하는 것으로 설명할 수 있다. Mn을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 모두 진공 분위기에서 제작된 시료는 Ar 분위기에서 제작된 시료와 비교할 때 휘도가 향상되고, ZnGa₂O₄:Mn의 경우에 발광 peak는 Ar 분위기에서 505 nm peak가 진공 분위기에서 509 nm peak로 변화하는 것처럼 보인다. 이 현상은 Ar 및 진공 분위기에서 제작된 ZnGa₂O₄:Mn의 발광 spectrum은 모두 505 nm와 513 nm인 두개의 peak로 구성되어 있으나, Ar 분위기에서 소성한 경우 주된 발광의 위치가 505 nm peak를 갖고, 진공 분위기에서 소성한 경우는 513 nm peak의 세기가 증가하게 되어 505 nm와 513 nm peak의 중첩으로 주된 위치가 변화하는 것처럼 보이고, 513 nm peak의 세기가 증가된 만큼 휘도가 증가하게 된다. 발광 spectrum에서 peak가 분

리되는 현상은 뒤에서 설명할 것이다.

진공분위기에서 소결된 시료의 발광 휘도가 향상되는 원인을 알아보기 위하여 Ar 및 진공 분위기에서 제작된 시료에 대하여 EPMA를 이용하여 성분의 조성비를 측정하였다. Ar 분위기에서 소성한 $ZnGa_2O_4$ 는 Zn : Ga : O의 원자비가 14.2 : 28.9 : 56.9로 측정되었다. $ZnGa_2O_4$ 의 이론적인 원자 조성비가 1 : 2 : 4의 비율로 조성될 때 원자비는 14.3 : 28.6 : 57.1로 구성된다. 이론적인 원자의 조성비와 Ar 분위기에서 제작된 성분의 조성비와 비교할 때 조성비가 거의 일치하고 있다. 반면에 진공 분위기에서 소성한 시료는 18.5 : 37.4 : 44.1로 이론적인 조성비와 많은 차이를 보이고 있다. Ga/Zn은 모든 경우에 2 정도로 조성비가 이론치와 거의 일치하고 있다. O/(Zn+Ga)는 Ar 분위기에서 소성한 경우에는 1.32인 반면 진공 분위기에서 소성한 경우는 0.79로 이론치인 1.33과 비교하여 볼 때 Ar 분위기에서 소성한 시료는 별 다른 변화가 없으나, 진공 분위기에서 소성한 시료는 산소가 현저히 감소하는 것을 보이고 있다. 이것으로부터 Ar 분위기에서 소성한 시료는 거의 환원이 일어나지 않으나, 진공 분위기에서 소성한 시료는 환원이 일어나고 있음을 알 수 있다.

그림 7은 주사형 전자 현미경으로 Ar 및 진공 분위기에서 제작된 시료의 표면 사진을 촬영한 것이다.

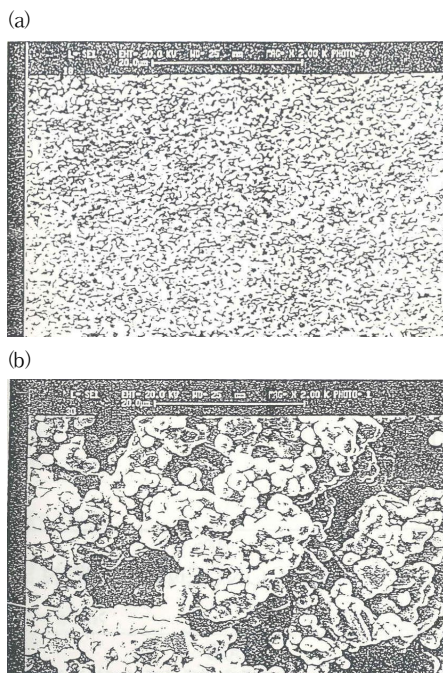


그림 7. (a)Ar과 (b) 진공분위기에서 소성한 $ZnGa_2O_4$:Mn 형광체의 주사형 전자현미경사진

Fig. 7 An injector electronic a microscope a photograph of plasticied $ZnGa_2O_4$:Mn phosphor in (a)Ar and (b) a vacuum an atomosphere

그림 7(a)는 Ar 분위기에서 소성한 것이고 그림 7(b)는 진공 분위기에서 소성한 것이다. 그림 7(a)와 (b)를 비교하여 보면 Ar 분위기에서 제작된 시료는 결정의 크기가 작고 조밀하게 분포되어 있으나 진공 분위기에서 제작한 경우에는 결정의 크기가 $2 \mu m$ 로 크게 성장되었음을 볼 수 있다. 결정 입자의 크기가 작은 시료와 비교하여 $2 \mu m$ 정도의 결정 크기를 가지는 경우 휘도가 향상됨을 관측할 수 있었다. 따라서 $ZnGa_2O_4$:Mn의 발광은 결정이 일정 size 이상이 되었을 때 보다 효과적으로 발광함을 알 수 있다.

EPMA와 주사형 전자 현미경의 결과로부터 진공 분위기에서 제작된 시료는 $ZnGa_2O_4$ 형광 모체내 산소가 감소하여 $ZnGa_2O_4$ 의 조성이 변화되고, 결정의 크기가 $2 \mu m$ 정도로 성장되어 513nm의 발광 준위가 효율적으로 발광하는데 기여하게 되어 휘도가 증가하는 것으로 설명할 수 있다

그림 8은 $ZnGa_2O_4$ 에 첨가된 Mn량의 변화에 따른 발광 휘도의 변화를 그린 것이다.

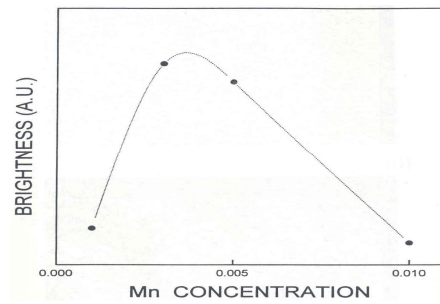


그림 8. Mn 농도 변화에 따른 $ZnGa_2O_4$:Mn의 발광휘도

Fig. 8 luminescence brightness of $ZnGa_2O_4$:Mn based on Mn concentration a variation

첨가된 Mn의 mole비가 증가함에 따라 발광의 휘도가 증가하여 Mn이 0.003 mole 보다 많은 양이 첨가되면 발광의 세기는 감소하는 경향을 보인다. Mn 양이 0.003 mole보다 많이 첨가된 경우에 발광 세기가 감소하는 것은 concentration quenching에 의하여 나타난 결과이다.^[6] 첨가된 Mn의 농도가 증가함에 따라 activator의 밀도가 점차 증가하게 되어 발광 천이 확률이 증가하게 되므로 일정범위까지는 발광 휘도가 증가하게 된다. 그러나 Mn의 농도가 보다 증가하게 되면 에너지 천이 확률이 발광 확률을 초과하게 되어 excitation energy는 하나의 activator 이온으로부터 다른 activator 이온으로 이동하게 되어 발광을 저해하는 요인으로 작용하게 되므로 발광의 세기를 감소시키는 요인으로 작용하고 있다.

그림 9는 진공분위기에서 제작된 ZnGa₂O₄:Mn 형광체의 온도 변화에 따른 PL spectrum을 측정된 결과이다. 진공 분위기에서 제작된 ZnGa₂O₄:Mn의 PL spectrum은 온도 변화에 따라 상온(300K)에서는 509 nm를 중심으로 하나의 peak처럼 보이던 것이 저온(9K)으로 내려감에 따라 505nm와 513nm로 peak가 명확하게 분리됨을 볼 수 있다. Ar 분위기에서 제작된 시료는 저온으로 내려감에 따라 약간의 peak 분리 현상을 나타내고는 있으나, 진공 분위기에서 제작된 경우와 비교하면 peak 분리 현상이 미약하다. 분리된 두 peak 사이의 에너지 차이는 약 38 meV 정도를 보이고 있다. 이 현상은 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 내의 산소 결함이 격자 진동에 보다 민감하게 반응되어 상온에서는 격자 진동 에너지에 의하여 505nm와 513 nm의 peak가 중첩되어 있다가 저온으로 내려감에 따라 격자 진동 에너지가 감소됨에 따라 두 개의 peak가 분리되고 513nm의 peak가 증가되는 것으로 설명된다.

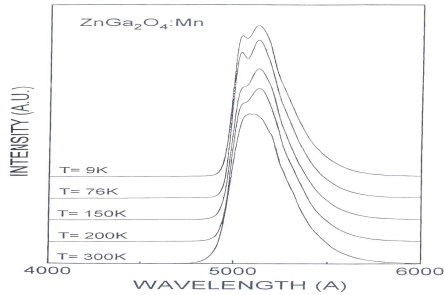


그림 9. 진공분위기에서 소성된 ZnGa₂O₄:Mn 형광체의 온도변화에 따른 PL스펙트럼

Fig. 9 PL spectrum based on temperature variation of plasticityed ZnGa₂O₄:Mnphosphor in a vacuum an atmosphere

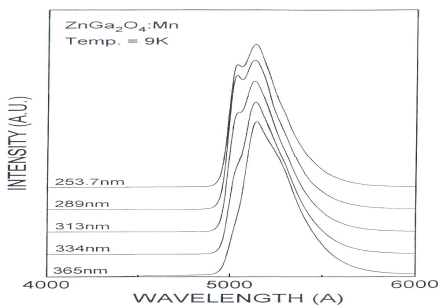


그림 10. 진공분위기에서 소성된 ZnGa₂O₄:Eu 형광체의 여기파장변화에 따른 PL스펙트럼

Fig. 10 PL spectrum based on wavelnght variation of plasticityed ZnGa₂O₄:Eu phosphor in a vacuum an atmosphere

그림 10은 진공 봉입하여 소결한 시료의 온도를 9K로 유지한 상태에서 Hg lamp에서 나오는 빛을

253.7, 289, 313, 334 와 365nm의 filter를 사용하여 excitation 파장을 변화시켜 PL spectra를 측정된 결과이다.

9K에서 excitation 파장을 변화시킴에 따라 spectra의 모양이 변화되는 것을 볼 수 있다. 365nm의 파장으로 여기 시킨 경우 513nm를 주된 발광 peak로 나타나고 있으나 여기서키는 파장이 점차 단파장으로 이동함에 따라 발광 spectrum은 505nm의 발광 peak의 세기가 점차 증가하게 되어 505nm와 513nm의 peak로 분리되어 나타나는 것을 볼 수 있다. Ar 분위기에서 제작된 시료에 대하여도 여기 파장을 변화시켜 발광 spectrum을 관측한 결과 진공 봉입하여 제작된 시료와 거의 유사한 형태로 나타났다.

그림 9와 10에서 온도가 상온에서 저온으로 내려감에 따라 변화되는 spectra와 여기파장이 단파장으로 변화함에 따라 변화되는 spectra 변화가 거의 유사한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 여기 파장이 단파장으로 이동함에 따라 두개의 peak로 분리되는 것은 여기 에너지가 클 경우에 505nm의 천이 확률이 증가하게 된 결과이다.

ZnGa₂O₄는 단위 세포당 Zn 이온을 둘러싸고 있는 64개의 tetrahedral 구조와 Ga 이온을 둘러싸고 있는 32개의 octahedral 구조가 혼합된 spinel 구조를 이루고 있으므로, Mn을 첨가할 경우에 Zn 자리를 Mn이 대체하게 되면 tetrahedral의 site symmetry를 이루게 되고, Ga 자리를 Mn이 대체하여 들어가면 octahedral의 site symmetry를 형성하게 된다.

ZnGa₂O₄에 Mn을 첨가할 경우에 대부분의 Mn은 2+ 이온으로 존재하게 되고 Zn 자리를 대체하여 들어간다. 따라서 Mn은 ZnGa₂O₄ 형광 모체 내에서 tetrahedral의 site symmetry를 형성하게 된다. PL spectra에서 나타난 510nm를 중심으로 하는 발광 peak는 Mn²⁺ 이온이 형성하는 3d에 위치한 전자의 ⁴T₁ 준위에서 ⁶A₁ 준위로의 천이에 의하여 나타나는 것이다. 바닥상태의 ⁶A₁의 에너지 준위는 결정장에 의하여 분리되고, 여기된 전자가 ⁴T₁ 준위에서 두개로 분리된 ⁶A₁ 에너지 준위로 천이되면서 두개의 peak로 분리되어 나타난다. 두개로 분리된 505nm와 513nm peak 사이의 에너지 차이는 38meV 정도를 나타내고 있으며, 이러한 peak의 분리는 Mn이 Zn 자리에 위치하게 되어 tetrahedral의 site symmetry 구조인 C_{3v}를 형성하게 되어 나타난 결과로 볼 수 있다

4. 결론

ZnO와 Ga₂O₃ powder를 1:1의 비율로 혼합하여 ZnGa₂O₄ 형광체를 합성하였고, 동일한 방법으로 Mn

의 mole비를 변화시켜 Ar과 진공 분위기에서 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체를 제작하였고, XRD를 측정함으로써 $ZnGa_2O_4$ 의 고용체가 형성되었음을 확인하였다. EPMA를 분석한 결과 Ar 분위기에서 제작한 시료는 산소의 함량이 57% 정도인 반면 진공 분위기에서 제작한 시료는 산소의 함량이 44% 정도로 구성됨을 확인하였다. 따라서 서로 다른 분위기에서 시료를 제작하여 산소 조성비를 제어할 수 있었다. 또한 표면 사진을 측정하여 진공 분위기에서 소성한 시료의 결정 크기가 $2\mu m$ 정도로 증가되었음을 확인하였다. 성분 분석과 표면 사진의 결과로부터 진공 분위기에서 제작된 시료는 $ZnGa_2O_4$ 형광 모체내 산소가 감소하게 되면, 결정의 크기가 $2\mu m$ 정도로 성장하게 되고 발광 휘도도 증가하게 된다. 저온 PL 측정으로부터 spectrum이 505nm를 중심으로 하는 것과 513nm를 중심으로 하는 것으로 분리되어 있다는 것을 확인하였고, 이러한 것은 Mn이 $ZnGa_2O_4$ 의 Zn을 대치하여 tetrahedral의 site symmetry로 형성됨으로서 나타난 결과로 38meV 정도의 에너지 차이를 가지고 분리된다. 결론적으로 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체내의 산소 성분 결핍은 513nm 발광을 효율적으로 일어나게 하여 발광의 세기를 증가시키는 요인으로 작용됨을 알 수 있다.

References

- [1] Anand T. Krishnan, Sang hoon Bae, Stephen J. Fonash, "Low temperature microcrystalline silicon thin film resistors on glass substrates", Sol. Sta. Elec., Vol. 44, pp. 1163-1168(2000)
- [2] Donald M. Mattox, "The foundation of Vacuum coating Technology". William Andrew Publishing, Norwich, NY, pp. 7(2003)
- [3] Mitsuru Ichikawa, Takeshi Tsushima, Akira Yamada, Makoto Konagai, "High-rate deposition of polycrystalline silicon thin film by hot wire cell method using disilane", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 66, pp. 225-230(2001)