

ZnGa₂O₄:Mn,X 형광체의 부활성제에 따른 발광 효과

논문
11-3-12

Effect of Luminescence with Coactivator of ZnGa₂O₄:Mn,X Phosphor

박용규, 한정인, 주성후

(Yong-Kuy Park, Jeong-In Han, Sung-Hoo Ju)

Abstract

In this study, we have synthesized ZnGa₂O₄:Mn,X powder doped with Mn, MnO, MnF₂ and MnCl₂, low voltage green emitting phosphor, in vacuum atmosphere. From PL spectra, the intensity of the emission peak, the brightness with coactivator show that ZnGa₂O₄:Mn,Cl > ZnGa₂O₄:Mn,F > ZnGa₂O₄:Mn,O > ZnGa₂O₄:Mn. These improvement of the brightness are caused by the increase of the concentration of Mn²⁺ ion. In case of ZnGa₂O₄:Mn,Cl and ZnGa₂O₄:Mn,F, the brightness is enhanced much more, which is owed to the decrease of defect of host material. For ZnGa₂O₄:Mn,Cl phosphor fabricated with optimized condition, the decay time becomes short from 30 ms of the ZnGa₂O₄:Mn and ZnGa₂O₄:Mn,O to 6 ms and the brightness of CL at 1 kV, 1 mA is 60 cd/m².

Key Words(중요용어) : ZnGa₂O₄:Mn, Brightness(휘도), Coactivator(부활성제), Defect(결함), Decay time(감쇄시간)

1. 서 론

ZnGa₂O₄는 높은 전기 전도성과 저 진공 하에서 안정성 때문에 저 전압 구동 표시 소자용 형광체로 유력시되어 많은 연구가 이루어지고 있다.^{1,2)} ZnGa₂O₄는 spinel 구조를 이루고 에너지 띠 간격이 약 4.4 eV로 첨가된 물질이 없는 경우에 자체 활성화에 의한 청색 발광을 보이고³⁾ Mn이 첨가되면 510 nm를 주된 peak로 갖는 녹색 발광 형광체로 널리 알려져있다.^{4,5)} 현재까지 ZnGa₂O₄ 형광체에 관한 연구는 시료의 제작 조건 및 음극선 발광 등의 기본적인 현상에 관하여 보고되고 있으나, 실용화를 위한 휘도 향상이나 발광의 감쇄 시간을 줄이려는 노력은 부족한 형편이다. 따라서 발광 휘도를 향상시키고

감쇄시간을 줄이기 위하여 발광 기구를 규명하고 형광 모체의 결함 특성에 관한 연구를 필요로 한다.

본 연구에서는 ZnO와 Ga₂O₃ 분말을 1:1의 몰 비로 혼합하고 dopant로 Mn, MnO, MnF₂, MnCl₂를 첨가하여 ZnGa₂O₄:Mn,X 녹색 발광 형광체를 합성하였다. 제작된 시료의 성분비를 측정하여 진공 분위기에서 소성함으로써 환원이 일어남을 확인하고, 각각의 dopant가 발광 특성에 미치는 영향을 조사하고 발광 기구를 규명하기 위하여 PL(Photo-luminescence)/PLE(PL Excitation)/PL 발광의 감쇄 시간과 ESR 스펙트럼을 측정하였다. 또한 최적의 제작 조건에서 CL(Cathodoluminescence) 특성을 조사하였다.

2. 실험

ZnO(99.999%)와 Ga₂O₃(99.999%) 분말을 1:1의 몰 비로 혼합하고 dopant로 Mn, MnO, MnF₂, MnCl₂를 첨가한 후 1 ton/cm²로 가압하여 ZnGa₂O₄:Mn과

전자부품종합기술연구소 부품연구 1팀
(경기도 평택시 진위면 마산리 455-6, Fax:0333-610-4126
E-mail: parkyku@nuri.keti.re.kr
1997년 9월 29일 접수, 1997년 12월 27일 심사완료

로 모두 유사한 형태를 나타내나 금속 분말의 Mn만을 첨가한 경우보다 MnO를 첨가함으로써 발광의 세기가 증가되고, MnCl₂를 첨가한 경우에 가장 강한 PL 발광의 세기를 나타낸다. 즉, Cl과 함께 첨가된 Mn이 가장 효과적인 발광을 나타낸다. 이러한 발광 세기의 차이는 Mn과 동시에 co-dopant로 첨가된 O/F/Cl이 형광 모체 내에서 모체와 상호 작용을 하게되어 나타나는 현상으로 Mn 이온의 존재 상태에 변화를 주거나 Mn 주위의 결정장을 변화시켜 발광 중심을 형성하는 Mn²⁺ 이온에 의한 발광을 변화시키는 것으로 설명되어질 수 있다.

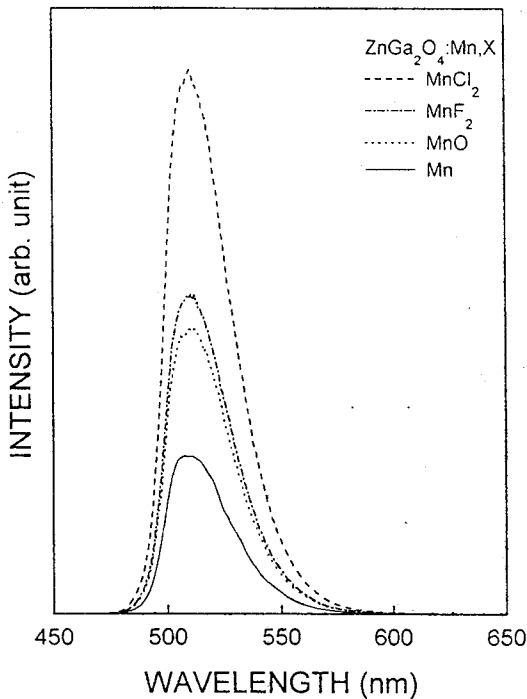


그림 2. Dopant에 따른 ZnGa₂O₄:Mn,X 형광체의 PL 스펙트럼.

Fig. 2. PL spectra of ZnGa₂O₄:Mn,X phosphor with various dopant.

금속 분말 형태의 Mn을 첨가한 경우보다 산화물 형태의 MnO를 첨가한 경우에 발광 휘도가 증가하는 원인을 규명하기 위하여 ESR(Electron Spin Resonance) 스펙트럼을 측정하여 그림 3에 나타내었다. 형광 모체에 Mn의 함량은 0.003 mole을 10⁻⁴g의 정확도를 유지하여 첨가하였다. 그림에서 일정한 간격을 유지하며 나타나는 6개의 peak는 ⁵⁵Mn에 의하

여 나타나는 전형적인 것으로 Mn²⁺ 이온이 Zn²⁺의 tetrahedral site에 위치하는 것을 의미한다.⁷⁾ 일반적으로 ESR 신호의 세기는 공명 중심의 수에 비례하는데, 그 이유는 ESR 신호가 임계 거리 내에 동일한 종류의 물질이 존재하지 않을 때 불순물 이온으로부터 발생하기 때문이다. 그림 3(a)의 Mn 금속 분말을 첨가한 ZnGa₂O₄:Mn과 (b)의 MnO 분말을 첨가한 ZnGa₂O₄:Mn,O 시료의 ESR 스펙트럼을 비교하면 MnO를 첨가하여 소성한 시료의 peak 세기가 Mn만을 첨가하여 소성한 시료보다 크게 관측되었다. 따라서 ZnGa₂O₄ 모체에 동일한 양의 Mn을 첨가하였으나 모체 내에 존재하는 Mn²⁺ 이온의 함량은 MnO를 첨가한 경우가 Mn만을 첨가한 경우보다 많음을 알 수 있다. 이것으로부터 Mn²⁺ 이온의 농도를 계산하면 Mn만을 첨가한 경우는 1.107×10⁹인 반면 MnO를 첨가한 경우는 2.008×10⁹으로 약 2 배정도 증가되었다. 따라서 Mn만을 첨가한 경우는 2+ 이온 상태로 존재하는 것들이 적으나 MnO를 첨가한 경우에 대부분의 Mn은 2+ 이온으로 존재함을 의미하고, 녹색 발광에 기여하는 Mn의 이온 상태는 2+로 MnO를 첨가한 경우에 발광에 기여하는 활성체의 농도가 증가하게되어 발광 휘도가 증가한다.

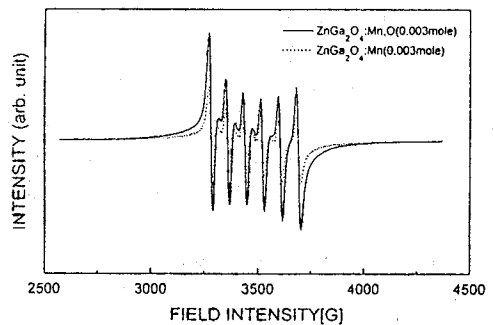


그림 3. ZnGa₂O₄:Mn과 ZnGa₂O₄:Mn,O 형광체의 ESR 스펙트럼.

Fig. 3. ESR spectra of ZnGa₂O₄:Mn and ZnGa₂O₄:Mn,O phosphor.

그림 4는 Mn과 함께 첨가된 O/F/Cl에 따라 PL 발광 세기의 변화를 규명하기 위하여 MnO, MnCl₂, MnF₂를 첨가하여 제작한 ZnGa₂O₄:Mn,X 형광체의 509 nm 발광 peak에 대한 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 MnO를 첨가한 경우는 245 nm와 300 nm 근처에서 두 개의 peak를 나타내나 MnF₂와

ZnGa₂O₄:Mn,X(X=O, F, Cl) 펠렛을 제작하였다. 이 때 Mn은 최대의 발광 휘도를 나타내는 0.003 mole을 첨가하였다.⁶⁾ 펠렛은 진공 분위기에서 소성하기 위하여 한쪽이 밀봉된 석영관에 펠렛을 넣고 10⁻⁶ torr의 진공으로 배기한 후 봉입하였다. 소성 온도는 상온에서 700 °C까지는 분당 10 °C씩 올리고 그 이상의 온도에서는 분당 5 °C씩 올려 1100 °C의 온도에서 10 시간 동안 유지시킨 후 10 °C/min으로 상온까지 내리는 방법으로 ZnGa₂O₄:Mn과 ZnGa₂O₄:Mn,X 형광체를 제작하였다.

제작된 시료의 결정성을 조사하기 위하여 X-선 회절기를 이용하여 회절 무늬를 측정하였다. 이 때 사용한 X-선의 파장은 1.54 Å인 Cu K_α 선이고, 회절각 2θ는 20°에서 60°까지 주사하여 관측하였다. 제작된 각 시료의 성분비는 전자탐침미량분석기법(EPMA)으로 측정하였다. 발광 스펙트럼을 측정하기 위하여 313 nm의 중심 파장을 가지는 Band Pass 필터로 투과시킨 수은등의 빛을 여기 광원으로 사용하였고, 발광된 빛이 분광기(JOBIN YVON U1000)를 통하여 나오는 광학적 신호를 광 증배관에서 증폭하고 전기적 신호로 변환하여 광계수기로 받아 컴퓨터로 처리하였다. 모체 내에 존재하는 Mn²⁺ 이온의 농도는 Bruker X-band ESR spectrometer (ESP 300)를 이용하여 측정하였다. 여기 스펙트럼을 측정하기 위한 여기 광원은 1000 W의 Xe등을 사용하였고, 두 개의 분광기(BENTHAM M300)를 이용하여 광원과 발광된 빛을 분광하였다. 시간 변화에 따른 발광 스펙트럼은 Edinburge 사의 TRS (Time-Resolved Spectroscopy) 장치를 이용하여 측정하였다. 이때 사용된 여기 광원은 80 ps에서 10 sec까지 가변할 수 있는 섬광등(flash lamp)에서 발생하는 빛을 분광하여 사용하였다. CL 스펙트럼과 휘도를 측정하기 위하여 여기 에너지원으로 사용된 전자빔은 전압(0 ~ 5 kV)과 전류(0 ~ 10 mA)를 가변할 수 있는 전자총을 이용하여 조절하였고, 측정시 chamber 내의 진공도는 1 × 10⁻⁷ torr 이상으로 하였다. 발광휘도는 Minolta사의 CS-100을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 논의

그림 1은 제작된 ZnGa₂O₄:Mn의 결정성을 조사하기 위하여 측정한 X-선 회절 무늬이다. 그림 1(a)는 입방 구조의 ZnGa₂O₄에 대한 JCPDS 카드를 기준으로 하여 그린 X-선 회절 무늬이고, 그림 1(b)는 ZnGa₂O₄에 Mn을 첨가하여 소성한 시료의 X-선 회

절 무늬를 나타낸 것이다. 그림 1(b)에 나타낸 X-선 회절 무늬는 그림 1(a)에서 보여진 ZnGa₂O₄의 X-선 회절 무늬와 일치하는 것으로 (311), (511)과 (220) 등의 peak를 갖는 다결정으로 성장하였음을 볼 수 있다. Dopant로 MnO, MnF₂, MnCl₂를 첨가한 경우에도 동일한 X-선 회절 무늬가 관측되었다. 따라서 제작된 모든 시료는 spinel 구조를 갖는 ZnGa₂O₄로 합성되어 완전한 고용체가 형성되었음을 확인하였다.

제작된 시료에 대하여 전자탐침미량분석기법(EPMA)을 이용하여 조성비를 측정하였다. ZnGa₂O₄의 이론적인 Zn : Ga : O의 원자 조성비가 14.3 : 28.6 ; 57.1이나 제작된 시료들은 18.5 ; 37.4 : 44.1 정도로 Ga/Zn은 2 정도로 조성비가 이론치와 거의 일치하나 O/(Ga+Zn)는 0.79 정도로 이론인 1.33과 비교할 때 산소가 현저히 감소되었다. 이 결과로부터 진공 분위기에서 소성함으로써 소성시 환원 분위기를 형성하게 되어 제작된 모든 시료는 환원이 일어났음을 알 수 있다.

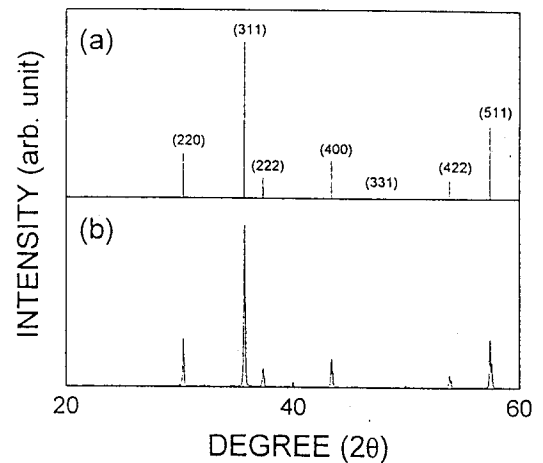


그림 1. (a) ZnGa₂O₄의 JCPDS card와 (b) ZnGa₂O₄:Mn 분말에 대한 X-선 회절무늬.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) JCPDS card of ZnGa₂O₄ and (b) ZnGa₂O₄:Mn powder.

그림 2는 dopant로 첨가한 Mn 화합물의 종류에 따른 ZnGa₂O₄:Mn,X 형광체의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 발광 스펙트럼은 Mn²⁺(3d⁵) 이온의 여기 에너지 준위인 ⁴T₁ 준위에서 바닥 상태인 ⁶A₁의 에너지 준위로 천이 되면서 나타나는 발광으

MnCl₂를 첨가한 경우에는 245 nm 근처의 peak는 관측되지 않고 300 nm 근처의 peak 만이 관측되었다. ZnGa₂O₄:Mn,O의 여기 스펙트럼에서 나타나는 245 nm 근처의 peak는 여기 에너지가 ZnGa₂O₄ 모체에 의하여 흡수되어 나타나는 것이고, 300 nm 근처의 peak는 Mn²⁺ 발광 중심에 의하여 흡수되어 나타나는 것이다.⁵⁾ 따라서 ZnGa₂O₄:Mn,O 형광체는 ZnGa₂O₄ 모체로 흡수된 에너지가 Mn²⁺ 이온에 전이되어 나타나는 발광과 Mn²⁺ 발광 중심에 직접 흡수되어 나타나는 발광이 공존함을 의미한다. 그러나 MnF₂와 MnCl₂를 첨가한 형광체는 모체에 의한 여기 스펙트럼인 245 nm의 peak는 관측되지 않고 Mn²⁺ 이온에 의한 300 nm 근처의 여기 peak만이 나타남을 알 수 있다. 이러한 현상은 Mn과 함께 첨가된 F나 Cl이 모체인 ZnGa₂O₄의 내부에 존재하는 결정 결함을 제거함으로써 ZnGa₂O₄ 자체의 결함에 의한 에너지의 흡수를 효과적으로 줄여주게되어 Mn²⁺ 이온에 의한 흡수가 지배적으로 일어나기 때문이다. 따라서 MnO를 첨가한 경우보다 MnF₂나 MnCl₂를 첨가한 경우에 PL 발광 세기가 증가되는 것은 여기 에너지가 모체로 흡수된 후 발광 중심인 Mn²⁺ 이온에 전이되어 나타나는 발광보다 Mn²⁺ 이온에 직접 흡수되어 발광하는 경우에 효과적인 발광을 하는 것으로 설명된다. 그러나 Mn과 함께 Cl을 첨가한 경우가 F를 첨가한 경우보다 발광 세기가 크게 나타나는 것은 Cl이 ZnGa₂O₄:Mn 형광체의 결정 결함을 F가 첨가된 경우보다 효율적으로 감소시키는 것으로 해석되나 이에 대한 설명은 보다 많은 연구가 필요하다.

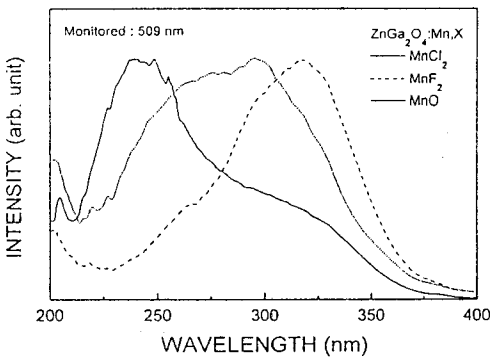


그림 4. 첨가물에 따른 ZnGa₂O₄:Mn,X의 여기 스펙트럼.

Fig. 4. Excitation spectra of ZnGa₂O₄:Mn,X doped with various dopant.

그림 5는 MnO, MnF₂, MnCl₂를 첨가하여 제작한 ZnGa₂O₄:Mn,X 형광체의 510 nm 발광에 대한 발광 세기의 시간에 따른 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 MnO를 첨가한 경우는 발광의 감쇄 시간이 30 ms 정도인 반면 MnF₂와 MnCl₂를 첨가한 시료의 경우는 약 6 ms로 관측되었다. 부활성제가 O인 경우 여기된 에너지가 Mn 이온에 직접 천이되어 나타나는 발광의 세기는 빠른 감소를 보이거나 여기된 에너지가 모체내의 결함에 의하여 형성된 에너지 준위로 흡수되어 발광 중심인 Mn 이온의 에너지 준위로 전달되어 발광하게 된다. 따라서 모체의 결함 준위로 흡수된 에너지가 점차 Mn 이온의 발광 중심으로 전이되므로 발광의 감쇄 시간이 길게 나타난다. 그러나 부활성제로 F나 Cl이 첨가된 경우는 F와 Cl이 모체 내에 첨가되어 모체의 결함을 줄이게 된다. 따라서 모체로부터 전이되어 나타나는 발광은 매우 적고, Mn 이온의 발광 중심으로 직접 천이되어 나타나는 발광이 대부분이므로 발광의 세기는 빠른 감소를 나타낸다.

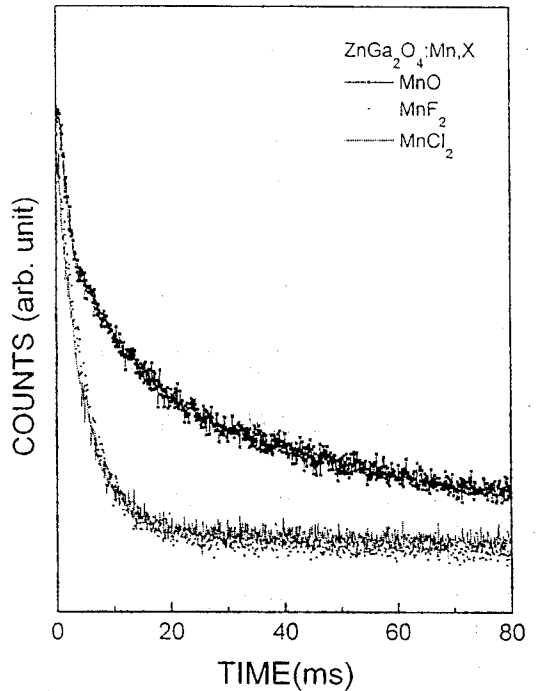


그림 5. MnO, MnF₂, MnCl₂가 첨가된 ZnGa₂O₄:Mn,X의 감쇄 곡선.

Fig. 5. Decay curves of ZnGa₂O₄:Mn,X doped with MnO, MnF₂, MnCl₂.

그림 6은 ZnGa₂O₄에 MnCl₂를 첨가하여 소성 함으로써 최대의 PL발광 세기를 나타내는 ZnGa₂O₄:Mn,Cl 형광체 시료의 CL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 측정에 사용된 전자빔의 전압과 전류는 각각 1 kV와 1 mA이며, 측정시 진공도는 1×10⁻⁷ torr 이상으로 유지하였다. 그림의 509 nm에서 주된 peak을 갖는 CL 발광 스펙트럼은 Mn²⁺ 이온의 여기 준위인 ⁴T₁에서 기저 준위인 ⁶A₁으로 천이하여 나타나는 발광으로 PL 스펙트럼에서 관측된 것과 동일한 형태를 나타낸다.

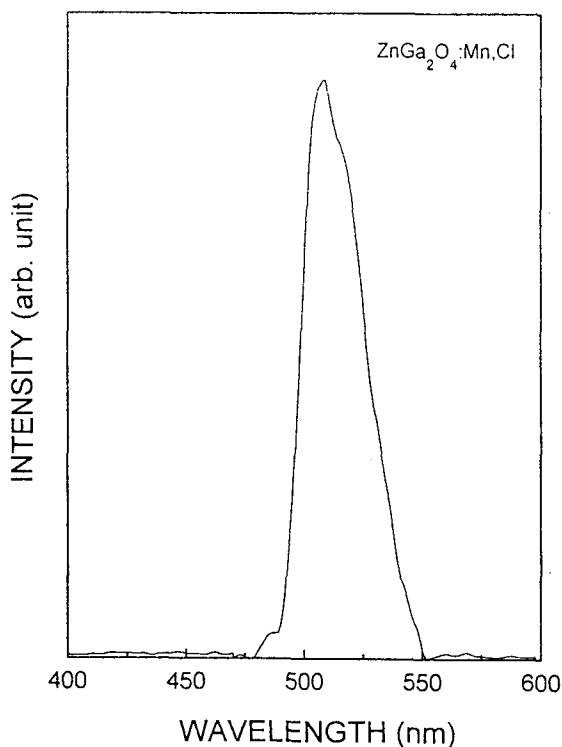


그림 6. ZnGa₂O₄:Mn,Cl 형광체의 CL 스펙트럼.
Fig. 6. CL spectrum of ZnGa₂O₄:Mn,Cl phosphor

그림 7은 첨가한 dopant에 따라 제작된 ZnGa₂O₄:Mn,X 형광체의 전압과 전류 변화에 따른 CL 발광 휘도를 나타낸 것이다. 전압에 따른 발광 휘도는 전류를 1 mA로 고정하여 측정한 것이고, 전류에 따른 발광 휘도는 전압을 1 kV로 고정하여 측정한 것이다. dopant에 따른 발광 휘도는 MnCl₂를 첨가한 경우에 가장 세게 나타나고, MnF₂를 첨가한 경우보다 MnO를 첨가한 경우에 발광 휘도가 세게 나타난다.

PL의 측정결과와 다르게 MnO를 첨가한 경우가 MnF₂를 첨가한 경우보다 밝게 나타난다. 이와같은 결과는 PL과 CL의 여기에너지원의 차이에 의하여 나타난 결과이다. 전압이 증가함에 따라 발광 휘도는 거의 선형적으로 증가하여 ZnGa₂O₄:Mn,Cl의 경우에 4 kV에서 320 cd/m²를 나타낸다. 전류의 증가에 따라서는 발광 휘도가 선형적으로 증가하다가 ZnGa₂O₄:Mn,Cl의 경우에 1 mA에서 60 cd/m²를 나타내고 1.6 mA에서 82 cd/m²로 포화됨을 알 수 있다. 전류가 증가함에 따라 발광 휘도가 선형적으로 증가하다가 포화되는 현상은 전자빔의 높은 전류에 의하여 시료가 가열되어 나타나는 발광의 열적 감소 현상과 여기된 활성체들 사이의 비복사를 일으키는 재결합 과정에 의한 포화 현상등으로 설명할 수 있다.⁸⁾

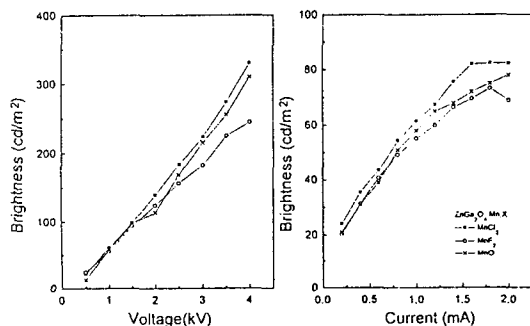


그림 7. 첨가물에 따른 ZnGa₂O₄:Mn,X 형광체의 CL 발광 휘도.

Fig. 7. CL Brightness of ZnGa₂O₄:Mn,X phosphor with various dopant.

4. 결 론

ZnO와 Ga₂O₃ 분말을 1:1의 몰 비로 혼합하고 여기에 Mn, MnO, MnF₂, MnCl₂를 첨가하여 진공 분위기에서 고온 소성하여 ZnGa₂O₄:Mn,X 녹색 발광 형광체를 합성하였다. XRD 측정으로부터 제작된 시료는 완전한 ZnGa₂O₄ 고용체가 형성되었고, EPMA를 이용한 성분분석으로부터 환원이 일어났음을 확인하였다. ZnGa₂O₄:Mn,X 형광체의 PL 측정 결과 발광의 세기는 ZnGa₂O₄:Mn < ZnGa₂O₄:Mn,O < ZnGa₂O₄:Mn,F < ZnGa₂O₄:Mn,Cl의 순으로 증가하였다. MnO를 첨가한 경우가 Mn을 첨가한 경우보다 발광 휘도가 증가하는 것은 ESR 측정으로부터 동일한 Mn의 양을 첨가하였으나 발광 중심을 형성하는

Mn^{2+} 이온의 함량이 1.107×10^9 에서 2.008×10^9 으로 약 2 배정도 증가되었기 때문이다. Co-dopant로 F나 Cl을 첨가한 경우의 발광 휘도 증가는 PLE와 발광의 감쇄 시간 측정에서 F나 Cl이 첨가되면 형광 모체 내부에 존재하는 결정 결함을 제거하게되어 발광에 효율적으로 기여하는 Mn^{2+} 이온의 발광 중심에 직접 흡수되어 발광이 나타나기 때문이다. CL 발광 특성에서 발광 스펙트럼은 PL에서 관측된 것과 동일한 결과를 나타내고, 발광 휘도는 1 kV 1 mA에서 60 cd/m^2 를 나타낸다.

감사의 글

본 논문은 정보통신부에서 수행하는 97년도 FED 국책기술개발 사업의 연구비로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. T. Omato, N. Ueda, K. Ueda and H. Kawazoe, "New ultraviolet-transport electroconductive oxide $ZnGa_2O_4$ spinel" *Appl. Phys. Lett.*, 64(9), 1077(1994).
2. I. J. Hsieh, K. T. Chu, C. F. Yu and M. S. Feng, "Cathodoluminescent characteristics of $ZnGa_2O_4$ phosphor grown by radio frequency magnetron sputtering" *J. Appl. Phys.*, 76(6), 3735(1994).
3. S. Itoh, H. Toki, Y. Sato, K. Morimoto and T. Kishino, "The $ZnGa_2O_4$ phosphor for Low-Voltage blue cathodoluminescence" *J. Electrochem. Soc.*, 138(5), 1509(1991).
4. W. Jia, H. Liu, S. Huang, X. Wu, L. Lu and W. M. Yen, "Photoluminescence of Mn^{2+} -doped $ZnGa_2O_4$ single-crystal fibers" *J. Electrochem. Soc.*, 142(5), 1637(1995).
5. L. E. Shea, R. K. Datta and J. J. Brown, "Photoluminescence of Mn^{2+} -activated $ZnGa_2O_4$ " *Jr.*, *J. Electrochem. Soc.*, 141(7), 1950(1994).
6. Y. K. Park, J. I. Han, M. K. Kwak, J. K. Han, S. H. Ju, "Effect of oxygen defect on luminescent characteristics of $ZnGa_2O_4:Mn$ phosphors" *The J. of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, 9(10), 1040(1996).
7. Y. H. Lee, D. H. Kim, B. K. Ju, M. H. Hong, T. S. Hahn, S. H. Choh and M. H. Oh, "Decrease of the number of the isolated emission Mn^{2+} in an aged $ZnS:Mn$ electroluminescent device" *J. Appl. Phys.*, 78(6), 4253(1995).
8. C. F. Yu and P. Lin, "Manganese-activated luminescence in $ZnGa_2O_4$ " *J. Appl. Phys.*, 79(9), 7191(1996).