

Li, Tm이 도핑된 ZnGa₂O₄ 형광체의 발광특성

김용태 · 류호진 · 박희동 · 최대규* · 이명진** · 정경원** · 전애경** · 윤기현***

한국화학연구소 화학소재부, *전북대학교 금속공학과
대주정밀화학주식회사, *연세대학교 세라믹공학과
(2000년 9월 25일 접수)

The Luminescent Properties of Li and Tm Doped ZnGa₂O₄ Phosphors

Yong Tae Kim, Hojin Ryu, Hee Dong Park, Dae Kue Choi*, Myung Jin Lee**,
Kyung Won Jeong**, Ae Kyoung Jun** and Ki Hyun Yoon***

Advanced Materials Div., Korea Research Institute of Chemical Tech., Taejeon, 305-600, Korea

*Department of Metallurgical Engineering, Chonbuk University, Chon-Ju, 561-756, Korea

**Daejoo Fine Chemical Co., Ltd., Kyunggi, 429-450, Korea

***Department of Ceramics Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

(Received September 25, 2000)

초 록

고상반응법에 의해 제조한 ZnGa₂O₄ 형광체에 Li 및 Tm 원소를 도핑함에 따른 발광특성을 조사하였다. 254 nm 여기 하에서, 환원 처리된 ZnGa₂O₄ 형광체는 245 nm에서 흡수피크와 380 nm에서 발광피크를 나타내며, 이는 스핀넬 구조에서 Ga³⁺ 이온의 ⁴T₂→⁴A₂ 천이에 기인한다. ZnGa₂O₄ 형광체에 있어서 Li 및 Tm을 도핑했을 경우가 도핑하지 않은 시료에 비해 발광강도 및 색순도가 개선되었으며, Li 및 Tm을 각각 0.1 mol, 0.01 mol 첨가했을 때 가장 우수한 발광강도 및 색순도 특성을 보였다.

ABSTRACT

We investigated the photoluminescence and cathodoluminescence properties of phosphors doped with Li, Tm in ZnGa₂O₄ blue phosphors. Under 254 nm excitation, the absorption band at 245 nm and the emission band at 380 nm in reduced ZnGa₂O₄ phosphor were observed, which were originated from ⁴T₂→⁴A₂ transition of the octahedral Ga³⁺ ions in the spinel lattice. The photoluminescence properties of ZnGa₂O₄ phosphor were improved by doping with Li and Tm into the phosphor, which showed the highest emission intensity and good color purity in the doping concentration of 0.1 mol and 0.01 mol, respectively.

Key words : ZnGa₂O₄, Li and Tm doping, Phosphor, Luminescence

1. 서 론

현재 정보 표시 매체의 대부분을 차지하고 있는 음극선관(CRT: Cathode ray tube)은 음극선 발광(cathodoluminescence)에 의해 동작하고 자체적으로 광을 발생하여 자연의 색을 그대로 재현할 수 있으며, 시야각(viewing angle)이 넓어 어느 방향에서나 보기 편하고 제조공정이 잘 확립되어 있다. 그러나 구조상 큰 부피와 무게를 피할 수 없으며 초대형이나 초소형이 불가능하다. 이러한 CRT를 대체할 수 있는 평판디스플레이(Flat Panel Display: FPD)가 소개되었는데, 그 중에서도 전계방출 디스플레이(FED: Field Emission Display)는 기존의 CRT를 대체하면서도 표시기능이 우수하고 박형 구조가 가능한 것으로 알려져 있다. 낮은 양극전압(<1 kV)에서 작동하는 FED를 상용화하기 위해서는 아직 해결해야 할 문제들이 있는데, 이 중 하나인 저전

압 구동영역에서 디스플레이에 응용할 수 있는 적합한 형광체를 개발하는 것이다. 저전압 구동영역의 경우 전자의 침투깊이가 얇고 형광체의 표면에서 비 발광성 재결합 속도가 빠르기 때문에 형광체의 발광효율이 상당히 떨어지게 된다. 1 kV 이하의 저전압에서 구동시키기 위해서는 이러한 저전압 영역에서도 높은 발광효율을 가진 형광체가 요구되는 것이다.^(1,2) 음극선관에서 상용화되고 있는 ZnS:Ag,Cl 등과 같은 황화물계 형광체는 FED에 사용할 경우 음극으로부터 방출된 전자가 가속되어 황화물 형광체 층에 충돌할 때 형광체 층을 발광시키는 작용 외에 형광체층 표면을 분해하는 작용 및 형광체 자체의 분해로 인해 디바이스의 여기원에 악영향을 주어 전자방출 효율을 감소시키고 전체 디스플레이의 수명을 단축시키는 문제가 있다.⁽³⁾ 그리고 저전압용 형광체로 현재 널리 상용화되고 있는 ZnO:Zn계 형광체는 발광영역이 매우 넓어서(~100 meV) 천연색 디스플레이의 형

광체로 적용하기에는 부적합하다.^{4,5)} 이러한 문제들로 인해 화학적으로 안정한 산화물계 형광체에 대한 연구가 많은 곳에서 진행되고있다. 그 중 ZnGa₂O₄ 형광체는 bandgap이 4.4 eV로 wide bandgap을 갖고있는 전형적인 스피넬 구조를 가지며 활성제 첨가 없이도 자체적으로 청색을 발광하며, Mn²⁺이나 Cr³⁺, Co³⁺를 도핑하면 각각 녹색과 적색발광을 나타낸다. 그리고 저전압에서 음극선 발광특성(CL)이 뛰어나고 열적성질이 우수하며 고온에서 안정성 및 전기전도도도 높은 것으로 보고되고 있다.⁶⁾

본 연구에서는 청색 형광체로 널리 알려진 ZnGa₂O₄ 형광체를 고상반응법에 의해 합성하였고, 이에 Li 및 Tm을 도핑함에 따른 표면특성과 결정성을 조사하였다. 또한, 빛 발광스펙트럼과 음극선 발광스펙트럼을 측정하여 Tm 첨가량에 따른 변화로부터 Tm이 발광에 미치는 효과를 조사하였다.

2. 실험방법

출발물질로서 일본 고순도화학연구소의 ZnO(99.999%), Ga₂O₃(99.999%), Li₂CO₃(99.99%), Tm₂O₃(99.9%) 분말을 사용하였다. (Zn_{1-x}Li_x)(Ga_{1-y}Tm_y)₂O₄에서 x=0, 0.01 mol, y=0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.05, 0.1 mol이 되도록 ZnO, Ga₂O₃, Li₂CO₃, Tm₂O₃를 칭량하고, 이들에 대하여 마노 유발을 사용하여 아세톤 중에서 충분히 혼합하였다. 혼합한 시료를 고 순도 알루미늄 보트에 넣고 공기 중에서 1200°C에서 3시간동안 고상 반응을 시켰다. 환원실험은 98%H₂-2%N₂ 혼합가스를 사용하여, 900°C에서 1시간동안 환원처리를 행하였다. 출발원료 및 생성물의 상 확인은 Ni filter가 장착된 CuK α 를 선원으로 사용한 분말 X선 회절기(Rigaku DMAX-33)를 사용하여 분말 X선 회절법으로 조사하였고, 분말시료의 입자크기 및 형상은 주사전자현미경(Hitachi X-650)을 사용하여 조사하였다. 소결 및 환원처리를 한 시료의 발광 및 여기 스펙트럼은 형광 분광 광도계(Perkin Elmer LS 50)를 사용하여 측정하였다. 형광체 분말을 용융 실리카 창을 갖는 원형 셀 홀더에 위치시키고 시료에 대하여 펄스 제논 방전램프에서 발생된 254 nm radiation을 가지고 여기 시켰다. 이때 발광파장은 400 nm/min의 주사속도로 300~600 nm까지 주사하여 얻었고, 여기 스펙트럼은 발광파장을 450 nm로 고정하여 230~400 nm까지 주사하여 얻었다. 음극선 발광스펙트럼과 휘도 측정은 electron gun 전압을 200~800 V로 변화시켜 측정하였고, 측정시 진공도는 5 \times 10⁻⁸ torr 이하로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 ZnGa₂O₄와 이에 Li 및 Li, Tm을 각각 0.1 mol 및 0.1, 0.01 mol 도핑 하여 1200°C에서 3시간동안 고상 반응시켜 얻은 생성물에 대한 X선 회절분석 결과이다. Fig.

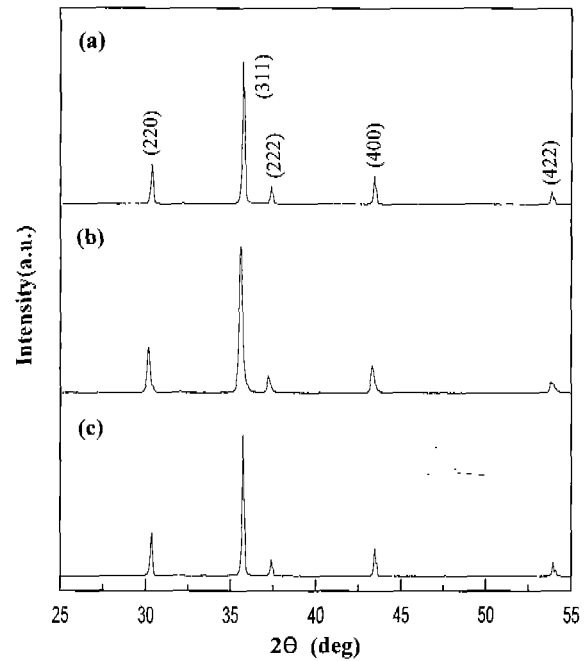


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) ZnGa₂O₄, (b) (Zn_{0.9}Li_{0.1})Ga₂O₄ and (c) (Zn_{0.9}Li_{0.1})(Ga_{0.99}Tm_{0.01})₂O₄.

1(a)는 ZnGa₂O₄의 X선 회절패턴이고, Fig. 1(b)와 (c)는 ZnGa₂O₄에 각각 Li 및 Li, Tm을 첨가한 시료에 대한 X선 회절무늬를 나타낸 것이다. Fig. 1(b)와 (c)에 나타낸 X선 회절무늬는 Fig. 1(a)에서 보여진 ZnGa₂O₄의 X선 회절패턴과 일치하고, 1200°C에서 (311)를 주 피크로 하는 결정성이 우수한 ZnGa₂O₄가 얻어졌음을 알 수 있었다. 스피넬 구조는 일반적으로 AB₂O₄로 표시할 수 있다. 여기서, A와 B는 단위포의 4면체 공극과 8면체 공극을 점유하는 금속이온을 나타낸다. ZnGa₂O₄에서는 A 위치를 Zn²⁺ 이온이 점유하며, B 위치를 Ga³⁺ 이온이 점유하는 정스피넬이며 격자상수는 8.37 Å이다.⁶⁻⁹⁾

Fig. 2은 ZnGa₂O₄ 및 (Zn_{0.9}Li_{0.1})(Ga_{0.99}Tm_{0.01})₂O₄ 분말의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. ZnGa₂O₄ 분말(a)과 이에 Li⁺, Tm³⁺을 도핑한 분말(b)의 SEM 결과는 거의 변화가 없이 길이가 2~3 μm 정도이고, 폭이 0.6~1.2 μm 정도인 일정한 주상형(rod-type)의 입자형태를 보인다.

형광체 여기 스펙트럼을 통한 빛 흡수 현상 및 에너지 전달과정을 Fig. 3에 나타내었다. 이 스펙트럼은 ZnGa₂O₄와 ZnO, Ga₂O₃를 각각 열처리 및 환원 처리한 시료를 나타낸 것인데, 발광파장을 450 nm로 고정하여 230~400 nm 파장 범위에서 주사하여 얻었다. 각 분말의 피크를 비교해 보면 Ga₂O₃의 여기 스펙트럼이 ZnGa₂O₄와 동일한 경향을 보이며, 그 피크는 245 nm에서 나타났다. 이 결과로 ZnGa₂O₄의 청색발광이 Ga³⁺에 기인한다는 것을 알 수 있다. 다시 말하면, Ga³⁺의 ²E state에 의해 에너지가 흡수되어 ⁴T₂→⁴A₂ 전이할 때 청색발광이 일어난다는 것이다.

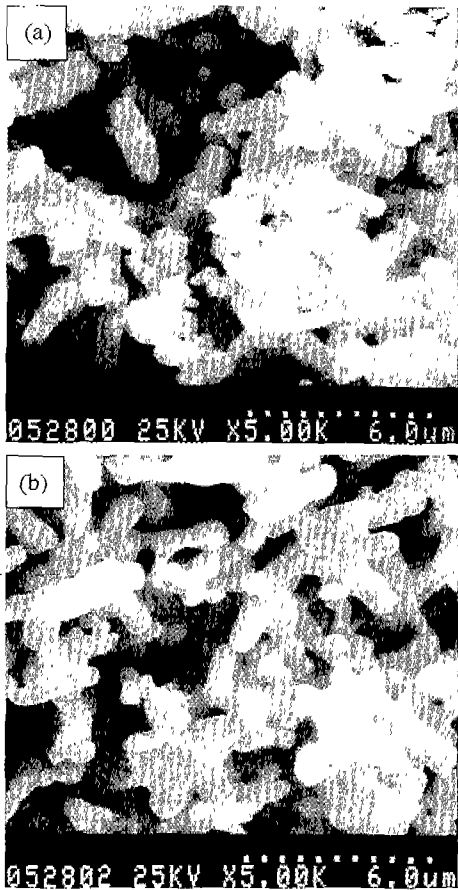


Fig. 2. SEM photographs of (a) ZnGa₂O₄ and (b) (Zn_{0.9}Li_{0.1})(Ga_{0.99}Tm_{0.01})₂O₄.

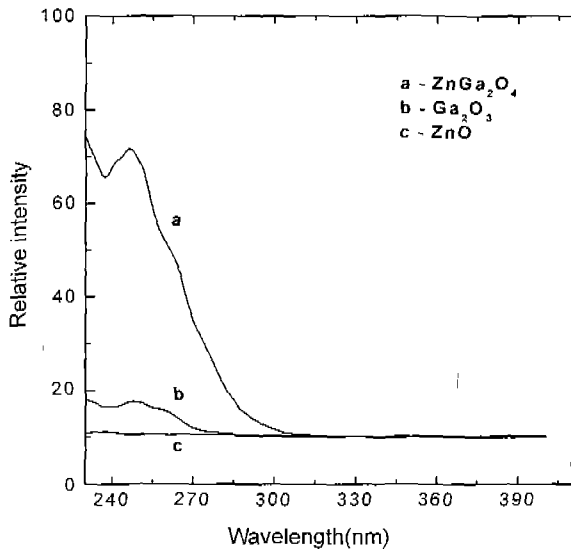


Fig. 3. Excitation spectra of ZnO, Ga₂O₃ and ZnGa₂O₄ monitored at 450 nm.

Fig. 4는 ZnGa₂O₄와 이에 Li 및 Li, Tm을 도핑함에 따른 빛 발광스펙트럼을 나타낸 것이다. ZnGa₂O₄에 dopants

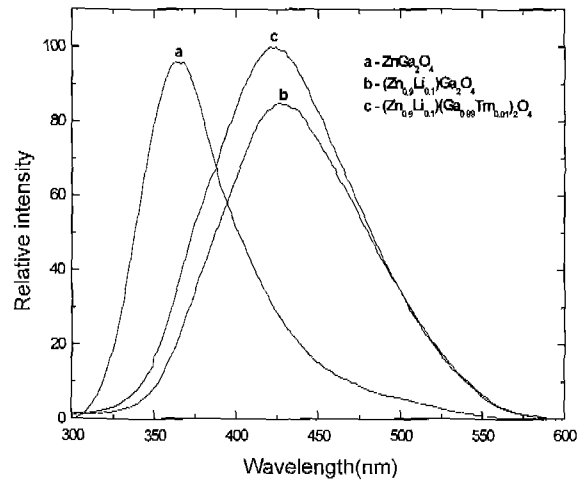


Fig. 4. PL emission spectra of undoped ZnGa₂O₄ and ZnGa₂O₄ doped with Li and Li, Tm.

로써 Li⁺ 이온과 Tm³⁺ 이온을 각각 0.1 mol, 0.01 mol 첨가한 경우, ZnGa₂O₄에 비해 색순도 및 발광강도가 개선됨을 알 수 있다. ZnGa₂O₄의 자체발광중심(self-activator center)에서의 발광은 입자들 표면부근의 산소공공으로부터 발생되는데, 희토류 원소가 도핑된 ZnGa₂O₄에서는 희토류원소(RE³⁺) 이온들이 결정립에서 활성제로써 작용하고 ZnGa₂O₄의 입자 표면에서 전자들이 trap된다. Trap된 전자들은 전도대와 지속적인 전자교환작용을 함으로써 전도대로의 에너지 천이에 기여하고, Tm³⁺ 이온과 함께 첨가된 Li⁺ 이온은 ZnGa₂O₄에서 Tm³⁺ 이온으로 energy transfer 역할을 함으로써 발광 효율을 향상시키게된다.^{10,11)} 또한, Li⁺ 이온은 Zn²⁺ 이온과 이온크기가 비슷하여 스피넬 구조에서 에너지 소모가 거의 없고, 도핑시 격자상수의 변화가 거의 없이 Zn²⁺ 자리의 도핑 및 Zn 격자간 침입 형태로 점유되어짐이 보고되었다.¹²⁾ 그리고 ZnGa₂O₄에서 열처리 과정을 통해 높은 ZnO의 휘발성으로 인해 ZnO의 손실되는 양이 증가되고 430 nm의 발광밴드는 사면체 위치의 Ga³⁺ 이온 존재에 의해 방해를 받게되어 360 nm로 변하는 것으로 보고되었는데,¹³⁾ 본 실험에서 380 nm에서 430 nm로의 발광피크천이는 유사한 Li⁺ 이온과 Zn²⁺ 이온의 원자반경에 기인한 Li⁺ 이온이 Zn²⁺ 자리를 점유함에 따른 높은 소성온도에서 Ga³⁺ 이온이 Zn²⁺ 자리를 점유함에 따른 380 nm로의 발광밴드천이를 방해하기 때문으로 사료된다.

Fig. 5(a)는 Tm의 도핑양을 0 mol에서 0.1 mol까지 변화시켜 얻은 시료의 발광강도 피크의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이, Tm의 도핑양이 증가함에 따라 발광강도가 증가하며, 0.01 mol 도핑시 최대치를 나타냈고 그 후는 Tm 도핑양이 보다 증가하게 되면 오히려 발광강도가 크게 감소하였다. 이는 Fig. 5(b)에 나타낸 것처럼, 결정립에 위치한 과잉의 전자들에 의해 Tm³⁺의 중간적 환원형태(semireduced form: Tm³⁺+e⁻→Tm²⁺)를 갖게 되고,¹⁰⁾ Tm²⁺

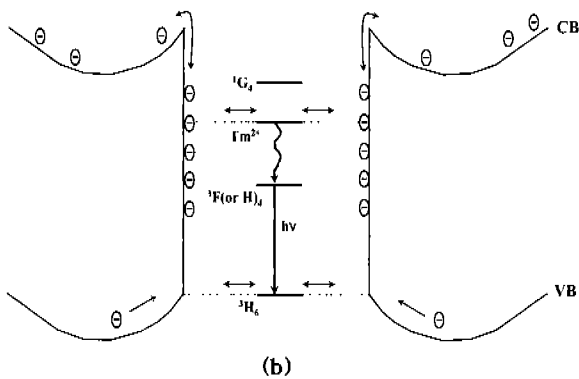
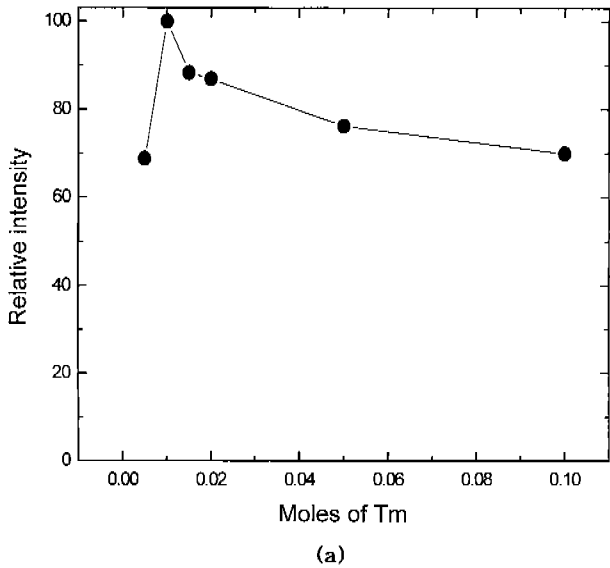


Fig. 5. (a) Variation of relative emission intensity of ZnGa₂O₄ doped with various Tm concentrations and (b) mechanism of the Tm³⁺ ion luminescence under ZnGa₂O₄ band-gap excitation.

이온에서는 오직 ³H(or F)₄→³H₆ 에너지 천이만이 허용되어 Tm³⁺ 이온에 의한 G₄→³H₆의 청색발광에 기여하는 에너지 천이가 방해받게되어 발광강도가 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 고상반응에 의해 합성된 ZnGa₂O₄와 이에 Li 및 Tm을 도핑한 시료를 고 진공상태(10⁻⁷ torr)에서 양극전압을 800 V로 하여 측정한 발광스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이, 460 nm를 주 피크로 370 nm~600 nm에 이르는 넓은 발광밴드를 갖고 세 개의 다른 발광피크가 존재하게 되는데, 이는 환원처리 후 사면체 자리에 Ga³⁺ 이온이 이동함으로써 distorted 팔면체 구조로 변형되고, 이에 따른 에너지 준위 변화가 생긴다.⁷⁾ 즉, ⁴T_{2B}→⁴A₂, ⁴T₁→⁴A₂, ⁴T_{2A}→⁴A₂의 에너지 전이에 따른 서로 다른 발광피크가 존재하는 것이다.

Fig. 7은 합성된 ZnGa₂O₄와 (Zn_{0.9}Li_{0.1})(Ga_{0.99}Tm_{0.01})₂O₄

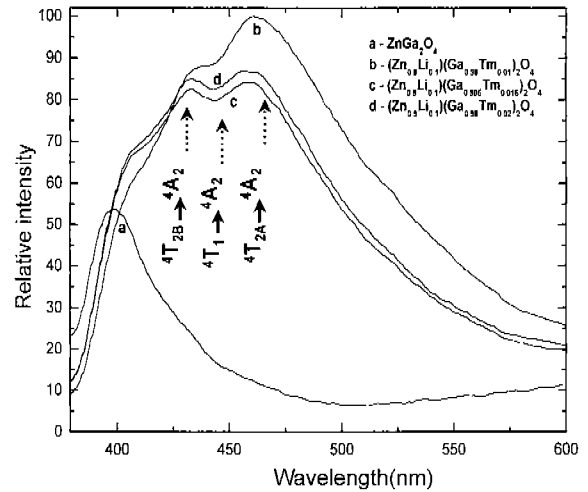


Fig. 6. CL emission spectra of (Zn_{0.9}Li_{0.1})(Ga_{1-x}Tm_x)₂O₄ and ZnGa₂O₄ measured at anode voltage of 800 V.

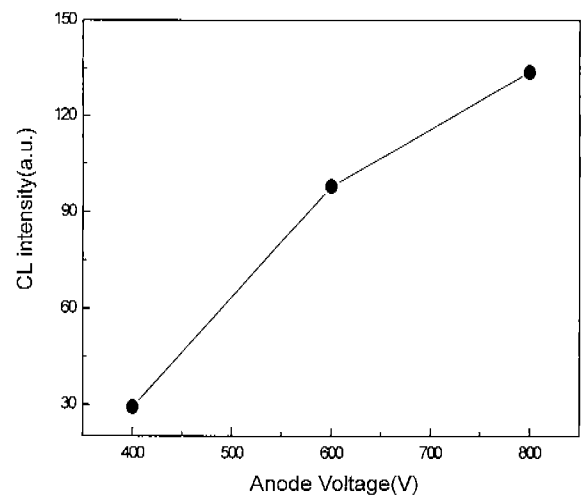


Fig. 7. CL emission intensity as a function of the anode voltage for (Zn_{0.9}Li_{0.1})(Ga_{0.99}Tm_{0.01})₂O₄.

형광체의 가속전압 변화에 따른 음극선 발광강도 변화를 나타낸 것이다. 800 V의 가속전압으로부터 600 V, 400 V로 낮은 가속전압이 적용됨에 따라 급격한 발광강도의 감소 경향을 보여주고 있으며 400 V의 가속전압에서는 매우 미약한 발광강도를 나타내었다. 형광체에 입사된 1차 전자들은 형광체의 활성이온을 여기 시키면서 에너지를 잃게되는데, 보다 낮은 전압에 의해 가속화된 1차 전자는 형광체 막 내부로 침투하지 못하고 표면에 축적되어 형광체 표면에 정전기를 띄는 charge build-up 현상에 의해 형광체 표면에 정전기 장벽(electrostatic barrier)이 높아지기 때문이다.

4. 결 론

저 전압 여기용 청색형광체를 얻기 위하여 ZnO와 Ga₂O₃

의 혼합물을 1200°C에서 3시간동안 소성한 후, 98%N₂-2%H₂ 혼합가스로 900°C에서 1시간동안 환원처리를 하여 ZnGa₂O₄를 합성하였다. 또한, 형광체 특성을 개선하기 위해 Li 및 Tm을 도핑한 ZnGa₂O₄ 형광체 합성실험도 행하였다. 합성된 시료에 대하여 X선 회절분석, 주사전자현미경분석, 빛 발광분석, 음극선 발광분석 등을 통해 특성을 평가하였다.

본 연구를 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1200°C 온도에서 합성된 형광체에 대하여 X선 회절분석결과, 결정성이 우수한 스피넬구조의 ZnGa₂O₄ 상이 형성되었다.

2. 발광특성 면에서 ZnGa₂O₄ 형광체에 Li, Tm을 도핑하였을 때, 380 nm에서부터 580 nm까지의 발광밴드를 갖는 청색 발광을 보이고 특히, 최대 발광피크는 Li, Tm의 도핑양이 각각 0.1몰, 0.01몰인 경우 430 nm에서 얻어졌다.

3. ZnGa₂O₄ 형광체에 비하여 (Zn_{0.9}Li_{0.1})(Ga_{0.99}Tm_{0.01})₂O₄ 형광체가 저전압에서 우수한 음극선 발광특성을 나타내므로 저전압 여기용 청색 형광체로서 FED에의 적용이 기대된다.

REFERENCES

- 전자부품 종합기술연구소, *Field Emission Display Workshop* (1995).
- S. Itoh, H. Toki, F. Kataoka, K. Tamura and Y. Sato, "Phosphors for Full-color Low-voltage FEDs," *3rd Int. Conf. Sci. and Tech. Display Phosphors*, 275-278 (1997).
- L. E. Shea, R. K. Datta and J. J. Brown, "Low Voltage Cathodoluminescence of Mn²⁺-activated ZnGa₂O₄," *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2198-2200 (1994).
- 이종덕, 디스플레이 공학, (1997).
- H. J. Ryu and H. D. Park, "Preparation and Photoluminescence of Mn-doped ZnGa₂O₄ Phosphors," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**, 531-35 (1996).
- Y. H. Jeong and Y. J. Kim, "A Study on the Growth of ZnGa₂O₄ Thin Film Phosphors," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**, 145-50 (1998).
- I. J. Hsieh, K. T. Chu, C. F. Yu and M. S. Feng, "Cathodoluminescent Characteristics of ZnGa₂O₄ Phosphor Grown by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **76**, 3735-39 (1994).
- D. S. Lee, D. S. Ryu, B. O. Rim and P. H. Lee, "Synthesis of Spinel Phase LiMn₂O₄ and its Activation by Hydrogen Reduction," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**, 564-68 (2000).
- H. J. Ryu and H. D. Park, "Photoluminescent Properties of Zinc Gallate doped with Tm, Ce, Dy and Mn," *J. Ind. & Eng. Chem.*, **3**, 177-81 (1997).
- S. Bachir, K. Azuma, J. Kossanyi, P. Valat and J. C. Ronfard-Haret, "Photoluminescence of Polycrystalline Zinc Oxide Co-activated with Trivalent Rare Earth Ions and Lithium. Insertion of Rare-earth Ions into Zinc Oxide," *J. Lumin.*, **75**, 35-49 (1997).
- J. C. Silva, O. L. Malta, G. F. De Sa and P. A. Santa-Cruz, "Narrow Blue Emission of Thulium(III) Ions in a Multi-doped Glass: A Full-color PL Material for High Resolution Devices," *3rd Int. Conf. Sci. and Tech. Display Phosphors*, 163-66 (1997).
- S. H. Yang and M. Yokoyama, "The Effect of Li, Cu and Zn Doping on the Luminance and Conductivity of Blue ZnGa₂O₄ Phosphor," *Jpn. Appl. Phys.*, **37**, 6429-33 (1998).
- S. I. Mho, I. K. Jeong and H. L. Park, "Two Self-activated Optical Centers of Blue Emission in Zinc Gallate," *Solid State Commun.*, **105**, 179-83 (1998).