

Mg₂SnO₄:Mn 녹색 형광체의 저전압 음극선 발광 특성

김경남 · 정하균[†] · 박희동 · 김도진*

한국화학연구소 화학소재연구부

*충남대학교 재료공학과

Cathodoluminescence of Mg₂SnO₄:Mn Green Phosphor under Low-Voltage Electron Excitation

Kyung Nam Kim, Ha-Kyun Jung[†], Hee Dong Park, and Dojin Kim*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

YuSong Post Office, P.O. BOX 107, Taejeon 305-600

*Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-769

(2001년 6월 4일 받음, 2001년 8월 11일 최종수정본 받음)

Abstract Mg₂SnO₄ having an inverse spinel structure was selected as a new host material of Mn²⁺ activator. The luminescence of the Mg₂SnO₄:Mn phosphor prepared by the solid-state reaction were investigated under ultraviolet and low-voltage electron excitation. The Mn-doped magnesium tin oxide exhibited strong green emission with the spectrum centered at 500nm wavelength. It was explained that the green emission in Mg₂SnO₄:Mn phosphor is due to energy transfer from ⁴T₁ to ⁶A₁ of Mn²⁺ ion at tetrahedral site in the spinel structure. The optimum concentration of Mn²⁺ ion exhibiting maximum emission intensity by the low-voltage electron excitation was 0.6mol%.

Key words : phosphor, green emission, inverse spinel, low-voltage electron, decay curve

1. 서 론

최근 각광 받고 있는 평판 디스플레이 중에서 특히, 박형과 대화면화의 관점에서 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)과 전계방출 디스플레이(FED) 등의 연구가 활발히 진행 중에 있다. 전통적인 음극선관(CRT) 방식은 하나의 전자총에 의하여 형광체가 여기되어 발광하지만, FED에서는 매우 작은 크기를 갖는 여러 개의 전자총을 이용하여 형광체를 여기시키는 방식이다.¹⁾ 따라서 본질적으로는 FED가 CRT와 같은 발광 방식을 이용하나 음극과 양극 사이의 간격이 CRT에 비하여 상당히 짧기 때문에 형광체가 저전압 전자선 여기하에서 발광되어야 하는 것으로 알려져 있다. FED 구동 장치의 이런 특성에 의하여 기존에 사용되고 있는 황화물계의 CRT용 형광체처럼 고전압에서 작동되는 형광체를 FED에 그대로 사용할 수 없을 것이다. 따라서 저전압 전자선 여기하에서 우수한 발광특성을 나타낼 수 있는 산화물계 형광체에 관한 연구들이 많이 수행되고 있으며, 특히 저전압용 녹색 형광체로는 Mn이 도핑된 ZnGa₂O₄ 형광체가 많은 주목을 받아왔다.^{2,3)} 결정학적으로 스피넬 구조를 갖는 ZnGa₂O₄는 활성제의 도핑 없이 자체로 청색 발광을 나타내며 활성제로 Mn이 도핑될 때 녹색 발광을 나타내는 형광체이다.³⁾ ZnGa₂O₄:Mn의 녹색 발광은 Mn²⁺ 이온의 d-궤도 전자의 ⁴T₁ → ⁶A₁ 에너지 전이에 의하여 일어난다.⁴⁾ 이러한 에너지 전이는 스핀 선택규칙(spin selec-

tion rule)에 의하면 금지된 전이(forbidden transition)이다. ZnGa₂O₄에 Mn²⁺ 이온이 활성제로 도핑될 때 최대의 발광강도를 나타내는 Mn의 최적 농도는 0.6mol%인 것으로 알려져 있다.⁴⁾

한편, 형광체의 발광 효율을 향상시키기 위해서 새로운 모체물질을 개발하거나 개선된 합성법을 사용하여 형광체를 제조하는 방법들이 시도되고 있다.^{5,6)} 이에 본 연구에서는 Mn 활성제의 새로운 모체 물질로 역스피넬(inverse spinel) 구조를 갖는 Mg₂SnO₄를 선정하여 녹색형광체를 얻고자 하였다. 일반적으로 팔면체 배위에 위치하는 Mn은 강한 결정장(strong crystal-field)에 의하여 상온에서 발광하지 않으나, Mn이 사면체 배위를 갖는 경우에는 약한 결정장(weak crystal-field)에 의하여 Mn²⁺ 이온의 ⁴T₁ → ⁶A₁ 에너지 전이에 의하여 상온에서 녹색 발광을 하게 된다.⁷⁾ 결정학적으로 Mg₂SnO₄은 입방정상(cubic phase)이고, 단위 격자에는 8개의 단위체가 함유되어 있는 것으로 알려져 있다. Mg₂SnO₄ 스피넬의 경우에 Mg²⁺ 이온의 반이 산소 사면체 배위의 중심에 자리하고 나머지 반의 Mg²⁺ 이온과 모든 Sn⁴⁺ 이온들이 산소 팔면체 자리를 점유하게 된다. 이 모체에 Mn이 도핑될 때, Mn²⁺ 이온은 이온 크기와 산화상태를 고려하면 Mg²⁺ 자리를 점유하게 될 것이다.⁸⁻¹⁰⁾ 따라서 사면체 자리의 Mg²⁺에 치환된 Mn²⁺ 이온에 의한 녹색 발광이 초래될 수 있다.

본 연구에서는 Mn 활성제의 새로운 모체로 Mg₂SnO₄ 스

[†] Corresponding Author ; Fax: 82-42-861-4245. E-mail: hakyun@kriect.re.kr.

피넬을 선정하여 고상 반응에 의해 $Mg_2SnO_4:Mn$ 녹색 형광체를 제조하였다. 합성된 형광체에 대하여 분말의 제조 및 발광특성을 조사하였다. 저전압 전자선의 여기에 의한 발광 스펙트럼으로부터 최대 발광강도를 나타내는 최적의 Mn 농도를 조사하였고, 그 발광특성을 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체와 비교하였다.

2. 실험 방법

$Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체를 일반적인 고상 반응에 의하여 제조하였다. 출발원료로 99.9% 이상의 순도를 갖는 MgO , SnO_2 와 MnO (각각 고순도화합)를 사용하여 마노 유발에서 에탄올을 용매로 하여 혼합한 후 건조기에서 $80^\circ C$ 의 온도로 2시간 동안 건조하였다. 이 건조물을 $1,200^\circ C$ 의 온도로 공기분위기 중에서 열처리한 후, 다시 2% H_2 기체와 98%의 N_2 기체의 혼합 기체를 흘려주면서 $950^\circ C$ 에서 환원 처리하여 형광체를 합성하였다. 제조된 형광체의 결정성을 확인하기 위하여 Cu K α 선을 사용하여 Rikaku DMAX-33 X-선 회절 분석기로 X-선 회절무늬를 측정하였다. 자외선 영역에서의 발광특성은 Xenon 램프로 여기시키는 Perkin Elmer LS50분광기를 사용하여 상온에서 측정하였다. 또한 저전압 음극선 여기에 의한 발광특성을 측정하기 위하여 전류를 1.5mA로 고정시킨 후 가속전압을 200V에서 800V까지 변화시키면서 400nm~700nm의 영역에서 발광 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 공기 분위기에서 1차 열처리되어 얻어진 $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체 분말은 더 높은 산화상태에 있는 Mn의 존재를 시사하는 분홍색을 띠게 된다. 이 분말을 환원 처리할 경우에, 5% 이상의 H_2/N_2 혼합기체 분위기에서는 Mn 뿐만 아니라 Sn도 환원되어 옅은 회색에서 흑색에 가까운 분말이 얻어졌다. 이러한 분말들은 어떤 여기원 하에서도 발광특성을 거의 나타내지 않았다. H_2 기체의 농도를 2% 이하로 하여 환원 처리한 경우에만 합성된 분말이 흰색을 띠는 것으로 보아 Mn 이온의 산화 상태가 Mn^{2+} 로 존재한다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Sn 성분은 환원되지 않으면서 Mn 성분만이 환원된 형광체 분말을 얻을 수 있음을 의미한다. 따라서 모든 $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체의 환원 처리는 2% 이하의 H_2 기체 분위기 중에서 수행되었다.

공기 및 환원 분위기 중에서 열처리된 형광체 분말의 X-선 회절 패턴을 관찰하였다 (Fig. 1). Mg_2SnO_4 상의 제조에 관하여 Chang과 Kaldon은 산화물 원료들을 혼합하여 $1,100^\circ C$ 의 온도에서 400시간 열처리하여 Mg_2SnO_4 를 합성하였다고 보고하였다.¹¹⁾ 또한, Azad는 $1,000^\circ C$ 와 $1,200^\circ C$ 에서 각각 12시간 두 단계로 열처리 하였음에도 불구하고 적은 양의 SnO_2 상을 관찰하였다.¹²⁾ Fig. 1에 보이는 것과 같이 환원 처리를 하지 않은 분말은 SnO_2 상의 (110) 면의 반사에 기인하는 피크가 관찰되나 환원 처리된 분말일 경우에는 완전한 Mg_2SnO_4 상만이 형성된 것을 확인할 수 있다. 이것은 환원 처리에 의하여 일부의 미반응 SnO_2 가 어닐링

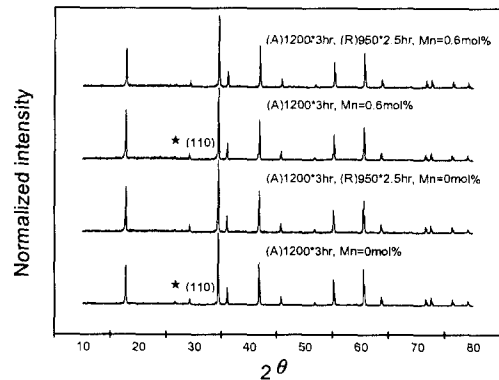
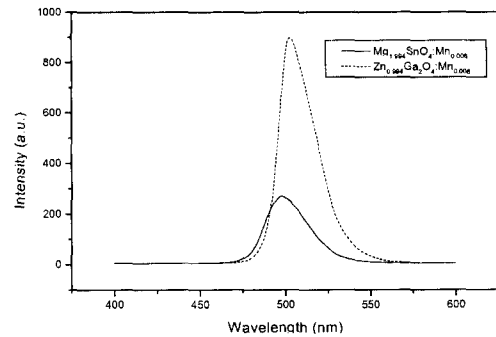
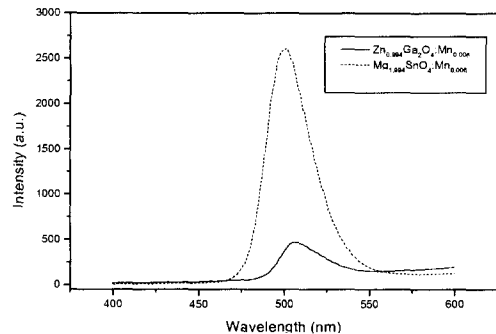


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Mg_2SnO_4:Mn$ fired at $1200^\circ C$ with or without reducing at $950^\circ C$.



(a)



(b)

Fig. 2. Emission spectra of $ZnGa_2O_4:Mn$ and $Mg_2SnO_4:Mn$ phosphors under the 254nm ultraviolet ray (a) and 800V electron (b) excitation.

과정을 통하여 휘발하기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 앞에서 보고된 바와 같이 Mg_2SnO_4 단일상을 얻기 위해서는 매우 오랜 열처리 시간이 필요하다는 사실과는 조금 다른 양상을 보여준다. 즉, 산화 분위기에서 1차 열처리 후 환원 분위기에서 재 열처리함으로써 Mg_2SnO_4 단일상을 얻기 위한 열처리 시간을 단축시킬 수 있음을 의미하는 것이다.

Fig. 2에 0.6mol%의 Mn이 도핑된 $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체의 발광특성을 역시 같은 농도의 Mn을 첨가하여 고상 반응으로 제조된 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체와 비교하여 나타내었다. 여기원의 종류에 관계 없이 $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체는 500nm의 파장에 발광중심을 갖는 녹색 발광을 하게 되는데, 이것은 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체의 경우 505nm와 같이 전

형적인 Mn^{2+} 이온의 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 에너지 전이에 의한 현상으로 해석된다. 두 형광체가 동일한 양의 Mn 활성제를 함유하고 있음에도 녹색 발광의 중심 파장에서 차이를 보이는 것은 Mn^{2+} 이온이 치환하여 들어가는 스피넬 구조의 산소 사면체 배위를 차지하는 Zn^{2+} 이온과 Mg^{2+} 이온의 크기 차이에 기인하는 것으로 판단된다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 254nm의 자외선 여기하에서는 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체가 $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체보다 상당히 높은 발광강도를 나타내었다. 반면에, Fig. 2(b)에서 볼 수 있는 것과 같이 800V의 가속전압으로 여기시킨 음극선 발광(CL) 특성은 오히려 $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체에서 5배 이상 우수한 것으로 나타났다. 이것은 비교된 두 가지의 형광체가 여기원에 따라 다른 발광거동을 시사하는 결과이다.

여기원인 음극선을 가속시키기 위해 가속전압을 200V에서 800V까지 변화시키면서 발광강도를 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 제시하였다. 200V의 가속전압 하에서 얻어지는 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체의 발광 강도를 100으로 놓고 다른 가속전압 하에서의 상대 발광강도 변화를 나타내었다. 가속전압에 따른 발광강도의 증가는 $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체가 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체보다 더 크다. 따라서, 수 백 V의 가속전압을 사용하는 FED용 형광체로의 응용 가능성 측면에서 $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체가 매우 우수한 저전압 발광 특성을 나타내는 것으로 평가된다.

$Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체에서 최대의 발광강도를 나타내는 Mn 활성제의 농도를 최적화하기 위하여 Mn의 도핑량을 0.1mol%로부터 10mol%까지 변화시켜 발광강도를 측정하였다. Fig. 4에 보인 바와 같이 전류를 1.5mA, 가속전압을 800V로 하여 음극선 발광특성을 측정하였을 경우, $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체의 발광강도는 활성제인 Mn의 농도와 함께 급격히 증가하다가 0.6mol%에서 최대의 발광강도를 나타내며 그 이상의 Mn 농도에서는 활성제의 함량이 증가함에 따라 발광강도가 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 Mn의 도핑량이 0.6mol% 이상으로 되면 모체에 Mn의 수가 많아져 Mn 이온들간의 거리가 가까워지게 되고 그에 따라 Mn과 Mn의 교환 상호작용이 가능해져서 이로부터 유래되는 농도 소광(concentration quenching) 현상에 의한 것으로 설명된다.

잔광시간을 조사하기 위하여, $Mg_2SnO_4:Mn$ 과 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체 모두 최대의 발광강도를 나타내는 Mn 활성제의 도핑 농도를 0.6mol%로 하여 의 잔광곡선(decay curve)을 측정하였다. Fig. 5로부터 $Mg_2SnO_4:Mn$ 과 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체의 잔광시간($\tau_{10\%}$)이 두 형광체에서 거의 비슷한 10ms로 측정됨을 알 수 있다. 이와 같은 잔광시간은 디스플레이에 흔히 이용되는 Eu^{2+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} 등의 희토류 활성제가 도핑된 산화물계 형광체들의 잔광시간이 ms 이하 영역임을 고려하면 상대적으로 매우 길다. 일반적으로 Mn 활성제가 발광중심(emitting center)으로 작용하는 산화물계 녹색형광체는 미량 함유된 Mn이 4개의 산소 원자와 사면체를 이룬 결정장에서 Mn^{2+} 이온의 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 의 전이에 의해 발광한다. 이 전이는 스핀 선택 규칙

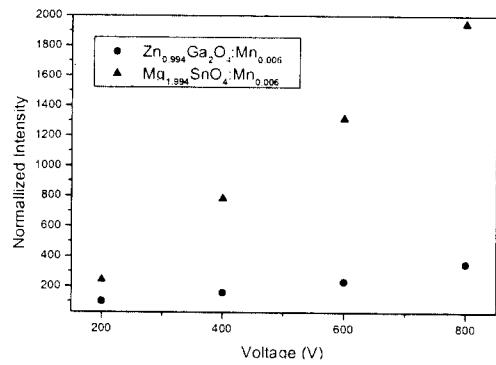


Fig. 3. CL emission intensity of $ZnGa_2O_4:Mn$ and $Mg_2SnO_4:Mn$ on the accelerating voltage.

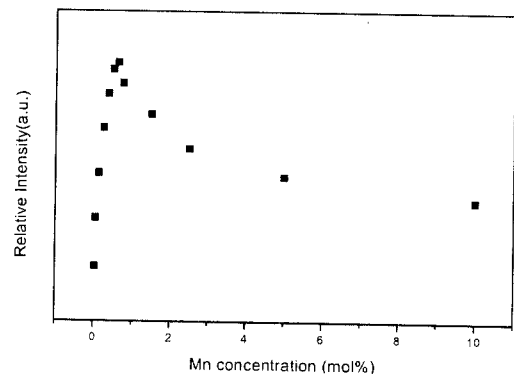


Fig. 4. CL emission intensity on Mn concentration in $Mg_2SnO_4:Mn$ phosphors.

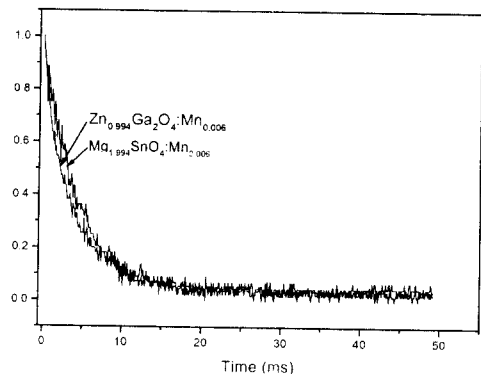


Fig. 5. Decay curves of $Mg_2SnO_4:Mn$ and $ZnGa_2O_4:Mn$.

(spin selection rule)에 따르면 금지된 전이로서, 이것은 Mn이 도핑된 $ZnGa_2O_4$ 와 Mg_2SnO_4 녹색 형광체가 비교적 긴 잔광시간을 갖게 되는 직접적인 원인으로 작용할 것으로 판단된다.

4. 결 론

역스피넬 구조를 가지고 있는 Mg_2SnO_4 를 모체물질로 하고 Mn을 활성제로 하는 새로운 녹색 형광체를 선정하였다. 고상 반응에 의해 공기 분위기에서 1,200°C에서 열처리한 후 2% 이하의 H_2 기체 하에서 950°C에서 환원 처리하여 $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체를 합성할 수 있었다. 제조된 형광체는 발광 중심파장이 500nm였으며 이 형광체의 녹색 발광

은 스피넬구조에서 산소 사배위 자리에 위치하는 Mg^{2+} 에 치환된 Mn^{2+} 이온의 T_1 상태에서 6A_1 상태로의 에너지 전이에 의한 것으로 해석되었다. $Mg_3SnO_4:Mn$ 형광체는 저전압 음극선 여기하에서 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체보다 상대적으로 매우 우수한 발광특성을 나타내었다. 또한, 최대의 발광강도를 나타내는 Mn의 농도는 0.6mol%이었고, 이 형광체의 잔광시간은 10ms로 측정되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 국가지정사업에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. Shionoya, W.M. Yen, pp. 561, "Phosphor Handbook," CRC Press (1998).
2. Y.E. Lee, D.P. Norton, J.D. Budai, App. Phys. Lett., 74 (21), 3155 (1999).
3. J.-H. Gwak, S.H. Park, J.E. Jang, S.J. Lee, J.E. Jung J. M. Kim, J. Vac. Sci. Technol., B(18), 1101 (2000).
4. K.-H. Hsu, M.-R. Yang, K.-S. Chen, J. Mater. Sci. 9, 283 (1998).
5. H.-K. Jung, D.-S. Park, Y.C. Park, Bull. Korean Chem. Soc., 19(12), 1320 (1998).
6. H.-K. Jung, K.-S. Sohn, B.Y. Sung, H.D. Park, J. Information Display, 1 (1), 35 (2000).
7. D.T. Palumbo, J.J. Brown, Jr, J. Electrochem. Soc., 117 (9), 1184 (1970).
8. J.B. Goodenough, A. L. Loeb, Phys. Rev. 98(2), 391 (1954).
9. E.J. W. Verwey, E.L. Heilmann, J. Chem. Phys., 15(4), 174 (1946).
10. S. Greenwald, S.J. Pickart, F.H. Grannis, J. Chem. Phys., 22, 1597 (1954).
11. L.L. Y. Chang, R.C. Kaldon, J. Am. Ceram. Soc., 59, 275 (1976).
12. A.M. Azad, Mat. Res. Bull., 36, 755 (2001).