

Al이 첨가된 ZnGa₂O₄:Mn 형광체의 발광특성

논
10-1-6

The Luminescent Characteristics of Al Codoped ZnGa₂O₄:Mn Phosphors

박용규*, 한정인*, 곽민기*, 한종근*, 주성후*

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

Abstract

The green emitting phosphors of the Field Emission Display(FED), Al codoped ZnGa₂O₄:Mn, were synthesized and sintered at high temperature. From X-ray diffraction measurements, it was confirmed that poly crystalline ZnGa₂O₄ and ZnAl₂O₄ solid solution coexist in Al codoped ZnGa₂O₄:Mn. Photoluminescence spectra of Al codoped ZnGa₂O₄:Mn show that the main peak position is shifted from 504 nm to 513 nm with the increase of Al concentration. The brightness was improved with the amount of Al dopant. It shwed the maximum value at the doping level of 0.03 mole and then, it degraded rapidly. These results are due to the superposition of emission from ZnGa₂O₄:Mn and ZnAl₂O₄:Mn.

Key words(중요 용어) : ZnGa₂O₄:Mn, Al, Phosphor(형광체), Brightness(휘도)

I. 서 론

ZnGa₂O₄ 형광체는 기존의 디스플레이용으로 상용화된 황화물계 형광체와 비교하여 고온 고진공 상태에서 안정성과 전기 전도성이 우수하여, 차세대 평판형 디스플레이로 유력시되는 FED(Field Emission Display)용 저 전압 형광체로 많은 관심을 끌고 있다.¹⁾ 특히 ZnGa₂O₄는 자체 활성화에 의한 청색 발광이 가능하고, dopant의 종류에 따라 녹색과 적색 발광을 할 수 있어 형광체로서 유리한 장점을 가지고 있다.^{2,3,4)}

ZnGa₂O₄와 관련된 연구로는 Hsieh 등이 ZnGa₂O₄ 형광체의 저 전압 음극선 발광(CL) 특성을 측정하여 발광이 일어나는 에너지 준위에 관하여 조사하였고,⁵⁾ Tran 등은 ZnGa₂O₄:Mn 형광체의 photoluminescence(PL) 연구로부터 Mn²⁺의 3d 전자들이 ⁴T₁-⁶A₁ 천이에 의하여 녹색 발광을 보인다고 하였다.³⁾ 또한 Shea 등은 ZnGa₂O₄:Mn 형광체에 Ga의 이온 반경과 유사한 Al을 co-dopant로 첨가하여 ZnGa₂O₄의 흡수 peak가 미소하게 이동되고, Al의 농도가 증가함에 따라 primary absorption band의 세기가 감소한다고 보고하고

있으나,⁶⁾ co-dopant가 발광에 미치는 영향에 대한 규명이 미흡한 형편이다.

본 연구에서는 ZnO, Ga₂O₃에 Mn과 Al을 혼합하여 소성한 ZnGa₂O₄:Mn, Al의 녹색 발광 형광체를 제작하여 Al의 첨가량에 따른 결정성과 결정내의 성분을 조사하였다. 상온에서 PL 스펙트럼을 측정하여 Al의 첨가량에 따른 변화를 관측하였고, 온도 변화에 따른 PL 스펙트럼과 발광 회도의 변화로부터 Al이 발광에 미치는 효과에 관하여 논의하였다.

2. 실험

ZnGa₂O₄:Mn 펠렛은 ZnO(99.999%)와 Ga₂O₃(99.999%) 분말을 1:1의 mole 비로 하고 Mn(99.9%, metal)과 Al(99.9%, metal) 분말을 첨가하여 혼합한 후 1 ton/cm²의 압력을 가하여 펠렛을 제작하였다. 제작된 펠렛은 Ar 분위기에서 1300 °C로 10시간 동안 소성하여 ZnGa₂O₄:Mn과 ZnGa₂O₄:Mn, Al 형광체를 합성하였다. 이때 dopant로 첨가한 Mn의 함량은 0.005 mole이었고, codopant로 첨가한 Al은 0.001 mole에서 0.5 mole 까지 변화시키면서 ZnGa₂O₄:Mn, Al 형광체를 제작하였다. 제작된 ZnGa₂O₄:Mn과 ZnGa₂O₄:Mn, Al 형광체의 결정성은 1.54184 Å(CuK_α) 파장의 X-선을 이용한 X-선 회절 무늬로 측정하였다. PL 스펙트럼의 여기 광원으로는 500 W의 수온등을 사용

* : 전자부품종합기술연구소(KETI) 부품연구본부

접수일자 : 1996년 9월 19일

심사완료 : 1996년 12월 28일

하였고, 이 여기광을 253.7, 289, 313, 334, 365 nm peak를 가지는 band pass filter를 이용하여 여기파장을 변화시켰다. 여기된 빛의 분광은 monochromator(Jovin Ivon, 1 m double)를 이용하여 관측하였다. 온도는 Cryostat의 저온장치를 이용하여 측정치의 온도를 300 K에서 9 K까지 변화시켜 측정하였다. 발광 휘도는 MINOLTA사의 Model CS-100에 close-up 렌즈를 부착하여 측정하였다.

3. 결과 및 논의

그림 1은 제작된 시료의 X-선 회절 장치를 이용하여 측정한 회절 무늬이다. 그림 1(a)는 ZnO와 Ga₂O₃를 1:1로 혼합하고 0.005 mole의 Mn을 첨가하여 소성한 ZnGa₂O₄:Mn의 X-선 회절 무늬이며, 그림 1(b)는 ZnO, Ga₂O₃, Mn과 0.01 mole의 Al을 혼합하여 소성한 ZnGa₂O₄:Mn, Al의 X-선 회절 무늬이다. 그림 1(a)의 X-선 회절 무늬를 JCPDS 카드와 비교하여 보면 spinel 구조를 가지는 ZnGa₂O₄의 (311), (511) 및 (220)면 등의 주된 peak를 갖는 다결정으로 성장하여 ZnGa₂O₄의 고용체가 형성되었음을 알 수 있다. ZnGa₂O₄에 Mn과 Al이 동시에 첨가된 시료는 ZnGa₂O₄에서 관측되지 않은 다른 peak들을 보이고 있다. 이것을 그림 1(b)에 화

살표로 표시하였다. 이 peak들은 spinel 구조를 가지는 ZnAl₂O₄의 (220)과 (222)면에 해당되는 peak로서, codopant로 Al을 첨가할 경우에 ZnGa₂O₄와 ZnAl₂O₄가 공존하고 있는 것을 나타내고 있다. 또한 그림 1(b)의 X-선 회절 무늬는 ZnGa₂O₄에 첨가한 Al의 첨가량에 따른 ZnGa₂O₄의 (311)면의 변화를 관측한 결과 Al의 첨가량이 증가함에 따라 peak의 위치 변화는 관측되지 않으나, 세기가 감소하는 현상을 보이고 있다. 이는 Al의 첨가량이 증가할수록 ZnGa₂O₄의 결정성이 나빠지는 것을 의미한다. 또한 결정성이 나빠지는 것은 주사형 전자 현미경을 이용하여 관측한 표면사진에서도 알 수 있었다.

Spinel 구조를 이루고 있는 ZnGa₂O₄는 단위 세포당 Zn 이온을 둘러싸고 있는 64개의 tetrahedral 구조와 Ga 이온을 둘러싸고 있는 32개의 octahedral 구조가 혼합되어 있다.⁵⁾ ZnGa₂O₄에 Mn을 첨가할 경우에 Mn 이온은 Zn²⁺ 이온 자리를 대치하여 들어가 Mn²⁺ 이온으로 존재하게 되어 tetrahedral의 site symmetry를 형성하게 되고, Al을 첨가할 경우 ZnGa₂O₄ 형광 모체의 Ga³⁺ 이온과 대치할 수 있어 octahedral의 site symmetry 구조를 가지게 된다. 이와 같이 Al이 Ga 자리에 안정하게 대치되어 들어갈 수 있는 것은 Al의 최외각 전자 궤도가 3s²3p¹의 형태를 가지고 있고, Ga은 4s²4p¹의 최외각 전자 궤도를 가지고 있어 서로 유사한 최외각 전자의 궤도를 이루고 있기 때문이다. 또한 Al의 이온 반경은 0.57 Å이고 Ga의 이온 반경은 0.62 Å로 매우 근접되어 있기 때문이다. 따라서 Al을 codopant로 첨가할 경우 ZnGa₂O₄ 형광 모체 내에 Ga의 결합으로 존재하는 자리에 Al이 위치하게 되어 형광모체는 ZnGa₂O₄와 ZnAl₂O₄가 공존하는 것으로 설명된다.

ZnGa₂O₄에 Mn 만을 첨가하여 소성한 ZnGa₂O₄:Mn 형광체와 codopant로 Al을 0.03, 0.1, 0.3, 0.5 mole 첨가하여 소성한 ZnGa₂O₄:Mn, Al 형광체의 상은 PL 스펙트럼을 규격화하여 그림 2(a)에 나타내었다. ZnGa₂O₄:Mn 형광체의 PL 스펙트럼은 504 nm를 중심으로 하는 녹색 발광을 나타내고 있다. 그림 2(b)는 Al의 농도에 따른 PL 스펙트럼의 주된 peak 위치의 변화를 그린 것이다. 여기서 ZnGa₂O₄:Mn에 codopant로 Al이 첨가된 경우의 PL 스펙트럼은 Al의 함량이 증가할수록 주된 peak의 위치가 Al을 첨가하지 않은 504 nm로부터 Al의 농도가 점차 증가되어 0.5 mole 첨가된 경우에 513 nm까지 점차 이동하고 있음을 알 수 있다.

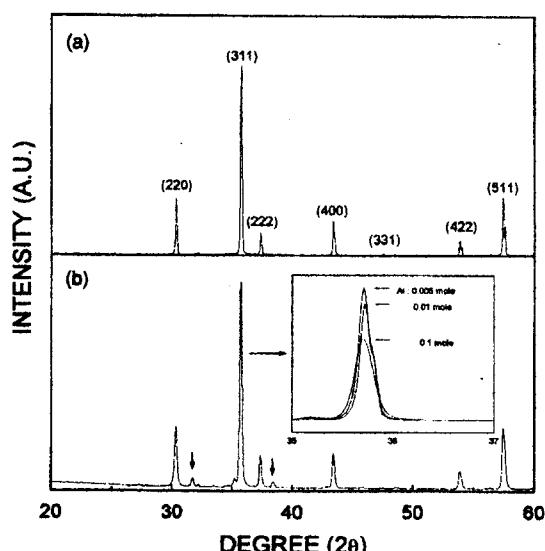


그림 1. (a) ZnGa₂O₄:Mn 과 (b) ZnGa₂O₄:Mn, Al의 X-선 회절 무늬.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of (a) ZnGa₂O₄:Mn and (b) ZnGa₂O₄:Mn, Al.

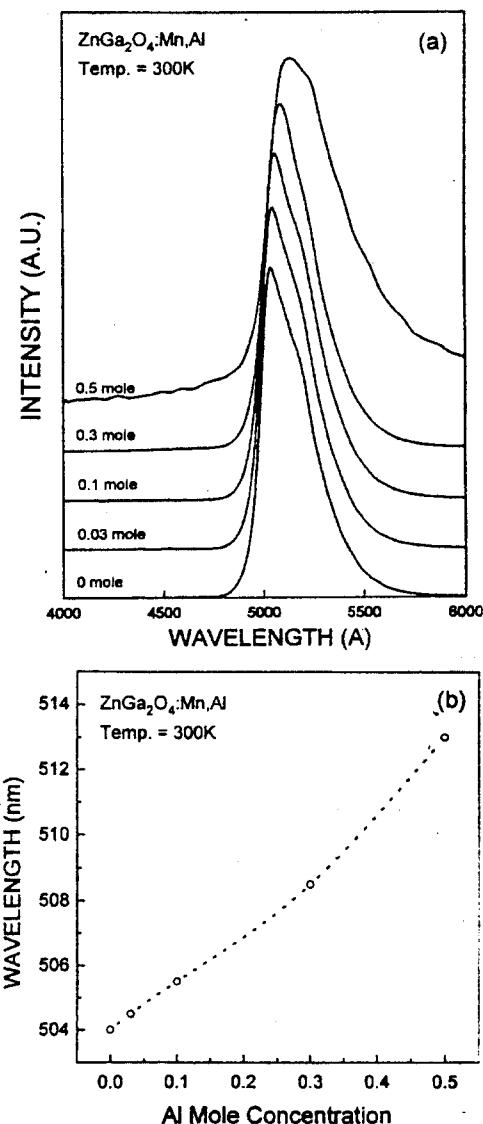


그림 2. ZnGa₂O₄:Mn, Al (Al 농도 : 0, 0.03, 0.1, 0.3, 0.5 mole)의 PL 스펙트럼 (a) 과 Al 농도에 따른 주된 peak의 위치 (b).

Fig. 2. PL spectra of ZnGa₂O₄:Mn, Al (Al concentration : 0, 0.03, 0.1, 0.3, 0.5 mole) (a), and position of main peak with Al concentration.

그림 3은 ZnO와 Al₂O₃를 1:1로 혼합하고 Mn을 첨가하여 ZnGa₂O₄:Mn과 동일한 조건으로 소성하여 제작한 ZnAl₂O₄:Mn 형광체의 상온 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 ZnAl₂O₄:Mn의 발광은 513 nm의 peak를 갖는 스펙트럼을 보인다.

Mn²⁺ 이온의 여기 상태인 에너지 준위에서 바닥상태인 에너지 준위로의 천이에 의하여 504와 513 nm의 발광은 나타나게 되고 이 준위의 천이 확률은 형광 모체에 따라 변화한다. 그럼 2와 3의 결과를 종합하여 볼 때 codopant로 Al이 첨가됨에 따라 형광모체는 ZnGa₂O₄와 ZnAl₂O₄가 공존하게 되어, 504 nm의 peak를 갖는 ZnGa₂O₄:Mn의 발광과 513 nm의 peak를 가지는 ZnAl₂O₄:Mn의 발광이 중첩되어 나타나게 된다. 따라서 그림 2(a)에서 ZnGa₂O₄:Mn의 경우는 504 nm의 peak를 가지는 발광을 보이고, Al의 첨가량이 증가함에 따라 주된 peak가 513 nm의 peak 위치로 이동하게 된다. 이와 같이 스펙트럼의 주된 peak 위치가 이동하는 것은 발광에 기여하는 Al의 첨가량이 증가함에 따라 513 nm의 peak 세기가 증가하기 때문이다. 또한 Al을 0.5 mole 이상 첨가하게 되면 504 nm의 발광 준위에 대한 천이 확률이 매우 적게 되어 Al을 0.5 mole 첨가한 ZnGa₂O₄:Mn, Al과 ZnAl₂O₄:Mn의 peak 위치가 모두 513 nm에서 나타나게 된다.

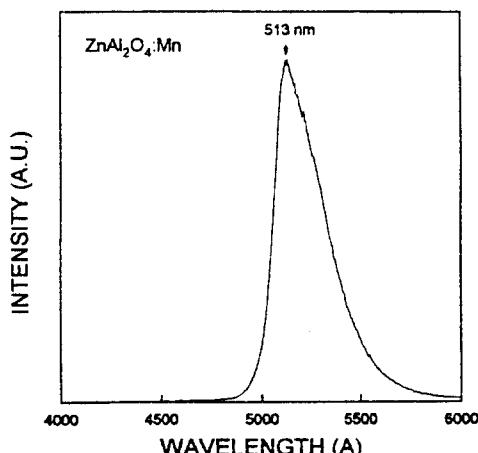


그림 3. ZnAl₂O₄:Mn 형광체의 PL 스펙트럼.

Fig. 3. PL spectrum of ZnAl₂O₄:Mn phosphor.

ZnGa₂O₄:Mn에 codopant로 Al을 0.03 mole 첨가하여 소성한 ZnGa₂O₄:Mn, Al을 3.40 eV (365 nm)의 여기 에너지로 고정하고, 온도를 100 K에서 300 K까지 변화시키면서 측정한 PL 스펙트럼을 규격화하여 그림 4에 나타내었다. 상온에서는 하나의 peak처럼 보이던 PL 스펙트럼이 저온으로 내려감에 따라 504 nm를 중심으로 하는 peak와 513 nm를 중심으로 하는 peak로 분리되어 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한 저온으로 내려감에 따라 발광 휘도가 감소되고 있다. Al을 첨가하지 않은

ZnGa₂O₄:Mn의 PL 스펙트럼에서도 온도가 저온으로 내려감에 따라 두개의 peak로 분리되는 현상은 이미 보고하였다.⁷⁾ 이 때의 peak 분리 현상은 산소 결핍에 의하여 일어난 현상이고, 저온으로 내려감에 따라 발광 휘도가 점차 증가하였다. 온도가 저온으로 내려감에 따라 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 내의 격자 진동 에너지가 감소됨에 따라 산소 결합이 격자 진동에 민감하게 반응되어 두 개의 peak로 분리되고 이와 같은 산소 결합이 ZnGa₂O₄:Mn 형광체의 발광 휘도를 향상시키는 것이다. 따라서 Mn만을 첨가할 경우에는 저온으로 내려감에 따라 격자 진동에 의한 영향이 감소되고 513 nm의 광장에 위치한 발광 준위가 점차 증가하게 되어 휘도가 증가하게 된다. 그러나 Mn과 Al을 첨가한 경우에는 저온으로 내려감에 따라 codopant로 첨가한 Al이 513 nm의 발광에는 거의 영향을 주지 않으나 504 nm 발광 준위의 발광은 감소시키는 역할을 하게 되어 발광 휘도가 감소하는 것으로 보인다. 그러나 저온에서 발광 휘도가 감소하는 원인을 규명하기 위하여는 많은 연구를 필요로 한다.

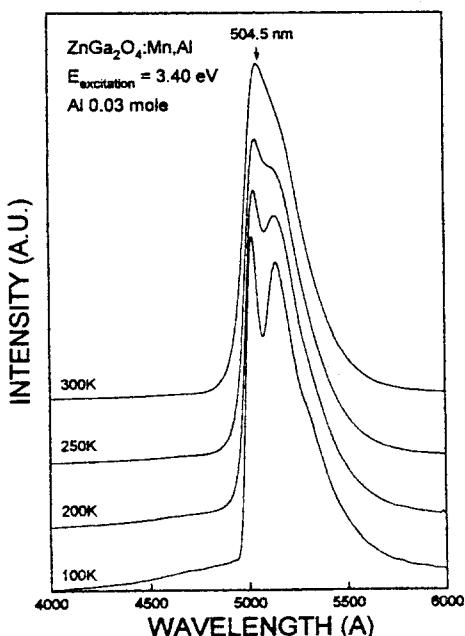


그림 4. 온도 변화에 따른 ZnGa₂O₄:Mn, Al의 PL 스펙트럼

Fig. 4. Photoluminescence spectra of ZnGa₂O₄:Mn, Al with various temperature.

ZnGa₂O₄:Mn, Al (Al : 0.03 mole) 시료를 9K의 온도로 유지하고 3.40, 3.71, 4.29, 4.89 eV의 에너

지로 여기 시켜 측정한 PL 스펙트럼을 그림 5에 나타내었다. 3.40 eV의 에너지로 여기 시켰을 경우에 발광 스펙트럼은 504 nm와 513 nm를 중심으로 하는 peak로 분리됨을 보인다. 여기 에너지가 증가함에 따라 504 nm peak의 세기가 513 nm peak의 세기보다 상대적으로 세기가 점차 증가되어 504 nm peak가 주된 발광을 하고 있음을 알 수 있다. 이는 큰 에너지로 여기 시킬 경우에 기저 상태에 위치한 많은 양의 전자들이 여기 되어 발광에 기여하기 때문에 단파장 에너지의 전자 천이 확률이 증가하게 되어 504 nm를 중심으로 하는 발광의 세기가 증가하는 것으로 설명 할 수 있다.

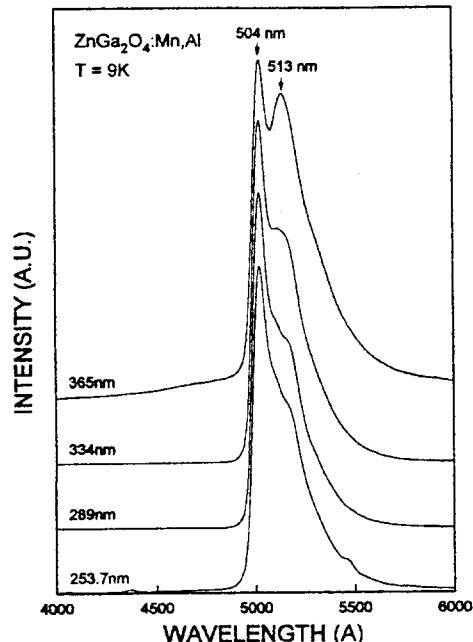


그림 5. 여기 에너지의 변화에 따른 ZnGa₂O₄:Mn, Al의 PL 스펙트럼.

Fig. 5. Photoluminescence spectra of ZnGa₂O₄:Mn, Al with various excitation energy.

ZnGa₂O₄에 첨가한 Mn의 량에 따른 휘도의 변화는 Mn의 mole비가 증가함에 따라 발광의 휘도가 증가하여 Mn 량이 0.003 mole 근방에서 최대의 휘도를 나타내고, 0.003 mole보다 많은 량이 첨가되면 발광의 세기는 다시 감소한다. 이 현상은 첨가된 Mn의 농도가 증가함에 따라 활성체가 점차 증가하게 되어 발광 휘도가 증가하게 되나, 첨가량의 농도가 보다 증가하게 되면 에너지 천이 확률이 발광 확률을 초과하게 되어 여기 에너지는 하

나의 활성체 이온으로부터 다른 활성체 이온으로 이동하게 되므로 발광을 저해하는 요인으로 작용하게 되어 빛광의 세기가 감소한다.⁷⁾ 그럼 6은 ZnGa₂O₄:Mn, Al 형광체의 codopant인 Al 함량에 따른 발광 휘도를 나타낸 것이다. Mn 만을 첨가한 경우와 비슷하게 Al을 첨가하면 첨가량이 증가함에 따라 발광 휘도가 증가하다가 0.03 mole을 첨가한 경우에 최대의 발광 휘도를 나타내고, 그 이상의 Al이 첨가되면 발광 휘도가 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. Al을 첨가하지 않은 ZnGa₂O₄:Mn 형광체에 비하여 0.03 mole 이하의 Al이 첨가된 ZnGa₂O₄:Mn, Al의 경우에 향상된 휘도를 나타낸다. ZnGa₂O₄:Mn의 발광 스펙트럼은 504 nm를 중심으로 하는 발광을 하고, ZnAl₂O₄:Mn의 발광 스펙트럼은 513 nm를 중심으로 하는 발광을 한다. 미량의 Al이 첨가되었을 경우에 Ga 결합을 Al이 보충하게 되어 ZnGa₂O₄:Mn과 ZnAl₂O₄:Mn의 발광이 중첩되어 전체적인 발광 휘도가 증가한다. 0.03 mole 보다 많은 양의 Al이 첨가될 경우에는 결합을 하지 못하는 Al이 불규칙하게 분포하게 되므로 ZnGa₂O₄의 결정성을 나빠지게 되어 발광 휘도를 저하시키는 것으로 설명된다.

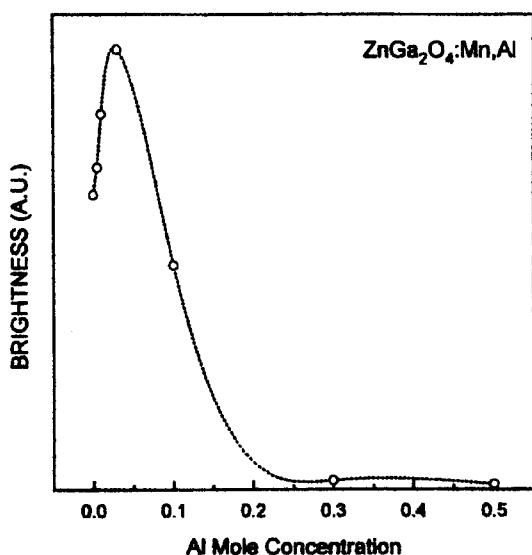


그림 6. ZnGa₂O₄:Mn, Al의 Al 농도에 따른 발광 휘도.

Fig. 6. Brightness of ZnGa₂O₄:Mn, Al with Al concentration.

4. 결 론

ZnGa₂O₄:Mn에 codopant로 Al을 첨가하여 ZnGa₂O₄:Mn, Al 형광체를 제작하였다. XRD 측정 결과 Mn만을 첨가한 경우에는 ZnGa₂O₄의 고용체가 형성되었고, Al을 codopant로 첨가한 경우에는 Al이 Ga 자리로 대치되어 ZnGa₂O₄와 ZnAl₂O₄가 공존함을 알 수 있었다. 제작된 ZnGa₂O₄:Mn, Al 형광체의 PL 스펙트럼 측정 결과 Al의 함량이 증가함에 따라 발광 peak의 위치가 504 nm로 부터 513 nm까지 변화하는 것을 관측하였다. 이는 ZnGa₂O₄와 ZnAl₂O₄가 공존하게 되어 ZnGa₂O₄:Mn에 의한 발광과 ZnAl₂O₄:Mn의 발광이 중첩되어 발광 peak의 위치가 이동하는 것처럼 보이는 것이다. Al의 첨가량에 따른 발광 휘도는 0.03 mole 까지는 ZnGa₂O₄ 형광 모체의 Ga 결합을 Al이 대치하게 되어 ZnGa₂O₄:Mn에 의한 발광과 ZnAl₂O₄:Mn에 의한 발광이 중첩되어 나타나므로, Mn 만을 첨가한 경우보다 발광 휘도가 증가한다. 그러나 0.03 mole 보다 많은 양이 첨가되면 발광 휘도의 급격한 감소를 보인다. 휘도가 다시 감소하는 것은 Al이 0.03 mole 이상으로 첨가되면 결정 내에 결합을 하지 못하고 불규칙적으로 분포하게 되어 결정성이 나빠지게 되기 때문이다.

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

References

- Shigeo Itoh, Hitoshi Toki, Yoshitaka Sato, Kiyoshi Morimoto, and Takao Kishino, J. Electrochem. Soc., 138(5), 1509(1991)
- I. J. Hsieh, M. S. Feng, K. T. Kuo, and P. Lin, J. Electrochem. Soc., 141(6), 1617(1994).
- T. K. Tran, W. Park, J. W. Tomm, B. K. Wagner, S. M. Jacobsen, C. J. Summers, P. N. Yocom, and S. K. McClelland, J. Appl. Phys., 78(9), 5691(1995)
- N. M. Kalkhoran, W. D. Halverson, G. D. Vakerlis, SID '96 Digest, 474(1996)
- H. J. Hsieh, K. T. Chu, C. F. Yu, M. S. Feng, J. Appl. Phys., 76(6), 3735(1994)

논문 : AI이 첨가된 ZnGa₂O₄:Mn 형광체의 ---박용규, 한정인, 곽민기, 한종근, 주성후

6. L. E. Shea, R. K. Datta, and J. J. Brown, Jr.,
J. Electrochem. Soc., 141(7), 1950(1994)
7. Yong-Kuy Park, Jeong-In Han, Min-Gi
Kwak, Jong-Keun Han, Sung-Hoo Ju, 12월호
(1996), 전기전자재료학회지. (게재예정)

저자 소개



박용규

1961년 9월 15일생. 1984년 2월 단국대학교 이공대학 물리학과 졸업(이학사). 1986년 2월 중앙대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1995년 2월 중앙대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 1986 - 1992 (주)파시픽콘트롤즈 기술연구소

차장. 1995 - (현) 전자부품종합기술연구소 부품연구1팀 선임연구원.



한정인

1969년 11월 28일생. 1995년 2월 단국대학교 공과대학 전자공학과 졸업(학사). 1995 - (현) 단국대학교 대학원 석사과정. (현) 전자부품종합기술연구소 연구원.



한정인

1961년 1월 19일생. 1983년 2월 연세대학교 금속공학과 졸업(학사). 1985년 2월 한국과학기술원 재료공학과 졸업(석사). 1989년 2월 한국과학기술원 재료공학과 졸업(박사). 1989 - 1992 삼성전자 반도체연구소 선임연구원. 1992 - (현) 전자부품종합기술연구소 선임연구원.



한종근

1967년 11월 15일생. 1990년 2월 중앙대학교 물리학과 졸업(학사). 1992년 2월 중앙대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1992 - (현) 중앙대학교 대학원 박사과정. 1995 - (현) 전자부품종합기술연구소 연구원.



곽민기

1968년 3월 1일생. 1991년 2월 인제대학교 물리학과 졸업(학사). 1996년 2월 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1996 - (현) 전자부품종합기술연구소 연구원.