

기술특집

산화물 음극 표면의 과잉 바륨 형성 메커니즘 규명

원병목^{1,*}, 이랜반담¹, 박공석¹, 황철호¹, 한수덕¹, 김인우², 권용범², 설승권², 조창식², 제정호^{2,*},
Y.Hwu³, W.-L.Tsai³, 그리고 P.Ruterana⁴

(¹LG.Philips Displays Device 연구소, ²포항공대 신소재공학과, ³Institute of Physics, Academia Sinica, ⁴ISMRA, CNRS,
*bmw@lgphilips-displays.com, *jhje@postech.ac.kr)

미국 진공학회지(JVST-B)에 제출한 내용을 발췌한 것임
(2003년 9/10월호 게재 예정).

I. 요약

우리는 연-X-선 흡수 분광법(soft-X-ray Absorption Spectroscopy ; XAS)을 사용하여 실제 산화물 음극 전자 방출 물질 표면의 화학 구조에 대해 연구하였다. 바륨 3d 흡수단의 고-에너지 분해 스펙트럼은 활성화 과정(온도와 전압 인가) 후에 산화물 음극 표면에서 수십 나노미터 깊이 아래까지 바륨 함량이 현저히 증가한다는 것을 보여 주었다. 바륨과 산소의 XAS 데이터를 비교해보면 표면에서 과잉 바륨이 형성되는 것을 확실히 입증하고 있다. 게다가 우리는 표면에서의 과잉 바륨의 증가가 활성화 과정에서 열에너지에 의한 것이 아니라 인가된 전압에 의한 것임을 밝혀냈다. 이 결과로 우리는 표면의 과잉 바륨 형성 전체 과정을 규명하고 활성화 동안 표면의 바륨 증가가 분말 입자로부터 니켈 계면으로의 바륨 이온의 전해 이동 속도에 의해 제어된다는 것을 제안한다. 우리는 또한 표면 바륨 증가가 전해 이동에 의한 분말 입자 내의 바륨의 고갈에서 비롯되는 것으로 추정한다.

II. 서론

산화물로부터 전자 방출이 처음 발견된 것은 약 100년 전이다.^[1] 그러나 아직도 산화물 음극은 음극선관에 있어서 매우 매력적인 전자 방출원이다. 이와 같은 성공의 원인은 무엇보다 산화물 음극의 낮은 제조 원가와 낮은 일함수에 있다.^[2] 산화물 음극에 대한 물리적, 화학적 고찰들이 1950년대와 1960년대 Hermann & Wagener^[3], Rittner^[4], 그리고 Zalm^[5] 등에 의해 이루어졌지만 여전히 상세한 메커니즘과 동적인 세세한 부분들은 분명하지 않다.

현대적인 산화물 음극은 일반적으로 50-100 마이크로 두께의 다공성 바륨-스트론튬(-칼슘) 전자 방출 산화물이 니켈 기체 금속 위에 스프레이 코팅된 것이며, 기체 금속 내에는 미량의 마그네슘, 실리콘, 알루미늄, 텅스텐 같은 환원 물질이 함유되어 있다. 최근에는 전기전도도를 향상시키기 위해 적절한 소량의 물질이 첨가되기도 한다.^[6-9] 이러한 음극의 유효한 동작은 전자를 방출하도록 하는 코팅층의 활성화에 달려있다.

음극선관에서 사용되는 산화물 음극 전자 방출 물질의 표면에 존재하는 과잉 바륨은 산화물 음극의 낮은 일함수 표면을 형성하는데 있어서 매우 중요하다. 또 다른 추론으로는, Zalm에 의해 제기된 바와 같이^[6], 바륨 이온의 흡착에 의해 에너지 밴드의 구부러짐이 있어 이것이 표면 전자와 균형을 이룬다는 모델이 있다. 그러나, 어쨌든 문헌에서 일반적으로 받아들여지고 있음에도 불구하고^[2-5], 표면에서 과잉 바륨이 형성되어 있다는 실험적 증거가 거의 없었다.

우리는 고 해상도 연-X-선 흡수 분광법(XAS)을 사용하여 실제 산화물 음극 전자 방출 물질의 화학 구조에 대해 연구하였다. 가령, 오제이 전자 분광법(Auger Electron Spectroscopy ; AES), 주사 저 에너지 전자 탐침법(Scanning Low Energy Electron Probe ; SLEEP), X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS), 또는 이온 산란 분광법(Ion Scattering Spectroscopy ; ISS) 같은,^[10-13] 다른 표면 분석 기법들과 비교해 볼 때, XAS의 장점은 얻어진 화학적 정보가 극표면으로부터 온 것만이 아니라 약 30 나노미터 깊이에서도 온다는 것이다.^[14] 검출된 신호의 강도는 깊이에 대해 지수적으로 증가하기 때문에 극표면의 오염에 의한 오류는 전체 깊이 정보에 묻혀 제거될 수 있다. 그러므로 XAS 기법은 기존의 다른 표면 분석 기법들에서 일반적으로 문제가 되고 있는 표면 오염에 의한 오류를 제거하는 것이 가능할 뿐만 아니라 분석을 위해 이상적인(초고진공 내에서 박막으로 형성한) 시료를 준비해야 하는 기존의 표면 분석 기법들과 달리 실제 다공성의 산화물 음극을 분석할 수 있는 장점이 있다.

III. 실험 방법

우리가 이번 연구에서 채용한 실제 산화물 음극의 원재료는 대표적으로 사용되는 아래 두 종류의 알칼리토류 탄산염이다.

① 이원계 : $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CO_3$

② 삼원계 : $Ba_{0.45}Sr_{0.45}Ca_{0.1}CO_3$

여기서, 숫자는 몰비율을 의미한다. 이원계 탄산염 또는 삼원계 탄산염의 적절한 혼탁액을 사용하여 코팅 두께가 약 70 ± 10 마이크로가 되도록 스프레이 코팅을 하여 산화물 음극을 준비하였다. 이 때 니켈 기체 금속은 (텅스텐, 마그네슘, 알루미늄) 또는 (마그네슘, 실리콘)의 조합으로 구성된 환원 물질을 함유한 것을 각각 사용하였다. 이후 음극으로 조립되어 전자총과 음극선관으로 제작된 후 활성화 과정을 실시하였다. 활성화는 음극을 절대온도 1300도까지 약 60분 정도 가열하여 실시하였으며, 활성화 동안에 전자총의 Grid 1은 95볼트까지, Grid 2는 280볼트까지 음극에 대하여 양의 전압을 인가하였다. 음극에서 끌어낸 최대 전류는 25밀리암페어였다.

ex-situ XAS 실험을 위해서 우리는 음극선관 내에서 활성화 후의 산화물 음극 전자 방출 물질을 니켈 기체 금속과 함께 전자총으로부터 분리하였으며 이것을 가속기 빔라인과 연결된 초고진공 챔버로 옮겼다. 이 때 산화물 음극은 음극선관의 진공을 파괴한 후 초고진공 챔버로 옮기는 동안 적어도 수 분 정도 공기 중에 노출되었다. 이 시간이 매우 짧았음에도 불구하고, 우리는 다공성의 산화물 음극 물질 표면이 이미 오염되었을 것으로 생각한다. 따라서 이러한 시료에 대해서는 기존의 표면 분석 기법들을 사용할 수가 없다.

XAS 측정은 Synchrotron Radiation Research Center (SRRC, 대만) 20A 빔라인에서 실시하였으며, 고-에너지 분해 광자(110에서 1,500 전자볼트까지)가 6미터 고 에너지 구형 격자 모노크로미터에 의해 공급되었다. 이 기술로는 바륨 3d 흡수 스펙트럼의 매우 세밀한 부분까지 분해하는 것이 가능하다. 실험에서는 XAS 측정을 위해 특별히 설계된 시료 지지대를 설치하였으며 시료 위치는 최적의 전자 신호를 얻을 수 있도록 잘 조작하였다. 그리고 *in-situ* XAS 위해, 필요할 경우 시료를 가열할 수 있도록 특별한 히터를 설치하였다.

시료는 잘 접지하여 하전 효과에 의해 발생하는 잡음을 억제하였다. 광자 흐름과 에너지 해상도를 절충하기 위해 이 측정에서 100 마이크로 슬릿을 선택하였다. XAS 스펙트럼은 전체 전자 산출 방식으로 측정되었으며 이것은 시료의 매우 깊은 정보까지 제공한다. 우리는 또한 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy; TEM)과 에너지 분산 분광법(Energy Dispersive Spectrometry; EDS) 측정을 실시하여 활성화 후의 음극 표면에서 바륨과 스트론튬 원소를 조사하였다.

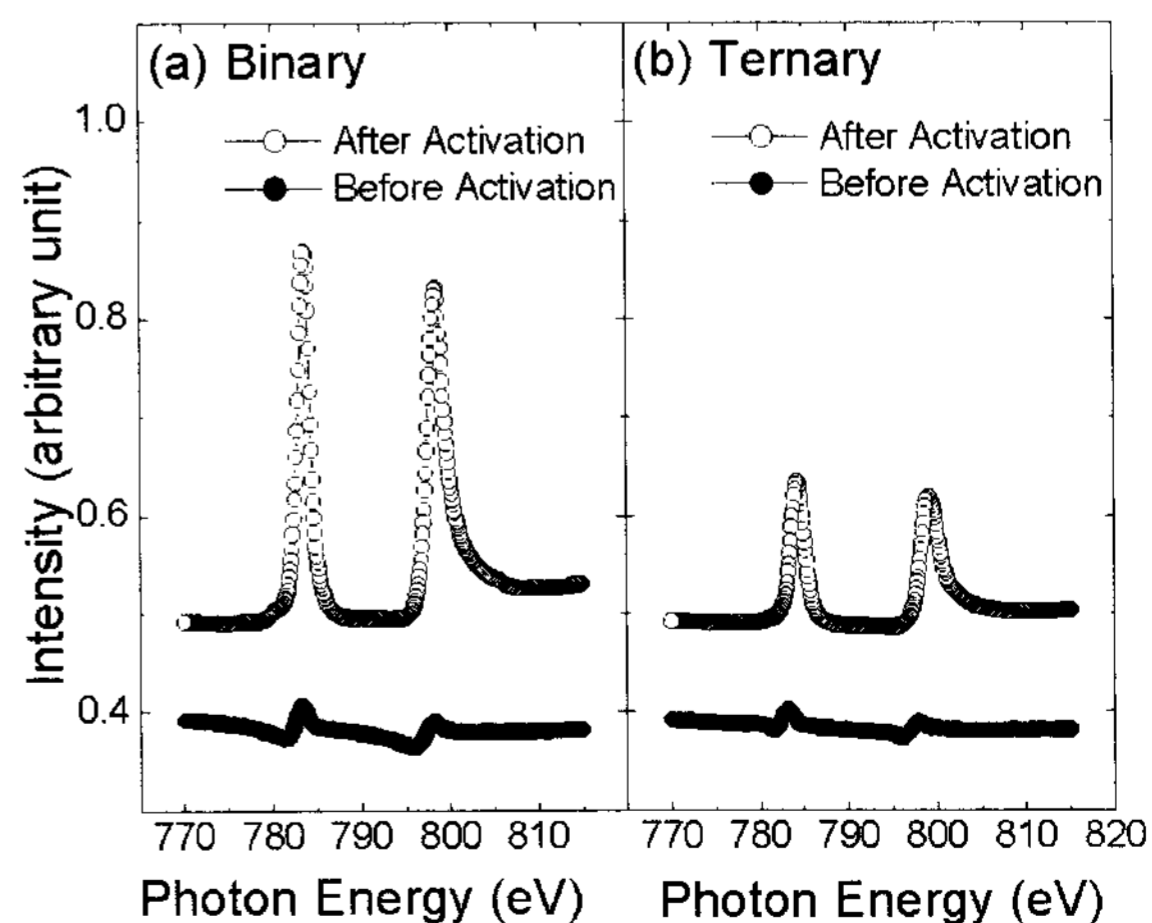
TEM 측정은 전계 방출 전자총과 Oxford 모델 6498 X-선

검출기를 장착한 JEOL 2010F을 사용하여 ISMRA/CNRS (프랑스, CAEN)에서 실시하였다.

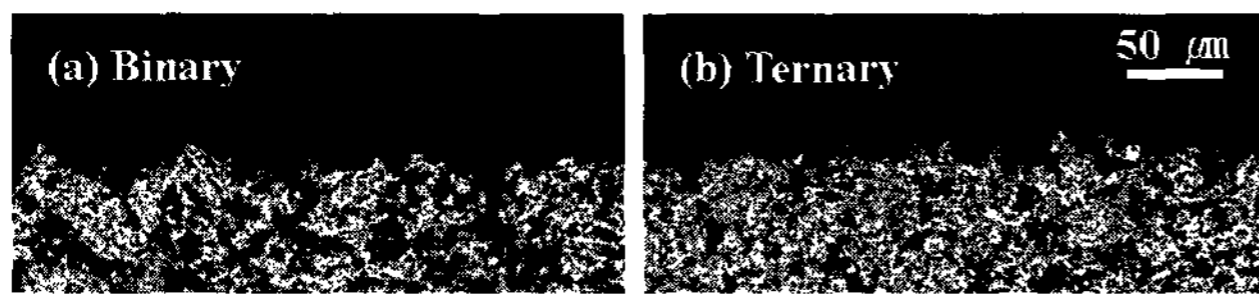
IV. 결과 및 논의

먼저 우리는 산화물 음극의 바륨 3d 스펙트럼에 대해 논의하고자 한다. [그림 1(a)]에서, 두 개의 X-선 흡수 스펙트럼이 보인다. 아래(닫힌 원)와 위(열린 원) 곡선은 니켈(텅스텐, 마그네슘, 알루미늄) 기체 금속 위의 이원계 산화물로부터 활성화 전후의 바륨 3d 스펙트럼이다. 흥미롭게도, 바륨 흡수는 활성화 이후 상당히 증가되어 있다. 연-X-선 흡수 스펙트럼은 대부분 맨 위로부터 약 30 나노미터 깊이에 대한 것이기 때문에 측정된 바륨 함량의 현저한 증가가 활성화 동안 상층부 표면으로부터 약 30 나노미터 깊이에 이르러 있다는 것을 주목할 수 있다. 이와 유사한 결과가 삼원계 산화물 음극에서도 얻어진다. [그림 1(b)]에서, 아래(닫힌 원)와 위(열린 원) 곡선은 니켈(텅스텐, 마그네슘, 알루미늄) 기체 금속 위의 삼원계 산화물로부터 측정된 활성화 전후의 연-X-선 바륨 3d 스펙트럼이다. 또 다시 바륨 함량은 활성화 동안 상당히 증가하였다.

우리는 활성화에 의한 바륨 함량의 증가가 삼원계 [그림 1(b)] 보다 이원계 [그림 1(a)]에서 더 크다는 것에 주목한다. 이 결과는 아마도 표면적 영향 때문인 것 같다. [그림 2(a)]와 [그림 2(b)]는 각각 이원계와 삼원계의 단면 주사 전자현미경 사진을 보여준다. 이원계가 삼원계 보다 더 기공이 많으며, 이것은 이원계 밀도(0.81 g/cm^3)가 삼원계 밀도(0.95 g/cm^3) 보다 낮은 것과 일치한다. 이것은 모두 이원계가 삼원계 보다 표면적이 많음을 의미한다. X-선 흡수는 표면으로부터 생성된 모든 전자들을 검출하여 측정하기 때문에, 높은 흡수단 피크가 아마도 많은 표면적으로부터 비롯된 것으로 생각할 수 있다. 이와 유사한 결과가 또한 활성화



[그림 1] Ba 3d X-ray absorption spectra of oxide cathodes on the Ni-W-Mg-Al base metal. (a) binary system and (b) ternary system. The Ba content was significantly increased by activation.

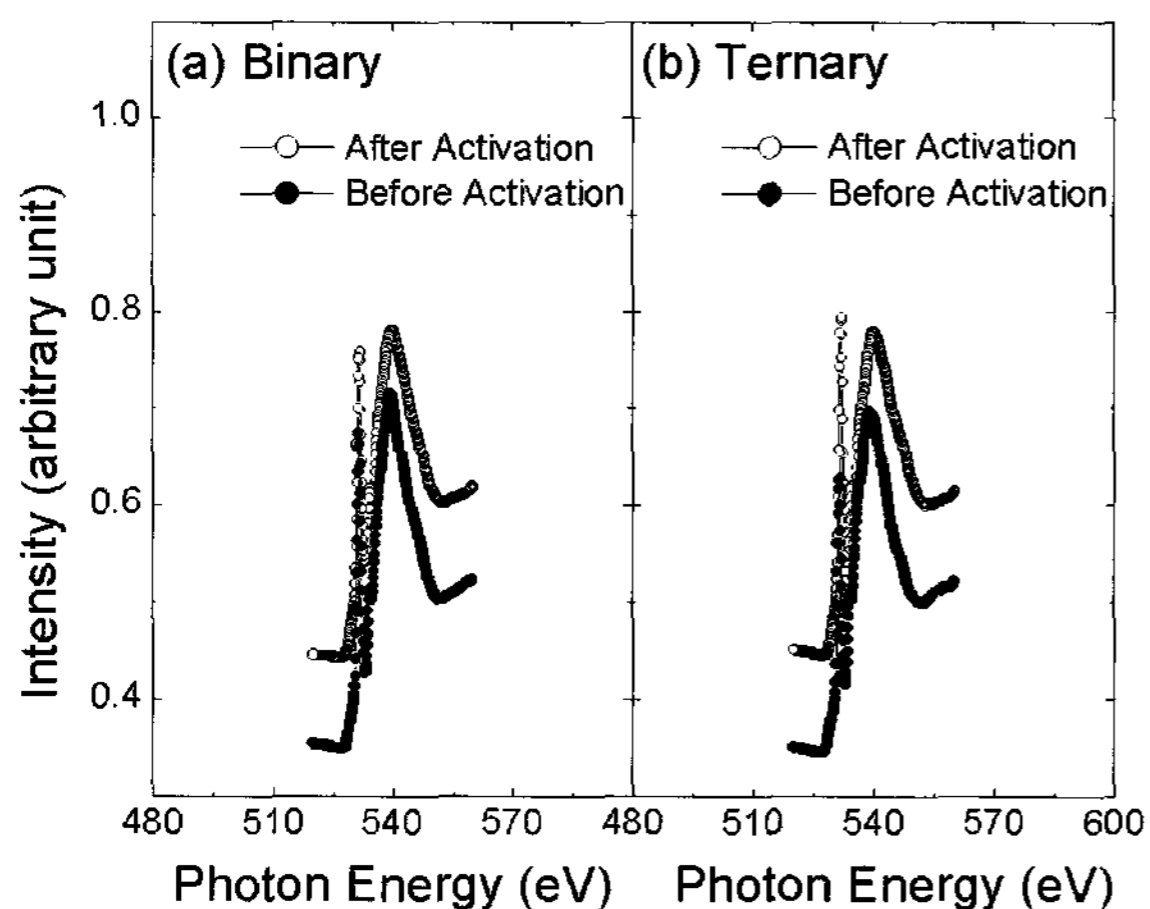


[그림 2] Scanning electron micrographs of (a) binary system and (b) ternary system. The binary system is more porous than the ternary, consistent with the lower density of the binary (0.81 g/cm³) system than that of the ternary (0.95 g/cm³) system.

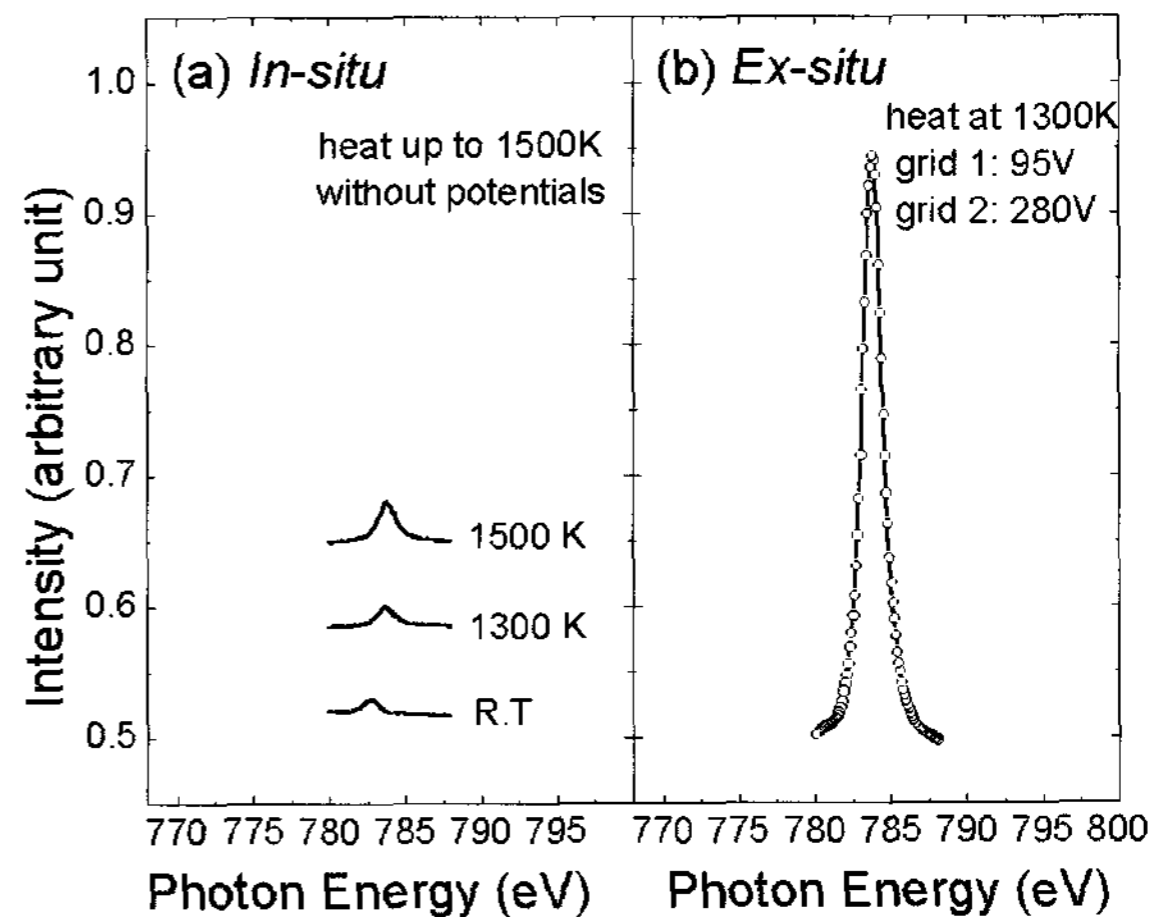
전의 바륨 XAS 측정에서도 관찰된다. [그림 1(a)]와 [그림 1(b)]에서 보여지듯이, 많은 표면적을 가진 이원계의 바륨 함량이 삼원계 함량 보다 많다.

한편, 표면으로부터 약 30 나노미터 깊이 아래까지의 산소 함량은 활성화에 의해 거의 변화되지 않았다. [그림 3(a)]와 [그림 3(b)]는 각각 이원계와 삼원계에서 산소 1s의 연-X선 흡수 스펙트럼을 보여준다. 활성화 과정에 의해 산소 흡수단의 변화가 거의 없는 것은 이원계나 삼원계 모두에서 관찰되었다. 활성화 후의 표면에서 바륨 함량이 현저히 증가한 것과 산소 함량이 거의 변하지 않는 것은, 문헌에서 자주 언급되었던 바와 같이^[2-5], 표면에서의 과잉 바륨의 확실한 증거가 된다.

여기서 흥미롭고 중요한 의문은 ‘어떻게 표면에 바륨이 그렇게 드라마틱하게 증가할 수 있는가’이다. 이러한 의문에 답을 얻기 위해, 우리는 초고진공 챔버 내에서 절대온도 1500도까지 실제 산화물 음극을 어닐링하는 동안 *in-situ* XAS 실험을 수행하였다. 이러한 *in-situ* 실험을 위해, 히터를 장착한 음극을 초고진공 챔버에 설치하였으며 어닐링 동안 전압은 인가하지 않았다. [그림 4(a)]는 전압 없이 이원계 산화물 음극을 어닐링하는 동안 얻어진 바륨 3d 스펙트럼의 일련의 결과를 보여준다. 흥미롭게도 우리는 절대온도



[그림 3] O 1s X-ray absorption spectra of oxide cathodes. (a) binary system and (b) ternary system. No difference in the oxygen absorption was observed by activation process regardless of the binary or ternary system.



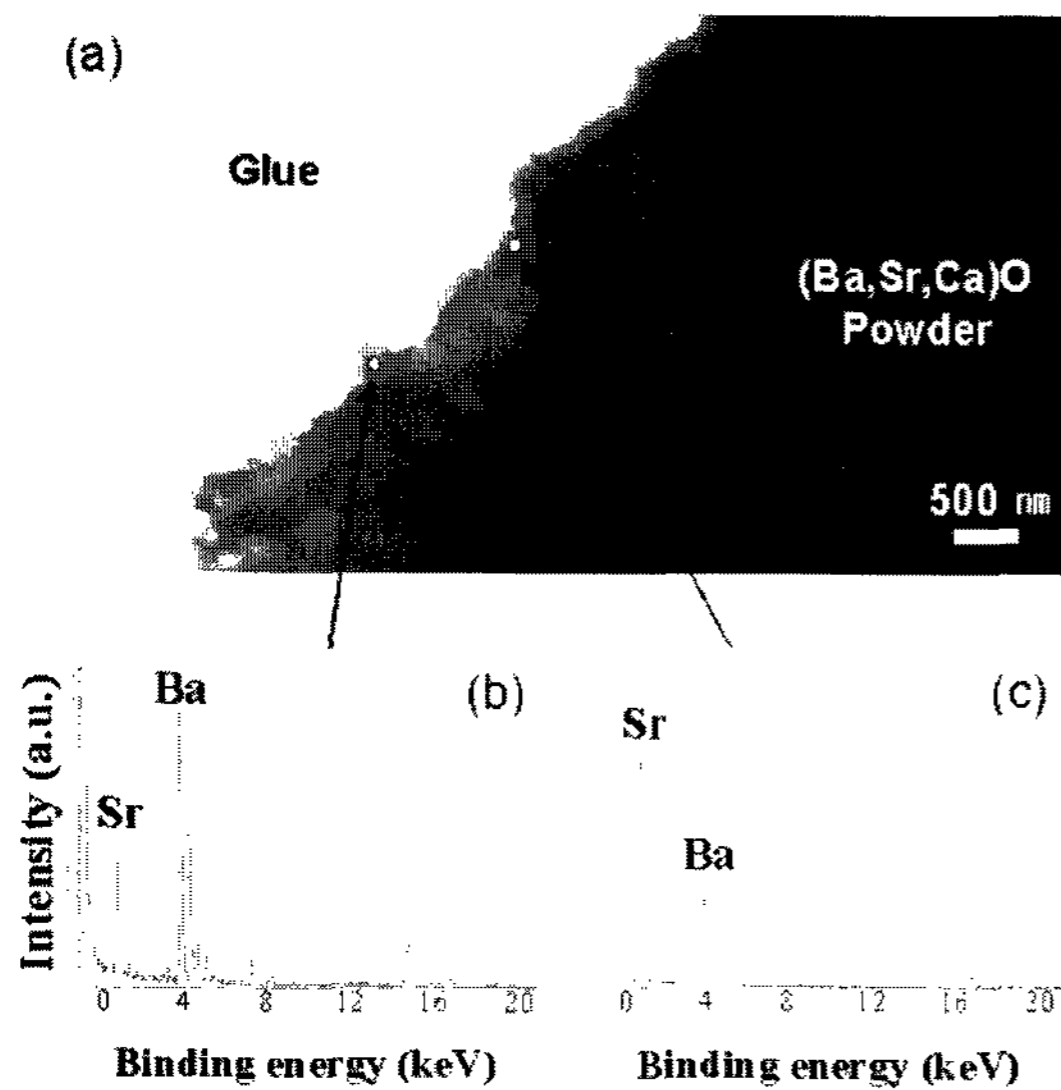
[그림 4] Ba 3d X-ray absorption spectra of oxide cathodes. (a) *in-situ* XAS experiment was carried out while annealing the actual oxide cathode up to 1500 K with no potential in a UHV chamber. The Ba content little changed up to 1300 K. (b) *ex-situ* XAS experiment was carried out after activation at 1300 K with typical potential applied. This *in-situ* and *ex-situ* data indicate that the enrichment of the Ba content on the surface is little driven only by thermal energy, but critically induced by the potential applied during activation.

1300도까지 바륨 함량의 변화가 거의 없다는 것을 발견한다. 심지어 절대온도 1500도의 고온에서도 바륨 함량의 증가는 그리 크지 않다. 이 결과는 [그림 4(b)]에서 전압을 인가하고 절대온도 1300도에서 활성화한 *ex-situ*에서 측정된 표면의 바륨 함량이 현저히 증가하는 것과는 매우 대조적이다. 이것은 표면의 바륨 함량의 현저한 증가가 열 에너지에 의한 것이 아니라 활성화 동안 인가된 전압에 의한 것임을 의미한다.

그러므로 우리는 활성화 과정 동안 표면의 바륨 증가가 분말 입자로부터 계면으로 바륨 이온의 전해 이동에 의해 제어된다는 것을 제안한다. 2.3 볼트 보다 큰 전압 구배에서 바륨 산화물의 분해가 일어난^[15] 생성되는 바륨 양이온은, [그림 6]에 점선 화살표로 표시된 바와 같이, 전압 구배에 의해 계면까지 끌려간다. 잘 알려진 바와 같이, 바륨 이온은 계면에서 환원 물질과 니켈 기체 금속으로부터^[16, 17] 두 개의 전자를 받아 자유 바륨으로 환원한다. 환원 과정은 전해 이동 과정 보다는 빠를 것으로 일반적으로 생각할 수 있다.

이러한 환원 과정에 의해 니켈 계면에서는 자유 바륨이 축적된다. 계면에서의 자유 바륨의 고 농도 때문에 자유 바륨은 상층부 표면으로 이동하며, 상층부 표면에서 바륨 농도가 증가한다. 한편, 전자 방출층에 아무런 전압이 인가되지 않으면, 분말 입자에서 바륨 이온이 형성되는 것과 이들의 계면으로의 이동은 매우 제한된다. 그 결과 [그림 4(a)]에서 보여지는 바와 같이, 전자 방출층의 표면에서 바륨 함량의 증가가 별로 없다.

다른 한편으로, 활성화 동안 스트론튬의 거동이 바륨 거동

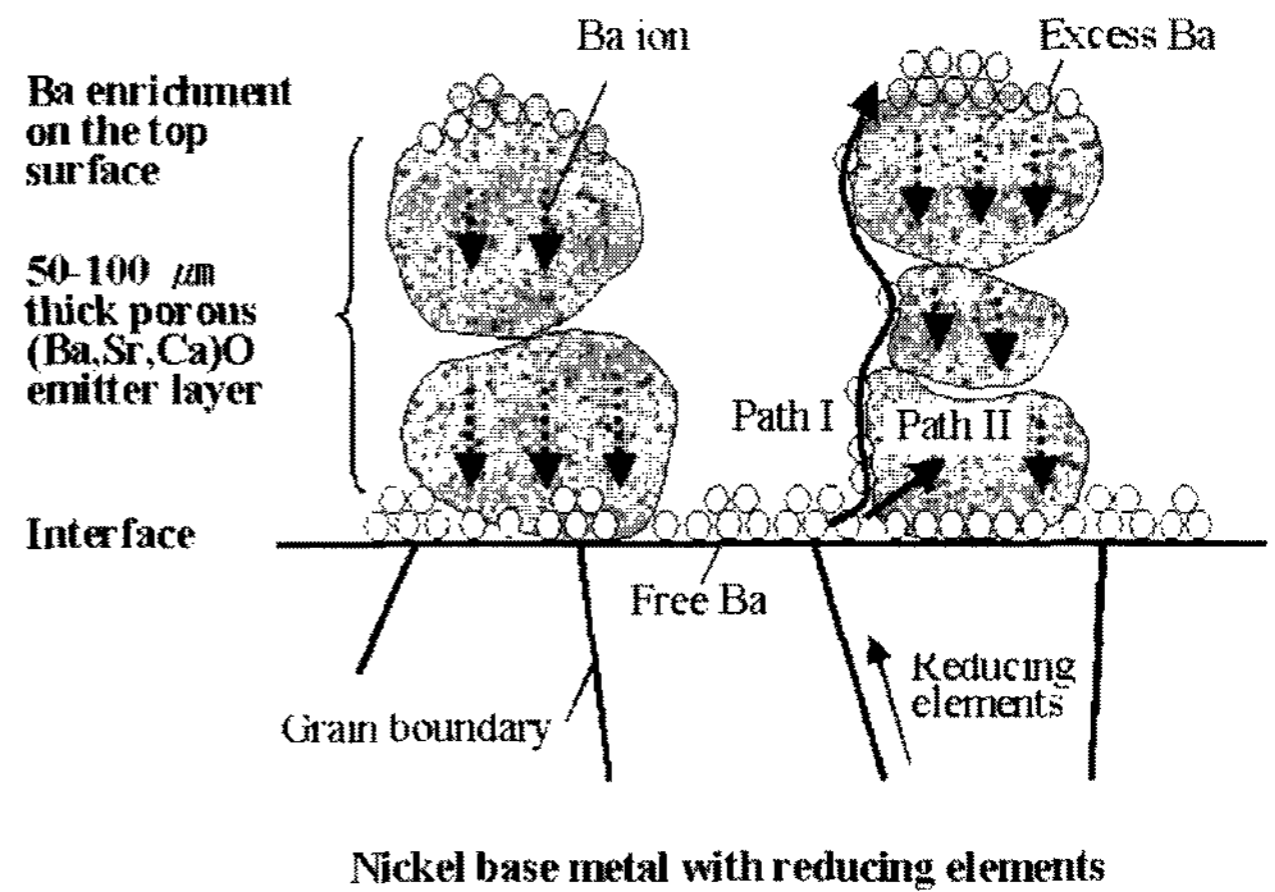


[그림 5] (a) The cross-sectional TEM image of the (Ba, Sr, Ca)O cathode powder after the activation process. (b) and (c) EDS analyses of the cathode top layers measured from two arbitrary points (with a probe size of 20 nm).

과 유사할 것이라고 추측될 수 있다. 스트론튬 흡수 스펙트럼은 우리의 검출 범위를 벗어나는 흡수단을 가지고 있어 측정 불가능하다. 그래서 우리는 [그림 5(b)]와 [그림 5(c)]에서 보여지는 바와 같이, EDS를 사용하여 활성화 후의 음극 상층부 표면에서 화학 성분을 조사하였다. 이것은 [그림 5(a)]의 TEM 단면사진에서 임의의 두 지점(탐침 크기는 20 나노미터)으로부터 측정되었다. 우리는 음극 상층부의 바륨과 스트론튬 사이에서 어떤 특별한 우세함없이 국부적인 농도의 변동이 있음을 관찰하였다. 이 결과는 활성화 동안 스트론튬이 바륨과 유사하게 거동할 것임을 암시하고 있다.

상층부 표면까지 이동하는 자유 바륨은, [그림 6]에서 보여지듯이, 표면 확산(경로 I)^[18] 또는 분말 내부 확산(경로 II)^[20]을 경유한다. 그러나, 자유 바륨이 분말 내부로 들어가 확산하는 것은 (경로 II) 표면 확산 속도 보다 적어도 약 천 배 느리기 때문에 무시할 수 있다.^[18] 우리는 활성화 동안의 표면의 바륨 증가가 i) 전압에 의한 분말 입자로부터 니켈 계면으로의 바륨 이온의 전해 이동, ii) 니켈 계면에서 자유 바륨의 형성, 그리고 iii) 전자 방출층의 상층부 표면까지 산화물 분말의 표면을 따라 자유 바륨이 표면 확산하는 것으로 결론 지을 수 있다.

이러한 논리에서 여전히 하나의 의문이 남는다-‘활성화 동안 전체 바륨의 농도가 한정되어 있다고 한다면, 왜 과잉의 바륨 농도가 표면에서 관찰될까?’ 우리가 추측하기에 이것은 전압에 의해 분말 입자 내에서 바륨이 고갈되면서 발생하는 것 같다. 전압에 의해 바륨 이온이 전해 이동하여 분말 입자 내 바륨 농도가 연속해서 감소하며, 계면에서는 바륨 이온이 쌓이게 된다. 계면에서 형성된 자유 바륨의 고 농도 때문에 그들은, [그림 6]의 경로 I과 같이, 대부분 표면 확



[그림 6] Schematic diagram of the whole process of Ba enrichment on the top surface during activation : i) the electrolytic transport of Ba ions from bulk powder to the interface by the potential, ii) free Ba formation at the interface, and iii) the surface diffusion of free Ba along the surface of oxide powder to the top surface of the emitter layer.

산에 의해 상층부 표면을 향해 이동한다. 여기서 바륨이 분말 입자 내부로 다시 확산하는 것은 표면을 따라 확산하는 것보다 너무 느리기 때문에 무시할 수 있다. 이 모든 작용 후의 전체 과정을 살펴보면 바륨 이온이 분말 입자 내에서 계속 빠져나가며, 계면으로 모이고, 마지막에는 자유 바륨이 상층부에 쌓이게 된다. 따라서, 바륨의 절대량은 분말 입자 내에서는 고갈되며 상층부 표면에서는 증가하는 것이다.

V. 결 론

우리는 연-X-선 흡수 분광법을 사용하여 실제 산화물 음극 전자 방출 물질을 연구하였다. 바륨 3d 흡수단의 고-에너지 분해 스펙트럼은 활성화 과정 이후에 산화물 음극의 표면에서 수십 나노미터 깊이까지 바륨 함량이 상당히 증가함을 보여주었다. 활성화 이후에 표면에서 이러한 바륨 함량의 현저한 증가와 동시에 산소 함량의 변화가 거의 없는 것은 표면에 과잉 바륨이 확실히 존재한다는 증거이다. 게다가, 우리는 표면의 과잉 바륨 형성이 열 에너지에 의한 것이 아니라 활성화 과정 중 인가되는 전압에 의한 것임을 밝혀냈다. 이 결과로 우리는 활성화 동안 표면의 바륨 증가가 분말 입자로부터 계면으로의 바륨 이온의 전해 이동에 의해 제어된다는 것을 제안할 수 있다. 또한 우리는 표면의 바륨 축적이 전해 분해에 의해 분말 입자 내의 바륨이 고갈되면서 발생된다고 추측하고 있다. 결과적으로, 활성화 동안 산화물 음극 최상부 표면의 바륨의 현저한 증가 메커니즘은 다음과 같다. i) 전압에 의한 분말 입자로부터 니켈 계면으로의 바륨 이온의 전해 이동, ii) 니켈 계면에서 자유 바륨의 형성, iii) 자유 바륨의 산화물 분말 표면을 통한 상층부로의 표면 확산, 이러한 경로를 통해 전자 방출층의 상층부 표면에 과잉 바륨이 형성된다.

VI. 감사의 글

본 저자는 특별히 독일 아헨 필립스 연구소의 G. Gärtner 박사와 네델란드 아인트호벤의 연구 동역자인 D. den Engelsen 박사에게 그들의 매우 적극적인 논의와 원고 수정에 대해 감사 드린다. 아울러, 국가지정연구소(NRL)를 통하여 지원해 주신 한국과학기술기획평가원(KISTEP)에 감사드린다.

참 고 문 헌

- [1] A. Wehnelt, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 14, 425 (1904).
- [2] H. Suzuki, in *Advances in Imaging and Electron Physics*, Vol. 105 (Academic Press, 1999).
- [3] G. Hermann and S. Wager, in *The Oxide Coated Cathodes*, Vol. 1 (Chapman & Hall, London, 1951).
- [4] E. S. Rittner, *Philips Res. Rep.*, 8, 184 (1953).
- [5] P. Zalm, in *Advances in Electronics*, Vol. 25 (Academic Press, 1968).
- [6] S. N. B. Hodgson, A. P. Baker, C. J. Goodhand, P. A. M. v. d. Heide, T. Lee, A. K. Ray, and A. N. H. Al-Ajili, *Appl. Surf. Sci.*, 146, 79 (1999).
- [7] N. H. Al-Ajili, A. K. Ray, J. R. Travis, S. N. B. Hodgson, A. P. Baker, and C. J. Goodhand, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron*, 11(6), 489 (2000).
- [8] N. H. Al-Ajili, S. N. B. Hodgson, A. P. Baker, A. K. Ray, J. R. Travis and C. J. Goodhand, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron*, 12(2), 99 (2001).
- [9] N. H. Al-Ajili, A. K. Ray, A. K. Hassan, S. N. B. Hodgson, and C. J. Goodhand, *Materials Letters*, 57(2), 513 (2002).
- [10] Shih and G. A. Haas, *Appl. Surf. Sci.*, 8, 125 (1981).
- [11] G. A. Haas and A. Shih, *Appl. Surf. Sci.*, 8, 145 (1981).
- [12] R. K. Marrian, A. Shih and G. A. Haas, *Appl. Surf. Sci.*, 16, 1 (1983).
- [13] Shih, G. A. Haas, and C. R. K. Marrian, *Appl. Surf. Sci.*, 16, 93 (1983).
- [14] Y. Hwu, Y. D. Yao, N. F. Cheng, C. Y. Tung, and H. M. Lin, *Nanostructured Materials*, 9, 35 (1997).
- [15] D. den Engelsen, *IDW 2002 Technical Digest* (2002), CRT5-1, pp. 627, and *Journal of the SID* (in press).
- [16] G. Gärtner, P. Janiel, and D. Raasch, *Appl. Surf. Sci.*, 201, 35 (2002).
- [17] J. M. Roquais, F. Poret, R. le Doze, P. Dufour, and A. Steinbrunn, *Appl. Surf. Sci.*, 201, 85 (2002).
- [18] R. W. Redington, *Phys. Rev.*, 87, 1066 (1952).

※Comments :

XAS의 기존 표면 분석 방법과의 비교와 다공성의 산화물 음극 표면에서 과잉 바륨을 검출하는데 특별한 장점이 있다는 것과 이 기법의 전망에 대해 SID'03(볼티모어)에서 포스터로 발표한 바 있으며 자세한 내용을 아래에서 참조하기 바란다.

B. M. Weon, G. S. Park, J. H. Je, Y. Hwu, and W.-L. Tsai, *SID International Symposium Digest of Technical Papers (SID'03)*, Baltimore, USA, XXXIV, 308-311, (2003).