

EuCl₃가 첨가된 ZnGa₂O₄ 형광체의 발광 특성



Luminescent Properties of ZnGa₂O₄ phosphor doped with EuCl₃

박용규*, 한정인*, 광민기*, 신경숙*, 주성후*

(Yong-Kuy Park, Jeong-In Han, Min-Gi Kwak, Kyong-Sook Shin, Sung-Hoo Ju)

Abstract

In order to clarify the emission characteristics of ZnGa₂O₄:EuCl₃ whether Eu ions exist as Eu²⁺ or Eu³⁺, the sample was made in Air or Ar at 900~1500 °C. By X-ray diffraction patterns results, it is confirmed that Eu ions exist in the host lattice as Eu₂Ga₂O₁₂. PL spectra consist of the sharp peak at 615 nm and the broad peak at 700 nm. One is due to the emission center of Eu³⁺ and the other is caused by Eu²⁺ ion. Monitored at 615 nm, ZnGa₂O₄:EuCl₃ exhibited peaks of excitation spectrum at 270, 470, 540 nm; monitored at 700 nm, ZnGa₂O₄:EuCl₃ exhibited peak of excitation spectrum at 250 nm. Decay time at 700 nm emission was measured as 20 ms, which is 20 times as long as that at 615 nm emission. The emissions at 615 and 700 nm are due to the direct absorption of excitation energy and the energy transfer of absorption energy from host lattice to Eu²⁺ emission center, respectively.

Key Words(중요용어) : ZnGa₂O₄:Eu, decay time(감쇄 시간), energy transfer(에너지 전이)

1. 서 론

적색 발광 형광체로서 Eu가 첨가된 알칼리 토류 산화물에 관한 연구가 광범위하게 이루어 지고 있다. Brauer¹⁾는 Eu로 활성화된 알칼리 토류(Mg, Ca, Sr, Ba 등) 산화물과 황화물의 발광 스펙트럼에 관한 연구를 통하여 알칼리 토류 산화물에 첨가된 Eu는 Eu³⁺로 전이되고, 알칼리 토류 황화물에 첨가된 Eu는 Eu²⁺로 전이된다고 보고하였다. 그러나 Abe²⁾등은 CaO:Eu의 EL 박막에서 720 nm를 발광 중심으로 갖는 broad한 발광 띠를 관측하였고, 이것을 Eu²⁺의 전이에 의한 발광으로 설명하였다. 또한 Jaffe³⁾등은 CaO에서 Eu²⁺, Eu³⁺의 발광 중심이 공존하는 것으로 설명하고 있으나 발광 스펙트럼을 관측하지는 못하였다. ZnGa₂O₄에 Eu를 첨가한 연구는 Kalhoran이 이온 주입법으로 Eu를 첨가한 형태등이 알려져 있으나 초기 단계이다.⁴⁾

이와같이 Eu이 주입된 형광체의 발광 특성은 알칼리 토류 산화물이나 황화물을 모체로 사용하여 Eu를 첨가한 경우에 대하여 이루어 졌고, 더욱이

산화물계 전계 방출 형광체로 유명시되는 ZnGa₂O₄에 첨가된 Eu의 발광 특성 및 발광 기구에 관한 연구는 미흡한 형편이다.

본 연구에서는 ZnGa₂O₄에 EuCl₃를 첨가하여 ZnGa₂O₄:Eu 적색 발광 형광체를 제작하였다. ZnGa₂O₄에 첨가된 Eu의 결합 구조와 성분비를 조사하였고, ZnGa₂O₄:Eu 형광체의 발광과 여기 스펙트럼 및 감쇄 시간을 측정하였다. 측정된 결과로부터 Eu이 형성하는 발광 중심의 변화를 관측하여 Eu이 형성하는 발광 특성에 관하여 논의하고자 하였다.

2. 실험

ZnO(99.999%)와 Ga₂O₃(99.999%) 분말을 1:1로 혼합한 것에 EuCl₃를 0.5~15 몰% 첨가한 분말을 1 ton/cm²로 가압하여 펠렛을 제작하였다. 제작된 펠렛을 Air과 Ar 분위기에서 700 °C까지는 분당 5 °C씩 올리고 그 이상에서는 2.5 °C씩 올려 900~1500 °C로 10 시간 동안 소성하여 ZnGa₂O₄:Eu 형광체를 제작하였다.

제작된 시료의 결정성을 조사하기 위하여 X-선 회절기(SRA 사의 Model M18 XHF)를 사용하여 회절 무늬를 측정하였다. 사용한 X-선 파장은 1.54

* : 전자부품종합기술연구소 부품연구1팀

접수일자 : 1997년 1월 18일

심사완료 : 1997년 2월 25일

A인 $\text{Cu K}\alpha$ 선이고, 회절각 2θ 는 $20\sim 70^\circ$ 로 하였다. 성분비는 전자 탐침 미량 분석기법(Electron Probe Micro-Analysis:EPMA, NORAN 사의 Voyager)을 이용하여 측정하였다. PL(Photoluminescence) 스펙트럼을 측정하기 위한 여기 광원은 $0\sim 500\text{ W}$ 의 범위에서 조절 가능한 수은등의 빛을 313 nm 의 중심 파장을 가지는 Band Pass 필터로 투과시켜 사용하였다. 발광된 빛은 분광기(JOBIN YVON U1000)를 통하여 나오는 광학적 신호를 광증배관에서 증폭하고 전기적 신호로 변환하여 광계수기로 받아 컴퓨터로 처리하였다. 여기 스펙트럼의 측정은 Edinburgh사의 PLE(Photoluminescence Excitation) 장치를 사용하였으며, 이때의 여기 광원으로는 $0\sim 1000\text{ W}$ 범위에서 조절 가능한 Xe등을 사용하였고, 두 개의 분광기(BENTHAM M300)를 이용하여 여기광의 파장에 따라 발광하는 빛을 분광하였다. 또한 에너지 전이를 조사하기 위하여 발광된 빛의 감쇄 시간을 측정하였다. 이 때 사용된 여기 광원은 감쇄 시간을 $1\ \mu\text{s}$ 까지 조절하여 측정할 수 있는 섬광등(flash lamp)을 사용하였다.

3. 결과 및 토의

그림 1(a)는 JCPDS 카드로부터 그려진 ZnGa_2O_4 의 X-선 회절 무늬이고, 그림 1(b)와 (c)는 각각 EuCl_3 를 10 몰% 첨가하여 Air와 Ar 분위기에서 1200°C 로 10 시간 동안 소성한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체의 X-선 회절 무늬이다. 그림 1(b), (c)에 나타난 X-선 회절 무늬를 그림 1(a)와 비교하면, Air와 Ar 분위기에서 소성된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체는 spinel 구조인 (311), (511)과 (220) 등의 peak를 갖는 ZnGa_2O_4 다결정 고용체로 성장되었음을 알 수 있다. 또한 화살표로 표시한 28.75° , 32.24° , 53.20° 등의 2θ 위치에서 ZnGa_2O_4 의 회절 무늬가 아닌 peak이 관측되었다. 이들 peak은 입방체 구조의 $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 가 (400), (420), (640) 등의 방향으로 성장되어 나타나는 X-선 회절 무늬이다. 이 결과에서 EuCl_3 를 ZnGa_2O_4 에 첨가하여 Air와 Ar 분위기에서 소성할 경우 Eu 이온은 입방체 구조의 $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 로 성장됨을 알 수 있다.

ZnGa_2O_4 가 1 : 2 : 4로 구성될 때 Zn : Ga : O의 원자 조성비는 14.3 : 28.6 : 57.1이다. 반면 Air와 Ar 분위기에서 소성된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (10 몰%) 형광체에 대하여 전자 탐침 미량 분석기법을 이용하여 측정한 Zn : Ga : O : Eu의 조성비는 $12.1 \pm$

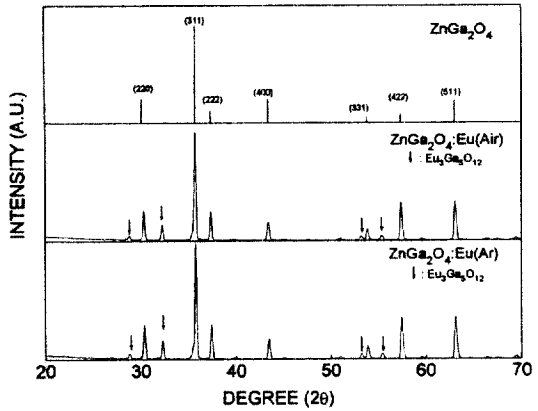


그림 1. 소성 분위기에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체의 X-선 회절 무늬 : (a) JCPDS 카드, (b) Air, (c) Ar.

Fig. 1. X-Ray diffraction patterns of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor with sintering atmosphere : (a) JCPDS card, (b) Air, (c) Ar.

$0.5 : 28.8 \pm 0.5 : 57.4 \pm 1.0 : 1.64 \pm 0.02$ 이다. Air 및 Ar 분위기에서 제작된 시료의 원자 조성비를 이론적인 원자의 조성비와 비교하면 Zn와 Ga 원자의 양은 오차의 범위에서 일치하나, Zn 원자의 양은 감소함을 알 수 있다. 또한 측정된 Zn 원자와 Eu 원자의 양을 더하면 ZnGa_2O_4 의 이론적 조성비와 Zn 함량이 거의 일치됨을 알 수 있다. 따라서 X-선 회절 무늬와 원자 조성비의 분석결과로부터 첨가된 Eu는 Zn를 대체하여 들어가 주위의 Ga 이나 O와 결합하여 새로운 화합물인 $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 가 형성되는 것으로 설명된다.

그림 2는 EuCl_3 를 10 몰% 첨가하여 Air와 Ar 분위기에서 1200°C 로 10 시간 동안 소성한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체의 PL 스펙트럼이다. Air와 Ar 분위기에서 소성된 시료의 PL 스펙트럼은 615 nm 의 sharp한 peak와 700 nm 근방의 broad한 peak를 가지는 유사한 형태를 나타낸다. 반면 PL 세기는 Ar 분위기에서 소성된 경우보다 Air 분위기에서 소성된 경우에 강하게 나타난다. 고체에서 Eu^{2+} 와 Eu^{3+} 의 발광 중심에 의한 발광은 광학 스펙트럼으로 설명된다. Eu^{3+} 의 발광 중심을 가지는 경우 $4f^6$ 의 가전자가 $5s^2 5p^6$ 의 전자 구름에 의해서 차단되기 때문에 electron-phonon의 상호 작용에 의한 영향을 거의 받지 않는다. 따라서 Eu^{2+} 의 에너지 준위는 결정 모체에 의한 영향을 거의 받지 않게 되어 $4f^6$ 전이는 sharp한 선 스펙트럼을 나타낸다.^[5] ZnGa_2O_4 에 첨가된 Eu는 Zn 자리를 대체하여 새로

은 화합물인 $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 를 형성하므로 3+인 이온 상태를 가진다. 따라서 Eu^{3+} 의 발광 중심에 의한 에너지 준위를 형성하여 발광을 하게 된다. Eu^{3+} 의 발광 중심에 의한 에너지 준위의 천이는 ${}^5\text{D}_i(i=0,1, \dots, 4) \rightarrow {}^7\text{F}_j(j=0,1, \dots, 6)$ 등이 가능하고, 이 중에서 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 의 천이에 의한 발광이 615 nm 주위의 sharp한 peak을 나타낸다. Eu^{3+} 의 발광 중심을 가지는 경우는 5d의 상태로 여기되어 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 의 천이가 가능하고, 5d의 가전자기 $5s^25p^6$ 의 전자 구름 외곽에 위치하기 때문에 electron-phonon의 상호 작용에 의한 영향을 받는다. 따라서 여기 상태의 에너지 준위는 모체의 결정장에 영향을 받아 결정된다. 또한 모체와의 상호 작용에 의하여 발광의 peak가 broad한 형태를 형성한다.⁵⁾ 따라서 615 nm 주위의 sharp한 peak는 ZnGa_2O_4 모체에 의한 결정장의 영향을 받지 않는 Eu^{3+} 발광 중심에 의한 발광이고, 700 nm 주위에 관측된 broad한 peak는 Eu이 2+인 발광 중심을 형성하여 나타나는 peak임을 알 수 있다. 이 결과로부터 ZnGa_2O_4 에 첨가된 Eu는 2+와 3+ 상태의 발광 중심이 형성하게 되어 두 가지의 이온 상태가 공존함을 알 수 있다.

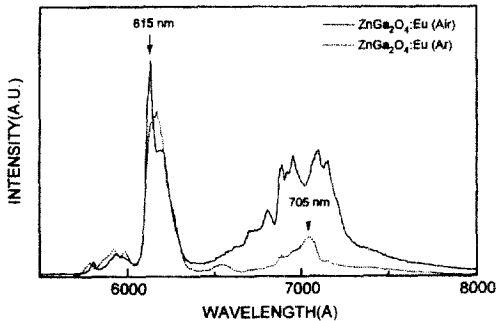


그림 2. Air와 Ar 분위기에서 소성된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체의 PL 스펙트럼 (1200 °C, 10 hr).

Fig. 2. PL spectra of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor sintered in Air and Ar atmosphere. (1200 °C, 10 hr).

그림 3 (a), (b)는 1200 °C로 Air 분위기에서 소성한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (10 mol%) 형광체의 PLE 스펙트럼이다. 그림 3 (a)는 615 nm의 발광 peak에 대한 여기 스펙트럼을 나타낸 것이고, 그림 3 (b)는 700 nm의 발광 peak에 대한 여기 스펙트럼이다. 그림 3 (a)에서 여기 스펙트럼의 peak는 270, 470, 540 nm의 peak이 관측되었다. 이들의 peak는 Eu^{3+} 이온이 형성하는 에너지 준위의 직접적인 흡수에 의한 것

이다. 615 nm 발광에 대하여 관측된 여기 스펙트럼의 peak가 Eu^{3+} 이온의 발광 중심이 형성하는 에너지 준위에 의한 것이므로 615 nm 발광은 Eu^{3+} 이온에 의한 peak임을 알 수 있다. 그림 3 (b)의 여기 스펙트럼 peak는 250 nm에서 관측되었다. 이는 Eu^{2+} 이온에 의한 615 nm 발광의 peak와는 다른 형태의 여기 에너지원을 가지고 있음을 의미하는 것으로 700 nm 부근의 발광은 Eu^{3+} 이온에 의한 발광이 아님을 알 수 있다. 또한 ZnGa_2O_4 모체의 에너지 띠 간격인 4.4 eV보다 크고, 615 nm 발광의 여기 에너지보다 큰 에너지를 가지고 있다. 따라서 700 nm 부근의 broad한 발광을 일으키는 에너지 원인 250 nm에 해당하는 에너지는 ZnGa_2O_4 모체가 형성하는 결합 준위에서 비발광성 에너지로 Eu^{2+} 이온의 발광 중심에 전이되어, Eu^{2+} 이온이 형성하는 발광 중심에 의한 발광으로 700 nm 근방의 peak를 보인다. 그러므로 700 nm의 발광은 모체의 영향을 받는 Eu^{2+} 이온에 기인하는 발광이다.

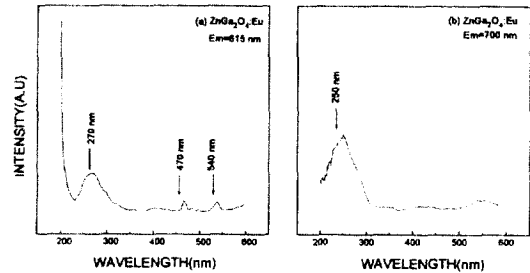


그림 3. Air 분위기에서 소성된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체의 615 nm, (a),와 700 nm, (b),에서 측정된 PLE 스펙트럼.

Fig. 3. PLE spectra monitored at 615 nm, (a), and 700 nm, (b), of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor sintered in air atmosphere.

700 nm 근처의 broad한 발광이 ZnGa_2O_4 모체의 준위로 부터 에너지가 전이되어 나타나는 발광임을 확인하기 위하여 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (10 mol%) 형광체의 615와 700 nm 발광에 대한 발광 감쇄 시간 (decay time)을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그림 4(a)에서 615 nm에 대한 발광 감쇄 시간은 약 1 ms로 발광하기 시작한후 매우 빠른 감소를 나타낸다. 반면 그림 4(b)에서 700 nm에 대한 발광 감쇄 시간은 약 20 ms로 발광하기 시작하여 서서히 감소하는 경향을 보이고, 615 nm의 발광과 비교하면

매우 긴 감쇄 시간을 나타낸다. 이 결과로부터 Eu^{3+} 발광 중심에 의하여 발광하는 615 nm의 peak는 모체의 영향을 받지 않고 여기 광원에 의하여 직접 여기되어 발광 하므로 발광 감쇄 시간이 짧다. 반면 700 nm의 발광은 모체의 에너지 준위에 흡수된 여기 에너지가 Eu^{2+} 의 발광 중심에 전이되어 나타나는 발광이므로 감쇄 시간이 매우 긴 것으로 설명 할 수 있다.

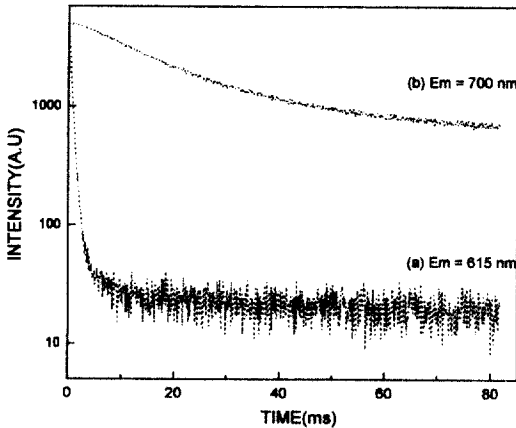


그림 4. Air 분위기에서 소성된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체의 615 nm, (a),와 700 nm, (b),에서 측정된 감쇄 시간.

Fig. 4. Decay time monitored at 615 nm, (a), and 700 nm, (b), of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor sintered in air atmosphere.

그림 5는 ZnGa_2O_4 에 첨가된 Eu 의 함량 변화에 따른 Eu^{3+} 이온에 의한 발광의 상대적 세기를 비교하기 위하여 550-650 nm의 범위에서 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 0.5 몰%의 Eu 이 첨가된 경우는 약한 615 nm 근처의 발광만을 나타낸다. 1 몰%를 첨가할 경우에는 615 nm의 발광이 증가하고 10 몰%를 첨가할 경우에 최대의 PL 발광 세기를 나타내며, 15 몰%를 첨가할 경우 peak 세기는 다시 감소하는 경향을 보인다. 첨가된 Eu 의 농도가 10 몰%로 증가함에 따라 발광 세기가 증가하는 것은 활성제로 작용하는 Eu 의 농도가 증가함에 따라 발광 천이 확률이 증가하게 되어 나타나는 현상이다. 그러나 Eu 가 15 몰%로 증가함에 따라 발광 세기가 감소하는 것은 활성제의 농도가 더욱 증가하면 여기 에너지는 하나의 활성체 이온으로부터 다른 활성체 이온으로 이동하게 되어 발광을 저해하는 것으로 설명된다. 이러한 현상을

'concentration quenching'이라고 한다.⁶⁾

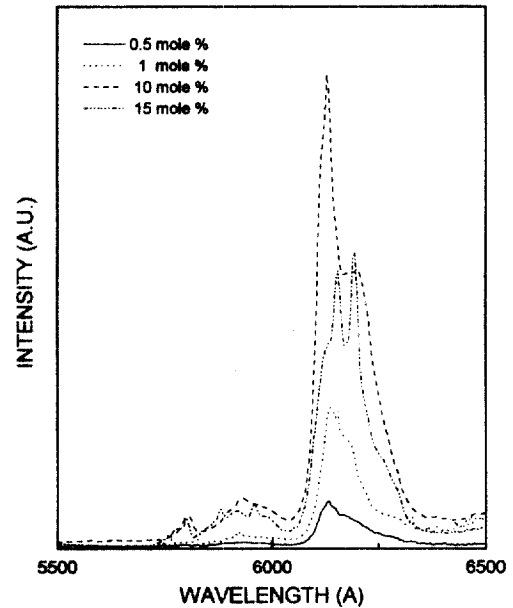


그림 5. Air 분위기에서 소성된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체의 Eu 농도에 따른 PL 스펙트럼.

Fig. 5. PL spectra with Eu concentration of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor sintered in air atmosphere.

그림 6은 Air 분위기에서 소성된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체의 소성 온도에 따른 PL 스펙트럼이다. 900 °C에서 소성할 경우는 ZnGa_2O_4 의 고용체가 형성되지 않아 약한 발광이 관측된다. 소성 온도가 증가함에 따라 615 nm 발광 peak와 약한 700 nm 발광 peak가 나타나기 시작하여 1200 °C에서 소성한 경우 615와 700 nm 근처의 발광이 증가하게 되어 최대의 발광 세기를 보이고, 그 이상의 온도 (>1300 °C)에서 소성할 경우는 오히려 발광 세기가 감소한다. 그러나 700 nm 근처의 발광은 소성 온도가 증가함에 따라 상대적인 세기가 615 nm의 발광 세기와 비교할 때 점차 증가하여 1400 °C에서는 615 nm peak보다 증가된 세기의 발광을 나타낸다. 따라서 발광 세기는 1200 °C에서 소성한 경우에 최대를 나타내고, 1200 °C 이하의 온도에서는 첨가된 Eu 가 Eu^{3+} 의 발광 중심을 주로 형성하고, 소성 온도가 증가함에 따라 Eu^{2+} 의 발광 중심을 형성하는 확률이 증가함을 알 수 있다. 소성 온도가 증가함에 따라 Eu 의 상대적인 발광 세기가

강해지는 것은 Eu^{3+} 로 부터 Eu^{2+} 로 이온 상태가 전환되는 것으로 설명된다.⁷⁾

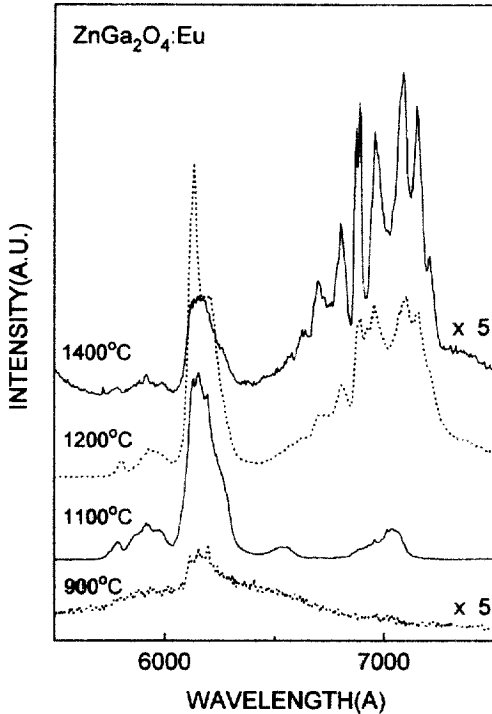


그림 6. Air 분위기에서 소성된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체의 소성 온도에 따른 PL 스펙트럼.

Fig. 6. PL spectra at various sintering temperature of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor sintered in air atmosphere.

4. 결 론

ZnO 와 Ga_2O_3 powder를 1:1의 비율로 혼합하고 Eu 를 첨가하여 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 적색 발광 형광체를 제작하였다. X 선 회절 무늬를 측정하여 제작된 시료가 ZnGa_2O_4 고용체로 형성 되었음을 확인하였고, 첨가한 Eu 은 Zn 자리를 대치하여 $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 로 성장함을 알 수 있다. PL 스펙트럼에서 측정된

615 nm의 sharp한 peak는 첨가된 Eu 가 $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 로 성장하여 Eu^{3+} 이온이 발광 중심을 형성하여 나타나는 것이고, 700 nm의 broad한 peak는 Eu^{2+} 이온의 발광 중심에 의하여 발광하는 peak이다. 여기 스펙트럼은 615 nm의 발광 peak에 대하여 270 nm peak을 가지고, 700 nm의 발광 peak에 대하여 250 nm peak를 가진다. 또한 700 nm 발광에 대한 감쇄 시간은 20 ms 정도로 매우 길게 관측되었다. 이 결과로 부터 700 nm 발광은 모체로 부터 흡수된 에너지가 Eu^{2+} 이온의 에너지 준위로 전이되어 나타나는 발광임을 확인할 수 있었다. Eu 의 첨가량에 따른 PL의 발광 세기는 10 몰%를 첨가한 경우에 최대를 나타낸다. 소성 온도에 따라서는 1200°C에서 최대의 PL 발광 세기를 나타내며, 소성 온도가 증가함에 따라 Eu^{3+} 이온에 의한 발광보다 Eu^{2+} 에 의한 발광이 상대적으로 증가됨을 알 수 있다.

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

Reference

1. P. Brauer, Z. Natureforsch., 6a, 561-2(1951) [in German].
2. Y. Abe, K. Onisawa, Y. A. One, and M. Hanazono, Jpn. J. Appl. Phys., 29, 305(1990).
3. P. M. Jaffe and E. Banks, J. Electrochem. Soc., 102, 518(1955).
4. N. M. Kalkhoran, W. D. Halverson, G. D. Vakerlis, SID '96 DIGEST, 474(1996).
5. N. Yamashota, J. Electrochem. Soc., 140(3), 840(1993).
6. L. E. Shea, R. K. Datta and J. J. Brown, Jr., J. Electrochem. Soc., 141(7), 1950(1994).
7. S. M. Dhopte, P. L. Muthal and V. K. Kondawar, Journal of Luminescence., 54(3), 95-101(1992).