

논문 19-5-6

# 활성제 첨가에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 발광특성

## Luminescence Characteristics of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphors with the Doped Activator

홍범주<sup>1</sup>, 최형욱<sup>1,a</sup>

(Beom-Joo Hong<sup>1</sup> and Hyung-Wook Choi<sup>1,a</sup>)

### Abstract

The ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Mn, Cr-doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphors were synthesized through conventional solid state reactions. The XRD patterns show that the ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> has a (3 1 1) main peak and a spinel phase. The emission wavelength of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> showed main peak of 420 nm and maximum intensity at the sintering temperature of 1100 °C. In the crystalline ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, the Mn shows green emission (510 nm, <sup>4</sup>T<sub>1</sub>-<sup>6</sup>A<sub>1</sub>) with a quenching concentration of 0.6 mol%, and the Cr shows red emission (705 nm, <sup>4</sup>A<sub>2</sub>-<sup>4</sup>T<sub>2</sub>) with a quenching concentration of 2 mol%. These results indicate that ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphors hold promise for potential applications in field emission display devices with high brightness operating in full color regions.

**Key Words** : ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Phosphor, Solid state reaction, Cathodoluminescence(CL)

### 1. 서론

전계 방출 디스플레이(Field Emission Display, FED)는 최근 들어 CNT 양산기술 개발 등에 힘입어 차세대 평판디스플레이(Flat Panel Display, FPD) 기술의 하나로서 이에 대한 연구와 개발이 활발히 진행 중이다. 이러한 FED에 응용 가능한 기존의 황화물계 형광체는 천연색의 표시 특성이 우수함에도 불구하고 고온, 고진공에서 황 등의 물질을 방출하게 되어 고온, 고진공과 관련된 표시소자의 형광체로 사용할 때 소자의 수명이 단축되는 등의 단점이 있다.

한편 tetrahedral 자리에 Zn<sup>2+</sup> 이온이 위치하고 octahedral 자리에 Ga<sup>3+</sup> 이온이 위치하는 스피넬 구조를 갖는 zincgallate (ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 형광체는 optical 밴드갭이 4.4 eV이고, 고온, 고진공에서의

안정도가 뛰어나며, 적절한 도핑에 의해 우수한 전도도를 낼 수 있다[1-3].

또한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체는 octahedral 자리에 위치한 Ga-O의 천이에 의해 자체적으로 430 nm 파장대의 청색 발광을 나타내는 자체활성 형광체이며[4] Mn의 첨가에 의하여 녹색으로 중심발광파장이 이동한다고 알려져있고[5,6] Cr과 Co의 첨가에 의하여 적색발광특성을 나타낸다고 알려져 있으나[7] 이들의 발광 매커니즘은 부족한 상태이다.

따라서 본 논문에서는 고상법을 이용하여 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체를 제작하였고, 또한 제작된 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체에 MnO<sub>2</sub> 및 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O를 첨가하여 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr 형광체를 각각 제작하여 형광체 제조시 활성제의 첨가량이 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스피넬 상의 형성 및 발광 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

1. 경원대학교 전기정보공학과

(경기도 성남시 수정구 복정동 산 65)

a. Corresponding Author : chw@kyungwon.ac.kr

접수일자 : 2006. 2. 3

1차 심사 : 2006. 3. 27

심사완료 : 2006. 4. 5

### 2. 실험

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체를 제작하기 위하여 ZnO(99.99 %, Aldrich)와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99 %, Aldrich), 파우더를

1:1의 비율 (mole ratio)로 혼합한 후 폴리프로필렌 용기에 에탄올과 ZrO<sub>2</sub> ball을 이용하여 24시간 동안 습식혼합 및 분쇄하였다. 이 혼합물을 100 °C의 건조 오븐을 통하여 완전 건조시키고 결합제와 혼합하여 15 ∅의 금속 molder에 넣고 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 disc모양으로 성형하였다. 성형된 시편은 알루미늄 도가니를 이용하여 상승온도 2 °C/min로 온도 600 °C까지 승온한 후 2시간 동안 유지하고 furnace에서 냉각하는 조건으로 결합제를 제거하였다. 결합제가 제거된 시편은 상승온도 5 °C/min로 소결온도(1000 °C~1400 °C)까지 승온한 후 5시간 동안 유지하고 furnace에서 냉각하는 조건으로 소결하여 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체를 제작하였다. 또한 발광특성의 변화를 고찰하기 위하여 MnO<sub>2</sub>와 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O를 다양한 몰비(mole ratio)로 첨가하여 위와 같은 과정을 통하여 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr 형광체를 각각 제작하였다.

제작된 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 결정구조를 분석하기 위하여 CuKα를 선원으로 사용한 Rigaku사의 x-ray diffractometer(XRD)를 사용하였고, 시편의 형상은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 사용하여 조사하였으며, cathodoluminescence (CL) 측정 장비가 장착된 FEI 사의 environmental scanning electron microscope (ESEM)을 이용하여 300 nm부터 800 nm까지의 발광 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

소결온도에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 XRD 패턴과 CL 특성을 그림 1과 그림 2에 각각 나타내었다. 모든 소결온도(1000 °C~1400 °C)에서 XRD 패턴은 JCPDS에서 보고된 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 특성과 같이 (3 1 1) 주피크를 갖는 것을 알 수 있다. 그리고 소결온도가 증가함에 따라 주 피크인 (3 1 1)의 intensity가 증가하며 1200 °C에서는 1000 °C에서 나타난 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 상보다 X선 산란강도가 매우 강하게 나타나게 되는 것을 확인하였다. 이는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 생성반응이 1200 °C에서 완료된다고 S. Itoh 등이 보고한 바와 일치하며, 또한 1300 °C 이상의 온도에서는 결정성장이 더욱 진행되면서 defect가 생성되어 결정성이 오히려 불량해지는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 1200 °C에서 소결하였을 때 그 이하의 온도에서 소결하였을 때보다 결정성이 좋은 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체가 얻어짐을 알 수 있다[1].

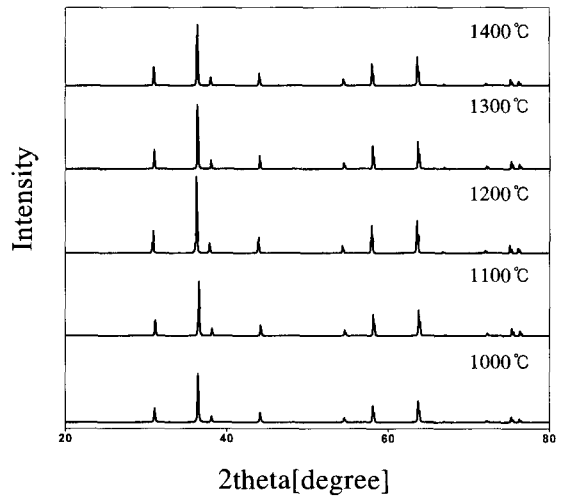


그림 1. 소결온도에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 XRD.  
Fig. 1. XRD patterns of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphors as sintering temp.

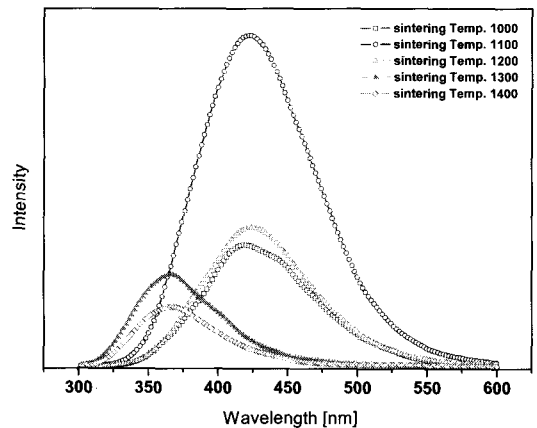


그림 2. 소결온도에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 CL.  
Fig. 2. CL of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphors as sintering temp.

그림 2는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 소결온도에 따른 CL(Cathode Luminescence)특성을 나타낸 그래프이다. 1000 °C~1200 °C의 소결온도에서는 420 nm 정도의 중심 피크를 가지고 있으며, 소결온도가 상승함에 따라 CL 강도가 증가하지만, 1100 °C 이상의 소결온도에서는 CL 강도가 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 1300 °C 이상의 소결온도에서는 중심 발광 파장이 420 nm에서 370 nm로 이동하는 것을

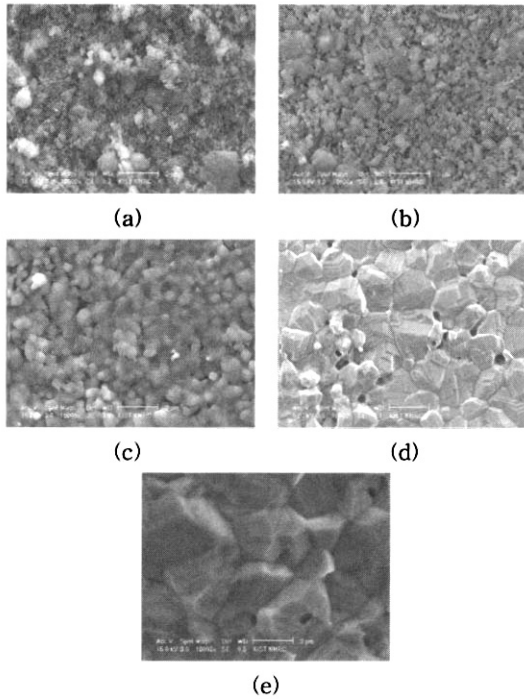


그림 3. 소결온도에 따른  $ZnGa_2O_4$  형광체의 SEM. (a)1000 °C (b)1100 °C (c)1200 °C (d)1300 °C (e)1400 °C

Fig. 3. SEM of  $ZnGa_2O_4$  phosphors as sintering Temp.

관찰 할 수 있다. 이와같이 420 nm에서 370 nm로의 중심 발광 파장의 이동은 고온에서 소결하는 동안 ZnO의 높은 포화 증기압에 의한 손실과 이로 인한 형광체 조성의 변화에 기인한 것으로 1200 °C이상의 온도에서는 ZnO의 손실이 상당한 정도가 되고, 이로 인하여 Zn-deficient(또는 Ga-excess)가 생성되는 것이 원인이라고 할 수 있다[8]. 한편, 그림 1의 XRD 패턴으로부터 1100 °C 까지 소결온도 증가에 따른 CL 강도의 증가는 온도증가에 따른 결정성의 증가가 원인이며, 1200 °C 이상의 소결온도에서 CL 강도의 감소는 고온성장 에 의한 defect와 grain boundary의 비발광 재결합(non-radiative recombination)의 증가가 원인이라고 할 수 있다.

그림 3은  $ZnGa_2O_4$  형광체의 소결온도에 따른 SEM 사진을 나타낸 것이다. 1000 °C에서 결정의 생성이 이루어지기 시작하여 1200 °C에서 결정의 생성이 마무리되며 1300 °C이상의 온도에서는 결

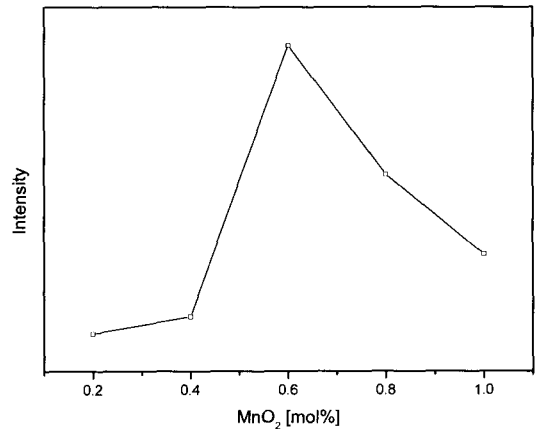
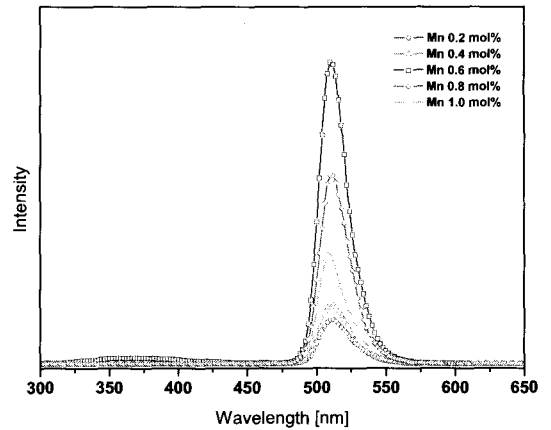


그림 4. Mn의 첨가량에 따른  $ZnGa_2O_4:Mn$  형광체의 CL.

Fig. 4. CL of  $ZnGa_2O_4:Mn$  phosphors as Mn doping rate.

정성장이 더욱 진행되면서 음극선 발광 시 defect로 작용할 수 있는 기공의 크기가 커지게 되는 것을 알 수 있다.

그림 4는 0.2~1 mol%의  $MnO_2$ 를 0.2 mol% 간격으로 차례대로 첨가하고 상승온도 5 °C/min, 소결온도 1100 °C에서 소결하여 제작한  $ZnGa_2O_4:Mn$  형광체의 CL 특성이다.  $MnO_2$ 를 첨가함에 따라 녹색발광을 나타내는 510 nm의 중심 발광 파장을 갖는 새로운 발광밴드가 나타났으며,  $ZnGa_2O_4$  형광체의 중심 발광 파장인 420 nm에서 510 nm로 중심 발광 파장의 이동은  $MnO_2$ 를 첨가함으로 인하여 2가의 Mn이 생성되어 스피넬 구조의 4배위 위치에 존재하게되고 이에 따라  $Mn^{2+}$  이온의 여기 준위인  ${}^4T_1$ 에서 기저 준위인  ${}^6A_1$ 으로 천이하게 됨

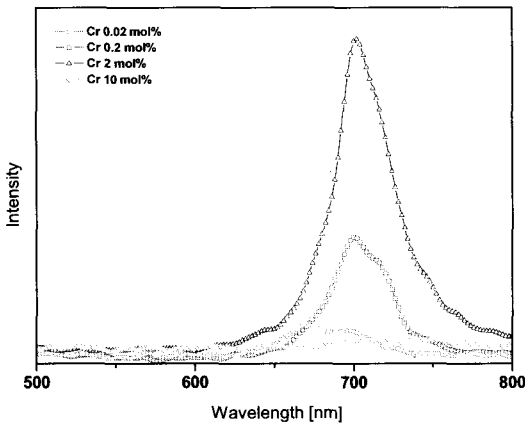


그림 5. Cr의 첨가량에 따른  $ZnGa_2O_4:Cr$  형광체의 CL.

Fig. 5. CL of  $ZnGa_2O_4:Cr$  phosphors as Cr doping rate.

에 기인한다. 또한  $MnO_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라 발광강도는 증가하여 0.6 mol% 첨가 시 최대치를 나타냈고, 그 후는 첨가량의 증가에 따라 발광강도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은  $MnO_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라 활성제의 농도가 높아지고 발광확률이 증가함에 기인한다.

한편 활성제인  $MnO_2$ 를 0.6 mol%를 첨가하였을 경우 발광확률과 바닥상태로의 에너지 천이확률이 균형을 이루어 최대의 발광강도를 나타내었다. 그러나  $MnO_2$ 의 첨가량이 더욱 증가하게 되면 농도 소광현상이 일어남으로 인하여 활성제인 Mn이 더 이상 활성제로서 역할을 하지 못하고 오히려 비발광 중심의 형성이나 킬러로의 변환이 이루어지기 쉽기 때문에 발광강도는 감소하게 된다.

그림 5는  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 활성제로 첨가하여 상승온도 5 °C/min, 소결온도 1100 °C에서 소결하여 제작한  $ZnGa_2O_4:Cr$  형광체의 CL 특성을 나타내었다.  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 첨가함에 따라 적색발광을 나타내는 705 nm의 중심 발광 파장을 갖는 새로운 발광밴드가 나타났으며, 705 nm로 중심 발광 파장의 이동은  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 첨가함으로 인하여 Cr 이온의 여기준위인  $^4A_2$ 에서 기저 준위인  $^4T_2$ 로 천이할 때 나타나는 발광이다[9].

또한 활성제 첨가량의 증가에 따라 발광강도가 증가하였으며 2 mol% 첨가 하였을 때 최대의 발광강도를 나타내었고 활성제의 첨가량이 더욱 증가함에 따라 발광강도가 낮아지는 현상이 발생하

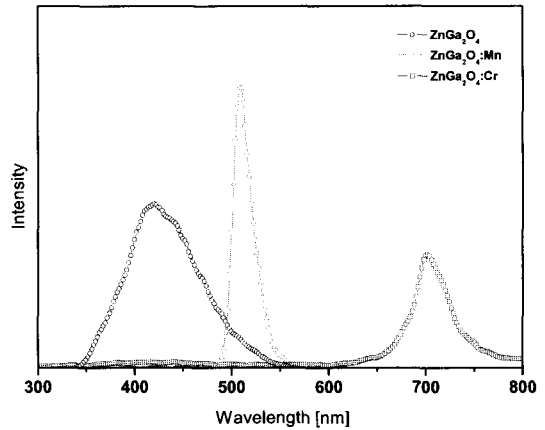


그림 6. 활성제 첨가에 따른  $ZnGa_2O_4$  형광체의 CL.

Fig. 6. CL of  $ZnGa_2O_4$  phosphors as the doped activator.

였다. 이는 전술한 바와 같이 활성제의 과다 첨가에 의한 농도 소광현상으로 설명할 수 있다.

그림 6은 앞서 제작한  $ZnGa_2O_4$  형광체와  $ZnGa_2O_4:Mn$ ,  $ZnGa_2O_4:Cr$  형광체의 CL 특성을 비교하여 나타낸 CL 스펙트럼이다.  $ZnGa_2O_4:Mn$ 은 510 nm의 녹색발광을 나타내는 발광 스펙트럼이 나타남을 알 수 있으며,  $ZnGa_2O_4:Cr$ 은 중심발광스펙트럼이 705 nm로 이동되어 색순도가 우수한 산화물계 형광체를 제작할 수 있었고 또한 단일 형광체 모체에서 활성제에 따라 RGB 3원색의 구현이 가능하였다.

#### 4. 결론

고상반응을 이용하여  $ZnGa_2O_4$  형광체를 제작하였고, 다양한 활성제 첨가를 통하여 발광파장의 변화를 고찰하였고 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1)  $ZnGa_2O_4$  형광체는 모든 소결온도(1000 °C ~ 1400 °C)에서 JCPDS에서 보고된  $ZnGa_2O_4$  형광체의 특성과 같이 (3 1 1) 주피크를 갖는 XRD 피크가 확인 되었다.
- 2) CL 측정을 통하여 1100 °C로 소결할 경우 420 nm의 중심발광 파장과 최대의 발광 세기의 CL 특성을 관찰 할 수 있었다.
- 3)  $MnO_2$ 를 첨가함에 따라 녹색발광을 나타내는 510 nm의 중심발광파장을 갖는 새로운 발광밴

드가 관찰되었으며  $MnO_2$ 를 0.6 mol% 첨가하였을 경우 최대의 발광강도를 나타내었고 그 이상의  $MnO_2$  첨가시 농도소광현상이 발생하였다.

- 4)  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 첨가하였을 경우 705 nm에서  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  천이에 의한 발광이 일어남이 관찰되었고,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 2 mol% 첨가하였을 경우 최대의 발광 강도를 나타내었다.

이로써 단일 형광체 모체에서 활성제의 첨가에 따라 색순도가 우수한 RGB 3원색의 구현이 가능하였으며 앞으로 음극선 발광특성 등이 더 개선되어야 하지만 full color의 FED나 FED를 이용한 백색 면광원 연구 등에 응용이 가능할 것으로 사료된다.

### 참고 문헌

- [1] S. Itho, H. Toki, Y. Sato, K. Morimoto, and T. Kishino, "The  $ZnGa_2O_4$  phosphor for low-voltage blue cathodoluminescence", J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 5, p. 1509, 1991.
- [2] L. E. Shea, R. K. Datta, and J. J. Brown, Jr., "Photoluminescence of  $Mn^{2+}$ -activated  $ZnGa_2O_4$ ", J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 7, p. 1950, 1994.
- [3] I. J. Hsieh, K. T. Chu, C. F. Yu, and M. S. Feng, "Cathodoluminescent characteristics of  $ZnGa_2O_4$  phosphor grown by radio frequency magnetron sputtering", J. Appl. Phys., Vol. 76, No. 6, p. 3735, 1994.
- [4] 김용천, 홍범주, 권상직, 김경환, 최형욱, "ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체 박막의 제작 및 특성", 한국전기전자재료학회 2004추계학술대회논문집, p. 539, 2004.
- [5] H. I. Kang, J. S. Kim, M. Lee, J. H. Bahng, J. C. Choi, H. L. Park, G. C. Kim, T. W. Kim, Y. H. Hwang, S. I. Mho, S. H. Eom, Y. S. Yu, H. J. Song, and W. T. Kim, "Tunable color emission of  $ZnGa_2O_4:Si^{4+}$  phosphors with enhanced brightness due to donor formation", Solid State Commun., Vol. 122, No. 12, p. 633, 2002.
- [6] K. H. Park, H. L. Park, and S. I. Mho, "Compositional dependence of photoluminescence (PL) of  $ZnGa_2O_4:Li^+;Li^+$  ion incorporated as  $LiGa_5O_8$ ,  $LiGaO_2$ , and  $Li_2O$ ", J. Lumin., Vol. 93, No. 3, p. 205, 2001.
- [7] T. Abritta and F. H. Blak, "Luminescence study of  $ZnGa_2O_4:Co^{2+}$ ", J. Lumin., Vol. 48-49, No. 2, p. 558, 1991.
- [8] C. F. Yu and P. Lin, "Manganese-activated luminescence in  $ZnGa_2O_4$ ", J. Appl. Phys., Vol. 79, No. 9, p. 7191, 1996.
- [9] T. Ohtake, N. Sonoyama, and T. Sakata, "Electrochemical luminescence of  $ZnGa_2O_4$  semiconductor electrodes activated with Cr and Co", Chemical Physics Letters, Vol. 308, No. 6, p. 517, 2000.