

## 활성제 첨가에 따른 $ZnGa_2O_4$ 형광체의 발광특성

홍범주\*, 이승규\*, 김경환\*, 박용서\*, 최형욱\*  
 강원대학교 전기공학과\*

### Cathode Luminescence Characteristics of $ZnGa_2O_4$ Phosphors with the doped activator

Beom-Joo Hong\*, Seung-Kyu Lee\*, Kyung-Hwan Kim\*, Yong-Seo Park\*, Hyung-Wook Choi\*  
 Department of Electrical Engineering, Kyungwon University\*

#### Abstract

The  $ZnGa_2O_4:Cr$  phosphor was synthesized through solid-state reactions at the various molar ratio of Cr from 0.002 % to 0.01 %. The XRD patterns show that the Cr-doped  $ZnGa_2O_4$  has a (311) main peak and a spinel phase. Also the emission wavelength shifts from 510 to 705 nm in comparison with  $ZnGa_2O_4:Mn$  when Cr is doped in  $ZnGa_2O_4$ . These results indicate that  $ZnGa_2O_4$  phosphors hold promise for potential applications in field-emission display devices with high brightness operating in full color regions.

**Key Words** :  $ZnGa_2O_4$ , phosphor, FED, Cathode Luminescence

#### 1. 서 론

전계 방출 디스플레이(field emission display, FED)는 최근 들어 CNT 양산기술 개발 등에 힘입어 차세대 평판디스플레이(Flat Panel Display, FPD) 기술의 하나로써 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  $Zn^{2+}$  이온이 위치하고 octahedral 자리에  $Ga^{3+}$  이온이 위치하는 스피넬 구조를 갖는 zincgallate ( $ZnGa_2O_4$ ) 형광체는 optical 밴드갭이 4.4 eV이고, 고온, 고진공에서의 안정도가 뛰어나며, 적절한 도핑에 의해 우수한 전도도를 낼 수 있다. [1-3]

또한  $ZnGa_2O_4$  형광체는 octahedral 자리에 위치한 Ga-O의 천이에 의해 자체적으로 430nm 파장대의 청색 발광을 나타내는 자체활성 형광체이며 Mn의 첨가에 의하여 녹색으로 중심발광파장이 이동한다고 알려져있고[4,5] Chromium과 Cobalt의 첨가에 의하여 적색발광특성을 타나낸다고 알려져 있으나[6] 이들의 발광 매커니즘은 부족한 상태이다.

따라서 본 논문에서는 고상법을 이용하여  $ZnGa_2O_4$  형광체를 제작하고 제작된  $ZnGa_2O_4$  형광체에 Cr을 첨가하여  $ZnGa_2O_4:Cr$  형광체를 제작하였다. 또한 형광체 제조시의 활성제의 첨가량이  $ZnGa_2O_4$  스피넬 상의 형성 및 발광 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

제작된 형광체의 결정학적 특성은 XRD를 통하여 분석하였고 발광 특성은 cathodoluminescence(CL)을 통하여 분석하였다.

#### 2. 실험

$ZnGa_2O_4:Cr$  형광체를 제작하기 위하여 ZnO(99.99 %, Aldrich)와  $Ga_2O_3$ (99.99 %, Aldrich), 파우더를 1:1의 비율(mole ratio)로 혼합하고  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (99.99%, Aldrich)를 0.02~10 mole% 첨가하여 폴리프로필렌 용기에 에탄올과  $ZrO_2$  ball을 이용하여 24시간 동안 습식혼합 및 분쇄하였다. 이 혼합물을 100°C의 건조 오븐을 통하여 완전 건조시키고 결합제와 혼합하여 150의 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)까지 승온한 후 5시간 동안 유지하고 furnace에서 냉각하는 조건으로 소결하여  $ZnGa_2O_4:Cr$  형광체 시편을 제작하였다.

제작된  $ZnGa_2O_4:Cr$  형광체 시편의 결정구조를 분석하기 위하여 CuK $\alpha$ 를 선원으로 사용한 Rigaku사의 x-ray diffractometer(XRD)를 사용하였고, 시편의 형상은 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 사용하여 조사하였으며, cathodoluminescence (CL) 측정 장비가 장착된 FEI사의 environmental scanning electron microscope (ESEM)을 이용하여 300 nm부터 800 nm까지의 발광 특성을 측정하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 제작된 시료의 결정성을 알아보기 위하여 X-선 회절 장치를 이용하여 측정된 회절 무늬로서 ZnO와  $Ga_2O_3$ 를 1:1로 혼합하고 0.02~10 mole %의 Cr을 첨가하여 소성한  $ZnGa_2O_4:Cr$ 의 X-선 회절 무늬이다. 그림2의 X-선 회절 무늬를 JCPDS 카드와 비교해본 결과 ZnO와  $Ga_2O_3$ 의 미 반응물이 잔류하지 않으며, (220), (311), (511) 면 등의 주된 peak를 갖는  $ZnGa_2O_4$  스피넬 구조의 다결정으로 성장한 것을 알 수 있다.

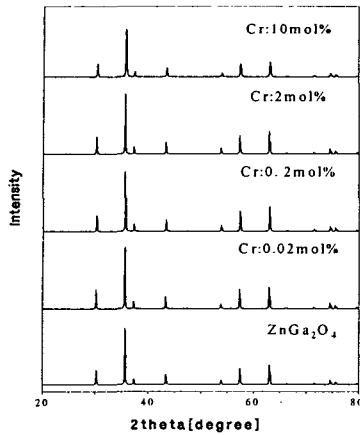


그림 1. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr 형광체의 X선 회절 무늬  
**Fig. 1.** XRD pattern of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr phosphor as a function of doped Cr molar ratio(0.01%~10%)

그림 2는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr 형광체의 CL(Cathodoluminescence) 스펙트럼을 나타낸 그래프 이다. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 형광체는 ZnO와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1:1의 비율(molar ratio)로 혼합하고, Mn을 0.006mol% 첨가하여, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr 형광체와 동일한 조건으로 소성하여 제작하였다. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn은 510nm의 녹색발광을 나타내는 발광 스펙트럼이 나타남을 알 수 있으며 Cr을 첨가함에 따라 중심발광스펙트럼이 510nm에서 705nm로 이동됨이 관측되었다. 이와 같이 705 nm에서의 발광 스펙트럼은 Cr 이온의 여기준위인 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>에서 기저 준위인 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>으로 전이할 때 나타나는 발광이다. [8]

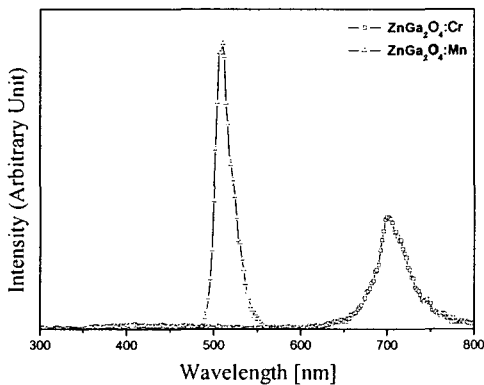


그림 2. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr 형광체의 발광특성  
**Fig. 2.** CL of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr phosphor.

그림 3에서는 0.02~10 mole %의 Cr을 첨가한 후 소성하여 제작한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr 형광체의 CL 발광세기 이다. Cr의 첨가량이 증가함에 따라 발광세기는 증가하여 2몰% 첨가 시 최대치를 나타냈고, 그 후는 첨가량의 증가에 따라 발광세기가 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 Cr의 첨가량이 증가함에 따라 활성제의 농도가 높아지고 발광 확률이 증가함에 기인한다. 또한 활성제인 Cr을 2몰% 첨가하게 되면 발광확률과 바닥상태로의 에너지 전이확률이 균형을 이루어 최대의 발광강도를 나타내었다. 그러나 Cr

의 첨가량이 더욱 증가하게 되면 활성제인 Cr이 더 이상 활성제로서 역할을 하지 못하고 오히려 비발광 중심의 형성이나 킬러로의 변환이 이루어지기 쉽기 때문에 발광강도는 감소하게 된다.

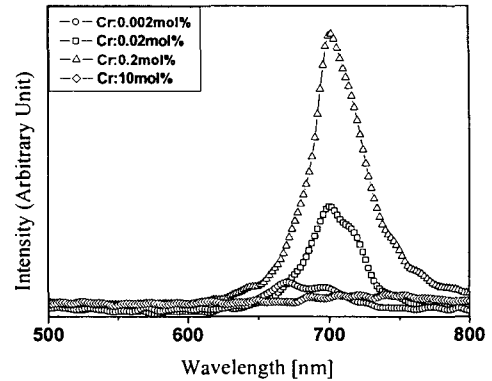


그림 3. 활성제의 첨가량에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr 형광체의 CL 특성

**Fig. 3.** CL of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr phosphor as a function of doped Cr molar ratio

#### 4. 결론

ZnO와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1:1로 혼합한 후 Cr을 첨가하여 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr 형광체를 제작하였다. 제작된 시료의 X-선 회절 무늬를 측정하고 결과 제작된 모든 시료가 스피넬 구조의 다결정이 형성되었음을 확인 하였다. 또한 CL 측정 결과 Cr을 첨가함에 따라 705nm에서의 새로운 발광피크가 확인 되었다. Cr의 첨가량에 따른 발광세기는 2 몰% 일 때 최대를 나타내었고 그 이상에서의 발광세기는 감소하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 경원대학교 경기도 지역협력연구센터(GRRC)를 통하여 경기도로부터 지원받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] S. Itho, H. Toki, Y. Sato, K. Morimoto and T. Kishino, "The ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphor for Low-Voltage Blue Cathodoluminescence", J. Electrochem. Soc., 138(5), 1509, 1991
- [2] L. E. Shea, R. K. Datta and J. J. Brown Jr., "Photoluminescence of Mn<sup>2+</sup> activated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", J. Electrochem. Soc., 141(7), 1950, 1994
- [3] I. J. Hshih, M. S. Feng, K. T. Kuo and P. Lin, "Growth of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor by Radio Frequency Magnetron Sputtering", J. Electrochem. Soc., 141(6), 1617, 1994
- [4] H.I. Kang, J.S. Kim, M. Lee, J.H. Bahng, et al., Solid State Commun.122 633, 2002
- [5] K. Park, H. L. Park, S. Mho, J. Lumin. 93 205, 2001
- [6] T. Abritta, F.H. Black, J. Lumin. 48-49, 558, 1991
- [7] L.P. Sosman, T. Abritta, A.C. Pereira, H. Vargas, Chem. Phys. Lett. 227, 485, 1994
- [8] H.H. Streckert, J. Tong, A.B. Ellis, J. Am. Chem. Soc. 104, 581, 1982