

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

홍범주\*, 이승규\*, 권상직\*, 김경환\*, 박용서\*, 최형욱\*  
\*경원대학교 전기전자공학과\*

### Cathode Luminescence Characteristics of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphors with the doped molar ratio of Mn

Beom-Joo Hong\*, Seung-Kyu Lee\*, Sang-Jik Kwon\*, Kyung-Hwan Kim\*, Yong-Seo Park\*, Hyung-Wook Choi\*  
Department of Electric and Electronics Engineering, Kyungwon University\*

#### Abstract

The ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn phosphor was synthesized through solid-state reactions at the various molar ratio of Mn from 0.002 % to 0.01 %. Structural and optical properties of the ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn phosphor was investigated by using X-ray diffraction (XRD), and cathodoluminescence (CL) measurements. The XRD patterns show that the Mn-doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> has a (311) main peak and a spinel phase. Also the emission wavelength shifts from 420 to 510 nm in comparison with ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> when Mn is doped in ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. These results indicate that ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn phosphors hold promise for potential applications in field-emission display devices with high brightness operating in green spectral regions.

**Key Words** : ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, phosphor, FED, Cathode Luminescence

#### 1. 서 론

CRT(cathode ray tube)와 동일한 구동원리로 정보와 영상을 표시할 수 있는 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<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. [1-5]

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체는 ZnO 와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 화합물인 산화물계 형광체로서 기존의 고전압 황화물계 형광체의 문제점으로 제시되고 있는 유화물 가스 생성에 의한 음극의 부식 및 산소와의 반응에 의한 발광효율 감소의 문제점을 해결할 수 있다.

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체는 octahedral 자리에 위치한 Ga-O의 천이에 의해 자체적으로 430nm 파장대의 청색 발광을 나타내는 자체활성 형광체이다. 하지만 많은 논문에서 환원 분위기에서 소결하거나 Zn-deficient (또는 Ga-excess) 상태가 되면 UV 영역으로의 발광중심의 이동이 관측되었다고 보고된 바 있다.[6-10] 또한 Mn을 첨가시킴에 따라 녹색 형광체가 되는것은 이미 알려져 있으나, 이들의 발광 매커니즘에 대한 정보는 매우 부족한 상태이다. [6-8]

본 논문에서는 고상법을 이용하여 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체를

제작하고 제작된 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체에 Mn을 첨가하여 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 형광체를 제작하였다. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 형광체 제조시의 Mn의 첨가량이 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 형광체를 제작하기 위하여 ZnO(99.99 %, 고순도화학연구소)와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99 %, 고순도화학연구소), Mn(99.9%, aldrich) 파우더를 1 : 1:0.002~0.01의 비율 (mole ratio)로 혼합하고 폴리프로필렌 용기에 에탄올과 ZrO<sub>2</sub> ball을 이용하여 24시간 동안 습식혼합 및 분쇄하였다. 이 혼합물을 100℃의 건조 부를 통하여 완전 건조시키고 알루미늄 도가니를 이용하여 전기로에서 상승온도 5 °C/min로 하소온도(700 °C)까지 승온한 후 3시간 동안 유지하고 전기로에서 냉각하는 조건으로 파우더를 하소하였다. 하소된 파우더는 다시 ball-milling과 건조 과정을 거친 후 결합제와 혼합하여 120의 금속 molder에 넣고 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 disc모양으로 성형하였다. 성형된 시편은 알루미늄 도가니를 이용하여 상승온도 5 °C/min로 소결온도(1100°C)까지 승온한 후 5시간 동안 유지하고 furnace에서 냉각하는 조건으로 소결하여 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 형광체 시편을 제작하였다.

본 실험에 사용한 시편의 제작 과정을 그림 1에 요약하여 나타내었다.

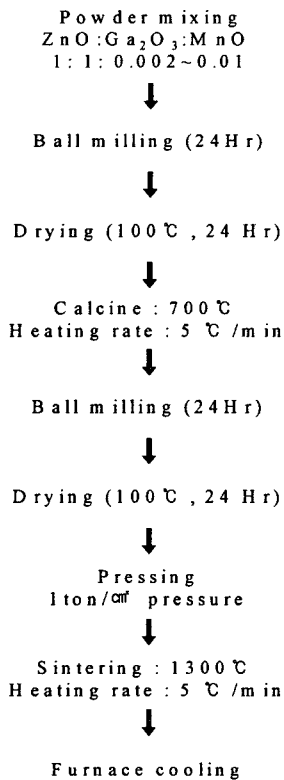


그림 1. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 형광체 시편 제작 순서도.

Fig. 1. Fabrication process of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn phosphor

제작된 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 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 FEI 사의 environmental scanning electron microscope (ESEM)을 이용하여 250 nm부터 600 nm까지의 발광 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 제작된 시료의 결정성을 알아보기 위하여 X-선 회절 장치를 이용하여 측정한 회절 무늬로서 ZnO와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1:1로 혼합하고 0.002~0.01 mole %의 Mn을 0.002% 간격으로 차례대로 첨가하여 소성한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn의 X-선 회절 무늬이다. 그림2의 X-선 회절 무늬를 JCPDS 카드와 비교해본 결과 ZnO와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 미 반응물이 잔류하지 않으며, (220), (311), (511) 면 등의 주된 peak를 갖는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스피넬 구조의 다결정으로 성장한 것을 알 수 있다.

스피넬 구조를 이루고 있는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 4개의 원자와 4개의 팔면체 공극 (octahedral interstice) 및 8개의 사면체 공극 (tetrahedral interstice)이 있어 전체적으로 12개의 공극

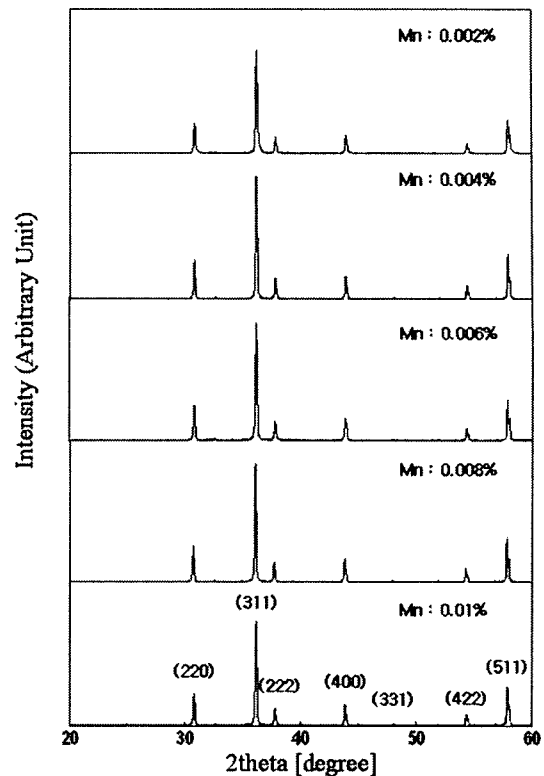


그림 2. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 형광체의 X선 회절 무늬

Fig. 2. XRD pattern of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn phosphor as a function of doped Mn molar ratio(0.002%~0.01%)

이 존재하는데, 3개의 양이온들 (2가 양이온 1개와 3가 양이온 2개)로 채워진다. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 Mn을 첨가하게 되면 Mn 이온은 Zn<sup>2+</sup> 이온 자리를 대치하여 들어가 Mn<sup>2+</sup> 이온으로 존재하게 되어 tetrahedral site symmetry를 형성하게 된다. 이와같이 Mn이 Zn 자리에 안정하게 대치되어 들어갈 수 있는 것은 Zn의 전자배치가 3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>의 형태를 가지고 있고, Mn은 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>의 전자배치를 가지고 있어서 서로 유사한 최외각 전자의 궤도를 이루고 있기 때문이다. 또한 Zn의 이온반지름은 0.89 Å 이고, Mn의 이온반지름은 0.83 Å으로 매우 근접되어 있기 때문이다.

그림 3은 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 형광체의 CL(Cathodoluminescence) 스펙트럼을 나타낸 그래프 이다. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체는 ZnO와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1:1의 비율(molar ratio)로 혼합하여, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 형광체와 동일한 조건으로 소성하여 제작하였다. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 CL 특성은 420 nm의 피크를 갖는 넓은 발광 스펙트럼을 나타내다가 Mn을 첨가함에 따라 녹색발광을 나타내는 즉, 510 nm의 피크를 갖는 새로운 발광 스펙트럼이 나타남을 알 수 있다. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 형광체의 510 nm에서 주된 피크를 갖는 발광 스펙트럼은 Mn<sup>2+</sup> 이온의 여기준위인 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>에서 기저 준위인 <sup>6</sup>A<sub>1</sub>으로 천이할 때 나타나는 발광이다. [9]

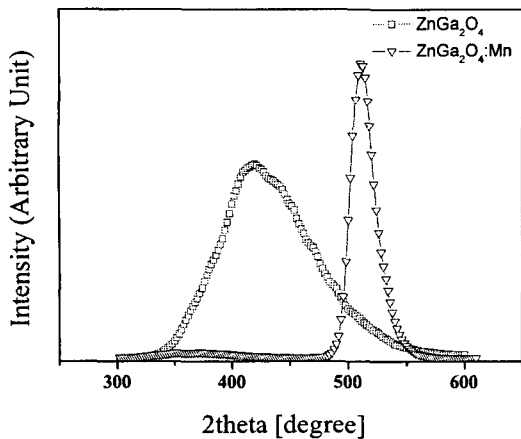


그림 3. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 형광체의 발광특성  
 Fig. 3. CL of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn phosphor.

그림 4에서는 0.002~0.01 mole %의 Mn을 0.002% 간격으로 차례대로 첨가한 후 소성하여 제작한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 형광체의 CL 발광세기이다. Mn의 첨가량이 증가함에 따라 발광세기는 증가하여 0.006 몰% 첨가 시 최대치를 나타냈고, 그 후는 첨가량의 증가에 따라 발광세기가 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 Mn의 첨가량이 증가함에 따라 활성제의 농도가 높아지고 발광확률이 증가함에 기인한다. 또한 활성제인 Mn을 0.006 몰%를 첨가하게 되면 발광확률과 바닥상태로의 에너지 천이확률이 균형을 이루어 최대의 발광강도를 나타내었다. 그러나 Mn의 첨가량이 더욱 증가하게 되면 활성제인 Mn이 더 이상 활성제로서 역할을 하지 못하고 오히려 비발광 중심의 형성이나 킬러 루의 변환이 이루어지기 쉽기 때문에 발광강도는 감소하게 된다.

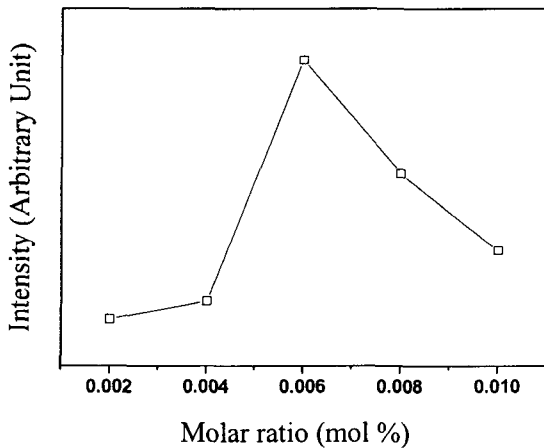


그림 4. 활성제의 첨가량에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 형광체의 CL 특성  
 Fig. 4. CL of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn phosphor as a function of doped Mn molar ratio

#### 4. 결론

ZnO와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1:1로 혼합한 후 700℃에서 하소하고, 1100℃에서 소성하여 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체를 제작하였고, Mn을 첨가한 후 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체와 동일한 조건으로 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn 형광체를 제작하였다. 제작된 시료의 X-선 회절 무늬를 측정하고 결과 제작된 모든 시료가 스피넬 구조의 다결정이 형성 되었음을 확인 하였다. 또한 CL 측정 결과 Mn을 첨가함에 따라 420nm의 발광중심에서 510nm의 발광중심으로 천이됨을 확인 하였다. Mn의 첨가량에 따른 발광세기는 0.006 몰 일 때 최대를 나타내었고 그 이상에서의 발광세기는 감소하였다.

#### 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] C. F. Yu and P. Lin, "Manganese-activated Luminescence in ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", J. Appl. Phys. Vol. 79 No. 9, 7191, 1996
- [5] Y. E. Lee, D. P. Norton, C. Park, C. M. Rouleau, J. Appl. Phys. 89 ) 1653, 2001
- [6] H.I. Kang, J.S. Kim, M. Lee, J.H. Bahng, et al., Solid State Commun.122 633, 2002
- [7] K. Park, H. L. Park, S. Mho, J. Lumin. 93 205, 2001
- [8] K. G. Lee, K. H. Park, B. Y. Yu, C. H. Pyun, C. H. Kim, H. L. Park, S. I. Mho, Mater. Res. Bull. 37 1071, 2002
- [9] T. K. Tran, W. Park, J. W. Tomm, B. K. Wanger, S. M Jacobsen, C. J. Summers, P. N. Yocom and S. K. McClelland, "Photoluminescence ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn powder J. Appl. Phys. 78 5691, 1995