

## Mn 도핑한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 제조 및 빛발광 특성

류호진 · 박희동

한국화학연구소 무기소재연구부

(1995년 12월 30일 접수)

### Preparation and Photoluminescence of Mn-Doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphors

Hojin Ryu and Hee-Dong Park

Division of Inorg. Mater., Korea Research Institute of Chemical Tech.

(Received December 30, 1995)

#### 요 약

고상반응에 의하여 제조된 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 이에 Mn을 도핑함에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 빛발광 특성을 조사하였다. 254 nm의 여기하에서, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 450 nm에서 피크를 나타내며, 330 nm에서 580 nm까지 갖는 넓은 밴드의 발광피크를 나타내었다. 한편, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 Mn을 도핑함에 따라 504 nm에서 강하고 좁은 밴드의 새로운 발광피크가 나타났으며, Mn을 0.006몰 도핑하였을 때 최대 피크를 나타내었다.

#### ABSTRACT

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Mn-doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were synthesized using the solid state reaction method to investigate their photoluminescence characteristics depending on Mn concentration. Under 254 nm excitation, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> exhibited a broad-band emission extending from 330 nm to 610 nm, peaking at 450 nm. On the other hand, Mn-doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> showed a new strong narrow-band emission, peaking at 504 nm, and maximum intensity at the doping concentration of 0.006 mole Mn.

*Key words: Photoluminescence, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mn doping, Spinel structure*

#### 1. 서 론

FED(Field Emission Display, 전계방출 디스플레이)는 진공 평판 음극선 튜브를 사용한 새로운 형태의 디스플레이이다. FED는 저전압 구동이며 부피 및 무게를 줄일 수 있는 이점 때문에, 이는 평판 디스플레이에 있어서 종래의 CRT(Cathode Ray Tube)를 대체할 수 있는 좋은 후보 물질로 각광을 받고 있다. FED의 발광은 저전압 음극선 여기를 기본으로 하고 있으며<sup>1)</sup>, 이에 사용되는 저전압용 형광체는 FED 뿐만 아니라, VFD(Vacuum Fluorescent Display, 형광 표시판) 등의 핵심소자로서도 매우 주목을 받고 있는 물질이다<sup>2-4)</sup>.

저전압용 형광체 중에서 ZnS : Cl과 같은 황화물계는 사용 과정에서 유화물 가스가 비산하여 음극의 발광 특성을 열화시키므로 음극의 수명을 급격히 감소시키며, ZnO : Zn는 발광영역이 매우 넓어서 천연색 디스플레이에 적용하기에는 적합하지 않다<sup>5)</sup>. 따라서, FED의 실용화를 위하여 저속전자관에서 발광효율이 뛰어나며 안

정한 물성을 갖는 새로운 형광체의 개발이 절실히 요구되고 있다. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 화합물인 산화물계 형광체로서 고진공과 오염에 큰 문제가 없으며, 스핀넬 구조를 갖으며, optical 밴드갭이 4.4 eV이며, 안정한 장수명의 물질로 알려져 왔다<sup>6)</sup>. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 자체 발광형의 청색 형광체이며, 이에 Mn을 도핑시킴에 따라 녹색 형광체가 되는 것은 알려져 있으나, 이들의 형광 기구에 대한 정보는 매우 부족한 상태이다.

본 연구에서는 고상반응을 이용하여 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 청색 형광체를 제조하고, 이에 Mn을 도핑하여 녹색 형광체 분말을 제조하였다. 이들의 형광체 제조시의 소결온도, 소결시간, 분위기, 도핑양 등이 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스핀넬 상의 형성 및 빛발광 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

#### 2. 실험방법

Fig. 1은 고상반응에 의한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 제조의 개략적인 공정도를 나타낸다. 본 연구의 출발원료로는 일본의 고

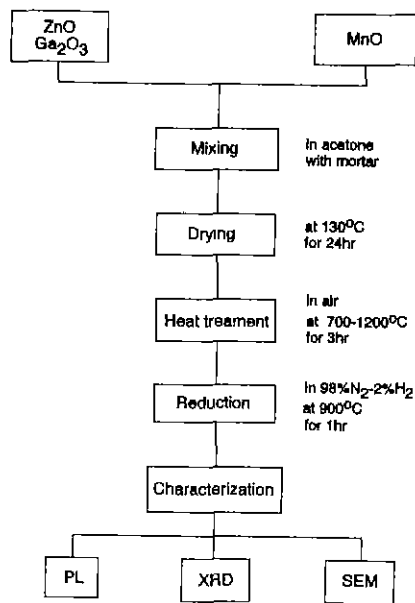


Fig. 1. Flow chart for the sample preparation of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Mn-doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

순도화학연구소의 ZnO(99.999%) 분말, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.999%) 분말, MnO(99.9%) 분말을 사용하였다. ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO를 소정비가 되도록 평량한 원료를 마노 유발을 사용하여 혼합하였는데, 이때 분말의 비산방지와 보다 효과적인 혼합을 위하여 아세톤 중에서 행하였다. 이 과정에서 용제는 사용하지 않았다. 혼합한 시료를 고순도 알루미늄나 보트에 넣어, 공기 중에서 700~1200°C에서 3시간 동안 고상반응을 시켰다. 환원실험은 98%N<sub>2</sub>+2%H<sub>2</sub> 혼합가스를 사용하여, 900°C에서 1시간 동안 환원처리를 함에 따라 행하였다.

출발원료 및 생성물의 상확인 은 CuKα를 선원(Ni filter)으로 사용한 분말 X선회절기를 사용하여 행했다. 그리고 분말시료의 형상은 주사전자현미경을 사용하여 조사하였다. 소결 및 환원처리한 시료의 발광 및 여기 스펙트럼은 LS50型 螢光分光光度計(Perkin Elmer 製)로 측정하여 얻었다. 0.3 g 이상의 분말시료를 용융 실리카창을 갖는 원형 셀 홀더에 위치시키고, 시료에 대하여 펄스 제는 방전 램프로부터 254 nm radiation을 가지고 여기시켰다. 이때의 발광파장은 700 nm/min의 주사속도로 300 nm에서 600 nm까지 주사하여 얻었다. 한편, 여기 스펙트럼의 측정에 있어서, 여기파장은 700 nm/min의 주사속도로 230 nm에서 400 nm까지 주사하여 얻었다. 이때의 발광파장은 450 nm 또는 504 nm로 고정시켜 행하였다.

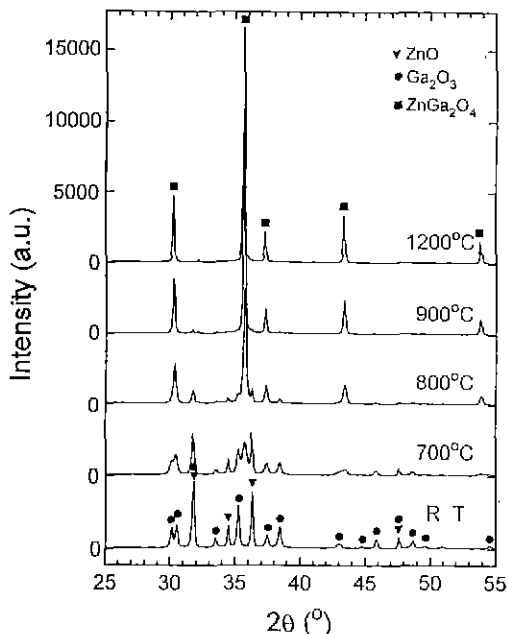


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a function of sintering temperatures.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 원료혼합분말과 이들을 700°C에서 1200°C까지 100°C 간격으로 변화시켜 3시간 동안 고상반응시켜 얻은 생성물에 대한 X선회절분석 결과이다. 이 그림에는 나타내지 않았지만, 반응온도가 600°C일 때는 새로운 상이 형성되지 않고 원료혼합분말(Fig. 2)과 동일한 상을 가지고 있었다. 그러나, 반응온도가 700°C인 경우에는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 상이 형성되기 시작하여 800°C에서도 아직 미반응물인 ZnO 및 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 잔유하지만, 900°C에서는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 스피넬 구조를 갖는 상이 형성되었다. 한편, 1200°C에서는 900°C에서 나타난 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>상보다 X선 산란강도가 매우 강하게 나타났다. 이 결과로부터 1200°C에서 고상반응시킨 시료가 그 이하의 온도에서 반응시킨 시료보다 결정성이 좋은 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 얻어짐을 알 수 있었다.

스핀넬 구조는 일반적으로 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 표시할 수 있다. 여기서, A와 B는 단위포의 4면체 공극과 8면체 공극을 점유하는 금속이온을 나타낸다. 본 연구의 대상물질인 스피넬 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 A 위치를 Zn<sup>2+</sup> 이온이 점유하며, B 위치를 Ga<sup>3+</sup> 이온이 점유하는 정스핀넬이며, 격자상수는 8.37 Å이다<sup>7</sup>. 한편, 녹색 발광은 Mn 이온이 스피넬 구조의 단위포에서 4배위 위치에 점유할 때 나타나는 것

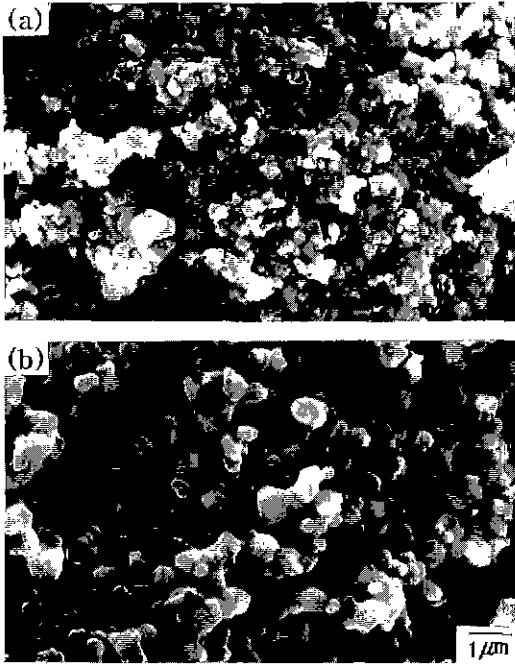


Fig. 3. SEM photographs of (Zn<sub>0.994</sub>Mn<sub>0.006</sub>)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mixture. (a) Raw mixture (R.T.), (b) After reduction treatment

으로 알려져 있다<sup>9)</sup>. 그러나 본 실험에서 Mn을 도핑한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 X선회절패턴은 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 거의 유사하였다.

공기 중에서 1200°C에서 3시간 동안 열처리한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체는 복숭아 빛의 색을 갖는 결정체로 되어 있었다. 이를 98%N<sub>2</sub>+2%H<sub>2</sub> 혼합가스를 사용하여 900°C에서 1시간 동안 환원처리에 따라 흰색의 분말로 변화하였다.

Fig. 3은 혼합원료분말 및 환원처리한 Zn<sub>0.994</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Mn<sub>0.006</sub> 분말의 주사전자현미경 사진을 나타낸다. 이 사진에서 알 수 있듯이, 원료분말은 불규칙한 형상을 갖으며, 이들의 평균입경은 약 0.05 μm으로 매우 미세하였으며, 소결 및 환원처리를 하는 동안에 일반적인 열처리 과정에서 나타나는 입자의 성장이 일어남을 알 수 있었다. 한편, Mn을 도핑한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 분말의 형상에는 거의 차이가 없었다.

Fig. 4는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 이에 Mn을 0.006몰 도핑한 시료를 1200°C에서 소결한 후, 900°C에서 환원처리하여 발광특성을 측정된 결과를 나타낸다. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 대하여 제논 램프로 부터 나온 254 nm radiation을 가지고 여기시킴에 따라, 청색 발광영역인 450 nm에서 피크를 갖는 넓은 밴드의 발광 스펙트럼을 보였다. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 대하여 환

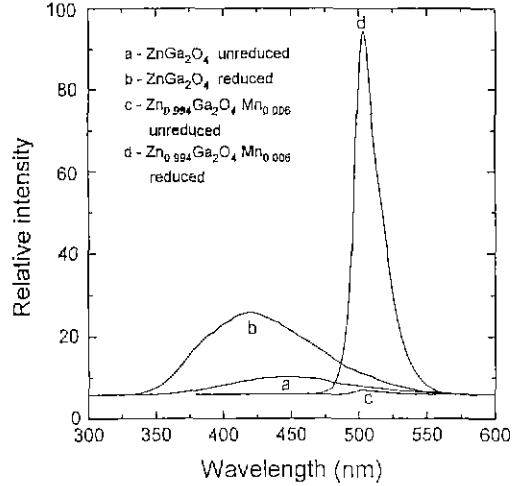


Fig. 4. Effect of reduction treatment on the emission spectra of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Zn<sub>0.994</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Mn<sub>0.006</sub>.

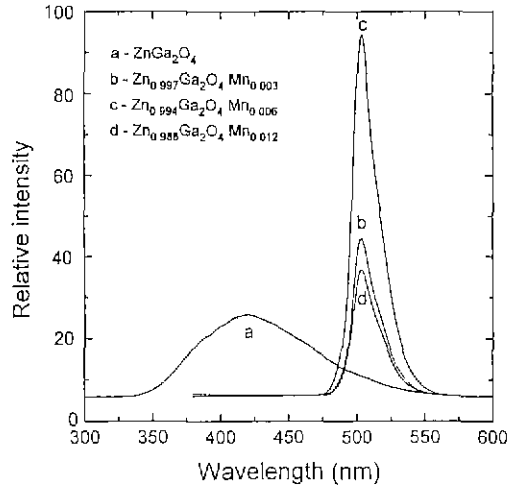


Fig. 5. Emission spectra of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> doped with various Mn concentrations.

원처리를 함에 따라 발광 스펙트럼의 강도가 증가하였는데, 그 이유로는 Ga<sup>3+</sup>가 Ga<sup>2+</sup>로, Zn<sup>2+</sup>가 Zn<sup>0</sup>로 환원됨에 기인한 것으로 생각된다<sup>9)</sup>. 한편, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 Mn을 도핑한 경우에 대해서 위와 동일한 방법으로 발광특성을 측정된 결과, 환원처리에 따라 발광 스펙트럼의 강도가 크게 증가하였다. 이와 같은 현상은 ZnO:Zn의 경우와 비슷한 경향을 띤다<sup>10)</sup>.

Fig. 5는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 있어서 Mn 도핑양의 변화에 따른 시료의 발광 스펙트럼의 결과를 나타낸다. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 Mn을 도핑함에 따라 504 nm에서 피크를 갖는 새로운 발광 밴드가 나타났다. 이는 녹색 발광특성을 나타내는

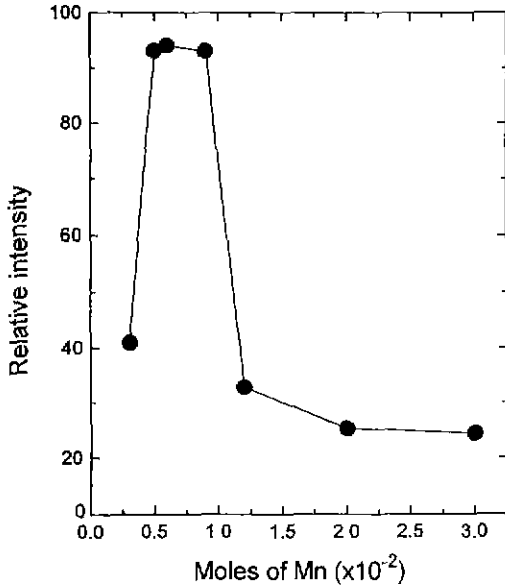


Fig. 6. Variation of the relative emission intensity on  $ZnGa_2O_4$  doped with various Mn concentrations.

것인데, 이 피크가 나타난 이유는 소결 및 환원처리 과정에서 2가의 Mn이 생성되어 스핀넬 구조의 4배위 위치에 존재하기 때문이다<sup>8)</sup>. 녹색 발광을 나타내는 504 nm 피크의 발광 강도는 Mn의 도핑양이 0.006몰인 경우가 0.003몰, 0.012몰인 경우보다 높게 나타났다.

Fig. 6은 Mn의 도핑양을 0몰에서 0.03몰까지 변화시켜 얻은 시료의 발광강도 피크의 변화를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, Mn의 도핑양이 증가함에 따라 발광강도가 증가하며, 0.006몰 도핑시 최대치를 나타냈고, 그 후는 도핑양의 증가에 따라 발광강도도 크게 감소하였다. Mn의 도핑양이 증가함에 따라,  $ZnGa_2O_4$ 의 청색 발광이 켜지고, 동시에 Mn에 의한 녹색 발광의 강도가 증가한다. 한편, Mn의 임계 도핑량(0.006몰)보다 더 많은 농도에서 녹색 발광강도가 감소한 이유는 농도 켜침의 결과에 기인한다. 즉, 활성제인 Mn의 농도가 많아지면, 활성제들이 응집하거나 이온대를 형성함에 따른 비발광 중심의 형성 및 킬러로의 변환이 이루어 지는 것으로 생각할 수 있다<sup>11,12)</sup>.

다음은  $ZnGa_2O_4$ 의 발광에 있어서 조성 의존도를 스핀넬 입자 격자에서 양이온-음이온 그룹을 동정함에 따라 경험적으로 분석하였다.  $ZnGa_2O_4$ , ZnO,  $Ga_2O_3$ 를 각각 공기 중의 1200°C에서 3시간 동안 고상반응시킨 후, 900°C에서 1시간 동안 환원처리한 시료에 대하여, 발광

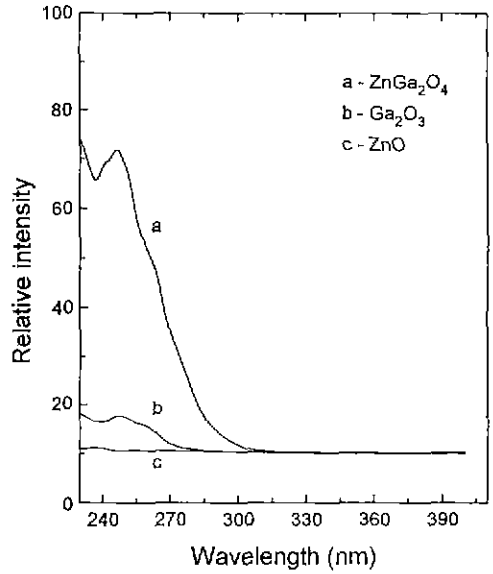


Fig. 7. Excitation spectra of  $ZnO$ ,  $Ga_2O_3$ , and  $ZnGa_2O_4$  monitored at 450 nm.

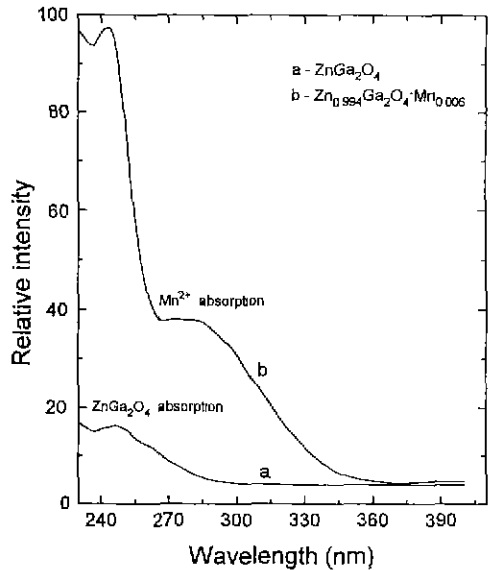


Fig. 8. Excitation spectra of  $ZnGa_2O_4$  and  $Zn_{0.994}Ga_2O_4 : Mn_{0.006}$  monitored at 450 nm and 504 nm, respectively.

파장을 450 nm로 고정하여 230 nm에서 400 nm의 범위에서 주사하여 여기 스펙트럼을 얻은 결과를 Fig. 7에 나타 내었다. 그림에서 알 수 있듯이,  $Ga_2O_3$ 의 여기 스펙트럼은  $ZnGa_2O_4$ 의 경우와 동일한 경향을 띄며, 245

nm에서 흡수 피크를 나타내었다. 따라서, Ga이 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 발광에 기여한 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 8은 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 Mn을 0.006몰 도핑한 시료에 대하여 발광 피크를 504 nm로 고정하고 230 nm에서 400 nm의 범위에서 주사하여 여기 스펙트럼을 얻은 결과를 나타낸다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 245 nm와 283 nm에서 각각 피크가 나타났다. 여기서 245 nm의 여기 피크는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 흡수를 나타내며, 283 nm의 여기 피크는 Mn의 흡수를 나타낸다. 따라서, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 Mn을 도핑함에 따라, 활성제에 의해 증가된 발광을 나타내는 새로운 흡수 밴드와 새로운 발광 밴드를 갖게 됨을 알았다. 한편, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 여기 스펙트럼에서는 245 nm에서 피크를 갖는 하나의 흡수 밴드만이 존재하였다. Mn을 도핑한 경우의 여기 스펙트럼에서 245 nm의 존재는 여기 에너지에 있어서 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 입자 격자에 의한 흡수로 생각된다. 한편, 여기 에너지는 전환되어 Mn 이온 중심에 의해 흡수된다. 결과적으로, 283 nm에서 피크로 나타나 녹색 발광을 증가시킨다.

#### 4. 결 론

저전압 여기용 형광체를 얻기 위하여, ZnO와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합물을 1200°C의 공기 중에서 고상반응시킨 후, 900°C의 98%N<sub>2</sub>+2%H<sub>2</sub> 혼합가스에서 환원처리를 하여 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 합성하였다. 한편, Mn을 도핑시킨 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 합성 실험도 행하였다. 합성된 시료에 대하여 빛발광분석, X선회절분석, 주사전자현미경 등을 통해 특성을 평가하였다.

본 연구를 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 형광체에 대하여 X선회절분석을 행한 결과, 스피넬 구조를 갖는 결정체임을 알았다.
2. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 이에 Mn을 도핑한 시료에 대하여 환원처리를 함에 따라, 강한 발광 스펙트럼이 얻어졌다.
3. 청색 발광 형광체인 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 Mn을 도핑함에 따라 녹색 발광 스펙트럼을 나타내는 형광체가 얻어졌다. 한편, 최대 발광 피크는 Mn의 도핑량이 0.006몰인 경우에 얻어졌다.

#### 감사의 글

본 연구는 1995년도 과학기술처의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. H. Toki, F. Kataoka, Y. Satoh, Y. Kagawa and S. Itoh, "Phosphors for Low-Voltage Electron Excitation," Proceedings of The 2nd International Display Workshops, Hamamatsu, Japan, 81-84 (1995).
2. H. Yamamoto, "CRT Phosphors-With a Scope to FED Phosphors," The First International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, San Diego, U.S.A, 15-18 (1995).
3. 이종덕, 권상직, "FED(Field Emission Display) 기술과 전망," 전자공학회지, **22**(3), 283-292 (1995).
4. A.G. Chakhovskoi, W.D. Kesling, J.T. Trujillo, and C.E. Hunt, "Phosphor Selection Constraints in Application of gated Field-Emission Microcathodes to Flat Panel Displays," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**(2), 785-789 (1994).
5. S. Itoh, T. Kimizuka, and T. Tonegawa, "Degradation Mechanism for Low Voltage Cathodoluminescence of Sulfide Phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(6), 1819-1823 (1989).
6. S. Itoh, 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), 1509-1512 (1991).
7. I.A. Hsieh, K.T. Chu, C.F. Yu, and M.S. Feng, "Cathodoluminescent Characteristics of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphor Grown by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **76**(6), 3735-3739 (1994).
8. W. Jia, H. Liu, S. Huang, X. Wu, L. Lu, and W.M. Yen, "Photoluminescence of Mn<sup>2+</sup>-Doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Single-Crystal Fibers," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(5), 1637-1640 (1995).
9. L.E. Shea, R.K. Datta, and J.J. Brown, "Photoluminescence of Mn<sup>2+</sup>-Activated ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(7), 1950-1954 (1995).
10. M. Lu, A.H. Kitai, and P. Mascher, "Point Defects and Luminescence Centres in Zinc Oxide and Zinc Oxide Doped with Manganese," *J. Lum.*, **54**, 35-42 (1992).
11. L. Ozawa, "Determination of Self-Concentration Quenching Mechanisms of Rare Earth Luminescence from Intensity Measurements on Powdered Phosphor Screens," *J. Electrochem. Soc.*, **126**(1), 106-109 (1979).
12. L. Ozawa, H. Forest, P.M. Jaffe, and G. Ban, "The Effect of Exciting Wavelength on Optimum Activator Concentration," *J. Electrochem. Soc.*, **118**(3), 482-486 (1971).