

ZnGa₂O₄ 형광박막의 발광특성에 미치는 도핑 및 어닐링의 효과

정영호 · 정승복 · 김석범 · 김영진

경기대학교 재료공학과

(1998년 3월 4일 접수)

Doping and Annealing Effect on Luminescent Characteristics of ZnGa₂O₄ Phosphor Thin Films

Young Ho Jeong, Seung Mook Jeong, Seuk Buom Kim and Young Jin Kim

Dept. Materials Engineerings, Kyonggi University

Suwon 442-760, Kyonggi-Do, Korea

(Received March 4, 1998)

요약

Mn이 도핑된 ZnGa₂O₄ 형광박막을 rf 마그네트론 스퍼터법으로 Si(100) 웨이퍼와 ITO/유리기판위에 증착하여 증착면수, 도핑효과 및 기판의 영향을 관찰하였다. 열처리후에 결정상의 변화가 뚜렷이 관찰되었고, 표면형상을 관찰한 결과 Si(100) 웨이퍼에서 성장된 입자크기가 ITO/유리기판에서 성장된 입자크기보다 작게 나타났다. ZnGa₂O₄와 Mn이 도핑된 ZnGa₂O₄ 형광박막의 PL 스펙트럼을 분석한 결과 넓은 범위의 청색발광과 좁은 범위의 녹색발광스펙트럼을 얻을 수 있었다. 또한, PL 스펙트럼의 강도는 Si(100) 웨이퍼위에 증착된 입자크기가 작은 박막에서 더 높게 나타남을 관찰할 수 있었다. ZnGa₂O₄:Mn 박막의 CL 특성 결과에 의하면 Mn은 Zn자리를 치환하여 녹색발광의 actuator로서 역할을 하고 있음을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

Mn doped ZnGa₂O₄ thin film phosphors were prepared on Si(100) wafers and ITO coated glass substrates by rf magnetron sputtering technique, and the effects of the substrates, dopant and the sputtering parameters were analyzed. Changes of the orientation were observed after annealing treatment. The grain size of ZnGa₂O₄:Mn thin film deposited on Si wafer was smaller than that on ITO/glass substrate, which resulted in higher PL intensity. The PL spectra of Mn doped ZnGa₂O₄ thin films showed sharp green luminescence spectrum. According to CL spectrum, it could be concluded that Mn ions acted as an actuator for green emission by substituting Zn atom sites.

Key words : ZnGa₂O₄ phosphor, Thin film, Mn doping, Annealing, Luminescence

1. 서 론

과거의 전자 디스플레이인 CRT(Cathode Ray Tube)에 국한된 것으로 그 범위가 넓지 못했다. 최근에 와서는 정보화사회의 발전과 더불어 디스플레이도 그 영역이 매우 확대되어 기존의 CRT가 수용할 수 없는 상황에 이르렀고 이를 대체하기 위한 디스플레이 디바이스에 대한 연구도 활발히 수행되고 있는 실정이다. 이런 시대 상황에 적합한 디스플레이인 평판디스플레이로서 경박 단소 해야하고 소비전력이 작아야 하며, 이를 위해 저 소비전력하에서 구동할 수 있는 FED(Field Emission

Display)나 EL(Electroluminescence) 등의 연구가 진행중이다.

FED용 저전압 형광체(막)는 표면오염에 대한 저항성을 가져야 하며, 막 자체가 전도성을 띠어 대전을 방지할 수 있어야 한다. 저전압용 형광체는 1차 입사 전자에너지가 작기 때문에 형광체로의 침투깊이가 낮아 기존의 형광체에 비해 휙도가 떨어지게 되는 문제점을 가지고 있다. 따라서 이러한 문제점을 보완하기 위해 형광체의 크기를 최적화하면서 1차 전자나 발광파장보다 낮게 하여 투과성을 유지할 필요가 있다. 또한, 형광체의 분해능을 향상시키기 위해서는 작은 입자 크기와 얇은 형광

체가 요구된다.¹⁾ 한편 박막형 형광체의 경우 고해상도, 고화질의 디스플레이에 매우 유리한점을 갖고 있으나, 낮은 휘도 때문에 소자응용에 어려움을 갖고 있다. 이런 소자에 적합한 형광체의 개발과 응용으로 연구되고 있는 것중의 하나가 스피넬계구조를 갖는 $ZnGa_2O_4$ 형광체이다. 또한, $ZnGa_2O_4$ 형광체에 Cr이나 Mn 등의 활성제를 첨가하면 적색이나 녹색의 발광스펙트럼을 얻을 수 있는 것으로 보고되어 있다.^{2,3)}

본 실험에서는 Mn 이온을 도핑하여 열처리 전후의 결정상변화와 기판에 따른 효과를 관찰하였고, 형광체의 미세구조변화가 발광특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

일반적으로 마크네트론 스퍼터링의 경우에는 타겟트 위에 형성되는 자기장에 의해 전자들이 구속되므로 스퍼터링 효율을 증가시킬 수 있고, 2차전자들에 의한 박막의 손상도 줄일 수 있는 장점이 있기 때문에 타겟트 밑에 원형모양의 자석을 설치한 rf 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 $ZnGa_2O_4$ 와 Mn이 도핑된 $ZnGa_2O_4$ 박막을 Si(100) 웨이퍼와 Indium Tin Oxide(ITO)가 코팅된 글래스기판위에 각각 증착하였다. 박막증착시의 스퍼터링 조건은 Table 1에 나타내었다.

타겟트는 ZnO 와 Ga_2O_3 가 1:1의 비율로 혼합된 $ZnGa_2O_4$ 타겟트와 MnO 분말(99.999%)을 $ZnGa_2O_4$ 에 0.006 mole% 첨가시켜 제작한 타겟트를 사용하여 박막을 증착하였다. Fig. 1에 본실험에 사용하기 위해 자체 제작한 타겟트의 제작과정을 나타내었다. 증착된 박막은 증온속도를 4°C/min로 하고, 열처리하는 동안에 박막과 튜브로안의 불순물과의 반응을 방지하기 위해 절소분위기하에서 700°C, 900°C의 두가지 열처리 온도로 3시간 유지시킨 후 냉각하였다.

X-ray diffractometer(XRD)를 사용하여 증착된 박막의 결정상을 분석하였다. 사용한 X-ray는 CuK α 선으로 파장은 1.5406 Å이며 분석 조건은 30KeV, 30 mA이고, 2 θ 는 20~70°로 하였다. Energy dispersive spectrometer(Kevex-EDS)가 장착된 scanning electron microscope(SEM)로 박막의 미세구조와 Ga/Zn 원자비

Table 1. Sputtering Condition

rf power	70~150W
Background vacuum	5×10^{-6} Torr
Working pressure	3~4mTorr
Substrate temperature	450~600°C

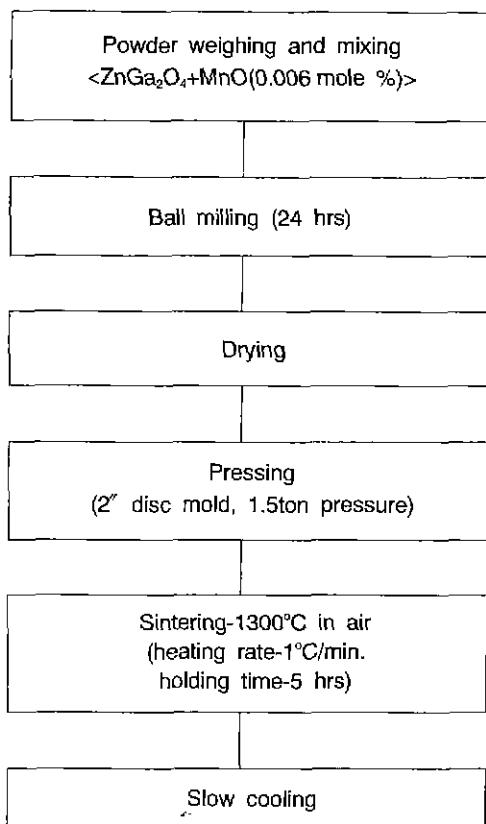


Fig. 1. Fabrication flow chart of $ZnGa_2O_4$:Mn sputtering target.

를 측정하였고, 발광특성 측정을 위해 Xenon 램프로 여겨지는 Photoluminescence(Edinburgh, M300 Monochrometer)장을 사용하였다. 전류와 전압에 대한 휘도특성을 관찰하였고, 전류와 전압을 1kV, 1mA로 고정하고 이에 따른 Cathodoluminescence(CL) 발광스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)와 (b)는 $ZnGa_2O_4$:Mn 박막을 Si(100) 웨이퍼와 ITO가 코팅된 유리기판에 각각 증착시킨 후, 박막의 증착온도변화에 따른 XRD 결과를 보여주고 있다. 두 경우 모두 그림에서 볼 수 있듯이 기판온도가 증가함에 따라서 (400)피크에 대한 (311)피크의 상대 강도가 높아지고 있음을 알 수 있었다. 한편, $ZnGa_2O_4$ 분말의 표준회절패턴에 의하면 (311)피크가 주피크이며, 이러한 구조를 갖는 박막이 좋은 발광특성을 갖는 것으로 보고되고 있다.³⁾ 그러나, 본 실험결과는 분말과는 다른 양상을 보여주고 있다. 낮은 기판온도에서 (400)피크가 강

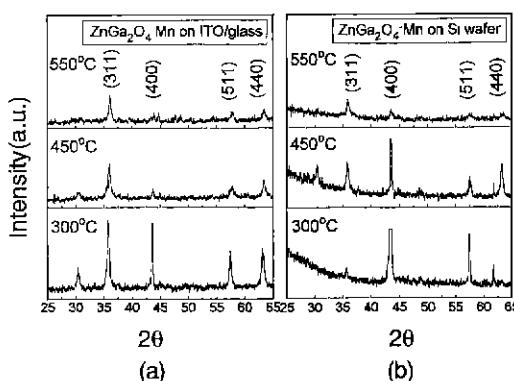


Fig. 2. XRD patterns of ZnGa₂O₄:Mn thin films(150W, Ar/O₂=20/5) deposited on (a) ITO/glass substrates and (b) Si (100) wafers at various substrate temperatures.

하게 나타나는 이유는 현재 정확하게 해석되지는 않고 있으나, 결정질 층면에서 볼 때 양질의 박막이 얻어지지는 못했다고 판단된다. 또한 ITO/유리기판과 Si(100) 웨이퍼를 사용할 때 (311)피크와 (400)피크의 상대적 강도변화는 같은 경향을 보이고 있으나, Si(100) 웨이퍼상에 증착된 ZnGa₂O₄:Mn 박막의 경우가 (400)피크의 강도가 매우 높음을 관찰할 수 있었다. 이는 두 기판의 표면 결정구조의 차이로 판단되어진다. 반면에 기판의 차이가 박막의 결정구조와 무관하다는 보고도 있는데, I. J. Hsieh⁹등에 의하면 Si, Corning 7059, ITO 기판을 각각 사용할 때 기판의 결정구조가 다름에도 불구하고 유사한 XRD 결과를 얻었다고 보고하고 있다.

앞서 언급된 바와 같이 실제 스퍼터링 타겟으로 사용된 분말 ZnGa₂O₄ 형광체의 XRD 분석에서는 (311) 피크가 주피크로 성장되었으며, 이것은 입자크기나 결정성과 더불어 우수한 발광특성을 얻을 수 있는 중요한 원인중의 하나라고 보고되고 있다. 실제로 본 실험결과에서 PL 특성을 측정해보면, 증착된 박막은 XRD 결과에서와 같이 (311)면 방향의 성장이 잘 발달되지 못했기 때문에 측정이 불가능할 정도의 발광강도를 갖고 있었다. 따라서 본실험에서는 열처리에 따른 구조변화와 발광특성에 대하여 분석해보았다. Fig. 3은 Si(100) 웨이퍼와 ITO/유리기판에 증착된 ZnGa₂O₄:Mn 박막들을 휴브로 안에서 산소와의 반응을 막기위하여 질소분위기로 3시간 열처리 하였을 때의 결과이다. Si(100) 웨이퍼에서는 700°C 열처리후 (400)피크가 사라지고 있으며, 더 높은 온도인 900°C로 열처리하면 (311)피크의 결정성이 향상되고 있음을 알 수 있었다. 실험에 사용한 박막 시편의 두께는 약 2 μm 정도로서 열처리에 따라 벌크특성에 가까워진 것으로 판단되었다. 또한, ITO/유리기판의 경우 유리기판이 700°C 이상에서는 깨지는 특성때문에 이 온도를 최고의 열처리 온도로 결정했으며, 그 결과 (311)피크가 약간 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 열처리 후에는 Si과 ITO기판의 증착박막에서 모두 측정가능한 PL 강도를 얻을 수 있었으며, 이에 대한 고찰은 PL 결과에서 다루었다.

다음에는 기판의 종류에 따른 증착된 박막의 입자크기변화에 대하여 분석해 보았다. Fig. 4와 Fig. 5는 각각 Si(100) 웨이퍼와 ITO/유리기판 상에 450°C로 증착된 ZnGa₂O₄:Mn 박막의 표면미세구조와 단면을 SEM으로

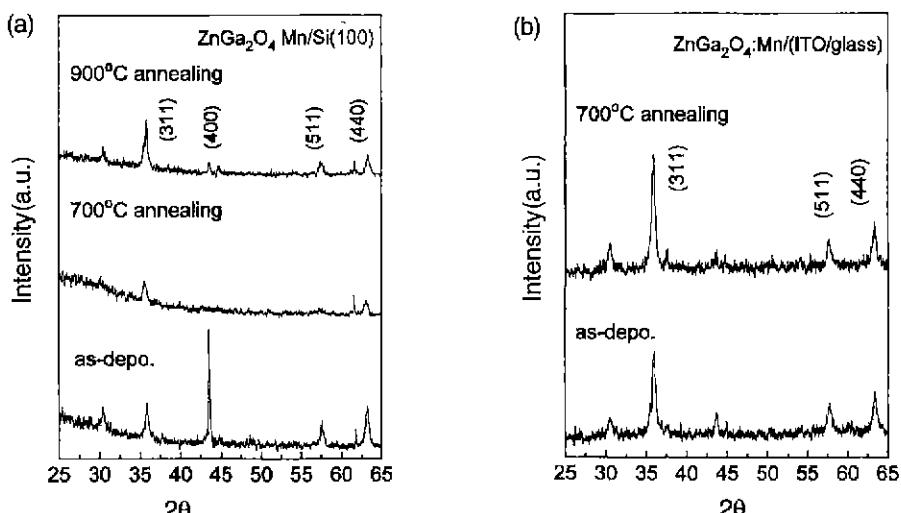


Fig. 3. Variation of XRD patterns of annealed ZnGa₂O₄:Mn thin films(450°C, 150W, Ar/O₂=20/5) deposited on (a) Si (100) wafers and (b) ITO/glass substrates.

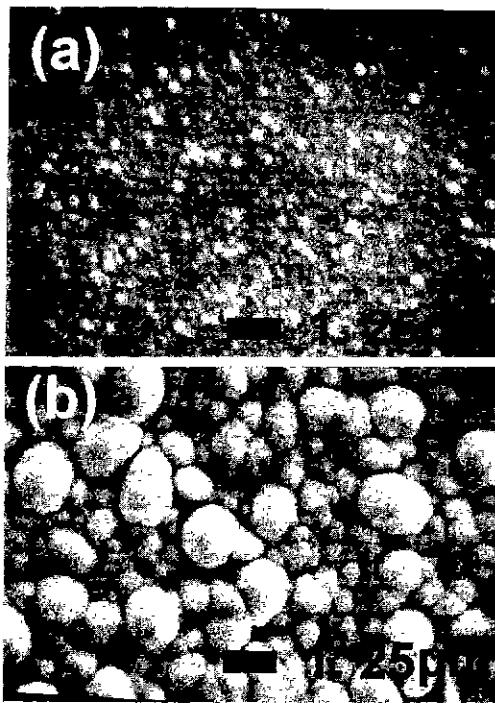


Fig. 4. Surface morphologies of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ thin films (450°C , 150W, $\text{Ar}/\text{O}_2=20/5$) deposited on (a) Si (100) wafer and (b) ITO/glass substrate.

관찰한 것으로 ITO/유리기판 상에 증착된 경우의 입자 크기가 Si(100) 웨이퍼위에 성장된 수천 Å의 입자크기 보다 훨씬 큰 입자의 박막이 형성되었음을 관찰할 수 있었다. 증착된 박막을 열처리하여도 더 이상의 미세구조에는 변화가 없었다. 형광체의 발광특성은 이러한 입자 크기에 강하게 의존하며, 특히, 저전압 형광체에서는 표면발광효율의 중요한 변수가 입자크기라고 알려져 있다.⁹⁾ 고전압에서 사용되는 CRT의 경우 우수한 밝기와 높은 해상도를 얻기위해서는 형광스크린이 작은 입자크기와 형광체 자체가 우수한 발광특성을 갖는 재료가 요구된다.¹⁰⁾ 그러나, FED와 같이 저전압형광체를 필요로 하는 디스플레이의 경우에는 1차 입사전자의 에너지가 작고 형광체로의 침투깊이가 얕기 때문에 2차 전자의 생성이 미약하여 형광체의 투과성이 매우 중요하다. 이러한 투과성은 형광체의 입자크기가 전자빔의 크기보다 작을 때 가장 잘 확보될 수 있다. 또한, 입사에너지가 작아질수록 표면에서의 발광현상이 우세해지기 때문에 형광체 표면에서의 비발광성 재결합(Nonradiative Recombination)을 최소한으로 억제할 필요가 있으며, 이는 단위부피당 표면적이 넓을 때 즉, 형광체의 입자크기가 작을 때 최대 발광 효율을 유지할 수 있다.¹⁰⁾ 또한, Bhargava¹¹⁾등은 형광체의 발광효율은 입자경이 작아지

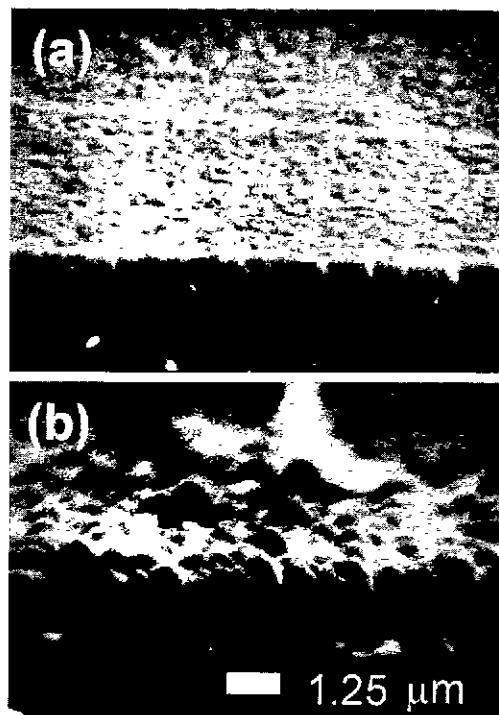


Fig. 5. Cross sectional SEM images of the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ thin films(450°C , 150W, $\text{Ar}/\text{O}_2=20/5$) deposited on (a) Si (100) wafer and (b) ITO/glass substrate.

면 표면 비발광층의 비율이 증가함으로 저하한다고 생각해 왔지만 입자경을 수 nm의 초미립자에까지 작게 하면 양자효과에 따라 발광효율이 재상승한다는 연구결과를 발표한바 있다. 따라서, 본실험의 미세구조로부터 알 수 있는 것은 Si(100) 웨이퍼위에 증착된 박막에서 입자크기가 0.5 μm 정도로 고르게 분포되어 있지만 ITO 기판을 사용하였을때는 1~2.5 μm정도로 큰 입자로 구성되어 있으며, 이로 인해 발광스펙트럼의 강도가 Si(100) 웨이퍼위에 증착한 경우가 ITO/유리기판위에 증착된 박막의 발광강도보다 큰 요인으로 작용했다고 보여진다.

Fig. 6은 ZnGa_2O_4 형광체의 발광을 일으키는 주요 원인으로 알려진 Ga/Zn 원자비를 측정한 결과로서 열처리후 원자비의 증가를 뚜렷이 관찰할 수 있었다. 그 이유는 Zn의 증기압이 Ga보다 높아서¹²⁾ 온도증가에 따라서 Zn원자들이 더 쉽게 표면으로 확산되어 빠져나갈 수 있기 때문이다. 그리고 Si 웨이퍼상의 박막이 유리기판에서보다 높은 Ga/Zn비를 보이고 있는데 이는 SEM 분석결과에서 볼 수 있듯이 입자크기의 차이로 인한 Zn의 증발량이 다르기 때문이라고 판단된다. Zn의 높은 증기압으로 인한 Zn의 휘발때문에 ZnGa_2O_4 박막내부에 과

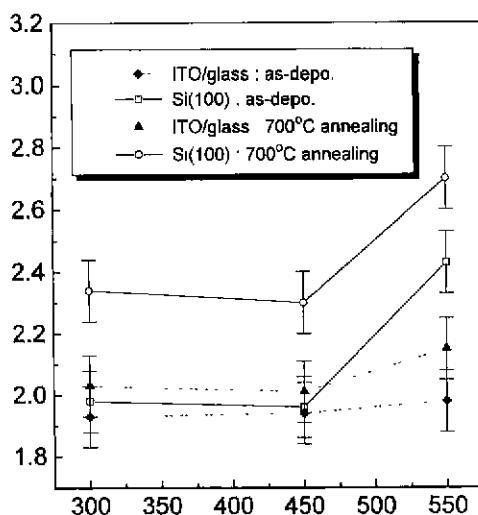


Fig. 6. Ga/Zn ratio of ZnGa₂O₄ thin films (150W, Ar/O₂=20/5) deposited on Si(100) wafers and ITO/glass substrates.

잉갈륨에 의한 원자비의 변화가 생기면 박막의 화학양론비를 변화시키고, 빈자리 농도의 효과는 원자들의 배열을 방해하여 발광을 일으키는 원인이 되기도 하며, 박막내부의 도핑 Mn²⁺ 이온들이 존재하게 되면 이것들이 격자장과 결합하여 가져준위와 여기준위가 넓은 방출밴드를 나타내게 되기도 한다.⁴⁾ 또한, ZnGa₂O₄와 Ga₂O₃의 여기 스펙트럼을 비교하였을 때 Ga₂O₃의 여기 스펙트럼이 ZnGa₂O₄에 가장 가깝다는 사실로부터 ZnGa₂O₄에서 발광을 일으키는 원인이 Ga이온에 의한 일차적인 흡수에 의한 것이라고 보고되고 있다.⁷⁾ 따라서 열처리효과에 의한

여 PL 특성이 변화하고 있으며, 그 결과는 Fig. 7과 같다.

Fig. 7은 온도변화에 따라 Si(100) 웨이퍼와 ITO/유리기판 상에 증착된 ZnGa₂O₄ 박막을 열처리한 후 Xenon 램프를 사용하여 PL 발광스펙트럼을 측정한 결과로서 일반적으로 청색발광을 하는 ZnGa₂O₄ 박막형광체는 발광폭이 넓고, 430~450 nm 근처에서 최대발광피크를 갖는 청색발광을 하는 형광체로 알려져 있다. 본실험에서는 ITO/유리기판 상에 550°C로 증착된 박막에서만 최대발광피크가 430 nm 근처에서 청색발광을 하고 있었으며, 그 이하의 온도에서 증착된 박막의 PL 스펙트럼은 모두 장파장쪽으로 이동되어 매우 넓은 범위의 파장영역에 걸쳐 나타나고 있었다. I. J. Hsieh¹³⁾등은 열처리 온도의 증가에 따라 스펙트럼 주파크들이 거의 벤드와 밴드전이에 의해 UV영역으로 이동되고 있다는 것을 보고한바 있으며, 본 실험에서도 550°C에서 증착된 박막의 경우에는 430 nm 근처에서 주요 발광피크를 갖는 전형적인 청색 스펙트럼을 얻었지만 450°C의 경우에는 장파장쪽으로 이동된 광범위의 스펙트럼이 관찰되었다. 이 같은 스펙트럼의 이동은 증착온도차이에 따른 Ga/Zn 원자비의 변화 때문이다. 450°C에서 증착된 박막의 낮은 발광강도는 박막내부에 killer, quencher로 불리는 불순물들이 존재하여 발광이 일어날 수 있는 여기를 방해하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 8은 ZnGa₂O₄:Mn 박막을 xenon 램프를 사용하여 얻은 PL 발광스펙트럼으로서 Fig. 7의 도핑이 안된 ZnGa₂O₄와는 달리 508 nm에서 주요발광피크를 갖는 전형적인 녹색발광을 하고 있었으며, Si(100) 웨이퍼에서의 발광강도가 ITO/유리기판에서 보다 2배정도 큰 것을 관찰할 수 있었다. 앞에서 언급한 것처럼 Si(100) 웨이퍼에서의 발광강도가 더 큰 이유는 직접적으로 입자크기가 ITO/유리기판을 사용하여 증착된 경우보다 더 작기 때문이며, 동시에 Ga/Zn비의 차이에서 기인된 것

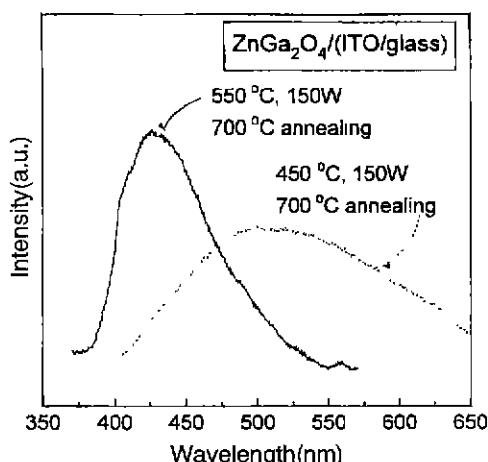


Fig. 7. PL spectra of ZnGa₂O₄ thin films deposited on ITO/glass substrate with an annealing at 700°C for 3h.

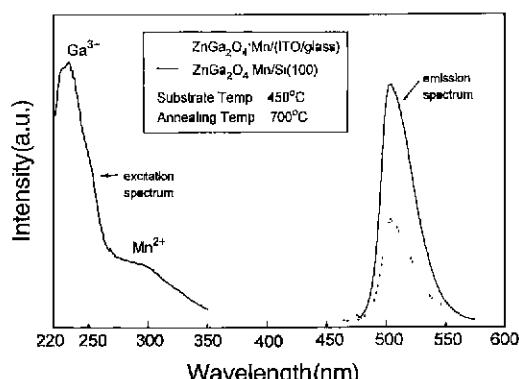


Fig. 8. Green emission spectra of ZnGa₂O₄:Mn thin films and excitation spectrum.

이다. 또한, C. F. Yu²⁾에 의하면 ZnGa₂O₄:Mn 형광체의 여기스펙트럼(excitation spectrum)에는 245와 283 nm의 두 가지 흡수밴드가 있는데, Mn²⁺ 중심에 의해 283 nm에서 광자를 직접 흡수하는 것과 증감제로서 활동하는 Ga³⁺ 이온 때문에 생기는 nonradiative 방식의 전이에 의한 245 nm에서의 흡수가 있다고 보고하였다. 본 실험에서도 그림에서와 같이 245 nm와 283 nm에서 각각 Ga³⁺과 Mn²⁺에 의한 여기스펙트럼이 잘 관찰되고 있다. 또한, 도핑에 의한 발광특성은 Mn²⁺ 이온들의 3d 전자가 갖고 있는 $^4T_1 - ^6A_1$ 에너지준위의 내부전이에 기인하며, Mn⁴⁺이온이 Ga 자리를 차지하면 적색발광을 일으킨다는 결과도 보고되고 있다.⁵⁾ 이상과 같이 Zn과 Ga 이온 모두 Mn²⁺ 이온에 의해 대체될 수 있지만 Mn²⁺ 이온에 의해 Zn 자리에 체워질 가능성이 더욱 크다는 것이 실험적으로 증명되었으며, 이 경우 녹색발광을 한다고 보고하고 있다. ZnGa₂O₄:Mn 분말 형광체를 제조하여 Mn²⁺ 이온과 Mn⁴⁺ 이온이 ZnGa₂O₄에 존재할 때 임계상호거리 R_c을 계산하면 [Mn²⁺]는 ~9.9 Å이고 [Mn⁴⁺]가 (~27 Å)¹⁸⁾으로서 [Mn²⁺] 이온이 스페셜리자에서 Zn자리에 존재할 확률이 훨씬 크다는 것이 이론적으로 뒷받침 되기도 하였다.²⁾ 또한, Mn²⁺의 이온반경이 ~0.67 Å이기 때문에 Zn²⁺의 이온반경이 0.60 Å인 경우보다 이온반경이 크므로 격자내부의 팽창에 의한 진동에너지 증가에 의해 에너지 전이 확률이 증가하여 발광을 일으켰다고 판단된다. 본 실험에서는 녹색발광만을 관찰할 수 있었으므로 Mn⁴⁺가 Ga³⁺자리인 octahedral 자리를 채우기보다는 Zn을 치환하여 tetrahedral 자리에 있는 Mn²⁺ 이온만이 발광특성을 영향을 미쳤다고 생각된다.

Fig. 9는 450°C로 ITO/유리기판에 증착된 ZnGa₂O₄:Mn 박막을 700°C로 열처리한후의 CL 발광스펙트럼을

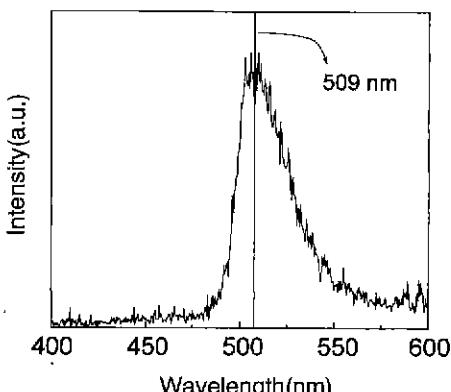


Fig. 9. CL spectrum of ZnGa₂O₄:Mn thin films(450°C, 150W, Ar/O₂=20/5), deposited on ITO/Glass substrate, with an annealing at 700°C for 3h.

측정한 결과로서 최대발광파크가 509 nm에서 나타나는 전형적인 녹색발광을 얻을 수 있었다. Fig. 10은 전류를 1 mA로 고정하고 전압을 0.5~3.0 kV로 변화시켰을 때의 전압에 대한 휘도특성을 나타낸 것이다. 최대전압이 3 kV까지 포화되지 않는 특성을 나타내고 있다. Fig. 11은 전류에 대한 휘도특성을 측정한 것으로서 전압은 1 kV로 고정하고, 전류를 0.2~1.8 mA로 변화시키면서 측정하였다. 휘도는 직선적으로 증가하였으며 전류에 대한 휘도의 포화현상은 관찰할 수 없었다.

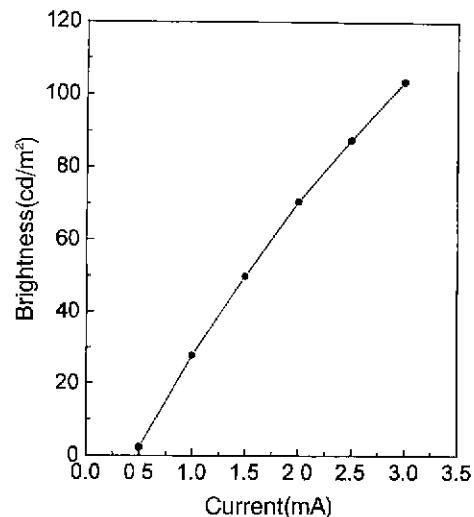


Fig. 10. Luminous intensity vs. applied voltage for ZnGa₂O₄:Mn thin film.

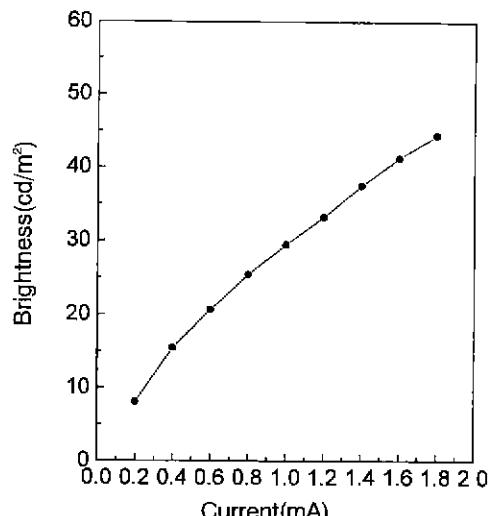


Fig. 11. Luminous intensity vs. current density for ZnGa₂O₄:Mn thin film.

4. 결 론

ZnGa₂O₄와 ZnGa₂O₄:Mn 형광박막을 rf 마그네트론 스펀터법으로 Si(100) 웨이퍼와 ITO/유리기판 위에 증착하여 증착면수와 기판의 영향을 분석하였다. 기판온도와 기판의 종류에 따라서 박막의 구조적변화가 관찰되었다. 열처리후에는 결정상의 뚜렷한 변화가 관찰되었고, 발광특성의 원인이 된다고 알려진 Ga/Zn 원자비는 열처리후에 뚜렷하게 증가하였다. 표면형상을 관찰한 결과 Si(100)기판에서 성장된 입자크기가 ITO/유리기판에서 성장된 입자크기 보다 작게 나타났으며, PL 스펙트럼의 강도는 입자크기가 작은 Si(100) 웨이퍼에서 더 높게 나타났다. ZnGa₂O₄ 박막은 430 nm의 최대 방출파크를 갖는 넓은 영역의 스펙트럼을 얻었고, ZnGa₂O₄:Mn 박막에서는 508 nm에서 최대발광파크를 갖는 예리한 녹색발광이 관찰되었다. 또한, 509 nm근처에서 최대 발광파크를 갖고 녹색발광을 하는 CL 스펙트럼을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술 연구조성비(반도체: ISRC-97-E-4025)에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- K. Ohno and T. Abe, "The Synthesis and Particle Growth Mechanism of Bright Green Phosphor YAG: Tb," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(5), 1252-1254 (1994).
- C. F. Yu, P. Lin, "Manganese-Activated Luminescence in ZnGa₂O₄," *J. Appl. Phys.*, **79**(9), 7191-7197 (1996).
- C. W. Hoffmann and J. J. Brown, "Compound Formation and Mn²⁺-activated Luminescence in the Binary Systems R₂O- and RO-Ga₂O₃," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 63-79 (1968)
- L. E. Shea, R. K. Datta and J. J. Brown, Jr., "Photoluminescence of Mn²⁺-activated ZnGa₂O₄," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(7), 1950-1954 (1994).
- T. K. Tran, W. Park, J. W. Tomm, B. K. Wagner, S. M. Jacobsen, C. J. Summers, P. N. Yocom and S. K. McClelland, "Photoluminescence ZnGa₂O₄:Mn powder Phosphors," *J. Appl. Phys.*, **78**(9), 5691-5695 (1995).
- T. Minami, T. Maeno, Y. Kuroi and S. Takata, "High-luminance Green-Emitting Thin-Film Electroluminescent Devices using ZnGa₂O₄:Mn Phosphor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 684-687 (1995).
- C. F. Yu and P. Lin, "Luminescent Characteristics of ZnGa₂O₄:Mn Phosphor Thin Films Grown by Radio-frequency Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 5726-5729 (1996).
- T. Omata, N. Ueda, K. Ueda and H. Kawazoe, "New Ultraviolet-transport Electroconductive Oxide, ZnGa₂O₄ Spinel," *Appl. Phys. Lett.*, **64**(9), 1077-1078 (1994).
- I. J. Hsieh, M. S. Feng, K. T. Juo and P. Lin, "Growth of ZnGa₂O₄ Phosphor by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(6), 1617-1621 (1994).
- J. S. Yoo, B. S. Jeon, S. W. Kang and J. D. Lee, "Optical Characteristics of Phosphor Screen in Field Emission Environments," 9th International Vacuum Microelectronics Conference, 562-565 (1996).
- R. N. Bhargava and K. Gallagher, X. Hong and A. Narimikko, "Optical Properties of Manganese-doped Nanocrystals of ZnS," *Physical Review Letters*, **72**(3), 416-419 (1994).
- R. J. Hill, *Physical Vapor Deposition*, Appendix C, Airco, Inc., California, 1976.
- I. J. Hsieh, K. T. Chu, C. F. Yu and M. S. Feng, "Cathodoluminescence Characteristics of ZnGa₂O₄ Phosphor grown by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **76**(6), 3735-3739 (1994).