

논문 23-1-4

## 연소합성법으로 제작한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 나노형광체의 광학적 특성

### Photoluminescence Characteristics of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nano-phosphors by Combustion Method

김세준<sup>1</sup>, 최형욱<sup>1,a</sup>

(Se-jun Kim<sup>1</sup> and Hyung-wook Choi<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder were prepared by combustion method and Mn<sup>2+</sup> ions, a green luminescence activator, and Cr<sup>3+</sup> ions, a red luminescence activator were separately doped into ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The characteristics of the synthesized nano powder were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), and photoluminescence (PL). The various ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peaks, with the (311) main peak, appeared at all sintering temperature XRD patterns. The PL spectrums of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder showed main peak of 425 nm, and maximum intensity at the sintering temperature of 1200°C. SEM images shown that nano sized particles (about 200 nm) were of spherical shape. The characteristics of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> containing 0.004 mol Mn<sup>2+</sup> (505 nm, green) and ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> containing 0.002 mol Cr<sup>3+</sup> (696 nm, red) were shown to be the best.

**Key Words** : ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Combustion, Mn<sup>2+</sup> ion, Cr<sup>3+</sup> ion

#### 1. 서론

평판 디스플레이의 색상 및 휘도를 결정하는 직접적인 요인으로 형광체의 발광특성에 많은 관심이 집중되고 있다. 일반적으로 형광체의 발광특성은 입자의 크기에 강하게 의존하며, 나노결정물질의 광학적 구조적 특징이 벌크물질과 비교하여 상당한 차이를 가지고 있다. 이에 따라 지난 십년 간 나노물질은 그것의 새로운 화학적 물리적 특성 때문에 상당한 관심을 끌어왔다[1,2]. 그리고, 최근 나노기술은 디스플레이용 발광 물질의 개발에 적용되고 있다.

형광체들 중 이미 상용화 돼있는 황화물계 형광체는 음극으로부터 방출전자가 가속되어 황화물 형광체 층에 충돌할 때 황화물 가스의 방출로 인

하여 디바이스의 수명을 단축시키는 문제가 있다. 따라서 이를 극복하기 위해 화학적으로 안정하고 우수한 형광특성을 갖는 산화물계 형광체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3].

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체는 FED(Field Emission Display), VFD(Vacuum Fluorescence Display), ELD(Electroluminescent Display)에 적용 가능한 형광체로서 산화물계 형광체로 황화물계 형광체보다 화학적 안정성이 높고, 부식성 가스의 방출이 적기 때문에 저전압 Device의 응용이 유리한 형광체이다. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체는 ZnO와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 이성분계 산화물로 스피넬 구조를 갖고 있다. 또한 적절한 도핑에 의해 우수한 전도도를 낼 수 있으며, 활성제의 첨가 없이도 청색 발광을 나타내는 자체활성 형광체로서 적절한 활성제의 첨가 없이도 청색 발광을 나타낸다[4]. 하지만 기존의 고상반응법의 의한 합성법은 입자의 응집, 입자상의 불균일, 표면과 격자의 결함 등의 단점을 가지고 있기 때문에 이런 단점을 극복하기 위하여 저온공정으로 미립의 입자가 균일하게 얻어지는 습식 화학법에 대한 연구를 진행하고 있다[5].

1. 경원대학교 전기공학과

(경기도 성남시 수정구 복정동 산65)

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

접수일자 : 2009. 8. 3

1차 심사 : 2009. 11. 30

심사완료 : 2009. 12. 9

본 연구에서는, 습식 화학법의 하나인 연소합성법을 통하여  $ZnGa_2O_4$  형광체를 제작하였으며, 소결온도, 활성제의 농도에 따른  $ZnGa_2O_4$  형광체의 물리적, 광학적 특성을 XRD, SEM 그리고 PL을 이용하여 측정하였다.

## 2. 실험

$ZnGa_2O_4$  형광체를 제작하기 위하여 출발 물질로서  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99.99%, Aldrich),  $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (99.9%, Aldrich),  $MnO$ (99.99% Aldrich),  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (99.99%, Aldrich)를 사용하였으며 반응제로는 glycine을 사용하였다. 연소반응을 위한  $Zn(NO_3)_2$ ,  $Ga(NO_3)_3$ ,  $Cr(NO_3)_3$  용액은 증류수를 이용하여 용해 시켰으며, Mn은 질산에 용해시켰다. 혼합된 용액은 hot plate와 magnetic bar를 이용하여 상온에서 30분간 휘저은 후 반응제를 용해시킨 증류수에(80℃ 유지) 분당 1.5 ml의 속도로 떨어뜨려 혼합하였다. 금속 이온을 용해시킨 용액이 모두 첨가된 후 30분간 휘저었고, 이후 연소반응을 위해 100℃로 승온하여 증류수를 증발시켰다. 증류수가 거의 증발하면 연소반응이 시작되어 자체적으로 높은 열을 발생되며 최종적으로 전구체를 획득하였다. 획득한 전구체는 상온에서 냉각하였고, 알루미늄 도가니를 이용하여 상승온도 5℃/min로 소결온도 800℃~1400℃까지 승온한 후 2시간 동안 유지하고 전기로에서 냉각하는 조건으로 소결하여  $ZnGa_2O_4$  형광체를 제작하였다.

제작된  $ZnGa_2O_4$  형광체의 결정구조를 분석하기 위하여  $CuK\alpha$ 를 선원으로 사용한 Rigaku사의 XRD(X-ray Diffractometer, D/MAX-2200)를 사용하였고, 형상은 Hitach사의 SEM(Scanning Electron Microscope, S4700)을 사용하여 관찰하였으며, 여기 및 방출 스펙트럼은 PTI사의 QM 3 PH QuantaMaster Luminescence를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 glycine을 반응제로 사용하여 연소합성법으로 제작한  $ZnGa_2O_4$  파우더의 800℃~1400℃의 소결 온도변화에 따른 XRD 패턴을 나타내었다.

모든 소결온도에서 XRD 패턴은 중간상의 형성 없이 JCPDS 38-1240에 보고된  $ZnGa_2O_4$ 의 특성과 같이 (311) 주피크의 spinel구조를 확인할 수 있었다. 소결온도가 증가함에 따라 그 회절 피크의 증가하였으며 반치폭의 감소가 나타났다. 이로 미루어

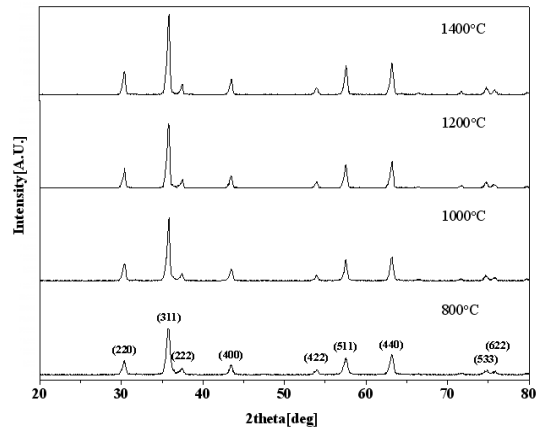


그림 1. 소결온도에 따른  $ZnGa_2O_4$  형광체의 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD Patterns of  $ZnGa_2O_4$  phosphors with different sintering temperatures.

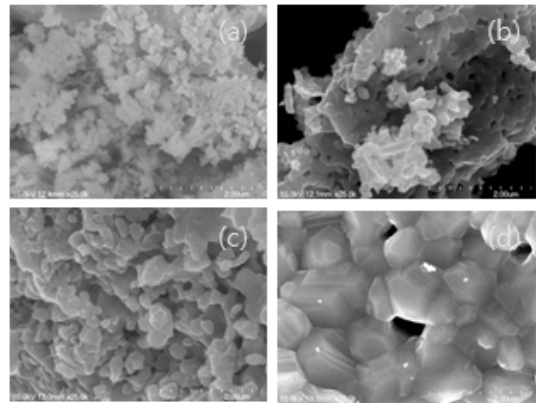


그림 2.  $ZnGa_2O_4$  형광체의 SEM 사진.

(a) 800℃, (b) 1000℃, (c) 1200℃, (d) 1400℃

Fig. 2. SEM images of  $ZnGa_2O_4$  phosphors.

(a) 800℃, (b) 1000℃, (c) 1200℃, (d) 1400℃

보아 제작된 나노형광체의 입자 사이즈가 소결온도의 증가에 따라 커짐을 예상할 수 있다.

그림 2는 소결온도에 따른  $ZnGa_2O_4$  형광체의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 1200℃의 소결온도에서 입자의 사이즈가 급격히 증가하는 모습을 보였고 1400℃에서는 고온의 열처리에 의한 입자의 응집과 뭉개짐이 발생하였다. 1200℃의 소결온도에서 200 nm 정도의 입자 사이즈와 함께 구형의 모습을 띄어 가장 이상적인 나노형광체의 모습을 나타내었음을 확인할 수 있다.

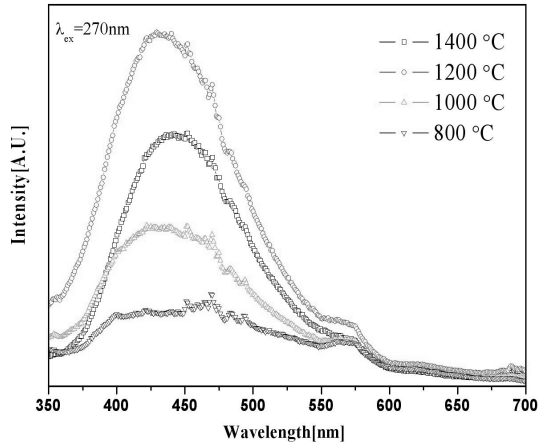


그림 3. 소결온도에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 PL 발광 스펙트럼.

Fig. 3. PL spectrums of ZnGa<sub>2</sub>O phosphors with different sintering temperatures.

그림 3은 소결온도의 증가에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 나노형광체의 PL 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 모든 소결온도에서 430 nm 중심의 350 nm에서 600 nm까지의 넓은 발광피크가 나타났으며 1200 °C 까지 그 강도가 증가함을 알 수 있다. 하지만 XRD 패턴 및 SEM 사진의 결과로 예상할 수 있듯이 1400 °C 이상으로 소결온도가 증가함에 따라 전체적인 발광 피크의 감소가 발생함을 확인할 수 있다. 이는 나노형광체 입자의 응집과 공개결 현상이 형광체의 발광 강도에 큰 영향을 주게됨을 확인할 수 있는 실험 결과이다.

그림 4는 활성제 농도에 대한 특성을 알아보기 위한 실험으로 우수한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정성과 발광특성을 보였던 1200 °C로 소결한 Zn<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Mn<sub>x</sub> 형광체의 PL 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. Mn<sup>2+</sup> 이온의 농도는 0.2~0.8 mol%의 농도로 하였다. Mn<sup>2+</sup> 이온의 첨가량이 0.4~0.8 mol%에서는 녹색 발광의 505 nm 발광피크를 나타냈다. 이는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 중심 발광피크인 430 nm에서 505 nm로의 이동은 Mn를 첨가함으로 인하여 Mn<sup>2+</sup> 이온의 여기준위인 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>에서 기저 준위인 <sup>6</sup>A<sub>1</sub>으로 천이하게 됨에 기인한 것이다[6]. Mn<sup>2+</sup> 이온의 첨가량이 증가함에 따라 발광강도는 증가하여 0.4 mol% 첨가 시 최대치를 나타내었고, 0.6 mol% 이상의 농도에서는 농도소광현상으로 인하여 활성제인 Mn<sup>2+</sup> 이온이 더 이상 활성제로서 역할을 하지 못하고 오히려 비발광 중심의 형성이나 킬로로의 변환이 이루어지기 쉽기 때문에 발광강도가 감소하게 된다.

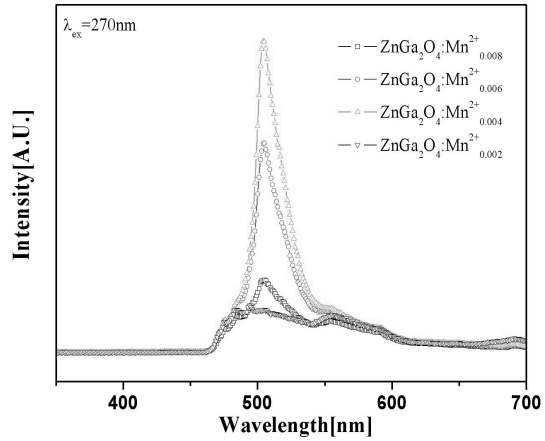


그림 4. Mn<sup>2+</sup> 이온농도에 따른 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 PL 발광 스펙트럼.

Fig. 4. PL spectrums of ZnGa<sub>2</sub>O phosphors with ion concentration of Mn<sup>2+</sup>.

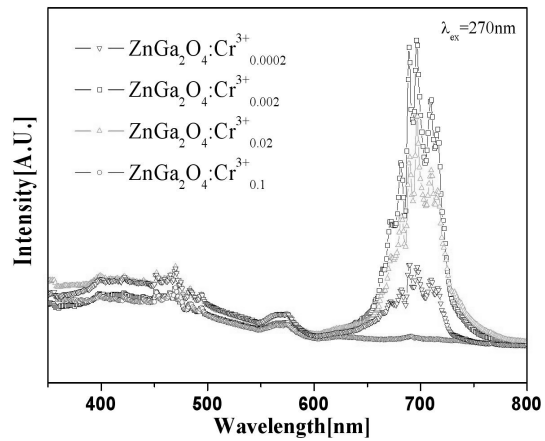


그림 5. Cr<sup>3+</sup>이온을 활성제로 사용하여 제작한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 PL 발광 스펙트럼.

Fig. 5. PL spectrums of ZnGa<sub>2</sub>O phosphors containing Cr<sup>3+</sup> ion.

그림 5는 Cr<sup>3+</sup> 이온을 활성제로 사용하여 제작한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

Cr<sup>3+</sup> 이온의 농도는 0.02 ~ 10 mol%로 하여 실험하였고, 다른 조건은 Mn<sup>2+</sup> 이온의 실험과 동일하게 하였다. Cr<sup>3+</sup> 이온의 첨가량이 증가함에 따라 696 nm 중심의 적색 발광강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 696 nm에서의 발광 스펙트럼은 Cr<sup>3+</sup> 이온의 여기준위인 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>에서 기저 준위인

${}^4T_2$ 로 천이할 때 나타나는 발광으로 알려져 있다 [3,6]. 0.2 mol%에서 최대 강도를 보이나 10 mol%에서는 농도 소광 현상에 의해 강도가 감소하는 것을 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 연소합성법을 이용하여 청색발광의  $ZnGa_2O_4$  나노형광체를 제작하였고 소결온도에 따른 형광체의 특성 변화에 대하여 관찰하였다. XRD 패턴을 통하여 JCPDS 38-1240에서 보고된 바와 같이  $ZnGa_2O_4$  형광체의 성장이 정상적으로 이루어 졌음을 확인할 수 있었다. 또한 SEM 사진을 통하여 소결온도의 증가에 따라 입자의 크기가 증가하며 1200°C 이상의 고온에서는 입자의 응집현상이 발생함을 확인할 수 있었으며, PL 측정 결과 입자의 응집현상이 형광체의 발광특성에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 또한 활성제 농도에 대한 실험을 통하여  $Mn^{2+}$  0.4 mol% 및  $Cr^{3+}$  0.2 mol% 이온 농도에서 최적의 녹색(505 nm)과 적색(696 nm) 발광을 확인하였고 이로써 R.G.B의 모든 발광을 보였다.

#### 감사의 글

이 연구는 2009년도 경원대학교 지원에 의한 결과임.

#### 참고 문헌

[1] C. H. Lu, B. Bhattacharjee, and S. Y. Chen, "Microwave synthesis of manganese-ion-

doped zinc sulfide nano-phosphors using a novel monomer", *J. Alloys Compd.*, Vol. 475, Issue 1-2, p. 121, 2009.

- [2] J. S. Kim, J. S. Kim, and H. L. Park, "Optical and structural properties of nanosized  $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$  phosphor", *Solid State Commun.*, Vol. 131, p. 735, 2004.
- [3] S. K. Lee, Y. S. Park, and H. W. Choi, "Luminescence characteristics of  $ZnGa_2O_4$  phosphor thick films prepared by screen printing method", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 19, No. 8, p. 749, 2006.
- [4] J. H. Cha, K. H. Kim, Y. S. Park, S. J. Kwon, and H. W. Choi, "Luminescence characteristics of  $ZnGa_2O_4$  thick film doped with  $Mn^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  at various sintering temperatures", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 46, 6702, 2007.
- [5] J. H. Lee, H. J. Park, K. Yoo, and B. W. Kim, "Characteristics of nano-sized  $ZnGa_2O_4$  phosphor prepared by solution combustion method and solid state reaction method", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 27, p. 965, 2007.
- [6] T. Ohtake, N. Sonoyama, and T. Sakata, "Photoluminescence dependence on imposing bias for  $ZnGa_2O_4$  and  $ZnGa_2O_4$  activated with  $Mn^{2+}$  or  $Cr^{3+}$  n-type semiconductor electrodes", *Electrochemistry communications*, Vol. 7, p. 1389, 2005.