한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집 1997.

$ZnAl_2O_4$ 형광체의 광발광 특성

The Photoluminescent Properties of $ZnAl_2O_4$ Phosphors

강병모 전남대학교 공대 전자공학과
정운조 한려산업대학교 정보통신학과
조재철 초당산업대학교 전자공학과
송호준 기초과학지원연구소
박계춘 목포대학교 공대 전기공학과
유용택 전남대학교 공대 전자공학과

Byeong-Mo Kang Dept. of Electronics, Chonnam University
Woon-Jo Jeong Dept. of Inf. & Comm., Hanlyo Sanup University
Jae-Cheol Cho Dept. of Electronics, Chodang University
Ho-Jun Song Korea Basic Science Institute
Gye-Choon Park Dept. of Electrics, Mokpo University
Yong-Tek Yoo Dept. of Electronics, Chonnam University

Abstract

ZnO and Al_2O_3 powders were mixed in 1 : 1 mole ratio and ball-milled with ethanol for 3 h. After the pressing process, the mixtures were sintered at 700℃~1300℃ for 5 h in air to form $ZnAl_2O_4$. Structural properties were analyzed by X-ray diffraction patterns ; optical properties by absorption spectra with UV-VIS-NIR Spectrophotometer ; microstructural properties by SEM ; photoluminescent properties by using PL Measuring System. In result, $ZnAl_2O_4$ phosphor is crystallized at 1100℃ and optical bandgap is calculated at 4.65 eV. PL spectrums were shifted to longer wavelengths with increasing temperature and was appeared around 780㎚ at 1300℃. Additionally, the peak intensity was very strong at 800℃ and was declined with increasing temperature.

1. 서 론

광발광(PL)현상은 형광체에 광을 조사하므로써 형광체 고유의 빛을 발광하는 현상인데, 이러한 PL용 형광체는 우선 발광효율이 좋고 다음으로 광 흡수로 쉽게 여기가 되어야 한다. 실제로 형광체에서는 여러 가지 불순물을 넣는다든지, 격자결함을 만든다든지 하여 필요한 형광을 발생시키는데, Ⅱ-Ⅵ족 화합물, Ⅲ-Ⅴ족 화합물, 천이금속 및 희토류원소등을 중심으로 발광에 대한 연구가 이미 체계적으로 수행되고 있다.

그러나 형광체중에서 ZnS, CdS등의 기존의 황화물계 형광체는 특성의 우수함에도 불구하고 황 등의 가스방출로 인해 소자의 수명이 단축되는 등의 많은 문제점을 안고 있다. 이와 비교하여 최근에는 화학적으로 안정하여 방출가스가 거의 없고, 전기전도성이 우수한 $ZnGa_2O_4$와 같은 산화물계 형광체의 연구[1,2]가 활발하게 이루어지고 있다. 특히 $ZnGa_2O_4$ 형광체는 자체활성화에 의한 청색발광이 가능하고 첨가불순물 종류에 따라 녹색 및 적색발광이 가능하다고 보고되고 있지만, $ZnGa_2O_4$ 화합물의 Ga과 이온반경이 매우 유사하고 화학적으로 같은 $Ⅲ_B$ 족인 Al을 이용한 $ZnAl_2O_4$ 화합물에 대한 연구[3-5]는 아직까지는 미흡한 단계이다.

$ZnAl_2O_4$ 화합물에 대한 그 동안의 연구를 살펴보면, Wan-Shick Hong 등[4]은 단상의 $ZnAl_2O_4$ 분말과 ball mill 및 화학적 침전을 이용하여 각각 제작한 혼합물의 소결반응에 의한 특성을 비교하여 보고하였다. 또한, M. V. *Zdujić* 등[5]은 ZnO 분말과 Al_2O_3 분말을 각각 혼합하여 ball mill한 다음, 이때 발생한 기계화학적 에너지에 의해 $ZnAl_2O_4$ 화합물이 형성되어 가는 현상을 연구하였다. 지금까지 ZnO의 에너지 밴드 갭은 약 3.2 - 3.3 eV[6], Al_2O_3 의 에너지 밴드 갭은 약 7.4 eV[7]로 보고된 바 있으며, $ZnAl_2O_4$와 같은 spinel 구조이면서 형광체로 사용되어지는 $ZnGa_2O_4$ 에너지 밴드 갭은 4.4 eV[8]로 알려져 있다. 그러나 $ZnAl_2O_4$에 대한 에너지 밴드 갭 값은 보고된 바가 없다.

본 논문에서는 자체발광력, 고휘도, 저전력등의 특성을 갖는 재료의 우선 확보를 위하여, 산화물계 화합물의 일종인 $ZnAl_2O_4$ 소결체를 제작하여 구조 및 광학적 특성을 조사하였다.

2. 실 험

$ZnAl_2O_4$ 형광체는 ZnO 분말(미국, CERAC사)과 Al_2O_3 분말(일본, Shinyo Pure Chemicals사)을 이용하여 1 : 1의 mole 비로 혼합시킨 다음, 촉매로서 ethanol을 첨가하여 약 100 rpm 정도의 속도로 ball mill 하였다. Ball mil 후 혼합된 분말을 500kg/㎠의 압력으로 압착하여 직경 10㎜, 두께 2㎜의 펠렛을 제작하였으며, 온도변화에 따른 구조적, 광학적 특성을 조사하기 위하여, 제작된 펠렛을 700℃에서부터

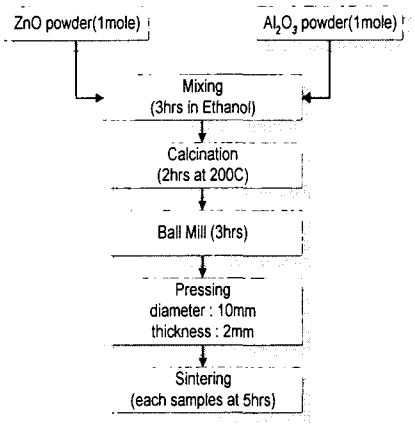

그림 1. 펠렛의 제조과정

Fig. 1. Processing of pellet fabrication

1300℃까지 100℃간격으로 5시간 동안 소성한 다음 서서히 냉각하였다. 이상의 제작과정을 그림 1에 나타내었다.

온도별로 소성된 펠렛의 결정성을 파악하기 위해 X선 회절 분석을 하였다. 사용된 분석기는 XRD (일본, Model D/MAX-2400, Rigaku사)이며, 측정시 사용한 방사선원은 CuKα(파장 1.5405Å)이고, 회절각(2θ)은 20° ~ 80° 의 범위에서 조사하였다. 이때 가속전압과 전류는 각각 30kV와 20㎃ 였다. 측정으로부터 얻은 X선 회절 패턴을 JCPDS 카드와 비교하여 결정면들을 결정하였고, Cohen의 방법[9]을 이용하여 격자상수값을 구하였다. 미세구조의 관찰에는 주사 전자 현미경법(SEM)을 이용하였으며, 사용된 기기는 JSM 5400(Jeol사)이었다. 소결체의 표면에 수백 Å의 두께로 금을 코팅한 다음, 5000배의 배율로 촬영하였으며, 전자 가속 전압은 25kV였다. UV-VIS-NIR Spectrophotometer (일본, U-3501, Hitachi)를 이용하여 광흡수도를 측정하였으며, 측정파장의 범위는 200㎚~800㎚로 하였다. 발광특성을 조사하기 위하여 PL 측정장치를 이용하였으며, 사용된 여기 광원으로는 325㎚의 자외선을 발생시키는 He-Cd Laser (LiCONiX, 3650N, USA)가 사용되었다. 방출된 광은 double monochrometer (SPEX, 1403, USA)로 분광시킨 다음, GaAs PMT detector (R943-02, USA)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 논의

그림 2는 본 실험에서 제작된 소결체의 X선 회절 분석 결과이며, ZnO의 피크는 Z, Al_2O_3의 피크는 A, $ZnAl_2O_4$의 피크는 ZA로 각각 표시하였다.

그림에서 볼 수 있듯이 700℃에서는 ZnO와 Al_2O_3의 피크들이 공존하고 있다. 그러나, 온도의 상승에 따라 결정의 변화를 보였으며, 900℃부터 서서히 $ZnAl_2O_4$의 피크가 관측되기 시작하였다. 이러한 현상은 ZnO와 Al_2O_3간의 화학적 반응에 의한 것이다.

소성온도가 1100℃에 이르면 2θ가 31°, 36° 등의 부근에서 각각 (220), (311)면 등의 주된 피크를 갖는 다결정으로 성장하여 $ZnAl_2O_4$ 화합물이 형성되었음을 알 수 있으며, 1200℃와 1300℃에서도 더 이상의 변화는 관측되지 않았다.

1100℃에서 1300℃까지의 회절 패턴을 참고로 격자상수 값을 Cohen의 방법[9]을 이용하여 얻은 다음, JCPDS 회절 데이터 카드의 격자상수 값과 비교하여 표 1에 나타내었다. 이 결과, 온도별로 제작된 소결체의 격자상수 값이 JCPDS 회절 데이터 카드

의 격자상수값과 거의 일치함을 알 수 있다

	$ZnAl_2O_4$ (Spinel Structure)			
	JCPDS	1100℃	1200℃	1300℃
a	8.0848	8.0622	8.0548	8.0812

표 1. 온도별 $ZnAl_2O_4$ 화합물의 격자 파라메타

Table 1. Lattice parameters of $ZnAl_2O_4$ at various temperature

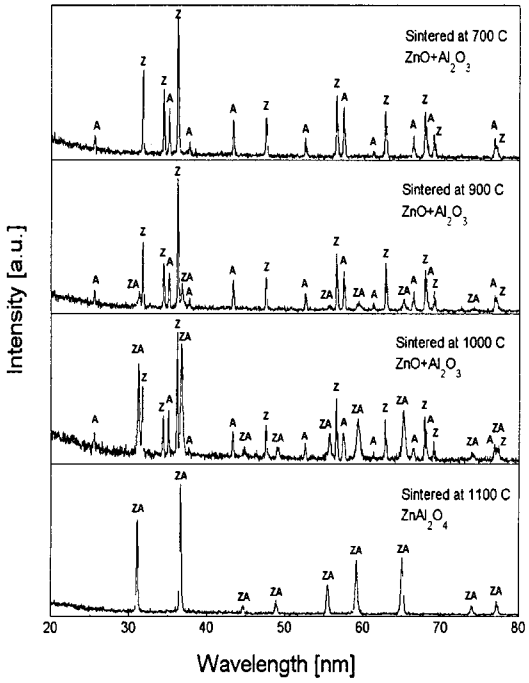

그림 2. ZnO와 Al_2O_3 혼합물의 온도별 X선 회절 패턴

Fig. 2. XRD patterns of ZnO + Al_2O_3 mixture at various temperature

Wan-Shick Hong 등[4]은, 800℃에서 ZnO와 Al_2O_3의 혼합된 구조를 보이다가, 1000℃에 이르러 $ZnAl_2O_4$ 화합물이 성장되었음을 보고하였는데, 이 결과는 본 실험과 거의 일치하나, 온도별 성장과정에서 약간의 차이를 보이며, 그 원인은 소결시간을 포함한 제작 조건의 차이에서 비롯된 것으로 해석된다.

온도가 상승하면 분자들은 그들의 결합을 깨뜨리기에 충분한 에너지를 얻게되며, 새로운 결정을 형성하기 위하여 서로 다른 분자들간에 매우 빠른 반응을 보인다.[10] Al_2O_3 결정 내 원자는 열에너지에 의해 재배열되면서 구조의 변화를 일으키며, 변화된 구조의 내부로 ZnO 분자들이 확산을 일으키게 된다. $ZnAl_2O_4$ 화합물의 성장은 이러한 현상에 의해 이루어진다고 여겨진다. 또한, 900℃정도에서 일어나는 초기 반응은, 표면장력에 의해 distort된 ZnO와 Al_2O_3의 인접면을 통하여 발생하며, 온도가 더욱 상승하게 되면 ZnO 분자는 $ZnAl_2O_4$ 층을 통과하여 Al_2O_3 결정 내부로 확산된다. 이상의 메커니즘을 그림 3에 간략하게 표현했다.

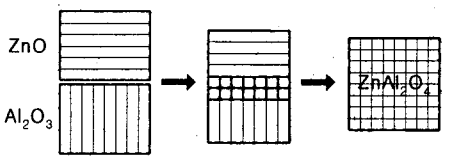

그림 3. $ZnO+Al_2O_3 \Rightarrow ZnAl_2O_4$ 반응과정의 표현

Fig. 3. Representation of the reaction process $ZnO+Al_2O_3 \Rightarrow ZnAl_2O_4$

본 실험에서 제작된 펠렛의 소성 전과 1300℃로 소성시킨 후의 전자 현미경 촬영 결과를 그림 4와 그림 5에 각각 나타내었다.

이 그림들을 비교해 보면, 소성 전에 이미 $ZnAl_2O_4$의 입자들이 관찰되며, 이는 ball mill에 의한 기계 화학적 에너지 및 calcination 과정에서 발생한 열에너지에 의하여 이미 약간의 결정화가 이루어졌음을 알 수 있다.

일반적으로 소성온도가 높아질수록 결정의 크기는 커지게 되는데, 실험결과 온도의 상승에 따라 ZnO와 Al_2O_3 입자들이 현저하게 줄어듦이 관찰되었으며, 상대적으로 $ZnAl_2O_4$의 입자들의 크기가 커졌음을

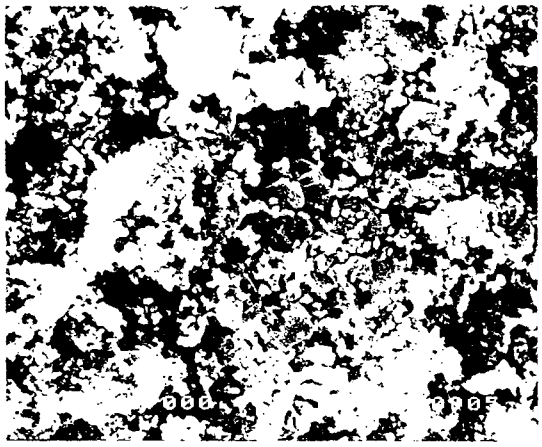

그림 4. 소성 전 펠렛의 전자 현미경 사진

Fig. 4. SEM photograph of the pellet before sintering

그림 5. 1300℃로 소성시킨 펠렛의 전자현미경사진

Fig. 5. SEM photograph of the pellet sintered at 1300℃

확인 할 수 있었다. 1300℃의 촬영사진에서는 $ZnAl_2O_4$ 화합물의 결정화가 이루어졌음을 알 수 있으며, 이는 Wan-Shick Hong[4] 등의 연구결과와 거의 일치한다.

그림 6은 200㎚~800㎚의 파장영역과 300K의 온도영역에서 측정한 소결체의 광흡수 스펙트럼이다.

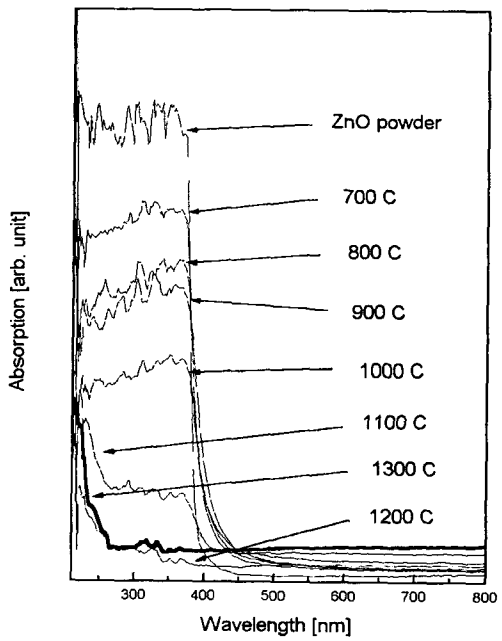

그림 6. 순수한 ZnO 분말과 소성된 펠렛의 온도에 따른 광흡수 스펙트럼

Fig. 6. Absorption spectrum of pure ZnO powder and sintered pellet at various temperature

측정된 광학적 에너지 밴드 갭의 환산은 다음과 같은 식을 이용하여 구한다.

$$(\alpha \cdot h\nu)^n \sim (h\nu - E_g) \quad (1)$$

여기서 직접 전이형일 경우에는 n=2, 간접 전이형일 경우는 n=1/2이다. ZnO의 에너지 밴드 갭은 직접 전이형으로 알려져 있으므로, 입사광의 에너지에 대한 $(\alpha h\nu)^2$을 plot한 다음 x축 절편의 값을 외삽법을 이용하여 구하면 에너지 밴드 갭을 환산할 수 있다. 이와 같은 방법을 사용하여 구한 ZnO 분말의 에너지 밴드 갭 값은 3.20 eV였다. 또한 그림에서 나타나는 바와 같이 700℃~1100℃로 소성시킨 소결체의 광흡수 스펙트럼에서는 ZnO에 해당하는 흡수단만이 관측되어지며, 식 (1)에 의하여 환산된 에너지 밴드 갭 값은 3.2~3.1 eV 였다. 그러나 1100℃ 이상으로 소성시킨 소결체에서는 250nm의 단파장 영역에서 새로운 흡수단을 관측할 수 있다. 이것을 X-선 회절 분석의 결과와 비교해 보면 $ZnAl_2O_4$의 형성에 기인한 흡수 단이라 예측할 수 있으며, 식 (1)을 이용하여 에너지 밴드 갭 값을 환산하면 $ZnAl_2O_4$ 소결체의 광학적 에너지 밴드 갭 값은 4.65 eV로 계산되었다. 그림 6은 소성온도가 증가할수록 상대적으로 ZnO의 양이 감소하면서 광흡수 세기 또한 감소하는 것을 잘 나타내어 주고 있다. 그러나 Al_2O_3의 에너지 밴드 갭에 해당되는 흡수단은 측정영역의 한계를 넘어 나타나지 않았다.

광발광 특성은 PL 측정장치를 이용하여 상온에서 측정하였으며, 그 파장범위는 300㎚~900㎚였다.

그림 7과 그림 8은 제작된 소결체의 온도별 PL 스펙트럼이다.

그림에서 보여주는 것처럼 700℃에서는 자외선영역인 385㎚와 가시영역인 540㎚에서 주된 피크를 나타낸다. 이를 700℃에서의 X-선 회절 분석 결과와 비교하여 보면, ZnO와 Al_2O_3가 구조적으로 공존하고 있음을 알 수 있으며, 이로 인해 ZnO의 발광과 Al_2O_3의 발광 또한 중첩되어 나타남을 예상할 수 있다.

800℃로 소성한 소결체의 PL 스펙트럼을 살펴보면 385㎚의 피크가 소멸되었음을 확인할 수 있으며, 이의 분석을 위해 제작에 사용한 ZnO 분말을 별도로 1000℃에서 소성하여 보았는데, 385㎚의 피크가 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이상의 결과를 온도의 상승에 따라 가시영역(540㎚)과 자외선영역(385㎚)의 피크가 감소하면서, 385㎚의 피크가 장파장대로 이동함을 보고한 R. E. Shrader 등[11]의 연구와 비교해 보면 거의 일치함을 확인할 수 있었으며, 이로 인해 800℃에서 보여지는 피크의 변화는

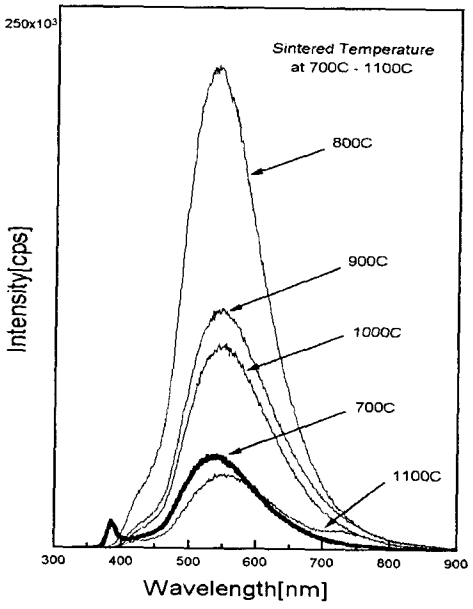

그림 7. 700℃~1100℃로 소성된 $ZnAl_2O_4$의 광발광 스펙트럼

Fig. 7. Photoluminescent emission spectra of $ZnAl_2O_4$ sintered at 700℃~1100℃

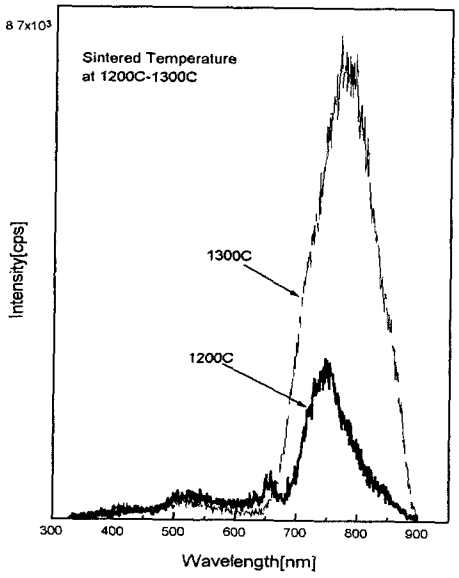

그림 8. 1200℃~1300℃로 소성된 $ZnAl_2O_4$의 광발광 스펙트럼

Fig. 8. Photoluminescent emission spectra of $ZnAl_2O_4$ sintered at 1200℃~1300℃

ZnO 분말의 소성에 의한 영향의 결과임을 알 수 있다.

각 온도별 PL 스펙트럼을 비교하여 보면 소성온도의 상승과 더불어 PL 스펙트럼의 피크가 약간씩 장파장대로 이동함을 볼 수 있다. 이는 $ZnAl_2O_4$ 화합물 생성단계에서 발생하는 ZnO와 Al_2O_3의 화학적 합성으로 인한 영향으로 보여지며, 1200℃로 소성된 소결체의 PL 스펙트럼에서는 700℃~1100℃사이에서 보인 스펙트럼과는 완전히 다른 750㎚의 주 피크와 660㎚, 520㎚의 피크들을 관찰할 수 있다. 비교를 위하여 1100℃의 PL 스펙트럼을 살펴보면, 이미 미약한 피크가 750㎚에서 관찰되며, 1200℃에 이르러서는 555㎚의 피크가 사라지고 750㎚의 피크가 주 피크가 됨을 알 수 있다. ZnO와 Al_2O_3의 화학적 결합에 의해 $ZnAl_2O_4$ 화합물이 형성됨은 X-선 회절 분석 결과 이미 확인되었으며, 이러한 결정구조의 변화 또한 PL 대역의 변화에 영향을 미친다.[10] 본 실험에서는 hexagonal 구조의 ZnO와 Al_2O_3가 반응하여 spinel 구조의 $ZnAl_2O_4$ 화합물로 결정화하는 동안, PL 방출 스펙트럼의 재배열로 인해, 온도가 상승할수록 방출대역이 장파장 대역으로 이동함을 확인하였다.

1300℃의 PL 스펙트럼을 1200℃의 PL 스펙트럼과 비교하여 보면 750㎚의 피크가 780㎚로 이동하였으며 세기가 증가하였는데 이는 순수한 $ZnAl_2O_4$ 화합물의 형성에 따른 현상으로 보여진다.

X-선 회절 분석 결과, 1100℃에서부터 $ZnAl_2O_4$ 화합물의 생성을 확인할 수 있었다. 그러나 이와 비교하여 1100℃의 PL 스펙트럼에서는 1200℃ 및 1300℃와는 전혀 다른 PL 스펙트럼을 보인다. 이러한 원인의 규명을 위해 같은 온도에서의 광흡수 특성과 비교해 본 결과, ZnO에 의한 흡수 스펙트럼을 볼 수 있었다. 그러므로 1100℃에서 구조적으로는 $ZnAl_2O_4$ 화합물의 형성이 확인되었으나, 발광에는 $ZnAl_2O_4$ 화합물에 의한 발광보다는 ZnO와 Al_2O_3의 혼합물에 의한 발광이 영향을 미치고 있다고 여겨진다.

온도변화에 의한 소결체의 광발광 세기를 비교해 본 결과, 800℃에서 가장 강하였으며, 이후 온도의 상승에 따라 점점 감소함을 보이나, 1300℃에서 다시 증가하는 특징을 보였다. S. Rothschild[12]는 ZnS 형광체에 관한 보고에서 물질이 결정화하는 동안 온도, 결정구조, 냉각속도, 가스상태 등 여러 가지 조건에 의해 발광대역이 이동된다고 보고하였다. 그러므로 $ZnAl_2O_4$ 형광체의 경우에도 제작조건을 달리한 많은 실험을 통하여 특성을 파악하고, 원인규명을 위한 지속적인 연구가 앞으로도 계속되어야 할 것이다.

4. 결 론

ZnO와 Al_2O_3 분말을 혼합하여 $ZnAl_2O_4$ 소결체를 제작한 다음, 구조적 특성과 광학적 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X-선 회절 분석에 의하면, 700℃에서 소성시킨 소결체에서는 ZnO와 Al_2O_3의 피크들이 공존하고 있으나, 900℃부터 서서히 $ZnAl_2O_4$의 피크가 관측되기 시작하였다. 1100℃에 이르면 2θ가 31°, 36° 등의 부근에서 각각 (220), (311) 면 등의 주된 피크를 갖는 다결정으로 성장하여 $ZnAl_2O_4$ 화합물이 형성되었으며, 1200℃와 1300℃에서도 더 이상의 변화는 관측되지 않았다.
2. 전자현미경 촬영 결과, 소성 전 ball mill에 의한 기계화학적 에너지 및 calcination 과정에서 발생한 열 에너지에 의하여 이미 $ZnAl_2O_4$의 입자들이 관찰되어졌으며, 1300℃에서는 결정화된 $ZnAl_2O_4$ 화합물의 미세구조를 볼 수 있었다.
3. 소성온도가 증가할수록, 상대적으로 ZnO에 의한 광학적 흡수가 감소하면서 세기 또한 감소하였으며, 광흡수 측정에 의하여 광학적 밴드 갭은 약 4.65 eV 정도로 추측되었다.
4. 700℃에서는 385㎚와 540㎚에서 주된 피크를 보이나, 온도의 상승에 따른 PL 방출 스펙트럼의 재배열로 인해 방출대역이 장파장대역으로 이동하여, 1300℃에 이르면 순수한 $ZnAl_2O_4$ 화합물의 형성에 따른 780㎚의 피크가 관찰되었다.
5. 온도별 소결체의 광발광의 세기를 비교해 본 결과, 800℃에서 가장 강하였으며, 온도의 상승에 따라 점점 감소함을 보이다가, 1300℃에서 다시 증가하였다. 그러나 이러한 원인의 규명에는 보다 많은 연구가 필요하다.

참고문헌

1. Chang Feng Yu, Pang Lin, "Manganese-activated luminescence in $ZnGa_2O_4$", J. Appl. Phys., Vol 79(9), 1996
2. I. J. Hsieh, K. T. Chu, C. F. Yu, and M. S. Feng, J. Appl. Phys., Vol 76, pp. 3735, 1994
3. C. Leblud, M. R. Anseau, E. di Rupo, F. Cambier and P. Fierens, "Reaction Sintering of ZnO - Al_2O_3 Mixtures", J. Mater. Sci., Vol.16, 539-44,1981
4. Wan-Shick Hong, Lutgard C. De Jonghe, Xi Yang, Mohamed N. Rahaman, "Reaction Sintering of ZnO-Al_2O_3", J. Am. Soc, Vol.78[12], pp. 3217-24, 1995
5. M. V. Zdujić , O. B. Milosevic, Lj. C. Karanovic, "Mechanochemical treatment of ZnO and Al_2O_3 powders by ball milling", Materials Letters, Vol.13, pp.125-129, 1992
6. F. C. M. Van De Pol, F. R. Blom, and Th. J. A. Popma, "R. F. planar magnetron sputtered ZnO films. I. structual properties", Thin Solid Films, Vol. 204, pp. 349-364, 1991
7. B. G. Yacobi, D. B. Holt, "Cathodoluminescence of Microscopy of Inorganic Solids", Plenum Publishing Corporation, 1990
8. Su-Hua Yang and Meiso Yokoyama, "Improvement of Catholuminescence for $ZnGa_2O_4$ Phosphor by Second Fired Process", Jpn. J, Appl. Phys., Vol.36, pp. 5145-5150, 1997
9. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", (Addison-Wesley Pub. Co., Inc., 1977)
10. Humbolt W. Leverenz, "An Introduction to Luminescence of Solid", Dover Publications Inc., 1968
11. R. E. Shrader and H. W. Leverenz, "Cathodo-luminescence Spectra of Zinc-Oxide Phosphors", J. Optical Soc. Am., Vol.37, No.11, pp.920-923, 1947
12. S. Rothschild, "The Luminescent Spectra of Zinc Sulphide and Zinc Cadmium Sulphide Phosphors", Trans. Faraday Soc.,Vol. 42, No. 290, 635-642, 1946