

ZnS 형광체의 결정구조에 따른 발광 특성 연구.

Research of luminescent characteristics
due to the crystal structure of ZnS phosphors.박용규*, 성현호*, 조황신**, 이종찬***, 박대희***
(Yong-kyu Park, Hyun-ho Sung, Whang-sin Cho, Jong-chan Lee, Dae-hee Park)

Abstract

진공 분위기에서 소성하여 ZnS 형광체를 제작하였다. ZnS 형광체는 소성온도가 950°C 이하인 경우 sphalerite 구조로 성장되었고, 1050°C 이상인 경우 sphalerite 구조와 wurtzite 구조의 공존이 확인되었다. Sphalerite 구조일 때 나타나는 460 nm를 중심으로 하는 발광 peak와 wurtzite 구조일 때 나타나는 440 nm를 중심으로 하는 발광 peak는 ZnS 형광체 내에 형성된 V_{Zn} 에 기인한다. Sphalerite 구조로 성장되었을 때 발광 스펙트럼에서 관측되는 528 nm를 중심으로 하는 발광 peak와 sphalerite 와 wurtzite 구조가 공존할 때 발광 스펙트럼에서 관측되는 515 nm를 중심으로 하는 발광 peak는 ZnS 형광체 내에 형성된 S의 결핍 (V_S) 준위로부터 가전자 띠로 복사 전이에 기인하는 것으로 설명된다.

Key Words(중요용어) : ZnS, 소성온도, sphalerite, wurtzite, V_{Zn} , V_S

1. 서 론

ZnS에 Al, Cu, Ag 등을 첨가하여 제작한 형광체는 PELD(Powder Electroluminescent Device)^{(1),(2)}의 발광재료로 사용되고 있고, 발광 특성에 관한 다양한 연구가 진행되어 왔다.

ZnS:Cu,Al(Cl) 형광체는 받게인 Cu^+ 와 주게인 Al^{3+} 나 Cl^- 사이의 주게 받게 재결합(Donor-accept pair recombination)에 기인하는 녹색 발광을 한다.^{(3),(4),(5)} 첨가된 Cu에 기인하는 청색과 적색 발광도 보고되었고, 이 경우에 Cu는 받게가 아닌 국소화된 발광중심으로 작용한다.^{(5),(6)}

Koda⁽⁷⁾, Urabe⁽⁸⁾, Era⁽⁵⁾ 등은 ZnS:Cl 형광체가 자체 결함인 V_{Zn} 에 기인하는 청색발광을 한다고 보고하였으나, 다른 종류의 자체 결함에 기인하는 발광에 대한 보고는 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 ZnS 분말을 진공 봉입하여 다양한 온도에서 소성하였다. 제작된 ZnS 형광체의 결정구조와 여기 및 발광 스펙트럼을 관측하여 ZnS 형광체의 발광특성을 조사하였다.

2. 실험 및 측정.

본 연구에서 제작한 ZnS 형광체는 모두 진공 봉입한 후 소성하였다. 진공 봉입을 하기 위하여 한쪽 끝이 막혀있는 수정관을 세척한 후 건조한다. ZnS 분말(5N)을 수정관에 넣고 진공 챔버에 장착한다. 진공도가 1×10^{-5} torr이하가 되도록 배기한 후 수정관을 봉입한 후 소성한다. 소성온도를 650°C ~ 1150°C로 변화시켰고, 2 시간동안 유지하였다.

제작된 ZnS 형광체의 X-선 회절무늬와 여기 및 발광 스펙트럼 측정하였고, 여기 광원으로는 0~1 kW로 가변할 수 있는 Xe 등을 사용하였다. 시간에 따른 발광 세기의 변화를 측정하였고, 여기 광원으로는 1~100 Hz로 가변할 수 있는 섬광 등을 사용하였다.

3. 결과 및 토론.

그림 1의 X-선 회절무늬를 JCPDS 카드와 비교하여 본 결과 형광체의 소성온도가 950°C 이하인 경우는 초기 ZnS 분말의 결정구조인 sphalerite 구조를 유지하였고, 소성온도가 1050°C 이상으로 증가하면 wurtzite 구조로 성장되었음을 알 수 있었다. 그러나 sphalerite 구조의 (111), (220), (311)면 방향에 해당하는 peak와 wurtzite 구조의 (002), (110),

* 전자부품연구소 전자소자센터
E-mail : parkyku@nuri.keti.co.kr
** 중앙대학교 물리학과
*** 원광대학교 전기·전자공학부

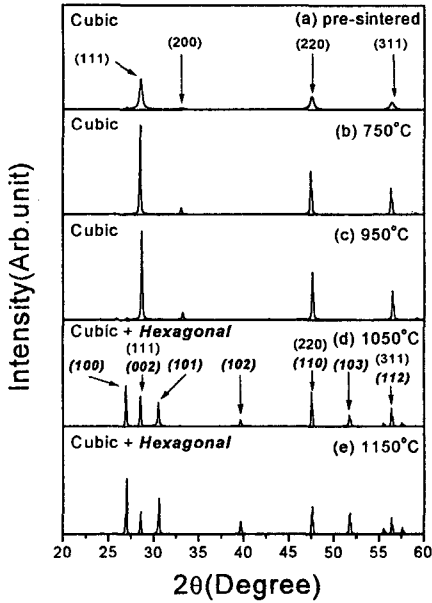


그림 1. 다양한 온도에서 소성한 ZnS 형광체의 X-선 회절무늬
(a) 750°C, (b) 950°C, (c) 1050°C, (d) 1150°C

(112) 면 방향에 해당하는 peak의 2θ 값이 JCPDS 카드로부터 각각 유사하기 때문에 1050°C 이상의 온도에서 소성한 ZnS 형광체의 경우 sphalerite 구조와 wurtzite 구조의 공존 가능성이 존재한다.

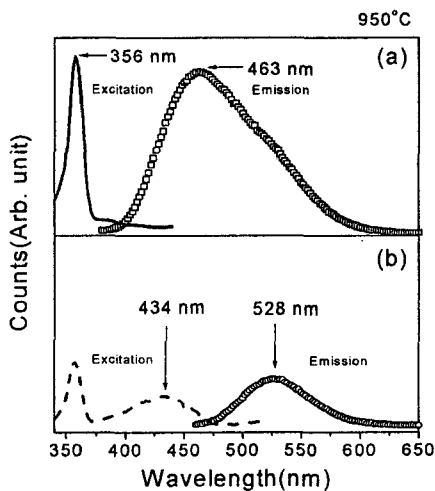


그림 2. 950°C에서 소성한 ZnS 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼.

그림 2(b)의 여기 스펙트럼을 그림 2(a)의 여기 스펙트럼과 비교하여 보면 434 nm (≈ 2.86 eV)를 중심으로 하는 새로운 여기 peak이 관측됨을 알 수 있다. 또한 그림 2(b)의 발광 스펙트럼의 경우 그림 2(a)의 발광 스펙트럼에서 관측된 463 nm를 중심으로 하는 발광 peak은 관측되지 않고, 528 nm (≈ 2.35 eV)를 중심으로 하는 새로운 발광 peak이 관측된다. 그림 2(b)의 여기와 발광 스펙트럼에서 관측된 새로운 peak들은 같은 종류의 결합에 기인하는 흡수와 발광임을 알 수 있고, Stock shift는 약 0.51 eV이다. 따라서 356 nm (≈ 3.48 eV)를 중심으로 하는 여기 peak과 460 nm (≈ 2.7 eV)를 중심으로 하는 발광 peak은 다른 종류의 자체결합에 기인하는 흡수와 발광이고, Stock shift는 0.78 eV 이다.

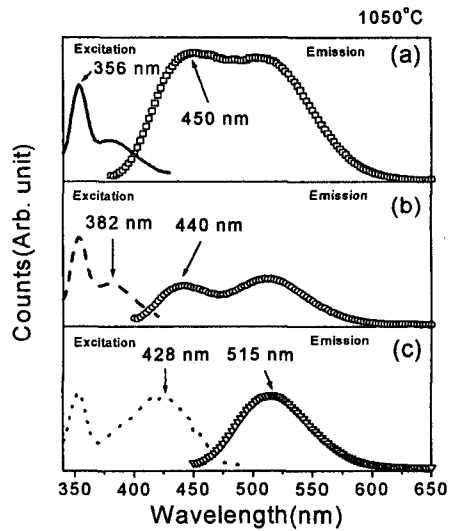


그림 3. 1050°C에서 소성한 ZnS 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼.

그림 3의 여기 스펙트럼을 비교하여 보면 그림 3(a)와 (b)에는 356과 382 nm를 중심으로 하는 두 개의 여기 peak들이 관측되고, 그림 3(c)에는 356과 428 nm를 중심으로 하는 두 개의 여기 peak들이 관측되었다. 그림 3의 발광 스펙트럼을 비교하여 보면 그림 3(a)의 경우에 450과 510 nm를 중심으로 하고, 그림 3(b)의 경우에 440과 515 nm를 중심으로 하는 두 개의 발광 peak들이 나타난다. 즉 440과 515 nm를 중심으로 하는 두 발광 peak들 사이의 460 nm 근방에 하나의 발광 peak이 더 존

재하고, 그림 3(a)의 경우 발광 스펙트럼은 세 가지 peak들의 중첩에 의한 것임을 알 수 있다. 그림 3(a)를 그림 2(a)와 비교하여 보면 여기 스펙트럼에서 356 nm 근방의 동일한 위치에 여기 peak이 관측되고, 발광 스펙트럼에서도 460 nm 근방에서 발광 peak의 존재가 확인되었다. 따라서 950°C 이하의 온도에서 소성한 ZnS 형광체에 존재하는 자체 결합이 1050°C에서 소성한 ZnS 형광체에도 존재함을 알 수 있다. 그림 3(c)의 여기 광원의 파장이 428 nm(≈ 2.9 eV)인 발광 스펙트럼에서는 515 nm(≈ 2.41 eV)를 중심으로 하는 하나의 발광 peak만이 관측되었다. 따라서 428 nm를 중심으로 하는 여기 peak와 515 nm를 중심으로 하는 발광 peak은 같은 종류의 결합에 기인하는 흡수와 발광이고, Stock shift는 약 0.49 eV이다. 또한 그림 3(b)를 그림 2와 비교하여 보면 여기 스펙트럼에서 382 nm를 중심으로 하는 새로운 여기 peak이 관측되고, 발광 스펙트럼에서 440 과 515 nm를 중심으로 하는 새로운 두 개의 발광 peak들이 관측되었다. 그러나 515 nm를 중심으로 하는 발광 peak는 그림 3(c)로부터 440 nm를 중심으로 하는 발광 peak와는 다른 종류의 결합에 기인함을 알 수 있다. 따라서 그림 3(b)의 382 nm(≈ 3.25 eV)를 중심으로 하는 여기 peak와 440 nm(≈ 2.82 eV)를 중심으로 하는 발광 peak은 같은 종류의 결합에 기인하는 흡수와 발광이고, Stock shift는 약 0.43 eV이다. 따라서 그림 3의 여기 및 발광 스펙트럼은 1050°C로 소성한 ZnS 형광체내에 존재하는 세 가지 종류의 결합에 기인하고, 두 종류의 결합이 새로이 형성됨을 알 수 있다.

그림 1의 X-선 회절무늬로부터 950°C로 소성한 ZnS 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼에서 확인된 두 종류의 결합은 ZnS 형광체가 sphalerite 구조로 성장된 경우에 형성되는 자체 결합임을 알 수 있다. 1050°C로 소성한 ZnS 형광체내에 sphalerite 구조와 wurtzite 구조의 공존 가능성이 제시되었다. 또한 1050°C와 950°C에서 소성한 ZnS 형광체의 발광 및 여기 스펙트럼을 비교하여 본 결과 sphalerite 구조에서 형성되는 자체 결합에 기인하는 여기 및 발광 peak이 1050°C에서 소성한 ZnS 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼에서 동일하게 관측되었다. 따라서 1050°C로 소성한 ZnS 형광체내에 sphalerite 구조와 wurtzite 구조가 공존하고, 그림 2에서 확인된 새로운 두 종류의 결합은 wurtzite 구조에서 형성된 자체 결합임을 알 수 있다.

ZnS를 HCl 분위기에서 소성하게 되면 Cl^- 이온이 V_S 를 대치하고, Cl^- 이온에 대한 전하보상을 위하여

V_{Zn} 가 형성된다. ZnS:Cl 형광체의 발광 스펙트럼을 조사하면 주계인 Cl^- 이온과 자체 결합이자 받게인 V_{Zn} 사이의 주계 받게 재결합에 기인하여 hexagonal 구조로 성장된 경우 440 nm를 중심으로 하는 peak이 나타나고, cubic 구조로 성장된 경우 460 nm를 중심으로 하는 peak이 나타난다^{(5),(9)}. 발광 스펙트럼에서 950°C로 소성한 경우 sphalerite 구조하에서 형성된 자체결합에 기인하는 460 nm를 중심으로 하는 발광 peak이 관측되었고, 1050°C에서 소성한 경우 wurtzite 구조하에서 형성되는 자체결합에 기인하는 440 nm를 중심으로 하는 발광 peak이 관측되었다. 따라서 460 과 440 nm에 나타나는 발광 peak들은 각각 sphalerite와 wurtzite 구조에서 형성된 V_{Zn} 에 기인하는 것으로 설명된다.

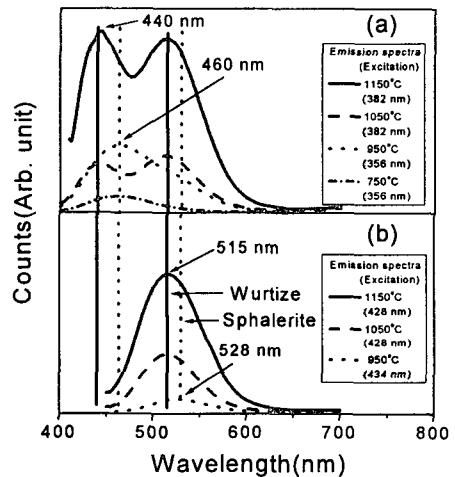


그림 4. 소성온도에 따른 ZnS 형광체의 발광 스펙트럼 비교.

그림 4(a)의 발광 스펙트럼에서 소성온도가 750°C에서 950°C로 증가함에 따라 sphalerite 구조에서 형성되는 V_{Zn} 에 기인하는 460 nm를 중심으로 하는 발광 peak의 세기가 증가한다. 즉 발광 중심을 형성하는 V_{Zn} 의 농도가 증가하게 되고, ZnS 형광체 내에서 전하보상을 위하여 상대적으로 V_S 가 형성된다고 볼 수 있다. 따라서 소성온도가 750°C에서 950°C로 증가함에 따라 그림 6(b)에서 528 nm 근방에 나타나는 새로운 발광 peak는 sphalerite 구조에서 형성되는 V_S 에 기인하고, 발광기구는 V_S 로부터 가진자 띠로의 복사 전이(Radiative transition) 또는 V_S 로부터 V_{Zn} 로의 주계 받게 재결합으로 설명할 수 있다.

또한 소성온도가 1050°C에서 1150°C로 증가함에 따라 그림 4(a)의 발광 스펙트럼에 나타나는 440 nm와 515 nm를 중심으로 하는 발광 peak들의 세기가 같이 증가하고 그림 4(b)의 발광 스펙트럼에 나타나는 515 nm를 중심으로 하는 발광 peak의 세기도 증가한다. Wurtzite 구조에서 형성되는 V_{Zn} 의 농도가 증가함에 따라 전하보상을 위하여 형성된 V_S 의 농도도 같이 증가하게 된다. 따라서 그림 4(a)에서 515 nm를 중심으로 하는 발광 peak은 wurtzite 구조에서 형성되는 V_S 에 기인하고, 발광기구는 sphalerite 구조의 경우와 같은 것으로 설명된다.

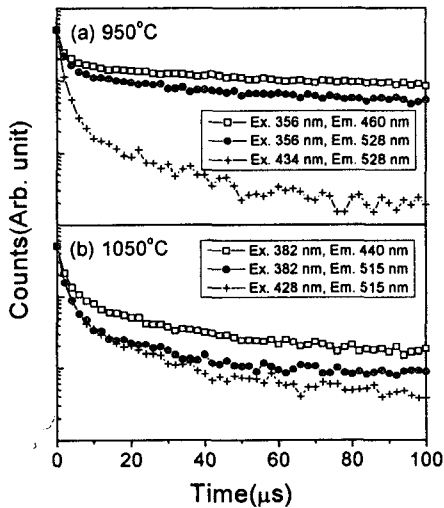


그림 5. 다양한 온도에서 소성한 ZnS 형광체의 시간에 따른 발광 세기의 변화.

그림 5(a)에서 여기광원의 파장을 356 nm로 고정하여 측정할 경우 460 nm와 528 nm에 나타나는 발광의 세기보다 여기광원의 파장을 434 nm로 고정하고 측정할 경우 528 nm에 나타나는 발광의 세기가 더 빨리 감소된다. 528 nm를 중심으로 하는 발광 peak의 기구가 sphalerite 구조에서 형성되는 V_S 와 V_{Zn} 사이의 주계 받게 재결합이라고 가정하면, 전도 띠와 V_S 와의 상호작용에 때문에 발광의 세기가 V_{Zn} 에 기인하는 발광의 세기와 동일하거나 더 느리게 감소되어야 한다. 따라서 528 nm를 중심으로 하는 발광 peak의 기구를 sphalerite 구조에서 형성되는 V_S 로부터 가전자 띠로의 복사 전이로 설명하는 것이 합리적이다.

그림 5(b)에서 여기 광원의 파장을 382 nm로 고정하여 측정할 경우 440 nm에 나타나는 발광의 세

기보다 여기광원의 파장이 428 nm일 때 515 nm에 나타나는 발광의 세기가 더 빨리 감소된다. 이와 같은 현상은 515 nm를 중심으로 하는 발광 peak의 기구가 그림 5(a)의 경우와 같기 때문이다.

4. 결론

ZnS 분말을 진공봉입한 후 다양한 온도에서 소성하여 ZnS 형광체를 제작하였다. 소성온도에 따른 여기 및 발광 스펙트럼 분석 결과 sphalerite 구조일 때 나타나는 460 nm를 중심으로 하는 발광과 wurtzite 구조일 때 나타나는 440 nm를 중심으로 하는 발광은 각각의 구조에서 형성되는 V_{Zn} 에 기인하는 것으로 설명된다. 소성온도에 따른 발광 스펙트럼의 비교와 시간에 따른 발광 세기의 변화를 분석한 결과 sphalerite 구조일 때 나타나는 528 nm를 중심으로 하는 발광과 wurtzite 구조일 때 나타나는 515 nm를 중심으로 하는 발광의 기구는 V_S 로부터 가전자 띠로의 복사 전이로 설명된다.

5. 참고문헌.

1. A. Vecht, N. J. Werring, R. Ellis and P. J. F. Smith, Br. J. Appl. Phys., Ser. 2, 2, pp. 953 (1969).
2. A. H. Kitai, "Solid State Luminescence." Chapman & Hall, pp. 174 (1993).
3. M. Tabei, S. Shionoya and H. Ohmatsu, J. J. Appl. Phys. 14, pp. 240 (1975).
4. H. C. Froelich, J. Electrochem. Soc. 100, pp. 496 (1953).
5. K. Era, S. Shionoya and Y. Washizawa, J. Phys. Chem. Solids, 29, pp. 1827 (1968).
6. R. Bowers and N. T. Melamed, Phys. Rev. 99, pp. 1781 (1955).
7. T. Koda and S. Shionoya, Phys. Rev. 136, pp. A541 (1964).
8. K. Urabe and S. Shionoya, J. Phys. Soc. Japan 24, pp. 543 (1968).
9. F. A. Kroger and J. E. Hellingman, J. Electrochem. Soc. 93, pp. 156 (1948).