

Zn_{2-x-y}SiO₄: Mn_x, M_y계 형광체의 발광특성

曹鳳鉉* · 孫基先 · 朴熙東 · 張賢珠 · 黃澤性[†]

한국화학연구소

[†]충남대학교 화학공학과

(1998. 11. 30 접수)

Photoluminescence Properties of Zn_{2-x-y}SiO₄: Mn_x, M_y Phosphors

Bonghyun Cho*, Kee-Sun Sohn, Hee Dong Park, Hyunju Chang, and Taek-Sung Hwang[†]

Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-606, Korea

[†]Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

(Received November 30, 1998)

요 약. 본 연구의 목적은 기존의 Zn₂SiO₄:Mn형광체에 새로운 co-dopant를 첨가하여 발광특성을 향상시키는 것이다. co-dopant로서 선정된 Mg와 Cr이온들은 Zn자리를 치환하는 것으로 알려져 있으며 실제로 co-doping 시 각각 발광휘도와 decay time을 개선시키는 효과를 거두었다. Zn₂SiO₄:Mn에 Mg와 Cr이온들이 co-doping될 시에는 lattice 및 Mn²⁺의 에너지 준위를 변화시키는 것으로 추정되어 발광휘도 및 decay time의 변화를 일으키는 것으로 해석된다. 특히 이 원소들은 발광과정에 긍정적인 영향을 끼쳐 Mg는 발광휘도를 증가시키고 Cr은 decay time을 감소시키는 결과를 얻었다. Zn₂SiO₄:Mn, Mg 형광체의 발광휘도 개선은 DV-X α embedded cluster 계산방법으로 설명할 수 있었고 반면에 Zn₂SiO₄:Mn, Cr 형광체가 decay time을 줄이는 원인은 Mn이온과 Cr이온사이에 energy transfer가 일어나 발생하는 것으로 추정된다.

ABSTRACT. The main objective of the present investigation is to improve the photoluminescent performance of existing Zn₂SiO₄:Mn phosphors by introducing a new co-dopant. The co-doping effect of Mg and/or Cr upon emission intensity and decay time was studied in the present investigation. The co-dopants incorporated into the Zn₂SiO₄:Mn phosphors are believed to alter the internal energy state so that the change in emission intensity and decay time can be expected. Both Mg and Cr ions have a favourable influence on photoluminescence properties, for example, the Mg ion enhances the intensity of manganese green emission and the Cr ion shortens the decay time. The enhancement in emission intensity of Zn₂SiO₄:Mn, Mg phosphors was interpreted by taking into account the result from the DV-X α embedded cluster calculation. On the other hand, the energy transfer between Mn and Cr ions was found to be responsible for the shortening of decay time in Zn₂SiO₄:Mn, Cr phosphors.

서 론

Zn₂SiO₄:Mn 형광체는 이미 잘 알려진 화합물로서 이미 상용화되어 널리 이용되고 있다. Mn이 doping된 Zn₂SiO₄는 녹색을 발하는 형광체로서 산업적인 여러 용도로 응용이 되고 있으며 최근에는 Plasma Display Panel(PDP)용 녹색형광체로 관심이 집중되고 있다.¹ Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 직접 빛을

발하는 발광중심원자(color center)는 미량 도핑된 Mn²⁺ 이온이며 호스트 물질인 Zn₂SiO₄은 willemite 구조로서 각각의 Zn와 Si가 4개의 O에 둘러 쌓여 Zn 또는 Si를 중심으로 하는 정사면체를 이루며, $\bar{R}3$ 구조를 갖고 있다. Mn은 원자가 2가로서 Zn 2가 자리에 치환되어 들어가는 것으로 알려져 있는데, 녹색 발광은 Mn이 O과 4 배위를 이룬 crystal field에

서 Mn의 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 의 전이에 의한 것으로 알려져 있다.⁵ Zn₂SiO₄:Mn의 광학적 흡수 및 발광 스펙트럼은 Mn²⁺의 5개의 3d 전자가 tetrahedral crystal field의 영향 아래에 있을 때의 에너지 준위에 따른 전이이며 특히 녹색발광의 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 전이는 스핀이 바뀌는 spin flip transition으로 정상적인 spin selection rule에 의하면 금지된 전이이다.²³ 그러나 MnO₄의 구조가 호스트 물질 내에서 완전한 정사면체를 이루지 못한 상태에서 odd parity를 갖게되고 parity selection rule에 의한 전이가 가능하게 된다.²⁰

한편 Mn 이온 농도가 증가할수록 몇 개의 Mn 이온이 두 개의 다른 위치에 있는 Zn 이온 자리를 치환하여 짝을 이루는 확률이 높아져서 이로 인해 보다 빠른 decay process를 발생시키는 것으로 보고된 바 있다.⁵ 그러한 decay process를 C. Barthou등⁴은 Mn 이온의 농도를 극소량 및 극대량으로 하여 Mn isolated ion과 Mn-Mn pair ion에 의해 두 종류의 decay process가 존재한다는 것을 밝히고 각각의 decay 거동을 Mn²⁺ 이온사이의 에너지 확산(또는 이동) 이론²¹을 이용하여 체계적으로 분석하였다. 또한 위와 같은 dipole-dipole 상호작용에 의한 해석과는 달리 Mn-Mn pair가 근접한 두 Zn 자리에 들어갔을 때 두 Mn²⁺의 spin exchange interaction에 의한 전이로서도 decay time의 감소가 설명되어지기도 한다.¹⁸

일반적으로 Mn에 의한 녹색 발광은 그 decay time이 수 msec의 범위에서 일어나는 비교적 느린 process로서 이는 spin flip에 의한 forbidden transition에 의한 영향으로 잘 알려져 있다. 반면 Zn₂SiO₄ lattice에 의한 fluorescence는 수십 μ sec 정도의 빠른 decay time을 갖음으로써 실제 msec 단위의 pulse 신호에 의한 발광거동 시 우리 눈으로 감지가 되지는 않지만 광범위한 범위에서 이러한 lattice fluorescence가 존재한다. 비교적 빠른 시간대에 두 개의 광범위한 peak를 관찰할 수 있는데 이러한 fluorescence 거동은 Zn₂SiO₄ lattice내에 존재하는 여러 가지 결합 구조들과 밀접한 관계가 있는 intrinsic trap의 발광에 의한 것으로 추정되고 있다.^{4,22} 이러한 trap들은 여기 원으로 사용된 자외선 계열의 에너지가 energy transfer 과정에 의해 Mn ion center까지 가는 과정 중에 많은 영향을 주는 요소가 된다. 두 peak들은 band gap 내에 존재하는 intrinsic trap energy distribution의 존재를 어느 정도 추정해 볼 수가 있다.²³

D.J. Robbins등¹⁹은 Zn₂SiO₄:Mn의 excitation spectra를 측정하여 약 325 nm 부근에서 absorption edge가 있음을 밝혀내었다. absorption edge이상의 에너지 영역에서는 Mn²⁺(d⁵) \rightarrow Mn³⁺(d⁴)+e와 같은 Mn²⁺의 이온화가 이루어져 모체의 conduction band 까지 charge transfer 전이가 일어나며 그 이하의 에너지 영역에서 여기 시는 이온화가 일어나지 않고 Mn²⁺ 자체내의 전이만 일어나는 것으로 밝혀졌다. 앞의 내용을 종합하여 볼 때 휘도를 증가시키고 decay time을 줄이려면 valence band에서 conduction band까지의 intrinsic trap 에너지 준위를 고려하여야 하면서 band gap내에서 일어나는 Mn²⁺의 에너지 준위사이에서 전이하는 전자들의 움직임이 발광과정에 효과를 보일 수 있게 도와주는 co-dopant를 발견하는 방법이라 할 수 있다.

이미 보고된 여러 문헌에서 Mn의 doping되는 양에 따라 이론적 및 실험적으로 연구가 되어있지만 좀더 Mn의 농도의 범위를 세분화하여 최적화 과정이 필요하며 휘도 및 decay time이 PDP용 형광체로서 응용 가능하게 개선이 요구된다. 다른 한편으로 Zn₂SiO₄:Mn형광체의 성능을 향상시킬 목적으로 여러 기술적인 시도가 가능하겠지만 가장 효율적인 방법중의 하나로 co-dopant를 찾는 것이라 하겠다. co-dopant는 두 가지의 원소군으로 분류할 수 있는데, 우선 Zn 이온 자리를 치환하는 알카리토 금속원소와 전이금속원소가 일반적으로 잘 알려져 있으며 Si자리를 치환하여 Zn₂SiO₄:Mn형광체의 발광특성에 긍정적인 영향을 끼치는 원소군으로 Ga, Al, Ge 등이 이미 보고된 바 있지만 그러한 원소들이 발광 mechanism에 어떠한 영향을 초래하는지에 대한 systematic analysis는 아직 이루어지지 않고 있다. 여러 다양한 종류의 알카리토 금속과 전이 금속을 Zn₂SiO₄:Mn형광체의 발광휘도와 decay time의 감소를 목적으로 co-doping을 하였지만 그 중 몇 가지 원소만이 원하는 효과를 얻을 수 있다. 이러한 연유로 본 연구에서는 발광특성에 긍정적인 결과를 나타내며 Zn 이온자리를 치환하는 co-dopant로서 Mg와 Cr만을 다루었으며 co-dopant의 양 변화에 따라 emission spectra와 decay time을 측정하여 최적의 조성을 얻을 수 있었다. 제 3의 원소로서 이들의 co-doping 효과는 기존의 Zn₂SiO₄:Mn형광체와 비교 시 발광휘도와 decay time 면에서 주목할 만한 결과를 보였다.

실험 방법

$Zn_{2-x-y}SiO_4 : Mn_x, M_y$ (M : co-dopant)은 일본의 고순도 화학 연구소의 ZnO (99.999%), SiO_2 (99.99%), MnO (99.9%)분말을 사용하여 고상반응법에 의해 합성하였으며 화학조성비에 맞게 평탕 후 마노유발 내에 보다 효과적인 혼합 및 분쇄를 위하여 아세톤을 첨가하여 완전하게 혼합하였다. 그 혼합물을 건조 후 공기 중 $1300^\circ C$ 하에 4시간동안 전기로에서 소결시켜 다시 환원 분위기 중 $900^\circ C$ 하에 2시간동안 환원하였고 환원분위기는 수소와 질소의 혼합가스를 사용하였다. 환원 후 얻어진 형광체는 다시 마노유발로 분쇄하였다. $Zn_{2-x}SiO_4 : Mn_x$ 의 형광체는 x 를 0.05에서 0.11까지 변화시켜 합성하였고 $Zn_{2-x}SiO_4 : Mn_x$ 에 제 3의 co-dopant로 MgO , Cr_2O_3 , CaO , SnO , Sb_2O_3 , Ga_2O_3 , CoO (99.999%) 등을 첨가하여 녹색을 발하는 $Zn_{2-x-y}SiO_4 : (Mn_x, M_y; M=Mg, Cr)$ 을 합성하였고 y 는 Mg 를 첨가시 0에서 0.02, Cr 을 첨가시 0에서 0.001의 값을 갖으며 $x=0.08$ 의 값으로 고정하였다. 이와 같은 과정에 의하여 얻어진 합성물은 Rigaku사의 DMAX-33 X선 분말회절기로 willemite 구조를 확인하였으며 또한 X-ray 회절패턴에 의해 willemite의 단결정만이 형성되었다는 것을 확인할 수 있었다. 합성된 모든 형광체는 하얀 색의 분말을 보이는 것으로 보아 Mn 이온은 2가 상태로 치환-혼입되어진 것으로 확실시된다. 휘도 및 decay time은 Xenon flash lamp를 내장한 Perkin Elmer LS 50 spectrometer를 사용하였으며, 모든 측정은 중간폭이 약 0.01 msec($\Delta v_{1/2}=10 \mu s$)인 펄스를 이용한 single shot measurement로 시행하였고 여기원은 200 nm의 자외선 영역의 광을 이용하였다. decay time 측정 시 gate time을 0.01 msec로 고정하였으며, 언급되는 모든 결과들은 같은 시험을 시료 분말의 여러 부위에서 여러 번 측정된 결과를 토대로 평균하여 나타내었다. 평균에 대한 편차는 spectra나 decay curve 모두에서 극히 작은 것을 확인하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1(a)와 (b)는 각각 Mn 농도에 따른 emission spectra와 decay curve를 나타낸 것인데 이 두 측정치에 의해 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 형광체의 성능을 평가할 수 있는 특성치들, 최대 발광휘도(excitation efficiency,

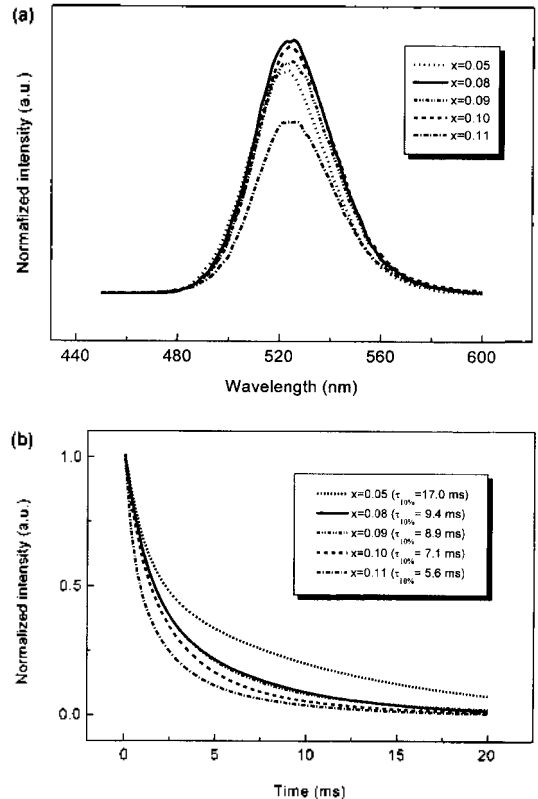


Fig. 1. (a) Emission spectra and (b) decay curves of $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ for various Mn doping concentration under the excitation light wavelength of 200 nm.

B_0), decay time($\tau_{1/2}$), time integration(luminous efficiency, S_n), 총발광량($B_0 \times S_n$)등을 계산하여 Table 1에 보였다.⁴ 휘도는 Mn 농도에 따라 변하며 decay time은 Mn 농도가 증가할수록 짧아지는 것을 알 수 있었다. 이는 다른 문헌의 실험결과와 일치하는 것이었고⁴ Mn 농도가 8 mole% 일 때 휘도 및 decay time이 가장 적당한 특성을 보임으로써 PDP용 형광체로서 응용 가능성이 있는 최적의 조성비로 결정하였다.

Table 1. Several parameters such as maximum intensity (B_0), decay time ($\tau_{1/2}$), time integration (S_n), and luminance ($B_0 \times S_n$)

	B_0	$\tau_{1/2}$	S_n	$B_0 \times S_n$
Mn 0.05	193.482	4.446	5.213	1008.697
Mn 0.08	329.801	2.755	3.389	1117.564
Mn 0.09	267.353	2.755	3.330	890.251
Mn 0.10	274.810	2.417	2.765	759.872
Mn 0.11	314.623	1.403	2.072	651.845

Table 2. The effect of various co-dopants on emission intensity and decay time

	Mg	Ca	Cr	Sn	Sb	Co	Ga
emission intensity (%)	128	92	94	93	71	44	52
decay time (%)	122	71	64	82	90	34	100

이런 결과에 입각하여 모든 co-doping은 Mn 농도를 8 mole%로 고정 후 행하였다.

본 연구의 주목적은 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 발광 특성을 개선시키는 것으로, 몇 가지의 co-dopant들을 이런 목적으로 첨가하였다. 첫 번째로 원자반경이나 원자가 등을 고려한 Zn²⁺ 자리로 치환될 수 있는 전이 원소군, 두 번째로는 Mn²⁺의 전이에 있어서 decay time을 길게 하는 요인인 forbidden spin flip대신 보다 빠르게 전이할 수 있는 allowed transition을 유발할 수 있는 원소군, 마지막으로 새로운 호스트 재료를 형성하여 기존의 Zn₂SiO₄와 solid solution을 이루어 형광 특성을 높일 수 있는 원소군 주로 이러한 원소군에는 Zn₂SiO₄:Mn의 Si 이온 자리를 치환할 수 있는 원소들을 들 수 있다. Table 2는 이와 같은 개념으로 제 3의 원소를 co-doping하였을 때 emission intensity와 decay time의 결과를 요약한 것이다. Table 2에서 처럼 몇 가지의 원소는 휘도 및 decay time 등의 발광특성을 향상시키는 결과를 초래하였지만 반면에 어떤 원소들은 그 반대의 발광특성을 보였다. 그 중 발광 mechanism의 해석을 물리화학적인 면에서 논리적으로 전개할 수 있는 원소는 Mg와 Cr만이었고 발광특성에도 Mg는 emission intensity(128%: Zn_{1.92}Mn_{0.08}SiO₄ 대비)를 증가시키고 Cr은 decay time(64%: Zn_{1.92}Mn_{0.08}SiO₄ 대비)을 감소시켰다. 이 두 원소는 Zn 이온 자리를 치환하는 것으로 알려있으며^{9,10} 본 연구에서는 Mg와 Cr이 photoluminescence process에 어떠한 경로로 Mn²⁺의 발광특성에 영향을 주는지에 주안점을 두었다.

Fig. 2(a)는 Mg 및 Cr의 농도 변화에 따른 emission spectra와 어떠한 원소도 co-doping하지 않은 Zn_{1.92}SiO₄:Mn_{0.08}의 emission spectra를 비교한 것이며 Fig. 2(b)는 Fig. 2(a)에서 Mg와 Cr의 가장 높은 휘도를 갖는 것에 대한 decay curve이다. Fig. 2(a)을 볼 때 발광휘도와 Mg 농도 변화사이에 명확한 관계를 설명할 수는 없지만 co-dopant가 첨가되지 않은 Zn₂-

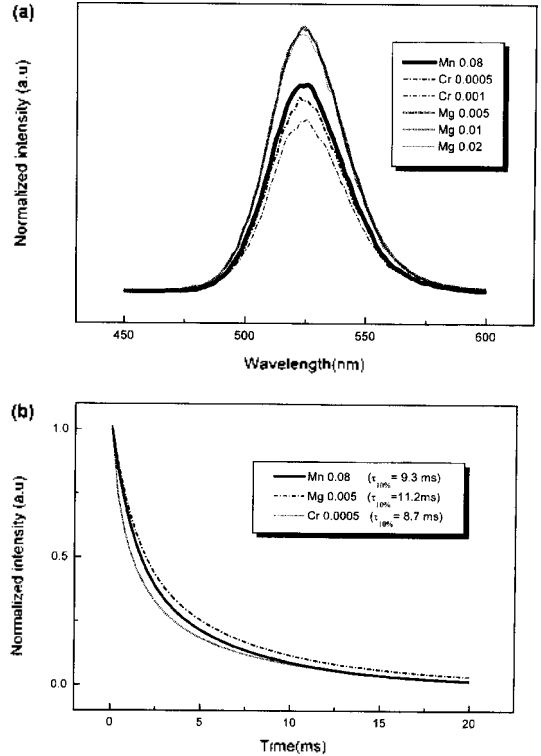


Fig. 2. (a) Emission spectra (b) decay curves of blank Zn_{1.92}Mn_{0.08}SiO₄ and (Zn_{1.92-y}Mn_{0.08}M_y)SiO₄ for various M(Mg or Cr) doping concentration under the excitation light wavelength of 200 nm.

SiO₄:Mn보다는 Mg가 co-doping되어진 형광체의 발광휘도의 최대값은 모두 향상되었다. 한편 Mg가 Zn₂SiO₄의 모체에 doping된다면 magnesium silicate (forsterite, Mg₂SiO₄ 및 enstatite, MgSiO₃)을 생성할 가능성이 있다. 이 두 상에서는 Mg는 6 배위 (octahedral site)를 갖고 Si는 4 배위(tetrahedral site)를 갖음으로써 Zn과 Si가 모두 4 배위(tetrahedral site)를 갖는 Zn₂SiO₄의 willemite 구조와는 다른 양상을 갖는다.¹¹ 따라서 합성된 형광체는 Zn₂SiO₄, Mg₂SiO₄, MgSiO₃의 solid solution의 형태로 존재할 것으로 가정되어지나 본 연구의 Mg 농도 범위에서는 어떠한 그들의 X-ray 회절패턴을 볼 수가 없었다. Fig. 3의 A는 직접적인 연구대상은 아니지만 과도하게 Mg를 첨가하였을 시 forsterite의 회절패턴이 나타남을 보이고 있다. Fig. 3 B는 본 연구에서 이용된 시료 중 가장 Mg의 양을 다량 첨가한 형광체이지만 forsterite의 회절패턴을 검출할 수 없었다. 또는 Mg

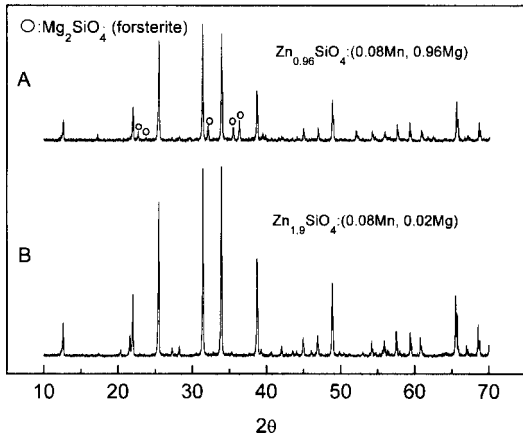


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of Zn_2SiO_4 : Mn, Mg with respect to Mg content.

가 너무 소량으로 첨가되어 Mg_2SiO_4 와 $MgSiO_3$ 의 X-ray 회절패턴이 나타나지 않는 것으로 추정할 수 있으나 여전히 Mg가 co-doping된 Zn_2SiO_4 : Mn 형광체 내에 Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$ 의 존재 유무는 단언하기는 어렵다. Mg를 Zn의 몰비에 반 정도 첨가했을 경우, Fig. 3 A에서 개구표시를 한 위치에 몇 개의 forsterite의 작은 intensity를 갖는 회절패턴을 볼 수 있었으나 enstatite는 어떠한 위치에서도 나타나지 않았다. $MgSiO_3$: Mn는 상업적으로 붉은 색의 형광체로 쓰이고 있으며 만약 합성된 형광체에 $MgSiO_3$ 의 상이 존재한다면 Mn 이온이 Mg의 octahedral site를 치환하여 빨강을 발할 것이다. 실제로 이런 상들이 만들어진다면 Zn_2SiO_4 : Mn의 녹색광의 휘도를 저하시키는 직접적인 원인이 될 수도 있다. 그럼에도 불구하고 emission spectra는 정반대의 결과를 보이는 것을 고려할 때 XRD의 결과에 입각하여 $MgSiO_3$ 는 존재하지 않는 것으로 고려되어진다. 그러나 Mg_2SiO_4 은 Mg의 양을 $Mg/Zn \geq 0.5$ 로 첨가시 상의 생성이 확인되었으므로 Mg_2SiO_4 : Mn이 만들어 질 가능성은 충분히 있다. 이때 Mg_2SiO_4 의 구조에는 octahedral site의 Mg가 있어 Mn이 Mg의 octahedral site에 혼입되어 Mg_2SiO_4 : Mn의 상을 형성할 수 있다. 비록 Mg_2SiO_4 : Mn의 photoluminescence에 관한 어떠한 문헌도 발견하지는 못했지만 Mn이 보통 octahedral site에 있으면 빨강계통의 색을 발하는 여러 형광체를 볼 때 Mn이 Mg_2SiO_4 에 doping된다면 붉은 색 계통의 형광체가 될 수 있다. 즉 이러한 가정들을 고려한다면 Mg_2SiO_4 : Mn

에서 발생하는 광은 Mn의 녹색 광을 발하는 것을 저해할 것이다. 그러나 위의 모든 가정들과는 정반대의 실험결과를 얻었다. 즉 Mg가 co-doping된 Zn_2SiO_4 : Mn 형광체는 Mg가 doping되지 않은 것보다 휘도면에서 향상된 효과를 거두었다. 따라서 이를 설명할 수 있는 다른 분석이론이 필요하게 되었다.

Mg가 co-doping된 Zn_2SiO_4 : Mn 형광체의 발광구조를 다른 관점에서 이해를 위해 양자역학적 방법의 하나인 DV-X α embedded cluster calculation을 행하였다.¹³ 우선 모든 Mn과 Mg 이온은 Zn_2SiO_4 의 tetrahedral site의 두 개의 다른 Zn 자리를 치환하는 것으로 가정을 하였으며 Mg의 양은 충분히 적은 양을 첨가하였다. Zn_2SiO_4 : Mn, Mg는 Mn을 중심으로 한 40원자 model cluster로 가정하고 계산하였다. Fig. 4는 model cluster를 사용하여 계산한 결과이다. Mg가 Zn_2SiO_4 : Mn에 co-doping되는 경우 Mg의 3s와 3p의 성분을 갖는 unoccupied 에너지 준위가 Mn의 down spin의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbitals)와 비슷한 에너지 영역에 나타남을 알 수 있었다. 또한 Mn의 spin up과 spin down의 에너지 준위 차이가 2.6 eV에서 2.5 eV로 약간 줄었다. 그러나 그런 변화는 실험적으로 발견하지는 못하였다. Mg의 3s와 3p의 에너지 준위는 spin up과 spin down의 에너지 차이가 0.2 eV 정도이므로 Mg의 3s 또는 3p로 여기되었던 spin up 전자가 Mn의 spin up 준위로 다시 떨어지는 spin allowed transition이 가능할 것이다. 이와 같은 전자전이는 본 연구의 가장 큰 목적인 휘도증가를 초래할 것으로 기대되어지며 또한 실험적으로도 이와 부합되었다. 가설적인 계산결과와 실제의 실험결과와 맞닿았지만 두 번의 charge transfer(Mn에서 Mg로 그리고 Mg에서 Mn)를 통해 이루어지게 되어

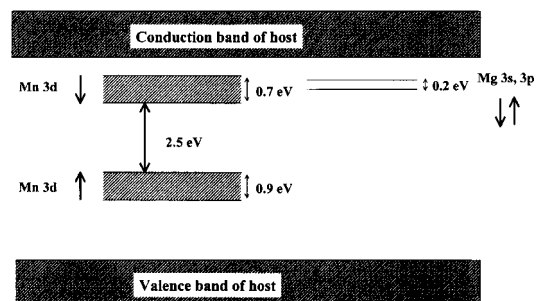


Fig. 4. Schematic energy band diagram for Zn_2SiO_4 : Mn, Mg.

이 과정은 확률적으로 매우 작을 것으로 예상된다. 그러나 Mn만의 spin flip transition 자체도 매우 작은 확률을 갖는다는 점을 고려해 본다면, Mg-Mn charge transfer가 반드시 어느 정도 더해지는 효과를 가져와 휘도 증가를 가져오는 것으로 추정된다.

Fig. 2(a)와 (b)는 Cr이 doping된 Zn_{1.92-y}SiO₄:Mn_{0.08}, Cr_y의 emission spectra와 decay curve를 보여준다. Cr이 doping됨에 따라 휘도는 감소되지만 decay time은 개선되는 효과를 보이고 있다. 앞에서 설명하였듯이 Cr이온은 willemite 구조에 tetrahedral site의 Zn자리를 치환하며 Mg는 Mn의 휘도를 증가시키기 위해 도입한 반면에 Cr은 Mn의 decay time의 감소를 목적으로 첨가하였는데 결과도 역시 Fig. 2(b)처럼 만족할 정도로 decay time을 줄였다. Pappalardo등¹⁰에 의하면 Cr이 doping된 Zn₂SiO₄은 optical-communication wavelengths의 infrared band-emitter로 사용된다. 이 때 Cr⁴⁺는 emission center로 작용하여 emission spectra는 1420 nm에서 peak를 갖고 이 peak는 500 nm~850 nm에서 excitation spectra를 보인다. 즉, Zn₂SiO₄:Mn의 green emission band와 Zn₂SiO₄:Cr의 넓은 excitation band는 500 nm~560 nm에서 겹침이 일어난다. 그러한 겹침은 Cr⁴⁺와 Mn²⁺간의 energy transfer가 일어날 가능성이 있음을 시사한다.¹⁴ 결과적으로 energy transfer는 Mn이온의 여기상태 지속시간을 짧게 하며 이런 nonradiative energy transfer는 Mn이온의 휘도를 감소시키는 동시에 decay time을 감소시키는 결과를 초래한다.¹⁴

위와 같은 energy transfer를 적용하기 위해서는 무엇보다도 Cr이온의 정확한 산화수 상태를 확인해야만 한다. Pappalardo등¹⁰은 대기상태에서 소결시 Zn₂SiO₄:Cr의 Cr이온은 대부분 4가 형태로 존재하는 것으로 보고했다. 그러나 본 연구는 대기상태에서 제조된 형광체를 환원처리를 하므로 Zn₂SiO₄:Mn, Cr의 Cr이온은 그 과정에 의해 어떤 산화수를 갖는지 명확하지 않다. 즉 환원반응에 의해 Cr⁴⁺가 Cr³⁺로 형성될 수 있다. 그렇기 때문에 Cr은 여러 산화수의 형태를 가질 수 있으나 분명한 건 Cr⁴⁺의 존재 가능성이 매우 높다는 것이다. 그러므로 이 Cr⁴⁺은 Mn이온의 발광과정에 영향을 미쳐 실제로 변화를 일으키는 것으로 확실시된다.

Mn이온과 Cr이온사이의 energy transfer를 시스템적인 면에서 이해를 돕기위해 energy transfer 속도를

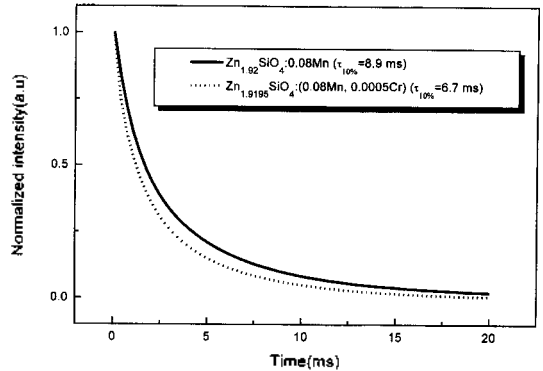


Fig. 5. Decay curve of non-reduced Zn₂SiO₄:Mn, Cr phosphors.

몇 가지의 간단한 계산 방법에 의해 구했다. 계산대상은 공기 중에서 소결한 형광체를 사용하였는데 이는 환원처리를 거치지 않았기 때문에 거의 모든 Cr이온이 4가 상태로 존재하기 때문이다.¹⁰ Fig. 5는 Cr이 co-doping된 Zn_{1.92}SiO₄:Mn_{0.08}과 어떠한 co-doping도 하지 않은 Zn₂SiO₄:Mn의 decay curve이며 두 형광체 모두 공기중에서 소결되어진 것이며 소결 후 환원처리를 하지 않은 것이다. 환원처리를 하지 않은 것은 처리를 한 것 보다 decay 과정이 빠르다. 그 원인은 XANES(X-Ray Absorption Near Edge Structure)와 EXAFS(Extended X-Ray Absorption Fine Structure) 시험을 통해 규명되어 보고된 바 있다.¹⁵

Fig. 5의 두 개의 decay curve와 다음의 식^{15,16}을 이용하여 energy transfer 속도를 구할 수 있었다.

$$\frac{q_{Mn} - q_{Mn,Cr}}{q_{Mn,Cr}} = \frac{x_{Cr} \cdot W_{Mn \rightarrow Cr}}{x_{Mn} \cdot W_{Mn,rad}}$$

q_{Mn}은 Zn₂SiO₄:Mn의 quantum efficiency이고 q_{Mn,Cr}은 Zn₂SiO₄:Mn, Cr의 quantum efficiency이며 W_{Mn,rad}은 Mn의 radiative decay rate로서 90 sec⁻¹이다. x_{Cr}과 x_{Mn}은 각각 Cr과 Mn의 몰분율이다. 위 식을 사용하여 Mn과 Cr간의 energy transfer 속도는 5 × 10³ sec⁻¹로 계산되어졌다. 이는 Mn의 radiative decay rate 보다 수 십배 가량 빠른 속도로 quenching되는 것을 알 수 있다.

결론

Mg와 Cr과 같은 co-dopant들을 발광특성을 향상시킬 목적으로 Zn₂SiO₄:Mn 형광체에 도입한 결과

두 원소 모두 기존의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 보다 휘도는 증가하였고 decay time은 줄었다. 한편, $Zn_2SiO_4:Mn, Mg$ 형광체의 휘도 향상은 DV-X α embedded cluster calculation 방법으로 해석할 수 있었고 $Zn_2SiO_4:Mn, Cr$ 형광체의 decay time 감소는 Mn과 Cr이온사이의 energy transfer에 의해 설명될 수 있었으며 그에 합당한 실험결과를 가졌다.

인 용 문 헌

1. Koike, J. *Extended Abstracts of the 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors*; Huntington Beach, California, Nov. 1997; p 13.
2. Perkins, H. K.; Sienko, M. J. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 2398.
3. Palumbo, D. T.; Brown, J. J. Jr. *J. Electrochem. Soc.* **1970**, *117*, 1184.
4. Barthou, C.; Benoit, J.; Benalloul, P.; Morell, A. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 524.
5. Morell, A.; El Khiati, N. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 2019.
6. Chang, I. F.; Brownlow, J. W.; Sun, T. I.; Wilson, J. S. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 3532.
7. Li, H.; Komareni, S.; White, W. B.; Roy, R.; Gatch, D. B.; Dennis, W.M.; Meltzer, R. S. *Extended Abstract, The 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors*; Huntington Beach, California, Nov. 1997; p 21.
8. Minami, T.; Kubota, Y.; Miyata, T. *Proceedings of the 18th International Display Research Conference*; Seoul, Korea, Sep. 1998; p 1015.
9. Stevels, A. L. N.; Vink, A. T. *J. Lumin.* **1974**, *8*, 443.
10. Pappalardo, R. G.; Miniscalco, W. J.; Peters, T. E.; Lee, K. *J. Lumin.* **1993**, *27*, 87.
11. Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures*, Interscience Publishers, **1964**, *3*, 93.
12. Ellis, D. E.; Guo, J. *Density Functional Theory of Molecules, Cluster and Solids*; Kluwer Academic Publishers: 1995; p 263.
13. Chang, H.; Park, H. D.; Sohn, K. S.; Lee, J. D. submitted to *JKPS*.
14. Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*; Springer-Verlag, 1994, Ch. 5.
15. Choi, Y. G.; K. H. Kim.; Sohn, K.-S.; Park, H. D.; Lee, J. M. *J. Mater. Sci. Lett.* in Press.
16. Van Schaik, W.; Poort, S. H. M.; Schlotter, J. J. H.; Dorrestijn, E.; Blasse, G. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2201.
17. Van Schaik, W.; Lizzo, S.; Smit, W.; Blasse, G. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 216.
18. Ronda, C. R.; Amrein, T. *J. Lumin.* **1996**, *69*, 245.
19. Robbins, D. J.; Casewell, N. S.; Avouris, E. A.; Giess, E. A.; Chang, I. F.; Dove, D. B. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 2784.
20. Sugano, S.; Tanabe, Y.; Kamimura, H. *Multiplets of transition-metal ions in crystals*; Academic Press: 1970.
21. Goede, O.; Heimbrottdt, W.; Thong, D. D. *Phys. Stat. Sol. (B)* **1984**, *126*, k159.
22. Hess, H.; Krants, E. *J. Lumin.* **1981**, *24/25*, 321.
23. Sohn, K.-S.; Cho, B. H.; Park, H. D. *J. Am. Ceram. Soc.* in Review.