

## (Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체의 제조와 발광특성

### Preparation and Luminescent Properties of (Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn Phosphors

이지영<sup>1</sup>, 유 일<sup>1,a</sup>

(Ji-Young Lee<sup>1</sup> and Il Yu<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn green phosphors doped with Mg for PDP were synthesized by solid state reaction method. Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,Mg phosphors with increasing Mg concentration were changed from Rhombohedral to Orthorhombic structure. Photoluminescence intensity of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn phosphors doped with Mg 0.5 mol was definitely higher than that of Mg non-doped sample. The enhanced luminescence with doping Mg in the Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn phosphors was interpreted by the increase of energy transfer from host to Mn ions with substitution Mg for Zn in the Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn host.

**Key Words** : Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Luminescence, Mn, Mg

#### 1. 서 론

최근 PDP(Plasma Display Panel)용 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 녹색 형광체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 형광체란 모체 (host)로 불리는 수 μm 크기의 미세 결정에 발광센터 역할을 하는 활성제(Activator)를 소량 분산 첨가된 분말형태의 물질이다. 형광체에서 전자나 자외선 같은 에너지를 조사하면 모체나 활성제는 이러한 에너지를 흡수하여 특유한 파장을 갖는 빛에너지를 방출 한다. PDP의 경우 He 및 Xe의 페닝가스 (penning gas)로부터 발생하는 147 nm의 진공자외선을 여기원으로 사용한다. Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체는 램프와 CRT용으로 사용되어온 형광체로 녹색영역인 525 nm 부근의 방출파장을 가지며 색좌표가 우수해 다른 녹색 형광체보다 표현할 수 있는 색대역을 크게 증가시키는 장점을 가진다[1]. Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>는 Willemite 구조로서 두 개의 Zn 이온이 결정격자 내에서 다른 위치로 배열되어 있으며, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn에서는 Mn 이온이 그 자리를 치환하고 있다.

Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn의 발광과정은 활성제인 Mn이온에서 3d<sup>5</sup> 전자들의 전이에 의한 것으로 설명되며, 특히, 가장 낮은 여기상태 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>에서 바닥상태 <sup>6</sup>A<sub>1</sub>로의 전이는 녹색 발광의 원인이 된다. 또한, 잔광 시간에 영향을 미치는 요인은 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn형광체 525 nm 밴드의 Mn<sup>2+</sup> 부활성제 발광 밴드에 해당하는 스펙트럼이다. 녹색 발광의 원인인 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>→<sup>6</sup>A<sub>1</sub>의 전이가 스핀 금지 전이기 때문에 잔광 시간이 다소 길다 [2,3]. 따라서, 현재 형광체의 잔광 시간을 개선하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 또한 휘도, 색순도 개선도 함께 연구되고 있다. 이와 같은 특성향상은 모체(host)재료 및 활성제 물질 등에 대한 체계적인 연구로부터 이루어질 수 있다.

본 연구에서는 고상반응법을 통하여 (Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체를 제조 하여, Mg의 농도 변화에 따른 Photoluminescence (PL)와 격자상수의 변화를 측정하여 Mg가 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체의 휘도에 미치는 영향을 확인 하고자 한다.

#### 2. 실험 방법

그림 1은 고상반응법에 의한 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체 제조의 개략적인 공정도를 나타낸다. 그림 1에서와 같이 (Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체는 모체와 활성제로 ZnO (Chemicals, 99 %), SiO<sub>2</sub> (Adrich, 99 %),

1. 동의대학교 물리학과, 부산 IT융합부품연구소  
(부산시 부산진구 가야동 산24)

a. Corresponding Author : 0324yu@deu.ac.kr

접수일자 : 2009. 3. 6

1차 심사 : 2009. 4. 20

접수완료 : 2009. 4. 24

MnSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (Chemicals, 99.99 %) 그리고 MgSO<sub>4</sub> (Aldrich, 99 %), 용제로 NH<sub>4</sub>Cl (Tedia, 99.99 %) 을 출발 원료로 사용하였다. Mn의 농도는 8 mol%, 용제로 사용되는 NH<sub>4</sub>Cl의 농도는 15 mol%로 고정 하였다[4]. MgSO<sub>4</sub>의 농도는 0~0.75 mol 까지 변화 시켜 (Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체를 제조하였다. 불 밀과정을 통해 균일하게 혼합된 분말은 1300 °C에서 4시간 동안 공기 중에서 일반적인 고상반응법으로 형광체를 합성 하였다. 합성된 형광체의 결정구조는 X선 회절기 (X-ray diffraction, XRD, RIGAKU 社)를 사용하여 확인하였다. Photoluminescence (PL)는 여기광원으로 수은램프 254 nm를 사용해 발광특성을 조사 하였다. 발광스펙트럼은 DARSA PRO-5000을 이용하여 400 nm~700 nm의 범위에서 분석하였다.

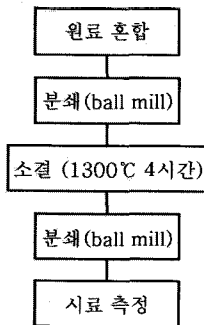


그림 1. Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체의 제조 공정.  
Fig. 1. Fabrication process for Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn phosphor.

### 3. 실험 결과 및 고찰

그림 2는 (Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체의 x=0에서 x=0.75까지 변화에 따른 XRD 결과이다. 그림과 같이, x=0.25까지는 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체는 Rhombohedral인 Willemite 구조가 형성되었음을 확인 할 수 있다. 또한 얻어진 형광체는 모두 흰색을 띄고 있었고, 이것은 Mn이 2가 상태로 doping 되었음을 간접적으로 보여준다[3]. x=0.5에서 (Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체는 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체의 Rhombohedral 구조와 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 형광체의 Orthorhombic 구조가 동시에 존재하였으나 x=0.5 이상에서 형광체는 Orthorhombic 구조로 바뀌는 것을 확인할 수 있었다.

그림 3은 (Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체에서 x의 농도 변화에 따른 XRD의 (410)면과 (211)면의 변화를 나타낸 것이다. Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체의 주 피크인

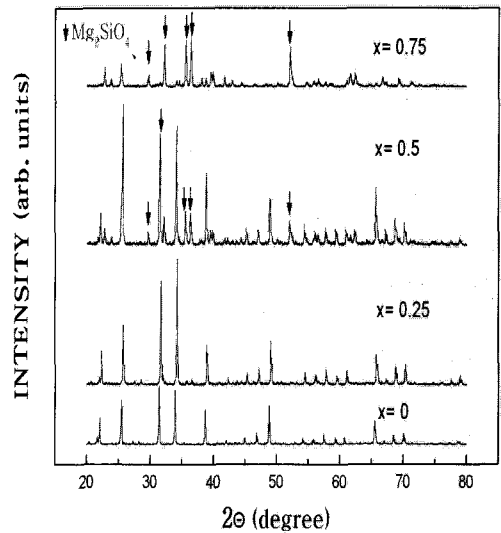


그림 2. Mg 농도에 따른 (Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체의 XRD.

Fig. 2. XRD patterns of (Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn for various molar ratios of Mg.

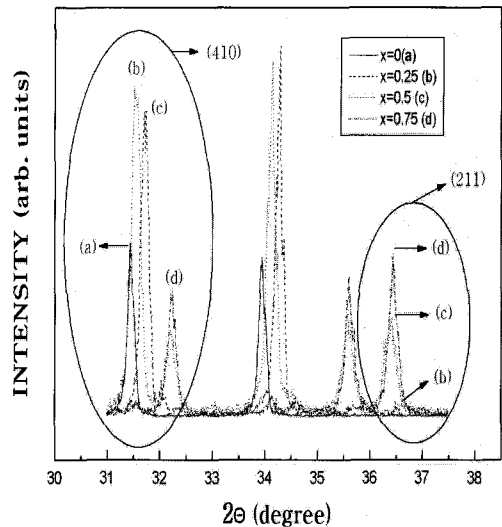


그림 3. x의 변화에 따른 (Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn (410)면과 (211)면의 XRD 패턴.

Fig. 3. XRD patterns of (Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn with (410) and (211)miller indices according to variation of x.

(410)면의 XRD 피크는 x가 증가함에 따라서 피크의 세기는 감소하였고, x=0.75에서 피크의 세기와 위치의 변화가 급격히 일어났다. 또한 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn

형광체의 주피크인 (211)면의 XRD 피크는  $x=0.25$ 에서 나타났고,  $x$ 가 증가함에 따라 피크의 세기는 증가하였다. 이것으로 보아  $x$ 의 농도 증가에 따른 XRD 피크의 위치와 세기의 변화는  $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$  형광체가 Rhombohedral 구조에서 Orthorhombic 구조로 변화에 따른 결과라 생각된다.

그림 4는  $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$  형광체의  $x$ 의 농도 변화에 따른 PL 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 530 nm 부근에서 녹색발광은  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에서  $Mn^{2+}$ 의  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  전이에 기인 한다. 그림에서와 같이  $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$  형광체는 Mg의 농도에 상관없이 모두 530 nm 부근에서 녹색 발광을 하였고,  $x=0.5$ 에서 최고 발광강도를 나타내었다. 그림 4에서 나타난 PL 스펙트럼에서  $Zn_2SiO_4:Mn$ 과  $(Zn_{0.5}Mg_{0.5})_2SiO_4:Mn$ 형광체의 PL 스펙트럼의 세기를 비교하면  $x=0.5$ 에서 발광세기는  $x=0$ 인 경우보다 약 2배 정도 높게 나타났다. 이 같은 결과는  $(Zn_{0.5}Mg_{0.5})_2SiO_4:Mn$ 형광체에서  $Zn^{2+}$ 와 이온반경이 비슷한  $Mg^{2+}$ 이온이  $Zn^{2+}$ 의 자리에 치환되어져 모체에서  $Mn^{2+}$ 로의 에너지 전이 확률이 증가하여 발광 세기가 증가한 것으로 생각되어 진다[5]. 또한,  $x=0.75$ 에서  $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$  형광체의 발광세기는 그림에서와 같이 급격하게 감소한다. 이 같은 발광세기의 감소는  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에서 Mg의

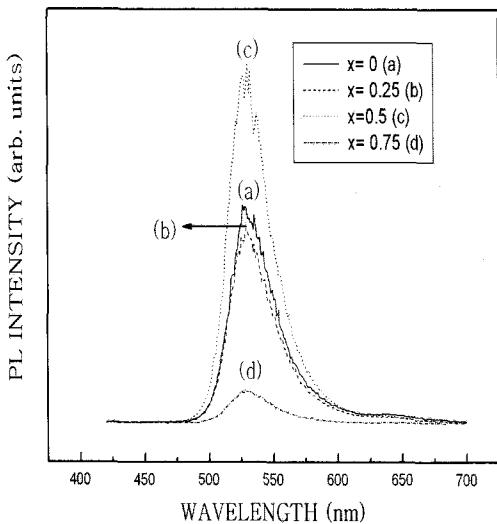


그림 4.  $x$ 의 변화에 따른  $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$  광 여기 발광스펙트럼.

Fig. 4. PL emission spectra of  $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$  for variation of  $x$ .

농도가 과도하게 높아져 에너지 전달의 확률이 방출확률보다 훨씬 더 커져 여기에 에너지가 결정격자 내부로 전달되어 농도 소광현상이 일어났기 때문이라고 생각되어 진다[6].

그림 5는  $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체의  $x$ 의 농도 변화에 따른 PL세기와 격자상수의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 PL세기와 격자상수 변화는 비슷한 양상으로 변화였고,  $x=0.5$ 에서 가장 높은 발광 세기가 나타났다. 이것은  $Zn^{2+}$ 이온과 반경이 비슷한  $Mg^{2+}$ 이온이  $Zn^{2+}$ 자리에 치환되어 Mg의 3s 또는 3p로 여기 되었던 spin-up 전자가 Mn의 spin-up의 준위로 다시 떨어져 Mn에서 Mg로 그리고 Mg에서 Mn으로의 두 번의 charge transfer를 통해 이루어지게 되어 Mn만의 spin-flip transition의 확률이 증가하여 휘도가 증가된 것으로 생각된다. 또한  $x=0.5$  이상에서의 발광 감소는 앞에서 말한 것과 같이 농도 소광현상이 일어났기 때문이라고 생각되어 진다.

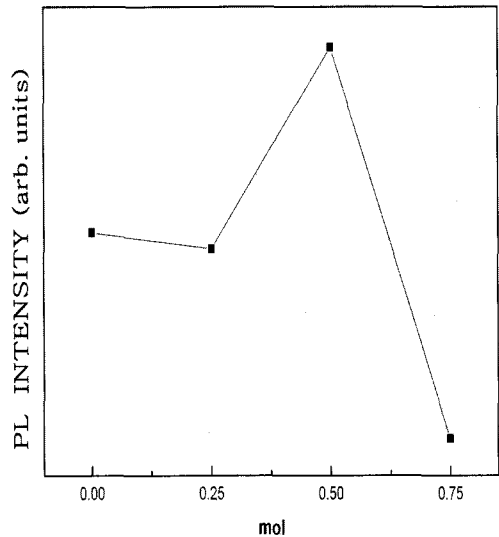


그림 5.  $x$ 의 다양한 변화에 따른  $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$  발광스펙트럼 변화.

Fig. 5. PL emission spectra of  $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$  for variation of  $x$ .

그림 6은  $x$ 의 변화에 따른  $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$ 의 광 여기에 의한 발광 세기와 격자상수와와의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 격자상수의 변화와 PL의 발광세기는 비슷한 양상으로 변화였다. 즉,  $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체에서 발광세기는  $x=0.5$

일 때 최고 발광을 하였고, 그 이상에서는 감소하였다. 또한, 발광세기는 격자상수가 가장 큰 값(2.835 Å)을 가질 때 가장 우수함을 알 수 있었다. 이 같은 결과는 앞에서 언급한 것과 같이  $Mg^{2+}$ 이온이 모체의  $Zn^{2+}$ 자리에 치환되어 격자상수가 변화하였고, 그에 따라 모체에서  $Mn^{2+}$ 로의 에너지 전이 확률이 증가하여 발광세기가 증가한 것으로 생각되어 진다.

화하였다.  $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$  형광체는  $x=0.5$ 에서 형광체의 발광강도는 최고를 나타내었고, 그 이상에서는 발광강도가 급격히 감소하였다. 이 같은 결과는  $Mg^{2+}$ 이온이  $Zn^{2+}$ 자리에 치환되면서 모체에서  $Mn^{2+}$ 로의 에너지 전이가 증가하게 되어 발광세기가 증가한 것으로 생각되어 진다. 또한, 발광세기는 격자상수의 변화와 밀접한 관련 있는 것으로 나타났다.

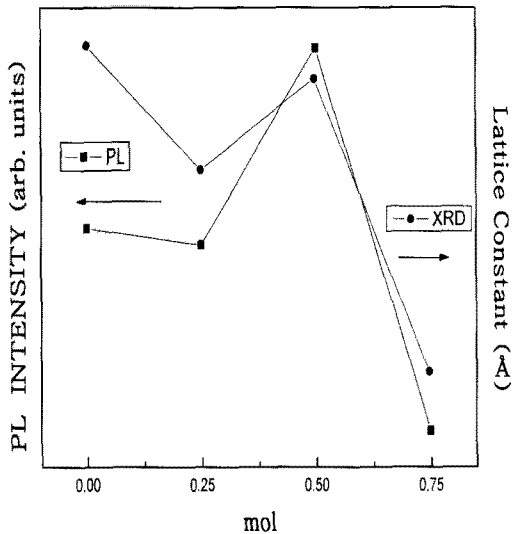


그림 6. x의 변화에 따른  $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$  PL 발광 세기와 격자상수와의 관계.

Fig. 6. Relationships between PL intensity and lattice constant in  $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$  for variation of x.

#### 4. 결론

$(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$  형광체는 1300 °C에서 4시간 동안 고상반응법으로 제조 하였다. XRD 측정결과  $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$  형광체는 x가 증가함에 따라서 Rhombohedral에서 Orthorhombic로 결정구조가 변

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부(정보통신연구진흥원), 부산광역시 및 동의대학교의 지원을 받아 수행된 결과임(08-기반-13, IT특화연구소:“부산IT융합부품연구소” 설립 및 운영).

#### 참고 문헌

- [1] 박중철, “녹색 형광체,  $Zn_2SiO_4:Mn$ 에 대한 연구”, 신라대학교 자연과학연구소 논문집, 12집, p. 173, 2003.
- [2] 김창준, “Sol-gel법에 의한  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체의 합성과 발광 특성”, 서울시립대학교대학원, 2008.
- [3] 정승목, 김영진, “고상법에 의한  $Zn_2SiO_4:Mn$  녹색 형광체의 제조 및 발광 특성”, 산업기술종합연구소 논문집, 22권, p. 239, 2001.
- [4] 이지영, 유일, “ $Zn_2SiO_4:Mn:Al$  녹색 형광체의 제조와 발광특성”, 전기전자재료학회논문지, 20권, 4호, p. 363, 2007.
- [5] 조봉현, 황택성, 손기선, 박희동, 장현주, “Mg와 Mn이 도핑된  $Zn_2SiO_4:Mn$ , Mg 녹색 형광체의 빛 발광 과 잔광시간 특성”, 한국세라믹학회지, 35권, 10호, p. 1101, 1998.
- [6] 안중인, 한정화, 박희동, “졸-겔법으로 제조한  $Zn_2SiO_4:Mn$ , M(M=Cr, Ti) 녹색 형광체의 발광 특성”, 한국세라믹학회지, 40권, 7호, p. 637, 2003.