

논문 23-4-11

(Zn_{1-x}Ca_x)₂SiO₄:Mn 녹색 형광체의 농도 변화에 따른 발광특성

Luminescent Properties of (Zn_{1-x}Ca_x)₂SiO₄:Mn,Al Green Phosphors for Various Concentration

유 일^{1,a}
(Il Yu^{1,a})

Abstract

(Zn_{1-x}Ca_x)₂SiO₄:Mn phosphors doped with Ca were synthesized by solid state reaction method. (Zn_{1-x}Ca_x)₂SiO₄:Mn phosphors showed XRD patterns of Willemite structure. Also, CaSiO₃ structure and new peak near 610 nm in (Zn_{1-x}Ca_x)₂SiO₄:Mn with increasing value of x were observed from XRD and PL. The new peak near 610 nm in (Zn_{1-x}Ca_x)₂SiO₄:Mn with doping Ca was attributed to formation of CaSiO₃.

Key Words : Zn₂SiO₄, Luminescence, Mn, Ca

1. 서 론

대형 평판 디스플레이로 널리 각광받고 있는 PDP의 경우, Ne와 Xe의 패닝 가스 방전시 발생하는 147 nm와 173 nm 파장의 진공 자외선을 여기 원으로 사용하므로 이 진공 자외선 영역에서의 높은 흡수, 발광 효율을 갖는 형광체를 선정하는 것이 중요하다. PDP용 녹색 형광체는 Mn이 도핑된 BaAl₁₂O₁₉와 Zn₂SiO₄가 있다. 이 중 Zn₂SiO₄:Mn은 BaAl₁₂O₁₉:Mn 보다 진공 자외선 하에서 발광 휘도, 색순도 및 열적 안정성이 우수한 특성을 가지는 반면 잔광 시간이 길고, 방전 전압이 높은 문제점을 가지고 있다[1]. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 도핑물질을 첨가하거나 분말 및 표면 특성을 최적화함으로써 형광체의 특성을 개선하는 연구가 진행되고 있다[2].

Zn₂SiO₄:Mn 형광체에서 모체인 Zn₂SiO₄는 willemite 구조를 각각의 Zn과 Si가 4개의 O에 둘러싸여 Zn또는 Si를 중심으로 하는 정사면체를 이

루고 있으며 능면정계 구조를 가지고 있다. Zn은 이웃하는 세 개의 O원자에 의해 1.98~2.02 Å의 거리로 유지되고 있으며 다른 하나의 O에 의해서는 상대적으로 가까운 1.90 Å의 거리만큼 떨어져 있다. 그 Zn에 가장 가까이 이웃하는 Zn은 1.93 Å의 거리만큼 떨어져 있고, 두 개의 Zn은 서로 환경이 약간 다른 배위를 가지게 되며 조금 찌그러진 정사면체 구조를 이루게 된다.

현재, PDP용 Zn₂SiO₄:Mn 형광체는 수명 및 휘도에 대한 연구가 진행되고 있지만 모체에 첨가된 물질이 발광특성에 미치는 영향에 대해 연구가 미흡한 상태이다[3].

본 연구에서는 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 모체에 첨가된 물질이 발광에 미치는 영향을 알아보기 위해 Ca의 농도를 다르게 첨가한 Zn₂SiO₄:Mn 형광체를 제조하여 결정구조, photoluminescence (PL)와 CIE 색좌표 변화 등을 관찰 하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 고상반응법에 의한 Zn₂SiO₄:Mn 형광체 제조의 개략적인 공정도를 나타낸다. 그림 1에서와 같이 모체와 활성제로 ZnO (Chemicals, 99%), SiO₂ (Adrich, 99%), MnSO₄·5H₂O (Chemicals,

1. 동의대학교 물리학과, 부산 IT융합 부품 연구소
(부산시 부산진구 가야동 산24)

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

접수일자 : 2009. 10. 28

1차 심사 : 2010. 3. 2

접수완료 : 2010. 3. 17

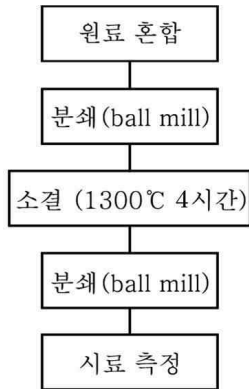


그림 1. $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 제조 공정.
 Fig. 1. Fabrication process for $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor.

99.99%) 그리고 $CaSO_4 \cdot 5H_2O$ (Aldrich, 99%), 용제로 NH_4Cl (Tedia, 99.99%) 을 출발 원료로 사용하였다. Mn과 용제로 사용되는 NH_4Cl 의 농도는 8 mol%와 15 mol%로 각각 고정하였다.[4] $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체에서 $CaSO_4 \cdot 5H_2O$ 의 농도는 0~0.15 mol 까지 변화시켜 $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체를 제조하였다. 분말 과정을 통해 균일하게 혼합된 분말은 1300°C에서 4시간 동안 공기 중에서 일반적인 고상반응법으로 합성하였다. 합성된 형광체의 결정구조는 X선 회절기(x-ray diffraction, XRD, RIGAKU 社)를 사용하여 확인하였다. photoluminescence (PL)와 photoluminescence excitation (PLE)은 여기광원으로 Xe 램프 254 nm를 사용해 발광특성을 조사하였다. 발광스펙트럼은 DARSA PRO-5000을 이용하여 400 nm~700 nm의 범위에서 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 2는 $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체의 $x=0$ 에서 $x=0.15$ 까지 x 의 농도 변화에 따른 XRD 패턴 결과이다. 그림에서와 같이 $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체는 rhombohedra인 willemite 구조가 나타남을 확인할 수 있었다. 일반적으로 낮은 온도에서 열처리 할 경우 미 반응 물질인 ZnO가 나타나지만, 본 연구에서와 같이 열처리 온도가 1300°C인 경우는 미 반응 물질이 거의 나타나지 않는다. XRD 결과로 부터 x 의 농도가 증가함에 따라 $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체에서 $CaSiO_3$ 상이 조금씩 나타남을 확인할 수 있었다. $x=0.03$ 또한, $CaSiO_3$ 의

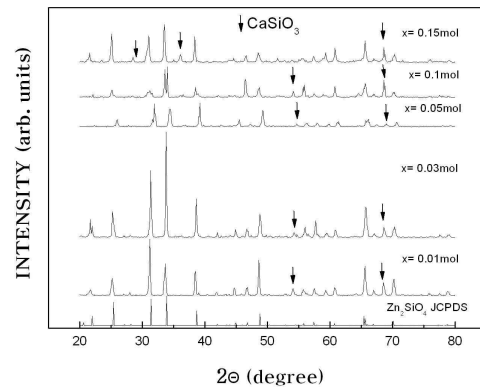


그림 2. Ca 농도에 따른 $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체의 XRD.
 Fig. 2. XRD patterns of $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ for various molar ratios of Ca.

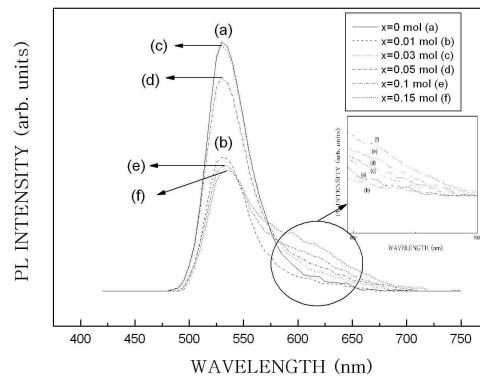


그림 3. x 의 변화에 따른 $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 광 여기 발광스펙트럼.
 Fig. 3. PL emission spectra of $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ for variation of x .

새로운 피크가 나타남에 따라 Zn_2SiO_4 의 (220), (410) 피크의 강도는 감소하였다.

그림 3은 $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체에 x 의 농도 변화에 따른 PL 세기를 나타낸 그림이다. $x=0$ 인 경우, 532 nm 부근에서 녹색발광은 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에서 Mn^{2+} 이온의 ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ 전이에 기인 한다. $x=0.03$ 인 경우 형광체는 $x=0$ 와 비슷한 발광 세기가 나타났지만, x 의 농도가 증가함에 따라 발광 세기는 감소하였다. 또한 x 의 농도가 증가함에 따라서 610 nm 부근에서 새로운 적색 발광이 나타났다. 이 새로운 적색 발광은 앞의 XRD 결과에서 x 의 농도가 증가함에 따라 $CaSiO_3$ 상의

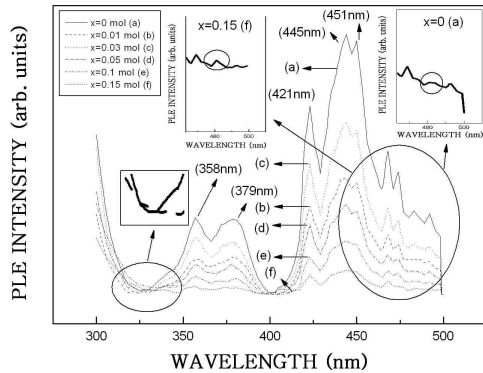


그림 4. $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체와 $(Zn_{0.85}Ca_{0.15})_2SiO_4:Mn$ 형광체의 색좌표 변화에 따른 PLE 스펙트럼.

Fig. 4. Photoluminescence excitation of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors and $(Zn_{0.85}Ca_{0.15})_2SiO_4:Mn$ phosphors.

영향으로 530 nm 부근의 녹색 발광은 줄어들고, 610 nm 부근의 적색 발광은 x의 농도에 비례하여 피크의 세기가 증가 하였다. 또한 x의 농도 증가와 함께 $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체의 발광갈라는 새로운 610 nm 부근의 피크로 인해 녹색에서 황록색으로 변화였다.

그림 4는 Xe 램프 전 영역을 여기 광원으로 하고, emission monochromator를 PL 주피크인 532 nm에 고정 시켜 측정 한 x의 농도 변화에 따른 $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 의 photoluminescence excitation (PLE) 분석 결과이다. 그림에서와 같이 x의 농도에 관계없이 흡수 영역은 비슷하게 나타났고, 녹색 발광에 기여하는 PLE 스펙트럼의 강도는 x의 농도가 증가함에 따라 앞에서 언급한 PL 결과와 비슷하게 감소하였다. 그림에서 358 nm, 379 nm 피크는 Mn의 바닥상태에서 각각 $^4T_1(^4D)$, $^4E(^4D)$ 로의 전이에 의한 것이며, 421, 445, 451, 468 그리고 474 nm 피크들은 Mn^{2+} 의 4G 에너지 준위로 해석된다. 421 nm 부근의 피크는 4E , $^4A(^4G)$ 그리고 445 nm와 451 nm는 $^4T_2(^4G)$ 에너지 준위의 splitting된 피크이다. 또한, 451 nm이상의 영역에서 보이고 있는 피크들은 녹색 발광과 관련된 $^4T_1(^4G)$ 준위의 splitting된 피크에 의한 것이며 비교적 넓은 영역에서 나타났다. PLE 스펙트럼에서 흡수 스펙트럼의 absorption edge는 그림에서와 같이 x=0에서 327 nm(약 3.79 eV)로 나타났다. 이 같은 결과는 이전에 보고된 PLE 스펙트럼의 absorption edge와 비슷하였다. PLE 스펙트럼을 자세히 분석

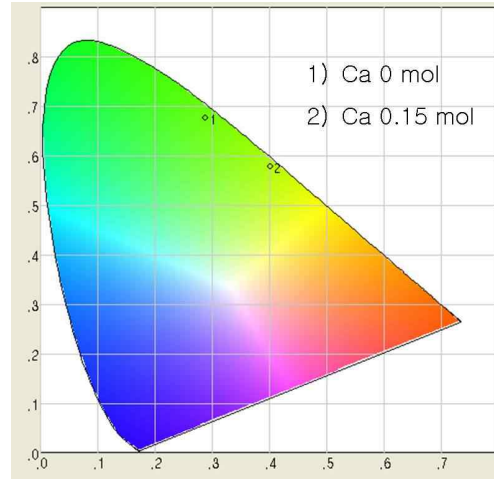


그림 5. $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체와 $(Zn_{0.85}Ca_{0.15})_2SiO_4:Mn$ 형광체의 색좌표 변화에 따른 CIE좌표.

Fig. 5. CIE diagram of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors and $(Zn_{0.85}Ca_{0.15})_2SiO_4:Mn$ phosphors.

하기 위해 absorption edge 부분을 확대하여 관찰한 결과, x가 증가함에 따라 absorption edge는 x=0.15에서는 장파장 쪽으로 335 nm(약 3.70 eV)로 이동 하였다[5]. 이 같은 결과는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에 Ca를 첨가함으로써 Mn의 spin-up과 spin-down의 에너지 준위 차에 영향을 준 것으로 생각된다. 확대된 PLE 스펙트럼에서와 같이 x=0.15에서 483 nm 부근에 새로운 PLE 흡수 스펙트럼이 나타났다. 이와 같은 결과로부터 483 nm에서 나타난 PLE 흡수 피크는 앞의 PL 결과에서 610 nm 부근의 새로운 PL 피크와 관련이 있는 것으로 추측된다. 그리고 이와 같은 새로운 피크는 $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 에서 x의 농도 증가와 함께 나타난 $CaSiO_3$ 상이 원인인 것으로 생각된다.

그림 5는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체와 $(Zn_{0.85}Ca_{0.15})_2SiO_4:Mn$ 형광체의 색좌표 변화에 따른 CIE 좌표계를 나타낸 것이다. 일반적으로 녹색형광체의 경우, 발광은 CIE 색좌표에서 X의 값이 증가하고, Y의 값이 감소할수록 장파장에 가까워진다. Mn을 8 mol% 첨가한 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에 Ca를 첨가하지 않았을 경우(1), 색좌표는 X=0.2886, Y=0.6770로 나타났고, Ca의 농도가 0.15 mol인 경우 X=0.4015, Y=0.5788로 나타났다. 색좌표의 결과를 비교하면 Ca를 첨가한 경우, $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에 비해 X는 증가하고 Y는 감소하였다. 즉, $Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색형광체에 Ca를 첨가함에 따라서 발광색은 녹색에서 황록색 즉, 장파장으로 변화함을 관찰 하였다.

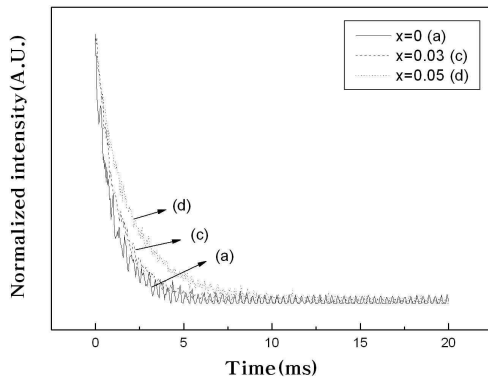


그림 6. x의 변화에 따른 $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ decay curves.

Fig. 6. Decay curves of $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ for various of x.

그림 6은 PL 측정에서 나타난 610 nm 부근의 새로운 발광의 다른 원인을 알아보기 위해 x의 농도변화에 따른 $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체의 잔광시간을 측정 한 그래프이다. 일반적으로 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에서 적색 발광은 첨가물이 모체에 치환되면서 Mn^{2+} 이온이 첨가물의 영향을 받아 Mn^{4+} 로 변환 될 때 Mn^{4+} 의 ${}^2E \rightarrow {}^6A_2$ 전이에 기인한다[6]. $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체의 잔광시간은 그림에서와 같이 x=0.03 까지는 변화가 거의 나타나지 않았고, x=0.05 이상에서 잔광시간이 조금 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 이 같은 실험 결과로부터 x=0.05 이상에서 잔광시간의 증가는 Mn^{4+} 의 형성에 의한 잔광시간의 변화가 아니라, $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에 Ca를 첨가함에 따라 $CaSiO_3:Mn$ 의 형성이 원인인 것으로 생각된다. 보고에 따르면 $CaSiO_3:Mn$ 의 경우 610 nm 부근에서 적색 발광을 한다[6]. 그러므로 610 nm 부근의 발광은 앞의 XRD와 PLE 결과에서 언급한바와 같이 $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 에서 x의 농도 증가와 함께 나타난 $CaSiO_3$ 상이 원인인 것으로 생각된다.

4. 결론

고상반응법으로 제조한 $Zn_2SiO_4:(Mn,Ca)$ 형광체를 Ca 농도변화에 따른 발광특성을 조사하였다. $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체의 PL 측정 결과, 610 nm 부근의 새로운 피크의 세기는 x의 농도에 비례하여 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 $(Zn_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체에서 색좌표는 x의 농도가 증가함에 따라 X=0.2886, Y=0.6770에서 X=4015, Y=0.5788로, 갈라는 녹색에서 황록색으로 변화하였다. 이와 같은 결과는 x의 농도가 증가함에 따라 $CaSiO_3:Mn$ 형광체의 형성이 황록색 발광의 원인인 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] 성부용, 한정화, 박희동, 김대수, “졸-겔법에 의한 $Zn_2SiO_4:Mn$, Al 녹색 형광체의 제조 및 발광 특성”, 한국세라믹학회논문지, 38권, 4호, p. 337, 2001.
- [2] 성부용, 정하균, 박희동, 김대수, “고발광 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 제조 및 특성”, 한국세라믹학회 논문지, 37권, 8호, p. 774, 2000.
- [3] 안중인, 한정화, 박희동, “졸-겔법으로 제조한 $Zn_2SiO_4:Mn$, M(M=Cr, Ti) 녹색 형광체의 발광 특성”, 한국세라믹학회논문지, 40권, 7호, p. 637, 2003.
- [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] William M. Yen and Marvin J. Weber, “Inorganic Phosphors”, CRC Press, p. 459, 2004.