

## RIETAN 및 MEED법에 의한 다상시료의 결정구조 및 정량상 분석

### Crystal Structure and Quantitative Phase Analysis of Multiphase Sample using RIETAN and MEED

김광복, 천희곤, 조동율, 신종근, 구경완\*

(Kwang-Bok Kim, Hui-Gon Chun, Dong-Yul Cho, Jong-Guen Shin, and Kyung-Wan Koo)

#### Abstract

The crystal structure of ZnS fabricated by gas-liquid phase reaction was obtained by XRD and refined by RIETAN near  $R_{wp}$  factor 10%. The increasement of HCP phase depended on extra  $H_2S$  gas and the lattice parameter and crystalline size changed by the relative ratio of multiphase. Using ZnS of the different multiphase ratio and crystalline size, sintered ZnS:Cu, Al green phosphor and the CL property resulted optimum luminescence in the range of 91~94% and 150~190Å, respectably, FCC/HCP ratio and crystalline size. As changing of structure ratio, the reason of different luminescence property is now studying. As well as, after XRD pattern of  $TiO_2$  powder fitted by RIETAN and the structure factor using MEED method simulated about each atom of (002) plane. Additionally, we proposed RIETAN and MEED were the methods of the study of luminescence mechanism for many phosphor materials.

**Key Words(중요용어) :** RIETAN, Multiphase, MEED, Phosphors, host material

#### 1. 서론

최근의 전자정보 표시장치는 고휘도, 대면적, 고해상도, 저가격 및 저전압 구동 등의 특성이 요구되면서 기존의 발광물질을 대체하기 위하여 신재료 합성의 관점에서 발광의 핵심 재료인 형광체에 관한 연구가 증대하고 있다.<sup>1)</sup> 이런 형광물질의 모체는 황화물, 불화물 및 산화물계로 분류되며 주로 CRT, ELD, PDP, FED 및 삼파장 램프의 발광물질로 사용되고 있다.<sup>2,3)</sup> 이 가운데 황화물계 형광체의 host물질로서 가장 많이 사용하는 ZnS는 3.8eV의 밴드갭 에너지 때문에 저전압 구동형 발광체에는 적용하기

곤란하여 주로 CRT나 고에너지에 여기될 수 있는 일부 평판표시장치에 사용되고 있다. ZnS는 고온 소성에 안정하고 다양한 dopant를 첨가하여 각기 색의 발광을 유도할 수 있지만, 장시간 사용시 S의 용출로 인하여 발광효율이 저하되는<sup>4)</sup> 단점이 있으며 국내에서는 전량 수입에 의존하고 있다.

한편, ZnS는 FCC와 HCP구조를 가진 다상 물질로서 일정한 비율로 공존하고 있지만 HCP구조의 비율이 증가하면, 내부의 적층결함이 증가하여 형광체 소성시 첨가물이 결함자리에 차지하게 되어 형광체 표면발광의 기여도가 낮아 휘도가 감소하게 되는 원인으로 작용하게 된다. 이러한 ZnS는 기액반응에 의하여 주로 제조되고 있으며 초기의 제조조건(반응가스 투입량, 반응/숙성/건조시간 및 온도 등)에 따라서 입도분포, 표면전하, 표면형상, 다결정상의 비율 및 crystalline size 등의 물성이 달라지는 것으로 알

울산대학교 재료금속공학부  
(울산광역시 남구 무거2동 울산대학교)  
Tel: 052-259-2243  
E-mail : kbokkim@yahoo.co.kr

\* 영동대학교 정보전자공학부

려져 있다. 이러한 인자들은 ZnS에 활성제, 부활성제 및 flux 등을 첨가하여 형광체를 소성하면 발광효율, 휘도, 열화특성, 색좌표 변이 등의 특성을 변화시키기 때문에 정보표시장치의 발광물질로서 적용하기 곤란하게 된다.

따라서 본 연구에서는 기액반응으로 제조된 ZnS의 다결정상 비율, Crystalline Size 및 Lattice Parameter값을 Rietveld Analysis<sup>5)</sup>를 이용하여 정량하고 형광체 소성후 발광효율과의 관계를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 ZnS 제조

출발물질로 입경 4~5um 정도의 ZnO와 묽은 황산을 이용하여 용해하였다. 황산아연 용액에 있는 금속불순물을 제거하기 위해 아연분말을 이용하여 1차 세멘테이션하였다. 여과후 유기물을 제거하기 위해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S를 첨가하여 2차 정제 및 여과 후 불순물이 없는 황산아연 용액을 제조하였다. 반응가스로서 H<sub>2</sub>S가스는 10% NaSH와 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 혼합하여 H<sub>2</sub>S 가스를 만들었고 Ba(OH)<sub>2</sub>를 이용하여 탄산가스와 수분을 제거하였다. 반응조에서 다시 연속적인 H<sub>2</sub>S가스를 주입하고 교반하면서 ZnS를 제조한 후 증류수를 이용하여 잉여의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 세정하였다. 연속적인 교반을 하면서 숙성조에서 Seed로 부터 구형의 ZnS를 만들고 2차 세정 후 탈수공정을 거치면 마지막 단계인 건조공정이 진행된다. 이 과정에서 조건이 맞지 않으면 분말이 변색하게 되어 각별한 주의가 필요하게 된다. 충분한 건조를 끝낸 후 알맞은 크기로 분말을 분류하면 ZnS의 제조가 완료된다. 위의 제조과정을 그림 1에 나타내었다.

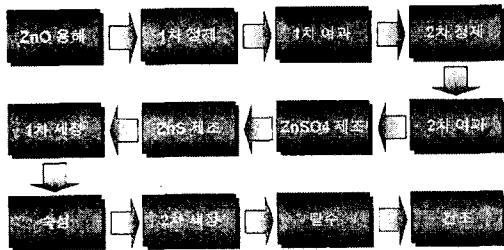


Fig. 1. The Schematic diagram of fabrication process for ZnS

### 2.2 XRD 측정 및 Rietveld Analysis

회절패턴은 Rigaku社 제품으로 40KV/40mA, Cu K $\alpha$ 1 타겟으로 Bragg 회절각도 20~140°범위까지 조사하였다. 이때 조사속도는 0.02°/10초로 Step Scan Mode 조건으로 측정하였다. 여기서 얻어진 회절강도 데이터의 수는 5001개로 Rietveld Analysis를 위한 기초 데이터가 된다. 측정된 Full 회절패턴을 이용하여 다결정상의 중복된 회절선 분리, 각 데이터를 관찰하고 정산중에 구조 파라미터, background, profile 파라미터 등을 구조모델에 기초하여 계산된 프로파일과 측정된 패턴이 잘 일치할 때까지 최소자승법을 사용하여 정산하는 프로그램으로서 GSAS, DBWS, RIETAN 및 Fullprof 등이 있지만 여기에서는 RIETAN을 이용하였다.

### 2.3 SEM 및 TEM

기액반응으로 제조된 ZnS의 표면형상을 관찰하기 위하여 Field-Emission SEM을 이용하여 입자표면을 형성하고 있는 Sub-Crystal의 형상과 크기를 관찰하였다.

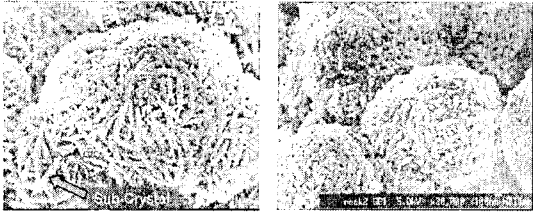
또한 분말입자의 내부형상을 관찰하기 위해 TEM을 이용하였는데, Ultra-Micro-Tome의 전처리 기술을 이용하여 분말입자 하나를 잘라서 내부의 Grain의 성장형태와 크기 등을 조사하였다.

## 3. 결과

### 3.1 ZnS의 미세조직

기액반응으로 제조된 ZnS 분말의 미세조직을 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 (a)와 (b)는 Sub-Crystal이 서로 다른 형상과 크기를 가진 것을 알 수 있다. 이는 기액반응의 공정상 제조공정 변수인 반응가스 투입량, 반응/숙성/건조시간 및 온도 등에 따라서 입자성장기구가 다르기 때문이다. (a)는 반응가스를 0.5몰, (b)는 1.0몰을 투입했을 때의 차이점을 나타내었다. (a)는 Sub-Crystal이 잘 성장하여 균일한 형상을 이루고 있었으나, (b)에서 Sub-Crystal의 Tip 형상이 잘린 형태를 나타내었다. 이는 (b)의 형상을 가진 ZnS는 과잉의 H<sub>2</sub>S가 반응에 참여하고, 남은 반응가스는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 만들어 반응중의 전위가 달라지기 때문으로 사료된다. 또한 (b)는 Crystal Size가 작고 내부에 기공이 많으며 Hexagonal의 비

율이 증가하기 때문에 입자 내부에 불순물들이 많이 존재하기 때문에 판단된다. 이는 Rietan 분석과 형광체 소성후 발광특성과도 잘 일치하고 있다.



(a) good sub-crystal, (b) not good sub-crystal  
Fig. 2. SEM image of ZnS surface

그림 3은 그림 2 (b)의 ZnS 분말을 Ultra-Micro-tome 기술을 이용하여 마운팅 후 입자 하나를 잘라 TEM으로 관찰한 사진이다. 분말의 평균입도는 4.4um로서 입자 내부는 약간의 기공이 보이며 가장자리에는 충분한 반응으로 Crystal의 크기는 대략 ~100A 정도로 추정된다. 또한 내부로 갈수록 미반응된 입자의 형상이 관찰되며 그림의 링패턴은 Cubic 구조의 면지수를 나타내었다. 또한 그림 2 (b) 분말은 완전한 성장을 하지 못한 것을 TEM으로도 알 수 있었다.

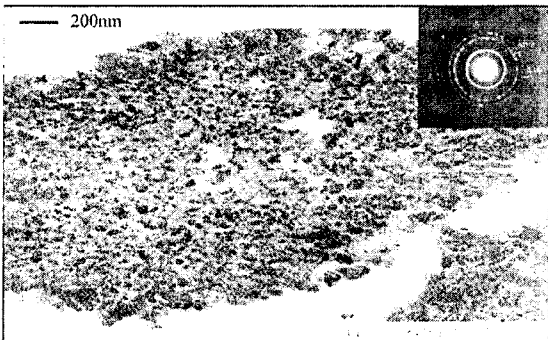


Fig. 3. TEM image of the fabricated ZnS which is not good Sub-Crystal.

### 3.2 ZnS의 Rietveld Analysis(Rietan)

ZnS는  $\beta$ 구조(Zinc Blende)와  $\alpha$ 구조(Wurtzite)로 이루어져 있다. 다상시료에 있어서 일반적인 peak분리방법으로는 중복된 회절선을 분리할 수 없으며 적분강도의 상대비율로 계산하는 방법은 부정확하다. 여기서 Rietan은 효과적인 방법으로 FCC/HCP 구조

의 비율과 정확한 반치폭(FWHM:Full Width at Half Maximum)을 계산하여 Crystalline Size를 Debye-Sherrer 정의를 이용하여 계산할 수 있었다. 이때 Fitting의 옳고 그름을 판단하는 척도로서  $R_{wp}$  factor를 보면 알 수 있으며 식 (1)에 나타내었다.

$$R_{wp} = \left( \frac{\sum w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum w_i [y_i(\text{obs})]^2} \right)^{1/2} \quad \text{--(1)}$$

RIETAN을 이용하여 그림 2 (a) ZnS의 Fitting 결과를 그림 4에 나타내었다.

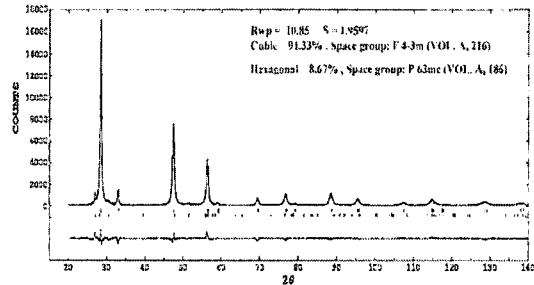


Fig. 4. The Rietveld Analysis of ZnS

회절패턴의 밑에 2개의 vertical bar 중 위쪽은 FCC구조, 다른 하나는 HCP구조를 나타내고, 그림에서도 알 수 있듯이 두 구조가 서로 중첩되어 있다. 바로 아래 있는 수평선은 Fitting으로 부터 벗어난 정도를 표시한다. 이때  $R_{wp}=10.85\%$ , FCC/HCP=91.33% 및 Crystalline Size=170A으로 나타났다. 또한 그림 4내에 본 Fitting에서 사용된 공간군의 정보도 수록되어 있다.

### 3.3 Cathodoluminescence 특성

형광모체인 ZnS에 활성제 Cu, 부활성제 Cl을 첨가하여 CRT용 녹색발광물질로 이용되고 있는 형광체를 Conventional Firing 방법으로 소성후 발광특성을 조사하였다. 그림 5와 그림 6은 각각 소성전의 ZnS와 형광체 소성후의 ZnS:Cu, Al 녹색형광체의 발광특성을 나타냈다. 그림 5에서 ZnS의 구조중 FCC 비율이 증가할수록 결정립의 크기가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 그림 2와 그림 3에서도 알았듯이 단위격자에 8개의 이온을 가진 FCC가 4개의 이온을 가진 HCP구조보다 상비율이 증가할수록 Defect로 작용할 수 있는 내부의 적층결함이 감소하

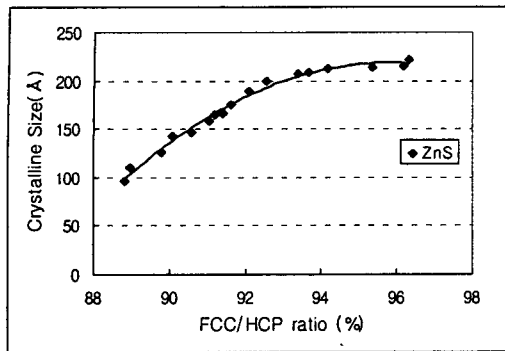


Fig. 5. The relations between FCC/HCP ratio and Crystalline Size of ZnS

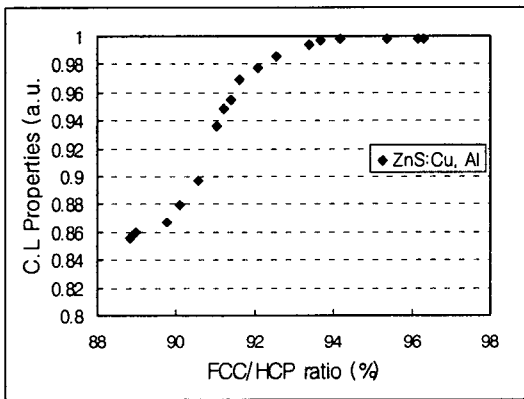


Fig. 6. The Cathodoluminescence of ZnS:Cu, Al Phosphor as a function of FCC/HCP ratio

기 때문에 Sub-Crystal이 크게 성장하는 것으로 판단된다.<sup>6)</sup> 또한 그림 6은 FCC의 비율이 증가할수록 CL특성은 91%에서 급격히 증가하여 94%에서는 포화상태를 이루고 있는데, 이는 활성제인 Cu의 첨가로 인하여 Spin-Orbital 및 Symmetry의 변화에 기인하는 것으로<sup>7)</sup> 사료되나 이에 관한 연구는 진행 중에 있다.

### 3.4 Rietveld의 응용

증착된 회절선의 분리, 석출물의 양, 상변태, 고용 한계 및 Disorder 등을 알 수 있는 결정학 프로그램인 Rietveld Analysis는 X-선, 중성자, 방사광 등으로부터 얻은 적분강도를 이용하여 구조인자를 정확하게 계산할 수 있다. 이 구조인자는 MEED

(Maximum Entropy Electron Density)을 이용하여 이온 및 전자들의 위치와 분포를 알 수 있기 때문에 물리, 화학 및 재료를 취급하는 학자들은 많은 연구를 하고 있다. 그림 7은 RIETAN와 MEED를 연계하여 재료의 구조를 밝히는 하나의 수단임을 나타내고 있다.

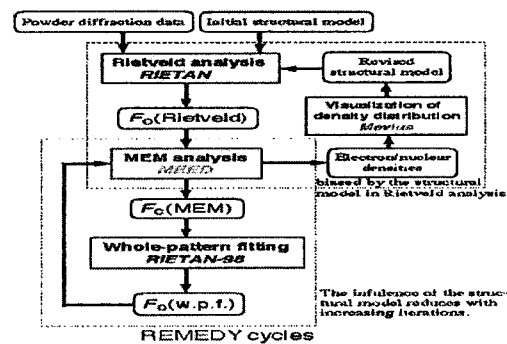


Fig. 7. The Cycles of Rietan and MEED

그림 8은 TiO<sub>2</sub>의 RIETAN을 나타내었고, 이 결과로부터 얻어진 구조인자(Structure Factor)를 이용하여 MEED를 그림 9에 도시하였다.

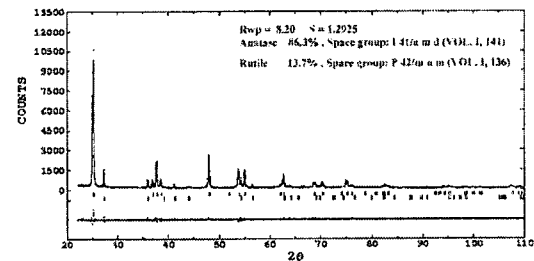


Fig. 8. The Rietveld Analysis of TiO<sub>2</sub> Powder using X-ray

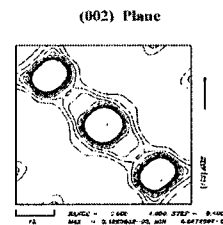


Fig. 9. (002)Plane of TiO<sub>2</sub> powder using MEED<sup>9)</sup>

#### 4. 결론

기액반응으로 제조된 ZnS의 다결정상 비율, Crystalline Size 및 Lattice Parameter값을 Rietveld Analysis를 이용하여 정량하고 형광체 소성후 발광 효율과의 관계를 조사한 연구결과는 다음과 같다.

- 1) ZnS 제조시 여러 반응인자중 H<sub>2</sub>S의 반응가스가 다결정상을 형성시키는 주요 인자임을 알았으며 과잉의 가스주입은 오히려 반응조의 전위를 변화시켜 HCP 구조가 성장하는 site임을 알았다.
- 2) ZnS의 회절패턴은 cubic와 hexagonal상이 중첩되어 peak의 분리가 어렵기 때문에 RIETAN을 이용하여 중첩된 회절상을 쉽게 분리할 수 있었고 다결정상의 구조비율에 따라 Lattice 상수와 Crystalline Size가 변하는 것을 알 수 있었다.
- 3) ZnS:Cu, Al 녹색형광체 소성후 발광특성에 영향을 주는 인자가 미소 결정립의 크기와 FCC/HCP 비율임을 알았으며, RIETAN을 이용하여 Rwp factor 10%까지 refinement한 후 FCC/HCP 비율 91%~94%와 crystalline size 입계크기가 150~190Å 사이에서 우수한 발광특성을 나타내는 host 물질임을 알 수 있었다. 그러나 구조비율이 94%이상에서는 발광효율이 더 이상 증가하지 않는데 이는 Spin-Orbital 및 Symmetry의 변화에 기인한 것으로 사료된다.
- 4) TiO<sub>2</sub> 분말을 Rietan을 이용하여 얻어진 Structure Factor를 MEED(Maximum Entropy Electron Density)법을 이용하여 (002) 회절면에 대한 원자의 위치를 모사하였으며, RIETAN 및 MEED법이 형광체 재료의 발광특성을 평가할 수 있는 하나의 수단임을 제시하였다.

#### 참고문헌

- 1) Smets, BMJ: Mat, chem, Phys 16, 283 (1991)
- 2) Sonoda M, Takano, Migahara J, and Shibahara Y: Radiology 148, 833 (1983)
- 3) Gassner W, Rossner W, and Tomande G., in : Vincencini Pced) Ceramic today-tomorrow's ceramics, Elsevier, Amsterdam, P951, (1991)
- 4) S. Shionoya: Luminescence of Inorganic Solids, ed, p. Goldberg, Acad, Press, Chap:4, P206 (1966)
- 5) Izumi. F. "The Rietveld Method" Young. R. A.

- Ed : Oxford univ, Press; Oxford, 1995 ; Chap,13
- 6) 螢光体 핸드북, 螢光体 同學會 編, P147~P153, (1987)
  - 7) Bredol M, Merikhi J, Ronda C., Ber, Bunsenges, Phys, Chem, 96, 1770, (1992)
  - 8) Deboer. B.G., Sakthive, A., Cagel, J.R., and Young, R. A., Acta Crystallogr, B, 47, 683-692, (1991)
  - 9) T. Uno., Private Communication.