

(Zn_{1-x}Mg_x)₂SiO₄:Mn 형광체의 제조와 발광특성

이지영, 유 일
동의대학교 물리학과

Preparation and Luminescent properties of

(Zn_{1-x}Mg_x)₂SiO₄:Mn phosphors

Ji-Young Lee, and Il Yu
DONG-EUI UNIVERSITY PHYSICS

Abstract : PDP용 녹색 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 발광특성과 결정성을 향상시키기 위해 co-dopant로 Mg를 첨가한 (Zn_{1-x}Mg_x)₂SiO₄:Mn형광체를 합성하였다. 합성된 형광체의 발광특성을 PL로 조사한 결과, Zn₂SiO₄:Mn 형광체는 Mg의 농도에 관계없이 530nm에서 녹색 발광을 하였고, Mg의 농도가 0.5 mol%일 때 가장 높은 발광세기가 나타났다. 이것은 Zn과 이온반경이 비슷한 Mg가 치환되어 모체에서의 Mn으로의 에너지 전이가 증가하여 발광세기가 증가한 것으로 생각된다.

Key Words : Zn₂SiO₄, Luminescence, Mg

1. 서 론

최근 PDP(Plasma Display Panel)용 Zn₂SiO₄:Mn 녹색 형광체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 형광체란 모체(host)로 불리는 약 10 μ m 크기의 미세결정에 발광센터 역할을 하는 활성제(Activator)가 소량 분산 첨가된 분말형태의 물질이며, 외부로부터 에너지(전자 또는 자외선)를 흡수하여 특유한 파장을 갖는 빛에너지로 전환시키게 된다. PDP의 경우 He 및 Xe의 페닝가스(penning gas)로부터 발생하는 147nm의 진공자외선을 여기원으로 사용한다. Zn₂SiO₄:Mn형광체는 녹색영역인 525nm 부근의 방출파장을 가지며, 휘도 및 색순도 등에서 우수한 발광특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. PDP에 적용하고자 하는 형광체는 높은 발광 효율과 적절한 잔광시간이 요구되는데 Zn₂SiO₄:Mn 형광체는 램프와 CRT용으로 사용되어온 형광체로 색좌표가 우수해 다른 녹색 형광체보다 표현할 수 있는 색대역을 크게 증가 시키는 장점을 가진다.[1] Zn₂SiO₄는 Willemite 구조로서 두 개의 Zn 이온이 결정격자 내에서 다른 위치로 배열되어 있으며, Zn₂SiO₄:Mn에서는 Mn 이온이 그 자리를 치환하고 있다. Zn₂SiO₄:Mn의 발광과정은 활성제인 Mn이온에서 3d⁵ 전자들의 전이에 의한 것으로 설명되며, 특히, 가장 낮은 여기상태 ⁴T₁에서 바닥상태 ⁶A₁로의 전이는 녹색 발광의 원인이 된다. 또한 빠른 잔광시간은 Mn 이온이 두 개의 다른 위치에 있는 Zn 이온과 치환하여 짝을 이루는 확률이 높아져서 발생한다.

본 연구에서는 고상반응법을 통하여 (Zn_{1-x}Mg_x)₂SiO₄:Mn 형광체를 제조 하였고, Mg의 농도 변화에 따른 Photoluminescence (PL)을 측정하여 co-dopant로서 Mg가 Zn₂SiO₄:Mn 형광체에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

그림 1은 고상반응법에 의한 Zn₂SiO₄:Mn 형광체 제조의 개략적인 공정도를 나타낸다. 그림 1에서와 같이 (Zn_{1-x}Mg_x)₂SiO₄:Mn 형광체는 모체와 활성제로 ZnO (99%), SiO₂ (99%), MnSO₄·5H₂O (99.99%), MgSO₄ (99%), 용제로 NH₄Cl (99.99%) 을 출발 원료로 사용하였다. Mn의 농도는 8 mol%, 용제로 사용되는 NH₄Cl의 농도는 15 mol%로 고정하였다. x의 농도를 0~0.75 mol% 까지 변화시켜 (Zn_{1-x}Mg_x)₂SiO₄:Mn 형광체를 제조하였다. 분말과정을 통해 균일하게 혼합된 분말을 1300 $^{\circ}$ C에서 4시간 동안 공기중에서 일반적인 고상반응법으로 형광체를 합성 하였다. 합성된 형광체의 Photoluminescence (PL)은 여기광원으로 Nd-YAG LASER (LASERPHOTONIC社) 355nm를 사용해 발광특성을 조사 하였다.

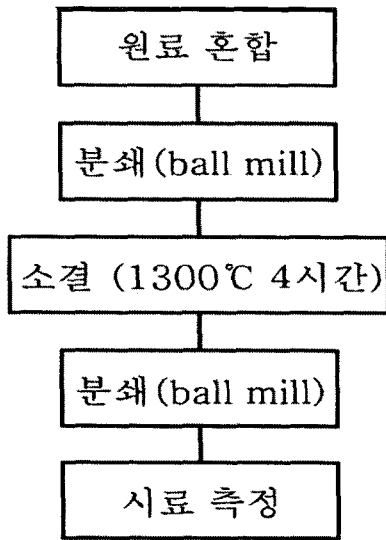


그림 1. $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체의 제조 공정

3. 결과 및 고찰

그림 2는 $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체의 x의 농도 변화에 따른 PL 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 530nm 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 530nm 부근에서 녹색 발광을 하였고, Mg의 농도가 0.5 mol%에서 최고 발광강도를 나타내었다. 이것은 Zn^{2+} 와 이온반경이 비슷한 Mg^{2+} 이온이 Zn^{2+} 의 자리에 치환되어져 모체에서 Mn^{2+} 로의 에너지 전이가 증가하여 발광세기가 증가한 것으로 생각되어 진다. $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체에서 Mg의 농도가 0.5 mol% 이상에서는 그림에서와 같이 발광세기는 감소한다. 이 같은 발광세기의 감소는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에서 co-dopant의 농도가 과도하게 높아져 에너지 전달의 확률이 방출확률보다 훨씬 더 커져 여기에너지가 결정격자 내부로 전달되어 농도 소광현상이 일어났기 때문이라고 생각되어 진다.[2]

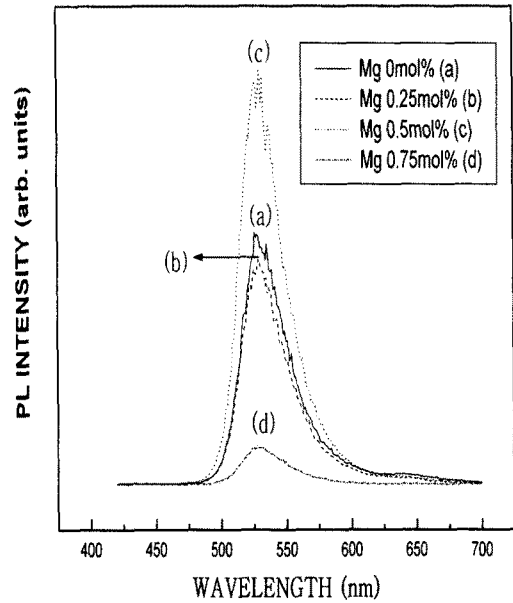


그림 2. Mg 농도에 따른 $(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체의 PL 스펙트럼

4. 결론

$(Zn_{1-x}Mg_x)_2SiO_4:Mn$ 형광체는 1300°C에서 4시간 동안 고상반응법으로 제조 하였다. 형광체의 발광특성을 관찰한 결과, Mg의 농도에 관계없이 530nm부근에서 녹색발광을 하였고, Mg의 농도가 0.5 mol%에서 형광체의 발광강도는 최고를 나타내었다. 이것은 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에서 Zn^{2+} 이온이 Mg^{2+} 로 치환되면서 Mn^{2+} 로의 전이가 증가하게 되어 발광세기가 증가한 것으로 생각되어 진다.

5. 참고문헌

- [1] H. K. Perkins and M. J. Soenko, J. Chem. Phys. 46(6), 2398 (1967).
- [2] Journal of the Korean Ceramic Society Vol. 40, No. 7, pp. 637~643. 2003.