

## Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,Ga 형광체의 제조와 발광특성

### Preparation and Luminescent Properties of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,Ga Phosphors

이지영<sup>1</sup>, 유윤식<sup>1</sup>, 유 일<sup>1,a</sup>  
(Ji-Young Lee<sup>1</sup>, Yun-Sik Yu<sup>1</sup>, and Il Yu<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn green phosphors doped with Ga for PDP were synthesized by solid state reaction method. Photoluminescence measurements showed a new emission peak at around 600 nm for Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn phosphors doped with Ga. Also, the luminescent color with doping Ga<sup>3+</sup> in the Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn phosphors changed to green from yellowish green. Consequently, the new peak and change of the luminescent color in the Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,Ga phosphors were attributed to <sup>2</sup>E→<sup>6</sup>A<sub>2</sub> transition of Mn<sup>4+</sup>.

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

#### 1. 서론

디스플레이는 정보전달의 가장 직접적인 매개체로 향후 본격적인 디지털 TV 서비스와 함께 급속하게 시장이 성장할 것으로 예상된다. 평판 디스플레이 장치는 최근까지 가장 널리 사용되었던 음극선관(CRT, Cathode Ray Tube)의 부피, 무게 등의 문제점들을 해결하기 위해 개발되고 있다. 현재 대표적으로 연구되고 있는 평판 디스플레이로는 LCD (Liquid Crystal Display), PDP (Plasma Display Panel), ELD (Electroluminescent Display), FED (Field Emission Display) 등이 있다[1,2].

이 중 PDP는 플라즈마 기체 방전시 생기는 진공자의선에 의해 형광체가 발광하는 현상을 이용한 소자로서, 대형화, 박형화, 경량화가 가능하다는 장점을 가지며, 40인치 이상의 대화면 디스플레이 시장에서 가장 유력한 후보로 많은 잠재력을 가지고 있다. PDP의 핵심소재인 형광 물질은 디스플레이의 화질 및 수명 등에 영향이 미치는 중요한 기초재료로서 많은 개선이 필요한 분야이다. 예로, 디스플레이용 형광체에서 적절한 잔광시간은 5 ms

이나, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn의 경우 약 20 ms로서 구동시 화면에 중첩현상을 일으킬 수 있다. Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체는 녹색 영역인 525 nm 부근의 방출파장을 가지며, 휘도 및 색순도 등에서 우수한 발광특성을 나타내는 것으로 알려져 있다[3]. Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체에서 발광은 Mn<sup>2+</sup> 이온의 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>→<sup>6</sup>A<sub>1</sub>으로의 스핀 금지 전이에 기인 한다. 그래서 Mn<sup>2+</sup> 이온의 양이 증가 할수록 발광 피크는 장파장 쪽으로 이동하고 상대 휘도와 잔광 시간은 감소한다. 이와 같은 결과는 Mn<sup>2+</sup>이온의 농도가 증가할수록 Mn<sup>2+</sup>이온쌍이 형성되고 Mn<sup>2+</sup>이온들 사이에 exchange interaction 증가하기 때문이다[4,5].

현재, PDP용 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체는 수명 및 휘도에 대한 연구가 진행되고 있지만 모체에 첨가된 물질이 발광특성에 미치는 영향에 대해 연구가 미흡한 상태이다.

본 연구에서는 모체에 첨가된 물질이 발광에 미치는 영향을 알아보기 위해 Ga의 농도를 다르게 첨가한 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체를 제조하여 결정구조, Photoluminescence (PL)와 CIE 색좌표 변화를 관찰 하였다.

1. 동의대학교 물리학과, 부산 IT융합부품연구소  
(부산시 부산진구 가야동 산 24)

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

접수일자 : 2008. 12. 3

1차 심사 : 2009. 1. 15

심사완료 : 2009. 1. 22

#### 2. 실험 방법

그림 1은 고상반응법에 의한 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,Ga 형광체 제조의 개략적인 공정도를 나타내었다. 그림

이와 같이  $Zn_2SiO_4:Mn,Ga$  형광체는 모체와 활성제로 ZnO (Chemicals, 99%),  $SiO_2$  (Aldrich, 99%),  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  (Chemicals, 99.99%),  $Ga_2O_3$  (Aldrich, 99.99%), 용제로  $NH_4Cl$  (Tedia, 99.99%) 을 출발 원료로 사용 하였다. ZnO 와  $SiO_2$  는 2:1 비율로 하여  $Zn_2SiO_4$  모체를 합성하였다. Mn의 농도는 8 mol%, 그리고 용제로 사용되는  $NH_4Cl$ 의 농도는 15 mol%로 고정하였다[3].  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체의 불순물로 첨가된 부활성제 Ga는 0~8 mol%로 농도를 변화시켜 모체 분말을 준비 하였다. 준비된 분말시료는 불밀과정을 통해 균일하게 혼합 한 후 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.

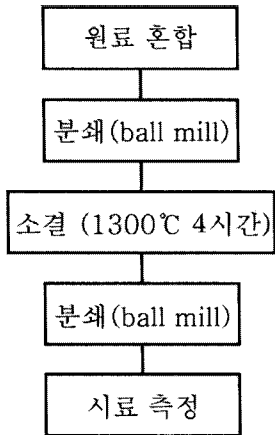


그림 1.  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체의 제조 공정.  
Fig. 1. Fabrication process for  $Zn_2SiO_4:Mn$  phosphor.

### 3. 실험 결과 및 고찰

그림 2는  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에서 Ga농도변화에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. 그림에서와 같이 Ga를 첨가하지 않을 경우,  $Zn_2SiO_4:Mn$ 는 단일상의 Willemite 구조가 잘 형성되어 있음을 JCPDS와 비교하여 확인 하였다. Ga를 첨가 한 경우,

$Zn_2SiO_4:Mn,Ga$ 는  $Zn_2SiO_4$ 와  $Ga_2O_3$ 상이 공존하는 것을 확인할 수 있었고, Ga의 농도가 2 mol% 이상에서는  $Ga_2O_3$ 상이 증가함을 알 수 있었다.

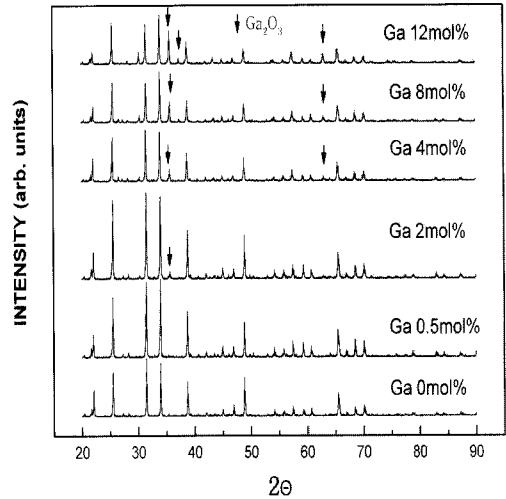


그림 2. Ga 농도에 따른  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체의 XRD 패턴.  
Fig. 2. XRD patterns of  $Zn_2SiO_4:Mn$  phosphors for various Ga concentration.

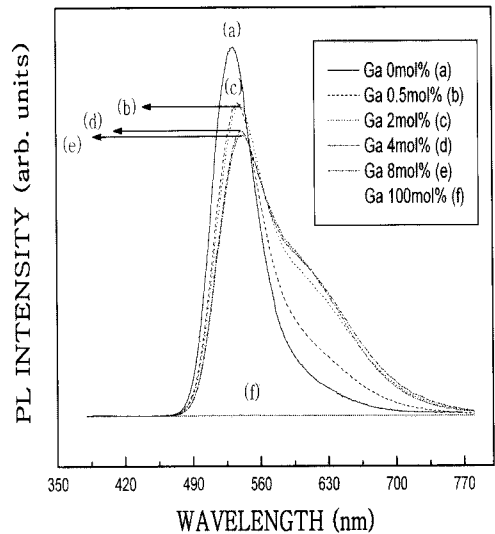


그림 3. Ga 농도에 따른  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체의 PL 스펙트럼.  
Fig. 3. PL spectra of  $Zn_2SiO_4:Mn$  phosphors for various Ga concentration.

그림 3은  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에 Ga 첨가에 따른 PL 세기를 나타낸 그림이다. Ga를 첨가 하지 않은 경우, 532 nm 부근에서 녹색발광은  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에서  $Mn^{2+}$ 의  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  전이에 기인한다.  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에 Ga를 첨가함에 따라 그림에서와 같이 600 nm 부근에 새로운 피크가 나타났고, 발광파장은 장파장대로 파장이 이동하였다. 특히 Ga농도가 8 mol% 첨가 될 경우 파장은 처음 532 nm 에서 542 nm 까지 이동함을 관찰하였다. 이 같이 Ga 농도 증가에 따른 발광파장의 이동은 Si격자의 뒤를림 때문이라고 추측된다. 이 같은 결과를 확인하기 위하여 격자상수의 변화를 관찰하였다. 그림 2에서 격자상수는 Ga를 첨가하지 않았을 경우 2.846 Å에서 Ga의 농도가 12 mol% 일때, 2.836 Å으로 변화 하였다.

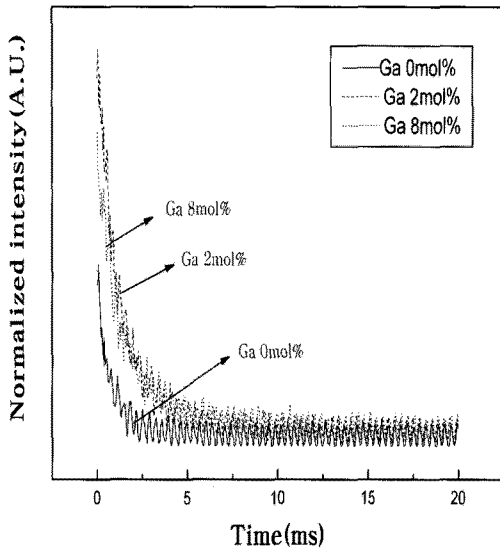


그림 4. Ga농도 변화에 따른 decay curves.  
Fig. 4. Decay curves of  $Zn_2SiO_4:Mn$  for various Ga concentration.

또한 Ga를 첨가 하지 않은  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체와 비교하였을 때, Ga를 첨가한  $Zn_2SiO_4:Mn,Ga$  형광체는 Ga농도가 증가 할수록 발광세기가 점차 감소하였다. 이 같은 결과는  $Zn_2SiO_4:Mn,Ga$  형광체에서 XRD 결과에서 나타난 미 반응 물질인  $Ga_2O_3$  이 형광체 모체 내에서 killer로서 작용하여 발광효율을 감소시킨 것으로 생각되어 진다.

$Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에 Ga을 0.5 mol% 이상 첨가한 경우, 600 nm 부근에서 나타난 적색 발광의

원인을 확인하고자 다음과 같이 잔광시간을 측정 하였다.

그림 4는 Ga를 첨가한  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체의 잔광 시간을 측정한 그래프이다. Ga을 첨가한 형광체는 Ga을 첨가하지 않은 형광체보다 잔광시간이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이 같은 잔광시간의 차이는  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에 Ga을 첨가함으로써  $Si^{4+}$  자리에  $Ga^{3+}$ 가 치환되면서  $Mn^{2+}$  이온이 그 영향을 받아  $Mn^{4+}$ 로 변환된다. 그 결과  $Mn^{4+}$ 의  ${}^2E \rightarrow {}^6A_2$  전이가 발생하고, 이 같은 전이에 의해 잔광시간이 증가된 것으로 생각 된다. 그러므로 그림 3에서 Ga 농도가 0.5 mol% 이상에서 나타난 600 nm 부근에서 적색발광은  $Mn^{4+}$ 의 영향 때문인 것으로 추측된다[6].

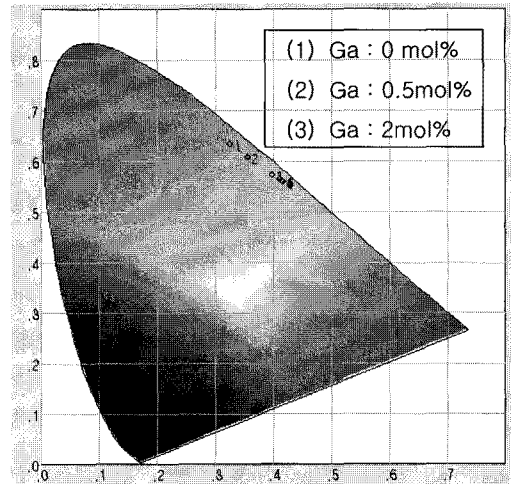


그림 5. Ga 농도에 따른  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체의 색좌표 변화에 따른 CIE좌표.  
Fig. 5. CIE diagram of  $Zn_2SiO_4:Mn$  phosphors for various Ga concentration.

그림 5는  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에 Ga 첨가농도에 따른 CIE 좌표계를 나타낸 것이다. 일반적으로 녹색형광체의 경우 CIE 색좌표에서 X의 값이 증가하고, Y의 값이 감소할수록 장파장에 가까워진다.

$Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에 Ga을 첨가하지 않았을 경우 (1), 색순도는 87 %, 색좌표는  $X=0.3251, Y=0.6338$ 의 녹색 발광이 나타나는 것을 확인하였다. 또한, Ga을 2 mol% 첨가한  $Zn_2SiO_4:Mn,Ga$  형광체의 경우 (3), 색순도는 89 %, 색좌표는  $X=0.3987, Y=0.5730$ 로  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에 비해 X는 증가하고 Y는 감소하였다. 즉,  $Zn_2SiO_4:Mn$  녹색 형광체에 Ga을

소량 첨가함에 따라 발광파장은 녹색에서 황색으로 변화함을 관찰 하였다.

그림 6은  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에 Ga농도 변화에 따른 최대발광 파장의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이  $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에서 발광 파장은 Ga을 0.5 mol%첨가한 경우 Ga을 첨가 하지 않았을 때 보다 발광 파장은 약 5 nm이동 하였고, Ga의 농도가 8 mol% 에서는 발광 파장이 10 nm 정도 이동함을 관찰할 수 있다. 이 같은 결과로 부터  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에 Ga을 소량 첨가할 경우 색 좌표와 함께 발광파장을 변화 시킬 수 있다.

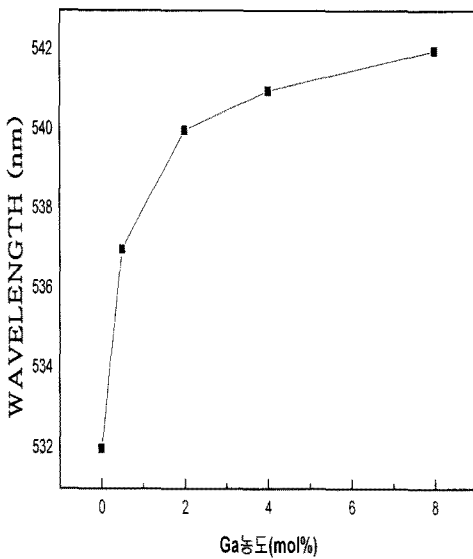


그림 6. Ga 농도 변화에 따른  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체의 파장 변화.

Fig. 6. Wavelength of  $Zn_2SiO_4:Mn$  for various Ga concentration.

그림 7은 Ga농도 변화에 따른 XRD의 주 피크의 세기와 PL세기 변화를 나타낸다.  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에 Ga농도 변화에 따라 두 그래프가 유사하게 변하는 것을 확인할 수 있다. 그림에서와 같이 Ga 첨가 농도가 2 mol% 경우 PL과 XRD의 세기가 가장 높게 나타났으며 그 이상의 농도에서는 급격하게 감소함을 볼 수 있다. Ga농도가 2 mol% 이상일 경우 PL 세기의 감소는 앞의 XRD 결과에서 나타난 미 반응 물질인  $Ga_2O_3$ 이 형광체 모체 내에서 killer로서 작용하기 때문에 나타난 것으로 생각되어 진다. 이 같은 결과로부터 Ga 첨가에 따

른 PL세기의 변화는 Ga의 첨가에 따른 결정성과 관련된 것으로 추측된다.

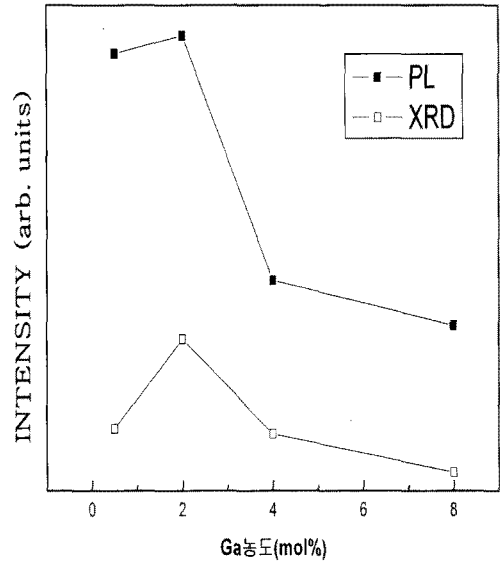


그림 7.  $Zn_2SiO_4:Mn,Ga$  형광체에서 XRD와 PL 세기의 관계.

Fig. 7. Relationship between XRD and PL intensity in  $Zn_2SiO_4:Mn,Ga$  phosphors.

#### 4. 결 론

$Zn_2SiO_4:Mn,Ga$  형광체를 고상반응법으로 제조하여 발광특성을 분석하였다. XRD 결과 Ga 첨가와 함께  $Zn_2SiO_4:Mn,Ga$  형광체는  $Zn_2SiO_4$ 상과  $Ga_2O_3$ 상이 공존하는 것을 확인할 수 있었다. PL 측정결과 Ga을 8 mol% 첨가 할 경우, 발광 파장은 처음 532 nm 에서 542 nm 까지 10 nm 이동함을 관찰하였다. 또한 Ga의 농도가 0.5 mol% 이상에서는 600 nm 부근에서 새로운 적색 발광이 나타나는 것을 확인하였다. 이 같은 현상은  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에 Ga을 첨가함에 따라  $Mn^{2+}$ 이온이  $Mn^{4+}$ 로 변환하고, 그 결과  $Mn^{4+}$ 의  ${}^2E \rightarrow {}^6A_2$  전이가 발생한 것이 원인인 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 및 정보통신연구진흥회의 지원을 받아 수행되었음(IT특화연구소:“부산IT융합 부품연구소” 설립 및 운영).

### 참고 문헌

- [1] 이준신, 김도영, “평판디스플레이 공학”, 홍릉과학출판사, p. 197, 2005.
- [2] S. Shionoya and W. M. Yen, “Phosphor Handbook; Vol. 2”, CRC Press, p. 629, 1999.
- [3] N. Yocom, R. S. Meltzer, K. W. Jang, and M. Grimm, Extend Abstracts, The 1st Int’ I Confer. on Sci. and Tech. of Display Phosphors, p. 27, 1995.
- [4] 박중철, “녹색 형광체,  $Zn_2SiO_4:Mn$ 에 대한 연구”, 신라대학교 자연과학연구소논문집, 12집, p. 173, 2003.
- [5] 노현숙, 이창희, 윤호신, 강운찬, 박희동, 박승빈, “ $Gd^{3+}/Li^+$  부활성제가 첨가된 구형의  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체 입자”, 화학공학, 40권, 6호, p. 752, 2002.
- [6] W. M. Yen and M. J. Weber, “Inorganic Phosphors”, CRC PRESS, p. 459, 2004.