Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 21, No. 3, 1984
Printed in Reublic of Korea

Willemite 형광체의 Photo-Luminescence 특성에 관한 연구

장창섭 · 오근호 · 이종근
한양대학교 무기재료공학과
(1984년 6월 27일 접수)

The Study of Photo-Luminescence on Willemite Phosphor

Chang-Sub Jang, K.K. Orr and C.K. Lee
Dept. of Inorganic Material Eng. Han Yang Univ.
(Received June 27, 1984)

ABSTRACT

Willemite phosphor is a good one having excellent luminescence efficiency that it's emission wavelength is in the range of about 525 nm.

The energy band gap of this willemite phosphor is about 4.1 eV.

When the ratio of ZnO/SiO is 1.8 and MnCl in used as activator source, the phosphor has the value of maximun luminescenie efficiency.

The characteristic of willemite phosphor is tendency of the dependence of temperature.

The willemite which was fired with activator after being synthesized at initial firing without activator showes higher value of luminescence efficiency than willemite which was fired with activator in initial stage.

When the concentration of activator is 1-1.5mol%, it has its most favorite condition and the value of luminescence efficiency decreases according to increasment of activator concentration.

1. 서 론

형광체는 음극선관(Catod-ray tube)의 스크린, 오실로스코프(oscilloscope), 형광램프, 레이다등 다방면에 응용되는 공업적으로 중요한 재료이다.

일반적으로 형광체란 어떤 형태의 에너지를 흡수하여 가시광선의 에너지로 전환시키는 물질이며, 그 에너지원으로는 자외선, X선, 음극선등이 이용되고 있으며 에너지원에 따라 photo-luminescene(PL) Roentgen-luminescence(RL), Cathod-luminescence(CL) 라 부른다.

photo-luminescence(이하 PL로 약술) 현상은 형광체 내부에 자외선을 조사함으로서 형광체 고유의 빛을 발광하는 현상인데 이것은 자외선이 형광체 내부에 흡수되어 이에따라 여기된 전자가 원상태로 되돌아 가면서 일어나게 된다.

PL용 형광체는 발광효율이 좋고 자외선 흡수로 쉽게 여기될것이 요청된다. willemite는 방출색상(emission color)이 그린영역을 나타내는 525nm. 부근의 방출파장을 갖는 발광효율이 우수한 형광체로 순수한 willemite는 그 에너지띠폭이 4.1eV이므로 자유전자와 정공의 결합으로 이루어지는 복사파는 자외선에 속하게 된다.

따라서 가시광선을 얻기위하여서는 반드시 흡수된 에너지가 발광에 기여하도록하는 소위 '발광중심'을 만들어 주는것이 필요하게 된다.

이와같은 발광중심을 만들기 위하여 활성제로 소량의 Mn이 사용되고 있으며 이것은 PL현상에 예민하게 작용하고 있다.

Harrison[1]은 형광램프내에서 willemite 형광체의 표면특성 변화를 연구하였으며, Pfeiffer와 Fonda[2]는 불활성제료와 융제를 사용하여 노란색과 붉은색을 나타

네는 형광체를 합성하였으며, Bull과 Garlick[3]은 willemite에 미량의 As_2O_5를 첨가함으로써 발광의 잔류시간을 길게하였으나 발광효율은 오히려 약간 감소하는 경향을 보고하였다.

또한 Perkins와 Sienko[4]는 willemite 형광체의 ESR (electron spin resonance)에 관한 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 UV-visible spectrometer를 사용하여 willemite 형광체의 에너지띠폭을 구하고저 하였으며 주결정(host crystal) 조성을 변화시킴에 따른 발광강도의 변화를 고찰하였고 첨가된 활성제의 함량과 활성제원으로 사용된 Mn의 음이온이 발광효율에 미치는 영향 또한 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료준비

ZnO, SiO_2, $MnCl_2$, 일급시약을 사용하여 건조기에서 항량이 될때까지 충분히 건조시킨후 화학천평으로 10^{-4} gr.까지 평량하여 Table 1과 같은 조성으로 조합하였다.

이 시료중 기본조성만을 택하여 아세톤을 가하는 습식혼합방법으로 두번이상 반복하여 충분히 혼합한후 건조기에서 24시간 이상 건조하여 아세톤을 완전히 제거하였다.

이 시료를 백금도가니에 담아 1200°C에서 소성하였으며 4시간의 유지시간을 둔 다음 자연냉각을 행하였다.

Table 1. Batch Composition of Each Specimen.

Sample Sign	Basic Comp(mol)		Additive (mol %)		
	ZnO	SiO_2	$MnCl_2$	$MnSO_4$	MnO_2
A-1	0.1	1.0	1.0		
A-2	1.6	〃	〃		
A-3	1.8	〃	〃		
A-4	2.0	〃	〃		
A-5	2.2	〃	〃		
B-1	1.8	〃	1.0		
B-2	〃	〃		1.0	
B-3	〃	〃			1.0
C-1	〃	〃	0.5		
C-2	〃	〃	1.0		
C-3	〃	〃	1.5		
C-4	〃	〃	2.0		
C-5	〃	〃	4.0		
C-6	〃	〃	6.0		
C-7	〃	〃	8.0		
C-8	〃	〃	10.0		

다.

이렇게 준비된 시료에 활성제를 각 조성에 맞게 첨가하여 위에 기술한 방법과 동일한 방법으로 혼합하여 백금도가니에 담아 1200°C부터 1350°C의 온도범위에서 50°C간격으로 소성하였으며 각 온도마다 3시간씩의 유지시간을 둔 다음 자연냉각을 행하였다.

또한 처음부터 활성제를 첨가하여 합성한 경우에 따른 영향을 고찰하기 위하여 Table 1에 표시된 조성중 C-시리즈를 택하여 처음부터 활성제를 첨가하여 혼합한후 백금도가니에 담아 1200°C부터 1350°C의 온도범위에서 50°C간격으로 소성하였으며, 각 온도마다 3시간씩의 유지시간을 둔 다음 자연냉각을 행하였다.

모든 소성은 120°C/hr의 승온속도로 SiC 저항체 전기로를 이용하였다.

2.2. 물성측정

2.2.1. X-선 회절분석

소성된 시료의 조성변화와 온도변화에 따르는 willemite, Zincite, silica, 의 상적 관계를 조사하기 위하여 준비된 시료를 분말 X-선 회절기를 사용하여 CuKα선과 Ni 필터크 X-선 회절분석을 수행하였다.

2.2.2. 형광분석

시료의 발광여부를 알기 위하여 소성된 분말시료를 Jaco Ybon 사의 JY-3 D spectrofluorometer로 분석하였다.

시료의 방출스펙트럼을 구하기 위하여 여기파장조절기(excitation wavelength controller)를 조작하여서 여기파장을 253.7nm.에 고정시킨 후에 방출파장은 480nm. 부터 550nm. 까지 변화시켰으며 이리하여 얻어진 방출스펙트럼을 기록계에서 기록하였다.

또한 흡수스펙트럼은 방출스펙트럼에서 얻어진 최대방출파장인 525nm.에 방출파장을 고정시키고서 여기파장은 400nm. 부터 100nm. 까지 변화시켜서 구하였다. Fig. 1은 JY-3D spectrofluorometer의 블럭다이아그램

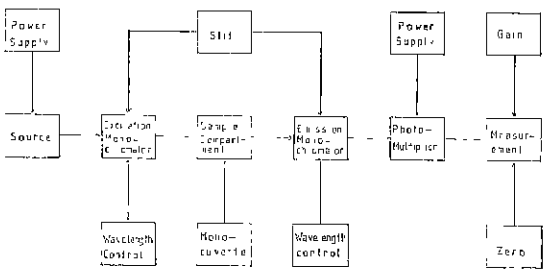

Fig 1. Block Diagram of JY-3D Spectrofluorometer.

을 나타내었다.

램프에서 조사된 빛은 여기단색계(excitation monochromator)에서 원하는 파장으로 조절된후 시편에 조사하게 된다. 시편에서 발광된 방출스펙트럼은 방출단색계에서 얻어지고 이 스펙트럼은 이 계기에 연결된 기록계에서 기록하게 된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상관계 분석

ZnO–SiO_2계는 Levin[5]등과 Harrison[1]에 의하여 보고되었는데 meta-silicate가 존재하는 다른형태의 RO–SiO_2계(여기서 RO=CaO, MgO, SrO, BaO, etc)와는 달리 Zn_2SiO_4가 이 성분계에서 나타나는 유일한 화합물이다.

Fig. 2는 1200°C에서 ZnO와 SiO_2의 몰비에 따른 X-선회절분석 결과이다.

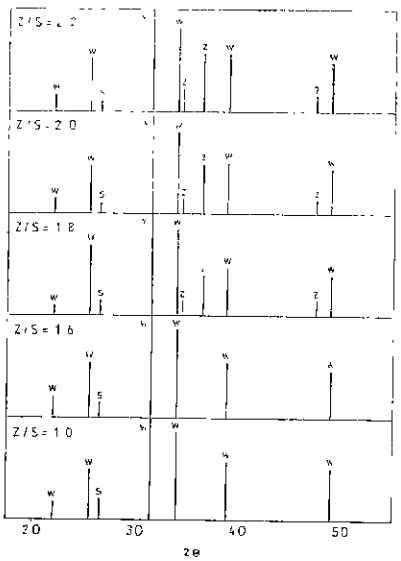

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of sample with Zno/SiO_2 mole ratio sintered at 1200°C

Leverenz[6]는 ortho-silicate와 meta-silicate 조성사이에는 결함(deficiency)이 존재한다는 이론을 제시하였다.

이 결과에서 보는 바와같이 ZnO/SiO_2비율에 따르는 meta-silicate가 나타나지 않고 Zn_2SiO_4만이 유일한 화합물이라는 사실이 이 이론을 뒷받침하여주고 있다.

Fig. 3은 형광효율이 가장좋은 Zn/SiO_2비율인 1.8, 즉 0.9 Zn_2SiO_4+0.1 SiO_2에 조성을 고정하여 소성온도 변화에 따르는 X-선회절분석 결과를 나타내었다.

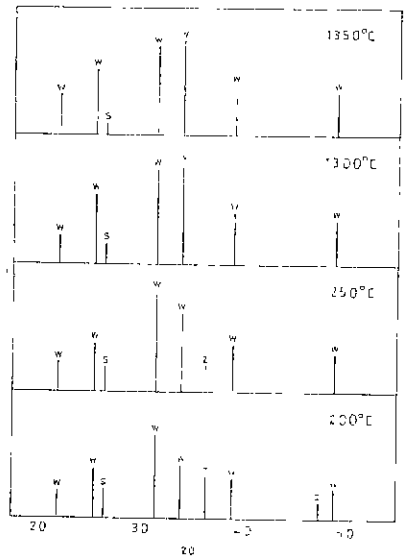

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of sample with sinering temperature (ZnO/SiO_2=1.8)

이 결과에 따르면, 1200°C의 소성온도에서는 willemite상과 함께 Zincite상과 silica상이 존재하나 온도가 상승함에 따라 Zincite상과 silicn상은 점차 감소되어 1300°C이상에서는 Zincite상은 소멸되며 willemite상과 감소된 silica상만이 존재하게 된다.

willemite[7]는 여섯개의 Zn_2SiO_4분자를 포함하는 능면체 단위격자를 가지며 Zn자리와 Si자리 둘다 산소에 의하여 사면체적으로 둘러싸여 있으며 산소는 Zn과 Si사면체 꼭지점을 공유한다.

활성제로 첨가된 Mn^{2+}는 이온반경과 전하의 동일성을 고려할때 Zn^{2+}와 치환한다고 생각되어진다.

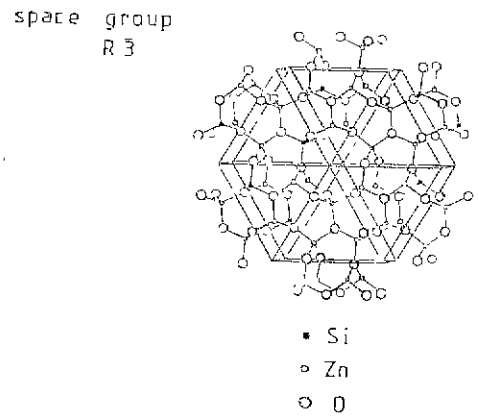

Fig. 4. A portion of the structure of rhombohedral–Zn_2SiO_4

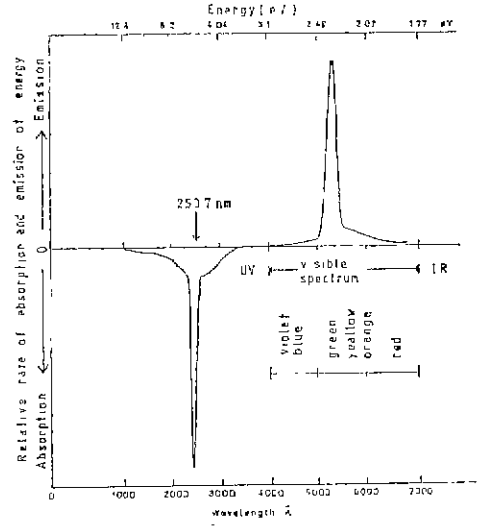

Fig. 5. Absorption and emission spectra of Zn_2SiO_4: (Mn) phospor.

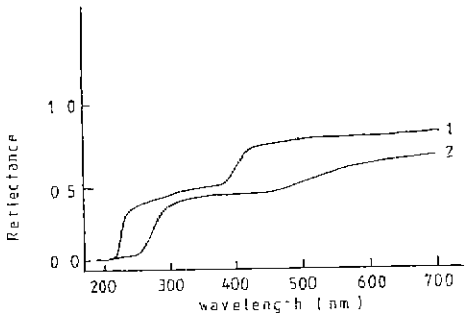

Fig. 6. Reflectance vs wavelength of willemite phosphor.
1. Zn_2SiO_4
2. Zn_2SiO_4: Mn

Fig. 4는 willemite 구조를 도시하였다.

3.2. willemite의 에너지띠

Fig. 5는 willemite 형광체의 흡수스펙트럼과 방출스펙트럼을 나타내었고 Fig. 6은 willemite 형광체의 반사스펙트럼을 나타내었다.

흡수스펙트럼에서 보는바와 같이 파장 303nm. 부근에서 날카로운 피이크를 보여주고 있다.

그리고 방출스펙트럼은 525nm. 에서 최대피이크를 나타내고 있다.

이와같은 사실로 미루어 willemite 형광체의 에너지띠폭을 구하면 약 4.1 eV이며 원자가 전자띠(Valence band)로부터 약 2.37 eV되는 곳에 발광중심을 형성하고 있음을 알수있다[8]. (Fig. 7)

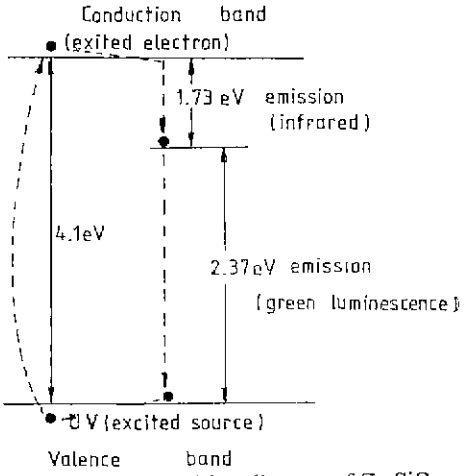

Fig. 7. Energy transition diagram of Zn_2SiO_4: Mn phosphor.

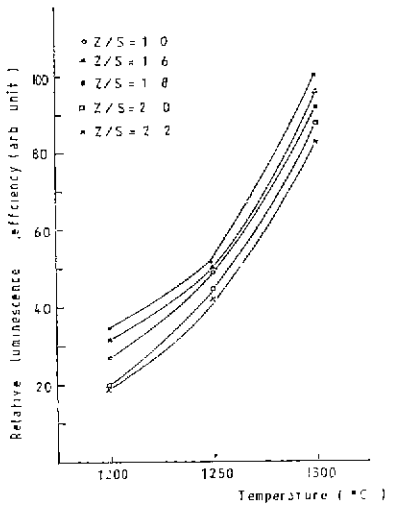

Fig. 8. Variation in the relative efficiency of luminescence emission with temperature in A-series.

따라서 원자가 전자띠에 있는 전자가 여기되어 전도띠로 이동하면 이 전자는 발광중심을 거쳐 원자가 전자띠로 떨어지면서 2.37 eV에 해당하는 방출파장 525 nm.를 가진 그린색의 형광을 방출한다.

3.3 형광분석

3.3.1. 주결정의 조성변화가 발광효율에 미치는 영향

본 실험에서 발광효율을 나타낸 1300°C에서 ZnO와 SiO_2의 몰비가 1.8인 시료의 발광효율을 100으로 하였을때 주결정의 조성변화에 따르는 발광효율의 상대치를 Fig. 8에 도시하였다. 이 그림에서 보는 바와같

이 발광효율은 ZnO/SiO_2 비가 2일때보다 1.8인 경우에 최고의 효율을 나타내며 이 비율을 기점으로 하여 발광효율은 감소하는 경향을 나타내고 있다.

ZnO/SiO_2 비가 1.8 이하인 경우의 발광효율 감소곡선보다 1.8 이상인 경우의 발광효율 감소곡선의 기울기가 더욱 급한것은 willemite 형광체에서 silica 상이 발광기구에 미치는 영향보다 Zincite 상이 미치는 영향이 더욱 크다는것을 알 수 있다.

A-series의 온도변화에 따르는 발광효율의 상대치를

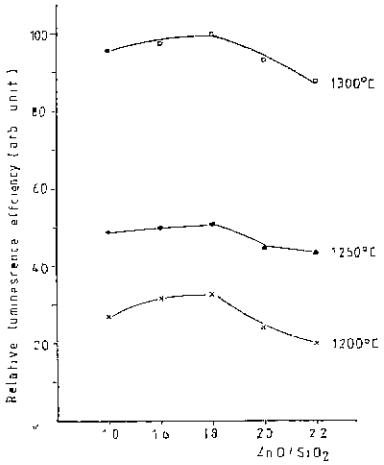

Fig. 9. Variation in the relative efficiency of luminescence emission with ZnO/SiO_2 ratio

Fig. 9에 나타내었다.

3.3.2. 활성제의 음이온이 발광효율에 미치는 영향

Fig. 10은 활성제로 사용되는 Mn의 원자가와 음이온이 발광효율에 미치는 영향을 나타내었다.

Fig.10에서 보는 바와 같이 활성제원으로 $MnCl_2$를 사용하였을때 $MnSO_4$와 MnO_2보다 더 좋은 발광효율을 갖는것을 알 수 있다.

그리고 $MnCl_2$와 MnO_2의 발광효율을 비교할때 그 현저한 차이는 willemite 중 Zn^{2+} 이온과의 치환작용은 Mn^{4+} 이온 보다는 원자가가 유지되는 Mn^{2+} 이온이 더 쉽게 일어나며 발광중심형성능력이 Mn^{4+} 이온보다는 Mn^{2+} 이온이 훨씬 월등함을 알 수 있다.

3.3.3. 활성제의 농도가 발광효율에 미치는 영향

최대발광효율을 가지는 willemite 형광체를 합성하고저 활성제의 함량을 변화첨가하여 소정의 각 온도에서 소성한 결과를 Fig. 11 과 Fig. 12에 나타내었다.

Fig. 11은 ZnO/SiO_2의 비를 1.8로 고정한후, 1200°C에서 4시간 유지시켜서 willemite를 합성하여 활성

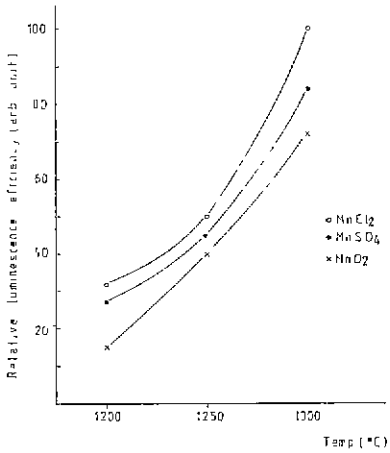

Fig. 10. Variation in the relaitve efficiency of luminescence emission with activator anion

제를 0.5mol%에서 10mol%까지 변화첨가하여 소정의 온도에서 소성한 시료(C-serise)의 발광효율을 나타내었다.

willemite를 합성하여 활성제를 첨가한 경우 발광효율은 활성제의 함량이 증가함에 따라 점차 감소되고 있음을 나타내고 있으며 소성온도가 증가함에 따라 발광효율은 현저히 증가하여 1300°C에서 최대발광효율을 나타내고 있다.

그러나 1350°C에서는 발광효율이 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이것은 최대발광효율은 1250°C와 1300°C사이에서 얻을수 있으며 더 높은 소성온도인 1350°C에서는 오히려 발광효율이 감소한다는 Harr-

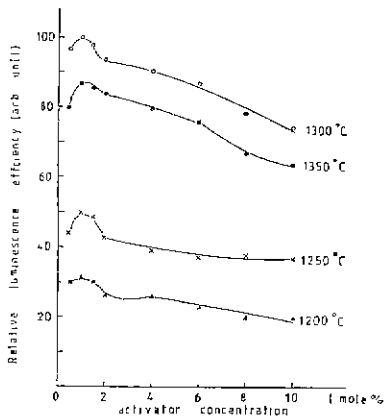

Fig. 11. Variation in the relative efficiency of luminescence emission with activaor concentration in C-series.

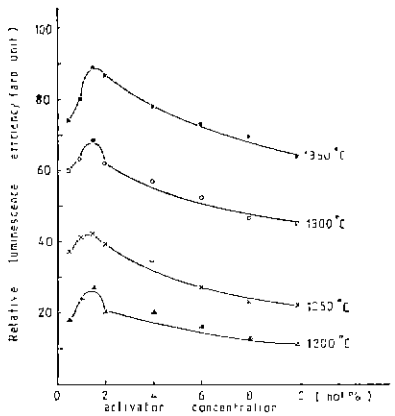

Fig. 12. Variation in the relative efficiency of luminescence emission with activator concentration in C*-series.

ison[1]의 보고와 일치하며 Gurney와 Mott[9]는 높은온도에서 발광효율이 감소하는 이유는 전자의 진동의 진폭이 충분히 큰 경우에는 발광이 없는 전이가 일어나게되며, 진동의 진폭은 온도가 증가함에 따라 증가하므로 발광을 나타내지 않는 이 전이는 더 높은온도에서 더 쉽게 일어나게 된다고 설명하였다. 활성제의 농도가 증가할수록 발광효율이 감소하는 것은 근접한 활성제의 쌍(pair)에 의한 중첩에 의하여 발광중심형성능력이 감소하는데 기인하는 것으로 생각된다.

처음부터 활성제를 첨가하여 소성한 경우 활성제의 함량이 1.5mol %일때 발광효율이 최대를 나타내었으며

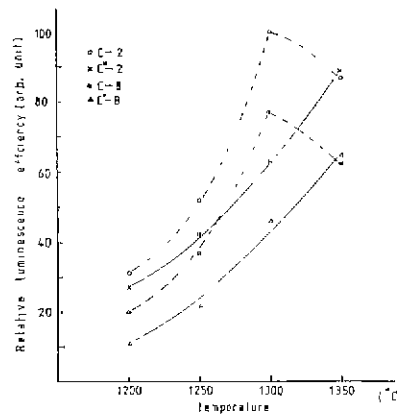

Fig. 13. Variation in the luminescence efficiency prepared from.
—C*– previously unheated
···C – previously crystallized at 1200°C

활성제의 농도가 증가함에 따라 발광효율은 낮아지고 있으며, 소성온도상승에 따라 발광효율이 증가하는 온도의존성을 나타내고 있다.

Fig. 13은 처음부터 활성제를 첨가하여 소성한 경우와 미리 소성하여 willemite를 합성한 후에 활성제를 첨가한 경우에 따른 발광효율의 변화를 나타내었다.

처음부터 활성제를 첨가하여 소성한 경우의 발광효율은 미리 소성하여 willemite를 합성한 경우와 비교하여 볼때 최대 발광효율은 후자의 경우가 더 높은 값을 가지며 비슷한 발광효율을 가지는 경우에는 그 온도는 처음부터 활성제를 첨가하여 소성한 경우가 미리 소성하여 willemite를 합성한 경우보다 고온이어야 하며 낮은 온도에서 비교할수록 그 효율에는 차이가 있음을 알 수 있다.

Fig. 14는 처음부터 활성제를 첨가하여 소성한 시료의 색상(reflection color)을 활성제의 농도와 소성온도에 따르는 형광체의 색상의 변화를 나타내었다.

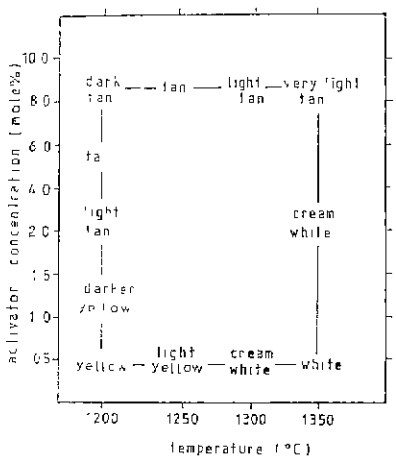

Fig. 14. Reflection colors of the phosphor under white light.

1200°C에서 소성한 경우에 형광체는 활성체의 함량이 증가함에 따라 색상은 노란색에서 점차 갈색으로 변화하여 활성제의 농도가 10mol%에서는 짙은 갈색을 나타내게 된다.

또한 소성온도가 상승함에 따라 갈색에서 점차 흰색으로 변화되는 경향을 보여주고 있다.

Table 2는 처음부터 활성제를 첨가하여 소성한 경우와 미리 소성하여 willemite를 합성한 후에 활성제를 첨가한 경우에 따르는 시료의 활성제농도, 소결온도, 발광효율에 대한 관계를 나타낸 것이다.

Table 2. Relation of activator concentration, sintering temperature, luminescence efficiency in C-series C*-series

C-Series			C-Series		
Activator concentration (mol %)	siotering temperature (°C)	Luminecsence Efficiency (arb unit)	Activator concentation (mol %)	sintering temperature (°C)	LuminLuminescence Efficiency (arb. unit)
0.5	1200	30	0.5	1200	18
	1250	44		1250	37
	1300	97		1300	58
	1350	80		1350	74
1.0	1200	32	1.0	1200	24
	1250	52		1250	41
	1300	100		1300	68
	1350	87		350	89
1.5	1200	30	1.5	1200	27
	1250	49		1250	42
	1300	98		1300	63
	1350	87		1350	89
2.0	1200	26	2.0	1200	20
	1250	43		1250	39
	1300	94		1300	62
	1350	84		1350	87
4.0	1200	26	4.0	1200	20
	1250	39		1250	34
	1309	90		1300	57
	1350	80		1350	78
6.0	1200	23	6.0	1200	16
	1250	37		1250	27
	1300	86		1300	54
	1350	76		1350	73
8.0	1200	20	8 0	1200	13
	1250	38		1250	23
	1300	79		1300	47
	1350	67		1350	70
10.0	1200	20	10.0	1200	11
	1250	37		1250	22
	1300	77		1300	46
	1350	63		1350	64

4. 결 론

1. willemite 형광체의 에너지띠폭은 4.1eV 이며 그린색을 방출하는 형광물질이다.

2. 최대발광효율은 $ZnO/Si:O_2$ 비가 1.8일때이며 활성제원으로 $Mncl_2$를 사용하였을 때이다.

3. willemite 형광체의 발광특성은 온도 의존성이 강한 형광체로 소성온도 1300°C~1350°C 범위에서 최고의 발광효율을 나타낸다.

4. 미리 소성하여 willemite를 합성한후 활성제를 첨가하는 경우가 처음부터 첨가하여 소성하는 경우보다 발광효율이 높다.

5. 활성제의 함량이 발광효율에 미치는 영향은 그 함량이 1~1.5mol%일때 최고의 발광효율을 나타내며 함량이 증가하면 그 효율은 점차 감소한다.

참 고 문 헌

1) D. E. Harison "Relation of sime surface chemical properties of zinc silicate phosphor to it's behavior in fluorescent lamp" *J. Electrochem. Soc.* **107** (3) 210–217 (1960)
2) H. G. Pfeiffer and G. R. Fonda "The zinc silicate phosphor fluorescing in the bellow and red" *J. Electrochem. Soc.* **99** (4) 140–143 (1954).
3) C. Bull and G. F. J. Garlick. "The Thermoluminescence characteristics of Silicate phosphors activated by manganeses and Arsenic" *J. Electrochem. Soc,* **98** (9) 371–375. (1951).
4) Harolyn, King, Perkin, M. T. Sienko "E. S. R. Study of manganese doped α-ZinC Silicate Crystals" *J. Chem. Phys.* **46** (6) 2398–2401 (1697)
5) E. M. Levin, H. F. McMardic, and F. P. Hall. "Phase diagram for ceramist *J. Am. Cer. Soc.* **120** (1956).
6) Humboldt. W. Leverenz "Introduction to Luminescence of Solids " Dover Publication Inc. New York 233 (1968).
7) Lawrence Bragg, G. F. Claringlull "Crystal structure of Minerals" cornell univ. Press 178 (1965).
8) Humboldt. W. Le berenz "Introduction to Luminescence of Solids" Dover Publication Inc, New York 162 (1968).
9) In reference 1, R. W. Gurney and W. F. Mott. Trans. Faraday. Soc. 8, 246. (1937).
10) Simon Larach and John Turkevich "Introduction of manganese activator ions in Zinc orthosilicate phosphor", *Phy Rev.* **89** (5) 1060–1065 (1953).