

Mg와 Mn이 도핑된 $Zn_2SiO_4:Mn$, Mg 녹색 형광체의 빛 발광과 잔광시간 특성

조봉현 · 황택성 · 손기선* · 박희등* · 장현주*
충남대학교 화학공학과, *한국화학연구소
(1998년 7월 30일 접수)

The Photoluminescence and Decay time of the Green Phosphor $Zn_2SiO_4:Mn$, Mg

Bonghyun Cho, Taek-Sung Hwang, Kee-Sun Sohn*, Hee Dong Park* and Hyunju Chang*

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-606, Korea

(Received July 30, 1998)

요 약

본 연구에서의 주목적은 기존의 $Zn_{2-x}SiO_4:xMn$ 계 녹색형광체에서 Mn의 양을 변화시켜 최적 조건을 찾고 다시 여기에 제 2의 원소를 다시 doping함으로써 발광 휘도 및 잔광시간을 최적화하는 데에 있다. 따라서 $Zn_{2-x-y}SiO_4:(xMn, yMg)$ 의 녹색형광체를 1300°C 하에서 4시간 동안 고상반응으로 합성하여 900°C 하에 2시간동안 환원분위기로 재 열처리하여 얻은 형광체는 480 nm에서 580 nm 파장 영역의 강한 녹색 발광 스펙트럼을 보였다. Mn 농도에 따른 형광체의 발광 휘도는 0.08 몰비일 때 최대치를 갖고 Mn의 농도가 증가할수록 잔광시간은 짧아지나 발광 휘도는 감소한다. 그러므로 Zn_2SiO_4 의 Zn 자리를 치환하는 Mn 이외에 Mg를 co-doping하여 발광 휘도를 개선하였다.

ABSTRACT

Various $Zn_{2-x}SiO_4:xMn$ based green phosphors were investigated in association with a co-dopant. The co-dopant incorporated into the phosphors are believed to alter the internal energy state of $Zn_{2-x}SiO_4:xMn$ so that the improvement in their intensity could be expected. Phosphor samples were prepared using the solid state reaction, therein raw powders are mixed in the acetone and successively fired at 1300°C for 4 hour. The fired powders are also heated up to 900°C for 2 hour in the reduced atmosphere and thereby giving rise to conspicuous enhancement of radiative efficiency. Basically, the 0.08 mole ratio of the Mn concentrations has the maximum value of the intensity so that the a co-dopant are added to this Mn concentration. When the Mg is co-doped with Mn, luminescent intensity is proven to be promoted significantly.

Key words : Phosphor, Manganese doped Zincsilicate, Photoluminescence, Decay time

1. 서 론

최근 들어 평판표시소자에 관심이 크게 대두되고 있는 바, 실용화 가능성이 큰 PDP(Plasma Display Panel)는 두 개의 평판유리 사이에 주로 네온이나 제논 가스등을 봉입한 후 한 면에는 투명전극을 설치하고 다른 한 면에는 형광체를 발라 제작한 구조로서 전극에 전압을 인가하면 가스관내의 가스들은 여기하여 자외선을 방출하게 되며 이 자외선이 격벽에 따른 적, 녹, 청색을 각각 발광하는 형광체들의 조합으로 이루어진 형광면에 조사되어 원하는 색을 발광하게 된다. PDP용 형광체는

플라즈마상대에서 방출되는 진공자외선이 형광체를 여기 발광시키므로 주변 조건들인 가스의 종류와 구동전압 등의 조건에 따라 발광효율이 달라지므로 주변환경을 고려한 고휘도, 장수명의 형광체를 개발하여야 하며 요구되는 발광 휘도는 350 cd/m² 이상이 되어야한다.¹⁾ 또한 PDP용 형광체가 고려되어야 하는 것이 잔광인데 잔광시간(τ_0 : 최대 발광 휘도의 10%가 되는 시간)이 0.1 ms 이하로 너무 짧으면 TV 화면상의 점멸 효과가 생기며 10 ms 이상으로 너무 길면 상이 겹쳐져 보인다. 화면상에서 인간의 눈이 인지하는데 무리가 없는 잔광시간은 5 ms인데 비하여 $Zn_2SiO_4:Mn$ 계 형광체는 일반

적으로 τ_0 이 약 30 ms로 PDP용 형광체로서 이용하려면 1~5 ms로 감소시킬 필요가 있다.²⁾ 따라서 위와 같은 이유로 발광 휘도와 잔광시간의 개선을 목적으로 Zn_2SiO_4 :Mn에 Mg를 co-dopant로서 첨가하였다.

Zn_2SiO_4 는 willemite의 구조로서 두 개의 Zn 이온이 결정격자 내에서 다른 위치로 배열되어 있으며 Mn 이온이 그 자리를 치환하여 Zn_2SiO_4 :Mn이 합성되어지는 것으로 오랫동안 알려졌다. Zn_2SiO_4 :Mn의 발광과정은 활성제의 역할을 하는 Mn 이온의 $3d^5$ 의 전자들의 전이에 기인되며 직접적으로 녹색을 발하는 것은 가장 낮은 여기상태 ${}^4T_{1g}({}^4G)$ 에서 바닥상태 ${}^6A_{1g}({}^6S)$ 로의 전이에 의한 것이다. Mn 이온 농도가 증가할수록 몇 개의 Mn 이온이 두 개의 다른 위치에 있는 Zn 이온 자리를 치환하여 짝을 이루는 확률이 높아져서 이로 인해 보다 빠른 잔광과정(decay process)을 발생시킨다.²⁾ 그러한 잔광과정을 C. Barhou³⁾ 등은 Mn 이온의 농도를 극소량 및 극대량으로 하여 Mn 홀 이온과 Mn-Mn 짝 이온에 의해 두 종류의 잔광과정이 존재한다는 것을 밝혔다. 그러나 실질적으로 가장 좋은 발광효율을 갖는 구간인 Mn의 농도범위($0.05 \leq x \leq 0.11$)에서의 잔광 및 발광과정에 대해서는 여전히 체계적인 이해가 필요하며, 본 연구의 주 내용은 이러한 점에 주안점을 두고 있다.

2. 실험 방법

본 연구의 실험에 사용된 시약은 일본의 고순도 화학연구소의 $ZnO(99.999\%)$, $SiO_2(99.99\%)$, $MnO(99.9\%)$ 분말을 사용하였으며 화학조성비에 맞게 평량후 마노유발내에 보다 효과적인 혼합 및 분쇄를 위하여 아세톤을 첨가하여 완전하게 혼합하였다. 그 혼합물을 공기 중 $1300^\circ C$ 하에 4시간동안 전기로에서 소결 후 다시 환원 분위기 중 $900^\circ C$ 하에 2시간동안 환원하였고 환원분위기는 5% 수소와 95% 질소의 혼합가스를 사용하였다. $Zn_{2-x}SiO_4$:xMn의 형광체는 x를 0.05에서 0.11까지 변화시켜 합성하였고 $Zn_{2-x}SiO_4$:xMn에 $MgO(99.99\%)$ 를 첨가하여 녹색을 발하는 $Zn_{2-x-y}SiO_4$:(xMn, yMg)을 합성하였고 y는 여러 가지 값을 갖으며 $x=0.08$ 의 값을 갖는다.

이와 같은 과정에 의하여 얻어진 합성물은 Rigaku사의 DMAX-33 X선 분말회절기로 구조를 확인하였다. 발광특성을 측정 시 여기광원으로서는 xenon flash lamp ($\Delta t_{1/2}=10 \mu s$)을 갖는 Perkin Elmer LS 50 형광분광도계를 사용하였으며 200 nm 파장의 자외선으로 여기시켜 각각 흡수 및 발광스펙트럼, 잔광시간, 발광효율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Zn_2SiO_4 :Mn은 Mn이 활성제로서 녹색의 빛을 발하며 색순도 또한 우수하다. 모체인 Zn_2SiO_4 는 willemite 구조로써 각각의 Zn와 Si가 4개의 O에 둘러싸여 Zn 또는 Si를 중심으로 하는 정사면체를 이루며, $\bar{R}3$ 구조를 이루고 있다. Zn는 세 개의 O원자에 의해 $1.98\sim 2.02 \text{ \AA}$ 거리로 유지되고 있으며 다른 하나의 산소에 의해서는 1.90 \AA 의 거리로 유지되고 있으나 이웃한 Zn는 1.93 \AA 의 거리로 유지되고 있어 두 개의 다른 배열을 하고 있는 Zn를 가지고 있는 것으로 오랫동안 알려져 있었다. 이로 인해 약간 찌그러진 tetrahedral 구조를 갖는다.⁴⁾ 이러한 구조를 가진 Zn_2SiO_4 의 위치가 다른 두 개의 Zn^{2+} 자리를 치환하기 위해 tetrahedral crystal field에서 이온 반경이 $Zn^{2+}(0.60 \text{ \AA})$ 또는 $Mn^{2+}(0.66 \text{ \AA})$ 과 비슷하며 원자크도 같은 $Mg^{2+}(0.57 \text{ \AA})$ 를 co-dopant로서 산화물형태로 첨가하였다. Fig. 1은 Zn_2SiO_4 에 Mn 및 Mg를 co-doping하여 얻은 화합물의 X선 회절 분석 결과를 나타내었는데 모든 합성물들이 그림에 의하면 willemite 상을 가지고 있다는 것을 알 수가 있었다. 또한 얻어진 형광체는 모두 흰색의 색깔을 띠었고 이는 Mn이 2가 상태로 doping되었다는 것을 간접적으로 보여준다.

Mn은 원자가 2가로서 Zn의 2가 자리에 치환되어 들어가는 것으로 알려져 있으며, Tanabe-Sugano diagram에 의하면 $3d^5 Mn^{2+}$ 의 free-ion 에너지 준위는 6S , 4G , 4P , 4D , 4F 이며 tetrahedral crystal field에서는 ${}^6A_{1g}({}^6S)$, ${}^4T_{1g}({}^4G)$, ${}^4T_{2g}({}^4G)$, ${}^4E_g-{}^4A_{1g}({}^4G)$ 로 splitting되어진다. 녹색발광은 Mn이 O와 4배위를 이룬 crystal field에서 Mn의 ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ 의 전이에 의한 것으로 알려져 있다. 이는 가장 낮은 들뜬 상태에서 바닥상

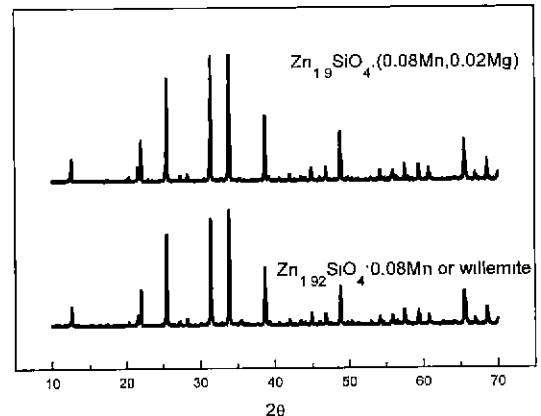


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of $Zn_{2-x}SiO_4$:(xMn, yMg) obtained by the solid state reaction.

태로의 전이이며 Zn₂SiO₄:Mn의 광학적 흡수 스펙트럼은 Mn²⁺의 5개의 3d 전자가 tetrahedral crystal field의 영향아래에 있을 때의 에너지 준위에 따른 전이를 가정하고 분석되어졌다. 특히 녹색발광의 ⁴T_{1g}(⁴G) → ⁶A_{1g}(⁶S) 전이는 스핀이 바뀌는 spin-flip 전이로 정상적인 스핀 선택 규칙에 의하면 금지된 전이이다.

Fig. 2는 Zn₂SiO₄: 0.08 Mn을 여기광원 200 nm, emission monochromator를 524 nm로 고정시키고 여기 후 각각 0.5 ms, 1 msec, 5 msec 씩 경과 후 흡수스펙트럼을 측정한 것인데 325 nm(약 3.8 eV)에서 absorption edge를 보이고 있다. D.J. Robbins⁵¹에 의하면 absorption edge 이상의 에너지 영역에서는 Mn²⁺(d⁵) → Mn³⁺(d⁴)+e와 같은 Mn²⁺의 이온화가 이루어져 모체의 conduction band까지 charge transfer 전이가 일어나며 그 이하의 에너지 영역에서 여기 시는 이온화가 일어나지 않고 Mn²⁺ 자체내의 전이만 일어나는 것으로 밝혀졌는데 본 연구도 그들과 비슷한 모양의 흡수스펙트럼결과를 얻었으며 absorption edge는 0.1 eV 더 적게 측정되었다. Fig. 2에서 350 nm에서 520 nm사이에서 Mn²⁺내에서 만의 에너지 준위의 전이가 몇 개의 피크로 들출 되어져 있는데 D.T. Palumbo⁵¹ 등의 저온에서의 측정 실험 결과와는 다르게 약간 고 에너지 준위 쪽에서 몇 개 피크들의 자세한 splitting은 관찰되지 않으나 낮은 에너지 준위, 즉 ⁴T₁(⁴G)와 ⁴T₂(⁴G)은 넓은 영역에서 splitting된 비교적 명확한 형태를 하고 있다. 357 nm와 380 nm 부근의 피크는 Mn의 바닥상태에서 각각 ⁴T₁(⁴D)와 ⁴E(⁴D)로의 전이에 의한 것이며 좀더 확실한 모양을 가진 피크들이 낮은 에너지 영역(423, 435, 443, 458, 495, 520 nm)에서 나타나고 있다. 이러한 피크들은 ⁴G의 에너지 준위들로서 해석되어진다. 가장 높게 들

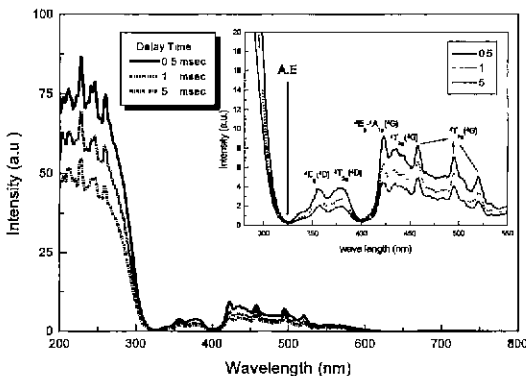


Fig. 2. Photoluminescence excitation spectra for several delay times. The detected signal is the green emission assigned to ⁴T₁(⁴G) → ⁶A₁(⁶S) at 524 nm.

출된 423 nm 부근의 피크는 ⁴E-⁴A(⁴G)이며 435 nm와 443 nm 부근의 작은 피크는 ⁴T₂(⁴G)의 splitting된 것이다. 나머지 피크들은 ⁴T₁(⁴G) 에너지 준위의 splitting된 피크로서 넓은 영역에 걸쳐 보이고 있다. 특히 넓은 영역에서 보이고 있는 것은 ⁴T₁(⁴G) → ⁶A₁(⁶S)전이에 의한 것이며 Fig. 3의 발광 피크의 비교적 넓은 폭과 그 splitting 범위의 일치를 확인 할 수 있다.

기준에 보고된 문헌에서도 Mn의 농도 변화에 따른 발광 스펙트럼을 측정하였으나 본 연구에서는 좀더 Mn의 농도를 세분화하여 발광특성을 분석하였다. Fig. 3은 Mn의 농도를 0.05, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11 몰 비로 변화시켜 얻은 발광 스펙트럼이며 발광 휘도의 최대 값의 위치는 522 nm에서 526 nm까지 약간의 장파장 쪽으로 이동되어지는 것을 알 수 있었으며 Mn의 농도가 0.08 몰 비일 때 가장 큰 값을 보이고 있다.

최근 들어 잔광시간에 Mn의 농도가 미치는 영향에 관심이 쏠리고 있는데 특히 Zn₂SiO₄:Mn 형광체가 PDP용 형광체로서 가장 큰 문제점으로 지적되는 것이 바로 잔광시간이 길기 때문이다. 그러한 이유로서 absorption edge이상의 에너지로 여기 시 Mn²⁺가 Mn³⁺로 이온화되어 발생된 자유전자가 Zn₂SiO₄ 모체의 conduction band까지 전이되어 다시 Mn³⁺와 재결합하여 Mn²⁺을 생성하는데 시간을 소모시키며, 또 다른 근원적인 이유로는 ⁴T₁(⁴G) → ⁶A₁(⁶S)는 선택규칙에 의하면 금지된 전이이므로 잔광시간이 길어진다. 그러나 Mn²⁺의 농도가 증가할수록 잔광시간이 다소나마 짧아지게 되는데 A. Morell²² 등은 이와같은 결과를 concentration quenching으로만 설명하였으나 MnO₄의 구조가 모체 물질 내에서 완전한 정사면체를 이루지 못한 상태에서 odd parity를 갖게되고 parity selection rule에 의한 전이가 가능하게 되는 것이 그러한 결과를 초래하는 것으로 추정된다. 최근에는 Ronda⁷⁾ 등은 농도가

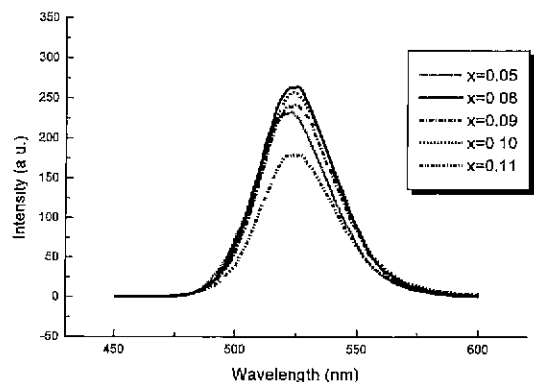


Fig. 3. Emission spectra of Zn_{2-x}SiO₄:xMn for various Mn concentration.

증가함에 따라 Mn 홀 이온이 Mn-Mn 짝 이온을 이루어 금지전이 상태에서 허락전이 상태로 변화가 이루어지거나 exchange interaction effect에 의한 것으로 보고되었다. 또한 C. Barthou³⁾ 등은 Mn의 농도구간에 따라 잔광시간이 세 부분으로 나뉘어지는 것을 보여 주었는데 Mn의 농도가 적은 부분(Mn < 0.025 mole)에서는 exponential decay curve를 보이면서 τ_{10} (잔광시간)=13 ms의 값을 얻었으며 이것은 Mn 홀 이온에 기인되며 Mn의 농도가 0.06 mole일 때는 exponential decay curve를 보이지 않다가 Mn의 농도가 0.09 mole에서는 또다시 exponential decay curve를 보이며 τ_{10} =1.5 ms로 크게 감소되는데 Mn-Mn 짝 이온에 기인되기 때문인 것으로 밝혀졌는데 본 연구에서도 비슷한 결과를 보였으며 또한 그들과 같은 방법으로 보다 정밀한 Mn의 농도 범위에서 형광체의 발광효율의 측정과 그에 대한 해석을 하였다.

Fig. 4는 Mn의 농도에 따른 잔광시간의 변화를 나타낸 것인데 Mn의 농도가 증가할수록 감소하고 있다. 측정되어진 잔광시간 변화(decay curve)는 C. Barthou³⁾ 등의 결과와 비슷하게 하나의 exponential curve를 보이지 않는데, 이는 앞에서 설명하였듯이 Mn 홀 이온과 Mn-Mn 짝 이온들 사이의 상당히 복잡한 전이 과정 때문에 기인되는 것 같다. 본 연구에서는 multi-ex-

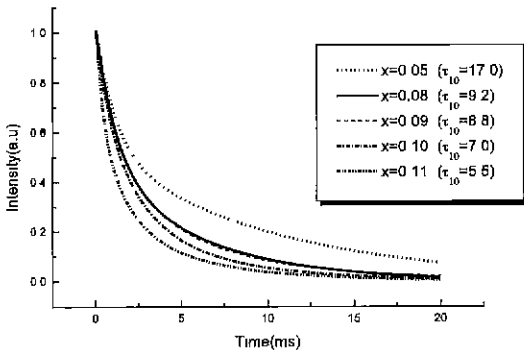


Fig. 4. Normalized decay of 524 nm emission in $Zn_{2-x}SiO_4 : xMn$ for various Mn concentration.

ponential fitting을 행하였는데 fitting function과 실험치와 아주 잘 일치가 되었다. 이것은 이 Mn 농도 범위에는 Mn 홀 이온과 Mn-Mn 짝 이온에 의해 긴 잔광(decay)과 짧은 잔광이 동시에 발생하는 것으로 해석되어 질 수 있다. 이런 해석을 뒷받침해 주는 것은 multi-exponential function을 사용하여 fitting 시 몇 개의 부분으로 나누어지고 있다는 것이다.

매우 짧은 시간에 발광중심자를 여기 할 시 발광스펙트럼은 최대치 B_0 의 값을 갖고 방출된 총 발광량(S)은 decay curve의 적분치(S_N)에 의해 다음과 같은 관계식을 가질 수 있다.

$$S = B_0 \cdot S_N$$

S_N 은 표준화시킨 decay curve의 적분 치이다. radiation 효율 η_{rad} 은 잔광시간 τ_0 와 S_N 의 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$\eta_{rad} = S_N / \tau_0$$

위에서 정의된 수식에 의해 형광체의 모든 발광효율은 B_0 , η_{rad} 와 S_N 으로 결정되어진다.³⁾ Fig. 3과 Fig. 4에서 측정된 emission spectra와 잔광시간 및 decay curve에 의해 S_N 와 η_{rad} 을 측정하였다. Table 1은 Mn의 농도의 변화에 따른 발광 특성 치들 $\tau_{1/e}$ (최대 발광 휘도의 약 37%되는 시간), S_N , η_{rad} , S 등을 측정할 결과인데 Mn의 농도가 0.08일 때 총 발광량(S)이 최대치를 갖는다. 이런 결과를 근거로 하여 co-dopant로서 Mg를 첨가 시 Mn의 농도를 0.08 몰비로 일정 하 하였다.

Fig. 5는 $Zn_{1.92-y}SiO_4 : (0.08Mn, yMg)$ 에서 y를 0.001에서 0.6 몰 비로 변화하여 측정된 발광 스펙트럼이다. co-dopant로서 Mg를 첨가 시 발광 휘도가 증가하였다. 여러 가지 실험방법을 시도하여 최대 발광 휘도를 갖는 Mg 몰비 최적화를 시도하였으나 어려운 것으로 확인되었다. 즉 PMT(Photon Multiplier Tube)를 이용하여 휘도를 측정하는 본 연구의 PL 측정기구로는 휘도가 큰 차이(약 20%)를 보이지 않는 형광체를 정확히 구분 짓는 것은 다소 무리가 있는 것 같아 통계적 방법을 취하

Table 1. The Luminescence Properties of $Zn_{2-x}SiO_4 : xMn$ for Various Mn Concentration

	Maximum intensity (B_0)	Decay time ($\tau_{1/e}$)	Time integration (S_N)	Radiation efficiency ($S_N / \tau_{1/e}$)	Lumiance ($B_0 \times S_N$)
Mn 0.05	193.482	4.446	5.213	0.348	1008.697
Mn 0.08	329.801	2.755	3.389	0.226	1117.564
Mn 0.09	267.353	2.755	3.330	0.222	890.251
Mn 0.10	274.810	2.417	2.765	0.184	759.872
Mn 0.11	314.623	1.403	2.072	0.138	651.845

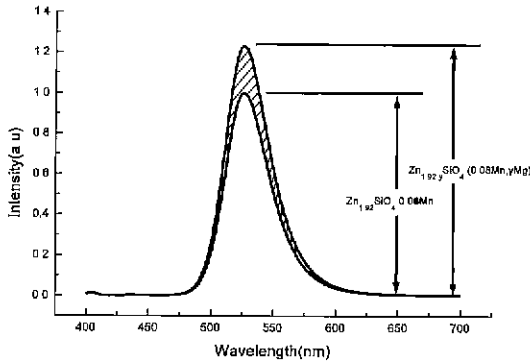


Fig. 5. Emission spectra comparison of $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$ and $Zn_{1.92-y}SiO_4:(0.08Mn, yMg)$ for various Mg concentration.

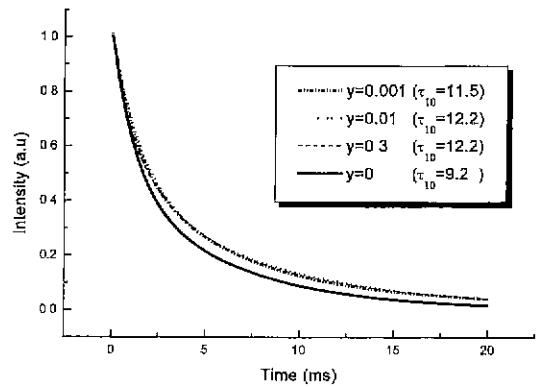


Fig. 7. Normalized decay of 524 nm emission in $Zn_{1.92-y}SiO_4:(0.08Mn, yMg)$ for various Mg concentration.

여 Fig. 6과 같은 결과치를 얻을 수 있었는데 그림에서 알 수 있듯이 Mg를 첨가하면 발광 휘도가 증가한다. Fig. 7은 Mg를 첨가하였을 때 잔광시간의 변화를 측정 한 것인데 잔광시간은 Mg의 농도가 증가할수록 약간 증가한다. Mg를 co-doping 시 decay curve 역시 하나의 exponential curve를 가지지 않고 Mn만 doping시와 비슷하게 몇 개의 부분으로 나누어지는데 이는 Mg를 co-doping시 Mn 홀 이온 및 Mn-Mn 짝 이온이 여전히 존재한다는 것을 알 수 있다.

본 연구의 공동연구자인 장현주 등⁸⁾의 연구결과에 의 하면 Mn과 Mg를 co-doping한 경우의 발광 구조를 이해 하기 위해 두 개의 다른 Zn^{2+} 자리를 Mn^{2+} 과 Mg^{2+} 가 각각 치환하는 cluster 계산을 하였다. 이 cluster는 Mn을 중심으로 가장 가까이 있는 Zn를 Mg로 치환하여, 40 원 자의 model cluster에 대해 계산하였다. 이로부터 얻은

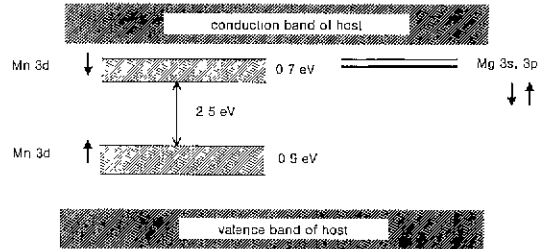


Fig. 8. Energy level of $Zn_2SiO_4:(Mn, Mg)$.

Mn과 Mg의 에너지준위는 Fig. 8과 같다.

Mg가 co-doping되는 경우 Mg의 3s와 3p의 성분을 갖는 unoccupied 에너지 준위가 Mn의 down-spin의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)와 비슷한 에너지 영역에 나타나며 Mn의 spin-up과 spin-down의 에너지 준위 차가 2.6 eV에서 2.5 eV로 약간 줄었다. 특히, Mg의 3s와 3p의 에너지 준위는 spin-up과 spin-down의 에너지 준위 차가 0.2 eV 정도이므로 Mg의 3s 또는 3p로 여기 되었던 spin-up 전자가 Mn의 spin-up의 준위로 다시 떨어질 가능성이 있다. 이 과정은 Mn에서 Mg로 그리고 Mg에서 Mn으로의 두 번의 charge transfer를 통해 이루어지게 되어 그 확률은 매우 작을 것으로 예상되지만 Mn만의 spin-flip transition의 작은 확률에 더해지는 효과를 가져와 휘도 증가를 초래하는 것으로 추정되어진다.

4. 결 론

녹색을 발하는 형광체 $Zn_{2-x}SiO_4:xMn$ 와 $Zn_{2-x-y}SiO_4:(xMn, yMg)$ 를 1300°C에서 4시간 동안 고상반응으로 1차적으로 합성한 후 다시 900°C에서 2시간 동안 수소-

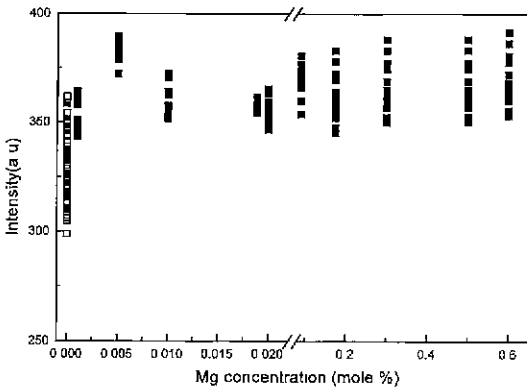


Fig. 6. Emission intensity of $Zn_{1.92-y}SiO_4:(0.08Mn, yMg)$ measured by the statistical method for various Mg concentration.

질소 혼합가스로 환원분위기 하에 재 열처리하여 형광체를 얻었다.

Mn의 농도를 0.05, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11 몰 비로 변화하여 합성한 형광체의 발광 휘도는 0.08일 때 최대치를 갖고 또한 총발광량 역시 가장 큰 값을 갖는다. Mn의 농도가 증가할수록 Mn 홀 이온이 Mn-Mn 짝 이온을 이루어 exchange interaction의 결과로 금지전이가 허락전이 쪽으로 변하여 잔광시간이 짧아진다.

$Zn_2SiO_4:Mn$ 의 형광체를 Mg로 co-doping시 발광 휘도는 Mn만 doping시 보다 증가하였으나 잔광시간이 다소 길어졌다. 앞으로 연구는 잔광시간을 1~5 ms정도로 감소시키면서 휘도는 유지할 수 있는 제3의 co-dopant를 찾는데 초점을 맞추어야 할 것이다.

REFERENCES

1. 문성인, 신용윤, 허영덕, 김유혁, 공명선, "플라즈마디스플레이용 형광체," 화학세계. **37**(6), 26-31 (1997).
2. A. Morell and N. El Khiali, "Green Phosphors for Large Plasma TV Screens," *J. Electrochem. Soc.* **140**(7), 2019-2022 (1993).
3. C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloul and A. Morell, "Mn²⁺ Concentration Effect on the Optical Properties of Zn₂SiO₄:Mn Phosphors," *J. Electrochem. Soc.* **141**(2), 524-528 (1994).
4. A.L.N. Stevels and A.T. Vink, "Fine Structure in the Low Temperature Luminescence of Zn₂SiO₄:Mn and Mg₂Ta₂O₇:Mn," *J. Lumine.* **8**, 443-451 (1974).
5. D.J. Robbins, N.S. Caswell, Ph. Avouris, E.A. Giess, I.F. Chang and D.B. Dove. "A Diffusion Model for Electron-Hole Recombination in Zn₂SiO₄·(Mn, As) Phosphors," *J. Electrochem. Soc.* **132**(11), 2784-2793 (1985).
6. D.T. Palumbo and J.J. Brown, Jr., "Electronic States of Mn²⁺-Activated Phosphors, I. Green-Emitting Phosphor," *J. Electrochem. Soc.* **117**(9), 1184-1188 (1970).
7. C.R. Ronda and T. Amrein, "Evidence for Exchange-induced Luminescence in Zn₂SiO₄:Mn," *J. Lumine.* **69**, 245-248 (1996).
8. 장현주, 박희동, 손기선, 이재도, "Theoretical Studies on Electronic Structure of Phosphor Material" 제2회 한국 정보디스플레이 학술대회 논문집, SID 한국지부, 111-112. 단국대학교 정보디스플레이연구소, 단국대학교 서울캠퍼스, 1998.