

## ZnS 형광체 분말의 결정결함에 따른 발광특성연구

### A Study on Luminescent Characteristics according to Crystal Defect of ZnS Powder Phosphors

박용규\*, 성현호\*, 조황신\*\*, 양해석\*\*, 이종찬\*\*\*, 박대회\*\*\*

(Yong-Kyu Park\*, Hyun-Ho Sung\*, Whang Sin Cho\*\*, Hae-Suk Yang\*\*, Jong-Chan Lee\*\*\*, Dae-Hee Park\*\*\*)

#### Abstract

ZnS phosphors were sintered at vacuum atmosphere. Sintered under the temperature of 950°C, ZnS phosphors were grown into the sphalerite structure and two emission peaks were observed at the positions of 460 nm and 528 nm of the emission spectra. Sintered over the temperature of 1050°C, there were simultaneously the sphalerite and wurtzite structure in the ZnS phosphors and three emission peaks were observed at the positions of 440 nm, 460 nm and 515 nm of emission spectra. The emission peaks of 460 nm observed under the sphalerite structure and 440 nm observed under the wurtzite structure were due to the vacancy of Zn formed in the ZnS phosphors. The emission peaks of 528 nm observed under the sphalerite structure and 515 nm observed under the wurtzite structure were caused by the radiative transitions from the level of the vacancy of S formed in the ZnS phosphors to the valance band.

**Key Words(중요용어)** : ZnS, Sphalerite, Wurtzite, Vacancy, Excitation and emission spectra

#### 1. 서 론

ZnS에 Al, Cu, Ag, Mn, Tb 등을 첨가하여 제작한 형광체는 CRT(Cathode Ray Tube)<sup>1)</sup>, PEL(Powder Electroluminescence)<sup>2,3)</sup>, TFEL(Thin Film Electroluminescence)<sup>4)</sup>과 같은 디스플레이의 발광재료로 폭넓게 사용되고 있고, 발광 특성에 관한 다양한 연구가 진행되어 왔다.

형광모체인 ZnS에 첨가된 Cu<sup>+</sup>는 받개(acceptor)로서 작용하고, Al<sup>3+</sup>과 Cl<sup>-</sup>는 주개(donor)로서 작용하게 된다. 따라서 ZnS:Cu,Al(Cl) 형광체는 주개인 Al<sup>3+</sup>(Cl<sup>-</sup>)와 받개인 Cu<sup>+</sup>사이의 주개 받개 재결합(Donor-accept pair recombination)에 기인하는 녹색 발광을 한다.<sup>5~7)</sup> 첨가된 Cu에 기인하는 청색과 적색 발광도 보고되었고, 이 경우에 Cu는 받개가 아닌 국소화된 발광중심으로 작용한다.<sup>7,8)</sup> 또한 ZnS:Mn 형광체는 국소화된 발광중심인 Mn<sup>2+</sup>이온내의 복사전이에 기인하는 발광을 하게 된다.<sup>9)</sup>

형광모체인 ZnS는 적절한 조건에서 소성하면 첨가된 불순물이 아닌 자체 결함에 기인하는 발광이 나타난다. ZnS:Cl 형광체의 경우 청색발광을 하게 되고, 이러한 현상은 Cl<sup>-</sup> 이온이 첨가됨에 따라 전하보상을 위하여 소결과정 중에 형성되는 자체 결

\* 전자부품연구소 메카트로닉스연구센터

E-mail : parkyku@nuri.keti.co.kr

TEL : 031-601-4107, FAX : 031-601-4148

\*\* 중앙대학교 물리학과

\*\*\* 원광대학교 전자재료학과

2000년 6월 13일 접수, 2000년 9월 6일 심사완료

함인  $V_{Zn}$ 에 기인한다.<sup>7,10,11)</sup> 그러나, ZnS 형광체 내에 존재할 수 있는 다른 종류의 자체 결함에 기인하는 발광에 대한 보고는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 외부로부터 ZnS 형광체내로 산소의 유입을 방지하고,  $V_{Zn}$ 와  $V_S$ 의 형성을 용이하게 하기 위하여 ZnS 분말을 진공 봉입하여 다양한 온도에서 소결하였다. 제작된 ZnS 형광체의 소결온도에 따른 결정구조의 변화와 여기 및 발광 스펙트럼을 관측하여 ZnS 형광체내에 형성된  $V_{Zn}$ 와  $V_S$ 에 기인하는 발광특성의 변화를 조사하였다.

## 2. 실험 및 측정

본 연구에서 제작한 ZnS 형광체는 모두 진공 봉입한 후 소결하였다. 진공 봉입을 하기 위하여 한쪽 끝이 막혀있는 수정관을 세척한 후 건조한다. 순수한 ZnS 분말(5 N)을 수정관에 넣고 진공 챔버에 장착한다. 진공도가  $1 \times 10^{-5}$  torr이하가 되도록 충분히 배기한 후 수정관의 나머지 한 쪽을 봉입한다. 진공상태로 봉입된 수정관을 전기로의 중심에 위치하도록 한 후 소결한다. 소결온도를  $650^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ 로 변화시켰고, 온도가 고정된 후 2 시간동안 유지하였다.

제작된 ZnS 형광체의 결정성을 조사하기 위하여 X-선 회절무늬를 측정하였다. 이 때 사용한 X-선의 파장은  $1.54\text{\AA}$ 인  $\text{CuK}_\alpha$  선이었고, 회절각  $2\theta$ 는  $20^\circ$ 에서  $60^\circ$ 로 변화되었다. 여기 및 발광 스펙트럼 측정을 위하여 분광기로 BENTHAM M300을 이용하였고, 여기 광원으로는  $0 \sim 1 \text{ kW}$ 로 가변할 수 있는 Xe 등을 사용하였다. 여기 스펙트럼은 ZnS의 광학적 띠 간격보다 더 큰 에너지를 갖는  $320 \text{ nm}$ 로 여기 광원의 분광기를 고정하고 발광 스펙트럼을 측정 후 발광 스펙트럼에서 관측된 peak들의 파장에 광증배관(PMT)이 장착된 분광기를 고정하고  $200 \sim 500 \text{ nm}$ 까지 여기 광원의 파장을 변화시켜 가면서 측정하였다. 발광 스펙트럼은 여기 스펙트럼 측정과 동일한 방법으로 여기 스펙트럼에서 관측된 peak들의 파장에 여기 광원의 분광기를 고정시켜 측정하였다. 시간에 따른 발광 세기의 변화를 측정하기 위하여 여기 광원의 분광기를 여기 스펙트럼에서 관측된 peak의 파장에 고정하고, 광증배관에 장착된 분광기를 발광 스펙트럼에서 관측된 peak의 파장에 고정 후 측정하였다. 이때 여기 광원으로는  $1 \sim 100 \text{ Hz}$ 로 가변할 수 있는 선풍 등을 사용하였다.

## 3. 결과 및 토론

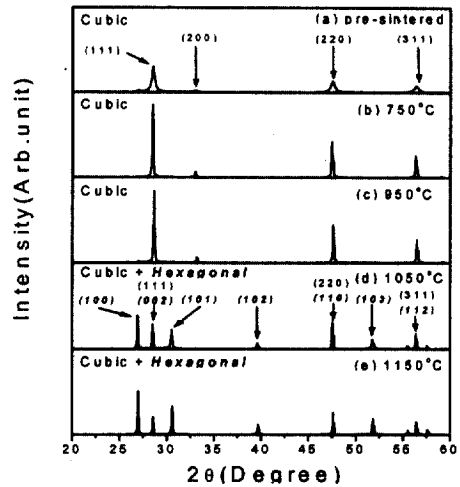


그림 1 다양한 온도에서 소결한 ZnS 형광체 X-선 회절무늬. (a)  $750^\circ\text{C}$ , (b)  $950^\circ\text{C}$ , (c)  $1050^\circ\text{C}$ , (d)  $1150^\circ\text{C}$

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of ZnS phosphors sintered at the temperature of (a)  $750^\circ\text{C}$ , (b)  $950^\circ\text{C}$ , (c)  $1050^\circ\text{C}$  and (d)  $1150^\circ\text{C}$

그림 1은 소결온도에 따른 ZnS 형광체의 X-선 회절무늬를 나타낸 것이다. 그림 1을 JCPDS 카드와 비교하여 본 결과 형광체의 소결온도가  $950^\circ\text{C}$  이하인 경우는 초기 ZnS 분말의 결정구조인 sphalerite 구조를 유지하면서 (111), (220), (311)면 등의 방향으로 성장되었고, 소결온도가  $1050^\circ\text{C}$  이상으로 증가하면 wurtzite 구조에 해당하는 (100), (002), (101), (110)면 등의 방향으로 성장되었음을 알 수 있었다. 그러나 sphalerite 구조의 (111), (220), (311)면 방향에 해당하는 peak와 wurtzite 구조의 (002), (110), (112)면 방향에 해당하는 peak의  $2\theta$  값이 유사하기 때문에  $1050^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 소결한 ZnS 형광체의 경우 sphalerite 구조와 wurtzite 구조가 공존할 수 있다.

그림 2는  $750^\circ\text{C}$ 에서 소결한 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼 측정 결과이다. 그림 2에서 여기 스펙트럼에는  $356 \text{ nm}$  ( $\approx 3.48 \text{ eV}$ )를 중심으로 하는 한 개의 여기 peak가 관측되었고, 발광 스펙트럼에서는  $460 \text{ nm}$  ( $\approx 2.7 \text{ eV}$ )를 중심으로 하는 한 개의 발광

peak이 관측되었다. 따라서, 여기 및 발광 스펙트럼

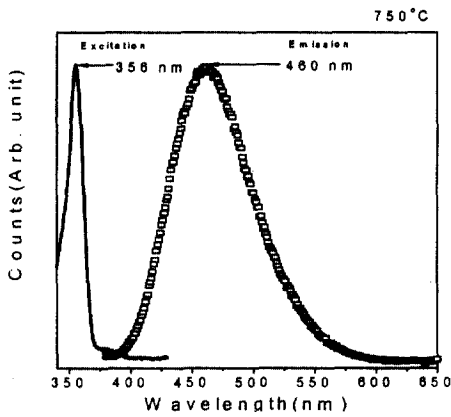


그림 2 750°C에서 소결한 ZnS 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼

Fig. 2 Excitation and emission spectra of ZnS phosphor sintered at 750 °C

에서 관측된 peak들은 같은 종류의 자체결합에 기인하는 흡수와 발광에 해당함을 알 수 있다. 또한 발광 스펙트럼에서 관측되는 peak이 여기 스펙트럼에서 관측되는 peak보다 더 낮은 에너지를 갖게 되는 Stock shift( $\Delta E$ ) 현상이 나타난다. Stock shift ( $\Delta E$ ) =  $M\omega^2(\Delta Q)^2 - \hbar\omega$  이고<sup>12)</sup>, 그림 2로부터 계산하면 약 0.78 eV 이다.

그림 3은 950°C에서 소결한 시료의 여기 및 발광 스펙트럼 측정 결과이다. 그림 3(a)와 (b)의 여기 스펙트럼은 발광 스펙트럼에서 관측되는 주된 peak의 위치인 463과 528 nm에 대하여 측정한 결과를 나타낸 것이고, 발광 스펙트럼은 여기 광원의 파장을 각각 356과 434 nm로 고정시킨 후 측정한 것이다. 그림 3(b)의 여기 스펙트럼과 그림 3(a)의 여기 스펙트럼으로부터 434 nm(  $\approx$  2.86 eV)를 중심으로 하는 새로운 여기 peak이 관측됨을 알 수 있다. 또한 그림 3(b)의 발광 스펙트럼의 경우 그림 3(a)의 발광 스펙트럼에서 관측된 463 nm를 중심으로 하는 발광 peak은 관측되지 않고, 528 nm(  $\approx$  2.35 eV)를 중심으로 하는 새로운 발광 peak이 관측된다. 따라서 그림 3(b)의 여기와 발광 스펙트럼에서 관측된 peak들은 같은 종류의 결합에 기인하는 흡수와 발광임을 알 수 있다. 이 때의 Stock shift는 약 0.51 eV이다. 따라서 그림 2와 3으로부터 소결온도가 950°C인 ZnS 형광체의 경우 서로 다른 두 종

류의 결합에 기인하는 발광이 나타남을 알 수 있다.

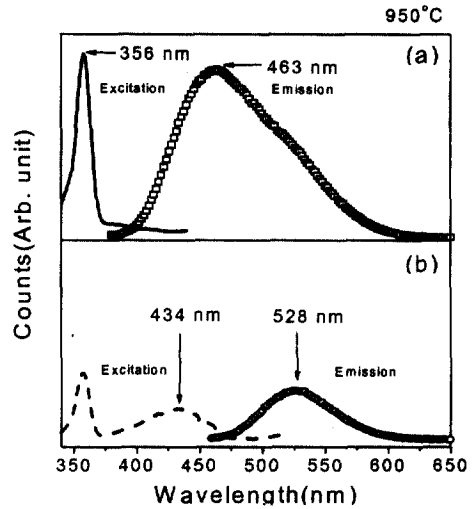


그림 3 950°C에서 소결한 ZnS 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼

Fig. 3 Excitation and emission spectra of ZnS phosphor sintered at 950 °C

그림 3(a)의 발광 스펙트럼의 중심이 그림 2의 발광 스펙트럼과 비교하여 위치는 거의 동일하지만 장파장 영역의 세기가 증가하였고, 그림 3(a)의 463 nm에 대하여 측정한 여기 스펙트럼에서 관측된 356 nm를 중심으로 하는 여기 peak이 그림 3(b)의 528 nm에 대하여 측정한 여기 스펙트럼에서도 관측되었다. 이와 같은 현상은 그림 3(b)의 여기 스펙트럼에서 관측된 434 nm를 중심으로 하는 여기 peak과 그림 3(a)의 발광 스펙트럼에서 463 nm를 중심으로 하는 발광 peak이 서로 중첩되어 두 종류의 자체 결합사이에 공명 에너지 전달(Resonant energy transfer)이 발생하는데 기인한다.

그림 4는 1050°C에서 소결한 시료의 여기 및 발광 스펙트럼 측정 결과이다. 그림 4(a), (b) 그리고 (c)의 여기 스펙트럼은 발광 스펙트럼에서 관측된 주된 peak의 위치인 450, 440, 515 nm에 대하여 측정한 결과를 나타낸 것이고, 발광 스펙트럼은 여기 광원의 파장을 각각 356, 382, 428 nm로 고정시킨 후 측정한 것이다.

그림 4의 여기 스펙트럼을 비교하여 보면 그림 4(a)와 (b)에는 356과 382 nm를 중심으로 하는 두 개의 여기 peak들이 관측되고, 그림 4(c)에는 356

과 428 nm를 중심으로 하는 두 개의 여기 peak들이 관측되었다. 그림 4의 발광 스펙트럼을 비교하여 보면 그림 4(a)의 경우에 450 과 510 nm를 중심으로 하는 두 개의 발광 peak들이 나타나고, 그림 4(b)의 경우에 440 과 515 nm를 중심으로 하는 두 개의 발광 peak들이 나타난다. 즉, 그림 4(b)의 경우가 그림 4(a)의 경우에 비하여 두 발광 peak들의 사이 즉, 460 nm 근방의 발광의 세기가 감소함과 동시에 450 nm를 중심으로 하는 발광 peak이 440 nm로 이동하고 510 nm를 중심으로 하는 발광 peak는 515 nm로 이동한다. 따라서 440 과 515 nm를 중심으로 하는 두 발광 peak들 사이의 460 nm 근방에 하나의 발광 peak이 더 존재하고, 그림 4(a)의 경우 발광 스펙트럼은 이러한 세 가지 peak들의 중첩에 의한 것임을 알 수 있다. 그림 4(a)를 그림 3(a)와 비교하여 보면 여기 스펙트럼에서 356 nm 근방의 동일한 위치에 여기 peak이 관측되고, 발광 스펙트럼에서도 460 nm 근방에서 발광 peak의 존재가 확인되었다. 따라서 950°C 이하의 온도에서 소결한 ZnS 형광체에 형성되는 자체 결합이 1050°C에서 소결한 ZnS 형광체에도 형성됨을 알 수 있다.

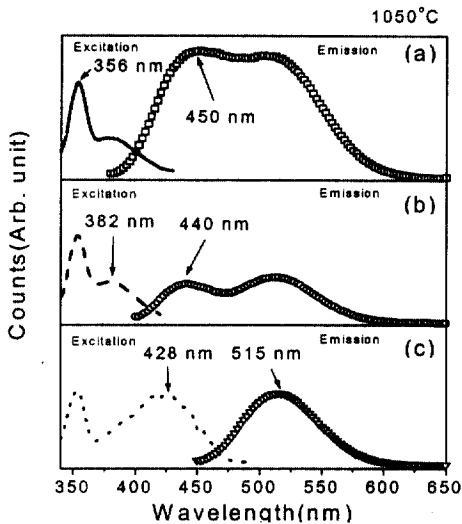


그림 4 1050°C에서 소결한 ZnS 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼

Fig. 4 Excitation and emission spectra of ZnS phosphors sintered at 1050°C

그림 4(c)의 여기 광원의 파장이 428 nm(  $\approx 2.9$  eV)인 발광 스펙트럼에서는 515 nm(  $\approx 2.41$  eV)를

중심으로 하는 하나의 발광 peak만이 관측되었다. 따라서 428 nm를 중심으로 하는 여기 peak과 515 nm를 중심으로 하는 발광 peak은 같은 종류의 결합에 기인하는 흡수와 발광임을 알 수 있다. 이 경우의 Stock shift는 약 0.49 eV이다. 또한 그림 4(b)를 그림 3과 비교하여 보면 여기 스펙트럼에서 382 nm를 중심으로 하는 새로운 여기 peak이 관측되고, 발광 스펙트럼에서 440 과 515 nm를 중심으로 하는 새로운 두 개의 발광 peak들이 관측되었다. 그러나 515 nm를 중심으로 하는 발광 peak는 그림 4(c)로부터 440 nm를 중심으로 하는 발광 peak와는 다른 종류의 결합에 기인함을 알 수 있다. 따라서 그림 4(b)의 382 nm(  $\approx 3.25$  eV)를 중심으로 하는 여기 peak과 440 nm(  $\approx 2.82$  eV)를 중심으로 하는 발광 peak은 같은 종류의 결합에 기인하는 흡수와 발광임을 알 수 있고, Stock shift는 약 0.43 eV이다. 또한 그림 4(c)의 여기 스펙트럼에서 428 nm를 중심으로 하는 여기 peak과 그림 4(b)의 발광 스펙트럼에서 440 nm를 중심으로 하는 발광 peak이 서로 중첩되어 두 종류의 결합사이에 공명 에너지 전달(Resonant energy transfer)이 발생하게 되고, 그림 4(b)에서 515 nm를 중심으로 하는 발광 peak이 나타나는 것으로 설명된다. 이상에서 그림 4의 여기 및 발광 스펙트럼은 1050°C로 소결한 ZnS 형광체내에 존재하는 세 가지 종류의 결합에 기인함을 알 수 있다. 세 가지 종류의 결합들 중에서 하나는 그림 2 또는 3과 비교하여 소결온도가 950°C 이하인 경우 ZnS 형광체내에 존재하는 결합과 같은 종류이고, 나머지 두 종류의 결합이 새로이 형성됨을 알 수 있다.

그림 1(b)와 (c)의 X-선 회절무늬로부터 950°C 이하로 소결한 ZnS 형광체는 sphalerite 구조로 성장되었음을 확인하였다. 따라서 그림 2와 3의 여기 및 발광 스펙트럼에서 확인된 두 종류의 결합은 ZnS 형광체가 sphalerite 구조로 성장된 경우에 형성되는 자체 결합임을 알 수 있다. 그림 1(d)와 (e)의 X-선 회절무늬로부터 1050°C 이상의 온도에서 소결한 ZnS 형광체내에 sphalerite 구조와 wurtzite 구조의 공존 가능성이 제시되었다. 또한 1050°C(그림 4)와 950°C 이하(그림 2와 3)에서 소결한 ZnS 형광체의 발광 및 여기 스펙트럼을 비교하여 본 결과 sphalerite 구조에서 형성되는 자체 결합에 기인하는 여기 및 발광 peak이 1050°C에서 소결한 ZnS 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼에서 동일하게 관측되었다. 따라서 1050°C로 소결한 ZnS 형광체내에

sphalerite 구조와 wurtzite 구조가 공존함을 알 수 있고, 그림 4의 여기 및 발광 스펙트럼으로부터 확인된 새로운 두 종류의 결함은 wurtzite 구조에서 형성된 자체 결함을 알 수 있다.

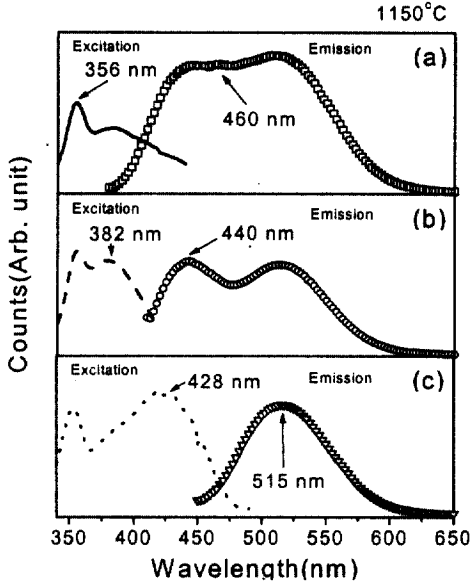


그림 5 1150°C에서 소결한 ZnS 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼  
 Fig. 5 Excitation and emission spectra of Zn S phosphor sintered at 1050°C

그림 5는 1150°C에서 소결한 시료의 여기 및 발광 스펙트럼 측정 결과이다. 그림 4와 5의 여기 스펙트럼을 비교하면 ZnS 형광체의 소결온도가 1050°C에서 1150°C로 증가함에 따라 355 nm에 비하여 382와 428 nm에 나타나는 peak의 상대적인 세기가 증가하고, 그림 4(b)와 5(b)의 발광 스펙트럼을 비교하면 460 nm 근방의 세기가 소결온도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상으로부터 소결온도가 1050°C에서 1150°C로 증가함에 따라 wurtzite 구조에서 형성되는 자체 결함의 농도가 sphalerite 구조에서 형성되는 농도보다 상대적으로 증가함을 알 수 있다.

ZnS를 HCl 분위기에서 소결하게 되면 Cl<sup>-</sup> 이온이 V<sub>S</sub>를 대체하고, Cl<sup>-</sup> 이온에 대한 전하보상을 위하여 V<sub>Zn</sub>가 형성된다. ZnS:Cl 형광체의 발광 스펙트럼을 조사하면 hexagonal 구조로 성장된 경우 440 nm를 중심으로 하는 peak이 나타나고, cubic 구조로 성장

된 경우 460 nm를 중심으로 하는 peak이 나타난다.<sup>13)</sup> 이와 같은 ZnS:Cl 형광체의 발광은 주계인 Cl<sup>-</sup> 이온과 자체 결함이자 받개인 V<sub>Zn</sub> 사이의 주계 받개 재결합에 기인하는 것으로 밝혀졌다.<sup>7)</sup> 본 연구에서는 그림 2~5의 발광 스펙트럼으로부터 950°C 이하로 소결한 경우 sphalerite 구조하에서 형성된 자체결함에 기인하는 460 nm를 중심으로 하는 발광 peak이 관측되었고, 1050°C 이상에서 소결한 경우 wurtzite 구조하에서 형성되는 자체결함에 기인하는 440 nm를 중심으로 하는 발광 peak이 관측되었다. 따라서 소결온도에 따른 그림 2~5의 발광 스펙트럼에서 460과 440 nm에 나타나는 발광 peak들은 각각 sphalerite와 wurtzite 구조에서 형성된 V<sub>Zn</sub>에 기인하는 것으로 설명된다.

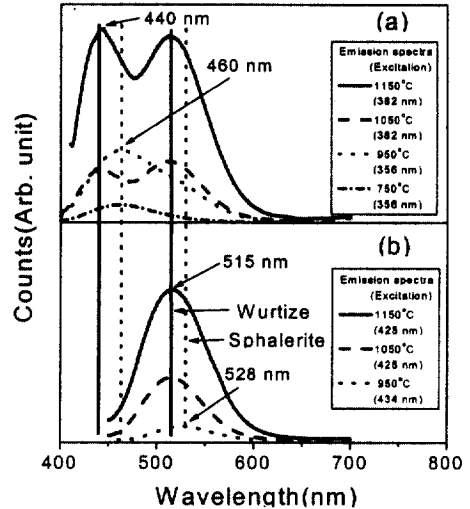


그림 6 소결온도에 따른 ZnS 형광체의 발광 스펙트럼 비교  
 Fig. 6 Comparison of the emission spectra of ZnS phosphors sintered at various temperatures

그림 6은 소결온도에 따른 발광 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 그림 6(a)는 1050°C 이상의 온도에서 소결한 경우 여기 광원의 파장을 wurtzite 구조에서 형성된 V<sub>Zn</sub>에 기인하는 382 nm로 고정시키고, 950°C 이하로 소결한 경우 sphalerite 구조에서 형성된 V<sub>Zn</sub>에 기인하는 356 nm로 고정시킨 후 측정된 발광 스펙트럼을 비교하여 나타낸 것이다. 그림 6(b)는 V<sub>Zn</sub>가 아닌 다른 종류의 자체 결함에 기인하

는 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기 광원의 파장을 1050°C 이상의 온도에서 소결한 경우 428 nm로 고정시키고, 950°C이하로 소결한 경우 434 nm로 고정시킨 후 측정한 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

그림 6(a)의 발광 스펙트럼에서 소결온도가 750°C에서 950°C로 증가함에 따라 sphalerite 구조에서 형성되는  $V_{Zn}$ 에 기인하는 460 nm를 중심으로 하는 발광 peak의 세기가 증가한다. 즉 발광중심을 형성하는  $V_{Zn}$ 의 농도가 증가하게 된다.  $V_{Zn}$ 의 농도가 증가함에 따라 ZnS 형광체 내에서 전하보상을 위하여 상대적으로  $V_S$ 가 형성된다고 볼 수 있다. 따라서 소결온도가 750°C에서 950°C로 증가함에 따라 그림 6(b)에서 528 nm 근방에 나타나는 새로운 발광 peak은 sphalerite 구조에서 형성되는  $V_S$ 에 기인하고, 발광기구는  $V_S$ 로부터 가전자 띠로의 복사 전이(Radiative transition) 또는  $V_S$ 로부터  $V_{Zn}$ 로의 주계 받게 재결합으로 설명된다.

또한 소결온도가 1050°C에서 1150°C로 증가함에 따라 그림 6(a)의 발광 스펙트럼에 나타나는 440 nm와 515 nm를 중심으로 하는 발광 peak들의 세기가 같이 증가하고 그림 6(b)의 발광 스펙트럼에 나타나는 515 nm를 중심으로 하는 발광 peak의 세기도 증가한다. Wurtzite 구조에서 형성되는  $V_{Zn}$ 의 농도가 증가함에 따라 전하보상을 위하여 형성된  $V_S$ 의 농도도 같이 증가하게 된다. 따라서 그림 6(a)에서 515 nm를 중심으로 하는 발광 peak은 wurtzite 구조에서 형성되는  $V_S$ 에 기인하고, 발광기구는  $V_S$ 로부터 가전자 띠로의 복사 전이 또는  $V_S$ 로부터  $V_{Zn}$ 로의 주계 받게 재결합으로 설명할 수 있다.

그림 7(a)는 sphalerite 구조로 성장된 ZnS 형광체의 시간에 따른 발광 세기의 변화를 측정하고, 그림 7(b)는 sphalerite 구조와 wurtzite 구조가 공존하는 ZnS 형광체에서 wurtzite 구조에 해당하는 발광 세기의 변화를 측정하고 있다.

그림 7(a)에서 여기광원의 파장을 356 nm로 고정하여 측정된 경우 460 nm와 528 nm에 나타나는 발광 세기의 시간에 따른 변화가 거의 동일하다. 이와 같은 현상은 그림 3에서 sphalerite 구조에서 형성된  $V_{Zn}$ 에 기인하는 460 nm를 중심으로 하는 발광 peak과  $V_S$ 에 기인하는 434 nm를 중심으로 하는 여기 peak이 서로 중첩되어 공명 에너지 전달이 발생하는데 기인한다. 여기광원의 파장을 434 nm로 고정하고 측정된 경우 528 nm에 나타나는 발광의 세기가 더 빨리 감소된다. 528 nm를 중심으로 하는

발광 peak의 기구가 sphalerite 구조에서 형성되는

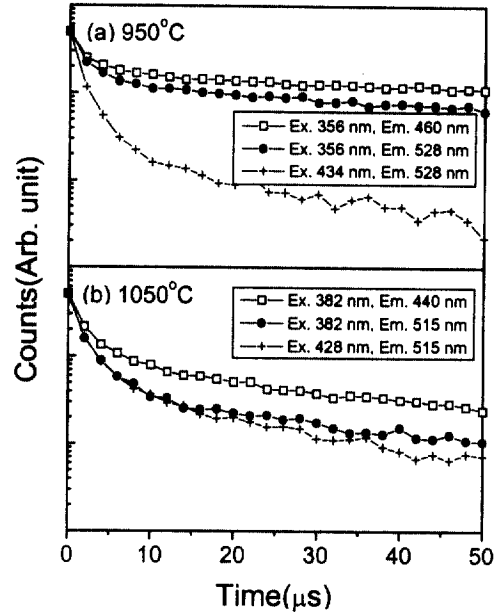


그림 7 다양한 온도에서 소결한 ZnS 형광체의 시간에 따른 발광 세기의 변화  
Fig. 7 The variation of the intensity of light emitted from ZnS phosphors sintered at various temperatures as a function of time

$V_S$ 와  $V_{Zn}$ 사이의 주계 받게 재결합이라고 가정하면, 전도 띠와  $V_S$ 와의 상호작용에 때문에 발광의 세기가  $V_{Zn}$ 에 기인하는 발광의 세기와 동일하거나 더 느리게 감소되어야 한다. 따라서 528 nm를 중심으로 하는 발광의 기구로 sphalerite 구조에서 형성되는  $V_S$ 로부터 가전자 띠로의 복사 전이가 합당하다.

그림 7(b)에서 여기 광원의 파장을 382 nm로 고정하여 측정된 경우 440 nm에 나타나는 발광의 세기보다 여기광원의 파장이 428 nm일 때 515 nm에 나타나는 발광의 세기가 더 빨리 감소된다. 이와 같은 현상은 그림 7(a)의 경우와 같이 515 nm를 중심으로 하는 발광 peak의 기구가 wurtzite 구조에서 형성되는  $V_S$ 와  $V_{Zn}$ 사이의 주계 받게 재결합이 아니라  $V_S$ 로부터 가전자 띠로의 복사 전이이기 때문이다. 여기광원의 파장이 382 와 428 nm인 두 경우에 515 nm에 나타나는 시간에 따른 발광 세기의 변화가 유사하다. 이러한 현상은 그림 4에서 382 nm를 중심으로 하는 여기 peak과 428 nm를 중심으로 하

는 여기 peak이 서로 중첩되어 있기 때문이다. 즉, 여기광원의 파장을 382 nm로 고정하여 측정한 경우에 가전자 띠의 전자가  $V_S$ 로 직접 비복사 전이하게 되어 여기광원의 파장을 428 nm로 조절한 것과 동일한 결과가 나타나게 된다.

#### 4. 결 론

ZnS 분말을 진공봉입한 후 다양한 온도에서 소결하여 ZnS 형광체를 제작하였다. 소결온도가 950°C 이하인 경우 sphalerite 구조로 성장되었고, 발광 스펙트럼에서 460과 528 nm를 중심으로 하는 두 개의 발광 peak이 나타났다. 소결온도가 1050°C 이상인 경우 sphalerite 구조와 wurtzite 구조가 공존하였고, 440과 460 그리고 515 nm에서 세 개의 발광 peak이 나타났다. Sphalerite 구조일 때 나타나는 460 nm를 중심으로 하는 발광과 wurtzite 구조일 때 나타나는 440 nm를 중심으로 하는 발광은 각각의 구조에서 형성되는  $V_{Zn}$ 에 기인하는 것으로 설명된다. 소결온도에 따른 발광 스펙트럼의 비교와 시간에 따른 발광 세기의 변화를 측정된 결과로부터 sphalerite 구조일 때 나타나는 528 nm를 중심으로 하는 발광과 wurtzite 구조일 때 나타나는 515 nm를 중심으로 하는 발광 현상은  $V_{Zn}$ 에 대한 전하보상을 위하여 형성된  $V_S$ 로부터 가전자 띠로의 복사 전이로 설명된다. 또한 sphalerite 구조와 wurtzite 구조에서 형성된  $V_{Zn}$ 에 기인하는 발광과  $V_S$ 로부터 가전자 띠로의 복사 전이에 의한 발광사이에 공명 에너지 전달이 발생함을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] A. H. Kitai, "Solid State Luminescence.", Chapman & Hall, pp. 365-368 (1993).
- [2] W. A. Thornton, "ac-dc Electroluminescence.", Phys. Rev. vol 113, no 5, pp. 1187-1191 (1959).
- [3] M. S. Waite and A. Vecht, "Direct-Current Electroluminescence in Rare-Earth-Activated Zinc Sulfide Powder Layers.", Appl. Phys. Lett., vol 19, no 11, pp. 471-473 (1971).
- [4] Yoshimasa A. Ono, H. Kawakami, M. Fuyama and K. Onisawa, "Transferred Charge in the Active Layer and EL Device Characteristics of TFEL Cells.", J. J. Appl. Phys., vol 26, no 9, pp. 1482-1492 (1987)
- [5] M. Tabei, S. Shionoya and H. Ohmatsu, "Mechanism of the Killer Effect of Iron-Group Ions on the Green Luminescence in ZnS:Cu,Al Phosphors.", J. J. Appl. Phys. vol 14, no 2, pp. 240-247 (1975).
- [6] H. Kukimoto, S. Shionoya, T. Koda and R. Hioki, "Infrared Absorption due to Donor States in ZnS Crystals.", J. Phys. Chem. Solids, vol 29, pp. 935-944 (1968).
- [7] K. Era, S. Shionoya and Y. Washizawa, "Mechanism of Broad-Band Luminescences in ZnS Phosphors-I. Spectrum Shift during Decay and with Excitation Intensity.", J. Phys. Chem. Solids, vol 29, pp. 1827-1841 (1968).
- [8] K. Era, S. Shionoya, Y. Washizawa and H. Ohmatsu, "Mechanism of Broad-Band Luminescences in ZnS Phosphors-II. Characteristics of Pair Emission Type Luminescences.", J. Phys. Chem. Solids, vol 29, pp. 1843-1857 (1968).
- [9] M. F. Bulanyi, B. A. Polezhaev and T. A. Prokof'ev, "The nature of Manganese Luminescence Centers in Zinc Sulfide Single Crystals.", Semiconductors, vol 32, no 6, pp. 603-605 (1998).
- [10] R. Bowers and N. T. Melamed, "Luminescent Centers in ZnS:Cu:Cl Phosphors." Phys. Rev. vol 99, no 6, pp. 1781-1787 (1955).
- [11] P. Goldberg, "In Luminescence of Inorganic Solids.", Academic Press., pp. 205-207 (1966).
- [12] M. D. Lumb, "Luminescence Spectroscopy", Academic Press., pp. 54-64 (1978).
- [13] F. A. Kroger, J. E. Hellingman and N. W. Smit, "The Fluorescence of Zinc Sulfide Activated with Copper.", Physica XV, no 11-12, pp. 990-1018 (1949).