

## 백색 LED용 ZnS:Mn,Cu 황색형광체의 발광특성

유 일<sup>1,a</sup>, 이지영<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 동의대학교 물리학과, 부산 IT융합부품연구소

### Luminescent Characteristics of ZnS:Mn,Cu Yellow Phosphors for White Light Emitting Diodes

Il Yu<sup>1,a</sup> and Ji-Young Lee<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Dong-Eui University and Convergence of IT Devices Institute Busan, Busan 614-714, Korea

(Received April 28, 2010; Revised July 19, 2010; Accepted July 23, 2010)

**Abstract:** ZnS:Mn yellow phosphors doped with Cu for white light emitting diodes were synthesized by solid state reaction method. The optical properties and structures of ZnS:Mn,Cu phosphors were investigated by x-ray diffraction, photoluminescence, and scanning electro microscopy. Photoluminescence excitation spectra originated from Mn<sup>2+</sup> were ranged from 450 nm to 500 nm. The yellow emission at around 580 nm was associated with <sup>4</sup>T<sub>1</sub>→<sup>6</sup>A<sub>1</sub> transition of Mn<sup>2+</sup> ions in ZnS:Mn,Cu phosphors. The highest photoluminescence intensity of the phosphors under 405 nm excitation was obtained at Cu concentration of 0.02 mol%. The enhanced photoluminescent intensity in the ZnS:Mn,Cu phosphors was interpreted by energy transfer from Cu to Mn.

**Keywords:** ZnS, Luminescence, Mn, Cu, LED

#### 1. 서 론

발광다이오드 (light emitting diode, LED)는 최근, 자동차 계기판, 옥외 디스플레이, 교통신호기, 디스플레이용 백라이트 등 다양한 분야에서 응용되고 있다. 백색 LED 조명은 백열전구 및 형광등 보다 에너지 소모량이 적고, 수명이 반영구적으로 길며, 환경 친화적인 제품으로 각광 받고 있다.

ZnS는 대표적인 형광체 모체로 3.7~3.8 eV의 높은 에너지 밴드 갭을 가지는 화합물 반도체로 불순물에 따라 청색 영역에서 적색영역까지 자발광 특성을 나타내는 재료이다. ZnS의 발광특성은 결정 내에 형성되는 에너지 밴드갭, 결정결함 및 불순물에 의해서

형성되는 에너지 준위에 의해 좌우되는 것으로 보고 되어 있다 [1].

형광체에서 활성제 (activator)는 모체로부터 에너지를 전달받아 발광하는 이온으로, 가시광선 영역에 해당하는 에너지 준위를 가지고 여기된 에너지는 활성제의 valence band와 conduction band 간의 에너지 전이에 의해 빛을 흡수하고 방출한다.

ZnS는 주로 Cu, Ag, Mn과 같은 전이 금속이나 Sm, Tb, Dy, Pr과 같은 희토류 금속의 다양한 활성제를 첨가하여 청색, 녹색, 황색, 적색 등 다양한 발광 색을 유도할 수 있다 [2].

ZnS:Mn,Cu 형광체의 경우 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 이러한 연구들은 여기파장을 254 nm, 365 nm 혹은 380 nm로 하고, 소성 분위기를 N<sub>2</sub> 또는 Ar+H<sub>2</sub>S 혼합가스 분위기에서 실험을 진행 하였다

a. Corresponding author; 0324yu@deu.ac.kr

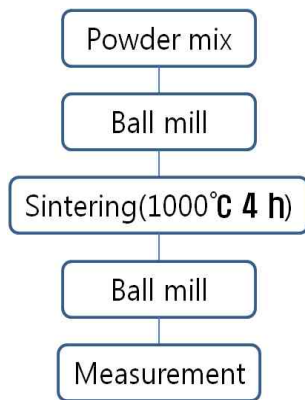


Fig. 1. Fabrication process for  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn,Cu}$  phosphor.

[4]. 백색 LED용 형광체를 개발하기 위해서는 백색 LED용 광원인 InGaN의 405 nm와 GaN의 여기광원인 450 nm 여기에 관한 형광체 특성 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 405 nm와 450 nm 여기에 적합한 형광체를 얻기 위해  $\text{ZnS:Mn,Cu}$  형광체를 일반적인 고상반응법으로 만들어 Cu의 농도 변화에 따른 결정성과 입형을 조사하였고, 405 nm와 450 nm 여기조건에 따른 photoluminescence (PL) 발광 특성을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

그림 1은 고상반응법에 의한  $\text{ZnS:Mn}$  형광체 제조의 개략적인 공정도를 나타낸다. 그림 1에서와 같이  $\text{ZnS:Mn}$  형광체는 모체와 활성제로  $\text{ZnS}$  (Aldrich, 99.9%),  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Chemicals, 99.99%), Sulfur (Kanto chemical, 99.9%),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Katayama, 99.9%) 용제로  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Tedia, 99.99%) 을 출발 원료로 사용하였다. 소성 중 S의 휘발로 인한 손실을 보상하기 위해  $\text{ZnS}$  1 mol에 대해 S 분말을 1 mol% 첨가하여 합성하였다. Mn의 농도는 0.5 mol%, 용제로 사용되는  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 은 15 mol%로 고정 하고, Cu의 농도는 0~0.2 mol%로 변화시켜 형광체를 제조 하였다. 분말과정을 통해 균일하게 혼합된 분말은 1,000°C에서 4시간 동안 공기 중에서 일반적인 고상반응법으로 합성 하였다. 합성된 형광체의 결정구조와 입형은 X선 회절기 (x-ray diffraction, XRD, RIGAKU 社), scanning electron microscope (SEM)을 사용하여 확인 하였다. Photoluminescence (PL)와 photoluminescence

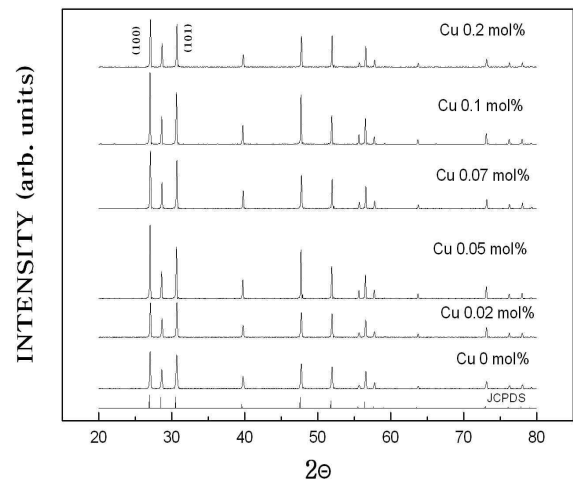


Fig. 2. XRD patterns of  $\text{ZnS:Mn,Cu}$  phosphors for various Cu concentration.

excitation (PLE)은 여기광원으로 Xe 램프를 사용해 발광특성을 조사하였다. 발광스펙트럼은 DARSA PRO-5,000을 이용하여 405 nm와 450 nm를 여기원으로 400 nm~700 nm의 범위에서 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 고상반응법으로 합성한  $\text{ZnS:Mn}$  형광체에서 Cu 농도변화에 따른 XRD 결과이다. 그림에서와 같이  $\text{ZnS:Mn,Cu}$ 는 JCPDS와의 비교에서 (100), (101) 면의 hexagonal 상이 Cu농도 변화에 관계없이 잘 형성되어 있고, 2차상이 형성되어 있지 않음을 확인 하였다.

그림 3은 Cu 농도에 따른  $\text{ZnS:Mn,Cu}$  형광체의 SEM 사진이다. Cu를 첨가하지 않은  $\text{ZnS:Mn}$  형광체는 그림에서와 같이 표면이 매우 매끄럽게 잘 생성되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 Cu의 농도가 증가함에 따라  $\text{ZnS:Mn}$  형광체의 표면이 조금씩 거칠어지고, 입자 크기는 점점 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

그림 4는  $\text{ZnS:Mn}$  형광체에서 Cu의 농도 변화에 따른 200~600 nm 구간에서 측정된 PLE 스펙트럼의 변화를 나타내었다.  $\text{ZnS:Mn,Cu}$  형광체에서 Cu 농도가 증가함에 따라 모체의 흡수와 관련된 350 nm 부근의 피크의 세기는 증가 하였고, 그리고 피크의 폭도 상당히 넓어졌다. 또한 Cu의 농도가 0 mol% 일 때

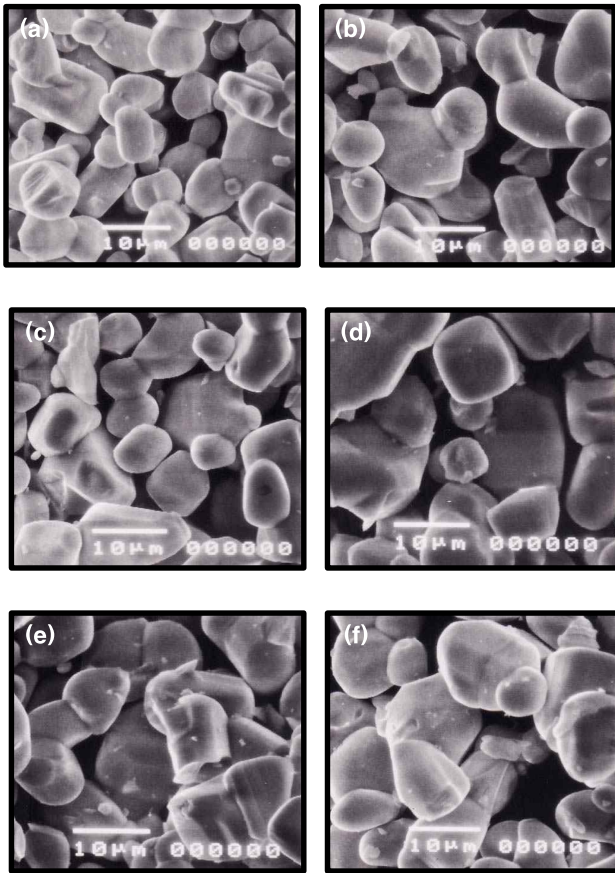


Fig. 3. SEM images of ZnS:Mn,Cu phosphors for various Cu concentration. (a) Cu 0 mol%, (b) Cu 0.02 mol%, (c) Cu 0.05 mol%, (d) Cu 0.07 mol%, (e) Cu 0.1 mol%, (f) Cu 0.2 mol%

350 nm 부근의 PLE 흡수 피크는 Cu가 0.02 mol%로 증가함에 따라 장파장 쪽 360 nm으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 또한  $Mn^{2+}$  에너지 준위와 관련된 400~500 nm 부근의 피크들은 Cu의 농도에 관계없이 모두 비슷한 흡수 영역에서 나타났다. 이 피크들을 자세히 분석하기 위해 확대 하여 본 결과 그림에서와 같이 451, 463, 469, 475, 481 nm에서 피크들이 나타났다. 그림에서 451 nm 부근의 피크는  ${}^4E+{}^4A(G)$ , 463 nm와 469 nm는  ${}^4T_2(G)$ 의 splitting된 피크이다. 또한, 470 nm 이상의 영역에서 보이는 피크는 황색 발광과 관련된  ${}^4T_1(G)$  준위의 splitting된 피크들로 해석된다 [5]. 확대된 그림에서와 같이 ZnS:Mn 형광체에 Cu 0.02 mol% 첨가하였을 경우, 400~500 nm 부근의 흡수 스펙트럼의 세기가 가장 높게 나타났다.

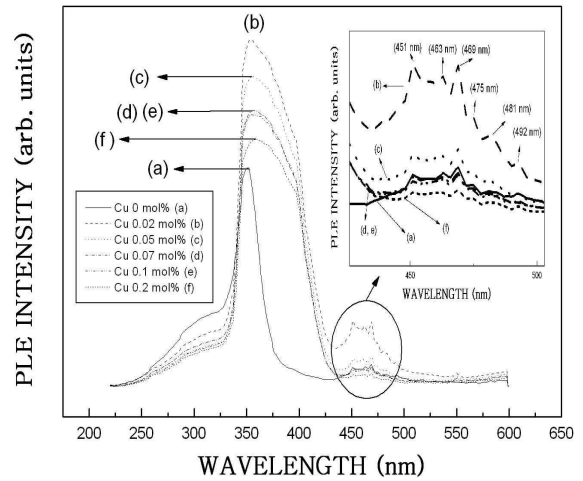


Fig. 4. PLE spectra of ZnS:Mn,Cu phosphors for various Cu concentration.

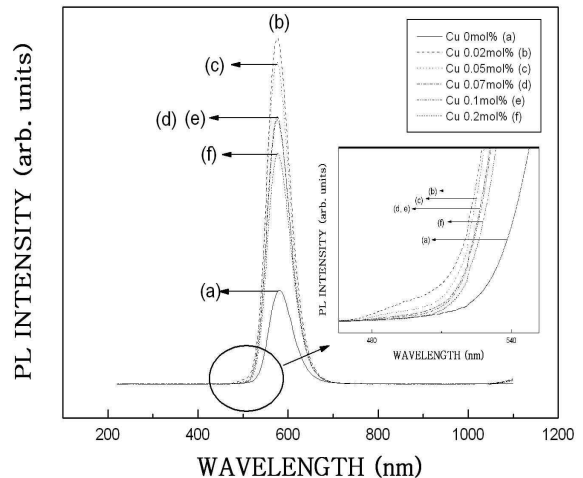


Fig. 5. PL spectra of ZnS:Mn,Cu phosphors for various Cu concentration under the 405 nm excitation.

그림 5는 405 nm를 여기원으로 하여 측정된 Cu 농도 변화에 따른 ZnS:Mn,Cu 형광체의 PL 스펙트럼의 변화를 나타내었다. Cu를 첨가하지 않은 ZnS:Mn 형광체의 경우 580 nm에서 나타나는 황색 발광 스펙트럼은  $Mn^{2+}$  이온의  $3d^5$  여기 준위인  ${}^4T_1(G)$ 에서  $3d^5$  기저 준위인  ${}^6A_1(S)$ 의 전이에 기인한다 [3]. 또한 ZnS:Mn,Cu 형광체에 Cu를 첨가한 PL 피크의 세기는 PLE 흡수 스펙트럼의 세기 변화와 비슷한 양상으로 변화였다. 보고에 따르면 ZnS:Mn,Cu,Cl 형광체의 경우, Cu 농도가 소량 첨가된 경우 Cl과 Cu의 재결합에 의한

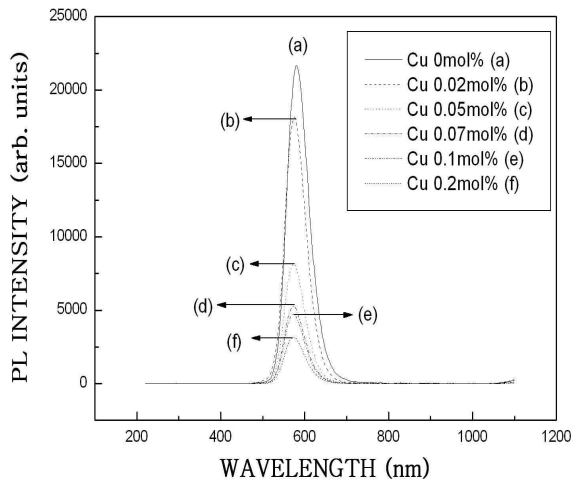


Fig. 6. PL spectra of ZnS:Mn,Cu phosphors for various Cu concentration under the 450 nm excitation.

500 nm 부근에서 피크가 나타난다 [6]. 이 피크는 Cu 농도가 증가하면서  $Mn^{2+}$ 로 에너지 전이에 의해  ${}^4T_1(4G) \rightarrow {}^6A_1(6S)$  전이에 의한 황색 발광이 강해지게 된다 [4]. 확대된 그림에서와 같이 본 결과에서도 Cu를 첨가함에 따라 500 nm 부근에서 녹색 발광이 나타났고, 농도가 증가함에 따라 녹색 발광은 감소하고 황색 발광이 증가하는 것으로 보아  $Mn^{2+}$ 로 에너지 전이에 의해 580 nm의 황색 발광이 증가한 것으로 생각된다. 그리고 Cu가 첨가하지 않은 ZnS:Mn,Cu 형광체의 경우 580 nm 부근에서 발광 피크가 나타났지만, Cu를 첨가한 경우 Cu 농도에 관계없이 발광 피크는 모두 575 nm 부근에서 나타났다. 이것은 앞의 PLE 그림에서 Cu의 농도가 증가함에 따라 모체와 관련된 흡수 스펙트럼의 피크가 변하였고, 그 결과 밴드갭이 변하여 발광 피크가 단파장으로 움직인 것으로 생각된다. 그리고 PL 세기는 Cu의 농도가 0.02 mol%에서 최대를 보였고, 그 이상 첨가한 경우 발광 휘도는 감소하였다. 이것은 ZnS 결정 내에 특정 농도 이상 Cu 이온이 첨가되면, Cu는  $Mn^{2+}$ 로 에너지 전이에 기여하지 못하고 전자산란 중심으로 작용하기 때문에 발광의 세기가 감소되는 것으로 생각된다.

그림 6은 450 nm를 여기원으로 하여 측정된 Cu 농도 변화에 따른 ZnS:Mn,Cu 형광체의 PL 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 450 nm 여기원에서 PL 스펙트럼을 측정된 결과, Cu를 첨가하지 않은 ZnS:Mn 형광체의 경우 405 nm를 여기원으로 하여 측정된 PL 스펙트럼과 동일하게 580 nm에서 발광 피크가 나타났고,

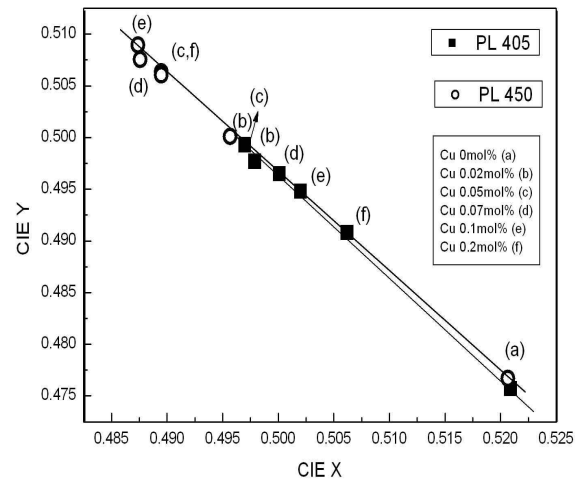


Fig. 7. CIE diagram of ZnS:Mn,Cu phosphors under the 405 nm and 450 nm excitation.

또한 Cu를 첨가할 경우, Cu 농도에 관계없이 발광 피크가 575 nm에서 나타났다. 이것은 앞에서 설명한 것과 마찬가지로 Cu의 농도가 높아 밴드갭이 변하여, 발광 피크가 단파장으로 움직인 것으로 생각된다. 그러나 450 nm 여기 발광세기는 Cu를 첨가한 경우, 405 nm로 여기시킨 형광체의 발광세기와 달리 Cu를 첨가하지 않은 ZnS:Mn,Cu 형광체보다 발광 세기가 감소하였다. 이것은 450 nm로 여기시킬 경우  $Mn^{2+}$ 로 에너지 전이가 일어나지 않아 발광세기가 감소한 것으로 생각된다.

그림 7은 405 nm와 450 nm 여기원으로 하여 측정된 Cu 농도 변화에 따른 ZnS:Mn,Cu 형광체의 CIE 색좌표 변화를 나타내었다. Cu를 첨가하지 않은 ZnS:Mn 형광체의 경우 405 nm와 450 nm 여기원으로 각각 측정된 결과,  $X=0.5209$ ,  $Y=0.4757$ 과  $X=0.5206$ ,  $Y=0.4767$ 로 서로 매우 유사하게 나타났다. 또한, Cu를 첨가한 형광체의 색좌표는 Cu를 첨가하지 않은 형광체와 비교하였을 때, 여기원과 관계없이 X는 감소하고 Y는 증가하였고, 405 nm로 여기한 형광체의 색좌표가 450 nm로 여기한 형광체보다 좀 더 변하였다.

#### 4. 결론

ZnS:Mn,Cu 형광체를 Cu 농도 변화에 따라 고상반응법으로 제조하여 발광특성을 분석하였다. XRD 결과 Cu 농도에 관계없이 (100), (101)면의 hexagonal

구조가 잘 형성되어 있음을 확인 할 수 있었다. 405 nm 여기원으로 PL을 측정한 결과 Cu의 농도가 0.02 mol%일 때, ZnS:Mn,Cu 형광체는 최적의 발광조건을 보였다. 이것은 Cu 농도가 증가함에 따라 500 nm 부근의 Cu와 관련된 녹색 발광 중심이  $Mn^{2+}$ 로 에너지 전이에 의해 580 nm의 황색 발광이 증가한 것으로 생각된다. 또한 Cu농도 변화에 따른 CIE 색좌표 변화를 관찰한 결과, Cu를 첨가하지 않은 ZnS:Mn 형광체의 경우,  $X=0.5209$ ,  $Y=0.4757$ 과  $X=0.5206$ ,  $Y=0.4767$ 로 서로 매우 유사하게 나타났다. 그러나 Cu를 첨가한 형광체의 색좌표는 405 nm로 여기한 형광체의 색좌표가 450 nm로 여기한 형광체보다 좀 더 변하였다.

## REFERENCES

- [1] H.-D. Chung, G.-C. Park, and K.-S. Lee, *J. KIEEME* **10**, 1005 (1997).
- [2] K.-B. Kim, Y.-I. Kim, H.-G. Chun, T.-Y. Cho, and K.-W. Koo, *J. KIEEME* **14**, 48 (2001).
- [3] J.-S. Kim, T.-W. Kim, H.-L. Park, and S.-D. Han, *J. Kor. Soc. Imag. Sci. Technol.* **10**, 8 (2004).
- [4] S.-D. Han, A.-K. Kwon, H.-S. Lee, C.-H. Han, J.-D. Kim, and J.-H. Gwak, *J. Kor. Sensors Soc.* **15**, 323 (2006).
- [5] B.-H. Cho, T.-S. Hwang, K.-S. Sohn, H.-D. Park, and H.-J. Chang, *J. Kor. Cera. Soc.* **35**, 1101 (1998).
- [6] A.-K. Kwon, *Master Thesis*, Yonsei University, Seoul (2005).