

Zn_{2-x}Mn_xSiO₄ 형광체의 망간 K 흡수단 엑스선 흡수 분광 분석

崔龍圭* · 林東成 · 金經憲 · 孫基先† · 朴熙東‡

전자통신연구원 원천기술연구본부

†한국화학연구소 화학소재연구단

(1999. 6. 21 접수)

Mn K-Edge XAS Analyses of Zn_{2-x}Mn_xSiO₄ Phosphors

Yong Gyu Choi*, Dong Sung Lim, Kyong Hon Kim, Kee-Sun Sohn† and Hee Dong Park‡

Telecommunication Basic Research Laboratory, Electronics and Telecommunications Research Institute,
Taejon, 305-350, Korea

†Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-606, Korea

(Received June 21, 1999)

요 약. PDP(plasma display panel)의 녹색 광원으로 유망한 Zn_{2-x}Mn_xSiO₄ 형광체를 1300 °C에서 고상반응법으로 제조한 후 900 °C에서 후속 열처리를 실시하면 녹색 형광의 강도가 현저히 증가한다. 열처리를 통한 형광 강도의 향상과 망간의 산화 상태 및 국부 구조 변화와의 관계를 파악하고자 망간 K 흡수단의 엑스선 흡수 스펙트럼을 분석하였다. 1s → 3d 전이에 해당하는 프리엣지(preeedge) 봉우리와 XANES 스펙트럼을 분석한 결과, 망간은 열처리와 무관하게 +2가의 산화 상태를 유지하였으며 Zn 자리를 치환하는 것으로 밝혀졌다. 또한 EXAFS 스펙트럼의 분석을 통하여, Mn은 MnO₄ 사면체를 형성하고 Mn-O 쌍의 결합 길이와 디바이월러 인자(Debye-Waller factor)는 열처리 후 공히 감소함을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Green-emission intensity of a Zn_{2-x}Mn_xSiO₄ phosphor, which is a potential candidate as a green component in PDP device, significantly increases provided that the compound is additionally heat treated at 900 °C after solid state reaction at 1300 °C. In order to verify origin of such an intensity enhancement after the additional heat treatment in association with the electronic and local structural change at around Mn ions, the Mn K-edge X-ray absorption spectra were recorded. From the analyses of the preeedge peak corresponding to 1s→3d bound state transition and XANES spectrum, it is known that most Mn ions are in +2 oxidation state and substitute Zn ion site regardless of the thermal treatment. In addition, EXAFS analyses revealed that Mn ions formed MnO₄ tetrahedra with the Mn-O bond length shortened by 0.01 Å and with reduced Debye-Waller factor in the thermally treated sample.

서 론

망간을 소량 첨가한 Zn₂SiO₄는 PDP의 녹색 광원으로 유망한 재료이다.¹ 실용화를 위해서는 녹색 형광이 단위 면적당(m²) 350 Cd 이상의 휘도와 1~5 ms에 해당하는 형광 수명을 만족해야 하며 이를 실현하기 위하여 다양한 연구가 진행되고 있다. 녹색 형광은 망간 이온이 특정 결정장내에서 3d⁵ 배열을 이를 때 발생 가능하며 Zn₂SiO₄에서는 산소 사배위 상태로 존재

하는 +2가 망간 이온으로부터 방출된다고 알려져 있다.² Zn₂SiO₄: Mn 시편을 고상반응법으로 제조한 후 후속 열처리하면 녹색 형광의 강도가 현저히 증가한다. 이러한 거동의 이유로써 +4가로 존재하던 망간 이온이 환원되어 +2가로 변화하기 때문이라는 모델이 제기되었다.^{3,4} 그러나 현재까지 후속 열처리가 야기하는 망간의 전자 배열 및 미세 구조의 변화에 대한 자세한 조사 결과가 없다. 한편, Barthou 등은⁵ 각각 극히 낮은 농

도와 높은 농도의 망간을 첨가한 상기 재료를 이용하여 고립된 망간 이온(isolated Mn ion)과 Mn-Mn 쌍(Mn-Mn pair)으로부터 방출되는 형광의 변화를 조사하여 Mn-Mn 쌍이 형성되면 비복사 에너지 전달 속도의 급격한 증가로 인하여 녹색 형광의 강도 및 형광 수명이 작아진다고 보고하였다.

최근, 저자들은 소결 후 실시하는 후속 열처리가 망간의 배위에 미치는 영향을 망간 K 흡수단에서의 프리엣지 봉우리(preedge peak)와 EXAFS 분석을 통하여 조사하였다.⁶ 본 논문에서는 이러한 결과를 개괄적으로 기술하고 새로이 XANES 전산 모사 결과를 포함하였으며 소결 후 행해지는 후속 열처리 공정이 녹색 형광의 방출 강도에 미치는 영향을 미세 구조의 변화와 연관하여 분석하고자 하였다.

실험 방법

시편 제조. Zn_{2-x}Mn_xSiO₄의 조성식에서 실용화에 유리한 형광 강도 및 형광 수명을 나타내는 망간 농도인 x가 0.08(편의상 이하부터 AS8과 HT8로 명명함)과 0.12(HT12)인 시편을 고상반응법으로 제조하였다. 출발 물질로써 각각 99.9% 순도의 ZnO, SiO₂와 MnO를 아세톤에서 고민한 후 전조시켰다. 혼합체는 공기 분위기에서 1300 °C에서 2시간 소결하였으며 상온까지 로냉하였다. HT8과 HT12 시편은 2% 수소와 98% 질소의 혼합 기체 분위기로 900 °C에서 2시간 후속 열처리를 실시하였다. X선 회절을 이용하여 모든 시편이 규산아연광(willemite) 구조를 형성하였음을 확인하였다.

형광 방출 스펙트럼 측정. 제논 섭광등이 여기 광원으로 장착된 Perkin-Elmer LS50 분광기를 사용하여 형광 방출 스펙트럼 및 여기 스펙트럼을 측정하였으며 여기 펄스의 반기폭은 ~10 μs였다. 한편, 감쇠 곡선(decay curve)은 여기 후 0~10 ms 사이의 각 지연 시간(delay time)에서 20 μs 사이의 형광 세기로써 측정하였으며 신호 대 잡음비를 높이기 위하여 상기 측정을 수회 반복하였다. 형광 수명은 여기 직후의 형광의 강도가 10%로 감소하는 폐 소요되는 시간으로 결정하였다.

엑스선 흡수 스펙트럼 측정. 망간 K 흡수단의 엑스선 흡수 스펙트럼은 포항가속기연구소의 EXAFS 전용빔라인(BL3C1)에서 측정하였다. 실리콘 (111)면을 이

용한 이중 결정 회절 분광기(double crystal diffraction monochromator)를 이용하여 방사광을 단색화하였으며 망간 K 흡수단 근처에서의 분해능($\Delta E/E$)은 약 10⁻⁴였다. 이 때, 고차 조화파는 회절 분광기를 약 15% 이조(detuning)하여 제거하였다. 각 측정시 망간 금속 박막을 이용하여 에너지를 보정하였으며 프리엣지와 XANES 영역에서는 0.1 eV 간격으로, EXAFS 영역에서는 0.01 Å⁻¹ 간격으로 데이터를 취득하였다. 분말 상태의 시편을 적층하여 흡수단에서의 흡수 세기가 약 0.5~0.8이 되도록 하였으며 모든 측정은 상온에서 투과 모드로 실시하였다.

엑스선 흡수 스펙트럼 분석. XANES 스펙트럼은 흡수단 에너지에서의 흡수 세기를 이용하여 규격화하였으며⁷ 이를 아크 탄젠트(arc tangent) 함수로 근사한 후 XANES 스펙트럼에서 빼서 프리엣지 봉우리를 분리하였다.⁸ 이론적인 XANES 스펙트럼은 FEFF6 code를⁹ 이용하여 계산하였다. EXAFS 분석은 FEFFIT 프로그램으로^{10,11} MnO와 MnO₂ 결정을 표준 시편으로 사용하여 이루어졌다.

결 과

형광 방출 거동. Mn²⁺ 이온의 3d⁵ 전자 궤도내 ⁴T₁(⁴G)→⁶A₁(⁶S) 전이로 인한 녹색 형광의 방출 강도는 900 °C에서 2시간 동안의 후속 열처리 후 증가하였다(Fig. 1). 또한 액체 질소 온도에서 측정한 형광

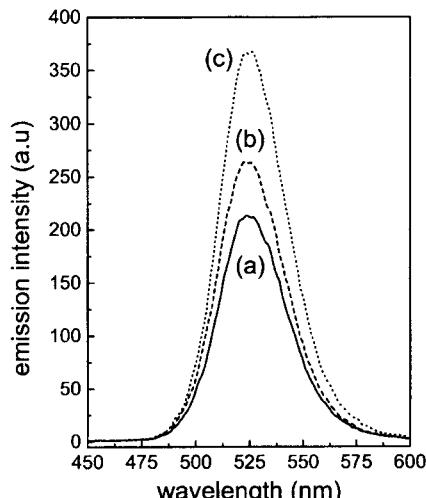


Fig. 1. Green-emission spectra measured at room temperature of (a) AS8, (b) HT8, and (c) HT12.

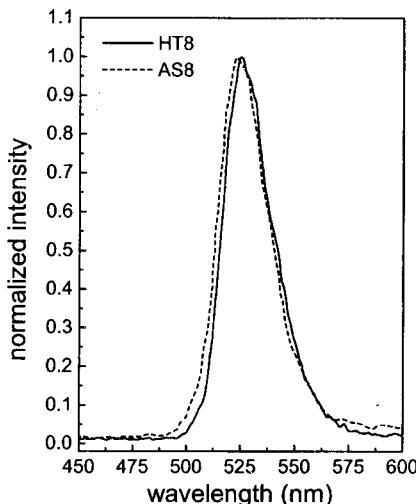


Fig. 2. Normalized emission intensity of the green-emission measured at the liquid nitrogen temperature, showing the spectral red shift in the heat treated sample.

방출 스펙트럼에서 HT8 시편의 형광의 최대 파장이 AS8 시편보다 약 3 nm 장파장 쪽에 위치하였다(Fig. 2). 형광 방출 스펙트럼의 반높이너비는 AS8 시편 및 HT8 시편 공히 측정 오차 범위내에서 거의 같은 값 (~28 nm)을 나타냈다. 또한 AS8 및 AS12의 형광 수명은 각각 ~7 ms와 ~5 ms를 나타냈으며 이는 농도 소광(concentration quenching) 효과에 기인한다. 한편, 후속 열처리 후 형광 수명은 공히 ~0.5 ms 증가하는 것으로 보아 열처리를 거치면 비복사 전이율이 감소함을 알 수 있다. 시간에 대한 형광 감쇠 곡선은 비지수적인 거동을 나타냈다. 형광 감쇠 거동은 복사 전이외에 고립된 망간 이온간의 에너지 이동 유기에너지 전달(energy migration-induced energy transfer) 및 이온-이온 쌍의 비복사 에너지 전달 등의 영향을 받으며 이로 인하여 비지수적 거동을 나타내는 것으로 생각된다.¹²

프리엣지 봉우리 분석. 다양한 산화수와 산소 배위수를 갖는 표준 망간 산화물과 본 연구에서 제조한 시편들의 망간 K 흡수단 XANES 스펙트럼을 나타내었다(Fig. 3). 표준 시편들의 스펙트럼 모양 및 흡수단 에너지 등을 참고 문헌과¹³ 비교하여 조사한 결과, 본 실험에서 설정한 흡수 스펙트럼의 측정 조건이 망간 K 흡수단에서의 망간 주위의 미세 구조를 반영할 수 있는 정확도를 만족하는 것으로 판단되었다. XANES 스펙트럼으로부터 관찰할 수 있는 전자 전이는 화이트

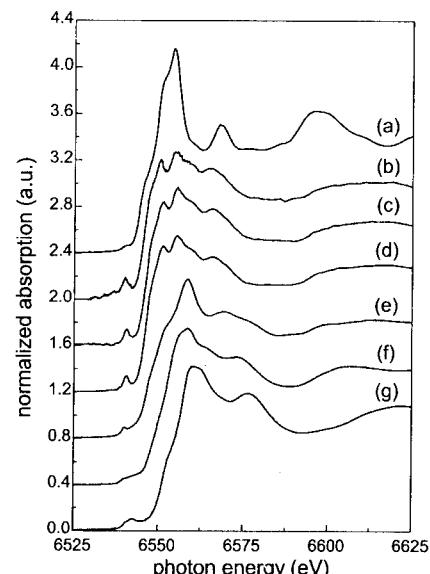


Fig. 3. Mn K-edge XANES spectra of (a) MnO, (b) AS8, (c) HT8, (d) HT12, (e) Mn₃O₄, (f) Mn₂O₃, and (g) MnO₂.

라인(white line)에 해당하는 $1s \rightarrow 4p$ 전이와 프리엣지 봉우리에 해당하는 $1s \rightarrow 3d$ 전이가 있다. 전기쌍극자 전이의 선택률에 의하여 $3d$ 궤도로의 전이는 금지되어 있으나 실제는 리간드의 영향으로 p 궤도와 3d 궤도의 혼성 궤도로의 전이가 발생할 수 있으며¹³ 이 경우, 중심 원자의 전자 배열에 영향을 미치는 최근접 배위 원자의 대칭성에 의하여 그 전이의 세기가 변화한다. $1s \rightarrow 3d$ 프리엣지 흡수는 또한 전기 쌍극자-사중극자 전이에 의해서 역시 발생할 수 있으나¹⁴ 일반적으로 쌍극자-사중극자 전이는 쌍극자-쌍극자 전이에 비하여 세기가 매우 약하다. 한편, 화이트라인이 전자 전이뿐만 아니라 원자들의 중·장거리 배열에 영향을 받는 반면 프리엣지 봉우리의 위치와 모양은 산화 상태 및 근거리 배열 상태에 영향을 크게 받는다.⁷ 흡수 스펙트럼의 1차 미분곡선에서 최대값으로 정해진 망간 K 흡수단 에너지(E_0)와 프리엣지 스펙트럼으로부터(Fig. 4) 정해진 프리엣지 봉우리의 에너지(E_p)와 반높이너비(full width at half maximum, W_p)을 Table 1에 나타내었다. 망간의 산화수가 커지면서 E_0 와 E_p 는 높은 에너지쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이는 산화수가 클수록 원자핵의 유효전하가 커지기 때문에 나타나는 결과이다. 망간 K 흡수단의 에너지(E_0)는 망간의 산화수를 정확히 반영하지 못하는 반면 프리엣지 봉우리는 망간의 산화수 및 산소 배위수에 민감하다.¹⁵ 망

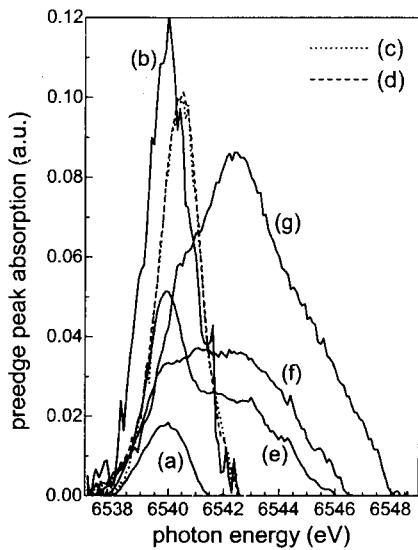


Fig. 4. Preedge peaks corresponding to $1s \rightarrow 3d$ bound state transition of (a) MnO, (b) AS8, (c) HT8, (d) HT12, (e) Mn_3O_4 , (f) Mn_2O_3 , and (g) MnO_2 .

간의 산화수가 2에서 4로 변하면서 E_p 역시 1 eV 이상의 차이를 보이며 커지는 것을 알 수 있으며 시편들의 E_p 는 측정 오차 범위안에서 MnO 결정과 일치한다(Table 1). 즉, 시편내 망간은 열처리와 무관하게 Mn^{2+} 로 존재함을 알 수 있다. 한편, 프리엣지 봉우리의 강도는 AS8과 HT8에서 각각 MnO보다 약 6배와 5배 크다(Fig. 4). 이러한 거동은 결정장이 야기하는 p-d 혼합 효과가 결정장의 대칭성에 의존하며 결국 이로써 발생되는 흡수 전이의 강도는 망간 이온 자리의 대칭에 좌우되는 것으로 설명할 수 있다. 즉, 일반적으로 대칭성이 큰 육배위보다 대칭성이 약한 사배위에서 프리엣지 봉우리의 강도가 4~7배 크게된다.¹⁶ 따라서

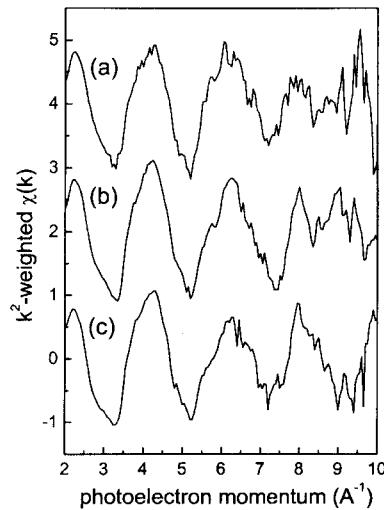


Fig. 5. Mn K-edge EXAFS spectra of (a) AS8, (b) HT8, and (c) HT12.

산소 육배위를 형성하는 MnO와는 달리 Zn_2SiO_4 에서 망간은 사배위로 존재한다고 볼 수 있다. 또한 열처리를 거치면 이 프리엣지 봉우리의 강도와 반높이너비가 작아지며 이는 망간의 산소 사면체의 왜곡이 열처리 후 감소함을 의미한다.

EXAFS 분석. 실험적으로 얻은 Mn K 흡수단의 EXAFS 스펙트럼은 약 9 Å⁻¹까지 균일한 진동을 나타내므로 이는 상온에서 측정한 데이터가 최근접 배위만의 정보를 담고 있음을 의미한다(Fig. 5). 즉, 퓨리에 변환한 스펙트럼에서 오직 Mn-O 관련 피크만이 나타났으며(Fig. 6) Mn-Mn 결합에 대한 정보는 EXAFS로부터 알 수 없었다. 이러한 이유로써 1) 시편에 존재하는 망간의 양이 작고, 2) 망간의 국부 구

Table 1. Measured spectroscopic and structural data of various Mn-containing reference oxide compounds and Mn-doped Zn_2SiO_4 phosphor samples*

Material	E_0 (eV)	E_p (eV)	W_p (eV)	Oxygen coordination number	Oxidation state
AS8	6546.7	6540.0	1.9	4	2
HT8	6546.7	6540.5	1.7	4	2
HT12	6546.7	6540.5	1.7	4	2
MnO	6543.9	6540.0	1.9	6	2
Mn_3O_4	6546.8			4, 6	2, 3
Mn_2O_3	6549.7	6541.1	5.7	6	3
MnO_2	6551.3	6542.4	5.1	6	4

*Main-edge energy (E_0), preedge-peak energy (E_p), full width at half maximum (W_p) of the preedge peak, oxygen coordination number in the nearest neighbor shell of Mn, and oxidation state of Mn in each host.

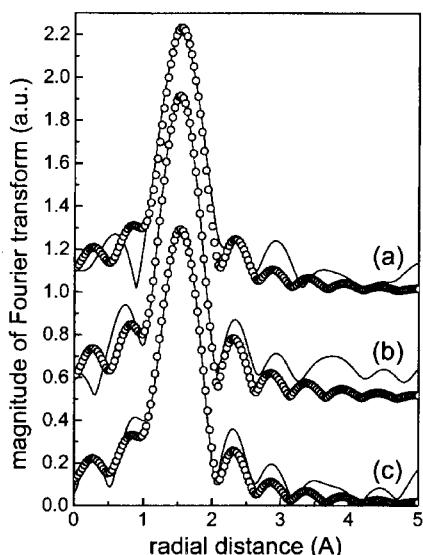


Fig. 6. Magnitudes of Fourier transform of (a) AS8, (b) HT8, (c) HT12. Note that phase shift is not corrected. Solid lines and circles represent the experimental and theoretical data, respectively.

조의 심한 왜곡과 더불어 3) 두 번째 껍질에 존재하는 Mn과 Si로부터 각각 발생하는 신호간의 간섭 등을 생각할 수 있다. 일반적으로 EXAFS 신호를 발생시키는 중심 원자를 소량 포함하는 재료 또는 함량은 크나 결정성(crystallinity)이 낮은 재료의 EXAFS 신호는 주로 첫 번째 껍질의 정보만을 나타내게 된다. 한편, Fig. 7에 Zn K 흡수단에서 측정한 EXAFS 스펙트럼과 이를 푸리에 변환한 스펙트럼을 나타내었다. 이 경우 EXAFS 스펙트럼의 신호대 잡음비가 큰 광전자모멘텀에서도 망간 K 흡수단의 스펙트럼보다 우수함을 알 수 있다. 또한 푸리에 변환 스펙트럼에서 두 번째 이상의 껍질들을 관찰할 수 있다. Table 2에 EXAFS 스펙트럼의 분석 결과로써 Mn-O 결합길이, 산소 배위수 및 디바이얼러 인자를 나타내었다. 산소 배위수는 3.85~3.97을 나타냈으며 이는 망간이 MnO_4^- 를 형성함

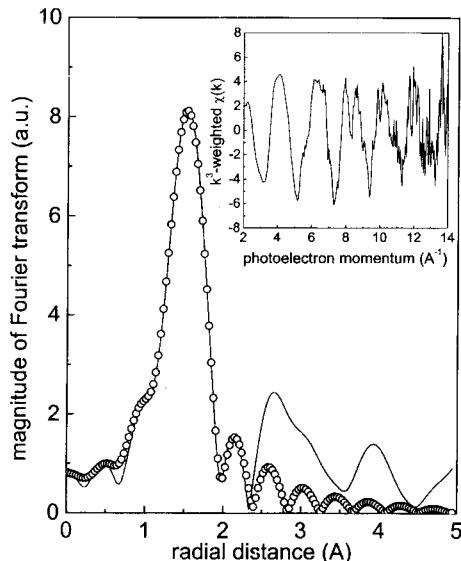


Fig. 7. Fourier transformed Zn K-edge EXAFS spectra of a Mn-doped Zn_2SiO_4 sample. Solid line and circles denote the experimental and theoretical data, respectively. Note that only the nearest neighbor shell was fitted and as a result higher than second nearest neighboring shells are more clearly distinguished in the experimental data. Also shown in inset is experimental K-space EXAFS spectrum of the same sample.

을 의미한다. 또한 Mn-O 결합길이는 열처리를 하지 않은 AS8 시편(2.046 Å)이 후속 열처리를 거친 HT8 시편(2.031 Å)과 HT12 시편(2.033 Å)보다 약 0.01 Å 가량 길었다. 망간이 +2 산화 상태로 최근접 배위에 네 개의 산소와 결합할 때의 Mn-O 결합길이는 bond-valence 이론으로 예측할 수 있다.^{6,17} 여기서는 결합길이(R_{ij})와 valence(v_{ij})를 계산하기 위하여 일반적으로 채용되는 다음과 같은 실험식을 사용하였다.

$$v_{ij} = \exp\left(\frac{B_{ij} - R_{ij}}{b}\right)$$

위 식에서 B_{ij} 는 bond-valence 인자이며 b 는 모든 결합에 공통적으로 사용되는 상수(0.37 Å)이다. 보편적으로

Table 2. Single-shell fitting results on the nearest-neighbor peak of Mn K-edge EXAFS of the $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ samples. Numbers in the parenthesis are the estimated uncertainties

Sample	Mn-O distance (Å)	Coordination number	Debye-Waller factor (10^{-4}Å^2)	R-factor*
AS8	2.046(0.010)	3.85(0.51)	47(25)	0.02
HT8	2.031(0.006)	3.93(0.32)	30(11)	0.005
HT12	2.033(0.006)	3.97(0.33)	26(13)	0.007

*Calculated from the normalized difference between the experimental and theoretical values.

로 위 실험식은 valence를 계산할 때, 총 산화수의 10%를 허용 오차로 인정하며 따라서 본 연구에 사용된 망간의 경우, Mn-O 결합길이는 망간의 산화수가 2 ± 0.2 valence unit(VU)를 만족하는 범위에 있어야만 한다. 계산 결과, Mn-O 결합길이는 MnO₄ 사면체를 형성할 때, 2.01~2.08 Å 사이에 있어야 한다. 따라서 본 연구에서 밝혀진 Mn-O 결합길이인 2.03~2.04 Å은 상기 범위에 들어감을 알 수 있다.

본 연구에서는 디바이월러 인자를 계산할 때, Mn-O 결합길이가 가우시안 분포를 이룬다고 가정하였다. 이러한 가정은 중심 원자로부터 방출된 광전자가 한 껌질에 있는 이웃한 원자들로부터 단순 일회 산란되어 EXAFS를 나타낸다는 일반적인 이론식으로부터 설정된 것이다. 결합길이의 분포가 정규 가우시안 분포로부터 다소 벗어나 있다거나 심하게 벗어나 있다면 각각 higher order cumulant를 도입하거나 특정 분포를 가정한 분포 함수를 개입시켜야 한다. 이 경우, 일반적으로 한정된 데이터로부터 추출해 낼 수 있는 유효한 구조적 인자의 수가 제한된 반면, 분석에 사용되는 미지 인자의 수가 많아지기 때문에 신뢰할 수 있는 분석이 어렵게 된다. 한편, Mn-O 결합과 연관된 디바이월러 인자는 열처리 후 감소하였다. 망간의 산소 배위 수가 열처리와 무관하게 일정하고 Mn-O 결합길이만이 다소 바뀌게 되므로 Mn-O 결합의 열 팽창 거동을 설명할 수 있는 디바이온도(Debye temperature)가 크게 다르지 않을 것이다. 이는 상온에서 측정된 디바이월러 인자의 열적 무질서(thermal disorder) 부분이 크게 다르지 않을 것임을 의미하고 따라서 열처리를 거친 후 나타나는 디바이월러 인자의 감소는 구조적 무질서(static disorder)의 감소에 기인한다고 볼 수 있다. EXAFS로부터 결정된 디바이월러 인자가 절대치로써 신뢰할 수는 없으나 상대적 변화는 신뢰할 수 있으므로 결국 이는 열처리를 거치면서 망간 사면체의 왜곡이 작아짐을 의미하며 이는 프리엣지 봉우리의 분석 결과와도 일치한다. 그러나 왜곡의 정확한 형태는 EXAFS 분석으로는 알아내기 어렵고 단지 평균 결합길이에서의 mean-square relative-displacement(MSRD)의 변화만을 알 수 있다. MnO₄ 사면체의 왜곡은 망간이 Zn 자리(Zn-O 결합길이가 평균 1.96 Å임)를 치환하면서 Jahn-Teller 왜곡을 일으키기 때문에 발생하는 것으로 생각된다.

XANES 분석. Zn₂SiO₄ 결정에서 Zn과 Si는 각각

4개의 산소와 배위하고 있다. 첨가된 망간이 차지하는 자리를 알기 위하여 XANES 전산 모사를 실시하였다. FEFF6 code를 이용한 XANES 스펙트럼 계산의 정확성을 검토하기 위하여 실험적으로 측정한 Zn K 흡수단의 XANES 스펙트럼과 비교하였다(Fig. 7). 이 때, 디바이월러 인자는 Zn K 흡수단에서 얻은 Zn₂SiO₄ 결정의 EXAFS 스펙트럼의 Zn-O와 Zn-Si 및 Zn-Zn 결합과 관련된 값을 사용하였으며 기타 결합에서는 0으로 설정하였다. 계산에는 5 Å보다 작은 거리에 위치하는 원자들을 모두 포함하였으며 다중 산란의 횟수는 5회 미만으로 제한하였다. 그 결과, FEFF6 code는 Zn K 흡수단에서 Zn₂SiO₄ 결정의 XANES 스펙트럼을 비교적 정확히 계산함을 알 수 있었다. Mn²⁺ 이온의 반지름(0.66 Å)은 Zn²⁺ 이온의 반지름(0.60 Å)과 유사하여 EXAFS 분석을 통하여 밝혀진 Mn-O 결합길이는 Si-O 결합길이(1.63 Å)보다 Zn-O 결합길이(평균 1.96 Å)에 가까우므로 Mn이 Zn 자리를 치환하여 Zn₂SiO₄의 단위 격자 구조를 유지하는 것으로 가정하여 전산 모사를 실시하였다. FEFF6 code로부터 계산되는 페르미 준위의 오차를 보정하고 측정 오차로 인한 Mn K 흡수단의 넓어짐을 보상하기 위하여 에너지 이동의 실수부(real energy shift)와 에너지 이동의 허수부(imaginary energy shift)를 각각 -3 eV와 1

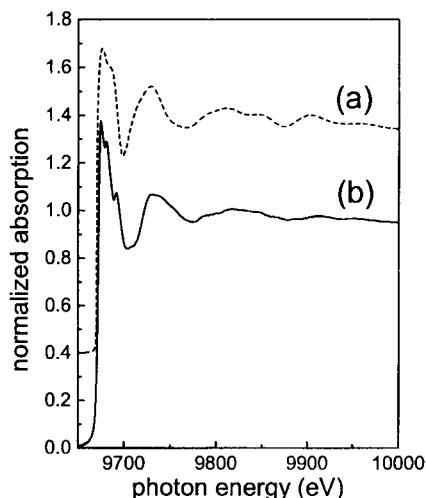


Fig. 8. Zn K-edge XANES spectra of Zn₂SiO₄ crystal, which are (a) calculated using the FEFF6 code and (b) experimentally measured. Split of white line in the measured spectrum is originated from the bound state transition of which intensity and energy are associated with the site symmetry at around Zn ion.

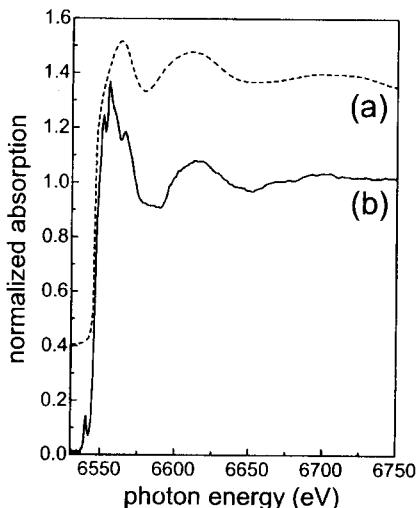


Fig. 9. (a) Calculated Mn K-edge XANES spectra of the sample HT12 and (b) measured one. A preedge peak and three minor peaks in the white line of the experimentally measured spectrum are related to the excitation of the core electron to upper electronic states, which are not involved in the *ab initio* calculation using FEFF6 code. Unfortunately, the simulation could not clearly distinguish the difference in Mn-Mn pair and Mn-Zn pair at the next-nearest shell.

eV로 설정하였다. 생성된 XANES 스펙트럼은 MnO_4 사면체만을 이용하여 계산했을 때 흡수단 에너지와 전반적인 XANES 영역의 모양이 일치하였다(Fig. 8). 일반적으로 XANES 스펙트럼에는 중심 원자에서 발생하는 전자 전이간 공명 흡수와 이웃 원자들의 배열로 인하여 광전자가 일으키는 다중 산란의 영향이 동시에 반영된다. 실험으로 얻은 스펙트럼은 화이트라인 근처에서 흡수도가 크며 작은 피크로 분리되는데 이는 원자 배열에 기인하는 것이 아니며 망간의 1s 준위에서 4p 준위로의 뮤인상태 전이 때문이며 이 흡수 전이가 망간 사면체의 대칭성에 영향을 받기 때문이다. 실제로, 비대칭적인 금속-리간드 결합으로 인하여 반결합(antibonding) 궤도함수의 축퇴가 깨어지면서 화이트라인이 갈라지게 되는 것이다.¹⁸ 이는 다시 한번 첨가된 망간이 Zn_2SiO_4 결정에서 왜곡된 산소 사면체를 형성함을 확인하는 것이다. 한편, XANES 스펙트럼의 계산에서 원자의 개수를 네 번째 껍질까지 확장하여도 미세한 굴곡이 첨가되었을 뿐 기본적인 XANES 스펙트럼의 모양은 MnO_4 단위 구조로 계산했을 때와 크게 다르지 않았다. 즉, 두 번째 껍질에 Mn-Zn 쌍외에 Mn-Mn 쌍이 존재하는 경우를 가정한 계산에서도 큰

차이를 확인할 수 없었다. 이는 일반적으로 첫 번째 껍질로부터 발생하는 다중산란의 진폭이 두 번째 이상의 껍질에서 발생하는 다중산란의 진폭보다 매우 크기 때문이라고 생각된다.

고찰

소결 공정 후의 후속 열처리로써 녹색 형광의 강도가 증가하는 이유에 대한 현재까지의 설명으로 +2보다 큰 산화 상태로 존재하던 망간 이온이 환원되어 Mn^{2+} 로 되기 때문이라는 모델이^{3,4} 있었으나 본 실험에서 후속 열처리와 무관하게 대부분의 망간은 Mn^{2+} 로 존재함이 확인되었다. 또한 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 전이의 영포는 선(zero-phonon line)은 스핀 금지 전이(spin-forbidden transition)이며 실제 관찰 가능한 전이는 스핀-궤도 상호 작용에 의하여 발생하기 때문에 그 형광 강도가 작다. 반면, 일반적으로 전이금속 이온은 Huang-Rhys 인자가 크며 진동 전자 전이(vibronic transition)가 발생하므로 포는 사이드밴드(phonon sideband) 스펙트럼은 넓고 최대값은 영포논 선보다 긴 파장에 위치한다.¹⁹ 한편, 상온에서 측정된 형광 방출 스펙트럼의 최대 에너지는 금속 이온-리간드의 결합 길이와 밀접한 연관이 있다. Macro de Lucas 등에²⁰ 의하면 저온 및 상온에서 측정된 형광 방출 스펙트럼의 최대 에너지가 금속 이온-리간드 결합 길이와 직선적으로 비례한다. 따라서 Mn-O 결합 길이가 후속 열처리를 거친 후 약 0.01 Å 감소하면 이는 형광 방출 스펙트럼에 영향을 미칠 것으로 기대된다. Fig. 2에 도시한 77 K에서의 형광 방출 스펙트럼에서 이와 같은 효과를 확인할 수 있다. HT8 시편으로부터 측정한 녹색 형광의 최대 파장이 AS8 시편보다 약 3 nm 긴 파장에 위치하였으며, 이는 결정장의 세기를 결정하는 인자인 Dq 값이 금속-리간드 거리(R)에 대하여 R^{-n} 에 비례하기 때문이다.

액체 질소 온도에서 측정한 AS8 및 HT8 시편의 형광 방출 스펙트럼의 반높이 너비가 변화하지 않는다는 사실로부터 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ 준위와 기지 진동과의 Huang-Rhys 인자와 포는 사이드밴드에 실질적인 영향을 미치는 기지의 유효 포는 진동 에너지(effective phonon vibration energy)가 열처리와 무관하게 크게 변화하지 않음을 알 수 있다. 따라서 이는 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ 준위로부터 비복사 전이를 야기하는 다중포는 완화(multiphonon

relaxation) 속도 역시 후속 열처리 전후하여 거의 같다는 것을 의미한다. 결국, 열처리 후 발생하는 형광 강도 및 형광 수명의 향상은 이온-이온(또는 불순물)간 에너지 전달 속도가 작아지기 때문에 발생하는 것으로 생각할 수 있다.

본 연구의 EXAFS 스펙트럼 분석 결과 및 저온에서의 형광 방출 스펙트럼 측정 결과로 미루어 열처리 후 Mn-O 결합길이와 MnO₄ 사면체의 왜곡이 다소 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들은 항후 열처리 후 발생하는 망간 첨가 Zn₂SiO₄ 형광체의 녹색 형광의 강도 및 수명 증가의 원인을 규명하는데 기여할 수 있을 것으로 판단된다. 한편, 최근의 실험 결과에 의하면²¹ 후속 열처리 시 100% 질소 분위기나 공기 분위기에서도 형광 증대 효과가 있는 것으로 밝혀졌다.

결 론

망간 첨가 Zn₂SiO₄ 형광체를 제조하여 녹색 형광의 방출 특성과 망간의 국부 구조와의 관계를 조사하였다. 소결 공정을 마치고 후속 열처리를 실시한 결과 녹색 형광의 강도와 형광 수명이 증가하였다. XANES 스펙트럼 분석으로부터 후속 열처리와 무관하게 망간은 Mn²⁺으로 존재함을 알 수 있었다. 또한 EXAFS 스펙트럼 및 저온 형광 방출 스펙트럼의 분석 결과, Mn-O 결합 길이는 열처리 후 다소 감소하고 망간 이온이 형성하는 MnO₄ 사면체의 왜곡 또한 감소하는 것으로 나타났다.

포항 방사광 가속기에서의 실험은 일부분 POSCO와 MOST의 지원을 받았으며 엑스선 흡수 스펙트럼 측정에 도움을 주신 이 재민 박사에게 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Morell, A.; El Khiati, N. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 2019.
- Palumbo, D. T.; Brown, Jr., J. *J. J. Electrochem. Soc.*

1970, *117*, 1184.

- Morell, A.; Goumard, N. *United States Patent*, 5645761, July 8, 1997.
- Chenot, C. F.; Minnier, H. B. *United States Patent*, 5188763, Feb. 23, 1993.
- Barthou, C.; Benoit, J.; Benalloul, P.; Morell, A. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 524.
- Choi, Y. G.; Kim, K. H.; Sohn, K. -S.; Park, H. D.; Lee, J. M. *J. Mat. Sci. Lett.* **1999**, *18*, 621.
- Choi, Y. G.; Kim, K. H.; Chernov, V. A.; Heo, J. *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *246*, 128.
- Choi, Y. G.; Heo, J.; Chernov, V. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *221*, 199.
- Rehr, J. J.; Mustre de Leon, J.; Zabinsky, S. I.; Albers, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5135.
- Stern, E. A.; Newville, M.; Ravel, B.; Yacoby, Y.; Haskel, D. *Physica B* **1995**, *208*, 117.
- Choi, Y. G.; Chernov, V. A.; Heo, J. *Proceedings of 11th International Symposium on Non-Oxide Glasses and New Optical Glasses*, Sep. 6, University of Sheffield, UK, **1998**, 317.
- Choi, Y. G.; Heo, J. *Phys. Chem. Glasses* **1998**, *39*, 311.
- Manceau, A.; Gorshkov, A. I.; Drits, V. A. *Amer. Mineralogist* **1992**, *77*, 1133.
- Westre, T. E.; Kennepohl, P.; DeWitt, J. G.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6297.
- Belli, M.; Scafati, A.; Bianconi, A.; Mobilio, S.; Palladino, L.; Reale, A.; Burattini, E. *Solid State Comm.* **1980**, *35*, 355.
- Lytle, F. W.; Greigor, R. B.; Panson, A. *J. Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 1550.
- Brown, I. D.; Altermatt, D. *Acta Cryst. B* **1985**, *41*, 244.
- Apte, M. Y.; Mande, C. *J. Phys. Chem. Solids* **1980**, *41*, 307.
- Imbusch, G. E.; Kopelmann, R. In *Laser Spectroscopy of Solids*; Yen, W. M.; Selzer, P. M., Ed.; Springer-Verlag, 1986; pp. 1-36.
- Marco de Lucas, M. C.; Rodriguez, F.; Moreno, M. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 2760.
- Sohn, K. -S.; Cho, B.; Park, H. D.; Choi, Y. G.; Kim, K. H. *J. Euro. Ceram. Soc.* in press.