Effect of Mn concentration on the photoluminescence properties of Zn_2SiO_4 : Mn green phosphors

Zn_2SiO_4 : Mn 緑色蛍光体の発光特性に及ぼすMn濃度の影響

Ho-Jung Chang and Tae-Hwan Cho

*Department of Electronics Engineering, Dankook University,
29 Anseodong, Chunan, Chungnam, 330-714 Korea*

TEL:82-417-550-3569 FAX:82-417-554-4769

(Received 30, April 1997 Accepted 20, December 1997)

A good quality of Zn_2SiO_4 :Mn phosphors were prepared by the solid state reaction method using MnCO_3 as activators. The luminance properties, color purity and crystalline qualities were investigated as a function of the heating temperature and activator concentrations. In the Mn doping range from 0.005 to 0.15(g-atom/mol) in Zn_2SiO_4 :Mn, the phosphors doped with Mn concentration of 0.08(g-atom/mol) showed the highest intensity of emission spectra and good color purity at the heating temperature of 1300°C for 4hrs under N_2 atmosphere. The CIE chromaticity diagram showed that the more saturated color could be obtained for the phosphors with the Mn concentration of 0.08(g-atom/mol). As the Mn content increased, the maximum of emission spectra shifted slightly toward longer wavelength. From the SEM micrograph, it was found that the phosphors were composed of a great number of small grains about 3~8 μm . The XRD analysis showed the typical rhombohedral crystal structure.

Key words : Green phosphor, Photoluminescence, Zinc Silicate phosphor

I. INTRODUCTION

最近、緑色蛍光体としての Zn_2SiO_4 :Mn, $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$:Mn, $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$:Geなどについての光学的特性及び物理的性質が研究されている。^{1~4}これは緑色蛍光体の中で Zn_2SiO_4 :Mnが高い色純度と優れた輝度特性を示すことが知られており、Mnの添加量により放射スペクトルの波長、色純度、残光(decay time)などが影響を受ける事が報告されている。⁵

しかし、今まで母体に添加される活性剤の濃度及び蛍光体の焼成条件による Zn_2SiO_4 :Mn緑色蛍光体の特性変化の研究に対する報告は少ない。ここでは MnCO_3 を活性剤で用い、 Zn_2SiO_4 :Mn緑色蛍光体を固相反応法で製造するための最適条件を調査し、活性剤の添加量及び焼成条件(温度)による発光スペクトル特性変化及び結晶性に関する研究を行った。

II. EXPERIMENTAL

Zn_2SiO_4 :Mn蛍光体粉末を固相反応法で製造するために用いた試薬は、母体の物質として ZnO , SiO_2 , 活性剤として MnCO_3 粉末を用いた。まず ZnO と SiO_2 をミキサーミルで約4時間充分に混合した後、 MnCO_3 を添加し、充分に粉碎混合し蛍光体の原料粉末を準備した。その後アルミナルツボに充填し、電気炉

中で1000°C、1100°C、1200°C、1300°Cの温度で窒素ガス雰囲気中で4時間焼成した。このようにして得られた焼成物を粉碎、洗浄し、蛍光体を得た。

得られた焼成物のMn添加量は0.005~0.15 (g-原子量/モル)の範囲である。合成された緑色蛍光体についてX線回折(X-ray diffraction)により結晶構造を確認し、表面形状及び粉末粒子の大きさはSEM(Scanning Electron Microscopy)により分析し、Optical Spectra Multichannel Analyzer(SAMSUNG Electronics Co., Ltd. のOSMA-1000)を用いて254nm励起による蛍光体の発光強度と色純度特性について調査した。

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure1は MnCO_3 (Mn添加量: 0.08(g-原子量/mol))を活性剤で用い、1000°C、1100°C、1200°C、1300°Cの温度で4時間窒素ガス雰囲気中で焼成した Zn_2SiO_4 :Mn緑色蛍光体の発光スペクトル特性曲線を示したものである。焼成の温度が1000°Cから1300°Cに増加することによって発光スペクトル強度は0.07から0.28に約4倍の増加を示した。FWHM (full width at half maximum)値は72.8nmから48.6nmに減少した。

FIG.1. The emission spectra of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ phosphors fired at 1000°C, 1100°C, 1200°C and 1300°C. MnCO_3 (Mn concentration : 0.08(g-atom/mole)) is doped as activators.

この結果より焼成温度が1300°Cに増加することにより蛍光体の輝度及び結晶性が大きく改善されたことが分かる。1000°Cで焼成した蛍光体の場合、発光スペクトル強度が小さく、幅が広い発光特性を示した。

Figure2はMn添加量による蛍光体の発光スペクトル強度を示す。Mn添加量の増加とともに発光スペクトル強度が増加しMn添加量が0.08(g-原子量/モル)のとき最大発光輝度を示した。この結果は発光センタとしてより多くの Mn^{2+} イオンが励起された結果であると考えられる。

一方、Mn添加量が0.15(g-原子量/モル)の場合、発光スペクトル強度はかえって減少する結果を示した。このようにMn添加量(0.15(g-原子量/モル))が過剰な場合蛍光体内での発光スペクトル強度が低下する事は、いわゆる消光効果(quenching effect)によりエネルギー効率が減少した結果と報告されている。⁶

FIG.2. The emission spectra of the green phosphors fired at 1300°C using MnCO_3 as activators with various Mn concentration.

Figure3は1300°Cで4時間焼成した蛍光体についてMn添加量による色純度(color purity)と最大発光スペクトルの波長(λ_{max})の変化を示す。色純度及び最大発光スペクトル波長

FIG.3. The change of the color purity and wave-length(λ) of the maximum emission peak for the various Mn concentration in $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ phosphors fired at 1300°C.

は大きくMn添加量の影響を受け、Mn添加量が0.005から0.08(g-原子量/モル)に増加すると色純度は約30%から54%に増加し、波長は510nmから527nmにシフトする変化を示した。

本実験でMn添加量が増加した場合、最大発光スペクトル波長が長くなった。これはA. Morellら⁶の報告と類似な結果を示し、 Zn^{2+} イオンが置換されるとTdサイトでの変形(distortion)に起因すると報告されている。

Figure4は1300°Cで4時間焼成した蛍光体についてMn添加量によるCIE(Commission International de l'Eclairage)色座標上での変化を示す。Mn活性剤が0.08(g-原子量/モル)の蛍光体の場合、緑色に飽和する傾向が表れている。しかしMn活性剤が0.005(g-原子量/モル)と非常に少ない場合、放射スペクトル色度が低下する結果を示す。

FIG.4. Color coordinates of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ phosphors fired at 1300°C for the various Mn concentrations.

Figure5はMn活性剤が0.08(g-原子量/mol)添加された $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ 蛍光体を1300℃で焼成した試料のX線回折ピークを示す。X線回折分析の結果 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ 緑色蛍光体に現れる典型的な菱面体(rhombohedral)結晶構造を示している。

FIG.5. X-ray diffraction pattern of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ phosphors fired at 1300°C.

Figure6は焼成温度による(113)結晶面のX線回折ピークの半値幅(FWHM)の変化を示す。焼成温度が1000℃から1300℃に増加することによってFWHMの値は0.55°より0.34°と減少し、良好な結晶性を示している。

FIG.6 FWHM of (113) reflection peak as a function of firing temperature.

Figure5と同一試料について、表面のSEM写真をFigure7に示す。SEM写真を観察した結果、蛍光体は大部分約3~8μmの大きさの比較的小さい粒子であることが分かった。しかし約10μmの大きさを持つ凝集粒子も観察された。

IV. CONCLUSIONS

MnCO_3 を活性剤で用い、固相反応法によって優れた特性の $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ 緑色蛍光体を再現性よく製造することが出来、活性剤の添加量及び焼成条件により次のような結論を得た。

FIG.7. SEM micrograph of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ phosphors (Mn concentration: 0.08g-atom/mole) fired at 1300°C.

- (1) $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ 緑色蛍光体の発光スペクトル強度、波長及び色純度などが焼成温度とMn添加量に影響を受け、焼成温度が1000℃から1300℃に増加するとともに発光スペクトル強度は約4倍以上増加した。
- (2) Mn添加量が0.08(g-原子量/mol)のとき最大発光スペクトル強度を示した。これは発光センターとしてより多くの Mn^{2+} イオンが励起した結果と考えられる。
- (3) Mn添加量が0.005から0.08(g-原子量/mol)に増加するとともに色純度特性が大きく改善され、最大発光スペクトルの波長は510nmから527nmと波長が長くなる傾向を示した。

ACKNOWLEDGEMENTS

この研究は大学研究費を用いて遂行されました。

REFERENCES

- ¹ I. F. Chang and M. S. Shafer, Appl. phys. Lett. Vol.35, p.229 (1979)
- ² D. T. Palumbo and J. J. Brown, Jr., J. Electrochem. Soc. Vol.117, No.9, p.1184 (1970)
- ³ J. Koike, T. Kojima, R. Toyonaga, A. Kagami, A. Kagami, R. Hase and S. Inaho, J. Electrochem. Soc. Vol. 126, p.1008 (1979)
- ⁴ N. Yocom, R. S. Meltzer, K. W. Jang and M. Grimm, Extend Abstracts, The 1st Int'l Confer. on Sci. and Tech. of Display Phosphors, P.27. Nov. (1995)
- ⁵ A. Morell and N. El Khiafi, J. Electrochem. Soc. Vol. 140, p.2019 (1993)
- ⁶ R. C. Ropp, studies in Inorganic Chem. 12, Luminance and Solid State, Eds. R. C. Ropp, Elsevier, P.385 (1991)