



공 학 석 사 학 위 논 문

녹색 발광 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 분말 기반 전계발광소자의 광학·전기적 특성 연구



부경대학교 과학기술융합전문대학원

LED융합공학 전공

전 병 주

공 학 석 사 학 위 논 문

녹색 발광 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 분말 기반 전계발광소자의 광학·전기적 특성 연구

지도교수 김 종 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2017년 8월

부경대학교 과학기술융합전문대학원

LED융합공학 전공

전 병 주

전병주의 공학석사 학위논문을 인준함.

2017년 8월 25일



목	차
---	---

목차
표 목차
그림 목차
ABSTRACT ····································
제 I장서 론1
제 Ⅱ장 이 론
제 1절 형광체(phosphor) 4
1.1 형광체 개요
1.2 형광체의 발광원리
1.3 Mn ²⁺ 이온의 에너지 준위(energy level)
제 2절 전계발광(electroluminescence)······ 9
2.1 전계발광의 정의와 분류
2.2 전계발광소자의 구조
2.3 전계발광소자의 구성요소12
2.3.1 발광충(emission layer)
2.3.2 투명전극(transparent electrode)······14
2.3.3 절연층(insulating layer)·····15
2.3.4 기관(substrate)······17
2.3.5 바인더(binder)17
2.4 전계발광소자의 발광 원리18
2.5 전계발광소자의 발광 특성
제 Ⅲ장 실 혐
제 1절 형광체의 시료의 합성
1.1 고상반응법을 이용한 Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ 형광체 합성
제 2절 ACPELD의 제작
2.1 스크린 인쇄법을 이용한 ACPELD 제작

제 3절 형광체 및 제작된 소자의 특성 평가	7
3.1 Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ 형광체 분말의 특성 평가······ 2	7
3.2 투명전극 AgNW의 특성 평가	7
3.3 ACPELD의 특성 평가	9
제 Ⅳ장 결과 및 고찰	0
제 1절 Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ 형광체의 특성	0
1.1 Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ 의 X-ray diffraction 패턴3	0
1.2 Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ 의 SEM 이미지····································	1
1.3 Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ 의 Raman spectrum	2
1.4 Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ 의 decay time····································	4
제 2절 투명전극의 특성	5
2.1 투명전극(AgNW)의 SEM 이미지······· 3.	5
2.2 투명전극(AgNW)의 투과도 스펙트럼	6
제 3절 Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ ACPELD의 광학적 특성 3	7
3.1 ACPELD의 발광 특성	7
3.2 ACPELD의 인가전압별 발광 특성	8
3.3 ACPELD의 주파수별 발광 특성4	0
3.4 ACPELD의 발광이미지4	2
제 4절 Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ ACPELD의 전기적 특성······· 4	3
4.1 ACPELD의 전하밀도 특성······4	3
제 5절 Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ ACPELD의 온도 특성4	6
5.1 온도에 따른 소자의 발광세기 특성4	6
제 Ⅴ 장 결 론	0
제 Ⅵ 장 참고 문헌	2

표 목차

[표 1] 발광 에너지원과 발광 분류………...4

그림 목차

[그림 1] 형광치	헤의 여기 에너지 흡수 및 발광의 모식도
[그림 2] 배위	좌표 모델 (a) 직접갭 모델, (b) 간접갭 모델
[그림 3] Mn ²⁺	이온의 에너지 준위8
[그림 4] 전계별	발광의 분류······10
[그림 5] 전계	칼광소자의 기본 구조, (a) bottom emission 구조, (b) top emission
구조·	
[그림 6] Zn ₂ Si	O₄ willemite crystal 구조······ 13
[그림 7] ZnS:(Cu, Cl 입자의 EL 발광 모델
[그림 8] 전계털	발광소자의 전압 대비 휘도 및 효율 특성 그래프
[그림 9] Zn ₂ Si	O ₄ :Mn ²⁺ 형광체 합성 과정······24
[그림 10] 스크	린 인쇄 공정 과정
[그림 11] 제작	된 Top-emission ACPELD 구조도 ···································
[그림 12] Van	der Pauw 방법을 통한 면저항 측정 과정
[그림 13] Saw	yer-Tower 회로도······ 29
[그림 14] Zn ₂ S	SiO4:Mn ²⁺ 의 X-ray diffraction(XRD) 패턴
[그림 15] 합성	된 Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ 분말 SEM 이미지
[그림 16] Zn ₂ S	SiO4:Mn ²⁺ 와 Zn ₂ SiO4의 Raman 스펙트럼
[그림 17] Zn ₂ S	SiO4:Mn ²⁺ 형광체의 Decay time
[그림 18] AgN	W의 SEM 이미지······35
[그림 19] 코팅	된 AgNW의 투과도 스펙트럼
[그림 20] 형광	체의 PLE/PL과 ACPELD EL의 평준화 스펙트럼 38
[그림 21] 전압	에 따른 ACPELD의 발광 스펙트럼
[그림 22] 전압	에 따른 ACPELD의 휘도 39
[그림 23] 주파	수에 따른 ACPELD의 발광 스펙트럼41
[그림 24] 주파	수에 따른 ACPELD의 휘도
[그림 25] 완성	된 ACPELD의 발광 사진 42

[그림 26] 인가전압에 따른 ACPELD의 전하밀도(400 Hz)
[그림 27] 전압에 따른 ACPELD의 소비전력45
[그림 28] 전압에 따른 ACPELD의 효율 ······ 45
[그림 29] 온도에 따른 PL/EL의 변화 스펙트럼. (a) PL의 변화, (b) (a)의 평준화
(c) EL의 변화, (d) (c)의 평준화 스펙트럼48
[그림 30] 온도에 따른 ACPELD PL/EL의 초기 밝기 대비 변화율(점은 실제 측정
값, 실선은 가이드라인) 49



The Study on Optical and Electrical Properties of Green-emitting Zn₂SiO₄:Mn²⁺ Powder-based Electroluminescent Device

Byung Joo Jeon

Department of LED Convergence Engineering, Specialized Graduate School Science & Technology Convergence, Pukyong National University

Abstract

The alternating current driven large area powder electroluminescent device with $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ phosphor as emission layer was investigated. Single phase willemite crystal structure $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ phosphor was synthesized by solid-state reaction. This phosphor has R-3(148) space group. Transparent silver nanowire electrode, $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ emission layer, BaTiO₃ dielectric layer structure were fabricated on metal brass electrode substrate. The silver nanowire transparent electrode showed a sheet resistance of 169 Ω/sq and over 95 % transmittance in visible region. The fabricated device showed luminescence phenomena as of 130 V AC applied voltage at 400 Hz sinusoidal wave. Main emission is around pure green color 525 nm. With increasing applied voltage, luminance was continuously increasing while 525 nm main emission peak and FWHM of 43 nm were not changed. Maximum luminance was 0.96 cd/m² at 300 V, 400 Hz. Futhermore, luminance was linearly increased with increasing sinusoidal frequency at fixed 200 V, and also main emission peak and FWHM were still not changed. Device power consumption of 250 W/m² at 420 Vp, 400 Hz and efficiency of 0.012 lm/W were obtained through charge density measurement. By temperature dependancy measurements upto 150 °C, PL intensity was decreased as of 76 % of initial intensity. EL intensity rose about 166 % at 90 °C, and got weak its value till 150 °C. This increased EL intensity was due to dielectric property changes of BaTiO₃ around Curie temperature(T_c) in this measurement range.



제 I장서론

영상 표시장치인 디스플레이는 인간 사회의 정보전달 매개체이며, 시각 과 청각을 자극하여 정보를 전달하는 각광받는 장치이다. 이는 cathode ray tube(CRT), plasma display panel(PDA), field emission display(FED), liquid crystal display(LCD), 그리고 organic light emitting diode(OLED) 등의 종류가 있고, 최근에는 OLED가 차세대 디스플레이로 주목을 받고 있다. 무기전계발광 디스플레이의 경우 유기 전계 발광 디스플레이인 OLED와 같이 디스플레이의 한 축을 차지하고 있고, 이에 대한 관심이 증 가하고 있다. 무기전계발광 디스플레이는 유기 전계 발광 디스플레이와 비 슷한 방법으로 구동된다. 예전의 디스플레이는 특정 장소와 시간에 한정되 어 왔지만 현재에는 디스플레이의 소형화로 휴대용 디스플레이를 소지함으 로써 언제 어디서든 필요한 정보를 얻을 수 있고, 디스플레이의 다양한 형 태로 인해 소비자의 기호에 맞는 디스플레이를 소지할 수 있다.

전계발광(electroluminescence, EL)은 1936년 George Destriau의 실험에 서 ZnS 형광체에 전기장(electric field)을 인가함에 의해 발광을 관찰함으 로 연구가 시작되었고[1], 이에 대한 연구가 현재까지 활발히 진행되고 있 다. EL소자의 종류로써 분말형 전계발광소자는 스크린 인쇄법 (screen-printing)을 이용하여 저렴하고 쉬운 공정을 통해 소자를 제작할 수 있고, 서로 다른 색을 발광하는 형광체를 혼합하여 사용할 경우, 다양한 색 재현을 조절할 수 있는 장점이 있다. 형광체는 격자를 구성하는 모체 (host)와 활성제(activator, luminescent center)로 이루어지며, 활성제는 모

- 1 -

체를 이루는 입자와 치환되어 발광중심 역할을 하며, 주로 활성제로는 전 이금속과 희토류를 많이 사용한다. 분말형 전계발광소자는 주로 LCD의 backlight, PDA, 휴대전화 등에 사용되고 있다. 전계발광소자는 형광체 분 말의 양단에 10⁶ V/cm 이상의 강한 전기장을 인가하여 가속화된 전자가 형광체의 발광중심과의 충돌로 인해 전자 여기와 다시 안정화되는 과정에 의해 발광한다. 강한 전기장을 이용하므로, 분말형 EL소자를 구동하기 위 해 사용되는 소비전력이 낮은 이점이 있다[2]. 분말형 EL소자의 발광체로 는 황화물 형광체인 ZnS가 널리 이용되고 있으며, 지속적인 연구가 진행 중에 있다[3-5]. 하지만 황화물계 분말형 EL소자는 박막형 EL소자에 비해 불안정하며 그에 따른 짧은 신뢰성으로 인해 LED와 OLED에 비해 휘도 및 색상 표현에 있어서 디스플레이에 접목이 어려운 추세이다. 예를 들어, 황화물계 분말형 EL소자는 200 V, 400 Hz의 정현파를 인가하였을 때 수 명이 2500 시간이며, 형광램프는 10,000 시간으로 수명차이가 크다[6]. 이와 다르게 산화물 형광체는 Zn₂SiO₄, ZnGa₂O₄, Zn₂GeO₄, Ga₂O₄ 등을 모체로 하여 다양한 형광체를 구현 할 수 있고, 화학적 안정성 때문에 최근 주목 받고 있다[7-10].

현재 디스플레이는 단순히 정보를 시각화하는 의미를 넘어서 디지털 시 대의 IT기술과 융합함으로 일상생활에 밀접한 관련을 맺고 있다. 그렇기에 종전과는 차별화된 투명 디스플레이(transparent display), 플렉서블 (flexible display) 디스플레이 등이 주목받고 있다. 그 중 투명 디스플레이 는 투과도의 조절을 통해 표시하고자하는 정보와 배경을 함께 보여줄 수 있다. 이런 투명 디스플레이는 전력을 공급하는 전극의 투명화가 핵심 사 항이기에 투명전극은 투명 디스플레이의 가장 기초라 할 수 있다. 투명 전 극으로는 indium tin oxide(ITO), 은 나노와이어(silver nanowire, AgNW), 탄소 나노 구조물, 전도성 고분자(conducting polymer) 등이 사용되고 있

- 2 -

다[11-15].

형광체의 모체는 밴드갭이 큰 물질이 사용된다. 일반적으로 형광체는 가 시광을 발광함으로 모체의 밴드갭이 작을 경우, 모체에서 그 가시광 영역 의 빛을 흡수하게 된다[16]. 이에 본 연구에서는 5.5 eV의 밴드갭을 가지는 Zn₂SiO₄를 모체로 사용하였고, 발광 중심이 되는 활성제로써 2가의 Mn을 도핑한 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 형광체 사용하였다. Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 형광체를 사용한 소자 제조 공정은 비교적 간단하고 비용이 저렴한 스크린 인쇄법을 이용하 였고, 이를 통해 금속기판에 BaTiO₃로 구성된 유전체층과 형광체층을 형 성하였다. 다른 한쪽의 전극으로는 AgNW를 spin-coating하여 투과도가 높고, 전도도가 좋은 전극을 형성함으로써 교류 후막 전계발광소자 (alternating-current powder electroluminescent device, ACPELD)를 제작 하였다. 또한 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 형광체의 특성을 분석하고, 이를 이용한 ACPELD의 광학적 특성과 전기적 특성을 비교·분석하였다.

제 Ⅱ장 이 론

제 1절 형광체(phosphor)

1.1 형광체 개요

형광체란 크기가 1 - 수십 µm인 화합물로써, 빛이나 열 등 다양한 형태 의 외부 에너지를 흡수하여 자신의 에너지 준위에 해당하는 에너지를 방출 하는 물질을 말한다. 이때 가해지는 외부 에너지의 종류에 따라 광 발광 (photoluminescence : PL), 음극선 발광(cathodoluminescence : CL), 전계 발광(electroluminescence : EL), 마찰 발광(triboluminescence : TL) 등으 로 나뉘며 이를 [표 1]에 정리하였다[17].

외부 에너지	발광 분류
UV or visible light	Photoluminescence
Electron beam	Cathodoluminescence
Electric field	Electroluminescence
Mechanical energy	Triboluminescence

[표 1] 발광 에너지원과 발광 분류

형광체는 하나 혹은 그 이상의 물질을 섞어 사용하기도 하는데. 그 역할 에 따라 모체(host lattice), 활성제(activator), 첨가제(sensitizer)로 구분된 다. 모체는 활성제를 잡아주며, 형광체의 기본이 되는 물질이므로 모체를 선택할 때에는 필요특성을 최대화하기 위하여 몇 가지 사항을 고려해야 한 다. 첫째, 모체에서 활성제는 주로 양이온 자리에 치환되어 발광특성을 나 타내므로 활성제와 비슷한 크기, 비슷한 원자가 상태를 가져야 한다. 크기 차이가 클 경우 활성제가 입자 내부에 석출되거나 계면에 존재하게 되어, 에너지 공진 현상에 의해 발광 특성이 급격히 저하될 수 있다. 둘째로, 단 일상(single phase)의 물질이어야 한다. 복합상을 이루거나 2차상이 쉽게 형성되는 물질은 광특성을 제어하기 어렵기 때문이다. 또한 외부로부터 주 입되는 에너지의 대부분을 모체가 흡수하기 때문에 모체의 흡수 밴드는 형 광체의 효율을 결정하는 중요한 요소 중 하나이다. 활성제는 결정격자 내 에서 모체의 원소에 치환되어 존재하며 모체로부터 에너지를 전달 받아 실 제로 빛을 내는 이온이다. 그러므로 활성제는 전하의 균형이 있어야하며, 모체 결정의 원소와의 치환이 용이하게 적절한 원자크기를 가져야 한다. 활성제의 원자크기는 흄-로터리 규칙(Hume-Rotherv rules)에 의하면 모체 의 원자크기와 15 % 이하의 차이를 가져야 한다. 또한 활성제는 형광체의 발광 파장을 결정하므로 가시광 영역에 해당하는 에너지 준위를 가지고 있 어야 한다. 첨가제는 자체적으로 빛을 흡수, 방출하지는 않지만 활성제의 광 효율을 증가시키는 역할을 한다. 모체의 밴드갭 내부에 트랩 준위를 형 성하여 모체의 전도도를 향상시키며, 모체의 결정성을 증가시켜 활성제의 도핑(doping) 효율을 증가시키기도 한다. 그러나 첨가제가 모체에 들어가지 않고 금속의 형태로 존재하여 그 자체로의 상을 형성하게 된다면 역으로 에너지를 흡수하여 포논(phonon)의 형태로 방출하는 방해물질로 작용할 수 있으므로 첨가제의 양 조절이 중요하다.

- 5 -

1.2 형광체의 발광원리

형광체가 에너지를 받아 전자(electron)와 정공(hole)이 형성되고 높은 준 위의 에너지 상태로 여기한 다음, 이것이 기저상태로 돌아가는 천이를 통 해 그 에너지가 빛으로 방출되는 과정을 발광(luminescence)이라고 한다. 형광체는 모체가 자체적으로 발광하는 경우도 있지만 대부분이 모체 내에 자리 잡은 활성제에 의해 발광하게 된다[18]. 형광체의 발광 중심은 직접 빛을 내는 활성제이다. 외부에서 가해지는 에너지에 의해 활성제의 전자가 여기하고 천이할 때 그 에너지의 차이를 빛으로 방출하게 된다. 발광 과정 의 모식도를 [그림 1]에 제시하였다. 활성제는 발광과정에 관여하는 에너지 준위를 결정하여 발광색을 결정하고, 발광효율에 영향을 준다. 때로는 발광 효율의 증가를 위해 부 활성제(co-activator)를 첨가하기도 한다. 형광체의 흡수 및 발광 현상은 발광 중심과 주변 이온의 진동 상호작용(vibrational interaction)을 포함한 배위 좌표 모델(configurational coordinate model)로 나타낼 수 있으며, 이를 [그림 2]에 제시하였다. 배위 자표 모델은 발광 중 심과 주변 이온 사이의 거리에 대한 potential energy의 함수로 나타낼 수 있으며, 에너지는 전자와 이온의 에너지를 합한 값으로 나타나므로 포물선 의 형태로 그려진다. 이것은 진동운동(vibration motion)을 조화운동 (harmonic motion)으로 가정했기 때문이며, 이때의 복원력(restoring force) 은 훅의 법칙(Hooke' law, F = -kx)을 따른다[19].



- 7 -

1.3 Mn²⁺이온의 에너지 준위(energy level)

Mn²⁺이온은 3d⁵ 준위를 가지며, 발광물질의 활성제(activator)로 많이 사용되고 있다. 활성제는 외부에서 에너지를 받아 바닥상태인 A 준위에서 여기상태인 A* 준위로 여기 되고, 다시 A 준위로 안정화되는 과정에서 UV에서 IR 파장대역의 빛으로 복사에너지를 방출한다. 이 과정 중에서 격자 진동에너지 또는 열에너지 등의 비복사 에너지도 같이 방출하게 된다. 활성제의 바닥상태와 여기상태의 에너지 차이에 의해 방출되는 빛의 파장이 결정된다. 본 연구에서 사용된 모체인 Zn₂SiO₄에서 Mn²⁺이온은 Zn²⁺에 치 환되어, ⁴T₁-⁶A₁의 에너지 전이가 나타나므로 525 nm의 녹색 발광 대역을 가진다[20]. Mn²⁺이온의 에너지 준위를 [그림 3]에 나타내었다.



[그림 3] Mn²⁺이온의 에너지 준위

제 2절 전계발광(electroluminescence)

2.1 전계발광의 정의와 분류

전계발광(electroluminescence, EL)이란 발광물질에 전기장을 형성시켜 빛이 발생하는 현상을 말한다. EL은 [그림 4]와 같이 분류된다. 전계발광은 그림과 같이 크게 두 가지로 분류되며, 그 두 가지에서도 세세하게 분류된 다. 전하(carrier)라 불리는 정공(양의 전하), 전자(음의 전하)를 주입하였을 때, 내부를 이루고 있는 p-n 접합에서 주입 된 전자와 정공이 쌍을 이루고 재결합(recombination)과정을 지남으로써 빛을 발생시키는 전하 주입형 EL 과 10⁶ V/cm 이상의 강한 전기장을 인가함으로써 가속된 전자가 형광체와 같은 발광 재료의 발광 중심과 충돌하여 안정화 되어있던 전자가 그 에너 지에 의해 충돌 여기(impact excitation)시키고, 다시 안정화 될 때 빛을 발 생하는 진성 EL로 구분된다. 전하 주입형 EL은 무기발광재료와 유기발광 재료에 따라 LED와 OLED로 분류되며, 최근에 이슈가 많이 되고 있다. 진 성 EL은 구동을 위해 전하 주입형 EL보다는 고전압이 필요하여, 다른 말 로는 high voltage EL이라고도 한다. 진성 EL은 인가하는 전압에 형태에 따라 교류(AC) EL과 직류(DC) EL로 구분하며, 이는 각각 후막을 이용한 powder EL과 박막을 이용한 thin film EL로 나누어진다. Thin film EL의 경우 높은 발광 효율과 내부 전반사와 후면 반사를 이용하여 고휘도를 취 함으로써 최근에 연구가 활발히 되고 있다.



[그림 4] 전계발광의 분류

2.2 전계발광소자의 구조

교류 후막 전계발광소자(ACPELD)는 형광체층을 중심으로 양단에 전극 형성이 이루어 진 구조를 가진다. 형광체로부터 나오는 빛을 관찰하기 위 해서는 적어도 한 쪽의 전극은 투명해야한다. 현재 많이 사용되는 구조는 Sylbania사에 의해 최초로 제안된 구조이며, [그림 5]에 나타내었다[21]. 이 는 발광물질과 전극사이에 절연층을 추가한 구조이다. 고전기장의 인가에 의한 절연파괴(break down)를 절연층이 방지해 주는 역할을 하며 외부 수 분과 먼지와 같은 불순물로부터 형광체를 보호하는 역할을 한다. 절연층을 강유전체 재료로 바꾸면, 절연층 역할과 함께 강유전체에 의해 소자의 발 광효율이 향상되기도 한다. [그림 5(a)]는 bottom emission 구조로 기판에 투명전극이 형성된 구조이며, 절연층이 형광체 층을 보호하고 있다. 절연층 위로는 후면 전극을 형성하고, 절연층과 후면전극의 불투명함에 의해 형광 체로부터 나오는 빛을 반사하거나 차단한다. 또한 투명기판을 통해 나오는 빛이 내부전반사(total internal reflection)에 의해 빛이 옆면으로 새어나가 손실될 수 있다. 반면에 [그림 5(b)]는 top emission 구조로 주로 금속기판 을 사용하며 형광체가 절연층 위에 위치한다. 상단 전극으로는 빛이 나와 야 함으로 투명성을 띄는 전극으로 형성되어야 하며, bottom emission 구 조와 다르게 내부전반사에 의한 손실이 없는 구조이다. 두 구조 모두 전극 이 밖으로 드러나 있어 소자의 내구성을 위해 보호처리(passivation)가 필 요하며, 현재 이에 관한 연구가 많이 진행 되고 있다.



[그림 5] 전계발광소자의 기본 구조, (a) bottom emission 구조, (b) top emission 구조

2.3 전계발광소자의 구성 요소

2.3.1 발광층(emission layer)

전계발광소자의 발광층은 형광체로 이루어지며, 인가된 전계에 의해 발 광이 일어난다. 일반적으로 형광체는 모체(host)에 발광 중심으로 특정 활 성제(activator)를 도핑하여 발광색을 가지게 되며, 활성제의 종류에 따라 발광색이 바뀌게 된다. 형광체의 모체로 이용되기 위해서는 다음과 같은 조건을 만족해야 한다[17].

- 모체 물질은 형광체의 발광 파장을 흡수하지 않는 큰 밴드갭(band gap)을 가져야한다.
- ② 가시광을 만드는 활성제를 잘 수용할 수 있어야한다.
- ③ 10⁶ V/cm 이상의 전기장에서 절연파괴가 없어야하며, 그 전기장에서 전자사태(electron avalanche)가 진행되어야한다.

위에 제시된 조건을 만족하는 형광체의 모체로는 황화물인 ZnS, ZnSe, SrS, CaS 등을 많이 사용되며, 특히 ZnS를 모체로 많이 사용한다. 황화물 이 아닌 산화물 형광체도 많이 사용되며, Zn₂SiO₄, ZnGa₂O₄, Zn₂GeO₄, CaGa₂O₄, Ga₂O₃ 등을 많이 사용한다. 두 종류의 형광체는 각각의 장단점이 있다. 황화물 형광체는 휘도 특성이 좋지만 수분에 취약한 점이 있고, 산화 물 형광체는 황화물과 반대로 휘도는 낮지만 수분에 강하며 수명이 긴 장 점이 있다. 모체에 도핑 되는 활성제에 필요한 조건은 다음과 같다.

① 활성제는 가속화 된 전자가 부딪힐 수 있는 충분한 크기를 가져야한

다.

② 형광체의 모체와 함께 고 전기장 환경에서 안정해야한다.

위에 제시된 조건을 만족하는 모체와 활성제를 선택하여 형광체를 합성하 면, 전계발광소자의 발광층으로 이용할 수 있다. 본 연구에서 사용된 Zn₂SiO₄ 모체는 5.5 eV의 큰 밴드갭을 가져 가시광의 흡수가 없으며, 아연 (zinc) 이온의 크기가 망간(manganese)과 비슷하여 활성제의 치환이 잘되 어 합성된다. Zn₂SiO₄는 willemite crystal 구조를 가지며, 구조는 다음 [그 림 6]과 같다[22].



[그림 6] Zn₂SiO₄ willemite crystal 구조

2.3.2 투명전극(transparent electrode)

투명전극은 소자를 구성하여 구동 시에 전류의 흐름을 생기게 해주는 전 극으로의 역할을 함과 동시에 전극방향으로 빛이 투과할 수 있는 재료를 말한다. 투명전극은 OLED, 터치스크린, 태양전지에 주로 이용되며, 이에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. 최근에는 플렉서블(flexible) 디스플레 이에 휘어지는 투명전극이 대두되고 있다. 투명전극으로 가장 많이 사용되 고 있는 물질은 indium tin oxide(ITO)이며, 이를 대체하는 투명전극으로 는 은 나노와이어(silver nanowire, AgNW), 탄소 나노 구조물, 전도성 고 분자(conducting polymer) 등이 있다[11-15].

ITO 투명전국은 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO)의 대표전국이며, 면저항이 낮아 전기전도도가 높다. 또한 가시광 영 역에서의 투과도가 높아 투명전국으로의 활용도가 높다. ITO는 인듐산화 물(In₂O₃) 90%, 주석산화물(SnO₂) 10%로 이루어졌으며, 인듐산화물의 산소 공공(oxigen vacancy)에 의해 생성된 2개의 전자가 자유전자로 활동함으로 써 전도성을 가지게 된다.

ITO의 인듐은 매장량의 풍부하지 않아 대체 투명전극들의 연구가 활발 하게 진행되기 시작했다. 한 예로 AgNW가 있다. AgNW는 은을 나노 크 기두께로 만들어 실처럼 긴 형태로 만들어 놓은 것을 의미한다. 스핀코팅 의 다소 간단한 방법으로 기판에 코팅 할 수 있으며, 무작위 네트워크를 형성해 은의 전도도에 필적하는 전도도를 가지며, 네트워크 사이의 공간을 통한 빛의 투과도도 높게 나타난다. 일반적으로 AgNW는 직경이 20 nm 정도의 wire가 양산되고 있고, 와이어의 밀도를 조절해 면저항과 투과도를 조절할 수 있다. 또한 은의 금속성에 의해 휘어짐에 강하고, 구부려도 면저 항의 변화가 작아 유연한 기판, 즉 플렉서블에 이용가능한 장점이 있다. 또 다른 예로 탄소 나노 구조물이 있다. 이는 육각모양의 탄소원자 결합 으로 이루어져 있으며, 2차원 평면상일 경우 그래핀(graphene), 그래핀을 원통형으로 구조시켰을 때, 탄소 나노 튜브(carbon nanotube, CNT)라 한 다. CNT의 종류는 single walled CNT(SWCNT), double walled CNT(DWCNT), multi walled CNT(MWCNT)로 나누어진다. 탄소 나노 구 조체는 나노미터의 두께를 가짐으로써 투명하며, 탄소 원자의 결합에서 결 합되지 않은 전자들이 가득 찬 상태로 존재하여, 전자의 흐름이 생길 경우 탄소 결합의 끝부분에서부터 전자의 흐름이 생기는 원리를 이용하였다. 그 결과로 현재 10⁶ S/m의 전기전도도를 가지며, 탄소의 이중결합으로 인한 CNT 강도가 철강보다 수천 배 이상은 강한 것으로 알려져 있다. 하지만 합성 공정에 있어 수율이 낮아 상업화에 어려움이 있다.

마지막 예로는 전도성 고분자가 있다. 전도성 고분자는 가공이 쉽고, 가 법고, 저렴하며, 높은 유연성을 가진다. 전도성 고분자는 PEDOT : PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) : poly (styrene sulfonate)가 가장 활발 히 연구되고 있으며, 원자들이 단일 결합과 이중결합을 번갈아 반복되는 구조를 하고 있어, π 전자밀도의 비편재화(delocalization)가 일어나 전기전 도성을 갖게 된다[23]. 전도성 고분자도 AgNW, CNT와 마찬가지로 휘어 짐에 대한 내구성을 가지어 유연한 기판에 사용할 수 있다.

2.3.3 절연층(insulating layer)

소자를 구동함에 있어 절연기능은 소자의 내구성과 신뢰성에 영향을 끼 친다. 절연층으로는 주로 강유전체를 사용한다. 그러므로 절연층을 유전체 층(dielectric layer)이라 부르기도 한다. 전계발광소자는 고 전기장에 의해 절연층과 발광층의 계면에서 터널링 현상으로 전자가 주입되고 가속화 된 다음 발광중심을 여기시켜서 발광 과정이 형성된다. 그러므로 절연층은 중 요한 역할을 하며, 유전체로 구성을 변화시켰을 시, 유전체 또한 전도성이 없는 특성이 있으며, 소자의 발광 효율에서의 이점도 볼 수 있다. 유전율이 높은 물질을 사용할 경우, 에너지를 가진 전하를 저장하는 능력인 커패시 턴스가 증가한다. 커패시턴스의 증가는 발광층에 터널링되어 주입되는 전 자의 수를 증가와 관련이 있어서, 이에 의해 발광효율이 증가하게 된다. 절 연층으로 사용에 있어 요구되는 특성은 다음과 같다[17].

- 절연파괴를 막고, 소자의 안정성을 확보하기 위해 높은 절연파괴 강 도를 가져야한다.
- ② 구동 전압을 낮추기 위해 높은 유전상수를 가져야한다.
- ③ 수분 침투와 절연파괴를 막기 위해 핀홀(pinhole)이 적어야한다.
- ④ 다른 층과의 접착력이 좋아야한다.

유전체 물질로는 Al₂O₃, TiO₂, Y₂O₃, SrTiO₃ 등의 다양한 재료가 사용되고 있으며, 유전상수와 절연파괴 강도의 특징을 고려하여 선택한다. 유전상수 와 절연파괴 강도는 서로 반비례 관계에 있어, 두 가지가 모두 높은 물질 의 선택은 어렵다. 또한 형광체층과 유전체층의 계면에서 포획전하밀도 (trapped charge density)의 최대량도 고려돼야 될 부분이다. 최근에는 높 은 유전율을 가지며, 유전체의 온도에 따른 최대유전율 지점인 큐리온도 (Curie temperature)가 낮은 BaTiO₃를 사용하여 전계발광소자의 특성 연구 가 많이 진행되고 있고, 본 연구에서도 BaTiO₃ 유전체층으로 구성하였다.

2.3.4 기판(substrate)

Bottom emission 구조에서는 투명전극 기판이 필요하나, 본 연구의 top emission 구조에서는 불투명 금속 기판이 많이 사용된다. 금속 기판은 소 자의 기판으로 사용되는 동시에 전극으로도 이용가능 하여, 열 방출에 유 리하다. 금속 기판을 이용함에 있어 요구되는 특성은 다음과 같다.

- ① 산화정도가 적으며, 내열성과 열전도율이 좋아야한다.
- ② 소자를 구성하는 층과의 열팽창 계수가 유사하여 소자를 구동함에 있 어 박리현상이 없어야한다.
- ③ 절연 특성이 우수하여야 하며, 절연층과 동시 사용 시 절연효과를 극 대화 할 수 있다.

위의 특성을 만족하는 경우 기판으로의 사용이 용이하다. 이에 본 연구에 서는 전기 전도도가 좋고 열전도율이 좋은 황동판(brass)을 기판으로 사용 하였다.

2.3.5 바인더(binder)

바인더는 유전체 혹은 형광체와 혼합하여 페이스트를 만든 후 스크린 인 쇄에 사용되며, 고분자와 용매로 구성된다. 제작된 페이스트를 스크린 인쇄 로 기판에 도포하여 건조시키면, 용매는 모두 증발하고 고분자만 남아 분 말을 고정하는 역할을 한다. 또한 유전율이 높은 고분자를 사용하여, 전계 발광소자의 발광 효율을 증가시키고, 각 층의 분말사이를 채워줌으로써 전 류가 누설되는 것을 방지한다.

2.4 전계발광소자의 발광 원리

전계발광소자의 발광원리는 아직 명확하게 밝혀진 바가 없다. 하지만 1960년대에 Fisher가 제안한 EL의 이론적 해석과 실험이 가장 인정받고 있다[24, 25]. Fisher는 광학현미경을 이용하여 ZnS:Cu, Cl 입자를 연구하 였고, 하나의 입자에서의 발광이 시작되는 것을 발견하였다. 입자에 교류전 압이 가해졌을 때 가장 가까운 전극이 양성 반응을 보일 때마다, [그림 7] 과 같이 단일 입자 내의 발광 영역이 혜성(comet)의 꼬리와 유사한 형태를 갖는 이중선의 반이 번갈아 밝아지는 것을 관찰하였다. 또한 하나의 입자 에서 20개 이상의 혜성의 쌍이 존재하는 것을 관찰하였다.

앞선 관찰 결과를 바탕으로 Fisher는 다음과 같은 EL 발광 원리를 제안 하였다. ZnS EL 분말들은 1100-1200 ℃의 고온에서 열처리되면서 hexagonal wurtzite 상을 가지며, 분말들이 냉각될 때 cubic zinc-blende 구조로 상전이가 일어난다. 상전이가 일어나면서 생긴 결함에서 ZnS내의 구리(Cu)는 용해도 감소로 인해 석출된다. 이 때 Cu는 Cu_xS의 형태로 ZnS내에 니들(needle)을 형성한다. N-type의 ZnS에 p-type의 Cu_xS가 생 성되어, 국부적 p-n junction이 형성되게 된다. 따라서 10⁴-10⁵ V/cm의 전 기장이 인가되면, 부분적으로 10⁶ V/cm 이상의 전계가 니들 끝에 인가되 게 된다. 이는 니들의 끝단의 전자와 정공이 ZnS:Cu, Cl의 격자내로 이동 하는 터널링을 유도하기 충분하다. 터널링 된 전자는 Cl과 같은 얕은 트랩 에 포획되기 쉬우며, 반면에 정공은 Cu의 재결합 중심에 의해 포획된다. 이의 결과로, 형광체에 인가된 전계가 반전될 때 전자와 정공이 재결합하 게 되며 발광을 하게 된다.

본 연구에 사용된 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 형광체 분말의 EL발광은 ZnS:Cu, Cl과 유사한 여기 메커니즘에 의해 발생한다. 전계발광소자에 고 전기장이 인가 되었을 때, 유전체층과 형광체층의 표면에 포획되어 있던 전자가 형광체 내부로 가속화되어 주입되고, 발광중심인 Mn²⁺이온과 충돌하여 Mn²⁺이온 을 여기시킨다. 또한 직접적인 여기가 아닌 모체 격자로부터 발광 중심인 Mn²⁺이온으로의 에너지 이동에 의해 여기 될 수도 있다. 위의 두 방법으로 여기 된 전자의 안정화의 과정을 거치면서 525 nm의 발광이 이루어지게 된다.



[그림 7] ZnS:Cu, Cl 입자의 EL 발광 모델

2.5 전계발광소자의 발광 특성

전계발광소자에 100-200 V의 전압이 인가되면 전극 사이에는 10⁴ V/cm 의 전기장이 형성되며, 이에 의해 발광현상이 관찰된다. 전계발광소자의 인 가전압에 따른 휘도는 다음과 같은 방정식으로 표현된다[17].

$$L = L_0 \exp[-(\frac{V_0}{V})^{1/2}]$$

L_o와 V_o는 형광체 입자의 크기와 이들의 농도, 유전체의 유전상수 그리고 소자의 두께와 연관이 있다. 전계발광은 특히 형광체의 크기에 많은 영향 을 받는다. 식에서 나타나듯이 전압이 증가하면 휘도는 지수함수적으로 변 화한다. [그림 8]에서, 효율은 최대치를 보인 후 감소하는 경향을 나타내고, 휘도의 변화는 효율이 최대치를 나타낼 때까지 증가한 다음 포화되는 형태 를 보인다[17, 26]. 효율 n에 영향을 미치는 다른 요소에는 형광체의 크기 d가 있다. 이는 다음과 같은 반비례하는 관계를 가진다. 인가전압 대비 휘 도는 비선형적 특성을 보인다.

$\eta \propto d^{-1/2}$

다른 중요한 특성은 소자의 수명이다. 수명은 온도와 습도와 같은 환경 요인에 영향을 받으며, 소자를 구동하는 조건 또한 소자의 수명에 영향을 준다. L_o를 초기 휘도 값, t를 소자 구동 시간, α를 인가된 주파수에 비례 하는 휘도 감소율이라 했을 때, $L = L_o (1 + \alpha t)^{-1}$ 로 나타내며, L값이 L_o값 의 반이 될 때까지의 시간을 소자의 수명이라 한다.



제 Ⅲ장 실 험

제 1절 형광체의 시료의 합성

시료가 되는 물질이 서로 섞어 구조를 이루도록 만드는 것을 합성이라 한다. 가장 기본적인 합성법은 고상반응법(solid state reaction)을 이용한 고온 합성법이며, 1990년대 이후부터는 나노 형광체 연구가 활발해짐으로 써 졸-겔법(sol-gel method), 공침법(combustion method), 수열법 (hydrothermal method), 열분해법(pyrolysis method), 저온 침전법 (low-temp. precipitation method) 등의 다양한 방법을 통한 합성방법이 쓰 이고 있다.

본 연구에서는 전통적인 합성법인 고상반응법을 이용하여 형광체 분말을 합성하였다. 분말 상태의 서로 다른 시료의 화학 분자비(molar ratio)를 맞 추어 섞은 후, 1000 ℃ 이상의 고온에서 합성을 하였다. 온도가 증가하게 되면 열에너지에 의해 시료물질의 원자의 운동 에너지가 증가하여 다른 시 료물질로 확산침투가 일어나게 되고, 이에 의해 새로운 화합물이 생성된다. 또한 접촉된 분말들의 표면에서 확산이 일어남으로 입자의 크기가 합성속 도에 영향을 미치고, 온도에 따른 열에너지 차이에 의해서도 합성 속도가 달라진다.

- 22 -

1.1 고상반응법을 이용한 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 형광체 합성

본 연구의 형광체는 Zn2SiO4를 모체로 하여 2가의 Mn이 포함된 화학식 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 로 표기한다. 시료 물질로는 ZnO(Aldrich), SiO₂(Aldrich), MnO(Aldrich)를 전자천칭(OHAUS, E02140)을 사용하여 10⁻⁴ order 까지 화학 당량비로 정확하게 측정한다. 이때의 manganese(Mn)는 zinc의 0.5 mol %의 농도가 되도록 천칭한다. 이 후, 막자사발(moltar)을 이용해 균일 한 조성이 되도록 15 분간 혼합하고, 박스형태의 전기화로(furnace)에 넣은 뒤, 공기 중에서 열처리 하였다. 열처리 온도는 1200 ℃이며, 지정 온도까 지 2시간 동안 온도를 증가시켜 2시간 동안 열처리 하였다. 열처리하는 온 도의 차이에 의해 형광체 Zn₂SiO₄:Mn²⁺의 단일상(single phase) 구조가 완 전하게 형성되지 못 할 수 있으며, 이는 형광체의 발광 휘도와 발광 스펙 트럼에 영향을 미친다. 앞선 이유에 의해 열처리 온도를 1200 ℃로 정하였 으며, 열처리가 끝난 형광체를 상온(25 ℃)까지 자연 냉각시킨 후 furnace 에서 꺼내었다. 산화 분위기인 공기 중에서 합성된 형광체 분말 내의 모든 Mn이온을 2가로 만들기 위한 환원처리 과정을 위해, 합성된 형광체 분말 을 석영 튜브에 담고 진공 펌프로 석영 튜브 내부를 진공상태로 만든 후, 밀봉하여 1000 ℃의 온도의 전기화로에 넣어 30분 간 열처리 후, 꺼내었다. [그림 9]는 형광체 합성 과정에 대한 모식도이다.





제 2절 ACPELD의 제작

2.1 스크린 인쇄법을 이용한 ACPELD 제작

스크린 인쇄법은 비교적 간단한 방법으로 전계발광소자를 제작할 수 있 는 방법이며, 제작공정은 [그림 10]에 나타내었다. 인쇄하고자 하는 면적에 맞춰 제작된 폴리에스테르 망을 통하여 기판 위에 원하는 페이스트를 스크 린 인쇄한 후 건조하여 균일한 막을 형성할 수 있다. 페이스트는 분말과 바인더를 혼합하여 만들고, 발광층을 이루는 형광체층과 절연층 역할을 하 는 유전체층 등을 스크린 인쇄를 통해 형성할 수 있다. 페이스트가 건조되 면서 바인더를 이루는 고분자와 분말이 잘 엉기어 층을 이뤄 잘 접착된 층 형성 할 수 있다. 본 연구에서는 ethyl cellulose(Daejung)와 a 을 -terpineol(Kanto chemical)을 혼합하여 유기바인더를 제작하여 사용하였 고. 이를 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 형광체 분말과 1대 1의 질량비로 혼합하여 페이스 트를 제작하고, 진공펌프를 사용하여 내부의 기포를 제거하였다. 페이스트 내에 기포가 존재할 경우 스크린 인쇄 후 균일한 층을 형성하는데 방해가 되고, 페이스트 건조 시에 바인더가 증발하면서 생긴 표면 요철에 의한 공 극 형성으로 소자 구동에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 페이스트의 기포제 거는 소자 제작에 있어 중요한 과정이다. ACPELD의 제작에는 황동판에 강유전성을 띄는 BaTiO3 페이스트(WD-8010E, Winchem)를 스크린 인쇄 후, 건조 과정을 2번 반복하여 유전체 층을 구성하였고, 앞서 제작한 형광 제 페이스트를 한 번 인쇄하고 건조하여 형광체층을 구성하였다. 유전체층 의 두께는 소자에 인가해야 하는 전압과 관련이 있고, 형광체층은 유전체 층과 같이 전압과의 관련과 발광 휘도와 절연파괴와 연관이 있어 적절한 층 두께가 요구된다. 마지막으로 전면 전극인 AgNW는 스핀코팅 방법을 이용하여 형성하였다. 소자의 제작과정에서 각 층들을 120 ℃ 온도에 15분 간 건조하였다. [그림 11]은 제작된 소자의 구조도이다.



[그림 11] 제작된 Top-emission ACPELD 구조도

제 3절 형광체 및 제작된 소자의 특성 평가

3.1 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 형광체 분말의 특성 평가

합성된 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 형광체 분말의 PL특성을 측정하기 위해 분해능 0.9 nm/pixel을 가지고, 380-780 nm 파장을 측정 할 수 있는 spectroradiometer(CS2000, Konica Minolta)를 사용하였고, 1°의 측정 각으 로 50 cm의 거리에서 측정하였다. 합성된 형광체 분말은 X-rav diffraction patterns(XRD, RIGAKU, ULTIMAN)를 사용하여 Zn₂SiO₄:Mn²⁺의 합성과 그 구조를 확인하였고, scanning electron microscope(SEM, TESCAN, VEGAⅡ LSU)를 통해 입자 사이즈와 형태를 확인하였다. 형광체 내의 phonon 측정으로 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 분말상태를 확인하기 위해 785 nm, 300 mW의 여기광을 가진 Raman spectroscopy(H Peak Seeker Pro 785)를 사 용하였고, spectrometer(HITACHI F-4500)을 사용하여 decay time을 확인 하였다. CH OL Y

3.2 투명전극 AgNW의 특성 평가

AgNW를 ACPELD의 전극으로 사용하기 위해 특성 평가를 진행하였다. Top-emission소자의 전극으로 사용되기 위해서는 가시광영역의 투과도와 전기전도도가 중요시 된다. 투과도는 UV-Vis spectrophotometer(Lambda 40, Perkin Elmer)를 통하여 200-900 nm영역에 대한 투과도를 480 nm/min 스캔 속도로 측정하였다. 또한 소자의 발광 유효 면적인 1 x 1 cm² 면적의 AgNW 투명전극을 형성하여 면저항을 측정하였다. 추가적으 로 field emission scanning electron microscope(FESEM, JEOL, JEM-2100F)를 사용하여 코팅된 AgNW의 표면 이미지를 획득하였다.

면저항은 반도체 산업현장에서 가장 넓게 사용되고 있는 Van der Pauw 방법을 이용하여 측정하였고, 그 방법을 다음 [그림 12]에 나타내었다. Van der Pauw 방법을 이용하기 위해서는 두 개의 특성저항인 수직축의 R_A, 수평축의 R_B를 파악해야 하며, 이를 파악하기 위하여 전극이 형성된 샘플 네 모퉁이에 silver paste를 사용하여 ohmic contact를 형성하여 측정 하였다. 1지점과 2지점에 정전류 I₁₂를 인가한 후, 3지점과 4지점의 전압 V₃₄를 측정한다. 또한 2지점과 3지점에 정전류 I₂₃을 인가한 후, 1지점과 4 지점의 전압 V₁₄를 측정한다. 이 결과 값을 이용하여 앞서 파악해야 하는 각 특성저항 수직축의 R_A와 수평축의 R_B를 다음과 같은 식으로 계산하였 다.

$$R_{\!A} = V_{34}/I_{\!12}, R_{\!B} = V_{14}/I_{\!23}$$

계산된 R_A와 R_B를 이용해 Van der Pauw 방법을 통해 유도된 다음 수식 을 이용하여 면저항 값인 Rs를 구하였다.

$$\exp(-\pi R_A/Rs) + \exp(-\pi R_B/Rs) = 1$$



[그림 12] Van der Pauw 방법을 통한 면저항 측정 과정

3.3 ACPELD의 특성 평가

ACPELD를 제작하여 자체 제작한 power supply로 최대 전압 500 Vrms, 최대 주파수 1kHz의 범위에서 정현파의 조건을 변화시켜 소자의 특성을 측정하였다. Spectroradiometer(CS2000, Konica Minolta)를 이용하 여 EL과 전압 및 주파수의 변화에 따른 발광 특성 평가를 PL특성 측정과 같은 조건으로 측정을 진행하였다. 1 µF의 센서 커패시터와 oscilloscope (Tektronix, TDS 2012B)를 사용하여 [그림 13]과 같이 Sawyer-Tower circuit을 구성하여 전압인가 시 측정되는 전하밀도를 측정하였다[27]. 추가 적으로 hot plate를 이용하여 ACPELD의 온도 변화에 따른 발광 특성 변 화도 측정하였다.



[그림 13] Sawyer-Tower 회로도

제 Ⅳ장 결과 및 고찰

제 1절 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 형광체의 특성

1.1 Zn₂SiO₄:Mn²⁺의 X-ray diffraction 패턴

합성된 Zn_{2-x}SiO₄:xMn²⁺(x=0.01) 형광체 분말의 X-ray diffraction(XRD) 패턴을 [그림 14]에 나타내었다. 이는 JCPDS card No. 37-1485와 일치하 며, willemite crystal 구조의 공간군 R-3 (148) 단일상이 합성된 것을 확인 할 수 있다. 합성된 형광체는 c축을 기준으로 hexagonal 대칭의 rhombohedral 구조를 가진다[28].



[그림 14] Zn₂SiO₄:Mn²⁺의 X-ray diffraction(XRD) 패턴

1.2 Zn₂SiO₄:Mn²⁺의 SEM 이미지

[그림 15]는 합성된 형광체 분말의 scanning electron microscope(SEM) 이미지이다. 평균 입자 크기는 3-5 µm이며, 그보다 작은 크기의 분말들이 큰 입자 주변으로 위치한 것이 관찰되었다. 크기에 따라 분말을 선별정제 하는 과정이 없어 다양한 크기의 분말들이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이는 형광체층을 구성함에 있어, 층이 더욱 조밀하게 형성될 수 있다고 생 각된다. 하지만 정제 과정을 통해 분말들의 크기가 일정한 분말을 사용하 여 ACPELD의 소자를 제작한다면, 발광면이 더욱 균일하며, 휘도가 증가 되는 것 또한 기대할 수 있다.



[그림 15] 합성된 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 분말 SEM 이미지

1.3 Zn₂SiO₄:Mn²⁺의 Raman spectrum

785 nm 레이저를 이용하여 측정한 Zn₂SiO₄:Mn²⁺의 Raman 스펙트럼을 [그림 16]에 나타내었다. Raman 스펙트럼은 분자결합의 진동 모드를 관찰 함으로써 합성된 분말의 결합상태를 알 수 있다. 여기에선 불순물이 포함 되지 않은 Zn₂SiO₄ 참조 스펙트럼과 비교하여 합성된 Zn₂SiO₄:Mn²⁺와 비교 한다. Raman 스펙트럼에서 869, 908, 945 cm⁻¹에서 강한 진동모드가 관찰 되었고, 298, 393, 493, 545, 593 cm⁻¹에서 5개의 약한 진동모드가 나타났다. 300-700 cm⁻¹과 800-1100 cm⁻¹ 영역 사이의 진동은 SiO₄ 그룹의 신축진동 (stretching)과 휨진동(bending)에 의해 나타난다[29]. 560-660 cm⁻¹과 700-800 cm⁻¹사이의 약한 peak는 Zn-O-Si의 대칭 신축진동모드와 Si-O의 비틀림진동(torsion) 모드와 관련이 있다[30]. 또한 위의 XRD 패턴에서, XRD 측정의 한계로 인해 합성되지 않은 적은 양의 시료와 불순물의 결과 는 나타나지 않았다. 하지만 Raman 스펙트럼을 보면, 1300-1800 cm⁻¹에서 의 peak는 Zn₂SiO₄:Mn²⁺에서 나타난다. 이는 Zn₂SiO₄의 진동모드가 아니며, 합성되지 않은 시료 또는 불순물로 판단된다. 참조데이터의 Raman 진동과 비교하였을 때, Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 분말이 합성된 것을 확인할 수 있다.



1.4 Zn₂SiO₄:Mn²⁺의 decay time

형광체의 PL에 관계되는 Mn²⁺ 이온은 ⁴T₁→⁶A₁의 스핀 금지 전이 (spin-forbidden transition)에 의해 상대적으로 msec의 긴 감쇠 시간을 갖 는다[31]. Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 형광체의 PL 감쇠 곡선을 [그림 17]에 나타내었다. 그림에 나타난 감쇠 시간은 초기 PL 장도의 1/e의 값으로 감소하는 시간 을 의미하며, Mn²⁺이온이 0.5 mol% 만큼 도핑이 되었을 때의 감쇠 시간 τ 는 11.63 msec로 나타났다.



[그림 17] Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 형광체의 decay time

제 2절 투명전극의 특성

2.1 투명전극(AgNW)의 SEM 이미지

본 연구에서는 투명전극으로 정제수에 분산된 직경 20 nm, 길이 20 μm 의 AgNW 용액을 사용하였다. [그림 18]은 코팅 된 AgNW를 주사전자현 미경(scanning electron microscope, SEM)으로 측정한 이미지이며, 직경이 20 nm임을 확인 할 수 있고, 서로 접치는 무작위 네트워크를 구성함을 확 인하였다. 스핀코팅 후에 AgNW가 서로 엉켜 있는 부분과 wire가 없는 부 분이 존재함으로 전기전도도와 함께 투명전극으로 필요 되는 투과도에 영 향을 미치는 것으로 보인다. 이미지는 좁은 면적의 AgNW이므로, 넓은 면 적으로 코팅되면 높은 전도도의 전극으로 사용될 수 있다. 연구에 사용한 스핀코팅 된 AgNW는 169 Ω/sq의 면저항을 가진 전극을 형성하였다.



[그림 18] AgNW의 SEM 이미지

- 35 -

2.2 투명전극(AgNW)의 투과도 스펙트럼

스핀코팅 된 AgNW의 투과도 스펙트럼을 [그림 19]에 나타내었다. AgNW는 본 연구에 필요한 525 nm 주변 영역뿐만 아니라 가시광선의 전 영역에 95 %의 높은 투과도 특성을 나타내고 있다. 450 nm 이하의 청색 영역 부근에서 투과도가 감소하기 시작하여 85 % 이하로 감소하나 340 nm 부근의 UV-A 투과도는 95 %로 높게 나타났다. 이에 AgNW는 가시 광선 영역을 발광하는 소자의 투명전극 뿐만 아니라 자외선인 UV-A를 발 광하는 소자의 투명전극으로도 사용될 수 있음을 보여준다. 면저항과 투과 도 결과로써 가시광영역 발광소자의 투명전극으로 적용이 가능하다고 판단 되다.



[그림 19] 코팅 된 AgNW의 투과도 스펙트럼

제 3절 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ ACPELD의 광학적 특성

3.1 ACPELD의 발광 특성

[그림 20]은 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 형광체 분말의 흡수특성을 알아보기 위해 523 nm를 발광 대역으로 하여 측정한 photoluminescence excitation(PLE)와 254 nm의 UV를 비춰 측정한 photoluminescence(PL) 스펙트럼 그리고 200 V, 400 Hz의 AC전압을 인가하였을 때의 electroluminescence(EL) 스펙트 럼을 평준화하여 나타낸 스펙트럼이다. PLE에서의 220 nm와 250 nm의 흡 수 대역은 모체인 Zn₂SiO₄에 의한 결과이며, 350-480 nm의 흡수는 이론에 서의 설명과 같이 Mn²⁺의 에너지 준위와 같다. PL의 경우 523 nm의 주 발광 파장이 나타났고, 이는 Mn²⁺의 ⁴T₁→⁶A₁으로의 에너지 변화이다. EL 의 경우 525 nm의 주 발광 파장이 나타났다. 또한 반치폭은 PL과 EL이 각각 40.9 nm와 43.5 nm로 확인되었다. EL의 경우 PL의 주 발광 파장이 2 nm 적색편이 하였고, 반치폭은 2.6 nm 정도로 넓어졌다. 이러한 결과는 발광메커니즘의 차이로 설명된다. PL의 경우 일정한 빛에너지에 의해 여기 되고, 다시 안정화되는 과정을 통해 발광하며 EL은 소자에 전계가 인가되 면서 PL과 다르게 에너지를 받은 전자(hot electron)들이 발광중심인 Mn²⁺ 이온과 부딪혀 여기시켜, 안정화되는 과정에 발광이 발생한다. EL에서는 열적 효과가 동시에 나타나며, 이에 의해 적색편이(red shift)가 일어난다. 또한 발광과정에서 격자 진동(lattice vibration)도 EL의 반치폭이 더 넓게 만드는 원인이 된다.



[그림 20] 형광체 PLE/PL과 ACPELD EL의 평준화 스펙트럼

3.2 ACPELD의 인가전압별 발광 특성

ACPELD에 인가 주파수를 400 Hz로 고정하고, 인가전압을 100 V에서 300 V까지 변화 시켰을 때의 발광 스펙트럼을 [그림 21]에 나타내었다. 인 가되는 전압이 증가할수록 스펙트럼의 최대발광지점이 증가하고 있다. 150 V에서 528 nm, 200 V, 250 V, 300 V에서 525 nm의 주 발광 파장을 확인 하였으며, 반치폭은 43 nm로 큰 변화가 나타나지 않았다. [그림 22]는 전 압에 따른 휘도 변화의 그래프이다. ACPELD의 발광은 130 V 전후에서 나타나며, 전압이 증가할수록 휘도는 지수함수적으로 증가하였고, 결과 값 에 대한 가이드라인을 제시하였다. 휘도 증가는 이론에서 제시했던 V^{-1/2}의 값에 비례하는 추세를 보임에 따라 Zn₂SiO₄:Mn²⁺의 ACPELD는 일반적인 ZnS 형광체의 여기 메커니즘과 비슷하다고 판단된다[17]. 결과로써 지수함



3.3 ACPELD의 주파수별 발광 특성

ACPELD에 인가전압을 200 V로 고정하고, 인가 주파수를 60 Hz에서 1 kHz까지 변화 시켰을 때의 발광 스펙트럼을 표현한 [그림 23]에서, 주파수 변화에 의한 휘도 변화는 전압 변화에 의한 휘도 변화와 다르게 선형적인 증가를 보였다. 주파수의 증가는 소자에 인가되는 전압의 극성이 변하는 횟수를 증가시킨다. 이는 에너지를 받아 가속화 뒤 전자가 형광체층에 머 무르는 시간을 증가시키게 되며, 발광 중심을 여기시키는 비율이 증가하게 되어 휘도의 증가로 나타나게 된다. 주파수 변화에 의한 주 발광 파장의 변화는 없으며, 반치폭은 60 Hz에서 42.2 nm, 400 Hz에서 43.6 nm, 1 kHz 에서 44.6 nm로 2.4 nm만큼 넓어졌다. 주 발광 파장의 변화가 없음으로 EL은 주파수에 의존하지 않는다고 판단된다. 하지만 ZnS:Cu 기반의 EL의 경우, 주파수에 따라 발광색이 변한다. 낮은 주파수에서 EL은 녹색발광이 주를 이루며, 높은 주파수로 갈수록 청색발광이 증가하게 된다[32, 33]. 이 와 달리 Zn₂SiO₄:Mn²⁺기반의 EL소자는 전압과 주파수에 특별한 영향은 없 으며, 소자 구동에 있어 높은 안정성을 가지는 것을 알 수 있다. [그림 24] 는 주파수에 따른 휘도 변화 그래프이며, 주파수 증가에 따라 휘도가 선형 적인 증가를 보이는 것을 알 수 있다.



3.4 ACPELD의 발광이미지

제작한 ACPELD에 전압 300 V, 주파수 400 Hz의 AC전압 인가하여 얻 은 발광 사진이 [그림 25]에 표시되었다. 소자는 1 x 1 cm² 대면적의 발광 을 보였으며, 합성된 분말의 크기에 따라 부분적으로 더 밝은 곳과 그렇지 않은 곳이 관찰되었다. 또한 투명전극인 AgNW의 코팅상태에 따라서도 발 광면에 영향이 있다. 은(Ag)이 밀집 되어 있는 곳에서는 부분적으로 투과 도가 낮아지며, 이는 발생된 빛이 투명전극을 투과하는데 방해요소가 된다.



[그림 25] 완성된 ACPELD의 발광 사진

제 4절 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ ACPELD의 전기적 특성

4.1 ACPELD의 전하밀도 특성

전하밀도를 표시하기 위해 전압이 다른 400 Hz의 정현파를 인가하여, 전 압에 따른 전하밀도의 변화를 [그림 26]에 나타내었다. 전하밀도 측정은 Sawyer-Tower 회로도를 구성하여 측정하였다. 결과에서 0 V 일 때의 남 은 전하밀도는 소자를 구동하는 인가전압 크기에 따라 달라졌으며, 인가전 압이 증가함에 따라 남은 전하밀도가 증가하는 결과를 보였다. 420 Vp의 전압을 인가했을 때, 0 Vp에서 61 nC/cm²의 전하밀도가 남았으며, 410 Vp 에서 165 nC/cm²의 최대 전하밀도가 나타났다. 전하밀도 그래프에서의 면 적은 소비전력을 뜻하며, 전압에 따른 소비전력 그래프를 [그림 27]에 나타 내었다. 인가되는 전압에 따라 소비전력은 지수함수적으로 증가하는 결과 를 보였고, 420 Vp를 인가하였을 때 250 W/m²의 소비전력과 0.96 cd/m²의 휘도를 보였다. 다음 식을 이용해 소자의 효율을 구할 수 있다[21].

$$\eta = \frac{\pi L}{P}$$

위의 식에서 L은 휘도 값을 나타내며, P는 소비전력이다. 소비전력은 전하 밀도 그래프의 면적과 같다. 이 식을 이용하여 효율 n을 구하면, 420 Vp에 서 0.012 lm/W의 효율이 나타난다. 인가전압에 따른 효율을 나타낸 그래 프가 [그림 28] 이다. 전압이 증가할수록 효율이 증가하였다. 이는 앞서 나 타내었던 전압에 따른 밝기의 지수함수적인 증가를 설명할 수 있다. 일반

- 43 -

적으로 효율 그래프는 일정 전압이 인가됨에 따라 포화되는 결과를 나타난 다[21]. 하지만 연구에서 나타난 결과는 포화되는 경향을 나타나지 않았으 며, 이는 더 높은 전압에서 최대효율이 나타날 것으로 예상되며, 휘도 역시 보다 증가할 것으로 판단된다.





[그림 28] 전압에 따른 ACPELD의 효율 그래프

제 5절 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ ACPELD의 온도 특성

5.1 온도에 따른 소자의 발광세기 특성

[그림 29]는 형광체 분말과 ACPELD의 온도에 따른 발광 특성 변화를 나타낸 스펙트럼이다. 그림 29-(a)는 형광체 분말에 여기광 254 nm의 UV 를 비추며, 온도를 변화시켜 PL 발광변화를 나타낸 스펙트럼이다. PL은 온 도가 상온인 25 ℃부터 150 ℃까지 증가할 때까지 세기가 감소하며, 평준 화 된 (b) 스펙트럼에서 최대발광 peak는 변화가 없지만, 반치폭이 25 ℃ 에서 40.9 nm, 이후 150 ℃에서 47.8 nm로 6.9 nm만큼 넓어졌다. (c) 스펙 트럼은 제작된 ACPELD에 200 V, 400 Hz의 AC전압을 인가한 후 온도를 변화시켜 측정한 EL 스펙트럼이다. 50 ℃에서 25 ℃에서의 발광세기보다 감소하였고, 이후 증가하는 현상을 보였고, 90 ℃에서 최대발광 세기가 나 타났다. 온도가 150 ℃까지 더 증가되면 발광세기는 다시 감소하였고, 이 스펙트럼을 평준화한 (d) 스펙트럼에서는 PL의 평준화 스펙트럼과 같이 최대발광 peak는 변화가 없지만 반치폭이 25 ℃에서 44.3 nm, 150 ℃에서 50.6 nm로 6.3 nm만큼 넓어짐을 확인하였다. PL과 EL 모두 온도의 증가 에 따라 반치폭이 넓어지는데 이는 격자 진동 증가로 인한 결과로 판단된 다. EL의 세기의 변화가 PL의 감소에도 불구하고, 감소-증가-감소 현상을 보이는 것은 소자의 유전체인 BaTiO₃의 영향에 의한 결과로 판단된다. 유 전체는 온도에 따라 상변화가 생기며, 그 상변화에 의해 유전율이 변하며, 유전율이 최대가 되는 온도를 큐리온도라 한다[34-36]. BaTiO₃의 유전율은 상온보다 높은 50 ℃에서 최소가 되며, 이후 큐리온도인 120 ℃ 부근에서 최대치를 나타낸다. 더불어 온도가 더 증가할수록 유전율은 다시 줄어들게

된다. 이 특성에 비추어 앞선 EL의 세기가 50 ℃일 때 최소 휘도를 나타 내고, 이후 증가하여 90 ℃에서 최대 휘도를 가지며, 더 높은 온도가 될수 록 휘도가 감소하는 현상을 설명할 수 있다. BaTiO₃의 큐리온도와 다르게 EL 발광은 90 ℃에서 최대치가 되는 것은 온도가 증가함에 따라 감소하는 PL과 ACPELD 사이의 상호작용에 의한 영향으로 판단된다. [그림 30]은 형광체의 PL과 ACPELD의 EL 세기를 온도에 따라 변하는 초기 밝기 대 비 변화율을 나타낸 그래프이다. PL의 경우 온도가 증가함에 따라 초기 휘 도의 76 %까지 감소하였고, EL의 경우 90 ℃에서 초기 휘도의 166 %까지 의 증가를 보였다. EL의 휘도 변화율은 BaTiO₃의 온도에 따른 유전율 변 화 그래프와 비슷한 양상을 보였다.





[그림 29] 온도에 따른 PL/EL의 변화 스펙트럼. (a) PL의 변화, (b) (a)의 평준화, (c) EL의 변화, (d) (c)의 평준화 스펙트럼



제 V 장 결 론

본 연구에서는 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 형광체를 기반으로 한 교류 후막 전계발광 소자를 제작하여 광학·전기적 특성을 연구하였다. Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 형광체를 고상법을 통해 합성하고 형광체 분말 특성을 분석하여, 단일상 willemite crystal 구조의 공간군 R-3(148)을 가지는 분말이 만들어졌음을 확인했다. 소자는 공정이 간단하며, 공정비용이 적은 스크린 인쇄법을 이용하였으며, AgNW/Zn₂SiO₄:Mn²⁺/BaTiO₃/brass electrode top-emission 구조의 1 x 1 cm²의 대면적 발광소자를 제작하여 실험을 진행하였다. 투명전극으로 사용 된 AgNW는 169 Ω/sq의 면저항과 가시광 영역에서 95 % 이상의 투과도 를 나타냈으므로, 전계발광소자의 투명전극으로의 적합함을 보였다. 제작된 전계발광소자는 130 V, 400 Hz의 정현파에서 발광이 관찰되며, 525 nm 파 장의 빛을 발광하였고, 이는 523 nm의 PL 주 발광 대역에 비해 적색편이 되었다. 인가전압이 증가할수록 휘도는 증가하였지만 주 발광 파장의 변화 가 없었고, 반치폭도 43 nm로 변화가 없었다. 이후 300 V에서 최대 0.96 cd/m²의 휘도를 보였다. 인가전압을 200 V로 고정하고 주파수를 변화시켰 을 때, 주파수가 증가함에 따라 휘도는 선형적으로 증가하였다. 인가 주파 수의 변화에서도 인가전압 변화의 결과와 같이 주 발광 파장과 반치폭의 변화가 나타나지 않았다. 이를 미루어 보았을 때, 황화물 형광체 기반의 전 계발광소자와는 다르게 산화물 형광체를 기반으로 한 전계발광소자가 소자 구동에 있어 환경에 의한 영향이 작다고 생각된다. 전하밀도의 측정결과로 전계발광소자는 420 Vp, 400 Hz의 정현파에서 소비전력은 250 W/m², 효 율은 0.012 lm/W로 계산되었다. 인가전압에 따른 효율은 420 Vp에서 최대 의 효율이 아니므로, 더 높은 전압에서 효율은 더 증가할 것으로 생각된다. 온도의 영향에 의한 PL과 EL에서 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 형광체의 PL은 150 ℃에 서 초기 휘도의 76 %까지 감소하였으며, EL은 BaTiO₃ 유전체층의 온도에 따른 변화에 의해 90 ℃에서 초기 휘도의 166 %까지 증가하였다. Zn₂SiO₄:Mn²⁺을 기반으로 한 박막형 전계발광소자의 경우, 이보다 높은 휘 도와 효율을 보인다. 본 연구에서의 후막형 전계발광소자는 박막형 소자에 비해 효율이 낮지만 형광체분말의 선별정제과정, 소자 두께 최적화 그리고 도핑되는 Mn²⁺ 이온 농도 최적화 등이 이루어진다면 보다 높은 휘도와 효 율을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.



제 Ⅵ 장 참고 문헌

- [1] Destriau, G. (1936). AC electroluminesence in ZnS. J. Chim. Phys, 33, 587.
- [2] Rack, P. D., Naman, A., Holloway, P. H., Sun, S. S., & Tuenge, R. T. (1996). Materials used in electroluminescent displays. MRS bulletin, 21(3), 49–58.
- [3] Wang, W., Germanenko, I., & El-Shall, M. S. (2002). Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CdS, ZnS, and Cd x Zn1-x S. Chemistry of Materials, 14(7), 3028–3033.
- [4] Dimitrova, V., & Tate, J. (2000). Synthesis and characterization of some ZnS-based thin film phosphors for electroluminescent device applications. Thin solid films, 365(1), 134-138.
- [5] Nien, Y. T., Chen, I. G., Hwang, C. S., & Chu, S. Y. (2008). Copper concentration dependence of structure, morphology and optical properties of ZnS: Cu, Cl phosphor powder. Journal of physics and Chemistry of solids, 69(2), 366–371.
- [6] Tanaka, S. (1990). Thin-film electroluminescent devices using CaS and SrS. Journal of crystal growth, 101(1-4), 958-966
- [7] Omri, K., & El Mir, L. (2014). Effect of manganese concentration on photoluminescence properties of Zn2SiO4: Mn nanophosphor material. Superlattices and Microstructures, 70, 24–32.
- [8] Omri, K., El Ghoul, J., Alyamani, A., Barthou, C., & El Mir, L. (2013). Luminescence properties of green emission of SiO2/Zn2SiO4: Mn nanocomposite prepared by sol-gel method. Physica E: Low-Dimensional

Systems and Nanostructures, 53, 48-54.

- [9] Allix, M., Chenu, S., Véron, E., Poumeyrol, T., Kouadri-Boudjelthia, E. A., Alahraché, S., ... & Fayon, F. (2013). Considerable improvement of long-persistent luminescence in germanium and tin substituted ZnGa2O4. Chemistry of Materials, 25(9), 1600–1606.
- [10] Kitai, A. H. (2003). Oxide phosphor and dielectric thin films for electroluminescent devices. Thin Solid Films, 445(2), 367–376.
- [11] Wu, H., Hu, L., Rowell, M. W., Kong, D., Cha, J. J., McDonough, J. R., ... & Cui, Y. (2010). Electrospun metal nanofiber webs as high-performance transparent electrode. Nano letters, 10(10), 4242–4248.
- [12] Xia, Y., Sun, K., & Ouyang, J. (2012). Solution processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices. Advanced Materials, 24(18), 2436–2440.
- [13] Pang, S., Hernandez, Y., Feng, X., & Müllen, K. (2011). Graphene as transparent electrode material for organic electronics. Advanced Materials, 23(25), 2779–2795.
- [14] Sahu, D. R., Lin, S. Y., & Huang, J. L. (2006). ZnO/Ag/ZnO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode. Applied Surface Science, 252(20), 7509–7514.
- [15] Hecht, D. S., Hu, L., & Irvin, G. (2011). Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. Advanced materials, 23(13), 1482–1513.
- [16] Karazhanov, S. Z., Ravindran, P., Fjellvåg, H., & Svensson, B. G. (2009).
 Electronic structure and optical properties of ZnSiO 3 and Zn 2 SiO 4.
 Journal of Applied Physics, 106(12), 123701.
- [17] S. Shionoya, WM Yen, (1999). "Phosphor Handbook".
- [18] Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). A General Introduction to Luminescent Materials. In Luminescent materials (pp. 1–9). Springer Berlin

Heidelberg.

- [19] Lumb, M. D. (Ed.). (1978). Luminescence spectroscopy. Academic Press.
- [20] Ouyang, X., Kitai, A. H., & Xiao, T. (1996). Electroluminescence of the oxide thin film phosphors Zn2SiO4 and Y2SiO5. Journal of applied physics, 79(6), 3229–3234.
- [21] Ono, Y. A. (1995). Electroluminescent displays (Vol. 1). World Scientific.
- [22] Hafeez, M., Ali, A., Manzoor, S., & Bhatti, A. S. (2014). Anomalous optical and magnetic behavior of multi-phase Mn doped Zn 2 SiO 4 nanowires: a new class of dilute magnetic semiconductors. Nanoscale, 6(24), 14845-14855.
- [23] Xia, Y., & Ouyang, J. (2011). PEDOT: PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells. Journal of Materials Chemistry, 21(13), 4927-4936.
- [24] Fischer, A. G. (1962). Electroluminescent Lines in ZnS Powder Particles I. Embedding Media and Basic Observations. Journal of the Electrochemical Society, 109(11), 1043–1049.
- [25] Fischer, A. G. (1963). Electroluminescent Lines in ZnS Powder Particles II. Models and Comparison with Experience. Journal of the Electrochemical Society, 110(7), 733–748.
- [26] Zalm, P. (1956). The electroluminescence of ZnS type phosphors. Philips Research Reports, 11, 417-451.
- [27] Sinha, J. K. (1965). Modified Sawyer and Tower circuit for the investigation of ferroelectric samples. Journal of Scientific Instruments, 42(9), 696.
- [28] Klaska, K. H., Eck, J. C., & Pohl, D. (1978). New investigation of willemite. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 34(11), 3324–3325.

- [29] Babu, B. C., & Buddhudu, S. (2014). Emission spectra of Tb 3: Zn2SiO4 and Eu 3: Zn2SiO4 sol-gel powder phosphors. Journal of Spectroscopy and Dynamics J. Spectrosc. Dyn, 4, 5.
- [30] Pires, A. M., & Davolos, M. R. (2001). Luminescence of europium (III) and manganese (II) in barium and zinc orthosilicate. Chemistry of materials, 13(1), 21–27.
- [31] Ronda, C. R., & Amrein, T. (1996). Evidence for exchange-induced luminescence in Zn2SiO4: Mn. Journal of Luminescence, 69(5-6), 245-248.
- [32] Henisch, H. K. (1962). Electroluminescence Pergamon Press. New York, 230.
- [33] Allieri, B., Peruzzi, S., Antonini, L., Speghini, A., Bettinelli, M., Consolini, D., ... & Depero, L. E. (2002). Spectroscopic characterisation of alternate current electroluminescent devices based on ZnS - Cu. Journal of alloys and compounds, 341(1), 79–81.
- [34] Harwood, M. G., Popper, P., & Rushman, D. F. (1947). Curie point of barium titanate. Nature, 160, 58–59.
- [35] Petrovsky, V., Petrovsky, T., Kamlapurkar, S., & Dogan, F. (2008).Dielectric constant of barium titanate powders near Curie temperature.Journal of the American Ceramic Society, 91(11), 3590–3592.
- [36] Arlt, G., Hennings, D., & De With, G. (1985). Dielectric properties of fine grained barium titanate ceramics. Journal of applied physics, 58(4), 1619–1625.