

희토류계 Erbium을 도핑한 ZnO 형광체의 발광특성

송현돈 · 김영진[†]

경기대학교 첨단산업공학부 신소재공학 전공

Luminescent Properties of Er-Doped ZnO Phosphors

Hyundon Song and Young Jin Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Kyonggi University, Suwon, 443-760, Korea

(2005년 11월 11일 접수, 2005년 12월 27일 최종수정본 접수)

Abstract Effects of doping concentration and annealing atmosphere on the luminescent properties of Er³⁺ doped ZnO phosphor powders were investigated. Photoluminescence (PL) spectra of ZnO:Er exhibit an orange emission band at around 575 nm, while those of pure ZnO show a green emission at 520 nm. Emission difference between ZnO:Er and pure ZnO is attributed to the energy transfer of Er ions in ZnO. The highest PL intensity is obtained by doping 1 mol% Er to ZnO. Luminescent properties of ZnO:Er phosphors annealed at N₂+vacuum atmosphere are superior to those annealed at N₂ atmosphere.

Key words ZnO, phosphors, rare earth, photoluminescence, erbium.

1. 서 론

ZnO 분말 및 박막은 다양한 화학적, 물리적 특성으로 인하여 많은 주목을 받아오고 있다. ZnO의 녹색발광이 GaN의 near band edge emission (NBE) 및 yellow deep-defect level emission의 발광기구와 매우 유사하다는 점이 발견된 이후, II-VI 화합물 반도체인 ZnO에 대한 광학적 성질에 많은 관심이 집중되기 시작하였다.^{1,2)} ZnO의 재료를 GaN, ZnSe, ZnS 등과 비교하여 보면, 결정학적으로 같은 Wurtzite 구조이며, 격자상수 차이가 1.98% 정도 밖에 되지 않아 매우 유사한 결정구조를 가진다. ZnO의 상전은 상온에서 에너지 밴드갭이 3.37 eV로 3.4 eV의 GaN과 비슷하여 근자외선 영역의 광원으로 적당하고, 엑시톤 결합 에너지와 광학적 투명도의 우수성 때문에 발광소자 및 광학소자의 응용에 유리하다는 것이다.³⁾ 따라서 최근 광통신 시스템이나 전자디스플레이용 물질로서 각광받고 있다.

순수한 ZnO의 광학적 특성에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으나, 가시광선 영역의 발광기구에 대한 정확한 이론은 완성되지 못하고 있다. 일반적으로 ZnO는 엑시톤에 의한 자외선 발광과 내부 결함에 의한 가시광선 영역의 발광으로 구분된다. 전자의 경우 강도가 약하고 발광시간도 매우 짧다. 한편 후자의 경우 좀더 강하고 넓은 영역의 녹색 발광이 500~530 nm 사이에서 나타난다. ZnO의

녹색 발광은 각각 산소 공공 및 Zn 침입형 주계 (donor) 준위에서 받게 (acceptor) 준위로의 주계-받게 (D-A) 전이에 의한 것으로 알려져 있다. 희토류계 도펀트 (dopant) 를 첨가하면 ZnO의 발광은 도펀트의 4f → 5d로의 에너지 전이에 의존하게 되며, 따라서 순수한 ZnO가 갖는 높은 발광강도는 감소하지만 발광파장이 이동하는 특성을 나타낸다. 예를 들면, 도펀트로 사용된 Er³⁺ 이온은 ZnO의 여기 에너지에 영향을 미치게 되며, 이 결과로 Er³⁺ 이온의 기지상태 (⁴I_{15/2})에서의 에너지 전이에 의한 ZnO의 발광파장 이동이 일어난다.^{5,6)}

최근 발표된 대부분의 ZnO:Er 관련 논문은 1.535 μm의 발광파장을 갖는 IR 영역에서의 광증폭 특성 및 PL 특성에 대한 연구로서, 이를 광통신 시스템에 적용하고자 하는 연구가 주종을 이루고 있다.^{5,6)} 반면 형광체로서 near ultra violet (nUV) 여기에 의한 가시광선 영역에서의 발광특성에 대한 연구는 기존의 논문들에서 거의 다루지지 않았다.

Er³⁺가 첨가됨에 따라 본래 ZnO가 갖는 520 nm 근처의 녹색 발광이 575 nm 근처의 적색영역으로 이동시킬 수 있다. 적색 영역으로 이동된 가시광선 영역에서의 발광 (575 nm)을 이용하여 기존의 형광체가 갖는 발광색에 대하여 색보정의 역할로 이용될 수 있는 상전을 지니고 있으며, 이러한 상전으로 EL device의 revision 역할을 할 수 있다. 따라서 본 논문에서 실행된 연구의 목적은 기존의 연구와 달리 UV 여기를 통하여 가시광선 영역의 발광 스펙트럼을 얻어내고, 이에 따른 색보정 역

[†]E-Mail : yjkim@kyonggi.ac.kr

할을 할 수 있는 형광체를 제조하는데 있다.

본 실험에서는 순수한 ZnO와 Er³⁺이 도핑된 ZnO:Er 분말에 대하여, 도펀트의 농도에 따른 발광특성 변화와 열처리 온도 및 분위기가 발광특성에 미치는 영향에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 고상 반응에 의한 분말 합성을 시도하였으며, 분말 시료의 제작은 ZnO (고순도화학, 99.999%, 1 μm)를 사용하였으며, 도펀트 시료로는 Er₂O₃ (United International INC. - 그랜드 C & M, 99.9%) 분말을 사용하였다. ZnO 분말에 Er₂O₃ 분말을 각각 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 mol% 첨가하였으며, 열처리 분위기는 N₂ 분위기와 진공 분위기에서 N₂를 주입시키는 분위기 (N₂+vac.)에서 열처리하였고, 800~1300°C에서 3시간 유지시켰다. 이 때의 N₂ 주입 속도는 5 sccm으로 하였다.

도펀트에 의해 발생하는 각각의 분말 발광특성은 PL 장치 (photoluminescence, PSI Darsa 5000)를 이용하여 관찰하였다. PL의 여기용 램프로는 Xe 램프를 사용하였고, 모노크로메터 (monochrometer)에 통과시켜 다양한 여기파장을 선택하여 형광체 분말의 발광 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 ZnO와 ZnO:Er 형광체 분말의 여기파장을 보여준다. 두 경우 모두 385 nm 근처에서 최대 세기를 갖는다. ZnO:Er의 경우 순수한 ZnO에 비하여 에너지 흡수가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이러한 발광특성의 변화가 일어나는 이유는 Er³⁺ 이온의 4f→5d 에너지 준위의 이동 때문이라고 보고되고 있으며,⁶⁾ 이는 희토류계 도펀트의 가장 특징적인 현상이다. 다시 말해서, Er³⁺ 이온에서의 스핀-궤도 분리 전이 (spin-orbit split transition)에 의해 기저상태 (¹I_{15/2})에서 여기상태 (⁴F_{9/2}, ⁴S_{3/2}, ²H_{11/2}, ⁴F_{7/2} 등)로 에너지 준위가 이동하게 된다. 따라서 에너지 전이가 일어나며, 그 결과 본래의 흡수 파장과 비교하여 다른 파장영역에서 발광특성을 나타낸다.

여러 가지 여기파장에 의한 순수한 ZnO의 PL 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 여기파장을 365 nm에서부터 10 nm 씩 증가시키며 395 nm까지 측정하였을 때, 약 520 nm 부근에서 넓은 폭의 녹색 발광이 나타나며, 여기파장 385 nm에서 가장 높은 발광 강도가 나타난다. 이 결과는 Fig. 1의 결과와도 일치한다. 510~520 nm 부근에서 나타나는 녹색 발광기구는 여러 가지 모델이 제시되어 왔다. 초기에는 산소 공공에 의한 것으로 보고되었으나, 최근에는 침입형 자리의 Zn, 혹은 침입형 Zn 자

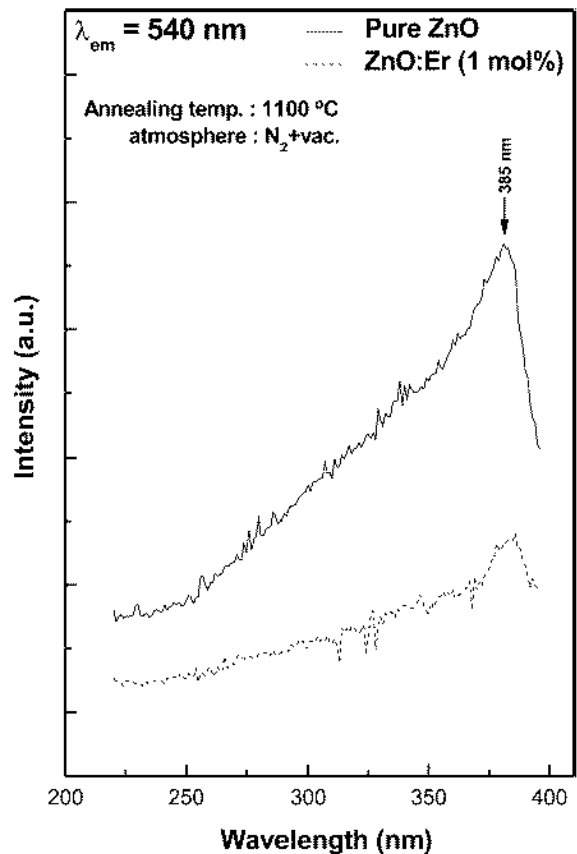


Fig. 1. Excitation spectra of ZnO, and ZnO:Er (1 mol%) powder annealed at 1100°C under N₂+vac. atmosphere.

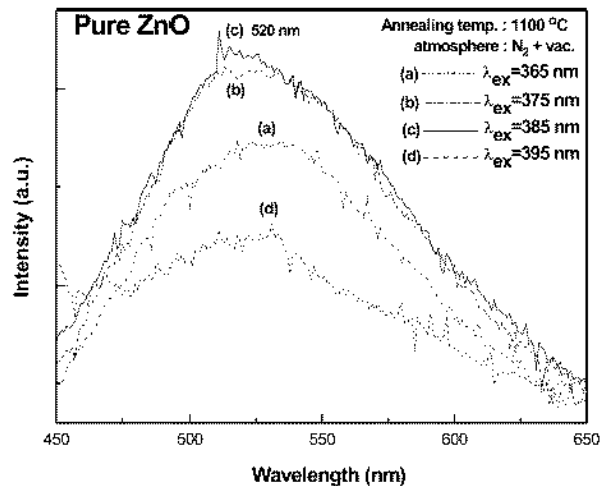


Fig. 2. PL spectra of pure ZnO excited at various wavelengths.

리의 전자가 Zn 공공으로 이동됨에 따라서 녹색 발광이 보여진다는 이론이 보고되고 있다.⁷⁾ 또한 520 nm 근처의 녹색발광은 약 2.4 eV의 광량자 에너지에 해당되며, 이러한 발광이 발생하기 위해서는 약 3.4 eV의 밴드갭 내에 불순물이나 결합에 의한 에너지 준위가 형성되어야 한

다는 이론도 보고되고 있다.⁹⁾

Fig. 3은 $N_2+vac.$ 분위기에서 열처리한 ZnO:Er (1 mol%)의 시료를 여기파장을 다르게 하여 측정된 PL 스펙트럼이다. 그림에 보여진 바와 같이 여기파장 385 nm에서 PL 발광강도가 가장 우수함을 알 수 있다. Fig. 2와 비교하여 볼 때, 순수한 ZnO의 발광 피크는 520 nm 부근에서 나타나는 것에 비해 희토류계 Er이 도핑된 ZnO의 발광피크는 575 nm 부근에서 나타났다. 즉, 순수한 ZnO의 발광피크는 Er을 도핑함에 따라서 녹색 발광 영역에서 주황색 발광 영역으로 이동하며, 두 가지의 발광 스펙트럼을 Fig. 4에 비교하였다. Er이 도핑된 ZnO의 경우에는 순수한 ZnO에 비하여 발광강도는 약 20~30% 가량 감소하는 경향을 보이며, 발광피크가 약 55 nm 정도 이동되어 575 nm에서 나타났다. 이는 Er^{3+} 이온의 에너지 전이에 의한 것이다. 즉, 575 nm에서 나타나는 발광

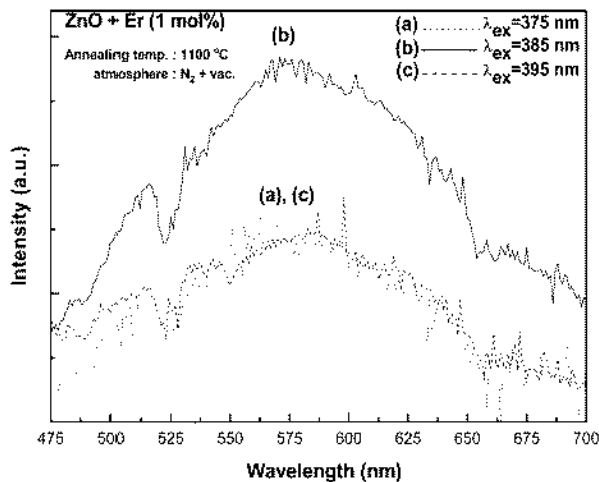


Fig. 3. PL spectra of ZnO:Er (1 mol%) excited at various wavelengths.

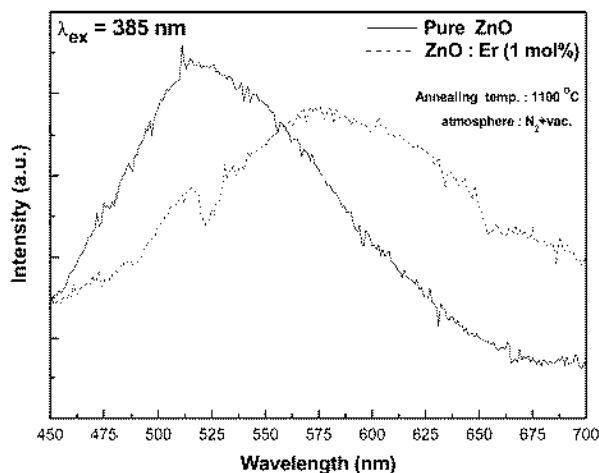


Fig. 4. PL emission spectra of ZnO, and ZnO:Er.

피크는 Er^{3+} 이온이 순수한 ZnO의 발광에너지를 흡수하여 확산반사 (diffuse reflectance)를 함으로써 에너지 전이가 일어난 결과이다. S. Bachir 등에 의하면,⁹⁾ 이러한 발광 피크의 이동은 Er^{3+} 이온의 에너지 준위의 이동 때문이라고 보고하였으며, Er^{3+} 이온의 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 에너지 전이에 의해 약 560 nm 근처에서 발광피크가 나타났다고 보고하였다.

J. C. Ronfard-Haret의 보고에 의하면,¹⁰⁾ 520 nm와 565 nm에서의 발광피크가 형성된다고 발표하였는데, 이러한 발광피크는 Er^{3+} 이온의 여기상태 ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ 등)에 의한 발광이라고 설명하고 있다. 이러한 실험 결과는 본 실험의 결과와 일치한다. 결론적으로 본 실험에서의 발광피크의 이동은 Er^{3+} 이온의 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 에너지 전이에 의한 것으로 판단된다. 이미 발표된 발광파장과 본 실험 결과와의 수 nm 정도의 차이는 측정시 온도에 따른 영향 때문이다. ZnO의 경우, 엑시톤 (exciton)에 의한 자외선 발광에 관한 실험에서 PL 측정 조건이 20 K 일 경우 375 nm의 주 피크를 갖고 있으나, 300 K에서 측정된 경우에는 385 nm에서 주 피크를 형성할 뿐만 아니라 반치폭 (full width half maximum : FWHM)에 있어서도 약 10 nm 정도의 차이가 나타난다고 보고된 바 있다.¹¹⁾ 한편 ZnO:Er의 520 nm에서의 발광은 순수한 ZnO의 발광파장과 거의 일치하고 있다. 그러나 이는 순수한 ZnO에서 직접 나온 것이 아니고, 순수한 ZnO에서 나온 발광에너지를 Er^{3+} 이온이 재흡수하여 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 로의 에너지 전이에 의해 나온 것이다. X. T. Zhang 등에 의하면,¹²⁾ Er^{3+} 이온이 여기상태 ($^2H_{11/2}$)에서 기저상태 ($^4I_{15/2}$)로 발광전이가 발생하는데, 이 때 나타나는 발광파장은 약 526 nm로 Er^{3+} 이온의 여기에너지가 매우 미약하기 때문에 밴드폭이 좁은 발광-흡수 밴드가 나타난다고 보고하였으며, 본 실험결과와 잘 일치한다.

열처리 온도에 의한 발광특성의 변화를 Fig. 5에 나타냈다. 열처리 온도는 800°C에서 1300°C까지 변화시켰다. 800°C에서 1000°C까지는 PL 강도가 점차 증가하는 모습을 보이지만, 이후 1100°C까지는 급격하게 발광강도가 증가하고 있었다. 그러나 1200°C 이상에서는 PL 강도가 다시 급격히 감소하였다. 이는 열처리 온도가 발광 중심으로 작용하는 산소 공공과 같은 결함 형성에 영향을 주었고, 그 결과 PL 특성의 변화를 가져왔다고 판단된다. 즉, 낮은 증기압을 갖는 Zn는 1100°C까지는 높은 열처리 온도에 의하여 Zn 원자가 쉽게 휘발되고, 발광 중심으로 작용하는 산소 공공이 증가하게 된다. 산소 공공의 증가에 따라 1100°C까지는 계속 PL 발광 강도가 증가하게 되었다. 그러나 1200°C 이상의 온도에서는 오히려 Zn 원자의 과다한 증발로 인하여 이에 따른 산소 공공이 과다하게 발생하게 된다. 과다한 산소 공공의 농도는 오히려 ZnO:Er 결정 내부에 원자 배열의 불균형

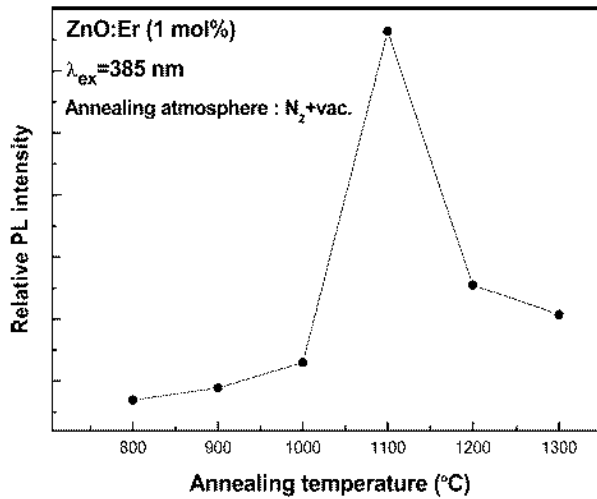


Fig. 5. PL intensity of ZnO:Er (1 mol%) as a function of annealing temperature (λ_{ex} : 385 nm).

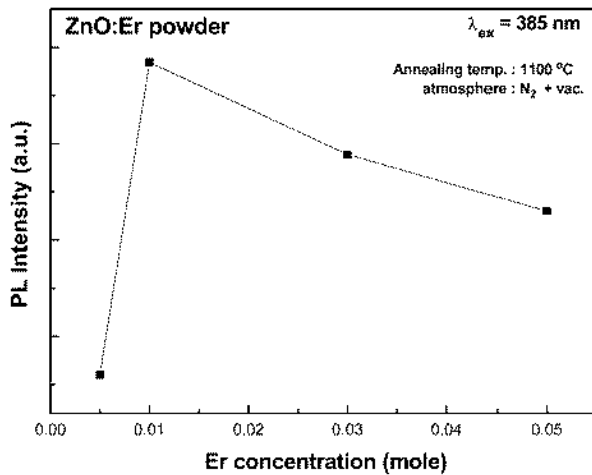


Fig. 6. PL intensity of ZnO:Er as a function of doping concentration under $N_2+vac.$ atmosphere.

과 결정장 (crystal field)의 변형의 원인을 제공하게 되며, 결국 이들은 발광 중심이 아닌 PL 발광 강도를 저하시키는 발광 저해 요인 (luminescent killer)으로 작용하게 된 것이다.¹⁵⁾

여기파장을 385 nm로 고정하고 Er의 첨가량을 변화시켰을 때 각각의 PL 특성을 Fig. 6에 나타내었다. 1 mol% 이상의 도펀트가 첨가된 경우에는 발광강도가 감소한다. 이는 과량의 희토류계 Er^{3+} 이온이 ZnO에 첨가되면서 도펀트 농도에 따른 소광현상 (quenching effect)으로 볼 수 있다. 결과적으로 1 mol%의 Er이 도핑된 경우에 상대적인 발광강도가 가장 우수함을 알 수 있다.

Fig. 7은 열처리 분위기에 따른 PL 특성의 변화를 보여준다. $N_2+vac.$ 분위기에서 열처리한 경우, N_2 분위기에서 열처리한 것과 비교하여 더 높은 PL 강도를 보이

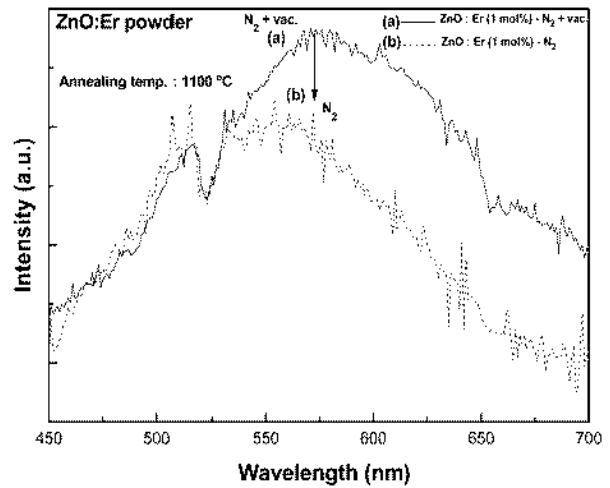


Fig. 7. PL spectra of ZnO:Er annealed under $N_2+vac.$ and N_2 atmosphere.

고 있으며, 발광파장은 서로 다르게 나타나고 있다. 이러한 결과는 $N_2+vac.$ 분위기와 N_2 분위기에서 열처리한 경우 각각 다른 결합 농도와 종류를 만들게 되며, 이로 인하여 PL 강도와 발광파장의 차이가 발생하게 된다. 즉, N_2 분위기보다는 $N_2+vac.$ 분위기가 열처리 시 ZnO 분말의 산화를 더 효과적으로 막을 수 있었으며, 그 결과 ZnO 내부의 산소 공공과 침입형 Zn 이온의 농도가 $N_2+vac.$ 분위기에서 열처리 한 것이 더 높은 상태가 된다. 이들 결합은 ZnO의 발광중심이므로 이들 결합 농도의 변화가 PL 강도의 변화에 영향을 주었다고 볼 수 있다.

4. 결 론

순수한 ZnO와 Er이 도핑된 ZnO 형광체의 발광특성을 비교 분석하였다. 두 가지 모두 385 nm에서 가장 강한 여기파장이 관찰되었다. 순수한 ZnO의 경우 520 nm 근처에서 녹색 발광을 보이고 있으며, ZnO:Er의 경우 575 nm 근처에서 주황색 발광의 주 피크와 520 nm에서의 약한 피크도 나타난다. Er^{3+} 의 첨가에 따른 중심 발광 피크의 이동은 에너지 전이에 의한 것이며, 575 nm와 520 nm에서의 발광은 각각 Er^{3+} 이온의 $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ 과 $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ 의 에너지 전이에 의한 것이다. 최적의 열처리 온도는 1100°C이었으며, 그 이상의 온도에서는 Zn의 과도한 증발에 의한 내부 결합 발생으로 인하여 발광 강도가 감소한다. 또한 $N_2+vac.$ 분위기에서 열처리한 ZnO:Er의 경우가 N_2 만 주입한 분위기에서 열처리한 것보다 PL 강도가 더 높은 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 경기대학교 학술연구비 (일반연구

과제) 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. S. Ohnishi, Y. Hirogawa, T. Shiosaki and A. Kawabata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**(5), 773 (1978).
2. C. Klingshirin, *Phys. Stat. ol.*, **B71**, 547 (1975).
3. D. C. Reynold, D. C. Look, B. Jogai and H. Morko, *Solid State Commun.*, **101**, 643 (1997).
4. P. Kasai, *Phys. Rev.*, **130**, 989 (1963).
5. J. E. Nause, *Cermet Inc., III-Vs Rev.*, **12**, 4 (1999).
6. K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant and J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 403 (1996).
7. R. Ghosh, G. K. Paul and D. Basak, *Matrl. Res. Bulletin*, **40**, 1905 (2005).
8. X. Zhao, S. Komuro, H. Isshiki, Y. Aoyagi and T. Sugano, *J. Lumin.*, **87**, 1254 (2000).
9. S. Bachir, K. Azuma, J. Kossanyi, P. Valat and J. C. Ronfard-Haret, *J. Lumin.*, **75**, 35 (1997).
10. J. C. Ronfard-Haret, *J. Lumin.*, **104**, 103 (2003).
11. T. Fukudome, A. Kaminaka, H. Isshiki, R. Saito, S. Yugo and T. Kimura, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B206**, 287 (2003).
12. X. T. Zhang, Y. C. Liu, J. G. Ma, Y. M. Lu, D. Z. Shen, W. Xu, G. Z. Zhong and X. W. Fan, *Thin Solid Films*, **413**, 257 (2002).
13. S. Komuro, T. Katsumata and T. Morikawa, *J. Appl. Phys.*, **88**, 12 (2000).
14. M. Ishii and Y. Aoyagi, *J. Appl. Phys.*, **89**, 7 (2001).
15. W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Y. Zhu, Q. Li and J. Xu, *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res.*, **B 169**, 59 (2000).