

ZnO:Eu 형광체의 Eu 결합 구조에 따른 발광 특성

논문
10-8-2

Luminescent Characteristics with coupling structure of Eu for ZnO:Eu Phosphor

박용규*, 한정인*, 조황신*, 주성후*

(Yong-Kuy Park, Jeong-In Han, Whang-Sin Cho, Sung-Hoo Ju)

Abstract

In this study we have synthesized ZnO:Eu phosphors under various sintering atmospheres and temperatures. The analysis of X-ray diffractometer measurements indicates that, for ZnO:EuCl₃ phosphors sintered in air and vacuum, Eu exists in the host lattice as Eu₂O₃ and EuOCl, respectively. From the photoluminescence, for the phosphors sintered in vacuum, Eu removes the broad-band emission of the ZnO host consequently isolating the red emission due to Eu³⁺ ion and improves the color purity of red emission. The photoluminescence excitation and time resolving spectrum measurements suggest that energy-transfer process occurs from the self-activated defect center in ZnO host to the Eu³⁺ ion which exist in the host lattice in the form of EuOCl.

Key words(중요용어) : ZnO:Eu, phosphor(형광체), Color purity(색순도), TRS(시간 분해 스펙트럼), Energy-transfer(에너지 전이), Emission spectrum(발광 스펙트럼)

1. 서 론

산화물 형광체는 고 진공 하에서의 안정성과 부식성 가스의 방출이 적어 기존의 황화물 형광체와 비교하여 FED(Field Emission Display)에 응용 가능한 저전압 형광체로 유망시되어 많은 연구가 진행되고 있다^{1,2)}. 대표적인 산화물 형광체로 ZnO는 자체 활성화된 발광 중심인 Zn_i, V_O에 의한 녹색 발광과 O_i, V_{Zn}에 의한 적색 발광의 중첩으로 550 nm를 중심으로 broad한 발광 스펙트럼이 관측되었다^{3,4)}. ZnO에 다양한 원소를 첨가한 경우에 대하여도 많은 연구가 이루어졌다. ZnO에 Li, Na, N, P 또는 Ne 이온이 주입된 경우는 640 nm 근방의 적색 발광을 나타내고⁵⁾, Bi가 첨가된 경우는 540 nm와 640 nm의 발광이 관측되었다⁶⁾. 이러한 발광 스펙트럼은 첨가된 물질에 의하여 생성된 국부적인 산소의 초과에 기인한다고 설명하였다⁴⁾. 또한 알칼리 토류 황화물 형광체에 첨가된 Eu은 Eu²⁺에 의한 broad한 적색 발광을 나타내고, 알칼리 토류 산화물 형광체에서는 Eu³⁺에

의한 sharp한 발광을 보고하고 있으나⁷⁾, Eu를 첨가한 ZnO의 경우 모체의 자체 활성화에 의한 발광과 Eu³⁺ 이온에 의한 발광이 동시에 나타남으로서 순수한 적색 발광을 얻지는 못하였다^{8,9)}. 일반적으로 Eu가 산화물 형광체에 첨가되면 Eu₂O₃의 결합 구조를 갖는 것으로 보고되고 있으나⁷⁾, Eu의 결합 구조가 발광 특성에 미치는 영향에 관한 연구는 미흡한 형편이다.

본 연구에서는 Eu이 ZnO와 결합하여 형성되는 결정 구조에 따른 발광 특성을 규명하고 색순도를 향상시키기 위하여 EuCl₃를 첨가한 ZnO 분말을 air 및 진공 분위기에서 고온 소성하여 ZnO:Eu 적색 발광 형광체를 제작하였다. PL(Photoluminescence) 스펙트럼을 측정하여 Eu의 결합형태에 따른 발광 특성을 조사하였고, 결정 구조의 변화에 따른 색 좌표를 측정하였다. 또한 시간에 따른 발광의 변화와 여기 스펙트럼을 관측하여 ZnO 모체와 활성화체인 Eu 이온이 형성하는 발광 기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험

Air 분위기에서 1100 °C로 5시간 동안 소성한 ZnO 분말 1 몰당 0.01~0.15 몰의 EuCl₃를 혼합하고,

* : 전자부품종합기술연구소 부품연구본부
접수일자 : 1997년 9월 29일
심사완료 : 1997년 10월 6일

1 ton/cm²의 압력으로 가압하여 펠렛을 제작하였다. 제작된 펠렛은 air 및 진공 분위기에서 고온 소성하였다. air 분위기의 소성 조건은 상온에서 900 °C까지는 분당 5 °C씩 올리고, 그 이상의 온도에서는 분당 2.5 °C씩 올려 1000 °C에서 1200 °C 사이의 온도로 10 시간 동안 유지하였고, 분당 5 °C씩 상온까지 내려서 시료를 제작하였다. 진공 분위기에서 소성할 경우는 한 쪽이 밀봉된 수정관에 펠렛을 넣고 약 2 × 10⁻⁶ torr의 진공으로 배기한후 봉입하여 air 분위기에서와 동일한 온도 조건으로 소성하여 시료를 제작하였다.

제작된 시료의 결정성과 Eu의 결합 구조를 조사하기 위하여 X-선 회절기를 사용하여 회절 무늬를 측정하였다. 이 때 사용된 X-선 파장은 1.54 Å 인 Cu K_α선이고, 회절각 2θ는 20°~50°의 범위에서 측정하였다. PL 스펙트럼을 측정하기 위한 여기 광원으로는 수은등의 빛을 365 nm의 band-pass 필터로 투과시켜 사용하였다. 시료로부터 발광된 빛은 분광한 후 광 증배관으로 증폭하여 광 계수기로 신호를 받아 처리하였다. ZnO:Eu 형광체의 소성 조건에 따른 색좌표를 측정하기 위하여 전자총이 부착된 chamber에 시료를 넣고 10⁻⁷ torr 이하로 배기한 후 전자총 beam의 전압과 전류를 각각 1 kV와 1 mA로 고정하였고, 전자 beam에 의하여 여기되어 발광되는 빛은 Minolta 사의 Model CS-100으로 측정하였다. 여기 스펙트럼 측정은 Edinburgh 사의 PLE(Photoluminescence Excitation) 장치를 사용하였으며 여기 광원으로 1000 W의 Xe 램프를 사용하였다. 또한 시간 변화에 따른 발광 스펙트럼은 역시 Edinburgh 사의 TRS(Time-Resolved Spectroscopy) 장치를 이용하여 측정하였다. 이때 사용된 여기 광원은 80 ps에서 10 sec까지 가변할 수 있는 섬광등(flash lamp)에서 발생하는 빛을 분광하여 여기 에너지의 파장을 시료에 입사시켜 발광 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 논의

그림 1은 시료의 결정 구조를 확인하기 위하여 XRD를 이용하여 측정한 X-선 회절 무늬이다. 그림 1(a)는 air 분위기에서 EuCl₃를 첨가하지 않고 1100 °C로 소성한 ZnO의 X-선 회절 무늬이고, 그림 1(b) ~ 1(d)는 ZnO에 EuCl₃를 0.1 몰 첨가하여 Air 분위기에서 각각 1000, 1070, 1200 °C의 온도로 소성한 시료의 X-선 회절 무늬이며, 그림 1(e)는 ZnO에 EuCl₃를 0.1 몰 첨가하여 진공 분위기에서 1100 °C로 소성한 시료의 X-선 회절 무늬이다. 그림 1(a)의

Zn를 대치하게 되어 O와 결합하고, 일정량의 Cl이 결정 내에 존재함으로써 tetragonal 구조의 EuOCl이 형성되는 것으로 설명된다.

X-선 회절 무늬를 JCPDS 카드와 비교한 결과 모체인 ZnO는 wurzite 구조의 (100), (002), (101), (102)면 등의 방향으로 성장되었음을 확인하였다. 그림 1(b) - (e)를 그림 1(a)와 비교하면 ZnO 모체에서 나타나지 않은 새로운 peak들을 나타내고 있다. 그림 1(b)의 1000 °C 에서 소성한 ZnO:Eu의 X-선 회절 무늬는 wurzite 구조의 ZnO peak과 점(■)으로 나타낸 (222), (400), (431)면 등의 방향으로 성장된 cubic 구조의 Eu₂O₃ 결정에 해당되는 peak이 동시에 관측된다. 그림 1(c)는 1070 °C에서 소성한 시료로 그림 1(b)의 모든 peak 들이 관측되었으나 점(■)으로 표시한 cubic 구조의 Eu₂O₃ peak은 줄어들었고, 화살표(↓)로 표시된 또다른 peak 들이 나타난다. 이 새로운 peak들은 monoclinic 구조를 가지는 Eu₂O₃의

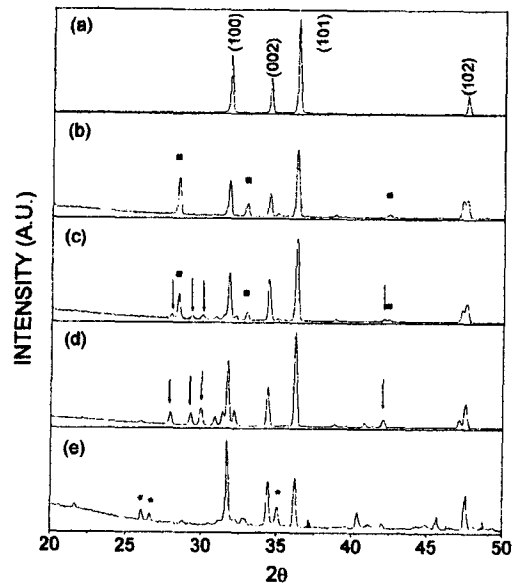


그림 1. Air 분위기에서 (a) 1100 °C로 소성한 undoped ZnO와 (b) 1000 °C, (c) 1070 °C, (d) 1200 °C로 소성한 ZnO:Eu 형광체의 X-선 회절 무늬와 진공 분위기에서 (e) 1100 °C로 소성한 ZnO:Eu 형광체의 X-선 회절 무늬.

Fig. 1. XRD patterns for (a) ZnO powder sintered at 1100 °C, and ZnO:Eu at (b) 1000°C, (c) 1070°C, (d) 1200 °C in air and for (e) ZnO:Eu at 1100°C in vacuum atmosphere.

(111), (401), ($\bar{4}02$), (601) 면 등에 해당하는 peak들이다. 그림 1(d)는 1200 °C에서 소성한 시료로 cubic 구조의 Eu_2O_3 에 해당되는 peak들은 사라지고, wurzite 구조의 ZnO peak들과 monoclinic 구조를 가지는 Eu_2O_3 peak들 만이 관측되었다. 그림 1(e)는 진공 분위기에서 소성한 시료로 wurzite 구조의 ZnO peak들과 cross(*)로 표시한 peak들이 나타난다. 이들 peak는 tetragonal 구조를 가지는 EuOCl 의 (101), (002), (102) 면 등의 peak이다. 이와 같은 결과는 Air 분위기에서 소성한 경우 대부분의 Cl 이온이 결정 내에 존재하지 않고 빠져나가 결정 형성에 기여하지 않기 때문에 저온(<1000 °C)에서 cubic 구조의 Eu_2O_3 로 부터 고온(>1100 °C)에서 monoclinic 구조의 Eu_2O_3 로 결정 구조가 변화되는 것이다. 또한 진공 분위기에서 소성한 경우에 첨가된 EuCl_3 는 Eu가

그림 2(a)는 air 분위기에서 1100 °C로 소성한 ZnO 모체의 스펙트럼이고, 그림 2(b) - (d)는 ZnO에 EuCl_3 를 0.1 몰 첨가하여 air 분위기에서 1000, 1070, 1200 °C로 소성한 시료의 PL 스펙트럼이다. 그림 2(a)의 broad한 발광 스펙트럼은 ZnO 모체의 자체 활성화에 의한 것으로 모체의 결함인 Zn_i 또는 V_o 에 의한 530 nm 근방을 중심으로 하는 스펙트럼과 V_{Zn} , O_i 에 기인된 640 nm를 중심으로 하는 스펙트럼의 중첩에 의한 것으로 설명된다^{3,9)}. 그림 2(b)는 1000 °C에서 소성한 시료의 스펙트럼으로 612 nm의 강한 peak와 615와 630 nm의 약한 peak를 나타내고 있다. 그림 2(c)는 1070 °C에서 소성한 시료의 PL 스펙트럼으로 612 nm peak의 상대적 세기는 줄어들고 615와 624 nm peak의 세기는 증가한다. 그림 2(d)는 1200 °C에서 소성한 시료의 PL 스펙트럼으로 612 nm peak는 거의 사라지고 615 nm와 624 nm의 주된 발광 peak를 나타낸다. 즉 소성 온도가 점차 증가함에 따라 612 nm의 peak는 점차 감소되는 반면 615 nm peak의 세기는 증가되며 624 nm에서 새로운 peak이 생성되어 세기가 점차 증가하는 현상을 나타낸다. 소성 온도에 따라 스펙트럼이 변화하는 것은 그림 1(b) - 1(d)에 나타낸 XRD 결과로부터 설명할 수 있다. 즉 air 분위기로 소성한 경우에 ZnO에 첨가된 Eu는 소성 온도가 1000 °C 이하 일 때는 cubic 구조의 Eu_2O_3 로 존재하고, 이때의 발광은 612 nm를 주된 peak로 하는 스펙트럼을 나타낸다. 소성 온도가 점차 증가됨에 따라 cubic 구조와 monoclinic 구조의 Eu_2O_3 가 공존하게 되어 스펙트럼은 612, 615, 624 nm의 발광이 동시에 나타난다. 반면 1200 °C 이상의 온도에서는 monoclinic 구조의 Eu_2O_3 만이 존재하여 615와 624 nm를 중심으로 하는 발광을 하게 된다. 즉, EuCl_3 가 ZnO와 결합하여

어떠한 결정구조를 형성하느냐에 따라 발광 스펙트럼이 변화되고, air 분위기에서 소성한 경우는 ZnO 모체의 발광과 반치폭이 좁은 Eu^{3+} 이온에 기인된 발광이 공존한다.

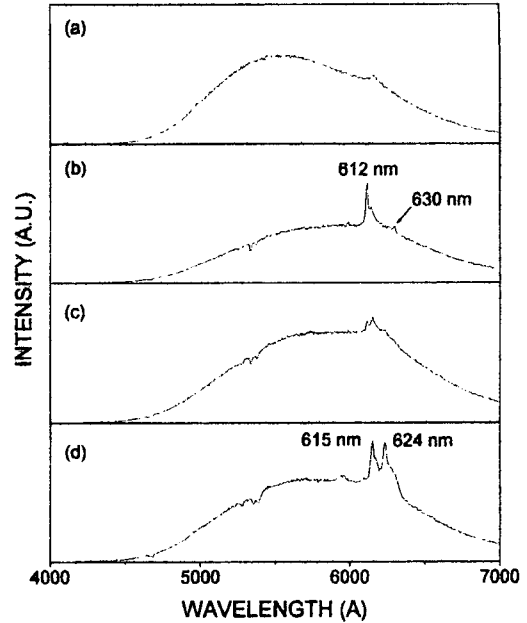


그림 2. Air 분위기에서 (a) 1100 °C로 소성한 undoped ZnO와 (b) 1000 °C, (c) 1070 °C, (d) 1200 °C로 소성한 ZnO:Eu의 PL 스펙트럼.

Fig. 2. PL emission spectra for (a) undoped ZnO sintered at 1100 °C, and for ZnO:Eu at (b) 1000 °C, (c) 1070 °C, (d) 1200 °C in air atmosphere.

그림 3은 진공 분위기에서 EuCl_3 의 첨가량을 변화시켜 1100 °C로 소성한 시료의 PL 스펙트럼이다. 그림 3(a)는 EuCl_3 를 0.01 몰 첨가하여 소성한 시료로 530 nm 근방의 broad한 발광 스펙트럼을 나타낸다. 이것을 그림 2(a)의 ZnO 스펙트럼과 비교하여 570 nm 근방의 broad한 스펙트럼이 이동하고 있음을 알 수 있다. ZnO의 소성 온도와 분위기에 따라 Zn_i 과 V_o 가 형성될 경우에 녹색 발광을 하고, O_i 이 형성될 경우에는 적색 발광이 나타나는 것으로 보고되고 있다^{4, 10)}. 그러므로 그림 3(a)에서 발광 중심이 530 nm 근처에서 나타나는 것은 진공 분위기에서 0.01 몰의 EuCl_3 를 첨가하여 소성할 때 ZnO 모체 내에 V_o 가 형성되는 것으로 설명된다. 그림 3(b)는 EuCl_3 를 0.015 몰 첨가하여 소성한 시료로 530 nm 근방의 broad한 발광이 감소되고, Eu^{3+} 이온에 의한

620 nm 근방의 발광이 관측된다. 그림 3(c)는 EuCl_3 를 0.025 몰 첨가한 시료로 530 nm 근방의 발광은 감소되고, Eu^{3+} 이온에 의하여 620 nm를 중심으로 한 발광이 증가한다. 일반적으로 ZnO에 3가의 양이온을 첨가하면 V_{Zn} 나 국부적으로 초과된 산소를 형성하여 적색 발광이 강해지는 것으로 보고되고 있다⁹⁾ 따라서 그림 3(b)와 3(c)에서 EuCl_3 의 첨가량이 증가하여도 적색 발광이 거의 감소하지 않는 것은 Eu^{3+} 이온이 ZnO의 결정내에 주입되면서 생성된 V_{Zn} 나 국부적으로 초과된 산소에 기인하는 것으로 설명된다. 그림 3(d)는 EuCl_3 를 0.07 몰 첨가한 것으로 ZnO 모체의 결합에 의한 발광은 완전히 사라지고, Eu^{3+} 이온의 ${}^5\text{D}_i(i=0,1)$ 에서 ${}^7\text{F}_j(j=0,1,2,\dots,6)$ 에너지 준위로의 천이에 의한 616과 620 nm 등의 Eu^{3+} 이온에 의한 발광만이 나타난다. EuCl_3 의 첨가량이 0.025 몰 이상일 때 모체에 의한 적색발광이 감소하면서 Eu^{3+} 이온의 발광이 강해지는 것은 증가된 Eu^{3+} 이온이 O_i 또는 국부적으로 초과된 산소와 결

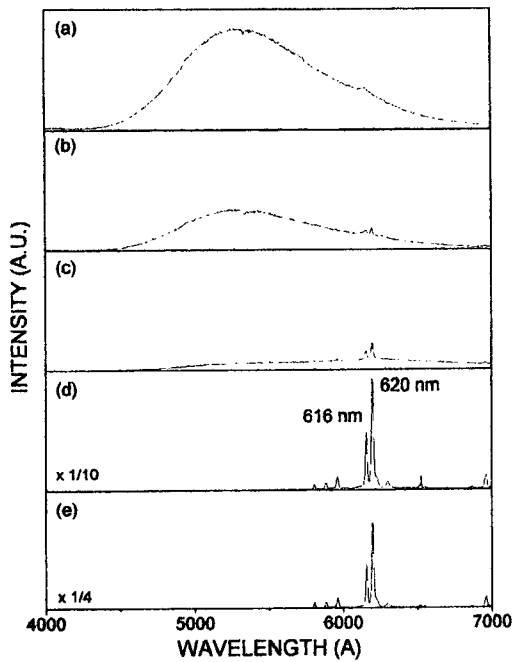


그림 3. EuCl_3 의 첨가량이 (a) 0.01, (b) 0.015, (c) 0.07, 그리고 (e) 0.1 몰 일 때 진공 분위기에서 110°C로 소성된 ZnO:Eu의 PL 스펙트럼
Fig. 3. PL emission spectra for ZnO:Eu sintered at 1100°C in vacuum atmosphere with doping concentration of (a) 0.01, (b) 0.015 (c) 0.025, (d) 0.07, and (e) 0.1 mol/mol.

합하여 ZnO 모체의 적색 발광에 기여하는 발광 중심의 밀도가 감소하기 때문이다. 그림 3(e)는 EuCl_3 를 0.1 몰 첨가하여 소성한 것으로 Eu^{3+} 이온에 의한 발광 세기가 감소한다. 이와같은 현상은 EuCl_3 의 첨가량이 증가함에 따라 활성체로 작용하는 Eu^{3+} 이온의 농도가 증가하여 발광 휘도가 증가하고, 많은 량의 $\text{EuCl}_3(> 0.07 \text{ 몰})$ 가 첨가되면서 여기 에너지는 하나의 활성체 이온으로부터 다른 활성체 이온으로 전이 되어 발광을 저해하는 요인으로 작용되기 때문에 발광의 세기가 감소하는 것으로 설명된다.

그림 4는 각 조건에서 소성된 시료의 CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 좌표를 나타낸 것이다. Air 분위기에서 1100 °C와 1200 °C로 소성되어 각각 cubic과 monoclinic 구조의 Eu_2O_3 를 갖는 시료의 CIE좌표는 각각 $x=0.46, y=0.41$ 과 $x=0.39, y=0.45$ 로 orange-green과 yellow-green을 나타낸다. Air 분위기에서 1200 °C로 소성한 경우 1100 °C로 소성한 경우보다 발광 휘도는 다소 증가하나 색 순도는 오히려 나빠진다. 반면에 진공 분위기에서 소성되어 tetragonal 구조의 EuOCl 을 형성하는 시료는 $x=0.56, y=0.36$ 으로 reddish-orange를 나타낸다. 즉, 첨가된 Eu가 tetragonal 구조의 EuOCl 로 결합될 경우에 ZnO 모체의 발광이 사라지고, 순

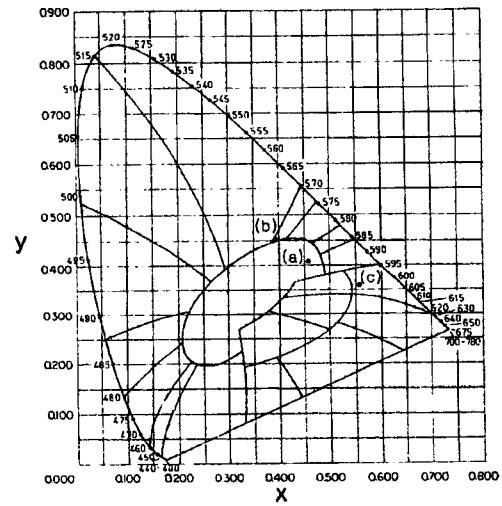


그림 4. Air 분위기에서 (a) 1000 °C, (b) 1200 °C와 진공 분위기에서 (c) 1100 °C로 소성한 ZnO:Eu 형광체의 CIE 좌표도.
Fig. 4. CIE Diagram of ZnO:Eu phosphor sintered in air atmosphere at (a) 1000°C, (b) 1200 °C and in vacuum atmosphere at (c) 1100 °C.

수한 Eu^{3+} 이온의 발광만이 나타나기 때문에 Air 분위기에서 소성된 경우보다 CIE 좌표가 적색 영역으로 이동하여 색순도가 개선된다. 색 좌표의 변화는 소성 조건에 따라 첨가된 Eu가 모체내에서 서로 다른 형태로 결합하여 결정 구조가 서로 다르게 형성된 것에 기인되어 나타나는 결과로 설명된다.

ZnO 모체와 ZnO:Eu 형광체의 여기에너지를 규명하기 위하여 undoped ZnO의 발광 peak인 530 nm와 진공 분위기에서 소성된 ZnO:Eu 형광체의 발광 peak인 620 nm에 대한 여기 스펙트럼을 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)와 (b)에서 undoped ZnO의 530 nm와 620 nm 발광에 대한 여기 스펙트럼으로 385 nm 근방의 peak이 나타난다. 이것은 385 nm 근방의 에너지 준위에 흡수되는 에너지가 undoped ZnO의 530 nm와 620 nm 발광에 기여하는 것을 의미한다. 그림 5(c)와 (d)는 각각 ZnO에 EuCl_3 를 0.07 몰 첨가하여 진공에서 1100 °C로 소성한 ZnO:Eu 형광체의 530 nm와 620 nm 발광에 대한 여기 스펙트럼이다. 그림 5(a)

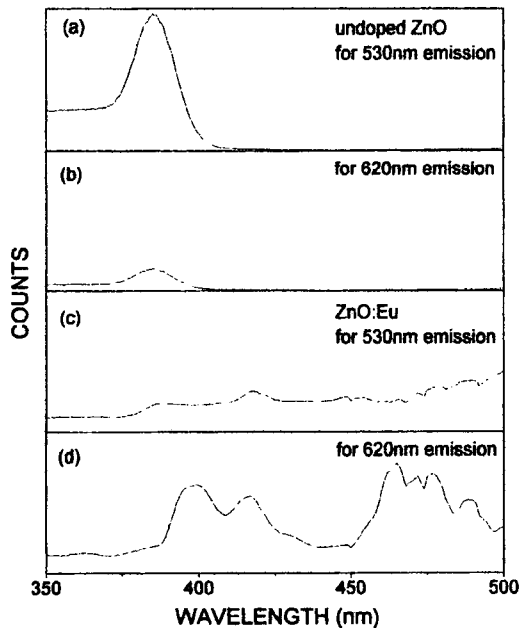


그림 5. Undoped ZnO의 (a) 530 nm, (b) 620 nm 발광과 진공에서 소성된 ZnO:Eu(0.07 몰) 형광체의 (c) 530 nm, (d) 620 nm 발광에 대한 여기 스펙트럼.

Fig. 5. Excitation spectra of undoped ZnO for (a) 530 nm, (b) 620 nm emission and of ZnO:Eu(0.07 mol/mol) sintered in vacuum atmosphere for (c) 530 nm, (d) 620 nm emission.

와 비교하여 그림 5(c)에는 ZnO 모체에 해당하는 385 nm peak이외에 418 nm등에서 새로운 peak들이 관측되었고, 그림 5(d)에는 395, 418, 467 nm 등의 새로운 peak들이 관측되었다. 새로이 관측된 peak들은 EuCl_3 의 혼합량이 증가됨에 따라 ZnO 모체로 주입되는 Eu^{3+} 이온의 농도가 증가하게 되어 Eu^{3+} 이온의 여기 준위에 의하여 관측되는 에너지 준위이다. 그러나 그림 5(c)와 (d)에서 530과 620 nm 발광에 대한 여기 스펙트럼에서 ZnO 모체 결합에 의한 385 nm의 여기 준위 peak이 약하게 관측되어 ZnO 모체의 결합 준위에 흡수된 에너지도 Eu^{3+} 이온에 의한 620 nm의 발광에 기여함을 알 수 있다.

그림 6은 undoped ZnO와 EuCl_3 를 ZnO에 0.07 몰 첨가하여 진공 분위기에서 1100 °C로 소성한 시료를 385 nm (3.22 eV)의 에너지로 여기시켜 발광하는 빛의 세기를 시간 변화에 따라 측정된 결과이다. 그림 6(a)와 (b)는 각각 undoped ZnO의 530 nm와 620 nm에서 나타나는 발광 세기의 시간에 따른 변화를 나타낸 것이다. 그림 6(b)의 620 nm에서 나타나는 발광의 지연 시간은 그림 6(a)의 530 nm에서 나타나는 발광의 지연 시간과 비교하여 짧게 관측되었다. 이 결과는 530 nm와 620 nm의 발광에 기여하는 여기 에너지 준위가 서로 다르다는 것을 의미한다. 그림 6(c)와 (d)는 EuCl_3 가 0.07 몰 첨가된 시료의 530 nm와 620 nm에서 나타나는 발광 세기의 시간에 따른 변화이다. 그림 6(c)의 530 nm에서 나타나는 발광의 지연 시간이 그림 5(d)의 620 nm에서 나타나는 발광의 지연 시간보다 짧다. 또한 530 nm에서 나타나는 발광의 감쇄 시간도 18 μs 로 620 nm에서 나타나는 발광의 감쇄 시간인 106 μs 보다 짧다. 그림 3(d)의 PL 스펙트럼에서는 530 nm에서 ZnO 모체와 Eu^{3+} 이온에 의한 어떠한 발광 스펙트럼도 관측되지 않았으나, 그림 5(c)의 530 nm 발광에 대한 여기 스펙트럼에서는 385 nm에서 ZnO 모체의 결합이 형성하는 여기 준위가 나타난다. 따라서 그림 6(c)의 530 nm에서 나타나는 발광은 ZnO 모체에 기인하는 것으로 해석된다. 또한 그림 3(d)의 PL 스펙트럼에서는 620 nm에서 Eu^{3+} 이온에 의한 peak이 강하게 나타났고, 그림 5(d)의 620 nm 발광에 대한 여기 스펙트럼에서도 Eu^{3+} 이온에 기인하는 peak들이 강하게 나타났다. 따라서 그림 6(d)에서 시간 변화에 따라 620 nm의 발광은 Eu^{3+} 이온에 의하여 형성된 발광 중심에 의한 것으로 해석된다.

그림 7은 EuCl_3 를 0.07 몰로 첨가하여 진공 분위기에서 1100 °C로 소성한 ZnO:Eu 형광체의 시간 분해 발광 스펙트럼으로 스펙트럼의 세기가 base위에 떠서 나타난다. (<40 μs) 이 현상은 발광 및 여기 스

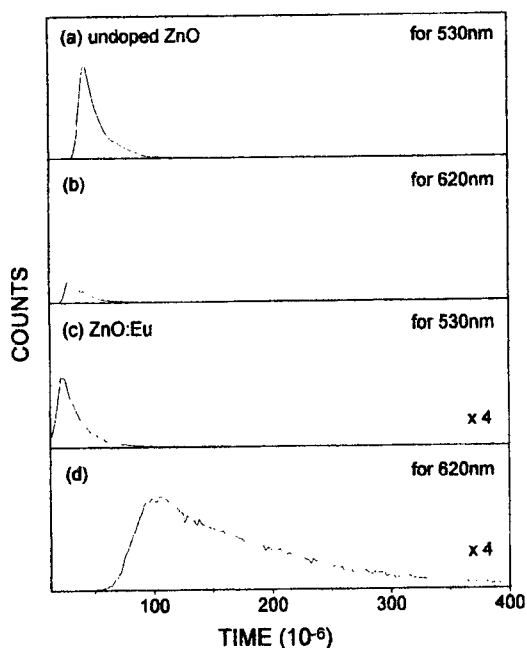


그림 6. Undoped ZnO의 (a) 530 nm, (b) 620 nm 발광과 진공 분위기에서 소성된 ZnO: Eu (0.07 몰) 형광체의 (c) 530 nm 와 (d) 620 nm 발광의 시간에 따른 변화.

Fig. 6. Time response in undoped ZnO for (a) 530 nm, (b) 620 nm emission and in ZnO:Eu (0.07 mol/mol) sintered in vacuum atmosphere for (c) 530nm and (d) 620nm emission.

펙트럼과 시간 변화에 따른 발광 세기의 측정 결과와 비교하여 ZnO 모체 결합에 기인하는 것임을 알 수 있다. 시간이 지연됨에 따라 ZnO 모체에 해당하는 발광이 점차 감소되고, 동시에 620 nm 근방에서 Eu^{3+} 이온에 의한 발광이 관측된다. ZnO 모체에 의한 발광이 사라진 후에도 Eu^{3+} 이온에 의한 620 nm 를 주된 peak로 하는 발광이 계속적으로 나타난다. 따라서 EuCl_3 의 혼합량이 증가함에 따라 PL 스펙트럼에서 ZnO 모체의 자체 활성화된 발광 중심에 의한 발광이 관측되지 않고, 그림 5(d)의 620 nm 발광에 대한 감쇄시간이 길게 나타나는 것은 ZnO 모체로 흡수된 에너지가 Eu^{3+} 이온으로 전이되어 620 nm 등에서 Eu^{3+} 이온의 발광만이 관측되는 것으로 설명된다.

4. 결 론

Eu의 결합 구조에 따른 발광 특성을 규명하고 색

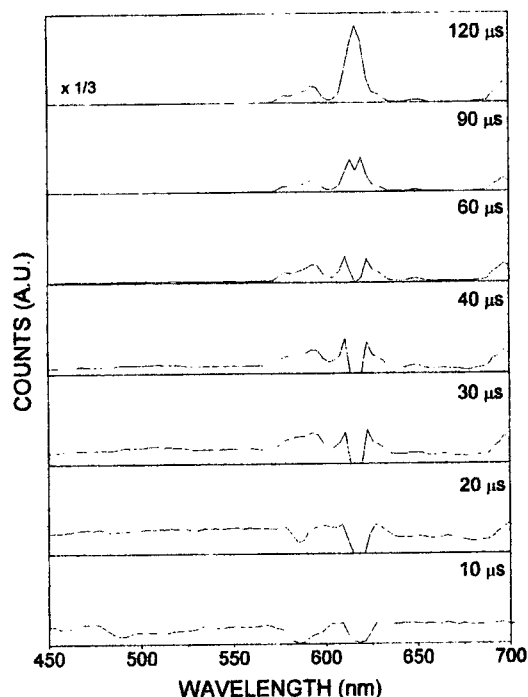


그림 7. 진공 분위기에서 소성된 ZnO:Eu (0.07 몰) 형광체의 시간 분해 발광 스펙트럼.

Fig. 7. Time-resolved emission spectra for ZnO:Eu (0.07 mol/mol) sintered in vacuum atmosphere.

순도를 향상시키기 위하여 ZnO에 EuCl_3 를 혼합하고 Air 및 진공 분위기에서 고온 소성하여 ZnO:Eu 형광체 시료를 제작하였다. Air 분위기에서 소성된 경우는 ZnO에 첨가된 Eu의 결합 구조가 소성 온도의 증가에 따라 Eu_2O_3 의 cubic 구조에서 monoclinic 구조로 바뀌고, 진공 분위기에서 소성된 경우에는 tetragonal 구조의 EuOCl 로 결합된다. Air 분위기에서 소성된 경우는 ZnO 모체의 결합에 의한 broad한 발광과 결합 구조에 의존된 Eu^{3+} 이온의 발광 스펙트럼이 관측된다. 그러나 진공 분위기에서 소성된 ZnO:Eu (0.07 몰) 형광체의 경우는 모체에 의한 발광은 나타나지 않고 ZnO 결정내에 EuOCl 구조로 결합된 Eu^{3+} 이온의 발광만이 나타나게 되어 air 분위기에서 소성한 경우보다 색 순도가 향상 된다. 진공 분위기에서 소성된 ZnO:Eu (0.07 몰) 형광체의 385 nm로 여기된 발광 세기의 시간에 따른 변화와 시간 분해 스펙트럼의 측정 결과로부터 ZnO 모체로 여기된 에너지는 Eu^{3+} 이온으로 전이되어 모체에 의한 발광은 나타나지 않고 Eu^{3+} 이온에 의한 발광만이 관측됨을 알 수 있다.

※ 본 논문은 정보통신부에서 수행하는 97년도 FED 국책기술개발 사업의 연구비로 수행되었습니다.

참고문헌

1. S. M. Jacobsen, S. Yang, F. L. Zhang, C. J. Summers, SID 95 DIGEST, 631, 1995.
2. S. Itoh, H. Toki, Y. Sato, K. Morimoto, and T. Kishino, J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 5, 1509, 1991.
3. G. Koschek, D. Koeler and E. Kubalek, Mater. Sci. Monogr. Vol. B38, 1591, 1987.
4. M. Liu, A. H. Kitai and P. Mascher, J. Lumin., Vol. 54, 35, 1992.
5. B. J. Pierce and R. L. Hengehold, J. Appl. Phys., Vol. 47, 644, 1976.
6. J. A. Garcia, A. Remon and J. Piqueras., J. Appl. Phys., Vol. 62, 3058, 1987.
7. P. Brauer, Z. Naturforsch, J. Cryst. Growth, Vol. 6a, 561, 1951.
8. V. X. Quang, N. Q. Liem, etc., Phys. Stat. Sol., Vol. (a) 78, K161, 1983.
9. Y. Hayashi, H. Narahara, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, 1878, 1995.
10. S. Bhushan, A. N. Pandey and B. R. Kaza, J. Lumin., Vol. 20, 29, 1979.

저자소개

박용규



1961년 9월 15일생. 1984년 2월 단국대학교이공대학 물리학과 졸업(이학사). 1986년 2월 중앙대학교대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1995년 2월 중앙대학교대학원 물리학과 졸업(이학박사). 1986 - 1992 (주)퍼시픽 콘트롤즈 기술연구소 차장. 1995 - (현) 전자부품종합기술연구소 선임연구원.

한정인



1961년 1월 19일생. 1983년 2월 연세대학교 금속공학과 졸업(학사). 1985년 2월 한국과학기술원 재료공학과 졸업(석사). 1989년 2월 한국과학기술원 재료공학과 졸업(박사). 1989 - 1992 삼성전자 반도체연구소 선임연구원. 1992 - (현) 전자부품종합기술연구소 선임연구원.

조황신



1968년 8월 14일생. 1993년 2월 중앙대학교 물리학과 졸업(학사). 1995년 2월 중앙대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1996 - (현) 중앙대학교 대학원 박사 과정

주성후



1967년 11월 15일생. 1990년 2월 중앙대학교 물리학과 졸업(학사). 1992년 2월 중앙대학교대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1992 - (현) 중앙대학교 대학원 박사 과정 1995 - (현) 전자부품종합기술연구소 연구원