

“환원분위기에 따른 ZnO:Zn 형광체의 합성 및 그 형광특성”에 대한 논평

김 은 동

한국전기연구소, 전력반도체연구그룹
(2000년 4월 17일 접수)

Comments on “Synthesis of ZnO:Zn Phosphors with Reducing Atmosphere and Their Luminescence Properties”

Eun-Dong Kim

Power Semiconductor Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute
P. O. Box 20, Changwon, Gyungnam, 641-600, Korea
(Received April 17, 2000)

초 록

상기 논문은 주어진 환원분위기에서 열처리온도를 달리하여 얻은 형광체들의 음극선발광특성을 관찰한 결과, 발광휘도는 약 900°C 까지는 온도증가에 따라 증가하나 그 이상의 온도영역에서는 온도에 따라 감소하는 경향을 보인다고 보고하였는데, 이러한 고온영역에서의 휘도저하를 ‘ZnO 모체에서 과량으로 만들어진 Zn이 증발하여 그 량이 감소되었기 때문’이라고 설명하고 있다. 본 고찰에서는 발광특성에 영향을 미치는 결함농도의 열처리 온도 및 분위기 의존성을 수식적으로 도출하여 상기 실험 결과에 대한 새로운 해석의 가능성을 열어 보고자 한다.

ABSTRACT

The entitled report revealed that ZnO phosphor samples treated at different temperatures under a given reduction atmosphere show the radiation brightness increases with increase of temperature up to about 900°C but become decreasing beyond the temperature. The brightness deterioration with curing temperature at higher temperatures was explained by the decrease of excess zinc ions resulted from their evaporation. The comments will open possibility for different discussions on the experimental result by introducing numerical relationships between the concentration of the native defects and the curing condition.

Key Words : ZnO, Phosphor, Defect, Luminescence

김봉철 등은 그들의 논문¹⁾에서, 주어진 환원분위기에서 열처리온도에 따른 음극선발광(cathodoluminance) 특성을 관찰한 결과, 발광휘도는 저온영역에서는 온도증가에 따라 증가하여 분위기에 의존하는 특정온도에서 최대를 나타내고 그 이상의 고온 영역에서는 온도에 따라 감소하는 경향을 보인다고 보고하였다. 또한 환원력이 강할수록 최고휘도를 나타내는 온도가 낮아진다고 보고하였다. 이러한 고온영역에서의 온도의 증가에 따른 휘도저하는 ‘ZnO 모체에서 과량으로 만들어진 Zn이 증발하여 그 량이 감소되었기 때문’이라고 설명하고 있다. 한편 ZnS 첨가의 경우, 색좌표에 대한 영향이 거의 없는 것으로 미루어 환원제로만 작용하여 ZnS계 형광체가 샘플내에 남아 있지 않을 것으로 보고 있다.

본 고찰에서는 ZnO에서의 결함생성모델들로부터 발광특성에 영향을 미칠 수 있는 각종 결함반응들을 고찰하고 결과적으로 만들어지는 결함들의 농도를 열처리 분위기 및 온도의 함수로 구하여, 상기 검토와 다른 해석의 가능성을 열어 보고자 한다.

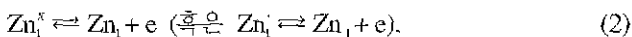
ZnO에서의 결함에 관한 많은 연구들은, 그들이 주장한 바와 같이,¹⁾ ZnO 결정은 주계(donor)형 결함으로 침입아연(interstitial zinc, Zn_i) 또는(및) 산소-빈자리(oxygen vacancy, V_O), 받계(acceptor)형 결함으로 아연-빈자리(zinc vacancy, V_{Zn})를 가지고 있음을 보고하고 있다.²⁾

ZnO:Zn 형광체의 초록($\lambda=505$ nm) 발광은 ZnO 모체결정의 금지대($E_g=3.25\sim 3.35$ eV,^{3,4)} 상온)내의 전도대(conduction band) 바닥 바로 아래에 존재하는, Zn_i(혹은 V_O)가 만드는 주계상태(donor state)로부터 충만대(valence band) 꼭지(top edge) 바로 위의 V_{Zn}가 만드는 받계상태(acceptor state)로의 전자천이에 의한다고 설명되고 있다.³⁾ 즉 Zn_i(혹은 V_O)가 만드는 주계상태를 여기상태(excited state), V_{Zn}가 만드는 받계상태를 기저상태(ground state)로 하는 주계-받계 쌍 재결합(donor-acceptor pair recombination, Prener-Williams 모델)에 의한 것으로 보인다. 왜냐하면 Zn_i는 전도대 바닥으로부터 0.02~0.05 eV 및 0.2~0.5 eV 아래에 각각 제1, 제2 이온화 상태들(ionization states)을 만들기

때문에,^{2,5-7)} 이 불순물준위들로부터 모체결정의 충만대 꼭지로의 전자천이는 적어도 2.75 eV 이상, 즉 451 nm 이하의 빛들만을 방출할 것이다(밴드갭; 최소치인 3.25 eV로 가정). 따라서 여기상태를 Zn₁의 제2 이온화 상태로 보더라도 ZnO:Zn의 505 nm 발광에 대응하는 재결합중심(recombination center)은 충만대 꼭지로부터 약 0.3 eV 위에 위치할 것이다. 한편 여기상태가 ZnO 전도대 바닥준위일 경우, 밴드갭 에너지를 알려진 값들 중 최대인 3.35 eV로 가정할 때, 발광파장 505 nm에 대응하는 재결합중심은 ZnO 충만대 꼭지로부터 약 0.9 eV 위에 존재할 것이다. 따라서 ZnO 형광체의 505 nm 발광에 대응하는 재결합중심은 충만대 꼭지위 0.3 eV와 0.9 eV 사이 준계준위에 위치할 것이다. 재결합중심이 준계결함 V_{Zn}에 의하여 만들어지며, 제1 이온화상태가 충만대 꼭지위 0.9~1.0 eV에 위치한다는 보고²⁾를 주목할 필요가 있다. 한편 V_{Zn}은 낮은 온도영역에서는 주로 프렌켈결함(Frenkel disorder)반응에 의하여, 고온영역에서는 쇼트키결함(Schottky disorder)반응에 의하여 형성된다고 믿어진다.²⁾

일반적으로 ZnS계 형광체로 대표되는 비특성(noncharacteristic) 형광체에서, Al³⁺나 Cl⁻와 같이, 고용시 (+)전하를 띠는 준계형 불순물은, Cu⁺와 같이, (-)전하를 띠게 되는 받계형 불순물, 재결합중심을 만드는, 즉 활성화제(activator)의 고용을 증진시키는 공활성제(co-activator)로 작용한다고 알려져 있다.^{4,8)} 이것은 받계불순물의 (-)전하가 준계불순물의 (+)전하로 중화(neutralization)되어 재료가 안정화되기 때문이라고 설명되어진다. 이러한 이유로 김봉철 등은 ZnO:Zn 형광체에서 과잉이온, 즉 공활성제 농도가 증가하면, 활성화제의 고용도가 증가하여 발광휘도가 증가할 것이라고 예측하였던 것으로 생각된다. 즉 반응온도의 증가는 과잉이온의 증가를 가져오고 이는 다시 재결합중심을 만드는 활성화제 농도의 증가로 이어져 궁극적으로 발광휘도가 개선될 것으로 예측했으나, 실험결과는 예측과는 달리 어떤 분위기에서 특정 온도 이상의 온도영역에서는 반응온도가 증가하면 발광휘도가 오히려 감소함을 보이고 있다. 따라서 앞서와 같은 과잉이온 농도와 발광휘도와의 상관관계에 대한 이해를 토대로 이러한 실험결과를 설명하기 위하여 과잉이온의 고온증발이라고 하는 원인을 찾아낸 것으로 생각된다. 따라서 지금까지의 연구결과들과 이론적 배경을 바탕으로 ZnO 형광체의 발광특성에 영향을 미칠 수 있는 각종 결함들의 농도를 열처리 분위기 및 온도에 대한 함수로 구하여 실험적 결과와 비교검토할 필요가 있다.

ZnO를 아연 증기속에서 열처리하면 전기전도도가 증가한다. 이것은 준계결함인 침입이온의 생성과 이것의 이온화에 따른 전도전자농도의 증가로 설명된다:



여기서 Zn(g)는 기체상 아연, Zn[·] 침입이온(이온화 전), Zn₁ 및 Zn₁[·] 각각 1차 및 2차 이온화 침입이온, e는 전자. 반응 (1)은 질량작용법칙(mass-action law)에 따르기 때문에,²⁾

$$K_{\text{Zn}_1} = K_{\text{Zn}_1}^0 \cdot \exp(-\Delta H_{\text{Zn}_1}^0/kT) = [\text{Zn}_1^{\cdot}] \cdot P_{\text{Zn}}^{\cdot} \quad (3)$$

한편 아연가스분압(P_{Zn})은 ZnO 생성반응에 의하여 산소분압(P_{O₂})에 의존한다;



$$K_{\text{ZnO}} = K_{\text{ZnO}}^0 \cdot \exp(-\Delta H_{\text{ZnO}}^0/kT) = P_{\text{Zn}}^{-1} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (5)$$

(3)식과 (5)식으로부터

$$[\text{Zn}_1^{\cdot}] = K_{\text{Zn}_1}^0 / K_{\text{ZnO}}^0 \cdot \exp\{-(\Delta H_{\text{Zn}_1}^0 - \Delta H_{\text{ZnO}}^0)/kT\} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (6)$$

수소 환원분위기에서 수소는 산소와 반응하여,



$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot \exp(-\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0/kT) = P_{\text{H}_2}^{-1} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (8)$$

(6)식과 (8)식으로부터,

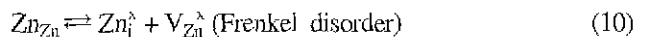
$$[\text{Zn}_1^{\cdot}] = K_{\text{Zn}_1}^0 \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}^0 / K_{\text{ZnO}}^0 \cdot \exp\{-(\Delta H_{\text{Zn}_1}^0 + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{\text{ZnO}}^0)/kT\} \cdot P_{\text{H}_2}^0 \cdot P_{\text{H}_2} \quad (9)$$

분위기가스 중에서 P_{H₂O}를 일정하게 유지한다면, 일정한 온도에서는 [Zn₁[·]] ∝ P_{H₂}로 되므로, 환원분위기에서는 더 많은 침입이온이 만들어진다.

한편 ZnO의 비화학량론성(nonstoichiometry)에 따른 본질적 결함(native defect)은 침입이온이 아니고 산소-빈자리라는 주장도 있다. 이 모델에서도 결함농도의 분위기 의존성은 침입이온 모델과 같게 나타난다.²⁾

ZnO:Zn과 같은 비특성발광 형광체에서는 (2)식에 의하여 전자를 내어놓는 공활성제 Zn₁(혹은 V_O)는 그 자체로 형광 효율에 영향을 미치지 못한다는 견해도 있다.⁸⁾ 따라서 환원분위기가 아연과잉도를 증가시켜, Zn₁(혹은 V_O)농도를 증진시킬지라도 이것이 곧 발광휘도의 증진으로 나타나지는 않을 수도 있다. 따라서 Zn₁의 농도 자체 보다는 재결합중심을 만드는 V_{Zn} 농도에 미치는 영향이 더 중요하다고 여겨진다.

V_{Zn} 결함은 프렌켈(Frenkel) 혹은 쇼트키(Schottky) 결함 반응에 의하여 만들어 지므로,²⁾



$$\text{Null} \rightleftharpoons V_{Zn}^{\cdot} + V_O^{\cdot} \text{ (Schottky disorder)} \quad (11)$$

$$K_F = K_F^0 \cdot \exp(-\Delta H_F^0/kT) = [Zn_i^{\cdot}] \cdot [V_{Zn}^{\cdot}] \quad (12)$$

$$K_S = K_S^0 \exp(-\Delta H_S^0/kT) = [V_{Zn}^{\cdot}] \cdot [V_O^{\cdot}] \quad (13)$$

식 (12) 및 (13)은 반계형 결함인 V_{Zn} 의 농도가 주계형 결함인 Zn_i 혹은 V_O 의 농도와 반비례관계가 있음을 보여주고 있다. 즉 프렌켈 혹은 쇼트키 반응의 특징 때문에 주계형 결함의 농도가 증가하면 반계형 결함의 농도는 오히려 감소함을 보여 준다. 피상적으로 전하중성(charge neutrality)을 생각하면, (+)로 이온화하는 공활성제 Zn_i 의 존재는 (-)로 이온화하는 활성제의 모체결정에서의 고용도(solubility)를 증진시키므로²⁾ 발광휘도를 증진시킬 것으로 생각된다. 그러나 식 (12)나 (13)에서 알 수 있는 바와 같이, 실제로는 Zn_i 가 증가하면 V_{Zn} 가 감소하여 휘도는 오히려 감소할 것이다. 따라서 고온에서의 Zn_i 가 증발하여 감소하면 V_{Zn} 이 증가하여 휘도가 오히려 증가할 것이므로, 실험결과를 설명할 수 있는 다른 기구를 찾아볼 필요가 있다.

프렌켈 결함모델에서 재결합중심 농도와 수소분위기 관계는

$$|V_{Zn}^{\cdot}| = \frac{K_F^0 K_{ZnO}^0}{K_{Zn_i}^0 \cdot K_{H_2O}^0} \exp\left(-\frac{\Delta H_F^0 + \Delta H_{ZnO}^0 - \Delta H_{Zn_i}^0 - \Delta H_{H_2O}^0}{kT}\right) P_{H_2O} \cdot P_{H_2}^{\cdot} \quad (14)$$

으로 주어진다. 이것은 수소분압이 증가하면 V_{Zn} 의 농도가 감소하여 결국 휘도가 감소할 것임을 보여주고 있다. 쇼트키 결함모델에서도 비슷한 결과가 얻어진다.

한편 발광휘도의 반응온도 의존성을 알아보기 위하여 재결합중심을 만드는 반계결함인 V_{Zn} 농도의 온도 의존성을 구해보면 (14)식으로부터,

$$\ln|V_{Zn}^{\cdot}| \propto -(\Delta H_F^0 + \Delta H_{ZnO}^0 - \Delta H_{Zn_i}^0 - \Delta H_{H_2O}^0)/kT \quad (15)$$

가 얻어진다. 이 식은 아연-빈자리 농도는 $(\Delta H_F^0 + \Delta H_{ZnO}^0 - \Delta H_{H_2O}^0 - \Delta H_{Zn_i}^0) \geq 0$ 인 경우 반응온도가 증가하면 증가하고, 반대로 $(\Delta H_F^0 + \Delta H_{ZnO}^0 - \Delta H_{H_2O}^0 - \Delta H_{Zn_i}^0) \leq 0$ 인 경우에는 반응온도가 증가하면 감소할 것이라는 것을 보여주고 있다. 일반적으로 물의 생성은 산화아연 생성에 비하여 매우 쉬울 것이므로 $\Delta H_{H_2O}^0 \ll \Delta H_{ZnO}^0$ 일 것이다. 또한 침입아연 생성엔 탈피는 프렌켈 결함반응의 엔탈피변화에 비하여 작은 것으로 관측되고 있다.²⁾ 즉, $\Delta H_F^0 \gg \Delta H_{Zn_i}^0$. 따라서 특별한 부가조건이 주어지지 않는 한 $(\Delta H_F^0 + \Delta H_{ZnO}^0) \geq (\Delta H_{H_2O}^0 + \Delta H_{Zn_i}^0)$ 이므로 프렌켈(혹은 쇼트키) 결함반응에 의하여 생성되는 V_{Zn} 의 농도는 온도가 증가하면 항상 증가할 것이다. 이는 결국 반응온도가 증가하면 발광휘도가 증가하여야 함을 의

미한다. 한편 김봉철 등과 같이 과잉아연의 증발로 해석할 경우, 식 (12)에 의하면 증발에 따른 과잉아연의 감소는 활성제 V_{Zn} 의 증가로 이어지므로 결과는 휘도증가로 나타나야 할 것이다. 따라서 김봉철 등의 실험결과, 고온영역에서의 열처리온도 증가에 따른 휘도저하를 그들과 같이 과잉아연 증발기구로 설명하거나 지금까지 검토한 결함생성기구로 설명하는 것은 불가능한 것처럼 보인다.

열발광(thermoluminescent) 강도에 미치는 활성제 농도의 영향에 대한 실험에 의하면, 활성제 농도가 비교적 낮은 영역에서 최대발광강도를 나타내며, 고농도 영역에서는 농도 증가와 함께 발광특성이 낮아진다고 알려져 있다.⁸⁾ 즉 발광 효율 η 는⁸⁾

$$\eta = \eta_0 \frac{\sigma' C}{\sigma' C + \sigma(1-C)} (1-C)^2 \quad (16)$$

로 표시되는데, 여기서 η_0 는 상수, σ' 와 σ 은 각각 활성제와 비활성제 이온들의 여기에너지(excitation energy) 포획단면적(capture cross section)이고, C 는 활성제 농도, Z 는 활성제를 둘러싸고 있는, 활성제의 진동에너지에 영향을 미치는 최인접 이웃(nearest neighbor) 수이다. 따라서 $\sigma' C$ 는 한 활성제가 여기에너지를 흡수할 기회를, $\sigma(1-C)$ 는 소위 'nonactivator ion(비발광천이(radiationless transition)에 대응하는 재결합중심)'이 에너지를 흡수할 기회를 나타낸다. 활성제 이온 주위의 인접한 이웃들이 모두 비활성원자로 될 경우의 수는 $(1-C)^Z$ 이고 활성제가 이러한 조건에 놓일 때만 발광천이(radiative transition)가 일어난다. 따라서 Z 는 ZnS:Cu 형광체에서 구한 바와 같이(약 4,000) 매우 큰 값이므로,⁸⁾ 비교적 낮은 농도에서 최대 효율을 보인다고 믿어진다. 만약 활성제 주위 Z 개 이웃자리들 중에서 한 자리라도 활성원자와 같은 종류의 원자로 채워지면, 활성제의 진동은 비대칭적으로 변하여 에너지 띠 모양이 변할 것이다. 이와 같이 되면 이 상태는 발광천이의 기저상태가 되는 재결합중심이 아니라 트랩(한 종류의 캐리어에 대한 포획단면적이 다른 종류의 캐리어에 대한 포획단면적에 비해 큰 국부준위(localized state)이나 비발광천이 재결합중심이 될 것이다.^{4,8)} 결국 ZnO:Zn 형광체에서 활성결함농도가 낮은 영역에서는 활성이온농도가 증가하면 발광천이를 일으키는 재결합중심의 농도가 증가하므로 발광효율이 증가할 것이다. 그러나 고온열처리로 인하여 결정내 활성이온의 농도가 과도하게 많아지면 최인접이웃들이 활성이온으로 채워질 확률이 커지고 이에 따라 비발광천이 확률이 높아져 휘도저하가 나타난다고 믿어진다.

한편 ZnO:Zn 형광체에서 공활성제 Zn_i 가 여기상태들을 만든다면, 같은 이유로, 고온에서의 Zn_i 의 과도한 생성이 전자가 비발광 여기준위의 여기확률을 현저히 증가시켜, 즉 비발광 여기상태의 활성화에너지가 낮아져, 휘도저하가 나타날 수 있다.^{4,8)}

결론적으로 ZnO를 환원분위기에서 고온열처리할 경우, 휘도가 오히려 감소하는 이유는 활성제 및 공활성제 결합들의 과도한 생성으로 결정내 비발광천이 확율이 높아졌기 때문이라고 볼 수도 있을 것이다.

발광스펙트럼을 보면 밴드 대 밴드 천이(band-to-band transition)의 결과에 의한 것으로 보이는 자외선영역의 발광피크는 열처리온도에 더 민감하게 영향받는 것으로 보인다. 만약 고온영역에서의 열처리에 따른 휘도감소가 활성제농도의 감소에 기인한다고 하면, 이 활성제 농도감소는 밴드 대 밴드 천이확율의 상대적 증가로 이어질 것이므로 자외선영역의 발광세기는 상대적으로 증가하여야 할 것이다. 그러나 실험결과는 반대로 나타나고 있다. 따라서 자외선영역의 발광피크 감소는 활성제이온 농도의 증가로 인하여 밴드 대 밴드 천이확율이 낮아진 때문이라고 설명할 수 있을 것이다. 한편 이 발광이 Zn₂의 제1 상태로부터 ZnO 층만대 꼭지로의 전자천이에 의한 것이라면 고온에서의 피크감소가 과잉아연의 증발에 의한 것이라고 볼 수도 있을 것이다. 그러나 이 경우에는 청록발광피크의 증가를 보여야 할 것이다.

한편 ZnS를 환원제로 이용할 경우, ZnS를 모체로한 형광체의 발광특성을 고려할 수 있는 발광색에서의 변화가 없기 때문에 ZnS는 샘플내에 존재하지 않는다고 보았다. 결국 ZnS는 ZnO의 환원제로만 작용했다고 설명하고 있다.

만약 ZnS(분자량: 97.446)가 ZnO(분자량: 81.379)와의 환원반응으로 완전히 소모된다면



혹은



의 반응에 의하여 아연으로 환원될 것이다.

만약 30 wt% ZnS 첨가 샘플에서 반응후에 ZnS가 남아있지 않다면 (17)식에 의하면, 반응에 의한 증량감소는 약 20%, 남아있는 ZnO의 양은 단지 약 20%. 나머지 60%는 아연금속으로 환원되어 있을 것이다(환원된 아연의 증발손

실 무시). 만약 반응이 (18)식에 의한다면 ZnO는 남아있지 않고 오히려 약 2%정도가 ZnS로 남고 23% 증량은 SO₃로 증발하고 나머지 75%는 금속아연으로 남아있어야 할 것이다. 이러한 점들을 미루어 볼 때, 그들의 실험결과가 반응후 샘플내 ZnS:Zn의 존재나 ZnO_{1-x}S_x:Zn의 존재를 인정하기 어려운 면을 가지고 있는 것은 사실이나 그렇다고 ZnS가 환원제로만 작용했다고 보는 견해도 무리가 있는 것으로 보인다. 한편 Y₂(O,S)₃:Eu 형광체에서의 화학반응과 발광특성에 대한 연구결과는 ZnS/ZnO 형광체 시스템의 이해를 도울 수 있을 것이다. 가장 중요한 것은 정확한 반응을 직접 검증하는 것이라고 생각된다.

REFERENCES

1. 김봉철, 백종봉, 한윤수, 이남양, 이병교, “환원분위기에 따른 ZnO:Zn 형광체의 합성 및 그 형광 특성,” 한국세라믹 학회지, **37**(1), 1-5 (2000).
2. M. H. Sukkar and H. L. Tuller. “Defect Equilibria in ZnO Varistor Materials”; pp. 71- 90 in *Additives and Interfaces in Electronic Ceramics*. Ed. by M. F. Yan, Am. Ceram. Soc., Inc., Ohio, 1983.
3. L. Ozawa, *Cathodoluminescence(Theory and Application)*, pp. 255-261, Kodansa, Tokyo, 1990.
4. B. G. Yacobi and D. B. Holt. *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. p. 24, Plenum Press, New York, 1990.
5. K. I. Hagemara. “Defect Structure of Zn-Doped ZnO,” *J. Solid State Chem.*, **16**. 293-299 (1976).
6. V. A. Niketenko and P. G. Pas'ko. “Thermodynamic Analysis of Intrinsic Defects in Single Crystals of Zinc Oxide with Deviations from Stoichiometry,” *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.*, **13**. 2026-2030 (1978).
7. P. K. C. Pillai, R. Nath and P. K. Nair, “Determination of Recombination and Trapping Kinetics in ZnO Photo-Electrets,” *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **16**, 698-701 (1978).
8. A. Ziel, *Solid State Physical Electronics*. 3rd Edition, Chap 12, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1976.