

나노 발광체 표면에서의 발광 기구 연구

황경환 · 김종민 · 정대룡 · 김천중 · 문태호 · 손동연 · 박병우*

서울대학교 재료공학부

Understanding the Photoluminescence Mechanisms of Nanophosphor Surface

Kyonghwan Hwang, Jongmin Kim, Dae-Ryong Jung, Chunjoong Kim,
Taeho Moon, Dongyeon Son, and Byungwoo Park*

Department of Materials Science and Engineering, and Research Center for Energy
Conversion and Storage, Seoul National University, Seoul, Korea

To understand the photoluminescence (PL) mechanisms of nanophosphors, various experiments were conducted. The $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles were synthesized and calcined at various temperatures. The increase of the PL intensities with the increasing calcination temperature was due to the removal of the hydroxyl groups, and to the decrease of the surface area caused by the growth of the nanoparticles. Additionally, Mn-doped zinc sulfide monodispersed-nanoparticles were synthesized. The influence of Mn doping concentration was investigated with the decrease of crystallinity and capping. The increased crystallinity and removal of water/organic capping were suggested for the reasons of increased PL property.

Keywords: photoluminescence, hydroxyl-quenching effects, SnO_2 , ZnS

1. 서 론

플라즈마 표시 패널 (PDP)과 같은 디스플레이 장치에서 나노 크기의 발광체 (nanophosphor)는 마이크론 크기의 발광체에 비해 여러 이점을 지닌다. 고충진률, 적은 빛 산란, 작은 여기 전압에서 많은 음극발광 활성 물질을 가짐으로 인해 발생하는 높은 발광 효율과 분해능이 그것이다^[1-3]. 하지만 나노발광체는 일반적으로 낮은 발광 효율을 보여 주었고, 이 이유의 하나로 여겨지는 것이 나노입자의 합성 과정에서 생성된 흡착물로 인한 수산기 소광 효과 (hydroxyl-quenching effects)이다^[1]. 수산기 소광 효과는 물에 현탁된 희토류 이온이나 나노입자에서 보고되었으나^[4,5] 발광체 자체의 특성을 평가한 보고는 드물었다. 하지만 최근 유로퓸이 도핑된 산화주석 ($\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$)에서 수산기 소광 효과가 발광 특성에 미치는 영향이 보고되었다^[6].

황화아연 (ZnS)은 3.7 eV^[7]의 밴드 갭을 갖는 발광물질로서 평판 디스플레이, 적외선 윈도/센서 등에 사용되고 있다. 망간이 도핑된 황화아연 (ZnS:Mn) 나노입자의 연구가 1994년 시작된 이래^[8] 합성기술, 발광 특성, 그리고 그 응용에 대한 연구가 활발히 이루어져왔다^[9-11]. 특히 광루미네선스 (PL) 특성이 망간의

농도에 따라 변화한다는 보고들이 있었다^[11,12]. 최근에는 ZnS:Mn 나노입자를 합성하고 여러 망간 농도에서 결정성과 캐핑 정도 (capping degree)에 따른 특성을 평가한 보고도 있었다^[13].

2. 실험방법

$\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 나노입자를 용매열 방법을 이용하여 합성하고 유기물 작용기들을 제거하기 위해 대기 중에서 700°C에서 1000°C에 이르는 다양한 온도에서 하소시켰다. 또, 수산기 소광 효과를 살펴보기 위해 140°C의 온도에서 12시간 열수처리하는 실험을 실시하였다^[6].

ZnS:Mn 나노입자를 아세트산아연 이수산화물 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)과 티오아세트산아미드 (CH_3CSNH_2)를 각각 아연과 황의 소스로 이용하고 liquid-solid-solution (LSS)법을 이용하여 합성하였다^[13]. 또, 질산망간 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)을 이용하여 망간 도핑을 하였다.

3. 실험 결과

3.1. Hydroxyl-quenching 이 $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 나노입자의 광발광 특성에 미치는 영향

수산기 소광 효과를 알아보기 위해 다양한 하소 온도에서

*Corresponding author: byungwoo@snu.ac.kr

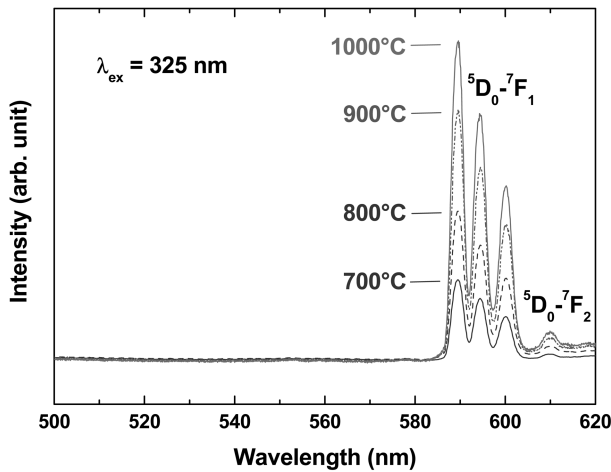


Fig. 1. PL spectra (excited at 325 nm) of the SnO₂:Eu³⁺ nanoparticles with various calcination temperatures. From Ref. [6].

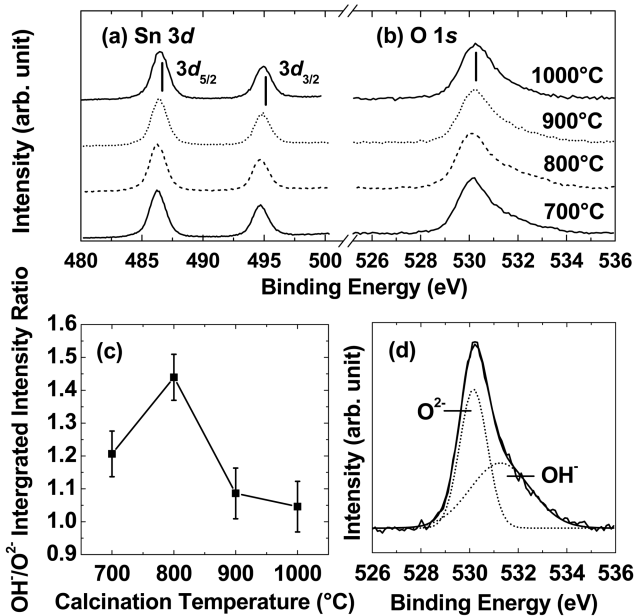


Fig. 2. XPS peaks corresponding to (a) Sn 3d and (b) O 1s for the SnO₂:Eu³⁺ nanoparticles, and the marked peak positions are from the standard sample. (c) The OH/O²⁻ integrated-intensity ratios from the O 1s peaks for the SnO₂:Eu³⁺ nanoparticles. (d) The typical fitting results of the O 1s peak. From Ref. [6].

SnO₂:Eu³⁺ 나노입자를 합성하였다. 그림 1은 하소 온도에 따른 PL 스펙트럼 (325 nm에서 여기)을 보여준다. PL 스펙트럼은 하소 온도가 올라감에 따라 점점 그 크기가 커진다.

SnO₂:Eu³⁺ 나노입자의 Sn 3d와 O 1s에 해당하는 x-ray 광전자 분광법 (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS)의 피크들을 그림 2에서 볼 수 있다. O 1s 피크의 경우 중심 피크 (~530 eV)와 함께 ~531 eV에서 shoulder 피크가 발견된다. 530 eV 근처의 중심 피크는 격자에 위치한 산소, shoulder 피크는 금속-OH 결합의 산소에 각각 해당되는데, 그림 2(c)는 하소 온도가 올라

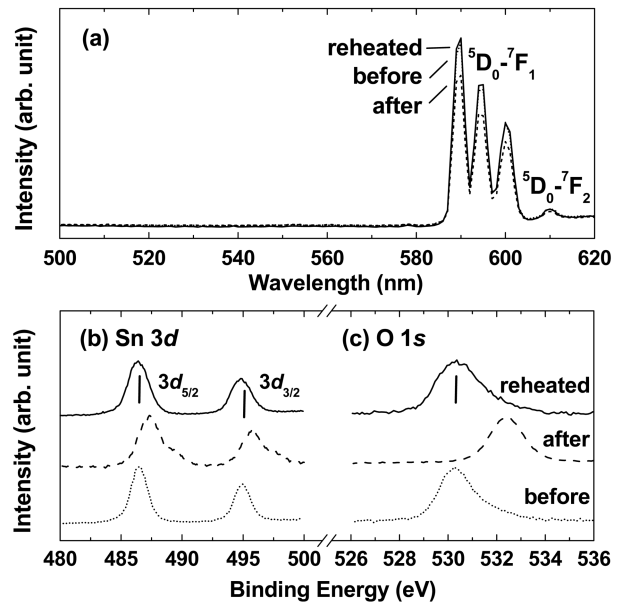


Fig. 3. (a) The PL spectra of the SnO₂:Eu³⁺ nanoparticles, before and after the hydrothermal treatment, and reheated. The corresponding variations of the (b) Sn 3d and (c) O 1s XPS peaks. From Ref. [6].

감에 따라 OH/O²⁻ 적분된 세기 비율 (integrated intensity ratio)이 줄어든다는 것을 보여준다. 즉, 하소 온도를 올림에 따라 수산화기의 비율이 줄어든다는 것을 알 수 있다.

나노입자의 크기 효과를 배제하고 OH 그룹만의 영향을 평가하기 위해 SnO₂:Eu³⁺ (1000°C) 나노입자를 열수처리하였다. 그림 3(a)는 열수처리 전과 후, 그리고 다시 가열한 후의 스펙트럼을 보여준다. 열수처리 후에 20%의 적분된 세기 감소를 보이지만 재가열된 샘플의 경우 열수처리 전의 샘플과 비슷한 XPS, PL 스펙트럼을 보여준다. 이러한 XPS 결과와 PL 세기의 정성적인 관계로부터 PL 세기의 가역적인 변화는 수산화기에 의한 것이라고 추측할 수 있다. 즉, 나노입자 합성 과정에서의 흡착물과 큰 표면-부피 비율은 여러 비복사 경로에 기여하게 되고, 하소 온도에 따른 PL 세기 변화는 수산화기의 제거와 나노입자 조대화로 인한 표면 면적 감소 때문이라고 설명할 수 있다.

3.2. 망간 도핑된 ZnS 나노입자의 합성 및 광루미네선스

여러 망간 농도에서 결정성과 캐핑 정도에 따른 특성을 평가하기 위해 망간 농도를 다르게 조절한 ZnS:Mn 나노입자를 합성하였다. 그림 4는 LSS 방법을 통해 합성한 후 450°C에서 후열처리한 ZnS:Mn 나노입자의 TEM 사진이다. 나노입자가 약 7 nm 입径의 거의 동일한 형태를 나타낸다는 것을 알 수 있다. 그림 4의 삽입그림은 ZnS의 결정성을 확인해주는 TEM 회절 패턴이다. 그림 4(b)의 아세톤에 희석하여 제작한 TEM 샘플에서는 ZnS:Mn 나노입자의 명확한 (111) 결정면을 볼 수 있고, 면간 거리가 0.312 nm라는 것 또한 확인할 수 있다.

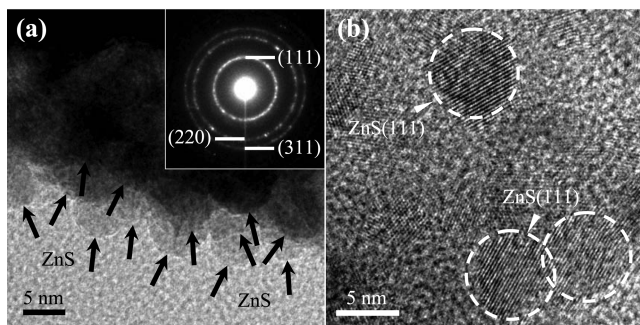


Fig. 4. TEM images of the annealed ZnS:Mn nanoparticles. The inset shows diffraction patterns of ZnS, and the crystalline planes in (b) exhibit a (111) plane. From Ref. [13].

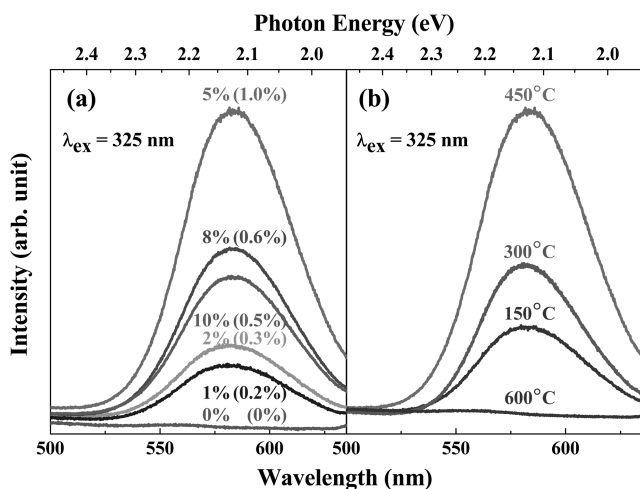


Fig. 5. Photoluminescence spectra of the annealed ZnS:Mn nanoparticles with different Mn concentrations (left column). The right column shows the PL emission spectra as a function of annealing temperature. From Ref. [13].

그림 5는 ZnS:Mn 나노입자를 실온에서 325 nm로 여기시켜 얻은 PL 스펙트럼이다. ~580 nm의 PL 띠는 Mn^{2+} 이온의 ${}^4T_1-{}^6A_1$ 전이에 의한 특성 방출 (characteristic emission)이다. PL 세기는 그림 5(a)에서 볼 수 있듯이 실제 망간 농도의 양에 따라 달라지게 된다. 따라서, 5 at. %의 망간 농도를 가지는 ZnS:Mn 나노입자가 강한 망간 방출 피크를 보인다. (ICP로 측정된 실제 농도=1.0 at. %) 흥미롭게도 실제 ZnS:Mn 나노입자의 도핑 농도는 전구체의 농도와 비례하지 않았는데, 이는 LSS 방법의 계면-제한 반응속도론 때문인 것으로 보인다. 망간이 10 at. % 도핑된 샘플 (실제 ICP 측정에서는 0.5 at. %)의 경우 세척하지 않고 x-ray 회절 실험을 하였을 때는 아세트산 망간 수화물의 부산물 상이 발견되었다.

그림 5(b)는 다양한 후열처리 온도에서 ZnS:Mn 나노입자의 PL 스펙트럼을 보여준다. 여기에서 모든 샘플의 실제 망간 농도는 약 1 at. %이다. 발광 특성은 열처리 온도가 150°C에서 450°C로 올라가면서 점차 개선되었고, 이 PL 특성 상승을 설명할 수 있는 요소는 결정성과 캐핑 정도이다. 먼저 열처리 온도

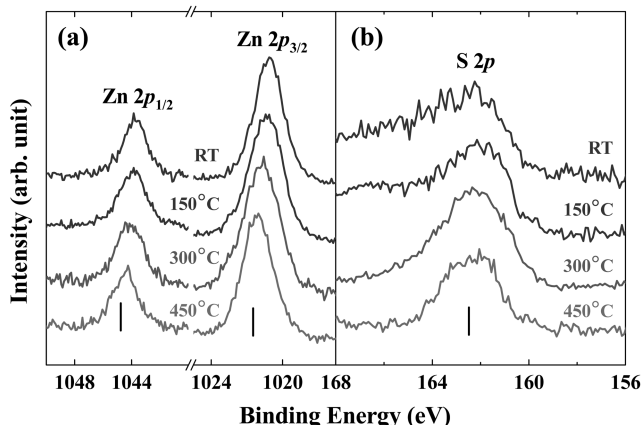


Fig. 6. The XPS spectra corresponding to (a) Zn 2p and (b) S 2p for the ZnS:Mn nanocrystals, and the marked peak positions are from the standard sample. From Ref. [13].

를 높임에 따라 결정성이 향상되었고 결과적으로 PL 특성 상승이 이루어졌다고 볼 수 있다.

발광 특성을 향상시키는 두 번째 요소는 수분/유기물 캐핑의 감소이다. 그림 6에서 볼 수 있듯이 ZnS:Mn 나노입자에서 Zn 2p와 S 2p core level의 XPS 스펙트럼을 여러 후열처리 온도에 조사하였다. 표시된 피크의 위치는 표준 ZnS 샘플의 피크 위치이다. 그림 6(a)에서 후열처리 온도에 따라 피크들이 1 eV 정도 이동한 것을 확인할 수 있다. 이러한 피크 이동은 표면에 흡착된 수분/유기물의 제거로 설명할 수 있다. 따라서 450°C에서 후열처리된 Zn 2p 피크들은 순수한 ZnS의 값과 비슷했다. 그림 6(b)에서 볼 수 있듯이 실온 그리고 150°C 샘플은 넓은 shoulder 피크를 가지고 있는데, 이는 수분에 기인한 것이라 볼 수 있다. 후열처리 온도를 올림에 따라 shoulder 피크는 감소하였고 이는 수분/유기물이 후열처리 온도를 올림에 따라 제거되었다는 것을 보여준다.

4. 결 론

나노 크기의 발광 물질에서 발생하는 표면 현상을 이해하기 위한 연구들이 진행되었다. 먼저 $SnO_2:Eu^{3+}$ 나노입자를 합성하고 다양한 분석 방법을 이용하여 수산기 소광 효과가 발광 특성을 저하시킨다는 것을 보였다. 또한, ZnS:Mn 나노입자를 합성하였고, 망간 도핑 농도가 발광 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 이로부터 결정성과 캐핑 정도가 발광 특성을 변화시킨다는 것을 규명하였다.

감사의 글

본 연구는 2007년 산학협동재단의 연구비 지원을 받아 수행된 연구임.

REFERENCES

1. J. A. Nelson, E. L. Brant, and M. J. Wagner, *Chem. Mater.* **15**, 688 (2003).
2. M. Yu, J. Lin, and J. Fang, *Chem. Mater.* **17**, 1783 (2005).
3. Y. C. Kang, H. S. Roh, E. J. Kim, and H. D. Park, *J. Electrochem. Soc.* **150**, H93 (2003).
4. W. D. Horrocks, Jr. and D. R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.* **14**, 384 (1981).
5. R. Schmechel, M. Kennedy, H. von Seggern, H. Winkler, M. Kolbe, R. A. Fischer, L. Xiaomao, A. Benker, M. Winterer, and H. Hahn, *J. Appl. Phys.* **89**, 1679 (2001).
6. T. Moon, S.-T. Hwang, D.-R. Jung, D. Son, C. Kim, J. Kim, M. Kang, and B. Park, *J. Phys. Chem. C* **111**, 4164 (2007).
7. J. X. Ding, J. A. Zapien, W. W. Chen, Y. Lifshitz, S. T. Lee, and X. M. Meng, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2361 (2004).
8. R. N. Bhargava and D. Gallagher, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 416 (1994).
9. A. A. Bol and A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **58**, R15997 (1998).
10. B. Xia, I. W. Lenggoro, and K. Okuyama, *Chem. Mater.* **14**, 4969 (2002).
11. J. Leeb, V. Gebhardt, G. Muller, D. Haarer, D. Su, M. Giersig, G. McMahon, and L. Spanhel, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7839 (1999).
12. K. Yan, C. K. Duan, Y. Ma, S. D. Xia, and J.-C. Krupa, *Phys. Rev. B* **58**, 13585 (1998).
13. D. Son, D.-R. Jung, J. Kim, T. Moon, C. Kim, and B. Park, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 101910 (2007).