

Europium 실리케이트의 열처리 조건에 따른 특성 변화

김은홍, 신영철, 최원철, 김범준*, 김민호*, 김태근
고려대학교, *삼성전기

The Influence of Ambient Gas on Photoluminescence of Europium-silicate Thin Films

Eun-Hong Kim, Young-Chul Shin, Won-Chel Choi, Bum-Jun Kim*, Min-Ho Kim*, Tae-Geun Kim
Korea Univ, *Samsung Electro-Mechanics

Abstract : We investigate the influence of the ambient gas during thermal annealing on the photoluminescence (PL) properties of europium-silicate thin films. The films were fabricated on substrates by using a radio-frequency magnetron sputtering method and subsequent rapid thermal annealing (RTA). The mechanism for the formation of the europium silicates during the annealing process was investigated by using X-ray diffraction (XRD) spectroscopy, Auger electron spectroscopy (AES) and transmission electron microscopy (TEM). A series of narrow PL spectra from Eu^{3+} ions was observed from the film annealed in O_2 ambient. Broad PL spectra associated with Eu^{2+} ions, with a maximum intensity at 600 nm and a FWHM of 110 nm, were observed from the thin film annealed at 1000°C in N_2 ambient.

Key Words : Europium silicate, rf-sputtering, Rapid thermal annealing, Photoluminescence

1. 서론

란탄족 원소를 이용한 실리케이트 화합물은 광학적 특성이 우수하고, [1] 온도에 안정적이기 때문에 레이저와 광 파이버에 이용되고 있다. 이 중에서도 Eu 실리케이트 화합물은 가시광 영역에서 안정적인 광 특성을 보이기 때문에 결정 구조와 전기적/광학적/자기적 특성들에 관한 몇가지 연구들이 이루어지고 있다. [2-5] 그러나 Eu를 증착한 물질의 순수한 결정을 성장시키기 어렵고 EuO 와 SiO_2 를 이용하여 단결정 Eu 실리케이트 박막을 성장시키기 위해 Eu_2SiO_4 는 1800°C [3], EuSiO_4 는 1400°C [4]와 같은 높은 열처리 온도가 요구된다.

본 연구에서는 R.F. 스퍼터링 법을 이용하여 증착된 Eu 실리케이트 박막의 XRD(X-ray diffraction), AES(Auger electron spectroscopy), TEM(transmission electron microscopy), PL(photoluminescence) 스펙트럼 분석 결과를 통하여 결정 구조와 광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

Europium-oxide 박막은 Eu_2O_3 (99.95%) 타겟을 사용하여 R.F. 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하였다. 증착시 기판은 P-type Si(100)을 사용하였으며, 증착 압력은 4.4mTorr, 공정가스는 Ar를 사용하여

flow rate를 50sccm으로 유지하였고, R.F. power는 70W를 인가하였다. 증착된 박막의 두께는 약 170nm 였으며 증착 후 시편을 RTA 장비를 이용하여 N_2 와 O_2 분위기 하에서 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 로 각각 5분 동안 유지하여 열처리 하였다.

XRD, AES, TEM을 통하여 증착된 박막의 특성을 조사하였다. 그리고 상온에서 325nm He-Cd 레이저를 사용하여 Europium-oxide 박막이 증착된 시편의 PL특성을 조사하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 O_2 와 N_2 분위기에서 1000°C 로 5분 동안 열처리한 Eu 실리케이트 박막의 AES 분석 결과이다. O_2 분위기에서 열처리한 시편의 AES 분석 결과에 나타난 Auger 스펙트럼을 통해 박막이 O와 Eu로 이루어진 것을 알 수 있었으며, 이는 Europium-oxide 박막으로 형성됨이 사료된다. 이처럼 Eu 실리케이트가 아닌 Europium-oxide가 형성된 것은 박막의 결정 구조를 조사하기 위한 XRD, TEM 분석 결과를 통하여 확인 할 수 있었다. 그러나 그림 1(b)에서 보여지는 N_2 분위기에서 열처리한 시편은 Eu, O, Si으로 박막이 구성된 것을 볼 수 있었

다. 이러한 분석 결과는 Eu 실리케이트 박막이 형성된 것으로 사료되며 XRD, TEM 분석 결과를 통하여 확인할 수 있었다.

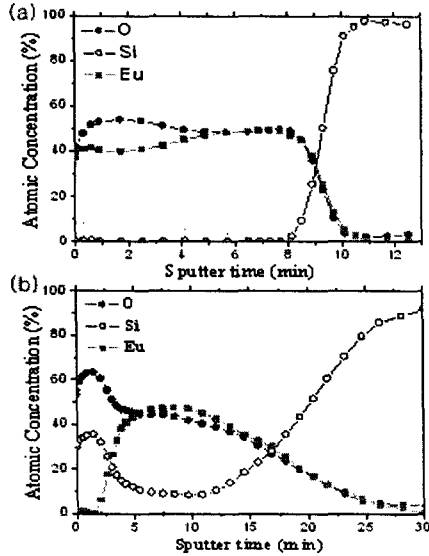


그림 1. O₂(a)와 N₂(b) 분위기에서 열처리한 Eu 실리케이트 박막의 AES 분석 결과.

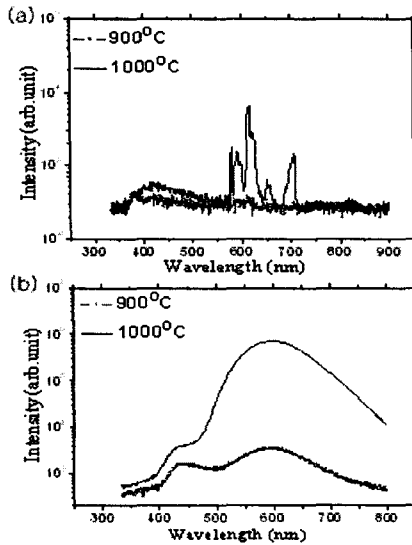


그림 2. O₂(a)와 N₂(b) 분위기에서 열처리한 Eu 실리케이트 박막의 PL 스펙트럼 분석 결과.

성장된 Eu 실리케이트 박막의 광학적 특성을 조사한 PL 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. O₂ 분위기에서 열처리한 시편은 Eu³⁺ 이온에 따른 폭이 좁은 PL 스펙트럼을 관찰할 수 있었다. 그러나 N₂ 분위기에서 열처리한 시편은 Eu²⁺ 이온에 따른 최

대 peak이 600nm 이고, 110nm의 FWHM을 갖는 폭이 넓은 스펙트럼으로서, 열처리 온도가 900°C에서 1000°C로 증가함에 따라 PL intensity가 증가되고, 열처리 온도가 높아져도 PL 스펙트럼의 에너지 위치가 변하지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 이처럼 Eu 실리케이트 박막의 크고 폭이 넓은 광학적 특성은 박막 형광체, active component, EL devices와 같은 passive optical component에 폭 넓게 이용될 수 있을 것이다.

4. 결론

본 실험에서는 R.F. 마그네트론 스퍼터법과 R.T.A. 장비를 이용하여 열처리 분위기에 따른 Eu 실리케이트 박막의 PL 특성을 조사하였다. O₂ 분위기에서 열처리한 시편에서는 Eu³⁺ 이온에 따른 폭이 좁은 PL 스펙트럼들이 관찰되었고, N₂ 분위기에서 열처리한 시편에서는 Eu²⁺ 이온에 따른 최대 peak이 600nm 이고, 110nm의 FWHM을 갖는 폭이 넓은 스펙트럼을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 삼성 전기의 지원에 의해 수행된 것입니다.

참고 문헌

- [1] W. Choi et al., "Violet/blue light-emitting cerium silicates", Appl. Phys. Lett., Vol 75, 2389-2391, 1999.
- [2] M. W. Shafer et al., "Europium Orthosilicate, A new transport ferromagnet", Phys. Rev. Lett., Vol 11, p. 251-252, 1963.
- [3] E. Kaldis et al., "Luminescence properties of the monoclinic phase of ferromagnetic Eu₂(II)SiO₄", J. Phys. Chem. Solids, Vol 32, p. 159-165, 1971
- [4] K. Machida et al., "High-Pressure synthesis, Crystal Structures, and Luminescence Properties of Europium(II) Metasilicate and Europium(II)-Activated Calcium and Strontium Metasilicates", Inorg. Chem., Vol 21, p. 1512-1519, 1982.
- [5] J. Qi et al., "Electroluminescence of europium silicate thin film on silicon", Appl. Phys. Lett., Vol 74, p. 3203-3205, 1999.