

논문 2002-11-1-08

후열처리 온도에 따른 $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막의 발광 특성

이 성 수*, 정 중 현**

Photoluminescence Characteristics of the $ZnGa_2O_4$ Phosphor Thin Films as a Function of Post-annealing Temperature

Soung Soo Yi*, Jung Hyun Jeong**

요 약

$ZnGa_2O_4$ 박막 형광체는 기판 온도 550°C , 산소 분압 100mTorr에서 Si(100) 기판 위에 펄스 레이저 증착법을 이용하여 증착시켰고, 이렇게 증착되어진 박막을 600°C 와 700°C 에서 후 열처리하여 발광 특성을 조사하였다. X-선 회절 실험 결과, 후열처리 온도를 증가시킴에 따라서 Ga_2O_3 상이 나타남을 확인할 수 있었다. 발광 스펙트럼은 460nm에서 최고 피크값을 나타내었으며, 350에서 600nm까지 갖는 넓은 밴드의 발광 특성을 나타내었다. 후열처리에 따른 $ZnGa_2O_4$ 박막은 다른 형태의 발광 강도와 grain 크기를 나타내었다.

Abstract

$ZnGa_2O_4$ thin film phosphors have been deposited using a pulsed laser deposition method on Si(100) substrates at a substrate temperature of 550°C with oxygen pressures of 100mTorr, and subsequently to investigate their photoluminescence characteristics after post-annealed at 600°C and 700°C . As a result for X-ray diffraction, Ga_2O_3 shape appeared with increasing annealing temperature. The luminescent spectra show a broad band extending from 350 to 600nm peaking at 460nm. A post-annealing treatment of $ZnGa_2O_4$ thin films led to the different shape of luminescent intensity and grain size.

1. 서 론

산화물 박막 형광체는 현재 사용되어지고 있는 황화물계 형광체와 비교했을 때, 우수한 발광 특성, 고진공 하에서의 안정성, 그리고 전자 충돌에 의한 부식성 가스 방출이 적어 평판 표시 소자로서 사용하기 위해서 상당히 많은 주의를 끌고 있다. 최근, 가장 주목을 받고 있는 발광 산화물 형광체 중의 하나인 $ZnGa_2O_4$ 는 자체 발광형의 청색 발광을 내는 물질로써 상당히 많은 주목을 끌고 있다. 이 물질은 저전압 음극 발광 형광

체로써 VFD(vacuum fluorescent display, 형광 표시판)와 FED(field emission display, 전계방출 디스플레이)등의 핵심소자로서도 매우 주목을 받고 있는 물질이다.⁽¹⁻³⁾ $ZnGa_2O_4$ 는 ZnO와 Ga_2O_3 의 화합물로써 Fd_{3m} 의 공간군을 갖는 정스피넬 구조이다. 산화물 스피넬(AB_2O_4)에 있어서, B 자리 원자는 산소 팔면체에 의해 둘러싸여져 있으며, A 자리에는 4 면체로 배위되어 있다. $ZnGa_2O_4$ 정스피넬 구조에 있어, A 자리에는 Zn^{2+} 이온들이 4 배위로 점유하며, Ga^{3+} 이온들이 B 자리를 8 배위로 점유한다.

다결정질 $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막을 합성하기 위한 여러 가지 방법, 즉, 스퍼트(sputtering),⁽⁴⁻⁵⁾ 졸-겔(sol-gel processing),⁽⁶⁾ 화학적인 증착법(chemical vapor deposition),⁽⁷⁾ 그리고 펄스레이저 증착법(PLD: pulsed laser deposition)⁽⁸⁾들이 현재 사용되어지고 있다. 박막

* 신라대학교 광전자공학과 (Department of Photonics, Silla University)

** 부경대학교 물리학과 (Department of Physics, Pukyong National University)

<접수일자 : 2001년 11월 23일>

형광체는 분말에 비해 더 작은 입자들로부터의 높은 측면 분해능, 더 좋은 열적 안정성, 부식 가스의 감소, 그리고 고체 표면에 대한 더 좋은 부착 등과 같은 여러 가지 이점을 가지고 있다.^[9] 그러나 박막 형광체로서 사용함에 있어 가장 큰 단점은 벌크 분말과 비교해서 낮은 휘도와 효율을 가진다는 것이다. 박막 형광체로부터 발생하는 낮은 휘도와 효율은 (1) 방출된 빛이 표면으로부터의 수직 발광을 하는 대신에 표면에 수평한 가로축을 따라서 전달되어짐을 통한 내부 반사, (2) 입사 빔과 고체 사이의 작은 상호작용, 그리고 (3) 기판 물질에 의해 발생되어지는 빛의 흡수와 같은 요인들과 본질적으로 관련되어있다. 그리하여, 제작 과정 동안의 구조적인 안정성, 발생되어진 빛의 낮은 흡수와 높은 투과의 관점에서 형광체 박막이 소유한 좋은 광학적 특성을 공급하는 기판의 선정이 매우 중요하다. 게다가, 유리 기판 위에 증착되어진 다결정질 $ZnGa_2O_4$ 박막은 종종 낮은 결정성과 발광특성을 나타내므로, $ZnGa_2O_4$ 박막의 결정성을 개선하기 위한 고온에서 후열처리하는 것과 고효율 발광특성을 성취하기 위해서 가전자 상태를 제어하는 것이 무엇보다도 중요하다.

비록 다결정질 형광체 물질의 발광 강도를 개선하기 위한 여러 가지 연구들이 실행되었다 할지라도, 방향성을 갖는 형광체 박막에 관계되어진 연구는 별로 발표되지 않았다. 따라서, 박막 형광체에 있어서 구조적인 특성과 발광 특성 사이의 기초적인 관계는 아직까지 완전하게 이해되지 않고 있다.

본 연구에서는 펄스레이저 증착법을 이용하여 Si 기판 위에 증착 되어진 $ZnGa_2O_4$ 박막의 형광 특성을 조사하고 또한, 후열처리 조건에 따른 박막의 형광 특성을 조사하였다.

II. 실험 방법

PLD용 $ZnGa_2O_4$ 세라믹 target를 제조하기 위한 원료로써 ZnO 와 Ga_2O_3 를 1 : 1의 비율로 혼합하였다. 이렇게 혼합된 시료를 막자 사발을 사용하여 20분 정도 milling을 실시하였고, 충분히 혼합된 원시료를 수정관(quartz tube)에 넣고 진공펌프와 연결하여 진공도가 10^{-3} Torr 까지 진공 배기 하였다. 진공 배기의 목적은 휘발성이 높은 원소의 휘발을 방지하고, 대기의 불

순물로부터 보호하기 위함이다. 수정관 속에서 진공 밀봉된 원시료들을 합성하기 위하여 전기로에 넣고 1000°C 에서 12시간 하소하였다. 이렇게 하소가 끝난 $ZnGa_2O_4$ 분말을 PLD용 세라믹 target으로 성형하기 위하여 10% polvinylalcohol (PVA) 용액을 결합제(binder)로 4 wt% 혼합하여 막자사발로 고루 섞어준 후 직경 1"의 금형 틀에 채우고 750 kg/cm^2 의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 세라믹은 1050°C 에서 3시간동안 소결 하여 세라믹을 완성하였다. 제조한 $ZnGa_2O_4$ 세라믹을 PLD용 target으로 사용하기 위해서 직경 1", 두께 약 2.5mm의 크기로 연마하였다. 이렇게 제조한 $ZnGa_2O_4$ 세라믹을 target으로 하여 193nm을 갖는 ArF 엑시머 레이저를 사용하여 펄스레이저 증착법을 이용하여 박막을 제작하였다. 기판과 target 사이의 거리는 35mm에 고정시켰고, 레이저 에너지는 대략 150mJ, 반복율은 5Hz에서 100분간 증착하였다. $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막은 산소 분압 100mTorr, 그리고 기판 온도 550°C 에서 Si(100) 기판 위에 증착하였다. 후열처리 온도는 600°C 와 700°C 였고, Ar 분위기에서 30분간 실시하였다. 이렇게 증착되어진 $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막의 구조와 결정성을 조사하기 위하여 X-선 회절(Philips, X'Pert) 실험을 하였고, 표면의 미세구조는 atomic force microscopy (AFM: Digital Instrument, MutimodeTM SPM)을 사용하여 측정하였다. $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막의 발광 및 여기 스펙트럼은 LS50B luminescence spectrophotometer(Perkin Elmer)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 측정은 원형 cell holder에 양면 tape를 사용하여 제작되어진 박막을 부착하였고, Xenon 램프를 광원으로 하여 232nm의 파장을 가지고 여기시켰다. 이 때의 발광파장은 100nm/min의 속도로 300~600 nm의 파장 영역에서 발광 거동을 조사하였다. 한편, 흡수 스펙트럼의 측정에 있어서, 여기 파장은 100nm/min의 주사속도로 발광파장을 460nm에 고정시켜 225nm~240nm의 파장 영역에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 기판온도 550°C 에서 증착된 $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막을 600°C , 700°C 로 후 열처리한 후

의 XRD 회절 무늬이다. 증착 조건은 산소 분압 100mTorr와 Si(100) 기판을 사용하였다. 그림에서 보면 550°C에서 증착 되어진 박막의 경우는 각 피크들의 반치폭이 크고, 후열처리 온도가 높아짐에 따라서 모든 피크의 반치폭이 줄어들었고, 주 피크인 (311)면의 피크의 세기가 상대적으로 증가함을 알 수 있다. 특히 후열처리를 한 후의 박막에 있어 두드러진 특징은 온도가 높아질수록 550°C에서 나타나지 않았던 Ga_2O_3 의 피크들이 나타난다는 것이다. 이것은 Lee 등^[8]이 발표한 기판 온도가 200°C보다 높아지면 Zn 이온들이 휘발되어 상대적으로 Ga이온들이 많아진다는 것과 일치하는 결과라고 사료된다. 또한 이 결과는 $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막의 발광 특성에 영향을 미칠 것이라고 예측할 수 있다.

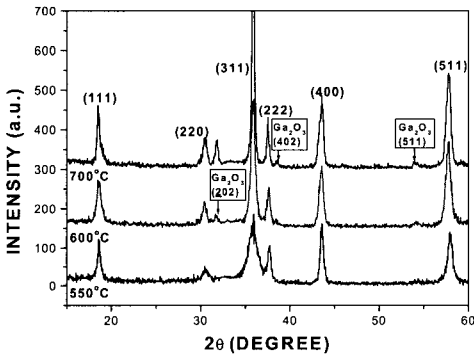
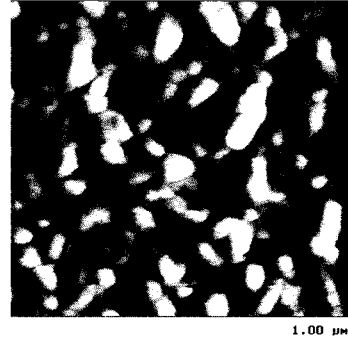


그림 1. 후열처리 온도에 따른 $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막의 XRD 회절 무늬.

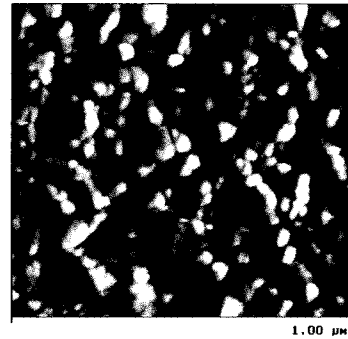
Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of the $ZnGa_2O_4$ phosphor thin film as a function of post-annealing temperature.

그림 2는 산소 분압 100mTorr 하에서 기판 온도 550°C를 유지하며 Si(100) 기판 위에 증착된 $ZnGa_2O_4$ 박막의 $1\mu m \times 1\mu m$ 크기의 한 표면을 AFM으로 촬영한 표면의 사진이다. 그림 2 내의 (a), (b), (c) 사진들은 각각 550°C (as-grown)상태 및 600°C, 700°C에서 후 열처리한 후의 AFM 상들이다. 후열처리는 Ar 가스 분위기에서 30분간 행하였다. 서로 다른 온도에서의 후열처리 과정에 따라 $ZnGa_2O_4$ 박막의 표면 morphology 들은 많이 변화였다. 후 열처리 온도가 점진적으로 증가함에 따라 표면상의 grain 모양이 거의 응집이 없는 주상형의 막대 모양으로부터 둥근 원형 형태로 심하게 응집되어

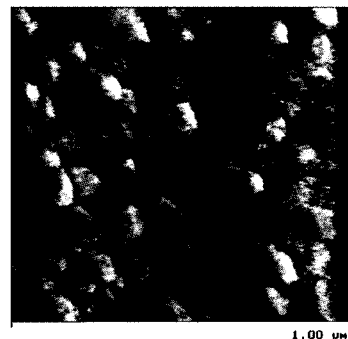
수십 nm 내의 응집체가 형성되어져 감을 확인할 수 있었다.



(a) as-grown (550°C)



(b) 600°C



(c) 700°C

그림 2. 후열처리 온도에 따른 $ZnGa_2O_4$ 형광체 박막의 AFM 사진.

Fig. 2. AFM images of the $ZnGa_2O_4$ phosphor thin film as a function of post-annealing temperature.

그림 3은 100mTorr의 산소 분압 하에서 Si(100) 기판 위에 증착된 $ZnGa_2O_4$ 박막을 각

각 550°C (as-grown), 600°C, 700°C 온도들에서 30분간 Ar 분위기에서 후열처리 한 후 측정된 ZnGa₂O₄ 박막의 흡수 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 전체적인 거동 형태로 보면 단일 온도 내의 최고 피크치는 약 232nm 근방으로서 그 위치는 거의 변하지 않으나 후열처리 온도가 증가함에 따라 상대적 세기는 감소하고 있는데 이는 후열처리 온도가 증가함에 따라 박막 표면에서의 흡수와 관련된 이온 분포가 변화하는 것으로 보여지며, 이 부분은 뒤의 발광 스펙트럼에서 나타난 후 열처리 온도가 증가함에 따른 박막 표면의 변화와 어긋나지 않는다. Shea 등⁽¹⁰⁾의 연구 결과에 의하면 300nm 이하의 자외선 영역에서 ZnO는 거의 흡수가 일어나지 않지만 Ga₂O₃의 흡수 스펙트럼들은 ZnGa₂O₄ 형광체의 흡수(230~260nm)와 거의 동일한 패턴 및 피크 위치를 가진다고 보고되었으며, 이는 ZnGa₂O₄ 박막의 청색 발광 특성이 gallate group에 기인함을 시사하는 결과이며, 본 연구의 흡수 스펙트럼들 또한 이들 결과와 어긋나지 않는 점은 PLD 법에 의해 증착된 박막의 흡수에 관여하는 이온은 스피넬 구조인 ZnGa₂O₄의 산소 이온에 의해 6배위 되는 자리에 들어가 있는 Ga³⁺ 이온에 기인함을 알 수 있다.

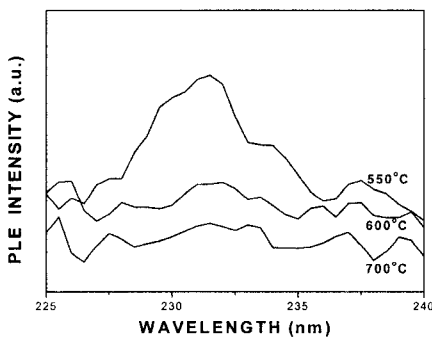


그림 3. 후열처리에 따른 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 흡수 스펙트럼.
Fig. 3. Absorption spectra of the ZnGa₂O₄ phosphor thin film as a function of post-annealing temperature.

그림 4는 100mTorr의 산소 분압 하에서 Si(100) 기판 위에 증착된 ZnGa₂O₄ 박막을 각각 550°C (as-grown), 600°C, 700°C의 온도들에서 30분간 후열처리 한 후 자외선 영역의 빛인 λ = 232nm의 여기광에 의해 여기 시킨 발광 스펙트럼이다.

⁴T₂ → ⁴A₂ 천이에 해당하는 460nm에서의 피크를 갖는 350nm~600nm 범위에 걸치는 넓은 band의 형태를 보인다. 후열처리 온도가 증가함에 따라 band간 천이에 해당하는 UV 범위 쪽으로 이동하고 있음이 확인되고 있고, 형광의 강도는 점점 줄어들고 있음을 확인하였다. 그리고, as-grown 상태에서는 나타나지 않았던 피크들(370nm, 410nm, 460nm, 510nm)이 후열처리 후의 시료에서는 새롭게 나타나기 시작하였다. 그림 4에서 주 피크의 위치들이 460nm의 위치에서 370nm 위치로 이동되고 있음을 확인할 수 있었다. Hsieh 등⁽⁴⁾의 보고에 의하면 후열처리 온도가 증가함에 따라 형광의 최대 강도 피크의 위치가 단파장 쪽으로 이동되고 있다는 것과 일치함을 확인할 수 있고, Kahan 등⁽¹¹⁾의 보고에서와 같이 Ga 이온에 비해 Zn 이온의 증기압이 상대적으로 높아 보다 높은 후열처리 온도에서는 박막 표면에서 더욱더 많은 Zn 원자들이 증발하게 되고 박막 표면에 더욱더 많은 여분의 Ga³⁺ 이온들의 상태로 변하게 된다. 스피넬 구조에서 박막 표면의 여분의 Ga³⁺ 이온 효과는 Cr³⁺ 이온의 효과와 유사하다고 제안되었다. Ga³⁺ 이온의 변형된 p항들의 orbital들과 6개의 산소 ligand 이온들의 orbital들의 상호작용 때문에 5개의 3d 에너지 준위들의 splitting에 의한 개개의 orbital들의 에너지 준위들에서의 이동이 일어난다. 에너지 준위의 분리(splitting)에 의해 다섯 개의 3d 준위들은 더 이상 같은 에너지 값을 갖지 않는다. 가장 일반적으로 관찰되는 octahedral이나 tetrahedral 구조의 주변 환경 때문에 다른 이온의 배열을 나타낸다.⁽¹²⁾ 결과적인 에너지 준위들에 미치는 ligand field의 강도가 미치는 효과는 분광학적 준위들인 ⁴A₂, ⁴T₁, ⁴T₂, ²E와 같은 형태로 표시된다. ⁴A₂ 준위를 기저 준위로 생각할 때 ²E 에너지 준위는 ligand field의 강도에 의해 크게 변하지 않지만 ⁴T₁과 ⁴T₂ 준위들은 크게 변한다. 이것은 에너지 준위들에 있어서 octahedral 구조로부터 tetrahedral 구조로의 전이가 있음을 나타내는 결과이다. 이런 종류의 구조에서 주된 발광은 ⁴T₂ → ⁴A₂ 로의 천이에 해당한다.⁽¹³⁾ 후열처리 온도가 증가되어짐에 따라 발광 스펙트럼의 주 피크의 위치가 이동된다. 앞에서 언급하였던 것처럼 각 orbital들은 공간상에서 특정한 모양과 기하학적 배위를 갖는

다. 서로 다른 방향을 갖는 다섯 개의 orbital들은 한 고립된 Ga³⁺ 이온에는 차이가 없다. 그렇지만 이 이온이 스핀넬 구조에서 Zn²⁺ 이온 site에 위치(왜곡된 octahedral 배위)한다면 Ga³⁺ 이온은 여섯 개의 산소들에 의해 둘러싸이게 된다. 에너지 준위의 분리 후의 상태는 처음의 준위들과 대칭적이다. 왜냐하면 Ga³⁺ 이온들(아마도 열처리 후에는 tetrahedral 위치에 있을 것임)이 octahedral 위치에 있기 때문이다. 700°C에서 후열처리한 박막의 주된 형광 피크는 360nm이다.

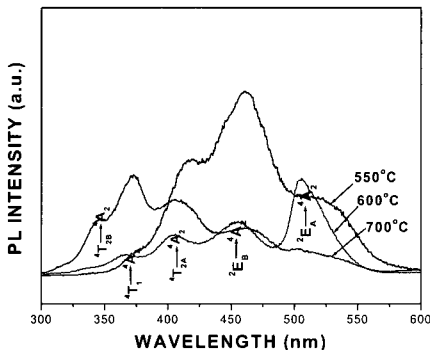


그림 4. 후열처리에 따른 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 발광 스펙트럼.

Fig. 4. Emission(Photoluminescence) spectra of the ZnGa₂O₄ phosphor thin film as a function of post-annealing temperature.

IV. 결 론

ZnGa₂O₄ 형광체 박막을 산소 분압 100mTorr, 증착 온도 550°C에서 Si(100) 기판 위에 펄스 레이저 증착법을 이용하여 성장시킨 후, 제작되어진 박막을 600°C와 700°C에서 아르곤 분위기에서 30분간 후열처리하여 다음과 같은 형광 특성을 얻었다.

우선 첫째로, Si(100) 기판 위에 100mTorr의 산소 분압하에서 증착된 박막의 주된 형광 피크는 청색 영역의 3가지 420nm(⁴T₁ → ⁴A₂), 465nm(⁴T₂ → ⁴A₂), 520nm(²E → ⁴A₂) 피크였음을 확인하였다.

둘째로, 100 mTorr의 산소 분압과 550°C의 기판 온도를 유지하면서 Si(100) 기판 위에 증착된 박막의 후열처리 온도에 따른 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 PL은 460nm에 중심을 둔 350nm

에서 600nm 범위에 걸치는 넓은 밴드 형태의 발광 특성을 보였으며, 후열처리 온도가 증가함에 따라 PL의 강도는 줄어들었으며, PL의 중심 피크의 위치가 UV 쪽의 단파장쪽으로 이동함을 관찰하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 Zn 원자들이 많이 증발하게 되어 Ga³⁺ 이온이 Zn의 site에 치환되어 들어가기 때문이다. 그리하여 Ga³⁺ 이온 근처의 ligand field가 달라지므로 에너지 준위의 분리가 일어난다.

PL 측정결과들로부터 위의 현상들을 측정할 수 있었으며 XRD 측정으로부터 후열처리 과정 후 Ga₂O₃ 상이 나타남을 확인하였다.

감사의 글

* 이 논문은 2001학년도 부경대학교 기성회 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다.

참고 문헌

- [1] I. K. Jeong, H. L. Park, and S. I. Mho, "PHOTOLUMINESCENCE OF ZnGa₂O₄ MIXED WITH InGaZnO₄", Solid State Comm., vol. 108, no. 1, pp.823-826, 1998.
- [2] S. K. Choi, H. S. Moon, S. I. Mho, T. W. Kim, and H. L. Park, "TUNABLE COLOR EMISSION IN A Zn_{1-x}Cd_xGa₂O₄ PHOSPHOR AND SOLID SOLUBILITY OF CdGa₂O₄ IN ZnGa₂O₄", Mat. Res. Bull., vol. 33, no. 5, pp.693-696, 1998.
- [3] S. H. M. Poort, D. Cetin, A. Meijerink, and G. Blasse, "The Luminescence of Mn²⁺-Activated ZnGa₂O₄", J. Electrochem. Soc., vol. 144, no. 6, pp. 2179-2283, 1994.
- [4] I. J. Hsieh, K. T. Chu, C. F. Yu, and M. S. Feng, "Cathodoluminescent characteristics of ZnGa₂O₄ phosphor grown by radio frequency magnetron sputtering", J. Appl. Phys., vol. 76, no. 6, pp.3735-3739, 1994.
- [5] I. J. Hsieh, M. S. Feng, K. T. Kuo, and P. Lin, "Growth of ZnGa₂O₄

- Phosphor by Radio Frequency Magnetron Sputtering", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 6, pp.1617-1621, 1994.
- [6] Z. Yan, M. Koike, and H. Takei, "Preparation of spinel $ZnGa_2O_4$ films on MgO substrates by the solvent evaporation epitaxy method", *J. Crystal Growth.*, vol. 165, no. 1, pp. 183-186, 1996.
- [7] T. Minami, Y. Kuroi, and S. Dakata, "Preparation of $ZnGa_2O_4$ -Mn phosphor thin films as emitting layers for electroluminescent devices", *J. Vac. Sci. Technol. A.*, vol. 14, no.3, pp. 1736-1739, 1996.
- [8] Y. E. Lee, D. P. Norton, and J. D. Budai, "Enhanced photoluminescence in epitaxial $ZnGa_2O_4:Mn$ thin-film phosphors using pulsed-laser deposition", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 21, pp.3155-3157, 1999.
- [9] G. A. Hirata, J. Mckittrick, M. Avalos-Borja, J. M. Siqueiros, and D. Devlin, "Physical properties of $Y_2O_3:Eu$ luminescent films grown by MOCVD and laser ablation", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 114, pp.509-514, 1997.
- [10] L. E. Shea, R. K. Datta, and J. J. Brown, Jr, "Photoluminescence of Mn^{2+} -Activated $ZnGa_2O_4$ ", *J. Electrochem. Soc.*, vol 141, pp.1950-1953, 1994.
- [11] H. M. Kahan, and R. M. Macfarlane, "Optical and Microwave Spectra of Cr^{3+} in the Spinel $ZnGa_2O_4$ ", *J. Chem. Phys.*, vol 54, pp.5197-5205, 1971.
- [12] K. Nassau, *The Physics and Chemistry of Color*, Wiley, New York, 1983.
- [13] D. L. Wood, G. F. Imbush, R. M. Vacfarlane, P. Kisliuk, and D. M. Larkin, "Optical Spectrum of Cr^{3+} Ions in Spinels", *J. Chem. Phys.*, vol 48, pp.5255-5263, 1968.

 著 者 紹 介

이성수

1964년 8월 20일 생
 1988년 2월 : 부산대학교 물리학과 졸 이학사
 1992년 6월 : UCLA 물리학과 졸 이학석사
 1996년 6월 : UCLA 물리학과 졸 이학박사
 1996년 ~ 1998년 : UCLA 전자공학 Post-Doctor
 1998년 9월 ~ 2000년 2월 : 부산대 전자공학과 객원교수
 2000년 3월 ~ 현재 : 신라대 광전자공학과 전임 강사
 주관심 분야 : 광전소자, 산화물 형광체, 강유전체 박막

정중현

1954년 12월 16일 생
 1979년 2월 : 부산대학교 물리학과 졸 이학사
 1981년 2월 : 부산대학교 물리학과 졸 이학석사
 1990년 3월 : Tsukuba 대학교 물리학과 졸 이학박사
 1982년 ~ 현재 : 부경대학교 물리학과 교수
 주관심 분야 : 강유전체 및 산화물 형광체 박막