

논문 17-1-19

PLD 방법으로 Si(100) 기판위에 증착한 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ 박막의 형광특성

Luminescence Characteristics of $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ Thin Film Grown by Pulsed Laser Ablation

이성수^a
(Soung-Soo Yi^a)

Abstract

$Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ ($x=0.0, 0.3, 0.6, 1.0, 1.4$) luminescent thin films have been grown on Si (100) substrates using pulsed laser deposition. The films grown under different deposition conditions have been characterized using microstructural and luminescent measurements. The crystallinity, the surface morphology and photoluminescence (PL) of the films are highly dependent on the amount of Gd. The photoluminescence (PL) brightness data obtained from $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ films grown under optimized conditions have indicated that Si (100) is one of promised substrates for the growth of high quality $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ thin film red phosphor. In particular, the incorporation of Gd into Y_2O_3 lattice could induce a remarkable increase of PL. The highest emission intensity was observed with $Y_{1.35}Gd_{0.60}O_3:Eu^{3+}$, whose brightness was increased by a factor of 1.95 in comparison with that of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ films.

Key Words : Thin films, Phosphor, Luminescence, Pulsed laser deposition

1. 서론

형광체는 디스플레이 장치의 기본적인 물질로써 디스플레이의 성능 개선을 위하여 충분한 휘도와 긴 시간동안 안정적인 고 품질의 형광체의 개발이 요구되어 왔다. 최근에 여러 연구들을 통하여 희토류 원소를 활성제로 이용한 산화물 형광체에 대한 연구들이 진행 중이다. 산화물 형광체는 고진공 속에서 안정적인 좋은 형광 특성을 가지며 최근까지 사용되어온 황화물계 형광체와 비교하여 전자 충돌에 의해 방출되는 부식 가스가 없다[1]. 비록

Eu가 첨가된 $Y_2O_3:Eu$ 가 전통적으로 CRT(cathode ray tube)용 적색 형광체로 사용되었지만[2], 황화물계는 이미 알려진 대로 FED(field emission display)에서 필요로 하는 고 전류 밀도 하에서 형광 효율이 급속하게 감소되어진다[3]. 반면에, 산화물계 형광체는 이런 조건 하에서 좀 더 안정적이므로 FED용 적색 형광체로 부상하고 있다. 이런 산화물계 형광체 사이에서 가장 가능성이 큰 물질중 하나인 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 적색 형광체의 성능을 개선하기 위한 연구들이 진행되고 있다[4,5].

Eu^{3+} 를 첨가한 Y_2O_3 와 Gd_2O_3 는 강한 자외선이나 cathode-ray로 여기하여 형광을 얻을 수 있으며 램프와 디스플레이 등에 이용되고 있다[6]. 최근에 pulsed-laser deposition(PLD) 방법을 이용하여 성장시킨 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[7,8]. 박막 형광체에서 밝

신라대학교 광전자공학과,
(부산시 사상구 패법동 산1-1번지,
Fax : 051-309-5652, 051-309-5652
a : Corresponding Author : ssi@silla.ac.kr)
2003년 9월 8일 접수, 2003년 10월 22일 1차 심사완료,
2003년 11월 27일 최종 심사완료

기는 몇 개의 요소와 연관되어 있는데 예를 들어 박막 물질과 기판사이의 상호작용, 박막 제조과정의 조건들 그리고 박막 물질의 조성 등이 있다. 이런 요소들 중에서, 박막 물질의 조성 변화는 박막을 증착하는 기판과의 격자 상수의 차이를 변화시켜 박막의 결정성에 향상을 가져올 수 있으며, 이로 인한 형광 효율의 증가도 기대할 수 있다. 최근에 Li가 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막과 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 분말 형광체의 photoluminescence(PL) 특성이 보고되었는데[8,9], 소량의 Li의 첨가에 의해 박막이나 분말 형광체의 결정성과 형광 특성이 향상되었다.

본 논문에서는 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 에 Gd를 치환한 박막의 형광 특성에 대한 연구결과를 보고하였다. Y_2O_3 와 Gd_2O_3 는 같은 큐빅 구조를 가지며 아주 조금 다른 격자 상수를 가진다. 주어진 기판에 대하여 박막의 성분을 바꿈으로써 서로 다른 결정성과 표면 구조를 갖는 박막들이 성장된다. $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ 박막의 PL 강도는 박막의 결정성과 표면 거칠기에 크게 의존하였으며 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 PL 강도보다 1.95배 증가된 결과를 보였다. 그리고 박막 증착 조건 중 중요한 요소 중 하나인 기판 온도를 변화시키며 그에 따른 박막의 결정성과 형광 특성의 변화도 연구하였다.

2. 실험 방법

$Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ ($x=0.0, 0.3, 0.6, 1.0, 1.4$) 분말 시료는 Y_2O_3 , Gd_2O_3 그리고 Eu_2O_3 의 화학적량의 합성으로부터 준비되었다. 고상 반응법으로 혼합한 분말은 하나의 디스크 속에서 pellet으로 이루어졌고 20 시간 동안 1350 °C에서 소결하여 세라믹을 완성하였다. 세라믹 target을 이용하여 박막은 193nm의 파장을 갖는 ArF 엑시머 레이저를 사용한 PLD 방법으로 제작되었다. Target과 기판 사이의 거리는 35mm로 유지하였으며 레이저 fluence는 약 $4.0J/cm^2$ 이고 반복 비율은 5 Hz 이다. 200 mTorr의 산소 분압하에서 기판 온도를 500, 600, 그리고 700 °C로 변화시키며 성장시켰다. 박막의 두께와 표면 구조는 SEM(scanning electron microscope)와 AFM(atomic force microscope)로 측정하였으며, 박막의 결정 구조를 분석하기 위하여 X-선 회절 실험을 이용하였다. 형광 스펙트럼은 형광광도계를 사용하여 254 nm의 주된 자외선 여기파장을 갖는 광원을 이용하여 실온에서 측정하였다.

3. 실험 결과

그림 1은 산소 분압 200 mTorr 그리고 기판온도 600 °C에서 Gd 함유량을 변화시키며 Si(100) 기판 위에 증착한 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ 박막의 XRD pattern을 보여준다. Si(100) 기판은 격자 상수가 $a=0.543$ nm인 cubic 구조를 가지며, 또한, Y_2O_3 와 Gd_2O_3 두 가지 모두 cubic 구조($a_{Y_2O_3} = 1.0604$ nm와 $a_{Gd_2O_3} = 1.0813$ nm)를 가진다. Y_2O_3 와 Gd_2O_3 의 (222)방향과 Si(100) 기판 사이의 격자 부정합은 각각 3.5%와 1.5%이며, 회절 테이더는 (222) 방향이 Si(100) 기판 위에 성장된 박막이 우선 배향임을 보여준다. Gd 첨가량이 증가할수록 (222) 회절 피크가 low angle 쪽으로 이동하는데, 이는 Gd_2O_3 의 격자상수가 Y_2O_3 보다 크기 때문이다. 또한 회절 pattern은 박막이 epitaxial하게 성장하였음을 보여주며, 회절 피크의 FWHM(full width at half-maximum)은 Gd 함유량이 증가할수록 좁게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이들 테이더는 Gd_2O_3 가 Y_2O_3 보다 Si(100) 기판과 작은 격자 부정합을 갖는다는 것을 증명해준다. 첨가된 Gd는 Y_2O_3 격자와 혼합되어 박막의 결정성을 향상시키는 자기 조촉매(self-promoter)로서의 역할을 한다.

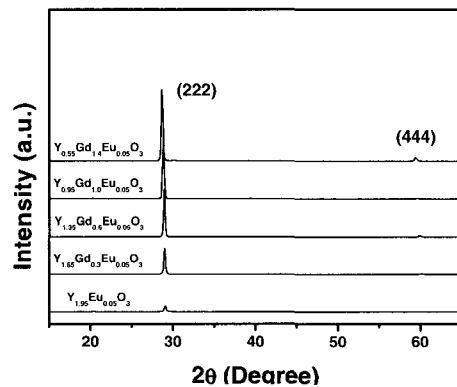


그림 1. Si(100) 기판 위에 증착한 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu_{0.05}$ 형광체 박막의 Gd양(x)에 따른 XRD 형태.

Fig. 1. XRD patterns of $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu_{0.05}$ thin film phosphors grown on Si(100) substrate as a function of Gd amount(x).

일반적으로 박막의 표면 형상과 거칠기는 박막의 PL 밝기에 큰 영향을 준다. 그림 2는 Gd 함유량(x값)에 따라 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ 박막의 AFM 표면 형상들을 보여준다. $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ 박막의 평균

grain 크기는 $x=0.0$ 에서부터 $x=0.6$ 까지 x 가 증가함에 따라 커진다. 반면에 처음에 증가하던 grain의 크기는 Gd 함유량이 $x=0.6$ 에서부터 $x=1.4$ 까지 증가함에 따라 작아진다. 또한, AFM 상들로부터 Gd 함유량의 변화에 의해 박막의 거칠기가 달라짐을 알 수가 있다. 이런 박막들의 root mean square(rms) 거칠기는 Gd 양의 변화에 따라 grain의 크기와 유사한 함수 관계를 보인다. 이런 박막의 rms 거칠기는 Gd 함유량 x 가 증가함에 따라 $x=0.0$ 에서부터 $x=0.6$ 까지는 증가함을 알 수 있다. 반면에 처음에 증가하던 rms 거칠기의 값은 Gd 함유량이 $x=0.6$ 에서부터 $x=1.4$ 까지 증가함에 따라 다시 작아진다. $Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ 박막의 grain 경계 밀도가

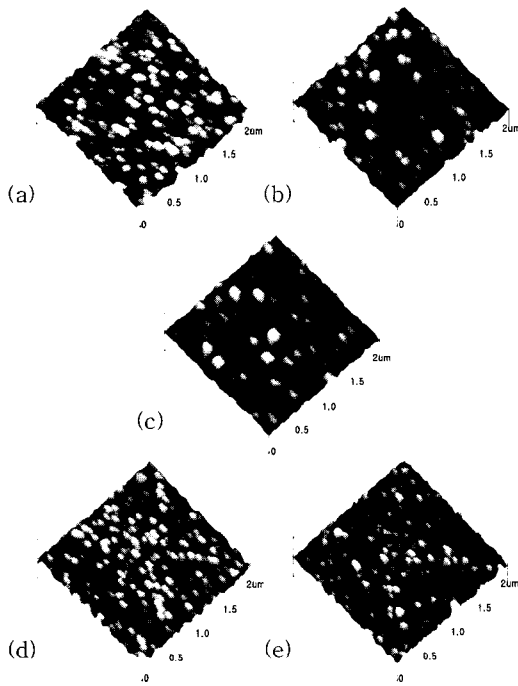


그림 2. 200 mTorr 산소 분압과 600 °C의 기판온도에서 Si(100) 기판 위에 증착한 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu_{0.05}$ 박막의 Gd양에 따른 AFM 사진: (a) $x=0.0$, (b) $x=0.3$, (c) $x=0.6$, (d) $x=1.0$ 그리고 (e) $x=1.4$.

Fig. 2. AFM images of $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu_{0.05}$ thin films grown on Si(100) substrate at the oxygen pressure of 200 mTorr and substrate temperature of 600 °C with different Gd amount (a) $x=0.0$, (b) $x=0.3$, (c) $x=0.6$, (d) $x=1.0$ and (e) $x=1.4$.

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막보다 작기 때문에 낮은 grain 경계 밀도를 갖는 $Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ 박막은 경계에서의 산란에 의한 빛의 손실이 줄어들었으므로 우수한 PL 밝기를 나타낼 것이다.

그림 3은 Gd 함유량을 변화시키며 성장시킨 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ 박막의 실온에서 측정된 PL 스펙트럼의 결과들이다. 박막은 1.0 μm 의 두께를 가지며, 612nm에서 적색 방출의 피크에 의한 복사가 우세하였다. Eu^{3+} 이온의 4f 전자들은 5s와 5p 껍질에 있는 외부 전자들에 의해 차폐되는 효과 때문에 그림 3과 일치하는 좁은 방출 피크가 나타난다. $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ 박막은 $x=0.6$ 에서 최대 PL 강도를 가지고 $Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ 박막의 밝기는 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 밝기와 비교하여 1.95배 증가하였다. 600 °C의 기판온도와 200 mTorr의 산소 분압 조건에서 Si(100) 기판 위에 증착시킨 $Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ 박막의 최대 밝기는 분말 물질의 최대 밝기의 45%이었고, 동일한 조건 하에서 성장시킨 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 23%보다 우수한 형광 효율을 나타내었다. Gd의 첨가는 박막의 결정성을 좋아지게 할 뿐 아니라 grain의 크기를 증가시키며, 거칠어진 표면에 의해 내부 반사에 의한 빛의 손실을 줄여 PL 능률이 향상된 결과를 가져왔다.

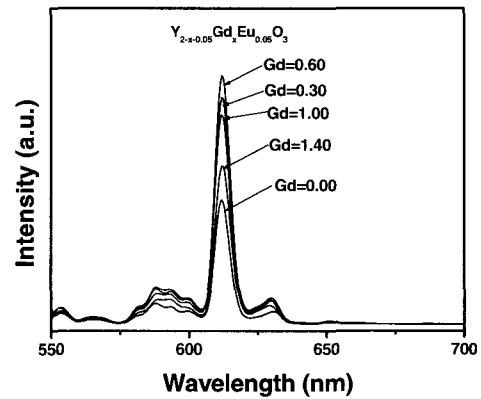


그림 3. Gd 함유량 x 에 따른 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu_{0.05}$ 박막의 PL 스펙트럼 비교.

Fig. 3. PL spectra of $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu_{0.05}$ thin films as a function of Gd amount x .

그림 4는 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ 박막의 PL 밝기와 rms 거칠기의 Gd 양의 변화에 따른 함수관계를 보여주는데 PL 밝기와 rms 거칠기가 $x=0.6$ 에서 최고값을

가짐을 보여준다. Gd 양 x 가 0에서 0.6까지 변화할 때 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ 박막의 PL 밝기와 rms 거칠기는 선형적으로 증가하는 반면에 Gd의 양이 $x=0.6$ 에서부터 $x=1.4$ 까지 증가함에 따라 PL의 밝기와 거칠기가 감소됨을 볼 수 있다.

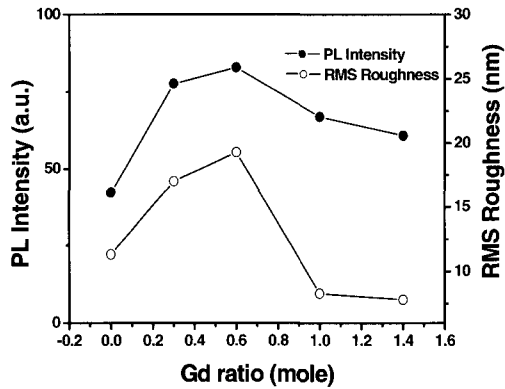


그림 4. Gd 양 x 에 대한 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu_{0.05}$ 박막의 PL 밝기와 rms 거칠기의 함수관계.
 Fig. 4. PL intensity and rms roughness of $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu_{0.05}$ thin films as a function of Gd amount x .

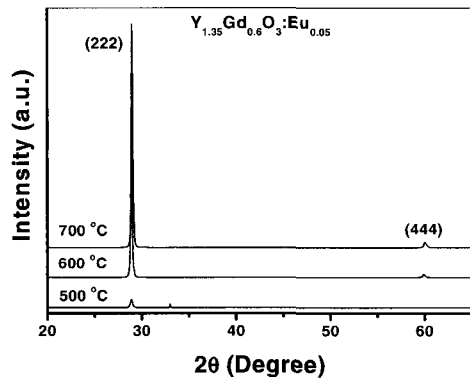


그림 5. 200 mTorr 산소 분압에서 Si(100) 기판 위에 증착한 $Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ 박막의 기판온도별 XRD pattern 비교.
 Fig. 5. XRD patterns of $Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ thin film phosphors grown on Si(100) substrate, at 200 mTorr oxygen pressure and at different substrate temperatures.

형광체 박막에 있어 결정성과 형광 특성을 결정하는 가장 중요한 성장 조건 중에 하나는 기판 온도이다. 그림 5에서는 200 mTorr 산소 분압에서 Si(100) 기판 위에 증착한 $Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ 박막의 기판온도별 XRD pattern 비교하였는데, 500 °C에서는 박막이 충분히 결정화 되지 못하였으며, 33° 부근에서 monoclinic 상이 나타남을 볼 수 있다. 온도가 700 °C로 증가 할 수록 monoclinic 상이 없어지고 (222) 방향의 cubic 상이 현저해지고 박막의 결정성이 좋아짐을 알 수 있다.

그림 6(a)에서 6(c)는 산소 분압을 200 mTorr로 고정시키고 기판온도를 500, 600 그리고 700 °C로 변화시키며 Si(100) 기판위에 증착한 $Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ 박막의 AFM 상을 보여주는 모든 다른 성장 변수들은 일정하게 유지하였다. 기판 온도가 500 °C에서 600 °C로 증가함에 따라 $Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ 박막의 평균 grain 크기는 커지는 반면에 기판 온도가 600 °C에서 700 °C로 증가하면 $Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ 박막의 grain 크기는 작아진다. 또한 AFM 측정에서

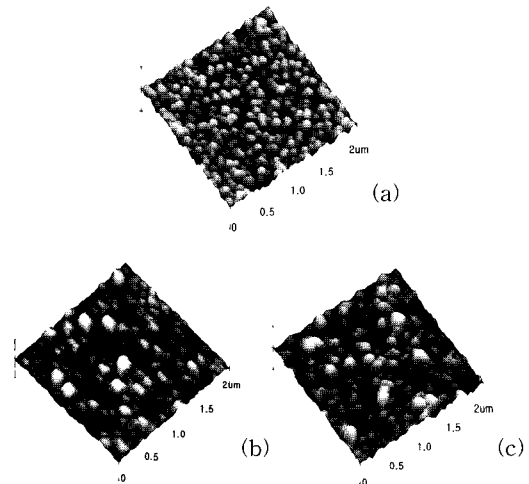


그림 6. Si(100) 기판 위에 증착한 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu_{0.05}$ 형광체 박막의 산소 분압에 따른 AFM 사진 (a)100, (b) 150, (c) 200, (d) 250, 그리고 (e) 300 mTorr.
 Fig. 6. AFM images of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ thin film phosphor grown on Si(100) substrate with different oxygen pressure (a)100, (b) 150, (c) 200, (d) 250 and (e) 300 mTorr.

$Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ 박막은 기판 온도가 변화함에 따라 서로 다른 표면 거칠기를 가진다는 것을 알 수 있다. $Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ 박막의 rms 표면 거칠기는 기판 온도의 변화에 따라 grain 크기와 유사한 함수 관계를 보인다. $Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ 박막의 rms 거칠기는 500 °C에서 600 °C까지 기판 온도가 증가할수록 커지는 반면에 기판 온도가 600 °C에서 700 °C로 증가하면 rms 거칠기 값은 감소한다. 기판 온도별로 증착한 $Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ 박막에서 grain 크기의 증가는 PL 밝기의 향상을 가져온다는 것을 알 수 있다.

그림 7은 기판 온도의 변화에 따른 $Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ 박막의 PL 밝기와 rms 거칠기의 도표를 보여준다. PL 밝기와 rms 거칠기가 600. °C에서 가장 높다는 것을 이 그림으로부터 명백히 알 수 있다. $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ 박막의 PL 강도와 rms 거칠기는 기판 온도가 500 °C에서 600 °C까지 증가함에 따라 증가하는 반면에 600 °C에서 700 °C까지 증가하면 감소함을 볼 수 있다.

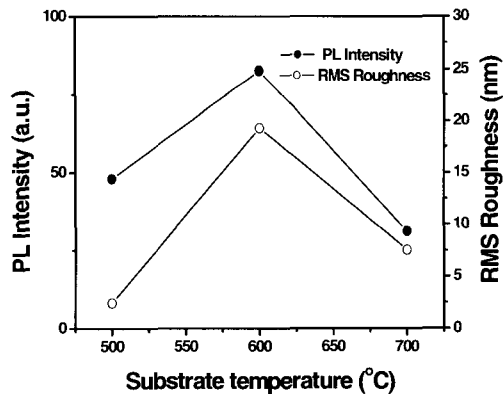


그림 7. 산소 분압의 변화에 대한 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu_{0.05}$ 박막의 PL 밝기와 rms 거칠기의 함수관계.

Fig. 7. PL intensity and rms roughness of $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu_{0.05}$ thin films as a function of oxygen pressure.

4. 결론

고품질 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막을 PLD 방법으로 Si(100) 기판 위에 성장시켰다. 이 연구로부터 Si(100) 기판이 고품질 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu^{3+}$ 박막 형광체

를 제조하기 위해 매우 가능성 있는 기판 중 하나임을 알 수 있었으며, Gd_2O_3 를 Y_2O_3 에 첨가함으로써 박막 형광 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 박막의 조성비를 변화시킴으로 박막의 격자상수가 변하며 그로 인해 박막의 결정성과 표면 형상이 개선됨을 관찰하였고, $Y_{1.35}Gd_{0.6}Eu_{0.05}O_3(x=0.6)$ 박막의 형광의 밝기는 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막과 비교하여 1.95배 증가하였다. Gd의 첨가로 인한 PL 효율의 향상은 박막의 결정성의 개선과 grain의 크기가 증가함에 의한 것이다. grain의 크기가 커짐에 따라 표면의 거칠기가 증가하게 되며, 표면의 거칠기가 증가함에 따라 내부 반사에 의한 빛의 손실이 감소하게 되어 PL 효율이 향상된다. 박막 형광체의 결정성과 형광 특성은 증착 조건 특히 기판 온도에 크게 의존하였으며, $Y_{1.35}Gd_{0.6}O_3:Eu^{3+}$ 박막의 rms 거칠기와 PL 강도는 기판 온도가 600 °C에서 최대값을 가진다. 이러한 연구에서 Gd를 첨가한 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 성장은 차세대 평판형 디스플레이 기술에서 박막 형광체의 응용을 위해 아주 고무적이다.

참고 문헌

- [1] R. C. Ropp, "The Chemistry of Artificial Lighting Devices: Lamps, Phosphors, and Cathode Ray Tubes", Elsevier, p. 85, 1993.
- [2] A. Polman. "Erbium implanted thin film photonic materials", J. Appl. Phys., Vol. 82, No. 1, p. 1, 1997.
- [3] T. H. C. Swart, J. S. Sebastian, T. A. Trottier, S. L. Jones, and P. H. Holloway, "Degradation of zinc sulfide phosphors under electron bombardment", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 14, No. 3, p. 1697, 1996.
- [4] S. L. Jones, D. Kumar, Rajiv K. Singh, and P. H. Holloway, "Luminescence of pulsed laser deposited Eu doped yttrium oxide films", Appl. Phys. Lett., Vol. 71, No. 3, p. 404, 1997.
- [5] K. G. Cho, D. Kumar, P. H. Holloway, and P. K. Singh, "Luminescence behavior of pulsed laser deposited $Eu:Y_2O_3$ thin film phosphor on sapphire substrates", Appl. Phys. Lett., Vol. 73, No. 21, p. 3058, 1998.
- [6] G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials". Springer, p. 53, 1994.

- [7] J. Greer and M. D. Tabat, "Large-area pulsed laser deposition: Techniques and applications", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 13, No. 3, p. 1175, 1995.
- [8] S. S. Yi, J. S. Bae, B. K. Moon, J. H. Jeong, J. C. Park, and I. W. Kim, "Enhanced luminescence of pulsed-laser-deposited $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ thin-film phosphors by Li doping", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 18, p. 3344, 2002.
- [9] J. Park, H. Moon, D. Kim, S. Byeon, B. Kim, and K. Suh, "Morphology and cathodoluminescence of Li-doped $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ a red phosphor operating at low voltages", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, No. 14, p. 2162, 2000.