

전자빔 증착법으로 제작된 ZnS:Mn 박막의 구조 및 광학적 특성

논문
10-10-5

Structural and Optical Characteristics of ZnS:Mn Thin Film Prepared by EBE Method

정해덕*, 박계춘*, 이기식**

(Hae-Duck Chung, Gye-Choon Park, Ki-Sik Lee)

Abstract

ZnS:Mn thin film was made by coevaporation with Electron Beam Evaporation (EBE) method. And structural and optical characteristics of ZnS:Mn thin film were investigated by substrate temperature, annealing temperature and dopant Mn. When ZnS:Mn thin film was well deposited with cubic crystalline at substrate temperature of 300°C, its surface index was [111] and its lattice constant of a was 5.41 Å.

Also, When ZnS:Mn thin film was well made with hexagonal crystalline at substrate temperature of 300°C, annealing temperature of 500°C and annealing time of 60min, its miller indices were (0002), (1011), (1012) and (1120). And its lattice constant of a and c was 3.88 Å and 12.41 Å respectively. Finally, hexagonal ZnS:Mn thin film with dopant Mn of 0.5wt% had fundamental absorption wavelength of 342nm. And so, its energy bandgap was about 3.62eV.

Key Word(중요용어) : EBE(전자빔 증착), Cubic(입방정계), Surface index(면지수), Lattice constant(격자상수), Hexagonal(육방정계), Miller index (밀러지수), Fundamental absorption wavelength (기초흡수파장)

1. 서 론

형광체의 대표적 물질이며 II-IV족 화합물 반도체인 ZnS의 발광특성은 결정 내에 형성되는 에너지 밴드갭, 결정결함 및 불순물에 의해서 형성되는 준위에 의해 좌우되는 것으로 보고되어 있다. 그런데 비교적 반도체중 큰 금지대폭(약 3.6~3.7eV)을 가지고 있는 ZnS는 제작 조건에 따라 입방정의 Zincblend와 육방정의 Wurtzite의 결정구조를 가지나 이원 화합물이기 때문에 격자 결함을 갖기 쉽다. 또한 활성제로 Mn이나 희토류 금속을 불순물로 첨가시키면 발광 스펙트럼의 최대 파장의 위치가 일정하면서 스펙트럼의 반치폭(HBW)이 작은 발광 특성을 가지며 부활성제로 VII족 원소인 Br, Cl등의 불순

물을 첨가시키면 도우너 준위를 형성하고 I족 원소인 Ag, Au, Cu등을 첨가하면 억셉터 준위를 형성하여 포획 준위를 만드는 것으로 알려져 있다.

한편, ZnS형광체의 발광중심과 포획중심에 관한 연구는 주로 ZnS단결정 및 분말 형광체에 관하여 연구되어 왔으며 박막 형광체에 관해서는 단편적인 연구 보고가 되었을 뿐이다. 따라서 본 연구에서는 전자선 가열 증착 장치를 사용하여 동시증착법으로 ZnS에 활성체인 Mn을 도우핑 한 ZnS:Mn 박막으로 기판온도를 변화시켜 증착시키고 이 성장된 박막의 결정성 향상과 Mn의 완전한 확산을 위해 진공중에서 열처리 한 다음, 기판온도, 열처리 조건 및 Mn 불순물의 양에 따른 구조적 특성들을 분석하였다. 또한 제작된 ZnS:Mn 박막이 차후 형광체로서의 충분한 사용 가능성을 가질 수 있는지 알아보기 위해서 에너지 밴드갭등의 광학적 특성들을 조사 하였다.

2. 제작 및 실험

* : 목포대학교 전기공학과

** : 단국대학교 전기공학과

접수일자 : 1997년 5월 22일

심사완료 : 1997년 10월 7일

표 1. 기판 및 열처리온도에 따른 ZnS:Mn 박막의 시료번호

Table 1. Sample Numbers of ZnS:Mn Thin Films by Substrate and Annealing Temperature.

Sample No.	Substrate Temp.[°C]	Annealing Temp.[°C]	Annealing Time[min]
S-05	50		
S-10	100		
S-15	150		
S-20	200		
S-25	250		
S-30	300		
S-35	350		
A-30	300	300	60
A-40	300	400	60
A-50	300	500	60
A-60	300	600	60

소자의 제작에는 전자빔 진공증착기안에서 평균 1.0×10^{-6} Torr의 진공도를 유지하면서 장착된 3 KW의 전자빔 발생장치를 사용하여 슬라이드 유리를 기판으로 표 1에 나타낸 바와 같이 기판온도를 50°C에서 50°C간격으로 350°C까지 변화를 주면서 증착하였고 400°C 이상의 기판온도에서 증착된 막은 박리(peeling)가 있어 시료로 채택하지 않았다. 증착막의 두께는 형광체로서 적당하다고 판단되는 6000Å이 되도록 Leybold Inficon 사의 Thickness Monitor를 이용하여 조절하였다. 또한 ZnS에 도우핑한 Mn의 불순물량은 표 2에 나타내었는데 특별한 언급이 없는 한 Mn의 불순물량은 0.5wt%인 즉 시료번호 D-5의 것을 나타내며 ZnS를 증착하면서 Mn을 동시 증착한 관계로 결정성 향상을 위하여 10^{-3} Torr 진공중에서 300°C에서 100°C간격으로 600°C까지 변화를 주면서 적정 시간인 1시간동안 열처리 하였다. 이러한 열처리 조건을 표 1에 나타내었다. 한편 제작된 ZnS:Mn 박막의 결정구조는 Rigaku사의 D/MAX-1200 X선 회절장치(XRD)로 조사하였으며 격자상수는 XRD결과에서 얻어진 면간거리 d와 밀리지수(h,k,l)의 관계식과 Bragg조건식에서 1차로 얻고 Nelson-Riley보정식을 이용하여 최종값을 구하는데 Nelson-Riley보정식에서 각 피크의 값을 작도하고 외삽법으로 $\theta = 90^\circ$ 일때 값을 얻어 결정하였다. 또한 광흡수도는 상온에서 Baush & Lomb 사의 Monochromator와 Varian사의 Cary-1 UV-Visible Spectrophotometer로 측정하였고 제작된 ZnS:Mn 박

막의 광학적 에너지갭은 조사된 단색광의 파장과 광 흡수계수로 부터 외삽법으로 구하였다.

표 2. 불순물 Mn에 따른 ZnS:Mn박막의 시료번호

Table 2. Sample Numbers of ZnS:Mn Thin Films by Dopant Mn.

Sample No.	Dopant Mn[wt%]
D-1	0.1
D-2	0.2
D-3	0.3
D-4	0.4
D-5	0.5
D-6	0.6
D-7	0.7
D-8	0.8

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

그림 1에 기판 온도에 따른 ZnS:Mn 박막의 XRD 패턴을 나타내었다. 기판온도 50°C에서 증착된 ZnS:Mn 박막은 입방정계 결정구조를 갖고 회절각(2θ) 28.5°, 47.4°와 56.3°에서 밀리지수 (111), (220) 와 (311)의 피크를 가졌다. 또한 기판 온도 100°C 이상 300°C 까지는 회절각 28.5°에서 밀리지수 (111)의 강한 피크만 나타났는데 온도가 올라갈수록 (111)의 피크 강도가 커지고 반치폭이 작아짐을 알 수 있었다. 이것은 ZnS:Mn 증착막이 입방정계로 [111]면을 갖고 강하게 기판에 평행하게 성장됨을 보여준 것이었다. 그러나 기판온도 350°C 이상에서는 300°C 때보다 XRD패턴의 강도가 약해짐과 반치폭이 넓어짐을 볼 수 있었는데 이것은 10^{-6} Torr 고진공하에서의 ZnS의 증기압 온도가 548°C이므로 350°C 이상의 기판온도에서는 기판 슬라이드유리와 ZnS:Mn의 부착력이 떨어짐으로 나타난 결과로 판단할 수 있었다.

그리고 기판온도에 따른 입방정계 ZnS:Mn 박막의 격자상수 a는 그림 2에 나타냈는데 기판온도 300°C까지는 기판온도 상승에 따라 격자상수가 커짐을 알 수 있었으며 그 이상의 온도에서는 가장 큰 값보다 약간 작아짐을 볼 수 있었다. 따라서 격자상수 a=5.41Å를 갖고 입방정계로 기판에 면지수 [111]을 갖고 가장 잘 성장된 ZnS:Mn박막은 기판온도 300°C에서 성장됨을 알 수 있었고 이때 표면의 색은 원재료

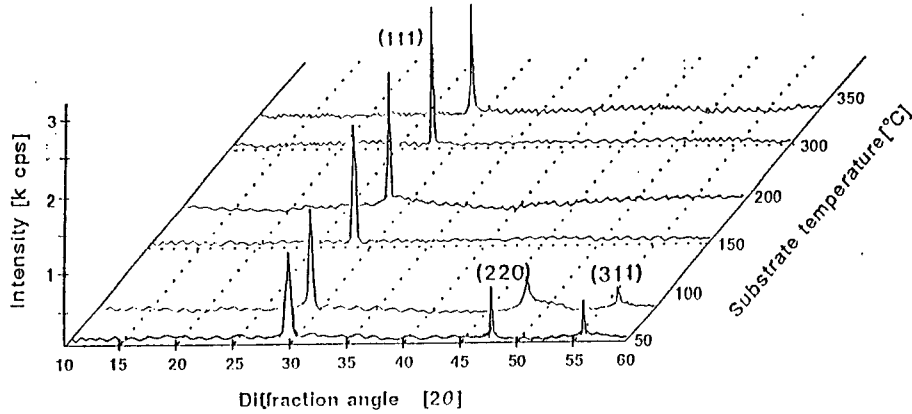


그림 1. 기판온도에 따른 ZnS:Mn 박막의 XRD 패턴
 Fig. 1. XRD patterns of ZnS:Mn thin films by substrate temperature.

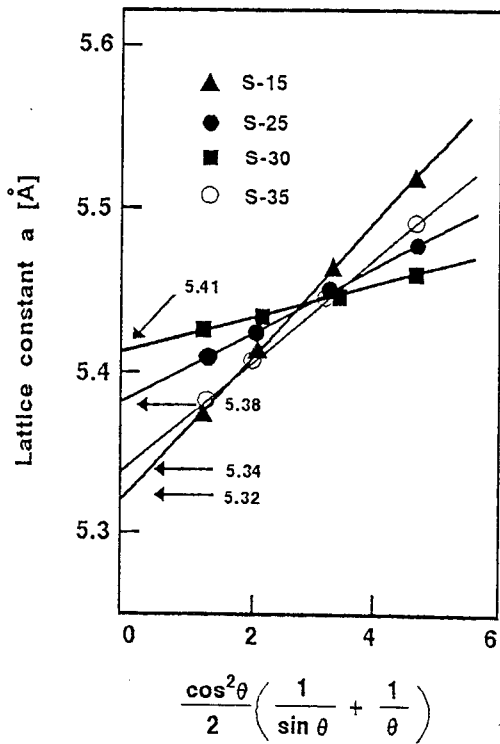


그림 2. 입방정계 ZnS:Mn 박막의 격자상수
 Table 2. Lattice constants of cubic ZnS:Mn thin films.

의 색인 옅은 노란색을 띄었다.

한편 300°C 기판온도에서 증착된 ZnS:Mn 박막을 10⁻³Torr에서 300°C 에서 100°C 간격으로 600°C 까지 1 시간동안 열처리 한 XRD결과는 그림 3에 나타

내었다. 300°C로 열처리한 경우에서 볼 수 있는 회절각(2θ) 28.5°의 피이크는 이것의 밀리지수가 입방정계의 (111)과 육방정계 (0002)의 값을 동시에 나타내며, 또한 400°C로 열처리된 ZnS:Mn 박막의 회절각 30.4°와 39.5°에서는 육방정계의 밀리지수인 (1011)과 (1012)의 피이크가 새로 나타나므로 이것들로부터 열처리온도가 상승함에 따라 결정구조가 입방정계에서 육방정계로 변화되고 있음을 알 수 있었다. 또한 열처리온도 500°C 경우에는 (1011)과 (1012)의 피이크 강도가 커지고 회절각 47.4°에서의 (1120)의 피이크도 온도 상승과 더불어 나타남을 볼 수 있으므로 이것은 육방정계의 결정성장을 가져온 것으로 판단할 수 있었다. 그러나 600°C에서 열처리한 경우는 (1011)과 (1012)의 피이크 강도가 작아짐을 볼 수 있었고 이것은 과한 열처리에 따른 결정성 약화라고 판단되었다.

그리고 육방정계로 성장된 ZnS:Mn 박막의 격자상수인 a 와 c는 그림 4에 보였다. 여기서도 열처리온도 500°C까지는 격자상수들이 커졌으며 600°C에서 열처리된 경우는 작아짐을 알 수 있었다. 기판온도 300°C에서 증착된 박막을 500°C에서 1시간 동안 열처리하여서 육방정계로 성장된 ZnS:Mn 박막의 격자상수는 a=3.88Å, c=12.41Å이었으며 이때 표면의 색은 흑갈색 계통을 보였다.

한편, 앞에서 얻어진 최적의 기판온도 및 열처리 조건을 가지고 육방정계의 ZnS:Mn 박막을 제작하면서 불순물 Mn양을 달리하였을 때의 XRD 패턴에서는 Mn의 양이 커질수록 육방정계의 (1011), (1012)와 (1120)이 피이크 강도가 약간(1~2%) 커짐을 볼 수 있었고, 그 밖의 다른 차이는 XRD결과로부터는 확

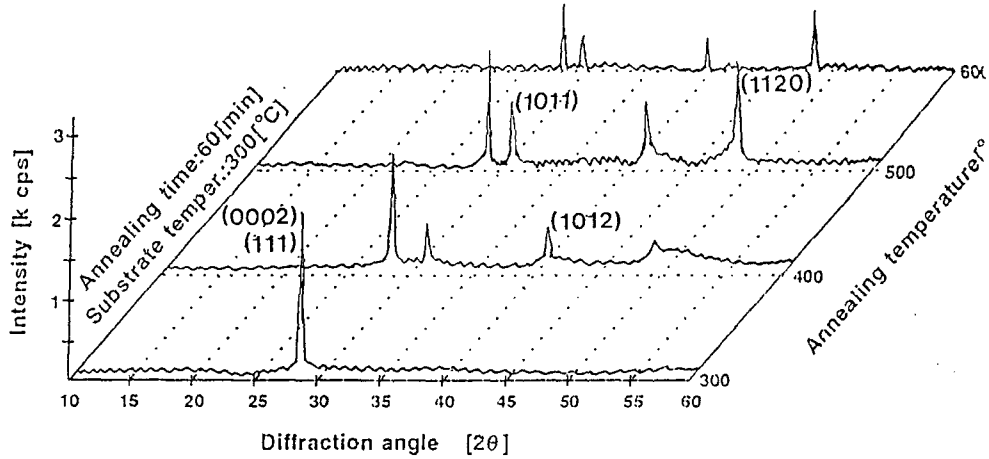


그림 3. 열처리온도에 따른 ZnS:Mn 박막의 XRD 패턴

Fig. 3. XRD patterns of ZnS:Mn thin films by annealing temperature.

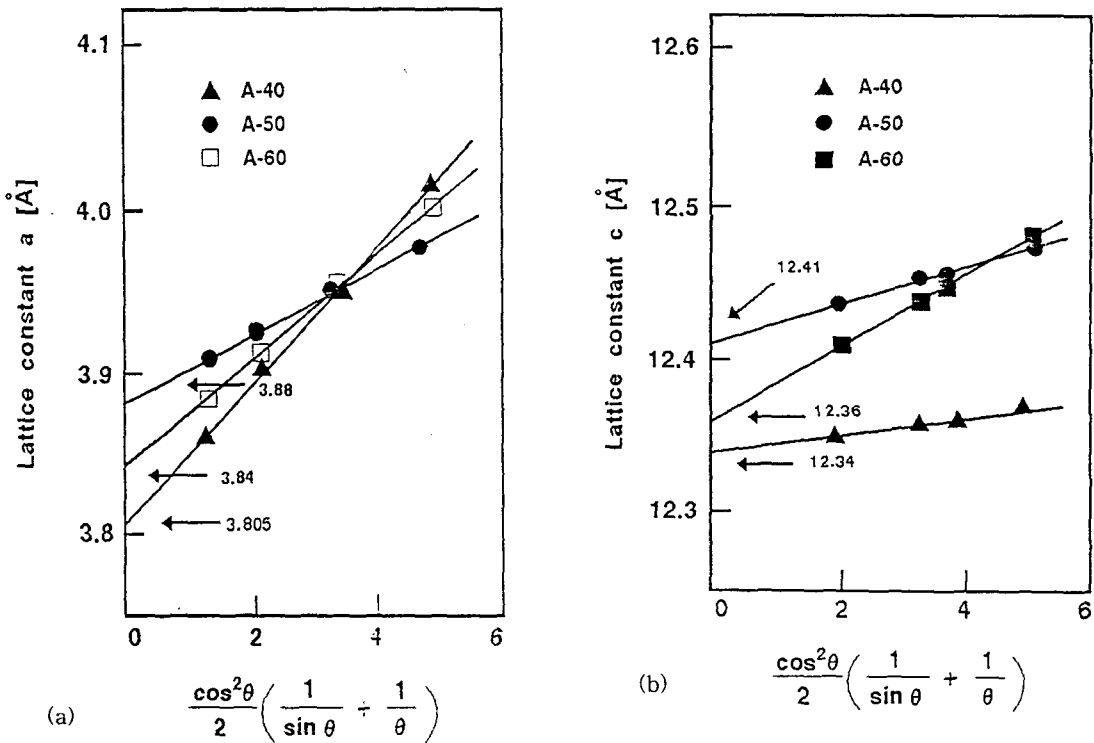


그림 4. 육방정계 ZnS:Mn 박막의 격자상수

Fig. 4. Lattice constants of hexagonal ZnS:Mn thin films.

인할 수 없었다. 따라서 불순물의 첨가는 육방정계의 성장에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

3.2 광학적 특성

광소자에 적합하다고 판단되는 육방정계로 가장

잘 성장된 ZnS:Mn 박막의 Mn양에 따른 에너지 밴드갭을 구하기 위하여 먼저 상온에서 광흡수 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 그림 5에 나타냈다. Mn양이 증가함에 따라 Mn양 0.5wt%까지는 기초 흡수과

장은 단파쪽으로 이동되었으며 Mn양이 0.5wt% 일 때 단파장인 342nm 에서 기초흡수가 시작되었다. 그러나 Mn양 0.6wt% 이상에서는 기초흡수단이 장파장쪽으로 다시 이동되었음을 볼 수 있었다. 기초 흡수단 이상에서의 흡수계수의 크기들은 10^4 cm^{-1} 이상으로 유사한 값을 가졌다. 또한 기초흡수단과 더불어 그 이상의 장파장에서도 몇 차례의 흡수계수 값의 굴곡이 있음을 볼 수 있었는데 이것은 Mn 이온이 여기된 상태로 전자들의 여기때문에 나타난 것으로 알려져있으며 결국 Mn이 ZnS안에서 활성제로서 역할을 수행하게 되는 불순물로서 잘 작용하고 있음으로 판단할 수 있었다.

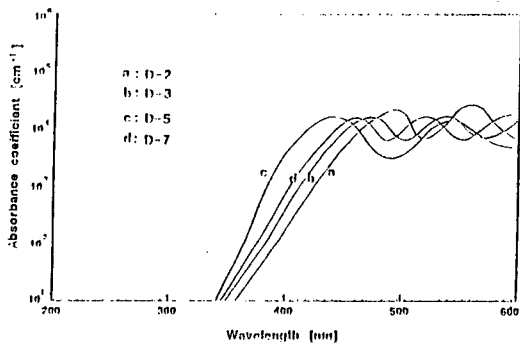


그림 5. ZnS:Mn 박막의 광학적 흡수도
Fig. 5. Optical absorption spectra of ZnS:Mn thin films.

한편 제작된 ZnS:Mn 박막의 Mn의 양에 따라 얻어진 밴드갭은 앞에서 얻어진 광흡수도에서의 흡수계수와 직접천이의 에너지 밴드갭 관계식을 $(\alpha h\nu)^2 = A_{10}(h\nu - E_g)$ 갖고 그림 6과 같이 외삽법으로 구하였다. Mn의 양이 0.5wt% 까지 증가함에 따라 기초 흡수단에 의한 에너지 밴드갭은 증가하여 Mn 양 0.5 wt% 일때 최대치인 3.62eV를 가짐을 볼 수 있었고 이 밴드갭은 제작된 ZnS:Mn박막이 형광체로서 양호하게 제작되었음을 알 수 있었다.

4. 결론

ZnS:Mn박막을 전자선 가열 증착장치를 사용하여 기판온도를 달리하면서 증착시키고 또한 진공중에서 열처리하였으며 기판온도, 열처리조건 및 Mn불순물 양에 따른 그 구조적 특성과 광학적 특성들을 분석하여서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기판온도 300℃에서 입방정계로 가장 잘 제작된

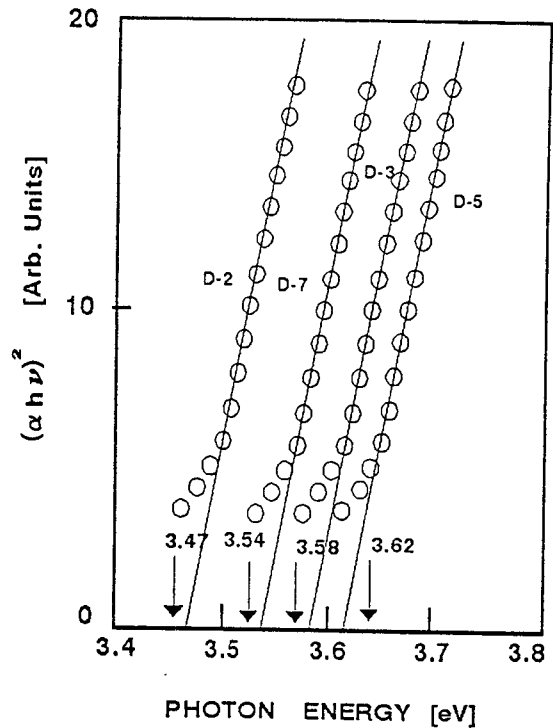


그림 6. ZnS:Mn 박막의 입사광 에너지에 따른 $(\alpha h\nu)^2$ 의 작도
Fig. 6. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ by incident photon energy for ZnS:Mn thin films.

ZnS:Mn박막은 면지수 [111]을 가졌으며 이때 격자상수는 $a=5.41 \text{ \AA}$ 이었고 표면의 색깔은 옅은 노란색을 띄었다.

2. 기판온도 300℃로 증착된 박막을 500℃에서 1시간 동안 열처리하여서 밀러지수 (0022), (1011), (1012)과 (1120)의 피크를 갖고 육방정계로 가장 잘 제작되어진 ZnS:Mn박막의 격자상수는 $a=3.88 \text{ \AA}$, $c=12.41 \text{ \AA}$ 이었으며 이때 표면의 색은 흑갈색 계통을 보였다.

3. Mn농도가 증가 함에 따라 XRD패턴 분석 결과는 피크 강도만이 약간 커짐을 알 수 있었다.

4. Mn의 불순물양 0.5wt%까지에서는 기초 흡수파장이 단파쪽으로 이동되었으며

그 이상의 불순물양에서는 도리어 장파장쪽으로 다시 이동되었다.

5. Mn양이 0.5wt% 일때 가장 단파장인 342 nm에서 기초흡수가 시작되었다.

6. Mn양 0.5wt% 일때 기초 흡수단에 의한 에너지 밴드갭은 최대치인 3.62 eV를 가졌다.

참 고 문 헌

1. C.Falcony, M.Garcia, A.Ortiz and J.C.Alonso, "Luminescent properties of ZnS:Mn films deposited by spray pyrolysis", J. Appl. Phys., 72(4), 1992, pp. 1525~1527.
2. H.Sasakura, H. Kobayashi, S. Tanaka, J. Mita, T. Tanaka and H. Nakayama, "The dependences of electroluminescent characteristics of ZnS:Mn thin films upon their device parameters", J. Appl. Phys., 52(11), 1981, pp. 6901~6906.
3. T.Matsuoka, J.Kuwata, M. Nishikawa, Y. Fujita, T. Tohda and A. Abe, " A study of the Crystallographic and Luminescent characteristics of ZnS:Mn Films Prepared by an RF Magnetron Sputtering Method for AC Thin-Film Electroluminescent Devices", J.J.A.P., Vol. 27, No. 4, 1988, pp. 592~596.
4. M. Tonouchi, Y. Sun, T. Miyasato, H. Sakama and M. Ohmura, " Room-Temperature Synthesis of ZnS:Mn Films by H₂ Plasma Chemical Sputtering", J.J.A.P., Vol. 29, No. 12, 1990, pp. L2453~2456.
5. K.Hirabayashi and H. Kozawaguchi, "Photo-Assisted Metal Organic Chemical Vapor Deposition Preparation of Polycrystalline ZnS:Mn Films for Thin Film Electroluminescent Devices", J.J.A.P., Vol. 28, No. 5, 1989, pp. 814~818.
6. 이상윤, "박막형 전장발광에 관한 연구", 부산대학교, 1984.
7. 이정우, "Zn(S,Se):Mn EL소자의 발광특성에 대한 연구", 인하대학교, 1989.
8. R. H. Bube, "PHOTOCONDUCTIVITY of SOLIDS", John Wiley & Sons, Inc, 1960.
9. S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, Inc, 1981.

저자소개



정해덕
1946년 12월 12일생. 현재 목포대학교 전기공학과 교수.



이기석
1952년 3월 30일생. 현재 단국대학교 전기공학과 교수.



박계춘
1960년 8월 11일생. 현재 목포대학교 전기공학과 조교수.