

논문 2002-11-2-07

Al₂O₃ 기판위에 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 산소분압에 따른 형광특성

이성수*

Photoluminescence Behaviors of the ZnGa₂O₄ Phosphor Thin Films on Al₂O₃ substrates as a Function of Oxygen Pressures

Soung Soo Yi*

요 약

ZnGa₂O₄ 형광체 박막을 기판 온도를 550 °C에 고정시키고 산소 분압을 100, 200, 300 mTorr로 변화시키며 Al₂O₃(0001) 기판 위에 펄스 레이저 증착법을 이용하여 증착하였다. 다른 산소 분압에서 성장한 박막들의 미세 결정구조와 형광특성을 조사하였으며, 산소분압이 증가할수록 박막의 결정성이 변화하였으며 박막의 조성비가 다름을 형광특성을 통하여 알 수 있었다. 발광 스펙트럼은 460 nm에서 최고 피크값을 나타내었으며, 300 nm에서 600 nm까지 갖는 넓은 밴드의 형광 특성을 나타내었다. 최적의 조건에서 성장된 박막의 형광 밝기를 고려해볼 때 Al₂O₃(0001) 기판이 우수한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막을 성장시킬 수 있는 기판들 중 하나임을 확인하였다.

Abstract

ZnGa₂O₄ thin film phosphors have been deposited using a pulsed laser deposition technique on Al₂O₃(0001) substrates at a substrate temperature of 550 °C with various oxygen pressures 100, 200 and 300 mTorr. The films grown under different growth oxygen pressures have been characterized using microstructural and luminescent measurements. The different photoluminescence (PL) characteristics with the increase in oxygen pressures may result from the change of the crystallinity and the composition ratio of Zn and Ga in the films. The luminescent spectra show a broad band extending from 300 to 600 nm peaking at 460 nm. The PL brightness data obtained from the ZnGa₂O₄ films grown under optimized conditions have indicated that the sapphire is a promising substrate for the growth of high quality ZnGa₂O₄ thin film phosphor.

1. 서 론

스피넬 구조의 형광체인 ZnGa₂O₄는 에너지 갭이 매우 크며 적절한 도핑으로 우수한 전도도를 낼 수 있다. 이 물질은 낮은 전압에서도 높은 휘도의 발광 특성을 지니는 발광 형광체로써 진공 형광 표시판(VFD : vacuum fluorescent

display)와 전계방출 디스플레이(FED : field emission display)등의 핵심소자로서도 매우 주목을 받고 있는 물질이다.^[1-3] 또한, CRT에 주로 사용되는 청색과 녹색의 형광체인 황화물계 형광체인 ZnS:Cl은 황 가스를 생성하여 부식되거나 산소와 반응하여 발광효율을 감소시키는 문제점이 있다. 그러나 ZnGa₂O₄ 등의 산화물 형광체를 이용하면 이러한 문제점들을 해결할 수 있다. ZnGa₂O₄ 형광체는 활성제의 첨가 없이도 청색 발광을 나타내는 자체활성(self-activated) 형광체로서 Mn²⁺이나 Cr³⁺ 등과 같은 활성제의 혼입에 의하여 각기 녹색과 적색 발광을 나타

* 신라대학교 광전자공학과 (Department of Photonics, Silla University)

<접수일자 : 2002년 2월 27일>

내는 것으로 보고되어지고 있다.^[4]

ZnGa₂O₄ 산화물 형광체는 일반식 AB₂O₄에 의해 표현되는 스피넬 구조를 갖는다. 스피넬 구조의 여러 장점들 때문에 최근에 ZnGa₂O₄에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. Hsu 등^[5]은 ZnGa₂O₄ 분말에 대한 형광 특성을 조사하여 254 nm의 여기광으로 여기하여 470 nm의 청색 형광 피크를 얻었고, Yu와 Lin 등^[6]은 ZnO와 Ga₂O₃의 몰비를 변화시켜 ZnGa₂O₄ 분말에 대해 자외선 영역인 349 nm에서 청색 영역인 457 nm의 형광 특성을 보고하였다. 최근에는 Poort등^[3]이 4.2 °K로부터 500 °K까지의 온도 범위에서 흡수 및 발광 스펙트럼과 잔광시간을 측정함으로써 ZnGa₂O₄ 모 격자의 에너지 흡수에 의해 형성된 전자-홀 쌍이 모체중의 gallate 그룹에서 발광적으로 재결합이 이루어지며 자체 발광함을 보고하였다. 또한, Lee 등^[7]은 MgO(100) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 박막에 대해 256 nm의 여기광으로 여기하여 479 nm에 중심 피크를 가지며, 415 ~ 700 nm 영역의 형광(photo-luminescence) 스펙트럼을 갖는다고 보고하였다.

다결정질 ZnGa₂O₄ 형광체 박막을 합성하기 위한 여러 가지 방법, 즉, 스퍼트링,^[8,9] 졸-겔(sol-gel processing),^[4] 화학적인 증착법(chemical vapor deposition),^[10] 그리고 펄스레이저 증착법(PLD : pulsed laser deposition)^[7]들이 현재 사용되어지고 있다. 본 연구에서는 PLD법을 이용하여 산소분압에 따라 ZnGa₂O₄ 형광체 박막을 제작하였으며, 특히 다른 연구자들의 연구 결과가 아직 보고된 바 없는 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 기판으로 Al₂O₃(0001) 물질을 사용하여 PLD법에 의해 증착한 박막의 결정 구조 및 형광 특성에 관해 조사하였다.

2. 실험

PLD용 ZnGa₂O₄ 세라믹 타겟을 제조하기 위한 원료로써 ZnO와 Ga₂O₃를 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 Torr까지 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 °C에서 12시간 하소하였다. 이렇게 하소가 끝난 ZnGa₂O₄ 분말을 PLD용 세라믹 타겟으로 성형하기 위하여 10% polyvinylalcohol (PVA) 용액을 결합제로 4 wt% 혼합하여 고루 섞어준 후 직경 1"의 금형 틀에 채우고 750 kg/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 세라믹은 1050 °C에서 3시간동안 소결하여 세라믹을 완성하였다. 제조한 ZnGa₂O₄ 세라믹을 PLD용 타겟으로 사용하기 위해서 직경 1", 두께 약 2.5 mm의 크기로 연마하였다. 이렇게 제조한 ZnGa₂O₄ 세라믹을 타겟으로 하여 파장을 193 nm으로 갖는 ArF 엑시머 레이저를 사용하여 펄스레이저 증착법을 이용하여 박막을 제작하였다.

기판과 타겟 사이의 거리는 35 mm에 고정시켰고, 레이저의 단위면적당 펄스에너지는 대략 3.5 J/cm²이며, 박막 증착 전 10분 동안 예비 ablation을 행하여 표적의 표면에 존재하는 이물질을 제거한 후 shutter를 열고, 레이저 주파수 1 Hz로 10분 동안 박막을 증착하고 나머지 시간은 5 Hz로 60분간 증착하였다. 기판 온도는 550 °C에 고정시키고, 산소분압을 100, 200 그리고 300 mTorr로 각각 변화시키며, 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 구조와 결정성을 조사하기 위하여 X-선 회절(Philips, X'Pert) 실험을 하였고, 표면의 미세형상구조 AFM(atomic force microscopy)을 사용하여 측정하였다. ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 발광 및 여기 스펙트럼은 LS50B luminescence spectrophotometer (Perkin Elmer)를 사용하여 실온에서 측정하였다. Xenon 램프를 이용하여 232 nm의 광원으로 여기시켰으며 이 때의 발광파장은 100 nm/min의 속도로 300~600 nm의 파장 영역에서 발광 거동을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 ZnGa₂O₄ 세라믹 표적의 XRD 패턴을 나타냈다. 그림에서 보면 (111), (220), (311), (222), (400), (422) 및 (511)과 같은 피크들로 이루어진 스피넬 ZnGa₂O₄ 다결정 상을 형성함을 알 수 있다. 특히 36° 근방에서 나타나는 (311) 피크가 ZnGa₂O₄ 세라믹에 있어

주 피크임을 확인할 수 있다. ZnGa₂O₄ 분말의 경우 XRD 패턴의 주 피크는 (311) 면에서 나타나며, 이러한 결정구조에서 형광체로서의 특성이 우수한 것으로 알려져 있는데 본 실험에서 제작한 ZnGa₂O₄ 세라믹의 경우도 분말의 경우와 같은 결과를 보임을 알 수 있다.

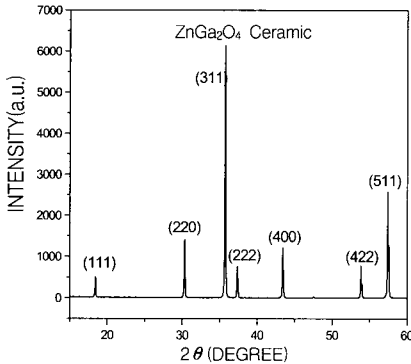


그림 1. ZnGa₂O₄ 형광체 세라믹의 XRD pattern.
Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of the ZnGa₂O₄ phosphor ceramic.

그림 2는 표적으로 사용하기 위해 1050 °C에서 3시간 소결하여 얻은 ZnGa₂O₄ 형광체 세라믹을 232 nm의 자외선으로 여기 시켜 실온에서 측정된 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. ZnGa₂O₄ 형광체는 모체 그 자체로 청색 발광을 나타내는 특성을 가지고 있다. 그림에서 보면 ZnGa₂O₄ 형광체 세라믹은 300 nm로부터 600 nm까지의 넓은 파장영역에서 광을 방출하는 스펙트럼을 나타내고 있고, 410 nm 근처에서 최대 피크값을 보이고 있다.

본 연구에서는 PLD 방법을 사용하여 ZnGa₂O₄ 형광체 박막에 대한 새로운 기판으로서 Al₂O₃ (0001) 물질 위에 증착한 박막의 결정 구조 및 형광 특성에 관한 조사를 하였다. Al₂O₃ (0001) 기판에 PLD법으로 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막에 대한 다른 연구자들의 연구 결과는 아직까지 연구되어 보고된 바 없는 상태이다. 그림 3은 Al₂O₃ (0001) 기판에 기판 온도는 550 °C에 고정시키고 다른 산소분압하에서 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 XRD 패턴이다. 상대적으로 낮은 100 mTorr 산소분압의 경우 완전한 ZnGa₂O₄ 상을 형성하며 (111) 및 (511)면 방향의 피크들이 나타나는 zinc gallate 스피넬 구조와 일치하는 특성을 나타내었으나, 높은 산소 분압의 경우(200, 300 mTorr)에는 (111) 이나 (222)

면방향의 피크들은 줄어들고 (311)면이나 (220)면 방향의 피크를 갖는 다결정 구조를 갖거나 비결정질 구조를 갖는 것으로 나타났다.

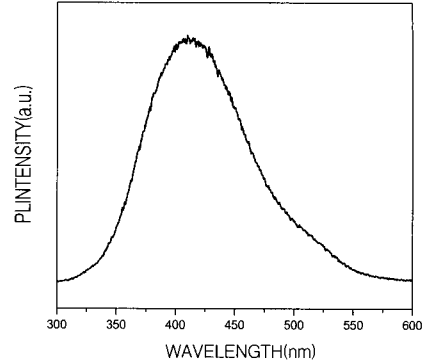


그림 2. ZnGa₂O₄ 형광체 세라믹의 발광 스펙트럼.
Fig. 2. Photoluminescence spectra of the ZnGa₂O₄ phosphor ceramic.

특히, 100 mTorr에서 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 경우 (111), (222) 및 (511)면 방향의 피크들이 다른 피크들에 비해 상대적으로 크게 나타나고 있으며, 이는 ZnGa₂O₄의 (111) 방향이 Al₂O₃(0001)와 격자 부정합이 약 6 %인 것을 고려할 경우 서로 나란한 (111)면과 (222)면 방향의 성장이 우세함을 확인할 수 있다. 따라서 기판과 박막의 격자 부정합이 작을수록 기판에 따라 특정한 우선 배향성을 가짐을 알 수 있다.

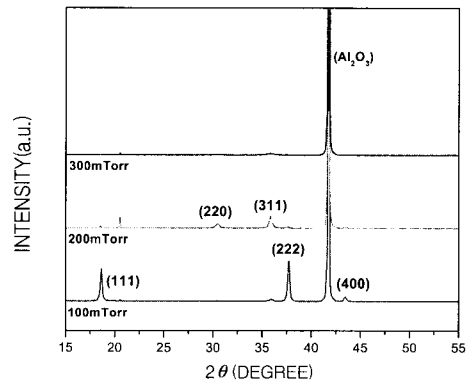


그림 3. Al₂O₃(0001) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 산소분압에 따른 XRD pattern.
Fig. 3. X-ray diffraction (XRD) patterns of the ZnGa₂O₄ phosphor thin films deposited on Al₂O₃(0001) substrates as a function of oxygen pressures.

그림 4는 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판에 산소분압을 변화시키며 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 AFM 사진이다. 산소분압이 100 mTorr인 경우 길쭉한 타원 모양의 입자들이 두 개씩 짝을 이루어 나비 날개 모양을 한 (111) 방향으로 잘 성장한 형태의 입자들을 형성하였음을 확인할 수 있으며, 산소압이 증가할수록 (311) 및 (220)면 방향의 입자들이 엉겨붙은 균일하지 못한 표면 형태를 나타내다가 300 mTorr의 경우에는 특정한 방향성을 갖지 않은 크기가 비슷한 둥근 형태의 입자들이 비교적 균일하게 증착하였음을 알 수 있다.

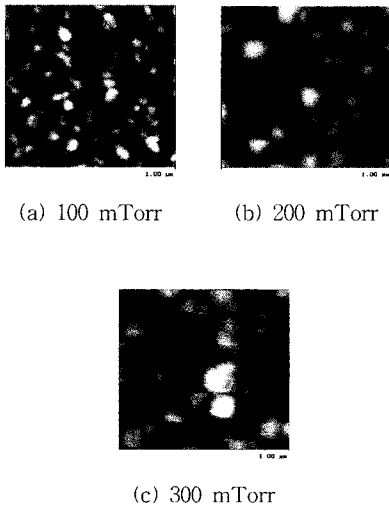


그림 4. 산소분압에 따른 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 AFM 사진.

Fig. 4. AFM images of the ZnGa_2O_4 phosphor thin film as a function of oxygen pressures.

그림 5는 기판 온도를 550°C 에 고정시키고 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 산소 분압에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기광은 $\lambda = 232 \text{ nm}$ 를 사용하였으며, 형광 스펙트럼은 Zn 원자의 손실에 의한 자체 활성화 발광에 의해 300 nm에서 600 nm까지의 넓은 범위의 파장 영역에 걸쳐 나타났다. 발광 스펙트럼의 최대 피크는 산소분압에 따라 변함없이 460 nm 근처의 파장영역에서 나타남을 확인하였으며, 박막 성장을 위하여 사용한 세라믹 표적의 발광 스펙트럼과는 다름을 알 수 있다. 이 결과는 박막의 증착시에 Zn와 Ga의 증기압들이 달라 박막들의 조성비가 세라믹 표적과

의 조성비가 다르며, 또한, 다른 산소 분압하에서 Zn와 Ga의 증기압들이 서로 약간씩 다름을 확인하였다. 이는 Yu 등^[3]에 의한 zinc gallate의 형광이 그 결정의 구성 성분인 Zn와 Ga의 조성비에 매우 민감하게 변화한다는 보고와 잘 일치함을 알 수 있다. 산소 분압이 100 mTorr인 경우에 형광 스펙트럼의 강도가 최대가 됨을 확인하였으며, 이는 XRD 패턴의 결과와 AFM 표면형상 데이터에서 예상하였던 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

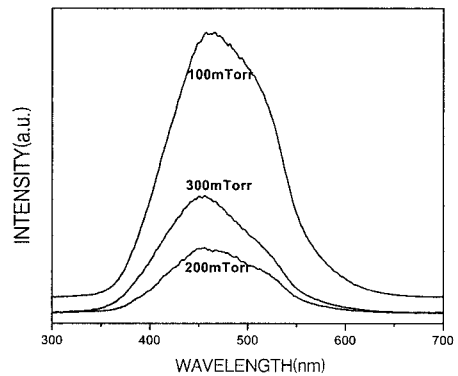


그림 5. $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판에 증착한 ZnGa_2O_4 형광체 박막의 산소 분압에 따른 형광 스펙트럼

Fig. 5. Photoluminescence spectra of the ZnGa_2O_4 phosphor thin films deposited on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ substrates as a function of oxygen pressures.

4. 결 론

본 연구에서는 고체상태반응법으로 제작한 세라믹 표적으로 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판위에 PLD법을 사용하여 다른 연구자들의 연구 결과가 아직 보고된 바 없는 ZnGa_2O_4 형광체 박막을 성장시켰다. ZnGa_2O_4 세라믹 표적의 XRD 패턴은 분말의 경우와 같은 (311) 피크를 주 피크로 가짐을 확인할 수 있었으며, 형광체 세라믹을 232 nm의 자외선으로 여기 시켜 실온에서 측정된 발광 스펙트럼은 300 nm로부터 600 nm까지의 넓은 파장영역에서 광을 방출하는 스펙트럼을 나타내고 있고, 410 nm 근처에서 최대 피크값임을 확인하였다. 기판 온도를 550°C 에 고정시키

고 Al₂O₃(0001) 기판에 증착한 ZnGa₂O₄ 형광체 박막의 산소 분압에 따른 발광 스펙트럼에 의하면, 형광은 Zn의 손실에 기인한 자체 활성화 발광에 의해 300 nm에서 600 nm까지의 넓은 범위의 파장 영역에 걸쳐 나타났다. 박막의 증착 시에 Zn와 Ga의 증기압들이 달라 Zn/Ga의 조성비가 박막들과 세라믹 표적에서 서로 다름으로 인하여 발광 스펙트럼의 주 피크의 위치가 달라짐을 확인하였다. 산소분압을 변화시킴에 따라 박막들의 형광의 세기는 변하였으나 최대의 피크는 변함없이 460 nm 근처의 파장영역에서 나타남을 확인하였으며 100 mTorr의 산소분압하에서 성장한 박막이 결정성이나 표면형상 그리고 형광효율이 좋게 나타났다.

감사의 글

이 연구는 2002년도 신라대학교 연구비로 이루어 졌음.

참 고 문 헌

- [1] I. K. Jeong, H. L. Park, and S. I. Mho, "Photoluminescence of ZnGa₂O₄ mixed with In GaZnO₄," 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] Z. Yan, M. Koike, and H. Takei, "Preparation of spinel ZnGa₂O₄ films on MgO substrates by the solvent evaporation epitaxy method," J. Crystal Growth., vol. 165, no. 1, pp. 183-186, 1996.
- [5] K. H. Hsu and K. S. Chen, "Photoluminescence of ZnGa₂O₄:Mn phosphor fired at vacuum atmosphere," Ceram. Int. vol. 25, 339, 1999.
- [6] C. F. Yu and P. Lin, "Manganese-activated luminescence in ZnGa₂O₄," J. Appl. Phys., vol. 79, 7191, 1996.
- [7] Y. E. Lee, D. P. Norton, and J. D. Budai, "Enhanced photoluminescence in epitaxial ZnGa₂O₄:Mn thin-film phosphors using pulsed-laser deposition," Appl. Phys. Lett., vol. 74, no. 21, pp. 3155-3157, 1999.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] T. Minami, Y. Kuroi, and S. Dakata, "Preparation of ZnGa₂O₄-Mn phosphor thin films as emitting layers for electroluminescent devices," J. Vac. Sci. Technol. A., vol. 14, no.3, pp. 1736-1739, 1996.

著 者 紹 介

이 성 수

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
과 객원교수

2000년 3월 ~ 현재 : 신라대 광전자공학과 전
임강사

주관심 분야 : 광전소자, 산화물 형광체, 강유전
체 박막