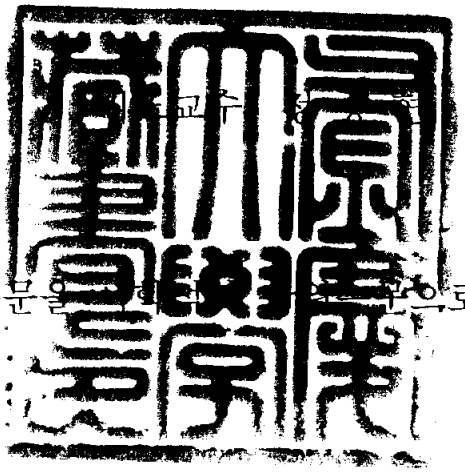
이학석사 학위논문

PLD 방법으로 제작한 $Y_2O_3:Eu^{3+},Li^{+}$ 박막의 형광 특성



이 논문을 [illegible] 논문으로 제출함

2003년 2월

부경대학교 대학원

물 리 학 과

장 준 규

장준규의 이학석사 학위논문을 인준함

2002 년 12 월 26 일

주 심 이학박사 이 성 수

위 원 이학박사 김 성 부

위 원 이학박사 정 승 현

제 목 차 례

Abstract vi

1. 서 론 1

2. 이론적 배경 4

2.1 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 4

2.2 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 결정 구조 5

3. 실험 방법 8

3.1 펄스 레이저 증착법 8

3.1.1 엑시머 레이저 11

3.1.2 Plume 11

3.2 시료준비 13

3.2.1 Target 제작 13

3.2.2 기판 준비 13

3.2.3 박막 제작 14

3.3 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 물성 측정 15

4. 결과 및 고찰 16

4.1 Si(100) 기판 위에 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의

특성 16

4.1.1 기판 온도에 따른 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 특성 16

4.1.2 산소 분압에 따른 박막의 특성 24

4.2 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 형광체 박막의 특성 31

4.2.1 기판 온도에 따른 박막의 특성 31

4.2.2 산소 분압에 따른 박막의 특성 38

4.3 Si(100) 기판과 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 특성 비교 44

5. 결 론 50

참고 문헌 51

그 림 차 례

그림 2.1 fluorite(CaF_2)의 결정 구조 7

그림 2.2 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 내부에 있는 $Y^{3+}(Eu^{3+})$의 산소 이온 주위의 전자 배치 7

그림 3.1 PLD 장치의 개략도 10

그림 3.2 레이저가 표적 표면에 집속되었을때 plume의 모양 12

그림 4.1 Si(100) 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 XRD 형태 17

그림 4.2 Si(100) 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 AFM 사진 20

그림 4.3 Si(100) 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 형광 스펙트럼 강도 22

그림 4.4 Si(100) 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 형광 스펙트럼과 표면 거칠기 23

그림 4.5 Si(100) 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 XRD 형태 25

그림 4.6 Si(100) 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 AFM 사진 26

그림 4.7 Si(100) 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 스펙트럼 강도 29

그림 4.8 Si(100) 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착한 Li이 첨가된

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 스펙트럼과 표면 거칠기 30

그림 4.9 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 XRD 형태 32

그림 4.10 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 AFM 사진 34

그림 4.11 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 형광 스펙트럼 강도 36

그림 4.12 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 형광 스펙트럼과 표면 거칠기 37

그림 4.13 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 XRD 형태 39

그림 4.14 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 AFM 사진 40

그림 4.15 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3}$ 형광체 박막의 형광 스펙트럼 강도 42

그림 4.16 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 강도와 표면 거칠기 변화 43

그림 4.17 Si(100) 기판과 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 XRD 형태 비교 45

그림 4.18 Si(100) 기판과 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3}$ 형광체 박막의 AFM 사진 비교 46

그림 4.19 Si(100) 기판과 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 스펙트럼 강도 비교 48

그림 4.20 Si(100) 기판과 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 스펙트럼 강도와 표면 거칠기 비교 49

Luminescence characteristics of $Y_2O_3:Eu^{3+},Li^+$ thin films fabricated by pulsed laser deposition method

Jun Kyu Jang

Department of Physics, Graduate School,

Pukyong National University

Abstract

High quality and Li-doped $Y_2O_3:Eu^{3+}$ luminescent thin films have been grown on silicon(100) and sapphire(0001) substrates using Pulsed laser deposition (PLD) technique in various oxygen pressures and at various substrate temperatures. The films grown under different deposition conditions have been characterized using microstructural and luminescent measurements. The microstructures and luminescent properties of these films were found to highly depend on the deposition temperature and oxygen pressure used during the deposition process.

In case of the Li-doped $Y_2O_3:Eu^{3+}$ thin films, the crystallinity of the Li-doped $Y_2O_3:Eu^{3+}$ films grown on Si(100) substrate at different temperatures under the oxygen pressure of 200 mTorr was decreased as the substrate temperature increases. Otherwise, it was increased for Al_2O_3(0001). The diffraction data suggest that the (222) surface is preferred orientation for films grown on Al_2O_3 (0001) and Si(100). The grain size has been increased roughly at 600 ℃ substrate temperature for both Si(100) and Al_2O_3(0001) substrates. And the maximum PL intensity was observed at 600 ℃ substrate temperature. On the other hand, although the crystallinity of the films deposited on Si(100) and Al_2O_3(0001) substrates in different oxygen pressures at a fixed temperature(600 ℃) is decreased as the oxygen pressure increases, the grain size is increased roughly in 200 mTorr oxygen pressure for two substrates. And the maximum PL intensity was observed in 200 mTorr oxygen pressure. The highest emission intensity was observed with Li-doped $Y_2O_3:Eu^{3+}$ on Al_2O_3(0001) substrate, whose brightness was increased by a factor of 1.8 in comparison with that of Si(100). This phosphor may promise for application to the flat panel displays.

1. 서 론

형광체(luminescent material)는 여러 형태의 에너지를 흡수하여 열복사선이나 전자기복사선으로 에너지를 전환하는 고체로서 인광체(phosphor)라고도 한다.[1] 600℃를 넘는 온도로 고체에 열을 가하면 고체는 적색 복사선인 적외선을 방출한다. 이러한 과정은 열복사에 해당되고 형광 현상은 아니다. 형광체에서 방출되는 전자기 복사선은 보통 가시광선의 파장 범위에 있지만 자외선이나 적외선과 같은 파장의 영역에 있을 수도 있다. 즉, 다양한 형태의 외부에너지를 흡수하여 가시광선을 방출하는 물질을 일컬어 형광체라 한다. 발광을 여기시키는 외부 에너지의 형태에 따라서 다음과 같이 분류할 수 있다. 빛형광(photoluminescence)은 보통 자외선으로 알려진 전자기 복사에 의해 여기 되고, 전기적 전압으로 여기 되는 전계형광(electroluminescence), 열에너지를 이용하는 열형광(thermoluminescence), 그라인딩에 의한 예와 같이 역학적 에너지에 의한 마찰형광(triboluminescence), 결정의 결과로서 결정 형광(crystalloluminescence), 화학 반응의 에너지에 의한 화학형광(chemiluminescence)으로 분류하였다. 이들 중에서 빛형광, 전계형광, 열형광, 마찰형광, 화학형광은 오늘날 강력한 전자빔으로 여기 되는 음극형광(cathodeluminescence)과 함께 대표적인 형광의 예들이다.[1]

최근에는 멀티미디어 환경의 성숙과 더불어 고속 정보통신망의 구축으로 더욱 많은 정보의 교환이 가능해졌다. 지금까지의 표시소자 중에서 가격대 성능비가 다른 방식에 비하여 상대적으로 우수하며 자연색을 재현하는 광 특성이 뛰어난 표시소자로 인식되고 있는 방식은 음극선관(cathode-ray tube, CRT)형으로 통상 칼라브라운관으로 알려져 있다. 이 방식의 표시소자는 비교적 간단한 제조 공정으로 경제성이 뛰어날 뿐 아니라, 넓은 시야각 및 full color의 탁월한 색휘도를 가지고 있어 품질 및 기능에 있어서는 거의 결함이 없는 것으로 인식되고 있다. 그러나 이러한 고화질에도 불구하고 현재 더 이상의 응용 가능성이 제한 받고 있는데, 그것은 바로 CRT형 표시소자가 갖는 무거운 무게와 큰 부피 때문이다. 그리고 화면 크기를 증가시키기 위해서는 그 무게와 부피가 기하급수적으로 늘어나야 하기 때

분에 화면 크기의 확대에 한계가 있다.

휴대용 정보 통신장비의 발전에 따라 극도의 편의성과 기동성이 요구되는 현대사회에서 큰 부피와 다루기 어려운 무게는 극복되어야 할 문제점으로 대두되고 있다. 따라서 CRT가 가진 고화질의 장점을 유지하면서 보다 가볍고 작은 부피를 가진 새로운 형태의 표시소자로 1980년 초부터 대두된 것이 평판형 표시소자(flat panel display)이다. 이러한 평판형 디스플레이의 대표적인 종류로는 FED(Field Emission Display)[2], LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel), VFD(Vacuum Fluorescent Display), ELD(Electroluminescent Display) 등이 있다.

이 중에서 차세대 평판형 디스플레이로 유망한 FED는 진공 내에서 방출된 전자가 형광층에 충돌하여 발광하는 CRT와 동일한 표시 메카니즘을 가지고 있다. 형태상으로는 LCD, PDP, ELD 등의 평판표시소자와 같이 수 mm의 얇은 구조로 되어 가볍고 소비전력이 매우 작은 것으로 알려져 있다. FED는 표시 품질, 해상도, full color 화 등에서 우수한 특성을 가지고 있으며, 소비전력, 두께, 무게 등에서도 다른 방식에 비해 월등하며 원리적으로 CRT와 LCD의 단점들을 보완하고 있다. 따라서 FED는 CRT의 우수한 특성에 가장 가까운 평판 표시소자가 될 것으로 예상하고 있다.

FED 용 형광체는 크게 황화물계와 산화물계로 나누어 진다. 황화물계 형광체는 휘도와 효율은 좋지만 잔류가스의 방출로 인해 수율과 안전성이 나쁜 반면 산화물계 형광체는 효율은 떨어지지만 고진공에서 안정하고 부식성 가스의 방출이 적어 FED 응용에 있어 유리하다고 알려져 있다.[3,4] 특히 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체는 FED와 같은 평판 표시소자 분야에서 Zn_2SiO_4나 ZnS계 형광체보다 발광효율이 우수하고 열적으로 안정하며, 적색 영역의 형광체 개발에 많은 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 안정적이며 높은 형광효율을 갖는 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막을 제조하기 위해 PLD 방법을 사용하였다. PLD 방법은 쉽게 기체 가스를 첨가할 수 있고 target 물질과 화학 조성비가 일치하는 박막을 얻을 수 있는 장점이 있다. 박막 형광체의 형광 강도는 박막 물질과 기판 사이의 상호작용, 박막 물질의 조성, 박막의 증착 조건과 같은 여러 요인에 의해 결정되는데 이러한 요인들 중에서 박막 물질과 기판 사이의 상호작용

효과를 조사하기 위해서 Li가 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판으로 Si(100)과 단결정 $Al_2O_3(0001)$ 기판을 사용하여 박막과 기판 사이의 상호작용에 의한 형광 특성을 조사하였다. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 형광 특성을 개선하기 위해 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막을 Si(100) 기판과 단결정 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 각각 기판 온도와 산소 분압을 변화시키면서 성장하였다. 다양하게 성장된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막들의 기판 종류에 따른 상호작용 특성, 박막의 조성비에 따른 특성, 성장 조건에 따른 특성을 조사하기 위해 박막의 결정 구조 분석, 표면의 미세 구조, 그리고 형광 스펙트럼 측정을 수행하였다. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 세라믹에 아주 작은 양의 Li^+ co-activator를 첨가하여도 형광체의 형광 효율을 증가하는데 있어서 중요한 역할을 한다는 것은 잘 알려져 있다.[5,6] 본 연구에서도 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 강도를 개선하기 위해서 Li 성분의 첨가가 박막의 형광 효율에 어떤 영향을 주는지 조사함으로써 박막 물질의 조성에 의한 형광 특성의 변화를 조사하였다.

2. 이론적 배경

2.1 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체

63Eu의 전자배위는 (^{46}Pd) $4f^7\ 5s^2\ 5p^2\ 5p^6\ 6s^2$ 이고 Eu^{3+}의 전자배위는 (^{46}Pd) $4f^6\ 5s^2\ 5p^6$ 이다. $4f^6$ 전자들은 $5s^2\ 5p^6$ 보다 핵에 가까운 궤도에 있어서, 절연체이며 반자성체인 Y_2O_3의 결정장 영향을 매우 적게 받아 결정장 갈라지기(Splitting of crystal field)가 적어서 흔히 broad한 준위로만 표시된다.[17] Eu^{3+}는 Y^{3+} 격자를 차지한다.

Y_2O_3의 단위 세포는 입방체이고 16개의 formula unit를 갖고 32개의 Y^{3+} 격자자리 중 8개는 단위 세포의 체대각에 나란한 inversion 대칭의 3중축을 갖는 C_{3i} 점대칭이고 나머지 24개의 격자자리는 단위 세포의 edge에 나란한 2중축을 가진 점대칭 C_2를 갖고 있다.

Eu^{3+}는 C_2와 C_{3i} 격자자리에 거의 같은 확률로 점유하고 있다.[18] 간단하게 $Eu^{3+}(C_2)$계와 $Eu^{3+}(C_{3i})$계로 표시한다. $Eu^{3+}(C_{3i})$계의 $4f^6$ 전자의 파동함수는 우수 반전성 이어서 광학적 천이는 자기쌍극자 천이(M1), 전기사극자 천이(E2), 자기 사극자 천이(M2) 등이 허용된다.

$Eu^{3+}(C3i)$계의 ^7F_J에서 $^5D_{J'}$로의 천이확률 $P_{JJ'}$는

$$\begin{aligned} P_{JJ'} &= (\hbar/2\pi)\ \langle {}^5D_{J'}\ |M1|\ {}^7F_J\rangle\ \delta(E_J - E_{J'} - \hbar\omega) \\ &+ (\hbar/2\pi)\ \langle {}^5D_{J'}\ |E2|\ {}^7F_J\rangle\ \delta(E_J - E_{J'} - \hbar\omega) \\ &+ (\hbar/2\pi)\ \langle {}^5D_{J'}\ |M2|\ {}^7F_J\rangle\ \delta(E_J - E_{J'} - \hbar\omega) \\ &+ (\hbar/2\pi)\ \langle {}^5D_{J'}\ |E4|\ {}^7F_J\rangle\ \delta(E_J - E_{J'} - \hbar\omega) \\ &+ (\hbar/2\pi)\ \langle {}^5D_{J'}\ |M4|\ {}^7F_J\rangle\ \delta(E_J - E_{J'} - \hbar\omega) \\ &+ \cdots\cdots\cdots\cdots \text{등이 가능하다.} \end{aligned} \qquad (1)$$

단 $\Delta J = J - J' = 0, \pm 1$ ($J = 0 \rightarrow J' = 0$ 은 금지)인 선택율이 적용된다. E4는 전기 쌍극자 천이이고 M4는 자기 쌍극자 천이이다.

그러나 $Eu^{3+}(C_2)$계의 경우 C_2의 대칭중심이 없어서 $4f^6$ 전자파동함수의 반전성을 혼합 반전성으로 고려한다. $Eu^{3+}(C_{3i})$계에서 $Eu^{3+}(C_2)$계로 에너지 천이[17]에 의한 발광이 설명되고 있다.

$Eu^{3+}(C_{3i})$계에서 $Eu^{3+}(C_2)$계로의 에너지 천이는

$$\langle Eu^{3+}(C_2)_{j'} \parallel Eu^{3+}(C_{3i}) \rangle \quad (2)$$

이다.

단, 여기서 $j - j' = 0, 1$인 선택율이 적용되고 $\parallel$의 기호는 비복사 천이의 경우이다.

$Eu^{3+}(C_2)$계의 $^5D_{J'}$에서 ^7F_J로의 천이는, $4f^6$의 전자파동함수가 C_2의 inversion 대칭의 결핍으로 혼합 반진성이 되므로 E1, E2, M1 및 M2 등이 가능하다.

$$\begin{aligned} P_{JJ'} = & (\hbar/2\pi) \langle ^5D_{J'} | E1 | ^7F_J \rangle \delta(E_J - E_{J'} - \hbar\omega) \quad (3) \\ & + (\hbar/2\pi) \langle ^5D_{J'} | E2 | ^7F_J \rangle \delta(E_J - E_{J'} - \hbar\omega) \\ & + (\hbar/2\pi) \langle ^5D_{J'} | M1 | ^7F_J \rangle \delta(E_J - E_{J'} - \hbar\omega) \\ & + (\hbar/2\pi) \langle ^5D_{J'} | M2 | ^7F_J \rangle \delta(E_J - E_{J'} - \hbar\omega) \\ & + (\hbar/2\pi) \langle ^5D_{J'} | E4 | ^7F_J \rangle \delta(E_J - E_{J'} - \hbar\omega) \\ & + (\hbar/2\pi) \langle ^5D_{J'} | M4 | ^7F_J \rangle \delta(E_J - E_{J'} - \hbar\omega) \\ & + \cdots\cdots\cdots\cdots \text{등이 가능하다.} \end{aligned}$$

단 E1은 전기 쌍극자 천이이다. 이 때 발광 PL(Photoluminescence)이 생긴다. 또한 $Eu^{3+}(C_{3i})$계의 $^5D_{J'}$에서 ^7F_J로의 천이로 PL이 가능하다.

2.2 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체의 결정 구조

일반화학식 AX_2의 화합물 중에는 결정 구조로 형석(fluorite) 구조를 갖는다. 형석은 CaF2의 화학식을 가지며 이 구조는 단위포(unit cell) 내에 4개의 Ca가 입방 밀집을 이루고 있고 8개의 4면체 자리를 전부 F가 채우고 있는 구조로 기술되고 있다. 그러나 실제는 그림 2.1에서 보는 바와 같이 F원자가 이루는 입방 단순 격자의 정육면체 자리를 Ca가 한 단위포씩 건너서 채움으로써 격자 상수가 2배인 8개의 F 원자를 갖는 입방 단순포(primitive cell) 8개의 정육면체 자리를 8개 중 절반인 4개를 Ca가 채우고 있는 구조이다. 공간군은 입방 밀집과 같이 $Fm3m(O_h^5)$이다. 즉, 형석 구조에서 양이온이 FCC 구조를 형성하고 음이온이 모든 사면체 자리(tetrahedral site)를 채우게 된다.

FED 표시소자에 응용 가능한 형광체인 Y_2O_3 : Eu^{3+}는 주격자인 Y_2O_3와 활성제인 Eu_2O_3의 결합에 의해 형성되는 이성분계 산화물이다. Y_2O_3 와 Eu_2O_3 모두 fluorite의 유도구조(derivative structure)인 산소 4개중 1개가 부족한 cubic bixbyte 구조[9]를 갖는 결정으로 이들은 여러 활성이온의 치환이 용이하고 화학적 안정성으로 인하여 저전압 형광체의 모체 결정과 활성제로 많은 연구가 이루어지고 있다.[10,11]

Y_2O_3의 단위 세포는 입방체이고 16개의 formula unit를 갖고 32개의 Eu^{3+}형 Y^{3+} 격자 자리 중 8개는 단위 세포의 최대각에 나란한 반전대칭의 3중 축을 갖는 C_{3i} 점대칭이고 나머지 24개의 격자자리는 단위 세포의 가장자리에 나란한 2중 축을 가진 점대칭 C_2를 갖고 있다.

Eu^{3+}는 C_2와 C_{3i} 점격자 자리에 거의 같은 확률로 점유하고 있는데 간단하게 $Eu^{3+}(C_2)$계와 $Eu^{3+}(C_{3i})$계로 표시할 수 있으며 그림 2.2는 Eu^{3+}형 (C_{3i}) 자리와 Eu^{3+}형(C_2) 자리에 산소 6개가 결합하고 있는 모습을 보여주고 있다.

Y_2O_3의 결정 구조는 공간군 Ia3를 갖는 입방체(cubic system)에 속한다. 이러한 형태의 구조는 Li^+, Eu^{3+} 이온들과 같은 불순물(impurities)에 C_2와 S_6 대칭을 갖는 두 개의 결정학적으로 다른 자리를 제공한다. C_2 자리는 S_6 자리에 대해 3배나 많이 존재하고 통계적인 방법으로 불순물은 이러한 자리들을 갖는다.[12] 원리적으로 에너지 준위는 사이에서 전이는 휘토류 이온들 주위의 결정장 대칭에 의해 크게 영향을 받는다. Y_2O_3:Eu^{3+}의 $^5D_0$-$^7F_1$ (~590 nm) 전이에 대해 $^5D_0$-$^7F_2$(~611-630 nm)의 강도 비는 S_6 대칭을 갖는 자리보다 C_2 대칭을 갖는 자리에서 높다.[13] 이러한 형광체의 구조와 형광 특성을 이해하기 위한 결과들을 그림과 함께 나타내었다.

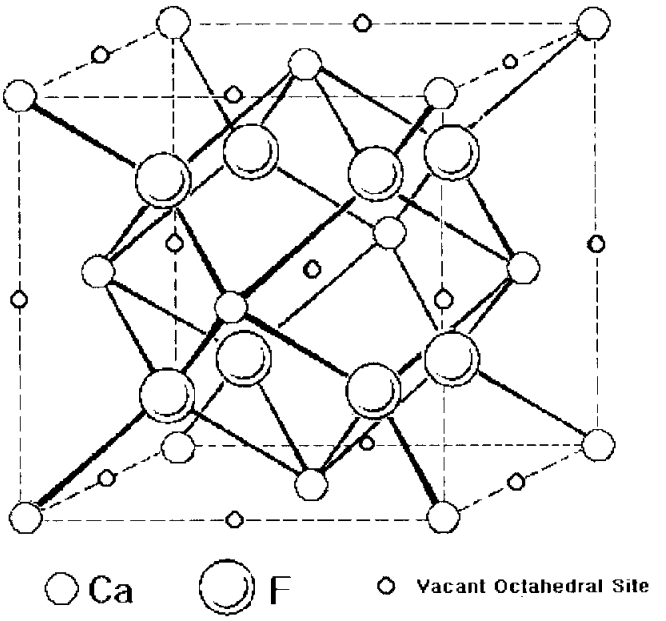


그림 2.1 fluorite(CaF_2)의 결정 구조

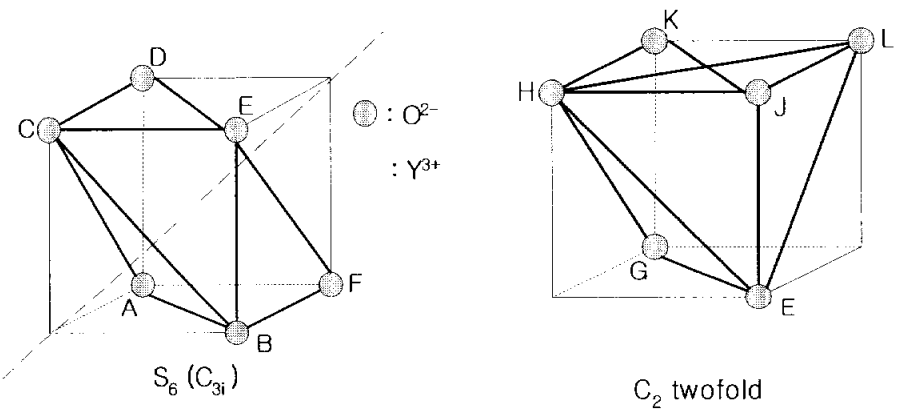


그림 2.2 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 내부에 있는 $Y^{3+}(Eu^{3+})$의 산소 이온 주위의 전자 배치

3. 실험 방법

3.1. 펄스 레이저 증착법

펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition)은 레이저에서 나오는 펄스를 렌즈로 집적시킨 단위면적 당 에너지를 이용한다. 강한 펄스가 표적을 때릴 때 표적 표면으로부터 원자, 분자, 이온 등의 입자들로 이루어진 플라즈마가 발생되고, 이 입자들을 기판에 증착시켜 박막을 제작하게 된다. 레이저 펄스가 표적을 가열하고 냉각하는 시간은 일반적으로 ~10ns 이내로 매우 짧은데, 이런 짧은 열 순환으로 인해 물질의 각 원소들은 열 확산 영역 $(2Dt)^{1/2}$ (D:확산계수, t:시간)보다 작은 영역으로 퍼져나가기 전에 증발한다. 따라서 박막의 증착이 가능하다.

PLD 방법에 의한 박막의 증착과정은 다음의 세 단계로 분류된다.[11-13]

(1) 녹여리 표적과 레이저빔의 상호작용

(2) 플라즈마의 형성, 가열 그리고 초기의 3차원 팽창

(3) 단열팽창과 박막의 증착

PLD 방법은 1965년에 Smith와 Turner가 처음으로 박막을 성장시키는 데 이용한 이후로 많은 연구자들이 다양한 박막을 만드는 데 이용하고 있다. PLD 법은 다른 박막 증착법들과 비교하면 다음과 같은 장점을 가진다. 첫째, 세 가지 원소 이상의 복합적인 물질의 화학 조성을 그대로 기판 위의 박막에서도 유지할 수 있다. 둘째, 증착 시스템에 전자를 방출하는 필라멘트(filament), 증발시키는 가열기(heater), 또는 방전 전극 같은 에너지 source가 없으므로, 반응가스 분위기에서도 증착이 가능하다. 셋째, 에피탁셜(epitaxial)한 박막 성장과 열 손실을 최소화하는 진공챔버내의 증착이 쉽다. 넷째, 증착 속도(~10Å/s)가 빠르기 때문에 박막과 기판 사이의 상호 확산을 막고 두께를 수 마이크로미터(μm)까지 쉽게 증착할 수 있다. 다섯째, 녹는점이 높은 물질이라도 강한 레이저빔에 의해 쉽게 증착할 수 있다. 이와 같은 여러 장점들 때문에 PLD 방법은 다양한 산화물 박막 증착에 이용되고 있다.

그러나, PLD 방법은 몇 가지 단점을 가지고 있다. 첫째, 레이저 펄스와 표적의 반응과정에서 생기는 큰 입자가 그대로 기판에 도달하여 균일한 표면 구조를 형성하기가 어렵다. 이러한 큰 입자의 크기나 개수는 기판의 온도, 증착 속도, 레이저빔의 파장, 기판과 표적과의 거리, 레이저 fluence(한 펄스 당 단위면적에 입사되는 에너지) 등의 증착조건에 의존한다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 파장이 짧은 레이저를 이용하기도 하고, 기판 앞을 가려서 회절되어 들어오는 플라즈마를 이용하는 eclipse 방법[21]등으로 균일한 표면을 형성하기 위한 방법들이 제시되었다. 둘째, 기판 위에 도달하는 플라즈마의 위치에 따라 박막의 균일도나 증착속도가 다르므로 균일한 표면 면적이 작다. 넓은 면적에 박막을 균일하게 증착하기 위하여 렌즈를 상하좌우로 움직이거나 증착 시스템의 구조를 바꾸는 방법이 제시되고 있다.[22]

PLD 방법에서 박막의 상태를 결정하는 증착 조건들로는 레이저의 파장, 레이저 fluence, 펄스의 주기, 증착온도, 산소분압, 기판과 표적 사이의 거리, 표적의 밀도 등이 있다. 이중에서도 특히 증착온도, 산소분압, 레이저 fluence가 중요한 증착조건이 된다. Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막을 제조하기 위해 본 연구에서 사용된 PLD 장치의 개략적인 구조를 그림 3.1에 나타내었다. PLD 장치는 레이저, 진공시스템, 펌프, 기계 제어 장치 및 전원 공급부로 나눌 수 있다. 진공시스템은 로타리펌프와 터보펌프, 진공챔버로 이루어져 있으며, 진공챔버 내에는 회전이 가능한 표적지지대와 가열장치가 달린 기판지지대가 설치되어 있고 산소 분위기를 형성하기 위한 가스 주입부가 있다. 표적과 기판 사이의 거리는 30~100 mm 범위에서 조절이 가능하고 기판온도는 770℃까지 조절이 가능하다. Pre-ablation을 위한 회전식 shutter가 부착되어 있으며 산소분압을 조절하기 위한 MFC(mass flow controller)가 부착되어 있고, 진공 챔버의 진공을 해제하지 않고 기판을 교환하기 위한 load rock 장치가 부착되어 있다. 진공챔버 내의 진공도는 부착된 Pirani gauge와 cold cathode gauge로 측정한다. PLD 장치에는 193 nm의 파장을 갖는 ArF 엑시머 레이저를 이용하였다.

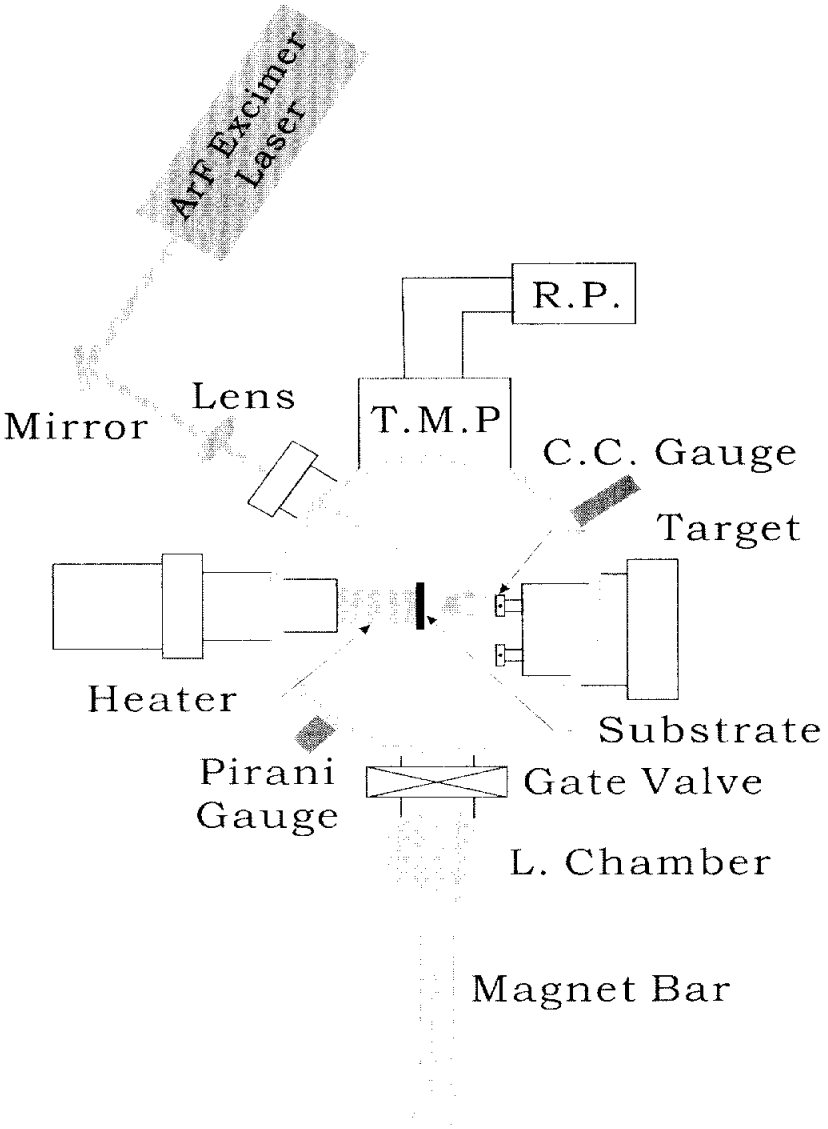


그림 3.1 PLD 장치의 개략도

3.1.1 엑시머 레이저

엑시머 레이저(Excimer laser)는 기체 레이저의 일종으로 단파장 영역에서 고출력, 고효율의 레이저의 필요 때문에 개발한 것이다. 엑시머 레이저의 명칭은 'excited state dimers' 에서 유래한 것이다. 엑시머 레이저의 활성매질인 엑시머란 에너지가 기저상태인 원자와 에너지가 높은 상태의 원자로 구성되는 분자를 의미한다. 엑시머는 에너지가 높은 상태일 때만 안정하게 존재할 수 있는 분자이며, 빛을 방출하고 기저상태로 떨어지면 즉시 해리되어 존재하지 않게 된다. 이러한 엑시머는 고압상태에서 높은 효율로 생성된다. 가장 중요한 엑시머는 rare gas halides(ArF, KrF 및 XeF)이며 이것들은 자외선 영역에서 짧고 강한 펄스 광을 발생시킨다.

3.1.2 Plume

강한 레이저가 표적의 표면에 입사되었을 때 순간적으로 수백 MW의 에너지가 표적에 공급되므로 국부적으로 순간적인 온도 상승에 의한 자유팽창 때문에 원자집단이 표적 앞으로 튀어나오게 되는데 이를 plume라 한다. 표적의 표면과 레이저 사이의 상호작용은 수십 ns 사이에 일어나며 표적의 표면과 레이저의 상호작용으로 열 방출, 스퍼터링, desorption, cluster 방출, 이온화 등이 일어나고 plume과 기판의 상호작용으로 증착, resputtering, 표면이동, 이온이기, 응집, 결정화 등이 일어난다. 그림 3-3은 레이저가 표적의 표면에 집속되었을 때 발생하는 plume의 모양을 나타낸 것이다.

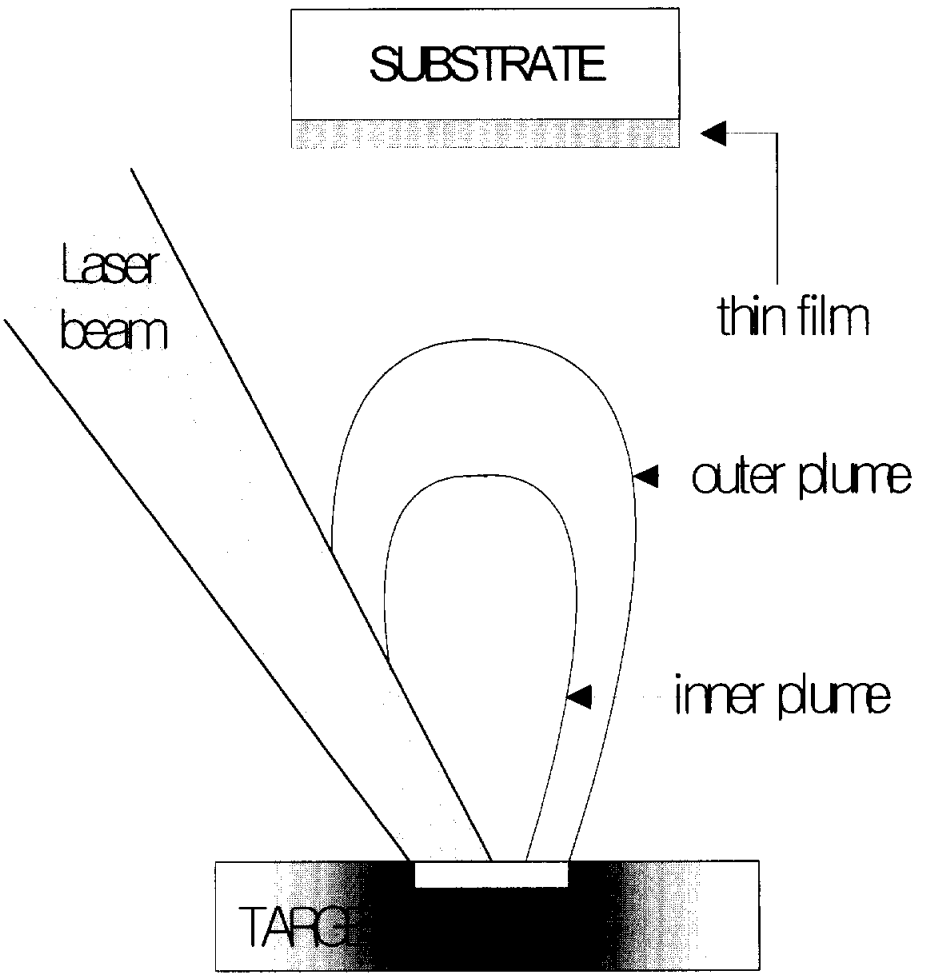


그림 3.2 레이저가 표적 표면에 집속되었을때 plume의 모양

3.2 시료준비

3.2.1 Target 제작

분말(powder) 상태의 서로 다른 물질을 혼합하여 1000 ℃~1500 ℃의 고온으로 온도를 높이면 열 에너지에 의해 물질을 이루는 원자의 운동에너지가 증가하여 이웃한 물질로 원자가 이동(침투)하게 되어 새로운 화합물을 합성하게 되는 solid state reaction method을 사용하여 박막 증착용 target을 제작하였다. $Y_{2-x}Eu_xO_3$(x=0.08) 분말 시료는 Y_2O_3와 Eu_2O_3의 화학적량(stoichiometric amounts)으로부터 준비하였고, $Y_{2-x-y}Eu_xLi_yO_3$(x=0.08, y=0.08)의 분말 시료는 Y_2O_3, Eu_2O_3와함께 LiF의 화학적량(stoichiometric amounts)으로부터 준비하였다. $Y_{2-x-y}Eu_xLi_yO_3$(x=0.08, y=0.08)의 분말을 PLD용 1인치 세라믹 표적으로 성형하기 위하여 10 % polvinylalcohol(PVA) 용액을 결합제(binder)로 4 wt% 혼합하여 유발로 고루 섞어준 후 직경 20 mm의 원형 틀에 채우고 750 kg/cm^{2}의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 세라믹은 1050 ℃에서 3시간동안 소결하여 세라믹을 완성하였다. $Y_{2-x-y}Eu_xLi_yO_3$(x=0.08, y=0.08)의 세라믹을 PLD용 target로 사용하기 위해서 직경 20 mm, 두께 약 2.5 mm의 크기로 연마하여 본 연구에서 필요로 하는 다수의 target을 제작하였다.

3.2.2 기판 준비

Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막을 증착하기 위해 Si(100)와 Al_2O_3(0001)의 두 가지 기판을 diamond cutter로 10 mm×13 mm의 크기로 잘라서 사용하였다. Si(100) 기판은 표면의 SiO_2 층을 제거하기 위하여 불산(Hydrofluoric acid) 용액으로 etching 처리하였다. 실리콘 기판을 불산 용액에 5 분 정도 담가두었다가 꺼내어 증류수로 씻어낸 후, 캄와이프스로 기판 표면에 묻은 물기를 닦아내고 분말에 비춰서 표면에 오염물질이 있는지 살핀 후 표면이 깨끗하지 않으면 위와 같은 방법으로 다시 etching 처리한다. Al_2O_3(0001) 기판은 기판 표면에 흡착된 유기물이나 무기물과 같은

오염물질을 제거하기 위해 초음파 세척기를 75 ℃의 온도로 유지하며 증류수, 에탄올, isopropanol 순으로 각각 5분 동안 초음파 세정을 하고 고압 질소가스를 사용하여 건조하였다.

3.2.3 박막 제작

Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 세라믹 표적을 사용하여 PLD 방법으로 형광체 박막을 증착하였다. PLD 방법으로 증착된 박막의 특성을 결정짓는 변수로는 표적과 기판 사이의 거리, 산소분압, 기판온도, 레이저 에너지 밀도 및 레이저의 주파수 등이 있다. 대부분의 산화물로 이루진 박막을 성장하는 경우에 산소의 결핍을 막기 위하여 박막성장시 적당한 산소 분위기를 만들어줄 필요가 있다. 실험에서 산소분압에 따른 박막의 특성을 조사하기 위하여 산소분압을 50 ~ 300 mTorr 까지 변화시키면서 기판온도 600 ℃, 기판과 표적 사이의 거리는 35 mm에 고정하여 증착하였다. 또한 증착 온도에 대한 영향을 알아보기 위하여 산소 분압을 200 mTorr로 일정하게 유지하고 기판 온도를 500, 600 그리고 700 ℃로 변화시키면서 박막을 성장하였다. 박막 증착시 처음 10분동안은 사전 ablation을 행하여 세라믹 표적의 표면에 존재하는 이물질을 제거하였다. 이 때 기판은 shutter로 가려서 plume에 노출되지 않도록 하였다. 사전 ablation이 끝난 다음 shutter를 열고 기판을 적당한 위치에 고정시키 레이저 에너지를 150 mJ로 고정하고, 레이저 주파수 1Hz로 10분동안 박막을 증착하고 나머지 시간은 5Hz로 증착하였다. 처음에 레이저 주파수를 1Hz로 하여 박막을 증착한 것은 기판 위에 증착된 입자들이 안정된 자리를 찾을 수 있는 시간을 주기 위함이다. 처음부터 레이저 주파수가 너무 빠르면 증착된 박막에 빈 공간이 많이 생기므로 좋지 않다. 증착이 끝난 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막은 습기에 약하므로 일정한 항온, 항습이 유지되는 시료 보관함(SANPLA, DRY KEEPER) 속에 보관하였다.

3.3 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 물성 측정

Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 구조와 결정성을 조사하기 위하여 X-선 회절(Philips, X'Pert) 실험을 하였다. X-선은 Cu-Kα 선으로 니켈 필터를 통과한 후 시료에 조사되었으며, 측정시 가속전압 40kV, 전류 30mA로 하여 2θ를 분당 2°의 스캔 속도로 측정하였고, 이 때 산란각(2θ)은 0° ~ 80°이었다. Li가 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 표면의 미세구조는 AFM (Digital Instrument, Mutimode^{TM} SPM)을 사용하여 1 ㎛ × 1 ㎛의 면적에 대하여 측정하였다. PLD 방법으로 제작되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 photoluminescence(PL) 스펙트럼은 Luminescence Spectrometer (Perkin-Elmer, LS-50B)을 사용하여 실온에서 측정하였다. Xenon 램프를 광원으로 주사하여 excitation 슬릿은 분해능 10 nm, emission 슬릿은 분해능 5 nm로 고정시켜 550 ~ 700 nm의 파장 영역에서 발광 거동을 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

박막 형광체의 형광 강도는 박막 물질과 기판 사이의 상호작용, 박막 물질의 조성, 그리고 박막의 증착 조건과 같은 여러 요인에 의해서 결정이 되어진다. 이러한 요인들 중에서 박막 물질과 기판 사이의 상호작용 효과를 조사하기 위하여 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막들을 증착하기 위한 기판으로 Si(100)과 Al_2O_3(0001) 단결정 기판을 사용하였다. Y_2O_3의 격자 상수는 a=10.60 Å이고 기판으로 사용되어진 Si(100)과 Al_2O_3(0001)의 격자 상수는 각각 a_{Si}=5.43 Å과 a_{Al2O3}=4.76 Å, c_{Al2O3}=12.9 Å이다. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 특성을 개선하기 위해 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막을 Si(100) 기판과 Al_2O_3(0001) 단결정 기판 위에 각각 기판 온도와 산소 분압을 변화시켜면서 성장하였고, 기판 종류에 따른 상호 작용, 성장 조건에 따른 특성을 조사하였다.

4.1 Si(100) 기판 위에 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 특성

4.1.1 기판 온도에 따른 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 특성

기판 온도가 박막의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해, PLD 방법으로 Si(100) 기판 위에 산소 분압을 200 mTorr로 유지하며 기판의 온도를 500 ℃, 600 ℃, 그리고 700 ℃로 변화시켜면서 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의을 제작하였다. 박막의 결정 구조 분석 및 표면 형상, 그리고 형광 특성을 조사하였으며 기판 온도가 박막의 증착 과정에 미치는 온도 의존성을 조사하여 결정성 및 형광 특성이 가장 좋은 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막을 성장 할 수 있는 기판 온도를 구하였다.

그림 4.1은 Si(100) 기판 위에 증착 온도를 500 ℃, 600 ℃, 700 ℃로 변화시켜면서 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 XRD 형태를 나타낸 것이다. 일정한 산소 분압 200 mTorr에 대해서 기판 온도가 500 ℃

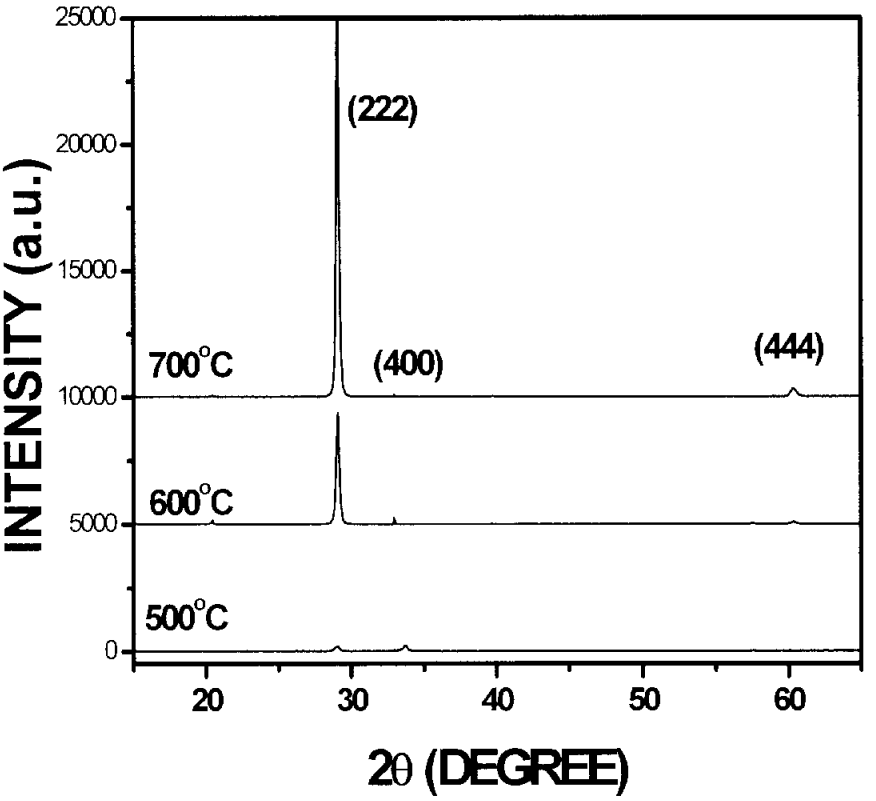


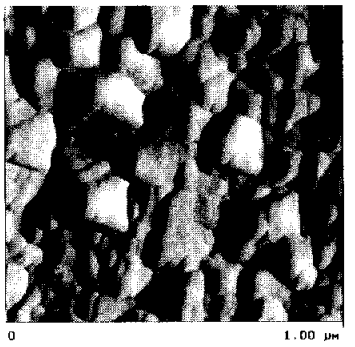
그림 4.1 Si(100) 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^3$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 XRD 형태

인 때 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막은 (222) 피크와 (444) 피크를 보이며, 600 ℃에서는 (222) 피크의 강도가 500 ℃에 비해 훨씬 강하게 나타나고 있고 상대적으로 아주 약한 (400) 피크가 함께 존재함을 확인하였다. 그리고 700 ℃에서는 박막은 아주 강한 (222) 방향의 결정성을 나타내었다. 그리고 증착 온도가 높아질수록 증착되어진 박막들은 (222) 방향으로 우선 배향성을 가지고 성장하였다. 기판으로 사용되어진 Si(100)과 Y_2O_3 (222)의 격자 부정합은 3.6 %였다. 온도가 500 ℃ 이상일 때 XRD 형태는 같은 증착 온도의 전자빔 증발 방법[23]과 rf sputtering 방법[24]과 같은 다른 증착 기술에 의해 준비된 박막보다 훨씬 결정성이 좋은 (222) 방향으로 배향된 아주 날카롭고 강한 피크를 보인다. 이러한 이유는 PLD 방법의 경우 레이저빔이 높은 에너지 강도로 target 위에 하나의 작은 점으로 집속 될 수 있고, 부분적으로만 레이저에 의해 증발된 Y_2O_3 종(species)을 지나게 되면서 운동에너지로 전환되기 때문인데 다른 기술들은 상대적으로 많은 영향을 주게 된다. 이와 같이 비교적 결정성이 좋은 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막이 Si 기판 위에서도 잘 자란다는 것은 흥미롭다. 이것은 (222) 방향으로 우선 배향을 이끄는 결정면에 평행하거나 결정의 대칭과도 관계가 있는 벽개(cleavage)들이 가장 낮은 표면 에너지를 갖도록 하는 질서 있는 산소 결합을 가지는 CaF₂와 유사한 bixbyte 구조를 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막이 갖는다는 것을 설명한다. 그리고 첨가물인 Li^+ 이온들은 회절 강도의 반사 정도에 의해 나타나는 박막의 결정성을 전혀 변화시키지 않는다. Li 이온들은 격자 속에서 Y^{3+} 이온의 자리에 치환되어지고 Li_2O의 어떠한 상도 XRD 형태 분석을 통해 존재하지 않았다.

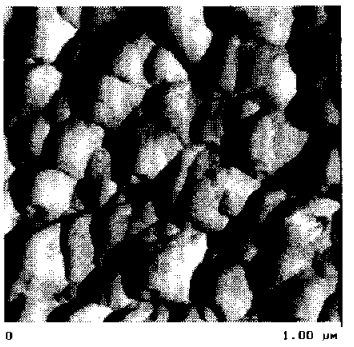
그림 4.2는 기판 온도 변화에 따른 Si(100) 기판 위에 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 표면 형상 분석을 위해 나타낸 AFM 사진이다. 그림 (a)와 (b) 그리고 (c)의 사진들은 각각 200 mTorr의 산소 분압으로 기판 온도가 500 ℃, 600 ℃ 그리고 700 ℃일 때의 표면 형상을 보여준다. 이러한 AFM 사진 분석을 통해 박막의 표면 형상은 다양한 성장 온도로 증착된 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막들은 다양한 표면 형상을 보이고 있다. 그림 (a)는 500 ℃에서 성장된 박막의 표면 형상을 나타낸 것인데 grain들이 비교적 크게 형성되었으며 육면체 모양이지만 균일하게 형성

되지는 못하였다. 그림 (b)는 600 ℃에서 성장된 박막의 표면 형상으로 500 ℃에서 성장된 박막보다 큰 grain들로 더욱 균일한 표면 형상을 나타내었다. 이에 비해 700 ℃에서 성장된 박막의 경우 grain의 크기는 작았지만 모양은 좀더 규칙적인 표면을 형성하였다. 이 박막에 대한 표면 거칠기는 증착 온도에 따라서 달랐고, 500 ℃의 경우 2.36 nm, 600 ℃는 7.3 nm, 그리고 700 ℃일 때는 5.8 nm이었다. 그러나 XRD 형태 분석의 결과는 700 ℃에서 결정성이 가장 우수하게 나타났지만, AFM 사진 분석의 결과가 보여주는 grain의 크기나 표면의 거칠기는 600 ℃의 경우에 더 크게 관찰되었다.

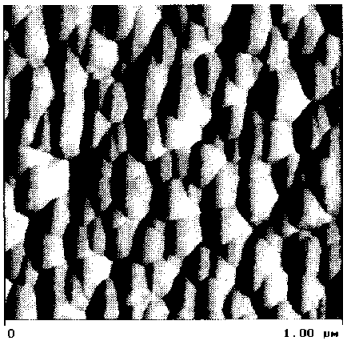
그림 4.3은 Si(100) 기판 위에 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 각각의 온도에 대해 형광 강도의 최대값은 612 nm의 파장 영역에서 관찰되었고 아주 좁은 형광 스펙트럼 반폭을 잘 보여주고 있다. 여기광의 파장은 λ = 232 nm인 광원을 사용하였으며, 그림 4.3의 형광 강도를 비교해보면 증착 온도가 500 ℃인 때 박막의 형광 강도는 가장 낮은 값을 나타내었고 700 ℃의 경우는 약간 높은 값을 나타내었으며, 기판 온도를 600 ℃인 경우 박막의 형광 강도가 가장 크게 나타났다. 이러한 분석을 통해 형광 강도에 크게 영향을 주는 인자는 형광체 박막의 grain 크기에 관계되는 박막의 표면 거칠기라는 것을 알 수 있고, 형광 강도의 분석 결과는 AFM 사진 분석의 결과와 일치하였다.



(a) 500 ℃



(b) 600 ℃



(c) 700 ℃

그림 4.2 Si(100) 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^3$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 AFM 사진

본 연구의 그림 4.1에서 4.3의 분석을 통해 박막을 성장하는 기판 온도가 증가함에 따라 grain 크기와 모양 변화를 알 수 있었고 이러한 요인들이 형광 강도에 미치는 영향을 나타낼 수 있었다. 그리고 600 ℃의 기판 온도를 전후로 하여 형광 강도는 감소된 결과를 볼 수 있었는데 박막의 형광 강도에 영향을 주는 중요한 인자의 하나가 박막을 증착하는 기판 온도임을 알 수 있었다. 이러한 기판 온도는 박막을 증착하는 과정에서 plume들이 기판 위에 증착될 때 기판과의 상호작용을 하기 때문이다.

그림 4.4는 기판 온도에 따른 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 형광 스펙트럼 강도와 이들 박막에 대응하는 표면 거칠기를 함께 나타낸 것이다. 형광 스펙트럼 강도와 표면 거칠기 값은 증착 온도에 따라서 비슷한 거동을 나타내었다. 500 ℃에서부터 600 ℃로 증착 온도가 증가할 때, 박막의 표면 거칠기가 증가하였으며 결국 이러한 박막의 표면 거칠기는 형광 스펙트럼의 강도를 증가시켰다. 형광 스펙트럼의 강도는 거친 표면에 의해 생성된 내부 반사가 감소됨으로써 증가하였다. 그러나 증착 온도가 700 ℃로 증가할 때 표면 거칠기와 형광 스펙트럼 강도는 함께 감소하였다. 이와 같이 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 성장 과정에 있어서 증착 온도의 변화는 박막의 배향성, 표면 형상 및 형광 강도를 변화시키는 중요한 인자라는 것을 알 수 있다.

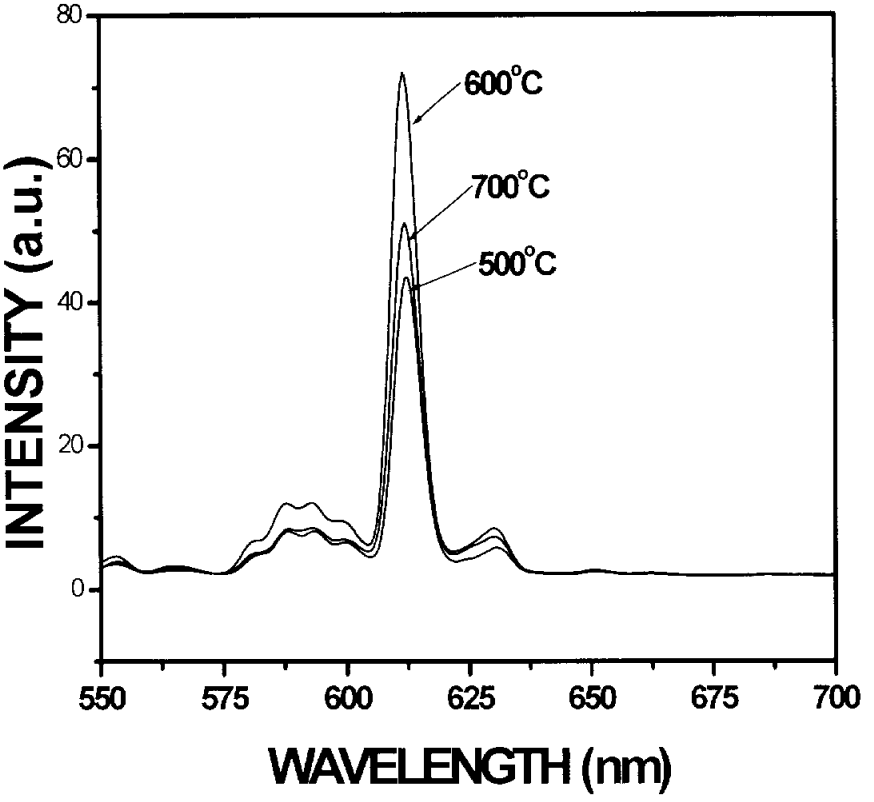


그림 4.3 Si(100) 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 형광 스펙트럼 강도

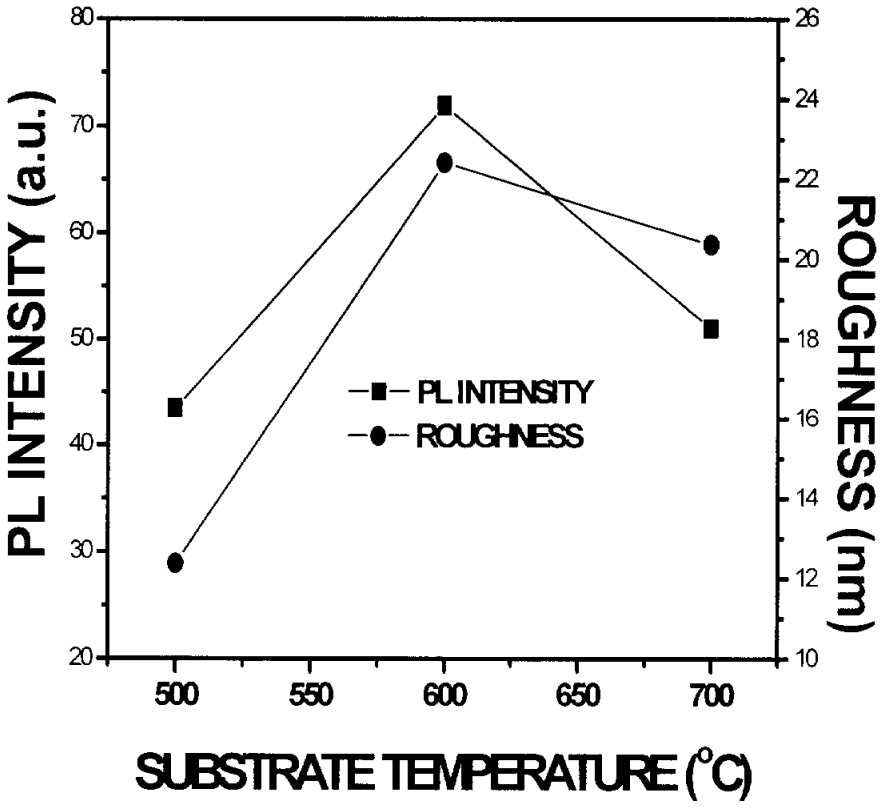


그림 4.4 Si(100) 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 형광 스펙트럼과 표면 거칠기

4.1.2 산소 분압에 따른 박막의 특성

Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막을 600 ℃의 일정한 기판 온도에서 산소 분압을 변화시키면서 성장된 박막은 다른 결정성을 보여주고 있다. 그림 4.5는 600 ℃의 기판 온도를 유지하여 산소 분압을 50 mTorr에서부터 50 mTorr 만큼씩 증가시키면서 증착한 박막의 XRD 형태를 나타낸 것이다. 박막을 증착하는 산소 분압을 증가시킬 때 박막의 결정성이 감소하는 것을 볼 수 있지만, 산소 분압이 증가함으로써 단순하게 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 grain 크기 또한 감소한다고 할 수 없다.(그림 4.6) 산소 분압에 따른 박막의 XRD 형태 분석의 결과로만 보면 결정성이 가장 좋은 박막은 50 mTorr의 산소 분압으로 성장된 박막이라는 것을 알 수 있었고 약한 (444) peak와 아주 강한 (222) peak이 나타남을 확인하였다. 그리고 200 mTorr 이상의 산소 분압으로 성장된 박막들은 (444) peak은 거의 사라지고 (222) peak도 상당히 약하게 나타남을 알 수 있었다.

그림 4.6은 600 ℃의 일정한 기판 온도를 유지하여 산소 분압을 (a) 50 mTorr, (b) 100 mTorr, (c) 150 mTorr, (d) 200 mTorr, (e) 250 mTorr, (f) 300 mTorr로 변화시키면서 성장한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 AFM 사진을 나타낸 것이다. 그림 (a)의 50 mTorr의 산소 분압의 경우 아주 작은 결정성 grain들이 형성되어 거의 평탄한 표면을 보여 주고 있다. 그러나 그림 (b)의 100 mTorr의 경우 쌀알무늬 모양의 작은 결정성 grain들이 형성되기 시작하여 그림 (c)의 150 mTorr의 산소 분압으로 성장된 박막의 경우 grain들은 모양은 불규칙하지만 크게 형성되었다. 또한, XRD 형태 분석에서 고찰하였듯이 산소 분압이 300 mTorr로 증가하였을 때 박막의 결정성은 현저하게 감소하였지만, 그림 (d)~(f)의 증가된 산소 분압에 대해서 grain들의 크기나 모양은 비슷하게 형성되었고 큰 변화는 나타나지 않았다. 반면에 300 mTorr의 산소 분압에 대해 크기가 작은 grain들이 조금 많이 관찰되었으며, 크기가 규칙적으로 변화였다. 결과적으로 산소 분압의 변화가 박막의 grain의 크기에 미치는 효과는 선형적으로 증가하거

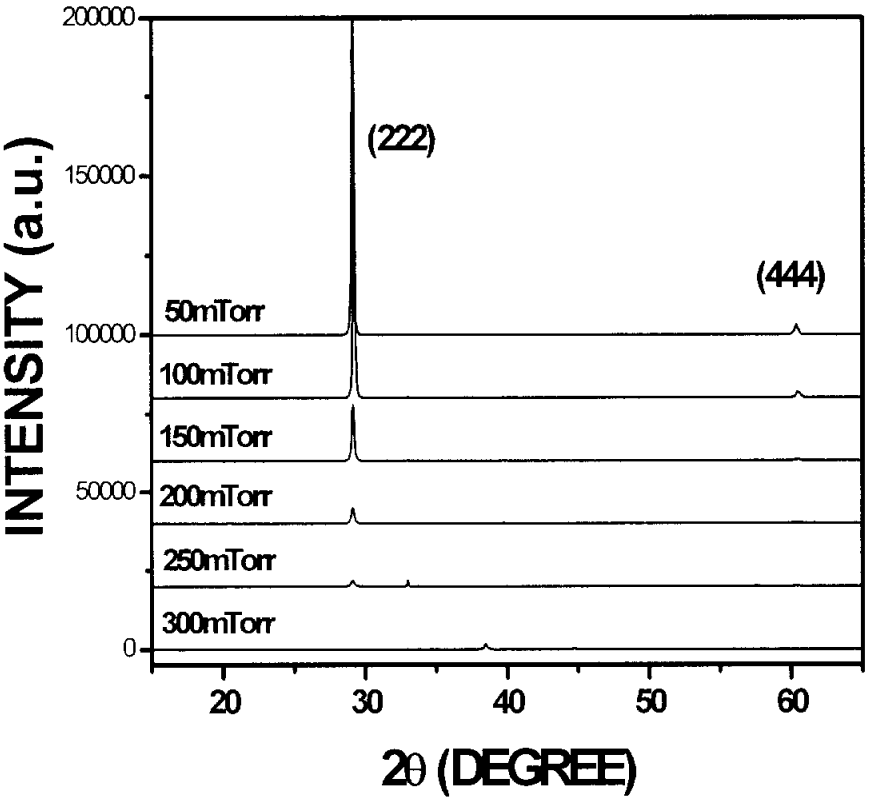
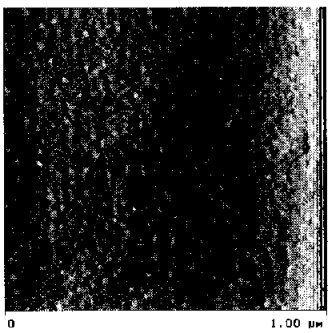
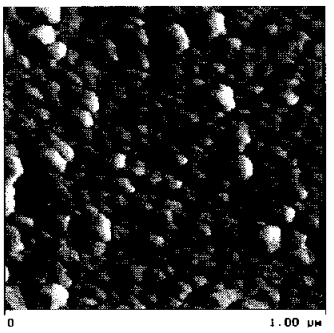


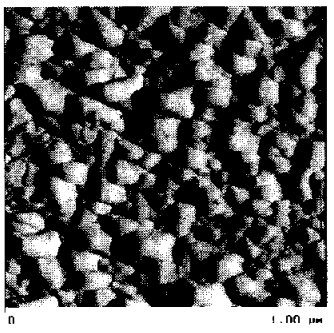
그림 4.5 Si(100) 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 XRD 형태



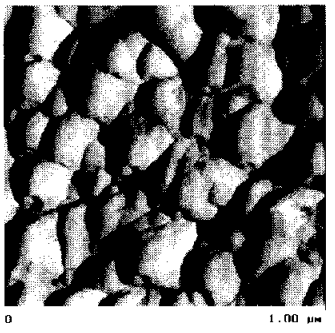
(a) 50 mTorr



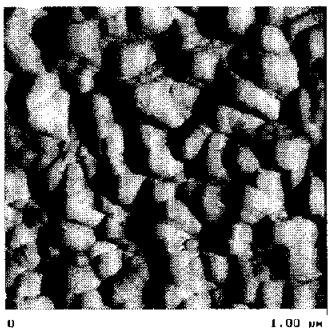
(b) 100 mTorr



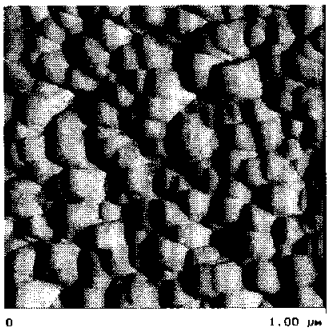
(c) 150 mTorr



(d) 200 mTorr



(e) 250 mTorr



(f) 300 mTorr

그림 4.6 Si(100) 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^3$ 형광체 박막의 AFM 사진

나 감소하는 단순한 함수가 아니라는 것을 주목할 필요가 있고, 가장 큰 grain 크기를 갖는 박막은 그림 4.6에서 200 mTorr와 250 mTorr의 산소 분압에서 성장된 박막이라는 것을 알 수 있었다. 이들 박막에 대한 표면 거칠기는 50, 100, 150, 200, 250, 300 mTorr에 대하여 각각 0.78, 2.45, 5.12, 7.34, 6.43, 6.02 nm이었고 산소 분압이 200 mTorr일 때가 가장 높은 값을 나타내었다.

그림 4.7은 600 ℃의 일정한 기판 온도를 유지하여 산소 분압을 변화시키면서 성장한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림을 통해서 알 수 있듯이 서로 다른 산소 분압하에서 성장된 여러 박막들의 형광 스펙트럼의 최대 강도는 모두 612 nm의 파장 영역에서 나타나는데, 이것은 그림 4.3의 기판 온도 변화에 대한 박막의 결과와 일치되며 역시 아주 좁은 형광 스펙트럼 밴드를 보여주고 있다. 또한, 박막들의 형광 스펙트럼 강도는 크게 두 그룹으로 나누어지는데 한 경우는 비교적 낮은 산소 분압의 경우로 50 mTorr에서 100 mTorr까지의 박막에 대해서는 스펙트럼 강도가 모두 낮은 값을 가지고, 다른 경우는 200 mTorr에서 300 mTorr의 높은 산소 분압으로 성장된 박막에 대한 것으로 전자에 비해 훨씬 높은 형광 스펙트럼 강도를 보여주고 있다. 이것은 그림 4.6의 AFM 사진 분석을 통해서 예상되었던 것과 같이 박막의 표면 형상 관찰 결과 grain들이 크게 형성된 높은 산소 분압의 경우 박막의 표면 거칠기 또한 큰 값을 가지게 되면서 이러한 박막의 표면 거칠기는 박막의 형광 강도에 아주 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 그리고 더욱 구체적인 점검을 통해서 일정한 기판 온도(600 ℃)하에서 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막을 증착할 때 산소 분압의 변화에 따라 가장 큰 형광 스펙트럼 강도를 보여주는 산소 분압은 200 mTorr이라는 것을 알 수 있었다.

그림 4.8은 기판 온도를 600 ℃에 고정시키고 산소 분압에 따른 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 형광 스펙트럼 강도와 이들 박막에 대응하는 표면 거칠기를 함께 나타낸 것이다. 형광 스펙트럼 강도와 표면 거칠기 값은 산소 분압에 따라서 비슷한 거동을 나타내었다. 50 mTorr에서부터 200 mTorr로 산소 분압이 증가할 때, 박막의 표면 거칠기가 증가함에 따라서 형광 스펙트럼의 강도 또한 증가하였다. 그러나 산소 분압이 250 mTorr

이상이 되어지면 표면 거칠기 감소와 함께 형광 스펙트럼 강도 또한 감소하였다. 이와 같이 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 성장 과정에 있어서 산소 분압은 박막의 배향성, 표면 형상 및 형광 강도를 변화시키는 중요한 인자라는 것을 역시 알 수 있다.

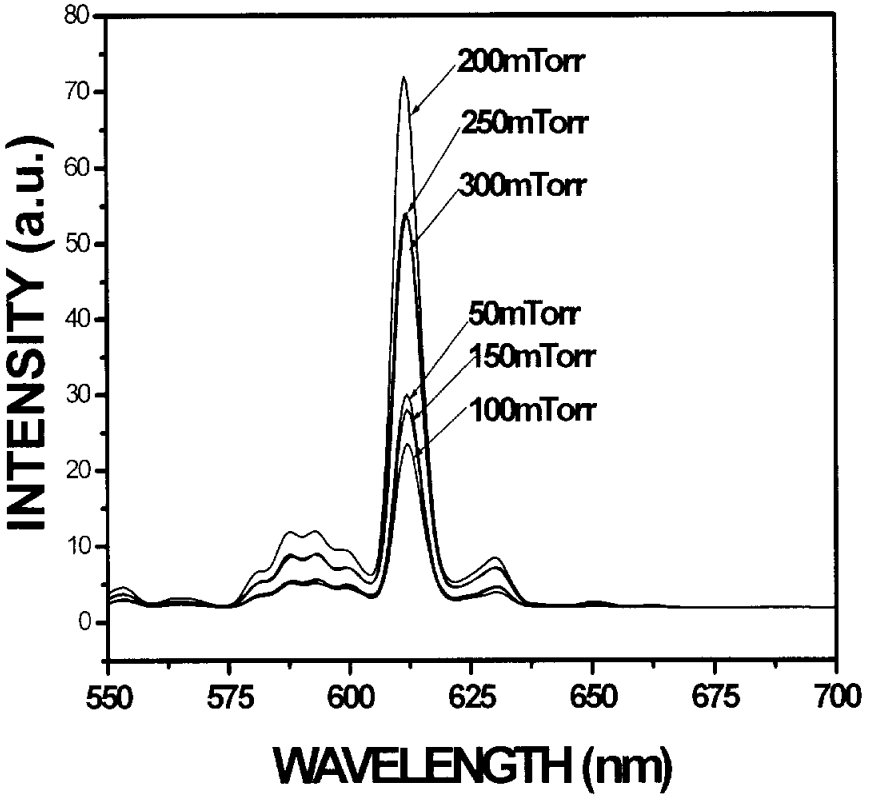


그림 4.7 Si(100) 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 스펙트럼 강도

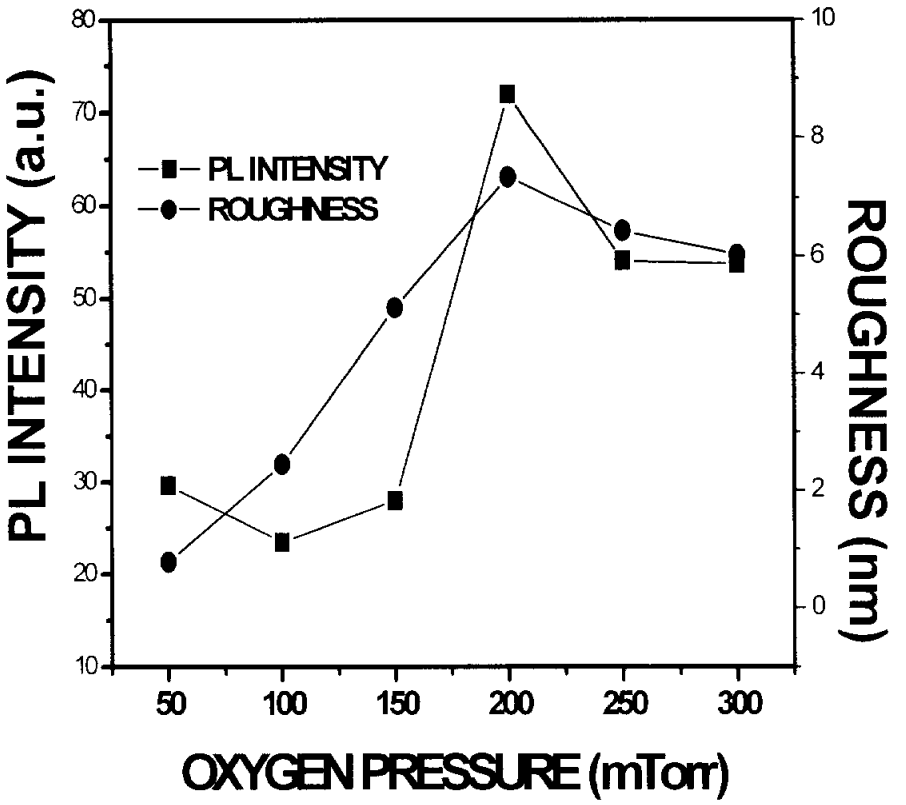


그림 4.8 Si(100) 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 스펙트럼과 표면 거칠기

4.2 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 형광체 박막의 특성

4.2.1 기판 온도에 따른 박막의 특성

Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$의 박막 물질과 기판과의 상호작용 효과 및 형광 특성을 조사하기 위해 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착한 형광체 박막의 기판 온도에 따른 XRD 형태 분석, AFM 사진 분석, 그리고 형광 스펙트럼 분석을 수행하였다. 그림 4.9는 200 mTorr의 일정한 산소 분압을 유지하여 500 ℃, 600 ℃ 그리고 700 ℃에서 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 성장된 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 XRD 형태를 나타낸 것이다. 기판 온도를 변화시키며 박막을 증착하는 동안 모든 다른 성장 변수들은 일정하게 유지하며 측정한 결과들이다. 500 ℃에서 성장된 박막은 완전하게 결정화되지 못하였고, 600 ℃에서 성장된 박막은 아주 약한 (400), (440) peak과 강한 intensity의 (222) peak가 존재하는데 비해 700 ℃에서 성장된 박막은 약한 (440) peak와 아주 강한 (222) peak을 보여주고 있다. 따라서 Si(100) 기판 위에 증착한 그림 4.1의 경우와 마찬가지로 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 경우 (222) 피크가 $Al_2O_3(0001)$ 위에 성장된 박막에 대해 우선 배향임을 알 수 있다. 기판으로 사용되어진 $Al_2O_3(0001)$ 단결정과 $Y_2O_3(222)$ 방향에 격자 부정합은 2.8 %이고 Si(100) 기판에 대한 값보다도 낮다. 그리고 600 ℃의 낮은 온도에서 성장된 박막보다 700 ℃의 높은 온도에서 성장된 형광체 박막의 경우에 (222) peak의 FWHM(full width at half maximum)이 15 % 정도 더 좁게 나타났는데 peak의 FWHM(full width at half maximum)은 일반적으로 낮은 값을 가질수록 결정성이 더 좋다는 것을 의미한다. 이와 같은 결과들은 분명히 결정성이 좋은 박막을 만드는데 증착 온도가 긍정적인 효과를 갖는다는 것을 입증한다.

그림 4.10은 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착한 기판 온도 변화에 따른 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 표면 형상을 조사하기 위한 AFM 사진이다. 박막의 표면 형상과 거칠기는 박막의 형광 스펙트럼 강도에 크게 영향을 준다

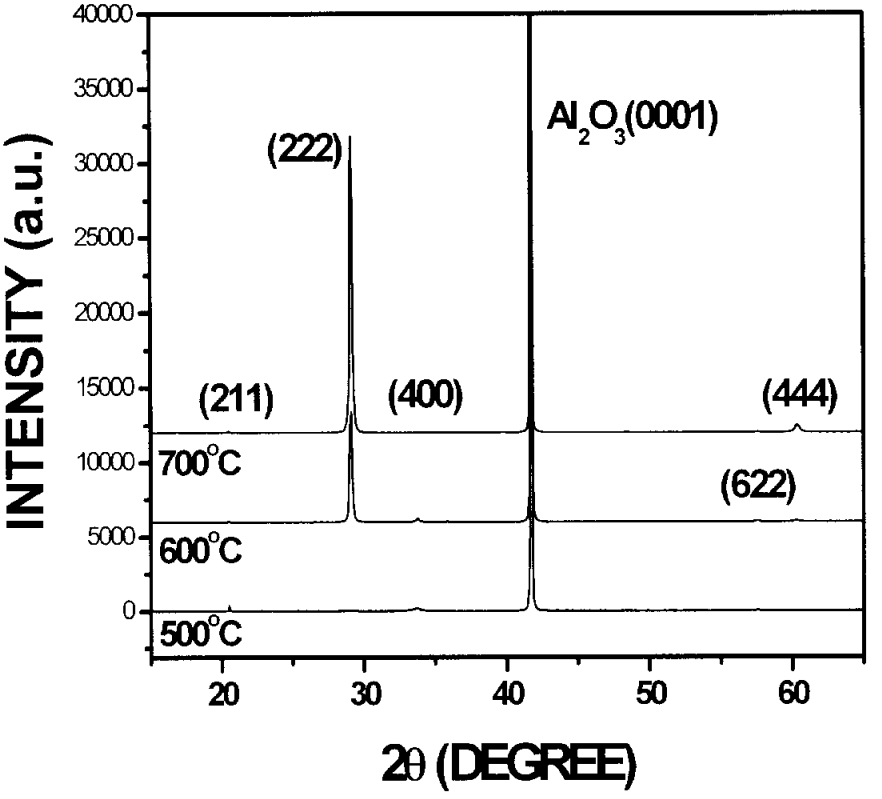
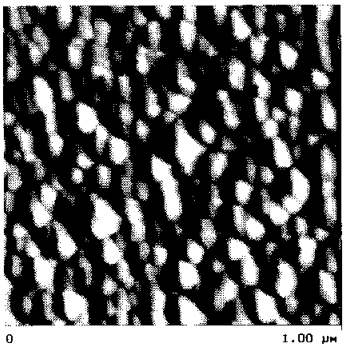


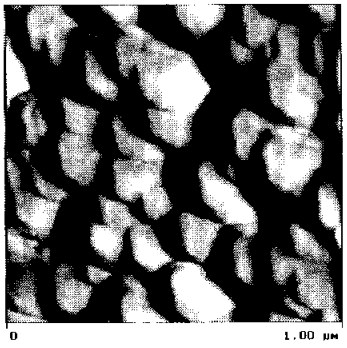
그림 4.9 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 XRD 형태

는 것을 확인했다. 그림의 (a)에서 기판 온도가 500 ℃인 경우 불규칙한 모양의 grain들이 크기가 작고 서로 엉켜 있는 모습을 보여주는 데 비해 기판 온도가 600 ℃로 높아지면서 grain들의 크기가 크고 사면체 모양의 비교적 균일한 형상을 하고 있었다. 그림의 (c)는 700 ℃에서 성장된 박막의 표면 형상인데 600 ℃와 비교해 grain들의 크기는 증가하였지만 균일하게 형성되지 못하였다. 200 mTorr의 산소 분압으로 기판 온도가 600 ℃일 때 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 grain 크기는 약 150 nm이었고 AFM 측정에 의해 박막의 표면 거칠기는 12.8 nm의 가장 높은 값을 나타내었다. 또한 500 ℃와 700 ℃의 경우에 있어서의 표면 거칠기는 각각 4.2와 10.3 nm이었다. $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 박막에 있어서도 Si(100) 기판 위에 증착되어진 박막과 마찬가지로 표면 거칠기는 증착 온도에 의존하는 경향을 보였다. 600 ℃와 700 ℃에서 성장된 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 grain 크기가 500 ℃에서 성장된 박막보다 크다는 것은, 기판의 성장 온도가 높아지면서 grain의 크기가 증가하게 되어 grain사이의 경계 밀도는 오히려 감소한다는 것이다. 게다가 grain 경계는 전자를 포획하고 형광 스펙트럼의 밝기를 감소시키는 박막 내에서 생성된 빛의 소실(dissipation)의 원인이 될 수 있기 때문에 낮은 grain 경계 밀도를 갖는 박막은 우수한 형광 특성을 나타낸다.[25]

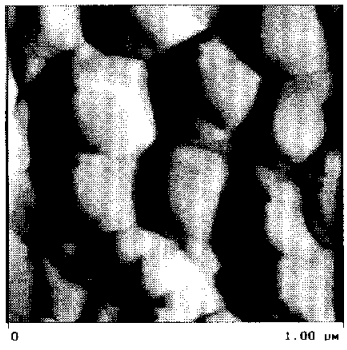
그림 4.11은 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 산소 분압을 200 mTorr로 유지하며 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 기판 온도 변화에 따른 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다. Eu^{3+} 이온의 에너지 준위의 특성은 광학적으로 활동적인 4f 전자들은 5s와 5p 껍질에 있는 외부 전자들에 의해 차폐되는 효과 때문에 좁은 방출 피크가 기대된다.[26] 여기광으로 254 nm의 자외선을 사용하였는데 증착하는 온도가 높아질 때 발광 범위는 기대한 것과 같이 좁게 나타나지만 612 nm에서 적색 방출의 최대 피크 값이 변하는 것을 볼 수 있었다. 박막을 증착하는 기판의 온도가 500 ℃에서 600 ℃로 증가할 때 형광 스펙트럼의 peak 값은 증가하지만 700 ℃로 다시 높아질 때, 그림 4.9와 4.10의 결과가 보여 주었던 것과 같이 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 결정성과 grain 크기가 증가한 지라도 형광 스펙트럼의 강도는 오히려 감소하고 있다는 것을 알 수 있었다. 이것은 기판온도가 700 ℃로 증가할 때



(a) 500 ℃



(b) 600 ℃



(c) 700 ℃

그림 4.10 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 AFM 사진

600 ℃로 박막을 성장시킬 때 보다 모체 내에 Li 이온의 높은 휘발성으로 인하여 형광 강도는 감소하게 된다. 600 ℃의 기판 온도에서는 Li^{+} 이온이 모체 속으로 강하게 혼합되어 형광을 일으키는 메카니즘인 charge transfer 상태의 효과적인 에너지 전환을 유도하는 하나의 증감제로서 역할을 하여 형광 효율을 증가시킨다. 그러나 700 ℃의 경우는 챔버 내부의 가열도 동시에 일어나 가벼운 Li^{+} 이온들이 결합되지 못하고 증발되어 산소 결핍을 야기하는 것으로 제안할 수 있다.

그림 4.12는 산소 분압을 100 mTorr에 고정시키고 Al_2O_3(0001) 기판 위에 증착한 기판 온도에 따른 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 강도와 표면 거칠기에 대한 상호 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 증착 온도에 따라서 형광 강도와 표면 거칠기 둘 다 같은 형태의 변화를 나타내었다. 증착 온도가 500 ℃에서 600 ℃로 증가함에 따라서 형광 강도와 표면 거칠기는 같이 증가하는 형태를 보였고 700 ℃가 되어지면 다시 감소하는 형태를 나타내었다. 또한 증착 온도가 600 ℃일 때가 형광 강도와 표면 거칠기 모두가 가장 큰 값을 가짐을 확인하였다. 이와 같은 결과는 형성되어진 박막의 표면상태가 거칠수록 거친 표면에 의해 내부 반사가 감소되어지고 그 결과 형광 강도가 증가하는 것이다.

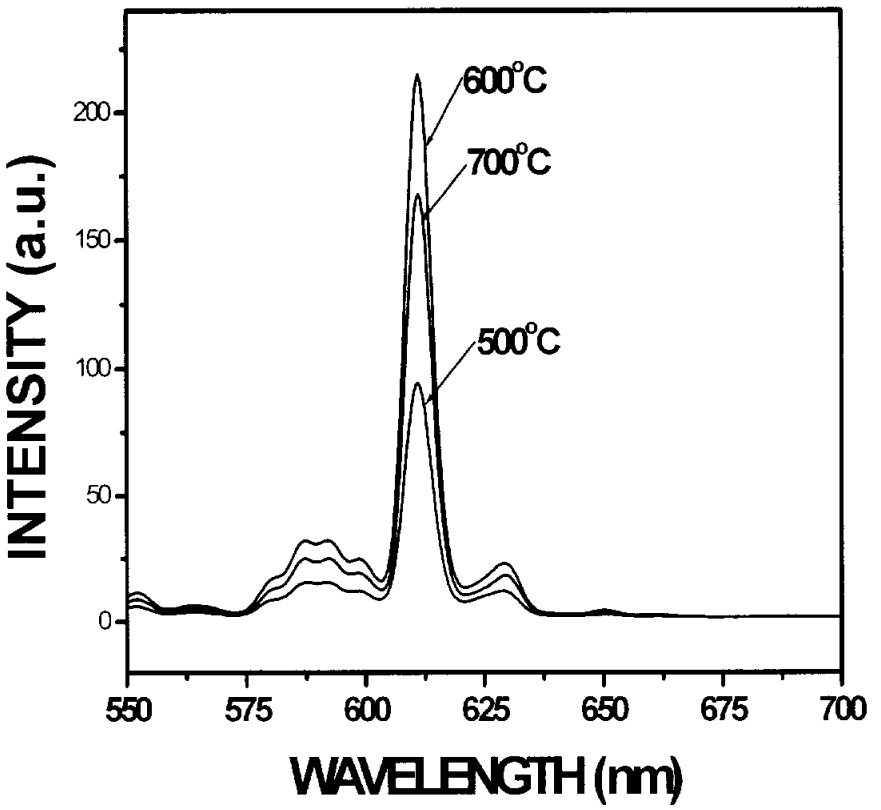


그림 4.11 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 형광 스펙트럼 강도

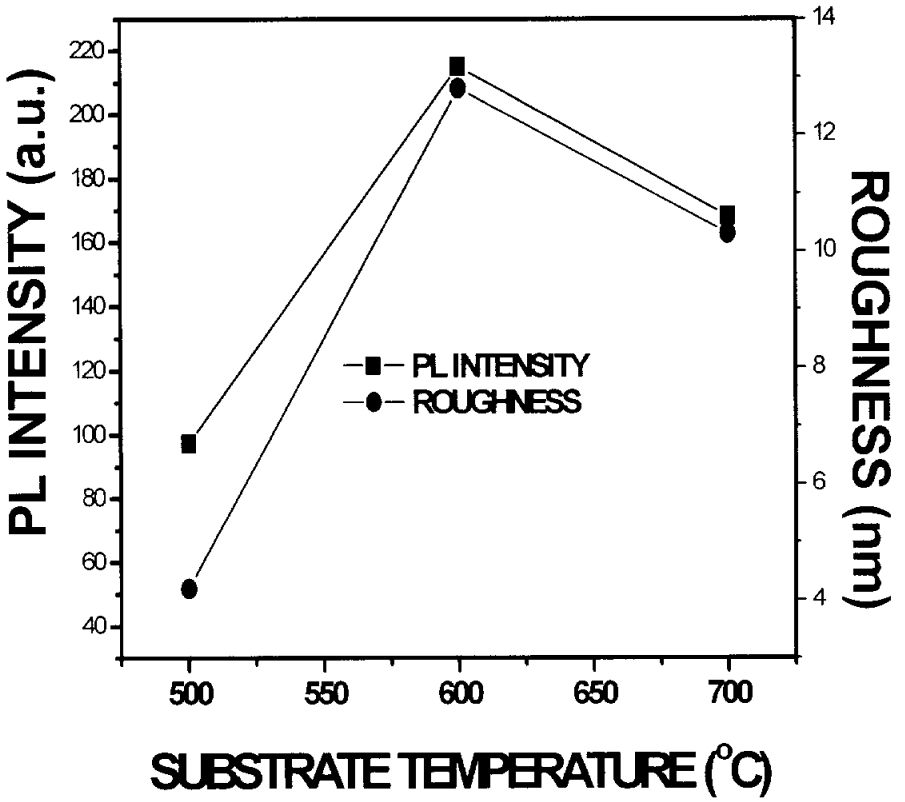


그림 4.12 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 기판 온도에 따른 형광 스펙트럼과 표면 거칠기

4.2.2 산소 분압에 따른 박막의 특성

박막의 성장 조건 중의 하나인 챔버 내의 산소 분압이 결정성과 형광 특성에 미치는 효과를 알아보기 위해 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 XRD 형태, AFM 사진, 형광 스펙트럼을 분석하였다. 그림 4.13은 기판 온도를 600 ℃로 고정하고 산소 분압을 100, 200 그리고 300 mTorr로 변화시켜 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 XRD 형태를 나타낸 것이다. 그림에서 (222) peak가 박막의 우선 배향이라는 것을 볼 수 있고 산소 분압이 100 mTorr 이상으로 증가할 때 (222) peak값이 감소하면서 (400) peak가 함께 존재하는 상으로 변함을 확인하였다. 이러한 결정 방향의 변화는 산소 분압이 증가할 때 박막 표면에 생긴 부산물(outhgrowth)의 밀도가 증가하는 것과 관계가 있다. (222) peak의 FWHM 값이 300 mTorr에서 성장된 박막보다 100 mTorr에서 성장된 박막이 약 40 % 좁게 나타났는데 산소 분압이 증가할 때 박막의 결정성은 감소하였고 이 결과는 Si(100) 기판을 이용할 때 얻은 결과와 일치하였다.

그림 4.14는 600 ℃로 기판 온도를 일정하게 유지하며 산소 분압에 따른 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 AFM 사진을 나타낸 것이다. 산소 분압이 100 mTorr일 때보다 200 mTorr로 높아지면서 박막의 표면 형상은 규칙적인 모양을 한 grain들이 선명하고 크기도 크게 나타남을 알 수 있다. 그러나 산소 분압이 300 mTorr로 높아질 때 박막의 표면 형상은 오히려 200 mTorr일 때 보다 grain의 크기도 작을 뿐만 아니라 불규칙한 모양을 하고 있다. 200 mTorr에서 성장된 박막의 grain 크기는 약 170 nm인데 100 mTorr와 300 mTorr에 대해서는 각각 140 nm와 110nm이었다. AFM 사진으로부터 계산되어진 이들 박막에 대한 표면 거칠기는 각각 100 mTorr의 산소 분압에서 7.5 nm, 200 mTorr일 때는 12.8 nm, 그리고 300 mTorr일 경우에는 7.7 nm이었다. 이 표면 거칠기 값들은 Si(100) 기판 위에 증착되어진 박막보다도 큰 값들을 나타내었다. 이러한 박막의 표면 형상은 이미 그림 4.10의 설명에서 형광 스펙트럼 강도에 크게 영향을 준다는 것을 제시하였다.

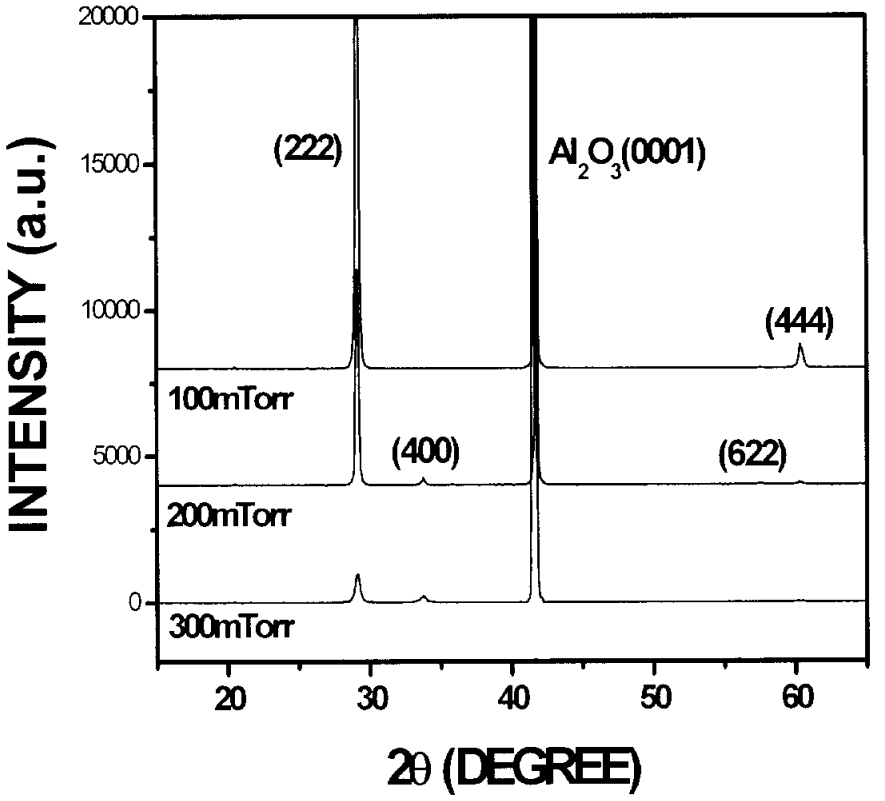
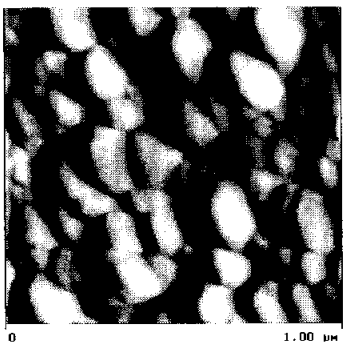
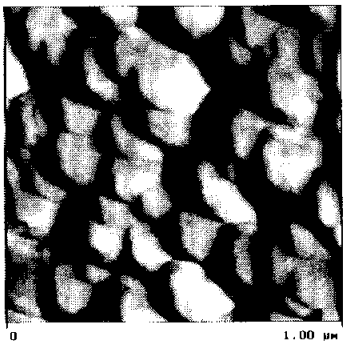


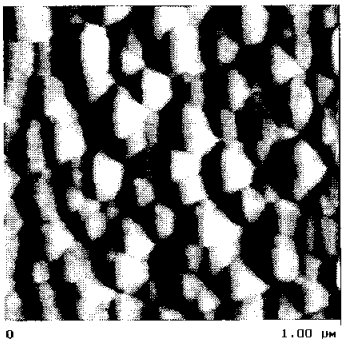
그림 4.13 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 XRD 형태



(a) 100mTorr



(b) 200mTorr



(c) 300mTorr

그림 4.14 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 AFM 사진

그림 4.15는 박막을 증착하는 과정에서 기판 온도를 600 ℃ 일정하게 유지하고 산소 분압을 변화시키면서 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4.11에서 형광 스펙트럼에 대한 자세한 해석을 통해서 알 수 있었던 것과 같이 612 nm에서 적색 방출의 최대 peak 값이 산소 분압의 변화에 대해서 변하는 것을 볼 수 있었다. 그림 4.13의 결과에 따라 산소 분압이 낮을 때 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 결정성은 좋아질지라도 형광 강도는 Li 성분의 결핍 때문에 감소하였다. 박막을 증착하는 과정에서 산소 분압을 100 mTorr로 성장하였을 때와 비교해 200 mTorr로 성장한 경우는 형광 스펙트럼의 최대 peak 값은 약 3배 증가하였다. 그러나 산소 분압을 300 mTorr로 증가하였을 때 형광 스펙트럼의 강도는 200 mTorr의 값에 비해 훨씬 감소하였다. 이와 같은 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 성장 과정에 있어서 산소 분압의 변화는 박막의 결정성과 형광 강도를 변화시키는 중요한 인자라는 것을 알 수 있었다.

그림 4.16은 기판 온도를 600 ℃로 고정시키고 산소 분압에 따라서 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 강도와 표면 거칠기를 비교한 것이다. 그림에서 보면 산소 분압에 따라서 형광 강도와 표면 거칠기가 다른 형태를 나타내었고 또한 변화하는 형태가 비슷한 거동을 나타내었다. 산소 분압이 100 mTorr에서 200 mTorr까지는 형광 강도와 표면 거칠기 모두가 선형적으로 증가하지만 300 mTorr이 되어지면 다시 감소하는 형태를 나타내었다. 산소 분압이 200 mTorr일 때가 형광 강도와 표면 거칠기 모두가 가장 큰 값을 나타내고 있다. 이와 같이 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 성장 과정에 있어서 산소 분압의 변화는 박막의 배향성과 형광 강도를 변화시키는 중요한 인자라는 것을 역시 알 수 있다.

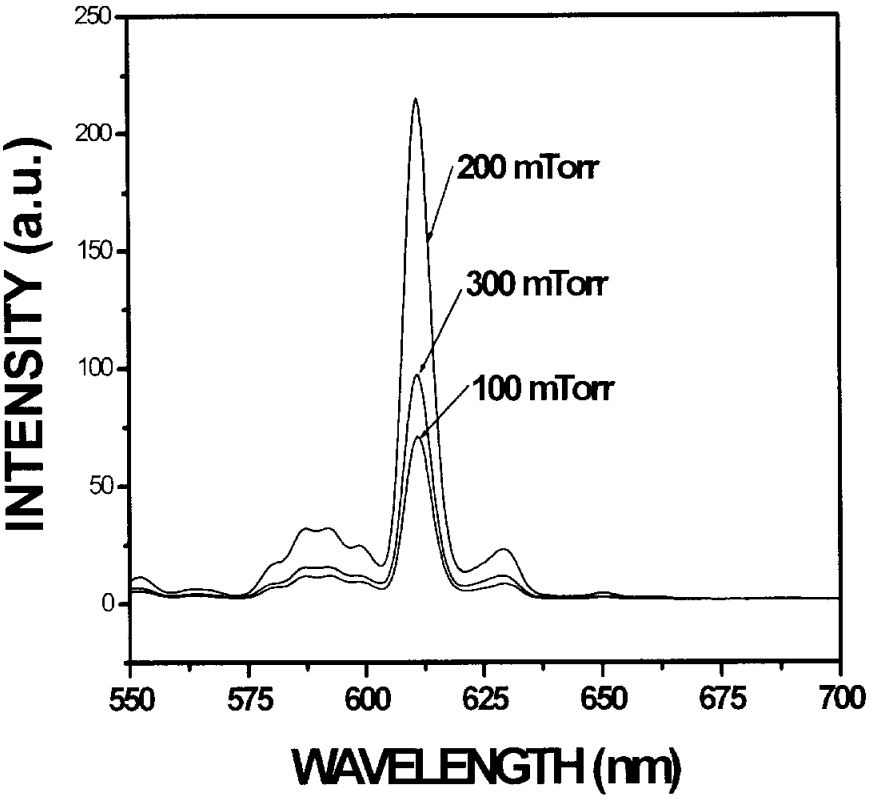


그림 4.15 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 스펙트럼 강도

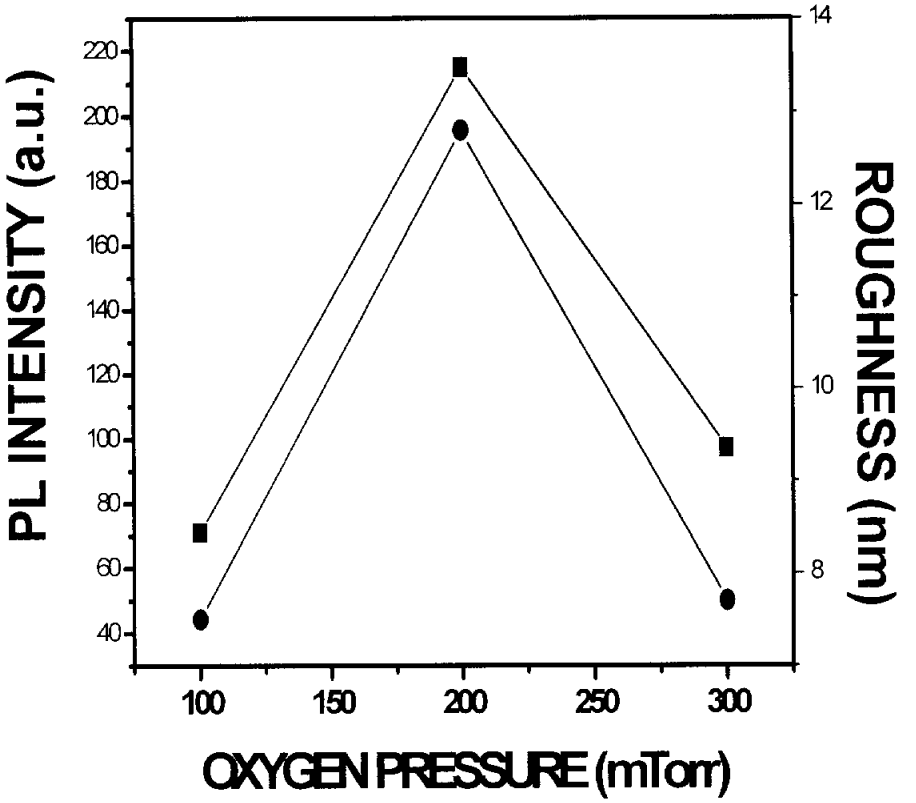


그림 4.16 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 산소 분압에 따라서 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 강도와 표면 거칠기 변화

4.3 Si(100) 기판과 Al_2O_3(0001) 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 특성 비교

그림 4.17은 Si(100) 기판과 Al_2O_3(0001) 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광 박막의 XRD 형태를 비교한 것이다. 증착시 산소 분압은 200 mTorr, 증착 온도는 600 ℃였다. 그림에서 보면 Si(100) 기판과 Al_2O_3(0001) 기판에서 증착 되어진 박막은 기판에 관계없이 (222), (400), 그리고 (444) 면 방향으로 성장하였고 (222) 면 방향으로 우선 배향성을 가지고 성장하였다. 그리고 이러한 회절 형태는 (222) 면 방향의 FWHM은 Si(100) 기판 위에 성장한 박막의 경우보다 Al_2O_3(0001) 기판 위에 성장된 박막이 약 30 % 정도 더 좁게 나타나는 것을 볼 수 있었다. 즉, FWHM의 값이 작게 나타나는 Al_2O_3(0001) 기판 위에 증착된 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막이 Si(100) 기판 위에 증착된 박막보다 더 결정성이 좋다는 것을 알 수 있었다.

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 표면 형상과 거칠기는 박막의 형광 스펙트럼 세기에 큰 영향을 주었다. 그림 4.18은 Si(100) 기판 위에 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막과 Al_2O_3(0001) 기판 위에 증착한 박막의 표면 형상을 AFM 사진으로 나타낸 것이다. 그리고 AFM 사진을 통해서 보면 Si(100) 기판 위에 증착되어진 형광체 박막의 경우 평균 grain 크기가 110 nm 이었고 Al_2O_3(0001) 기판 위에 증착되어진 형광체 박막의 평균 grain 크기는 150 nm으로 Si(100) 기판 위에 증착되어진 박막보다 40 nm 정도 더 크게 형성되었다. AFM 사진에 의해 측정된 박막의 표면 거칠기는 Si(100) 기판 위에 증착되어진 박막의 경우 7.3 nm이었고 Al_2O_3(0001) 기판 위에 증착되어진 형광체 박막은 12.8 nm이었다. Si(100) 기판보다 Al_2O_3(0001) 기판 위에서 증착되어진 박막에서 표면 거칠기 값이 증가하는 것은 역시 grain 크기를 크게 하는데 기여하였다.

그림 4.19는 산소 분압 100 mTorr, 기판 온도 600 ℃에서 Si(100) 기판과 Al_2O_3(0001) 기판 위에서 각각 증착된 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 실온에서 형광 스펙트럼의 밝기 비교를 나타낸 것이다. 증착되어진 박막에 대한 복사선의 파장은 612 nm에서 적색을 방출하는 peak가 지배적으로

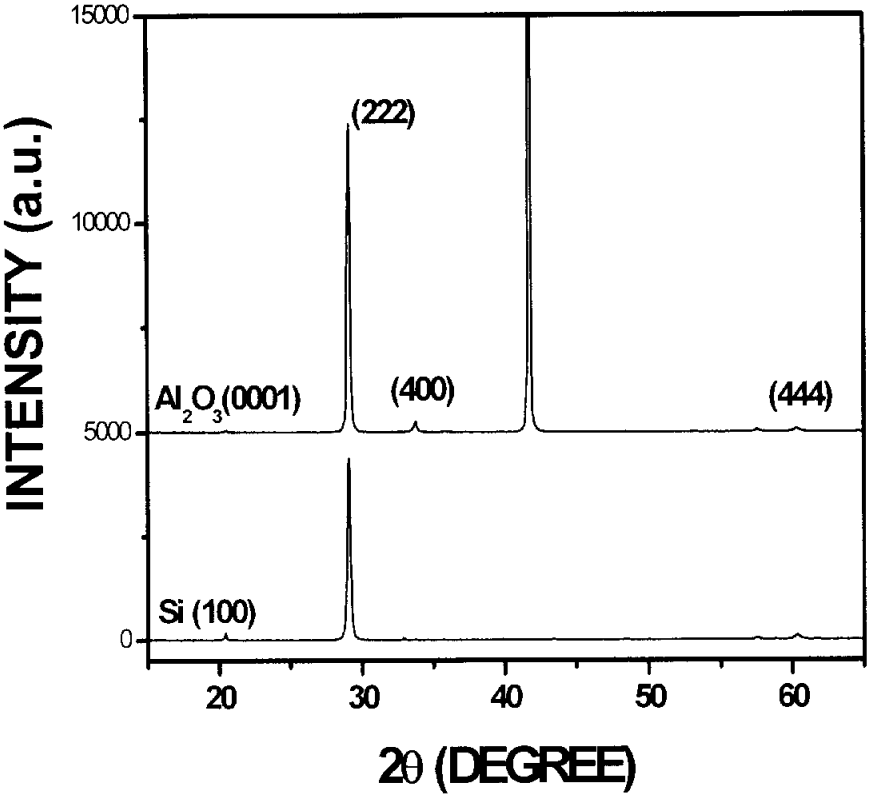
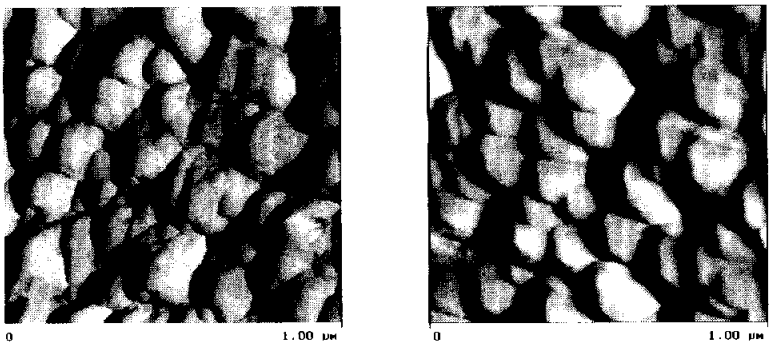


그림 4.17 Si(100) 기판과 Al_2O_3(0001) 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 XRD 형태 비교



(a) Si(100)　　(b) Al_2O_3(0001)

그림 4.18 Si(100) 기판과 Al_2O_3(0001) 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 AFM 사진 비교

나타났다. 그림에서 보인 것과 같이 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 Li 성분이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 박막의 밝기는 Si(100) 기판 위에 증착되어진 박막의 밝기와 비교해 2.9배정도 증가되었다. 이와 같이 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 강도가 증가하는 것은 거칠어진 표면이 박막의 내부 반사를 줄여줄 뿐만 아니라, 결정성이 좋아지면서 광학적 전이가 잘 일어나도록 하는 높은 진동 강도로 이끌어주기 때문이다. 따라서 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막을 증착하기 위한 기판으로 $Al_2O_3(0001)$ 기판이 좋은 후보 물질이다.

그림 4.20은 산소 분압 200 mTorr로 고정시키고 기판 온도에 따라서 증착한 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 스펙트럼 강도와 표면 거칠기 사이의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 형광 스펙트럼 강도와 표면 거칠기 모두 $Al_2O_3(0001)$ 단결정 기판 위에서 증착한 박막에 대하여 높은 값을 나타내었다. 이 이유는 $Y_2O_3(222)$ 면 방향과 $Al_2O_3(0001)$ 기판과의 격자 부정합은 2.8 %인데 비하여 Si(100) 기판과의 격자 부정합은 3.6 %이기 때문에 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막은 $Al_2O_3(0001)$ 기판 위에서 잘 성장되기 때문이다. 그리고 온도 변화에 대하여서는 600 ℃에서 형광 스펙트럼 강도 및 표면 거칠기가 가장 큰 값을 나타냈고, 600 ℃를 정점으로 하여 산형식으로 증가하고 감소하는 형태를 나타내었다. 또한 표면 거칠기와 형광 스펙트럼 강도는 서로 비례적인 관계를 나타내었다.

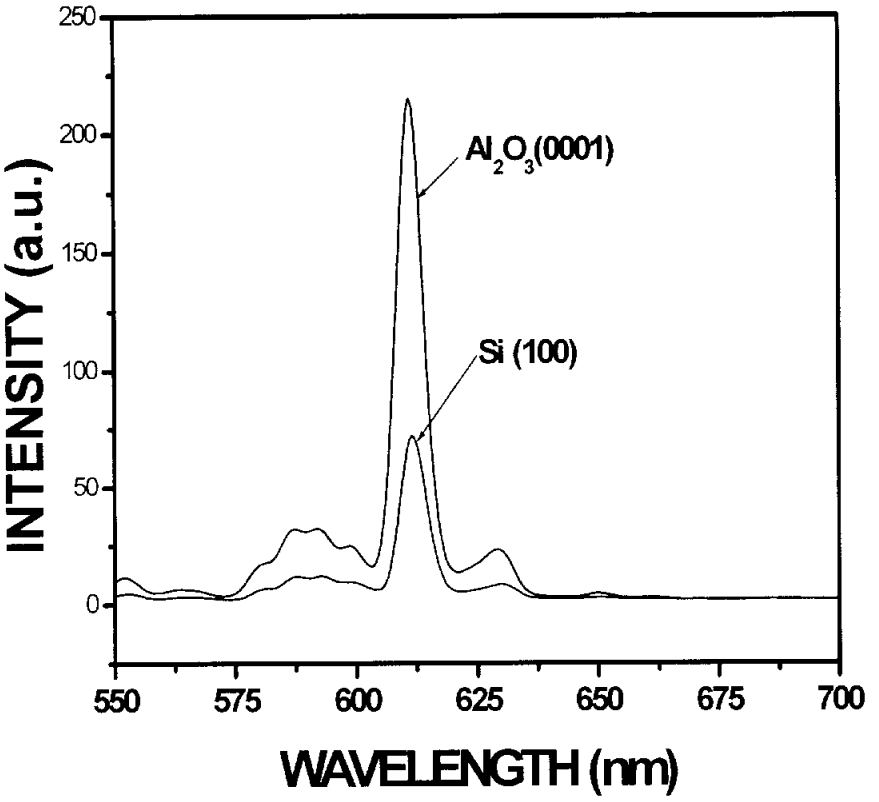


그림 4.19 Si(100) 기판과 Al_2O_3(0001) 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 스펙트럼 강도 비교

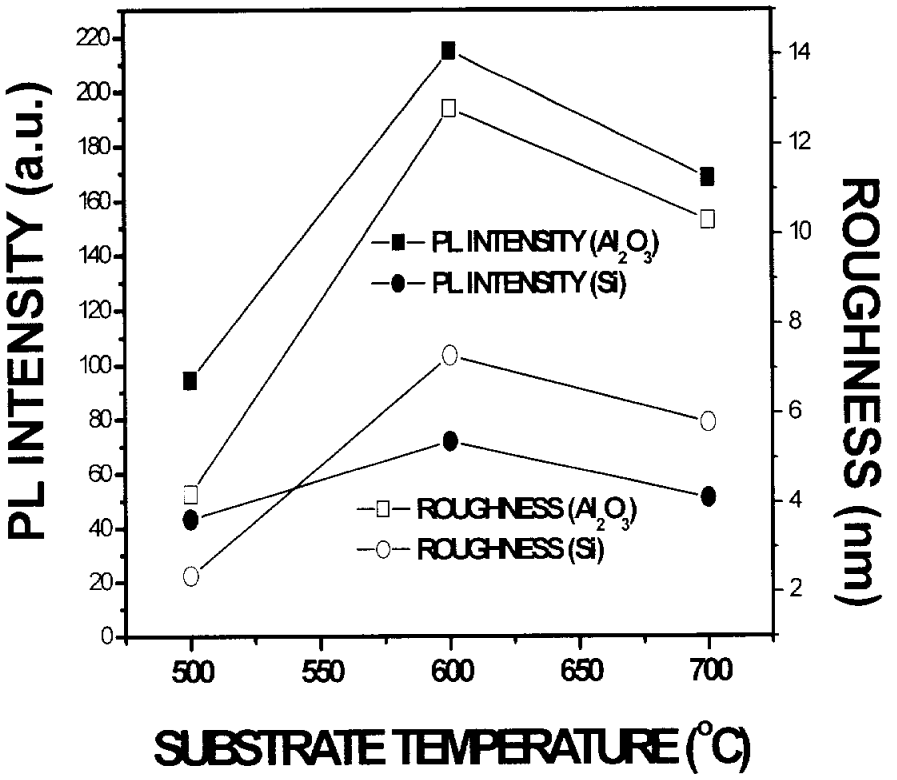


그림 4.20 Si(100) 기판과 Al_2O_3(0001) 기판 위에 증착되어진 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 형광 스펙트럼 강도와 표면 거칠기 비교

5. 결 론

Solid state reaction법으로 제작한 세라믹 target을 이용하여 PLD 방법으로 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막을 성장할 수 있었다. 박막의 결정성과 형광 특성은 박막 물질과 기판과의 상호작용 및 박막의 증착 조건에 상당히 의존하였다. 박막들의 XRD 형태 분석, AFM 사진 분석, 형광 스펙트럼 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 경우, 200 mTorr의 산소 분압으로 증착 온도가 500 ℃에서 700 ℃로 높아질 때 Si(100) 기판과 Al_2O_3(0001) 기판에 대해서는 박막의 결정성이 증가함을 알 수 있었다. 또한 기판에 관계없이 Li이 첨가된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막은 (222) 방향의 우선 배향성을 나타내었다.

Si(100) 기판과 Al_2O_3(0001) 기판 모두 600 ℃의 기판 온도에서 grain들의 모양이 규칙적이고 크기 및 표면 거칠기가 가장 크게 나타났으며 형광 스펙트럼의 강도 또한 두 기판 모두 600 ℃의 기판 온도에서 612 nm의 최대 peak 값을 나타내었다. 한편, 600 ℃의 기판 온도로 산소 분압을 50 mTorr에서 300 mTorr로 증가시킬 때 박막의 결정성은 두 기판에 대해서 모두 감소하였지만 grain 들의 크기는 200 mTorr에서 가장 크게 형성되었고, 형광 스펙트럼의 강도 역시 200 mTorr의 산소 분압에 대해서 최대 peak 값을 나타냄을 확인하였다. 형광 스펙트럼의 강도를 기판에 따라서 비교했을 때, Al_2O_3(0001) 기판에 증착되어진 형광체 박막의 경우가 Si(100) 기판위에 증착되어진 경우보다 약 2.9 배 정도의 형광 강도가 개선되었다.

참고 문헌

[1] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer-Verlag, New York, 1994).

[2] C. A. Spindt, J. Appl. Phys. **39**, 3504 (1968).

[3] A. O. Dmitrienko, B. I. Gorfinkel, V. V. Mihailova, I. V. Burmatova and J. H. Kim, Proceedings of the 10th international vacuum microelectronics conference, Kyongju, Korea, p. 281 (1997).

[4] S. M. Hacobsen, J. Soc. Inf. Display **4**, 331 (1996).

[5] J. Park, H. Moon, D. Kim, S. Byeon, B. Kim and K. Suh, Appl. Phys. Lett. **77**, 2162(2000).

[6] Lingdong Sun, Chen Qian, Chunsheng Liao, Xiaoli Wang, Chunhua Yan, Solid State Communications **119**, 393 (2001).

[7] Micahal D. Lumb, *Luminescence Spectroscopy* Academic Press p39 (1978).

[8] J. Heber, K. H. Hellwege, Kobler, and H. Murmann, Z. Physik, **237**, 189 (1970).

[9] Shaoquang Zhang and Rongfu Xiao, J. Appl. Phys. **83**, 3842 (1998).

[10] A. van Die, A. C. H. I. Leenaers, W. F. van der Weg and G. Blasse, Mater. Res. Bull. **22**, 781 (1987).

[11] D. L. Wood, G. F. Imbusch, R. M. Macfalane, P. Kisliuk and D. M. Larkin, J. Chem. Phys. **48**, 5255 (1968).

[12] L. Pauling and M. D. Shappell, Z. Kristallogr. **75**, 128 (1930).

[13] S. Shinoya and W. M. Yen, *Phosphors Handbook* (CRC, New York, 1999).

[14] C. H. Becker and J. B. Pallix, J. Appl. Phys. **64**, 5152 (1988).

[15] S. Komuro, Y. Aoyagi, T. Morikawa and S. Namba, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L34 (1988).

[16] O. Eryu, K. Murakami, A. Kasuya and Y. Nishuda, Appl. Phys. Lett. **54**, 2716 (1989).

[17] O. Auchiello, S. Athavale, O. E. Hankins, M. Sito, A. F. Schreiner and N. Biunno, Appl. Phys. Lett. **53,** 72 (1988).

[18] D. Subhash, E. W. Rothe, G. P. Reck, T. Kushida and Z. G. Xu, Appl. Phys. Lett. **53**, 2698 (1988).

[19] O. Auchiello, A. R. Krauss, J. Satiago-Aviles, A. F. Schreiner and D. M. Gruen, Appl. Phys. Lett, **52**, 239 (1988).

[20] U. Sudarsan, N. W. Cody, M. J. Bozach and R. Solanki, J. Mat. Res. **13**, 825 (1988).

[21] K. Kinoshita, H. Ishibashi and T. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L417 (1994).

[22] Y. K. Kim, W. Jo, H. S. Choi, T. W. Noh and Z. G. Khim, J. Kor. Phys. Soc. **26**, 529 (1993).

[23] J. Hudner, H. Ohlsen, and E. Fredrriksson, Vaeuum **46**, 967 (1995).

[24] R. H. Horng, D. S. Wuu, J. W. Yu, and C. Y. Kung, Thin Solid Films **289**, 234 (1996).

[25] K. G. Cho, D. Kumar, P. H. Holloway and Rajiv K. Singh, Appl. Phys. Lett. **73**, 3058 (1998).

[26] S. Hufner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds* (Academic Press, New York, 1978).

감사의 글

전국에 불어닥친 한파에 몸도 마음도 꽁꽁 얼어붙었습니다. 이곳 남쪽지방인 부산도 예외일순 없겠지요. 하지만 서에겐 이번 석사학위가 있어 이 추위도 훈훈하게 느껴집니다. 돌이켜보면 부척이나 빠르게 지난 2년, 제 인생에 있어서는 큰 시련이요 기쁨이었습니다. 만나는 분, 모두에게 감사의 마음을 되새기며 지면을 빌어 고마움을 전합니다.

먼 곳에 계신 성중현 교수님, 뒤늦게 찾아온 저를 따뜻하게 받아주시고 부족한 저를 묵묵히 지도해주신 고마움을 미처 표현도 못하였습니다. 머리 숙여 감사드립니다. 귀국하실 때까지 사모님과 가족 모두 건강하십시오.

심사위원을 맡아주시고 학부 때나 지금이나 항상 관심과 조언을 아끼시지 않는 김성부 교수님께 항상 감사드리며 많은 가르침 부탁드립니다.

먼 곳에서 찾아주신 이성수 교수님, 이 논문이 완성되기까지 섬세한 주심을 맡아주셔서 감사합니다. 항상 밝은 미소와 다정하고 당당한 모습을 저도 닮고 싶습니다.

학위 과정동안 걱정와 도움을 주신 부경대학교 물리학과 교수님들께도 감사드립니다.

석사과정에 도전 할 수 있게 용기를 주신 큰 형님과도 같은 박종만 박사님께 오늘의 기쁨을 드리고 싶습니다.

같은 실험실에서 논문을 준비하며 많은 시간과 도움을 준 사랑한 박용대 후배에게도 감사드리며 박사학위를 축하합니다. 아울러 행복한 신혼(?)되길 바랍니다.

자신의 박사논문 준비와중에도 이 논문의 완성을 위하여 많은 준비를 해준 지킴이 배종성 후배에게 감사드리며 박사학위를 축하합니다. 또 학위중에 태어난 예쁜 공주 건강하고 똑똑하게 키우길 바랍니다.

논문의 데이터 분석작업과 그래프 작업을 수고해준 늘늘한 박용하, 심규성 후배에게 고마움을 표하며 석사학위를 축하하며 앞으로의 모든 일도 순조롭길 바랍니다. 그리고 선후배의 따뜻한 정을 느끼게 하는 광학 실험실 후배 여러분께 고맙다는 말을 전합니다.

마지막으로 저를 항상 바른 길을 걷게 인도하시는 아버님과 어머님께

감사의 마음을 다시 새기셨습니다. 부족한 저에게 현모양처의 딸을 주신 장인, 장모님께 감사의 마음을 전합니다. 또 마음의 안정을 지켜주고 용기를 북돋워 주는 아내 강희정과 예쁘고 건강하게 자라주는 딸 민정이와 아들 재혁이에게 고마움의 뜻을 전합니다.