

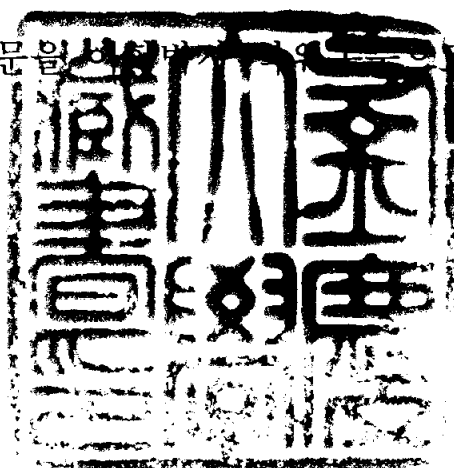
710
670 454
2
=2

이학박사 학위논문

$\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{M}_x:\text{Mn}^{2+}$ ($\text{M}=\text{S}, \text{Se}$) 세라믹과
박막의 형광 특성에 관한 연구

지도교수 정 중 현

이 논문 월 8 19 2003 2 20 로 제출함



2003년 2월

부경대학교 대학원

물 리 학 과

배 중 성

배종성의 이학박사 학위논문을 인준함

2002 년 12 월 26 일

주	심	이학박사	이훈진	
부	심	이학박사	이성수	
위	원	이학박사	김선일	
위	원	이학박사	문병기	
위	원	이학박사	정중현	

제 목 차 례

Abstract	xii
1. 서 론	1
1.1 국내 · 외 연구동향	5
1.2 연구 목적	7
2. 이론적 배경	10
2.1 형광체	10
2.2 형광체의 종류	12
2.3 형광체의 발광원리	15
2.4 이온과 전자기파의 상호작용	20
2.5 농도 소광	24
2.6 수명시간	25
2.7 ZnGa_2O_4 형광체의 결정 구조	25
2.8 ZnGa_2O_4 형광체의 발광 특성	28
3. 실험 방법	35
3.1 PLD 법의 개요	35
3.2 PLD 원리	39

3.3 PLD system	46
3.3.1 엑시머 레이저 (Excimer laser)	48
3.3.2 진공장치	48
3.3.3 Heater	51
3.4 시료 제작	53
3.4.1 세라믹 표적 제작	53
3.4.2 기판 준비	54
3.4.3 박막 제작 방법	54
3.4.4 S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 제작 조건	57
3.5 S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 세라믹과 박막 의 특성 평가	59
4. 결과 및 고찰	63
4.1 Zn을 과잉으로 첨가한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ (M=S, Se) 형광체 세라믹 의 특성	63
4.1.1 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 세라믹의 특성	64
4.1.2 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 세라믹의 특성	69
4.1.3 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성한	

$\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 세라믹의 특성	73
4.2 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{M}_x:\text{Mn}^{2+}$ ($\text{M}=\text{S}, \text{Se}$) 형광체 박막의 특성	79
4.2.1 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹으로 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 특성	79
4.2.2 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹으로 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 특성	98
4.2.3 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹으로 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 특성	118
4.3 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막과 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{M}_x:\text{Mn}^{2+}$ ($\text{M}=\text{S}, \text{Se}$) 형광체 박막의 특성 비교	136
5. 결 론	146
참고 문헌	150

표 차 례

표 1.1 표시소자의 종류와 그에 사용되는 형광체의 특성	3
표 2.1 현재 사용되고 있는 형광체의 여기원에 따른 분류	11
표 2.2 발광색에 따른 형광체의 분류	14
표 3.1 S와 Se이 첨가된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 증착 조건	58
표 4.1 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}_x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 세라믹의 격자 상수	68
표 4.2 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}_x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 세라믹의 격자 상수	72
표 4.3 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}_x\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 세라믹의 격자 상수	76
표 4.4 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 500 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}_x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 격자 상수	83
표 4.5 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}_x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 격자 상수	89
표 4.6 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 700 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}_x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 격자 상수	95
표 4.7 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 500 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}_x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 격자 상수	

.....	103
표 4.8 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 격자 상수	109
표 4.9 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 700 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 격자 상수	115
표 4.10 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} Se _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 격자 상수	124

그 립 차 례

그림 1.1 연구를 수행하기 위한 순서도	8
그림 2.1 형광체의 발광 원리	15
그림 2.2 발광현상에서의 transition 모델	16
그림 2.3 발광에 대한 transfer 모델	17
그림 2.4 배위 좌표 모델의 개략도	19
그림 2.5 ZnGa_2O_4 의 (a) 기본 구조와 (b) Ga^{3+} 와 Zn^{2+} 주위의 산소 이온의 배치	27
그림 2.6 $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$ 이온의 에너지 준위 그림	29
그림 2.7 ZnGa_2O_4 와 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 형광체의 발광 스펙트럼	32
그림 2.8 ZnGa_2O_4 와 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 형광체의 색좌표(CIE) 모식도	34
그림 3.1 PLD 법에 의한 박막 제작 과정	41
그림 3.2 레이저광이 조사된 표적의 열적 변화	43
그림 3.3 레이저가 표적 표면에 집속 되었을 때 plume의 모양	44
그림 3.4 PLD 법에 의한 박막의 결정화 과정	45
그림 3.5 PLD system	47
그림 3.6 PLD 챔버 설계시 고려해야할 주요 변수의 개략도	49

그림 3.7 heater 온도와 실제 기판 온도 사이의 관계	52
그림 3.8 진공장치 조작도	56
그림 3.9 PL 장치의 개략도	62
그림 4.1 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 세라믹의 XRD 형태	65
그림 4.2 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 세라믹의 PL 스펙트럼	68
그림 4.3 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 세라믹의 XRD 형태	70
그림 4.4 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 세라믹의 PL 스펙트럼	72
그림 4.5 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 ZnGa ₂ O _{4-x} Se _x :Mn ²⁺ 형광체 세라믹의 XRD 형태	74
그림 4.6 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 ZnGa ₂ O _{4-x} Se _x :Mn ²⁺ 형광체 세라믹의 PL 스펙트럼	76
그림 4.7 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 ZnGa ₂ O _{4-x} M _x :Mn ²⁺ (M=S, Se) 형광체 세라믹 PL 스펙트럼 비교	78
그림 4.8 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 500 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 XRD 형태	80
그림 4.9 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 500 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 AFM 사진	

.....	82
그림 4.10 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 500 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 PL 스펙트럼	83
그림 4.11 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 XRD 형태	85
그림 4.12 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 AFM 사진	87
그림 4.13 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 PL 스펙트럼	89
그림 4.14 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 700 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 XRD 형태	91
그림 4.15 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 700 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 AFM 사진	93
그림 4.16 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 700 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 PL 스펙트럼	95
그림 4.17 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 박막의 온도변화에 따른 PL 스펙트럼 비교	97

그림 4.18 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 500 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 XRD 형태	99
그림 4.19 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 500 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 AFM 사진	100
그림 4.20 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 500 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 PL 스펙트럼	103
그림 4.21 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 XRD 형태	105
그림 4.22 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 AFM 사진	106
그림 4.23 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 PL 스펙트럼	109
그림 4.24 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 700 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 XRD 형태	111
그림 4.25 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 700 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 AFM 사진	113
그림 4.26 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 700 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 PL	

스펙트럼	115
그림 4.27 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} Se _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 온도 변화에 따른 PL 스펙트럼 비교	117
그림 4.28 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} Se _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 XRD 형태	119
그림 4.29 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} Se _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 AFM 사진	121
그림 4.30 ZnO와 Ga ₂ O ₃ 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 ZnGa ₂ O _{4-x} Se _x :Mn ²⁺ 형광체 박막의 PL 스펙트럼	124
그림 4.31 ZnGa ₂ O _{3.925} Se _{0.075} :Mn ²⁺ 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 산소 분압에 따른 형광체 박막의 XRD 형태	126
그림 4.32 ZnGa ₂ O _{3.925} Se _{0.075} :Mn ²⁺ 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 산소 분압에 따른 형광체 박막의 AFM 사진	128
그림 4.33 ZnGa ₂ O _{3.925} Se _{0.075} :Mn ²⁺ 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 산소 분압에 따른 형광체 박막의 PL 스펙트럼	130
그림 4.34 ZnGa ₂ O _{3.925} Se _{0.075} :Mn ²⁺ 세라믹 표적으로 100 mTorr에서 증착한 기판온도에 따른 형광체 박막의 XRD 형태	132
그림 4.35 ZnGa ₂ O _{3.925} Se _{0.075} :Mn ²⁺ 세라믹 표적으로 100 mTorr에서 증착한 기판온도에 따른 형광체 박막의 AFM 사진	133
그림 4.36 ZnGa ₂ O _{3.925} Se _{0.075} :Mn ²⁺ 세라믹 표적으로 100 mTorr에서 증착한	

기판 온도에 따른 형광체 박막의 PL 스펙트럼	135
그림 4.37 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 박막과 $\text{S}(\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3=2 : 1\text{인 세라믹 표적})$ 와 $\text{Se}(\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3=2 : 1.5\text{인 세라믹 표적})$ 이 첨가된 형광체 박막 의 XRD 형태 비교	137
그림 4.38 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 박막(a)과 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}\text{:Mn}^{2+}$ (b) ($\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3=2 :$ 1), 그리고 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.925}\text{Se}_{0.075}\text{:Mn}^{2+}$ (c) ($\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3=2 : 1.5$) 박막 의 AFM 사진 비교	138
그림 4.39 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 박막(a)과 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}\text{:Mn}^{2+}$ (b) ($\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3=2 :$ 1), 그리고 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.925}\text{Se}_{0.075}\text{:Mn}^{2+}$ (c) ($\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3=2 : 1.5$) 박 막의 PL 스펙트럼 비교	140
그림 4.40 ZnO 와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성한 (a) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ (600 °C), (b) $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.8}\text{S}_{0.2}\text{:Mn}^{2+}$ (500 °C), (c) $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.925}\text{Se}_{0.075}\text{:Mn}^{2+}$ (600 °C) 세라믹 표적으로 증착한 형광체 박막의 XRD 형태 비교	142
그림 4.41 ZnO 와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성한 (a) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ (600 °C), (b) $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.8}\text{S}_{0.2}\text{:Mn}^{2+}$ (500 °C), (c) $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.925}\text{Se}_{0.075}\text{:Mn}^{2+}$ (600 °C) 세라믹 표적으로 증착한 형광체 박막의 AFM 사진 비교	143
그림 4.42 ZnO 와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성한 (a) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ (600 °C), (b) $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.8}\text{S}_{0.2}\text{:Mn}^{2+}$ (500 °C), (c) $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.925}\text{Se}_{0.075}\text{:Mn}^{2+}$ (600 °C) 세라믹 표적으로 증착한 형광체 박막의 PL 스펙트럼 비교	145

**A study on luminescence characteristics of $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{M}_x:\text{Mn}^{2+}$ (M=S,Se)
ceramics and thin films**

Jong Seong Bae

*Department of Physics, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

Oxide thin film phosphors have received considerable attention for use in flat panel displays due to their good luminescent characteristics, stability in high vacuum, and absence of corrosive gas emission under electron bombardment when compared to currently used sulfide-based phosphors. Recently, ZnGa_2O_4 , one of the most promising luminescence oxide materials has attracted enormous attention for blue emission. It can be used for the applications in vacuum fluorescent display(VFD) and field emission display(FED) as a low-voltage cathodoluminescence phosphor. It possesses a cubic spinel crystal structure and a wide energy band gap of about 4.4 eV. In normal spinel structure, Zn^{2+} ions occupy the tetrahedrally coordinated A-sites, whereas Ga^{3+} ions occupy the B-sites which are octahedrally coordinated. This material exhibits an intense green emission when doped with Mn and blue luminescence without doping via a transition of self-activated optical center related to tetrahedrally coordinated Ga-O groups. It is well known that the photoluminescence(PL) intensity $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ thin film phosphors is highly dependent on the crystallinity, surface morphology and the composition ration of Zn/Ga. Also, The efficiency of thin film phosphors has been increased by controlling of the distribution of the activator and sensitizer concentration in a host material.

By changing the fabrication conditions such as substrate temperature, composition ratio of Zn/Ga and concentrations of dopant, it will not only measure the crystallinity and luminescent spectrum but also investigate the relation between luminescent characteristics and the cryatallinity and the surface morphology of the thin film phosphors. Furthermore, by observing the dependency of sensitizers on the luminescent intensity, we can understand the luminescent mechanism in the zinc-oxide phosphor systems for the given activators and sensitizers.

Mn-doped $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x$ thin film phosphors have been grown using a pulsed laser deposition technique at varying growth conditions. The structural characterization carried out on a series of $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x:\text{Mn}^{2+}$ films grown on MgO(100)

substrates using Zn-rich ceramic targets. Oxygen pressure was varied from 50 to 200 mTorr and substrate temperatures were varied from 500 to 700 °C.

XRD patterns of the Zn-rich $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ ceramic target and as-grown $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ films deposited on MgO(100) substrates at oxygen pressure 100 mTorr and substrate temperature 500 °C, 600 °C and 700 °C with the different composition ratio of sulfur. The Zn-rich ceramic target has ZnO-phase and $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ films were perfectly crystallized. Epitaxial films were certainly obtained on MgO (100) substrates under certain deposition conditions due to the low lattice mismatch. The data reveals a (400) ZnGa_2O_4 diffraction peak, indicating {h00} plane lies parallel to the substrate. As can be seen from XRD patterns, significant Zn loss was observed in the $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ films deposited using a Zn-rich $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ ceramic targets due to the relatively high vapor pressure of Zn.

The PL spectra of $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ ceramic targets as a function of sulfur quantities upon excitation by ultraviolet light (≈ 232 nm), the emission spectrum shows a broad band extending from 470 to 580 nm peaking at 509 nm, which is identified as the ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ transition of the 3d electrons in the Mn^{2+} ion. The PL intensity of the Zn-rich $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ (Se=0.075 mole) ceramic target is about a factor of 3.8 brighter than that of Zn-rich $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ ceramic target.

The PL spectra of $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ thin films as a function of sulfur quantities and substrate temperature shows a broad band extending from 470 to 580 nm peaking at 505 ~ 509 nm, which is identified as the ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ transition of the 3d electrons in the Mn^{2+} ion. The PL intensity of the $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ (Se=0.075 mole) thin film phosphor exhibits the strongest among the all samples studied in this study. Also, The PL intensity of the $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ thin film phosphor have been enhanced than $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ thin film phosphor.

It was identified that the PL intensity was dependent strongly upon the growth parameters including the substrate temperature, Zn/Ga ratio and sulfur or selenium quantities. Also, The PL intensities from it will be subsequently described that the better luminescent characteristics of the thin film phosphors were achieved from the films with the epitaxial structure of $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$.

Growth of as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ thin films with such a high brightness is very encouraging for the application of thin film phosphors in display technologies.

1. 서 론

정보전달의 수단으로 널리 사용되고 있는 표시소자는 오늘날과 같은 정보의 홍수 속에서 그 역할과 필요성이 급격히 증대되고 있다. 또한 표시소자는 가장 직접적이고 효율적인 정보전달 수단으로 여러 가지 정보를 눈으로 볼 수 있게 만들어 인간에게 전달해 주는 기계와 인간 사이의 교량 역할을 하는 매우 중요한 전자장치이다. 최근의 다양화되는 정보화 사회의 요구를 만족시키기 위해 표시소자는 대형화, 고정세화, 콤팩트화, 고성능화 및 저가격화 등이 필수적으로 이루어져야 한다.^[1] 특히 오늘날 가장 널리 사용되고 있는 표시소자 중에서 가격 대 성능비가 다른 방식에 비해 상대적으로 우수하며 자연의 색을 재현하는 광 특성이 뛰어난 장점을 가진 표시소자로 인식되고 있는 방식은 음극선관(Cathode-Ray Tube, 이하 CRT)형인데 이 방식은 고화질에도 불구하고 현재 스크린의 크기가 증가됨에 따라 부피와 무게가 크게 증가하여 경량, 박형, 저 전력소비 등이 요구되는 차세대 표시소자로서는 치명적인 단점을 안고 있어 새로운 평판형 표시소자의 요구는 날로 증가되고 있다.

평판형 표시소자 종류로는 FED(Field Emission Display), LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel), VFD(Vacuum Fluorescent Display), ELD(Electro-luminescent Display) 등이 있다. 표 1.1에 평판형 표시소자 종류와 그에 사용되는 형광체의 특성을 나타내었다. 이 중 LCD는 면적이 커지고 가격이 낮아지고 있으며, 초대형 화면을 지향하는 PDP는 상품으로 출시되었다. 그러나 이들은 차세대 평판형 표시소자로 사용하는데 있어서 다음과 같은 몇 가지 문제점을 안고 있다. LCD는 시야각 및 반응속도의 특성이 나쁘고, 사용할 때 온도와 습도와 같은 외부 환경에 제약이 있으며, 또한 제조 공정이 복잡하다는 문제점을 안고 있다. PDP는 구조 특성상 해상도를 올리기가 쉽지 않고, 가스방전에 의한 발열과 corss-talk의 문제점이 있다. VFD는 그 구조 특성상 동영상 처리를 위한 full color panel을 구현하기가 힘들고, 형광체로 사용되는 sulfur 성분이 cathode를 부식시키는 요인으로 작용되는 문제점이 있다. 또한 ELD는 청색발광 형광체의 휘도 향상 문제가 해결되지 않고 있어 역시 full color

panel 구현이 쉽지 않다. 이 중에서 CRT가 가진 고화질의 장점을 유지하면서 보다 가볍고 작은 부피를 가진 새로운 형태의 표시소자로 최근에 연구가 가장 활발히 진행중인 평판형 표시소자 중의 하나가 FED이다.

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 color화 등에서 우수한 특성을 갖고 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 방식은 1958년에 처음으로 그 가능성이 제안되었으며 1968년에 Spindt 등에 의해 연구가 시도된 바 있으나,^[2] 진계 방출용 팁의 과도한 손상과 형광체의 기술부족으로 좌절되었다. 그러다가 프랑스의 국립연구소인 LETI가 독자적으로 수년간의 연구를 바탕으로 하여 소자의 구조, 진계 방출용 팁 및 형광체 기술에 있어서 획기적인 개선을 이루었다. 1990년에는 두께 2 mm인 6 inch TV 수상기의 단색 FED 표시소자의 구현을 가능하게 하였다.^[3] 그래서 FED는 평판 표시소자 분야에 있어서 가장 잠재성이 큰 기술 중의 하나로 평가되고 있다. FED형 평판 표시소자가 실현되기 위해서는 저전압에서 발광효율과 표면에서의 발광효율이 높으며, 표면에서의 진도성, 높은 광 투과성, 우수한 화학적, 열적 안정성을 가진 형광체를 개발하여야 한다. 그리고 미세팁 제조기술 등의 핵심 기술들이 반드시 해결되어야 한다.^[4] 이러한 기술적 문제점들 중에서도 미세 팁에서 방출된 전자를 게이트 전극에 의해 조절하여 양극전위에 의해 가속시켜 형광체를 발광시키는 FED의 구조 특성상, 고 전위의 가속 전압으로 형광체를 발광시키는 CRT용 형광체를 그대로 사용하기에는 발광과 효율 면에서 어려움을 가지고 있다. 이러한 문제점은 저전압에서 구동이 가능한 형광체의 개발을 통하여, 저전압 작동에 의해 유극과 양극간의 전기적인 파괴를 방지할 수 있으므로 그 거리를 수 백 Å까지 줄일 수 있다.

따라서 소자에서 방출한 전자들을 양극의 화소에 집속할 필요가 없어서

표 1.1 표시소자의 종류와 그에 사용되는 형광체의 특성

	요구 조건	기존 형광체
PDP	147 nm의 진공 자외선 에 의해 양호한 발광을 요구	적색 : $(Y,Gd)BO_4:Eu^{3+}$ $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 녹색 : $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 청색: $(Mg)_2Al_4O_{23}:Eu^{2+}$
ELD	모체 재료의 조건은 적절한 발광 중심을 첨가함으로 인해 가시 광선 영역의 발광이 일어나야 하며 106 V/cm 정도의 고 전기장을 인가할 수 있어야 한다. (주로 band-gap 이 큰 반도체 사용)	모체로는 ZnS, CaS, SrS, $ZnGa_2O_4$ 를 주로 쓰며 Mn, Tb, Sm, Eu, Ce 등의 희토류 원소를 섞어 3색을 구현
CRT	발광효율이 좋아야함	청색 : $ZnS:Ag$ 녹색 : $ZnS:Cu, Al$ 적색 : $Y_2O_3S:Eu$
VFD	저속 전자선 여기 발광 형광체, 양극전압 12 V~15 V에서 사용	녹색 : $ZnO:Zn$ 청색 : $ZnS:Cl$ 적색 : $(Zn_{0.22}Cd_{0.78})S:Cl$ 황화물 형광체에 In_2O_3 등의 전도물질을 혼합하여 저항화함으로 multi-color화 함
FED	저전압 (400V이하)에서 발광 효율 증가, 순도 증가	녹색 : $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$

FED의 제작이 보다 용이해지고 우수한 표시특성을 갖는 FED를 구현할 수 있다.

저전압 형광체의 제조기술이 FED의 경제성 및 표시품질과 직접 관계되기 때문에 저전압 구동형 full color 형광체의 제조 성패가 사실상 FED의 장래를 좌우할 것으로 판단되고 있다. 그러므로 성공적인 FED형 평판 표시소자가 생산되기 위해서는 많은 FED 핵심요소 기술 중에서도 저전압에서 가속되는 전자에서도 효율적으로 발광될 뿐만 아니라 고진공 (10^{-7} Torr 이하) 에서도 안정한 물성을 갖는 형광체가 반드시 필요하다.

FED용 형광체는 크게 황화물계와 산화물계로 나뉘어진다. 황화물계 형광체는 휘도와 효율은 좋지만 잔류가스의 방출로 인해 수율과 안정성이 나쁜 반면 산화물계 형광체는 효율은 떨어지지만 고진공에서 안정하고 부식성 가스의 방출이 적어 FED 응용에 있어 유리하다고 알려져 있다.^[5,6]

1.1 국내 · 외 연구동향

최근에 oxide 계통의 형광물질들이 우수한 형광 출력, 고진공 상태에서 의 안정성, 그리고 현재 상용중인 sulfur(S) 계통의 인광 물질들 보다 고밀도 진류하에서 상대적으로 안정함으로 인하여 이들을 평판 표시 장치 (flat-panel display)에 이용하려는 연구들이 활발하게 진행중이다.

ZnO계 형광체로는 오래 전부터 녹색발광의 P-1 형광체로서 CRT에 이용되어온 활성화제(activator)로 Mn을 첨가한 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{[7]}$ 이 최근에는 color PDP에 이용되어질 녹색형광체로서 많은 연구가 보고되고 있다.^[8] 또 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Ti}$ 나 ZnWO_3 에서는 청색발광, $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{[7]}$ 에서는 녹색발광, 그리고 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 는 적색발광이 얻어지고 있으며, 새로운 형광체로서 청색발광을 내는 $\text{ZnMgO}_2\text{:Mn}$ 에 대한 연구도 활발히 진행중이다.^[9] ZnGa_2O_4 가 VFD-용의 저속전자선 여기형광체로 연구되어, 청색발광을 하는 ZnGa_2O_4 혹은 녹색발광을 하는 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ 형광체가 개발되고 있으며, 액상 반응법에 의해 $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ 녹색 형광체를 합성한 후 소성온도 ($900^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$) 및 Mn 활성화제 농도 ($x=0.01 \sim 0.20$)에 따른 발광특성과 결정특성이 보고되었다. 전형적인 willemite 결정구조를 가지는 $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ 형광체 시료에 대하여 여기광원으로 147 nm와 254 nm를 사용한 경우, 형광체의 소성온도가 900°C 에서 1200°C 로 증가함에 따라 상대 발광피크 강도는 약 4배 이상 크게 증가되었음이 보고되었다.^[10]

최근에는 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ 의 형광효율을 높이는 연구가 많이 보고되고 있다. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ 에 Li, In등을 첨가하면 휘도가 증가하고, 전기전도도가 증가하여 CL의 형광체로서 가능하며,^[11,12] ZnGa_2O_4 에 sulfur(S), selenium(Se), tellurium(Te) 등 VI족의 물질을 첨가하면 Mn^{2+} 의 형광이 수배 혹은 수십 배 증가한다고 보고되고 있으며 FED-용 산화물 녹색형광체로의 가능성이 확인되었다.^[13]

형광체 박막은 형광체 분말에 비하여 제작과정이 복잡하고 형광 메카니즘이 완전히 규명되어 있지 않다. 화학조성이 복잡한 박막의 제작은 같은 조성을 갖는 분말에 비하여 어려우며 박막의 결정화 정도, grain의 크기, 표면의 거칠기, 첨가된 광활성제의 이온가 유지 등에 의하여 형광효율이

달라진다.^[14]

1990년대 중반부터 sputtering,^[15,16] sol-gel processing,^[17] chemical vapor deposition,^[18] 그리고 pulsed laser deposition(PLD)^[14,19,20] 법들을 이용하여 성장시킨 다결정(polycrystalline) ZnGa_2O_4 계 박막들에 대한 연구가 활발하게 진행중이다. 이때 단결정이 아닌 유리 기판 위에서 성장된 형광체 박막이 단결정 기판 위에서 성장된 박막보다 낮은 결정성을 가질 뿐만 아니라 낮은 형광 효율을 보인다는 연구 결과들이 보고되었다. 또한 박막의 결정성을 높이기 위한 한 방법인 제조 후 가열(post-annealing) 과정을 거치고 나면 박막의 결정성이 향상될 뿐만 아니라 형광 효율도 또한 증가됨이 보고되었다. ZnGa_2O_4 계 형광체는 spinel구조를 가지므로 doping이 매우 용이한 특성을 가지고 있고, 전도도가 우수하고 낮은 구동전압에서도 높은 휘도의 발광 특성을 나타내는 물질로서 상대적으로 매우 안정한 구조를 지니고 있기 때문에 형광체를 이용한 FED, VFD, PDP, ELD 등의 평판 표시소자에 사용할 수 있는 유리한 장점들을 가지고 있다. 또한 CRT에 주로 사용되는 청색과 녹색의 형광체인 ZnS:Cl 은 sulfur gas를 생성하여 부식되거나 산소와 반응하여 발광 효율을 감소시키는 문제점이 있다. 그러나 ZnGa_2O_4 계 산화물 형광체를 이용하여 이러한 문제점들을 해결 할 수 있다.

1.2 연구 목적

멀티미디어 정보통신 시대에 부응할 소형, 경량, 박형, 전력 절감형 영상 표시장치 관련 연구는 반도체, 전자, 물리, 화학, 재료공학분야 등의 공통적인 연구과제이다. 고휘도 PDP용, 저전압 구동형 FED용 발광체의 합성기술, 코팅기술, 스크린 형성기술, 평가기술 및 표시소자 적용기술 등의 개발 및 기술 축적이 필수적이지만 PDP, FED, 및 ELD 등의 평판 표시장치에 효과적으로 사용될 수 있는 발광재료의 개발이 무엇보다 시급히 요구되고 있다.

본 논문의 주된 연구 목적은 형광효율을 높이기 위하여 S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 성장조건, 메카니즘, 형광특성 등을 규명하고, 평판 표시장치에의 응용 가능성을 조사하는 것이다. 연구 목적은 다음과 같고 그림 1에 순서도로 나타내었다.

- 1) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}_x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}_x\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ 산화물 형광체 분말의 합성 및 세라믹 제작.
- 2) 제작되어진 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}_x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}_x\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ 산화물 형광체 세라믹의 결정성 및 형광 특성 조사.
- 3) PLD법을 이용하여 박막을 MgO(100) 기판에 증착시키고, X-선 회절, 표면형상 등의 물리적 성질 측정.
- 4) PL 등의 형광 스펙트럼에 있어 박막 성장시에 가해주는 산소의 압력, 성장온도 등의 영향에 대한 연구.
- 5) 첨가물의 종류와 양에 따른 발광 강도를 측정하여 표시장치에 최적한 조건들을 결정.

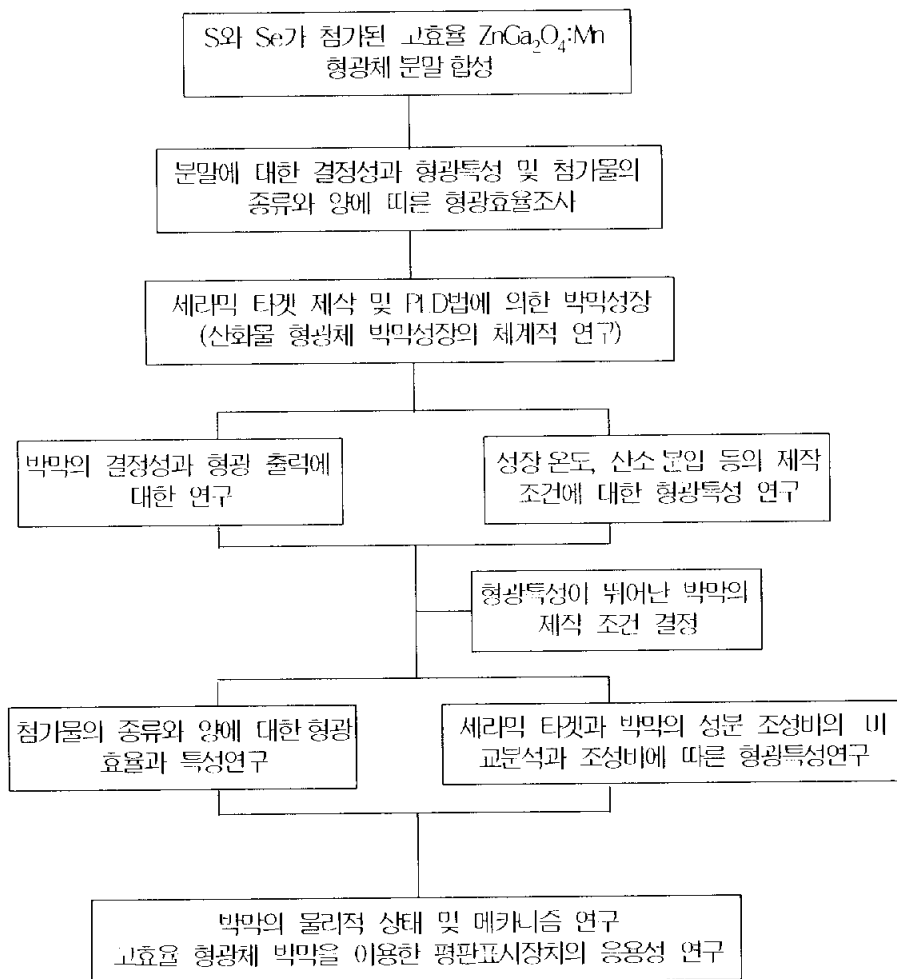


그림 1.1 연구를 수행하기 위한 순서도

본 논문에서 연구하고자 하는 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ^[21] 형광체와 S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ^[13] 형광체의 분말에 대한 연구는 최근 국내·외에서 진행된 결과가 발표되고 있다. FED 등의 응용시 요구되는 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막에 대한 연구 결과는 최근에 Lee와 Hung 등^[14,22]에 의하여 발표가 되고 있지만 형광효율 향상을 위하여 S와 Se를 첨가한 고효율 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막에 대한 연구 결과는 아직 국내·외에서 발표되고 있지 않다.

따라서 본 논문에서는 이전에 발표된 연구 결과들을 바탕으로 매우 안정한 구조를 가지며, 전도도가 우수하고 낮은 구동전압에서도 높은 휘도를 나타내며, 활성제들의 doping이 매우 용이하여 활성제들의 첨가량에 따라 색상의 조절(color tuning)과 휘도의 증가를 가져올 수 있는 형광체인 ZnGa_2O_4 에 소량의 활성제로 Mn^{2+} 를 증감제(sensitizer)로 S와 Se를 첨가한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \times \text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ 및 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \times \text{Se}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 성장 및 형광특성을 조사하였다. PLD 법을 이용한 박막 성장시 성장 온도, 산소 분압 등에 따른 실험을 통하여 최적 조건을 조사하고, 박막의 결정성과 형광특성 등의 물성을 측정하여 평판표시장치의 응용성을 검토하였다. 현재 PLD 법을 이용한 형광체 박막의 개발은 국내에서는 시작단계에 있으며, 국외에서는 최근에 활발히 연구되고 있으나, 본 연구에서 연구하고자 하는 PLD 법에 의한 고효율 형광체 박막의 체계적인 연구 결과는 아직 발표되고 있지 않다.

2. 이론적 배경

2.1 형광체

형광체^[23,24]란 외부로부터 에너지를 흡수하여 가시광선의 빛을 발생시키는 물질을 말하며 조명 목적이나 정보의 표시용으로 널리 사용된다. 발광의 종류에는 흡수하는 에너지에 따라, 광자 즉 빛 에너지를 흡수하는 경우를 photo-luminescence라 하고 전기 에너지를 흡수하는 경우는 electro-luminescence라 하며 음극선 즉 가속된 전자가 가진 에너지를 사용하는 경우는 cathodo-luminescence라고 한다. 그 밖에 화학적 산화 반응 에너지와 열에너지를 이용한 chemi-luminescence와 thermo-luminescence 등이 있다. 표 2.1에 여기원에 따른 형광체를 분류하였다.

형광체는 일반적으로 모체(host)와 그 안에 혼입된 활성제로 구성되며, 이 활성 이온들이 발광 과정에 관여하는 에너지 준위를 결정한다. 그 발광 과정을 간략히 보면, 먼저 형광체 모체에서 에너지를 받아 열화된 전자쌍을 생성한다. 그 다음 형광체 모체에서 발광 중심인 활성제로 에너지 전이가 일어나게 되며 활성제에서 에너지의 양자화가 일어난 후 양자화된 에너지가 광자로 방출된다.

활성제들의 빛을 내놓는 전자 상태와 모체간의 상호작용의 강약에 따라 두 부류로 크게 나눌 수 있다. 상호작용이 약한 경우는 활성 이온이 대부분 3가의 란타넘계열의 이온들이며, 이들은 최외각 전자들에 의해 잘 가려진 내부 4f 전자 궤도에서 발광 전이가 일어난다.^[25] 모체들은 주로 이온 결합성 절연체이다. 결과적으로 좁은 선들의 발광 스펙트럼을 나타내며 모체의 특성에 거의 무관하다. 상호작용이 강한 경우에는 활성제가 전이 금속들이며, 전이금속의 d-d, d-s 준위간의 전이와 공유결합성 반도체 모체의 전도 띠도 관련한 전이, 전하 이동에 따른 발광 등의 여러 경우를 들 수 있다. 이 경우는 모체의 특성이나 이웃한 음이온에 의해 크게 영향을 받으므로 넓은 띠의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

표 2.1 현재 사용되고 있는 형광체의 여기원에 따른 분류

명칭	여기원	용도와 주요물질
Photoluminescence (PL)	빛	야광도료(ZnS:Cu,Al) 형광등($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{Cl})_2\text{Sb,Mn}$)
Cathodoluminescence (CL)	음극선 전자	브라운관(ZnS:Au,Cl,Cu $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}$)
Electroluminescence (EL)	전기장	LD(GaAs,(Ga,Al)As)) E.L.(ZnGa_2O_4 , ZnS):Mn
X-ray luminescence	X-ray	X선 필름(CaWO_3 , $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$) X선 증감판(CsI:Na) LED(GaP:N, GaP:Zn, GaAs)
Thermoluminescence (TL)	열	($\text{CaF}_2\text{:Mn}$)
Radioluminescence	방사선	Scintillation Counter (NaI:TI)

형광체에 불순물이 극소량 존재하게 되면 형광체의 전자들은 비복사 전이가 일어나게 되며 발광이 없이 모두 열로 발산하게 된다. 특히 ZnS계 형광체에 Fe, Co 및 Ni 등의 이온이 존재하게 되면 발광 효율이 떨어지게 된다. 이는 형광체에 흡수된 에너지가 이들 이온에 의해서 비복사적으로 방출되는 killer 효과 때문이다. 이러한 killer 효과와는 반대로 미량의 첨가물이 발광 효율을 향상시키는 경우도 있다. 이는 첨가제로 인하여 형광체 여기 상태가 더욱 크게 증가하기 때문이다.

활성제의 농도가 클수록 발광 세기도 강하게 되지만 어느 한계 농도 이상이 되면 발광 효율이 감소하게 되는데 이러한 현상을 농도 소광(concentration quenching)이라고 한다. 농도 소광이 일어나는 이유는 많은 경우에서 다음과 같이 설명된다. 활성제의 농도가 충분히 크면 에너지 전달의 확률이 방출 확률보다 훨씬 커지게 되고 따라서 여기에너지는 결정 격자 내에 두루 이동하게 된다. 그런데 모체는 완전한 구조를 갖지 않아서 표면이나 격자에 dislocation 또는 불순물들을 내포하게 되는데 결정내의 이러한 결함에서 여기에너지를 어떤 방식으로든 잃게 되고 따라서 활성제의 농도가 증가함에도 불구하고 효율이 감소하게 된다.

2.2 형광체의 종류

형광체의 종류에는 발광이 활성제의 에너지 준위에 의하여만 결정되는 insulator phosphor, 분자와 분자 계도의 구조에 의하여 크게 영향을 받는 molecular phosphor, 그리고 결정 상태와 결함 상태의 band 구조에 의해 결정되는 semiconductor phosphor 등이 있다. Insulator phosphor는 band-gap이 3.8 eV ~ 4.5 eV로서 매우 넓기 때문에 활성제의 기저상태 및 여기상태 에너지 준위 차이가 band-gap 사이에 위치할 수 있고, 그것의 에너지 준위 차이가 가시광선 영역에 해당하는 경우라면 insulator phosphor는 표시소자로 사용 가능하다.^[26]

표시소자는 가장 직접적이고 효율적인 정보전달 수단이며, 여러 가지 정보를 눈으로 볼 수 있게 만들어 인간에게 전달해 주는 기계와 인간 사이의 교량 역할을 하는 매우 중요한 전자장치이다. 가정용 TV, 과학기기용 오실

로스코프 및 각종 스크린, 레이저 표시기 등이 표시소자를 통하여 엄청난 정보와 영상들이 전달되고 있다. 또한 산업현장에서의 각종 표시판넬, 교통, 우주, 군사, 항공분야에까지 응용분야가 폭발적으로 증가하고 있다. 최근에는 멀티미디어 환경의 성숙과 더불어 고속 정보통신망의 구축으로 더욱 많은 정보의 교환이 가능해졌다. 표 2.2에 대표적인 발광색에 해당하는 형광체의 종류 및 특성을 기술하였다.

표 2.2 발광색에 따른 형광체의 분류

	형광체	파장 (nm)	휘도 (lm/W)	잔광시간
적색(Red)	Y_2O_2S	652	215	0.9ms
	$Y_2O_3:Eu$	611	284	2.3ms
	$Y_2W_3O_{12}:Eu$		300	
	$YVO_4:Eu$	619	217	0.8ms
	$YVO_4:Eu,Bi$			
	$Gd_2O_3:Eu$			
	$Cd_2(PO_4)_2:Mn$	618		
	$Zn_3(PO_4)_2:Mn$	638	163	30ms
	$ZnSe:Cu$	650		
	$(Zn,Cd)S:Ag$	670	88	
	$(Zn,Cd)Se:Cu$			
녹색(Green)	$ZnS:Cu,Au,Al$	535	483	15-30 μs
	$(Zn,Cd)S:Ag$	535		15-30 μs
	$Zn_2SiO_4:Mn$	522	520	
	$ZnAl_2O_4:Mn$	513		
청색(Blue)	$ZnS:Ag, Cl$	450	140	
	$ZnS:Mg$			5-15 μs
	$CaMg(SiO_3)_2:Ti$	415		

2.3 형광체의 발광원리

외부 자극을 받은 형광체가 전자의 바닥상태로부터 여기상태로 들떴다가 다시 기저 상태로 돌아올 때 그 에너지 차에 해당하는 빛을 발산하게 되며, 형광체에 미량으로 들어있는 활성제가 발광중심으로의 역할을 하여 발광색을 좌우하게 된다.

이러한 형광의 원리는 물질에 전기장을 인가하거나 광을 조사한 경우 물질이 발광하는 것을 말하며, 흡수한 에너지를 원자와 이온의 격자 진동에 에너지로 변환하지 않고 전자의 에너지 상태간 전이 과정만에 의한 에너지 방출을 필요로 한다. 그림 2.1에 형광체에 대한 발광원리를 개략적으로 도식하였다. 형광체는 일반적으로 매우 순수한 모결정에 ppm 단위 혹은 수 % 단위의 활성제라 불리는 불순물을 그 결정 속에 적당량 첨가하여 만든다. 종종 첨가된 불순물은 격자 속에서 전하 보상제 혹은 전하 주개로 작용하여 발광 과정에 관여하는 에너지 준위를 결정한다. 실제적인 응용의

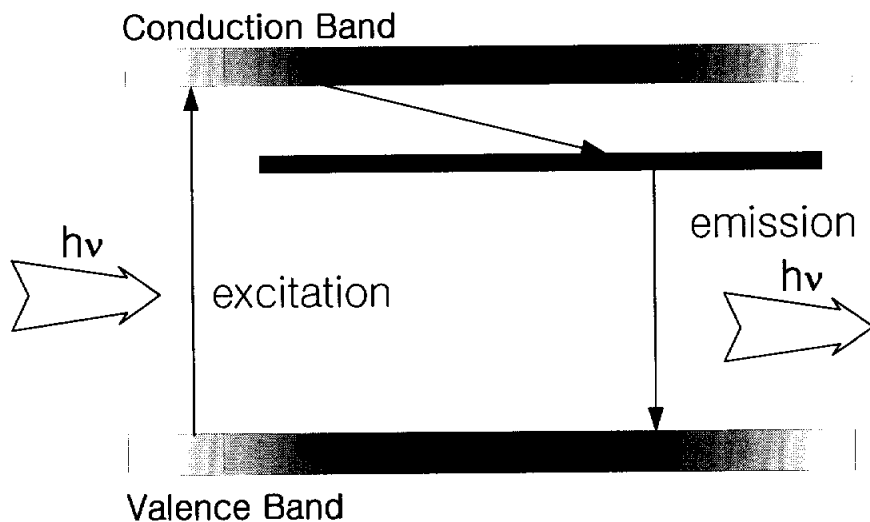


그림 2.1 형광체의 발광 원리

측면에서 모결정은 화학적으로 안정해야 하며, 전이금속(Fe, Mn, Co, Ni)이나 희토류 금속 성분(Eu, Pr, Tm, Tb등) 등의 불순물은 형광체의 발광 강도를 감소시킬 수도 있으므로 수 ppm ~ 수 % 단위로 조절하는 것이 적당하다.^[27] 발광 현상에서의 transition 모델에는 그림 2.2와 같이 energy band 이론에 의한 비공명 형태의 3가지가 있다. 그림에서 (a)는 전도대로 여기된 자유전자와 acceptor level에 trap된 hole과의 재결합에 의하여 발광하는 Schon과 Klasens의 모델이다.^[28,29] (b)는 donor level에 trap된 전자와 acceptor level에 있는 hole과의 재결합에 의하여 발광하는 Prener-Williams의 모델이다. (c)는 donor level에 trap된 전자와 valance band의 hole과의 재결합에 의하여 발광하는 Lambe-Klick의 모델이다.^[30]

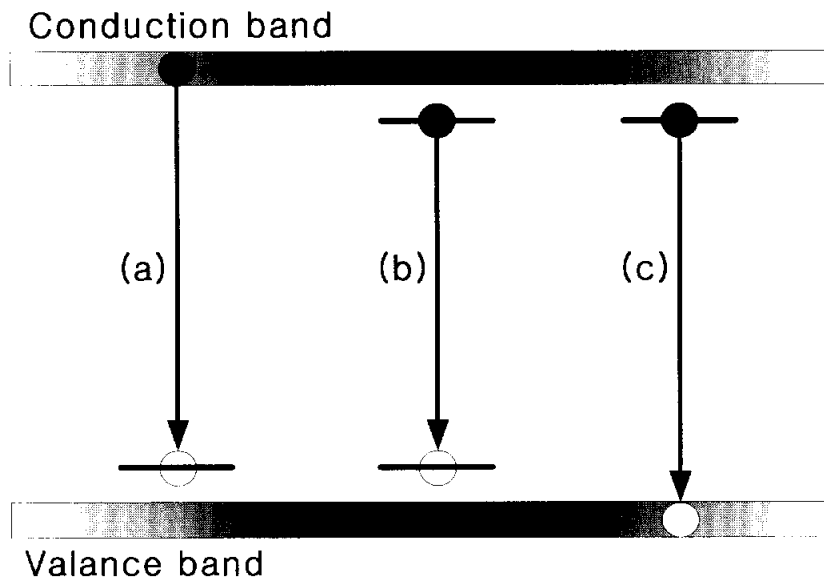


그림 2.2 발광현상에서의 transition 모델

한편 형광체에 Mn이나 희토류 원소가 첨가되면 Auger effect에 의한 공명 형태의 발광인 energy transfer가 그림 2.3과 같이 다섯 단계로 구분된다.^[31]

그림 2.3에서 제 1단계로 증감체에 photon energy(E_0)가 흡수되고, 제 2단계로 흡수된 E_0 에 의해 증감체의 전자가 전도대로 여기 되었다가 hole과 재결합하면서 energy E_1 ($E_1 < E_0$)을 복사한다. 제 3단계로 이 때 복사되는 energy(E_1)는 형광체 밖으로 나가지 않고 활성제로의 energy transfer가 일어난다. 제 4단계로는, 3단계에서의 energy transfer로 인해 활성체의 바닥상태에서 여기상태로의 atomic transition이 일어나게 된다. 제 5단계에서는 바닥상태로의 atomic transition에 의해 energy E_2 ($E_2 < E_1$)을 방사하게 된다. 이러한 과정들에서 모델 (a)와 모델 (b)에 보이는 것처럼 acceptor level의 중심이나 모델 (c)의 hole을 증감체라 하고 Mn이나 희토류 원소를 활성체라 한다.

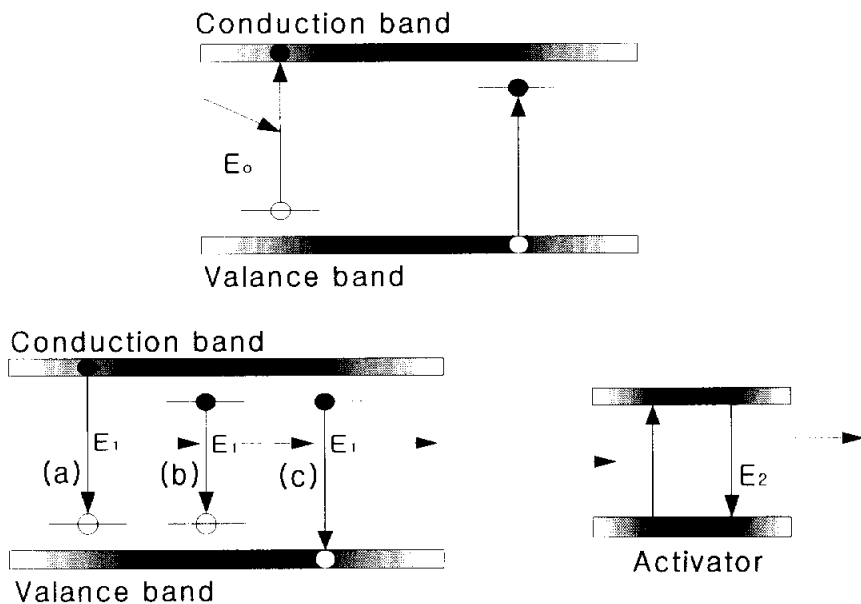


그림 2.3 발광에 대한 transfer 모델

형광체의 발광모형은 앞에서 살펴본 바와 같은 band 이론에 입각한 공명형태나 비공명 형태이외에도 그림 2.4와 같이 configurational coordinate 모델^[32]에 의해서도 설명할 수 있다. configurational coordinate 모델에 의하면 전자의 바닥상태 및 들뜬 상태의 potential energy E_g 와 E_e 는 배위좌표 Q 를 사용하여 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$E_g(Q) = \frac{1}{2} k_g Q^2$$

$$E_e(Q) = E_o + \frac{1}{2} k_e (Q - Q_o)^2 \quad (1)$$

여기에서 k_g 및 k_e 는 힘의 상수이다.

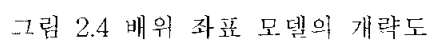
그림 2.4의 배위 좌표 모델로 발광 mechanism을 설명하면 다음과 같다. 전자가 외부로부터 에너지를 흡수하여 들뜬 상태로 올라갔다(1→2), 완화현상을 통해 들뜬 상태의 가장 낮은 진동 에너지 상태로 이동한다. (2→3) 들뜬 상태(3 ~ 5)에 있던 전자가 바닥상태(3' ~ 5')로 전이하면서 발광한다고 보면 발광의 세기는 들뜬 상태의 전자 분포 확률에 따라 결정될 것이다. 이 때에 반치폭 ω 는 온도 T 와 다음과 같은 관계가 성립하는 특징이 있음이 알려져 있다.^[33]

$$\omega(T) = \omega(o) \{ \coth(h\nu_e / 2kT)^{1/2} \} \quad (2)$$

여기에서, $\omega(o)$ = width at $T = 0^\circ K$

ν_e = frequency of the vibration mode with the luminescence
outer in its excited electronic state.

k = Boltzman 상수이다.



2.4 이온과 전자기파의 상호작용^[34]

여러 개의 전자를 가진 원자가 자기장 속에 있을 때 Hamiltonian은

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \quad (3)$$

이고, 여기서

$$H_0 = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4)$$

$$H_1 = \sum_i \xi_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad (5)$$

$$H_2 = \frac{e}{2mc} \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}) \quad (6)$$

이다.

식 (4)의 H_0 는 전자의 운동에너지와 전자와 핵 및 전자 사이의 Coulomb 상호작용을 기술하여 H_0 는 $\mathbf{L}^2$, L_z , $\mathbf{S}^2$ 및 S_z 등과 교환 가능하다. 식(5)의 H_1 은 스핀-궤도 상호작용을 나타내며, H_0 , $\mathbf{J}^2$ 및 J_z 와 교환 가능하다. 식(6)의 H_2 는 외부 자기장에 의한 Hamiltonian이며, 식 (3)으로 주어지는 항 이외에 스핀-스핀 상호작용, 초미세 상호작용 및 사극자 상호작용이 존재하나 여기서는 무시하였다.

3d 궤도에 완전히 채워지지 않은 전자궤도를 갖는 전이원소들은 스핀-궤도 상호작용의 크기가 전자의 정전기적 인력에 비하여 작으며 이 경우 스핀-궤도 상호작용을 Russel-Saunders 근사로 계산하면 L 과 J 로 상태를 표현할 수 있다. 그러나 4f 궤도에 완전히 채워지지 않은 전자궤도를 가지는 희토류 원소들의 경우에는 스핀-궤도 상호작용이 전자들 사이의 배치에 의한 정전기적 상호작용보다 강하게 작용하며 이 때는 L 은 양자수가 되지 못하고 양자수 J 로 상태를 분류하며, 이 경우에는 j-j 결합을 이용한다.

물질이 빛을 흡수하고 방출하는 것은 물질과 빛(전자기장)의 상호작용이며 하나의 전자와 전자기파의 상호작용 Hamiltonian H 는

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - e\phi + \frac{1}{8} \pi \int (\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2) dv \quad (7)$$

이다. 여기서 $\mathbf{p}$ 는 전자의 운동량 벡터이고 $\mathbf{A}$ 는 빛(전자기파)의 벡터 potential 이다. 그리고 ϕ 는 중심전하에 의한 potential이다. 식 (7)의 우변의 둘째 항은 전기장의 scalar potential에 의한 에너지, 셋째 항은 전자기장이 가지는 에너지를 나타낸다. 식 (7)의 첫째 항을 전개하면

$$\frac{1}{2m}(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A})^2 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{e}{mc}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2 \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}}{2mc^2} \quad (8)$$

이다. 벡터 potential 연산자 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ 는

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}} V}} \boldsymbol{\Pi}_{\mathbf{k}}^{\lambda} (a_{\mathbf{k}}^{\lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + a_{\mathbf{k}}^{\lambda \dagger} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}) \quad (9)$$

로 정의한다. 여기서

$$a_{\mathbf{k}}^{\lambda} = (\frac{2\omega_{\mathbf{k}}}{\hbar})^{1/2} (|q_{\mathbf{k}}| e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t}) \text{ 와 } a_{\mathbf{k}}^{\lambda \dagger} = (\frac{2\omega_{\mathbf{k}}}{\hbar})^{1/2} (|q_{\mathbf{k}}| e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t})^{\dagger}$$

는 annihilation 연산자와 creation 연산자이고, $\boldsymbol{\Pi}_{\mathbf{k}}^{\lambda}$ 는 편극 방향의 단위벡터이다. 식 (7)의 Hamiltonian H 는 (3)식과 같이 표현한다.

여기서

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - e\phi + \frac{1}{8} \pi \int (E^2 + H^2) dv \quad (10)$$

$$= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - e\phi + \frac{1}{8\pi} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} (a_{\mathbf{k}}^{\lambda \dagger} a_{\mathbf{k}}^{\lambda} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{\mathbf{k}}$$

$$H_1 = \frac{e}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) = \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \quad (11)$$

$$= \frac{e}{m} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{-\frac{\hbar}{\omega_{\mathbf{k}} V}} \boldsymbol{\Pi}_{\mathbf{k}}^{\lambda} \cdot \mathbf{p} (a_{\mathbf{k}}^{\lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + a_{\mathbf{k}}^{\lambda \dagger} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}})$$

$$H_2 = \frac{e^2}{2mc^2} (\mathbf{A})^2 \quad (12)$$

$$= \frac{e^2 \hbar}{m V} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sum_{\mathbf{k}', \lambda'} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}'}}} \boldsymbol{\Pi}_{\mathbf{k}}^{\lambda} \cdot \boldsymbol{\Pi}_{\mathbf{k}'}^{\lambda'} \\ \times (a_{\mathbf{k}}^{\lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + a_{\mathbf{k}}^{\lambda \dagger} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}) (a_{\mathbf{k}'}^{\lambda'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} + a_{\mathbf{k}'}^{\lambda' \dagger} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'})$$

이다. 식 (11)의 H_1 은 $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ 을 이용하였고, 전자기파와 물질의 상호 작용에서 광을 방출하고 흡수하는 상호작용에 해당한다. 식 (11)에서

진동수 ω_k , 편극 Π_k^λ 을 가진 광이 흡수되는 행렬요소는

$$\begin{aligned} M_k &= \langle \Psi_f | H_1 | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_f^{el, n_k+1} | H_1 | \Psi_i^{el, n_k} \rangle \\ &= \frac{e}{m} \langle \Psi_f^{el} | \sum_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \mathbf{p}_i \cdot \Pi_k^\lambda | \Psi_i^{el} \rangle \left[\frac{\hbar}{\omega_k V} (n_k+1) \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (13)$$

이고 진동수 ω_k , 편극 Π_k^λ 을 가진 광이 방출하는 경우의 행렬요소는

$$\begin{aligned} M_k &= \langle \Psi_f | H_1 | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_f^{el, n_k-1} | H_1 | \Psi_i^{el, n_k} \rangle \\ &= \frac{e}{m} \langle \Psi_f^{el} | \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \mathbf{p}_i \cdot \Pi_k^\lambda | \Psi_i^{el} \rangle \left[\frac{\hbar}{\omega_k V} (n_k) \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (14)$$

이다. 여기서 Ψ_f 및 Ψ_i 는 전자(전자+전자기파)계의 최종 및 초기 상태이고, Ψ_f^{el} 과 Ψ_i^{el} 은 전자계의 최종 및 초기 상태이다. Exponential 함수의 급수전개는

$$e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p} = \mathbf{p} \pm i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{p} - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 \mathbf{p} + \dots \quad (15)$$

이며 식 (11)에 식 (15)를 적용시켜 첫째 항까지만 구해보면

$$\begin{aligned} H^{E1} &= I \sum_{k,\lambda} \left(\frac{\hbar \omega_k}{V} \right)^{1/2} a_k^\lambda \Pi_k^\lambda \cdot \left(\sum_i e \mathbf{r}_i \right) \\ &\quad + i \sum_{k,\lambda} \left(\frac{\hbar \omega_k}{V} \right)^{1/2} a_k^{\lambda+} \Pi_k^\lambda \cdot \left(\sum_i e \mathbf{r}_i \right) \end{aligned} \quad (16)$$

이되며, 이 식은 전기 쌍극자($E1$) 전이에 관련한다. 식(16)의 첫째 항은 전자자기파의 흡수, 즉 광의 흡수에 해당되고 둘째 항은 광의 방출이다. 또 식 (15)의 둘째 항 $\pm i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{p}$ 는 다음과 같이 표현되며,

$$(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{p} = \frac{1}{2} \{ (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{p} + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{r} \} + \frac{1}{2} \{ (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{p} - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{r} \} \quad (17)$$

이 식의 둘째 항은

$$\frac{1}{2} \{ (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{p} - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{r} \} = -\frac{1}{2} \{ \mathbf{k} \times (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \} = -\frac{\omega_k}{2c} (\mathbf{l}_k \times \mathbf{L}) \quad (18)$$

이다. 식 (11)에서 식(18)을 적용시켜 구한 Hamiltonian은 다음과 같다.

$$H^{M1} = -i \sum_{k,\lambda} \left(\frac{\hbar \omega_k}{V} \right)^{1/2} a_k^\lambda \Pi_k^\lambda \cdot \left(\mathbf{l}_k \times \frac{e}{2mc} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \right) \quad (19)$$

$$+ i \sum_{k,\lambda} \left(\frac{\hbar \omega_k}{V} \right)^{1/2} a_{k,\lambda}^\dagger \Pi_{k,\lambda}^\lambda \cdot \left(\mathbf{l}_k \times \frac{e}{2mc} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \right)$$

이 식은 자기 쌍극자 전이에 관여한다. 식 (19)에서 첫째 항은 전자기파의 흡수, 둘째 항은 전자기파의 방출을 나타내며 $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ 이고 $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$ 이다.

또 식 (17)의 첫째 항은 다음과 같이 쓸 수 있고

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \{ (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{p} + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{r} \} &= \frac{m}{2} \{ (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r} + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r} \} \\ &= \frac{m}{2} \frac{d}{dt} [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r}] = i m \omega_k [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r}] \end{aligned} \quad (20)$$

이 식을 이용하여 식 (11)을 전개하면

$$\begin{aligned} H^{E2} &= - \sum_{k,\lambda} \left(\frac{\hbar \omega_k}{V} \right)^{1/2} a_{k,\lambda}^\dagger \frac{1}{2} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) (e \mathbf{r} \cdot \Pi_{k,\lambda}^\lambda) \\ &\quad + \sum_{k,\lambda} \left(\frac{\hbar \omega_k}{V} \right)^{1/2} a_{k,\lambda}^\dagger \frac{1}{2} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) (e \mathbf{r} \cdot \Pi_{k,\lambda}^\lambda) \end{aligned} \quad (21)$$

이며 전기 쌍극자 전이에 관여한다.

위의 세 가지 전이과정에서 전이확률은

$$P_k = \frac{2\pi}{\hbar} |M_k|^2 g(\omega_k) = \frac{1}{\hbar^2} |M_k|^2 g(\nu_k) \quad (22)$$

이며 여기서 $M_k = \langle \Psi_f | H_1 | \Psi_i \rangle$ 이고 $g(\nu_k)$ 는 최종 상태의 밀도이다.

입체각 $d\Omega_k$ 내에서 단위 시간당 자발방출 확률은

$$P_k^\lambda(sp) d\Omega_k = \frac{\omega_k e^2}{\hbar c^3 m^2} \left| \langle \Psi_f^{el} | \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \Pi_{k,\lambda}^\lambda \cdot \mathbf{p}_i | \Psi_i^{el} \rangle \right|^2 d\Omega_k \quad (23)$$

이고, 원자가 여기상태에 있을 때 진동수 ω_k 인 광의 자발방출 확률은

$$\begin{aligned} A &= \sum_i \int P_k^\lambda(sp) d\Omega_k \\ &= \frac{\omega_k e^2}{\hbar c^3 m^2} \sum \int d\Omega_k \left| \langle \Psi_f^{el} | \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \Pi_{k,\lambda}^\lambda \cdot \mathbf{p}_i | \Psi_i^{el} \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (24)$$

로 주어진다.

전기 쌍극자 전이에서 광을 흡수하고 방출하는 전이확률은 식 (22)에 의해

$$P_k(abs) = \frac{\omega_k^3}{hc^3} n_k \sum_{\lambda} \int d\Omega_k |\langle \Psi_f^{el} | \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_k^{\lambda} | \Psi_i^{el} \rangle|^2 \quad (25)$$

$$P_k(emi) = \frac{\omega_k^3}{hc^3} (n_k + 1) \sum_{\lambda} \int d\Omega_k |\langle \Psi_f^{el} | \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_k^{\lambda} | \Psi_i^{el} \rangle|^2 \quad (26)$$

이 되며, $\mathbf{M} = \sum_i (e \mathbf{r}_i)$ 이다. 식 (25)와 식 (26)에서 Ψ_i^{el} 대신에 원자의 에너지 준위를 넣으면 그 원자가 $\hbar \omega_k$ 의 에너지를 가진 전자기파를 흡수하고 방출하는 전이확률을 구할 수 있다. 전자기파 흡수 및 방출의 선택규칙은 각운동량 이론과 spherical tensor를 이용하면 구할 수 있다.

주기율표상의 원소들 중에서 $3d^n$ 의 최외각 전자궤도를 갖는 전이원소들과 $4f^n$ 의 최외각 전자궤도를 가지는 희토류 원소들은 광학적으로 활성이며 $3d$ 궤도와 $4f$ 궤도에 채워진 전자의 수에 따라 자기적 성질이 나타나므로 자기적 이온이라고도 한다. 희토류 원소들은 $4f$ 궤도밖에 $5s$ 궤도에 2개의 전자를 가지고 있다. $5s$ 궤도의 전자들은 구대칭 전자구름으로 $4f$ 궤도의 전자들을 감싸 전기적인 차폐를 하므로 희토류 원소의 $4f$ 전자들은 전이원소의 $3d$ 전자들에 비해서 원자 외부에서 작용하는 Coulomb 인력의 영향을 아주 작게 받는다. 그러므로 전이원소의 에너지 준위는 결정장이나 전기적 인력에 의해 에너지 준위의 이동이 크고 희토류 원소의 에너지 준위는 결정장에 의한 영향이 작다.

2.5 농도 소광^[35]

농도 소광이란 모체에 증감제의 농도를 어떤 임계값 이상 첨가할 때 발광효율이 감소하는 현상이다. 시료를 고순도의 물질로 매우 주의해서 제작해도 약간의 결함(defect)이나 다른 이온의 잔재가 존재할 수 있다. 임계농도 이하에서는 이웃한 증감제로 에너지 전달확률은 발광확률보다 매우 낮아 증감제 자체에서 발광하고, 임계농도 이상에서는 이웃한 증감제로 에너지 전달확률은 발광확률보다 매우 높아 결함이나 다른 이온의 잔재에 에너지가 전달되어 적외선이나 multiphonon으로 방출된다. 그러므로 증감제의 농도를 어떤 임계값 이상 첨가할 때 발광효율이 감소한다. 이러한 현상을

일으키는 중심을 소광 중심이라 하고 소광 중심으로 에너지 전달이 일어나는 대신 제 2의 발광 중심으로 이동되면 새로운 발광이 강하게 일어난다. 이것을 sensitized luminescence라 한다.

2.6 수명시간^[36]

입사 전자파가 없는 경우[즉 $n(\omega) = 0$] 에너지 준위들의 밀도변화는

$$\frac{dN_b}{dt} = -N_b A_{ba} \quad (27)$$

이 되면 여기서 A_{ba} 는 b 준위에서 a 준위로의 자발 방출률이다. (27)식 양변을 적분하면

$$N_b(t) = N_b(0) \exp(-A_{ba}t) \quad (28)$$

가 된다. 방출광의 세기 I 는

$$I(\omega)_t = I(\omega)_0 \exp(-A_{ba}t) \quad (29)$$

로 주어지고 일반적으로 지수함은 $\exp(-t/\tau_o)$ 로 표시되므로 (29)식으로부터 $\tau_o^{-1} = A_{ba}$ 인 관계를 얻을 수 있으며 여기서 τ_o 을 방사수명시간이라 한다. 여기 상태에서 시간 t 에 대한 기대값은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \langle t \rangle &= \frac{1}{N_b(0)} \int_0^\infty N_b(t) dt = \int_0^\infty \exp(-t/\tau_o) dt \\ &= \tau_o = (A_{ba})^{-1} \end{aligned} \quad (30)$$

2.7 ZnGa₂O₄ 형광체의 결정 구조

FED 표시소자에 응용 가능한 형광체인 ZnGa₂O₄는 ZnO와 Ga₂O₃의 결합에 의해 형성되는 이성분계 산화물이다. 스피넬 구조를 갖는 결정들은 여러 활성이온의 치환이 용이하고 화학적 안정성으로 인하여 저전압 형광체의 모체 결정으로 많은 연구가 이루어지고 있다.^[37,38]

일반식 AB₂O₄를 갖는 ZnGa₂O₄는 암염(rock salt)과 첨아연광(zinc blend) 구조가 결합된 것으로 볼 수 있는 입방정(cubic) 구조를 가지며 공간군

(space group)은 $Fd_{3m}(O_h)$ 에 속한다. $ZnGa_2O_4$ 스피넬의 결정구조를 그림 2.5에 제시하였다. 산소 이온들은 최밀 충전(closed packing)된 면심입방(face-centered cubic)을 형성한다. 이 구조의 부 단위에는 4개의 원자와 4개의 팔면체 틈새(octahedral interstice) 및 8개의 사면체 틈새(tetrahedral interstice)가 있어 전체적으로 12개의 틈새가 존재하는데, 3개의 양이온들(2가 양이온 1개와 3가 양이온 2개)로 채워진다. AB_2O_4 의 기본 cell에서 두개의 팔면체 자리와 하나의 사면체 자리가 채워지며, 이 단위 8개가 32개의 산소 이온(C_{3v})과 16개의 팔면체 양이온(D_{3d}) 및 8개의 사면체 양이온(T_d)들을 포함하는 단위격자(unit cell)를 구성한다.

일반적으로 $ZnGa_2O_4$ 는 정스피넬 구조인 것으로 설명된다. 이것은 모든 Zn^{2+} 이온이 A 자리를 4 배위적으로 점유하며 Ga^{3+} 이온들이 8 배위적으로 B 자리를 차지한다는 것을 의미한다. Moeller 등은 $ZnGa_2O_4$ 의 단결정 연구를 통하여 $ZnGa_2O_4$ 가 격자상수 $a = 8.37 \text{ \AA}$ 인 정스피넬 구조인 것으로 보고하였다.^[39] 그러나 Hoffman과 Brown은 $ZnGa_2O_4$ 에서 Ga^{3+} 이온들이 사면체 자리를 차지하고, Ga^{3+} 이온들과 Zn^{2+} 이온들이 팔면체 자리를 각각 반 씩 점유하는 역 스피넬 구조로 묘사하였다.^[40] $ZnGa_2O_4:Mn$ 에서 녹색 형광은 Mn^{2+} 이온이 4 배위 위치에 있을 때 Mn^{2+} 이온에 의한 형광이고, Mn^{2+} 이온이 Zn^{2+} 이온의 크기와 유사하고, Zn^{2+} 이온과 같은 원자가 상태(valence state)에 있어서 Mn^{2+} 이온이 Zn^{2+} 이온을 치환하여 들어갈 것이므로 Hoffman 등의 해석은 가능성이 없는 것으로 판단된다. 한편, $ZnGa_2O_4$ 의 격자상수에 관하여 많은 연구자들이 주로 Moeller 등이 제시한 결과를 인용하고 있으나, 최근에 Wendschuh-Josties 등은 $ZnGa_2O_4$ 분말에 관한 X-선 회절분석 연구로부터 $ZnGa_2O_4$ 의 열처리 온도에 따라 격자상수가 변하는 것으로 보고하였다.^[41]

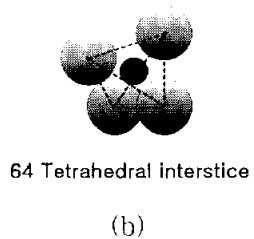
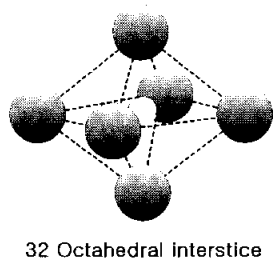
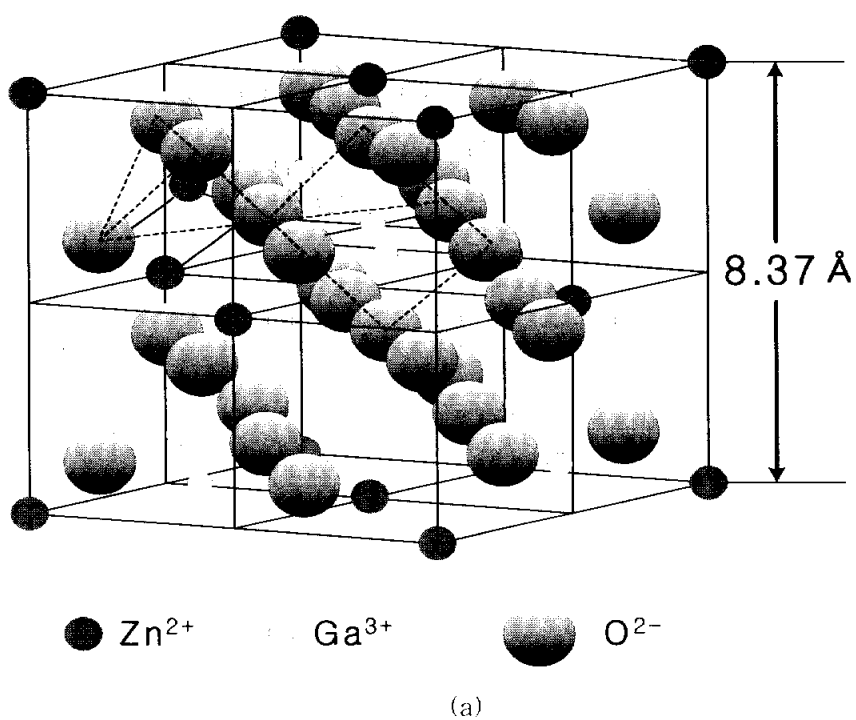


그림 2.5 ZnGa_2O_4 의 (a) 기본 구조와 (b) Ga^{3+} 와 Zn^{2+} 주위의 산소 이온의 배치

2.8 ZnGa₂O₄ 형광체의 발광 특성

ZnGa₂O₄는 그 자체로 청색 형광 특성을 가지고 있는 물질이다. Mn 이나 Cr 활성화제의 혼입에 의해 각기 녹색 및 적색 발광특성을 갖게 된다.

Mn²⁺를 첨가한 녹색형광체에 관한 연구는 ZnGa₂O₄와 MgGa₂O₄에서 많이 행해지고 있다. ZnGa₂O₄와 MgGa₂O₄는 스피넬 구조를 가지며 Mn²⁺를 첨가하면 녹색의 발광 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.

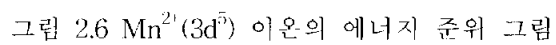
Mn²⁺(3d⁵)가 첨가되면 녹색의 발광특성을 나타낸다. Mn²⁺ 이온이 불순물로 첨가될 때 이 이온은 4면체 또는 8면체 자리에 위치한다. 8면체 자리에 위치할 때는 ⁴T_{1g} → ⁶A_{1g} 전이에 의하여 적색 발광을 나타내며, 4면체 자리에 위치할 때는 ⁴T₁ → ⁶A₁ 전이에 의하여 녹색 발광을 나타낸다.^[42,43] Mn²⁺와 같은 3d⁵ 이온의 에너지 레벨 diagram을 그림 2.6에 나타내었다.

Mn²⁺가 활성화제로 첨가된 형광체에 관한 연구 사례를 살펴보면 다음과 같다.

최근에 Poort 등^[44]은 4.2 K로부터 500 K까지의 온도 범위에서 흡수 및 발광 스펙트럼과 잔광시간을 측정함으로써 다음의 메카니즘을 제안하였다. Zinc gallate 모 격자의 에너지 흡수는 전자-홀 쌍(exciton)을 형성하게 되고, 이것이 모체 gallate 그룹에서 발광적(radiative)으로 재결합이 일어나면 청색 발광이고, Mn²⁺ 이온이 있을 때에는 Mn²⁺ 중심에서 발광적 재결합이 일어나게 되어 녹색발광이 나타난다. 그리고 비 발광적인 소광은 활성화제 Mn²⁺의 농도에 따라 달라진다.

Shea 등^[45]은 Mn²⁺를 첨가하였을 때 505 nm 부근에서 발광하는 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체는 245 nm와 283 nm에서 흡수 밴드를 나타낸다고 보고하였다. Minor band는 Mn²⁺ 중심에 의한 광자의 직접 흡수에 의한 것이고, 245 nm에서의 흡수는 증감제 역할을 하는 Ga³⁺ 이온에 의한 것이며, 여기된 에너지는 Mn²⁺ 이온으로 비복사 전이하며, Ga₂O₃의 여기 스펙트럼은 ZnGa₂O₄의 여기 스펙트럼에 가장 가깝고 gallium은 ZnGa₂O₄ 발광의 원인이 된다.

Tran 등^[46]의 고상 반응법으로 합성한 ZnGa₂O₄:Mn²⁺의 발광특성을 연구한 결과에 의하면, 발광 스펙트럼에서 상온에서는 피크가 503 nm인 하나



의 발광 밴드가 나타났고, 저온에서는 세 개의 발광 밴드가 나타난다고 하였는데, 이것은 Mn^{2+} 이온이 결정 내에서 서로 다른 세 가지의 위치, 즉 4면체 자리인 Zn^{2+} 이온의 위치, 팔면체 자리인 Ga^{3+} 이온의 위치, 그리고 결정 결함에 의해 야기될 수 있는 약간 뒤틀린 Zn^{2+} 이온의 위치에 존재해서 나타난다.

Yu 등^[47]은 $ZnO:Ga_2O_3:MnO$ 를 1:1:0.001과 1.3:1:0.001의 몰 비로 혼합한 시료를 소결체로 제조하여 발광특성을 연구하였다. 이들의 연구결과에 의하면 325 nm로 여기시킨 $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ 의 PL 스펙트럼은 피크가 508 nm와 666 nm인 두 개의 발광 밴드가 관찰되는데, 508 nm의 녹색 발광은 4면체 자리에 치환된 Mn^{2+} 이온에 의한 것이고, 666 nm의 적색 발광은 8면체 자리에 치환된 Mn^{4+} 이온에 의한 것이라 보고하였다. 그리고 $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ 의 발광은 보체에서 Mn^{2+} 이온으로의 에너지 전이에 기인한다고 하였다.

Brown 등^[48]은 고상반응법으로 합성한 $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ 의 발광특성에 대한 연구 결과에 의하면 1 mole의 Mn을 첨가하였을 때 최대의 발광세기를 얻었고 253.7 nm의 파장으로 여기시켰을 때 발광 피크가 512 nm에서 중심을 가지며 Mn의 양을 증가시키면 발광 피크는 장파장쪽으로 이동한다고 보고하였다. 또한 시료를 대기중에서 열처리 후 환원처리를 하였는데 환원 처리 전에는 약한 녹색과 적색 발광특성을 나타내었고 환원처리를 한 후에는 녹색 발광은 50배 정도가 증가한 반면 적색 발광은 사라졌다고 하였다. 이것은 Mn이 $MgGa_2O_4$ 내에서 Mn^{4+} 로 존재하다가 환원처리 후 Mn^{2+} 의 형태로 4면체 자리에 위치하기 때문이다.

Lee 등^[14]은 PLD 법을 사용하여 단결정 기판 위에 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체 박막을 증착시켜 glass 기판 위에 증착되어진 형광체 박막과의 특성을 비교하였다. 이들의 연구 결과에 의하면 단결정 기판 위에서는 epitaxial하게 박막이 성장한 반면 glass 기판 위에서는 다결정으로 박막이 성장하였고 epitaxial하게 성장된 박막의 형광 특성이 우수하였다. 또한 grain boundary와 grain 정렬, 그리고 Zn/Ga의 비가 형광 특성에 형광 특성에 많은 영향을 미치고 또한 Zn이 부족한 박막에서 발광 특성이 우수하다.

Jia 등^[49]은 Mn^{2+} 가 첨가된 $ZnGa_2O_4$ 의 단결정 파이버를 성장시켜서 발광

특성을 연구하였다. Time-resolved PL 실험에서 시간지연이 20 μ s 이하에서는 450 nm와 500 nm 부근의 두 개의 발광 밴드가 나타났다. 모체의 발광에 기인한 450 nm 밴드의 감쇄 시간은 마이크로초 단위였고, Mn^{2+} 의 발광에 기인한 500 nm 밴드의 감쇄 시간은 밀리초 단위였다고 보고하였다. 또한 Mn^{2+} 에 의한 발광의 감쇄 시간은 266 nm와 355 nm로 여기시켰을 때 모두 온도에 관계없이 4 ms로 나타났다. Jia 등은 만약 Mn^{2+} 을 첨가한 $ZnGa_2O_4$ 의 발광이 모체로부터 Mn^{2+} 로의 에너지 전이에 의한 것이라면 Mn^{2+} 이온의 첨가량을 증가시켰을 때 모체의 감쇄 시간이 더 빨라져야 한다고 추정하였으나 실험 결과에서는 감쇄 시간의 변화가 나타나지 않았다. 이러한 결과로부터 그들은 모체가 에너지 전이에서 중간자로 작용하는 것이 아니라 단지 Mn^{2+} 이온과 여기 에너지를 나누어 가지는 경쟁자로 작용하고, 따라서 모체에서 Mn^{2+} 로의 더 효율적인 에너지 전이는 모체보다 빠른 감쇄 시간을 가진 bound exciton, 또는 shallow center에 의해서 일어날 것이라고 추정하였다. 또한 Mn^{2+} 의 첨가량이 증가할수록 $ZnGa_2O_4$ 의 발광의 세기가 감소하는 것은 모체에서 Mn^{2+} 이온으로의 에너지 전이에 의한 것이 아니라 Mn^{2+} 이온이 Zn vacancy의 자리를 차지하여 Zn vacancy의 수를 감소시키기 때문이다.

그림 2.7은 고상반응법에 의해 제작된 $ZnGa_2O_4$ 와 Mn^{2+} 이온을 활성제로 첨가시킨 $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ 형광체 분말의 발광특성을 나타내었다.^[50]

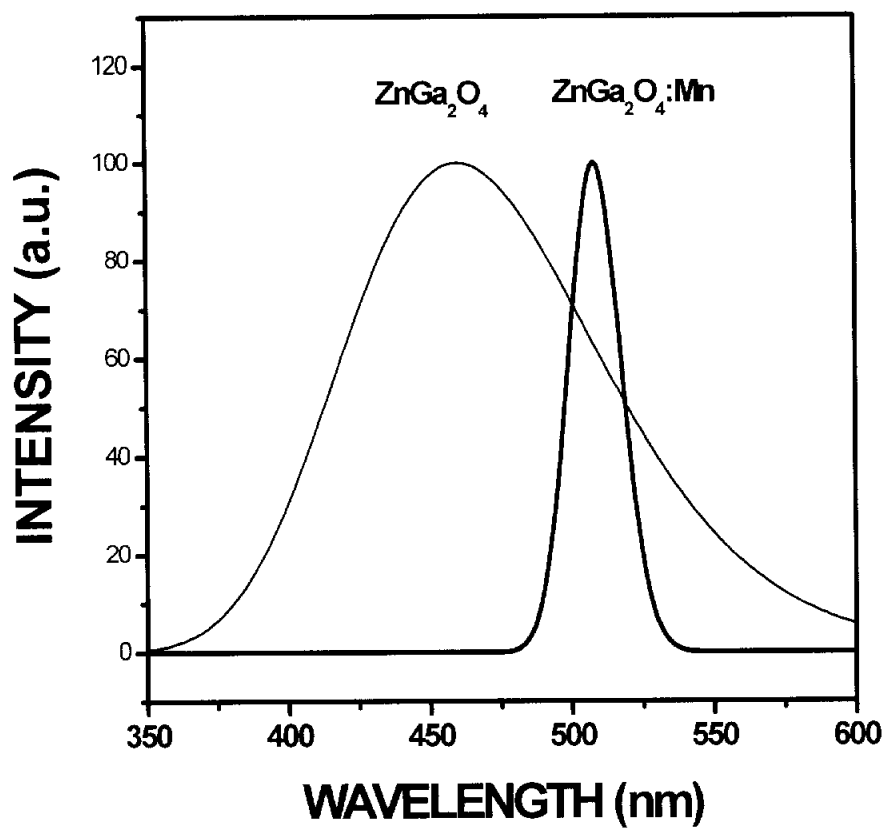


그림 2.7 ZnGa_2O_4 와 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 형광체의 발광 스펙트럼

그림 2.8에서는 ZnGa_2O_4 와 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 형광체의 저전압 음극선 발광에 대한 실험에서 색좌표를 유사 형광체들과 비교하여 나타내었다. 각 파장에서 삼원색의 양을 결정한 값이 삼색상수(tristimulus value) x, y, z 이며, x 는 빨강원색, y 는 초록원색, z 는 파랑원색의 양을 표시한 값이다 ($x+y+z=1$). 이 값은 세 가지 원색을 같은 양으로 혼합하면 같은 에너지의 백색광이 되도록 하였다. 형광체가 내는 각 파장에서의 빛의 강도에 근사 값의 가중치를 주어 합한 것이 X, Y, Z 이다. X, Y, Z 의 절대값보다는 이들 상호간의 상대분율이 더 중요하다. 모든 색의 색상과 색온도를 2차원과 색좌표로 표시하는 것이 가능하다.

한편, 칼라 표시소자에서 사용하는 칼라 시스템을 선택하는데 있어서 인간의 눈이 칼라에 대하여 비직선적으로 대응한다는 것이 매우 중요한 조정인자로 작용한다. 인간의 눈은 태양광선을 기준으로 한 스펙트럼에서 황색-녹색 부분에서 가장 예민한 반응을 보이며, 반대로 진한 청색이나 진한 적색부분에서 가장 덜 예민하다. 그러므로 특성이 우수한 표시소자는 인가의 눈이 가지고 있는 결점을 보완하기 위하여 가시광선의 양 끝단에서 높은 효율성을 갖는 형광체를 채용해야 한다. 간과하기 쉬운 또다른 요소는 인간의 눈이 색깔과 색깔의 강도에 따라 반응시간이 어떻게 달라지는가 하는 문제이다. 이것이 사용하는 형광체의 특성에 고려되어야 하는 중요한 요소이다.

ZnGa_2O_4 형광체의 색좌표는 $x = 0.170, y = 0.130$ 이며, 음극선관용 청색 형광체인 $\text{ZnS}:\text{Cl}$ 에 비해 백색을 더 띤다. 한편 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 형광체의 색좌표는 $x = 0.073, y = 0.696$ 으로서 $\text{ZnS}:\text{TbF}_3$ 및 $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}$ 과 비교하였다. 황-녹색에 일치하는 색좌표가 $x = 0.213, y = 0.696$ 이므로 상업적으로 이용되고 있는 형광체인 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 보다 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 형광체가 더 포화된 녹색임을 알 수 있다. 그리고 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 형광체는 표준 녹색의 전계발광 형광체로 이용되고 있는 색좌표 $x = 0.30, y = 0.60$ 인 $\text{ZnS}:\text{TbF}_3$ 형광체보다도 더 우수한 색상을 발현한다는 것을 알 수 있다. 저전압에서 우수한 발광특성을 나타내는 것으로 알려진 ZnGa_2O_4 는 스피넬 구조를 갖는 ZnO 와 Ga_2O_3 의 산화물로서 광학적 띠 간격은 약 4.4 eV인 것으로 알려져 있다.

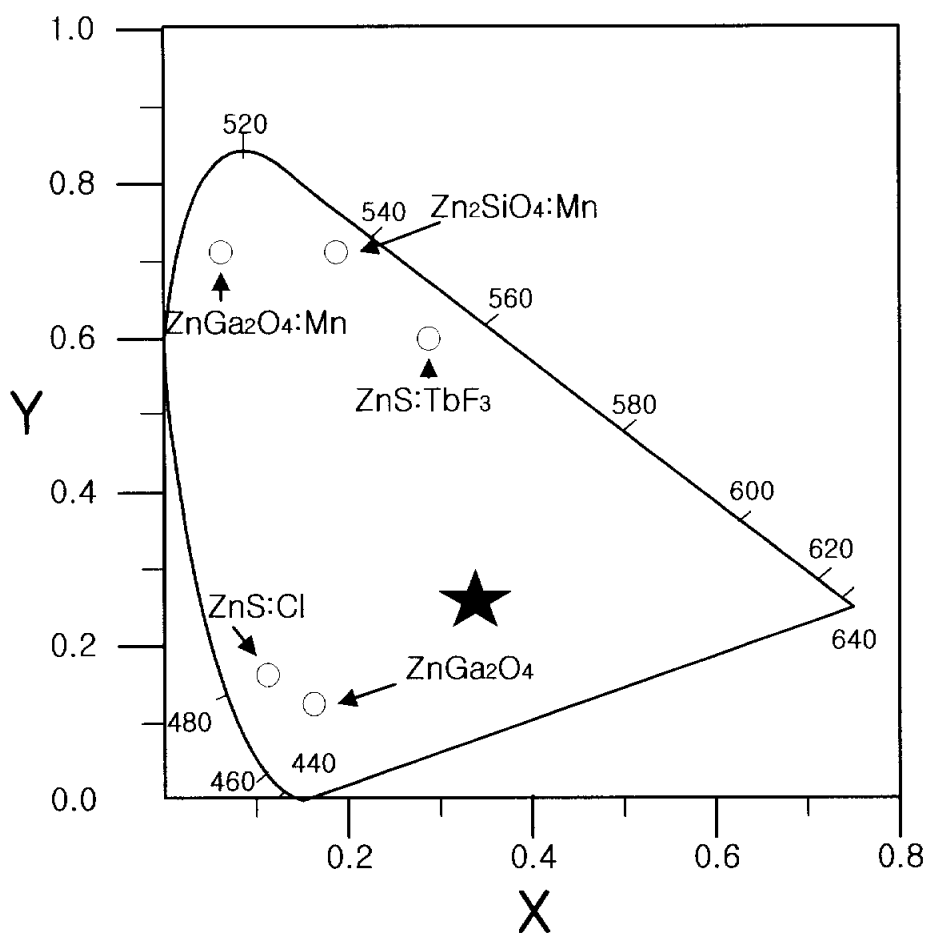


그림 2.8 ZnGa₂O₄와 ZnGa₂O₄:Mn 형광체의 색좌표(CIE) 분포도

3. 실험 방법

3.1 PLD 법의 개요

박막을 제작하기 위한 기술에는 sol-gel 법, 열 증착법, sputtering 법, molecular beam epitaxy(MBE) 법 등이 있으며, 최근에는 PLD 법을 이용한 여러 가지 박막 제작 기술이 활발히 연구되어지고 있다. PLD 법을 이용한 박막 제작에 있어 레이저는 아주 중요하다. 가 간섭성과 단색성을 가지는 광자 형태의 순수한 에너지인 레이저는 아주 미세한 구멍을 가공하는 것에서부터 터널 형태의 큰 구멍을 뚫는 일에 이르기까지 아주 다양하고 광범위하게 응용되어지고 있다.

현대사회에 있어 레이저는 야금술, 의학기술, 전자산업과 같은 많은 분야에서 필수적인 요소로 자리잡아 가고 있으며, 재료과학의 신소재 개발에 있어서 제조과정을 관측하기 위한 보조장치로써 사용될 뿐만 아니라 레이저의 복사에너지를 직접 물질에 조사하여 물질의 형태를 변형시켜 새로운 물질을 제작하는 장치로 사용하기도 한다. 이러한 영역으로는 물질의 극히 제한된 부분을 녹여 그 곳에서 광섬유를 사출하는 방법, 레이저를 이용한 반도체의 후 열처리, 물질 표면의 불순물을 용해하여 세척하는 등의 다양한 영역에 사용되고 있으며 최근에는 박막을 제작하기 위한 PLD 법에도 널리 이용되고 있다.^[51]

여러 가지 실용적인 기술의 경우와 같이 다양한 레이저의 응용분야가 개발된 것은 처음부터 이러한 분야를 개발하기 위한 목적에 의해 이루어진 것이 아니라 레이저의 이론적인 연구를 하는 과정에서 자연스럽게 나온 결과이다. 레이저가 개발된 이후 초기에는 레이저와 물질간의 상호작용에 관한 이론적 연구가 주된 부분이었으며 주로 이러한 연구의 이론적인 모델을 증명하기 위해 실험을 하게 되었고, 그 연구 결과로부터 많은 실용적인 응용 방법이 개발되었다. 이러한 역사적인 과정에서 오랜 시간동안 PLD는 다른 분야에 비해서 잘 알려지지 않은 분야였다. 그러나 1980년대 후반부터 PLD 법을 이용한 박막 제작에 많은 관심을 갖게 되어 최근에는 활발한 연구가 이루어지고 있는 분야이다. 이러한 PLD의 역사적인 발달과 전개과

정 그리고 그 기본적인 특징에 대해서 설명하고자 한다.

개념적으로나 실험 방법에 있어서 PLD는 매우 단순하며 여러 가지 박막 제조방법 중에서 가장 간단한 방법이다. 기본적인 PLD 실험장치는 진공 챔버 내에 표적 지지대와 기판 지지대, 레이저의 초점을 맞추어 표적의 표면에 조사하기 위한 광학기구들로 간단하게 구성되어지며, 박막으로 증착시키기 위한 물질을 기화시키기 위해 고출력의 레이저가 이용된다. 물질을 기화시키는 에너지원이 진공장치 내부에 있는 다른 박막 제조법의 경우에는 기술적으로 많은 제한이 따른다. 그러나 진공장치와 에너지원의 분리기술은 다양한 동작 모드에 쉽게 응용될 수 있다. 따라서 반응기체 분위기에서 박막을 성장시킬 수 있으며 혼합된 기술로서 다양한 형태의 증발원을 사용할 수 있다.

PLD 실험장치는 매우 간단한 반면에 레이저와 표적 사이의 상호작용은 매우 복잡한 물리현상으로 물질을 ablation하는 장치인 레이저의 물리적 특성뿐만 아니라 표적의 위치와 광학 및 열역학적 성질 등에 직접적으로 관계된다. 레이저의 복사에너지가 고체의 표면에 흡수될 때 전자기 에너지는 전자 여기 에너지로 전환된 후 기화, ablation, 여기의 과정을 거쳐 플라즈마를 형성한다. 입자들이 높은 밀도로 존재하는 플라즈마 내에서의 평균자유행로는 매우 짧으므로 레이저빔이 쏘여진 후 즉각 폭발적인 형태로 표적의 표면에서 진공 속으로 플라즈마가 형성된다. 이러한 과정은 장점뿐만 아니라 많은 단점을 가지고 있다.

다양한 응용성, 즉각적인 반응, 큰 에너지를 가진 기화물, 적절한 기화 등이 장점이며 단점으로는 원하지 않는 cluster 및 미세한 조각 형태의 물질이 존재한다는 것과 입자들이 방출되는 각이 좁으므로 넓은 면적의 박막을 제작하는 것은 매우 어렵다는 것이다. 이러한 단점은 현재 다양한 방법으로 연구되고 있으며 많은 해결 방법들이 제안되고 있다.^[52-54]

PLD에 관한 최초의 실험이 거의 30 년 전에 이루어졌지만 1980 년대 후반까지도 PLD는 거의 알려지지 않은 상태였다. 이러한 PLD 기술이 오랜 시간동안 개발되지 않은 상태로 남아 있는 데는 몇 가지 이유가 있다. 첫 번째 이유는 sputtering 법, MBE 법과 같은 다른 박막 성장기술과의 경쟁 때문이다. 금속, 유전체, 산화물 박막을 상업적으로 성장시키기 위해

sputtering법이 일반적으로 사용되어져 왔다. 반면에 MBE 법은 최초에 III-IV 족 화합물 반도체를 epitaxial한 층으로 성장시키기 위해 중점적으로 연구되었다. 실험실에서 얻어진 연구결과를 전기 소자와 광전기 소자로 만들어 상업적으로 이용하기 위해 복합 반도체 장치를 생산하기 위한 공정으로 응용하기까지 10 년 이상의 연구와 개발과정이 소요되었다.

최근에 이르러 MBE 법에 의한 연구분야는 다양한 물질에서도 이루어지고 있다. 이와 같이 sputtering 법과 MBE 법은 장치를 개발하기 위해 계속적으로 연구되어져 왔으며 이러한 활동들은 장치 제조업자들에 의해 이루어졌다. 이제는 이와 유사한 경향이 PLD 법의 경우에도 시작되고 있다. 두 번째 이유는 PLD가 너무 많은 곳에 응용될 수 있어 빠른 발전을 방해하였다는 것이다. 이러한 다양한 응용성으로 인하여 여러 가지 물질을 연구하게 되어 한 분야에 깊이 있는 연구를 할 수 없게 되었다.

초창기의 PLD는 유기물, 반도체, 유전체, 그리고 내화성 금속에 관하여 연구를 시작하였으나 대부분의 연구가 지속적으로 이루어지지 못했었다. 또한, 오랫동안 이 방법을 지칭하는 이름이 정하여지지 않았다는 것으로부터도 그 다양성을 알 수 있다. Laser sputtering, LADA(laser-assisted deposition and annealing), PLE(pulsed laser evaporation), LMBE(laser molecular beam epitaxy), LIFE(laser-induced flash evaporation) 등의 다양한 형태로 불리어져 왔다. 현재 사용되고 있는 PLD란 이름은 1989 년 4 월에 샌프란시스코에서 개최된 제 1 회 Material Research Society Symposium 에서 공식적으로 채택되었다.

PLD 법을 이용한 박막 제작에 관한 연구는 1965 년 Smith와 Turner에 의해 처음으로 보고되었다.^[55] 그들은 ruby laser 파장 $\lambda=694$ nm, 강도 $I=10^6$ W/cm², pulse duration $\tau=1$ ms를 이용하여 광학적으로 반죽할만한 박막을 만들었다. 레이저 기술의 발달로 보다 큰 반복율을 갖는 CO₂ 레이저^[56]와 Nd:Glass 레이저^[57]가 개발되어 PLD 법으로 두꺼운 박막을 만들 수 있게 되었다. 1960 년대에는 PLD 법으로 화합물 성분의 물질을 증착할 때 표적과 박막 사이에 화학식량의 보존을 입증하였으나, 레이저와 표적의 상호작용에 관한 지식이나 관찰은 경험에 의존하고 일시적인 연구여서 PLD 법에 의한 박막의 증착 조건을 개선하는 데 적용되지 못하였다. 그럼

에도 불구하고 이후 PLD 발전을 선도하는 기초 연구가 된 perovskite 산화물 BaTiO_3 강유전체 박막에 관한 연구가 있었다.^[58]

1970 년대는 레이저 증착법에 있어서 새로운 차원의 큰 발전이 있었는데, 이는 아주 짧은 광 펄스를 생성하는 Q-switch 레이저의 실용화와 고효율의 2차 조화 발전자를 개발하여 화학식량을 보존할 수 있었으며 표적의 흡수 깊이 감소로 인하여 splashing을 제거할 수 있었다. 1970 년대 후반에 처음으로 반도체 초격자 박막을 성장시켰고, 반응가스 분위기에서 박막을 증착하는 방법과 미립자 형성을 줄이는 획기적인 방법도 연구되었다. 1980 년대 초에 들어서 다양한 산화물과 플루오르화물 유전체 박막이 제작되었고^[59,60] 동시에 MBE 법에 의해 제작된 것과 견줄만한 양질의 반도체 박막을 PLD 법에 의해 성장시켰다.^[60-63] 이어 1980 년대 중반까지 PLD 법에 의한 산화물과 플루오르화물 박막의 성장에 관한 많은 연구보고가 있었다. 1987 년 고온 초전도체 박막을 성공적으로 성장시킨 연구^[64]가 보고된 뒤, 이 분야에 대한 학계의 관심이 높아져 많은 연구가 이루어지고 있다.

산화물 고온 초전도체와 유사한 구조를 가지고 있는 강유전체 perovskite 박막의 성장은 아주 자연스럽게 이루어진 또 하나의 연구분야이다.^[65,66] 특히, 1990 년대에 이르러 강유전체 박막을 제작하여 차세대 비휘발성 기억소자인 ferroelectric random access memory(FRAM)를 개발하려는 연구가 활발히 보고되고 있다. 또한, PLD 법은 다이아몬드 구조의 탄소 박막^[67] buckminster fullerenes(C_{60}) 및 $\text{B-C}_3\text{N}_4$ 박막을 제작하는 데 이용되고 있다.^[68] 1996년에는 이 방법에 의한 전이금속 다이칼코게나이드(NbS_2 , MoS_2 , NbSe_2) 박막 제작에 관한 연구가 보고되었고,^[69] 1990년대에 이르러 많은 연구자들이 PLD 법으로 여러 분야에서 다양한 박막을 성공적으로 제작하고 있다.^[70-79]

3.2 PLD 원리

PLD 법은 에너지가 높은 불연속적인 레이저광을 렌즈로 집속시켜 고체 표적에 조사하여 방출되는 plume을 마주보는 기판 위에 증착시켜 박막을 형성하는 증착법이다. 이 방법은 용점이 높은 재료인 경우에도 간단하게 박막 형성이 가능하고 특히 많은 원소가 결합된 산화물 초전도체 박막 증착에도 효과적이다.^[80,81] PLD 법에는 여러 가지 특징이 있는데, 그 중 가장 큰 특징은 표적의 화학 조성비와 일치하는 박막을 제조할 수 있는 가능성이다. 종래의 열증착법이나 sputtering 법이 화학조성비가 일치하지 않는 박막을 만드는 것에 비해 PLD 법은 복잡한 화학식을 가지고 있는 고온 초전도체 같은 산화물의 증착에도 이용할 수 있다.^[82,84]

PLD 법은 엑시머 레이저나 Nd-YAG 레이저에서 방출되는 짧은 펄스 레이저광을 표적 위의 좁은 면적에 집속시켜 짧은 시간간격동안 수백 MW의 에너지가 표적에 공급되므로 순간적인 온도상승이 일어나 plume이 튀어나오게 한다. 챔버 내의 압력이 $\sim 10^{-5}$ Torr 보다 낮은 진공에서 이들 plume의 자유 비행 거리는 1 m 이상이기 때문에 충돌 없이 기판에 도달할 수 있으며 또한 기판 위에서 plume의 이동(migration)도 활발하기 때문에 비교적 낮은 기판 온도에서도 결정성이 좋은 박막 증착이 가능하다. PLD 법으로 박막을 증착할 경우 다음과 같은 장점이 있다.

- 1) 레이저광은 진공 챔버 외부에서 입사되기 때문에 기존의 물리적인 증착 방법에서 우려되는 필라멘트에 의한 오염 등을 제거할 수 있으므로 박막 증착시 오염될 가능성이 매우 적다.
- 2) 형성된 plume이 표적 조성을 그대로 가지고 있으므로 박막 증착시 표적의 조성비와 일치시킬 수 있다.
- 3) 챔버 내부에 필라멘트나 히터가 필요하지 않기 때문에 산소와 같은 활성 기체를 주입하여도 박막 증착이 가능하다.
- 4) 레이저는 높은 에너지를 가지고 있기 때문에 고속의 박막 증착이 가능하다.
- 5) 단위격자 두께의 초박막 증착이 가능하다.
- 6) 압력, 기판 온도, 박막성장속도 등의 많은 변수들을 독립적으로 선택

할 수 있다.

7) 다층 박막 증착이 용이하다.

8) 높은 에너지의 레이저를 사용함으로써 기판 위에서 증착된 원자 집단의 이동도가 낮아 비교적 낮은 기판 온도에서도 결정성이 양호한 박막 성장이 가능하다.

그러나 PLD 법으로 제조한 박막은 plume에 들어있는 수 μm 크기의 큰 덩어리 때문에 비교적 거친 표면 구조를 나타내며 형성 plume의 크기가 작기 때문에 넓은 면적의 균일한 특성을 갖는 박막을 제조하기 어려운 단점이 있으며, 이것은 PLD 법으로 제조한 박막을 소자로 응용하는데 제한 요인이 된다. 표면 구조는 기판 온도, 증착 속도, 표적과 기판 사이의 거리, fluence(한 펄스당 표적의 단위면적에 입사되는 레이저 에너지) 등의 성장 조건에 의존한다. 특히 레이저의 파장이 짧을수록, 표적의 밀도가 높을수록 평탄한 표면 구조를 얻을 수 있다.

그림 3.1에 PLD 법으로 박막을 제조하는 과정을 나타내었다. 펄스 레이저광이 표적 표면에 조사되면 표면으로부터 원자, 분자, 이온 등으로 이루어진 plume이 형성되고, 이 plume의 입자들이 기판 위에 증착되어 박막으로 성장하게 된다. 이 때 필요에 따라 진공장치 안으로 적당량의 가스를 흘려보내 반응가스 분위기에서 박막을 성장시킬 수 있다.

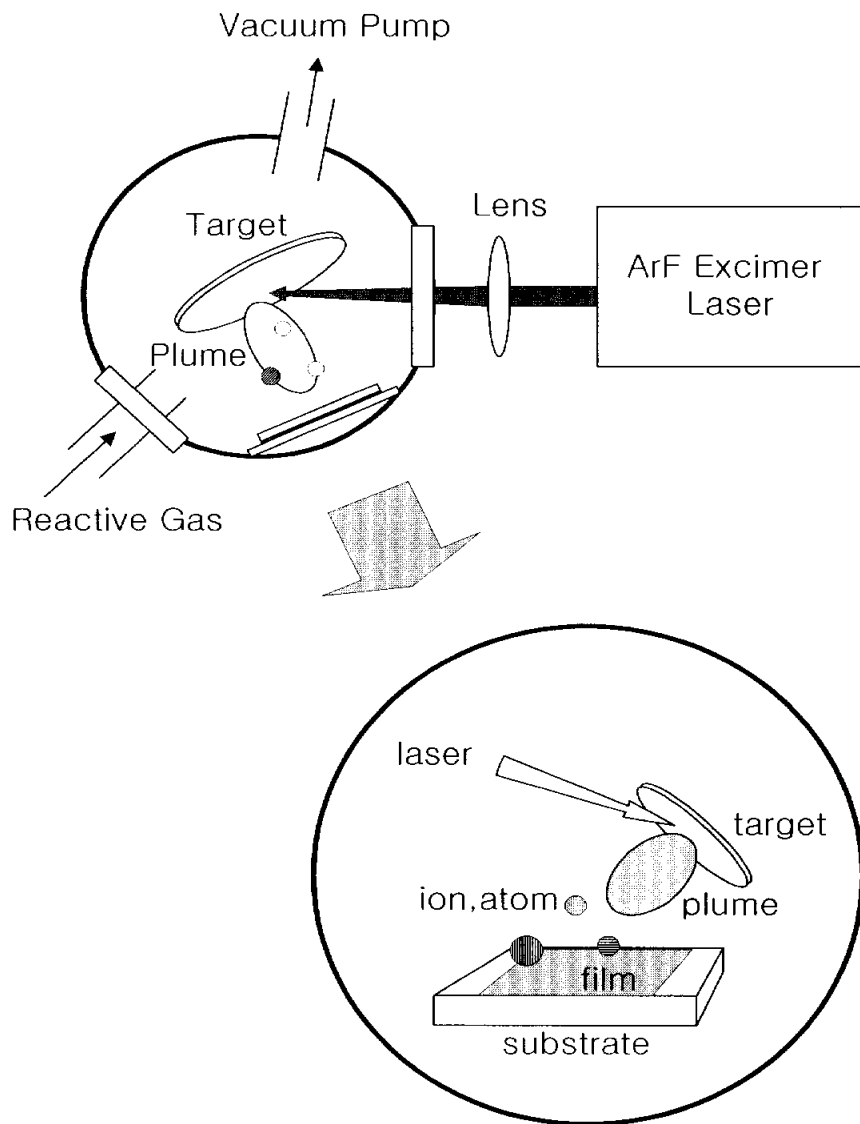


그림 3.1 PLD 법에 의한 박막 제작 과정

그림 3.2는 레이저광이 표적에 조사될 때 세라믹 표적 표면의 열적 변화 상태를 보여주고 있다.^[84]

그림 (a)는 세라믹 표적이 강한 펄스 레이저를 흡수하여 순간적으로 표적이 녹으면서 plume을 형성하기 시작한다. 이 때 표적 표면에서는 고체와 액체 상태가 동시에 존재한다.

그림 (b)는 입사된 레이저광이 표적 내부로 침투하여 plume 형성이 더욱 많이 일어나서 표적 반대쪽인 진공 속으로 단열 팽창하여 plume을 형성하고 녹는 지점이 표적 내부로 더 침투한다. 그림 (c)는 표적의 녹는 지점이 한계에 이르게 되면 다시 응고가 시작되고 다시 plume이 작아지게 된다. 그림 (d)는 다시 응고가 되어 처음의 상태로 돌아가며 표면은 강한 레이저광 때문에 검게 변한다. 이 과정은 ~ 30 ns 사이에 일어난다.

강한 레이저가 표적의 표면에 입사되었을 때 순간적으로 수백 MW의 에너지가 표적에 공급되므로 국부적으로 순간적인 온도 상승에 의한 자유팽창 때문에 원자 집단이 표적 앞으로 튀어나오게 되는데 이를 plume이라 한다. 표적의 표면과 레이저 사이의 상호작용은 수십 ns 사이에 일어나며 표적의 표면과 레이저의 상호작용으로 열 방출, sputtering, desorption, cluster 방출, 이온화 등이 일어나고 plume과 기관의 상호작용으로 증착, resputtering, 표면이동, 이온여기, 응집, 결정화 등이 일어난다. 그림 3.3은 레이저가 표적 표면에 집속 되었을 때 발생하는 plume의 모양을 나타낸 것이다.

그림 3.4는 표적 표면으로부터 형성되어 나온 플라스마 입자들이 기관 위에 증착되어 결정으로 성장해 가는 과정을 설명한 것이다.

집속된 레이저빔이 표적 표면에 조사되면 표적 표면으로부터 플라스마가 형성된다. 이러한 플라스마 입자들은 맞은 편에 있는 기관 표면에 증착 되게 되는데, 기관 표면에 증착된 플라스마 입자들은 기관 위를 돌아다니다가(이 과정을 migration이라 한다.) 적당한 온도에서 안정된 위치에 머물러 결정화되어 박막으로 성장한다. 따라서 migration은 결정화된 박막 성장에 있어서 가장 중요한 과정이다.

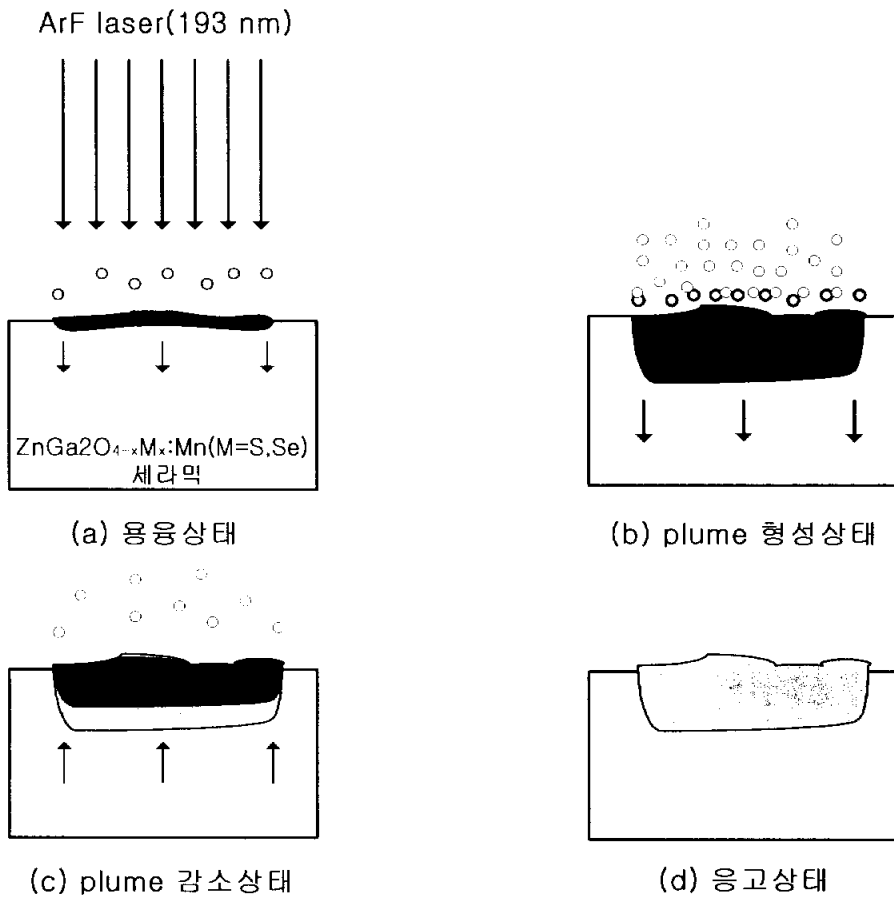


그림 3.2 레이저광이 조사된 표적의 열적 변화

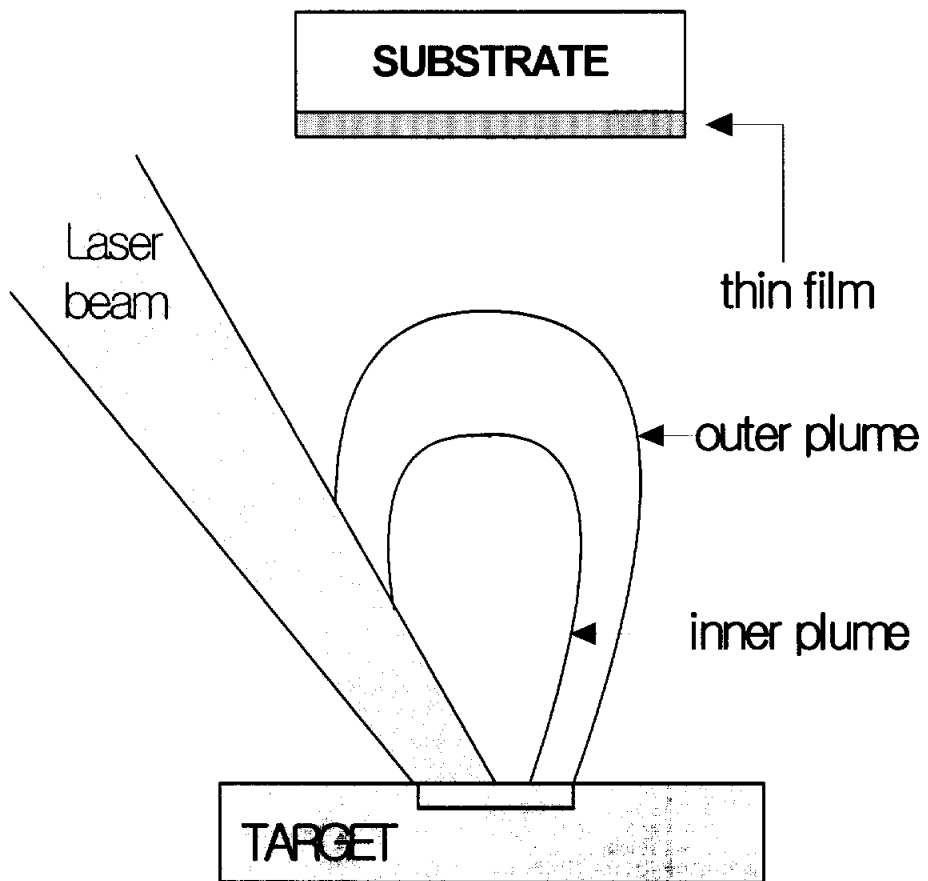


그림 3.3 레이저가 표적 표면에 집속 되었을 때 plume의 모양

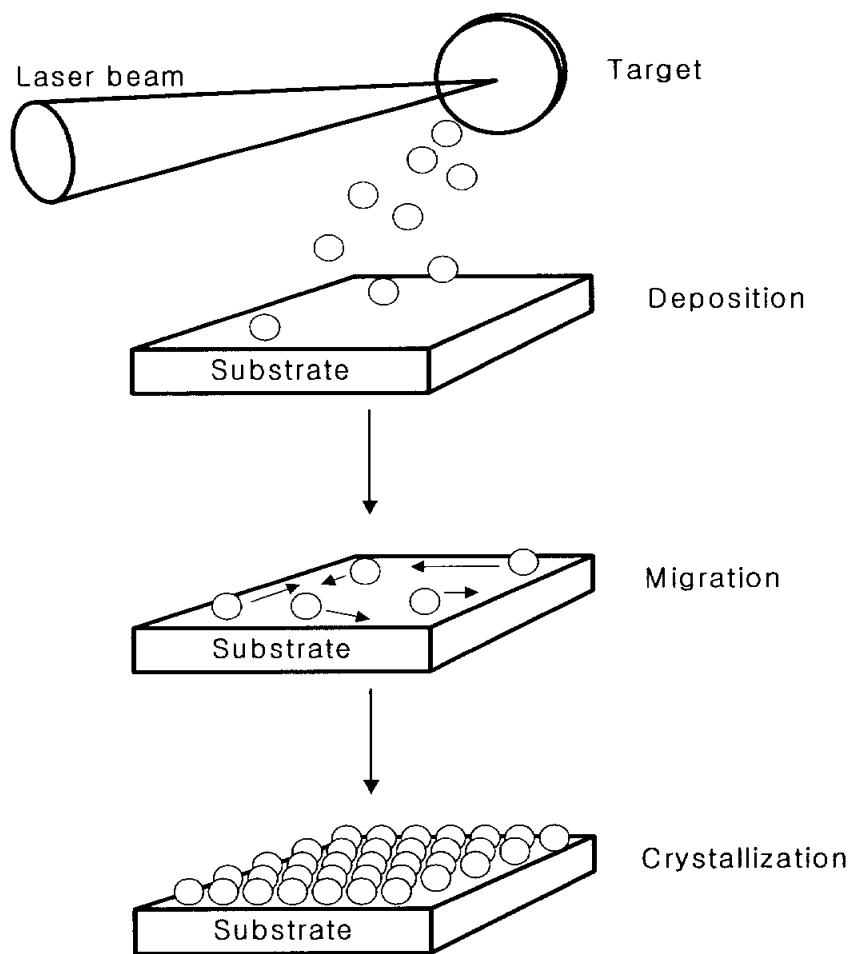


그림 3.4 PLD 법에 의한 박막의 결정화 과정

3.3 PLD system

본 연구에서는 S와 Se이 첨가된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막을 성장시키기 위한 장치로서 그림 3.5와 같은 PLD system을 구성하였다. PLD 장치는 레이저, 진공시스템, 펌프, 기계 제어 장치 및 전원 공급부로 나눌 수 있다. 진공시스템은 로타리 펌프와 터보펌프, 진공 챔버로 이루어져 있으며, 진공 챔버 내에는 회전이 가능한 표적 지지대와 가열장치가 달린 기판 지지대가 설치되어 있고 산소 분위기를 형성하기 위한 가스 주입부가 있다. 표적과 기판 사이의 거리는 30~100 mm 범위에서 조절이 가능하고 기판온도는 763 °C까지 조절이 가능하다. Pre-ablation을 위한 회전식 shutter가 부착되어 있으며 산소 분압을 조절하기 위한 MFC(mass flow controller)가 부착되어 있고, 진공 챔버의 진공을 해제하지 않고 기판을 교환하기 위한 load rock 장치가 부착되어 있다. 진공 챔버 내의 진공도는 부착된 Pirani gauge와 cold cathode gauge로 측정한다. Pirani gauge는 1×10^{-4} Torr, 그리고 cold cathode gauge는 1×10^{-7} Torr까지 진공도를 감지할 수 있게 설계되어 있다. PLD 법에 이용된 레이저는 주로 엑시머(excimer) 레이저(ArF : 193 nm, KrF : 248 nm, XeCl : 308 nm, XeF : 351 nm)나 Nd:YAG 레이저의 제 3고주파(third harmonics : 355 nm) 또는 제 4고주파(fourth harmonics : 266 nm)가 이용되는데 본 실험에서는 여기원을 193 nm 파장으로 하는 ArF excimer laser(Lambdaphysik, COMPex205)를 이용하였다. 진공장치는 rotary pump(Woosung, D20A)와 turbo molecular pump(Mitsubishi, PT-500)를 사용하여 고진공(1×10^{-7} Torr)으로 만들어진다. 진공장치 내부는 중앙을 중심으로 4 개의 표적이 각각 자전 및 공전을 할 수 있는 표적 지지대와 히터가 내장된 기판 지지대가 수평으로 설치되어 있고, 기판 지지대를 전후로 이동시켜서 표적과 기판 사이의 거리를 조정할 수 있도록 설계하여 제작하였다. 또한, 일정한 진공 조건에서 연속적인 실험을 하기 위하여 기판을 in situ로 교체가 가능하도록 보조 진공장치(load lock chamber)를 연결하였다.

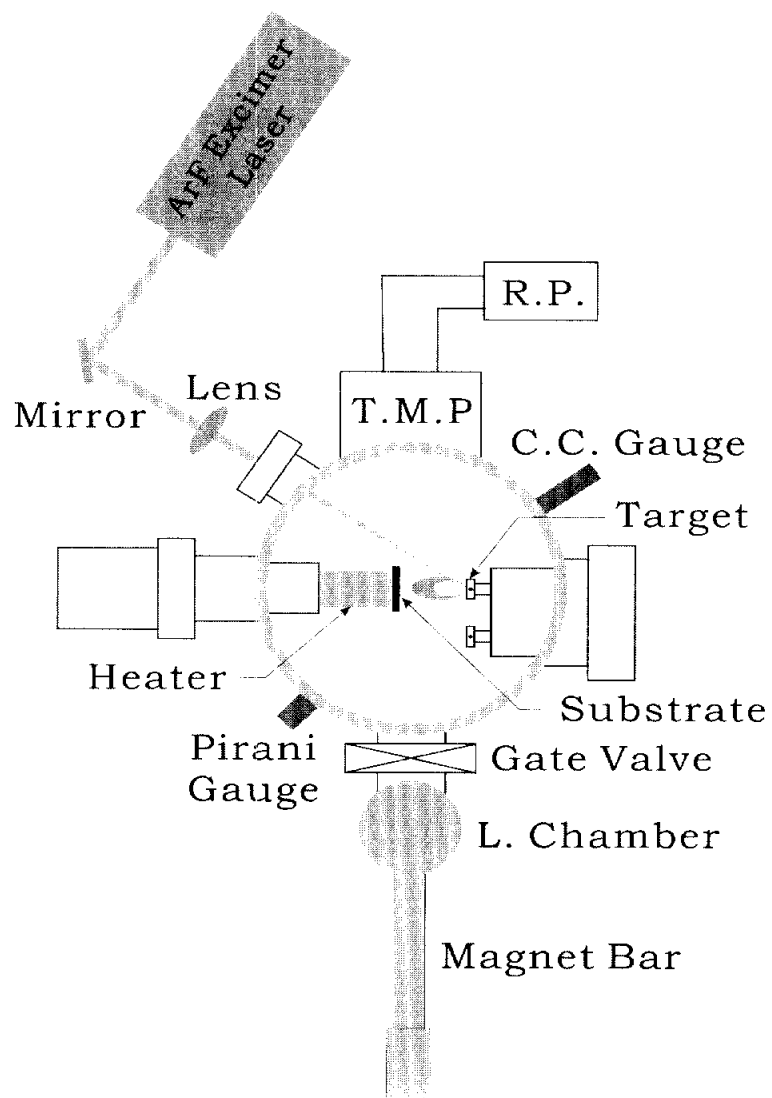


그림 3.5 PLD system

3.3.1 엑시머 레이저 (Excimer laser)

엑시머 레이저는 기체 레이저의 일종으로 단파장 영역에서 고출력, 고효율을 갖는 레이저이다. Excimer는 여기된 dimer란 뜻으로서 엑시머 레이저의 활성매질인 excimer란 에너지가 기저 상태에 있는 원자와 여기 상태에 있는 원자로 구성되는 분자를 일컫는 말이다. Excimer는 에너지가 높은 상태일 때만 안정하게 존재할 수 있는 분자이며, 빛을 내고 기저상태로 떨어지면 즉시 해리 되어 존재하지 않게 된다. 이러한 excimer는 고압상태에서 높은 효율로 생성된다. 엑시머 레이저는 여기상태의 비활성 기체 원자 (Ar, Kr, Xe)가 할로겐 원자 (F, Cl)와 결합하여 기체 할로겐 화합물 엑시머를 형성하며, 자외선 영역에서 짧고 강한 펄스 광을 발생시킨다.^[85]

3.3.2 진공장치

레이저로부터 출력된 레이저빔이 표적 표면에 조사되면 표적 표면으로부터 플라즈마가 형성되어 이 플라즈마 입자들이 기판에 도달하여 박막으로 성장하기 위해서는 진공상태가 필요하다. 만약 대기압의 공기 분위기에서 박막을 성장하면 표적 표면으로부터 ablation된 입자들이 직진하는데 방해 를 받아 공기 중에서 안개와 같은 미립자가 형성되어 버리므로 균일하고 평탄한 표면의 박막을 얻기 어렵다. 또한, 공기분자가 박막 안으로 파고들어 불순물이 만들어 지고, 공기 중의 활성화된 분자가 박막 물질과 화합물을 형성하게 된다. 그리고, 증발 물질이 공기 분자와 반응해서 화합물을 형성하고 정상적인 증발이 불가능하게 되는 문제점이 발생한다.^[86]

따라서 박막이 증착되는 진공장치로부터 공기 분자를 배제시킬 필요가 생긴다. 이를 배기라 하고 공기가 1 기압 이하의 압력으로 배기된 상태를 진공이라 한다. 진공기술에서 취급하는 진공은 잔류기체의 포함 정도에 따라 저진공 ($10^3 \sim 10^0$ Torr), 중진공 ($10^0 \sim 10^{-3}$ Torr), 고진공 ($10^{-3} \sim 10^{-7}$ Torr), 초고진공 ($10^{-7} \sim 10^{-11}$ Torr), 극고진공 (10^{-11} Torr 이하)으로 개략적인 구분이 가능하다.^[87]

진공 챔버는 PLD system 에서 가장 핵심적 구성 요소 중의 하나이다.

그림 3.7은 진공 챔버를 설계할 때 고려해야 할 몇 가지 중요한 매개변수들을 제시해 주고 있다. 모든 진공 챔버에 요구되는 standard port (pumping port, gas inlet, pressure gauging 및 view port 등) 이외에 챔버에는 표적, 기판 및 레이저 빔 등에 상응하는 port가 확보되어야 한다.

그리고 레이저빔의 경로에는 어떠한 장애물도 있어서는 안 된다. 한편, 실험을 할 때 레이저빔의 초점 위치를 다른 곳으로 옮길 필요가 있을 수 있으므로 예상된 레이저빔의 경로가 확보되어 있어야 한다. 이와 관련하여 크기가 충분히 큰 레이저 윈도우를 선택함으로써 표적의 표면 전체에 걸쳐 레이저빔의 초점이 맞춰질 수 있도록 하는 것이 바람직하다. 그림 3.7에 본 연구에서 사용한 진공 챔버의 기하학적 형태를 나타내었다.

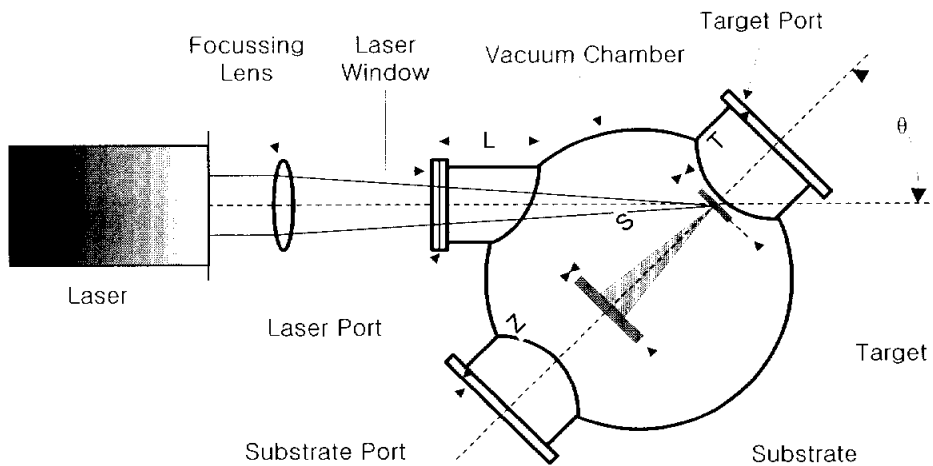


그림 3.6 PLD 챔버 설계시 고려해야할 주요 변수의 개략도

진공 챔버의 형태에는 십자형, 원통형, 구형 등이 있으며, 본 연구에서 설계하여 제작한 진공 챔버는 원통형이다. 그리고 진공 챔버 안의 표적 지지대는 동일한 진공 조건에서 계속적으로 실험하기 위해서 네 개의 표적을 붙일 수 있도록 설계하였다. 아울러 레이저 윈도우는 항상 깨끗하게 유지시켜야 한다. 기판을 가열할 경우 챔버도 함께 가열되므로 외부 냉각을 해야 할 필요가 있다.

본 실험의 진공 챔버 제작에 있어서는 L , θ 및 $T+S+Z$ 의 값을 고정시켰고, 표적과 기판과의 거리 S 는 Z 를 조정하여 변화시킬 수 있도록 하였으며 그 범위는 3 ~ 10 cm 이다.

Load lock chamber는 실험 중에 main chamber의 진공조건을 유지한 채로 대기압 상태에서 기판을 교환하기 위한 장치이다. Main chamber와 load lock chamber 사이에는 gate valve가 있어서 필요에 따라 두 챔버 사이를 쉽게 개폐할 수 있다. Load lock valve는 RP와 load lock chamber 사이에 장치된 밸브이다. 이 밸브를 개폐함에 따라 RP와 load lock chamber와의 사이가 연결되기도 하고 차단되기도 한다. RP를 작동시킨 상태에서 이 밸브를 열면 load lock chamber 안의 공기를 배기시켜 진공상태로 만든다.

Magnet bar는 main chamber 안에 있는 기판을 load lock chamber 쪽으로 꺼낼 때나 load lock chamber로부터 main chamber 안의 기판 지지대에 기판을 장착하려고 할 때 사용한다.

기판 지지대는 플라즈마 입자들이 증착되는 기판을 붙이는 판으로 표적 지지대와 마주보고 위치해 있다. heater는 기판 지지대에 내장되어 있으며 기판 온도를 올리는 역할을 한다. 표적 지지대는 네 개가 마련되어 한꺼번에 네 개의 표적을 장착할 수 있도록 되어 있다. 표적 지지대는 각각 자전 및 공전을 할 수 있도록 설계하였다. 다층 박막을 성장시킬 경우나 기판을 교체하여 동일한 진공조건에서 실험을 할 경우에 진공을 해제하지 않고 연속적인 실험을 행할 수 있다.

가스공급장치는 진공 챔버 안으로 반응가스를 흘려보내는 장치이며 필요에 따라 두 종류의 가스를 선택적으로 공급할 수 있고, mass flow controller(Pungjurn, Rich field)로 공급하는 반응가스의 양을 미세하게 조

전할 수도 있다.

진공측정장치로는 저진공 게이지인 Pirani gauge가 main chamber와 load lock chamber에 각각 한 개씩 부착되어 있으며, 약 1×10^{-4} Torr까지의 압력을 재는 데 사용된다. Cold cathode gauge는 Pirani gauge로 켈 수 없는 고 진공을 측정하는 데 사용되고 main chamber에 부착되어 있다.

High leak valve는 load lock chamber의 진공을 해제할 때나 main chamber와 load lock chamber의 진공을 동시에 해제할 때 사용하는 장치이다. Fore line valve는 RP와 TMP 사이에 위치한다. Main chamber를 진공으로 만들기 위해서는 fore line valve를 열어둔 상태에서 RP로 5×10^{-2} Torr 이하의 진공도가 되게 한 후에 TMP를 가동하여 고 진공으로 만든다.

Air compressor(Daewoo, KASA)는 진공장치에 있는 모든 밸브를 공기의 압력으로 작동시킬 수 있도록 공기를 압축시키는 장치이다. Main chamber의 뚜껑을 개폐할 때도 공기압력으로 뚜껑을 올리고 내린다.

3.3.3 Heater

Heater는 진공 챔버 안의 표적 지지대 맞은편에 $0^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 까지의 범위의 온도에서 조절 가능한 할로젠 heater(Korea Vacuum Tech.)를 사용하였다. 온도 제어는 $0^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위를 갖는 온도조절기(한영 전자, P-100)를 사용하였고, $0\text{ V} \sim 300\text{ V}$ 까지 전압을 조절할 수 있는 Temperature controller KVIC - 3"(Korea Vacuum Tech.)를 사용하여 전압을 제어하였다. 그리고 증착 온도가 고온이기 때문에 heater 자체의 과열 및 system 내의 급격한 온도 변화 방지를 위해 cooling system을 설치하였고 cooling 시키는 냉각수는 깨끗한 물을 공급하기 위하여 filter를 사용하여 물 속에 포함된 이물질 제거한 후에 heater로 공급을 하였다. 기판과 할로젠 heater 사이에는 기판을 고정시키기 위한 기판 지지대가 부착되어 있는데 할로젠 heater에서 온도를 공급을 해 주지만 이 기판 지지대를 경유해서 기판에 열을 전달해야 하기 때문에 기판의 온도와 heater의 설정 온도 사이에는 온도 차이가 존재한다. 따라서 그림 3.7과 같이 할로젠

heater의 온도를 300 °C에서 1000 °C까지 올리면서 실제 기판이 감지할 수 있는 온도를 calibration을 하였다. 그림 3.7에서 볼 수 있듯이 heater의 설정 온도가 300 °C, 1000 °C일 때 실제 기판에 전달되어지는 온도는 각각 236 °C와 763 °C이다. heater의 설정 온도를 1000 °C까지 조정할 수 있으므로 기판 온도는 763 °C까지 올릴 수 있다.

본 실험에서는 기판 온도를 500 °C, 600 °C, 그리고 700 °C까지 올리게 되므로 heater의 설정 온도는 각각 655 °C, 790 °C, 그리고 920 °C로 프로그램하여 설정하였다.

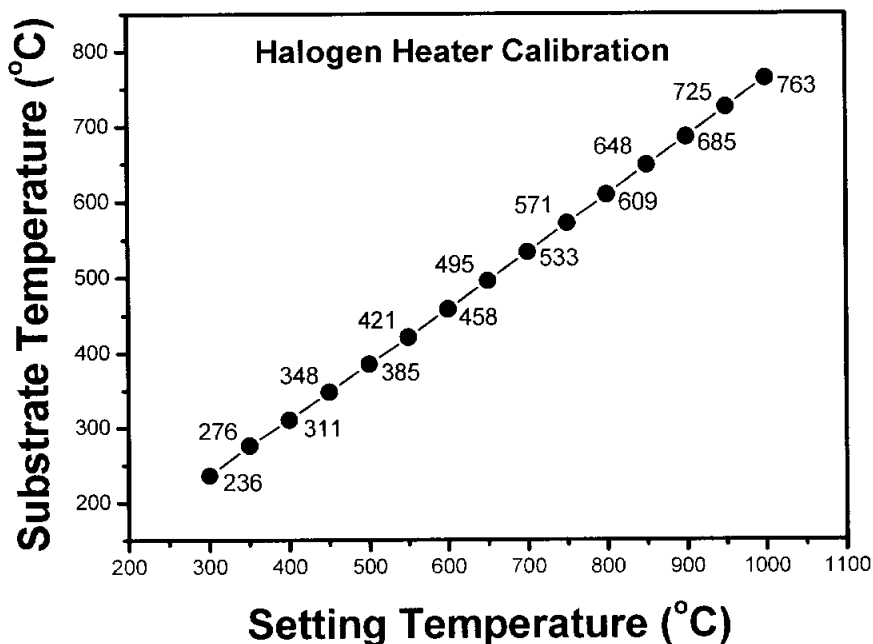


그림 3.7 heater 온도와 실제 기판 온도 사이의 관계

3.4 시료 제작

3.4.1 세라믹 표적 제작

형광체의 합성법에는 시료 자체를 물리적으로 milling을 하여 고온에서 장시간 합성시키는 고상 반응법과 urca를 사용하여 순식간에 1600 °C까지 온도를 올려 급속하게 합성을 하는 combustion method^[88,89]와 sol gel method등 저온 합성법이 있고 E-beam이나 sputter를 이용하여 박막을 만들기도 한다. 본 실험에서는 고온에서 장시간 합성시키는 고상 반응법^[90]을 사용하였다. 고상 반응법은 분말(powder) 상태의 서로 다른 물질을 잘 혼합하여 고온(1000 °C ~ 1500 °C)으로 온도를 높여 물질을 합성하는 방법이다. 온도를 올리면 열 에너지에 의해 물질을 이루는 원자의 운동에너지가 증가하여 이웃한 물질로 원자가 이동(침투)하게 되어 새로운 화합물을 합성하게 된다. 이 때 물질의 합성은 두 물질의 경계에서 일어나므로 반응 물질의 입자 크기가 반응속도를 좌우하는 요소가 된다.

PLD 용 S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 세라믹 표적을 제작하기 위한 원료로써 ZnO (Aldrich, 99.99%)와 Ga_2O_3 (Aldrich, 99.999%)를 2 : 1과 2 : 1.5 mole 비율로 혼합하였다. ZnO 를 stioichiometric한 성분비보다 많이 넣어주는 이유는 세라믹 표적 제조시, 그리고 박막 증착시 Zn^{2+} 이온의 증기압이 상대적으로 Ga^{3+} 이온의 증기압보다 커서 많은 양의 Zn^{2+} 이온이 휘발이 되기 때문이다. 여기에서 증감제로 첨가되어진 S의 양은 0.00, 0.05, 0.10, 0.20 mole로, 그리고 Se의 양은 0.00, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 mole로 변화시켰고 MnO 의 양은 0.02 mole로 고정하였다. 이렇게 혼합된 시료를 막자 사발을 사용하여 20 분 정도 milling을 실시하였고, 충분히 혼합된 원시료를 수정관에 넣고 진공펌프와 연결하여 진공도가 10^{-3} Torr까지 진공 배기 하였다. 진공 배기의 목적은 휘발성이 높은 원소의 휘발을 방지하고, 대기의 불순물로부터 보호하기 위함이다. 10^{-3} Torr로 진공 배기된 수정관의 한쪽을 높은 온도(수정관의 녹는점 1200 °C)의 불꽃으로 충분히 가열하여 녹인 후 수정관 속의 원시료를 진공으로 완전히 밀봉하였다. 이 때 주의해야 할 점은 수정관의 가열시 원시료의 가열을 막기 위해 신속하게

가열하고 밀봉해야 한다. 수정관 속에서 진공 밀봉된 원시료들을 합성하기 위하여 전기로에 넣고 1000 °C에서 12 시간 하소하였다. 이렇게 하소가 끝난 S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 분말을 PLD 용 1 인치 세라믹 표적으로 성형하기 위하여 10 % polyvinylalcohol (PVA) 용액을 결합제 (binder)로 4 wt % 혼합하여 유발로 고루 섞어준 후 직경 25 mm의 금형틀에 채우고 750 kg/cm^2 의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 세라믹은 1050 °C 에서 2 시간동안 소결하여 세라믹을 완성하였다. 제조한 S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 세라믹을 PLD 용 표적으로 사용하기 위해서 직경 25 mm, 두께 약 2.5 mm 의 크기로 연마하였다.

3.4.2 기판 준비

S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막을 증착하기 위해 MgO(100) 기판을 사용하였다. MgO(100) 기판(부산대학교 유전체 물성 연구소 단결정 은행 공급)은 diamond cutter로 적당한 크기 (10 mm×10 mm)로 잘라서 사용하였다. MgO(100) 기판은 기판 표면에 흡착된 유기물이나 무기물 등과 같은 오염물을 제거하기 위해 초음파 세척기로 아세톤 용액을 사용하여 5분 동안 초음파 세정을 하였고 고압 질소가스를 사용하여 건조하였다. 또한 증착 온도에 도달한 후 증착하기 전 20 분 정도 고온에 두고 기판 표면에 묻은 이물질을 제거하였다.

3.4.3 박막 제작 방법

표적과 기판을 준비하여 장착한 후 박막을 제작하게 되는데, 박막을 제작하는 방법을 순서적으로 기술하면 다음과 같이 요약할 수 있다. 그림 3.8에 진공장치를 조작하기 위한 개략도를 나타내었다. 우선, 진공 챔버 및 광학기구를 세척하고, 표적을 표적 지지대에 장착하고 기판은 기판 지지대에 장착한 다음 기판 지지대를 할로겐 heater에 설치한다. 이렇게 하고 난 후 박막의 성장온도를 결정한 후 온도제어기에 프로그램을 입력한다. 그리고, 환기 팬 스위치를 올린 후, RP의 전원을 인가한 후 RP가 안정적으로 작동

할 때까지 잠시 기다린다. 그 후에 main 챔버와 load lock 챔버를 연결해주는 gate valve를 열고 load lock main valve를 작동시켜 진공을 배기한 후 진공 챔버의 진공압력이 5×10^{-2} Torr 이하가 되도록 한다. 이렇게 한 후 fore line valve와 TMP를 동시에 작동시켜 1×10^{-6} Torr의 진공을 형성하여 진공도가 1×10^{-6} Torr 이하로 내려가면 히터온도를 올리기 위해 온도제어기의 프로그램을 실행시킨다. 유의할 점은 온도프로그램을 실행시키기 전에 반드시 냉각수를 공급해야 한다. 온도가 올라감에 따라 진공도가 떨어지는 일이 있으나 TMP를 가동한 채로 차분히 기다린다.

또한, 기판 온도가 설정한 값에 도달하여도 30 분 이상 기다린 후 heater가 안정이 되면 TMP를 끄고 산소를 주입시킬 준비를 한다. TMP의 작동이 멈추게 되면 산소 주입 controller를 이용해서 원하는 양의 산소를 주입시킨다. 산소가 주입되기 전에 TMP의 작동이 멈추어지는 시간에 레이저에 전원을 공급하여 레이저가 동작을 하기 전에 충분한 예열을 시킨다. 산소가 다 주입되게 되면 레이저빔의 경로를 변경시킬 반사 거울과 레이저빔을 집속할 렌즈의 위치를 잘 설정해 둔다. 본 실험에서는 입사각이 45° 일 때 반사율이 95 % 이상인 193 nm ArF excimer laser 용의 반사거울을 사용하였으며, 집속 렌즈의 초점거리는 37 cm인 제품을 사용하였다.

레이저 에너지와 펄스 수를 설정한 후 레이저를 가동시킨다. 이 때 레이저를 가동시킨 후 어느 정도의 시간을 두고 레이저를 가동시켜 레이저가 충분히 예열 되게 하여 원하는 레이저 에너지에 맞춘다. 레이저로부터 출력된 레이저빔의 경로를 반사거울로 약 90° 바뀌서 레이저빔이 집속 렌즈의 중앙으로 가도록 맞춘다. 집속 렌즈로 집속 시킨 레이저빔을 진공 속에 있는 표적 표면에 입사시키면 표적 표면으로부터 플라즈마가 형성되는데 이 플라즈마 입자들이 표적의 맞은 편에 위치한 기판 위에 증착 되어 박막으로 성장하게 된다. 기판과 표적 사이의 거리를 맞추고 기판이 플라즈마의 중앙에 위치하도록 한다. 레이저 에너지와 펄스 수를 조정하면서 박막을 제작한다.

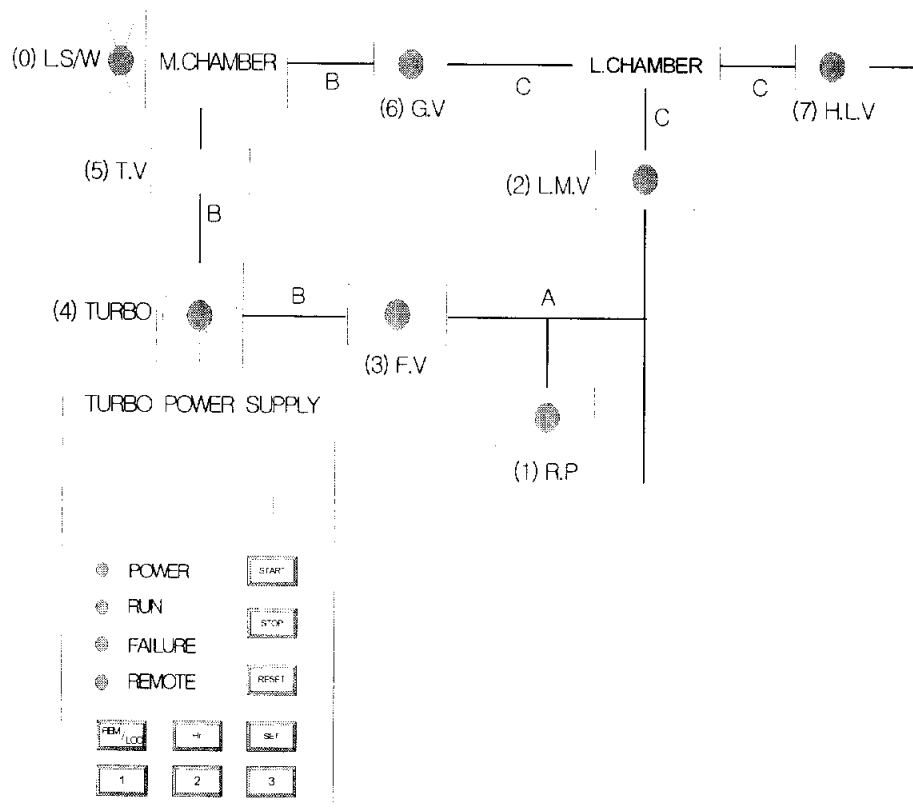


그림 3.8 진공장치 조작도

3.4.4 S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 제작 조건

제조한 S와 Se의 함유량에 따른 Zn를 과잉으로 첨가한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:M}_x\text{:Mn}^{2+}$ ($\text{M}=\text{S}, \text{Se}$) 형광체 세라믹 표적을 사용하여 PLD 법으로 형광체 박막을 증착하였다. PLD 법으로 증착된 박막의 특성을 결정짓는 변수들은 표적과 기판 사이의 거리, 산소 분압, 기판 온도, 레이저 에너지 밀도 및 레이저의 주파수 등이 있다. 본 실험에서는 기판 온도와 산소 분압에 대한 변수만 선택하여 박막을 증착하였다. 대부분의 산화물은 박막 성장시 적당한 산소 분위기를 만들어 줄 필요가 있다. 본 실험에서는 산소 분압에 따른 박막의 증착 조건을 조사하기 위하여 산소 분압을 50 ~ 200 mTorr까지 변화시키면서 기판온도 600 °C에서 증착하였다.

본 실험에서는 기판과 표적 사이의 거리를 40 mm로 고정시키고 기판 온도 500, 600, 700 °C와 산소 분압을 50, 100, 150, 200 mTorr로 변화시키며 S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막을 증착시켰다. 박막 증착시 처음 10 분 동안은 사전 ablation을 행하여 세라믹 표적의 표면에 존재하는 이물질들을 제거하였다. 이 때 기판은 shutter로 가려서 plume에 노출되지 않도록 하였다. 사전 ablation이 끝난 다음 shutter를 열고 기판을 40 mm 위치에 고정시켜 레이저 주파수 1 Hz로 10 분 동안 박막을 증착하고 나머지 시간은 5 Hz로 40 분간 증착하였다.

처음에 레이저 주파수를 1 Hz로 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. 박막 증착이 끝나게 되면 온도를 내려야 하는데 온도를 내리면서 챔버 안에 남아있는 잔류 산소를 배기 시켜야 한다. S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막은 산소를 배기 시키면서 증착 온도를 30 분간 유지한 후 실온까지 자연 냉각시켰다. 증착이 끝난 박막은 히터의 온도가 실온까지 내려오게 되면 진공 챔버에서 꺼낸 후 시료 보관함속에 보관하였다. 표 3.1은 본 연구에서 제작한 S와 Se이 첨가된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 증착 조건을 정리한 것이다.

표 3.1 S와 Se이 첨가된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 증착 조건

Target	$\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}_x\text{M}_x\text{:Mn}^{2+}$ (M=S, Se) 세라믹
Substrate	MgO(100)
Substrate temperature	500 °C, 600 °C, 700 °C
O ₂ gas partial pressure	50, 100, 150, 200 mTorr
Excimer laser	ArF (193 nm)
Repetition frequency	5 Hz
Laser fluence	138 ~ 160 mJ
Target - substrate distance	40 mm
Deposition time	40 min

3.5 S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 세라믹과 박막의 특성 평가

1) 세라믹과 박막의 결정구조 분석

S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 세라믹과 박막의 구조와 결정성을 조사하기 위하여 X-선 회절(Philips, X'Pert) 실험을 하였다. X-선 회절 실험은 결정성 화합물의 구조를 분석하는 방법으로 X-선의 회절 특성을 이용하는 분석법이다. X-선은 $\text{Cu-K}\alpha$ 선으로 니켈 필터를 통과한 후 시료에 조사되었으며, 측정 시 가속전압 40 kV, 전류 30 mA로 하여 2θ 를 분당 2° 의 스캔 속도로 측정하였고, 이 때 산란각 (2θ)은 $0^\circ \sim 80^\circ$ 이었다. S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막과 세라믹의 결정성을 확인하기 위하여 Joint Committee on Powder Diffraction Standards(JCPDS)의 powder diffraction file을 참조하였다. 이 측정결과를 이용하여 박막의 성장조건들 즉 기판 온도, 산소 분압 등의 변화에 따른 상관 관계를 조사하였고, 최종적으로 효율이 높은 양질의 박막의 제작 조건을 결정을 하였다.

2) 박막의 표면과 단면의 morphology

기판 위에 성장된 박막의 표면 상태를 측정하기 위해 Atomic Force Microscope(AFM)을 이용한다. AFM은 시료 표면을 예리한 탐침 (probe)으로 scanning하여 탐침과 시료 사이에 작용하는 힘을 측정하여 시료의 표면 형태나 특성을 알아내는 측정 장치이다. 탐침과 시료 사이의 거리를 1 μm 에서 100 $\text{\AA}$ 이내까지 변화시켰을 때, 탐침과 시료 사이에는 다음과 같은 힘이 작용한다. 근거리(시료 표면 $\sim$ 100 $\text{\AA}$ 정도)에서는 주로 원자간의 힘이 작용한다. 시료 표면으로부터 3 $\sim$ 4 $\text{\AA}$ 까지는 적력이 작용하고 그보다 멀어지면 인력이 작용한다. 한편 원거리가 되면 전하 또는 극성물질의 전기 쌍극자에 의한 정전기력, 자화에 의한 정자기력 등이 나타나는데, 이 힘들은 대개 인력으로 작용한다. 이와 같은 힘을 전기신호로 검출하여 탐

침과 시료 사이의 힘 또는 힘의 기울기를 구한다.

AFM의 장점으로서는 첫째, 도체, 반도체, 절연체 등 거의 모든 시료를 측정할 수 있고, 둘째로는 대기압 상태에서 측정하는 힘이 극히 작으므로 ($10^{-6} \sim 10^{-9}$ N) 대부분 비파괴로 측정 가능하며, 셋째로 다양한 환경(대기압 상태, 액체 내, 진공 중 등)에서 측정이 가능하고, 마지막으로 원자 분해능으로 삼차원 형상의 정보를 얻을 수 있다. 이런 장점들로부터 AFM은 절연체의 형상을 측정 할 뿐 아니라 반도체, 유기물, 생체 등에도 응용분야를 넓혀가고 있다. S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 표면의 미세구조는 AFM(Digital Instrument, MultimodeTM SPM)을 사용하여 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 의 면적에 대하여 측정하였다.

3) Photoluminescence(PL) 특성 측정

PL은 광학적 전이 현상을 이용하는 대표적인 실험방법이다. PL에서 물질은 어떤 파장의 빛을 흡수하여 에너지를 얻어 저 에너지 준위로부터 고 에너지 준위로 전자를 들뜨게 한다. 이것은 원자나 분자에서는 바닥 상태에서 들뜬 상태로의 전이로써 표현할 수 있으므로 발광과정을 통해서 물질의 에너지 구조나 불순물의 전자상태를 알 수 있다. PL 스펙트럼은 물질의 성질에 대한 정보를 얻어내는데 이용된다. 특정한 파장영역에서 스캐닝(scanning)을 하면 세기(intensity), 선윤곽(lineshape), 선폭(linewidth), 그리고 peak의 에너지 등에 의해 특정 지워지는 방출 스펙트럼을 얻게 된다.

PLD 법으로 제작되어진 S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{Mn}^{2+}$ 형광체 세라믹 및 박막의 Photoluminescence(PL) 스펙트럼은 Luminescence Spectrometer(Perkin-Elmer, LS-50B)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 그림 3.9에 PL 측정을 위한 장치의 개략도를 나타내었다. 측정은 원형 cell holder에 양면 tape를 사용하여 제작되어진 박막을 부착하였고, Xenon 램프를 광원으로 주사하여 excitation 슬릿은 분해능 10 nm, emission 슬릿은 분해능 5 nm로 고정시켜 300 ~ 700 nm의 파장 영역에서 발광 거동을 조사하였다. PL 측정시 여기광에 의한 잡음을 제거하기 위해서 Spectrometer 내부에 장착되어져 있는 290 nm filter를 사용하였다. 측정은 컴퓨터를 사

용하여 자동 제어하였다. PL측정 실험에서는 Luminescence Spectrometer를 이용하여 상온에서 침가제의 종류와 함유량을 변화시키며 성장시킨 각각의 세라믹과 박막들에 대하여 PL을 측정하여, 침가제의 함유량과 박막의 형광 출력과의 연관성에 대하여 알아보았다. 또한 박막의 성장조건들과 형광 효율의 상호 연관성에 대하여 고찰하였다.

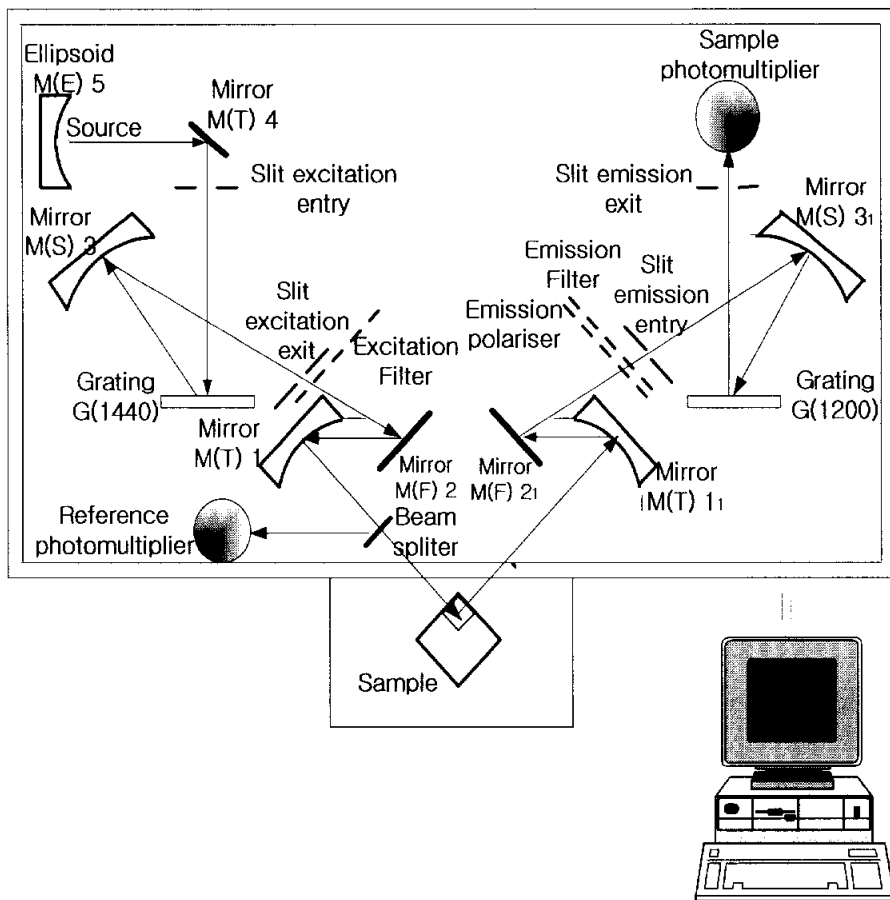


그림 3.9 PL 장치의 개략도

4. 결과 및 고찰

4.1 Zn을 과잉으로 첨가한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{M}_x:\text{Mn}^{2+}$ (M=S, Se) 형광체 세라믹의 특성

Kang^[96] 등은 Mn^{2+} 가 첨가되지 않은 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{M}_x$ (M=S, Se, Te)의 형광체 분말에 대하여 첨가되어지는 S, Se, 그리고 Te의 양에 따라서 (400) 피크의 위치가 낮은 각도 쪽으로 이동하고, 첨가되어지는 이온의 농도를 증가시키에 따라서 산소 이온(1.40 Å)보다는 더 큰 이온 반경을 가지는 S(1.84 Å), Se(1.98 Å), 그리고 Te(2.21 Å) 이온들의 첨가 때문에 격자 상수값도 증가한다고 보고하였다. 그리고 이러한 이온들을 첨가했을 경우 산소 이온(3.44)보다는 전기음성도가 적은 이온들 즉 S(2.58), Se(2.55), 그리고 Te(2.1)의 첨가에 의하여 S(86 %), Se(88 %), 그리고 Te(98 %)들의 공유 원자가의 증가와 더불어 전자의 delocalization이 증가하여 CL 강도가 증가한다고 보고하였다.

Kim 등^[13]은 ZnGa_2O_4 형광체 분말에 Mn^{2+} 을 첨가하고 산소자리에 S, Se, 그리고 Te를 첨가했을 때의 XRD 회절 형태를 살펴보면 S, Se, Te가 첨가되어짐에 따라서 높은 각도 쪽으로 XRD 회절 피크가 이동을 한다고 보고하였고, 이러한 원인을 다음과 같이 설명하였다. Mn^{2+} 가 첨가되지 않은 경우는 S 또는 Se 이온과 O 이온의 이온반경의 차이에 의해 XRD 회절 피크의 위치가 낮은 각도 쪽으로 이동함에 따라서 격자 상수값이 커진다고 하였지만, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 의 산소 자리에 S 또는 Se이 첨가되었을 때 사면체 자리에서 발생하는 격자 상수의 변화에 의하여 생기는 XRD 회절 피크의 이동을 두 가지 관점에서 설명하였다.

첫 번째 가능성은 Se과 산소의 치환에 의하여 또 다른 하나의 사면체를 이루는 것, 즉 일반적으로 Mn^{2+} 이온은 사면체를 이루고 있는 Zn^{2+} 이온의 자리에 치환이 되어지고 Ga^{3+} 이온은 팔면체를 이루고 있다고 보고가 되어 있다. 하지만 S 또는 Se이 첨가되어짐에 따라서 Zn^{2+} 이온은 사면체를 형성하나 Ga^{3+} 는 부분적으로 사면체와 팔면체를 함께 형성함으로써 격자 상

수가 변화하게 되는 것이다. 두 번째는 Mn^{2+} 이온이 사면체에서 위치하게 되는 자리 즉 ZnO_4 또는 GaO_4 이다. 왜냐하면 Zn^{2+} 와 Ga^{3+} 이온이 $ZnGa_2O_4$ 에서 산소 이온과 함께 사면체를 형성하기 때문에 Mn^{2+} 의 사이트는 ZnO_4 또는 GaO_4 의 사면체 자리에 위치하게 되어진다는 것이다. 그리하여 $Ga_2O_4-xM(M=S, Se)$ 내부의 사면체 GaO_4 의 주위 환경의 변화, 즉 사면체의 뒤틀림은 Ga^{3+} 의 흡수를 증가시키게 되고, 그 결과로 발광 강도 또한 증가하게 되는 것이다. 그리고 산소자리에 S 또는 Se이 첨가되어지면 GaO_4 주위의 ligand field가 변하게 되어 $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ 보다는 Ga^{3+} 의 흡수에 있어서 $ZnGa_2O_4-xM_x(M=S, Se):Mn^{2+}$ 의 진동 강도가 더 강하게 되므로 발광 강도의 증가를 가져올 수 있는 GaO_4 의 흡수를 증가시킬 수 있는 요인이 되어진다. 이렇게 GaO_4 사면체의 뒤틀림이 생기게 되면 사면체 내에 vacancy가 발생되어지고 이 vacancy에 의해서 격자 자체의 symmetry가 낮아지므로 인해서 전이 가능성이 높아지게 되어 진기 쌍극자 전이가 좋아지게 된다. 이러한 원인으로 인하여 S 또는 Se가 첨가되어지게 되면 Ga^{3+} 에 의한 흡수를 돕게 되어 결국 발광 강도의 증가를 가져오게 되는 것이다.

4.1.1 ZnO 와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성한 $ZnGa_2O_4-xS_x:Mn^{2+}$ 형광체 세라믹의 특성

그림 4.1은 박막을 증착하기 위해서 제작되어진 S가 첨가된 Zn을 과잉으로 첨가한 $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ 세라믹 표적의 XRD 형태를 나타낸 것이다. 이 세라믹 표적에서 ZnO 와 Ga_2O_3 을 2 : 1의 mole 비율로 합성을 하였다. 그림에서 보면 S의 함유량에는 관계없이 모든 시료에 대해서 (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511)과 같은 피크들로 이루어진 스피넬 $ZnGa_2O_4$ 다결정상을 형성하였다. 이외에도 31.73° , 34.41° , 36.21° , 47.49° 그리고 56.53° 에서 여분의 ZnO 의 피크들이 생성되었다. 이 피크들은 세라믹 표적 제조시 휘발되는 ZnO 의 양을 보상하기 위해서 stoichiometric한 성분비보다 많이 첨가하였기 때문에 생성되어진 XRD 회절 피크이다. 또한 35.73° 에서 나타나는 (311) 피크가 $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ 세라믹 표적에 있

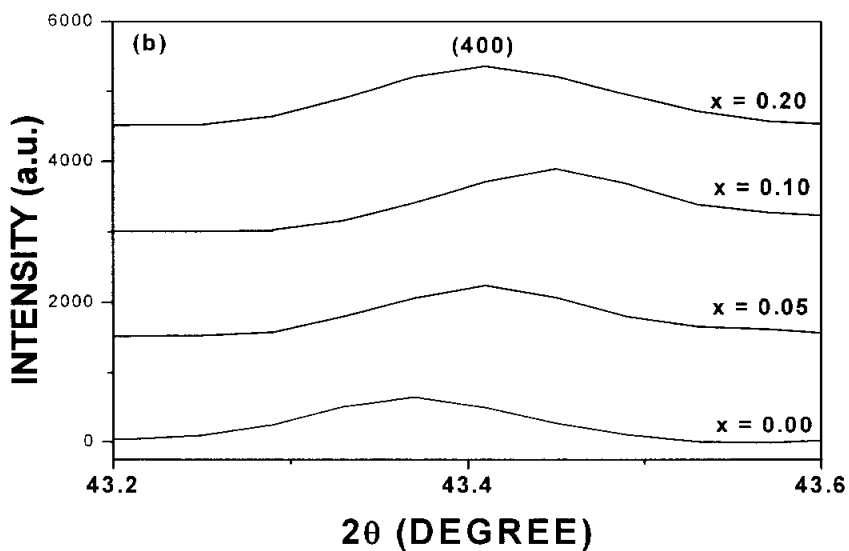
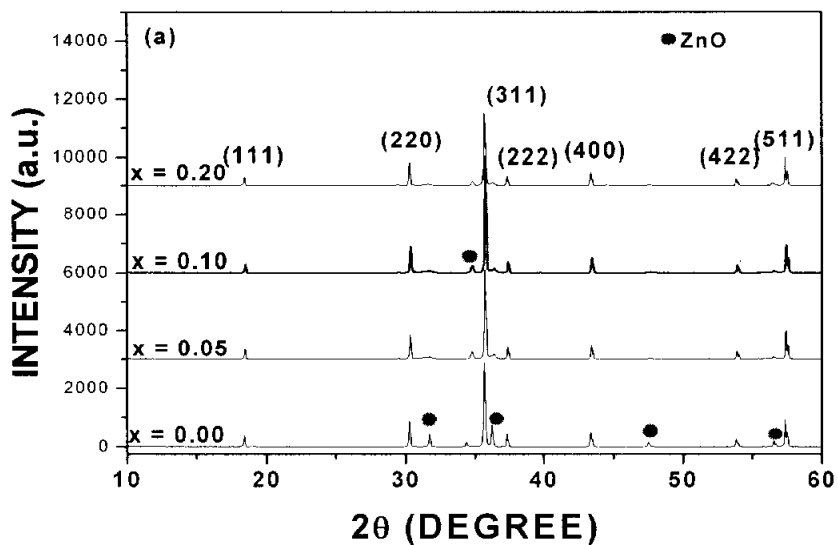


그림 4.1 ZnO 와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ 세라믹의 (a) XRD 형태와 (b) (400) 회절 피크의 변화

어 주 피크로 작용하는데 ZnGa_2O_4 분말의 경우 XRD 형태의 주 피크는 (311) 면에서 나타나며, 이러한 결정구조에서 형광체로서의 특성이 우수하다. 본 실험에서 제작한 ZnGa_2O_4 세라믹의 경우도 분말의 경우와 일치하였다. 또한 S의 함유비율에 따라서 (311) 면 방향의 피크값이 다르게 나타나고 있고 S가 0.1 mole 첨가되었을 때가 가장 높은 피크값을 나타내었다. 특히 이 표적들로 박막을 제작하였을 때 $\text{MgO}(100)$ 면과 격자 부정합이 적은 (400) 회절 피크의 경우를 살펴보면 첨가되어진 S의 양이 많아질수록 2θ 의 각도가 높은 각도 쪽으로 이동을 하였고 S의 양이 0.10 mole 이상이 되면 다시 낮은 각도 쪽으로 이동하였다. 이 현상은 S가 첨가되어진 결과로 해석할 수 있고, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 분말에서 산소의 일부분을 S가 치환하면 ZnGa_2O_4 내부의 사면체의 결합 길이에 변화가 생기게 되고 이것으로 인하여 격자 상수가 변하게 되어 XRD 회절 피크의 이동이 관찰되었고 이것은 Kim 등^[13]이 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{M}_x\text{:Mn}^{2+}$ ($\text{M}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 형광체 분말에 대하여 산소 자리에 S, Se, 그리고 Te가 치환이 되어지면 XRD 회절 피크가 높은 각도쪽으로 이동을 한다는 결과와 일치하였다. S의 함유량이 0.00 mole 일 때와 0.10 mole 일 때의 각도 차이는 $\Delta\theta = 0.04^\circ$ 이었고 격자 상수는 각각 0.8336 nm와 0.8321 nm 이었다. 또한 S의 첨가에 의해서 격자 상수가 감소하는 결과를 보였고 이것은 표 4.1에서 나타내었다.

Mn^{2+} 의 발광 특성은 여러 보체 조성에서 광범위하게 연구되어져 왔다.^[91-93] Mn 이온에는 Mn^{4+} ^[94], Mn^{5+} ^[95]와 Mn^{6+} ^[96] 등과 같은 여러 산화 상태가 존재하고 다양한 발광특성을 나타내지만, 주로 Mn^{2+} 가 많은 발광 물질에 활성제로 사용되고 있다. 그림 2.6에서 나타낸 것처럼, Mn^{2+} 와 같은 $3d^5$ 이온에 대하여 팔면체 장에서의 Tanabe-Sugano diagram^[97]은 사면체장에서의 그것과 같다.^[50] 바닥상태는 스핀 육중항인 ${}^6\text{A}_1$ 이고 발광이 일어나는 첫 번째 들뜬 상태는 스핀 사중항인 ${}^4\text{T}_1$ 이다. 결정장이 증가함에 따라 ${}^4\text{T}_1$ 과 ${}^6\text{A}_1$ 사이의 에너지 차이는 감소하고 발광의 색은 적색쪽으로 이동하게 된다. 스피넬 구조를 갖는 zinc gallate에서 Mn^{2+} 은 사면체 자리에 있는 Zn^{2+} 를 교체하여 들어가게 되고, 사면체 결정장은 팔면체장의 약 4/9의 세기이므로 Mn^{2+} 로부터의 녹색 발광이 생성될 수 있다.

그림 4.2는 박막을 증착하기 위한 표적으로 사용하기 위해 1050°C 에서

2시간 소결하여 얻은 Zn을 과잉으로 첨가한 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 세라믹을 S의 함유량에 따른 실온에서 측정한 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. Zn을 과잉으로 첨가한 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체는 Mn²⁺에 의해 505 nm 파장에서 녹색 발광을 나타내는 특성을 가지고 있다.^[14,98] 그림에서 보면 S의 함유량에 따른 Zn을 과잉으로 첨가한 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 세라믹은 470 nm로부터 580 nm까지의 파장 영역에서 광을 방출하는 스펙트럼을 나타내었고, 508 nm에서 최대 피크값을 나타내었다. 또한 S의 양이 증가할수록 Mn²⁺에 의한 PL 강도 또한 증가하였고, S의 양이 0.1 mole 일 경우가 가장 좋은 형광 특성을 나타내었고 그 이상의 S가 첨가되어지면 PL 강도가 다시 감소하는 농도 소광 현상을 나타내었다. 그림 4.1의 XRD 회절 형태에서 나타나는 것처럼 (400) 회절 피크의 이동과 일치하였다. 격자 상수의 변화에 따라서 이루고 있는 구조 자체에 변화가 생기게 되고 변화되는 구조에 따라서 결정장의 변형을 초래하게 되어 PL 강도도 변하는 결과를 나타내었다. 형광체 세라믹의 경우 형광 강도값이 S가 첨가되지 않은 ZnGa₂O₄:Mn²⁺보다 S가 첨가되어진 경우의 형광 강도값이 약 2 배 정도 개선되었다.

표 4.1 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺
형광체 세라믹의 격자 상수

sample (ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺)	2 θ	격자 상수 (nm)
x=0.00	43.37	0.8336
x=0.05	43.41	0.8328
x=0.10	43.45	0.8321
x=0.20	43.41	0.8328

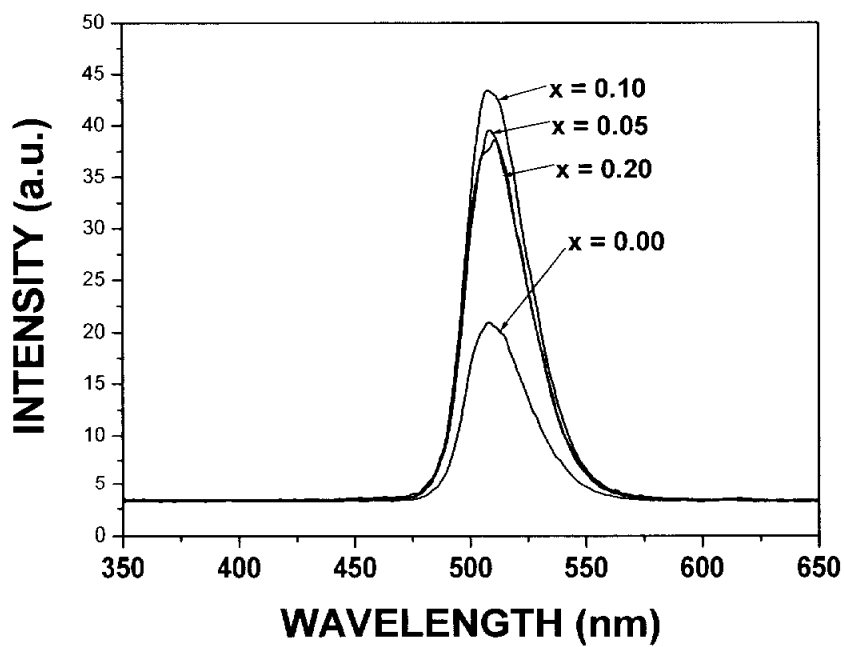


그림 4.2 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺
형광체 세라믹의 PL 스펙트럼

4.1.2 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 ZnGa₂O₄ xS_x:Mn²⁺

형광체 세라믹의 특성

그림 4.3은 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 Zn을 과잉으로 첨가한 S 함유량에 따른 형광체 세라믹의 XRD 형태를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 S의 함유량에는 관계없이 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹과 유사하게 모든 시료에 대해서 (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511)과 같은 피크들로 이루어진 스피넬 ZnGa₂O₄ 나결정 상을 형성하였다. 이외에도 31.8°, 36.25°, 47.51° 그리고 56.57°에서 ZnO에 대한 여분의 회절 피크들이 형성되었다. 그리고 26.97°와 28.57°에서도 여분의 피크가 생성되는데 이 피크는 S의 피크이고 S의 함유량이 0.05 mole 까지는 나타나지 않지만 0.1 mole 이상에서 나타났다. 또한 35.73°에서 나타나는 (311) 회절 피크가 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 세라믹 표적에 있어 주 피크로 작용하고 있는데 S의 함유량에 따라서 나타나는 피크의 강도는 S의 함유량이 0.1 mole 일 때가 가장 높은 값을 나타내었다. 또한 (400) 회절 피크의 경우 ZnO와 Ga₂O₃가 2 : 1 mole 비율인 경우와 마찬가지로 피크의 위치가 높은 각도 쪽으로 이동하였고 S의 함유량이 0.00 mole 일 때와 0.1 mole 일 때의 각도 차이는 $\Delta\theta = 0.03^\circ$ 이었다. 또한 격자 상수는 표 4.2에 나타난 것처럼 S의 첨가에 의해서 감소하는 경향을 나타내었고, S의 함유량이 0.00 mole 일 때와 0.1 mole 일 때 각각 0.8336 nm와 0.8323 nm이었다.

그림 4.4는 박막을 증착하기 위한 표적으로 사용하기 위해 1050 °C에서 2시간 소결하여 얻은 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 S 함유량에 따른 형광체 세라믹을 232 nm의 자외선으로 여기시켜 실온에서 측정된 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 S가 첨가된 Zn을 과잉으로 첨가한 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 세라믹은 Mn²⁺에 의한 470 nm로부터 580 nm 까지의 파장 영역에서 광을 방출하는 스펙트럼을 나타내고 있고, 508 nm에서 최대 피크값을 보였다. 그리고 450 nm 근처에서 최대 피크값을 보이는 다른 발광 현상이 나타났는데 이것은 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율로 합성되어진 세라믹에서는 나타나지 않았던 피크이고 2 : 1

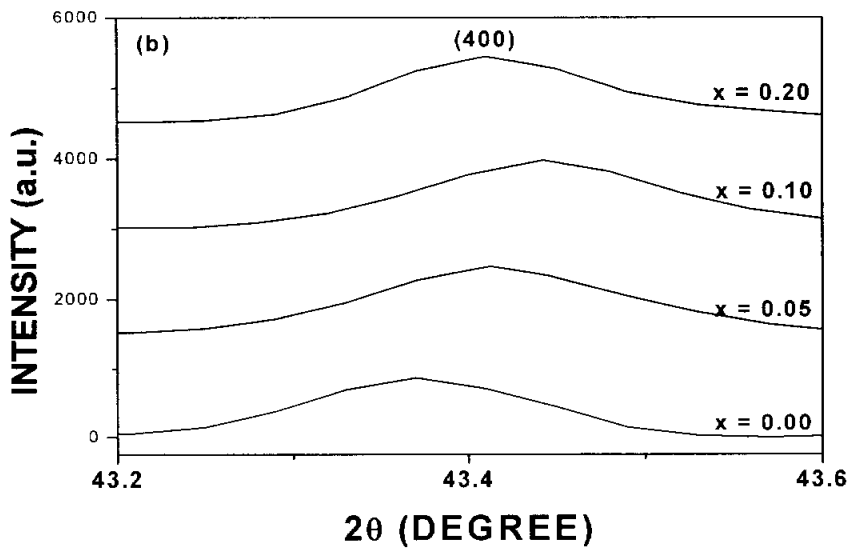
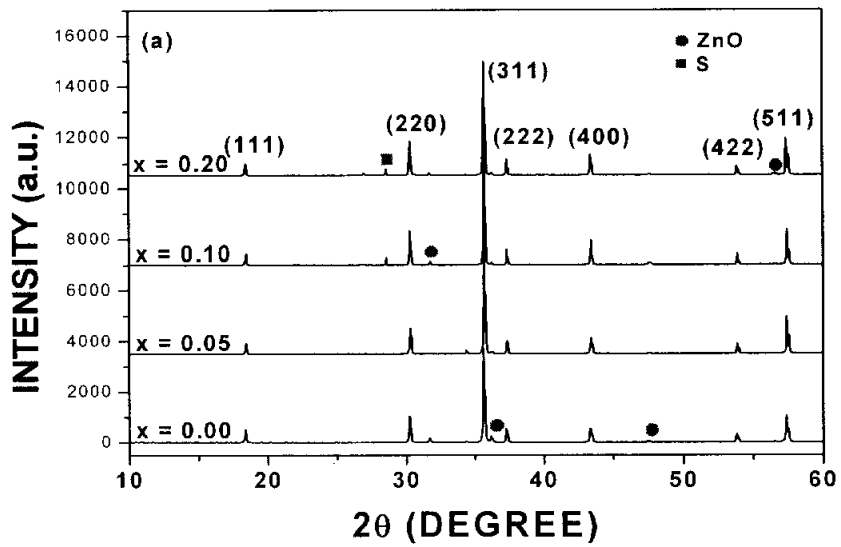


그림 4.3 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 세라믹의 (a) XRD 형태와 (b) (400) 회절 피크의 변화

의 mole 비율보다는 Zn을 적게 첨가하여 나타나는 현상이고 Ga_2O_3 에 의해서 자체 발광하는 현상에 의한 발광이다. 또한 S의 양이 증가할수록 PL 강도 또한 증가하였고, ZnO와 Ga_2O_3 의 비율이 2 : 1의 경우와 마찬가지로 S의 양이 0.1 mole 일 경우가 가장 좋은 형광 특성을 나타내었다. 형광체 세라믹의 경우 형광 강도값이 S가 첨가되지 않은 $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ 보다 S가 첨가되어진 경우의 형광 강도값이 약 1.5 배 정도 증가하였고 ZnO와 Ga_2O_3 의 mole 비율이 2 : 1인 형광체 세라믹 보다는 높은 발광 강도를 나타내었다.

표 4.2 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 세라믹의 격자 상수

sample (ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺)	2θ	격자 상수 (nm)
x=0.00	43.37	0.8336
x=0.05	43.42	0.8326
x=0.10	43.44	0.8323
x=0.20	43.41	0.8328

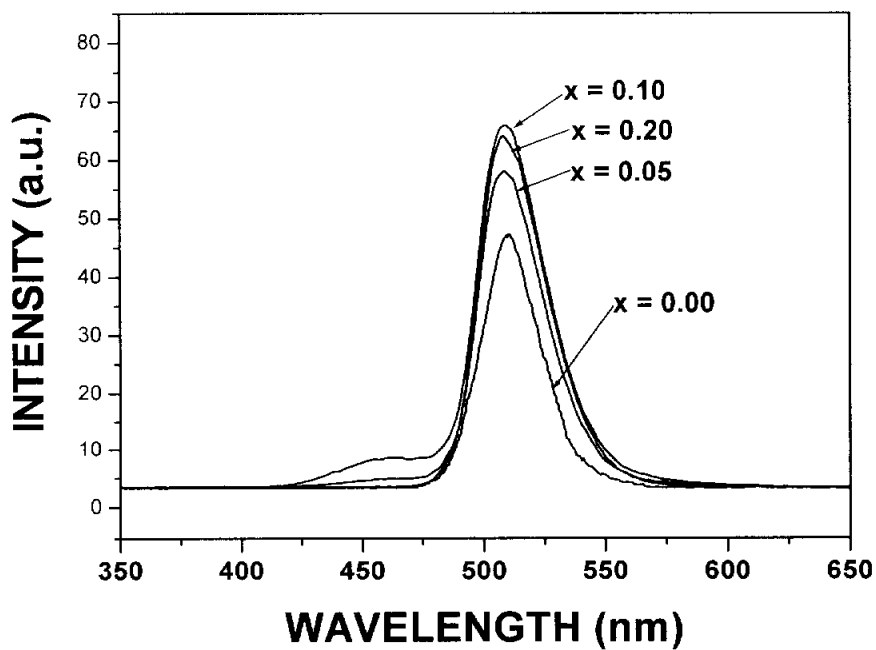


그림 4.4 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 세라믹의 PL 스펙트럼

4.1.3 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 ZnGa₂O_{4-x}Se_x:Mn²⁺ 형광체 세라믹의 특성

그림 4.5는 박막을 증착하기 위해서 제작되어진 Se이 첨가된 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 세라믹 표적의 XRD 형태를 나타낸 것이다. 이 세라믹 표적은 ZnO와 Ga₂O₃을 2 : 1.5의 mole 비율로 합성을 하였다. 그림에서 보면 Se의 함유량에는 관계없이 모든 시료에 대해서 (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511)과 같은 피크들로 이루어진 스피넬 ZnGa₂O₄ 다결정 상을 형성하였다. 이외에도 31.81°, 34.49°, 36.29°, 47.57° 그리고 56.65°에서 여분의 피크들이 생성되었는데 이 피크들은 앞에서 논의한 S가 첨가되어진 ZnGa₂O₄:Mn²⁺와 마찬가지로 ZnO의 회절 피크이다. 또한 35.73°에서 나타나는 (311) 회절 피크가 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 세라믹 표적에 있어 주 피크로 작용하고 있다. 또한 Se의 함유량에 따라서 회절 피크 강도의 변화가 생기는데 Se이 0.075 mole까지는 증가하다가 0.1 mole이 되면 다시 감소하는 형태를 나타내었다. 특히 이 표적으로 박막을 제작하였을 때 MgO(100)면과 격자 부정합이 적은 (400) 피크의 경우를 살펴보면 첨가되어진 Se의 양이 많아질수록 2θ의 각도가 높은 각도 쪽으로 이동을 하였고 Se의 양이 0.075 mole 이상이 되면 다시 낮은 각도 쪽으로 이동을 하는 현상이 나타났다. 이 현상은 Se이 첨가되어진 결과에 의한 현상으로 해석할 수 있다. Kim 등^[13]은 ZnGa₂O₄ 형광체 분말에 Mn²⁺을 첨가하고 산소자리에 S, Se, 그리고 Te를 첨가했을 때의 XRD 회절 형태를 살펴보면 S, Se, Te가 첨가되어짐에 따라서 높은 각도 쪽으로 XRD 회절 피크가 이동을 한다고 보고하였고, 이러한 원인을 다음과 같이 설명하였다. Se 이온이 산소 자리에 그리고 Mn²⁺가 Zn 자리에 치환이 되어진 ZnGa₂O₄ 내부의 사면체 자리에서 발생하는 격자 상수의 변화에 의하여 생기는 XRD 회절 피크의 이동을 두 가지 관점에서 설명하였다.

첫 번째 가능성은 Se와 산소의 치환에 의하여 또 다른 하나의 사면체를 이루는 것, 즉 일반적으로 Mn²⁺ 이온은 사면체를 이루고 있는 Zn²⁺ 이온의 자리에 치환이 되어지고 Ga³⁺ 이온은 팔면체를 이루고 있다고 보고가 되어 있다. 하지만 S 또는 Se가 첨가되어짐에 따라서 Zn²⁺ 이온은 사면체를 형

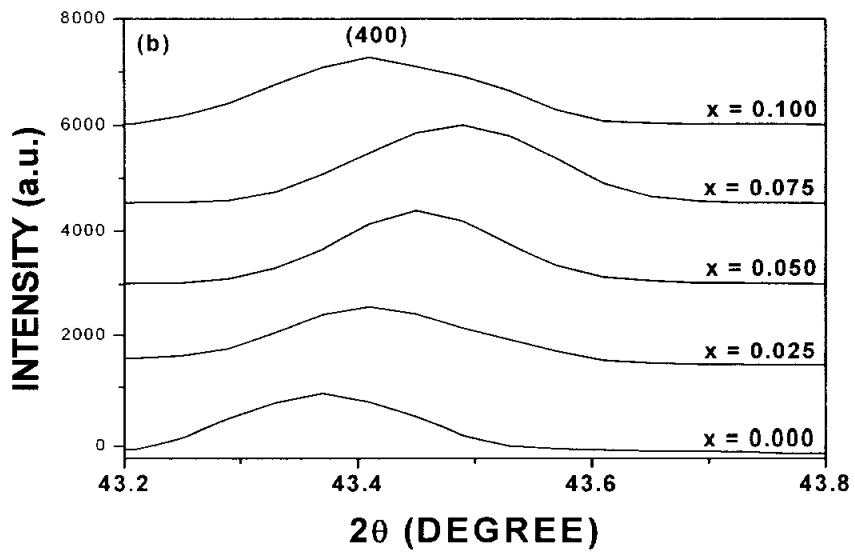
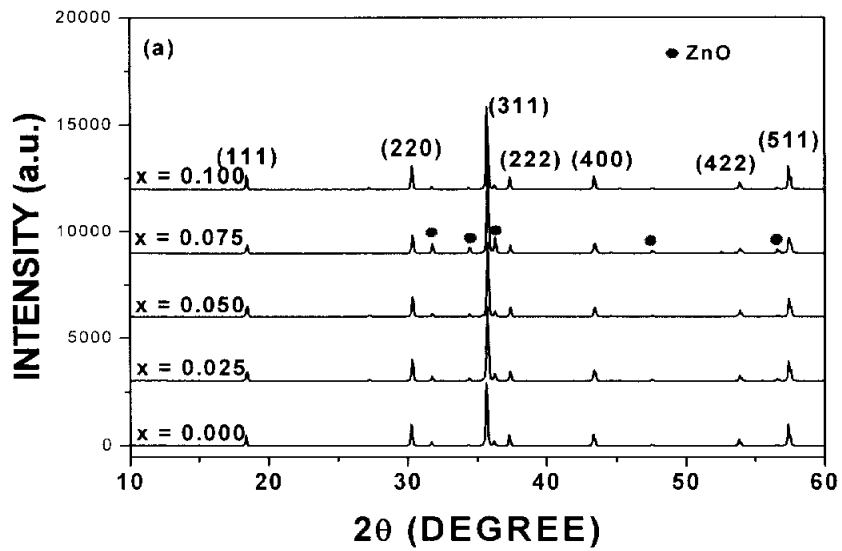


그림 4.5 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4-x\text{Se}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 세라믹의 (a) XRD 형태와 (b) (400) 회절 피크의 변화

성하나 Ga^{3+} 는 부분적으로 사면체와 팔면체를 함께 형성함으로써 격자 상수가 변화하게 되는 것이다. 두 번째는 Mn^{2+} 이온이 사면체 자리에 위치하게 되는 ZnO_4 또는 GaO_4 의 변화이다. 왜냐하면 Zn^{2+} 와 Ga^{3+} 이온이 $ZnGa_2O_4$ 에서 산소 이온과 함께 사면체를 형성하기 때문에 Mn^{2+} 의 사이트는 ZnO_4 또는 GaO_4 의 사면체 자리에 위치하게 되어진다. 이러한 $ZnGa_2O_4$ 내부의 구조적인 변화에 의하여 symmetry가 낮아지게 되므로 구조의 두 틀림이 생기게 되어 격자 상수의 변화가 발생되어지는 것이다. 그림 4.5에서 나타내어진 결과 즉 XRD 회절에서 나타나는 피크의 위치가 높은 각도 쪽으로 이동하고 결국 격자 상수가 감소하므로 Kim 등의 결과와 일치하였다. 즉, Se이 산소 자리에 치환이 되어짐에 의하여 Mn^{2+} 가 ZnO_4 와 GaO_4 의 사면체 자리에 부분적으로 치환이 되어지기 때문에 격자상수가 변화하게 되어 XRD 회절 피크의 이동이 생긴다. Se의 함유량이 0.0일 때와 0.075 mole 일 때의 각도 차이는 $\Delta\theta = 0.08^\circ$ 이었다. 또한 격자 상수는 S의 함유량에 따른 형광체 세라믹의 경우와 마찬가지로 Se가 첨가되어짐에 따라서 감소하였고 Se의 함유량이 0.00 mole 일 때와 0.075 mole 일 때 각각 0.8336과 0.8314 nm 이었고 표 4.3에 Se의 함유량에 따른 격자 상수의 변화를 나타내었다.

그림 4.6은 박막을 증착하기 위한 표적으로 사용하기 위해 1050 °C에서 2시간 소결하여 얻은 ZnO 와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 Se 함유량에 따른 형광체 세라믹의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 Se이 첨가된 Zn을 과잉으로 첨가한 $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ 형광체 세라믹은 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 전이에 해당하는 Mn^{2+} 에 의한 470 nm로부터 580 nm 까지의 파장 영역에서 광을 방출하는 스펙트럼을 나타내고 있고, 509 nm에서 최대 피크값을 나타내었다. 또한 Se의 함유량이 증가할수록 PL 강도 또한 증가하다가 Se의 함유량이 0.075 mole 일 때 최대값을 보이고 이 이상이 첨가되면 다시 감소하는 형태의 PL 특성을 보였다. 형광체 세라믹의 경우 형광 강도값이 Se이 첨가되지 않은 $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ 보다 Se이 첨가되어진 경우의 형광 강도값이 약 3.5 배 정도 증가하였다.

표 4.3 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨
ZnGa₂O_{4-x}Se_x:Mn²⁺ 형광체 세라믹의 격자 상수

sample (ZnGa ₂ O _{4-x} Se _x :Mn ²⁺)	2 θ	격자 상수 (nm)
x=0.00	43.37	0.8336
x=0.025	43.41	0.8328
x=0.050	43.45	0.8321
x=0.075	43.49	0.8314
x=0.10	43.41	0.8328

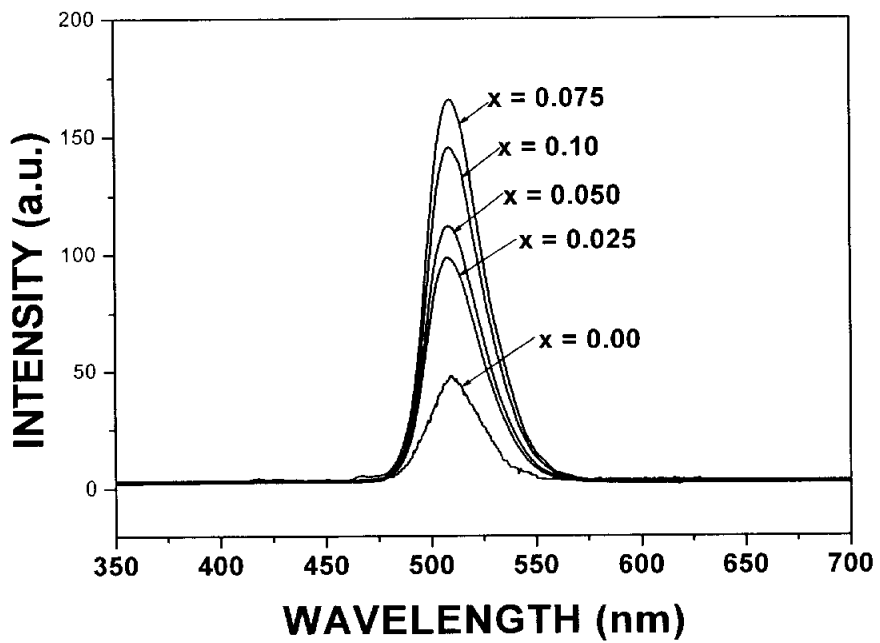


그림 4.6 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨
ZnGa₂O_{4-x}Se_x:Mn²⁺ 형광체 세라믹의 PL 스펙트럼

그림 4.7은 S와 Se의 함유량에 따른 Zn을 과잉으로 첨가한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 세라믹의 PL 특성을 비교한 것이다. 그림에서 보면 S와 Se이 첨가된 두 경우에 있어 3d 전자들에 의해서 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 으로 전이를 하는 Mn^{2+} 에 의한 발광 특성을 보이고 있고, 509 nm에서 최대 피크 값을 갖는 470 nm로부터 580 nm 까지의 파장 영역에서 광을 방출하는 스펙트럼 특성을 나타내었다. 또한 Se의 함유비율이 0.075 mole 일 때의 형광체 세라믹의 경우 순수한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 세라믹보다는 3.8 배 정도 개선이 되었고 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5 mole의 비율로 합성시킨 S가 첨가되어진 형광체 세라믹 보다는 2.5 배 정도 개선이 되었다. 따라서 Se이 첨가된 형광체 세라믹이 박막으로 증착되었을 때도 가장 높은 PL 강도를 나타낼 것으로 예상 할 수 있다.

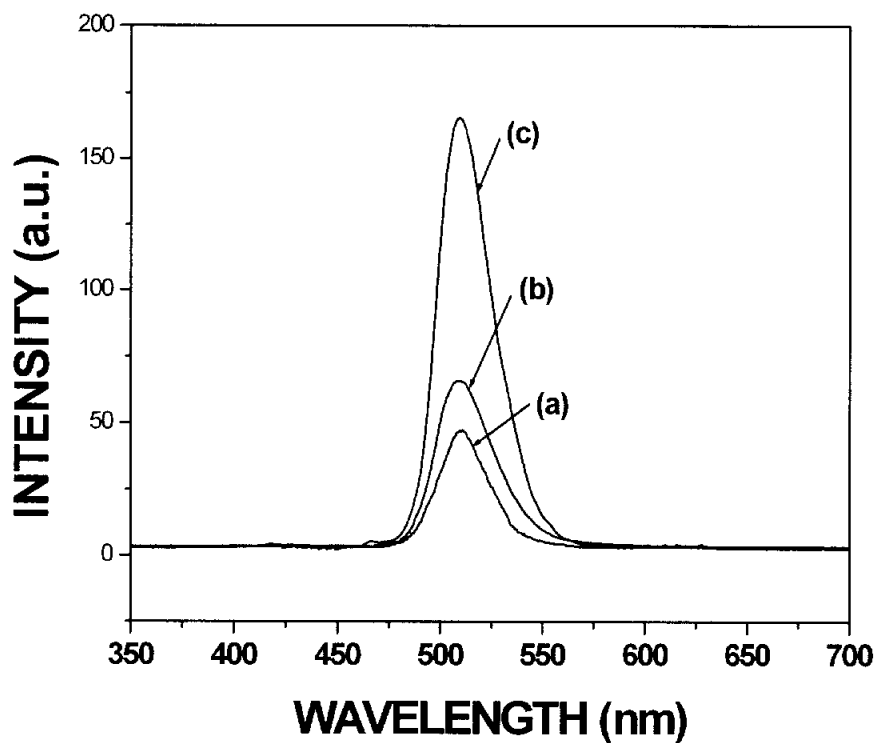


그림 4.7 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨
 ZnGa₂O_{4-x}M_x:Mn²⁺ (M=S,Se) 형광체 세라믹 PL 스펙트럼 비교
 (a) ZnGa₂O₄:Mn²⁺, (b) ZnGa₂O_{3.9}S_{0.1}:Mn²⁺, (c) ZnGa₂O_{3.925}Se_{0.075}:Mn²⁺

4.2 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{M}_x\text{:Mn}^{2+}$ (M=S, Sc) 형광체 박막의 특성

4.2.1 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹으로 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 특성

불순물로 첨가해 주는 S의 양이 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 Mn^{2+} 의 양은 0.02 mole로 고정시키고 S의 함유량을 0.00, 0.05, 0.10, 그리고 0.20 mole로 변화시켜 가며 형광체 박막을 증착하였다. 이 때 박막을 제작하는 방법은 PLD 법으로 하고, 산소 분압을 100 mTorr로 고정시켰고, 표적과 기판 사이의 거리는 40 mm로 하여 기판의 온도만 변화하였을 경우에 나타나는 기판 온도에 따른 결정 구조 및 발광 특성을 조사하였다.

그림 4.8은 S 함유량에 따른 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성되어진 세라믹을 표적으로 하여 기판 온도 500 °C 그리고 산소 분압 100 mTorr에서 MgO(100) 기판 위에 증착한 형광체 박막의 XRD 형태이다. 그림에서 보면 S의 함유량에 관계없이 MgO 기판 자체의 회절 피크가 매우 강하게 나타나고 있고 세라믹 표적에서 나타났던 (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) 회절 피크들 중에서 다른 피크들은 사라지고 43.5° 근방의 각도에서 MgO(200)면에 나란한 ZnGa_2O_4 (400) 회절 피크만이 관찰되었다. 이것은 MgO 기판과 ZnGa_2O_4 ($a=0.8335$ nm)의 결정구조가 같은 Cubic 구조를 가지고 있고, 격자 부정합이 MgO ($a=0.4211$ nm) 기판에 대해서 1% 이내로 매우 작아 ZnGa_2O_4 박막 성장시 MgO 기판과 같은 면 방향으로 epitaxial하게 성장한 결과이다. 또한 ZnGa_2O_4 (400) 회절 피크는 세라믹과 비교하여 높은 각도쪽으로 이동하였고, S의 함유량에 따라서 이동을 보였고 그 각도값은 표 4.4에 나타내었다. S의 함유량에 따라서 XRD 회절 피크의 이동을 보이는 이유는 S가 첨가되어짐에 따라서 격자 내부의 결정 구조에 변화가 생기게 되고 이것에 의하여 격자 상수의 변화가 생기게 되기 때문이다. S의 함유량에 따른 격자 상수를 표 4.4에 나타내었다.

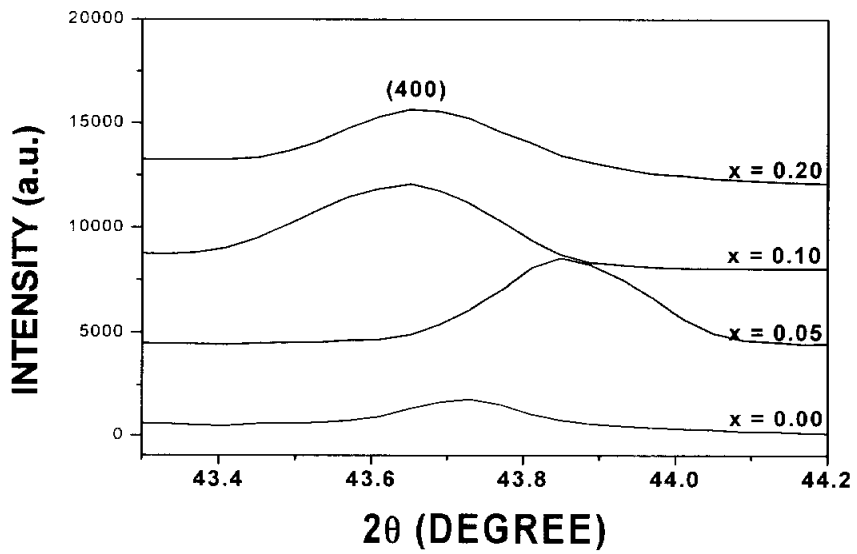
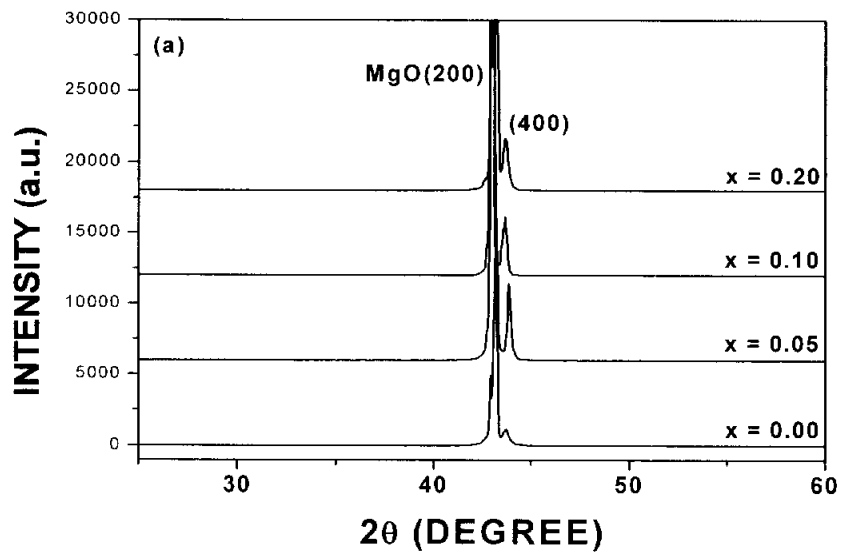
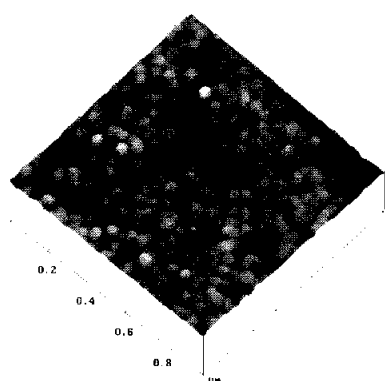


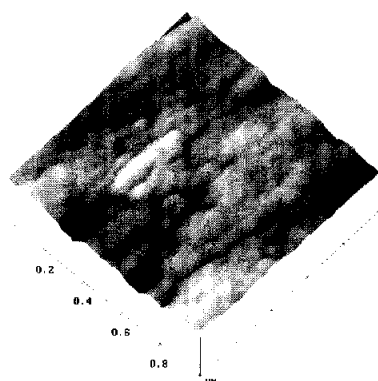
그림 4.8 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
500 °C에서 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막의
(a) XRD 형태와 (b) (400) 회절 피크의 변화

그림 4.9는 산소 분압을 100 mTorr로 고정시키고 MgO(100) 기판 위에 500 °C에서 증착한 S 함유량에 따른 형광체 박막의 AFM 사진이다. 그림에서 보면 S의 함유량에 관계없이 둥근 형태의 grain들이 작고 조밀하게 형성되어진 표면 형태가 관찰되고 있고 균일하게 증착 되었다. 특히 S의 함유량이 0.05 mole 일 경우에는 표면 형상이 둥근 grain들이 서로 엉겨붙어있는 다른 형태를 보이고 있다. 그리고 아직까지는 증착 온도가 낮아 완전한 ZnGa_2O_4 상을 형성하지 못하였다.

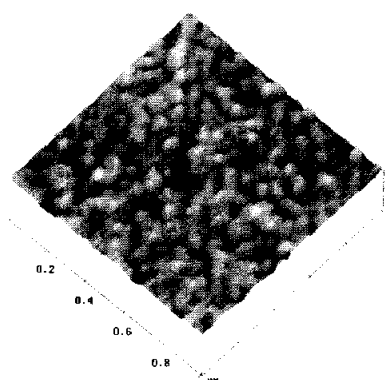
그림 4.10은 산소 분압 100 mTorr에서 MgO(100) 기판에 500 °C에서 증착한 S 함유량에 따른 형광체 박막의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 실온에서 자외선 영역의 빛인 $\lambda = 232 \text{ nm}$ 의 여기광을 이용하여 여기하였다. 그림 4.10에서 보면 S의 함유량에 관계없이 약하지만 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 으로 전이하는 Mn^{2+} 에 의한 508 nm에서 최대 발광 피크를 갖는 형광 특성을 나타내었다. 이렇게 발광 강도가 약하게 나타나는 이유는 세라믹 표적 제조시, 그리고 박막 증착시 ZnO가 Ga_2O_3 보다 상대적으로 증기압이 높아 많은 양의 Zn이 휘발되는데 Zn의 휘발을 보상하기 위해서 세라믹 표적 제조시에 Ga_2O_3 보다는 많은 양의 ZnO를 첨가하였기 때문이다. 일반적으로 ZnGa_2O_4 형광체 화합물은 Ga^{3+} 에 에너지를 흡수하여 자체 발광하는 물질로 알려져 있다. 스피넬 구조를 갖는 zinc gallate 화합물에서 Mn^{2+} 은 사면체 자리에 있는 Zn^{2+} 를 치환하여 들어가게 되고, 사면체 결정장은 팔면체장의 약 4/9의 세기이므로 Ga^{3+} 에 의해서 흡수되어진 에너지를 Zn^{2+} 에 위치하는 Mn^{2+} 로 에너지를 천이하게 되어 Mn^{2+} 로부터 녹색 발광이 생성될 수 있다. 세라믹 제조시 Ga_2O_3 보다는 많은 양의 ZnO를 첨가하였고, 또한 박막 증착시의 온도가 낮기 때문에 아직까지는 Zn의 휘발이 적어 Zn^{2+} 사면체 자리에 많은 양의 Mn^{2+} 가 치환하지 못한 결과이다.



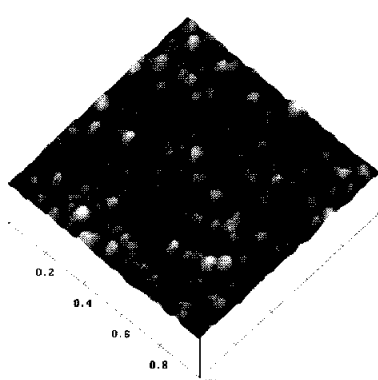
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 4.9 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
500 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4-x\text{S}_x\cdot\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 AFM 사진
(a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.20$

표 4.4 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
500 °C에서 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 격자 상수

sample (ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺)	2 θ	격자 상수 (nm)
x=0.00	43.73	0.8270
x=0.05	43.85	0.8249
x=0.10	43.65	0.8285
x=0.20	43.65	0.8285

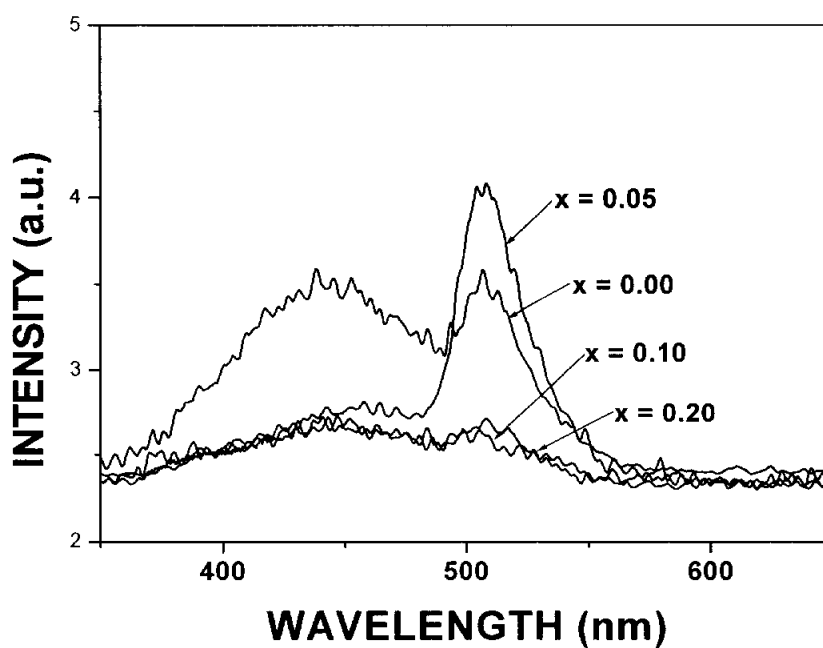


그림 4.10 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
500 °C에서 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 PL 스펙트럼

그림 4.11은 S 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 의 XRD 형태를 나타낸 것이다. 여기에서 S의 함유량은 0.00, 0.05, 0.10, 그리고 0.20 mole을 첨가하였고 Mn^{2+} 의 양은 0.02 mole 이었다. 박막 증착시 $\text{MgO}(100)$ 단결정 기판 위에 산소 분압은 100 mTorr에 고정 시켰고 증착 온도는 600 °C였다. 그림에서 보면 증착 온도가 500 °C의 경우와 마찬가지로 S의 함유량에 관계없이 43.7° 근방에서 $\text{MgO}(200)$ 면에 나란한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크만이 나타나므로 epitaxial하게 성장하였다. 또한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크의 강도는 500 °C 일 때보다는 크게 나타나는데 이것은 증착 온도가 600 °C 일 때가 500 °C 보다는 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막이 잘 성장하는 온도이다. 특히 S의 함유량에 관계없이 30° 근방에서 여분의 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 회절 피크가 나타나며 특히 S의 함유량이 0.05 mole일 경우의 박막에 있어서는 다른 함유량에서는 나타나지 않는 45° 근방에서 여분의 $\text{Ga}_2\text{O}_3(600)$ 회절 피크가 관찰되는데 이것은 증착 과정 중에서 적지 않은 Zn이 휘발되었기 때문이다. Moon 등^[100]의 보고에 의하면, ZnO와 Ga_2O_3 의 비율을 1.3:1, 1.2:1, 1.1:1, 1:1.1, 1:1.2 그리고 1:1.3으로 변화시키면서 고상 반응법으로 제조한 ZnGa_2O_4 분말 형광체의 XRD 결과는 ZnO와 Ga_2O_3 의 비가 1:1.1에서 Ga_2O_3 의 상이 처음으로 나타나는 것에 비해 1.3:1의 비에서 처음으로 ZnO의 상이 나타난다고 하였다. 이는 형광체 제조시 Zn^{2+} 이온의 손실이 Ga^{3+} 이온의 손실보다는 많다는 것을 타나내는 결과이다. 본 실험의 결과인 그림 4.11에서와 같이 S의 함유량에 관계없이 30° 근방에서 Ga_2O_3 상은 나타나지만 ZnO의 상이 나타나지 않는 것은 ZnO의 손실을 막기 위해서 분말 제조시 stoichiometric한 성분비보다 많은 넣어주었음에도 불구하고 형광체 분말 제조과정, 표적 제작과정 그리고 박막 제작과정에서의 Zn^{2+} 이온의 휘발이 Ga^{3+} 이온의 휘발보다는 훨씬 많았음을 나타내는 결과이다.

그림 4.11에서 보면 증착 온도가 500 °C와 마찬가지로 S의 함유량에 따라서 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크의 이동이 관찰되어졌다. S의 함유량이 0.05 mole 일 때의 경우, S가 첨가되어지지 않은 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 에 비해서 높은 각도 쪽으로 이동을 하였고 격자 상수 값은 감소하였으며 이 때 격자 상수 값은 0.8227 nm이었다. 또한 표 4.5에 2θ 값의 변화와 격자 상수 값의 변화를 나타내었다.

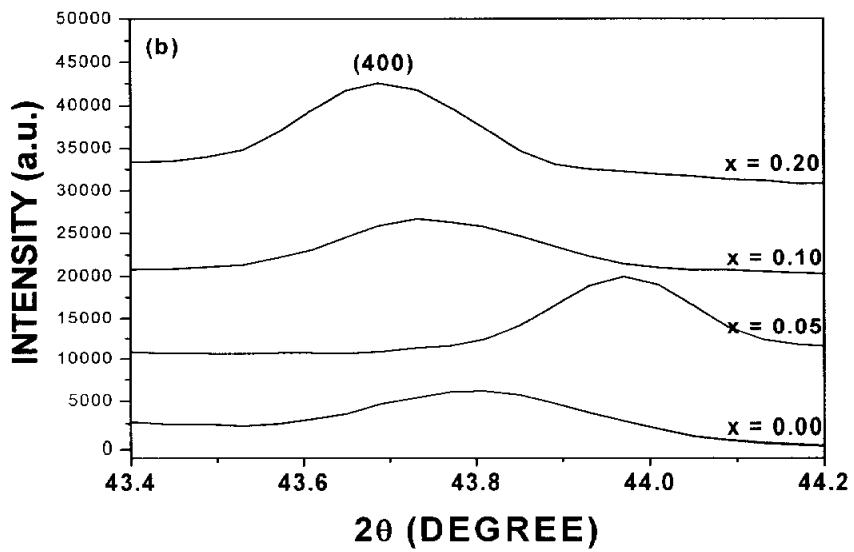
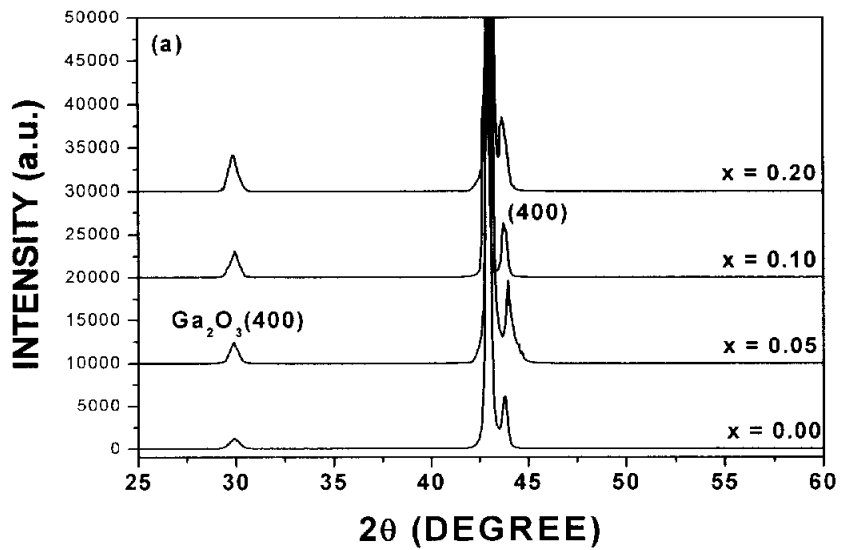
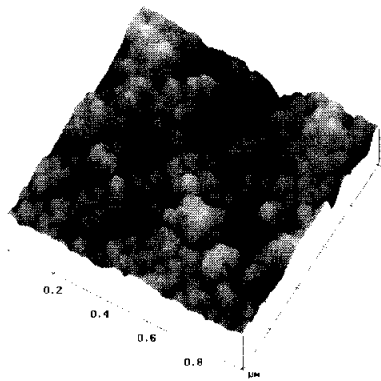


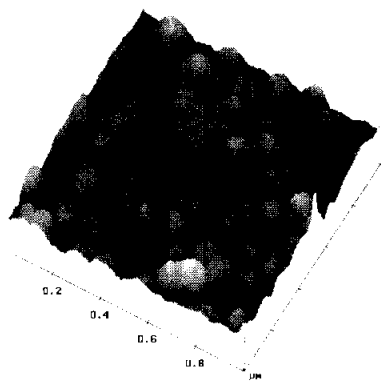
그림 4.11 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
 600 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4-x\text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의
 (a) XRD 형태와 (b) (400) 회절 피크의 변화

그림 4.12는 S의 함유량에 따른 MgO(100) 기판 위에 산소 분압 100 mTorr로 고정하여 기판 온도 600 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x \cdot \text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 AFM 사진이다. 그림에서 보면 증착 온도에 따라서 표면 형상이 다르게 형성되었다. 증착 온도가 500 °C에서 보다는 결정성이 나아졌고, S의 함유량이 0.05 mole일 경우에서 가장 좋은 결정성을 갖고 또한 grain의 크기도 이들 박막들 중에서 가장 크게 성장하였다. 또한 S의 함유량이 0.05 mole 이상이 되어지면 결정성이 나빠지는데 이것은 후에 논의할 PL 특성에도 영향을 미칠 것이다.

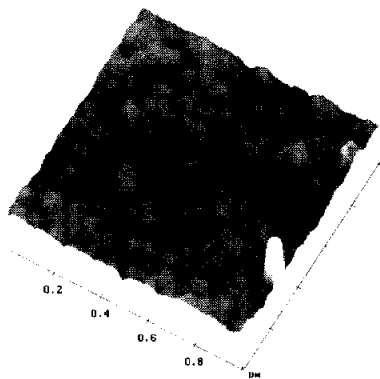
그림 4.13은 증착 온도를 600 °C, 그리고 산소 분압을 100 mTorr로 고정시키고 MgO(100) 기판 위에 증착한 S 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x \cdot \text{Mn}^{2+}$ 의 PL 스펙트럼이다. ZnGa_2O_4 형광체 박막의 PL 강도는 박막의 성장 조건 즉 표적 형태와 산소 분압 및 증착 온도에 많은 영향을 받는다. 주목해야 할 것은 이 조건들이 ZnO와 Ga_2O_3 의 성분 비율에 많은 영향을 주고 또한 ZnO와 Ga_2O_3 의 비율에 따라서 형광체 박막의 PL 특성이 좌우된다는 것이다.^[14] 그림에서 보면 PLD 법으로 증착되어진 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x \cdot \text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막은 508 nm의 중심 파크를 가지면서 465 nm에서 570 nm까지의 스펙트럼 영역에서 $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$ 의 전이를 갖는 Mn^{2+} 에 대한 발광 피크를 보이고 있고, S의 함유량에 따라서 PL 강도의 세기가 다른 형태를 나타내었다. 또한 증착 온도가 500 °C의 경우와 비교했을 때 PL 강도의 세기가 많이 개선되어졌다. Lee 등^[14]은 Zn이 부족한 박막에서 stoichiometric한 박막보다는 뛰어난 PL 특성을 나타낸다고 보고하였고, Yu와 Lin도 Zn이 부족한 ZnGa_2O_4 형광체 박막에서 뛰어난 cathodoluminescence 특성을 가지고 Ga^{3+} 이온이 Zn^{2+} 이온보다 많음으로 인해서 많은 양의 Ga^{3+} 에 의해 흡수가 일어나서 그 에너지가 Mn^{2+} 를 여기시킨다고 보고하였다.^[98] XRD의 경우 S의 함유량에 관계없이 증착되어진 형광체 박막에 있어서 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 면 방향에 대한 회절 피크 뿐 만 아니라 Ga_2O_3 회절 피크가 함께 나타나는 결과로 미루어 보아 zinc gallate의 형광이 그 결정의 구성 성분인 ZnO와 Ga_2O_3 의 비율에 매우 민감하게 변화한다는 Lee 등의 결과와 잘 일치한다. 또한 Mn^{2+} 는 사면체를 형성하는 Zn^{2+} 이온의 자리에 치환이 되어지는데 증착 과정 중에서 Zn^{2+} 이온의 휘발에 의하여 보다 많은 양의 Mn^{2+} 가 치환이



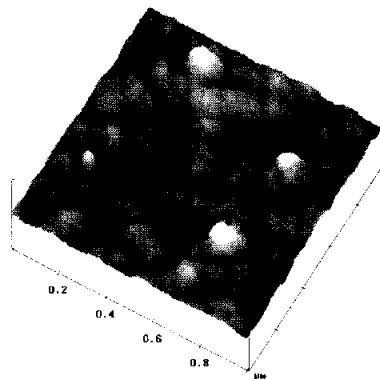
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 4.12 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{-}_x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 AFM 사진
 (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.20$

되어지게 되고 그 결과 Mn^{2+} 이온에 의하여 발생하는 508 nm의 형광 스펙트럼이 나타나는 것이다. 그림 4.13에서 보인 $ZnGa_2O_4-xS_x:Mn^{2+}$ 의 PL 스펙트럼은 S의 함유량이 0.05 mole 까지는 증가를 하지만 그 이상의 농도가 되어지면 소광 현상이 발생한다. 이 소광 현상을 Kang 등^[99]은 $ZnGa_2O_4-xS_x$ 의 형광체 분말에 대하여 S의 많은 첨가 때문에 격자 뒤틀림의 견지에서 설명을 하였다. S의 함유량에 따라서 형광 광도의 변화가 생기는 이유는 S 이온(2.58)의 전기 전도성이 O 이온(3.44) 보다 더 작기 때문에 S 이온(86 %)의 covalency가 O 이온(53 %) 보다 더 높게 되고 따라서 전자 delocalization이 $ZnGa_2O_4-xS_x$ 의 covalency를 증가시키기 되므로 인해서 CL 강도가 개선되어진다고 보고하였다. 따라서 이러한 연구 결과를 바탕으로 해서 그림 4.13의 PL 스펙트럼에 대한 현상은 S의 첨가에 의해서 $ZnGa_2O_4$ 내부의 사면체를 이루는 ZnO_4 와 GaO_4 에 대한 격자 구조에 뒤틀림이 생기게 되고 그 결과 그림 4.11의 XRD 회절 피크의 변화에 의한 격자 상수가 변화함에 따라서 PL 스펙트럼도 또한 증가하는 것이다. $ZnGa_2O_4-xS_x:Mn^{2+}$ 형광체 박막에 있어서 S의 함유량이 0.05 mole일 경우가 S가 첨가되지 않은 박막에 비해 PL 강도는 대략 3.5 배 정도가 증가하였다.

표 4.5 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
600 °C에서 증착한 ZnGa₂O₄ xS_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 격자 상수

sample (ZnGa ₂ O ₄ xS _x :Mn ²⁺)	2 θ	격자 상수 (nm)
x=0.00	43.81	0.8256
x=0.05	43.97	0.8227
x=0.10	43.73	0.8270
x=0.20	43.69	0.8277

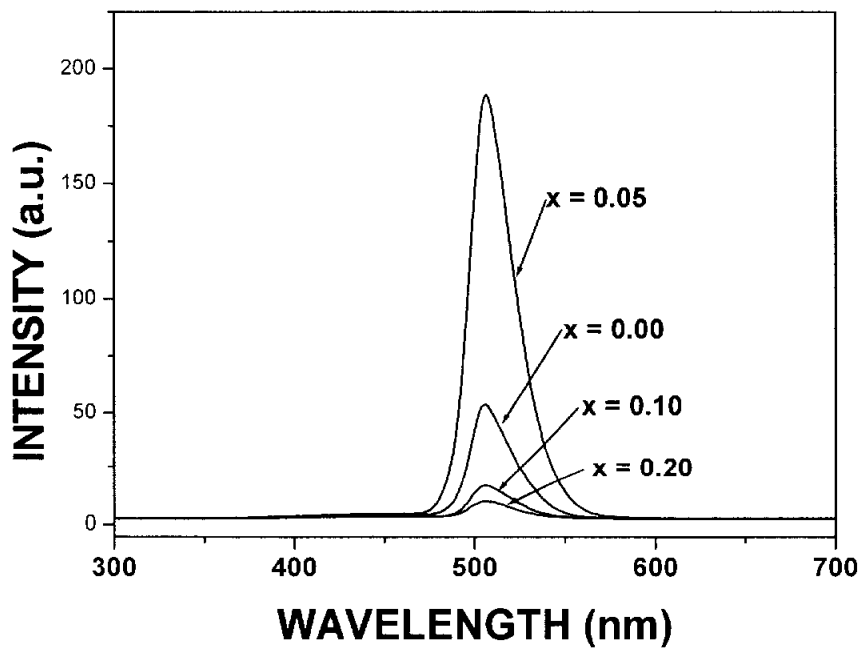


그림 4.13 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
600 °C에서 증착한 ZnGa₂O₄ xS_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 PL 스펙트럼

그림 4.14는 산소 분압을 100 mTorr로, 기판 온도를 700 °C에 고정시키고 증착한 S의 함유비율에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4_{x}\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 XRD 회절 결과들이다. 이 결과들에 의하면 증착 온도가 600 °C와 마찬가지로 44.3° 근방에서 MgO(100) 면과 나란하게 성장한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크가 관찰되었고 epitaxial하게 성장하였고, S의 함유량에 따라서 회절 피크의 강도가 달라지는 결과들을 보였다. 그리고 증착 온도가 600 °C의 경우에 비해서 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크의 강도가 감소하였다. 또한 30° 와 45° 근방에서는 S의 함유량에 관계없이 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 와 $\text{Ga}_2\text{O}_3(600)$ 회절 피크가 각각 관찰되었는데 $\text{Ga}_2\text{O}_3(600)$ 회절 피크는 500 °C와 600 °C에서는 관찰이 되지 않는 회절 피크이다. 이 결과로 비루어 보아 증착 온도가 700 °C가 되면 600 °C에서 보다는 더 많은 양의 Zn이 휘발되어지고 이 Zn의 휘발이 PL 특성에 영향을 미칠 것이다. 또한 30° 근방의 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 회절 피크의 강도는 S의 함유량에 따라서 달라지는 결과를 보였고 S의 함유량이 0.20 mole 일 때가 가장 크게 나타나고 있으므로 가장 많은 양의 Zn가 휘발되었다는 것을 나타낸다. 그림 4.14에서 나타나는 현상 즉, 증착 온도가 600 °C가 되어지면 30° 근방에서 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 에 대한 회절 피크가 나타났고, 700 °C가 되었을 때는 45° 근방에서 $\text{Ga}_2\text{O}_3(600)$ 에 대한 회절 피크가 나타나므로 Lee 등^[101]이 발표한 결과와 일치하였다. 즉, Zn의 휘발을 보상하기 위하여 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn/ZnO}$ 모자이크 표적을 사용하여 MgO(100) 기판 위에 증착 온도별로 증착 했을 경우 500 °C에서는 44° 근방에서 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 피크만이 관찰되었고, 증착 온도가 600 °C 이상이 되어지면 30° 근방에서 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 에 대한 회절 피크가 관찰되어지고 700 °C가 되어지면 45° 근방에서 또 다른 여분의 Ga_2O_3 회절 피크가 관찰되어진다고 보고하였다. 또한 ZnO와 Ga_2O_3 의 비가 증가함에 따라서 Ga_2O_3 에 대한 회절피크의 강도가 감소한다고 발표하였고 이 현상의 원인을 증착 과정 중에서 발생되어지는 Zn의 휘발에 두고 있다는 것이다.

그림 4.14의 XRD 회절 형태를 살펴보면 분말에서와 마찬가지로 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크의 이동이 관찰이 되는데 표 4.6에 그 결과를 나타내었다. 표 4.6에서 보면 S가 첨가되지 않은 박막에 비하여 S의 함유량이 0.10 mole 일 때가 높은 각도 쪽으로 이동을 하였고 0.05와 0.20 mole 일

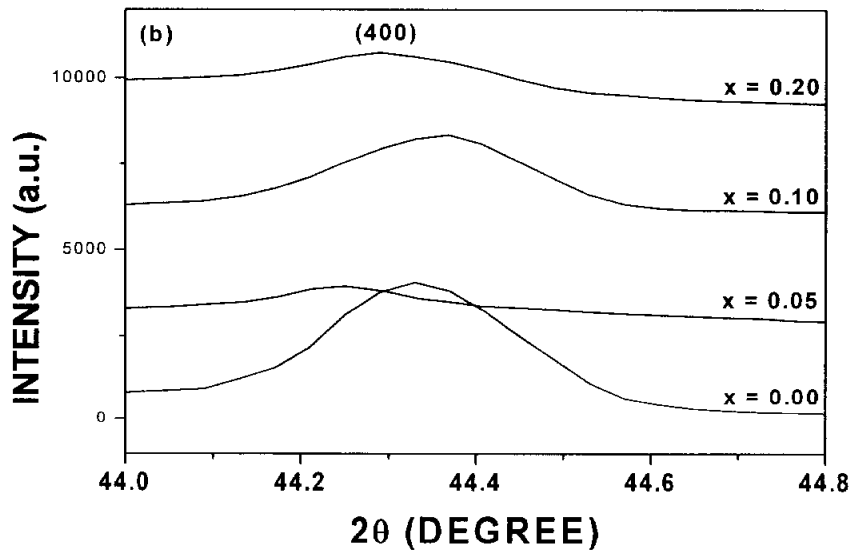
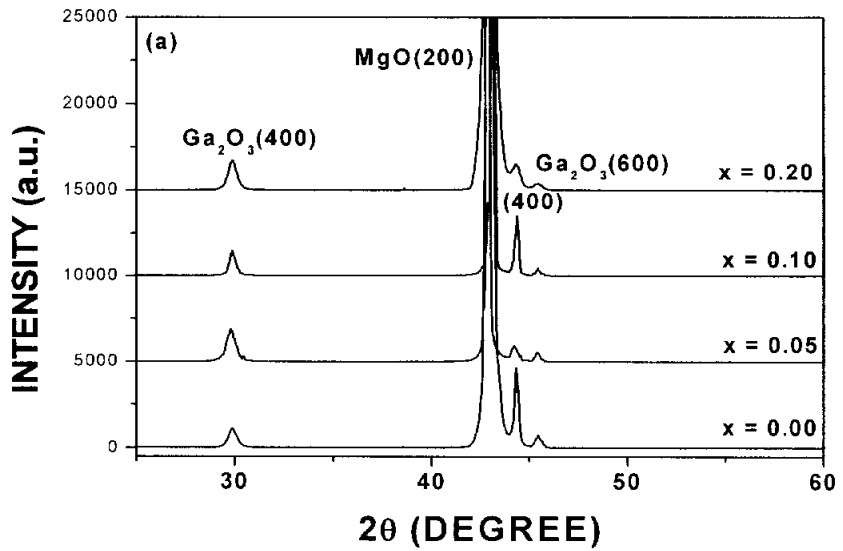
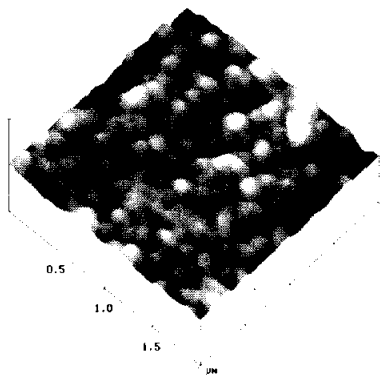


그림 4.14 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
700 °C에서 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막의
(a) XRD 형태와 (b) (400) 회절 피크의 변화

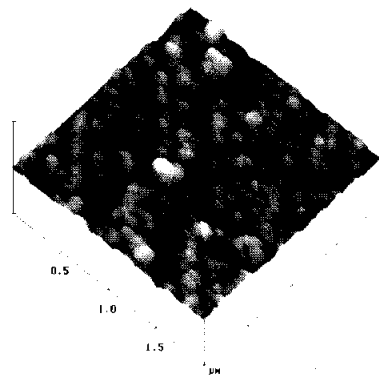
때는 낮은 각도 쪽으로 이동하였다. 또한 그 때의 격자 상수도 S의 함유량에 따라서 변화가 생기는데 S가 첨가하지 않은 시료의 경우 0.8164 nm 이었고 S의 함유량이 0.10 mole 일 경우는 0.8157 nm 이었다. 그리고 분말 시료에 비하여 박막으로 증착 되어졌을 때의 모든 시료가 높은 각도 쪽으로 이동하였다.

그림 4.15는 산소 분압을 100 mTorr로 고정시키고 700 °C에서 증착한 S의 함유비율에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 AFM 사진이다. 그림에서 보면 S의 함유비율에 따라서 증착되어진 박막의 표면의 결정성, grain 모양, 그리고 grain 크기가 다르게 나타났다. S의 함유량이 0.10 mole 일 경우 grain의 모양은 사각형에 가까운 모양들을 나타내었고, grain의 크기 또한 증착되어진 박막들 중에서 가장 크게 형성되었다. 반면에 S의 함유량이 0.05 mole 일 경우에는 증착되어진 박막들 중에서 grain의 크기가 가장 작게 형성되었고 결정성 또한 좋지 않은 모양을 나타내었다. S의 함유량이 0.00 mole 과 0.20 mole의 경우에는 grain의 크기와 결정성이 0.10과 0.05 mole의 중간적인 특성을 나타내었다. 이 결과는 그림 4.13에서 논의한 44° 근방에서 나타나는 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크의 변화와 일치하였다.

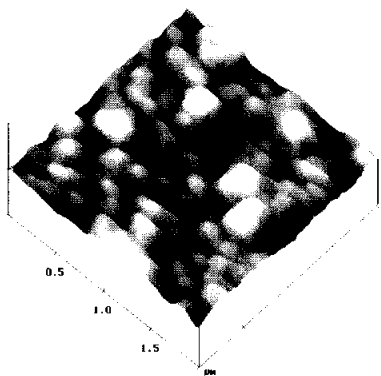
그림 4.16은 S의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 PL 특성이다. 이 때 증착 온도는 700 °C였고 산소 분압은 100mTorr로 고정하였으며, 기판은 MgO(100) 단결정 기판을 사용하였다. 그림에서 보면 PLD 법으로 증착되어진 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막은 507 nm의 중심 피크를 가지면서 465 nm에서 570 nm 까지의 스펙트럼 영역에서 $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$ 의 전이를 갖는 Mn^{2+} 에 대한 발광 피크를 보였고, S의 함유량에 따라서 PL 강도의 세기가 다른 형태를 나타내었다. 또한 증착 온도가 500 °C의 경우와 비교했을 때 PL 강도의 세기가 많이 개선되어졌지만 600 °C의 형광체 박막과 비교했을 때 PL 강도의 세기가 감소하였다. Lee 등^[14]은 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막을 MgO(100) 기판 위에 온도별로 증착했을 경우 3d 전자들의 $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$ 전이를 하는 사면체 자리의 Zn 자리에 치환이 되어지는 Mn^{2+} 에 의하여 506 ~ 512 nm에서 중심피크를 가지면서 470 nm에서 580 nm까지의 스펙트럼 영역에서 발광 피크를 나타낸다고 하였다.



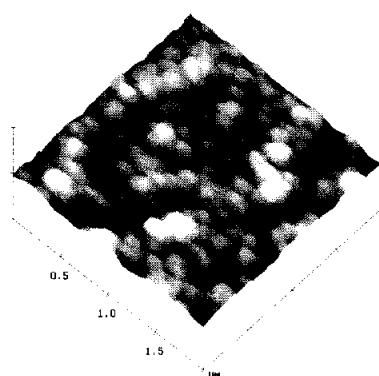
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 4.15 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
700 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4-x\text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 AFM 사진
(a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.20$

또한 증착 온도에 따라서 스펙트럼의 강도가 600 °C까지는 증가하지만 700 °C가 되어지면 다시 감소하며 이 변화의 원인은 ZnO와 Ga₂O₃의 비율에 관계한다고 한 결과와 일치하였다. 또한 600 °C 보다는 많은 Zn²⁺의 휘발에 의하여 사면체를 형성하는 Zn²⁺의 자리에 Mn²⁺의 치환이 적게 이루어짐에 의하여 Mn²⁺에 의한 형광 강도의 세기도 또한 감소하는 것이다.

그림 4.16의 PL 스펙트럼은 600 °C의 경우와는 다른 경향 즉, 600 °C에서 증착되어진 형광체 박막의 경우에 있어서는 S의 함유량이 0.05 mole 일 때가 가장 좋은 형광 특성을 나타내는데 비하여 700 °C의 경우에는 0.10 mole 일 때가 가장 좋은 형광 특성을 나타내었다. 또한 600 °C와 700 °C의 경우 S의 함유량이 0.05 mole 일 때와 0.10 mole 일 때의 PL 강도가 서로 역전이 되는데 앞에서 설명한 XRD 회절 형태에서 보면 알 수 있듯이 30° 근방에서 나타나는 Ga₂O₃(400) 회절 피크와 44° 근방에서 나타나는 ZnGa₂O₄(400) 회절 피크의 강도값이 증착 온도에 따라서 달라지게 되고 또한 S의 함유량에 따라서 휘발되어지는 Zn 이온의 양도 달라지기 때문에 나타나는 현상이다. 증착 온도가 700 °C의 경우 S의 함유량이 0.10 mole 일 때의 PL 강도값은 S가 첨가되지 않은 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막에 비해 대략 1.8 배 정도 증가하였다.

표 4.6 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
700 °C에서 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 격자 상수

sample (ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺)	2 θ	격자 상수 (nm)
x=0.00	44.33	0.8164
x=0.05	44.25	0.8178
x=0.10	44.37	0.8157
x=0.20	44.29	0.8171

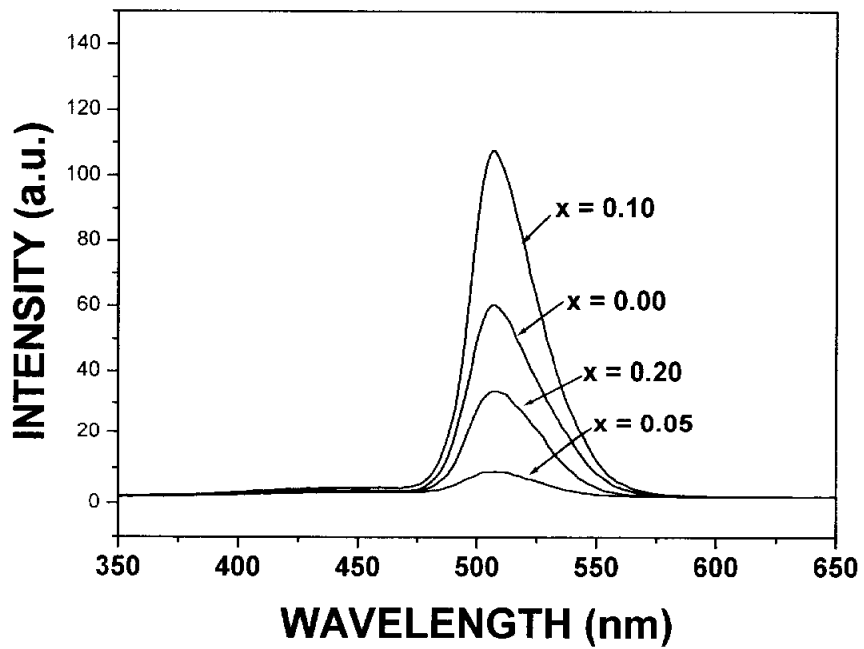
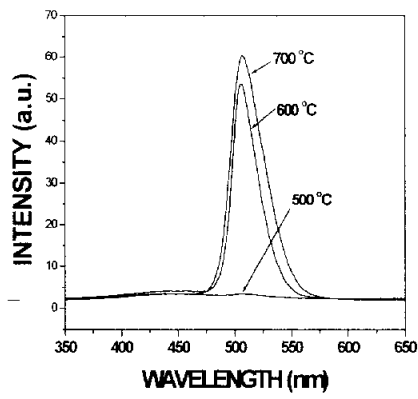


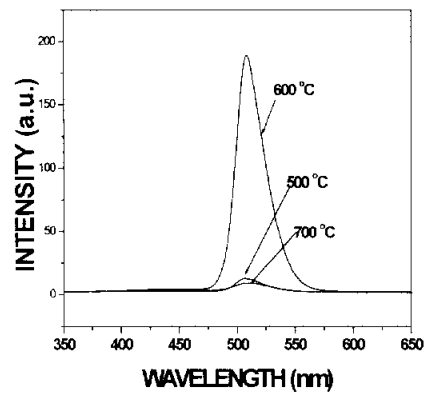
그림 4.16 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
700 °C에서 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 PL 스펙트럼

그림 4.17은 S의 함유량에 따른 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율의 세라믹 표적으로 온도변화에 따라서 증착한 형광체 박막의 PL 스펙트럼을 정리한 것이다. 일반적으로 박막의 경우 증착되어지는 기판의 온도에 따라서 PL 특성이 다르게 나타난다. 그림에서 보면 S의 함유량에 관계없이 기판의 온도에 의존하는 PL 스펙트럼을 보였다. S의 함유량이 0.00, 0.10 그리고 0.20 mole의 경우는 기판 온도가 증가함에 따라서 PL 강도도 증가하는 경향을 보였으나 S의 함유량이 0.05 mole의 경우는 다른 경향을 보였다. S의 함유량이 0.05 mole인 경우는 기판 온도가 600 °C까지는 PL 강도가 증가하지만 700 °C가 되어지면 다시 감소하는 형태를 나타내었다. 700 °C에서 PL 강도가 감소하는 이유는 Zn²⁺ 이온의 많은 양이 휘발이 되어지기 때문에 Zn²⁺ 자리에 치환이 되어지는 Mn²⁺의 양이 600 °C보다는 작기 때문이다. 또한 모든 시료에 대해서 보인 기판 온도가 500 °C 일 때는 PL 강도가 다른 기판 온도에 비해 매우 작게 나타나는데 이것은 기판 온도가 높지 않아 충분한 양의 Zn의 휘발이 발생되지 않은 결과이다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 Ga³⁺ 이온보다 휘발성이 강한 Zn²⁺ 이온의 휘발을 보상하기 위해서 분말 제조시 stoichiometric한 성분보다 많은 양의 Zn을 첨가하였기 때문에 기판 온도가 낮아 아직까지는 Zn의 휘발되는 양이 적게 되기 때문이다.

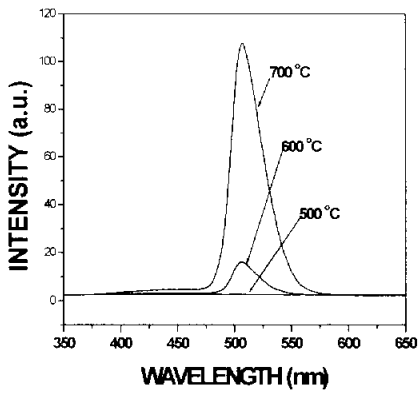
모든 시료에 대해서 S의 함유량이 0.05 mole인 경우가 기판 온도 600 °C에서 가장 높은 PL 강도값을 나타내었고 S가 첨가되지 않은 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막에 비해 3.5 배 정도의 PL 스펙트럼 증가를 보였다.



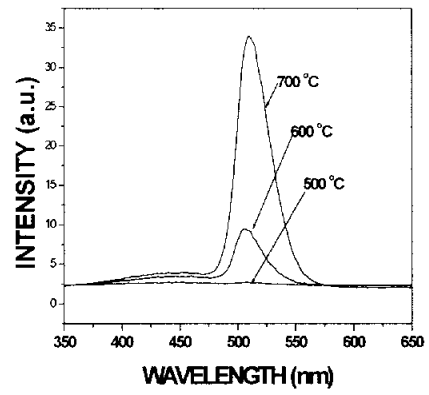
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 4.17 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 박막의 온도변화에 따른 PL 스펙트럼 비교
(a) x = 0.00, (b) x = 0.05, (c) x = 0.10, (d) x = 0.20

4.2.2 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹으로 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 특성

그림 4.17은 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹을 표적으로 하여 PLD 법으로 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 XRD 형태이다. 증착시 산소 분압은 100 mTorr로 고정시키고 기판 온도는 500 °C, 그리고 기판과 표적 사이의 거리는 40 mm로 하여 형광체 박막을 성장하였다.

그림 4.17에서 보면 44° 근방에서 ZnGa₂O₄(400) 회절 피크가 나타났고, 또한 30° 근방에서도 또 다른 여분의 회절 피크가 나타나는데 이것은 JCPDS card에 의하여 Ga₂O₃(400)에 대한 회절 피크로 확인하였다. 그리고 S의 함유량에 따라서 MgO(200)면에 나타난 ZnGa₂O₄(400)면 방향의 회절 피크가 증가하는데 비하여 Ga₂O₃(400)면 방향의 회절 피크는 거의 변화가 없었다. 또한 ZnO와 Ga₂O₃의 비율이 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적을 이용하여 500 °C에서 증착한 박막에 있어서 나타나지 않았던 30° 부근에서 Ga₂O₃(400)면 방향의 회절 피크가 나타나는 것으로 보아 세라믹 표적 제조시 stoichiometric한 형광체보다는 ZnO의 양을 많이 첨가했지만 ZnO와 Ga₂O₃의 비율을 2 : 1로 합성시킨 세라믹 표적보다는 적은 양의 ZnO를 첨가하였기 때문에 ZnO와 Ga₂O₃의 비율이 2 : 1인 박막보다는 많은 양의 Zn의 휘발이 발생되어진 결과이다.

그림 4.17의 44° 근방에서 나타나는 ZnGa₂O₄(400) 회절 피크에 대하여 살펴보면 S의 함유량에 따라서 높은 각도 쪽으로 이동하였고 또한 각도의 변화에 따라서 격자 상수의 변화도 관찰되었다. S가 첨가되지 않은 시료의 경우와 S의 함유량이 0.20 mole 일 경우의 $\Delta\theta = 0.11^\circ$ 이었고 이 때의 격자 상수의 값은 각각 0.8247와 0.8227 nm 이었다. S의 함유량에 따른 2θ 의 변화와 격자 상수의 변화를 표 4.7에 나타내었다.

그림 4.18은 S의 함유량에 따라서 산소 분압 100 mTorr, 그리고 증착 온도 500 °C에서 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막에 대한 AFM 사진이다. 그림 4.17의 AFM 사진에서 보면 S의 함유비율에 따라서 표면 형상이 다르게 나타났고 S의 함유량이 증가할수록 결정성도 좋아졌고

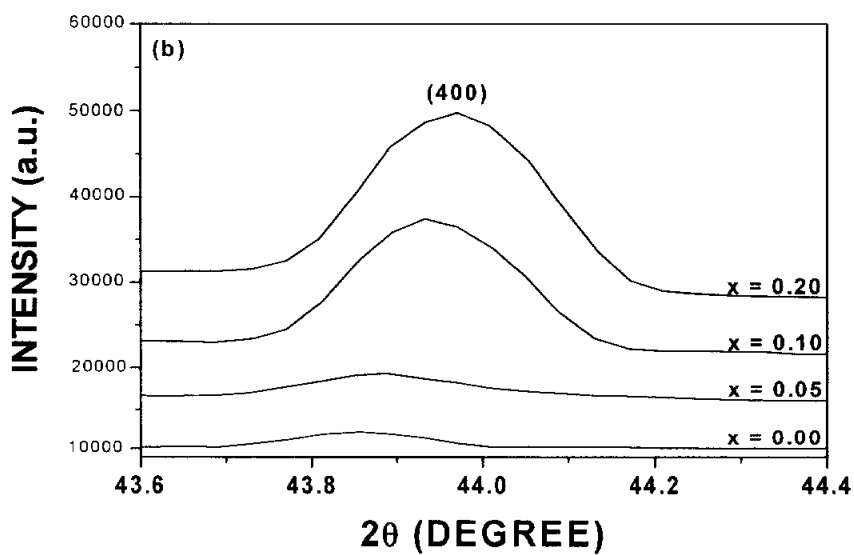
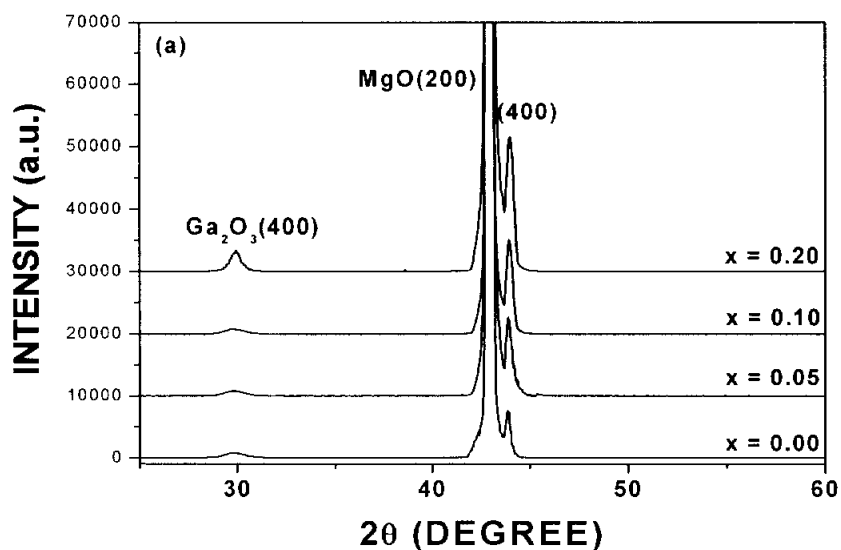
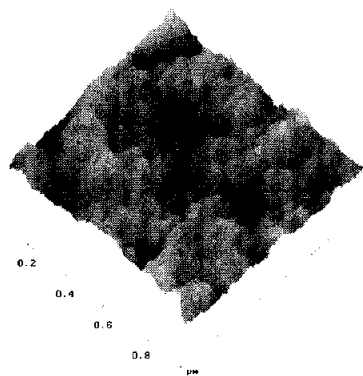
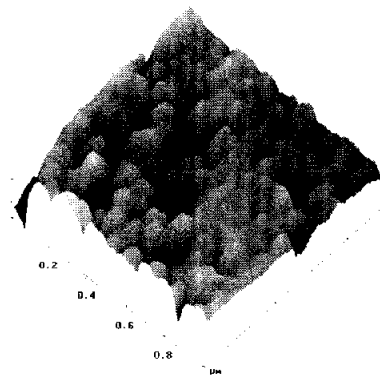


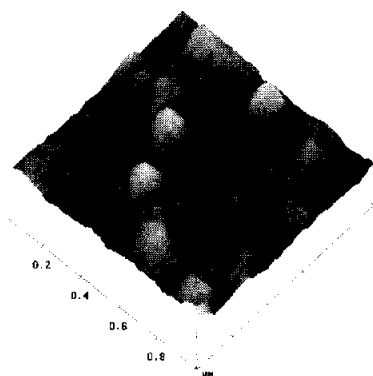
그림 4.18 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 500 °C에서 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 (a) XRD 형태와 (b) (400) 회절 피크의 변화



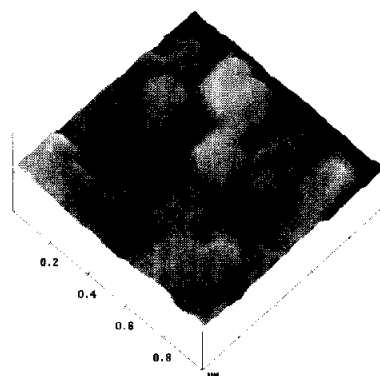
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 4.19 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 500 °C에서 증착한 ZnGa₂O₄ xS_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 AFM 사진

(a) x = 0.00, (b) x = 0.05, (c) x = 0.10, (d) x = 0.20

grain의 크기도 증가하였다. 또한 S의 함유량이 0.00 mole 일 경우의 박막에 있어서의 표면 형상은 군데군데 형성되어진 grain들이 보이기는 하나 거의 결정화가 되지 않았고 S의 함유비율이 0.05 mole 일 경우의 박막은 둥근 형태의 grain들이 형성되었다. 그리고 S의 함유량이 0.10 mole 일 때 부터 grain의 사각형 형태의 grain들이 관찰되었고 grain의 크가 또한 많이 증가하였다. 이러한 결과는 그림 4.17에서 논의한 44° 근방에서 나타나는 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 번에 대한 XRD 회절 피크의 변화와 일치하였다.

그림 4.19는 S의 함유량에 따른 ZnO 와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹을 표적으로 하여 산소 분압 100 mTorr, 기판 온도 500°C 에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막에 대한 PL 특성이다. 그림에서 보면 증착되어진 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막은 505 nm의 중심 피크를 가지면서 465 nm에서 570 nm 까지의 스펙트럼 영역에서 $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$ 의 전이를 갖는 Mn^{2+} 에 대한 발광 피크를 보였고, S의 함유량에 따라서 PL 강도의 세기가 점차적으로 증가하였다. 특히 S의 함유비율이 0.20 mole 인 형광체 박막의 경우가 가장 우수한 PL 특성을 나타내었다. 이 결과는 그림 4.17에서 논의한 44° 근방에서 나타나는 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크의 변화와 일치하였다. 그림 4.17의 30° 근방의 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 회절 피크가 나타나는 것으로 보아 증착되어진 박막에서 Zn^{2+} 의 휘발이 발생되었고 이 Zn^{2+} 의 휘발에 의하여 Mn^{2+} 가 사면체 자리에 있는 Zn의 자리에 더 많은 치환을 할 것이다. 또한 Zn^{2+} 의 휘발에 의해 스피넬 구조 내에는 Ga^{3+} 이온이 더 많이 존재할 것이므로 Ga^{3+} 에 의해서 많은 흡수가 일어나게 되므로 결국은 Mn^{2+} 의 에너지 이동이 많아지게 되어 505 nm의 중심 피크를 가지는 형광 스펙트럼이 발생하게 된다. 이 결과는 Lee 등^[14]이 발표한 결과 즉 Zn이 부족한 박막에서 stoichiometric한 박막보다는 뛰어난 PL 특성을 나타낸다고 보고하였고, 또한 Yu와 Lin도 Zn이 부족한 ZnGa_2O_4 형광체 박막에서 뛰어난 cathodoluminescence 특성을 가지고 Ga^{3+} 이온이 Zn^{2+} 이온보다 많음으로 인해서 발광에 있어서 있는 Ga^{3+} 에 의해 많은 흡수가 일어나서 그 에너지가 Mn^{2+} 를 여기시킨다고 한 결과와 잘 일치한다.^[98] 또한 ZnO 와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적을 이용하여 500°C 에서 증착시킨 박막의 경우와 비교해보면 ZnO 와 Ga_2O_3 의 비율이 2 : 1인 경

우는 증착 온도가 낮아 Zn의 휘발이 많이 이루어지지 않았다. 반면에 ZnO와 Ga₂O₃의 비율이 2 : 1.5 인 경우 증착 온도는 낮지만 세라믹 표적 제조 시 2 : 1인 세라믹 표적보다 적은 양의 ZnO로 합성을 했기 때문에 증착 과정 중에서 보다 많은 Zn의 휘발이 생긴 것이다. 이렇게 Zn의 휘발이 많아지면 Zn 자리에 치환하여 들어가는 Mn²⁺의 양 또한 많아지게 되므로 인하여 형광 강도가 증가하게 되는 것이다. 또한 S의 함유량이 증가할수록 PL강도도 증가하는데 이것은 산소 자리에 S가 치환이 되어짐에 따라서 ZnGa₂O₄ 내부의 사면체 자리에 격자 뒤틀림이 생기게 되고, 또한 Ga³⁺ 이온과 GaO₄ 사면체 자리에 있는 Mn²⁺ 사이에 강한 상호작용에 의하여 GaO₄에서 흡수한 에너지를 Mn²⁺로 많이 이동을 시켜줌으로 인하여 생기는 결과이다. 증착 온도가 500 °C의 경우 S의 함유량이 0.20 mole 일 때의 PL 강도값은 S가 첨가되지 않은 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막에 비해 대략 2.5 배 정도 증가하였고 S의 첨가가 PL 강도를 개선하는 역할로 작용하였다.

표 4.7 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
500 °C에서 증착한 ZnGa₂O₄ xS_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 격자 상수

sample (ZnGa ₂ O ₄ xS _x :Mn ²⁺)	2 θ	격자 상수 (nm)
x=0.00	43.86	0.8247
x=0.05	43.88	0.8243
x=0.10	43.92	0.8236
x=0.20	43.97	0.8227

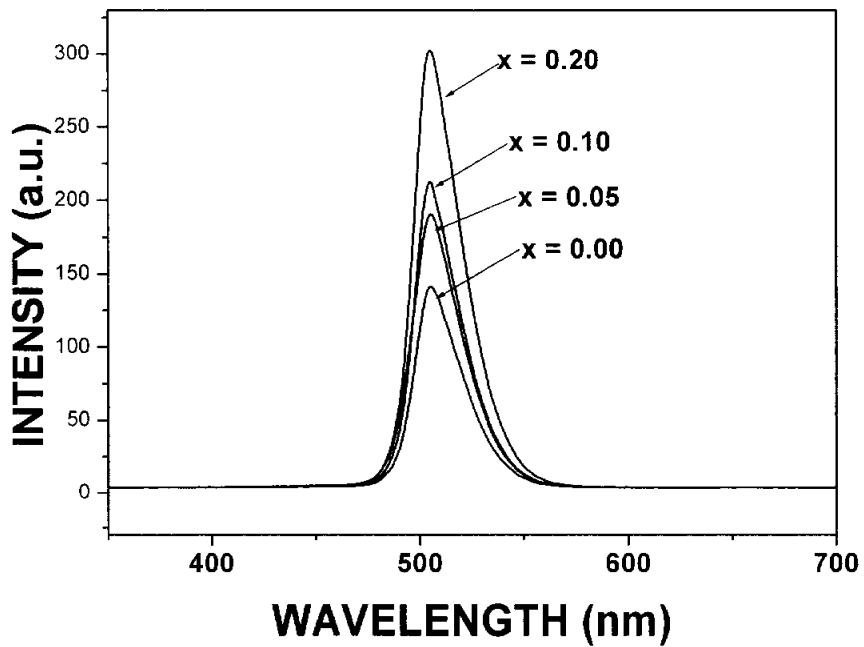


그림 4.20 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹
표적으로 500 °C에서 증착한 ZnGa₂O₄ xS_x:Mn²⁺
형광체 박막의 PL 스펙트럼

그림 4.20은 S의 함유량에 따라서 산소 분압 100 mTorr, 그리고 기판 온도 600 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 XRD 형태이다. 그림에서 보면 44° 근방에서 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 면 방향의 회절 피크와 30° 근방의 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 면 방향의 회절 피크가 관찰되었다. 특히 30° 근방의 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 면 방향의 회절 피크는 기판 온도가 500 °C일 때보다는 강한 강도를 나타내는데 이것은 기판 온도에 따라서 Zn의 휘발되는 양이 달라지게 되며 500 °C 보다는 600 °C에서 보다 많은 양의 Zn의 휘발이 발생한 결과이다. 또한 S의 함유비율에 따라서 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 면 방향의 회절 피크의 강도와 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 면 방향의 회절 피크의 강도에 변화가 생기는데 이것은 산소자리에 치환이 되어지는 S의 양이 ZnO와 Ga_2O_3 의 비율에 영향을 줌으로 인해서 생기는 결과이다. 그리고 30° 근방의 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 면 방향의 회절 피크의 강도는 0.05 mole 일 때가 가장 크게 나타나고 있는데 비하여 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 면 방향의 회절 피크의 강도는 가장 작게 나타났고, 반면에 S의 함유량이 0.00 mole 일 때는 S의 함유량이 0.05 mole 일 때와는 상반된 결과를 나타내었다. 이 결과를 통해서 S의 함유량이 0.05 mole 일 때가 Zn의 휘발도 많이 되어지고 그 결과 Zn^{2+} 이온이 형성하는 사면체 자리에 치환되어지는 Mn^{2+} 의 양도 감소할 것이고 다음에 논의할 PL 특성에도 영향을 미칠 것이다.

그림 4.20에서 보면 S의 함유량에 따라서 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크가 나타나는 각도의 변화를 관찰하였고 표 4.8에 나타내었다. 표 4.8에서 보면 S의 함유량에 따라서 분말에 비하여 전반적으로 높은 각도 쪽으로 이동을 하였고 또한 격자 상수 값도 감소하였다. S가 첨가되지 않은 박막과 S의 함유량이 0.05 mole 일 때의 $\Delta\theta = 0.08^\circ$ 이었고 그 때의 격자 상수 값은 각각 0.8199 nm과 0.8213 nm 이었다.

그림 4.21은 S의 함유량에 따라서 산소 분압 100 mTorr, 그리고 기판 온도 600 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 AFM 사진이다. 그림에서 보면 S의 함유량에 따라서 나타나는 grain 모양, grain 크기, 그리고 결정성이 다르게 나타났다. S의 함유비율이 0.00과 0.20 mole의 경우는 사각형에 가까운 형태의 grain들이 성장하였고 결정성도 양호하였다. 반면에 S의 함유비율이 0.05와 0.10 mole의 경우는 길쭉한 타원 형태의

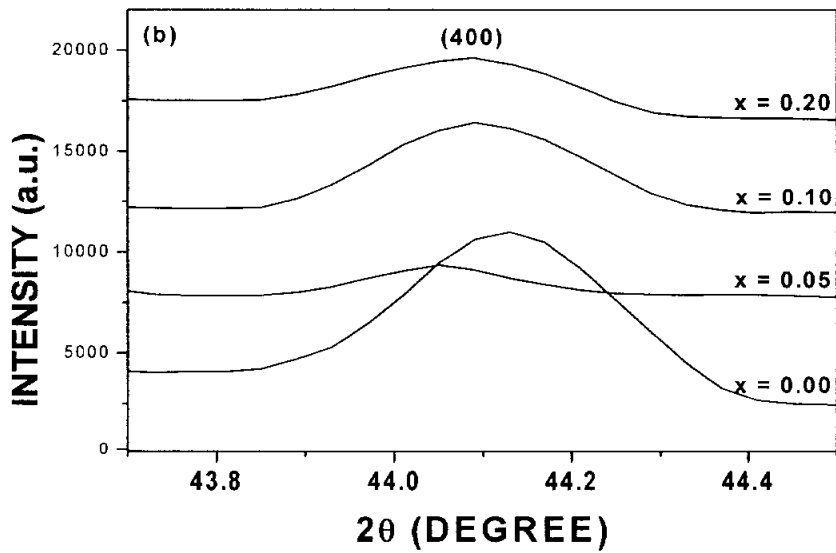
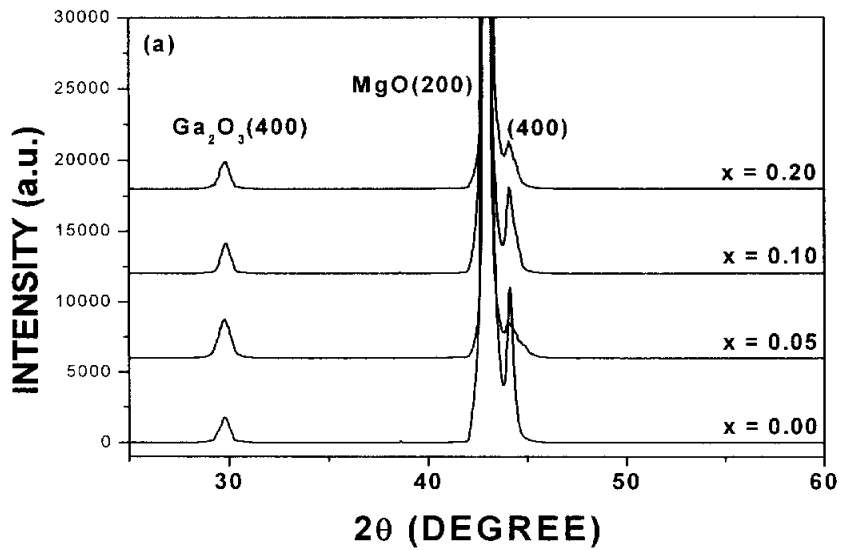
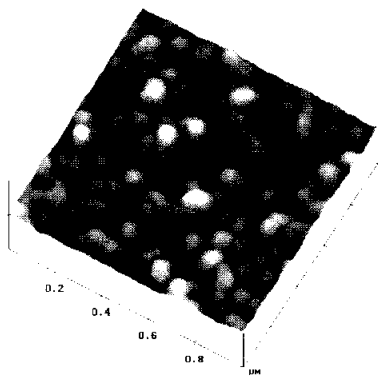
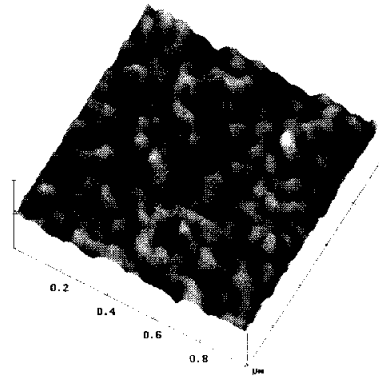


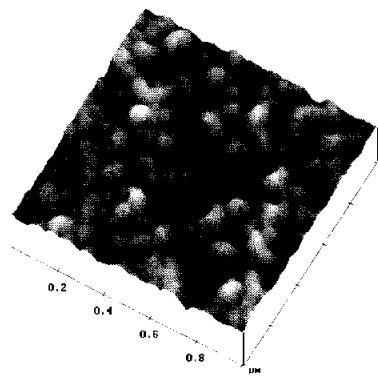
그림 4.21 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의
(a) XRD 형태와 (b) (400) 회절 피크의 변화



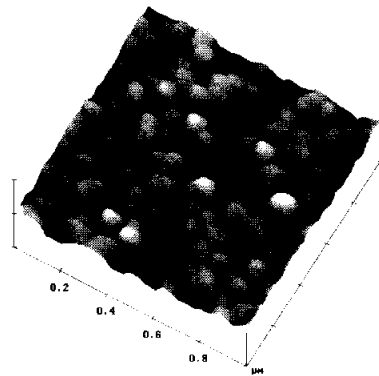
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 4.22 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 AFM 사진
(a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.20$

grain들로 성장하였고, 결정성도 0.00과 0.20 mole와 비교하여 좋지 않았다. 이 결과는 그림 4.19에서 논의한 XRD 회절 실험결과 즉 44° 근방의 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크의 변화와 일치하였다.

그림 4.22는 S의 함유량에 따라서 산소 분압 100 mTorr, 그리고 기판 온도 600°C 에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 PL 스펙트럼이다. 그림에서 보면 증착되어진 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막은 507 nm의 중심 피크를 가지면서 465 nm에서 570 nm까지의 스펙트럼 영역에서 3d 전자들에 의해서 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 의 전이를 갖는 Mn^{2+} 에 대한 발광 피크를 나타내었고, S의 함유량에 따라서 PL 강도의 세기가 각각 다른 형태로 나타났다. 이 결과는 이전에 논의한 그림 4.20의 XRD 회절 형태와 그림 4.21의 AFM 사진의 변화와 일치하였다. 다시 말하면, XRD 회절 형태의 경우 44° 부근의 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크가 S의 함유비율이 0.00 mole 일 경우가 가장 큰 강도값을 나타내고 있는 반면에 0.05 mole 일 경우에는 가장 낮은 강도값을 나타내고 있다. 또한 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 회절 피크에 대한 경우에 있어서는 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크의 강도 변화와 반대되는 현상을 나타내었다.

ZnO 와 Ga_2O_3 의 비율이 2 : 1의 mole비율로 합성시킨 세라믹 표적을 이용하여 600°C 에서 증착되어진 박막과 비교해 보면 완전히 다른 형태의 PL 특성을 나타내고 있다. 또한 2 : 1의 경우는 S가 첨가되어짐에 따라서 PL 강도가 개선되어졌지만 2 : 1.5의 경우는 S가 첨가되어 오히려 PL 특성이 나빠지는 결과를 나타내었다. Kang,^[96] Kim,^[102] 그리고 Kim^[13] 등은 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 와 ZnGa_2O_4 , 그리고 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 분말에 있어서 S 이온이 O 이온 자리에 치환이 되어지면 S가 증감제 역할을 하여 PL 특성이 개선이 된다고 보고하였고 600°C 에서 증착되어진 형광체 박막은 반대되는 결과를 나타내고 있으므로 S가 첨가되어 증감제 역할을 하지 못하고 있다. 이러한 현상이 왜 일어나는지에 대해서는 아직 명확하지 않으며 이전에 설명한 XRD 회절 피크의 변화와 AFM 변화로만 설명을 하였다. 한 가지 추측이 가능한 것은 일반적으로 Mn^{2+} 이온은 사면체를 형성하는 Zn^{2+} 이온 자리에 치환이 된다고 보고가 되고 있는데 S의 함유량에 따라서 발생되어지는 30° 근방의 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 회절 피크의 변화도 다르게 나타남으로

Zn^{2+} 이온의 휘발에 의하여 Mn^{2+} 의 치환이 되어지는 양이 변화가 있을 것이다. 또한 난파장 영역에서 440 nm에서 피크치를 갖는 여분의 스펙트럼 밴드가 나타나는데 이것은 증착 온도가 500 °C에서는 나타나지 않았던 스펙트럼이고 500 °C 보다는 높은 증착 온도에 의해서 Zn의 휘발이 발생되어지고 그 결과 Ga^{3+} 에 의해서 자체 발광을 하는 모체로 사용되어진 ZnGa_2O_4 에 대한 스펙트럼이다.

표 4.8 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
600 °C에서 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 격자 상수

sample (ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺)	2 θ	격자 상수 (nm)
x=0.00	44.13	0.8199
x=0.05	44.05	0.8213
x=0.10	44.09	0.8206
x=0.20	44.08	0.8208

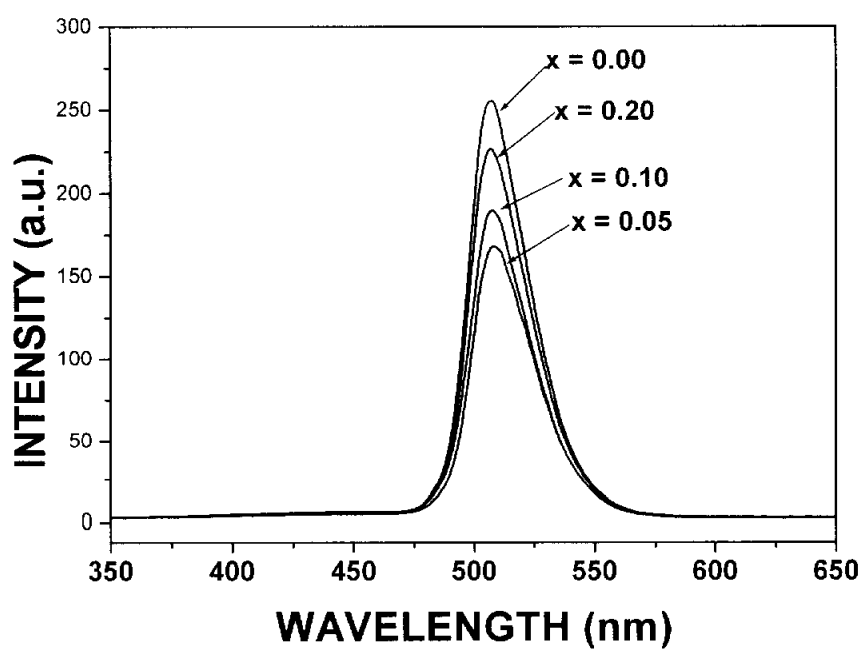


그림 4.23 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹
표적으로 600 °C에서 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺
형광체 박막의 PL 스펙트럼

그림 4.23은 S의 함유량에 따라서 산소 분압 100 mTorr, 그리고 기판온도 700 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x \cdot \text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 XRD 회절 형태이다. 그림에서 보면 S의 함유비율에 따라서 나타나는 회절 피크의 형태도 다르게 나타났다. 44° 근방에서 증착 온도가 500 °C와 600 °C의 경우와 마찬가지로 MgO(200)면에 나란한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크가 나타나고 있고 S의 함유비율이 0.20 mole일 때가 반치폭도 좁고 강도도 높은 회절 피크를 나타내고 있다. 반면에 S의 함유비율이 0.10 mole 일 때 가장 낮은 강도와 반치폭도 넓게 나타내고 있다. 또한 30° 근방에서는 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 회절 피크가 관찰이 되는데 S의 함유량에 따라서 나타나는 피크의 상대적인 강도값이 다르게 나타나고 있으며 0.20 mole일 때가 가장 낮은 값을 갖고 0.10 mole 일 때 가장 높은 값을 나타내었다. 특이한 것은 45° 근방에서 여분의 피크가 관찰이 되는데 이것은 JCPDS card에 의해 $\text{Ga}_2\text{O}_3(600)$ 면 방향의 회절 피크임을 확인하였다. 이 $\text{Ga}_2\text{O}_3(600)$ 면 방향 회절 피크는 500 °C와 600 °C에서는 나타나지 않았던 회절 피크이다. 또한 증착 온도가 600 °C 이상이 되어지면 30° 근방에서 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 에 대한 회절 피크가 관찰되어지고 700 °C가 되어지면 45° 근방에서 또 다른 여분의 Ga_2O_3 피크가 관찰되었다. 그리고 ZnO와 Ga_2O_3 의 비가 증가함에 따라서 Ga_2O_3 에 대한 회절피크의 강도가 감소한다고 발표하였다. 이러한 현상의 원인은 증착 과정에서 발생되어지는 Zn의 휘발로 설명할 수 있다. 따라서 그림 4.23에서 나타난 결과는 Lee 등의 결과 즉, Lee 등^[101]은 Zn의 휘발을 보상하기 위하여 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn/ZnO}$ 모자이크 표적을 사용하여 MgO(100) 기판위에 증착 온도 별로 증착 했을 경우 500 °C에서는 44° 근방에서 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 피크만이 관찰된다는 것과 일치하였다. ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적을 이용하여 700 °C에서 증착한 형광체 박막의 XRD 회절 결과와 비교해 보면 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 에 대한 회절 피크의 상대적인 강도는 별 차이가 없으나 30° 근방에서 나타나는 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 면에 대한 회절 피크의 강도는 상대적으로 많이 증가했고 ZnO와 Ga_2O_3 의 비율이 2 : 1인 세라믹 표적보다는 증착 과정 중에서 더 많은 양의 Zn이 휘발되었다.

그림 4.23에서 보면 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크의 이동이 또한 관찰이 되어졌고 회절 피크에 대한 각도 변화를 표 4.9에서 나타내었다. 표 4.9에서

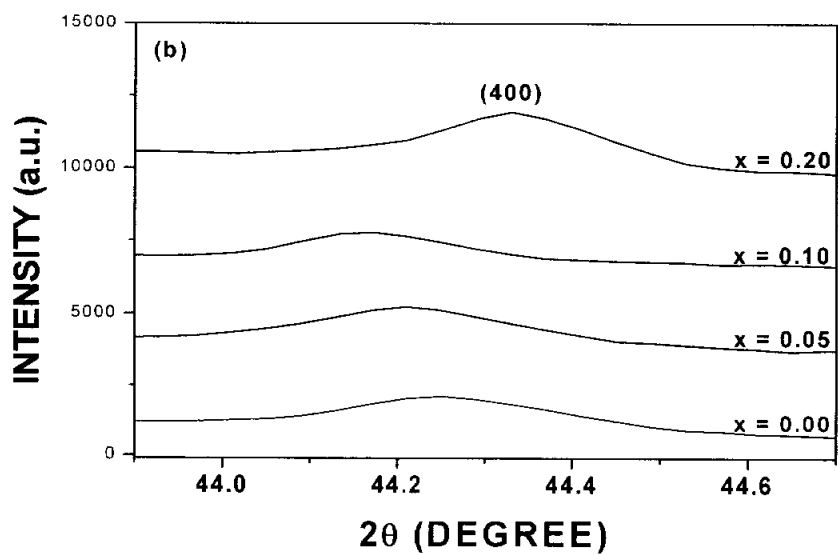
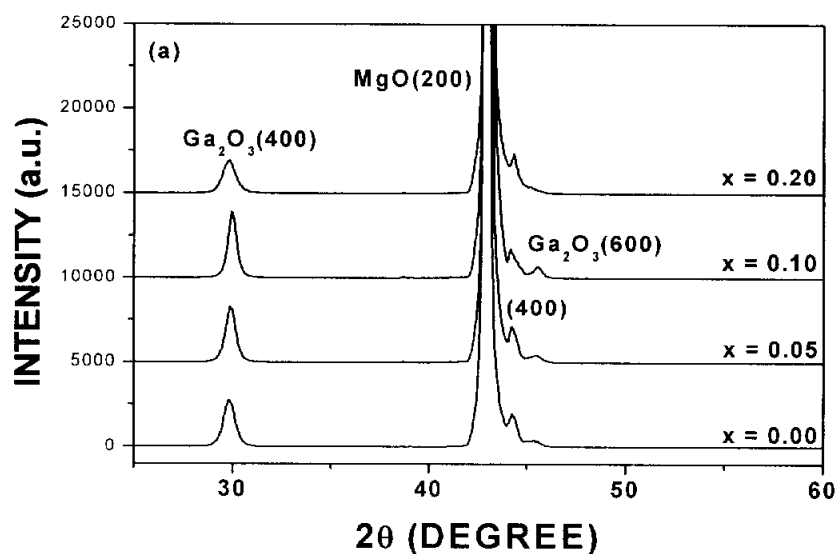
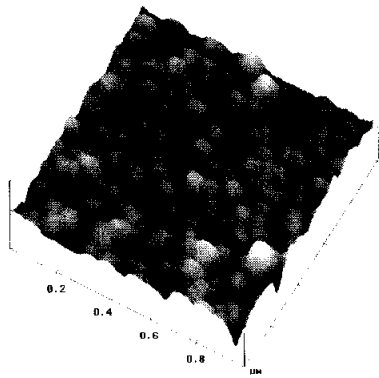


그림 4.24 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹
표적으로 700 °C에서 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막의
(a) XRD 형태와 (b) (400) 회절 피크의 변화

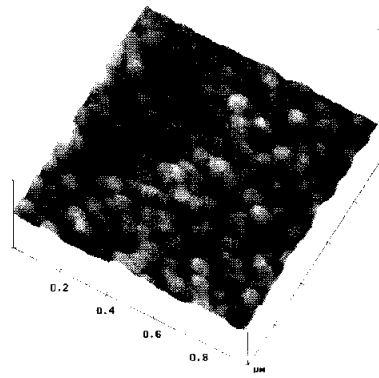
살펴보면 S의 함유량에 따라서 변화하는 각도값이 다르게 나타났고 S의 함유량이 0.20 mole 일 때가 가장 많은 변화를 보였다. S가 첨가되지 않은 형광체 박막과 S의 함유량이 0.20 mole 일 때의 $\angle \theta = 0.04^\circ$ 이었고 이 각도의 변화에 따른 격자 상수의 값은 각각 0.8178 nm과 0.8171 nm이었다.

그림 4.24는 S의 함유량에 따라서 산소 분압 100 mTorr, 그리고 기판 온도 700 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x \cdot \text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 AFM 사진이다. 박막의 표면 형상은 첨가되어지는 불순물의 양과 산소 분압, 증착 온도, 표적과 기판사이의 거리등에 영향을 받는다. 그림에서 보면 S의 함유비율에 따라서 다른 형태의 표면 형상이 나타났다. S의 함유량이 0.20 mole일 때가 grain 크기도 가장 크고 균일하며 결정성도 양호하고 사각형에 가까운 형태의 grain으로 성장되었다. S의 함유량이 0.00 과 0.05 mole의 경우는 0.20 mole 보다는 둥근 형태의 작은 grain으로 성장하였고 S의 함유량이 0.10 mole 일 경우가 가장 작은 grain으로 성장하였다. 이 결과는 4.23에서 논의한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크의 변화와 일치하였고 다음에 논의할 PL 특성에 영향을 미칠 것이다.

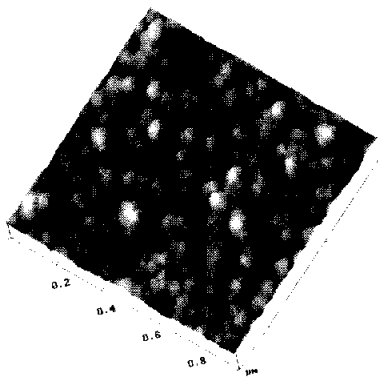
그림 4.25는 S의 함유량에 따라서 산소 분압 100 mTorr, 그리고 기판 온도 700 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x \cdot \text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 PL 스펙트럼이다. 그림에서 보면 증착 온도가 500 °C와 600 °C와 마찬가지로 3d 전자들에 의해서 $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ 으로 전이하는 Mn^{2+} 에 의한 509 nm에서 발광 중심을 가지면서 465 nm에서 570 nm 까지의 영역에서 PL 스펙트럼을 나타내었다. S의 함유비율에 따라서 PL 스펙트럼도 다르게 나타났고, S의 함유량이 0.20 mole 일 때가 가장 높은 강도를 나타내었으며 S의 함유량이 0.10 mole 일 때가 가장 낮은 강도를 나타내었다. 또한 600 °C와 비교해서 전체적으로 PL 강도가 낮아지는 현상을 보였고 특히 단파장 영역의 450 nm에서 발광중심을 가지는 여분의 PL 스펙트럼이 관찰이 되는데 이것은 자체 활성을 가진 Ga^{3+} 에 의한 모체 ZnGa_2O_4 에 대한 형광 스펙트럼이다. 이 스펙트럼은 600 °C에서는 나타나지 않았던 스펙트럼 밴드인데 그림 4.22의 XRD 회절 결과에서 나타났듯이 30° 근방의 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 면 방향의 회절 피크와 45° 근방의 $\text{Ga}_2\text{O}_3(600)$ 면 방향의 회절 피크가 나타나는 것으로 보아 600 °C보다는 증착 온도가 높기 때문에 Ga^{3+} 보다는 용점이 높은 Zn^{2+}



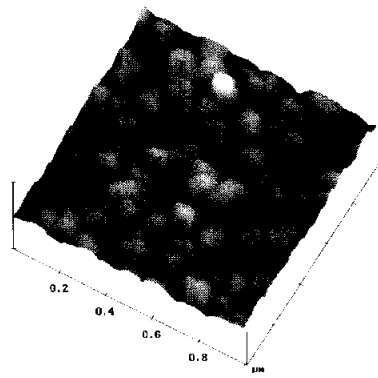
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 4.25 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
 700 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 AFM 사진
 (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.20$

의 휘발이 많아서 생기는 결과이다. 그리고 450 nm에서 발광중심을 가지는 여분의 PL 스펙트럼은 S의 함유비율에 따라서 다른 경향 즉 S의 함유량이 0.10 mole 일 때가 가장 높은 강도를 가지고 있고 S의 함유량이 0.20 mole 일 때 가장 낮은 강도를 나타내었다. 이 결과로써 S가 치환되어짐에 따라서 ZnO와 Ga₂O₃의 비율에 영향을 미치게 되고 또한 사면체를 차지하는 Zn의 자리에 치환이 되어지는 Mn²⁺의 양도 달라지게 되어 PL 스펙트럼에 변화가 생기는 것이다. S의 함유량이 0.20 mole 일 때의 형광체 박막의 강도는 S가 첨가되어지지 않은 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막에 비해 약 4배 정도의 밝기가 개선되었다.

표 4.9 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
700 °C에서 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 격자 상수

sample (ZnGa ₂ O _{4-x} S _x :Mn ²⁺)	2θ	격자 상수 (nm)
x=0.00	44.25	0.8178
x=0.05	44.21	0.8185
x=0.10	44.17	0.8192
x=0.20	44.29	0.8171

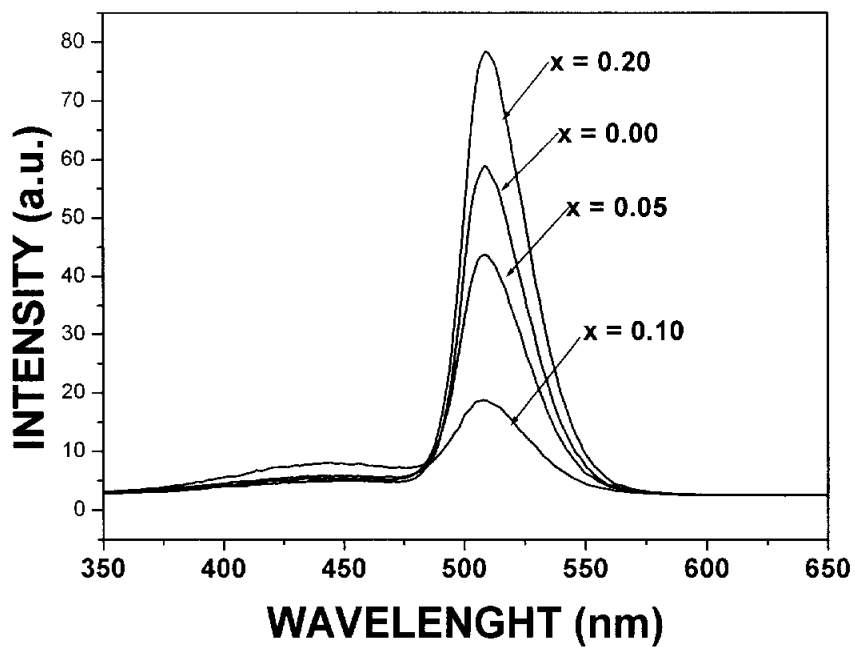
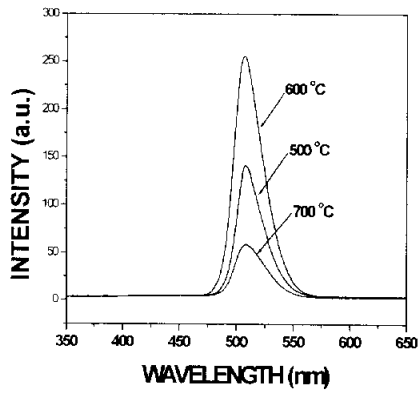


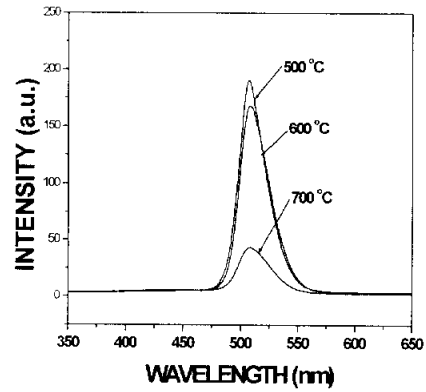
그림 4.26 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
700 °C에서 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 PL 스펙트럼

그림 4.27은 S의 함유량에 따른 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율의 세라믹 표적으로 증착한 형광체 박막의 온도 변화에 따라서 비교한 PL 스펙트럼이다. 그림에서 보면 S의 함유량에 관계없이 증착되어진 박막은 기판 온도에 의존하는 경향을 보였다. S가 첨가되지 않은 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막의 경우 600 °C까지는 PL 강도가 증가하지만 700 °C가 되어지면 다시 감소하는 형태를 보였다. S의 함유량이 0.05, 0.10, 그리고 0.20 mole의 경우는 기판 온도가 증가할수록 증착되어진 박막의 PL 강도가 감소하는 형태를 나타냈고 S가 첨가되지 않은 형광체 박막과는 다른 경향을 나타내었다. 또한 S의 함유량에 관계없이 기판 온도가 700 °C일 때가 가장 낮은 PL 강도를 보이고 있는데 이것은 증착 과정 중에 기판 온도가 높아질수록 많은 양의 Zn²⁺ 이온이 휘발되었기 때문에 나타나는 현상이다. ZnO와 Ga₂O₃의 비율이 2 : 1인 세라믹으로 증착한 형광체 박막의 경우는 기판 온도가 높아질수록 PL 강도가 증가하였지만 ZnO와 Ga₂O₃의 비율이 2 : 1.5인 세라믹으로 증착한 형광체 박막의 경우는 반대되는 결과를 보였다. ZnO와 Ga₂O₃의 비율에 따라서 다른 PL 특성을 보이는 이유는 증착되어진 박막에 있어서 ZnO와 Ga₂O₃의 비율이 기판 온도에 상당히 민감하게 반응한다는 것이다. 또한 Zn의 휘발을 보상하기 위해서 분말 합성시 stoichiometric한 성분보다 Zn을 많이 첨가하였지만 세라믹 제조시, 그리고 박막 증착시 온도에 따라서 Zn²⁺ 이온의 휘발이 많이 발생하였기 때문에 나타나는 결과이다.

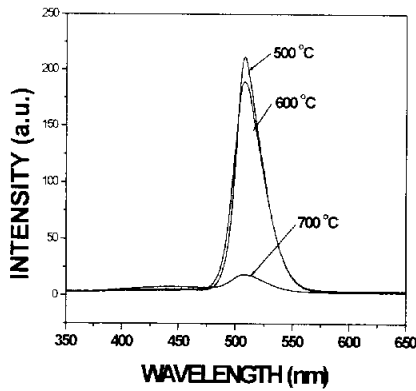
모든 시료에 대해서 S의 함유량이 0.20 mole인 경우가 기판 온도 500 °C에서 가장 높은 PL 강도값을 나타내었고 S가 첨가되지 않은 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막에 비해 2.2 배 정도의 PL 스펙트럼 증가를 보였다.



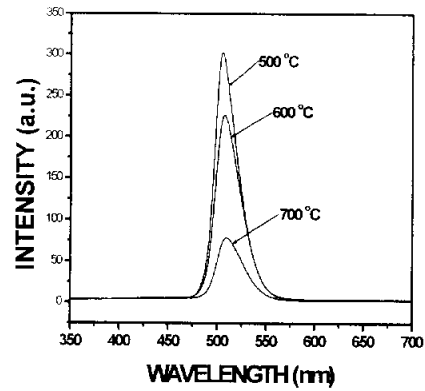
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 4.27 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 증착한 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 온도 변화에 따른 PL 스펙트럼 비교
(a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.20$

4.2.3 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹으로 증착한 ZnGa₂O_{4-x}Se_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 특성

그림 4.26은 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹을 표적으로 산소 분압 100 mTorr, 기판 온도 600 °C, 그리고 기판과 표적 사이의 거리는 40 mm에서 5 Hz로 40분간 증착시킨 형광체 박막의 XRD 형태이다. 그림에서 보면 다른 피크의 존재 없이 두 개의 회절 피크 즉 MgO(200)면에 나타난 ZnGa₂O₄(400) 회절 피크가 44° 근방에서 나타났고 30° 근방에서는 Ga₂O₃(400)면 방향의 회절 피크가 나타났다. 특히 44° 근방의 ZnGa₂O₄(400)면 방향의 회절 피크는 Se의 함유비율에 따라서 다른 성향을 보이는데 Se의 함유량이 증가할수록 회절 강도 또한 증가하다가 Se의 함유량이 0.075 mole을 기준으로 다시 감소하는 형태를 보였다. Se의 함유량이 0.075 mole 일 때가 반치폭도 가장 작고 높은 강도와 가장 좋은 배향성을 나타내었다. 또한 30° 근방의 Ga₂O₃(400)면 방향의 회절 피크는 Zn²⁺의 휘발 때문에 발생하는 것이다. Lee 등^[14,101]은 ZnGa₂O₄:Mn²⁺를 단일 표적과 Zn의 휘발을 보상해 주기 위해서 ZnGa₂O₄:Mn²⁺/ZnO의 모자이크 표적을 사용하여 박막을 증착했을 때 표적 형태에 따라서 ZnO와 Ga₂O₃의 양이 달라짐으로 인해서 ZnGa₂O₄(400)면 방향의 회절 피크와 Ga₂O₃(400)면 방향의 회절 피크의 강도가 달라지게 된다고 발표하였다. 또한 증착 온도가 400 °C부터 Zn²⁺ 이온의 휘발이 발생하게 되고 700 °C가 되어지면 보다 많은 Zn²⁺ 이온의 휘발이 발생하여 ZnO와 Ga₂O₃의 비율에 많은 영향을 미치게 되어 30° 근방에서 나타나는 Ga₂O₃(400)면 방향의 회절 피크 또한 증가하게 된다. 따라서 그림 4.26의 결과는 Lee 등의 결과 일치하였다.

그림 4.26에서 보면 Se의 함유량에 따라서 ZnGa₂O₄(400) 회절 피크의 변화를 관찰할 수 있고 또한 높은 각도 쪽으로 이동하였다. 이 회절 피크의 변화는 표적으로 사용되어진 세라믹에서와 같은 변화를 보였고, 세라믹 보다는 증착되어진 박막이 좀더 높은 각도 쪽으로 이동하였다. 이러한 이유는 세라믹 시료와 마찬가지로 Se이 첨가된 경우에 있어서는 ZnGa₂O₄에 Se와 Mn²⁺가 첨가되었을 때 사면체 자리에서 발생하는 격자 상수의 변화에 의하여 생기는 XRD 회절 피크의 이동을 두 가지 관점에서 설명할 수가

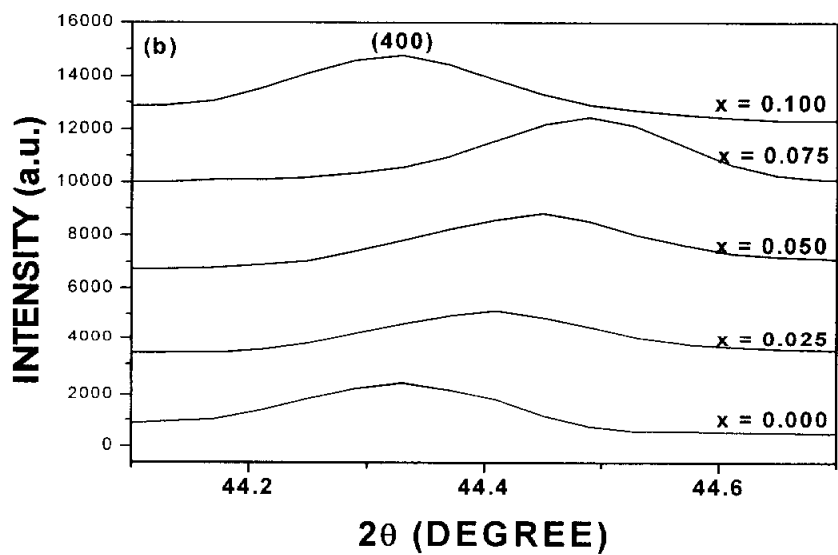
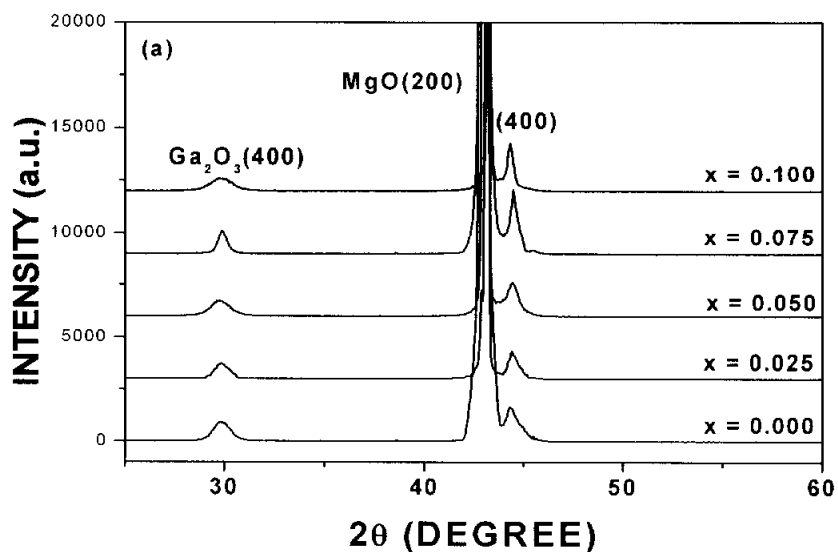


그림 4.28 ZnO 와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}\text{Se}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 (a) XRD 형태와 (b) (400) 회절 피크의 변화

있다. 첫 번째 가능성은 Se와 산소의 치환에 의하여 또 다른 하나의 사면체를 이루는 것, 즉 일반적으로 Mn^{2+} 이온은 사면체를 이루고 있는 Zn^{2+} 이온의 자리에 치환이 되어지고 Ga^{3+} 이온은 팔면체를 이루고 있다고 보고가 되어있지만 S 또는 Se이 첨가되어짐에 따라서 Zn^{2+} 이온은 사면체를 형성하나 Ga^{3+} 는 부분적으로 사면체와 팔면체를 함께 형성함으로써 격자 상수가 변화하는 것이다. 두 번째는 Mn^{2+} 이온이 사면체에서 위치하게 되는 자리 즉 ZnO_4 또는 GaO_4 이다. 왜냐하면 Zn^{2+} 와 Ga^{3+} 이온이 $ZnGa_2O_4$ 에서 산소 이온과 함께 사면체를 형성하기 때문에 Mn^{2+} 의 사이트는 ZnO_4 또는 GaO_4 의 사면체 자리에 위치하게 되어지기 때문에 XRD 회절 피크의 이동이 생기게 되어진다.

표 4.10에 Se 함유량에 따른 각도의 변화와 격자 상수의 변화를 나타내었다. Se이 첨가되지 않은 박막과 Se의 첨가량이 0.075 mole 경우의 $\Delta\theta = 0.15^\circ$ 였고 이 때의 격자 상수값은 각각 0.8164 nm 과 0.8138 nm 이었다.

그림 4.27은 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹을 표적으로 산소 분압 100 mTorr, 기판 온도 600 °C, 그리고 기판과 표적 사이의 거리는 40 mm에서 5 Hz로 40분간 증착시킨 형광체 박막의 AFM 사진이다. 그림에서 보면 Se의 함유량에 따라서 다른 표면 형상을 나타내었다. Se의 함유량이 0.00 mole인 경우의 형광체 박막은 증착되어진 박막들 중에서 가장 좋지 않은 표면 형상을 나타내었고 Se의 함유량이 0.025 mole 부터 결정성이 양호하게 되어졌다. 특히 Se의 함유량이 0.075 mole인 경우의 형광체 박막이 결정성도 양호하고 사각형 형태의 grain이 증착되어진 박막들 중에서 가장 크게 형성되어졌다. 이 결과는 그림 4.26에서 논의되어졌던 XRD 회절 피크의 변화와 일치하였다. 그리고 결정성의 변화 즉 좋고 나쁨은 XRD 회절 피크에서 나타나는 반치폭과 관계를 지을 수 있는데 반치폭이 작을수록 결정성이 좋고 반치폭이 크게 되면 그 반대의 결과를 나타내게 된다. 따라서 그림 4.27의 AFM 결과를 XRD 회절 결과와 비교하면 44° 근방의 $ZnGa_2O_4(400)$ 회절 피크에 대한 반치폭의 변화와 일치하였고 이것은 다음에 논의할 PL 특성에 영향을 미칠 것이다.

그림 4.28은 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹을 표적으로 산소 분압 100 mTorr, 기판 온도 600 °C, 그리고 기판과 표적 사

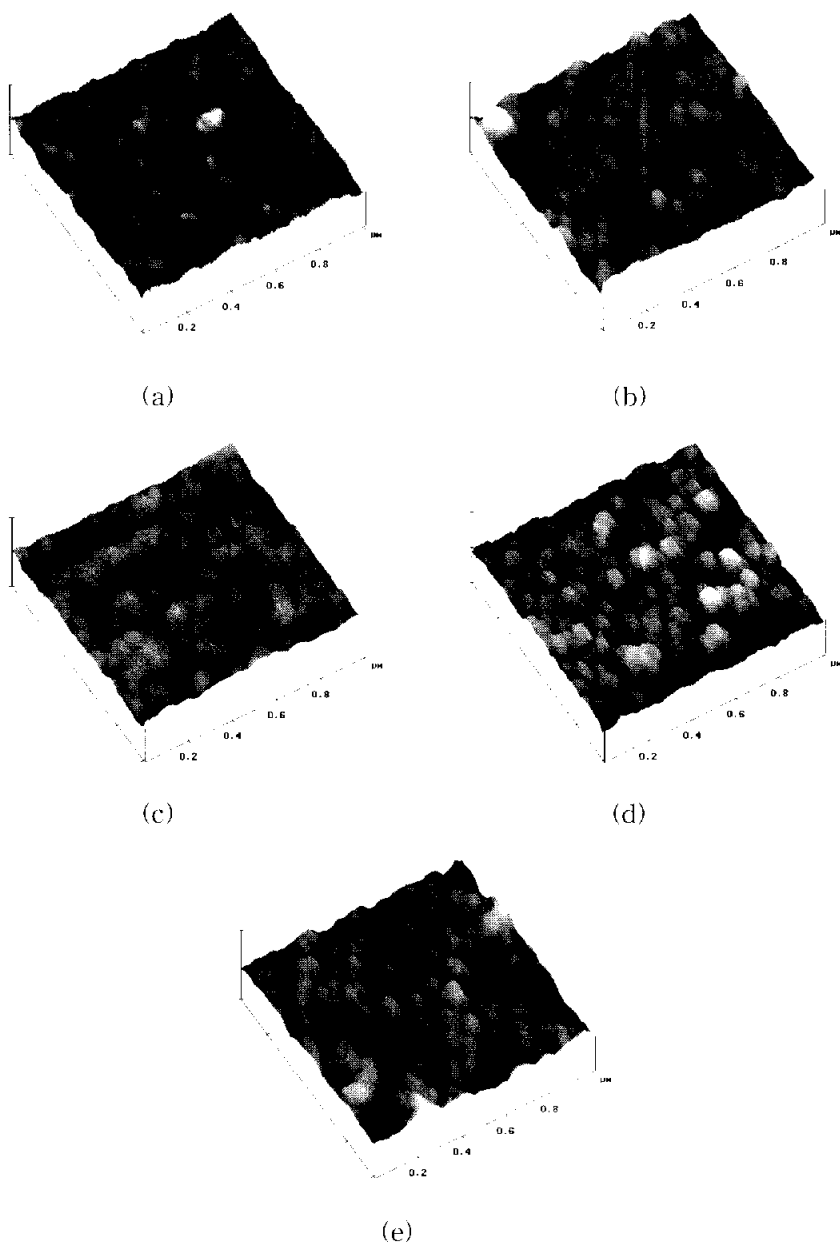


그림 4.29 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
 600 °C에서 증착한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4-x\text{Sc}_x:\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 AFM 사진
 (a) $x = 0.000$, (b) $x = 0.025$, (c) $x = 0.050$, (d) $x = 0.075$, (e) $x = 0.100$

이의 거리는 40 mm에서 5 Hz로 40분간 증착시킨 Se 함유량에 따른 형광체 박막의 PL 스펙트럼이다. 그림에서 보면 Se의 함유량에 관계없이 S의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{S}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막과 마찬가지로 3d 전자들에 의해서 $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$ 으로 전이하는 Mn^{2+} 에 의한 509 nm에서 발광 중심을 가지면서 465 nm에서 570 nm 까지의 영역에서 PL 스펙트럼을 나타내었다. 또한 단파장 영역에서 450 nm 근처에서 피크값을 가지는 여분의 피크가 관찰되는데 이 스펙트럼은 Zn 휘발에 의하여 발생되어지는 Ga^{3+} 에 의해서 에너지를 흡수하여 자체 발광하는 모체로 사용되어진 ZnGa_2O_4 형광체에 대한 스펙트럼이다. 또한 Se의 함유량이 증가함에 따라서 PL 강도도 증가하였고 Se의 함유량이 0.075 mole일 때가 가장 높은 강도를 나타내었다. 그리고 Se의 함유량이 0.075 mole 이상이 되어지면 강도가 감소하는 소광 현상이 나타났다. 이러한 어느 일정한 농도 이상이 되어지면 발생하는 소광 현상을 Kang 등^[99]은 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{Se}_x$ 의 형광체 분말에 대하여 Se의 많은 첨가 때문에 격자 뒤틀림의 견지에서 설명을 하였다. 그리고 그림 4.28에서는 소광 현상과 더불어 Se의 함유량에 따라서 녹색 발광 피크의 중심 위치가 513 nm에서 509 nm으로 이동하였는데, 피크 중심 위치의 이동은 결합을 갖는 gallate 형성 때문이다. 궤도함수들은 공간적으로 특정한 모양과 기하학적인 배치를 갖게 되는데, 독립된 Ga^{3+} 이온의 경우에는 서로 다른 방향을 갖는 3d 궤도 함수들이 중요하지 않지만 스피넬 구조에서 Zn^{2+} 이온이 빠져나가면 Ga^{3+} 이온이 찌그러진 팔면체를 이루는 6개의 산소들에 의해 배위 될 수 있다. 이렇게 되면 5개의 3d 궤도함수들이 6개의 산소 ligand들과의 상호작용으로 인하여 각각의 궤도함수들의 에너지 준위들을 이동시킬 수 있다. 그래서 에너지 준위들은 갈라지게 되고, 5개의 3d 궤도 함수들은 더 이상 같은 에너지를 갖지 않게 되므로 결국 발광피크의 이동이 초래하게 된다.

스피넬 구조를 갖는 ZnGa_2O_4 형광체에 있어서 PL 강도는 일반적으로 결정성, 표면 형상, 그리고 ZnO와 Ga_2O_3 의 비율에 많이 의존하는 것으로 알려져 있다. 또한 Lee 등^[14]은 epitaxial한 구조를 가지는 박막일수록 다결정으로 성장되어진 박막보다 더 좋은 형광 특성을 나타낸다고 보고하였다.

그림 4.26에서 논의한 XRD 회절 형태와 비교해 보면 44° 근방에서 기판

으로 사용되어진 MgO(200)과 나란한 면 방향을 가지는 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 에 대한 회절 피크만이 나타나므로 epitaxial하게 성장되었고, 그림 4.28의 PL 스펙트럼 또한 좋은 형광 특성을 나타내었다.

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막에 대하여 Se의 함유량이 0.075 mole일 때의 PL 강도는 Se이 첨가되지 않은 즉 Se의 함유량이 0.00 mole 형광체 박막에 비하여 4 배 정도 증가하였다.

그림 4.28에 대한 PL 스펙트럼에 대한 강도의 개선은 Se 이온을 O 자리에 치환을 하게 되면 $\text{Ga}_2\text{O}_{3.95}\text{Se}_{0.05}$ 안의 GaO_4 사면체의 주위 환경 변화 즉 symmetry가 깨어지면서 격자 상수값이 감소하게 되고 Ga^{3+} 에 의한 흡수를 증가시키게 되고 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.95}\text{Se}_{0.05}\text{:Mn}^{2+}$ 의 진동 강도가 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 보다 더 강하게 되기 때문에 개선되어진 흡수에 의하여 발광 강도가 결과적으로 증가하게 되는 것이다. ZnGa_2O_4 형광체는 Ga^{3+} 에 의해 245 nm에서 에너지를 흡수하여 자체 발광을 하는 물질로 알려져 있다.^[103] 그리고 Jeong 등^[104]은 245 nm에서 나타나는 피크를 Ga-O 사면체, 즉 GaO_4 로부터 발생되어진다고 보고하였다. Kim 등^[13]은 위의 두 논문을 인용하면서 S, Se, 그리고 Te이 첨가되어진 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 분말의 흡수 스펙트럼을 관찰하였다. $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.95}\text{Se}_{0.05}\text{:Mn}^{2+}$ 의 245 nm에서 나타나는 흡수 강도는 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 에 비해 GaO_4 사면체의 주위 환경 변화에 의해서 Ga^{3+} 의 흡수를 증가시키므로 두 배정도 증가되어진다고 보고한 결과와 일치하였다. 또한 앞에서 논의되어진 XRD 회절 피크에 있어서 30° 근방의 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 피크의 변화와 44° 근방의 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 면 방향의 변화는 Se이 첨가되어짐에 따라서 증착되어지는 ZnO와 Ga_2O_3 의 비율이 달라지고 이 비율이 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{Se}_x\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 PL 특성에 영향을 주어 Se의 함유량에 따라서 다른 강도값을 가지는 PL 스펙트럼을 나타내었다.

표 4.10 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
600 °C에서 증착한 ZnGa₂O_{4-x}Se_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 격자 상수

sample (ZnGa ₂ O _{4-x} Se _x :Mn ²⁺)	2θ	격자 상수 (nm)
x=0.00	44.33	0.8164
x=0.025	44.37	0.8157
x=0.050	44.45	0.8143
x=0.075	44.48	0.8138
x=0.10	44.44	0.8147

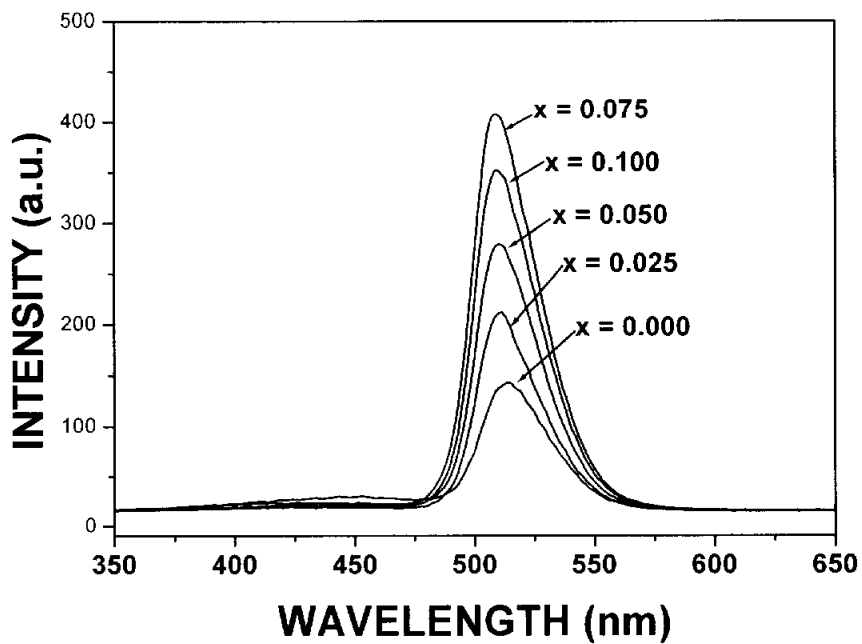


그림 4.30 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적으로
600 °C에서 증착한 ZnGa₂O_{4-x}Se_x:Mn²⁺ 형광체 박막의 PL 스펙트럼

일반적으로 산화물 형광체는 박막 성장 시 주입 시켜주는 산소의 양에 따라서 결정성과 형광 특성이 달라진다.

그림 4.29는 주입 시켜주는 산소의 양이 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{Se}_x\text{Mn}^{2+}$ 형광체 박막에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 Se의 함유량이 0.75 mole인 세라믹 표적을 이용하여 600 °C에서 증착한 산소 분압에 따른 XRD 형태이다. 이 때 증착시의 기판 온도는 600 °C로 고정시켰고, 표적과 기판 사이의 거리는 40 mm 였으며 기판은 MgO(100) 단결정을 사용하였다.

그림 4.29에서 보면 산소 분압에 관계없이 44° 부근에서 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 에 대한 회절 피크가 나타났고 MgO(200)면 방향에 대하여 epitaxial하게 성장하였다. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크의 변화를 보면 산소를 100 mTorr까지 주입할 때까지는 회절 강도도 증가하고 반치폭도 감소하지만 100 mTorr 이상이 되어지면 오히려 강도도 감소하고 반치폭도 증가하였다. 따라서 산소의 주입 양에 따라서 박막이 성장될 때 박막의 결정성에 영향을 미친다. 아울러 44° 부근의 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크와 더불어 30° 부근에서도 여분의 피크가 나타나는데 이 피크는 JCPDS card에 의해 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 에 대한 회절 피크임을 확인하였다. 이 피크의 강도는 산소 분압이 증가함에 따라서 감소하였고 산소 분압의 증가에 의해서 증착 과정 중에 발생하는 Zn의 휘발이 감소되어진다는 것을 나타낸다. 또한 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 회절 피크의 변화에 의하여 ZnO와 Ga_2O_3 의 비율이 증착 과정 동안에 주입되어지는 산소의 양에 역시 의존한다는 것을 의미한다. 표적에서 증발되어진 plume은 Zn, Ga, Zn-O, Ga-O, 그리고 Zn-Ga-O 분자들로 이루어져 있을 것이고, 이들 중에서 금속 이온인 Zn^{2+} 이온은 Ga_2O_3 보다는 상대적으로 높은 증기압을 가지기 때문에 열처리가 되어진 기판으로부터 휘발되어지는 양이 많아지게 된다.

Lee 등^[20]은 ZnO/ ZnGa_2O_4 의 비율이 50 %/50 %인 세라믹 표적을 이용하여 산소 분압에 따라서 증착되어진 ZnGa_2O_4 박막에 있어서 산소 분압이 증가할수록 30° 근방에서 나타나는 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 회절 피크의 강도가 감소하였다고 보고하였다. Yi 등^[105]도 순수한 ZnGa_2O_4 세라믹 표적을 이용하여 증착한 박막에 대해서 같은 결과가 나타남을 보고하였다. Lee 등과 Yi 등은 이 이유를 증착 중에 산소를 주입하게 되면 산소 이온과 Zn 이온의 총

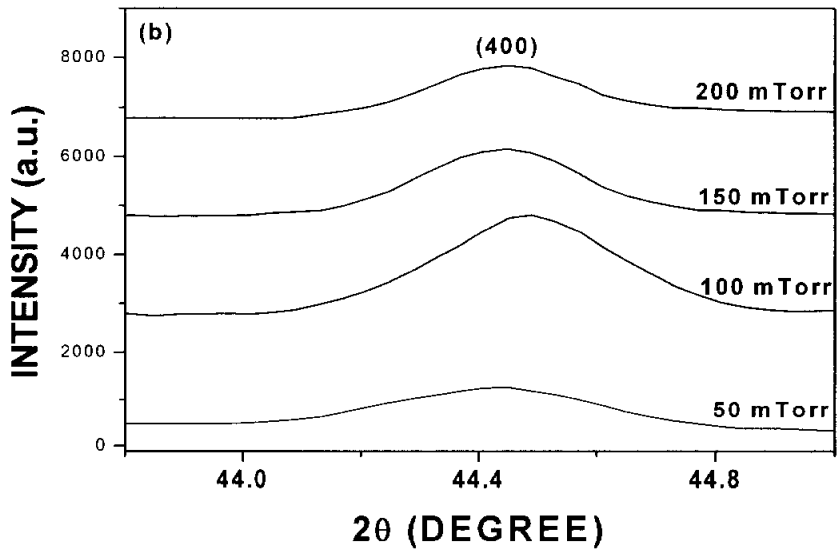
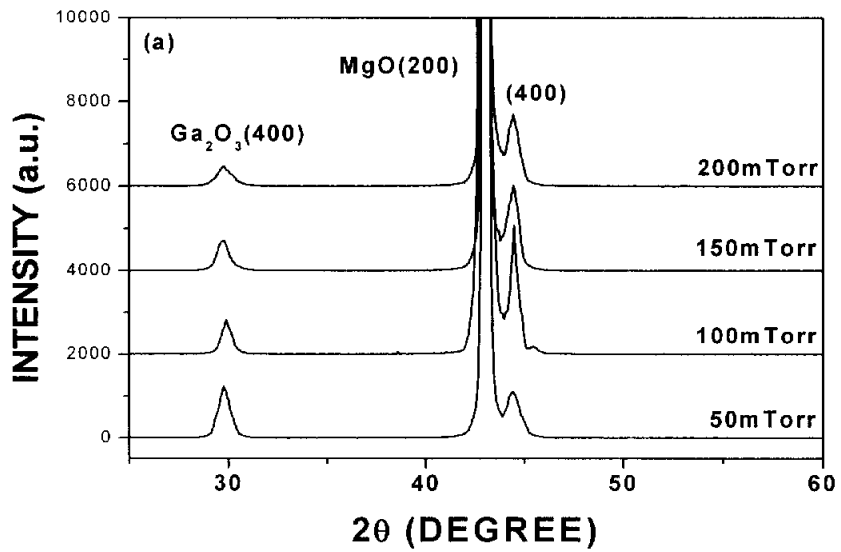
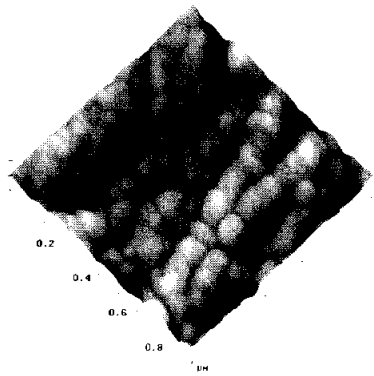


그림 4.31 $\text{ZnGa}_2\text{O}_3:0.925\text{Sc}_{0.075}\text{Mn}^{2+}$ 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 산소 분압에 따른 형광체 박막의 (a) XRD 형태와 (b) (400) 회절 피크의 변화

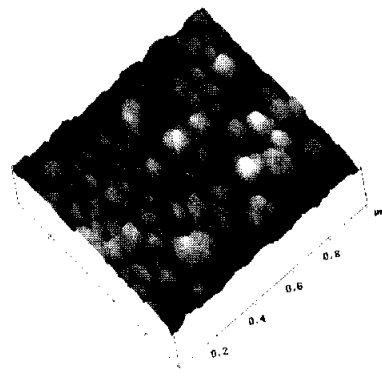
들을 통하여 더 많은 Zn-O 분자들이 생산이 되어지게 되고, 산소 분압을 증가시키게 되면 열이 가해진 기판으로부터 Zn 이온의 휘발을 줄일 수 있게 되므로 인하여 박막 내에 더 많은 Zn 이온의 혼입이 발생하기 때문이라고 해석하였다. 본 연구 내용인 그림 4.29의 XRD 형태는 Lee 등의 연구 결과와 잘 일치하였다.

그림 4.30은 Se 함유량이 0.075 mole인 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 산소 분압에 따른 형광체 박막의 AFM 사진이다. 그림에서 보면 증착되어진 박막의 표면은 산소 분압에 따라서 다른 형태를 나타내었다. 산소 분압이 50 mTorr의 경우 아직 결정화가 완전하게 이루어지지 않아 둥근 형태의 grain들이 서로 엉겨 붙어있는 표면 형상을 나타내었고 100 mTorr의 경우는 사각형 형태의 grain들이 조밀하게 잘 성장되었다. 또한 150 mTorr의 경우에 있어서 박막의 표면 형상은 100 mTorr 보다는 grain이 커지기는 했으나 조밀하지 못하고 200 mTorr의 경우는 모든 시료들 중에서 grain이 가장 크고 사각형 형태의 표면 형태를 나타내기는 하나 결정성이 좋지 못하였다.

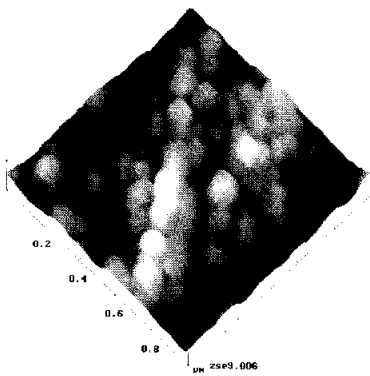
그림 4.31은 Se 함유량이 0.075 mole인 세라믹 표적을 이용하여 산소 분압에 따라서 증착한 형광체 박막의 PL 스펙트럼이다. 증착시 기판 온도는 600 °C였고, 기판과 표적 사이의 거리는 40 mm로 유지하였다. 발광 스펙트럼은 Xenon 램프의 232 nm의 파장으로 여기하였다. 그림 4.31에서 보면 산소 분압에 관계없이 3d 전자들에 의해서 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 으로 전이하는 Mn^{2+} 에 의한 508 nm에서 발광 중심을 가지면서 465 nm에서 570 nm까지의 영역에서 PL 스펙트럼을 나타내었다. 또한 단파장 영역에서 450 nm 근처에서 피크값을 가지는 여분의 피크가 관찰되는데 이 스펙트럼은 Zn 휘발에 의하여 발생되어지는 Ga^{3+} 에 의해서 에너지를 흡수하여 자체 발광하는 모체로 사용되어진 $ZnGa_2O_4$ 형광체에 대한 스펙트럼이다. 또한 산소 분압이 증가함에 따라서 PL 강도도 증가하였고 산소 분압이 100 mTorr 일 때가 가장 높은 강도를 나타내었다. 따라서 본 연구의 산소 분압에 따른 PL의 세기의 변화는 $ZnGa_2O_4 \cdot xSe_x:Mn^{2+}$ 분말 제조 공정, 표적 제조 공정에서 많은 양의 Zn^{2+} 이온들이 휘발되어짐에 따라서 상대적으로 많은 양의 Ga^{3+} 이온들이 존재하게 되고, 또한 박막 제작 과정에서 산소 분압을 증가



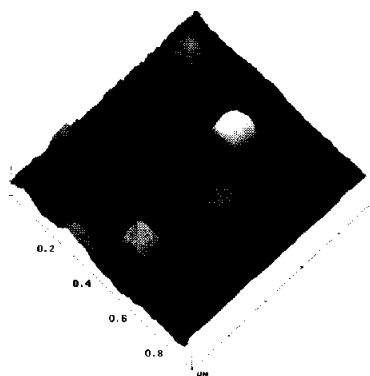
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 4.32 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.925}\text{Se}_{0.075}\text{Mn}^{2+}$ 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 산소 분압에 따른 형광체 박막의 AFM 사진

(a) 50 mTorr, (b) 100 mTorr, (c) 150 mTorr, (d) 200 mTorr

시킴에 따라서 ZnO와 Ga₂O₃의 비가 증가되어지고 Ga³⁺ 이온의 농도 소광이 일어나는 시점까지는 PL 세기가 증가하게 되는 것이다.

Hsu 등^[106]의 보고에 의하면 ZnGa₂O₄ 형광체 분말 제조시 ZnO와 Ga₂O₃의 조성 비율을 달리하여 제조한 경우, Ga₂O₃가 과도하게 많거나 ZnO가 많게 되어지면 형광체의 PL 세기는 오히려 감소하고 ZnO와 Ga₂O₃의 비율이 47 : 53일 경우가 가장 좋은 PL 세기를 나타내었다고 보고하였다. 또한 Lee 등^[20]은 산소 분압을 0 mTorr에서 130 mTorr까지 변화시키면서 MgO(100) 기판 위에 증착한 박막의 경우, 산소 분압이 증가함에 따라서 ZnO와 Ga₂O₃의 비와 PL의 세기가 함께 증가하였고, 산소 분압에 관계없이 $2\theta=30^\circ$ 근방에서 두 번째 상으로 추정되는 Ga₂O₃ 상이 생성되어짐에 따라서 결정성이 떨어짐에 기인한다고 제안한 결과와 잘 일치한다.

산소 분압이 100 mTorr를 넘어서 150 mTorr, 200 mTorr 이상으로 변할 경우 오히려 PL의 상대적 세기가 감소하였다. 이는 산소 분압 증가에 따른 ZnO와 Ga₂O₃의 비가 증가되어져 여분의 Ga³⁺ 이온의 수가 상대적으로 감소되어진 것에 그 원인을 찾을 수 있다.

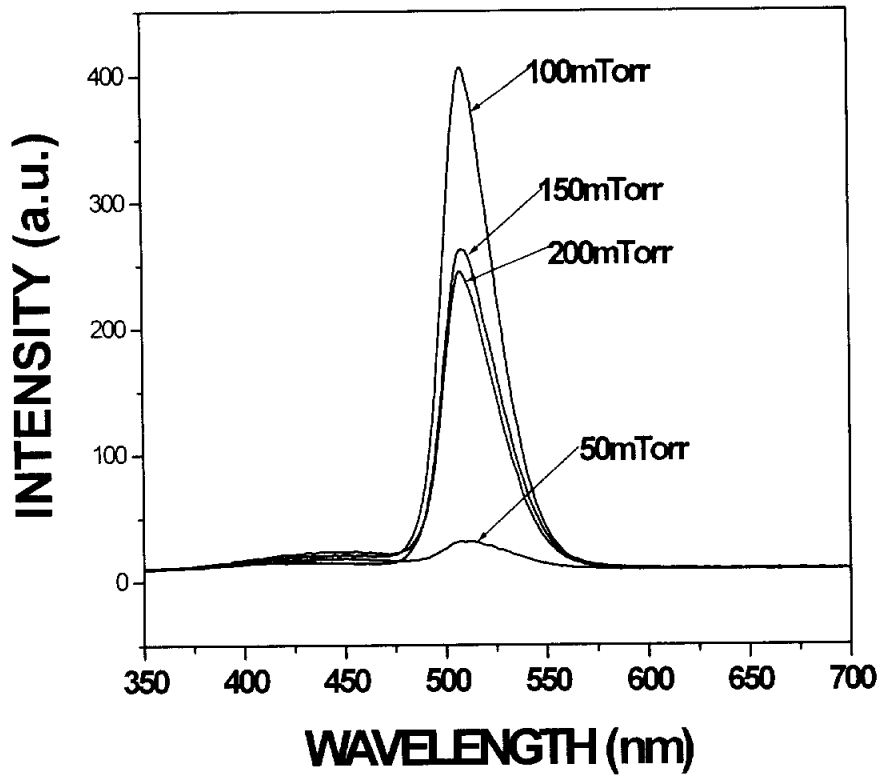


그림 4.33 ZnGa₂O_{3.925}Sc_{0.075}Mn²⁺ 세라믹 표적으로 600 °C에서 증착한 산소 분압에 따른 형광체 박막의 PL 스펙트럼

그림 4.32는 산소 분압 100 mTorr하에서 증착 온도를 500 °C, 600 °C, 그리고 700 °C로 변화시켜가며 MgO(100) 기판 위에 증착한 Se 함유량이 0.075 mole인 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 XRD 형태이다. 그림에서 보면 증착 온도 변화에 관계없이 MgO 기판 자체의 강한 회절 피크 때문에 박막 내의 다른 회절피크는 상대적으로 매우 약하게 나타났다. 특히 44° 근방에서는 MgO(200) 기판의 면방향과 나란한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크가 관찰되었다. 이것은 MgO 기판과 ZnGa_2O_4 ($a=0.8335$ nm)의 결정 구조가 같은 Cubic 구조를 가지고 있고, 격자 부정합이 MgO($a=0.4211$ nm) 기판에 대해서 1 % 이내로 매우 작아 Se가 첨가된 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막 성장시 MgO 기판과 같은 면 방향으로 epitaxial하게 성장한 결과이다. 특히 증착 온도가 600 °C 이상이 되면 500 °C에서는 나타나지 않는 30° 근방의 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 면방향의 회절 피크가 관찰되는데 이 결과는 Ga_2O_3 보다는 ZnO가 상대적으로 증기압이 높기 때문에 500 °C 이상의 증착 온도에서부터 ZnO의 휘발이 생겨 나타난 결과이다. 이 결과는 Lee 등^[14]이 발표한 500 °C 이상의 증착 온도에서 Ga_2O_3 피크가 관찰되어졌고, 증착 온도가 높아질수록 이 피크의 상대적 강도가 세어지고 상대적으로 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 회절 피크의 세기가 약해진다는 결과와 일치하였다. 또한 700 °C의 증착 온도에서는 45° 근방에서 600 °C에서는 나타나지 않는 또 하나의 여분의 피크가 관찰되는데 이것은 JCPDS card에 의해서 $\text{Ga}_2\text{O}_3(600)$ 회절 피크임을 확인하였다. 그림 4.32의 결과는 증착 온도에 따라서 ZnO와 Ga_2O_3 의 비율이 달라짐을 의미하고 증착 온도가 높아질수록 ZnO의 휘발이 많이 생겨나는 것을 의미한다.

그림 4.33은 산소 분압을 100 mTorr로 고정시키고 기판 온도를 변화시켜가며 MgO(100) 기판 위에 증착한 Se의 함유량이 0.075 mole인 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막의 AFM 사진이다. 증착 온도에 따라서 표면 형상이 다르게 형성되었다. 500 °C의 경우 둥근 형태의 grain들이 형성되었고 아직까지 완전한 상들을 형성하지 못하고 있다. 600 °C의 경우는 사각형 형태의 grain들이 형성되었고 500 °C에 비해 결정성도 양호하고 비교적 균일하게 성장하였다. 700 °C의 경우에는 군데군데 사각형 형태의 grain들이 보이기는 하나 전체적으로 둥근 형태의 grain들이 서로 엉겨붙은 형태

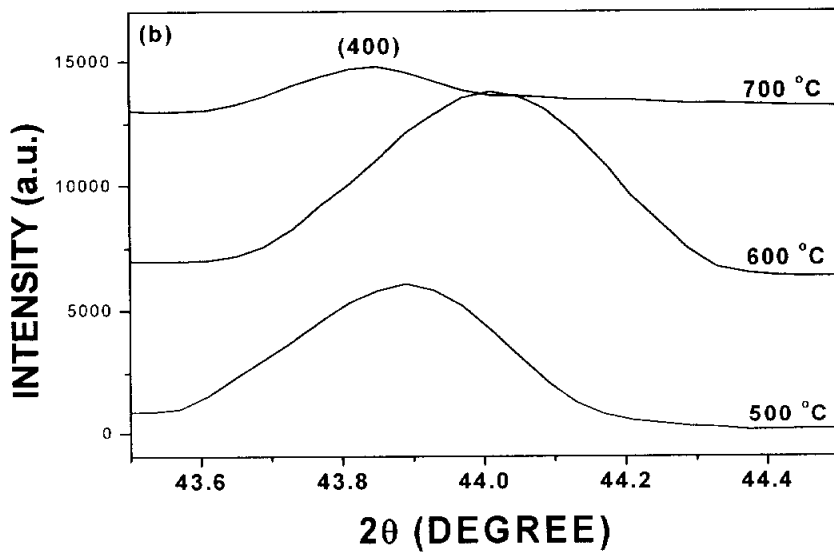
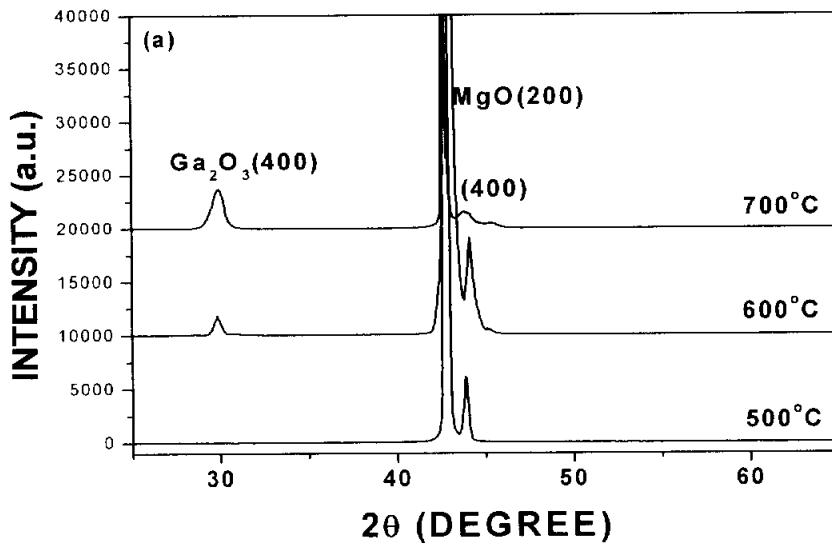


그림 4.34 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.925}\text{Se}_{0.075}:\text{Mn}^{2+}$ 세라믹 표적으로 100 mTorr에서 증착한
기판온도에 따른 형광체 박막의 (a) XRD 형태와
(b) (400) 회절 피크의 변화

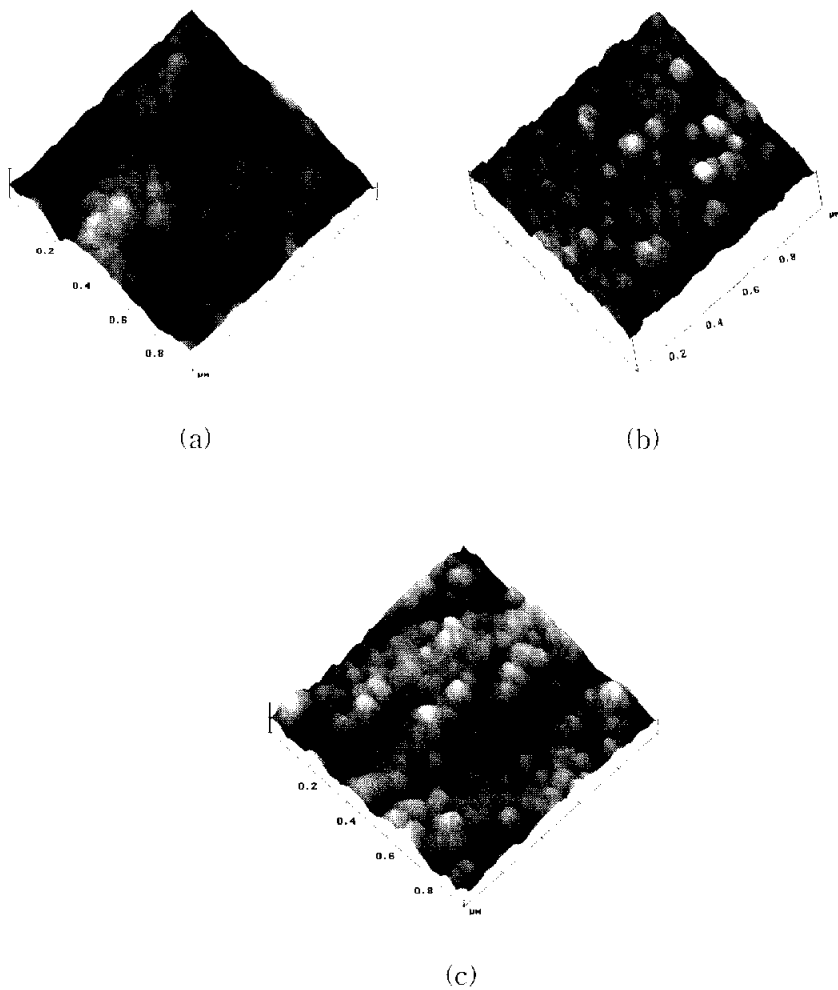


그림 4.35 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.925}\text{Se}_{0.075}\text{:Mn}^{2+}$ 세라믹 표적으로 100 mTorr에서
증착한 기판온도에 따른 형광채 박막의 AFM 사진
(a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C

를 나타내었다.

일반적으로 박막 형태 형광체들의 PL 강도는 박막의 성장 조건 즉 표적 형태와 산소 분압, 그리고 증착 온도에 많은 영향을 받는다. 주목해야 할 것은 이 조건들이 ZnO와 Ga₂O₃의 성분 비율에 많은 영향을 주고 또한 ZnO와 Ga₂O₃의 비율에 따라서 형광체 박막의 PL 특성이 좌우된다.

그림 4.34는 증착 온도 변화에 따른 MgO(100) 기판 위에 증착되어진 Se 함유량이 0.075 mole인 세라믹 표적으로 기판 온도에 따라서 증착한 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막의 PL 스펙트럼이다. 형광체 박막은 509 nm의 중심 피크를 가지면서 465 nm에서 570 nm까지의 스펙트럼 영역에서 Mn²⁺에 대한 발광 피크를 보였고, 증착 온도에 따라서 발광 강도의 세기가 다른 형태를 나타내었다. 특히 600 °C에서 증착되어진 형광체 박막의 경우가 가장 우수한 PL 특성을 나타내었다. 그림 4.32의 XRD 형태의 경우 500 °C에서는 ZnGa₂O₄(400)에 대한 단일 피크만 나타났고 600 °C와 700 °C에서 증착되어진 형광체 박막에 있어서는 ZnGa₂O₄(400)에 대한 회절 피크 뿐 만 아니라 Ga₂O₃ 회절 피크도 함께 공존하는데 이들 중에서 특히 600 °C의 경우 ZnGa₂O₄(400)에 대한 피크의 강도가 가장 세게 나타났다. 또한 30° 부근의 Ga₂O₃ 피크가 함께 존재하는 결과로 미루어보아 zinc gallate의 형광이 그 결정의 구성 성분인 ZnO와 Ga₂O₃의 조성비에 매우 민감하게 변화함을 알 수 있다. 또한 다른 기판 온도 하에서 ZnO와 Ga₂O₃의 비가 서로 다르므로 인해서 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막의 형광에 큰 영향을 주게 되고, 격자 내에서 Zn의 휘발로 인해서 비어있는 사면체 Zn 자리에 더 많은 Mn²⁺의 치환을 가능하게 하므로 그 결과로서 PL 강도가 증가되어지는 것이다.

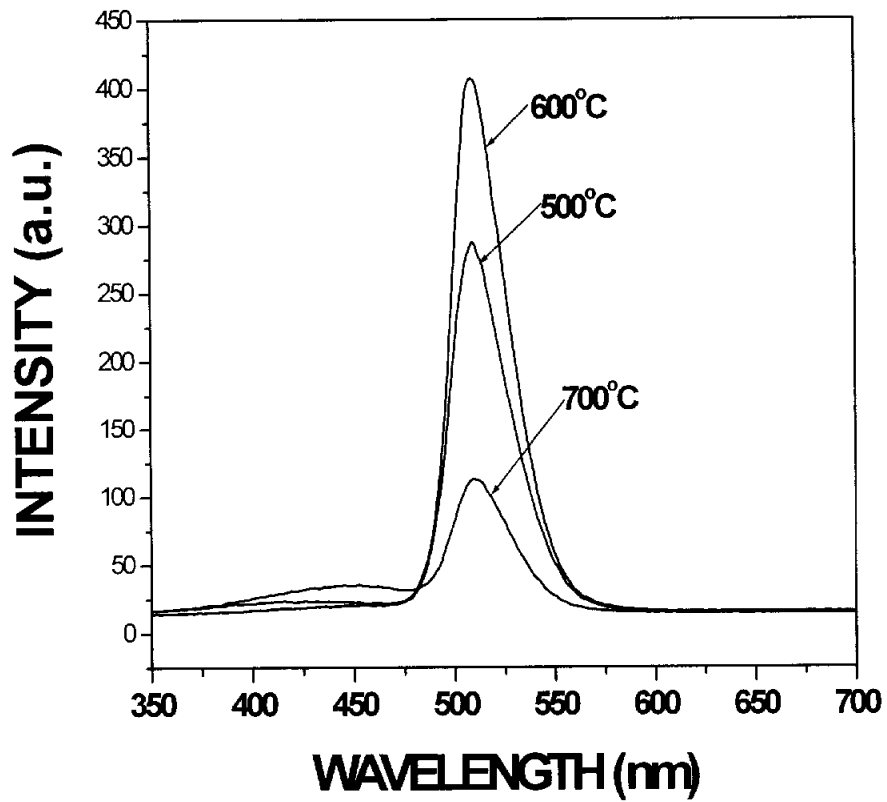


그림 4.36 ZnGa₂O_{3.925}Se_{0.075}:Mn²⁺ 세라믹 표적으로 100 mTorr에서 증착한
기판 온도에 따른 형광체 박막의 PL 스펙트럼

4.3 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막과 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:M}_x\text{:Mn}^{2+}$ (M=S, Se) 형광체 박막의 특성 비교

그림 4.37은 ZnO 와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 제작한 S와 Se이 첨가되지 않은 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 세라믹 표적으로 증착한 형광체 박막과 S의 함유량이 0.05 mole인 세라믹 표적 및 ZnO 와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole로 제작한 Se의 함유량이 0.075 mole인 세라믹 표적으로 증착한 박막의 XRD 형태를 비교한 것이다. 이 때 증착 온도는 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 였고, 산소 분압은 100 mTorr, 그리고 기판과 표적 사이의 거리는 40 mm 이었다. 그림에서 보면 모든 형광체 박막에 대하여 44° 근방에서 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 에 대한 회절 피크와 30° 근방에서 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 에 대한 회절 피크가 나타나고 있다. 그리고 44° 근방의 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 에 대한 회절 피크는 S와 Se이 첨가되어짐에 따라서 높은 각도쪽으로 이동함을 관찰하였다. 일반적으로 Mn^{2+} 이온은 사면체를 이루고 있는 Zn^{2+} 이온의 자리에 치환이 되어지고 Ga^{3+} 이온은 팔면체를 이루고 있다고 보고가 되어있지만 S 또는 Se이 첨가되어짐에 따라서 Zn^{2+} 이온은 사면체를 형성하나 Ga^{3+} 는 부분적으로 사면체와 팔면체를 함께 형성함으로써 결정 구조의 변화가 생기게 되고 symmetry가 낮아지게 되어 격자 상수가 변화하는 것이다. 또한 Mn^{2+} 이온이 사면체에서 위치하게 되는 자리 즉 ZnO_4 또는 GaO_4 이다. 왜냐하면 Zn^{2+} 와 Ga^{3+} 이온이 ZnGa_2O_4 에서 산소 이온과 함께 사면체를 형성하기 때문에 Mn^{2+} 의 사이트는 ZnO_4 또는 GaO_4 의 사면체 자리에 위치하게 되어지기 때문에 XRD 회절 피크의 이동이 생기게 되어진다. 이 때 XRD 회절 피크의 이동에 따른 격자 상수값은 S와 Se이 첨가되지 않은 형광체 박막의 경우 0.8256 nm이었고 S가 첨가되어진 경우는 0.8227 nm, 그리고 Se이 첨가되어진 경우는 0.8138 nm 이었다.

그림 4.38은 ZnO 와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 제작한 S와 Se가 첨가되지 않은 세라믹 표적과 S의 함유량이 0.05 mole인 세라믹 표적 및 ZnO 와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole로 제작한 Se의 함유량이 0.075인 세라믹 표적으로 증착한 형광체 박막의 AFM 사진을 비교한 것이다. 그림 4.38에서 보면 S와 Se가 첨가되어짐에 따라서 표면에 대한 상들이 변함을 관찰하였다.

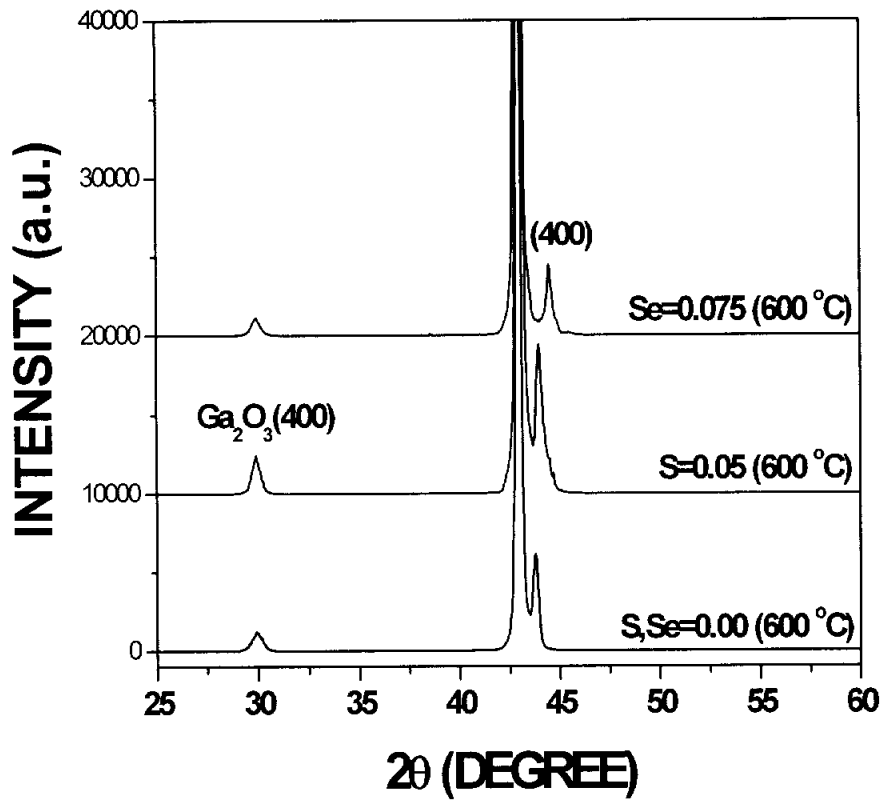
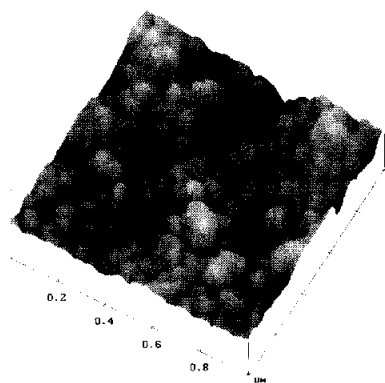
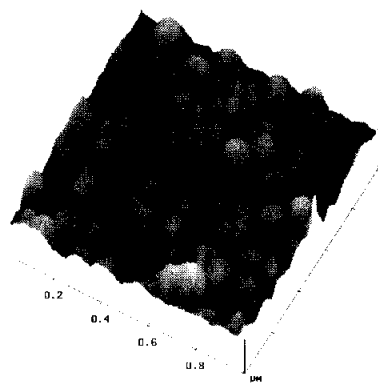


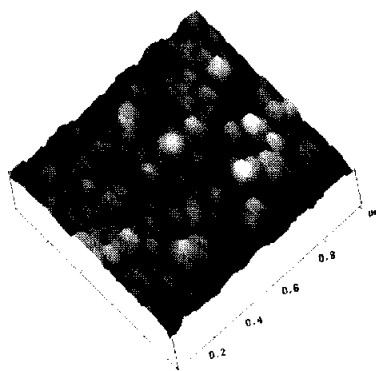
그림 4.37 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 박막과 S(ZnO/Ga₂O₃=2 : 1인 세라믹 표적)와
Se(ZnO/Ga₂O₃=2 : 1.5인 세라믹 표적)이 첨가된
형광체 박막의 XRD 형태 비교



(a)



(b)



(c)

그림 4.38 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 박막(a)과 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}:\text{Mn}^{2+}$ (b)
 $(\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3=2:1)$, 그리고 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.925}\text{Se}_{0.075}:\text{Mn}^{2+}$ (c)
 $(\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3=2:1.5)$ 박막의 AFM 사진 비교

S와 Se이 첨가되지 않은 형광체 박막의 경우는 둥글고 작은 형태의 grain들이 성장되어진 반면에 S가 첨가되어지면 grain도 커지고 있다. 또한 Se가 첨가되어진 경우에 있어서는 사각형 형태의 grain들이 균일하게 증착되었다.

그림 4.39는 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1의 mole 비율의 세라믹 표적을 이용하여 증착한 S 함유량이 0.05 mole인 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막과 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율의 세라믹 표적을 이용하여 증착한 Se이 0.075 mole인 형광체 박막의 PL 강도를 비교한 것이다. 그림에서 보면 순수한 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 박막 및 S와 Se가 첨가된 모든 경우에 있어 3d 전자들에 의해서 ⁴T₁ → ⁶A₁으로 전이를 하는 Mn²⁺에 의한 발광 특성을 보이고 있고, 509 nm에서 최대 피크값을 갖는 470 nm로부터 580 nm까지의 파장 영역에서 광을 방출하는 스펙트럼 특성을 나타내었다. 또한 Se의 함유 비율이 0.075 mole 일 때의 형광체 박막의 경우 순수한 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막보다는 6.7 배 정도 개선이 되었고 S가 첨가되어진 형광체 박막보다는 2.2 배 정도 개선이 되었다. S의 함유량이 0.05 mole인 형광체 박막의 경우는 순수한 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막보다는 3.1 배 정도의 형광 강도가 개선되었다.

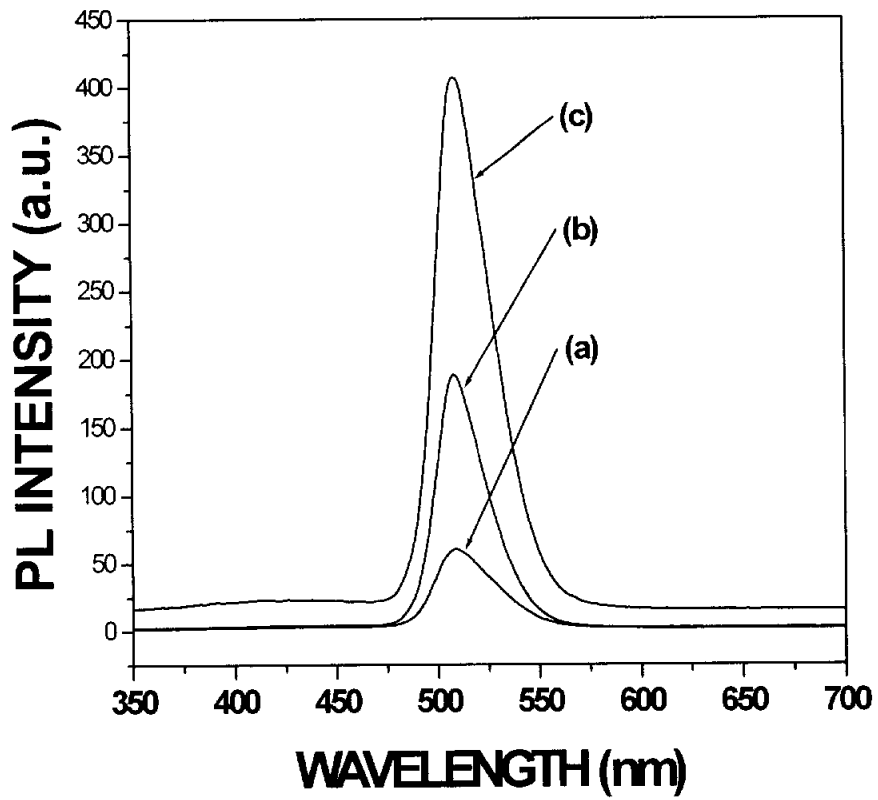


그림 4.39 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 박막(a)과 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}:\text{Mn}^{2+}$ (b)
 $(\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3=2:1)$, 그리고 $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.925}\text{Se}_{0.075}:\text{Mn}^{2+}$ (c)
 $(\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3=2:1.5)$ 박막의 PL 스펙트럼 비교

그림 4.40은 S와 Se이 첨가되지 않은 형광체 박막과 S와 Se이 첨가되어진 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율의 세라믹 표적으로 증착한 시료들 중에서 가장 좋은 특성을 나타내는 형광체 박막의 XRD 형태를 비교한 것이다. 이때 S의 함유량은 0.20 mole이었고, Se의 함유량은 0.075 mole이었다. 그림에서 보면 44° 근방에서 ZnGa₂O₄(400)에 대한 회절 피크 및 30° 근방에서 Ga₂O₃(400)에 대한 회절 피크가 나타났고 ZnGa₂O₄(400) 회절 피크의 경우 S와 Se이 첨가되어짐에 따라서 회절 피크의 이동이 관찰되었다. 또한 이 때의 격자 상수값은 S와 Se이 첨가되지 않은 형광체 박막의 경우 0.8199 nm, S가 첨가되어진 형광체 박막은 0.8227 nm, 그리고 Se이 첨가되어진 경우의 박막은 0.8138 nm이었다. 이 결과는 Ga₂O₃에 S나 Se이 치환이 되어지면 Ga³⁺ 이온 주위의 symmetry가 낮아지게 되고 결국은 격자 상수의 변호를 초래하게 된다.

그림 4.41은 S와 Se이 첨가되지 않은 형광체 박막과 S와 Se이 첨가되어진 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율의 세라믹 표적으로 증착한 시료들 중에서 가장 좋은 특성을 나타내는 형광체 박막의 AFM 사진을 비교한 것이다. 그림에서 보면 S 또는 Se이 치환이 되어짐에 따라서 증착되어진 박막에 대한 표면 형상이 다르게 나타나고 있다. S와 Se이 첨가되지 않은 박막의 경우 타원 형태와 둥근 형태가 공존하는 상이 형성되었고, S가 첨가되어진 경우는 사각형 형태의 큰 grain들이 형성되었다. 또한 Se이 첨가되어진 박막의 표면 형상은 사각형 형태의 grain들이 조밀하고 균일하게 형성되었다.

그림 4.42는 S와 Se이 첨가되지 않은 형광체 박막과 S와 Se이 첨가되어진 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율의 세라믹 표적으로 증착한 시료들 중에서 가장 좋은 특성을 나타내는 형광체 박막의 PL 스펙트럼을 비교한 것이다. 그림에서 보면 순수한 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 박막 및 S와 Se이 첨가된 모든 경우에 있어 ⁴T₁ → ⁶A₁으로 전이를 하는 Mn²⁺에 의한 발광 특성을 보이고 있고, 509 nm에서 최대 피크값을 갖는 470 nm로부터 580 nm까지의 파장 영역에서 광을 방출하는 스펙트럼 특성을 나타내었다. S와 Se이 첨가되어진 형광체 박막의 경우 순수한 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막에 비하여 형광 강도의 개선이 이루어졌다. Se의 함유비율이 0.075 mole 일 때의 형

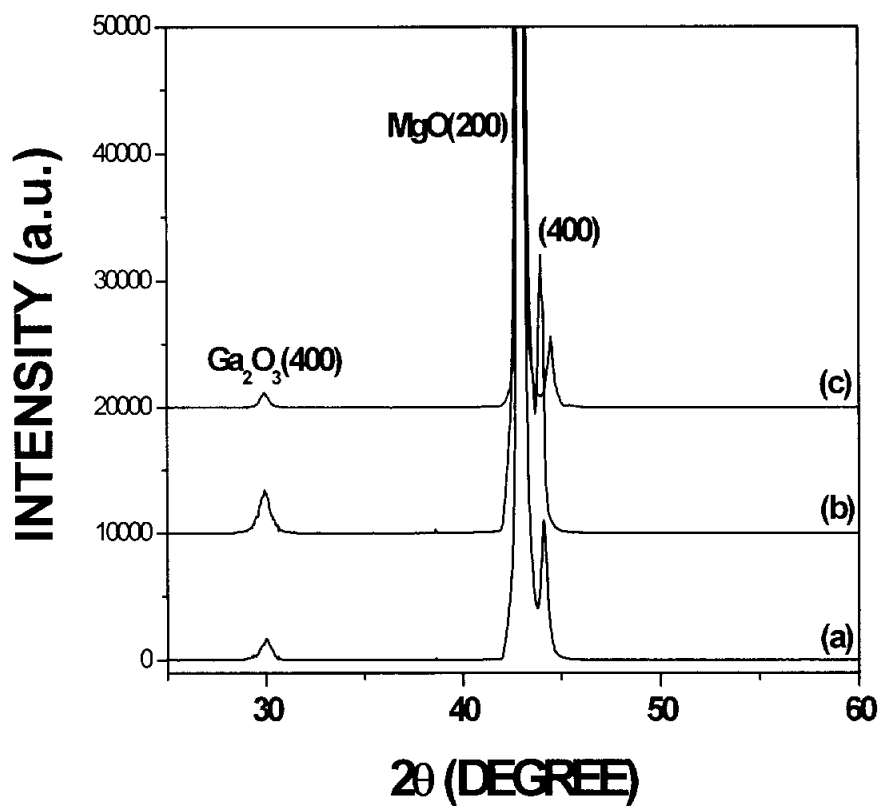


그림 4.40 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성한 (a) ZnGa₂O₄:Mn²⁺ (600 °C), (b) ZnGa₂O_{3.8}S_{0.2}:Mn²⁺ (500 °C), (c) ZnGa₂O_{3.925}Se_{0.075}:Mn²⁺ (600 °C) 세라믹 표적으로 증착한 형광체 박막의 XRD 형태 비교

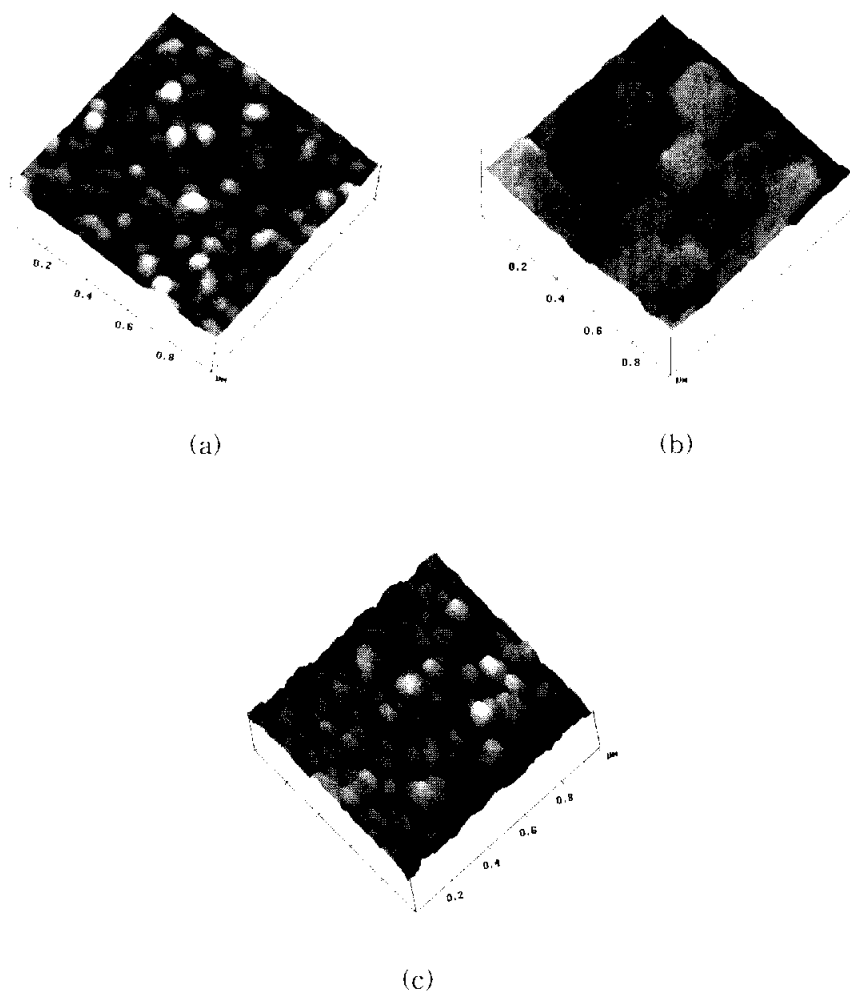


그림 4.41 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성한 (a) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ (600 °C), (b) $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.8}\text{S}_{0.2}\text{:Mn}^{2+}$ (500 °C), (c) $\text{ZnGa}_2\text{O}_{3.925}\text{Se}_{0.075}\text{:Mn}^{2+}$ (600 °C) 세라믹 표적으로 증착한 형광체 박막의 AFM 사진 비교

광체 박막의 경우 순수한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막보다는 1.6 배 정도 개선이 되었고 S가 첨가되어진 형광체 박막보다는 1.4 배 정도 개선이 되었다. S의 함유량이 0.05 mole인 형광체 박막의 경우는 순수한 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막보다는 1.2 배 정도의 형광 강도가 개선되었다.

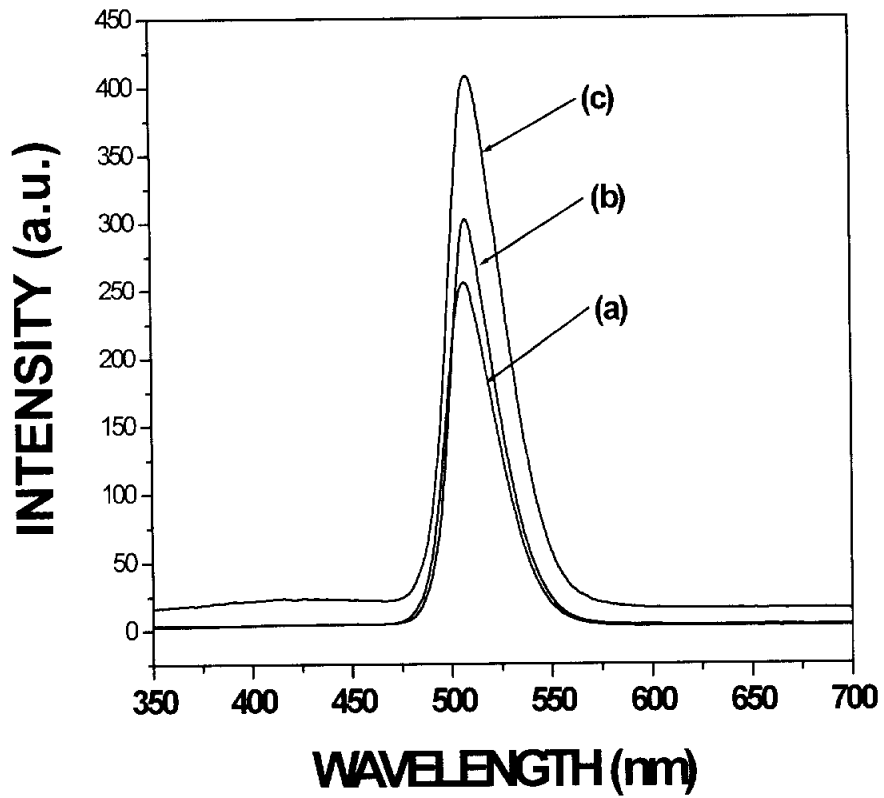


그림 4.42 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성한 (a) ZnGa₂O₄:Mn²⁺ (600 °C), (b) ZnGa₂O_{3.8}S_{0.2}:Mn²⁺ (500 °C), (c) ZnGa₂O_{3.925}Se_{0.075}:Mn²⁺ (600 °C) 세라믹 표적으로 증착한 형광체 박막의 PL 스펙트럼 비교

5. 결 론

형광체의 발광 특성은 분말 입자의 크기나 입자 형상, 모체 결정 내에 첨가하는 활성제의 종류 및 첨가량, 그리고 결정 구조에 크게 의존한다. 또한 박막 제조 시 박막 성장에 영향을 미치는 기판 종류, 기판 온도, 반응 가스의 종류와 양, 증착 시간 등의 증착 조건에 의해서도 발광 특성이 많이 좌우된다. 따라서 형광체를 제조할 때 발광 특성을 향상시키기 위해서는 이들 요소들을 적절하게 조절하여 제조할 필요가 있다.

본 연구에서는 모체 결정으로 ZnGa_2O_4 를 선택하여 활성제로 Mn^{2+} 을 첨가시키고 증감제로 S와 Se를 첨가하여 세라믹과 박막에 대한 발광 특성을 조사하기 위해 ZnO 와 Ga_2O_3 의 mole 비율을 변화시키며 고상 반응법을 이용하여 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{M}_x\text{:Mn}^{2+}$ ($\text{M}=\text{S}, \text{Se}$) 분말을 합성하였고, 이 분말을 이용하여 세라믹 표적을 제작하였다. 그리고 PLD 법을 이용하여 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{M}_x\text{:Mn}^{2+}$ ($\text{M}=\text{S}, \text{Se}$) 형광체 세라믹을 표적으로 하여 박막을 제작하였고 제작되어진 형광체 박막에 대한 발광 특성을 조사하였다.

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{M}_x\text{:Mn}^{2+}$ ($\text{M}=\text{S}, \text{Se}$) 형광체 박막을 제작하는 과정에서 기판 온도가 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{M}_x\text{:Mn}^{2+}$ ($\text{M}=\text{S}, \text{Se}$) 형광체 박막의 결정 구조와 형광 특성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 기판 온도에 따라 박막을 제작하였고, 또한 증감제로 첨가되어진 S와 Se의 첨가량이 형광 특성에 어떤 영향을 미치는지 조사하기 위해서 S와 Se의 첨가량에 따라서 박막을 제작하여 결정 구조 변화와 형광 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. S와 Se의 함유량에 따라서 제조된 형광체 세라믹의 경우 3d 전이들에 의해서 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 으로 전이를 하는 Mn^{2+} 에 의한 발광 특성을 나타내었고, 509 nm에서 최대 피크값을 갖는 470 nm로부터 580 nm 까지의 파장 영역에서 광을 방출하는 스펙트럼을 특성이 나타났다. 또한 Se의 함유량이 0.075 mole 일 때의 형광체 세라믹의 경우 S가 첨가되어진 ZnO 와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole의 비율로 합성시킨 형광체 세라믹보다는 3.8 배 정도 개선이 되었고 ZnO 와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5 mole의 비율로 합성시킨 형광체 세라믹 보다는 2.5 배 정도 개선이 되었다.

2. S와 Se의 함유량에 따른 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 \cdot x\text{M}_x\text{:Mn}^{2+}$ ($\text{M}=\text{S}, \text{Se}$) 형광체 박막에 있어서 첨가되어진 불순물에 관계없이 44° 근방에서 $\text{MgO}(200)$ 기판에 나타난 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4(400)$ 면 방향의 회절 피크가 관찰되었고, 증착 온도가 높아짐에 따라서 30° 근방에서 $\text{Ga}_2\text{O}_3(400)$ 면 방향의 회절 피크가 관찰되었다. 이것은 Zn 이온의 용점이 Ga 이온보다 높기 때문에 증착 과정 중에 Zn의 휘발이 원인이 되어 나타나는 피크였고, 이러한 회절 피크의 변화가 ZnO와 Ga_2O_3 의 비율에 의해서 좌우가 되고 PL 특성에 영향을 주었다.
3. S의 함유량에 따른 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적을 이용하여 기판 온도 500°C 에서 증착한 박막의 경우 S의 함유량에 관계없이 약하지만 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 으로 전이하는 Mn^{2+} 에 의한 508 nm에서 최대 발광 피크를 갖는 형광 특성을 나타냈다. 이렇게 발광 강도가 약하게 나타나는 이유는 세라믹 표적 제조시, 그리고 박막 증착시 ZnO가 Ga_2O_3 보다 상대적으로 증기압이 높아 많은 양의 Zn이 휘발되는데 Zn의 휘발을 막기 위해서 세라믹 표적 제조시에 Ga_2O_3 보다는 많은 양의 ZnO를 첨가하였기 때문이다.
4. S의 함유량에 따른 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적을 이용하여 기판 온도 600°C 에서 증착한 박막의 경우 508 nm의 중심 피크를 가지면서 465 nm에서 570 nm 까지의 스펙트럼 영역에서 발광 피크를 나타내었고, S의 함유량이 0.05 mole일 경우가 S가 첨가되지 않은 박막에 비해 PL 강도는 대략 3.5 배 정도가 증가하였다.
5. S의 함유량에 따른 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적을 이용하여 기판 온도 700°C 에서 증착한 박막의 경우 507 nm에서 피크 중심을 갖는 Mn^{2+} 에 대한 발광 현상을 나타내었고, S의 함유량이 0.10 mole 일 때의 PL 강도값이 S가 첨가되지 않은 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막에 비해 대략 1.8 배 정도 증가하였다.
6. S의 함유량에 따른 ZnO와 Ga_2O_3 를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적을 이용하여 기판 온도 500°C 에서 증착한 형광체 박막의 경우 505 nm의 중심 피크를 가지면서 465 nm에서 570 nm 까지의 스펙트럼 영역에서 Mn^{2+} 에 대한 발광 피크를 나타내었고, S의 함유량이 0.20 mole 일 때의 PL 강도값이 S가 첨가되지 않은 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ 형광체 박막에 비해

대략 2.5 배 정도 증가하였다.

6. S의 함유량에 따른 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적을 이용하여 기판 온도 600 °C에서 증착한 형광체 박막의 경우 507 nm의 중심 피크를 가지면서 465 nm에서 570 nm 까지의 스펙트럼 영역에서 Mn²⁺에 대한 발광 피크를 나타내었고, ZnO와 Ga₂O₃의 비율이 2 : 1의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적을 이용하여 600 °C에서 증착되어진 박막과 비교해 보면 완전히 다른 형태의 PL 특성을 나타내었다. 또한 2 : 1의 경우는 S가 첨가되어짐에 따라서 PL 강도가 개선되었지만 2 : 1.5의 경우는 S가 첨가되어 오히려 PL 특성이 나빠지는 결과를 나타내었다.

7. S의 함유량에 따른 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적을 이용하여 기판 온도 600 °C에서 증착한 형광체 박막의 경우 509 nm에서 발광 중심을 가지면서 465 nm에서 570 nm 까지의 영역에서 PL 스펙트럼을 나타내었다. S의 함유량이 0.20 mole일 때의 형광체 박막의 강도는 S가 첨가되어지지 않은 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막에 비해 약 4 배 정도의 밝기가 개선되어졌다.

8. Se의 함유량에 따른 ZnO와 Ga₂O₃를 2 : 1.5의 mole 비율로 합성시킨 세라믹 표적을 이용하여 기판 온도 600 °C에서 증착한 형광체 박막의 경우 Se의 함유량에 관계없이 Se가 첨가되어진 ZnGa₂O_{4-x}S_x:Mn²⁺ 형광체 박막과 마찬가지로 3d 전자들에 의해서 ⁴T₁ → ⁶A₁으로 전이하는 Mn²⁺에 의한 509 nm에서 발광 중심을 가지면서 465 nm에서 570 nm 까지의 영역에서 PL 스펙트럼을 보이고 있고 Se의 함유량이 0.075 mole일 때의 PL 강도는 Se가 첨가되지 않은 즉 Se의 함유량이 0.00 mole인 형광체 박막에 비하여 4 배 정도 증가하였다.

9. S와 Se가 첨가된 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막의 경우 순수한 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막에 비하여 두 시료 모두 형광 강도의 개선이 이루어졌다. 특히 Se의 함유량이 0.075 mole인 박막의 경우가 모든 시료들 중에서 가장 좋은 형광 특성을 나타내었다.

본 연구에서는 MgO(100) 기판을 사용하여 S와 Se의 함유량에 따른 ZnGa₂O₄:Mn²⁺ 형광체 박막을 PLD 법으로 제작하였으며, S와 Se의 함유량

에 관계없이 MgO(200)면과 나란한 epitaxial하게 성장한 박막을 얻었다. 또한 S와 Se이 첨가되어짐에 따라서 발광 강도가 개선되어졌다. S와 Se의 첨가량과 기판 온도에 따라서 증착되어진 박막은 ZnO와 Ga₂O₃의 비율, 박막의 결정성, 박막의 표면 형상 등에 크게 영향을 받고, 결정성이 좋고 적당한 ZnO와 Ga₂O₃의 비율 가지는 박막에서 우수한 형광 특성을 나타내었다. 또한 증착 온도가 높아질수록 Zn 이온의 휘발이 많이 발생함을 확인하였는데 이 Zn 이온의 휘발이 발광 특성에 많은 영향을 미치므로 앞으로는 분말을 합성시키거나 세라믹 표적 제조시 또는 박막 증착시 Zn 이온의 손실을 막는 방법들을 연구해볼 필요가 있다. 그리고 S와 Se이 첨가되어 발광 강도가 개선되어졌는데 발광 강도가 개선되어지는 메카니즘에 대한 연구는 아직도 부족하고 앞으로 많은 연구가 지속적으로 이루어져야 할 필요성이 있다.

참고 문헌

- [1] 유재수 · 이종덕, "*FED*용 형광체의 개발동향", 전자공학회지, 22(3) 106(1995).
- [2] C. A. Spindt, J. Appl. Phys., **39**, 3504 (1968).
- [3] R. Isnard, Pixel International : The Field Emission Display Company IVMC., Grenoble, France, (1994).
- [4] H. F. Gray, The Field-Emitter Array : Information Display, p. 9 (1993).
- [5] A. O. Dmitrienko, B. I. Gorfinkel, V. V. Mihailova, I. V. Brumatova and J. H. Kim, Proceedings of the 10th international vacuum microelectronics conference, Kyongju, Korea, p. 281 (1997).
- [6] S. M. Hachobsen, J. Soc. Inf. Display, **4**, 331 (1996).
- [7] S. Shinoya and W. M. Yen, "*Phosphor Handbook*", p. 173, CDC Press (1988).
- [8] C. R. Rnonda, Proceedings 2nd. International Display Workshops, 69 (1995).
- [9] S. S. Chadha, D. W. Smith, A. Vecht and C. S. Gibbons, SI 94 Digest, 51 (1994).
- [10] 박웅석, 장호정, 조태환, 한국재료학회지, **9** (1999).
- [11] K. H. Park, H. L. Park, and S. I. Mho, J. Lumin., **93**, 205 (2001).
- [12] T. Sei, Y. Nomuran and T. Tsuchiya, J. Non-Cryst. Solids, **268**, 135 (1997).
- [13] J. S. Kim, H. I. Kang, S. B. Lee, S. H. Sue, J. C. Choi, M. Lee, J. H. Bahng, H. L. Park, G. C. Kim, T. W. Kim, Y. H. Whang, S. I. Mho, Solid State Communi., **120**, 299 (2001).
- [14] Y. E. Lee, D. P. Norton, and J. D. Budai, Appl. Phys. Lett., **74**, 3155 (1999).
- [15] T. Minami, T. Maeno, Y. Kuroi, and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, **34**, L684 (1995).

- [16] I. J. Hsieh, M. S. Feng, K. T. Kuo, and P. Lin, J. Electrochem. Soc., **141**, 1681 (1994).
- [17] Z. Yan, M. Koike, and H. Takei, J. Cryst. Growth, **165**, 183 (1996).
- [18] T. Minami, Y. Kuroi, and S. Takata, J. Vac. Sci. Technol., **A 14**, 1736 (1996).
- [19] K. G. Cho, D. Kumar, P. H. Holloway, and R. K. Singh, Appl. Phys. Lett., **73**, 3058 (1998).
- [20] Y. E. Lee, David P. Norton, C. Park, and Christopher M. Rouleau, J. Appl. Phys., **89**, 1653 (2001).
- [21] Ha-Kyun Jung, Do-Soon Park, and Yoon Chang Park, Mater. Res. Bull., **34**(1), 43 (1999).
- [22] Kai-Hung, Ko-Shao Chen, Ceram. Int., **25**, 339 (1999).
- [23] S. Shionoya, W. M. Yen, "*Phosphor Handbook*", CRC Press, chapter 3.2 (1998).
- [24] Dexter, J. H. Schulman, J. Chem. Phys., **22**, 1063 (1954).
- [25] W. F. Fonger and C. W. Struck, J. Electrochem. Soc., **118**, 273, (1971).
- [26] Kawazoe and N. Ueda, J. Appl. Phys., **76**, 7935 (1994).
- [27] L. Ozawa, "*Cathodoluminescence : Theory and Application* ", Kodansha, VHS, (1990).
- [28] H. A. Klasens, J. Electrochem. Soc., **100**, 72 (1953).
- [29] D. Curie and J. S. Prener, "*Deep Center Luminescence* ", Ch.9 in "*Physics and Chemistry of II-VI Compounds* ", ed., M. Aven and J. S. Prener, North Holland (1967).
- [30] John Lambe and Clifford, C. Klick, Phys. Rev., **98**, 909 (1955).
- [31] R. H. Bube, J. Chem. Phys., **20**, 1208 (1952).
- [32] G. F. Imbusch, "*Inorganic Luminescence*", Ch. 1 in "*Luminescence Spectroscopy*" de., Michel D. Lumb, Academic Press (1973).
- [33] A. G. Milnes and D. I. Feacht, "*Heterojunction and Metal-Semiconductor Junction*", Ch. 1, 3 (1972).

- [34] B. D. Bartolo. *"Optical Interactions in Solids"*, John Wiley & Sons, New York, (1980).
- [35] D. R. Vij and V. K. Mathur, J. Electrochem. Soc., **112**, 310 (1975).
- [36] B. D. Bartolo. *"Optical Interactions in Solids"*, John Wiley & Sons, New York, (1980).
- [37] A. van Die, A. C. H. I. Leenaers, W. F. van der Weg and G. Blasse, Mater. Res. Bull., **22**, 781 (1987).
- [38] D. L. Wood, G. F. Imbusch, R. M. Macfalane, P. Kisliuk and D. M. Larkin, J. Chem. Phys., **48**, 5255 (1968).
- [39] T. Moeller and G. L. King, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6060 (1954).
- [40] C. W. Hoffman and J. J. Brown, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 63 (1968).
- [41] M. Wendschuh-Jostics, H. St. C. O'Neill, K. Bente and G. Brey, Neues Jharb. Mineral, Monatsh, **162**, 273 (1995).
- [42] S. R. Rotman, *"Wide-gap Luminescent Materials : Theory and Applications"*, pp.32-34, Kluwer Academic Publishers (1997).
- [43] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *"Luminescent Materials"*, Springer Verlag (1994).
- [44] S. H. M. Poort, D. Cetin, A. Meijerink and G. Blasse, J. Electrochem. Soc., **144**, 2179 (1997).
- [45] L. E. Shea, R. K. Datta, and J. J. Brown, Jr., J. Electrochem. Soc., **141**, 1950 (1994).
- [46] T. K. Tran, W. Park, J. W. Tomm, B. K. Wagner, S. M. Jacobsen, and C. J. Summers, J. Appl. Phys., **78**, 5691 (1995).
- [47] C. F. Yu, and P. Lin, J. Appl. Phys., **79**, 7191 (1996).
- [48] J. J. Brown, J. Electrochem. Soc., **114**, 245 (1967).
- [49] W. Jia, and H. Liu, S. Huang, X. Wu, L. Lu, and W. M. Yen, J. Electrochem. Soc., **142**, 1637 (1995).
- [50] K. H. Hsu and K. S. Chen, Ceram. Int., **25**, 339 (1999).
- [51] J. T. Cheung and H. Sankur, CRC Crit. Rev. Solid State, **15**, 60

- (1988).
- [52] J. A. Greer and M. D. Tabat, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **3**, 88 (1995).
 - [53] N. Inoue, T. Ozaki, T. Monnaka, S. Kashiwabara and R. Fujimoto, Jpn. J. Appl. Phys., **36**, 704 (1997).
 - [54] L. Correria and S. Nicoletti, Mater. Sci. Eng. B-Solid **32**, 33 (1995).
 - [55] H. M. Smith and A. F. Turner, Appl. Opt., **4**, 147 (1965).
 - [56] G. Hass and J. B. Ramsey, Appl. Opt., **8**, 1115 (1969).
 - [57] H. Schwartz and H. A. Tourtellotte, J. Vac. Sci. Technol., **6**, 373 (1969).
 - [58] H. M. Smith and A. F. Turner, Appl. Opt., **4**, 147 (1965).
 - [59] H. Sankur, Proc. MRS Symp., **29**, 373 (1984).
 - [60] V. S. Ban and D. A. Kramer, J. Mater. Sci., **5**, 978 (1970).
 - [61] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, and M. Croft, Appl. Phys. Lett., **51**, 619 (1987).
 - [62] J. T. Cheung and T. Magec, J. Vac. Sci. Tech., **A1**, 1604 (1983).
 - [63] J. J. Dubowski, D. F. Williams, P. B. Sewell, and P. Norman, Appl. Phys. Lett., **46**, 1081 (1985).
 - [64] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, and M. Croft, Appl. Phys. Lett., **51**, 619 (1987).
 - [65] R. Ramesh, K. Luther, B. Wilkens, D. L. Hart, E. Wang, and J. M. Tarascon, A. Inam, X. D. Wu, and T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett., **57**, 1505 (1990).
 - [66] J. S. Horwitz and K. S. Grabowski, D. B. Chrissey, and R. E. Leuchtner, Appl. Phys. Lett., **59**, 1565 (1991).
 - [67] A. Rengan and J. Narayan, "*Laser Ablation of Eletronic Materials*", edited by E. Foragassy and S. Lazare (Elsevier, North Holland, 1992), p. 363-376.

- [68] R. F. Curl and R. E. Smalley, *Sci. Am.*, October 54 (1991).
- [69] H. Lee, M. Kanai and T. Kawai, *Thin Solid Films* **277**, 98 (1996).
- [70] T. Tomio and H. Miki, *J. Appl. Phys.*, **76**, 5886 (1994).
- [71] H. Tabata, H. Tanaka and T. Kawai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 544 (1995).
- [72] M. G. Norton, *J. Mater. Res.*, **5**, 2762 (1990).
- [73] N. Maffei and S. B. Krupanidhi, *J. Appl. Phys.*, **74**, 7551 (1993).
- [74] W. Jo and T. W. Noh, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2780 (1994).
- [75] S. Yimaz, T. Venkatesan and R. G. Muthaupt, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2479 (1991).
- [76] J. Narayan, P. Tiwari, X. Chen, J. Singh, R. Chowdhury, and T. Zheleva, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1290 (1992).
- [77] G. M. Norton, P. G. Kotula and C. B. Carter, *J. Appl. Phys.*, **70**, 2871 (1991).
- [78] G. L. Doll, J. A. Sell, C. A. Taylor II, and R. Clarke, *Phys. Rev. B* **43**, 6816 (1991).
- [79] T. A. Friedmann, K. F. McCarty, E. J. Klaus, D. Boehme, W. M. Clift, H. A. Johnsen, M. J. Mills, and D. K. Ottesen, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2406 (1992).
- [80] M. Ohring, *"The Materials Science of Thin Films"* (Academic Press, New York, 1992).
- [81] D. B. Chrisey and G. K. Jubler, *"Pulsed Laser Deposition of Thin Films"* (John Wiley and Sons, New York, 1994).
- [82] M. K. Wu, L. R. Ashburn, C. J. Toyng, P. H. Hor, R. L. Meng, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987).
- [83] H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209 (1988).
- [84] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature* **332**, 138 (1988).
- [85] O. Svelto, *"Principles of Lasers"*, 2nd ed., (Plenum Press, New

York, 1982).

- [86] 金原 榮 : "薄膜の 基本技術" chap. 2, 東京大學出版社 (1990).
- [87] 堀越原 一 : "真空技術" chap. 1, 東京大學出版社 (1990).
- [88] J. J. Kingsley, N. Mnaickam and K. C. Patil, B. Mater. Sci., **13**, 179 (1990).
- [89] A. J. Lindop, C. Matthews and D. W. Goodwin, Acta. Crystallogr. B **31**, 2940 (1975).
- [90] K. H. Hsu, M. R. Yang and K. S. Chen, J. Mater. Sci.-Mater. El., **9**, 283 (1998).
- [91] R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, and A. Nurmikko, Phys. Rev. Lett., **72**, 416 (1994).
- [92] P. W. Alexander, C. Sherrod, and M. J. Stowell, J. Phys., **D21**, 1635 (1988).
- [93] A. Vecht, J. Crst. Growth, **59**, 81 (1982).
- [94] A. M. Srivastava, and W. W. Beers, J. Electrochem. Soc., **143**, L203 (1996).
- [95] U. Oetliker, M. HARREN, H. U. Gudel, U. Kesper, C. Albrecht, and D. Reinen, J. Chem. Phys., **100**, 8656 (1994).
- [96] T. C. Brunold, M. F. Hazenkamp, and H. U. Gudel, J. Am. Chem. Soc., **117**, 5598 (1995).
- [97] B. Henderson and G. F. Imbusch, *"Optical Spectroscopy of Inorganic Solids"*, Clarenton Press, Oxford, p328 (1989).
- [98] C. F. Yu and P. Lin, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 5726 (1999).
- [99] H. I. Kang, J. S. Kim, H. L. Park, G. C. Kim, T. W. Kim, Y. H. Hwang, S. I. Mho, C. Lee, Mater. Res. Bull., **37**, 1007 (2002).
- [100] J. W. Moon, H. S. Moon, E. S. Oh, H. I. Kang, J. S. Kim, H. L. Park, and T. W. Kim, Int. J. Inorg. Mater., **3**, 575 (2001).
- [101] Y. E. Lee, D. P. Norton, J. D. Budai, C. M. Rouleau, and J. W. Park, J. Electroceram., **4**, 293 (2000).
- [102] J. S. Kim, S. B. Lee, S. H. Sue, H. I. Kang, M. Lee, J. H. Bahng,

- J. C. Choi, H. I. Park, S. I. Mho, T. W. Kim, Y. H. Whang, J. H. Jeong, B. K. Moon, G. C. Kim, J. W. Moon, H. S. Moon, J. Mater. Sci. Lett., **20**, 2211 (2001),
- [103] L. E. Shea, R. K. Datta, J. J. Brown Jr., J. Electrochem. Soc. **141**, 2198 (1994).
- [104] I. K. Jeong, H. I. Park, S. I. Mho, Solid State Commun., **105**, 179 (1998).
- [105] S. S. Yi, J. S. Bae, B. K. Moon, J. H. Jeong, I. W. Kim, and H. I. Park, Appl. Phys. A **76**, 433 (2003).
- [106] K. H. Hsu, M. R. Yang, and K. S. Chen, J. Mater. Sci.-Mater. El. **9**, 283 (1998).

감사의 글

겨울의 중턱에 조금은 과분하고 벅찬 결실이 저에게 주어지려고 합니다. 지난 2년 반 동안의 너무도 소중한 결과이기에 이루 말할 수 없는 벅찬 감동을 느껴봅니다.

먼저 이 결실이 있도록 남아 주시고 길러주시고 언제나 뒤에서 정신적인 기둥이 되어주신 어머니, 누님들, 매형 그리고 동생에게 진심으로 감사를 드립니다.

이 논문이 있기까지 인내와 사랑으로 수많은 지도와 격려, 그리고 제가 힘들어할 때 충고를 아끼지 않으시고 힘을 주신 정중현 교수님께 이 자릴 빌어 진심으로 감사의 마음을 전합니다. 세심하게 부족한 저의 논문을 보아주시고 더 알찬 논문이 되도록 심사하여 주신 서효진 교수님, 김선일 교수님, 문병기 교수님, 그리고 실험과 논문 집필 과정에서 학문적으로 많은 도움을 주신 신라대학교 이성수 교수님께 한없는 감사의 마음을 전합니다. 그리고 저의 논문에 대하여 관심을 가져 주시고 좀더 나은 논문이 되도록 도움을 주신 최병춘 교수님께도 감사를 드립니다. 만날 때마다 저에게 충고와 격려를 아끼지 않으셨던 울산대학교 김일원 교수님께 감사의 마음을 전합니다. 제가 학부생 때부터 지금까지 학문적으로 많은 도움을 주신 부경대학교 물리학과 모든 교수님들께도 감사의 마음을 전합니다.

제가 논문을 준비하면서 많은 도움과 질타를 아끼지 않으셨던 박종만 선배님, 장준규 선배님, 박용대 선배님, 그리고 물질적으로나 정신적으로 언제나 저에게 격려의 말들을 전해주신 문병선 선배님, 박용주 선배님께도 감사의 마음을 전합니다. 학부 때부터 지금까지 항상 함께 하고 같은 길을 걸어온 친구 송일이에게도 고맙다는 말을 전합니다. 굿은일 서슴치 않고 저의 실험을 함께 도와준 후배 동근이, 용하, 규성이, 금주 그리고 광학 실험실 모든 후배들에게 다시 한번 고맙다는 말을 전합니다. 또한 저의 논문을 위해 많은 도움을 주신 울산대학교 신소재 연구실 박사과정 안창원, 석사과정 이대수, 그리고 신소재 연구실 학부생들에게 감사하다는 말을 하고 싶습니다.

제가 이 자리에 있기까지 언제나 저의 일을 이해해주고 마음의 안식처가

되어준 집사람 문주의 끝없는 사랑, 헌신에 대해 열심히 더욱더 노력하는 남편이 되겠다는 다짐으로 감사의 마음을 대신하고자 합니다. 올해 돌이 되는 세상에서 가장 예쁜 딸 서연이에게 죽을 때까지 부끄럽지 않은 아빠가 되겠다는 다짐으로 우리 가족과 함께 영광과 기쁨을 누릴 수 있어 행복합니다. 그리고 항상 뒤에서 사위를 걱정해 주시고 따뜻한 말씀을 아끼지 않으신 장모님께 이 자릴 빌어 진심으로 감사하다는 말을 남기고 싶습니다.

끝으로 마음의 안식처와 그늘이 되어주셨고 하늘나라에서 지금까지 저를 지켜주신 아버님의 영전에 이 논문을 바칩니다.

2003년 새해 벽두에

배 종 성