Journal of the Korean Vacuum Society
Vol.12, No.4, 2003, pp.275~280

$Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 박막의 결정성에 따른 발광특성 연구

장문형† · 최윤기 · 정권범 · 황보상우 · 장홍규 · 노명근 · 조만호* · 손기선** · 김창해*** · 황정남

연세대학교 물리 및 응용물리 사업단, *한국표준과학연구원 물질량표준부
**순천대학교 금속/재료공학과, ***한국화학연구원 형광물질연구그룹
(2003년 8월 2일 접수)

Optical properties of epitaxial $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ luminescent thin films depending on crystallinity

M. H. Jang†, Y. K. Choi, K. B. Chung, S. W. Whangbo, H. K Chang, M. K. Noh, M. H. Cho*, K. S. Sohn**, C. H. Kim*** and C. N. Whang

Atomic-scale Surface Science Research Center and Institute of Physics and Applied Physics Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
**Department of Material Science and Metallurgical Engineering, Sunchon National University540-742 Sunchon, Chonam, Korea*
***Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejon 305-343, Korea*
(Received August 2, 2003)

요 약

Si(111) 표면위에 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 결정성 형광체 박막을 이온화 집단체 증착방법으로 증착하여 이온선을 주입, 결정을 파괴한 후에 열처리를 통하여 결정구조를 변화시켰다. 초기 생장시의 결정성은 고에너지 전자회절 (RHEED)을 통해 확인하고, X선 회절과 적외선 분광법을 이용하여 시료의 결정구조의 변화를 관측하였다. Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS)를 통해 전자구조의 변화를 확인하였다. 이러한 변화들이 발광 특성에 미치는 영향을 Photoluminescence (PL), Cathodoluminescence (CL), 그리고 Vacuum Ultraviolet (VUV) spectrum으로 알아보았다. 본 연구는 결정구조에 의해 변화된 전자구조가 형광체 박막의 발광특성에 미치는 영향을 보고한다.

주제어 : $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, 이온 주입, 발광특성, 결정성 박막

Abstract

Epitaxial $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ luminescent thin films have been grown on Si(111) substrates using Ionized Cluster Beam Deposition (ICBD). After the film growing, they were implanted and post annealed to change the crystal structure. The initial growth stage was monitored by using in-situ Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED). The formed crystal structure was identified with X-ray diffraction (XRD) technique and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The electronic states variations were investigated by Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS). Photoluminescence (PL), Cathodoluminescence (CL), and Vacuum ultraviolet (VUV) spectrum were used for examining the optical properties. We report the optical property changes depending on crystal structure and the electronic states.

Key Words : $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, Ion implantation, optical properties, epitaxial film

† E-mail : ppicsari@phya.yonsei.ac.kr

1. 서 론

최근 몇 년 동안, 과학자들과 기술자들에 의해서 Plasma display panel (PDP), Field emission display (FED)와 같은 차세대 디스플레이가 개발되고, 연구되고 있다. 이 분야에서 많은 혁신적인 연구가 이루어져 왔지만, 아직 중요한 문제점들이 존재하고 있다. 특히, 발광체로 쓰이는 물질들에 대해서, 발광효율, 색조, 전력소모, 노화 문제들이 대두되고 있다. 이러한 관점에서, Europium doped Gadolinium Oxide가 상용화된 Europium doped Yttrium Oxide를 대체할만한 후보로써 거론되고 있다. [1]

합성 등의 화학적인 방법을 이용하여 많은 연구가 이루어지고 있으나, epitaxial 발광체박막의 특성은 아직 보고되지 않고 있다. 발광체 박막의 경우 화학적인 방법으로 합성한 발광체에 비해 균일성(uniformity) 이나 공정상의 청결도의 측면에서 장점을 가지고 있기 때문에 디스플레이로의 연구가 필요한 실정이다.

기본적으로 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$는 다음과 같은 발광 메커니즘을 가진다. cubic 구조에서Gadolinium이 sensitizer로써 에너지를 흡수하면, charge transfer를 통하여 activator인 Europium의 전자 전이가 일어나고, 빛을 방출한다. [2] 주된 전이는 $^5D_0$ - $^7F_2$ 전이로 forced electric dipole transition 이다. cubic 구조내에 Europium이 C_2나 S_6 site에 존재 할 수 있는데 발광은 Europium이 C_2 site에 존재할 경우 일어난다. C_2와 S_6 site의 비율은 3:1 이지만, Europium이 선호하는 점유상태는 없다. [3]

실험에서, 이온화 집단체 방법을 이용하여, Si(111) 기판 위에 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$를 증착하고, 열처리와 이온 주입방법을 이용하여, 결정의 구조적 변화와 그에 따른 전자상태의 변화를 측정하였고, 발광 특성을 측정하였다.

2. 실험방법

기판은 p-type Si(111) wafer로 준비하였다. 표면은 RCA 방법을 통하여 화학적으로 세척하여, 유기물과 금속 잔류물을 제거하고, 4-6ML의 SiO_2를 형성시켰다. [4,5] 이를 진공chamber에 삽입하여 초고진공 상태에서 400℃의 온도로 가열하여 남아있는 잔류물을 제거하였다. 이온화 집단체 증착방법을 이용하여 산소분압 6×10^{-7} torr 에서 Gadolinium과 Europium 금속 원료를 공동증착하였다. 증착시 기판의 온도는 약 700℃로 유지하였고, Eu^{3+}의 농도를 약 5%로 맞추기 위하여 Gadolinium과 Europium의 증착 속도가 각각 0.4 Å/s, 0.1 Å/s로 조절되었다. 증착된 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$의 두께는 약 2700 Å 정도로, Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)를 이용하여 확인하였고, [6] 그 결정성은 in-situ RHEED를 통하여 확인하였다.

증착을 완료한 후, 동일시료를 크게 열처리만 한 것과 이온 주입후에 열처리한 것으로 나누었다. 열처리는 N_2 분위기에서 1분 동안 각각 800, 900, 1000℃로 하였고, 이온 주입은 1.4×10^{16} ions/cm^{2}의

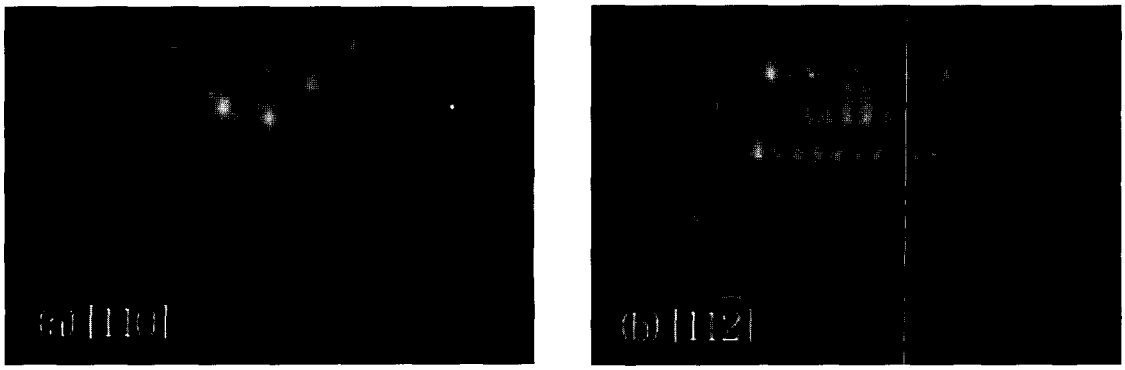

그림 1. Si(111) 위에 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 증착 후 RHEED 패턴. (a) 전자선을 [110] 방향으로 조사하였을 경우, (b) 전자선을 [112] 방향으로 조사하였을 경우의 cubic phase인 Bixbyite Mn_2O_3(II) 구조의 회절 패턴을 나타낸다.

이온선량을 갖는 O^+ 이온을 110 kV로 가속하여 주입하였다. XRD와 적외선 분광법을 통하여 결정성을 확인하였으며 전자구조를 통한 발광 메커니즘의 분석을 위하여 NEXAFS를 측정하였다. 발광특성을 관찰하기 위해 PL, CL, VUV를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

결정성은 RHEED를 통하여 cubic phase인 Bixbyite Mn_2O_3(II) 구조의 형성을 확인하였다 (그림 1). [7] 또한 main streak 사이에 sub-streak이 보이고 Kikuchi line이 보이는 것에서 정렬상태가 아주 양호한 epitaxial 박막임을 알 수 있다.

RHEED를 통하여, cubic phase가 형성됨을 확인하였고, 열처리와 이온 주입을 통한 구조의 변화를 얻기 위하여 θ-2θ 방법을 이용하여 x-ray 회절을 측정하였다(그림 2).

그래프에서 전체적으로 볼 수 있는 약 28.5도와 59도의 peak는 Si(111), Si(222) peak이다. $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ cubic phase에서 나오는 peak은 이론적인 계산에 의하면 28.58도 근처에서 발견되기 때문에 실리콘 기판과 분리가 어렵지만 (a)를 보면 Si peak을 제외한 다른 peak이 없는 것으로 볼 때, RHEED 결과와 동일하게 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$가 cubic phase로 생장하였음을 알 수 있다. . 각각 800℃, 900℃ 열처리를 거친 (b), (c)는 (a)와 비교해 보았을 때 그리 주목할 만한 변화가 보이지 않지만, 1000℃ 열처리를 거친 (d)의 경우에는 약 30.14도에서 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ monoclinic phase (402)의 약한 peak가 관찰된다. 이온 주입한 시료의 그래프의 경우((e) ~ (f)), 약 30.14도에서 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ monoclinic phase가 관찰되며 그 세기가 뚜렷함을 확인 할 수 있다.

X-ray 회절을 통한 분석에서 Gd_2O_3의 cubic phase의 분리가 용이하지 않기 때문에, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)의 Reflectance를 측정하여 X-ray 회절 분석 결과를 보충하였다. 그림 3의 Reflectance 곡선에서 두개의 수직 점선은 각각 cubic phase Gd_2O_3의 peak를 나타낸다. [8,9] (a)와 (b)를 보면, 증착후에 1000℃ 열처리를 통하여, cubic phase의 변화는 관찰되지 않는다. (c)에서 이온 주입을 통하여 Gd_2O_3의 cubic phase가 확연히 감소하는 사실을 알 수 있다. 이후 (d)의 1000℃ 열처리에서 cubic phase가 회복되지만, 그 세기는 (a), (b)와 비교하였을 때 많은 차이가 있다.

결과적으로, 열처리만을 통한 구조의 변화는 미미한 수준이며, 이온 주입에 의해 많은 결정들이 비정질화 되면서 monoclinic등 다른 구조를 갖게 되고 이후 열처리로 인해 monoclinic phase가 존재하는 상태에서 상당 수가 cubic phase로 다시 환원한다는 사실을 알 수 있다.

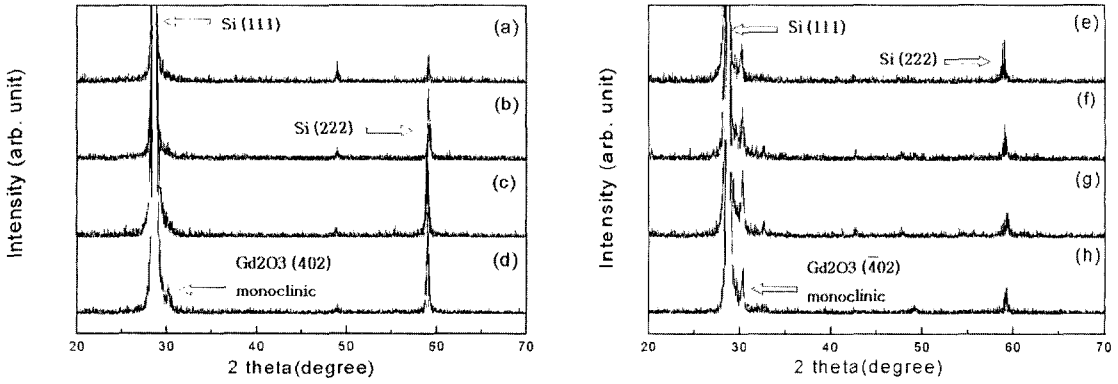

그림 2. XRD θ-2θ 회절 패턴. (a) 증착 후에 온도를 각각 (b) 800℃, (c) 900℃, (d) 1000℃로 1분간 열처리 한 시료와 증착 후에 (e) 이온 주입을 거친 뒤 온도를 각각 (f) 800℃, (g) 900℃, (h) 1000℃로 1분간 열처리 한 시료.

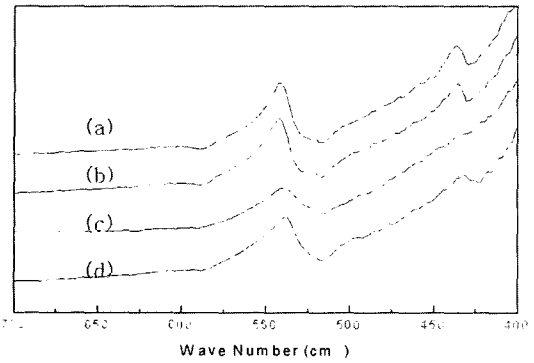

그림 3. FT-IR reflectance spectra. (a) 증착 후에 (b) 1000℃로 열처리 한 시료의 FT-IR reflectance 와 증착 후 (c) 이온 주입하고 (d) 1000℃로 열처리 한 시료로써 540cm^{-1}과 445cm^{-1} 근방의 수직 점선은 Gd_2O_3의 cubic phase peak 가 나타나는 곳을 지적하고 있다.

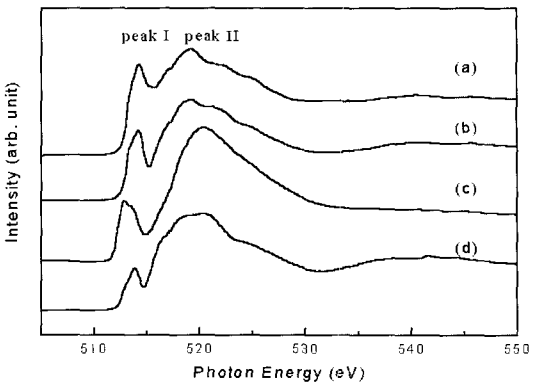

그림 4. NEXAFS Oxygen K-edge spectra. (a) 증착 후에 (b) 1000℃로 1분간 열처리 한 시료와 증착후에 (c) 이온 주입을 거친 뒤 (d) 1000℃로 열처리 한 시료.

3.2 전자구조 변화

형광체의 에너지 흡수 및 발광 메카니즘은 물질 내의 전자를 통해 일어나고, 시료의 density of states (DOS) 에 따라서 흡수와 발광의 작용 및 전이가 달라질 것이다. 그러므로, 격자의 구조적 변화와 함께 전자구조의 변화를 정성적으로 관찰하는 것이 중요하다. 이런 목적으로 NEXAFS를 측정하였다.

Conduction band의 DOS 변화는 NEXAFS의 Oxygen K-edge 측정으로 관찰하였다. NEXAFS는 국부적인 전자구조에 대한 정보를 알려주고, [10] edge부근부터 약 30eV정도가 유효한 범위이다. 포항가속기연구소(Pohang Light Source ; PLS, 8A1) 에서 측정하였다. 그림 4에서 보는 바와 같이 (a) 증착 후에 (b) 1000℃로 1분간 열처리 한 시료와 증착 후에 (c) 이온 주입을 거친 뒤 (d) 1000℃로 열처리를 거친 4가지 시료를 측정하였다 Oxygen K-edge 부근에서는 dipole selection rule에 의하여, Oxygen 1s states에서 2*p* states 로의 전이가 강하게 일어난다. [11] Peak I는 conduction band 보다 낮은 에너지를 갖는 exciton level 로의 전이를 나타내며, peak II는 conduction band continuum 으로의 전이를 나타낸다. [12,13] Peak I와 peak II의 세기를 비교해보면, 이온 주입 후에 peak I의 세기가 peak II의 세기에 비하여 감소함을 알 수 있다. 이는 시료의 covalency가 감소하였음을 의미한다. [11] 그리고peak I가 이온 주입 후에 high energy로 shift 함을 알 수 있는데, 이는 평균적으로 Oxygen 주위의 결합 거리가 멀어짐에 따라서 전자가 편재화 되었으며, charge transfer가 일어날 확률이 감소한다는 것을 의미한다.

[14] 그리고 이온 주입 후 열처리를 한 시료는 peak I의 세기가 거의 변화가 없으나, peak II가 broad 함에서 두가지 상태가 혼재하는 것을 알 수 있다. 즉, 전자 구조가 열처리를 통해 이온 주입 전의 상태로 완전히 회복하지 못함을 나타낸다.

이를 통하여, 전자의 편재된 상태가 생성되고 charge transfer가 원활이 이루어지지 못하며, 그로 인해 전자구조의 변화가 발생함을 보여준다.

3.3 발광 특성

시료의 결정구조와 전자구조의 변화가 발광특성에 어떠한 영향을 끼쳤는지 알아보기 위하여 PL, CL과 VUV를 측정하였다.

그림 5는 각 시료를 (a) 254 nm의 파장으로 여기한 PL의 emission spectra와 그때의(b) $^5D_0$-$^7F_2$ 전이가 일어나는 612 nm의 파장의 세기의 변화를 보여주고 있다. 특이할만한 사항은, 열처리만을 거친 시료의 경우는 거의 세기의 변화가 없으나, 이온 주입을 거친 시료의 경우는 세기가 약 반으로 줄어들고, 열처리를 거치면서 온도에 따라 서서히 회복되는 경

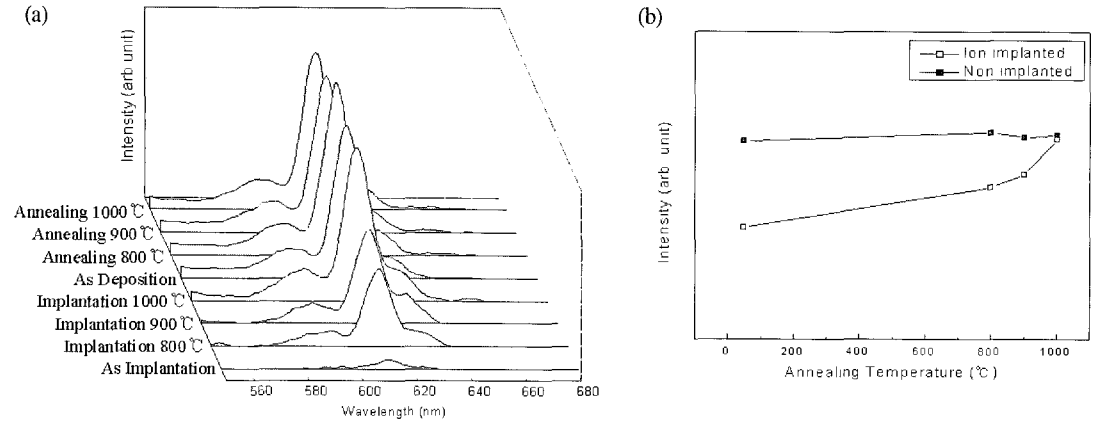

그림 5. (a) 각 시료들을 254 nm의 파장으로 여기한 PL emission spectra와 그때의 (b) 612 nm 근처의 강한 세기를 가지는 곡선의 적분한 세기를 조건에 따라 나타내었다.

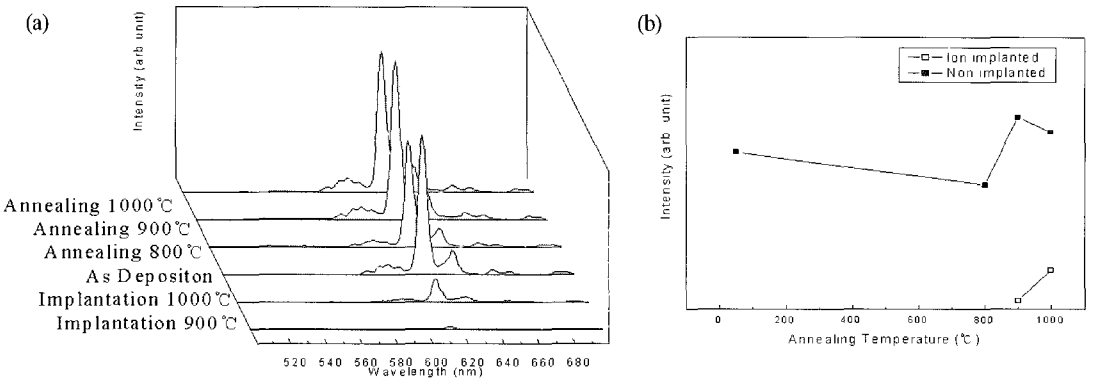

그림 6. (a) 각 조건에서의 1000 eV로 가속된 CL spectra와 (b) 그에 따른 612 nm의 파장을 가지는 곡선의 적분한 세기를 나타낸 그래프.

향을 보이는 것이다. 이러한 사실에 따라 PL의 세기가 cubic phase에 의존하는 것을 확인 할 수 있다.

그림 6은 (a) 1000 eV로 가속하여 여기시킨 CL spectra와 (b) 612 nm의 파장을 가지는 곡선의 적분한 세기를 조건에 따라 나타낸 그래프를 보여준다. 이온 주입한 시료들은 PL과 상당히 다른 특성을 보인다. 이온 주입한 시료와 그 후 800℃ 열처리를 거친 시료의 경우, emission 세기를 검출할 수 없을 만큼 발광이 이루어 지지 않았고, 나머지 이온 주입을 거친 시료도 세기가 극히 적었다. 이는 앞의 여러가지 분석의 결과와 PL의 spectra에 따라 유추하였을 때, 시료의 전자구조적 차이와 CL과 PL의 발광 메커니즘이 많은 차이가 있는 데 대부분 기인한다고 생각할 수 있다. [15] CL의 경우 일차전자가 산란되면서 이차전자가 Auger 효과에 의해서 전자를 여기하여 발광이 일어난다. 그러므로 이온 주입시에 charge transfer를 막는 localized electron이 생성되어 charge transfer가 원활하게 이루어지지 않으면 이후 열처리를 거침에도 불구하고, 에너지의 전달이 원활이 이루어지지 않고 비복사 전이 (non-radiative transition)를 할 수 있다. 이는 NEXAFS의 전자구조 변화를 통해서 확인 할 수 있다.

그림 7에 (a) 각 시료들의 147 nm의 파장으로 여기된 VUV spectra와 (b) 그에 따른 612 nm 파장의 강한 세기를 가지는 곡선의 적분한 세기를 나타내

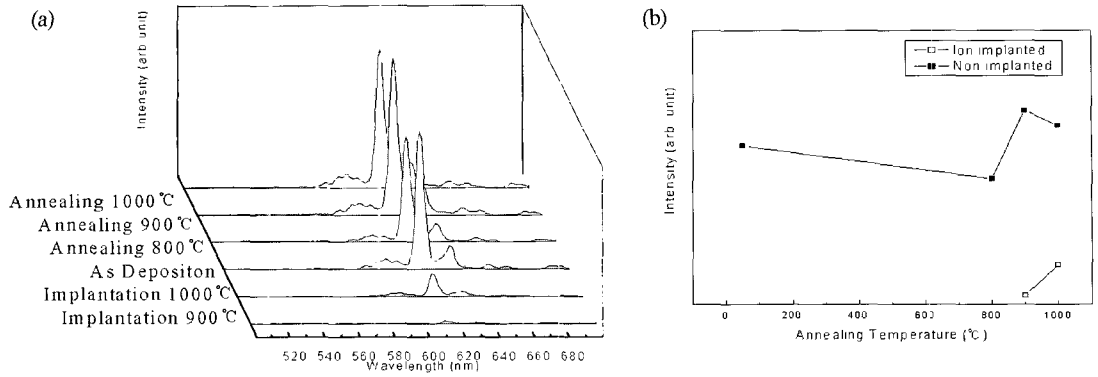

그림 7. (a) 각 조건에서의 147 nm의 파장으로 여기된 VUV spectra와 (b) 그에 따른 612 nm의 파장을 가지는 곡선의 적분한 세기를 나타낸 그래프

었다. VUV의 발광 메커니즘은 CL과 거의 흡사하기 때문에 같은 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. [16]

4. 결 론

Si(111)위에 증착된 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ epitaxial 시료를 이온 주입과 열처리를 통하여 구조의 변화를 주고 이에 따른 발광 특성을 측정해본 결과, 격자구조 및 전자구조가 증착 후의 시료와 거의 다르지 않다는 사실에서 열처리만으로는 발광특성이 변하지 않음을 확인할 수 있었다. 이온 주입 후에 비정질화 하면서 일부 결정성이 파괴되고 열처리 온도에 따라서 cubic phase를 회복 하지만, 남아있는 편재된 전자 (localized electron)로 인해 charge transfer가 원활하지 않으며, PL의 경우에 비해서 CL,VUV의 발광 세기가 급격히 줄어든 현상을 관찰 할 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] S. Y. Seo, K. Sohn, H. D. Park, and S. Lee, J. Electrochem. Soc. **149**, H12 (2002).

[2] R. C. Ropp, J. Electrochem. Soc. **112**, 181 (1965)

[3] D. B. M. Klaasen, R. A. M. van Ham, and T. G. M. van Rijn, J. Lumin. **40-41**, 651 (1988)

[4] W. Keren, RCA Rev. **31**, 207 (1970)

[5] W. Keren, RCA Rev. **31**, 235 (1970)

[6] K. B. Chung, Y. K. Choi, M. H. Jang, M. Noh, and C. N. Whang, J. Appl. Phys. **94**, 212 (2003).

[7] R. S. Roth and S. J. Schneider, J. Res. NBS **64A**, 309 (1960).

[8] A. Garcia-Murillo, C. Le Luyer, C. Dujardin, C. Pedrini, and J. Mugnier, Opt. Mater. **16**, 39 (2001).

[9] D. C. Bradley, R. Bohra, and D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, (Academic Press, New York, 1978).

[10] P. H. Citrin, J. E. Rowe, and P. Eisenberger, Phys. Rev. B **28**, 2299 (1983).

[11] L. Douillard, M. Gautier, N. Thromat, M. Henriot, M. J. Guittet, J. P. Duraud, and G. Tourilon, Phys. Rev. B **49**, 16173 (1994).

[12] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. (John Wiley and sons, New York, 1996) 312.

[13] J. Stohr, *NEXAFS Spectroscopy*, (Springer-Verlag, Berlin, 1992) p.228.

[14] S. Schuppler, D. L. Adler, L. N. Pfeiffer, K. W. West, E. E. Chaban, and P. H. Citrin, Phys. Rev. B **51**, 10527 (1995).

[15] D. J. Robbins, J. Electrochem. Soc. **127**, 2694 (1980).

[16] G. Blasse, and C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, (Springer-Verlag, Berlin, 1994) 130.