

# ZnS : SmOF 소자에서 전기장발광의 산소 의존성

현 동 결\* · 김 두 철\*\*

## Oxygen dependence of electroluminescence in ZnS : SmOF devices

*Dong Geul Hyun*

*Department of Science Education, Cheju National University of Education,  
Cheju 690-060, Korea*

*Doo Chul Kim*

*Department of Physics, Natural Science College, Cheju National University,  
Cheju 690-756, Korea*

ZnS · SmOF active layers for thin film electroluminescent devices were deposited in oxygen atmosphere by an electron-beam evaporation method, and the oxygen dependence of electroluminescent characteristics in the ZnS · SmOF active layers were studied. With increasing oxygen partial pressures at the deposition of active layers, the brightness increased and the luminescence threshold voltages and the conduction current threshold voltages shifted to higher values, while the applied voltages required for the same quantity of transferred charge and the luminescence efficiency of transferred charge lowered. X-ray diffraction studies for ZnS thin films showed that the film orientation of (111) plane, the film uniformity, and the grain size in the ZnS deposited in oxygen atmosphere were improved. An analysis based on Auger electron spectroscopy spectra for the ZnS films and the EL emission spectra confirmed that a small amount of oxygen is incorporated into the films and suppresses the radiation due to the recombination related to zinc and sulfur

\* 제주교육대학교 과학교육과 전임강사

\*\* 제주대학교 자연과학대학 물리학과 부교수

vacancies From the experimental results, it is suggested that the increase of the luminescence in ZnS SmOF TFELDs deposited in oxygen atmosphere is attributed to a suppression of the nonradiation via grain boundaries and/or vacancies

## I. 서 론

박막전기장발광소자(thin film electroluminescent devices, TFELD)<sup>1-3)</sup>와 청색발광다이오드(blue-light-emitting diode, LED)<sup>4)</sup>에서 II-VI족 반도체막에 산소나 리튬과 같은 이온을 첨가시켜 발광효율을 높이는 데 많은 연구가 행해지고 있다 ZnS를 모체로 하는 발광체에서 산소 효과에 대해서는 오래 전부터 관심을 가져온 문제지만, 산소가 어떻게 이들 발광체의 전기 광학적 성질에 영향을 미치는가에 대해서는 분명하지 않다<sup>5)</sup>

CaS Eu나 SrS Ce와 같은 희토류 이온이 첨가된 알칼리토 황화물을 발광체로 사용한 TFELD에 의도적<sup>6)</sup> 또는 무의도적인<sup>7, 8)</sup> 산소 첨가는 발광강도를 저하시키고 발광문턱 전압을 증가시킨다 이러한 전기장발광 현상의 원인은 첨기된 산소에 의하여 발광체의 발광 중심<sup>6)</sup> 또는 모체<sup>7, 8)</sup>가 산화될 수도 있다는 것으로 알려져 왔다 CaS Eu나 SrS Ce TFELD와는 대조적으로 최근 스피터링<sup>9)</sup>이나 전자빔증착방법<sup>10)</sup>에 의하여 발광체에 산소를 첨가시킬 의도로써 산소를 포함한 타겟이나 펠리트를 사용하여 제작된 ZnS TbF<sub>3</sub> TFELD가 산소를 첨가하지 않은 ZnS TbF<sub>3</sub> TFELD에 비해 발광강도가 개선된다는 보고들이 있다 Okamoto 등은<sup>11, 12)</sup> electron-probe microanalysis (EPMA)의 실험을 통하여, ZnS : TbF<sub>3</sub> TFELD의 모체 ZnS에 첨가된 산소는 황이온과 대치되는 등전자가불순물(isoelectronic impurity)로서 작용하고 있음을 발표하였고, 또한 그들은 산소를 첨가한 ZnS TbF<sub>3</sub> TFELD의 발광강도의 증가를 첨가된 산소 이온이 발광중심인 Tb<sup>3+</sup> 이온 주위의 격자왜곡(lattice distortion)을 야기하여 에너지성 전자(hot electron)가 Tb<sup>3+</sup>의 자리 부근에서 전자-정공(e-h)쌍을 형성할 수는 모체의 충돌단면적을 증가시킬 수 있다는 견지에서 e-h쌍과 Tb<sup>3+</sup> 사이의 에너지전달에 의한 여기효율의 개선됨에 의한 것으로 설명하였다 Noma 등은<sup>10)</sup> 모체에 산소 첨가시킴으로써 모체의 결정성의 향상은 직접적으로 휘도의 향상에 관계된다고 보고하였다 ZnS형 TFELD에서 첨가된 산소의 전기장발광특성에 미치는 영향에 대한 수개의 발표는 있지만, 산소의 역할에 대한 근본적인 해석은 없었다 최근 우리는 전자빔증착방법에 의하여 산소 분위기에서 녹색발광 TFELD의 ZnS · TbOF와 청색발광 TFELD의 ZnS TmOF의 발광층을 제작하고 발광층에 첨가된 산소의 전기장발광특성에 미치는 산소의 영향을 조사하여, ZnS TbOF<sub>3</sub> TFELD에 첨가된 산소는 grain boundary, Zn, 또는 황의 빈자리에 의한 비방사에너지전달을 억제<sup>13)</sup>함에 의하여 ZnS TbOF<sub>3</sub> TFELD의 발광강도가 향상되나 ZnS TmOF TFELD에서

산소는 ZnS : TbOF<sub>3</sub> TFELD에서는 다른 역할을 하는 것으로 발표했다<sup>1)</sup>

본 연구는 ZnS계 TFELD의 녹색발광중심과 청색발광중심으로 사용되는 TbF<sub>3</sub>과 TmF<sub>3</sub>과 함께 백색발광 TFELD의 개발에 사용될 수 있다는 견지에서 많은 연구가 행해지고 있는 적색발광중심으로 사용되는 SmF<sub>3</sub>를 모체인 ZnS에 혼합한 펠리트를 증착원으로 사용하여 전자빔증착방법에 의하여 산소 분위기에서 증착한 ZnS : SmOF의 발광층을 가진 ZnS : SmOF TFELD를 제작하고, ZnS SmOF TFELD의 전기장발광 특성의 제작시 산소분압의 의존성을 조사하였다.

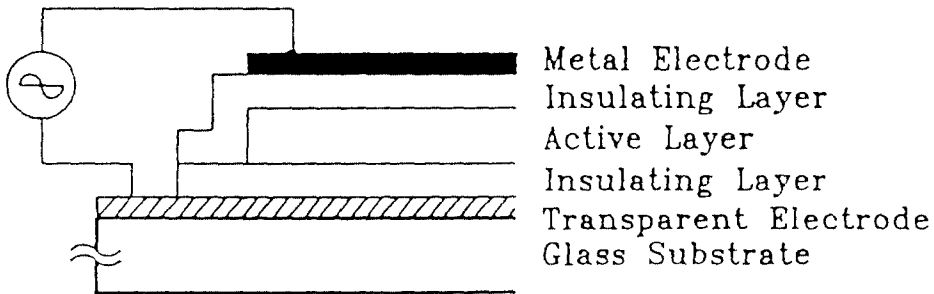


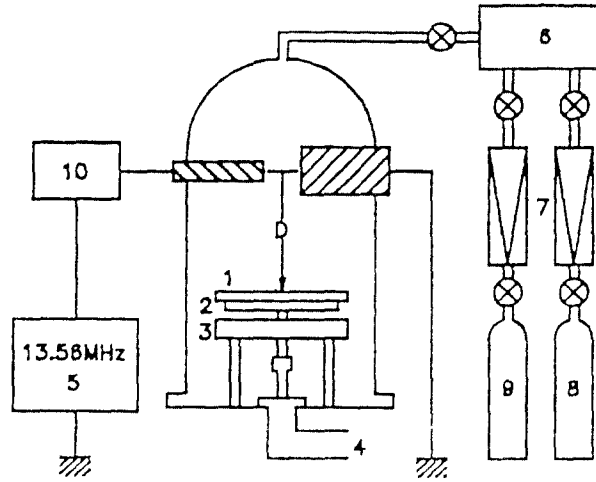
Fig 1 Cross-sectional view of ZnS SmOF thin film electroluminescent devices

## II. 실험

### II-1. 시료 제작

Fig 1 은 본 연구에서 제작한 ZnS SmOF TFELD의 구조를 보여준다. ZnS · SmOF TFELD의 발광층은 비경질 Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> : H로 된 두 절연층으로 에워 싸져 있다 비경질 Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> H 절연층은 투명전극인 ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Sn) 막이 입혀진 유리기판(Corning 7059 glass, 일본 Asahi사 제작) 위에 플라즈마CVD방법(plasma chemical vapor deposition method, PCVD method)으로 증착하였다. 반응가스는 수소로 희석한 SiH<sub>4</sub>와 NH<sub>3</sub>를 사용하여 초기진공도 6.0×10<sup>-2</sup> Torr 에서 기판온도를 250 °C로 유지하면서 SiH<sub>4</sub>을 5 sccm, NH<sub>3</sub>을 70 sccm 의 유량으로 주입시켜 가스압을 1,100 Torr로 유지시킨 상태에서 비경질 Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> H 절연층을 증착하였다 이때 증착속도는 2.35 Å/sec 를 유지하였으며 모든 절연층의 두께는 3000 Å로 하였다 Fig.2 는 본 연구에서 사용된 플라즈마 CVD 장치의 구조도이다 전극간 간격은 15 cm 이며 130 W의 rf전력을 유지하였다. 모든 비경질 Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> · H 절연층은 가능한 전기장발광특성에 미치는 절연층의 영향을 줄이기 위하여 동일한 조건하에서 동시에 증착되었다.

발광층 ZnS : SmOF의 증착원인 펠리트는 ZnS(99.999%)와 SmF<sub>3</sub>(99.99%)의 혼합분말을 아르곤 분위기에서 600 °C에서 2시간 동안 소성하여 준비하였다. 이때 발광중심원이



- |                      |                         |
|----------------------|-------------------------|
| 1:susceptor          | 6:gas match box         |
| 2:rotator            | 7:flow controller       |
| 3:heater             | 8:NH <sub>3</sub>       |
| 4:gas outlet         | 9:SiH <sub>4</sub>      |
| 5:rf-power generator | 10:impedance matching t |

Fig. 2. Schematic illustration of the rf plasma CVD apparatus

SmF<sub>3</sub>의 농도는 0.5 wt%로 하였다. 발광층 ZnS SmOF는 전자빔진공증착기(Electron beam evaporator, LEYBOLD-HEREUS UNIVEX300)을 이용하여 산소 분위기에서 약 200 °C로 유지된 기판 위에 증착되었다. 발광층이 증착되는 동안 챔버 내로 주입되는 산소(99.999%)의 양을 조절함에 의하여 2×10<sup>-6</sup> Torr에서 4×10<sup>-5</sup> Torr까지 변화시킬 수 있었으며, 산소분압은 증착기의 진공계기를 통하여 측정하였다. 산소를 주입하지 않은 경우, 즉 소위 ZnS SmF<sub>3</sub>의 발광체에 해당되는 것은 2×10<sup>-6</sup> Torr의 산소분압에 해당된다. 이러한 의미에서 산소분압은 본 연구에서 산소의 작용압력을 나타낸다. 발광층 증착시 전자빔의 가역전압 4~5 kV에서 증착속도 5 Å/sec를 유지할 수 있었으며, 두께 6,000 Å으로 증착하였다. Fig.3은 본 연구에 사용된 전자빔진공증착기(Electron beam evaporator, LEYBOLD-HEREUS UNIVEX300)의 구조도이다.

배면전극으로 상부절연층과의 부착성이 좋고, 고전기장에서 전자이동(electromigration)이 없으며 절연파괴시 쉽게 연소되어 개회로를 만들기 때문에 절연파괴의 확산을 막을 수 있는 알루미늄(99.99%)을 가열선증착기로 2000 Å의 두께로 상부 절연층 위에 증착하였다.

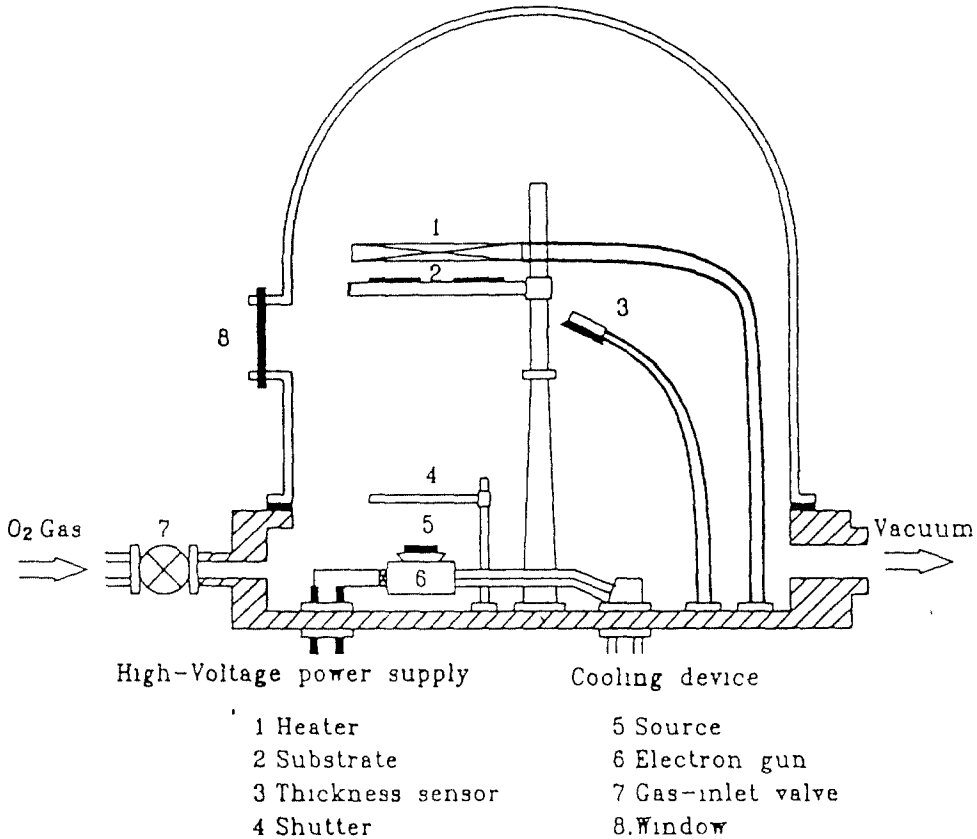


Fig. 3. Schematic illustration of the electron-beam evaporator.

## II-2. 측 정

제작된 ZnS SmOF TFELD의 휘도, 전도전류완화시간 및 이동전하량 등의 전기장발광의 전기 광학적 특성을 측정하기 위하여 Fig.4 에서 보여지는 Chen-Krupka와 Fig.5 에서 보여주는 Sawyer-Tower 회로를 기본으로 하는 시스템<sup>12)</sup>과 포토메타(Topcon BM-3), 광증배관(PAR-1140), 및 저장식 오실로스코프(Storagescope, Iwatsu DS-6411) 같은 장비를 사용했다. ZnS SmOF TFELD의 휘도와 이동전하량은 1 kHz의 Sine파의 인가전압( $V_p$ ) 하에서 측정했으며, 전도전류완화시간은 40  $\mu$ sec의 시간간격을 가진 펄스 하에서 측정했다. Fig.6 은 Sawyer-Tower 회로의 출력신호를 오실로스코프에 인가전압과 이동전하량의 관계를 보여준다.

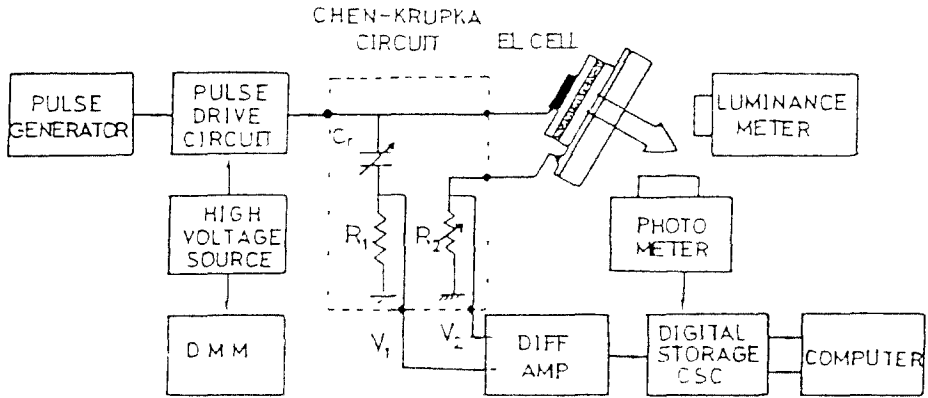


Fig. 4 Setup for the measurements of electro-optical characteristics of TFELD (Chen-Krupka circuit)  $C_r = 480\text{pF}$ ,  $R_1 = 10\text{k}\Omega$ , and  $R_2 = 3\text{k}\Omega \sim 10\text{k}\Omega$

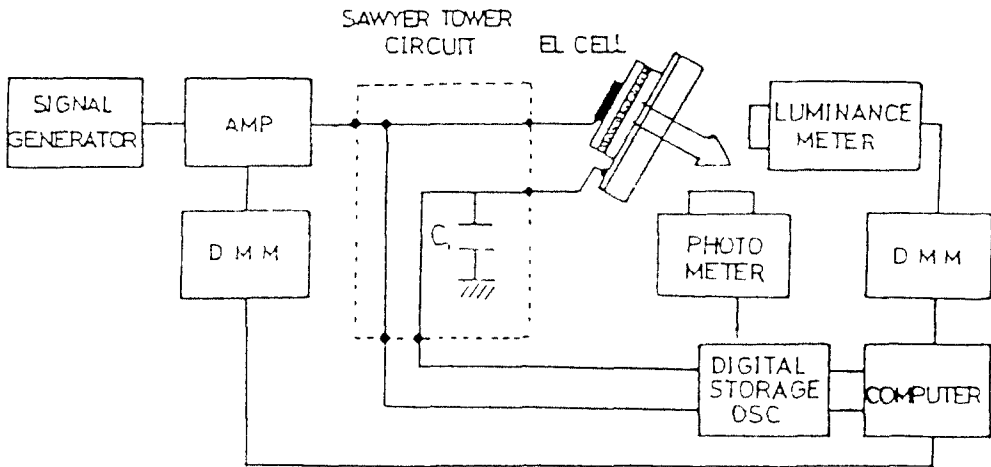


Fig. 5 Setup for the measurements of electro-optical characteristics of TFELD (Sawyer-Tower circuit)  $C_r = 212\text{pF}$

산소분압에 의존하는 ZnS막의 배향면, 균질성, grain size 등의 막의 결정성을 조사하기 위한 X선회절연구는 Cu-K $\alpha$ 의 타게트를 방사원으로 하는 X선회절장치(Joel, JDX-8030)를 사용하여 전압 30 kV와 전류 10 mA하에서 행하여 졌다 첨가된 산소의 상태는 Auger electron spectroscopy (AES, Perkin Elmer 4300)를 사용하여 10 kV의 전압과 20 nA의 전류 하에서, EL스펙트럼은 분해능이 0.8 nm인 분광광도계(Otsuka, MCPD-1000)를 사용하여 분석하였다 절연층인 비경질  $\text{Si}_{1-x}\text{N}_x$  H와 ZnS막의 광학적 밴드갭, 굴절률, 투과률, 그리고 두께 등은 흡수분광계(Shimadzu, Dual-Beam Spectrometer UV-360)를 사용하여 측정하였다 또한 이들 막의 유전률과 절연파괴전기

장 (breakdown field) 는 Chen-Krupka 회로와 Sawyer-Tower 회로를 사용하여 간단히 측정할 수 있었다

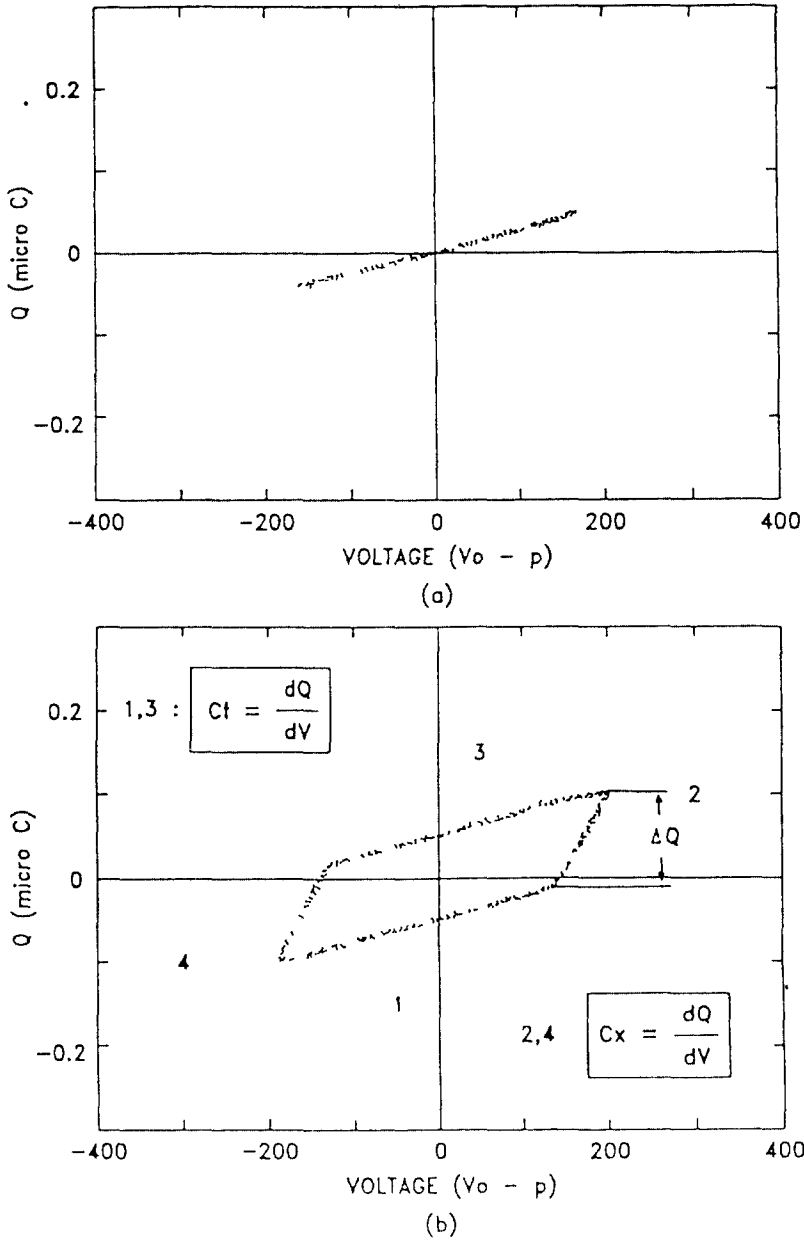


Fig. 6. The characteristics of transferred charge  $\Delta Q_t$  - applied voltage  $V_p$  appeared at (a)  $V < V_{th}$  and (b)  $V > V_{th}$  on the oscilloscope display panel.

IV. 결과 및 검토

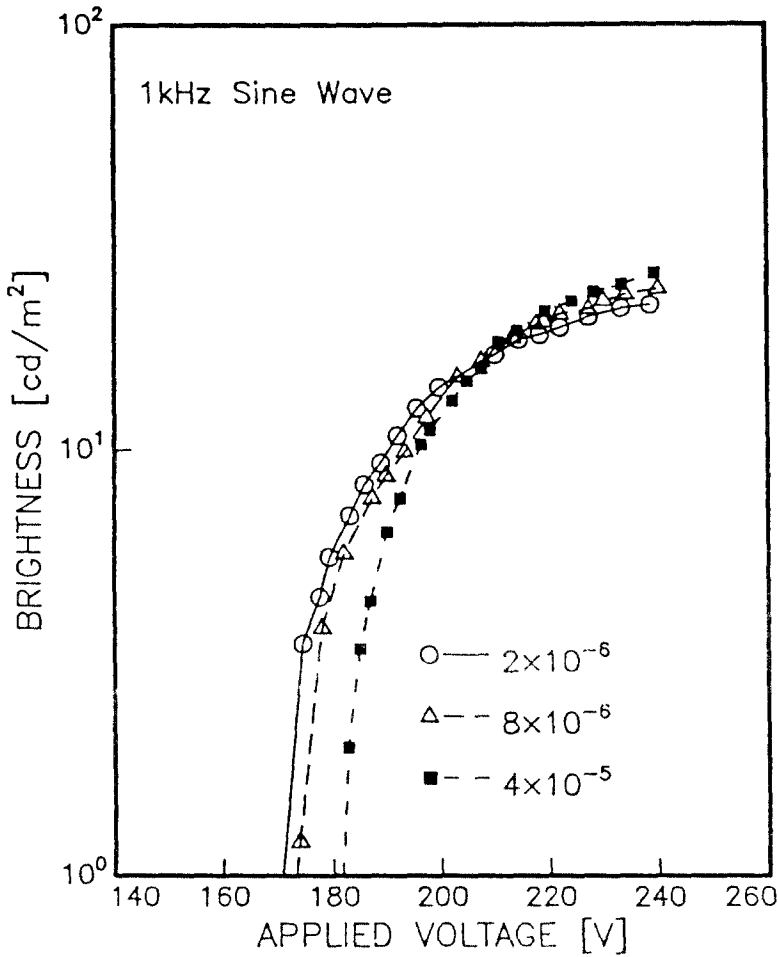


Fig. 7. Oxygen partial pressure Dependence of brightness-voltage characteristics in ZnS SmOF TFELDs

Fig 7 은 ZnS SmOF TFELD의 휘도-전압 특성이 제작시의 분위기 산소분압의 의존성을 보여준다 산소분압이 높아질수록 발광문턱전압은 증가하는 경향을 보이고 있다 이는 이미 발표한 ZnS TbOF TFELD의 경우 산소분압이 높아짐에 따라 발광문턱전압이 낮은 전압쪽으로 이동하는 현상과 ZnS TmOF TFELD의 경우의 첨가되는 산소의 양에 무관하게 거의 변하지 않는 현상과는 다르다<sup>11)</sup> 이는 Abe 등이 발표한 CaS Eu TFELD에서의 결과<sup>6)</sup>와 유사한 경향을 보이는 것으로 ZnS TbOF TFELD의 결과와는 정반대의 경향을 보이는 것이 흥미롭다



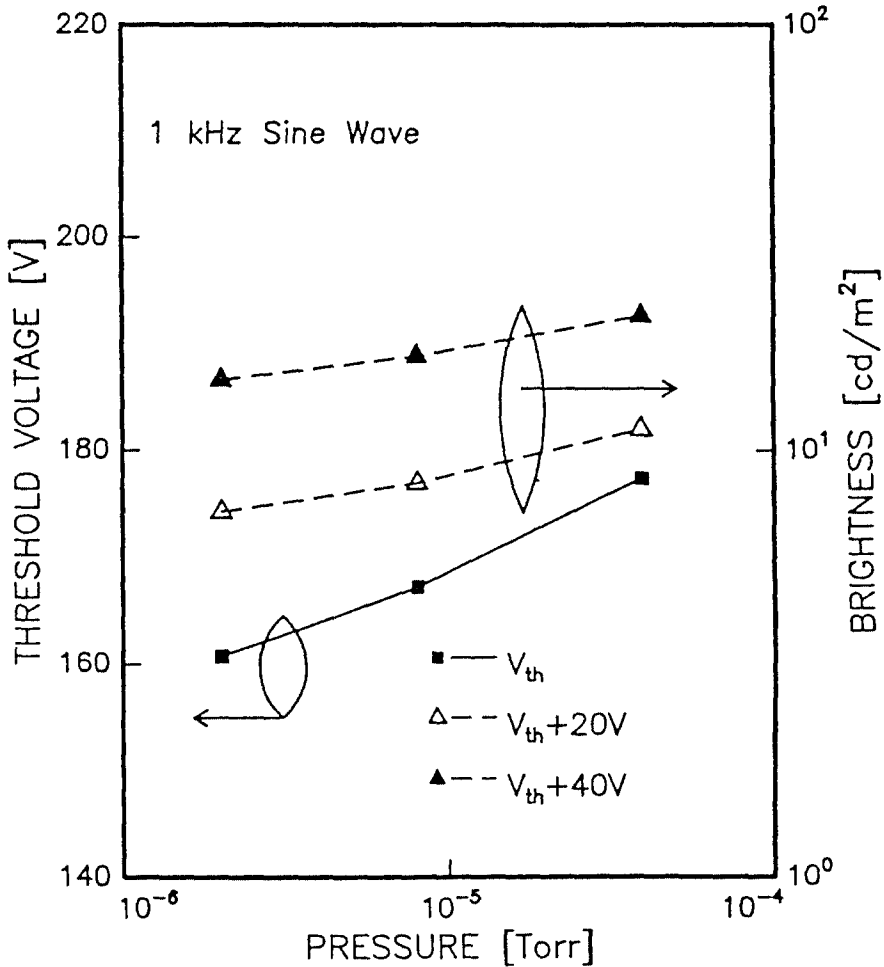


Fig. 8. Oxygen partial pressure dependence of threshold voltage and brightness at the applied voltages of the 20 and 40 volt above the threshold voltages,  $V_{th+20}$  and  $V_{th+40}$

Fig 8에서는 산소분압의 함수로써 발광문턱전압  $V_{th}$  과 인가전압을 발광문턱전압에서 20 volt와 40 volt 더 높였을 때, 즉  $V_{th+20}$  와  $V_{th+40}$  에서 각각의 회도를 보여 준다. 발광문턱전압  $V_{th}$  과 회도는 산소분압이 커질수록 커지는 경향을 보이고 있다 TFELD에서 발광문턱전압은 발광층과 절연층사이의 계면으로 부터 전자의 터널방사 뿐만 아니라 관련된 다른 광화적인 과정을 고려하여 결정되는 양이지만, 발광문턱전압  $V_{th}$  의 이동은 발광층 내의 전도전자의 근원인 발광층과 절연층사이의 계면상태의 변화를 의미하는 것으로서<sup>13)</sup> 산소의 첨가에 의하여 발광문턱전압의 높은 천압쪽으로 이동은 계면에 존재하는 산소가 새로운 계면준위가 형성되고 있음을 시사한다

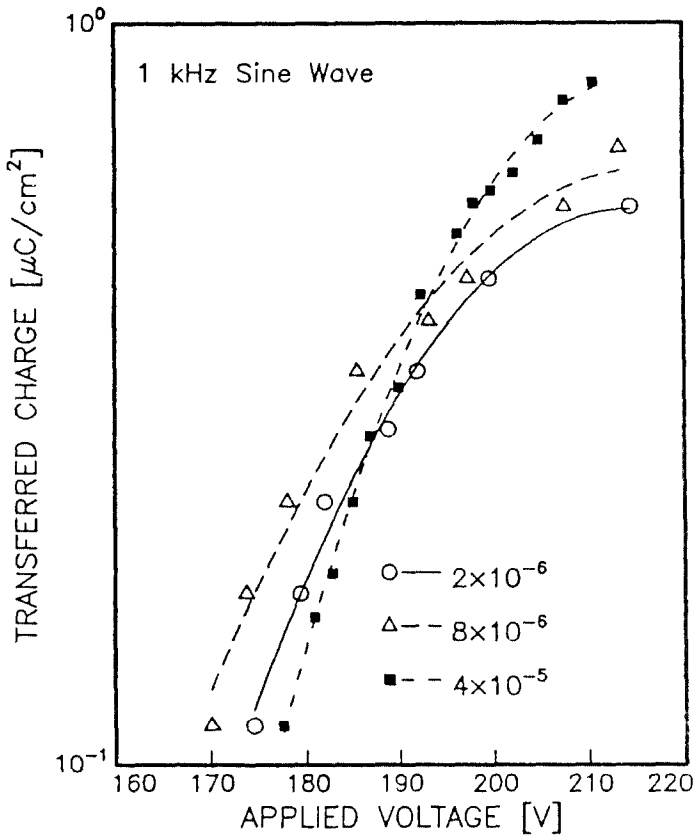


Fig.9. Oxygen partial pressure dependence of transferred charge-voltage characteristics in ZnS SmOF TFELD

Fig 9 는 이동전하량  $\Delta Q_i$  와 인가전압과의 관계를 산소분압의 함수로 나타낸 그림이다 190 volt 이하의 인가전압영역에서 이동전하문턱전압은 산소가 첨가됨에 따라 감소했다가 커지는 경향을 보이거나 190 volt 이상의 인가전압영역에서는 산소가 첨가됨에 따라 이동전하량이 현저하게 커지는 경향이 있다 이는 첨가된 산소가 계면에서의 역할과 bulk에서의 역할이 다르고 산소의 첨가에 의하여 다른 상태의 bulk가 형성되고 있다는 것을 시사한다 Fig.7 에서 보여 주는 TFELD의 인가전압과 휘도와의 특성과 Fig 8 에서 보여 주는 TFELD의 인가전압과 이동전하량과의 특성이 다른 휘도는 계면으로 부터 전자의 터널방사와 bulk에서의 전자증식 뿐만 아니라 관련된 다른 광학적인 과정을 고려하여 결정되며, 에너지성 전자의 발광효율이 다름을 시사한다  $2 \times 10^{-6}$  Torr의 산소분압에서 증착된 TFELD보다  $4 \times 10^{-5}$  Torr의 산소분압에서 증착된 TFELD의 전도전류문턱전압이 커짐은 산소의 첨가에 의하여 보다 깊은 계면준위가 형성됨을 의미한다

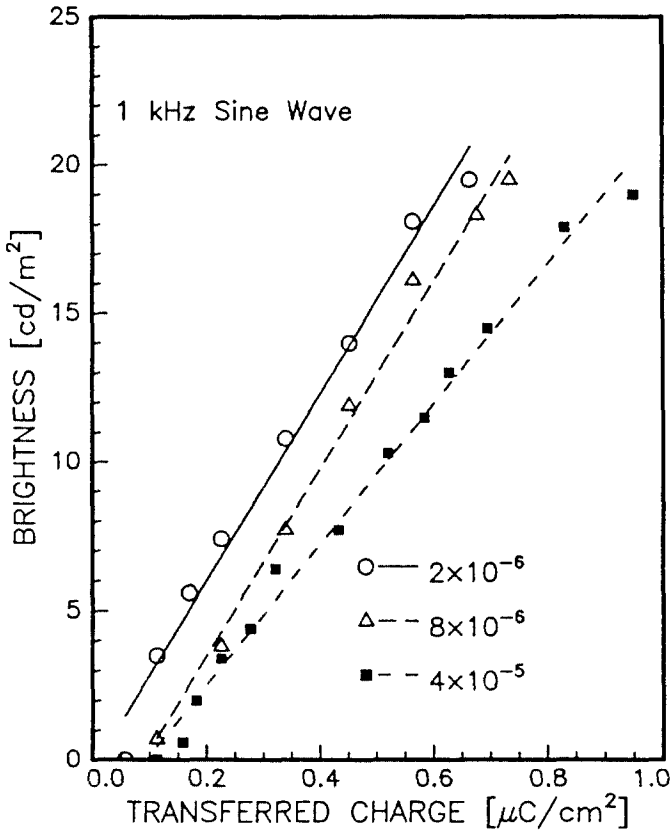


Fig 10. Oxygen partial pressure dependence of brightness-transferred charge.

Fig 10 는 ZnS SmOF TFELD의 증착시 산소분압에 대하여 휘도의 이동전하량  $\Delta Q_i$ 와의 의존을 보여주는 그림이다 휘도는 넓은 범위에서 이동전하량에 비례하고 있음을 알수 있다

$$B = \eta \Delta Q_i \quad (1)$$

여기에서 계수  $\eta$ 는 단위이동전하량에 대한 발광효율을 의미하는 것으로서, 인가전압의 주파수와 발광층의 성질, 즉 발광층의 결정성, 발광중심의 농도, 발광중심의 분포, 계면상태, 그리고 공간전하 등에 의존한다<sup>3)</sup> 본 연구에서는 인가전압의 주파수와 발광중심의 농도를 일정하게 변인통제한다면, 발광층의 결정성, 발광중심의 분포, 계면상태, 그리고 공간전하 등이 발광효율에 영향을 주는 것으로 제한 할 수 있다. 산소의 첨가량이 증가함에 따라 단위이동전하량에 대한 발광효율은 낮아지고 있음을 보여준다

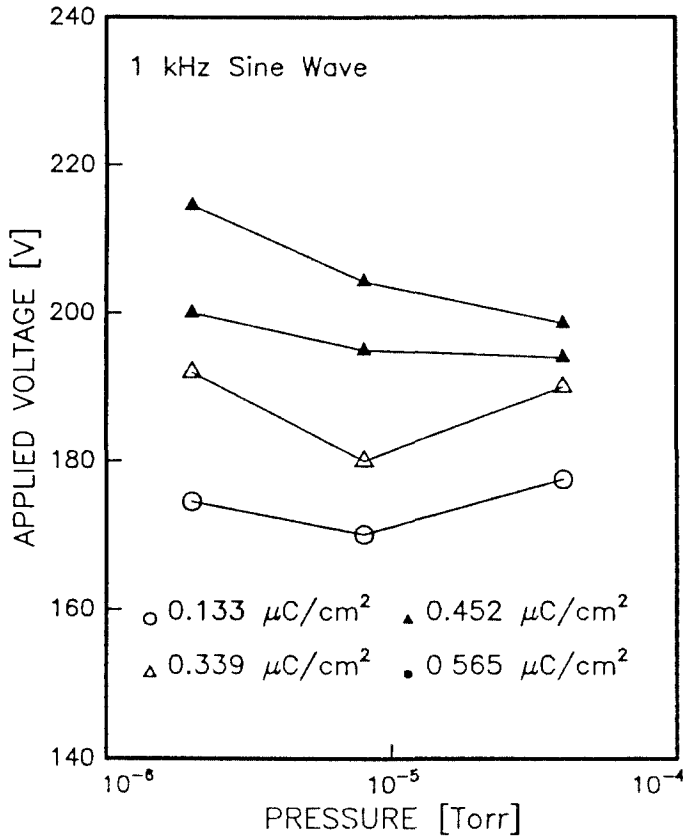


Fig. 11 Oxygen partial pressure dependence of the applied voltage required for the same quantities of transferred charge

Fig 11 은 같은 양의 이동전하량  $\Delta Q_t$ , 즉  $0.113 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $0.339 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $0.452 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 및  $0.565 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 을 갖는 인가전압을 산소 분압의 함수로 나타낸 그림이다. 상대적으로 적은 이동전하량  $\Delta Q_t$ 인  $0.113 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와  $0.339 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 양을 얻기 위한 인가전압은 산소분압에 무관한 것처럼 보인다. 이들은 bulk 상태보다는 계면상태에 관계되며, 계면에서 전자의 구속에너지, 즉 계면에서의 전자포획준위가 변화하고 있음을 강하게 시사하며,  $4 \times 10^{-5}$  Torr에서 증착된 TFELD에서 상대적으로 높은 전압이 요구됨은 변화된 계면준위가 보다 깊고 낮은 밀도임을 시사한다. 또한 큰 이동전하량  $\Delta Q_t$ 인  $0.452 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  및  $0.565 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 을 얻기 위한 인가전압은 산소분압이 클수록, 즉 산소 참가량이 클수록 상대적으로 낮아진다. 이 때의 인가전압은 모체인 ZnS bulk를 이온화 시키기에 충분한 전압임을 고려하면, 산소의 참가에 의하여 ZnS의 결정성의 향상, grain size가 커짐으로써 발광층의 전도전자로 터널된 전자가 전기장 의하여 모체를 충격이온화시킬 수 있는 충분한 에너지를 얻을 기회가 많음에 인한 것으로 고려할 수도 있다.

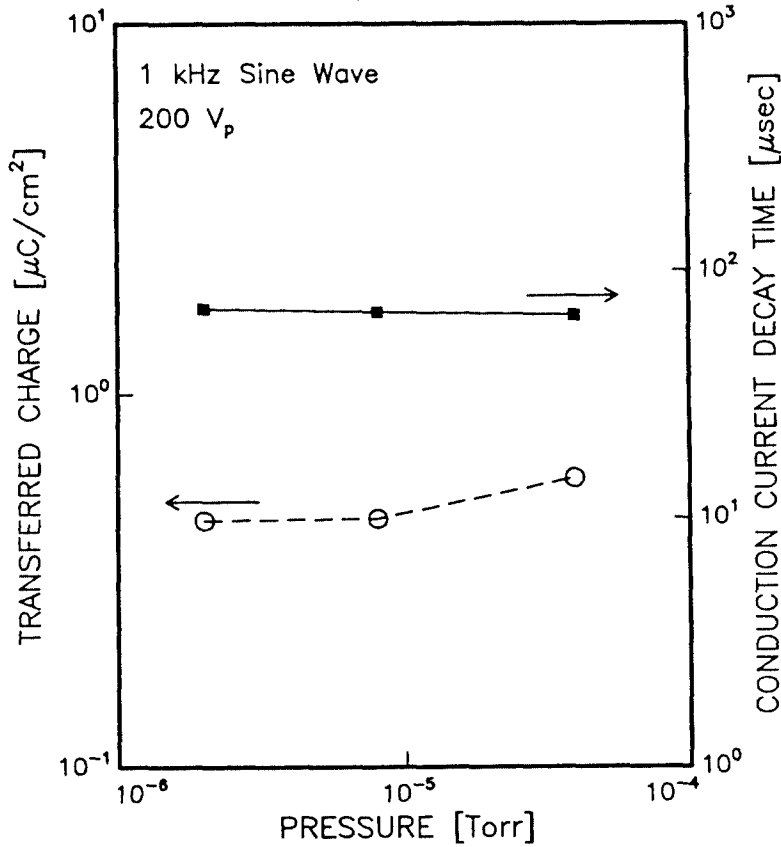


Fig. 12. Oxygen partial pressure dependence of the transferred charge and the conduction current decay time measured at the applied voltage 200 volt ( $V_p$ ).

Fig. 12에서는 인가전압 200 volt에서 측정한 이동전하량  $\Delta Q_t$ 와 전도전류완화시간  $\tau_c$ 을 산소분압의 함수로써 나타내고 있다. 이동전하량  $\Delta Q_t$ 는 산소분압이 작은 양의 범위로 높아질수록 커지는 반면, 전도전류완화시간  $\tau_c$ 는 미세하게 감소하는 경향을 보인다. 계면으로 방사되는 전자의 방사율은 전도전류완화시간  $\tau_c$ 의 역수에 비례한다는 현상학적인 사실로부터 이와 같은 미세한 전도전류완화시간  $\tau_c$ 의 변화에 상응하는 계면의 상태의 변화는 아주 작은 것으로 예상된다. 환언하면, 발광층이 본 실험의 산소분압의 산소분위기에서 형성됨에 의하여 계면의 큰 변화를 야기시킬 수 있는 양의 산소가 발광층에 포함되지 않는다는 사실을 시사한다. 이 결과는 계면상태의 원천으로서 고려되고 있는 계면의 황의 빈자리를 상대적으로 밀도가 낮은 계면상태로나 밀도가 높은 계면상태로 대체될 수 있다는 기구의 지지하는 간접적인 증거이다<sup>4)</sup>

이동전하량  $\Delta Q_t$ 가 포화하기까지는, 이동전하량  $\Delta Q_t$ 는 계면상태밀도  $n_s(\phi)$ , 터널확

를  $e_n(\phi, F)$ , 그리고 에너지성 전자의 증식인자  $M(F)$ 의 곱에 비례한다<sup>15)</sup>

$$\Delta Q_t \propto n_s(\phi, F) M(F) \quad (2)$$

여기서  $\phi$ 와  $F$ 는 각각 의페르미준위(pseudo-Fermi level)와 전기장의 세기이다 계면에서는  $M(F)$ 는 모체 결정의 성질에 관련되므로 산소 첨가에 거의 무관하다고 고려할 때, 만일 산소가, 산소를 포함하지 않는 ZnS형 TFELD에서 계면준위를 형성하는 것으로 알려진<sup>14)</sup>, 황의 빈자리를 감소시킴이 없이 상당한 양의 보다 낮은 계면 준위를 형성한다면, 계면으로부터 방사되는 이동전하량  $\Delta Q_t$ 는  $n_s(\phi)$ 와  $e_n(\phi, F)$ 의 곱에 깊은 관계가 있으며,  $n_s(\phi)$ 와  $e_n(\phi, F)$ 의 곱은 큰 범위로 증가하고 이에 상응하는 이동전하량  $\Delta Q_t$ 의 증가를 야기시킬 수 있다 부가적으로,  $n_s(\phi)e_n(\phi, F)$ 의 시간 변화량으로 결정되는 전도 전류완화시간  $\tau_c$ 는 산소의 첨가에 의하여 큰변화를 보일 것이다 한편, bulk에서는 계면 상태에 관련된  $n_s(\phi)$ 과  $e_n(\phi, F)$ 이 거의 무관하다고 고려할 때, 이동전하량  $\Delta Q_t$ 는  $M(F)$ 에 관계되는 양이다 Fig 9 에서 보여 주는 190 volt 이상에서의 이동전하량  $\Delta Q_t$ 의 증가는  $M(F)$ 의 증가, 즉 bulk의 모체의 결정성의 개선에 기인하는 것으로 고려한다면, Fig 12 에서 적은 변화는 주목되는 전도전류는 계면으로부터 방사되는 전하와 bulk에서 증식되는 전하를 고려해야 한다는 것을 시사한다

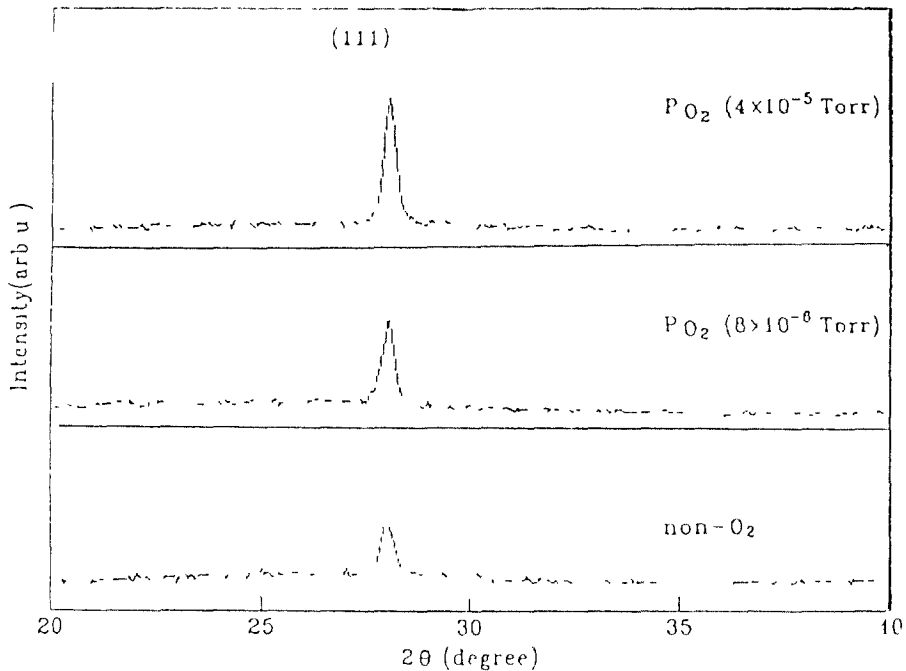


Fig 13. X-ray diffraction patterns oxygen partial pressure dependence of intensity of the (111) plane in ZnS film

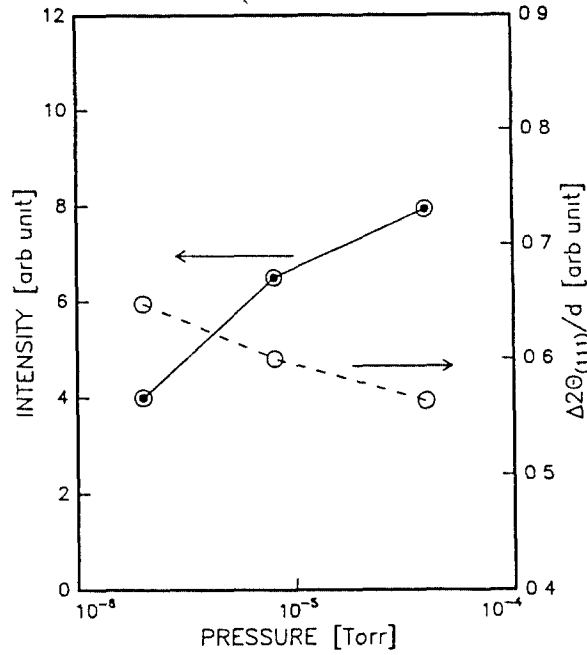


Fig. 14. Oxygen partial pressure dependence of the intensity of (111) plane and the full width at half maximum,  $\Delta 2\theta(111)$ , of ZnS films.

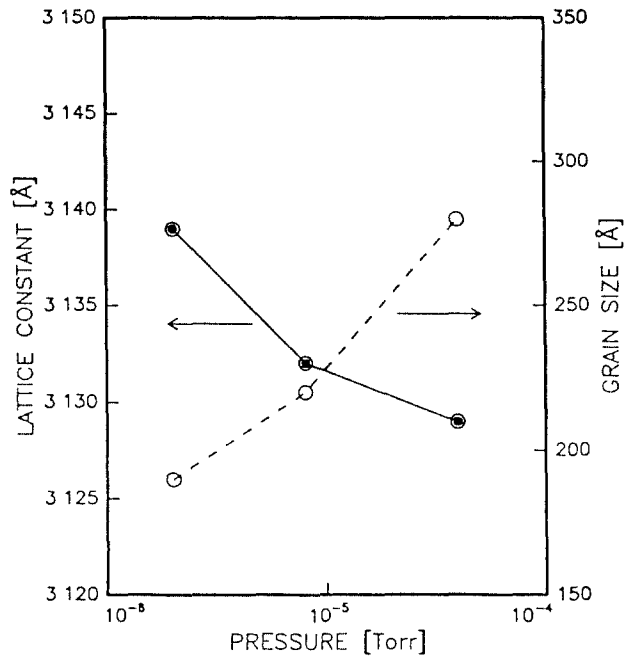


Fig 15 Oxygen partial pressure dependence of the lattice constant and grain size of ZnS films.

Fig 13 은 X선회절실험으로 부터 얻은 결과이다 증착시 산소분압이 증가할수록 발광층인 ZnS막의 (111)면의 강도가 커지고 있다. Fig 14 에서는 발광층의 (111)면의 강도  $I_{(111)}$ 와 반가치폭  $\Delta 2\theta_{(111)}$ 의 증착시 산소분압에 따른 변화를 보여 준다 (111)면의 강도  $I_{(111)}$ 는 증착시 산소 분압이 높을수록 더 크게 나타나며, 반가치폭  $\Delta 2\theta_{(111)}$ 은 작아지는 경향을 보이고 있다 이러한 결과들은 산소의 첨가에 의하여 보다 더 화학당량적 조성 (stoichiometric composition) 되고 균일한 ZnS막이 형성된다는 사실을 시사한다 또한 Fig 15 은 굴절각  $2\theta=80^\circ$ 이하의  $\cos^2\theta$ 에 대한 외삽치에 의하여 계산된 격자상수<sup>16)</sup>와 측정된 반가치폭  $\Delta 2\theta_{(111)}$ 으로부터 Debye-Scherrer 방정식<sup>17)</sup>으로부터 구한 grain size의 증착시 산소분압에 따른 변화를 보여 준다 증착시 산소분압이 증가할수록 격자상수는 작아지며, grain size는 커지는 경향을 보여주고 있다 격자상수가 산소분압이 증가할수록 작아진다는 것은 작은  $0.148 \text{ nm}^{18)}$ 의 작은 이온반경을 가진 산소이온이 황이온과 대치되거나 황의 빈자리에 점유한다는 가정에 의하여 설명될 수 있다  $140^\circ\text{C}$ 이상의 기판온도에서 전자선증착법에 의하여 증착된 ZnS막은 Zn이온에 비해 S이온의 비가 1보다 작으며 이러한 S의 부족현상은 높은 기판온도로 인하여 S이온의 재증발이 원인으로 고려된다 이에 대한 결과로 나타나는 ZnS의 비화학당량적 조성(non-stoichiometry), 즉 황의 빈자리와 Zn의 결합으로부터 받는 막의 stress를 격감시킴으로 인하여 막의 결정성이 향상된다고 고려한다 격자간의 산소이온의 내재는 격자간의 유효공간이 상대적으로 큰 산소이온을 수용할 수 없기 때문에 배제될 수 있다<sup>19)</sup>

Venghaus 등에 의하면<sup>20)</sup>, grain size의 증가는 grain boundary에 의한 비발광천이의 수를 감소시킴에 의하여 발광의 휘도를 증가시킬 수 있는 것으로 예상된다 그러나 본 연구에서 얻은 결과로는 증착시 산소분압이 증가할수록, 즉 grain size가 커질수록, Fig 7 와 Fig 9 에서 보여주는 바와 같이, 이동전하량  $\Delta Q_s$ 는 현저하게 증가하나 휘도의 현저한 증가함을 관측되지 않는다

Fig 16 는 산소를 주입하지 않은 초기진공  $2 \times 10^{-6}$  Torr에서 증착한 ZnS막과  $4 \times 10^{-5}$  Torr의 진공의 산소분위기에서 증착한 ZnS(ZnS O)막의 전기장발광스펙트럼을 보여준다 Fig 16 에서 실선은 ZnS막의 전기장 발광 스펙트럼을, 점선은 ZnS O막의 전기장 발광 스펙트럼을 나타낸다 스펙트럼들은 거의 변화가 없는 단파장영역의 4개의 피이크,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ , 그리고  $P_4$ 를 보이는 반면, 장파장영역에서는 3개의 피이크,  $P_5$ ,  $P_6$ , 그리고  $P_7$ 가 산소를 첨가함에 의하여 변화함을 보여주고 있다 이들의 피이크는 ZnS의 여러 가지의 고유한 결합을 발광중심으로 한 이들 사이의 재결합에 의한 천이에 근원을 둔 자기여기발광(self-activated emission)에 기원하는 것으로 알려져 있다<sup>21)</sup> 따라서 장파장영역에서의 피이크의 변화는 발광중심의 변화를 의미한다 ZnS막에는 불순물, 빈자리, 그리고 이들의 복합체 등과 같은 여러가지 고유한 결합이 존재하기 때문에 발광피이크의 실체를 규명하는 것은 상당히 어려운 일이다 몇개의 실험적 결과를 인용하고<sup>22), 23)</sup>



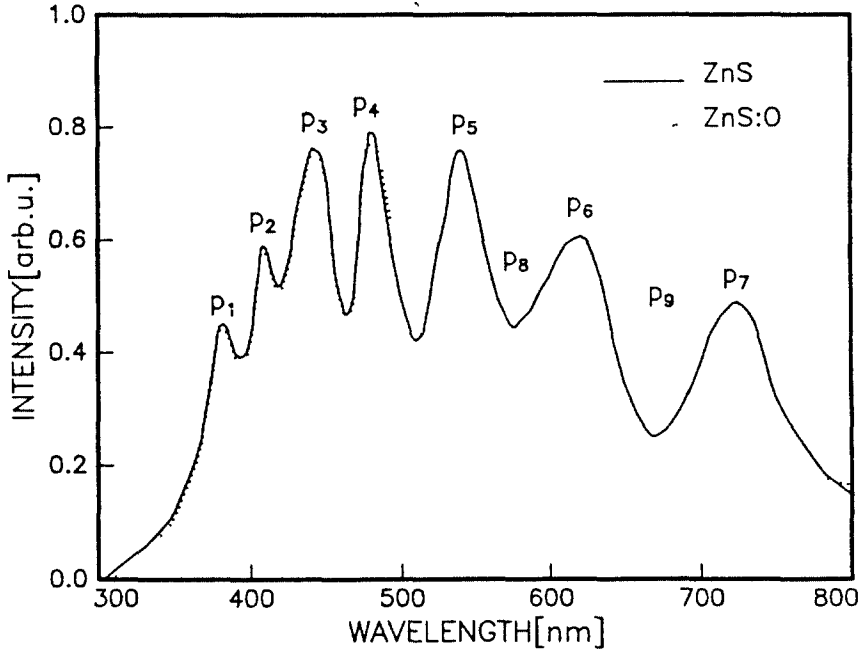


Fig. 16. Electroluminescent emission spectra of ZnS and ZnS : O thin films.

발광중심 사이의 천이에너지와 스펙트럼의 피이크에 해당하는 발광에너지를 비교할 때, 발광에너지 2.34 eV와 1.72 eV인  $P_5$ 와  $P_7$ 는 한개의 전자를 포획하고 있는 Zn의 빈자리의 재결합, 즉  $V_{Zn}^{-} + e$ 와 고유한 불순물인  $Cu^{2+}$ 와 S의 빈자리인  $V_s^{2+}$ 사이에서의 천이로 추론된다.

$V_s^{1+}$ 의 광학적 여기에너지를 에너지밴드 상의 위치로 나타내면, ZnS의 전도대 밑 약 1.4 eV에 위치하고<sup>24)</sup>  $V_s^{1+}$ 의 열적 여기에너지는 격자의 분극효과(polarization effect)<sup>25)</sup>에 의하여 실온에서 한개의 폴라론(polaron)의 에너지인 약 0.6 eV가 작아짐을 고려하면,  $V_s^{1+}$ 의 가전자대 위 1 eV에 위치하는 것으로 알려진<sup>24)</sup>  $Cu^{2+}$ 와의 재결합에너지는 거의 2 eV이다<sup>25)</sup> 이것은 발광에너지 2.03 eV인 피이크  $P_6$ 에 일치된다.  $V_s^{2+}$ 가  $V_s^{1+}$ 상태로 이온화되는 에너지가 약 0.2 eV로 나타나는 것도<sup>24)</sup> 또한, Fig. 16에서 보여주는 바와 같이  $P_6$ 와  $P_7$  피이크의 발광에너지의 차가 0.3 eV로서 매우 훌륭한 일치가 되기 때문에,  $P_6$ 가  $V_s^{1+}$ 에 관련되고 있음을 보여주는 증거이다.

한편, 산소 분위기에서 증착된 ZnS막에서 나타나는 피이크  $P_8$ 과  $P_9$ 는 산소가 황의 빈자리에 대체되거나 bulk내에 새로운 에너지상태를 형성하므로써 산소에 관련된 스펙트럼이 현저하게 나타난다고 가정함에 의하여 설명된다. 위에서 언급된 가정들이 타당하다고 한다면, Fig. 16에서의 피이크의 단파장쪽으로 이동은  $O^{2-}$  또는  $O^{-2} + e$ 는  $V_s^{2+}$  또는  $V_s^{1+}$  위치보다 약 0.15 eV인 보다 높은 에너지 위치에 있어야 한다. ZnS에서 산소의

포획준위가 전도대 밑 약 0.59 eV의 준위에 위치하는 것으로 알려져 있다<sup>24)</sup>. 이는  $V_s^{1+}$ 의 열적 여기에너지인 0.8 eV보다 0.2 eV 만큼 작은 양으로 위의 가정을 뒷받침하여 준다. ZnS O 박막에서 피크 P의 감소는 산소첨가에 의하여  $V_{Zn}'$ 에 관련된 재결합이 억제됨을 의미한다. 따라서 우리는 ZnS에 첨가된 산소가 Zn와 황의 빈자리를 억제한다고 믿으며 산소가 첨가된 ZnS SmOF TFELD에서 휘도의 증가는 이러한 맥락에서 설명될 수 있다. 그러나 아직까지 이에 대한 열역학적 기구는 분명하지 않다.

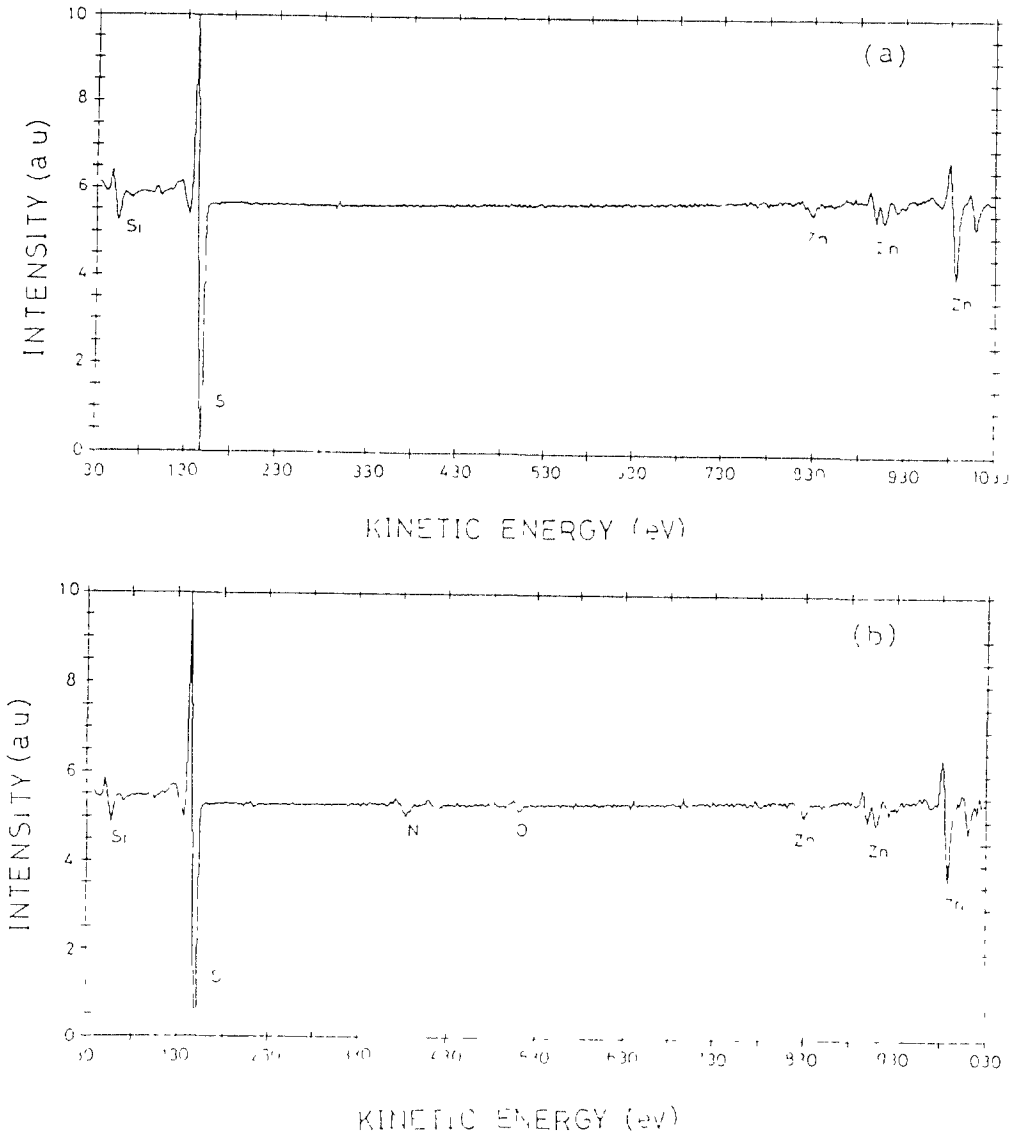


Fig 17 AES spectra for ZnS film deposited in (A) ordinary vacuum atmosphere ( $2 \times 10^{-6}$  Torr) and (b) oxygen atmosphere ( $4 \times 10^{-5}$  Torr)

Fig. 17의 (a)와 (b)는 각각 산소를 주입하지 않은 초기진공  $2 \times 10^{-6}$  Torr에서 절연막 위에 증착된 ZnS막의 AES 스펙트럼과  $4 \times 10^{-5}$  Torr의 산소 분위기에서 절연막위에 증착된 ZnS막의 AES 스펙트럼을 보여 준다 이들의 AES 스펙트럼으로 부터 산소분위기내에서 증착시 ZnS막에 주입된 작은 양임을 알 수 있다 또한, 초기진공  $2 \times 10^{-6}$  Torr에서 증착된 ZnS막에서 산소가 발견되지 않고 절연층의 증착원으로 질소가 사용된다는 사실로부터, 발견된 산소의 성분은 ZnS막의 증착시 분위기 기체로 사용된 산소 기체에 유래한다는 것이 분명해진다 Fig 17의 (b)에서 보여주는 바와 같이, 비경질  $Si_{1-x}N_x:H$ 로부터 질소가 ZnS막내로 확산이 일어나는 것은 가능한 일이지만, 질소의 AES 신호가 산소분압에 따라서 일관성이 없이 일어나고 소자에 따라서 다르게 나타나기 때문에 산소가 질소를 ZnS막내로 확산이 일어나는 것을 촉진한다고는 할 수 없다.

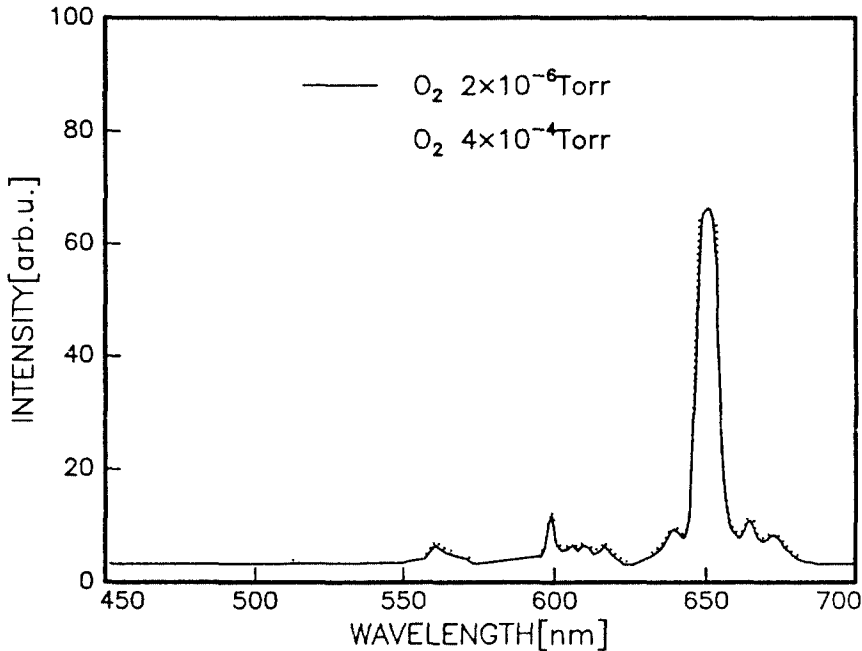


FIG. 18. Electroluminescent emission spectra of ZnS SmF<sub>3</sub> and ZnS : SmOF TFELDs.

Fig 18 은 ZnS . SmOF TFELD의 EL 발광스펙트럼 측정결과이다. 실선은 산소를 주입하지 않은 초기진공  $2 \times 10^{-6}$  Torr에서 증착된 발광층을 가진 ZnS SmOF TFELD의 EL 발스펙트럼, 즉 ZnS SmF<sub>3</sub> TFELD의 EL 발광스펙트럼을 나타내며, 점선은  $4 \times 10^{-5}$  Torr의 산소 분위기에서 증착된 발광층을 가진 ZnS SmOF TFELD의 EL 발스펙트럼을 나타낸다  ${}^4G_{5/2} - {}^6H_{7/2}$  천이의 주피크가 649 nm의 파장에서,  ${}^4G_{5/2} - {}^6H_{9/2}$  천이와  ${}^4G_{5/2} - {}^6H_{5/2}$  천이에 의한 미세한 피크가 600 nm와 564 nm의 파장 근처에 나타나며, 이들

모두가  $Sm^{*3}$  이온의  $4f^5$  내각전자의  $f-f$  천이로서  $5s^25p^6$  외각전자에 의해  $Sm^{*3}$  이온 외부와 정전차폐되고 포논과의 상호작용이 적기 때문에 좁은 선폭으로 나타난다  $4 \times 10^{-5}$  Torr의 산소 분위기에서 증착된 발광층을 가진 ZnS SmOF TFELD의 EL스펙트럼은  $2 \times 10^{-6}$  Torr에서 증착된 발광층을 가진 ZnS SmOF TFELD의 EL발광스펙트럼에 비해 강도에 있어서 약간 증가를 보여준다 이러한 EL발광의 특성은 TFELD의 발광은 발광중심의 성질과 발광중심을 둘러 싸고 있는 환경에 의존하는 고유한 여기기구에 의하여 일어난다는 것을 시사한다

## V. 결 론

전자빔진공증착법에 의하여 산소분위기에서 제작된 ZnS SmOF TFELD의 발광특성의 산소의존성을 실험적으로 조사되었다 ZnS SmOF TFELD의 휘도, 이동전하량, 및 전도전류완화시간 등의 전기 광학적 특성을 증착시 산소분압에 따른 변화를 Chen-Krupka와 Sawyer-Tower 회로를 기본으로 하는 시스템을 사용하여 분석하였다 발광문턱전압은 산소분압이 증가할수록 커지는 반면, 휘도는 고전압영역에서 증가한다 이동전하량은 저전압영역에서는 산소분압에 따라 일관성없이 변화가 심하나 고전압영역에서는 산소분압이 클수록 증가하나 이동전하량의 발광효율은 낮아진다 ZnS막과 절연층의 계면에 존재하는 산소는 상대적으로 밀도가 낮고 깊은 계면준위를 형성하며, 이 결과로서 발광문턱전압과 이동전하문턱전압은 높아진다 ZnS막의 증착시 산소분압에 따른 결정성의 변화를 XRD실험에서 ZnS막의 (111)면의 강도  $I_{(111)}$ 는 증착시 산소분압이 높을수록 더 크게 나타나며, 반가치폭  $\Delta 2\theta_{(111)}$ 와 격자상수는 작아지며, grain size는 커지는 경향을 보였다 ZnS막과 산소 분위기에서 증착된 ZnS O막의 전기장발광스펙트럼의 분석으로부터 증착시 ZnS막에서 Zn나 황의 빈자리에 관련된 재결합에 관련된 발광피크의 변화를 관찰하였다 이는 첨가된 산소는 Zn나 황의 빈자리에 관련된 재결합중심에 대치되고, 대치된 산소 자신의 재결합중심으로써 작용함으로써 이들에 의한 비발광천이가 억제된다 첨가된 산소이온이 황이온과 대치되거나 황의 빈자리에 점유한다는 간접적인 증거로서 ZnS SmOF TFELD의 휘도와 이동전하량의 증가는 ZnS에 첨가된 산소가 황의 빈자리를 억제함으로써 보다 더 화학당량적으로 조성되고 균일한 ZnS막이 형성됨으로서 결정성의 향상, 즉 grain size가 커짐으로써 발광층의 전도전지로 튜넬된 전자가 전기장에 의하여 충분한 에너지를 얻을 기회가 많음에 인한 모체를 충격이온화시킴에 의하여 전자증식의 효과가 커지거나 grain boundary나 빈자리에 의한 비발광천이의 수를 감소시킴에 의한 것으로 예상된다 전기장발광스펙트럼의 특성 분석은 ZnS SmOF TFELD의 발광은 발광중심의 성질과 발광중심을 둘러 싸고 있는 환경에 의존하는 고유한 여기기구에 의하여 일어난다는 것을 시사한다

## 참 고 문 헌

1. K Okamoto, T Yoshimi, and S Miura, Appl Phys. Lett. 53. 678(1988)
- 2 T. Matsuoka, J Kuwata, M Fujita, T Tohda, and A Abe, Jpn J Appl. Phys. 27, 1426(1988)
- 3 D. C. Morton, J Koh, R T Lareau, R. L Pfeffer, S Sun, S. Larach, M. Jusinski, and C. Wrenn, Proc 9th Int Display Research Conf , Kyoto, Japan Display'89, 1989, p. 74
4. K. Akimoto, T. Miyajima, and Y. Mori, Phys Rev B39, 3138(1989).
5. N Riehl, J. Lumin 24/25, 335(1981)
6. Y. Abe, K. Onisawa, Y A Ono, and M Hanajono, Jpn J. Appl Phys 29, 1495(1990)
- 7 K. Okamoto and K. Hanaoka, Jpn J. Appl Phys 27, L1923(1988)
8. K. Onisawa, Y Abe, T Nakayama, and M Hanajono, Jpn J Appl. Phys 30, 314(1991).
- 9 K. Okamoto, T Yoshimi, K. Nakamura, T Kobayashi, S Sato, and S. Miura, Jpn. Appl. Phys. 28, 1378(1989).
10. M Noma, S. Hosomi, S. H. Sohn, and Y. Hamakawa, J. Cryst. Growth 117, 1030(1992).
11. S. H. Sohn, D. G. Hyun, M. Nonma, S. Hosomi, and Y Hamakawa, J. Appl. Phys. 72, 4877(1992).
- 12 Y. A. Ono, H. A. Kawakami, M Fuyama, and K Onisawa, Jpn J. Phys. 26, 1482(1987)
13. D. H Smith, J Lumin. 23, 209(1981).
14. S. H. Sohn, D. G Hyun, M. Noma, S. Hosomi, and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 2526(1991).
- 15 E. Bringuier, J. Appl. Phys 67, 7040(1990)
- 16 I Nitta, *X-ray Crystallography* (Maruzen, Tokyo, 1961), vol II, p 57 (in Japanese)
- 17 G L. Clark, *Applied X-Rays* (McGraw-Hill, New York, 1940)
18. N. A Lange, in *Handbook of Chemistry*, edited by J. A. Dean (McGraw-Hill, New York, 1973)
19. F A. Kroeger and J. A. Dirhoff, J. Electrochem. Soc. 97, 144(1952).
20. H. Venghaus, D. Thesis, H Oppolzer, and S Schild, J Appl. Phys. 53, 4146(1982)

21. W. Ruhle, V Marrelo, and A Onton, *J Lumin* 18/18, 729 (1979)
- 22 K M Lee, K P O'Donnell, and G D Wakkins, *Solid State Commun.* 41, 881, (1982)
- 23 S Shionoya, in *Lumunescence in of Inorganic Solids*, edited by P. Goldberg (Academic, New York, 1966)
24. O. Madelung, Ed., *Landolt-Boernstein*, new series (Springer, berlin, 1982), vol. 17b p 205
- 25 M. V. Fok, in *Proceedings of the P N Lebedev Physics Institute*, edited by N. G basov (Consultant Bureau, New York, 1976) vol 79, p 39