Journal of the Korean Chemical Society 2006. Vol. 50. No. 6 Printed in the Republic of Korea

Ca_{1-x}Sr_xS:Ce 형광체의 합성과 광 특성

성혜진 · 도영락' · 허영덕* 단국대학교 화학과 '국민대학교 화학과 (2006. 9. 5 접수)

Synthesis and Optical Properties of Ca_{1-x}Sr_xS:Ce Phosphors

Hye-Jin Sung, Young Rag Do⁺, and Young-Duk Huh*

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea *Department of Chemistry, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea (Received September 5, 2006)

요 약. 일련의 Ca_{1-x}Sr_xS:Ce 형광체를 고상법으로 합성하였다. Ca_{1-x}Sr_xS:Ce 형광체는 430 nm와 470 nm 영역 에서 강한 흡수가 있다. CaS:Ce은 510 nm와 570 nm에서 발광한다. Ca_{1-x}Sr_xS:Ce에서 Caol Sr으로 치환되면 발 광 파장은 단파장 이동을 한다. 청색 발광 다이오드를 사용하여 백색 발광 다이오드를 얻는데 Ca_{1-x}Sr_xS:Ce 형 광체는 푸른빛을 띤 녹색과 황색을 방출할 수 있는 형광체로 사용될 수 있다. 백색 발광 다이오드의 적용을 위 한 Ca_{1-x}Sr_xS:Ce 형광체의 광 특성을 확인하였다.

주제어: Ca_{Lx}Sr_xS:Ce, 형광체

ABSTRACT. A series of $Ca_{1x}Sr_xS:Ce$ phosphors were synthesized by solid-state reactions. The $Ca_{1x}Sr_xS:Ce$ phosphors have a strong absorption in region from 430 nm to 470 nm. The emission peaks of CaS:Ce are located at 510 nm and 570 nm. The partial replacement of Ca by Sr in $Ca_{1x}Sr_xS:Ce$ causes a blue shift of emission wavelengths. The $Ca_{1x}Sr_xS:Ce$ can be used as bluish green and yellow emitting phosphors for white light emitting diodes (LEDs) pumped by the blue LED. We reported the optical properties of $Ca_{1x}Sr_xS:Ce$ phosphors for application in phosphor converted white LEDs.

Keywords: Ca_{1-x}Sr_xS:Ce, Phosphor

서 론

발광 다이오드(LED, light emitting diode)는 반도체 의 특성을 이용해 전기 에너지를 적외선 또는 가시광 선과 같은 빛으로 바꾸어 준다. 발광 다이오드는 가 정용 가전제품, 리모컨, 대형전광판, 자동차 램프, 교 통 신호등, 휴대폰 등에 널리 사용되고 있다. 발광 다 이오드의 수명은 100,000 시간이므로 반영구적으로 사용 될 수 있다. 사용 소비 전력이 백열전구의 20% 정도이므로 에너지가 크게 절약된다. 형광등에 있는 수은과 같은 환경오염 물질이 발광 다이오드에는 없 으므로 친환경적이다. 따라서 백색 발광 다이오드는 기존의 형광등이나 백열전구를 대체할 수 있는 가장 좋은 광원으로 예상되고 있다. Nakamura 등은 InGaN 의 청색 발광 다이오드를 사용하여 백색 발광 다이오 드(white LED)를 만들었다.^{1,5} 현재 상용화 되고 있는 백색 발광다이오드는 청색 발광다이오드에 Y₃Al₃O₁₂:Ce (YAC:Ce) 형광체를 도포해서 만든다. 청색 발광 다이 오드의 칩 위에 YAC:Ce 형광체를 도포하면 청색광 의 여기에 의해서 YAG:Ce 형광체는 황색을 발광하 게 된다. 따라서 완전히 형광체에 흡수되지 않고 나 오는 청색 발광다이오드의 청색광과 형광체에서 나 오는 황색광이 조합되어서 백색광이 만들어진다.⁴⁵ 이 렇게 만들어진 백색 발광 다이오드는 색 순도가 나쁘 므로, 삽과장 또는 여러 파장에서 빛을 발광하여 태 양광과 같은 색 순도가 좋은 백색 광원을 만드는 것 은 매우 중요하다.

CaS:Ce 형광체는 청색부터 황색까지 넓은 영역의 색을 발광하는 형광채로 전게 발광(EL, Electroluminescence) 에 널리 사용되고 있다. Ce⁺는 5d'의 들뜬 상태에서 4f'의 기저 상태로 전이가 잘되므로 CaS:Ce 형광체는 발광 효율이 높은 형광체로 알려져 있다. 또한, 4f'의 기저 상태는 스핀 궤도 상호작용에 의해서 ²F₃₂와 ²F₃₂ 의 에너지 준위가 존재한다. CaS:Ce 형광체는 510 nm와 570 nm에서 발광한다.⁶⁷ 마찬가지로 SrS:Ce 형광체는 485 nm와 550 nm에서 발광한다. CaS와 SrS는 비슷 한 결정 구조를 가지고 있기 때문에 결정학적으로 서 로가 잘 혼합되어 Ca_LSr_xS 구조의 결정을 쉽게 얻을 수 있다." 따라서 Ca_L,Sr,S:Ce 형광체는 청색광을 흡 수하며 녹색과 황색의 넓은 엉역에서 발광을 한다. 청 색 발광다이오드에 Ca_{lex}Sr_xS:Ce 형광체를 도포하면 녹색과 황색의 넓은 영역에서 고휘도의 발광을 얻을 수 있다. 본 논문에서는 Cal.,Sr,S:Ce 형광체를 합성하 고, 이들의 구조와 광 특성을 확인 한 후, 청색 발광 다이오드에 도포해서 녹색과 황색을 동시에 발광하 는 형광체로 적용 가능한지를 확인하고자 한다.

실 험

본실험에서는 CaS (99.9% Aldrich), SrS(99.9%, Strem), Ce₂S₃(99.9%, Alfa Aesar), S(99.998%, Aldrich), NaCl (Aldrich)를 사용하였다. CaS:Ce 형광체의 정확한 구 조식 표현은 Ca₁₋₂, S:yCe, yNa이다. 이때 Na는 Ce³의 전하를 보정하는 역할을 한다.예를 들어 Ca_{1,92}S:0.004Ce, 0.004 Na 합성할 때는 0.992 mol CaS, 0.002 mol Ce₂S₃, 0.004 mol NaCl과 여분의 황(sulfur)을 혼합한 후 소 성한다. Ca₁₋₂, S:yCe, yNa 계열의 형광체를 합성한 길 과 y=0.004 일 때 최대 광 효율을 얻었다. 따라서 Ca 의 일부를 Sr으로 치환시킨 Ca₁₋₃, S:Ce 형광체를 합성할 때는 Ce과 Na을 0.4 mol%로 고정하였다. 즉, Ca₁₋₃Sr, S:Ce 형광체의 정확한 구조식의 표현은 (Ca₁₋₃Sr, humper), 으며 내부의 도가니에는 합성에 필요한 시료를 넣었 고, 외부의 도가니에는 산화를 방지하기 위해서 밀봉 된 내부 도가니의 외부에 활성탄을 채웠다. 형광체는 1000 °C에서 2시간 소성하여 합성하였다.

형광체의 광특성은 형광 분광 광도계 (photoluminescence spectroscopy)를 사용하여 확인하였다. 여기에 사용된 광원은 500W의 Xe 램프이다. 시료의 표면에 수직으 로 여기 광을 쬐어 주었으며, 검출 위치는 여기 광에 대해서 45°로 하였다. 사용된 단색화 장치는 0.275 m 의 단색화 장치(Acton Research Co)를 사용하였고, 광 증매관은 PHV 400을 사용하였다. X-선 회절 분석은 SIMENS Diffractometer D5000을 이용하였다. 사용된 조사 광은 Cu K, 이고, 측정 범위는 20=20-80°로 하 였다. 화합물의 표면 구조의 분석은 SEM(scanning electron microscope, Philips XL30 ESEM-FEG)을 사용하였다. 청색 발광 다이오드(λ_{max} = 460 nm)는 Cree 회사의 제 품을 사용하였다. 형광체는 PVA[poly(vinyl alcohol)] 수용액에 1:4의 무게비로 혼합하였다. 이것을 PET[poly (ethylene terephthalate)] 필름에 얇게 코팅하였다. 형 광체의 농도는 코팅된 두께에 비례하게 된다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 CaS:Ce 형광체의 여기 및 발광 스펙트럽 이다. 여기 스펙트럼은 발광 파장(λ_{em})을 510 nm에 고 정하고 측정하였다. 그리고 발광 스펙트럼은 여기 파 장(λ_{ex})을 460 nm에 고정하고 측정하였다. CaS:Ce 형 광체는 230~310 nm과 400~500 nm의 영역에서 흡수



Fig. 1. Photoluminescence excitation (λ_{em} =510 nm) and emission (λ_{ex} =460 nm) spectra of CaS:Ce phosphor.

Journal of the Korean Chemical Society



Fig. 2. Photoluminescence emission spectra of $Ca_{1,\gamma}$ StyCe₂Na with different values of y (A) 0.002, (B) 0.004, (C) 0.006, (D) 0.008, and (E) 0.010.

가 일어난다. 230~310 nm 영역과 400~500 nm의 영 역의 흡수는 각각 Ce³⁺의 4f'→ 5d'(E₂)와 4f'→ 5d'(T₂₀) 전이에 의해서 일어난다? 그리고 CaS:Ce 형광체는 5d'(T₂₀) → 4f' 전이에 의해서 510 nm와 570 nm에서 발광한다. 발광 봉우리가 2개가 있는 것은 4f'의 기저 상태가 스핀 궤도 상호작용에 의해서 ²F₂₂와 ²F₇₂의 2개의 에너지 준위로 존재하기 때문이다.º Ce^{it}는 청 색 발광다이오드로 여기되어 발광시키는 형광체의 활 성제로, 널리 사용된다. 대표적인 예로, YAG:Ce 형광 체는 470 nm에서 흡수가 있고, 530~620 nm의 넓은 영역에서 발광한다. Fig. 2는 CauxStyCe,yNa 형광체의 발광 스페트럼이다. 활성제인 Cc⁺ 이온의 농도 변화에 따른 발광 스페트럼을 확인한 결과, y=0.004 일 때 까 지는 Ce⁺ 이온의 농도가 증가할수록 발광 세기가 증 가하였다. y값이 0.004 보다 큰 경우는 Ce³⁺ 이온의 농 도가 증가 할수록 발광 세기가 감소된다. 이것은 농도 소멸(concentration quenching) 현상 때문이다.

Fig. 3은 Cal-xSr.S:Ce 형광체의 X-선 회절 스페트럼 이다. CaS:Ce 형광체와 SrS:Ce은 각각 모체인 CaS와 SrS의 X-선 회절 스페트럽과 일치한다. CaS(JCPDS 08-0464)와 SrS (JCPDS 08-0489)는 모두 단순 입방 구조를 가지고 있으며, 결정상수는 각각 a=5.695Å, 6.020Å이다. CaS:Ce 형광체의 결정 구조가 CaS의 결 정 구조가 거의 같은 것은 Ca⁺ 이온 위치에 Ce² 이 온이 잘 치환되었음을 의미한다. Ca⁺ 이온반경은 0.99Å 이고, 치환되는 Ce⁺ 이온의 반경은 1.03Å이다.⁶ Ce⁺ 이온의 크기가 Ca⁺이온의 크기와 비슷하므로, CaS:Ce



Fig. 3. XRD patterns of Ca: $_{x}$ Sr,S:Ce with different values of x (A) 0.0, (B) 0.2, (C) 0.4, (D) 0.6, (E) 0.8, and (F) 1.0.

형광체에서 Ca²⁺ 이온 위치에 Ce³⁺ 이온이 잘 치환된 다. Ca³⁺ 이온 위치에 치환된 Ce³⁺ 이온은 징육면체의 중심에 있으며 6개의 S¹⁻ 이온으로 둘러싸여 있게 된 다. 따라서 Ce³⁺ 이온은 O_h의 대칭 구조를 가지므로 5d¹의 전자 배치는 결정장 분리에 의해서 T₂₅와 F₆로 에너지 준위를 가지게 된다. 마찬가지로, SrS:Ce 형광 체의 결정 구조도 SrS의 결정 구조와 거의 같다. Sr⁴⁺ 이온반경은 1.12Å이다.¹⁰ *Fig.* 4는 *Fig.* 3의 밀러지수 (Miller index)가 (200)과 (220)인 부분을 확대해서 본 X-신 회절 스펙트립이다. Ca_{1-x}Sr_xS:Ce 형광체에서 Ca²⁺ 이온이 Sr⁴⁺ 이온으로 치환되는 정도가 클수록(200)과 (220) 봉우리의 20 값이 작아진다. 따라서 Ca_{1-x}Sr_xS:Ce



Fig. 4. (200) and (220) peaks of XRD patterns for $Ca_{L,S}r_{S}S:Ce$ with different values of x (A) 0.0, (B) 0.2, (C) 0.4, (D) 0.6, (E) 0.8, and (F) 1.0.

2006, Vol. 50, No. 6



Fig. 5. Photoluminescence emission spectra of $Ca_{Lx}Sr_xS$:Ce with different values of x (A) 0.0, (B) 0.2, (C) 0.4, (D) 0.6, (E) 0.8, and (F) 1.0.

형광체의 결징격자는 Ca²⁺이온이 Sr²⁺이온으로 치환 될수록 커짐을 알 수 있다. 동시에 결정학적으로 CaS 와 SrS이 잘 혼합된다는 것을 설명해준다.

Fig. 5는 Ca_{l-s}Sr_xS:Ce 형광채의 발광 스펙트럼이다. Ca⁺ 이온이 Sr⁺ 이온으로 치환될수록 발광 파장은 단 과장으로 이동하고, 발광 세기도 감소함을 알 수 있 다. CaS:Ce와 SrS:Ce에서 활성제인 Ce⁺ 이온에 미치 는 결정장 세기는 CaS와 SrS의 결정격자에 영향을 받 을 것이다. CaS의 격자는 SrS의 격자보다 작다. 양이 온의 위치에 활성제인 Cel 이온이 치환되어 있으므 로, CaS:Ce에서 Ce^b 이온과 S²와의 거리는 SrS:Ce에 서의 Ce⁺ 이온과 5 와의 거리보다 짧다. 따라서 CaS:Ce 의 결정장 세기는 SrS:Ce의 결정장 세기보다 크다. 결 정장 세기가 증가하므로 결정장 분리에 의해서 생긴 Ce⁵⁺이온의 들뜬상태에 있는 5d⁺의 ___와 E_g의 에너 지 간격은 더 벌어진다. 즉, 결정장 세기가 증가하면 Ce^b 이온의 4년의 기저 상태(年₅₂, 年₁₂)와 들뜬상태에 있는 5d'의 Tay상태와의 에너지 간격은 감소하게 된 다. Fig. 6은 결정장 크기에 따른 Ca_{Lo}Sr_xS:Ce 형광체 에 있는 Ce¹⁺ 이온의 4f⁴ 상태(¹F₅₂, ¹F₇₂)와 5d⁴ 상태의 에너지를 개략적으로 나타낸 것이다. 따라서 Cal. √Sr_xS:Ce 형광체에서 Ca²¹이온이 Sr²¹이온으로 치환될 수록 발광 파장은 단파장으로 이동하게 된다. Fig. 7(A) 과 7(B)은 각각 CaS:Ce와 SrS:Ce의 SEM 사진이다. CaS:Ce과 SrS:Ce은 각각 2 µm와 4 µm 정도의 다면체 구조를 가지고 있음을 확인하였다.

Fig. 8은 CausSrusSiCe 형광체를 460 nm의 청색 발



Fig. 6. Schematic energy-level diagram of the Ce^{3+} ion as a function of the crystal field.



Fig. 7. SEM images of (A) CaS:Ce and (B) SrS:Ce.

광 다이오드의 렌즈 표면에 도포하여 얻은 다이오드 의 스펙트럼이다. 460 nm의 청색 발광 다이오드의 렌 즈 부분에 Cao.nSfn.4S:Ce 형광체를 도포하면 460 nm 광원의 일부를 Cao.oSfn.4S:Ce 형광체가 흡수한 후 510 nm 와 570 nm의 봉우리를 가진 녹색과 황색을 동시에 발 광한다. 도포된 Cao.oSfo.4S:Ce 형광체의 양이 증가 할수 록 460 nm의 봉우리의 세기는 감소된과 동시에 510 nm

Journal of the Korean Chemical Society



Fig. 8. The photoluminescence spectra of blue and bluish green and yellow emitting LEDs, where $Ca_{0.6}Sr_{0.4}S:Ce$ phosphors are coated onto the outer sphere of a blue LED. Arrows indicate the changes in the blue and bluish green and yellow spectra when the amount of $Ca_{0.6}Sr_{0.4}S:Ce$ phosphor is increased.



Fig. 9. The CIE chromaticity coordinates of blue and bluish green and yellow emitting LEDs. Arrows indicate the changes of CIE chromaticity coordinates when the amount of $Ca_{0,6}Sr_{0,4}S:Ce$ phosphor is increased.

와 570 nm의 세기는 증가함을 확인하였다. 분광학의 Beer-Lambert 법칙과 같이 CausSro4S:Ce 형광체 양이 증가 할수록 460 nm에서의 흡수되는 정도가 증가 할 것이다. 따라서 460 nm의 발광 세기는 감소하게 된다. 동시에 CauSro4S:Ce 형광체 양이 증가 할수록 510 nm와 570 nm의 발광 세기가 증가할 것이다. Fig. 8은 봉우 리의 면석의 합이 일정하게 되도록 표준화시킨 것이 다. Fig. 9는 Cao.6Sru.4S:Ce 형광체를 460 nm의 청색 발광 다이오드의 렌즈 표면에 도포하여 얻은 다이오 드의 스펙트럼을 색 좌표로 나타낸 것이다. 형광체를 사용하지 않은 청색 발광 다이오드의 스펙트럽의 색 좌進는 X = 0.143, Y = 0.043 이다. 도포된 Ca_{0.6}Sr_{0.4}S:Ce 형광체 양이 증가 할수록 색 좌표는 X=0.318, Y=0.573 으로 이동된다. 따라서 색 좌표가 청색 영역에서 황 록색 영역에 해당되는 위치로 이동됨을 알 수 있다. 이것은 발광 다이오드에서 나오는 청색을 CauaStratS:Ce 형광체가 흡수 한 후 녹색과 황색을 동시에 발광하기 때문이다. CaS:Ce 형광체의 색 좌표는 X=0.335, Y=0.573 이고, SrS:Ce 형광체의 색 좌표는 X=0.231, Y=0.462 이다. 이것은 Ca_{1-x}Sr_xS:Ce 형광체에서 Ca²⁺ 이온이 Sr²⁺ 이온으로 치환될수록 발광 파장이 단파장으로 이동 하면서 색 좌표도 이동되는 것이다. Cal. Sr.S:Cc 형광 체에서는 Ca²⁺이온이 Sr²⁺이온으로 치환되는 정도에 따라서 발광 파장을 30 nm 정도 이동시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 청색 발광 다이오드로부터 황 복색 영역에서 가변의 과장을 얻는데 Ca_{l-x}Sr_xS:Ce 형 광제가 적합함을 확인하였다.

결 론

청색 발광 다이오드의 460 nm 광원을 흡수해서 매 우 넓은 영역의 녹색과 황색을 동시에 발광을 하는 Cat._{*}Sr,S:Ce 형광체를 합성하였다. 결정장 분리 때문 에 Cat._{*}Sr,S:Ce 형광체에서 Ca²⁺ 이온이 Sr²⁺ 이온으로 치환될수록 발광 파장이 모두 단파장으로 이동한다. Cat._{*}Sr_{*}S:Ce 형광체는 청색 영역인 460 nm에서 강한 흡수를 하고, 5d¹(T₂₂) → 4f⁴(²F₈₂,²F₈₂) 전이에 의해서 490~510 nm와 550~570 nm에서 발광한다. 따라서 청 색 발광 다이오드의 광원을 잘 흡수 한 후 황록색 발 광을 잘하는 그효율의 형광체임을 확인하였다.

본 연구는 서울시 산학연 협력 사업(No: 10555m093231) 과 과기부나노원천기술개발사업(No: 2005-02522)의 지원으로 수행되었음.

인용문헌

 Nakamura, S.; Senob, M.; Iwasa, N.; Nagahama, S.; Yamada, T.; Mukai, T. Jpn. J. Appl. Phys. **1995**, 34, L1332. 성혜진 · 노영락 · 허영덕

- Nakamura, S.; Senob, M.; Iwasa, N.; Nagahama, S. Appl. Phys. Lett. 1995, 67, 1868.
- Shimizu, Y.; Sakano, K.; Noguchi, Y.; Moriguchi, T. U.S. Pat. 1997, 5,998,925.
- 4. Yum, J. H.; Seo, S. Y.; Lee, S.; Sung, Y. E. J. Electrochem. Soc. 2003, 150, H47.
- 5. Huh, Y. D.; Cho, Y. S.; Do, Y. R. Bull. Kor. Chem. Soc.

2002, 23, 1435.

- 6. Jia, D.; Meltzer, R.S.; Yen, W. M. J. Lumin. 2002, 99, 1.
- 7. Park H. L.; Hwang, Y. H. Chin. J. Phys. 1995, 28, 105.
- Arteton, B. W.; Brightwell, J. W.; Ray, B.; Viney, I. V. F. J. Cryst. Growth 1994, 138, 1051.
- 9. Weast, R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics,* 70th ED.; CRC Press: Boca Raton, **1995**; F187.

Journal of the Korean Chemical Society