

## Photoluminescence properties of $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu phosphors

Eun-Kyoung Ryu and Young-Duk Huh<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Dankook University, Yongin 448-701, Korea

(Received August 28, 2007)

(Accepted September 20, 2007)

**Abstract** We synthesized a series of  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu red-emitting phosphors for application in phosphor-converted three-band white light emitting diode (LED). The photoluminescence and structural properties of  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu were examined. The  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu phosphors have a strong absorption at 455 nm, which is the emission wavelength of a blue LED.  $\text{CaS}$ :Eu has a red emission peak at 651 nm due to the  $4f^65d^1 (T_{2g}) \rightarrow 4f^7 ({}^8S_{7/2})$  transition of the  $\text{Eu}^{2+}$ . The emission peak of  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu is shifted from 651 to 598 nm with increasing Se content.  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu can be used as wavelength-tunable red-emitting phosphors pumped by a blue LED. We also fabricated a three-band white LED by doping  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ :Eu and  $\text{CaS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ :Eu phosphors onto a blue LED chip.

**Key words**  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu, Red-emitting phosphor, White LED

## $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu 형광체의 발광 특성

유은경, 허영덕<sup>†</sup>

단국대학교 화학과, 용인, 448-701

(2007년 8월 28일 접수)

(2007년 9월 20일 심사완료)

**요약** 형광체-변환 3파장 백색 발광 다이오드(LED)의 응용을 위하여 일련의  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu 형광체를 합성하였다.  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu의 구조와 발광 특성을 조사하였다.  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu 형광체는 청색 발광 다이오드의 발광 파장인 455 nm에서 강한 흡수가 있다.  $\text{Eu}^{2+}$ 의  $4f^65d^1 (T_{2g}) \rightarrow 4f^7 ({}^8S_{7/2})$  전이 때문에  $\text{CaS}$ :Eu는 651 nm에서 적색 발광 봉우리를 가지고 있다.  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu의 발광 봉우리는 Se이 증가함에 따라서 651 nm에서 598 nm으로 이동이 된다.  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu 형광체는 청색 LED로 여기하면 가변 파장의 적색 발광을 하는 형광체로 사용될 수 있다.  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ :Eu와  $\text{CaS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ :Eu 형광체를 청색 발광 다이오드에 도포하여 백색 발광 다이오드를 제작하였다.

### 1. 서론

발광 다이오드(LED, light emitting diode)는 전기 에너지를 적외선 또는 가시광선으로 전환시키므로 가전제품, 리모컨, 대형전광판, 자동차 램프, 교통 신호등, 휴대폰 등에 널리 사용되고 있다. 발광 다이오드의 수명은 100,000시간이며 사용 소비 전력이 백열전구의 20% 정도이므로 초절전용 광원으로 주목을 받고 있다. 또한 형광등에 사용되는 환경오염 물질인 수은이 발광 다이오드에는 없으므로 친환경적이다. 따라서 백색 발광 다이오드는 기존의 형광등이나 백열전구를 대체할 수 있는 가장 좋은 광원이다. 1995년도에 Nakamura 등은 InGaN

의 반도체 성질을 이용하여 청색 발광 다이오드를 최초로 만들었다[1-3]. 현재 상용화 되고 있는 백색 발광 다이오드는 청색 발광 다이오드 칩(chip) 위에  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ :Ce(YAG:Ce) 형광체를 도포해서 만든다. 청색 발광 다이오드 칩 위에 YAG:Ce 형광체를 도포하면 청색광의 여기에 의해서 YAG:Ce 형광체는 황색을 발광하게 된다. 따라서 완전히 형광체에 흡수되지 않고 나오는 청색 발광다이오드의 청색광과 형광체에서 나오는 황색 광이 혼합되면서 백색광이 만들어진다[4, 5]. 그러나 YAG:Ce 형광체를 사용하여 만든 백색 발광 다이오드는 청색과 황색으로 구성된 2파장의 백색 발광 다이오드이므로 태양광과 같은 자연의 광원을 만들 수 없고, 칼라 디스플레이의 광원으로 사용하기에는 색 순도가 낮다. 이러한 단점을 해결하기 위해서는 청색, 녹색, 적색으로 구성된 3파장의 백색 발광다이오드를 개발해야만 한다. 이러한 3파장의 백색 발광 다이오드의 제조를 위해서는 청색 발

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-31-8005-3154  
Fax: +82-31-8005-3148  
E-mail: ydhuh@dankook.ac.kr

광 다이오드 칩 위에 녹색과 적색을 발광하는 형광체를 도포하여 3파장이 혼합되어야 한다. 이 과정에서 가장 중요한 것은 고 효율의 녹색과 적색을 발광하는 형광체를 개발하는 것이다.

$\text{Eu}^{2+}$ 의  $4f^65d^1 (T_{2g}) \rightarrow 4f^7 ({}^8S_{7/2})$  전이는 허용된 전이(allowed transition)이므로 형광체의 활성제로 널리 사용된다[6].  $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 와  $\text{CaS} : \text{Eu}$  형광체는 청색 발광 다이오드의 발광 파장인 455 nm에서 강한 흡수 띠가 존재하고, 각각 535 nm와 651 nm에서 발광을 하므로 청색광원을 녹색과 적색 광원으로 전환하기에 적절한 형광체로 잘 알려져 있다[7, 8]. 마찬가지로  $\text{CaSe} : \text{Eu}$  형광체도 455 nm에서 강한 흡수 띠가 존재하고, 598 nm에서 발광한다.  $\text{CaS} : \text{Eu}$ 와  $\text{CaSe} : \text{Eu}$ 는 같은 결정 구조를 가지고 있고, 결정학적으로 잘 혼합되므로  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x : \text{Eu}$  구조를 쉽게 얻을 수 있다. 최근에 수소 가스를 사용하여  $\text{CaSeO}_4$ 와  $\text{CaSO}_4$ 를 공침법으로 합성한 화합물을 환원시켜서  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x : \text{Eu}$  형광체를 합성하였다[9]. 본 논문에서는 수소 가스를 사용하지 않는 간단한 상자형 노(box furnace)에서  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x : \text{Eu}$  형광체를 합성하고, 조성에 따른 형광체의 구조와 발광 특성을 확인하고자 한다. 그리고 청색 발광 다이오드 칩 위에 도포해서 얻어지는  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x : \text{Eu}$  형광체의 적색 발광 특성과  $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$  녹색 발광 형광체와 동시에 사용하여 얻은 백색 발광 다이오드의 광 특성을 확인하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는  $\text{CaO}$ (98 %, Aldrich),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (99.999 %, Aldrich),  $\text{S}$ (99.998 %, Aldrich),  $\text{Se}$ (99.5 %, Aldrich),  $\text{KBr}$ (Aldrich)를 사용하였다. 활성제로 사용된  $\text{Eu}$ 는 0.1 mol%로 고정하였다. 소성 온도를 낮추기 위해서 용융제로 3.0 mol%의  $\text{KBr}$ 을 사용하였다.  $\text{S}$ 의 일부를  $\text{Se}$ 으로 치환시킨  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x : \text{Eu}$ 의 정확한 구조식의 표현은  $\text{Ca}_{0.999}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x : 0.001\text{Eu}$ 이다.  $\text{CaS}_{0.75}\text{Se}_{0.25} : \text{Eu}$  형광체를 합성할 때 사용된  $\text{CaO} : \text{S} : \text{Se} : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{KBr}$ 의 몰 비는 0.999 : 0.75 : 0.25 : 0.0005 : 0.03이다.  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x : \text{Eu}$  형광체 합성의 소성 조건은  $1000^\circ\text{C}$ , 2시간이다. 형광체 합성에 사용된 노는 상자형 노(Siliconit Muffle furnace, Model IS-F105)이다. 본 실험은 이중도가니를 사용했으며 내부의 도가니에는 합성에 필요한 시료를 넣었고, 외부의 도가니에는 산화를 방지하기 위해서 밀봉된 내부 도가니의 외부에 활성탄을 채웠다.  $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$  녹색 발광 형광체는 본 연구실에서 기존에 합성한 것을 사용하였다[10].

형광체의 광 특성은 형광 분광 광도계(photoluminescence spectroscopy)를 사용하여 확인하였다. 여기에 사용된 광원은 500 W의 Xe 램프이다. 시료의 표면에 수

직으로 여기 광을 쬐어 주었으며, 검출 위치는 여기 광에 대해서  $45^\circ$ 로 하였다. 사용된 단색화 장치는 0.275 m의 단색화 장치(Acton Research Co)를 사용하였고, 광 증배관은 PHV 400을 사용하였다. X-선 회절 분석은 SIMENS Diffractometer D5000을 이용하였다. 사용된 조사 광은  $\text{CuK}\alpha$ 이고, 측정 범위는  $2\theta = 25\sim 75^\circ$ 이다. 화합물의 표면 구조의 분석은 SEM(scanning electron microscope, Hitachi S-4200)을 사용하였다. 청색 발광 다이오드( $\lambda_{em} = 455 \text{ nm}$ )는 시중에서 상용되고 있는 것을 구입하여 사용하였다. 형광체는 PAS 잉크(800 seies, Jujo)에 질량비를 2 : 5의 무게비로 혼합하였다. 이와 같이 해서 얻은 형광체 잉크를 청색 발광 다이오드 칩 위에 얇게 도포하였다. 도포된 형광체 잉크의 두께를 조절하여 형광체의 농도를 조절하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은  $\text{CaS} : \text{Eu}$  형광체의 여기 및 발광 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 검출기의 파장을 651 nm에 고정하고 측정하였고 발광 스펙트럼은 여기 광원의 파장을 470 nm에 고정하고 측정하였다. 250~340 nm와 430~500 nm의 영역에서 흡수는 각각 모체인  $\text{CaS}$ 의 원자가 대 전도띠 전이(valance to conduction band transition)와  $\text{Eu}^{2+}$ 의  $4f^7 ({}^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1 (T_{2g})$  전이에 의해서 일어난다. 반면에  $\text{Eu}^{2+}$ 의  $4f^65d^1 (T_{2g}) \rightarrow 4f^7 ({}^8S_{7/2})$  전이에 의해서 650 nm의 적색 영역에서 발광을 함을 알 수 있다.  $4f^7 ({}^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1 (T_{2g})$  전이에 의한 흡수 파장과  $4f^65d^1 (T_{2g}) \rightarrow 4f^7 ({}^8S_{7/2})$  전이에 의한 발광 파장의 차이는 전형적인 분광학의 Stokes 이동(Stokes shift)에 의한 것이다[11]. Fig. 2는  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x : \text{Eu}$  형광체의 발광 스펙

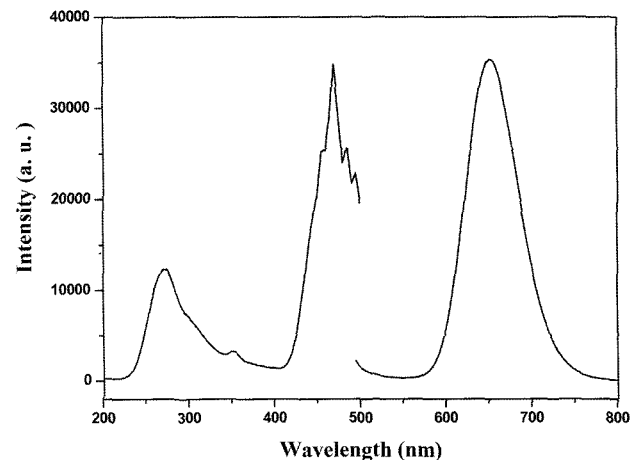


Fig. 1. Photoluminescence excitation and emission spectra of  $\text{CaS} : \text{Eu}$  phosphor.

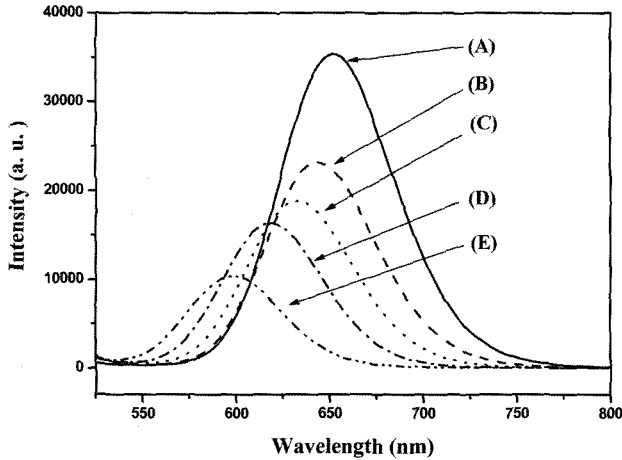


Fig. 2. Photoluminescence emission spectra of  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  phosphors with different values of  $x$  (A) 0.00, (B) 0.25, (C) 0.50, (D) 0.75, and (E) 1.00.

펙트럼이다.  $\text{CaS}:\text{Eu}$ ,  $\text{CaS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}:\text{Eu}$ ,  $\text{CaS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}:\text{Eu}$ ,  $\text{CaS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}:\text{Eu}$ , 그리고  $\text{CaSe}:\text{Eu}$  형광체의 최대 발광 파장은 각각 651 nm, 644 nm, 634 nm, 618 nm, 그리고 598 nm이다. 따라서  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체는 조성에 따라서 최대 발광 파장이 650 nm에서부터 600 nm까지 50 nm 범위의 다양한 적색 파장을 발광한다.  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체에서 S 대신에 Se로 치환 될수록 발광 파장은 단 파장으로 이동된다. Fig. 3은  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체의 최대 발광 파수(wave number)를 형광체의 Se의 조성비 ( $x$  값)에 대해서 그린 것이다.  $x$  값이 증가 할수록 최대 발광 파수가 거의 일직선으로 증가함을 알 수 있다. 이것은  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  결정이 잘 합성되었음을 의미한다. 이에 반하여 Fig. 2에서  $x$  값이 증가 할수록  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체의 최대 발광 세기가 점차적으로 감소한다. 이것은  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체를 합성할 때  $\text{CaS}:\text{Eu}$  형광체

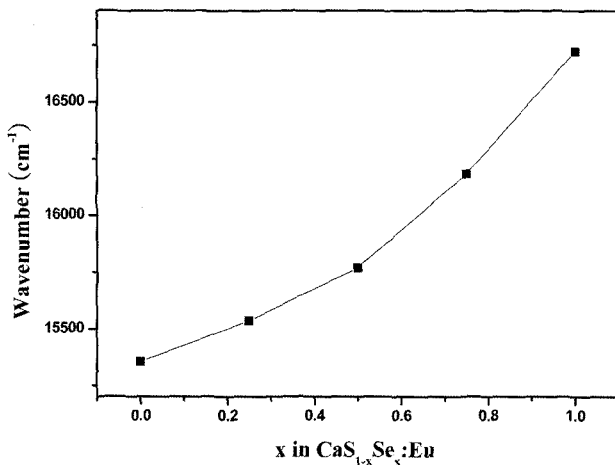


Fig. 3. The wavenumber of maximum emission peaks as a function of  $x$  in  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  phosphors.

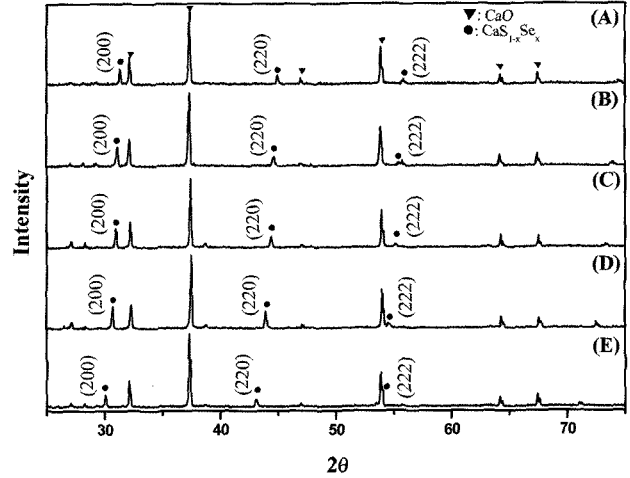


Fig. 4. XRD patterns of  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  phosphors with different values of  $x$  (A) 0.00, (B) 0.25, (C) 0.50, (D) 0.75, and (E) 1.00.

의 합성 최적 조건인  $1000^\circ\text{C}$ , 2시간을 사용했기 때문이다.  $\text{CaSe}:\text{Eu}$  형광체는  $\text{CaS}:\text{Eu}$  형광체와 다른 합성 최적 조건을 가지고 있을 것이다. 따라서  $\text{CaS}:\text{Eu}$ 와 다른 형광체의 조성을 가진  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체는 최적 조건에서 합성을 하지 못했으므로 발광 세기가 감소하였다고 판단된다. 각기 다른 조성의 형광체의 합성 최적 조건을 각각 확인하는 것은 많은 연구 시간이 요구되므로 본 논문에서는  $\text{CaS}:\text{Eu}$  형광체의 합성 최적 조건으로 실험을 진행하였다.

Fig. 4는  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체의 X선 회절 스펙트럼이다. Fig. 4에서 확인 할 수 있듯이 반응물인  $\text{CaO}$ 의 회절 봉우리가 있다. 이것은  $\text{CaO}$ 가 완전히  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ 로 완전히 치환되지 못함을 의미한다. 본 연구실에서는  $\text{CaO}$ 를 완전히 반응시키는 조건을 찾자 여러 번 실험을 했지만 적당한 실험 조건을 찾지 못했다. 비록 100% 순도의  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체를 얻지는 못했지만 미 반응물인  $\text{CaO}$ 는 발광체가 아니다. 따라서 미 반응물인  $\text{CaO}$ 는  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체의 발광 효율을 떨어뜨리는 것 외에는  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체의 발광 특성에는 아무런 영향을 미치지 않는다. 본 실험 조건에서 합성된  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체로부터  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체의 발광 특성을 연구하는 것에는 큰 문제가 되지 않는다. Fig. 4(A)와 4(E)로부터  $\text{CaS}:\text{Eu}$  형광체와  $\text{CaSe}:\text{Eu}$  형광체는 각각  $\text{CaS}$ 와  $\text{CaSe}$ 의 X선 회절 스펙트럼과 일치함을 확인하였다.  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체의 결정 구조가  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ 의 결정 구조와 거의 같은 것은  $\text{Ca}^{2+}$  이온 위치에  $\text{Eu}^{2+}$  이온이 잘 치환되었음을 의미한다.  $\text{Ca}^{2+}$  이온반경은  $0.99 \text{ \AA}$ 이고, 치환되는  $\text{Eu}^{2+}$  이온의 반경은  $1.09 \text{ \AA}$ 이다[12]. 또한  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체의 조성 중에  $\text{Eu}$ 의 조성이 0.1 mol% 이므로  $\text{Eu}^{2+}$  이온은  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$  모체

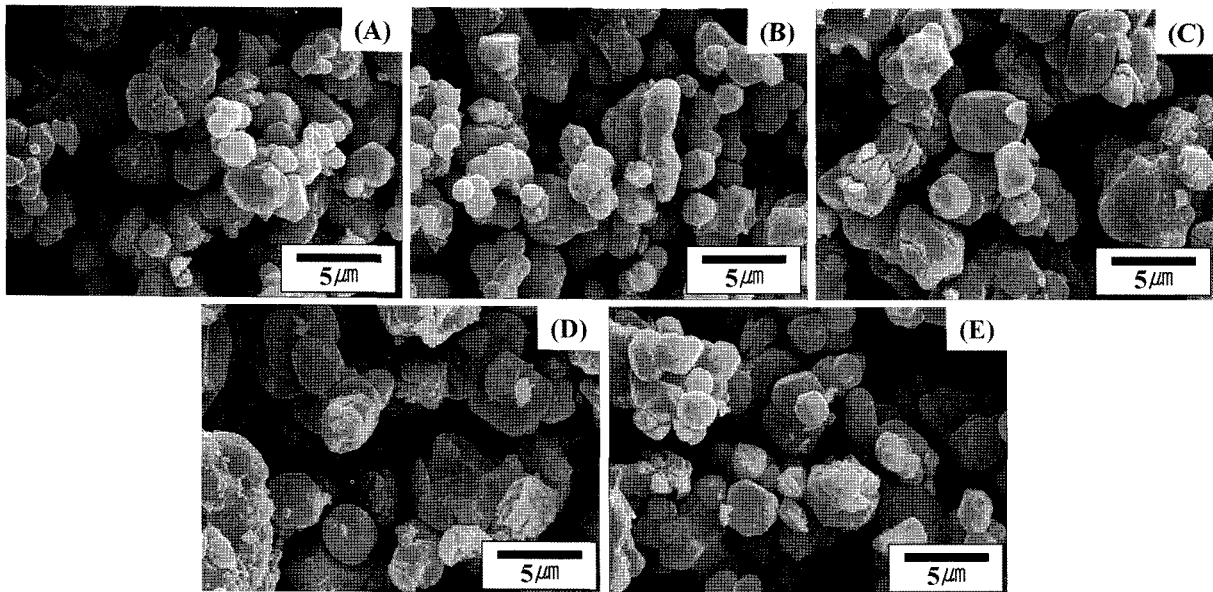


Fig. 5. SEM images of  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu phosphors with different values of x (A) 0.00, (B) 0.25, (C) 0.50, (D) 0.75, and (E) 1.00.

결정격자의 크기에 영향을 미치지 못한다.  $\text{CaS}$ (JCPDS 08-0464)와  $\text{CaSe}$ (JCPDS 18-0304)는 모두 등방 결정계 (cubic crystal system) 구조와  $\text{Fm}3\text{m}$  공간 군(space group)을 가지고 있다[10].  $\text{CaS}$ 와  $\text{CaSe}$ 의 결정상수는 각각  $a = 5.694 \text{ \AA}$ 와  $a = 5.924 \text{ \AA}$ 이다. Fig. 4의 밀러지수(Miller index)가 (200)와 (220) 부분을 자세히 살펴보면  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu 형광체에서  $\text{S}^{2-}$  이온이  $\text{Se}^{2-}$  이온으로 치환되는 정도가 클수록 (200)과 (220) 봉우리의 2θ 값이 작아짐을 알 수 있다. 따라서  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu 형광체의 결정격자는  $\text{S}^{2-}$  이온이  $\text{Se}^{2-}$  이온으로 치환 될수록 커짐을 의미한다. 동시에 결정학적으로  $\text{CaS}$ 와  $\text{CaSe}$ 이 잘 혼합되었음을 설명해준다. 이에 반하여  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu 형광체에서 나오는 미 반응물인  $\text{CaO}$ 의 봉우리는 같은 2θ 값에서 나옴을 알 수 있다. Fig. 5는  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu 형광체의 SEM 사진이다.  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu 형광체는 구형인 2~4 μm 입자들이 응집된 상태로 존재한다.

Fig. 6은 결정장 크기에 따른  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu 형광체에 있는  $\text{Eu}^{2+}$  이온의  $4f^7$  ( $^8\text{S}_{7/2}$ ) 기저 상태와  $4f^65d^1$  ( $\text{T}_{2g}$ ,  $\text{E}_g$ ) 들뜬상태를 개략적으로 나타낸 것이다.  $\text{CaS}$ 와  $\text{CaSe}$  모두  $\text{O}_h$ 의 점군(point group)을 가지고 있다. 따라서  $\text{NaCl}$ 의 구조와 동일하게  $\text{Ca}^{2+}$  이온은 6개의  $\text{S}^{2-}$  (또는  $\text{Se}^{2-}$ ) 이온으로 둘러 싸여 있게 된다.  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu 형광체에서  $\text{Eu}^{2+}$  이온은  $\text{Ca}^{2+}$  이온 위치에 치환이 되어 있으므로, 중심  $\text{Eu}^{2+}$  이온은 6개의  $\text{S}^{2-}$  (또는  $\text{Se}^{2-}$ ) 이온으로 둘러 싸여 있게 된다. 들뜬상태에 있는  $4f^65d^1$ 의 에너지 상태는 6개의  $\text{S}^{2-}$  (또는  $\text{Se}^{2-}$ ) 이온의 리간드에 의해서 상대적으로 안정한  $\text{T}_{2g}$  상태와 불안정한  $\text{E}_g$  상태로 분리된다.  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu 형광체에서 활성제인  $\text{Eu}^{2+}$  이온에 미치는 결정장 세기는  $\text{CaS}$ 와  $\text{CaSe}$ 의 결정격자에 영향을 받을

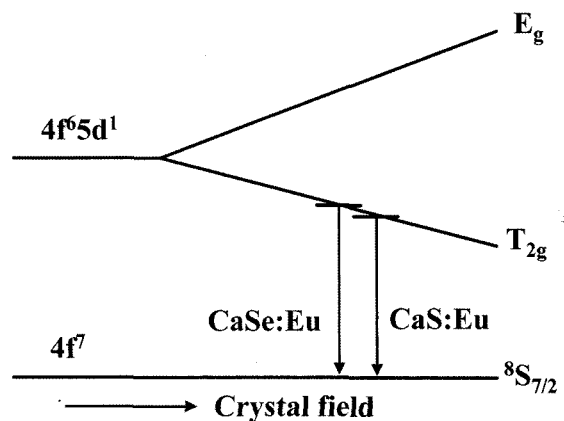


Fig. 6. Schematic energy level of the  $\text{Eu}^{2+}$  ion as a function of the crystal field in  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu phosphors.

것이다.  $\text{CaS}$ 의 결정격자는  $\text{CaSe}$ 의 결정격자보다 작다. 즉,  $\text{CaS}$ :Eu 형광체에서 중심  $\text{Eu}^{2+}$  이온과  $\text{S}^{2-}$ 와의 거리는  $\text{CaSe}$ :Eu 형광체에서 중심  $\text{Eu}^{2+}$  이온과  $\text{Se}^{2-}$ 와의 거리보다 짧다. 따라서  $\text{CaS}$ :Eu의 결정장 세기는  $\text{CaSe}$ :Eu보다 크다.  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu 형광체에서  $\text{S}^{2-}$  이온이  $\text{Se}^{2-}$  이온으로 치환될수록 결정장 세기가 감소하고,  $4f^65d^1$ 의  $\text{T}_{2g}$  상태와  $4f^7$ 의 기저 상태( $^8\text{S}_{7/2}$ )의 에너지 간격이 증가하므로 발광 파장은 단파장으로 이동하게 된다. 즉,  $\text{CaS}$ :Eu 형광체는 651 nm에서 발광하고,  $\text{CaSe}$ :Eu 형광체는 598 nm에서 발광하게 된다. 따라서 결정장 세기를 임의로 조절이 가능하도록  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ :Eu 형광체의 조성을 바꾸면 650 nm에서부터 600 nm까지 약 50 nm 범위의 다양한 적색을 발광하는 형광체를 얻을 수 있게 된다.

Fig. 7은 455 nm를 발광하는 청색 발광 다이오드의 칩 표면 위에  $\text{CaS}$ :Eu,  $\text{CaS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ :Eu, 그리고  $\text{CaSe}$ :Eu

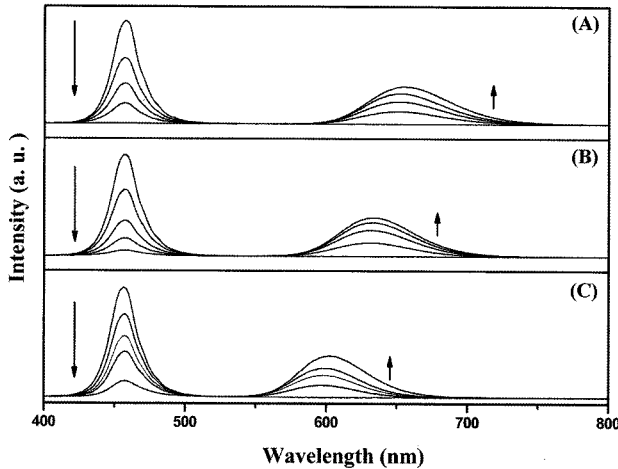


Fig. 7. Photoluminescence spectra of a blue LED doped with various amounts of (A) CaS:Eu, (B) CaS<sub>0.50</sub>Se<sub>0.50</sub>:Eu, and (C) CaSe:Eu phosphors. Arrows indicate the changes in the spectra when the amount of phosphor is increased.

형광체를 각각 도포하여 얻은 발광 다이오드의 스펙트럼이다. 455 nm의 청색 발광 다이오드의 칩 위에 CaS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>:Eu 형광체를 코팅하면 455 nm 광원의 일부를 CaS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>:Eu 형광체가 흡수한 후 적색을 발광한다. 각각 도포된 CaS:Eu, CaS<sub>0.50</sub>Se<sub>0.50</sub>:Eu, CaSe:Eu 형광체의 양이 증가 할수록 455 nm의 봉우리의 세기는 감소됨과 동시에 각각 651 nm, 634 nm, 598 nm의 봉우리 세기는 증가함을 확인하였다. 분광학의 Beer-Lambert 법칙과 같이 CaS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>:Eu 형광체 양이 증가 할수록 455 nm에서 흡수되는 정도가 증가하므로 455 nm의 발광 세기는 감소하게 된다. 동시에 CaS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>:Eu 형광체 양이 증가 할

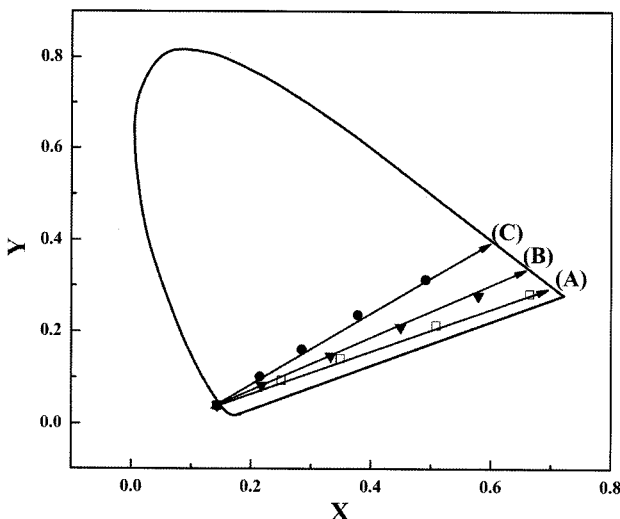


Fig. 8. CIE chromaticity coordinate of photoluminescence spectra produced by a blue LED chip doped with various amounts of (A) CaS:Eu, (B) CaS<sub>0.50</sub>Se<sub>0.50</sub>:Eu, and (C) CaSe:Eu phosphors. Arrows indicate the changes in the spectra when the amount of phosphor is increased.

수록 적색 영역에서의 발광 세기가 증가할 것이다. Fig. 7은 봉우리의 면적의 합이 일정하게 되도록 표준화시킨 것이다. Fig. 8(A)은 Fig. 7(A) 발광 스펙트럼의 색 좌표를 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage) 도형 안에 표시한 것이다. 형광체를 사용하지 않은 원래의 청색 발광 다이오드의 발광 스펙트럼의 색 좌표는  $x = 0.14, y = 0.04$ 이다. Fig. 8(A)에서 도포된 CaS:Eu 형광체 양이 증가할수록 색 좌표는  $x = 0.70, y = 0.30$ 으로 이동됨을 알 수 있다. 이것은 발광 다이오드에서 나오는 청색을 CaS:Eu 형광체가 흡수한 후 적색을 발광하기 때문이다. 청색 발광 다이오드의 칩 위에 도포된 CaS:Eu 형광체의 양이 증가 할수록 색 좌표는 순수한 청색 발광 다이오드가 가지는 발광 스펙트럼의 색 좌표에서 순수한 CaS:Eu 형광체의 발광 스펙트럼의 색 좌표로 이동하게 된다. 다양한 양의 CaS:Eu 형광체를 청색 발광 다이오드 칩 위에 도포하여 얻은 발광 스펙트럼의 색 좌표는 청색 발광 다이오드의 색 좌표와 CaS:Eu 형광체의 색 좌표를 이은 일직선 선상에 있게 된다. 그리고 지레의 비 원리(lever rule)에 의해서 청색 발광 다이오드의 청색광의 세기와 CaS:Eu 형광체의 적색 광의 세기에 비에 따라서 일직선 선상에서 색 좌표의 위치가 정해진다. 마찬가지로, Fig. 8(B)과 8(C)은 Fig. 7(B)과 7(C)의 발광 스펙트럼을 색 좌표로 표현한 것이다.

Fig. 9는 청색 발광 다이오드의 칩 위에 도포된 녹색 발광 형광체 SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu와 적색 발광 형광체 CaS<sub>0.50</sub>Se<sub>0.50</sub>:Eu 양을 각각 적절히 조절하여 얻은 백색 발광 스펙트럼이다. Fig. 9에서 확인할 수 있듯이 455 nm, 535 nm, 그리고 634 nm의 3개의 봉우리가 있다. 이것은 각각 청색 발광 다이오드의 발광 파장과 SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu와 CaS<sub>0.50</sub>Se<sub>0.50</sub>:Eu 형광체의 발광 파장에 해당된다. 따라서 이들의 봉우리의 세기를 조절하면 가시광선의 모든 색상을 얻을 수

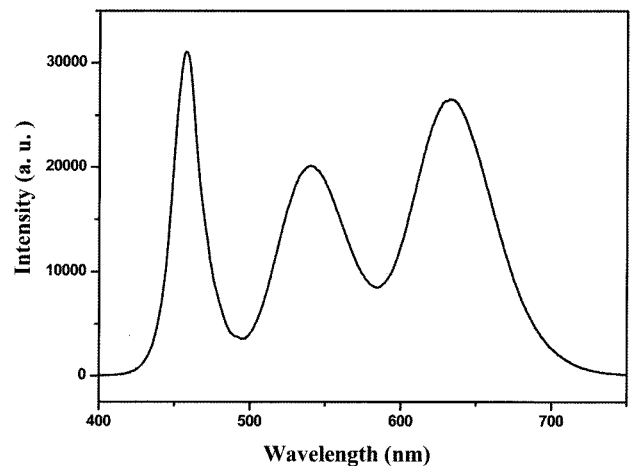


Fig. 9. Photoluminescence spectrum of a three-band white LED in which SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu and CaS<sub>0.50</sub>Se<sub>0.50</sub>:Eu phosphors are doped onto a blue LED chip.

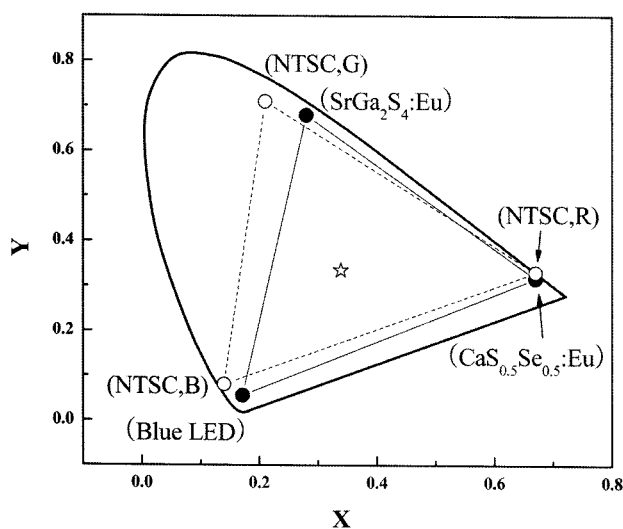


Fig. 10. CIE diagram and chromaticity coordinates of the blue LED,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ , and  $\text{CaS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}:\text{Eu}$ , as well as NTSC blue, NTSC green, and NTSC red. ☆ represents the chromaticity coordinates of the three-band white LED fabricated by doping  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  and  $\text{CaS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}:\text{Eu}$  phosphors onto a blue LED chip.

있게 된다. Fig. 9의 색 좌표는  $x = 0.34$ ,  $y = 0.33$  이므로 백색에 해당되며, 색 온도는 5,350 K이다. Fig. 10은 청색 발광 다이오드,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{CaS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}:\text{Eu}$  형광체의 색 좌표와 NTSC(National Television Standard Committee)의 청색, 녹색, 적색의 색 좌표를 CIE 도형 안에 표시한 것이다. NTSC의 청색, 녹색, 적색의 색 좌표를 이어서 만든 삼각형의 면적은 색 순도의 표준 지표로 사용된다. 청색 발광 다이오드,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{CaS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}:\text{Eu}$  형광체의 색 좌표를 이어서 만든 삼각형의 면적은 NTSC 삼각형 면적의 89.5%이다. 일반적으로 칼라 디스플레이의 광원으로 사용되기 위해서는 색 순도가 NTSC 대비하여 80% 이상이어야 한다. 본 실험에서 제조된 백색 발광 다이오드는 NTSC 대비하여 89.5%이므로 색 순도가 매우 좋음을 알 수 있다. 따라서 PDA와 같은 소형 디스플레이의 다양한 색상을 요구하는 백라이트 광원으로 본 실험의 3파장 발광 다이오드가 효과적으로 적용될 수 있다고 판단된다.

#### 4. 결 론

$\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체를 고상반응으로 합성하였다. X선 회절 실험과 발광 스펙트럼으로부터  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체에서  $\text{S}^{2-}$  이온이  $\text{Se}^{2-}$  이온으로 치환될수록 결정 격자가 증가함과 동시에 발광 파장이 단파장으로 이동함

을 확인하였다.  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체는 청색 발광 다이오드의 발광 파장인 455 nm에서 강한 흡수를 하고, 651 nm에서부터 598 nm 영역의 다양한 파장의 적색을 발광한다. 따라서  $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x:\text{Eu}$  형광체를 청색 발광 다이오드 칩 위에 도포하면 고 효율의 적색 발광을 얻을 수 있다. 녹색 발광 형광체인  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 와 적색 발광 형광체인  $\text{CaS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}:\text{Eu}$ 를 청색 발광 다이오드 칩 위에 도포하여 NTSC 대비 89.5%인 백색 발광 다이오드를 얻었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] T. Mukai, M. Yamada and S. Nakamura, "Current and temperature dependence of electroluminescence of InGaN-based UV/Blue/Green light-emitting diodes", *Jpn. J. Appl. Phys.* 37(11B) (1995) L1332.
- [2] S. Nakamura, M. Senob, N. Iwasa and S. Nagahama, "High-power InGaN single-quantum-well-structure blue and violet light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* 67(13) (1995) 1868.
- [3] S. Nakamura, "The role of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes", *Science* 281 (1998) 956.
- [4] P. Schlotter, R. Schmidt and J. Schneider, "Luminescence conversion of blue light emitting diodes", *Appl. Phys. A.* 64 (1997) 417.
- [5] Y.D. Huh, Y.S. Cho and Y.R. Do, "The optical properties of  $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{-z}(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_z$  phosphors for white LED", *Bull. Kor. Chem. Soc.* 23(10) (2002) 1435.
- [6] P. Dorenbos, "Energy of the first  $4f^7 \rightarrow 4f^65d$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$  in inorganic compounds", *J. Lumin.* 104(4) (2003) 239.
- [7] Y.R. Do, K.Y. Ko, S.H. Na and Y.D. Huh, "Luminescence properties of potential  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  green- and greenish-yellow-emitting phosphors for white LED", *J. Electrochem. Soc.* 153(7) (2006) H42.
- [8] C. Guo, D. Huang and Q. Su, "Methods to improve the fluorescence intensity of  $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$  red-emitting phosphor for white LED", *Mater. Sci. Eng. B* 130(1-3) (2006) 189.
- [9] K.N. Kim, J.K. Park, K.J. Choi, J.M. Kim and C.H. Kim, "Luminescent properties of  $\text{CaSe}_{1-x}\text{S}_x:\text{Eu}$  and application in LEDs", *Electrochem. Solid St. Lett.* 9(8) (2006) G262.
- [10] Y.D. Huh, J.H. Shim, Y. Kim and Y.R. Do, "Optical properties of three-band white light emitting diodes", *J. Electrochem. Soc.* 150(2) (2003) H57.
- [11] Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye, S. Zhang, Y. Fang and X. Huang, "Preparation and luminescence properties of  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{S}:\text{Eu}^{2+}$  red-emitting phosphor for white LED", *J. Lumin.* 111(3) (2005) 139.
- [12] R.C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70th Ed.; CRC Press (1995) F187.