

Synthesis and luminescence properties of $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4 : Ce, Na$ phosphors

Hye-Jin Sung and Young-Duk Huh[†]

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received September 22, 2006)

(Accepted December 8, 2006)

Abstract A series of $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4 : Ce, Na$ phosphors have been synthesized by solid-state reaction. The photoluminescence and structural properties of $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4 : Ce, Na$ have been examined. The $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4 : Ce, Na$ phosphors have a strong absorption at 400 nm, which is the emission wavelength of a violet light emitting diode (LED). The emission peaks of $SrGa_2S_4 : Ce, Na$ are located at 448 nm and 485 nm. The partial replacement of Sr by Ca in $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4 : Ce, Na$ causes a red shift of emission wavelengths. The $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4 : Ce, Na$ can be used as blue emitting phosphors pumped by the violet LED for fabricating the multi-band white LED.

Key words $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4 : Ce, Na$ phosphor, Violet LED

$Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4 : Ce, Na$ 형광체의 합성과 발광 특성

성혜진, 허영덕[†]

단국대학교 화학과, 서울, 140-714

(2006년 9월 22일 접수)

(2006년 12월 8일 심사완료)

요약 일련의 $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4 : Ce, Na$ 형광체를 고상법으로 합성하였다. $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4 : Ce, Na$ 의 구조와 발광 특성을 조사하였다. $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4 : Ce, Na$ 은 보라색 발광 다이오드의 발광 파장인 400 nm에서 강한 흡수가 있다. $SrGa_2S_4 : Ce, Na$ 의 발광 봉우리는 448 nm와 485 nm에 있다. $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4 : Ce, Na$ 에서 Sr이 Ca으로 부분 치환되면 발광 파장이 장파장으로 이동된다. 다파장 백색 LED를 제작할 때 $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4 : Ce, Na$ 은 보라색 LED로 여기하여 청색 발광 형광체로 사용 될 수 있다.

1. 서론

발광 다이오드(LED, light emitting diode)는 반도체의 특성을 이용해 전기 에너지를 적외선 또는 가시광선과 같은 빛으로 바꾸어 준다. 발광 다이오드는 가정용 가전 제품, 리모컨, 대형전광판, 자동차 램프, 교통 신호등, 휴대폰 등에 널리 사용되고 있다. 발광 다이오드의 수명은 100,000시간이므로 반영구적으로 사용 될 수 있다. 사용 소비 전력이 백열전구의 20% 정도이므로 에너지가 크게 절약된다. 형광등에 있는 수은같이 환경오염 물질이 발광 다이오드에는 없으므로 친환경적이다. 따라서 백색 발광 다이오드는 기존의 형광등이나 백열전구를 대체할 수 있는 가장 좋은 광원으로 예상되고 있다. Nakamura 등은 InGaN의 청색 발광 다이오드를 사용하여 백색 발

광 다이오드(white LED)를 만들었다[1-3]. 현재 상용화 되고 있는 백색 발광 다이오드는 청색 발광 다이오드에 $Y_3Al_5O_{12} : Ce(YAG : Ce)$ 형광체를 도포해서 만든다. 청색 발광 다이오드의 칩 위에 YAG : Ce 형광체를 도포하면 청색광의 여기에 의해서 YAG : Ce 형광체는 노란색을 발광하게 된다. 따라서 완전히 형광체에 흡수되지 않고 나오는 청색 발광다이오드의 청색광과 형광체에서 나오는 노란색광이 조합되어서 백색광이 만들어진다[4, 5]. 이렇게 만들어진 백색 발광 다이오드는 색 순도가 나쁘므로, 삼파장 또는 여러 파장에서 빛을 발광하여 태양광과 같은 색 순도가 좋은 백색 광원을 만드는 것은 매우 중요하다. 가장 널리 개발되고 있는 삼파장 백색 발광 다이오드는 청색 발광 다이오드에 녹색과 적색 발광 형광체를 도포하여 얻어지고 있다. 이때 널리 사용되는 녹색 형광체는 $SrGa_2S_4 : Eu$ 이고 적색 형광체는 $ZnCdS : Ag, Cl$ 와 $CaS : Eu$ 이다[6, 7]. 최근에는 고휘도의 보라색 또는 근자외선 발광 다이오드에 청색, 녹색, 적색 형광체를 도포하여 색순도가 좋은 백색 발광다이오드를 얻으려는 노

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-709-2409

Fax: +82-2-792-9269

E-mail: ydhuh@dankook.ac.kr

력을 하고 있다.

$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce,Na}$ 형광체는 청색을 발광하는 형광체로 전계 발광(EL, electroluminescence)에 널리 사용되고 있다. Ce^{3+} 은 $5d^1$ 의 들뜬 상태에서 $4f^1$ 의 기저 상태로 전이가 잘되므로 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce,Na}$ 형광체는 발광 효율이 높은 형광체로 알려져 있다. 또한, $4f^1$ 의 기저 상태는 스핀 궤도 상호작용에 의해서 ${}^2F_{5/2}$ 와 ${}^2F_{7/2}$ 의 에너지 준위가 존재한다. $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce,Na}$ 형광체는 448 nm와 485 nm에서 발광한다[8, 9]. 마찬가지로 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce,Na}$ 형광체는 465 nm와 510 nm에서 발광한다. SrGa_2S_4 와 CaGa_2S_4 는 비슷한 결정 구조를 가지고 있기 때문에 결정학적으로 서로가 잘 혼합되므로 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ 구조의 결정을 쉽게 얻을 수 있다[8]. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce,Na}$ 형광체 스펙트럼은 보라색 발광 다이오드의 파장인 400 nm에서 강한 흡수가 있다. 따라서 보라색 발광다이오드에 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce,Na}$ 형광체를 도포하면 고휘도의 청색 발광을 얻을 수 있다. 본 논문에서는 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce,Na}$ 형광체를 합성하고, 조성에 따른 형광체의 구조와 발광 특성의 변화를 확인하고자 한다. 특히, 보라색 발광 다이오드에 도포해서 얻어지는 청색 발광 특성을 확인하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 SrS(99.9 %, Strem), CaS(99.9 %, Aldrich), Ce_2S_3 (99.9 %, Alfa Aesar), S(99.998 %, Aldrich), NaCl(Aldrich)를 사용하였다. $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 형광체의 정확한 구조식 표현은 $\text{Sr}_{1-2y}\text{Ga}_2\text{S}_4:y\text{Ce},y\text{Na}$ 이다. 예를 들어 $\text{Sr}_{0.98}\text{Ga}_2\text{S}_4:0.01\text{Ce},0.01\text{Na}$ 형광체를 합성할 때는 0.98 mol SrS, 1.00 mol Ga_2S_3 , 0.005 mol Ce_2S_3 , 0.01 mol NaCl와 여분의 황(sulfur)을 혼합한 후 소성한다. $\text{Sr}_{1-2y}\text{Ga}_2\text{S}_4:y\text{Ce},y\text{Na}$ 계열의 형광체를 합성한 결과 $y=0.01$ 일 때 최대 발광 효율을 얻었다. 따라서 Sr의 일부를 Ca으로 치환시킨 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce,Na}$ 형광체를 합성할 때는 Ce과 Na를 각각 1.0 mol%로 고정하였다. 즉, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce,Na}$ 의 정확한 구조식의 표현은 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.98}\text{Ga}_2\text{S}_4:0.01\text{Ce},0.01\text{Na}$ 이다. 형광체 합성에 사용된 노(furnace)는 상자형 노(siliconite 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.

형광체의 광 특성은 형광 분광 광도계(photoluminescence spectroscopy)를 사용하여 확인하였다. 여기에 사용된 광원은 500 W의 Xe 램프이다. 시료의 표면에 수직으로 여기 광을 쬐어 주었으며, 검출 위치는 여기 광에 대해서 45° 로 하였다. 사용된 단색화 장치는 0.275 m

의 단색화 장치를 사용하였고, 광증배관은 PHV 400을 사용하였다. X-선 회절 분석은 SIMENS Diffractometer D5000을 이용하였다. 사용된 조사 광은 Cu $K\alpha$ 이고, 측정 범위는 $2\theta = 10\sim 60^\circ$ 로 하였다. 화합물의 표면 구조의 분석은 SEM(scanning electron microscope, Philips XL30 ESEM-FEG)을 사용하였다. 보라색 발광 다이오드($\lambda_{em} = 400$ nm)는 시중에서 상용되고 있는 것을 구입하여 사용하였다. 형광체는 PVA(poly vinyl alcohol) 수용액에 1:4의 무게비로 혼합하였다. 이것을 PET(poly ethylene terephthalate) 필름에 얇게 코팅하였다. 형광체의 농도는 코팅된 두께에 비례하게 된다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $\text{Sr}_{0.98}\text{Ga}_2\text{S}_4:0.01\text{Ce},0.01\text{Na}$ 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼은 발광 파장(λ_{em})을 450 nm에 고정하고 측정하였다. 그리고 발광 스펙트럼은 여기 파장(λ_{ex})을 400 nm에 고정하고 측정하였다. $\text{Sr}_{0.98}\text{Ga}_2\text{S}_4:0.01\text{Ce},0.01\text{Na}$ 형광체는 300~430 nm의 영역에서 흡수가 일어난다. 300 nm 영역의 흡수는 모체인 SrGa_2S_4 의 원자가 대 전도띠 전이(valance to conduction band transition) 때문이다. 그리고 400 nm 영역의 흡수는 Ce^{3+} 의 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 전이에 의해서 일어난다. 반면에 $\text{Sr}_{0.98}\text{Ga}_2\text{S}_4:0.01\text{Ce},0.01\text{Na}$ 형광체는 $5d^1(a_1) \rightarrow 4f^1$ 전이에 의해서 448 nm와 485 nm에서 발광한다. 발광 봉우리가 2개가 있는 것은 $4f^1$ 의 기저 상태는 스핀 궤도 상호작용에 의해서 ${}^2F_{5/2}$ 와 ${}^2F_{7/2}$ 의 2개의 에너지 준위가 존재하기 때문이다. 이때 ${}^2F_{5/2}$ 와 ${}^2F_{7/2}$ 의 에너지 준위 차이는 0.27 eV이다[10]. Fig. 2는 $\text{Sr}_{1-2y}\text{Ga}_2\text{S}_4:y\text{Ce},y\text{Na}$ 형광체의 발광 스펙트럼이다. Ce^{3+} 이온의 농도 변화에 따른 발광 스펙

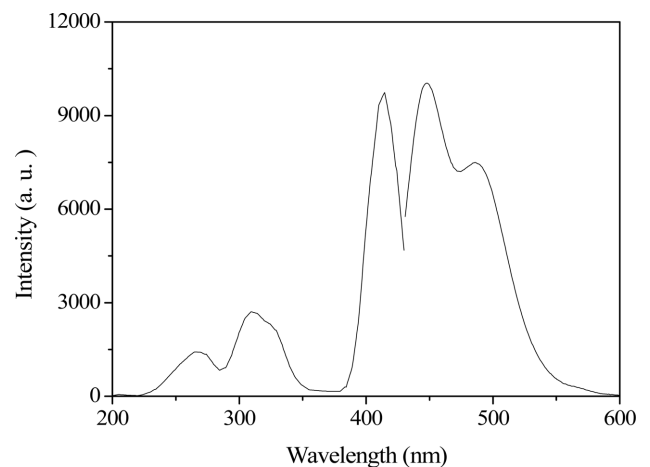


Fig. 1. Photoluminescence excitation ($\lambda_{em} = 450$ nm) and emission ($\lambda_{ex} = 400$ nm) spectra of $\text{Sr}_{0.98}\text{Ga}_2\text{S}_4:0.01\text{Ce},0.01\text{Na}$ phosphor.

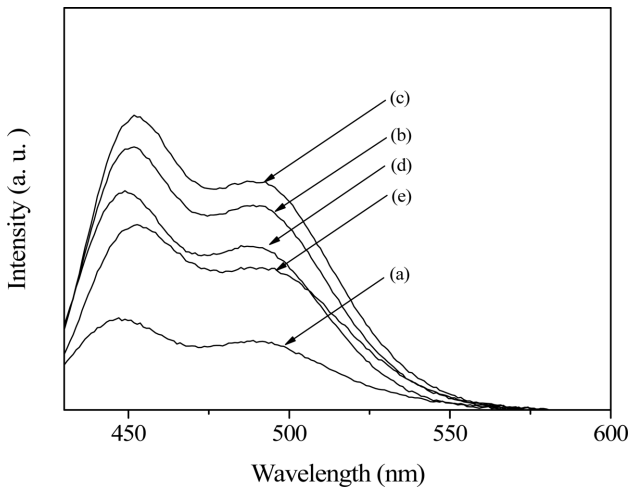


Fig. 2. Photoluminescence emission spectra of $\text{Sr}_{1-2y}\text{Ga}_2\text{S}_4 : y\text{Ce},y\text{Na}$ with different values of y (a) 0.004, (b) 0.006, (c) 0.01, (d) 0.02, and (e) 0.10.

트럼을 확인한 결과, Ce^{3+} 이온의 농도가 1.0 mol%까지는 Ce^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 발광 세기가 증가하였다. Ce^{3+} 이온의 농도가 1.0 mol% 이상이 되면 발광 세기가 감소된다. 이것은 농도 소멸(concentration quenching) 현상 때문이다. 따라서 최대 발광 효율을 얻을 수 있는 활성제인 Ce^{3+} 이온의 농도는 1.0 mol%이다. Fig. 3은 소성시간을 변화시키면서 합성한 $\text{Sr}_{0.98}\text{Ga}_2\text{S}_4 : 0.01\text{Ce},0.01\text{Na}$ 형광체의 발광 스펙트럼이다. $\text{Sr}_{0.98}\text{Ga}_2\text{S}_4 : 0.01\text{Ce},0.01\text{Na}$ 형광체 합성의 최적 소성 조건은 850°C , 90분임을 확인하였다.

Fig. 4는 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체의 X-선 회절 스펙트럼이다. $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체와 $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체는 각각 SrGa_2S_4 와 CaGa_2S_4 의 X-선 회절 스펙트럼과 일치한다. SrGa_2S_4 (JCPDS 25-0895)와 CaGa_2S_4

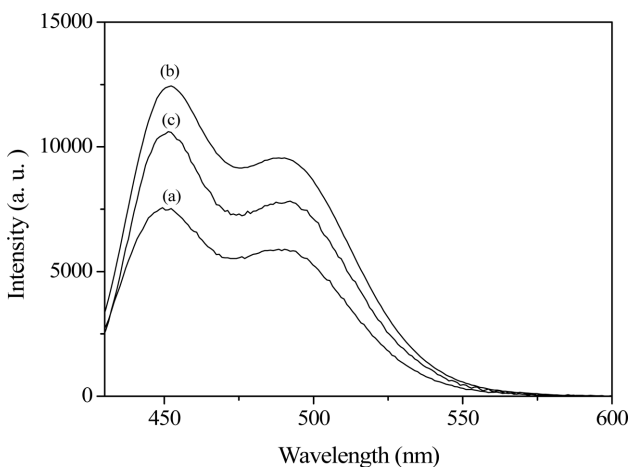


Fig. 3. Photoluminescence emission spectra of $\text{Sr}_{0.98}\text{Ga}_2\text{S}_4 : 0.01\text{Ce},0.01\text{Na}$ for different firing times (a) 60 min, (b) 90 min, and (c) 120 min at 850°C .

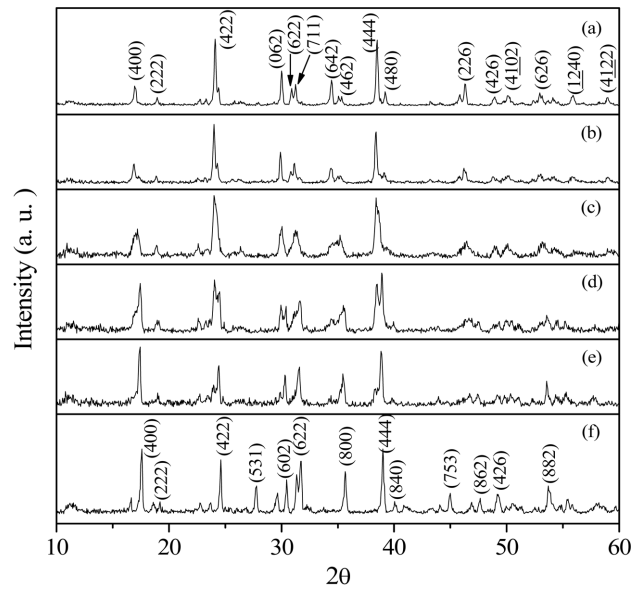


Fig. 4. XRD patterns of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ with different values of x (a) 0.0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8, and (f) 1.0.

(JCPDS 25-0134)는 모두 사방 결정계 구조와 D_{2h}^{24} -Fddd 공간 군(space group)을 가지고 있다[11]. SrGa_2S_4 의 결정상수는 $a = 20.84 \text{ \AA}$, $b = 20.50 \text{ \AA}$, 그리고 $c = 12.20 \text{ \AA}$ 이다. CaGa_2S_4 의 결정상수는 $a = 20.01 \text{ \AA}$, $b = 20.01 \text{ \AA}$, 그리고 $c = 12.11 \text{ \AA}$ 이다. $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체와 $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체의 결정 구조가 SrGa_2S_4 와 CaGa_2S_4 의 결정 구조가 거의 같은 것은 Sr^{2+} 또는 Ca^{2+} 이온 위치에 Ce^{3+} 이온과 Na^+ 이온이 잘 치환되었음을 의미한다. Sr^{2+} 이온반경과 Ca^{2+} 이온반경은 각각 1.12 \AA 과 0.99 \AA 이고, 치환되는 Ce^{3+} 이온과 Na^+ 이온의 반경은 각각 1.03

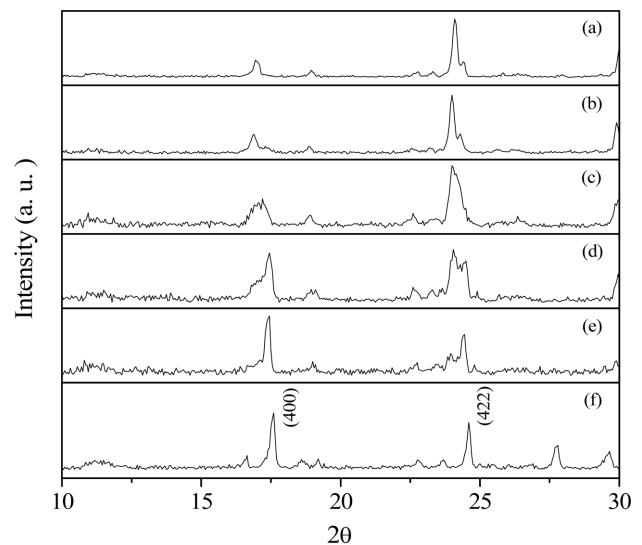


Fig. 5. (400) and (422) XRD peaks of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ with different values of x (a) 0.0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8, and (f) 1.0.

Å과 0.97 Å이다[12]. Ce^{3+} 이온과 Na^+ 이온의 크기가 Sr^{2+} 또는 Ca^{2+} 이온의 크기와 비슷하므로, $SrGa_2S_4:Ce,Na$ 형광체와 $CaGa_2S_4:Ce,Na$ 형광체에서 Sr^{2+} 또는 Ca^{2+} 이온 위치에 Ce^{3+} 이온과 Na^+ 이온이 잘 치환된다. Fig. 5는 Fig. 4의 밀러지수(Miller index)가 (400)와 (422)인 부분을 확대해서 본 X-선 회절 스펙트럼이다. $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:Ce,Na$ 형광체에서 Sr^{2+} 이온이 Ca^{2+} 이온으로 치환되는 정도가 클수록 (400)와 (422) 봉우리의 2θ값이 커진다. 따라서 $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:Ce$ 형광체의 결정격자는 Sr^{2+} 이온이 Ca^{2+} 이온으로 치환 될수록 작아짐을 알 수 있다. 동시에 결정학적으로 $SrGa_2S_4$ 와 $CaGa_2S_4$ 이 잘 혼합된다는 것을 설명해준다.

Fig. 6은 $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:Ce,Na$ 형광체의 발광 스펙트럼이다. $Sr_{0.2}Ca_{0.8}Ga_2S_4:Ce,Na$ 과 $CaGa_2S_4:Ce,Na$ 을 제외한 나머지 형광체의 여기 파장은 400 nm으로 하였다.

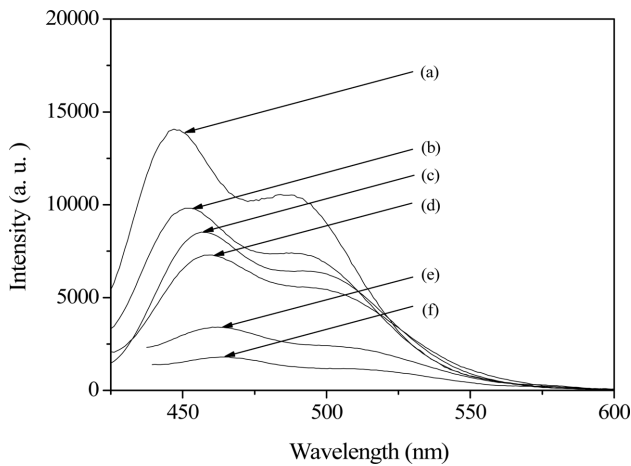


Fig. 6. Photoluminescence emission spectra of $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:Ce,Na$ with different values of x (a) 0.0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8, and (f) 1.0.

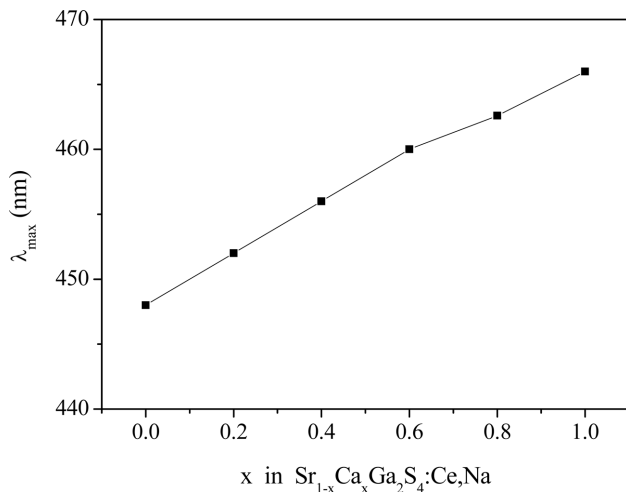


Fig. 7. λ_{max} of emission spectra as a function of x in $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:Ce,Na$ phosphors.

$Sr_{0.2}Ca_{0.8}Ga_2S_4:Ce,Na$ 과 $CaGa_2S_4:Ce,Na$ 은 400 nm에서 흡수가 너무 작아서 발광세기가 거의 나오지 않는다. 따라서 $Sr_{0.2}Ca_{0.8}Ga_2S_4:Ce,Na$ 과 $CaGa_2S_4:Ce,Na$ 은 420 nm에서 여기 시켜서 발광 스펙트럼을 얻었다. $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:Ce,Na$ 형광체에서 Sr^{2+} 이온이 Ca^{2+} 이온으로 치환될수록 발광 파장은 장파장으로 이동하고, 발광 세기도 감소함을 알 수 있다. Fig. 7은 최대 발광세기의 파장(λ_{max})을 $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:Ce,Na$ 형광체의 조성의 x 값에 대해서 그린 것이다. x 값이 증가 할수록 λ_{max} 이 거의 일직선으로 증가함을 확인하였다. $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:Ce,Na$ 에서 활성제인 Ce^{3+} 이온에 미치는 결정장 세기는 $SrGa_2S_4$ 와 $CaGa_2S_4$ 의 결정격자에 영향을 받을 것이다. $SrGa_2S_4$ 의 결정격자는 $CaGa_2S_4$ 의 결정격자보다 크다. 양이온의 위치에 활성제인 Ce^{3+} 이온에 치환되어 있으므로, $SrGa_2S_4:Ce$ 에서 Ce^{3+} 이온과 S^{2-} 와의 거리는 $CaGa_2S_4:Ce$ 에서의 Ce^{3+} 이온과 S^{2-} 와의 거리보다 길다. 따라서 $SrGa_2S_4:Ce,Na$ 의 결정장 세기는 $CaGa_2S_4:Ce,Na$ 보다 작다. Ce^{3+} 이온은 주위의 S^{2-} 이온으로 둘러싸여 있게 된다. 이 때 Ce^{3+} 이온 주위에는 8개의 S^{2-} 이온으로 둘러싸여 있다. 즉, 중심 Ce^{3+} 이온 위에 있는 4개의 S^{2-} 이온 구조는 정사면체를 이루고 있다. 마찬가지로 중심 Ce^{3+} 이온 아래에 있는 4개의 S^{2-} 이온 구조는 정사면체를 이루고 있으나, 위층에서 생긴 정사면체와 방향이 수직으로 배열되어 있다. 즉, 중심 Ce^{3+} 이온에 결합된 8개의 S^{2-} 이온은 D_{4d} 의 점군(point group)을 가지게 된다. 따라서 Ce^{3+} 이온의 들뜬상태에 있는 5d의 에너지 준위는 3개로 갈라 질 것이다. 또한 결정장 세기가 증가하므로 결정장 분리에 의해서 생긴 Ce^{3+} 이온의 들뜬상태에 있는 에너지 준위 사이의 간격들도 더 벌어질 것이다. 즉, 결정장 세기가 증가하면 Ce^{3+} 이온의 4f의 기저 상태 ($^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$)와 들뜬상태에 있는 5d에서의 에너지가 가장 낮은 상태와의 에너지 간격은 감소하게 된다. Fig. 8은 결정장 크기에 따른 $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:Ce,Na$ 형광체에 있

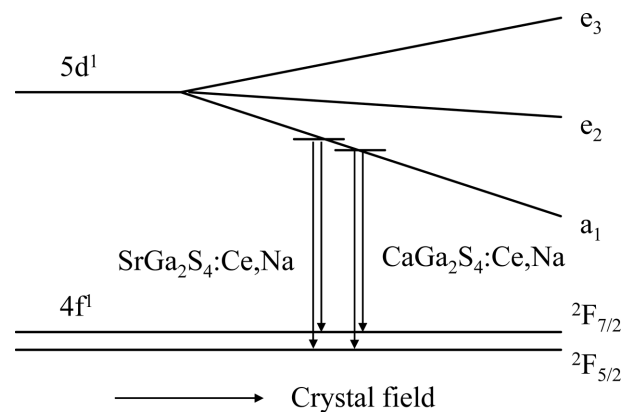


Fig. 8. Schematic energy level diagrams of the Ce^{3+} ions as a function of the crystal field in $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:Ce,Na$ phosphors.

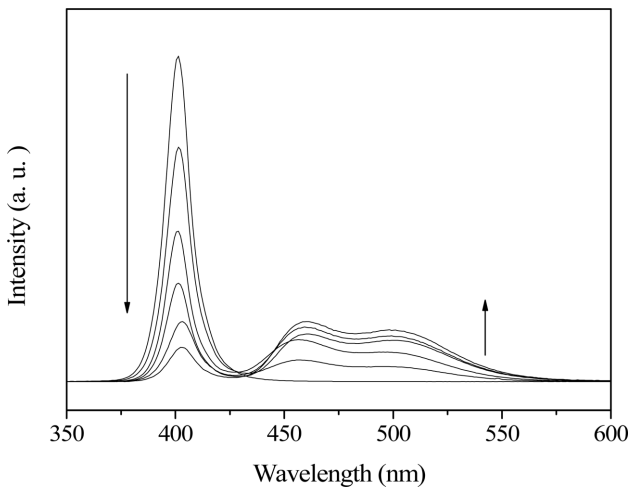


Fig. 9. The photoluminescence spectra of violet and blue emitting LEDs, where $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce}$ phosphors are coated onto the outer sphere of a violet LED. Arrows indicate the changes in the violet and blue emitting spectra when the amount of $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce}$ phosphor is increased.

는 Ce^{3+} 이온의 $4f^1$ 의 기저 상태($^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$)와 들뜬상태에 있는 $5d^1$ 의 에너지 준위들을 개략적으로 나타낸 것이다. 이 때 $5d^1$ 의 에너지 상태는 8개의 S^{2-} 이온의 리간드에서 생기는 점군인 D_{4d} 에 의해서 a_1 상태가 가장 안정하다. 즉, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체의 발광 스펙트럼에 영향을 미치는 에너지 준위는 $5d^1$ 의 a_1 상태와 $4f^1$ 의 기저 상태($^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$)이다. 따라서 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체에서 Sr^{2+} 이온이 Ca^{2+} 이온으로 치환될수록 결정장 세기가 증가하고, $5d^1$ 의 a_1 상태와 $4f^1$ 의 기저 상태($^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$)의 에너지 간격이 작아지므로 발광 파장은 장파장으로 이동하게 된다. 즉, $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체는 448 nm와 485 nm에서 발광하고, $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체는 465 nm와 510 nm에서 발광하게 된다.

Fig. 9는 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체를 400 nm의 보라색 발광 다이오드의 렌즈 표면에 도포하여 얻은 발광 다이오드의 스펙트럼이다. 400 nm의 보라색 발광 다이오드의 렌즈 부분에 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체를 도포하면 400 nm 광원의 일부를 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체가 흡수한 후 456 nm와 500 nm의 봉우리를 가진 청색을 발광한다. 도포된 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체의 양이 증가 할수록 400 nm의 봉우리의 세기는 감소됨과 동시에 456 nm와 500 nm의 세기는 증가함을 확인하였다. 분광학의 Beer-Lambert 법칙과 같이 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce}$ 형광체 양이 증가 할수록 400 nm에서의 흡수되는 정도가 증가 할 것이다. 따라서 400 nm의 발광 세기는 감소 하게 된다. 동시에 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce}$ 형광체 양이 증가 할수록 456 nm와 500 nm의 발광 세기가 증가할 것이다. Fig. 9는 봉우리의 면적의 합이 일정하게 되도록 표준화시킨 것이다. 즉, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체는 보라

색 발광다이오드에 의해서 잘 여기되면서 청색 영역에서 고휘도 발광을 하는 형광체이다. 따라서 본 연구에서는 보라색 발광 다이오드로부터 여러 파장의 백색 발광 다이오드를 만드는데 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 가 청색을 발광을 시키는 형광체로 적합함을 확인하였다.

4. 결 론

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체를 고상반응으로 합성하였다. 활성제인 Ce^{3+} 의 이온 농도는 1.0 mol%으로 하고 온도를 850°C하고 90분간 소성했을 때 최고의 발광 효율을 얻었다. X-선 회절 실험으로 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체가 균일하게 잘 합성됨을 확인 하였으며, Sr^{2+} 이온이 Ca^{2+} 이온으로 치환될수록 결정격자가 감소함을 확인하였다. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체에서 Sr^{2+} 이온이 Ca^{2+} 이온으로 치환될수록 발광 파장이 장파장으로 이동하며, 장파장 이동은 결정격자의 변화에 따른 결정장 이론으로 설명하였다. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체는 보라색 발광 다이오드의 발광 파장인 400 nm에서 강한 흡수를 하고, 다양한 파장의 청색을 발광한다. 따라서 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Ce,Na}$ 형광체는 보라색 발광 다이오드의 광원을 잘 흡수 한 후 청색을 발광하는 잘하는 고효율의 형광체임을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 서울시 산학연 협력사업(No: 10555m093231)의 지원으로 수행되었음.

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 $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_{3-z}(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ phosphors for white LED", Bull. Kor. Chem. Soc. 23(10) (2002) 1435.

- [6] 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.
- [7] 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.* B130(1-3) (2006) 189.
- [8] F.L. Zhang, Y.C. Stoffers, J. Penczek, P.N. Yocom, D. Zaremba, B.K. Wagner and C.J. Summers, "Low voltage cathodoluminescence properties of blue emitting $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{ZnS}:\text{Ag,Cl}$ phosphors", *Appl. Phys. Lett.* 72(18) (1998) 2226.
- [9] M. Matsumura and W.B. White, "Photoluminescence of sulfide phosphors with MB_2S_4 composition", *J. Electrochem. Soc.* 139(8) (1992) 2347.
- [10] A. Kato, M. Yamazaki, H. Najafov, K. Iwai, A. Bayramov, C. Hidaka, T. Takizawa and S. Iida, "Radiative and non-radiative processes of Ce related transitions in CaGa_2S_4 and SrGa_2S_4 ", *J. Phys. Chem. Solids* 64(9-10) (2003) 1511.
- [11] T.E. Peters and J.A. Baglio, "Luminescence and structural properties of thiogallate phosphors Ce^{3+} and Eu^{2+} activated phosphors", *J. Electrochem. Soc.* 119(2) (1972) 230.
- [12] R.C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70th Ed.; CRC Press (1995) F187.

K C I