



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

적색 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 분말형
전계발광소자 연구



2019년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

융합디스플레이공학과

박 순 호

공 학 석 사 학 위 논 문

적 색 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ 분 말 형
전 계 발 광 소 자 연구

지도교수 김 종 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2019년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

융합디스플레이공학과

박 순 호

박순호의 공학석사 학위논문을 인준함.

2019년 8월 23일



위 원 장 공학박사 오 정 수 (인)

위 원 공학박사 정 용 석 (인)

위 원 공학박사 김 종 수 (인)

목 차

목차	i
그림 목차	ii
ABSTRACT.....	IV
제 I 장 서 론.....	1
제 II 장 이 론.....	4
제 1절 전계발광(Electroluminescence).....	4
가. 전계발광의 정의 및 종류.....	4
나. 전계발광소자(Electroluminescence device, ELD)의 구조.....	5
다. 전계발광소자의 구성.....	7
(1) 기관.....	7
(2) 절연층.....	7
(3) 형광체(Phosphor) / 발광층(Emission layer).....	8
(4) 투명전극(Transparent electrode).....	10
라. 전계발광의 정의와 분류.....	11
마. 전계발광소자의 특성.....	13
제 III 장 실 험.....	15
제 1절 고상반응법을 이용한 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ 형광체 합성.....	15
제 2절 ACPELD 소자의 제작.....	18
제 3절 형광체 및 ACPELD 소자의 특성 평가.....	20
가. $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ 형광체 특성 평가.....	20
제 IV 장 결 과 및 고 찰.....	21
제 1절 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ 형광체 특성.....	21
가. 형광체 XRD(X-ray diffraction) 패턴.....	21
나. 형광체 SEM image.....	22
다. 형광체의 감쇠시간(Decay time).....	23
제 2절 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ ACPELD 광학특성.....	24

가. ACPELD의 발광 특성	24
나. 형광체 합성 온도별 ACPELD의 발광 특성	27
다. Eu^{3+} 농도별 ACPELD의 발광 특성	28
라. ACPELD의 인가전압별 발광 특성	29
마. ACPELD의 주파수별 발광 특성	31
바. ACPELD의 온도별 발광 특성	33
제 V 장 결 론	35
참고 문헌	37

그림 목차

[그림 1] 전계발광소자의 기본구조	6
[그림 2] 외부 에너지와 발광 분류	9
[그림 3] 형광체 입자의 EL 발광 모델	12
[그림 4] 전계발광소자의 전압 대비 휘도 및 효율 특성 그래프	14
[그림 5] $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 합성 공정	17
[그림 6] 스크린 인쇄 공정도	19
[그림 7] ACPELD 소자의 구조도	19
[그림 8] $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말 XRD	21
[그림 9] $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말 SEM	22
[그림 10] 소자 Cross section SEM	23
[그림 11] $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 decay time	24
[그림 12] $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 PL/PLE 스펙트럼	26
[그림 13] $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 PL/EL 스펙트럼	26
[그림 14] 형광체 합성 온도에 따른 ACPELD 발광 스펙트럼	27
[그림 15] Eu^{3+} 농도에 따른 ACPELD 발광 스펙트럼	28
[그림 16] Eu^{3+} 농도에 따른 ACPELD Integrated area	29
[그림 17] ACPELD의 전압에 따른 발광 스펙트럼	30

[그림 18] ACPELD의 전압에 따른 발광 휘도	30
[그림 19] ACPELD의 주파수에 따른 발광 스펙트럼	32
[그림 20] ACPELD의 주파수에 따른 발광 휘도	32
[그림 21] ACPELD의 온도에 따른 발광 스펙트럼	34
[그림 22] ACPELD의 온도에 따른 발광 휘도	34



Study on $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ Powder phosphor-based
Electroluminescent Device

Soonho Park

Department of Display Engineering
Pukyong National University

Abstract

Silicon and Yttrium base Y_2SiO_5 Powder phosphors are widely well known for their excellent durability and efficiency as powder phosphor itself. For the first time, we applied $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ powder phosphor for powder base electroluminescence device. The phosphor was synthesized using solid-state reaction at 1300°C in air for 2 hours. Our device architecture on ITO glass has $10\ \mu\text{m}$ thick $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ phosphor emitting layer, BaTiO_3 dielectric layer of $20\ \mu\text{m}$, and sputtered $5\ \mu\text{m}$ Au electrode. The optical device characteristics confirm various emitting peaks at 580 nm, 610 nm and 700 nm due to the f-f transition of Eu^{3+} ions. The luminance was linearly increased with increasing AC frequency, and the saturation behavior was achieved over 1,000 Hz at 480 V. The voltage-dependence showed exponential increase from the threshold voltage of 450 V at 400 Hz. The device temperature-dependence showed a maximum luminance at 100°C , the Curie temperature of BaTiO_3 dielectric layer.

제 I 장 서 론

디스플레이는 표시장치로서 다양한 정보를 전달하는 장치이다. 과거 CRT(Cathode Ray Tube)를 시작으로 PDP(Plasma Display), LCD(Liquid Crystal Display), LED(Light Emitting Diode)에 이어 최근 OLED(Organic Light Emitting Diode), QLED(Quantum Dots Light Emitting Diode)로 발전됨에 따라 다양한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, 현재에는 시간과 공간에 구애 받지 않는 휴대용 디스플레이가 보급되어 수요에 맞는 다양한 디스플레이가 나타나고 있다.

전계발광(Electroluminescent, EL)은 1936년 프랑스의 Destriau에 의해 최초로 발견되었으나 실용화되지 못하다가 1950년 투명전도막이 발명되면서 이를 이용한 EL 소자가 발표되었다. 이를 이용하여 평면 발광원으로 본격적인 연구가 진행 되었고, 1968년 영국에서 Vecht는 분산형 EL 소자의 직류 구동이 가능하도록 개발했다. 이러한 연구를 시작으로 Multicolor EL과 Full Color를 구현하기 위한 연구가 활발하게 진행 중이다[1].

AC 구동 분말 전계발광소자(ACPELD)는 양 끝단에 전극이 위치하고, 유기 바인더에 분산된 형광체와 유전층으로 구성되며, 양 끝단 전극 중 최소한 개 이상은 투명해야 한다. 대부분의 ACPELD는 박막으로 형성되며, 비교적 증착공정에 비해 간단하고 저렴한 방법인 스크린인쇄로 제작 가능하다는 장점을 가지고 있다[2].

EL 발광은 높은 전계가 인가됐을 때 활성체의 충격 여기가 발생하여 발광하게 된다. 이러한 ACPELD는 여러 가지 발광색, 균일한 발광, 낮은 전

력소비 및 다른 물질과 혼합하여 다양한 색상을 방출할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 반면, 높은 문턱 전압(Threshold Voltage)으로 인해서 인가 전압이 높고, 낮은 발광 효율과 수명이 짧은 단점을 가지고 있다. 극복해야 할 단점을 가지고는 있지만 현재 ACPELD는 유연한 LCD(Liquid Crystal Display)의 백라이트(back light)와 장식 조명 및 특수 조명에 다양하게 사용되고 있다. 또한 최근에는 실버나노와이어, 탄소나노튜브의 플렉서블 기판에 대한 적용에 주목되고 있다[3-6].

기존에 많이 보고된 ZnS : Cu, Cl(blue), ZnS : Cu, Al(green), ZnS : Mn(orange) 등을 이용한 황화물 형광체는 산업에 많이 쓰이고 있다. 그러나 황화물 형광체는 부족한 신뢰성과 안정적이지 못한 단점을 가지고 있다. 따라서 최근 산화물 형광체에 대한 연구와 응용이 많이 이루어지고 있다.

본 연구의 Y_2SiO_5 호스트 결정은 산 접촉에 강한 높은 내화학적, 열안정성 및 강한 열충격 특성을 가지고 있다. Y^{3+} 는 파란색 활성체인 Ce^{3+} , Tm^{3+} , 녹색 활성체인 Tb^{3+} , 적색 활성체인 Eu^{3+} , Pr 이온과 보다 높은 용해도 한계를 가진다. 이러한 이온들은 희토류 이온으로서 밸런스 상태와 이온 크기에서 Y^{3+} 사이트와 잘 일치하기 때문에 장점을 가지고 있다.

특히 EL용 적색 형광체는 상용화되지 못하고 있는 상황에서 Eu^{3+} 이온의 활성제는 적색 방출을 담당하는 호스트 격자 종류인 $^5D_3 - ^7F_J$ 및 $^5D_4 - ^7F_J$ ($J=1\sim6$)와 별개로 높은 순도의 적색을 방출한다고 알려져 있다[7-10].

본 연구에서는 적색 형광체인 $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ 를 합성하여 bottom emission 구조의 무기전계발광소자를 제작하였다. 투명기판 - 형광체층 - 유전체층 - 상부전극의 구조로 이루어져 있으며, 비교적 간단하고 저렴한 스크린 인쇄 공정을 사용하여 소자를 제작하였다. 이러한 소자에 적용된 형광체의 구조 및 PL/EL 특성과 소자의 단면, Eu^{3+} 이온의 농도에 따른 발광 특성,

형광체 합성온도에 따른 발광 특성, 전도도 및 전압-주파수 변화에 따른 광학 전기적 특성을 분석하였다. 또한 소자의 온도 변화에 따른 광학 전기적 특성을 분석함에 따라 적색 형광체의 ACPELD에 대한 전반적인 성능을 연구하였다.



제 II 장 이 론

제 1절 전계발광(Electroluminescence)

가. 전계발광의 정의 및 종류

전계발광(Electroluminescence, EL)이란 발광 물질에 전기장(electric field)을 인가함으로써 발광하는 현상을 의미한다. EL의 종류는 크게 두 가지로 구분된다. 첫째로 캐리어주입형(carrier injection) EL이 있다. 이 방식은 p-n접합(p-n Junction)에서의 캐리어 주입을 통해 전자(electron)-정공(hole) 쌍의 재결합(recombination)에 의해 빛이 발광하는 방식이다. 이 방식은 이미 대중화 되어 있는 LED(Light Emitting Diode)에 적용되고 있으며, 발광층의 재료에 따라 OLED와 LED, QLED로 구분되며 발광에 우수한 특성을 가지고 있어 최근 활발한 연구가 진행되고 있다. 다음으로 10^6V/cm 이상의 강한 전기장을 인가하여 전자를 가속시키고, 이 가속된 전자가 발광체의 중심과 충돌하여 안정된 전자가 여기(Excitation)됐다가 다시 안정화 되면서 빛을 발광하는 방법으로, 이를 진성 EL 혹은 High Voltage EL이라고도 한다. 진성 EL은 직류(DC)와 교류(AC)로 나누어지며, 각각 소자의 구조에 따라 박막(thin film)과 후막(powder)으로 구분된다[11].

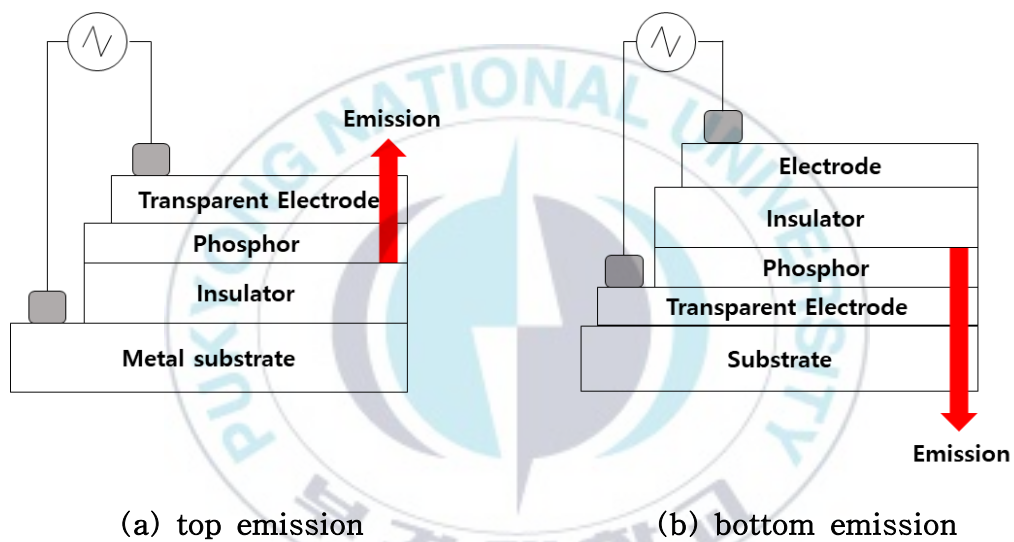
나. 전계발광소자(Electroluminescence device, ELD)의 구조

진성EL에는 전압 인가 형태에 따라 교류(AC)와 직류(DC)가 있다. 현재까지 직류 구동형 EL 소자는 발광 휘도, 효율 및 수명의 한계로 인해 상용화되기에는 무리가 있다.

또 다른 종류인 교류 후막 전계발광소자(ACPELD)는 발광층(형광체)을 중심으로 양단에 전극 형성이 이루어진 구조로 되어있다. 발광층을 통해 나오는 빛을 확인하기 위해서는 한쪽 방향의 전극은 투명해야 한다. [그림 1]에서와 같이 Bottom Emission 구조와 Top Emission 구조가 있다. 소자의 기본 구조로 전극과 발광층 사이에는 절연층이 존재한다. 절연층은 투입된 전계에 의한 절연파괴(break down)를 막기 위해서 필수적이고 주로 유전성이 강한 재료들을 사용한다. 절연층의 두께가 얇으면 문턱전압(Threshold voltage)을 감소시킬 수 있다는 장점이 있는 반면, 절연파괴가 일어나기 쉬워 절연층의 두께를 적절하게 조절하여 소자를 구성할 필요가 있다.

Sylvania 사에 의해 처음 고안된 bottom emission [그림 1. a] 구조는 일반적으로 가장 많이 쓰이는 구조로 투명 전극이 증착된 투명 기판에 발광층을 형성하고 불투명한 유전체 층과 금속 전극을 배치하여 top 방향으로 빛의 방출을 최대한 억제하고 bottom의 투명한 전극을 통해 빛을 발광하는 구조를 가지고 있다[13]. 반면 top emission[그림 1. b]의 구조는 기판 위에 금속 전극과 절연층을 올린 후에 발광층을 형성 시키고 발광층 위에 직접적으로 투명 전극을 올리는 구조이다. 이러한 구조는 기판 내부에서의 전반사에 의한 옆면 빛 손실을 최소화하여 발광 효율을 향상 시키고자 하는 구조이다. 반면 투명전극의 산화 문제로 인한 보호층(encapsulation

layer)이 필요하고, 투명전극을 대면적에 균일하게 형성 시키는 것에 대한 연구 또한 필요하다. 최근 들어 고분자 물질을 이용한 보호층 형성 및 다양한 투명전극을 여러 공정으로 형성시키는 것에 대한 연구가 많이 이루어졌다. 그래서 투명 디스플레이 시장에서는 높은 투과도를 얻을 수 있는 top emission 구조에 대한 관심도 많아지고 있다.



[그림 1] 전계발광소자의 기본 구조

다. 전계발광소자의 구성

(1) 기판(substrate)

기판은 앞서 설명한 소자의 구조에 따라 혹은 디바이스의 특성에 따라 종류가 달라질 수 있다. 일반적인 bottom emission 구조는 투명전극 기판을 사용해야 하며, 본 연구에서는 ITO(Indium Tin Oxide) Glass를 사용했다. Top emission 구조는 투명하지 않은 금속 기판이 사용되며 동시에 전극으로 활용되기도 한다. 본 연구에서는 bottom emission 구조를 이용한 발광 특성을 연구할 것이며 요구되는 특성으로는 다음과 같다.

- ① 소자의 열팽창 계수의 차이가 적어야 한다.
- ② 산화가 적어야 하며 내열성이 좋아야 한다.
- ③ 가시광 영역의 투과도가 좋아야 한다.

(2) 절연층(Insulating layer)

유전층(dielectric layer)이라고 부르기도 하는 절연층은 보통 높은 유전율을 가지는 물질을 사용한다. 인가된 전계에 의한 절연 파괴를 방지하는 역할을 하는 절연층은 발광 효율에 큰 영향을 미치므로 매우 중요하다. 일반적으로 유전율이 높은 절연층을 많이 사용하나, 유전율이 너무 높으면 항복전압(break down voltage)이 낮아진다는 단점을 가지고 있다. 본 연구에서는 상용화되어 가장 많이 사용하고 있는 BaTiO_3 을 이용하여 절연층을 형성 하였다. 일반적으로 사용되는 절연층의 재료는 아래와 같은 특성이 요구된다[11].

- ① 유전 상수가 크고 유전 손실이 작아야 한다.
- ② 절연 파괴 강도가 커야 한다.
- ③ 편홀에 의해 누설 전류가 발생하므로, 편홀이 없거나 작아야 한다.
- ④ 소자 층 구성에 적합해야 한다.

이러한 특성들을 만족시키면서 소자의 안정성, 신뢰성, 다른 층과의 상호 호환성 등을 고려하여 소자를 구성해야 하며 각 재료별로 장점과 단점이 존재하기 때문에 절연층의 선정은 매우 중요하다.

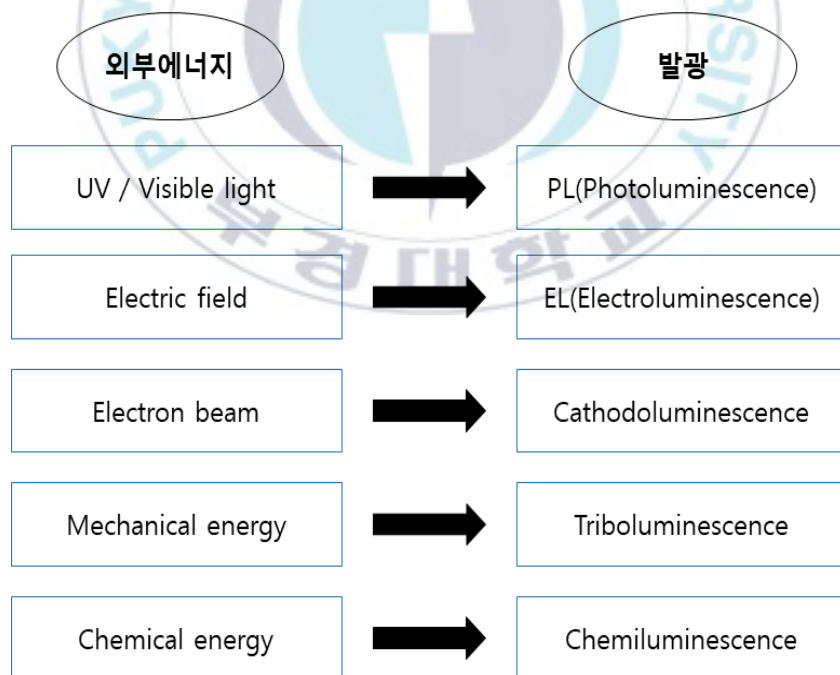
(3) 형광체(Phosphor) / 발광층(Emission layer)

전계발광소자의 발광층은 형광체로 구성된다. 형광체란 수 μm 로 외부 에너지를 흡수하여 형광체가 가진 에너지 준위에 해당하는 에너지를 방출하는 물질이다. 어떤 외부 에너지가 가해지는지에 따라서 [그림 2]와 같이 PL, EL, CL, TL 등으로 나뉘어진다.

형광체는 모체(host lattice), 활성제(activator), 첨가제(sensitizer)로 구성된다. 모체는 형광체의 기본이 되는 물질이며 주로 단일상(single phase)의 형태를 가지고 있다. 2차상 혹은 복합상을 이룰 경우 광특성을 제어하기 까다로워 질 수 있다. 모체는 불순물(활성제, 첨가제)을 지지하는 역할을 하고 외부 에너지를 흡수하여 활성제에 에너지를 전달한다. 또한 활성제는 모체의 양이온 자리에 치환되어 발광특성이 나타나기 때문에 모체와 활성제는 비슷한 크기이고, 비슷한 원자가 상태를 가지는 것이 좋다.

활성제는 모체의 원소에 치환되어 존재하고 에너지를 전달 받아 실제로 빛을 내는 역할을 한다[12]. 이러한 활성제 원자는 흠-로터리 규칙(Hume-Rothery Rules)에 의해 모체의 원자 크기와 15% 이하의 차이를

가져야 한다. 그리고 활성제는 형광체 발광 영역을 결정하기 때문에 에너지 준위가 가시광 영역에 해당돼야 한다. 첨가제는 형광체의 효율을 증가시키는 역할을 하며 주로 활성제의 광 효율 증대에 영향을 끼친다. 또한 첨가제는 활성제의 도핑 효율을 증가시키는 역할을 주로 하지만, 그 자체로는 발광에 불순물로 작용할 수 있기 때문에 형광체의 종류 및 특성에 따라 적절하게 소량 첨가하는 것이 좋다. 형광체는 외부 에너지를 받아 생성된 전자와 정공이 높은 에너지 준위 상태로 여기된 다음 다시 기저 상태로 돌아오는 현상에 의해 생긴 에너지가 빛으로 발광(luminescence)한다. 형광체의 발광 중심은 활성제이며 외부 에너지에 의해 활성제의 전자가 여기 및 기저 상태로의 천이가 형광체의 빛을 방출하게 한다. 이러한 구조로 제작된 형광체는 전계발광소자의 발광층에 적용된다. 본 연구에서는 Eu^{3+} 이온을 활성제로 선정하여 형광체를 제작하였다[10].



[그림 2] 외부 에너지와 발광 분류

(4) 투명전극(Transparent electrode)

발광층에서 발광하는 빛은 투명전극을 통해 방출된다. 그러므로 전계발광 소자의 한쪽 면은 투명전극으로 이루어지게 된다. 최근에 투명, 웨어러블, 플렉서블 디스플레이가 대두됨에 따라 투명전극의 연구 가치는 점차 증가하고 있는 추세이다. 그 중 가장 널리 사용되고 있는 물질은 ITO인데, 현재 매장량에 대한 한계를 가지고 있지만 면저항이 낮고 전기전도도가 우수하면서 투과도도 매우 우수하다. 최근에는 ITO의 한계를 넘기 위하여 AgNW, 전도성고분자, 탄소나노구조물 등의 투명전극의 연구가 활발하게 이루어지고 있는 상황이다[14,15].

AgNW는 은(silver)을 나노 두께 실(wire) 형태로 용제에 분산시켜 놓은 것이다. 기존의 증착 방식이 아닌 코팅 방식으로 비교적 공정이 쉽고 은을 이용했기 때문에 전도도가 우수하다. 또한 플렉서블 기판에 적용 가능하며 투과도도 높다는 장점을 가지고 있다. 그러나 분산성이 부족해 전극 사이에 홀이 많아 누설 전류가 생길 수 있다는 단점을 가지고 있으며, 전극 산화에 문제점이 있다. 또 다른 전극으로는 전도성고분자가 있는데 PEDOT:PSS가 대표적이다. 이는 제조가 용이하고 AgNW와 비슷하게 공정 방식이 쉽다는 장점이 있다. 고분자로 구성되어 플렉서블 기판에 적용하기가 유리하나, 전도성 개선이 더 필요하고 급격한 산화에 대한 안정성 확보가 필요하다. 그 외에 탄소나노구조물로 탄소원자 결합으로 이루어진 그래핀, 탄소나노튜브 등을 이용한 전극도 사용하고 있다. 탄소의 이중결합으로 이루어져 강도가 매우 강하며 탄소 원자 구조에서 결합이 되지 않은 전자들이 가득 차 있어서 전자의 흐름이 생길 경우 강한 전기전도도를 가지는 구조로 되어있다. 합성 공정에 아직 어려움이 많아 상용화 되고 있지는 않지만 최근 많은 연구가 이루어지고 있다.

다양한 특성을 가진 투명전극 중에 본 연구에서는 Bottom Emission 구조에 하부기관 및 하부전극으로서의 역할을 할 수 있는 ITO를 적용하여 소자를 제작하였다.

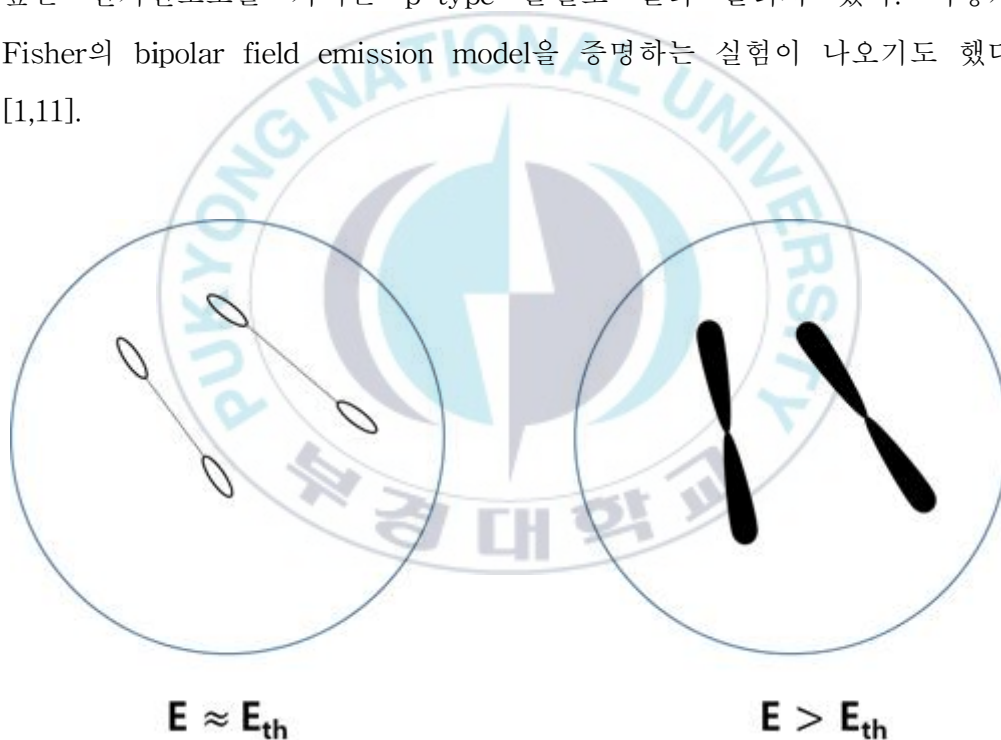
라. 전계발광의 정의와 분류

전계발광소자의 발광은 현재까지 정확한 이론으로 정리되어 있지 않다. 그 중 현재까지 가장 합리적인 이론은 1960년대에 Fisher가 설명한 이론이다. Fisher는 bipolar field emission model의 설명을 통해 전계발광소자의 발광 원리를 설명하였다. 이것은 ZnS : Cu, Cl 입자의 연구를 통해 입자 하나에서의 발광을 광학현미경으로 발견한 것에서 시작되었다. [그림 3]을 통해 발광 과정을 묘사했다. 임계전압(Threshold voltage)이 가해져 발광이 시작될 때 한 쌍의 점에서 발광이 시작되고, 전압이 증가함에 따라서 발광 영역이 커지고 두개의 혜성(comet)이 연결되는 것으로 보인다. 이러한 입자에서 20개 이상의 혜성 쌍이 존재하는 것을 발견하게 되었다[16,17].

앞서 설명된 이론을 바탕으로 Fisher는 ZnS EL 형광체를 1100~1200 °C의 고온에서 열처리 하면 hexagonal 결정 구조를 가지게 되며 냉각되면서 cubic zinc blende 결정을 가진 구조로 상전이(phase transition)가 발생하게 된다. 이 때 ZnS가 Cu에 대한 용해도의 감소로 인해 전이되면서 생성된 결함(defect)에 의해 Cu가 석출된다. Cu는 Cu_xS 형태로 ZnS 내에서 needle 형태로 존재한다. 이러한 과정에서 p-type Cu_xS 와 n-type ZnS는 국부적인 PN Junction을 형성하게 된다. 그리하여 약 $10^{-4} \sim 10^5 V/cm$ 의 전계가 인가되면 Cu_xS needle의 양쪽 끝단 전자와 정공이 ZnS모체로 터널링

(tunneling)된다. 전계에 의해 ZnS 모체로 이동된 각각의 전자와 정공은 Cu acceptor, Cl donor cite에 포획된다. 이러한 전계의 극성이 바뀔 때 재결합(recombination)이 발생하게 되고 전자와 정공의 재결합이 됨에 따라서 발광이 이루어진다.

이후에 앞서 설명된 발광 메커니즘 확인을 위해 TEM을 이용한 Cu, ZnS 입자의 표면에 20~40 nm이 반점을 확인했으며, EPMA(electron probe microanalysis)를 통해 이 반점이 Cu₂S라는 것을 확인하게 되었다. Cu₂S는 높은 전기전도도를 가지는 p-type 물질로 널리 알려져 있다. 이렇게 Fisher의 bipolar field emission model을 증명하는 실험이 나오기도 했다 [1,11].



[그림 3] 형광체 입자의 EL 발광 모델

마. 전계발광소자의 특성

일반적으로 전계발광소자가 발광하기 위해서 약 200 V 의 교류 전압을 인가해야 한다고 알려져 있다. 200 V 수준의 교류 전압이 인가되면 양단의 전극에 $10^4 \sim 10^5$ V/cm의 전계가 걸린다. 기본적인 전계발광소자에 인가된 전압(V)에 따른 휘도(L)는 다음 식으로 표현할 수 있다[10-11].

$$L = L_0 \exp\left[-\left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/2}\right]$$

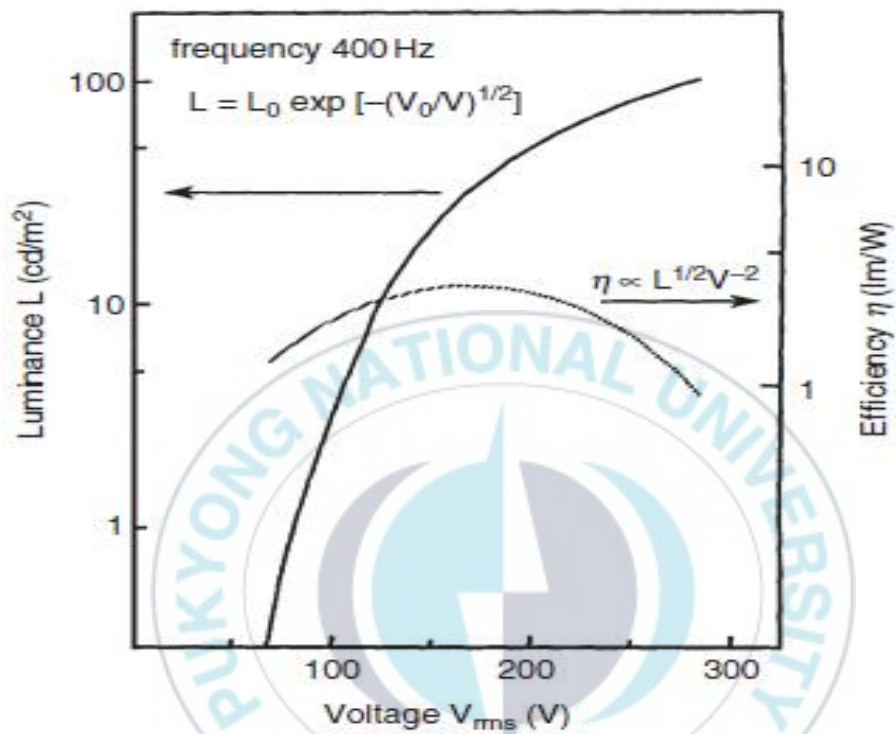
상기 식에서 초기휘도(L_0)와 초기전압(V_0)는 형광체 크기와 농도, 유전물질의 유전상수, 소자의 두께와 관련되어 있다. 소자에 인가된 전압이 증가하면 휘도는 같이 증가하게 되고 주파수 증가와 비례하여 발광 휘도는 증가한다. 또한 [그림 4]에서와 같이 효율은 최대치를 찍은 후 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 휘도의 변화는 그림과 같이 효율이 최대치를 나타낼 때까지 증가하고 그 이후에 포화되는 형태를 보이게 된다. 소자의 효율에 영향을 끼치는 요인은 아래에 식으로 설명할 수 있다. 효율은 형광체 크기(d)와 반비례하며, 인가된 전압 대비 휘도는 비선형적이다.

$$\eta \propto d^{-1/2}$$

또 다른 소자의 특성 중 중요한 요소는 소자의 수명이라고 할 수 있다. 수명은 외부 환경에 의한 요인이 가장 크다. 그 외에 L_0 가 초기 휘도 값이라고 볼 때, t를 소자 구동 시간, a는 주파수에 반비례하는 휘도라고 하며, 다음과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 소자의 수명은 초기 휘도가 초기 휘

도 값의 절반이 되는데 걸리는 시간이라고 가정한다.

$$L = L_0(1 + at)^{-1}$$



[그림 4] 전계발광소자의 전압 대비 휘도 및 효율 특성 그래프

제 III장 실험

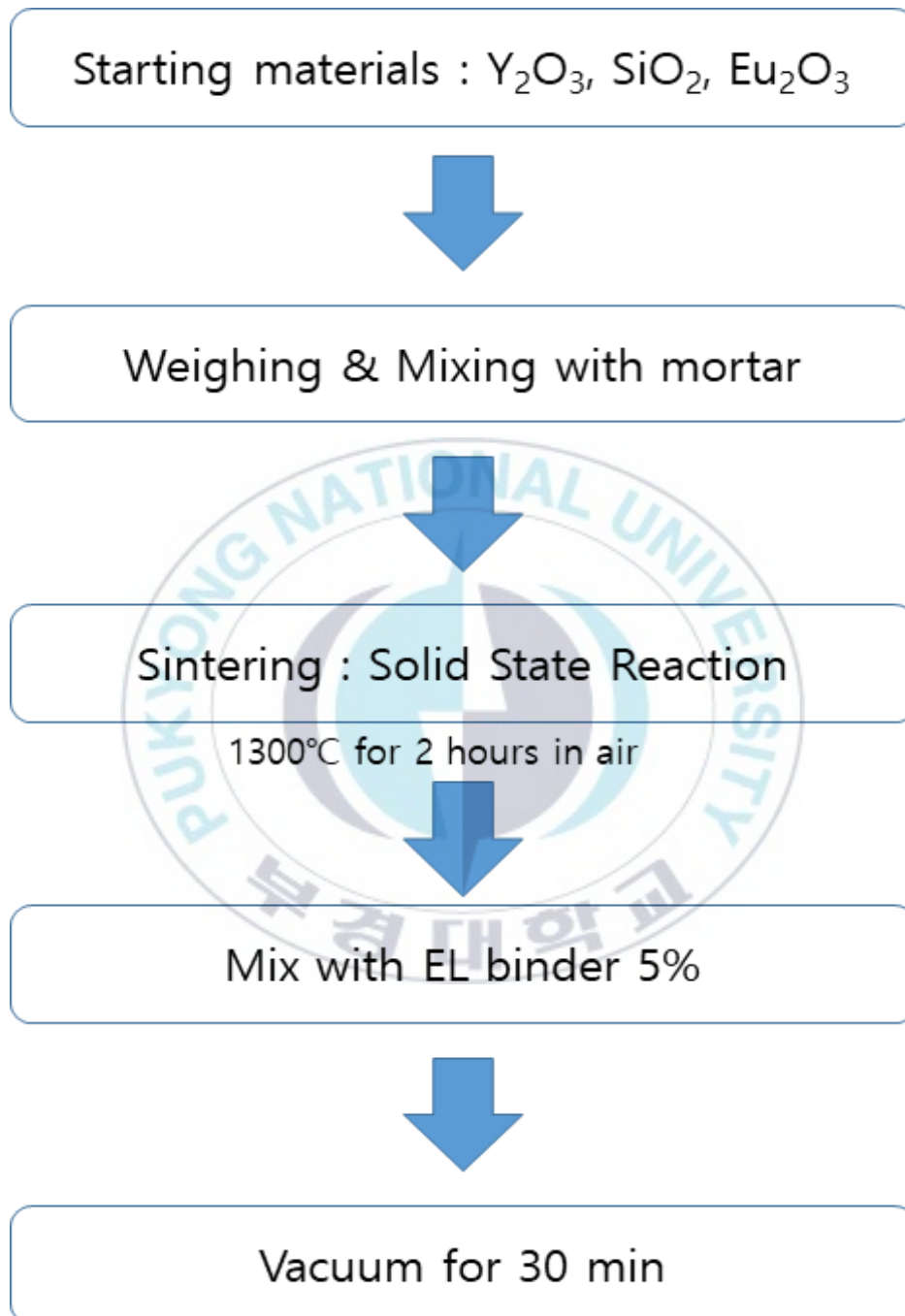
제 1절 고상반응법을 이용한 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 합성

합성이란 두 가지 이상의 화합물 등을 여러 가지 화학 반응을 이용하여 하나의 화합물 또는 구조를 이루는 것을 말한다. 형광체 합성에 가장 널리 사용되는 합성법은 고상반응법(solid state reaction)이고, 최근 나노 재료에 대한 연구가 확산됨에 따라서 졸-겔법(sol-gel method) 또는 다양한 열분해법(pyrolysis), 저온침전법(low-temp precipitation method) 등의 방법들이 있다.

본 연구에서는 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체를 가장 기본적인 합성 방법인 고상반응법을 이용하여 합성했고, [그림 5]에 형광체 합성공정을 표현했다. 시작 물질은 Y_2O_3 , SiO_2 , Eu_2O_3 이며 화학양론(stoichiometry)에 맞게 전자천칭(OHAUS, E02140)을 이용하여 정확하게 정량한다. 이 때 Eu_2O_3 는 Yttrium의 1 mole%가 되도록 정량한다. 모든 재료는 10^{-4} order까지 맞춰 정량하고 정량이 끝나면 약 15분간 막자 사발을 이용하여 균일하게 혼합한다. 막자 사발에 의해 적절하게 섞인 재료는 Air 분위기에서 1300°C 의 온도로 2시간동안 소결하였다. 열처리 분위기와 온도, 시간은 형광체의 발광 휘도와 스펙트럼에 큰 영향을 끼치므로 정확하게 진행되어야 한다. 열처리 후 형광체는 자연 냉각 방식을 이용하여 냉각한다. 소결된 형광체는 ethyl

cellulose binder와 1:1 질량비로 혼합한다. Binder는 ethyl cellulose : terpineol = 5 : 95의 적정 비율로 제조하였다. Binder에 적절하게 섞어서 스크린인쇄(screen printer)가 가능하도록 페이스트화 된 형광체는 소자 내부의 다른 층과의 호환이 잘 될 수 있게 된다. 혼합이 완료된 형광체 페이스트는 진공펌프를 이용하여 페이스트 내 기포를 제거한다. 기포가 있는 페이스트로 스크린 인쇄 시 마스크 빠짐성이 떨어져 만들어진 형광층에 hole이 생길 수 있다. 이러한 Hole에 의해 발광이 원활하게 이루어지지 않을 수 있기 때문에 진공 탈포 공정이 중요하다.





[그림 5] $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 합성 공정

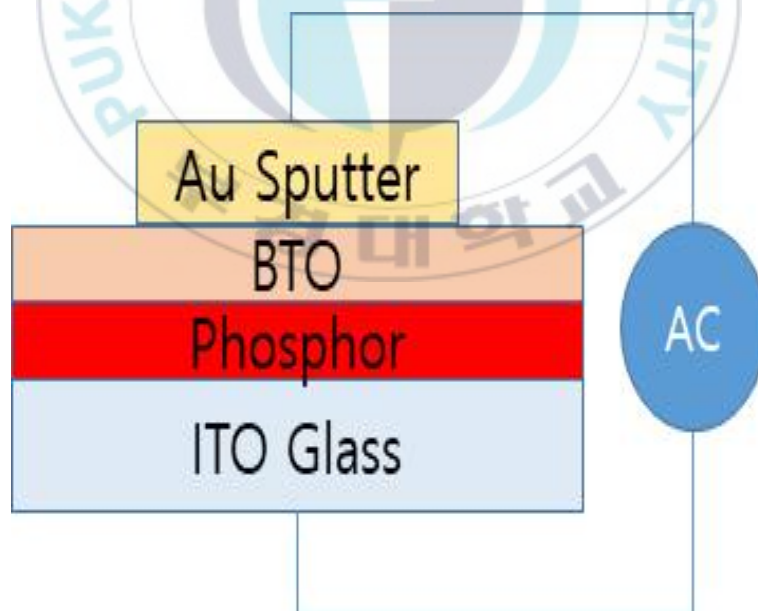
제 2절 ACPELD 소자의 제작

본 연구에서의 ACPELD는 공정이 매우 쉽고 간단한 스크린 인쇄법을 사용하였다. 스크린 인쇄법이란 현재 페이스트 산업에서도 가장 많이 쓰이고 있는 것으로, 인쇄 마스크에 원하는 패턴을 제작하고 마스크 위에 페이스트를 올리고 스쿠지의 압력과 속도에 의해 사용자가 원하는 패턴을 형성시키는 방법이다. 스크린 인쇄법은 간단하고 저렴하며, 생산성도 매우 빠르며 편이기도 하면서 비교적 미세 패턴 구현까지 가능하다. 이러한 효율적인 방법의 스크린 인쇄법을 적용시키기 위하여 형광체를 ethyl cellulose binder에 혼합하여 페이스트화 시켰으며, 이렇게 제조된 형광체 페이스트를 스크린 인쇄법을 이용하여 소자에 층을 형성 시키게 되었다. 인쇄성이 높은 형광체 페이스트 제조를 위해 binder는 ethyl cellulose와 terpineol을 적정 비율로 섞어서 만들었으며, 이렇게 만들어진 binder와 소결된 형광체를 섞어서 사용하였다.

소자의 기판은 대표적인 투명 전극 기판 소재인 ITO glass를 사용하였다. 발광층과 절연층의 박막 형성은 스크린 인쇄법을 이용하여 진행하였다. ITO glass 위에 형광체 층, 그 위에 절연층으로 BTO를 사용했으며, 마지막으로 전극은 Au를 적용시켰다. 소자에서 각 층의 두께를 조절하기 위하여 형광체 층은 3 layer printing, 절연층(BTO)은 3 layer printing, Au는 Sputter를 10분 진행하여 소자를 제작하였다. 스크린 인쇄공정은 인쇄 후 oven을 이용한 dry(180 °C / 5 min) 공정으로 층을 마무리하여 공정이 매우 쉽고 간단하다.



[그림 6] 스크린 인쇄 공정도



[그림 7] ACPELD 소자의 구조도

제 3절 형광체 및 ACPELD 소자의 특성 평가

가. $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 특성 평가

합성된 형광체 분말은 XRD(X-ray diffraction)을 통해서 결정 구조가 일치되도록 형성됐는지 확인한다. 그리고 SEM(Scanning Electron Microscope)를 이용해 입자 크기와 형성된 형태를 확인한다.

또한 분말의 PL 및 EL 파장을 확인하기 위해서 380 ~ 780 nm 영역의 파장을 측정할 수 있는 Spectroradiometer(CS2000, Konica Minolta) 장비를 이용하여 50cm 거리에서 측정하였다.

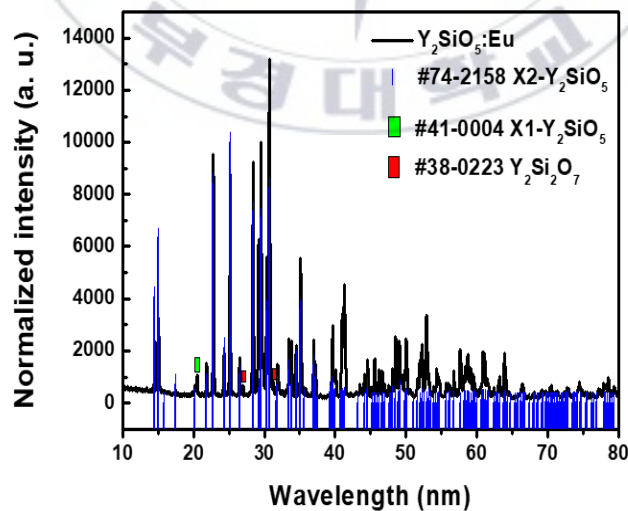
마지막으로 Spectrometer(HITACHI F-4500)을 이용하여 UV영역의 파장을 확인하고, 감쇠시간(decay time)까지 평가하여 형광체의 전반적인 특성을 확인하였다.

제 IV장 결과 및 고찰

제 1절 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 특성

가. 형광체 XRD(X-ray diffraction) 패턴

[그림 8]는 ACPELD에 사용된 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 XRD 패턴이다. JSPDF #74-2158의 X2 phase Y_2SiO_5 의 단일상 형태로 존재하는 것을 확인했다.

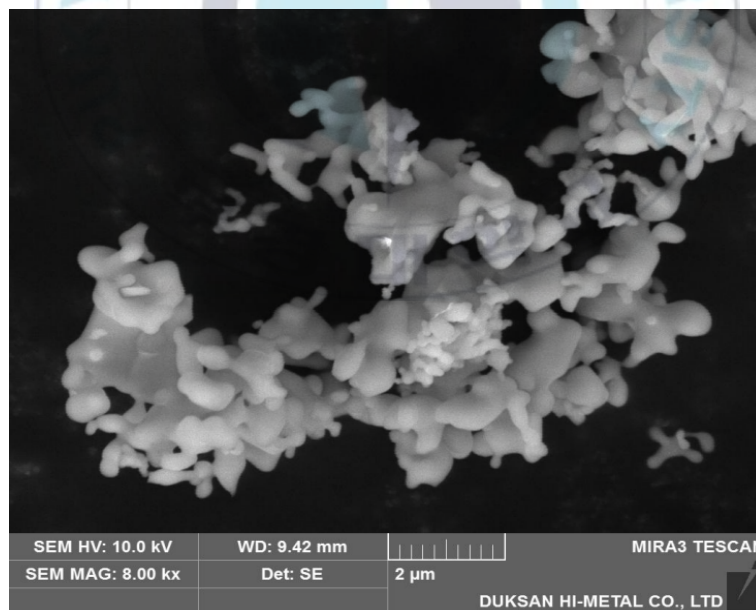


[그림 8] $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말 XRD

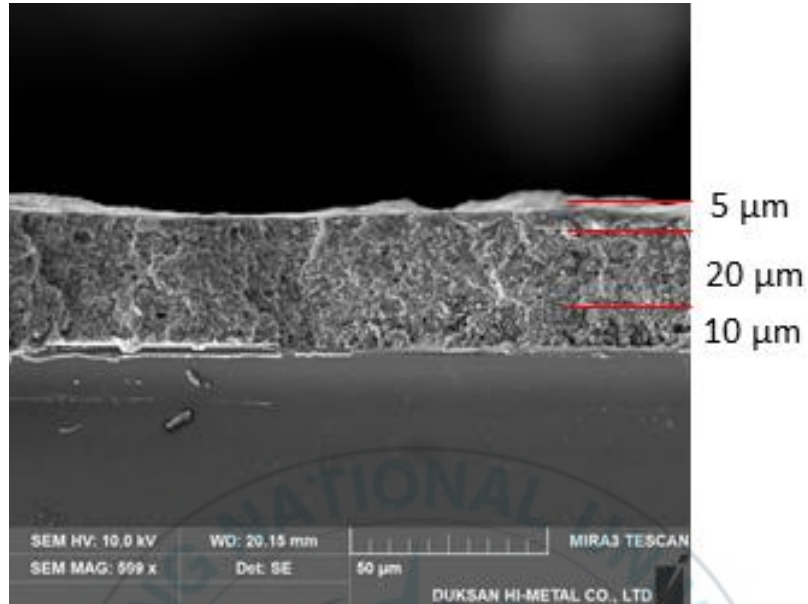
나. 형광체 SEM Image

[그림 9]은 합성된 형광체 분말의 SEM(Scanning Electron Microscope) Image를 촬영한 것이다. 입자 크기는 2~5 μm 수준이며, 입자의 입도는 분말 선별 공정이 포함되어 있지 않기 때문에 균일하지 못하다는 것을 확인할 수 있다. 형광체의 입도가 균일하지 못하면 소자의 발광이 불규칙할 수 있고 휘도 또한 낮을 수 있다. 하지만, Bimodal 형식의 입도를 가지고 있으면 소자를 제작할 때 발광층에 형광체가 hole 없이 밀집된 층을 형성하여 발광 면적에 좋은 영향을 끼칠 수 있는 것으로 예상된다.

[그림 10]은 소자의 단면도 SEM Image를 촬영한 것이다. 형광체 층은 약 10 μm 이고, 절연층(BTO)은 약 20 μm , 상부전극(Au)는 약 5 μm 으로 형성된 것으로 예상된다.



[그림 9] $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말 SEM

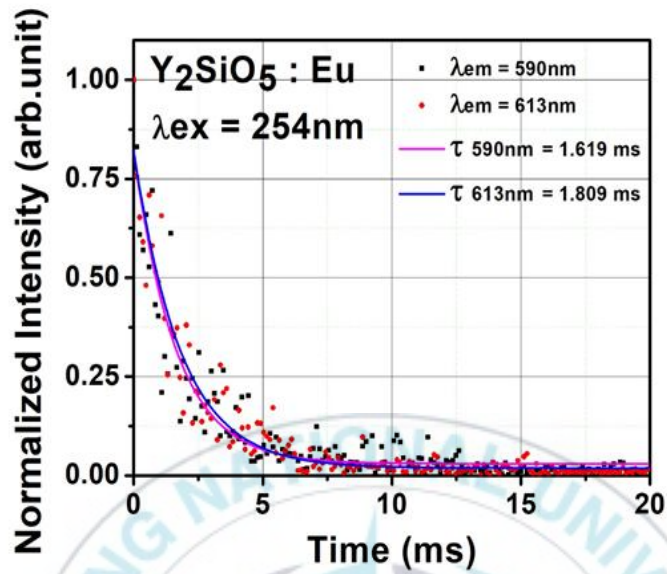


[그림 10] 소자 Cross-section SEM

다. 형광체의 감쇠시간(Decay time)

유로퓸(Europium) 3가 이온은 대표적으로 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J(J=1,2,3,4)$ 전이에 의한 적색 발광 물질이다. Eu^{3+} 는 비교적 짧은 decay time을 가지고 있어 잔광 효과가 작고 응답이 빠른 장점을 있다. 보통 250 nm 여기 광에서 590 nm, 610 nm 방출되는 Eu^{3+} 이온의 decay time은 1.5 ms이다.

아래 [그림 11]에 decay time을 그래프화 하였다. 알려진 decay time과 비슷한 수준인 590 nm에서 1.619 ms, 610 nm에서 1.809 ms에 형성되는 것을 확인할 수 있다.



[그림 11] $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 decay time

제 2절 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ ACPELD 광학 특성

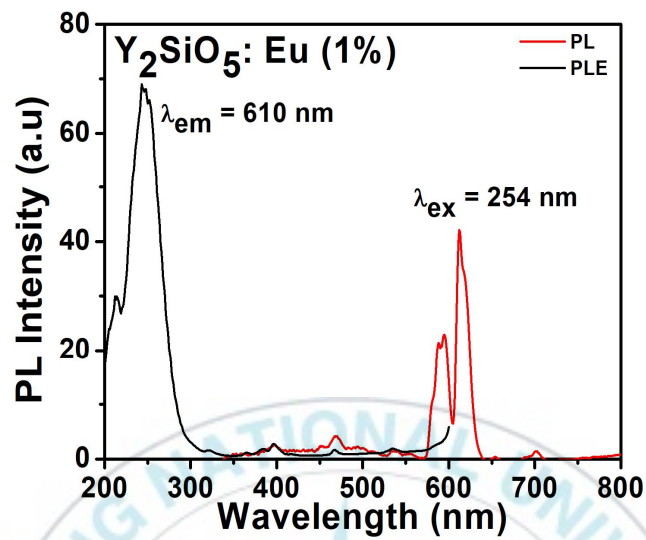
가. ACPELD의 발광 특성

[그림 12]는 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 PL 및 PLE 스펙트럼을 나타내고 있다. PLE 스펙트럼은 넓은 254 nm 피크를 가지게 된다. 또한 [그림 13]은 PL과 EL의 스펙트럼을 나타내는 것으로 PL과 EL은 조금씩 다를 수 있다. PL은 특정 빛에너지에 의한 여기 및 안정화 과정을 거치면서 발광하게 되며, EL은 소자에 전계가 인가되어 받는 에너지에 의해 전자들이 발광 중

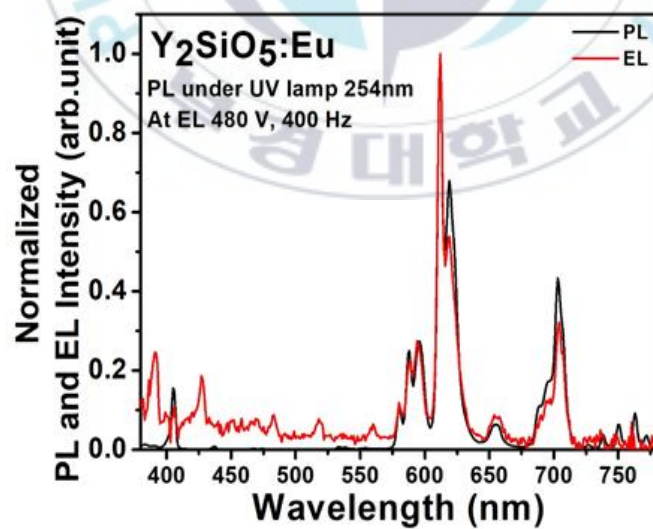
심 Eu^{3+} 이온과 부딪치고 여기, 안정화 과정을 통해 발광하게 된다. 이러한 발광 메커니즘의 차이가 EL의 경우 소자에 인가된 전계의 차이에 따라 스펙트럼은 상이하게 나타난다.

PL 스펙트럼은 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 에 기인하는 580 nm, 590 nm, 613 nm, 640 nm, 700 nm 5개의 피크를 가지게 되는 것을 볼 수 있다.

[그림 16]의 PL/EL 비교 스펙트럼을 보면 PL과 EL 모두 610 nm, 700 nm로 나누어져 있다. 이것은 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ Eu^{3+} 이온 전이에 기인한 것이다. Eu^{3+} 이온은 560~720 nm 범위의 상전이를 가지고 있는데, $^5\text{D}_0$ 의 excited level에서 ground state는 $^7\text{F}_j(j=1,2,3,4)$ 의 범위를 가진다. 주 발광 파장은 591 nm($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$)인 magnetic dipole(MD)과 610 nm, 624 nm($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)의 electric dipole(ED)로 붉은색을 나타내는 파장이다. 전이 강도의 분포는 주로 Eu^{3+} 이온 주변의 대칭에 의존하며 Judd-Ofelt 이론에 의해 설명될 수 있다. MD는 사이트 대칭에 둔감하지만 ED는 로컬 사이트 대칭에 따라 민감하게 반응을 일으키게 되고 이것은 ED와 MD의 비대칭비를 통해서 Eu^{3+} 이온의 환경적인 변화를 확인할 수 있다. 그러나 본 평가에서는 PL과 EL 모두 유사하게 겹쳐있는 것으로 확인된다. PL과 EL은 환경적이 요소 및 공정에 따라서 다소 다른 영역의 파장을 나타낼 수 있는데 본 연구에서는 PL과 EL이 매우 유사한 스펙트럼이 나타나는 것으로 확인된다.



[그림 12] $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 PL/PLE 스펙트럼



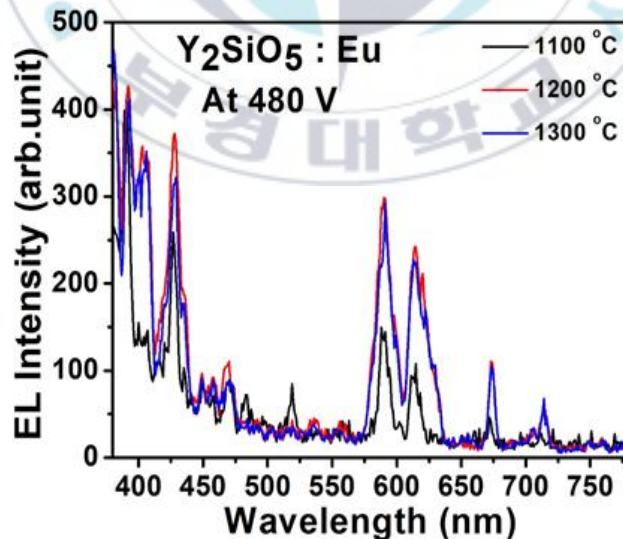
[그림 13] $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 PL/EL 스펙트럼

나. 형광체 합성 온도별 ACPELD의 발광 특성

[그림 14]는 형광체의 합성 온도에 따른 발광 스펙트럼을 비교하였다. 합성온도는 1000~1400 °C까지 100 °C 단위로 진행하였고 합성 분위기는 Air로 진행했다. 1000°C에서는 형광체가 완전하게 합성되지 않아 소자에 Breakdown이 쉽게 일어나는 것을 확인했다. 또한 1100 °C에서도 강도가 매우 약한 것으로 확인되었고, 612 nm Red Peak에서는 1200 °C와 1300 °C는 비슷했다.

여기서 1200 °C에서 합성된 형광체는 Y_2O_3 가 과량 잔존하고 X1 phase가 1190 °C에서 형성되기 때문에 합성온도가 부족함이 있다고 판단된다.

따라서 본 연구에서는 1300 °C로 합성온도를 선정하였으며 480 V, 400 Hz에서 발광 특성을 비교하였다.



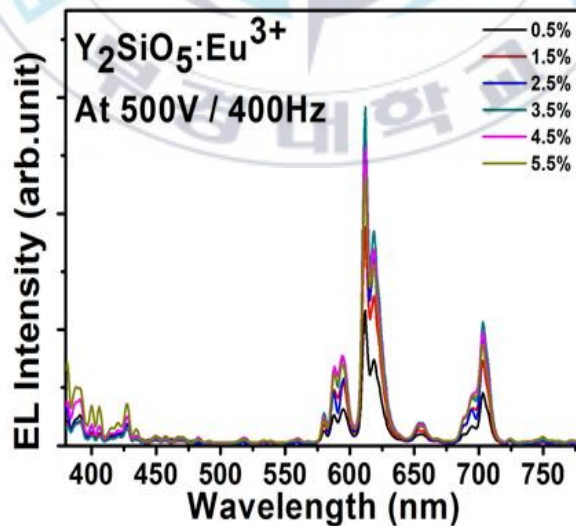
[그림 14] 형광체 합성 온도에 따른 ACPELD 발광 스펙트럼

다. Eu^{3+} 농도별 ACPELD의 발광 특성

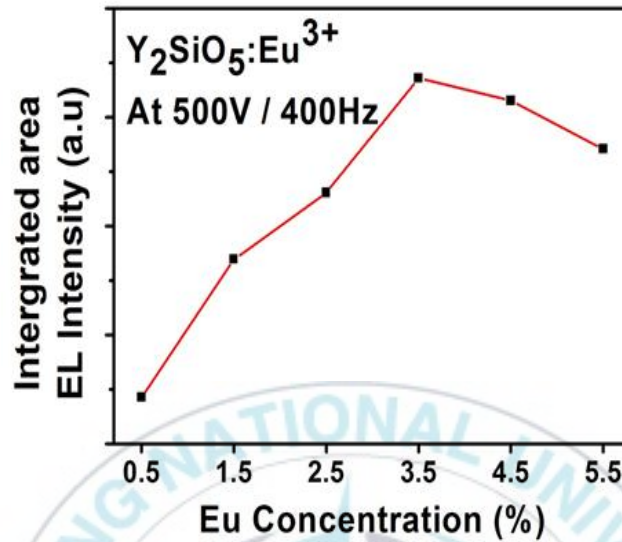
[그림 15]은 형광체 합성 시 Eu^{3+} 이온의 농도에 따른 ACPELD 소자의 발광 스펙트럼을 비교하였다. 농도는 0.5~5.5%까지 0.5% 단위로 평가 하였으며, 스펙트럼은 500 V, 400 Hz에서 분석하였다. Eu^{3+} 농도에 따라서 스펙트럼의 변화는 없었다.

[그림 16]에서는 이온 농도 변화에 따른 Integrated area를 확인하였다. 농도가 낮은 경우엔 Intensity가 약했으며, 농도가 증가함에 따라 3.5%까지는 지속적으로 intensity가 증가했으나 3.5%를 기점으로 포화되어 다시 감소하는 경향을 보였다.

[그림 15]와 [그림 16]의 결과에 따르면 발광 특성에 대해서는 Eu^{3+} 의 농도의 최적 비율은 3.5% 인 것으로 확인된다.



[그림 15] Eu^{3+} 농도에 따른 ACPELD 발광 스펙트럼

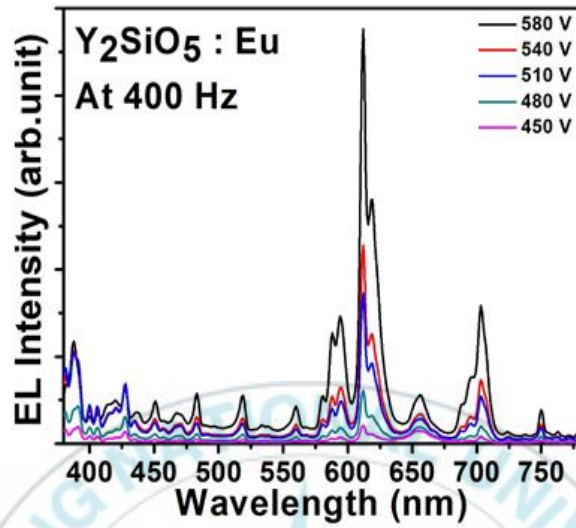


[그림 16] Eu³⁺ 농도에 따른 ACPELD Integrated area

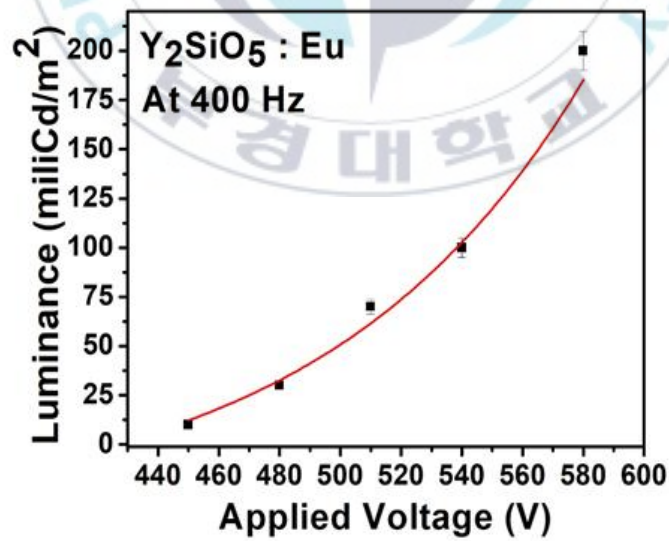
라. ACPELD의 인가전압별 발광 특성

제작된 ACPELD에 주파수를 400 Hz로 고정하고, 인가전압을 450 V에서 10 V씩 증가시켜 580 V까지의 발광스펙트럼을 [그림 17]에 나타내었다. 그림과 같이 인가전압을 증가 시킬수록 스펙트럼 상의 변화는 없으며 강도가 강해지는 것을 확인했다.

동일한 조건으로 휘도를 측정하면 문턱전압에서 전압이 증가할수록 휘도는 지수함수적으로 증가하는 경향을 보인다. 480 V에서부터 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있으며 결과 값에 대한 가이드라인을 [그림 18]에 나타냈다.



[그림 17] ACPELD의 전압에 따른 발광 스펙트럼



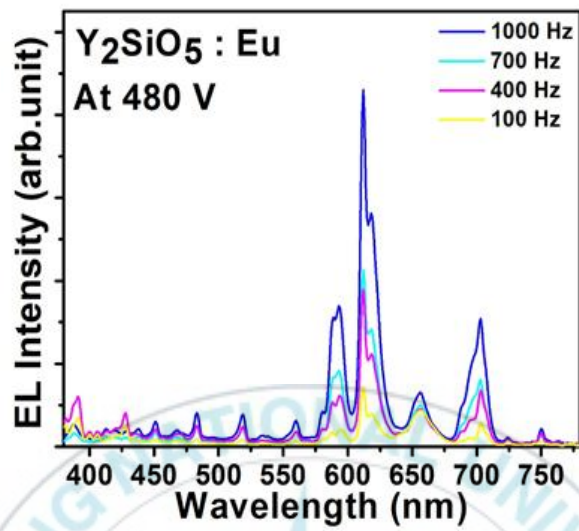
[그림 18] ACPELD의 전압에 따른 발광 휘도

마. ACPELD의 주파수별 발광 특성

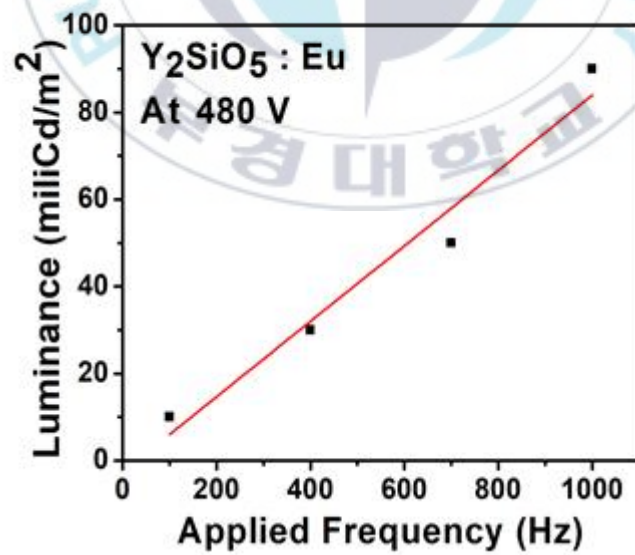
ACPELD에 인가전압을 480 V로 동일하게 고정시키고, 인가 주파수를 100 Hz부터 1000 Hz까지 상승시켰을 때의 발광스펙트럼과 주파수 상승에 따른 휘도 변화를 [그림 19]과 [그림 20]에서 나타냈다.

[그림 19]에서 보면 주파수의 증가에 따라 발광 스펙트럼의 변화는 없으며 강도가 강해지는 것을 확인할 수 있다.

또한 [그림 20]에서 주파수의 증가에 따라 발광 휘도가 증가하는 것이 확인된다. 주파수가 상승할수록 소자의 전압 극성이 변화되는 횟수를 증가시킨다. 이는 곧 가속화된 전자가 발광층 내에 존재하는 시간이 늘어나, 발광 중심을 여기 시키는 비율이 높아져서 휘도가 증가하게 된다. 즉, 주파수의 상승에 따른 EL 밝기의 증가는 EL 중심부의 재충전 빈도가 증가함에 따라 보다 신속하게 발광한다는 것으로 이해할 수 있다. 그러나 이러한 경향에서 주파수가 과도하게 상승하면 특정지점에서부터는 밝기가 오히려 감소할 수 있다. 이러한 이유는 과도한 주파수의 상승으로 인한 열 실 때문이라고 예상된다.



[그림 19] ACPELD의 주파수에 따른 발광 스펙트럼



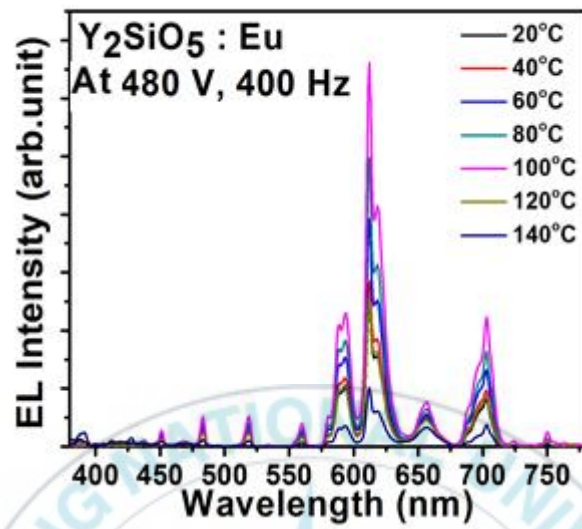
[그림 20] ACPELD의 주파수에 따른 발광 휘도

바. ACPELD의 온도별 발광 특성

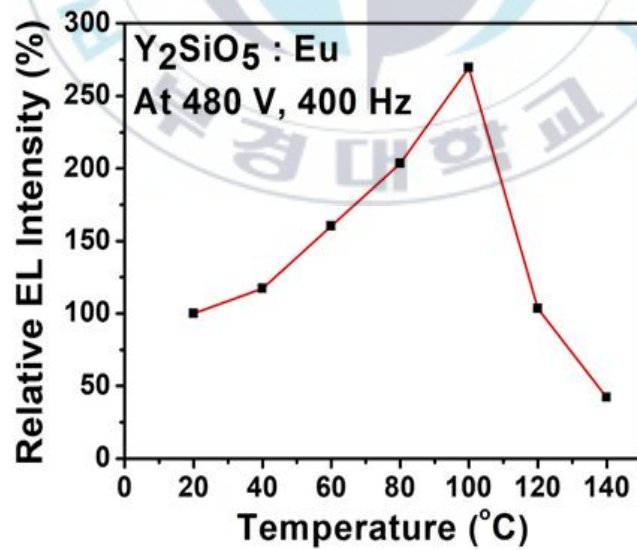
[그림 21]는 제작된 ACPELD의 온도에 따른 발광 스펙트럼을 측정한 것이다. 480 V, 400 Hz의 AC전압을 인가하여 스펙트럼의 변화를 20~140 °C 까지 측정하였다. 스펙트럼의 변화는 없지만, 20 °C를 시작으로 온도가 상승할수록 세기가 증가하다가 100 °C 시점부터 급격하게 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

[그림 22]는 ACPELD의 온도에 따른 발광 휘도를 측정한 것이다. 세기와 마찬가지로 온도 상승에 따라 휘도는 상승하다가 특정 시점 약 100°C를 기점으로 급격하게 하락하는 것을 확인할 수 있다.

이렇듯 세기와 발광 휘도가 온도에 따라 상승했다가 떨어지는 이유는 유전체인 BaTiO₃의 영향이 가장 크다고 예상된다. 소자의 온도에 따라 BaTiO₃의 상변화가 생기며 이러한 상변화에 의해 유전율이 변하게 된다. 물질이 자성을 잃는 온도를 큐리온도(curie temperature)라고 하는데, 큐리온도에서 BaTiO₃의 유전율은 최대치가 된다. 50 °C에서 최소이며 100 °C에서 최대치가 된다. 유전율은 계속해서 상승하는 것이 아니라 특정 시점에서부터 다시 감소하는 현상을 보이게 된다. 따라서 대표적인 유전체인 BaTiO₃의 큐리온도는 약 100°C이며, 이 때 가장 발광 휘도가 높으며 그 이후로는 급격하게 감소하게 된다.



[그림 21] ACPELD의 온도에 따른 발광 스펙트럼



[그림 22] ACPELD의 온도에 따른 발광 휘도

제 V 장 결 론

본 연구에서는 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 분말 형광체를 기반으로 교류 후막 전계발광 소자를 제작하고 광학 및 전기적 특성을 연구했다. 형광체는 가장 일반적인 고상반응법을 이용하여 합성했고, 분말 형광체의 특성을 PL, PLE 및 Decay time, SEM 등으로 확인하였다.

합성된 형광체를 이용한 소자는 저렴하고 간단한 방법인 스크린 인쇄법을 이용하여 제작했으며, Bottom emission 방식인 소자의 상단전극은 Au Sputtering 방식을 이용했다. 제작된 소자는 250 nm의 여기광을 주었을 때 590 nm, 610 nm, 700 nm의 발광 스펙트럼이 확인되었다. 또한 Eu^{3+} 이온의 다양한 f-f transition에 의해 여러 영역에서 중복되는 발광 스펙트럼을 확인할 수 있었다.

또한 Eu^{3+} 농도별 평가에서는 농도가 증가할수록 Red 영역의 Intensity가 강했으며, 이러한 경향을 통해 Eu^{3+} 이온의 농도에 따라 다양한 스펙트럼을 구현할 수 있다.

전압 및 주파수별 발광 특성에서는 인가전압이 증가할수록 발광 스펙트럼의 변화는 없지만 휘도는 지속적으로 상승하는 것을 확인했으며, 마찬가지로 주파수가 증가할수록 발광 스펙트럼의 변화는 없었고 휘도는 증가하다가 특정 시점에서 포화되는 것을 확인했다.

그리고 온도를 상승시키며 소자의 발광특성을 비교했을 시 유전체의 특성에 따라 100 °C를 기점으로 급격하게 감소했다. 이는 BaTiO_3 의 Curie temperature에 따라 형성된 것으로 확인했다.

본 연구에서는 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 이용하여 현재까지 보고되지 않은 Red 영역의 분말형 전계발광소자에 대해 연구하였다. 분말의 합성부터 디바이스까지 저렴하고 간단한 방법으로 소자를 제조 하였으며, 제조된 디바이스의 전기적, 광학적 특성 분석을 진행하였다.

현재까지도 ACPELD의 발광휘도 및 효율이 비교적 낮은 수준이고, 구동전압이 높다는 단점을 가지고 있어 대중화되지 않은 상황이지만 지속적인 추가 연구를 통해 보다 많이 개선이 될 것으로 예상된다. 본 연구를 토대로 분말 합성 공정을 최적화하여 더 균일한 분말을 제작하고, 형광체 페이스트의 연구를 통해 인쇄 작업성을 극대화 할 수 있어야 하며 인쇄공정의 확립을 통한 디바이스 구조를 안정적으로 제작해야한다.

추가 연구를 지속적으로 진행하여 발광휘도를 상승시키고 구동전압을 낮춘다면 ACPELD의 수요는 증가할 것이라 기대한다.

참고 문헌

- [1] Destriau, G. (1936). AC electroluminescence in ZnS. J. Chim. Phys, 33, 587.
- [2] P. Zalm, The Electroluminescence of ZnS Type Phosphors, Philips Research Reports, Vol. 11, No. 5 (1956) 353-399.
- [3] Wu, H., Hu, L., Rowell, M. W., Kong, D., Cha, J. J., McDonough, J. R., ... & Cui, Y. (2010). Electrospun metal nanofiber webs as high-performance transparent electrode. Nano letters, 10(10), 4242-4248.
- [4] J. Wang, P. S. Lee, Progress and Prospects in Stretchable Electroluminescent Devices, Nanophotonics 6 (2017) 435 - 451.
- [5] Pang, S., Hernandez, Y., Feng, X., & Müllen, K. (2011). Graphene as transparent electrode material for organic electronics. Advanced Materials, 23(25), 2779-2795.
- [6] Sahu, D. R., Lin, S. Y., & Huang, J. L. (2006). ZnO/Ag/ZnO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode. Applied Surface Science, 252(20), 7509-7514.
- [7] M. J. Sellars, E. Fraval, J. J. Longdell, Investigation of static electric dipole - dipole coupling induced optical inhomogeneous broadening in $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$, Journal of Luminescence 107(2004)150 - 154.
- [8] M. M. Gowri, R. B. Basavaraj, H. Nagabhushana, Sonochemical synthesis of dual phase $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ nanopowder : luminescence and Judd-Ofelt analysis, International Journal of Luminescence and applications Vol9 (2019)594-603.
- [9] D. Singh, S. Sheoran, V. Tanwar, Europium doped silicate phosphors:

- Synthetic and characterization techniques, *Advanced Materials Letters* 8(5), (2017) 656–672.
- [10] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coordination Chemistry Reviews* 295 (2015) 1 - 45.
- [11] S. Shionoya, WM Yen, (1999). “Phosphor Handbook”.
- [12] Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). A General Introduction to Luminescent Materials. In *Luminescent materials* (pp. 1–9). Springer Berlin Heidelberg.
- [13] Ono, Y. A. (1995). *Electroluminescent displays* (Vol. 1). World Scientific.
- [14] Hecht, D. S., Hu, L., & Irvin, G. (2011). Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. *Advanced materials*, 23(13), 1482–1513.
- [15] Xia, Y., & Ouyang, J. (2011). PEDOT: PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(13), 4927–4936.
- [16] Fischer, A. G. (1962). Electroluminescent Lines in ZnS Powder Particles I. Embedding Media and Basic Observations. *Journal of the Electrochemical Society*, 109(11), 1043–1049.
- [17] Fischer, A. G. (1963). Electroluminescent Lines in ZnS Powder Particles II. Models and Comparison with Experience. *Journal of the Electrochemical Society*, 110(7), 733–748.
- [18] Lumb, M. D. (Ed.). (1978). *Luminescence spectroscopy*. Academic Press.
- [19] Koen Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra *Coordination Chemistry Reviews* 295 (2015) 1 - 45
- [20] P K Dewangan and S Bhushan, Voltage and frequency dependence of electroluminescence in some ZnS mixed CaS and CaS mixed ZnS phosphors, *Indian J. Phys.* 73A (2), 213–224 (1999)

- [21] Nien, Y. T., Chen, I. G., Hwang, C. S., & Chu, S. Y. (2008). Copper concentration dependence of structure, morphology and optical properties of ZnS: Cu, Cl phosphor powder. *Journal of physics and Chemistry of solids*, 69(2), 366-371.
- [22] Ouyang, X., Kitai, A. H., & Xiao, T. (1996). Electroluminescence of the oxide thin film phosphors Zn_2SiO_4 and Y_2SiO_5 . *Journal of applied physics*, 79(6), 3229-3234

