

연소합성법에 의한 YAG:Ce 형광체의 발광 특성

Photoluminescence Characteristics of YAG:Ce Phosphor by Combustion Method

이승규¹, 최형욱^{1,a}

(Seung-Kyu Lee¹ and Hyung-Wook Choi^{1,a})

Abstract

The Ce-doped YAG(Yttrium Aluminum Garnet, $Y_3Al_5O_{12}$) phosphor powders were synthesized by combustion method. The luminescence, formation process and structure of phosphor powders were investigated by means of XRD, SEM and PL. The XRD patterns show that YAG phase can form through sintering at 1000 °C for 2 h. This temperature is much lower than that required to synthesize YAG phase via the conventional solid state reaction method. There were no intermediate phases such as YAP(Yttrium Aluminum Perovskite, $YAlO_3$) and YAM(Yttrium Aluminum Monoclinic, $Y_4Al_2O_9$) observed in the sintering process. The powders absorbed excitation energy in the range 410~510 nm. Also, the crystalline YAG:Ce showed broad emission peaks in the range 480~600 nm and had maximum intensity at 528 nm.

Key Words : YAG(Yttrium aluminum garnet), Combustion, PL(Photoluminescence), Phosphor

1. 서론

백색 LED(Light Emitting Diode)는 실내조명등, 자동차 전조등 등의 조명장치와 BLU(Back Light Unit)를 필요로 하는 LCD(Liquid Crystal Display) TV, 모니터, 핸드폰 단말기, 디지털 카메라 및 캠코더 등의 표시장치에서 폭 넓게 사용되어지고 있다. 이는 LED가 가지고 있는 높은 색재현성과 전력 효율 그리고 낮은 적용 전압과 긴 수명 등의 장점 때문이다. 따라서, 현재 차세대 백색 광원용 LED에 대한 연구는 활발히 진행되고 있다. 한편, 최근에 고효율의 청색 빛을 방출하는 새로운 종류의 GaN계열 LED가 개발되었다. 이로 인해 청색 발광 LED 혹은 UV(Ultra Violet)를 흡수하여 청색을 발광하는 LED를 광원으로 사용하는 황색 형광체에 대한 연구는 더욱 활발히 진행되고 있다. 왜냐하면, 청색과 황색은 보색이기 때문에 청색 LED

에 의해 여기되어 황색 빛을 방출하는 형광체의 넓은 밴드를 갖는 황색 방출과 비흡수된 청색 빛의 결합으로서 백색 LED를 표현 할 수 있기 때문이다[1-3].

이러한 백색 광원용 청색흡수, 황색발광의 형광체에는 희토류 원소인 세륨(Ce)이 첨가된 YAG 형광체가 사용되고 있다. 지금까지 YAG 형광체는 Yttria(Y_2O_3)와 Alumina(Al_2O_3) 화합물로서 비교적 공정이 간단하고 상용 형광체의 합성에 주로 이용되는 고상반응법으로 제조되어 왔으나, 이 방식은 입자의 크기를 줄이는데 한계가 있고, Yttria와 Alumina계에는 최종물인 YAG 이외에도 안정한 중간체인 YAP와 YAM 결정이 존재하기 때문에 순수한 조성의 YAG 결정을 얻는 것이 어렵다. 또한 1600~1800 °C 정도의 고온 열처리와 장시간의 소결과정, 밀링공정을 필요로 하고 있기 때문에 입자의 응집을 초래하고, 입자상이 불균일해지며 표면과 격자의 결함이 생겨 발광특성이 감소되어 효율이 낮아지게 된다[4-6].

따라서 본 연구에서는 고상반응법과 비교해 저온공정으로 나노 입자가 균일하게 얻어지고, 외부의 추가적인 열원이 없이 연료물질과 nitrate 이온의 발열반응만으로 비교적 짧은 시간에 간단하게

1. 경원대학교 전기소방학부

(성남시 수정구 복정동 산 65)

a. Corresponding Author : chw@kyungwon.ac.kr

접수일자 : 2007. 3. 9

1차 심사 : 2007. 3. 30

심사완료 : 2007. 5. 15

형광체의 합성이 가능한 연소합성법에 의해 우수한 발광 특성을 가지는 YAG:Ce 형광체 전구체를 합성하였고, Ce³⁺ 농도와 금속 이온 몰농도에 따른 YAG:Ce 형광체 입자의 특성을 XRD, SEM 그리고 PL을 이용하여 연구하였다.

2. 실험

YAG:Ce 형광체를 제작하기 위하여 출발 물질로서 Y(NO₃)₃•6H₂O(99.9 %, Aldrich), Al(NO₃)₃•9H₂O(99.997 %, Aldrich), Ce(NO₃)₃•6H₂O(99.999 %, Aldrich) 그리고 반응제로 citric acid를 사용하였다. 연소반응을 위한 Y(NO₃)₃, Al(NO₃)₃ 그리고 Ce(NO₃)₃ 용액은 증류수를 이용하여 용해 시켰다. 전체 금속 이온의 농도는 0.02~2.0 M을 유지하였으며, Ce³⁺ 0.2~10.0 mol%의 몰비로 혼합하였다. 혼합된 용액은 hot plate와 magnetic bar를 이용하여 상온에서 30분간 휘저은 후 전체 금속 이온과 citric acid 3:1의 비율로 첨가하였으며, 100 °C의 온도에서 용액이 투명해질 때까지 휘저었다. 용액은 연소 반응 시작을 위해 300 °C의 열로 3시간동안 가열하였고 최종적으로 황색을 띤 전구체를 획득하였다. 획득한 전구체는 상온에서 냉각하였고, 알루미늄나 도가니를 이용하여 상승온도 5 °C/min로 소결온도 1000 °C까지 승온한 후 2시간 동안 유지하고 furnace에서 냉각하는 조건으로 소결하여 YAG:Ce 형광체를 제작하였다.

제작된 YAG:Ce 형광체의 결정구조를 분석하기 위하여 CuK α를 선원으로 사용한 Rigaku사의 XRD (X-ray Diffractometer, D/MAX-2200)를 사용하였고, 형상은 Hitach사의 SEM(Scanning Electron Microscope, S4700)을 사용하여 조사하였으며, 여기 및 방출 스펙트럼은 JASCO사의 FP-6200 fluorescence spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ce³⁺ 농도의 변화에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 Ce³⁺ 농도에서 JCPDS 33-0040에서 보고된 YAG 결정성을 나타내었고, intensity는 약간의 차이를 보였으며, 0.6 mol%, 10 mol%의 경우 각각 가장 크고 작은 intensity를 나타내었다. 또한 2.0 mol% 이상의 농도일 때에는 첨가된 활성제의 양이 많아 모체에 침투하지 못하고 CeO₂ 피크를 나타내었으며, 그 이외의 불순물상은 나타나지 않았다.

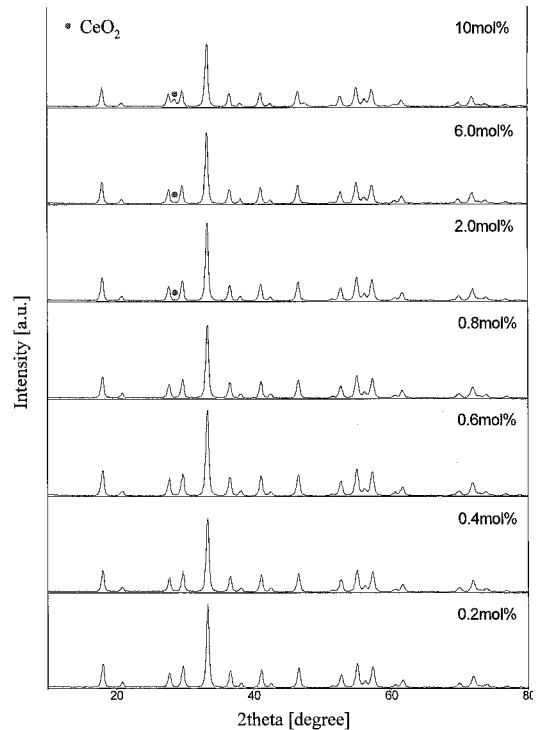


그림 1. Ce³⁺ 농도에 따른 Y₃Al₅O₁₂ : Ce³⁺ 형광체의 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD pattern of Y₃Al₅O₁₂ : Ce³⁺ phosphor doped with different Ce³⁺ concentrations.

그림 2는 Ce³⁺ 농도에 따른 Y₃Al₅O₁₂ : Ce³⁺ 형광체의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 0.2~0.8 mol%의 경우 모두 매우 미립의 입자 형상을 보이고 있는데, 특히 0.6 mol%의 경우 발광 특성에 좋은 고른 분포의 크기와, 부드러운 표면을 가지며, 둥근 구형의 모양으로 형성되었다. 그리고 2.0 mol%와 6.0 mol%의 경우에는 불균일하고 거친 모습의 입자들이 나타났고, 10 mol%에서는 Ce³⁺의 과다 첨가로 인해 YAG 결정에 침투하지 못하여 입자 모양 자체가 몽게진 듯한 모습을 나타내었다[7].

그림 3은 Ce³⁺ 농도에 따른 Y₃Al₅O₁₂ : Ce³⁺ 형광체의 PL 스펙트럼이다. Intensity의 차이가 크지는 않으나 0.6 mol%일 때에 가장 높았고, 2.0 mol% 이상의 경우에는 기본적인 형광체의 이론과 같은 농도 소광 현상에 기인한 발광 특성의 악화가 관찰되었다. 이는 Ce³⁺ 농도의 지나친 첨가에 의한 격자 결함 혹은 Ce-Ce 상호 작용에 의한 비방사 여기의 존재와 같은 요소들 때문일 것이다. 그리고 활성제 첨가량의 증가에 의해 일반적으로 발생하는 red shift 현상이 관측되었다[3].

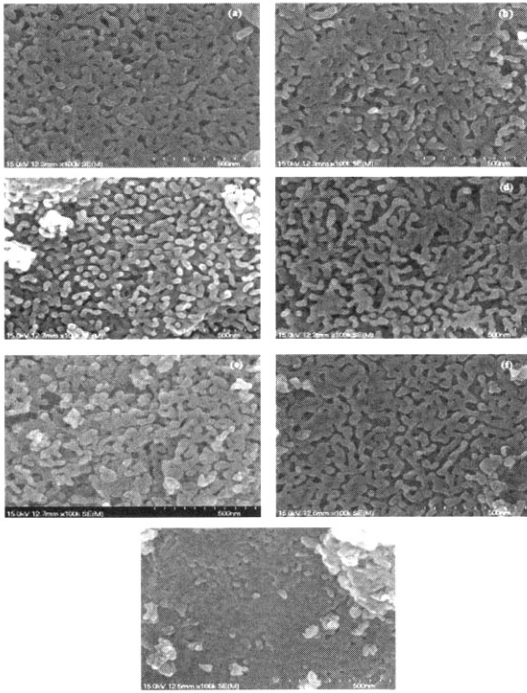


그림 2. Ce^{3+} 농도에 따른 $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 형광체의 SEM 사진.

Fig. 2. SEM images of $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ phosphor doped with different Ce^{3+} concentrations. (a) 0.2, (b) 0.4, (c) 0.6, (d) 0.8, (e) 2.0, (f) 6.0, (g) 10 (단위 : mol%)

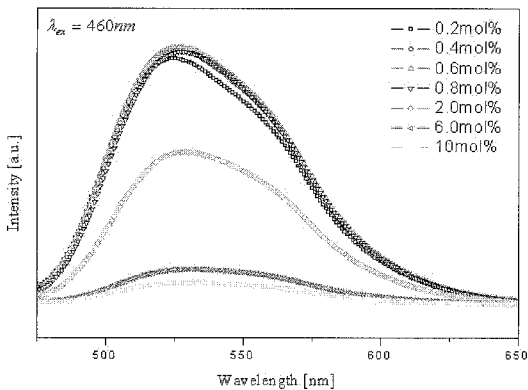


그림 3. Ce^{3+} 농도에 따른 $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 형광체의 PL 스펙트럼.

Fig. 3. PL spectra of $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ phosphor doped with different Ce^{3+} concentrations.

Ce^{3+} 농도 별 최대의 intensity를 보인 중심 피크는 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 2.0, 6.0, 10 mol% 일 때에

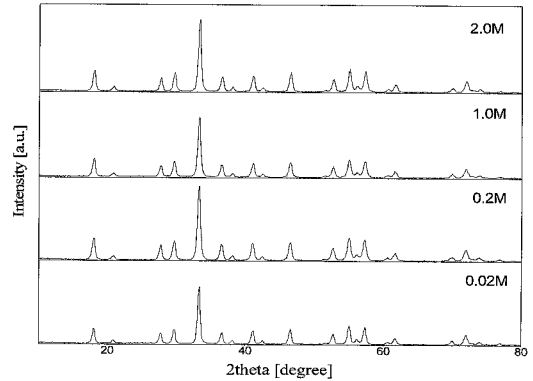


그림 4. 몰농도 변화에 따른 $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 형광체의 XRD 패턴.

Fig. 4. XRD pattern of $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ phosphor doped with different mol concentrations.

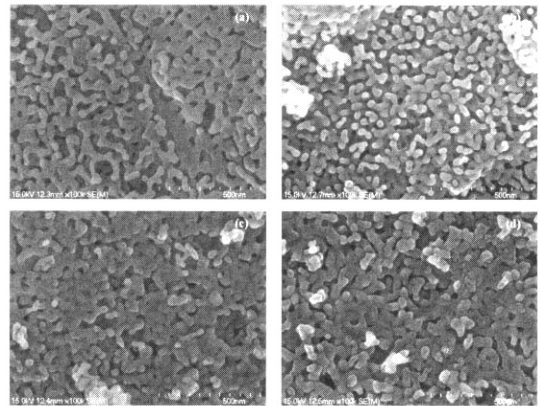


그림 5. 몰농도 변화에 따른 $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 형광체의 SEM 사진.

Fig. 5. SEM images of $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ phosphor doped with different mol concentrations. (a) 0.02, (b) 0.2, (c) 1.0, (d) 2.0 (단위 : M)

각각 524, 526, 526, 528, 529, 531, 532nm의 값을 보였다. 이는 농도 변화에 따른 Ce-Ce 상호작용과 Ce^{3+} 와 Y^{3+} 사이의 크기 차이로부터 야기된 unit cell parameter의 변화에 기인한 것이다[3].

그림 4에 몰농도 변화에 따른 $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 형광체의 XRD 패턴을 나타내었다. 모든 경우 JCPDS 33-0040에서 보고된 순수한 결정성의 YAG 회절 피크를 나타내었고, 특히 0.2 M일 때에 주피크의 intensity가 가장 높게 나타났다.

그림 5는 몰농도 변화에 따른 $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 형광체의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 0.02 M에서는 입자들 간의 독립성 없이 서로 엉켜 있는 듯한

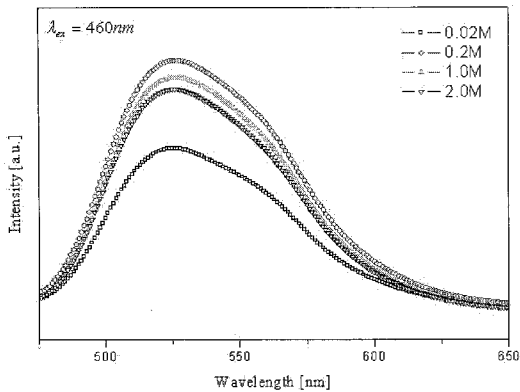


그림 6. 몰농도 변화에 따른 $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 형광체의 PL 스펙트럼.

Fig. 6. PL spectra of $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ phosphor doped with different mol concentrations.

모습을 나타내었고, 0.2 M에서 가장 고른 분포의 입자 형상을 나타내었다. 그리고 그 이상의 몰농도에서는 입자들의 크기 분포가 약간의 차이를 보이기 시작 하였고, 응집현상이 관찰되었다. 이는 1.0 M 이상의 몰농도에서는 용액의 농도가 너무 높아 금속이온들의 분산이 잘 이루어지지 않았기 때문으로 사료된다.

그림 6에 몰농도 변화에 따른 $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 형광체의 PL 발광 스펙트럼을 나타냈다. 0.02M에서는 intensity가 크지는 않지만 526 nm의 중심을 갖는 황색영역의 발광특성을 나타내었고, 0.2 M이 되자 발광 intensity는 크게 증가하였으며, 그 이상의 몰농도에서는 몰농도가 증가함에 따라 발광 intensity는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 XRD 패턴에서의 결정성과 비례하는 결과이고, 0.2 M에서 금속이온의 분산이 고르게 분포되어 연소 합성 시 고른 분포의 반응을 일으켰기 때문이다.

4. 결 론

연소합성법을 이용하여 YAG:Ce 형광체를 제작하였고, Ce^{3+} 몰농도와 금속이온 몰농도에 따른 형광체의 특성 변화에 대해 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) YAG:Ce 형광체는 소결온도 1000 °C에서 JCPDS file 33-0040에 보고된 바와 같이 (420) 주피크를 갖는 XRD 피크가 확인 되었다.
- 2) SEM 사진을 통하여 0.6 mol%의 Ce^{3+} 농도에서 발광 특성에 좋은 고른 분포의 크기와, 부드러운

표면을 가지며, 둥근 구형의 모양으로 형성됨을 알 수 있었고, 0.2 M의 몰농도에서 가장 고른 분포의 입자 형상을 관찰할 수 있었다.

- 3) 소결한 YAG:Ce 형광체의 발광 스펙트럼은 528 nm의 중심을 갖고 480~600 nm의 매우 넓은 대역을 나타내었으며, 온도 증가와 함께 발광 강도도 함께 증가하였다.

이와 같이 Ce^{3+} 몰농도 및 금속 몰농도를 변수로 YAG:Ce 형광체를 제조하였고 고상반응법보다 낮은 온도로 YAG:Ce 형광체를 제조 할 수 있음을 확인하였다. 본 연구를 통해 제조된 형광체는 GaN 계 청색 LED를 여기원으로 하여 황색을 방출하는 청색 흡수, 황색 발광의 백색 광원용 LED에 적용 가능한 형광체로서 사용이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구는 2006년 경원대학교 지원에 의한 결과임.

참고 문헌

- [1] Y. Pan, M. Wu, and Q. Su, "Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 65, No. 5, p. 845, 2004.
- [2] Y. Pan, M. Wu, and Q. Su, "Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 106, No. 3, p. 251, 2004.
- [3] G. Xia, S. Zhou, J. Zhang, and J. Xu, "Structural and optical properties of YAG:Ce³⁺ phosphors by sol-gel combustion method", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 279, No. 3-4, p. 357, 2005.
- [4] S. K. Ruan, J. G. Zhou, A. M. Zhong, J. F. Duan, X. B. Yang, and M. Z. Su, "Synthesis of $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ phosphor by sol-gel method and its luminescence behavior", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 275-277, p. 72, 1998.
- [5] Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, S. B. Park, and K. Okuyama, "Photoluminescence characteristics of YAG:Tb phosphor particles with spherical morphology and non-aggregation", *Journal of*

Physics and Chemistry of Solids, Vol. 60, No. 11, p. 1855, 1999.

- [6] X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui, and F. Han, "YAG:Ce nano-sized phosphor particles prepared by a solvothermal method", Materials Research

Bulletin, Vol. 39, No. 12, p. 1923, 2004.

- [7] 최형욱, 이승규, 차재혁, 박용서, "산화법에 의한 YAG:Ce 형광체의 발광 특성", 한국전기전자재료학회 2006추계학술대회논문집, 19권, p. 322, 2006.