

**Eu<sup>3+</sup> 농도에 따른 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup> 형광체의 광학적 특성**

곽현호, 김세준, 박용서, 최형욱\*  
 경원대학교 전기공학과

**Photoluminescence Characteristics of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup> Phosphors by Eu<sup>3+</sup> ions**

Hyun-ho Kwak, Se-jun Kim, Yong-seo Park, Hyung-wook Choi\*  
 Department of Electrical Engineering, Kyungwon Univ.

**Abstract :** For this study, Yttrium aluminum garnet (YAG) particles co-doped with Ce<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> were prepared via the combustion process using the 1:1 ratio of metal ions to reagents. The characteristics of the synthesized nano powder were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), and photoluminescence (PL). The various YAG peaks, with the (420) main peak, appeared at all Eu concentration in XRD patterns. The YAG phase crystallized with results that are in good agreement with the JCPDS diffraction file 33-0040. The SEM image showed that the resulting YAG:Ce,Eu powders had uniform sizes and good homogeneity. The grain size was about 50nm. The photoluminescence spectra of the YAG:Ce,Eu nanoparticles were investigated to determine the energy level of electron transition related to luminescence processes. It was composed a broad band of Ce<sup>3+</sup> activator into the weak line peak of Eu<sup>3+</sup> in YAG host. The PL intensity of Ce<sup>3+</sup> has the wavelengths of 480-650 nm and The PL intensity of Eu<sup>3+</sup> has main peak at 590nm.

**Key Words :** YAG, Combustion, Ce<sup>3+</sup> ion, Eu<sup>3+</sup> ion

**1. 서 론**

백색 LED(Light Emitting Diode)는 실내조명등, 자동차 전조등 등의 조명장치와 LCD(Liquid Crystal Display) TV, 모니터, 핸드폰 단말기 등의 정보표시장치에서 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 방출하는 LED를 광원으로 사용하는 황색 형광체에 대한 연구는 더욱 활발히 진행되고 있다. 왜냐하면, 청색과 황색은 보색이기 때문에 청색 LED에 의해 여기되어 황색 빛을 방출하는 형광체의 넓은 밴드를 갖는 황색 방출(YAG:Ce)과 비흡수된 청색 빛의 결합으로서 백색을 표현 할 수 있기 때문이다.[1-3]

하지만, YAG:Ce 형광체를 이용한 백색 LED는 청색과 황색의 보색 관계를 이용한 백색 구현이기 때문에 적색 영역의 표현이 부자연스러운 단점이 있다.

한편, YAG:Eu 형광체는 정보표시분야나 조명분야에서 적색을 표현하는데 많이 사용하고 있고 온도에 따른 다양한 형광 특성을 가지고 있어 널리 사용되고 있다.[4]

본 연구에서는, Ce<sup>3+</sup> ion과 Eu<sup>3+</sup> ion의 이중도핑을 통하여 YAG:Ce 형광체를 이용한 백색 구현의 단점을 보완하고자 진행되었다. YAG:Ce,Eu 형광체는 연소합성법을 통해 제작하였으며, Eu<sup>3+</sup> ion의 농도따른 YAG:Ce,Eu 형광체의 특성을 XRD, SEM 그리고 PL을 이용하여 측정하였다.

**2. 실험**

YAG:Ce,Eu 형광체를 제작하기 위하여 출발 물질로서 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99.9%, Aldrich), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(99.997%, Aldrich), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99.9%, Aldrich), Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O(99.9%, Aldrich)를 사용하였으며 반응제로는 Citric acid를 사용하였다. 연소반응을 위한 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 용액은 증류수를 이용하여 용해 시켰고, Ce<sup>3+</sup> 1.8mol%, Eu<sup>3+</sup> 0.2 ~ 1.4mol%의 몰비로 혼합하였다. 또한 전체 금속이온과 반응제의 비는 1:1로 하였다. 혼합된 용액은 hot plate와 magnetic bar를 이용하여 상온에서 20분간 휘저은 후 반응제를 용해시킨 증류수에(80℃ 유지) 분당 1.6ml의 속도로 떨어뜨려 혼합하였다. 금속 이온을 용해시킨 용액이 다 떨어진 후, 연소반응을 위해 200℃로 빠르게 승온하였다. 시간이 흐르자 용액은 많은 양의 갈색 연기를 뿜으며 연소반응을 시작하였고 최종적으로 전구체를 획득하였다. 획득한 전구체는 상온에서 냉각하였고, 알루미늄 도가니를 이용하여 상승온도 5℃/min로 소결온도 1000℃까지 승온한 후 2시간 동안 유지하고 furnace에서 냉각하는 조건으로 소결하여 YAG:Ce,Eu 형광체를 제작하였다.

제작된 YAG:Ce,Eu 형광체의 결정구조를 분석하기 위하여 CuK $\alpha$ 를 선원으로 사용한 Rigaku사의 XRD(X-ray Diffractometer, D/MAX-2200)를 사용하였고, 형상은 Hitach사의 SEM(Scanning Electron Microscope, S4700)을 사용하여 관찰하였으며, 여기 및 방출 스펙트럼은 PTI사의 QM 3 PH QuantaMaster Luminescence를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 검토

그림 1에 YAG:Ce,Eu 형광체의  $\text{Eu}^{3+}$  ion의 농도에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. 그림에서와 같이 모든 농도에서 (420) 주피크 부근에서 광범위하게 피크가 관찰되었다. 이는 모두 JCPDS 33-0040에서 보고된 바와 같은 회절 피크를 나타냄으로써 세가지 반응제 모두 YAG:Ce,Eu 형광체의 결정 성장이 성공적으로 이루어졌다고 할 수 있다.

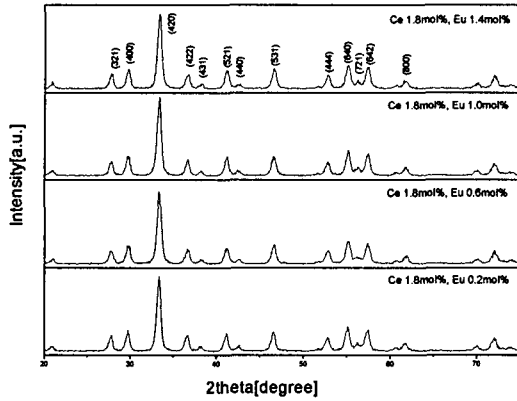


그림 1.  $\text{Eu}^{3+}$  ion의 농도에 따른 YAG:Ce,Eu 형광체의 XRD 패턴.

그림 2는  $\text{Eu}^{3+}$  ion의 농도에 따른 YAG:Ce,Eu 형광체의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 모든  $\text{Eu}^{3+}$  ion의 농도에서 구형의 입자 모양을 확인할 수 있고 그 사이즈가 모두 50nm 정도로 나노형광체로서의 활용에 적합한 모습을 보이고 있다.

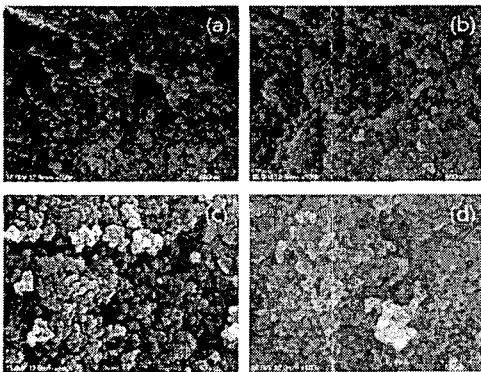


그림 2. YAG:Ce,Eu 형광체의 SEM 사진.  
(a) Eu 0.2mol%, (b) Eu 0.6mol%  
(c) Eu 1.0mol%, (d) Eu 1.4mol%

그림 3은  $\text{Eu}^{3+}$  ion의 농도에 따른 YAG:Ce,Eu 형광체의 PL 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이는 460nm의 파장에서 여기시킨 그래프로서  $\text{Eu}^{3+}$  0.2mol%가 함유된 YAG:Ce,Eu 형광체는 480~650nm의 넓은 발광 피크와 함께 가장 강한 강도를 나타내었지만 Eu의 590nm 피크는 나타나지 않았다. 또한  $\text{Eu}^{3+}$  ion의 농도가 증가함에 따라 발광

강도가 감소하는 것으로 나타났다. 이는  $\text{Ce}^{3+}$  ion의 5d 준위에서  $\text{Eu}^{3+}$  ion의  $^3\text{D}_0$  준위의 에너지변환에 의한 에너지분배가 그 이유인 것으로 사료된다.[5] 농도가 증가함에 따라 590nm의  $\text{Eu}^{3+}$  ion 피크가 서서히 나타남을 확인할 수 있다.

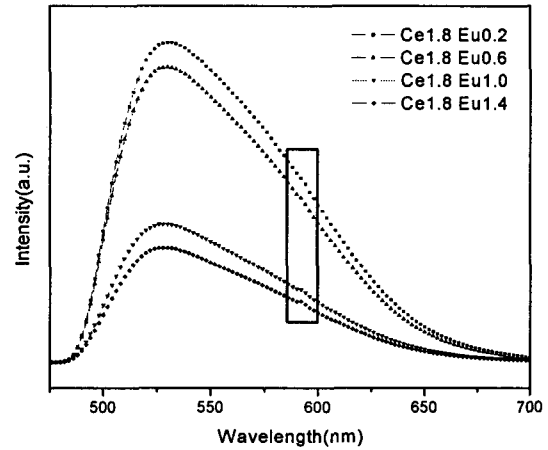


그림 3.  $\text{Eu}^{3+}$  ion의 농도에 따른 YAG:Ce,Eu 형광체의 PL 발광 스펙트럼.

### 4. 결론

본 연구에서는 연소합성법을 이용하여 YAG:Ce,Eu 나노형광체를 제작하였고  $\text{Eu}^{3+}$  ion의 농도에 따른 형광체의 특성 변화에 대하여 관찰하였다. XRD 패턴을 통하여 JCPDS 33-0040에서 보고된 바와 같이 YAG 형광체의 성장이 정상적으로 이루어 졌음을 확인할 수 있었다. 또한 SEM 사진을 통하여 확인한 각 농도에 따른 입자의 모양을 구형을 띄며 그 사이즈가 50nm 정도로 나노형광체로서의 활용에 적당한 모양을 나타내었다. PL 발광 스펙트럼을 통하여 두 활성제 간의 에너지변환이 일어남을 예측할 수 있었다. 두 활성제의 첨가 비율에 대한 연구의 진행을 통하여 양질의 발광 특성을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

### 참고 문헌

- [1] Y. Pan, M. Wu, and Q. Su: J. Phys. Chem. Solids 65, 845, 2004
- [2] Y. Pan, M. Wu, and Q. Su: Materials Science and Engineering B 106, 251, 2004
- [3] G. Xia, S. Zhou, J. Zhang, and J. Xu: J. Cryst. Growth 279, 357, 2005
- [4] S.W. Allison, G.T. Gillies, Rev. Sci. Instrum. 68, 2, 1997
- [5] Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Voznyak, M. Batentschuk, A. Osvet, A. Winnaker. J.Lumin 128, 652, 2008