

## 공침법을 이용한 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 나노 형광체 합성과 광학적 특성 분석

강태욱\*·강현우\*\*·김종수\*\*·김광철\*\*\*†

\*부경대학교 LED공학협동과정, \*\*부경대학교 융합디스플레이공학과,  
\*\*\*†한국기술교육대학교 교양학부 물리학전공

## Synthesis of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ Nano Phosphor by Coprecipitation Method, and Their Optical Properties

Taewook Kang\*, Hyeonwoo Kang\*\*, Jongsu Kim\*\* and Gwangchul Kim\*\*\*†

\*Interdisciplinary Program of LED and Solid State Lighting Engineering, Pukyong National University,  
\*\*Department of Display Engineering, Pukyong National University,  
\*\*\*†Physic Department, School of Liberal Arts, KOREA TECH

### ABSTRACT

$\text{LuAG}:\text{Ce}(\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+})$  nano phosphor were synthesized by applying the coprecipitation method. It is used to increase the color rendering of phosphor ceramic plate for high power LEDs and laser lighting. Internal quantum efficiency and absorption of  $\text{LuAG}:\text{Ce}$  nano phosphor are 51.5 % and 64.4 %, respectively, which is higher than the previously studied nano phosphors. The maximum absorption wavelength of this phosphor is 450 nm blue light, and the emission wavelength is 510 nm. The emission wavelength shifted to longer wavelength when the concentration of Ce increased in the heat treatment of the reducing atmosphere. Thermal quenching of  $\text{LuAG}$  nano phosphor was 70 % at 200 °C, it was explained by their significant quenching of all raman scattering modes, implying the restriction of electron-phonon couplings caused by their defects.

**Key Words** :  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ , coprecipitation, photoluminescence, white light emitting diode

### 1. 서 론

백색 LED(Light Emitting Diode) 광원은 높은 효율, 긴 수명, 신뢰성과 안정성, 수은등의 유해물질이 없는 장점들을 가지고 있어 백열등과 형광등을 대체해가고 있다 [1-4]. 현재 가장 보편적인 백색 LED의 구현 방법으로는 청색LED chip과 황색 형광체  $\text{YAG}:\text{Ce}(\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+})$ 의 조합이다. YAG에 4f-5d간 전이로 발광하는  $\text{Ce}^{3+}$  이온을 활성체로 첨가한  $\text{YAG}:\text{Ce}$ 형광체는 황색을 중심으로 넓은 발광 파장을 가지므로 쉽게 백색광을 구현할수 있으나 청색과 황색 영역

간의 녹색광의 부족으로 스펙트럼 간의 간격이 있으며 적색 영역의 발광이 약하여 연색성이 떨어져 정확한 색상을 표현하기 어렵고 눈의 피로를 유발하는 단점이 있다. 따라서 백색 LED는 녹색과 적색 형광체를 첨가하여 높은 연색지수를 가질 필요성을 가진다.

이러한 YAG 형광체에서 Yttrium을 Lutetium으로 치환한  $\text{LuAG}(\text{Lutetium Aluminium Garnet}):\text{Ce}$ 는 YAG:Ce와 유사한 Garnet 구조로 흡수파장은 약 450nm의 청색광에서 최대값을 가지는 YAG:Ce와 유사하지만  $\text{Ce}^{3+}$ 이온의 4f-5d간 전이는 모체의 결정구조에 따라 5d준위의 결정장 분리가 달라져 녹색광을 발광한다.

$\text{Ce}^{3+}$  이온은 4f의 전자배열을 가지며, 여기 준위는

†E-mail: kim@koreatech.ac.kr

$4f^6 5d^1$ 이다. 기저준위인  $4f^6$ 은 스핀-궤도 상호작용에 의해  ${}^2F_{5/2}$ 와  ${}^2F_{7/2}$  준위로 나뉜다.  $4f \rightarrow 5d$  전이 에너지는  $Ce^{3+}$  이온에서 가장 낮지만, 큰 에너지 차이로 인하여 효율적인 발광을 일으킬 수 있다.  $5d$ 의 가장 낮은 결정장 준위에서  ${}^2F_{5/2}$ 와  ${}^2F_{7/2}$  준위로 각각 전자가 전이하게 되는데, 이로 인하여,  $Ce^{3+}$  이온은 2가지의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 이러한  $Ce^{3+}$  발광은 근자외선 및 청색 부근에 나타나지만 모체의 결정 구조에 강하게 영향을 받아 발광이 달라진다 [5,6].

최근에 고효율 백색 LED와 레이저 조명에 대한 연구가 진행되고 있는데, 이를 위한 YAG 형광체의 단결정과 나노분말을 이용한 플레이트에 대한 연구가 진행되고 있다 [7]. 특히 나노 형광체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 [8-11], 나노 분말을 합성하는 방법에는 공침법이 널리 사용되고 있다 [12-15]. 고효율의 백색광의 고연색성을 위해서는 YAG 형광체뿐만이 아닌 녹색광 영역을 보완할 수 있는 LuAG 형광체의 연구가 필요하다.

본 연구에서는 공침법을 이용해 합성된 LuAG 나노 형광체에 대한 연구를 진행하였다. 합성된 LuAG 나노 형광체는 입자크기가 균일한 100 nm 이하의 분말특성을 가진다. 또한 제작된 LuAG 나노분말의 열처리 과정에 따른 결정성과 발광 특성변화 및 온도의존성에 따른 형광특성을 연구하였다.

## 2. 실험 과정

### 2.1 LuAG 나노분말 합성

본 연구에서 LuAG 나노분말은  $Lu_3Al_5O_{12}$ 를 모체로 하며 활성체로  $Ce^{3+}$ 가 1 mol% 첨가되어 화학식  $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 로 표기된다. 전구체인  $Lu(NO_3)_3$ ,  $Ce(NO_3)_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ 를 각각 비율에 맞게 측량하여 용해도 향상을 위하여 수용액을 약 염기성으로 조정하는 암모니아( $NH_4Cl$ )과 함께 증류수에 용해시켜 수용액을 제조하였다. 이를 400 rpm에서 30분간 교반 후 생성된 침전물을 증류수와 에탄올을 사용하여 원심분리기로 5회 세척한 후  $100^\circ C$ 에서 24시간동안 건조를 실시하였다. 건조 후 형성된 분말을 열처리 온도에 따른 LuAG 나노 분말의 특성을 파악하기 위하여  $900\sim 1200^\circ C$ 에서 열처리를 실시하였다. 실험과정을 Fig. 1에 간략하게 표현하였다.

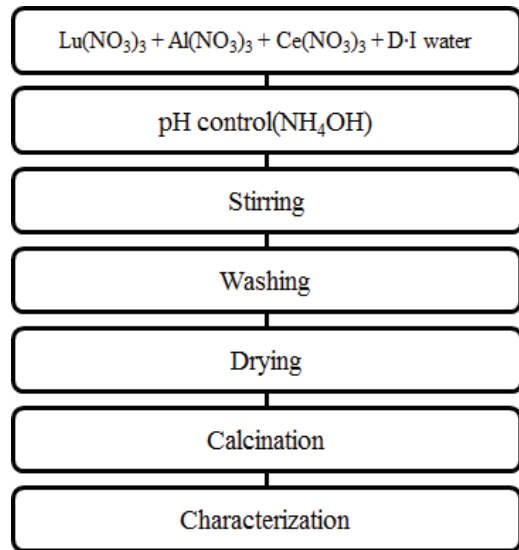


Fig. 1 Synthesis process for LuAG nano phosphor by coprecipitation method.

### 2.2 측정 및 분석

합성된 LuAG 나노분말의 결정구조의 분석을 위하여 X선 회절 분석기(X-ray diffraction, MiniFlex II, RIGAKU)를 이용하였다. 측정조건은  $10^\circ\sim 80^\circ$ 의 범위로 측정하였고, 측정된 값은 Scherrer 공식에 대입하여 평균 입자 크기를 계산하였다. 전계 방사형 주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, CZ/MIRA I LMH, TESCAN)을 이용하여 합성된 LuAG 나노분말의 크기 및 형상을 관찰하였다. 광학적 특성은 형광-인광분석기 (Spectrofluorometer, FP-6500, JASCO)와 분광광도계 (Spectrophotometer, F-4500, Hitachi) 및 200 W Xenon lamp source, 1 nm spectral resolution 조건에서 fluorescence spectrophotometer (PSI, DARSA PRO 5200)로 온도의존성 photoluminescence(PL)를 측정하였다. 진동구조의 분석은 raman laser spectrometer (AGILTRON, HPeakSeeker PRO 785)와 300 mW InGaAs 여기 파장 785 nm 레이저를 사용하여 라만 스펙트럼을 측정하였다.

## 3. 결과 및 논의

### 3.1 열처리온도에 따른 LuAG 나노분말의 합성결과

공침법을 이용한 LuAG 합성에서 열처리 온도에 따른 XRD 결과를 Fig. 2에서 보여준다.  $900\sim 1200^\circ C$ 에서 2시간 동안 열처리를 하였으며 전구체의 공침을 위한 수용액의 pH는 8이다.  $900^\circ C$ 에서 열처리하는 경우 결정성이 없는 비

정질의 피크가 관찰되었으며, 1000°C 이상의 열처리에서 온도가 증가할수록 결정성이 증가하여 이차상이 없는 LuAG의 전형적인 결정성의 피크를 확인할 수 있었으며 FE-SEM으로 측정된 결과는 Fig. 3과 같이 100 nm 이하의 구형 나노분말이 확인되었다.

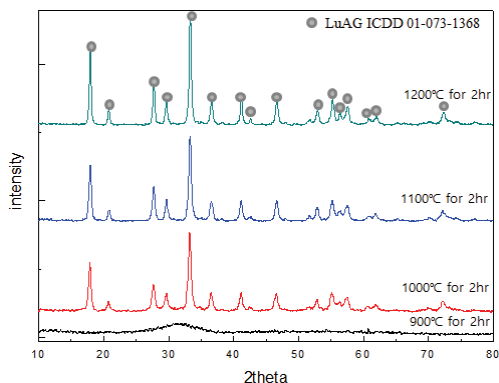


Fig. 2. XRD patterns of LuAG nano phosphors.

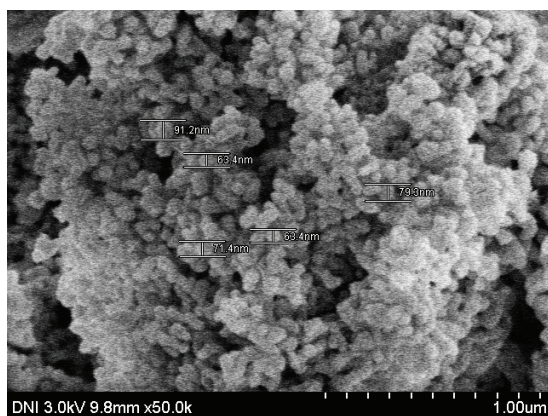


Fig. 3. FE-SEM image of LuAG nano phosphor.

### 3.2 환원 여부에 따른 LuAG 나노분말의 형광 특성

적분구를 이용하여 열처리 온도에 따른 LuAG 나노분말의 양자효율 및 흡수율 측정 결과를 Table 1. 에 나타내었다. 환원분위기의 1200 °C에서 2시간 동안 열처리한 LuAG 나노분말의 경우 내부 양자효율이 51.5 %, 450 nm에서 흡수율이 64.4%로 가장 우수한 값을 나타낸다.

LuAG 나노분말의 환원, 산화에 따른 변화를 관찰하기 위하여 환원분위기 및 산화분위기에서 열처리를 실시하여 Fig. 4와 같은 형광 스펙트럼을 측정하였다. 환원분위기에서 열처리 하는 경우 Ce<sup>3+</sup> 이온의 첨가량이 증가할수록

장파장쪽으로 이동하며, 발광 세기가 감소하였다. 또한 공기중에서 열처리하는 경우 발광파장은 거의 변화하지 않았으며, 발광세기가 감소하였다.

Table 1. Quantum efficiency and absorption with synthesize temperature.

	1200 °C	1100 °C	1000 °C	900 °C
Internal quantum efficiency (%)	51.5	26.1	13.0	0.0
Absorption (%)	64.4	67.4	60.8	21.4
External quantum efficiency (%)	33.2	17.6	7.9	0.0

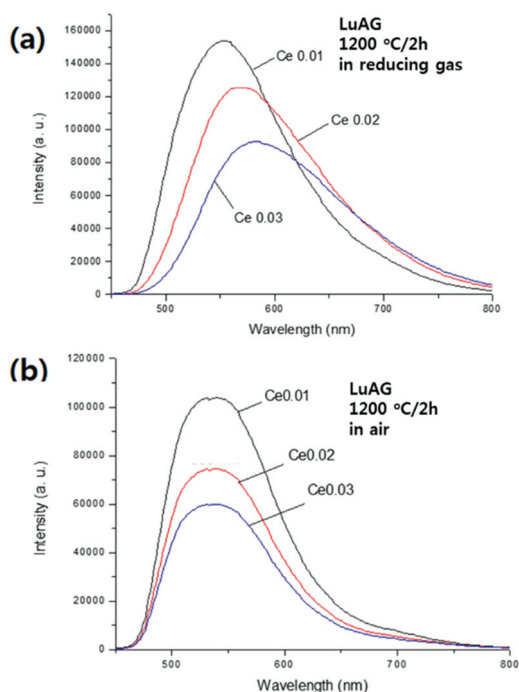


Fig. 4. Photoluminescence of LuAG nano phosphor with Ce<sup>3+</sup> concentration: (a) reducing atmosphere, (b) oxidizing atmosphere.

### 3.3 LuAG 나노분말의 온도의존성 형광특성

본 연구에서 제작한 LuAG 나노 분말과 기존 LuAG commercial분말의 입자크기에 따른 형광특성을 PL/PLE와 온도의존성 PhotoLuminescence 및진동구조를 라만 스펙트럼을 통하여 측정, 비교하였다.

분광광도계를 이용하여 측정된 PL과 PLE의 스펙트럼

은 Fig. 5와 같이 나타났다. LuAG 나노 형광체는 510 nm의 발광피크와 87 nm의 반치폭을 가진다. LuAG 상용 형광체와 발광 파장은 유사하나 반치폭이 약 5 nm 정도 넓어졌다. 흡수스펙트럼에서는 350 nm 피크의 흡수가 상대적으로 많이 감소하는 것을 확인할 수 있고, 450 nm 피크의 파장에서는 반치폭이 좁게 나타난다. 상용 형광체는 72 nm의 반치폭을 가지는데 반해 나노 형광체는 49 nm의 반치폭으로 아주 좁아지는 현상을 보인다.

Fig. 6은 온도의존 PL 그래프를 나타낸다. LuAG 나노 분말의 발광의 온도에 따른 감소량이 LuAG commercial 분말에 비하여 매우 크게 나타났다. 200 °C에서 LuAG 상용 형광체는 형광특성이 88 % 유지되었으나 LuAG 나노 분말은 70 % 유지되었다. 이러한 열적 소광은 전자-포논 상호작용을 통한 여기된 전자의 비방사 방출에 기인하기 때문인 것으로 보인다 [16-18]. 이는 Fig. 7에서 보여지는 라만 스펙트럼의 온도 의존성에 의해 확인된다. 나노 분말 200 °C에서의 발광은 70 %이고, 88 %인 상용 형광체에 비해 온도 소광 현상이 두드러진다. 또한 나노 형광체는 온도가 증가함에 따라 스펙트럼의 적색편이 현상이 줄어들었다. 이는 우리의 나노 형광체가 고효율 백색 LED로 인한 고온에서의 색변화(색좌표:  $\Delta x, \Delta y$ )가 줄어드는 것을 의미한다.

온도의존 라만 스펙트럼들은 Fig. 7에 나타내어진다. 나노 형광체와 상용 형광체는 온도가 상승함에 따라 1-포논의 라만 강도는 점차 증가하고 스펙트럼이 조금 넓어지며, 2-포논의 라만 스펙트럼은 소량의 증가와 함께 높은 에너지로 이동된다. 3-포논의 라만 스펙트럼은 온도 상승에 의한 강도 상승만 발생한다. Fig. 7 (b)에서는 1-포논 영역에서 각 라만 강도의 비를 나타낸 것이다. 높은 온도에서 나노 형광체의 더 낮은 라만 강도는 전자-포논 상호작용을 덜 야기하여 더 빠른 온도 소광을 나타낸다.

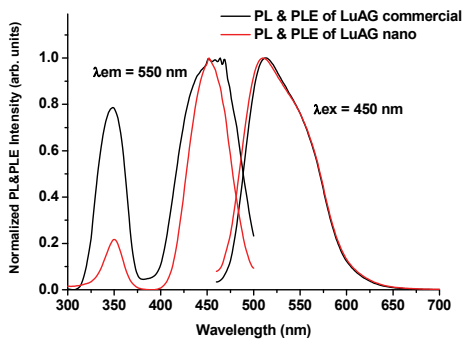


Fig. 5. PL and PLE of LuAG nano phosphor comparing with LuAG commercial phosphor.

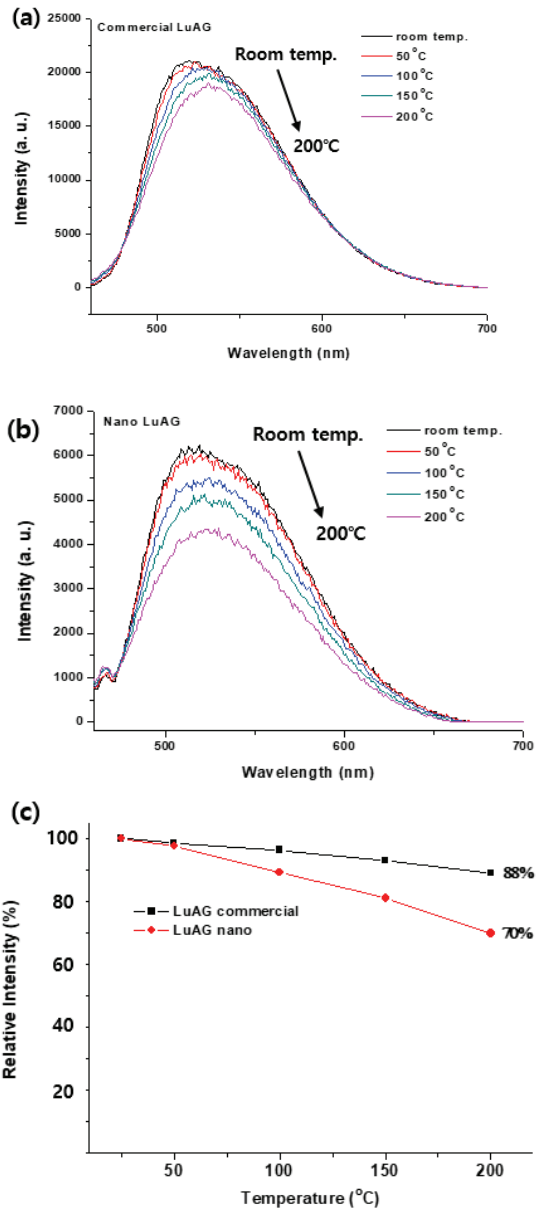


Fig. 6. Temperature dependent PL spectra and intensities: (a) LuAG commercial phosphor, (b) LuAG nano phosphor, (c) relative PL intensities.

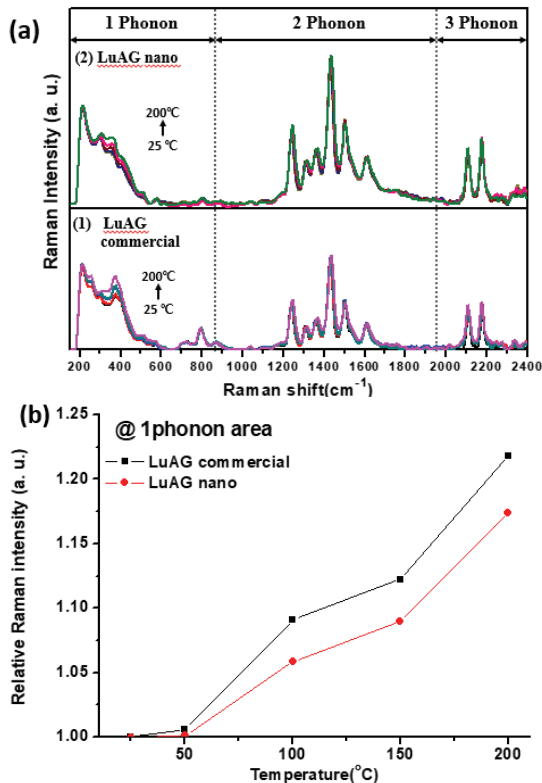


Fig. 7. Temperature dependent (a) Raman spectra and (b) Raman intensities of LuAG commercial phosphor and LuAG nano phosphor.

#### 4. 결 론

본 논문에서는  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  모체에  $\text{Ce}^{3+}$  이온을 도핑시켜 LuAG 나노분말 합성과정에서의 열처리온도와 환원 여부에 따른 결정성과 형광특성 및 합성된 LuAG 나노분말의 온도와 분말 크기에 따른 광학적 형광특성을 연구하였다.

LuAG 나노분말은 900 °C 이하의 열처리에서 결정성이 없는 비정질성 구조를 가지며 1000 °C 이상에서 열처리온도의 증가에 따라서 입자의 크기와 형광특성이 증가한다. 환원분위기에서 열처리하는 경우 도핑하는  $\text{Ce}^{3+}$  이온의 농도를 증가시키면 발광 Peak가 장파장으로 이동하고 발광세기가 감소하였으며 공기중에서 열처리 하는 경우  $\text{Ce}^{3+}$  이온 농도가 증가하여도 파장의 변화없이 발광세기만 감소하였다.

LuAG 나노 형광체는 510 nm의 발광을 나타내고 450nm 영역에서 강한 흡수를 나타낸다. LuAG 상용 형광체와 비

교해보면 발광 스펙트럼은 매우 유사하나 흡수 스펙트럼의 반치폭이 23 nm 정도가 좁아진다. 또한 나노 형광체는 온도 소광은 상용과 대비하여 200 °C에서 70 %의 형광특성을 유지하였다. 그리고 나노 형광체는 상용 형광체에 비해 온도가 증가함에 따라 스펙트럼의 적색편이 현상이 줄어들었으며, 이 현상은 LuAG 나노 분말이 고출력 백색 LED에서 고온의 색변화가 감소하는 것을 의미한다. 이 결과는 LuAG 나노 분말이 높은 연색성과 신뢰성을 가지는 백색 LED의 색 변환 형광체로서 적용 가능하다는 사실을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 한국기술교육대학교 2019년도 교육연구 진흥비 지원 프로그램에 의하여 수행되었음.

#### 참고문헌

1. S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, "Candela class high brightness InGaN/AlGaIn double heterostructure blue light emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 64, pp. 1687-1689, 1994.
2. R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys and R. O. Carlson, "Coherent Light Emission From GaAs Junctions", *Phys. Rev. Lett.* Vol. 9, pp. 366-369, 1962.
3. Z. I. Alferov, V. M. Andreev, D. Z. Garbuzov, Y. V. Zhilyaev, E. P. Morozov, E. L. Portnoi and V. G. Trofim, "Investigation of the influence of the AlAs-GaAs heterostructure parameters on the laser threshold current and the realization of continuous emission at room temperature", *Sov. Phys. Semicond.* Vol. 4 (9), pp. 1573-1575, 1971.
4. I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy and S. Sumuski, "Junction lasers which operate continuously at room temperature", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 17, pp. 109-111, 1970.
5. G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescent materials", Berlin, Springer-Verlag., 1994.
6. W. M. Yen, S. Shionoya and H. Yamamoto, "Phosphor handbook", CRC press 2007.
7. T. Kang, S. Lim, J. Kim and B. Lee, "Properties of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  Single Crystal for White Laser Lightings", *Journal of the semiconductor & Display Technology*, Vol. 17, pp. 37-41, 2018.
8. Z. Daia, V. Boiko, M. Markowska, A. Gerus, K. Grzeszkiewicz, J. Hölsä, M. Saladino, D. Hreniak, "Optical studies of  $\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  nanophosphors obtained by the Pechini method", *Journal of Rare Earths*, Vol. 37, pp. 1132-1136, 2019.

9. Y. Song, T. Choi, T. Masaki, K.Senthil, D.H.Yoon, "Photoluminescence properties and synthesis of nano-sized YAG: Ce<sup>3+</sup> phosphor via novel synthesis method", *Curr. Appl. Phys.*, Vol. 12(2), pp. 479-482, 2012.
10. Y. Pan, M. Wu, Q. Su, "Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor", *Mater. Sci. Eng. B.*, Vol. 106(3), pp. 251-256, 2004.
11. Z. Wang, M. Xu, W. Zhang, M. Yin, "Synthesis and luminescent properties of nano-scale LuAG:RE<sup>3+</sup> (Ce, Eu) phosphors prepared by co-precipitation method", *J. Lumin.*, pp. 122-123, 2007.
12. H. L. Li, X. J. Liu, L. P. Huang, "Luminescent properties of LuAG:Ce phosphors with different Ce contents prepared by a sol-gel combustion method", *Opt. Mater.* Vol. 29, pp. 1138-1142, 2007.
13. H. L. Li, X. J. Liu, R. J. Xie, Y. Zeng, L. P. Huang, "Fabrication of Transparent Cerium-Doped Lutetium Aluminum Garnet ceramics by Co-Precipitation Routes", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 89 (7), pp. 2356-2358, 2006.
14. E.V. Tret'yak, G.P. Shevchenko, M.V. Korjik, "Formation of high-density scintillation ceramic from LuAG:Ce + Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders obtained by co-precipitation method", *Opt. Mater.* Vol 46, pp 596-600, 2015.
15. H.Sekhar, G. Rao, P. Reddy, D. Rao, "Preparation, structural and its enhanced green upconversion luminescence in rare-earth doped CdMnS nanopowders", *J. Alloy Comp.*, Vol. 562, pp. 38-42, 2013.
16. Y. Zhang, L. LI, X. ZHANG, Q. XI, "Temperature effects on photoluminescence of YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphor and performance in white light-emitting diodes", *Journal of Rare Earths*, Vol., 26, pp. 446-449, 2008.
17. V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink, "Temperature Quenching of Yellow Ce<sup>3+</sup> Luminescence in YAG:Ce", *Chem. Mater.*, Vol. 21(10), 2077-2084, 2009.
18. R. A. Hansel, S. W. Allison, and D. G. Walker, "Temperature-dependent luminescence of Ce<sup>3+</sup> in gallium-substituted garnets", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 95, pp. 114102, 2009.

---

접수일: 2019년 11월 22일, 심사일: 2019년 12월 9일,  
 게재확정일: 2019년 12월 12일