

Optical properties of $(\text{Ce}_x\text{Lu}_{1-x})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ yellow phosphor

Jung-Il Lee, Tae Wan Kim, Ho Ra Oh, Chang Woo Hong* and Jeong Ho Ryu†

Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

*Department of Civil Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received January 25, 2016)

(Revised January 27, 2016)

(Accepted January 29, 2016)

Abstract A novel Ce^{3+} doped $(\text{Ce}_x\text{Lu}_{1-x})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ phosphor was successfully synthesized by a conventional solid-state reaction. Heat-treatment temperature was controlled from 1250 to 1550°C for 5 h. XRD and PL properties were analyzed for the optimum heat-treatment condition. Ce doping concentration was varied from 2.0 to 10.0 mol% for the optimum Ce doping concentration. The PL intensity, peak wavelength and FWHM were calculated with the Ce doping concentration, and evaluated for the application to LED packaging. Particle size and morphology were also characterized for synthesized phosphor sample at optimum heat-temperature and Ce doping concentration.

Key words $(\text{Ce}_x\text{Lu}_{1-x})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$, Phosphor, Photoluminescence, LED

$(\text{Ce}_x\text{Lu}_{1-x})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ 황색 형광체의 광학적 특성

이정일, 김태완, 오호라, 홍창우*, 류정호†

한국교통대학교 신소재공학과, 충주, 27469

*한국교통대학교 토목공학과, 충주, 27469

(2016년 1월 25일 접수)

(2016년 1월 27일 심사완료)

(2016년 1월 29일 게재확정)

요약 Ce^{3+} 이온을 도핑한 $(\text{Ce}_x\text{Lu}_{1-x})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ 형광체 샘플을 고상합성법으로 합성하였다. 열처리 온도를 1250부터 1550°C 온도영역에서 조절하면서 5 h 동안 소성하였으며, 소성된 샘플들의 XRD와 PL 특성을 조사하여 가장 최적의 열처리 온도를 구하고자 하였다. 또한 Ce^{3+} 이온의 도핑농도를 2.0에서 10.0 mol%로 변화시키면서 Ce^{3+} 이온의 도핑농도와 광학적 특성과의 관계를 고찰하였다. Ce^{3+} 이온의 도핑농도에 따른 형광체들의 PL 강도, 피크위치, 반치폭을 계산하여 실제적인 LED 패키징에 가장 적절한 Ce 도핑 농도를 구하고자 하였다. 또한 최적의 소성온도와 Ce 도핑농도 조건에서 합성한 형광체 샘플의 입도와 입형을 분석하였다.

1. 서론

LED는 백열등과 형광등이 각각 5%와 40%의 전기 에너지를 빛 에너지로 변환시킬 수 있는 데 비해 거의 90% 이상의 에너지 변환 효율을 가진다. 또한 기존의 조명이 단순히 켜고 끄는 기능에 머물러 있었다면, LED는 빛의 밝기와 색을 자유자재로 미세하게 변환시킬 수 있으며 이러한 특성을 이용하여 이전 조명으로 불가능했

던 화려한 색상과 그림들을 LED 조명으로 구현해 내고 있다. LED의 또 다른 중요한 장점은 환경오염의 가능성이 적다는 것이다. 기존 조명들은 전구 속에 수은 등의 기체를 광원으로 사용하고 있지만 LED는 이런 물질들이 불필요하고, 빛의 파장을 조절할 수 있어 농업용이나 어업용으로 사용이 가능하다[1-3].

이와 같이 LED 기술 분야에 있어 집중적으로 연구 개발이 진행되고 있는 분야는 조명용 백색 LED 분야 및 디스플레이 소자 분야이다. LED는 기본적으로 좁은 파장영역의 빛만을 발생하므로 단일소자 차원에서 백색 광 발현은 기술적으로 난점이 많으며, RGB 삼원색을 조합하여 백색을 얻는 등의 여러 가지 방안이 시도되었

†Corresponding author
Tel: +82-43-841-5384
Fax: +82-43-841-5380
E-mail: jhryu@ut.ac.kr

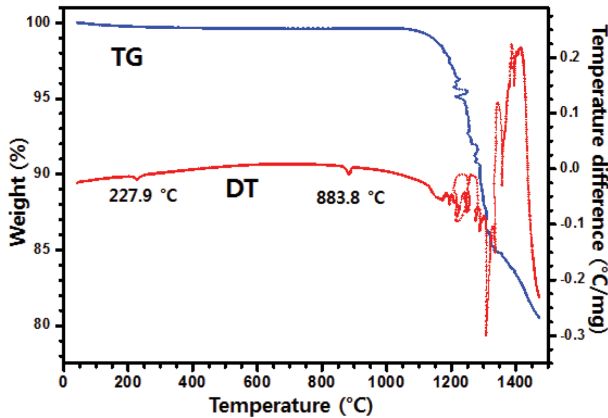


Fig. 2. TG-DTA data for the $(\text{Ce}_x\text{Lu}_{1-x})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ yellow phosphor.

이다. 먼저 중량분석에서 1100°C까지는 거의 변화가 없다가 그 이후로 꾸준히 중량이 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 이러한 현상은 1100°C 이후의 온도 영역에서 $\text{Lu}_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ 가 합성되는 과정에서 CeO_2 의 Ce^{4+} 이온이 $\text{Ar}/\text{H}_2(95:5)$ 환원분위기에서 Ce^{3+} 로 환원되면서

산소원자들이 해리되는 현상 때문인 것으로 판단된다. 시차열분석 그래프에서는 혼합분말에 포함되어 있던 결정수의 분해(227.9°C)와 SiO_2 의 상변태(883.8°C)로 인한 흡열피크가 미세하게 관찰되었다. 그 후에 약 1100°C부터는 복잡한 형태의 흡열 및 발열피크들이 발견된다. 따라서 이러한 TG 및 DT 분석 결과를 통하여 1100°C 이상의 온도에서 서서히 $\text{Lu}_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ 가 합성되는 것으로 판단할 수 있었다.

Fig. 3(a)는 Ce 이온을 4 mol% 첨가한 $(\text{Ce}_{0.04}\text{Lu}_{0.96})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ 샘플을 1250에서 1550°C까지 소성온도를 변화시키면서 합성한 형광체 샘플의 XRD 결과를 보여주고 있다. Fig. 3(a)에서 확인할 수 있듯이 1250에서 1550°C까지의 6개 샘플 모두 같은 2θ에서 회절피크를 나타내고 있다. 따라서 1250°C 이상의 온도에서 $(\text{Ce}_{0.04}\text{Lu}_{0.96})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ 결정상이 완성되었음을 알 수 있다. Ce 이온을 도핑한 $\text{Lu}_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ 형광체 샘플의 결정구조는 본 연구팀의 이전 연구결과에서 자세히 언급한바 있다[14]. 이전의 연구결과에서 분석한 회절피크들의 위치와 Fig. 3(a)의 회절위치들과 정확히 일치하였다. 또한 소성온도

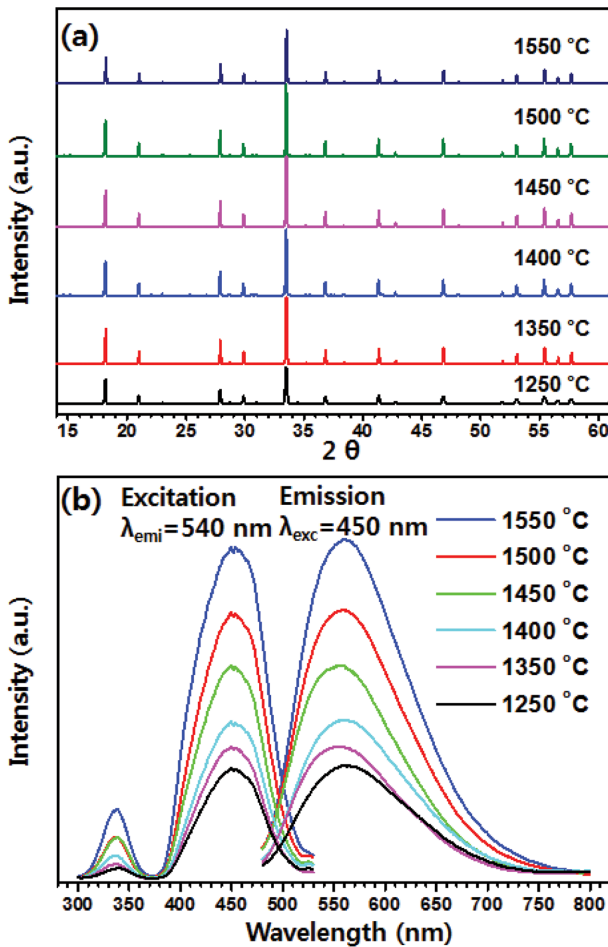


Fig. 3. (a) XRD and (b) PL data for the $(\text{Ce}_{0.04}\text{Lu}_{2.96})\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ phosphor samples prepared from 1250 to 1550°C for 5 h.

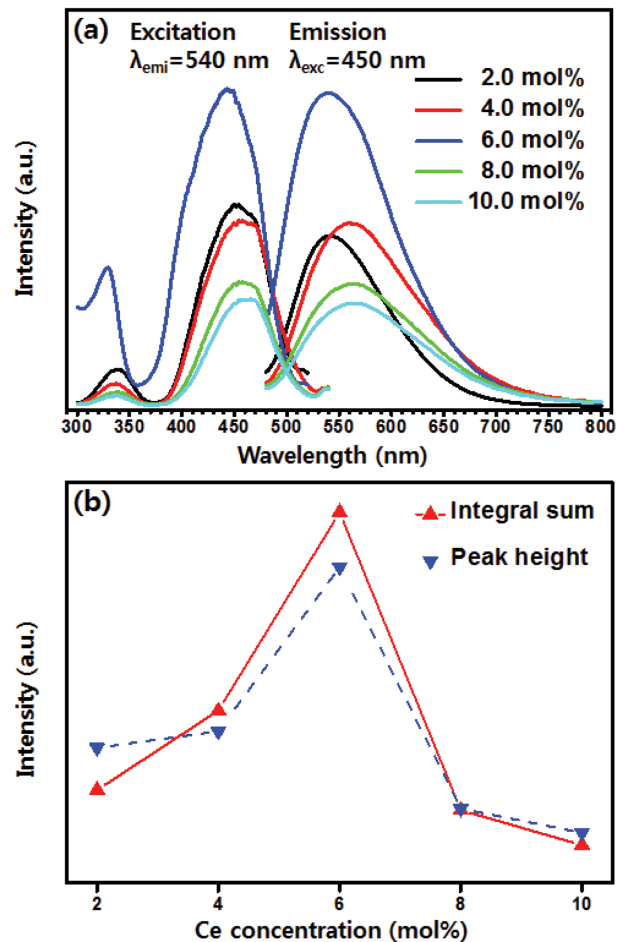


Fig. 4. (a) PL graph (b) intensity data for the $(\text{Ce}_{0.06}\text{Lu}_{2.94})\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ phosphor samples prepared at 1550°C for 5 h.

를 1500°C까지 증가할수록 회절피크들의 강도가 증가하고, 1550°C에서는 오히려 감소함을 확인하였다. Fig. 3(b)는 Ce 이온을 4 mol% 첨가한 $(\text{Ce}_{0.04}\text{Lu}_{0.96})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ 샘플을 1250에서 1550°C의 온도영역에서 소성한 형광체 샘플의 excitation 및 emission 측정 결과를 나타내고 있다. Fig. 3(b)에서 확인할 수 있듯이 소성온도를 증가할수록 형광체 샘플들의 excitation 및 emission 강도가 증가하는 경향을 확인할 수 있었으며, 1550°C 샘플의 경우가 가장 높은 excitation 및 emission 강도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 Fig. 3(a)의 XRD 회절강도 결과와 유사한 경향을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 Ce 이온의 도핑농도에 따른 $(\text{Ce}_x\text{Lu}_{1-x})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ 형광체 샘플의 PL 강도 변화를 나타내고 있다. 소성온도는 Fig. 3의 결과를 근거로 1550°C로 고정하였다. Fig. 4(a)는 excitation 및 emission 피크의 변화양상을 보여주고 있으며, Fig. 4(b)는 (a)의 emission 강도변화를 Ce 이온의 첨가량에 대해 도식적으로 표시하고 있다. 이 때 integral sum은 측정영역에서의 emission 커브의 적분값을 나타내고 있고 peak height는 최고강도를 나타내는 파장에서의 intensity 값을 나타낸다. Fig. 4(a) 및 (b)에서 확인할 수 있듯이 integral sum 및 peak height 모두 유사한 경향을 나타내며, Ce 이온의 첨가량이 6 mol%까지는 증가하다가 그 이후에는 급격히 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 현상은 일반적인 형광체에서 발견되는 농도소광(concentration quenching)에 의한 것으로 판단되며[15], $(\text{Ce}_x\text{Lu}_{1-x})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ 형광체의 경우 Ce 이온의 최적의 도핑양은 6 mol%인 것으로 판단할 수 있었다.

Fig. 5는 Ce 이온의 도핑농도에 따른 $(\text{Ce}_x\text{Lu}_{1-x})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ 형광체 샘플의 PL 특성 변화를 나타내고 있다. 일반적으로 LED용 형광체를 실제소자로 응용하기

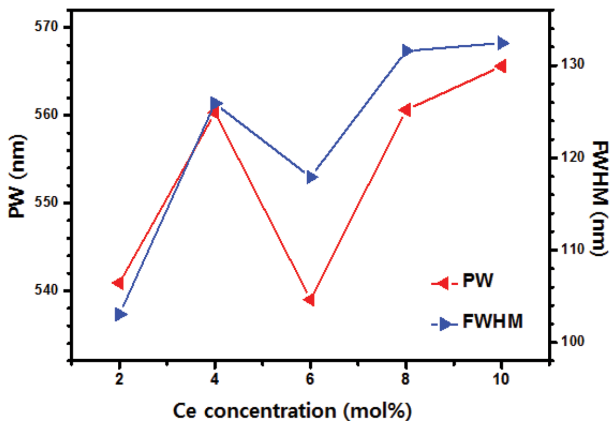


Fig. 5. PW (peak wavelength) and full width half maximum (FWHM) data for the $(\text{Ce}_{0.06}\text{Lu}_{0.94})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ phosphor samples prepared at 1550°C for 5 h.

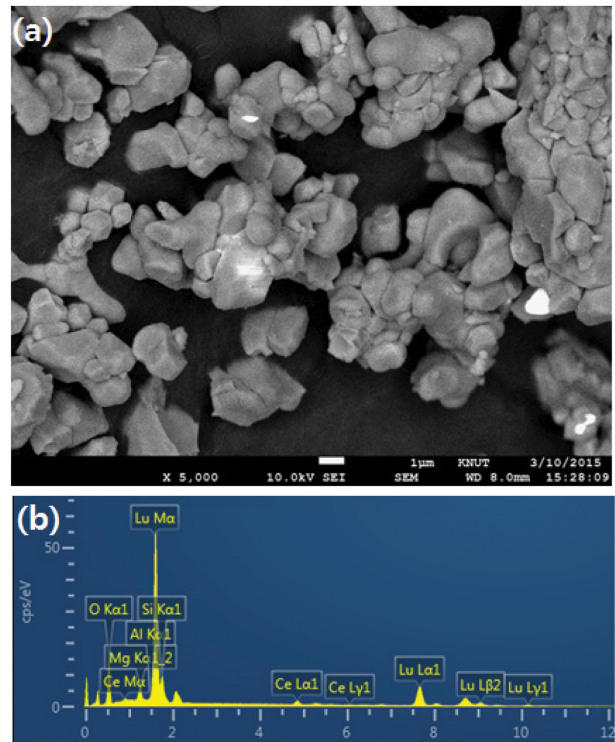


Fig. 6. (a) SEM photograph and (b) EDX profile for the $(\text{Ce}_{0.06}\text{Lu}_{0.94})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ phosphor samples prepared at 1550°C for 5 h.

위해서는 최고의 강도를 나타내는 peak wavelength(PW)와 emission curve의 반치폭(FWHM) 값의 선택이 주요한 변수가 된다[16, 17]. 따라서 Ce 이온의 도핑농도에 따른 emission 강도의 변화뿐만 아니라, PW 및 FWHM의 변화를 고찰하고 최적의 도핑농도를 구하는 것이 중요하다. Fig. 5에서 확인할 수 있듯이 PW 및 FWHM 모두 Ce 이온의 도핑농도에 비례하여 대체적으로 증가하는 경향을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 Ce 이온을 6 mol% 첨가한 $(\text{Ce}_{0.06}\text{Lu}_{0.94})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ 샘플의 SEM 및 EDX 분석 결과이다. 형광체를 LED 소자로 사용하기 위해서는 PL 강도 뿐만 아니라 package 제작을 위해서는 형광체 분말의 입도 및 입형의 조절 또한 매우 중요하다. 일반적으로 LED용 형광체는 구형에 가까울수록 LED packaging에 유리하며, 입도는 1~10 μm 이내의 영역에서 균일하게 조절하는 것이 유리하다고 알려져 있다 [18]. $(\text{Ce}_{0.06}\text{Lu}_{0.94})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ 샘플의 SEM 분석 결과 입도가 1~5 μm 정도로 분포되어 있으며 입형 또한 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있었다. EDX 분석결과를 통하여 원료물질에서 사용한 Ce, Lu, Mg, Al, Si, O 이외의 다른 불순물 원소들은 발견되지 않았다. 따라서, Ce 이온을 6 mol% 첨가한 $(\text{Ce}_{0.06}\text{Lu}_{0.94})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ 샘플은 LED 소자에 충분히 응용할 수 있는 입도분포와 입형 특성을 보여준다고 판단할 수 있었다.

4. 결 론

Ce³⁺ 이온을 activator로 이용한 새로운 구조의 (Ce_xLu_{1-x})₃MgAl₃SiO₁₂ 형광체를 고상합성법을 이용하여 성공적으로 합성하였다. 1250에서 1550°C까지 소성온도를 조절하면서 합성한 형광체를 분석한 결과 1550°C에서 합성한 샘플이 가장 우수한 형광특성을 나타내었다. 또한 Ce 이온의 도핑농도에 따른 광체 샘플의 PL 강도 변화를 관찰한 결과 Ce 이온의 첨가량이 6 mol%일 때, 가장 높은 emission 강도를 나타내었다. 합성된 (Ce_{0.06}Lu_{0.94})₃MgAl₃SiO₁₂ 샘플의 입도는 1~5 μm 정도로 분포되어 있었으며 균일한 입형을 확인할 수 있었다. 이러한 실험결과를 종합하면 (Ce_xLu_{1-x})₃MgAl₃SiO₁₂ 황색 형광체의 경우 Ce 이온을 6 mol% 도핑하여 1550°C에서 소성했을 때 가장 우수한 특성을 나타내며, 이러한 조건에서 합성한 형광체 샘플은 LED 소자에 충분히 사용가능할 것으로 판단된다.

감사의글

본 연구는 2012년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP, No. 20125010100030-11-2-400)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] S.M. Hwang, J.B. Lee, S.H. Kim and J.H. Ryu, "A review on inorganic phosphor materials for white LEDs", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 22 (2012) 233.
- [2] C.C. Lin, Y.S. Zheng, H.Y. Chen, C.H. Ruan, G.W. Xiao and R.S. Liu, "Improving optical properties of white LED fabricated by a blue LED chip with yellow/red phosphors", *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) H900.
- [3] A.A. Setlur, W.J. Heward, Y. Gao, A.M. Srivastava, R.G. Chandran and M.V. Shankar, "Crystal chemistry and luminescence of Ce³⁺-doped Lu₂CaMg₂(Si,Ge)₃O₁₂ and its use in LED based lighting", *Mater. Chem.* 18 (2006) 3314.
- [4] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M.R. Krames, H.A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Jüstel and P. Schmidt, "Highly efficient all-nitride phosphorconverted white light emitting diode", *Phys. Stat. Sol. (a)* 202 (2005) 1727.
- [5] J. Zhou, Y. Teng, X. Liu, S. Ye, Z. Ma and J. Qiu, "Broadband spectral modification from visible light to near-infrared radiation using Ce³⁺-Er³⁺ codoped yttrium aluminium garnet", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13759.
- [6] B. Lee, S. Lee, H.G. Jeong and K.-S. Sohn, "Solid-state combinatorial screening of (Sr,Ca,Ba,Mg)₂Si₅N₈:Eu²⁺ phosphors", *ACS Comb. Sci.* 13 (2011) 154.
- [7] W. Zhou, X. Ma, M. Zhang, Y. Luo and Z. Xia, "Synthesis and photoluminescence properties of green-emitting Lu₃(Al,Sc)₅O₁₂:Ce³⁺ phosphor", *Ceram. Int.* 41 (2015) 7140.
- [8] M.T. Caldes, P. Deniard, X.D. Zou, R. Marchand, N. Diot and R. Brec, "Solving modulated structures by X-ray and electron crystallography", *Micron* 32 (2001) 497.
- [9] F. Euler and J.A. Bruce, "Oxygen coordinates of compounds with garnet structure", *Acta Cryst.* 19 (1965) 971.
- [10] M. Shang, J. Fan, H. Lian, Y. Zhang, D. Geng and J. Lin, "A double substitution of Mg²⁺-Si⁴⁺/Ge⁴⁺ for Al₍₁₎³⁺-Al₍₂₎³⁺ in Ce³⁺-doped garnet phosphor for white LEDs", *Inorg. Chem.* 53 (2014) 7748.
- [11] Y. Shi, G. Zhu, M. Mikami, Y. Shimomura and Y. Wang, "A novel Ce³⁺ activated Lu₃MgAl₃SiO₁₂ garnet phosphor for blue chip light-emitting diodes with excellent performance", *Dalton Trans.* 44 (2015) 1775.
- [12] A. Katelnikovas, H. Bettentrup, D. Uhlich, S. Sakirzhanovas, T. Jüstel and A. Kareiva, "Synthesis and optical properties of Ce³⁺-doped Y₃Mg₂AlSi₂O₁₂ phosphors", *J. Lumin.* 129 (2009) 1356.
- [13] C.C. Lin and R.-S. Liu, "Advances in phosphors for light-emitting diodes", *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 1268.
- [14] J.-I. Lee, T.W. Kim, J.Y. Shin and J.H. Ryu, "Synthesis of Lu_{2.94}Ce_{0.06}MgAl₃SiO₁₂ phosphor and its photoluminescent properties", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 25 (2015) 121.
- [15] J.L. Wu, G. Gundiah and A.K. Cheetham, "Structure-property correlations in Ce-doped garnet phosphors for use in solid state lighting", *Chem. Phys. Lett.* 441 (2007) 250.
- [16] J.H. Ryu, Y.-G. Park, H.S. Won, S.H. Kim, H. Suzuki, J.M. Lee, C. Yoon, M. Nazarov, D.Y. Noh and B. Tsukerblat, "Luminescent properties of Ca-α-SiAlON:Eu²⁺ phosphors synthesized by gas-pressured sintering", *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) J99.
- [17] Y.-F. Wu, Y.-H. Chan, Y.-T. Nien and I.-G. Chen, "Crystal structure and optical performance of Al³⁺ and Ce³⁺ codoped Ca₃Sc₂Si₃O₁₂ green phosphors for white LEDs", *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 234.
- [18] V. Bachmann, C. Ronda and A. Meijerink, "Temperature quenching of yellow Ce³⁺ luminescence in YAG:Ce", *Chem. Mater.* 21 (2009) 2077.