

## Synthesis and luminescence characteristics of nano-sized YAG : Ce phosphors by homogeneous precipitation method

Chul Woo Lee\*, Seok Bin Kwon\*, Eun Kyung Ji\*\*, Young Hyun Song\*, Byung Woo Jeong\*\*\*, Eun Young Kim\*\*\*, Mong Kwon Jung\*\*\*\* and Dae-Ho Yoon\*.,†

\*School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

\*\*SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

\*\*\*LG Electronics, Material & Device Advanced Research Institute Advanced Optics Team, Seoul 06763, Korea

\*\*\*\*Hyosung Corporation, R&D Business Labs, Anyang 14080, Korea

(Received September 8, 2016)

(Revised January 2, 2017)

(Accepted January 6, 2017)

**Abstract** In this study, spherical monodispersed cerium-doped yttrium aluminum garnet (YAG : Ce<sup>3+</sup>) phosphor particles were synthesized via homogeneous precipitation method using the mixed solution of yttrium nitrate, cerium nitrate, aluminum nitrate, ammonium aluminum sulfate, and urea as a precipitant. During the process of precursors of monodispersed YAG : Ce<sup>3+</sup>, aluminum ions which form spherical aluminum compounds precipitated first and yttrium compounds precipitated onto the surface of the existing spherical aluminum compounds. Drying process using lyophilization could obtain monodispersed spherical YAG : Ce<sup>3+</sup> particles compare to using oven. The thermal calcination process of YAG : Ce<sup>3+</sup> precursors under the temperature of 1200°C for 6 h was enough to obtain 400~500 nm sized YAG particles with pure YAG phase.

**Key words** Light emitting diode, Phosphor, Homogeneous precipitation method, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : Ce<sup>3+</sup>, Luminous properties

## Homogeneous precipitation method를 통한 나노 YAG : Ce 형광체 합성과 광학 특성

이철우\*, 권석빈\*, 지은경\*\*, 송영현\*, 정병우\*\*\*, 김은영\*\*\*, 정몽권\*\*\*\*, 윤대호\*.,†

\*성균관대학교 신소재공학과, 수원, 16419

\*\*성균관대학교 성균나노과학기술원, 수원, 16419

\*\*\*LG전자 소재기술원, 서울, 06763

\*\*\*\*효성기술원, 안양, 14080

(2016년 9월 8일 접수)

(2017년 1월 2일 심사완료)

(2017년 1월 6일 게재확정)

**요약** 본 연구에서는 homogeneous precipitation method를 통하여 구형의 단분산(monodispersed) YAG : Ce<sup>3+</sup>를 합성했다. 단분산 YAG : Ce<sup>3+</sup>의 전구체를 합성하는 과정에서 aluminum ion들이 먼저 석출되어 aluminum 화합물을 형성하고 후에 yttrium 화합물들이 aluminum 화합물들의 표면에서 석출된다. 합성된 전구체를 파우더형태로 얻기 위해 건조과정을 거치는데, oven에서 건조했을 때 보다 동결건조기에서 건조했을 때 비교적 구형의 단분산 YAG : Ce<sup>3+</sup> 입자를 얻을 수 있었다. 하소 과정에서 공정을 진행하는 온도로서 1100°C와 1200°C를 비교해 보았다. 실험 결과 1200°C의 온도로 상압에서 6시간 동안의 하소 과정을 진행하였을 때 400~500 nm 입자크기를 가진 단분산된 구형의 나노 YAG : Ce<sup>3+</sup> 입자가 합성되었다.

### 1. 서론

Yttrium aluminum garnet(YAG, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)는 높은 안

정성을 가진 형광체 재료로서 잘 알려져 있으며, 순수한 화학적 안정성, 높은 양자 수득률, 내습성과 열팽창의 특성을 갖는다[1]. 이러한 이유로, laser 재료, 광학렌즈 등 디스플레이분야에서 응용분야에 대해 광범위하게 연구가 이루어지고 있다. 또한 Cr<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 등과 같은 희토류 금속을 도핑한 YAG 형광체(rare-earth-doped YAG

†Corresponding author

E-mail: dhyoon@skku.edu

phosphor)는 훌륭한 광학적 특성으로 인해 널리 응용되고 있다[2]. 현재 white light emitting diode(WLED)를 구현하는 가장 보편적인 방법은 청색광을 내는 InGaN LED chip과  $Ce^{3+}$  이온을 도핑한  $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$  (YAG :  $Ce^{3+}$ ) 황색 형광체를 함께 이용하여 청색광과 파장변환된 황색광이 백색광을 구현하는 방법이다[3, 4]. YAG :  $Ce^{3+}$ 를 합성하는데 있어서 높은 휘도를 얻기 위해서는 구형의 입자모양을 형성하는 것이 중요하다. 입자의 모양이 구형이어야 불균일한 모양을 가지는 입자에 비해서 낮은 산란도와 보다 높은 부피밀도를 가지기 때문이다[5]. 또한 입자의 사이즈 또한 YAG :  $Ce^{3+}$ 의 특성에 영향을 미치는데, 입자의 사이즈가 작을수록 더 높은 표면적을 가지게 되어 흡수와 방출 효율이 더 높아진다[6]. YAG :  $Ce^{3+}$ 는 spray method, solvothermal method, 그리고 sol-gel method 등 여러 가지 방법을 통하여 합성이 가능한 것으로 보고되었다[4, 7]. 기존의 고체상반응법(solid-state reaction method)의 경우 물리적으로 혼합시키는 별도의 과정이 필요하다. 순수한 YAG의 상을 얻기 위해서는  $1500^{\circ}C$  이상의 고온에서의 공정이 요구되고 결과적으로 마이크로 사이즈의 결과물을 얻게 된다[8]. 반면에, 몇몇의 화학적 액체상반응법(liquid-state reaction method)의 경우 시재료들을 혼합하는 과정이 고체상반응법에 비해 용이하고, 최종결과물의 화학적 균일도가 준수하다. Sol-gel process, co-precipitation method, hydrothermal method, precipitation method, solvothermal method, glycolthermal method 등 여러 가지 화학적 액체상반응법을 통하여 균일하고 순수한 YAG 입자를 얻을 수 있다[7, 9](하지만 원하는 입자의 사이즈와 형태를 얻기 어려울 수도 있다.). 그 중에서도 homogeneous precipitation method는 균일하고 순수한 YAG 입자를 합성하는데 매우 효율적인 방법이다. 이렇게 균일한 입자를 얻을 수 있는 homogeneous precipitation method는 urea ( $NH_2CONH_2$ )의 열분해를 통한 양이온석출 과정이다. 이는 가수분해과정을 통한 urea의  $OH^-$ 와  $CO_3^{2-}$  같은 음이온들을 통해 양이온들이 석출된다.

본 연구에서 urea-based homogeneous precipitation method를 이용하여 구형의 단분산 나노 YAG :  $Ce^{3+}$  형광체의 전구체를 합성했다. 합성된 전구체는 적정조건의 하소 과정을 통하여 순수한 YAG :  $Ce^{3+}$ 로 변환된다. 후에 X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope (SEM), photoluminescence(PL)을 통하여 합성된 YAG :  $Ce^{3+}$ 를 확인하였다.

## 2. 실험 방법

Yttrium nitrate(Sigma-Aldrich, 99.9%), Cerium nitrate

(Sigma-Aldrich, 99 % pure)를 증류수에 용해시켜 0.1 M 혼합 solution A를 만든다. Aluminum nitrate nonahydrate (Sigma-Aldrich,  $\geq 98$  % pure), Ammonium aluminum sulfate dodecahydrate(Sigma-Aldrich,  $\geq 98$  % pure)를 증류수에 용해시켜 0.1 M 혼합 solution B를 만든다. Solution A와 solution B를  $Y^{3+}$ 과  $Al^{3+}$ 의 화학양론적 비율이 3 : 5가 되도록 혼합하고 30분 이상 stirring한다. 80 ml의 혼합된 수용액(solution A +B)에 urea와 금속양이온의 몰비율이 20 : 1이 되도록 urea(Sigma-Aldrich, 99.5 % pure)를 섞고 총 부피가 1000 ml가 될 때까지 증류수를 넣어 혼합한다. 혼합 수용액을  $90^{\circ}C$ 에서 3시간 stirring, 2시간 30분 aging 한 후 상온에서 30분간 cooling 한다. Washing은 증류수와 에탄올로 번갈아 가면서 한다. 동결건조기(lyophilizer)에서 약 24시간 동안 건조시켜 파우더의 형태로 얻은 후,  $1200^{\circ}C$ 에서 6시간의 하소 과정(calcination process)을 거쳐 구형입자의 단분산된 나노 YAG :  $Ce^{3+}$ 를 얻는다. 합성된 YAG :  $Ce^{3+}$  입자는 SEM, XRD, PL, thermal quenching 분석 및 장비를 통하여 YAG :  $Ce^{3+}$ 의 광학적 특성을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Homogeneous precipitation method로 합성된 YAG :  $Ce^{3+}$ 의 합성과정으로는 먼저 aluminum 화합물이 먼저 단분산 구형의 형태로 석출이 된다. 그 후에 urea에 의해 분해에 기인하여 yttrium 화합물들이 먼저 만들어진 aluminum 화합물의 표면 위에 석출된다. 이와 같은 구형의 단분산 전구체 입자를 형성하는데 적정량의 sulfate ion이 중요한 역할을 한다[7, 10].

Fig. 1은 homogeneous precipitation method로 합성된 YAG :  $Ce^{3+}$  형광체 분말의 SEM image이다. 단분산된 구형의 입자들이 합성된 것을 SEM image를 통하여 확인할 수 있었으며, 입자 크기는 약 400~500 nm였다. 건조 뒤 얻을 수 있는 YAG :  $Ce^{3+}$ 의 전구체 분말을 SEM image Fig. 1(a)를 살펴보면 하소 과정을 통한 최종결과물로 합성된 YAG :  $Ce^{3+}$ 의 입자크기인 400~500 nm보다 큰 약 800 nm 정도의 입자크기를 갖는 것을 확인할 수 있다. 이는  $1200^{\circ}C$ 의 하소 과정이 진행되는 동안  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ 와 같은 전구체의 구성 요소 중 일부가 분해되어 없어지기 때문이다[7]. Fig. 1(b)는 oven에서  $100^{\circ}C$ 에서 18시간 동안 건조과정을 거친 후  $1200^{\circ}C$ 로 하소 과정을 진행했다. Fig. 1(c)의 경우는 동일한 조건에서 합성된 YAG :  $Ce^{3+}$  전구체를 washing 과정 후 약 24시간 동안 동결건조 시킨 뒤 동일하게  $1200^{\circ}C$ 에서 6시간 동안 상압의 조건에서 하소를 시켰다. 건조과정의 조건이 다른 두 샘플의 SEM image를 비교해 보았을

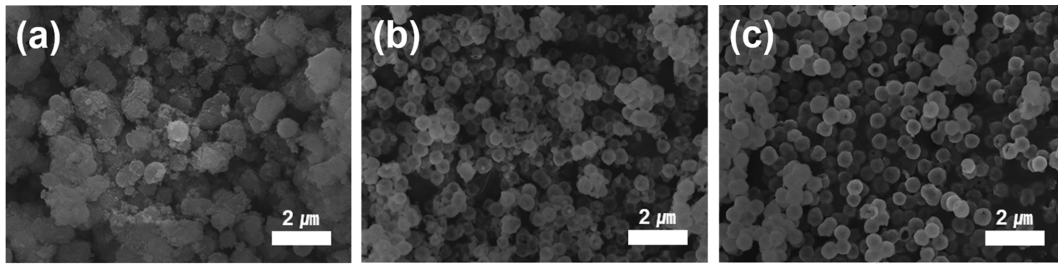


Fig. 1. SEM images of (a)  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  precursor,  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  particles drying with (b) oven, and (c) lyophilizer.

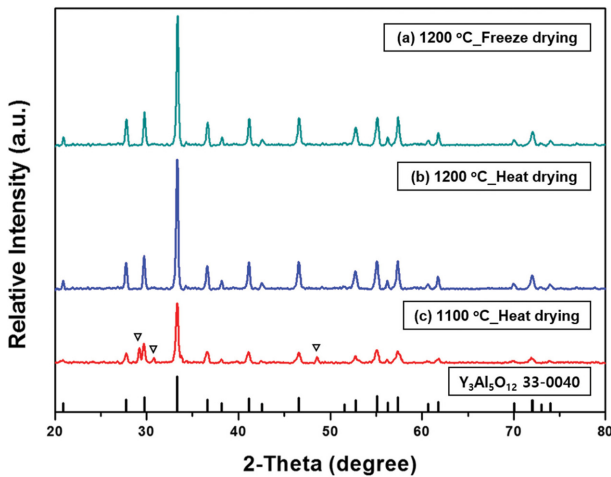


Fig. 2. X-ray Diffraction patterns of synthesized  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  with different calcination temperature and drying method.

때, 오븐에서 건조한 Fig. 1(b)보다 동결건조를 이용한 Fig. 1(c)가 비교적 구형의 단분산 된 입자를 형성했음을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 합성한  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  형광체의 XRD 분석결과이다. Fig. 2(a)는 합성된 전구체를 freeze drying시킨 후  $1200^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 하소 과정을 진행한  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  파우더이고, Fig. 2(b)의 경우는 oven에서 heat drying으로 전구체를 건조시킨 뒤 Fig. 2(a)와 같은 조건에서 하소 과정을 진행한  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 이며, Fig. 2(a), (b) 두 가지 모두 JCPDS card No.33-0040과 일치하는 pure YAG phase라는 것을 확인할 수 있었으며 불순물이 포함된 2차 상은 나타나지 않았다. 반면,  $1100^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안의 하소 과정을 진행한  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  파우더는 Fig. 3(c)에서 보이는 결과와 같이 JCPDS card No. 33-0040의 XRD 피크 이외에  $\text{YAM}(\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9)$ ,  $\text{YAP}(\text{YAlO}_3)$ 과 같은 불순물이 YAG와 동시에 혼재하여 나타났다.  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 의 전구체 입자 내에 존재하는 원소들이 불균일하게 분포되어 있기 때문에 최종적인 pure YAG상으로 변환 이전에 중간상인 YAM과 YAP이 형성된다.  $1100^\circ\text{C}$ 로 하소 과정을 진행한 샘플은 하소 과정에서의 온도가 YAG상으로 최종 변화될 만큼 충분히 높지 않고  $\text{Al}^{3+}$ 와  $\text{Y}^{3+}$ 의 내부확산 속도가 비교적 느리기 때문에

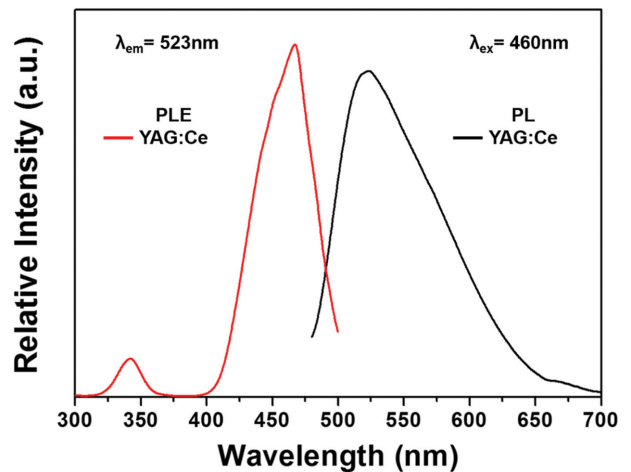


Fig. 3. Photoluminescence of synthesized  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ .

YAM, YAP 같은 2차 상이 입자에 포함되는 것이다[11]. 따라서, 보다 높은  $1200^\circ\text{C}$ 의 온도에서 하소 과정을 진행한 샘플은 pure YAG 단일상(single phase)을 형성했는데, 이를 통해  $1200^\circ\text{C}$ 가  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  전구체를 최종적인  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 상으로 변화시키기에 충분한 하소 온도임을 알 수 있었다.

Fig. 3은  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  형광체의 PL 분석 결과이다. 합성된  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 의 여기 스펙트럼을 보면 300 nm와 500 nm의 파장영역 사이에 각각 약 340 nm, 460 nm을 중심으로 하는 두 개의 여기 피크를 보인다. 이는  $\text{Ce}^{3+}$  이온의  $4f^1 \rightarrow 5d^1(T_{2g})$  전이와  $5d^1(T_{2g}) \rightarrow 4f^1$  전이에 기인한다[12]. 발광 스펙트럼의 경우  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  형광체가 여기된 파장에서의 방출 스펙트럼을 보이는데 합성된  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 의 경우 460 nm의 파장에서 여기 되었을 때 523 nm의 파장을 중심으로 하는 방출 피크가 나오는 것을 확인할 수 있었다. 이는, bulk  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 와 nano  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  phosphor를 비교했을 때, 이온 주변의 crystal field strength가 다소 감소 함에 따라 emission wavelength가 blue region으로 이동되었기 때문이다[13].

Fig. 4는 합성한  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 의 thermal quenching을 나타낸 결과이다. 합성된  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 에  $25^\circ\text{C}$ (room temperature)부터  $180^\circ\text{C}$ 까지 온도를 가함에 따라 결과 intensity는 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 각 구간별 가장 높

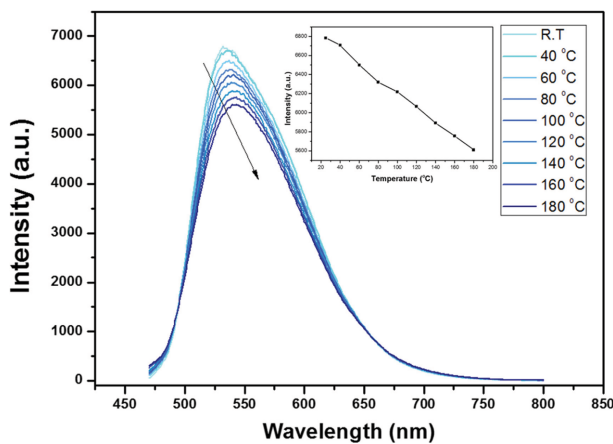


Fig. 4. Thermal quenching of synthesized YAG : Ce<sup>3+</sup> and comparison among the maximum value of intensity in each temperature.

은 intensity를 가지는 결과값들을 온도에 따른 intensity의 그래프로 나타냈을 때 가장 높은 intensity를 가지는 25°C에 비하여 180°C에서 intensity가 약 17.3 % 감소된 것을 확인할 수 있었다.

단일상을 가지는 구형의 YAG : Ce<sup>3+</sup>는 기존의 wLED, phosphor와 같은 디스플레이의 주 재료로 사용될 뿐만 아니라 형광체 세라믹 플레이트(phosphor ceramic plate) 제작을 통하여 고출력의 LD(laser diode) 개발에도 응용될 수 있을 것으로 전망된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 yttrium nitrate, aluminum nitrate, 그리고 ammonium aluminum sulfate를 사용한 urea-based homogeneous precipitation method를 통하여 나노 사이즈의 단분산의 YAG : Ce<sup>3+</sup>를 합성했다. YAG 전구체의 합성과정에서 aluminum 화합물이 먼저 석출되어 구형의 파우더를 형성하고, urea의 분해로 인해 yttrium ion이 aluminum 화합물의 표면에 석출된다[8]. YAG : Ce<sup>3+</sup>의 전구체를 합성하여 파우더 형태로 얻기 위해 washing 후 건조를 할 때 oven에서 열을 가하여 건조하는 것 보다 동결건조기에서 건조했을 때 비교적 단분산의 구형 YAG : Ce<sup>3+</sup>의 입자를 얻을 수 있었다. 분말형태의 YAG 전구체를 1200°C에서 6시간 동안의 하소 시키면 400~500 nm 크기를 가지는 구형의 단일상 YAG : Ce<sup>3+</sup> 입자를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었고, PL 측정결과 523 nm의 파장을 중심으로 빛이 발광된다는 것을 알 수 있었다. 또한 thermal quenching data를 통하여 YAG : Ce<sup>3+</sup>의 열 안정성을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20153030012560).

#### References

- [1] M.J. Kim, J.H. Park, K.Y. Lee, S.W. Lee, G.S. Han, H.J. Song, H.J. Shin, T.K. Ahn and H.S. Jung, "Cerium-doped yttrium aluminum garnet hollow shell phosphors synthesized via the Kirkendall effect", ACS Appl. Mater. Inter. 6 (2014) 1145.
- [2] H.M.H. Fadlalla and C.C. Tang, "YAG : Ce<sup>3+</sup> nano-sized particle prepared by precipitation technique", Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 99.
- [3] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, "Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting", Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1687.
- [4] S. Nakamura and G. Fasol, "The blue laser diode", Springer, Berlin (1997) 216.
- [5] T. Ogi, A.B.D. Nandiyanto, W.N. Wang, F. Iskandar and K. Okuyama, "Direct synthesis of spherical YAG : Ce phosphor from precursor solution containing polymer and urea", Chem. Eng. J. 210 (2012) 461.
- [6] S.C. Huang, J.K. Wu and W.J. Hsu, "Particle size effect on the packaging performance of YAG : Ce phosphor in white LEDs", Int. J. Appl. Ceram. Technol. 6 (2009) 465.
- [7] X. Xu, X. Sun, H. Liu, J.G. Li, X. Li, D. Huo and S. Liu, "Synthesis of monodispersed spherical yttrium aluminum garnet (YAG) powders by a homogeneous precipitation method", J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 3821.
- [8] H.S. Roh, D.H. Kim, I.J. Park, H.J. Song, S.Y. Hur and D.W. Kim, "Template-free synthesis of monodispersed Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : Ce<sup>3+</sup> nanosphere phosphor", J. Mater. Chem. 22 (2012) 12275.
- [9] Y. Pan, M. Wu and Q. Su, "Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG : Ce phosphor", Mater. Sci. Eng. B-Adv. 106 (2004) 251.
- [10] N. Matsushita, N. Tsuchiya and K. Nakatsuka, "Precipitation and calcination processes for yttrium aluminum garnet precursors synthesized by the urea method", J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 1977.
- [11] X. Zhang, C. Jin, Y. Zhang, N. Jia and W. He, "Synthesis of spherical yttrium aluminum garnet via a mixed solvothermal method", RSC Adv. 4 (2014) 57452.
- [12] R. Kasuya, A. Kawano and T. Isobe, "Characteristic optical properties of transparent color conversion film prepared from YAG : Ce<sup>3+</sup> nanoparticles", Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 111916.
- [13] Y.H. Song, E.K. Ji, B.W. Jeong, M.K. Jung, E.Y. Kim and D.H. Yoon, "High power laser-driven ceramic phosphor plate for outstanding efficient white light conversion in application of automotive lighting", Sci. Rep. 6 (2016) 31206.