

不同 Eu^{3+} 活化劑摻雜濃度對 $\text{KZnPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 螢光粉之 微結構與發光特性之影響

陳志豪¹、廖慶聰¹、楊茹媛^{2*}、彭昱銘^{3,4}、蘇炎坤^{3,4,5}

Jhih-Hao Chen¹、Chihng-Tsung Liauh¹、Ru-Yuan Yang^{2*}、Yu-Ming Peng^{3,4}
、Yan-Kuin Su^{3,4,5}

¹ 崑山科技大學機械工程所

² 國立屏東科技大學材料工程所

³ 國立成功大學微電子工程所

⁴ 國立成功大學尖端光電科技中心

⁵ 崑山科技大學電機工程所

摘要

本實驗係以不同 Eu^{3+} 活化劑摻雜濃度 ($x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$) 為變因，以固態反應法 (solid-state reaction method) 在燒結溫度為 1200°C 並持溫 3 小時下，製備磷酸鉀鋅摻雜鎔離子 ($\text{KZn}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{3+}$) 之螢光粉粉體。最後，使用 X-光繞射儀 (X-ray diffraction, XRD)、光致發光光譜儀 (Photoluminescence Spectrum, PL)、掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 探討螢光粉微結構與光學特性。藉由 XRD 之分析結果驗證成功製備出 $\text{KZn}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 螢光粉，其結構為六方晶體結構。從 SEM 結果顯示隨著摻雜濃度之提升 $\text{KZn}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 螢光粉之粉末晶粒有隨之減少之趨勢；且由 PL 之分析結果可得知，螢光粉可有效在 395nm 紫外光區域，並且表現出四個紅色波段分別在 596nm、615nm、655nm、700nm 其中最高峰坐落在 596nm 處。摻雜濃度達到 0.04 有最強的發光強度，之後便開始出現了濃度淬滅 (concentration quenching) 的現象。

關鍵字詞：螢光粉、微結構、光學特性、磷酸鉀鋅

1. 前言

近年來地球能源短缺，世界各國都在積極尋找其他替代能源並開發節能產品。其中，白光發光二極體 (White Light Emitting Diode, WLED) 擁有壽命長、體積小、發熱量小及環保之優點，被稱之為下一代的固態照明。製備 WLED 之方式主要可分為下列五種系統 [1-4]：

- (1) 紅、藍、綠三種 LED 晶片混光產生白光；
- (2) 藍光 LED 搭配黃色螢光粉 (phosphor)；
- (3) 藍光 LED 搭配紅色與綠色螢光粉；
- (4) 紫外光 LED 搭配紅、藍、綠三色或者單一白光螢光粉；
- (5) ZnSe 之白光 LED。

其中，紅、藍、綠三種 LED 晶片混光產生白光之優點為：可視不同需求調整所需之光色。然而，因採用多個 LED，成本較高，且三色驅動電壓皆不同，故需設計三套電路來控制驅動電流。為了解決此問題，近年來搭配螢光粉產生白光之方式愈來愈受到重視，無論在單晶片、多晶

片、藍光晶片或紫外光晶片激發的 WLED，螢光粉均扮演了相當重要的角色，因此在 WLED 用之螢光粉之研發具相當大之發展潛力。

為了開發出有良好的發光特性及高效率之螢光粉，必須投入更多的研究。近來有學者發現，磷酸鹽類的化合物 ABPO_4 (A=正一價鹼金屬，B=正二價鹼金屬)，因具有三維共價性之剛性結構，因而擁有良好的熱穩定性可因應高功率 WLED 之發展，儼然成為一個重要的螢光粉主體晶格材料 [5-12]。

因此，本研究選擇以固態反應法製備 ABPO_4 系列當中的 $\text{KZn}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 螢光粉，並探討不同 Eu^{3+} 活化劑摻雜濃度對 $\text{KZn}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 螢光粉之微結構及發光特性之影響。

2. 實驗流程

圖 1 所示為本實驗之固態反應法之實驗步驟。且，本實驗之起始粉末種類如表 1 所示。

首先，先將起始材料碳酸鉀 (K_2CO_3 ,

99.5%)、氧化鋅 (ZnO, 99%)、磷酸二氫氨 (NH₄H₂PO₄, 98%)與氧化鎔(Eu₂O₃, 99.9%)以不同的莫耳比(x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07)為參數混合置入球磨罐進行混合。然後，加入無水乙醇及氧化鋁球於球磨罐中，利用球磨機進行一小時均勻球磨後，將粉體以烘箱 70°C 烘乾。隨後，將上述已烘乾之粉末置入氧化鋁坩堝中，並送至高溫燒結爐中進行燒結。其中，本實驗之燒結溫度為 1200°C，燒結氣氛為大氣以及持溫時間均為 3 小時。最後，將燒結完之粉末，利用 X-光粉末繞射儀(型號：Bruker D8 Advance)鑑定其晶體結構與結晶方向、掃描式電子顯微鏡(型號：S-3000)觀察粉末之細晶粒大小以及光致發光光譜儀(型號：F-7000)探討其發光特性。

表1 實驗所用粉末種類

| 粉末種類 | 廠商 | 純度 |
|--|------------|-------|
| K ₂ CO ₃ | SHOWA | 99.5% |
| ZnO | SHOWA | 99% |
| NH ₄ H ₂ PO ₄ | 聯工化學 | 98% |
| Eu ₂ O ₃ | Alfa Aesar | 99.9% |

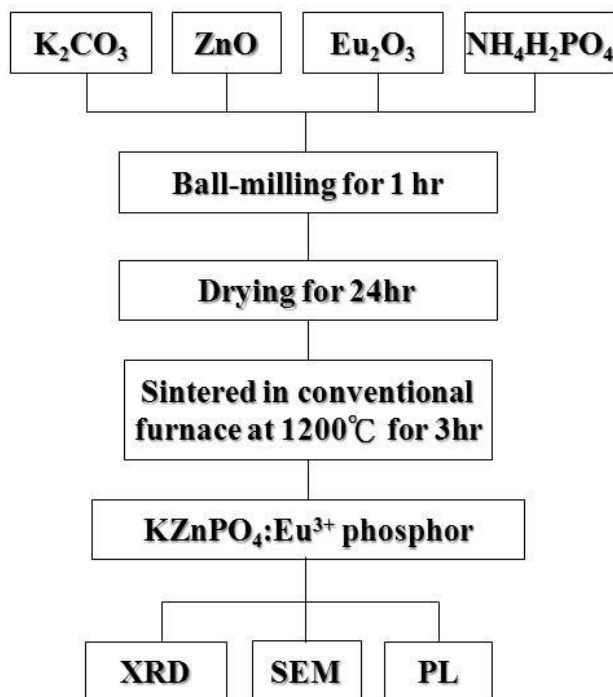


圖 1、實驗流程圖

3. 結果與討論

圖 2 所示為不同 Eu³⁺活化劑摻雜濃度合成之 KZn_{1-x}PO₄:xEu³⁺ 螢光粉之 XRD 分析圖。根據 JCPDS Card(34-0194)之比對，顯示所製備之 KZn_{1-x}PO₄:xEu³⁺ 螢光粉為六方晶體 (Hexagonal) 結構。此外，不同的 Eu³⁺ 參雜濃度之 KZn_{1-x}PO₄:xEu³⁺ 螢光粉並未形成二次相 (Secondary phase)，表示摻雜量的濃度範圍皆未達到固溶極限。

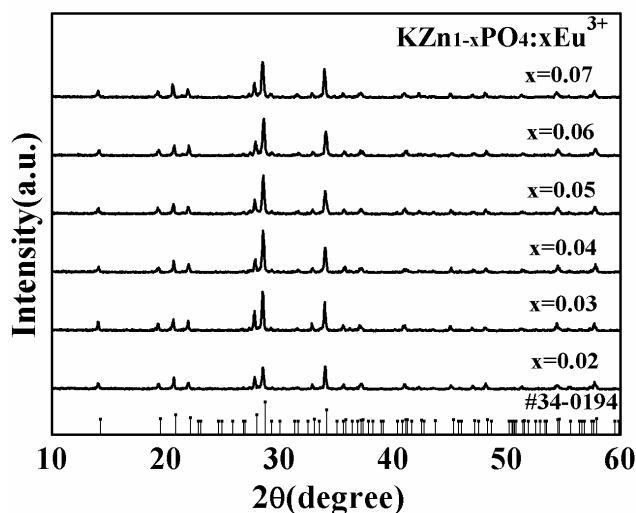


圖 2、KZn_{1-x}PO₄:xEu³⁺, x=(0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07)之螢光粉 XRD 繞射圖

圖 3 所示不同 Eu³⁺活化劑摻雜濃度合成之 KZn_{1-x}PO₄:xEu³⁺ 螢光粉之激發圖。以 λ_{em}=596nm 的放射波量測，顯示 Eu³⁺ 有 2 個激發峰分別在 263 nm (Eu³⁺-O²⁻ 電荷轉移躍遷)和 300nm ~ 450nm (Eu³⁺ 離子禁戒型 f-f 躍遷)。

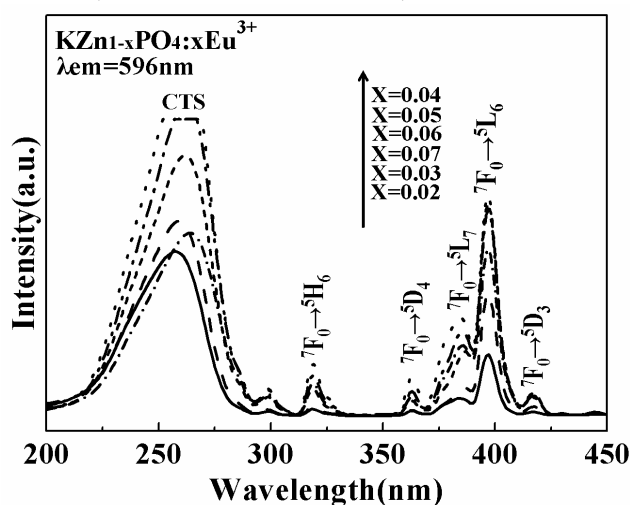


圖 3、KZn_{1-x}PO₄:xEu³⁺, x=(0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07)之螢光粉 PL 激發圖。(λ_{em}=596nm)

圖 4 所示為不同 Eu^{3+} 活化劑摻雜濃度合成之 $\text{KZn}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 螢光粉之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}}=395\text{nm}$)。根據放射圖顯示，在濃度 $x=0.04$ 時有最強的發光強度，之後發光強度開始下降，表示發生濃度淬滅(concentration quenching)的情形。此外，更包含下列 4 個放射峰分別為：最強之放射峰 596nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$)、 615nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)、 655nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$) 與 700nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$)。

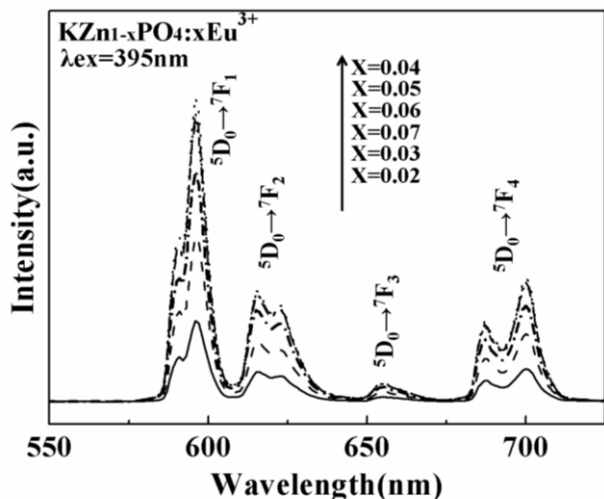


圖 4、 $\text{KZn}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{3+}$, $x=(0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07)$ 之螢光粉 PL 發射圖。 ($\lambda_{\text{ex}}=395\text{nm}$)

圖 5 所示為不同 Eu^{3+} 活化劑摻雜濃度合成之 $\text{KZn}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 螢光粉之 SEM 分析圖。結果如下所示：(a) $x=0.02$ ，平均粒徑= $7\mu\text{m}$ (b) $x=0.03$ ，平均粒徑= $7\mu\text{m}$ (c) $x=0.04$ ，平均粒徑= $6.8\mu\text{m}$ (d) $x=0.05$ ，平均粒徑= $6.4\mu\text{m}$ (e) $x=0.06$ ，平均粒徑= $6.1\mu\text{m}$ (f) $x=0.07$ ，平均粒徑= $5.4\mu\text{m}$ 。

由圖可觀察出，隨著摻雜濃度的增加，粉體之粒徑有變小之趨勢，平均粒徑從 $7\mu\text{m}$ 變成 $5.4\mu\text{m}$ ，可能是因為摻雜 Eu^{3+} 離子會抑制晶粒成長，造成粉體之粒徑變小。

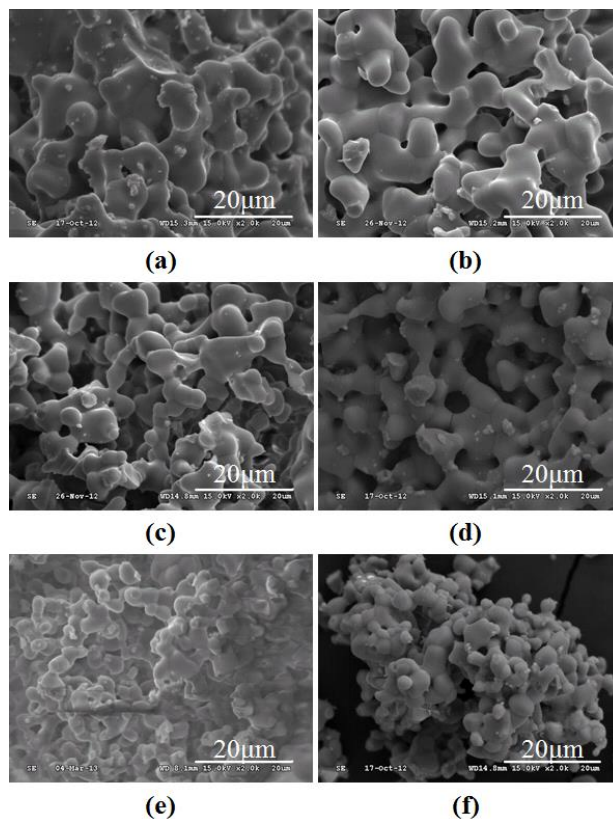


圖 5、 $\text{KZn}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 螢光粉 (a) $x=0.02$ (b) $x=0.03$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.05$ (e) $x=0.06$ (f) $x=0.07$ 之 SEM 圖

圖 6 所示為不同 Eu^{3+} 活化劑摻雜濃度合成之 $\text{KZn}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 螢光粉之 Decay Time 分析圖 ($\lambda_{\text{ex}}=395\text{nm}$ 、 $\lambda_{\text{em}}=596\text{nm}$)。根據 Vij 等人[13] 提出衰減曲線公式計算理論衰減時間公式如下所示：

$$I = I_0 \exp(-t/\tau)$$

式中 I_0 為初始 ($t = 0$) 之發光強度； I 為時間 t 時之發光強度； τ 為相對之衰減時間。經由公式算出， $\text{KZn}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xEu}^{3+}$ ，($x=0.02$ 、 $x=0.03$ 、 $x=0.04$ 、 $x=0.05$ 、 $x=0.06$ 、 $x=0.07$) 之衰退時間分別為 1.51, 2.49, 2.66, 2.70, 2.82, 2.82 毫秒(ms)，時間隨著濃度的增加而變長。

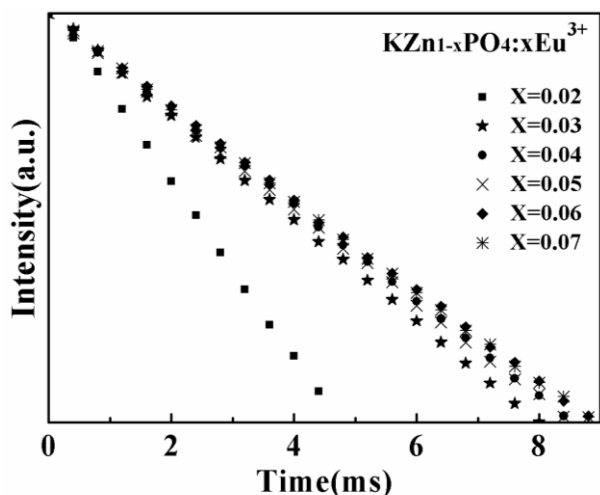


圖 6、 $KZn_{1-x}PO_4:xEu^{3+}$, $x=(0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07)$ 之螢光粉之 Decay Time 圖

圖 7 為不同 Eu^{3+} 活化劑摻雜濃度合成之 $KZn_{1-x}PO_4:xEu^{3+}$ 螢光粉之 CIE 色度分析圖。由該圖可得知不論 Eu^{3+} 活化劑之參雜量之改變，所有 Sample 之 CIE 色度座標皆為 $x=0.62$, $y=0.37$ ，與 PL 之放射圖譜可相對應，且實驗結果證明 $KZn_{1-x}PO_4:xEu^{3+}$ 螢光粉為紅光。

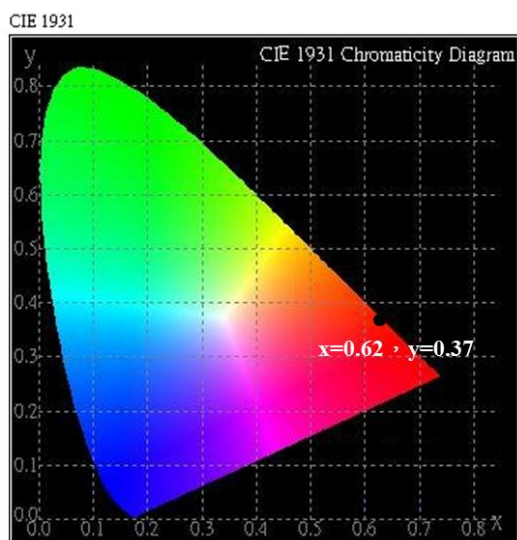


圖 7、 $KZn_{1-x}PO_4:xEu^{3+}$, $x=(0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07)$ 之螢光粉 CIE 座標圖

4. 結論

1. 由 XRD 分析結果顯示， $KZn_{1-x}PO_4:xEu^{3+}$ 螢光粉($x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$ 和 0.07) 為 $KZnPO_4$ 六方晶體(根據 JCPDS 標準圖 #34-0194)。此外，不同鎔之摻雜量之 $KZn_{1-x}PO_4:xEu^{3+}$ 螢光粉並未形成二次相

(Secondary phase)。

2. 由 PL 分析結果顯示， $KZn_{1-x}PO_4:xEu^{3+}$ ($x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$ 和 0.07)之螢光粉以激發光源 $\lambda_{ex}=395\text{ nm}$ 量測時，可以發現在 596 nm 、 615 nm 、 655 nm 、和 700 nm 處有明顯之放射峰，尤以 596 nm 之放射峰為最強。且可以發現 Eu^{3+} 在 $x=0.04$ 濃度時擁有最強的放射峰。
3. 由 SEM 分析結果顯示， $KZn_{1-x}PO_4:xEu^{3+}$ ($x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$ 和 0.07)之螢光粉皆呈現團聚顆粒型態，而隨著參雜濃度的增加，其粉體之粒徑有變小之趨勢。

5. 參考文獻

- [1]盧慶儒，”爭食白光LED 市場各式螢光粉技術陸續出籠”，DigiTime 技術IT，Nov. 14th, 2005。
- [2]許榮宗，”白光LED 製作技術”，工業材料雜誌，Vol. 220, pp. 148-151, 2005。
- [3]康佳正，劉如熹，廖秋峰，”LED 趙明光源展望(六)：可被UV LED 激發之螢光體介紹”，工業材料雜誌，Vol. 232, pp. 144-154, 2006。
- [4]葉耀宗，”發光二極體之光轉換材料”，化工技術，Vol. 12, pp. 159-169, 2006。
- [5]E. F. Schubert, ”Light-Emitting Diodes”, Cambridge University Press., 2006.
- [6]Nakamura, United States Patent NO. 5,578,839, 1996.
- [7]湯友聖，”發光二極體之螢光材料及其封裝特性分析”，國立師範大學碩士論文，2008。
- [8]R. R. Patil, S. V. Moharil, ” Cu^+ luminescence in new hosts”, Phys. Status Solidi A, Vol.187, pp. 557-562., 2001。
- [9]R. R. Patil, S. V. Moharil, S. M. Dhopte, P. L. Muthal, V. K. Kondawar, ”Thermoluminescence in some copper-doped compounds”, Phys. Status Solidi A, Vol. 199, pp. 527-532., 2003。
- [10]Z. C. Wu, J. X. Shi, J. Wang, M. L. Gong, Q. Su, ”A novel blue-emitting phosphor $LiSrPO_4:Eu^{2+}$ for white LEDs”, J. Solid State Chem., Vol. 179, pp. 2356-2360., 2006。
- [11]Z. Yang, G. Yang, S. Wang, J. Tian, X. Li, Q. Guo, G. Fu, ”A novel green-emitting phosphor $NaCaPO_4:Eu^{2+}$ for white LEDs”, Mater. Lett., Vol. 62, pp. 1884-1886., 2008。
- [12]Z. Wu, J. Liu, Q. Guo, M. Gong, ”A novel blue-green-emitting phosphor $LiBaPO_4:Eu^{2+}$ for white light-emitting diodes”, Chem. Lett., Vol. 37, pp. 190-191., 2008。

[13] D. R. Vij, Luminescence of solid, Plenum Press, New York,1998.