

# 發光二極體用之紅色氟化物螢光粉光譜調控機理探討

台灣大學化學系 方牧懷 吳偉綸 劉如熹

近年來，節約能源為永續發展之重要課題，其中白光發光二極體(white light-emitting diodes; WLEDs)被譽為次世代固態照明光源，其已被廣泛應用於全球不同之照明系統，因其具高亮度、低能耗、高耐用性與環保性。螢光粉為 LED 之基礎無機材料，其作用為調控放光之光譜特性。而發光原理為利用藍光晶片搭配螢光粉，吸收藍光波段放射黃、綠或紅光，以光學調色原理形成白光。

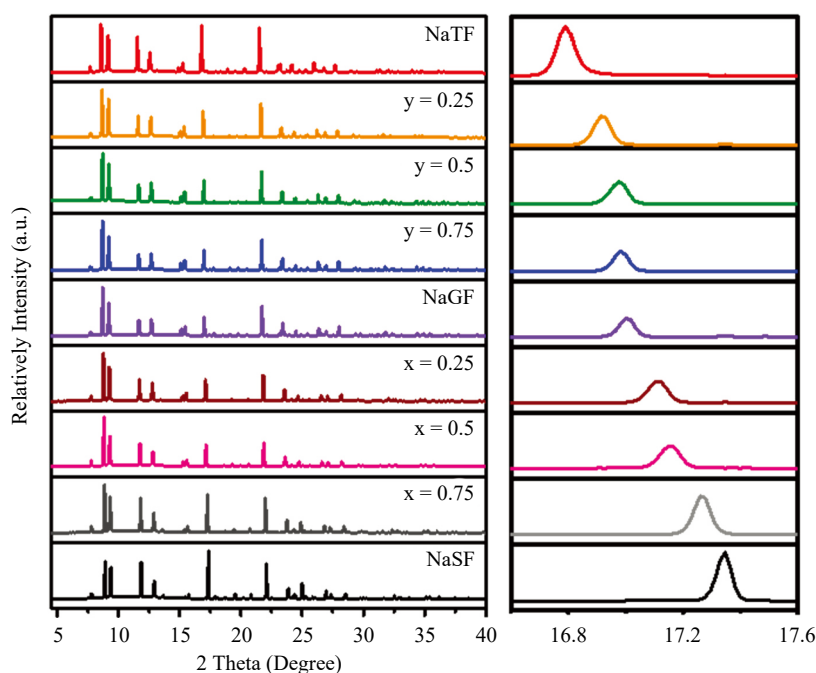
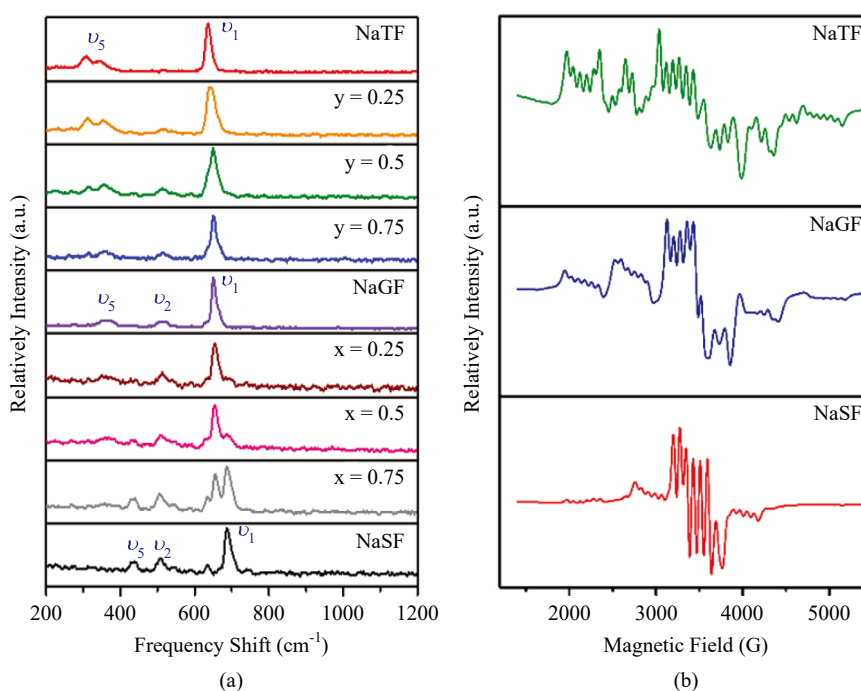
最知名之螢光粉即為 1996 年日亞化學公司用於搭配 GaN 藍光發光二極體之黃色螢光粉  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG)，此組合具白光放光之特性，並具亮度高、發射峰寬與成本低之優點，因而廣泛應用於螢光燈日常生活中<sup>[1]</sup>。然此裝置之放射光譜缺少紅色光區域，顏色較不鮮豔，演色性(即顯示物體原本之顏色)較低。因此，目前高演色性 LED 裝置，皆加入紅色螢光粉，增加光譜之涵蓋範圍，較著名之紅色螢光粉如  $(Sr,Ba)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 、 $(Ca,Sr)SiAlN_3:Eu^{2+}$ 等<sup>[2-5]</sup>。然而人眼幾乎無法檢測出 650 nm 以上之紅光。而氟化物螢光粉具窄光譜放射與適當之峰值波長 630 nm，同時無黃綠光吸收可有效避免於元件應用中之光譜再吸收之能量損耗，基於以上之優點，氟化物螢光粉成為極具潛力之紅色螢光粉。然商用之氟化物螢光粉  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  (KSF)其放射光譜中缺少正紅光 620 nm 之光譜貢獻，因此氟化物螢光粉之光譜改質仍為研究之重要方向。目前研究指出藉由氟化物螢光粉結構之扭曲可獲取額外之零聲子線放射光譜，此放射即位於 620 nm 之正紅光波段可進一步提升其紅色光譜貢獻。

本研究中嘗試合成  $Na_2AF_6:Mn^{4+}$  (A = Si、Ge 與 Ti) 之氟化物螢光粉，由於  $Na_2AF_6:Mn^{4+}$  (NaAF)之主體晶格皆為較低對稱性之晶格，其放射光譜中皆有零聲子線之光譜放射。此外本研究

中選用  $Na^+$ 作為固定之陽離子元素，嘗試變換不同之主體中心元素 Si、Ge 與 Ti，欲藉由替換主體中心元素，改變陽離子與主體元素之半徑差距，進一步影響摻雜環境之對稱性，同時合成  $Na_2Si_xGe_{1-x}F_6:Mn^{4+}$  與  $Na_2Ge_yTi_{1-y}F_6:Mn^{4+}$ 固態溶液藉此細部觀察零聲子線之變化趨勢。本研究製備  $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ 、 $Na_2GeF_6:Mn^{4+}$ 、 $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$ 、 $x = 0.75, 0.50, 0.25$  之  $Na_2Si_xGe_{1-x}F_6:Mn^{4+}$ 固態溶液與  $y = 0.75, 0.50, 0.25$  之  $Na_2Ge_yTi_{1-y}F_6:Mn^{4+}$ 固態溶液，於下列之結果敘述中，以 NaAF 代表此系列之樣品。

圖一為  $Na_2AF_6:Mn^{4+}$ 之 X 光繞射光譜(X-ray Diffraction; XRD)圖譜，XRD 圖譜中皆僅具單一晶相之晶體訊號，由此可知透過化學共沉澱法可成功合成固態溶液之  $Na_2Si_xGe_{1-x}F_6:Mn^{4+}$  與  $Na_2Ge_yTi_{1-y}F_6:Mn^{4+}$ 。 $Na_2SiF_6$  與  $Na_2GeF_6$  皆為三方晶系(trigonal)隸屬於 P321 之空間群，其中單位晶胞中將含有 3 個 Si 原子，其中 2 個 Si 原子相互對稱位於晶胞內部，另一 Si 原子分布於晶胞中之八個頂點，晶胞中每個 Si 原子皆以 6 個氟原子配位，因此活化劑  $Mn^{4+}$ 於  $Na_2SiF_6$  與  $Na_2GF_6$ 主體晶格中將具二不同之摻雜格位，分別為晶胞頂點與晶胞中心。 $Na_2TiF_6$  同為三方晶系(trigonal)，然其對稱性較低，隸屬於 P321 之空間群，同樣單位晶胞中將含有 3 個 Ti 原子，每個 Ti 原子皆以 6 個氟原子配位，然其中 2 個位於晶胞內部之 Ti 並無相互對稱，進而降低其空間對稱性。因此，當活化劑  $Mn^{4+}$ 於  $Na_2TiF_6$ 主體晶格中將具三不同之摻雜格位，分別為晶胞頂點與兩個晶胞中心格位。

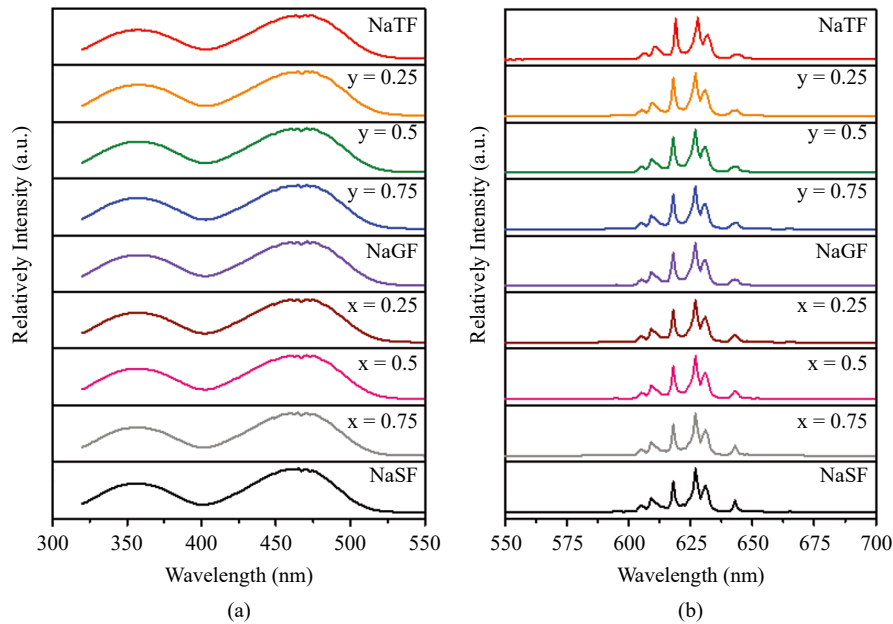
本研究中亦使用拉曼光譜儀與電子自旋共振解活化劑之配位環境與單胞晶格中之不同格位數。根據結構精算結果可知當活化劑  $Mn^{4+}$ 摻雜於主體中心(Si, Ge, Ti)時，將以些微扭曲之六配位環境 ( $D_3$  或  $C_3$  之點群對稱)存在，因此其振動模式與正八面體相似，圖二(a)為 NaSF 之

圖一  $\text{Na}_2\text{AF}_6:\text{Mn}^{4+}$  之 XRD 圖譜

圖二 (a) NaAF 之拉曼光譜圖；(b) NaAF 之電子自旋共振

拉曼光譜圖，其光譜訊號具 4 根振動之訊號，其中  $700\text{ cm}^{-1}$ 、 $515\text{ cm}^{-1}$  與  $430\text{ cm}^{-1}$  源於  $\text{SiF}_6^{2-}$  之對稱振動模式  $\nu_1$ 、 $\nu_2$  與  $\nu_5$ ，而  $640\text{ cm}^{-1}$  源於活化劑  $\text{MnF}_6^{2-}$  之振動訊號。隨逐漸替換主體中心之元素由 Si、Ge 至 Ti，將逐漸出現個別之  $\text{SiF}_6^{2-}$ 、

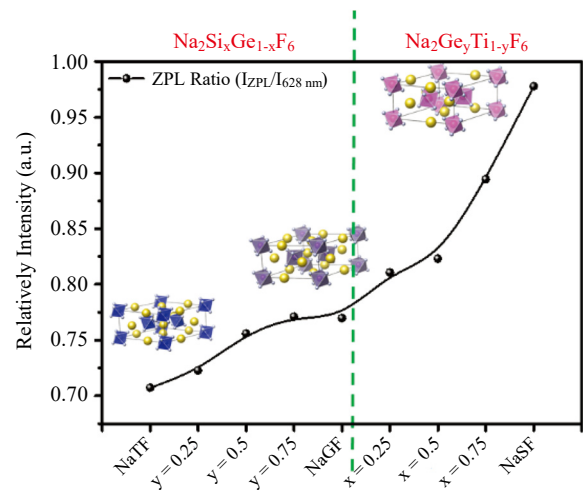
$\text{GeF}_6^{2-}$  與  $\text{TiF}_6^{2-}$  之振動訊號，由此可推論 NaAF 之共沉澱合成中，雖可獲固態溶液之主體，然固態溶液之主體中，Si、Ge 與 Ti 仍以各自之六配位形式 ( $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{GeF}_6^{2-}$  與  $\text{TiF}_6^{2-}$ ) 存在於晶體之中。圖二(b)為 NaAF (A=Si、Ge 與 Ti) 之電子自旋共



圖三 (a) NaAF 之激發光譜圖；(b) NaAF 之放射光譜圖

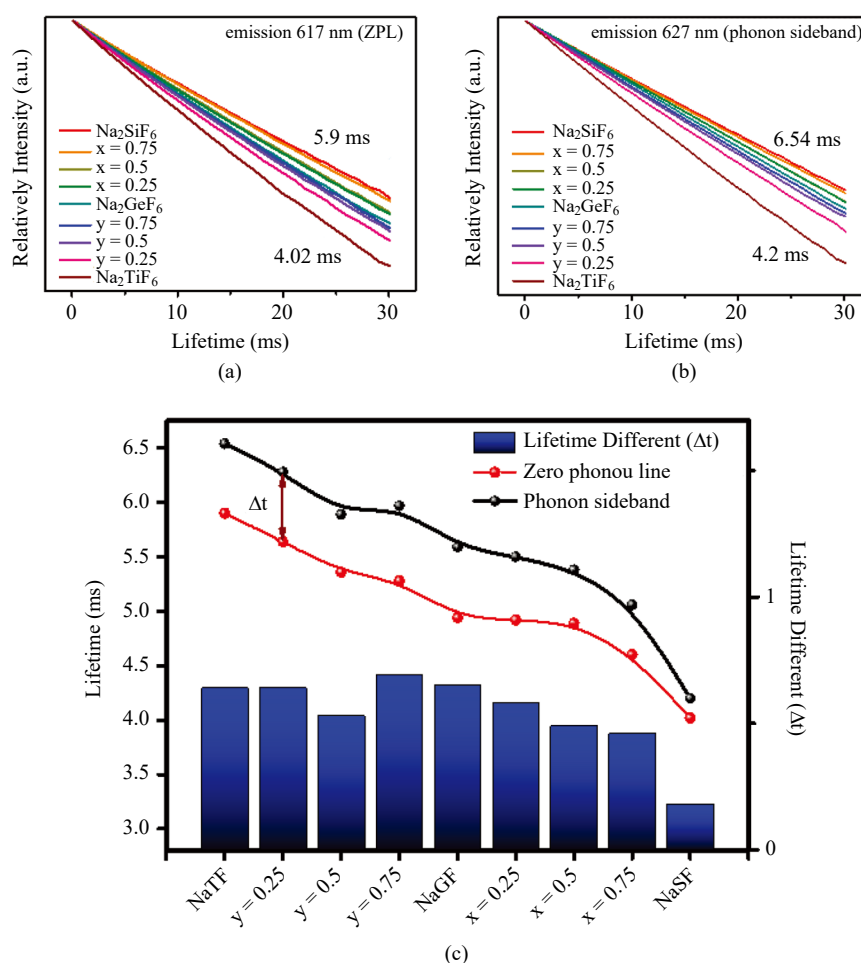
振，當  $Mn^{4+}$  摻雜於 NaSF 主體中時，具明顯之超精細作用(hyperfine interaction)，造成  $Mn^{4+}$  之訊號產生嚴重之開裂，由標準 6 根譜線開裂至多根複雜之訊號，由此可證實當  $Mn^{4+}$  摻雜於主體中時，將分布至不同環境之中心格位中，且因 NaTF 主體對稱性較低， $Mn^{4+}$  摻雜於其中時將呈更複雜之 hyperfine interaction。此外計算 NaAF 之 g 值變化，其 g 值坐落於為 2.03~2.013 之間，此 g 值之差異應源自於不同主體晶格元素所造成  $Mn^{4+}$  電子結構之不同。

激發放射光譜圖如圖三 (a 與 b) 所示，比較其 NaAF 之激發光譜可發現，此系列之樣品於紫外-可見光之波段皆具 2 根寬帶激發，且其激發位置皆相當接近，皆位於 460 nm 與 360 nm 附近。於其放射光譜中，由於 NaAF 之結構皆較為扭曲，活化劑  $MnF_6^{2-}$  之配位環境皆不為高對稱性之  $O_h$  點群對稱，因此放射光譜中皆具零聲子線之放射，此外於圖三(b)得清楚觀測，隨化學取代樣品之主體中心元素由 Si、Ge 至 Ti，零聲子線與主峰 phonon sideband 之比例( $I_{ZPL}/I_{627\text{ nm}}$ )將逐漸增加，NaSF 光譜中零聲子線之放射比例約為 0.72，換至 NaTF 時，零聲子線之放射強度已近於主峰 627 nm 之  $\nu_6$  之 phonon sideband，此時零聲子線之放射比例近乎於 1，其零聲子線放射比例趨勢圖如圖四所示。



圖四 NaAF 樣品與其零聲子線之放射比例關係圖

量測 NaAF 之光譜壽命，藉此瞭解零聲子線比例變化對其光譜壽命之影響，本研究中分別針對零聲子線與 phonon sideband 之放射訊號進行光譜壽命之量測，如圖五 (a 與 b) 所示，隨零聲子線之放射比例增加，其光譜壽命也將逐漸減低，由 NaSF 之 5.9 ms 降低至 NaTF 之 4.02 ms，推測零聲子線之增強，將利於電子進行緩解返回基態能階，進而縮短其光譜壽命。於 phonon sideband 之光譜壽命中同樣觀測其光譜壽命隨零

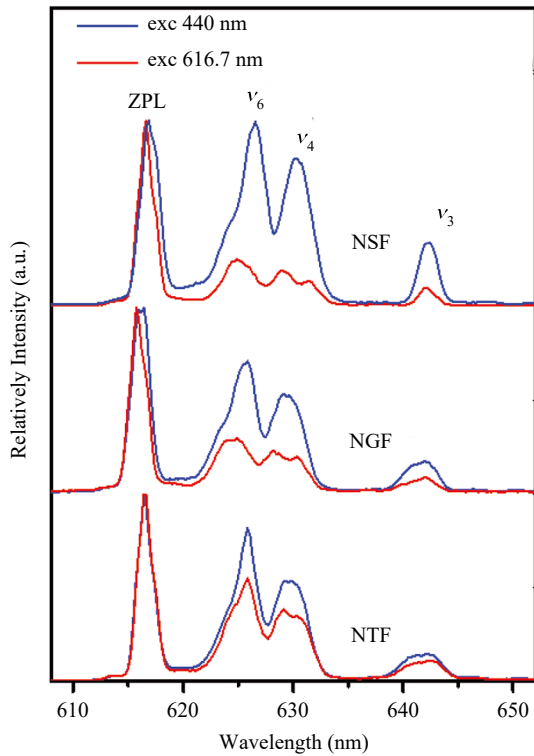


圖五 (a) NaAF 之零聲子線之光衰曲線；(b) NaAF 之 phonon sideband 光衰曲線；(c) NaAF 中零聲子線與 phonon sideband 光譜壽命趨勢圖與其光譜壽命差距

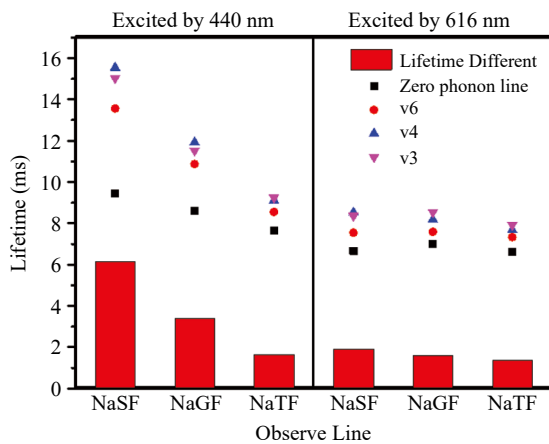
聲子線增強而縮短之趨勢，然比較二者之光譜壽命，發現零聲子線與其 phonon sideband 具二種不同之光譜壽命，且 phonon sideband 略大於零聲子線所測得之光譜壽命，隨 phonon sideband 與零聲子線光譜壽命之差距( $\Delta t$ )縮短，零聲子線之放射比例將逐漸增強，如圖五(c)所示。由此光譜壽命差距( $\Delta t$ )可推斷 NaAF 之放射光譜皆具 2 種以上之放光環境，且於 NaSF 與 NaGF 之晶體中此二種放光環境差異較大，其中一環境具較強之零聲子線放射比例，另一環境則以 phonon sideband 之放射光譜為主，造成其光譜壽命差距( $\Delta t$ )較大且零聲子線放射比例下降。於 NaTF 之晶格中二種放光環境差異較小，二種放射環境皆具較強之零聲子線放射比例，造成其光譜壽命差距( $\Delta t$ )較小且零聲子線放射比例增加。

本研究中為進一步驗證 NaAF 中存在二種

放光環境，且此二放射環境將影響零聲子線之放射比例，本研究中嘗試於低溫環境(10 K)中，分別以藍光 440 nm 與紅光 617 nm 激發 NaAF 之樣品，並比較其之放射光譜之差異。紅光雷射 617 nm 即為零聲子線之放射位置，因此取之作為激發光源時，較易激發 NaAF 樣品中，具有較強零聲子線放射之格位。藉由此二種不同激發源所展現之放射光譜，瞭解 NaAF 中之不同放射環境之差異。如圖六所示，以 617 nm 雷射激發時，NaAF 樣品相較於藍光激發皆具更高之零聲子線放射比例，其中以 NaSF 與 NaGF 之增加最為明顯，由此可知 NaSF 與 NaGF 晶體中具二種以上放光環境，且其零聲子線之放射比例差距甚大。並於光譜壽命之變化中，如圖七可觀測，以藍光雷射激發樣品時，零聲子線與 phonon sideband 具較大之壽命差距( $\Delta t$ )，源自於藍光將激發所有晶體

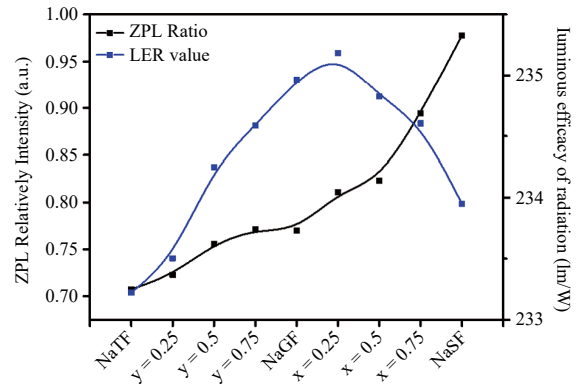


圖六 藍光與紅光激發之 NaAF 放射光譜



圖七 藍光與紅光激發中 NaAF 各線光譜之光譜壽命變化

中之放光環境，進而增加 phonon sideband 之放射強度與其光譜壽命。以紅光雷射激發時得有效針對具較強零聲子線之放光環境進行激發，此時零聲子線與 phonon sideband 則具極為相近之光譜壽命，其些許之差異推測少部分能量轉移至另一 phonon sideband 為主之放射環境中。由此結果中可證實 NaAF 樣品之零聲子線之放射強弱



圖八 NaAF 於不同零聲子線放射比例之光視效能變化曲線

為 NaAF 之不同放射環境所影響之。

當氟化物螢光粉具零聲子線之光譜放射時，將有效提升白光裝置之性能，於本研究中對此 NaAF 之樣品進行光視效能(Luminous efficacy of radiation; LER)之計算，藉此進一步探討不同零聲子線之放射比例對白光裝置之影響。於其 LER 之計算中可知，隨零聲子線放射比例增加時 LER 將隨之增加，至樣品  $\text{Na}_2\text{Ge}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$  將達到最大值 235 lm/W，隨零聲子線放射比例之增加，LER 之結果將隨之減少，如圖八所示。推測當零聲子線之放射比例增加，將進一步減弱其  $\nu_4$  與  $\nu_6$  之 anti-Stokes shift 放射強度，進而分散其 NaAF 於橘紅光之貢獻，反而導致 LER 之下降。由此可知零聲子線之放射雖可有效提升氟化物之 LER 表現 (商用  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  之 LER 僅 200 lm/W)，然並非零聲子線放射比例越強即增加其 LER 之表現，同時須考慮至其與 anti-Stokes shift 放射之相對關係才可獲取最佳化之 LER 表現。此外當主體晶格置換至  $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  時可有效縮短螢光粉之光譜壽命至 4 ms，此短光譜壽命可使粉體應用於 240 Hz 高頻率之背光顯示器中，而無紅色殘光，進一步將氟化物應用於背光顯示器之中。

本研究調變氟化物螢光粉之主體結構，藉此調控零聲子線之放射比例，隨結構逐漸扭曲，零聲子線放射比例亦將隨之增加，最終並將計算最佳化其應用於白光裝置中最佳化之光視效能。於此計算中而知，零聲子線之出現可有效提升其光視效能，然並非隨零聲子線之放射比例增強而增強，同時須考量零聲子線與 anti-Stokes shift 放射

之相對關係。(註：此論文已發表於 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 1797 (2018). “Control of Luminescence via Tuning of Crystal Symmetry and Local Structure in  $Mn^{4+}$ -Activated Narrow Band Fluoride Phosphors”.)

#### 參考文獻

- [1] G. Li, C. C. Lin, W. T. Chen, M. S. Molokeev, V. V. Atuchin, C.-Y. Chiang, W. Zhou, C. W. Wang, W. H. Li, H. S. Sheu and R. S. Liu, *Chem. Mater.*, **26**, 2991 (2014)
- [2] H. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick and A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 2001 (2000)
- [3] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel and P. Schmidt, *Phys. Status Solidi A*, **202**, 1727 (2005)
- [4] K. Uheda, N. Hirosaki and H. Yamamoto, *Phys. Status Solidi A*, **203**, 2712 (2006)
- [5] K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima and H. Yamamoto, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, H22 (2006)