

## 探討不同 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 濃度對於 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 螢光粉之特性研究

吳家慶\*

### 摘 要

本實驗以固態反應法(Solid-state Reaction Method)來合成  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  摻雜  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  螢光粉，改變  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  摻雜濃度(分別是 0.01-0.04 mol)與燒結溫度(1000-1300 °C)來比較其螢光特性。利用 X 光繞射儀(X-Ray Diffraction, XRD)、場效發射型掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)、螢光光譜儀(Photoluminescence, PL)進行  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  螢光粉之晶體結構、發光效率及相關特性之分析。由分析結果得知， $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  螢光粉放射出強烈的紅色光，放光機制對應於  $\text{Eu}$  離子的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  躍遷。此結果將使得  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  可做為紅光螢光粉並應用於 W-LED 的製作。

**關鍵詞：**  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、螢光粉

---

吳家慶 (通訊作者)，國立臺東大學應用科學系副教授。E-mail：ccwu@nttu.edu.tw

## Effects of $\text{Eu}_2\text{O}_3$ concentration on the crystalline phases and photoluminescence properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ phosphors

Chia-Ching Wu\*

### Abstract

In this study, the  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  doped  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  phosphors were synthesis by using the solid-state reaction method. The micro-structural, crystal structure and luminescent properties of the  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  phosphors were investigated with field emission scanning electron microscope, X-ray diffraction patterns, and photoluminescence spectroscopy analysis. All of XRD results showed that only the  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  phase were observable. The  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  phosphors exhibits strong red emission corresponding to the  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  transition of the Eu ion.

**Keywords:**  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , phosphors.

## 壹、前言

隨著科技的日益發達，且世界各國皆提倡綠色能源，個人電腦的顯示器已從早期體積大且耗電的陰極射線管(Cathode Ray Tube, CRT)更換成體積較小且省電的平板顯示器(Flat Panel Display, LCD)。而現今的平板顯示器則包含：液晶顯示器(Liquid Crystal Display, LCD)、電漿發光顯示器(Plasma Display Panel, PDP)、電激發光顯示器(Electro Luminescent Display, ELD)、場發射顯示器(Field Emission Display, FED)及發光二極體顯示器(Light Emitting Diode Display, LED)等。

螢光體(Phosphor)為無機之固態發光材料，當物質內部受到高能量激發時，能夠以發光的方式(含可見光、不可見光)，並非以熱的方式釋放出能量時，及稱為發光材料。自然界中有許多物質皆會發光，包含氣態、液態、固態，其中又細分有機、無機材料[1-2]，而螢光粉體乃泛指無機之固態發光材料。螢光體具有紅綠藍(R、G、B)三種原色，可藉由不同的母體和摻雜物來合成。影響螢光效率的因素眾多如結晶性、顆粒大小形狀、純度、表面積...等。

矽酸鋅(Zinc Silicate,  $Zn_2SiO_4$ )是結晶釉及玻璃陶瓷的重要成分，也是螢光體重要母體材料。 $Zn_2SiO_4$  螢光體共三種晶相( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ )，而  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$  在常壓下唯一穩定存在的晶相，為 Willemite crystal 結構，其屬於 Rhombohedral 晶系[3]。由過往文獻得知，當  $Zn_2SiO_4$  母體材料摻入活化離子 Mn 時即成為一發綠光的螢光體，其中 Mn 會進入晶格內取代 Zn 的位置，粉體受到刺激時，母體會產生電子-電洞對，而產生的電子-電洞對撞擊到晶體內不知發光中心時，將發光中心的電子激發到高能階，受激發的電子會由激發態能階  $^4T_1$  回到基態能階  $^6A_1$  放出波長範圍約 520 nm 的綠光[4]。 $Zn_2SiO_4:Mn$  綠色螢光體，早期主要被應用於陰極射線管及螢光燈上，但隨著科技的進步，傳統 CRT 顯示器和螢光燈已不符未來的需求，由於  $Zn_2SiO_4:Mn$  具有高螢光效率、高化學穩定性，並沒有隨 CRT 顯示器的沒落被淘汰，近年來發現此粉體可應用於 PDP、FED 以及生醫上，使其應用更加廣泛。

根據果往文獻得知，很少螢光粉以單一母體去做不同材料的摻雜來達到發出紅綠藍(R、G、B)三原色。我們知道  $Zn_2SiO_4$  摻雜  $MnO_2$  會發綠光，而  $Zn_2SiO_4$  摻雜  $TiO_2$  會發藍光[5]。本研究中將利用  $Zn_2SiO_4$  摻雜  $Eu_2O_3$  來發紅光，並採用固相反應法合成螢光粉體，以  $Zn_2SiO_4$  為母體並改變摻雜濃度與燒結溫度，以藉此獲得發紅光螢光粉，並獲得較佳的發光特性。

## 貳、實驗材料與步驟

### 一、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 螢光粉的製作

將氧化鋅( $\text{ZnO}$ )、二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )以不同莫爾數比例去調配，並加入丙酮作為溶劑，放置磁石攪拌機攪拌。接著，將三氧化二鎔( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )以特定比例添加，並先以去離子水作為溶劑，放置磁石攪拌機攪拌至完全溶解。再將兩溶液混合在一起利用球磨機進行攪拌，攪拌時間約三個小時。把混合後之溶液靜置於常溫下約四十八小時，使溶劑完全揮發而得到螢光粉之前驅物。最後將前驅物放置於管式爐中，改變燒結溫度進行燒結，已獲得 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 螢光粉。

### 二、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 螢光粉的分析

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  螢光粉的晶體結構利用X射線衍射儀(X-ray diffractometer, XRD, Duker)測定。 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  螢光粉的表面形貌利用發射掃描電子顯微鏡(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Hitachi S-4800)。利用螢光光譜儀(photoluminescence, PL, Shimadzu)分析 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  螢光粉的放光特性。

## 參、結果與討論

圖1中為不同 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 濃度摻雜 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 螢光粉於 $1100^\circ\text{C}$ 燒結溫度下之XRD圖。由圖1結果得知，當燒結溫度為 $1100^\circ\text{C}$ 時，在不同 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 濃度摻雜量下 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 螢光粉已完全生成矽酸鋅的晶相，所有的繞射峰值皆屬於 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 螢光粉，並無任何的雜相或 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 材料相存在。從結果中也發現 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 螢光粉的繞射峰值強度會隨著 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 濃度增加強度也會隨之稍微增強。

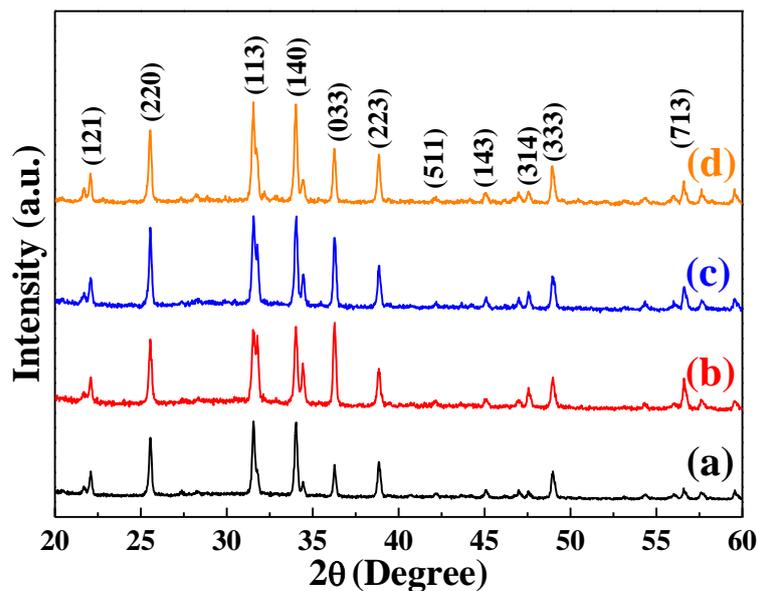


圖1. 不同 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 濃度摻雜 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 螢光粉於 $1100^\circ\text{C}$ 燒結溫度下之XRD圖。(a) 0.01 mol、(b) 0.02 mol、(c) 0.03 mol和(d) 0.04 mol。

Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 螢光粉在560-700 nm範圍內的PL發射光譜，如圖2所示。由結果中可以得知放射光譜在665 nm處有一明顯的峰值存在。在PL光譜中，Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 螢光粉的放射峰值強度隨著Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度從0.01 mol增加到0.04 mol而有所降低。PL強度的降低是一種眾所周知的現象，稱為自淬滅效應，就是隨著主體基質中Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度過高在能階中形成缺陷而發生的。在之前的文獻中，使用微波輔助水熱法(Microwave-Assisted Hydrothermal, HTMW)合成了CaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 鈣鈦礦螢光粉，當Eu<sup>3+</sup>離子濃度高於0.01 mol時，觀察到濃度猝滅現象[6]。因此，本研究中Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 螢光粉最佳的Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摻雜濃度為0.01 mol。

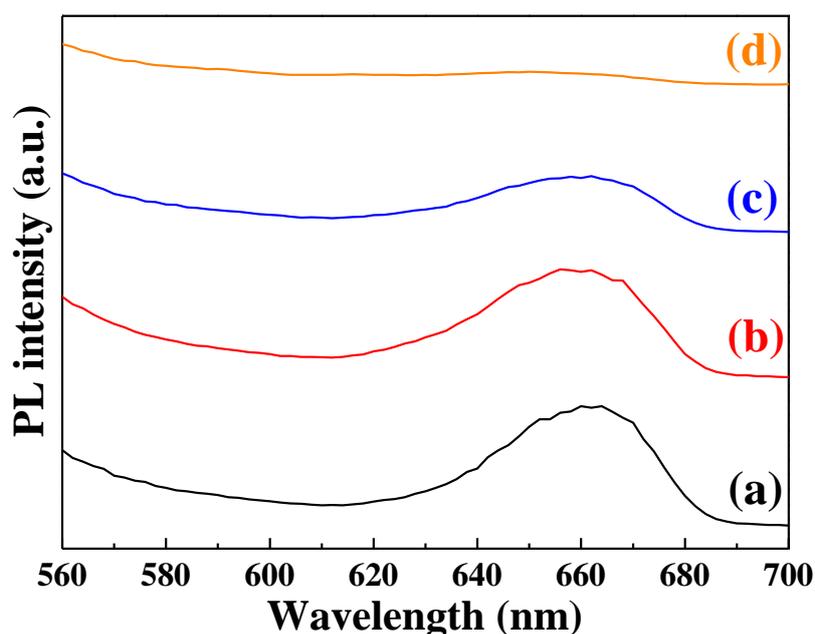


圖2. 不同Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度摻雜Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 螢光粉於1100 °C燒結溫度下之PL圖。(a) 0.01 mol、(b) 0.02 mol、(c) 0.03 mol和(d) 0.04 mol。

接著，為了獲得更優化的Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sub>0.01</sub> 螢光粉製程條件，不同燒結溫度下的Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sub>0.01</sub> 螢光粉將被研究。圖2為不同燒結溫度下Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sub>0.01</sub> 螢光粉之XRD圖。由結果得知，所有的繞射峰直接屬於Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 螢光粉，且並無任何的雜相或Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料相存在。由結果得知，當燒結溫度為1000 °C時，Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sub>0.01</sub> 螢光粉的繞射峰值強度偏低，但隨著燒結溫度的增加由1000 °C到1300 °C，其繞射強度有稍微增強。

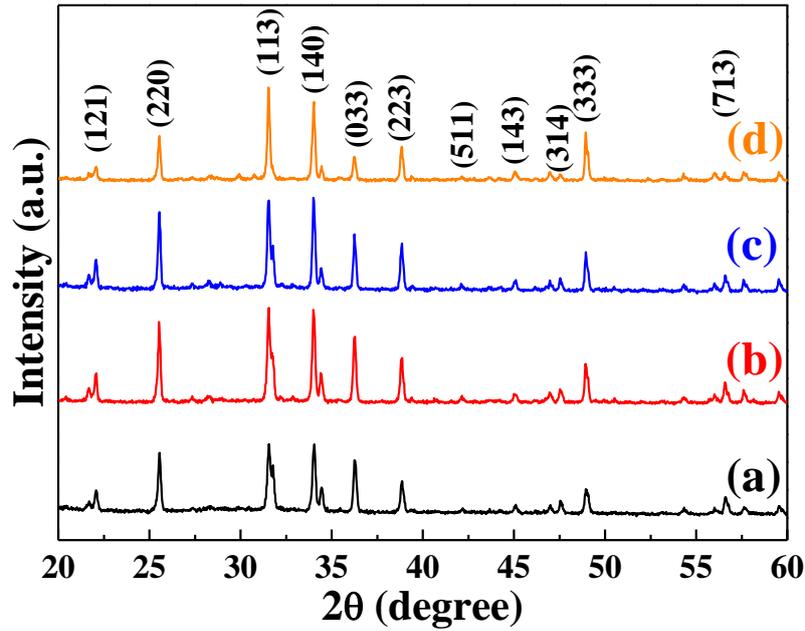


圖3. 不同燒結溫度下之 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ 螢光粉其XRD圖。(a) 1000 °C、(b) 1100 °C、(c) 1200 °C和(d) 1300 °C。

圖4為不同燒結溫度下 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ 螢光粉之PL圖。由結果中可以得知放射光譜在665 nm處有一明顯的峰值存在，是發紅光其放光機制對應於Eu離子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 躍遷。在PL光譜中， $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 螢光粉的放射峰值強度隨著不同燒結溫度從1000 °C到1200 °C沒有明顯的變化，只有在燒結溫度在1300 °C時665 nm放射峰值強度才有稍微下降，推測此結果為燒結溫度太高，可以由SEM結果來驗證。

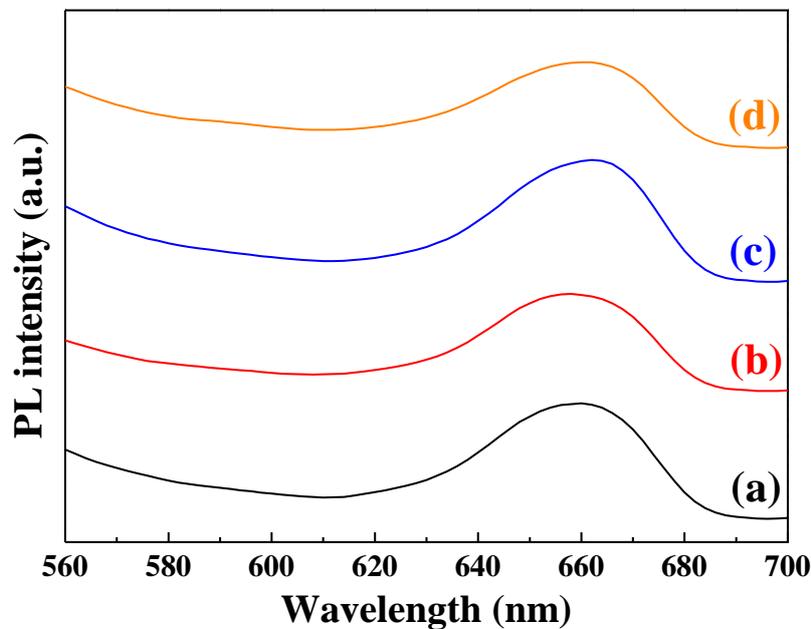


圖4. 不同燒結溫度下之 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ 螢光粉其PL圖。(a) 1000 °C、(b) 1100 °C、(c) 1200 °C和(d) 1300 °C。

圖5為不同燒結溫度下 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ 螢光粉之SEM圖。由結果發現 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ 螢光粉的粒徑會隨著燒結溫度的增加而變大，但當燒結溫度為 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ，發現 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ 螢光粉的粒徑有點融化的現象產生，因此，由XRD和SEM的結果可獲得最佳的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ 螢光粉燒結溫度設定在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

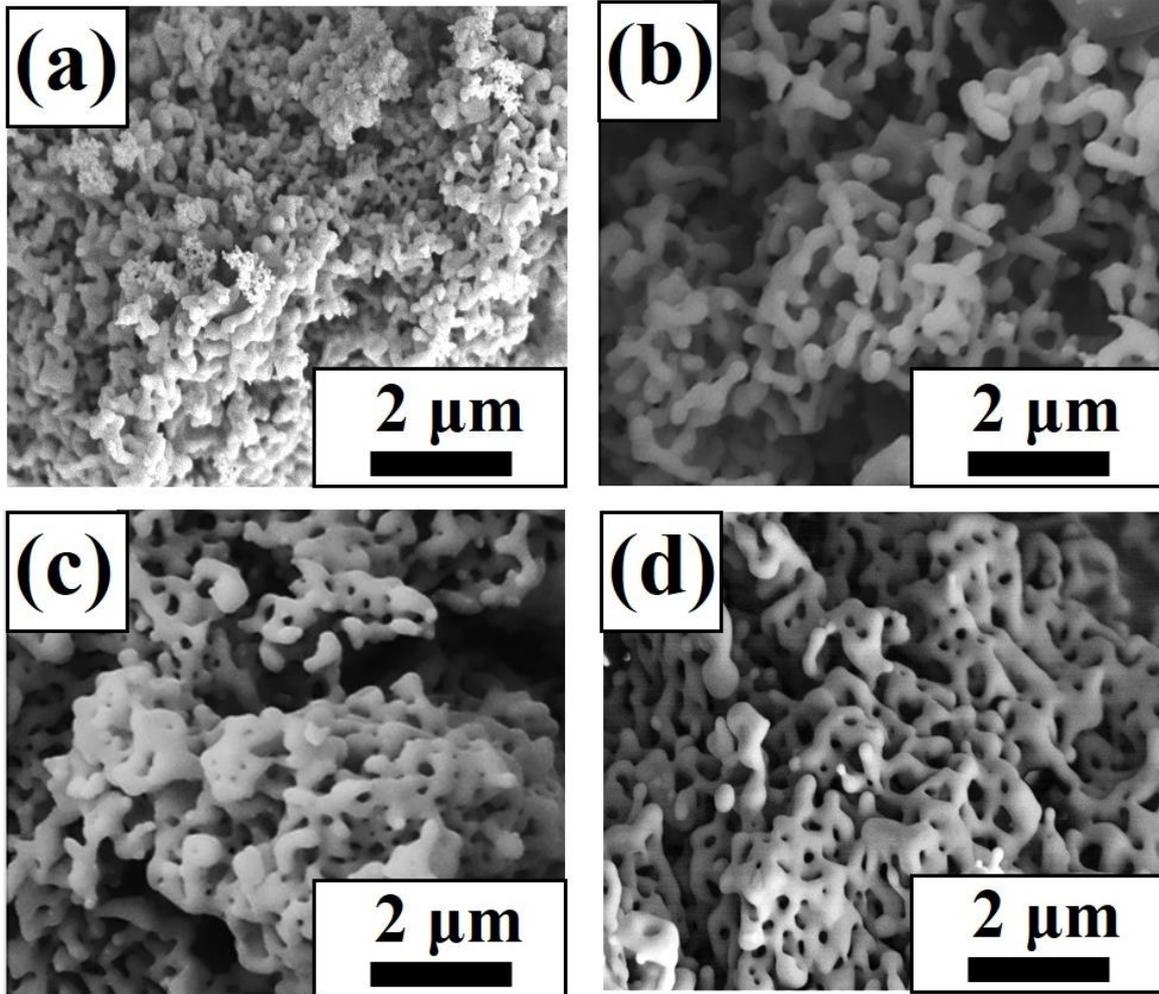


圖5. 不同燒結溫度下之 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ 螢光粉其SEM圖。(a)  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、(b)  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 、(c)  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 和(d)  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 。

圖6為不同燒結溫度下 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ 螢光粉照射紫外光的影像圖。由影像發現燒結溫度在 $1000\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$ 範圍內 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ 螢光粉接發出紅色的光。在燒結溫度 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 時， $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ 螢光粉呈現鮮紅色的顏色。在燒結溫度 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 時， $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ 螢光粉呈現稍微粉的紅色。當燒結溫度高於 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 時， $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ 螢光粉則呈現暗紅色。

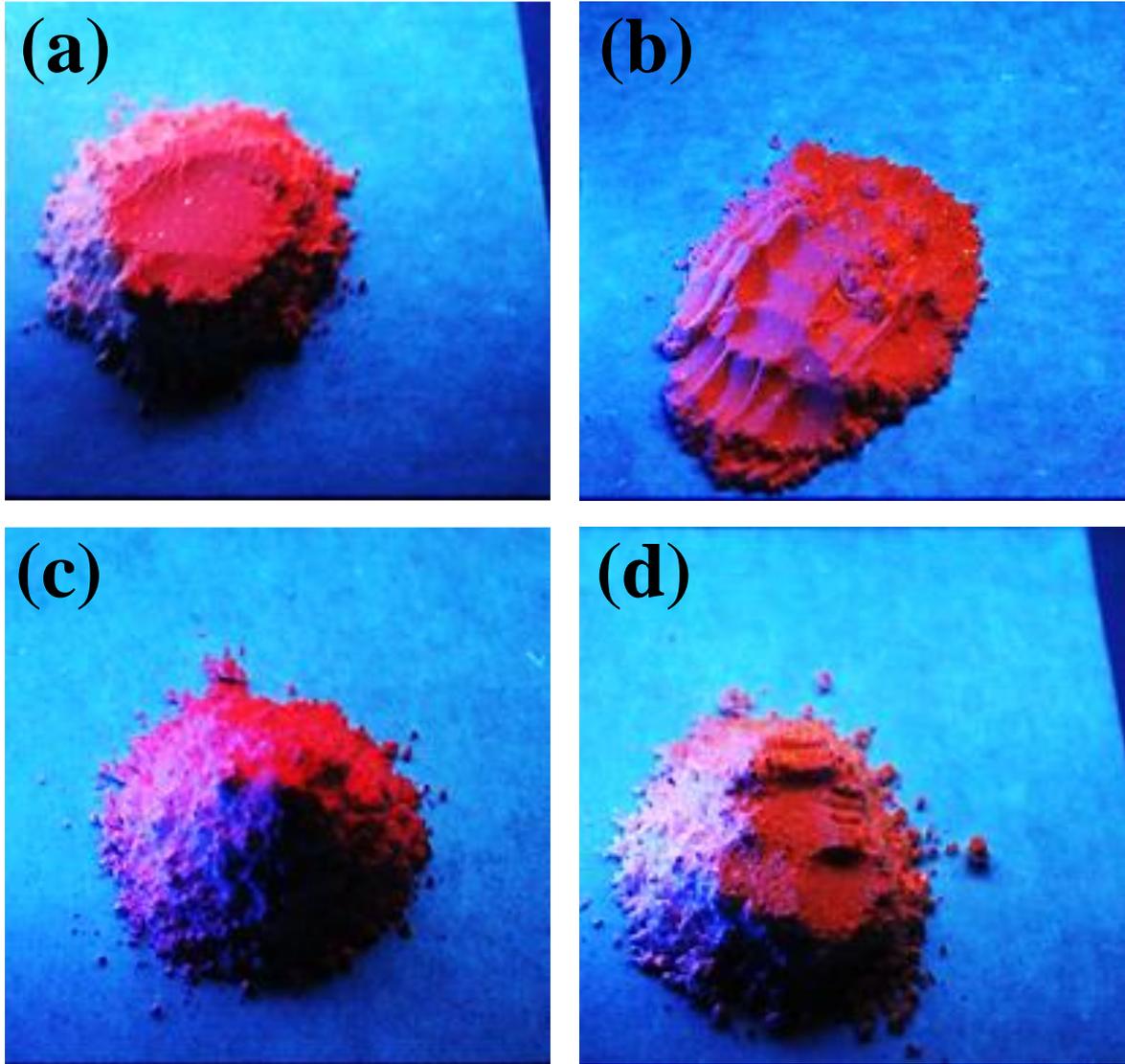


圖6. 不同燒結溫度下之 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$ 螢光粉其紫外光照射螢光粉圖。(a) 1000 °C、(b) 1100 °C、(c) 1200 °C和(d) 1300 °C。

#### 肆、結論

本研究以固態燒結法探討不同沉積  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  摻雜量與燒結溫度來合成  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  螢光粉，並針對其晶體結構和發光特性進行探討。從 XRD 繞射分析來看，在所有合成條件下， $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  螢光粉的繞射峰值皆屬於  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ，並無任何雜相產生。在 PL 的結果部分，發現放射光譜在 665 nm 處有一明顯的峰值存在，是屬於紅光的放光位置，此結果由  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  螢光粉照射紫外光亦能發現紅色光的存在，且最佳的螢光粉組成與燒結溫度為  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}$  在 1100 °C 燒結溫度下所獲得。

## 伍、參考文獻

- [1] Huifang Shi, Liang Zou, Kaiwei Huang, He Wang, Chen Sun, Shan Wang, Huili Ma, Yarong He, Jianpu Wang, Haidong Yu, Wei Yao, Zhongfu An, Qiang Zhao, Wei Huang, (2019), A Highly Efficient Red Metal-free Organic Phosphor for Time-Resolved Luminescence Imaging and Photodynamic Therapy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 20, 18103–18110.
- [2] Lipeng Jiang, Xue Jiang, Liangliang Zhang, Quansheng Liu, Xiaoyun Mi, Zhan Yu, Guocai Lv, and Yanjing Su, (2023), Broadband Near-Infrared Luminescence in Garnet  $\text{Y}_3\text{Ga}_3\text{MgSiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$  Phosphors, *Inorg. Chem.* 62, 10, 4220–4226.
- [3] Renguang Ye, Guohua Jia, Degang Deng, Youjie Hua, Zhiguang Cui, Shilong Zhao, Lihui Huang, Huanping Wang, Chenxia Li, Shiqing Xu, (2011), Controllable Synthesis and Tunable Colors of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  Nanocrystals for UV and Blue Chip Excited White LEDs, *J. Phys. Chem. C* 115, 21, 10851–10858.
- [4] Vijay Singh, Aman Prasad, Nisha Deopa, A.S. Rao, SoonWon Jung, N. Singh, J.L. Rao, G. (2021), Lakshminarayan, Luminescence features of  $\text{Mn}^{2+}$ -doped  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ : A green color emitting phosphor for solid-state lighting, *Optik*, 225, 165715.
- [5] Zhangzhao Weng, Chunxiao Song, Zhaoxian Xiong, Hao Xue, Wenfeng Sun, Yan Zhang, Bin Yang, Michael J. Reece, Haixue Yan, (2019), Microstructure and broadband dielectric properties of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ceramics with nano-sized  $\text{TiO}_2$  addition, *Ceramics International*, 45, 13251-13256.
- [6] Tatiana M. Mazzo, Mario L. Moreira, Ivo M. Pinatti, Francini C. Picon, Edson R. Leite, Ieda L.V. Rosa, Jose A. Varela, Leinig A. Perazolli, Elson Longo,  $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach, *Optical Materials*, 2010, 32, 990–997.