**YAG:Mn螢光粉之製備與發光特性**

\*吳俊翰 徐錦志

大同大學 材料工程學系

**摘 要**

本研究以固態反應法合成Y3Al5-x-yMnxMgyO12螢光粉，以XRD分析晶體結構，PL探討光致發光特性。由實驗結果，所有的成分其晶體結構皆為YAG單相。以334nm作為激發光源，單摻雜Mn的成分中x=0.02的發光強度最高，x=0.03和0.04時發光強度開始下降。共摻雜Mn和Mg的成分中x=0.02 y=0的發光強度最高，隨著Mg的添加發光強度下降。所有的成分其發光強度皆大於商用CASN:Eu。

關鍵字:非稀土離子螢光粉,光致發光

**一、前言**

目前主要的商用白光發光二極體(W-LED)是由InGaN藍色發光晶片和分散於環氧樹脂中的摻雜

Ce3+的釔鋁柘榴石Y3Al5O12:Ce3+(YAG:Ce3+)黃色螢光粉所組成。YAG:Ce3+的缺點之一是由於缺少紅光而有高相對色溫(Correlated Color Temperature,

*CCT*)和低顯色指數(Color Rendering Index,*CRI*)

[1,2]。欲製造較高*CRI*和較低*CCT*的暖白光發光二極體，可以透過混合不同螢光粉發出的光產生暖白光。例如以紫外光LED晶片激發紅、藍、綠三種螢光粉[4]，以藍光LED晶片激發紅、黃兩種螢光粉

[5,6]。

紅色螢光粉常以Eu2 +摻雜於氮氧化物或氮化物製成。然而這些螢光粉要在高溫高壓下合成，且稀土離子非常昂貴[7,8]。這些原因使得螢光粉的成本高，因此有必要研究含非稀土離子的螢光粉。在過渡金屬離子中，Mn4 +是一種適用於紅色螢光粉的活化劑，具有3d3外部電子組態，作為自旋禁止躍遷

2E →4A2位於紅色光譜區域[9,10]。YAG為常見的發光離子之主體，具有良好的熱穩定性與機械性能，提供良好的離子場環境給發光離子[11,12]。2016年

Chen等人研究YAG:Mn中摻雜Li,Na,Ge,Ca,Mg,Ti，當中以Mg的摻雜的發光強度最高[9]。

本實驗以YAG作為Mn的主體，以固態反應法得到Y3Al5-xMnxO12，然後於其中有最強發光的成分中添加Mg，得到Y3Al5-x-yMnxMgyO12，以XRD檢測晶體結構、PL測光致發光特性並與商用CASN:Eu進行比較。

**二、實驗方法**

2.1 材料的製備

將原料粉末Y2O3、Al2O3、MnO2和MgO依比例在酒精中以氧化鋯球混合，IR燈下曬乾。將粉末以5°C/min升溫至1550°C煅燒18h，然後爐冷。將煅燒後的粉末用小量球磨機磨細。

2.2 材料的分析

以X光繞射儀鑑定粉末的結晶相。掃描角度為

10o-60o (2θ)，step size及step time分別為0.02o及0.5 sec。以螢光光譜儀(Hitachi F-7000)量測光致發光特性。

**三、結果與討論**

Fig.1 (a)及(b)分別為煅燒後的摻雜Mn及共雜Mn和Mg粉末的X光繞射光譜。粉末皆為YAG

Al2O3

(Cubic)相。由Fig.1(a)隨著x增加，繞射峰有向右偏的趨勢，可能原因為Mn4+(53pm)取代Al3+(53.5pm)的位置，產生Al3+的空位(3MnO2 3MnAl**.+**6Oo+

VAl’’’)，使晶格常數變小。Fig(b)雖著y增加，由於Mg2+(72pm)取代Al3+(53.5pm)的位置，晶格常數應為變大，而繞射峰沒有明顯偏移，此現象還有待確認。

****



Fig.1 (a)Y3Al5-xMnxO12 (x=0.01~0.04)及(b)

Y3Al5-x-yMnxMgyO12 (x=0.02,y=0~0.04)粉末於1550°C煅燒18h後的X光繞射光譜

Fig.2 Y3Al5-xMnxO12 (x=0.01~0.04) (a)激發光譜顯示在330~340nm(尖峰位於334nm)和440~450nm(尖峰位於447nm)，分別有4A2→4T1和 4A2→4T2躍遷所造成的[3,9]。Fig.2 (b)發光光譜顯示在660~680nm(尖峰位於673nm)，為2E→4A2躍遷所造成的[3,9]。Fig.3 為由Fig.2(b)發光峰的最高點強度與Mn含量之關係

。當x=0.01到0.02發光強度上升，當x>0.02發光強度開始下降，可能原因是能量傳遞效率下降(濃度淬滅)。



****

Fig.2 Y3Al5-xMnxO12 (x=0.01~0.04)(a)在波長673 nm位置的激發光譜與(b)以波長334 nm激發所測得的發光光譜



Fig.3 Y3Al5-xMnxO12 (x=0.01~0.04)與發光強度之關係

Fig.4 Y3Al5-x-yMnxMgyO12 (x=0.02,y=0~0.04) (a)激發光譜顯示在330~340nm尖峰位於334nm和440~

450nm(尖峰位於447nm)，與ref.9之YAG:Mn and Mg 的激發光譜相比，在440~450nm 的尖峰比ref.9低。(b)發光光譜顯示在660~680nm(尖峰位於673nm)。Fig.5為由Fig.4(b)發光峰的最高點強度與Mg含量之關係，未添加Mg2+(Y=0)的發光強度最高，隨著Mg2+的添加發光強度下降，可能原因為添加Mg2+會使Mn4+變為Mn3+或Mn2+，影響發光特性。



****

Fig.4 Y3Al5-x-yMnxMgyO12 (x=0.02,y=0~0.04)(a)在波長673nm位置的激發光譜與(b)以波長334 nm激發所測得的發光光譜



Fig.5 Y3Al5-x-yMnxMgyO12 (x=0.02,y=0~0.04)與發光強度之關係

另外,由Fig3(a)及4(a)的激發光譜，商用CASN:Eu的峰為334nm，與YAG:Mn 和YAG:Mn and Mg比較沒有447nm的峰，由Fig3(b)及4(b)的發光光譜，商用CASN:Eu在673nm的峰，其發光強度低於

YAG:Mn 和YAG:Mn and Mg，半高寬與YAG:Mn 和 YAG:Mn and Mg接近。

**四、結論**

所有成分的螢光粉經1550°C/18h煅燒後皆為YAG相。以334nm作為激發光，在單摻Mn的成分中，X=0.02的發光強度最高。而在共摻Mn及Mg的成分中，隨著Mg的增加發光強度下降。造成此現象的原因還有待確認。以334nm作為激發光，所有成分的發光強度都比商用CASN:Eu高，在UV-LED應用上有潛力。

**參考文獻**

[1] K.A. Denault, N.C. Gerorge, S.R. Paden, S. Brinkley, A.A. Mikhailovsky, J. Neuefeind, S.P. DenBaars and R.A. Seshardri, “Green-Yellow Emitting Oxyfluoride Solid Solution Phosphor

Sr2Ba(AlO4F)1-x(SiO5)x:Ce3+ for Thermally Stable, High Color Rendition Solid State White Lighting,” *J. Mater. Chem.*,**22**, 18204-3 (2012).

[2] J.Y. Han, W.B Im, G.Y. Lee and D.Y. Jeon, “Near UV-Pumped Yellow-Emitting Eu2+-Doped

Na3K(Si1-xAlx)8O16±δ Phosphor for White Emitting

LEDs,” *J. Mater.* *Chem*., **22**, 8739-98 (2012).

[3] K. Petermann and G. Huber “Broad Band

Fluorescence of Transition Metal Doped Garnets and Tungstates,” *J. Lumin*, **31-2**, 71-7 (1984).

[4] Z. Wang, P. Li, Q. Guo, and Z. Yang, “A Single-Phased Warm White-Light-Emitting Phosphor

BaMg2(PO4)2: Eu2+, Mn2+,Tb3+ for White Light Emitting Diodes,” *Mater. Res. Bull.,* **52,** 30–6 (2014).

[5] J.S. Kim, P.E. Jeon, J.C. Choi, H. L. Park, S. I. Mho, and G.C. Kim, “Warm-White-light Emitting Diode Utilizing a Single-Phas Full-Color Ba3MgSi2O8: Eu2+, Mn2+ Phosphor,” *Appl. Phys. Lett.,* **84,** 2931-3 (2004).

[6] F. Qian, R. Fu, S. Agathopoulos, X. Gu, and X. Song, ”Synthesis and Luminescence Properties of a Broad-Band Red Phosphor Ca3Si2O7: Eu2+ for Warm White Light-Emitting Diodes,” *J. Lumines.,* **32**, 71–5

(2012).

[7] M.M. Peng, X.W. Yin, P.A. Tanner, M.G. Brik

and P.F. Li, “The Site Occupancy Preference, the Enhancement Mechanism and the Thermal

Resistance of Mn4+ Red Luminescence in

Sr4Al14O25:Mn4+ for Warm WLEDs,” *Chem. Mater.*, **27**, 2938-45 (2015).

[8] Z.X. Qiu, T.T. Luo, J.L. Zhang, W.L. Zhou, L.P. Yu and S.X. Lian, “Effectively Enhancing Blue Excitation of Red Phosphor Mg2TiO4:Mn4+ by Bi3+ Sensitization,” *J. Lumin.*, **158**, 130-5. (2015).

[9] D.Q. Chen, Y. Zhou, W. Xu, J.S. Zhong, Z.Q. Jia and W.D. Xiang, “Enhanced Luminescence of

Mn4+:Y3Al5O12 Red Phosphor Via Impurity Doping,” *J. Mater. Chem. C.*, **4**, 1704-12, (2016).

[10] B. Wang, H. Lin, F. Huang, J. Xu, H. Chen, Z.B. Lin and Y.S. Wang, “ Non-Rare-Earth

BaMgAl10–2xO17:xMn4+,xMg2+:A Narrow-Band Red

Phosphor for Use as a High-Power Warm W-LED,”*J. Chem. Mater.*,**28***,* 3515–24 (2016).

[11] Y.C. Kang, I.W. Lenggoro, S.B. Park and K. Okuyama, “ YAG:Ce Phosphor Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis,” *Mater. Res. Bull.*, **35**, 789–98 (2000).

[12] O. Milosevic, L. Mancic, M.E. Rabanal, J.M. Torralba, B. Yang and P. Townsend, “Structural and Luminescence Properties of Gd2O3:Eu3+ and Y3Al5O12:Ce3+ Phosphor Particles Synthesized Via Aerosol,” *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 707–13 (2005).

**Preparation and Luminescence Characteristics of YAG:Mn phosphor**

Chun-han Wu ,Jiin-Jyh Shyu

Department of Materials Engineering Tatung University

**Abstract**

In this research, The Y3Al5-x-yMnxMgyO12 phospohr prepared by the solid states reaction. The X-ray diffraction (XRD) was applied to analyze the crystal structure. The photoluminescence (PL) spectrum to explored the luminescence properties. The excitation light is 334 nm, x=0.02 is the highest intensity in doped Mn composition.When x=0.02 and 0.03,the intensity become lower. x=0.02 y=0 is the highest intensity in codoped Mn and Mg composition.With the addition of Mg,the intensity become lower.All composition intensity are higher than commercial CASN:Eu.

**Keywords:** non rare earth phosphor, photoluminescence