

以固態燒結法製備具有三維剛性結構之 $\text{KBaPO}_4 : \text{Sm}^{3+}$ 螢光粉 之微結構與發光特性探討

陳冠廷¹ 楊茹媛^{1*}

¹ 國立屏東科技大學材料工程所
屏東縣內埔鄉學府路 1 號
(NSC101-2628-E-020-002-MY3)
(102CE04)、(102-E0603)

摘要

本研究以固態燒結法 (Solid-state reaction method) 製備磷酸鉀鋇 ($\text{KBaPO}_4 : \text{Sm}^{3+}$) 之螢光粉, 在持溫3小時之1300°C 燒結溫度條件下, 探討不同鈣之摻雜濃度($x=0.07、0.09、0.11、0.13、0.15$)對 $\text{KBa}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Sm}^{3+}$ 之微結構與發光特性的影響。本研究採用之分析為X-ray粉末繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD)、掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) 以及光致發光光譜儀 (Photoluminescence spectrum, PL)。根據本研究之實驗分析結果可得知, 在任何鈣之摻雜濃度下, KBaPO_4 皆無二次相的產生, 所製備之螢光粉均為單相 KBaPO_4 結構; 然而, 隨著摻雜濃度之增加 $\text{KBa}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Sm}^{3+}$ 螢光粉其粉末粒徑有增大之趨勢, (粒徑增大之趨勢會有何影響?); 另外, 在近UV光(404 nm波長)之激發條件下, 放射波段分別有三個明顯峰: 561、600和645nm, 其中以600nm的波長處可得最強之放射峰。

關鍵詞: 固態燒結法, 磷酸鉀鋇, 掃描式電子顯微鏡

Microstructure and Luminescence properties of $\text{KBaPO}_4 : \text{Sm}^{3+}$ Phosphor with three-dimensional rigid structure synthesized by solid-state reaction

Kuan-Ting Chen¹, Ru-Yuan Yang^{1*}

¹Institute of Materials Engineering, Pingtung University of Science and Technology
No.1, Shuehfu Rd., Neipu, Pingtung, 91201 Taiwan
(NSC101-2628-E-020-002-MY3)
(102CE04)、(102-E0603)

ABSTRACT

Microstructure and luminescence properties with various doping concentrations ($x = 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15$) of Sm^{3+} of $\text{KBa}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Sm}^{3+}$ phosphors synthesized at 1300°C for 3 hours in air atmosphere by solid-state reaction have been investigated in this study. The main analysis equipments

we used were X-Ray diffractometer (XRD)、scanning electron microscope (SEM) and photoluminescence spectrum (PL), respectively. From the experimental results: There was no any second phase happened no matter what doping concentration was adopted, indicating all the prepared phosphor were single structure of KBaPO_4 . With increasing doping concentration, the powder particles size of $\text{KBa}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xSm}^{3+}$ increased. Moreover, There were three distinct peaks existing at 561、600 and 645nm, respectively, excited by 404nm UV light region, and a maximum emission peak at 600nm wavelength was observed.

Key Words: solid-state reaction method, KBaPO_4 , scanning electron microscope

一、前言

西元1876年，愛迪生以碳棒做為燈絲，設計了全世界第一個白熾燈泡 (Incandescent Lamps)，對照明設備之研究開啟了一扇大門，並對人類的生活起居帶來巨大的改變。由於，白熾燈發光效率低、多熱輻射、燈泡溫度高、壽命短及不耐衝擊等缺點，1933年水銀燈與1938年日光燈 (Fluorescence Lamp) 的發明，為照明上帶來另一項的突破。隨著科技的進步，人們對於在環境上的保護更是特別注意，因為水銀燈及日光燈帶來的汞汙染，科學家開始尋找較少重金屬污染的下一個替代照明光源。1996年日本日亞化學 (Nichia) 公司發展了以氮化鎵 (InGaN) 藍光LED激發鈹鋁石榴石 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, YAG) 黃光螢光粉，開啟白光LED在固態照明的新世代[1-3]。

LED (Light Emitting Diode) 其耗電量為白熾燈泡的1/8、日光燈的1/2，加上使用壽命長、體積小、發熱量小，被視為照明市場明日之星。其中，製備白光LED之方式主要分為下列五種系列[4-7]：

- (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搭配紅色與綠光螢光粉；
- (4) 紫外光LED搭配紅、藍、綠三色或單一白光螢光粉；
- (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 因採用多組LED，所需耗費之成本較高，且三色光源之驅動電壓不同，故需三套電路設計分別控制驅動電流，因此以LED晶片搭配螢光粉產生白光之方式較為受到注目。無論在單晶片、多晶片或紫外光晶片激發之白光LED，螢光粉均扮演了相當重要的角色，因此在研發螢光粉用於LED之研究具相當大的發展。

近年來，在眾多種類之螢光粉中，以 ABPO_4 (A=鹼金

屬，B=鹼土金屬)為主之磷酸鹽類螢光粉系列具優異的熱穩定及水解穩定性，其相當適用於主體晶格結構，且已被許多研究探討[8-10]，

因此，本研究將以固態燒結法製備磷酸鹽類之 $\text{KBaPO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 螢光粉，並探討不同 Sm^{3+} 摻雜濃度對 $\text{KBa}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xSm}^{3+}$ 螢光粉之微結構及發光特性影響。

二、實驗方法

如圖1所示為本研究 $\text{KBa}_{1-x}\text{PO}_4:\text{xSm}^{3+}$ 螢光粉之實驗步驟。首先，將該起始原料 KH_2PO_4 (99.9%)、 BaCO_3 (99.9%)以及 Sm_2O_3 (99.9%)以不同莫耳比($x=0.07、0.09、0.11、0.13、0.15$)混合置入球磨罐進行混合，在加入無水乙醇與氧化鋯球與球磨罐中，利用球磨機進行均勻球磨一小時後，將粉漿倒入鐵盤置入烘箱以 70°C 烘乾，烘乾完成後之粉末裝填入氧化鋁坩堝中，並以高溫爐燒結爐進行持溫3小時之燒結熱處理，所採用之燒結溫度為 1300°C 。

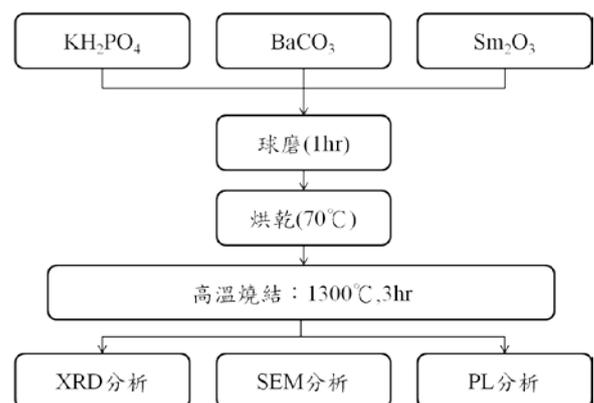


圖1. $\text{KBaPO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 螢光粉之製備實驗流程

燒結完成之 $\text{KBaPO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 螢光粉粉末，先以X-Ray繞射光譜儀(Bruker D8 Advance)分析其晶體結構與結晶，再以掃描式電子顯微鏡(型號：S-3000)觀察粉末之細晶粒大小，最後以光致發光光譜儀(JASCO FP-6600)分析其發光特性。

三、結果與討論

圖2為以固態燒結法製備 $\text{KBa}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Sm}^{3+}$ 之XRD分析圖。根據JCPDS Card(33-0996)之比對，顯示於不同 Sm^{3+} 摻雜濃度下所製備出 $\text{KBa}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Sm}^{3+}$ 螢光皆為純相，且 $\text{KBaPO}_4:x\text{Sm}^{3+}$ 為斜方晶體（Orthorhombic）結構，單位晶胞下之晶格常數分別為 $a=0.7708\text{nm}$ 、 $b=0.9978\text{nm}$ 、 $c=0.5664\text{nm}$ 。因此，可得知此次研究之 Sm^{3+} 摻雜量濃度範圍並未超出固溶極限，故無二次相產生，顯示 Sm^{3+} 離子皆已分散於 KBaPO_4 之主體晶格。

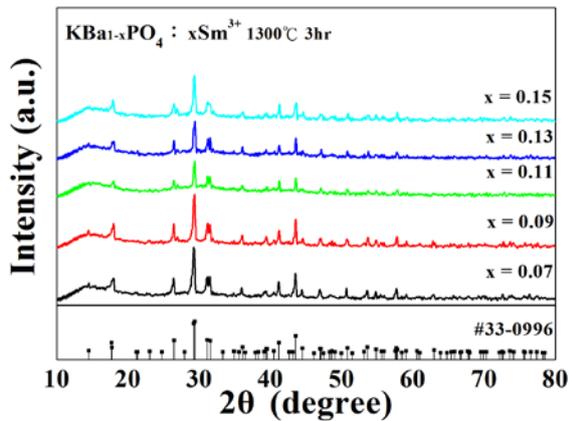
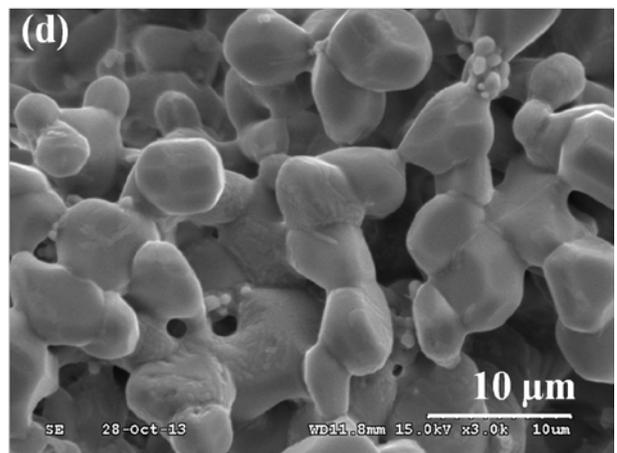
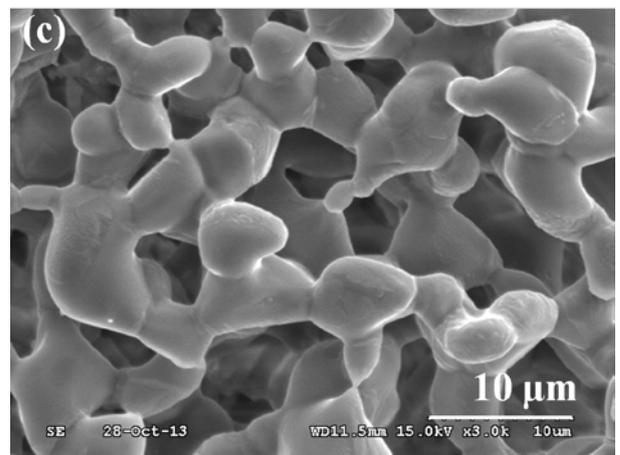
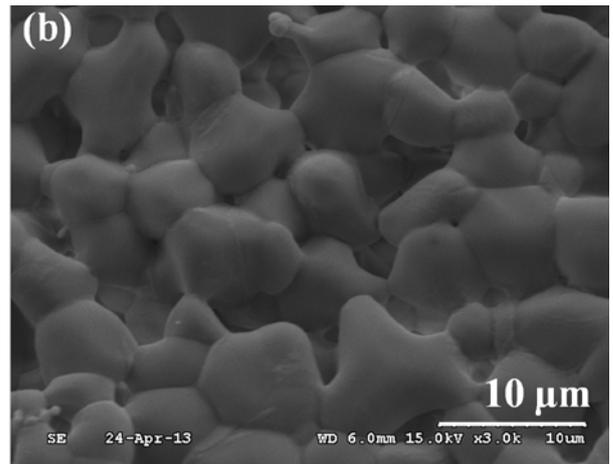
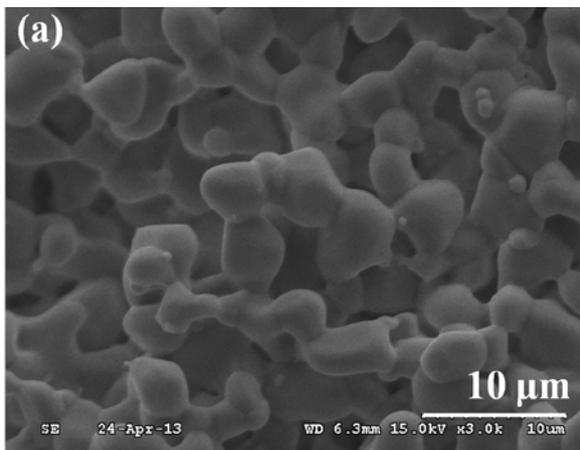


圖2.以固態燒結法製備之 $\text{KBa}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Sm}^{3+}$ 螢光粉之X-Ray繞射圖譜

圖3為以固態燒結法製備之 $\text{KBaPO}_4:x\text{Sm}^{3+}$ 之螢光粉，其摻雜含量分別為(a)0.07、(b)0.09、(c)0.11、(d)0.13與(e)0.15之SEM圖，在濃度增加至 $x=0.15$ 時，其晶粒大小有成長之趨勢。



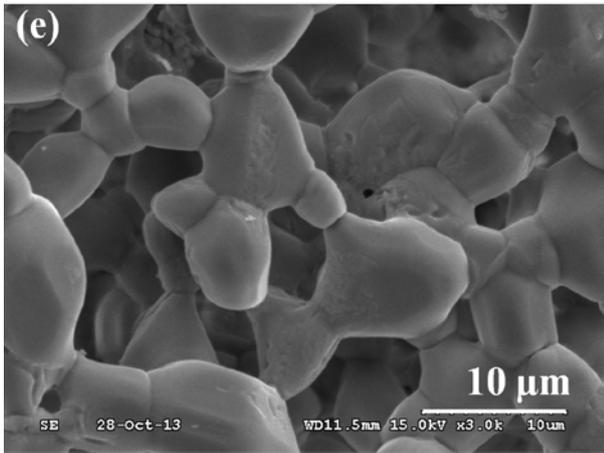


圖3.不同Sm³⁺ 摻雜濃度合成KBA_{1-x}PO₄:xSm³⁺ 螢光粉之SEM分析圖，其摻雜濃度分別為(a)0.07、(b)0.09、(c)0.11、(d)0.13與(e)0.15

圖4顯示KBA_{1-x}PO₄:xSm³⁺ 螢光粉之激發光譜圖，波長於325至500nm間有許多波峰產生，為Sm³⁺ 離子的f-f轉移，最高峰落於404nm，分別還有343、360、373以及404nm，能帶轉換分別為⁶H_{5/2} → ⁴H_{7/2}、⁶H_{5/2} → ³H_{3/2}、⁶H_{5/2} → ³P_{7/2}、⁶H_{5/2} → ³G_{7/2}[11-13]，此結果顯示KBAPO₄:Sm³⁺ 螢光粉可用404nm之波長激發，表示可應用於UV-白光LED之紅光螢光粉。

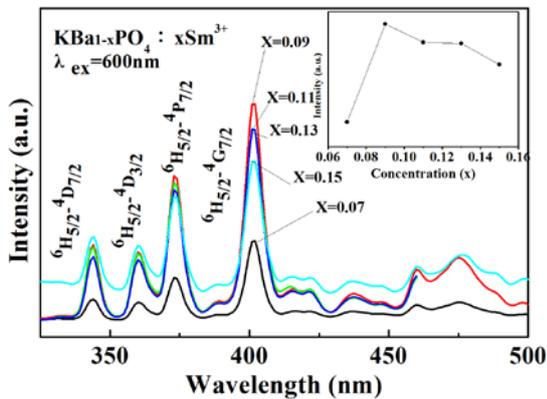


圖 4. KBA_{1-x}PO₄:xSm³⁺ (x = 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15) 螢光粉之激發光譜圖

由圖 5 所示 KBA_{1-x}PO₄:xSm³⁺ 螢光粉之放射光譜圖，於 404nm 激發之下，有最強的放射波峰於 600nm 處，有三個明顯的放射波峰分別為 561、600 以及 645nm，其為激發帶轉移至較低的能帶，即 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2}、⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} 以及 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{11/2}，這些紅光波峰有助於改善傳統螢光粉演色性不佳之缺失。螢光粉之螢光特性容易受摻雜離子濃度之影響，隨著 Sm³⁺ 的摻雜量增加，其 Sm³⁺ 之能量轉移可能性亦隨之增加，即增強其發光特性[13]，直至摻雜量為 x=0.09 時為最大值，爾後便產生了濃度淬滅。

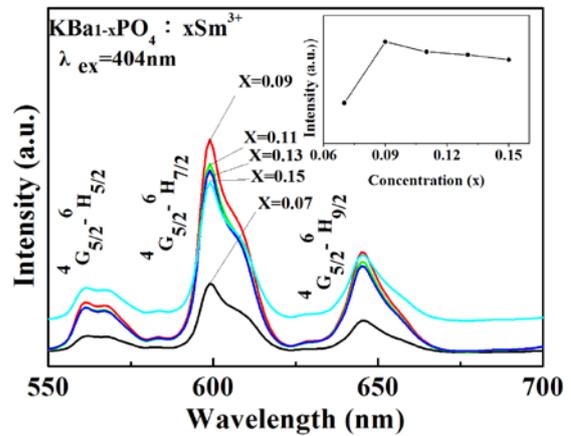


圖 5. KBA_{1-x}PO₄:xSm³⁺ (x = 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15) 螢光粉之放射光譜圖

圖 6 所示為不同 Sm³⁺ 含量(x=0.07~0.15)下，以固態燒結法製備 KBA_{1-x}PO₄: xSm³⁺ 螢光粉之衰退時間分析圖。其中，分析所使用之激發光為 404 nm，觀察放光波長為 600nm 之發光強度隨時間衰減情形。Vij 等人[14]提出衰減曲線公式計算理論衰減時間，公式如下所示：

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

式中 I₀ 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。根據上述之公式可算出，KBA_{1-x}PO₄:xSm³⁺ (x=0.07、0.09、0.11、0.13、0.15)，之衰減時間分別為 3.40, 2.81, 2.97, 2.86, 2.68 毫秒(ms)。

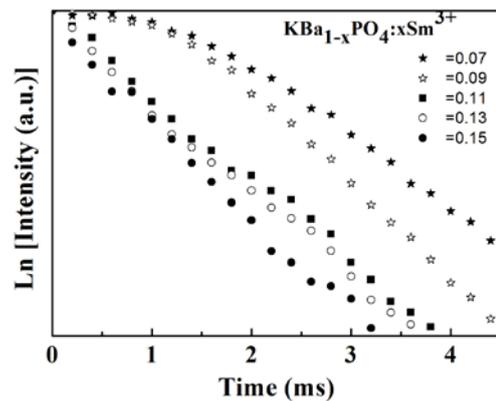


圖6.不同Sm³⁺ 含量(x=0.07~0.15)下以固態燒結法製備 KBA_{1-x}PO₄:xSm³⁺ 螢光粉之衰退時間分析圖

四、結論

本實驗主要利用固態燒結法製備KBA_{1-x}PO₄:xSm³⁺之螢光粉粉體，並探討研究不同的Sm³⁺摻雜濃度對其結構和發光特性之影響，研究結果歸納如下：

1. XRD繞射分析結果顯示，根據JCPDS Card(33-0996)之比對，顯示於不同 Sm³⁺ 摻雜濃度下所製備出

$\text{KBa}_{1-x}\text{PO}_4:x \text{Sm}^{3+}$ 螢光皆為純相，且 $\text{KBaPO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 為斜方晶體 (Orthorhombic) 結構。

- SEM分析圖顯示，可知不同 Sm^{3+} 摻雜濃度下粉體均呈團聚顆粒，隨摻雜濃度增加，粒徑有增大趨勢，但當摻雜濃度 $x=0.15$ 粉體粒徑不再增大
- PL分析結果發現，以激發波 $\lambda=404\text{nm}$ 進行量測時，在 $561\cdot600$ 和 645nm 處有明顯之峰值， $600\text{nm} (^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2})$ 之放射峰為最強。

誌謝

本論文承蒙國科會計畫補助“應用於次世代白色固態照明之新穎性 $\text{KCaPO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 螢光粉之研究” 編號: NSC 101-2628-E-020-002-MY3、南科精進計畫“可攜式高電壓太陽能電池系統開發” 編號: 102CE04 及學界能源科技專案“矽基固態照明元件技術開發之研製” 編號: 102-E0603 之計畫提供部分之研究經費，使本實驗得以順利進行，特此致上感謝之意。

參考文獻

- 劉如熹、劉宇恒 (民95)，發光二極體用氧氣螢光粉介紹，全華科技圖書股份有限公司，臺北。
- S, Nakamura, et al. (1996), United States Patent 5, 578, 839.
- E. F. Schubert (2006) Light-Emitting Diodes, University Press.
- 盧慶儒 (2005)，爭食白光LED 市場各式螢光粉技術陸續出籠，DigiTime 技術IT，Nov. 14th。
- 許榮宗 (2005)，白光LED 製作技術，工業材料雜誌，220，148-151。
- 康佳正，劉如熹，廖秋峰 (2006)，LED 照明光源展望(六)：可被UV LED 激發之螢光體介紹，工業材料雜誌，232，144-154。
- 葉耀宗 (2006)，發光二極體之光轉換材料，化工技術，12，159-169。
- Z.-C. Wu, J.-X. Shi, M.-L. Gong, J. Wang, Q. Su (2007) Nanosized $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor with blue-emission synthesized by the sol-gel method, *Mater. Chem. Phys.*, 103, 415-418.
- Z. Wu, J. Liu, Q. Guo, M. Gong (2008) A novel blue-green-emitting phosphor $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ for white light-emitting diodes, *Chem. Lett.*, 37, 190-191.
- Z. Yang, G. Yang, S. Wang, J. Tian, X. Li, Q. Guo, G. Fu (2008) A novel green-emitting phosphor $\text{NaCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ for white WLEDs, *Mater. Lett.*, 62, 1884-1886.
- C.C. Lin, Y.S. Tang, S.F. Huc, R.S. Liu (2009) $\text{KBaPO}_4:\text{Ln}$ (Ln = Eu, Tb, Sm) phosphors for UV excitable white light-emitting diodes, *J. Lumin.* 129, 1682-1684.
- G. Zerihun Assefa, R.G. Haire, P.E. Rasion (2004) Photoluminescence and Raman studies of Sm^{3+} and Nd^{3+} ions in zirconia matrices: Example of energy transfer and host-guest interactions, *Spectrochim. Acta, Part A*, 60, 89-95.
- S. Lange, I. Sildos, V. Kiisk, J. Aarik, S. Lange, I. Sildos, V. Kiisk, J. Aarik (2004) Energy transfer in the photoexcitation of Sm^{3+} -implanted TiO_2 thin films, *Mater. Sci. Eng., B*, 112, 87-90.
- D. R. Vij (1998) Luminescence of solid, Plenum Press, New York.