

# 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<sup>1</sup> 楊茹媛<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>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，探討不同鈔之摻雜濃度( $x=0.07、0.09、0.11、0.13、0.15$ )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 Ddiffractometer, 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，在任何鈔之摻雜濃度下， $\text{KBaPO}_4$ 皆無二次相的產生，所製備之螢光粉均為單相 $\text{KBaPO}_4$ 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值：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 Chen<sup>1</sup>, Ru-Yuan Yang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Institute 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  $\text{Sm}^{3+}$  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  $\text{KBaPO}_4$ . 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,  $\text{KBaPO}_4$ , 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 $\text{ABPO}_4$ (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 $\text{Sm}^{3+}$ 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 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (99.9%)、 $\text{BaCO}_3$ (99.9%)以及 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ (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。

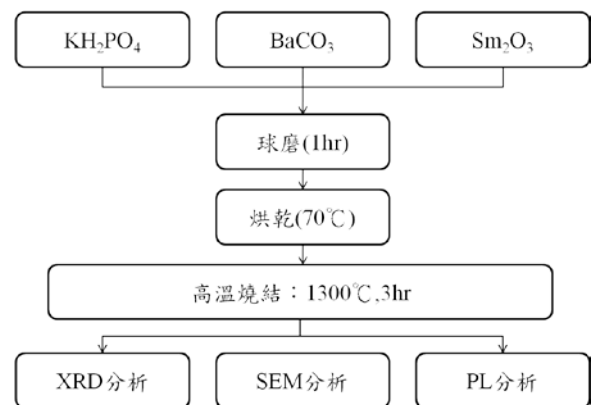


圖1.  $\text{KBaPO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 螢光粉之製備實驗流程

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 $\text{Sm}^{3+}$ 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 $\text{Sm}^{3+}$ 摻雜量濃度範圍並未超出固溶極限，故無二次相產生，顯示 $\text{Sm}^{3+}$ 離子皆已分散於 $\text{KBaPO}_4$ 之主體晶格。

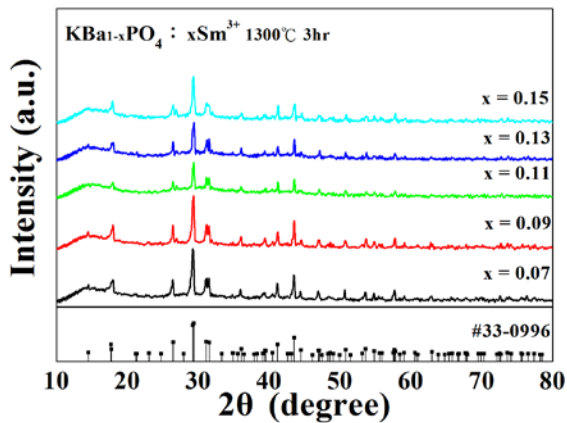
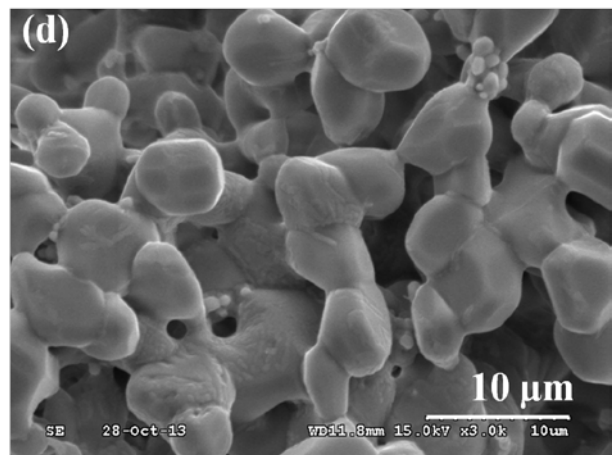
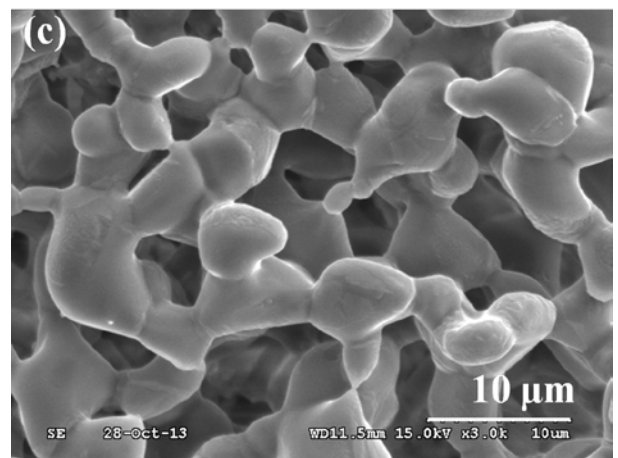
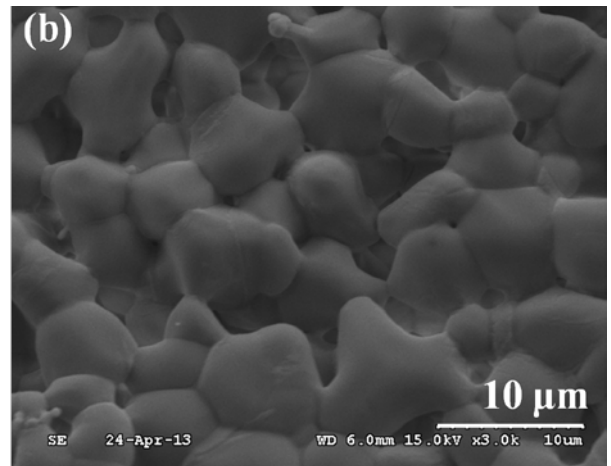
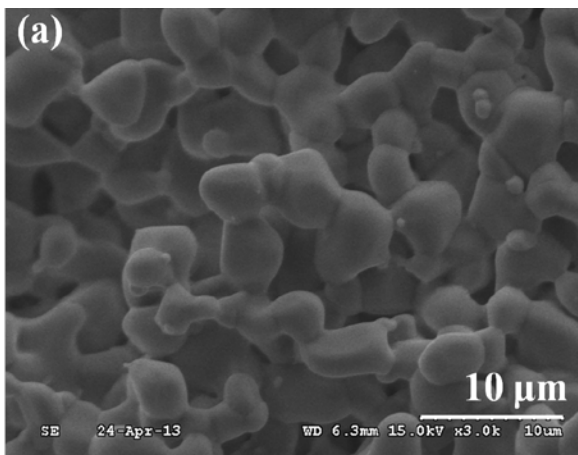


圖2.以固態燒結法製備之 $\text{KBa}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Sm}^{3+}$ 螢光粉之X-Ray繞射圖譜

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。



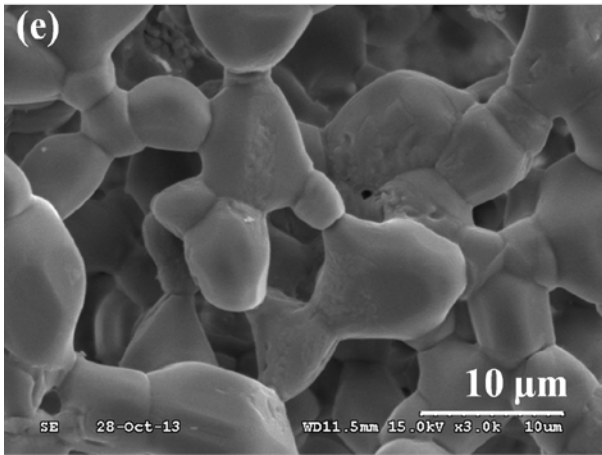


圖3.不同Sm<sup>3+</sup> 摻雜濃度合成KBA<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xSm<sup>3+</sup> 螢光粉之SEM 分析圖，其摻雜濃度分別為(a)0.07、(b)0.09、(c)0.11、(d)0.13 與(e)0.15

圖4顯示KBA<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xSm<sup>3+</sup> 螢光粉之激發光譜圖，波長於325 至500nm間有許多波峰產生，為Sm<sup>3+</sup> 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<sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> → <sup>4</sup>H<sub>7/2</sub>、<sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>3/2</sub>、<sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> → <sup>3</sup>P<sub>7/2</sub>、<sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> → <sup>3</sup>G<sub>7/2</sub>[11-13]，此結果顯示KBAPO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> 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。

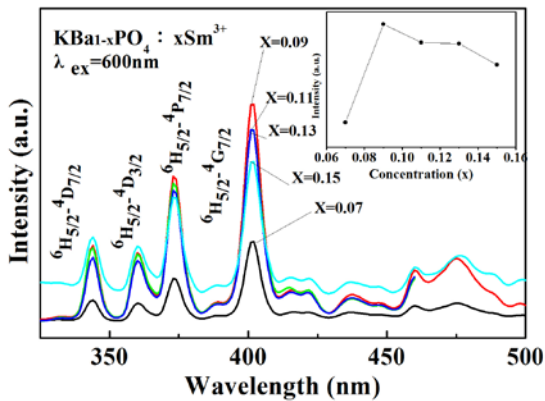


圖 4. KBA<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xSm<sup>3+</sup> ( x = 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15) 螢光 粉之激發光譜圖

由圖 5 所示 KBA<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xSm<sup>3+</sup> 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 <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>、<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>7/2</sub> 以及 <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub>，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 Sm<sup>3+</sup> 的摻雜量增加，其 Sm<sup>3+</sup> 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。

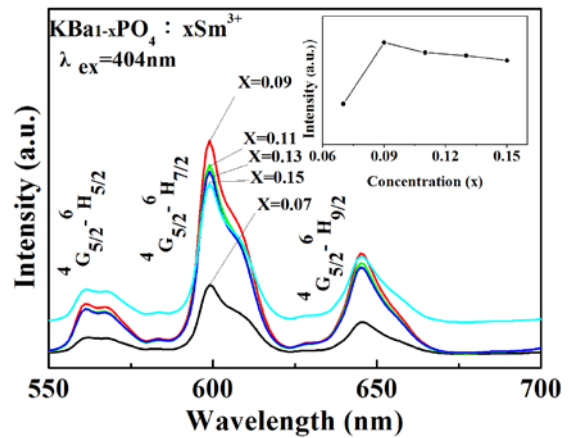


圖 5. KBA<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xSm<sup>3+</sup> ( x = 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15) 螢光 粉之放射光譜圖

圖 6 所示為不同 Sm<sup>3+</sup> 含量(x=0.07~0.15)下，以固 態燒結法製備 KBA<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>: xSm<sup>3+</sup> 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 如以下所示：

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

式中 I<sub>0</sub> 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<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xSm<sup>3+</sup> (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)。

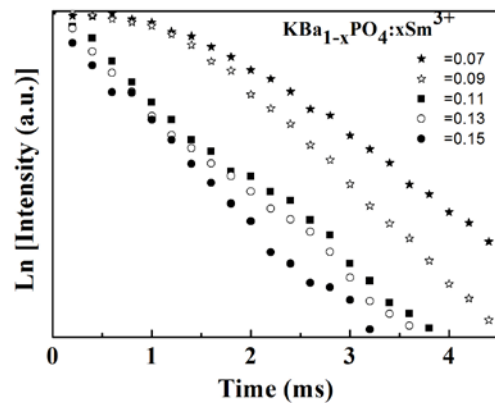


圖6.不同Sm<sup>3+</sup> 含量(x=0.07~0.15)下以固態燒結法製備 KBA<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xSm<sup>3+</sup> 螢光粉之衰退時間分析圖

#### 四、結論

本實驗主要利用固態燒結法製備KBA<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xSm<sup>3+</sup>之螢 光粉粉體，並探討研究不同的Sm<sup>3+</sup>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 Sm<sup>3+</sup> 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 $\text{Sm}^{3+}$ 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 $645\text{nm}$ 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  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{Sm}^{3+}$ -implanted  $\text{TiO}_2$  thin films, *Mater. Sci. Eng., B*, 112, 87-90.
- D. R. Vij (1998) Luminescence of solid, Plenum Press, New York.