

# Eu<sup>3+</sup> 摻雜濃度對以微波燒結法製備六方晶系 NaBaPO<sub>4</sub> 螢光粉 之影響

蘇盛隆<sup>1</sup> 洪政源<sup>2</sup> 楊茹媛<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>屏東科技大學材料工程研究所

屏東縣內埔鄉學府路 1 號

<sup>2</sup>金屬工業研究發展中心

高雄市岡山區本洲路 168 號

(NSC 101-2628-E-020-002-MY3)

(102CE04)、(102-E0603)

## 摘要

本實驗是以微波燒結合成NaBaPO<sub>4</sub>摻雜Eu<sup>3+</sup>之螢光粉，所製備之螢光粉體其特性是藉由X光繞射儀、掃描式電子顯微鏡、和光致發光光譜儀，其結果顯示NaBa<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup>之螢光粉擁有純相特性，其相對應粒子尺寸大約在2 μm~4 μm範圍內。另外，可以散發出紅光，是因主要的峰值存在於617nm波長處。

**關鍵詞：**螢光粉，微波燒結法，磷酸鈉鋇

## Effects of hexagonal crystal NaBaPO<sub>4</sub> phosphors doped with different Eu<sup>3+</sup> doping amount prepared using microwave sintering

SHENG-LUNG SU<sup>1</sup>, CHENG-YUAN HUNG<sup>2</sup> and RU-YUAN YANG<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Materials Engineering, Ping-Tung University of Science and Technology*

*No. 1, Xuefu Rd., Neipu, Pingtung 91201, Taiwan*

<sup>2</sup>*Metal Industries Research & Development Centre*

*No. 168, Bengong Rd., Kangshan, Kaohsiung 82059, Taiwan*

(NSC 101-2628-E-020-002-MY3)

(102CE04)、(102-E0603)

## ABSTRACT

Eu<sup>3+</sup>-doped NaBaPO<sub>4</sub> phosphors have been synthesized by microwave sintering. The prepared phosphors were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and photoluminescence (PL). Results showed that NaBa<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup> phosphors owned pure phase, and the corresponding particle size was around in the range of 2 μm~4 μm. Moreover, they could be emitted red light due to a dominant peak existed at 617 nm.

**Key Words:** Phosphor, Microwave sintering, NaBaPO<sub>4</sub>

## 一、前言

近年來地球能源短缺，受到能源危機與生態環境過度變遷之因素，開始重視節能減碳與綠色能源之議題。其中發光二極體(Light Emitting Diode, LED)燈已逐漸取代傳統的白熾燈泡，並廣泛應用於日常生活中。其中，以白色發光二極體(White Light Emitting Diode, WLED)擁有發熱量小、壽命長及環保等優點，被稱為下一代照明之趨勢。其製備WLED之方法大致主要可分為下列五種系統[1-3]

- (1) 藍光LED搭配黃色螢光粉；
- (2) 紫外光LED搭配紅、綠、藍三色或單一白光螢光粉；
- (3) ZnSe之白光LED；
- (4) 紅、綠、藍三種LED晶片混光產生白光
- (5) 藍光LED搭配紅色與綠色螢光粉

目前，白光LED 最常見的作法為藍光LED搭配黃色螢光粉使兩者混色進而產生白光。然而，利用此種組合而成之白光LED亦具有數種缺點存在著。例如：色溫偏高與發光不均勻現象與演色性較差(因發光紅色光譜較弱)。因此，利用UV-LED搭配紅、綠、藍或單一白色螢光粉之方式在近年來已投入許多相關研究[4,5]。此系統之概念與日光燈相似，UV光本身不參與混光、無色偏之問題，且UV光可激發之螢光粉選擇相對較多。

為了開發出有良好發光特性及高效率之螢光粉，必須投入更多研究，近來有許多學者發現以 $ABPO_4$ (A為正一價金屬離子；B為正二價金屬離子)為主之磷酸鹽螢光粉，由於具有優異的熱穩定性及水解穩定性，因此極適用於主體晶格材料，且已有許多相關研究報導之發表[6,7]。

因此，本研究將以微波燒結法製備 $ABPO_4$  系列當中的 $NaBaPO_4$  螢光粉，並探討摻雜 $Eu^{3+}$  在不同摻雜濃度對 $NaBaPO_4$  螢光粉之微結構及發光特性影響。

## 二、實驗方法

本研究之 $NaBaPO_4:Eu^{3+}$  螢光粉之起始原料分別為 $Na_2CO_3$ (99.9%)、 $BaCO_3$ (99.9%)、 $NH_4H_2PO_4$ (99.9%)及 $Eu_2O_3$ (99.9%)。首先，先將 $Na_2CO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 $Eu_2O_3$ 按比例至於塑膠瓶中，加入無水乙醇，再放入氧化鋯球數顆，接著，利用球磨機進行球磨混合1小時後，將粉漿倒入鐵盤置入烘箱以70 °C烘乾，烘乾完成後，將粉末置入氧化鋁坩堝以微波燒結爐燒結，其中燒結溫度為900 °C，持溫時間為3小時。

燒結完成之 $NaBaPO_4:Eu^{3+}$  螢光粉粉末以X-Ray繞射光譜儀(Bruker D8 Advance)分析其晶體結構；以光致發光光譜儀(JASCO FP-6600)分析其發光特性；以及利用掃描式電子顯微鏡(S-3000)觀察粉末之晶粒大小。詳細實驗流程如圖1所示。

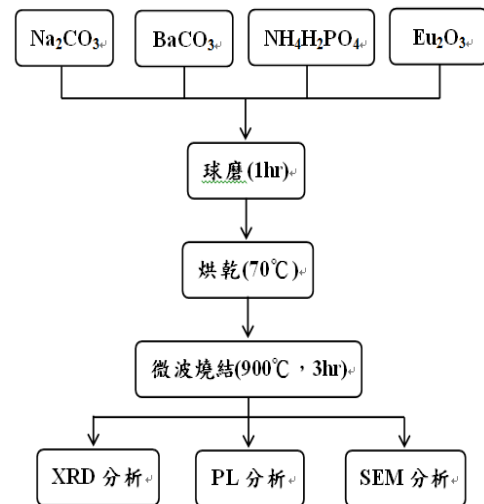


圖1.  $NaBaPO_4:Eu^{3+}$  螢光粉之實驗製備流程

## 三、結果與討論

### (一) X-Ray繞射光譜儀分析(XRD)

由圖2所示，為摻雜 $Eu^{3+}$ 不同含量( $x = 0.01\sim 0.1$ )下，以微波燒結法製備 $NaBa_{1-x}PO_4:xEu^{3+}$  螢光粉之XRD分析圖。根據(JCPDS No. 33-1210)比對，於不同 $Eu^{3+}$ 摻雜濃度下所製備出 $NaBa_{1-x}PO_4:xEu^{3+}$  螢光粉體皆為六方晶體(Hexagonal)結構，單位晶胞之晶格常數分別為 $a = 5.6181\text{ nm}$ 、 $b = 5.6181\text{ nm}$ 、 $c = 7.2636\text{ nm}$  ( $\alpha = \beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 120^\circ$ )。因此，可得知此次研究之 $Eu^{3+}$ 摻雜量濃度範圍並未達到固溶極限，故無二次相產生。

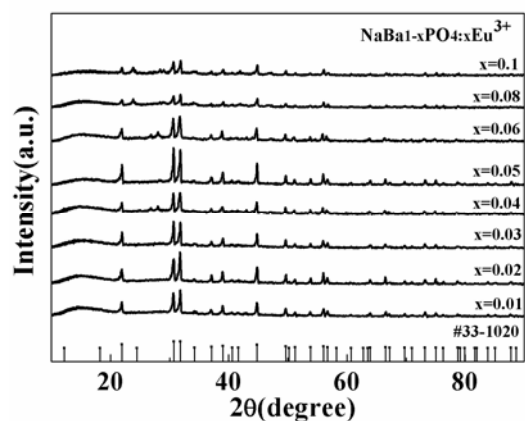


圖2.不同 $Eu^{3+}$  含量( $x=0.01\sim 0.1$ )下以微波燒結法製備 $NaBa_{1-x}PO_4:xEu^{3+}$  螢光粉之XRD分析圖。

## (二) 發光特性分析

由圖3所示，為摻雜 $\text{Eu}^{3+}$ 不同含量( $x = 0.01\sim 0.1$ )下，以微波燒結法製備 $\text{NaBa}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 螢光粉之激發圖譜。由圖譜可得知，以波長 $\lambda = 619 \text{ nm}$ 之放射波段分析可得到二處光譜區塊，一為寬廣的波段於 $250\sim 300 \text{ nm}$ ( $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ )之電荷遷移躍遷(charge transfer state transition; CTS)，另一為波段於 $350\sim 450\text{nm}$ 之間有較尖銳的光譜吸收峰屬 $f\text{-}f$ 躍遷。由激發圖譜可發現最強波峰為 $395 \text{ nm}$  ( ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{L}_6$ )，其表示亦可適用於紫外光晶片激發之白光LED。

由圖4所示，為摻雜 $\text{Eu}^{3+}$ 不同含量( $x = 0.01\sim 0.1$ )下，以微波燒結法製備 $\text{NaBa}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 螢光粉之放射圖譜。其中以激發波長 $\lambda = 395 \text{ nm}$ 進行量測時，放射波峰分別落在 $\lambda = 594 \text{ nm}$ ( ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1$ )、 $617 \text{ nm}$ ( ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ )、 $654 \text{ nm}$ ( ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_3$ )和 $705 \text{ nm}$ ( ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_4$ )處，尤其以 $617 \text{ nm}$ ( ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ )之放射峰之相對強度為最強。且隨著 $\text{Eu}^{3+}$ 摻雜量地增加，發現 $\text{Eu}^{3+}$ 在 $x = 0.06$ 的濃度時擁有最強的放射峰，值得注意的是，當 $x$ 超過 $0.06$ 時，螢光粉之發光強度會顯著下降，推測活化劑濃度已超過臨界濃度，此現象稱之為濃度淬滅(Concentration quenching)現象。

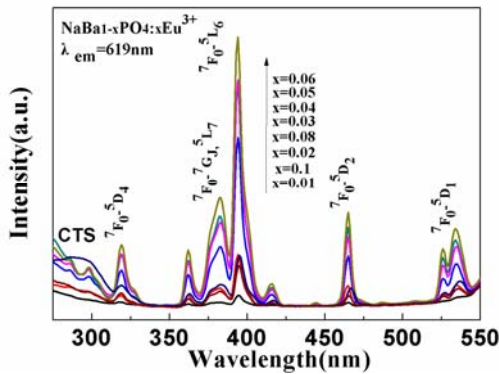


圖3. 不同 $\text{Eu}^{3+}$ 含量( $x = 0.01\sim 0.1$ )下以微波燒結法製備 $\text{NaBa}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 螢光粉之激發圖譜

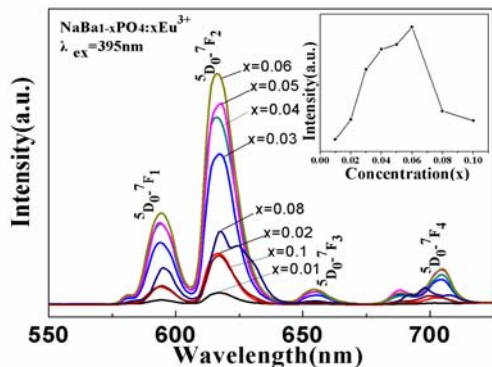


圖4. 不同 $\text{Eu}^{3+}$ 含量( $x = 0.01\sim 0.1$ )下以微波燒結法製備 $\text{NaBa}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 螢光粉之放射圖譜

由圖5所示，為摻雜 $\text{Eu}^{3+}$ 不同含量( $x = 0.01\sim 0.1$ )下，以微波燒結法製備 $\text{NaBa}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 螢光粉之衰退時間分析圖，分析時使用之激發光為 $395 \text{ nm}$ ，觀察放射光波長為 $619 \text{ nm}$ 之發光強度隨時間衰減情形。Vij 等人[8]提出衰減曲線公式計算理論衰減時間，公式如下所示：

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

其中 $I_0$ 為初始( $t=0$ )之發光強度， $I$ 為時間 $t$ 時之發光強度， $\tau$ 為相對之衰減時間。根據上述之公式可算出， $\text{NaBa}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08, 0.1$ )，之衰減時間分別為 $1.76, 2.42, 2.51, 3.04, 2.7, 2.8, 1.16, 1.33$  毫秒(ms)。

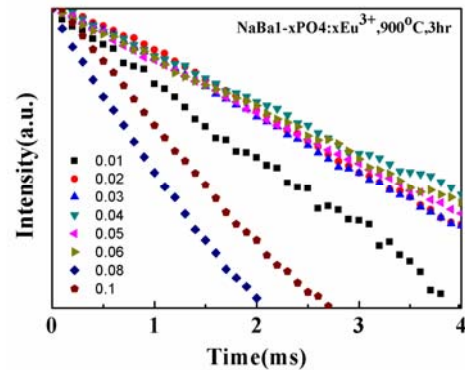


圖5. 不同 $\text{Eu}^{3+}$ 含量( $x=0.01\sim 0.1$ )下以微波燒結法製備 $\text{NaBa}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 螢光粉之衰退時間分析圖

## (三) 微結構特性分析

由圖6所示，為不同 $\text{Eu}^{3+}$ 含量( $x = 0.01\sim 0.1$ )下以微波燒結法製備 $\text{NaBa}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 螢光粉之SEM分析。由圖可知當濃度在不同摻雜濃度( $x = 0.01\sim 0.1$ )下粉體均呈團聚顆粒型態，而隨著摻雜濃度增加時粒徑有增大趨勢，當 $x \geq 0.06$ 時，粉體粒徑不再產生變化，其平均粒徑為 $2\sim 4 \mu\text{m}$ 。

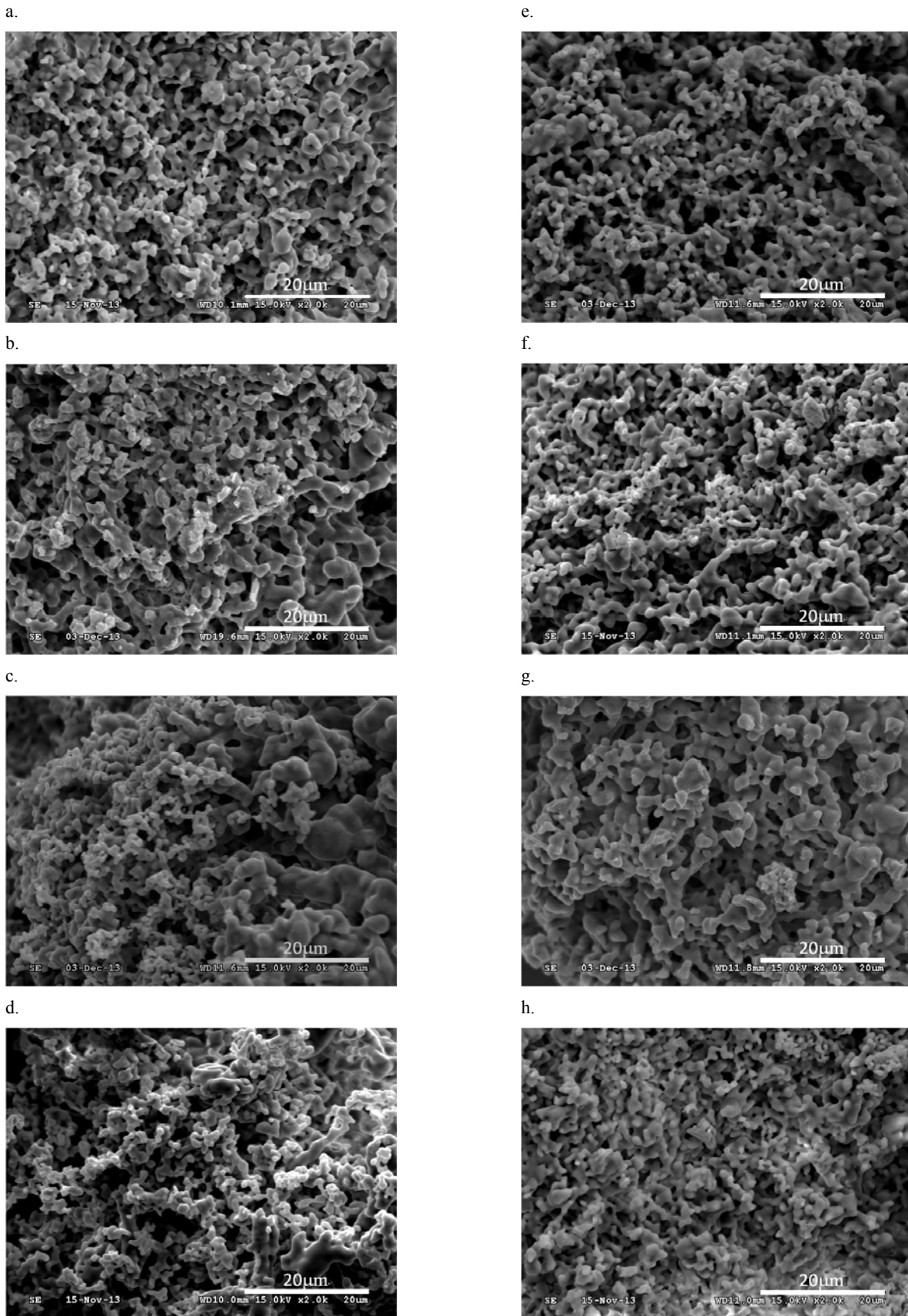


圖6. 不同摻雜 $\text{Eu}^{3+}$ 含量(a)0.01、(b)0.02、(c)0.03、(d)0.04、(e)0.05、(f)0.06、(g)0.08與(h)0.1下以微波燒結法製備 $\text{NaBa}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 螢光粉之SEM分析

#### 四、結論

本研究利用微波燒結法於燒結溫度為900°C，持溫時間為3小時下製備NaBa<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup>之螢光粉，並探討不同Eu<sup>3+</sup>摻雜濃度(x=0.01~0.1)對其微結構和發光特性之影響，歸納以下結論：

1. XRD分析結果發現，不同Eu<sup>3+</sup>摻雜濃度(x=0.01~0.1)下皆可得單相NaBaPO<sub>4</sub>六方晶體結構。
2. SEM分析圖顯示，可知不同摻雜濃度下粉體均呈團聚顆粒型態，而隨著摻雜濃度增加時，粉體之粒徑有增大趨勢，當x≥0.06時，粉體粒徑不再產生變化，其平均粒徑為2~4μm。
3. PL結果顯示，以激發波λ = 395 nm進行量測時，在λ = 594 nm、617 nm、654 nm、705 nm處有明顯之峰值，其中以617 nm(<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>)之放射峰為最強。此外，結果顯示出Eu<sup>3+</sup>濃度為0.06有最強的發光效率。

#### 五、誌謝

本研究感謝國科會計畫 "應用於次世代白色固態照明之新穎性 KCaPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup> 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102年度學界能源科技專案"矽基固態照明元件技術開發之研製"編號: 102-E0603之計畫，承蒙以上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

1. 許榮宗 (民 94)，白光LED製作技術，工業材料雜誌，**220**，頁 148-151。
2. 康佳正、劉如熹、廖秋峰 (民 95)，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**，頁 144-154。
3. 葉耀宗 (民 95)，發光二極體之光轉換材料，化工技術，**12**，頁 159-169。
4. Setlur, A. A., J.J. Shiang and U. Happek (2008) Eu<sup>2+</sup>-Mn<sup>2+</sup> phosphor saturation in 5 mm light emitting diode lamps. *Applied Physics Letters*, **92**, 081104-081104-3.
5. Lin, C. C., R. S. Liu, Y. S. Tang and S. F. Hu (2008) Full-color and thermally stable KSrPO<sub>4</sub>:Ln, Ln = Eu, Tb, Sm phosphors for white-light-emitting diodes. *Journal of The Electrochemical Society*, **155**, 248-251.

6. Wu, Z., J. Liu, Q. Guo and M. Gong (2008) A novel blue-green-emitting phosphor LiBaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> for white light-emitting diodes. *Chemistry Letters*, **37**, 190-191, 2008.
7. Yang, Z., G. Yang, S. Wang, J. Tian, X. Li, Q. Guo and G. Fu (2008) A novel green-emitting phosphor NaCaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> for white WLEDs. *Materials Letters*, **62**, 1884-1886.
8. Vij, D. R. (1998) Plenum Press, Springer-Verlag New York. *Luminescence of solid*.