

不同Eu³⁺參雜量對LiBa_{1-x}PO₄:Eu_x³⁺螢光粉之微結構與發光特性之研究

楊茹媛¹ 賴炫霖¹

¹國立屏東科技大學材料工程研究所

屏東縣內埔鄉學府路一號

摘要

本研究採用固態反應法合成LiBa_{1-x}PO₄:Eu_x³⁺ (x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15)螢光粉，並利用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)、光致發光光譜儀(Photoluminescence Spectrum, PL)以及X-ray粉末繞射儀(X-ray Diffraction, XRD)分析其發光與微結構特性。結果顯示，以395 nm近UV光激發時，LiBaPO₄:Eu³⁺螢光粉放射出四個明顯波峰分別是：596、617、655以及700 nm。在XRD分析下，皆無二次相的形成，為LiBaPO₄六方晶結構，顯示Eu³⁺添加量的多寡並不會造成主體晶格的變化。SEM分析顯示螢光粉體呈球體型態，晶粒間有團聚的現象產生，同時隨著燒結的摻雜濃度增加，粉體粒徑會逐漸增加。

關鍵詞：LiBaPO₄:Eu³⁺，固態反應法，微結構。

Different concentrations of Eu³⁺ ions on the microstructure and photoluminescent properties of LiBa_{1-x}PO₄:Eu_x³⁺ phosphors

RU-YUAN YANG¹, HSUAN-LIN LAI¹

¹Graduate Institute of Materials Engineering, National Pingtung University of Science and Technology, Pingtung County 912, Taiwan

ABSTRACT

This study Synthesis LiBa_{1-x}PO₄:Eu_x³⁺ (x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15) phosphors by solid-state reaction and to study their microstructural and optical properties. Lithium Barium phosphate (LiBaPO₄) with Hexagonal structure doped with the rare-earth ion Eu³⁺ as activator was studied in this study. Additionally, we investigated the effects of the doping concentration and sintering temperature on the microstructural and optical properties of Lithium Barium phosphate (LiBaPO₄) by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), photoluminescence spectrum (PL).

The results showed that the LiBaPO₄:Eu³⁺ phosphor emitted obvious peaks at 596、617、655 and 700 nm under 395 nm NUV excited. From the result of XRD, belongs to the LiBaPO₄ Hexagonal structure. There were no secondary phase formed, shown the doped amount of Eu³⁺ does not bring about the change of host. The results of SEM shown the shape of phosphors was sphere, grain have aggregated phenomenon, while with increasing of the concentration of the rare earth ions, the particle

diameter will gradually increase.

Key Words: LiBaPO₄:Eu³⁺, solid-state method, microstructure

一、前言

隨著各國政府陸續頒布禁止使用白熾燈泡的政策，近年來白光 LED (Light- Emitting Diodes) 的技術迅速的開始蓬勃發展[1]。目前，最普遍的白光 LED 是以藍光 GaN 晶片 +YAG:Ce 黃色螢光粉所構成。然而，目前此類白光 LED 有著因紅光波段的缺乏而導致演色性不佳 (Color-Rending Index, Ra < 80)，以及 YAG:Ce 螢光粉熱淬滅溫度低等問題。為解決上述問題，利用 UV LED(Ultraviolet LED) 激發三色螢光粉產生白光 LED 之方式已吸引許多的研究投入[2,3]。

螢光粉主要的種類有矽酸鹽類、鋁酸鹽類、磷酸鹽類等。而磷酸鹽相較於其他鹽類有較低的成相溫度，並有報導指出以 ABPO₄ 為主要方程式之磷酸鹽螢光粉，其優異的熱穩定性及化學穩定性已被許多研究報導[3-7]，其中 A 為一價金屬離子 (Li⁺、Na⁺、K⁺)，B 為二價金屬離子 (Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺)。稀土離子 Eu³⁺ 因其激發波段可落於商用近 UV 光波段並顯現出紅光[8]。此外，Eu³⁺ 摻雜磷酸鹽螢光粉之研究，例如 LiBaPO₄[9]、KSrPO₄[10]、NaCaPO₄[11] 以及 NaBaPO₄[12] 皆已陸續被提出。然而，目前尚無有關 LiBaPO₄ 摻雜 Eu³⁺ 螢光粉之微結構研究。本研究主要利用固態反應法製備 Eu³⁺ 摻 LiBaPO₄ 螢光粉，並利用掃描式電子顯微鏡、光致發光光譜儀以及 X-ray 粉末繞射儀分析其發光與微結構特性。

二、實驗方法

本研究之 LiBaPO₄:Eu³⁺ 螢光粉係以微波輔助燒結法製備而成，該起始原料分別為 Li₂CO₃(99.4%)、BaCO₃(99.9%)、NH₄H₂PO₄(98%) 以及 Eu₂O₃(99.9%)，將上述原料球磨混合 1 小時後烘乾，乾燥後之粉末以 900 °C 燒結持溫 3 小時。

製備完成之 LiBaPO₄:Eu³⁺ 螢光粉之微結構以及發光特性係分別以粉末 X-Ray 繞射光譜儀 (Bruker D8 Advance)、掃描式電子顯微鏡 (HITACHI S3000N) 以及光致發光光譜儀 (JASCO FP-6000) 分析而得。詳細實驗流程如下圖 1 所示。

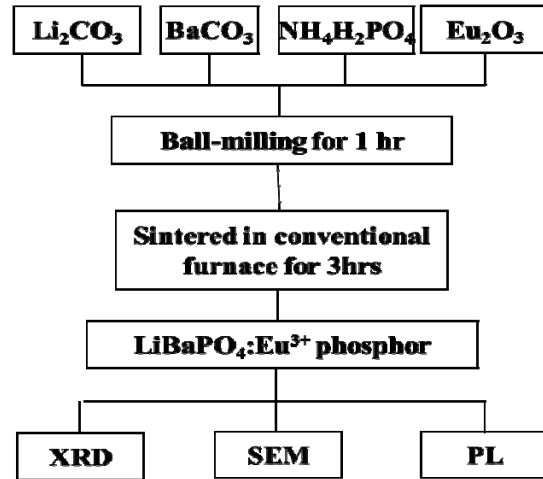


圖 1. LiBaPO₄:Eu³⁺ 螢光粉之製備實驗流程

三、結果與討論

3.1 X-Ray 粉末繞射儀分析 (XRD)

圖 2 為 LiBa_{1-x}PO₄:Eu_x³⁺ (x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15) 之 X-ray 繞射分析圖。發現與 (JCPDS No. 14-0270) 相符合，屬於六方晶結構。說明隨著 Eu³⁺ 摻雜的濃度增加，於分析圖中並無明顯的差異。

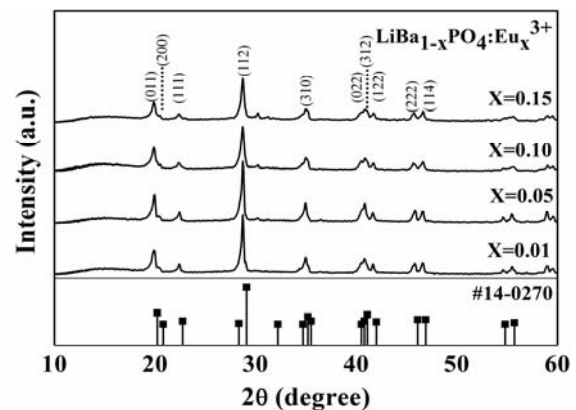


圖 2. LiBa_{1-x}PO₄:Eu_x³⁺ (x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15) 螢光粉之 X-Ray 粉末繞射分析圖

3.2 發光特性分析

由圖 3 顯示，於 395 nm 激發之下，有最強的放射波峰於 617 nm 對應於 Eu³⁺ 之 ⁵D₀ → ⁷F₂ 輻射躍遷，另有三個明顯的放射波峰分別為 596、655 以及 700 nm，分別對應於 Eu³⁺ 之 ⁵D₀ → ⁷F₁、⁵D₀ → ⁷F₃、⁵D₀ → ⁷F₄ 輻射躍遷。

本研究中，隨著 Eu³⁺ 的摻雜量增加，其 Eu³⁺ 之能量轉

移可能性亦隨之增加，即增強其發光特性，直至摻雜量為 0.10 時為最大值，爾後便產生了濃度淬滅現象。

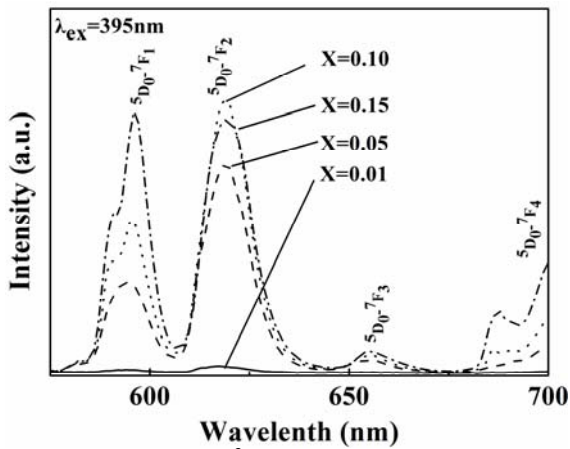


圖 3 $\text{LiBa}_{1-x}\text{PO}_4: \text{Eu}_x^{3+}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15$) 螢光粉之放射光譜圖

由 $\text{LiBa}_{1-x}\text{PO}_4: \text{Eu}_x^{3+}$ 材料最強的放射峰 617 nm，所得激發光譜圖如圖 4 所示，於 617 nm 激發之下，所得之激發光譜圖由 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 電荷遷移帶和 f-f 躍遷組成。而由激發光譜圖得知， $\text{LiBa}_{1-x}\text{PO}_4: \text{Eu}_x^{3+}$ 可在近 UV395 nm 波段激發，而可應用於白光 LED 中。

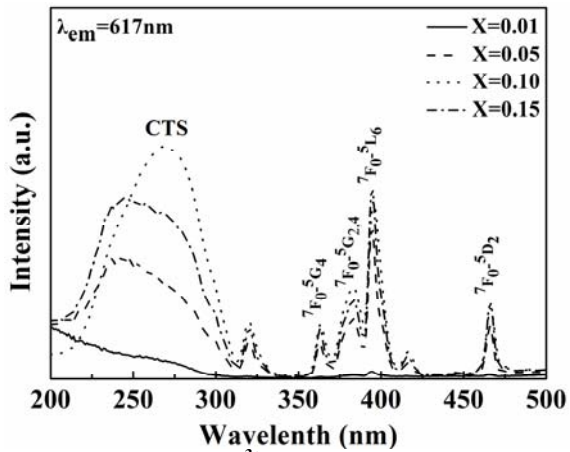


圖 4. $\text{LiBa}_{1-x}\text{PO}_4: \text{Eu}_x^{3+}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15$) 螢光粉之激發光譜圖

3.3 顯微結構分析

圖 5 所示為以固態反應法合成之 $\text{LiBa}_{1-x}\text{PO}_4: \text{Eu}_x^{3+}$ 螢光粉，其 Eu^{3+} 含量分別為(a)0.01、(b) 0.05、(c)0.10 與(d)0.15 之 SEM 分析圖。由圖 5 可觀察出，螢光粉體皆呈現團聚球體型態同時隨著燒結的摻雜濃度增加，粉體粒徑有逐漸變大之趨勢。

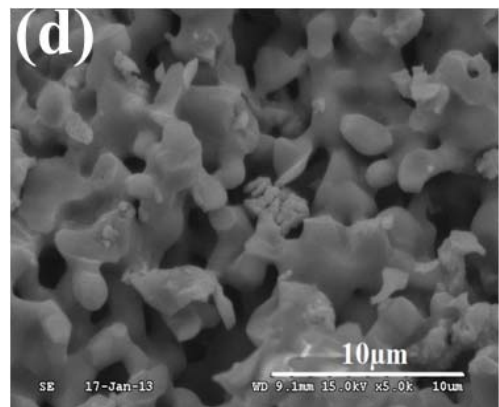
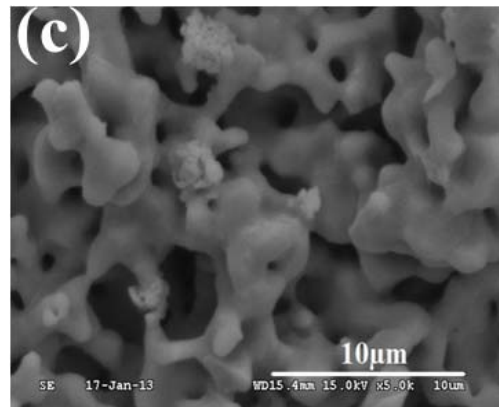
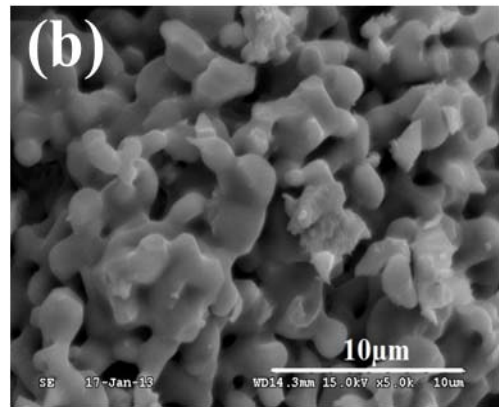
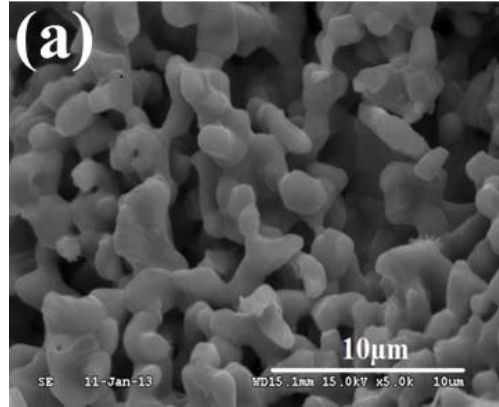


圖 5. $\text{LiBa}_{1-x}\text{PO}_4: \text{Eu}_x^{3+}$ (a)0.01(b) 0.05(c)0.1(d)0.15 螢光粉之 SEM 分析圖

四、結論

本研究以固態反應法合成 $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 磷酸螢光粉，利用掃描式電子顯微鏡、光致發光光譜儀以及 X-ray 粉末繞射儀分析其發光與微結構特性。

$\text{LiBa}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15$) 螢光粉以近 UV 光的 395 nm 光源激發時， $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 螢光粉可發出範圍為 575 至 700 nm 的紅光。以 395 nm 激發時。當 Eu^{3+} 離子之摻雜濃度為 0.10 時， $\text{LiBa}_{0.9}\text{PO}_4:\text{Eu}_{0.1}^{3+}$ 螢光粉有最強的激發強度。摻雜濃度於 $x = 0.15$ 時產生了濃度淬滅。本研究的實驗結果皆可顯示以固態反應法製備 $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 螢光粉是一可應用於 UV-白光 LED 之性質優異的螢光粉。

五、致謝

本研究為國家科學委員會單位編號 NSC 101-2628-E-020-002-MY3 之計畫。以及南部科學工業園區綠能低碳產業聚落推動計畫 102GE06 的支持，使本研究得以順利進行，特此致上感謝之意。

參考文獻

1. <http://www.ledinside.com.tw/>，LED產業網
2. Lin, C. C., R. S. Liu, Y. S. Tang, and S. F. Hu (2008) Full-color and thermally stable $\text{KSrPO}_4:\text{Ln}$, Ln = Eu, Tb, Sm phosphors for white-light-emitting diodes, *J. Electrochem. Soc.* **155**, J248.
3. Yang, Z., G. Yang, S. Wang, J. Tian, X. Li, Q. Guo, and G. Fu (2008) A novel green-emitting phosphor $\text{NaCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ for white LEDs, *Mater. Lett.* **62**, 1884.
4. Wu, Z., J. Liu, Q. Guo, and M. Gong (2008) A novel blue-green-emitting phosphor $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ for white light-emitting diodes, *Chem. Lett.* **37**, 190.
5. L. Guan, C. Liu, X. Li, G. Jia, Q. Guo, Z. Yang, and G. Fu (2011) Synthesis and optical properties of $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor, *Mater. Res. Bull.* **46**, 1496-1499.
6. Su, Y. K., Y. M. Peng, R. Y. Yang, and J. L. Chen (2012) Effects of NaCl flux on microstructure and luminescent characteristics of $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors, *Opt. Mater* **34**, 1598.
7. Weng, M. H., R. Y. Yang, Y. M. Peng, and J. L. Chen (2012) Yellowish green-emitting $\text{KSrPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ phosphors with various doping concentrations prepared by using microwave assisted sintering, *Ceram. Int.* **38**, 1319.
8. Yang, R. Y., M. H. Weng, H. Y. Chen, C. M. Hsiung, and

- S. H. Chen (2012) The influence of Eu^{3+} doping on photoluminescent properties of red emitting phosphor $\text{YInGe}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ by microwave assisted and conventional sintering method *J. Lumin.* **132**, 478-483.
9. 李盼来, 王蕴珠, 王志军, 郭庆林, 杨志平 (2011) $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 材料的製備及發光特性, *發光學報* **132**, 17.
10. Shinde, K. N., V. B. Pawade, S. J. Dhoble, and P. W. Yawalkar (2011) Orange Emission in Eu^{3+} -Activated $\text{Mg}_2\text{M}(\text{PO}_4)_2$ (M = Sr and KNa) and KSrPO_4 Phosphors, *Synth. React. Inorg. M.*, **41**, 517-524.
11. Shinde, K. N., S. J. Dhoble, and A. Kumar (2011) Combustion synthesis of Ce^{3+} , Eu^{3+} and Dy^{3+} activated NaCaPO_4 phosphors, *J. RARE EARTH.* **29**, 6.
12. Li, X., L. Guan, X. N. Li, J. W. Wen, and Z. P. Yang (2010) Luminescent properties of $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor for white light-emitting diodes, *Powder Technology* **200**, 12-15.