

# 以固態反應法製備 $\text{LiBaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 螢光粉之微結構與發光特性之研究

楊茹媛 賴炫霖

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

本研究主要目的為開發新型磷酸鹽螢光材料並研究其微結構與發光特性，在主體晶格的選用方面係採用Hexagonal結構之磷酸鋰鋇( $\text{LiBaPO}_4$ )為基礎，再分別添加稀土離子 $\text{Ce}^{3+}$ 當作活化劑發光中心。主要的分析係使用X-光粉末繞射儀(X-ray Diffraction, XRD)、掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)、光致發光光譜儀(Photoluminescence Spectrum, PL)。結果顯示，以327 nm近UV光激發時， $\text{LiBaPO}_4:\text{Ce}^{2+}$ 螢光粉放射出一個明顯峰值為：390 nm。在XRD分析下，皆無二次相的形成，為 $\text{LiBaPO}_4$ 六方晶結構，顯示 $\text{Ce}^{2+}$ 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：**螢光粉，磷酸鋰鋇，固態反應法

## Study on microstructure and photoluminescence properties of $\text{LiBaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ phosphors using solid-state reaction

RU-YUAN YANG, HSUAN-LIN LAI

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

### ABSTRACT

The main purpose of this study is to develop a new phosphate fluorescent material and to study their microstructural and optical properties. Lithium Barium phosphate ( $\text{LiBaPO}_4$ ) with Hexagonal structure doped with the rare-earth ion  $\text{Ce}^{3+}$  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 ( $\text{LiBaPO}_4$ ) by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), photoluminescence spectrum (PL).

The results showed that the  $\text{LiBaPO}_4:\text{Ce}^{2+}$  phosphor emitted a obvious peak at 390 nm under 327nm NUV excited. From the result of XRD, belongs to the  $\text{LiBaPO}_4$  Hexagonal structure. There were no secondary phase formed, shown the doped amount of  $\text{Ce}^{2+}$  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:** phosphor, LiBaPO<sub>4</sub>, solid-state method

## 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 之方式已吸引了許多的研究投入[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 ABPO<sub>4</sub> 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<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>)，B 為二價金屬離子 (Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>)。稀土離子 Ce<sup>3+</sup> 因其激發波段可落於商用近 UV 光波段並隨著主體晶格的改變而放射出不同顏色[8]。此外，Ce<sup>3+</sup> 摻雜 LiBaPO<sub>4</sub> 螢光粉之研究，以及 NaBaPO<sub>4</sub>、KBaPO<sub>4</sub> 皆已被提出[9]。然而，目前尚無有關 LiBaPO<sub>4</sub> 摻雜 Ce<sup>3+</sup> 螢光粉之微結構研究。本研究主要利用固態反應法製備 Ce<sup>3+</sup> 摻雜 LiBaPO<sub>4</sub> 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 LiBaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 螢光粉係以微波輔助燒結法製備而成，該起始原料分別為 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(99.4%)、BaCO<sub>3</sub>(99.9%)、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(98%) 以及 CeO<sub>2</sub>(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 LiBaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 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。

## 三、結果與討論

### 3.1 X-Ray 粉末繞射儀分析 (XRD)

圖 1 為不同活化劑 Ce<sup>3+</sup> 摻雜量對 LiBaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 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 Ce<sup>3+</sup> 摻雜的濃度增加，於分析圖中並無明顯的差異。

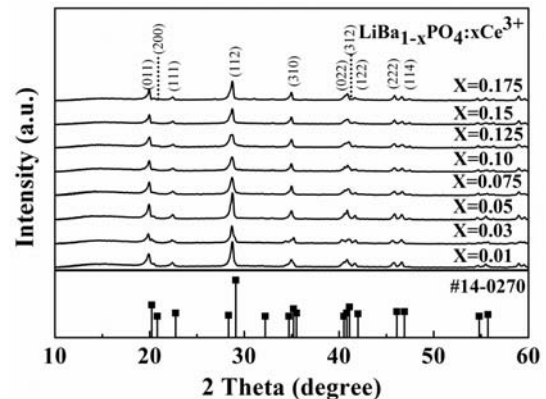


圖 1. LiBa<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> (X = 0.01, 0.03, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15, 0.175) 螢光粉之 X-Ray 粉末繞射分析圖

### 3.2 發光特性分析

圖 2 所示為不同摻雜濃度對 LiBaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 之 PL 放射光譜分析圖。由圖 2 所示，可得知 LiBaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 之最強放射波段於 390 nm。藉由圖 2 所示，以固態燒結法製備之 LiBaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 螢光粉，燒結溫度為 900 °C 且持溫時間皆為 3 小時的條件下，比較不同活化劑 Ce<sup>3+</sup> 之摻雜濃度對 LiBaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 螢光粉之影響並進行螢光粉分析。其中，設定激發光源 λ<sub>ex</sub> = 327 nm 量測時，其所得放射峰值於 λ<sub>em</sub> = 390 nm 處具明顯之峰值。此外，隨著摻雜濃度的提升發光強度亦隨之增加，推測粉體結構的結晶性變佳，能量會較有機會傳遞給活化中心，造成發光強度的增強，可發現在摻雜量為 X = 0.1 時有最強之發光強度。但當 Ce<sup>3+</sup> 之摻雜濃度達到 X = 0.1 以上時，其發光強度有明顯的下降，可推測造成發光強度之衰減是因活化劑濃度過高，能量於活化劑間傳遞機率超過發射機率，導致激發能量重複於活化中心間傳遞。由 PL 數據可得知實驗結果 LiBaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 螢光粉為紫外光螢光粉。

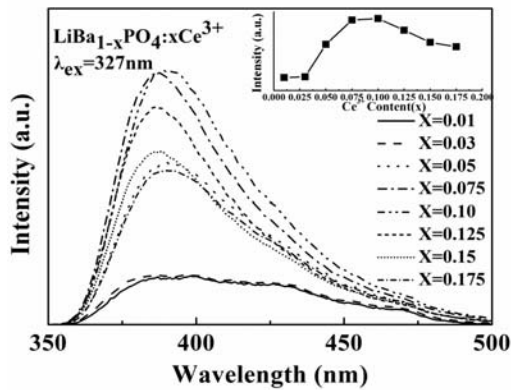


圖 2. 不同活化劑  $\text{Ce}^{3+}$  摻雜量對  $\text{LiBaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  之 PL 放射光譜圖

圖 3 所示為不同摻雜濃度對  $\text{LiBaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  之 PL 激發光譜分析圖。由圖 3 所示，可得知  $\text{LiBaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  之最強激發波段於 327 nm。

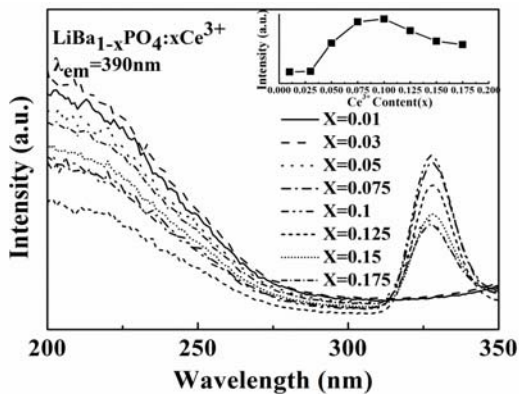


圖 3. 不同活化劑  $\text{Ce}^{3+}$  摻雜量對  $\text{LiBaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  之 PL 激發光譜圖

### 3.3 顯微結構分析

圖 4 所示為以固態燒結法製備之  $\text{LiBaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  螢光粉，其摻雜濃度分別為(a)  $X = 0.01$  (b)  $X = 0.03$  (c)  $X = 0.05$  (d)  $X = 0.075$  (e)  $X = 0.1$  (f)  $X = 0.125$  (g)  $X = 0.15$  (h)  $X = 0.175$  之 SEM 分析圖。由圖 4 可觀察出，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，粉體粒徑有逐漸增大的趨勢。

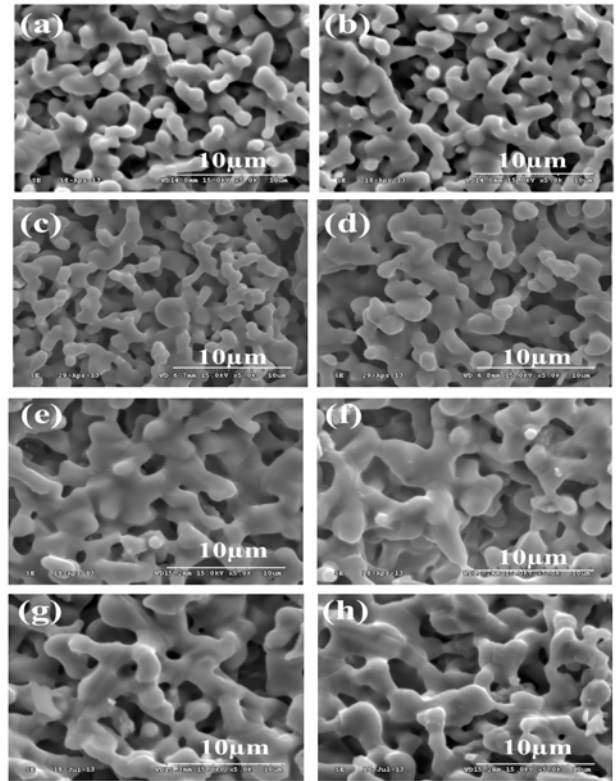


圖 4. 不同活化劑  $\text{Ce}^{3+}$  摻雜量對  $\text{LiBaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  之 SEM 圖(a)  $X = 0.01$  (b)  $X = 0.03$  (c)  $X = 0.05$  (d)  $X = 0.075$  (e)  $X = 0.1$  (f)  $X = 0.125$  (g)  $X = 0.15$  (h)  $X = 0.175$

## 四、結論

本研究以固態反應法合成  $\text{LiBaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  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。

$\text{LiBa}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}_x^{3+}$  ( $X = 0.01, 0.03, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15, 0.175$ ) 螢光粉以近 UV 光的 327 nm 光源激發時， $\text{LiBaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  螢光粉可發出 390 nm 的紫外光。以 327 nm 激發時，當  $\text{Ce}^{3+}$  離子之摻雜濃度為 0.10 時， $\text{LiBa}_0.9\text{PO}_4:\text{Ce}_{0.1}^{3+}$  螢光粉有最強的激發強度。摻雜濃度於  $X = 0.125$  時產生了濃度淬滅。本研究的實驗結果顯示以固態反應法製備  $\text{LiBaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  螢光粉是一發紫外光之螢光粉

## 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, S.F. Hu (2008) Full-color and thermally stable  $\text{KSrPO}_4:\text{Ln}$ ,  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}$  phosphors for white-light-emitting diodes, *J. Electrochem. Soc.* **155**, J248.
3. Yang, Z., G. Yang, S. Wang, J. Tian, X. Li, Q. Guo, G. Fu (2008) A novel green-emitting phosphor  $\text{NaCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  for white LEDs, *Mater. Lett.* **62**, 1884.
4. 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.
5. Guan, L., C. Liu, X. Li, G. Jia, Q. Guo, Z. Yang, 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, 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, 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. Liu, T. C., B. M. Cheng., S.F. Hu. and R. S. Liu (2011) Highly Stable Red Oxynitride  $\beta\text{-SiAlON}:\text{Pr}^{3+}$  Phosphor for Light-Emitting Diodes, *Chemistry Of Materials* **23**, 3698–3705.
9. Wei, D, Y. Huang, S. Zhang, Y. M. Yu and H. J. Seo (2012) Luminescence spectroscopy of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{ABaPO}_4$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) phosphors, *Applied Physics B*, **111**, 447–453.