

# 不同 $\text{Eu}^{3+}$ 活化劑摻雜濃度對固態燒結法製備 $\text{LiSrPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 螢光粉之微結構與發光特性之影響

洪佳璋<sup>1</sup>、廖慶聰<sup>1</sup>、楊茹媛<sup>2\*</sup>、彭昱銘<sup>3,4</sup>、蘇炎坤<sup>3,4,5</sup>  
Jai-Wei hung<sup>1</sup>、Chihng-Tsung Liauh<sup>1</sup>、Ru-Yuan Yang<sup>2\*</sup>、Yu-Ming Peng<sup>3,4</sup>  
、Yan-Kuin Su<sup>3,4,5</sup>

<sup>1</sup> 崑山科技大學機械工程所  
<sup>2</sup> 國立屏東科技大學材料工程所  
<sup>3</sup> 國立成功大學微電子工程所  
<sup>4</sup> 國立成功大學尖端光電科技中心  
<sup>5</sup> 崑山科技大學電機工程所

## 摘要

本研究主要是利用固態反應法(solid-state reaction method) 在燒結溫度為 $1050^\circ\text{C}$ 並持溫3小時的實驗環境下，製備 $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 之螢光粉粉體並探討不同 $\text{Eu}^{3+}$ 摻雜濃度( $x=0.03$ 、 $0.05$ 、 $0.07$ 、 $0.09$ 、 $0.11$ )對 $\text{LiSr}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 螢光粉之影響。由PL分析結果得知， $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 螢光粉可有效在 $395\text{nm}$ 紫外光波段被激發，並且發射出三個特徵峰，分別於 $595\text{nm}$ 、 $620\text{nm}$ 、 $705\text{nm}$ 處且最高峰坐落在 $620\text{nm}$ 處，而當摻雜濃度達到7%便開始出現了濃度淬滅的現象。此外，經由SEM分析結果得知，其粉末晶粒大小一開始隨 $\text{Eu}^{3+}$ 摻雜濃度漸增而變大，但當摻雜濃度超過 $x=0.07$ 時卻造成抑制晶粒的成長而變小。

關鍵字:螢光粉、磷酸鋰鋇

## 1. 前言

燈光賦予了我們在夜晚行動的能力，其中照明的工具隨著時代的進步，也不斷的在改變，尤以擁有著省電、使用壽命長並且不含紅外線、汞...等有害物質，相較傳統燈泡其兼具著無毒和環保概念的多項優點的白光發光二極體 (White Light Emitting Diode, W-LED)的問世便是照明領域的一大步突破。

現今主流的 W-LED (藍光晶片+黃色螢光粉) 主要係利用螢光粉的特性發光，而螢光粉又擁有著驅動容易、製程簡單、且製作成本不高等許多的優點，擁有多面向的發展空間。因此，搭配螢光粉所組成之 W-LED 可以和各種產業進行結合，確實的可行性再搭配多樣化的商品設計，令 W-LED 有明確的發展性[1]。

螢光粉在經過特定波長的光源激發後，可以產生特定的光，但要令其激發出我們所需要的光，需要不斷的進行實驗螢光粉主體和摻雜活化劑的搭配量。亦即，為了開發出擁有更高效率和良好發光特性的螢光粉，必須投入更多的時間進行嘗試研究。需注意的是，近來有學者發現，磷酸鹽類的化合物  $\text{ABPO}_4$  (A=正一價鹼金屬，B=正二價鹼金屬)，擁有良好的熱穩定性與水解穩定

性，儼然成為一個重要的螢光主體晶格材料 [1-6]。

因此，本實驗便是以固態反應法進行製備  $\text{ABPO}_4$  系列中的  $\text{LiSr}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$  螢光粉，並探討不同摻雜濃度之  $\text{Eu}^{3+}$  活化劑對上述之螢光粉之微結構及發光特性之影響。

## 2 實驗流程

圖 1 所示為本實驗之固態反應法之實驗步驟。且，本實驗之起始粉末種類如表 1 所示。

首先，先將起始材料碳酸鋰( $\text{Li}_2\text{CO}_3, 99.9\%$ )、碳酸鋇( $\text{SrCO}_3, 99.9\%$ )、磷酸二氫氨( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4, 99.9\%$ )與氧化鎔( $\text{Eu}_2\text{O}_3, 99.9\%$ )以不同的莫耳比 ( $x=0.03$ 、 $0.05$ 、 $0.07$ 、 $0.09$ 、 $0.11$ )為參數混合置入球磨罐進行混合。然後，加入無水乙醇及氧化鋁球於球磨罐中，利用球磨機進行一小時均勻球磨後，將粉體以烘箱  $70^\circ\text{C}$  烘乾。隨後，將上述已烘乾之粉末置入氧化鋁坩堝中，並送至高溫燒結爐中進行燒結熱處理。其中，本實驗之燒結溫度為  $1050^\circ\text{C}$ ，燒結氣氛為大氣，持溫時間均為 3 小時。最後，將燒結完之粉末，利用 X-ray 繞射儀(型號: Bruker D8 Advance) 鑑定其晶體結構與結晶

方向、掃描式電子顯微鏡(型號：S-3000)觀察粉末之細晶粒大小以及光致發光光譜儀(型號：F-7000)探討其發光特性。

表 1 實驗所用粉末種類

粉末種類	廠商	純度
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	J.T.Baker	99.5%
SrCO <sub>3</sub>	SIGMA-ALDRICH	99.9%
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	聯工化學	98%
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99.9%

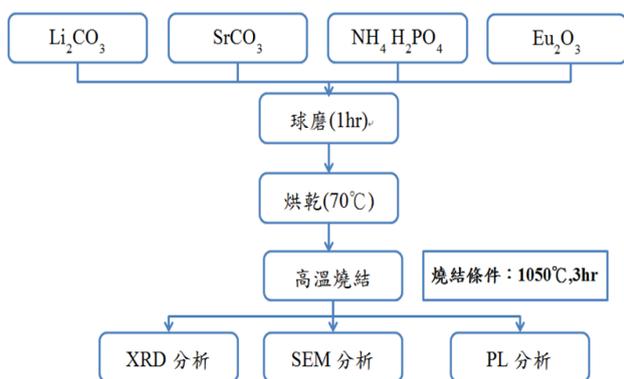


圖 1 實驗流程圖

### 3. 結果與討論

圖 2 所示為不同 Eu<sup>3+</sup> 摻雜濃度合成之 LiSr<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup> 螢光粉之 XRD 分析圖。根據 JCPDS Card(No.14-0202)之比對，顯示當 Eu<sup>3+</sup> 摻雜為 x=0.03~0.07 時，所製備之 LiSr<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup> 螢光粉為六方晶體 (Hexagonal) 結構。並隨 Eu<sup>3+</sup> 摻雜濃度增加出現了 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(No.65-3182)的二次相，意味著 Eu<sup>3+</sup> 摻雜濃度 x=0.07 為固溶極限值 [7]。

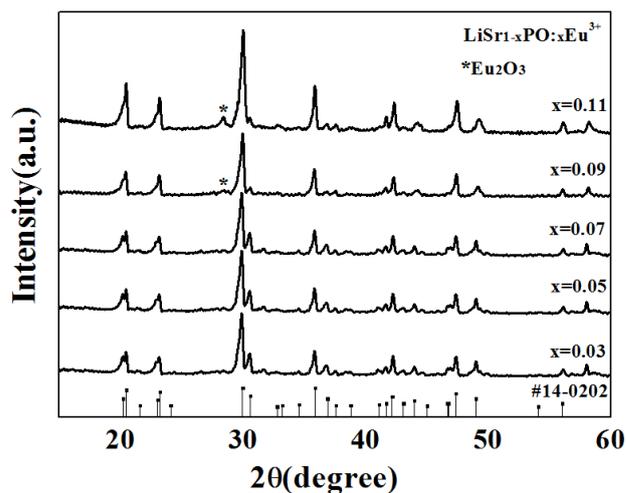


圖 2 不同摻雜銻含量(x=0.03、0.05、0.07、0.09、0.11)合成之 LiSr<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup> 螢光粉之 XRD 繞射圖譜。

圖 3 所示為不同 Eu<sup>3+</sup> 摻雜濃度合成之 LiSr<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup> 螢光粉之激發圖譜。由該圖譜得知，以 620nm 的放射波進行分析可以獲得 2 個激發峰，分別在 263 nm (Eu<sup>3+</sup>O<sup>2-</sup>電荷轉移躍遷)和 360~450nm (Eu 離子禁現型 f-f 躍遷)，而 395nm 的激發波最強也適合應用於紫外光晶片激發。

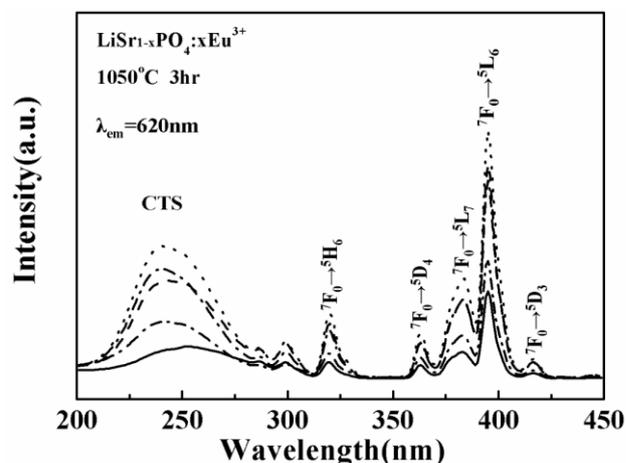


圖 3 不同摻雜銻含量(x=0.03、0.05、0.07、0.09、0.11)合成之 LiSr<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup> 螢光粉之激發光譜。

圖 4 所示為不同 Eu<sup>3+</sup> 摻雜濃度合成之 LiSr<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup> 螢光粉之發射圖譜。由該圖譜得知 LiSr<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup> 螢光粉於 395nm 的發射波激發下，在 620nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>)有最強的放射峰。另一方面，隨著 Eu<sup>3+</sup> 含量增加，發光強度卻逐漸降低。其中，當 Eu<sup>3+</sup> 含量為 x=0.07 時發光強度達最

高，此現象稱之為濃度淬滅現象。

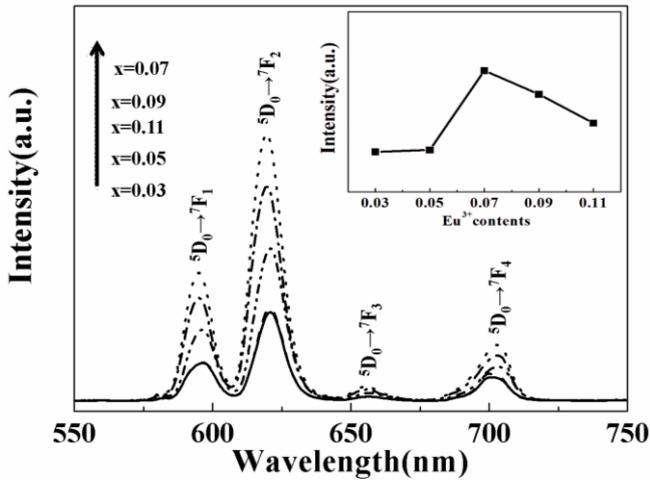


圖 4 不同摻雜銻含量(x=0.03、0.05、0.07、0.09、0.11)合成之  $\text{LiSr}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Eu}^{3+}$  螢光粉之放射光譜。

圖 5 為不同  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜濃度合成之  $\text{LiSr}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Eu}^{3+}$  螢光粉之 decay time 圖，實驗條件為使用之激發光為 395 nm，觀察放光波長為 620nm 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：

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

式中  $I_0$  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  $I = I_0 \exp(-t/\tau)$  之公式可算出， $\text{LiSr}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ ，(x=0.03、0.05、0.07、0.09、0.11)，之衰退時間分別 2.66,2.72,2.77,2.87,2.90,2.93 毫秒(ms)。

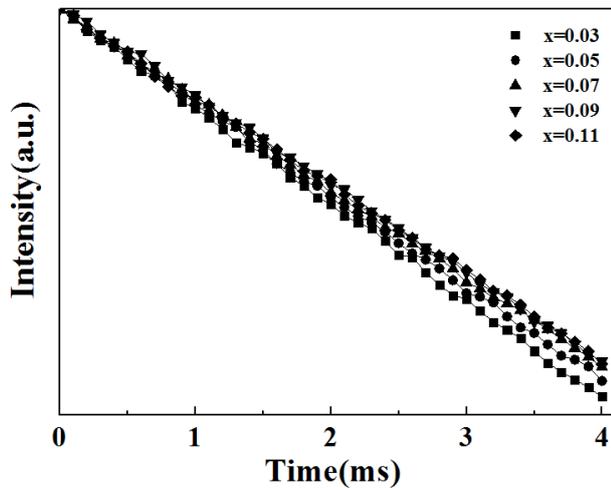
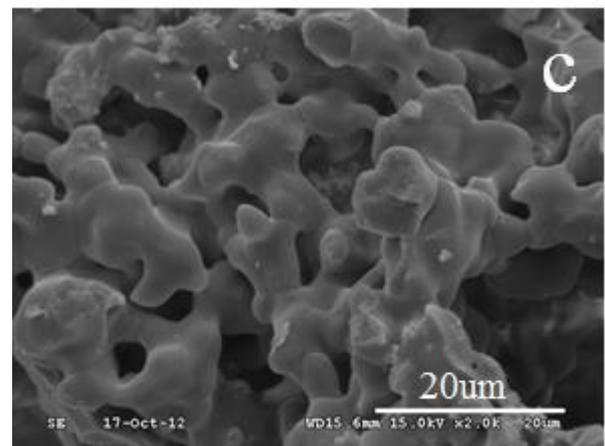
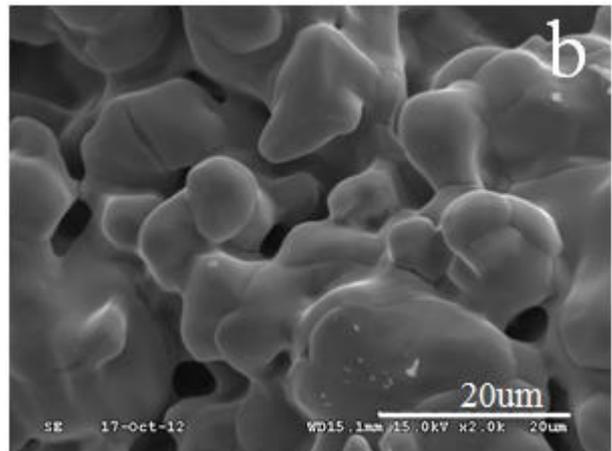
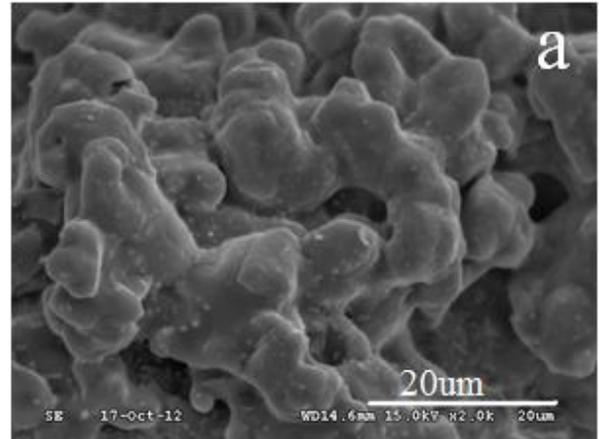


圖 5 不同摻雜銻含量(x=0.03、0.05、0.07、0.09、

0.11)合成之  $\text{LiSr}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Eu}^{3+}$  螢光粉之 decay time 分析。

圖 6 所示為不同  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜濃度合成之  $\text{LiSr}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Eu}^{3+}$  螢光粉之 SEM 分析圖。由分析圖可觀察出，隨著濃度的增加，晶粒有逐漸變小的趨勢，這可能是摻雜濃度達到飽和而抑制了晶粒的生長，其平均粒徑為 6 $\mu\text{m}$ 。



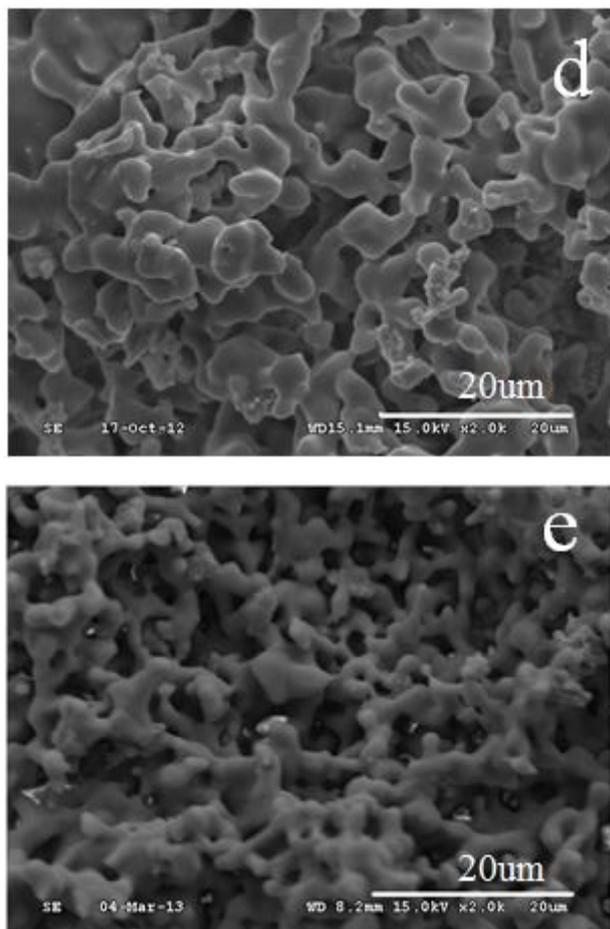


圖 6 不同摻雜銻含量(a)x=0.03 (b)0.05 (c)0.07(d)0.09(e)0.11)合成之  $\text{LiSr}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$  螢光粉之 SEM 分析。

圖 7 為不同  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜濃度合成之  $\text{LiSr}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$  螢光粉之 CIE 圖。由該圖得知， $\text{LiSr}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$  螢光粉之色度座標皆為  $x=0.65$ ,  $y=0.34$ ，不會因摻雜濃度增加而改變，與 PL 之放射圖譜可相對應。且，實驗結果亦證實  $\text{LiSrPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  螢光粉為紅光類螢光粉。

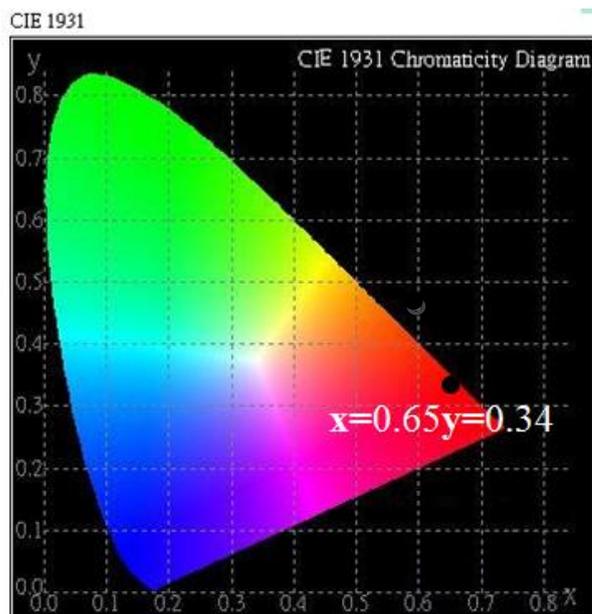


圖 7 不同摻雜銻含量(x=0.03、0.05、0.07、0.09、0.11)合成之  $\text{LiSr}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$  螢光粉之 CIE 圖。

#### 4. 結論

1. 由 SEM 分析結果顯示，以固態反應法合成之  $\text{LiSr}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$  (x=0.03、0.05、0.07 和 0.09、0.11) 之螢光粉，隨著濃度的增加，晶粒有逐漸變小的趨勢，這可能是摻雜濃度達到飽和而抑制了晶粒的生長。
2. 由 XRD 分析結果顯示，當  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜量超過 0.07 時， $\text{LiSrPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  螢光粉出現了  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  二次相。
3. 由 PL 分析結果顯示， $\text{Eu}^{3+}$  在 x=0.07 的濃度時擁有最強的發射峰。

#### 5. 參考文獻

1. 劉如熹，林群哲，2008，”高演色性白光發光二極體螢光粉材料近況發展”，工業材料雜誌，258 期。
2. R. R. Patil, S. V. Moharil, 2001, ”  $\text{Cu}^+$  luminescence in new hosts ”, Phys. Status Solidi A, Vol.187, pp. 557-562.
3. R. R. Patil, S. V. Moharil, S. M. Dhopte, P. L. Muthal, V. K. Kondawar, 2003, ” Thermoluminescence in some copper-doped compounds ”, Phys. Status Solidi A, Vol. 199, pp. 527-532.
4. Z. C. Wu, J. X. Shi, J. Wang, M. L. Gong, Q. Su, 2006, ” A novel blue-emitting phosphor  $\text{LiSrPO}_4 : \text{Eu}^{2+}$  for white WLEDs ”, J. Solid State Chem., Vol. 179, pp. 2356-2360.

5. 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.*, Vol. 62, pp. 1884-1886.
6. 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.*, Vol. 37, pp. 190-191.
7. 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". *Materials Chemistry and Physics* 103 415-418
8. D. R. Vijj, *Luminescence of solid*, Plenum Press, New York, 1998.