

應用於白光發光二極體之新穎氧磷灰石結構黃光螢光粉*

A Novel Yellowing-Emitting Oxyapatite Phosphor for White-light LED Application

黃健豪¹ ■ 陳登銘²

C.H. Huang, T.M. Chen

灰石 (apatite) 為一種高效的螢光粉主體，而具有 $\text{Ca}_8\text{M}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ (M 為稀土金屬) 通式的氧磷灰石 (oxyapatite) 已被證實具有高晶場強度與良好的熱、機械與化學性質的新穎螢光粉主體。本研究利用高溫燒結法於 1,200-1,400 °C 與還原氣氛下製備多系列新穎 Eu^{2+} 摻雜 $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_8\text{M}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ (A = Mg、Ca、Sr、Ba; $0.1 \leq x \leq 0.6$) 組成之氧磷灰石型磷酸鹽黃光螢光粉，並探討其發光特性與其在白光發光二極體 (LED) 封裝之應用潛力。以 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{xEu}^{2+}$ 為例，隨 x 值改變其激發頻寬為 240-510 nm，發光波長介於 480-800 nm，若搭配近紫外或藍光 LED 晶片其主要放射波峰約為 629 nm，色度座標為 (0.572, 0.424)。此外，本氧磷灰石磷酸鹽輝度與黃光色飽和度均優於日本日亞化學公司之 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 商品，故深具封裝成白光 LED 之潛力。

關鍵詞：氧磷灰石型磷酸鹽、 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、螢光粉、白光發光二極體

The orange-yellow-emitting $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ was synthesized and applied for warm light white LEDs with excellent color rendering index. We investigated the luminescence spectra, thermal quenching and LED packaging using the oxyapatite phosphor. The oxyapatite phosphor showed a strong absorption band from 200 to 520 nm, which is comparable with that of NUV-and blue InGaN-based chips for white LEDs. A warm white LED with CCT=2703 K, $R_a=79$, and CIE=(0.384, 0.275) was fabricated using the phosphor pumped by a 450 nm InGaN blue chip. LED devices with excellent color rendering properties were fabricated by using a phosphor blend of the orange-yellow-emitting $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ and green-emitting $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors, driven by a 350 mA current.

Key words: Oxyapatite Phosphates; Phosphors; $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$; LED packaging; White-light LEDs

一、前言

2014 年諾貝爾物理學獎頒贈給「發明高效率的藍光發光二極體 (LED)，催生明亮而節省能源的白色光源」的赤崎勇、天野浩與中村修二等三位日本學者⁽¹⁾。藍光 LED 是製作具有節能與環保等特點的白光 LED 所需最重要構件 (component)，近年來商品化的高發光效率的白光 LED 已有大幅進展，甚至被稱為自愛迪生發明電燈以來，人類照明史上最重大的革命。目前白光 LED 最常見製作技術當中，以利用單晶片藍光 LED 結合石榴石黃光 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce³⁺) 螢光粉，藉由黃藍色光互補以進行光色轉變及混光，因此可謂目前最便捷、最節省成本的方法。然而此類型的 LED 光源所產生的白光色溫偏高，且其演色係數 (CRI, R_a) 約在 75 上下，明

*一〇二年十一月二日在本會一〇二年年會宣讀之論文

國立交通大學應用化學系 ¹博士生 ²教授

¹Ph.D. Student, ²Professor, Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University

顯偏低。為提升白光 LED 的效率、材料穩定性、演色性與降低成本，因此產學界對新穎高效能螢光粉之開發不遺餘力。作為 LED 螢光粉的主體，通常須具備高共價性與高熱穩定性，活化劑 Eu^{2+} 與 Ce^{3+} 稀土離子因先天具備光譜學上宇稱選擇律所允許的 $5d-4f$ 發光躍遷，加上常因其所處格位的點對稱與配位環境不同，因而可能產生寬譜帶的近紫外至紅光放射，因此在新穎螢光粉之設計常被慎重考慮作為發光中心。

在醫療與固態照明產業中，氧磷灰石 (oxyapatite) 為一種高效能的主體 (host) 材料，由於具備高晶場強度、高熱與機械穩定性與化學性質，在諸多人工合成的氧磷灰石之中，具有 $\text{Ca}_8\text{M}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ (其中 M 為三價稀土或鋁、鎵、銦等金屬離子)⁽²⁻⁴⁾ 的化學通式且含各種稀土離子的氧磷灰石材料為高效能發光材料。 $\text{Ca}_8\text{M}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 含有 Ca^{2+} 與 M^{3+} 兩種陽離子，前者為九配位，具有 C_3 點對稱且佔據 4f 格位，後者為七配位具有 Cs 點對稱且佔據 6h 格位，兩種格位均能輕易容納三價稀土離子。文獻中許多研究者對合成溫度較高的 $\text{M}_2\text{Ln}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (M = Ca, Mg, Sr; Ln = Y, Gd, La)^(5,6) 較感興趣。然而在 LED 螢光粉的主體選擇中，合成溫度較低的 $\text{Ca}_8\text{M}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 磷酸鹽化合物則較具有潛力。

台灣的發光二極體產業上中下游產業鏈十分完整，產值與規模名列世界前茅，但現實中產業缺乏螢光粉與封裝材料的完整週邊產業，導致多項技術為國外廠家所掌控，相關的應用亦受專利的束縛，嚴重影響國內白光 LED 產業的未來發展。因此如何研發新穎且具高效率，尤其是專利自主的螢光粉，為產學界應努力的目標。

本文簡要介紹新穎白光發光二極體封裝所使用的 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{xEu}^{2+}$ 以及 $\text{Ca}_8(\text{La}_{0.99}\text{R}_{0.01})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{xEu}^{2+}$ 螢光粉之製備、發光特性與其在固態照明領域之潛在應用，近年來已獲得美國專利 US 13/293,893⁽⁷⁾、日本特願 2011-91822 號 (特許 5355613)⁽⁸⁾ 與中國大陸專利 CN102559185A⁽⁹⁾。

二、實驗方法

2.1 氧磷灰石結構之黃色螢光粉之製程

本研究利用高溫固態法合成氧磷灰石結構黃光螢光粉係利用固態法於高溫製備，簡言之，本製程依化學計量秤取碳酸鈣、氧化鏷或其他稀土氧化物 (R_2O_3)、磷酸氫二銨、三氧化二銻均勻混合後研磨 10 分鐘，放入坩堝中再置入高溫爐，利用雙坩堝裝置於石墨下 1200-1400°C 燒結數小時後，再將螢光粉混合均勻並至入氮氣爐還原 1000°C /10 小時，即將 Eu^{3+} 還原成 Eu^{2+} ，並且製得本研究所揭露具有純氧磷灰石晶相的 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{xEu}^{2+}$ 以及 $\text{Ca}_8(\text{La}_{0.99}\text{R}_{0.01})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{xEu}^{2+}$ 螢光材料。

2.2 氧磷灰石黃光螢光材料晶相鑑定、發光特性與元件發光參數測定

本研究中 $\text{Ca}_8(\text{La}_{0.99}\text{R}_{0.01})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{xEu}^{2+}$ 螢光粉之相鑑定與分析，係利用德國 Bruker AXS D8 型全自動 X 光繞射儀 (Cu K α radiation, $\lambda = 1.5418\text{\AA}$, 40 kV \times 20-40 mA) 進行量測。螢光粉之發光光譜 (Photoluminescence, PL spectra) 與激發光譜 (PL excitation spectra, 產稱 PLE 光譜) 的量測係利用裝置有 450 Watt 氙燈光源的 Spex Fluorolog-3 型螢光光光譜儀進行。此外，我們使用日本 Hitachi 公司產製 3010 型 double-beam 紫外可視光光譜儀以測定螢光粉之漫反射光譜 (Diffuse reflectance spectrum)、反射率與吸收帶。發光二極體的電激發光光譜 (Electroluminescence

spectra, EL spectra) 與量子效率之量測為使用美國 ONSET 公司產製 Sphere Optics 型 6 英吋積分球，在正向 (forward bias) 驅動電流為 50-350 mA 範圍內所進行的。

三、結果與討論

3.1 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 螢光粉 X 光繞射圖譜與晶相之鑑定分析

圖 1 為不同濃度 Eu^{2+} 離子摻雜 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:x\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉 X 光繞射圖譜之比較，具有氧磷灰石結構的 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 結晶於第 176 號空間群 P63/m，其繞射圖譜與 JCPDS 資料庫編號 33-0287 所報導的磷酸鹽繞射圖譜一致。經分析比對，當 Eu^{2+} 離子摻雜濃度 (x 值) 為 0.0010 至 0.100 時， $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 磷酸鹽維持同一晶相，圖譜中未出現雜項繞射峰，因此可推論 Eu^{2+} 離子之摻雜並未導致磷酸鹽主體晶相改變或雜質產生。

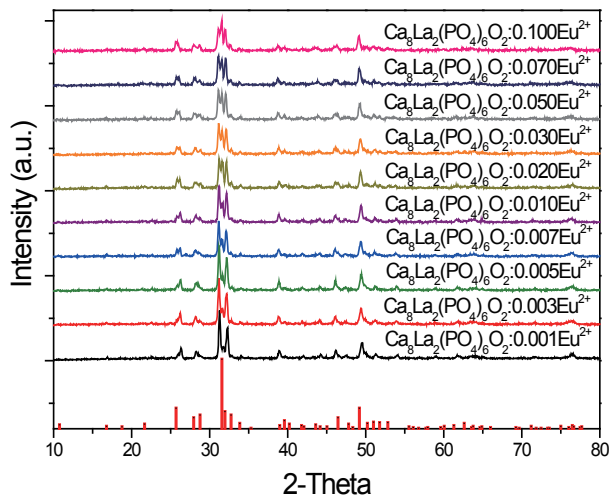


圖 1 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:x\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉 XRD 粉末繞射圖譜

3.2 $\text{Ca}_8(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 螢光粉摻雜濃度最適化與發光特性之研究

Eu^{2+} 稀土離子摻雜 $\text{Ca}_8(\text{La,R})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:x\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉之 PLE 與 PL 光譜分別如圖 2(a) 與 (b) 所示。光譜分析顯示： $\text{Ca}_8(\text{La,R})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:x\text{Eu}^{2+}$ 等十種不同摻雜濃度的螢光粉 PLE 與 PL 光譜明顯呈現部分重疊的現象，顯示再吸收可能存在。而螢光粉之最適摻雜濃度 (亦稱之為臨界摻雜濃度 x_c) 為 0.003。圖 2(a) 激發光譜中，主要的吸收帶位於 240~510 nm 波段。圖 2(b) 顯示此螢光粉放射峰波長涵蓋 480~800 nm 波段，主要放射峰波長為 629 nm 黃光，其對應色座標為 (0.572, 0.424)。上述特性顯示其可應用於紫外至藍光 LED 的光轉換材料 (Luminescence conversion material)，當然最重要的用途在於製作白光 LED。

為瞭解 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉與同為黃光螢光粉商品發光性能之優劣，圖 3 比較了氧磷灰石螢光粉 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 與黃光 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 商品 (簡稱 YAG: Ce^{3+}) 激發與發光光譜，其中黑實線為 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 的光譜，而紅虛線為 YAG: Ce^{3+} 的光譜。光譜分析顯示： $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 具有較寬廣的激發與發光光譜，而且發光波長較偏向紅光區域，因此可解決習知的 YAG: Ce^{3+} 在紅光波段演色不足的問題。

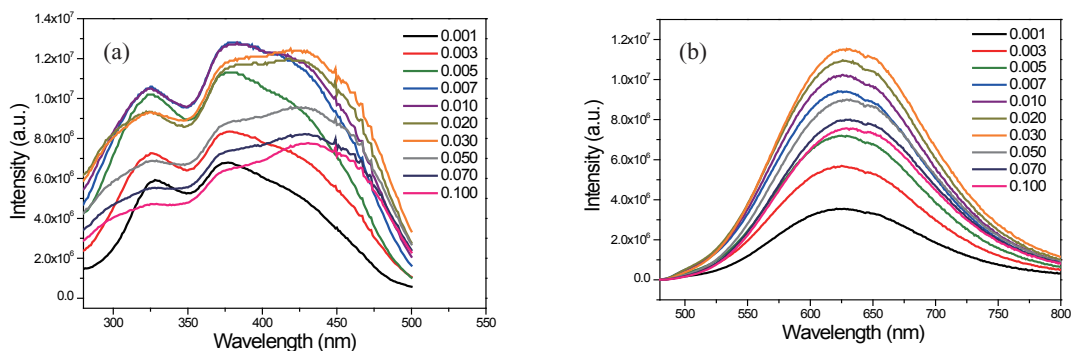


圖 2 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{xEu}^{2+}$ ($\text{x} = 0.001-0.100$) 螢光粉激發 (a) 與發光光譜 (b) 之比較

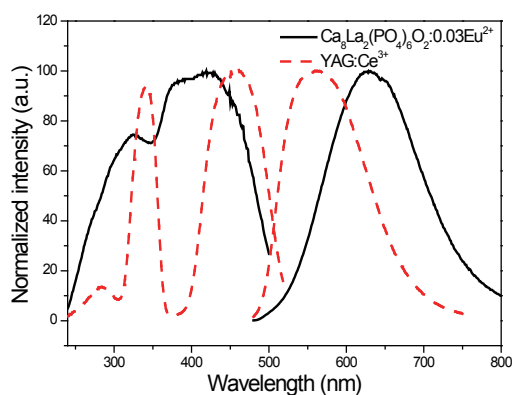


圖 3 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 激發與發光光譜之比較

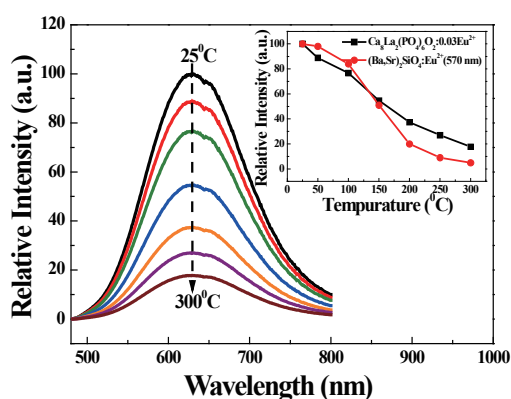


圖 4 以波長 450nm 激發 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉之變溫發光光譜，右上角插圖顯示 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 與 $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 商品發光強度與溫度之關係

3.3 氧磷灰石螢光粉高溫熱消光特性之研究

為了解氧磷灰石螢光粉熱消光特性與其應用潛力，圖 4 顯示在 25-300 °C 之間 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉發光強度與溫度變化之關係，本研究亦同時測得 $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 商品之熱消光行為並與氧磷灰石螢光粉進行比較。當溫度上升時，螢光粉發光強度隨之遞減，進而降低其熱消光的特性。上述分析顯示氧磷灰石螢光粉在固態照明上與 $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 相當具備應用之潛力。

3.4 $\text{Ca}_8(\text{La}_{0.98-x}\text{R}_{0.01}\text{Eu}_{0.01})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 螢光粉發光特性之研究

為探討不同離子半徑的稀土離子取代 La^{3+} 離子對 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 發光特性的效應，本研究製備了具有 $\text{Ca}_8(\text{La}_{0.98-x}\text{R}_{0.01}\text{Eu}_{0.01})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) 化學組成的四種螢光粉，其對應的以波長 450 nm 激發所得 PL 光譜如圖 5(a)-5(d) 所示。其激發與發光光譜之波形非常相似，雖然四種稀土離子半徑大小呈現 $\text{Sc}^{3+} < \text{Lu}^{3+} < \text{Y}^{3+} < \text{Gd}^{3+} < \text{La}^{3+}$ 之趨勢，但發光波長介於 630-638nm 間。

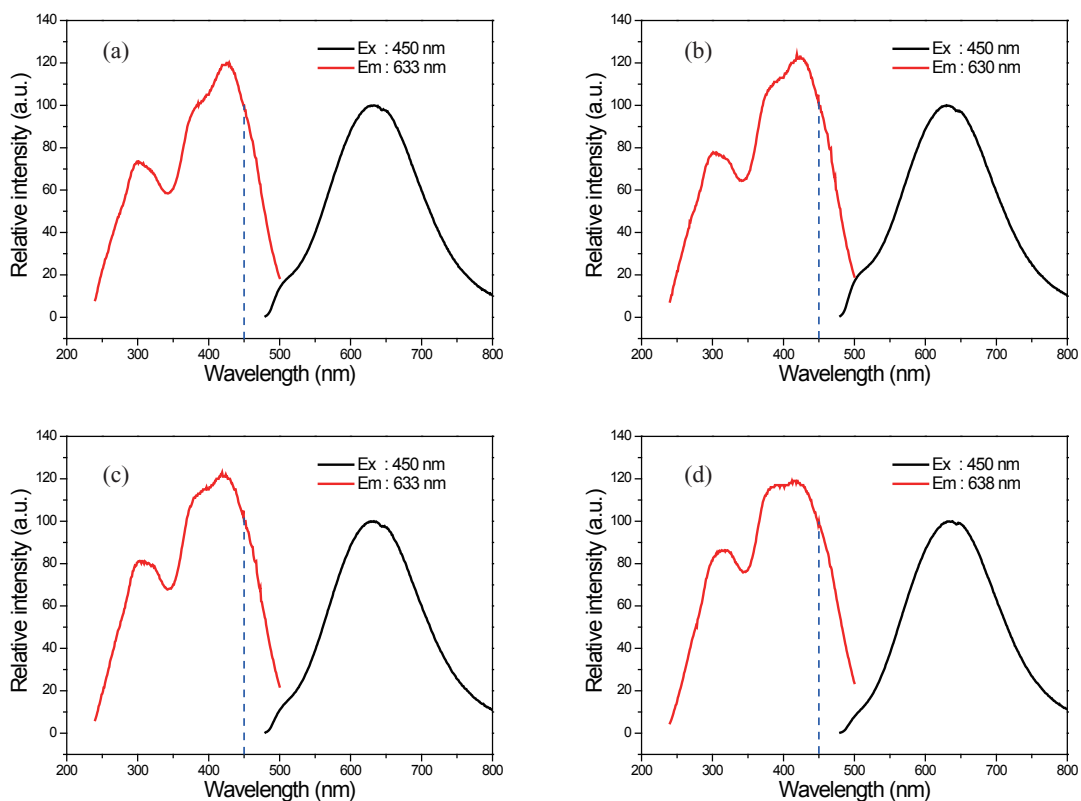


圖 5 $\text{Ca}_8(\text{La}_{0.9}\text{R}_{0.1})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.01\text{Eu}^{2+}$ 之激發與發光光譜，R 為 (a) Sc，(b) Y，(c) Gd 與 (d) Lu

表 1 歸納並比較了本研究所探討 $\text{Ca}_8(\text{La,R})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.01\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉化學組成、激發與發射波長與發光色座標值等指標。本研究發現 $\text{Ca}_8(\text{La,R})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.01\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉之發光波長長短與 R^{3+} 離子半徑大小，兩者並不存在相關性。

表 1 $\text{Ca}_8(\text{La,R})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.01\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉激發、放射波長與色座標值之比較

編號	化學組成	R^{3+} 半徑 (pm)	激發波長 (nm)	發射波長 (nm)	CIE (x,y)
1	$\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.01\text{Eu}^{2+}$		450	626	(0.567,0.428)
2	$\text{Ca}_8(\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.01\text{Eu}^{2+}$	74.5	450	633	(0.548,0.441)
3	$\text{Ca}_8(\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.01\text{Eu}^{2+}$	90	450	630	(0.542,0.445)
4	$\text{Ca}_8(\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.01\text{Eu}^{2+}$	93.8	450	633	(0.553,0.438)
5	$\text{Ca}_8(\text{La}_{0.9}\text{Lu}_{0.1})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.01\text{Eu}^{2+}$	86.1	450	638	(0.558,0.434)
6	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (Nichia 商品)	-	450	562	(0.447,0.534)

3.5 以氧磷灰石螢光粉封裝白光 LED 與元件發光特性之研究

為測試 $\text{Ca}_8(\text{La,R})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.01\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉作為封裝白光 LED 發光元件之潛力，我們使用 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 螢光體與波長 450 nm 藍光 LED 晶片製作白光 LED 元件，並於圖 6 中比較了無添加與有添加 $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 兩種封裝方式所得 LED 在 350 mA 電流驅動下所測得的 EL 光譜。而圖 7 則為本研究使用多種不同重量比例的 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉 / 矽膠與波長 450 nm 藍光 LED 晶片，在有添加 $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (參閱點 a-h) 與無添加 $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉 (參閱 1-8) 所封裝白光 LED 元件發光與所對應色座標值的比較。

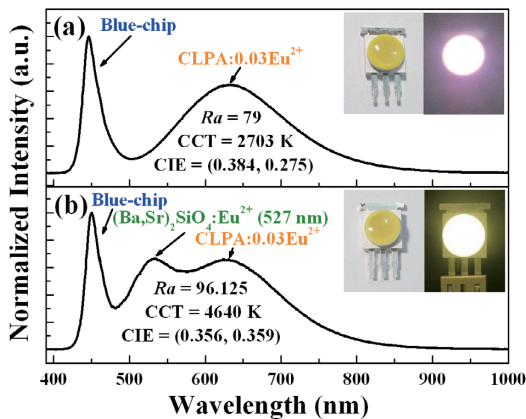


圖 6 使用 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 螢光體與藍光 LED 晶片 (450 nm) 所封裝白光 LED 元件 EL 光譜之比較：(a) 無添加與 (b) 有添加 $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$

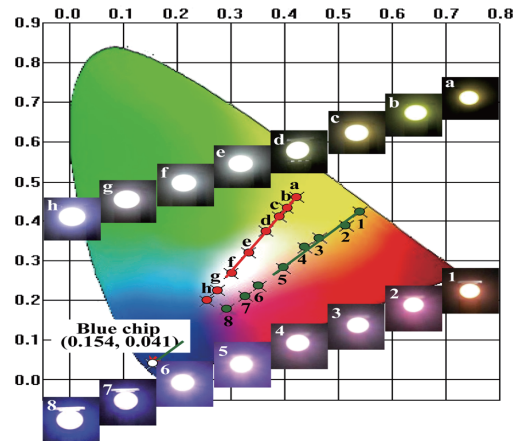


圖 7 使用 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 螢光體與藍光 LED 晶片 (450 nm) 所封裝白光 LED 元件色座標示意圖：(a-h) 有添加 $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 與 (1-8) 無添加 $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$

表 2 兩種使用 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉與藍光 LED 晶片 (450 nm) 封裝方式所製作白光 LED 元件色度學參數之比較

$\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$				$\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+} + (\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$			
元件編號	(x, y)	CCT (K)	Ra	元件編號	(x, y)	CCT (K)	Ra
1	(0.541, 0.425)	1954	80.5	a	(0.423, 0.463)	3653	86.4
2	(0.514, 0.391)	1962	80.7	b	(0.402, 0.434)	3877	90.6
3	(0.464, 0.361)	2254	84.5	c	(0.390, 0.412)	3997	92.5
4	(0.437, 0.335)	2384	83.0	d	(0.364, 0.377)	4464	95.9
5	(0.397, 0.282)	2506	80.2	e	(0.333, 0.322)	5480	92.0
6	(0.353, 0.238)	3190	69.6	f	(0.301, 0.269)	8691	81.5
7	(0.327, 0.212)	7372	54.2	g	(0.274, 0.227)	—	76.1
8	(0.293, 0.180)	—	40.6	h	(0.256, 0.199)	—	73.8

表 2 係將上述兩種不同封裝方式所製作的白光 LED 元件色座標、相關色溫 (CCT) 與演色係數 (Ra 值) 進行比較，我們發現：當額外添加 (Ba,Sr)₂SiO₄:Eu²⁺ 螢光粉所封裝的白光 LED 之相關色溫 (CCT) 介於 3,653 至 8,691K 之間，且演色係數 (Ra) 介於 73.8-95.9，遠較無添加 (Ba,Sr)₂SiO₄:Eu²⁺ 螢光粉所封裝的白光 LED 明顯偏高。上述研究顯示本文新穎組成的氧磷灰石黃光磷酸鹽在白光 LED 製作具備深厚潛力。

四、結 論

本研究探討了一種新穎組成的氧磷灰石黃光磷酸鹽與另四種稀土離子 R³⁺ 摻雜的 (Ca_{1-x}Eu_x)₈(La_{0.99}R_{0.01})₂(PO₄)₆(R=Sc, Y, Gd 與 Lu) 螢光粉，並探討不同化學組成對螢光體發光特性之效應，作為以紫外或藍光 LED 晶片製作白光固態光源所使用的轉換材料。該系列螢光粉最佳配方為 (Ca_{0.97}Eu_{0.03})₈La₂(PO₄)₆O₂，在 240~510 nm 波長激發下，發光波長範圍為 480~800 nm，主要放射波長為 629 nm，色座標為 (0.572, 0.424)。高溫熱消光測量顯示：在 100℃ 時，氧磷灰石螢光粉之發光強度降為室溫的 75%，與 (Ba,Sr)₂SiO₄:Eu²⁺ 熱消光行為相當。使用 Ca₈La₂(PO₄)₆O₂:0.03Eu²⁺ 螢光粉、矽膠與波長 450 nm 藍光 LED 晶片，並添加 (Ba,Sr)₂SiO₄:Eu²⁺ 螢光粉可以製作相關色溫 (CCT) 介於 3,653 至 8,691K 之間，且演色係數 (Ra) 介於 73.8-95.9 的白光 LED 元件。

誌謝 本研究承蒙科技部經由 NSC101-2113-M-009 -021-MY3 研究計畫提供研究經費補助，方能順利完成，特此表達謝忱。

五、參考文獻

- (1) http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/
- (2) A. Yoshikawa, V.V. Kochurikhin, N. Futagawa, K. Shimamura, T. Fukuda, "Growth of Ca₈La₂(PO₄)₆O₂ Single Crystals as Substrates for GaN Epitaxial Growth" J. Crystal Growth 204 (1999) 302.
- (3) C. C. Silva, F. P. Filho, A. S. B. Sombra, I. L. V. Rosa, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, "Study of Structural and Photoluminescent Properties of Ca₈Eu₂(PO₄)₆O₂" J. Fluoresc. 18 (2008) 253.
- (4) G. Boulon, A. Collombet, A. Brenier, Marie-Thérèse Cohen-Adad, A. Yoshikawa, K. Lebbou, J. H. Lee, T. Fukuda, "Structural and Spectroscopic Characterization of Nominal Yb³⁺:Ca₈La₂(PO₄)₆O₂ Oxyapatite Single Crystal Fibers Grown by the Micro-Pulling-Down Method" Adv. Funct. Mater. 11 (2001) 263.
- (5) X. M. Han, J. Lin, H. L. Zhou, M. Yu, Y. H. Zhou, M L Pang, "Effects R³⁺ on the Photoluminescent Properties of Ca₂R₈(SiO₄)₆O₂:A (R = Y, La, Gd; A = Eu³⁺, Tb³⁺) Phosphor Films Prepared by the Sol-Gel Process" J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 2745.
- (6) A. Chartier, C. Meis, J. D. Gale, "Computational study of Cs immobilization in the apatites Ca₁₀(PO₄)₆F₂, Ca₄La₆(SiO₄)₆F₂ and Ca₂La₈(SiO₄)₆O₂" Phys. Rev. B 64 (2001) 085110
- (7) 美國專利 US 13/293,893: Yellow Phosphor Having Oxyapatite Structure, Preparation Method and White Light-Emitting Diode Thereof.
- (8) 日本特許 5355613 號：
【發明的名称】オキシアパタイト構造を有する黄色蛍光体、製造方法並びにその白色発光ダイオード装置
- (9) 中國大陸專利 CN102559185 (2012/07/11)：具有氧磷灰石結構的黃光螢光材料、製備方法與其白光二級管裝置。 *