

圖 1 激發能在發光材料中的吸收與轉換

(發光材料 Vol. 4, p. 2)

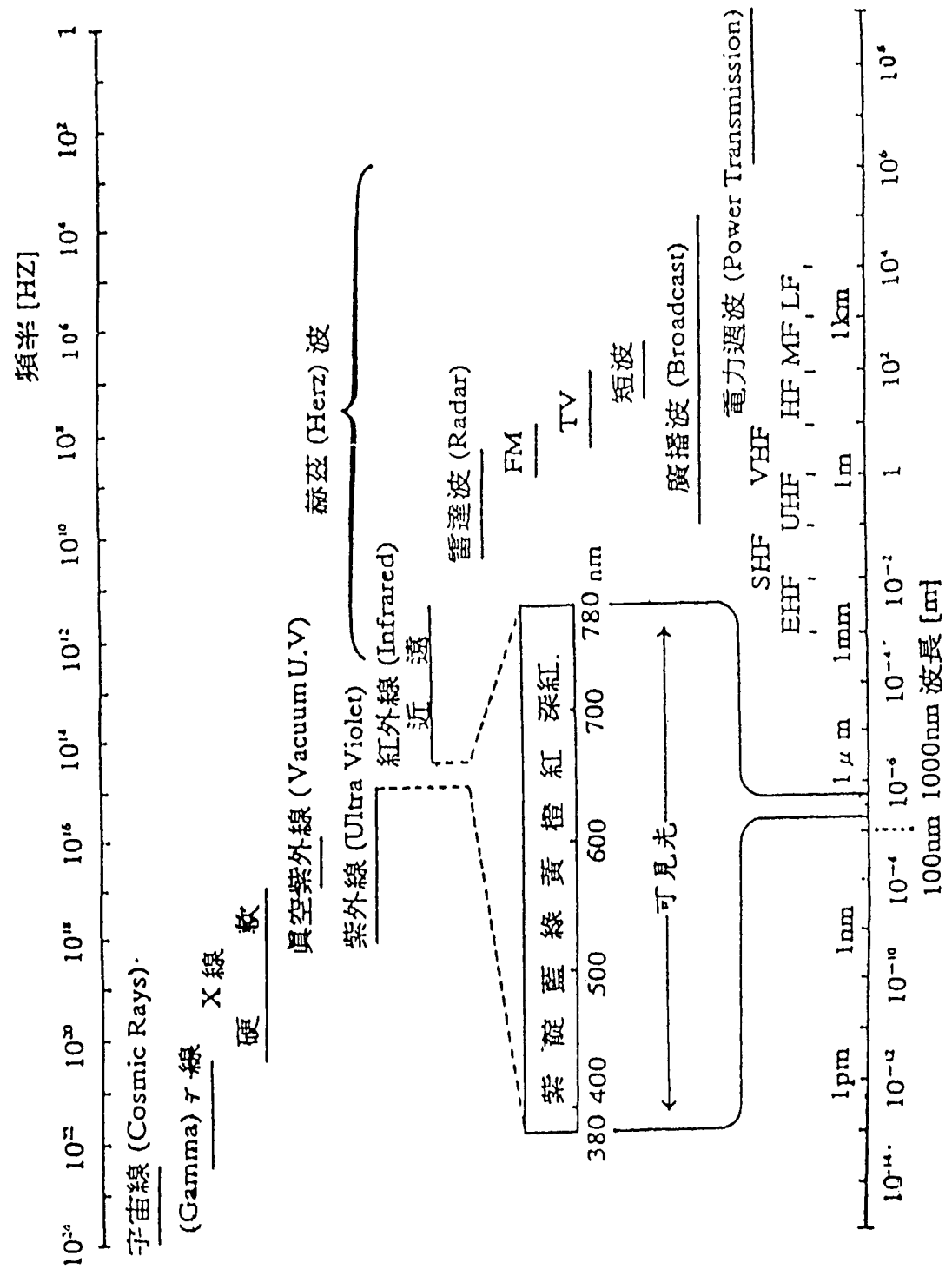
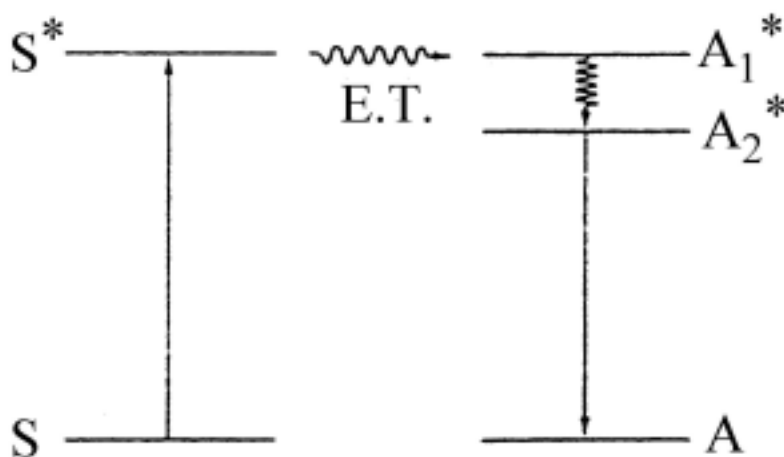
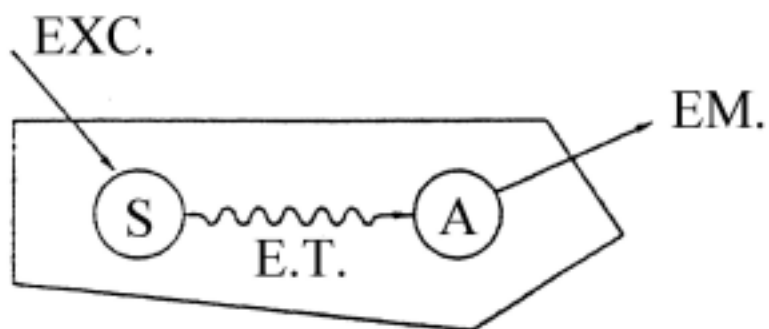


圖 2 不同波長與頻率之電磁波能譜

(李碩重, 照明設計學, 全華科技圖書股份有限公司, 民國 82 年 11 月)



- S : 敏化劑基態
- S* : 敏化劑激發態
- ET : 電荷轉移
- A₁* : 活化劑激發態
- A₂* : 活化劑激發態之基態
- A : 活化劑基態

圖 3 螢光體 H:S,A 發光過程中能量傳遞示意圖

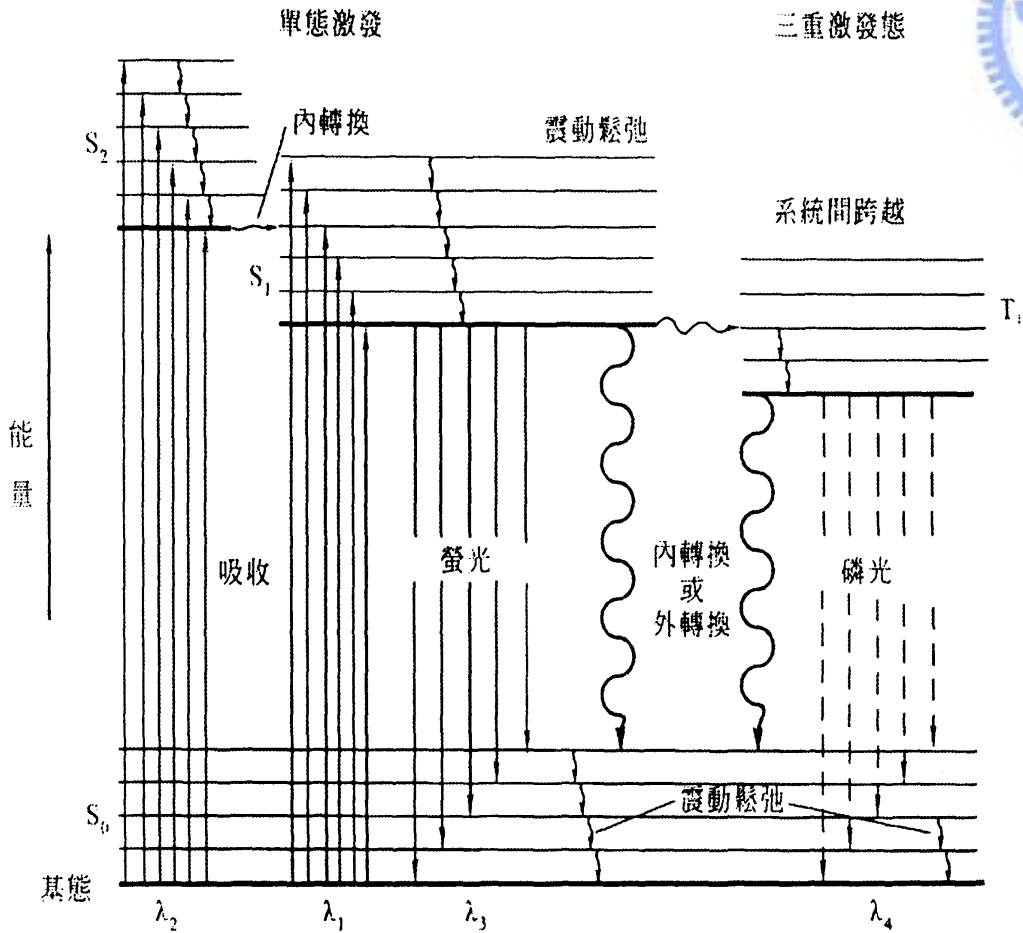
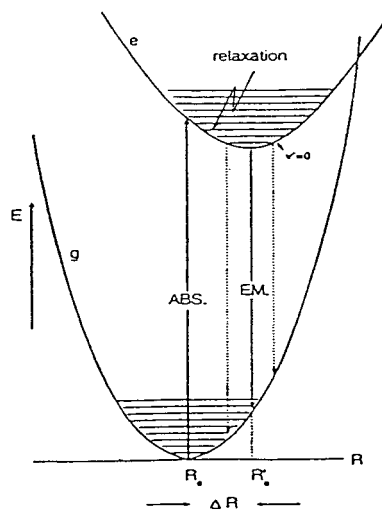


圖 4 螢光及磷光發光機制示意圖

D. A. Skoog, D. M. West, *Principles of Instrumental Analysis*, New York, Holt, Reinhart & Winstin, (1971)



$$\Delta R = R_0' - R_0$$

R_0' : 基態原子核平衡距離

R_0 : 激態原子核平衡距離

g : 基態能階

e : 激發態能階

圖 5 活化劑離子基態與激發態組態示意圖

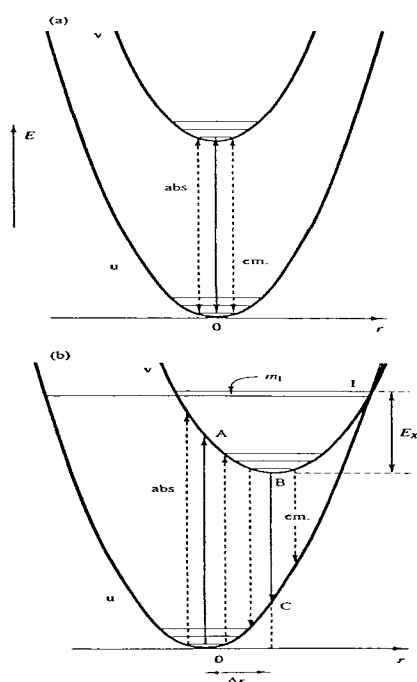
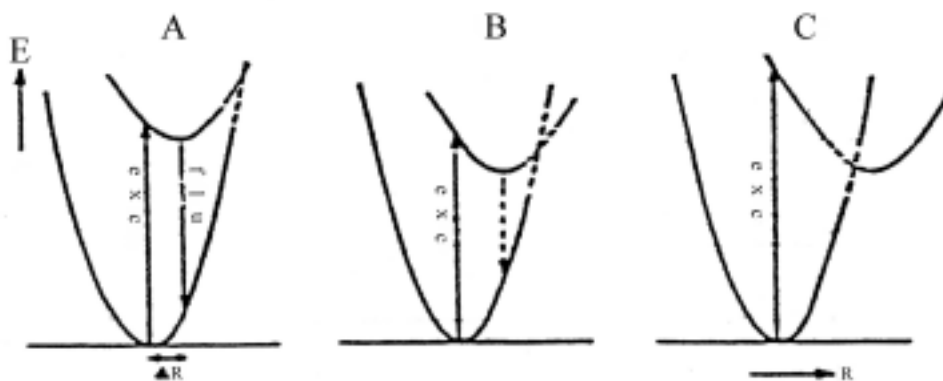


圖 6 組態座標圖 (a) $r = 0$, (b) $r > 0$

R. B king *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 4, John Wiley&Sons (1994)



A : 有效率的螢光過程
 B : 沒有效率的螢光過程
 C : 沒有螢光產生

圖 7 螢光體中 R 值對不同電子組態能量傳遞效應示意圖

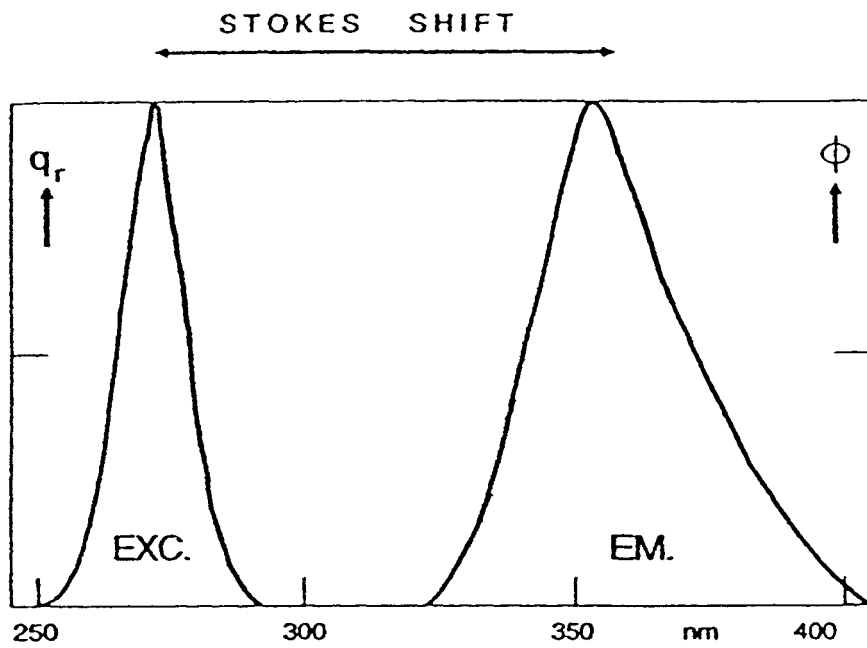


圖 8 Stokes shift 示意圖

G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescence Material*, Springer, Berlin (1994)

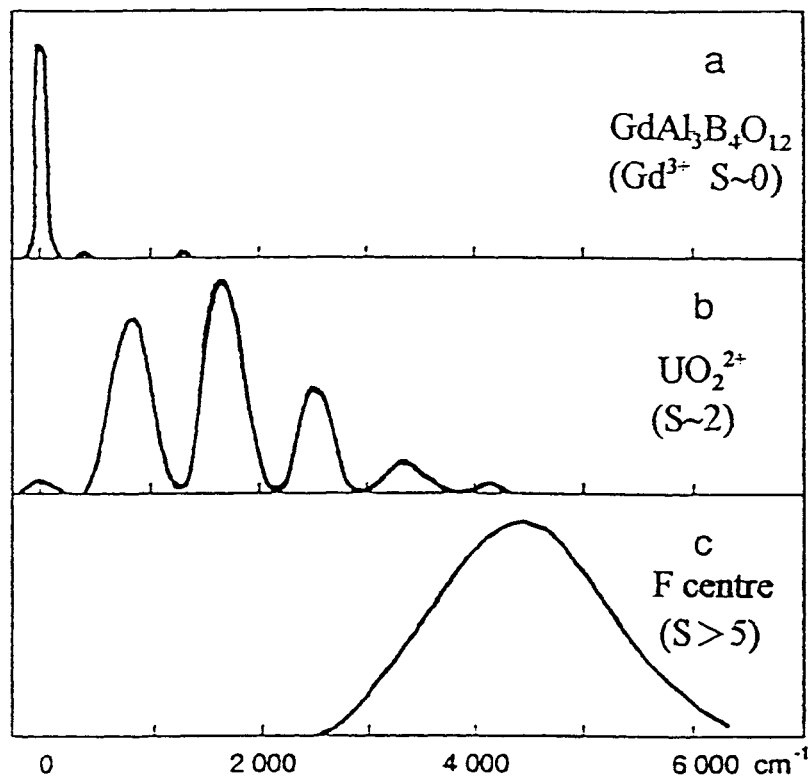


圖 9 不同耦合作用對放射峰頻寬變化之影響：

(a)弱耦合作用, (b)中度耦合作用與(c)強耦合作用

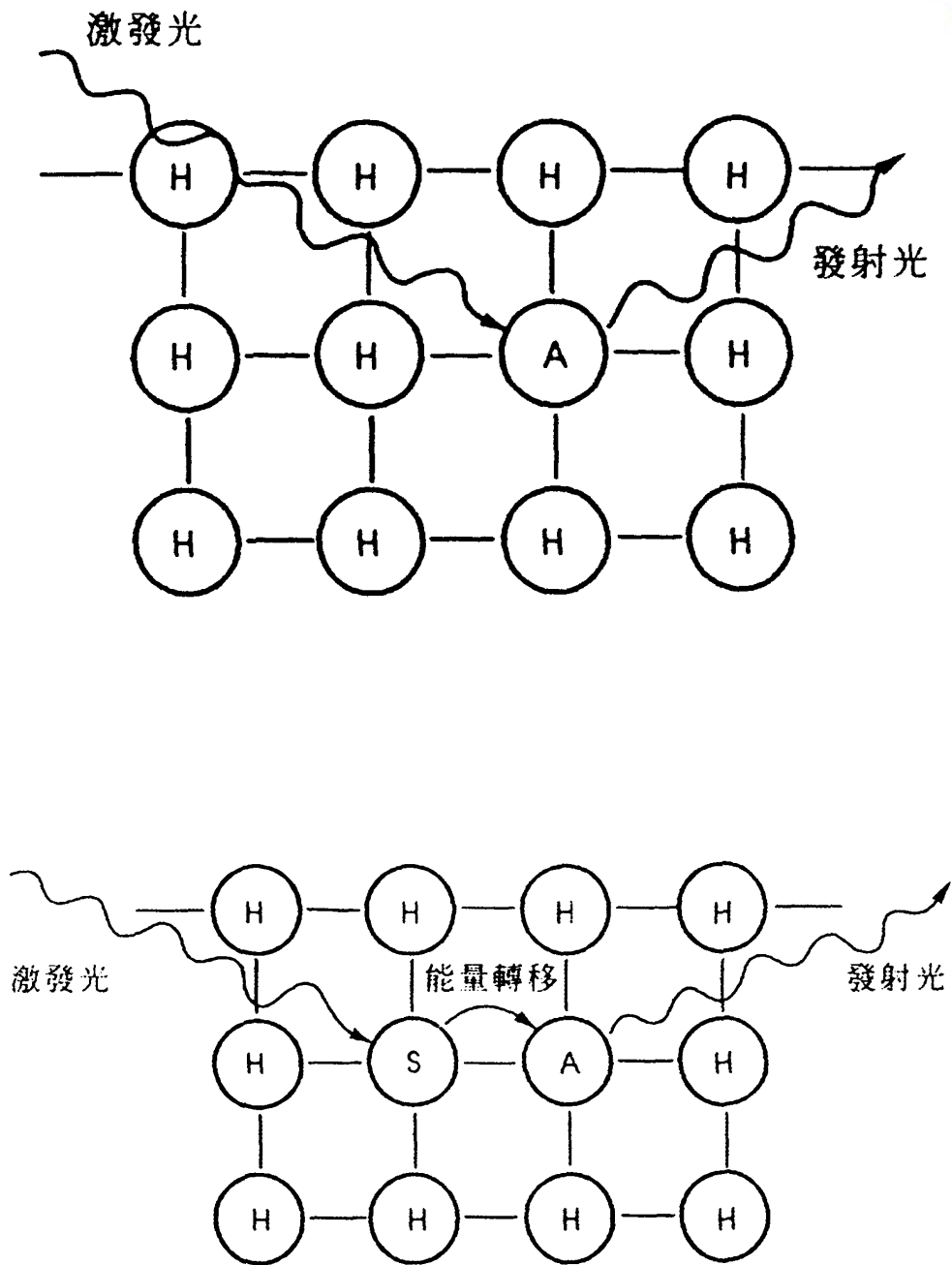


圖 10 螢光體中主體、活化劑與增感劑三者交互作用原理示意圖

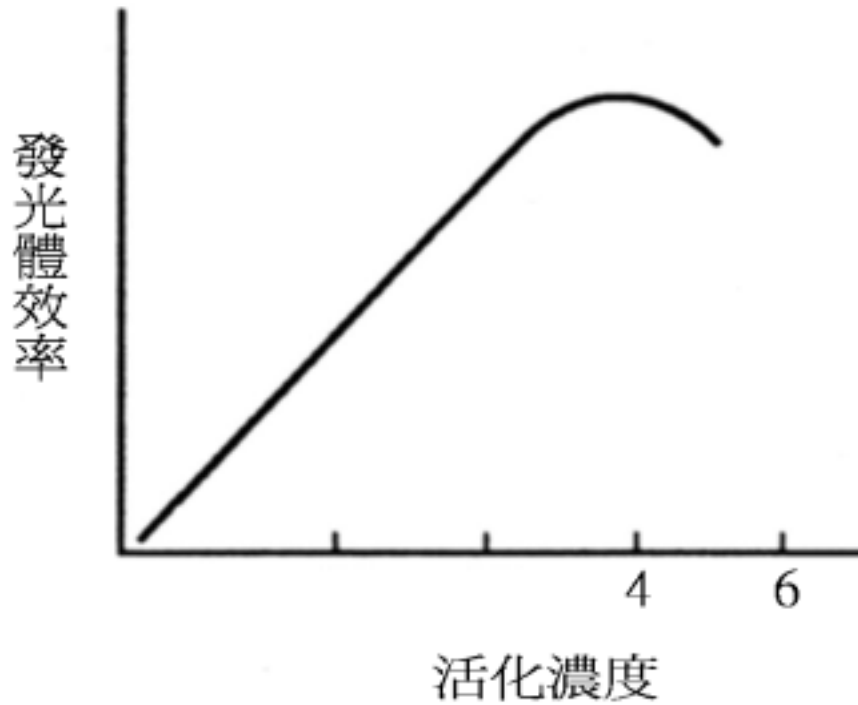


圖 11 發光效率與活化劑濃度效應相互關係圖

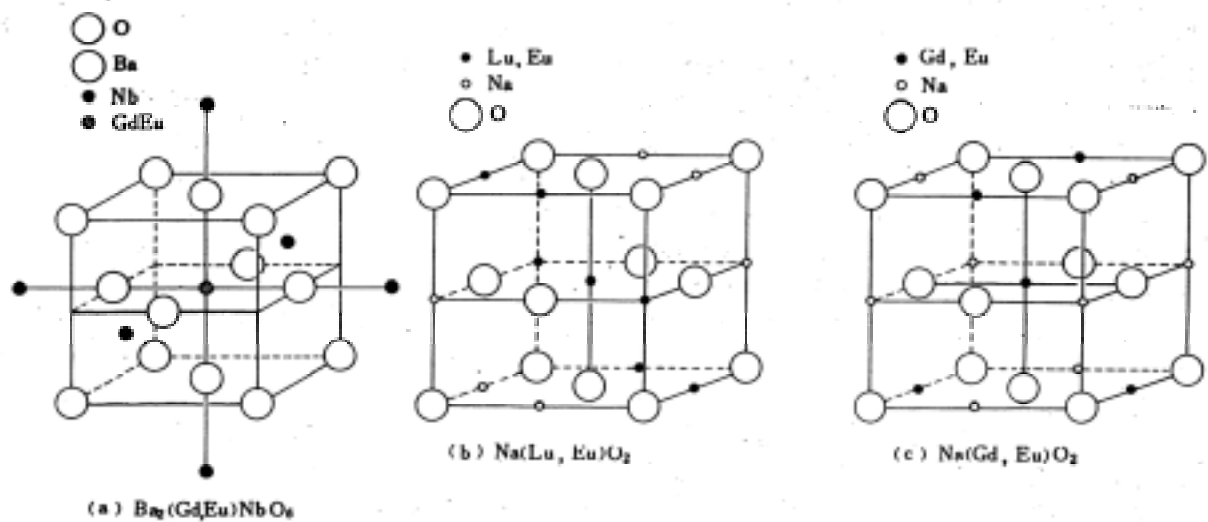


圖 12 Eu^{3+} 發光中心在不同晶體中所佔不同對稱格位置示意圖

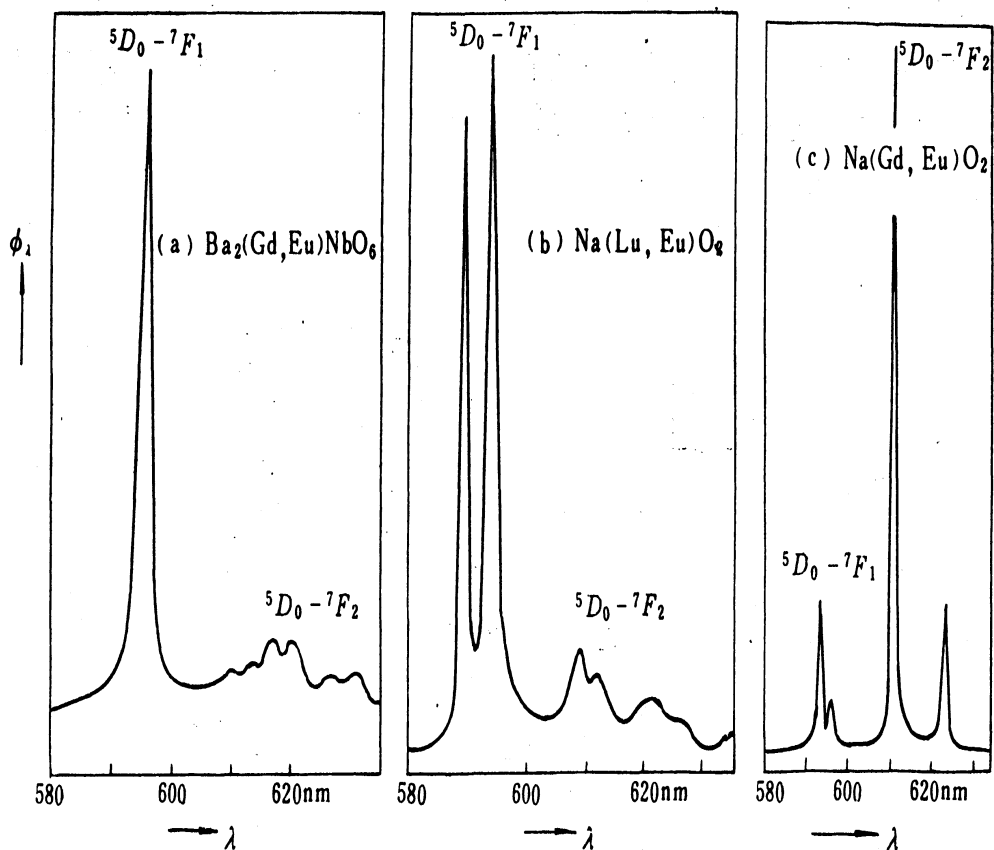


圖 13 Eu^{3+} 在不同晶體中所佔不同對稱位置 PL 光譜圖

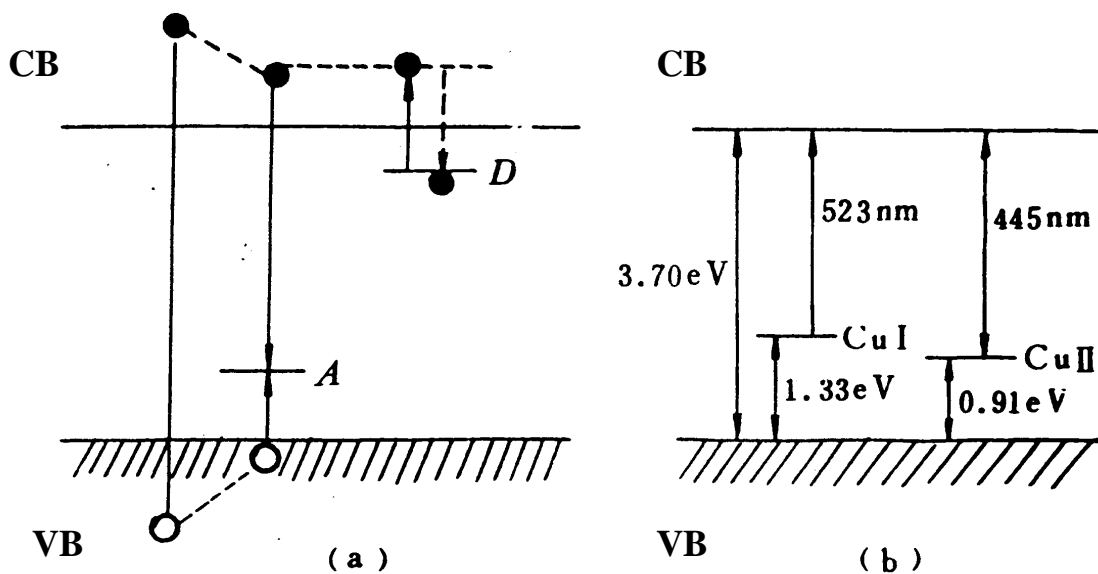


圖 14 $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Cl}^-$ 的能帶結構圖

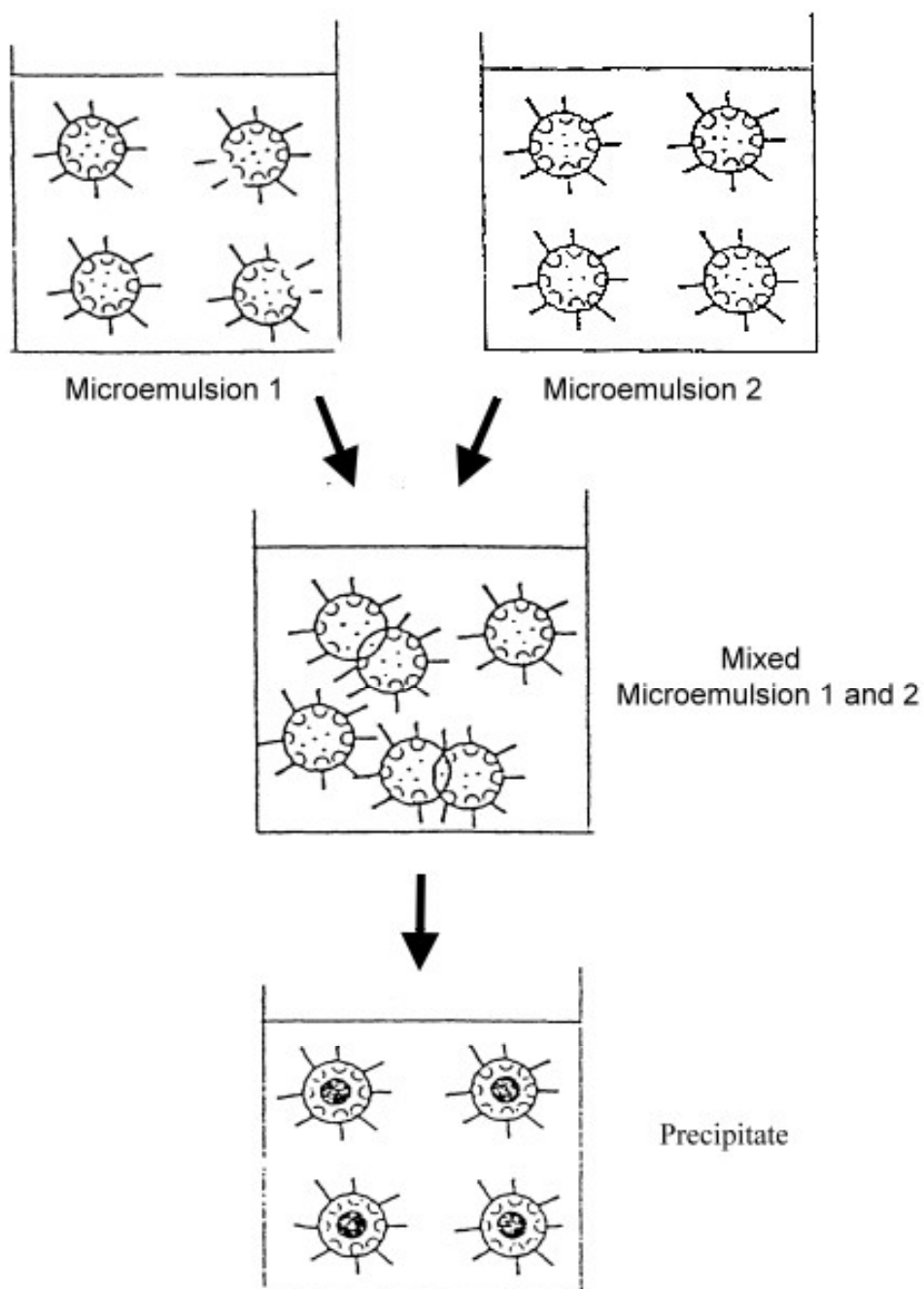


圖 15 微乳液法奈米反應器示意圖

D. O. Shah, *Micell, microemulsions, and monolayer: science and technology*, New York, M. Decker (1998)

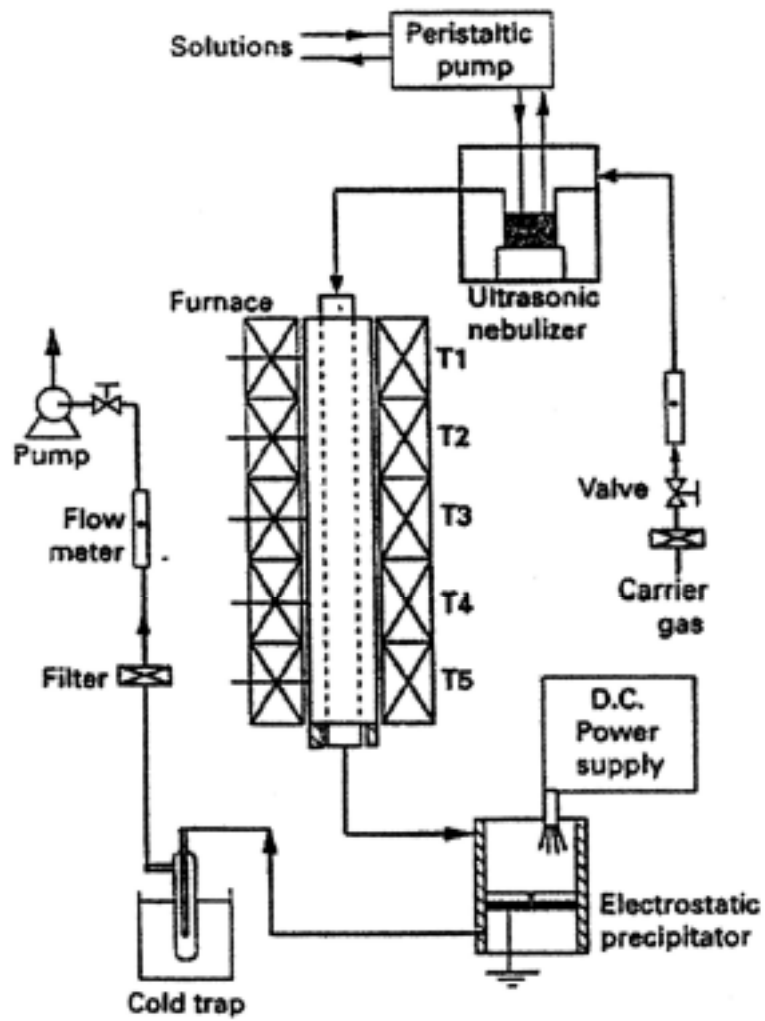


圖 16 氣溶膠熱解儀器構造圖

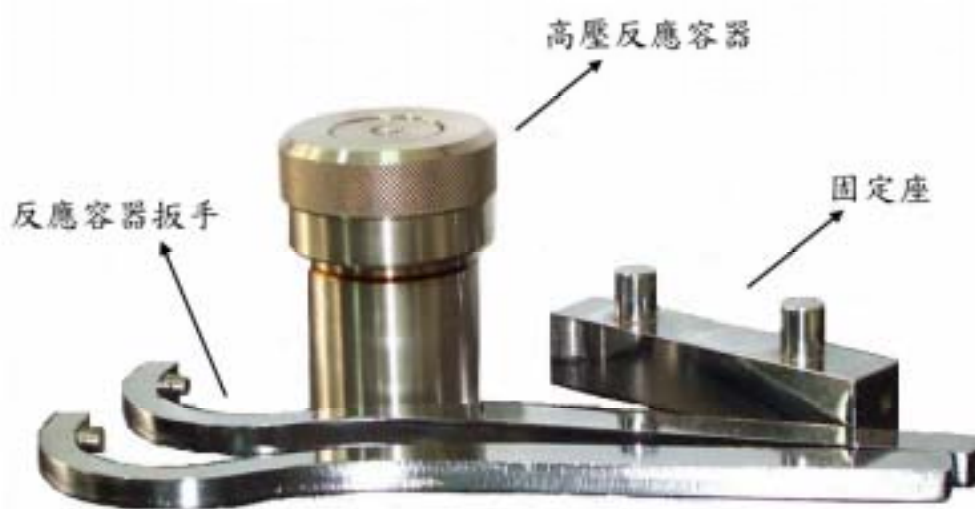


圖 17 (a) 高壓反應容器 (Parr Acid Digestion Bomb)

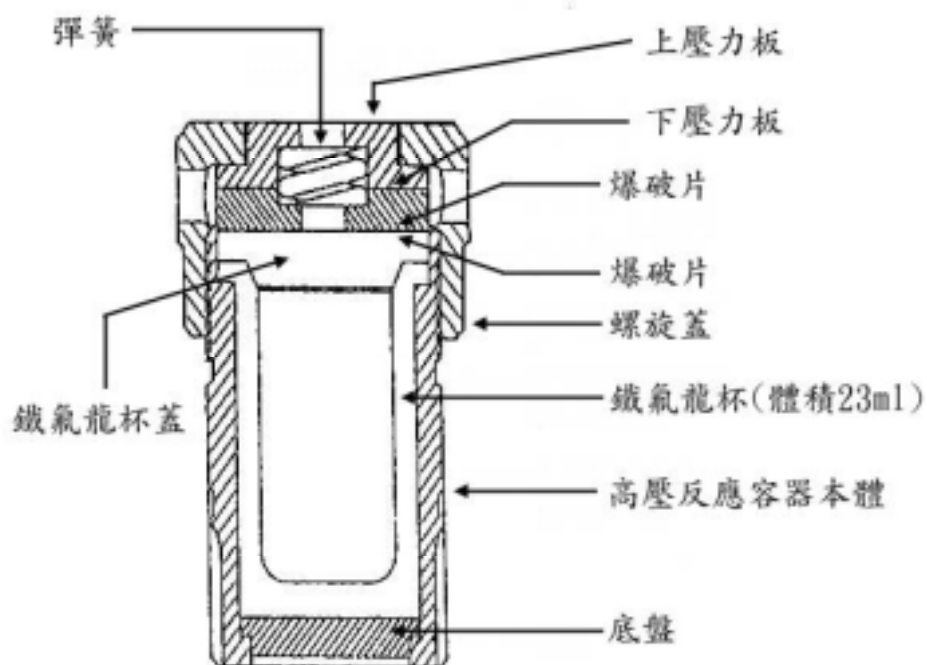


圖 17 (b) 高壓反應容器側面透視圖

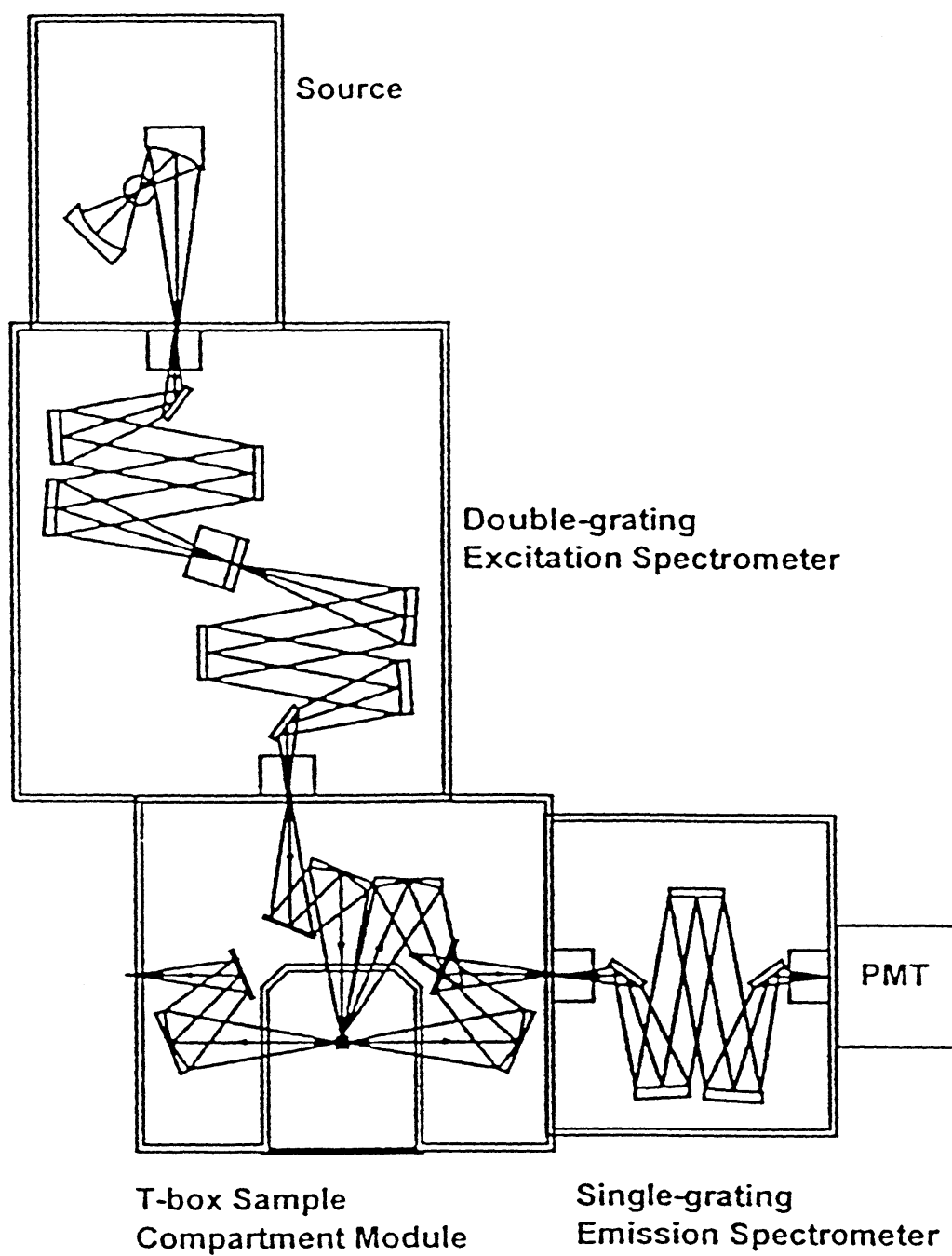


圖 18 光致發光光譜儀內部構造簡單示意圖

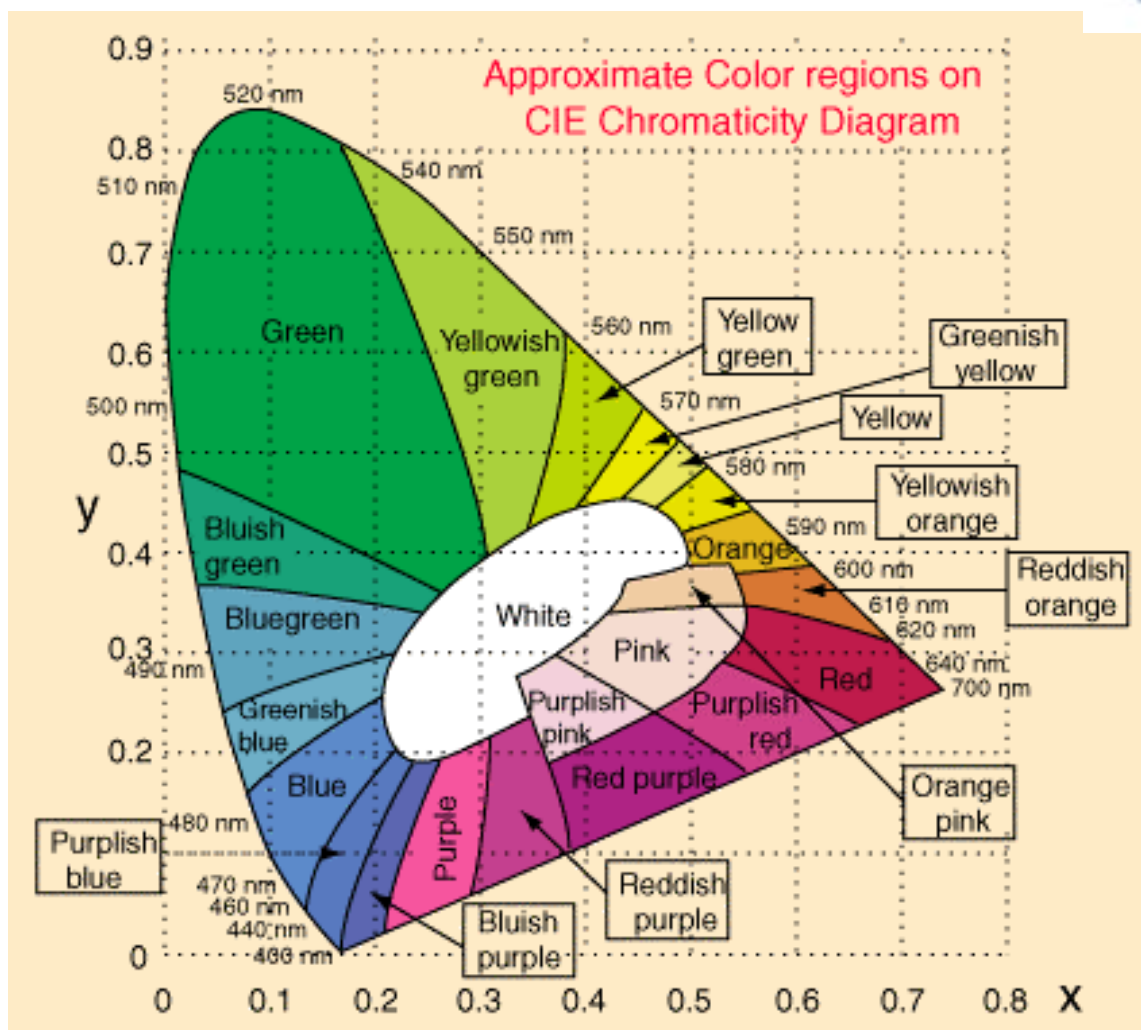


圖 19 1931 CIE 色度座標圖

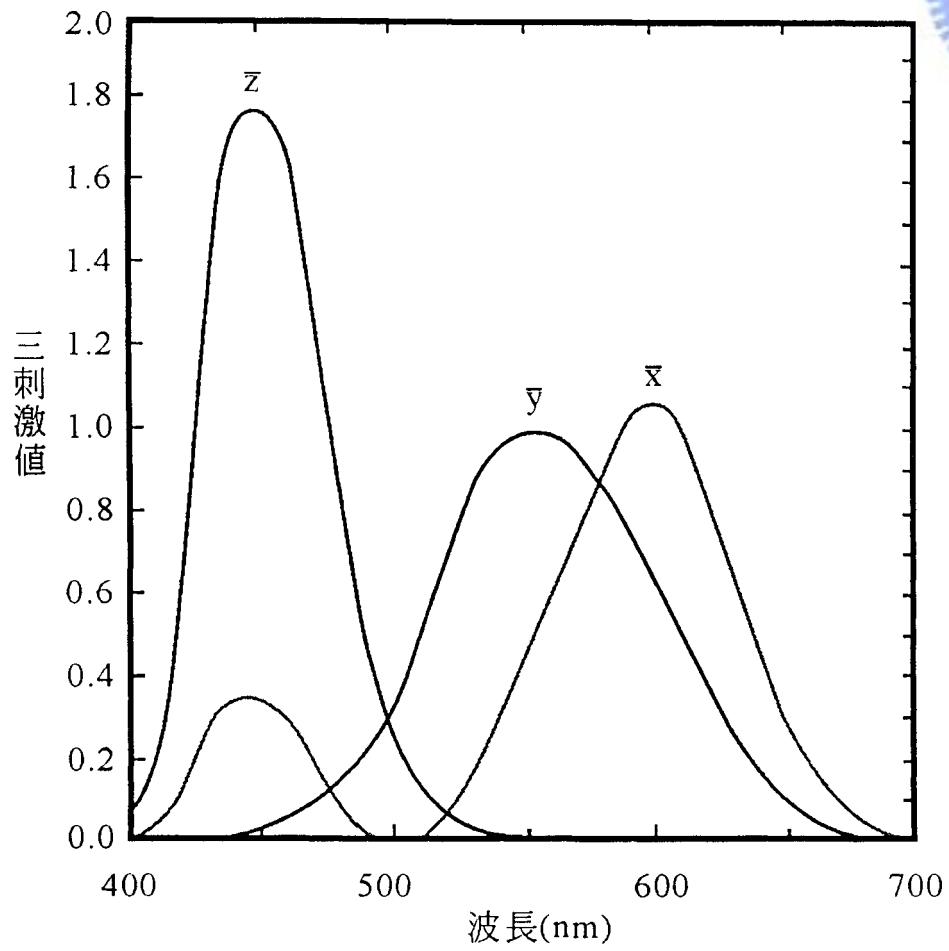


圖 20 CIE 色彩匹配函數圖

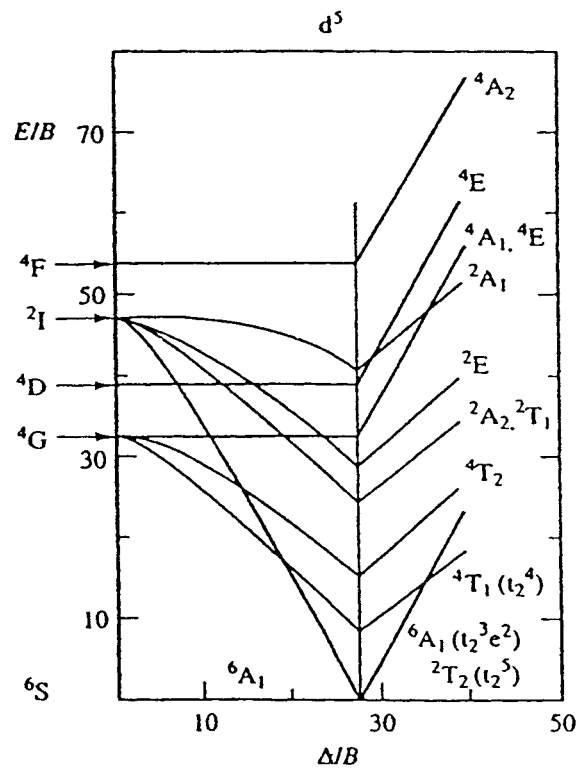
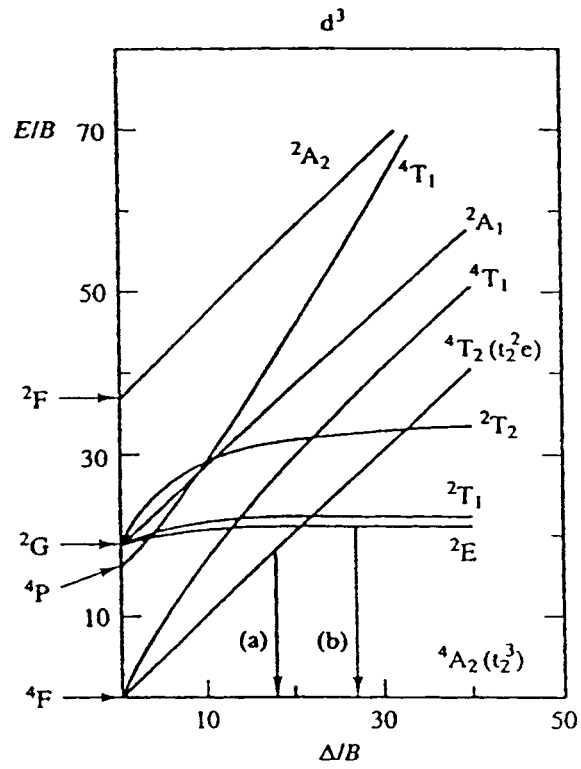


圖 21 電子組態為 d^3 與 d^5 過渡金屬離子 Tanabe-Sugano diagram

R. B king *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 4, John Wiley&Sons (1994)

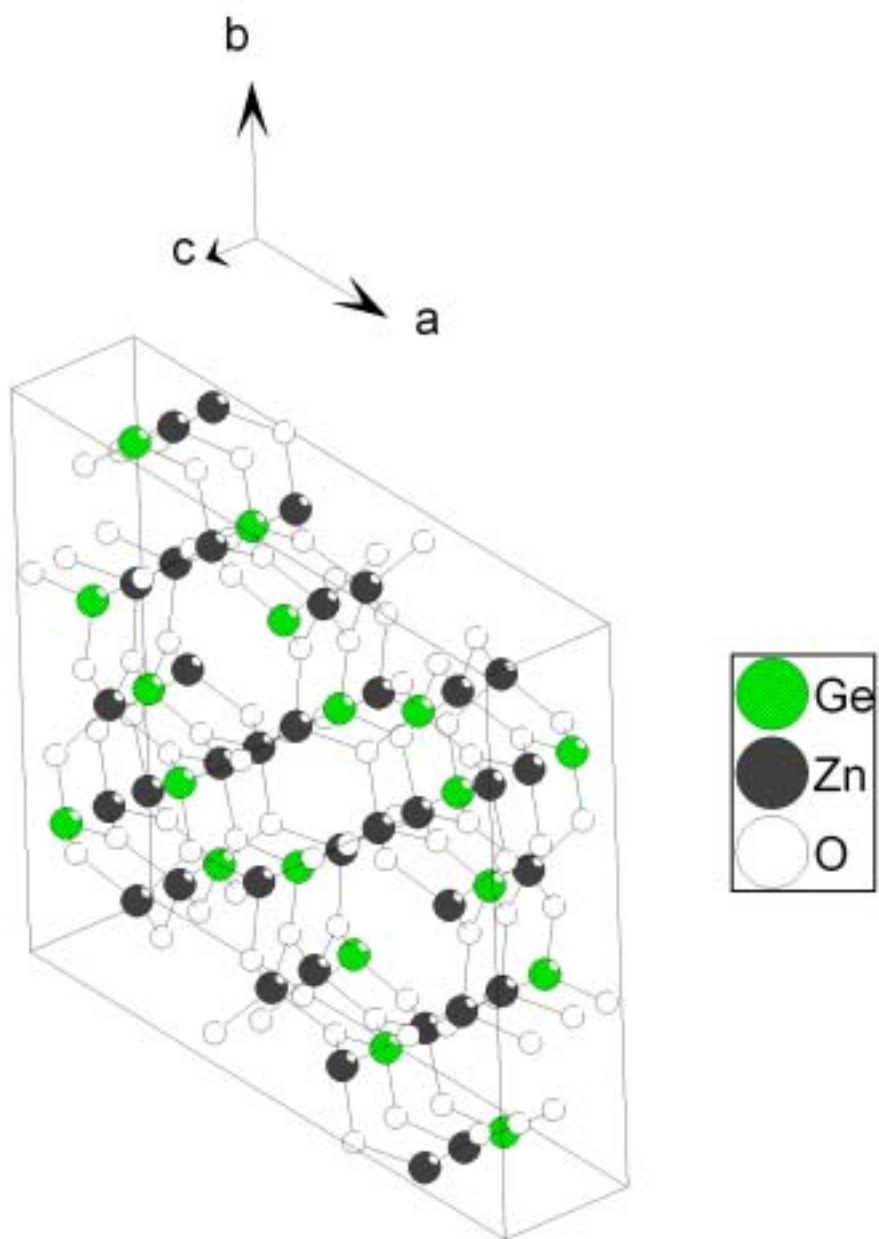


圖 22 Zn_2GeO_4 晶體結構圖

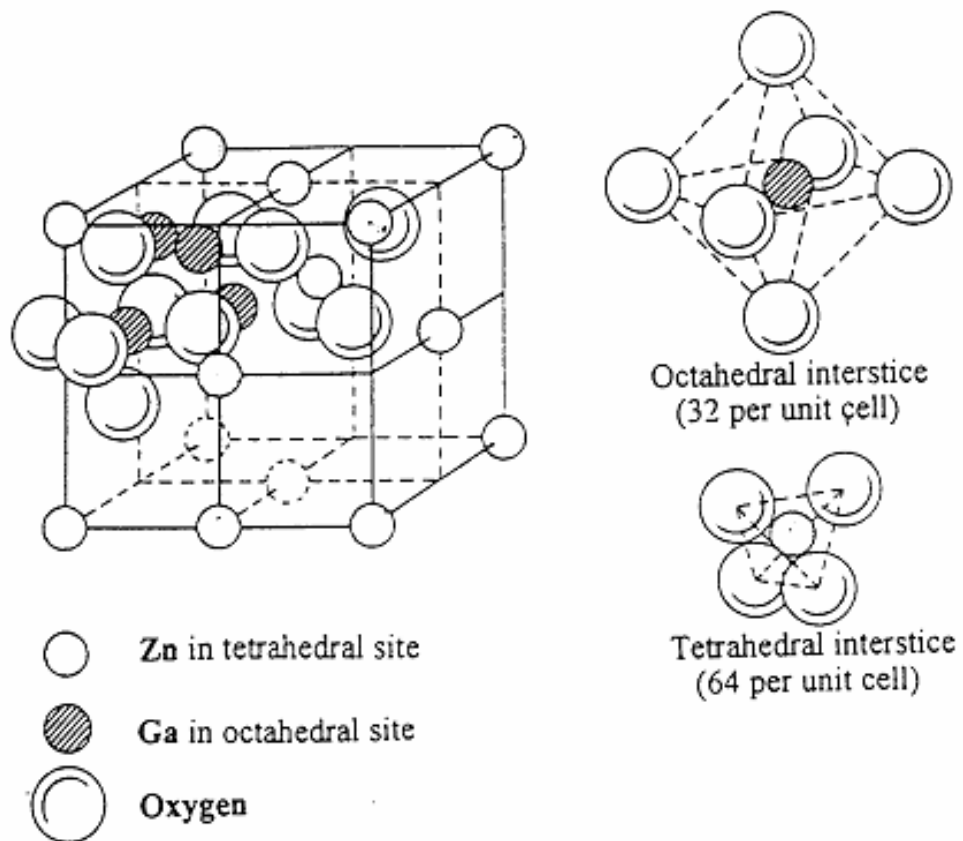


圖 23 ZnGa_2O_4 晶體結構圖

I. J. Hsieh, K. T. Chu, C. F. Yu and M. S. Feng, *J. Appl. Phys.* **76**, 3735 (1994)

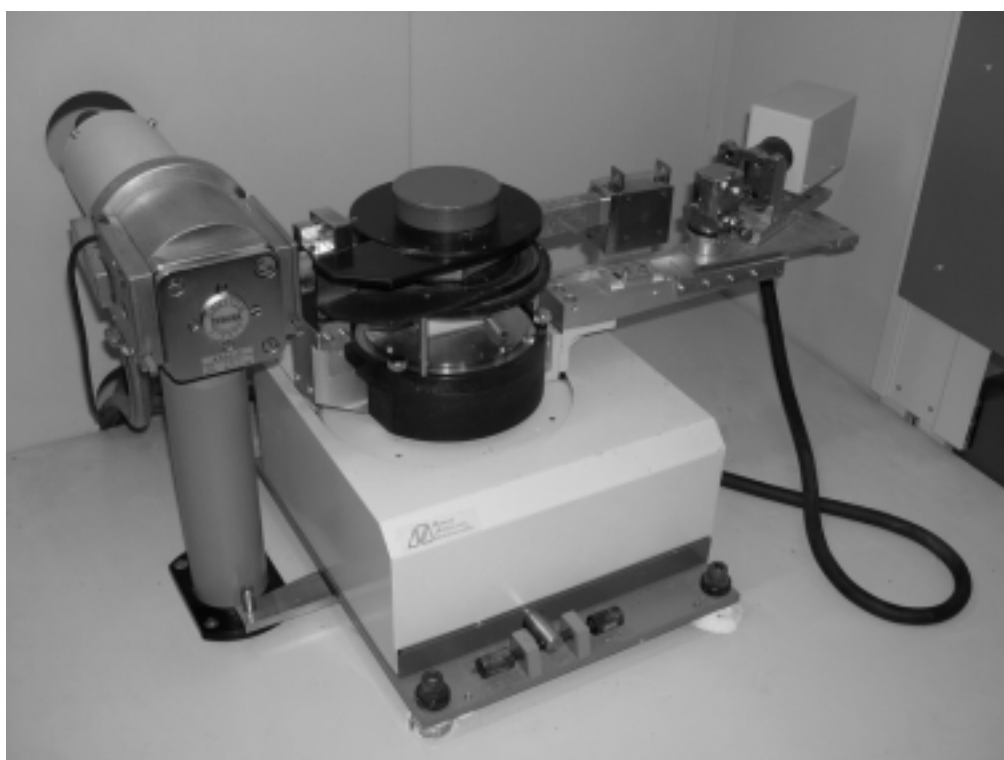


圖 24 日本 Mac Science MXP3 型 X 光繞射儀

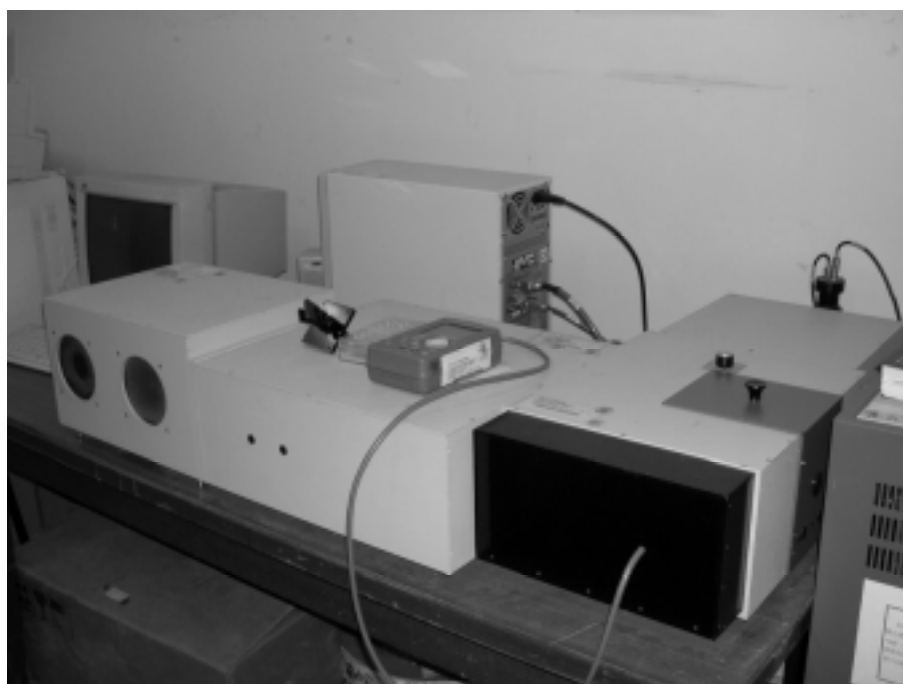


圖 25 美國 Jobin Yvon-Spex Instruments S. A. Inc. 公司所製 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀

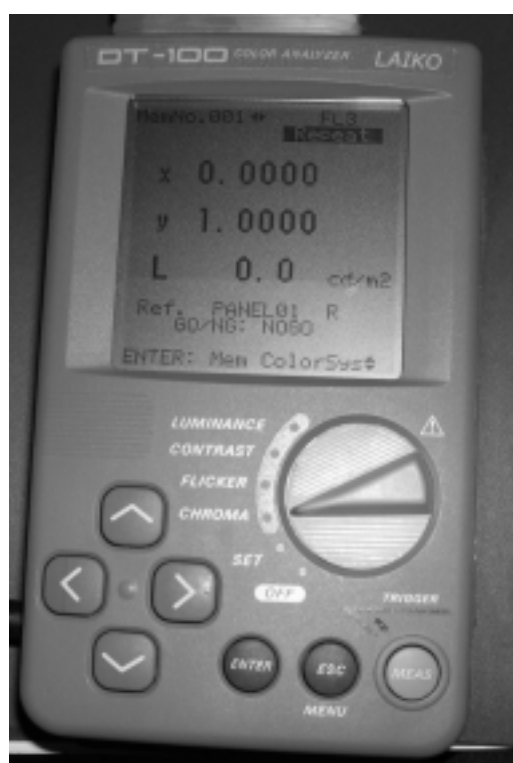


圖 26 日本 LAIKO 所製 DT-100 Color Analyzer

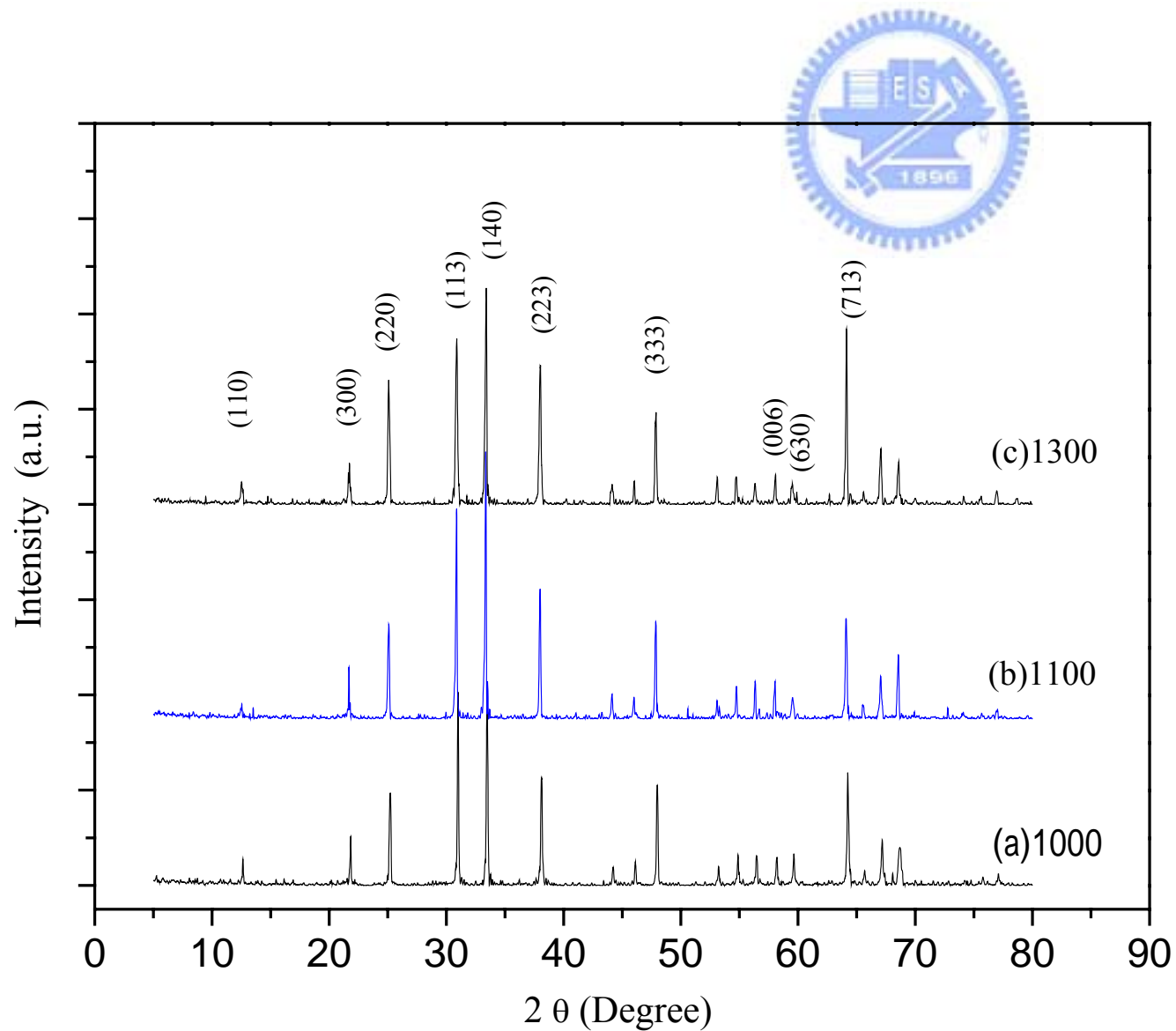


圖 27 不同燒結溫度下所合成之 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品 XRD 圖譜之比較

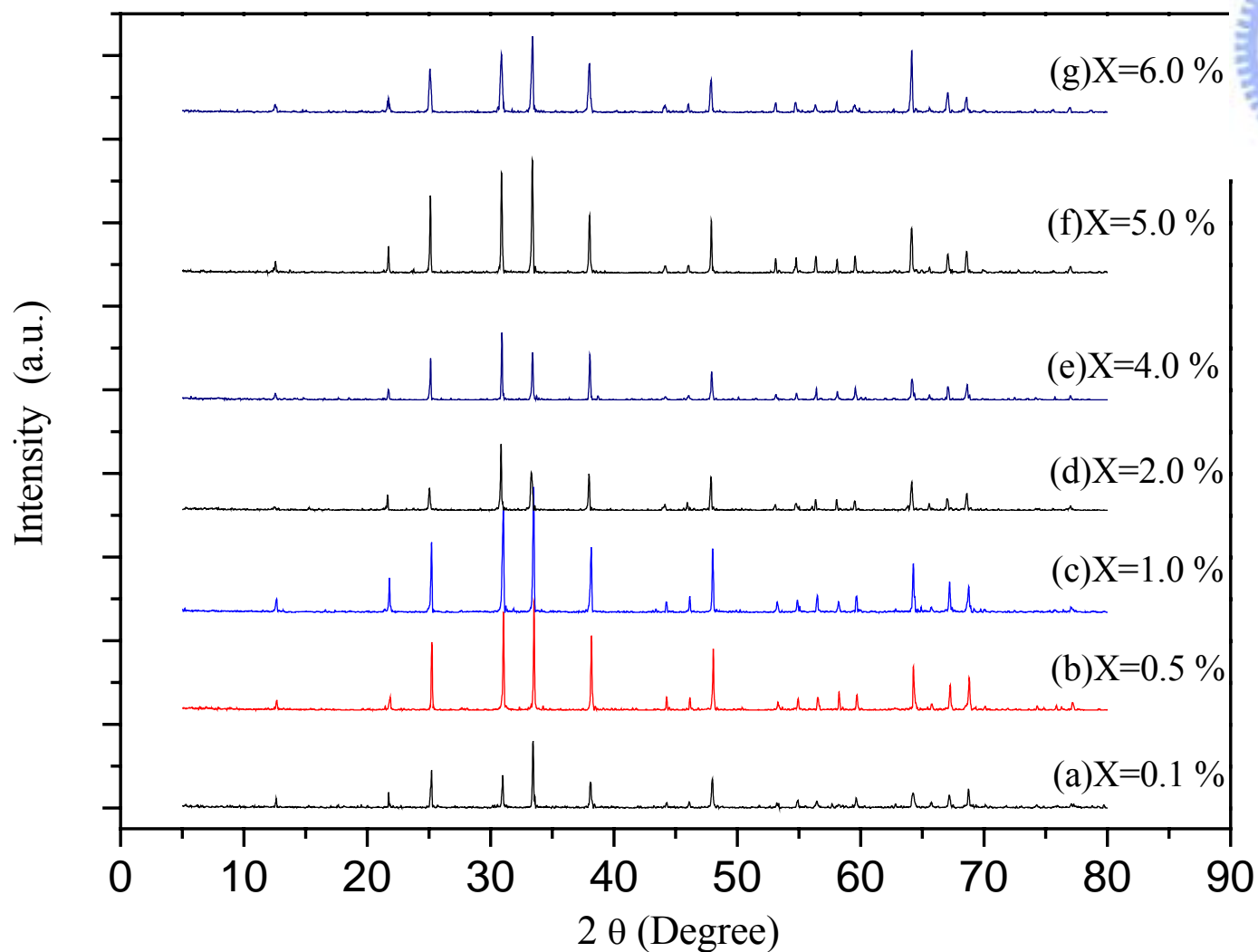


圖 28 摻雜不同 Mn^{2+} 濃度的 $Zn_2GeO_4:x \%Mn^{2+}$ 系列樣品之 XRD 圖譜之比較

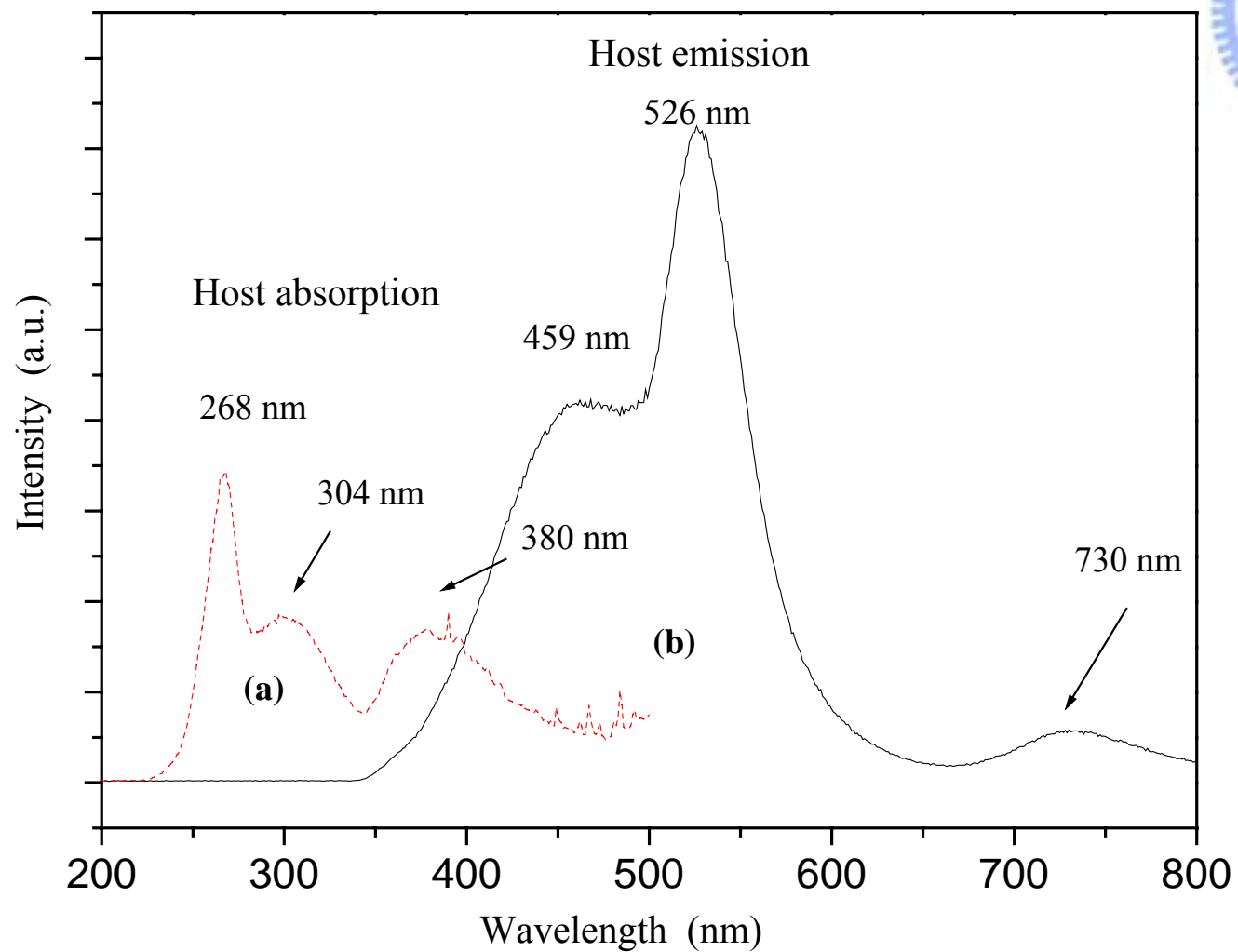


圖 29 1200 所合成 Zn₂GeO₄ 樣品的光致發光光譜：
(a)激發($\lambda_{em}=459$ nm)與(b)放射光譜($\lambda_{ex}=268$ nm)

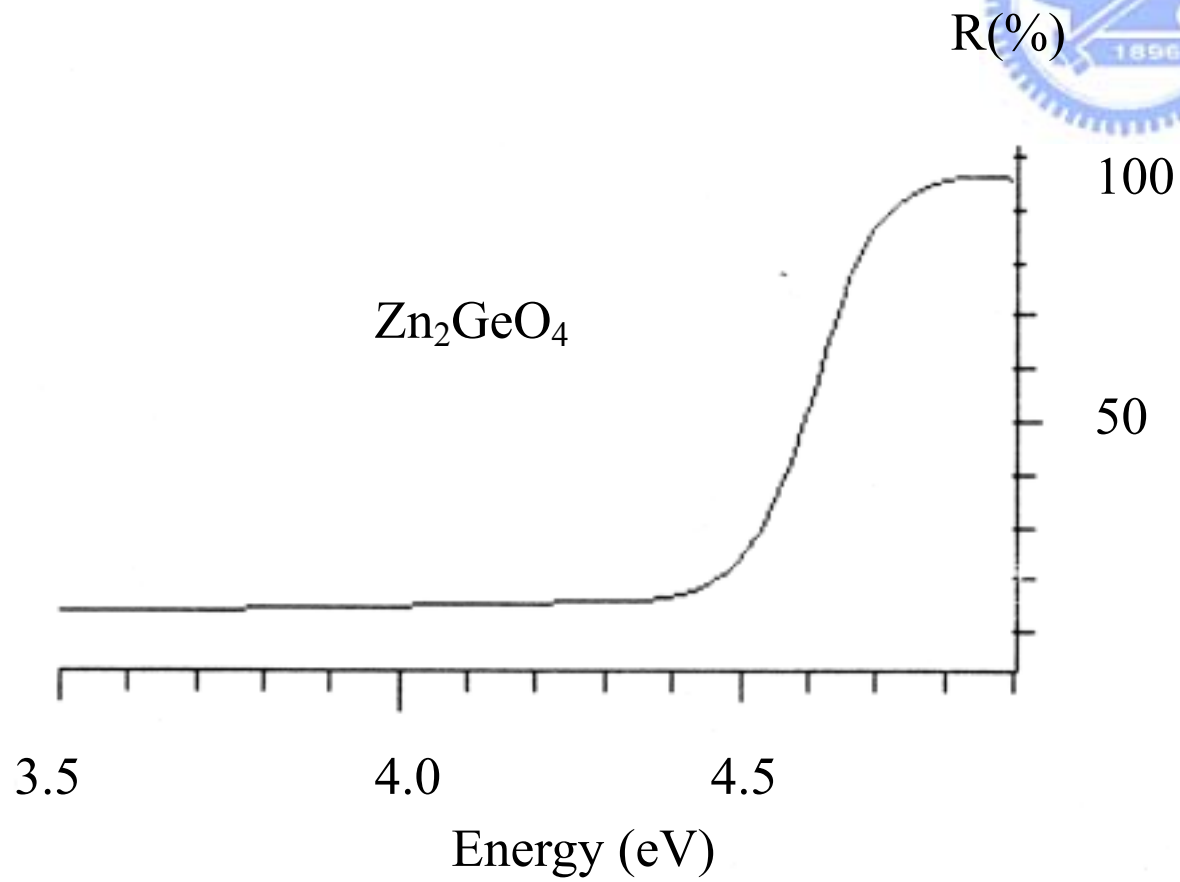


圖 30 Zn_2GeO_4 之全反射光譜

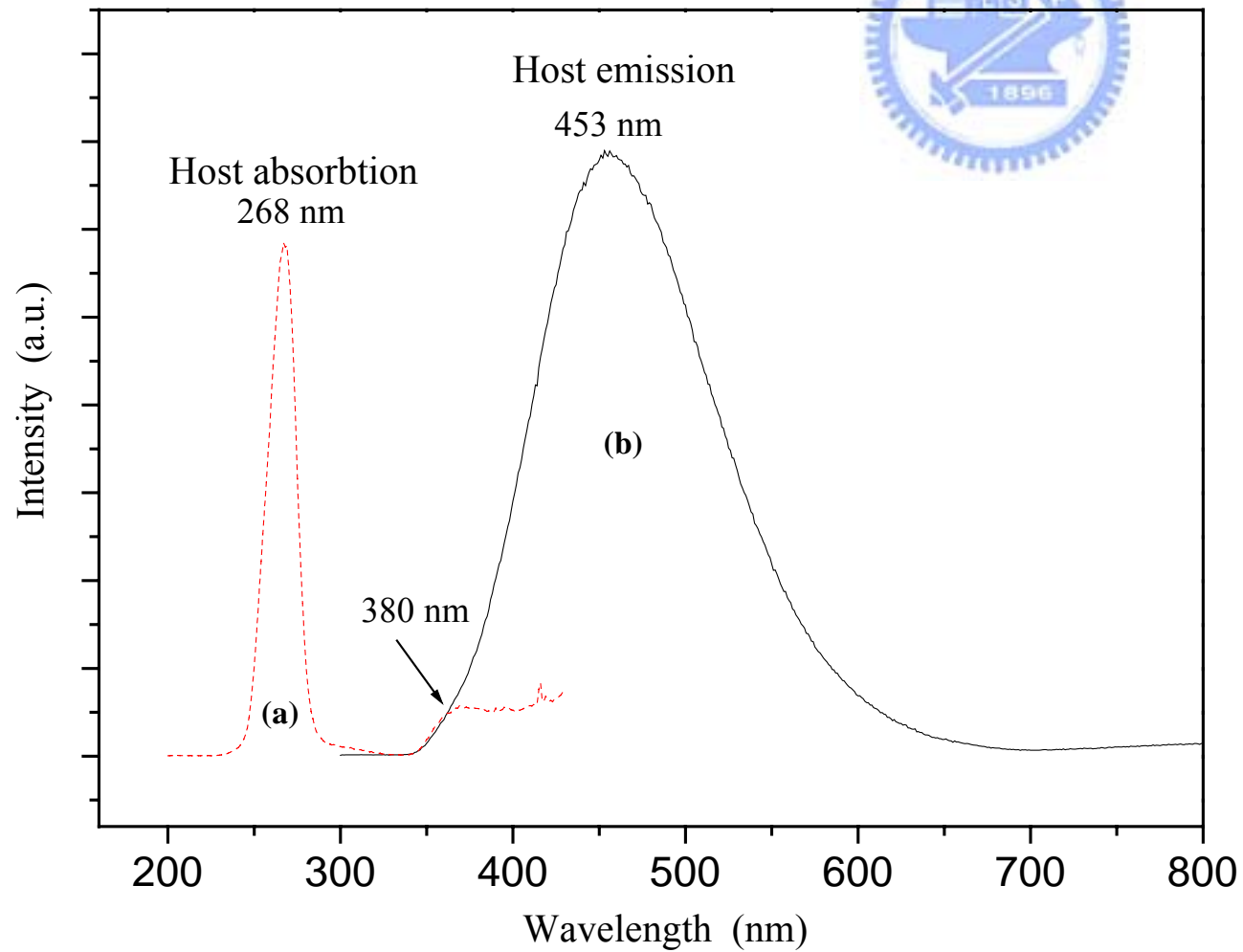


圖 31 1300 所合成 Zn_2GeO_4 主體的光致發光光譜：
(a) 激發($\lambda_{em}=453\text{ nm}$) 與 (b) 放射($\lambda_{ex}=268\text{ nm}$)

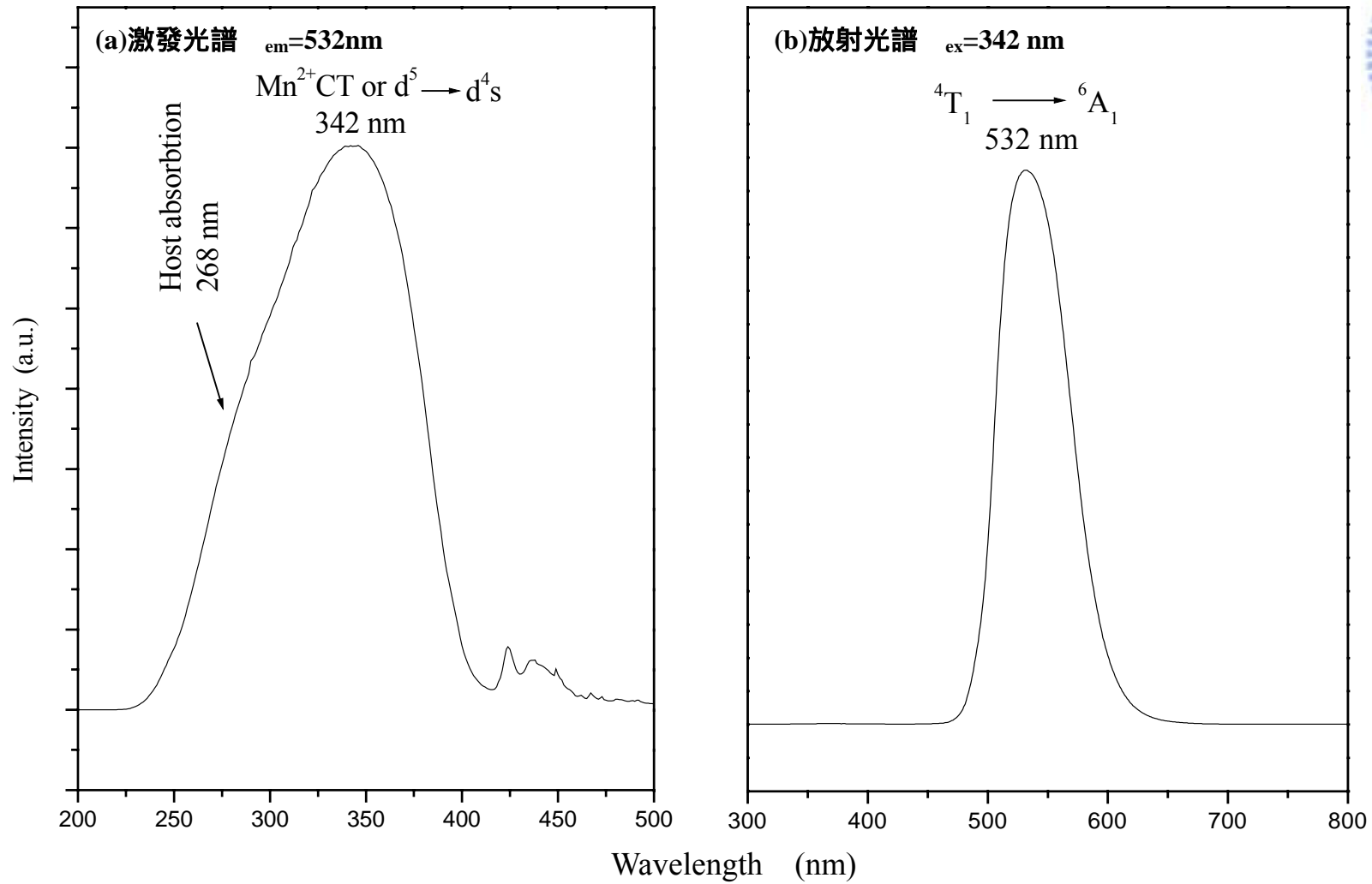


圖 32 1300 所合成 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 樣品的光致發光與激發光譜

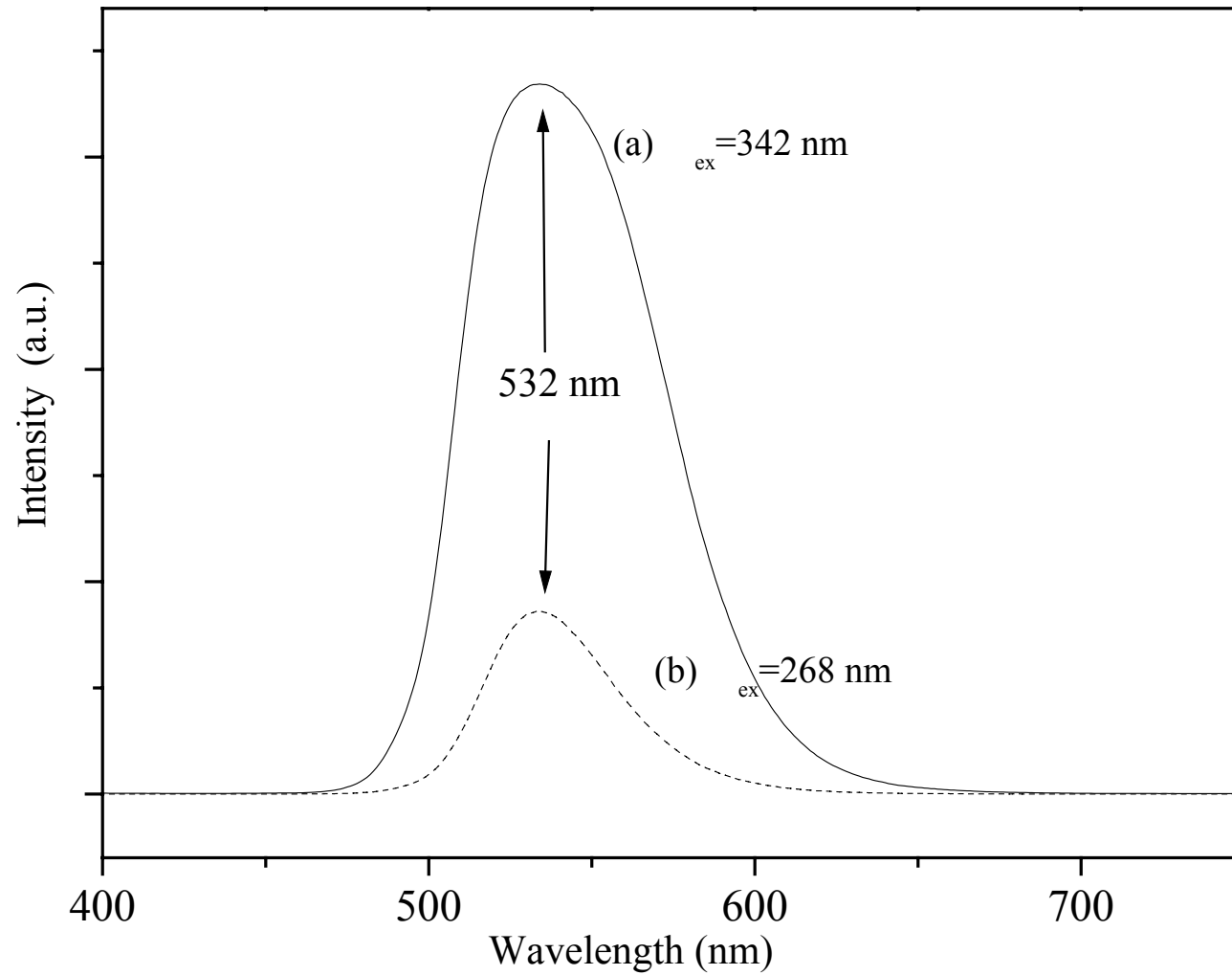


圖 33 以不同激發波長激發 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 所得的光致發光光譜：
(a) $\lambda_{\text{ex}}=342 \text{ nm}$ (b) $\lambda_{\text{ex}}=268 \text{ nm}$

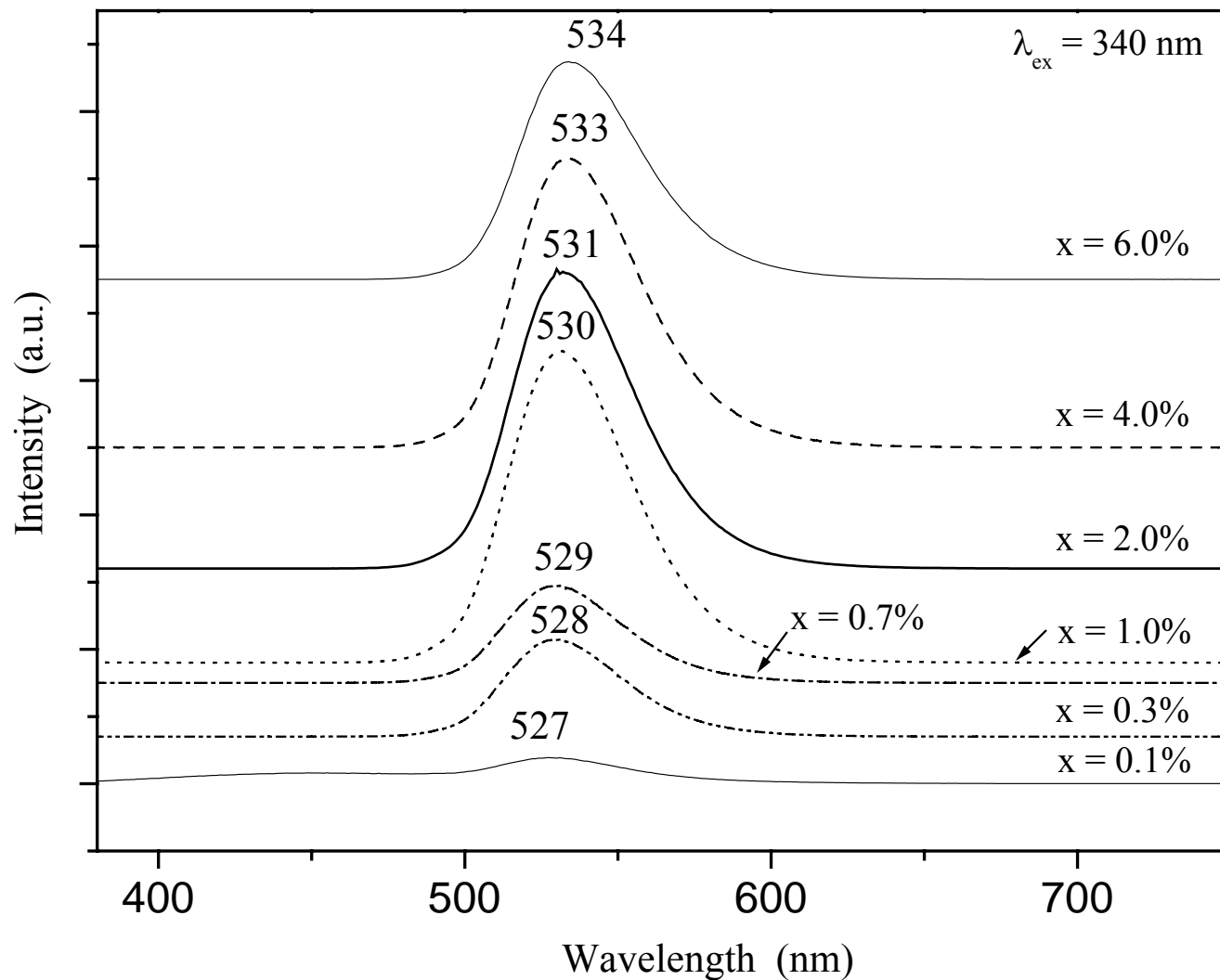


圖 34 摻雜不同 Mn^{2+} 濃度 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:x\text{Mn}^{2+}$ 樣品的光致發光光譜之比較 ($\lambda_{\text{ex}}=340 \text{ nm}$)

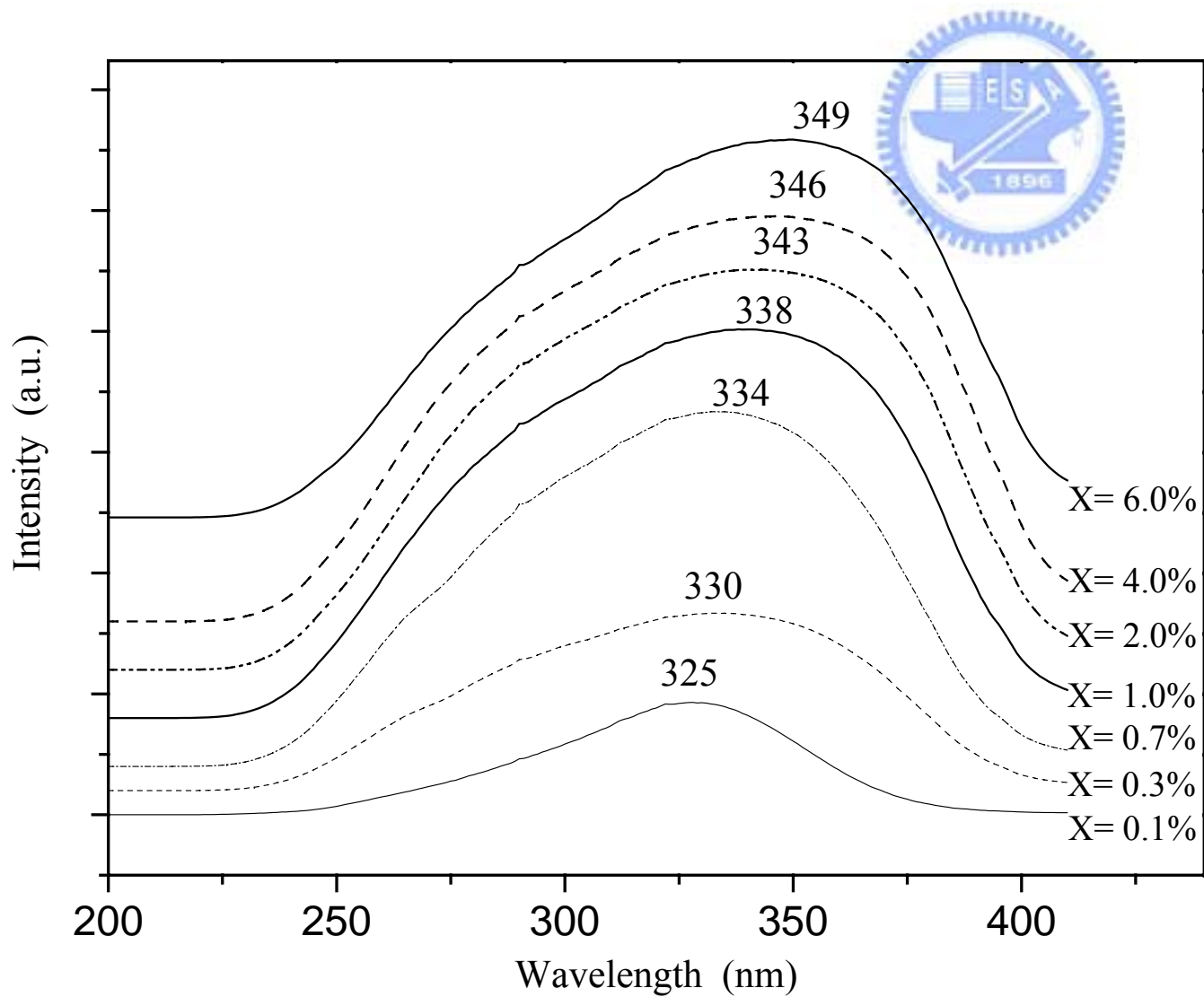


圖 35 摻雜不同 Mn^{2+} 濃度 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:x \text{Mn}^{2+}$ 樣品的光致發光激發光譜之比較 ($\lambda_{\text{em}}=530 \text{ nm}$)

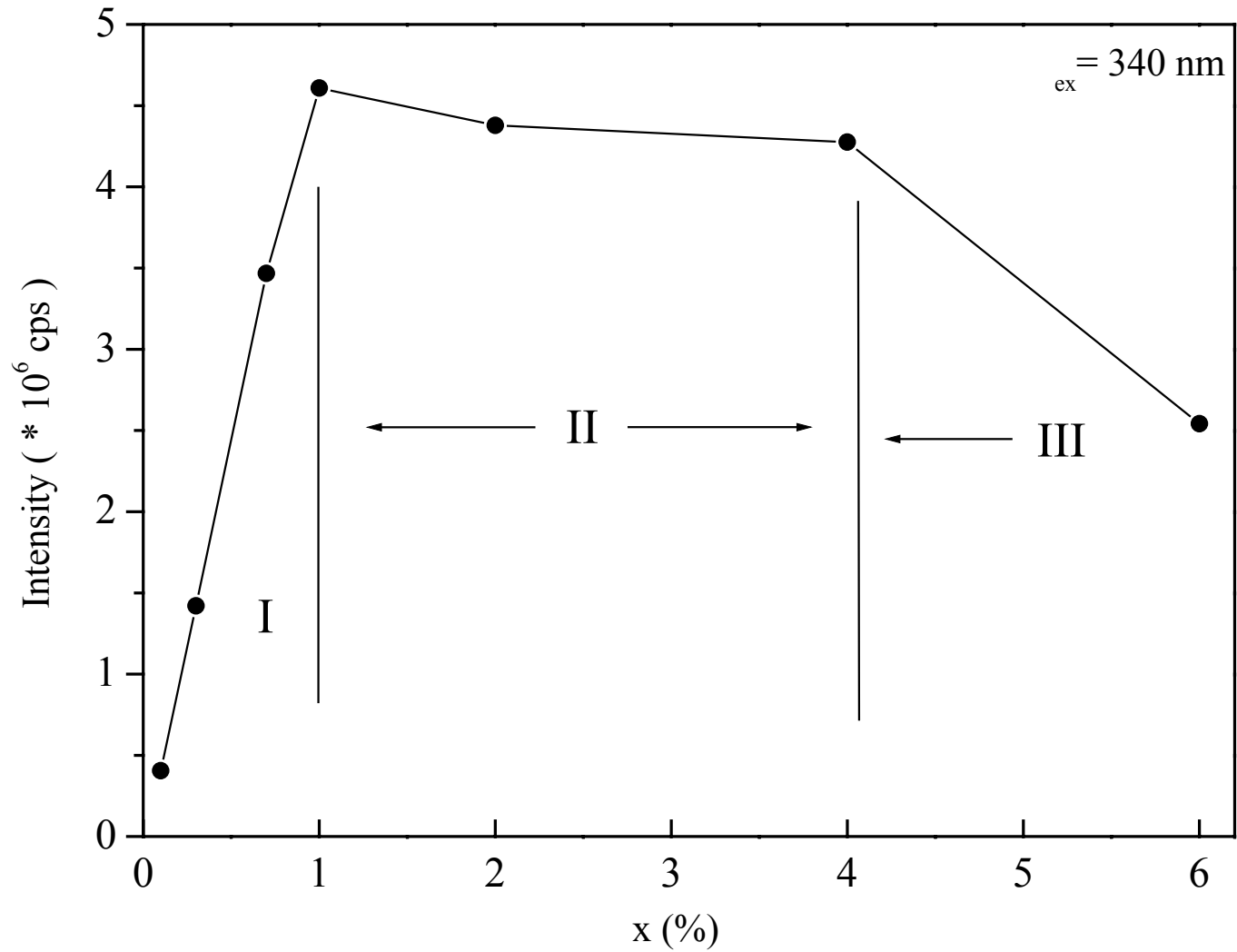
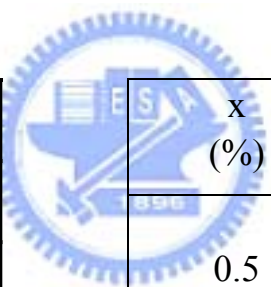
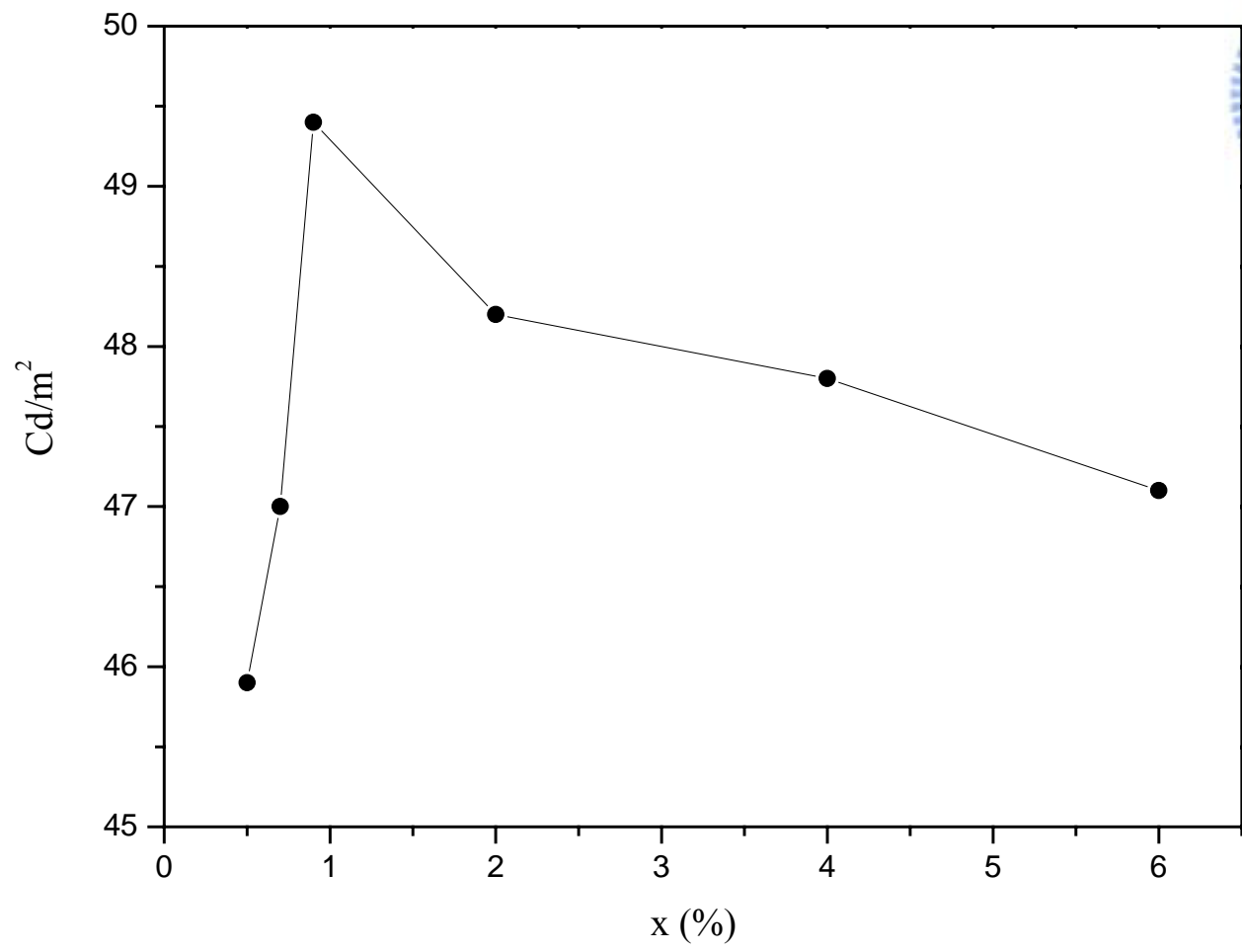


圖 36 摻雜不同 Mn²⁺濃度的 Zn₂GeO₄:xMn²⁺系列樣品發光強度與 x 值關係圖 ($\lambda_{ex}=340$ nm)



x (%)	輝度 (Cd/m ²)
0.5	45.9
0.7	47.0
1.0	49.4
2.0	48.2
4.0	47.8
6.0	47.2

圖 37 摻雜不同 Mn²⁺濃度 Zn₂GeO₄:xMn²⁺系列樣品之輝度與 x 值關係圖 (λ_{ex}=340 nm)

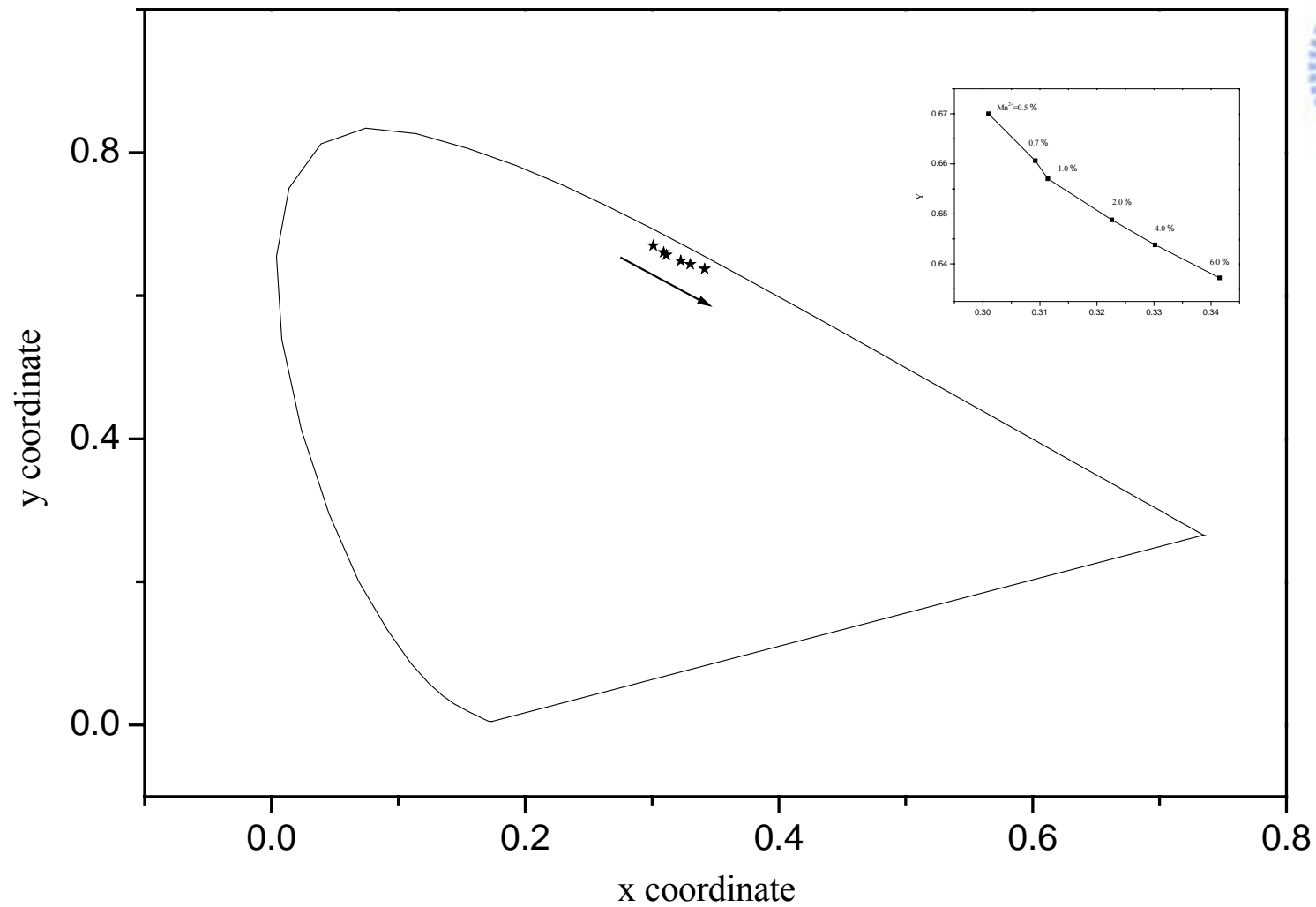


圖 38 摻雜不同 Mn^{2+} 濃度 $Zn_2GeO_4:xMn^{2+}$ 系列樣品之 CIE 座標值

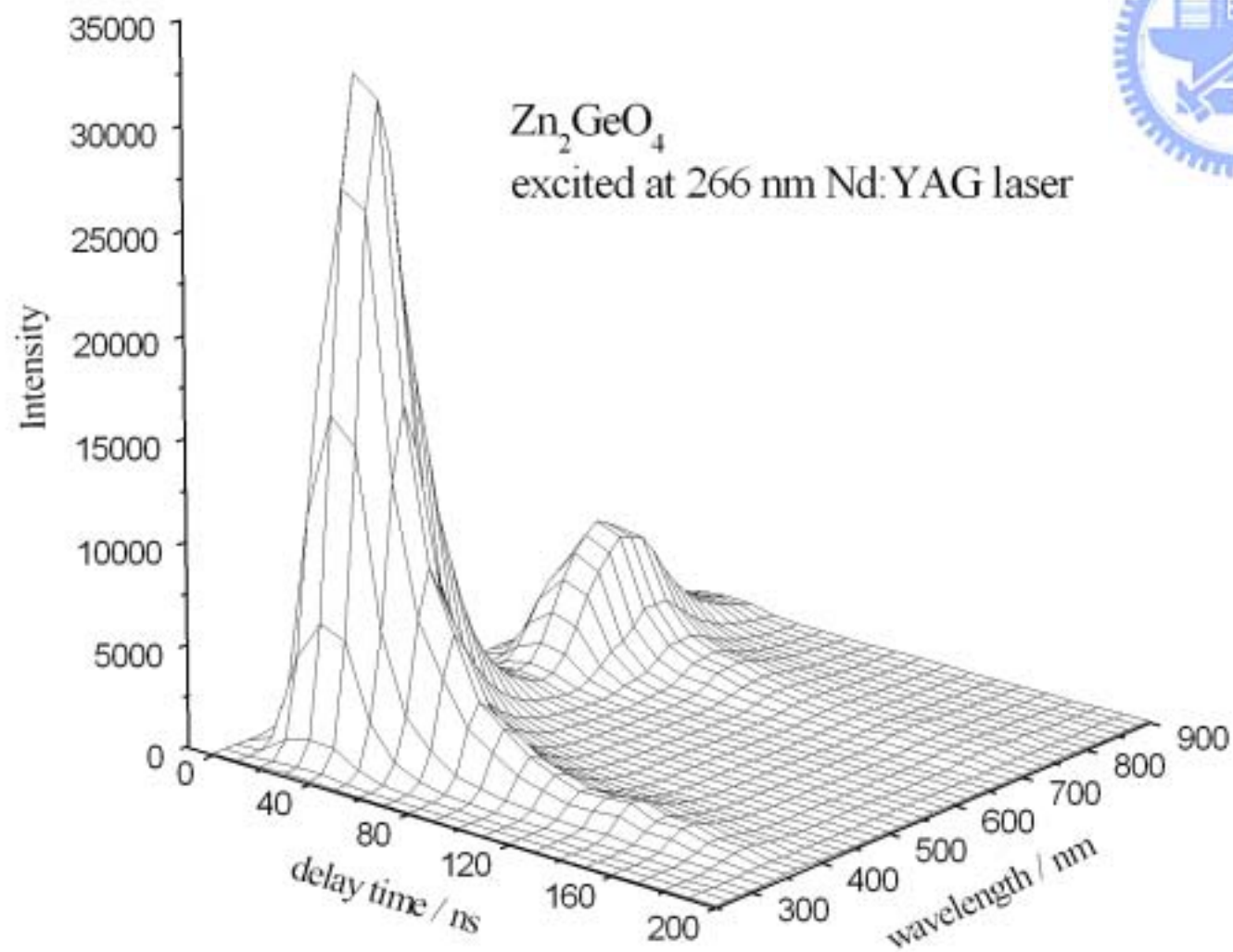


圖 39 Zn_2GeO_4 主體樣品的瞬態放射光譜圖 ($\lambda_{ex}=266$ nm)

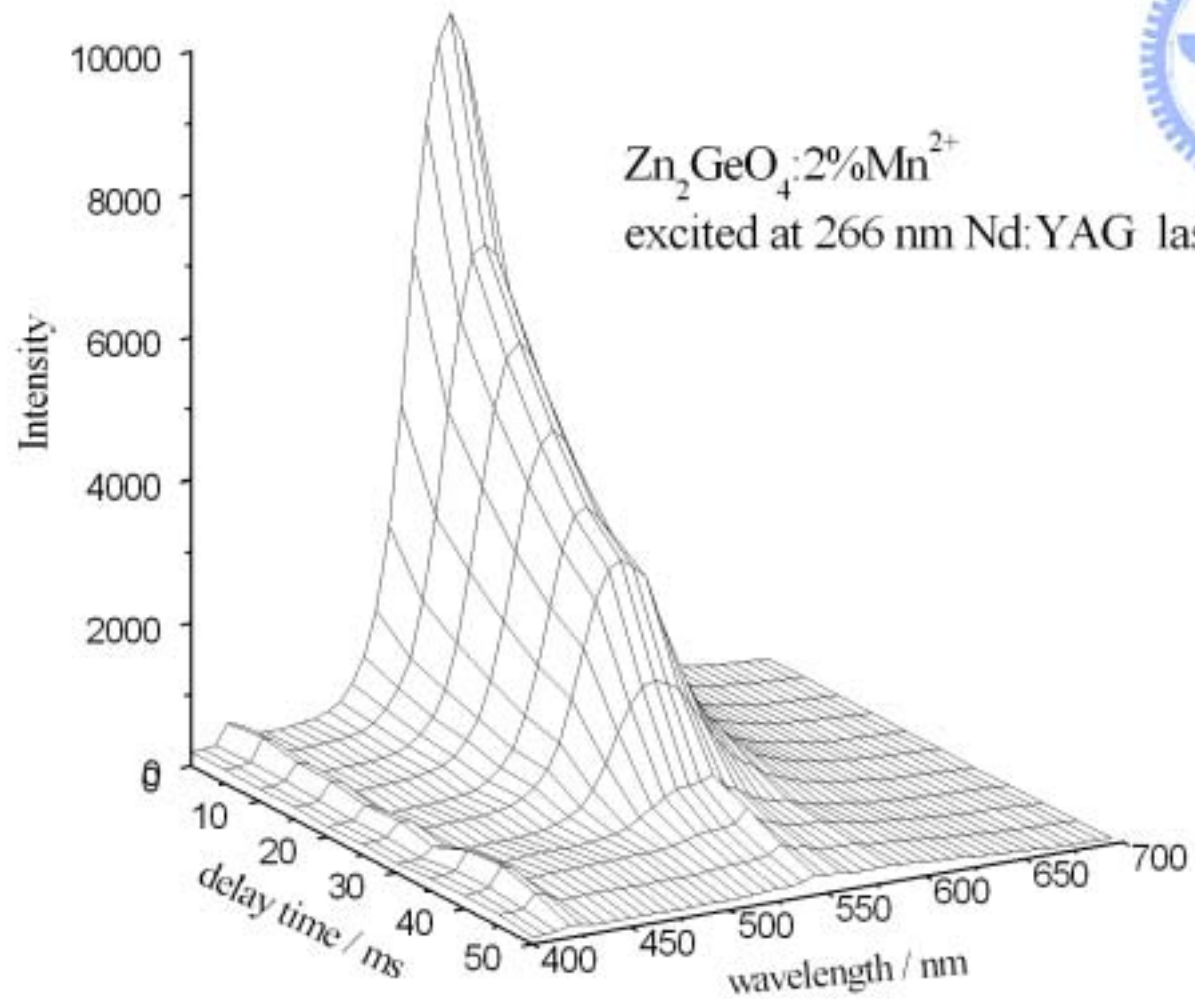


圖 40 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 樣品的瞬態放射光譜圖 ($\lambda_{\text{ex}}=266$ nm)

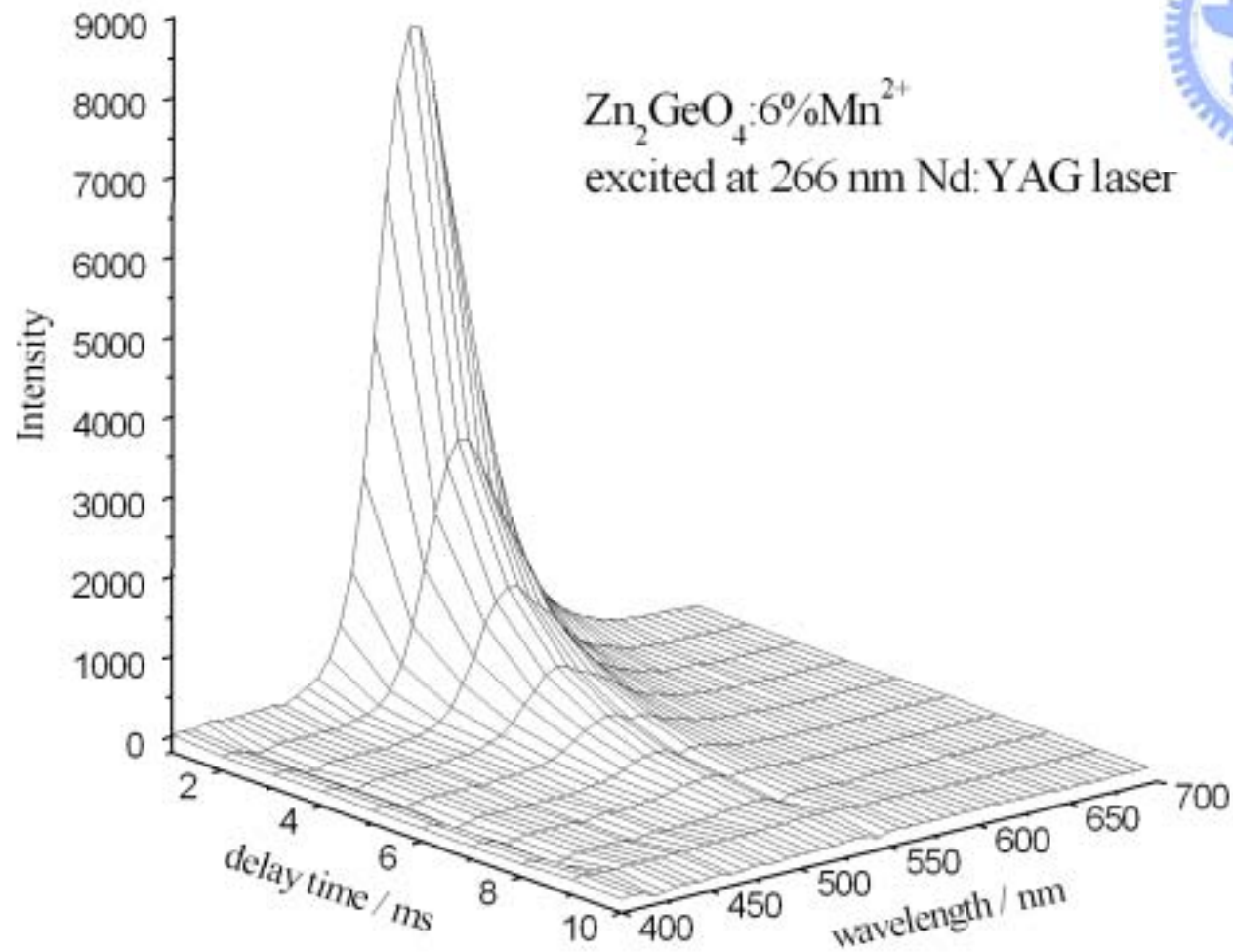


圖 41 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:6\%\text{Mn}^{2+}$ 樣品的瞬態放射光譜圖 ($\lambda_{\text{ex}}=266\text{ nm}$)

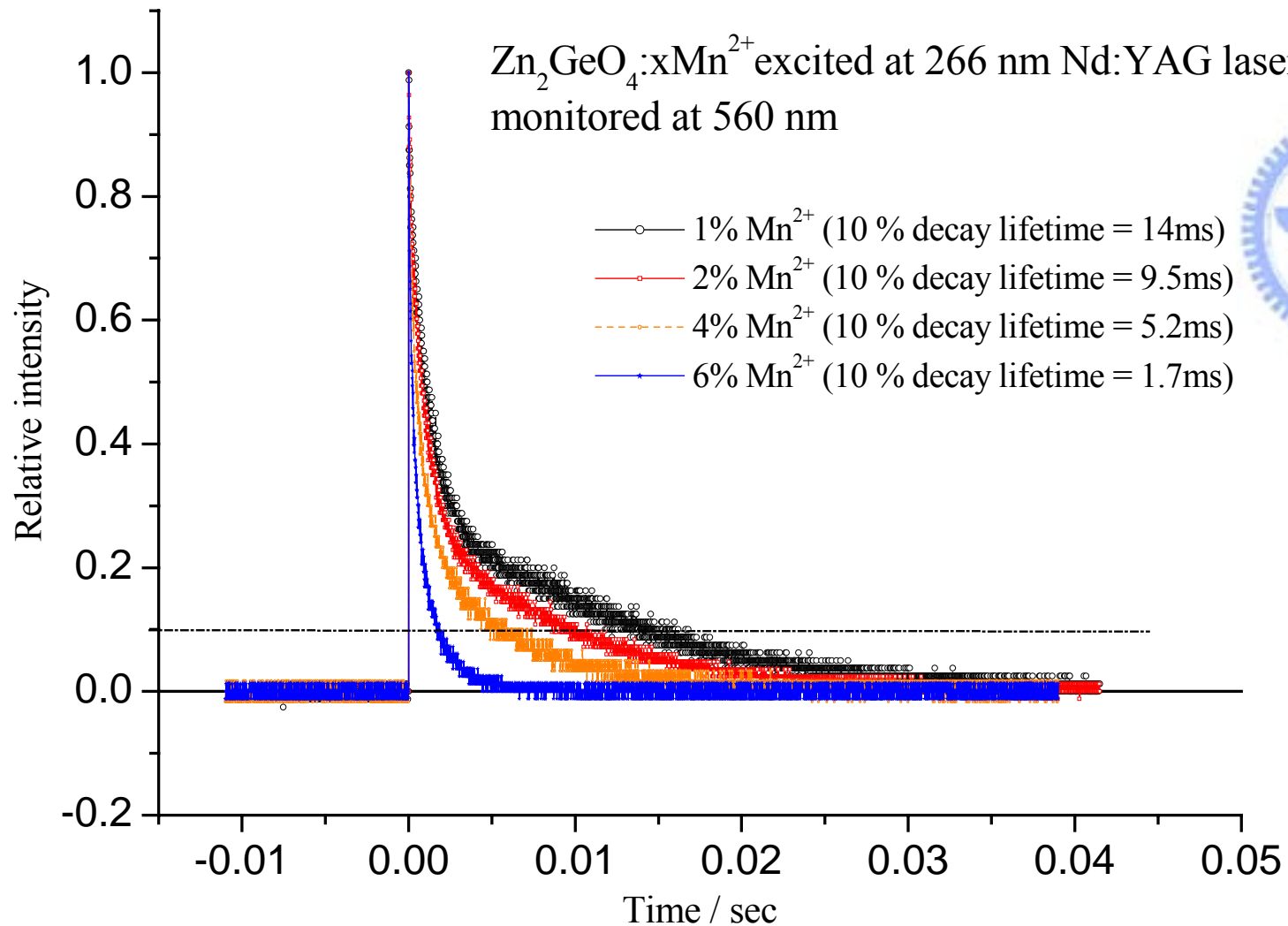
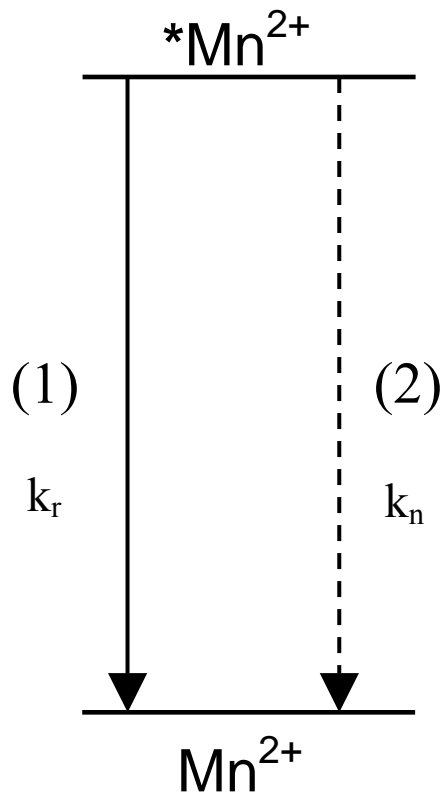
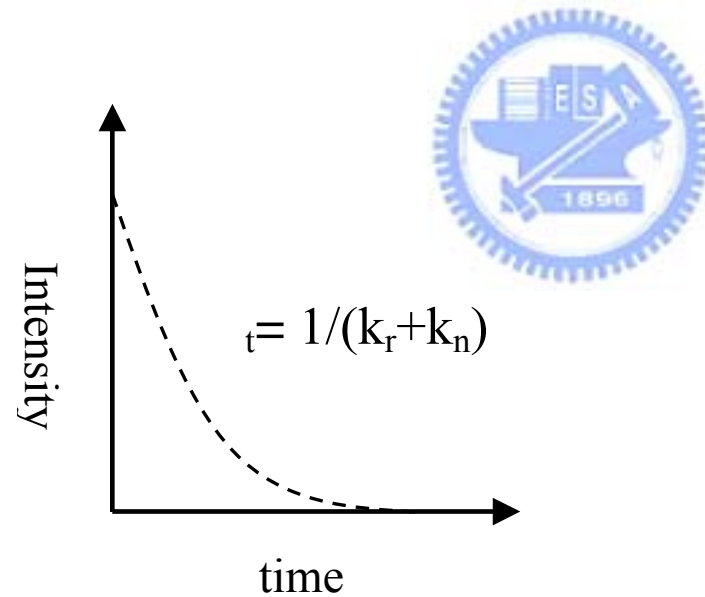


圖 42 以波長 530 nm 監測 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 系列樣品螢光衰減動力學 ($\lambda_{\text{ex}}=266 \text{ nm}$)



(1) k_r : 經由發光路徑的速率常數

(2) k_n : 經由非發光路徑的速率常數



Rate for non-radiative process (R_n)

$$R_n = k' [Mn^{2+}] [*Mn^{2+}]$$

$$= k_n [*Mn^{2+}] \dots \dots \dots \text{擬一級反應}$$

$$k_n = k' [Mn^{2+}]$$

圖 43 $Zn_2GeO_4:xMn^{2+}$ 系列中 Mn^{2+} 的發光及非發光光路徑之動力學機制

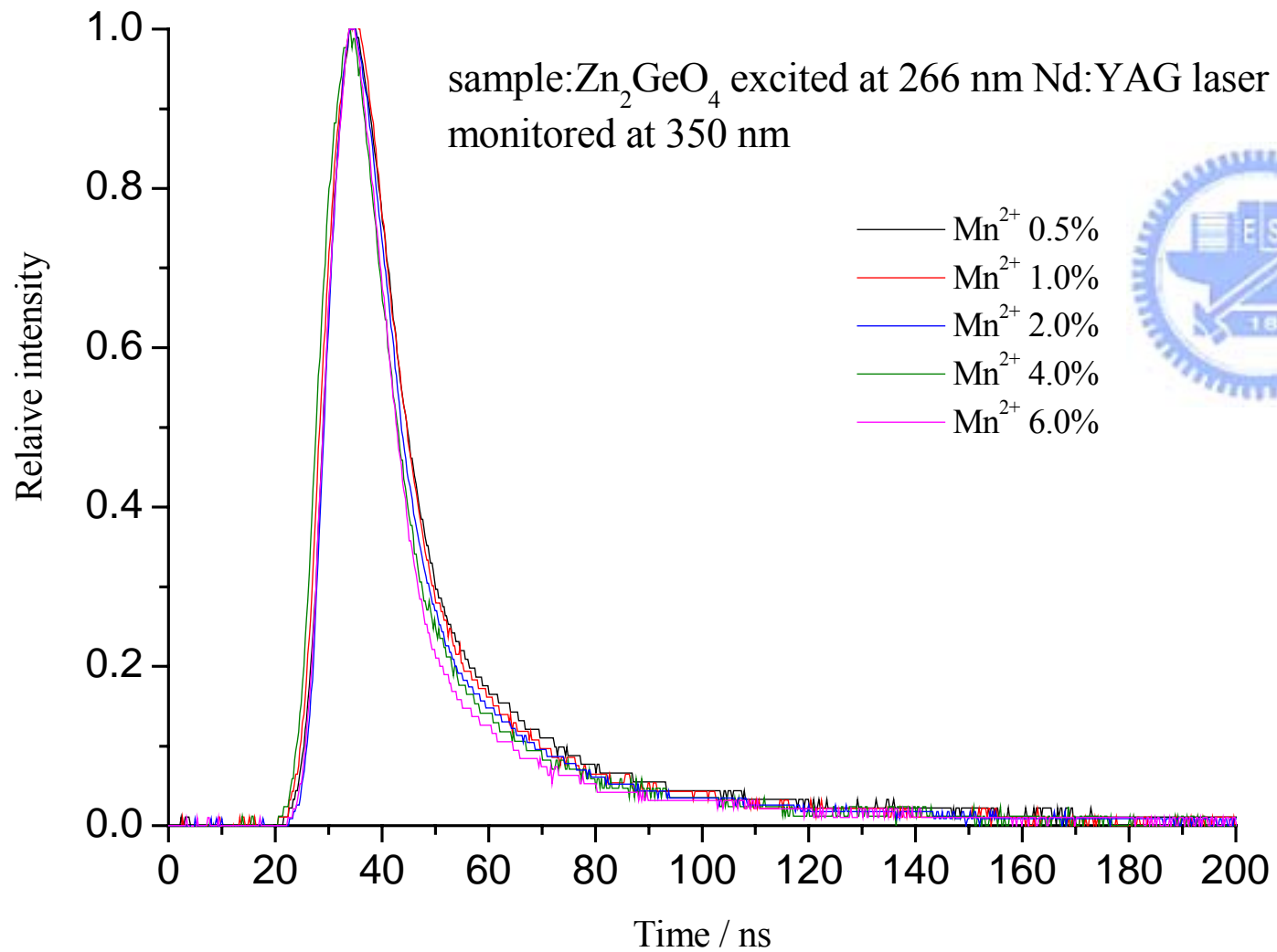


圖 44 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 系列樣品在 350 nm 動力學衰減期圖譜 ($\lambda_{\text{ex}}=266$ nm)

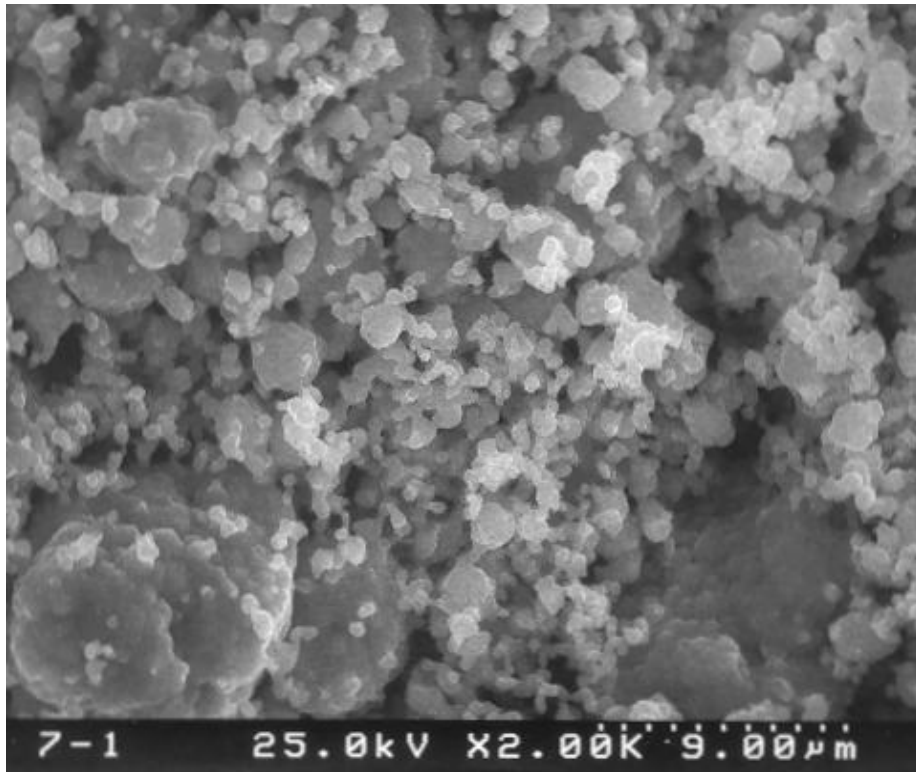


圖 45 1000 所合成 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:6\%\text{Mn}^{2+}$ 樣品之 SEM 圖(倍率 2000 倍)

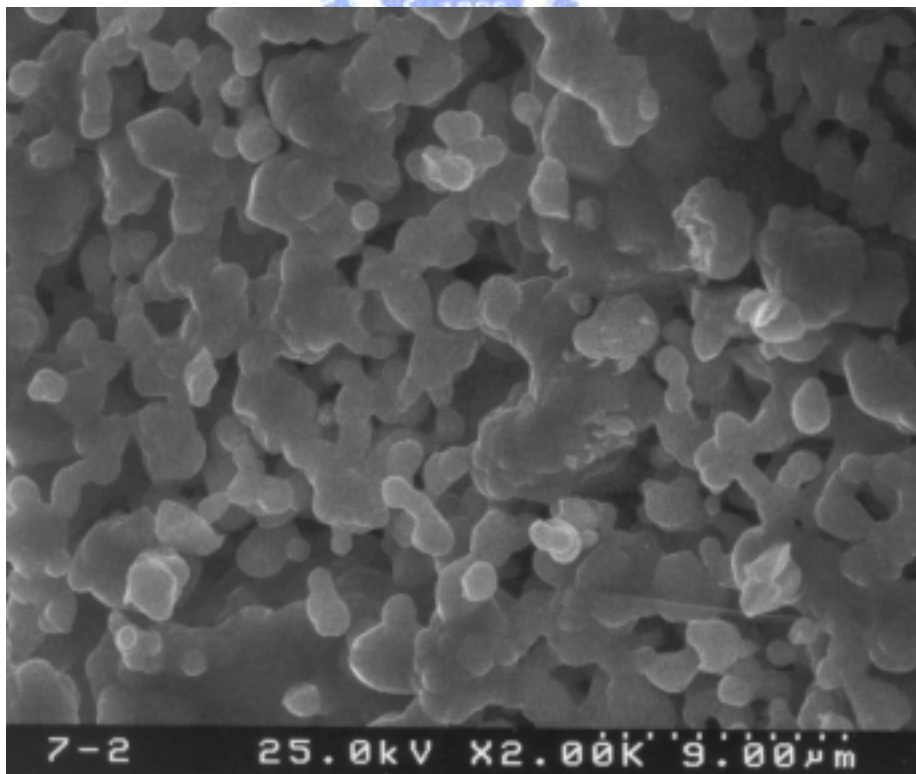


圖 46 1100 所合成 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:6\%\text{Mn}^{2+}$ 樣品之 SEM 圖(倍率 2000 倍)

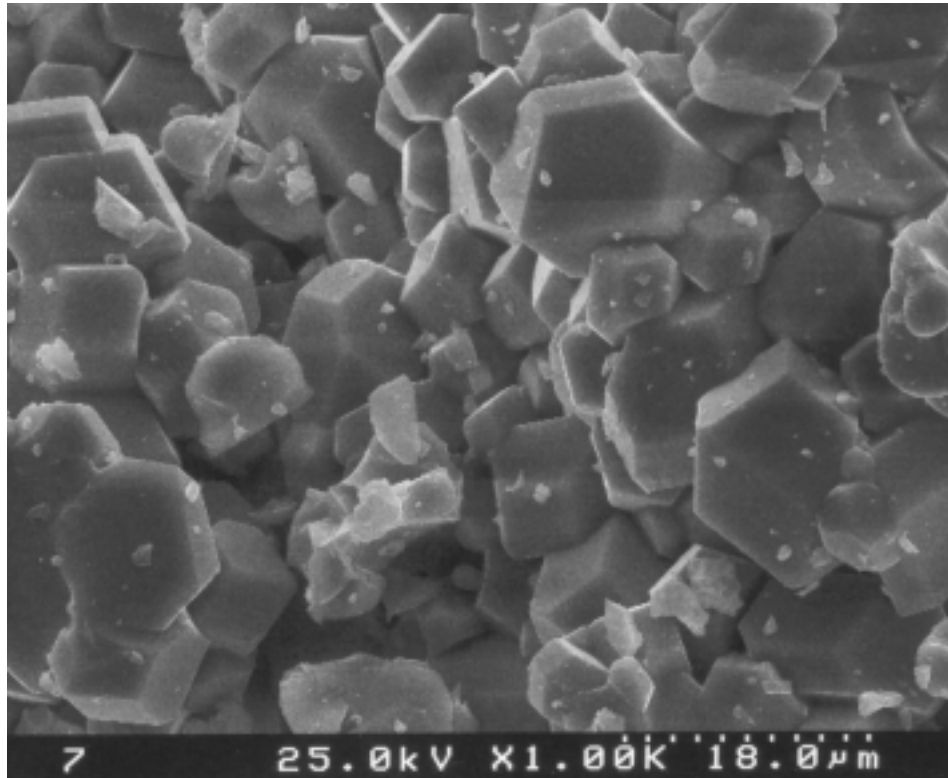


圖 47 1300 所合成 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:6\%\text{Mn}^{2+}$ 樣品之 SEM 圖(倍率 1000 倍)

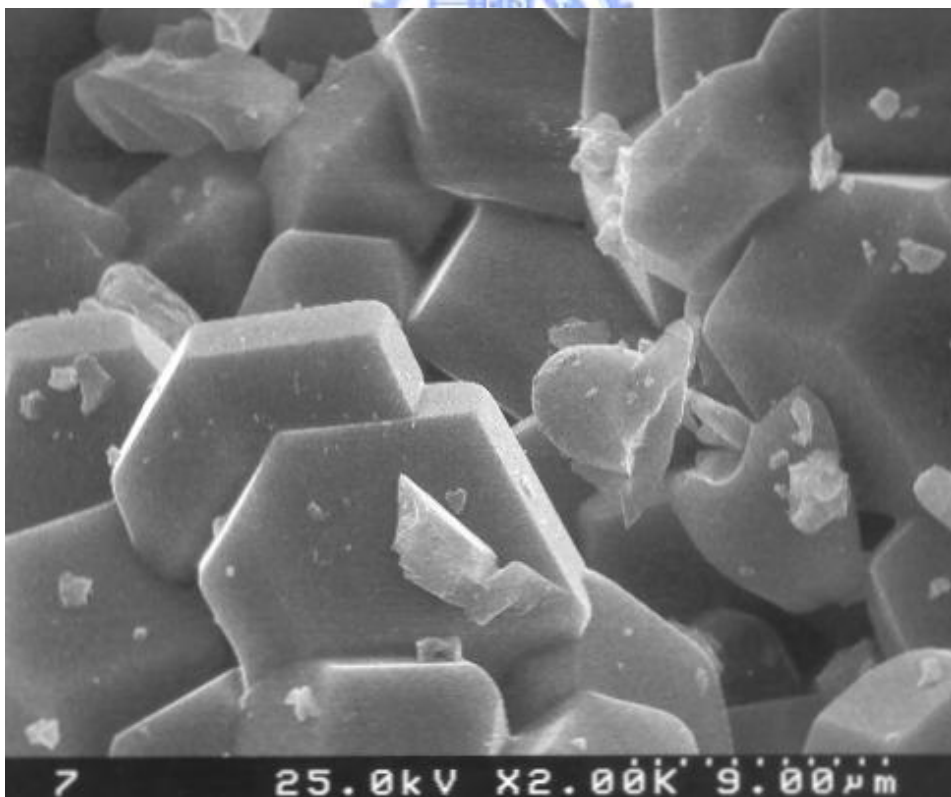


圖 48 1300 所合成 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:6\%\text{Mn}^{2+}$ 樣品之 SEM 圖(倍率 2000 倍)

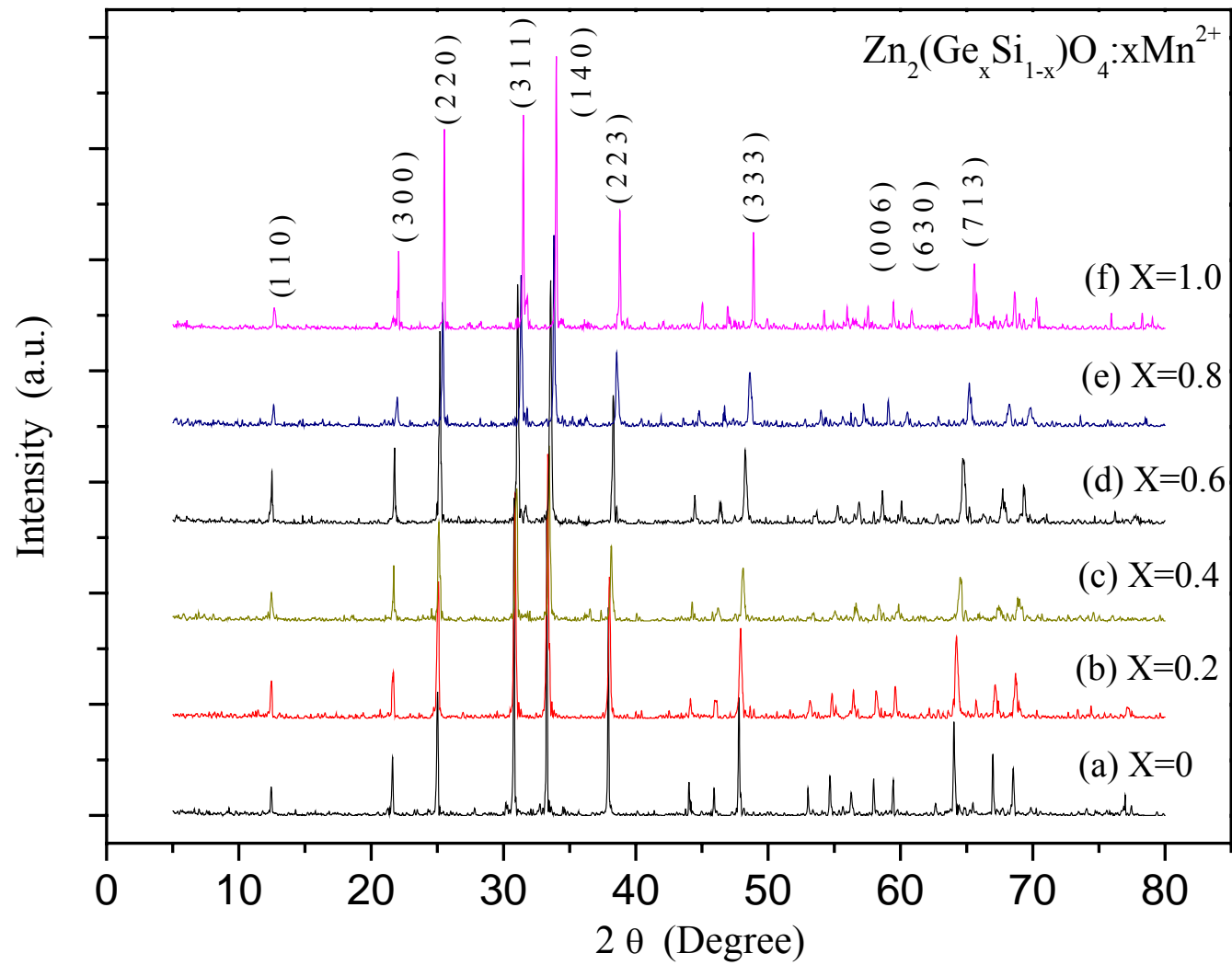
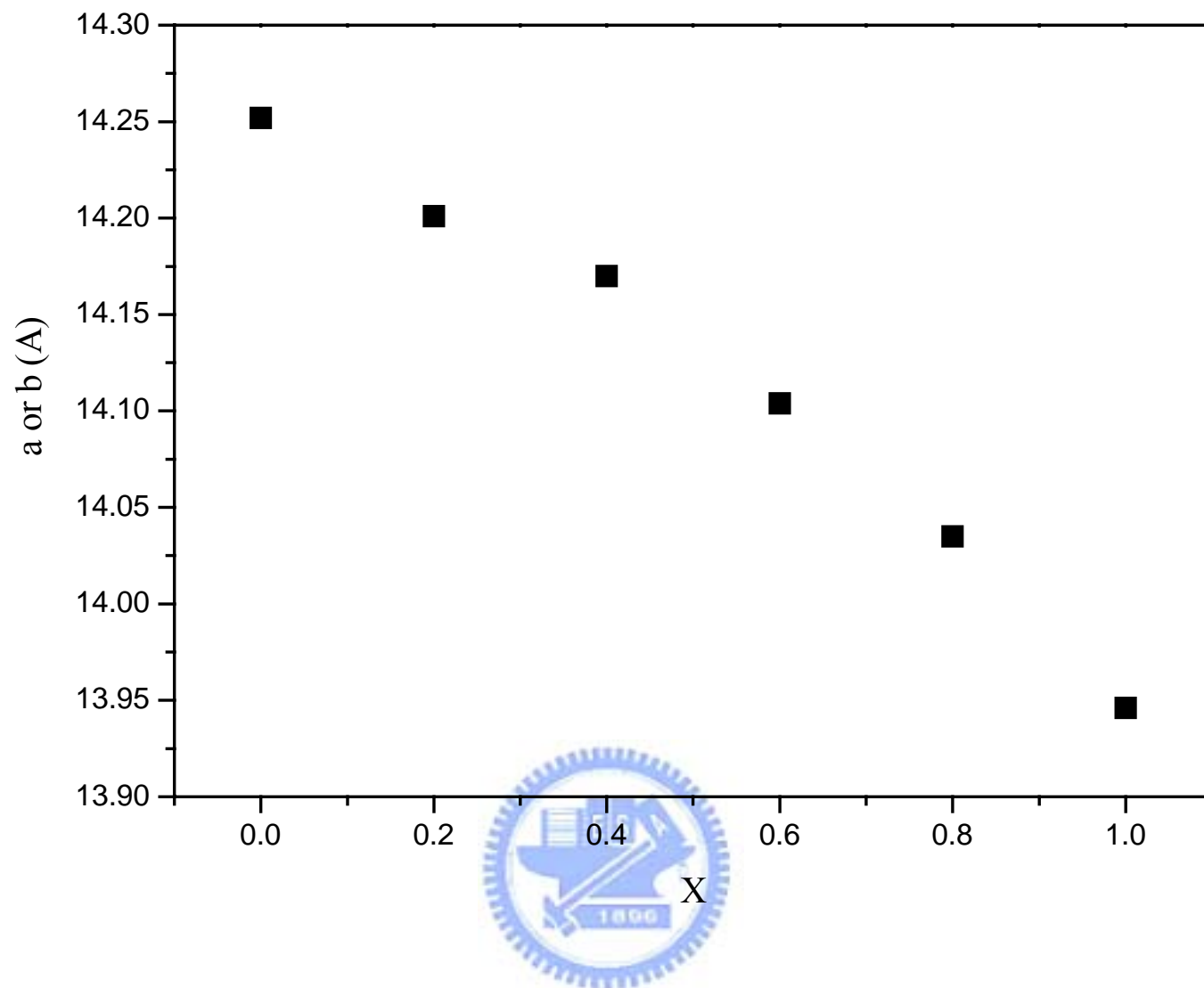
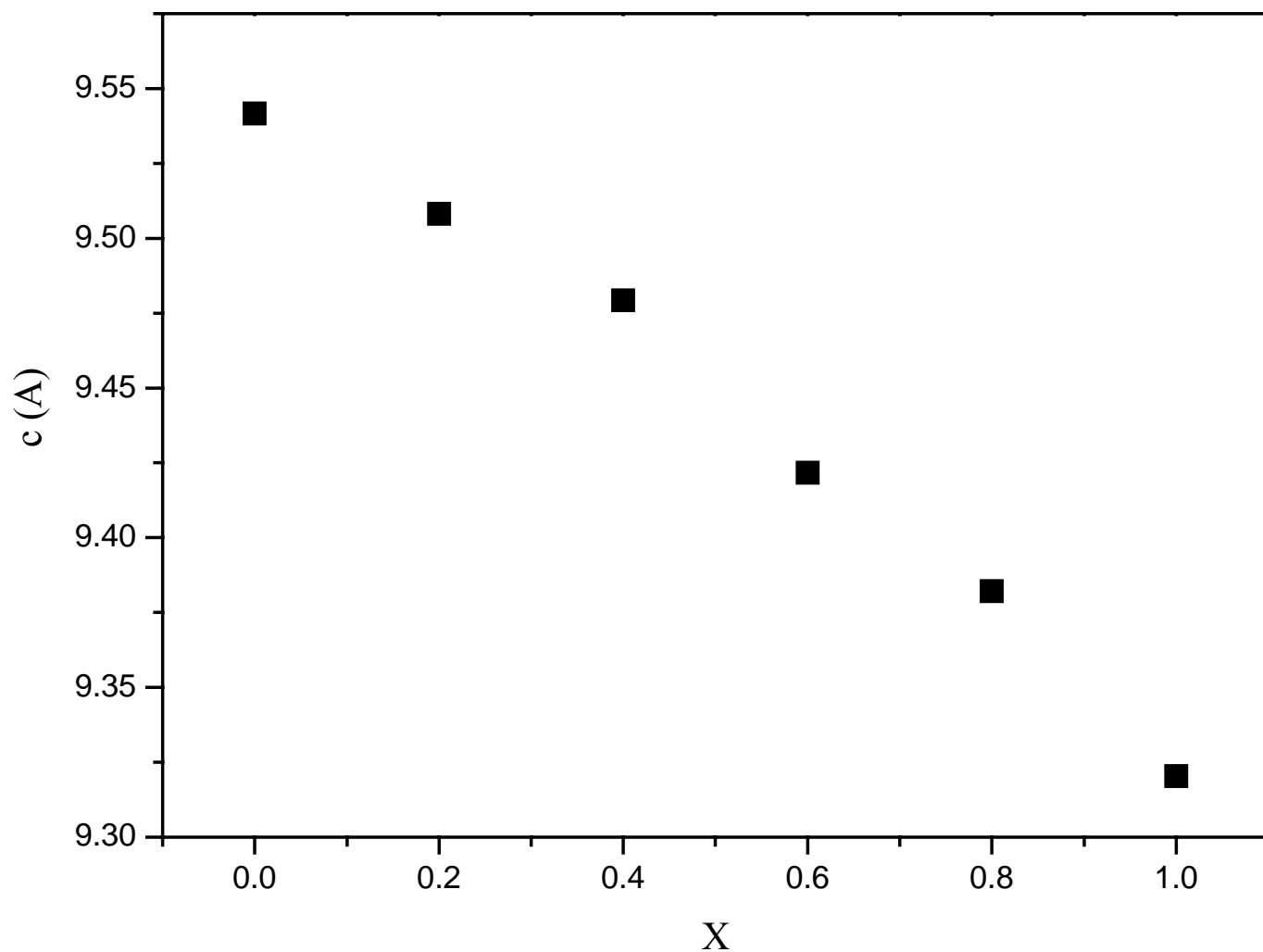


圖 49 1300 所合成之 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品的 XRD 圖譜之比較



x	a or b
0	14.252(3)
0.2	14.201(3)
0.4	14.170(3)
0.6	14.104(5)
0.8	14.035(6)
1	13.946(3)

圖 50 1300 所合成 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4:1\%Mn^{2+}$ 系列樣品晶格常數(a)或 b 與 x(Si)取代量關係圖



X	c
0	9.542(2)
0.2	9.508(2)
0.4	9.479(3)
0.6	9.422(5)
0.8	9.382(4)
1	9.320(3)

圖 51 1300 所合成 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4:1\%Mn^{2+}$ 系列樣品之晶格常數 c 與 x (Si) 取代量之關係圖

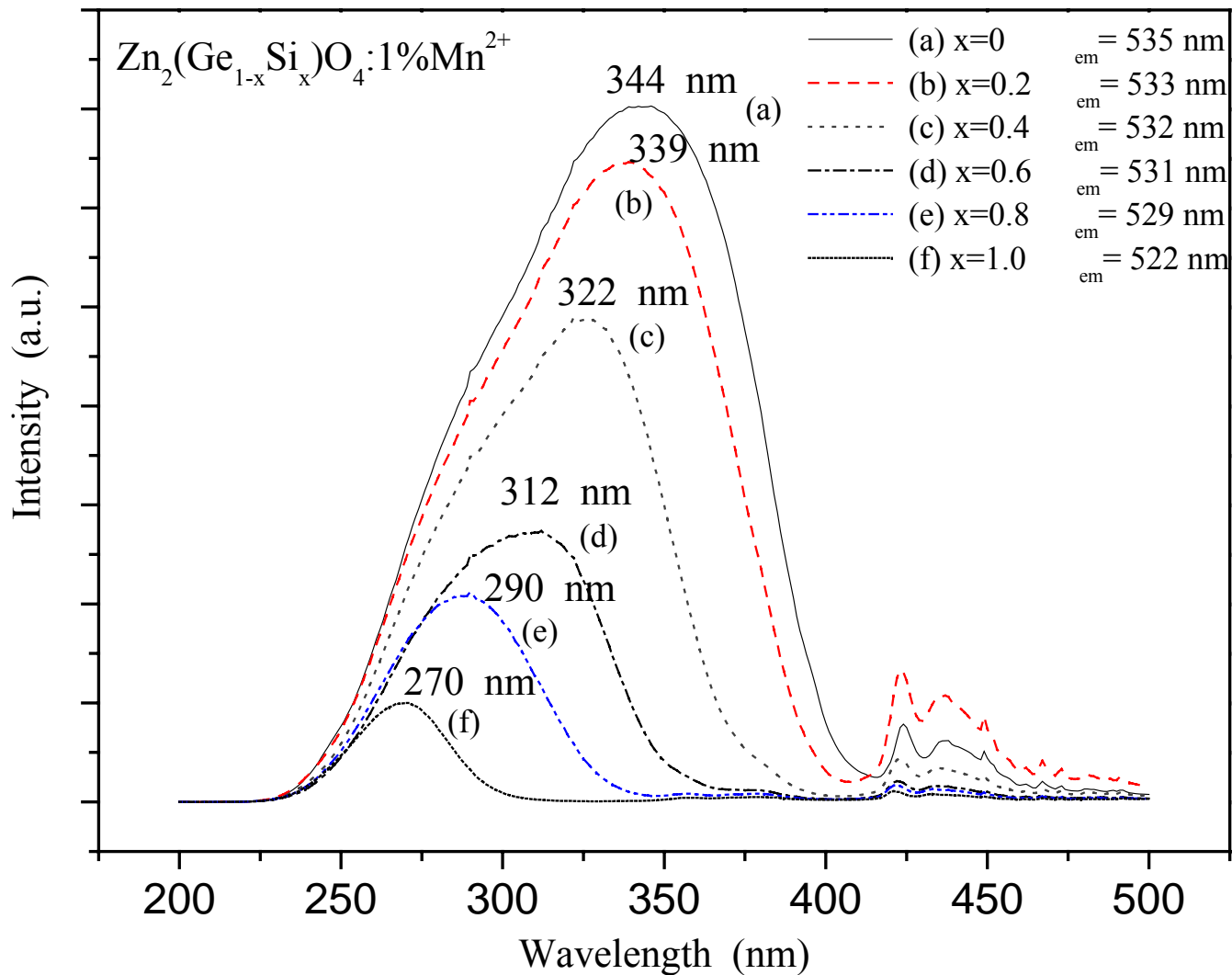


圖 52 1300 所合成 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品激發光譜之比較

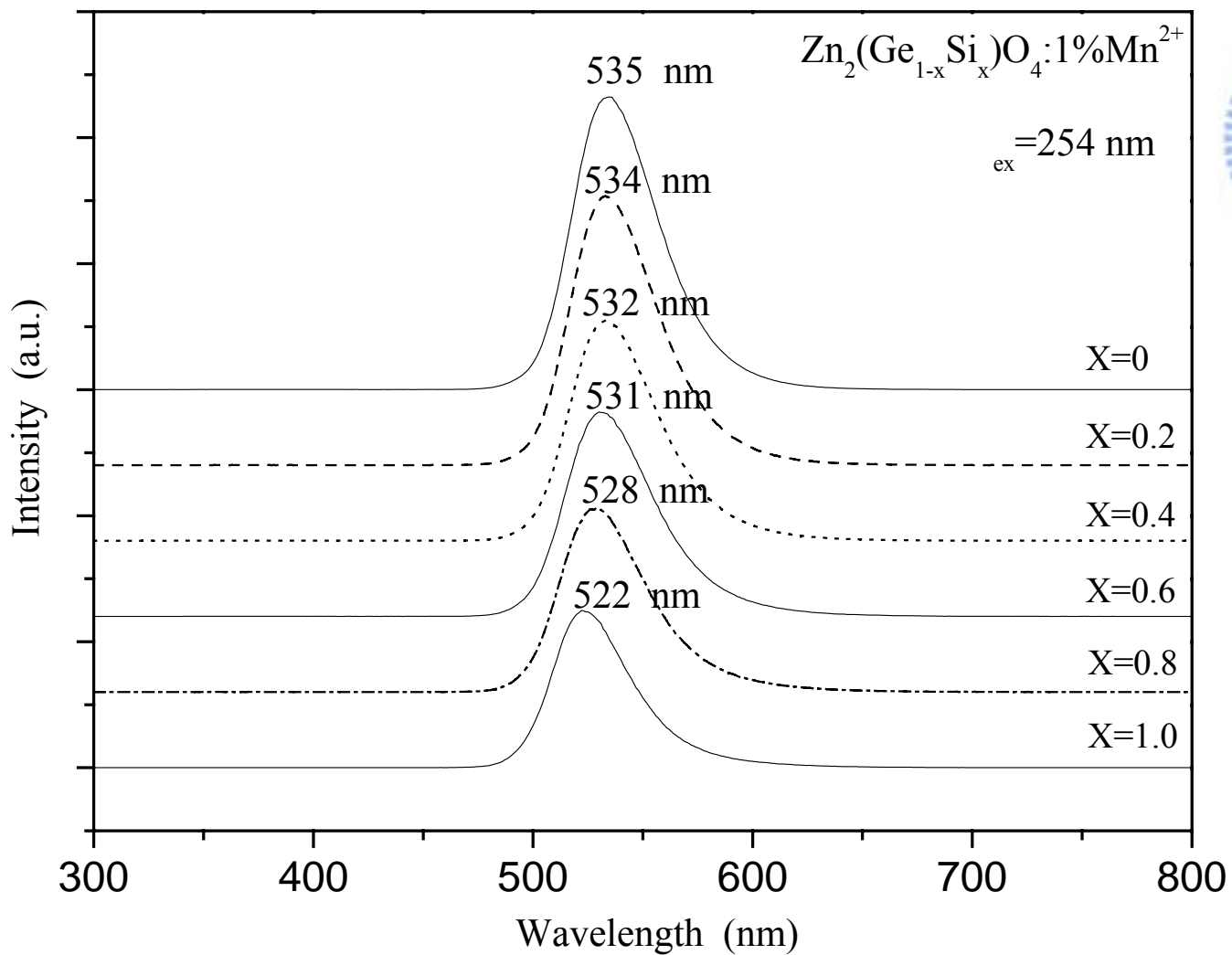
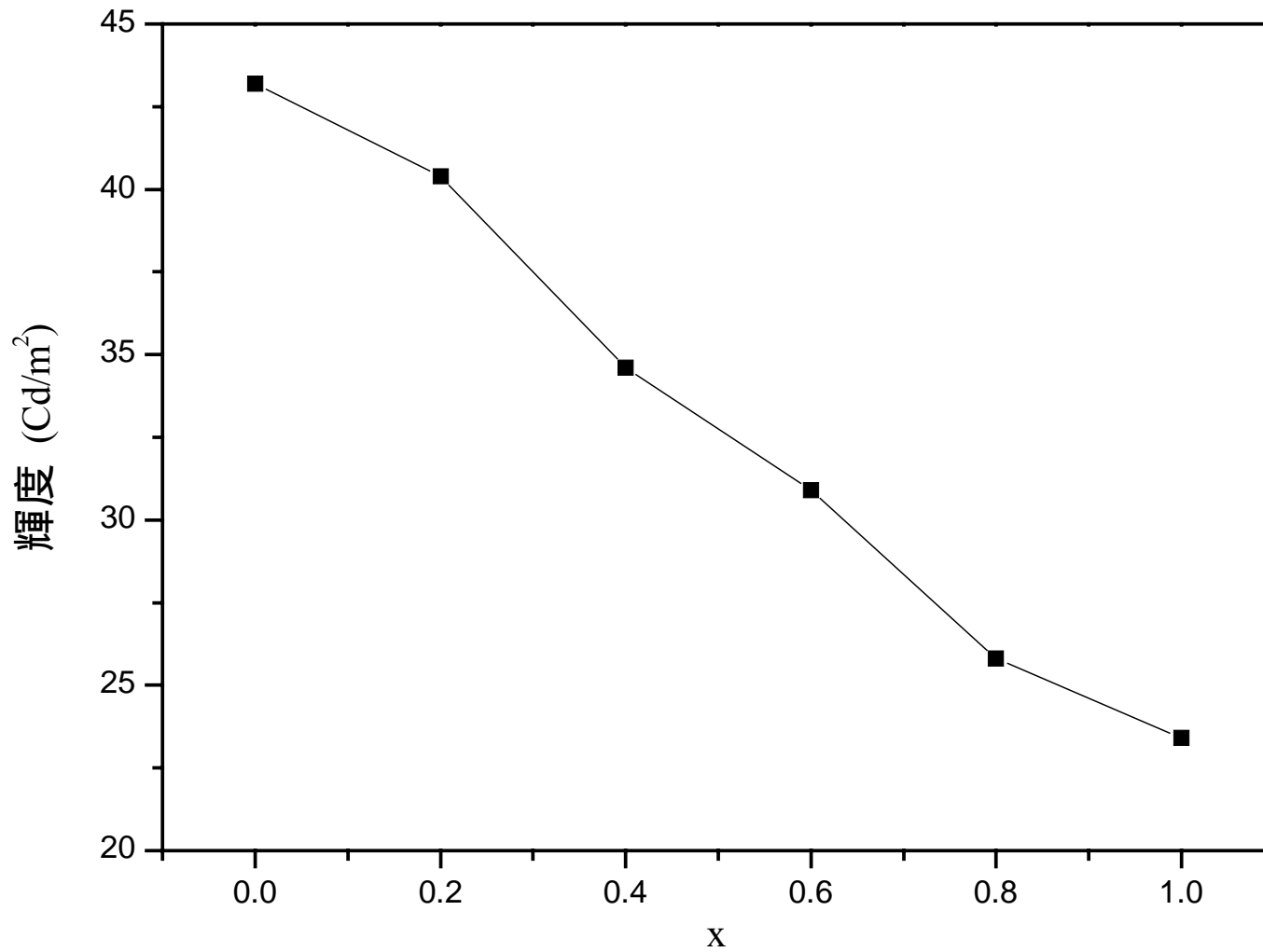


圖 53 1300 所合成之 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品光致發光光譜之比較($\lambda_{\text{ex}}=254 \text{ nm}$)



x	輝度 (Cd/m ²)
0	43.2
0.2	39.9
0.4	35.4
0.6	30.6
0.8	25.8
1	23.4

圖 54 1300 所合成 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品輝度與 x 關係 ($\lambda_{\text{ex}}=310 \text{ nm}$)

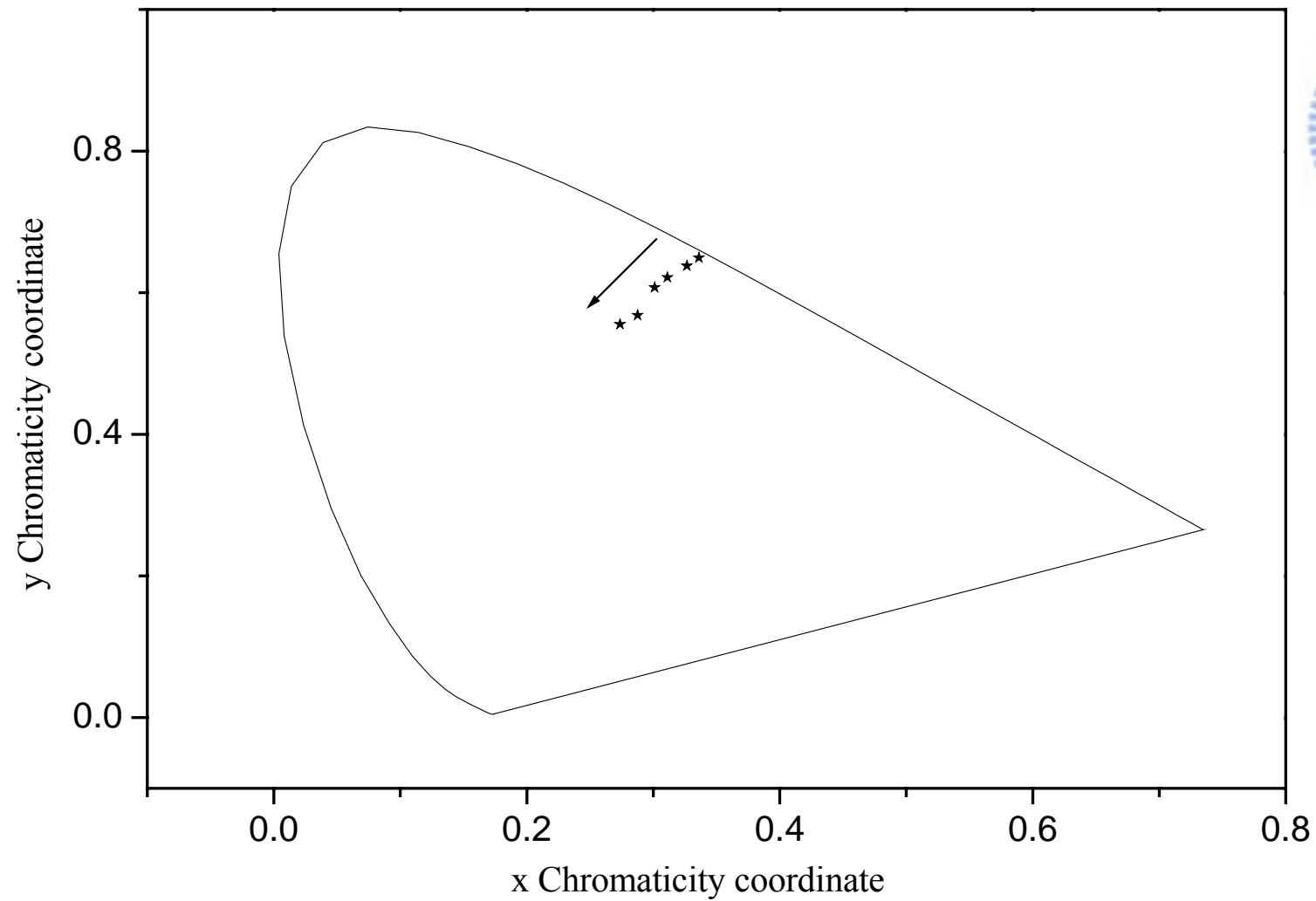


圖 55 1300 所合成 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品 CIE 座標值之比較

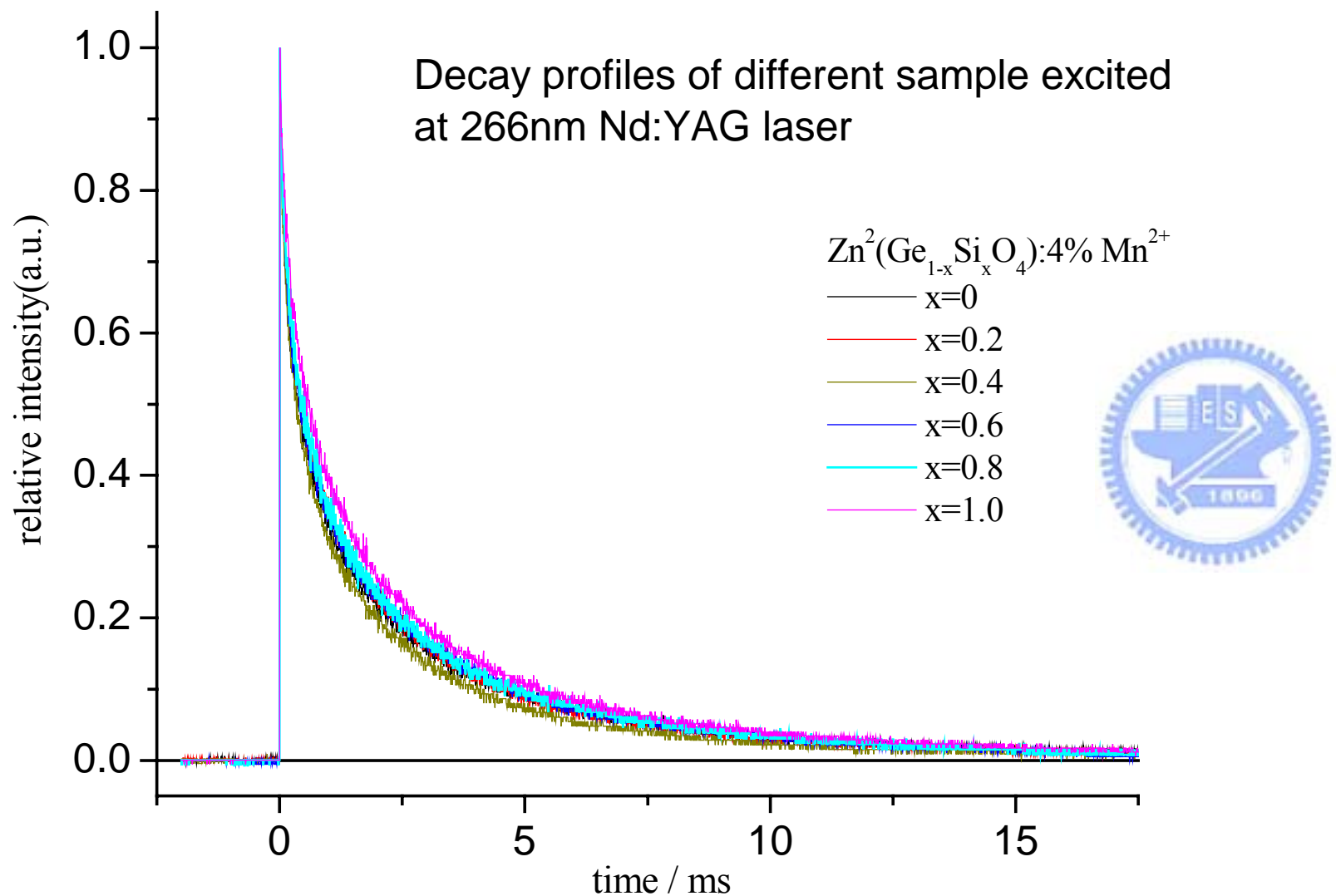


圖 56 以波長 530 nm 監測 $Zn_2(Si_{1-x}Ge_x)O_4:4\%Mn^{2+}$ 系列樣品 Mn^{2+} 螢光衰減動力學圖譜 ($\lambda_{ex}=266\text{ nm}$)

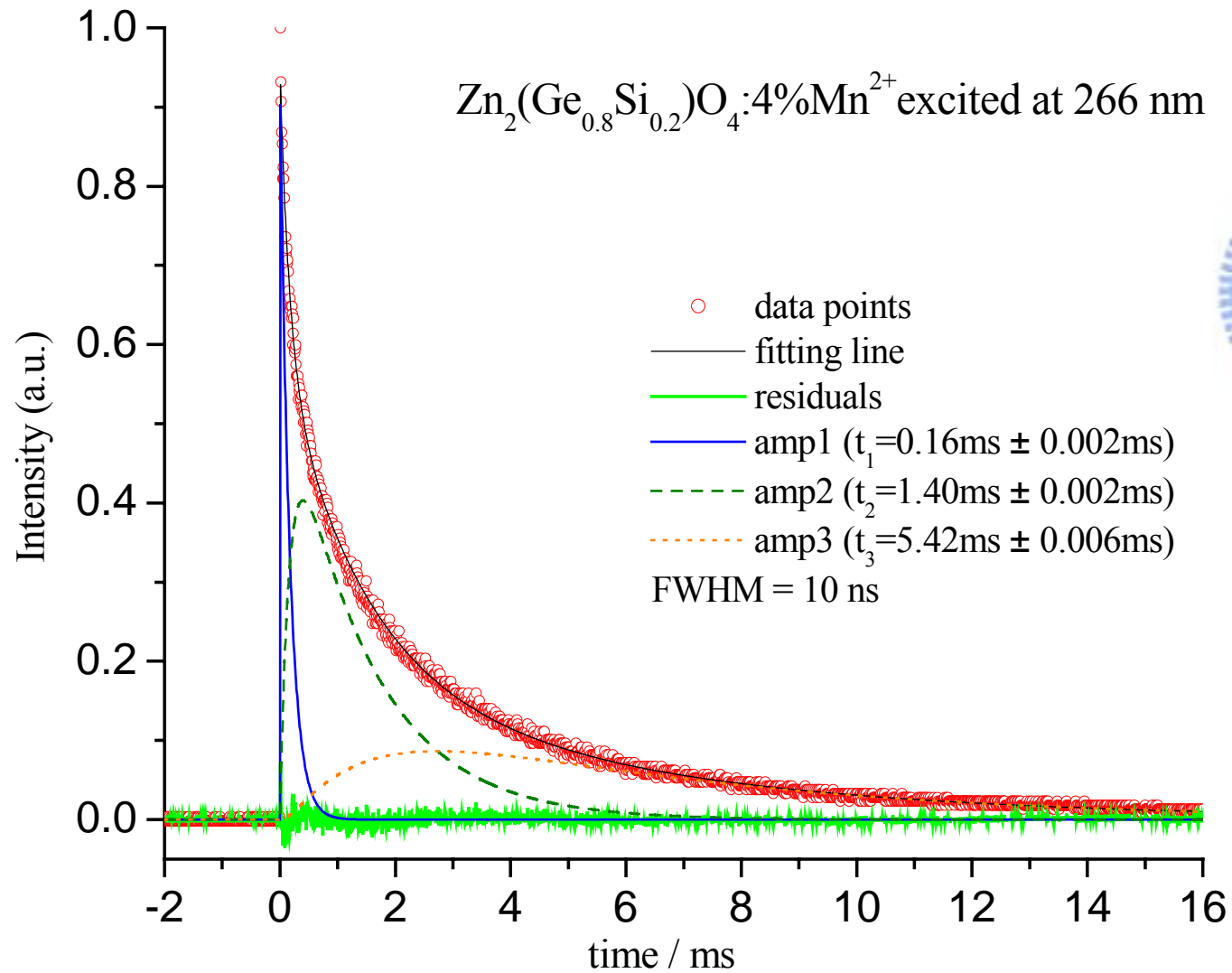


圖 57 以波長 530 nm 監測 $\text{Zn}_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4:4\%\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品螢光動力學圖譜 ($\lambda_{\text{ex}}=266\text{ nm}$)

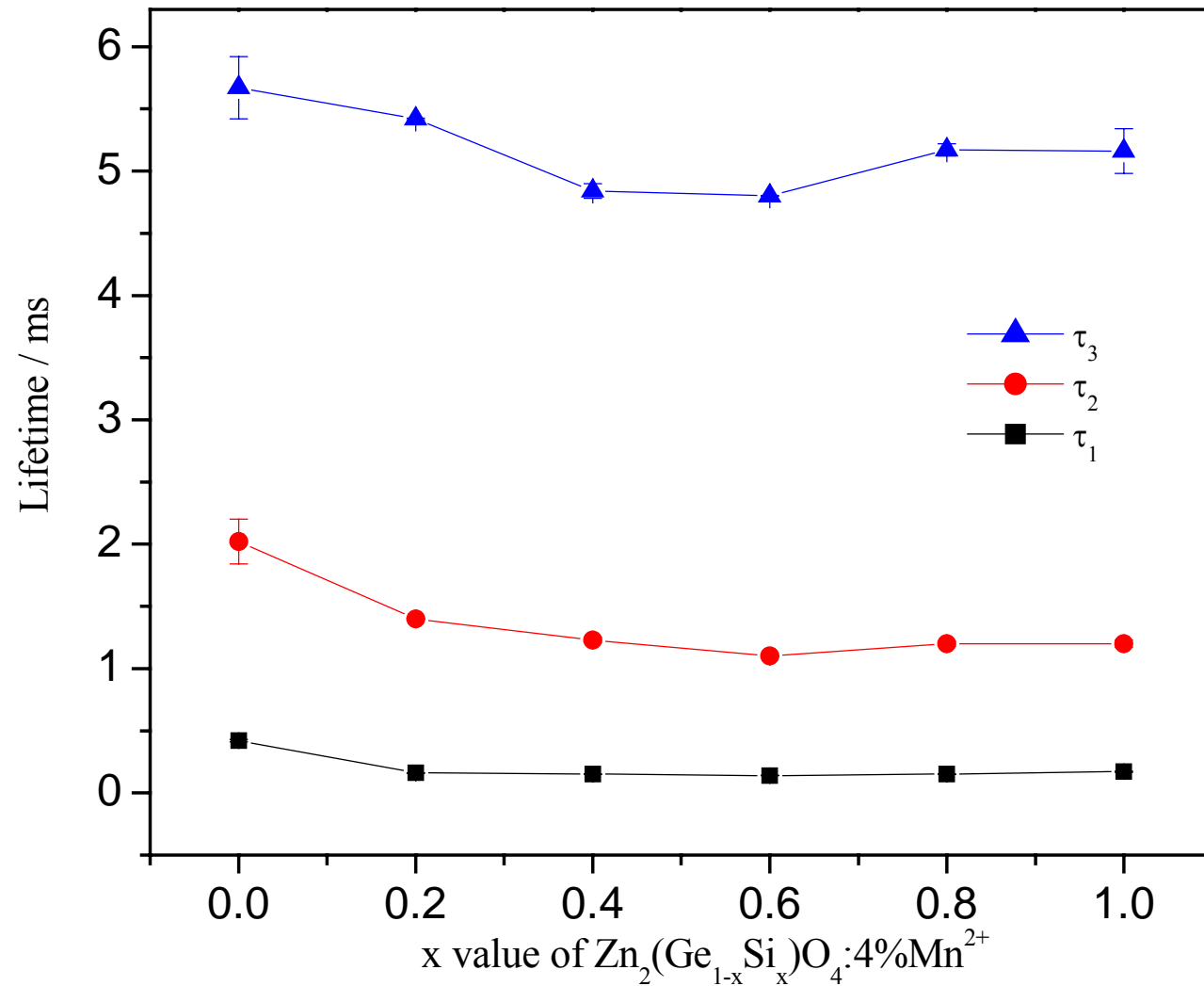


圖 58 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4:4\%Mn^{2+}$ 系列樣品之衰減期與 Si 取代量(x)關係圖 ($\lambda_{ex}=266$ nm)

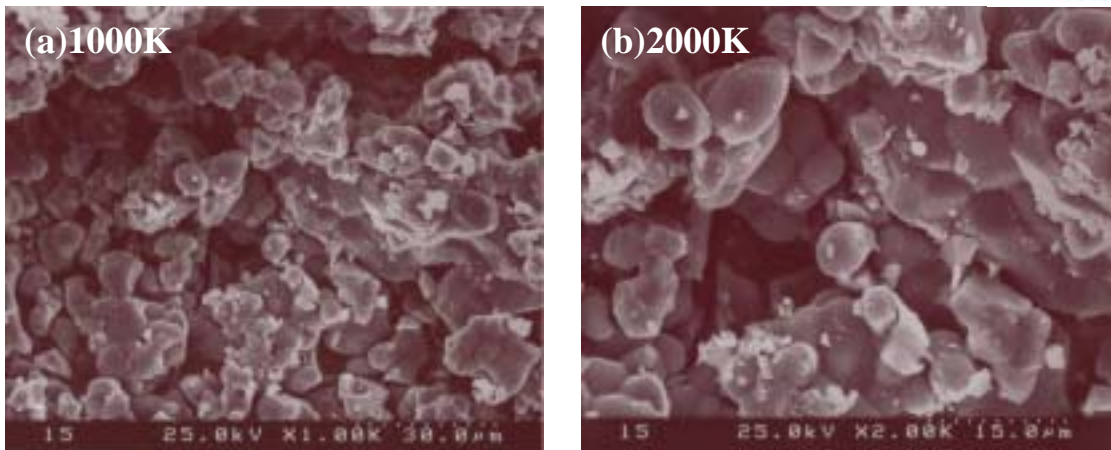


圖 59 1000 所合成 $Zn_2(Ge_{0.8}Si_{0.2})O_4:1\%Mn^{2+}$ 之 SEM 圖

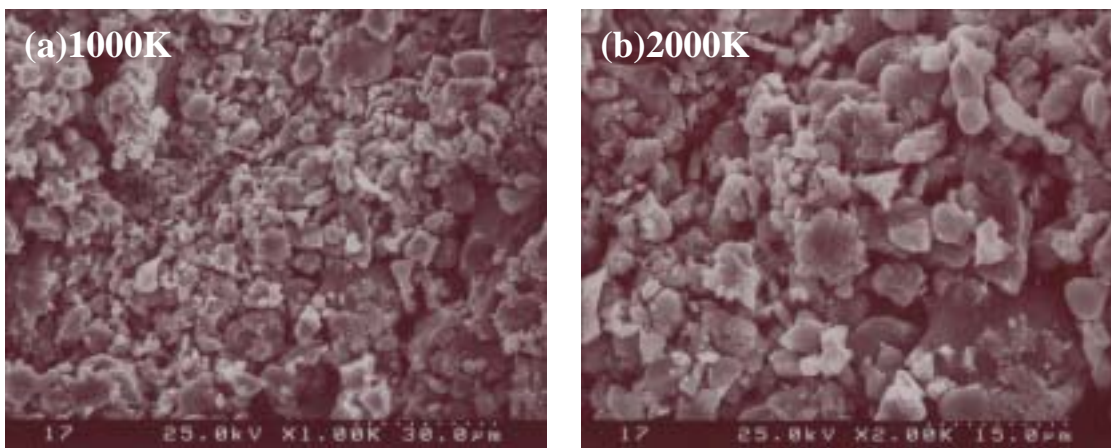


圖 60 1000 所合成 $Zn_2(Ge_{0.6}Si_{0.4})O_4:1\%Mn^{2+}$ 之 SEM 圖

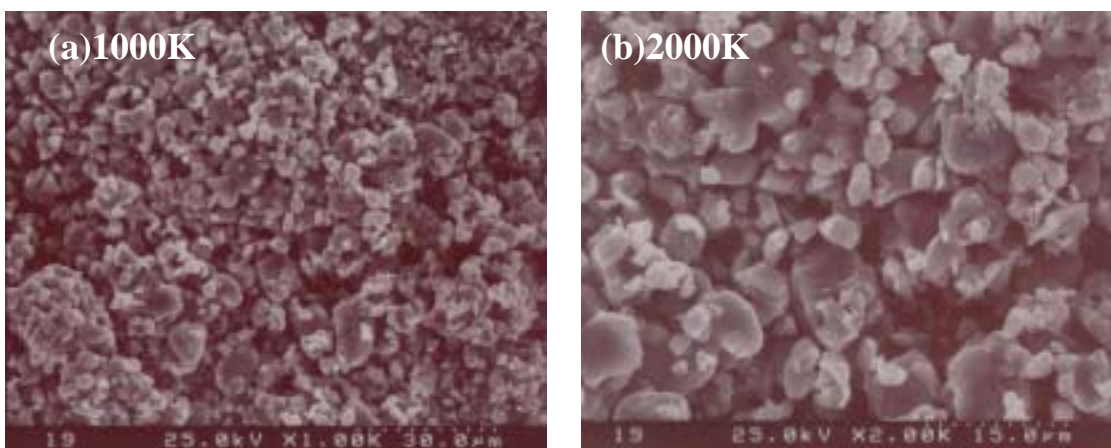


圖 61 1000 所合成 $Zn_2(Ge_{0.8}Si_{0.2})O_4:1\%Mn^{2+}$ 之 SEM 圖

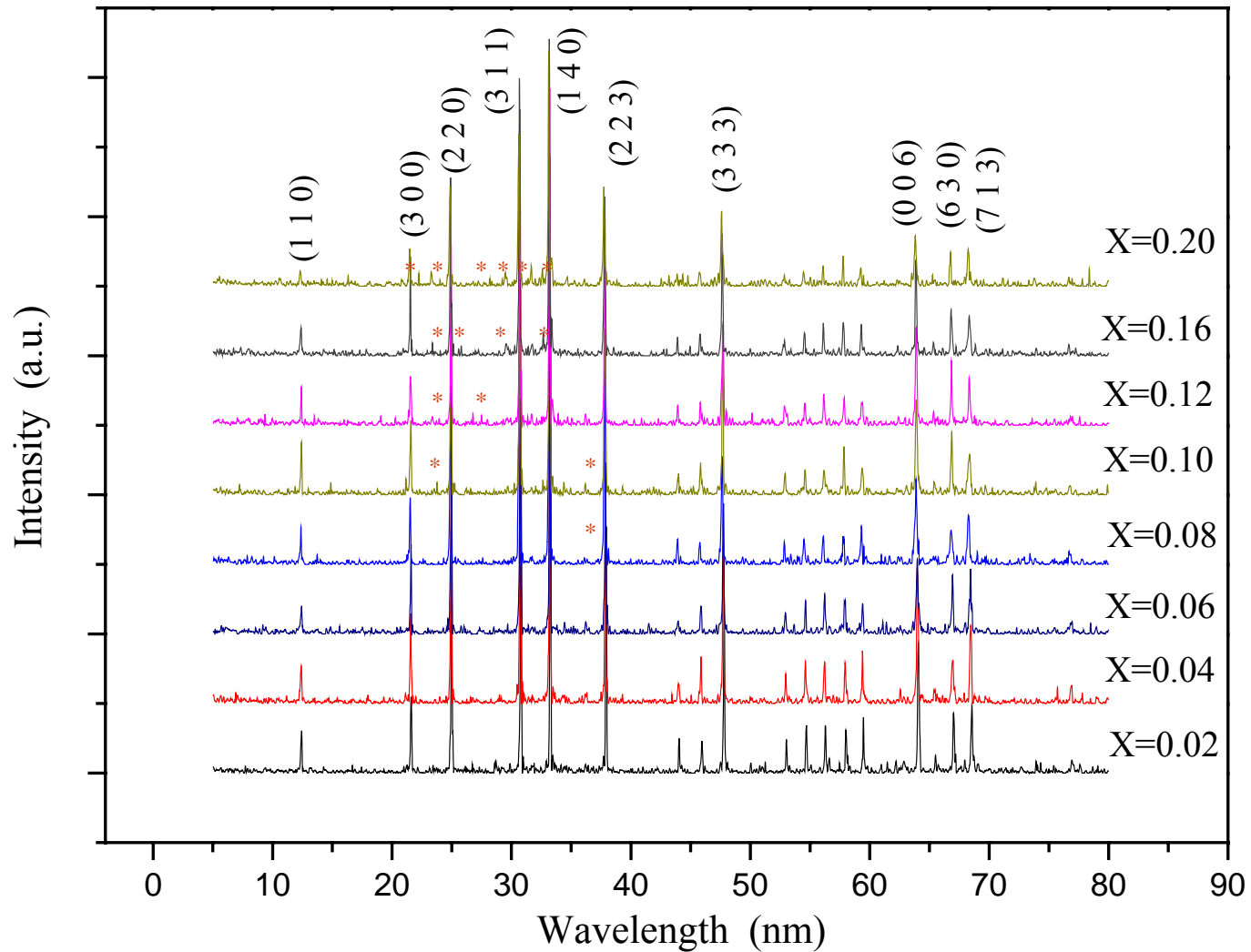


圖 62 1200 所合成 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{GeO}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品 XRD 圖譜之比較

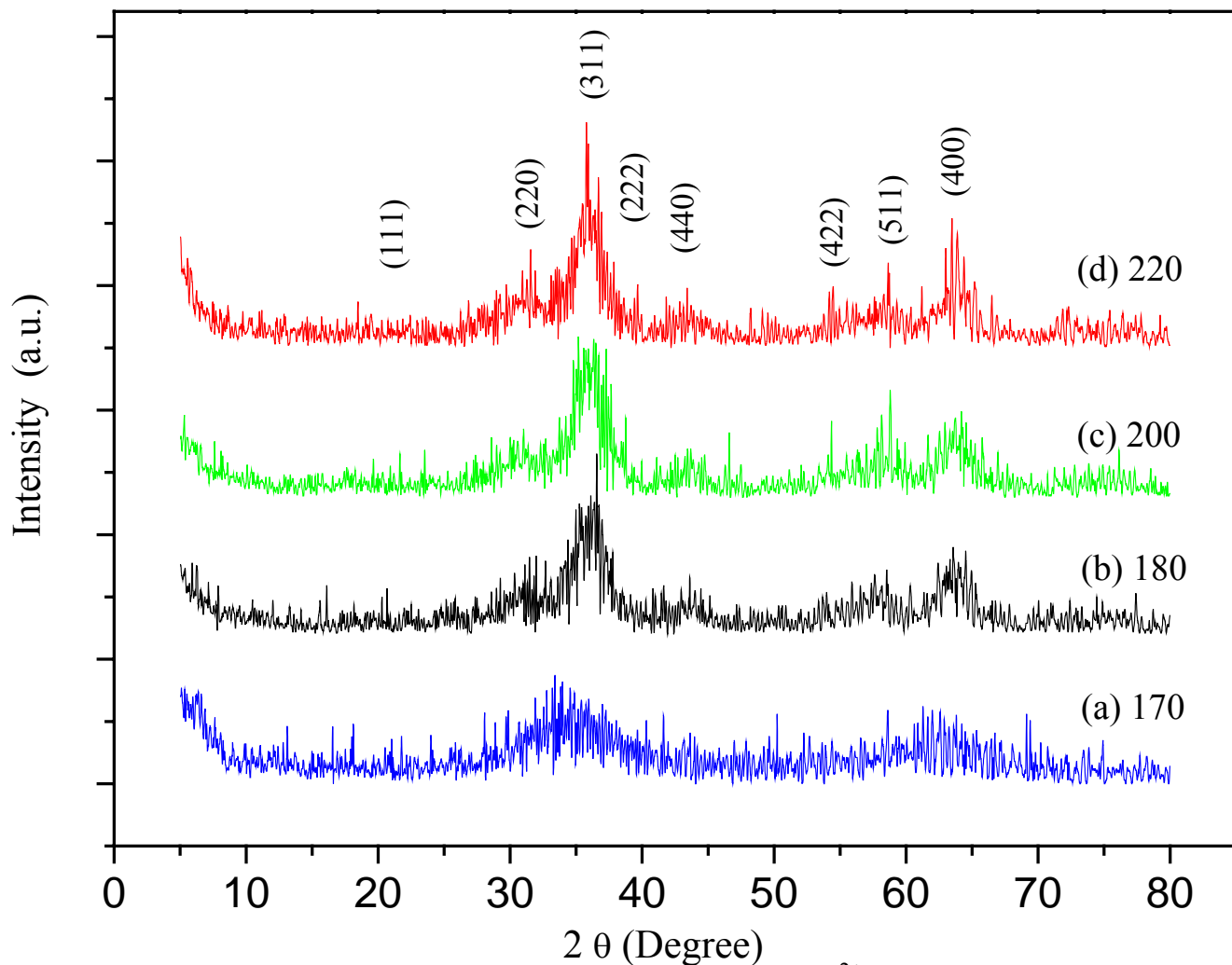


圖 63 不同溫度下乙二醇所合成奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品 XRD 圖譜之比較:
(a)170 , (b)180 , (c)200 與 (d)220

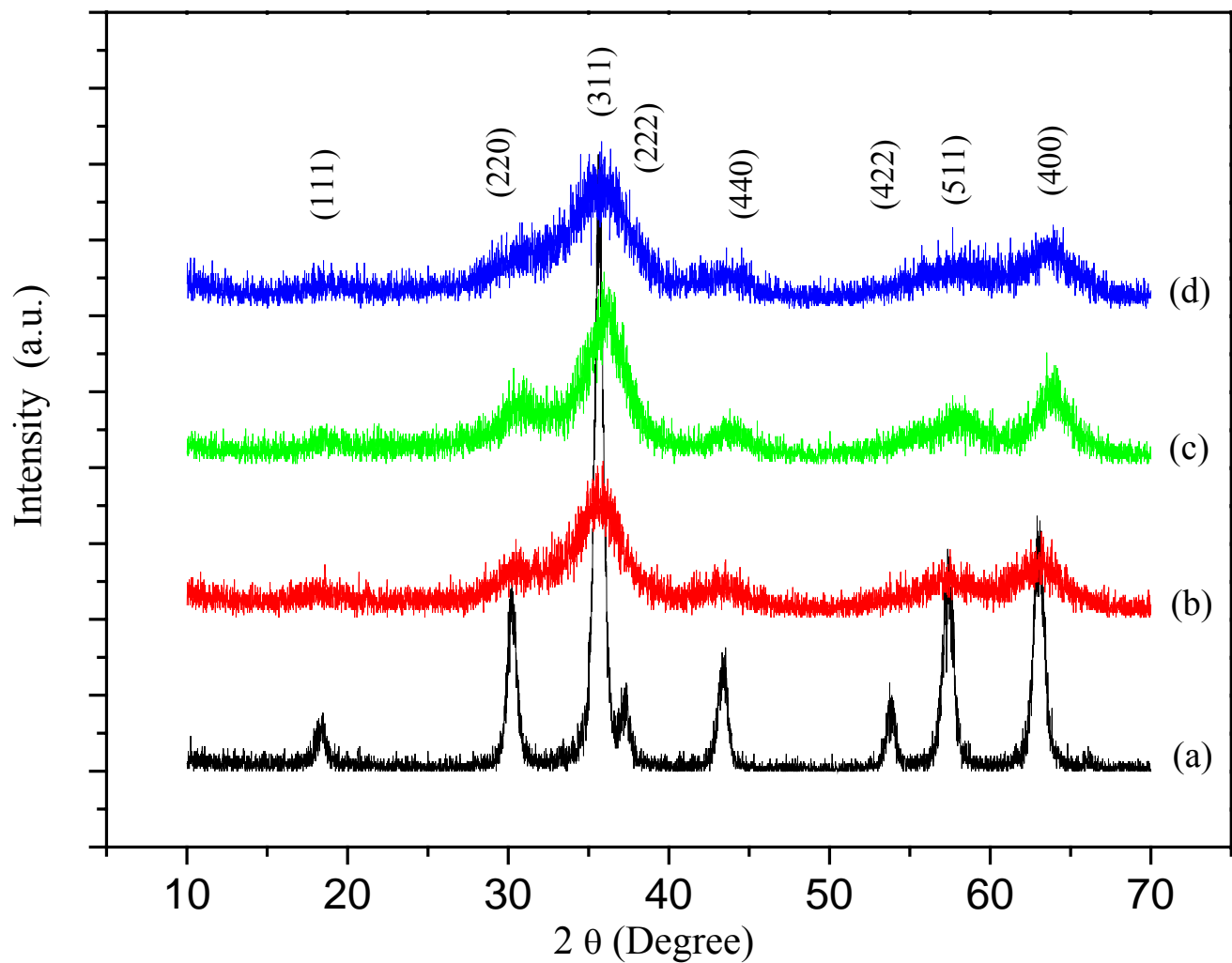
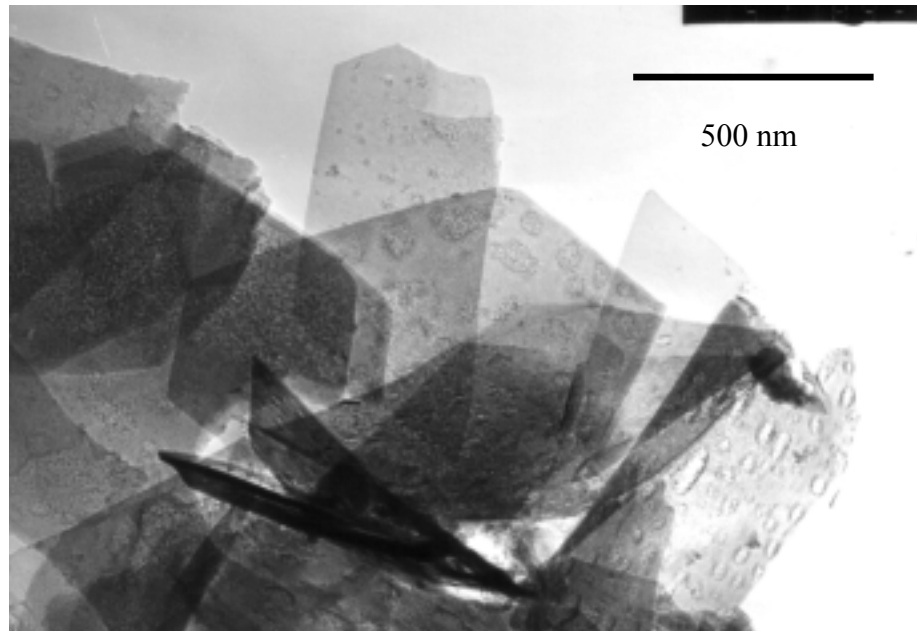
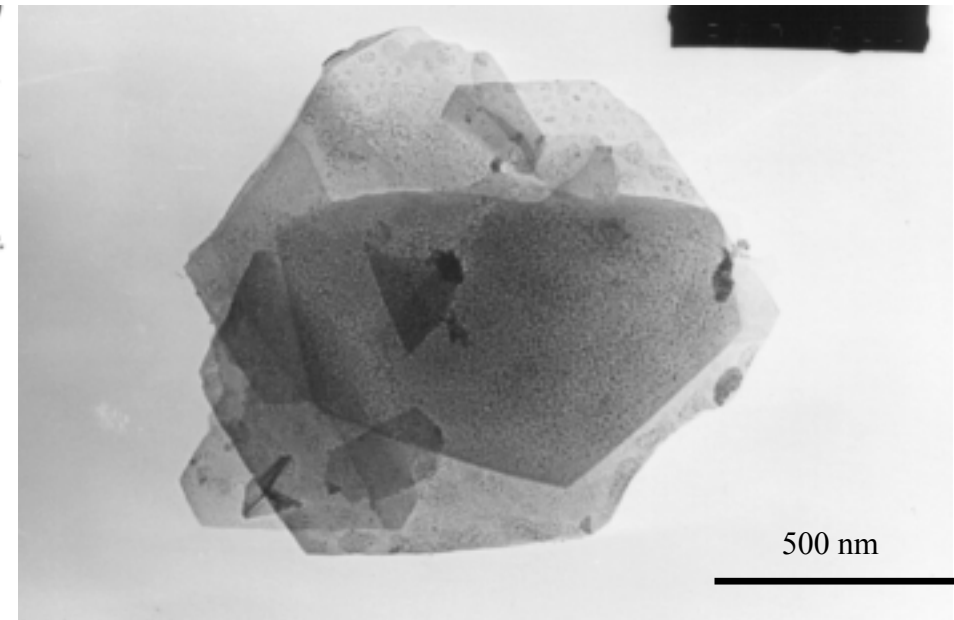


圖 64 於 180 不同溶劑所合成奈米 ZnGa₂O₄ 系列樣品 XRD 圖譜之比較:
 (a) H₂O, (b) CH₃OH, (c) en 與 (d) CH₃OH / en



(a) 綜觀影像



(b) 微觀影像

圖 65 甲醇溶劑中所合成奈米 ZnGa_2O_4 之 TEM 影像

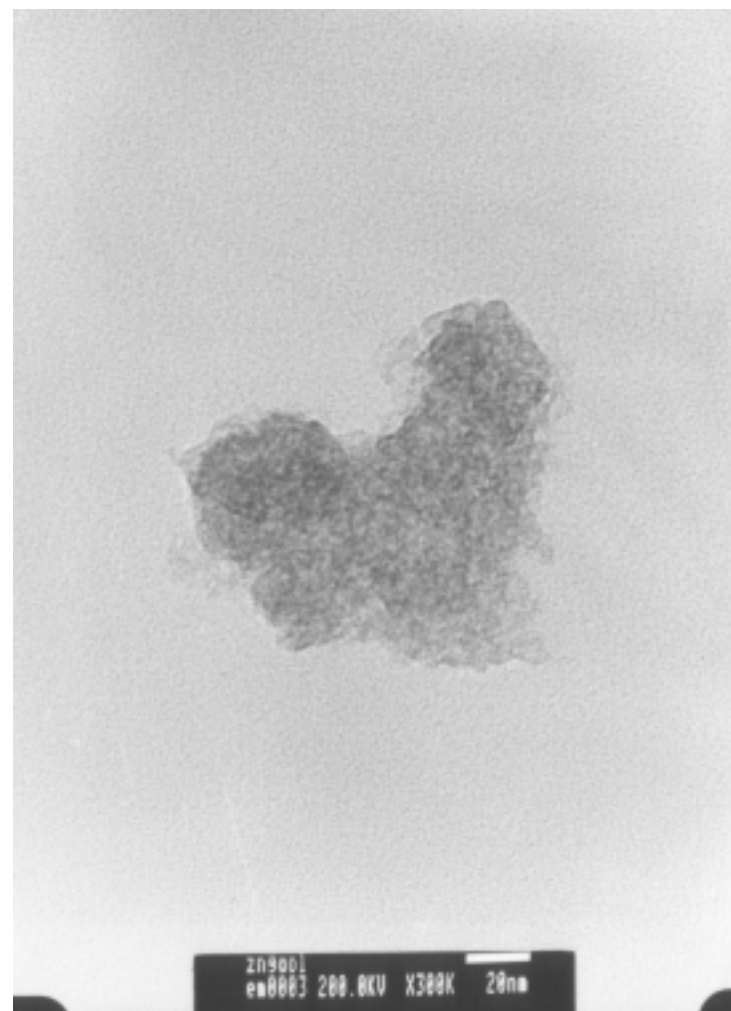
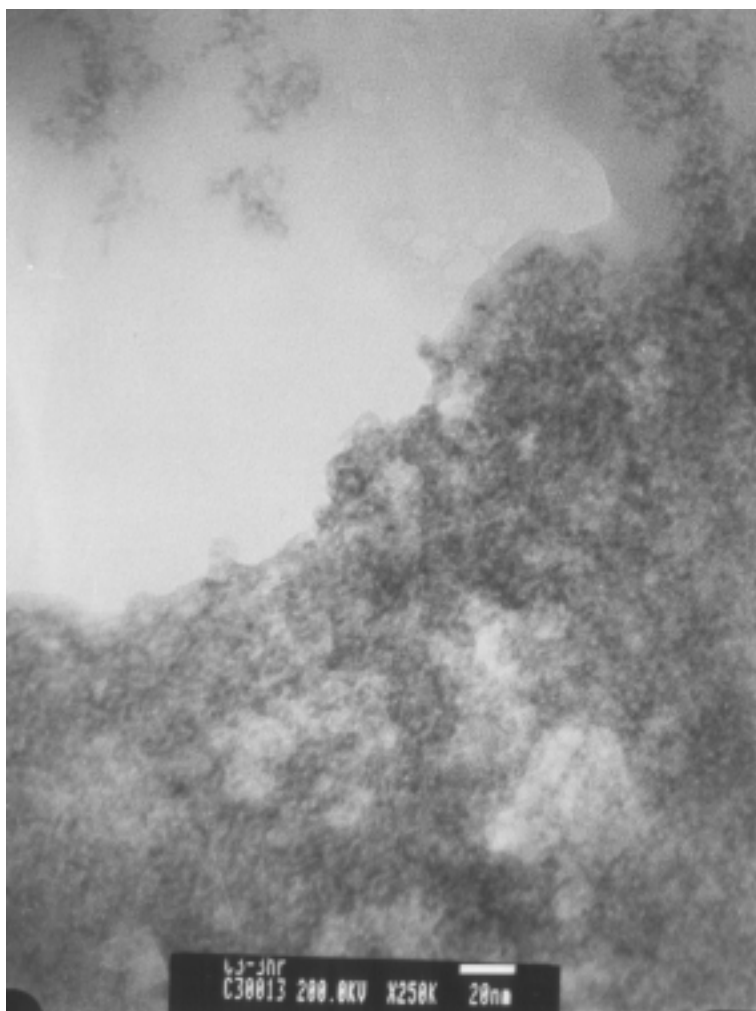
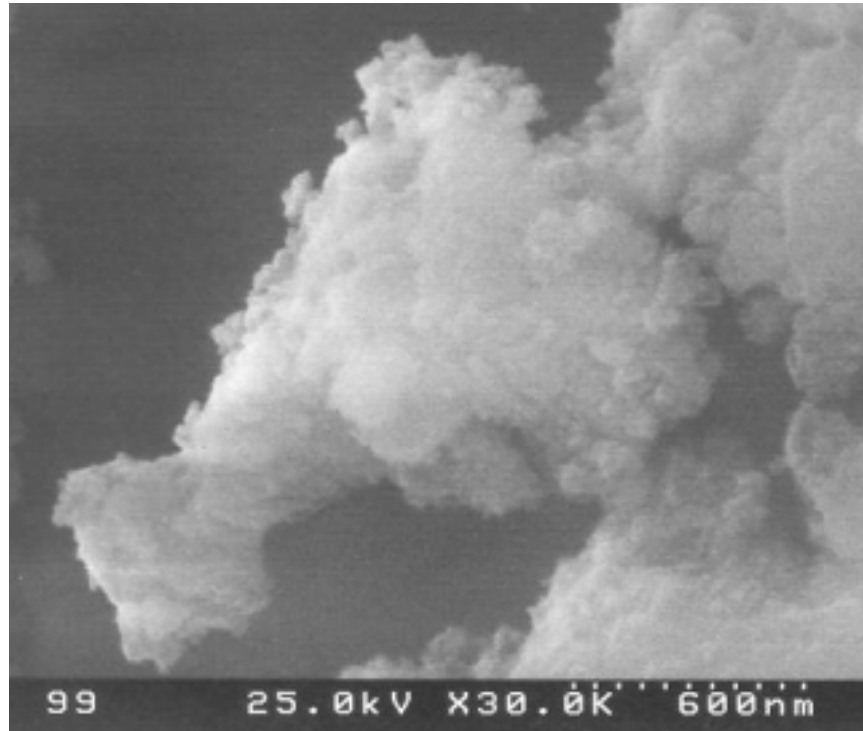
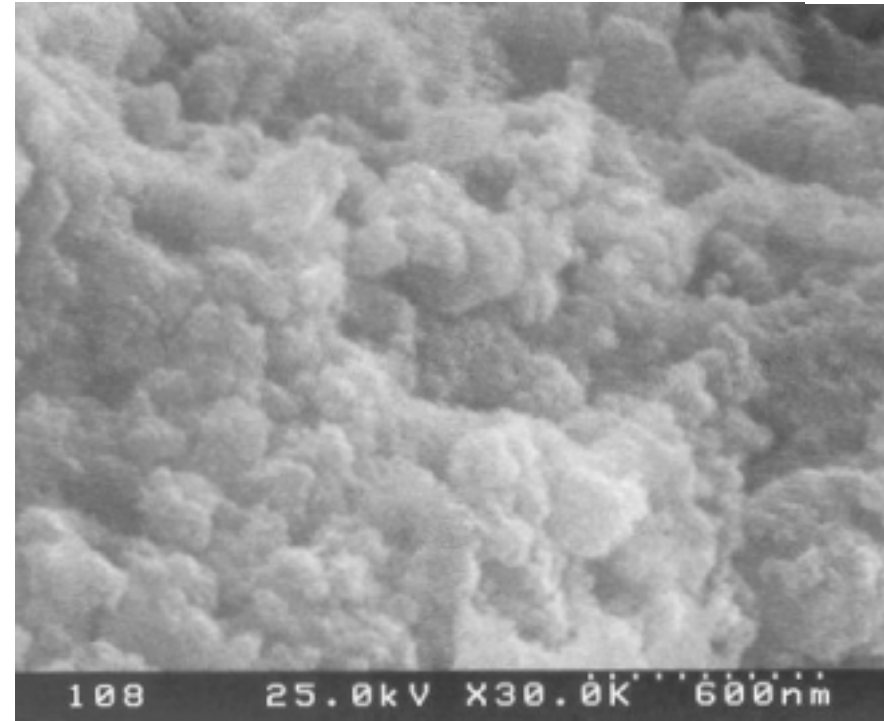


圖 66 乙二胺溶劑中所合成奈米 ZnGa_2O_4 之 TEM 影像



(a) 7 ml 乙二胺+7ml 甲醇



(b) 2 ml 乙二胺+12ml 甲醇

圖 67 乙二胺和甲醇混合液溶劑中所合成奈米 ZnGa_2O_4 之 SEM 影像

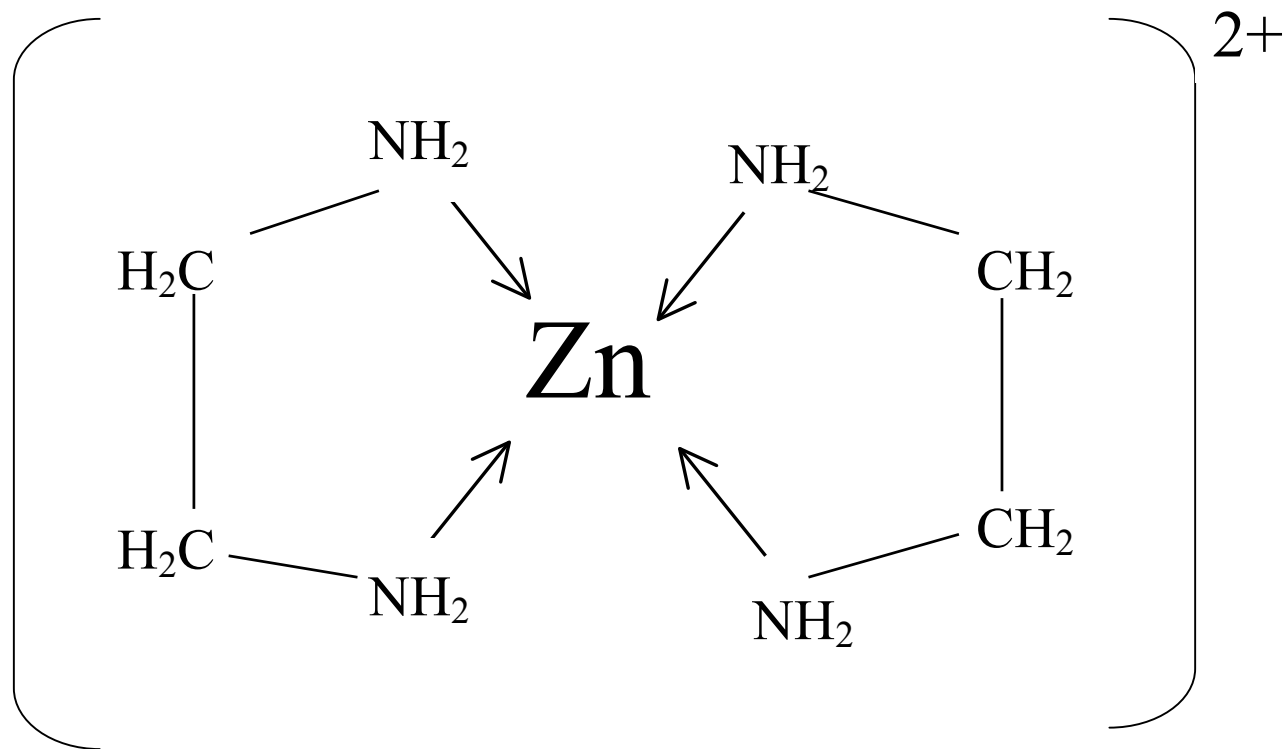


圖 68 $Zn(NH_2CH_2CH_2NH_2)_n^{2+}$ ($n=2$) 配位錯合物之示意圖

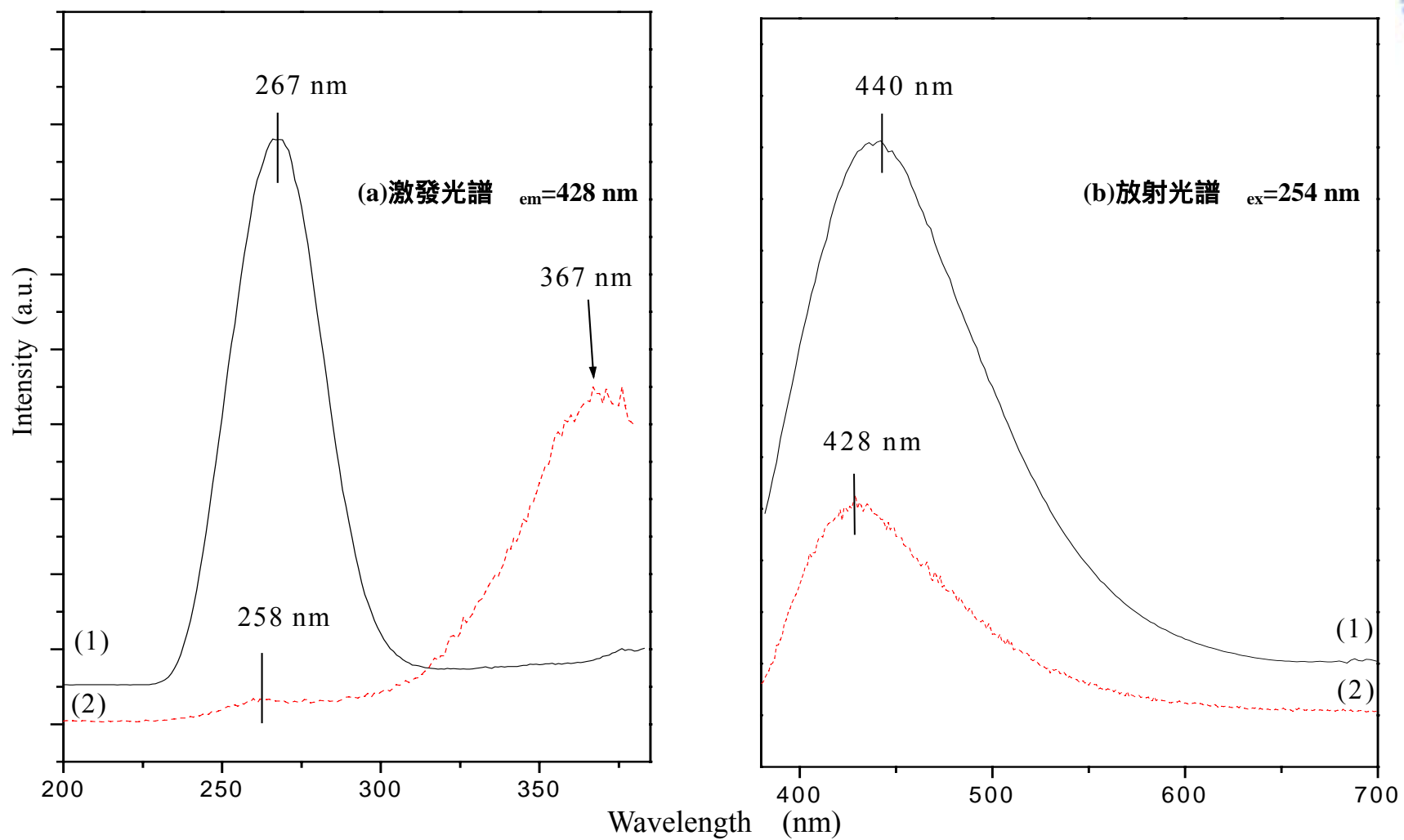


圖 69 固態法與熱溶劑法所合成 ZnGa_2O_4 樣品光致發光與激發光譜之比較

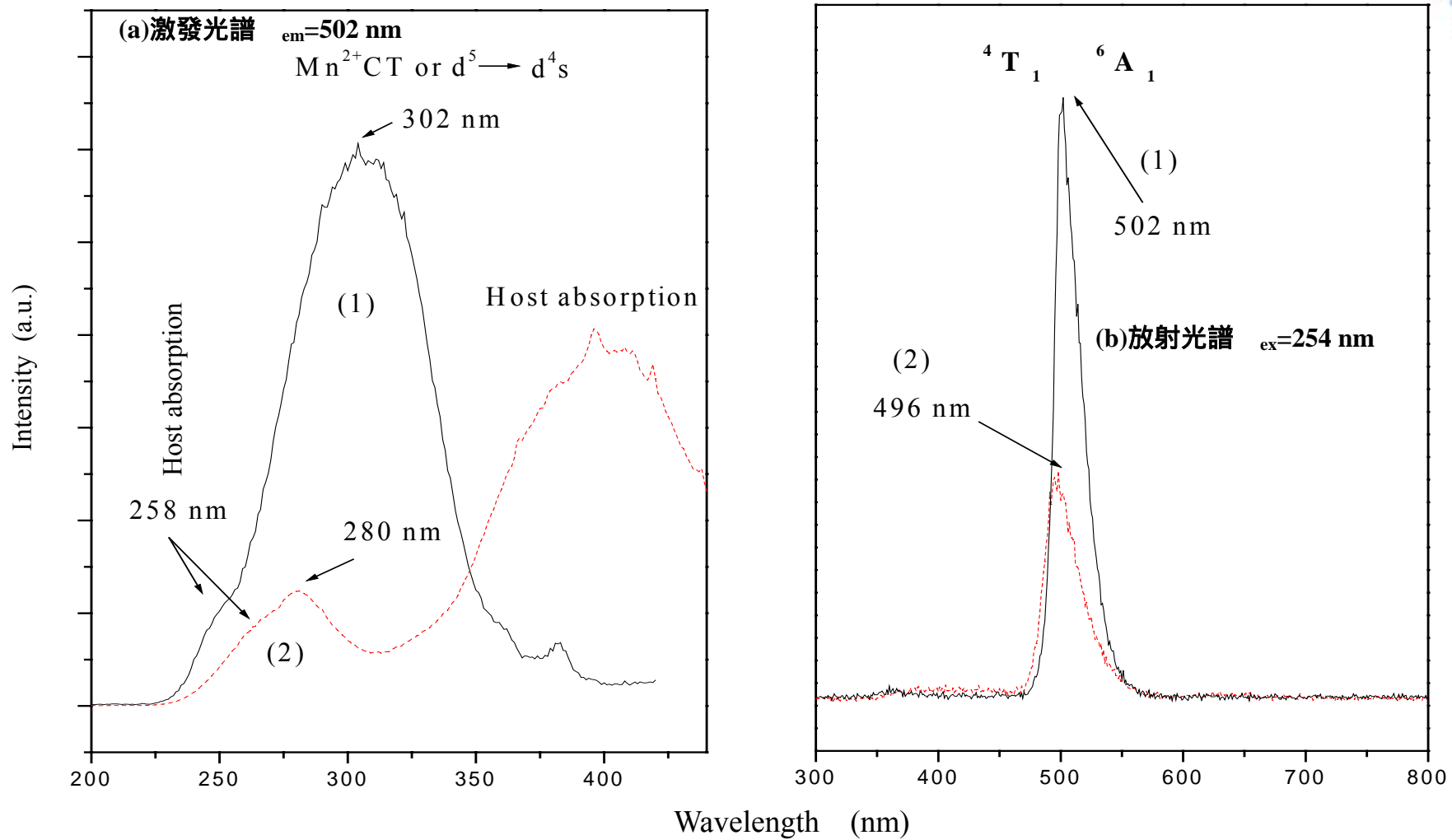


圖 70 固態法與與熱溶劑法所合成 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 樣品光致發光與激發光譜之比較

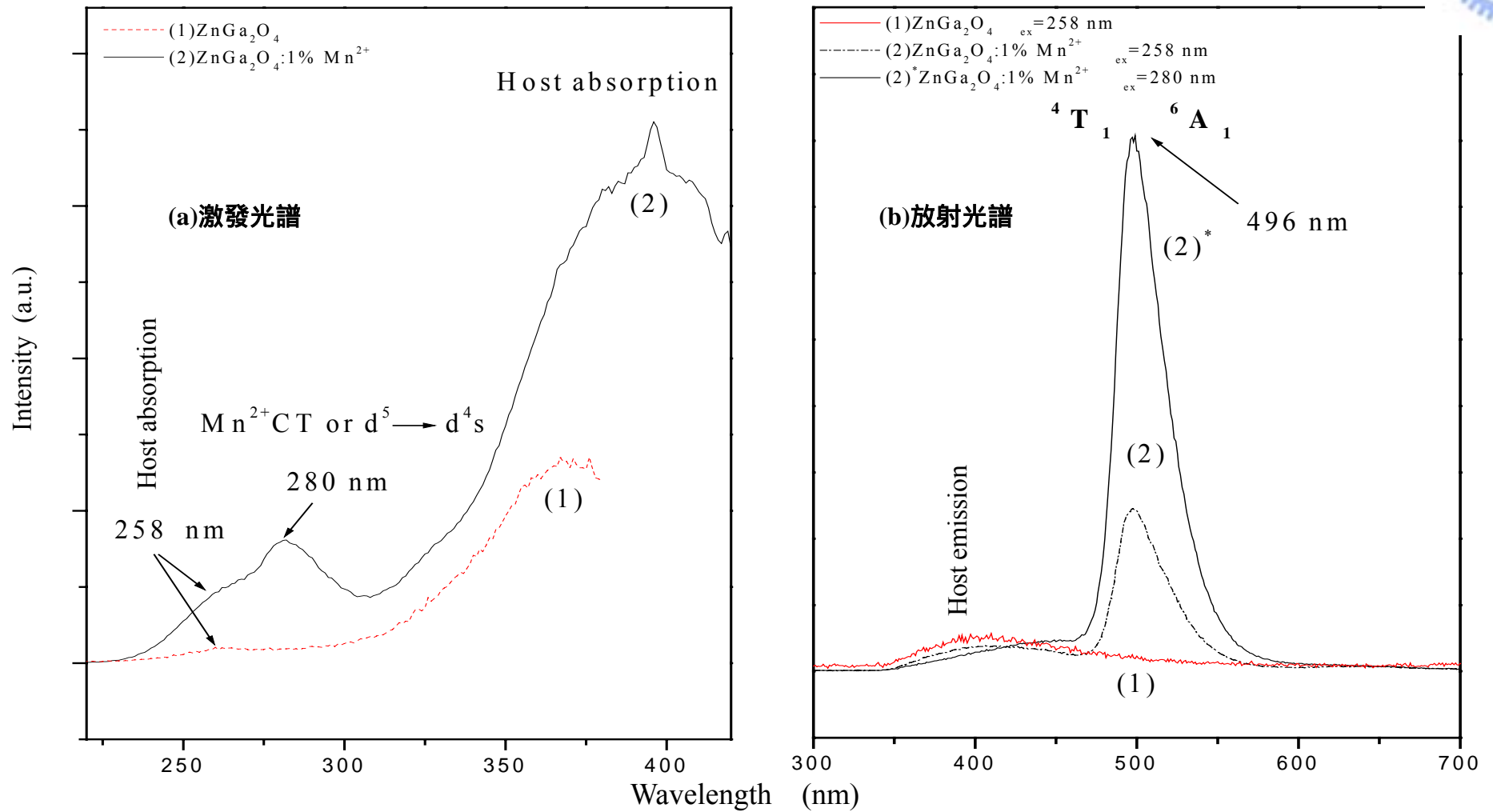


圖 71 熱溶劑法所合成奈米 ZnGa₂O₄:Mn²⁺和 ZnGa₂O₄ 樣品光致發光與激發光譜之比較

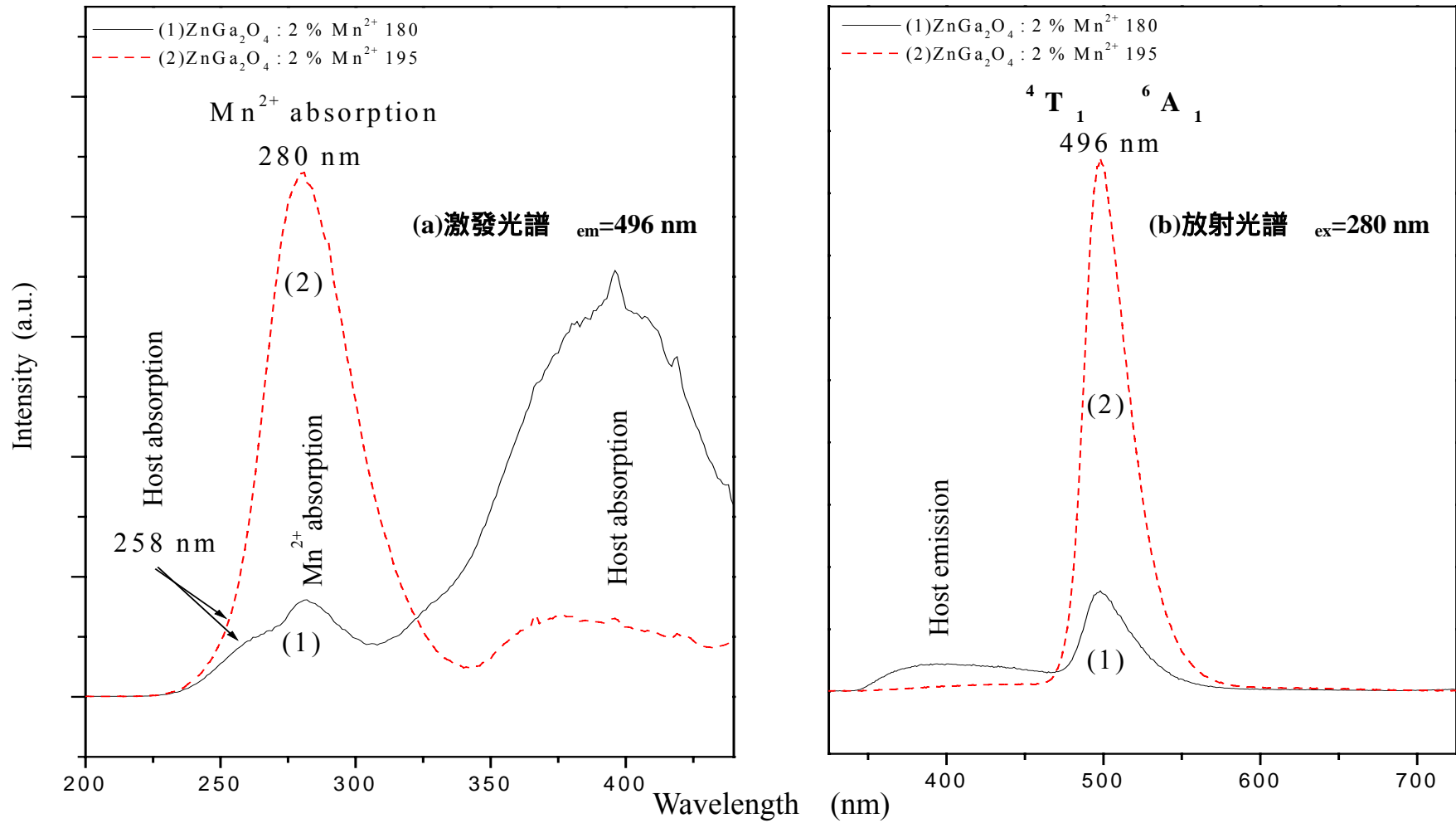


圖 72 不同反應溫度所合成奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品之光致發光與激發光譜之比較:
(1) 180 與(2)195

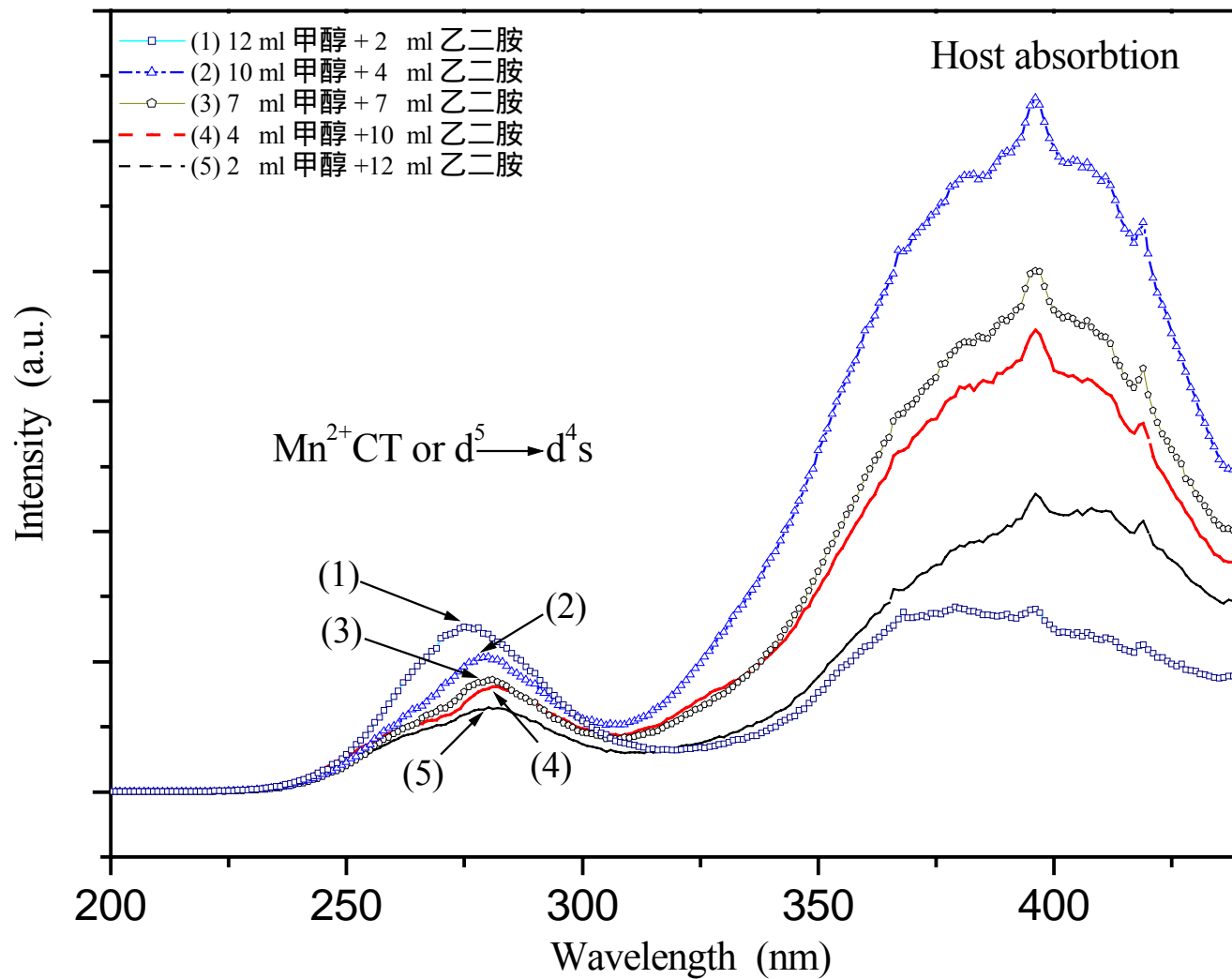


圖 73 不同比例甲醇與乙二胺混合溶液溶劑所合成奈米 ZnGa₂O₄:2%Mn²⁺ 系列樣品光致發光激發光譜之比較

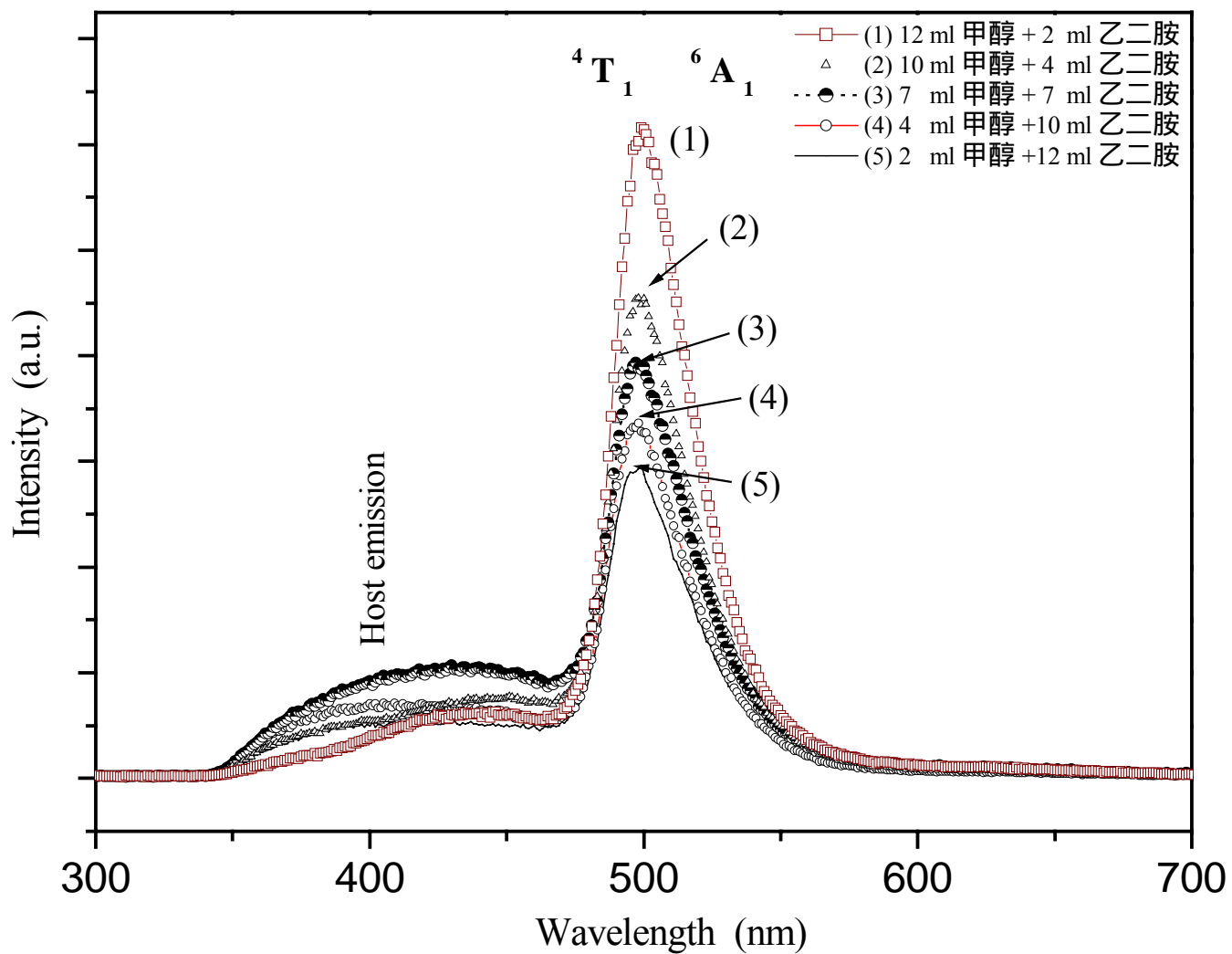


圖 74 甲醇與乙二胺混合溶液所合成奈米 $ZnGa_2O_4:2\%Mn^{2+}$ 樣品螢光光譜之比較

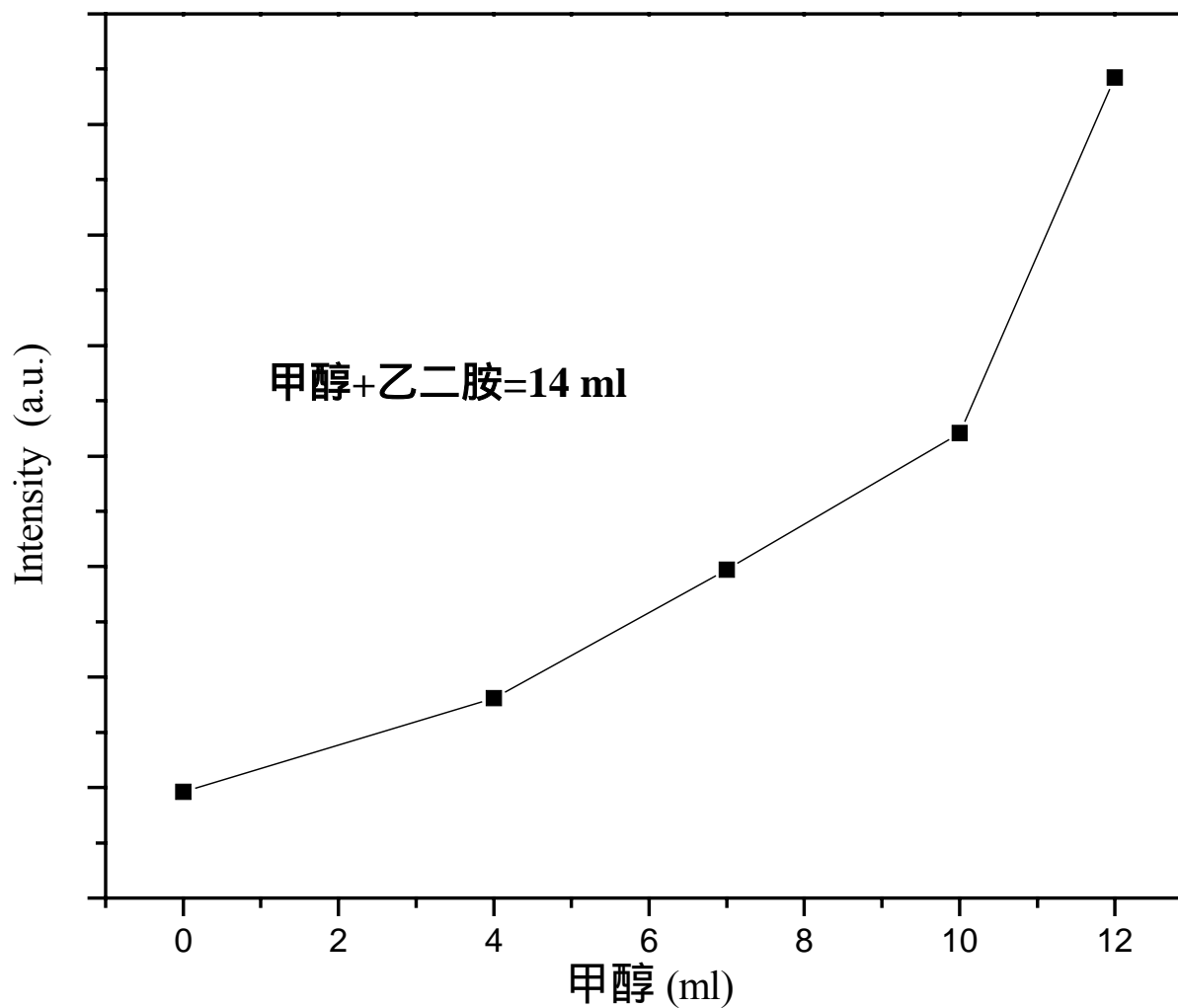


圖 75 奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 樣品之發光強度與甲醇含量之關係

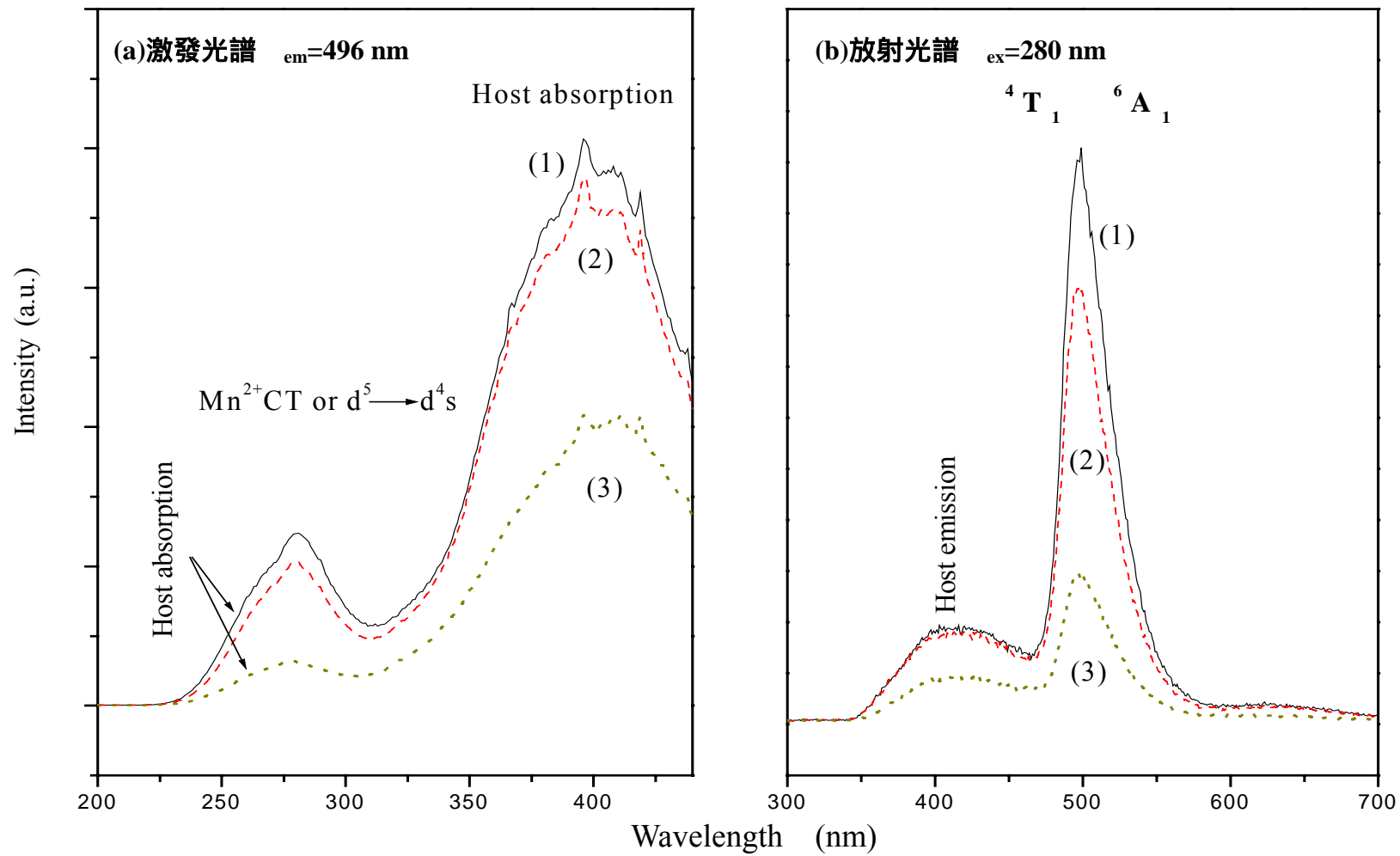


圖 76 奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 樣品光致發光光譜之比較與 Urea 量/ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 計量關係:
(1)1.25 倍, (2)2.5 倍與(3)3.75 倍

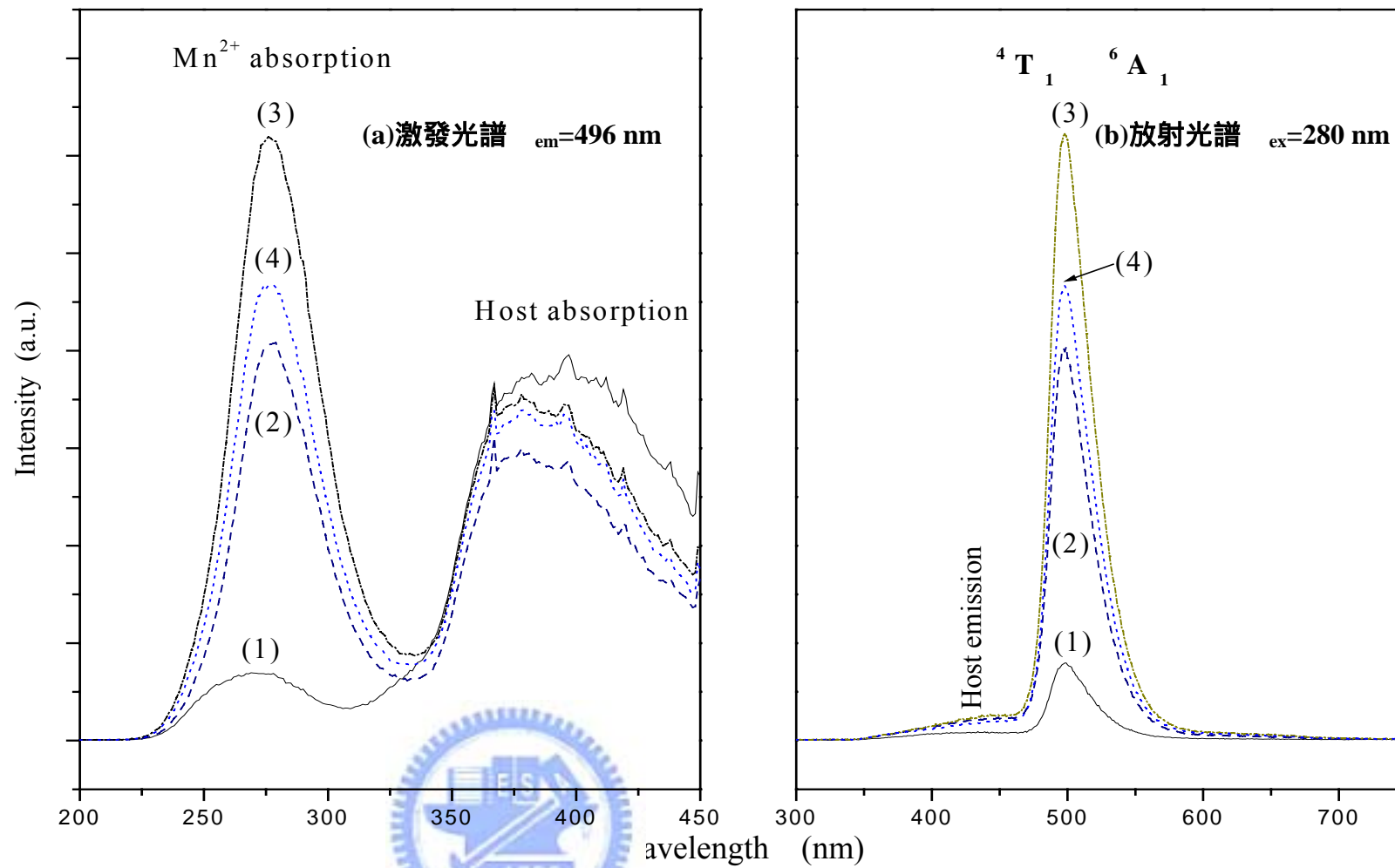


圖 77 不同 Mn²⁺ 摻雜量之奈米 ZnGa₂O₄:xMn²⁺ 系列樣品之發光與激發光譜之比較：
 x = (1) 0.5, (2) 1.0, (3) 4.0, (4) 6.0 (mol %)

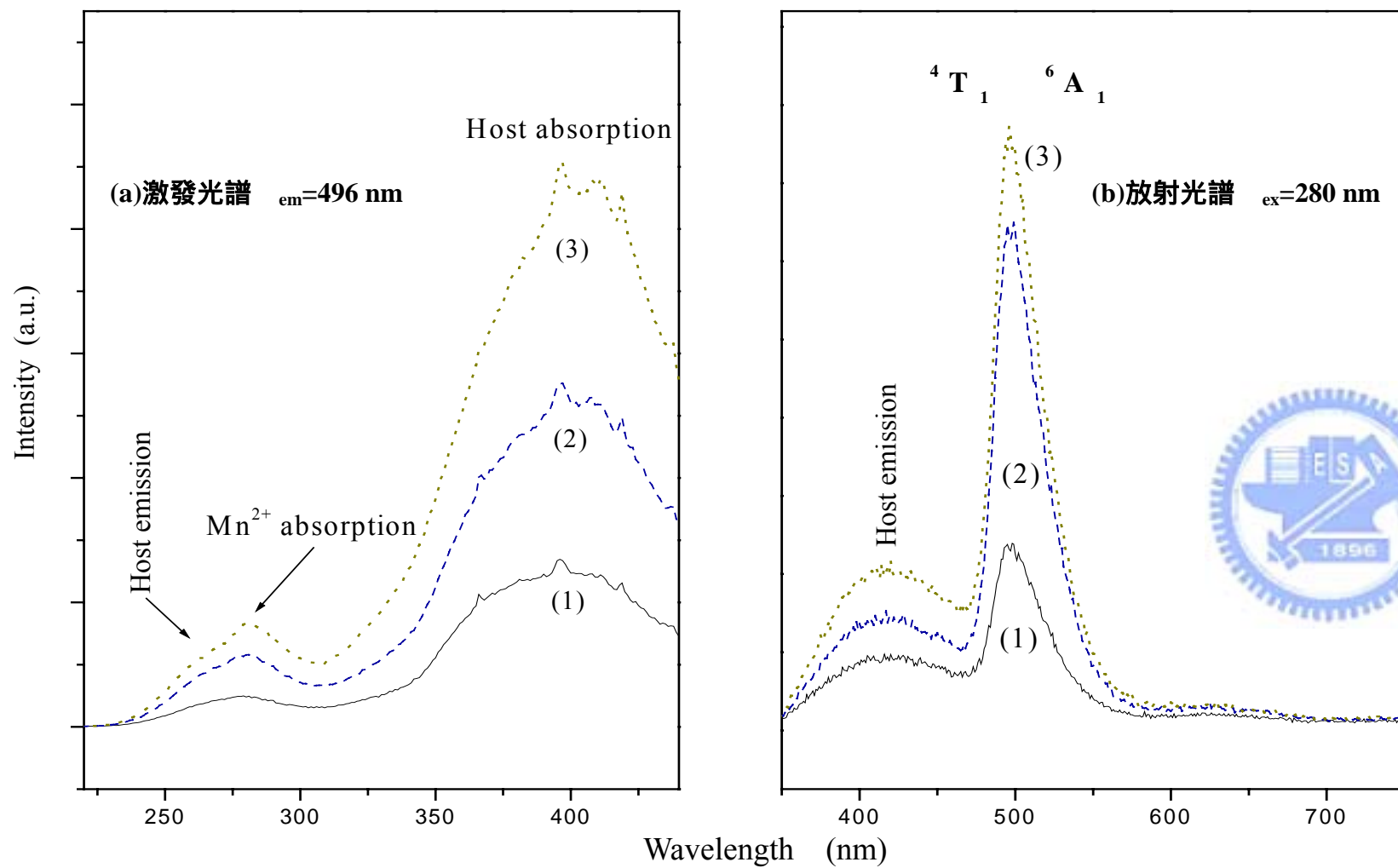


圖 78 不同濃度反應物所合成奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 樣品發光與激發光譜之比較:
 (1)0.05 M, (2)0.10 M 與(3)0.15 M

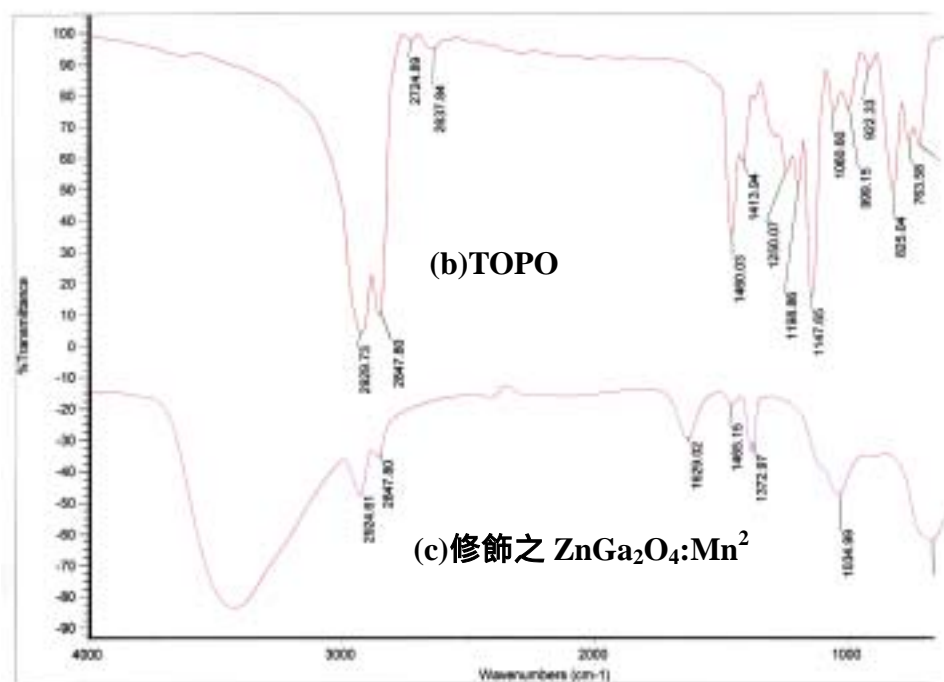
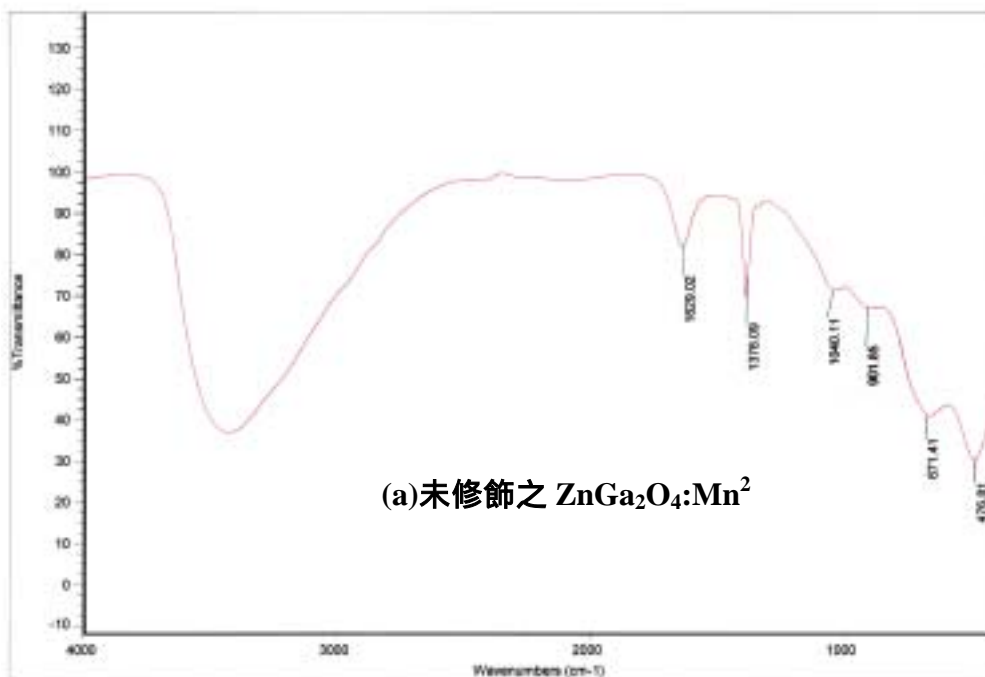


圖 79 經與未經氧化三辛基膦(TOPO)表面修飾奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ IR 光譜之比較

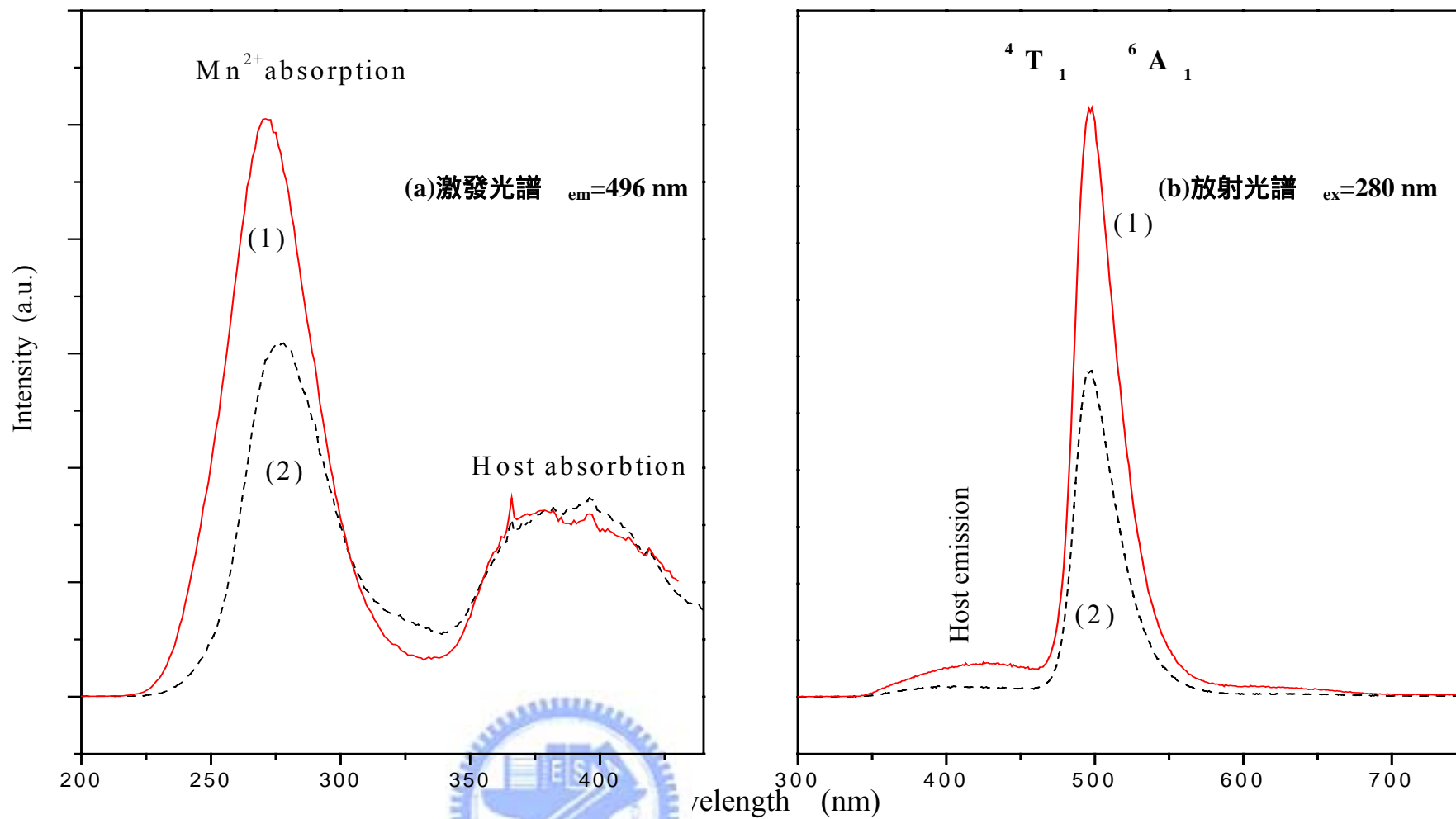


圖 80 表面修飾對奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 發光光譜效應之比較:
 (1)經氧化三辛基磷修飾與(2)未修飾