總 目 錄

	頁 次
中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝	v
總目錄	vii
表目錄	xi
圖目錄	xii
第一章 緒論	1
第二章 發光材料與發光基本原理	3
2-1 發光材料簡介	3
2-2 螢光機制與原理	6
2-3 螢光材料的組成與設計	9
2-3-1 主體晶格之選擇	10
2-3-2 活化劑之選擇	11
2-3-3 發光中心之物裡性質	11
2-3-3-1 孤立發光中心	12
2-3-3-2 複合發光中心	13
2-3-4 抑制劑之選擇	14
2-4 螢光材料的製備方法	15
2-4-1 固態反應法	15
2-4-2 共同沈澱法	16
2-4-3 溶膠-凝膠法	16
2-4-4 化學溶膠法	17

2-4-5 微乳液法 17
2-4-6 氣溶膠熱解法 18
2-4-7 水熱法 18
2-5 螢光體發光特性的測量 19
2-5-1 激發與放射光譜的量測 19
2-5-2 輝度的量測 20
2-5-3 量子效率的量測 20
2-5-4 色度與色調的判別 21
2-5-5 衰減期的測量 22
2-6 奈米粒子簡介 23
2-6-1 奈米粒子的定義 23
2-6-2 奈米材料的特性 23
第三章 文獻回顧、研究動機與晶體結構 26
3-1 文獻回顧 26
3-1-1 Zn_2GeO_4文獻回顧 26
3-1-2 $ZnGa_2O_4$文獻回顧 28
3-2 研究動機 31
3-2-1 Zn_2GeO_4研究動機 31
3-2-2 $ZnGa_2O_4$研究動機 32
3-3 主體結構介紹 32
3-3-1 Zn_2GeO_4主體結構介紹 32
3-3-2 $ZnGa_2O_4$主體結構介紹 33
第四章 實驗方法 34

4-1 實驗藥品 34
4-2 儀器設備 35
4-3 實驗步驟與流程 37
4-3-1 Zn_2GeO_4:xMn^{2+}之固態法合成流程 37
4-3-2 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4$:1%Mn^{2+}之固態法合成流程 38
4-3-3 $(Zn_{1-x}Cd_x)_2GeO_4$之固態法合成流程 39
4-3-4 奈米$ZnGa_2O_4$:xMn^{2+}螢光體之熱溶劑合成流程 39
4-3-5 奈米$ZnGa_2O_4$:xMn^{2+}螢光體表面修飾包覆流程 40
第五章 結果與討論 41
5-1 微米級 Zn_2GeO_4:xMn^{2+}螢光體固態法合成之研究 41
5-1-1 合成條件與XRD圖譜分析 41
5-1-2 微米Zn_2GeO_4發光特性之研究 42
5-1-3 微米Zn_2GeO_4:xMn^{2+}發光特性之研究 43
5-1-4 微米Zn_2GeO_4:xMn^{2+}摻雜濃度效應之研究 44
5-1-5 微米Zn_2GeO_4:xMn^{2+}輝度與CIE色度座標之研究 45
5-1-6 微米Zn_2GeO_4:xMn^{2+}螢光衰減期之研究 45
5-1-7 微米級Zn_2GeO_4:xMn^{2+}之表面微結構分析 46
5-2 微米 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4$:1%Mn^{2+}螢光體固態法合成之研究 47
5-2-1 合成條件與XRD的研究 48
5-2-2 晶格常數 48
5-2-3 微米 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4$:1%Mn^{2+}之發光特性之研究 48
5-2-4 微米級 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4$:1%Mn^{2+}輝度與 CIE 色度之研究 49
5-2-5 微米 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4$:1%Mn^{2+}螢光衰減期之研究 49
5-2-6 微米 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4$:1%Mn^{2+}之表面微結構分析 50

5-2-7 微米$(Zn_{1-x}Cd_x)_2GeO_4$螢光體固態法合成之研究 50
5-3 奈米 $ZnGa_2O_4:xMn^{2+}$螢光體熱溶劑法合成之研究 51
5-3-1 合成條件與 XRD 圖譜分析之研究 51
5-3-2 可能反應機制之探討與表面微結構之分析 52
5-3-3 $ZnGa_2O_4$與 $ZnGa_2O_4:xMn^{2+}$螢光體製程與發光特性之關聯與比較 54
5-3-4 奈米 $ZnGa_2O_4:xMn^{2+}$發光特性之研究 55
5-3-5 反應條件對奈米 $ZnGa_2O_4:2\%Mn^{2+}$發光特性之研究 56
5-3-5-(1) 反應溫度對奈米 $ZnGa_2O_4:2\%Mn^{2+}$發光性質之研究 56
5-3-5-(2) 溶劑對奈米 $ZnGa_2O_4:2\%Mn^{2+}$發光性質效應之研究 56
5-3-5-(3) 尿素添加與奈米 $ZnGa_2O_4:2\%Mn^{2+}$發光性質關係之研究 58
5-3-5-(4) Mn^{2+}摻雜量與奈米 $ZnGa_2O_4:xMn^{2+}$發光性質關係之研究 59
5-3-5-(5) 反應物濃度對奈米 $ZnGa_2O_4:2\%Mn^{2+}$發光性質之研究 59
5-3-5-(6) 表面修飾奈米 $ZnGa_2O_4:2\%Mn^{2+}$發光性質之研究 59
5-3-5-(6) (1)經氧化三辛基膦表面修飾之 $ZnGa_2O_4$之 IR 圖 60
5-3-5-(6) (2)經表面修飾 $ZnGa_2O_4:Zn^{2+}$之光致發光光譜 60
第六章 結論 61
參考文獻 63

表 目 錄

	頁 次
表 1 週期表中可作為螢光體主體之陰離子團	69
表 2 週期表中可作為螢光體主體之陽離子	70
表 3 週期表中可作為螢光體活化劑之陽離子	70
表 4 週期表中可作為螢光體發光抑制劑之陽離子	71
表 5 材料尺度的分類	71
表 6 顆粒粒徑大小和表面原子比例的關係	71
表 7 奈米粒子在光學功能材料的應用	72

圖目錄

		頁 次
圖 1	激發能在發光材料中的吸收與轉換	73
圖 2	不同波長與頻率之電磁波能譜	74
圖 3	螢光體 H:S,A 發光過程中能量傳遞示意圖	75
圖 4	螢光及磷光發光機制示意圖	76
圖 5	活化劑離子基態與激發態組態示意圖	76
圖 6	組態座標圖(a)△ r = 0，(b)△ r ＞0	77
圖 7	螢光體中△ R 值對不同電子組態能量傳遞效應示意圖	77
圖 8	Stokes shift 示意圖	78
圖 9	不同耦合作用對放射峰頻寬變化之影響	78
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	79
圖 11	發光效率與活化劑濃度效應相互關係圖	80
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	80
圖 13	Eu^{3+}在不同晶體中所佔不同對稱位置 PL 光譜圖	81
圖 14	$ZnS:Cu^{+}, Cl^{-}$的能帶結構圖	81
圖 15	微乳液法奈米反應器示意圖	82
圖 16	氣溶膠熱解儀器構造圖	83
圖 17(a)	高壓反應容器	84
圖 17(b)	高壓反應容器側面透視圖	84
圖 18	光致發光光譜儀內部構造簡單示意圖	85
圖 19	1931 CIE 色度座標圖	86
圖 20	CIE 色彩匹配函數圖	87
圖 21	電子組態為 d^3 與 d^5 過渡金屬離子 Tanabe-Sugano diagram	88
圖 22	Zn_2GeO_4 晶體結構圖	89
圖 23	$ZnGa_2O_4$ 晶體結構圖	90
圖 24	日本 Mac Science MXP3 型 X 光繞射儀	91
圖 25	美國 Jobin Yvon-Spex Instruments S. A. Inc.公司所製 Spex	92
圖 26	日本 LAIKO 所製 DT-100 Color Analyzer	92
圖 27	不同燒結溫度下所合成 Zn_2GeO_4:2%Mn^{2+}系列樣品 XRD 圖譜之比較	93
圖 28	摻雜不同 Mn^{2+}濃度的 Zn_2GeO_4:x%Mn^{2+}系列樣品 XRD 圖譜之比較	94
圖 29	1200℃所合成 Zn_2GeO_4 樣品的光致發光光譜：(a)激發	95

(λ_{em}=459 nm)與(b)放射光譜(λ_{ex}=268 nm)
圖 30 Zn_2GeO_4 之全反射光譜 96
圖 31 1300℃所合成 Zn_2GeO_4 主體的光致發光光譜：(a)激發(λ_{em}=453 nm)與(b)放射(λ_{ex}=268 nm) 97
圖 32 1300℃所合成 Zn_2GeO_4:2%Mn^{2+}樣品的光致發光與激發光譜：(a)激發(λ_{em}=532 nm)與(b)放射圖譜(λ_{ex}=342 nm) 98
圖 33 以不同激發波長激發 Zn_2GeO_4:2%Mn^{2+}所得的光致發光光譜：(a)λ_{ex}=342 nm 與(b)λ_{ex}=268 nm 99
圖 34 摻雜不同 Mn^{2+}濃度 Zn_2GeO_4:xMn^{2+}樣品的光致發光光譜之比較(λ_{ex}=340 nm) 100
圖 35 摻雜不同 Mn^{2+}濃度 Zn_2GeO_4:x Mn^{2+}的光致發光激發光譜之比較(λ_{em}=530 nm) 101
圖 36 摻雜不同 Mn^{2+}濃度的 Zn_2GeO_4:xMn^{2+}系列樣品發光強度與 x 值關係圖(λ_{ex}=340 nm) 102
圖 37 摻雜不同 Mn^{2+}濃度 Zn_2GeO_4:xMn^{2+}系列樣品之輝度與 x 值關係圖 (λ_{ex}=340 nm) 103
圖 38 摻雜不同 Mn^{2+}濃度 Zn_2GeO_4:xMn^{2+}系列樣品之 CIE 座標值 104
圖 39 Zn_2GeO_4 主體樣品的瞬態放射光譜圖(λ_{ex}=266 nm) 105
圖 40 Zn_2GeO_4:2%Mn^{2+}樣品的瞬態放射光譜圖(λ_{ex}=266 nm) 106
圖 41 Zn_2GeO_4:6 %Mn^{2+}樣品的瞬態放射光譜圖(λ_{ex}=266 nm) 107
圖 42 以波長 530 nm 監測 Zn_2GeO_4:xMn^{2+}系列樣品螢光衰減動力學(λ_{ex}=266 nm) 108
圖 43 Zn_2GeO_4:xMn^{2+}系列中 Mn^{2+} 的發光及非發光路徑之動力學機制 109
圖 44 Zn_2GeO_4:xMn^{2+}系列樣品在 350 nm 的動力學衰減期圖譜(λ_{ex}=266 nm) 110
圖 45 1000℃所合成 Zn_2GeO_4:6%Mn^{2+}樣品之 SEM 圖(倍率 2000 倍) 111
圖 46 1100℃所合成 Zn_2GeO_4:6%Mn^{2+}樣品之 SEM 圖(倍率 2000 倍) 111
圖 47 1300℃所合成 Zn_2GeO_4:6%Mn^{2+}樣品之 SEM 圖(倍率 1000 倍) 112
圖 48 1300℃所合成 Zn_2GeO_4:6%Mn^{2+}樣品之 SEM 圖(倍率 2000 倍) 112
圖 49 1300℃所合成 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4$:1%Mn^{2+}系列樣品的 XRD 圖 113

譜之比較
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)與 Si^{4+}取代量關係圖 114
圖 51 1300℃所合成 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4$:1%Mn^{2+}系列樣品晶格常數(c)與 x (Si^{4+})取代量之關係圖 115
圖 52 1300℃所合成 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4$:1%Mn^{2+}系列樣品激發光圖譜之比較 116
圖 53 1300℃所合成 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4$:1%Mn^{2+}系列樣品光致發光光譜之比較 (λ_{ex}=254 nm) 117
圖 54 1300℃所合成 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4$:1%Mn^{2+}系列樣品輝度與 x 關係 (λ_{ex}=310 nm) 118
圖 55 1300℃所合成 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4$:1%Mn^{2+}系列樣品 CIE 座標值之比較 119
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 (λ_{ex}=266 nm) 120
圖 57 以波長 530 nm 監測 $Zn_2(Si_{0.8}Ge_{0.2})O_4$:4%$Mn^{2+}$系列樣品螢光衰減動力學 ($\lambda_{ex}$=266 nm) 121
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 (λ_{ex}=266 nm) 122
圖 59 1000℃所合成 $Zn_2(Ge_{0.8}Si_{0.2})O_4$:1%$Mn^{2+}$之 SEM 圖 123
圖 60 1000℃所合成 $Zn_2(Ge_{0.6}Si_{0.4})O_4$:1%$Mn^{2+}$之 SEM 圖 123
圖 61 1000℃所合成 $Zn_2(Ge_{0.8}Si_{0.2})O_4$:1%$Mn^{2+}$之 SEM 圖 123
圖 62 1200℃所合成$(Zn_{1-x}Cd_x)_2GeO_4$:1%Mn^{2+}系列樣品 XRD 圖譜之比較 124
圖 63 不同溫度下乙二胺中所合成奈米 $ZnGa_2O_4$:1%Mn^{2+}系列樣品 XRD 圖譜之比較 125
圖 64 於 180℃不同溶劑所合成奈米 $ZnGa_2O_4$ 系列樣品 XRD 圖譜之比較 126
圖 65 甲醇溶劑中所合成奈米 $ZnGa_2O_4$ 之 TEM 影像 127
圖 66 乙二胺溶劑中所合成奈米 $ZnGa_2O_4$ 之 TEM 影像 128
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 129
圖 68 $Zn(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2^{2+}$配位錯合物之示意圖 130
圖 69 固態法與與熱溶劑法所合成 $ZnGa_2O_4$ 樣品光致發光與激發光譜之比較 131

圖 70　固態法與與熱溶劑法所合成 $ZnGa_2O_4$:1%Mn^{2+}樣品光致發光與激發光譜之比較 132
圖 71　熱溶劑法所合成奈米 $ZnGa_2O_4$:Mn^{2+}和 $ZnGa_2O_4$ 樣品光致發光與激發光譜之比較 133
圖 72　不同反應溫度所合成奈米 $ZnGa_2O_4$:2%Mn^{2+}系列樣品之光致發光與激發光譜之比較 134
圖 73　不同比例甲醇與乙二胺混合溶液所合成奈米 $ZnGa_2O_4$:2%Mn^{2+}系列樣品光致發光激發光譜之比較 135
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 136
圖 75　奈米 $ZnGa_2O_4$:2%Mn^{2+}樣品之發光強度與甲醇含量之關係 137
圖 76　奈米 $ZnGa_2O_4$:2%Mn^{2+}樣品光致發光光譜之比較與 Urea 量/$Zn(CH_3COO)_2$ 計量關係 138
圖 77　不同 Mn^{2+}摻雜量之奈米 $ZnGa_2O_4$:xMn^{2+}系列樣品之發光與激發光譜之比較 139
圖 78　不同濃度反應物所合成奈米 $ZnGa_2O_4$:2%Mn^{2+}樣品發光與激發光譜之比較 140
圖 79　經與未經氧化三辛基膦 (TOPO) 表面修飾奈米 $ZnGa_2O_4$:Mn^{2+}之 IR 光譜之比較 141
圖 80　表面修飾對奈米 $ZnGa_2O_4$:2%Mn^{2+}發光光譜效應之比較 142