

第二章 發光材料與發光基本原理

2-1 發光材料簡介

發光材料(luminescent materials)是指在不同激發源作用下而能發光的物質，此物質以某種方式吸收能量後，轉換成可見光(包括近紫外和近紅外)電磁輻射而非熱輻射的過程，如圖 1 所示。若電磁波波長為人眼可感知的 380 nm~780 nm 之可見光範圍內的物質，如圖 2 所示，稱之為螢光體(phosphor)。輻射的持續時間需超過光的振動週期。發光材料的發光是不需加熱的，因此與燃燒熱體所產生白熾(incandescence)發光是不同的，因此前者又稱為「冷光」材料，需在激發源作用下才能產生。

在自然界中有許多物質能發光，其中有無機化合物、有機化合物。但現應用較廣之發光材料以無機化合物為主，其中以絕緣體固體材料(少數也用氣體或液體)為主。其中用途最廣的發光材料是多晶粉末(polycrystal)其次是薄膜和單晶。

一般而言，依激發源而言，可將螢光體的發光區分為下列數十種：

(1) 光致發光(photoluminescence，簡稱 PL)

經由電磁波(常為紫外線)所激發所產生的光子，應用在螢光燈和電漿顯示器上。

(2) 陰極射線發光(cathodoluminescence，簡稱 CL)

由具有帶能量 100 KV 的電子束所激發，電視和陰極射線(CRT)顯示器都屬於它的應用。

(3) X 射線發光(X-ray luminescence)

在 X 光放大器(X-ray amplifier)上及醫療 X 光造影(X-ray imaging)的應用。

(4) 電激發光(electroluminescence, 簡稱 EL)

由外加電場所激發，應用於熱門的發光二極體(LEDs)、電激發光顯示器(EL displays)等。

(5) 熱發光(thermoluminescence)

由溫度變化而產生的發光現象，在天文學上常利用此方式來判斷星體的溫度，如黑體輻射。

(6) 摩擦發光(triboluminescence)

簡單而言為機械能所產生的發光。

(7) 化學發光(chemiluminescence)

由化學反應而產生的發光，可應用於分析化學中使用。

(8) 生物發光(bioluminescence)

生化反應所產生的光，如螢火蟲等，也可作為分析之用。

(9) 超音波發光(sonoluminescence)

在液體中的超音波放射也可以產生出光，若於水中就屬於一 310 nm 左右的連續波。

(10) 輻射發光(radioluminescence)

應用在夜光錶、夜視鏡等軍事用途上。

若依發光特性可分八種，前四類發光主體為發光中心(luminescence center)，後四類則為具自身活化螢光主體(host)：

(1) ns^2 離子發光中心

以鹼土鹵化物單晶為母體，添加具有基態為 ns^2 ，激發態為 ns^1np^1 電子組態之活化劑離子所形成，其具代表性的實例如：
 $KBr:Ag^+$ 、 $KCl:Ti^+$ 等。

(2) 遷移離子發光中心

在 3d 之外層軌域中具有三或五個電子等金屬離子活化劑為發光中心，利用軌域間相互作用之能階產生變化而發光，其具代表性的螢光體如： $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、 $ZnS:Mn^{2+}$ 。

(3) 稀土類離子發光中心

以基態為 nf ，激發態為 $(n+1)s(n+1)d$ 電子組態之稀土離子活化劑產生 $d \rightarrow f$ 能階電荷移動，而形成發光中心，其具代表性的螢光體如 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 等。

(4) 自身活化陰離子團發光中心

利用氧之 2p 軌域與陽離子之 3d 軌域間電荷轉移，形成錯離子發光中心，具有代表性的螢光體如： WO_4^{2-} 、 VO_4^{3-} 等。

(5) A- B 族鹼土鹵化物半導體

具有直接遷移型之能帶結構，因陰陽離子之能階差，會使電子在傳導帶與價電子帶間遷移，結晶體內受到外力之一次電子衝擊而產生自由電子與電洞，之後發生再結合之發光現象。如：
 $CaCl_2$ ， $SrCl_2$ 。

(6) A- B 六族化合物

主體晶格可以添加一種或多種活化劑，發光效率極高且可配出各種不同色光，是具有高發光效率與實用化之重要螢光體，其

最具代表性者如： CaS:M^{2+} 、 CaS:Eu^{2+} 等。

(7) ZnS 系列化合物半導體

為直接遷移型半導體，其傳導帶具有陽離子 s 軌域之特性而價帶則具有陰離子 p 軌域之特性，電子藉由活化劑於能階中遷移，同時可吸收能量而形成電子、電洞再結合而發光，其具代表螢光體如 ZnO、ZnSe 等。

(8) 三五族化合物

主要應用於發光二極體、雷射二極體以及場效電晶體，本類螢光材料具有間接遷移型之能階構造，利用價帶與傳導帶間之遷移產生光吸收與放射，且可摻雜對電子具親和力之雜質，以形成電子陷阱，提高電子、電洞結合之發光效率。其具代表性的如： GaP 、 GaAs 、 InP 等。

此外，若依材料組成特性則可區分為：

- (1) 有機螢光材料，如：日常生活用的有機增白劑及螢光染料。
- (2) 無機螢光材料，如：二六鹼土及稀土族，應用於照明、影像管、顯示器等領域。
- (3) 半導體螢光材料，如：三五族或二六族化合物、發光二極體、雷射二極體，此類材料常用於用於 LED 顯示器、傳真機、印表機等。

2-2 發光機制與原理

無機螢光材料的組成主要有兩部分，一是材料主體(host)，另一為微量摻雜的活化劑(activator)，有時還需摻雜敏化劑(sensitizer)。活化劑或

敏化劑在取代主體晶格中原格位的部分離子，而形成雜質缺陷，由這些缺陷所引起的發光稱為激活發光。一般而言，活化劑在發光材料中主要是扮演發光中心的角色，其吸收激發能量後會產生特徵的可見輻射。敏化劑的摻雜，是為了更有效吸收激發源的能量，而後經由敏化劑將能量傳遞給活化劑，使所吸收的能量達到能量效率化。圖 3 為發光過程之示意圖，而另一種的發光是主體本身結構缺陷所引起的，因不需要添加任何活化劑，故稱之為非激活或自身活化發光，例如： CaWO_4 、 YVO_4 均屬之。

當發光中心或活化劑離子吸收能量激發後，會促使其電子躍遷至激發態，當電子由激發態緩解回到基態的過程伴隨光能放射，或者電子、電洞再結合而放出能量的形式即為發光現象。若是依其電子自身狀態與衰減時間長短，可將光的放射行為分為螢光(fluorescence)及磷光(phosphorescence)。螢光或磷光皆是屬於自發性的發光。螢光遵守選擇律(selection rule)是由於電子能量的轉移，不具有電子自旋態(electron spin state)的改變，即 $\Delta S=0$ ，所以其半生期較短(約 10^{-9} 至 10^{-3} 秒)；磷光不遵守選擇律，其電子能量的轉移涉及電子自旋態的改變，通常 $\Delta S=1$ ，且其輻射衰減期較長(約 10^{-3} 至 10 秒或數小時)。圖 4 說明了螢光及磷光發光機制。

一般研究可利用組態座標圖的觀念來了解電子躍遷與能階的關係，座標圖中橫座標為陽離子與陰離子團間的平衡距離(R_0)，縱軸為能 E ，其間的關係可用振子(oscillator)能量與位移的拋物線關係式 $E=1/2 kr^2$ 加以描述，其中 k 為力常數(參閱圖 5)。

根據 Franck-Condon 原理，因為原子核的質量比外層電子質量還要大，因此其振動頻率相對也慢得多，因此在電子迅速地躍遷過程中，晶體中原子間的相對位置和振動頻率可以視為不變。亦即當電子由基態 (ground state) 躍升至激發態 (excited state) 時，物質內部發光中心與配位原子原子核的間距 (R) 可視為未曾改變；而躍遷發生時，以基態電子發生躍遷的機率最高，也就是 R_0 位置處為主 (如圖 5 所示)。而當該躍遷的 $\Delta R=0$ ($\Delta R=R_0-R$) 時，稱之為零點躍遷 (zero-transition) 或稱做無聲子躍遷 (non-phonon transition)，此一情況下；螢光體所呈現的吸收或放射光譜的波峯皆為陡峭的波峯 (sharp peak)。

但非所有躍遷是零點躍遷，如果電子能態躍遷牽涉及外層軌域，即當主體晶格與活化中心產生聲子波傳遞 (phonon wave propagation)，而引起電子與晶格振動耦合 (vibronic-coupling) 時，使得 ΔR 不等於零，此時，基態能階不再與激發態能階平行，而有一明顯的距離改變 (ΔR)，此時所展現的光譜為寬帶峯，(如圖 6(b) 所示)。假設兩狀態中發光中心與配位原子間的距離差為 ΔR ，從基態的振動能階到激發態不同的振動能階的躍遷，通常會造成吸收峰變寬， ΔR 愈大則波峰會變得更寬；當 $\Delta R \gg 0$ 時，電子遷移與聲子 (phonon) 或晶格振動耦合作用強；而當 $\Delta R=0$ 時，耦合作用最弱。我們可由圖 7 中看出 ΔR 值與應用能量效率的關係，發現當 ΔR 愈大，其應用效率就愈差。

電子能態從激發態回到基態的過程中，常依下列幾種路徑進行：

- (1) 藉由熱能或其它晶格振動，以非輻射方式緩解至激發態的最低的振動能階 (如圖 6(b) A \rightarrow B 所示)。

(2) 以輻射的方式放射從激發態中最低振動能階回到基態(如圖 6(b) B → C 所示)。

(3) 電子再經由緩解的過程至基態的最低振動能階(如圖 6(b) C → 0)。

在光譜中吸收峰通常較放射峰的波長來得短，其之間的能量差稱為 Stokes shift(如圖 8 所示)。如果兩拋物線的力常數為相同(曲線形狀一樣)，則可將其在每一個拋物線緩解過程能量的損失以 $Sh \nu$ 表示，因此 Stokes shift 可以下式表示：

$$\text{Stokes shift} = 2Sh \nu$$

其中 S 為 Huang-Rhys 耦合常數，代表電子-晶格振動耦合之積分因子； $h\nu$ 為兩振動能階間的能量差。當 $S < 1$ 時，稱為弱耦合； $1 < S < 5$ 時，稱為中度耦合； $S > 5$ 時，稱為強耦合。而 Stokes shift 與 $(\Delta R)^2$ 成正比，所以 ΔR 越大，Stokes shift 就越大，光譜上所展現的放射峯也就越寬廣，圖 9 例舉並比較三種耦合強度螢光體。

2-3 螢光材料的組成與設計

無機螢光體主要由主體晶格(host lattice, 簡稱 H)和活化劑(activator, 簡稱 A)兩者所構成的。有時還摻雜微量的輔助活化劑(co-activator, coA)或增感劑(sensitizer)，其化學式通常以 H:A、H:A,coA 或者 H:A,S 表示。例如： $\text{Zn}_2\text{GeO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 與 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 等均為目前常用之螢光體。活化劑及敏化劑取代主體晶格中原有格位部分離子，形成雜質缺陷。而活化劑在發光材料中扮演發光中心的角色，其受到外來能量激發後會產生特徵的可見光輻射。而敏化劑的加入，是為了更有效地吸收激發能，

並藉由敏化劑將能量傳遞給活化劑，以達到能量效率化。若活化劑及敏化劑兩發光中心之間具備以下條件，一般可期望有高效的能量傳遞發生，其可能機制如圖 10 所示⁽⁷⁾。

- (1) 活化劑與敏化劑的基態和激發態之間的能量差相當，活化劑和敏化劑之間具備互相共振的條件，實際上可根據敏化劑的發射光譜和活化劑的吸收光譜是否重疊加以判斷。
- (2) 活化劑與敏化劑之間存在著適當的相互作用，此作用可是交換作用(如果活化劑和增感劑相距很近，則波函數產生重疊)，也可以是電多極或磁多極之間的相互交互作用(如果相距較遠，彼此只能藉助庫侖力相互作用)。



2-3-1 主體晶格之選擇

在無機螢光體主體晶格中，通常為一個或數個的陽離子與另一個或數個陰離子團結而成，通常主體在激發過程中所扮演的角色為一能量傳遞者。常見的陰離子團可能為單一或眾多離子所構成，例如：鋁酸根、錫酸根、矽酸根。而常見的陽離子或陰離子必須是不具光學活性的，如此一來能量的吸收與放射皆由活化劑所進行。在陰離子的選擇方面，通常可分為兩大類：一為不具有光學活性的；另一類則是具有光學活性或能產生自身活化(self-activated)的陰離子，例如：CaWO₄、YVO₄。表 1 為週期表中可作為螢光體主體晶格的陰離子，而陽離子通常是具有鈍氣的電子組態(ns^2np^6 、 d^{10})或是具有封閉的外層電子組態(f^0 、 f^7 、 f^{14})，如此才是不具光學活性的，表 2 為週期表中可作為螢光體主體的陽離子而

。鹼金屬離子則因為具有良好的水溶性，因此不適合作為主體組成的陽離子。

2-3-2 活化劑之選擇

一個適當的活化劑通常具有 $d^{10}s^2$ 的電子組態或是半滿的外層電子之價態，而最重要是在主體晶格中，能夠以穩定且以特定價數存在。

另外，有些規則可以提供我們選擇適當活化劑之參考。活化劑與主體是以固溶液存在，因此活化劑離子與主體晶格離子其離子半徑大小必須相互匹配，若兩者離子半徑差異過大，則容易造成晶格中殘留應力(residual stress)。另一方面，活化劑在主體晶格中的溶解度，亦會因此受限並進而減低螢光體發光效率，且造成主體晶格扭曲。此外，所加入的活化劑離子之價數需要與所取代格位之離子價數相近或相同，如此活化劑離子才不致因電荷補償問題而無法順利進入晶格。表 3 為週期表中一些可作為螢光體活化劑之陽離子。另外，一般而言，當活化劑的濃度達到或超過一定值後，其發光效率並不再繼續提升，反而呈現下降，此現象稱之為濃度淬滅(concentration quenching)。圖 11 所示，為發射強度與活化劑濃度關係，此乃因活化劑濃度過高時，能量在活化劑之間的傳遞機率超過了發射機率，導致激發能量重複地在活化離子之間傳遞。

2-3-3 發光中心(活化劑)之物理性質⁽⁸⁾

發光材料都具有發光中心，發光中心是可以活化劑形成摻雜於晶格中，而由發光中心產生的發光行為的不同可以將發光中心分為兩種：

(1) 孤立發光中心

(2) 複合發光中心

以下就兩種發光中心分別舉例介紹

2-3-3-1 孤立發光中心

當發光中心受晶體結晶場的影響小，活化劑離子的能階結構還處於自由離子狀態時，其電子的躍遷(transition)是在離子內部的能階(energy level)之間進行，並不離開發光中心，此類的發光中心就稱為孤立發光中心，例如：以稀土族(rare earth element)為活化劑，所形成的發光中心就是孤立發光中心，因為鑷系離子的 $6s5p$ 外殼層的屏蔽作用，造成 $4f$ 電子的躍遷較不受結晶場的影響，因此三價鑷系離子(除 Ce^{3+} 外)摻雜的晶體，其放射光譜(emission spectra)均為線光譜，其能階結構基本上與自由態的鑷系離子相同。但是結晶場以及晶體結構與對稱性，對於發光中心離子的能階具有關鍵性影響。例如結晶場強度可以引起發光中心離子基態(ground state)與激發態(excited state)能階的分裂，也可以制約電子躍遷的選擇率，從而影響放射光譜線譜的強度及分裂，最終影響發光色與波長。例如：以 Eu^{3+} 作為發光中心而摻雜於 Ba_2GdNbO_6 、 $NaLuO_2$ 和 $NaGdO_2$ 三種晶體中時， Eu^{3+} 分別處於不同對稱性的格位上，其放射光譜就呈現不同。例如在 Ba_2GdNbO_6 中 Eu^{3+} 佔據立方對稱格位且位於對稱中心格位(圖 12a)，因此 Eu^{3+} 的基態能階不會產生分裂，因此 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的躍遷只有一根線譜(圖 13a)，而在 $NaLuO_2$ 中 Eu^{3+} 是處於三角低對稱中心格位(如圖 12b 所示)，因此 7F_1 能階分裂為兩個次能階，所以 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的躍遷放射呈現二根線譜(如圖 13b 所示)。而在 $NaGdO_2$ 晶體中， Eu^{3+} 位於非

對稱中心格位(如圖 12c 所示)，在此情況下， Eu^{3+} 發射光譜不僅具有磁偶極躍遷，而且還可能發生強制電偶極躍遷(forced dipole transition)，根據宇稱選擇律，除了 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,3,5}$ 躍遷放射外，還可能產生 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$ 的躍遷放射。在圖 13c 之中的確可觀察到很強的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的躍遷放射。由上述例子可知對稱性與結晶場對於發光特性具有決定性的影響。

2-3-3-2 複合發光中心

孤立發光中心一般為發生於離子性較強的晶體中，在共價性較強的半導體發光材料中存在著另一種發光中心，稱為複合發光中心。此種發光中心的活化劑離子外層電子因受周圍結晶場的強作用，以致發光中心在受激發時，電子發生游離，隨後進入晶體的導帶(conduction band)，參與晶體的光電傳導作用。由於電子與電洞在發光中心上復合，其釋放出的能量以可見光的形式放射而產生發光。因為激發與放射過程中都有主體晶格參與，且其發光光譜並不完全反應活化劑離子的能階結構，反而大多決定於主體特性，因此複合發光中心應包括活化劑離子及其周圍的晶體點陣在內。

複合發光中心的發光機制可由 Schon-Klasens 模型加以解釋，特以 Cu^+ ， Cl^- 共摻雜的 ZnS 藍綠色發光材料為例加以說明如下：若將把 ZnS 視為純離子性晶體，其能帶結構可以圖 14 加以表示。能帶中的導帶(conduction band)由 Zn^{2+} 格位形成，而價帶(valence band)的上部則相當於 S^{2-} 格位的外殼層電子能階，當 Cu^+ 置換 Zn^{2+} 時，形成負電中心 Cu'_{Zn} ，相當於發光中心因為 Cu^+ 周圍的 S^{2-} 受到微擾，從而使其周圍價帶中電子

受到的束縛減少，在能隙間形成一個高於正常 S^{2-} 構成的價帶的受體能階 A (accepter level)。此能階相當於發光中心的基態能階，輔助活化劑 (Co-activator) Cl^- 則佔據晶體中 S^{2-} 格位，形成正電中心 Cl_s^+ ，並且在能隙間形成電子陷阱施體能階 D(donor level)，因此當以短於 3.7eV 波長的光照射 ZnS 時 Cu^+ ， Cl^- 就分別在價帶與導帶產生自由電洞與電子，這些電洞與電子能在能帶中自由活動，導致 ZnS 晶體產生光電傳導 (photoconductivity) 作用。由於熱平衡，自由電洞可以上升至價帶頂，進而進入能隙間而最終被活化劑 Cu^+ 形成的發光中心捕捉。自由電子亦可下降至導帶底，進而被輔助活化劑 Cl^- 所形成的陷阱能階 D 捕捉。而發光過程則是上述激發過程的逆過程，亦即電子由陷阱能階 D 釋出，經過能隙與發光中心 A 的電洞結合而發光。當摻入 Cu^+ 濃度較低時，此時可能形成 Cu I 能階，而當摻入 Cu^+ 濃度高於 0.1% 時，則可能形成 Cu II 能階。此時當電子從導帶分別向 Cu I 或 Cu II 躍遷，與電洞結合時，則可放射綠光(波長 523 nm)或藍光(波長 445nm)。因此，這類發光中心的發光光譜固然與活化劑和輔助活化劑有關，但與主體晶體特性關係更大，例如將 CdS 摻入 ZnS 主體而形成的連續固溶液時，可以得到發射波長逐漸呈紅位移的發光材料。

2-3-4 抑制劑之選擇

當陽離子具有兩種以上的價態時，若陽離子具有孤立電子時會抑制發光，如果價態錯誤且能穩定地存在於主體內，就會成為抑制劑，扮演能量陷阱並消耗掉部分激發能之角色，表 4 列出了部分具有抑制發光作

用的陽離子。能量轉移的程序曾先後被 Forster 與 Dexter 以下列的方程式描述：

$$P_{SA} = 2\pi / h | \langle S, A^* | H_{AS} | S^*, A \rangle |^2 \cdot \int g_S(E) \cdot g_A(E) dE^{(8)}$$

其中，式中的積分表示光譜重疊， P_{SA} 表示敏化劑至活化劑的能量傳遞速率， H_{AS} 表示利用漢彌爾頓運算子， S 和 S^* 分別表示電子的基態和激發態的狀態函數。活化劑和敏化劑必須具有共振的條件和存在相互作用，才可能有較高的能量傳遞機率，亦即可得到大 P_{SA} 值。

2-4 螢光材料的製備方法

依螢光體本身的特性及其用途之不同，螢光材料製備技術之種類繁多。但最終目的不外乎能發展高純度、組成均勻度佳、粒徑大小適中與操作條件下穩定性高的材料製程。傳統固態法已臻成熟，為突破固態法製程瓶頸，濕化學法應運而生。以下就幾種常見製程作簡介：

2-4-1 固態反應法(solid state method)^(9,10)

固態反應法通常以金屬氧化物(metal oxides)或金屬碳酸鹽(metal carbonates)為起始物，依其計量比例配製，經均勻混合、研磨後，再進行一連串的熱處理與燒結。在燒成過程中，往往包括多種物理、化學的變化，其中主要有熱分解、相變、共熔、固相反應、燒結、析晶、晶體長大等過程。此方法較為簡單，且為被廣受採用的技術，其優點為產物結晶性較高，但產物呈現組成均勻度(homogeneity)不佳與粉體粒徑無法有效控制、顆粒表面凹凸不平等缺點，通常造成螢光體在塗佈上的困難，更影響發光亮度。

因此一般需要長時間與高溫燒結，常用以改善的方法如：以球磨法(ball milling)促使組成均勻，但因金屬鹽在空氣中吸收水的程度不同，故可能造成金屬離子不同比例的流失；此外，若採用濕式混合研磨(wet mixing and milling)，則因各種鹽溶解度不同，致混合效率不佳，故其效果有限。本研究中所採用的製程之一為固態燒結法。雖然目前商用螢光粉大多以固態燒結法合成，卻也有許多學者積極投入其他製程的研發。

2-4-2 共同沈澱法(coprecipitation method)⁽¹¹⁾

共同沉澱法的基本原理乃利用適當的沉澱劑(通常為有機酸、鹼)，如草酸根(oxalate)、檸檬酸根(citrate)與碳酸根(carbonate)等，將各種不同的金屬離子從溶液中以相近的速率形成沉澱，再經過過濾、乾燥等步驟形成組成均勻的前驅物。本法不需特殊的設備或昂貴之起始物即可進行，除此之外，尚有程序的控制及原料的取得容易、製程之再現性極高、製程溫度降低以及粒徑分佈均勻，顆粒表面較平滑(與固態法比較)等優點，因此具有大量生產螢光材料的潛能。

2-4-3 溶膠-凝膠法(sol-gel method)⁽¹²⁾

溶膠-凝膠法主要是利用二元有機酸(dicarboxylic acids)與金屬鹽類混合均勻，以多元醇(polyol，通常為乙二醇 ethylene glycol)為溶劑，加熱攪拌或直接將金屬鹽類與多元醇加熱混合以形成金屬醇鹽化合物(metal alkoxide)，另一方面則以金屬醇鹽化合物(metal alkoxide)溶於醇類，加熱攪拌使其完全溶解為澄清之溶液(sol)，再加入酸或鹼作為催化

劑，經水解聚合後即可形成黏稠狀的凝膠(gel)，再經過熱解(pyrolysis)之處理，即可得到粉末狀前驅物(precursor)。此法製程簡易、具有量產的潛能。溶膠法最大的優點在於能獲得組成均勻，粒徑大小可控制在一定範圍內，且其再現性極佳。此外，此法並具有能塗佈(spray coating)於大面積基材上的特點，但是其缺點為金屬醇鹽錯合物取得成本較高，在商業量產前景上較為不利。

2-4-4 化學溶膠法(chemical colloid method)

此法為共沉澱法經修正後之製備方法，其內容為分別配製陽離子及陰離子溶液，混合後所得之沉澱即為其前驅物，再經過後續的高溫熱處理即可得到所欲的螢光粉體。而上述溶液的混合速度及攪拌均勻的程度均可用以控制產物粒徑的大小與分佈。

2-4-5 微乳液法(microemulsion method)^(13,14)

利用油相(oil)、水相(water)兩個互不相溶的相態，加上界面活性劑，使得油相 - 水相界面的表面積擴張，表面張力下降；當表面張力下降到一定程度時，系統的表面活化能(或張力)之增加量相當小。因而產生乳化現象(emulsification)，而當表面張力幾乎趨近於零或暫時為負值時，便會形成所謂的微乳液(microemulsification)。

微乳液為各等向性(isotropic)、透明(transparent)與熱力學安定(thermodynamically stable)的相，依溶質與溶劑的關係可分為：油/水相微乳液(oil in water microemulsion, O/W)及水/油相微乳液(water-in-oil

microemulsion, W/O)，以 W/O 型微乳液為例，水相為膠體分散相，油相為溶媒。

由於微乳液中的液滴直徑約在 $0.01\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ 之間，且粒徑分佈均勻，在 W/O 相微乳液中，水相被油相包覆在內，形成所謂反微胞 (reverse-micelle)，化學反應如氧化、還原、水解等均可在微胞內進行，因此又可叫做“奈米反應器” (nanoreactor)，此即為微乳液法的最大優點(圖 15)。

2-4-6 氣溶膠熱解法(Aerosol pyrolysis method)

本製程的相關儀器構造如圖 16 所示，主要方法為將溶有離子的水溶液經噴霧器噴灑後，預先裂解，再於高溫爐中進行後熱處理以合成螢光體，其優點為簡便並可應用於實際量產上。

2-4-7 水熱法 (Hydrothermal method)^(15,16)

此法適用於合成高溫不穩定相 - 即低溫相或次穩定相 (metastable phase)，及含有特殊氧化態的化合物。水熱合成法依反應溫度高低可區分為兩類：

(一)中溫高壓型：溫度範圍在 $100 \sim 275$ 間，所以適用於以鐵氟龍為內容器的 Parr acid digestion bomb(高壓反應器，如圖 17(a)與 17(b)所示)，其容量約為 23 ml，此項材質的溫度及壓力上限分別為 260°C 與 100 bar。一般使用 60% 的溶液填充度，將高壓反應容器置入高溫爐中加熱至反應溫度即可。此法雖然能承受的溫度與壓力有限，但若能選擇適

當的酸鹼值，亦能利用此反應製程合成新穎化合物。

(二)高溫高壓型($>275^{\circ}\text{C}$)：此製程中，水熱反應是在密閉的高溫反應器內進行，水的臨界溫度與壓力分別是 374.1°C 與 217.6 atm ，在高溫高壓水熱反應系統中，水性質的變化包括：密度變低、表面張力變低、黏度變低等，所以當反應於超臨界狀態進行時，水中離子的滲透速率會大幅增加，使得其中晶體的生長速度增快。

本論文中奈米螢光體樣品製備所採用為熱溶劑合成法，基本上熱溶劑法與水熱法的原理是一致的，兩者差異主要在於使用的溶劑的不同，水熱法所使用溶劑為水，而熱溶劑法則使用非水溶劑(non-aqueous solvents)，如本論文所採用溶劑為甲醇和乙二胺。

2-5 螢光體發光特性的量測

2-5-1 激發與放射光譜的量測

最常見之螢光體發光特性的量測即為放射光譜，放射光譜的量測可顯示螢光體之最佳激發能量(或波長)與最強放射範圍，常用的量測儀器有螢光光譜儀，如圖 18 所示，與陰極射線螢光光譜儀(CL 光譜)。兩者不同之處在於激發方式的差異，CL 光譜係以陰極射線作為激發源，為電致發光的一種；而 PL 光譜一般則由 Xe 燈作為激發光源，提供 $200\sim 900\text{ nm}$ 之有效輻射範圍；若將激發光源的單光器設在最佳角度，然後調整放射單光器在一個適當的接收位置，如此可找到一個對應於最佳吸收的放射峰波長。此外藉激發波長改變，同時觀察不同波長之放射強度，可找到最佳激發波長與最強放射光譜。

2-5-2 輝度的量測

若要決定螢光體內所摻雜活化劑的最佳濃度，通常須合成一系列具有不同濃度活化劑的螢光體。將樣品塗於載具上，藉與標準螢光體比較。所謂的“標準”是指具有相似的放射特性者，通常使用 254 nm 的紫外燈(汞燈)，然後使用適當的偵檢器來量測螢光體之放射強度。

2-5-3 量子效率的量測

當光子照射螢光體時，部分被吸收或傳遞，其餘則被反射。對一個優良的螢光體而言，激發能被吸收後，大部分以光的形式再放出，即能量傳遞的過程損失極少。為瞭解螢光體的發光效率，我們可測量量子效率(QE)

$$QE = \text{放射光子數} / \text{吸收光子數}$$

轉換成明確的數值就是吸收與放射的總能量，可由放射光的強度測量得到，此時

$$QE = \{(I d\lambda)_{\text{emission}} / (I d\lambda)_{\text{absorption}}\} \{(1-R)_{\text{absorbed}} / (1-R)_{\text{emitted}}\}$$

其中 R 為反射率，所謂優良的螢光體，係指其 QE 值約為 80% 或更高。

若定義 S 為標準樣品，U 為未知樣品，則未知樣品之量子效率為

$$(QE)_U = (QE)_S \{(\sum E d\lambda_{\text{ex}})_S\} \{(\sum E d\lambda_{\text{em}})_U\} \{(1-R)_S\} / \{(\sum E d\lambda_{\text{ex}})_U\} \{(\sum E d\lambda_{\text{em}})_S\} \{(1-R)_U\}$$

其中 E 為能量， λ_{em} 、 λ_{ex} 分別為發射與激發波長，而 $E d\lambda_{\text{ex}}$ 可以吸收值表示。

2-5-4 色度與色調的判別

就人類的視覺觀點，感覺上同樣的色彩實際上卻可能是由不同波長的色光混合所產生的效果，而紅、藍、綠三原色光按照不同比例的搭配，可讓我們的視覺上感受不同色彩的光，此乃三原色光原理^(17,18)。國際照明委員會(CIE, Commission Internationale de l'Eclairage)確定了原色當量單位，標準的白光光通量比為：

$$\Phi_r : \Phi_g : \Phi_b = 1 : 4.5907 : 0.0601$$

原色光單位確定後，白光 F_w 的配色關係為：

$$F_w = 1[R] + 1[G] + [B]$$

其中 R 表紅光，G 表綠光，B 表藍光。

對任意一彩色光 F 而言，其配色方程式為：

$$F_w = r[R] + g[G] + b[B]$$

其中 r、b 與 g 為紅、藍、綠三色係數(可由配色實驗測得)，而其對應的光通量(Φ)為：

$\Phi = 680(R + 4.5907G + 0.0601B)$ 流明(lumen，簡稱 lm，為照度單位)，其中 r、g 與 b 的比例關係決定了所配色的光之色度(色彩飽和程度)，它們的數值則決定了所配成彩色光的亮度。r[R]、g[G]、b[B] 通稱為物理三原色，三色係數之間的關係，可以利用矩陣加以表示，標準化(normalization)之後可以寫成：

$$F = X[X] + Y[Y] + Z[Z] = m\{x[X] + y[Y] + z[Z]\}$$

其中 $m = X + Y + Z$ 且

$$x=(X/m)、y=(Y/m)、z=(Z/m)$$

上述方程式中，每一個發光波長都有特定的 r、g 與 b 值，若將可見光區範圍的 r 值相加總合為 X，g 值相加總合為 Y，b 值相加總合為 Z，如此我們可以使用 x、y 直角座標來表示螢光體發光的色度，此為所謂 C.I.E.1931 標準色度學系統，簡稱 C.I.E.色度座標。圖 19⁽¹⁹⁾中的黑色舌形曲線代表譜色軌跡，也就是說所有譜色光都在線上面，自然界中的色彩皆能使用整個閉合曲線及其內部所對應點的座標來表達。當座標點的位置越靠近譜色軌跡，其所對應的色彩越純。當光譜量測後，計算各個波長的光對整體光譜的貢獻，找出 x、y 值後，在色度座標圖上標定出正確的(x, y)座標，如此就可以定義出螢光體所發出光之顏色。CIE 選擇三原色作為測試原色，光譜上各種顏色可經由調整三原色不同能量分配而得，經由實驗測試與數學轉換修正，獲得標準觀測者三刺激質感測 (spectral tristimulus values) 曲線，稱為色彩匹配函數 (color matching function)，如圖 20⁽²⁰⁾所示。

2-5-5 衰減期(Decay Lifetime)的測量

衰減期(τ_R)的定義為“單次激發”後螢光體發光的強度衰減為原發光強度之 37% (或 1/e)時所需的時間，螢光體依其衰減期的不同，可應用於不同的產品上。物理意義上，以一雙能階間躍遷的系統來描述，其激發能光子數目隨時間衰減可表示為

$$dN_e/dt = -N_e \cdot P_{eq}$$

N_e 為給予一個脈衝激發後處於激發態的光子數目，t 為給予一個脈衝激

發後到量測的時間， P_{eq} 為從基態到激發態自發性發光機率。

$$\text{積分上式可得 } N_e(t) = N_e(0) \times \exp(-P_{eq}t)$$

$$\text{也可表示為 } N_e(t) = N_e(0) \times \exp(-t / \tau_R)$$

其中 $\tau_R = (P_{eq}^{-1})$ 為相對衰減時間。當 $N_e(t)$ 衰減為 $N_e(0)e^{-1}$ (~37%) 時，此時的時間即為衰減期 τ_R 。

一般 Cathode ray tube(CRT) 影像管所使用的螢光體係依據 JEDC 所定的衰減期標準， $\tau(10\%)$ 為發光強度衰減為原亮度的 10% 所需的時間，CRT 依用途不同所使用的螢光體亦不同。如電視用的螢光體，其衰減期為 10 μ s 至 1 ms；而資訊用顯示器衰減期約為 1ms 至 100ms 左右；另一方面，雷達、示波器者則要 100ms 至 1.0s 左右；大畫面投影式電視則需使用高輝度，而且具備輝度與電流、電壓成正比特性者。

2-6 奈米粒子簡介

2-6-1 奈米粒子的定義

由於人類對微小化材料的需求日增，材料晶粒的尺寸已由原來的微米範圍進入奈米時代，奈米結構材料是指超細微結構粒子，其顆粒尺寸為奈米尺度，即 10^{-9} 米。所謂的奈米粒子係泛指晶粒尺寸為 1 nm~100 nm 者。一般材料尺度的分類如表 5 所示。

2-6-2 奈米材料的特性

由於奈米材料的尺寸已接近光的波長，加上其具有大比面積的特殊性質，因此有別於一般塊材(bulk)材料之物裡化學性質：高延展性、高

催化性、高硬度、低熔點及不同於塊材的熱導、電導、磁及光學等^(21,22)，近年來已被廣泛討論與研究，以下對奈米材料的基本特性作一個說明：

1. 表面積效應

由於奈米粒子尺寸接近原子大小，導致其凡得瓦作用力(van der Waals force)效應特別強，其異於體態物質的理由在於其比表面積相對增大，亦即其表層原子數比例增高(如表 6 所示)，故可充分發揮吸附作用，並加強其化學反應的活性。另一方面，當粒子越小，其表面能量越高，因此，超微粒子成為觸媒的最佳材料，例如：白金超微粒子在化工觸媒方面的應用。

2. 熔點

由於奈米粉末中每一晶粒組成原子少，表面原子處於不安定狀態，且表面晶格振動的振幅約為內部原子振幅的兩倍，因此隨著顆粒變小和表面原佔的比例增加，晶體的熔點通常呈不斷下降，此特性對未來的無機材料低溫加工的技术將產生重大的影響。

3. 結合力

由於受強烈凡得瓦力及大量表層原子的作用，致使奈米陶瓷材料呈現良好的硬度、耐壓力及耐滑能力。

4. 磁性

一般見的磁性物質均屬多磁區之集合體，當粒子尺寸小到無區分磁區時，即形成單磁區的之磁性的物質。例如：奈米級垂直記憶媒體 Co-Cr 薄膜、10 nm 尺寸的 Fe_3O_4 磁鐵礦超微粒子所形成的磁性流體。由於體態磁性物質的磁化率與溫度關係不大，但當顆粒尺寸變小時，其磁化率

會隨溫度降低而減小，直降至為零，而成為絕緣體。

5. 光學性質

不同粒徑奈米粉末對光的不透明度。及其光遮蔽率隨光的波長而改變，當物質粒徑遠小於光波波長時，導致光的反射能力減弱，此時物質可說是透明的。其應用實例如超微粒子鈦白粉(TiO_2)在可見光(400~700 nm)的照射下呈現透明，但對於波長更短的紫外光則具有較強的遮蔽率，常用於抗紫外線之化妝品，表 7 說明奈米粒子在光學功能材料的應用實例。

6. 電導性質

當金屬顆粒尺寸處於奈米範疇時，其密度增大，金屬中自由電子的平均自由徑降低，導致電導率降低。

