

利用同步輻射光源探討非氟化物 量子剪裁螢光體之發光特性與機制

研究生：涂雅婷

指導教授：陳登銘博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

近年來由於環保意識高漲，日常生活中所需的燈管及顯示器皆趨向省電及無汞之方向發展，綠色照明與平面顯示器通常以鈹氣取代傳統汞蒸氣作為激發光源，但效率不高，故以真空紫外波段激發螢光體以達高效率放光為目前螢光體研究之趨勢，因此，若能利用量子剪裁原理，即一個光子剪裁成兩低能光子之原理，則其量子效率可達 100% 以上，即可以克服此效率不高之問題。

本論文主要利用同步輻射中心之真空紫外光源設備，探討包含 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{GdOF}:\text{Tb}^{3+}$ 與 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ 四種氟氧化物與磷酸鹽等化合物，量子剪裁現象及其發光機制，文獻顯示大部分量子剪裁現象皆發生於氟化物，但其合成不方便且易吸水潮解，為了改善此現象故本論文之主要以氟氧化物及氧化物為主，探討組合包含 $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 與 $\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 之發光機制，以下為本論文所估計理論量子效率：以 247 nm 激發 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ (7%) 量子效率可達 177%，發射

橘紅光；以 226 nm 激發 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Tb}^{3+}$ (15%)發射綠光，量子效率約為 170%；以 237 nm 激發 $\text{GdOF}:\text{Tb}^{3+}$ (5%)之量子效率約為 168%；而以 193 nm 及 225 nm 分別激發 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ (13%)時，兩者最佳量子效率皆約為 132%。



A Study on the Luminescence of Non-fluoride Quantum-cutting Phosphors by Using Synchrotron Radiation

Student : Ya-Ting Tu

Adviser : Dr. Teng-Ming Chen

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

Recently, the world is paying more and more attention about environmental consciousness and the research and development of luminescent materials have been directed toward green and environmental friendly products. Hg-free fluorescence lamp can be made by replacing Hg by noble gas, such as Xe, which has also been used for plasma display panel (PDP). These applications initiate a challenge in the field of luminescence of lanthanide ions excitable in the vacuum ultraviolet (VUV) ($\lambda < 200$ nm) spectral region. The problem is lower excitation efficiency when mercury vapor is replaced by noble gases as the excitation source. In order to solve this problem, we have investigated luminescent materials with quantum-cutting (QC) properties. The problem of low efficiency can be effectively circumvented by QC phosphors with luminescence efficiency higher than 100% through multi-photon and downconversion processes.

The occurrence of QC processes via downconversion has been

investigated in two series of newly discovered gadolinium oxyfluorides of $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ (or Tb^{3+}) and $\text{GdOF}:\text{Tb}^{3+}$ and one green-emitting QC phosphate of $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ that were synthesized by solid state reactions.

In the QC process of $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ containing the $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ couple, one UV photon absorbed by Eu^{3+} and split into more than one visible photons emitted via a two-step energy transfer (cross-relaxation and direct energy transfer). The theoretical quantum efficiency (QE) was calculated to be 177% for $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ (7%) when excited at 247 nm. Furthermore, in the QC process of phosphors containing the $\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ couple, one UV or VUV photon absorbed by Tb^{3+} can be split into more than one green-emitting photons by downconversion mechanism. The theoretical QE was found to be higher than 100% during cross-relaxation and direct energy transfer. These phosphors give visible quantum efficiency of 170% in $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Tb}^{3+}$ (15%) ($\lambda_{\text{ex}} = 226$ nm), 168% in $\text{GdOF}:\text{Tb}^{3+}$ (5%) ($\lambda_{\text{ex}} = 237$ nm), and 132% in $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ (13%) ($\lambda_{\text{ex}} = 193$ or 225 nm).

謝誌

回想初至交大的陌生到現今離別的不捨，七百多個充滿歡笑與淚水的日子，種種回憶浮現腦海，學習的過程固然艱辛，在拿到畢業證書的那一刻便了解一切都是值得的，首先要感謝的是我的指導老師陳登銘教授，猶記最初與老師交談時，和藹的笑容就像是一顆定心丸，讓對交大陌生的我感到安心，並殷勤的教導我實驗的方向及給予我適時的幫助，也因此兩年中學習了很多，真的非常感謝讓我遇見這麼好的老師。另一方面，也要感謝同步輻射中心的鄭炳銘老師，在使用儀器以及解讀光譜時給予我很多的指導，以及我的口試委員刁維光教授，給我很多實驗上的建議及意見，使我在碩士生涯的成果更加完整。

此外，感謝我家人的支持與信任，家人的關心是我最大的心靈支柱，有他們的支持才有現在的我，因此才能夠順利畢業。還有很多實驗進行中給予我很多協助的學長姐們，實驗都是有他們的幫助才能夠順利地進行，而不是靠自己就能完成的，尤其是同輻的光束線經理馮大哥、林宇中學長、孟曄學姊、實驗室的德茹學姊與駱立揚學長，還有身邊很多鼓勵我的同學們，感謝你們無私的支持與協助，希望你們能收到我的感謝並分享我的喜悅，謝謝你們。

目錄

摘要.....	I
Abstract	III
謝誌.....	V
目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 論文結構簡介	2
1-3 稀土離子能譜	2
1-4 量子剪裁效應	5
1-4-1 量子剪裁效應系統	5
1-4-2 量子剪裁螢光體設計	9
1-4-3 量子剪裁效率計算方法	13
第二章 實驗方法及步驟	17
2-1 實驗藥品	17
2-2 儀器設備	18
2-3 實驗步驟及流程	22
2-3-1 $Gd_4O_3F_6:R^{3+}$ (R=Eu,Tb) 螢光體之合成	23
2-3-2 $GdOF:Tb^{3+}$ 螢光體之合成	24
2-3-3 $Ba_3Gd(PO_4)_3:Tb^{3+}$ 螢光體之合成	25
第三章 結果與討論	26
3-1 $Gd_4O_3F_6:R^{3+}$ (R = Eu, Tb) 螢光體	26
3-1-1 $Gd_4O_3F_6$ 之晶體結構與合成探討	26

3-1-2 Gd ₄ O ₃ F ₆ :Eu ³⁺ 發光特性之研究.....	28
3-1-2-1 Gd ₄ O ₃ F ₆ :Eu ³⁺ 激發與放射光譜之研究.....	28
3-1-2-2 Gd ₄ O ₃ F ₆ :Eu ³⁺ 組合量子剪裁機制之研究.....	31
3-1-2-3 Eu ³⁺ 摻雜濃度對量子剪裁效率之影響.....	34
3-1-2-4 溫度對Gd ₄ O ₃ F ₆ :Eu ³⁺ 量子剪裁效率之影響.....	36
3-1-3 Gd ₄ O ₃ F ₆ :Tb ³⁺ 發光特性之研究.....	37
3-1-3-1 Gd ₄ O ₃ F ₆ :Tb ³⁺ 之激發與放射光譜.....	37
3-1-3-2 Gd ₄ O ₃ F ₆ :Tb ³⁺ 量子剪裁機制之研究.....	39
3-1-3-3 Tb ³⁺ 摻雜濃度對Gd ₄ O ₃ F ₆ :Tb ³⁺ 量子剪裁效率之影 響.....	42
3-1-3-4 溫度對Gd ₄ O ₃ F ₆ :Tb ³⁺ 量子剪裁效率之影響.....	44
3-2 GdOF:Tb ³⁺ 螢光體.....	46
3-2-1 GdOF之晶體結構與合成探討.....	46
3-2-2 GdOF:Tb ³⁺ 發光特性之研究.....	48
3-2-2-1 GdOF:Tb ³⁺ 激發光譜與放射光譜之研究.....	48
3-2-2-2 Tb ³⁺ 摻雜濃度對GdOF:Tb ³⁺ 量子剪裁效率之影響	51
3-3 Ba ₃ Gd(PO ₄) ₃ :Tb ³⁺ 螢光體.....	53
3-3-1 Ba ₃ Gd(PO ₄) ₃ 之晶體結構與合成探討.....	53
3-3-2 Ba ₃ Gd(PO ₄) ₃ :Tb ³⁺ 發光特性之研究.....	56
3-3-2-1 Ba ₃ Gd(PO ₄) ₃ :Tb ³⁺ 激發與放射光譜之研究.....	56
3-3-2-2 Tb ³⁺ 摻雜濃度對Ba ₃ Gd(PO ₄) ₃ :Tb ³⁺ 量子剪裁效率之 影響.....	60
3-3-2-3 溫度對Ba ₃ Gd(PO ₄) ₃ :Tb ³⁺ 量子剪裁效率之影響..	61
第四章 總結.....	64

表目錄

表一：已知氟化物量子剪裁螢光體量子效率之比較	12
表二：Gd ₄ O ₃ F ₆ 的晶體結構資料	26
表三：GdOF的晶體結構參數.....	46
表四：GdOF單位晶格中之鍵長及格位原子填佔率	47
表五：Ba ₃ Gd(PO ₄) ₃ 的晶體結構資料	53
表六：測量以 274 nm激發所得之量子效率並推論其量子剪裁效率	65



圖目錄

圖一：稀土離子(Ln^{3+})摻雜於 LaCl_3 之能階圖譜，Dieke diagram.....	5
圖二：擴展到 $70,000 \text{ cm}^{-1}$ 的Dieke diagram	6
圖三：具有量子剪裁效應之化合物可能的四種機制	7
圖四：以 194 nm 激發 $\text{LiYF}_4:\text{Gd}^{3+}$ 之放射光譜.....	10
圖五：雙摻雜 $\text{LiGdF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 之量子剪裁機制.....	11
圖六： $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 之量子剪裁效應機制圖'.....	13
圖七： $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0.5mol%)之放射光譜：(a)以波長 202 nm 激發 Gd^{3+} $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{G}_J$ 躍遷(red)；(b)以波長 273 nm 激發 Gd^{3+} $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ 躍遷 (以 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 躍遷為歸一化基準).....	14
圖八：實驗用之箱型高溫爐組.....	18
圖九：Bruker AXS D8 advance機種X光繞射儀.....	19
圖十：真空紫外光激發放光儀之裝置圖.....	20
圖十一：日本Hitachi公司所製紫外--可見光譜儀配備積分球.....	21
圖十二：石墨還原氣氛之氧化鋁反應裝置示意圖	22
圖十三： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ 與 GdOF 之Tetragonal unit cell示意圖， A_1, B_1 與 C_1 為 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ ； A_2, B_2 與 C_2 為 GdOF	27
圖十四： 700°C 所合成之 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ X光繞射圖譜.....	27
圖十五： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ 於最佳條件下燒結之SEM影像.....	28
圖十六： Gd^{3+} 的能階與波數對照圖	28
圖十七：分別以(a) 247 nm 與(b) 274 nm 波長激發 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ (7%)之	

放射光譜，並以波長 465 nm Eu^{3+} 之 ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 放射峰為歸一化之基準	29
圖十八：以 274 nm 激發 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ 所得之 Eu^{3+} 之 ${}^5\text{D}_{3,2,1} \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 光譜	29
圖十九： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ (7%) 之激發光譜：監控波長為 (a) 612 nm	30
圖二十： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ 之量子剪裁機制圖：以 (a) 274 nm 與 (b) 247 nm 激發	32
圖二十一： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ (7%) 的發光衰減圖譜	34
圖二十二： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ 濃度與量子效率關係圖	35
圖二十三：激發波長為 247 nm 不同溫度下 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ (7%) 放射光譜之比較：T = (a) 298K，(b) 100K 與 (c) 298K，以 466 nm Eu^{3+} 之 ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 為歸一化之基準	36
圖二十四： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 之放射光譜：以 (a) 226 nm 與 (b) 274 nm 激發，發光波長以 417 nm Tb^{3+} 之 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 為歸一化之基準	38
圖二十五： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 之激發光譜：監控波長為 (a) 541 nm 與 (b) 417 nm，以 274 nm Gd^{3+} 之 ${}^6\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$ 為歸一化之基準	39
圖二十六： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Tb}^{3+}$ 之量子剪裁機制：激發波長 (a) 274 nm 與 (b) 226 nm	40
圖二十七： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 的 Emissive decays 圖	41
圖二十八： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Tb}^{3+}$ 中 Tb^{3+} 摻雜濃度與量子效率關係	43
圖二十九：以 226 nm 激發於不同溫度下所測得 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 放射光譜：T = (a) 298K，(b) 100K 與 (c) 298K，以 417 nm Tb^{3+}	

之 $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ 為歸一化之基準	44
圖三十：不同溫度下以 541 nm 波長監控 $Gd_4O_3F_6:Tb^{3+}$ (7%) 激發光譜 之比較.....	45
圖三十一：GdOF 之配位環境圖	47
圖三十二：GdOF 於 700°C 八小時所合成之 X 光繞射圖譜.....	48
圖三十三：GdOF 於最佳條件下燒結之 SEM 影像	48
圖三十四：以 (a) 237 nm 與 (b) 274 nm 激發 $GdOF:Tb^{3+}$ (5%) 放射光譜之 比較，以 417 nm Tb^{3+} 之 $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ 為歸一化之基準	49
圖三十五：GdOF: Tb^{3+} (5%) 之激發光譜，監控波長 (a) 541 nm 與 (b) 417 nm (以 274 nm Gd^{3+} 之 $^6S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$ 為歸一化之基準)	50
圖三十六：以不同 Tb^{3+} 濃度摻雜所測得 XRD 繞射圖之比較.....	52
圖三十七： $Ba_3Gd(PO_4)_3$ 的一個 unit cell.....	54
圖三十八： $Ba_3Gd(PO_4)_3$ 中 O 的兩種格位	55
圖三十九：於 1300°C 八小時反應所得 $Ba_3Gd(PO_4)_3$ 之 X 光繞射圖譜.....	55
圖四十：於最佳條件下所合成 $Ba_3Gd(PO_4)_3:Tb^{3+}$ (7%) 之 SEM 影像	56
圖四十一：以 (a) 193 nm，(b) 225 nm，(c) 274 nm 波長激發 $Ba_3Gd(PO_4)_3:Tb^{3+}$ (7%) 所得放射光譜之比較 (以 417 nm Tb^{3+} 之 $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ 為歸一化之基準)	57
圖四十二：以 (a) 541 nm，(b) 417 nm 為監控波長所測得 $Ba_3Gd(PO_4)_3:Tb^{3+}$ (7%) 激發光譜之比較 (以 274 nm Gd^{3+} 之 $^6S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$ 為歸一化之基準).....	58
圖四十三： $Ba_3Gd(PO_4)_3:Tb^{3+}$ 之量子剪裁機制：以 (a) 274 nm，(b) 225 nm	

激發與(c) 193 nm激發.....	59
圖四十四： $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ 中 Tb^{3+} 摻雜濃度與量子效率關係.....	60
圖四十五：不同溫度下以 193 nm波長激發 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ (7%)放射 光譜之比較：T= (a) 298K，(b) 100K與(c) 298K (以 417 nm Tb^{3+} 之 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 為歸一化之基準).....	61
圖四十六：不同溫度下激發波長為 225 nm時 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ (7%)放 射光譜之比較：T= (a) 298K，(b) 100K與(c) 298K(以 417 nm Tb^{3+} 之 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 為歸一化之基準).....	62
圖四十七：不同溫度下以波長 541 nm監控所測得 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ (7%)之激發光譜.....	63



第一章 緒論

1-1 前言

近年來由於科技的發達，隨著環保意識高漲，照明光源從含汞照明燈轉向無汞綠色照明，取代汞蒸氣(Hg, 波長為 254 nm)的是惰性氣體如氙氣(電漿態 Xe, 發射波長為 147 nm 及 172 nm)作為填充氣體，無汞的平面光源(Flat Fluorescence Lamp, FFL)即為綠色照明，常做為 LCD 顯示器的背光源，以氙氣或 Xe-Ne 混合氣體取代汞蒸氣，游離放射出真空紫外光(Vacuum Ultraviolet, VUV)激發螢光粉使之釋出可見光；此外，在電漿顯示器(Plasma Display Panel, PDP)方面也有其應用範圍，亦為綠色照明的產品之一。

以低壓惰性氣體作為填充氣體所產生的真空紫外光(Vacuum Ultraviolet, VUV)比一般低壓汞蒸氣所釋放的近紫外光(near UV)能量為高，如同準分子雷射所釋放的能量(如Xe₂)，而惰性氣體放電光源的能量效率較低(光子數/瓦, number of photon/Watt)，此兩項為有別於以往開發新穎螢光粉所必須突破的問題；此外，一個氣體的放電光源能量效率主要決定於氣體放電效率、螢光粉對此波段的吸收強度、光子轉換成可見光的能量損失以及螢光粉發光的量子效率¹，而文獻所發表最高的氙氣放電能量效率(~65%)²仍小於汞的能量效率(~75%)，汞

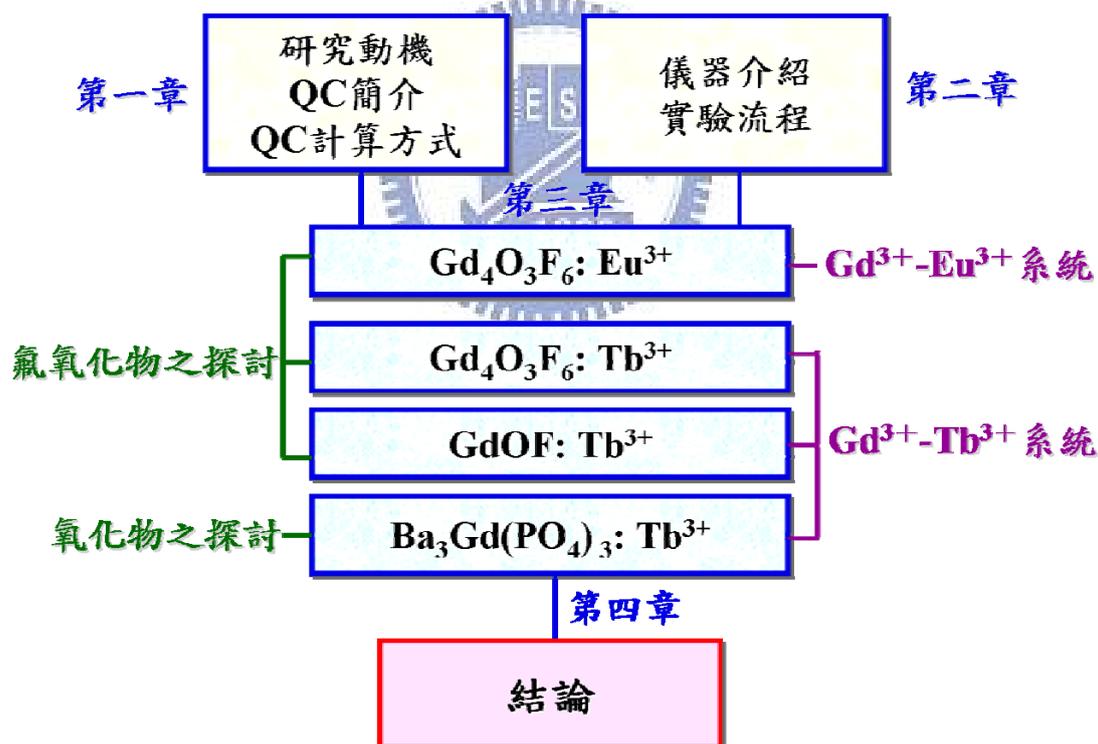
¹ T. Justel, H. Nikol and C. R. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3084.

² F. Volkommer and L. Hitzschke (Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlamp mbH), WO-A 94/23442 (1994).

燈所使用的螢光粉量子效率將近 100%，為了使其能與汞燈競爭，必須設法提升螢光粉的量子效率。

理論上，經過一個真空紫外光子的激發，其能量為一個可見光光子的兩倍以上，故有足夠的能量產生多於一個可見光光子，此現象稱為量子剪裁效應(Quantum Cutting Effect)³，即一個VUV/UV的光子被剪裁成兩較低能光子，若成功開發此機制之螢光粉便為綠色照明之一大進展。

1-2 論文結構簡介



1-3 稀土離子能譜

稀土元素是電子、信息、激光、電磁與新材料等產業必須的原料，

³ D. L. Dexter, *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 630.

以稀土發光材料為支撐的綠色照明更擁有無限廣闊的發展前景，具有豐富的可躍遷電子能階和半衰期較長的激發態能階($10^{-2}\sim 10^{-6}$ 秒)，能階躍遷通道可多達 20 萬個，因此不同的稀土離子含有不同能量(波長)範圍之光譜，此為應用上最不可或缺的重要數值，而綠色照明為各式的稀土新能源材料提供了更廣闊的應用空間。

稀土或鑰係元素包括從鑰(La, Z=57)到鐳(Lu, Z=71)，另外包括鈦(Sc, Z=39)和鈹(Y, Z=39)共 17 個元素，其電子組態相似，差別僅在於殼層中之電子數不同，通式可寫成 $[\text{Xe}]4f^n 5d^m 6s^2$ ($n=1\sim 14, m=0,1$)，其中 La、Ce、Gd 和 Lu 為 $[\text{Xe}]4f^{n-1} 6s^2$ ，其餘的元素則為 $[\text{Xe}]4f^{n-1} 5d 6s^2$ ，大多以三價的離子形式存在。

稀土離子的 4f 電子皆可在 4f、5d、6s 和 6p 各軌域間分佈，進而產生各種能階與對應光譜項，其放射光譜(photoluminescence emission)大多為窄帶放射，主要來自於 4f \rightarrow 4f 的躍遷，由於 4f 軌域位於價殼層內部，受外層 5s 與 5p 軌域的遮蔽效應(Shielding effect)，其外部結晶場所造成的分裂很小，因此跟自由離子相似產生窄帶放射光譜。

稀土之能階對照圖譜為光譜及計算之基礎，Dieke 首先於 1960 年以理論計算建立稀土離子(Ln^{3+})摻雜於 LaCl_3 之能階圖譜，簡稱 Dieke Diagram⁴，其能量範圍在 $0\sim 42,000\text{ cm}^{-1}$ ，包含了紅外、可見光、紫外

⁴ G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.* **1963**, 2, 675.

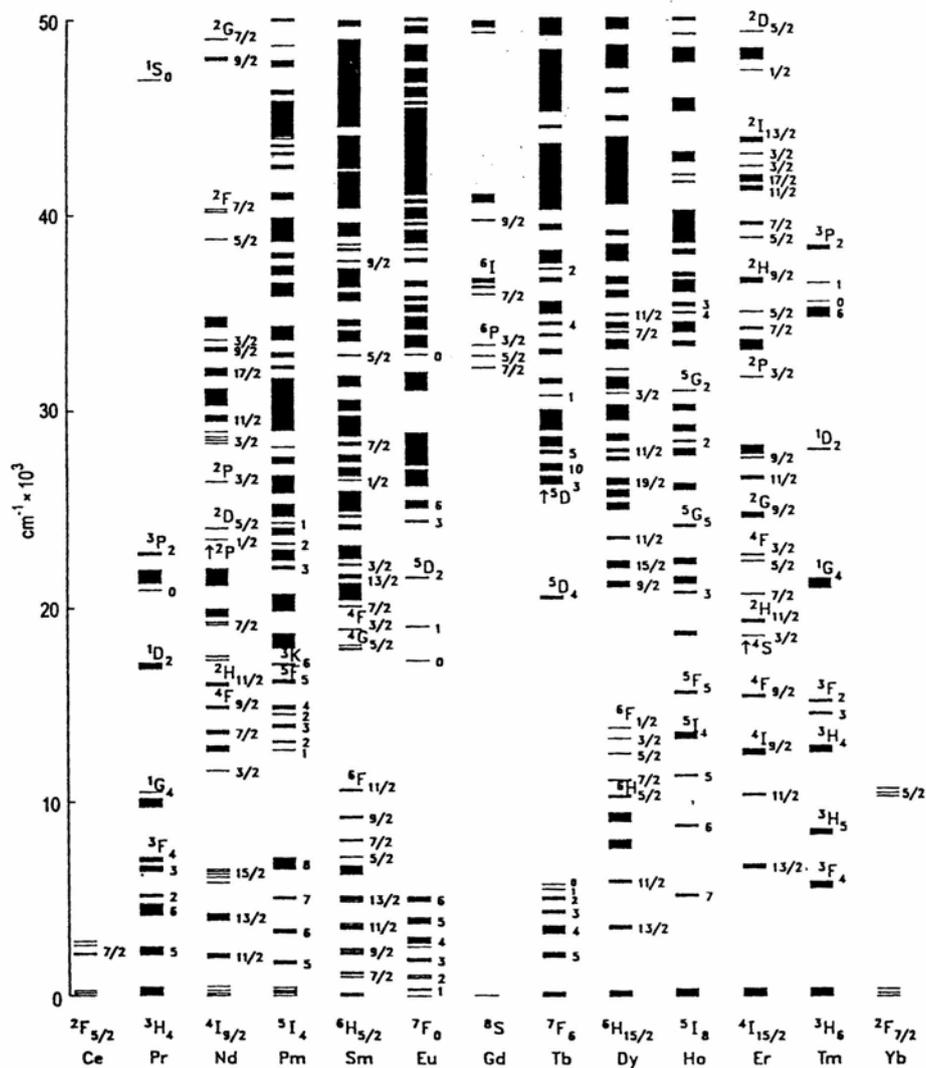
光的波長，接著 1988 年美國 Argonne 國家實驗室 Carnall 等人將其範圍擴展到 $50,000 \text{ cm}^{-1}$ (參閱圖一)⁵，而主體晶格晶場強度及外圍離子鍵結雖會影響分裂，但由於遮蔽效應影響較小，故不同主體仍可將此圖譜作為理論推斷及計算的基礎。

稀土離子於不同能階之間躍遷需遵守選擇律(selection rule)，而真空紫外波段($50,000 \text{ cm}^{-1}$ 以上)宇稱禁制(parity-forbidden)的 $4f \rightarrow 4f$ 躍遷強度弱，受到遮蔽效應的影響而不易觀察，故對於 VUV 的能階相關資料很少，直到近年來綠色照明及電漿顯示器的需求使得這些光譜研究逐漸發展，成功地將 Dieke diagram 的範圍擴展到 $70,000 \text{ cm}^{-1}$ (參閱圖二)⁶。



⁵ W. T. Carnall et al. *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF₃* (Argonne National Laboratory, Argonne, IL **1988**).

⁶ R. T. Wegh, A. Meijerink, R. J. Lamminmaki, J. Holsa, *J. Lumin.* **2000**, 87-89, 1002.

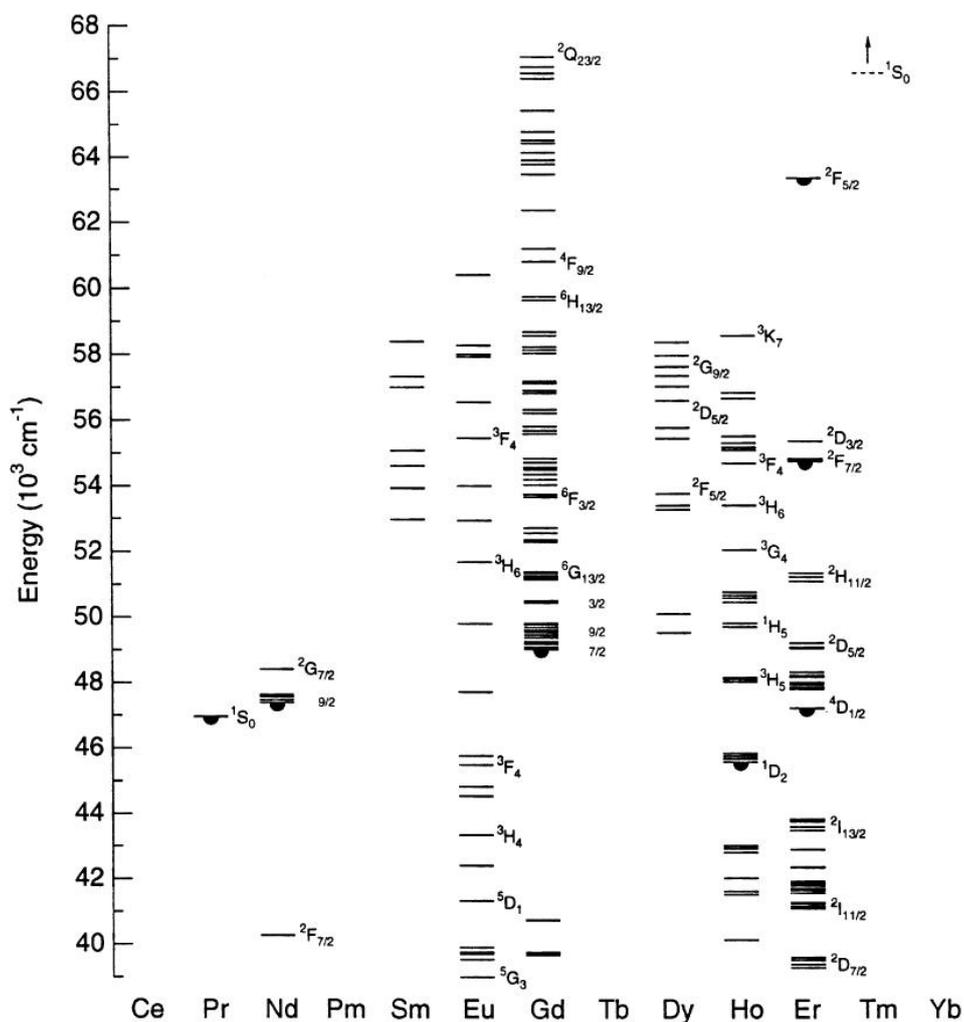


圖一：稀土離子(Ln^{3+})摻雜於 LaCl_3 之能階圖譜，Dieke diagram⁵

1-4 量子剪裁效應

1-4-1 量子剪裁效應系統

量子剪裁的概念於 1957 年首先由 Dexter 提出，即一個具有真空紫外高能量的光子，可以剪裁成兩個可見光能量的光子，此方法使得量子效率(Quantum Efficiency)可能高於 100%³。



圖二：擴展到 $70,000\text{ cm}^{-1}$ 的Dieke diagram⁶

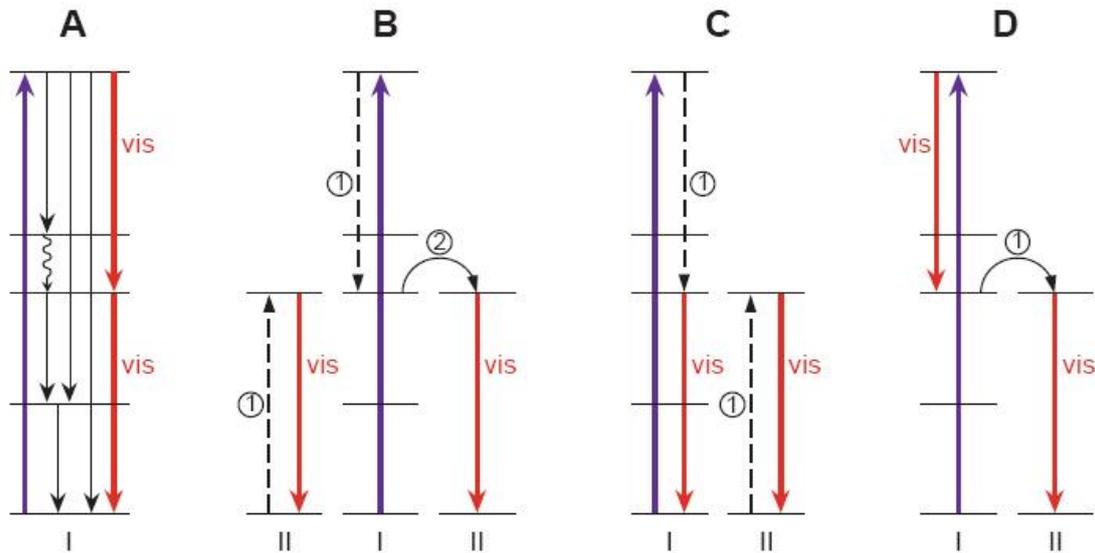
1974 年荷蘭的Sommerdijk等人及美國的Piper等人發現單一離子摻雜 $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$ 化合物具有量子剪裁的效應^{7,8}，但放光多屬於near-UV或是IR的範圍實用價值不高，而後也有Srivastava等人發現一些具有量子剪裁效應的氧化物⁹，但其效率於可見光範圍均小於

⁷ J. L. Sommerdijk, A. Bril and A. W. de Jager, *J. lumin.* **1974**, *8*, 341; J. L. Sommerdijk, A. Bril and A. W. de Jager, *J. lumin.* **1974**, *9*, 288.

⁸ W. W. Piper, J. A. Deluca and F. S. Ham, *J. lumin.* **1974**, *8*, 344.

⁹ A. M. Srivastava, D. A. Doughty and W. W. Beers, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 4113; A. M. Srivastava, D. A. Doughty and W. W. Beers, *J. lumin.* **1997**, *71*, 285; A. M. Srivastava, D. A. Doughty and W. W. Beers, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L190.

100%，直到 1999 年 Wegh 等人利用 Gd^{3+} - Eu^{3+} 稀土離子組合¹⁰，藉由下轉換(Downconversion)產生 195%的量子效率，推論出四種可能的量子剪裁效應之機制(參閱圖三)，作為現今量子剪裁機制之基礎。



圖三：具有量子剪裁效應之化合物可能的四種機制¹⁰

量子剪裁效應之化合物通常有兩種金屬離子(I、II)，I為具有高能階軌域之稀土離子，II為共活化劑離子，而步驟①為交叉鬆弛(cross relaxation)，步驟②為直接能量轉移(direct energy transfer)，在此交叉鬆弛意指光子的部分能量轉移傳遞到另一個光子(或稀土離子)上造成另一個光子被激發，直接能量轉移則是在原本的光子剩下的能量所放出的光，與螢光發光方式相似。將直接能量轉移的放光效率當成 100%即是假設為在沒有能量損失狀況下的螢光放光，而交叉鬆弛的發光就是增加的量子效率部分，使得量子效率高於 100%。分別將

¹⁰ R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, A. Meijerink, *Science* **1999**, 283, 663.

四種類型的機制簡述如下：

類型 A：以一高能光子激發離子 I，使其達到高能激發態，進而以兩段放光方式於離子 I 下降至基態，放射出兩個光子。此為單一離子之量子剪裁現象，稱為 photon cascade emission^{7,8}，如 $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ ，由於為紅外與紫外光之競爭放光，放光波長強度比例與波長範圍難以調控，以致於此類型之量子剪裁機制在可見光範圍尚未開發出較佳的化合物。

類型 B：以一高能光子激發離子 I，使其達到高能激發態，能量以交叉鬆弛的方式回到低能激發態，此交叉鬆弛釋出的能量剛好可以激發鄰近離子 II 之基態光子，使其達到激發態進而放光回到基態，放射出第一個光子。於低能激發態之離子 I 則經由直接能量轉移的方式將能量傳至鄰近離子 II，再放射出另一個光子。由於兩步驟放光都為低能激發態之放光，皆可調控在可見光範圍，因此對於可見光的量子效率有較大的提升，若兩步驟放光過程中沒有能量損失並能有效發生，此量子剪裁效率理論上可達 200%，如： $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ ¹⁰ 與 $\text{BaF}_2:\text{Gd}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ¹¹ 屬於此類型放光。

類型 C：以一高能光子激發離子 I，使其達到高能激發態，離子 I 隨即以交叉鬆弛的方式回到低激發態，於此低能激發態放射第一個

¹¹ B. Liu, Y. H. Chen, B. Liu, C. S. Shi, Y. Tao, X. Ju, *Science in China Series G-Physics Astronomy* **2003**, 46, 17-22.

光子回到基態，而離子 I 之交叉鬆弛釋出的能量剛好可以激發鄰近處於基態之離子 II，使其達到激發態進而發光回到基態，同時放射第二個光子。

類型 D：以一高能光子激發離子 I，使其處於高能激發態，離子 I 隨即以放光的方式回到較低能激發態，同時放射第一個光子，處於低能激發態之離子 I 藉由直接能量轉移的方式將能量傳遞至鄰近離子 II 之激發態，進而放射第二個光子而回到基態。

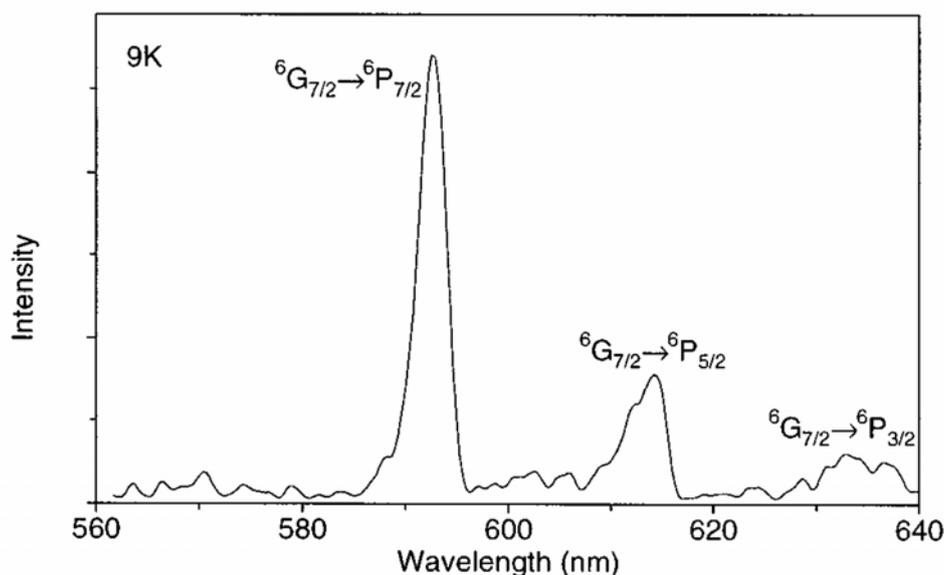
類型 C 與 D 皆為不同金屬離子之放光，故皆有可能放射出兩個可見光光子(視離子不同而定)，理論上可見光量子效率亦可高達 200%。

1-4-2 量子剪裁螢光體設計

可見光量子剪裁化合物之設計有別於一般的螢光體，必須考慮具有合適的能階且能放射可見光，此外，亦須具備相匹配的能階，以便吸收由鄰近離子所傳遞的能量，故必須有適當的稀土離子組合，如： $R_1^{3+} - R_2^{3+}$ (如： $Gd^{3+} - Eu^{3+}$, $Gd^{3+} - Tb^{3+}$) 或 $R_1^{3+} - R_2^{3+} - R_3^{3+}$ (如： $Er^{3+} - Gd^{3+} - Tb^{3+}$) 等，由於 $Sm^{3+}(4f^5)$ 、 $Eu^{3+}(4f^6)$ 、 $Gd^{3+}(4f^7)$ 、 $Dy^{3+}(4f^9)$ 、 $Ho^{3+}(4f^{10})$ 及 $Er^{3+}(4f^{11})$ 等稀土離子在真空紫外範圍具備許多能級分布，使用不同離子之組合則具備不同能階分布，使得量子剪裁機制發生的可能性增加。例如： $KYF_4:Er^{3+}$ ¹² 和 $LiYF_4:Gd^{3+}$ ¹³，圖四為以 194nm 激發 $LiYF_4:Gd^{3+}$ 所得到

¹² N. M. Khaidukov, S. K. Lam, D. Lo, V. N. Makhov, N. V. Suetin, *Optical Materials* **2002**, *19*, 365.

的放射光譜，光譜分析結果顯示： $\text{LiYF}_4:\text{Gd}^{3+}$ 的發光包括可見光(${}^6\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$)與紫外光(${}^6\text{P}_1 \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$)兩部分，紫外光由於肉眼難以看見利用困難，因此 $\text{LiYF}_4:\text{Gd}^{3+}$ 雖有量子剪裁效應，但仍欠缺有效利用的潛力。

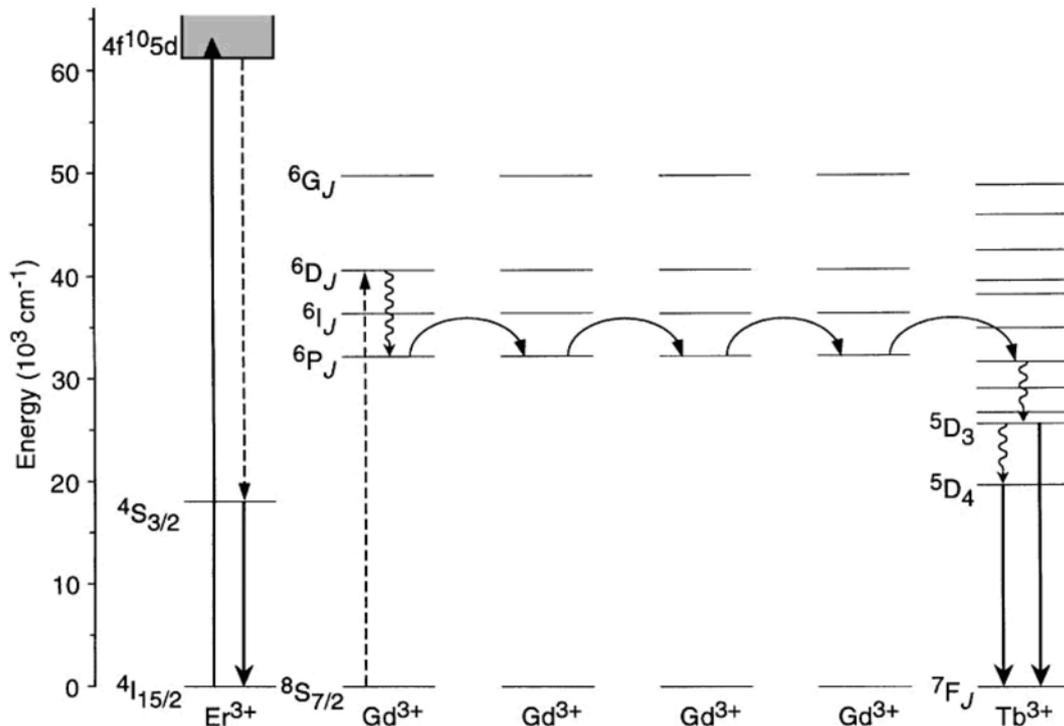


圖四：以 194nm 激發 $\text{LiYF}_4:\text{Gd}^{3+}$ 之放射光譜

上述化合物發光效率可藉由雙離子摻雜的方式加以改善¹⁴，如圖五所示，以 145 nm 激發雙摻雜 $\text{LiGdF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 螢光體，其 Er^{3+} 之電子躍遷至 4f5d 的能階，若以發光形式釋放一部分能量到達 Er^{3+} 之 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能級，則發射紫外光；若其能量經交叉鬆弛而激發 Gd^{3+} 之電子使其發光則仍為紫外光。但若摻入 Tb^{3+} ，則 Gd^{3+} 之能量可藉由直接能量傳遞的方式傳達到 Tb^{3+} 上，使 Tb^{3+} 放射一綠光光子，因此就可有效提升可見光區量子效率。

¹³ R. T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 13841.

¹⁴ R. T. Wegh, E. V. D. van Loef, A. Meijerink, *J. Lumin.* **2000**, 90, 111.



圖五：雙摻雜LiGdF₄:Er³⁺,Tb³⁺之量子剪裁機制¹⁵

此外，主體材料能隙(band gap)必須大於 3.0eV，才不至於吸收可見光，激發光源則以UV及VUV為主；此外，主體晶格具備低聲子能量(low phonon energy)為佳¹⁶，如氟化物之主體材料。而在稀土離子中以Gd³⁺或Er³⁺等含有較高能量(> 50,000 cm⁻¹)的 4f能級，因此目前量子剪裁相關研究以含有Gd³⁺的氟化物為主，如表一所示。但是氟化物的機械強度差、化學穩定性低、易損傷且易潮解，因此，與氟化物主體材料特性相異的為氧化物主體材料也是目前研究之新方向，氧化物的化學穩定性高，因不易受潮解其合成較氟化物容易許多，但聲子能量卻大幅增加，以致造成化合物所吸收能量因而損耗，故氧化物雖可能

¹⁵ J. L. Sommerdijk, A. Bril, A. W. de Jager, *J. Lumin.* **1974**, 8, 341.

¹⁶ R. Reisfeld, "Radiationless Processes", New York: Plenum, **1979**, 489.

具有量子剪裁效應，但其能量的損失可能造成其量子效率降低。另一方面，氟氧化物與氧化物主體材料比較顯示：前者具有低聲子能量，但較高的轉換效率，同時在材料的化學穩定性與氟化物基質相比，都呈大幅改善，因此氟氧化物亦具有研究開發的潛力，故本篇論文以製成氟氧化物及氧化物之量子剪裁螢光體為主要目標，期望能改善傳統氟化物易潮解之缺陷。

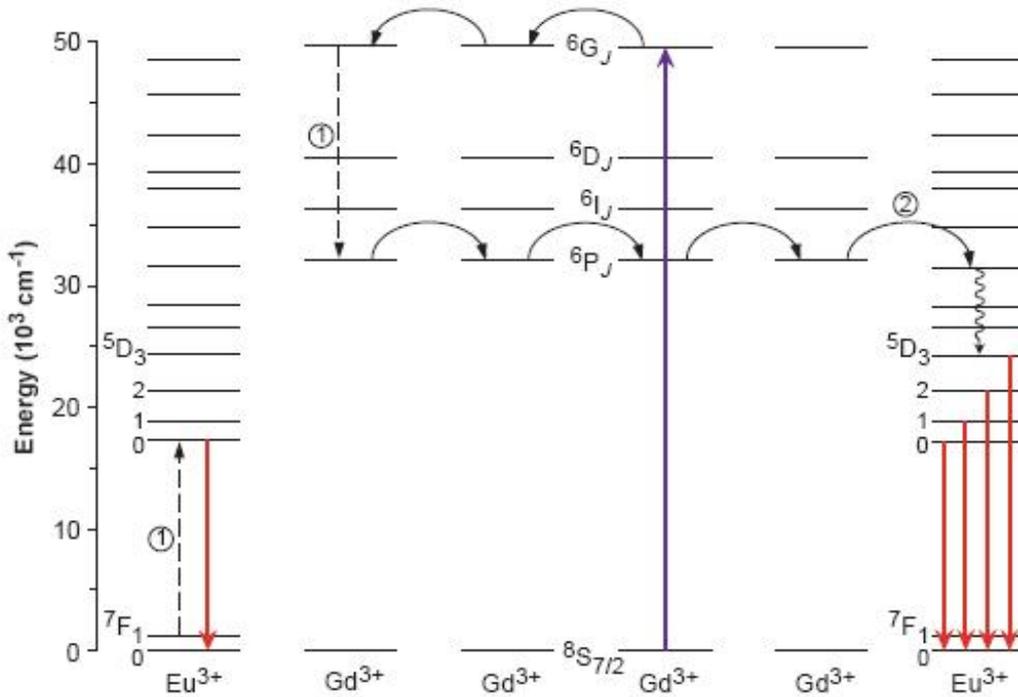
表一：已知氟化物量子剪裁螢光體量子效率之比較

Phosphors	Quantum Efficiency	Reference
$\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$	140%	Sommerdijk et al. <i>J Lumin.</i> 1974 , 8, 344
$\text{LiYF}_4:\text{Gd}^{3+}$	NA (UV, Vis)	Wegh et al. <i>Phys. Rev. B</i> 1997 , 56, 13841
$\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$	190% (Vis)	Wegh et al. <i>Science</i> 1999 , 283, 663
$\text{LiGdF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	130% (Vis)	Oskam et al. <i>J. Aolly Cpd.</i> 2000 , 300-301, 421
$\text{KYF}_4:\text{Er}^{3+}$ $\text{CsGd}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}$	NA (UV, Vis) NA (UV, Vis)	Khaidukov et al. <i>Optical Materials</i> 2002 , 19, 365
$\text{BaF}_2:\text{Gd}, \text{Eu}^{3+}$	194%	Liu et al. <i>J. Lumin.</i> 2003 , 101, 155
$\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ $\text{KGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$	160% (Vis) 175% (Vis)	You et al. <i>J. Lumin</i> 2004 , 110, 95

*NA = Not available; UV = Ultraviolet; Vis = Visible

1-4-3 量子剪裁效率計算方法

本文之量子剪裁光譜的量測技術與數據分析以Wegh的模型^{10,17}作為理論基礎，配合實驗所測得的光譜數據，估算量子剪裁效率及整體量子效率。



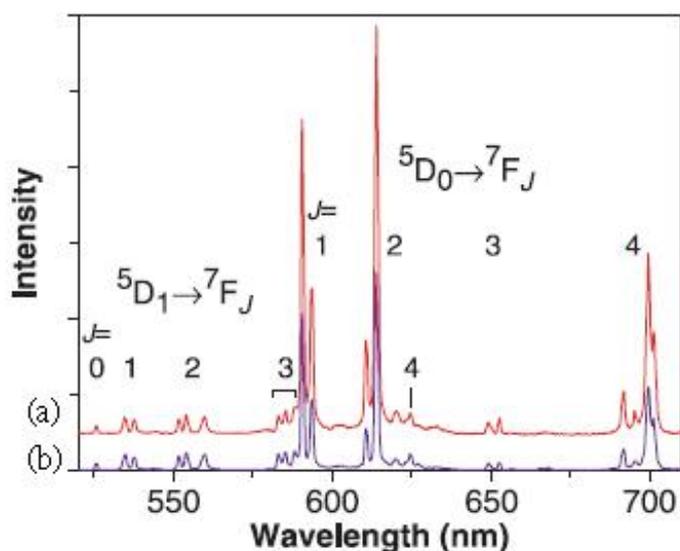
圖六：LiGdF₄:Eu³⁺之量子剪裁效應機制圖^{10,17}

以下以 LiGdF₄:Eu³⁺ (0.5 mole%) 為例，說明量子剪裁效率之計算

原理：

1. 假設已知 LiGdF₄:Eu³⁺之量子剪裁能階與轉換方式如圖六所示。

¹⁷ K. D. Oskam, R. T. Wegh, H. Donker, E. V. D. Van Leef and A. Meijerink, *J. Alloys Comps.* **2000**, 300-301, 421.



圖七：LiGdF₄:Eu³⁺ (0.5mol%)之放射光譜^{10,17}：(a)以波長202 nm 激發Gd³⁺ ⁸S_{7/2} → ⁶G_J躍遷(red)；(b)以波長273 nm激發Gd³⁺ ⁸S_{7/2} → ⁶I_J躍遷(以⁵D₁ → ⁷F_J躍遷為歸一化基準)

2. 以激發波長 273 nm將Gd³⁺離子激發到⁶I_J能階，然後進行放射光譜量測，電子由Gd³⁺離子緩解至⁶P_J，再藉由直接能量轉移(Step②)至鄰近Eu³⁺離子上，因此無量子剪裁效應，此時光譜上Eu³⁺之各放射峰(⁵D_{0,1,2,3} → ⁷F_J)相對強度呈現 "normal" branching ratio的行為(如圖七(b)所示)。
3. 以激發波長 202 nm將Gd³⁺離子激發到⁶G_J能階，然後進行放射光譜量測，此時放射光譜Eu³⁺之⁵D₀ → ⁷F_J放射峰明顯增強，由圖六可知，其增強的放射峰是來自於Gd³⁺之⁶G_J → ⁶I_J交叉鬆弛(Step①)之能量激發鄰近的Eu³⁺離子，使其放射出另一個光子，即增加的⁵D₀ → ⁷F_J部份，與原先直接能量轉移(Step②)的步驟加成而獲得(如

圖七(a)所示)，同時 ${}^5D_{1,2,3} \rightarrow {}^7F_J$ 並無增加的現象，此為量子剪裁效應的強烈證據。

4. 在此計算中我們所計算的是量子剪裁所增加的比例，故將不變的 ${}^5D_{1,2,3}$ 放射峰做歸一化(normalization)處理，作為比較的基準，計算出相對的 5D_0 放射峰所增加的比例，圖七為以 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ 作為歸一化的基準，可用下列方程式表示¹⁰：

$$\eta_{CR} = \frac{P_{CR}}{P_{CR} + P_{DT}} = \frac{R({}^5D_0/{}^5D_{1,2,3})_{6G_J} - R({}^5D_0/{}^5D_{1,2,3})_{6I_J}}{R({}^5D_0/{}^5D_{1,2,3})_{6I_J} + 1} \dots(1)$$

P_{CR} ：交叉鬆弛發生的機率(Step①)

P_{DT} ：能量從 Gd^{3+} 直接轉移到 Eu^{3+} 的機率(Step②)

$P_{CR} + P_{DT}$ ：全部可見光光子放射的機率

下標之 6G_J 與 6I_J 指出比值 R 所對應的激發能階

方程式(1)是以低能量激發 $Gd^{3+} ({}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J)$ 作為比較值，然而真正發生量子剪裁效應的應為 $Gd^{3+} ({}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_J)$ 的高能激發，則從(1)式可推導出下列關係：

$$P_{CR} = R({}^5D_0/{}^5D_{1,2,3})_{6G_J} - R({}^5D_0/{}^5D_{1,2,3})_{6I_J}$$

$$P_{DT} = R({}^5D_0/{}^5D_{1,2,3})_{6I_J} + R({}^5D_{1,2,3}/{}^5D_{1,2,3})_{6I_J} = R({}^5D_0/{}^5D_{1,2,3})_{6I_J} + 1$$

$$\begin{aligned} P_{CR} + P_{DT} &= R({}^5D_0/{}^5D_{1,2,3})_{6G_J} - R({}^5D_0/{}^5D_{1,2,3})_{6I_J} + R({}^5D_0/{}^5D_{1,2,3})_{6I_J} + 1 \\ &= R({}^5D_0/{}^5D_{1,2,3})_{6G_J} + 1 \end{aligned}$$

根據以上之理論計算，可將量子剪裁效率之方程式(1)修成為下列

方程式(2)¹⁸：

$$\frac{P_{CR}}{P_{CR} + P_{DT}} = \frac{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6G_J} - R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6I_J}}{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6G_J} + 1} \dots\dots(2)$$

由方程式(2)計算所得的結果即可表示量子剪裁增加的效率，而整體量子效率為假設原先的量子效率為 100%加上此計算之結果，即為推算之理論量子效率，但其前提必須以無非輻射緩解的能量損失或是其他的能量耗損(如 killer 的能量淬滅、能量的分段釋放等)才能達到 100%，而實驗中的能量耗損是無法預估的；此外，由於需要高真空狀態與高能量激發，以現有的實驗儀器也不足以測量其實際量子效率，故整體絕對量子效率值目前無法得知。

另一方面，我們也嘗試測量螢光體量子效率，先測量沒有量子剪裁的量子效率，再依吸收強度增加之比例推算短波長激發所具有量子剪裁效率，但此方法非直接測得量子剪裁效率，為未將非輻射緩解過程耗損計入所得到之比較值，故只能作為參考數值。

¹⁸ H. Y. Tzeng, B. M. Cheng, and T. M. Chen, J. Lumin. (in press)

第二章 實驗方法及步驟

2-1 實驗藥品

- (1) 碳酸鋇 (Barium carbonate, BaCO_3)

純度 99+, Alfa Aesar, U.S.A.

- (2) 磷酸氫二胺 (Di-Ammonium hydrogen phosphate, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)

純度 GR for analysis, MERCK

- (3) 氧化鎔 (Europium(III) oxide, Eu_2O_3)

純度 99.99%, Strem Chemicals, U.S.A.

- (4) 氧化銩 (Terbium(III,IV) oxide, Tb_4O_7)

純度 99.9%, Aldrich Chemicals U.S.A.

- (5) 氟化釷 (Gadolinium fluoride, GdF_3)

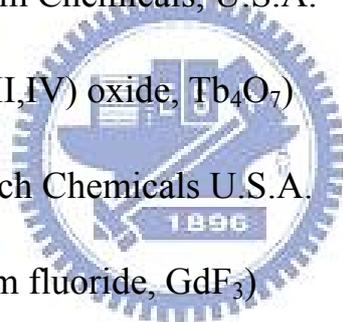
純度 99.9%, Aldrich Chemicals U.S.A.

- (6) 氧化釷 (Gadolinium oxide, Gd_2O_3)

純度 99.9%, Aldrich Chemicals U.S.A.

- (7) 氟化銩 (Terbium(III) fluoride, TbF_3)

純度 99.9%, Aldrich Chemicals U.S.A.



2-2 儀器設備

(1) 高溫爐組 (High Temperature Furnaces)

使用新店市陵勝企業公司生產的箱型爐，加熱空間約為 7,056 cm³，配備 Eurotherm 818P 型溫控器及矽化鉬加熱元件，最高溫可達 1700°C(圖八-左)以及美國 Lindberg 公司生產的程式控溫箱型爐，加熱空間約為 9,880 cm³，溫度上限為 1100°C(圖八-右)。

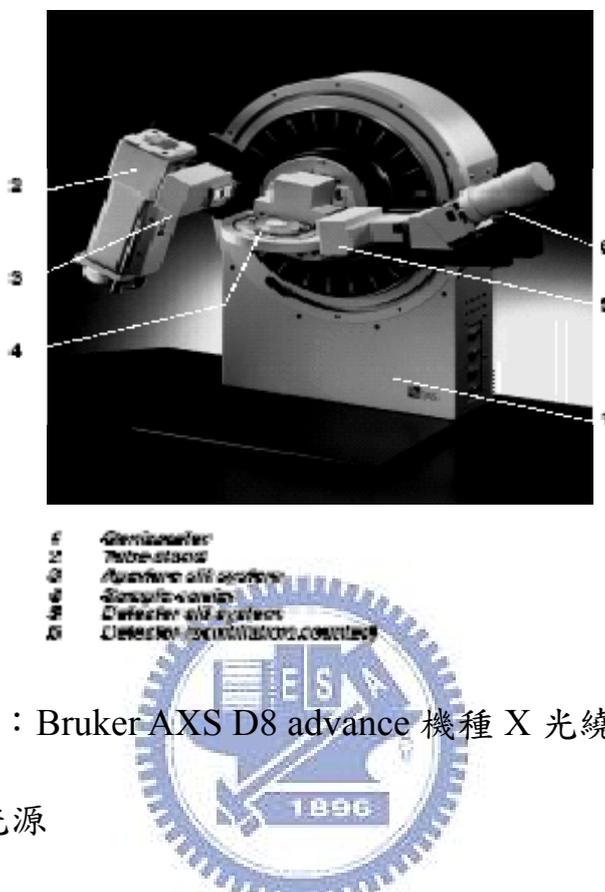


圖八：實驗用之箱型高溫爐組

(2) X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer)

X 光繞射儀為 Bruker AXS D8 advance 機型(圖九)，其光源為銅靶，功率為 2.2 KW。X 光源產生之原理為利用 40kV 的操作電壓，加速電子撞擊銅靶以激發銅原子，經單光晶體分光，使之產生波長為 1.5405Å 的 $K\alpha_1$ X 射線，量測時之操作電流為 20 mA。掃描範圍之 2θ 值為 10 至 80 度，掃描模式為 $2\theta/\theta$ ，掃描速率為每分鐘 10 度，量測前先將樣品研磨成均勻細粉，固定在樣品槽上進行量測；必要時以矽

粉做為內標，以校正繞射峰之 2θ 值。最後利用 DIFFRAC plus Evaluation 軟體處理數據及圖譜。

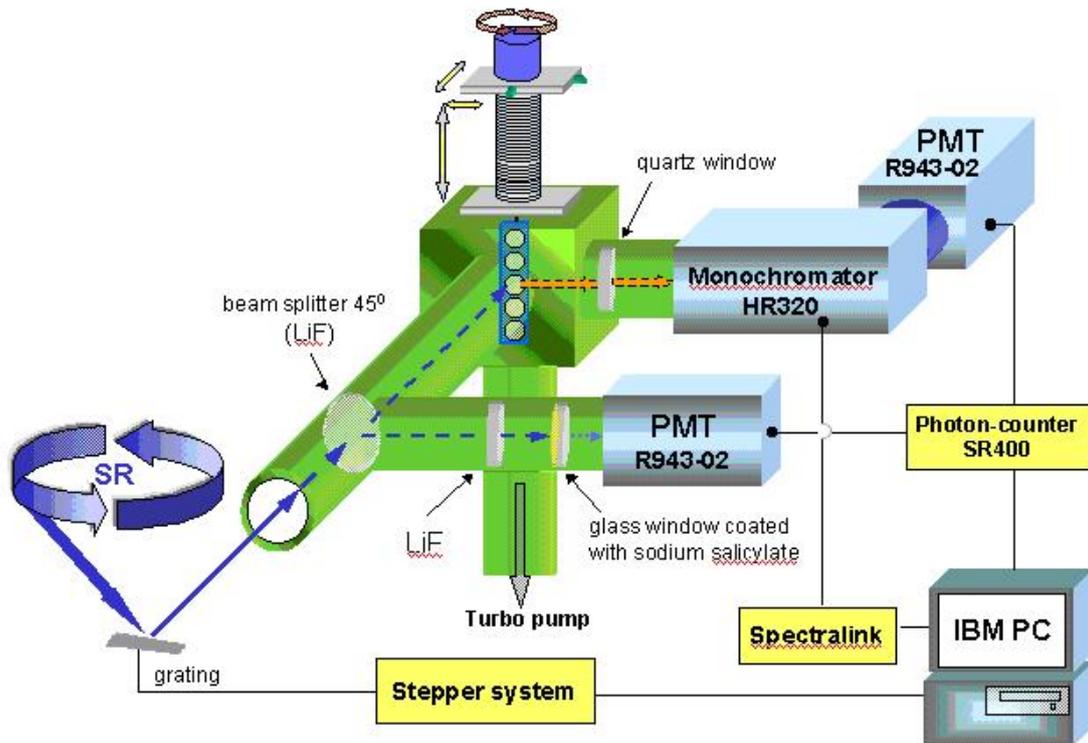


圖九：Bruker AXS D8 advance 機種 X 光繞射儀

(3) 同步輻射光源

為研究量子剪裁效應，必須有適當的真空紫外光源設備，光源須具有穩定、高強度、光束線準直、節省時間以及輻射連續等特性，單就光源而言，雷射為强度高且穩定的最佳光源，但在真空紫外光區時，使用上不方便且光源強度較在可見光區少了 4 到 7 個數量級；而同步輻射光源在真空紫外光區不但連續且具可調性，強度亦遠勝於傳統光源及雷射光源。

(4) 真空紫外光激發放光儀 (Vacuum Ultraviolet Spectrophotometer)



圖十：真空紫外光激發光儀之裝置圖

使用國家同步輻射研究中心 (NSRRC) BL 03A (HF-CGM High Flux Beamline) 所架設之光致發光光譜量測系統 (Photoluminescence system)，結合國家同步輻射研究中心所提供的真空紫外光作為激發光源，以研究各類發光材料的螢光光譜和發光機制。實驗裝置如圖十所示，目前光束線之發射波長介於 35 nm 至 350 nm 之光源，該裝置使用 CaF_2 作為分光片來校正真空紫外光光源的強度。量測前首先將樣品固定在樣品槽中，再置入量測室中抽真空，當真空值達到 10^{-5} Torr 以下即可開始測量。量測時設定條件為掃描速度為 $5\text{\AA}/\text{sec}$ ，當測定放射光譜時，掃描波長範圍設定為 300 nm 至 800 nm，單光儀光柵調為 $0.5 \times 0.5 \text{ mm}$ ；當測定激發光譜時，掃描波長範圍設定為 125 nm

至 300 nm，單光儀光柵調為 2.0 x 2.0 mm。

(5) 紫外—可見光光譜儀 (UV-visible spectrophotometer)

本研究合成之固態樣品的全反射光譜量測使用日本 Hitachi 公司所製型號 U-3010 紫外—可見光光譜儀(參見圖十一)，配備 $\Phi 60$ 積分球 (Integrating Sphere)，掃描波長範圍為 190 nm 至 1000 nm。



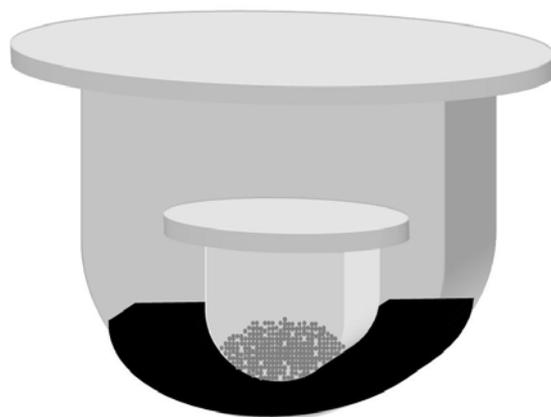
圖十一：日本 Hitachi 公司所製紫外—可見光光譜儀配備積分球

(6) 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM JSM-6500F)

使用捷東股份有限公司 (JEOL) 所產製之熱場發射掃描式電子顯微鏡，機型為 JSM-6500F，電子槍為熱場效型 In-Lens Thermal，放大倍率為 25 至 500,000 倍，加速電壓為 1 至 20kV，解析度為 1.5 nm (@15kV)、5.0 nm (1.0kV)。

2-3 實驗步驟及流程

本實驗使用高溫固態反應製備所有螢光體，因其製程較簡單且產物結晶性佳，故常被用於螢光體的合成，燒結完成後利用 X 光繞射儀確認晶相無誤，再利用同步輻射中心所提供之真空紫外波段光源 ($\lambda < 200 \text{ nm}$) 進行螢光體發光特性之研究，以探討量子剪裁相關的現象與原理，實驗條件如 2-2 (4) 所述。圖十二為利用石墨還原氣氛之氧化鋁反應裝置示意圖，將粉體置入內坩鍋後加蓋，另使用一較大的坩鍋內倒入 5~6 分滿之石墨粉作為外層坩鍋，再將裝有反應物粉體之小坩鍋置入盛有石墨粉之外層坩鍋中，此系統中石墨粉具有還原力，可將內層坩鍋內離子保持預期的低價數而不至於被空氣氧化，以下為各樣品固態合成的流程。

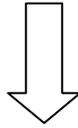


圖十二：石墨還原氣氛之氧化鋁反應裝置示意圖

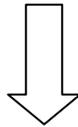
2-3-1 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{R}^{3+}$ ($\text{R}=\text{Eu},\text{Tb}$) 螢光體之合成



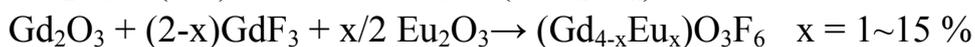
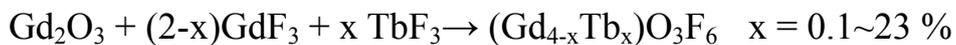
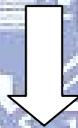
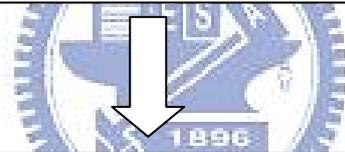
依反應式比例秤取適當計量之起始物 Gd_2O_3 與 GdF_3 ，將其置於瑪瑙研鉢均勻混合磨勻後，放入氧化鋁坩鍋中



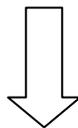
將坩鍋置入高溫爐內，於 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 燒結 8 小時，自然冷卻至室溫



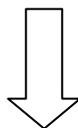
測量不同條件下所得的樣品之 X 光繞射圖譜，與 EVA 繞射圖譜資料庫中的標準品 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ 繞射峰比對，藉以選取最佳合成條件



依反應式比例秤取適當計量之起始物 Gd_2O_3 、 GdF_3 、 TbF_3 或 Eu_2O_3 ，將其置於瑪瑙研鉢均勻混合磨勻，放入氧化鋁坩鍋中

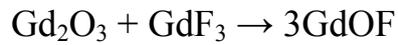


將坩鍋置入高溫爐內，於 700°C (最佳溫度) 燒結 8 小時，自然冷卻至室溫

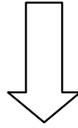


將反應所得之產物進行 XRD 測定，並進行真空紫外光譜量測與分析

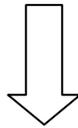
2-3-2 GdOF:Tb³⁺ 螢光體之合成



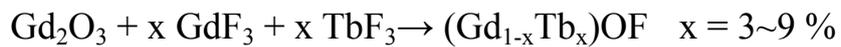
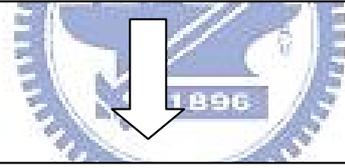
依反應式比例秤取適當計量之起始物 Gd_2O_3 與 GdF_3 ，將其置於瑪瑙研鉢均勻混合磨勻後，放入氧化鋁坩鍋中



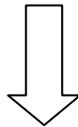
將坩鍋置入高溫爐內，於 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 燒結 8 小時，自然冷卻至室溫



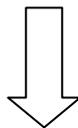
測量不同條件下所得的樣品之 X 光繞射圖譜，與 EVA 繞射圖譜資料庫中的標準品 GdOF 繞射峰比對，藉以選取最佳合成條件



依反應式比例秤取適當計量之起始物 Gd_2O_3 、 GdF_3 、 TbF_3 ，將其置於瑪瑙研鉢均勻混合磨勻，放入氧化鋁坩鍋中

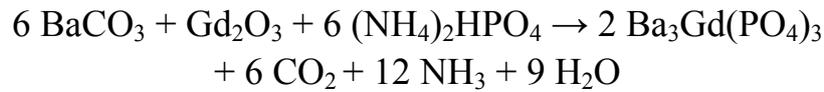


將坩鍋置入高溫爐內，於 700°C (最佳溫度) 燒結 8 小時，自然冷卻至室溫

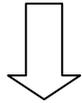


將反應所得之產物進行 XRD 測定，並進行真空紫外光譜量測與分析

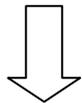
2-3-3 Ba₃Gd(PO₄)₃:Tb³⁺ 螢光體之合成



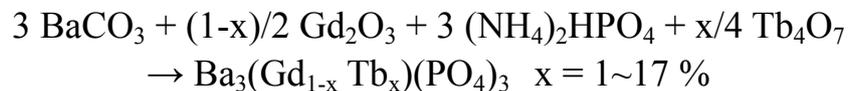
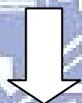
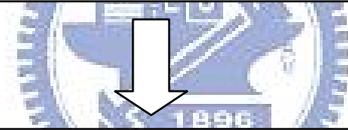
依反應式比例秤取適當計量之起始物 BaCO₃、Gd₂O₃ 與 (NH₄)₂HPO₄，將其置於瑪瑙研鉢均勻混合磨勻，放入氧化鋁坩鍋



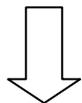
將坩鍋置入高溫爐內，於 1100~1400°C 燒結 8 小時，自然冷卻至室溫



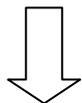
測量不同條件下所得樣品之 X 光繞射圖譜，與 EVA 繞射圖譜資料庫中的標準品 Ba₃Gd(PO₄)₃ 繞射峰比對，藉以選取最佳合成條件



依反應式比例秤取適當計量之起始物 BaCO₃、Gd₂O₃、Tb₄O₇ 與 (NH₄)₂HPO₄，將其置於瑪瑙研鉢均勻混合磨勻，放入氧化鋁坩鍋中



將坩鍋置入高溫爐內，於 1300°C (最佳溫度) 燒結 8 小時，自然冷卻至室溫



將反應所得之產物進行 XRD 測定，並進行真空紫外光譜量測與分析

第三章 結果與討論

3-1 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{R}^{3+}$ ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Tb}$) 螢光體

3-1-1 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ 之晶體結構與合成探討

此主體之通式可寫成 $\text{Gd}_{(1+x)}\text{O}_{3x}\text{F}_{3(1-x)}$ ，其XRD pattern首先發表於1973年，當 $0.333 \leq x \leq 0.395$ 時，為Tetragonal之晶系¹⁹，圖十三為其結構簡圖^{20,21}， A_1 、 B_1 與 C_1 為單位晶格之單位向量，為 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ 的一個unit cell，一個unit cell中含有四個金屬原子，其JCPDs編號為026-0658，表二為其結晶學參數資料。

表二： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ 的晶體結晶學參數



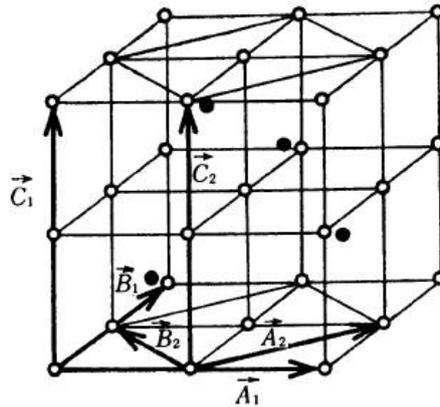
$\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$	
Crystal system	Tetragonal
Unit cell	$a = 5.597 \text{ \AA}$
	$c = 5.499 \text{ \AA}$
	$V = 172.26 \text{ \AA}^3$
	$Z = 1$

本研究以傳統高溫固態法以 Gd_2O_3 及 GdF_3 為起始物合成 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ 螢光體，其製程如2-3-1節所述。由於 GdF_3 與 TbF_3 易吸水潮解，故秤取藥品與研磨均處於在氮氣環境下，再將混合物移至氧化鋁坩鍋並於空氣中於 700°C 進行燒結，八小時為最佳合成條件，圖十四為其X

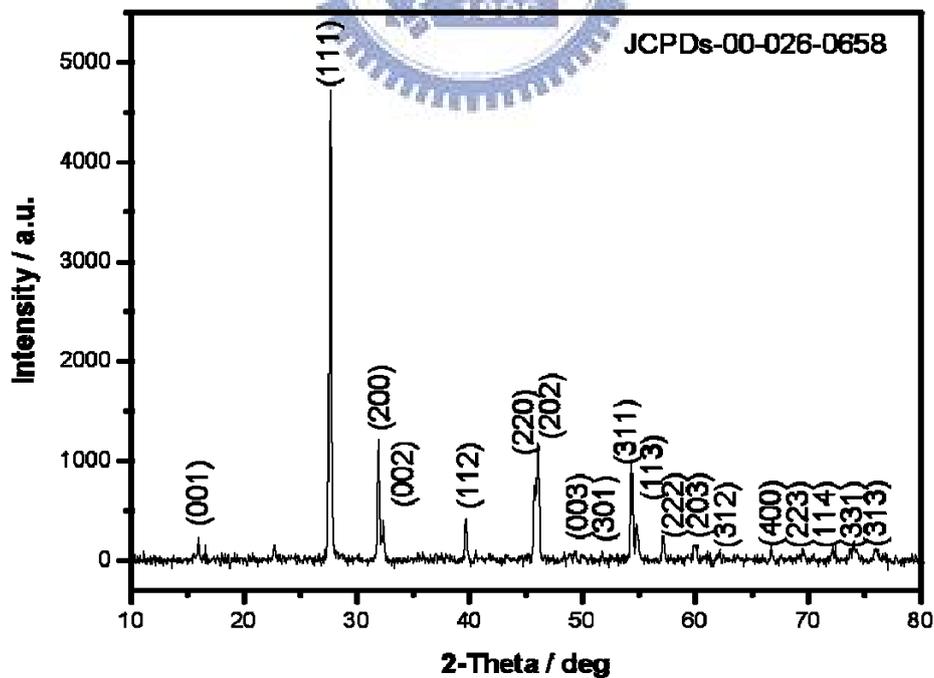
¹⁹ A. De Kozak, M. Samouel et. A. Chretien, *Laboratoire de Chimie minerale*, **1973**, 10, 259.

²⁰ Koichi Niihara and Seishi Yajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, 44, 643.

光繞射圖譜，之後再以同樣條件進行 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 取代 Gd^{3+} 作為活化劑
 摻雜，圖十五為其樣品之 SEM 影像，其放大倍率分別為 2,000 倍及
 10,000 倍，由圖中發現晶粒粒徑大小不一，其平均尺寸約在 1-10 μm ，
 呈塊狀且表面不平整，此為固態法合成之缺點。

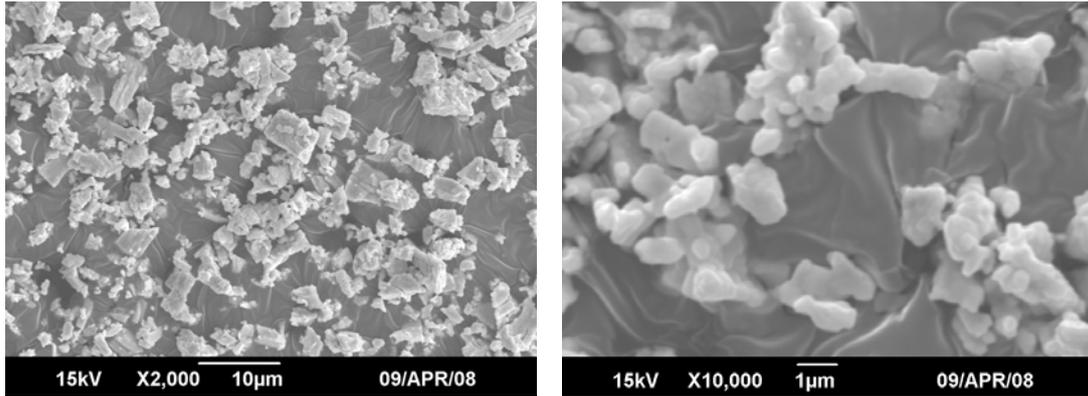


圖十三： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ 與 GdOF 之 Tetragonal unit cell 示意圖²⁰， A_1 、 B_1 與 C_1 為 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ ； A_2 、 B_2 與 C_2 為 GdOF ²¹



圖十四： 700°C 所合成之 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6\text{X}$ 光繞射圖譜

²¹ W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, **1951**, 4, 231

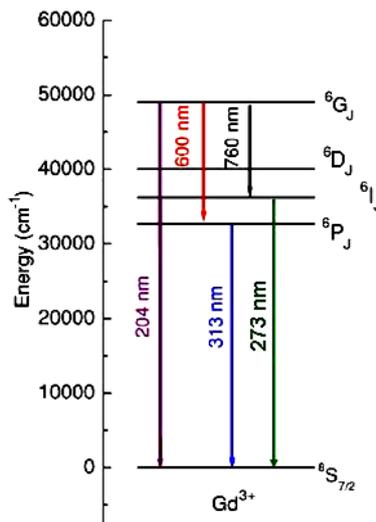


圖十五：最佳條件下所合成之 $Gd_4O_3F_6$ SEM 影像

3-1-2 $Gd_4O_3F_6:Eu^{3+}$ 發光特性之研究

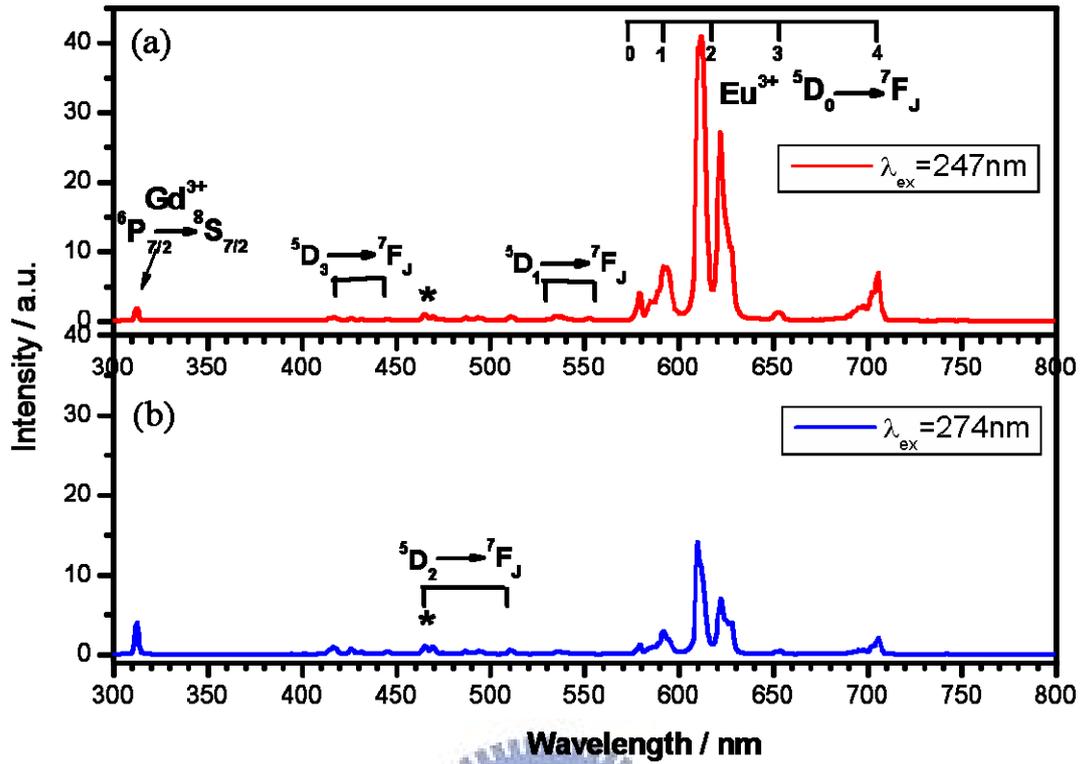
3-1-2-1 $Gd_4O_3F_6:Eu^{3+}$ 激發與放射光譜之研究

一般而言， Gd^{3+} 的能階與波數之對照如圖十六所示，本論文所研究之化合物都含有 Gd^{3+} ，而激發光譜能階圖皆以 Gd^{3+} 之 ${}^6I_J \rightarrow {}^6S_{7/2}$ 為低能激發波長，作為歸一化之基準。

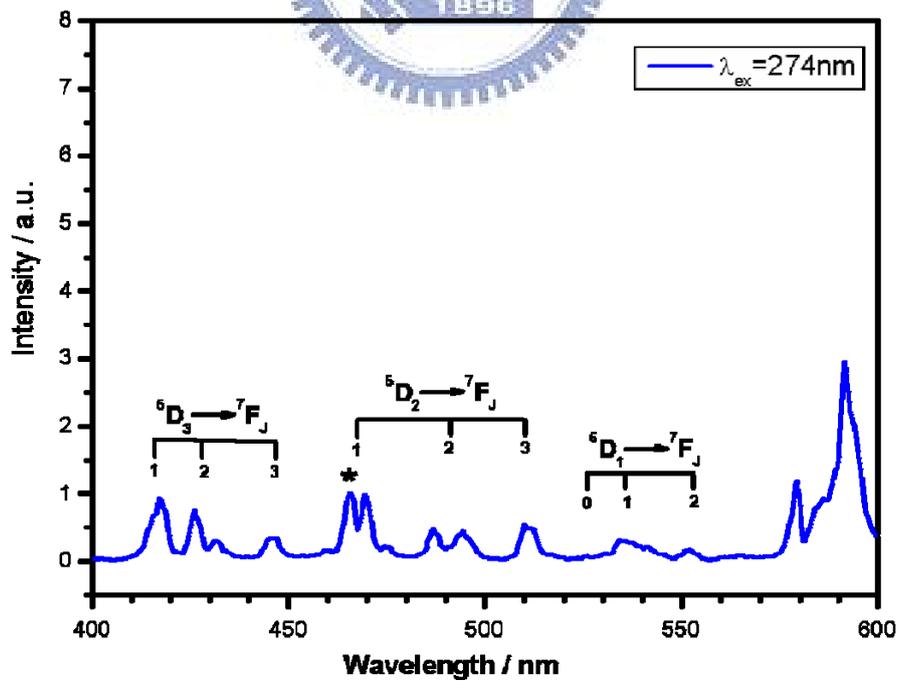


圖十六： Gd^{3+} 的能階與波數對照圖²²

²² S. P. Feofilov, Y. Zhou, H. J. Jeong, D. A. Keszler, and R. S. Meltzer, *Phys. Review B* **2006**, 74, 085101.

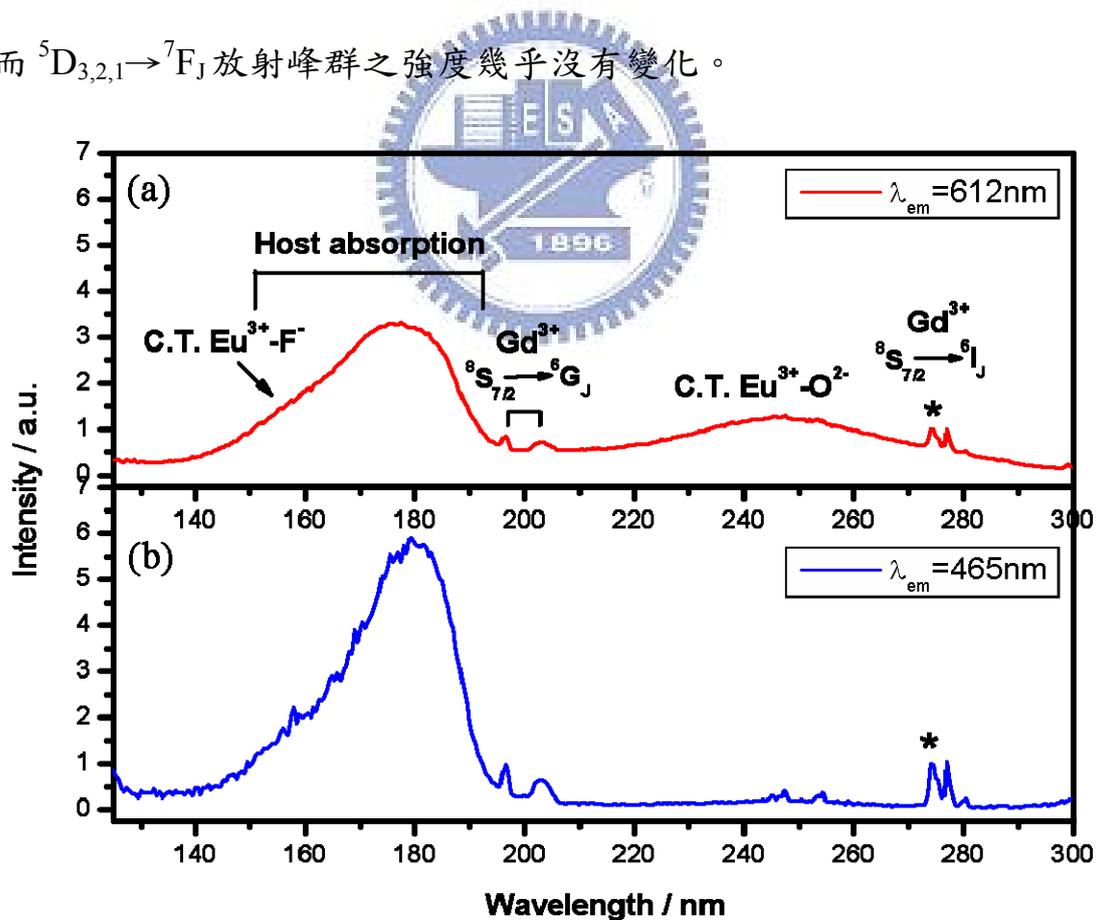


圖十七：分別以(a)247 nm 與(b)274 nm 波長激發 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ (7%)之放射光譜，並以波長 465 nm Eu^{3+} 之 ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 放射峰為歸一化之基準



圖十八：以 274 nm 激發 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ 所得之 Eu^{3+} 之 ${}^5\text{D}_{3,2,1} \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 光譜

摻雜 Eu^{3+} 以取代 Gd^{3+} 之格位，研究 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ 中 $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 組合是否能夠產生量子剪裁效應，故以低能量及高能量光源分別激發並比較其放射圖譜與放光強度。圖十七為 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ (7%) 之放射光譜，波長 312 nm 為 Gd^{3+} $^6\text{P}_J \rightarrow ^6\text{S}_{7/2}$ 之放光，經歸一化之後 $^5\text{D}_{3,2,1} \rightarrow ^7\text{F}_J$ 與 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 的放射強度相差甚大，故將 400-600 nm 波段再加以放大比較 (如圖十八所示)，400-560 nm 波段分別為 Eu^{3+} 之 $^5\text{D}_{3,2,1} \rightarrow ^7\text{F}_J$ 之放光，當以 Eu^{3+} 之 $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (465 nm) 放射峰強度為歸一化時，明顯可發現以 247 nm 波長激發時 Eu^{3+} 之 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 放光較 274 nm 激發時增強許多，而 $^5\text{D}_{3,2,1} \rightarrow ^7\text{F}_J$ 放射峰群之強度幾乎沒有變化。



圖十九： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ (7%) 之激發光譜：監控波長為(a) 612 nm 與(b) 465 nm，以 273 nm Gd^{3+} 之 $^6\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ 為歸一化之基準

分別以不同波長監控Eu³⁺之發光(如圖十九所示)，激發光譜圖中，約200 nm左右與274 nm的窄帶吸收峰為Gd³⁺之吸收，而150-160 nm與247 nm處的寬帶吸收分別為Eu³⁺-F⁻與Eu³⁺-O²⁻之Charge transfer band (CT Band)²³，於247 nm處的吸收不同造成Eu³⁺之⁵D₀→⁷F_J放光的增強，此為量子剪裁效應之證明，此外，由於Gd³⁺-O²⁻及Gd³⁺-F⁻之間的Charge transfer band應在更短之波長，故160-180 nm處推測為氟氧化物主體之特徵吸收峰，160 nm處之吸收則為Eu³⁺-F⁻的Charge transfer band。

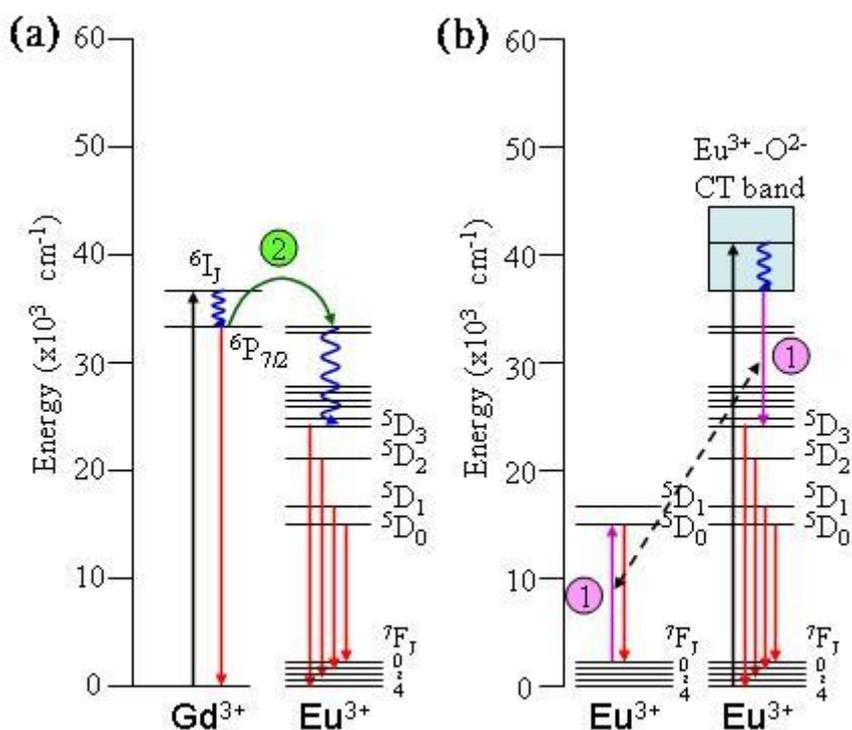
3-1-2-2 Gd₄O₃F₆:Eu³⁺ 組合量子剪裁機制之研究

依照以往Gd³⁺-Eu³⁺組合量子剪裁概念，須激發不同能階之Gd³⁺，使得激發高能態的Gd³⁺藉由Gd³⁺→Eu³⁺的交叉鬆弛與直接能量傳遞兩步驟放射出二個光子^{10,17}；同樣地以274 nm光源激發時，將電子激發到Gd³⁺之⁶S_{7/2}→⁶I_J，再經由直接能量轉移(step②)傳遞至鄰近Eu³⁺放出可見光(如圖二十(a))。然而以247 nm激發時，由Gd³⁺之能階圖譜得知，Gd³⁺並沒有247 nm之吸收，但在247 nm Eu³⁺-O²⁻ CT band處卻有量子剪裁效應產生，故我們可以得知此系統有別於以往氟化物的Gd³⁺-Eu³⁺組合量子剪裁系統。

Eu³⁺-O²⁻ CT band特徵峰通常依不同化合物共價性差異出現於UV

²³ Philips Research Laboratories, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, The Netherlands, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 2356.

範圍(約在 30,000-45,000 cm^{-1} 之間), 當CT band位於低能量(長波長)範圍時, Eu^{3+} 之放光常會以非輻射緩解至 ${}^7\text{F}_0$, 減少放光並降低量子效率, 反之處於高能態(短波長)時, 其relaxation後能量能夠有效傳遞(feed)至 ${}^5\text{D}_0$, 使 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 能有效放光²⁴, 甚至達到 100%, 即圖二十(b)所示。



圖二十： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ 之量子剪裁機制圖：以(a) 274 nm 與 (b) 247 nm 激發

此外, 以波長 612 nm 監控所得激發光譜顯示: 其 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ CT band 有較強的吸收, 由於激發波長為 247 nm 時會產生較強的發光, 故須將電子激發至 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 能量轉移能帶才能完成, 而監控 465 nm 處時, 由於 Eu^{3+} 之 ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 不受量子剪裁效應之影響, 故電子毋須激發至

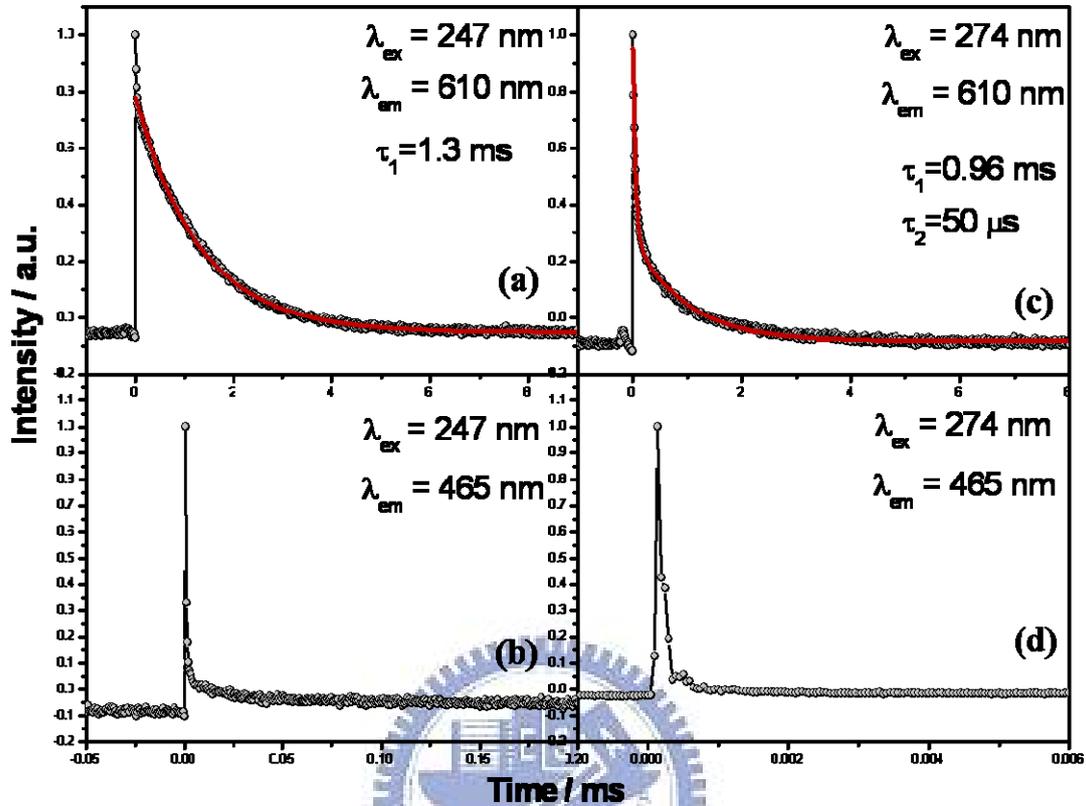
²⁴ G. Blasse, *J. Lumin.* **2002**, 100, 65-67.

$\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 能量遷移能帶，此時 $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ CT band 之吸收峰較弱，此亦可佐證圖二十之量子剪裁機制。

另一方面，所得之 decay lifetime 亦可支持其量子剪裁機制之推論，圖二十一為不同波長激發及監控之發光衰減(Emissive decay)圖，當以 274 nm 激發且以 465 nm 波長監控所測得為(d)圖，其 decay lifetime 非常短，幾乎無法用趨勢線達成其符合的數據，其傳遞速度太快以致於只能觀察到雷射的光源強度，此與激發波長為 247 nm 時相同(如圖(b))，監控波長 610 nm 時為(c)圖，具有兩個 lifetime， τ_1 為 0.96 ms 而 τ_2 為 50 μs ， τ_2 為電子被激發到 Gd^{3+} 離子後，從 ${}^6\text{I}_J$ 經由直接能量傳遞到 Eu^{3+} 上並經由非輻射緩解至 ${}^5\text{D}_J$ ，此為一非常快速之過程，且為 allow transition，故 lifetime 屬於 μs 之範圍，而 τ_1 為最終發光之過程，故 lifetime 較長為 0.96 ms，此外， Gd^{3+} 之放射於此化合物中相對強度甚小，故無法偵測。

圖二十一(a)與(b)為以 247 nm 雷射激發時所測得。當激發 $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ CT band 時，其能量快速的傳遞至鄰近 Eu^{3+} 離子上，故當監控 Eu^{3+} 之 ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 時，其傳遞速度太快故幾乎只看到雷射的激發光源強度，同(d)圖也無法用趨勢線找出符合之數據，而監控 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 時，只看到一個較長時間的 lifetime，與(c)圖數據相仿，皆為 1 ms 之範圍，推測此為 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 之 relative decay lifetime，此結果與可做為其發光機制之最

佳證明。

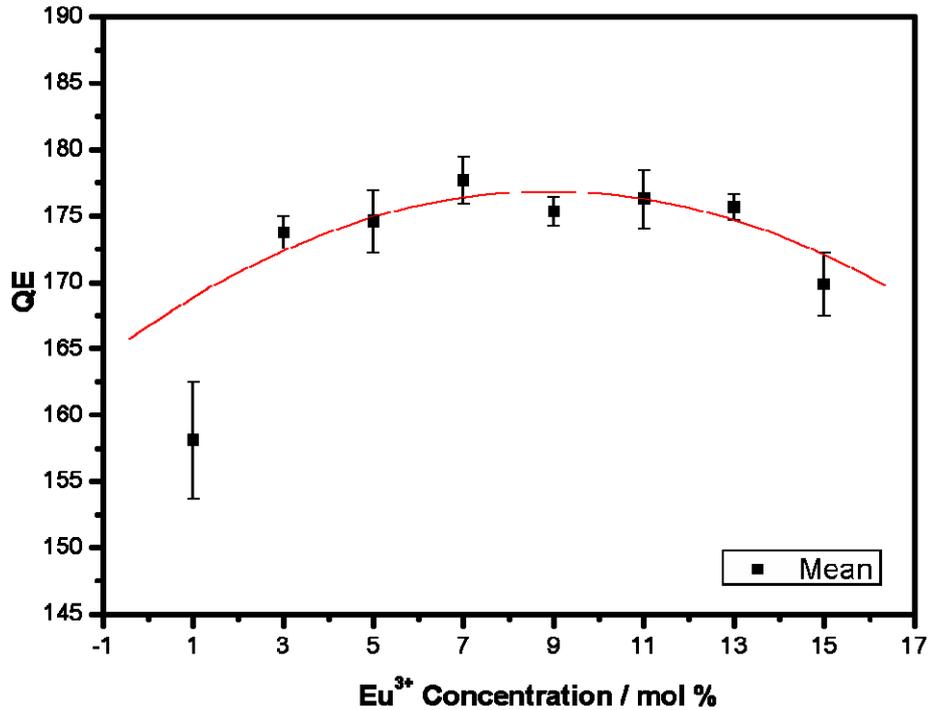


圖二十一： $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ (7%)的發光衰減光譜：

- (a) $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$; (b) $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 465 \text{ nm}$
(c) $\lambda_{\text{ex}} = 274 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$; (d) $\lambda_{\text{ex}} = 274 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 465 \text{ nm}$

3-1-2-3 Eu^{3+} 摻雜濃度對量子剪裁效率之影響

將不同濃度之 Eu^{3+} 摻雜取代 Gd^{3+} ，由 1-3-3 節推導所得的公式可計算出於摻雜 7% Eu^{3+} 時所產生了量子效率最佳，約為 177% 左右，而低濃度與高濃度仍有量子剪裁效應，但量子效率較差，藉此探討摻雜不同 Eu^{3+} 濃度對量子效率的影響，其量子效率與摻雜濃度關係如圖二十二所示。



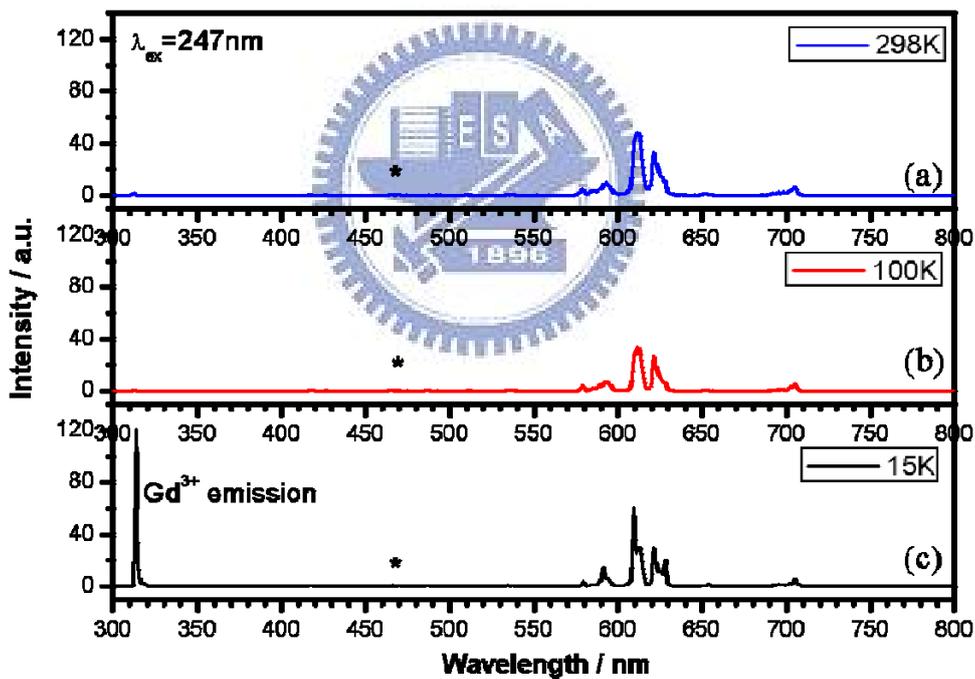
圖二十二：Gd₄O₃F₆:Eu³⁺濃度與量子效率關係圖

由於量子剪裁之機制為Eu³⁺-O²⁻電荷遷移帶之能量傳遞至鄰近Eu³⁺上，使其放出第二個光子，然而於低濃度Eu³⁺摻雜時，Eu³⁺-Eu³⁺間平均距離甚遠，導致傳遞的效果降低，使得量子效率減少；而高濃度Eu³⁺摻雜時，雖然Eu³⁺-Eu³⁺間平均距離縮短，發光效率反而逐漸降低，根據Dexter和Schulman的理論²⁵，應為濃度淬滅(Concentration quenching effect)之影響，乃由於活化中心離子之間(此為Eu³⁺-Eu³⁺間)的能量轉移，經由無數次能量傳遞，最終傳至主體晶格缺陷時，能量則耗損於其中。

²⁵ D. L. Dexter, J. A. Schulman, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1063.

3-1-2-4 溫度對 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ 量子剪裁效率之影響

圖二十三為不同的溫度下以 247 nm 且以 466 nm Eu^{3+} 之 $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 為歸一化之基準激發所測得之 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ (7%) 放射光譜，圖二十三顯示發光因為溫度差異呈現些許強度變化，低溫時 Eu^{3+} 之 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 分裂明顯，表低溫時較少的能量以振動的方式損失有關，故其分裂較為明顯(圖二十三(c))，而分別在相同溫度之下所估算的相對量子剪裁效率無太大差別。



圖二十三：激發波長為 247 nm 不同溫度下 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ (7%) 放射光譜之比較：T 為 (a) 298K，(b) 100K 與 (c) 298K，以 466 nm Eu^{3+} 之 $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 為歸一化之基準

此外，由不同溫度下之放光行為可發現 15K 時 Gd^{3+} 之 $^6\text{P}_J \rightarrow ^6\text{S}_{7/2}$

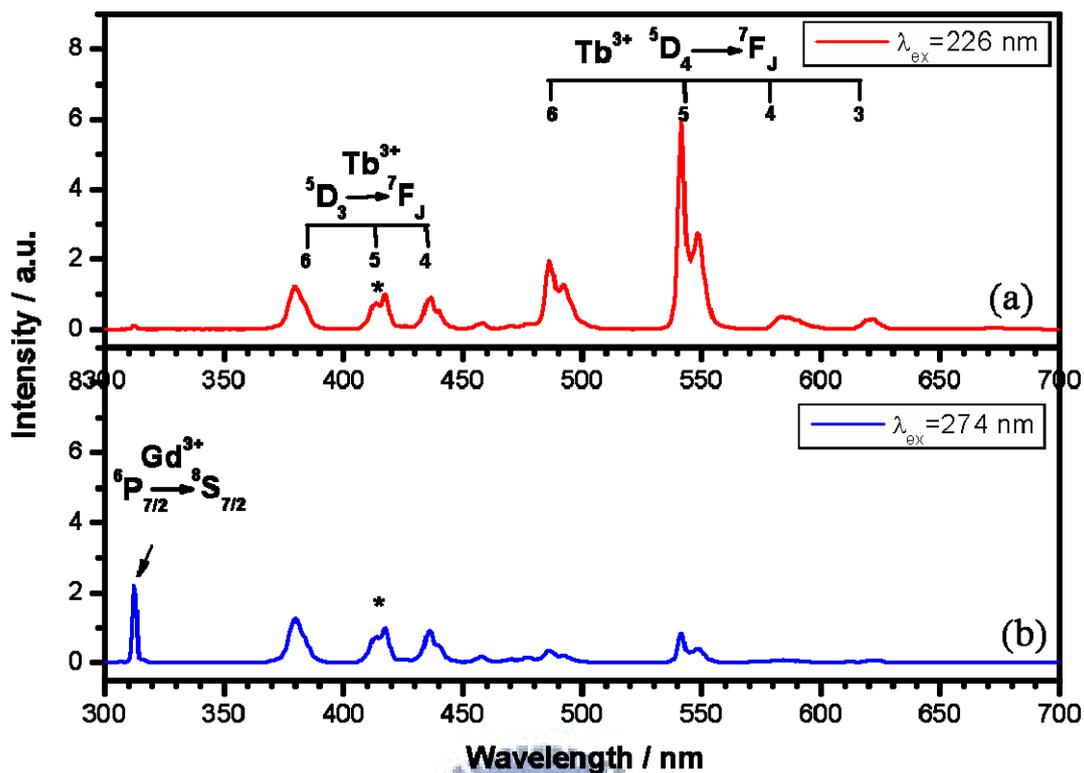
放射峰很強，然而於室溫下卻幾乎看不見其特徵峰，表示以 247 nm 激發時亦有能量傳遞至 Gd^{3+} 或激發在 Gd^{3+} 離子上，但溫度較高時藉由振動或是其他能量的損失使其以非輻射緩解方式耗損，造成放光強度減弱。

由於聲子振動能量之因素各溫度之光譜強度會因溫度不同而有所差異，於低溫狀態時，聲子振動能量較小，所呈現之光譜強度較室溫下強，本論文溫度對量子效率之探討將各溫度做歸一化處理，故所得為相對之量子效率與溫度的關係。

3-1-3 $Gd_4O_3F_6:Tb^{3+}$ 發光特性之研究

3-1-3-1 $Gd_4O_3F_6:Tb^{3+}$ 之激發與放射光譜

若以 Tb^{3+} 摻雜以取代 Gd^{3+} 之格位，藉以研究 $Gd^{3+}-Tb^{3+}$ 組合是否能夠產生量子剪裁效應，同樣分別以長波長與短波長(低能量及高能量)激發並比較其放射圖譜與放光強度。圖二十四為 $Gd_4O_3F_6:Tb^{3+}$ (7%) 之放射光譜，波長 312 nm 之放光源自 Gd^{3+} 之 ${}^6P_1 \rightarrow {}^6S_{7/2}$ ，而 350-450 nm 放射峰群分別為 Tb^{3+} 之 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ 之放光，可見光部分為 Tb^{3+} 之 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ 的特徵放光，當波長 226 nm 與 274 nm 激發並以 Tb^{3+} 之 ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_5$ (417 nm) 進行歸一化時，可明顯發現於以 226 nm (a) 波長激發時 Tb^{3+} 之 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ 特徵峰增強許多。

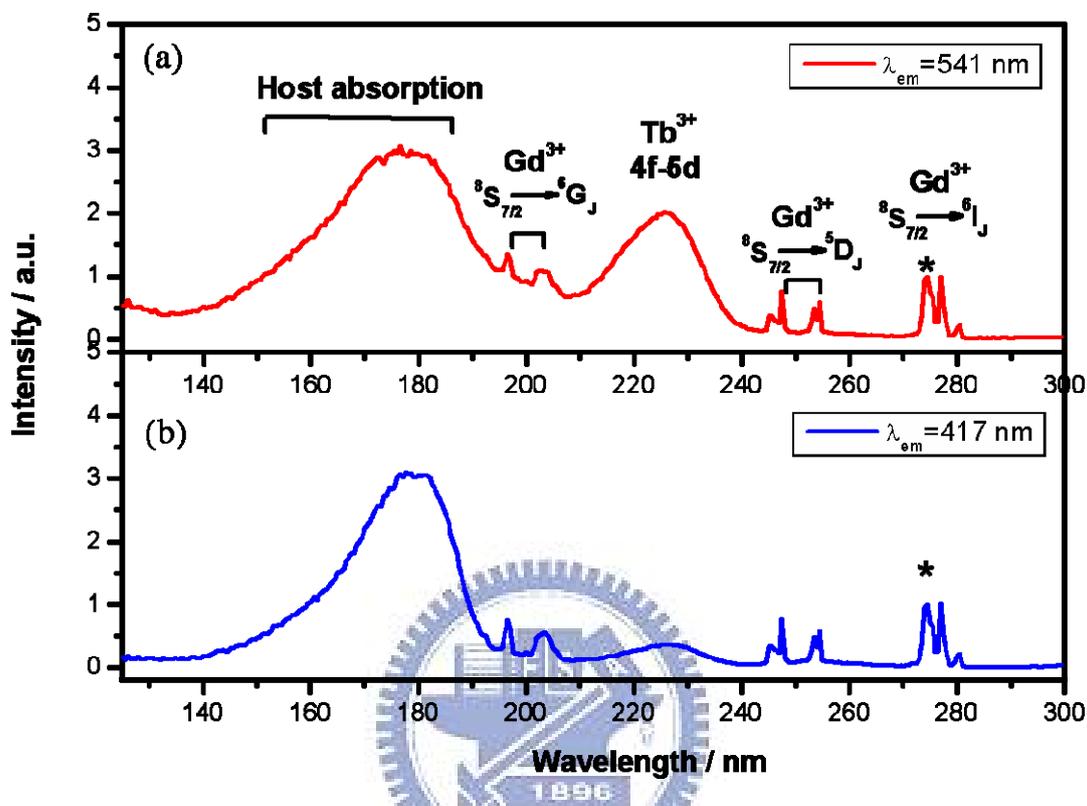


圖二十四：Gd₄O₃F₆:Tb³⁺ (7%)之放射光譜：以(a) 226 nm 與(b) 274 nm 激發，發光波長以 417 nm Tb³⁺之⁵D₃→⁷F₅為歸一化之基準

分別監控不同能階Tb³⁺之放光(如圖二十五所示)可得其激發光譜圖，以 274 nm Gd³⁺之⁶S_{7/2}→⁶I₁吸收峰為歸一化之基準，160-180 nm 處同為主體之特徵吸收，而波長 200 nm與 274 nm的窄帶吸收峰為 Gd³⁺之能階；然而與先前的氟化物主體相異的是Tb³⁺ 4f5d之吸收寬帶，當摻雜於氟化物主體時Tb³⁺ 4f5d之能級範圍約在 150-220 nm之間¹⁸，此化合物 140-210 nm之寬帶為Tb³⁺ 4f5d之吸收，而 210-240 nm的寬帶吸收亦屬於Tb³⁺ 4f5d能階，並為spin-allowed f-d 躍遷²⁶，最低範圍波長較氟化物紅位移，應為主體的共價性不同所造成之影響，故以

²⁶ E. Nakazawa, *J. Lumin.* **2002**, *100*, 89-96.

226 nm波長激發所測得圖二十四(a)中 Tb^{3+} 之 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ 放光明顯增強，推測此化合物應具有量子剪裁效應。

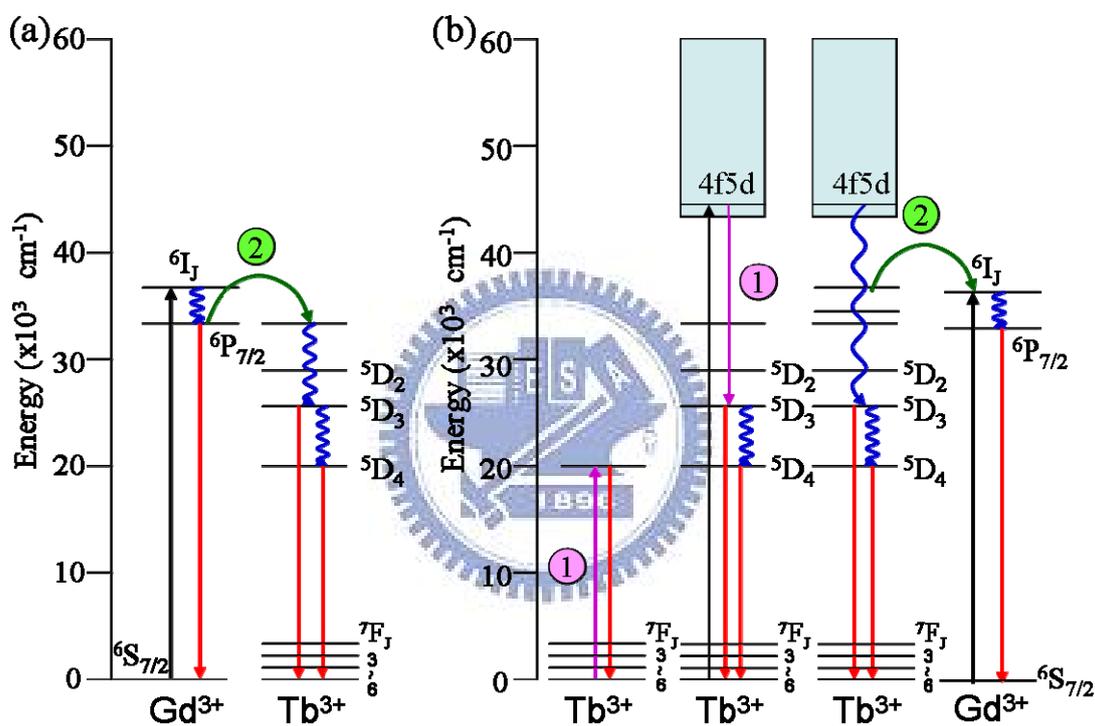


圖二十五： $Gd_4O_3F_6:Tb^{3+}$ (7%)之激發光譜：監控波長為(a) 541 nm 與(b) 417 nm，以 274 nm Gd^{3+} 之 ${}^6S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ 為歸一化之基準

3-1-3-2 $Gd_4O_3F_6:Tb^{3+}$ 量子剪裁機制之研究

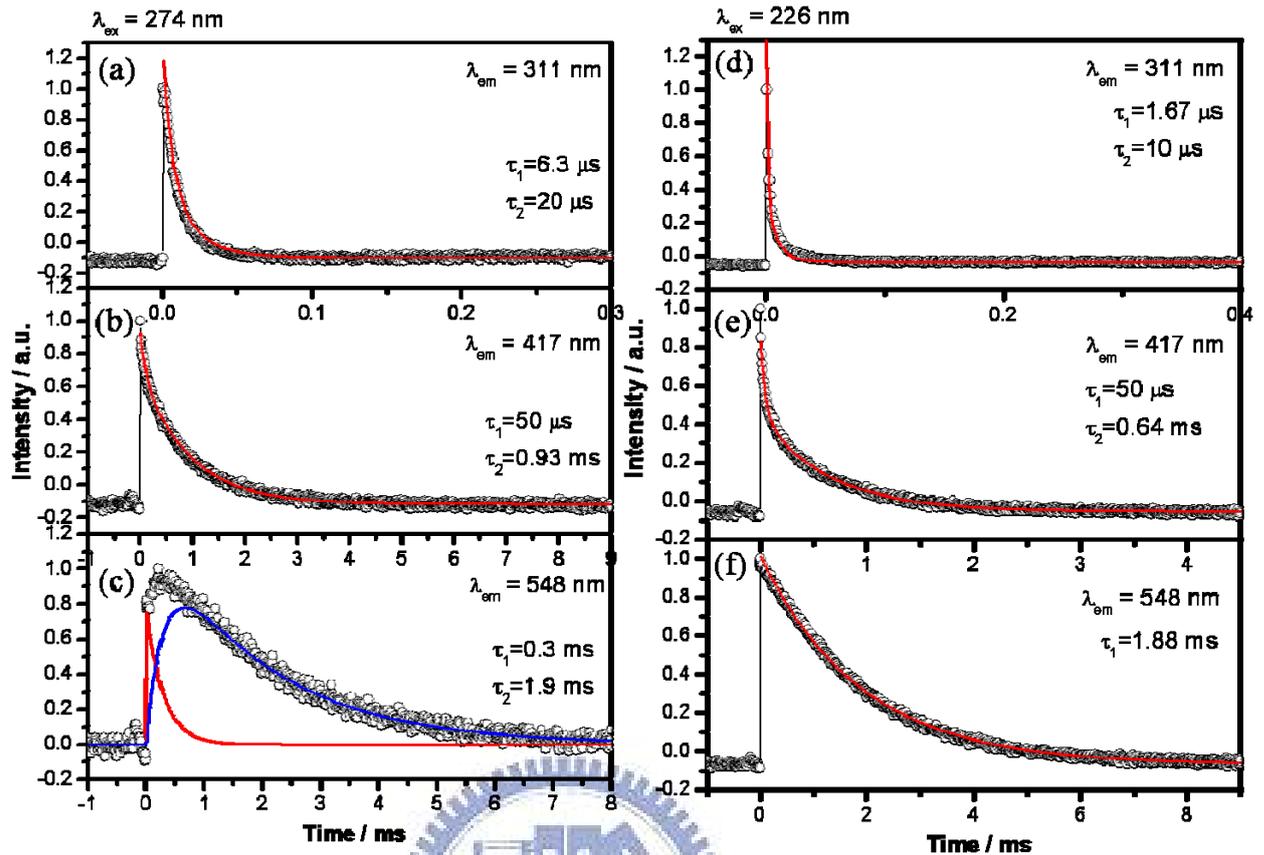
由激發光譜分析可得知：當監控 Tb^{3+} ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ 時，則 Tb^{3+} 之 4f5d 吸收峰有增強之現象，原因為 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ 放光增強是來自於 Tb^{3+} 激發態之 4f5d能帶，而監控 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ 時則沒有此必要，因其並無量子剪裁效應產生，故可得知以 274 nm為激發波長時，將電子從 Gd^{3+} 之 ${}^6S_{7/2}$ 激發至 6I_J ，經由非輻射緩解過程至 ${}^6P_{7/2}$ ，再藉由直接能量傳遞(step②)

將能量傳至鄰近 Tb^{3+} 離子，並放射一個可見光光子，如圖二十六(a)所示^{18,27}，而以 226 nm 激發時，為激發 Tb^{3+} 之 4f5d 吸收峰，能量經由交叉鬆弛至 Tb^{3+} 低能激發態，放出一個可見光，而此交叉鬆弛之能量恰可用以激發鄰近 Tb^{3+} 離子，並放出第二個光子，造成其量子效率增加。



圖二十六： $Gd_4O_3F_6:Tb^{3+}$ 之量子剪裁機制：激發波長為 (a) 274 nm 與 (b) 226 nm

²⁷ Te-Ju Lee, Li-Yang Luo, Eric Wei-Guang Diao, and Teng-Ming Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 131121



圖二十七：Gd₄O₃F₆:Tb³⁺ (7%)的發光衰減光譜

- (a) $\lambda_{\text{ex}} = 274 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 311 \text{ nm}$; (b) $\lambda_{\text{ex}} = 274 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 417 \text{ nm}$
 (c) $\lambda_{\text{ex}} = 274 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 548 \text{ nm}$; (d) $\lambda_{\text{ex}} = 226 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 311 \text{ nm}$
 (e) $\lambda_{\text{ex}} = 274 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 417 \text{ nm}$; (f) $\lambda_{\text{ex}} = 274 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 548 \text{ nm}$

圖二十七為 Gd₄O₃F₆:Tb³⁺之 Emissive decays 圖，分別為以 226 nm 與 274 nm 激發，監控波長分別為 311 nm、417 nm 及 548 nm 時，不論激發波長為何由 Gd³⁺離子所呈現之放光皆為 allow transition，其屬於 μs 之範圍，為非常快速的過程(如圖二十七(a)與(d))；而以 274 nm 波長激發且監控波長 417 nm 時為 A→B→C 之過程(圖二十七(b))，所經時間分別為 τ_1 與 τ_2 ，其 A→B 之過程約為 50 μs ，為電子被激發後由直接能量傳遞至 Tb³⁺離子並非常快速到達 ⁵D₃ 能階，而後由 ⁵D₃ 放

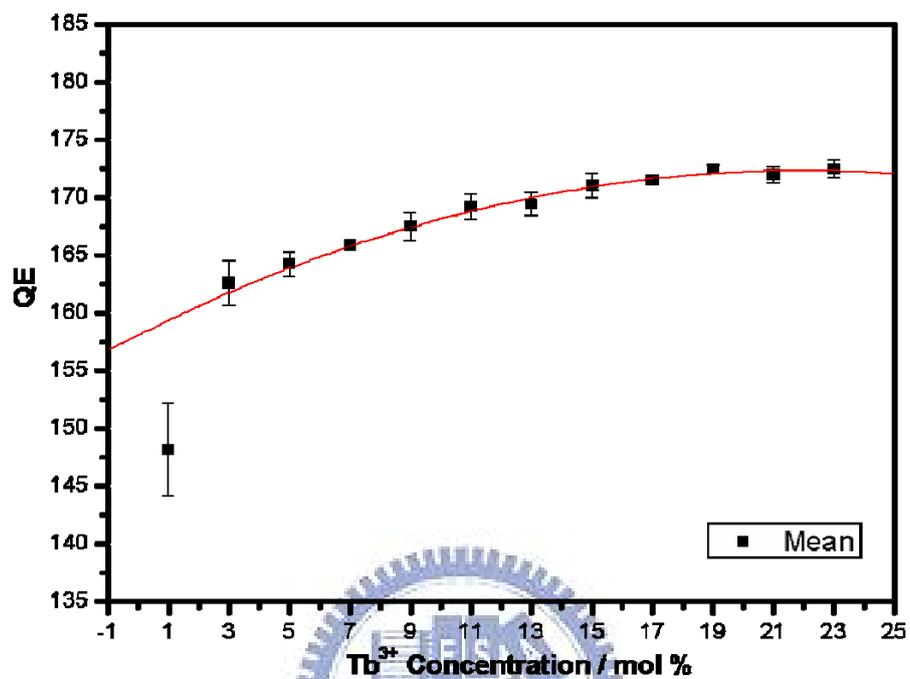
光至基態，為 B→C 之過程， $\tau_2 = 0.93 \text{ ms}$ ，於 548 nm 之 rise 部份可證實有能量傳遞至 Tb^{3+} 離子，而其放光為最後放光之過程，故其 lifetime 最長，此與圖二十六(a)之推論相符。

同樣地觀察其激發波長為 226 nm 之 Emissive decays 時，當監控波長為 417 nm 時亦為 A→B→C 之過程(二十七圖(e))，所經時間為 τ_1 與 τ_2 ，但此時與圖二十七(b)不同，其 A→B 為能量藉由 cross relaxation 傳遞至鄰近 Tb^{3+} 離子而緩解至較低之激發態 $^5\text{D}_3$ 的過程，為快速的 $\tau_1 = 50 \text{ }\mu\text{s}$ 。此外，B→C 則為由 $^5\text{D}_3$ 回到基態發光，其 lifetime 較長為 0.64 ms。另一方面，監控 548 nm 放射峰所偵測到的 τ 為 1.88 ms，與圖(c)之結果相同，故推測為其 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 之 relative decay lifetime，此結果可支持圖二十六(b)所推測之發光機制。

3-1-3-3 Tb^{3+} 摻雜濃度對 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Tb}^{3+}$ 量子剪裁效率之影響

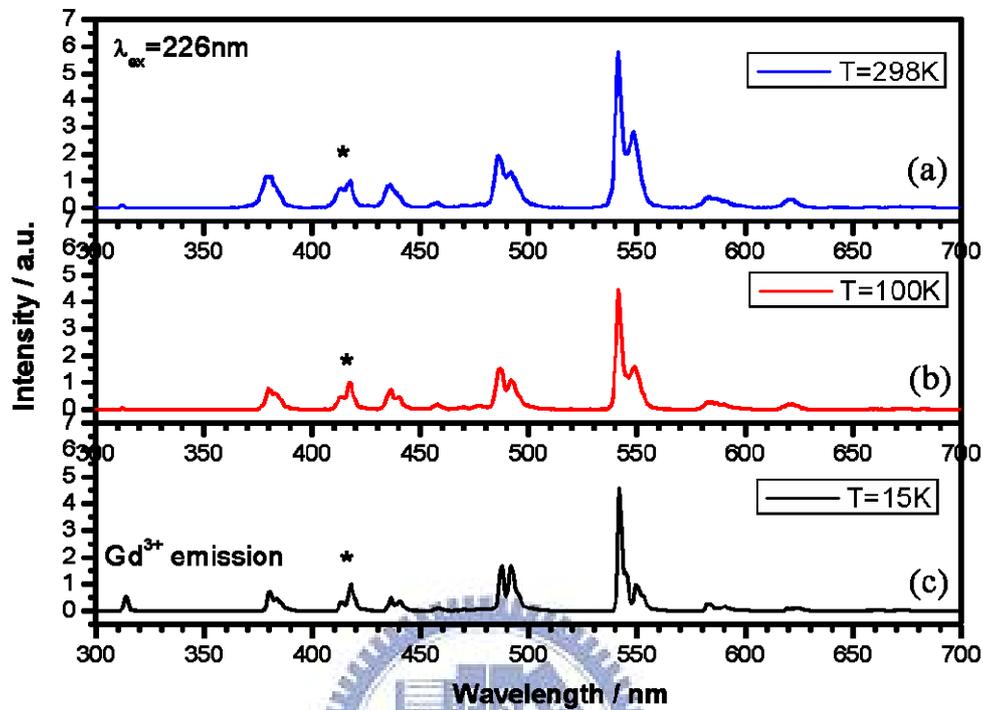
為探討不同濃度 Tb^{3+} 摻雜對其量子效率之影響，本論文分別以 1%至 23% Tb^{3+} 濃度取代 Gd^{3+} ，並計算其理論量子效率，由於此量子剪裁機制為 $\text{Tb}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 間能量相互傳遞，故低濃度時， Tb^{3+} 間平均距離較遠，傳遞之機率較小，所產生之效率較差，而達到一定濃度後晶格中可容納的 Tb^{3+} 離子數目達到一定，傳遞效果較佳，並漸漸趨於飽和，由圖二十八可見約從濃度 15%以後趨勢近於平緩，量子效率約在 170%左右而不再有大幅增加的現象；此外，摻雜 25%以後量子效率

與 23%相近，但卻開始出現雜相，故推測濃度高於 25%以後所摻雜的 Tb^{3+} 可能超越取代極限，而非濃度越高 QE 越高。



圖二十八：Gd₄O₃F₆:Tb³⁺ 中 Tb³⁺ 摻雜濃度與量子效率關係

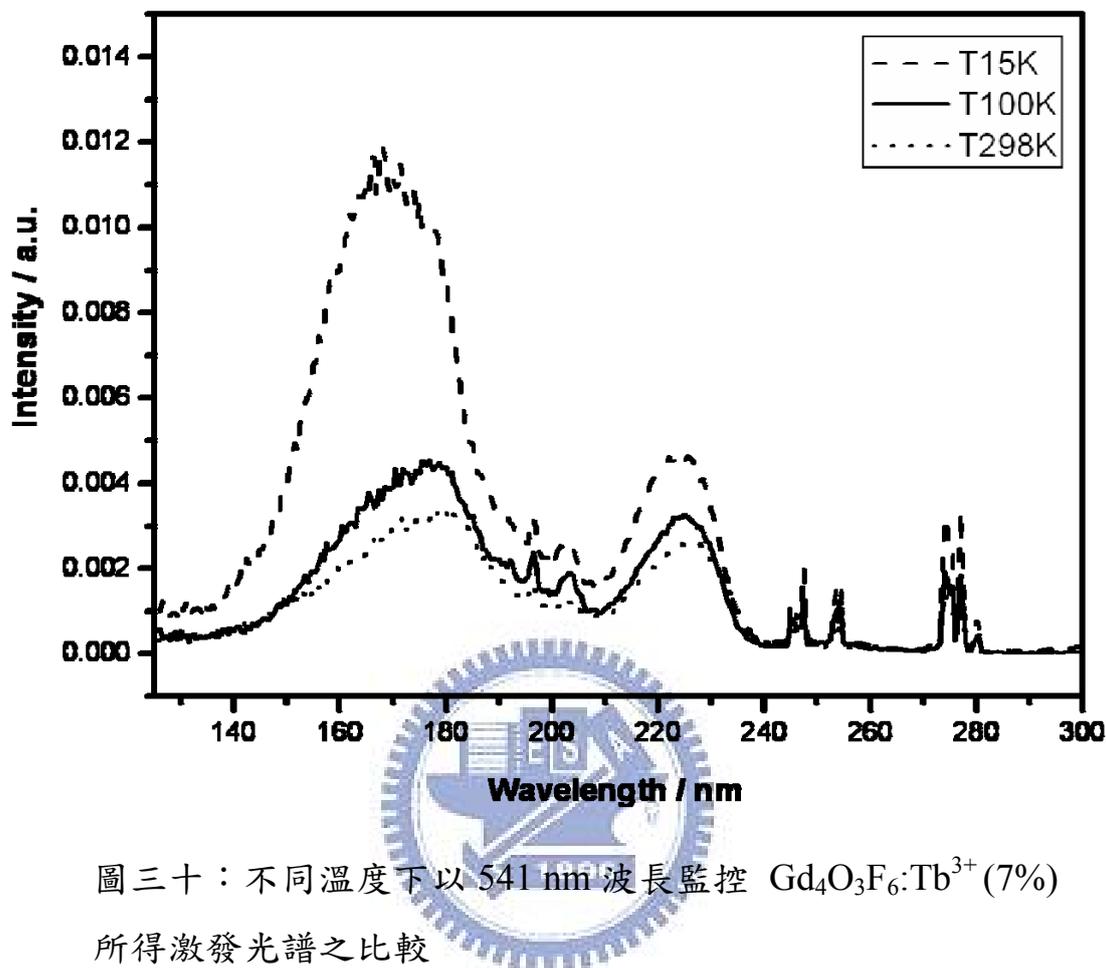
3-1-3-4 溫度對 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Tb}^{3+}$ 量子剪裁效率之影響



圖二十九：以 226 nm 激發於不同溫度下所測得 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 放射光譜：T 為 (a) 298K，(b) 100K 與 (c) 298K，以 417 nm Tb^{3+} 之 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 為歸一化之基準

圖二十九為不同的溫度下以波長 226 nm 激發 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 並以 417 nm Tb^{3+} 之 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 為歸一化之基準所得之放射光譜，與 3-1-2-3 節摻雜 Eu^{3+} 之狀況雷同，於可見光範圍之放光於溫度不同時強度有小部分的變化，低溫時較少的能量以振動的方式損失，故其特徵峰分裂較為明顯(圖二十九(c))，溫度對相對量子效率之影響甚小；此外，亦有能量傳遞至 Gd^{3+} ，但溫度較高時藉由振動或是其他能量的損失使其以非輻射緩解方式耗損，造成室溫下 Gd^{3+} 放光強度減弱，但

在此化合物中損失的能量較摻雜 Eu^{3+} 離子少許多。



另一方面，圖三十為監控波長 541 nm 於不同溫度下之激發光譜，即 Tb^{3+} 之 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ，藉由溫度的改變來映證室溫下激發光譜之特徵峰；溫度改變時，溫度越高損失振動(聲子)能量越多，故強度越低，明顯可觀察出 140-210 nm 與 210-240 nm 之寬帶吸收波長在室溫時相較於低溫有紅位移之現象，由於 f-f transition 為內層電子之轉移，受溫度影響甚小，相反地 f-d transition 較容易受溫度影響，故有紅位移之寬帶吸收映證為 Tb^{3+} 之 4f5d 能帶。

3-2 GdOF:Tb³⁺ 螢光體

3-2-1 GdOF之晶體結構與合成探討

以XOF (Rare earth oxyfluorides)為主題之稀土化合物文獻甚多，其多為探討其晶場分裂(crystal field splitting)之相關研究，此化合物於1954年發表出結構與晶格相關資料²⁸，文獻中指出此化合物因合成條件差異具有兩種結構²⁹，當F相對過量，其結構為四方晶系(Tetragonal)，如前述 3-1-1 節圖十三所示。但其反應物計量為 1:1:1時，四方晶系因不穩定而轉變為菱形晶系(Rhombohedral)²¹，其JCPDs 編號為 050-0569，詳細晶體結構資料如下表三：

表三：GdOF 的結晶學參數

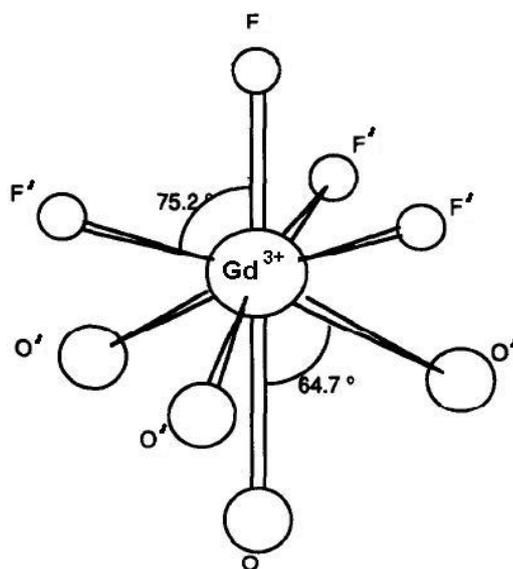
GdOF	
Crystal system	Rhombohedral
Space group	R3m (166)
Unit cell	a = 3.883 Å
	c = 19.3232 Å
	$\alpha = 33.05^\circ$
	V = 83.3 Å ³
	Z = 6

以傳統固態法合成GdOF，其詳細製成流程如 2-3-2 節所述，由於反應物GdF₃ 與TbF₃ 易與空氣中潮解，故於手套箱中秤取及研磨，將混合物置氧化鋁坩鍋，於 700°C 空氣中燒結八小時，其X光繞射圖譜

²⁸ N. C. Baenziger, J. R. Holden, G. E. Knudson and A. I. Popov, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4734

²⁹ Dennis B. Shinn and Harry A. Eick, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 232.

如圖三十二所示。由1995年Holsa與Kestila³⁰所發表的文獻指出，GdOF中陽離子配位環境類似YOF，以Gd為中心呈多面體配位(polyhedron)，如下圖三十一。Gd³⁺半徑為0.938Å³¹，F與O皆具有兩種不同的格位，分別標示為F、F'和O、O'，鍵長及原子位置如表四所示，圖三十三為燒結完成後所呈現之SEM影像，其顆粒大小約在1-10μm之間，呈扁平塊狀。



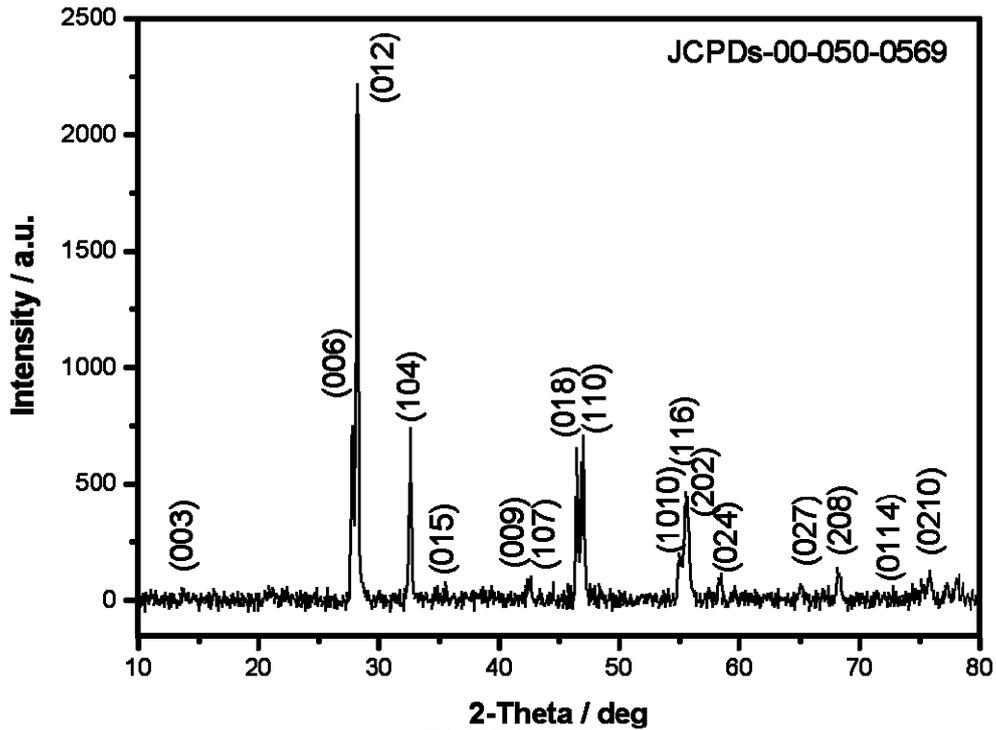
圖三十一：GdOF 之配位環境圖

表四：GdOF 單位晶格中之鍵長及格位原子填佔率之比較

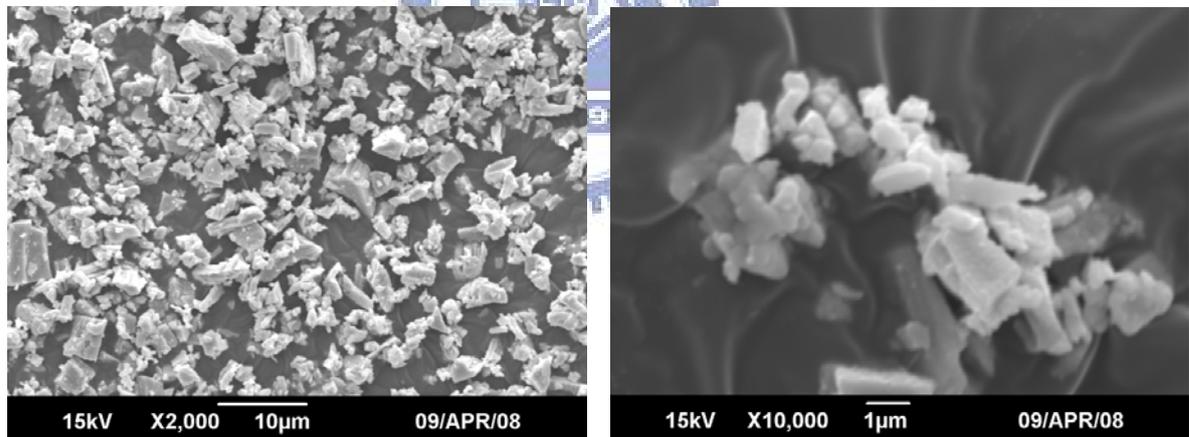
Gd-O (3)	2.301 Å	Z _{Gd}	0.2422
Gd-O (1)	2.355 Å	Z _O	0.113
Gd-F (3)	2.425 Å	Z _F	0.3714
Gd-F (1)	2.472 Å		

³⁰ Jorma Holsa, Eija Kestila, *J. Alloys Comps.* **1995**, 225, 89-94.

³¹ Koichi Niihara and Seishi Yajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1972**, 45, 20-23.



圖三十二：於 700°C 八小時所合成 GdOF 之 X 光繞射圖譜



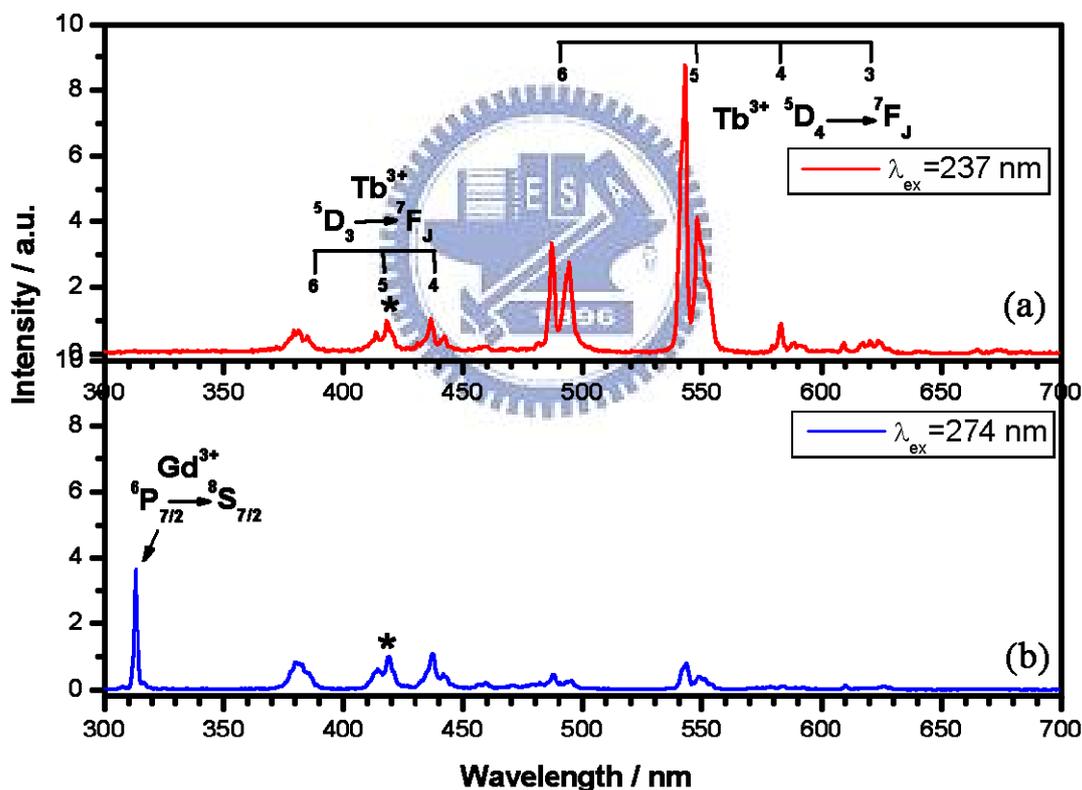
圖三十三：於最佳條件下所合成之 GdOF SEM 影像

3-2-2 GdOF:Tb³⁺發光特性之研究

3-2-2-1 GdOF:Tb³⁺激發光譜與放射光譜之研究

以 Tb³⁺ 取代 Gd³⁺ 作為活化劑摻雜入 GdOF，我們進行其激發與放

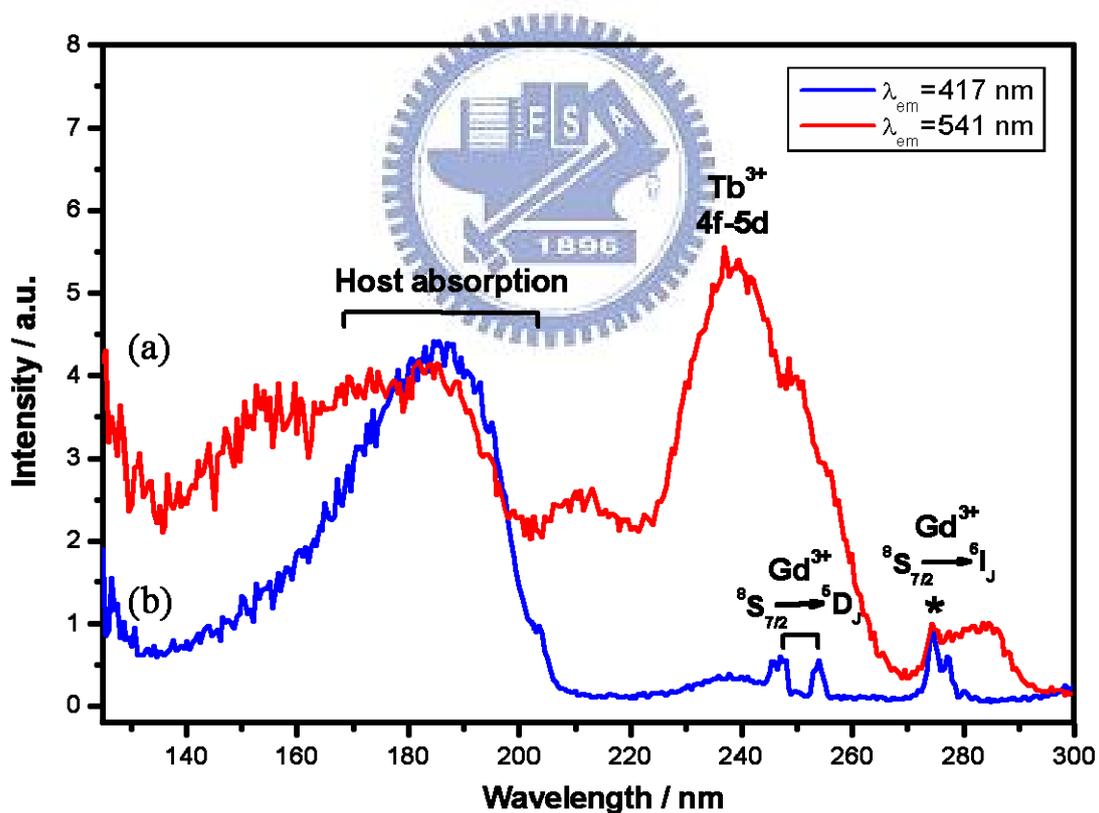
射光譜量測，圖三十四為 GdOF:Tb³⁺ (5%)之放射光譜，波長 312 nm 紫外光區之窄帶放射源自 Gd³⁺之 ⁶P_{7/2}→⁸S_{7/2} 躍遷，而 350-450 nm 放射峰群源自 Tb³⁺ ⁵D₃→⁷F_J 之放光，而 450-650 nm 之放射峰群則為 Tb³⁺ ⁵D₄→⁷F_J 之特徵峰，呈黃綠光放射。此外，分別以 274 nm 與 237 nm 作為激發波長並以 417 nm Tb³⁺ 之 ⁵D₃→⁷F₅ 為歸一化之基準，我們發現 Tb³⁺ ⁵D₄→⁷F_J 之放射峰呈大幅增加，推測此與化合物具有量子剪裁效應相關。



圖三十四：以(a) 237 nm 與(b) 274 nm 激發 GdOF:Tb³⁺ (5%)所得放射光譜之比較(以 417 nm Tb³⁺ 之 ⁵D₃→⁷F₅ 為歸一化之基準)

圖三十五之激發光譜監控波長分別為 541 nm 及 417 nm，以 274 nm Gd³⁺ 之 ⁶S_{7/2}→⁶I_J 吸收峰為歸一化之基準，此與前述化合物不同之

處為此主體作摻雜的發光強度較弱，故所得之激發光譜有雜訊或是基準線較大之現象，但仍可以觀察出大部分的特徵峰，監控 $Tb^{3+} {}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ (417 nm) 放射峰時， Gd^{3+} 之吸收峰明顯，160-200 nm 之間為氟氧化物主體之吸收峰；而監控 $Tb^{3+} {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (541 nm) 時，200-260 nm 處的寬帶吸收屬於 $Tb^{3+} 4f^7 5d^1$ 之躍遷，並為 spin-allowed f-d transition³²，波長 280 nm 之吸收則為 $Tb^{3+} 4f^7 5d^1$ 之 spin-forbidden f-d 躍遷，其強度較弱，分析其激發光譜可得知波長 237 nm 為最大吸收帶，即激發在 $Tb^{3+} 4f 5d$ 能帶可產生量子剪裁效應。



圖三十五：監控波長為(a) 541 nm 與(b) 417 nm 所得之 $GdOF:Tb^{3+}$ (5%) 之激發光譜(以 274 nm Gd^{3+} 之 ${}^6S_{7/2} \rightarrow {}^6I_1$ 為歸一化之基準)

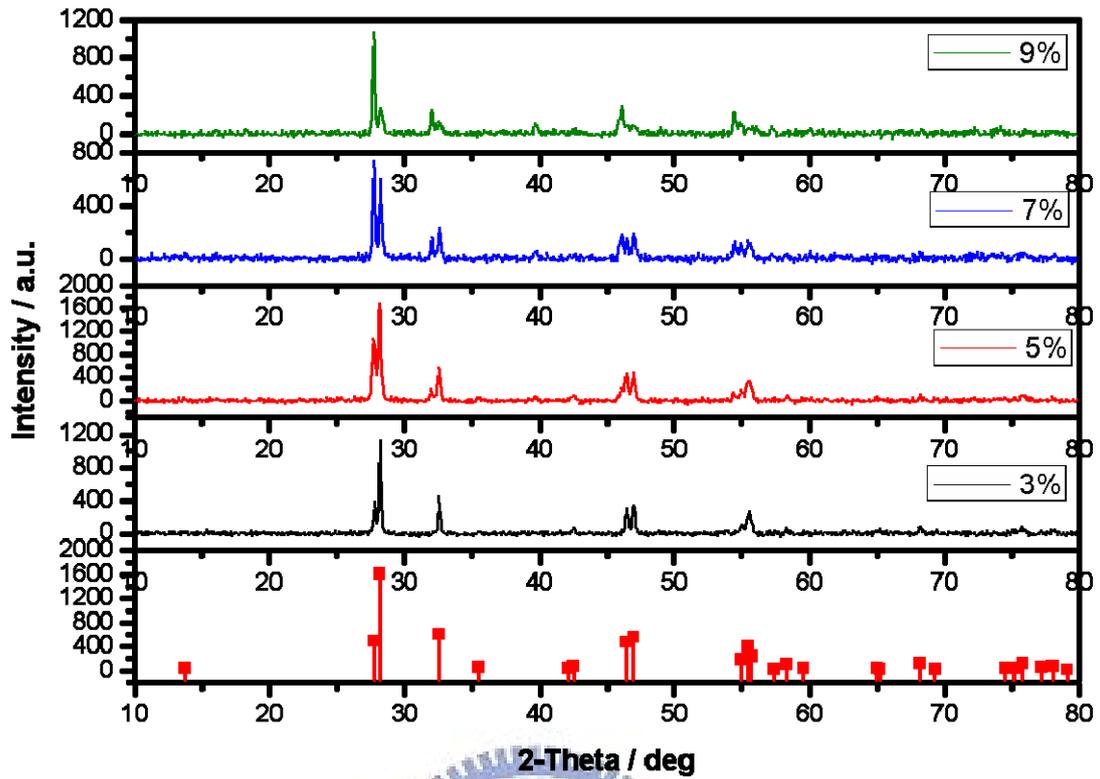
³² P. Dorenbos, *J. Lumin.*, **2000**, 87-89, 970-972.

一般而言，195 nm 及 202 nm 波長應源自於 Gd^{3+} 之 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6G_J$ 躍遷所產生的吸收，且波長 250 nm 左右亦有 Gd^{3+} 之 $^8S_{7/2} \rightarrow ^5D_J$ 之躍遷，如監控波長為 417 nm 時所示，但監控 Tb^{3+} 之 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ 之放射時，其能量必須激發至 Tb^{3+} 之 4f5d 能階，才有機會經由交叉鬆弛產生量子剪裁效應，故 Tb^{3+} 之 4f5d 激發峰較強，故 Gd^{3+} 激發峰與 Tb^{3+} 之 4f5d 能帶重疊，此可能為 4f5d 能帶寬化之原因。

3-2-2-2 Tb^{3+} 摻雜濃度對 $GdOF:Tb^{3+}$ 量子剪裁效率之影響

為研究 $GdOF:Tb^{3+}$ 中 Tb^{3+} 摻雜濃度對量子剪裁效率之影響，本論文嘗試將不同濃度 Tb^{3+} 摻雜入 $GdOF$ 主體，但如圖三十六所示，當摻雜濃度超過 5% 以上時，便出現 $Gd_4O_3F_6$ 雜相(3-1 節)，當摻雜之比例越高，其主要的生成物就越趨向 $Gd_4O_3F_6$ ，此現象在 3-2-1 節已討論過， $GdOF$ 於合成比例非 1:1:1 時，該相呈不穩定而轉變為其他相，欲將濃度稍高之 Tb^{3+} 摻雜至此主體中是有難度的，故此化合物唯摻雜濃度 5% 以下可探討，其餘無法探討其濃度之影響。

此外，由激發光譜發現此化合物中量子剪裁應發生於 Tb^{3+} 4f5d 能帶，其機制類似 3-1-3-1 節所述， $GdOF:Tb^{3+}$ (5%) 量子剪裁理論效率於約為 168%，但由於其發光強度較弱及濃度效應無法順利完成之因素，無法作更進一步之探討，故不另行探討其發光機制。



圖三十六：以不同 Tb^{3+} 濃度摻雜 GdOF 所測得 XRD 繞射圖譜之比較



3-3 Ba₃Gd(PO₄)₃:Tb³⁺ 螢光體

3-3-1 Ba₃Gd(PO₄)₃ 之晶體結構與合成探討

1931 年 eulytite 型結構首先被 Menzer 發現於 Bi₄(SiO₄)₃ (BSO)³³ 中，該化合物為立方晶系且 Space group 為 I43d，為 [XO₄]⁴⁻ 所組成 (X=Si、Ge、S、V、P 等)³⁴ 皆為等結構，而後發現 B₃^{II}M^{III}(PO₄)₃ 亦屬於此類型之化合物，表五為 Ba₃Gd(PO₄)₃ 之詳細晶體結構資料，JCPDs 編號為 029-0163：

表五：Ba₃Gd(PO₄)₃ 的結晶學參數

Ba ₃ Gd(PO ₄) ₃	
Crystal system	Body-centered cubic
Space group	I-43d (220)
Unit cell	a = b = c = 10.473 Å V = 1148.72 Å ³ Z = 4

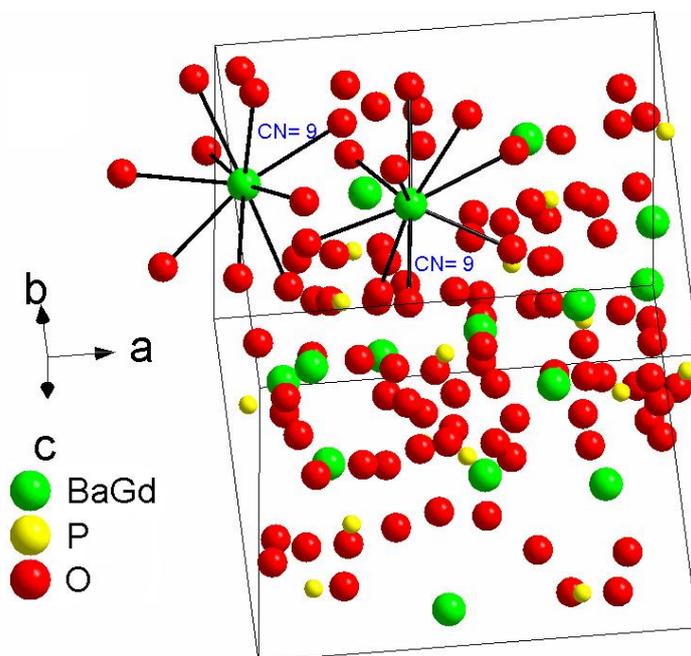
以高溫固態法合成此化合物，溫度為 1300°C、八小時於空氣中反應而成，詳細流程見 2-3-3 節，其結構如圖三十七所示，Ba 與 Gd 處於同一個位置上，皆為九配位，PO₄³⁻ 陰離子團呈正四面體，而 O 具有兩種格位(參照圖三十八)³⁵，圖三十九為最佳條件燒結後所得之 XRD 繞

³³ G. Menzer, *Z Kristallogr.*, **1931**, 78, 136.

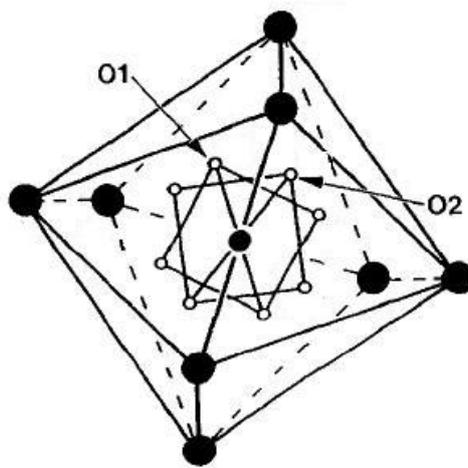
³⁴ El Hassan Arbib, Brahim Elouadi, Jean Pierre Chaminade, Jacques Darriet, *Materials Research Bulletin*, **2000**, 35, 761-773

³⁵ Jacques Barbier, *J. Solid State Chem.*, **1992**, 101, 249-256.

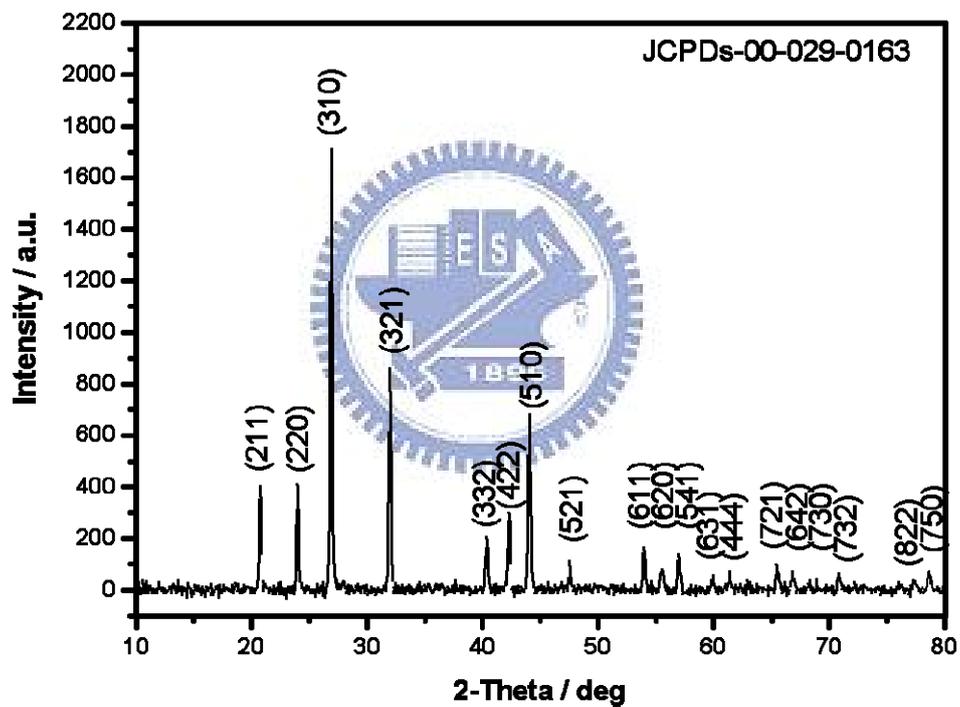
射圖譜，以 Tb^{3+} 離子進行摻雜時，由於反應在空氣中進行，故以 Tb_4O_7 作為摻雜之反應物，再用石墨使其於還原氣氛下反應，圖四十為其摻雜 7% Tb^{3+} 後之SEM影像，倍率分別為 2,000 與 10,000 倍，相較於前面所測之氟氧化物，氧化物之粒徑大小較氟氧化物大，粒徑約為 10-15 μm ，且合成溫度較高以致顆粒較不均勻，可能有融熔後又結合之晶體。



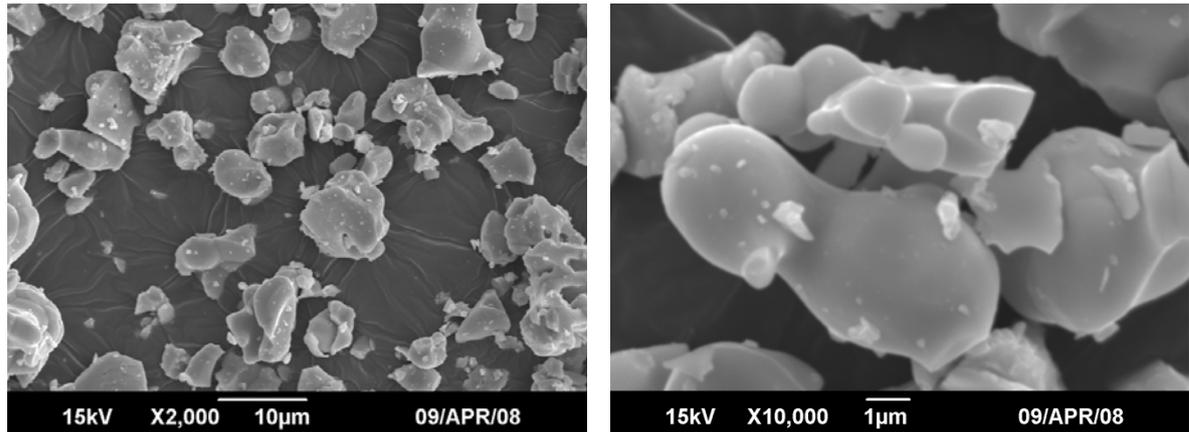
圖三十七： $Ba_3Gd(PO_4)_3$ 的一個單位晶格示意圖



圖三十八：Ba₃Gd(PO₄)₃ 中O兩種格位示意圖³⁵



圖三十九：於 1300°C 八小時所合成 Ba₃Gd(PO₄)₃ X 光繞射圖譜

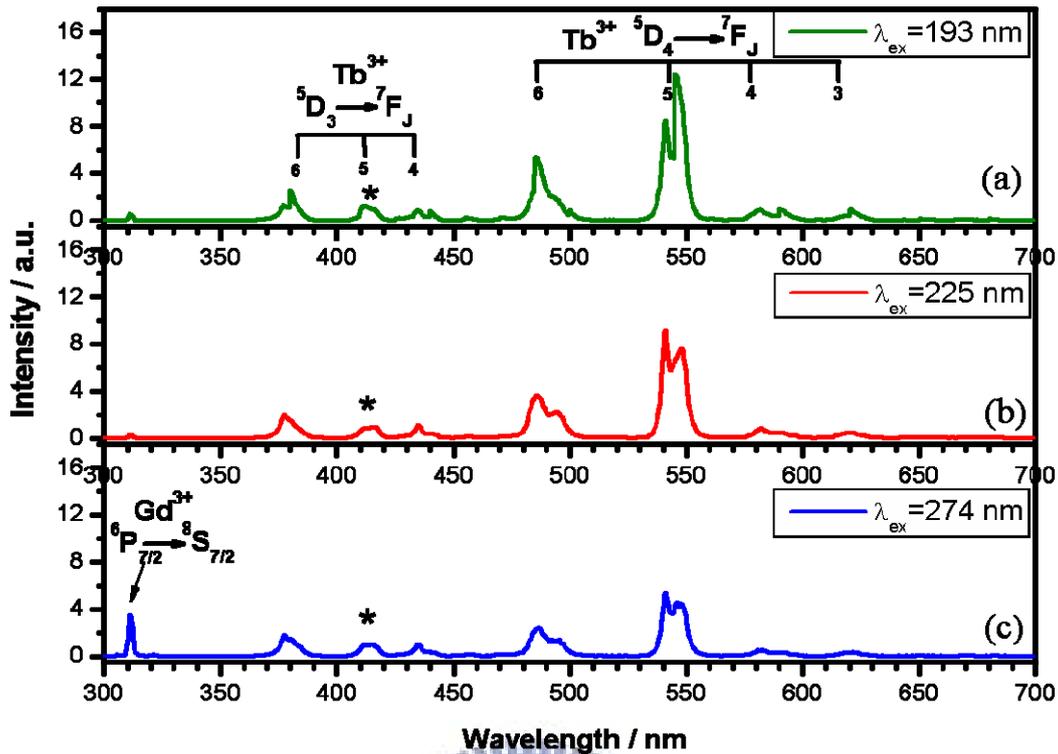


圖四十：於最佳條件下所合成 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ (7%)之 SEM 影像

3-3-2 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ 發光特性之研究

3-3-2-1 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ 激發與放射光譜之研究

本研究為探討 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 之量子剪裁效應，以 Tb^{3+} 取代 Gd^{3+} 離子並測量其激發與放射光譜，以期能得知氧化物中 $\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 組合之量子剪裁機制。故以激發光譜中吸收強度有增加的部份作為測量放射光譜之波長，如圖四十二所示，當以波長 193、225 與 274 nm 激發 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 所測得之放射光譜(參閱圖四十一)，在 417 nm Tb^{3+} 之 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 為歸一化之基準條件下，313 nm 波長放射峰源自 Gd^{3+} 之 $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ 躍遷；以短波長激發時 Gd^{3+} 放射峰強度下降，而由四十一圖(a)、(b)與圖(c)比較，可知其 Tb^{3+} $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 之發光強度呈現明顯小幅度增加，故推測此氧化物摻雜 Tb^{3+} 具有量子剪裁效應。

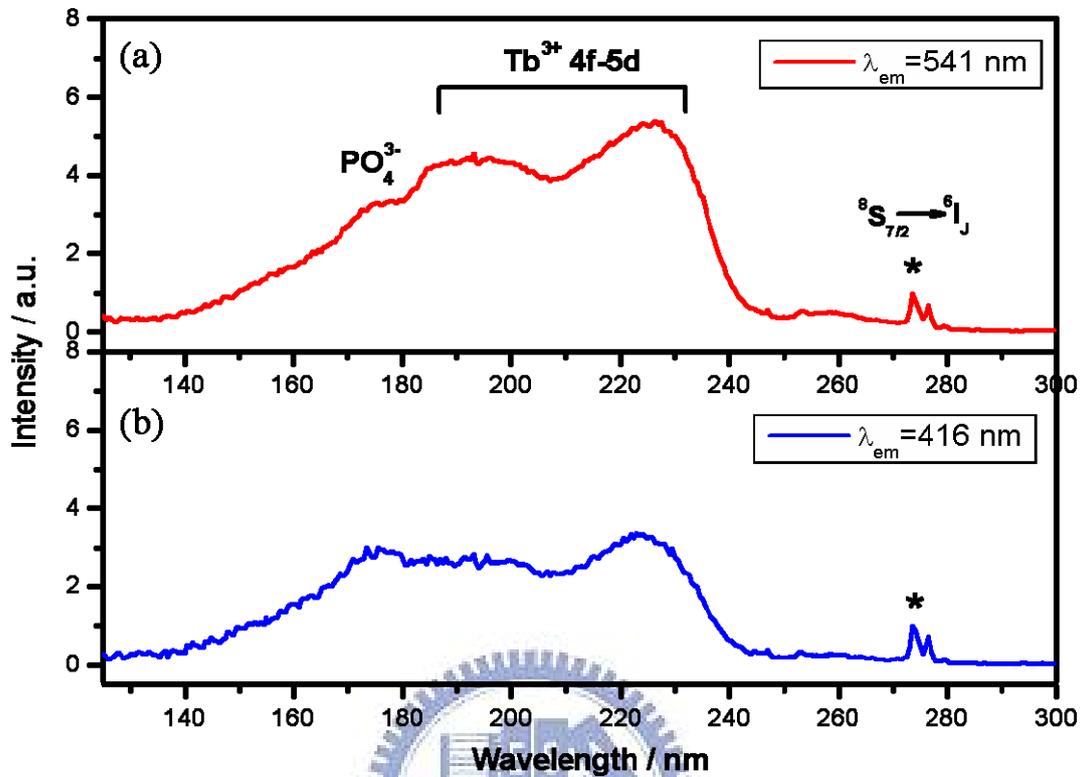


圖四十一：以(a) 193 nm，(b) 225 nm 與(c) 274 nm 波長分別激發 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 所得放射光譜之比較(以 417 nm Tb^{3+} 之 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 為歸一化之基準)

另一方面，分別以 541 與 417 nm 為監控波長所測得激發光譜，如圖四十二所示，波長 274 nm 窄帶吸收峰為 Gd^{3+} 之 ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$ ，而 180-240 nm 吸收帶為 Tb^{3+} 之 4f5d，而 170-180 nm 為主體中 PO_4^{3-} 陰離子團之吸收³⁶，當以 274 nm 為歸一化基準時， Tb^{3+} 之吸收呈現些微的增加，但增加的幅度不大，故推測其量子效率增加不多，此與放射光譜所得之現象相符合，而波長 195 nm 及 202 nm 處應為 Gd^{3+} 之 ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_J$ 躍遷所產生的激發峰，但其與 Tb^{3+} 之 4f \rightarrow 4f5d 吸收帶重疊，因此 4f5d 吸收帶

³⁶ Xueyan Wu, Hongpeng You, Hongtao Chi, Xiaoqing Zeng, Guangyan Hong, Chang-Hong Kim, Chong-Hong Pyun, Byung-Yong Yu, Cheol-Hee Park, *Materials Research Bulletin*, **2002**, 37, 1531-1538

產生寬化之現象。

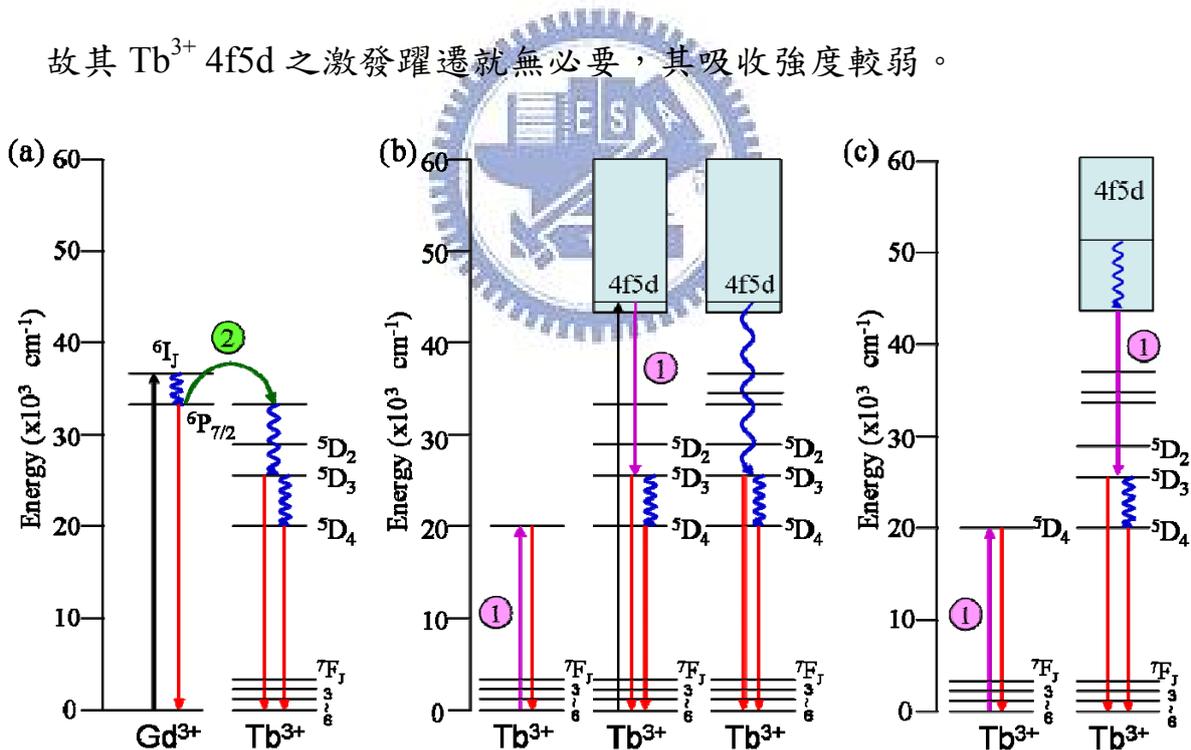


圖四十二：分別以(a) 541 nm 與(b) 417 nm 為監控波長所測得 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 激發光譜之比較 (以 274 nm Gd^{3+} 之 ${}^6\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_j$ 為歸一化之基準)

基於上述 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ 激發與放射光譜之分析，本研究提出可能之量子剪裁機制(如圖四十三所示)，圖四十三(a)為以波長 274 nm 激發將 Gd^{3+} 之電子激發至 ${}^6\text{I}_j$ 能級，再藉由能量直接傳遞至鄰近 Tb^{3+} 而發光；當以 225 nm 波長激發時， Tb^{3+} 躍遷至 4f5d 之最低能階，藉由交叉鬆弛至 Tb^{3+} 較低的能階，再放出一個光子並回到基態，上述交叉鬆弛之能量瞬間轉移至鄰近 Tb^{3+} 離子，使其被激發並放出另一個可見光，造成量子效率增加，同時亦有部份光子是來自於 Tb^{3+} 4f5d 能

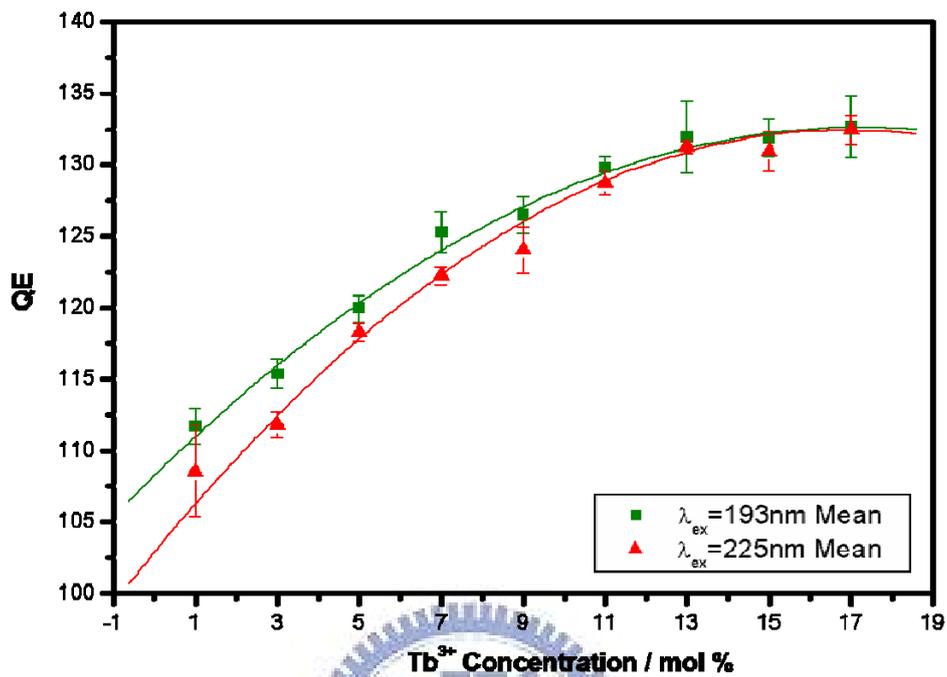
階並直接經由非輻射緩解至較低能階而放光；當以 193 nm 波長激發時， Tb^{3+} 電子被激發至較高的 4f5d 能帶，隨即經由非輻射緩解至 4f5d 之最低能階，再經由交叉鬆弛到較低能階並放射一個光子，而上述交叉鬆弛之能量可激發鄰近 Tb^{3+} 離子，使其放射另一個可見光。

另外，也可以由激發光譜圖佐證其量子剪裁機制之推論，當監控 $Tb^{3+} \ ^5D_4 \rightarrow \ ^7F_J$ 時， Tb^{3+} 之 4f5d 能帶吸收峰呈現增強之現象，此乃因部分的 $\ ^5D_4 \rightarrow \ ^7F_J$ 放射是由交叉鬆弛之步驟所造成，其必須將 Tb^{3+} 激發至 4f5d 才可進行；而監控 $Tb^{3+} \ ^5D_3 \rightarrow \ ^7F_J$ 時，並未發現量子剪裁效應，故其 Tb^{3+} 4f5d 之激發躍遷就無必要，其吸收強度較弱。



圖四十三：量子剪裁機制之比較：以(a) 274 nm，(b) 225 nm 與(c) 193 nm 激發 $Ba_3Gd(PO_4)_3:Tb^{3+}$

3-3-2-2 Tb^{3+} 摻雜濃度對 $Ba_3Gd(PO_4)_3:Tb^{3+}$ 量子剪裁效率之影響

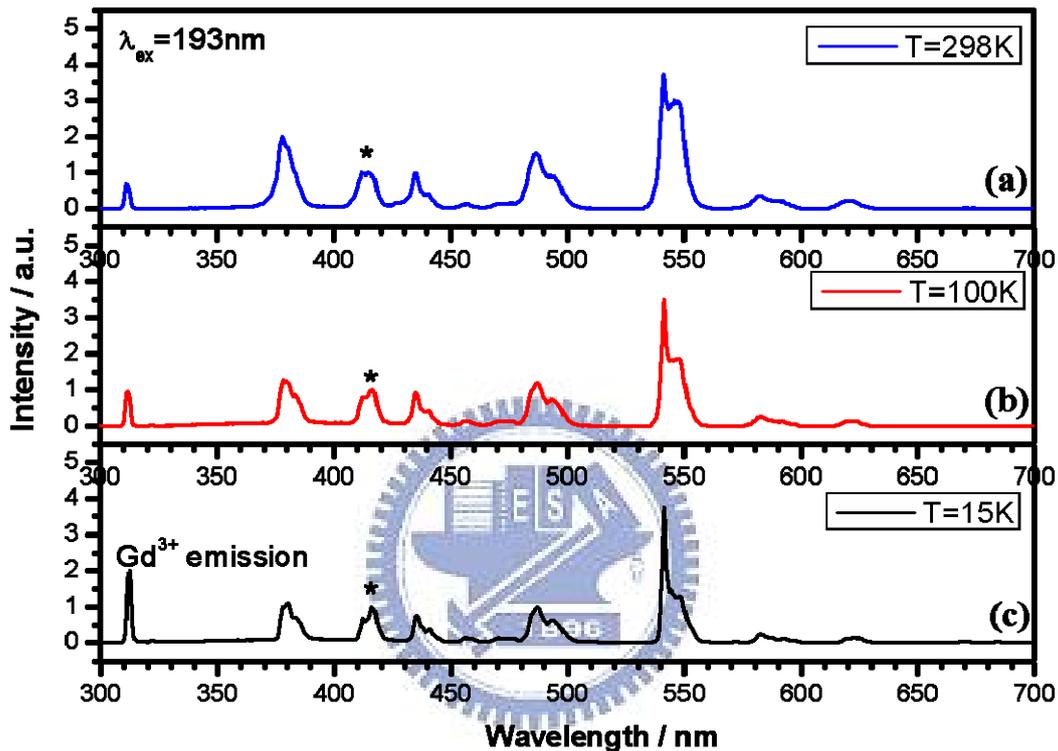


圖四十四： $Ba_3Gd(PO_4)_3:Tb^{3+}$ 中 Tb^{3+} 摻雜濃度與量子效率關係

圖四十四為摻雜不同濃度 Tb^{3+} 之 $Ba_3Gd(PO_4)_3:Tb^{3+}$ 量子效率變化趨勢，為 1-3-3 節公式所估算出之結果，由趨勢線可得知其量子效率於摻雜濃度 13% 以上達到飽和，類似氟氧化物摻雜 Tb^{3+} 之結果，由於其機制為 $Tb^{3+}-Tb^{3+}$ 間之傳遞，故濃度低時， $Tb^{3+}-Tb^{3+}$ 間平均距離較遠，傳遞機率較小；而濃度較高時能量傳遞效果較佳，所增加之量子效率較高；但在濃度高於一定程度以後趨於飽和。同樣地，在 Tb^{3+} 摻雜濃度高於 19% 之後，其產生取代過飽和，進而出現雜相；在低濃度 Tb^{3+} 時，以 193 nm 波長激發時所測得之量子效率較高，而在飽和時所得之最高效率皆約為 132%，因此磷酸鈮鋇量子效率較氟氧化物

低，本研究推測此為氧化物之聲子能量較高，損失的能量較多所造成的。

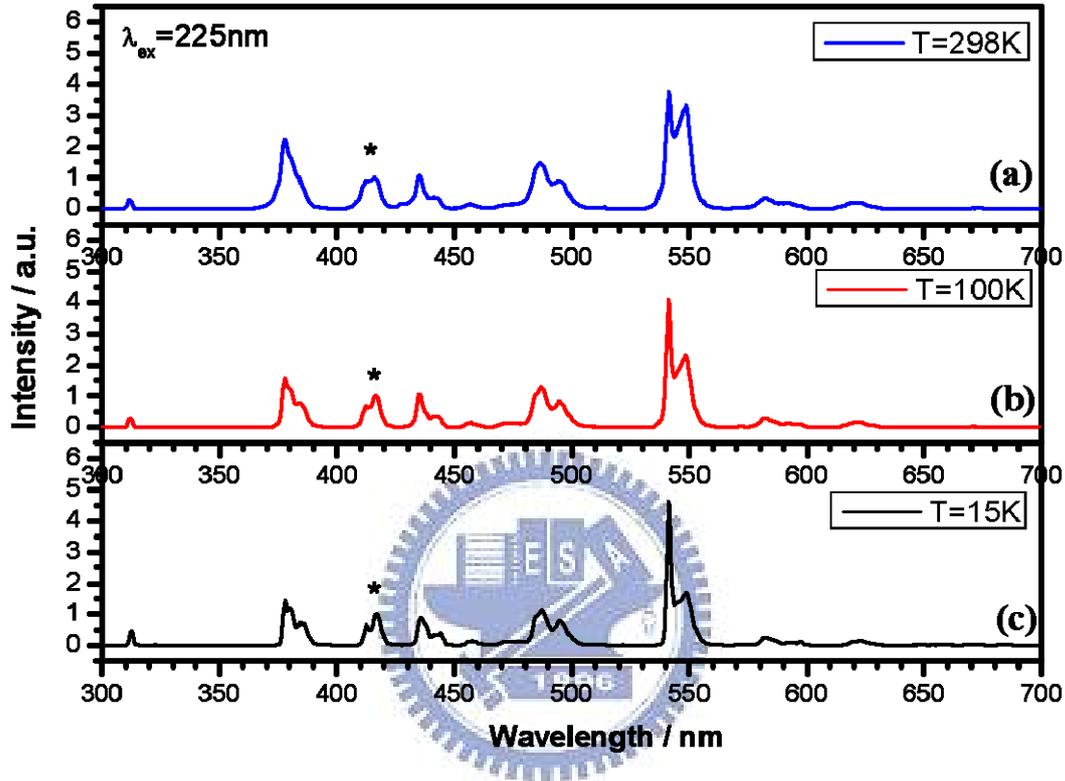
3-3-2-3 溫度對 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ 量子剪裁效率之影響



圖四十五：不同溫度下以 193 nm 波長激發 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 放射光譜之比較，T 為 (a) 298K，(b) 100K 與 (c) 298K (以 417 nm Tb^{3+} 之 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 為歸一化之基準)

圖四十五為於不同溫度下，以 193 nm 波長激發 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ 所測得之放射光譜，結果顯示溫度越低其分裂越明顯且強度增強，其為溫度較高時，能量會因為熱振動而損失之緣故。如圖四十五所示，其可見光之相對量子剪裁效率不會因為溫度改變而影響。圖四十五(a) 與 (c) Gd^{3+} 放射峰強度相差較多，此顯示 Gd^{3+} 之放射受溫度影響較大

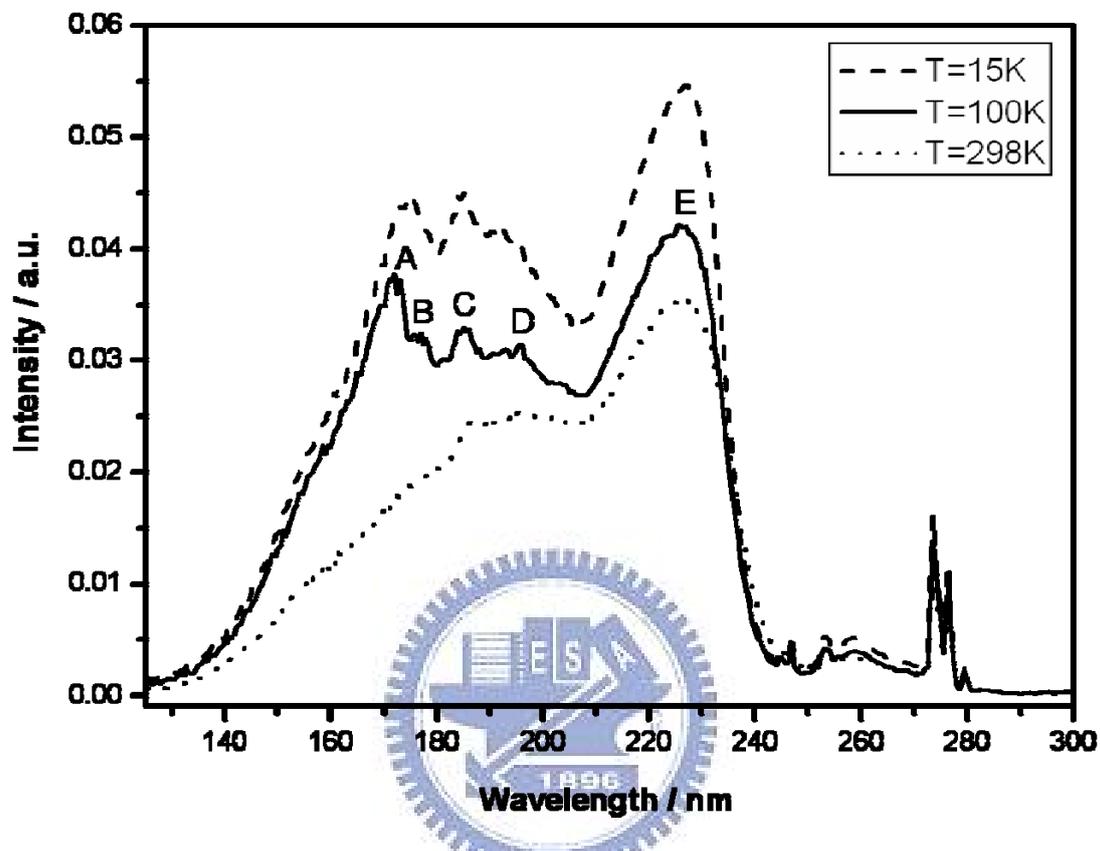
可能之原因為較多的能量以非輻射緩解之方式於 Gd^{3+} 離子耗損，上述現象為 Gd^{3+} 以 193 nm 波長激發下所產生，而以 225 nm 波長激發則否(如圖四十六所示)。



圖四十六:不同溫度下激發波長為 225 nm 時 $Ba_3Gd(PO_4)_3:Tb^{3+}$ (7%)放射光譜之比較，T 為(a) 298K，(b) 100K 與(c) 298K(以 417 nm Tb^{3+} 之 $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ 為歸一化之基準)

於同樣的溫度條件下所測得激發光譜，以 541 nm 為監控波長如圖四十七所示，當在 15K 時 Tb^{3+} 之 4f5d 範圍有明顯的分裂，波長分別為 172 nm (A)、177 nm (B)、185 nm (C)、196 nm (D) 與 225 nm (E)，此為 Tb^{3+} 之 5d 殼層的晶場分裂，屬於 $4f^8$ 到 $4f^75d$ 電子組態的電偶極允許躍遷(electric-dipole allowed transitions)，由於晶場分裂相關之文獻討

論波長範圍多為 200 nm 以上，故其分裂激發峰的詳情目前仍無法得知^{37,38}。



圖四十七：不同溫度下以波長 541 nm 監控所測得 Ba₃Gd(PO₄)₃:Tb³⁺ (7%) 之激發光譜

³⁷ W. T. Carnall, P. R. Fields, and B. G. Wybourne, *J. Chem. Phys.*, **1965**, 42, 3797.

³⁸ R. C. Ropp, and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **1977**, 81, 746.

第四章 總結

由於量子剪裁螢光體具有應用於綠色照明之潛力，近年來本實驗室致力於研究量子剪裁效應之機制及相關發光特性研發，於先前畢業的學姊們中論文已發現以 VUV 光源激發可以發現理論計算量子效率達 200% 之螢光體，經研究不同稀土離子組合之發光機制，發現先前之研究大多屬於氟氧化物，其發光效率雖佳，但其在空氣中易潮解，為改善此現象，本論文以氟氧化物之探討為主，並成功發現了 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Tb}^{3+}$ 與 $\text{GdOF}:\text{Tb}^{3+}$ 三種氟氧化物量子剪裁螢光體及一種磷酸鹽螢光體 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ ，本論文並利用同步輻射光源探討其量子剪裁之發光機制。

本研究發現藉由 $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 及 $\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 組合合成第一個以 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 摻雜之氟氧化物 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ ，在特定波長下所呈現量子剪裁效應，故探討的較為深入， $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 之組合中，其激發波長在 UV 範圍，以 247 nm 激發 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$ (7%) 時最佳量子剪裁效率約為 177%，發光機制較先前 $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 之組合相異，為激發在 Eu^{3+} 之 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的 CT band，此為其激發波長在 UV 範圍之因素；而 $\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 之組合中，由於為氟氧化物之緣故，其最低之 4f5d 能階約位於 226 nm 附近，故以此為激發波長激發 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Tb}^{3+}$ (15%) 可估算其最佳量子效率為

170%。

以 237 nm 波長激發 GdOF: Tb³⁺ 之螢光體，發現有量子剪裁效應，其中 GdOF: Tb³⁺ (5%) 量子效率約為 168%，但由於其主體不穩定且濃度效應無法完成，故不詳細討論。

最後所探討的為具有量子剪裁效應之磷酸鹽 Ba₃Gd(PO₄)₃:Tb³⁺，其激發波長分別為 193 nm 與 225 nm，所產生之最佳量子效率為摻雜濃度 13% 時，兩種波長所得之效率皆約為 132%。

表六：以 274 nm 激發所得之推算理論量子效率之比較

Phosphor	$\lambda_{\text{ex}}=274\text{nm}$	推算值*	理論值(mean)
Gd ₄ O ₃ F ₆ :Eu ³⁺ (7%)	39.4%	179% ($\lambda_{\text{ex}}=247\text{nm}$)	177.7%
Gd ₄ O ₃ F ₆ :Tb ³⁺ (5%)	17.6%	98.2% ($\lambda_{\text{ex}}=226\text{nm}$)	164.2%
GdOF:Tb ³⁺ (5%)	11.6%	196% ($\lambda_{\text{ex}}=237\text{nm}$)	168.8%
Ba ₃ Gd(PO ₄) ₃ :Tb ³⁺ (5%)	73.9%	102% ($\lambda_{\text{ex}}=193\text{nm}$)	119.9%
Ba ₃ Gd(PO ₄) ₃ :Tb ³⁺ (5%)	73.9%	122% ($\lambda_{\text{ex}}=225\text{nm}$)	118.3%

*以波長274 nm所測QE為比較之基準，依短波長吸收強度之比例增加。

上述之化合物之整體量子效率理論上均超過 100%，由實驗結果發現其氟氧化物之量子剪裁效率較氧化物為佳，但此為理論計算之結果，若以 274 nm 波長激發利用積分球測量其量子效率，並利用吸收強度比較之方式推論其實際量子效率，其結果如表六所示，但此數據非直接測得量子剪裁效率，可能有未考慮到之因素或是其他非輻射緩

解過程，故為一比較值而非絕對值，只能作為參考數據，由於儀器設計之困難與需要高能量高壓力之環境，直到目前為止實際量子剪裁效率仍無法由儀器測得。

此外，不論以氟化物、氟氧化物或氧化物為主體，皆可發現由於聲子振動能量之因素以致於溫度對發光強度有很大之影響，但同溫度時相對量子效率影響甚小，且可藉由溫度之變因探討其激發與放射光譜，並加以分析了解其發光機制。然而氟氧化物雖可以於空氣中進行反應，但其反應物仍需在氮氣環境下研磨及秤取，故未來研究之方向仍以氧化物為主，例如硼酸鹽類、磷酸鹽及鋁酸鹽類等，此類化合物適用於 PDP 與綠色照明之機會較大，而發掘不同稀土離子組合及新穎的量子剪裁系統亦為發展之重點。

