

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

新穎三價鈾與兩價鎔離子活化多矽酸鹽螢光體之製
備、發光特性與能量轉移之研究

Synthesis, Luminescence and Energy Transfer of Ce^{3+} - and Eu^{2+} -
Activated Novel Polysilicate Phosphors

研究生：葉涵青

指導教授：陳登銘 博士

中華民國九十八年六月

新穎三價鈰與兩價鎔離子活化多矽酸鹽螢光體之製備、發光特性
與能量轉移之研究

Synthesis, Luminescence and Energy Transfer of Ce^{3+} - and Eu^{2+} -
Activated Novel Polysilicate Phosphors

研 究 生：葉涵青

Student：Han-Ching Yeh

指導教授：陳登銘 博士

Advisor：Dr. Teng-Ming Chen



A Dissertation
Submitted to Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
in
Applied Chemistry

June 2009
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年六月

新穎三價鈰與兩價鎘離子活化多矽酸鹽螢光體之製備、發光特性與能量轉移之研究

學生：葉涵青

指導教授：陳登銘 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

本論文利用固態合成法於氫氣的還原氣氛下，成功合成了 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 或 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 分別摻雜 LiScSiO_4 、 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 、 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 、 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 等螢光體，並利用 X 光粉末繞射、螢光光譜與積分球、色度座標分析儀及漫反射光譜進行晶相結構、發光性質及色度學之鑑定，試圖開發新穎且應用於白光發光二極體的螢光材料。

第一部分探討 Ce^{3+} 摻雜 LiScSiO_4 、 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 螢光體，本系列螢光體之激發波長分布在 330~365 nm，放射波長在 390~445 nm 的藍光區域。由於 Ce^{3+} 的寬帶吸收與放光源自於 $4f-5d$ 躍遷，主體的共價性與結晶場效應對於 Ce^{3+} 能階分裂有顯著的影響，故可藉此調變 Ce^{3+} 的發光特性。

第二部分延伸討論 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 共摻 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 之能量轉移的機制，其中 Ce^{3+} 為敏化劑而 Mn^{2+} 為活化劑，藉由能量轉移的方式可使 Mn^{2+} 的強度大幅提升，並得知 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 的能量轉移機制為偶極—四極的交互作用，而 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 則為偶極—偶極的交互作用；此外， Tb^{3+} 的額外摻雜可使兩者之 CIE 座標值分別達到(0.32,0.31)與(0.31,0.32)的白光區域。

第三部分則探討 Eu^{2+} 摻雜 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 螢光體，因 Eu^{2+} 的電子躍遷為 $4f-5d$ 型態，故激發與放光皆屬於寬帶的波峰，本系列螢光體之激發波長分布在 346~378 nm，放射波長在 511~537 nm 的黃綠光區域。其中 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{2+}$ 期望可藉由共激發 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 混成白光，但最終白光的色純度有偏綠光的跡象。而 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 之放光強度與量子效率皆不高，但具有激發波段較長的優點。

最後討論螢光粉之熱穩定度 (thermal stability)，由於溫度升高使晶格振動更加劇烈，使得 ΔE (activation energy) 愈小，因此當電子由基態躍遷至激發態時，較容易克服活化能並以放光的形式回到基態，故溫度的提升會造成螢光體發光強度的衰減。



Synthesis, Luminescence and Energy Transfer of Ce^{3+} - and Eu^{2+} - Activated Novel Polysilicate Phosphors

Student : Han-Ching Yeh

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

The thesis attempts to investigate novel phosphors for the application in white light-emitting diode. Ce^{3+} -, Eu^{2+} - activated or Ce^{3+} and Mn^{2+} co-activated hosts with compositions of LiScSiO_4 , $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$, $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$, $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ were successfully synthesized by solid state method under reducing conditions, and characterized by X-ray powder diffraction, fluorescence, chromaticity and reflectance.

The research is divided into four parts. The first part investigates Ce^{3+} -activated phosphors of LiScSiO_4 , $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$, $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$, $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. The excitation spectral range of these phosphors range from 330 nm to 365 nm and the blue emissions range from 390 nm to 445nm region. With the unique features of the inherent $d-f$ transition of Ce^{3+} , the covalency effect and crystal field effect of host have great impact on the splitting of Ce^{3+} energy levels, and thus is tunable.

The second part deals with the mechanism of energy transfer between Ce^{3+} and Mn^{2+} in $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ co-activated $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, in which Ce^{3+} acts as a sensitizer and Mn^{2+} as an activator, and the PL intensity of Mn^{2+} can be extremely increased through energy

transfer. Based on the analysis on the experimental results, the energy transfer mechanism has been determined to be a dipole-quadrupole type in $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2: \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, and a dipole-dipole type in $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2: \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, respectively. Furthermore, the extra doping of Tb^{3+} could enhance the contribution of green, and finally white light-emitting phosphors are formed.

Eu^{2+} -activated phosphors including $\text{NaScSi}_2\text{O}_6: \text{Eu}^{2+}$, $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2: \text{Eu}^{2+}$ and $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2: \text{Eu}^{2+}$ are described in the third part. Owing to *d-f* transition of Eu^{2+} , the excitation and emission are both broad band. The excitation wavelength ranges from 346 nm to 378 nm in this series and the emission bands were found to situate in the yellow-green emitting region. $\text{NaScSi}_2\text{O}_6: \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ was expected to produce white light by coactivating Ce^{3+} and Eu^{2+} , but found failed. Even though the luminescence and quantum efficiency of $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2: \text{Eu}^{2+}$ and $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2: \text{Eu}^{2+}$ are not superior, they have the advantage of excitation with longer wavelength.

Finally, the investigation on thermal quenching of all phosphors reveals that the luminescence intensity of phosphors quenches dramatically as temperature rises, since the phonon energy will increase while the temperature rises, leading to smaller activation energy.

誌謝

轉眼間碩士班生活就這麼匆匆的過去了，兩年前第一次踏入實驗室的影像仍舊歷歷在目，如今我能順利完成碩士學業，首先感謝指導教授陳登銘老師的悉心指教，不但提供給我良好的研究環境及發揮空間，並不時地給予我建議與協助，使我的研究能順利完成。感謝口試委員裘性天老師、鄭炳銘老師及李積琛老師的提點與建議，使我的論文更加完善。同甘共苦的可愛女孩們---阿婉、阿蘊及 LALITO，和你們一起奮鬥與玩耍的時光是我碩士班生涯中最珍貴的回憶，能夠遇到你們這麼合拍的同窗真的是太 lucky 了！實驗室的夥伴阿吉、政玄、阿豪、德文、小 P、阿啾、嫻嫻、柯柯、秀佩、思琦、毓傑及琬妤，以及畢業的學長姐靜萍、德茹、霹靂貓，有你們的陪伴無論在實驗或生活上都給予我很多協助與歡樂。永遠的摯友千美、Rebacca、波波以及互相扶持且攜手前進的男友 Ray，感謝你們一直在我身邊陪伴我、支持我，共同分享這六年歲月的歡笑與淚水，讓我們一同邁向人生的下一個旅程吧！特別感謝我的家人，尤其是葉耀宗先生與黃雅玲女士，你們是全世界最棒的父母，投胎到這個家庭是我人生中最幸福的事。最後感謝所有關心我、幫助我的師長、同學與朋友們，託大家的福，我畢業了！

目次

摘要	I
Abstract.....	III
誌謝	V
目次	VI
表目錄	IX
圖目錄	X
第 1 章 緒論.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 研究背景簡介	4
1.2.1 螢光體的發光原理.....	4
1.2.2 稀土離子能譜.....	8
1.2.3 主體晶格效應.....	12
1.2.4 能量轉移	14
1.2.5 色度座標	16
1.2.6 量子效率	19
1.3 文獻回顧.....	21
1.4 設計原則	25
第 2 章 主體晶體結構簡介.....	26
2.1 LiScSiO_4	26
2.2 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$	27
2.3 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$	28
2.4 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	29
2.5 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	30

2.6 $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$)	30
第 3 章 實驗方法	34
3.1 實驗藥品	34
3.2 儀器設備	36
3.3 實驗流程	38
3.3.1 $\text{Li}(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4$ 螢光體之合成	39
3.3.2 $\text{Li}(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_6$ 螢光體之合成	40
3.3.3 $\text{Na}(\text{Sc}_{1-x}\text{RE}_x)\text{Si}_2\text{O}_6$ 螢光體之合成 ($\text{RE}=\text{Ce}, \text{Eu}$)	41
3.3.4 $\text{A}(\text{Y}_{1-x}\text{RE}_x)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 螢光體之合成 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}; \text{RE}=\text{Ce}, \text{Mn}, \text{Tb}$)	42
3.3.5 $\text{A}(\text{La}_{1-x}\text{RE}_x)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 螢光體之合成 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}; \text{RE}=\text{Eu}$)	43
第 4 章 結果與討論	44
4.1 Ce^{3+} 活化多矽酸鹽螢光體之研究	44
4.1.1 $\text{LiScSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之研究	45
4.1.2 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之研究	48
4.1.3 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之研究	54
4.1.4 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之研究	58
4.1.5 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之研究	65
4.2 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共摻螢光體	70
4.2.1 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 螢光體之研究	70
4.2.2 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 螢光體之研究	84
4.3 Eu^{2+} 活化多矽酸鹽螢光體之研究	93
4.3.1 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體之研究	94
4.3.2 $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體之研究 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$)	100
4.4 螢光熱淬滅效應之研究	106
第 5 章 結論	108

附錄一	111
-----------	-----



表目錄

表 1-1:螢光與磷光之比較	7
表 4-1: Ce^{3+} 活化螢光體主體晶格參數之比較	44
表 4-2: $\text{Li}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之 CIE 色度座標值	64
表 4-3: Ce^{3+} 摻雜矽酸鹽螢光體之色度座標與量子效率之比較	69
表 4-4: $\text{Na}(\text{Y}_{0.99-y}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 $\text{Na}(\text{Y}_{0.91-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.09})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ CIE 色度座標值之比較	80
表 4-5: $\text{Na}(\text{Y}_{0.985-z}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_{0.005}\text{Tb}_z)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之 CIE 色度座標值之比較	83
表 4-6: $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 $\text{Li}(\text{Y}_{0.93-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.07})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ CIE 色度座標值	90
表 4-7: $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y-z}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y\text{Tb}_z)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ CIE 色度座標值	92
表 4-8: Eu^{2+} 活化螢光體主體晶格參數之比較	93
表 4-9: $(\text{Na}, \text{Eu})(\text{Sc}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}, \text{Eu})\text{Si}_2\text{O}_6$ 之 CIE 色度座標位置	99
表 4-10: Eu^{2+} 摻雜矽酸鹽螢光體之色度座標與量子效率之比較	105
表 5-1:本論文螢光體發光特性之比較	108

圖目錄

圖 1-1:白光 LED 之結構示意圖	3
圖 1-2:白光 LED 的製作方法	3
圖 1-3:螢光體激發與放光之三種途徑	7
圖 1-4:基態與激發態之組態座標示意圖	7
圖 1-5:自由態三價鐳系離子的 $4f^n$ 能階之示意圖	9
圖 1-6: Ce^{3+} 之 $4f5d$ 能階之分裂情形	10
圖 1-7: Eu^{2+} 之 $4f5d$ 能階之分裂情形	11
圖 1-8: Mn^{2+} 之 $3d$ 能階之分裂情形	12
圖 1-9:共價性及結晶場造成能階分裂示意圖	14
圖 1-10:敏化劑 S 與活化劑 A 之間能量轉移之示意圖	16
圖 1-11:CIE 色度座標	18
圖 1-12:利用積分球量測量子效率之步驟：(a) 空積分球(b) 樣品置於積分球中非 入射光源的路徑上(c) 樣品置於入射光源的路徑上	19
圖 2-1: $LiScSiO_4$ 之晶體結構	31
圖 2-2: $LiScSi_2O_6$ 之晶體結構	31
圖 2-3: $NaScSi_2O_6$ 之晶體結構	32
圖 2-4: $LiY_9(SiO_4)_6O_2$ 之晶體結構	32
圖 2-5: $NaY_9(SiO_4)_6O_2$ 之晶體結構	33
圖 2-6: $LiLa_9(SiO_4)_6O_2$ [$NaLa_9(SiO_4)_6O_2$] 之晶體結構	33
圖 4-1:(a) $LiScSiO_4$ (b) $Li(Sc_{0.998}Ce_{0.002})SiO_4$ 與(c) $LiScSiO_4$ 樣品 XRD 圖譜之比較	46
圖 4-2:(a) $LiScSiO_4$ 漫反射光譜與(b) $Li(Sc_{0.998}Ce_{0.002})SiO_4$ 漫反射、激發與放光光 譜	47

圖 4-3:Li(Sc _{1-x} Ce _x)SiO ₄ 之發光強度與 Ce ³⁺ 摻雜濃度之關係	47
圖 4-4:Li(Sc _{0.998} Ce _{0.002})SiO ₄ 放光光譜之解析	48
圖 4-5:(a) LiScSi ₂ O ₆ (b) Li(Sc _{0.98} Ce _{0.02})Si ₂ O ₆ 與(c) LiScSi ₂ O ₆ 樣品 XRD 圖譜之比較	49
圖 4-6:(a) LiScSi ₂ O ₆ 漫反射光譜與(b) Li(Sc _{0.98} Ce _{0.02})Si ₂ O ₆ 漫反射、激發與放光光譜	50
圖 4-7:Li(Sc _{1-x} Ce _x)Si ₂ O ₆ 之放光強度與 Ce ³⁺ 摻雜濃度之關係	50
圖 4-8:Li(Sc _{0.98} Ce _{0.02})Si ₂ O ₆ 發光光譜之解析	51
圖 4-9:(a) Li(Sc _{0.88} La _{0.1} Ce _{0.02})Si ₂ O ₆ (b) Li(Sc _{0.88} Y _{0.1} Ce _{0.02})Si ₂ O ₆ 與(c)LiScSi ₂ O ₆ 樣品 XRD 圖譜之比較	52
圖 4-10:Li(Sc _{0.88} La _{0.1} Ce _{0.02})Si ₂ O ₆ 與 Li(Sc _{0.88} Y _{0.1} Ce _{0.02})Si ₂ O ₆ 之激發與放光光譜 ..	53
圖 4-11:Sc-O-Ce 與 Y-O-Ce 鍵結相對共價性與離子性之示意圖	53
圖 4-12:(a) NaScSi ₂ O ₆ (b) Na(Sc _{0.999} Ce _{0.001})Si ₂ O ₆ 與(c) NaScSi ₂ O ₆ 樣品 XRD 圖譜之比較	54
圖 4-13:(a) NaScSi ₂ O ₆ 漫反射光譜與(b) Na(Sc _{1-x} Ce _x)Si ₂ O ₆ 漫反射、激發與放光光譜	55
圖 4-14:Na(Sc _{1-x} Ce _x)Si ₂ O ₆ 放光強度與 Ce ³⁺ 摻雜濃度之關係	56
圖 4-15:Na(Sc _{1-x} Ce _x)Si ₂ O ₆ 放光強度與 Ce ³⁺ 摻雜濃度之關係	57
圖 4-16:(a) Na(Sc _{0.999} Ce _{0.001})Si ₂ O ₆ 與(b) Na(Sc _{0.995} Ce _{0.005})Si ₂ O ₆ 發光光譜之解析 ..	57
圖 4-17:(a) LiY ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ (b) Li(Y _{0.96} Ce _{0.04}) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 與(c) LiY ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 樣品 XRD 圖譜之比較	58
圖 4-18:(a) LiY ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 之漫反射光譜與(b) Li(Y _{0.96} Ce _{0.04}) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 漫反射、激發與放光光譜	59
圖 4-19:Ce ³⁺ 位於不同配位環境的電子躍遷示意圖	60
圖 4-20:Li(Y _{1-x} Ce _x) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 激發光譜之解析：x= (a) 0.001, (b) 0.005, (c) 0.01, (d)	

0.02, (e) 0.04, (f) 0.06, (g) 0.08 與(h) 0.12.....	61
圖 4-21:Li(Y _{1-x} Ce _x) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 之放光強度與 Ce ³⁺ 摻雜濃度之關係	63
圖 4-22:Li(Y _{0.96} Ce _{0.04}) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 發光光譜之解析	63
圖 4-23:Li(Y _{1-x} Ce _x) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 放光光譜寬化現象示意圖	64
圖 4-24:Li(Y _{1-x} Ce _x) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 之 CIE 色度座標值之比較	64
圖 4-25:(a) NaY ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ (b) Na(Y _{0.99} Ce _{0.01}) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 與(c) NaY ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 樣品 XRD 圖譜之比較.....	66
圖 4-26:(a) NaY ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 之漫反射光譜與(b) Na(Y _{0.99} Ce _{0.01}) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 漫反射、激 發與放光光譜.....	66
圖 4-27:Na(Y _{1-x} Ce _x) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 之放光強度與 Ce ³⁺ 摻雜濃度之關係	67
圖 4-28:Na(Y _{0.99} Ce _{0.01}) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 發光光譜之解析	67
圖 4-29:Ce ³⁺ 摻雜矽酸鹽螢光體與 BAM : Eu 之激發與放光圖譜之比較	68
圖 4-30:Ce ³⁺ 摻雜矽酸鹽螢光體與藍光商品(BAM, KX-501)之 CIE 色度座標比較	69
圖 4-31:(a) NaY ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 之漫反射光譜與(b) Na(Y _{0.91} Mn _{0.09}) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 漫反射、 激發與放光光譜	71
圖 4-32:Na(Y _{1-y} Mn _y) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 之放光強度及紅位移現象與 Mn ²⁺ 摻雜濃度之關係 圖	72
圖 4-33:(a) Na(Y _{0.91} Mn _{0.09}) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 激發光譜與(b) Na(Y _{0.99} Ce _{0.01}) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 放光 光譜重疊示意圖	73
圖 4-34:不同 Mn ²⁺ 濃度摻雜 Na(Y _{0.99-y} Ce _{0.01} Mn _y) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 之放光光譜(λ _{ex} =350 nm)	73
圖 4-35:Na(Y _{0.99-y} Ce _{0.01} Mn _y) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 能量轉移效率 (η _T) 與 Mn ²⁺ 濃度之關係	75
圖 4-36:Na(Y _{0.99-y} Ce _{0.01} Mn _y) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 的 I _{so} /I _s 與(a) C ^{6/3} (b) C ^{8/3} 之關係	78
圖 4-37:不同 Ce ³⁺ 濃度摻雜 Na(Y _{0.91-x} Ce _x Mn _{0.09}) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 之放光光譜(λ _{ex} =350 nm)	

.....	79
圖 4-38:(a) $\text{Na}(\text{Y}_{0.99-y}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與(b) $\text{Na}(\text{Y}_{0.91-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.09})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之色度座標值之變化 ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)	80
圖 4-39:(a) $\text{Na}(\text{Y}_{0.99}\text{Tb}_{0.01})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 激發光譜與(b) $\text{Na}(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 激發光譜重疊示意圖	82
圖 4-40: $\text{Na}(\text{Y}_{0.985-z}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_{0.005}\text{Tb}_z)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之放光光譜 ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)	82
圖 4-41: $\text{Na}(\text{Y}_{0.985-z}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_{0.005}\text{Tb}_z)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之色度座標值 ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)	83
圖 4-42:(a) $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之漫反射光譜與(b) $\text{Li}(\text{Y}_{0.93}\text{Mn}_{0.07})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 漫反射、激發與放光光譜.....	85
圖 4-43:(a) $\text{Li}(\text{Y}_{0.93}\text{Mn}_{0.07})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 激發光譜與(b) $\text{Li}(\text{Y}_{0.96}\text{Ce}_{0.04})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 放光光譜重疊示意圖	86
圖 4-44:不同 Mn^{2+} 濃度摻雜 $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 放光光譜($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)	86
圖 4-45: $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 能量轉移效率 (η_T) 與 Mn^{2+} 濃度之關係. 87	
圖 4-46: $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的 $I_{\text{so}}/I_{\text{s}}$ 與(a) $C^{6/3}$ (b) $C^{8/3}$ 之關係	88
圖 4-47:不同 Ce^{3+} 濃度摻雜 $\text{Li}(\text{Y}_{0.93-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.07})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之放光光譜($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)	89
圖 4-48:(a) $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與(b) $\text{Li}(\text{Y}_{0.93-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.07})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之色度座標之演變 ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)	90
圖 4-49: $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y-z}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y\text{Tb}_z)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 放光光譜之比較 ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)	91
圖 4-50: $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y-z}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y\text{Tb}_z)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 色度座標值之比較 ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$) ...	92
圖 4-51:(a) $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ (b) $(\text{Na}, \text{Eu})(\text{Sc}, \text{Eu})\text{Si}_2\text{O}_6$ 與(c) $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ 樣品 XRD 圖譜之比較	95
圖 4-52:(a) $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ 漫反射光譜與(b) $(\text{Na}, \text{Eu})(\text{Sc}, \text{Eu})\text{Si}_2\text{O}_6$ 漫反射、激發與放光光譜	95

圖 4-53:(Na, Eu)(Sc, Eu)Si ₂ O ₆ 之放光強度與 Eu ²⁺ 摻雜濃度之關係	96
圖 4-54:(Na, Eu)(Sc, Eu)Si ₂ O ₆ 發光光譜之解析	96
圖 4-55:(a) Na(Sc _{0.999} Ce _{0.001})Si ₂ O ₆ 與 (b) (Na, Eu)(Sc, Eu)Si ₂ O ₆ 之激發光譜之重疊	98
圖 4-56:(Na, Eu)(Sc _{0.999} Ce _{0.001} , Eu)Si ₂ O ₆ 之放光光譜 ($\lambda_{ex}=347\text{ nm}$)	98
圖 4-57:(Na, Eu)(Sc _{0.999} Ce _{0.001} , Eu)Si ₂ O ₆ 之色度座標 ($\lambda_{ex}=347\text{ nm}$)	99
圖 4-58:(a) LiLa ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ (b) (Li, Eu)(La, Eu) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 與 (c) LiLa ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 樣品 XRD 圖譜之比較	101
圖 4-59:(a) NaLa ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ (b) (Na, Eu)(La, Eu) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 與 (c) NaLa ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 樣品 XRD 圖譜之比較	101
圖 4-60:(a) LiLa ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 之漫反射光譜與 (b) (Li, Eu)(La, Eu) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 漫反射、激發與放光光譜	102
圖 4-61:(a) NaLa ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 之漫反射光譜與 (b) (Na, Eu)(La, Eu) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 漫反射、激發與放光光譜	102
圖 4-62:(a) (Li, Eu)(La, Eu) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 與 (b) (Na, Eu)(La, Eu) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 發光光譜之解析	103
圖 4-63:(Li, Eu)(La, Eu) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 放光強度與 Eu ²⁺ 摻雜濃度之關係圖	104
圖 4-64:(Na, Eu)(La, Eu) ₉ (SiO ₄) ₆ O ₂ 放光強度與 Eu ²⁺ 摻雜濃度之關係圖	104
圖 4-65:Eu ²⁺ 摻雜矽酸鹽螢光體之 CIE 色度座標比較	105
圖 4-66:溫度效應對組態座標之示意圖	106
圖 4-67:螢光體放光強度與溫度之關係圖	107

第1章 緒論

1.1 研究動機

固態光源 (Solid state lighting ; SSL) 乃是利用半導體等固體材料所製作而成的光源系統，有別於傳統光源中的熱熾燈，或含有水銀等毒性物質的氣體放電照明，固態光源中之白光發光二極體 (White light-emitting diode) 因同時具有高效率、省能源與無毒性等特性，故符合環保需求的「綠色」照明光源。有鑑於全球的化石能源日益枯竭，環境污染也日趨嚴重，能符合「節能」與「環保」特性的各項研究技術，成為現今科學家最積極研究的領域與發展的目標。

發光二極體 (Light emitting diode ; LED) 為一種固態的半導體光源，由 n-type 與 p-type 半導體材料組合而成的一種元件，並施以順向電壓使電子與電洞結合而發光。早期因發光二極體之亮度較低，故主要為「指示」及「顯示」應用取向，如工業儀表設備、汽車儀表、煞車燈、廣告看板、交通號誌等，而近年來 LED 陸續開發完成並經改良後，已由傳統之指示、顯示功能，逐漸拓展至「顯示器背光源」(Backlight) 與「一般照明」(General lighting) 方面的應用。然而，一般照明與顯示背光源通常對白光光源的需求非常大，因此 LED 的應用也由單色 LED 逐步發展至白光 LED。

白光發光二極體（White light-emitting diode）具有許多不同的製作方法，而利用螢光粉搭配 LED 所製作的白光發光二極體，是藉由 LED 中半導體元件的發光來激發螢光粉，利用光學互補原理產生色光的混合而得到白光光源，如圖 1-1，白光 LED 具有製作簡單、驅動容易、成本低廉等多項優點，未來將會是一般照明光源的主流產品。

其中，白光 LED 為日本日亞公司（Nichia）於 1995~1996 年代首度開發出來的產品，以氮化物（GaN）系列的藍光發光二極體（發光波長為 460 nm 左右的藍光），搭配鈮鋁石榴石（Yttrium aluminum garnet；YAG）之黃色螢光粉（螢光主波長為 550 nm 左右的黃光）所製成^[1]，經由光轉換及混光作用而獲得的白色光光源，此項白光 LED 的推出引起全球的矚目，也引領了白光 LED 的應用世代。

目前白光 LED 的可行製作方式，主要有下列幾種：(1)三原色 (R/G/B)LED 混成白光 (2)紫外光 LED+三原色螢光粉及(3)藍光 LED+黃色螢光粉。其中(1)為應用數個不同色光 LED 所製成的白光 LED，至於(2)與(3)乃是單一 LED 晶片搭配不同放光波段之螢光粉，因其應用螢光材料進行光色轉換及混光，故通常又稱為 PC-LED (Phosphor converted LED)，可參考圖 1-2。

^[1] M.V. Shankar et al., "White Light Emitting Diodes Opportunities, Bottlenecks and Challenges", GE

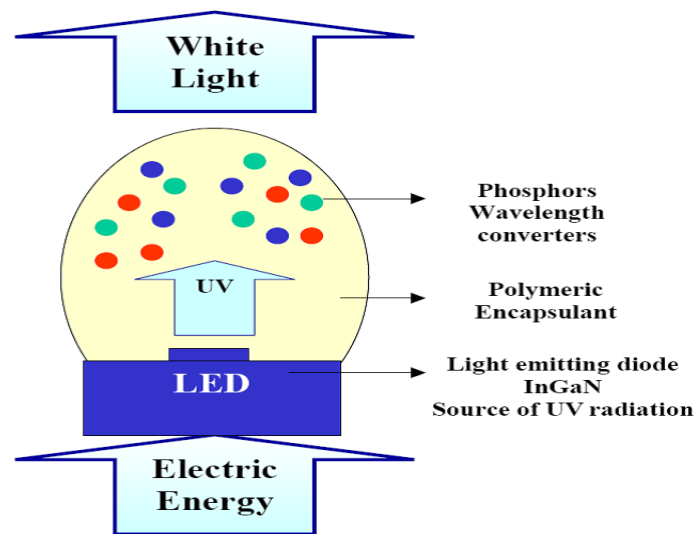
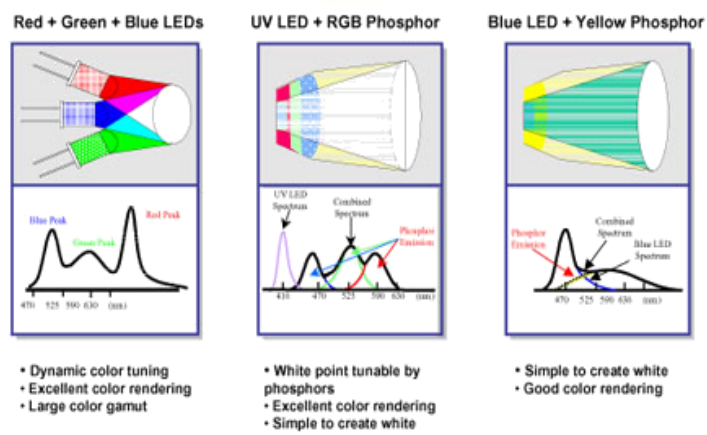


圖 1-1:白光 LED 之結構示意圖^[2]

Generating White Light with LEDs



There are various ways to create white light from LEDs, each with specific advantages.

圖 1-2:白光 LED 的製作方法^[1]

^[2] Y. Shimizu et al., United States Patent, US 5998925 (1999)

本論文主要開發多種新穎的螢光粉，包括 $\text{LiScSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ ，並進行 Ce^{3+} — Mn^{2+} 能量轉移的探討，以上螢光粉的最佳激發位置皆位於紫外光波段，未來可作為 UV-LED 內部封裝應用的螢光材料，以製作白光發光二極體而言具有不錯的發展潛力。

1.2 研究背景簡介

1.2.1 螢光體的發光原理

無機螢光材料主要是由主體(Host)、活化劑(Activator)兩個部分所組成，有時會加入敏化劑(Sensitizer)共同摻雜，可利用 H:A 或 H:S, A 表示。活化劑與敏化劑的摻雜會部分取代晶格中原有離子的格位，活化劑在螢光體中扮演發光中心的角色，主要吸收外來的激發能量後，放射出位於可見光波段的特徵性光輻射；敏化劑則將其吸收的能量轉移給活化劑，做為能量傳遞的媒介，以提高發光效率或改變發光光色。通常活化劑與敏化劑摻雜的量很少，因此不會改變主體的晶體結構。

螢光體能將不同的激發來源轉換成光子，為一種能源轉換的材料，以

光致發光而言，當螢光體受到外界光子的激發時，大致上有三種激發與放光的途徑：(1)活化劑吸收能量後放出光子 (2)主體自身吸收能量進行主體自放光或傳給活化劑 (3)先由敏化劑吸收光子，再經由能量傳遞至活化劑再進行放光，如圖 1-3 所示。

若由電子能階的觀點來解釋發光過程，當活化劑離子吸收能量後，電子從基態躍遷到激發態，由於電子在激發態很不穩定，因此會很快地從激發態緩解到基態，此時若能量以放光的形式釋出，則稱為發光 (Luminescence)，可區分為螢光和磷光，兩者的比較如表 1-1。

另外可藉由圖 1-4 之組態座標圖 (Configurational coordinate diagram) 的觀念來說明電子躍遷與能階的關係。根據 Franck-Condon 原理，由於原子核的質量遠大於外層的電子，其振動頻率也相對地較小，因此電子在躍遷的前後，我們可以假設晶體中原子間的相對位置和振動頻率不會改變，故電子在從基態躍遷至激發態的過程中，可將原子核的位置視為不變。當躍遷產生時，以基態電子（位於 R_0 處）發生的機率最高，可藉由 ΔR ($R_0 - r_0$) 值來表示電子與發光中心之振動之間交互作用的程度；當 $\Delta R = 0$ 時，由於無振動過程牽涉其中，其電子與發光中心振動之偶合作用非常弱，故稱為零點躍遷 (Zero-vibration) 或非聲子躍遷 (Non-phonon transition)，此情況所展現的吸收或放射光譜的形狀為尖銳的波峰 (Sharp peak)。

然而，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），使得 ΔR 不等於零，此時基態與激發態的電子躍遷能階不再平行，而產生些微距離的改變（ ΔR ），此情況所展現的光譜為寬帶的波峰（Broad band）。當 $\Delta R \gg 0$ 時，電子遷移與聲子（Phonon）或晶格振動的耦合作用最強。

由於螢光體放光的過程中會有部分能量藉由非輻射緩解的形式釋放，因此造成吸收與放光的能量有所差異，所對應的波長也產生明顯的位移，此能量（或波長）的差值稱為史托克位移（Stokes shift），通常以下列方程式表示：

$$\text{Stokes shift} = 2Sh\nu \quad (1-1)$$

其中 S 為 Huang-Rhys 耦合常數，代表電子與晶格振動耦合之積分因子； $h\nu$ 為兩振動能階之間的能量差值。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。而史托克位移與 $(\Delta R)^2$ 成正比，因此當 ΔR 值愈大，史托克位移會隨之增加，光譜上呈現更加寬廣的放射峰。



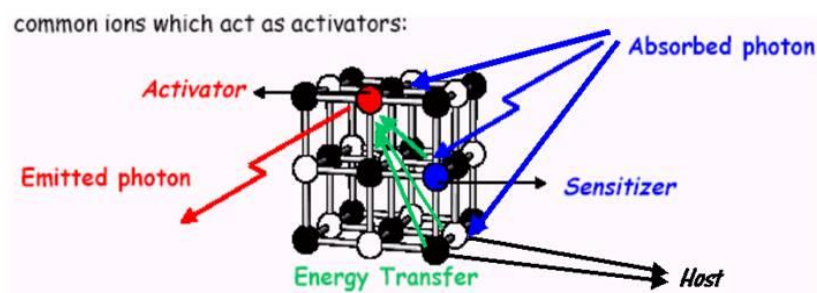


圖 1-3:螢光體激發與放光之三種途徑

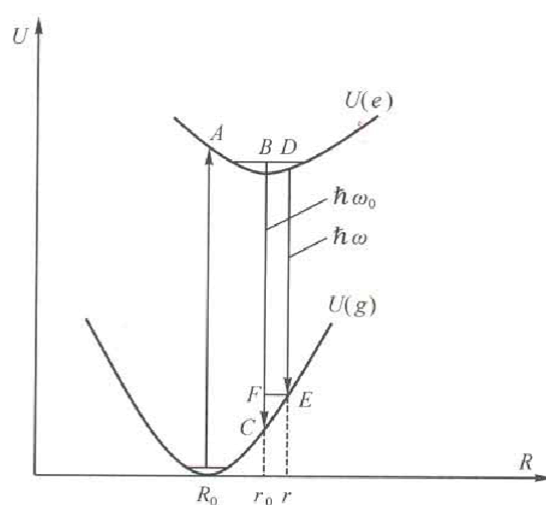


圖 1-4:基態與激發態之組態座標示意圖^[3]

表 1-1:螢光與磷光之比較

	螢光	磷光
電子自旋選擇率	允許($\Delta S=0$)	禁止($\Delta S=1$)
對選擇率的服從	嚴格	受自旋/軌域耦合的影響
衰減期	較短(1ns~1ms)	較長(1ms~10s)
緩解特性	具相同對稱能態間之躍遷為禁止	激發能似先儲存後緩慢釋放

^[3] R. B King, "Encyclopedia of Inorganic Chemistry", 4, John Wiley & Sons(1994)

1.2.2 稀土離子能譜

稀土元素(Rare-earth elements)包含元素週期表中從鐳(La)到鐳(Lu) 15 個鐳系元素及同族(III B)的釷(Sc)和釷(Y)，總共 17 個元素。稀土元素具有未填滿 $4f5d$ 的電子組態，其豐富的可躍遷之電子能階多達 20 萬個，如圖 1-5，因此可產生很寬廣的躍遷吸收及發射，範圍橫跨紫外光至可見光波段，甚至紅外光區域，具有做為發光材料中的活化劑的潛力。其中， $4f$ 殼層內的電子分別為全空、半填滿和全填滿的 Y、La、Gd、Lu 等三價稀土離子，其激發能階均較高，在可見光區沒有躍遷吸收和發射，但卻有很強的傳遞輻射的能力，故為組成良好發光材料主體的元素。其餘鐳系元素的 $4f$ 電子可在 $4f$ 及 $5d6s6p$ 各軌域間分布，再配合光譜選擇率的限制，可從近紫外到近紅外光學的範圍內，產生有限的能階躍遷。此外，由於 $4f$ 電子受到外層 $5s$ 、 $5p$ 軌域之屏蔽作用 (Shielding effect)，其能階不易受到結晶場影響而分裂，因此晶體中鐳系元素離子的光譜基本上和自由離子型態時的光譜無異，皆為 $4f \rightarrow 4f$ 能階躍遷所產生的線狀光譜；而只有 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 等離子屬於 $4f \rightarrow 5d$ 一系列的躍遷，而產生帶狀分布的光譜，寬帶的激發光譜在應用層面上也較為廣泛，故本論文著重在 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 摻雜螢光體的研究與探討。

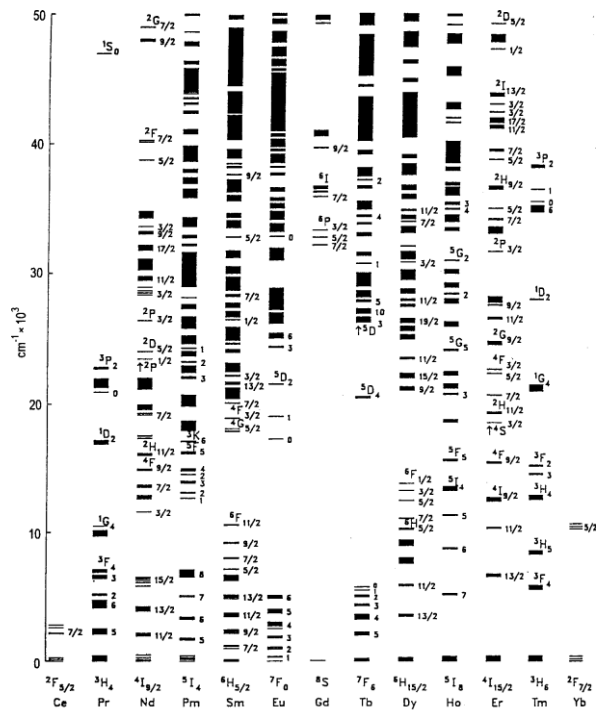


圖 1-5:自由態三價鐳系離子的 $4f^n$ 能階之示意圖^[4,5]

(1) $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$

Ce^{3+} 的 $4f^1$ 電子基態能階由於受到自旋軌域耦合 (Spin-orbit coupling) 的影響而分裂成兩個能階，分別是 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ ，兩者的能量差距約為 2000cm^{-1} ，如圖 1-6，其激發態為 $5d$ 能階， $5d$ 能階會受到晶場的影響而分裂為 2~5 個能階。 Ce^{3+} 活化的螢光體的放光光譜主要源自於 $5d \rightarrow ^2F_{7/2}, ^2F_{5/2}$ 的輻射躍遷，因此包含兩個寬帶的放射，其放射波長大部分位於紫外或藍光的區域。但特別在鈮鋁石榴石結構 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 中因結晶場效應而發射

^[4] W. T. Carnall et al. A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF_3 (Argonne National Laboratory, Argonne, IL 1988)

^[5] G. Blasse and B. C. Grabmaier, “Luminescent Materials”, Springer, Berlin (1994)

黃光 ($\lambda_{em}=550\text{ nm}$)，而在 $\text{CaS}:\text{Ce}^{3+}$ 中則因共價性效應而發射紅光 ($\lambda_{em}\geq 600\text{ nm}$)。根據光學選擇率中，由於 $4f\rightarrow 5d$ 間的能階躍遷是電偶極允許躍遷，因此 Ce^{3+} 的 $5d$ 激發態的平均壽命很短，約在 $10^{-7}\sim 10^{-8}\text{ s}$ ，屬於超短餘輝發光材料。

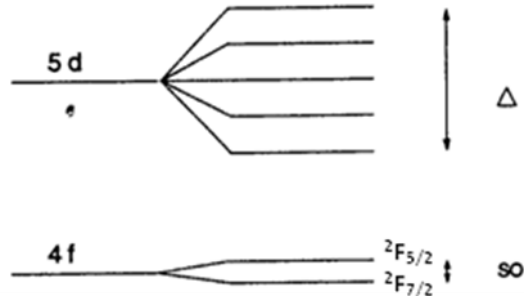


圖 1-6: Ce^{3+} 之 $4f5d$ 能階之分裂情形^[5]

(2) $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$

Eu^{2+} 的 $4f^7$ 電子基態能階為 $^8\text{S}_{7/2}$ ，最低激發態則是 $4f^65d^1$ 。除了在某些晶體結構中， Eu^{2+} 因晶場作用較弱，使 $^6\text{P}_J$ 能階低於 $4f^65d^1$ 能階，而產生 $^6\text{P}_J(4f^7) \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}(4f^7)$ 的尖銳放射；在大部分的主體當中， $4f5d$ 能階易受到晶場作用產生分裂 (Crystal-field splitting) 而低於 $^6\text{P}_J$ ，導致 $f\rightarrow f$ 間的能階躍遷並不常見，而是 $d\rightarrow f$ 電子躍遷的寬帶放射居多，且隨著晶場強度增加，其發光波長有紅位移的趨勢，如圖 1-7，因此其發光波長所涵蓋的範圍可從近紫外至紅光。 Eu^{2+} 的放光壽命較 Ce^{3+} 長，約為 $10^{-5}\sim 10^{-6}\text{ s}$ 。



Mn^{2+} 的電子基態能階為 ${}^6\text{A}_1$ ，其能階因受到強自旋軌域耦合的影響，而分裂成多個光譜項，如圖1-8。Ryan和Vodoklys等學者^[7]研究了鹵磷酸鈣中 Mn^{2+} 的光學性質，認為 Mn^{2+} 具有 $3d^5$ 的外層結構，其發光波長範圍強烈地受到晶場的影響，當 Mn^{2+} 占據氧八面體配位的格位時，其發光波段位於橘紅光區；而當其占據四面體的格位時，則放射綠光。但由於 Mn^{2+} 在可見光區的躍遷為 $d \rightarrow d$ 間的能階躍遷，在光學選擇律中屬於宇稱及自旋禁制，所以在紫外或可見光的激發下，其發光訊號很微弱。因此為了改善 Mn^{2+} 的發光效率， Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 可作為 Mn^{2+} 良好的敏化劑 (Sensitizer)，利用能量傳遞的方式來提高發光效率。

^[7] F. M. Ryan, F. M. Vodoklys, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1814 (1971)

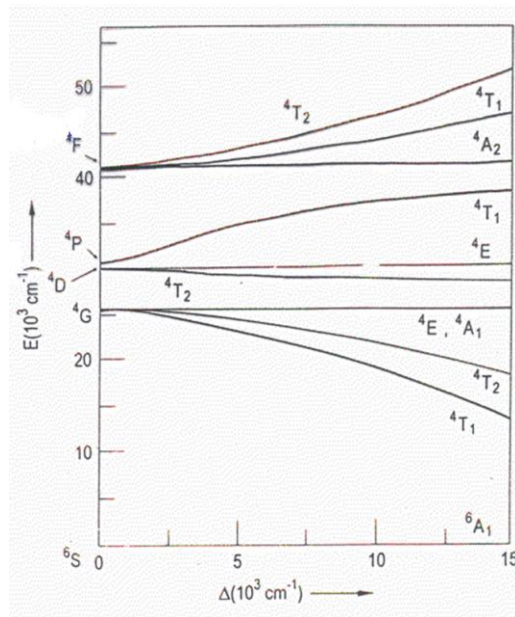


圖 1-8: Mn^{2+} 之 3d 能階之分裂情形^[5]

1.2.3 主體晶格效應

活化劑離子在不同的晶體結構中，由於結晶場和配位數的差異，其所處的環境也會受到顯著的影響，因而展現出不同的發光特性。影響光譜特性的主因有兩個：一為主體共價效應 (Covalency effect)，另一則是主體結晶場效應 (Crystal field effect)。主體共價效應即所謂的電子雲擴散效應 (Nephelauxetic effect)，主要是依附在陰離子配位基與中心金屬原子，兩者推拉電子的關係。當共價性增加，即陰陽離子之間的陰電性差較小時，電子密度會更分散於軌域中，致使電子間的排斥力減弱，因此在不同能階之間，電子躍遷所對應的能量會減小，故放光波長產生紅位移。

主體結晶場效應則源自於不同的晶體結構中具有不同的結晶場強度，

因此活化劑離子在不同晶格中會形成相異模式的能階分裂。當結晶場愈強時，能階分裂的愈大，導致發光波長紅位移，如圖 1-9。

關於結晶場的例子常利用具有 d 價軌域的過度金屬離子來說明：五個 d 價軌在離子態為相同能量的簡併態能階 (Degenerated energy level)，當受到晶場影響時會分裂成 t_{2g} 及 e_g 兩個能態，而不同結晶場強度會造成不同能階差的分裂，進而影響到電子的躍遷所對應的波長。在稀土離子中，由於 $5s$ 和 $5d$ 軌域電子的屏蔽效應，內層 $4f$ 軌域電子受到結晶場的影響較微弱，而 $5d$ 軌域相對地較無屏蔽作用，故受到結晶場的影響較大。

Setlur 等人^[8]認為在螢光材料當中，共價效應與結晶場效應對於發光中心的影響是互相競爭的。以 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 為例，當 Al 由 Ga 部分取代時，主體的結晶場效應變弱，使能階分裂程度變小，因此導致 $Y_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ 的放光藍位移，在此受到結晶場效應所主宰；然而，當 Y 由 Gd 所取代時，藉由 Y 的陰電性為 1.22，而 Gd 為 1.2，O 為 3.44 的切入觀點，陰陽離子的陰電性差值可得知離子性的強弱程度為 $\{Gd^{3+}-O^{2-}\} > \{Y^{3+}-O^{2-}\}$ ，較高離子性的 $\{Gd^{3+}-O^{2-}\}$ 之另一端所鍵結的 $\{O^{2-}-Ce^{3+}\}$ 相對地會較為共價性，因此 Gd 的取代會促使 Ce^{3+} 的能階會往低能量分布而往長波長位移，縱使同樣存結晶場變弱的因素，但因結晶場而藍位移程

^[8] A. A. Setlur et al., *Proceedings of SPIE*, **5187**, 142-149 (2004)

度不及因共價性效應所貢獻的紅位移程度來的明顯，因此兩種效應競爭的結果使放光產生紅位移的現象，在此由共價效應主導 $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 的放光。

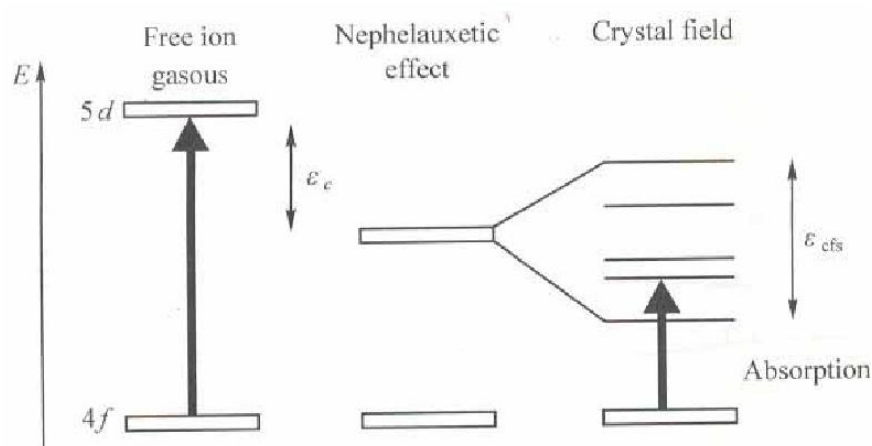


圖 1-9:共價性及結晶場造成能階分裂示意圖^[9]

1.2.4 能量轉移

螢光體的組成中，常利用敏化劑（Sensitizer，簡稱 S）的摻雜將吸收光子的能量傳遞至活化劑（Activator，簡稱 A），以提高發光效率。活化中心之間的能量轉移（Energy transfer）機制，主要可分為輻射（Radiative）及非輻射（Nonradiative）兩種。輻射能量轉移大多發生於鄰近的活化中心，敏化劑放出的光可被活化中心所吸收，轉而激發活化中心而發光，因

^[9]劉如熹、紀曉勝, 紫外光發光二極體用螢光粉介紹, 全華科技圖書, 台北, 民國九十二年

此輻射能量轉移可視為活化中心間實質的光子交換。非輻射能量轉移的過程中，離子間並無帶電粒子的轉移發生，最常見的機制為共振(Resonance)能量轉移，它必須滿足兩個條件：(1) S 的基態與激發態的能量差必須和 A 相同，也就是產生共振的狀態；(2) 有交互作用的存在，例如：交換作用 (Exchange interaction)、電多偶極作用 (Electric multipolar interaction) 或磁多偶極作用 (Magnetic multipolar interaction)。實際上，共振能量轉移可利用 S 的放射光譜與 A 的激發光譜的重疊來印證，如圖 1-10。Förster 率先提出能量轉移的速率，而後由 Dexter 延伸這個概念並提出下列公式^[5]：

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle S, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle \right|^2 \int g_S(E) g_A(E) dE \quad (1-2)$$

P_{SA} 表示能量轉移的機率；矩陣部分表示起始狀態 $|S^*, A\rangle$ 與最終狀態 $|S, A^*\rangle$ 之間的交互作用； H_{SA} 為漢彌爾頓數 (Hamiltonian)；積分部分表示光譜重疊面積； $g_S(E)$ 和 $g_A(E)$ 分別代表標準化的敏化劑放射圖譜與活化中心激發圖譜。此外，能量轉移的機率則和交互作用的形式有關。對於電多偶極的作用而言，能量轉移機率和 R^{-n} (R 為距離) 成正比，而 $n=6$ 、 8 時，則分別為電偶極-偶極交互作用與電偶極-四極交互作用；對於交換作用而言，能量轉移機率與距離指數成正比， S 與 A 波函數的重疊也必須存在。

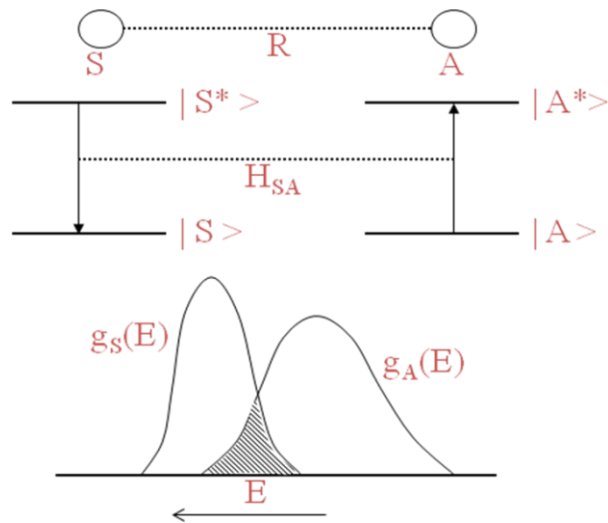


圖 1-10:敏化劑 S 與活化劑 A 之間能量轉移之示意圖^[5]

1.2.5 色度座標

國際照明委員會（Commission internationale de l'éclairage，CIE）為一全球性的非營利組織，它致力於科學及藝術領域相關的照明、色彩、視覺影像和色度空間等專業技術的訊息轉換研究，已被國際標準組織（ISO）認定為全球化的國際權威組織。1931 年，CIE 組織發布了 CIE 1931 色度圖之後，又根據實際使用情況進行了修訂，形成了 CIE 1960 色度圖和 CIE 1976 色度圖，但由於人們長期使用的習慣使然，迄今 CIE 1931 色度圖仍然是使用最廣泛的標準^[10]。

由於人類眼睛有對於不同波長範圍的三種類型的顏色有不同的敏感度，因此 CIE 的特別委員會規範人類肉眼的視效函數，也就是「1931 CIE 標準觀察者」，此函數在曲線下有固定的面積，並對源照度按 r:g:b 為 1:4.5907:0.0601 的比例，和為源輻射功率 72.0962:1.3791:1 的比例縮放，來定義新的視效函數： $\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 、 $\bar{z}(\lambda)$ 。根據上述結論，將頻譜功率分佈 $I(\lambda)$ 的顏色的對應 XYZ 三色刺激值（Tristimulus values）則為^[10]：

$$\begin{aligned} X &= \int_0^{\infty} I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y &= \int_0^{\infty} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z &= \int_0^{\infty} I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (1-3)$$

CIE 的色度空間利用兩個參數 x 和 y 來標示，由三個三色刺激值 X、Y 和 Z 的函數導出 x 與 y 值：

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X + Y + Z} \\ y &= \frac{Y}{X + Y + Z} \\ z &= \frac{Z}{X + Y + Z} \end{aligned} \quad (1-4)$$

^[10] http://zh.wikipedia.org/wiki/CIE_1931 (見附錄一)

CIE 色度座標展示了對一般人可見的所有色度，這個用顏色展示的區域叫做人類視覺的色域，在 CIE 繪圖上所有可見色度的色域是用顏色展示成馬蹄鐵形狀，而色域的曲線邊界叫做「光譜軌跡」並對應於單色光，波長以奈米（nm）標記，如圖 1-11，將計算出來的 x、y 值對應於 CIE 色度座標上，我們即可定義出螢光體發光之色彩度。

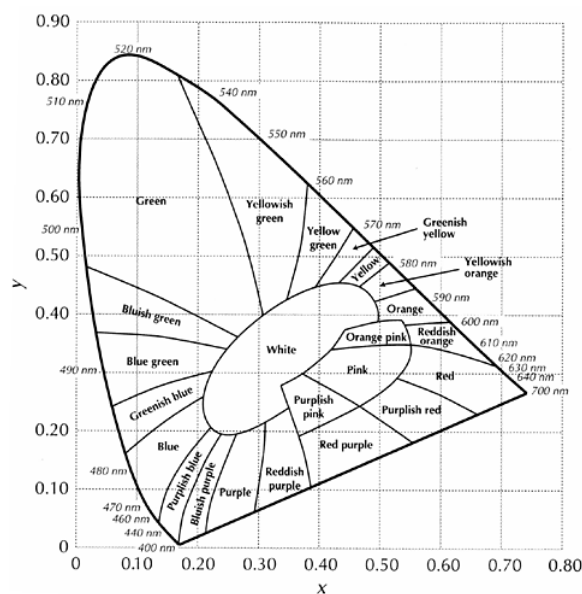


圖 1-11:CIE 色度座標^[11]



^[11] <http://www.cs.umt.edu/CS/COURSES/CS486/color/color3.html>

1.2.6 量子效率

量子效率 (Quantum efficiency, η) 可定義為：

$$\eta = \frac{\text{放射光子的數目}}{\text{吸收光子的數目}}$$

(1-5)

測量方法如圖 1-12 所示之三個步驟：(a)測量空積分球的背景值 (b) 將樣品置於積分球中非入射光的路徑上 (c)將樣品置於入射光的路徑上。由激發光譜中測得之積分面積為未吸收光源量的比例，定義為 L，而放射光譜中測得之積分面積為放射光源量的比例，則定義為 P。

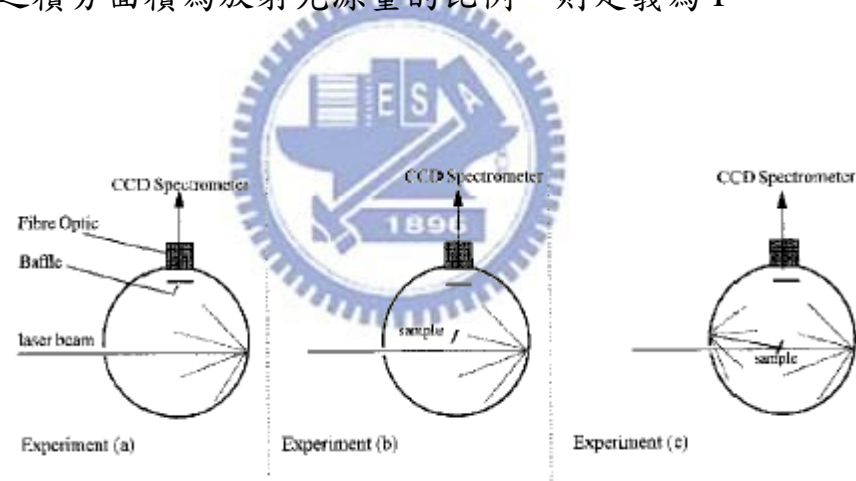


圖 1-12:利用積分球量測量子效率之步驟：(a) 空積分球(b) 樣品置於積分球中非入射光源的路徑上(c) 樣品置於入射光源的路徑上^[12]

^[12] J. C. de Mello et al, *Adv. Mater.*, **9**, No.3, 230(1997)

我們可將步驟(c)分為兩個來自不同光源激發的貢獻，一為激發光束直接打在樣品上，另一為激發光束打到積分球面經散射的光源來激發樣品。假設 A 為樣品吸收直射光源的分率，而 μ 為樣品吸收散射光源的分率，則步驟(b)與(c)可得到下方程式^[12]：

$$\begin{aligned} L_b &= L_a(1 - \mu) \\ L_c &= L_b(1 - A) = L_a(1 - \mu)(1 - A) \end{aligned} \quad (1-6)$$

由實驗中的光譜結果可得步驟 (c)的強度總和係由散射光的貢獻加上直射光的部分：

$$L_c + P_c = (1 - A)(L_b + P_b) + \eta L_a A \quad (1-7)$$

且吸收係數 A 可代換為：

$$A = \left(1 - \frac{L_c}{L_b}\right) \quad (1-8)$$

經過代數的轉換最後所得到量子效率為：

$$\eta = \frac{P_c - (1 - A)P_b}{L_a A} \quad (1-9)$$

1.3 文獻回顧

近年來無機螢光粉領域已被大量地開發，無論在學術研究或專利佈局的範圍都非常廣泛，常見並較受重視的 LED 用螢光粉主要由鋁酸鹽、矽酸鹽、氮化物、硫化物及磷酸鹽等無機化合物的主體，搭配具有寬波段激發與放光的活化中心(如 $4f \rightarrow 5d$ 電子躍遷之 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 等)所設計及製成；目前鋁酸鹽中以 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) ^[13] 與 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (Yttrium aluminum garnet; YAG) ^[7] 極具代表性，分別在 200~450 nm、250~500 nm 有寬帶吸收峰，放射約 450 nm 的藍光與 550nm 的黃光；矽酸鹽中的 $(\text{Ba,Ca,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (Barium orthosilicate; BOS) ^[14]，它的激發波長橫跨 250~470 nm，可放射 510 nm 左右的綠光或黃光；氮化物最為著名的 $(\text{Ca,Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 系列^[15,16]，約在 200~550 nm 可激發，以 400 nm 處為最佳激發位置，放射 610 nm 左右的紅光；硫化物則有 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ ^[17]，在 400~600 nm 處可激發，放射 650 nm 的紅光；而在磷酸鹽螢光粉當中，較受矚目者為 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ (SECA)

^[13] K. B. Kim et al, *Chem. Mater.*, **14**(12), 5045-5052(2002)

^[14] H. Liu et al., *Journal of Rare Earths*, **24**, 121-124 (2006)

^[15] H.A. Hoppe et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61**, 2001-2006 (2000)

^[16] Y.Q. Li et al., *Proceeding of First International Conference on White LEDs and Solid State Lighting* (White LEDs-07) , 119-124 (2007)

^[17] D. Jia et al. *Optical Materials*, **30**, 375-379 (2007)

[18]，它的激發波長橫跨 300~400 nm，放射 450 nm 的藍光，另可利用活化劑的共同摻雜（如 Eu^{2+} 與 Mn^{2+} 共摻），使 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 成為橘黃光螢光粉；以上之螢光粉在市場上已具有一席之地，除了應用在一般照明設備或顯示器之背光源部份，並可結合紫外光 LED 或藍光 LED 晶片將其應用於白光 LED 的封裝上。

由 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 延伸出一系列石榴石結構（Garnet）的螢光粉已被完整開發，有鑑於藍光晶片激發 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 在藍綠光與紅光區域的貢獻不足，因此存在演色性不高（ $R_a=85$ ）的問題^[19,20]，Kijima 團隊於 2007 年提出同樣為石榴石結構之 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ，其放光位置在 505 nm 放射藍綠光^[21]，並搭配放射紅光的氮化物螢光粉 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ，可將演色性大幅提升（ $R_a=92$ ）。此外 Kijima 團隊在同年提出 $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ 螢光粉位於 400~500 nm 有寬帶激發，放射 515 nm 藍綠光^[22]，和 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 有類似特徵的發光性質，並指出 Manivannan 學者^[23] 進行同樣為 CaFe_2O_4 結構之 $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ 的研究時， Ce^{3+} 的放光強度在室溫下有嚴重衰減的現象，幾乎觀察不到放光的訊號；此外，另一等

[18] E. Radkov et al., *Proc. of SPIE*, **5187**, 171-177 (2004)

[19] K. Bando, K. Sakano, Y. Noguchi, and Y. Shimizu, *J. Light Visual Environ.*, **22**, 2 (1998)

[20] Y. Narukawa et al, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, **45**, L1084 (2006)

[21] Y. Shimomura et al., *J. Electrochem. Soc.*, **154**(1), J35-J38(2007)

[22] Y. Shimomura et al., *J. Electrochem. Soc.*, **154**(8), J234-J238(2007)

[23] V. Manivannan et al., *Journal of Luminescence*, **102-103**, 635-637(2003)

結構螢光粉 $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ 即使沒強度衰退的情形，但在螢光粉的穩定性考量之下也並非是好的選擇。相較之下含有釷 (Sc) 之主體雖不常見，但 Kijima 團隊認為它不但穩定，而且伴隨的結晶場效應似乎可以對 Ce^{3+} 造成合適的能階分裂，故本研究選擇以釷做為主體的一部分。

而磷灰石結構 (Apatite) 中做為螢光粉之用途以 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (Chloroapatite) 為始祖，其激發與放光波段皆具優勢，化學式可藉由不同離子的代換而有多樣性的變化，通式為 $\text{M}_{10}(\text{AO}_4)_6\text{X}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba 、 Pb 等， $\text{A}=\text{P}$ 、 As 、 V 、 Si 、 Ge 等， $\text{X}=\text{F}$ 、 Cl 、 OH 、 O 等)，而又可將 M 的部分拆解為 1A (Li 、 Na 、 K) 或 2A (Ca 、 Sr 、 Ba) 族離子搭配 3B (Y 、 La 、 Gd) 之稀土離子，已有諸多文獻針對此類結構摻雜三價之稀土離子 (如 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Dy^{3+} 等) 做研究，此外 2A 與 3B 的搭配如 $\text{Ba}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} ^[24]，目前也早已被專利所束縛，鮮少有 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 摻雜之螢光粉的相關資訊。本論文將排除上述已發表之文獻及專利的範疇，以 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 、 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 、 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 等 1A 加 3B 族離子磷灰石結構之主體，進行 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 的摻雜做為研究的目標。

^[24] A. G. Sigai et al., United States Patent, US 4748391 (1988)

螢光體中能量轉移的文獻早期以 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 最為著名，1973 年由 Soules^[25] 等人所提出，而後期的文獻大多討論 $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ 的機制居多，近年來也不乏 $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 的研究發表，如 1990 年 Zhang^[26] 所發表的 $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 體系中 $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 能量傳遞研究；2003 年 Paulose^[27] 提出在磷酸氫鈉中 $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 能量傳遞機制為偶極—偶極的交互作用；2007 年 Suriyamurthy 與 Panigrahi^[28] 研究 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 的發光性質；而 2008 年 Martínez-Martínez^[29] 等墨西哥學者討論 $\text{HfO}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 的能量傳遞機制為偶極—四極的交互作用；而同樣在 2008 年 Guo^[30] 利用 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 合成出白光的螢光粉。本論文除了進行並探討 $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 能量轉移的部分，並以合成能應用於白光 LED 之螢光粉為目標。

^[25] T. F. Soules et al, *Physical Review. B, Solid State*, **7**, 1657(1973)

^[26] X. Zhang, X-R. Liu, *Chinese Journal of Luminescence*, **13**, No.1, 1(1992)

^[27] P. I. Paulose et al, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64**, 841-846(2003)

^[28] N. Suriyamurthy, B. S. Panigrahi, *Journal of Luminescence*, **127**, 483-488(2007)

^[29] R. Martínez-Martínez et al, *J. Phys.: Condens. Mater.*, **20**, 395205(2008)

^[30] C. Guo et al., *J. Electrochem. Soc.*, **155**(11), J310-J314(2008)

1.4 設計原則

在眾多已被研究的螢光體中，矽酸鹽類具有適合之激發波段且效率良好等優點，因此本論文在無機化合物的主體選擇上，藉由 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (BOS) 化學式延伸至類似的矽酸鹽類，將兩個 2A 族離子拆解為一個 1A 族離子加上一個 3B 族離子，以 LiScSiO_4 做為出發點，包括其他含有釷之矽酸鹽主體： $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ 及 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ ，另有磷灰石化學式之 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 、 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 、 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 等化合物為研究目標；至於活化劑的選擇上則著重在 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} ，因考慮兩者電子躍遷的型態為 $d \leftrightarrow f$ ，在光學選擇律中屬於宇稱允許的機制，因此在光譜上顯現寬帶 (Broad band) 的激發與放光，而且易受到不同主體而改變發光特性，具有可調變性 (Tunable) 的優點，非常適合應用於 LED 元件上，此外另將 Mn^{2+} 與 Ce^{3+} 共同摻雜，雖然 Mn^{2+} 的躍遷為 $d \leftrightarrow d$ ，發光強度較弱，但藉由 Ce^{3+} 與 Mn^{2+} 之能量轉移的方式可大幅提升 Mn^{2+} 的發光效率。

第2章 主體晶體結構簡介

2.1 LiScSiO₄

Steele 等學者在 1978 年報導了 LiScSiO₄ 晶體結構^[31]，其晶格常數分別為 $a=4.8214(7) \text{ \AA}$ ， $b=10.444(1) \text{ \AA}$ ， $c=5.9729(9) \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$ ， $V=300.76(7) \text{ \AA}^3$ ， $Z=4$ ，屬於正交 (Orthorhombic) 晶系，空間群為 *Pnma*；其晶體結構如圖 2-1 所示。

在單位晶格中具有一種 Li⁺ 格位及一種 Sc³⁺ 格位，Li⁺ 與 Sc³⁺ 周圍皆被六個氧原子環繞，形成八面體的配位環境，Li-O 八面體沿著 c 軸以共邊的方式重複排列，而 Sc-O 八面體間利用共角的方式相互連接，Si-O 四面體則以共邊或共角的方式與其連接，形成主體的架構。在此晶格結構中，Li-O 的平均鍵長為 $2.1855(10) \text{ \AA}$ ，而 Sc-O 的平均鍵長為 $2.1211(13) \text{ \AA}$ 。

^[31] I. M. Steele, J.J. Pluth, J. Z. Ito, *Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **147**, 119 (1978)

2.2 LiScSi₂O₆

Hawthorne 等學者^[32]在 1977 年報導了 LiScSi₂O₆ 晶體結構，其晶格常數分別為 $a=9.8033(7) \text{ \AA}$ ， $b=8.9581(7) \text{ \AA}$ ， $c=5.3515(4) \text{ \AA}$ ， $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$ ， $\beta = 110.28(0)^\circ$ ， $V=440.83(65) \text{ \AA}^3$ ， $Z=4$ ，屬於單斜 (Monoclinic) 晶系，空間群為 $C12/c1$ ；其晶體結構如圖 2-2 所示。

在單位晶格中具有一種 Li⁺ 格位及一種 Sc³⁺ 格位，Li⁺ 與氧的配位數為四，形成四面體的配位環境，而 Sc³⁺ 則皆被六個氧原子環繞，占據八面體的中心，Sc-O 八面體間利用共邊的方式相互連接，而 Si-O 四面體以共角的方式與其連接，Li-O 扭曲四面體則以與 Sc-O 八面體共邊及與 Si-O 四面體共角的方式交錯連接。在此晶格結構中，Li-O 的平均鍵長為 2.1072(31) \AA ，而 Sc-O 的平均鍵長為 2.1073(17) \AA 。

^[32] F.C. Hawthorne, H.D. Grundy, *Canadian Mineralogist*, **15**, 50 (1977)

2.3 NaScSi₂O₆

Ohash 等學者在 1994 年報導了 NaScSi₂O₆ 晶體結構^[33]，其晶格常數分別為 $a=9.8372(10) \text{ \AA}$ ， $b=9.0550(5) \text{ \AA}$ ， $c=5.3488(6) \text{ \AA}$ ， $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$ ， $\beta = 107.18(0)^\circ$ ， $V=455.20(71) \text{ \AA}^3$ ， $Z=4$ ，屬於單斜 (Monoclinic) 晶系，空間群為 $C12/c1$ ；其晶體結構如圖 2-3 所示。

在單位晶格中具有一種 Na^+ 格位及一種 Sc^{3+} 格位， Na^+ 與 Sc^{3+} 周圍皆被六個氧原子環繞，形成八面體的配位環境，Sc-O 八面體間利用共邊的方式相互連接，而 Si-O 四面體以共角的方式與其連接，Na-O 扭曲八面體則以與 Sc-O 八面體共邊及與 Si-O 四面體共角的方式交錯連接。Na-O 的平均鍵長為 $2.4540(11) \text{ \AA}$ ，而 Sc-O 的平均鍵長為 $2.1016(10) \text{ \AA}$ 。

^[33] H. Ohashi, T. Osawa, A.Sato, *Acta Crystallogr., Sec. C*, **50**, 838 (1994)

2.4 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Redhammer 等學者在 1972 年報導了 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 晶體結構^[34]，其晶格常數分別為 $a=b=9.3108(14) \text{ \AA}$ ， $c=6.7088(10) \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = 90.0^\circ$ ， $\gamma = 120.0^\circ$ ， $V=503.67(13) \text{ \AA}^3$ ， $Z=1$ ，屬於六方（Hexagonal）晶系，空間群為 $P63/m$ ；其晶體結構如圖 2-4 所示。

在單位晶格中具有一種 $\text{Li}^+/\text{Y}^{3+}$ 共同占有的格位及一種 Y^{3+} 格位， $\text{Li}^+/\text{Y}^{3+}$ 格位係由 25% Li^+ 與 75% Y^{3+} 組合而成， $\text{Li}^+/\text{Y}^{3+}$ 及 Y^{3+} 與氧的配位數皆為六，形成扭曲八面體的配位環境，Y-O 八面體間利用共角的方式相互連接，而 Li/Y-O 之八面體則沿著 c 軸堆積，形成一個無限延伸且類似反三角稜柱體的排列方式，Si-O 四面體則穿插在 Y-O 及 Li/Y-O 多面體中，以共角和共邊的形式連接。 Li/Y-O 的平均鍵長為 $2.3491(28) \text{ \AA}$ ，而 Y-O 的平均鍵長為 $2.3185(28) \text{ \AA}$ 。

^[34] G. J. Redhammer, G. Roth, *Acta Crystallographica C*, **59**, i120-i124(2003)

2.5 NaY₉(SiO₄)₆O₂

Redhammer 等學者在 1972 年報導了 NaY₉(SiO₄)₆O₂ 晶體結構^[34]，與 LiY₉(SiO₄)₆O₂ 為等結構化合物，其晶格常數分別為 $a=b=9.3274(10) \text{ \AA}$ ， $c=6.7554(7) \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = 90.0^\circ$ ， $\gamma = 120.0^\circ$ ， $V=508.98(9) \text{ \AA}^3$ ， $Z=1$ ，屬於六方 (Hexagonal) 晶系，空間群為 $P63/m$ ；其晶體結構如圖 2-5 所示。

在單位晶格中具有一種 Na⁺/Y³⁺ 共同占有的格位及一種 Y³⁺ 格位，Na⁺/Y³⁺ 及 Y³⁺ 與氧的配位數皆為六，形成扭曲八面體的配位環境。Na/Y-O 的平均鍵長為 $2.3753(35) \text{ \AA}$ ，而 Y-O 的平均鍵長為 $2.3196(33) \text{ \AA}$ 。

2.6 ALa₉(SiO₄)₆O₂ (A=Li, Na)

Krabbenhoft 等學者在 1980 年報導了 LiLa₉(SiO₄)₆O₂ [NaLa₉(SiO₄)₆O₂] 晶體結構^[35]，指出其具有類磷灰石 (Apatite) 結構，其晶格常數分別為 $a=b=9.692(14) \text{ \AA}$ ， $c=7.167(10) \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = 90.0^\circ$ ， $\gamma = 120.0^\circ$ ， $V=583.04(13) \text{ \AA}^3$ ， $Z=1$ ，屬於六方 (Hexagonal) 晶系，空間群為 $P63/m$ ；其晶體結構如圖 2-6 所示。

^[35] D.Krabbenhoft, G. McCarthy, North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., ICDD Grant-in-Aid (1980)

在單位晶格中具有一種 $\text{Li}^+/\text{La}^{3+}$ ($\text{Na}^+/\text{La}^{3+}$) 共同占有的格位及一種 La^{3+} (Na^+) 格位， $\text{Li}^+/\text{La}^{3+}$ ($\text{Na}^+/\text{La}^{3+}$) 格位由 25% Li^+ (Na^+) 與 75% La^{3+} 組合而成以達到電荷平衡，周圍由九個氧所環繞，形成扭曲的三冠三稜柱體 (Distorted threefold capped trigonal prism)，而另一種 La^{3+} 格位則是處於七配位的環境，與氧原子形成扭曲五角雙錐 (Distorted pentagonal bipyramid) 的結構。

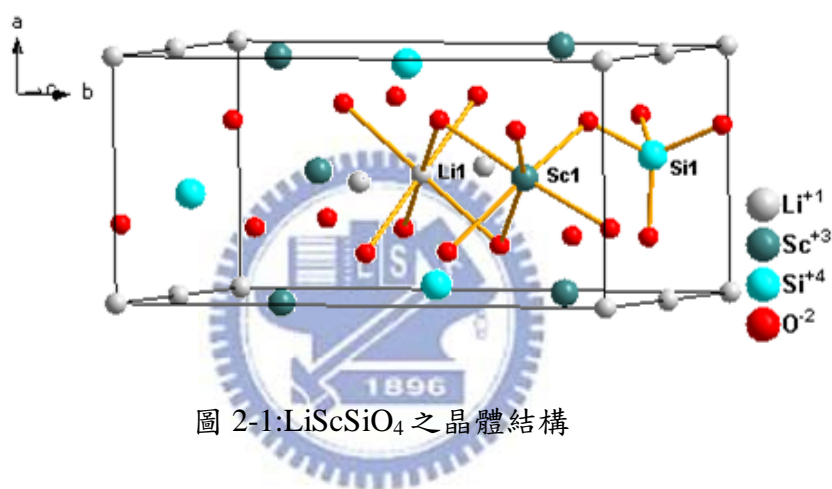


圖 2-1: LiScSiO_4 之晶體結構

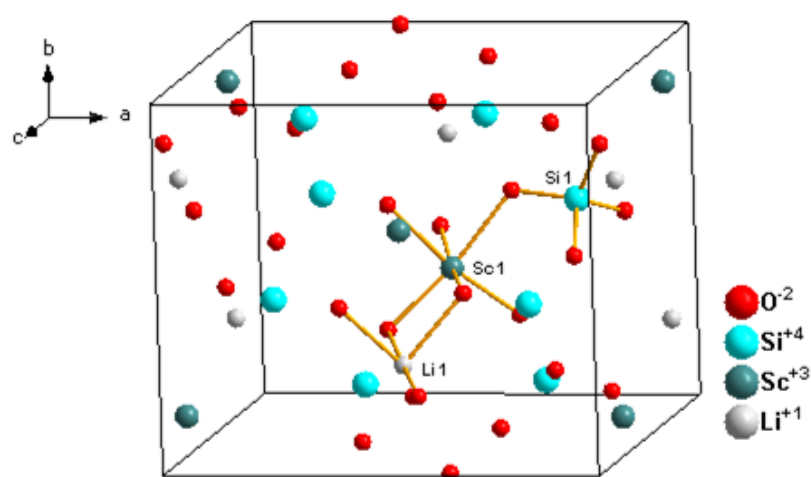


圖 2-2: $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ 之晶體結構

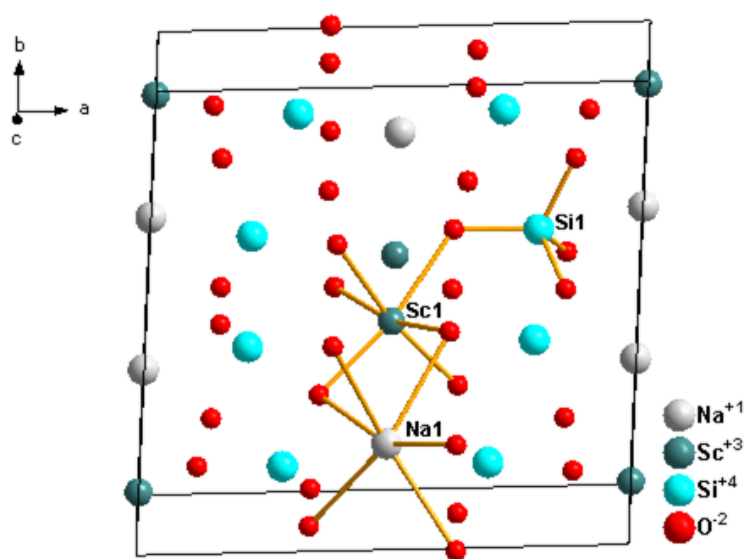


圖 2-3: $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ 之晶體結構

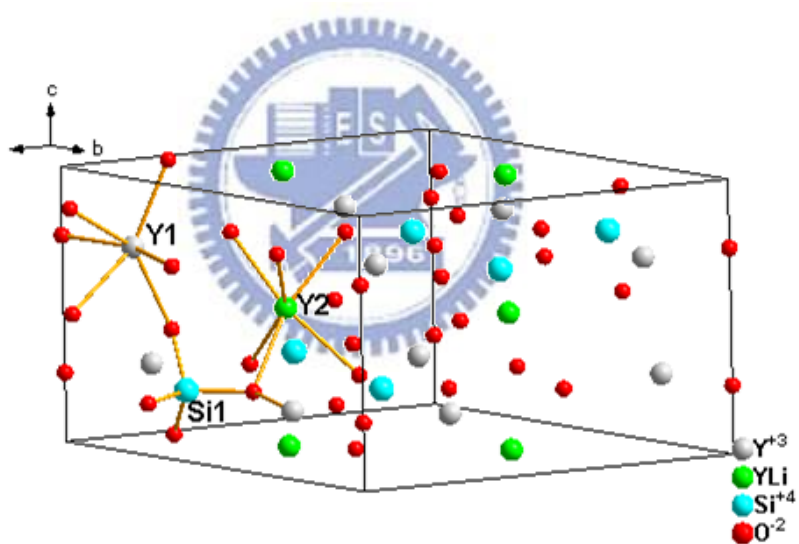


圖 2-4: $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之晶體結構

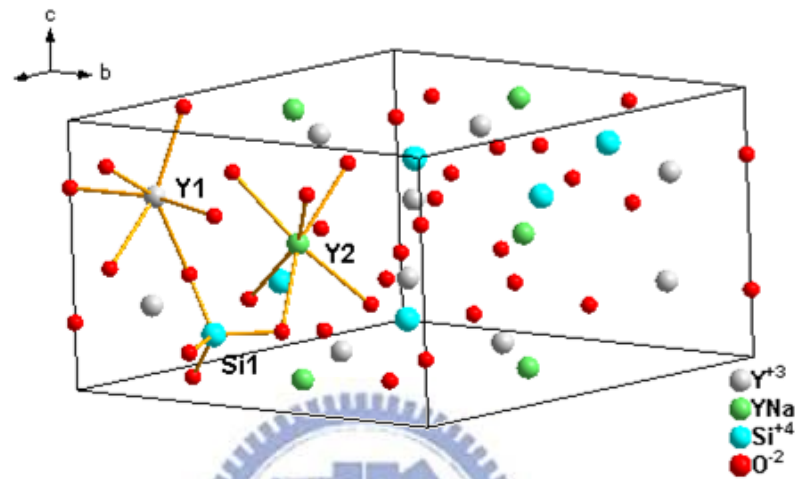


圖 2-5: $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之晶體結構

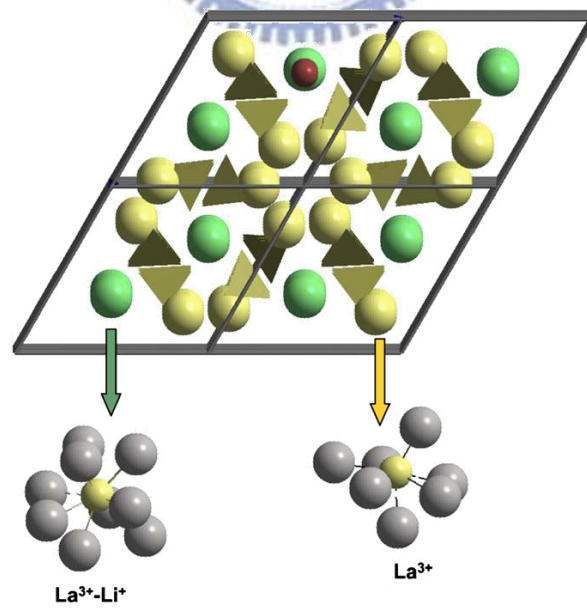


圖 2-6: $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [$\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$] 之晶體結構^[36]

^[36] M. Bettinelli et al, *Journal of Luminescence*, **128**, 738-740(2008)

第3章 實驗方法

3.1 實驗藥品

- (1) 碳酸鋰 (Li_2CO_3 , Lithium carbonate, ACS reagent grade, MP)
- (2) 碳酸鈉 (Na_2CO_3 , Sodium carbonate, 99.95%, ACROS ORGANICS)
- (3) 氧化釷 (Sc_2O_3 , Scandium oxide, 99.9%, ALDRICH Chemicals Company Inc., USA)
- (4) 氧化釔 (Y_2O_3 , Yttrium(III) oxide, 99.99%, SIGMA-ALDRICH Chemicals Company Inc., USA)
- (5) 氧化鐳 (La_2O_3 , Lanthanum(III) oxide, 99.99%, SIGMA-ALDRICH Chemicals Company Inc., USA)
- (6) 二氧化矽 (SiO_2 , Silicon(IV) dioxide, 99.6%, ~325 mesh, ALDRICH Chemicals Company Inc., USA)
- (7) 氧化鈰 (CeO_2 , Cerium(IV) oxide, 99.9%, ALDRICH Chemicals Company Inc., USA)
- (8) 氧化鎔 (Eu_2O_3 , Europium(III) oxide, 99.9%, SIGMA-ALDRICH

Chemicals Company Inc., USA)

(9) 氧化錳(MnO , Manganese(II) oxide , 99.99+% , ALDRICH Chemicals Company Inc., USA)

(10) 氧化鈹(Tb_4O_7 , Terbium(III , IV) oxide , 99.9% , ALDRICH Chemicals Company Inc., USA)

(11) 氟化鈉 (NaF , Sodium fluoride , purity , SHOWA)

(12) 氯化鈉 (NaCl , Sodium chloride , purity , SHOWA)



3.2 儀器設備

(1) 箱型高溫爐 (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 $7,056\text{ cm}^3$ ，配備 Eurotherm 818P 型溫控器及矽化鉬加熱元件，最高溫度可達 $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及桃園縣平鎮市奇豪電熱有限公司生產的程式控溫升降爐，溫度上限為 $1620\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，加熱空間為 $5,915\text{ cm}^3$ 和 $11,340\text{ cm}^3$ 。

(2) 高溫管狀通氣爐 (High temperature tubular furnaces)

使用新店市陵勝企業公司製作的管狀爐，其所使用的內襯鋼管(內徑 5 cm 且長度 130 cm)及附件為鋒澤企業社以沃斯田鐵系 347 號不銹鋼加工而成，其溫度上限為 1200°C 。

(3) X 光繞射儀 (X-ray diffractometer)

X 光繞射儀為 Bruker AXS D8 advance 機型，其光源為銅靶，功率為 2.2 KW。X 光源產生之原理為利用 40 kV 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 1.5405 \AA 的 $\text{K}\alpha$ X 射線，量測時之操作電流為 40 mA。掃瞄範圍之 2θ 值為 10 至 80 度，掃瞄模式為 $2\theta/\theta$ ，掃瞄速率為每分鐘 5 度。量測前先將分析樣品研磨成均勻細粉，

固定在樣品槽上以進行量測；必要時以矽粉做內標，以校正繞射峰之 2 θ 值。最後利用 DIFFRAC PLUS Evaluation 軟體處理數據及圖像。

(4) 螢光光譜儀 (Spectrofluorimeter)

使用美國 Jobin Yvon-Spex Instruments S. A. Inc. 公司所製 SpexFluorolog-3 螢光光譜儀，搭備 450W 氙燈與 Hamamatsu Photonics 所製造 R928 型光電倍增管為偵測器，掃描波長範圍為 200 至 1000 nm，並附有積分球量測量子效率。

(5) 紫外 - 可見光光譜儀 (UV-Visible diffuse reflectance spectrophotometer)

使用日本 Hitachi 公司所製型號 U-3010 紫外-可見光譜儀配備積分球 (integrating sphere) 以量測固態樣品的全反射光譜，使用聚四氟乙烯 (PTFE) 當作標準品，掃描波長範圍為 190 至 800 nm，並以軟體收集光譜訊號。

(6) 色度座標分析儀 (Color analyzer)

使用雷光公司代理日本製的色彩分析儀 Laiko DT-100，利用螢光光譜儀的氙燈為激發光源，藉由儀器的 CCD 偵測器可以量測樣品色度座標 (x,y) 與輝度值 (cd/m²)；另外以工業技術研究院量測技術研究中心葉迎春博士所

撰寫之色度座標分析軟體，將樣品量測所得到的 PL 光譜圖中強度對波長關係，利用該軟體計算各螢光體的色度座標(x, y)值。

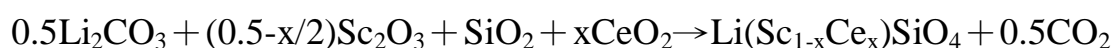
3.3 實驗流程

本研究全程使用固態合成法，將反應物依其化學計量比例秤量並混合均勻後，再於高溫爐中進行熱處理，在高溫下藉由離子的擴散結晶成相。此合成法為一種廣泛採用的技術，優點為合成步驟容易且產物之結晶性高，但缺點為產物粒徑大小不均勻，雖然存在上述的問題，但本研究著重開發新穎的螢光材料，因此選用固態合成法。



3.3.1 $\text{Li}(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4$ 螢光體之合成

依化學計量秤取起始物 Li_2CO_3 、 Sc_2O_3 、 SiO_2 與 CeO_2 進行以下反應：



($x=0.001\sim0.04$)，於瑪瑙研鉢研磨均勻後，放入加蓋的氧化鋁坩堝中



將氧化鋁坩堝置於高溫爐中，以 $1000\sim1300^\circ\text{C}$ 在空氣下燒結 8 小時



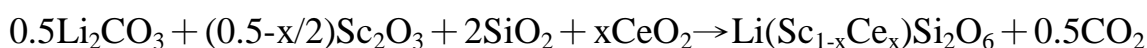
將燒結完的產物研磨均勻後，置於舟型坩堝中，利用管狀高溫爐，於 $15\%\text{H}_2/85\%\text{Ar}$ 氣氛下以 1000°C 退火處理 6 小時



將產物利用粉末 X-ray 繞射以鑑定結構，並進行螢光光譜、全反射光譜、CIE 色度座標與量子效率的測定

3.3.2 $\text{Li}(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_6$ 螢光體之合成

依化學計量秤取起始物 Li_2CO_3 、 Sc_2O_3 、 SiO_2 與 CeO_2 進行以下反應：



($x=0.002\sim0.04$)，於瑪瑙研鉢研磨均勻後，放入加蓋的氧化鋁坩堝中



將氧化鋁坩堝置於高溫爐中，以 $1000\sim1300^\circ\text{C}$ 在空氣下燒結 8 小時



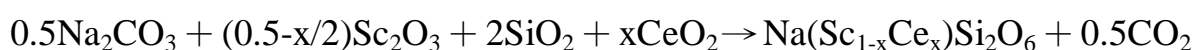
將燒結完的產物研磨均勻後，置於舟型坩堝中，利用管狀高溫爐，於 $15\%\text{H}_2/85\%\text{Ar}$ 氣氛下以 1000°C 退火處理 6 小時



將產物利用粉末 X-ray 繞射以鑑定結構，並進行螢光光譜、全反射光譜、CIE 色度座標與量子效率的測定

3.3.3 Na(Sc_{1-x}RE_x)Si₂O₆ 螢光體之合成 (RE=Ce, Eu)

依化學計量秤取起始物 Na₂CO₃、Sc₂O₃、SiO₂ 與 CeO₂ (或 Eu₂O₃) 進行以下反應：



(x=0.0005~0.04)，研磨均勻後置入加蓋的氧化鋁坩堝中



將氧化鋁坩堝置於高溫爐中，以 1000~1300°C 在空氣下燒結 8 小時



將燒結完的產物研磨均勻後，置於舟型坩堝中，利用管狀高溫爐，於 15% H₂/85% Ar 氣氛下以 1000°C 退火處理 6 小時

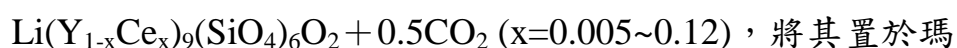
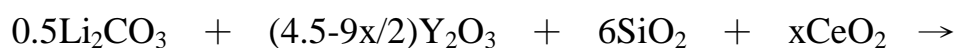


將產物利用粉末 X-ray 繞射以鑑定結構，並進行螢光光譜、全反射光譜、CIE 色度座標與量子效率的測定

3.3.4 $A(Y_{1-x}RE_x)_9(SiO_4)_6O_2$ 螢光體之合成 ($A=Li, Na$; $RE=Ce, Mn, Tb$)

依化學計量秤取起始物： Li_2CO_3 (或 Na_2CO_3)、 Y_2O_3 、 SiO_2

與 CeO_2 (或 MnO 、 Tb_4O_7)進行以下反應：



瑙研鉢研磨均勻後，放入加蓋的氧化鋁坩堝中



將氧化鋁坩堝置於高溫箱型氫氣爐中，分別以 $1200\sim1400^\circ C$ 範圍於 $15\%H_2/85\%Ar$ 氣氛下燒結 8 小時

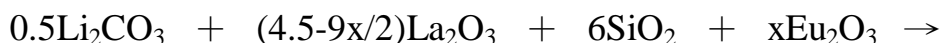


將產物利用粉末 X-ray 繞射以鑑定結構，並進行螢光光譜、全反射光譜、CIE 色度座標與量子效率的測定

3.3.5 $A(\text{La}_{1-x}\text{RE}_x)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 螢光體之合成 ($A=\text{Li}, \text{Na}$; $\text{RE}=\text{Eu}$)

依化學計量秤取起始物： Li_2CO_3 (或 Na_2CO_3)、 La_2O_3 、 SiO_2

與 Eu_2O_3 進行以下反應：



瑪瑙研鉢研磨均勻後，放入加蓋的氧化鋁坩堝中



將氧化鋁坩堝置於高溫箱型氫氣爐中，分別以 1200~1400
°C 範圍於 15% H_2 /85%Ar 氣氛下燒結 8 小時



將燒結完的產物研磨均勻後，置於舟型坩堝中，利用管狀高
溫爐，於 40% H_2 /60%Ar 氣氛下以 1000°C 退火處理 6 小時



將產物利用粉末 X-ray 繞射以鑑定結構，並進行螢光光譜、全
反射光譜、CIE 色度座標與量子效率的測定

第4章 結果與討論

4.1 Ce^{3+} 活化多矽酸鹽螢光體之研究

此部分系列的螢光體包括 $\text{LiScSiO}_4: \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6: \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6: \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2: \text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2: \text{Ce}^{3+}$ 等五種多矽酸鹽，表 4-1 分別為主體的晶格常數之比較。

表 4-1: Ce^{3+} 活化螢光體主體晶格參數之比較

Compound	LiScSiO_4	$\text{LiScSi}_2\text{O}_6$	$\text{NaScSi}_2\text{O}_6$	$\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
JCPDS No.	083-2246	083-2068	082-0532	281545(ICSD No.)	074-1404
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	hexagonal	hexagonal
Space group	$Pnma$	$C12/c1$	$C12/c1$	$P6_3/m$	$P6_3/m$
a (Å)	4.8214(7)	9.8033(7)	9.8372(10)	9.3108(14)	9.3274(10)
b (Å)	10.444(1)	8.9581(7)	9.0550(5)	9.3108(14)	9.3274(10)
c (Å)	5.9729(9)	5.3515(4)	5.3488(6)	6.7088(10)	6.7554(7)
α	90.0°	90.0°	90.0°	90.0°	90.0°
β	90.0°	110.28(0)°	107.18(0)°	90.0°	90.0°
γ	90.0°	90.0°	90.0°	120.0°	120.0°
V (Å ³)	300.76(7)	440.83(65)	455.20(71)	503.67(13)	508.98(9)
Z	4	4	4	1	1
Optimal synthesis temperature	1150°C	1150°C	1200°C	1400°C	1400°C
Site	CN(Li ⁺)=6 CN(Sc ³⁺)=6 CN(Si ⁴⁺)=4	CN(Li ⁺)=4 CN(Sc ³⁺)=6 CN(Si ⁴⁺)=4	CN(Na ⁺)=6 CN(Sc ³⁺)=6 CN(Si ⁴⁺)=4	CN(Li ⁺)=6 CN(Y ³⁺ 1)=6 CN(Y ³⁺ 2)=6 CN(Si ⁴⁺)=4	CN(Na ⁺)=6 CN(Y ³⁺ 1)=6 CN(Y ³⁺ 2)=6 CN(Si ⁴⁺)=4
Reference	[31]	[32]	[33]	[34]	[34]

4.1.1 $\text{LiScSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之研究

本研究以高溫固態合成法，燒結完後由粉末 X-ray 繞射圖譜可發現 $\text{LiScSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體為純相，並未受 Ce^{3+} 摻雜的影響而改變主體結構，如圖 4-1 所示。

由圖 4-2(b)之激發與放光光譜顯示， $\text{LiScSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體在 300~400 nm 有源自 $^2\text{F}_{5/2}$ 基態($4f^1$)躍遷至 ^2D 激發態($5d^1$)所造成的吸收帶，由於結晶場的影響 (Crystal field effect) 使激發態分裂成數個能階，因此造成 325 nm 及 365 nm 處出現寬帶吸收峰。而圖 4-2(a)之漫反射光譜顯示主體與摻入稀土離子後的吸收峰位置很相近，並對照圖 4-2(b)中 $\text{LiScSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 之激發光譜與摻入 Ce^{3+} 離子的漫反射光譜，發現其激發與吸收峰波長只有部分吻合，推測應有部分能量為主體先吸收後再傳遞給 Ce^{3+} 所致。

$\text{LiScSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體的放射帶波長為 416 nm，為一紫藍光放射的材料，其放光強度隨著摻雜濃度的增加而提高，當摻雜濃度達 0.2% 時有最佳強度，一旦摻雜濃度高於 0.2% 時， Ce^{3+} 有機會吸收鄰近 Ce^{3+} 的放光後再進行數次放光，在這傳遞過程中能量會逐次損失，導致最終的放光強度減弱，即為濃度淬滅 (Concentration quenching) 的現象，如圖 4-3。

因 LiScSiO_4 中之 Sc^{3+} 只有一種結晶學獨立的格位，故可利用 Peak Fit 軟體將其解析為兩個放射峰，其波長分別為 413 nm 與 445 nm，此源自於

$5d^1$ 激發態能階迅速地經由非輻射弛豫 (Non-radiative relaxation) 的過程，緩解至 $5d$ 的最低能階後，再輻射躍遷至 $4f^1$ 基態能階所造成的放射，由於 Ce^{3+} 的 $4f^1$ 電子基態能階受到自旋軌域耦合 (Spin-orbit coupling) 影響而分裂成 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 兩能階，因此推測 Ce^{3+} 從激發態以輻射緩解到基態時，會產生兩能量相近的放射峰，兩峰重疊的結果造成其呈現不對稱的寬帶放光，如圖 4-4 所示。

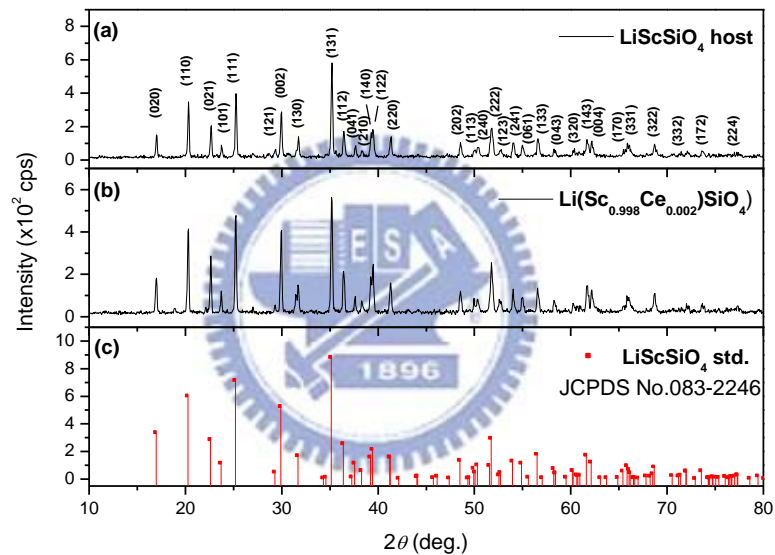


圖 4-1:(a) $LiScSiO_4$ (b) $Li(Sc_{0.998}Ce_{0.002})SiO_4$ 與(c) $LiScSiO_4$ 樣品 XRD 圖譜之比較

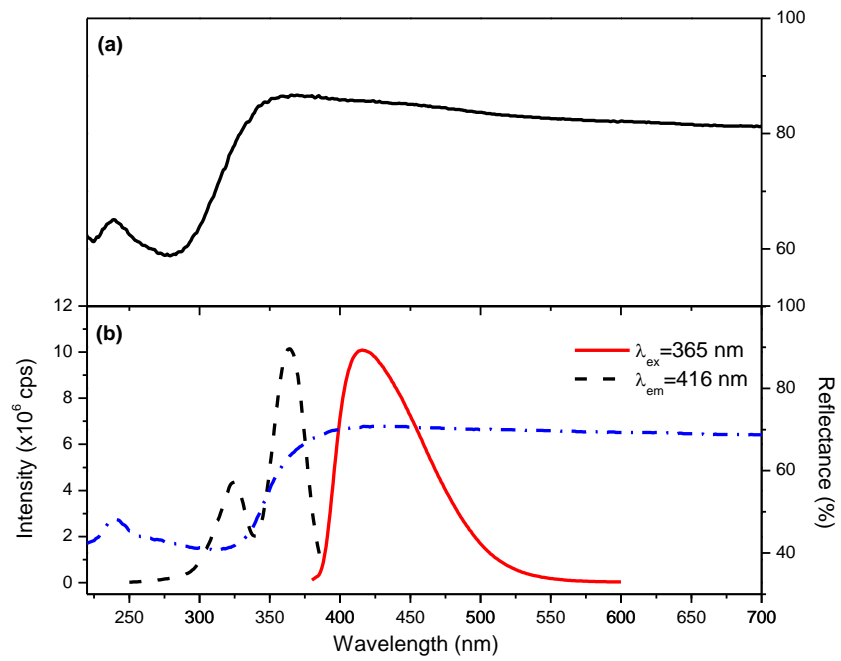


圖 4-2:(a) LiScSiO_4 漫反射光譜與(b) $\text{Li}(\text{Sc}_{0.998}\text{Ce}_{0.002})\text{SiO}_4$ 漫反射、激發與放光光譜

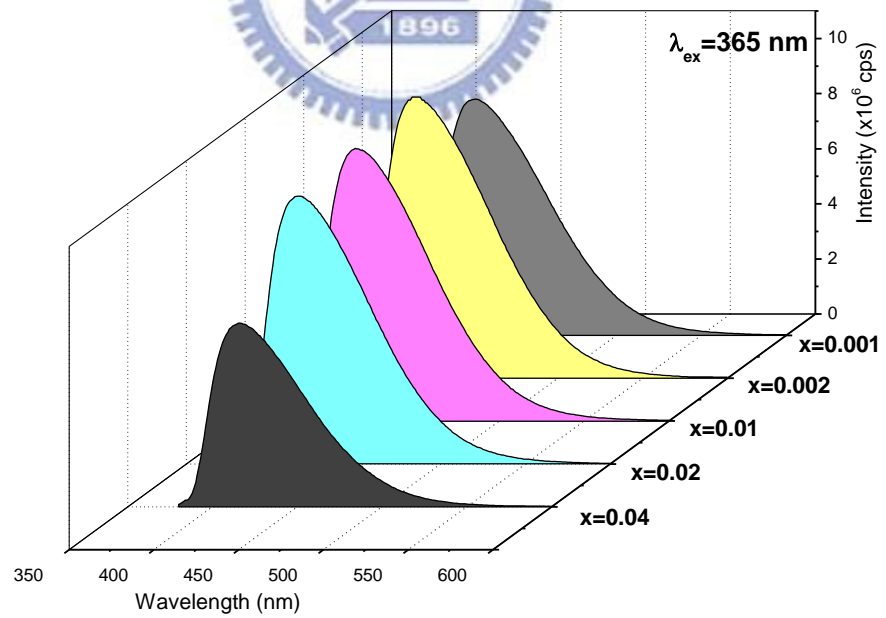


圖 4-3: $\text{Li}(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4$ 之發光強度與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係

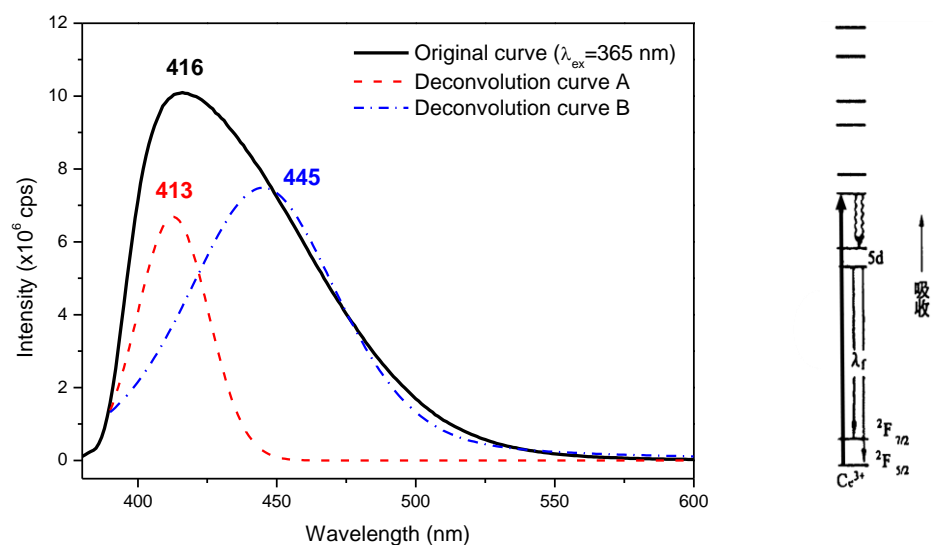


圖 4-4:Li(Sc_{0.998}Ce_{0.002})SiO₄ 放光光譜之解析

4.1.2 LiScSi₂O₆:Ce³⁺ 螢光體之研究

本研究以高溫固態合成法，將反應物在空氣下經 1150℃ 燒結得到 LiScSi₂O₆ 主體與摻雜 Ce³⁺ 的螢光體，由粉末 X-ray 繞射圖譜可發現 LiScSi₂O₆:Ce³⁺ 螢光體為純相，並未受到摻雜的影響而改變主體結構，如圖 4-5 所示。

圖 4-6(b)之激發與放光光譜顯示，LiScSi₂O₆:Ce³⁺ 螢光體在 250~350 nm 範圍具有源自 4f¹→5d¹ 躍遷所造成波長為 302 nm 及 330 nm 的寬吸收帶。而圖 4-6(a)之漫反射光譜顯示主體的吸收與所摻入稀土離子吸收波長有所不同，並比較圖 4-6(b)中 LiScSi₂O₆:Ce³⁺ 之漫反射光譜在 330 nm 處有明顯的吸收，與激發光譜的最佳激發位置吻合，因可證明受到激發者為稀土

離子而非主體本身。

$\text{LiScSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體的放射帶波長為 391 nm，為一放射紫藍光的材料，當摻雜濃度達 2% 時有最佳強度（圖 4-7）。因 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ 中之 Sc^{3+} 只有一種結晶學獨立的格位，故可利用 Peak Fit 軟體將 Ce^{3+} 之放射峰解析成兩波長，分別為 380 nm 與 416 nm 放射峰，其源自於 $5d^1$ 激發態能階迅速地經由非輻射弛豫，緩解至 $5d$ 的最低能階後，再輻射躍遷至 Ce^{3+} 的兩個 $4f^1$ 基態能階： $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 所造成，因此推測 Ce^{3+} 從激發態以放光形式緩解至基態時，則會產生兩個能量相近的放射峰，兩峰重疊的結果造成其呈現不對稱的寬帶放射，如圖 4-8 所示。

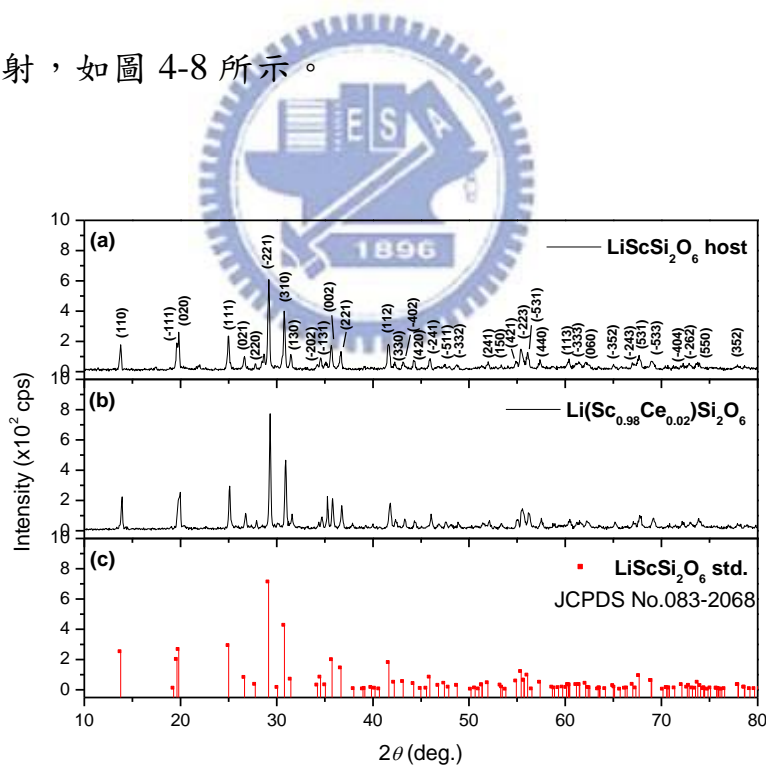


圖 4-5:(a) $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ (b) $\text{Li}(\text{Sc}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})\text{Si}_2\text{O}_6$ 與(c) $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ 樣品 XRD 圖譜之比較

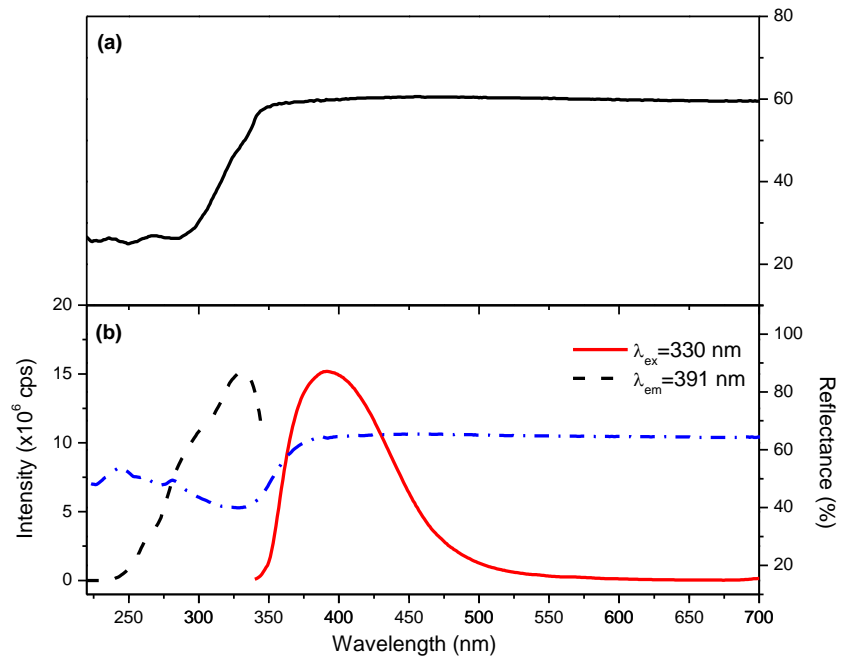


圖 4-6:(a) $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ 漫反射光譜與(b) $\text{Li}(\text{Sc}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})\text{Si}_2\text{O}_6$ 漫反射、激發與放光光譜

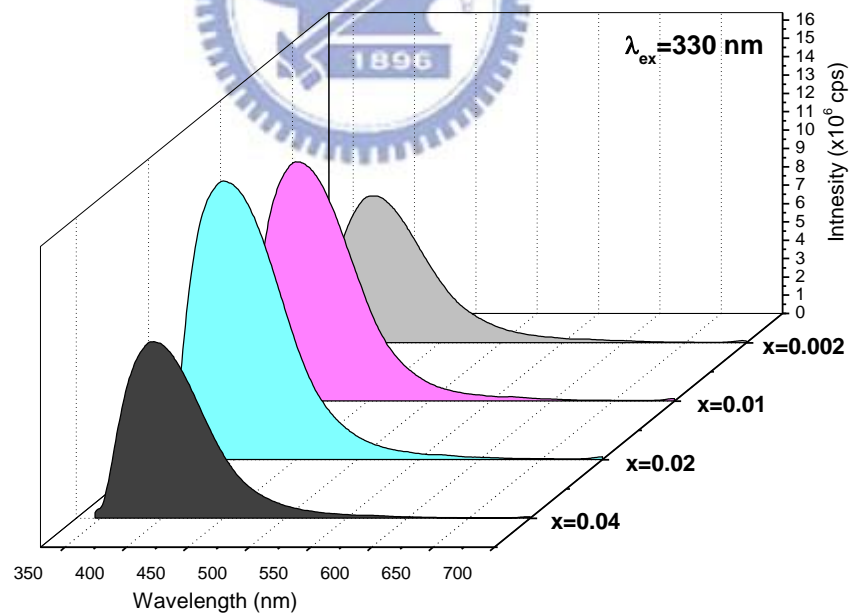


圖 4-7: $\text{Li}(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_6$ 之放光強度與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係

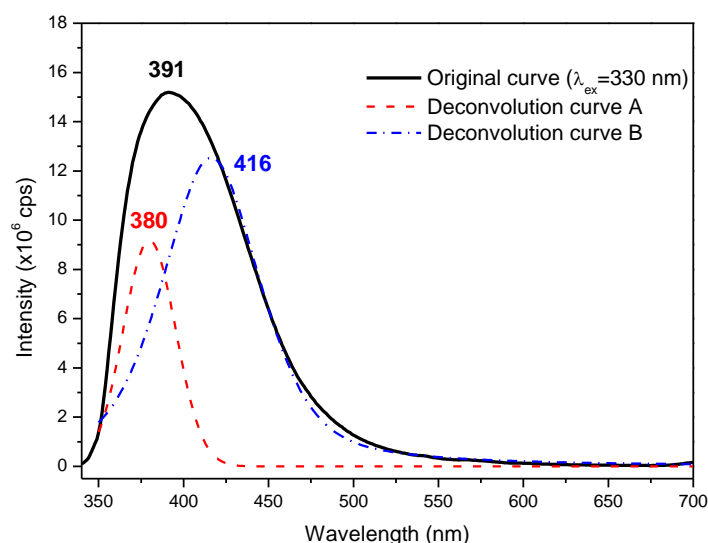


圖 4-8: $\text{Li}(\text{Sc}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})\text{Si}_2\text{O}_6$ 發光光譜之解析

此外，本研究曾試圖在 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體中，部分摻雜 Y^{3+} 或 La^{3+} 以取代 Sc^{3+} 格位，藉以改變主體中 Ce^{3+} 環境的共價性或結晶場，期能改善激發與放光波長過短的現象。圖 4-9 為摻雜 10% Y^{3+} 與 La^{3+} 的 XRD 圖譜，摻雜 Y^{3+} 後大致保持純相，而 La^{3+} 的摻雜在 $25\sim 30^\circ$ 左右有些微雜相的出現，但結構並無大幅的改變。

圖 4-10 則為摻雜 10% Y^{3+} 與 La^{3+} 的激發與放光光譜，在摻雜 10% Y^{3+} 的情況下，推測因 Y^{3+} 的摻雜使晶格撐大，造成原子間的距離相較於未摻雜前變得稍長，導致周圍環境對於 Ce^{3+} 的作用力變小，結晶場效應因而變弱，使能階分裂的程度變小，因此在結晶場變因的影響之下，發光特性應有藍位移的趨勢；不過若由共價性的角度切入，Y 的電負度為 1.22，Sc

為 1.36，而 O 為 3.44，因此可得知離子性的強弱程度為 $\{Y-O\} > \{Sc-O\}$ ，O 的電子比較容易受到 Y 的吸引，所以在 Y-O 另一端和 O 鍵結的 Ce 之共價性相對地也較高，簡單示意圖如圖 4-11，故 Ce^{3+} 能階所對應的電子躍遷會往低能量偏移，因此在共價性變因的考量下，發光特性應有紅位移的現象。如同 1.2.3 節所述，結晶場與共價性的效應是同時存在並互相抗衡的，因此本實驗中以 Y^{3+} 取代 Sc^{3+} 的情況應由共價性的影響程度較為強烈，因此最終總和的結果由共價性效應來主宰^[8]，故 $Li(Sc_{0.88}Y_{0.1}Ce_{0.02})Si_2O_6$ 之激發波長從 330 nm 位移至 350 nm，而放光波長也從 391 nm 位移至 414 nm，其紅位移值約 20 nm。

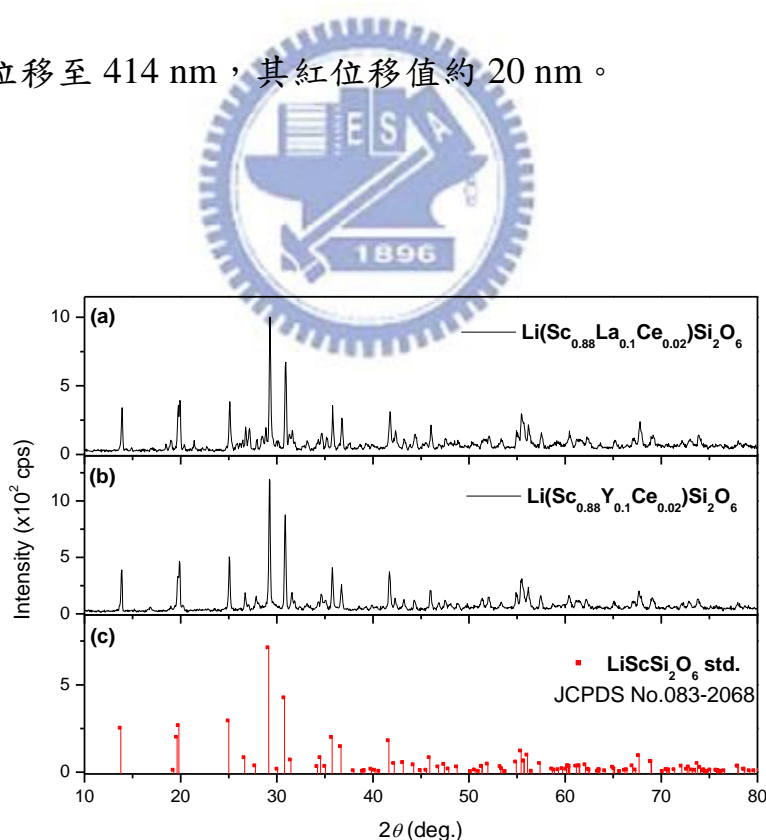


圖 4-9:(a) $Li(Sc_{0.88}La_{0.1}Ce_{0.02})Si_2O_6$ (b) $Li(Sc_{0.88}Y_{0.1}Ce_{0.02})Si_2O_6$ 與 (c) $LiScSi_2O_6$ 樣品 XRD 圖譜之比較

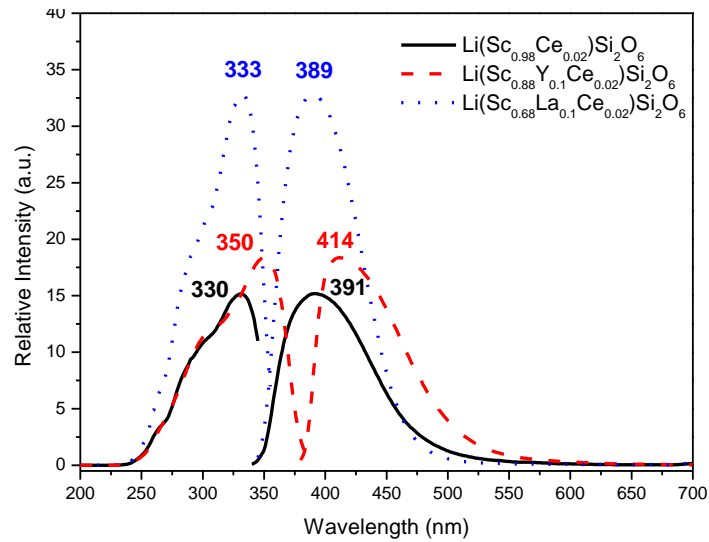


圖 4-10: $\text{Li}(\text{Sc}_{0.88}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.02})\text{Si}_2\text{O}_6$ 與 $\text{Li}(\text{Sc}_{0.88}\text{Y}_{0.1}\text{Ce}_{0.02})\text{Si}_2\text{O}_6$ 之激發與放光光譜

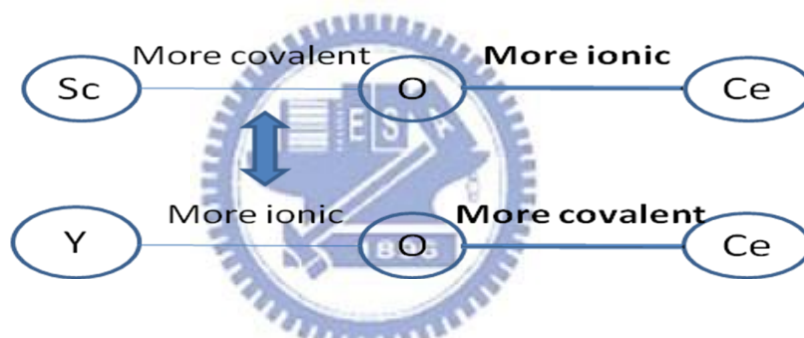


圖 4-11: Sc-O-Ce 與 Y-O-Ce 鍵結相對共價性與離子性之示意圖

而在摻雜 $10\%\text{La}^{3+}$ 的情況下，激發與放光波長並無明顯的位移，但相較於未摻雜 La^{3+} 之前，其強度大幅提升了兩倍以上。由離子半徑的觀點，若以六配位的格位為基準， Sc^{3+} 的離子半徑為 0.745\AA ， La^{3+} 為 1.032\AA ， Ce^{3+} 則為 1.01\AA ，因此 Ce^{3+} 傾向取代 La^{3+} 格位，其晶格扭曲的程度較小，消光的程度也較微弱，故其放光強度較強。

4.1.3 NaScSi₂O₆:Ce³⁺ 螢光體之研究

本研究以高溫固態法所合成，NaScSi₂O₆:Ce³⁺ 的螢光體，經粉末 X-ray 繞射鑑定發現其為純相，如圖 4-12 所示，且未受 Ce³⁺ 摻雜的影響而改變主體結構。

圖 4-13(b)顯示 NaScSi₂O₆:Ce³⁺ 螢光體在 250~350 nm 範圍具有源自於 4f¹→5d¹ 躍遷所造成的吸收帶，而漫反射光譜顯示主體的吸收與摻入 Ce³⁺ 後的吸收波長有所差異，若比較 NaScSi₂O₆:Ce³⁺ 之激發光譜與摻入稀土離子的漫反射光譜，發現其激發與吸收峰波長大致符合，故可證明受到激發者為稀土離子而非主體本身。

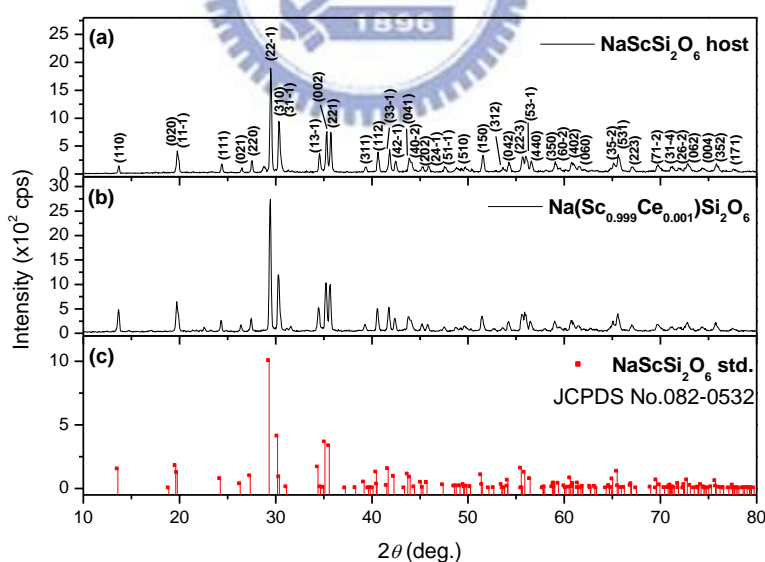


圖 4-12:(a) NaScSi₂O₆ (b) Na(Sc_{0.999}Ce_{0.001})Si₂O₆ 與(c) NaScSi₂O₆ 樣品 XRD 圖譜之比較

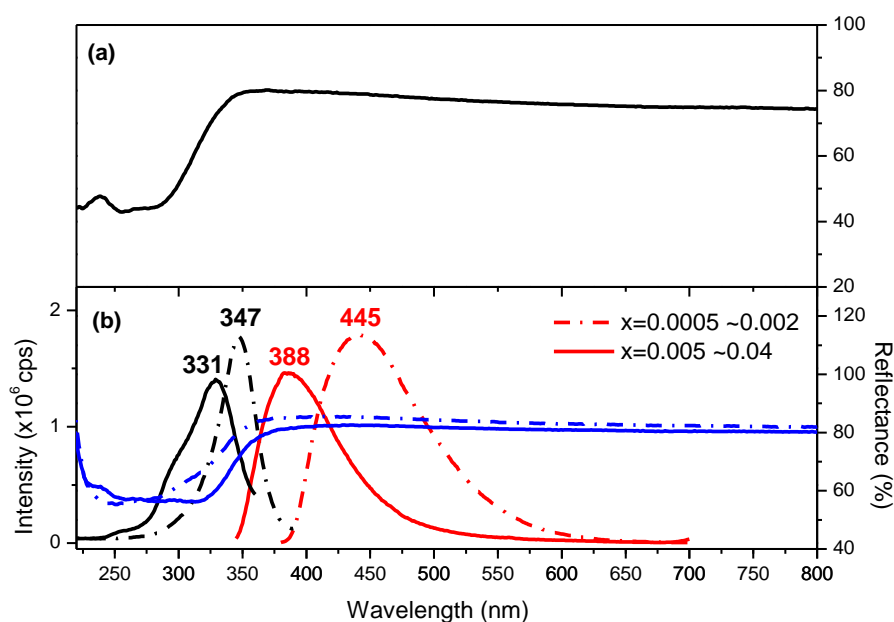


圖 4-13:(a) NaScSi₂O₆ 漫反射光譜與(b) Na(Sc_{1-x}Ce_x)Si₂O₆ 漫反射、激發與放光光譜

圖 4-13(b)之激發與放光光譜顯示，NaScSi₂O₆:Ce³⁺ 螢光體具有兩組激發與放光波長，當 Ce³⁺ 摻雜濃度為 0.05%~0.2% 時，其對應最佳激發與放光波長為 347 nm 及 445 nm，當摻雜濃度達 0.1% 時有最佳強度，如圖 4-14 所示；若將 Ce³⁺ 摻雜濃度提高至 0.5%~4% 範圍時，最佳激發波長則為 331nm，放射 388 nm 波長紫藍光，放光特徵類似 LiScSi₂O₆:Ce³⁺ 螢光體，激發與放光皆位於紫外光波段，其摻雜濃度為 0.5% 時有最佳發光強度，如圖 4-15 所示。本研究推測造成兩組激發與放射峰的原因為六配位 Sc³⁺ 的離子半徑為 0.745Å，相較於六配位 Ce³⁺ 的 1.01Å 小了許多，主體對於 Ce³⁺ 摻雜的容許量很小，而當 Ce³⁺ 濃度愈高時，主體的晶格將增大，原子之間的距離相對地也會變長，Ce³⁺ 因周圍環境作用力變小，其受到結晶場的影響

響亦變弱，因此結晶場對於 Ce^{3+} 能階的分裂影響程度較不顯著，故造成激發波長從 347 nm 位移至 331 nm，而發光波長由 445 nm 位移至 388 nm，呈現波長藍位移的現象。

$\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ 晶格中之 Sc^{3+} 只有一種結晶學獨立的格位，兩組不同濃度範圍之放光波長利用 Peak Fit 軟體分別解析可得波長為 433、479 nm 與 381、416 nm 放射峰，此分析結果應源自於 $5d^1$ 激發態能階迅速地經由非輻射弛豫的過程，緩解至 $5d$ 的最低能階後，再輻射躍遷至 Ce^{3+} 的兩個 $4f^1$ 基態能階： $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ ，因此推測 Ce^{3+} 從激發態輻射緩解至基態時，產生兩個能量相近的放射峰，該兩峰重疊造成不對稱的寬帶發光，如圖 4-16 所示。

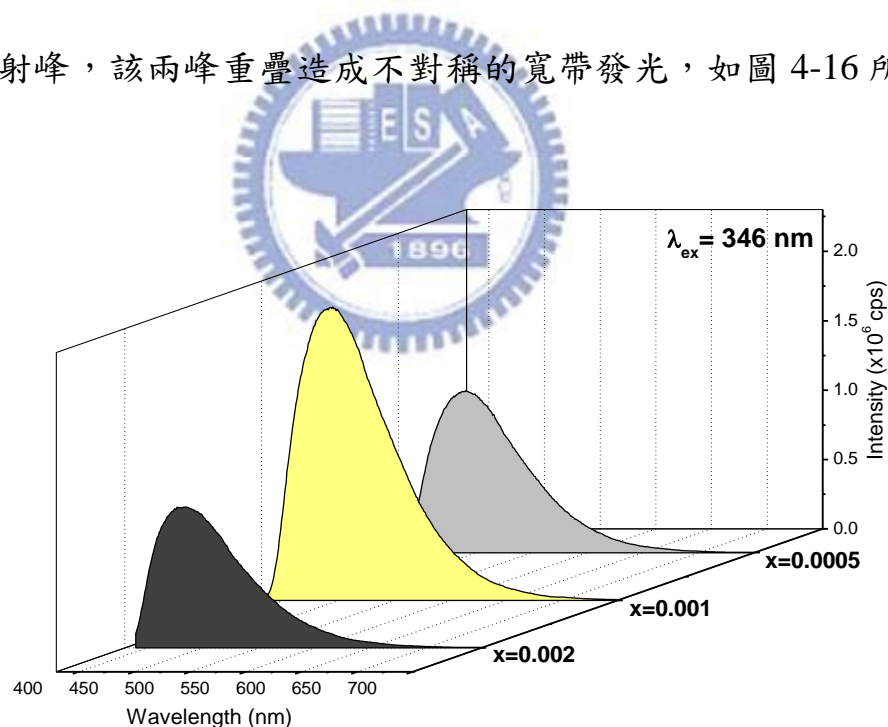


圖 4-14: $\text{Na}(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_6$ 放光強度與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係

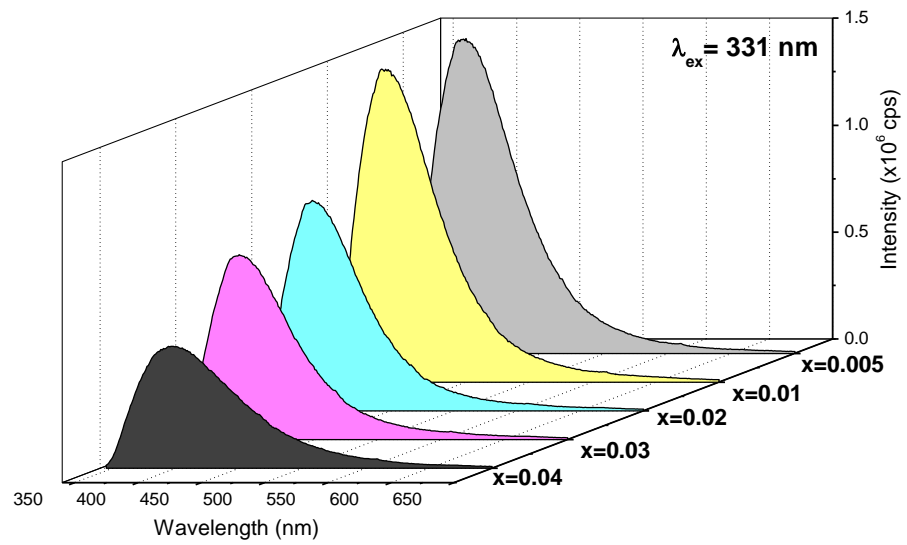


圖 4-15: $\text{Na}(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_6$ 放光強度與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係

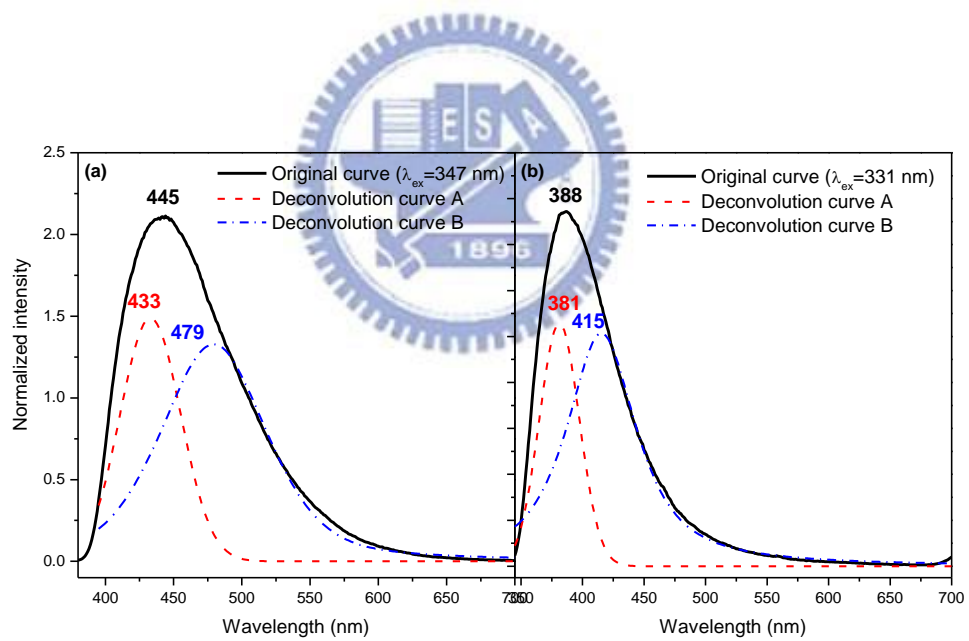


圖 4-16:(a) $\text{Na}(\text{Sc}_{0.999}\text{Ce}_{0.001})\text{Si}_2\text{O}_6$ 與 (b) $\text{Na}(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_6$ 發光光譜之解析

4.1.4 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之研究

本研究以高溫固態法所合成 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體經由粉末 X-ray 繞射 (圖 4-17) 鑑定可發現其為純相，其主體結構未受 Ce^{3+} 摻雜的影響而改變。

圖 4-18(b) 之激發與放光光譜顯示， $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體在 250~400 nm 範圍有源自 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 躍遷造成的吸收帶，而圖 4-18(b) 相較於圖 4-18(a) 之主體漫反射光譜顯示 Ce^{3+} 摻雜後有明顯的吸收，且與 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 之激發光譜中激發波長非常吻合，故可證明受激發者為 Ce^{3+} 而非主體本身。

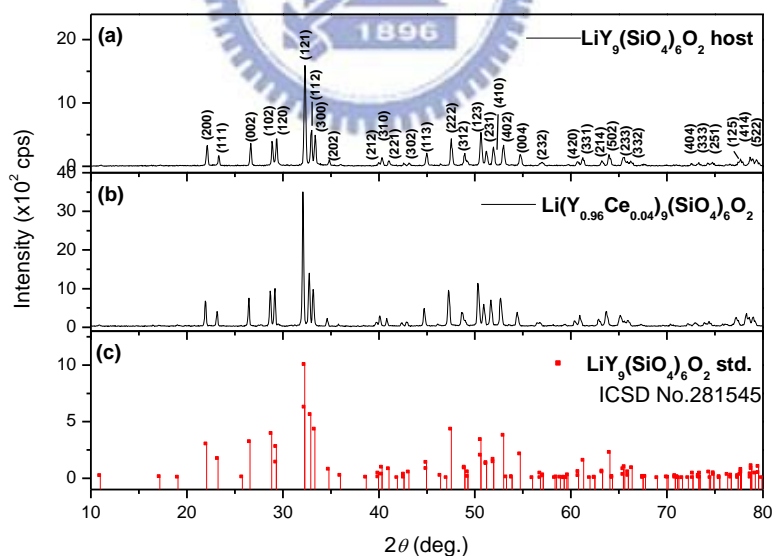


圖 4-17: (a) $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (b) $\text{Li}(\text{Y}_{0.96}\text{Ce}_{0.04})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 (c) $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 樣品 XRD 圖譜之比較

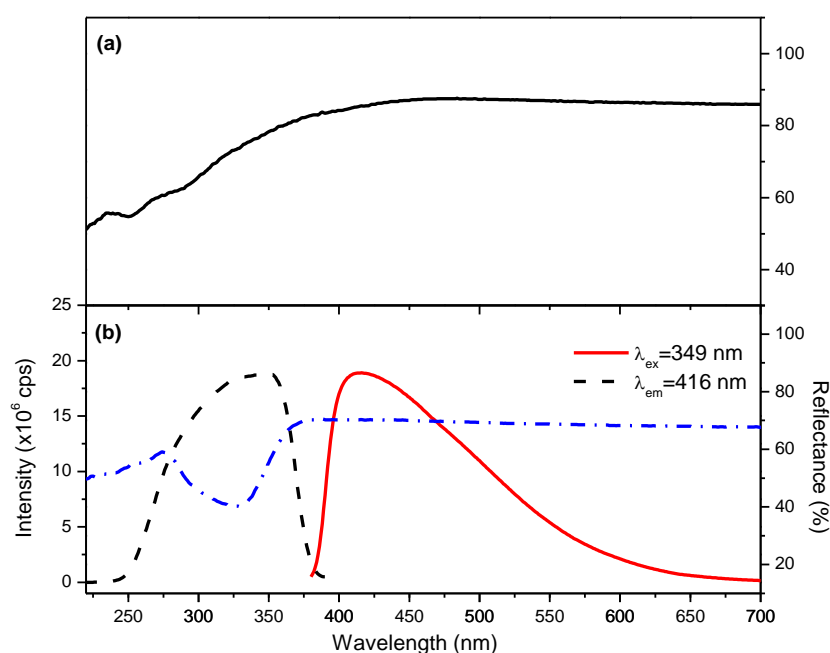


圖 4-18:(a) $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之漫反射光譜與(b) $\text{Li}(\text{Y}_{0.96}\text{Ce}_{0.04})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 漫反射、激發與放光光譜

$\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Ce}^{3+}$ 之激發光譜隨著 Ce^{3+} 摻雜濃度而呈現不同的波形及最佳激發波長，由晶體結構得知 Y^{3+} 有兩個格位，因此摻雜的 Ce^{3+} 具有兩種配位環境，圖 4-19 為不同配位環境中 Ce^{3+} 電子能階躍遷示意圖，假設 A、B、C 及 D 分別為由基態 ($^2\text{F}_{5/2}$) 躍遷至兩種不同格位之激發態的能階 ($^2\text{D}_{3/2}$ 、 $^2\text{D}_{5/2}$)，則理論上應有四組吸收峰，其可藉由 Peak Fit 軟體解析獲得四組吸收峰波長，其包括 A (274~279 nm)、B (292~314 nm)、C (330~347 nm) 及 D (352~362 nm) 等寬帶吸收峰，由圖 4-20 可發現 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Ce}^{3+}$ 螢光體之最佳激發波長主要以 Ce^{3+} 的濃度劃分為兩個範圍，當 $0.1\% \leq [\text{Ce}^{3+}] \leq 2\%$ 時，吸收峰之間相對強度的關係為 C 的貢獻最

大，其次為 B、D 和 A，由此指出 Ce^{3+} 的電子從基態躍遷至 C 能帶的機率為最高，其最佳激發波長為 323~331 nm，如圖 4-20(a)~(d)所示；而當 $4\% \leq [\text{Ce}^{3+}] \leq 12\%$ 時，吸收峰之間相對強度的關係為 $B > C > D > A$ ， Ce^{3+} 電子躍遷至 B 激發態的機率較高，其最佳激發波長為 349~352 nm，如圖 4-20(e)~(h)所示。綜合上述假設的情況，可推論不同能階間的電子躍遷有受到 Ce^{3+} 濃度所主導的可能性，因此隨著 Ce^{3+} 摻雜的濃度愈高，可觀察到 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Ce}^{3+}$ 之最佳激發波長從 323 nm 至 352 nm，呈現紅位移的趨勢。

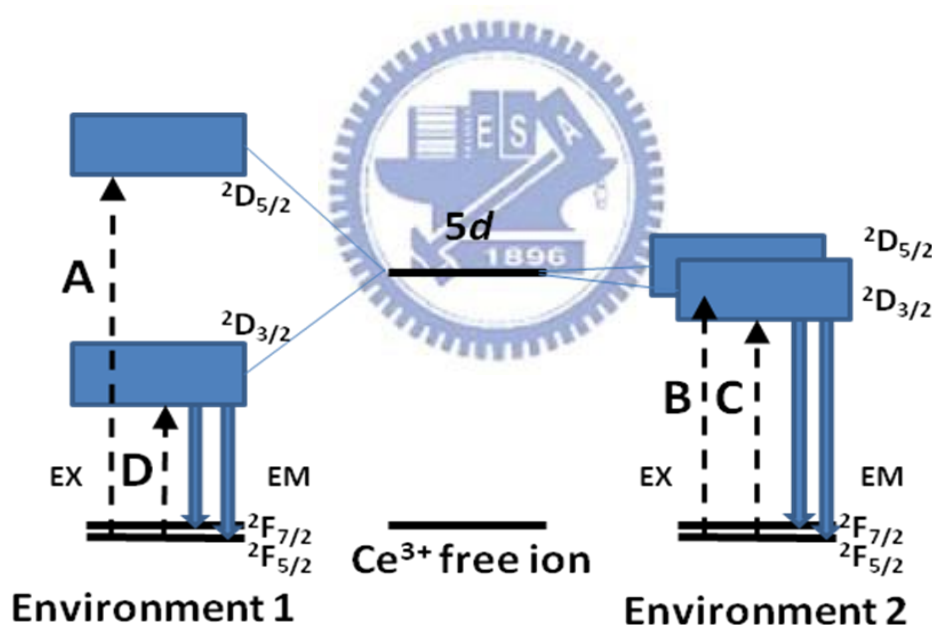


圖 4-19: Ce^{3+} 位於不同配位環境的電子躍遷示意圖

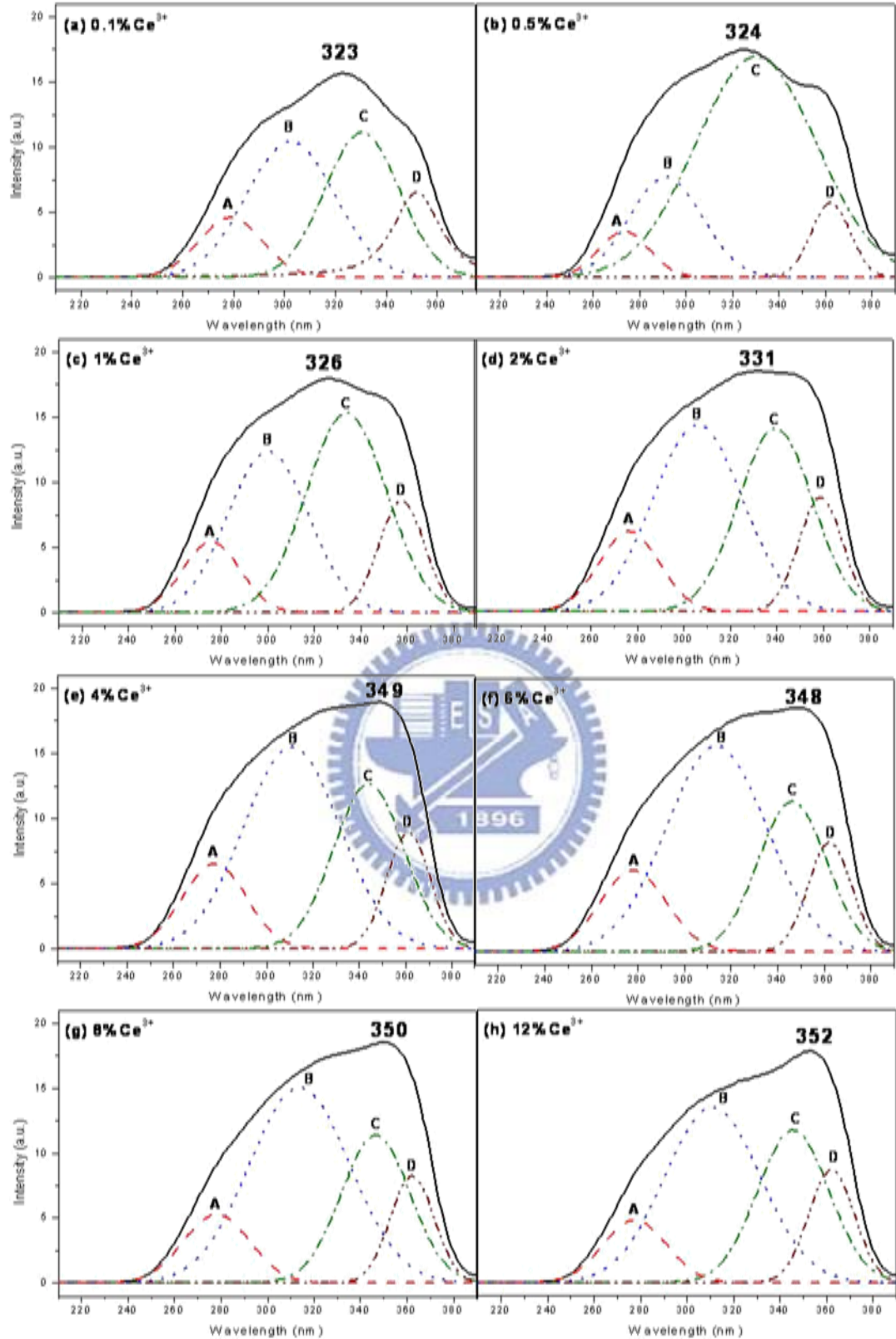


圖 4-20: $\text{Li}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 激發光譜之解析： $x =$ (a) 0.001, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.02, (e) 0.04, (f) 0.06, (g) 0.08 與 (h) 0.12

$\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 摻雜 Ce^{3+} 螢光體的放射波長為 416 nm，為一放射藍光的材料，當摻雜濃度達 4% 時有最佳強度（圖 4-21）。因 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 中之 Y^{3+} 有兩種結晶學獨立的格位：一個 Y^{3+} 與 Li^+ 、 Y^{3+} 共同占有的格位，故可利用 Peak Fit 軟體將 Ce^{3+} 之放射峰解析為四個波長，分別為 400、419、451 與 507 nm，其對應於兩種格位的 Ce^{3+} 從激發態輻射緩解至基態時，電子自 5d 的最低能階輻射躍遷至 Ce^{3+} 的兩個 $4f^1$ 基態能階： $^2\text{F}_{7/2}$ 和 $^2\text{F}_{5/2}$ 所致，因此推測 Ce^{3+} 會產生四個能量相近的放射峰，其重疊的結果呈現不對稱的寬帶放光，如圖 4-22 所示。此外， Ce^{3+} 摻雜濃度的提升也伴隨了放射峰逐漸寬化的現象（圖 4-23），當晶格中 Ce^{3+} 含量增加時，活化劑之間的距離相對地較短， Ce^{3+} 吸收光子後易將能量傳遞至鄰近的 Ce^{3+} ，在傳遞的過程中 5d 能階經由熱緩解而造成部分的能量損失，因此推測當鄰近 Ce^{3+} 輻射放光時，除了濃度淬滅的現象之外，也伴隨著紅位移貢獻的增加，故呈現放射峰寬化的情形，在 CIE 色度座標上也明顯的從較為飽和藍的位置位移至水藍色區域，如圖 4-24 與表 4-2 所示。

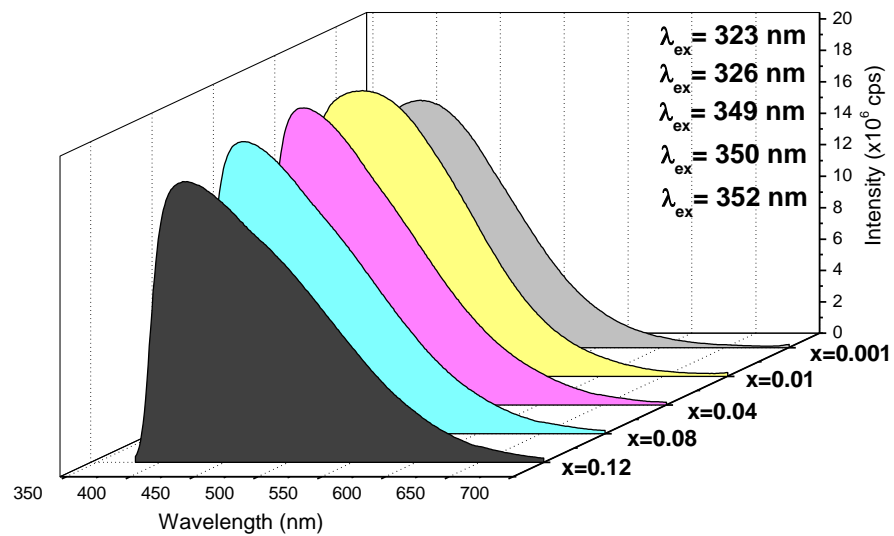


圖 4-21: $\text{Li}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之放光強度與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係

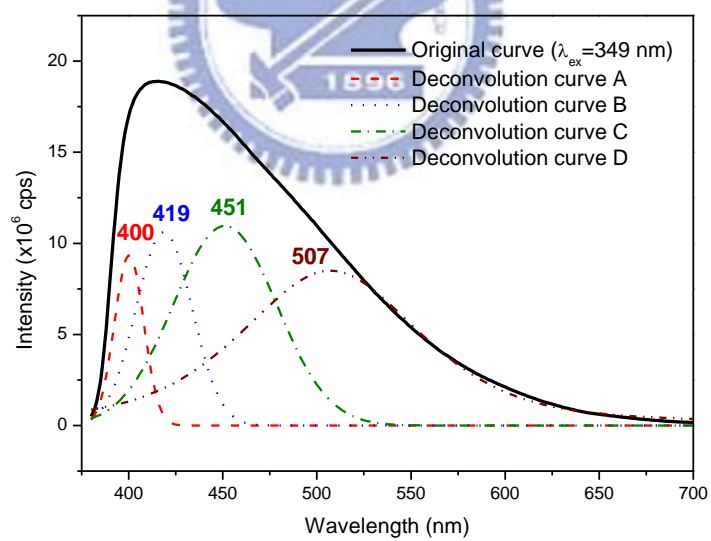


圖 4-22: $\text{Li}(\text{Y}_{0.96}\text{Ce}_{0.04})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 發光光譜之解析

表 4-2: $\text{Li}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之 CIE 色度座標值

λ_{ex} (nm)	樣品	$\text{Li}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	色度座標
323	A	$x=0.001$	(0.18,0.13)
326	B	$x=0.01$	(0.19,0.15)
349	C	$x=0.04$	(0.19,0.17)
348	D	$x=0.06$	(0.20,0.19)
352	E	$x=0.12$	(0.22,0.23)

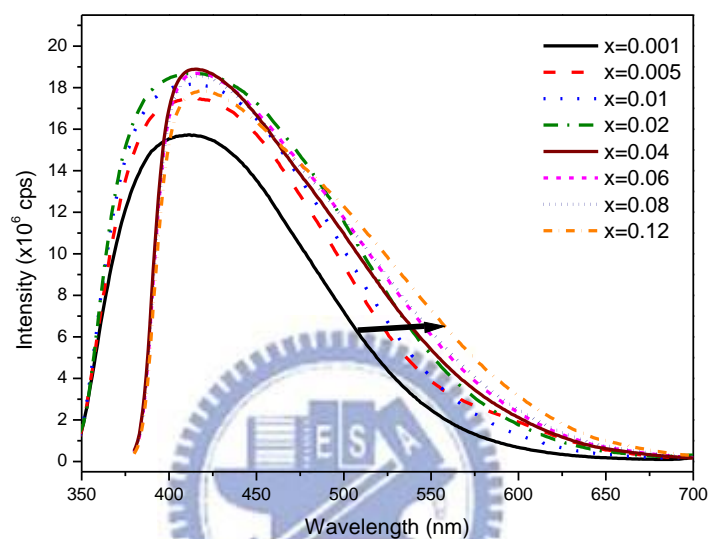


圖 4-23: $\text{Li}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 放光光譜寬化現象示意圖

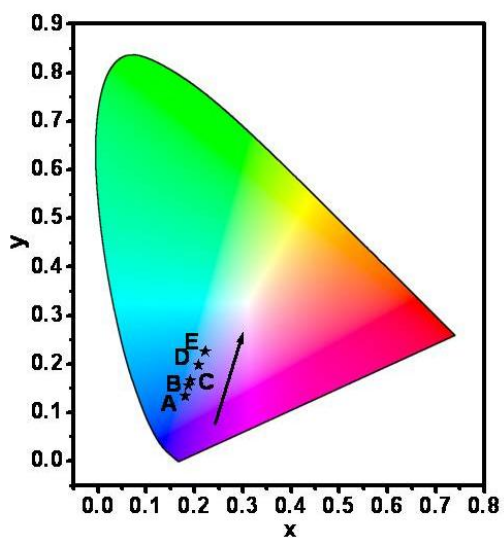


圖 4-24: $\text{Li}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之 CIE 色度座標值之比較

4.1.5 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之研究

本研究以高溫固態法所合成 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體經由粉末 X-ray 繞射鑑定為純相（圖 4-25），可發現其主體結構未受摻雜 Ce^{3+} 而改變。

圖 4-26 之激發與放光光譜顯示 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體在 250~400 nm 範圍具有源自 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 躍遷所造成的吸收帶，包括 323 nm 及 354nm 的寬帶吸收峰。而圖 4-26(a)之漫反射光譜顯示主體的吸收與摻入 Ce^{3+} 的吸收位置有所不同，並比較圖 4-26(b)中 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 之激發光譜與摻入稀土離子的漫反射光譜，得其激發位置與吸收峰大致符合，因可證明受激發者為 Ce^{3+} 而非主體本身。

$\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 摻雜 Ce^{3+} 螢光體的放射波長為 413 nm，為一放射藍光的材料，其激發與放射特徵與等結構的 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 差異不大，摻雜濃度達 1% 時有最佳放光強度（圖 4-27）。因 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 中之 Y^{3+} 有兩種結晶學獨立的格位：一個 Y^{3+} 格位與 Na^+ 、 Y^{3+} 共同占有的格位，故可利用 Peak Fit 軟體將 Ce^{3+} 之放射峰解析為四個波峰，分別為 397、412、437 與 482nm，此為兩種不同格位的 Ce^{3+} 自 $5d$ 的最低能階輻射躍遷至 Ce^{3+} 的兩個 $4f^1$ 基態能階： $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ ，致使 Ce^{3+} 從激發態以放光形式回到基態時會產生四個能量相近的放射峰，如圖 4-28 所示。

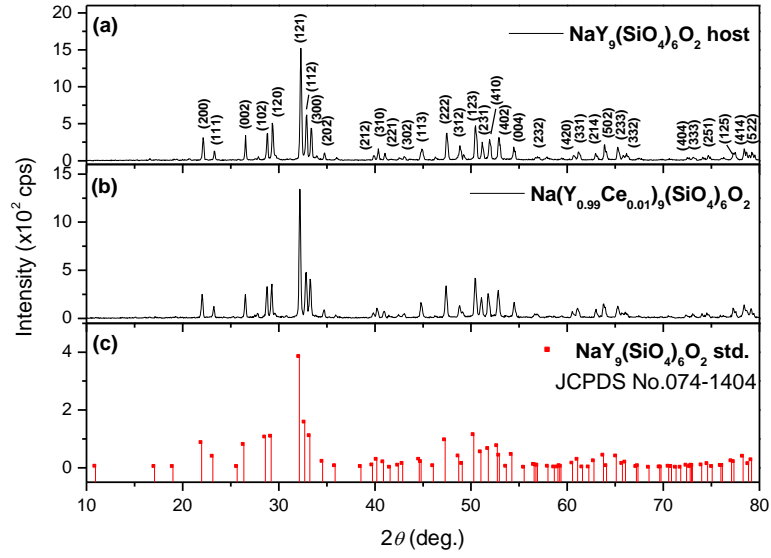


圖 4-25:(a) $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (b) $\text{Na}(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與(c) $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 樣品 XRD 圖譜之比較

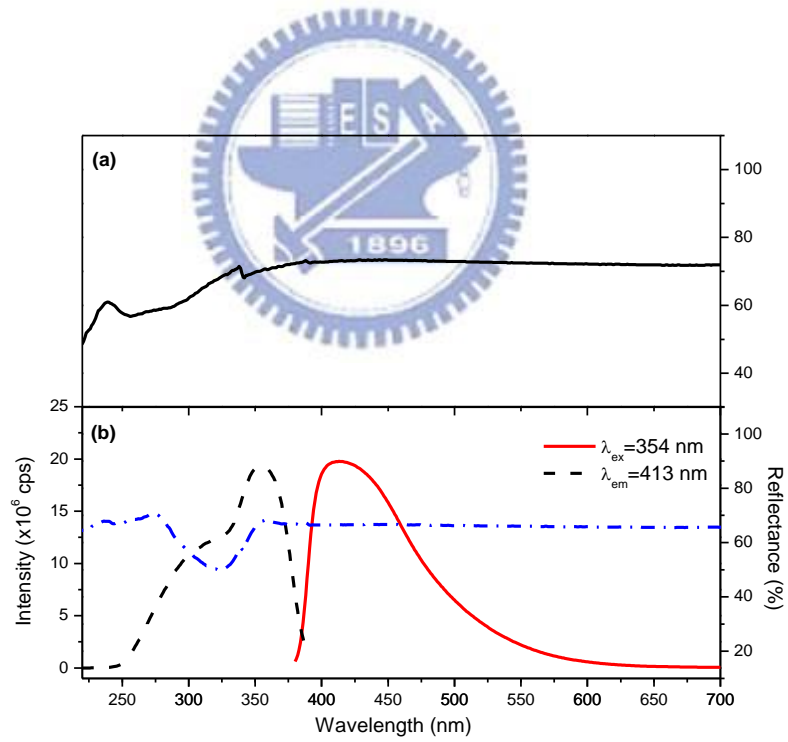


圖 4-26:(a) $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之漫反射光譜與(b) $\text{Na}(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 漫反射、激發與放光光譜

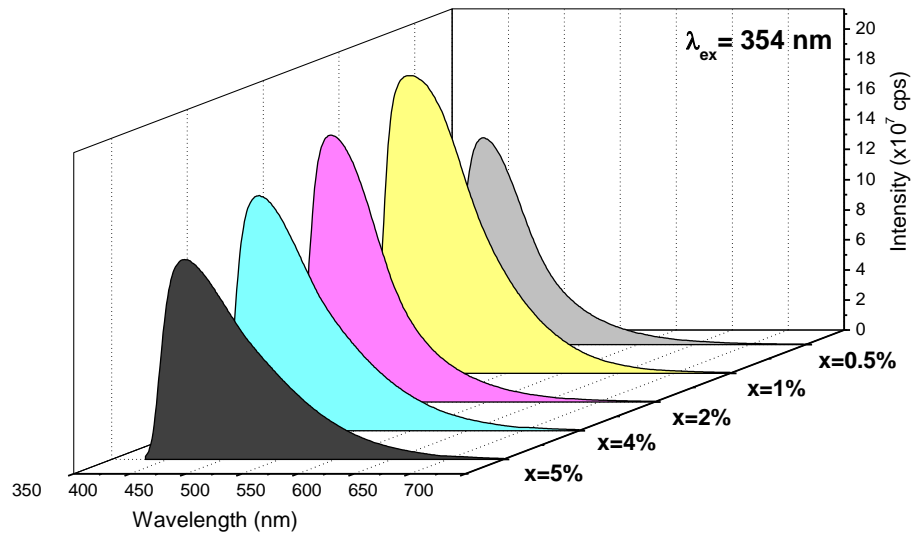


圖 4-27: $\text{Na}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之放光強度與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係

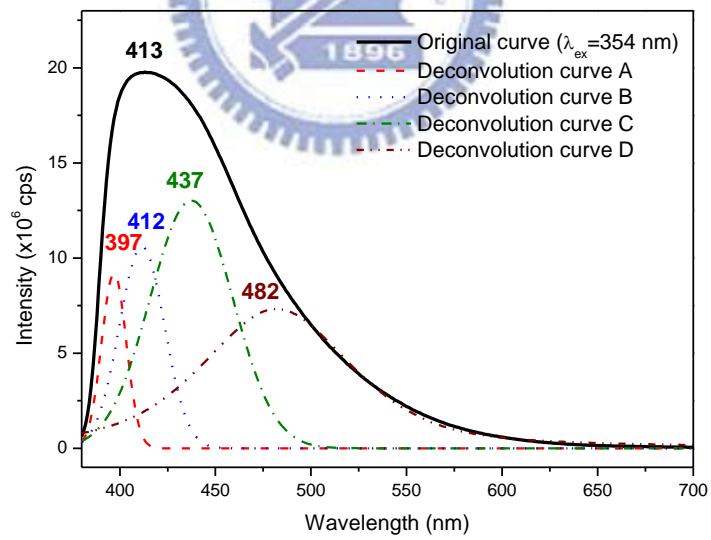


圖 4-28: $\text{Na}(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 發光光譜之解析

本研究所合成五種摻雜 Ce^{3+} 的矽酸鹽螢光體之最佳激發波長分布在 330~365 nm，放射在 390~445 nm 的藍光區域，圖 4-29 與圖 4-30 分別為本論文所合成之新穎藍光螢光體與藍光商品 BAM:Eu 之激發與放光圖譜及 CIE 色度座標的比較，放光強度最高者為 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ ，可達商品強度的六成，而表 4-3 列有所有樣品的詳細座標位置與量子效率，雖然 $\text{LiScSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之放光強度及量子效率和商品相較之下皆略遜一籌，但兩者色度座標分別為 (0.17,0.07) 及 (0.16,0.07)，而 BAM:Eu 為 (0.15,0.07)，其色飽和度和商品相提並論；而 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之放光強度可在進行多方面的調整，若能將條件加以最適化後，未來應具有應用於 UV-LED 之潛力。

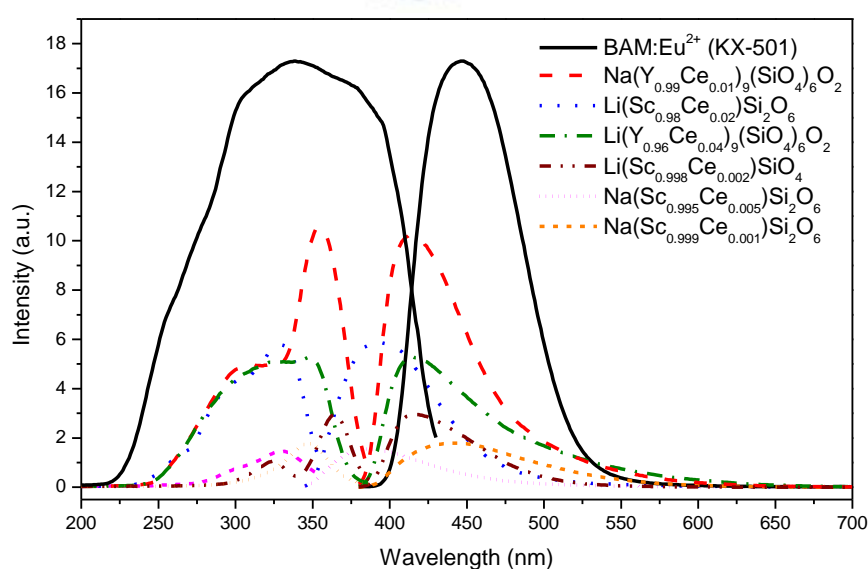


圖 4-29: Ce^{3+} 摻雜矽酸鹽螢光體與 BAM:Eu 之激發與放光圖譜之比較

表 4-3: Ce^{3+} 摻雜矽酸鹽螢光體之色度座標與量子效率之比較

編號	樣品成分	色度座標(x,y)	量子效率(QE)
A	BAM : Eu^{2+}	(0.15,0.07)	98%
B	$\text{Li}(\text{Sc}_{0.998}\text{Ce}_{0.002})\text{SiO}_4$	(0.17,0.07)	5.9%
C	$\text{Li}(\text{Sc}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})\text{Si}_2\text{O}_6$	(0.16,0.07)	6.1%
D	$\text{Na}(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_6$	(0.17,0.12)	4.8%
E	$\text{Li}(\text{Y}_{0.96}\text{Ce}_{0.04})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	(0.18,0.14)	27.4%
F	$\text{Na}(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	(0.19,0.15)	61.3%
G	$\text{Na}(\text{Sc}_{0.999}\text{Ce}_{0.001})\text{Si}_2\text{O}_6$	(0.20,0.23)	17.2%

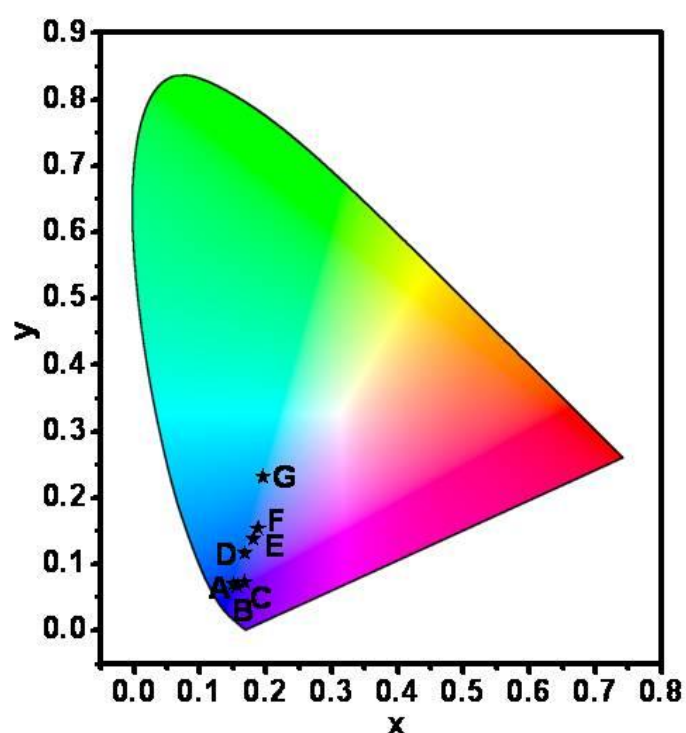


圖 4-30: Ce^{3+} 摻雜矽酸鹽螢光體與藍光商品(BAM，KX-501)之 CIE 色度座標比較



4.2 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共摻螢光體

Mn^{2+} 在可見光區的躍遷為 $d \rightarrow d$ 間的能階躍遷，光學選擇律中屬於宇稱及自旋禁制 (Parity-forbidden & Spin-forbidden)，在光譜量測上的訊號很微弱，因此可藉由敏化劑 (Ce^{3+}) 的共摻以提升 Mn^{2+} 的放光強度，如 4.1.4 與 4.1.5 節所述， $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體分別在 349 nm 與 354 nm 處有寬帶激發，且放射波長 416 nm 與 413 nm 的藍光，本研究進行 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的共摻，除了延伸探討能量轉移的機制外，並另行摻雜 Tb^{3+} 以調整放射色光，以合成單一主體之白光螢光體為目標。

4.2.1 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 螢光體之研究

本實驗以高溫固態法合成 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Mn}^{2+}$ 螢光體，為了維持系統中電荷的平衡，故藉由兩個 Mn^{2+} 來取代一個 Y^{3+} 和一個 Na^+ ，以達到電荷補償的目的。

由圖 4-31 所示， $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Mn}^{2+}$ 在 300~500 nm 範圍有包括 347、364、407 及 467 nm 等多處激發位置，分別對應於 $^6\text{A}_1(^6\text{S})$ 能態至 $^4\text{E}(^4\text{D})$ 、 $^4\text{T}_2(^4\text{D})$ 、 $[^4\text{A}_1(^4\text{G}), ^4\text{E}(^4\text{G})]$ 及 $^4\text{T}_1(^4\text{G})$ 能態的躍遷，另由漫反射光譜顯示主體的吸收與摻入 Mn^{2+} 的吸收波長有所不同，並比較摻入 Mn^{2+} 離子的漫反射光譜與 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Mn}^{2+}$ 之激發光譜，得其吸收波長在 407nm 與激發

波長大致符合，因可證明受到激發的為 Mn^{2+} 而非主體本身。
 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Mn}^{2+}$ 放射波長為 593 nm 寬帶的橘紅光，當 Mn^{2+} 摻雜濃度達 9% 時呈現最佳放光強度，同時可觀察到放光波長從 589 nm 位移至 599 nm 的現象（圖 4-32），此現象是由於 Mn^{2+} 的離子半徑較 Y^{3+} 與 Na^{+} 小，隨著 Mn^{2+} 濃度的提升，晶格會逐漸收縮，原子之間的距離相對地也會變短，導致 Mn^{2+} 受到周圍環境的作用力因而變大，因此結晶場對於 Mn^{2+} 能階的分裂程度就變得較顯著，造成紅位移的趨勢。

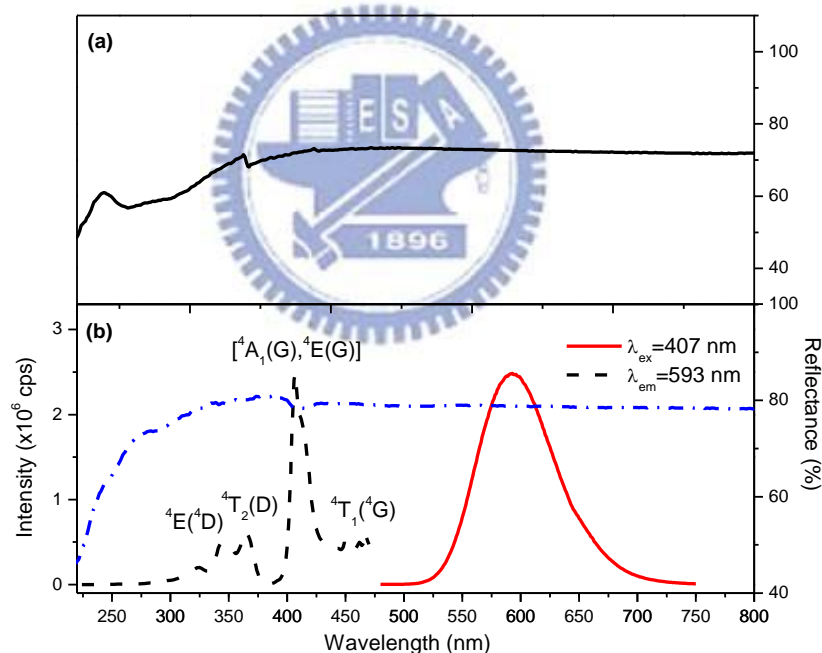


圖 4-31:(a) $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之漫反射光譜與(b) $\text{Na}(\text{Y}_{0.91}\text{Mn}_{0.09})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 漫反射、激發與放光光譜

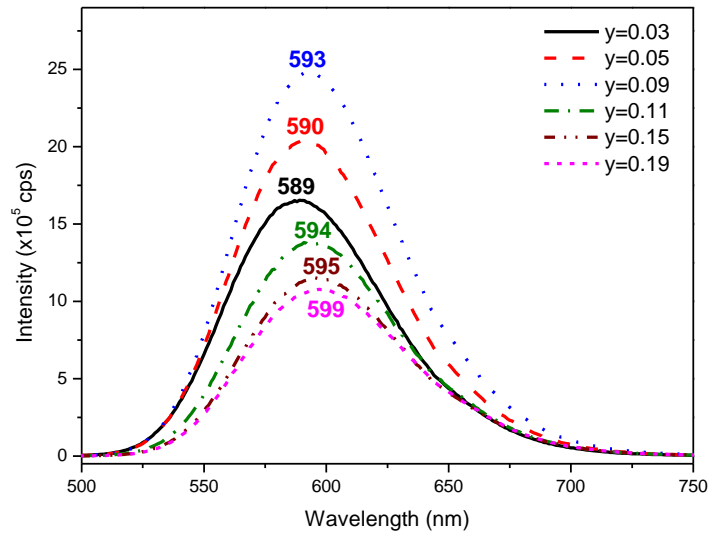


圖 4-32: $\text{Na}(\text{Y}_{1-y}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之放光強度及紅位移現象與 Mn^{2+} 摻雜濃度之關係圖

圖 4-33 顯示 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 之放光光譜與 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Mn}^{2+}$ 之激發光譜有明顯的重疊，因此根據 1.2.4 節所述，Dexter 提出的推論公式可初步判斷 Ce^{3+} 與 Mn^{2+} 存在有效共振型能量轉移。而圖 4-34 為 $\text{Na}(\text{Y}_{0.99-y}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 在 350 nm 激發下的放光光譜，y 則為 Mn^{2+} 摻雜濃度，隨著 Mn^{2+} 的濃度愈來愈高， Mn^{2+} 放光強度逐漸提升，反之 Ce^{3+} 的放光強度則不斷的衰減，當 Mn^{2+} 摻雜的量至 9% 時， Mn^{2+} 本身已達到飽和的濃度，因此 Ce^{3+} 傳遞過去的能量也達到臨界值，導致 Mn^{2+} 的放光強度也隨著 Ce^{3+} 同時降低，由此可見，在此系統中 Ce^{3+} 扮演敏化劑的角色，而 Mn^{2+} 則是接受能量的活化劑。

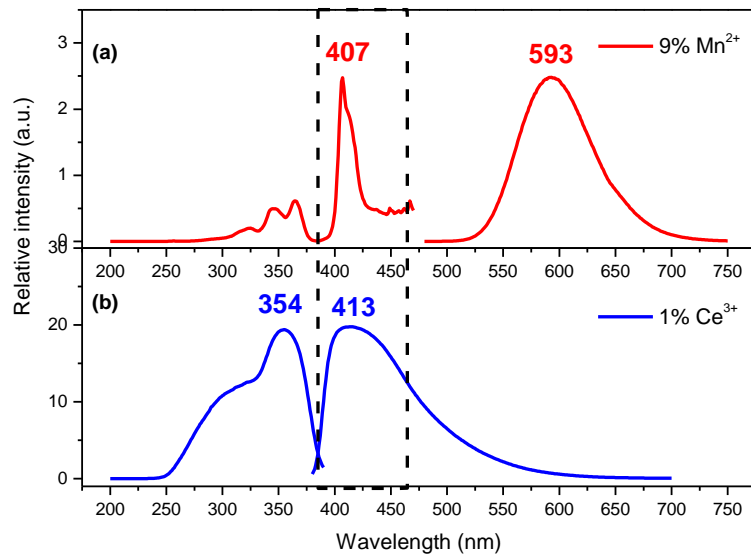


圖 4-33:(a) $\text{Na}(\text{Y}_{0.91}\text{Mn}_{0.09})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 激發光譜與(b) $\text{Na}(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 放光光譜重疊示意圖

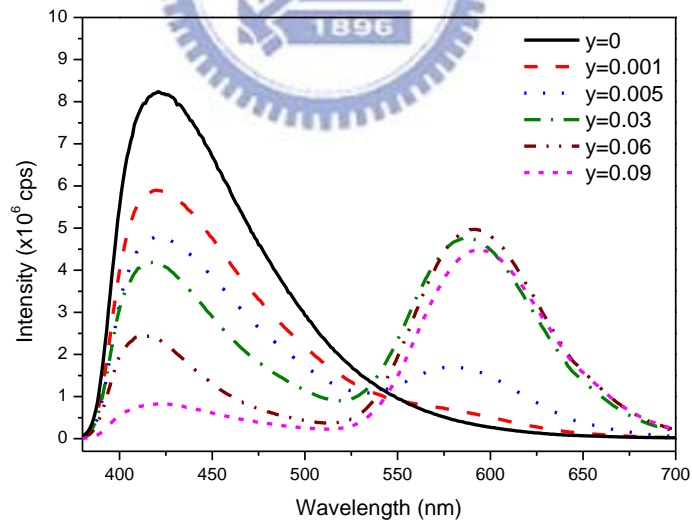


圖 4-34:不同 Mn^{2+} 濃度摻雜 $\text{Na}(\text{Y}_{0.99-y}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之放光光譜 ($\lambda_{\text{ex}}=350$ nm)

根據 Inokutty 和 Hirayama^[27,37]於 1965 年所提出的能量轉移機率 (Energy transfer probability) 方程式如下：

$$P_{SA} = \frac{1}{\tau_s} \left(\frac{I_{so}}{I_s} - 1 \right) \quad (4-1)$$

其中 I_{so} 與 I_s 分別為敏化劑 (Ce^{3+}) 在無與有共摻活化劑 (Mn^{2+}) 的情況下之螢光強度， τ_s 則為敏化劑在有共摻活化劑時之衰減期。此外，能量轉移效率 (Energy transfer efficiency, η_T) 的推論，可藉由下列方程式所示：

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_s}{\tau_{so}} \quad (4-2)$$

其中 τ_s 與 τ_{so} 分別為敏化劑 (Ce^{3+}) 在有與無共摻活化劑 (Mn^{2+}) 的情況下之衰減期，而 (τ_s / τ_{so}) 衰減期的比值，可用相對應的螢光強度 (I_s / I_{so}) 來代換，如下列方程式所示：

$$\eta_T = 1 - \frac{I_s}{I_{so}} \quad (4-3)$$

由圖 4-35 之計算結果顯示 $\text{Na}(\text{Y}_{0.99-y}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 隨著 Mn^{2+} 濃度遞增，其能量轉移效率也隨之增加，兩者呈現正相關。

^[37] M. Inokutty, F. Hirayama, *J. Chem. Phys.* **43**, 1978(1965)

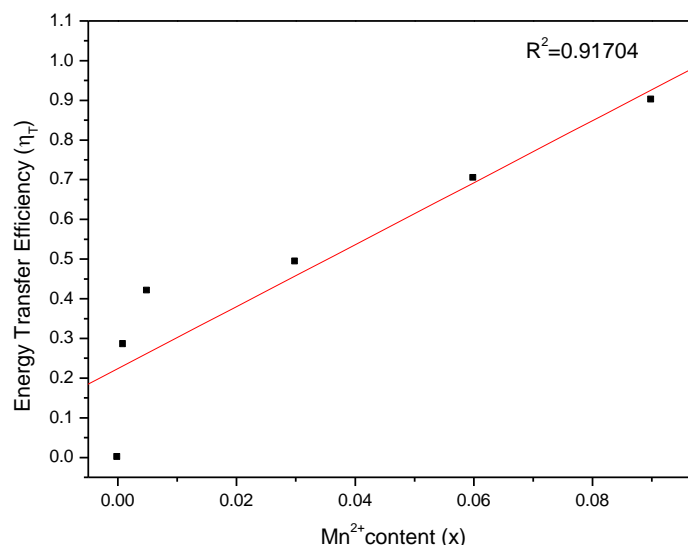


圖 4-35:Na(Y_{0.99-y}Ce_{0.01}Mn_y)₉(SiO₄)₆O₂ 能量轉移效率 (η_T) 與 Mn²⁺ 濃度之關係

當敏化劑 (S^{*}) 的電子處於激發態時大致上有兩種途徑回到基態：其一為藉由非輻射的共振方式將能量轉移至活化劑 (A)，另一為藉由輻射放光的形式回到基態，其中包含非輻射緩解，假設敏化劑與活化劑的距離為 R，而能量轉移的臨界距離為 R_c (Critical radii)，當 R > R_c 時，敏化劑較傾向以輻射放光的方式來釋放能量；而當 R < R_c 時，則會由能量轉移的形式主宰。

為了更加深入探討 Ce³⁺ 與 Mn²⁺ 之間的能量傳遞過程，首先藉由敏化劑與活化劑的有效作用距離來初步判斷能量轉移的機制。根據 Blasse^[38] 的推論，能量轉移的臨界距離 (Critical radii, R_c) 可以下列方程式表示：

^[38] Blasse, G., *Philips Res. Repts* 24, 131, (1969)

$$R_c \cong 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3} \quad (4-4)$$

其中 V 為單位晶格的體積； N 為單位晶格中的陽離子數目； x_c 為 Mn^{2+} 的臨界濃度，而臨界濃度定義為 Ce^{3+} 的放光強度衰減至單獨摻雜 Ce^{3+} 之強度時的一半時，此時的濃度即為臨界濃度。就 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 而言， $V=508.98\text{\AA}^3$ ， $N=10^{[34]}$ ，臨界濃度則為 0.0347，依上式計算結果得到 R_c 值為 14.10\AA 。因交換作用（Exchange interaction）需要敏化劑與活化劑之間存在有效的波函數重疊，故理論上兩者的作用距離不能大於 $5\text{\AA}^{[39]}$ ，另外由 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 晶格的結構可知，Y-O 的鍵長在 $2.227\sim 2.425\text{\AA}$ 之間，而 Y^{3+} 周圍第一鄰近（ $3.355\sim 4.034\text{\AA}$ ）的環境中有 8 個 Y^{3+} ，第二鄰近（ $5.384\sim 9.090\text{\AA}$ ）則有 10 個 Y^{3+} ^[34]，通常對電多偶極交互作用的有效距離可達到第二鄰近的離子，而交換作用只對第一鄰近離子是有效的^[26]。在本研究中，當 Ce^{3+} 與 Mn^{2+} 隨機取代 Y^{3+} 時，可由 Ce^{3+} 與 Mn^{2+} 的臨界距離為 14.10\AA 的結果，來判斷此能量轉移機制通過電多偶極交互作用的機率會比交換作用高很多，因此率先排除了交換作用機制的可能性，其後再利用活化劑濃度與螢光強度比值的關係，以決定本研究的主導機制符合何種類型的電多偶極交互作用，詳細結果如以下推論。

^[39]D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 838(1953)

在敏化劑與活化劑的離子對中，兩者的距離(R)與活化劑的濃度(C)

如下列關係式：

$$C \propto \frac{3}{4\pi R^3} \quad (4-5)$$

一般來說，多電極交互作用的能量轉移機率可由下列方程式表示：

$$P_{SA} = \frac{1}{\tau_s} \left(\frac{R_c}{R} \right)^\alpha \quad (4-6)$$

由(4-5)式可得知敏化劑與活化劑的距離(R)之倒數正比於活化劑濃度(C)的三分之一次方，將其代入(4-1)與(4-6)式，並結合 Dexter 學者對於電多極交互作用 (Electric multipole interaction) 的探討，可推導出下列關係式^[27,40]：

$$\frac{I_{so}}{I_s} \propto C^{\alpha/3} \quad (4-7)$$

C 為 Mn^{2+} 的濃度，當 $\alpha=6$ 、 8 時，分別代表偶極－偶極、偶極－四極的交互作用。由圖 4-36 之 (I_{so}/I_s) 與 $C^{\alpha/3}$ 的關係圖顯示當 $\alpha=8$ 時，呈現的圖形最接近線性關係，而 $\alpha=6$ 時則否，因此可推得在 $Na(Y_{0.99-y}Ce_{0.01}Mn_y)_9(SiO_4)_6O_2$ 系統中， Ce^{3+} 傳遞給 Mn^{2+} 的能量轉移機制主

^[40] D. L. Dexter, J. A. Schulman, *J. Chem. Phys.* **22**, 1063(1954)

要以偶極－四極的交互作用（Dipole-quadrupole interaction）來主導。

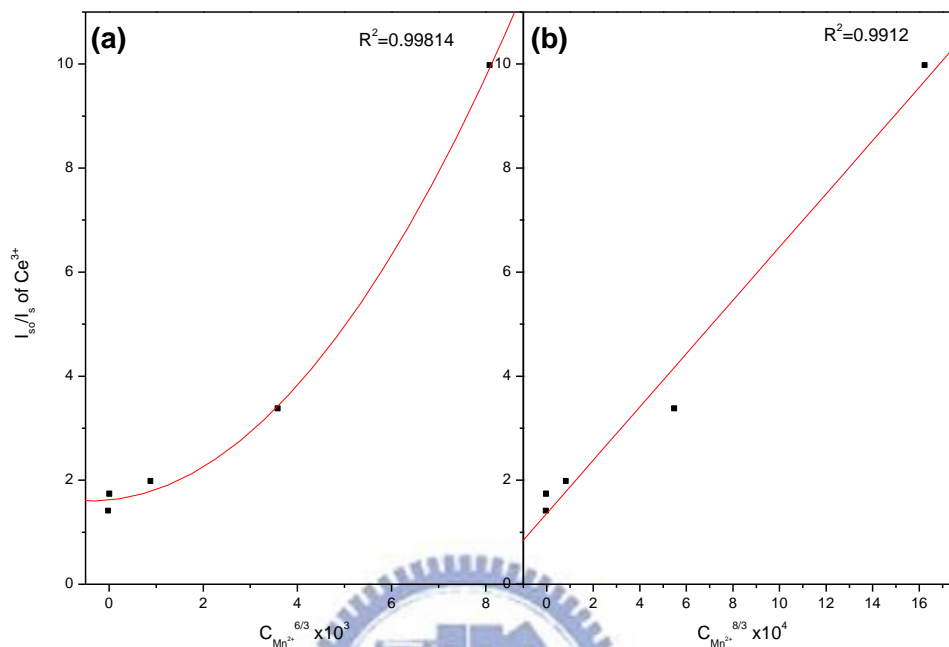


圖 4-36: $Na(Y_{0.99-y}Ce_{0.01}Mn_y)_9(SiO_4)_6O_2$ 的 I_{so}/I_s 與 (a) $C^{6/3}$ (b) $C^{8/3}$ 之關係

此外，我們為再次證實 $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ 能量轉移的情形，因此將 Mn^{2+} 濃度固定為 9%，而調變 Ce^{3+} 的濃度依序為 0.5%、1%、3%、6% 及 10%。圖 4-37 顯示 $Na(Y_{0.91-x}Ce_xMn_{0.09})_9(SiO_4)_6O_2$ 在 350 nm 激發源下的放光光譜，隨 Ce^{3+} 濃度的增加， Ce^{3+} 與 Mn^{2+} 的放光強度同時提升，當 Ce^{3+} 達飽和濃度 1% 時，其放光強度開始遞減，但 Mn^{2+} 的強度卻持續提升，由此而知 $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ 的能量轉移仍繼續進行中，直到 Ce^{3+} 的濃度為 6% 達到臨界值後， Mn^{2+} 的放光強度才開始衰減。

此系列 $\text{Na}(\text{Y}_{0.99-y}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 螢光體在 CIE 色度座標中的位置從藍光區域逐漸位移至橘紅光區，而 $\text{Na}(\text{Y}_{0.91-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.09})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 螢光體則由於 Ce^{3+} 與 Mn^{2+} 放光強度互相消長的關係，隨著 Ce^{3+} 濃度遞增，座標值在橘紅光區來回位移，如表 4-4 與圖 4-38 所示。

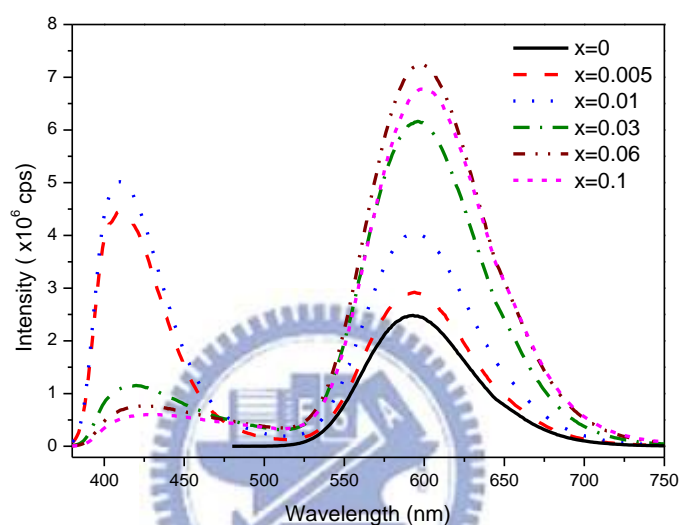


圖 4-37: 不同 Ce^{3+} 濃度摻雜 $\text{Na}(\text{Y}_{0.91-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.09})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之放光光譜 ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)

表 4-4: $\text{Na}(\text{Y}_{0.99-y}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 $\text{Na}(\text{Y}_{0.91-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.09})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ CIE 色度座標值之比較

編號	y	色度座標	編號	x	色度座標
A	0	(0.19,0.15)	A'	0	(0.55,0.44)
B	0.001	(0.22,0.19)	B'	0.005	(0.50,0.32)
C	0.005	(0.33,0.26)	C'	0.01	(0.51,0.33)
D	0.03	(0.47,0.34)	D'	0.03	(0.58,0.37)
E	0.06	(0.53,0.37)	E'	0.06	(0.59,0.38)
F	0.09	(0.56,0.38)	F'	0.1	(0.59,0.37)

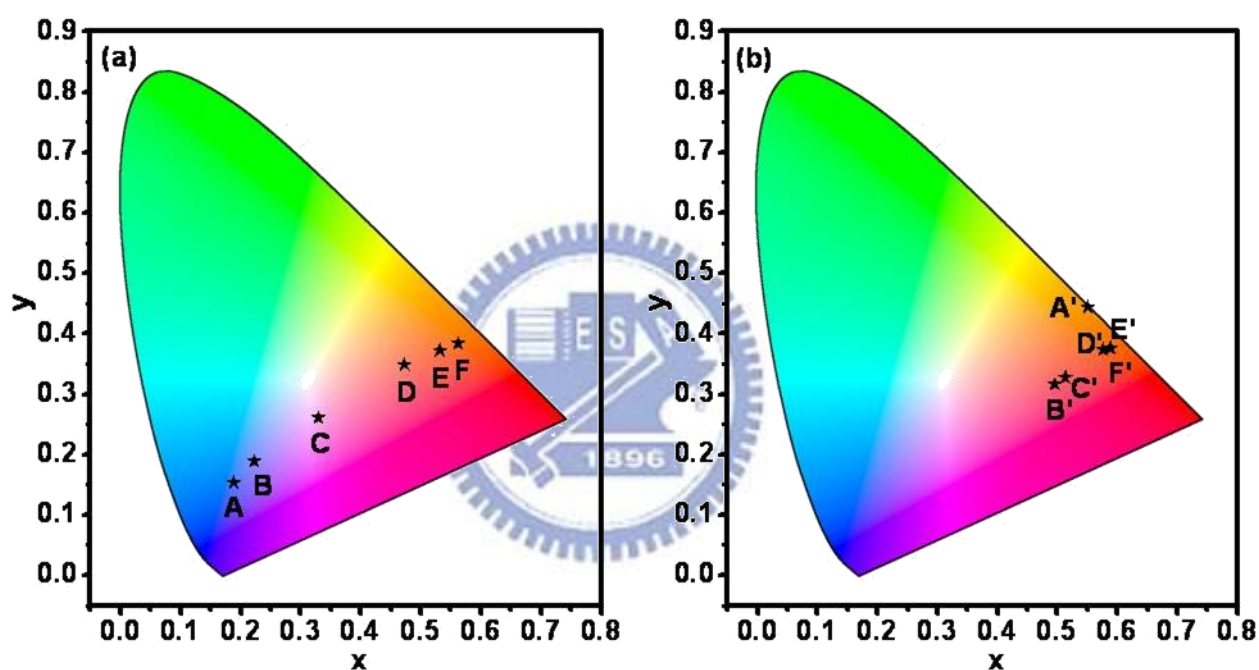


圖 4-38:(a) $\text{Na}(\text{Y}_{0.99-y}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 (b) $\text{Na}(\text{Y}_{0.91-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.09})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之色度座標值之變化 ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)

由 CIE 色度座標顯示此系列中的螢光體都未能通過白光區域，這是由於 Ce^{3+} 與 Mn^{2+} 共摻的結果缺乏綠光的貢獻，因此嘗試添加些許 Tb^{3+} ，試圖將 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 調整至單一主體白光的螢光體。

Tb^{3+} 的電子躍遷為 $f \rightarrow f$ ，在光學選擇律中屬於宇稱禁制，本身放光強度較弱，不過由於 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 分別單獨摻雜 Ce^{3+} 與 Tb^{3+} 的激發光譜有部分重疊，因此以 350 nm 的波長可同時激發兩者（圖 4-39），並發現 Tb^{3+} 在此系統中的放光強度足夠彌補 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 在綠光區域的不足。圖 4-40 為 $\text{Na}(\text{Y}_{0.985-z}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_{0.005}\text{Tb}_z)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 在 350 nm 激發下的放光光譜，將 Ce^{3+} 濃度固定為 1%，而 Mn^{2+} 濃度固定為 0.5%，調變 Tb^{3+} 的濃度依序為 0.5%、1%、3%、5% 及 9%，由放光圖譜可觀察 Ce^{3+} 的放光在 413 nm 左右，541 nm 處為 Tb^{3+} 的特徵峰，而 Mn^{2+} 的放光則被埋在 Tb^{3+} 的放射峰中。由表 4-5 與圖 4-41 指出當 Tb^{3+} 濃度為 3% 時，CIE 色度座標的標示為 (0.32,0.31)，非常接近理想白光 (0.33,0.33) 的位置，相較於藍光晶片搭配 YAG 螢光粉的 LED， $\text{Na}(\text{Y}_{0.955}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_{0.005}\text{Tb}_{0.03})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 增加了綠光 (Tb^{3+}) 區域的貢獻，雖然放光強度仍略遜一籌，但有潛力成為演色性佳的白光 LED 螢光粉。

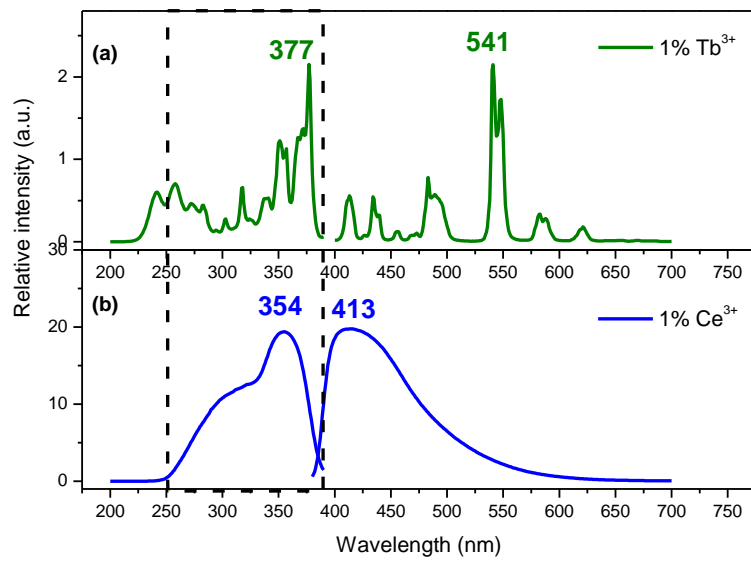


圖 4-39:(a) $\text{Na}(\text{Y}_{0.99}\text{Tb}_{0.01})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 激發光譜與(b) $\text{Na}(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 激發光譜重疊示意圖

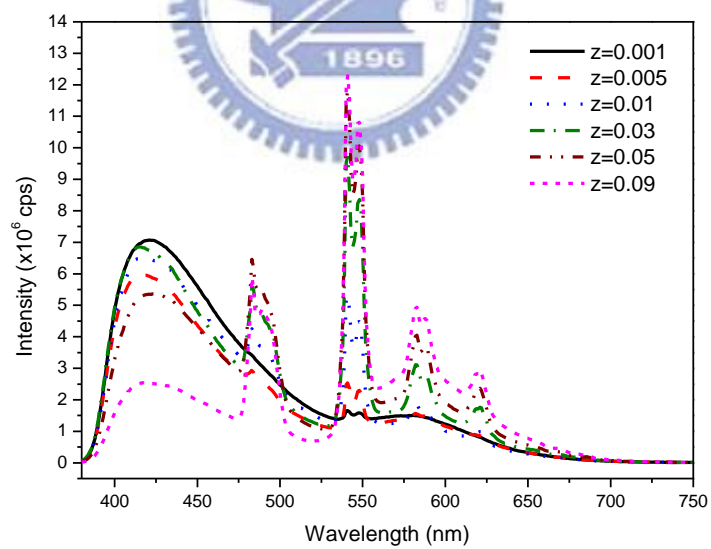


圖 4-40: $\text{Na}(\text{Y}_{0.985-z}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_{0.005}\text{Tb}_z)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之放光光譜 ($\lambda_{\text{ex}}=350$ nm)

表 4-5: $\text{Na}(\text{Y}_{0.985-z}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_{0.005}\text{Tb}_z)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之 CIE 色度座標值之比較

編號	z	色度座標
A	0.001	(0.28,0.22)
B	0.005	(0.30,0.24)
C	0.01	(0.28,0.26)
D	0.03	(0.32,0.31)
E	0.05	(0.35,0.36)
F	0.09	(0.42,0.42)

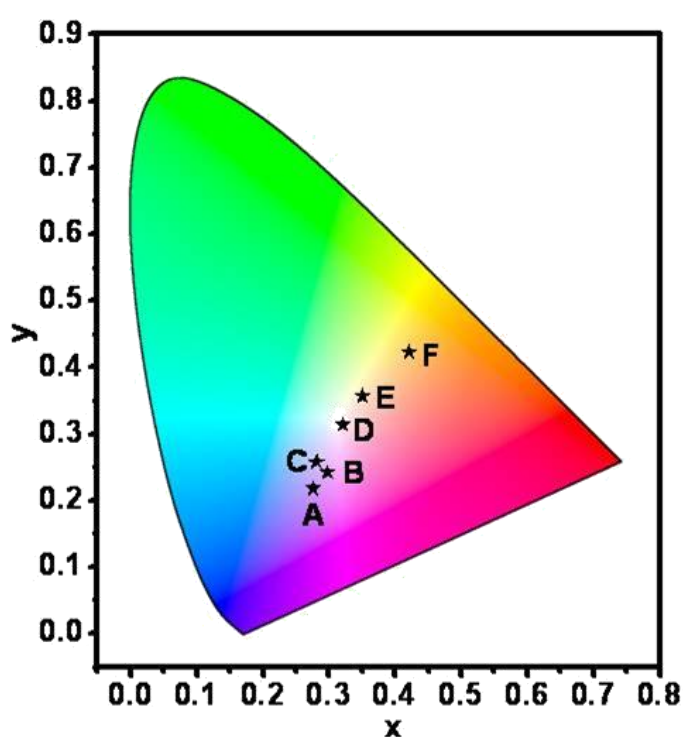


圖 4-41: $\text{Na}(\text{Y}_{0.985-z}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_{0.005}\text{Tb}_z)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之色度座標值 ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)



4.2.2 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 螢光體之研究

本實驗以高溫固態合成法所合成 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Mn}^{2+}$ 螢光體，為維持系統中電荷的平衡，故藉由兩個 Mn^{2+} 來取代一個 Y^{3+} 和一個 Li^+ ，以達到電荷補償的目的。

圖 4-42 顯示 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Mn}^{2+}$ 在 300~500 nm 範圍有多處激發波長，包括 348、366、408 及 468 nm，分別對應於 $^6\text{A}_1(^6\text{S})$ 能態至 $^4\text{E}(^4\text{D})$ 、 $^4\text{T}_2(^4\text{D})$ 、 $[\text{}^4\text{A}_1(^4\text{G}), ^4\text{E}(^4\text{G})]$ 及 $^4\text{T}_1(^4\text{G})$ 能態的躍遷，另由漫反射光譜顯示主體的吸收與所摻入 Mn^{2+} 的吸收波長有所不同，當比較 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Mn}^{2+}$ 之激發光譜與摻入 Mn^{2+} 的漫反射光譜，發現其激發與吸收波長皆為 408 nm，可證明受激發者為 Mn^{2+} 而非主體本身。 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Mn}^{2+}$ 之放光波長為 596 nm 橘紅光，當 Mn^{2+} 的摻雜濃度達 7% 時有最佳強度，放光波長同時由 594 nm 位移至 599 nm，此現象如前述 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Mn}^{2+}$ 隨 Mn^{2+} 濃度增加而呈現紅位移現象。

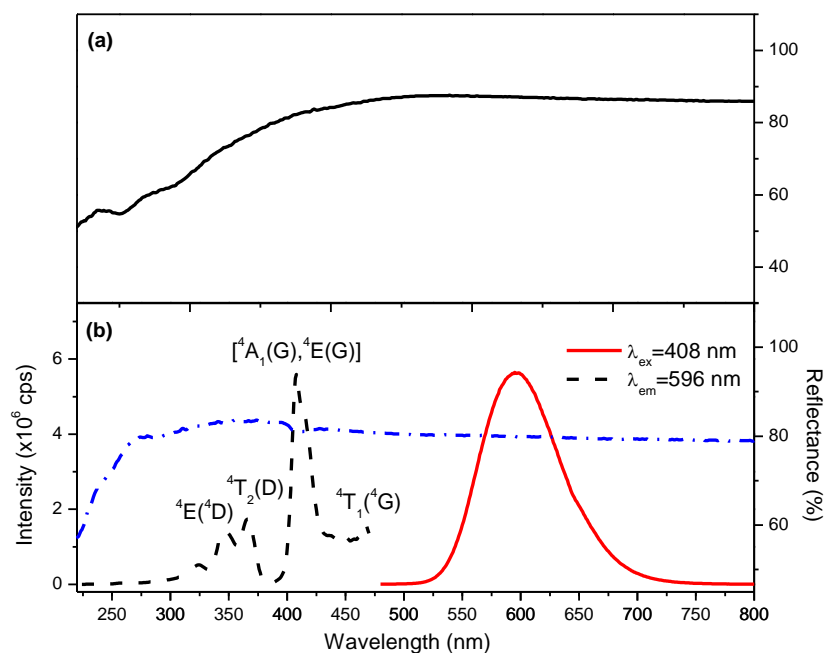


圖 4-42:(a) $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之漫反射光譜與(b) $\text{Li}(\text{Y}_{0.93}\text{Mn}_{0.07})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 漫反射、激發與放光光譜

圖 4-43 顯示 $\text{Li}_9\text{Y}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Ce}^{3+}$ 之發光光譜與 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Mn}^{2+}$ 之激發光譜呈現明顯的重疊，因此根據 1.2.4 節 Dexter 所提出的公式可初步判斷 Ce^{3+} 與 Mn^{2+} 存在有效共振型能量轉移。而圖 4-44 為 $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 在 350 nm 激發下的發光光譜，y 則為 Mn^{2+} 摻雜濃度，隨著 Mn^{2+} 的濃度遞增， Mn^{2+} 放光強度隨之提升，反之 Ce^{3+} 的放光強度則不斷的衰減，由此可見，在此系統中 Ce^{3+} 扮演敏化劑的角色，而 Mn^{2+} 則是接受能量的活化劑。

由圖 4-45 之計算結果顯示 $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 隨著 Mn^{2+} 濃度愈高，其能量轉移的效率也隨之增加，兩者呈現正相關。

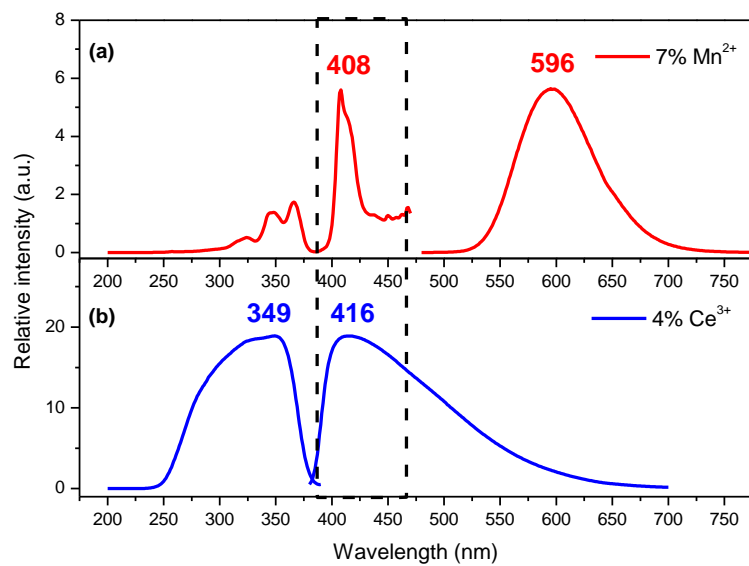


圖 4-43:(a) $\text{Li}(\text{Y}_{0.93}\text{Mn}_{0.07})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 激發光譜與(b) $\text{Li}(\text{Y}_{0.96}\text{Ce}_{0.04})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 放光光譜重疊示意圖

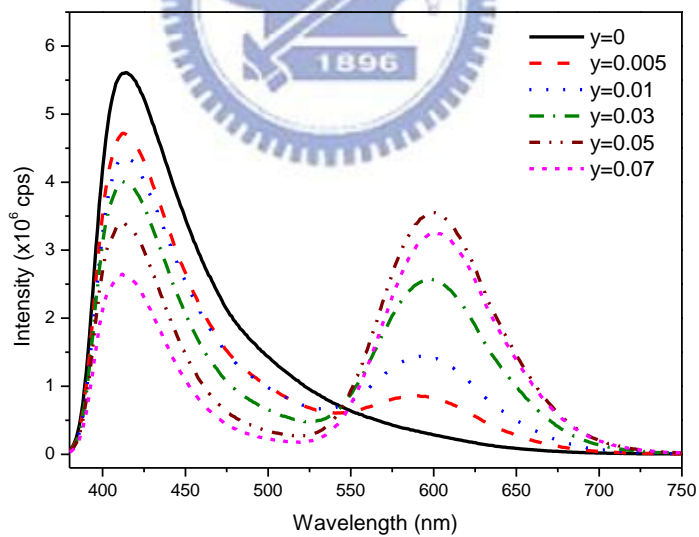


圖 4-44:不同 Mn^{2+} 濃度摻雜 $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 放光光譜 ($\lambda_{\text{ex}}=350$ nm)

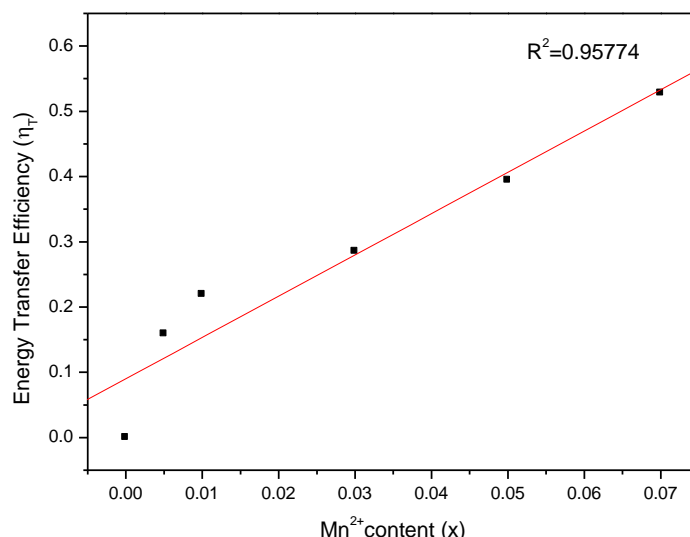


圖 4-45: $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 能量轉移效率 (η_T) 與 Mn^{2+} 濃度之關係

就 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 而言, $V=503.67 \text{ \AA}^3$, $N=10^{[34]}$, 臨界濃度則為 0.0645, 根據 Blasse^[38] 所提出能量轉移的臨界距離 (Critical radii, R_c) 公式, 得到 R_c 值為 11.43 \AA 。因交換作用 (Exchange interaction) 需要敏化劑與活化劑之間存在有效的波函數重疊, 故理論上兩者的作用距離不能大於 $5 \text{ \AA}^{[39]}$, 由 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的晶格結構可知, Y-O 的鍵長在 $2.192\sim 2.423 \text{ \AA}$ 之間, 而 Y^{3+} 周圍第一鄰近 ($3.341\sim 4.036 \text{ \AA}$) 的環境有 8 個 Y^{3+} , 與第二鄰近 ($5.375\sim 9.094 \text{ \AA}$) 則有 10 個 Y^{3+} ^[34], 通常對電多偶極作用的有效距離可達到第二鄰近的離子, 而交換作用只對第一鄰近離子是有效的^[26]。在本研究中, 當 Ce^{3+} 與 Mn^{2+} 取代 Y^{3+} 時, 可由 Ce^{3+} 與 Mn^{2+} 的臨界距離為 11.43 \AA 的結果, 來判斷此能量轉移機制通過電多偶極交互作用的機率會比交換作

用高很多，因此率先排除了交換作用機制的可能性，其後再利用活化劑濃度與螢光強度比值的關係以決定其為何種類型的電多偶極交互作用為主導的機制，結果詳述如下推論。

由 (4-1)、(4-5) 與 (4-6) 式，並結合 Dexter 學者對於多偶極交互作用 (Electric multipole interaction) 的探討，可推導出下列關係式^{[27][40]}：

$$\frac{I_{so}}{I_s} \propto C^{\alpha/3} \quad (4-7)$$

由圖 4-46 之 (I_{so}/I_s) 與 $C^{\alpha/3}$ 的關係圖顯示當 $\alpha=6$ 時，兩者關係最接近線性，而 $\alpha=8$ 時則否，因此可推得在 $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 系統中， $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量轉移機制以偶極—偶極的交互作用 (Dipole-dipole interaction) 具有主要貢獻。

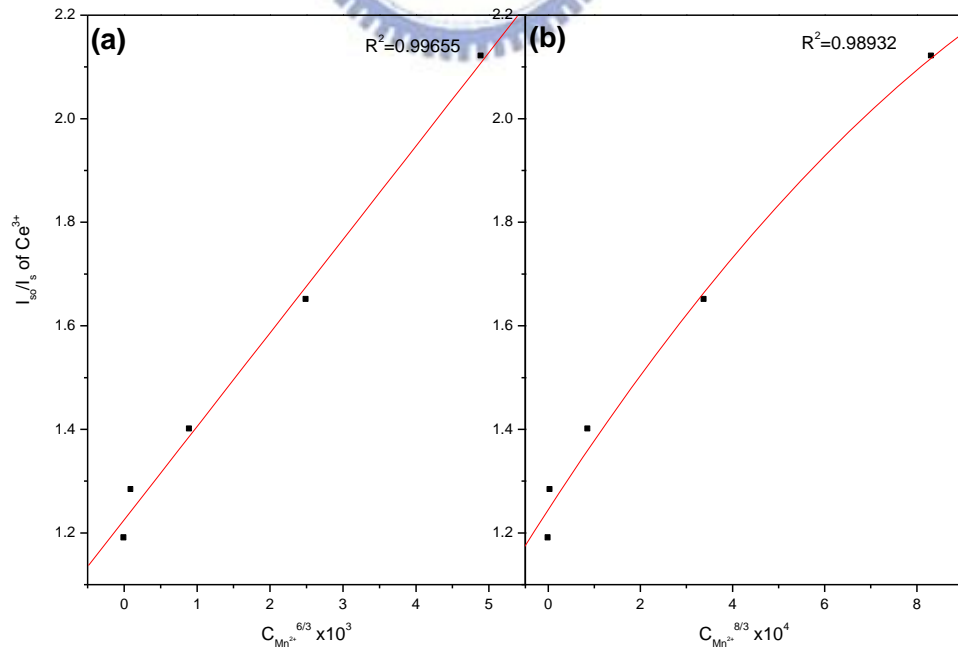


圖 4-46: $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的 I_{so}/I_s 與 (a) $C^{6/3}$ (b) $C^{8/3}$ 之關係

此外，我們為再次證實 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 能量轉移機制之正確性，因此將 Mn^{2+} 濃度固定為 7%，而調變 Ce^{3+} 的濃度依序為 1%、2%、4%、6% 及 8%。

圖 4-47 顯示 $\text{Li}(\text{Y}_{0.93-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.07})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 在波長 350 nm 激發下的發光光譜，隨著 Ce^{3+} 濃度的增加， Ce^{3+} 與 Mn^{2+} 的放光強度同時提升，當 Ce^{3+} 達飽和濃度 4% 時，其放光強度開始遞減，但 Mn^{2+} 的強度卻持續提升，由此可知 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量轉移仍繼續進行中，直到 Ce^{3+} 的濃度為 6% 而達到飽和值後， Mn^{2+} 的發光強度才開始衰減。

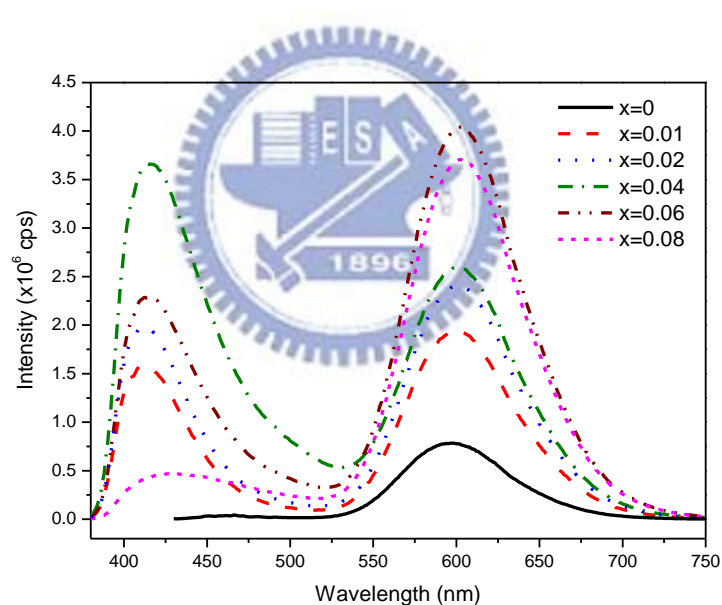


圖 4-47: 不同 Ce^{3+} 濃度摻雜 $\text{Li}(\text{Y}_{0.93-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.07})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之放光光譜 ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)

此兩系列 $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 $\text{Li}(\text{Y}_{0.93-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.07})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

螢光體之 CIE 色度座值如表 4-6 與圖 4-48 所示。

表 4-6: $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 $\text{Li}(\text{Y}_{0.93-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.07})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ CIE 色度座標值

編號	y	色度座標	編號	x	色度座標
A	0	(0.18,0.13)	A'	0	(0.55,0.42)
B	0.005	(0.24,0.17)	B'	0.005	(0.45,0.31)
C	0.01	(0.28,0.21)	C'	0.01	(0.45,0.31)
D	0.03	(0.36,0.26)	D'	0.03	(0.36,0.25)
E	0.05	(0.43,0.30)	E'	0.06	(0.46,0.32)
F	0.07	(0.45,0.31)	F'	0.1	(0.52,0.38)

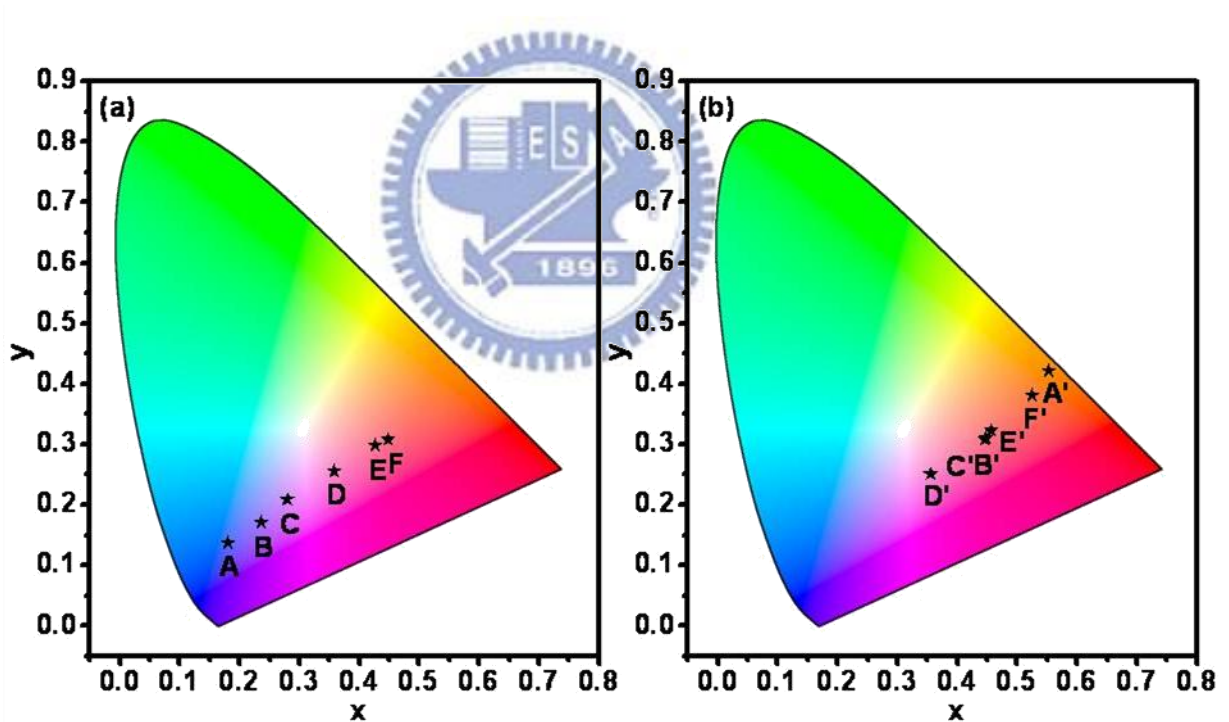


圖 4-48:(a) $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 (b) $\text{Li}(\text{Y}_{0.93-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{0.07})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之色度座標之演變 ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)

此系列螢光體之 CIE 色度座標值皆未通過白光區域，同樣地在後續實驗中嘗試添加少量 Tb^{3+} ，圖 4-49 為 $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y-z}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y\text{Tb}_z)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 在 350 nm 激發下的發光光譜，當 Ce^{3+} 濃度固定為 4% 時，而 Mn^{2+} 濃度為 0.5%、1%、2%，分別和 Tb^{3+} 的濃度 1%、2%、3% 進行搭配，除了 Ce^{3+} 在 416 nm 左右的放光，由放光圖譜可觀察到在 541 nm 處為 Tb^{3+} 的特徵峰，而 Mn^{2+} 的放光則被埋在 Tb^{3+} 的放射峰中。由表 4-7 與圖 4-50 比較可發現當 Mn^{2+} 濃度為 0.5%，且 Tb^{3+} 濃度為 2% 時，其 CIE 座標值為 (0.31,0.32)，利用 Tb^{3+} 的額外摻雜，可有效地彌補綠光之不足，造成 $\text{Li}(\text{Y}_{0.935}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_{0.005}\text{Tb}_{0.02})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 色度值非常接近理想白光 (0.33,0.33) 的色度值，具有成為演色性佳的白光 LED 螢光粉之潛力。

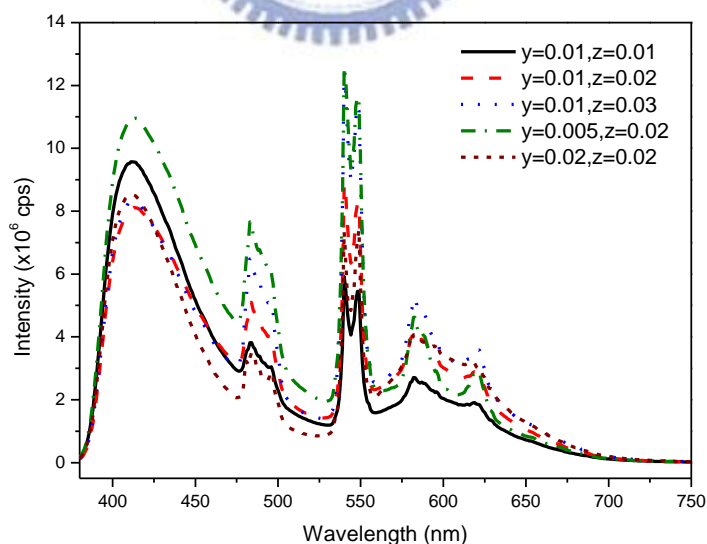


圖 4-49: $\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y-z}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y\text{Tb}_z)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 放光光譜之比較 ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)

表 4-7:Li(Y_{0.96-y-z}Ce_{0.04}Mn_yTb_z)₉(SiO₄)₆O₂CIE 色度座標值

code	y	z	coordinates
A	0.01	0	(0.28,0.21)
B	0.01	0.01	(0.32,0.27)
C	0.01	0.02	(0.36,0.32)
D	0.01	0.03	(0.38,0.36)
E	0.005	0.02	(0.31,0.32)
F	0.02	0.02	(0.39,0.32)

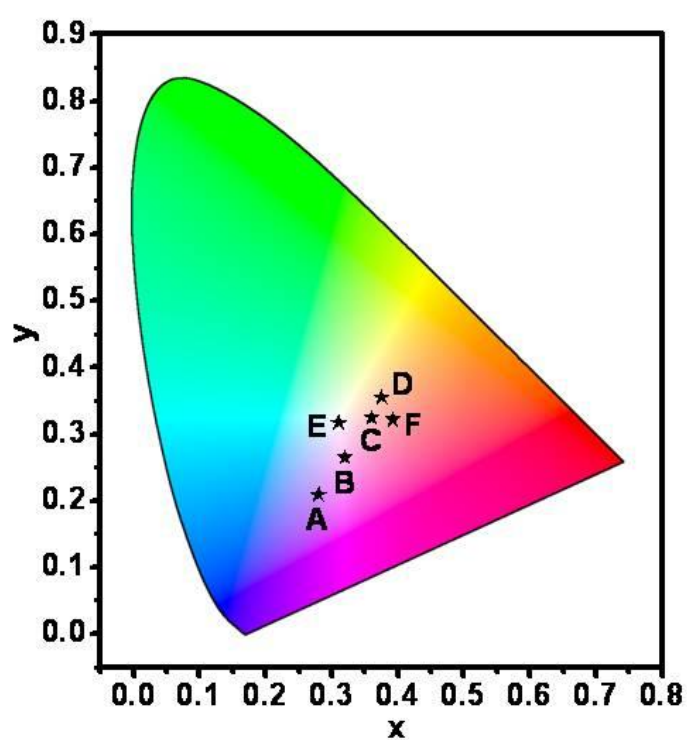


圖 4-50:Li(Y_{0.96-y-z}Ce_{0.04}Mn_yTb_z)₉(SiO₄)₆O₂ 色度座標值之比較 (λ_{ex} =350 nm)



4.3 Eu^{2+} 活化多矽酸鹽螢光體之研究

此系列包括 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:$

Eu^{2+} 等三種多矽酸鹽螢光體。表 4-8 分別為主體的晶格常數之比較。

表 4-8: Eu^{2+} 活化螢光體主體晶格參數之比較

Compound	$\text{NaScSi}_2\text{O}_6$	$\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
JCPDS No.	082-0532	032-0567	032-1109
Crystal system	monoclinic	hexagonal	hexagonal
Space group	$C12/c1$	$P6_3/m$	$P6_3/m$
a (Å)	9.8372(10)	9.692	9.692
b (Å)	9.0550(5)	9.692	9.692
c (Å)	5.3488(6)	7.167	7.182
α	90.0°	90.0°	90.0°
β	107.18(0)°	90.0°	90.0°
γ	90.0°	120.0°	120.0°
V (Å ³)	455.20(71)	583.04	584.26
Z	4	1	1
Optimal synthesis temperature	1200°C	1400°C	1400°C
Site	CN(Na^+)=6 CN(Sc^{3+})=6 CN(Si^{4+})=4	CN(Li^+)=9 CN(Y^{3+1})=9 CN(Y^{3+2})=7 CN(Si^{4+})=4	CN(Na^+)=9 CN(Y^{3+1})=9 CN(Y^{3+2})=7 CN(Si^{4+})=4
Reference	[33]	[35]	[35]

4.3.1 NaScSi₂O₆:Eu²⁺ 螢光體之研究

本研究以高溫固態法合成 NaScSi₂O₆:Eu²⁺ 螢光體，經由粉末 X-ray 繞射鑑定為純相，且摻雜 Eu²⁺ 後並未改變主體結構（圖 4-51）。本實驗利用 Eu²⁺ 取代 Sc³⁺ 格位，藉由兩個 Eu²⁺ 來取代一個 Sc³⁺ 和一個 Na⁺，以達到電荷平衡的目的。

由圖 4-52 之激發與放光光譜顯示，NaScSi₂O₆:Eu²⁺ 螢光體在 300~400 nm 範圍有源自 4f⁷ 基態躍遷至 4f⁶5d¹ 激發態所造成的吸收帶，由於 Eu²⁺ 之 5d 軌域受到結晶場影響，造成激發態分裂成數個能階，因此產生 273、346 及 394 nm 等波長有寬帶吸收峰。而漫反射光譜顯示主體的吸收峰與摻入 Eu²⁺ 後的吸收峰並不相同，另對照 NaScSi₂O₆:Eu²⁺ 之激發光譜與摻入 Eu²⁺ 的漫反射光譜，發現其激發波長與吸收峰波長大致符合，因可證明受到激發者為 Eu²⁺ 而非主體本身。

Eu²⁺ 的 4f5d 能階易受到結晶場作用而產生分裂 (Crystal-field splitting)，因此 Eu²⁺ 的放光從 4f5d 能帶回到基態時呈現寬帶的放射峰。NaScSi₂O₆:Eu²⁺ 螢光體的放射波長為 537 nm，為一放射黃光的材料，其摻雜濃度達 2% 時有最佳放光強度（圖 4-53），由於 Eu²⁺ 所取代的格位包含一個 Sc³⁺ 與一個 Na⁺，位於兩種不同配位的環境，理論上應為兩種放射峰重疊而成，利用 Peak Fit 軟體將其解析為波長 527 nm 及 580 nm 兩放射峰，

如圖 4-54 所示。

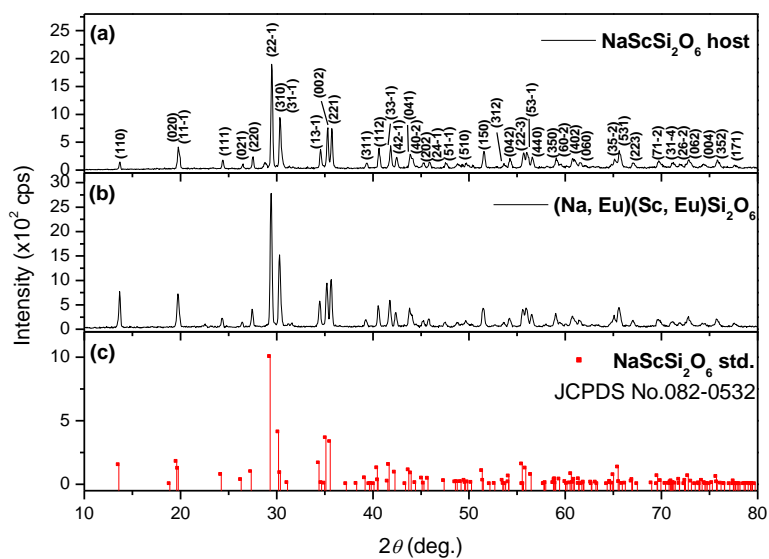


圖 4-51:(a) $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ (b) $(\text{Na, Eu})(\text{Sc, Eu})\text{Si}_2\text{O}_6$ 與(c) $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ 樣品 XRD 圖譜之比較

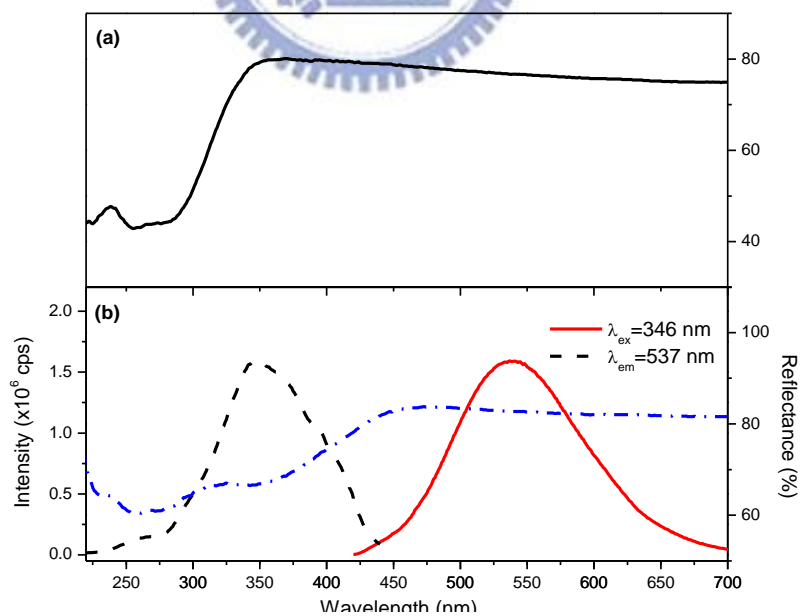


圖 4-52:(a) $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ 漫反射光譜與(b) $(\text{Na, Eu})(\text{Sc, Eu})\text{Si}_2\text{O}_6$ 漫反射、激發與放光光譜

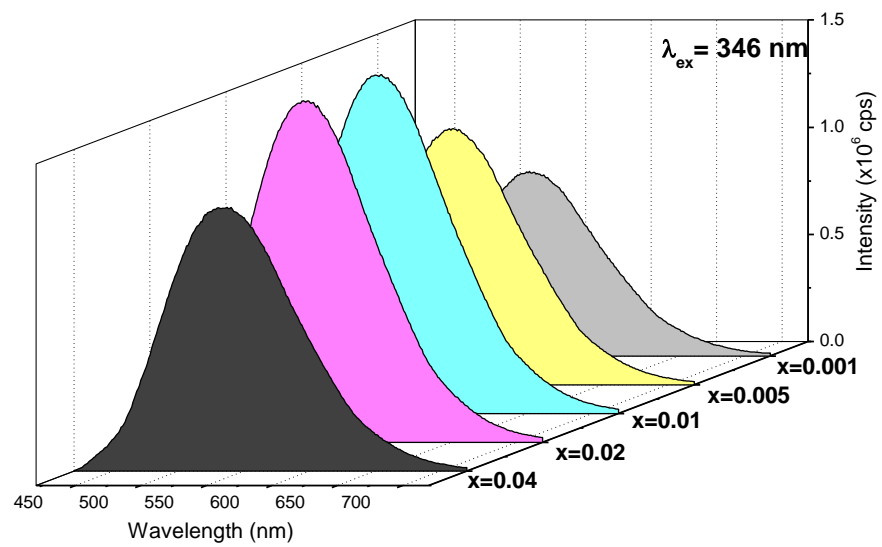


圖 4-53: $(\text{Na, Eu})(\text{Sc, Eu})\text{Si}_2\text{O}_6$ 之放光強度與 Eu^{2+} 摻雜濃度之關係

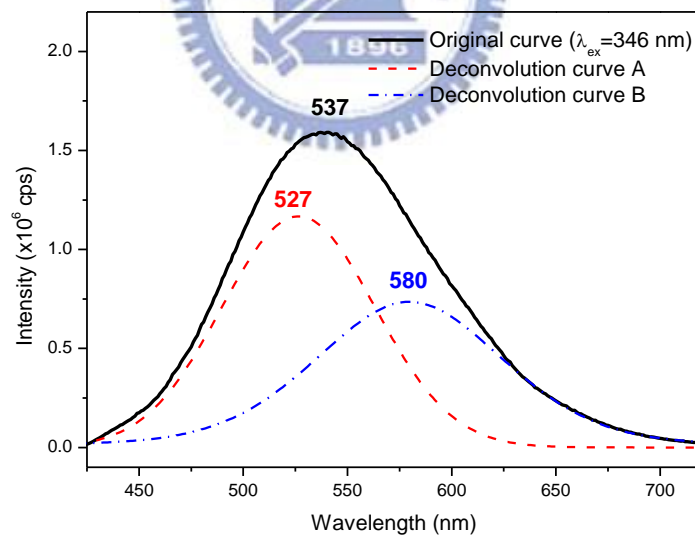


圖 4-54: $(\text{Na, Eu})(\text{Sc, Eu})\text{Si}_2\text{O}_6$ 發光光譜之解析

如 4.1.3 節所述， $\text{NaScSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ 中，若 Ce^{3+} 濃度在 0.05%~0.2% 範圍，則可在波長 347 nm 激發，與 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 最佳激發的波長幾乎相同，並有明顯的重合，如圖 4-55 所示，而摻雜 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 分別放射波長 445 nm 藍光與 537 nm 黃光，若是將兩者共同摻雜，則有機會可合成單一主體共激發的白光螢光體，因此嘗試將 Ce^{3+} 濃度固定為 0.1%，分別共摻 0.05%、0.1%、0.3%、0.5% 與 2% Eu^{2+} ，圖 4-56 為波長 346 nm 激發下的發光光譜，可觀察到 440 nm 左右為 Ce^{3+} 的放光，而 500~540 nm 範圍為 Eu^{2+} 的放射峰，且由表 4-9 與圖 4-57 之 CIE 色度座標發現當 Eu^{2+} 濃度為 0.05% 與 0.1% 時，其色座標分別為 (0.31,0.37)、(0.29,0.34)，並不如預期能達到 (0.33,0.33) 的理想值，此與白光目標區仍有一段差距，此結果應由於 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 放光的半高寬皆很寬，分別為 96 nm 與 113 nm，以致於在約 500 nm 左右的區域，也就是綠光部分貢獻過多，因此最終混光的結果呈現偏藍綠色的白光。

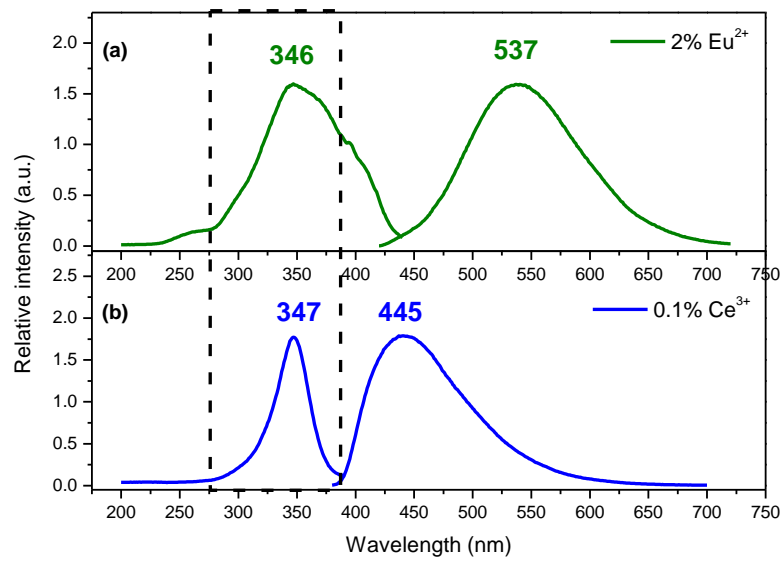


圖 4-55:(a) $\text{Na}(\text{Sc}_{0.999}\text{Ce}_{0.001})\text{Si}_2\text{O}_6$ 與 (b) $(\text{Na}, \text{Eu})(\text{Sc}, \text{Eu})\text{Si}_2\text{O}_6$ 之激發光譜之重疊

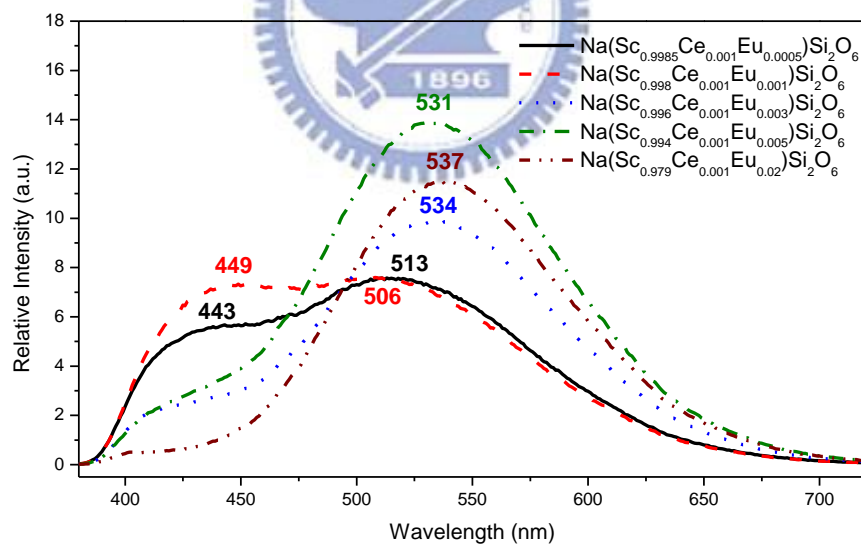


圖 4-56: $(\text{Na}, \text{Eu})(\text{Sc}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}, \text{Eu})\text{Si}_2\text{O}_6$ 之放光光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 347 \text{ nm}$)

表 4-9:(Na, Eu)(Sc_{0.999}Ce_{0.001}, Eu)Si₂O₆ 之 CIE 色度座標位置

編號	x	色度座標
A	0	(0.20,0.23)
B	0.0005	(0.31,0.37)
C	0.001	(0.29,0.34)
D	0.003	(0.38,0.45)
E	0.005	(0.38,0.46)
F	0.02	(0.38,0.51)

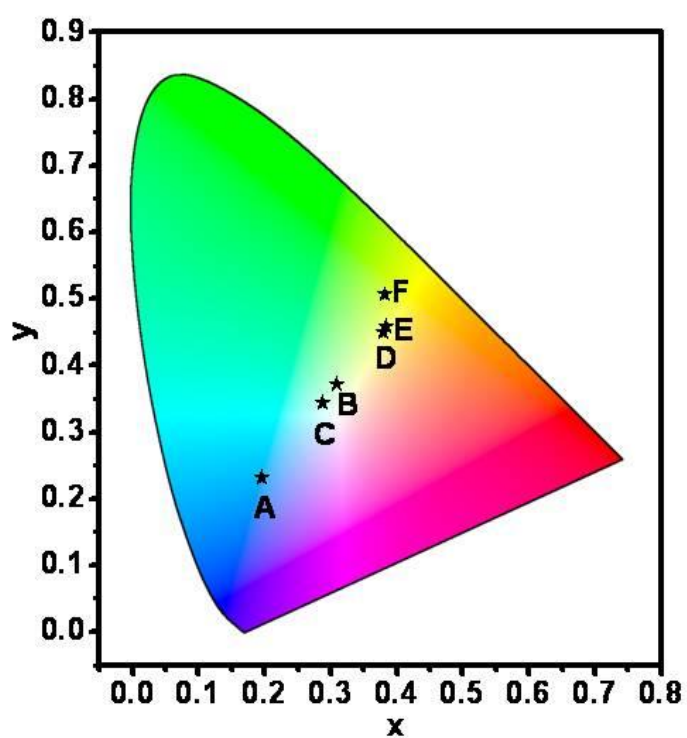


圖 4-57:(Na, Eu)(Sc_{0.999}Ce_{0.001}, Eu)Si₂O₆ 之色度座標 ($\lambda_{ex}=347\text{ nm}$)



4.3.2 $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體之研究 (A=Li, Na)

本研究係以高溫固態法合成 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體，由圖 4-58 與 4-59 粉末 X-ray 繞射圖譜可發現 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體均為純相。本實驗藉由兩個 Eu^{2+} 來取代一個 La^{3+} 和一個 Li^+ (Na^+)，以達到電荷平衡的目的。

圖 4-60 與 4-61 之激發與放光光譜顯示：由於 Eu^{2+} 之 $5d$ 軌域受到結晶場影響 (Crystal field effect) 使激發態分裂成數個能階，摻雜 Eu^{2+} 之 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 螢光體在波長 300~450 nm 的激發為 $4f^7$ 基態躍遷至 $4f^65d^1$ 激發態所造成的吸收帶，另外波長為 397 nm 微弱線性激發峰則為 Eu^{3+} 的特徵峰，此乃因 Eu^{3+} 還原不完全所致。圖 4-60(b) 與 4-61(b) 之漫反射光譜顯示摻入 Eu^{2+} 後在波長 300~470 nm 有很明顯且寬廣的吸收峰，此峰與主體的吸收峰位置並不相同，另對照 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 之激發光譜與摻入 Eu^{2+} 的漫反射光譜，發現其激發位置與吸收峰大致上符合，因可證明受激發者為 Eu^{2+} 而非主體本身。

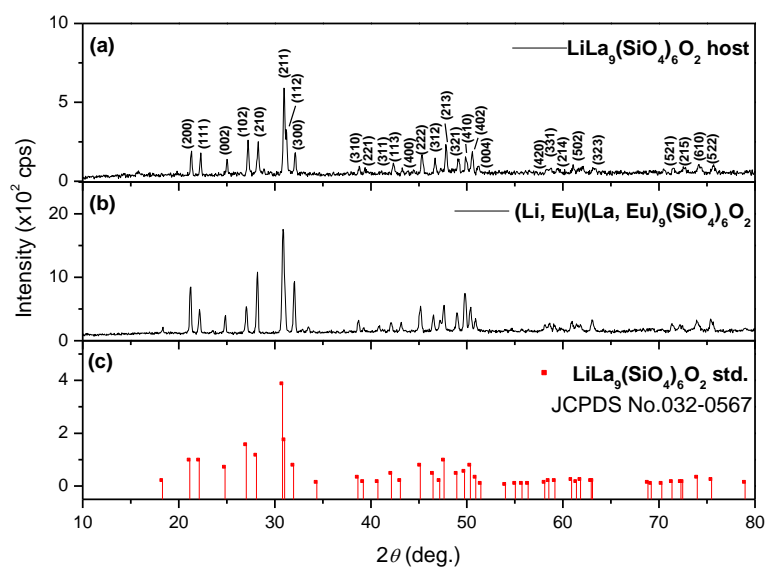


圖 4-58:(a) $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (b) $(\text{Li, Eu})(\text{La, Eu})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 (c) $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 樣品 XRD 圖譜之比較

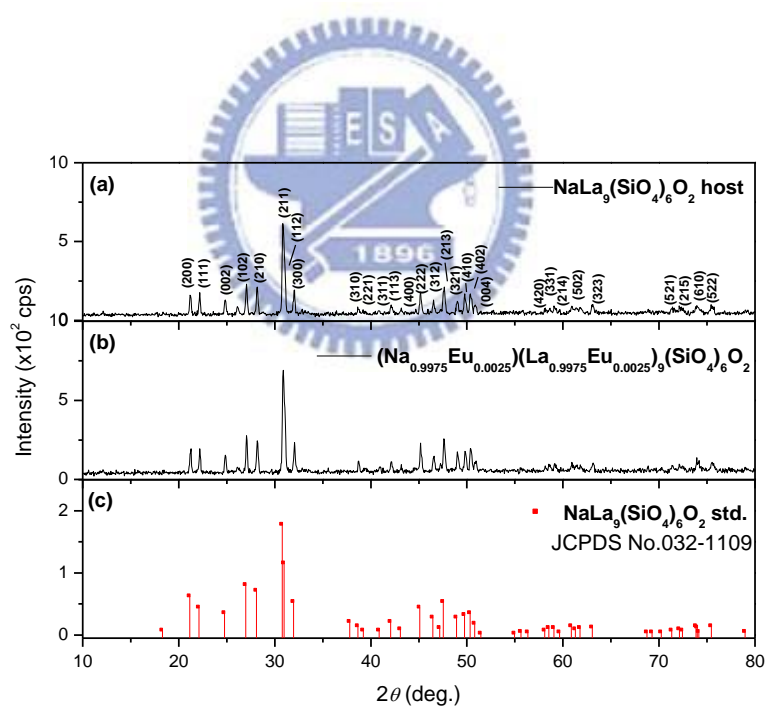


圖 4-59:(a) $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (b) $(\text{Na, Eu})(\text{La, Eu})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 (c) $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 樣品 XRD 圖譜之比較

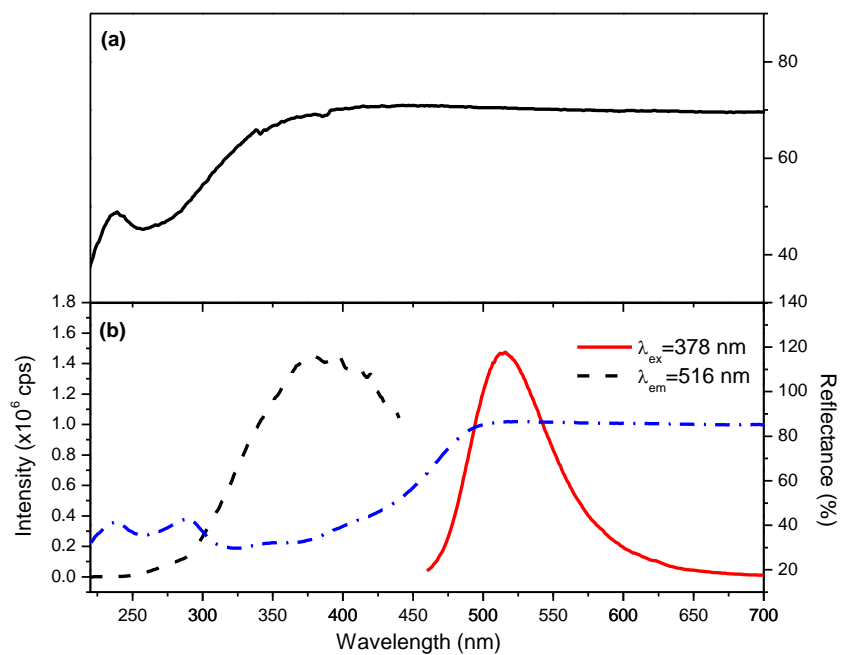


圖 4-60:(a) $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之漫反射光譜與(b) $(\text{Li, Eu})(\text{La, Eu})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 漫反射、激發與放光光譜

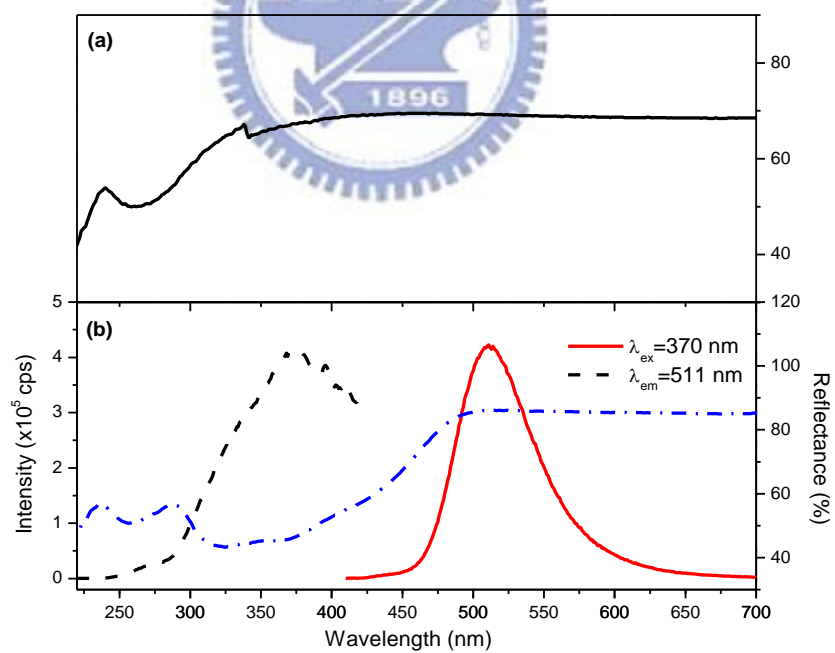


圖 4-61:(a) $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 之漫反射光譜與(b) $(\text{Na, Eu})(\text{La, Eu})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 漫反射、激發與放光光譜

Eu^{2+} 的 $4f5d$ 能階易受到結晶場作用而產生分裂，因此 Eu^{2+} 從 $4f5d$ 能帶回到基態時所呈現的放光為寬帶的放射峰。 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體的放射波長分別為 516 nm 與 511 nm，為一綠光放射的材料，其不對稱的放射峰推測是由於 Eu^{2+} 所取代包含一種 $\text{Li}^+(\text{Na}^+)$ 與 La^{3+} 共同占有的九配位環境，與另一種獨立七配位的 La^{3+} 格位，理論上應由兩種配位環境所造成的兩種放射峰疊加而成，故利用 Peak Fit 軟體將 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的放光分別解析為波長 511 nm 與 546 nm、508 nm 與 545 nm 等放射峰，如圖 4-62 所示，兩者摻雜濃度皆達 0.5% 時有最佳發光強度（圖 4-63 與 4-64）。

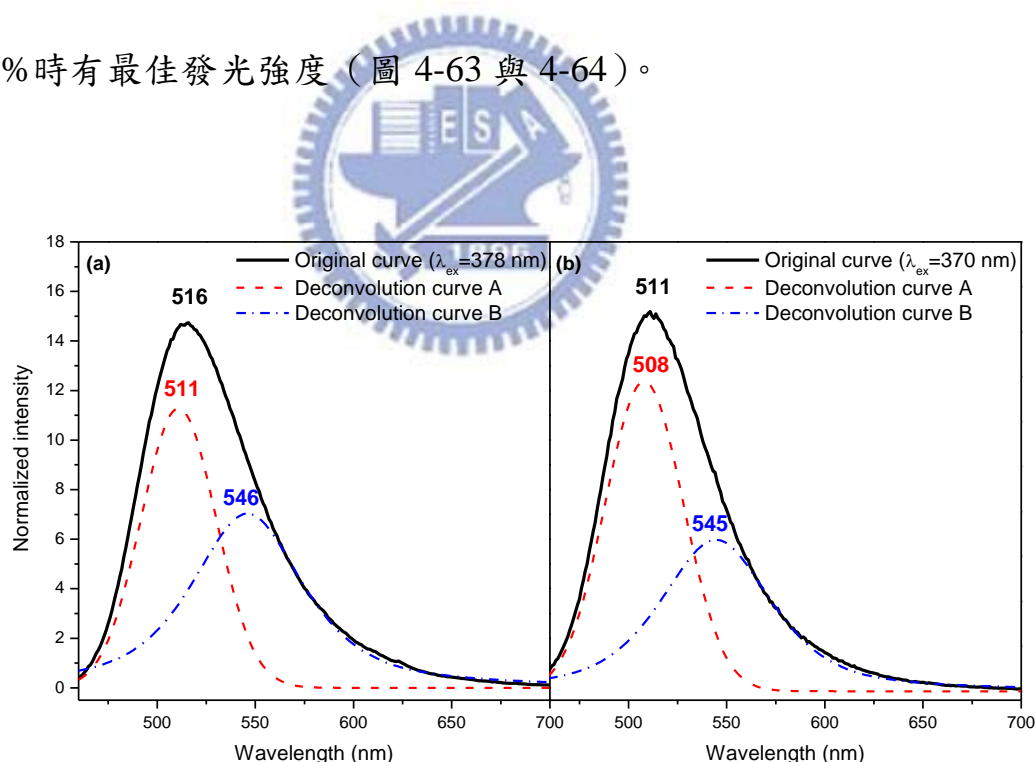


圖 4-62:(a) $(\text{Li}, \text{Eu})(\text{La}, \text{Eu})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 (b) $(\text{Na}, \text{Eu})(\text{La}, \text{Eu})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 發光光譜之解析

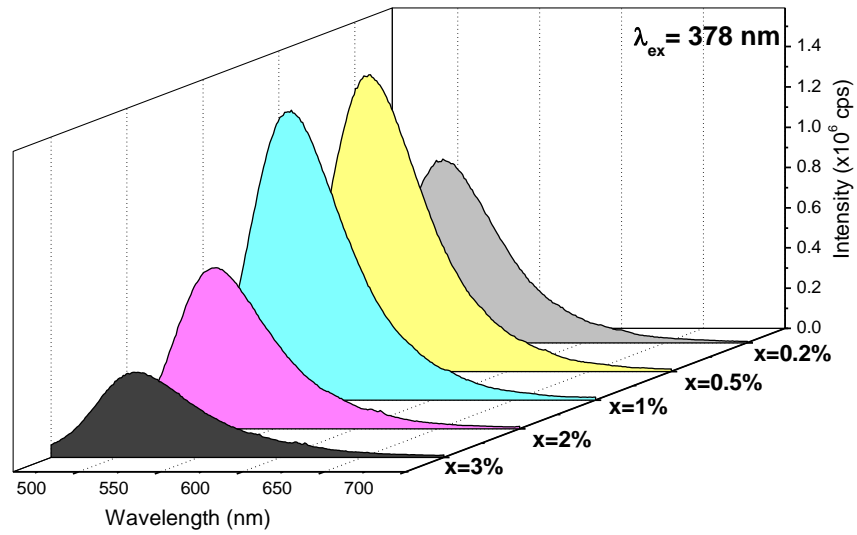


圖 4-63: $(\text{Li, Eu})(\text{La, Eu})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 放光強度與 Eu^{2+} 摻雜濃度之關係圖

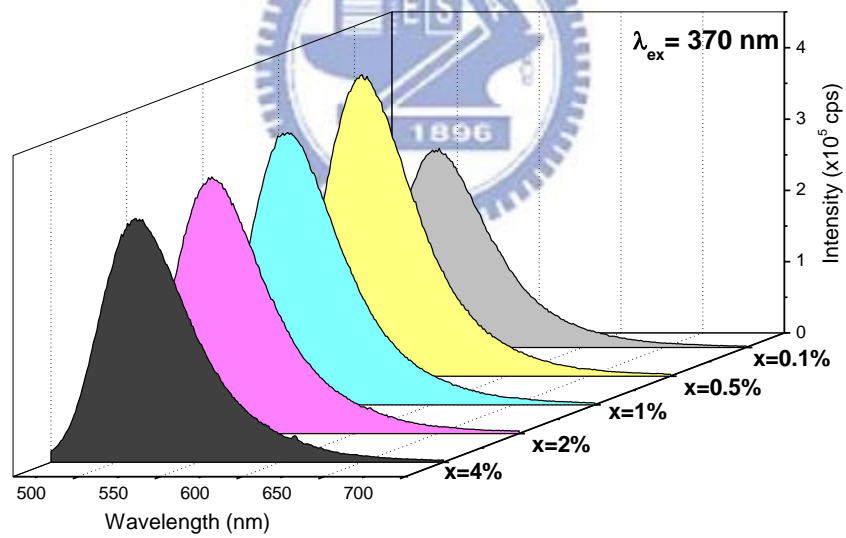


圖 4-64: $(\text{Na, Eu})(\text{La, Eu})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 放光強度與 Eu^{2+} 摻雜濃度之關係圖

本研究所合成三種 Eu^{2+} 摻雜的多矽酸鹽螢光體，包括 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 之最佳激發波長分布在 346~378nm 範圍，放射波長在 511~537 nm 的黃綠光區域，CIE 色度座標如圖 4-65 所示，而表 4-10 比較樣品的色座標值與量子效率，雖然此三種材料的放光強度與量子效率皆不高，但其激發波長具有應用於 UV-LED 之優勢，未來仍有改良與發展的空間。

表 4-10: Eu^{2+} 摻雜矽酸鹽螢光體之色度座標與量子效率之比較

編號	樣品成分	色度座標(x,y)	量子效率(QE)
A	$(\text{Na, Eu})(\text{Sc, Eu})\text{Si}_2\text{O}_6$	(0.34,0.46)	14.2%
B	$(\text{Li, Eu})(\text{La, Eu})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	(0.29,0.58)	0.8%
C	$(\text{Na, Eu})(\text{La, Eu})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	(0.27,0.60)	0.8%

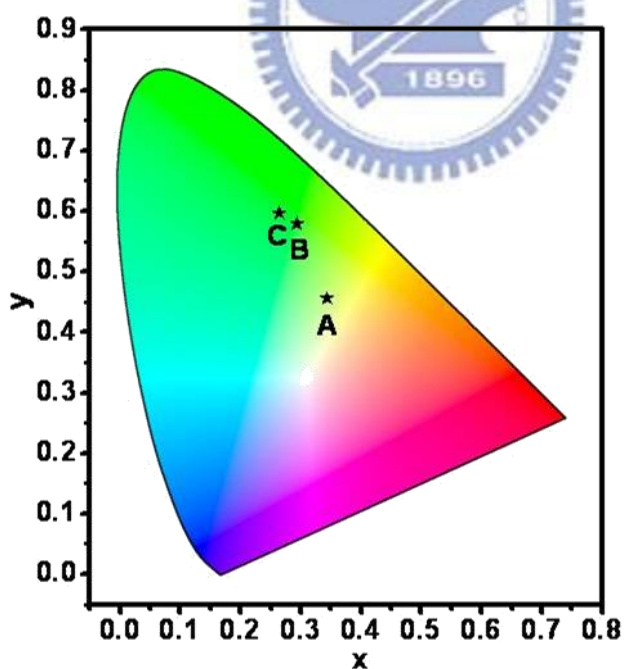


圖 4-65: Eu^{2+} 摻雜矽酸鹽螢光體之 CIE 色度座標比較

4.4 螢光熱淬滅效應之研究

當 LED 元件施以電壓時，電流通過 p、n 半導體界面因發熱而使周遭溫度升高，因此分散在元件內部的螢光粉之熱穩定度（Thermal stability）也會受到考驗，故良好的熱穩定性對於螢光粉也是一個重要的考量因素。螢光體螢光強度對於溫度的變因可藉由組態座標來理解，當溫度愈高時，會影響發光中心的電子與聲子（Phonon）的偶合程度，使 ΔR 愈大，所以當晶格振動因溫度升高的影響而受到大幅擾動時， ΔE （Activation energy）就會愈小，如圖 4-66 所示，當電子由基態躍遷至激發態時，就比較容易克服活化能並以放光的形式回到基態，因此溫度提升會造成螢光粉放光強度的削弱。

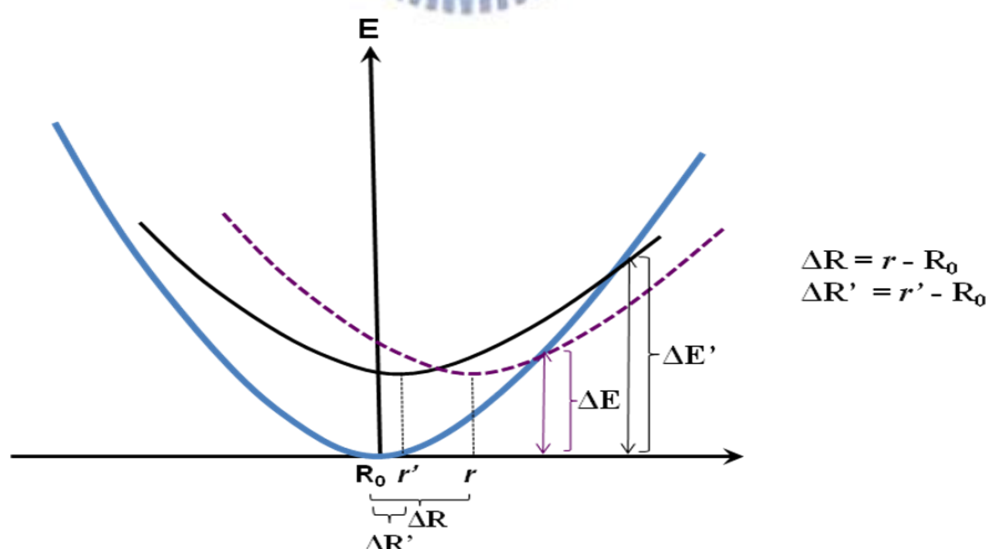


圖 4-66:溫度效應對組態座標之示意圖

本論文將所合成之螢光體與 BAM:Eu²⁺ (KX-501) 的熱淬滅程度 (Thermal quenching) 做比較，其結果如圖 4-67 所示，隨著溫度的升高，除了 BAM:Eu²⁺ 商品保有 95% 的螢光強度，本論文合成之螢光體的強度皆有明顯的衰減，以 NaY₉(SiO₄)₆O₂:Ce³⁺ 具最佳的熱穩定度，當溫度高達 250°C 時仍有室溫螢光強度之 60% 左右。

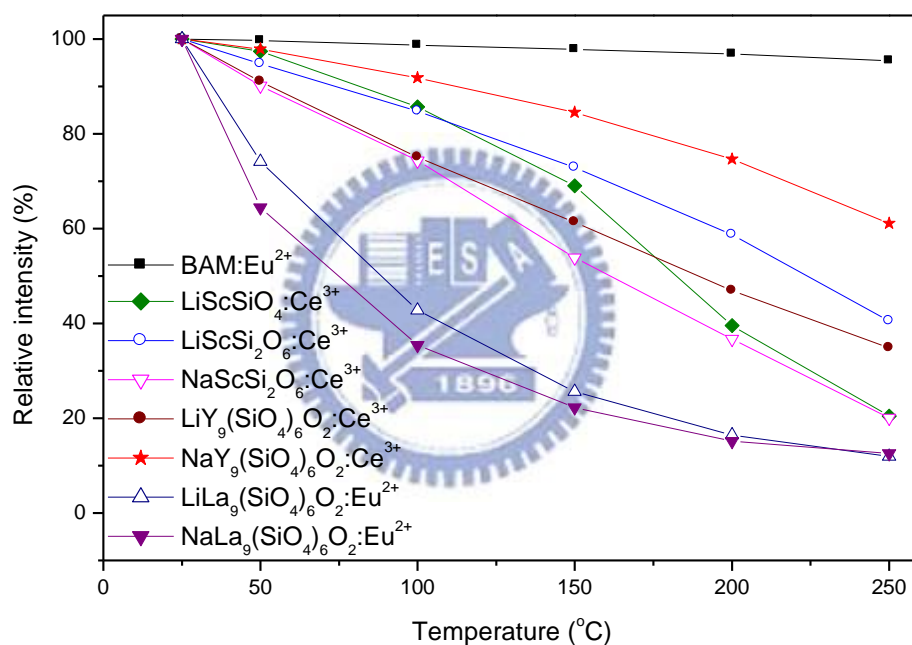


圖 4-67: 螢光體放光強度與溫度之關係圖

第5章 結論

本研究利用固態合成法製備 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ 與 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 摻雜的 LiScSiO_4 、 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 、 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 、 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 等螢光體，表 5-1 歸納並比較本論文所合成的螢光體之發光特性。

表 5-1:本論文螢光體發光特性之比較

螢光體化學組成	色光	最佳激發波長 (nm)	最佳放光波長 (nm)	最佳摻雜濃度	量子效率(QE)
$\text{Li}(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4$	紫藍	365	416	$x=0.002$	5.9%
$\text{Li}(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_6$	紫藍	330	391	$x=0.02$	6.1%
$\text{Na}(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_6$	水藍	347	445	$x=0.001$	17.7%
	紫藍	331	388	$x=0.005$	4.8%
$\text{Li}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	藍	349	416	$x=0.04$	27.4%
$\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	藍~橘紅	350	600	$y=0.05$	28.8%
$\text{Li}(\text{Y}_{0.96-y-z}\text{Ce}_{0.04}\text{Mn}_y\text{Tb}_z)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	白光	350	541	$y=0.005$ $z=0.02$	34.0%
$\text{Na}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	藍	354	413	$x=0.01$	61.3%
$\text{Na}(\text{Y}_{0.99-y}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_y)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	藍~橘紅	350	592	$y=0.06$	19.9%
$\text{Na}(\text{Y}_{0.985-z}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_{0.005}\text{Tb}_z)_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	白光	350	541	$z=0.03$	32.4%
$(\text{Na}, \text{Eu})(\text{Sc}, \text{Eu})\text{Si}_2\text{O}_6$	黃	346	537	$x=0.02$	14.2%
$(\text{Na}, \text{Eu})(\text{Sc}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}, \text{Eu})\text{Si}_2\text{O}_6$	綠~白	347	513	$x=0.0005$	12.5%
$(\text{Li}, \text{Eu})(\text{La}, \text{Eu})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	黃綠	378	516	$x=0.005$	0.8%
$(\text{Na}, \text{Eu})(\text{La}, \text{Eu})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	黃綠	370	511	$x=0.005$	0.8%
BAM : Eu (KX-501)	藍	340	446	---	98%

本論文第一部份探討 Ce^{3+} 摻雜 LiScSiO_4 、 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 螢光體， Ce^{3+} 的寬帶吸收與發光源自於 $4f-5d$ 躍遷，本系列螢光體之激發波長分布在 330~365 nm，放射波長在 390~445nm 的藍光區域。其中 $\text{LiScSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ 可藉由 Y^{3+} 的部分取代使激發與放光波長呈現紅位移的趨勢，或 La^{3+} 的部分取代以大幅提升放光強度。 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ 可觀察到在不同的濃度區間有不同的激發與放光波長，隨著 Ce^{3+} 濃度提高至 0.5% 時， Ce^{3+} 所受到的結晶場影響變弱，故有藍位移的現象發生。而 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 之激發波長卻隨著 Ce^{3+} 濃度提高而有紅位移的趨勢，藉由不同格位的電子躍遷假設及光譜解析的結果，在此推論不同能階的電子躍遷之概率受到 Ce^{3+} 濃度所主導。

第二部分延續上述之 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ 並進行 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的共摻實驗， Mn^{2+} 的放光波長為 590 nm 左右的橘紅光區域，藉由能量轉移的方式可使 Mn^{2+} 的強度大幅提升，並證明 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ ， Mn^{2+} 的能量轉移機制為偶極—四極的交互作用，而 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ ， Mn^{2+} 則為偶極—偶極的交互作用，其臨界距離分別為 14.10Å 與 11.43Å；此外， Tb^{3+} 的微量摻雜使 $\text{NaY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ 與 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ 之 CIE 座標值分別達到 (0.32,0.31) 與 (0.31,0.32) 的白光區域，具有應用於白光 LED 之潛力。

第三部分則探討 Eu^{2+} 摻雜 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 螢光體， Eu^{2+} 的寬帶吸收與放光源自於 $4f-5d$ 躍遷，本系列螢光體之激發波長分布在 346~378 nm，放射波長在 511~537 nm 黃綠光區域，而 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 具有同樣之最佳激發波長，因此本研究期望可藉由共激發 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 來混成白光，但由於兩者放光之半高寬皆很寬，以致於綠光貢獻過多，導致白光色純度有偏綠光的跡象。雖然 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 放光強度與量子效率皆不高，但其激發波長具有應用於紫外光 LED 的優勢。

本論文以多矽酸鹽主體及 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 等發光中心為合成與探討的主軸，期望能夠開發出新穎且寬帶激發的螢光粉，即使本研究之螢光粉難以和商品媲美，但仍藉由螢光材料本身的發光特性與能量轉移機制做延伸性的討論，期許本研究能對於螢光材料的研發有更進一步的幫助，使固態照明的產業未來能更加蓬勃發展！

附錄一

CIE1931色彩空間

維基百科，自由的百科全書
(重定向自CIE 1931 色彩空间)

在顏色感知的研究中，**CIE 1931 XYZ 色彩空間**（也叫做 **CIE 1931 色彩空間**）是其中一個最先採用數學方式來定義的色彩空間，它由國際照明委員會（CIE）於1931年創立。

CIE XYZ 色彩空間是從 1920 年代後期 W. David Wright (Wright 1928) 和 John Guild (Guild 1931) 做的一系列實驗中得出的。他們的實驗結果合併到了 CIE RGB 色彩空間的規定中，CIE XYZ 色彩空間再從它得出。本文即闡述這兩種色彩空間。

CIE xy 色度圖

因為人類眼睛有響應不同波長範圍的三種類型的顏色感測器，所有可視顏色的完整繪圖是三維的。但是顏色的概念可以分為兩部分：明度和色度。例如，白色是明亮的顏色，而灰色被認為是不太亮的白色。換句話說，白色和灰色的色度是一樣的，而明度不同。

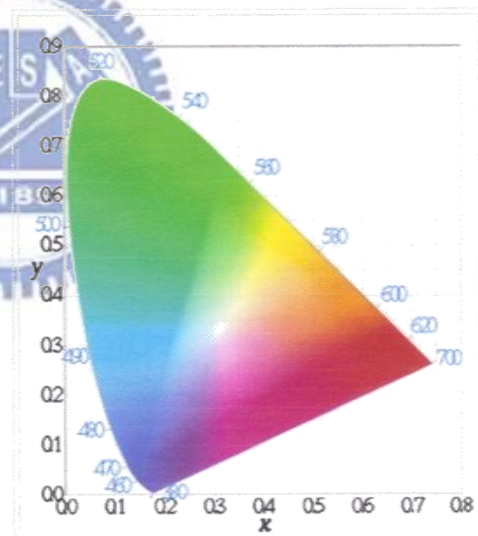
CIE XYZ 色彩空間故意設計得 Y 參數是顏色的明度或亮度的測量。顏色的色度接著通過兩個導出參數 x 和 y 來指定，它們是所有三個三色刺激值 X 、 Y 和 Z 的函數所規範化的三個值中的兩個：

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} = 1 - x - y$$

導出的色彩空間用 x, y, Y 來指定，它叫做 CIE xyY 色彩空間並在實踐中廣泛用於指定顏色。



CIE 1931 色彩空間色度圖。外側曲線邊界是光譜（或單色）光軌跡，波長用奈米標記。注意描繪的顏色依賴於顯示這個圖象的設備的色彩空間，沒有設備能有足夠大色域來在所有位置上提供精確的色度表現。

- 色度圖展示了對一般人可見的所有色度。這個用顏色展示的區域叫做人類視覺的色域。在 CIE 繪圖上所有可見色度的色域是用顏色展示的馬蹄鐵形狀。色域的曲線邊界叫做「光譜軌跡」並對應於單色光，波長用奈米標記。色域底下的直線邊界叫做「紫線」，這些顏色儘管在色域的邊界上，但沒有匹配的單色光。更少飽和的顏色位於圖形內部而白色位於中央。
- 所有可見色度對應於 x 、 y 和 z 的非負值（因此對應於 X 、 Y 和 Z 的非負值）。
- 如果你在色度圖上選擇了任何兩點，則位於這兩點之間直線上任何顏色都可以用這兩個顏色混合出來。這得出了色域的形狀必定是凸形的。混合三個光源形成的所有顏色都可以在色度圖內的源點形成的三角形內找到（對於多個光源也如是）。
- 兩個同等明亮顏色的等量混合一般不位於這個線段的中點。用更一般術語說，在 xy 色度圖上距離不對應於兩種顏色之間的差別程度。設計了其他色彩空間（特別是 CIELuv 和 CIELab）來滿足這個問題。
- 給定三個真實光源，這些光源不能覆蓋人類視覺的色域。幾何上說，在色域中沒有三個點可以形成包括整個色域的三角形，更簡單的說，人類視覺的色域不是三角形。
- 平直能量頻譜的光對應於點 $(x,y) = (1/3, 1/3)$ 。

CIE XYZ 色彩空間定義

實驗結果 — CIE RGB 色彩空間

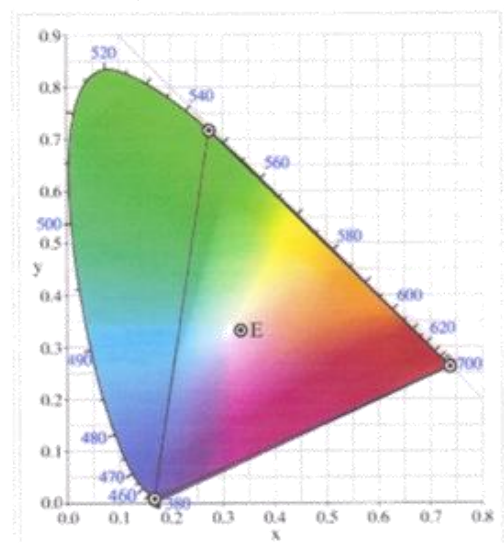
CIE RGB 色彩空間是 RGB 色彩空間之一，以單色（單一波長）原色的特定集合著稱。

在 1920 年代，W. David Wright (Wright 1928) 和 John Guild (Guild 1931) 獨立進行了一系列人類視覺實驗，提供了 CIE XYZ 色彩空間規定的基礎。

實驗使用 2 度視角的圓形屏幕。屏幕的一半投影上測試顏色，另一半投影上觀察者可調整的顏色。可調整的顏色是三種原色的混合，它們每個都有固定的色度，但有可調整的明度。

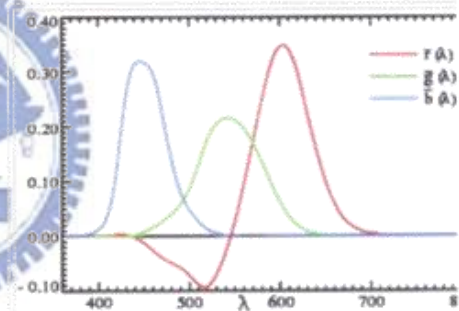
觀察者改變三種原色光的明度直到觀察到混合的顏色匹配了測試顏色。不是所有顏色都可使用這種技術匹配。當沒有匹配的時候，可變數量的一種原色被增加的測試顏色上，用餘下兩種原色混合與它匹配。對於這種情況，增加到測試顏色上原色的數量被認為是負值。通過這種方式，可以覆蓋完整的人類顏色感知。當測試顏色是單色的時候，可以把使用的每種原色的數量繪製為測試顏色的波長的函數。這三個函數叫做這個特定實驗的「顏色匹配函數」。

儘管 Wright 和 Guild 的實驗使用了各種強度的各種原色，和一些不同的觀察者，所有他們的結果都被總結為標準 CIE RGB 顏色匹配函數 $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ 和 $\bar{b}(\lambda)$ ，它們是通過使用標準波長為 700 nm（紅色）、546.1 nm（綠色）和 435.8 nm（藍色）的三種單色原色獲得的。顏色匹配函數是匹配單色測驗顏色所需要的原色的數量。這些函數展示於右側的（CIE 1931）繪圖中。注意 $\bar{r}(\lambda)$ 和 $\bar{g}(\lambda)$ 在 435.8nm 處為零， $\bar{r}(\lambda)$ 和 $\bar{b}(\lambda)$ 在 546.1nm 處為零，而 $\bar{g}(\lambda)$ 和 $\bar{b}(\lambda)$ 在 700 nm 處為零，因為在這些情況下測試顏色是原色之一。選擇波長 546.1 nm 和 435.8 nm 的原色是因為它們是容易再生的水銀蒸氣放電的色線。1931 年選擇的 700 nm 波長難於再生為單色光束，選擇它是因為眼睛的顏色感知在這個波長相當不變化，所以在這個原色波長上的小誤差將對結果有很小的影響。



CIE RGB 原色的色域和原色在 CIE 1931 xy 色度圖上的位置。

經過 CIE 的特別委員會的深思熟慮之後確定了顏色匹配函數和原色（Fairman 1997）。在圖的短波和長波的側的取捨點某種程度上是隨意選擇的；人類眼睛實際上能看到波長直到 810 nm 的光，但是敏感度要數千倍低於綠色光。定義的這些顏色匹配函數叫做「1931 CIE 標準觀察者」。注意勝過指定每種原色的明度，這種曲線通常規範化為在其下有固定的面積。這個面積按如下規定而固定為特定值



CIE 1931 RGB 顏色匹配函數。顏色匹配函數是匹配水平刻度標示的波長的單色測驗顏色所需要的原色數量。

$$\int_0^\infty \bar{r}(\lambda) d\lambda = \int_0^\infty \bar{g}(\lambda) d\lambda = \int_0^\infty \bar{b}(\lambda) d\lambda$$

結果的規範化顏色匹配函數經常對源照度按 r:g:b 比率 1:4.5907:0.0601 縮放、和為源輻射功率按比率 72.0962:1.3791:1 縮放來重新生成真正的顏色匹配函數。通過提議標準化原色，CIE 建立了客觀顏色表示法的一個國際系統。

給定這些縮放了顏色匹配函數，帶有頻譜功率分佈 $I(\lambda)$ 的一個顏色的 RGB 三色刺激

從 Wright - Guild 數據構造 CIE XYZ 色彩空間

在使用 CIE RGB 顏色匹配函數開發了人類視覺的 RGB 模型之後，特殊委員會的成員希望開發出與 CIE RGB 色彩空間有關的另一個色彩空間。它假定 Grassmann 定律成立，這個新空間通過線性變換而有關於 CIE RGB 空間。新空間將以三個新顏色匹配函數來定義： $\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 和 $\bar{z}(\lambda)$ 。帶有頻譜功率分佈 $I(\lambda)$ 的顏色的對應的 XYZ 三色刺激值為給出為：

$$\begin{aligned} X &= \int_0^\infty I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y &= \int_0^\infty I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z &= \int_0^\infty I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{aligned}$$

選擇這個新色彩空間是因為它有如下性質：

1. 新顏色匹配函數在所有地方都大於等於零。在 1931 年，計算是憑藉手工或滑尺進行的，正值的規定有用於計算簡化。
2. $\bar{y}(\lambda)$ 顏色匹配函數精確的等於「CIE 標準適應光觀察者」（CIE 1926）的適應光發光效率函數 $V(\lambda)$ 。它是描述感知明度對波長的變換的亮度函數。亮度函數

可以構造為 RGB 顏色匹配函數的線性組合的事實是沒有任何方式來保證的，但是被認為幾乎是真實的，因為人類視覺的幾乎線性本質。還有，這個要求的主要原因是計算簡單。

3. 對於恆定能量白點，要求為 $x = y = z = 1/3$ 。
4. 由於色度定義和要求 x 和 y 為正值的優勢，可以在三角形 $[1,0]$ ， $[0,0]$ ， $[0,1]$ 內見到所有顏色的色域。在實踐中必須把色域完全的充入這個空間中。
5. $\bar{z}(\lambda)$ 可以在 650 nm 處被設置為零而仍保持在實驗誤差範圍內。為了計算簡單規定可以這樣做。

