

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

利用同步輻射光源探討非氟化物
量子剪裁螢光體之發光特性與機制

**A study on Luminescence of Non-fluoride
Quantum-cutting Phosphors by Using
Synchrotron Radiation**



研究生：黃文珮 (Wen-Pei Huang)

指導教授：陳登銘 博士 (Dr. Teng-Ming Chen)

中華民國九十八年六月

利用同步輻射光源探討非氟化物
量子剪裁螢光體之發光特性與機制

**A study on Luminescence of Non-fluoride
Quantum-cutting Phosphors by Using
Synchrotron Radiation**

研究生：黃文珮

Student : Wen-Pei Huang

指導教授：陳登銘 博士

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen



Submitted to Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Applied Chemistry

June 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年六月

利用同步輻射光源探討非氟化物 量子剪裁螢光體之發光特性與機制

學生：黃文珮

指導教授：陳登銘 博士

國立交通大應用化學系（研究所）碩士班

摘要

量子剪裁係指螢光體吸收一真空紫外光光子後，將其能量分割為兩可見光光子能量的過程，在無汞照明與電漿平面顯示器(PDP)領域，可藉由發光效率之提升，改善其低能量轉換效率之缺失，故極具應用潛力。近十年來，一些具有可見光量子剪裁特性的氟化物螢光體已被開發，但因合成不易且化學穩定性，導致發展受限制；因此本論文針對具有可見光量子剪裁的非傳統氟化物的稀土金屬磷酸鹽與稀土金屬氧化物，進行合成、發光及螢光衰減特性之探討。

本論文中所有光譜的量測皆使用國家同步輻射研究中心的真空紫外光源設備，探討包括：放射綠光的 $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ ；以及放射紅光的 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}^{3+}$ ， Eu^{3+} 共五種非氟化物的螢光粉。利用螢光放射(PL)、螢光激發光譜(PLE)以及瞬態螢光衰減曲線等的量測結果確立 $\text{Tb}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 及 $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 能量傳遞及量子剪裁的模型；此外，本論文也分析了溫度與活化劑摻雜濃度等變因，對於螢光粉之量子剪裁及發光特性的影響。

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

Student : Wen-Pei Huang

Advisors : Dr. Teng- Ming Chen

Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

Quantum cutting (QC), a new route to highly efficient luminescence via downconversion processes, refers to a phenomenon, in which more than one visible photon emit for each vacuum ultraviolet (VUV) photon absorbed. This phenomenon is potentially useful in improving the luminescence efficiency of phosphors for mercury-free lighting and plasma display panel (PDP). Over the last decade, there have been numerous fluoride and some oxide phosphors investigated to exhibit QC behavior. However, fluoride phosphors tend to exhibit poor chemical stability, which limits their applications and, therefore, developing non-fluoride QC phosphors appears to be imminent.

In this work, by using synchrotron radiation as a light source, we have discovered and investigated several unconventional non-fluoride quantum-cutting phosphors, such as $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$, $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$. Based on the analysis of the experimental photoluminescence (PL), PL excitation (PLE) and transient luminescence spectra, We have also proposed plausible mechanisms and energy level diagrams involving $\text{Tb}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ or $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ energy transfer model to rationalize the observed QC processes. Furthermore, this work discussed with the dependence of the efficiency on the temperature and dopant concentration .

謝 誌

在螢光體實驗室兩年的學習過程，隨著論文的付梓，即將劃上句點，這段時間以來的點點滴滴，有回憶，有不捨；回憶之情將在我的懷中日漸晶瑩光耀，不捨之心將使我的人生成就勇氣。

本論文能順利完成，幸蒙指導教授陳登銘老師的指導與教誨，對於研究的方向、觀念的啟迪、架構的匡正、資料的提供與求學的態度逐一斧正與細細關懷，於此獻上最深的敬意與謝意。論文口試期間，承蒙口試委員鄭炳銘老師與葉耀宗經理及刁維光老師的鼓勵與疏漏處之指正，使得本論文更臻完備，在此謹深致謝忱。

在研究所修業期間，感謝同步輻射中心鄭炳銘老師提供同步輻射光源以及儀器量測的協助。承蒙德茹學姊與雅婷學姊為量子剪裁研究鑑定了研究基礎，並提供寶貴的意見及完整的資料；另外感謝中研院駱立楊學長在百忙之中幫忙完成了瞬態螢光現象的分析量測，並提供了許多寶貴的意見，獲益良多，永難忘懷。

論文寫作期間，感謝同窗摯友涵青、子蘊、阿婉以及政玄學長的一路陪伴扶持與鼓勵；阿豪學長與阿吉學長以及霹靂貓學長在合成技術上的諮詢與鼎力相助。七七、秀佩、柯柯以及思琦，還有怪怪情侶檔小 P 和阿啾；感謝妳們的陪伴，讓我在實驗室最後一年除了完成論文內容之外還留下了非常絢麗多彩的回憶。

最後，特將本文獻給我最敬愛的家人，感謝您們在過去無怨無悔的養育與無時無刻的關懷照顧。

目錄

| | |
|---|-----|
| 摘要..... | I |
| Abstract..... | II |
| 謝誌..... | III |
| 目錄..... | IV |
| 表目錄..... | VI |
| 圖目錄..... | VII |
| 第一章 緒論..... | 1 |
| 1.1 背景..... | 1 |
| 參考文獻..... | 4 |
| 第二章 文獻回顧..... | 5 |
| 2.1 稀土離子能譜圖..... | 5 |
| 2.2 量子剪裁的機制..... | 12 |
| 2.3 量子剪裁效應的效率計算..... | 17 |
| 2.4 量子剪裁螢光體的設計與應用..... | 19 |
| 參考文獻..... | 21 |
| 第三章 主體晶格簡介..... | 22 |
| 3.1 GdPO ₄ | 22 |
| 3.2 KCaGd(PO ₄) ₂ | 23 |
| 3.3 Y ₃ Al ₅ O ₁₂ | 26 |
| 3.4 Gd ₃ Al ₅ O ₁₂ | 28 |
| 3.5 Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ | 28 |
| 參考文獻..... | 30 |
| 第四章 實驗方法及步驟..... | 31 |
| 4.1 實驗藥品..... | 31 |
| 4.2 儀器設備..... | 32 |
| 4.3 實驗步驟與流程..... | 34 |
| 4.3.1 GdPO ₄ :Tb ³⁺ 螢光體之合成..... | 35 |
| 4.3.2 KCaGd(PO ₄) ₂ :Tb ³⁺ 螢光體之合成..... | 36 |
| 4.3.3 Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ 螢光體之合成..... | 37 |
| 4.3.4 Gd ₃ Al ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ 螢光體之合成..... | 38 |
| 4.3.5 Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Gd ³⁺ , Eu ³⁺ 螢光體之合成..... | 39 |
| 第五章 結果與討論..... | 40 |
| 5.1 GdPO ₄ :Tb ³⁺ 螢光體之研究..... | 40 |
| 5.1.1 GdPO ₄ :Tb ³⁺ 晶相分析與合成條件之探討..... | 40 |
| 5.1.2 GdPO ₄ :Tb ³⁺ 激發與放射光譜之研究..... | 42 |
| 5.1.3 GdPO ₄ :Tb ³⁺ 量子剪裁機制之探討..... | 46 |
| 5.1.4 GdPO ₄ :Tb ³⁺ (x%)量子剪裁摻雜濃度效應之研究..... | 52 |
| 5.1.5 溫度對於 GdPO ₄ :Tb ³⁺ 放光特性的影響..... | 54 |
| 5.2 KCaGd(PO ₄) ₂ :Tb ³⁺ 螢光體之研究..... | 57 |
| 5.2.1 KCaGd(PO ₄) ₂ :Tb ³⁺ 晶相分析與合成條件之探討..... | 57 |
| 5.2.2 KCaGd(PO ₄) ₂ :Tb ³⁺ 激發與放射光譜之研究..... | 59 |
| 5.2.3 KCaGd(PO ₄) ₂ :Tb ³⁺ 量子剪裁機制之探討..... | 62 |
| 5.2.4 KCaGd(PO ₄) ₂ :Tb ³⁺ (x%)量子剪裁摻雜濃度效應之研究..... | 65 |
| 5.2.5 溫度對於 KCaGd(PO ₄) ₂ :Tb ³⁺ 放光特性的影響..... | 68 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 5.2.6 | KCaGd(PO ₄) ₂ :Tb ³⁺ 發光性能與應用之研究 | 69 |
| 5.3 | Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ 螢光體之研究 | 71 |
| 5.3.1 | Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ 晶相分析與合成條件之探討 | 71 |
| 5.3.2 | Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ 激發與放射光譜之研究 | 72 |
| 5.3.3 | Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ 量子剪裁機制之探討 | 75 |
| 5.3.4 | Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ (x%)量子剪裁摻雜濃度效應之研究 | 78 |
| 5.3.5 | 溫度對於Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ 放光特性的影響 | 79 |
| 5.4 | Gd ₃ Al ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ 螢光體之研究 | 83 |
| 5.4.1 | Gd ₃ Al ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ 晶相分析與合成條件之探討 | 83 |
| 5.4.2 | Gd ₃ Al ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ 激發與放射光譜之研究 | 85 |
| 5.4.3 | Gd ₃ Al ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ 量子剪裁機制之探討 | 88 |
| 5.4.4 | Gd ₃ Al ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ (x%)量子剪裁摻雜濃度效應之研究 | 89 |
| 5.5 | Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Gd ³⁺ , Eu ³⁺ 螢光體之研究 | 91 |
| 5.5.1 | Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Gd ³⁺ , Eu ³⁺ 晶相分析與合成條件之探討 | 91 |
| 5.5.2 | Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Gd ³⁺ , Eu ³⁺ 激發與放射光譜之研究 | 92 |
| 5.5.3 | Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Gd ³⁺ , Eu ³⁺ 量子剪裁機制之探討 | 94 |
| 5.5.4 | (Y _{0.9} Gd _{0.1})Al ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ (x%)量子剪裁摻雜濃度效應之研究 | 95 |
| 5.5.5 | Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Gd ³⁺ , Eu ³⁺ 的發光性能與應用 | 96 |
| | 參考文獻 | 98 |
| | 第六章 總結 | 99 |
| | 參考文獻 | 102 |



表目錄

| | |
|--|----|
| 表 2- 1. 具有量子剪裁的氟化物之量子效率比較..... | 20 |
| 表 3- 1. GdPO_4 與 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 晶格結構之比較 | 25 |
| 表 3- 2. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 與 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶格結構之比較 | 29 |
| 表 5- 1. $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ (7%)以波長 172nm 激發之色度座標..... | 70 |
| 表 5- 2. $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (x%)在不同濃度及不同溫度之色度座標..... | 81 |
| 表 5- 3. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}^{3+}$ (10%), Eu^{3+} (2%)以波長 172nm 激發之色度座標..... | 97 |
| 表 6- 1. 本研究中各組成之理論 η_{CR} 與推算 QE 之綜合比較 | 99 |



圖目錄

| | |
|--|----|
| 圖 1- 1. 日光燈的基本構造..... | 2 |
| 圖 1- 2. PDP 的基本構造..... | 3 |
| 圖 2- 1. 稀土離子(Ln^{3+})摻雜在 LaCl_3 主體中的 Dieke Diagram (1968)..... | 6 |
| 圖 2- 2. 稀土離子(Ln^{3+})摻雜在 LaF_3 主體中的 Dieke Diagram (1988)..... | 7 |
| 圖 2- 3. 擴展到 $70,000\text{cm}^{-1}$ 的 Dieke Diagram (2000)..... | 8 |
| 圖 2- 4. Eu^{3+} 在不同晶體 NaLuO_2 和 NaGdO_2 中的放光的消長現象..... | 10 |
| 圖 2- 5. 兩個不同稀土離子所造成的量子剪裁機制之能階簡圖..... | 13 |
| 圖 2- 6. Gd^{3+} - Eu^{3+} 系統的量子剪裁能階簡圖..... | 15 |
| 圖 2- 7. $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0.5 mol%) 的放射光譜圖..... | 16 |
| 圖 3- 1. GdPO_4 的晶體結構..... | 23 |
| 圖 3- 2. $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 的晶體結構..... | 24 |
| 圖 3- 3. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 與石榴石結構(Garnet)的配位結構示意圖..... | 27 |
| 圖 3- 4. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 以 Y^{3+} 為中心的環狀對稱結構..... | 27 |
| 圖 4- 1. 同步輻射研究中心(NSRRC) BL03A (HF-CGM High Flux Beamline) 紫外-可見 光光譜儀實驗裝置..... | 34 |
| 圖 4- 2. 石墨還原氣氛之氧化鋁反應裝置圖..... | 27 |
| 圖 5- 1. 不同溫度所合成的 GdPO_4 主體 XRD 圖譜比較..... | 41 |
| 圖 5- 2. $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (19%) 在 1300°C 及石墨還原氣氛下合成的 XRD 圖譜..... | 41 |
| 圖 5- 3. Tb^{3+} - Tb^{3+} 量子剪裁機制之能階示意圖..... | 42 |
| 圖 5- 4. $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (5%) 的放射光譜圖比較..... | 43 |
| 圖 5- 5. $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (5%) 的激發光譜圖比較..... | 45 |
| 圖 5- 6. $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 在不同激發波長時的發光機制模型..... | 46 |
| 圖 5- 7. $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (5%) 不同躍遷與放射之螢光生命期的衰減情形..... | 48 |
| 圖 5- 8. $\lambda_{\text{ex.}}=225\text{ nm}$ 、 $\lambda_{\text{em.}}=420\text{ nm}$ 躍遷途徑示意圖..... | 50 |
| 圖 5- 9. $\lambda_{\text{ex.}}=225\text{ nm}$ 、 $\lambda_{\text{em.}}=543\text{ nm}$ 的躍遷途徑示意圖..... | 51 |
| 圖 5- 10. 對應公式(2)各項之能階示意圖..... | 52 |
| 圖 5- 11. $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (x%) 交叉鬆弛效率理論值(η_{CR})與 Tb^{3+} 離子摻雜的濃度關係.... | 53 |
| 圖 5- 12. 量子剪裁機制流程示意圖..... | 54 |

| | |
|--|----|
| 圖 5- 13.不同溫度 $GdPO_4:Tb^{3+}$ (11%)的放射光譜($\lambda_{ex}=196\text{ nm}$) | 55 |
| 圖 5- 14.比較 $GdPO_4:Tb^{3+}$ (11%)在 34K 以及 300K 的激發與放射光譜..... | 55 |
| 圖 5- 15.溫度對於 $GdPO_4:Tb^{3+}$ (11%)196 激發時的理論 η_{CR} 所造成的影響 | 56 |
| 圖 5- 16.不同溫度所合成的 $GdPO_4$ 主體 XRD 圖譜比較 | 57 |
| 圖 5- 17. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%)在 $1200^\circ C$ 及石墨還原氣氛下合成的 XRD 圖譜 | 58 |
| 圖 5- 18. $K(Ca_{1-x}Sr_x)Gd(PO_4)_2$ 的 XRD 圖譜 ($x=0.4\sim 0.9$)..... | 59 |
| 圖 5- 19. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%)的放射光譜比較..... | 60 |
| 圖 5- 20. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%)的激發光譜比較..... | 61 |
| 圖 5- 21. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ 在不同激發波長時的發光機制模型..... | 62 |
| 圖 5- 22. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (5%)不同躍遷與放射之螢光生命期的衰減情形..... | 64 |
| 圖 5- 23. Tb^{3+} 離子 $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ (<i>nearby</i>) 的交叉鬆弛現象..... | 64 |
| 圖 5- 24. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (x%)與 $KCa_{0.6}Sr_{0.4}Gd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (x%) Tb^{3+} 離子的摻雜濃度對於理論 η_{CR} 的影響..... | 66 |
| 圖 5- 25. $KCa_{0.6}Sr_{0.4}Gd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%) 與 $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%)的激發光譜 | 67 |
| 圖 5- 26. ($KCa_{0.6}Sr_{0.4}Gd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%) 與 $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%)的放射光譜 | 67 |
| 圖 5- 27.不同溫度 $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (5%)的放射光譜($\lambda_{ex}=202\text{ nm}$)..... | 68 |
| 圖 5- 28.溫度對於 $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ 202nm 激發時所求得 η_{CR} 理論值的影響 | 69 |
| 圖 5- 29. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%) 與商品 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 的放射光譜比較 | 70 |
| 圖 5- 30. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%)以波長 172 激發的色度座標 | 70 |
| 圖 5- 31.不同溫度所合成的 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 主體 XRD 圖譜比較..... | 71 |
| 圖 5- 32. $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ (5%)在 $1450^\circ C$ 下合成的 XRD 圖以及各晶面的(hkl)指標..... | 72 |
| 圖 5- 33. $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ (3%) 的放射光譜比較..... | 73 |
| 圖 5- 34. $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ (3%) 的激發光譜比較..... | 75 |
| 圖 5- 35. $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ 在不同激發波長時的發光機制模型..... | 76 |
| 圖 5- 36. $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ (3%)不同躍遷與放射之螢光生命期的衰減情形..... | 77 |
| 圖 5- 37. $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ (x%)(x=1~11) Eu^{3+} 離子的摻雜濃度對於理論 η_{CR} 的影響..... | 79 |
| 圖 5- 38.不同溫度 $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ (9%)的放射光譜($\lambda_{ex}=237\text{ nm}$)..... | 80 |
| 圖 5- 39. $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ 在 30K 下監控 358nm 所測得之激發光譜..... | 80 |
| 圖 5- 40. $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ (x%)在不同濃度與不同溫度之色度座標..... | 81 |
| 圖 5- 41. $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ 在 30K 與 300K 下的量子剪裁機制示意圖 | 82 |

| | |
|--|-----|
| 圖 5- 42.不同溫度所合成的 $Gd_3Al_5O_{12}$ 主體 XRD 圖譜比較..... | 83 |
| 圖 5- 43. $Gd_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ (x%)不同摻雜濃度的 XRD 圖譜及所產生的雜相 | 84 |
| 圖 5- 44. $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ (0.7%)的 XRD 圖譜以及各晶面的(hkl)指標 | 84 |
| 圖 5- 45. $Gd_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ (0.7%) 在 25K 下所測得的放射光譜圖比較 | 85 |
| 圖 5- 46. $Gd_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ (0.7%) 的 400~580nm 波段的放射光譜(25K) | 86 |
| 圖 5- 47. $Gd_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ (0.7%) 在 25K 下測得的激發光譜 | 87 |
| 圖 5- 48. $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ 在不同激發波長時的發光機制模型..... | 88 |
| 圖 5- 49. Eu^{3+} 摻雜濃度(x)對於 $(Gd_{1-x}Eu_x)_3Al_5O_{12}$ 之理論 η_{CR} 的影響..... | 90 |
| 圖 5- 50.合成溫度為 1300°C 的 XRD 圖譜以及各晶面的(hkl)指標..... | 91 |
| 圖 5- 51. $Y_3Al_5O_{12}:Gd^{3+}$ (10%), Eu^{3+} (2%) 在 25K 下所測得的放射光譜比較..... | 92 |
| 圖 5- 52. $Y_3Al_5O_{12}:Gd^{3+}$ (10%), Eu^{3+} (1%) 在 25K 下測得的激發光譜圖 | 93 |
| 圖 5- 53. $Y_3Ga_5O_{12}:Gd^{3+},Eu^{3+}$ 在不同激發波長時的發光機制模型 | 94 |
| 圖 5- 54. Eu^{3+} 摻雜濃度對於 $Gd_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ 及 $(Y_{0.9}Gd_{0.1})_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ 之 η_{CR} 的影響 . | 95 |
| 圖 5- 55. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%) 與商品 $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 的放射光譜比較 | 97 |
| 圖 5- 56. $Y_3Al_5O_{12}:Gd^{3+}$ (10%), Eu^{3+} (2%)以波長 172nm 激發所得色度座標位置圖.... | 97 |
| 圖 6- 1. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%)與 $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ (23%)的熱消光性比較..... | 99 |
| 圖 6- 2. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%)與 $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ (23%)的熱消光性比較..... | 100 |
| 圖 6- 3. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%)與 $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ (23%)的潮解消光性比較..... | 100 |

第一章 緒論

1.1 背景

螢光體(Luminescence material, phosphors)是指能夠吸收能量並轉換成電磁波形式放出的固態材料，所放出的電磁波主要為可見光放射。通常是將活化劑(activator)分散在無機主體晶格(Host Lattice)中；活化劑為系統中的發光中心，一般常使用稀土元素或過渡元素的離子作為螢光體的活化劑^[1]。而稀土元素由於其獨特的電子層結構，在螢光材料中扮演著不可取代的角色。

稀土離子具有 $4f^n$ 為基態的電子結構，不同能階之間的躍遷必須遵守選擇律(selection rule)：內層的 $4f$ 被外層 $5s^25p^6$ 電子的所屏蔽，其所產生的 $f-f$ 躍遷由選擇律可知是宇稱禁制(parity forbidden)，放射光譜為強度弱的線性波形。稀土離子也可以產生從基態 $4f^n$ 到 $4f^n5d$ 之躍遷，這部份則是屬於宇稱允許(parity allowed)，放射光譜為強的寬帶放射，它受到晶場影響的程度較大，波長會隨著主體(host)不同而產生移動。

在科技蓬勃發展的近幾十年，人們對於稀土螢光材料的需求與日俱增。以一個辦公室為例：像是辦公室中不可或缺的日光燈管或燈泡，結構如圖 1-1：螢光材料的粉末塗佈在填充汞(Hg)蒸氣的真空玻璃管壁內，汞通電後產生電漿放出紫外光，並激發內側的螢光粉，這些螢光粉具有可以將汞蒸氣所放出的紫外光(UV)轉化成可見光的特性，能量轉換效率為約 35%。另

外，辦公室用來讀取電腦資訊的顯示器，不論是 CRT 或是 LCD 的背光源，也都需要使用到螢光材料來將其能量轉換成可見光。

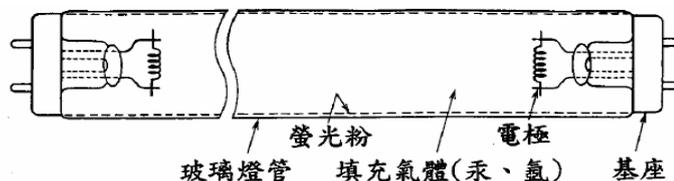


圖 1-1. 日光燈的基本構造

另一部份，真空紫外光(vacuum ultraviolet, VUV)激發的螢光材料也開始被廣泛的研究，VUV 螢光材料主要是應用在電漿顯示器板(Plasma Display Panels, PDPs)以及無汞照明的燈管(mercury-free discharge lamp)。

電漿顯示器面板(PDPs)是在 1964 年由 Bitzer 等人開始發展的^[2]，其發光原理與日光燈管類似，簡單的結構如圖 1-2，在玻璃夾層中填充惰性氣體(氖 Ne_2 、氙 Xe_2 或其混合氣體)，在電極間通以高電壓後，氣體充電產生 VUV 並激發塗佈於玻璃面上的三基色(紅、綠、藍)螢光粉發出可見光，控制電路中的電壓和時間可以得到由明暗和顏色變化組合而成的彩色動態畫面。

無汞照明泛指以惰性氣體(例如 Xe_2 、 Ar_2)取代燈管中的汞蒸氣的新型照明設計，由於傳統燈具中填充的汞具有生物毒性，廢棄燈管對於環境會造成嚴重污染，在環保意識抬頭的現代，科學家希望尋求一個有效但污染較低的激發源：惰性氣體(例如 Xe_2)即為好的候選者；因其是以「環保效益」為主要考量，所以也叫作綠色照明。

然而，電漿態氙(Xe_2)的放射波長為 147nm 與 172nm，較汞蒸氣的放射能量(254nm)要高，故在轉換為可見光的過程中，它們的能量轉換效率將低於汞蒸氣的 35%。

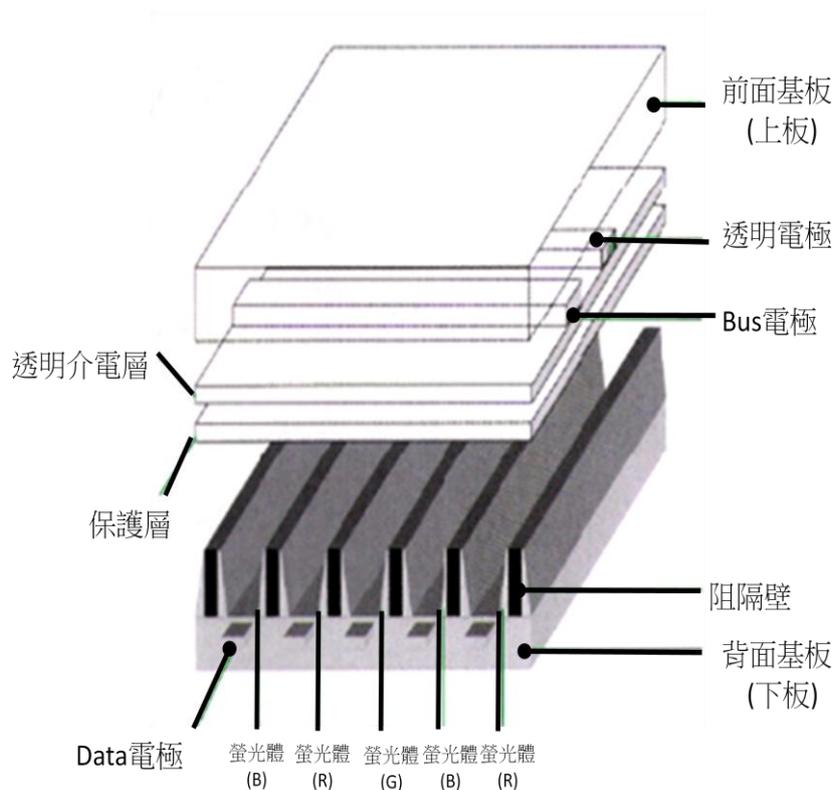


圖 1- 2. PDP 的基本構造

因此，為了使其能與汞燈競爭，必須設法提升其螢光體效率。由於激發源光子的能量為可見光光子的兩倍以上，能量在理論上足夠放出兩個可見光光子，於是一個概念首度是由 D. L. Dexter 在 1957 年所發表：即吸收一個高能量的光子後放出兩個低能量光子，相當於剪裁成兩個光子，此現象稱為量子剪裁效應(Quantum Cutting Effect)^[3]；這將使得量子效率(Quantum Efficiency)有機會大於 100%。未來若能成功開發具有此效應的螢光材料，其高量子效率可用來彌補能量轉移效率不佳的限制，對於無汞照

明或是 PDP 的效率提升必定有很大的幫助。

參考文獻：

-
- [¹] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Berlag Berlin Heidelberg, New York, 1994
- [²] T.J. Soper, R.E. Ernsthansen, D.R. Willis, D.K. Wedding, *SID '82, IGEST*, **1982**, 162.
- [³] D.L. Dexter, *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 630.



第二章 文獻回顧

2.1 稀土離子能譜圖

稀土元素(rare-earth elements)為元素周期表中從鐳(La)到鐳(Lu)的15個鐳系元素及同族(III B)的鈾(Sc)和鈾(Y)，總共17個元素。稀土元素的原子具有未滿的4f5d 電子組態，一般可以 $[\text{Xe}]4f^n5d^m6s^2$ ($n = 1 \sim 14$, $m = 0$ 或1) 通式表示，它們表現出豐富的可躍遷的電子能階和長壽命的激發態能階($10^{-2} \sim 10^{-6}$ 秒)，能階躍遷通道可多達20萬個，因此可以產生紫外-可見-紅外光譜範圍內的躍遷吸收和放射，可以作為各種螢光材料中的發光中心離子。

為了開發並研究新的照明和顯示的螢光材料，對於稀土離子的 f-f 躍遷、f-d 躍遷、電荷轉移帶(Charge transfer Band)等的電子遷移特性以及能階位置的理解就非常重要。其中4fⁿ軌域之間的躍遷，因為被外層5s²5p⁶所屏蔽，受到外在結晶場的影響較小，因此同一個稀土離子在不同的主體中，4fⁿ能階分裂的情形皆很相似。科學家在20世紀開始致力於研究稀土離子4fⁿ的能階位置。

4fⁿ能階圖的基礎約建立於1960年代，Dieke和其團隊整理了稀土離子的4f能階圖，並發表於其在1968年所出版的書，並將能階圖簡稱為「Dieke Diagram」；其實驗結果是以具有高對稱性(C_{3v})的LaCl₃為主體所取得的，能量範圍在0-42,000 cm⁻¹ [1]，如圖2- 1。接著，美國的Carnall與其他研究者詳細研究了各稀土離子摻雜在LaF₃主體中的光譜，並且將理論計算與實驗數據

的結果詳細比對，用來校正結晶場的作用； LaF_3 在UV以及VUV波段都具有良好的光學特性，Carnall團隊將稀土離子能階圖擴展到 $50,000 \text{ cm}^{-1}$ [2]，如圖2-2。經過多年的研究發展，真空紫外稀土螢光材料已取得較大的進展，特別是同步輻射光源的使用技術越來越成熟，也為稀土離子的高能階躍遷提供了完善的量測技術，故近年來 $4f^n$ 能階圖已擴展到 $70,000 \text{ cm}^{-1}$ [3]，如圖2-3。這些高能的能階圖譜，對於真空紫外螢光材料的光譜解析以及量子剪裁的機制探討，將提供一個更明確廣闊的發展前景。

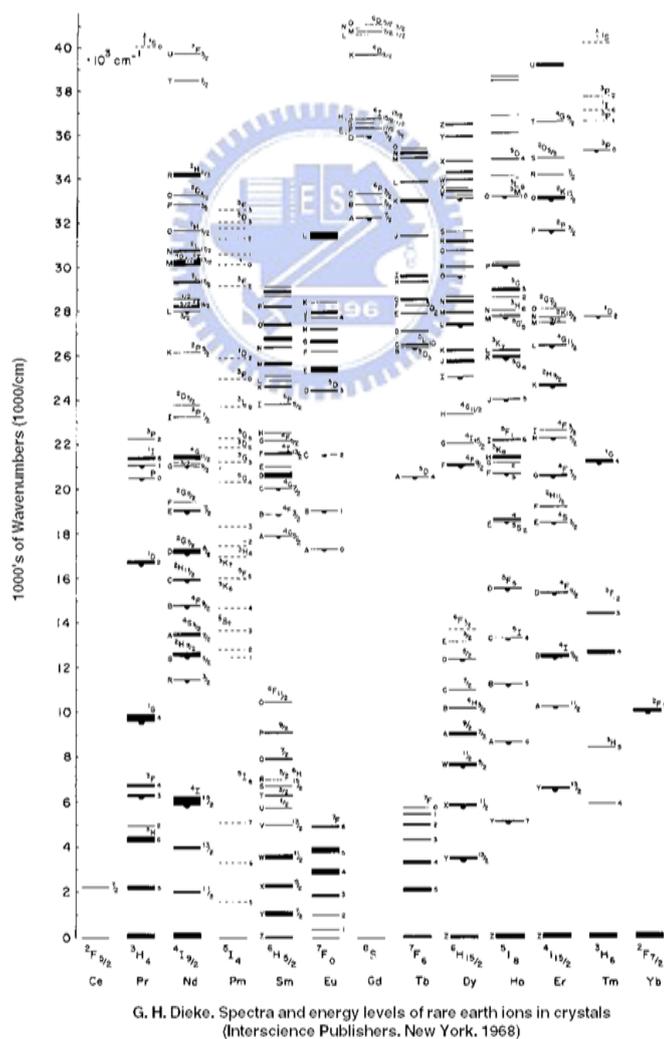


圖 2-1. 稀土離子(Ln^{3+})摻雜在 LaCl_3 主體中的 Dieke Diagram (1968)^[1]

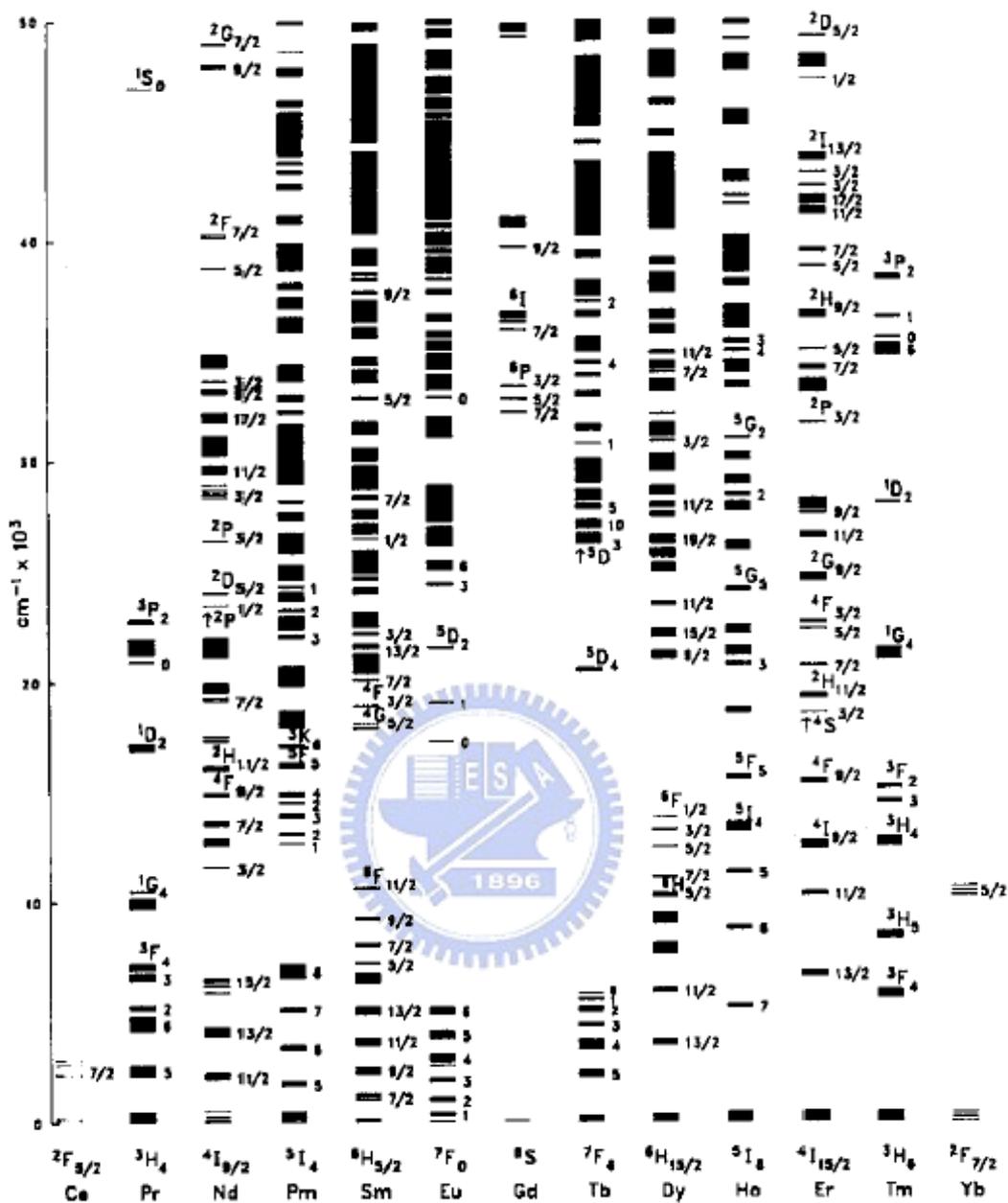


圖 2-2. 稀土離子(Ln^{3+})摻雜在 LaF_3 主體中的 Dieke Diagram (1988)^[2]

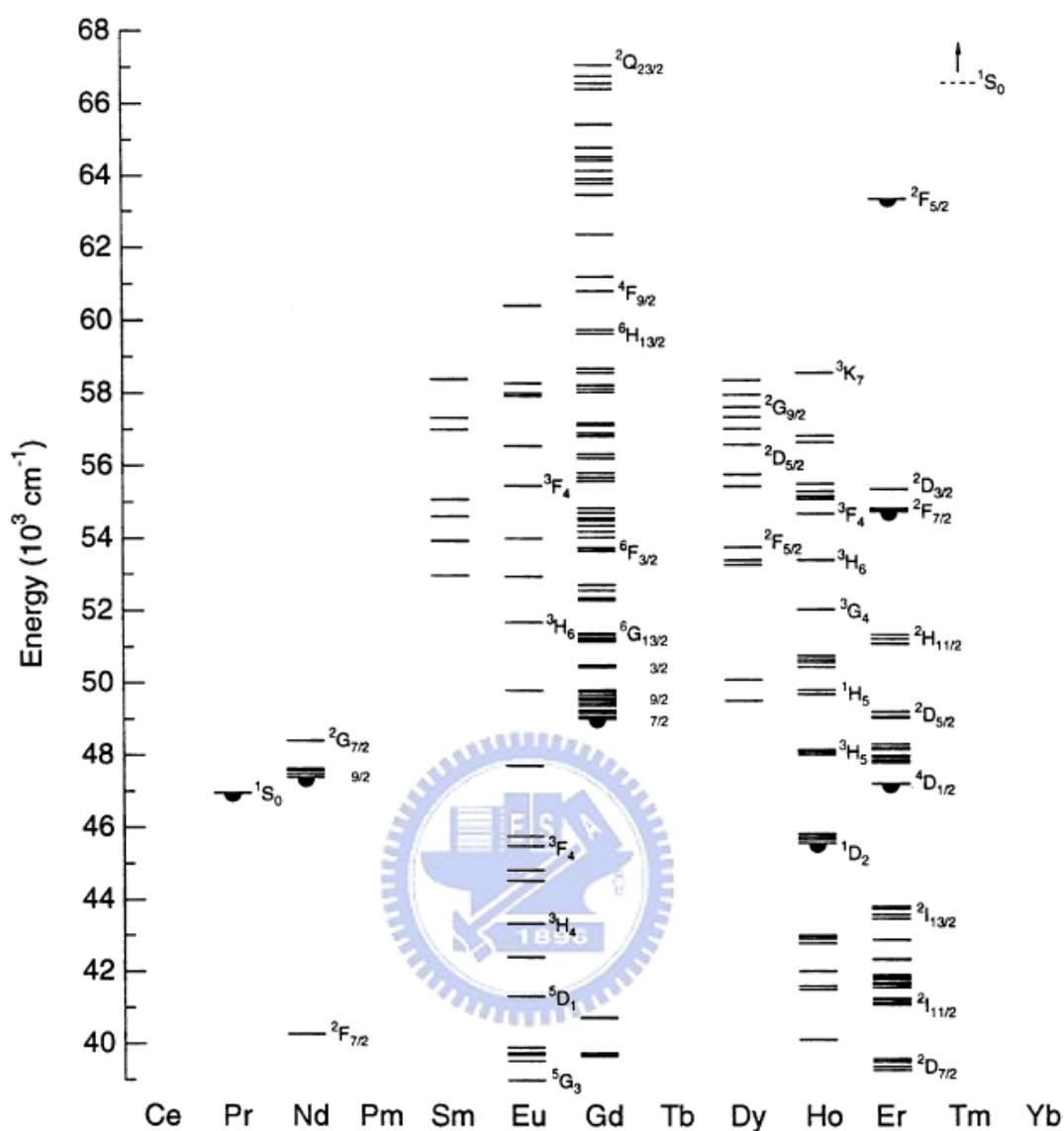


圖 2-3. 擴展到 $70,000\text{cm}^{-1}$ 的 Dieke Diagram (2000)^[3]

了解相關理論基礎與對應之能階圖後，以下將介紹幾種在本研究中探討的稀土離子：

(1) $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$

$4f^7$ 的半滿軌域使得 Gd^{3+} 有個非常穩定且不隨結晶場分裂的基態 $^8S_{7/2}$ ，且激發的能階皆高於 $32,000\text{cm}^{-1}$ ，因此 Gd^{3+} 離子的放射波段都在紫外光區。

主要放射峰為波長312nm附近的 ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ ^[4]。Gd³⁺離子因其能階分布較高，可吸收VUV-UV的波段，故常被作為螢光體中的敏化劑(sensitizer)；此外，由於激發至 ${}^6P_{7/2}$ 能階的光子具有較長的停留時間(life time)，Gd³⁺能將能量有效地傳遞給遠距離的活化劑發光中心(例如Ce³⁺、Eu³⁺)^[5]。

此外，Gd³⁺也非常適合作為「量子剪裁」螢光體中的敏化劑；第一，因為能階差異夠大，可減少由非輻射緩解消耗的能量；第二，其在可見光區沒有放光，可避免與活化劑放光重疊造成光譜解析上的困難。

(2) Eu³⁺(4f⁶)

Eu³⁺的放射波長大部分在紅光範圍，其所對應的電子躍遷為 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J=0,1,2,3,4,5,6) 的4f⁶能階的線性放射，而這些輻射躍遷的相對強度會受到主體晶場的(crystal field)的影響而消長：當Eu³⁺佔據具有反轉對稱的格位時，如圖2- 4的NaLuO₂主體；由宇稱選擇律(Parity selection rule)可知：4fⁿ 電子組態能級間的電偶級躍遷(electric-dipole transition)屬於嚴格禁制的，只能進行強度很弱的磁偶極躍遷(magnetic dipole transition)，主要放射為 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 。但若Eu³⁺離子佔據非反轉對稱中心，如圖2- 4的NaGdO₂主體；非對稱晶場項將相反宇稱態混入4fⁿ組態能級中，故在光譜中出現強迫性電偶極躍遷(forced electric-dipole transition)，放射主峰為 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ^[4]。

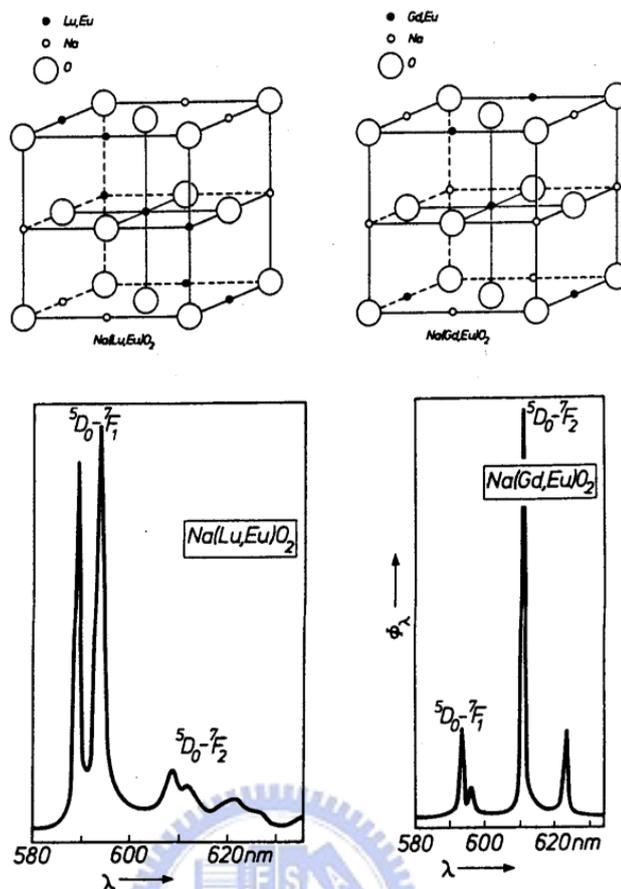


圖 2-4. Eu^{3+} 在不同晶體 NaLuO_2 和 NaGdO_2 中的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 與 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 放光的消長現象及其對應的晶格結構

Eu^{3+} 較高能階的 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (綠光)、 ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (藍光)、甚至 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (近紫外光) 的放射峰是否出現以及其相對強度，主要是受到主體晶格振動(phonon)的影響，晶格振動頻率較高的主體，例如硼酸鹽類、矽酸鹽類等，或是量測時在溫度較高的環境中， ${}^5\text{D}_{1,2,3}$ 的放射通常很難被觀察到^[4]。

此外，關於 Eu^{3+} 的吸收，除了 f-f 之間的躍遷吸收之外，在能量較高的地方有時可以觀察到一個寬且高強度的吸收峰，這是配位基(F^- 、 O^{2-} 、 PO_4^{3-} ...等) 和金屬(Eu^{3+}) 之間的電荷轉移(ligand-metal charge transfer)，電荷

轉移吸收在應用上常扮演著重要的角色，例如日光燈管中常使用的紅色螢光粉 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ，其激發源剛好可使電子躍遷至電荷轉移態(Charge transfer state,CTS)，並有高的吸收強度，電荷轉移態上的電子可將能量緩解至 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_1$ 能階放出可見光^[6]。

(2) Tb^{3+} ($4f^8$)

Tb^{3+} 離子的放射波長大部分在綠光範圍，其所對應的電子躍遷為 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ，是重要綠色螢光粉之活化劑。主體中 Tb^{3+} 離子濃度較低時，除了 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 外，還能產生 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的藍色或紫色發射；但當濃度升高時，就發生 $^5\text{D}_3$ 躍遷發射的強度淬滅和 $^5\text{D}_4$ 躍遷發射的強度增強。

Tb^{3+} 的激發(吸收)光譜除了微弱的 f-f 躍遷，位於紫外區可觀察到一寬帶吸收(220 ~ 300 nm 區域內)，其能量相當於由 Tb^{3+} 的基態 $4f^8$ 至 $4f^75d$ 激發態能階的躍遷。當 Tb^{3+} 被激發至 $4f^75d$ 能帶後，隨即由 $4f^75d$ 無輻射緩解到 $^5\text{D}_3$ 或 $^5\text{D}_4$ ，然後發生由 $^5\text{D}_3$ 或 $^5\text{D}_4$ 能階至 $^7\text{F}_1$ 的多重基態能階的躍遷輻射^[4]。

2.2 量子剪裁的機制

量子剪裁(Quantum Cutting Effect)首度是由 D. L. Dexter 在 1957 年所提出，即吸收一個高能量的光子後放出兩個低能量光子，有時又被稱為下轉換(downconversion)、量子分裂(Quantum- splitting)。量子剪裁使得量子效率(Quantum efficiency)有機會大於 100%。隨著近年來 $4f^n$ 能階圖擴展到了真空紫外波段(VUV, $E > 50,000\text{cm}^{-1}$, $\lambda < 200\text{nm}$)，科學家分別去探討各稀土離子的 VUV 光譜性質，於是發現某些稀土離子例如： Tm^{3+} 、 Pr^{3+} 等^{[7],[8]}，都分別具有量子剪裁的特性； Tm^{3+} 系統雖有量子剪裁，但兩個光子分別是紅外光(IR)以及紫外光(UV)的放射，對於照明和顯示的應用價值較低；而在 Pr^{3+} 的螢光體($\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$)中，雖然可將 VUV 光子切割成可見光子，但部份放光是在人類視覺效果非常不敏感的深紫光波段($\sim 407\text{nm}$)；即便量子效率多出了一倍，但對於亮度的提升沒有太大的幫助。因此，為了使量子剪裁有應用上的實值意義，必須讓兩個光子都落在對視覺有效的可見光波段。

1999 年，R.T. Wegh 等人在 Science 發表了 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 具有「可見光」的量子剪裁效應^{[9],[10],[11]}，藉由兩個稀土離子的搭配 ($\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$)及利用離子之間的能量傳遞來發生量子剪裁的過程；並指出具有量子剪裁的化合物可能產生的四種發光機制，如圖 2-5：化合物中包含有 I 和 II 兩種不同的稀土離子，I 代表的是具有高能階的稀土離子，II 則是可放出可見光的活

活化劑離子；此外，步驟①為交叉鬆弛(cross relaxation)，意指高能電子將所具有的能量部分轉移傳遞到鄰近的活化劑離子，並激發該離子到相當能量的能階；步驟②為直接能量轉移(direct energy transfer)，意指電子轉移其所有剩餘能量至鄰近的活化劑離子。圖 2- 5 列舉了四個類型的量子剪裁機制，簡述如下：

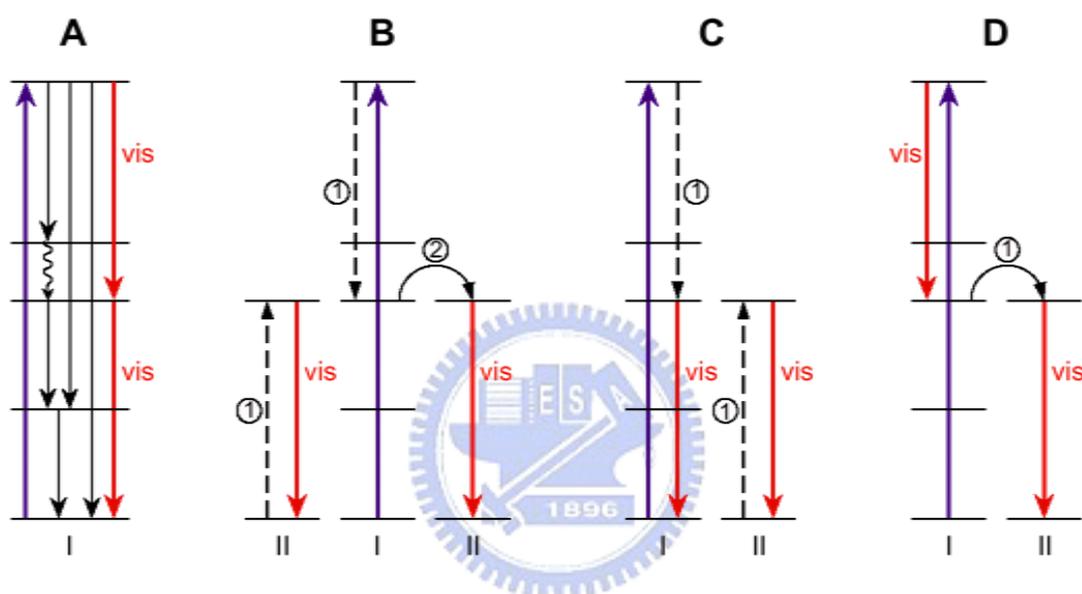


圖 2- 5. 兩個不同稀土離子所造成的量子剪裁機制之能階簡圖^[9]

類型 A：以一高能量光子激發 I 離子基態上的電子到達高能階，隨後電子利用此離子本身的能階，以兩段發光的方式由高能階回到基態。本類型機制發生之系統為一個單獨的稀土離子，又稱為 photon cascade emission，前面所提到的 $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ 與 $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$ 即為類型 A 的放光。

類型 B：以一高能量光子激發 I 上電子到達高能階，電子在高能階以交叉鬆弛的方式將能量轉移至較低的能階，其所放出能量則用以激發鄰近的 II 離子，使得 II 離子放出一個可見光光子。在 I 之剩餘能量經由直接

能量轉移傳遞到另外一個 II 離子之後再放出一個可見光光子。

類型 C：以一高能量光子激發 I 上電子到達高能階後，電子在高能階以交叉鬆弛的方式將能量轉移至其較低的能階，所放出能量則用以激發鄰近的 II 離子，使得 II 離子放出一個可見光光子。在 I 較低能階之剩餘能量直接回到基態再放出一個可見光光子。

類型 D：以一高能量光子激發 I 上的電子到達高能階，I 上的激發態釋放一個可見光光子並降至較低能階後，接著經由直接能量轉移傳遞到 II 離子後再放出一個可見光光子。

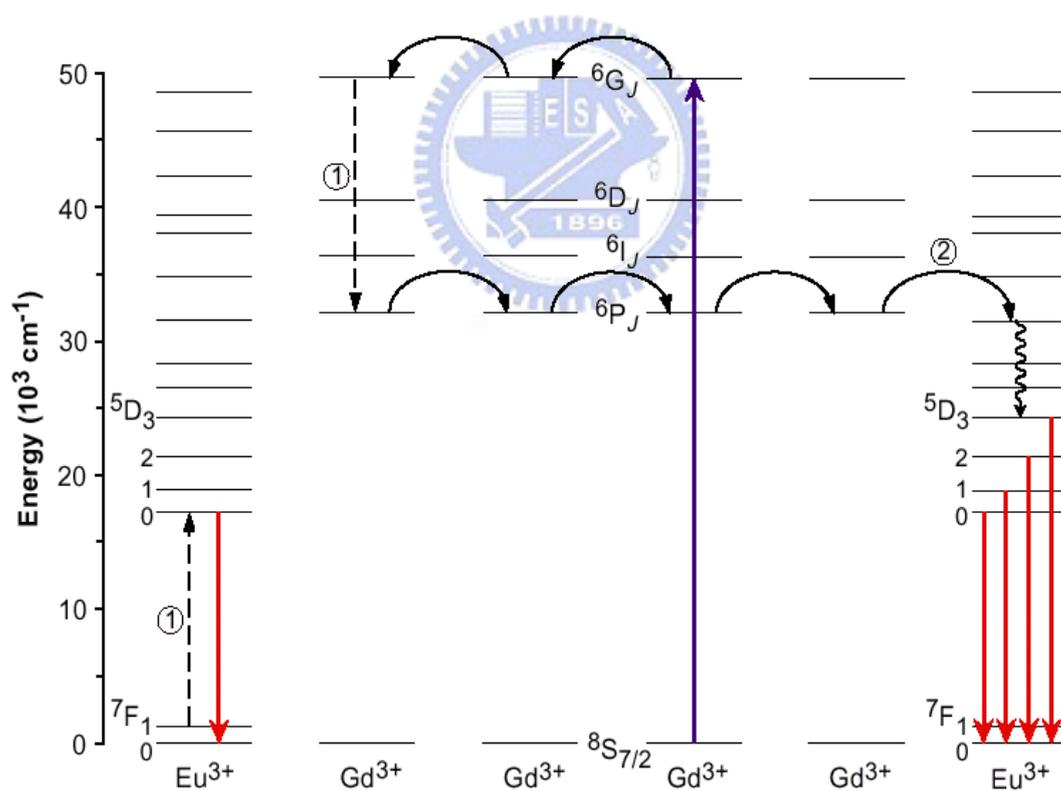


圖 2- 6. Gd³⁺-Eu³⁺系統的量子剪裁能階簡圖^[9]

發生於 LiGdF₄:Eu³⁺中的量子剪裁即為類型 B 的放光機制，是以主體

中的 Gd^{3+} 作為 I 型離子，並摻雜 Eu^{3+} 作為活化中心的 II 型離子；Wegh 等人利用量測之光譜圖為此系統建立了一個模型，其能階簡圖如圖 2-6 所示。若以高能量(約 $50,000\text{cm}^{-1}$ ，波長 202nm)之光源加以激發，可將 Gd^{3+} 由基態 $^8S_{7/2}$ 能階激發到 6G_J ，再經由交叉鬆弛的方式放出能量至 $^6P_{7/2}$ ，並將能量傳遞給鄰近的 Eu^{3+} 上同時造成 Eu^{3+} 從 7F_J 被激發至 5D_0 的激發態，繼而放出一個紅光的光子($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$)。而原本緩解到 6P_J 的 Gd^{3+} 離子，再將剩餘的能量藉由直接能量轉移傳遞至另一個 Eu^{3+} 的高能階，經緩解降至 5D_J 能階之後可再放出另一個光子($^5D_{0,1,2,3} \rightarrow ^7F_J$)。過程中所放出的兩個光子皆為 Eu^{3+} 的 $^5D_J \rightarrow ^7F_J$ 可見光放光；若要鑑定是否有量子剪裁的發生，甚至計算其效率，必須由不同激發波長所測得的放射光譜圖 (Photoluminescence Spectra, PL) 來做比較。

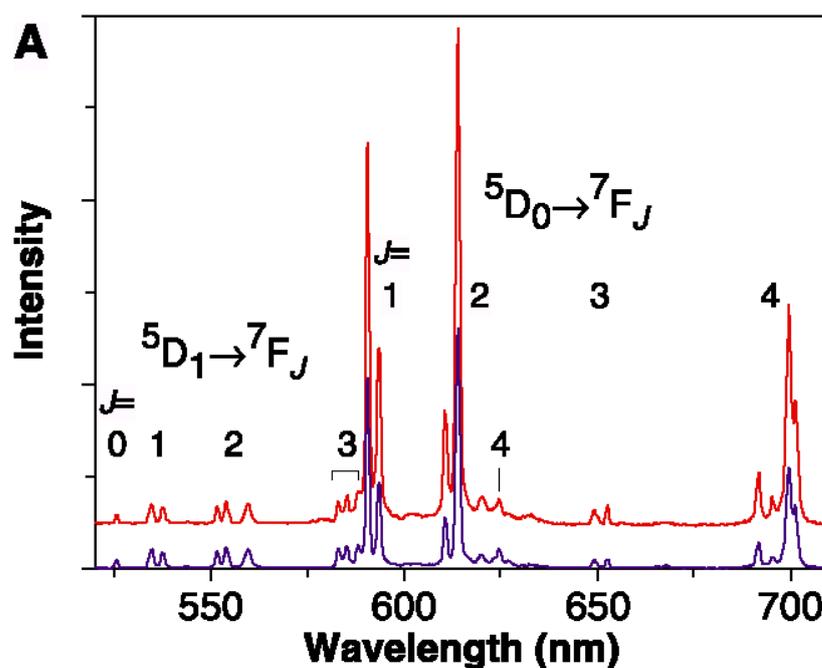


圖 2-7. $LiGdF_4:Eu^{3+}$ (0.5 mol%) 的放射光譜圖^[9]

圖 2-7 為 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0.5 mol%) 的放射光譜圖，不同顏色代表不同的激發波長：紫線代表是以波長 273nm 的光源激發，即激發 Gd^{3+} 離子至 ${}^6\text{I}_J$ 能階(其能量不足以發生可見光之量子剪裁)。圖中可以觀察到 590nm~700nm 波段有較強的數個放射峰，其對應的是 Eu^{3+} 離子的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 的遷移；在 500~580nm 波段有一些較弱的放射峰，其對應 Eu^{3+} 離子的 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 的遷移；另外在波長更短處還可以觀察到微弱的 ${}^5\text{D}_2$ 、 ${}^5\text{D}_3$ 能階的放光。 ${}^5\text{D}_0$ 、 ${}^5\text{D}_1$ 、 ${}^5\text{D}_2$ 、 ${}^5\text{D}_3$ 各能階的放光強度比例(branching ratio)主要是受到多聲子緩解(multi-phonon relaxation)以及發光衰減(radiation decay)的影響；一般而言，只要是激發 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_3$ 能量以上的能階，其 ${}^5\text{D}_J$ 各比例應維持不變，故稱之為「normal branching ratio」。

而圖 2-7 紅線部分代表是以 202nm 的光源激發(即激發到 Gd^{3+} 離子的 ${}^6\text{G}_J$ 能階)；將其與紫線(激發波長 273nm)比較可發現：若以 ${}^5\text{D}_1$ 做為強度基準，激發 Gd^{3+} 的 ${}^6\text{G}_J$ 能階(202nm)時， ${}^5\text{D}_0$ 的放光比例明顯的增加。故 Wegh 判斷其唯一之可能性即為 Gd^{3+} 的 ${}^6\text{G}_J \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ 能量提供給鄰近的 Eu^{3+} 產生 ${}^7\text{F}_J \rightarrow {}^5\text{D}_0$ 躍遷；導致 ${}^5\text{D}_0$ 的放光比例增加，而 ${}^5\text{D}_1$ 、 ${}^5\text{D}_2$ 、 ${}^5\text{D}_3$ 之間的放光比例則不受影響。以上即為量子剪裁發生的強烈證據^[9]。

2.3 量子剪裁效應的效率計算

一般量子效率(Quantum efficiency, QE)可由螢光光譜儀配合積分球量測並與商品比較所求得，但由於一般儀器波長的限制(波長 330nm 以上)，以及缺乏相同激發波長商品之理論值，故對於 VUV 量子剪裁之螢光材料，目前為止還無法直接由儀器測量而得。

但為了能夠觀察量子剪裁效應對於實際效率的貢獻值，必須將其量子剪裁所提升之效率(Quantum cutting yield)數值化。Wegh 以 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的模型作為理論基礎，配合實驗所測得的光譜數據，估算量子剪裁效率(Quantum cutting yield)及整體量子效率(Quantum efficiency, QE)^{[9][10][11]}。

回顧前述(參照 2.2 節)，當用較低的能量激發 Gd^{3+} 至激發態 ${}^6\text{I}_1$ (波長 273nm)時，能量傳遞只會經由步驟②(direct energy transfer)而不發生量子剪裁，故 ${}^5\text{D}_1$ 放光完全以 normal branching ratio 的方式呈現，Wegh 將這部份的放光假設為 100%。

當用高能量激發 Gd^{3+} 至激態 ${}^6\text{G}_J$ (波長 202nm)， $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 發生的量子剪裁的機制是經由兩個不同的能量傳遞的步驟：

1. 將 Gd^{3+} 由基態 ${}^8\text{S}_{7/2}$ 能階激發到 ${}^6\text{G}_J$ ，再經由交叉鬆弛(①)的方式放出能量至 ${}^6\text{P}_{7/2}$ ，並將能量傳遞至鄰近的 Eu^{3+} 上同時造成 Eu^{3+} 從 ${}^7\text{F}_J$ 被激發至 ${}^5\text{D}_0$ 的激發態，繼而放出一個紅光的光子(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$)。
2. 原本緩解到 ${}^6\text{P}_J$ 的 Gd^{3+} 離子，再把剩餘的能量藉由直接能量轉移傳

遞(②)給另一個 Eu^{3+} 的高能階，經過緩解降至 ${}^5\text{D}_J$ 能階之後，可再放出另一個光子(${}^5\text{D}_{0,1,2,3} \rightarrow {}^7\text{F}_J$)。

比較這兩個步驟的放光可發現，步驟 1.(Cross relaxation)造成了額外的光子放射(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$)。為了計算量子剪裁所增加的強度比例，我們將固有的 ${}^5\text{D}_{1,2,3}$ 的放射峰強度歸一化(normalization)，作為比較的基準，並假設不發生量子剪裁的能量轉移效率為 100%。去計算 ${}^5\text{D}_0$ 放射峰所增加的比例，下列為推導過程：

$$(P_{CR})_{6G_J} = R({}^5\text{D}_0/{}^5\text{D}_{1,2,3})_{6G_J} - R({}^5\text{D}_0/{}^5\text{D}_{1,2,3})_{6I_J}$$

$$(P_{CR} + P_{DT})_{6G_J} = (P_{DT})_{6I_J} = R({}^5\text{D}_0/{}^5\text{D}_{1,2,3})_{6I_J} + R({}^5\text{D}_{1,2,3}/{}^5\text{D}_{1,2,3})_{6I_J} = R({}^5\text{D}_0/{}^5\text{D}_{1,2,3})_{6I_J} + 1$$

P_{CR} ：電子被激發後經由交叉鬆弛能量轉移的發生機率

P_{DT} ：電子被激發後「只」經由直接能量轉移的發生機率

$$\eta_{CR} = \frac{(P_{CR})_{6G_J}}{(P_{DT})_{6I_J}} = \frac{R({}^5\text{D}_0/{}^5\text{D}_{1,2,3})_{6G_J} - R({}^5\text{D}_0/{}^5\text{D}_{1,2,3})_{6I_J}}{R({}^5\text{D}_0/{}^5\text{D}_{1,2,3})_{6I_J} + 1} \dots\dots(1) \quad [9]$$

方程式(1)計算所得即為量子剪裁增加的效率，而整體量子效率應加上原先假設固有的 100%，即為所求之理論量子效率(Theoretic quantum efficiency, QE_{Theo})。然而此公式的前提建立在直接能量轉移效率 100%、每一個放光步驟皆不伴隨非輻射緩解的能量損耗；實際上，這些假設往往遠離現實，故真實的量子效率值目前仍無法得知，理論值僅作參考依據。

2.4 量子剪裁螢光體的設計與應用

可見光量子剪裁化合物之設計有別於一般螢光體，除了要有優秀的量子剪裁效率，為了能同時具備真空紫外激發且放射可見光的能階，必須設計適當的稀土離子組合：一般會使用具有高能階的稀土離子作為敏化劑，以幫助 VUV 吸收；例如： Gd^{3+} 、 Er^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tm^{3+} ...等，再搭配可放出可見光的活化劑離子，例如： Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Mn^{2+} ...等；目前文獻上常見的組合除了 Wegh 的團隊所提出的 Gd^{3+} - Eu^{3+} 、 Er^{3+} - Gd^{3+} - Tb^{3+} ...等；另外近年來也出現了 Er^{3+} - Sm^{3+} 、 Pr^{3+} - Mn^{2+} [12],[13],[14]、 Pr^{3+} - Cr^{3+} [15]、 Pr^{3+} - Mg^{2+} [16]...等以非 Gd^{3+} 離子為敏化劑(Sensitizer)的機制。

此外，主體材料的能隙(band gap)必須要大於 3.0eV，才不至於吸收可見光，以氟化物和氧化物為例，造成主體晶格吸收的激發波段通常都在 VUV 波段。為了減少晶格振動消耗能量而降低效率，主體晶格通常以具備低聲子能量(phonon energy)為佳^[17]。氟化物相對於其他的螢光材料，具有較低的聲子能量，故目前量子剪裁的相關研究大部分還是以氟化物的主體為主，如表 2- 1 所示；然而，儘管其低聲子能量造就了優異的量子效率，但合成方式較為複雜，成本較高且量產困難、機械強度差、化學穩定性差、易潮解、發光壽命短.....等；這些缺點都限制了氟化物的發展性。此外，目前非氟化物例如：稀土金屬之磷酸鹽、硼酸鹽、氧化物等螢光材料較為市場上的主流，雖然其聲子能量普遍較氟化物高，但為了改善量子

剪裁螢光體的發展限制，我們決定把和氟化物特性相異的氧化物主體作為新的研究方向，期待能開發出同樣具有量子剪裁效率但更有市場發展性的材料。

表 2- 1. 具有量子剪裁的氟化物之量子效率比較

| 螢光體 | 理論量子效率 | 參考文獻 |
|---|-------------|---|
| $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ | 140% | Sommerdijk et al. <i>J Lumin.</i> 1974 , 8, 344 |
| $\text{LiYF}_4:\text{Gd}^{3+}$ | NA(UV, Vis) | Wegh et al. <i>Phys. Rev. B.</i> 1997 ,56,13841 |
| $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ | 190%(Vis) | Wegh et al. <i>Science</i> 1999 , 283, 633 |
| $\text{LiGdF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ | 130% (Vis) | Oskam et al. <i>J. Alloy Cpd.</i> 2000 , 300-301,421 |
| $\text{KYF}_4:\text{Er}^{3+}$ | NA (UV,Vis) | Khaidukov et al. |
| $\text{CsGd}_2\text{F}_7:\text{Er}^{3+}$ | NA (UV,Vis) | <i>Optical Masterials</i> 2002 , 19, 365 |
| $\text{BaF}_2:\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ | 194% | Liu et al. <i>J. Lumin.</i> 2003 , 101, 155 |
| $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ | 160% (Vis) | You et al. <i>J. Lumin.</i> |
| $\text{KGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ | 195% (Vis) | 2004 , 110, 95 |

*NA= Not available; UV=紫外光放光; Vis=可見光放光

參考文獻：

- [1] G.H. Dieke, in *Spectra and Energy Levels of Rre Earth Ions in Crystals*, (Interscience Publishers, New York, 1968).
- [2] W. T. Carnall et al. *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF₃* (Argonne National Laboratory, Argonne, IL 1988).
- [3] R. T. Wegh, A. Meijerink, R. J. Lamminmaki, J. Holsa, *J. Lumin.* **2000**, 87-89, 1002.
- [4] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Berlag Berlin Heidelberg, New York, 1994
- [5] H. Kondo, T. Hirai, S. Hashimoto, *J. Lumin.* **2001**, 94-95, 311-3159.
- [6] L. van Pieterson, M. Heeroma, E. de Heer, A. Meijerink, *J. Lumin.* **2000**, 91, 177-193
- [7] J. L. Sommerdijk, A. W. de Jager, *J. Lumin.* **1974**, 8, 341
- [8] W. W. Piper, J. A. Deluca and F. S. Ham, *J. Lumin.* **1974**, 8, 344.
- [9] R. T. Wegh, et al, *Science.* **1999**, 283,663
- [10] R. T. Wegh, et al, *J. Lumin.* **2000**, 87-87, 1017
- [11] K.D. Oskam, R.T. Wegh, H. Donker, E.V.D. van Loef, A. Meijerink, *J. Alloys. Comps*, **2000**, 300-301, 421
- [12] W. J. Park, C.J. Summers, Y. Do, D. Park, H. Yang, *Oxide-based quantum cutter method and phosphor system*, US Patent US 6669867 B2, 2003.
- [13] Chen Yonghu, Shi Chaoshu, Yan Wuzhao, *Applied Physics Letters*, **2006**, 88, 6
- [14] Stefan Kuck, Irena Sokolska, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2006**, 18, 5447
- [15] Zhaogang Nie, Jiahua Zhang, Xia Zhang, Xinguang Ren, *Opt. Lett*, **2007**, 32(8),991.
- [16] Sergio M. Loureiro, Anant Setlur, William Heward, Seth T. Taylor, Holly Comanzo, Mohan Manoharan, and Alok Srivastav, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3108-3113
- [17] R. Reisfeld, "Radiationless Process", New York: Plenum, **1979**,489.

第三章 主體晶體結構簡介

3.1 GdPO₄

稀土磷酸鹽(RE(PO₄), RE=La-Lu) 螢光材料已被廣泛研究且應用於日光燈與陰極射線真空管(CRT) [1],[2],[3]。例如：高效率綠色螢光粉 La_{1-x-y}Tb_xCe_yPO₄^[4]、X 射線激發的 YPO₄:Ce³⁺^[5]。研究中文獻顯示[PO₄³⁻]在 VUV 波段有良好的吸收^[6]。釧系磷酸鹽有兩種晶體結構：moniazite 和 xenotime。一般而言，較大、較輕的元素(La-Gd)會優先生成 moniazite，而較小較重的元素(如 Tb-Lu、Y)則傾向生成 xenotime。GdPO₄ 的結構屬於前者(moniazite)，晶格類型為單斜(monoclinic)晶系，晶格常數為 $a = 6.6435(9) \text{ \AA}$ 、 $b = 6.8414(10) \text{ \AA}$ 、 $c = 6.3281(6) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 103.98(1)^\circ$ ，空間群為 P121/N1。結構如圖 3- 1 (a)，其中 Gd³⁺離子只占據一種格位，並以 [GdO₉]的配位形式存在，Gd-O 的平均鍵長為 2.4013 Å。P⁵⁺則是形成[PO₄³⁻]的四配位體，而每個 P⁵⁺離子與 Gd³⁺離子共用兩個 O²⁻離子，結構中所有 [PO₄³⁻]所形成的四面體都被[GdO₉]的多面體所孤立。圖 3- 1(b)描述的是多面體和四面體所連結而成的長鏈(polyhedron-tetrahedron chains)，這個長鏈藉由[GdO₉]多面體與[PO₄³⁻]四面體的共邊關係，沿著[001]的方向延展；圖 3- 1 (c)即是沿著[001]方向俯視的排列示意圖，本圖刻意透視[GdO₉]多面體以方便觀察，虛線為單一晶格，可以發現在一個晶格中共有四組 polyhedron-tetrahedron chains 並列於其中^[7]。

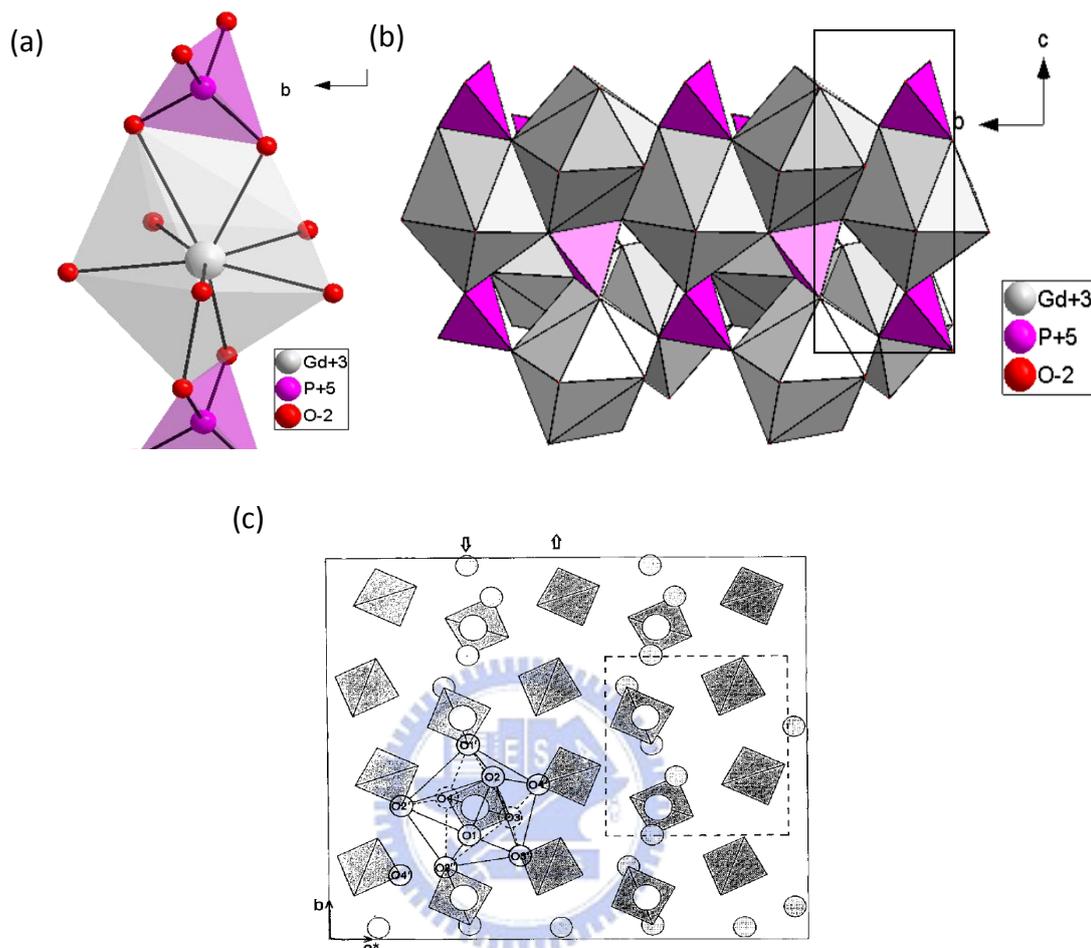


圖 3- 1：GdPO₄ 的晶體結構^[7]: (a) GdPO₄ 配位環境示意圖
(b) polyhedron-tetrahedron chains (c) 沿著[001]方向俯視的
排列示意圖

3.2 KCaGd(PO₄)₂

KCaGd(PO₄)₂ 的結構與前述 RE(PO₄) 中的 xenotime 結構類似，屬於六角晶形(hexagonal)。Gd³⁺ 或 Ca²⁺ 離子與八個氧配位，以[GdO₈]或[CaO₈]的多面體形式存在，分別占據一半的 D₂ 格位。且同樣在 c 軸的方向與[PO₄]交錯連結成 polyhedron-tetrahedron chains，可表示成 [-(Gd³⁺ or Ca²⁺)-PO₄-(Gd³⁺ or Ca²⁺)]；此外，為了滿足電荷平衡，K⁺離子與八個氧配位，以[KO₈]的形式在長鏈排列而成的通道中填佔了一半的格位(3b in

P6222)^[8]，如圖 3- 2(b)(c)。

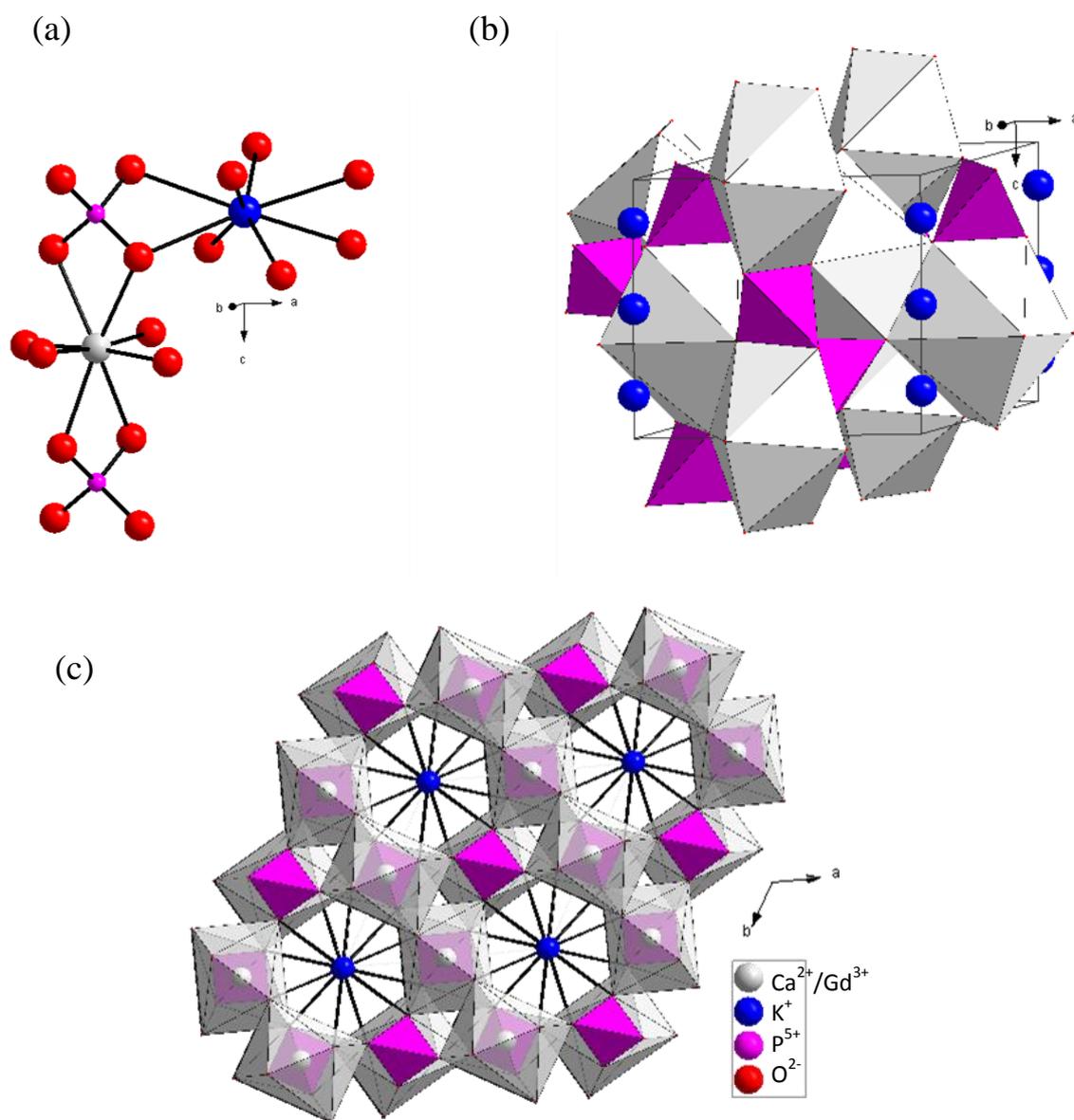


圖 3- 2. $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 的晶體結構^[8]: (a) $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 配位環境示意圖
(b)單一晶格中的多面體排列(c)沿著[001]方向俯視的排列示意圖

$\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 的晶格常數為 $a=6.954(5) \text{ \AA}$ 、 $c=6.364(5) \text{ \AA}$ ，空間群 P 6222。Gd-O 的鍵長平均為 2.4 \AA 。兩個 Gd^{3+} 離子最近的距離為 4.1125 \AA ^[9]。

表 3- 1 為 GdPO_4 與 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 晶格結構之比較。

表 3- 1. GdPO_4 與 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 晶格結構之比較

| 化學式 | GdPO_4 | $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ |
|--------------------|---|---|
| JCPDS No. | 01-073-0657 | 00-034-0125 |
| Space group | P121/N1 | P6222 |
| Crystal system | monoclinic | hexagonal |
| a(Å) | 6.6435(9) | 6.954(5) |
| b(Å) | 6.8414(10) | 6.954(5) |
| c(Å) | 6.3281(6) | 6.364(5) |
| α | 90° | 120° |
| β | 103.98(1)° | 90° |
| γ | 90° | 90° |
| V(Å ³) | 279.10(63) | 266.52(35) |
| Z | 4 | 1 |
| 配位數 (C.N.) | (1)CN(Gd^{3+})= 9 (2)CN(P^{5+})= 4 | (1)CN(Gd^{3+})=8 (2)CN(Ca^{2+})=8 (3)CN(K^+)=8 (4) CN(P^{5+})= 4 |
| Reference | [7] | [9] |

3.3 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

稀土石榴石型鋁酸鹽具有優異的光學與機械性能及穩定的物理性質。尤其是石榴石型 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Yttrium Aluminum Garnet, 簡稱為YAG)。近年來，以 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 為主體的螢光材料已被廣泛應用，例如以藍光LED 激發黃色螢光粉YAG:Ce 以產生白光，為目前市面上主要白光LED之技術^[10]；另外，YAG:Nd的晶體則常被應用於固態雷射^[11]。

石榴石結構泛指具有 $\text{C}_3\text{A}_2[\text{DO}_4]_3$ 化學組成形式之礦物，一般而言，它們具有一個高對稱的空間群 $Ia\bar{3}d$ ，屬於立方 (Cubic)晶系。其中，C通常填佔一個較大的原子，與八個 O^{2-} 配位，形成標準的十二面體；A是系統中尺寸較中等的離子，和六個 O^{2-} 形成八面體；D則是系統中最小的離子，和四個 O^{2-} 形成四面體^[12]。

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的結構中，Cubic的晶格常數為 $11.9900(14)\text{\AA}$ ，其中C的格位由體積較大的 Y^{3+} 填佔、A和D格位都是由 Al^{3+} 所填佔，形成了 $\text{Y}_3\text{Al}_2[\text{AlO}_4]_3$ ，如圖3-3。此外，每一個 $[\text{YO}_8]$ 十二面體都和兩個 $[\text{AlO}_4]$ 以及四個 $[\text{AlO}_6]$ 多面體具有共邊的關係，形成對稱的密閉環狀結構，如圖3-4。Y-O在兩個不同平面的鍵長分別為 $2.4329(21)\text{\AA}$ 以及 $2.3031(20)\text{\AA}$ 。兩個 Y^{3+} 離子最近的距離為 $3.6712(3)\text{\AA}$ ^[12]。

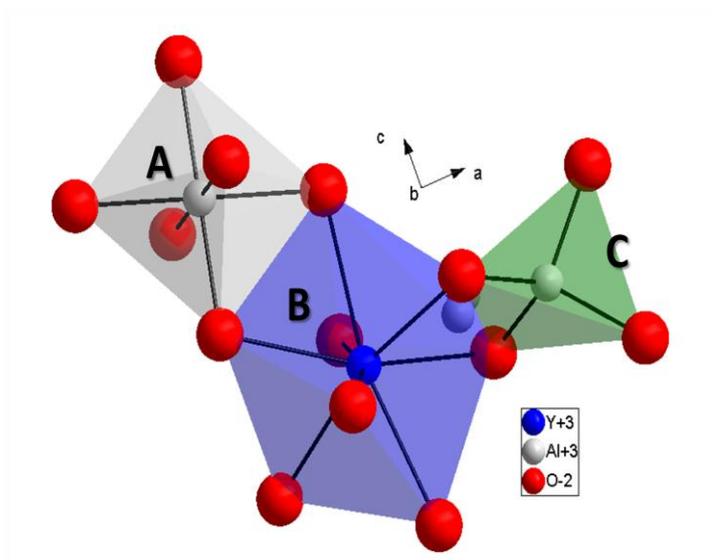


圖 3- 3. $Y_3Al_5O_{12}$ 與石榴石結構(Garnet)的配位結構示意圖^[12]

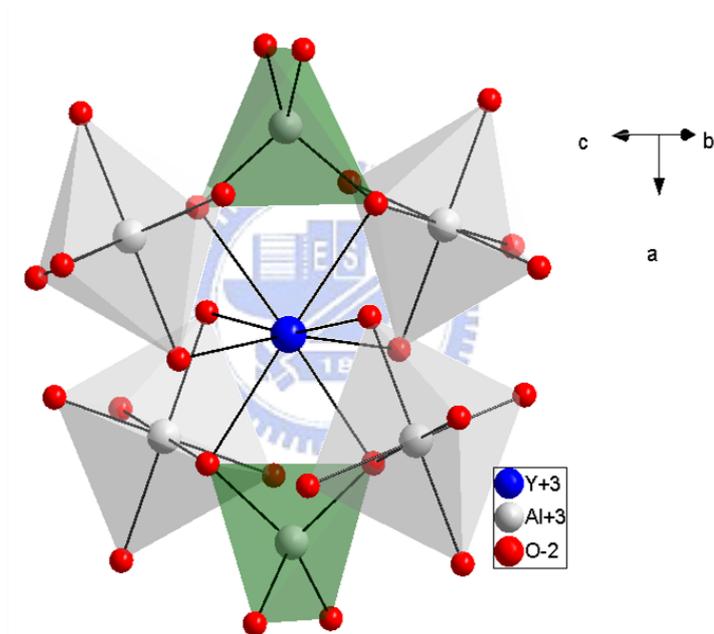


圖 3- 4. $Y_3Al_5O_{12}$ 以 Y^{3+} 為中心的環狀對稱結構^[12]

3.4 $Gd_3Al_5O_{12}$

$Gd_3Al_5O_{12}$ 與 $Y_3Al_5O_{12}$ 同樣是屬於 $C_3A_2(DO_4)_3$ 的石榴石型結構，相當於以 Gd^{3+} 全數取代 $Y_3Al_5O_{12}$ 中的 Y^{3+} 離子，由於 Gd^{3+} 離子的半徑較 Y^{3+} 大，使得 Cubic 的晶格常數略微增加至 $12.113(4) \text{ \AA}$ ，Gd-O 在兩個不同平面的鍵長分別為 2.4582 \AA 以及 2.3350 \AA 。兩個 Gd^{3+} 離子最近的距離為 $3.7088(9) \text{ \AA}$ [13]。

3.5 $Gd_3Ga_5O_{12}$

$Gd_3Ga_5O_{12}$ (Gadolinium Gallium Garnet, 簡稱 GGG) 摻雜鑼系或過渡金屬為常見的螢光材料。近幾年來被廣泛應用於上轉換的固態雷射材料中 [14]。 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 與 $Y_3Al_5O_{12}$ 同樣屬於 $C_3A_2(DO_4)_3$ 的石榴石型結構，Cubic 的晶格常數為 $12.377(4) \text{ \AA}$ ，其中 C 的格位由體積較大的 Gd^{3+} 填佔、A 和 D 格位都是由 Ga^{3+} 所填佔，形成了 $Gd_3Ga_2[GaO_4]_3$ ，類似圖 3-3。Gd-O 在兩個不同平面的鍵長分別為 $2.4593(100) \text{ \AA}$ 以及 $2.3680(107) \text{ \AA}$ 。兩個 Gd^{3+} 離子最近的距離為 $3.7897(9) \text{ \AA}$ [15]。

由表 3-2 可知， $Gd_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 與 $Y_3Al_5O_{12}$ 除了陽離子不同，造成晶格常數稍有差異之外，結構上幾乎沒有任何差異。

表 3- 2. $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Al_5O_{12}$ 與 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 晶格結構之比較

| 化學式 | $Y_3Al_5O_{12}$ | $Gd_3Al_5O_{12}$ | $Gd_3Ga_5O_{12}$ |
|--------------------|---|---|---|
| JCPDS No. | 01-088-2048 | 01-073-1371 | 01-071-0701 |
| Space group | $Ia\bar{3}d$ | $Ia\bar{3}d$ | $Ia\bar{3}d$ |
| Crystal system | cubic | cubic | cubic |
| a(Å) | 11.9900(14) | 12.113(4) | 12.377(4) |
| b(Å) | 11.9900(14) | 12.113(4) | 12.377(4) |
| c(Å) | 11.9900(14) | 12.113(4) | 12.377(4) |
| α | 90° | 90° | 90° |
| β | 90° | 90° | 90° |
| γ | 90° | 90° | 90° |
| V(Å ³) | 1723.68(35) | 1777.28(102) | 1896.03(106) |
| Z | 8 | 8 | 8 |
| 配位數 (C.N.) | (1)CN(Y^{3+})= 8 (2)CN(Al^{3+})= 4 或 6 | (1)CN(Y^{3+})= 8 (2)CN(Al^{3+})= 4 或 6 | (1)CN(Y^{3+})= 8 (2)CN(Al^{3+})= 4 或 6 |
| Reference | [12] | [13] | [15] |

參考文獻：

- [1] K.S. Sohn , W. Zeon , H.J. Chang , et al. *Chem. Master*, **2002**, *14*, 2140-2148
- [2] J. M. Nedelec, D. Avignant, R. Mahiou, *Chem. Master*, **2002**, *14*, 651-655
- [3] U.Rambabu, D. P. Amalnerkar, B. B.Kale , et al. *Chem. Master*, **2001**,*70*,1-6
- [4] J.Dexpert-Ghsy, R.Mauricot , M.D.Faucher. *J. Lumin.* **1996**, *69*, 203-215
- [5] H. Meyssamy , K.Riwotzki , A. Kormowski, et al. *Adv. Master.* **1999**, *11*,840-844
- [6] Wu Xueyan, You Honpeng, Cui Hongtal, et al. *Master, Res. Bull.* **2002**, *37*,
1531-1538
- [7] Y.X. Ni, J. M. Hugues, A. N. Mariano, *American ,Mineralogist*, **1995**, *80*, 21-26
- [8] Shaolong Tie, Qiang Su, Yaqin Yu, *Phys. Stat. sol. (a)*, **1995**, *147*, 267
- [9] M. Et-Tabiron, A. Daoudi C.R., *Acad. Sci Paris, Ser. C.*, **1980**, 291,93
- [10] P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider, *Appl. Phys. A*, **1997**, *64*, 417-418
- [11] J.E. Geusic, H. M. Marcos, and L. G. Van Uitert, *Applied Physics Letters* *4*,
1964, *10*, 182-184
- [12] L. Dobrzycki, ;E. Bulska, D.A.Pawlak,.Z. Frukacz, K. Wozniak, *Inorganic
Chemistry*, **2004**, *43*, 7656.
- [13] F. Euler, J. A. Bruce, *Acta Crystallographica*, **1965**, *19*, 971-978
- [14] F. Pandozzi, F. Vetrone, J.C. Boyer, R Naccache, J.A., *J. Phys. Chem. B*, **2005**,
109 (37), 17400–17405
- [15] L. Dobrzycki, ;E. Bulska, D.A.Pawlak,.Z. Frukacz, K. Wozniak, *Inorganic
Chemistry*, **2004**, *43*, 7656.

第四章 實驗方法

4.1 實驗藥品

- (1) 碳酸鈣 (CaCO_3 , Calcium carbonate, 99.9 %, Showa Chemicals Company Inc., USA)
- (2) 氧化釔 (Y_2O_3 , Yttrium (III) oxide, 99.99 %, Sigma-Aldrich Chemicals Company Inc., USA.)
- (3) 氧化釓 (Gd_2O_3 , Gadolinium (III) oxide, 99.9 %, Sigma- Aldrich Chemicals Company Inc., USA)
- (4) 奈米級氧化釓 (Gd_2O_3 , Gadolinium (III) oxide, nanopowder, 99.9+ %, Aldrich Chemicals Company Inc., USA)
- (5) 氧化鎔 (Eu_2O_3 , Europium (III) oxide, 99.99 %, Aldrich Chemicals Company Inc., USA)
- (6) 氧化鈰 (Tb_4O_7 , Terbium (III , IV) oxide, 99.9 %, Aldrich Chemicals Company Inc., USA)
- (7) 硝酸鋁 (Aluminum nitrate nonahydrate, 98+%, Aldrich Chemicals Company Inc., USA)
- (8) 氧化鎵 (Gallium (III) oxide, 99.99%, Adrich Chemicals Company Inc., USA)
- (9) 碳酸鉀 (Potassium carbonate, 99.5%, Showa Chemicals Company Inc., USA.)
- (10) 磷酸氫二銨 (Di-Ammonium hydrogen phosphate, GR, Merck Chemicals Company Inc., Germany)
- (11) 檸檬酸 (Citric acid monohydrate, GR, Merck Chemicals Company

Inc., Germany)

4.2 儀器設備

(1) 高溫爐組 (High temperature furnaces)

使用新店市陵勝企業公司生產的箱型爐，加熱空間約為 $7,056\text{cm}^3$ ，配備Eurotherm 818P 型溫控器及矽化鉬加熱元件，最高溫度可達 1700°C 。以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°C ，加熱空間為 $5,915\text{cm}^3$ 和 $11,340\text{cm}^3$ 。

(2) 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 $K\alpha$ 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 2θ 值。最後利用DIFFRAC plus Evaluation 軟體處理數據及圖像。

(3) 同步輻射光源

為了研究量子剪裁效應，必須有適當的真空紫外光源設備，光源須具有穩定、高強度、光束線準直、以及輻射連續等特性。同步輻射光源

在真空紫外光區不但連續且具有可調性，強度亦遠勝於傳統光源及雷射光源。

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

使用同步輻射研究中心(NSRRC) BL 03A (HF-CGM High Flux Beamline)所架設之光致發光光譜量測系統 (Photoluminescence system)，結合國家同步輻射中心所提供的真空紫外光作為激發光源，以研究各類發光材料的螢光光譜和發光機制。實驗裝置如圖4- 1所示，目前光束線之發射波長介於35nm至350nm之光源，該裝置使用CaF₂作為分光片來校正真空紫外光光源的強度。量測前首先將樣品固定於樣品槽中，在置入量測室中抽真空，當真空直到達 10^{-5} torr以下即可開始測量。量測時一般設定的參數為掃描速度為5Å/sec或更小，當測量放射光譜時，單光儀光柵調為0.5mm x 0.5 mm、入射光柵為0.3mm x 5.0 mm；當測量激發光譜時，單光儀光柵調為2.0mm x 2.0 mm、入射光柵為0.3mm x 0.5 mm，以確保螢光光譜解析度。掃描波長範圍依需求設定，激發波段由125~350nm皆為可調。

(5)紫外-可見光光譜儀

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。

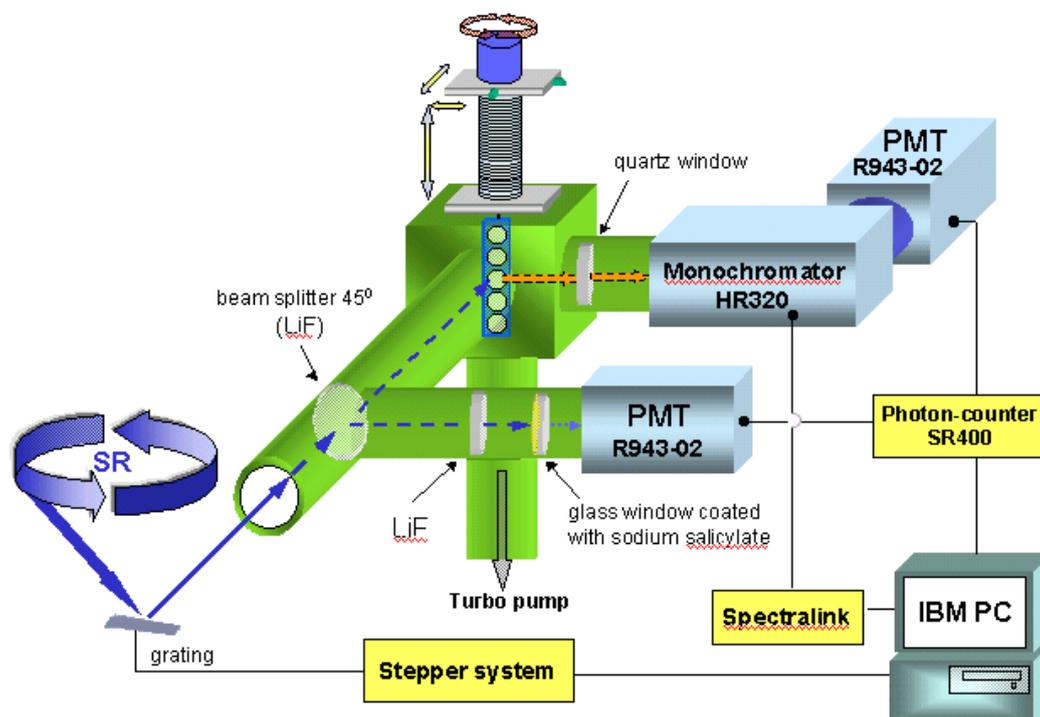


圖 4-1. 同步輻射研究中心(NSRRC) BL03A (HF-CGM High Flux Beamline)
紫外-可見光光譜儀實驗裝置

(6) 瞬態時間解析螢光強度測量

使用Ekspla公司出產之奈米可調波長固態雷射NT342/1/UV系統：以Nd:YAG固態雷射為核心，在機箱內內建了一套OPO系統(Optical parametric oscillator)，可以在相當大的範圍內改變輸出的雷射波長範圍，同時加強雷射光的強度。目前配合瞬態吸收光譜系統使用。瞬態放光由ARC公司的SpectraPro-300i單光儀所收集(R928HA, Hamamatsu)，搭配光電倍增管連接數位示波器(LT372, LeCroy)，最後再將數位資訊傳至電腦並作數據分析與機制推導。本設備由交通大學刁維光教授的太陽光電實驗室所提供。

4.3 實驗步驟與流程

本研究中 $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 以及 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 是以高溫固態合成法製備螢光粉粉末， $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 由於以固態燒結所需溫度過高，所以採用的是檸檬酸-硝酸溶液燒結法(Nitric-citric combustion method)。燒結完成將粉體研磨，並利用X光繞射儀確認晶相無誤，再利用同步輻射中心所提供的真空紫外波段光源來進行螢光體發光特性之研究。此外，部分反應需要在還原氣氛進行，例如： $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ ；本實驗利用石墨還原氣氛之氧化鋁反應裝置來進行。將裝有反應物粉體之加蓋小坩鍋置入另一個盛有石墨粉的加蓋大坩鍋中，由於石墨高溫時容易與氧氣反應，故具有還原能力，可確保內層坩鍋內的粉體不容易受到周圍空氣氧化，以下為各樣品的合成步驟流程圖。

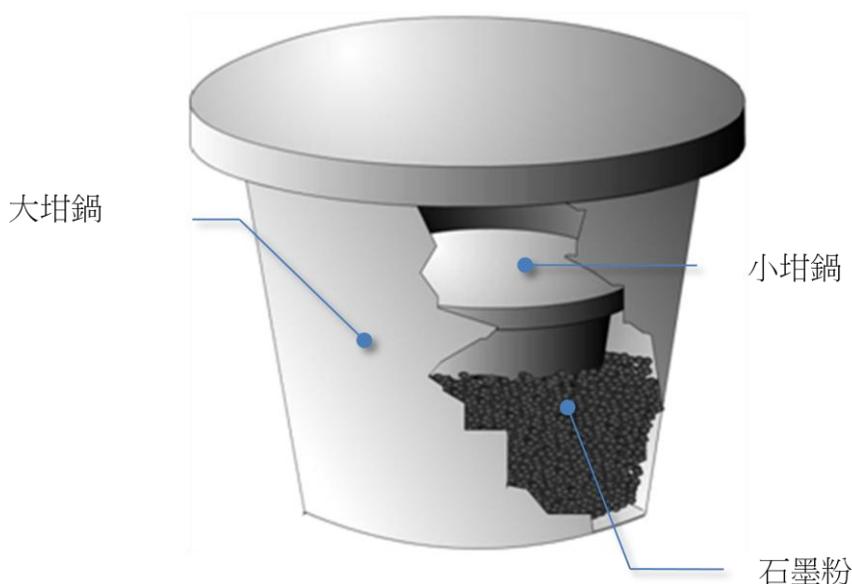
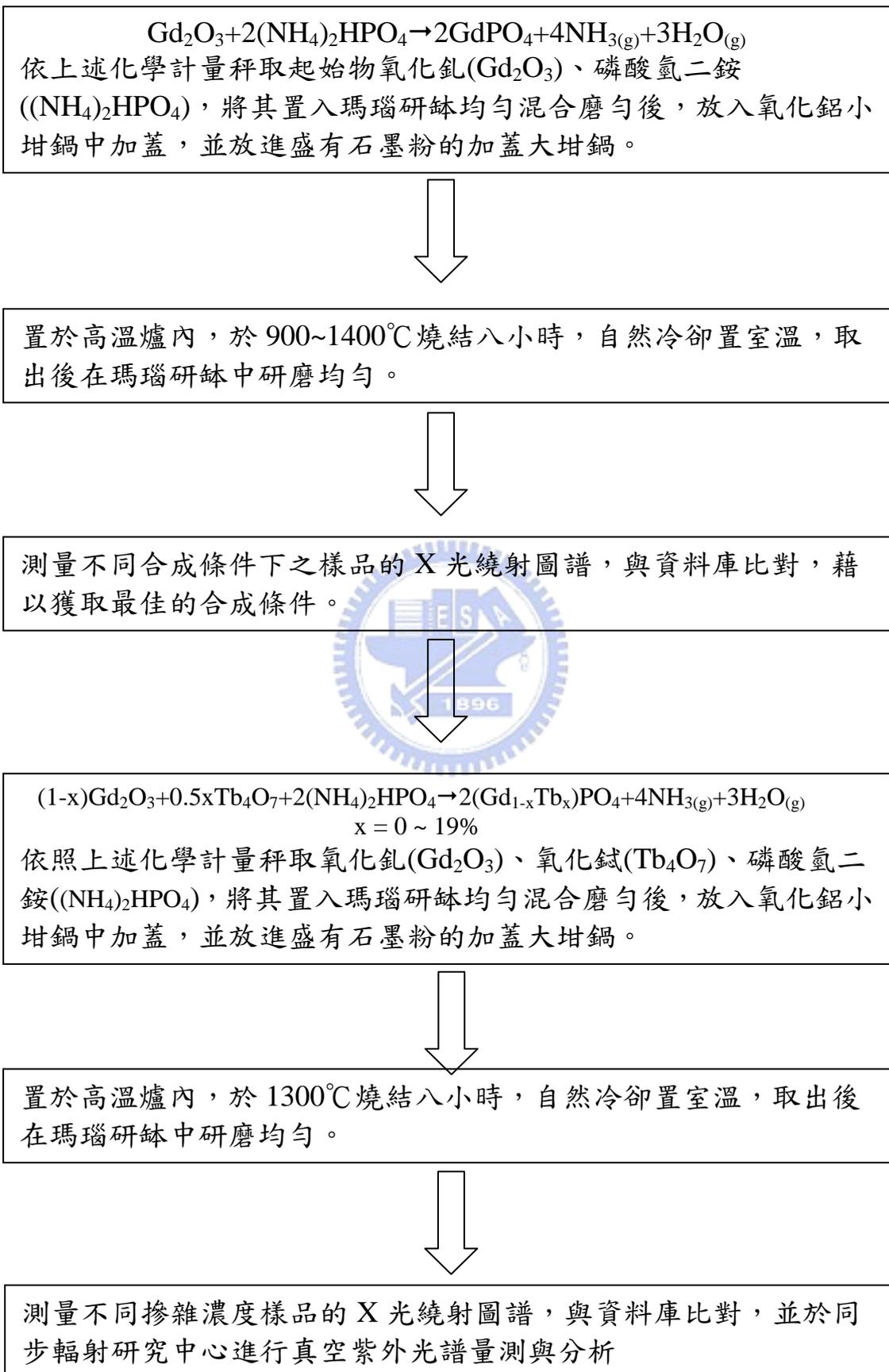
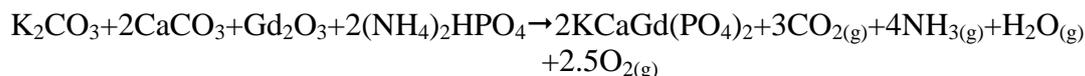


圖 4-2. 石墨還原氣氛之氧化鋁反應裝置圖

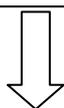
4.3.1 GdPO₄:Tb³⁺ 螢光體之合成



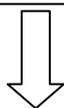
4.3.2 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 螢光體之合成



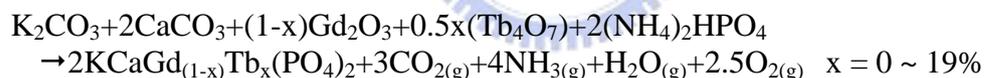
依上述化學計量秤取起始物碳酸鉀(K_2CO_3)、碳酸鈣(CaCO_3)、氧化釷(Gd_2O_3)、磷酸氫二銨($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)，將其置入瑪瑙研鉢均勻混合磨勻後，放入氧化鋁小坩鍋中加蓋，並放進盛有石墨粉的加蓋大坩鍋。



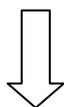
置於高溫爐內，於 $900\sim 1400^\circ\text{C}$ 燒結八小時，自然冷卻置室溫，取出後在瑪瑙研鉢中研磨均勻。



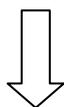
測量不同合成條件下之樣品的 X 光繞射圖譜，與資料庫比對，藉以獲取最佳的合成條件。



依照上述化學計量碳酸鉀(K_2CO_3)、碳酸鈣(CaCO_3)、氧化釷(Gd_2O_3)、氧化錒(Tb_4O_7)、磷酸氫二銨($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)，將其置入瑪瑙研鉢均勻混合磨勻後，放入氧化鋁小坩鍋中加蓋，並放進盛有石墨粉的加蓋大坩鍋。



置於高溫爐內，於 1200°C 燒結八小時，自然冷卻置室溫，取出後在瑪瑙研鉢中研磨均勻。

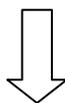


測量不同摻雜濃度樣品的 X 光繞射圖譜，與資料庫比對，並於同步輻射研究中心進行真空紫外光譜量測與分析

4.3.3 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 螢光體之合成



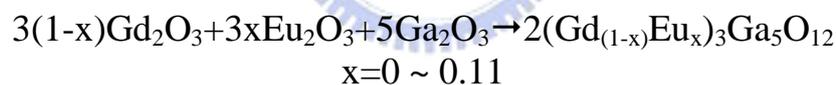
依上述化學計量秤取起始物氧化釷(Gd_2O_3)、氧化鎳(Ga_2O_3)，將其置入瑪瑙研鉢均勻混合磨勻後，放入氧化鋁小坩鍋中加蓋。



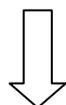
置於高溫爐內，於 $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ 燒結八小時，自然冷卻置室溫，取出後在瑪瑙研鉢中研磨均勻。



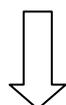
測量不同合成條件下之樣品的 X 光繞射圖譜，與資料庫比對，藉以獲取最佳的合成條件。



依照上述化學計量秤取起始物氧化釷(Gd_2O_3)、氧化鎳(Ga_2O_3)、氧化鎳(Eu_2O_3)，將其置入瑪瑙研鉢均勻混合磨勻後，放入氧化鋁小坩鍋中加蓋



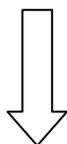
置於高溫爐內，於 1450°C 燒結八小時，自然冷卻置室溫，取出後在瑪瑙研鉢中研磨均勻。



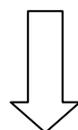
測量不同摻雜濃度樣品的 X 光繞射圖譜，與資料庫比對，並於同步輻射研究中心進行真空紫外光譜量測與分析

4.3.4 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 螢光體之合成

先調配好適當濃度的硝酸鋁($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)水溶液以及檸檬酸水溶液。依化學計量將奈米級氧化釷(Gd_2O_3)與氧化鎔(Eu_2O_3)粉末溶解於硝酸鋁($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)水溶液，並加入少量的稀硝酸至粉末完全溶解。



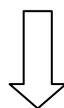
將適量的檸檬酸水溶液緩緩加入，調節 PH 值在 2~3 之間，攪拌 30 分鐘



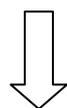
以加熱板加熱混合溶液約兩小時，得到溶膠狀產物，溶膠經烘乾脫水後研磨得到黃色的前驅粉體



將前驅物體倒入氧化鋁坩鍋，置於高溫爐內，於 $900\sim 1400^\circ\text{C}$ 燒結八小時，自然冷卻置室溫，產物為白色粉末，在瑪瑙研鉢中研磨均勻。



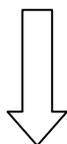
測量不同合成條件下之樣品的 X 光繞射圖譜，與資料庫比對，藉以獲取最佳的合成條件。



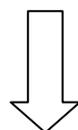
依照最佳的合成條件(1300°C)，合成不同濃度的 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (x%)，測量不同摻雜濃度樣品的 X 光繞射圖譜，與資料庫比對，並於同步輻射研究中心進行真空紫外光譜量測與分析。

4.3.5 $Y_3Al_5O_{12}:Gd^{3+}, Eu^{3+}$ 螢光體之合成

先調配好適當濃度的硝酸鋁($Al(NO_3)_3$)水溶液以及檸檬酸水溶液。依化學計量將氧化釷(Y_2O_3)與氧化鎔(Eu_2O_3)粉末溶解於硝酸鋁($Al(NO_3)_3$)水溶液，並加入適量的稀硝酸至粉末完全溶解。



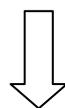
將適量的檸檬酸水溶液緩緩加入，調節 PH 值在 2~3 之間，攪拌 30 分鐘



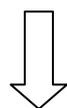
以加熱板加熱混合溶液約兩小時，得到溶膠狀產物，溶膠經烘乾脫水後研磨得到黃色的前驅粉體



將前驅物體倒入氧化鋁坩鍋，置於高溫爐內，於 $900\sim 1400^\circ C$ 燒結八小時，自然冷卻置室溫，產物為白色粉末，在瑪瑙研鉢中研磨均勻。



測量不同合成條件下之樣品的 X 光繞射圖譜，與資料庫比對，藉以獲取最佳的合成條件。



依照最佳的合成條件($1300^\circ C$)，合成 $(Y_{(1-x-y)}Gd_xEu_y)_3Al_5O_{12}$ ($x=0\sim 1$, $y=0\sim 0.19$)，測量不同摻雜濃度樣品的 X 光繞射圖譜，與資料庫比對，並於同步輻射研究中心進行真空紫外光譜量測與分析。

第五章 結果與討論

5.1 GdPO₄:Tb³⁺ 螢光體之研究

5.1.1 GdPO₄:Tb³⁺ 晶相分析與合成條件之探討

本實驗採傳統的高溫固態法合成 GdPO₄:Tb³⁺，其製程如 4.3.1 所述。

圖 5- 1 為不同的合成溫度(1200~1400°C)下所製備 GdPO₄ 的 X 光粉末繞射(XRD)圖譜，從圖譜中可發現在 1200°C~1400°C 間可合成純 GdPO₄ 相，其中以 1300°C 反應八小時的繞射峰強度最大，推測在此溫度燒結，可得結晶性較佳的產物。因此 Tb³⁺ 離子摻雜時，皆以上述條件來進行。

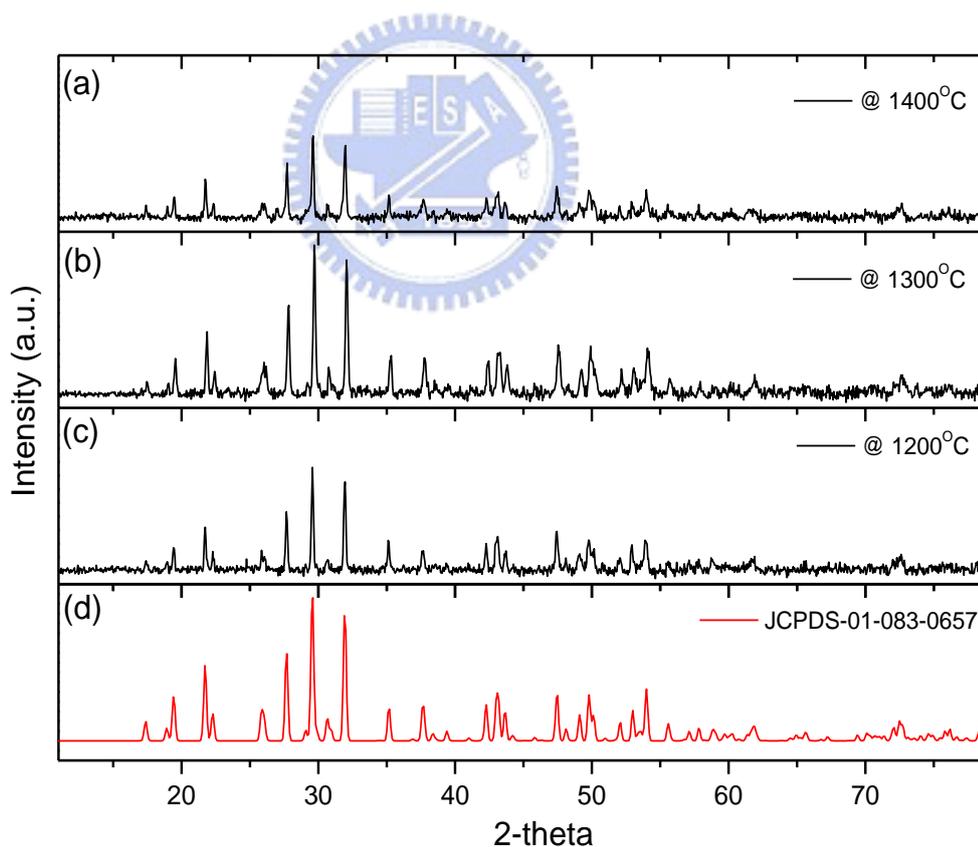


圖 5- 1. 不同溫度所合成的 GdPO₄ 主體 XRD 圖譜之比較：
(a)1400°C (b)1300°C (c)1200°C (d)JCPDS-01-083-0657

在石墨還原氣氛下分別摻雜莫耳濃度 1~19% 的 Tb^{3+} 以取代主體中的 Gd^{3+} ，並量測其 XRD 圖譜。文獻中的 $GdPO_4$ 與 $TbPO_4$ 分別屬於 moniazite 和 xenotime 晶體結構(見 3.1 節)，其 XRD 的圖譜差異甚大；圖 5-2 為 $GdPO_4:Tb^{3+}$ (19%) XRD 圖譜，可發現 Tb^{3+} 摻雜後，繞射峰雖稍往高角度位移，但仍然維持 moniazite 的晶相圖形沒有雜相產生；證實了 Tb^{3+} 可確實進入到 Gd^{3+} 格位填佔而非生成 xenotime 的結構。

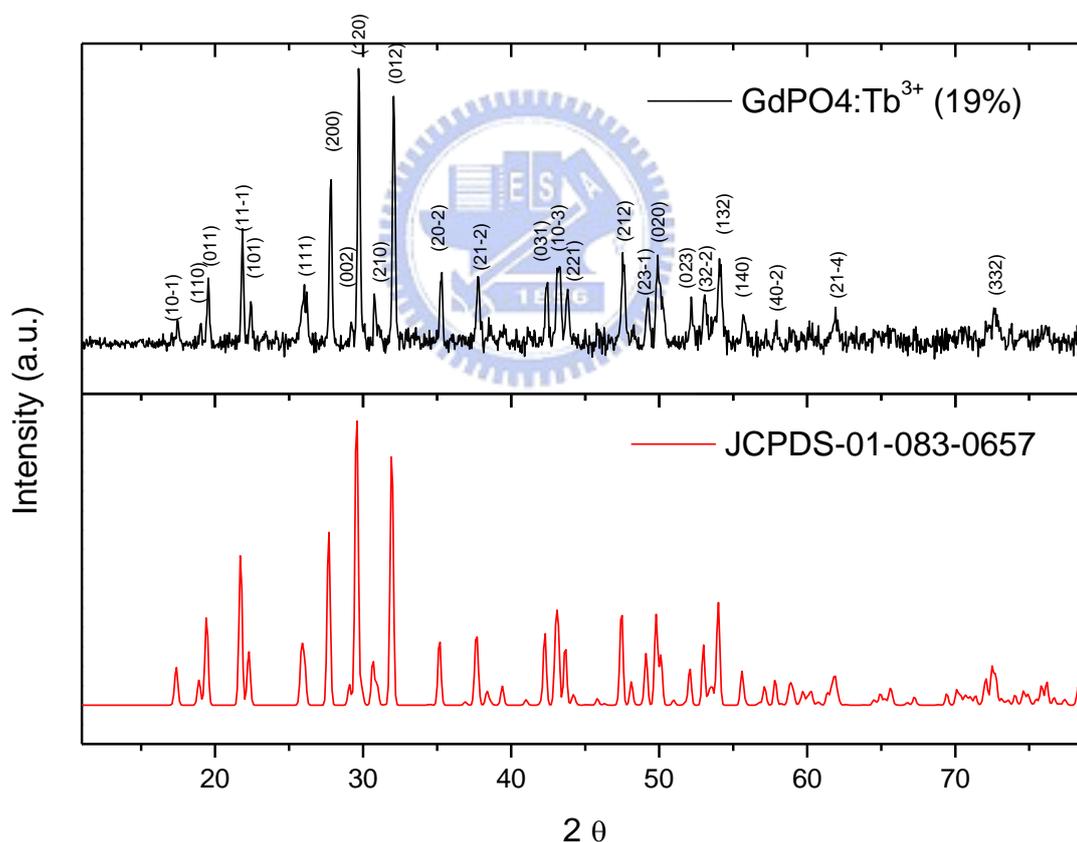


圖 5-2. 在 1300°C 所合成的 $GdPO_4:Tb^{3+}$ (19%) XRD 圖譜

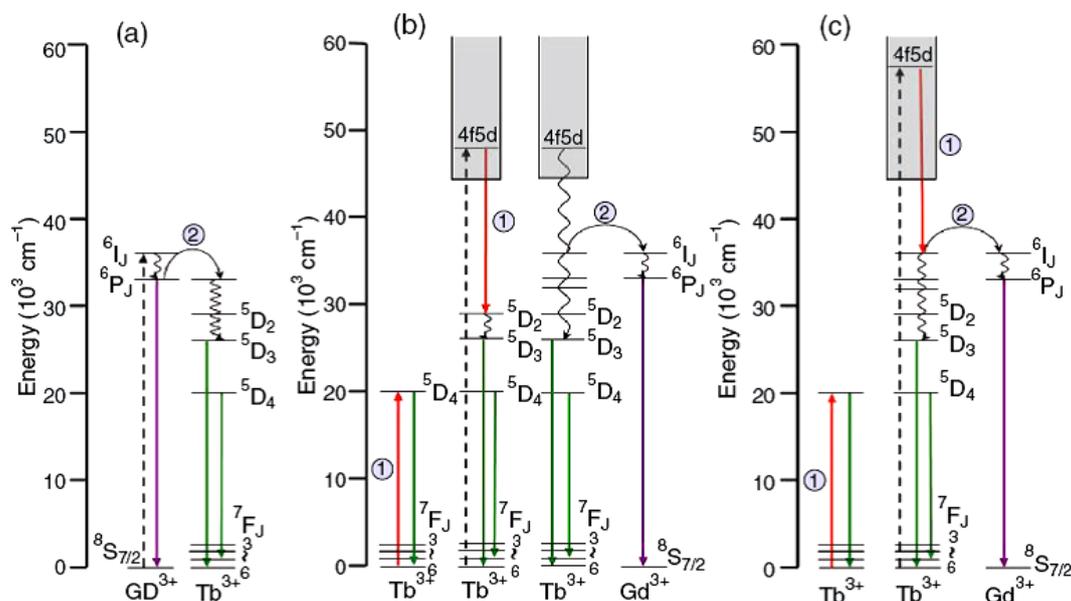
5.1.2 GdPO₄:Tb³⁺ 激發與放射光譜之研究

圖 5-3. Tb³⁺-Tb³⁺ 量子剪裁機制之能階示意圖^[1]，激發波長分別為：

(a)274 nm (b)212 nm (c) 174 nm

2004 年 Lee 等人發現含 Gd³⁺-Tb³⁺ 離子組合的 K₂GdF₅:Tb³⁺ 具有量子剪裁現象，效率高達 190%，隨後首度提出了 Gd³⁺-Tb³⁺ 的量子剪裁機制^[1]，如圖 5-3 所示。

由圖 5-3(b)(c)可知，當以高能量激發至 Tb³⁺ 至 4f⁷5d 能態後，經由交叉鬆弛步驟(step ①)可將部分能量轉移至鄰近的 Tb³⁺ 離子，使其躍遷至 ⁵D₄ 能階上並放射一可見光光子(⁵D₄ → ⁷F_J)；而原先的 Tb³⁺ 離子上剩餘的能量經由非輻射緩解至 ⁵D_{3,4} 能階後，放射第二個可見光光子(⁵D_{3,4} → ⁷F_J)。在本機制中，造成量子剪裁的關鍵步驟(step ①)實際上是發生於兩個鄰近的 Tb³⁺ 離子，而 Gd³⁺ 離子並未參與量子剪裁的過程。由於同步輻射光源的能量較高、可調波長較短(<350nm)，而 Tb³⁺ 在不發生量子剪裁的情況下，

其波長最短的吸收波峰也位於 368nm(>350nm)，無法量測對照組進而比較；因此可在系統中置入 Gd^{3+} 離子的 6I_J 能階(波長為 274nm)，藉由 Gd-Tb 離子間的能量轉移來量測 ${}^5D_{3,4} \rightarrow {}^7F_J$ 在不發生量子剪裁時的 normal branching ratio，以提供實驗做為對照組 (如能階圖 5- 3(a))。若要觀察 Tb 離子間是否具有量子剪裁效應，則必須利用不同的激發波長測量其所產生的放射光譜加以比較分析。分析方法類似 2.3、2.4 節的 Gd^{3+} - Eu^{3+} 模型。

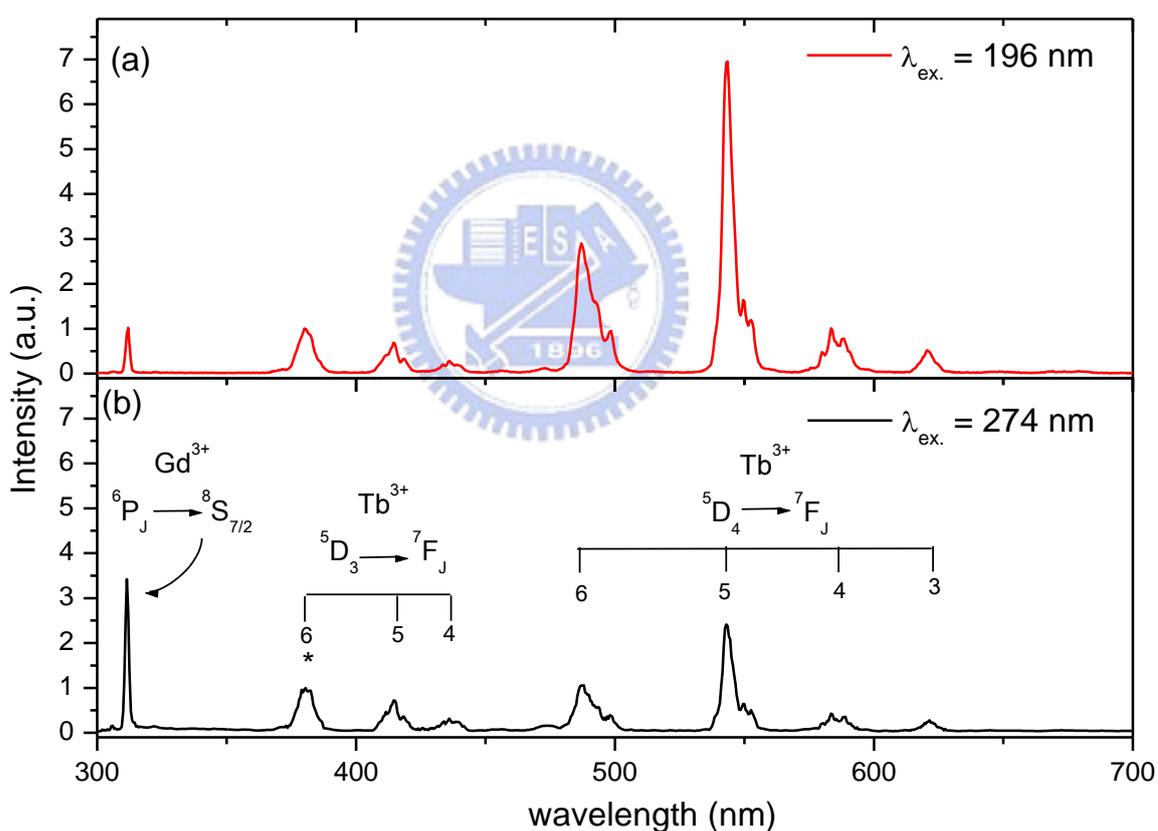


圖 5- 4. $GdPO_4:Tb^{3+}$ (5%) 的放射光譜：(a) 激發波長 196nm (Tb^{3+} 的 ${}^7F_J \rightarrow 4f^75d$)
(b) 激發波長 273nm (Gd^{3+} 的 ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$) (以 378nm 波峰強度歸一化)

圖 5-4 為以兩不同波長激發 $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (5%) 所測得的放射光譜。兩光譜中各放射峰位置皆相同：依據文獻^[2]可知：310nm 的放射峰對應的是 Gd^{3+} 之 ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ 的遷移，波長 380nm、414nm、436nm 等放射峰則分別對應 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ 、 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 與 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 遷移；而波長 487nm、543nm、583 nm、621nm 四個較強的放射峰則依序源自 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ 、 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 、 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 與 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 遷移。

比較激發波長分別為(a)196nm (Tb^{3+} 的 ${}^7\text{F}_J \rightarrow 4f^75d$) 及(b)273nm(Gd^{3+} 的 ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$) 所測得的兩放射光譜，並以 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (380nm) 放射峰強度為基準加以歸一化(Normalize)之後，可發現兩光譜中的 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (J=4, 5, 6.) 對於歸一波峰的相對強度皆相近，呈現 normal branching ratio。但 196nm 激發所測得的放射光譜 (圖 5-4(a)) 中所有 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (J=3, 4, 5,6) 的相對強度皆較以 273nm 波長激發時要增強許多。推測此乃因為當高能量激發 Tb^{3+} 至的 $4f^75d$ 能階時，造成額外的 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 光子放射，故在放光中 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 的強度比例明顯提升，不再是 273nm 激發時的「normal branching ratio」，本結果初步證實了量子剪裁在此系統中可能發生。

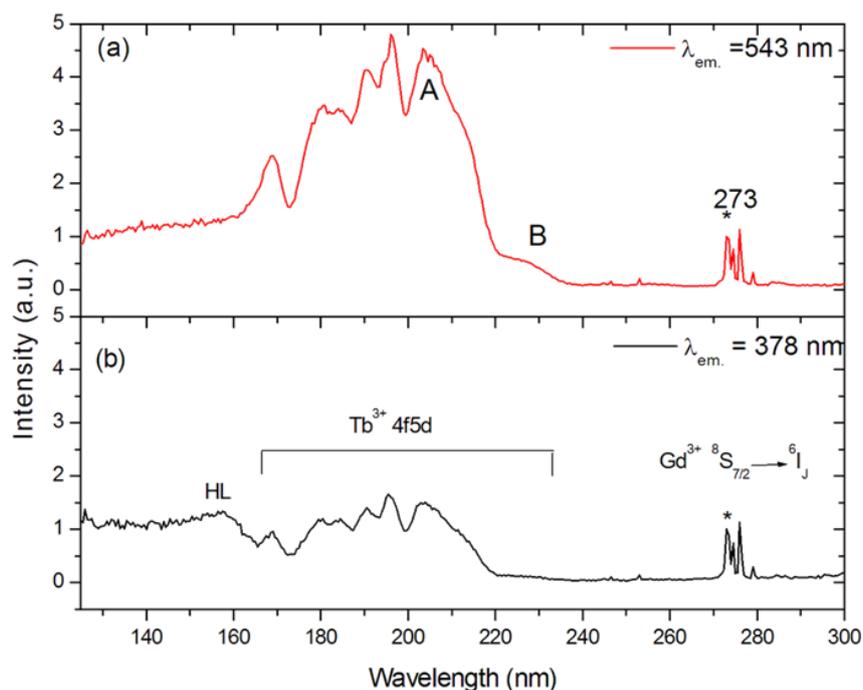


圖 5- 5. $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (5%) 的激發光譜：(a) 監控波長 543nm (Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$)
 (b) 監控波長為 378nm (Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$) (以 274nm 波峰強度歸一化)

圖 5- 5 為監控不同放射波長的激發光譜圖。參考文獻^[2]可知，在波長約為 150nm 附近的寬帶吸收為主體晶格的吸收(標示為 HL)，而從 167nm 到 210nm 的一連串寬帶吸收皆為 Tb^{3+} 的 $4f^7 5d$ 的 low-spin state (${}^7\text{D}$, strong) 吸收，因受到結晶場效應分裂為五個峰，其中 203nm 的吸收峰(標示 A) 代表 f-d 能量最低的宇稱允許躍遷(lowest spin-allowed f-d transition)，隨後在 225nm 有一個微弱可見的吸收峰(標示為 B) 則為 Tb^{3+} 的 f-d 的宇稱禁制躍遷(${}^9\text{D}$, high-spin, forbidden)；波長為 273nm 附近的窄吸收峰對應的則是 Gd^{3+} 的 ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_1$ 放射。

若比較監控波長(a)543nm (Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$) 以及 (b)380nm (Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$) 所量測之激發圖譜，並以波長 273nm (Gd^{3+} ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_1$) 的吸收峰作歸

一化的基準，可發現：當監控 Tb^{3+} 離子的 5D_4 放射(543nm)時， Tb^{3+} 的 $4f^75d$ 的吸收峰強度較強，意味著這部分的吸收對於 5D_4 的放光較對於 5D_3 有較大的貢獻。此乃因為部分 5D_4 的放光來可能源自於高能階的交叉鬆弛過程而產生，而此步驟必須激發 Tb^{3+} 至 $4f^75d$ 的能階方可進行。圖 5-5 激發光譜圖進一步推論了 Tb^{3+} 離子間可能藉由交叉鬆弛來發生量子剪裁。其光子增生的方式則歸屬 2.2 節中所提及的 B 或 C 類型。

5.1.3 $GdPO_4:Tb^{3+}$ 量子剪裁機制之探討

將上述螢光現象比對 Gd^{3+} 以及 Tb^{3+} 離子 4f 能階位置(參閱 Dieke Diagram, 1988, 圖 2-2)，我們以 2.2 節中的類型 C 作為雛型，對於 $GdPO_4:Tb^{3+}$ (5%)發光機制進行推論，其結果歸納於圖 5-6：

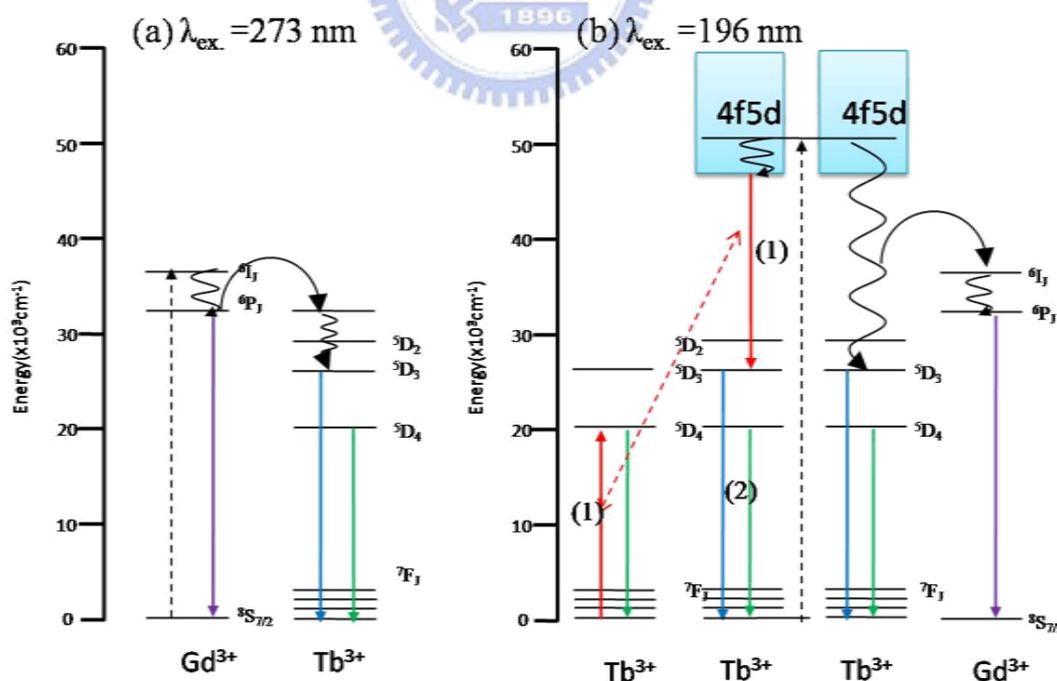


圖 5-6. $GdPO_4:Tb^{3+}$ 在不同激發波長時的發光機制模型：
 (a) 激發波長為 273nm (b) 激發波長為 196 nm

圖 5- 6(a)顯示激發波長為 273nm 時，其能量不足以發生量子剪裁：激發 Gd^{3+} 離子至 6I_1 能階，隨即緩解至 6P_J 能階， Gd^{3+} 上部份電子直接回到基態並進行 ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 的放光(對照放射光譜圖 5-4(b)的位於 310nm 窄放射線)，另一部份電子則將能量轉移至 Tb^{3+} 的能階後，隨後緩解至 5D_J ，造成 ${}^5D_{3,4} \rightarrow {}^7F_J$ 的可見光放射(對照放射光譜圖 5-4(b) 的所有 ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ 放射峰)，並可求出 ${}^5D_4/{}^5D_3$ 的 normal branching ratio。

圖 5-6 (b)為以波長 196nm 進行激發時，其可能發生量子剪裁的機制。當電子激發至 $Tb^{3+}(I)$ 離子上的 $4f^75d$ 能階後，隨後快速緩解至其 5d 最低能態，藉由交叉鬆弛再將部份能量傳遞至鄰近的 $Tb^{3+}(II)$ 離子，並激發至 5D_4 能階，放出第一個 5D_4 光子，至此稱為步驟(1)；同時 $Tb^{3+}(I)$ 的 5D_3 上的剩餘能量進行 ${}^5D_{3,4} \rightarrow {}^7F_J$ 放出第二個光子，稱為步驟(2)，步驟(1)造成額外的 5D_4 放射；反之，步驟(2) ${}^5D_4/{}^5D_3$ 的比例則維持 normal branching ratio，故整體而言，會觀察到 ${}^5D_4/{}^5D_3$ 放射強度比例有所提昇，如放射光譜圖 5-4(a)所示。

本機制若完全成立，理論上效率應為 200%。但實際上有一部份的光子並沒有順利與鄰近 Tb^{3+} 發生交叉鬆弛，而是緩解至 4f 較高的激發態能階，部份電子將能量傳遞給 Gd^{3+} ，並造成 ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 的放光(對照圖 5-4(a) 位於 310nm 窄放射線)，另一部份電子則繼續緩解至 5D_J ，並進行 normal branching ratio 的 ${}^5D_{3,4} \rightarrow {}^7F_J$ 的放射，這一部份的最高量子效率只有 100%。

為證實上述機制之正確性，本論文分別量測上述各躍遷與放射所對應的螢光生命期瞬態衰減曲線(Transient decay life-time curve)。

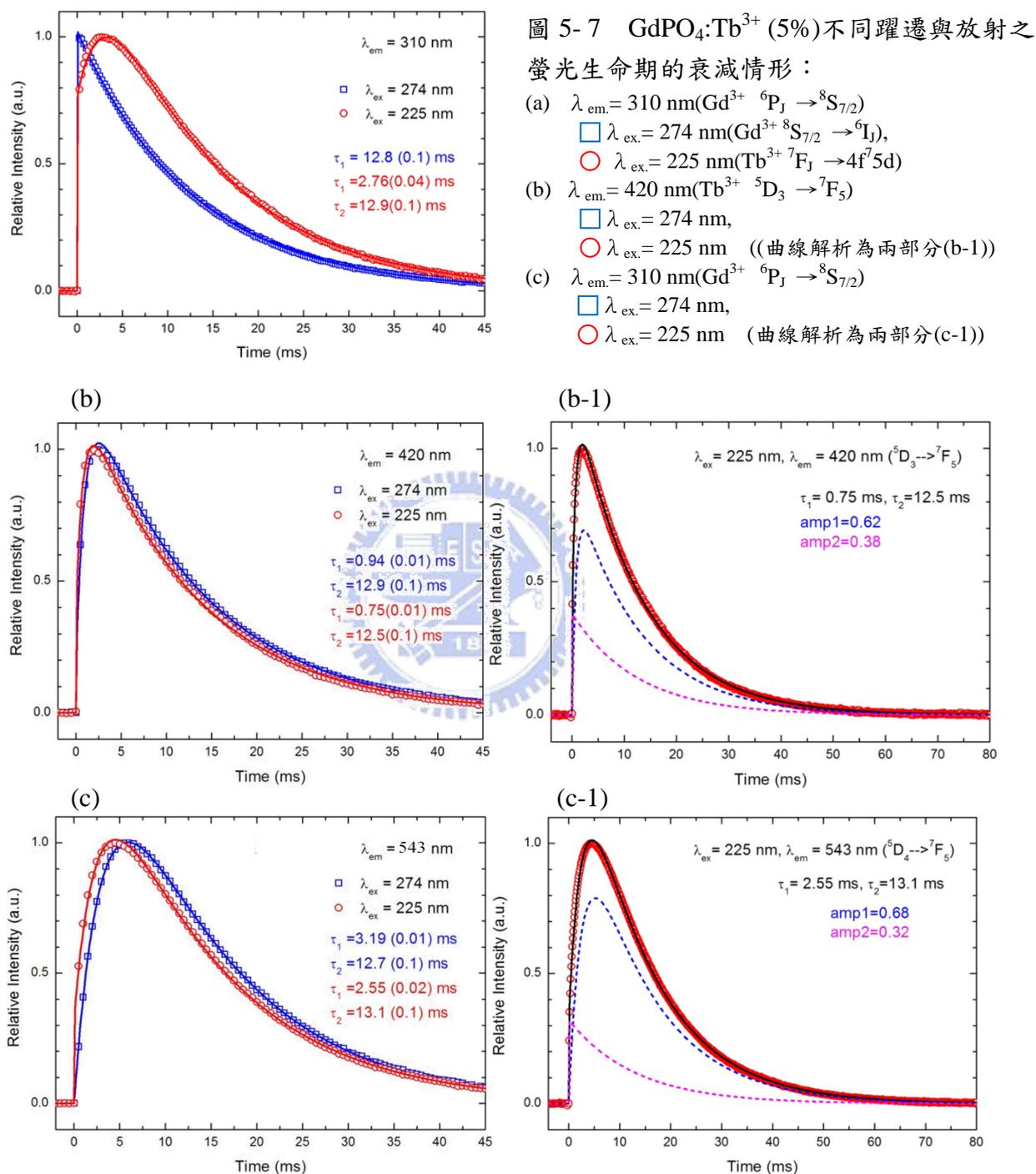


圖 5- 7(a) 中的(\square)代表 λ_{ex} 為 274 nm、並以 λ_{em} 為 310 nm 為監控所得的螢光 衰減曲線，其躍遷途徑為 $\text{Gd}^{3+} (\ ^6\text{I}_J) \xrightarrow[\text{(1)}]{\text{fast}} \text{Gd}^{3+} (\ ^6\text{P}_J) \xrightarrow[\text{(2)}]{\tau_1} \text{Gd}^{3+} (\ ^8\text{S}_{7/2})$ ，

監控步驟(2)的放射強度。其可由一個單獨的指數衰減曲線(single-exponential decay curve) 的動力學模型就足以完全擬合(fitting)。故推測光源激發 Gd^{3+} 至 6I_J 後緩解到 6P_J (步驟(1))，為一極快速的過程，因此所有的電子在初期幾乎同時到達 6P_J ；隨後電子由 6P_J 回到基態產生放光，此過程即為所觀測到的衰減部分，其半生期(τ_1)為 12.8ms。

圖 5-7 (a)中的(○)代表的是 $\lambda_{ex.}$ 為 225 nm、 $\lambda_{em.}$ 為 310 nm 監控所得的螢光衰減曲線，推測其對應之躍遷途徑為 $Tb^{3+}(4f5d) \xrightarrow{\tau_1(1)} Gd^{3+}({}^6I_J) \xrightarrow{fast(2)} Gd^{3+}({}^6P_J) \xrightarrow{\tau_2(3)} Gd^{3+}({}^8S_{7/2})$ ，並監控步驟(3)的放射強度。衰減曲線的初期可觀察到一個明顯且結構完整的上升現象(rising)，曲線的尾部則為 single exponential decay curve，全程可用一個進出速率常數不同的動力學模型擬合成功。與圖 5-7(a)(□)比對後，判斷初期所觀察到的 rising 應為 $Tb^{3+}(4f5d) \xrightarrow{\tau_1(1)} Gd^{3+}({}^6I_J)$ 遷移過程所致， $\tau_1=2.76$ ns；至於步驟(2)已被確認為一個非常快的過程；單一指數衰減部分為步驟(3)：電子由 $Gd^{3+}({}^6P_J)$ 能階離開的放光衰減過程，其生命期 $\tau_2=12.9$ ns。

圖 5-7 (b) 中的(□)代表的是 $\lambda_{ex.}$ 為 274 nm、 $\lambda_{em.}$ 為 420 nm 所監控的螢光衰減曲線，推測其對應之躍遷途徑為 $Gd^{3+}({}^6I_J) \xrightarrow{fast(1)} Gd^{3+}({}^6P_J) \xrightarrow{\tau_1(2)} Tb^{3+}({}^5D_3) \xrightarrow{\tau_2(3)} Tb^{3+}({}^7F_J)$ ，並監控步驟(3)的放射強度，其初期有一 rising 對應步驟(2)的遷移，即能量由 Gd^{3+} 傳遞給 Tb^{3+} 後緩解到 5D_3 的過程， $\tau_1=0.98$ ns；而衰減的部分($\tau_2=12.9$ ns)為電子由 $Tb^{3+}({}^5D_3)$ 離開的放光衰減過程。

圖 5-7 (b) 中的(○)代表的是 $\lambda_{ex.}$ 為 225 nm、 $\lambda_{em.}$ 為 420nm 監控的螢光衰減曲線，推測所對應的躍遷途徑為 $Tb^{3+}(4f5d) \xrightarrow{(1)} Tb^{3+}(^5D_3) \xrightarrow{(2)} Tb^{3+}(^7F_J)$ ，並監控步驟(2)的放光。然而，這個曲線，單純的「進出串聯模型」已無法有效擬合。必須將曲線解析為兩部分，如圖 5-7 (b-1)：第一部分為單純的指數衰減曲線 ($\tau = 12.5ms$)；第二部分為雙指數 rising-decay 曲線 ($\tau_1 = 2.55ms, \tau_2 = 12.5ms$)。因此，我們判斷 $Tb^{3+}(4f5d) \xrightarrow{(1)} Tb^{3+}(^5D_3)$ 的遷移過程其實並聯了兩個不同的途徑：一部分的 Tb^{3+} 光子與鄰近的 Tb^{3+} 發生交叉鬆弛效應，將部分能量轉移至鄰近離子同時緩解到 5D_3 ，由於這是一個非常快速的步驟^[3]，故電子幾乎在瞬間就一起到達了 5D_3 ，並進行由 5D_3 離開之放光，其 $\tau = 12.5ms$ ，強度呈單指數衰減；第二部分的電子因無法有效與鄰近的離子發生交叉鬆弛，只好經由較慢的多聲子緩解到達 5D_3 能階，故呈現雙指數 rising-decay 曲線。其躍遷途徑修正為圖 5-8：

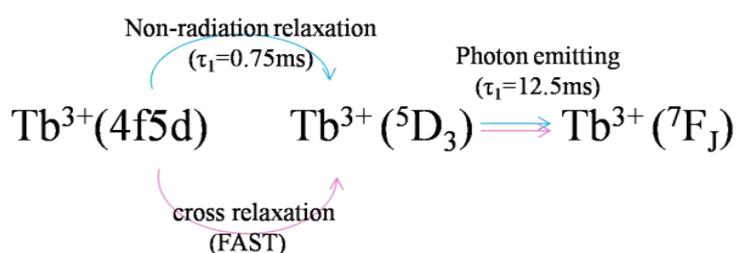


圖 5-8. $\lambda_{ex.} = 225 \text{ nm}$ 、 $\lambda_{em.} = 420 \text{ nm}$ 躍遷途徑示意圖

圖 5-7 (c) 中的(□)代表的是 $\lambda_{ex.}$ 為 274 nm、 $\lambda_{em.}$ 為 543 nm 所監控的螢光衰減曲線，其躍遷途徑為 $Gd^{3+}(^6I_J) \xrightarrow{(1)} Gd^{3+}(^6P_J) \xrightarrow{(2)} Tb^{3+}(^5D_3) \xrightarrow{(3)} Tb^{3+}(^5D_4) \xrightarrow{(4)} Tb^{3+}(^7F_J)$ ，並監控步驟(4)的放射強度。其初期的 rising 時間

比監控 5D_3 時要長許多，故可知途徑中多出的過程： $Tb^{3+}({}^5D_3) \xrightarrow[\tau_2]{(3)} Tb^{3+}({}^5D_4)$

為一較緩慢的緩解步驟。

圖 5-7 (c) 中的(○)代表的是以 $\lambda_{ex}=225\text{ nm}$ 、並以 λ_{em} 為 543 nm 監控所得的螢光衰減曲線，其躍遷途徑可由圖 5-9 表示，並監控 $Tb^{3+}({}^5D_4)$ 的放光。然而這個衰減曲線同樣必須解析為兩部分，如圖 5-7 (c-1)，單指數衰減曲線($\tau=13.1\text{ms}$)與雙指數 rising-decay 曲線($\tau_1=2.55\text{ms}$, $\tau_2=12.5\text{ms}$)。電子遷移過程並聯了三個不同的途徑，如圖 5-9；其中有兩個途徑必須經過 $Tb^{3+}({}^5D_3) \xrightarrow{\tau_2} Tb^{3+}({}^5D_4)$ 這緩慢的緩解過程，因此其中一曲線初期出現了完整的 rising 現象。另外一部分電子可直接經由 Cross-relaxation 將能量轉移並在很短的時間內激發至 5D_4 能階，故其放射強度呈現一個單指數衰減。

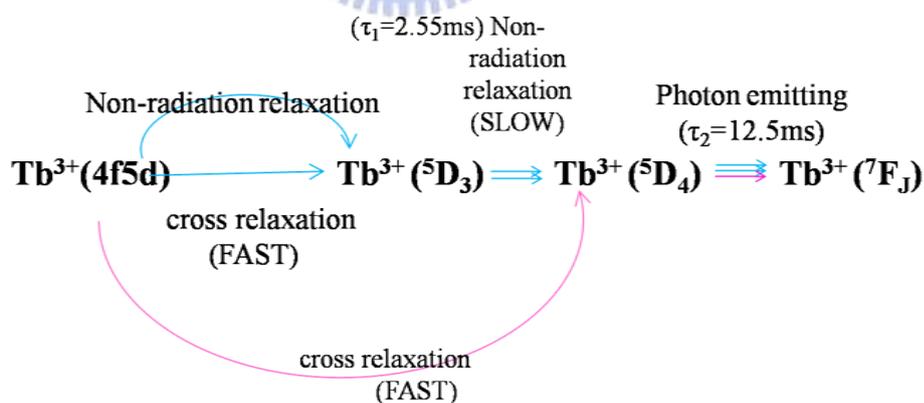


圖 5-9. $\lambda_{ex}=225\text{ nm}$ 、 $\lambda_{em}=543\text{ nm}$ 的躍遷途徑示意圖

上述所有螢光生命期之瞬態衰減曲線所擬合之結果，皆可以支持我們建立在圖 5-6 機制中的所有躍遷與發光現象。

5.1.4 GdPO₄:Tb³⁺ (x%) 量子剪裁摻雜濃度效應之研究

確定了量子剪裁的實現以及能量傳遞的機制之後，本研究進而探討 Tb³⁺ 離子在系統中的摻雜濃度(x%)對於量子剪裁效應的影響。分別量測了 GdPO₄:Tb³⁺ (x%) (x=1~19)並利用理論計算的公式估算其交叉鬆弛效率的理論值(cross relaxation yield, η_{CR})。其公式推導如 2.3 節，並配合本機制改良如下：

$$\eta_{CR} = \frac{P_{CR}}{P_{CR}' + P_{NR}} = \frac{R(^5D_4/^5D_3)_{Tb} - R(^5D_4/^5D_3)_{Gd}}{R(^5D_4/^5D_3)_{Gd} + 1} \dots\dots\dots(2)$$

- P_{CR} : 進行交叉鬆弛並激發鄰近 Tb³⁺ 至 ⁵D₄ 的光子放射機率
- P_{CR}' : 進行交叉鬆弛至 ⁵D₃ 後光子放射機率
- P_{NR} : 進行非輻射緩解至 ⁵D₃ 後光子放射機率
- $R(^5D_4/^5D_3)_{Gd}$: 激發至 Gd³⁺ 的 ⁶I_J 之 ⁵D₄/⁵D₃ 強度(光譜積分面積)比
- $R(^5D_4/^5D_3)_{Tb}$: 激發至 Tb³⁺ 的 4f5d 之 ⁵D₄/⁵D₃ 放光強度比

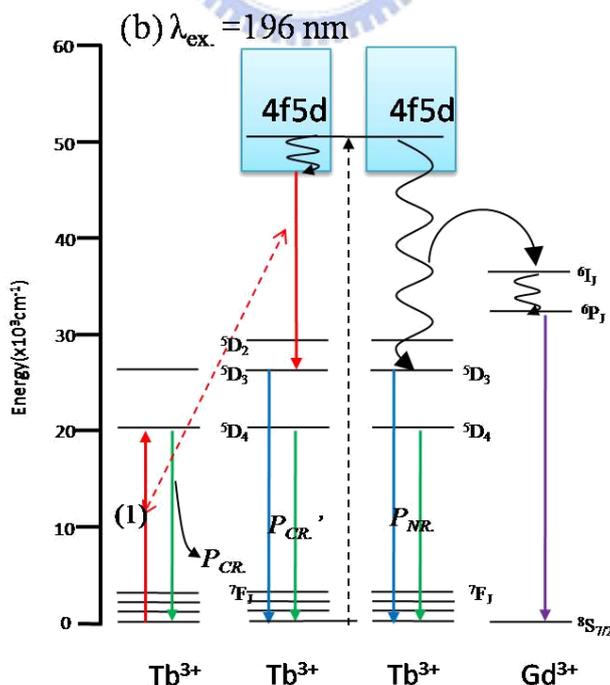


圖 5- 10. 對應公式(2)各項之能階示意圖

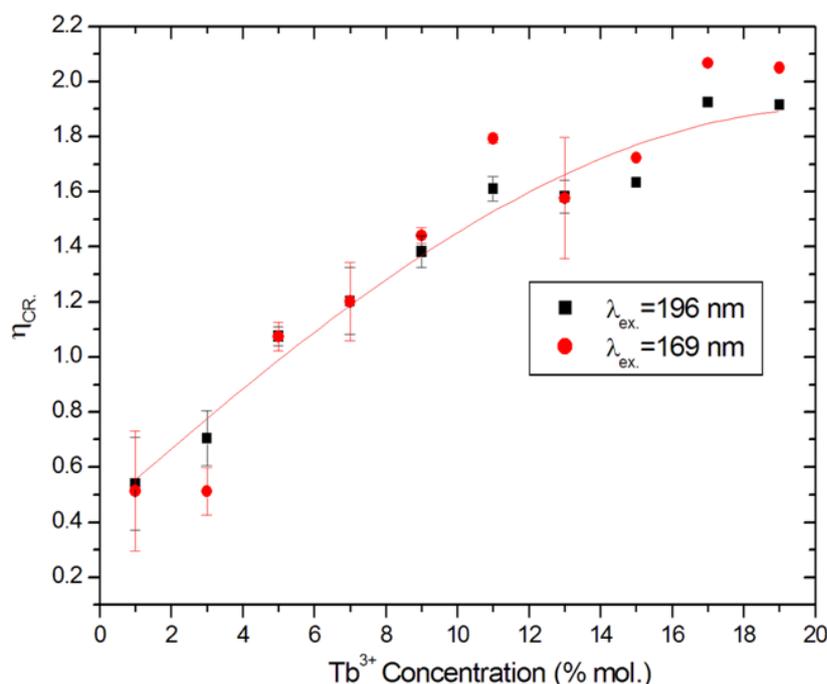


圖 5- 11. $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ ($x\%$) ($x=1\sim 19$) 交叉鬆弛效率理論值 (η_{CR}) 與 Tb^{3+} 摻雜濃度的關係：激發波長 196nm(■) 與激發波長 169nm(●)

依據波長為 196nm 以及 169nm 與 274nm 放射光譜圖所計算出不同 Tb^{3+} 摻雜濃度的 η_{CR} ，其結果與趨勢整理於圖 5- 11：交叉鬆弛效率 η_{CR} 隨著 Tb^{3+} 摻雜的濃度而增加，在 $x=17\%$ 時， η_{CR} 可達到最大值 2.1。推測這是由於當 Tb^{3+} 摻雜的濃度增加時， Tb^{3+} - Tb^{3+} 離子間平均距離縮短，導致更多的 Tb^{3+} 離子可有效的與鄰近離子發生交叉鬆弛效應，故當濃度由 1% 增加到 17%， η_{CR} 也由 0.45 提昇至 2.1。

值得一提的是，當 Tb^{3+} 離子的濃度提昇至 5% 後， η_{CR} 開始大於 100% (理論 $\text{QE} > 200\%$)；然而，就能量守恆的觀點而言，真實 QE 值不可能 $> 200\%$ 。此問題來自於定義上的誤差：由於理論值的計算是將不發生交叉鬆弛的效率 (η) 定義為 100%，且假設每一個發光步驟皆不伴隨非輻射緩解

的量子損耗。我們將量子剪裁躍遷過程整理於圖 5- 12 的流程簡圖：若實際上不發生量子剪裁時的效率(η , Step②)僅有 30%，實際交叉鬆弛的效率(η_{CR} , Step①)可能為它的好幾倍，如 90%，因此所計算之理論值(η_{CR} (Theor.)=3)將遠大於實際值(η_{CR} =0.9)。

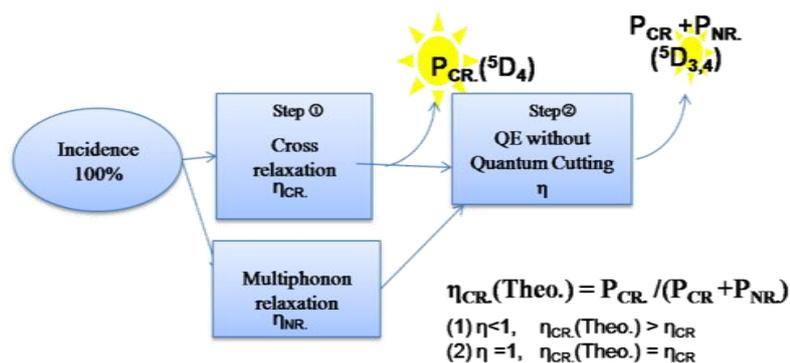


圖 5- 12. 量子剪裁機制流程示意圖：造成 η_{CR} 理論值大於實際值

儘管如此， η_{CR} 與 QE 理論值仍有重要的物理意義。以本研究為例，為了估算更接近實際情況的效率，我們使用光譜儀搭配積分球量測樣品 $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (17%) 激發至 $(^5\text{D}_3)$ 時的量子效率(不發生量子剪裁)，其值僅為 4.4%(遠小於理論所假設之 100%)，故我們將 QE 理論值 310% 進行修正： $3.1 \times 4.4\% = 13.6\%$ ；因此本研究推論：當量子剪裁發生時，可將量子效率由 4.4% 提昇 3.1 倍至 13.6%。

5.1.5 溫度對於 $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 放光特性的影響

圖 5- 13 為不同溫度下以 $\lambda_{ex} = 196 \text{ nm}$ 所量測之放射光譜圖，可明顯觀察到各放射峰的強度皆隨著溫度的上升而下降，若同時比較了最低溫 34K 及室溫 300K 下量測的激發與放射圖譜，如 圖 5- 14，可明顯比較

出強度的差異。此外，低溫時的波峰分裂較為明顯，溫度升高時波峰分裂較不明顯且呈現寬化，這些主要是晶格振動所造成的；在低溫的環境中，活化中心附近的晶格振動能階(聲子)較低，故能量傾向以放光的形式放出；而當溫度升高時，晶格振動能階(聲子)較高，較多的能量以晶格振動的方式損耗，故發光強度隨之衰減，此外，電子-與聲子耦合造成波峰呈現寬化的現象。

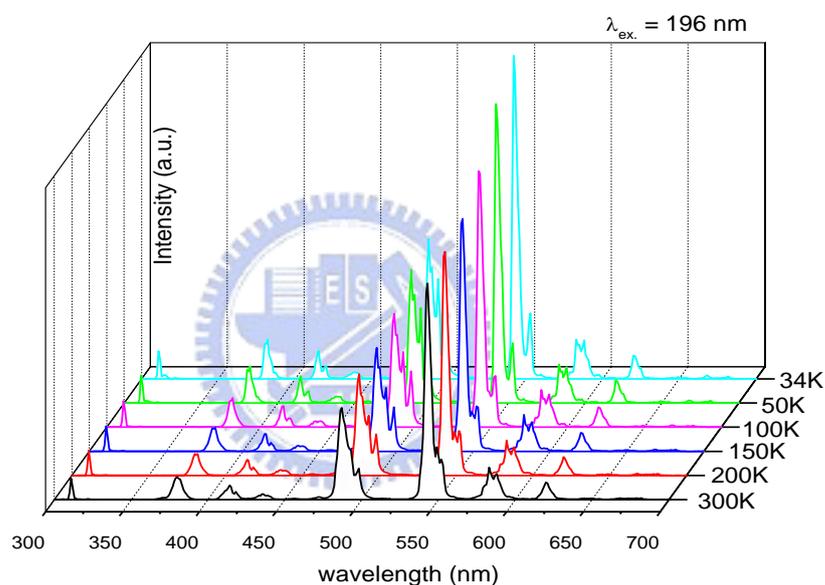


圖 5-13. 不同溫度 $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (11%) 的放射光譜圖 ($\lambda_{\text{ex.}} = 196 \text{ nm}$)

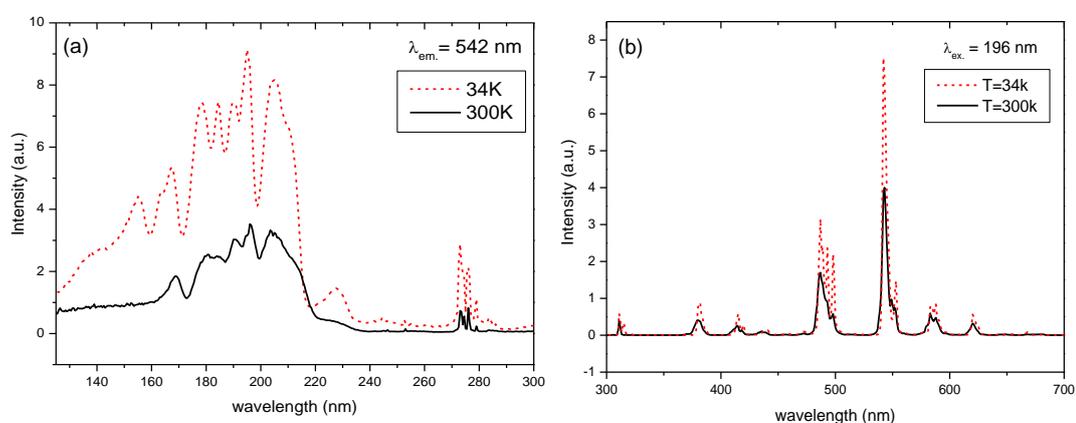


圖 5-14. 比較 $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (11%) 在 34K (—) 以及 300K (---) 的 (a) 激發光譜與 (b) 放射光譜

此外，我們在圖 5- 15 中比較了 $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (11%) 在不同溫度下，波長 196nm 光源激發並由放射光譜所計算出來的理論 η_{CR} 值。由圖中可以觀察到：當溫度由 34K 升高到 300K，理論 η_{CR} 值由 1.15 提升到了 1.44；若我們假設不同能階間的非輻射躍遷受到溫度的影響皆相近，則理論值的計算就幾乎只會受到交叉鬆弛的概率改變所影響，在 Ganem et al. 發表的文獻中^[4]證明了：離子間的交叉鬆弛效應除了受到活化中心離子的距離(濃度)影響之外，還會受到溫度影響：隨著溫度上升，交叉鬆弛的概率也會升高，因為它是一個 phonon- assisted 的能量轉移方式。其理論正可支持圖 5- 15 的實驗結果。

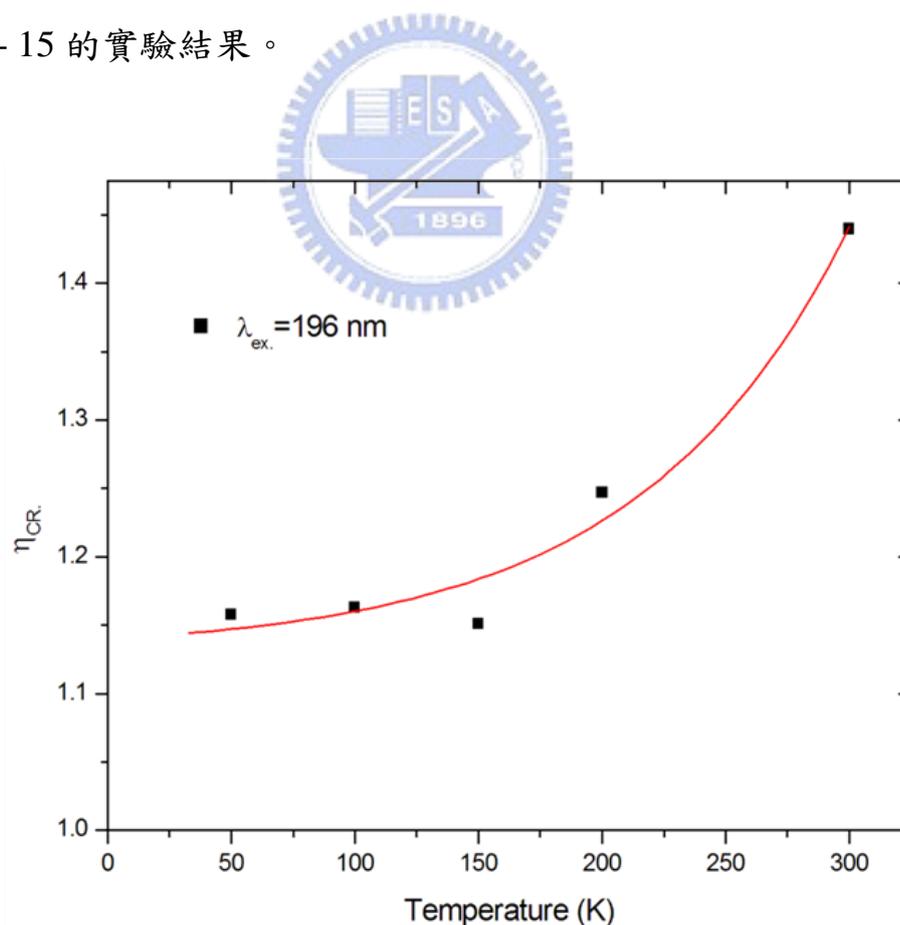


圖 5- 15. 溫度對於 $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (11%) 196 激發時的理論 η_{CR} 所造成的影響

5.2 KCaGd(PO₄)₂:Tb³⁺ 螢光體之研究

5.2.1 KCaGd(PO₄)₂:Tb³⁺ 晶相分析與合成條件之探討

本實驗採傳統的高溫固態法合成 GdPO₄:Tb³⁺，其製程如 4.3.2 節所述。圖 5-16 為不同的合成溫度所製備 GdPO₄ 之 XRD 圖譜，在 1100°C~1350°C 間可合成純 KCaGd(PO₄)₂ 相，其中以 1200°C 反應八小時的繞射峰強度最大，推測在此溫度下燒結可得到結晶性較佳的產物。因此摻雜 Tb³⁺ 離子也皆以上述條件來進行合成。

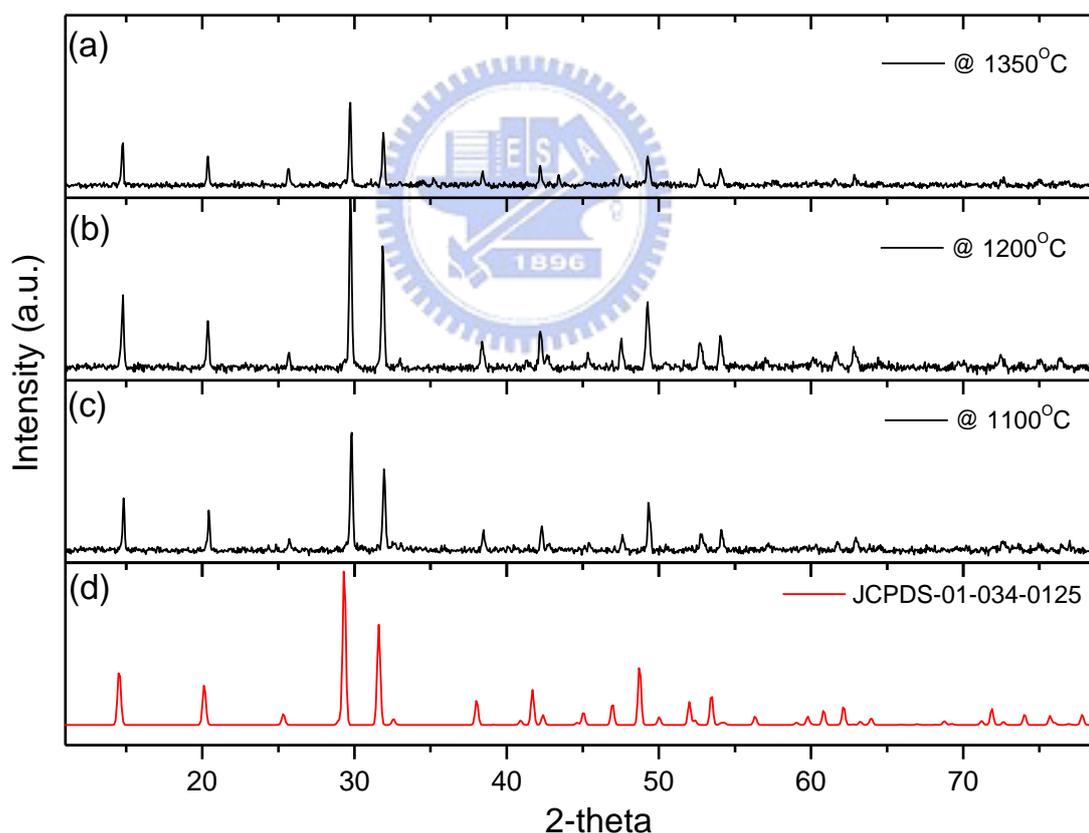


圖 5-16. 不同溫度所合成的 GdPO₄ 主體 XRD 圖譜比較：
(a)1100°C (b)1200°C (c)1350°C (d) JCPDS-01-034-0125

在石墨還原氣氛下以 Tb^{3+} 取代主體中的 Gd^{3+} 作為活化劑，分別摻雜 1~13% 莫耳比例，並量測 XRD 圖譜。圖 5-17 為摻雜莫耳濃度 7% Tb^{3+} 的 XRD 圖譜及各晶面的 (h k l) 指標，可發現 Tb^{3+} 摻雜後，繞射峰雖稍往高角度位移，但繞射圖譜仍然維持同樣的晶相圖形沒有雜相產生。故由 XRD 可證實， Tb^{3+} 都確實進入到 Gd^{3+} 格位填佔。

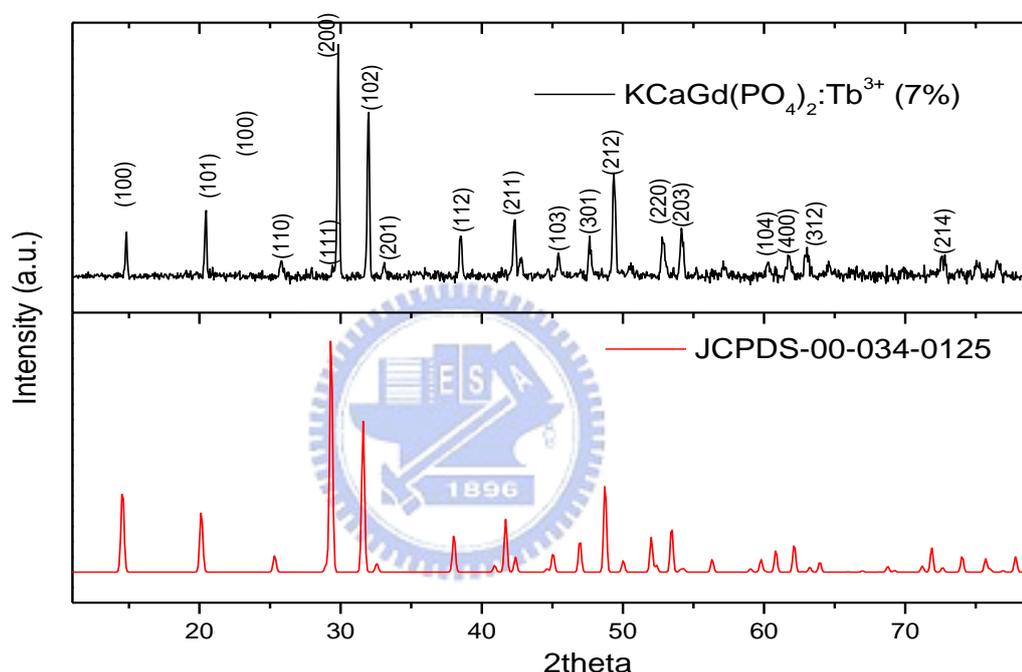


圖 5-17. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}(7\%)$ 在 $1200^\circ C$ 及石墨還原氣氛下合成的 XRD 圖譜

此外，由於 Sr^{2+} 離子與 Ca^{2+} 離子具有相似的離子半徑與電子組態，本研究亦嘗試以 Sr^{2+} 取代 Ca^{2+} 合成不同 Sr^{2+} 含量的 $K(Ca_{1-x}Sr_x)Gd(PO_4)_2$ ，其 XRD 圖譜如圖 5-18， Sr^{2+} 的含量在不影響晶格結構為前提下最高可至 $x = 0.4$ 。當 $x < 0.4$ 時， $K(Ca_{1-x}Sr_x)Gd(PO_4)_2$ 與 $KCaGd(PO_4)_2$ ，除了晶格常數稍有差異之外(繞射峰往低角度位移)，具有相同的結構，因此，可將 $K(Ca_{0.6}Sr_{0.4})Gd(PO_4)_2$ 作為主體摻雜活化劑 Tb^{3+} 離子，並在 5.2.4 節比較

$\text{K}(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{Gd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 與 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 的發光特性。

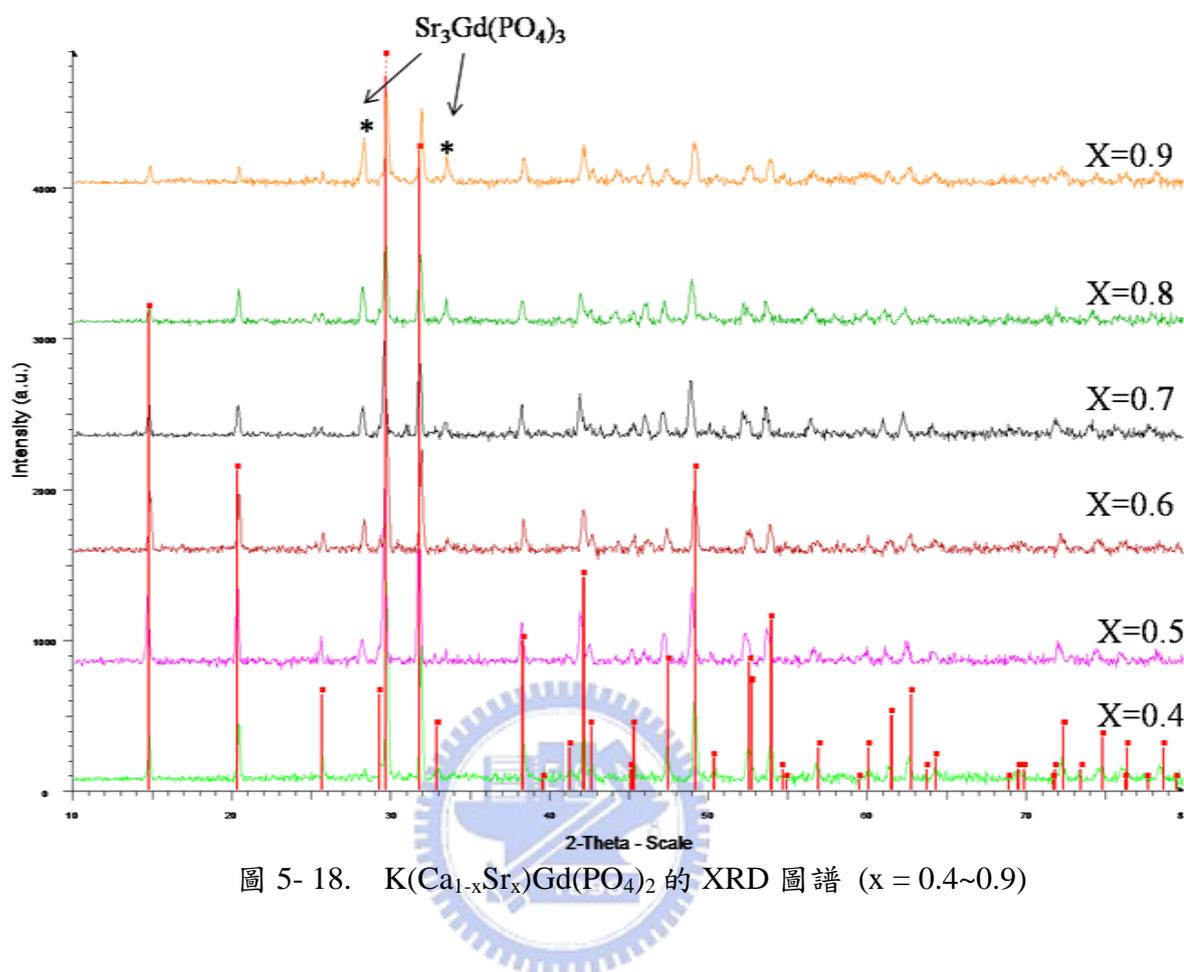


圖 5- 18. $\text{K}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ 的 XRD 圖譜 ($x = 0.4\sim 0.9$)

5.2.2 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 激發與放射光譜之研究

圖 5- 19 是 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 以激發波長 (a) 202nm (Tb^{3+} 的 $^7\text{F}_J \rightarrow 4\text{f}^7 5\text{d}$)、(b) 221nm (Tb^{3+} 的 $^7\text{F}_J \rightarrow 4\text{f}^7 5\text{d}$) 以及 (c) 274nm (Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$) 所測得的放射光譜。光譜中各放射峰出現的波長位置與 $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 類似：可觀察到 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 的各放射峰 (參照 5.1.2 小節)。在 (c) 激發波長 274nm 時，可觀察到 312nm 的放射峰對應 Gd^{3+} 之 $^6\text{P}_J \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ ，但在波長 (b) 221nm 以及 (a) 202nm 激發的放射圖譜上則幾乎看不到 Gd^{3+} 之 312nm 放射峰；可見能量雖可經由 Gd^{3+} 傳給 Tb^{3+} ，但並不傾向由 Tb^{3+}

傳給 Gd^{3+} 。比較圖 5-19 中三個放射光譜，並以 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ (378nm) 放射峰作為基準加以歸一化 (Normalize)。可發現(a)(b)光譜中 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (J=3, 4, 5, 6) 的相對強度皆比(c)要增強許多。推測其原因如同 5.1.2. 節所敘述，證實了量子剪裁現象在此系統中發生。

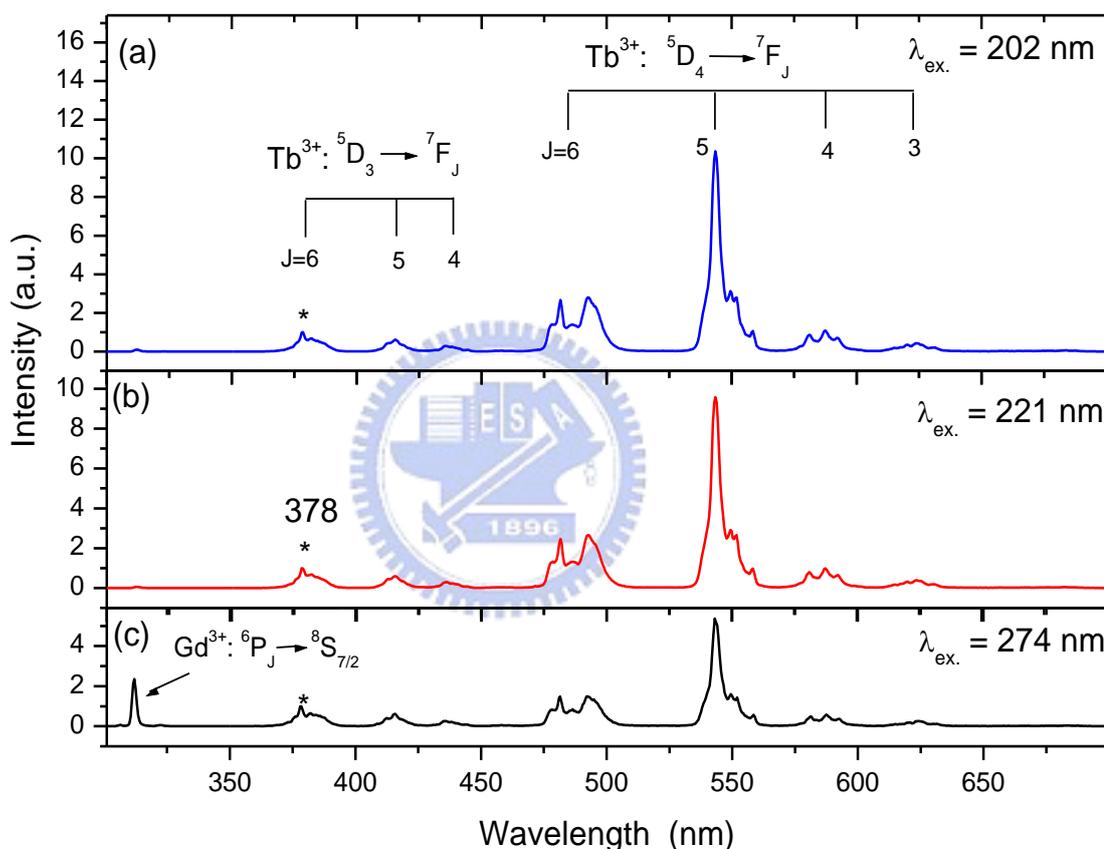


圖 5-19. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%) 的放射光譜：(a) 激發波長 202nm ($Tb^{3+} {}^7F_J \rightarrow 4f^7 5d$)、(b) 激發波長 221nm ($Tb^{3+} {}^7F_J \rightarrow 4f^7 5d$) 與 (c) 激發波長 274nm ($Gd^{3+} {}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_1$) (以 378nm 波峰強度歸一化)

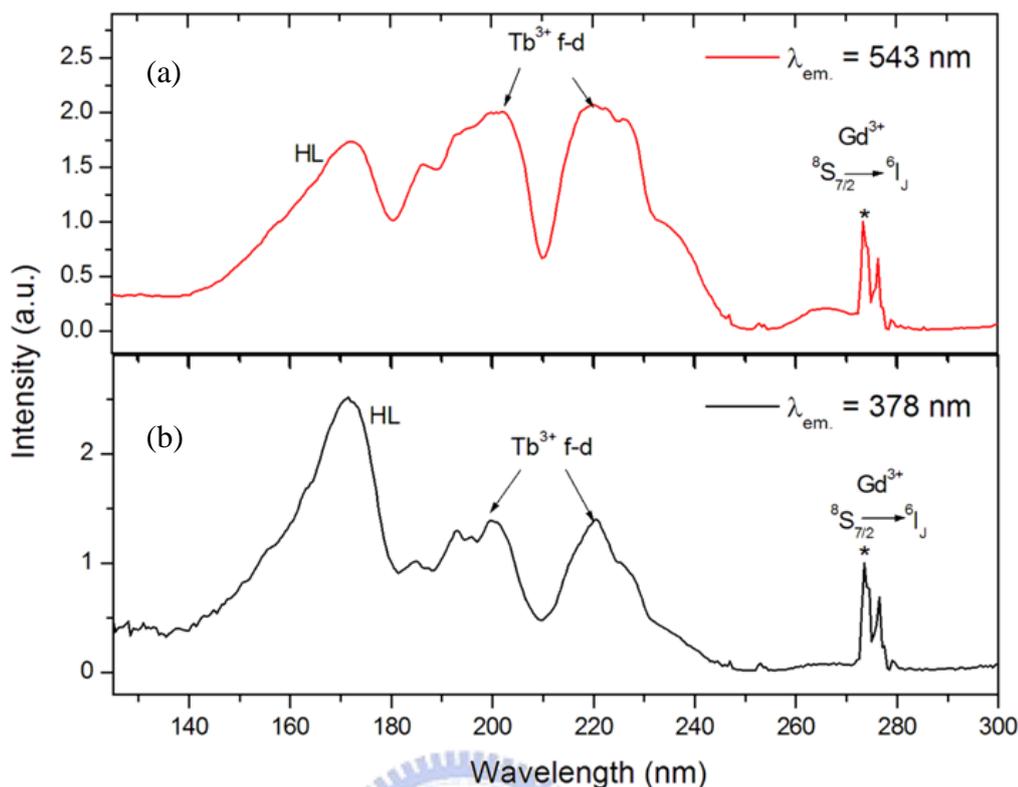


圖 5- 20. $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 的激發光譜：(a) 監控波長 543nm ($\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_5$) 與 (b) 監控波長為 378nm ($\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_3 \rightarrow \ ^7\text{F}_6$) (以 273nm 波歸強度歸一化)

圖 5- 20 為監控不同放射波長的激發光譜圖。對照參考文獻^[5]可知，在 172nm 附近有一強度明顯的寬吸收帶，此為主體晶格的吸收(標示為 HL)，因為剛好符合 Xe 電漿態的放射波段，故未來有機會應用於無汞照明及 PDP 顯示器，其應用價值與發光性能於 5.2.6 節進一步探討。而波長 202、221nm 的兩個寬帶吸收峰皆為 Tb^{3+} 的 $4f^75d$ 的 low-spin state(^7D , strong) 吸收；波長為 274nm 的窄的吸收峰對應的則是 Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow \ ^6\text{I}_1$ 的躍遷。分別以監控 (a) 波長 543nm ($\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_5$)、以及 (b) 378nm ($\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_3 \rightarrow \ ^7\text{F}_6$) 所量測之激發圖譜作比較。並以 274nm 之 Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow \ ^6\text{I}_1$ 的吸收峰強度為基準作歸一化：發現 (a) 監控 $\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_5$ (543nm) 時， Tb^{3+} 的兩個 $4f^75d$ 的吸收峰強度都較

強，量測結果與 5.1.2 節相似，故判斷此為來自高能階的交叉鬆弛過程所造成(詳參照 5.1.2 節)。

5.2.3 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 量子剪裁機制之探討

本研究對 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ (5%) 發光機制進行推論，如圖 5- 21：

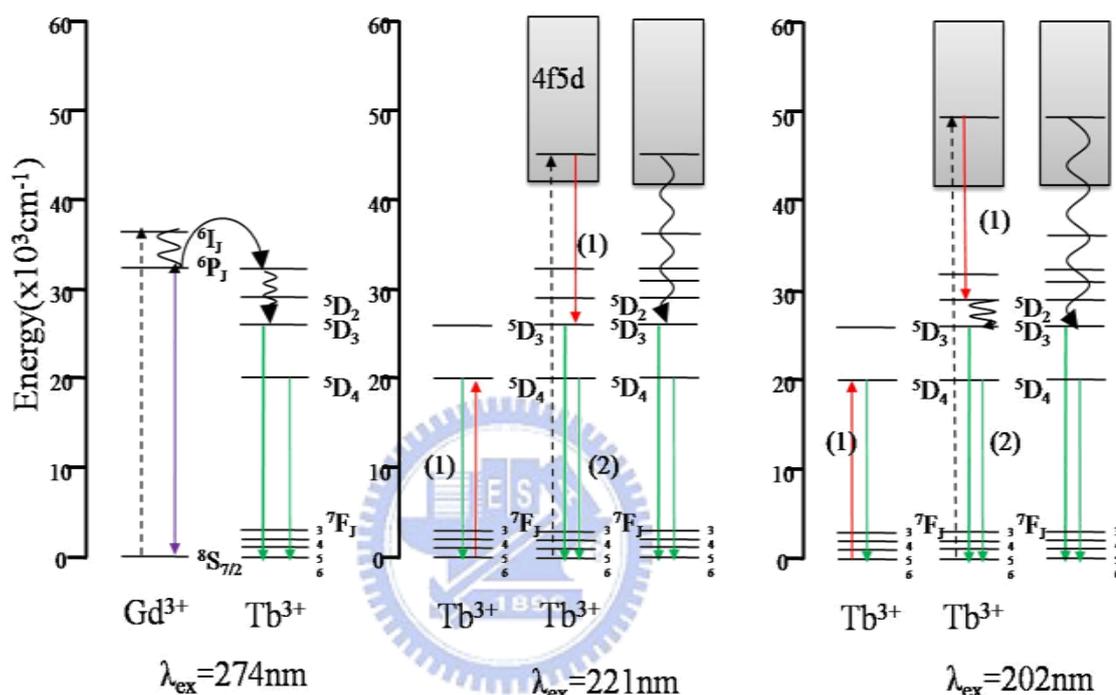


圖 5- 21. $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 在不同激發波長時的發光機制模型：

(a) 激發波長為 274nm (b) 激發波長為 221 nm (c) 激發波長為 202 nm

圖 5- 21 (a) 激發波長為 274nm，其能量不足以發生量子剪裁。激發 Gd^{3+} 離子上的電子至 ${}^6\text{I}_1$ 能階，隨即緩解至 ${}^6\text{P}_1$ 能階，部份電子直接在 Gd^{3+} 上回到基態進行 ${}^6\text{P}_1 \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ 的放光，另一部份電子則將能量轉移至 Tb^{3+} 的 4f 激發態，隨後緩解至 ${}^5\text{D}_J$ ，造成 ${}^5\text{D}_{3,4} \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 的可見光放射，並可求出 ${}^5\text{D}_4/{}^5\text{D}_3$ 的 normal branching ratio。

圖 5- 21 (b)(c) 激發波長為 221nm 以及 202nm，為可能發生量子剪裁之

機制，經歷兩個步驟。激發 Tb^{3+} 離子 I 上的電子至 $4f^75d$ 能階，隨後藉由交叉鬆弛將能量部份傳遞至鄰近的 Tb^{3+} 離子 II 並激發至 5D_4 能階，放出第一個 5D_4 光子，至此稱為步驟(1)；同時離子 I 的剩餘能量緩解至 5D_J 進行 $^5D_{3,4} \rightarrow ^7F_J$ 放出第二個光子，稱為步驟(2)，。故會觀察到 $^5D_4/^5D_3$ 放射強度比例有所提昇，如放射光譜圖 5- 19 (a)(b)所示。當然，並不是所有離子都順利發生了步驟(1)造成量子剪裁(參照 5.1.3 節)。

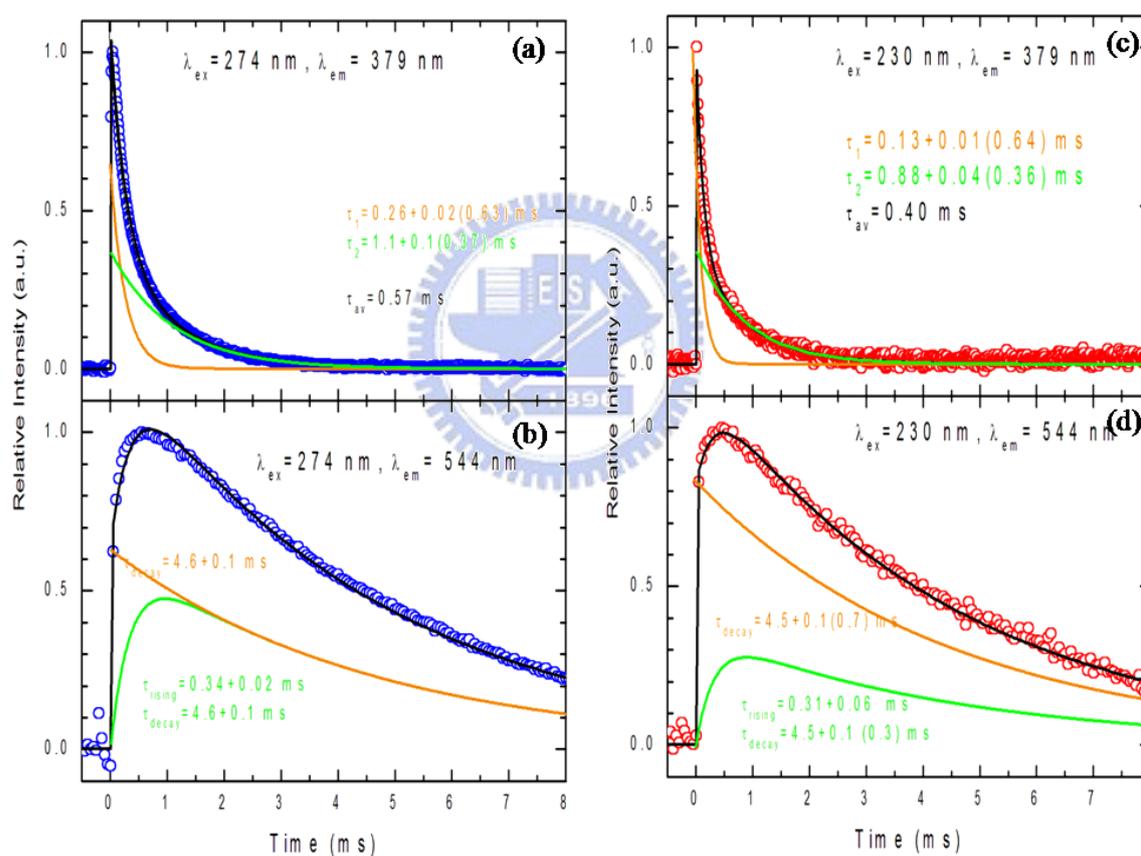


圖 5- 22. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (5%) 不同躍遷與放射之螢光生命期的衰減情形
 (a) $\lambda_{ex} = 274 \text{ nm}$ ($Gd^{3+} \ ^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$), $\lambda_{em} = 379 \text{ nm}$ ($Tb^{3+} \ ^5D_3 \rightarrow ^7F_6$),
 (b) $\lambda_{ex} = 274 \text{ nm}$ ($Gd^{3+} \ ^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$), $\lambda_{em} = 544 \text{ nm}$ ($Tb^{3+} \ ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$),
 (c) $\lambda_{ex} = 230 \text{ nm}$ ($Tb^{3+} \ ^7F_J \rightarrow 4f^75d$), $\lambda_{em} = 379 \text{ nm}$ ($Tb^{3+} \ ^5D_3 \rightarrow ^7F_6$),
 (d) $\lambda_{ex} = 230 \text{ nm}$ ($Tb^{3+} \ ^7F_J \rightarrow 4f^75d$), $\lambda_{em} = 544 \text{ nm}$ ($Tb^{3+} \ ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)
 (上述所有曲線皆可解析為兩部分)

圖 5- 22 為螢光瞬態衰減曲線。圖 5- 22 (a)、(c)分別代表以波長 274nm(Gd^{3+} 的 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$)、230nm(Tb^{3+} 的 $^7F_1 \rightarrow 4f^75d$) 激發所測得的 379nm(Tb^{3+} 的 $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$) 放射強度衰減，可發現它們都呈現「雙衰減」曲線，即包含兩種不同的衰減生命期(τ)。首先，我們推測無論經由何種途徑到達 5D_3 能階都是非常快速，所以曲線初期幾乎觀察不到 rising 的時間。而造成放光有兩個不同的衰減速率常數主要是由於系統中可能離子分布不均，混雜著兩類 Tb^{3+} 離子的 5D_3 能階環境：第一類 $^5D_3(\text{nearby})$ 能階由於與鄰近離子互動良好，故會產生 $Tb^{3+}(^5D_3) + Tb^{3+}(^7F_6) \rightarrow Tb^{3+}(^5D_4) + Tb^{3+}(^7F_0)$ 的交叉鬆弛效應，如圖 5- 23 示意圖，其 5D_3 放光生命期較短($\tau = 0.13 \sim 0.26\text{ms}$)；第二類 $^5D_3(\text{isolated})$ 能階在系統中無法與鄰近的 Tb^{3+} 交換能量，生命期較長($\tau = 0.88 \sim 1.1\text{ms}$)^[6]。

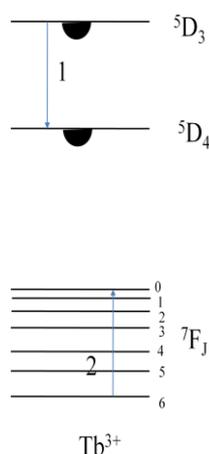


圖 5- 23. Tb^{3+} 離子 $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ (nearby) 的交叉鬆弛現象

圖 5- 22(b) 代表以 274nm 激發並監控 544nm($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) 放射強度的衰減曲線，如上述原因(部分 $^5D_3(\text{nearby}) - ^5D_4$ 可發生交叉鬆弛)，其放射來源也

需分解成並聯的兩部分，一部分是由交叉鬆弛而來，因此在初期可快速到達 5D_4 ，故呈現單指數衰減($\tau_1=4.6\text{ms}$)；一部分是由 ${}^5D_{3(\text{isolated})}$ 緩慢的多聲子緩解而來，故初期需先經歷明顯的 rising($\tau_1=0.34\text{ms}$)。

接著比較圖 5- 22(d)(230nm 激發)與圖 5- 22(c) (274nm 激發)，發現她們雖然具有相似的解析曲線，但圖 5- 22(d)的單指數衰減曲線($\tau_1=4.5\text{ms}$)的強度所佔比例明顯提升許多，代表系統中有更多的光子可在激發後快速到達 5D_4 。然而，在離子距離不變、溫度不變情況下， ${}^5D_{3(\text{nearby})}$ 與 ${}^5D_{3(\text{isolated})}$ 的概率並不會因激發波長不同而改變。因此，可證實系統中，有額外一部分 5D_4 放射來自於高能階 $4f5d$ 發生的交叉鬆弛，如同圖 5- 21(b)(c)的步驟(1)。

由以上推論並與光譜互相驗證，可證實本研究在圖 5- 21 所建立的量子剪裁機制成立。

5.2.4 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 量子剪裁摻雜濃度效應之研究

以不同 Tb^{3+} 摻雜濃度放射光譜圖所計算出的理論交叉鬆弛效率 η_{CR} ，其結果與趨勢整理於圖 5- 24 的(a)：不論是以波長 223nm 激發(■)或是 202nm 激發(●)，它們的 η_{CR} 具有相似的趨勢：在摻雜濃度 $x < 9\%$ 時， η_{CR} 隨著 Tb^{3+} 摻雜的濃度而增加，在 $x=9\%$ 時，可達到最大值 0.85，然而，當濃度 $x > 9\%$ 時， η_{CR} 隨著 Tb^{3+} 摻雜的濃度增加而減少。推測這是由於一開始 Tb^{3+} 摻雜的濃度增加， $\text{Tb}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 離子間的平均距離縮短，導致更多的

Tb^{3+} 離子可有效的與鄰近離子發生交叉鬆弛效應，但當 Tb^{3+} 的摻雜濃度過高時，由於系統中開始產生越來越多的缺陷，使得 Tb^{3+} 在交叉鬆弛的過程中，電子會較容易被侷限在鄰近的缺陷中產生消光，進而影響效率。

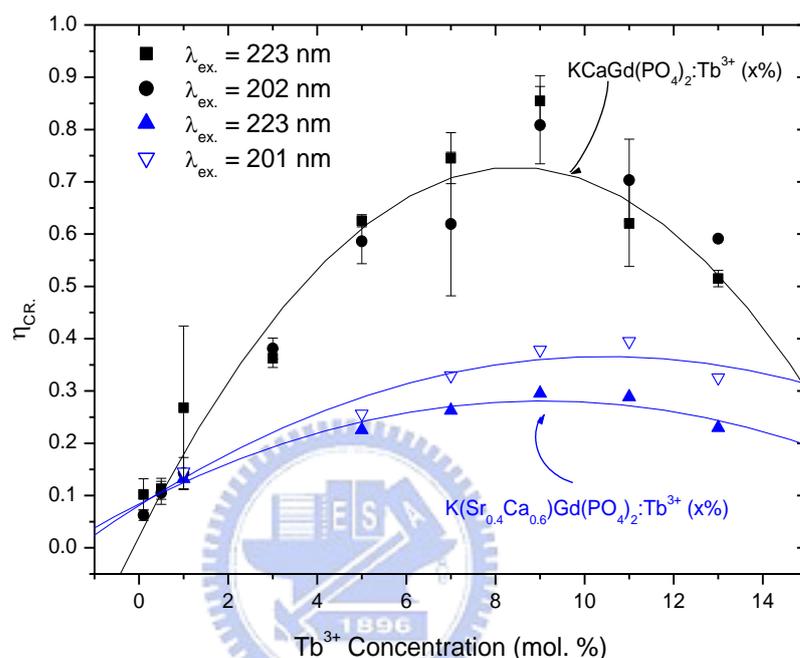


圖 5-24. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ ($x\%$) ($x=0.1\sim 13$)與 $KCa_{0.6}Sr_{0.4}Gd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ ($x\%$) ($x=0.5\sim 13$) Tb^{3+} 離子的摻雜濃度與理論 η_{CR} 的關係圖

另外本研究也量測了 $K(Ca_{0.6}Sr_{0.4})Gd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ 的發光特性與量子剪裁效應，並與 $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ 做比較。可以發現兩者除了結構相同，其激發位置(圖 5-25)、以及放光位置(圖 5-26)皆沒有太大的差異；由圖 5-24 中的 $K(Ca_{0.6}Sr_{0.4})Gd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ 可知：雖然 η_{CR} 隨濃度消長的趨勢相同，但不論是以 223nm 激發(▲)或 201nm 激發(▽)，效率皆較 $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ 要小很多。而造成效率驟減的確實原因目前還無法得知，推測可能是因為 Sr^{2+} 的摻入使得晶格膨脹影響了發光中心 $Tb^{3+}-Tb^{3+}$ 之間的距離、進而減少

交叉鬆弛的機率。

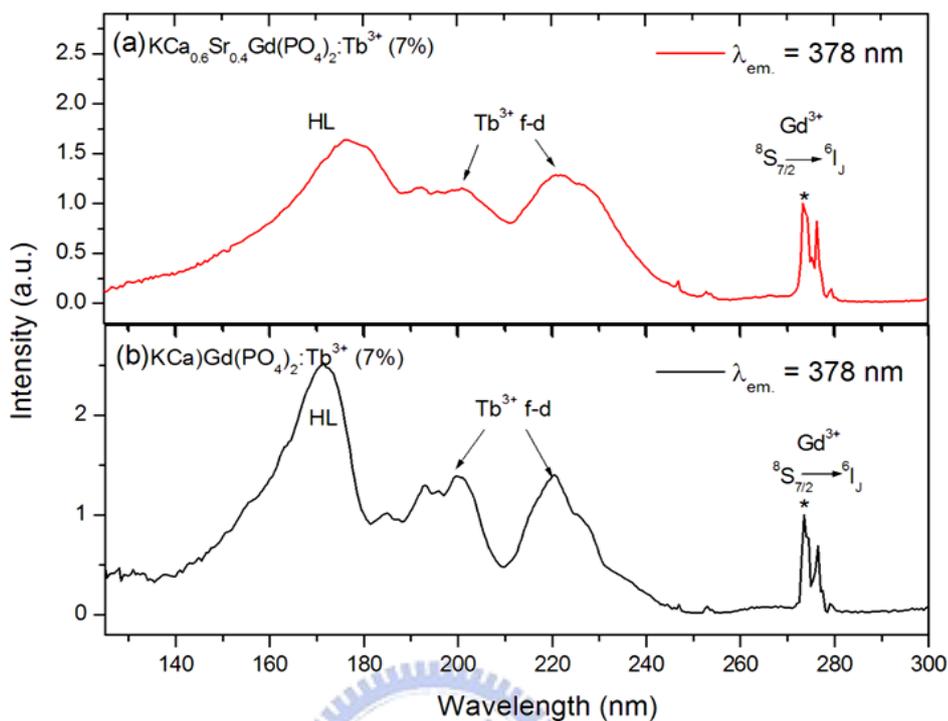


圖 5- 25. (a) $\text{KCa}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Gd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 與 (b) $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 的激發光譜 ($\lambda_{\text{em.}} = 378 \text{ nm}$, 以 273nm 波峰強度歸一化)

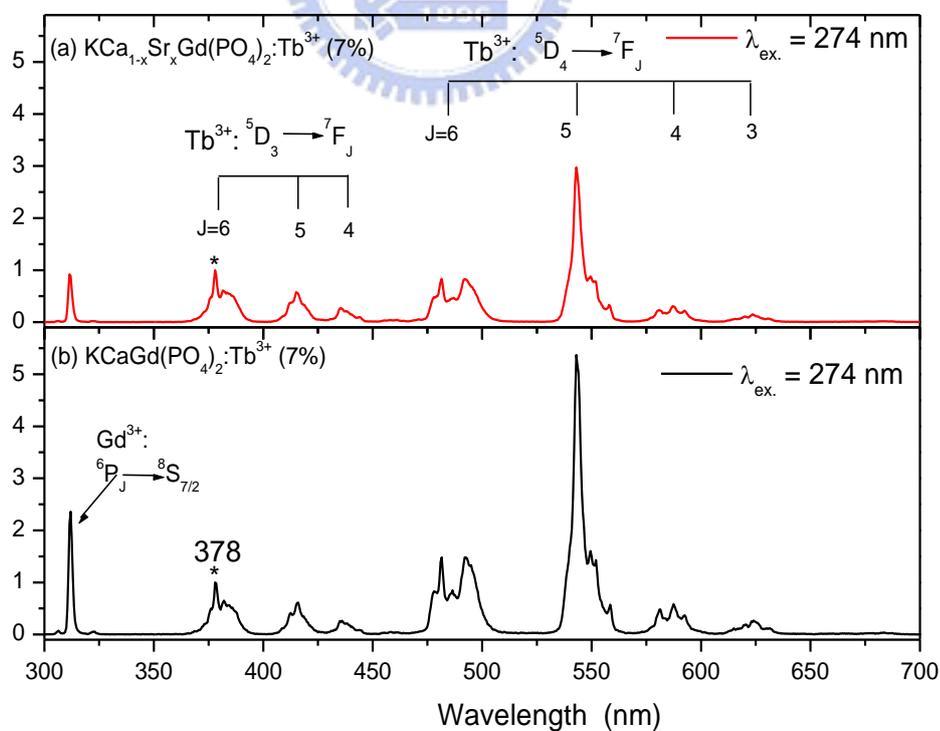


圖 5- 26. (a) $(\text{KCa}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Gd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+})$ (7%) 與 (b) $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 的放射光譜 ($\lambda_{\text{ex.}} = 274 \text{ nm}$, 以 378nm 波峰強度歸一化)

5.2.5 溫度對 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 發光特性的影響

圖 5-27 為不同溫度下以波長 202 nm 激發所量測之放射光譜圖，可明顯觀察到各放射峰的強度皆隨著溫度的上升而下降，且低溫時波形分裂較為明顯，其原因參照 5.1.5 節。

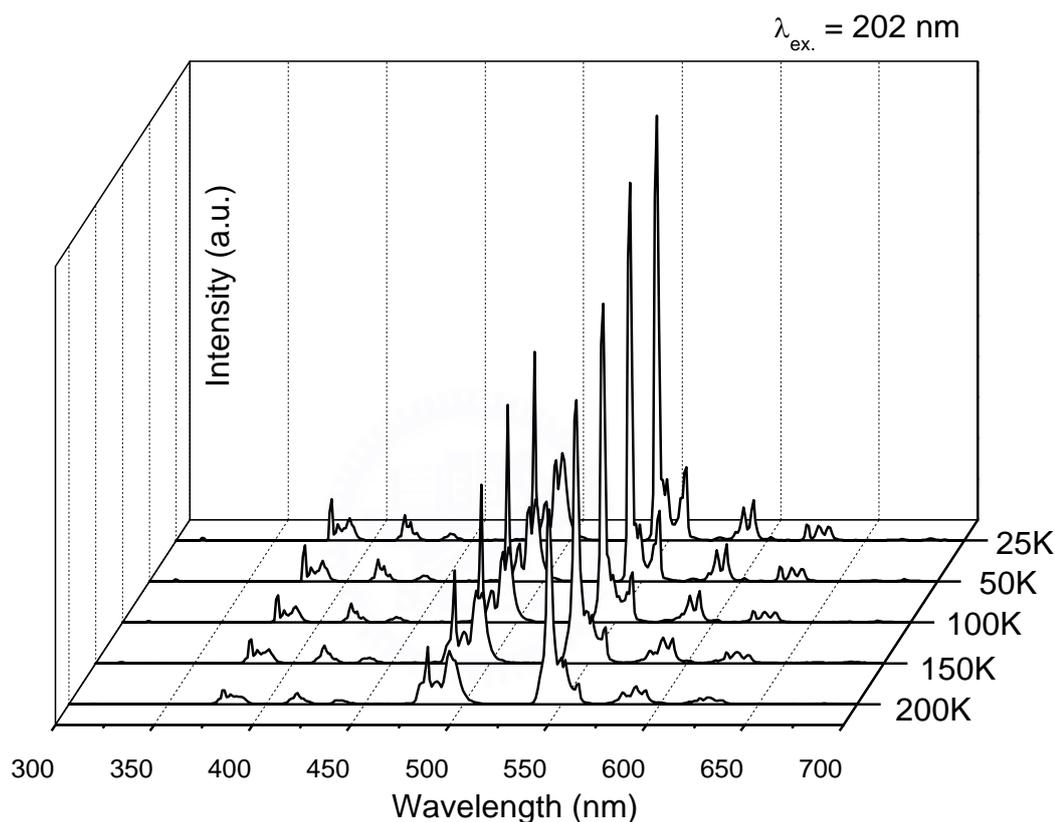


圖 5-27. 不同溫度 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ (5%) 的放射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 202 \text{ nm}$)

圖 5-28 比較了 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ (5%) 在不同溫度下以波長 202nm 激發所計算出來的理論 η_{CR} ：當溫度由 25K 升高到 100K，理論 η_{CR} 由 0.52 提升到了 0.76 左右；但當溫度繼續升高，對於理論 η_{CR} 影響逐漸不顯著，最後幾乎維持在 0.75 左右不再增加。在 5.1.5 節中我們提到離子間的交叉鬆弛機率可隨溫度上升而提高，因為它是一個 phonon-assisted

的能量轉移方式；但是溫度上升也同時增加了能階間多聲子緩解 (Multi-phonon relaxation) 的機率。推測也許是當溫度高到某個極限後，對於交叉鬆弛(P_{CR})以及多聲子緩解(P_{NR})的影響達到一個平衡，導致： η_{CR} 維持一個平衡的數值不再增加。

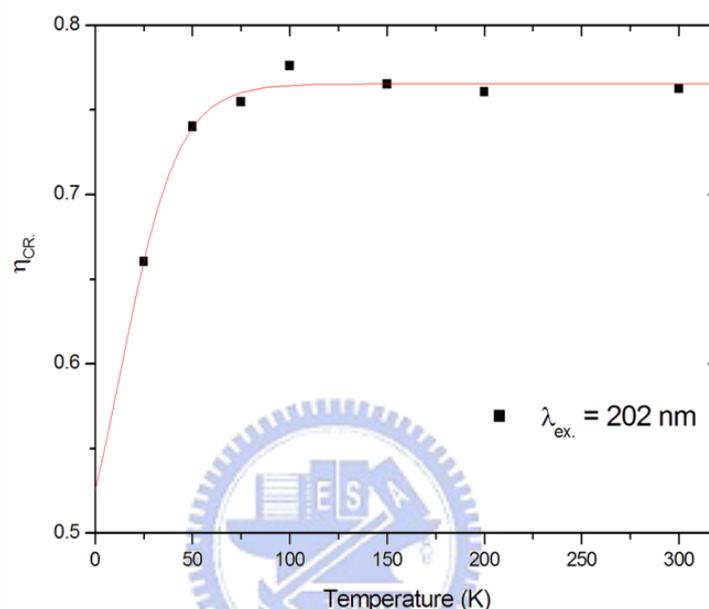


圖 5-28. 溫度對於 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 所求得 η_{CR} 理論值的影響

5.2.6 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 發光性能與應用之研究

$\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 由於其主體吸收峰最佳強度剛好於 172nm 附近，故有較大的機會應用在 PDP 顯示面板中。圖 5-29 為以波長 172nm 激發 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 與 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 所得的放射光譜圖之比較： $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 的放光強度和商品 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 非常相近。一般而言，若要應用於 PDP 顯示器，必須有紅、綠、藍三種顏色的螢光粉，當三種粉末的放光色度越純、飽和度越高，則藉由色光混成所可產生的顏色越豐富，顯示效果越好。由於 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ (7%) 在藍光部分有

數個較寬的放光波峰($^5D_3 \rightarrow ^7F_{4,3}$), 可稍微修正一般 Tb^{3+} 螢光粉色度容易偏黃的問題; 但儘管如此, 由圖 5-30 的色度座標位置可看出其飽和度仍然不如商品 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 。比較之後我們認為商用螢光粉 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 具有較佳的應用性。

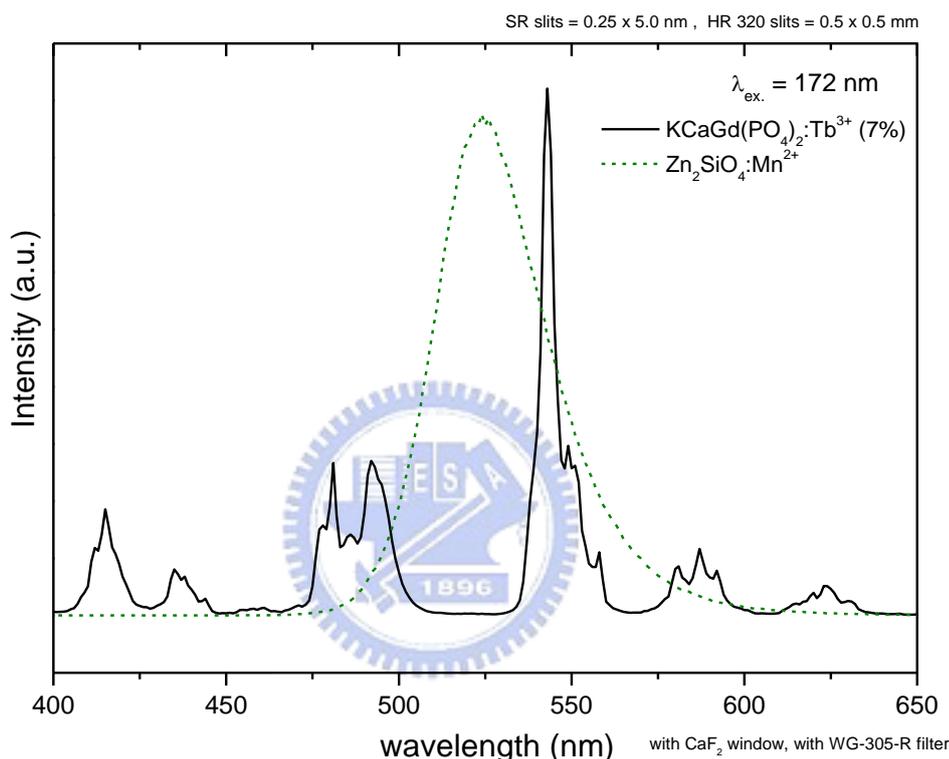
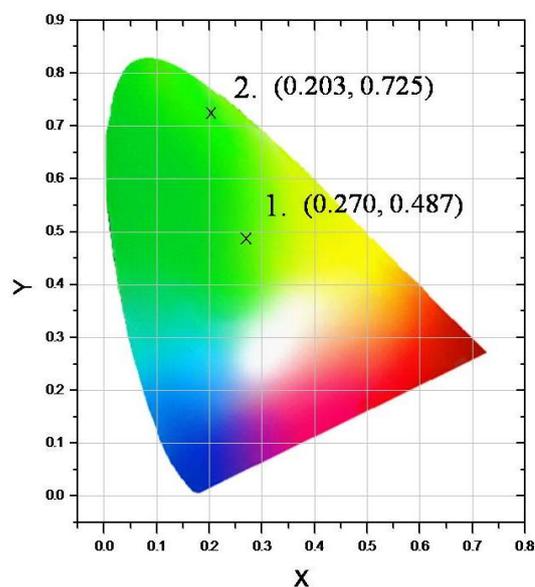


圖 5-29. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%) 與商品 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 的放射光譜比較 ($\lambda_{ex.}=172nm$)

表 5-1. $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%) 的色度座標 (CIE) ($\lambda_{ex.}=172nm$)

| No. | 組成 (mol.%) | CIE 色度座標 |
|-----|---------------------------------|----------------|
| 1. | $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%) | (0.270 0.487) |
| 2. | $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ | (0.203, 0.725) |

圖 5-30. (右) $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ (7%) 的色度座標(CIE)位置($\lambda_{ex.}=172nm$)



5.3 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 螢光體之研究

5.3.1 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 晶相分析與合成條件之探討

實驗採傳統的高溫固態法合成 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ，其製程如 4.3.3 節所述。圖 5-31 為在不同的合成溫度(1400~1500°C)下所製備主體 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 圖譜：在 1400°C~1500°C 皆可合成純相，其中以 1450°C 反應八小時的繞射峰強度最大，推測在此溫度下燒結可得到結晶性較佳的產物。因此摻雜 Eu^{3+} 離子時，皆以上述條件來進行合成。做摻雜實驗時，在空氣下以 Eu^{3+} 取代主體中的 Gd^{3+} 作為活化劑，分別摻雜 1~11% 莫耳比例，並量測 XRD 圖譜。圖 5-32 為 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 的 XRD 圖譜及各晶面的(hkl)指標。

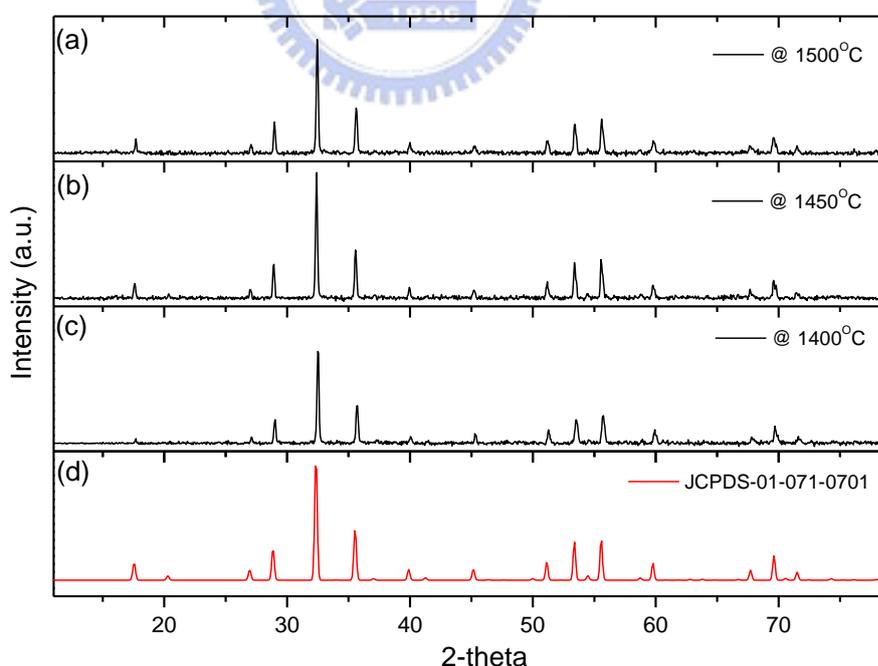


圖 5-31. 不同溫度所合成的 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 主體 XRD 圖譜比較：
(a)1500°C (b)1450°C (c)1400°C (d) JCPDS-01-071-0701

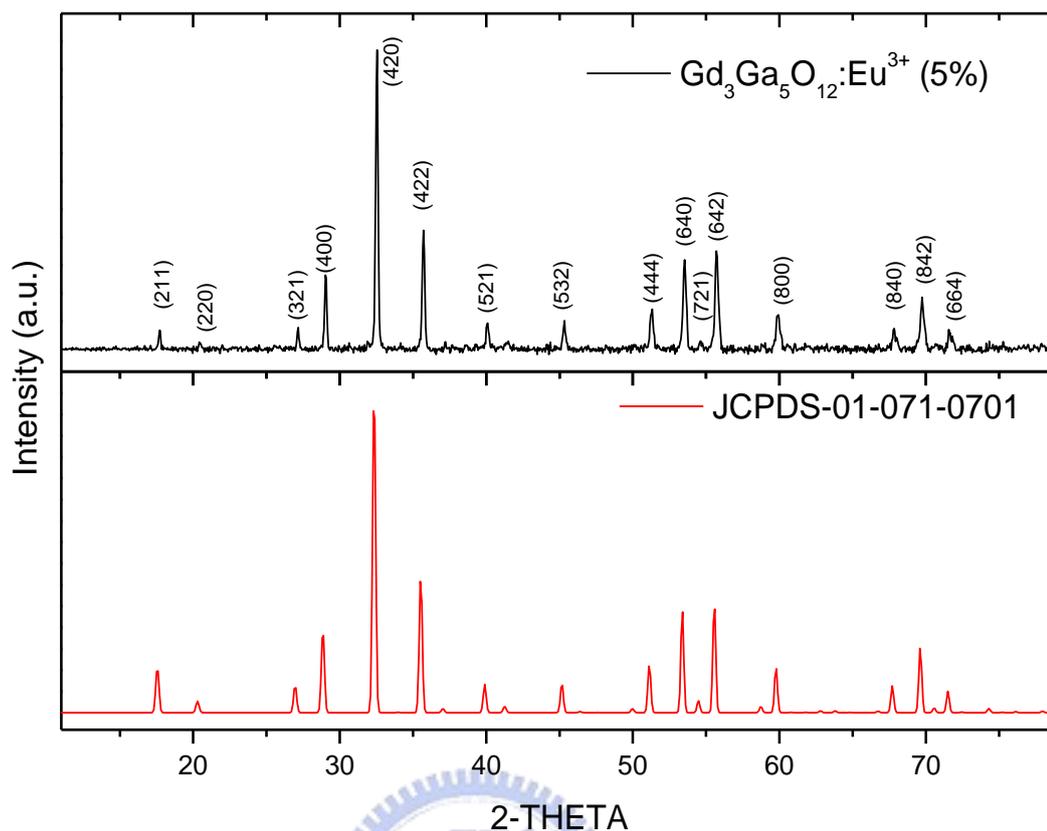


圖 5- 32. $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}(5\%)$ 在 $1450^\circ C$ 下合成的 XRD 圖以及各晶面的(hkl)指標

5.3.2 $Gd_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ 激發與放射光譜之研究

圖5- 33是 $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}(3\%)$ 以兩種不同激發波長所測得的放射光譜。(a)、(b)兩個光譜中各放射峰出現的位置皆相同:參考相關文獻^[7]可知:光譜包含兩部分:一部分為590nm~710nm窄放射線,這部分對應 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 的遷移,為強度大的主要放射;另一部分為410~580nm窄放射線,這部分為 $^5D_{1,2,3} \rightarrow ^7F_J$ 的遷移,因強度較弱,我們將這個波段的強度放大並鑲嵌於圖5- 33右上角小圖中。

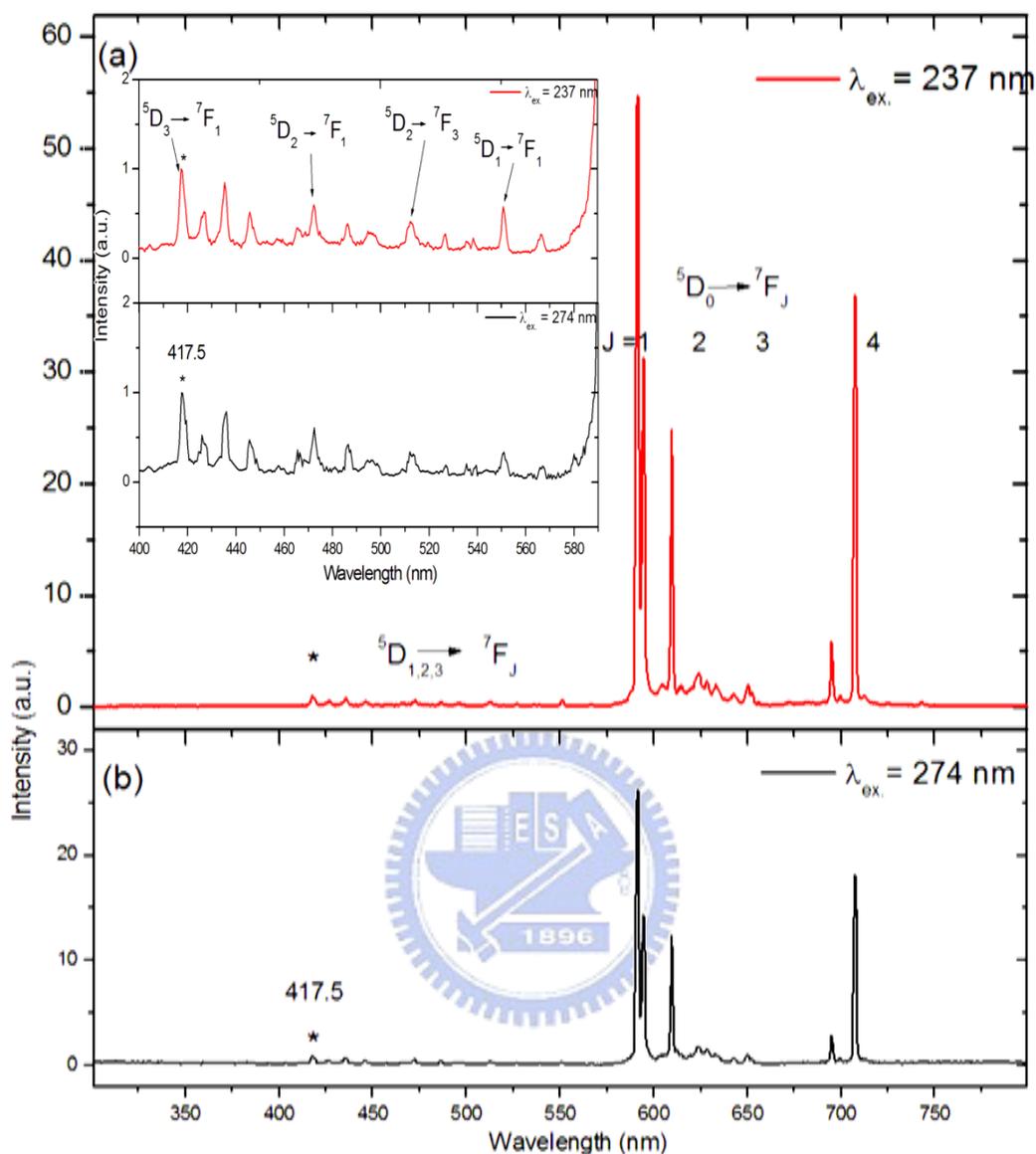


圖 5-33. $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (3%) 的放射光譜比較，並將 400~590nm 的強度放大圖鑲嵌於右上角：(a) 激發波長 237nm (Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_1 \rightarrow \text{Eu-O}$ 電荷轉移態) 與 (b) 激發波長 274nm (Gd^{3+} 的 ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_1$) (以 417.5nm 波峰作歸一化)

圖 5-33 中， ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 的部分為主要的放光。由於 Eu^{3+} 在此主體中佔據反轉中心格位，與磁偶極有關的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (590~600nm) 放射強度會增強，相對地與電偶極相關的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (610~630nm) 放射強度會減弱(原理可參照 2.1 節)，故其強度最強波峰位於 591nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$)，放光位於橘紅光區。

${}^5D_{1,2,3} \rightarrow {}^7F_J$ 的部分強度雖弱，但仍可清楚辨別其對應於各能階躍遷：其中，強度較強的417.5nm、467nm、515nm、553nm分別代表 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_1$ 、 ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_1$ 、 ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_3$ 、 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ 的躍遷。

在圖5-33中比較了激發波長為(a)237 nm (激發至 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的電荷轉移態, CTS) 及(b)274nm(Gd^{3+} 的 ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$)所測得的兩個放射光譜，並以 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_1$ (417.5nm)放射峰作為基準加以歸一化(Normalize)：圖中 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ 、 ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_J$ 對於歸一波峰的相對強度在兩光譜中相似，呈現normal branching ratio。但在(a)237nm激發所測得的放射光譜中 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ 以及 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 的所有放光相對強度皆比(b)274nm激發時要增強。推測這是因為當高能激發至 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的電荷轉移態時，造成額外的 ${}^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_J$ 光子放射，故其比例明顯提升，初步證實了量子剪裁效應在此系統中可能發生。

圖5-34為為監控不同放射波所測得的激發光譜圖。在180nm附近的寬帶吸收對應主體晶格的吸收，在274 nm附近的窄放射峰對應的則是 Gd^{3+} 的 ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ 吸收。而在237nm附近的寬帶吸收則為 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的電荷轉移態。

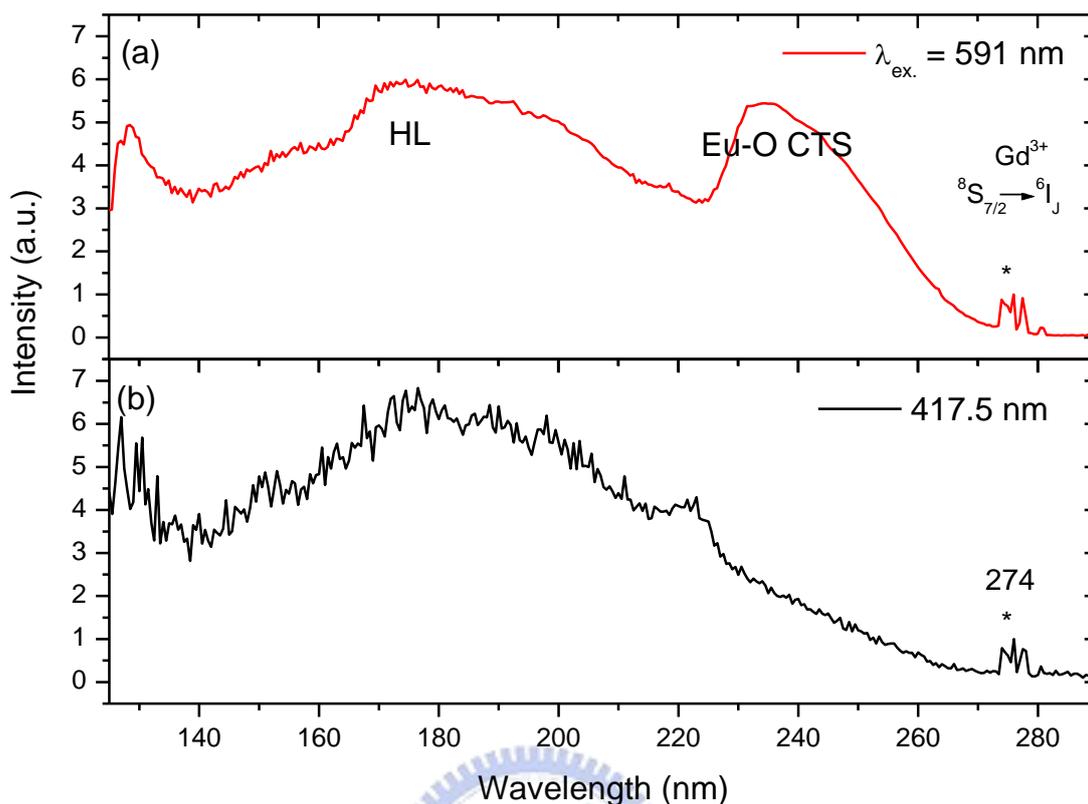


圖 5-34. $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ (3%) 的激發光譜比較(以 274nm 波峰作歸一化)：
 (a) 監控波長 591nm (Eu^{3+} 的 $^5D_3 \rightarrow ^7F_1$) (b) 監控波長 417.5nm (Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)

分別以監控波長(a) 591nm (Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)、以及 (b) 417.5nm (Eu^{3+} 的 $^5D_3 \rightarrow ^7F_1$) 所量測之激發圖譜作比較。並以 274nm (Gd^{3+} $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$) 的吸收峰強度作歸一化的基準：(a) 在 237nm 附近的 $Eu^{3+}-O^{2-}$ 的電荷轉移吸收強度較(b) 強，意味著這部分的吸收對於 5D_0 的放光相較於 5D_3 有較大的貢獻。此乃因為部分 5D_0 的放光來自高能階的交叉鬆弛步驟而產生，而這個步驟必須激發至 $Eu^{3+}-O^{2-}$ 的電荷轉移態才可進行。因此圖 5-34 證實了 Eu^{3+} 離子間可能是藉由交叉鬆弛來發生量子剪裁的。

5.3.3 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 的量子剪裁機制之探討

本研究依據上述光譜的比較與分析建立了圖 5- 35 的發光機制模型：

圖 5- 35(a)激發波長為 274nm 時，其能量不足以發生量子剪裁： Gd^{3+} 離子上的電子被激發至 ${}^6\text{I}_J$ 能階，隨即緩解至 ${}^6\text{P}_J$ 能階，接著將能量轉移至 Tb^{3+} 的能階，並緩解至 ${}^5\text{D}_J$ ，造成 ${}^5\text{D}_{0,1,2,3} \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 的可見光放射(對照放射光譜圖 5- 33(b) 的所有放射峰)，並可求出 ${}^5\text{D}_0$ 、 ${}^5\text{D}_1$ 、 ${}^5\text{D}_2$ 、 ${}^5\text{D}_3$ 各能階放射的 normal braching ratio。

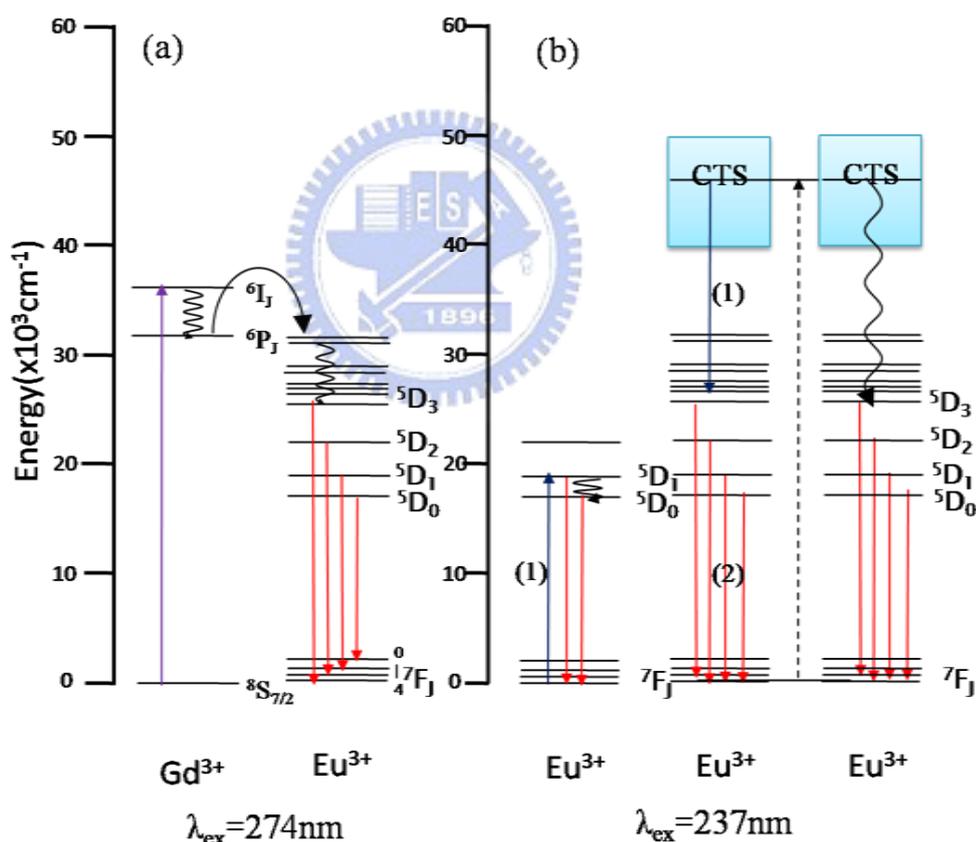


圖 5- 35. $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 在不同激發波長時的發光機制模型：
(a)激發波長為 274nm (b)激發波長為 237 nm

圖 5- 35 (b)激發波長為 237nm，能量可發生量子剪裁：電子被激發至 Eu-O 的電荷轉移能態後，緩解至 $\text{Eu}^{3+}(\text{I}) {}^5\text{D}_J$ 的能量藉由交叉鬆弛傳遞至

鄰近的 $\text{Eu}^{3+}(\text{II})$ 並激發電子至 $^5\text{D}_1$ 能階，進行 $^5\text{D}_{0,1} \rightarrow ^7\text{F}_J$ 遷移放出第一個光子，至此稱為步驟(1)；同時 $\text{Eu}^{3+}(\text{I})$ 在 $^5\text{D}_J$ 上的剩餘能量繼續進行 $^5\text{D}_{0,1,2,3} \rightarrow ^7\text{F}_J$ 放出第二個光子，稱為步驟(2)，步驟(1)造成額外的 $^5\text{D}_{0,1}$ 放射，步驟(2) $^5\text{D}_{0,1}/^5\text{D}_{2,3}$ 的比例則維持 normal branching ratio，故整體而言，會觀察到 $^5\text{D}_{0,1}/^5\text{D}_{2,3}$ 強度比例有所提昇，如放射圖譜圖 5- 33(a)所示。此外，還有一部分的光子未順利將能量轉移至鄰近的 Eu^{3+} ，直接緩解至 $^5\text{D}_J$ ，造成 $^5\text{D}_{0,1,2,3} \rightarrow ^7\text{F}_J$ 的可見光放射，這部分的遷移最多只能放出一個光子。為了證實以上機制過程確實發生，本研究分別對於這些放射波長量測螢光瞬態衰減曲線。

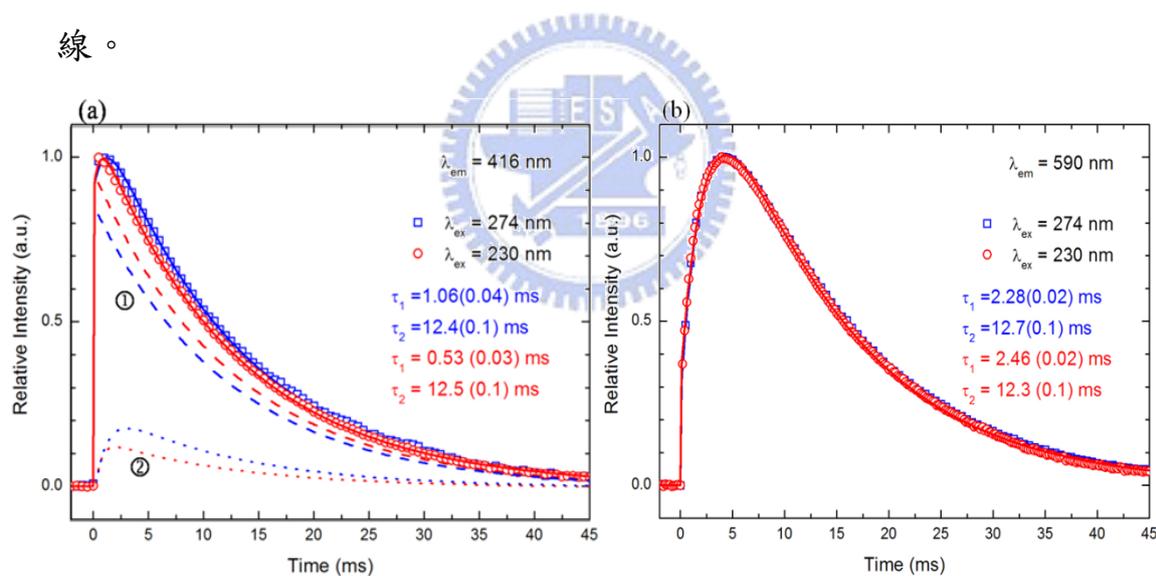


圖 5- 36. $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (3%) 不同躍遷與放射之螢光生命期的衰減情形：

- (a) $\lambda_{\text{em.}} = 416 \text{ nm} (\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_1)$, $\square \lambda_{\text{ex.}} = 274 \text{ nm} (\text{Gd}^{3+} \ ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J)$,
 $\circ \lambda_{\text{ex.}} = 230 \text{ nm} (\text{Eu-O CTS})$
 (曲線皆可解析為兩部份)
 (b) $\lambda_{\text{em.}} = 590 \text{ nm} (\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$, $\square \lambda_{\text{ex.}} = 274 \text{ nm} (\text{Gd}^{3+} \ ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J)$,
 $\circ \lambda_{\text{ex.}} = 230 \text{ nm} (\text{Eu-O CTS})$

圖 5- 36(a) 比較了的 $\lambda_{\text{ex.}}=274\text{ nm}$ (Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2}\rightarrow^6\text{P}_J$, 標示為 \square)、 $\lambda_{\text{em.}}=230\text{ nm}$ (Eu^{3+} 的 CTS 吸收, 標示為 \circ) 激發所測得 $\lambda_{\text{em.}}=416\text{ nm}$ ($^5\text{D}_3\rightarrow^7\text{F}_1$) 的螢光衰減曲線, 曲線皆可解析為兩部份(虛線 ①、②): ①為單指數 decay 曲線, 其光子快速到達 $^5\text{D}_3$ 。②為雙指數 rising-decay 曲線, 由圖中可知當以 230nm 激發時, ① (single exponential decay) 的比例增加, 此可證明有額外的光子可經由高能階的交叉鬆弛在初期就快速到達 $^5\text{D}_3$ 。

圖 5- 36(b) 比較了的 $\lambda_{\text{ex.}}=274\text{ nm}$ (\square)、 $\lambda_{\text{em.}}=230\text{ nm}$ (\circ) 激發所測得 $\lambda_{\text{em.}}=590\text{ nm}$ ($^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_1$) 的螢光衰減曲線, 兩曲線除了初期 rising 的速度略有差異, 幾乎完全重合, 推測是由於在 $^6\text{D}_3\rightarrow^6\text{D}_2\rightarrow^6\text{D}_1\rightarrow^5\text{D}_0$ 緩解中, $^6\text{D}_1\rightarrow^5\text{D}_0$ 為最慢的速率決定步驟, 若對照圖 5- 35 的能量傳遞機制可發現: 不論 $^5\text{D}_0$ 能階上的電子是經由圖 5- 35(a) 的能量傳遞、或是經由圖 5- 35(b) 的交叉鬆弛與多聲子緩解而來; 所有的途徑幾乎都需經由 $^6\text{D}_1\rightarrow^5\text{D}_0$ 的這段決定速率的緩解過程, 因此都呈現相同的 rising-decay 曲線。

5.3.4 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (x%) 量子剪裁摻雜濃度效應之研究

圖 5- 37 為不同 Eu^{3+} 離子的摻雜濃度對於理論 η_{CR} 的影響: 理論 η_{CR} 隨濃度增加而呈現先增後減的趨勢, 而在摻雜 5% Eu^{3+} 時, 理論 η_{CR} 可達到一最大值 0.72。推測是由於離子距離拉近以及缺限濃度增加兩個效應互相拉拒而造成, 前原因詳見 5.2.4 節所述。

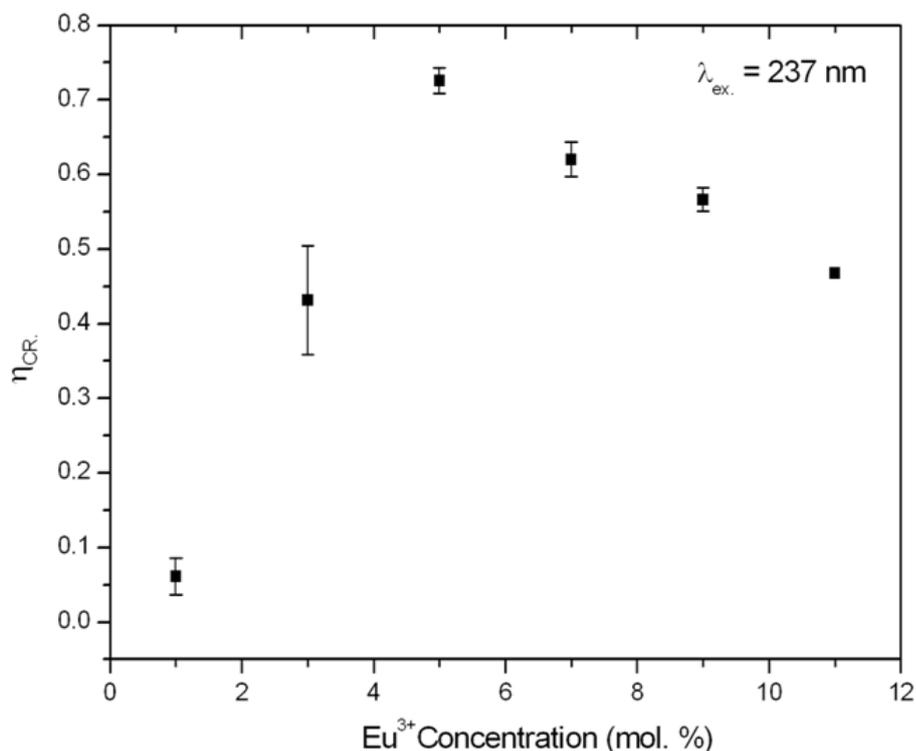


圖 5-37. $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($x\%$)($x=1\sim 11$) Eu^{3+} 離子的摻雜濃度對於理論 η_{CR} 的影響

5.3.5 溫度對於 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 發光特性的影響

為了探討溫度對於 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 之發光特性以及量子剪裁效應的影響，本研究在 30K~300K 等不同溫度下量測以 237nm 激發的放射圖譜，如圖 5-38 中所示：光譜中除了 $^5\text{D}_j$ 的各放射峰之外，當溫度降到低於 150K 以後，在 300~450nm 附近出現了一個寬帶的放射，並隨著溫度下降而強度增強。為了了解這個寬帶放射是來自於何能階的放光，我們監控波長為 358nm 的放射以量測其激發光譜(圖 5-39)：圖中顯示其放光主要來自 Eu-O 的電荷轉移帶(CTS)的激發；因此，判斷這個放射帶是來自 Eu-O 的 CTS 的放射，其 stoke shift 約 100nm。一般而言，Eu-O 的 CTS 放射並不會顯示於光譜中，因為激發到 CTS 的電子通常會很快速的緩解到 $^5\text{D}_j$ 。

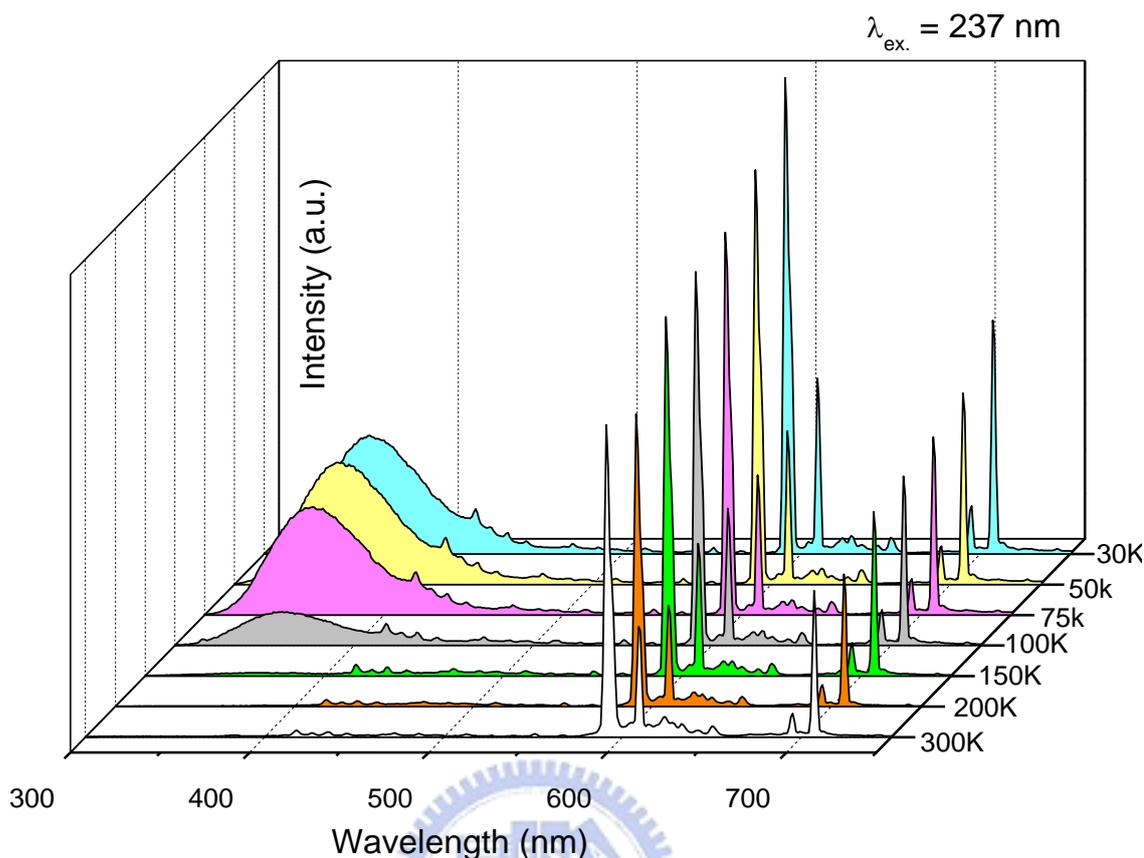


圖 5- 38. 不同溫度 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (9%) 的放射光譜 ($\lambda_{\text{ex.}} = 237 \text{ nm}$)

但由於在溫度很低時，多聲子放射(multi-phonon emission)的速率變慢，故電子傾向直接藉由從 CTS 放出光子而回到基態，產生了圖中的寬帶放射。

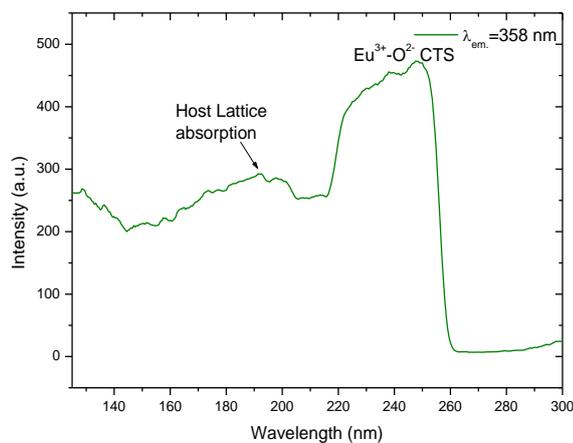


圖 5- 39. $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 在 30K 下監控 358nm 所測得之激發光譜

由於這個寬帶放射峰的波段對於整體可見光放射貢獻了一部分藍紫光，使得 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 在溫度降低時放光的顏色會產生藍位移。表 5-2 中，我們列出了 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 在不同溫度以及不同濃度下所量測的各色度座標位置(CIE 1931)，並將座標標示於圖 5-40 中。由圖可知，當溫度越低，色度越往藍紫光位移；此外， Eu^{3+} 濃度越低，座標藍位移的速度也就越快。

表 5-2. $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (x%) 在不同濃度及不同溫度之色度座標

| No. | Eu^{3+} 濃度 (mol.%) | 溫度 (K) | CIE 色度座標 |
|-----|-----------------------------|--------|--------------|
| 1. | 1% | 30 | (0.27, 0.13) |
| 2. | 5% | 30 | (0.36, 0.21) |
| 3. | 7% | 30 | (0.49, 0.31) |
| 4. | 7% | 50 | (0.47, 0.31) |
| 5. | 7% | 75 | (0.47, 0.30) |
| 6. | 7% | 100 | (0.51, 0.34) |
| 7. | 7% | 150 | (0.54, 0.36) |
| 8. | 7% | 200 | (0.57, 0.37) |

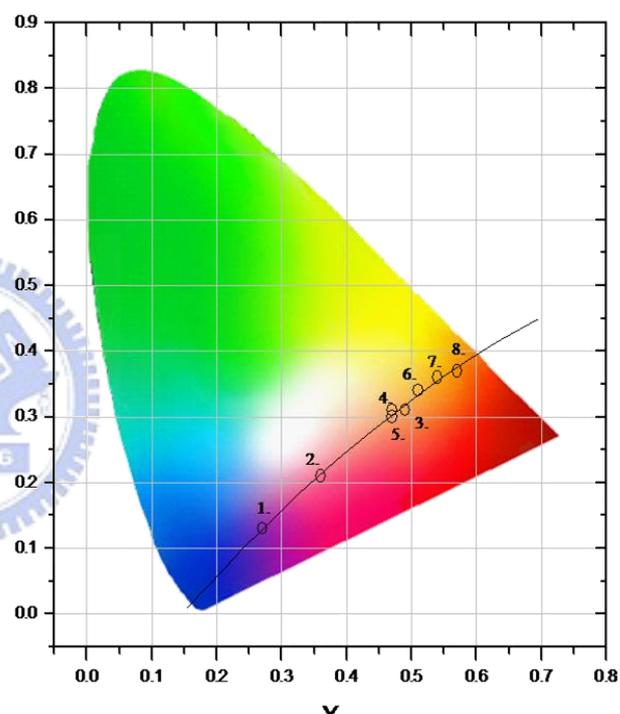


圖 5-40. $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (x%) 在不同濃度與量測溫度之色度座標圖

在圖 5-38 中的低溫 30K 放射圖譜中，除了 CTS 放射帶，仍可觀察到 $^5\text{D}_j$ 各能階的放光，且將各能階放射強度比例(237nm 激發)與該溫度下的 normal branching ratio(274nm 激發)簡單比對後，可發現仍有量子剪裁效應發生，其機制呈現於圖 5-41(a)。但由於 CTS 放射與 $^5\text{D}_j$ 的部分放射

峰重疊，且不同溫度之 CTS 放射的概率皆不同；因此我們無法如前幾章節，直接由積分面積的比值計算出精確的 η_{CR} ，也無法比較溫度對於量子剪裁效應的實際影響。

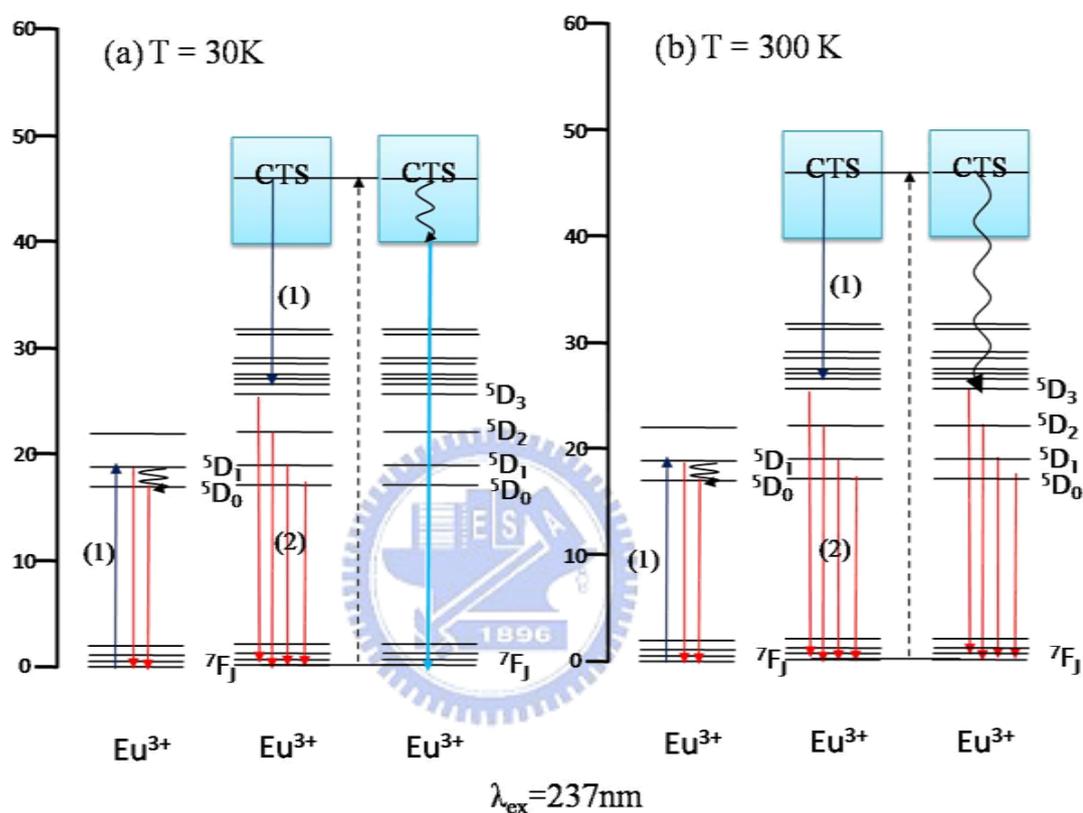


圖 5- 41. $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ 在 30K 與 300K 下的量子剪裁機制示意圖

5.4 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 螢光體之研究

5.4.1 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 晶相分析與合成條件之探討

本實驗採用檸檬酸-硝酸溶液法合成 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ，其製程如 4.3.4 節所述。圖 5-42 為合成溫度 1000~1300°C 下所製備 GdPO_4 的 XRD 圖譜。由圖譜可發現在 1300°C 反應八小時可得到純相的產物。因此摻雜 Eu^{3+} 離子亦以上述條件來進行合成。

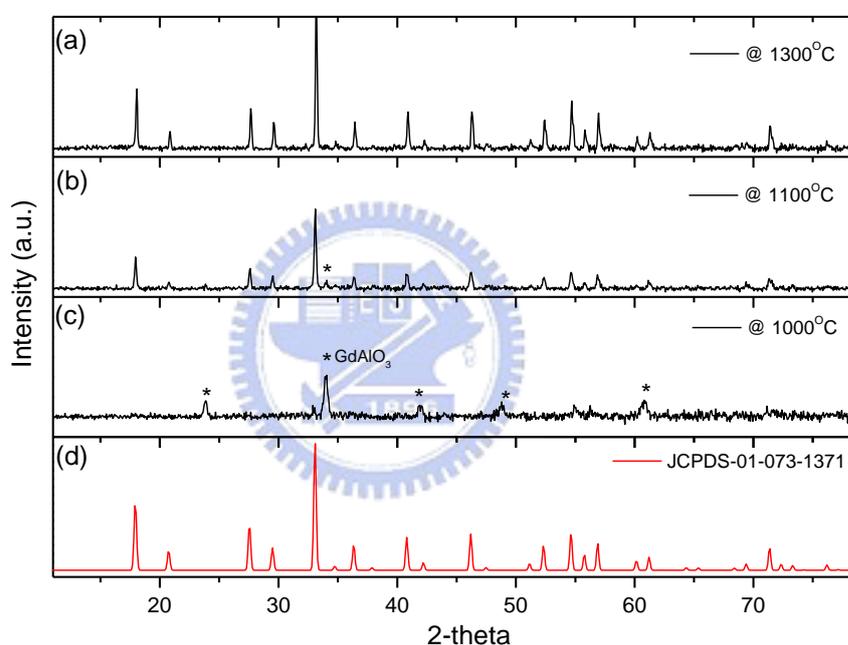


圖 5-42. 不同溫度所合成的 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 主體 XRD 圖譜比較：
(a)1000°C (b)1100°C (c)1300°C (d) JCPDS-01-073-0657

本研究在空氣中以 Eu^{3+} 取代主體中的 Gd^{3+} 作為活化劑，分別摻雜 0.1~11% 莫耳比例，並量測 XRD 圖譜，如圖 5-43 所示：可發現當摻雜濃度高於 3% 以後，即可觀察到明顯雜相 GdAlO_3 的繞射峰。為了確保 x% 的 Eu^{3+} 離子填佔的是主體 $\text{Gd}_{3(1-x)}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 中 Gd^{3+} 的格位，我們將只探討在摻雜濃度 3% 以下的發光特性。

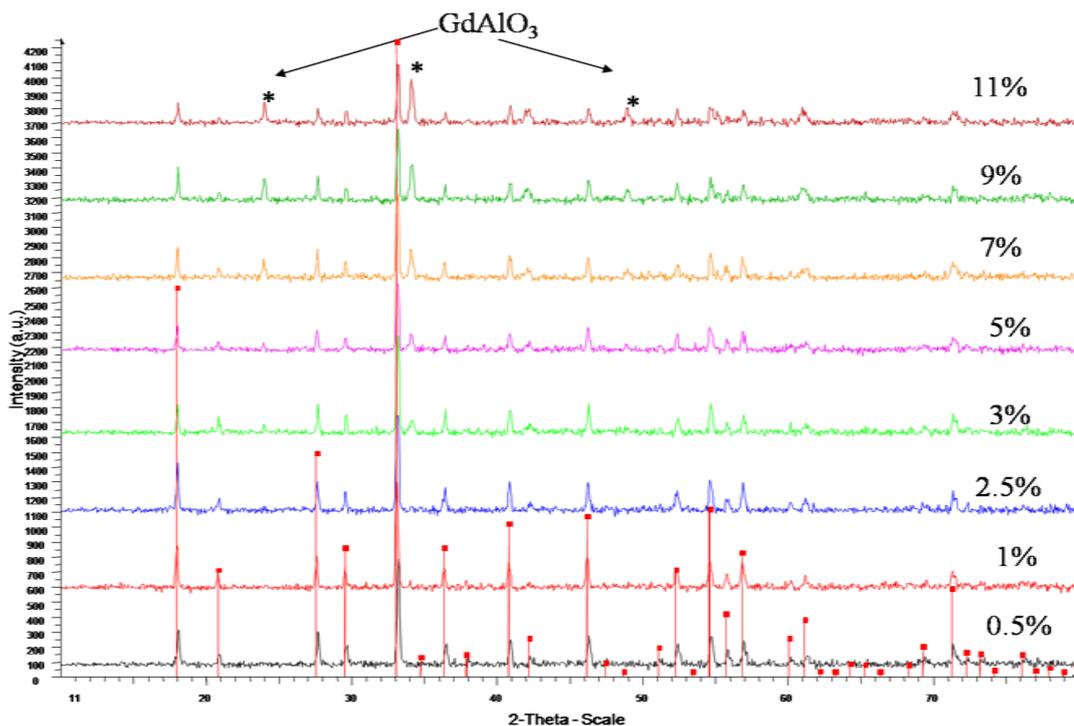


圖 5- 43. $Gd_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ (x%) 不同摻雜濃度的 XRD 圖譜及所產生的雜相

圖 5- 44 為 Eu^{3+} 莫耳摻雜濃度 7% 的 $Gd_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ XRD 圖譜以及各晶面的(hkl)指標。

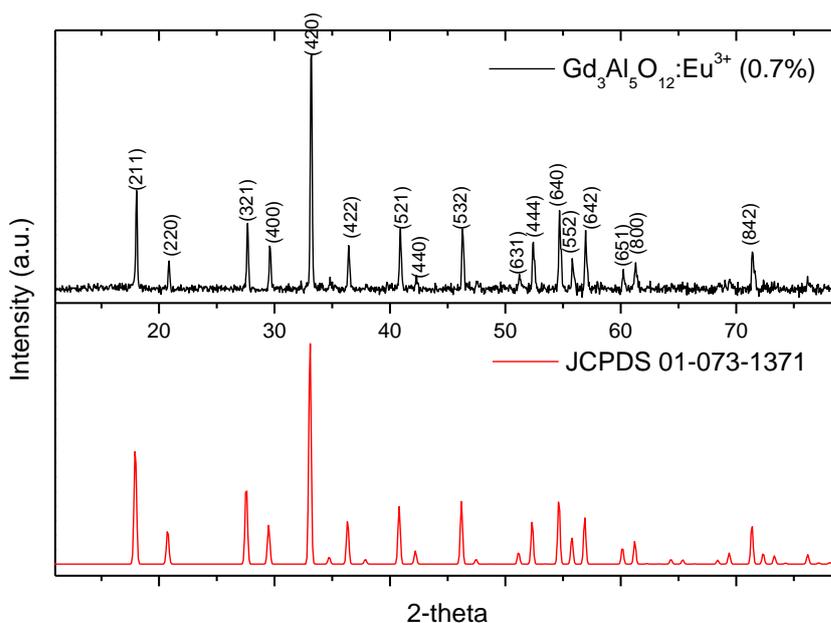


圖 5- 44. $Gd_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ (0.7%) 的 XRD 圖譜以及各晶面的(hkl)指標

5.4.2 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 激發與放射光譜之研究

$\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (0.7%) 在常溫下所量測的放射圖譜中，只出現了 $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{F}_J$ ($J=1,2,3,4$)各放射峰， $^5\text{D}_{1,2,3} \rightarrow ^7\text{F}_J$ 放射峰幾乎觀察不到，因此無法測量 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_{0,1,2,3}$ 之normal branching ratio做為基準；推測是由於本螢光體晶格聲子能量較大，導致 $^5\text{D}_J$ ($J=1,2,3$) \rightarrow $^5\text{D}_J$ ($J=0,1,2,3$)傾向以多聲子緩解的方式釋放能量，因此 $^5\text{D}_{1,2,3}$ 的電子全數緩解到 $^5\text{D}_0$ 後才放光。為了降低多聲子緩解的機率， $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (0.7%) 所有的光譜量測皆改在低溫25K的環境下進行。

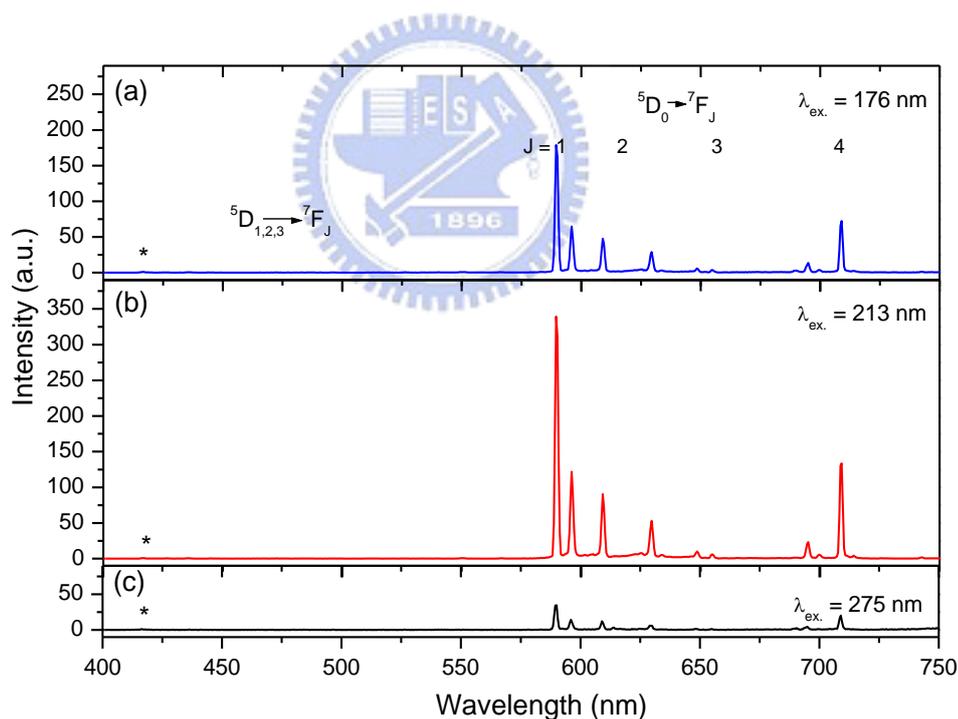


圖 5- 45. $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (0.7%) 在 25K 下所測得的放射光譜比較：

- (a) 激發波長 172nm (主體晶格吸收)
- (b) 激發波長 209nm ($\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的 CTS 吸收)
- (c) 激發波長 274nm (Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$) (以 417.5nm 波峰作歸一化)

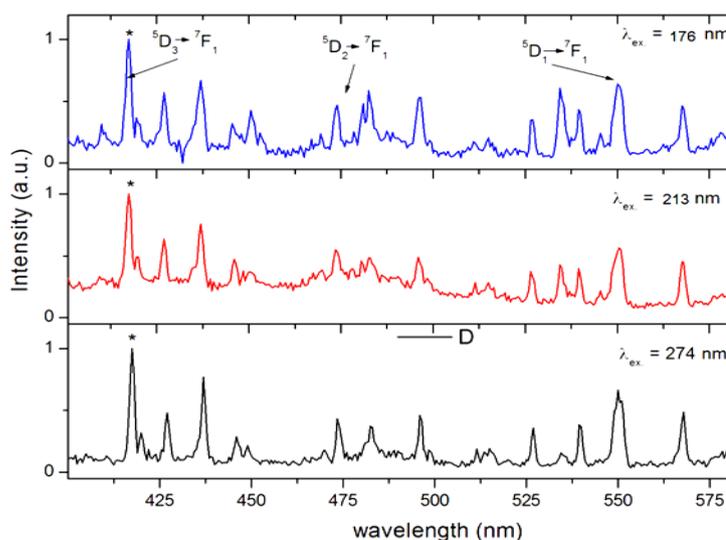


圖 5- 46. $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (0.7%) 的 400~580nm 波段的放射光譜(25K)：
 (a) 激發波長 172nm (主體晶格吸收) (b) 激發波長 209nm ($\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的 CTS)
 (c) 激發波長 274nm (Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2}\rightarrow^6\text{I}_J$) (以 417.5nm 波峰強度作歸一化)

圖 5- 45、圖 5- 46(為圖 5- 45 於 400nm~580nm 波段放大圖)為 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (0.7%) 在低溫 25K 時所測得的放射光譜。由於其發光中心的格位和 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 非常相似，因此各放射光譜也很類似。最強波峰位於 590nm ($^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_1$)，放光位於橘紅光區。 $^5\text{D}_{1,2,3}\rightarrow^7\text{F}_J$ 的部分強度雖弱，但仍可清楚辨別其對應於各能階躍遷：其中，強度較強的 417nm、472nm、553nm 分別對應 $^5\text{D}_3\rightarrow^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_2\rightarrow^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_1\rightarrow^7\text{F}_1$ 的躍遷。

在圖 5- 45 中比較了激發波長為 (a) 176nm (主體吸收)、(b) 213 nm ($\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的電荷轉移態) 以及 (c) 275nm (Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2}\rightarrow^6\text{I}_J$) 所測得的放射光譜，並以 $^5\text{D}_3\rightarrow^7\text{F}_1$ (417nm) 放射峰強度作為基準歸一化 (Normalize)。可發現 $^5\text{D}_3\rightarrow^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_2\rightarrow^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_1\rightarrow^7\text{F}_1$ 的相對強度在 (a)(b)(c) 光譜中皆相似，呈現 normal branching ratio。但在波長 (a) 176nm 以及 (b) 213nm 激發所測得的放射

光譜中 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的所有放光相對強度皆比(c)275nm激發時要增強。推測這是因為來自高能階的交叉鬆弛造成額外的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 光子放射，故其 ${}^5D_0/{}^5D_{1,2,3}$ 比例明顯提升，初步證實了量子剪裁效應在此系統中可能發生。

圖 5- 47 為在低溫 25K 下監控不同放射波所測得的激發光譜圖。在 176nm 附近的寬帶吸收對應主體晶格的吸收，在 275nm 附近的窄放射峰對應的則是 Gd^{3+} 的 ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ 吸收。而在 213nm 附近的寬帶吸收為 $Eu^{3+}-O^{2-}$ 的電荷轉移態。

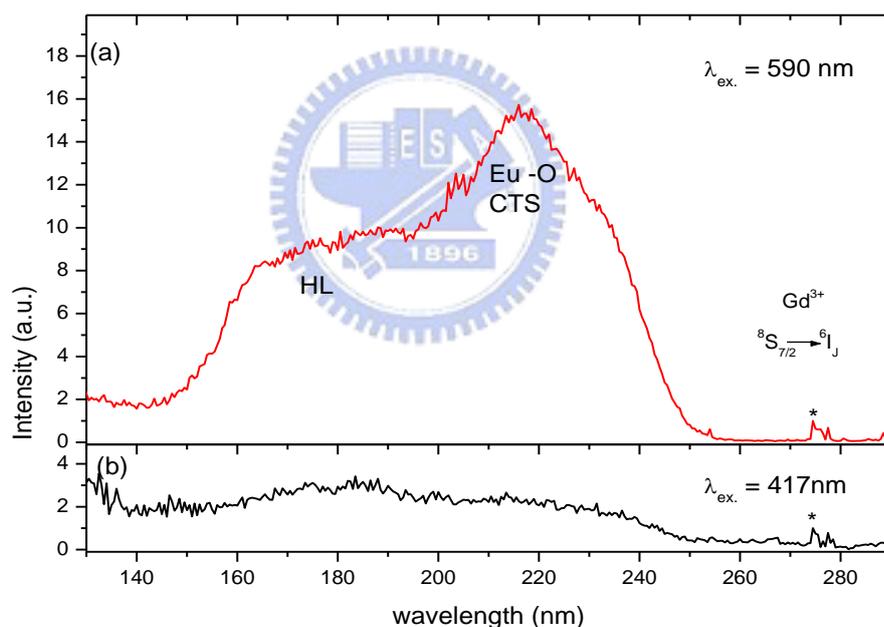


圖 5- 47. $Gd_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ (0.7%) 在 25K 下測得的激發光譜：
 (a) 監控波長 590nm ($Eu^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) (b) 監控波長 417nm ($Eu^{3+} {}^5D_3 \rightarrow {}^7F_1$)
 (以 274nm 吸收峰強度作歸一化)

分別以監控波長(a)590nm (Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)、以及 (b)417nm (Eu^{3+} 的 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_1$)所量測之激發圖譜作比較。並以 275nm ($Gd^{3+} {}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$)的吸收峰強度作歸一化的基準：可發現圖 5- 47 (a)在 213nm($Eu-O$ CTS)以及 176nm

(HL)附近的吸收強度皆較圖 5-47(b)強。此乃因為部分 5D_0 的放光可來自交叉鬆弛，且需激發至這些高能階才可進行。

5.4.3 $Gd_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ 量子剪裁機制之探討

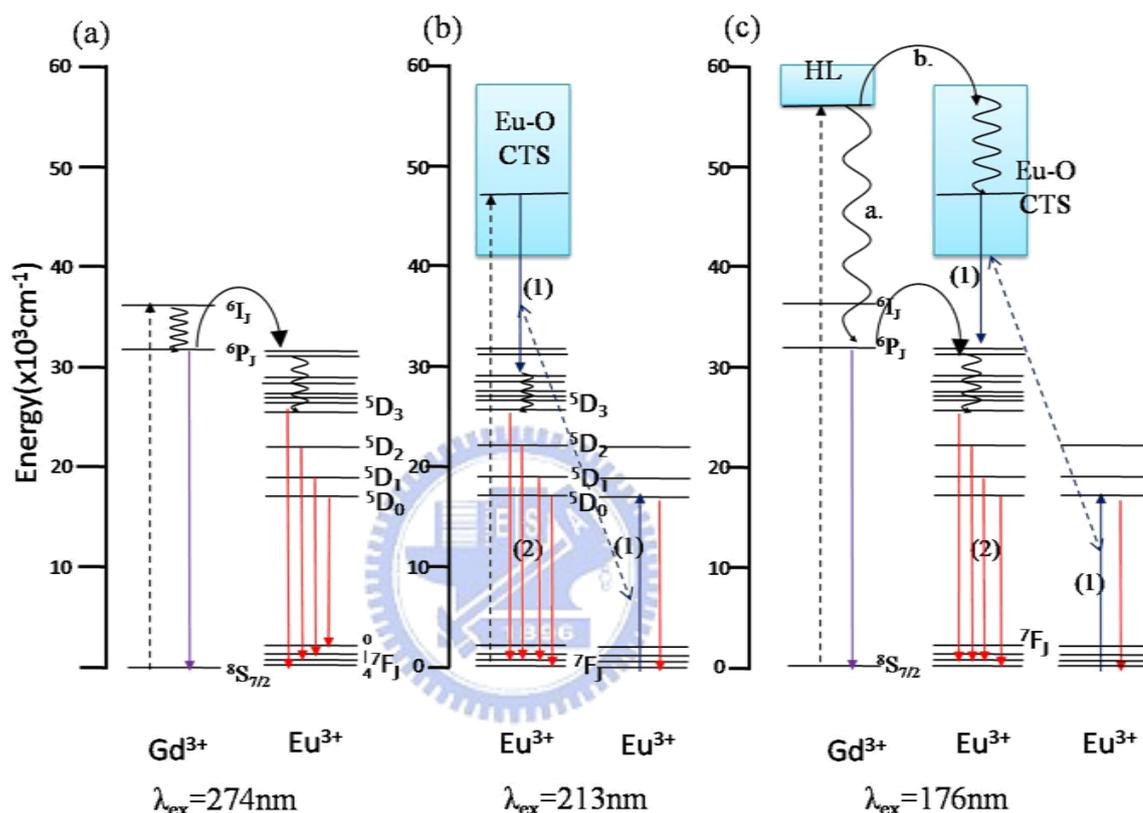


圖 5-48. $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ 在不同激發波長時的發光機制模型：(a)激發波長為 275nm (b)激發波長為 213 nm (c)激發波長為 176 nm

本研究由上述光譜的比較與分析建立了圖 5-48 的發光機制模型：圖 5-48 (a)激發波長為 275nm 時， Gd^{3+} 離子上的電子被激發至 6I_1 能階，隨即緩解至 6P_1 能階，接著將能量轉移至 Eu^{3+} 的能階，並緩解至 5D_1 ，造成 $^5D_{0,1,2,3} \rightarrow ^7F_J$ 的可見光放射(對照放射光譜圖 5-45(c)、圖 5-46(c)的所有放射峰)，由於其激發能量不足以發生量子剪裁，故可求出 5D_0 、 5D_1 、 5D_2 、 5D_3 各能

階放射強度的 normal braching ratio。

圖 5- 48 (b) 激發波長為 213nm，對應 Eu-O 的 CTS 吸收峰，電子被激發至 Eu-O 的電荷轉移態後，緩解至 $\text{Eu}^{3+}(\text{I})$ 的 4f 激發態的能量藉由交叉鬆弛傳遞至鄰近的 $\text{Eu}^{3+}(\text{II})$ 並激發電子至 ${}^5\text{D}_0$ 能階，進行 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 遷移放出第一個光子，至此稱為步驟(1)；同時 $\text{Eu}^{3+}(\text{I})$ 緩解至 ${}^5\text{D}_j$ 上的剩餘能量繼續進行 ${}^5\text{D}_{0,1,2,3} \rightarrow {}^7\text{F}_j$ 放出第二個光子，稱為步驟(2)，故在放射圖譜圖 5- 45(b) 中會觀察到 ${}^5\text{D}_0/{}^5\text{D}_{1,2,3}$ 強度比值相較於圖 5- 45(c) 強。

圖 5- 48 (c) 激發波長為 176nm，對應的是主體晶格吸收，當 VUV 光子被主體吸收後，將電子由主體的價電帶 (Valance Band) 激發至導電帶 (Conduction band)，隨後將能量傳遞至活化中心 Eu^{3+} 附近並轉移給 Eu-O 的 CTS，接下來進行和圖 5- 48 (b) 相同的的步驟(1)與步驟(2)。故在放射圖譜圖 5- 45(a) 中會觀察到 ${}^5\text{D}_0/{}^5\text{D}_{1,2,3}$ 強度比值相較於圖 5- 45(c) 強。

5.4.4 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}(\text{x}\%)$ 量子剪裁摻雜濃度效應之研究

圖 5- 49 為 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 的 Eu^{3+} 離子摻雜濃度與 η_{CR} 理論值的關係圖，並分別比較激發波長為 176nm (■) 與 213nm (●) 的理論 η_{CR} ，由圖中可知，以 176nm 激發的最佳摻雜濃度為 0.5%，其最佳效率為 $\eta_{\text{CR}}=1.48$ ；以 209 nm 激發之最佳摻雜濃度為 0.7%，其 $\eta_{\text{CR}}=2.60$ 。本研究並將其摻雜濃度效應與螢光粉 $(\text{Y}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 作比較，整理於 5.5.4 節。

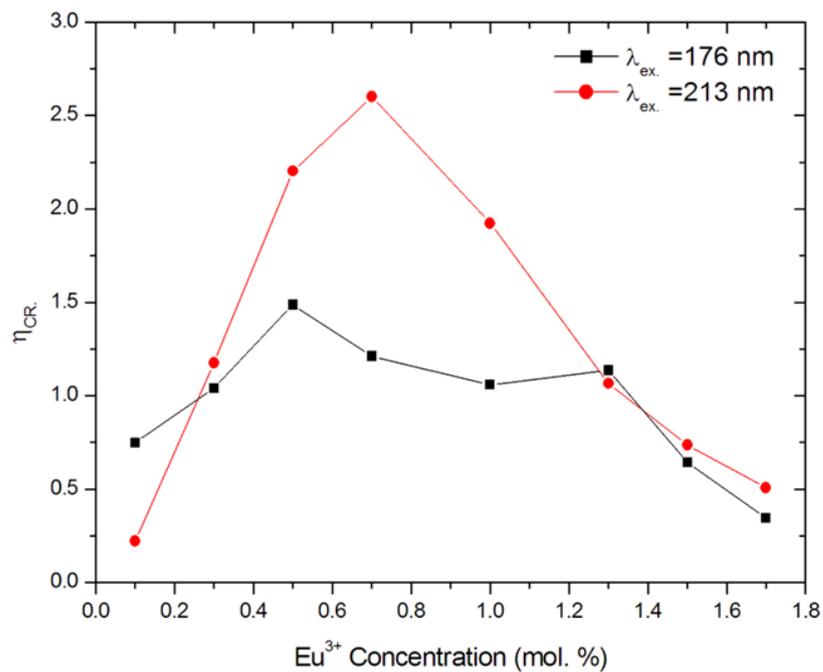


圖 5-49. Eu^{3+} 摻雜濃度(x)對於 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 之理論 η_{CR} 的影響(量測溫度為 25K)



5.5 $Y_3Al_5O_{12}:Gd^{3+},Eu^{3+}$ 螢光體之研究

5.5.1 $Y_3Al_5O_{12}:Gd^{3+},Eu^{3+}$ 晶相分析與合成條件之探討

本實驗同樣採檸檬酸-硝酸溶液法合成 $Y_3Al_5O_{12}$ ，其製程如 4.3.5 節所述。並以 Gd^{3+} 、 Eu^{3+} 分別取代主體中的 Y^{3+} 作為摻雜，最佳合成條件為 $1300^\circ C$ 反應八小時可得到純相的產物。圖 5-50 為摻雜莫耳濃度 10% Gd^{3+} 以及共摻雜 10% Gd^{3+} 、2% Eu^{3+} 所測得的 XRD 圖譜，皆可合成純相，且結晶性明顯優於 $Gd_3Al_5O_{12}$ 為主體、摻雜至高濃度時也不會有 $LnAlO_3$ ($Ln=Y, Gd, Eu$) 等雜相產生的問題。

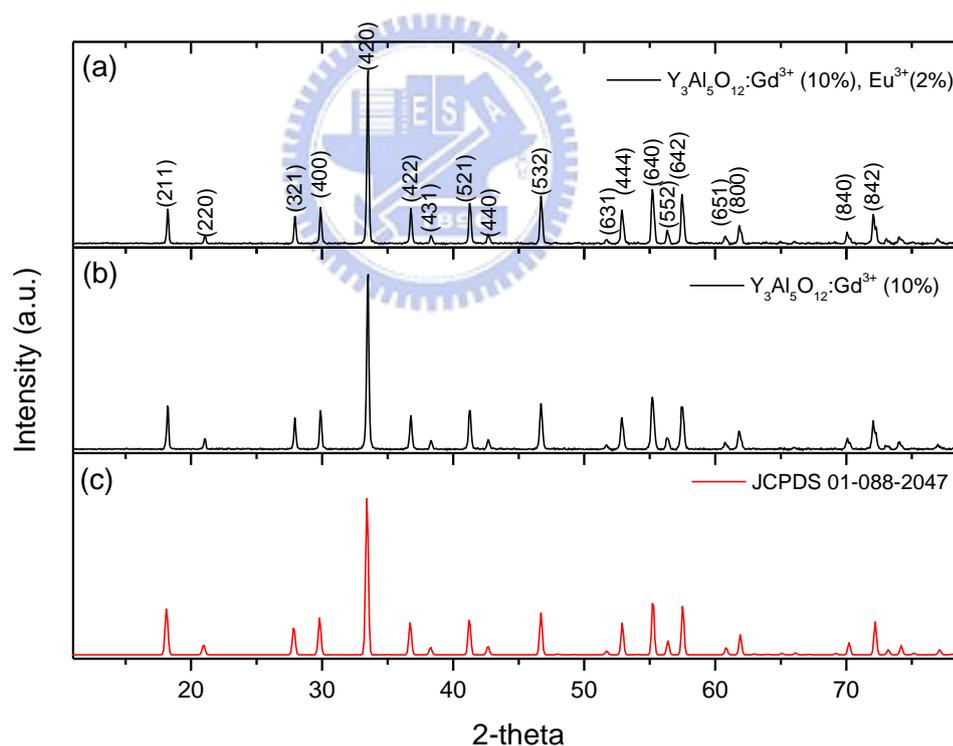


圖 5-50. 合成溫度為 $1300^\circ C$ 的 XRD 圖譜以及各晶面的 (hkl) 指標：
 (a) $Y_3Al_5O_{12}:Gd^{3+}$ (10%), Eu^{3+} (2%) (b) $Y_3Al_5O_{12}:Gd^{3+}$ (10%)
 (c) JCPDS-01-088-2047 ($Y_3Al_5O_{12}$)

5.5.2 $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ 的激發與放射光譜之研究

為了完整的觀察到 $^5D_{0,1,2,3} \rightarrow ^7F_J$ 各放射峰， $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ (2%) 所有的光譜量測同樣也必須在低溫25K的環境下進行。圖5- 51為分別以波長 (a)172nm (b)209nm (c)274nm 激發所量測之放射光譜，並以 $^5D_3 \rightarrow ^7F_1$ (417nm)放射峰的強度為基準歸一化，其放光特性與 $Gd_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ (0.7%)完全相同(參照5.4.2節)。

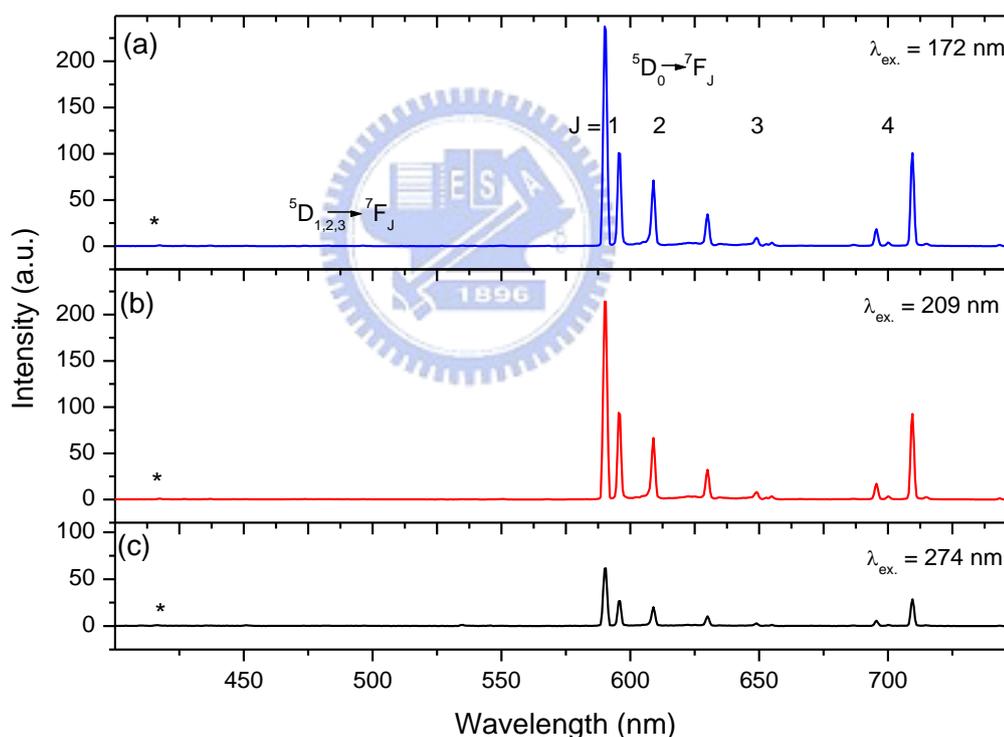


圖 5- 51. $Y_3Al_5O_{12}:Gd^{3+}$ (10%), Eu^{3+} (2%) 在 25K 下所測得的放射光譜：
 (a)激發波長 172nm (主體晶格吸收)(b)激發波長 209nm ($Eu^{3+}-O^{2-}$ CTS)
 (c) 激發波長 274nm (Gd^{3+} 的 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$) (以 417 nm 波峰作歸一化)

圖5- 52為在低溫25K下監控波長(a)590nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) (b)417nm($^5D_3 \rightarrow ^7F_1$)所測得的激發光譜圖。圖中包含數個寬帶吸收由140nm綿延至250nm，

而在波長為140~195nm的區域中，實際上是由兩個寬帶峰所重疊而成，其波峰位置約在172nm以及188nm，前者對應的是 $Y_3Al_5O_{12}$ 主體晶格的吸收，後者為 $Gd^{3+}-O^{2-}$ 的電荷轉移態；而在195~250nm這部分的寬帶吸收則對應 $Eu^{3+}-O^{2-}$ 的電荷轉移態，其吸收峰位於209nm，最後在274nm附近的窄放射峰對應的是 Gd^{3+} 的 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ 吸收。

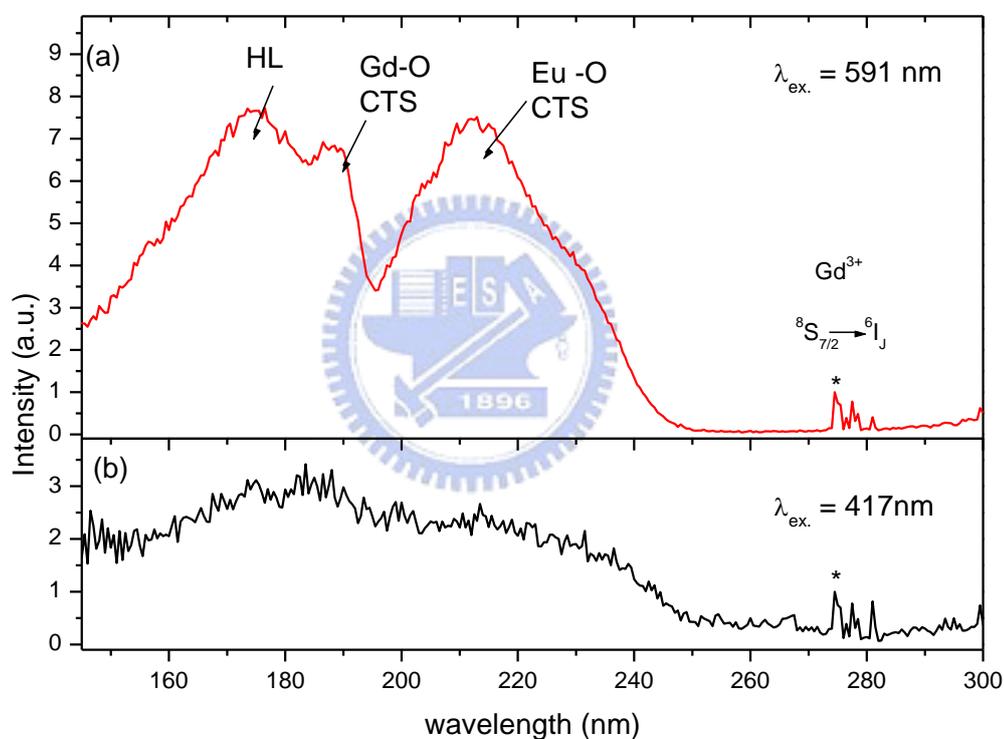


圖 5- 52. $Y_3Al_5O_{12}:Gd^{3+}(10\%),Eu^{3+}(1\%)$ 在 25K 下測得的激發光譜：
 (a) 監控波長 590nm ($Eu^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_1$) (b) 監控波長 417nm ($Eu^{3+} \ ^5D_3 \rightarrow \ ^7F_1$)
 (以 274nm 吸收峰強度作歸一化)

分別以 (a)波長 590nm (Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) 與 (b)417nm (Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_1$) 監控所量測之激發圖譜作比較。並以 274nm (Gd^{3+} $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$) 的吸收峰強度作歸一化的基準：可發現圖 5- 52 (a)在 209nm(Eu-O CTS)以及 172nm(HL)附近的吸收強度皆較(b)強。此乃因為部分 $^5\text{D}_0$ 的放光可來自交叉鬆弛，且需激發至這些高能階才可進行。

5.5.3 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 量子剪裁機制之探討

仔細比較 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 與 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 的光致發光光譜，可發現 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 除了吸收峰波長的位置稍有藍位移之外，其所有光譜的量測結果皆甚為相似，加上發光中心附近的結構也相似；故我們認為兩者應屬相同的發光機制(參照 5.4.3 節)。

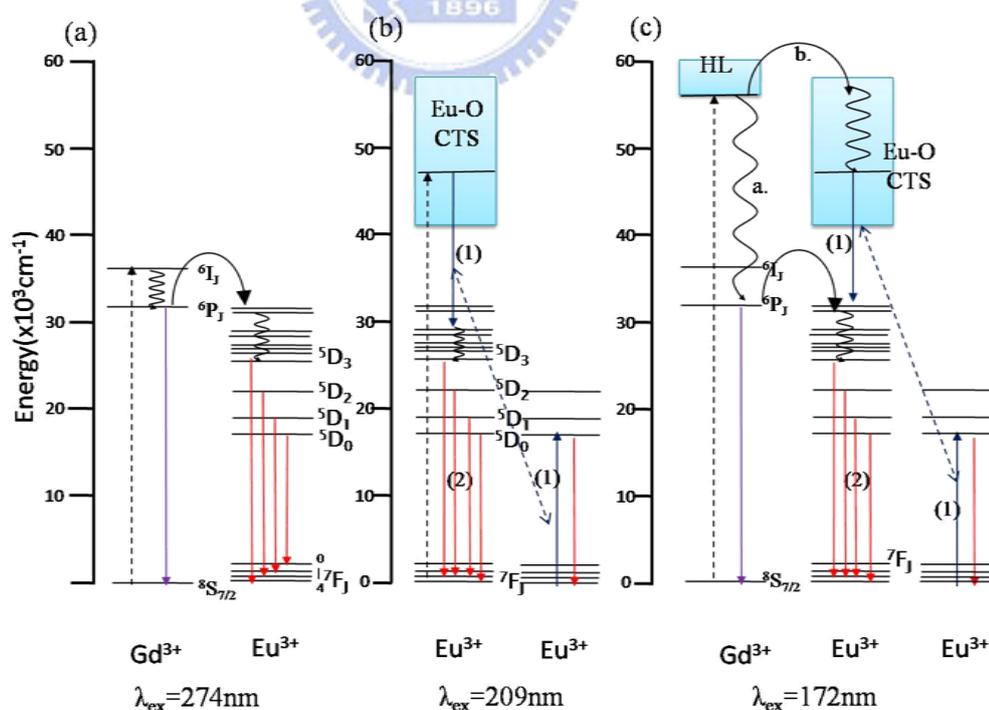


圖 5- 53. $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 在不同激發波長時的發光機制模型：
(a)激發波長為 274nm (b)激發波長為 209 nm (c) 激發波長為 172 nm

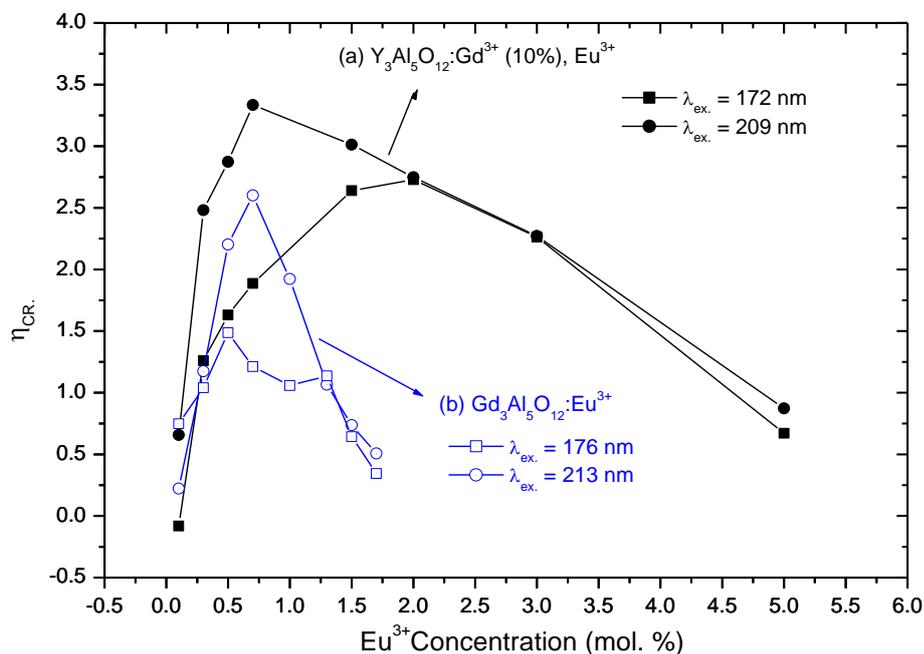
5.5.4 $(Y_{0.9}Gd_{0.1})Al_5O_{12}:Eu^{3+}(x\%)$ 量子剪裁摻雜濃度效應之研究

圖 5- 54. Eu^{3+} 摻雜濃度(x)對於 $Gd_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ 及 $(Y_{0.9}Gd_{0.1})_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ 之理論 η_{CR} 之影響：(量測溫度皆為 25K)

(a) $(Y_{0.9-x}Gd_{0.1}Eu_x)_3Al_5O_{12}$ ($\lambda_{ex.} = 172nm$ (■), $\lambda_{ex.} = 209nm$ (●))

(b) $(Gd_{1-x}Eu_x)_3Al_5O_{12}$ ($\lambda_{ex.} = 176nm$ (□), $\lambda_{ex.} = 213nm$ (○))

圖 5- 54(a)為 $(Y_{0.9}Gd_{0.1})_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ 的 Eu^{3+} 離子摻雜濃度與 η_{CR} 理論值的關係圖，並分別比較(■)激發波長為 172nm 與(●)激發波長為 209nm 的 η_{CR} ，由圖中可知，以 172nm 激發的最佳摻雜濃度為 2.0%，其最佳效率為 $\eta_{CR}=2.74$ ；以 209 nm 激發之最佳摻雜濃度為 0.7%，其 $\eta_{CR}=3.33$ 。

當摻雜濃度較低時($x < (2\%)$)，激發波長為 209nm(Eu-O CTS)的 η_{CR} 值皆比 172nm(HL)要大，當濃度升高至 $x > (2\%)$ 後，兩不同激發波長的 η_{CR} 的差異逐漸收斂且趨勢變為相同。此現象也同時出現於 $Gd_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ 的

濃度效應中，展示於圖 5- 54(b)。我們推測： Eu^{3+} 離子濃度較低時，系統中的 Eu^{3+} 密度較低，因此主體吸收能量後能量傳遞至 Eu^{3+} 離子的速度較慢，故部分電子較傾向把能量轉移到濃度較高的 Gd^{3+} 離子上並隨即緩解到 ${}^6\text{P}_J$ ，接著才把能量傳遞至 Eu^{3+} 進行 Normal branching ratio 的 ${}^5\text{D}_J \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 放射，如圖 5- 53(c) 中途徑 a.；因此在 Eu^{3+} 濃度較低時， $\eta_{\text{CR}}(172\text{nm}) < \eta_{\text{CR}}(209\text{nm})$ ；而當濃度升高後，由於主體將能量傳遞至 Eu^{3+} 離子的速度變快，大部分的電子可直接將能量傳遞至 $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 的 CTS，進行圖 5- 53(c) 的途徑 b.，這部分的機制與圖 5- 53(b) 相同。因此， $\eta_{\text{CR}}(172\text{nm}) \cong \eta_{\text{CR}}(209\text{nm})$ 。

此外，圖 5- 54 顯示的 $(\text{Y}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 與 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 之量子剪裁濃度效應中，可發現前者的 η_{CR} 最佳值較高，且效率在高濃度時衰減的斜率也較小，推測是由於主體 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 擁有較佳的結晶性，且與 Eu^{3+} 離子的尺寸匹配度佳，因此摻雜 Eu^{3+} 時較不易產生過多的缺陷造成效率損失。

5.5.5 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 發光性能與應用之研究

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 由於其主體吸收峰最佳強度恰好位於 172nm 附近，故非常有機會應用在 PDP 顯示面板中。圖 5- 55 中本研究在常溫下以波長 172nm 激發 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}^{3+}(10\%),\text{Eu}^{3+}(2\%)$ 與商品 $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 所測得的放射光譜圖：其中 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}^{3+}(10\%),\text{Eu}^{3+}(2\%)$ 的放光強度和商品

相近。由圖 5- 56 的色度座標可看出本螢光粉與商品(Y,Gd)BO₃:Eu³⁺相比，其色度偏橘；因此我們認為商用螢光粉(Y,Gd)BO₃:Eu³⁺仍具有較佳的應用性。

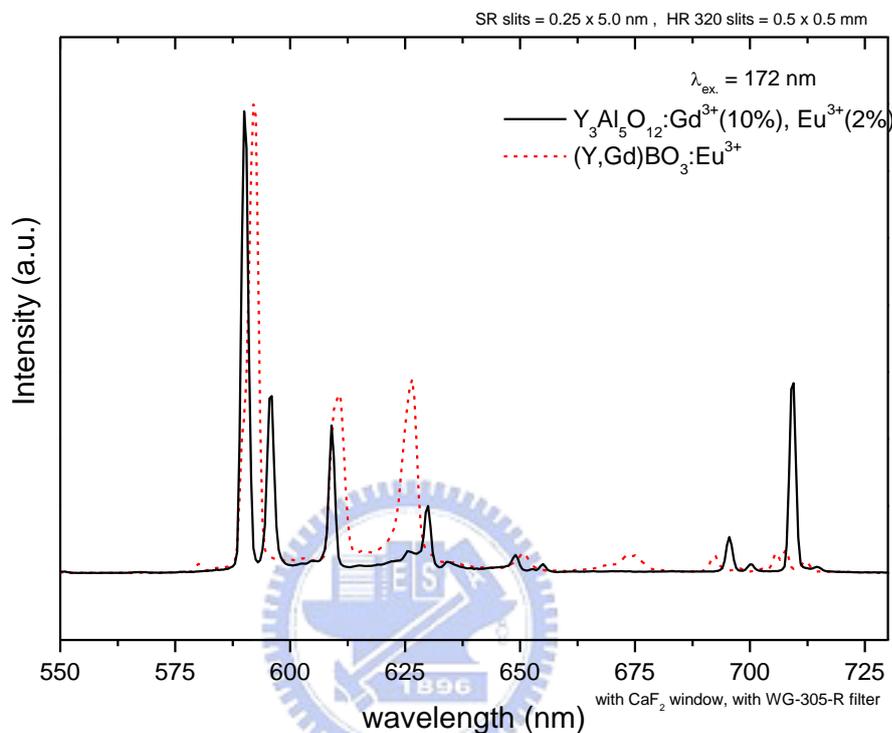
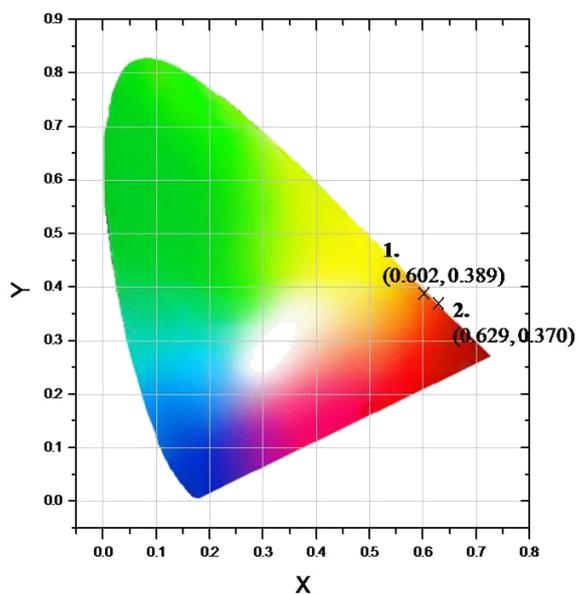


圖 5- 55. KCaGd(PO₄)₂:Tb³⁺ (7%) 與 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ 商品的放射光譜之比較 (λ_{ex.}=172nm)

表 5- 3. Y₃Al₅O₁₂:Gd³⁺ (10%),Eu³⁺ (2%) 的色度座標(CIE) (λ_{ex.}=172nm)

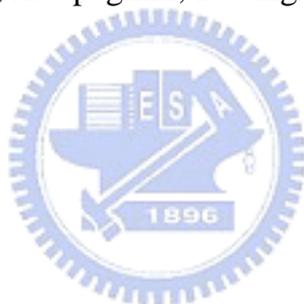
| No. | 組成 (mol.%) | CIE 色度座標 |
|-----|---|----------------|
| 1. | Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Gd ³⁺ ,Eu ³⁺ (10%), (2%) | (0.602,0.389) |
| 2. | (Y,Gd)BO ₃ :Eu ³⁺ | (0.629, 0.370) |

圖 5- 56.(右)Y₃Al₅O₁₂:Gd³⁺ (10%),Eu³⁺ (2%)色度座標(CIE)位置圖(λ_{ex.}=172nm)



參考文獻：

-
- [1] Te-Ju Lee, Li-Yang Luo, Eric Wei-Guang Diau, and Teng-Ming Chen. *Appl. Phys. Lett.* **2006**,89, 131121
- [2] Z.F. Tian, H.B. Liang, H.H. Lin, Q. Su, B. Guo, G.B. Zhang, Y.B. Fu, *J. Solid. STATE. Chem.* **2006**, 179, 1352-1362
- [3] J. A. Caird, A. J. Ramponi, and P. R. Staver, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1991**, 8, No.7, 1391.
- [4] J. Ganem, J. Crawford, P. Schmidt, N.W. Jenkins, S.R. Bowman, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 245101
- [5] Z.J. Zhang, J.L. Yuan, S. Chen, H.H. Chen, X.X. Yang, J.T. Zhao, G.B. Zhang, C.S. Shi, *Opt. Meter*, **2008**, 30, 1848-1853
- [6] P. Boutinaud, R. Mahiou, J.C. Cousseins, J. Lumin, 1997, 72-74, 318-320
- [7] M. Daldosso, D. Falcomer, A. Speghini, P. Ghigna, M. Bettinelli, *Opt. Mater*, **2008**, 30, 1162-1167



第六章 總結

本論文利用了同步輻射光源探討了兩系列的磷酸鹽與三種氧化物螢光粉量子剪裁機制與理論效率 QE；最後以瞬態螢光現象為機制驗證。在此也提供了以積分球量測的實際 QE(不發生量子剪裁)、並進行修正及推算量子剪裁之真實 QE 值作為參考，整理於表 6-1。

表 6-1. 本研究中各組成之理論 η_{CR} 與推算 QE 之綜合比較

| 組成 | 理論 QE | 不發生量子剪裁的 QE (量測值) | 推算發生量子剪裁的實際 QE |
|---|-------|-------------------|----------------|
| GdPO ₄ : Tb ³⁺ (17%) | 3.10 | 4.40% /350nm | 13.64% /169nm |
| KCaGd(PO ₄) ₂ :Tb ³⁺ (9%) | 1.85 | 8.70% /350nm | 16.10% /221nm |
| Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ (5%) | 1.75 | 11.10% /390nm | 19.43% /237nm |
| Gd ₃ Al ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ (0.7%) | 3.59 | 15.78% /390nm | 56.65% /213nm |
| (Y _{0.9} Gd _{0.1}) ₃ Al ₅ O ₁₂ :Eu ³⁺ (0.7%) | 4.34 | 33.90% /390nm | 147.13% /209nm |

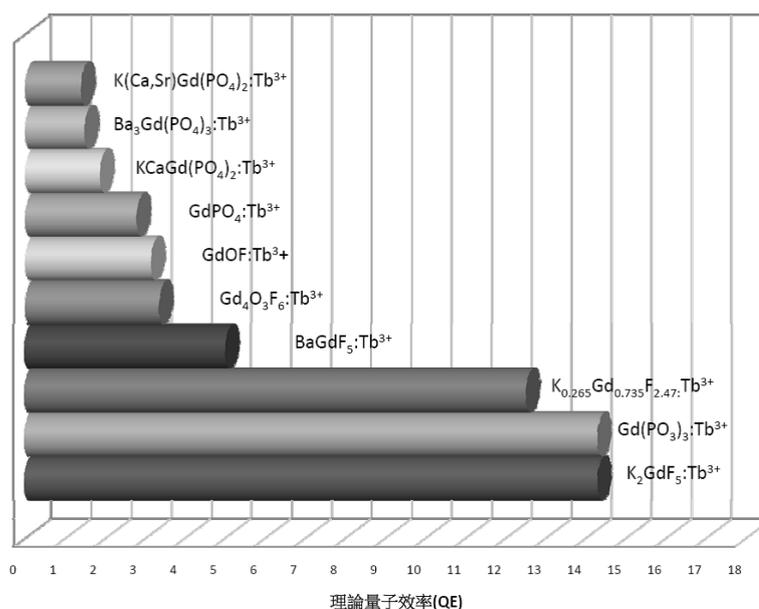


圖 6-1. 與文獻中各摻雜 Tb³⁺ 螢光粉的理论 QE 比較^{[1],[2]}

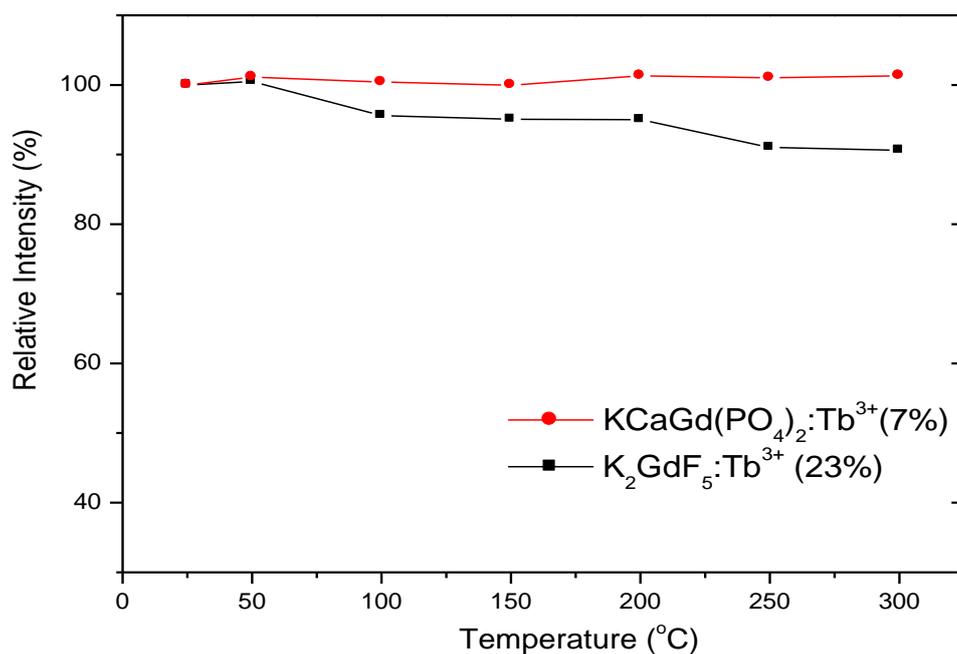


圖 6- 2. $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}(7\%)$ (●)與 $\text{K}_2\text{GdF}_5:\text{Tb}^{3+}(23\%)$ (■)熱消光性比較

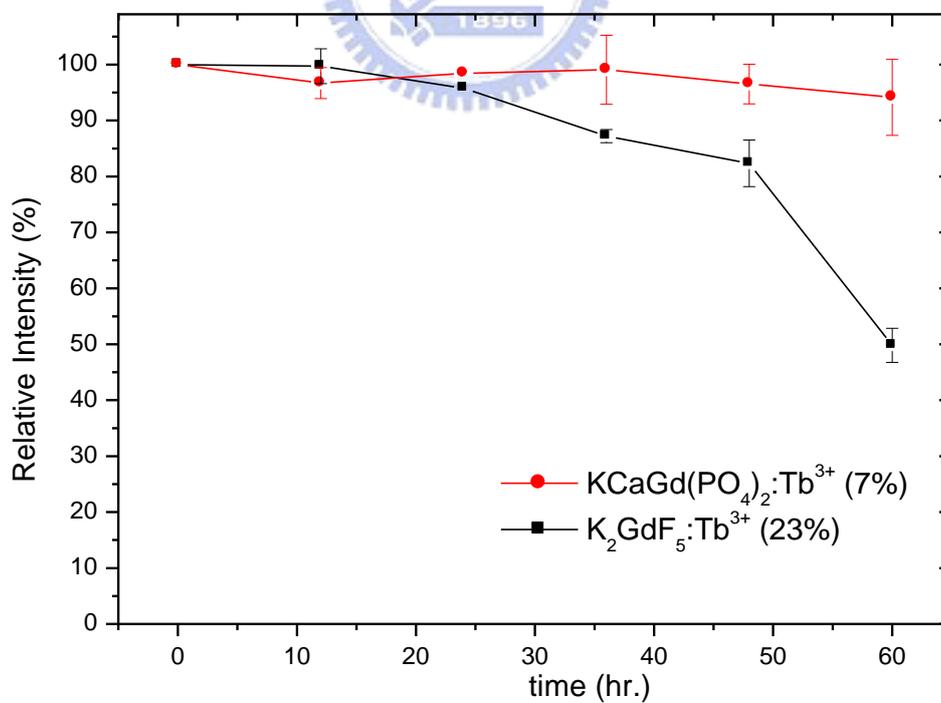


圖 6- 3. $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}(7\%)$ (●)與 $\text{K}_2\text{GdF}_5:\text{Tb}^{3+}(23\%)$ (■)潮解消光性比較
(暴露於相對濕度 85%的密閉空間)

此外，由圖 6-1 可知： Tb^{3+} 摻雜磷酸鹽的螢光粉效率大都遜於氟氧化物及氟化物的螢光粉^{[1],[2]}。推測是受到主體共價效應影響：磷酸鹽氧化物較氟化物擁有共價結構所衍生較強的電子雲擴散(Nephelauxetic)效應，因此當 Tb^{3+} 摻入主體中時，其 4f5d 能階對應之能量減少^[3]，因此位於 4f5d 最低能階的電子較容易以多聲子緩解的方式消耗能量至 4f 激發態，導致交叉鬆弛的效率減少。

然而，磷酸鹽與氧化物主體相較於傳統的氟化物擁有較高的熱穩定性及化學穩定性，這是本研究發展非氟化物螢光粉的主要因素。因此我們分別自兩系列中挑選放光強度較優異的螢光粉： $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}$ 與 $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ 做了發光強度的熱穩定性以及潮解性的測試，其結果如圖 6-2、圖 6-3，可明顯比較出差異： $KCaGd(PO_4)_2:Tb^{3+}(7\%)$ 不論是在溫度還是水氣的影響下都相對的穩定，如同我們預期的，此類化合物適用於 PDP 與綠色照明的機會較大。故未來研究方向仍以氧化物為主；另外，發掘不同稀土離子組合及新穎的量子剪裁系統亦為發展之重點。

參考文獻：

-
- [1] 曾馨儀，「稀土氟化物螢光體量子剪裁與發光性質之研究」，國立交通大學，碩士論文，民國 94 年。
- [2] 李德茹，「量子剪裁螢光材料之設計、發光特性研究與應用」，國立交通大學，博士論文，民國 97 年。
- [3] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Berlag Berlin Heidelberg, New York, 1994

