

新穎鹼土多磷酸鹽螢光體合成、發光特性與能量轉移之研究

學生：楊子蘊

指導教授：陳登銘博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

本研究利用固態合成法製備 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 、 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 、 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 、 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 等鹼土多磷酸螢光體，分別摻入 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 及 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共摻雜，並以 XRD 和螢光光譜進行其結構與發光特性的鑑定，主旨在開發可用於冷陰極管(CCFL)之新穎組成的螢光體。

本研究皆利用汞蒸氣主要放射波長 254nm 激發，在第一部分單摻 Ce^{3+} 螢光體中， $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 放光位置皆在 365nm 左右，且隨著摻雜濃度的提升，有紅位移的現象產生； $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 則放出 375nm 的紫藍光。第二部分摻雜 Tb^{3+} 螢光體皆具有 Tb^{3+} 特徵放射峰 541nm 的黃綠光。第三部分則延伸討論 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共摻雜螢光體之能量轉移機制，當加入 Ce^{3+} 做為敏化劑後，可有效提升黃綠光之放光強度，且全系列螢光體皆藉由共振型偶極-偶極機制進行能量轉移。最後探討其熱穩定性可得知 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 系列在高溫時具有較佳的熱穩定性， $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 則有放光強度衰減現象。

Synthesis, Luminescence, and Energy Transfer of Novel Alkaline-Earth Polyphosphate Phosphors

Student : Tzu-Yun Yang

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

Institute of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

Abstract

In an attempt to develop new phosphors for cold cathode fluorescent lamps (CCFL), four series of polyphosphate phosphors, $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7\text{:R}$, $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7\text{:R}$, $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{:R}$, $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{:R}$ ($\text{R} = \text{Ce}^{3+}$ or Tb^{3+}) and $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7\text{:R:Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), were synthesized and investigated. X-ray powder diffraction was used to verify the phase purity and crystal structures; photoluminescence (PL) spectra and thermal quenching measurements were used to study the luminescence performance of the phosphors.

The first part of this research investigates Ce^{3+} -activated $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) phosphors which show broad band excitation and ultraviolet emission. The emission wavelength was found to exhibit a red shift trend with increasing Ce^{3+} dopant content; on the other hand, $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7\text{:Ce}^{3+}$ does not

behave similarly. Secondly, we have also investigated the series of Tb^{3+} -activated phosphors, which show characteristic weak green emission of Tb^{3+} ion attributed to the forbidden $f-f$ transition. To improve the luminescence efficiency, along with Tb^{3+} we have codoped Ce^{3+} as a sensitizer and further investigated the luminescence efficiency and the mechanism of energy transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} . The PL intensity of Tb^{3+} was demonstrated to be greatly improved and the energy transfer was determined to be a resonance electric dipole-dipole interaction for all four series of $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codoped phosphors. Finally, the temperature dependence of the PL intensity or thermal quenching for all four series of polyphosphate phosphors was also investigated, we found that $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) series of phosphors show superior thermal quenching stability at high temperature, yet the PL intensity of $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ was found to decrease appreciably with increasing temperature in the temperature range of 25-250°C.

誌謝

兩年的碩士班生涯接近尾聲，回想起當年幸運的推甄進入交大應化系，並經由學姊的介紹後，選擇在陳登銘老師實驗室學習新事物，即使剛進來時覺得不知所措，但實驗室的學長姐們都很親切也很好相處，讓我可以順利的適應新環境。

最重要的就是要感謝陳登銘教授，在實驗方面的建議與指導，讓我順利完成碩士班的研究，並感謝口試委員李積琛老師及裘性天老師抽空前來指導。其次也感謝我的家人在碩士班期間全力的支持我，讓我專心的做研究。感謝實驗室的彥吉學長及建豪學長給了我非常多的建議及幫助，讓我的論文實驗數據及內容更佳的完整。還有政玄學長和同一屆的阿婉、Monica 及 Lalito，在你們的陪伴以及互相協助之下，我的碩士班生活更顯得多采多姿，心理上也有了依靠，也謝謝你們在實驗上的幫忙，讓我在最後可以順利的完成。此外，也要感謝實驗室其他的學長姐和學弟妹們，為我這兩年的生活增添了許多色彩。

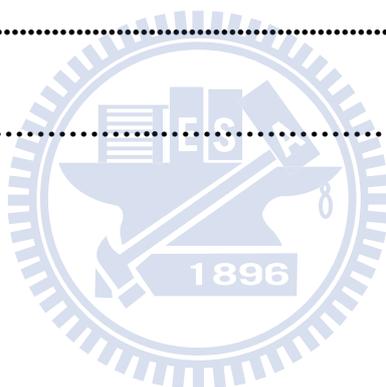
在這個實驗室裡，得到了很多珍貴的情誼，也學習到很多東西，這些都是很好的回憶，希望以後大家都能順利的各自朝自己的理想前進。

目錄

摘要	i
Abstract	ii
目錄	v
圖目錄	viii
表目錄	viii
第一章 緒論	1
1-1 研究動機	1
1-2 研究背景簡介	3
1-2-1 發光原理	3
1-2-2 稀土離子能階	5
1-2-3 能量轉移	9
1-2-4 濃度淬滅(concentration quenching)	12
1-2-5 CIE 色度座標	13
1-3 文獻回顧	15
第二章 主體晶格結構簡介	17
2-1 $\text{Ca}_9\text{M}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)	17
2-2 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$	19
第三章 實驗方法	21

3-1 實驗藥品	21
3-2 儀器設備	22
3-3 實驗步驟流程	24
3-3-1 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{R}^{3+}$ (R = Ce, Tb) 螢光體之合成	26
3-3-2 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{R}^{3+}$ (R = Ce, Tb) 螢光體之合成	27
3-3-3 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{R}^{3+}$ (R = Ce, Tb) 螢光體之合成	28
3-3-4 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{R}^{3+}$ (R = Ce, Tb) 螢光體之合成	29
第四章 結果與討論	30
4-1 主體之 X 光繞射圖譜與晶相分析	30
4-1-1 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{R}$ (R = Ce^{3+} , Tb^{3+}) 與 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} X 光繞射圖譜之研究	30
4-1-2 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{R}$ (R = Ce^{3+} , Tb^{3+}) 與 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} X 光繞射圖譜之研究	31
4-1-3 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{R}$ (R = Ce^{3+} , Tb^{3+}) 與 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} X 光繞射圖譜之研究	32
4-1-4 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{R}$ (R = Ce^{3+} , Tb^{3+}) 與 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} X 光繞射圖譜之研究	33
4-1-5 本研究全系列螢光體之主體晶格參數之比較	34
4-2 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ (M = Al, Ga, In) 與 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體發光特性之研究	35
4-2-1 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 發光特性之研究	35
4-2-2 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 發光特性之研究	38
4-2-3 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 發光特性之研究	42
4-2-4 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 發光特性之研究	45
4-3 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$ (M = Al, Ga, In) 與 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$ 螢光體發光特性之研究	48

4-3-1 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$ (M = Al, Ga, In)三系列螢光體發光特性之研究.....	48
4-3-2 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$ 發光特性之研究	53
4-4 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (M = Al, Ga, In)與 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 螢光體發光特性與 能量轉移之研究	55
4-4-1 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 發光特性與能量轉移之研究	56
4-4-2 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 發光特性與能量轉移之研究.....	63
4-4-3 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 發光特性與能量轉移之研究	68
4-4-4 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 發光特性與能量轉移之研究	74
4-4-5 溫度對螢光體光衰效應與掃描式電子顯微鏡影像之研究	79
第五章 結論.....	82
附錄.....	85



圖目錄

圖 1-1 CCFL 構造圖	1
圖 1-2 敏化劑與活化劑能量轉移示意圖	4
圖 1-3 電子躍遷過程之呼吸模型	5
圖 1-4 自由態三價鐳系離子的 $4f^n$ 能階分布圖譜	7
圖 1-5 Ce^{3+} 能階分裂示意圖	8
圖 1-6 Tb^{3+} 離子在高濃度時發生交叉弛豫的淬滅現象	9
圖 1-7 活化中心之間實質的光子交換示意圖	10
圖 1-8 敏化劑 S 與活化劑 A 之間能量轉移示意圖	11
圖 1-9 C.I.E. 色度座標	15
圖 2-1 $Ca_9 M^{3+} (PO_4)_7$ ($M^{3+} = Al, Ga, In$) 晶體結構示意圖	18
圖 2-2 Ca 之不同格位的配位環境示意圖	18
圖 2-3 $Sr_9In(PO_4)_7$ 晶體結構示意圖	20
圖 2-4 佔據不同格位之 Sr^{2+} 配位環境示意圖	20
圖 3-1 石墨還原氣氛示意圖	25
圖 4-1 $Ca_9Al(PO_4)_7$ 系列螢光體之 XRD 圖譜比較	30
圖 4-2 $Ca_9Ga(PO_4)_7$ 系列螢光體之 XRD 圖譜比較	31

圖 4-3 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 系列螢光體之 XRD 圖譜比較	32
圖 4-4 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 系列螢光體之 XRD 圖譜比較	33
圖 4-5 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{Na}_{0.05})_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 激發與放射光譜	35
圖 4-6 $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x)_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係	36
圖 4-7 $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x)_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 放光波長與 Ce 摻雜濃度示意圖	37
圖 4-8 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{Na}_{0.05})_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 放光光譜之解析	38
圖 4-9 $(\text{Ca}_{0.88}\text{Ce}_{0.06}\text{Na}_{0.06})_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 激發與放射光譜	39
圖 4-10 $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x)_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係	40
圖 4-11 $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x)_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 發光波長與 Ce^{3+} 摻雜濃度示意圖	41
圖 4-12 $(\text{Ca}_{0.88}\text{Ce}_{0.06}\text{Na}_{0.06})_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 發光光譜之解析	41
圖 4-13 $(\text{Ca}_{0.88}\text{Ce}_{0.06}\text{Na}_{0.06})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 激發與放射光譜	43
圖 4-14 $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x)_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Ce 摻雜濃度之關係	44
圖 4-15 $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x)_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放光波長與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係	44
圖 4-16 $(\text{Ca}_{0.88}\text{Ce}_{0.06}\text{Na}_{0.06})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放光光譜之解析	45
圖 4-17 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.025}\text{Na}_{0.025})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 激發與放射光譜	46
圖 4-18 $(\text{Sr}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x)_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Ce 摻雜濃度之關係	46
圖 4-19 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.025}\text{Na}_{0.025})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放光光譜之解析	47
圖 4-20 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$ (M = Al, Ga, In) 之激發光譜	48

圖 4- 21 $(\text{Ca}_{1-2y}\text{Tb}_y\text{Na}_y)_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 之放射光譜.....	49
圖 4- 22 $(\text{Ca}_{1-2y}\text{Tb}_y\text{Na}_y)_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜.....	50
圖 4- 23 $(\text{Ca}_{1-2y}\text{Tb}_y\text{Na}_y)_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜.....	50
圖 4- 24 $(\text{Ca}_{1-2y}\text{Tb}_y\text{Na}_y)_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Tb^{3+} 摻雜濃度之關係.....	51
圖 4- 25 $(\text{Ca}_{1-2y}\text{Tb}_y\text{Na}_y)_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Tb 摻雜濃度之關係.....	52
圖 4- 26 $(\text{Ca}_{1-2y}\text{Tb}_y\text{Na}_y)_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Tb 摻雜濃度之關係.....	52
圖 4- 27 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Tb}_{0.025}\text{Na}_{0.025})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 激發光譜.....	53
圖 4- 28 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Tb}_{0.025}\text{Na}_{0.025})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜.....	54
圖 4- 29 $(\text{Sr}_{1-2y}\text{Tb}_y\text{Na}_y)_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Tb^{3+} 摻雜濃度之關係.....	55
圖 4- 30 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}$ 激發光譜與 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}$ 放射光譜相重疊示意圖.....	56
圖 4- 31 $(\text{Ca}_{0.84}\text{Ce}_{0.05}\text{Tb}_{0.03}\text{Na}_{0.08})_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 之激發光譜.....	57
圖 4- 32 $(\text{Ca}_{0.9-2y}\text{Ce}_{0.05}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.05+y})_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Tb 摻雜濃度之關係.....	58
圖 4- 33 $(\text{Ca}_{0.9-2y}\text{Ce}_{0.05}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.05+y})_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 的能量轉移效率 η_T 與 Tb^{3+} 濃度之關係圖.....	59
圖 4- 34 $(\text{Ca}_{0.9-2y}\text{Ce}_{0.05}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.05+y})_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 中 $\ln(I_{S0}/I_s)$ 與 Tb^{3+} 濃度關係.....	60
圖 4- 35 $(\text{Ca}_{0.84}\text{Ce}_{0.05}\text{Tb}_{0.03}\text{Na}_{0.08})_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 的 I_{S0}/I_s 與 (a) $C^{6/3}$ (b) $C^{8/3}$ (c) $C^{10/3}$ 關係圖.....	61
圖 4- 36 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}$ 激發光譜與 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}$ 放射光譜相重疊示意圖.....	63
圖 4- 37 $(\text{Ca}_{0.78}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_{0.05}\text{Na}_{0.11})_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 之激發光譜.....	64
圖 4- 38 $(\text{Ca}_{0.88-2y}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.06+y})_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Tb^{3+} 摻雜濃度之關係.....	65

圖 4- 39 $(\text{Ca}_{0.88-2y}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.06+y})_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 能量轉移效率 η_T 與 Tb^{3+} 濃度之關係.....	65
圖 4- 40 $(\text{Ca}_{0.88-2y}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.06+y})_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 之 $\ln(I_{S0}/I_s)$ 值與 Tb^{3+} 濃度關係.....	66
圖 4- 41 $(\text{Ca}_{0.88-2y}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.06+y})_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 的 I_{S0}/I_s 值與(a) $C^{6/3}$ 、(b) $C^{8/3}$ 與(c) $C^{10/3}$ 關係圖	67
圖 4- 42 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}$ 激發光譜與 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}$ 放射光譜相重疊示意圖.....	68
圖 4- 43 $(\text{Ca}_{0.76}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_{0.06}\text{Na}_{0.12})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 之激發光譜.....	69
圖 4- 44 $(\text{Ca}_{0.88-2y}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.06+y})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Tb^{3+} 摻雜濃度之關係	70
圖 4- 45 $(\text{Ca}_{0.88-2y}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.06+y})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 能量轉移效率 η_T 與 Tb^{3+} 濃度之關係.....	71
圖 4- 46 $(\text{Ca}_{0.88-2y}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.06+y})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 中 $\ln(I_{S0}/I_s)$ 與 Tb^{3+} 濃度關係.....	71
圖 4- 47 $(\text{Ca}_{0.88-2y}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.06+y})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 的 I_{S0}/I_s 與(a) $C^{6/3}$ (b) $C^{8/3}$ (c) $C^{10/3}$ 關係圖.....	72
圖 4- 48 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 及 $\text{BAM}: \text{Eu}^{2+}$ 之色度座標值.....	73
圖 4- 49 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}$ 激發光譜與 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}$ 放射光譜重疊示意圖	74
圖 4- 50 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.025}\text{Tb}_{0.025}\text{Na}_{0.05})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 之激發光譜.....	75
圖 4- 51 $(\text{Sr}_{0.95-2y}\text{Ce}_{0.025}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.025+y})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Tb^{3+} 摻雜濃度之關係.....	76
圖 4- 52 $(\text{Sr}_{0.95-2y}\text{Ce}_{0.025}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.025+y})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 能量轉移效率 η_T 與 Tb^{3+} 濃度之關係	77
圖 4- 53 $(\text{Sr}_{0.95-2y}\text{Ce}_{0.025}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.025+y})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 中 $\ln(I_{S0}/I_s)$ 值與 Tb^{3+} 濃度之關係	77
圖 4- 54 $(\text{Sr}_{0.95-2y}\text{Ce}_{0.025}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.025+y})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 的 I_{S0}/I_s 與(a) $C^{6/3}$ (b) $C^{8/3}$ (c) $C^{10/3}$ 關係圖.....	78
圖 4- 55 全系列螢光體放光強度與溫度關係.....	79

圖 4- 56 本論文全系列 Ce^{3+}/Tb^{3+} 共摻螢光體與市售商品之放光光譜之比較	80
圖 4- 57 $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ 螢光體之 SEM 影像	81
圖 4-58 (a) $Ca_9Al(PO_4)_7:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ (b) $Ca_9Ga(PO_4)_7:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ (c) $Ca_9In(PO_4)_7:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ (d) $Sr_9In(PO_4)_7:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ 螢光體之 SEM 影像	81



表目錄

表 1 市售 CCFL 用之螢光粉	2
表 2 全系列螢光體主體晶格參數與製程溫度之比較	34
表 3 本論文所合成之螢光體發光特性之比較	82



第一章 緒論

1-1 研究動機^[1]

冷陰極螢光燈管(Cold Cathode Fluorescent Lamp, 簡稱 CCFL)是一密閉的氣體放電管，其內部構造如圖 1- 1 所示。玻璃管內壁塗佈螢光粉且灌入惰性氣體(He/Ar 混合氣)以及少許金屬汞，從玻璃管兩端的電極施加高電壓時，電子從陰極發射並受電場影響而運動，因此獲得動能，當這些擁有相當能量的高速電子與管內的氣態水銀碰撞時，電子會將動能傳給汞並使其激發，此激發態原子回到基態時主要會放出 253.7nm 之 UV 光，而管壁上的螢光粉吸收 UV 光後再放出可見光。

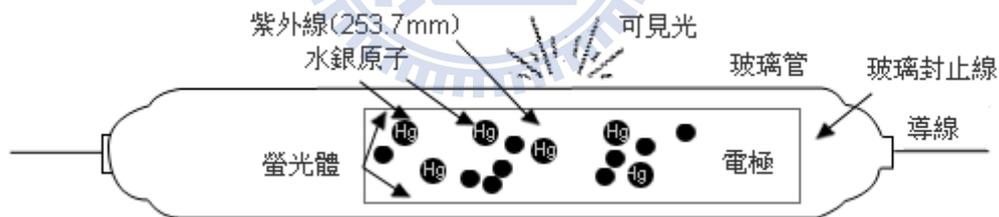


圖 1- 1 CCFL 構造圖^[2]

1938 年日光燈剛發明時，首先使用矽酸鋅、鎢酸鈣等螢光粉，但其效率不是極佳；而在 1942 年左右發現之鹵磷酸鹽類螢光粉也因其使用壽命短，故逐漸為三波長螢光粉所取代。1974 年 Philips 開發出以 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (紅)、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (藍)與 $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$ (綠)三種粉體混合之三波長燈管，

由於此種三基色螢光粉量子效率高、化學穩定性佳，不僅提高了發光效率，其演色性(顯色指數)Ra 值亦能有效提高到 80% 以上，故自此時開始螢光材料即邁入稀土三基色螢光粉的時代。而現在市面上應用於 CCFL 的螢光粉如表 1 所示。

表 1 市售 CCFL 用之螢光粉

螢光粉種類	紅光螢光粉	綠光螢光粉	藍光螢光粉
化學組成	$Y_2O_3:Eu^{3+}$	$LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$	$BaMaAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$
	$Y(PV)O_4:Eu^{3+}$	$BaMaAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$	$Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$

CCFL 具有燈管細小、結構簡單以及易加工成各種形狀等特性，還有高亮度、高效率、壽命長與低耗電等優點，故其應用範圍非常廣泛，如廣告燈箱、汽車儀表板、掃描器、各類產品的液晶螢幕背光源(筆記型電腦、液晶電視、手機) 等。此外，由於 CCFL 是 TFT-LCD 面板中的重要零件，且近年來大尺寸 LCD 顯示器產品逐漸興起，包括筆記型電腦顯示面板、LCD 監視器及 LCD 電視等，用來提供面板足夠光源的冷陰極管也因此受到注目。而目前 CCFL 也逐漸跨入省電燈泡市場，因具有管徑小等特性，故可應用在輕薄燈具上，除材料耗用減少，設計上更有彈性外，其壽命超過 2 萬小時，遠高於一般日光燈 3,000 至 5,000 小時。

本論文主要是研究 CCFL 螢光粉，而尺寸日漸增大的 LCD 面板所需的

背光源亮度也隨之提高，故螢光粉的放光強度也極為重要，由於在紅綠藍三基色螢光粉中，人眼對於綠光之靈敏度最高，故要提升燈管整體亮度可從綠粉著手。因此，基於目前市面上 CCFL 所用的綠光螢光粉為亮度較佳的 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} ，而非色飽合度較高但亮度卻較低的 $\text{BaMaAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ ，並考慮到汞放射主要波長為 254 nm，且在文獻上磷酸鹽之激發波段也通常都較短，故本論文選擇了一系列包括 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 、 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 、 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 與 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 磷酸鹽主體，進行 Ce^{3+} 與 Tb^{3+} 稀土離子之個別單摻和共摻雜，並探討其發光性質和能量轉移機制。

1-2 研究背景簡介

1-2-1 發光原理^[3,4]

螢光粉是一種能量轉換的材料，當其受到如陰極射線、紫外光等能量的激發後，材料內部會產生吸收與轉換過程，再以光輻射的方式緩解並放出能量。而無機螢光體是由主體(host)與活化劑(activator) 所組成，有時會加入敏化劑(sensitizer)於螢光體中，做為能量傳遞的媒介，其形式可用 H:A 或 H:S, A 表示。活化劑在其中扮演發光中心的角色，吸收激發光後產生可見光輻射；而敏化劑的摻雜是為了更有效吸收激發光能量，並將能量傳給活化劑以達到提升放光效率的效果，其機制如圖 1-2 所示。

在光譜學研究中電子之躍遷必須具有某些特性，這些特性稱為選擇律(selection rule)，若在基態與激發態間的躍遷具有這些特性，則此躍遷稱為允許的(allow)；反之則稱為禁止的(forbidden)。

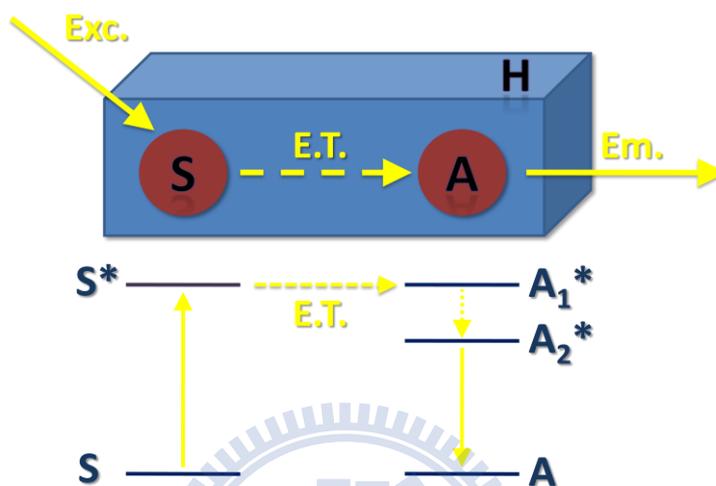


圖 1-2 敏化劑與活化劑能量轉移示意圖^[5]

根據 LaPorte 選擇律或稱為宇稱選擇律(parity selection rule)，因偶極矩運算符為一奇函數(odd function; u)之轉換，故躍遷僅可能發生於相反宇稱之狀態(即 $u \rightarrow g$ 或 $g \rightarrow u$)，即 $s \rightarrow p$ ， $p \rightarrow d$ ， $d \rightarrow f$ 軌域之間的躍遷為允許的；而 $d \rightarrow d$ ， $f \rightarrow f$ 軌域之間的躍遷為禁止的。三價鑷系金屬離子的 $f \rightarrow f$ 躍遷本來為禁止的，但在晶格中由於 $4f$ 軌域與其他軌域產生部分耦合，使得躍遷被部分允許。故在本論文研究中 Ce^{3+} 的躍遷為允許的； Tb^{3+} 的躍遷則為禁止的，而選擇律禁止之躍遷其光譜強度會較允許之躍遷弱。另外，根據自旋選擇律(spin selection rule)，只有自旋多重態 S (spin multiplicity)相同的躍遷為允許的，即 $\Delta S = 0$ 才是自旋允許的躍遷；反之則為自旋禁止的躍遷。

電子躍遷過程可由圖 1-3 之呼吸模型加以解釋。電子處於基態時，中心陽離子與周圍陰離子處於一平衡狀態，受外加能量激發時，陽離子運動軌域變大，此時周圍陰離子仍然保持不動的狀態。接著經由晶格緩解，陰離子移動至另一平衡位置，而後經由輻射放光緩解回基態的過程，陽離子軌域回復原本大小，陰離子再收縮回至基態之平衡位置。由此可知，整個過程中，電子經由兩次與晶格作用發射聲子，即以熱振動方式失去能量。此即史托克位移(Stokes shift)產生之原因，亦即電子受激發之能量高於其所發射之能量。

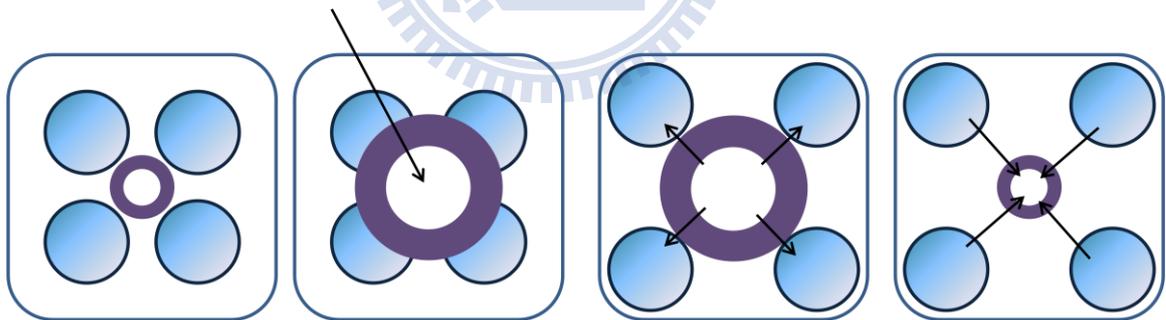


圖 1-3 電子躍遷過程之呼吸模型^[6]

1-2-2 稀土離子能階^[3,4]

在元素週期表中，稀土元素(rare earth)除了釔(Y)、銩(Sc)之外，還包含了原子序由 57 至 71 的 15 個鐳系元素(lanthanide)。在這些元素中，電子依包利不相容原理(Pauli exclusion principle)依序填入 s 、 p 、 d 及 f 層電子軌域，其電子組態可簡寫為 $[\text{Xe}]6s^24f^n5d^m$ ($n = 0\sim 14$, $m = 0$ 或 1)。稀土離子一

般最穩定之價數為正三價，但部分稀土元素可被氧化至高價數或是被環原成低價數，如 Ce^{4+} 、 Tb^{4+} 及 Eu^{2+} ，但無 $4f$ 電子之 $La(4f^0)$ 、 $4f$ 軌域半填滿之 $Gd(4f^7)$ 及全填滿之 $Lu(4f^{14})$ 具有最穩定之三價態，而其餘稀土離子為達到穩定之電子組態，即 $4f^0$ 、 $4f^7$ 、 $4f^{14}$ ，會失去或捕獲電子而具有變價特性。

圖 1-4 為三價稀土離子之能階分布圖，也可稱為 Dieke 能階圖^[7]，其中 $4f$ 能階分裂主要為總軌域角動量 L (total orbital angular momentum) 與總自旋角動量 S (total spin quantum number) 耦合所造成，而圖中橫線條的寬度表示晶場分裂的大小，與過渡金屬離子相比(晶場強度約 10^5 cm^{-1})，稀土離子的晶場分裂強度相對來說顯得很小(約 10^2 cm^{-1})。

稀土離子的電子躍遷具有兩種形式：(1) $f-f$ 躍遷與(2) $d-f$ 躍遷。多數三價稀土離子為內層之 $4f-4f$ 躍遷，由於此種躍遷是屬於宇稱禁制之躍遷，且 $4f^n$ 電子受到填滿電子的 $5s$ 、 $5p$ 軌域之電子遮蔽作用(shielding effect)，較不會受結晶場的影響，故其放射光譜呈線性、溫度淬變小且螢光壽命較長；而 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 之 $4f-5d$ 躍遷為帶狀光譜、主體晶格對放射光譜影響較大(放光範圍可由紫外光至紅外光波段)且螢光壽命較三價短。

在本論文研究中，主要是在探討 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之間的能量傳遞及其發光特性，下面就針對這兩個稀土離子之能階加以說明：

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

Ce^{3+} 的 $4f^1$ 電子基態能階受自旋軌域耦合(spin-orbit coupling)分裂為 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 兩能階，激發態 $5d$ 能階也會受到結晶場影響而分裂，故電子自激發態緩解到基態時，會產生兩組波數相差約 $2000cm^{-1}$ 的放光(如圖 1-5 所示)，而放光波長隨著不同結晶場與配位數的影響，其分布範圍可自藍光到紅光波段。

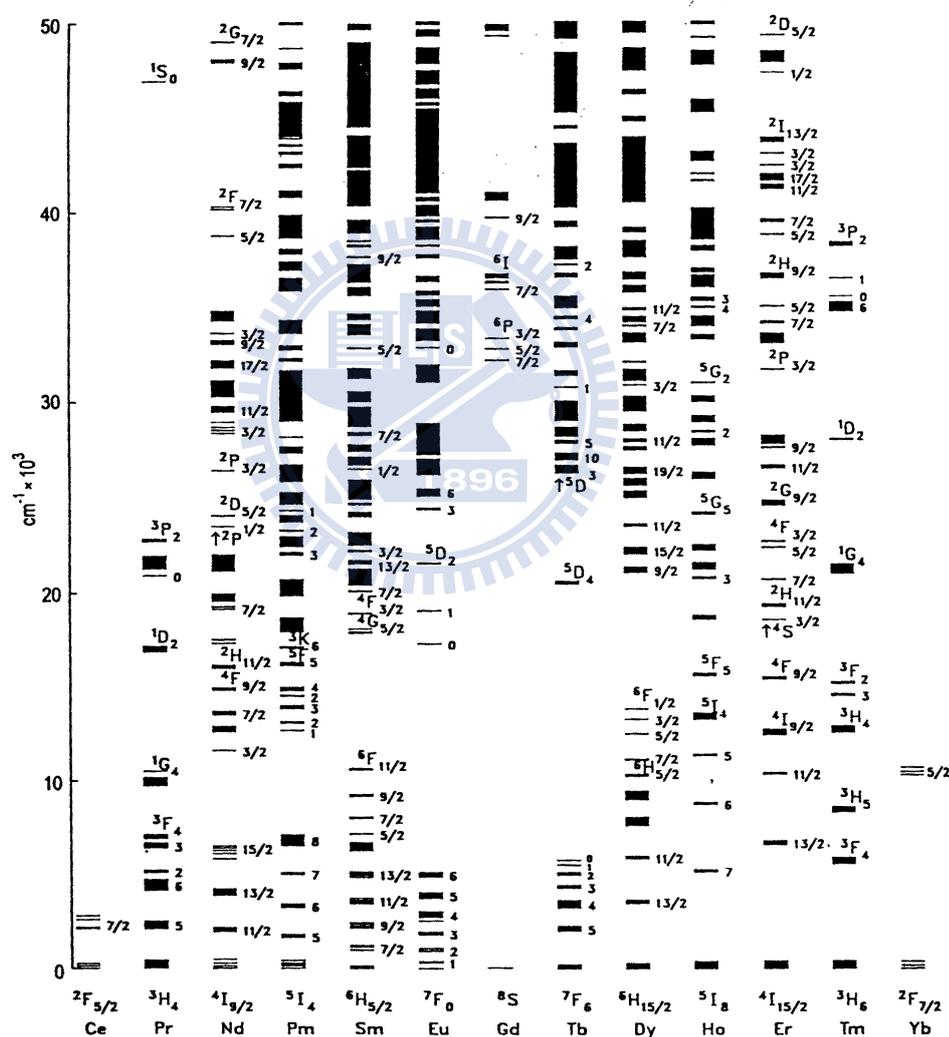


圖 1-4 自由態三價鏷系離子的 $4f^n$ 能階分布圖譜^[7]

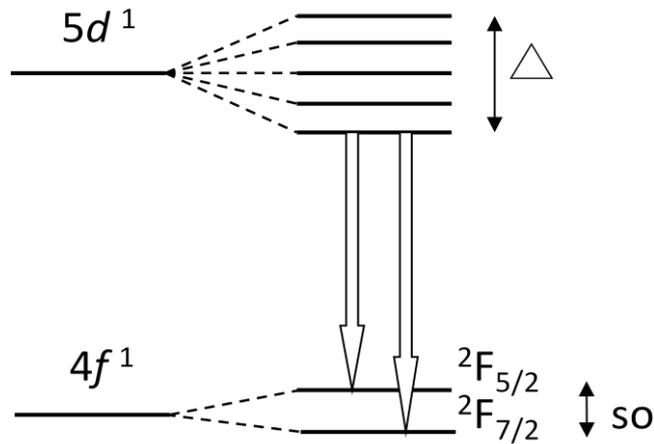
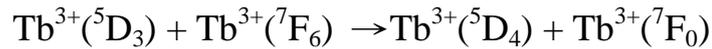


圖 1-5 Ce³⁺能階分裂示意圖^[5]

由於在大多數主體中 Ce³⁺放光範圍為紫外區，所以 Ce³⁺亦常被用做其它鐳系離子發光的敏化劑(sensitizer)，如 Ce³⁺→Tb³⁺、Ce³⁺→Eu²⁺等，可藉由能量傳遞提升活化劑的放光強度。

(2) Tb³⁺ (4f⁸)

Tb³⁺的放射波長通常為綠光範圍，其所對應的電子躍遷為⁵D₄→⁷F_J(J = 3, 4, 5, 6)，是重要的發射綠色螢光活化劑。主體中 Tb³⁺離子濃度較低時，會產生⁵D₃→⁷F_J躍遷的藍光或紫光發射，但當濃度提高時，會有⁵D₃躍遷放射的濃度淬滅和⁵D₄躍遷發射的增強現象，即所謂的交叉弛豫(cross relaxation)。在能量傳遞時，若只有部分激發能參與傳遞，此傳遞過程稱之為交叉弛豫，由於此過程取決於兩中心間的作用，故只有發生中心超過一定濃度時才會產生，當 Tb³⁺濃度過高時，會有下列能量轉移過程產生，相關能階躍遷如圖 1-6 所示：



第一個 Tb^{3+} 離子將 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 的能量轉移至第二個 Tb^{3+} 離子，導致第二個離子產生 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 的躍遷，此一過程造成高能級的發射淬滅，有利於低能級的發射。

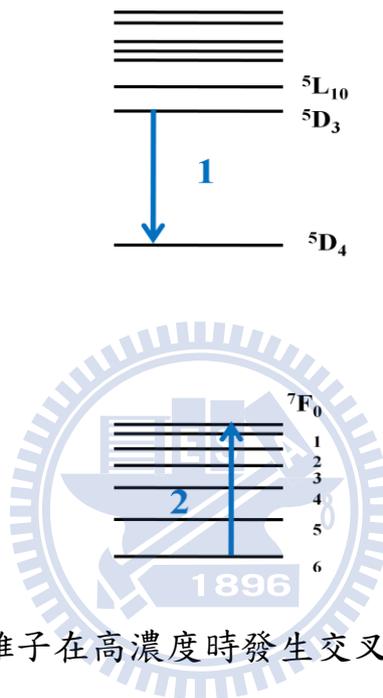


圖 1-6 Tb^{3+} 離子在高濃度時發生交叉弛豫的淬滅現象^[5]

1-2-3 能量轉移^[4,5,9]

螢光粉中活化中心之間的能量轉移(energy transfer)機制，主要可分為輻射(radiative)與非輻射(nonradiative)兩大類。輻射轉移通常發生於鄰近且共振頻率相同的活化中心，當活化中心 A_1 吸收足夠能量，其基態電子被激發到激發態後，緩解並釋放出光子，此光子被鄰近的活化中心 A_2 捕捉，轉而激發 A_2 的基態電子至激發態，所以輻射能量轉移可視為活化中心之間實質的

光子交換(virtual photon exchange)，如圖 1-7 所示。非輻射能量轉移過程中離子間並無帶電粒子轉移發生，其中最常見的機制為共振(resonance)能量轉移，共振能量轉移僅可發生於敏化劑與活化劑兩者之激發態與基態能量差相同[即共振狀態(resonance condition)]，且兩中心之間存在適當的相互作用，例如交換作用(exchange interaction)或多極作用(multipolar interaction)。

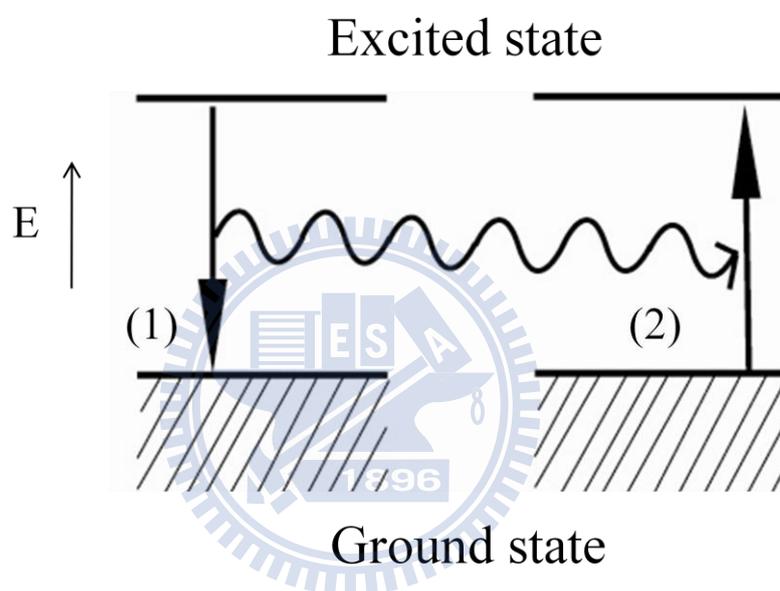


圖 1-7 活化中心之間實質的光子交換示意圖^[8]

實際上，此一共振狀態可視為敏化劑的放射光譜與活化劑的吸收光譜之相互重疊。由 Dexter 之推論可得以下關係式^[5]：

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

積分部分表示光譜重疊面積； $g_S(E)$ 和 $g_A(E)$ 分別表示標準化的敏化劑放射譜線與活化劑激發譜線； H_{SA} 代表相互作用的哈密爾敦函數(Hamiltonian)；矩陣部分表示起始狀態 $|S^*, A\rangle$ 與最終狀態 $\langle S, A^*|$ 之間的交互作用； P_{SA} 則

為能量轉移機率，因此當光譜無重疊時，共振能量轉移的現象也不會存在，
如圖 1-8 所示。

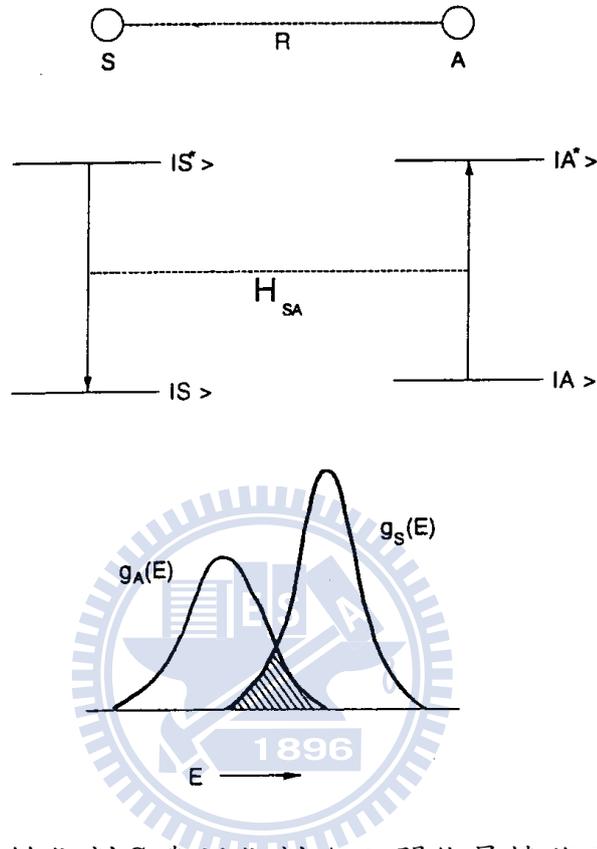


圖 1-8 敏化劑 S 與活化劑 A 之間能量轉移示意圖^[5]

Dexter 提出在敏化發光(sensitized luminescence)中整個能量傳遞過程是由以下五個步驟所組成^[9]：(1) 敏化劑吸收一個光子的能量 E_0 (2) 敏化劑將其在輻射躍遷中可用之電子能量 E_1 緩解至周圍晶格， $E_1 < E_0$ (3) E_1 轉移至活化劑 (4a) 可被用作活化劑輻射躍遷之電子能量 E_2 在活化劑周圍緩解， $E_2 < E_1$ (4b) 能量在敏化劑周圍緩解使其回到類似(但不需要完全一樣)原本未被激發前的狀態 (5) 放出能量為 E_2 的光。

步驟 2 發生的時間約為 10^{-13} 秒或更長，多餘的能量會藉由聲子發散到

晶格中，此步驟即和史托克位移(Stokes shift)有關。步驟 3 需要的時間和晶格中敏化劑與活化劑的距離有關，即和活化劑濃度 x_a 有關。當兩者之間的距離太大時，預測能量 E_1 可能會發生下列幾種情形：(a) 做為一個不一定會被活化中心吸收的光子，其和活化劑吸收光譜與敏化劑放射光譜之相交部分以及晶格中活化劑離子的總數有關 (b) 做為一個可能被另一敏化劑離子再吸收的光子，其和敏化劑本身激發光譜與放射光譜是否有重疊以及晶格中敏化劑離子的總數有關 (c) 做為另一敏化劑的電子激發能量 E_1 而不需要光子當作媒介物，其和敏化劑濃度 x_s 及敏化劑之激發光譜與放射光譜重疊的量有關 (d) 做為非輻射緩解之熱能。Dexter 在其報導中，並未詳細探討所有機制，而只專注於能量直接傳至活化中心之情形。假設 E_1 直接傳遞至活化劑離子，步驟 4 發生所需時間約大於 10^{-13} 秒左右；步驟 5 發生的時間長短則依其是否為禁止躍遷而需要 10^{-8} 秒或更長。

1-2-4 濃度淬滅(concentration quenching)^[5]

在多數情況下，當活化劑(activator)濃度超過一定數值後，發光效率將不再提高反而開始下降，此現象稱為濃度淬滅(concentration quenching)。這是由於活化劑濃度升高時，活化中心之間的距離變短，使得能量在晶格中持續轉移至其他活化劑離子的機率提高，以非輻射緩解形式散失所致。

1-2-5 CIE 色度座標

就人類的視覺觀點，感覺上同樣的色彩實際上卻有可能是由不同波長的色光所混合產生的效果，而紅、藍、綠三原色光按照不同比例的搭配，可讓我們的視覺上感受不同色彩的光，此乃三原色光原理^[10]。國際照明委員會(CIE, Commission Internationale de l'Eclairage)規定出一套標準色度系統，以700nm(紅)、546.1nm(綠)、435.8nm(藍)作為三原色光，且用數學線性操作變換之，並考慮光源發射強度與人眼對三原色之敏感變化，定義光譜三刺激值為 $r(\lambda)$ 、 $g(\lambda)$ 、 $b(\lambda)$ ，或稱之為三配色函數(color-matching functions)，故對任一彩色光F而言，其配色方程式可以下式表示之：

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

但因實驗結果得知在RGB表色系統中，部分光譜色之色度座標會出現負值，應用時不方便，故於1931年CIE提出CIE-XYZ國際色度學系統，又稱為XYZ國際座標制。其將原本之三刺激值 r 、 g 、 b 與色度座標 R 、 G 、 B 利用數學方程式轉為正值後，其關係如下：

$$X = 0.4990R + 0.310G + 0.200B$$

$$Y = 0.177R + 0.821G + 0.011B$$

$$Z = 0.01G + 0.990B$$

若將三刺激值直接表示色彩時，會因光強度使其產生變化，故依下式所標

準化(normalized)色度之數值即為色度座標值。

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

且 $x + y + z = 1$ ，若求出 x 與 y 數值，則 z 值隨之而定，故僅以 x 與 y 即可表示色度座標。

圖 1-9 中的黑色舌形曲線代表譜色軌跡，也就是說所有譜色光都在線上面，自然界中的色彩皆能使用整個閉合曲線及其內部所對應點的座標來表達。當量測光譜後，計算各個波長光線對光譜的貢獻，找出 x 、 y 值後，在色度座標圖上標定出正確的座標位置，我們就可以定義出螢光體所發出光之顏色。

由色度座標圖，不僅可以得知螢光體發光色彩，亦可得知其色彩飽和度，而後者對於螢光粉於顯示器之應用相當重要。為擴大由三原色所能合成之可見光光色範圍，螢光體顏色必須盡可能達到飽和以獲得較高之色純度(即需盡量靠近馬蹄形邊界)。此外，各色光進入眼睛時，其明亮度並不相同，即等能量之光因波長之不同，對其明暗感覺並非一定。人眼錐體細胞(cones)能充分發揮其功能之明亮度約為 2 cd/m^2 以上稱之為白晝視覺(daytime vision)，在此情形下，人眼對於波長 555nm 之黃綠光感到最為明亮。若波長逐漸偏離時，對人眼的刺激將逐漸降低，大約在 380nm 以下， 780nm 以上時人眼即毫無感覺。

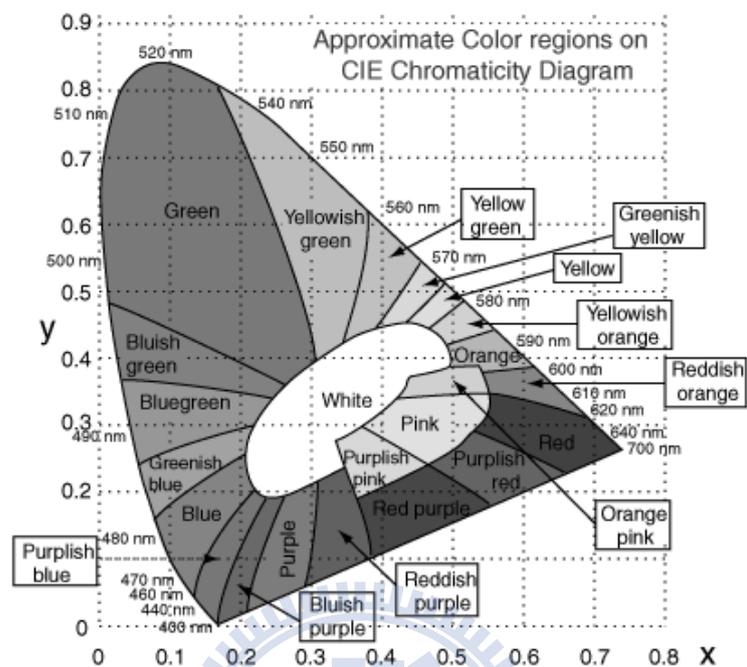
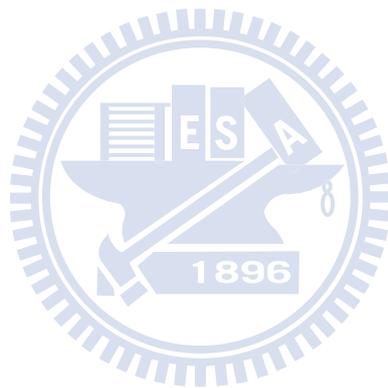


圖 1-9 C.I.E.色度座標

1-3 文獻回顧

為了發展發光效率更佳的螢光體，在固態材料中的共振能量轉移現象已被廣泛研究，而具有寬帶放射峰的離子常被用來敏化稀土離子以及過渡金屬離子。由於在固體中 Ce^{3+} 離子 $4f \rightarrow 5d$ 能階間之電偶極躍遷為選擇律所允許，故其為寬帶放射，文獻上有許多利用 Ce^{3+} 扮演敏化劑角色，將其部份能量傳遞給 Eu^{2+} ^[11]， Mn^{2+} ^[12]或 Tb^{3+} 等活化劑以提升放光效率之相關研究。而本論文探討之 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 共摻綠光螢光體部分，於1987年便由Zhao等人^[13]提出利用瞬態光譜探討 $LaOBr:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ 螢光體中 Ce^{3+} 及 Tb^{3+} 能量轉移機制及

溫度對能量轉移效率的影響。1990年 Srivastava 等人^[14]探討了 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 螢光體，並計算其中能量轉移臨界距離並探討能量轉移機制。2000年 Jia 等人^[15]提出 $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 螢光體研究結果，其顯示 Ce^{3+} 的摻雜能有效提升螢光體的發光強度。2006年 Lu 等人^[16]探討 BaBPO_5 中 Ce^{3+} 及 Tb^{3+} 能量轉移現象。



第二章 主體晶格結構簡介

2-1 $\text{Ca}_9\text{M}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al, Ga, In}$)

1990年，Golubev等人^[17]報導 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$)具有和 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 及白磷鈣鑛(whitlockite) $\text{Ca}_{18.17}\text{Mg}_{1.17}\text{Fe}_{0.83}\text{H}_{1.62}(\text{PO}_4)_{14}$ 非常相似的結構。其中 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 屬於菱斜晶系(rhombohedral)，JCPDS卡號00-048-1192，空間群為 $R3c$ ，晶格參數分別是 $a = 10.3092 \text{ \AA}$ ， $c = 37.2290 \text{ \AA}$ ， $V = 3426.59 \text{ \AA}^3$ ， $Z = 6$ 。 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 屬於菱斜晶系(rhombohedral)，JCPDS卡號00-050-1773，空間群為 $R3c$ ，晶格參數分別是 $a = 10.3188 \text{ \AA}$ ， $c = 37.1380 \text{ \AA}$ ， $V = 3424.58 \text{ \AA}^3$ ， $Z = 6$ 。而 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 屬於菱斜晶系(rhombohedral)，JCPDS卡號00-049-0503，空間群為 $R3c$ ，晶格參數分別是 $a = 10.4012 \text{ \AA}$ ， $c = 37.2700 \text{ \AA}$ ， $V = 3491.86 \text{ \AA}^3$ ， $Z = 6$ 。

圖2- 1為 $\text{Ca}_9\text{M}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al, Ga, In}$)晶體結構示意圖，其中Ca分別和5至6個 PO_4 四面體上的O鍵結形成三種不同配位環境，分別為Ca1(CN = 8)，Ca2 (CN = 8)，Ca3(CN = 9)，如圖2- 2所示； M^{3+} ($\text{M}^{3+} = \text{Al, Ga, In}$)則是與6個 PO_4 四面體上的O鍵結形成6配位。其中 Ca^{2+} 半徑為 1.12 \AA (CN = 8)、 1.18 \AA (CN = 9)；6配位的 M^{3+} 離子半徑分別為 Al^{3+} (0.535 \AA)、 Ga^{3+} (0.62 \AA)、 In^{3+} (0.8 \AA)。而本研究摻雜的 Ce^{3+} 半徑為 1.143 \AA (CN = 8)、 1.196 \AA (CN = 9)； Tb^{3+} 離子半徑為 1.04 \AA (CN = 8)、 1.095 \AA (CN = 9)。基於Shannon^[18]所提出之不同

陽離子配位數與有效離子半徑之間的關係，我們預期摻入之稀土離子傾向

佔據 Ca^{2+} 格位，故加入 Na^+ 進行電荷補償。

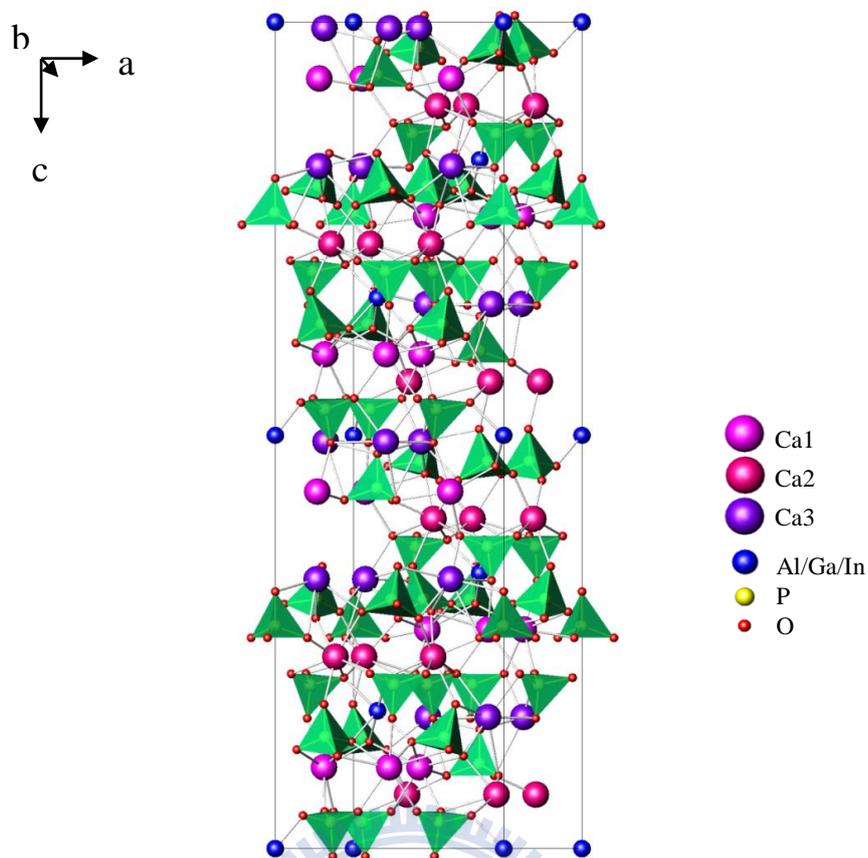


圖 2- 1 $\text{Ca}_9 \text{M}^{3+} (\text{PO}_4)_7$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 晶體結構示意圖

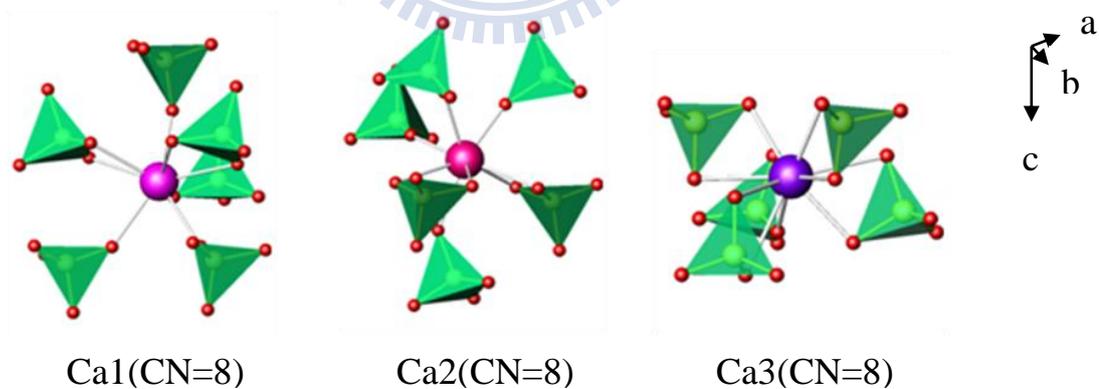


圖 2- 2 Ca 之不同格位的配位環境示意圖

2-2 Sr₉In(PO₄)₇

2002年，Belik等人^[19]報導了Sr₉In(PO₄)₇具有和β-Ca₃(PO₄)₂，白磷鈣鑛 (whitlockite) Ca_{18.17}Mg_{1.17}Fe_{0.83}H_{1.62}(PO₄)₁₄及Sr_{9+x}A_{1.5-x}(PO₄)₇ (A = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Cd)非常相似的結構，但Sr₉In(PO₄)₇屬於對稱性較低的單斜晶系 (monoclinic)，其ICSD卡號為59-722，空間群為I2/a，晶格常數分別是 a = 18.0425 Å，b = 10.6630 Å，c = 18.3714 Å，β = 132.926°，V = 2588.02 Å³，Z = 4。

圖2- 3為Sr₉In(PO₄)₇的晶體結構示意圖，其中Sr²⁺分別和5至6個PO₄四面體上的 O 鍵結形成五種不同配位環境，其分別為：Sr1 (CN = 9)、Sr2 (CN = 8)、Sr3 (CN = 9)、Sr4 (CN = 9)與Sr5 (CN = 9)，如圖2- 4所示；In³⁺則是與6個PO₄四面體上的O鍵結形成6配位。其中Sr²⁺半徑分別為1.26 Å (CN = 8)與1.31 Å (CN = 9)；6配位的In³⁺半徑為0.8Å。而本研究摻雜的Ce³⁺離子半徑為1.143 Å (CN = 8)、1.196 Å (CN = 9)；Tb³⁺離子半徑為1.04 Å (CN = 8)、1.095 Å (CN = 9)。基於Shannon^[18]所提出之不同陽離子配位數與有效離子半徑之間的關係，我們預期所摻入之Ce³⁺或Tb³⁺稀土離子傾向佔據Sr²⁺格位，故加入Na⁺以達成電荷補償。

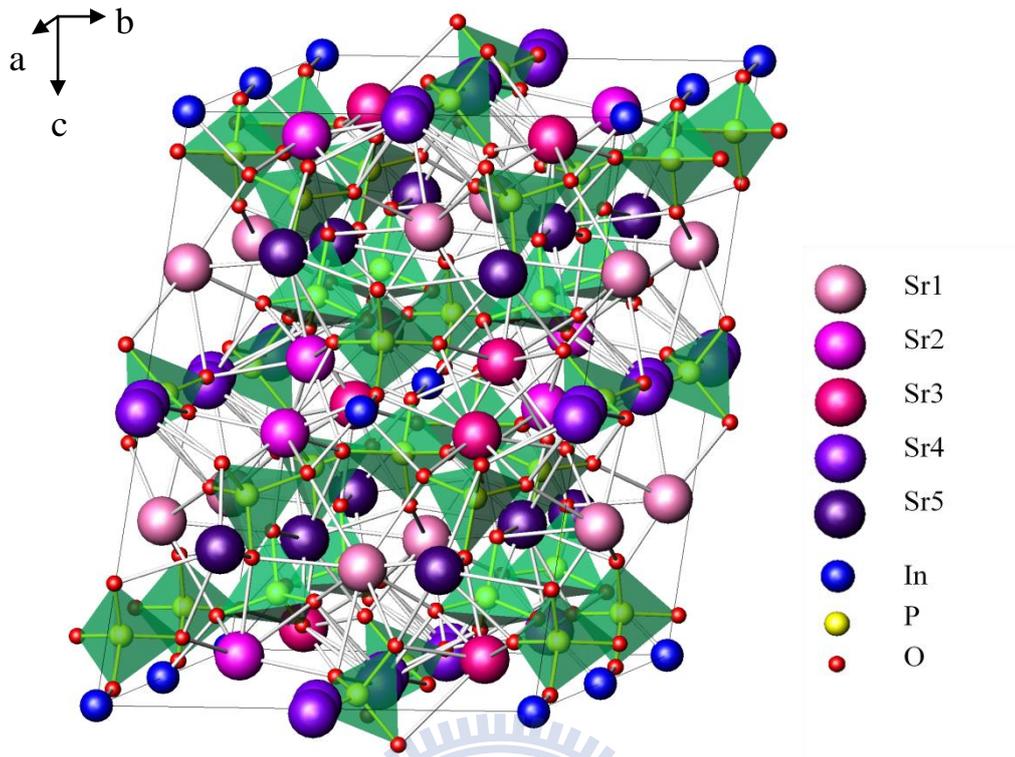


圖 2-3 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 晶體結構示意圖

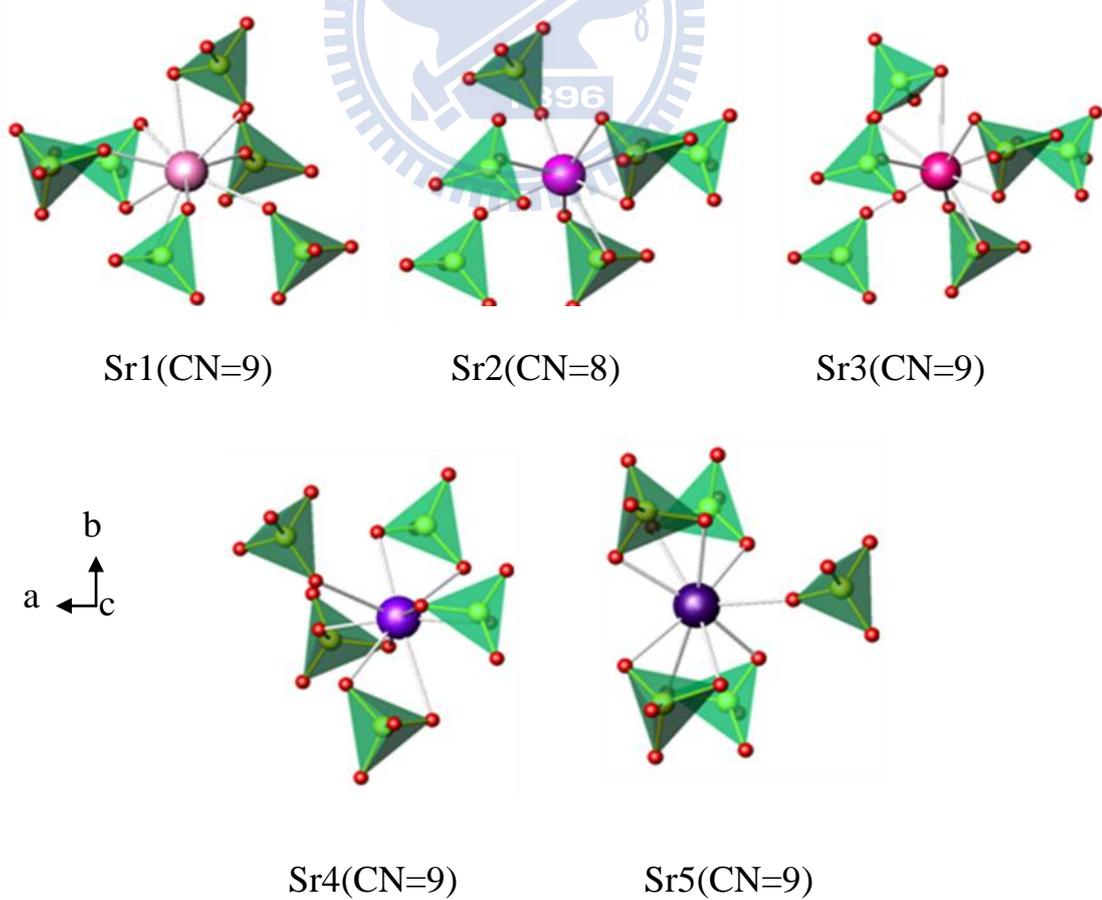


圖 2-4 佔據不同格位之 Sr^{2+} 配位環境示意圖

第三章 實驗方法

3-1 實驗藥品

- (1) 碳酸鈣 (Calcium carbonate)

CaCO_3 , 99.9%, Showa, Japan

- (2) 碳酸鋇 (Strontium carbonate)

SrCO_3 , 99.9+%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.

- (3) 氫氧化鋁 (Aluminum hydroxide)

$\text{Al}(\text{OH})_3$, 99.5%, Showa, Japan

- (4) 氧化鎢 (Gallium oxide)

Ga_2O_3 , 99.99+%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.

- (5) 氧化銦 (Indium oxide)

In_2O_3 , 99.99%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.

- (6) 碳酸鈉 (Sodium carbonate)

Na_2CO_3 , 99.95%, Acros organics

- (7) 氯化鈉 (Sodium chloride)

NaCl , 99.5%, Showa, Japan

- (8) 氧化鈰 (Cerium(IV) oxide)

CeO_2 , 99.9%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.

(9) 氧化鋇 (Terbium(III,IV) oxide)

Tb₄O₇, 99.9%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.

(10) 氧化鎔 (Europium(III) oxide)

Eu₂O₃, 99.9%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.

(11) 磷酸氫二銨 (di-Ammonium hydrogen phosphate,)

(NH₄)₂HPO₄, 99%, Merck, U.S.A.

3-2 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7,056cm³，配備Eurotherm 818P型溫控器及矽化鉬加熱元件，最高溫度可達1700°C及桃園縣平鎮市奇豪電熱有限公司生產的程式控溫升降爐，溫度上限為1620°C，加熱空間為5,915 cm³ 和11,340 cm³

(2) 高溫管狀通氣爐

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

(3) X 光繞射儀 (X-ray diffractometer)

X 光繞射儀為Bruker AXS D8 advance 機型，其光源為銅靶，功率為2.2 KW。X 光源產生之原理為利用40 kV的操作電壓，加速電子撞擊銅靶以激發銅原子，經單光晶體分光，使之產生波長為 1.5405\AA 的 $K\alpha$ 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。

(4) 螢光光譜儀 (Spectrofluorometer)

使用美國 Jobin Yvon-Spex Instruments S. A. Inc. 公司所製 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀，搭備450W 氙燈與Hamamatsu Photornics所製造R928 型光電倍增管為偵測器，掃瞄波長範圍為 200 nm至1000 nm。

(5) 色度座標分析儀 (Color chromaticity analyzer)

使用雷光公司代理日本製的色彩分析儀Laiko DT-100，利用螢光光譜儀的氙燈為激發光源，藉由儀器的CCD 偵測器可以量測樣品色度座標(x, y) 與輝度值(cd/m^2)；另外以工業技術研究院量測技術研究中心葉迎春博士所撰寫之色度座標分析軟體，將樣品量測所得到的PL光譜圖中強度對波長關係，利用該軟體計算各螢光體的色度座標(x, y)值。

(6) 熱淬滅(Thermal quenching)

本研究欲模擬螢光粉於實際應用所處之環境溫度，探討溫度與光譜之關係。實驗設備為光激發光譜儀(FluoroMax-3)之延伸，將以光纖導管連接樣品平台，搭配數位加熱器(THMS-600)與冷卻器，後者須配合液態氮使用，量測時，將粉體置於載具(holder)內並置入樣品平台，透過數位加熱器與冷卻器之溫度控制至所需溫度，即可量測粉體於不同溫度之光譜特性。此設備之最高溫度可達600°C，低溫則限於液態氮之極限，可達零下160°C。

(7) 掃描式電子顯微鏡(SEM)

使用日本 JEOL 公司生產的 JSM-6390LV 型掃描式電子顯微鏡，其加速電壓為 0.5-30kV，解析度可達 30 Å，本儀器系利用電磁場偏折聚焦電子，利用加速電子撞擊樣品產生背向散射電子及二次電子而成像，在本研究中利用 SEM 觀察螢光體粒徑大小及表面型態。

3-3 實驗步驟流程

本實驗使用高溫固態合成法製備所有螢光體，依化學計量去秤取一定莫耳比的起始物，經均勻混合研磨後，放入高溫爐燒結。在本論文研究中，大部分螢光體皆是利用較大的氧化鋁坩堝加入石墨粉後，再將裝有反應物的氧化鋁小坩堝放入其中(如圖 3-1 所示)，確保燒結時具有還原氣氛，避免活化劑在空氣中被氧化； $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 系列螢光體則是在高溫爐燒結過後，再

將產物於 5% H_2 與 95% N_2 混合氣氛下退火處理數小時，確保活化劑不會被氧化。燒結過後的產物經 X 光繞射儀確認樣品晶相後，再利用螢光光譜儀與色彩分析儀進行螢光體發光特性的研究。以下為樣品固態合成步驟的流程圖：

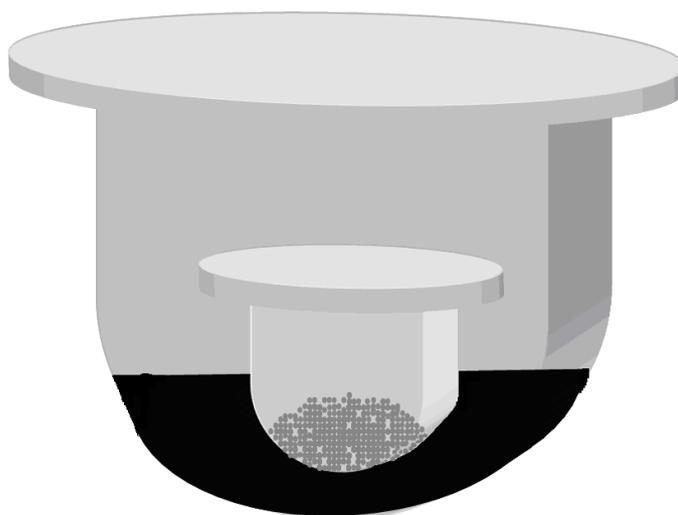


圖 3-1 石墨還原氣氛示意圖



3-3-1 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{R}^{3+}$ (R = Ce, Tb) 螢光體之合成

依化學計量秤取 CaCO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 與 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，將其均勻混合並以瑪瑙研钵磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝內。



將加蓋的氧化鋁小坩堝放入高溫爐內，在空氣中以 1100°C - 1300°C 燒結 8 小時，產物以 X 光繞射圖譜鑑定，藉以選擇最佳合成條件。



依化學計量秤取 CaCO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 Na_2CO_3 及所需摻雜活化劑離子氧化物，將其均勻混合並以瑪瑙研钵磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝內，再將加蓋的氧化鋁小坩堝置入盛有石墨粉之氧化鋁大坩堝中並加蓋(即為在石墨還原氣氛中，如圖 3- 1)，再放至高溫爐中以 1200°C 燒結 8 小時。



對所得產物進行 XRD 結構與晶相分析、螢光光譜量測與色度座標測定。

3-3-2 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7\text{:R}^{3+}$ (R = Ce, Tb) 螢光體之合成

依化學計量秤取 CaCO_3 、 Ga_2O_3 與 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，將其均勻混合並以瑪瑙研碓磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝內。



將加蓋的氧化鋁小坩堝放入高溫爐內，在空氣中以 1100°C - 1300°C 燒結 8 小時，產物以 X 光繞射鑑定，藉以選擇最佳合成條件。



依化學計量秤取 CaCO_3 、 Ga_2O_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 Na_2CO_3 及所需摻雜活化劑離子的氧化物，將其均勻混合並以瑪瑙研碓磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝內，再將加蓋的氧化鋁小坩堝置入盛有石墨粉之氧化鋁大坩堝中並加蓋(即為在石墨還原氣氛中，如圖 3-1)，再放至高溫爐中以 1200°C 燒結 8 小時。



對所得產物進行 XRD 結構與晶相分析、螢光光譜量測與色度座標測定。

3-3-3 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{R}^{3+}$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Tb}$) 螢光體之合成

依化學計量秤取 CaCO_3 、 In_2O_3 與 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，將其均勻混合並以瑪瑙研碓磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝內。



將加蓋的氧化鋁小坩堝放入高溫爐內，在空氣中以 1100°C - 1300°C 燒結 8 小時，產物以 XRD 圖譜鑑定，選擇最佳合成條件。



依化學計量秤取 CaCO_3 、 In_2O_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 Na_2CO_3 及所需摻雜活化劑離子的氧化物，將其均勻混合並以瑪瑙研碓磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝內，再將加蓋的氧化鋁小坩堝置入盛有石墨粉之氧化鋁大坩堝中並加蓋(即為在石墨還原氣氛中，如圖 3-1)，再放至高溫爐中以 1200°C 燒結 8 小時。



對所得產物進行 XRD 結構與晶相分析、螢光光譜量測與色度座標測定。

3-3-4 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{R}^{3+}$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Tb}$) 螢光體之合成

依化學計量秤取 SrCO_3 、 In_2O_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 及總重 5wt% 之 NaCl ，均勻混合並以瑪瑙研砵磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝內。



將加蓋的氧化鋁小坩堝放入高溫爐內，在空氣中以 1100°C - 1400°C 燒結 8 小時，產物以 XRD 圖譜鑑定，藉以選擇最佳合成條件。



依化學計量秤取 SrCO_3 、 In_2O_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 Na_2CO_3 及所需摻雜活化劑離子的氧化物，將其均勻混合並以瑪瑙研砵磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝內，再放至高溫爐中以 1300°C 燒結 8 小時。



將上述燒結完的粉末放入船型氧化鋁坩堝，並將船型坩堝放入石英管內，石英管再放到管狀爐中且通入 5% H_2 與 95% N_2 混合氣體以 700°C 退火處理 6 小時。



對所得產物進行 XRD 結構與晶相分析、螢光光譜量測與色度座標測定。

第四章 結果與討論

4-1 主體之X光繞射圖譜與晶相分析

4-1-1 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{R}$ ($\text{R} = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$)與 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ X光繞射圖譜之研究

圖 4- 1 為 1200°C 所合成 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 主體及分別摻雜不同濃度稀土離子所得的螢光體之 X 光粉末繞射圖譜。圖中顯示在此溫度製備的主體為純相，且在分別摻入不同濃度稀土離子使其放光強度最佳化 ($\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:7\%\text{Tb}^{3+}$ 與 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:5\%\text{Ce}^{3+}, 3\%\text{Tb}^{3+}$)，XRD 圖譜顯示其晶相仍沒什麼變化，顯示其結構並未因摻雜稀土離子而改變。

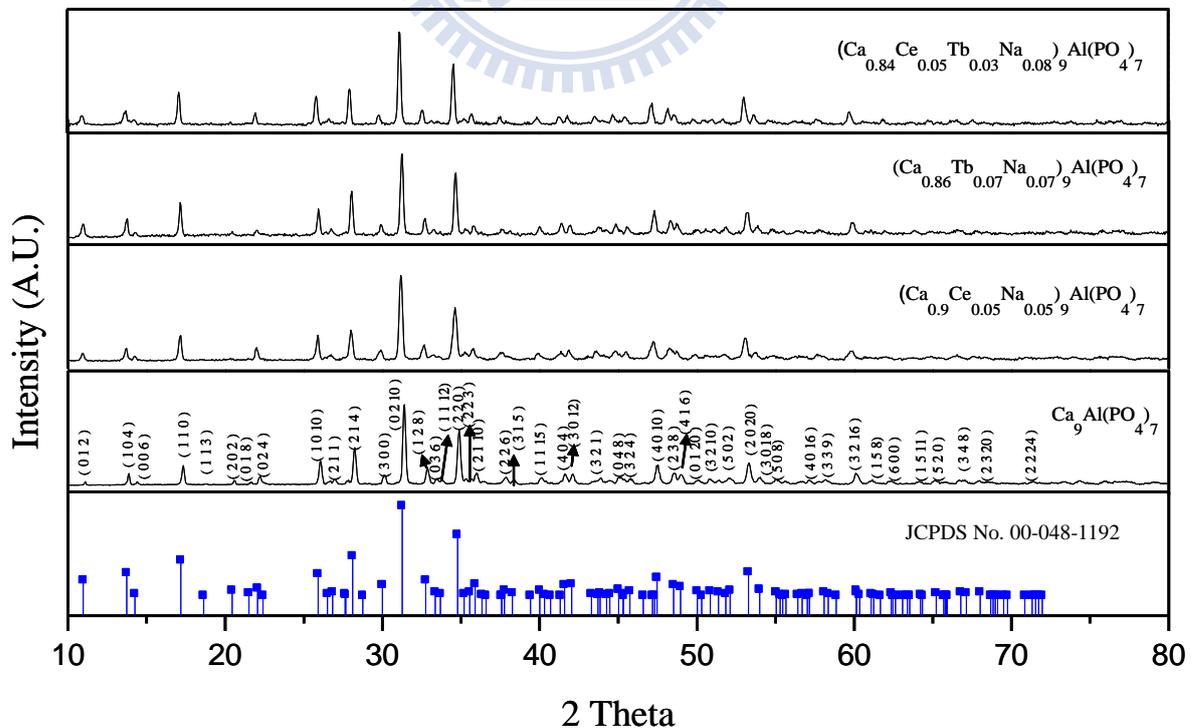


圖 4- 1 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 系列螢光體之 XRD 圖譜比較

4-1-2 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{R}$ ($\text{R} = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$)與 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ X光繞射圖譜之研究

圖4- 2為1200°C所合成 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 主體及分別摻雜不同濃度稀土離子所得螢光體之X-光粉末繞射圖譜，圖譜顯示在此溫度製備的主體為純相，且在分別摻入不同濃度稀土離子使其達到最佳放光強度時($\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:6\%\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:8\%\text{Tb}^{3+}$ 與 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:6\%\text{Ce}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$)，XRD圖譜顯示其晶相與 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 相似，顯示其結構並未因摻雜稀土離子而改變。

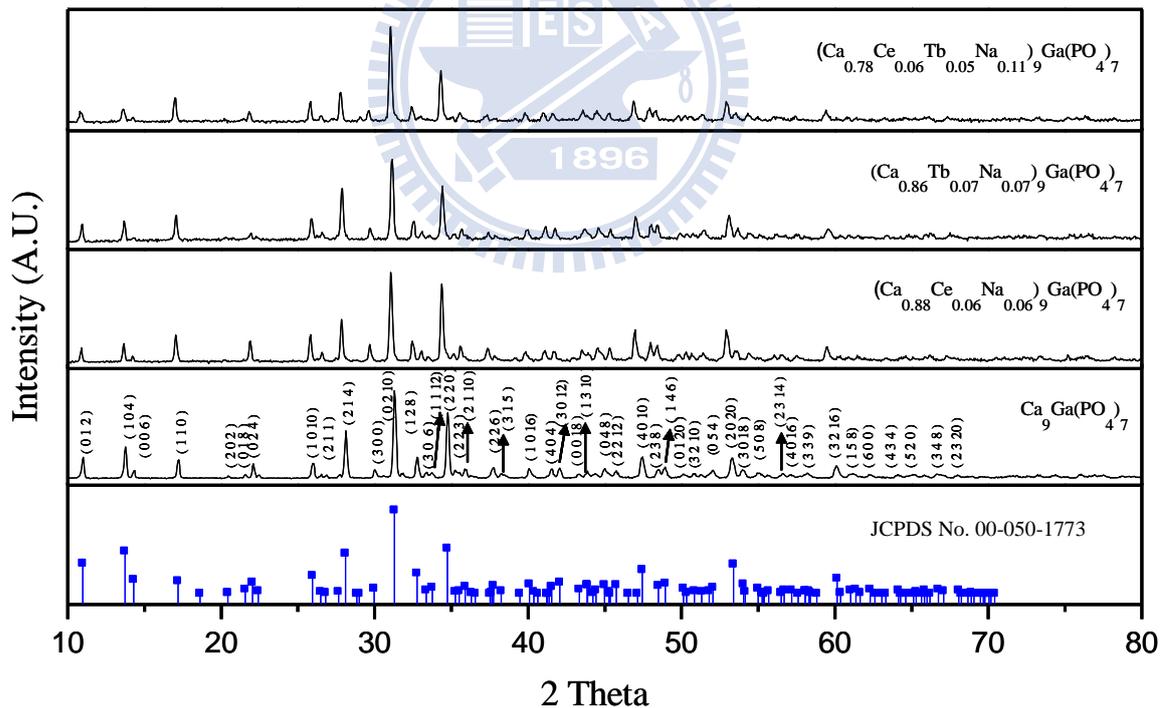


圖 4- 2 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 系列螢光體之 XRD 圖譜比較

4-1-3 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{R}$ ($\text{R} = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$)與 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ X光繞射圖

譜之研究

圖4- 3為在 1200°C 所合成的 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 主體及分別摻雜不同濃度稀土離子螢光體之X-光粉末繞射圖譜，圖中顯示在此溫度所製備的主體為純 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 相，且在分別摻入不同濃度稀土離子使其放光強度達到最佳時($\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:6\%\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:8\%\text{Tb}^{3+}$ 與 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:6\%\text{Ce}^{3+},6\%\text{Tb}^{3+}$)，X光繞射圖譜顯示其晶相無變化，故可得知其結構並未因摻雜稀土離子而改變。

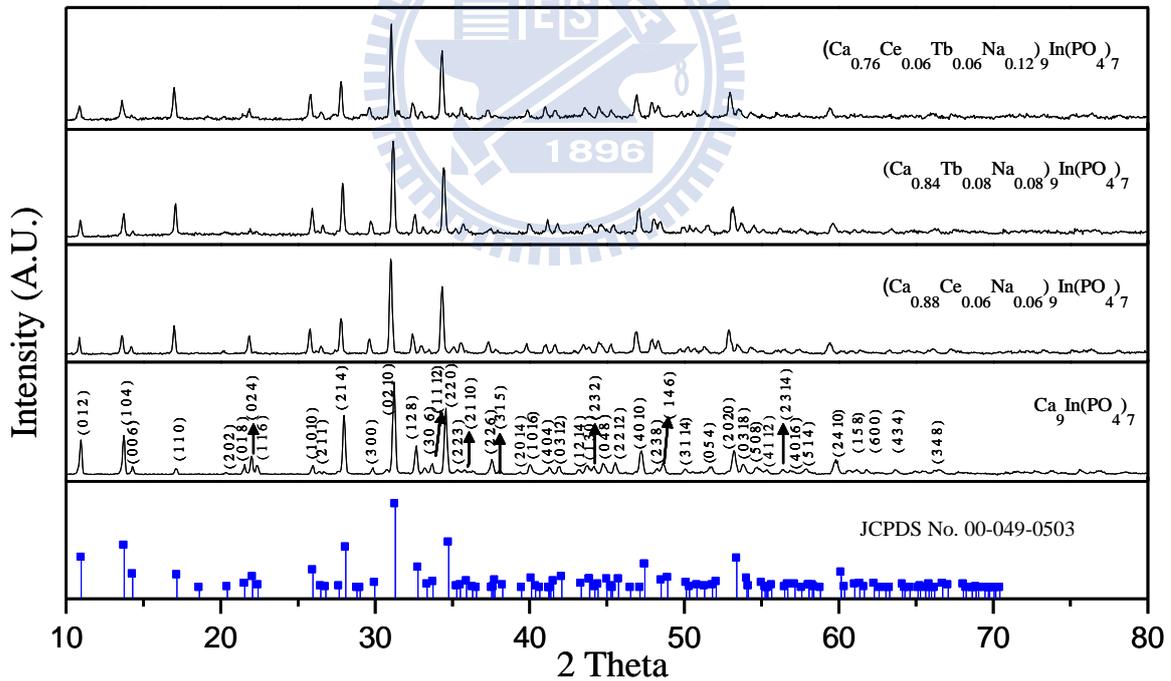


圖 4- 3 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 系列螢光體之 XRD 圖譜比較

4-1-4 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{R}$ ($\text{R} = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$)與 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ X光繞射圖譜之研究

圖4- 4為反應物在高溫爐中以 1300°C 所燒結的 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 主體及摻雜不同濃度稀土離子的螢光體之X-ray粉末繞射圖譜。圖中顯示在此溫度製備的主體為純相，在分別摻入不同濃度稀土離子使其達到最佳放光強度時($\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:2.5\%\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:2.5\%\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:2.5\%\text{Ce}^{3+}, 2.5\%\text{Tb}^{3+}$)，也幾乎為一純相，但在 2θ 角 28° 及 34° 處出現對應於 $\text{Sr}_3\text{In}(\text{PO}_4)_3$ 相之繞射峯，但整體來看主要皆為 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 之晶相，顯示其晶相仍為 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 相。

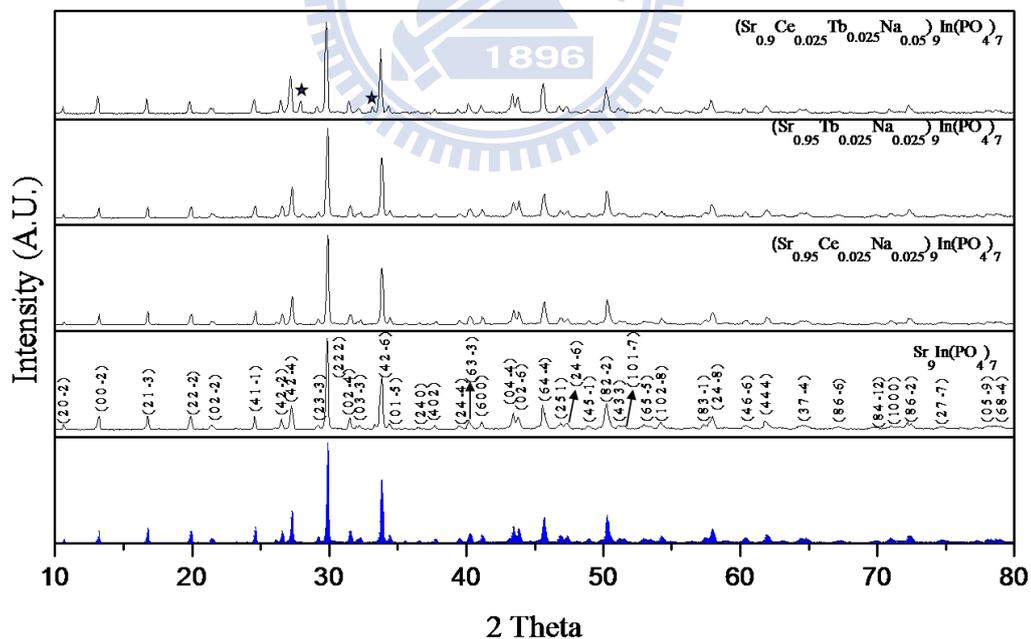


圖 4- 4 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 系列螢光體之 XRD 圖譜比較

4-1-5 本研究全系列螢光體之主體晶格參數之比較

本論文研究中， Ce^{3+} 或 Tb^{3+} 單摻或 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共摻於 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 之製備皆採用固態合成法，並以 CCFL 燈管所適用之激發波長(254 nm)去激發螢光粉以進行發光特性探討。表 2 為研究四系列螢光體之晶格參數與其最佳合成條件之比較。

表 2 全系列螢光體主體晶格參數與製程溫度之比較

化合物	$\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$
Pattern No.	JCPDS 00-048-1192	JCPDS 00-050-1773	JCPDS 00-049-0503	ICSD 59722
Symmetry	Rhombohedral	Rhombohedral	Rhombohedral	monoclinic
Space group	R3c	R3c	R3c	I2/a
a(Å)	10.3092	10.3188	10.4012	18.0425
b(Å)	10.3092	10.3188	10.4012	10.663
c(Å)	37.229	37.138	37.27	18.3714
V(Å ³)	3426.59	3424.58	3491.86	2588.02
Z	6	6	6	4
最佳合成溫度	1200°C	1200°C	1200°C	1300°C
格位	Ca1 (CN = 8) Ca2 (CN = 8) Ca3 (CN = 9) In (CN = 6) P (CN = 4)	Ca1 (CN = 8) Ca2 (CN = 8) Ca3 (CN = 9) In (CN = 6) P (CN = 4)	Ca1 (CN = 8) Ca2 (CN = 8) Ca3 (CN = 9) In (CN = 6) P (CN = 4)	Sr1 (CN = 9) Sr2 (CN = 8) Sr3 (CN = 9) Sr4 (CN = 9) Sr5 (CN = 9) In (CN = 6) P (CN = 4)
Reference	[17]	[17]	[17]	[19]

4-2 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ (M = Al, Ga, In)與 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體發光特性之研究

4-2-1 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 發光特性之研究

圖4- 5為 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{Na}_{0.05})_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 的激發與放射光譜，圖中顯示其激發光譜為由數個吸收峰組成的寬帶吸收(220nm~350nm)，此吸收峰群為源自於 Ce^{3+} 的基態能階($4f^1$)和受結晶場影響而分裂的數個 $5d^1$ 能階之間的躍遷所致。而在254 nm波長激發下，產生放射光譜範圍在320nm到440nm的不對稱寬帶放光，其放光強度隨 Ce^{3+} 摻雜濃度增加而增強，當摻雜濃度為5%時達到最高值($\lambda_{\text{em}} = 365\text{nm}$)，若再提高 Ce^{3+} 濃度，則會受到活化劑之間能量互相傳遞的影響，而導致放光強度減弱，產生濃度淬滅(concentration quenching)的現象，如圖4- 6所示。

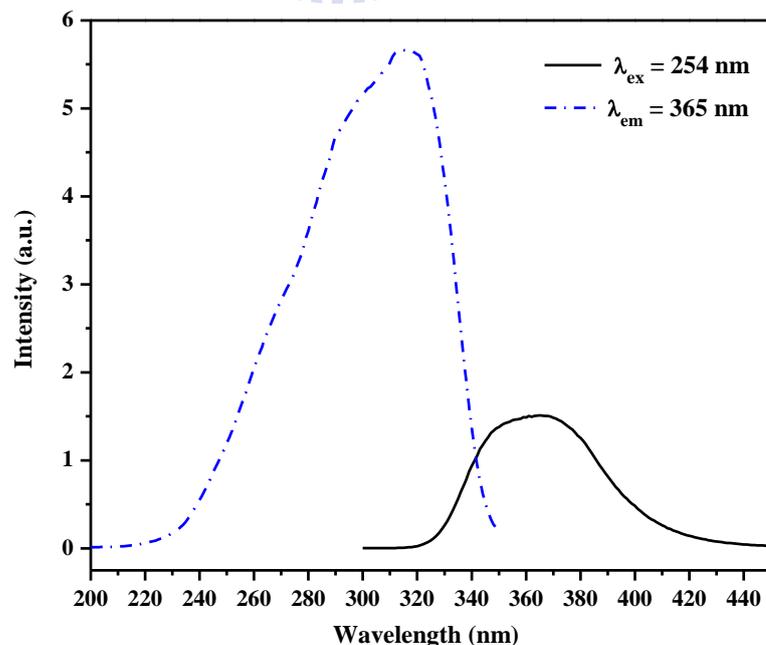


圖 4- 5 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{Na}_{0.05})_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 激發與放射光譜

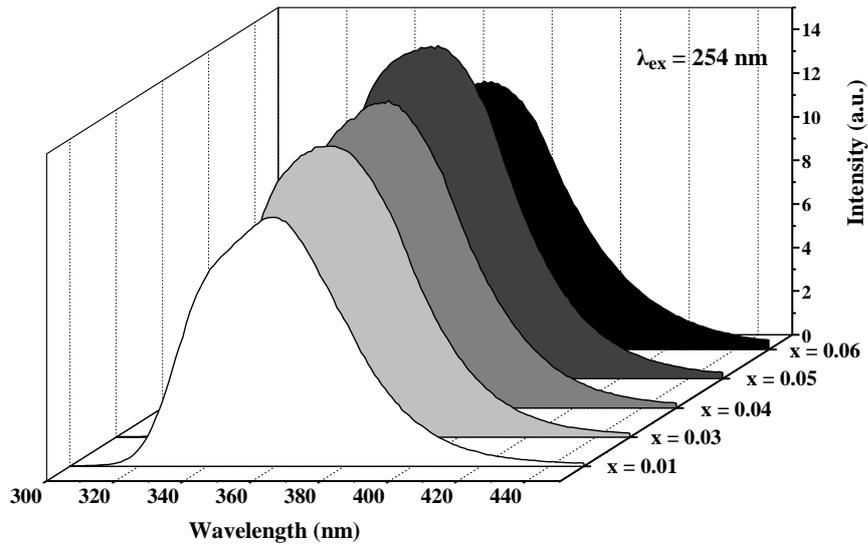


圖4- 6 $(Ca_{1-2x}Ce_xNa_x)_9Al(PO_4)_7$ 放射光譜與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係

圖4- 7顯示 $(Ca_{1-2x}Ce_xNa_x)_9Al(PO_4)_7$ 在摻雜不同 Ce^{3+} 濃度後，其放光位置產生些微紅位移現象，此現象在文獻當中也有被觀察到^[20]，這是由於 Ce^{3+} 濃度提高時， Ce^{3+} 離子之間的距離越變越近，故提高了能量在各活化中心之間轉移的機率所致。而在各離子間非輻射放光形式的能量轉移，可能經由交換作用(exchange interaction)、輻射再吸收(radiation reabsorbtion)或是多偶極交互作用(multipolar-multipolar interaction)三種方式。在本論文研究中，由於 Ce^{3+} 離子為 $4f^1 \rightarrow 4f^05d$ 之選擇律允許躍遷，但在交換作用中其條件須為選擇率禁止之躍遷，且活化中心間的距離需小於 4\AA ，故可先排除交換作用之可能性。然而因 Ce^{3+} 離子為 $4f^1 \rightarrow 4f^05d$ 之選擇律允許躍遷，能量轉移機制應該是由電多偶極交互作用所主導。此外，輻射再吸收會發生在激發光譜與放射光譜有寬帶重疊的情形下。如圖4- 5所示，可觀察到其光譜有部分為重

疊區塊，故在 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 中能量也會藉由輻射再吸收形式轉移。

如同上面所述，當 Ce^{3+} 的濃度提高時，能量由 Ce^{3+} 離子較高之 $5d$ 能階轉移至較低之 $5d$ 能階的機率也隨之提高，使得電子更有可能由較低之 $5d$ 激發態能階放光回至 $4f$ 基態能階，進而使放光產生紅位移現象；另外在 Ce^{3+} 的濃度提高時，也會發生輻射再吸收情形，使得光譜邊緣較高能量部分放射帶強度被減弱，而產生放光光譜紅位移的現象。

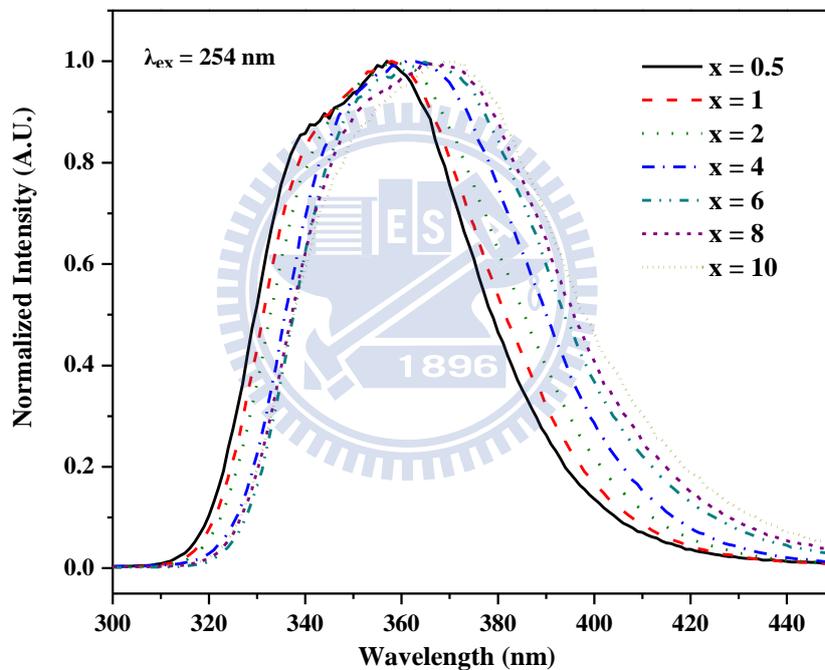


圖4- 7 $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x)_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 放光波長與Ce摻雜濃度示意圖

由於 Ce^{3+} 的 $4f^1$ 基態能階受到spin-orbital coupling的影響會分裂為 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 兩能階，此能量相近的兩放射峰重疊會使放光光譜呈現不對稱的寬帶放光。而在 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 主體當中Ca有三種格位，一種格位預期會放出兩組能量相近的光，即能量從激發態 $5d^1$ 能階緩解至 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 兩基態能階，故利用

peak fit軟體將其放光光譜解析為六個波峰，分別為344、358、368、375、385與404nm，如圖4- 8所示。經計算顯示 ${}^2F_{5/2}$ 和 ${}^2F_{7/2}$ 的能階分裂大小約為 $1,900\text{cm}^{-1}$ 左右，此實驗值與理論值 2000cm^{-1} 相近。

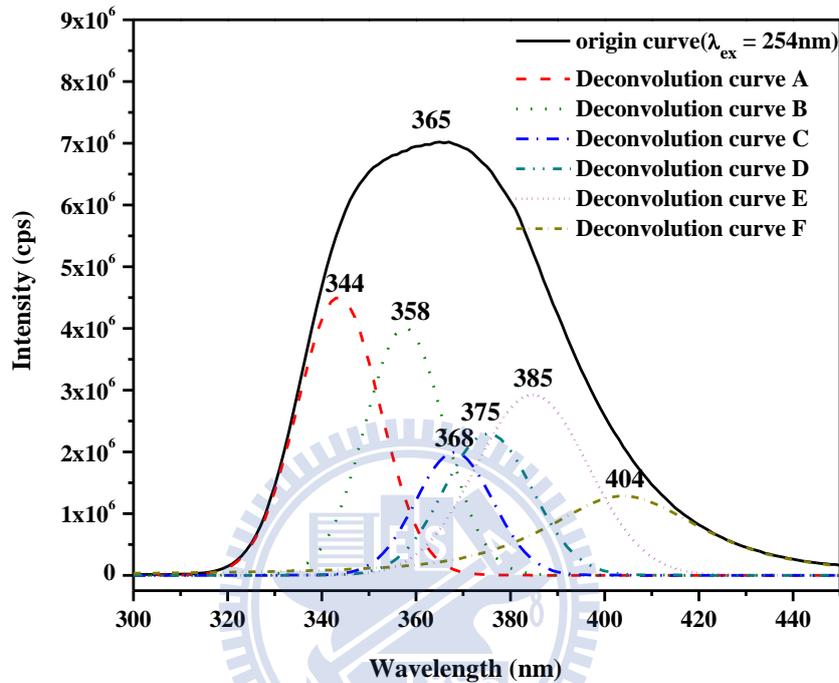


圖 4- 8 $(\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{Na}_{0.05})_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 放光光譜之解析

4-2-2 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 發光特性之研究

圖4- 9為 $(\text{Ca}_{0.88}\text{Ce}_{0.06}\text{Na}_{0.06})_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 的激發與放射光譜，圖中顯示激發光譜為由數個吸收峰所組成的寬吸收帶(220nm~350nm)，這些吸收峰是源自於 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 之間的躍遷所致。而在254nm激發下，產生放射光譜範圍在320nm到440nm的不對稱寬帶放光，其放光強度會隨著 Ce^{3+} 的摻雜濃度上升而增強，當摻雜濃度為6%時達到最大值(放光波長為367nm)，若再提高 Ce^{3+} 濃度，則

會受到活化劑之間能量互相傳遞的影響，而導致放光強度減弱，即有濃度淬滅(concentration quenching)的現象產生，如圖4- 10所示。

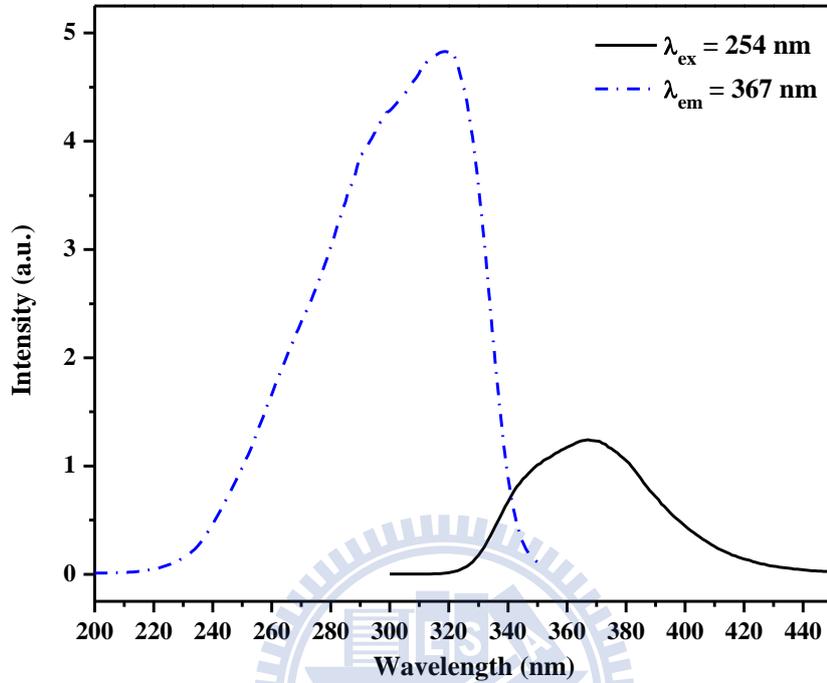


圖 4- 9 $(\text{Ca}_{0.88}\text{Ce}_{0.06}\text{Na}_{0.06})_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 激發與放射光譜

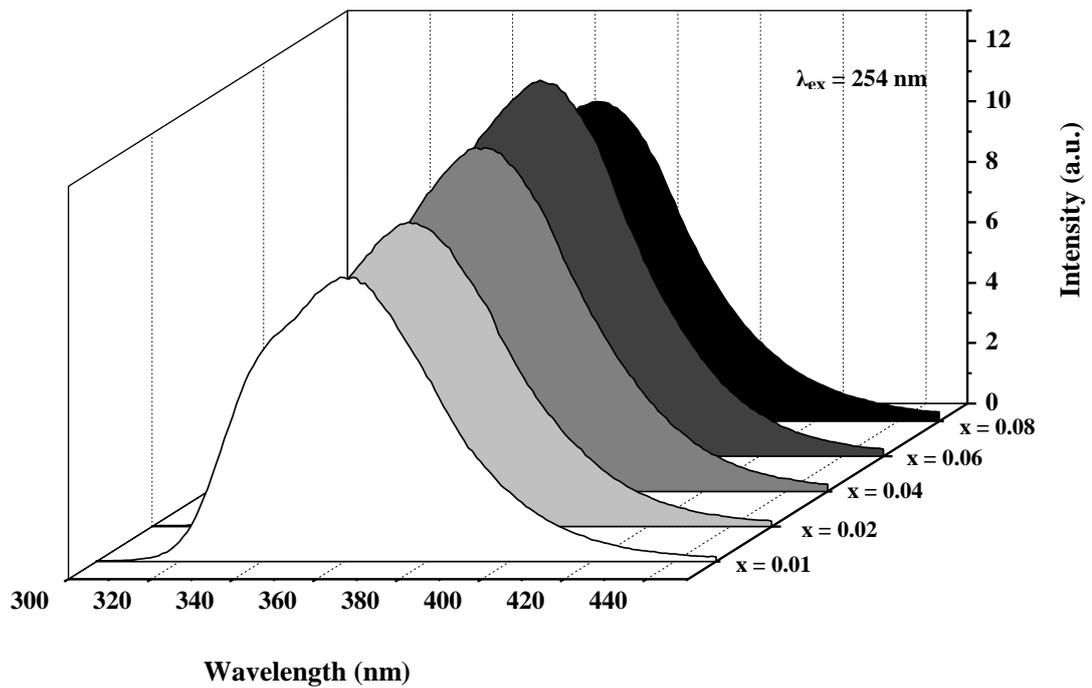


圖4- 10 $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x)_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係

如同在 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 觀察到之現象，由圖 4- 11 可看出當 $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x)_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 中之x值逐漸提高時，其放光位置也產生了些微紅位移現象。而如同4-2-1所提，由於 Ce^{3+} 離子為 $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d$ 之選擇律允許躍遷，但在交換作用中其條件須為選擇率禁止之躍遷，故可先排除交換作用之可能性，並推測其能量轉移機制應該是由電多偶極交互作用所主導。此外，如圖4- 9所示，可觀察到其光譜有部分為重疊區塊，故在 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7 : \text{Ce}^{3+}$ 中能量也會藉由輻射再吸收形式轉移。

如同上面所述，當 Ce^{3+} 的濃度提高時，能量由 Ce^{3+} 離子較高之5d能階轉移至較低之5d能階的機率也隨之提高，使得電子更有可能由較低之5d激發態能階放光回至4f基態能階，進而使放光產生紅位移現象；另外在 Ce^{3+} 的濃度提高時，也會發生輻射再吸收情形，使得光譜邊緣較高能量部分放射帶強度被減弱，而產生放光光譜紅位移的現象。

此外， Ce^{3+} 在一種格位中預期會放出兩組能量相近的光，即能量從激發態 $5d^1$ 能階緩解至 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 兩基態能階，而在 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 主體中 Ca^{2+} 有三種格位，故利用peak fit軟體將其放光光譜解析波長分別為343、358、368、378、385與408nm之六個波峰，如圖4- 12所示。經計算顯示 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 的能

階分裂大小約為 $1,950\text{cm}^{-1}$ 左右，此實驗值與理論值 2000cm^{-1} 相近。

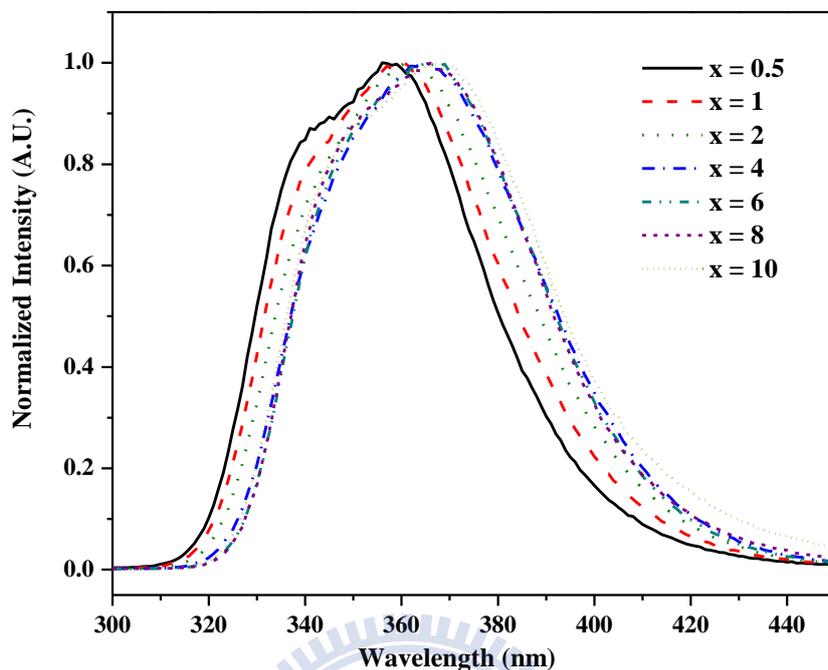


圖 4- 11 $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x)_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 發光波長與 Ce^{3+} 摻雜濃度示意圖

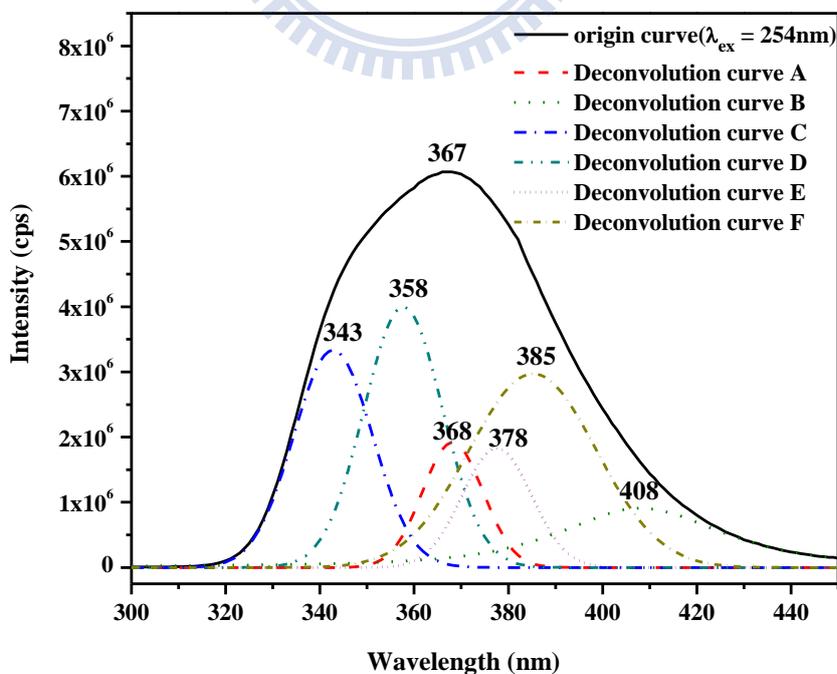


圖 4- 12 $(\text{Ca}_{0.88}\text{Ce}_{0.06}\text{Na}_{0.06})_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 發光光譜之解析

4-2-3 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 發光特性之研究

圖4- 13為 $(\text{Ca}_{0.88}\text{Ce}_{0.06}\text{Na}_{0.06})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 的激發與放射光譜，其顯示約在220 nm~350 nm有源自於 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 躍遷所造成的寬帶吸收。在254nm激發下，產生範圍在320nm到440nm的不對稱寬帶之放射光譜，而其放光強度會隨著 Ce^{3+} 的摻雜濃度上升而提高，如圖4- 14所示，當摻雜濃度為6%時達到最大值(放光波長為367nm)，若再將 Ce^{3+} 濃度提高，則有濃度淬滅(concentration quenching)的現象產生。

如同前面所發現之現象，由圖4- 15可看出當 $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x)_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 中之x值逐漸提高時，其放光波長也產生了些微紅位移現象。而如同4-2-1所提，由於 Ce^{3+} 離子為 $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d$ 之選擇律允許躍遷，但在交換作用中其條件須為選擇率禁止之躍遷以及臨界距離小於5Å，故可先排除交換作用之可能性，並推測其能量轉移機制應該是由電多偶極交互作用所主導。此外，如圖4- 13所示，可觀察到其光譜有部分為重疊區塊，故在 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 中能量也會藉由輻射再吸收形式轉移。

如上所述，當 Ce^{3+} 的濃度提高時，能量由 Ce^{3+} 離子較高之5d能階轉移至較低之5d能階的機率也隨之提高，造成電子較可能由較低之5d激發態能階放光回至4f基態能階，進而使放光產生紅位移現象；另外在 Ce^{3+} 的濃度提高時，也會發生輻射再吸收情形，使得光譜邊緣較高能量部分放射帶強度被

減弱，而產生放光光譜紅位移的現象。

此外， Ce^{3+} 在一種格位中預期會放出由激發態 $5d^1$ 能階緩解至 $^2\text{F}_{5/2}$ 和 $^2\text{F}_{7/2}$ 兩基態能階之兩種波長的光，而在 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 主體當中 Ca^{3+} 具有三種格位，故利用peak fit軟體將其放光光譜解析為342、356、366、375、382、405nm六個波峰，如圖4- 16所示。經計算顯示 $^2\text{F}_{5/2}$ 和 $^2\text{F}_{7/2}$ 的能階分裂大小約為 $1,950\text{cm}^{-1}$ 左右，此實驗值與理論值 2000cm^{-1} 相近。

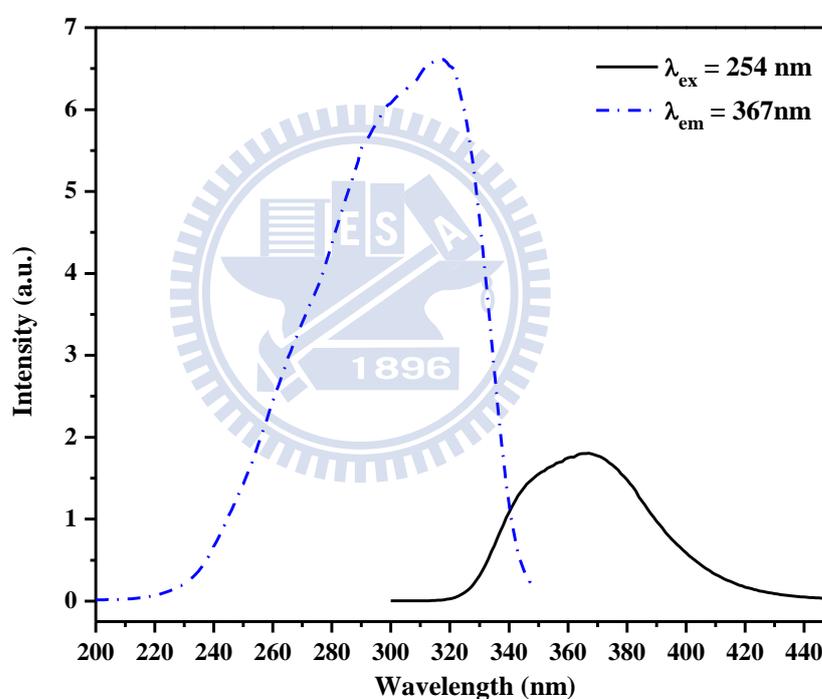


圖 4- 13 $(\text{Ca}_{0.88}\text{Ce}_{0.06}\text{Na}_{0.06})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 激發與放射光譜

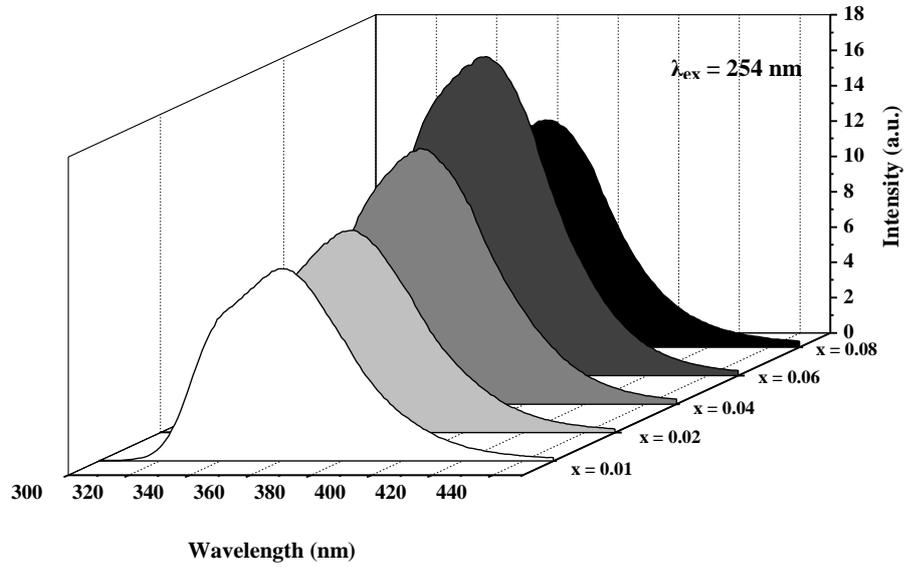


圖 4- 14 $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x)_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Ce 摻雜濃度之關係

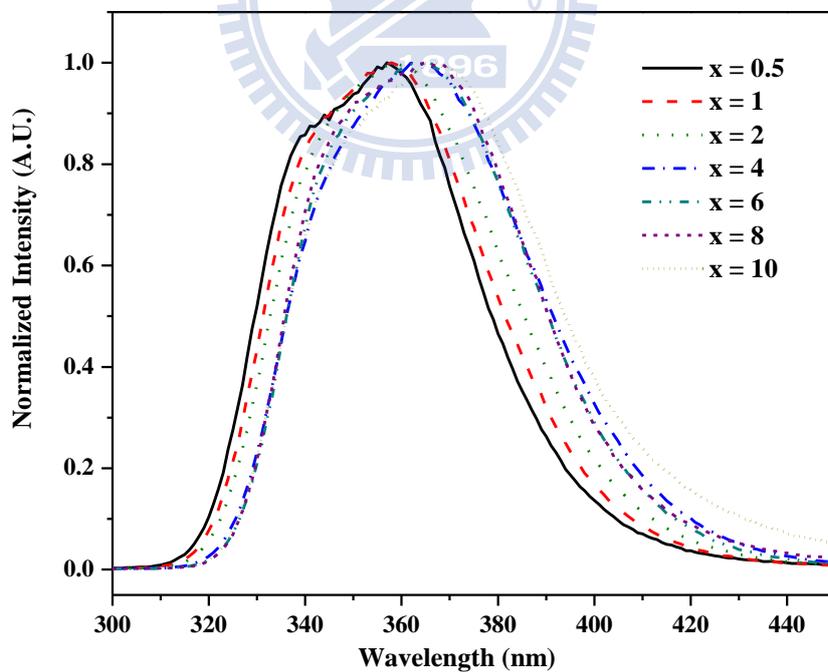


圖 4- 15 $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x)_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放光波長與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係

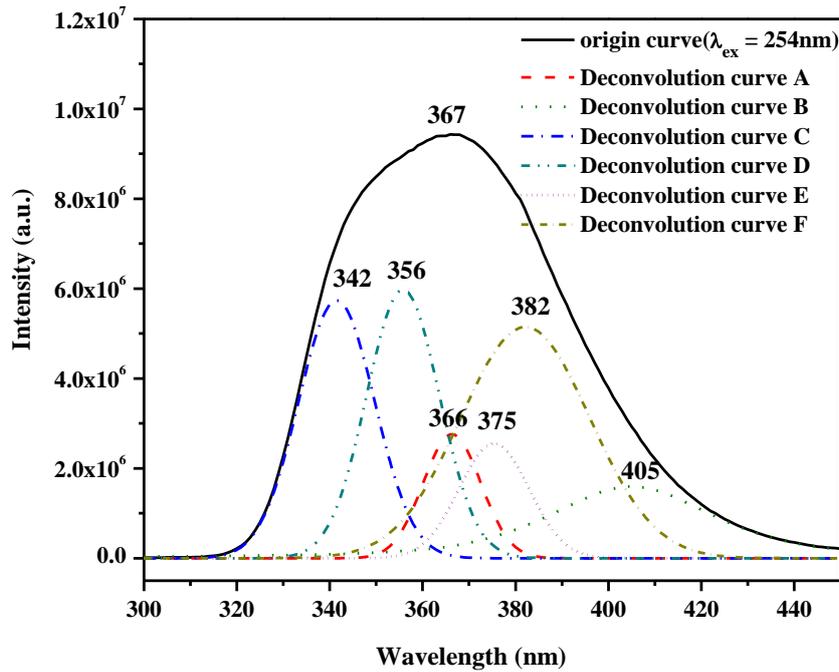


圖 4- 16 $(\text{Ca}_{0.88}\text{Ce}_{0.06}\text{Na}_{0.06})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放光光譜之解析

4-2-4 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 發光特性之研究

圖4- 17為 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.025}\text{Na}_{0.025})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 的激發與放射光譜，由圖中可發現其激發光譜為由數個源自於 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 躍遷的吸收峰組成寬帶吸收(220 nm~350nm)。而在波長254nm激發下，產生放射光譜範圍在320nm到450nm的不對稱寬帶放光，其放光強度會隨著 Ce^{3+} 的摻雜濃度上升而增強，當摻雜濃度為2.5%時達到最大值(放光波長為375nm)，若再提高 Ce^{3+} 濃度，則會受到活化劑之間能量互相傳遞的影響，而導致放光強度減弱，即有濃度淬滅(concentration quenching)的現象產生，如圖4- 18所示。但與在此主體中並沒有觀察到放光光譜有明顯紅位移現象產生。

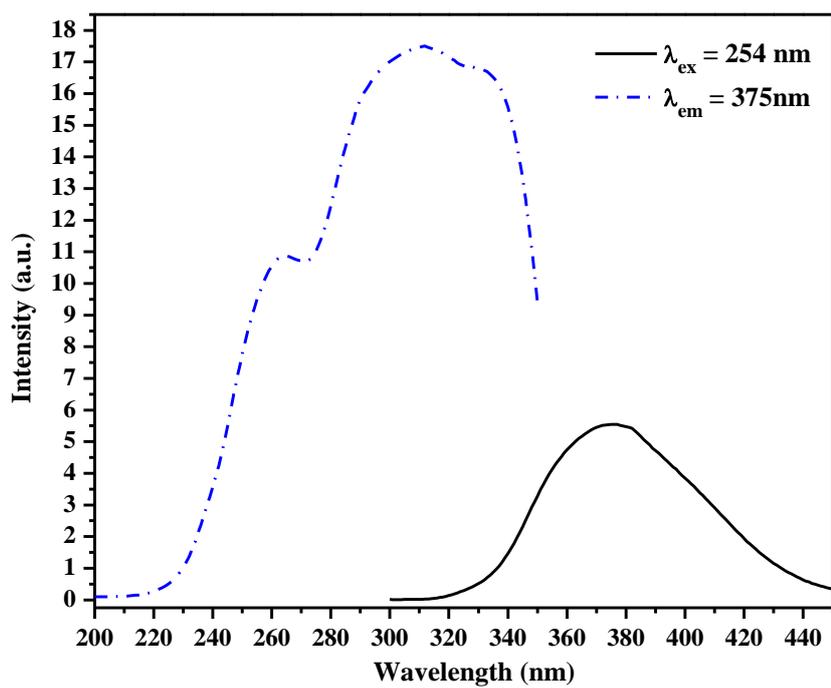


圖 4- 17 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.025}\text{Na}_{0.025})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 激發與放射光譜

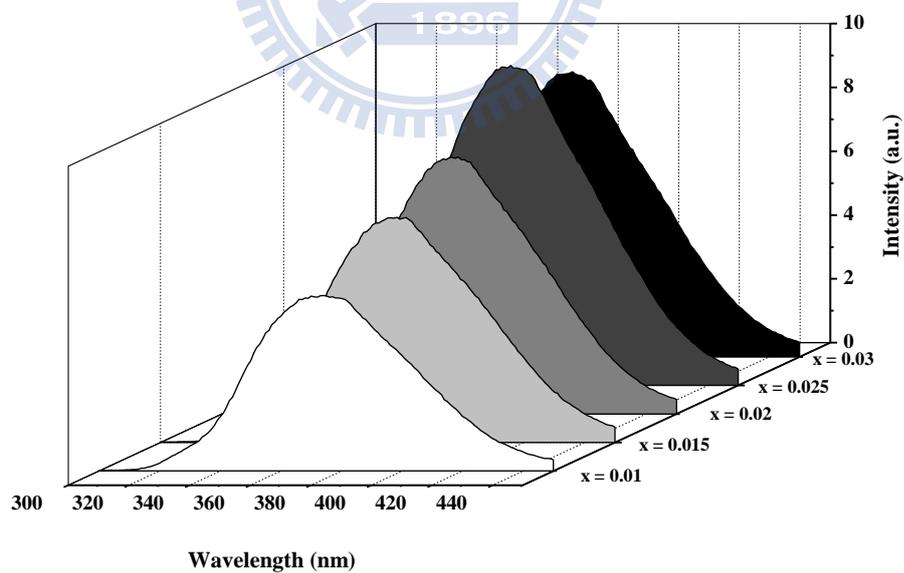


圖 4- 18 $(\text{Sr}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x)_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Ce 摻雜濃度之關係

由於spin-orbital效應會造成 Ce^{3+} 之基態能階分裂，故在一種格位中預期會放出兩組能量相近的光，即從激發態 $5d^1$ 能階緩解至 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 兩基態能階，而在 $Sr_9In(PO_4)_7$ 主體當中Sr有五種格位，故利用peak fit軟體將其放光光譜解析成波長分別為341、353、364、367、376、382、390、399、412、431nm十個波峰，如圖4- 19所示。經計算顯示 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 的能階分裂大小約為 $1,700cm^{-1}$ 左右，此實驗值與理論值 $2000cm^{-1}$ 相近。

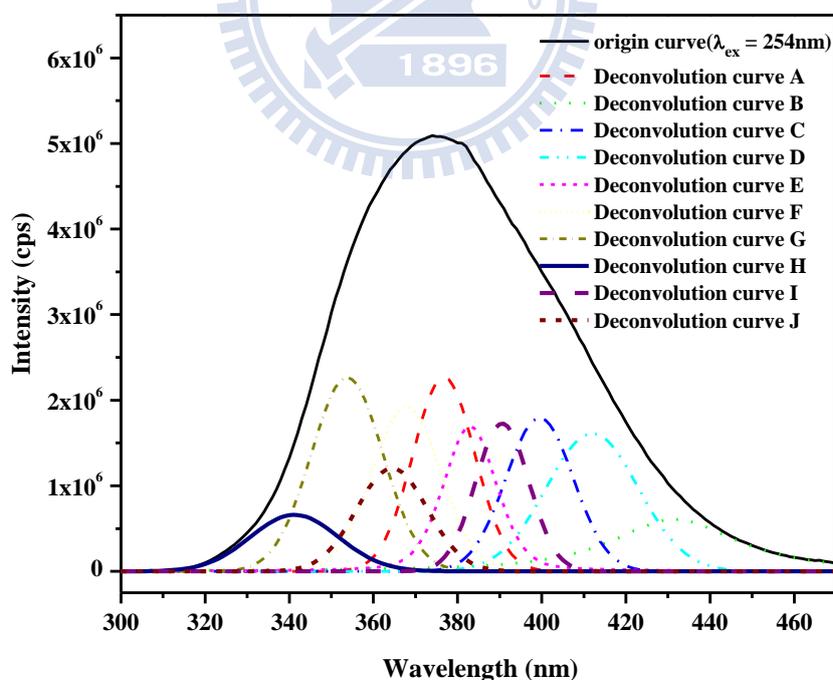


圖 4- 19 $(Sr_{0.95}Ce_{0.025}Na_{0.025})_9In(PO_4)_7$ 放光光譜之解析

4-3 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7: \text{Tb}^{3+}$ (M = Al, Ga, In)與 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7: \text{Tb}^{3+}$ 螢光體發光特性之研究

4-3-1 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7: \text{Tb}^{3+}$ (M = Al, Ga, In)三系列螢光體發光特性之研究

圖4- 20為 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7: \text{Tb}^{3+}$ (M = Al, Ga, In)等三系列螢光體的激發光譜 ($\lambda_{\text{em}} = 541\text{nm}$)，其激發光譜皆由 Tb^{3+} 的基態能階 $^7\text{F}_6$ ($4f^8$)躍遷到更高能態能階($4f^8$ 和 $4f^75d$)之數個特徵吸收峰所組成。其中波長範圍210~280nm的吸收峰為 $4f^8 \rightarrow 4f^75d$ 的選擇律允許之躍遷；其餘吸收峰則皆為源自於 $4f^8 \rightarrow 4f^8$ 的選擇律禁制之躍遷。

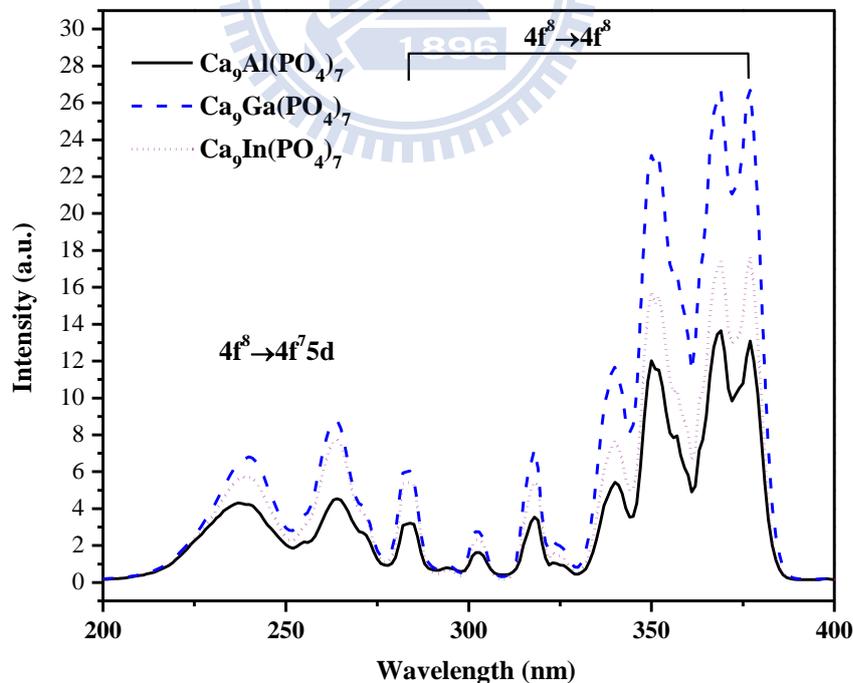


圖 4- 20 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7: \text{Tb}^{3+}$ (M = Al, Ga, In)之激發光譜

圖4- 21為 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)三系列螢光體在254nm激發下所得的放射光譜，圖中波長為488、541、582與620nm綠光放射峰分別為源自於 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$)能階之間的放光；而波長範圍在370~450nm之 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4$)放光，則在較低 Tb^{3+} 濃度摻雜時較為明顯。

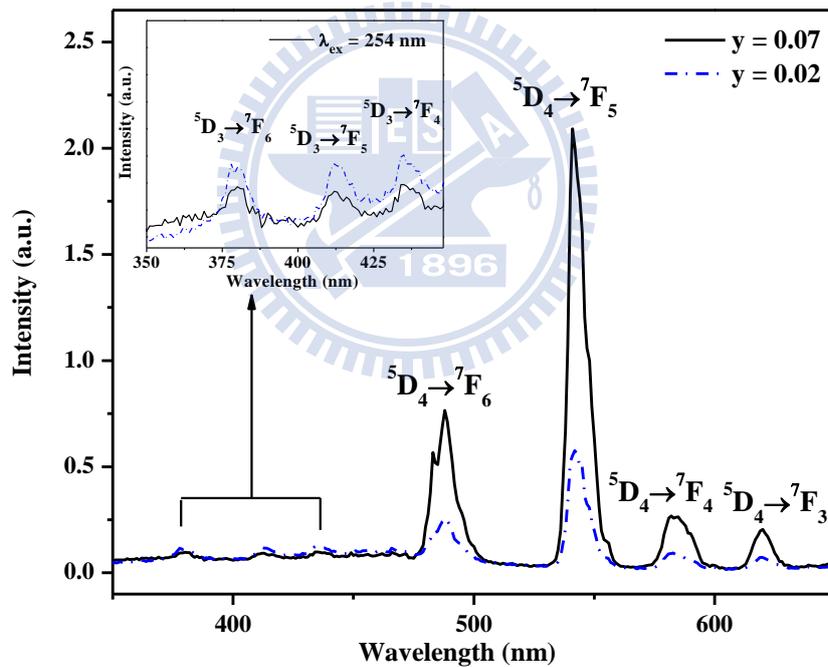


圖 4- 21 $(\text{Ca}_{1-2y}\text{Tb}_y\text{Na}_y)_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 之放射光譜

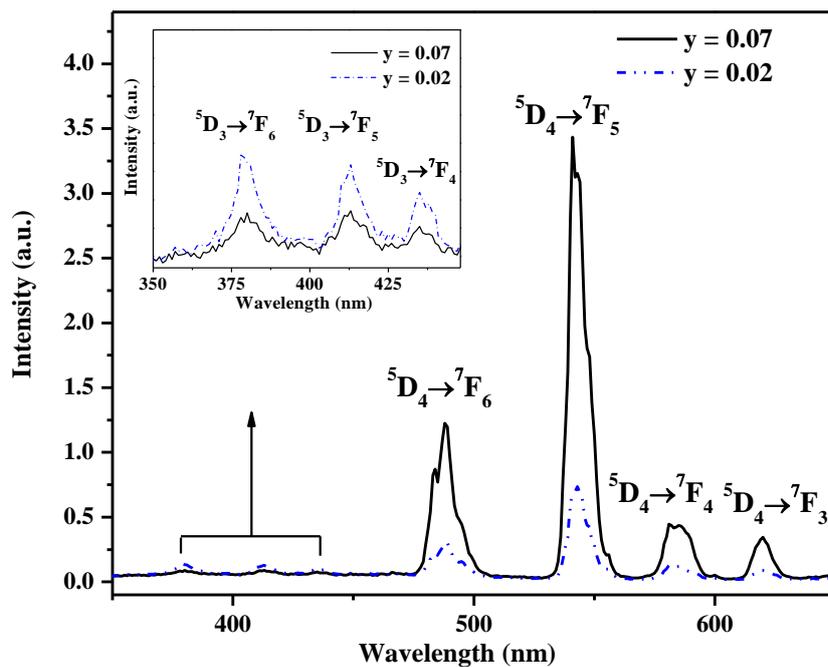


圖 4- 22 $(Ca_{1-2y}Tb_yNa_y)_9Ga(PO_4)_7$ 放射光譜

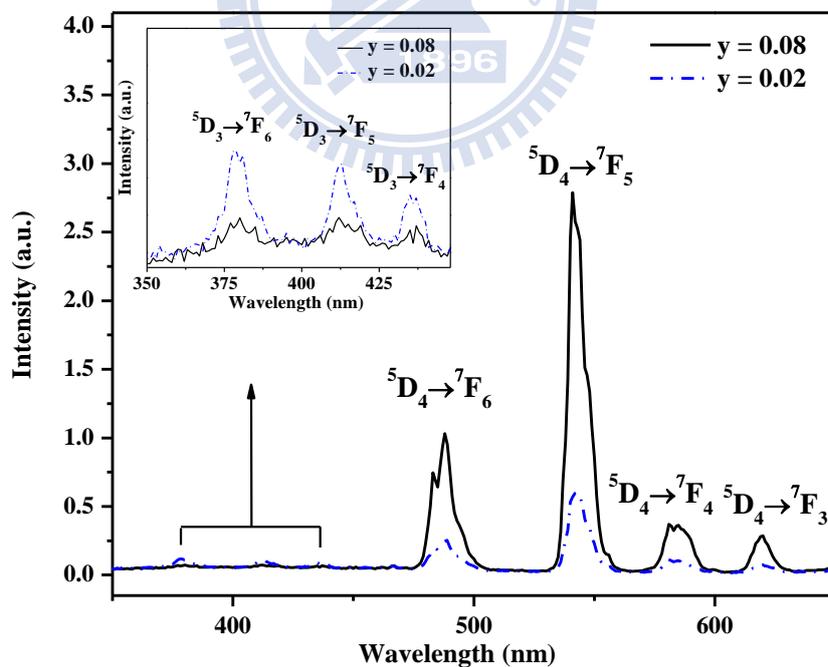


圖 4- 23 $(Ca_{1-2y}Tb_yNa_y)_9In(PO_4)_7$ 放射光譜

圖 4- 24 為 $\text{CaAl}(\text{PO}_4)_7$ 摻雜不同濃度 Tb^{3+} 離子以 254nm 激發所得之放射光譜，圖中顯示在摻雜濃度為 1% 時，主要為源自於 $^5\text{D}_3$ 能階的藍光放射，隨著摻雜濃度的提升， $^5\text{D}_3$ 能階的藍光放射越來越弱，而 $^5\text{D}_4$ 能階的綠光放射則是越來越強，這是由於兩能階之間有交叉弛豫(cross relaxation)^[21]的現象產生所致，此原因為 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_4$ 和 $^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_6$ 兩者的能階差相同，所以在高 Tb^{3+} 摻雜濃度時， $^5\text{D}_3$ 能階的藍光放射會經由 $^5\text{D}_3 + ^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4 + ^7\text{F}_0$ 的過程發生淬滅。然而受到 Tb^{3+} 離子放光為 $f-f$ 的選擇律禁制躍遷的影響，此三系列單摻 Tb^{3+} 螢光體放光強度不甚理想，故在後面的研究嘗試加入 Ce^{3+} 當做敏化劑，期許能達到能量轉移而有效提升 Tb^{3+} 綠光放射之強度。

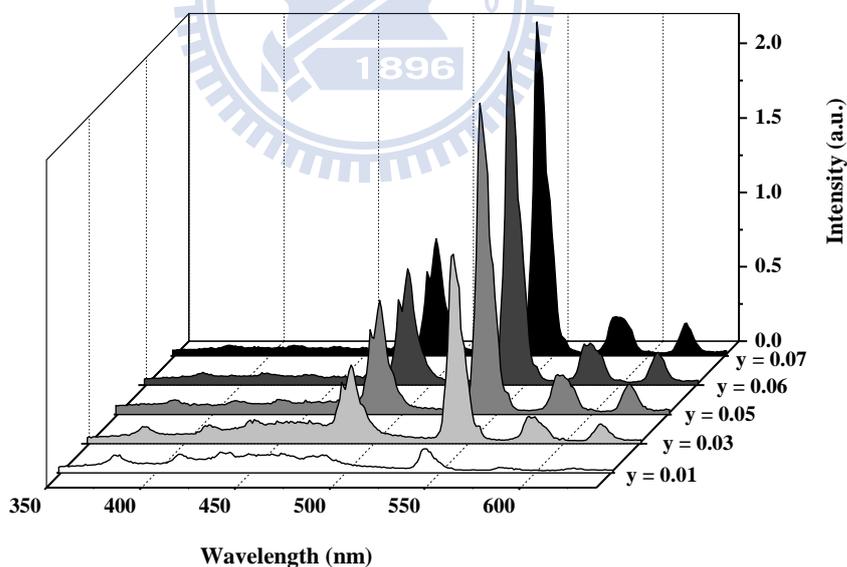


圖 4- 24 $(\text{Ca}_{1-2y}\text{Tb}_y\text{Na}_y)_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Tb^{3+} 摻雜濃度之關係

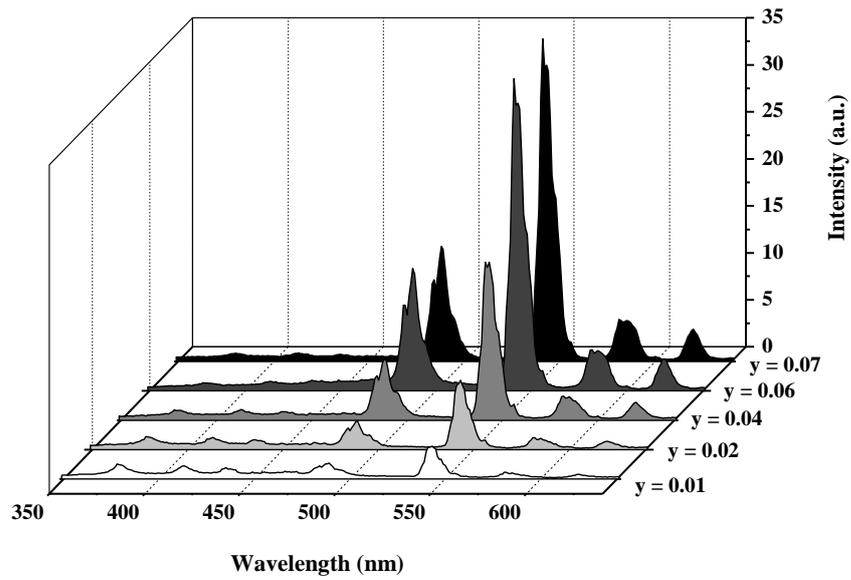


圖 4- 25 $(Ca_{1-2y}Tb_yNa_y)_9Ga(PO_4)_7$ 放射光譜與 Tb 摻雜濃度之關係

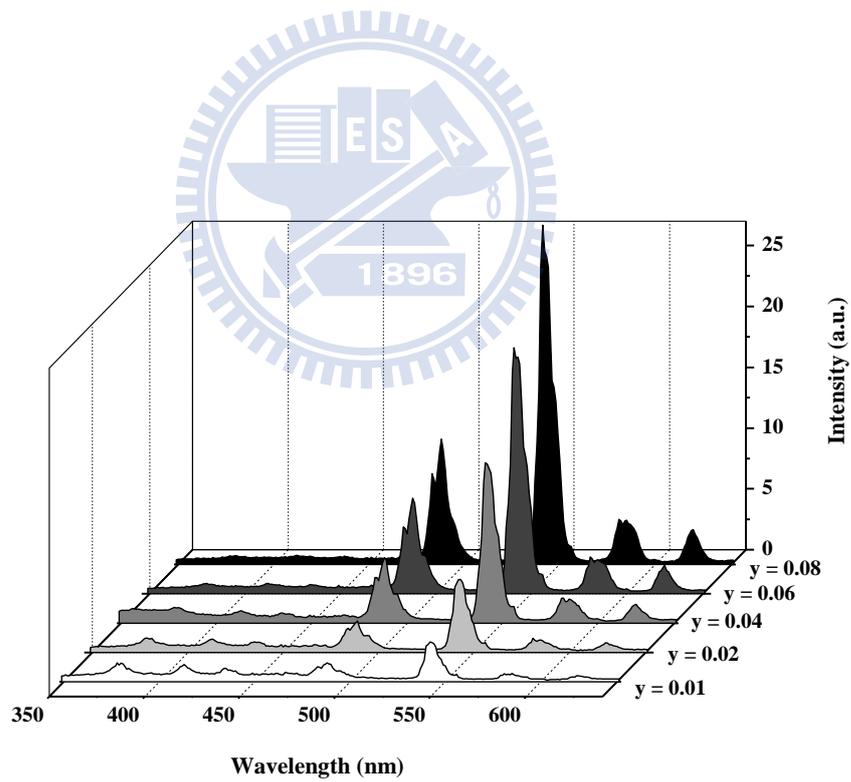


圖 4- 26 $(Ca_{1-2y}Tb_yNa_y)_9In(PO_4)_7$ 放射光譜與 Tb 摻雜濃度之關

4-3-2 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$ 發光特性之研究

圖 4- 27 為 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Tb}_{0.025}\text{Na}_{0.025})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 的激發光譜圖，其激發光譜是源自於 Tb^{3+} 離子 $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ 電子躍遷所造成約在 210~280nm 的吸收峰，以及其餘約在 300~380nm 波段源自於 Tb^{3+} 離子 $4f^8 \rightarrow 4f^8$ 電子躍遷的數根吸收峰。

圖 4- 28 為在 254nm 激發下所得的放射光譜，圖中之 488、541、582、620nm 綠光部份之放射峰分別為源自於 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J (J = 6, 5, 4, 3)$ 能階之間的放光；而在 370~450nm 的波段，可觀察到 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J (J = 6, 5, 4)$ 之放光。

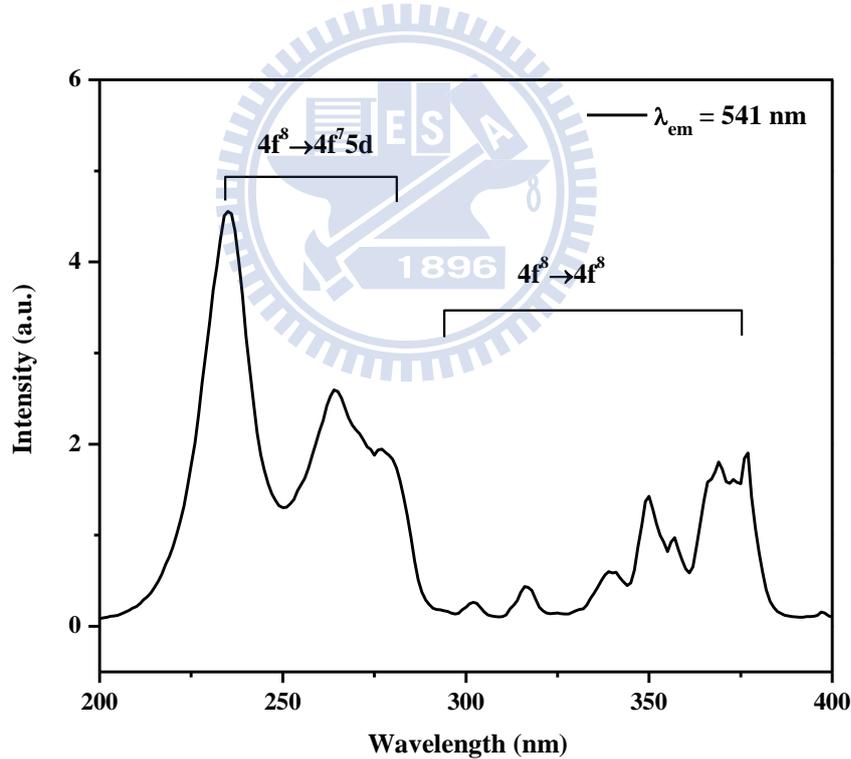


圖 4- 27 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Tb}_{0.025}\text{Na}_{0.025})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 激發光譜

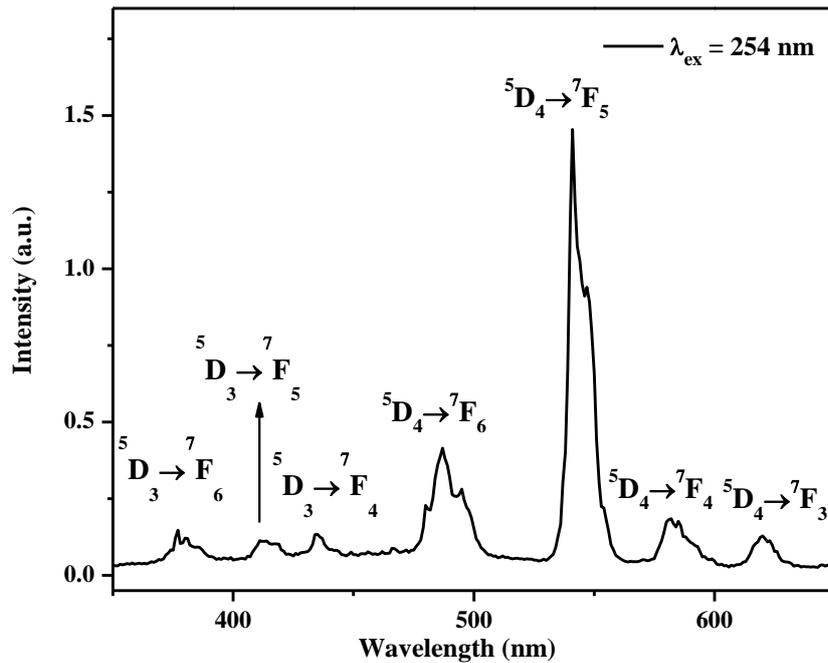


圖 4- 28 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Tb}_{0.025}\text{Na}_{0.025})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜

圖 4- 29 為 $\text{SrIn}(\text{PO}_4)_7$ 摻雜不同濃度 Tb^{3+} 離子並以 254nm 激發所得之放射光譜圖，圖譜顯示隨著摻雜濃度的提升， $^5\text{D}_3$ 能階的藍光放射有下降的趨勢，而 $^5\text{D}_4$ 能階的綠光放射則是有上升的趨勢，如同 4-3-1 所述，這是由於兩能階之間有交叉弛豫(cross relaxation)^[21]的現象產生所致。然而受到 Tb^{3+} 離子放光為 $f-f$ 的選擇律禁制躍遷的影響，造成本單摻 Tb^{3+} 的螢光體放光強度不甚理想，故在後續研究中嘗試共摻 Ce^{3+} 當做敏化劑，期許能達到能量轉移而有效提升 Tb^{3+} 綠光發光效率。

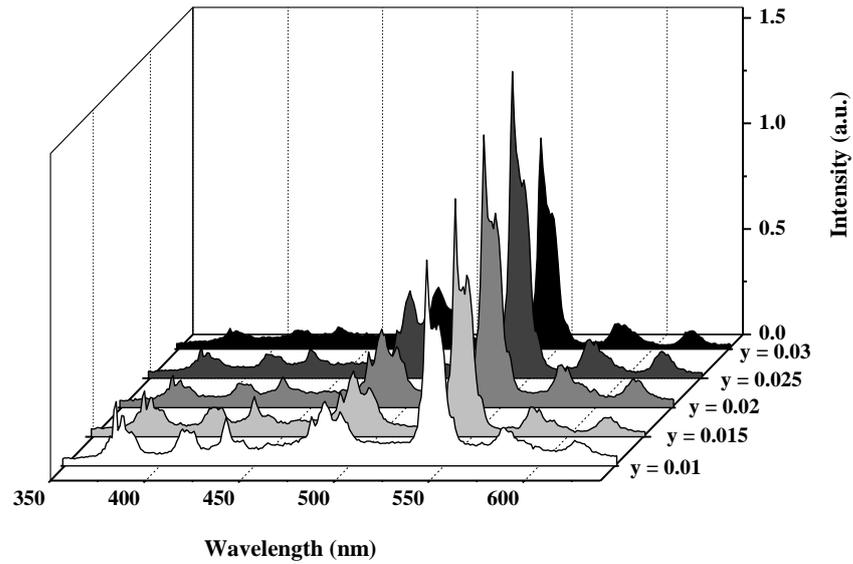


圖 4- 29 $(\text{Sr}_{1-2y}\text{Tb}_y\text{Na}_y)_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Tb^{3+} 摻雜濃度之關係

4-4 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 與 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 螢光體發光特性與能量轉移之研究

如前述， Tb^{3+} 離子放光為 $f-f$ 因受選擇律禁制躍遷的影響，只摻雜 Tb^{3+} 的螢光體放光強度不甚理想，所以文獻上通常會摻入 Ce^{3+} 做為敏化劑的角色，藉由 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共摻而產生能量轉移機制，由於 Ce^{3+} 之 $5d-4f$ 電偶極允許躍遷強度比 Tb^{3+} $f-f$ 選擇律禁制躍遷高了數個級數，所以當給予一能量激發螢光體時， Ce^{3+} 可吸收大量的 UV 光並將其中一部分能量傳遞給 Tb^{3+} ，進而提升 Tb^{3+} 放光強度。因此接下來的部分將會探討 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共摻後的螢光體發光特性，以及其能量轉移的機制。

4-4-1 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 發光特性與能量轉移之研究

由圖4- 30可看出 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$ 的激發光譜和 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 的放射光譜呈現明顯的重疊，故預期 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之間可能存在有效共振型能量轉移。

圖4- 31為 $(\text{Ca}_{0.84}\text{Ce}_{0.05}\text{Tb}_{0.03}\text{Na}_{0.08})_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 的激發光譜($\lambda_{\text{em}} = 541 \text{ nm}$)，圖中顯示在 Ce^{3+} 與 Tb^{3+} 共摻以後其激發光譜波形和單摻 Tb^{3+} 時有明顯的不同，圖4- 30中的寬帶激發峰主要是由 Ce^{3+} 之 $4f \rightarrow 5d$ 躍遷為主，但也有 Tb^{3+} 的 $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ 及 $4f^8 \rightarrow 4f^8$ 之躍遷，推測為共摻後主要由 Ce^{3+} 放光再將能量傳遞給 Tb^{3+} 所致。

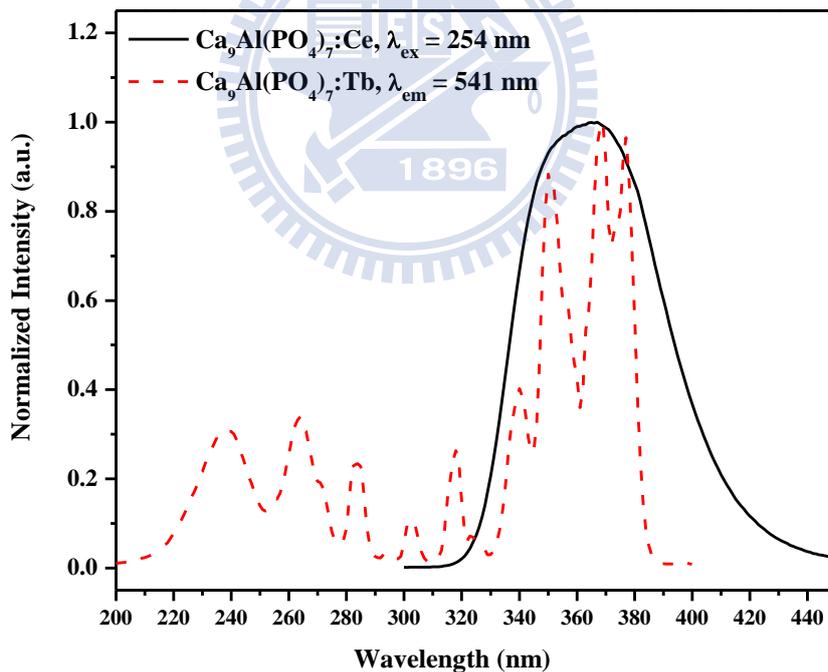


圖 4- 30 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}$ 激發光譜與 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}$ 放射光譜相重疊示意圖

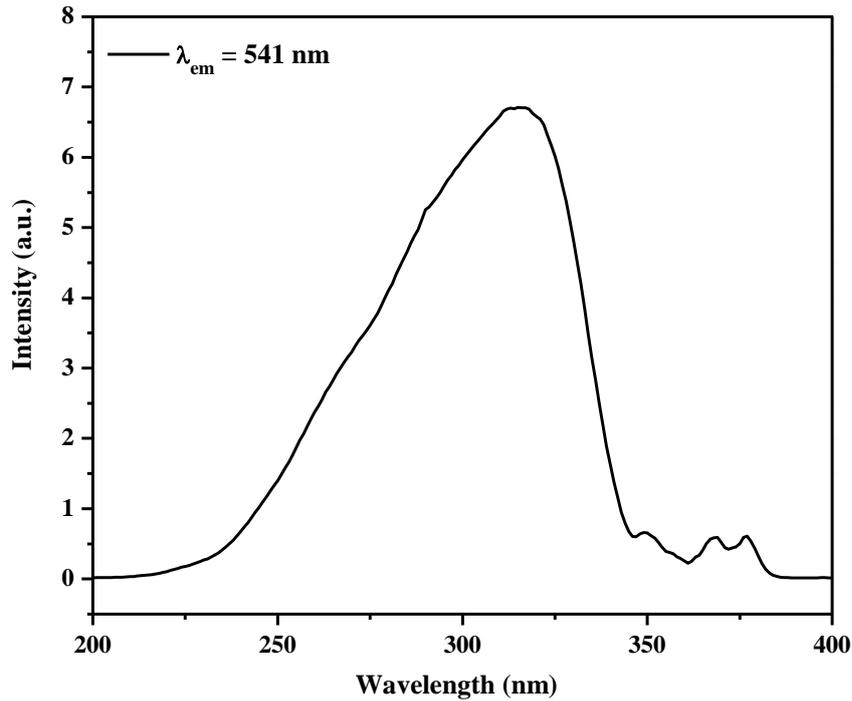


圖 4- 31 $(\text{Ca}_{0.84}\text{Ce}_{0.05}\text{Tb}_{0.03}\text{Na}_{0.08})_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 之激發光譜

圖4- 32為 $(\text{Ca}_{0.9-2y}\text{Ce}_{0.05}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.05+y})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ ($y = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)的放射光譜圖，由圖中可明顯的看出隨著 Tb^{3+} 摻雜濃度的提高， Ce^{3+} 之放光強度逐漸減少， Tb^{3+} 的部分則是 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 的放光強度逐漸增加，但由於交叉弛豫現象產生故 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 的放光強度有減弱的趨勢，而在 $y = 0.03$ 時可得最佳放光強度，在此濃度之後 Tb^{3+} 即有濃度淬滅現象(concentration quenching)產生。由以上結果推論 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之間存在著能量轉移機制，且 Ce^{3+} 在此扮演能量施予者(donor)的角色，而 Tb^{3+} 則是扮演能量接受者(acceptor)的角色。

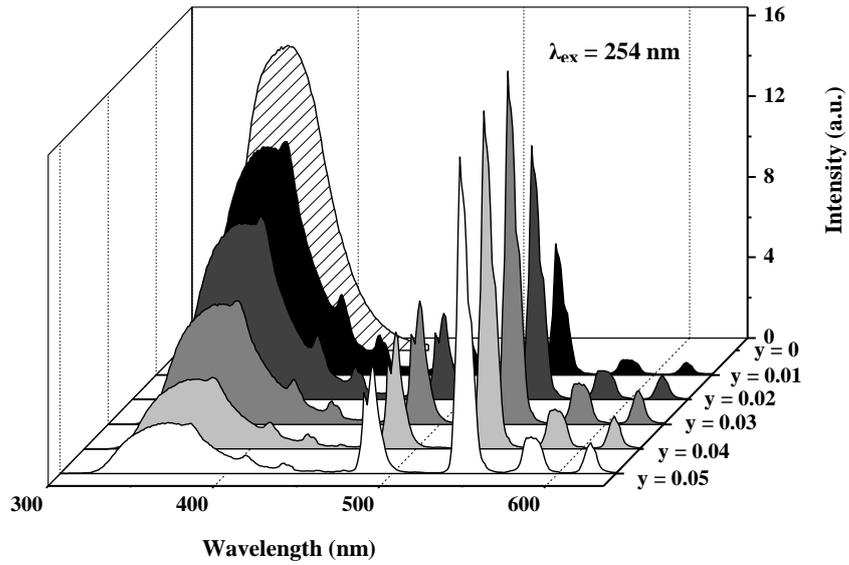


圖 4- 32 $(Ca_{0.9-2y}Ce_{0.05}Tb_yNa_{0.05+y})_9Al(PO_4)_7$ 放射光譜與 Tb 摻雜濃度之關係

根據 Paulose 等人所提出， $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量轉移效率(η_T)可以依下列

方程式表示：^[22]

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_S}{\tau_{S0}} \quad (4-1)$$

其中 τ_{S0} 和 τ_S 分別為 Ce^{3+} 在無共摻與有共摻 Tb^{3+} 情形下的衰減期，而能量轉

移效率也可以用敏化劑 Ce^{3+} 的螢光強度進行概算，如下列方程式所示：^[23]

$$\eta_T = 1 - \frac{I_S}{I_{S0}} \quad (4-2)$$

其中 I_{S0} 和 I_S 分別代表在無共摻與有共摻 Tb^{3+} 情形下的 Ce^{3+} 螢光強度。

圖 4- 33 即為經由式(4-2)計算出來的結果，數據分析顯示：隨著 Tb^{3+} 摻雜濃度的提升，能量轉移效率也隨之增加。

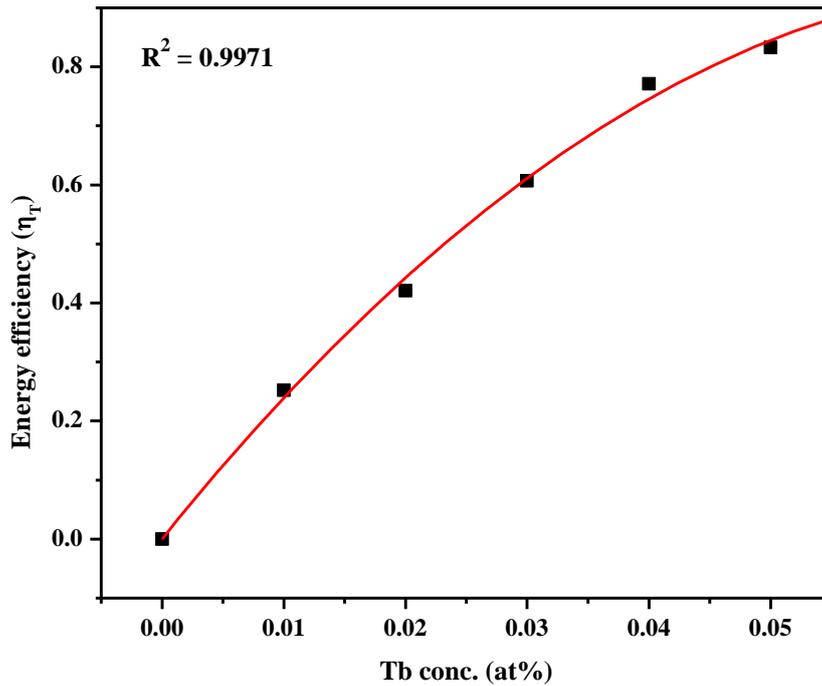


圖 4- 33 $(\text{Ca}_{0.9-2y}\text{Ce}_{0.05}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.05+y})_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 的能量轉移效率 η_T 與 Tb^{3+} 濃度之關係圖

自敏化劑到活化中心能量轉移可能藉由電子雲交換作用(exchange interactions)和多偶極交互作用(electric multipole interaction)兩種途徑進行。根據文獻指出，電子雲交換作用的能量轉移需要施體與受體的軌域有大量重疊，以提高電子交換作用，本研究中所摻雜之 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 均為還原態，電子雲交換所需的能量非常高，因此電子交換作用的可能極低^[24]。因此可先假設本系列螢光體的能量轉移機制屬於多偶極交互作用。

依據 Dexter 所提出之電子雲交換作用(exchange interaction)，可以得到下列關係式：^[9]

$$\ln \left[\frac{I_{s0}}{I_s} \right] \propto C \quad (4-3)$$

其中 I_{S0} 和 I_S 分別代表在無共摻與有共摻 Tb^{3+} 情形下的 Ce^{3+} 螢光強度，而 C 代表的是 Tb^{3+} 的摻雜濃度。由圖 4- 34 顯示 $\ln(I_{S0}/I_S)$ 與 Tb^{3+} 濃度並非線性關係，這進一步排除了本系列螢光體的能量轉移機制為電子雲交換作用的可能性。接下來將更進一步的詳細探討本系列螢光體屬於何種電多偶極能量轉移機制。

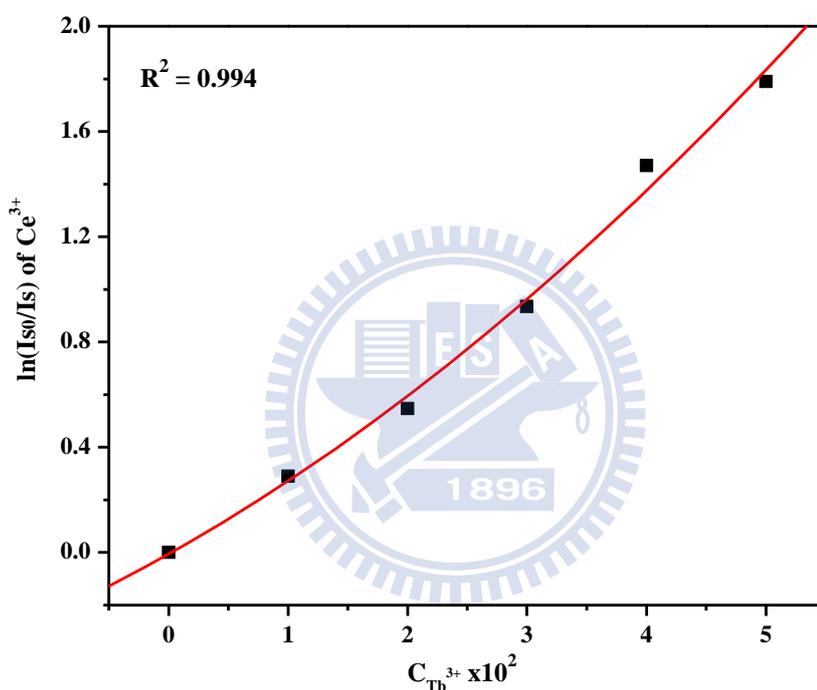


圖 4- 34 $(Ca_{0.9-2y}Ce_{0.05}Tb_yNa_{0.05+y})_9Al(PO_4)_7$ 中 $\ln(I_{S0}/I_S)$ 與 Tb^{3+} 濃度關係

依據 Dexter 所提出之多偶極交互作用(electric multipole interaction)的能量轉移公式和 Reisfeld 的近似理論，可以得到下列關係式：^[25,26,27]

$$\frac{\eta_0}{\eta} \propto C^{\alpha/3} \quad (4-4)$$

其中 η_0 和 η 分別為 Ce^{3+} 在無共摻與有共摻 Tb^{3+} 時的螢光量子效率， C 代表的是 Tb^{3+} 的摻雜濃度，當 $\alpha = 6, 8, 10$ 時，則分別代表偶極-偶極

(dipole-dipole)、偶極 - 四極 (dipole-quadrupole)、四極 - 四極 (quadrupole-quadrupole)交互作用。而 η_0/η 也可以用敏化劑的螢光強度進行概算，其關係式如下： [25,28]

$$\frac{I_{S0}}{I_S} \propto C^{\alpha/3} \quad (4-5)$$

其中 I_{S0} 和 I_S 分別代表在無共摻與有共摻 Tb^{3+} 情形下的 Ce^{3+} 螢光強度。根據式(4-5)的關係式，可以得到 $I_{S0}/I_S - C^{\alpha/3}$ 關係圖，由圖 4- 35 可看出在 $\alpha = 6$ 時呈現了一線性關係，而在 $\alpha = 8, 10$ 時皆不是線性關係，因此可推得在 $Ca_9Al(PO_4)_7$ 中 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量轉移機制為偶極 - 偶極交互作用 (dipole-dipole interaction)。

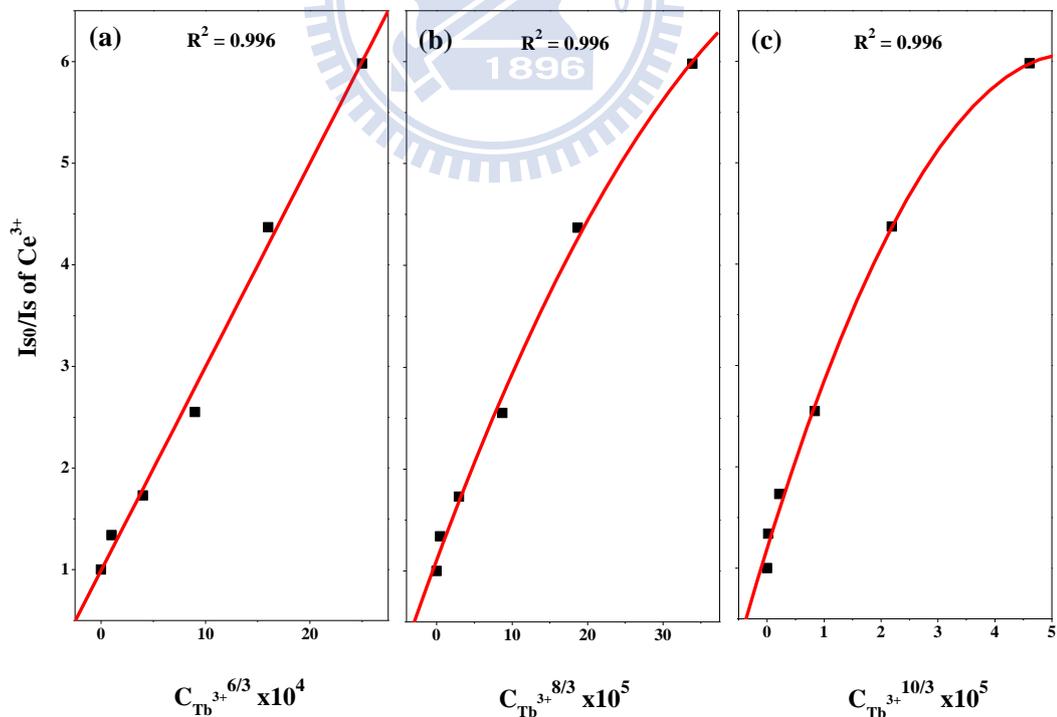


圖 4- 35 $(Ca_{0.84}Ce_{0.05}Tb_{0.03}Na_{0.08})_9Al(PO_4)_7$ 的 I_{S0}/I_S 與 (a) $C^{6/3}$ (b) $C^{8/3}$ (c) $C^{10/3}$ 關係

圖

此外，根據 Dexter 所提出的能量轉移理論^[9]，在多偶極交互作用中，能量轉移過程和活化劑的激發光譜與敏化劑的放射光譜圖重疊的多寡、相互作用的偶極矩之相對位向以及活化劑和敏化劑離子之間的距離大小有關。就偶極-偶極交互作用而言，能量從敏化劑轉移到活化劑的或然率 $P_{SA} (s^{-1})$ 可依下列方程式表示：^[9,28]

$$P_{Ce-Tb}^{DD} = 0.63 \times 10^{28} \frac{Q_A}{\tau_S R_{Ce-Tb}^6 E_S^4} \int F_S(E) F_A(E) dE \quad (4-6)$$

其中 $Q_A = 4.8 \times 10^{-16} f_d \text{ cm}^2 \text{ eV}$ 是 Tb^{3+} 的吸收係數， $f_d = 10^{-6}$ 是 Tb^{3+} 的震盪強度 (oscillator strength)， τ_S 是 Ce^{3+} 的衰減期 (s)， R 是 $Ce-Tb$ 之間的距離 (\AA)， E_S 是轉移的能量 (eV)， $\int F_S(E) F_A(E) dE$ 是敏化劑放射光譜與活化劑激發光譜重疊部分之積分面積，因此 $\int F_S(E) F_A(E) dE$ 經計算得到約為 1.22 eV^{-1} 。而 Blasse 將能量由敏化劑傳給活化劑的臨界距離 (R_c) 定義為當轉移的或然率等同於敏化劑輻射放光的或然率時的距離，所以當 $P_{Ce-Tb} \tau_S = 1$ 時， R_c 可被表示為：^[28]

$$R_c^6 = 0.63 \times 10^{28} \frac{Q_A}{E_S^4} \int F_S(E) F_A(E) dE \quad (4-7)$$

其能量轉移的臨界距離 R_c 由式(4-7)計算可得為 5.527 \AA ，此結果與文獻上 $LaMgAl_{11}O_{19}:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ ($R_c = 4.8 \text{ \AA}$)^[29]， $KCaLa(PO_4)_2:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ ($R_c = 5.0 \text{ \AA}$)^[30]， $Y_3Si_2O_8Cl:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ ($R_c = 5.8 \text{ \AA}$)^[31] 相近。

4-4-2 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 發光特性與能量轉移之研究

由圖4- 36可看出 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$ 的激發光譜和 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 的放射光譜呈現很明顯的重疊，故預期 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之間存在有效共振型能量轉移。

圖4- 37為 $(\text{Ca}_{0.78}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_{0.05}\text{Na}_{0.11})_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 的激發光譜($\lambda_{\text{em}} = 541 \text{ nm}$)，其激發光譜波形和在 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 所觀察到之結果相同，推測為 Ce^{3+} 與 Tb^{3+} 共摻後激發能量主要由 Ce^{3+} 吸收所致。

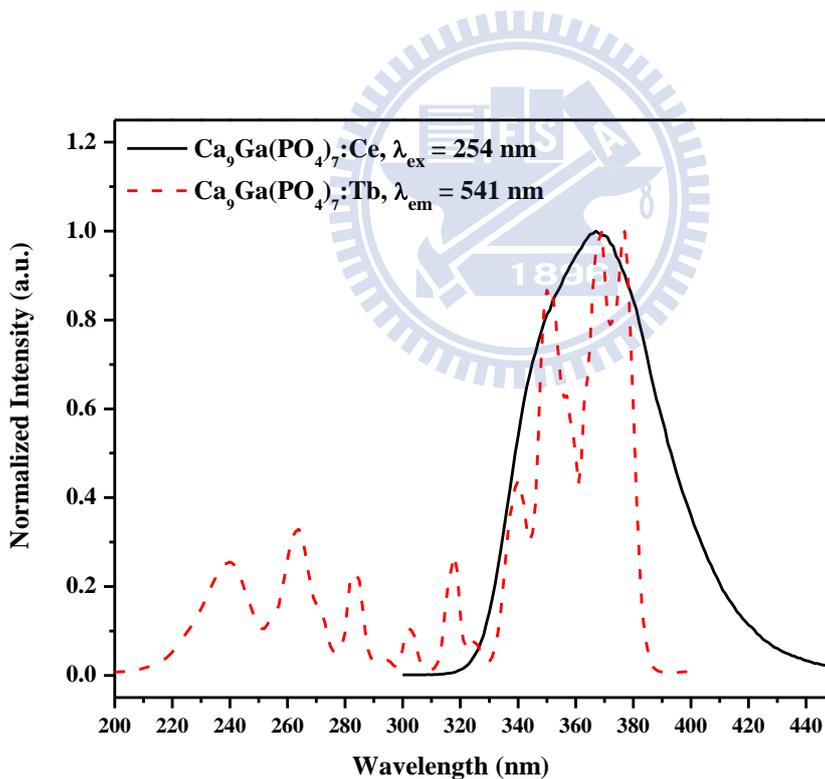


圖 4- 36 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}$ 激發光譜與 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}$ 放射光譜相重疊示意圖

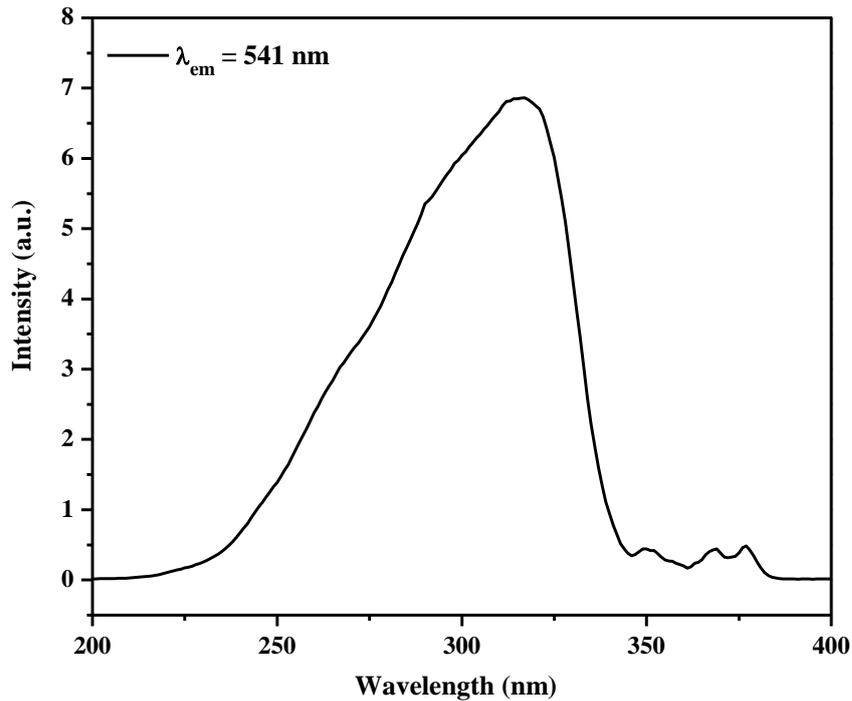


圖 4- 37 $(\text{Ca}_{0.78}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_{0.05}\text{Na}_{0.11})_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 之激發光譜

圖4- 38為 $(\text{Ca}_{0.88-2y}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.06+y})_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ ($y = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$)的放射光譜，圖中顯示隨著 Tb^{3+} 摻雜濃度提高， Ce^{3+} 放光強度逐漸減弱， Tb^{3+} 的部分則是 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 的放光強度逐漸增加，但由於交叉弛豫現象產生故 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 的放光強度有減弱的趨勢，而在 $y = 0.05$ 時可得最佳放光強度，當 Tb^{3+} 濃度高於0.05即有濃度淬滅現象產生。由以上結果推論 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之間存在著能量轉移機制，且 Ce^{3+} 在此扮演能量施予者的角色，而 Tb^{3+} 則是扮演能量接受者的角色。

如同前面所述， $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量轉移效率(η_T)可由 Paulose 等人提出之方程式來計算^[22]，

圖 4- 39 即為由(4-2)計算出來的結果，數據分析顯示，隨著 Tb^{3+} 摻雜濃度的增加，能量轉移效率也隨之增加。

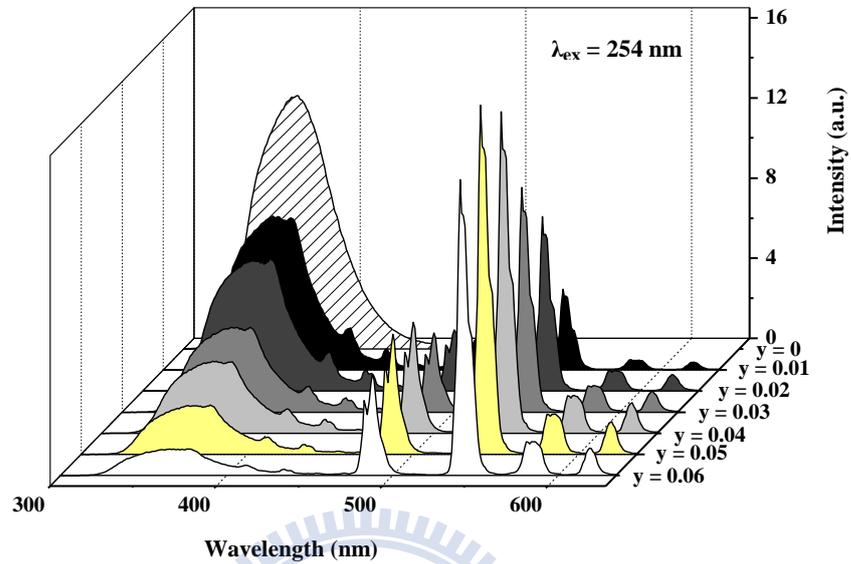


圖 4- 38 $(Ca_{0.88-2y}Ce_{0.06}Tb_yNa_{0.06+y})_9Ga(PO_4)_7$ 放射光譜與 Tb^{3+} 摻雜濃度之關係

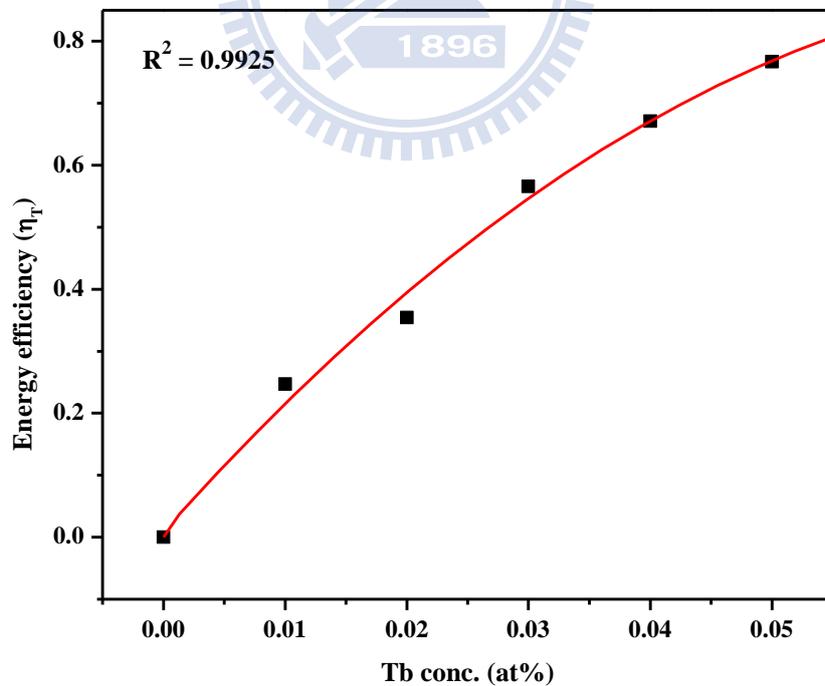


圖 4- 39 $(Ca_{0.88-2y}Ce_{0.06}Tb_yNa_{0.06+y})_9Ga(PO_4)_7$ 能量轉移效率 η_T 與 Tb^{3+} 濃度之關係

自敏化劑到活化中心能量轉移可能藉由電子雲交換作用(exchange interactions)和多偶極交互作用(electric multipole interaction)兩種途徑進行。根據文獻指出，電子雲交換作用的能量轉移需要施體與受體的軌域有大量重疊，以提高電子交換作用，本研究中所摻雜之 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 均為還原態，電子雲交換所需的能量非常高，因此電子交換作用的可能極低^[24]。因此可先假設本系列螢光體的能量轉移機制屬於多偶極交互作用。以Dexter所提出之電子雲交換作用(exchange interaction)的關係式(4-3)計算^[9]，由圖4- 40顯示 $\ln(I_{S0}/I_s)$ 與 Tb^{3+} 濃度並非線性關係，這進一步排除了本系列螢光體的能量轉移機制為電子雲交換作用的可能性。接下來將更進一步的詳細探討本系列螢光體屬於何種電多偶極能量轉移機制。

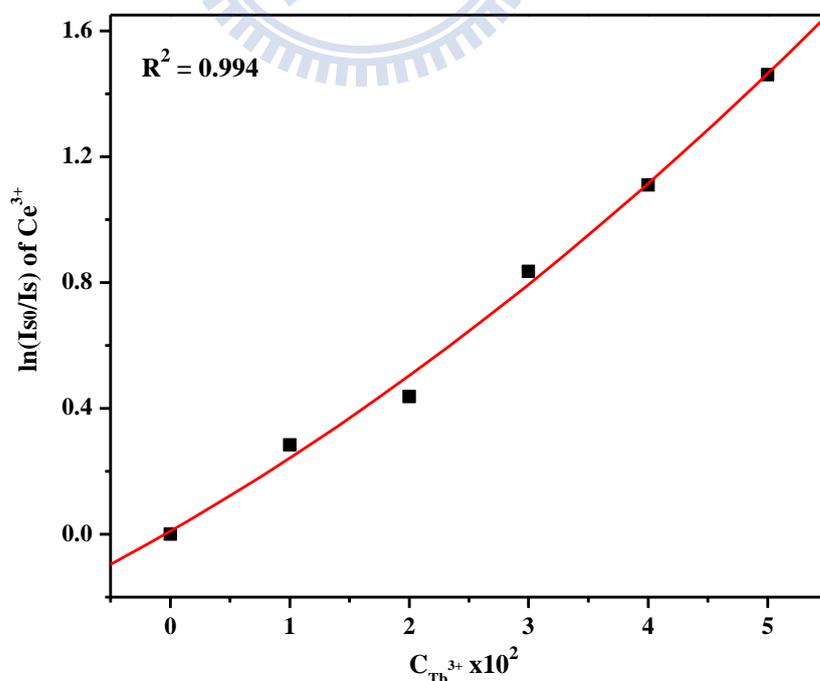


圖 4- 40 $(\text{Ca}_{0.88-2y}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.06+y})_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 之 $\ln(I_{S0}/I_s)$ 值與 Tb^{3+} 濃度關係

依據 Dexter 所提出之多偶極交互作用(electric multipole interaction)的能量轉移公式和 Reisfeld 的近似理論，多偶極能量轉移機制可依式(4-5) Ce^{3+} 螢光強度與 Tb^{3+} 濃度之關係去進行推論，由圖 4- 41 可看出在 $\alpha = 6$ 時呈現了一線性關係，而在 $\alpha = 8, 10$ 時皆不是線性關係，因此可推得在 $Ca_9Ga(PO_4)_7$ 中 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量轉移機制也為偶極－偶極交互作用(dipole-dipole interaction)。

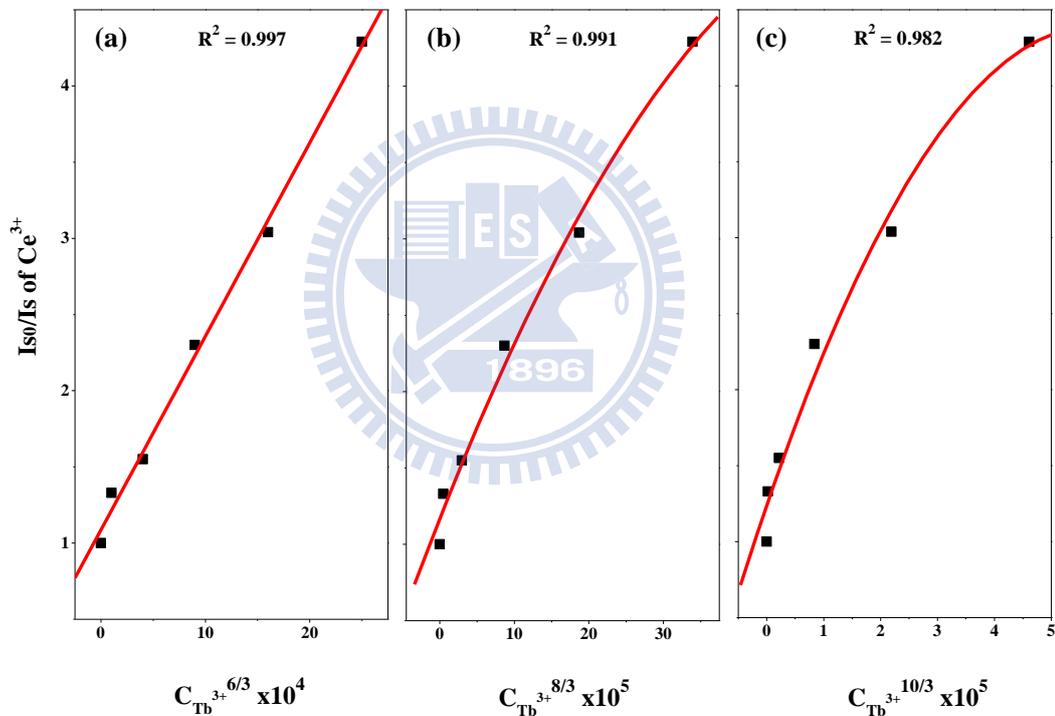


圖 4- 41 $(Ca_{0.88-2y}Ce_{0.06}Tb_yNa_{0.06+y})_9Ga(PO_4)_7$ 的 I_{S0}/I_S 值與(a) $C^{6/3}$ 、(b) $C^{8/3}$ 與 (c) $C^{10/3}$ 關係圖

此外，根據 Dexter 所提出的能量轉移理論^[9]，且利用光譜得到 $\int F_S(E)F_A(E)dE$ 約為 $1.33eV^{-1}$ ，其能量轉移的臨界距離 R_c 由式(4-7)計算可得為 5.6 \AA 。

4-4-3 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 發光特性與能量轉移之研究

由圖 4- 42 可看出 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$ 的激發光譜和 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 的放射光譜具有很明顯的重疊，故預期 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之間存在有效共振型能量轉移。圖 4- 43 為 $(\text{Ca}_{0.76}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_{0.06}\text{Na}_{0.12})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 的激發光譜 ($\lambda_{\text{em}} = 541 \text{ nm}$)，其激發光譜波形和在 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 所觀察到之結果相同，推測為共摻後激發能量主要由 Ce^{3+} 吸收所致。

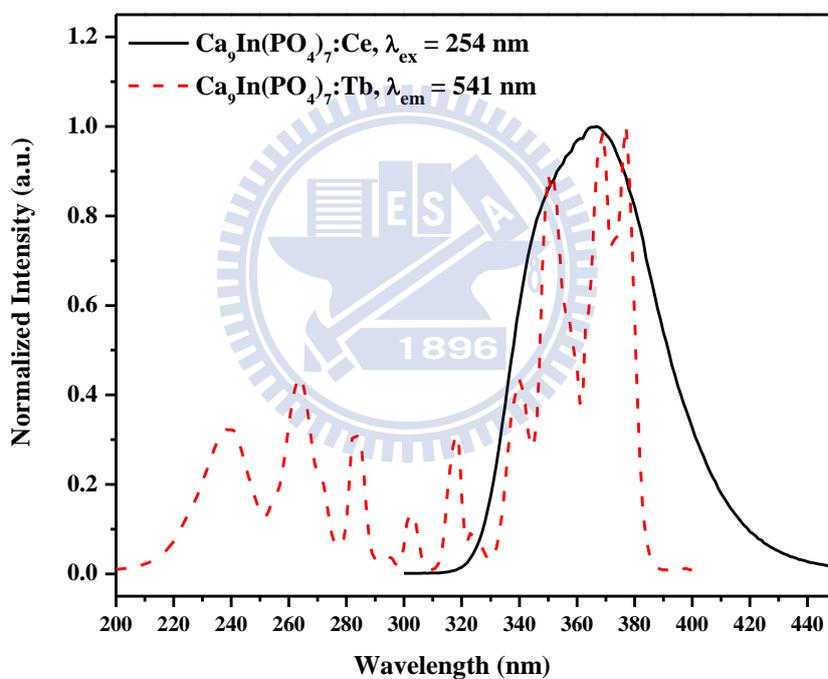


圖 4- 42 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}$ 激發光譜與 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}$ 放射光譜相重疊示意圖

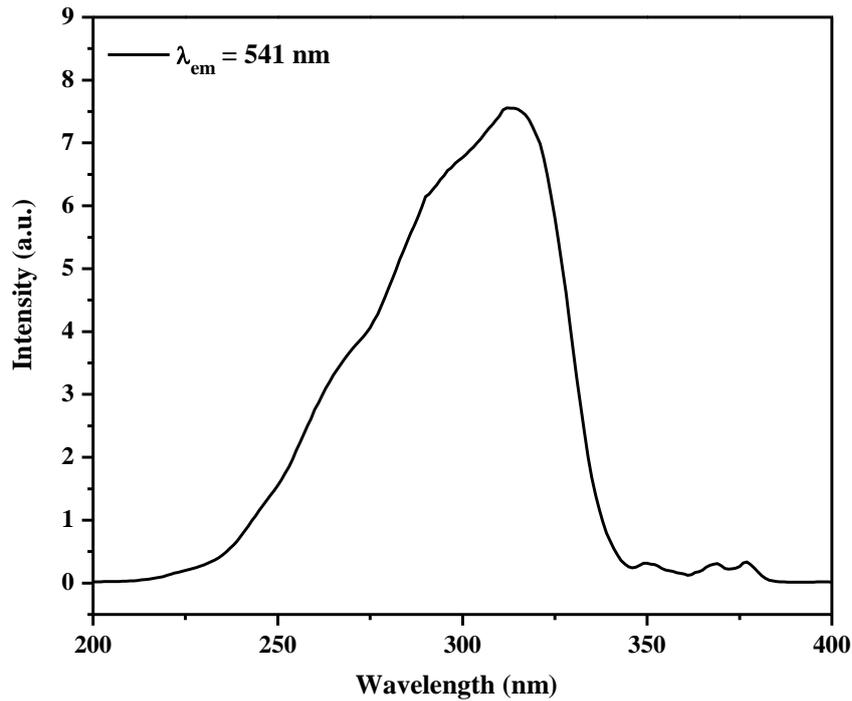


圖 4- 43 $(\text{Ca}_{0.76}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_{0.06}\text{Na}_{0.12})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 之激發光譜

圖 4- 44 為 $(\text{Ca}_{0.76}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_{0.06}\text{Na}_{0.12})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ ($y = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$) 的放射光譜圖，由圖中可明顯的看出隨著 Tb^{3+} 摻雜濃度的提高， Ce^{3+} 之放光強度逐漸減弱， Tb^{3+} 的部分則是 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 的放光強度逐漸增強，但由於交叉弛豫現象產生故 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 的放光強度有減弱的趨勢，而在 $y = 0.06$ 時可得最佳放光強度，在此濃度之後 Tb^{3+} 即有濃度淬滅現象產生。由以上結果推論 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之間存在著能量轉移機制，且 Ce^{3+} 在此扮演能量施予者的角色，而 Tb^{3+} 則是扮演能量接受者的角色。

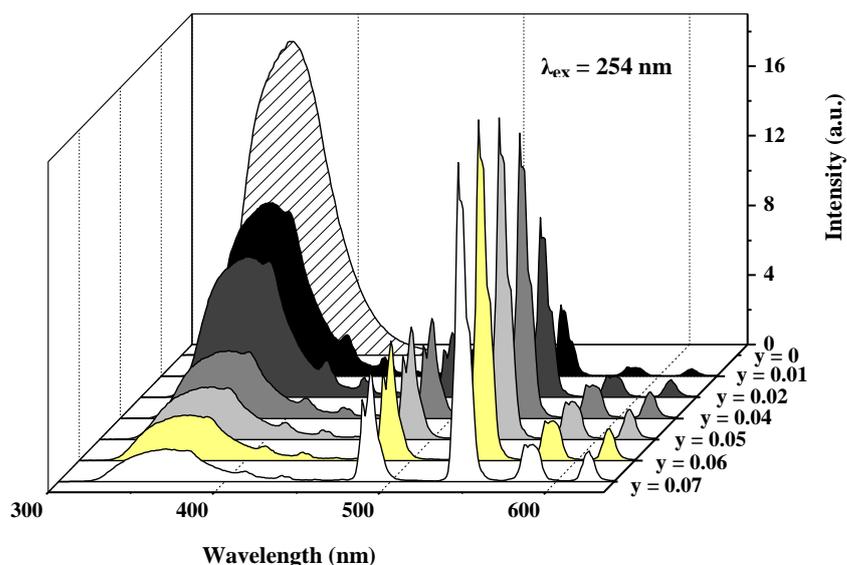


圖 4- 44 $(Ca_{0.88-2y}Ce_{0.06}Tb_yNa_{0.06+y})_9In(PO_4)_7$ 放射光譜與 Tb^{3+} 摻雜濃度之關係

自敏化劑到活化中心能量轉移可能藉由電子雲交換作用(exchange interactions)和多偶極交互作用(electric multipole interaction)兩種途徑進行。如前述，本研究中所摻雜之 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 均為還原態，電子雲交換所需的能量非常高，因此電子交換作用的可能極低^[24]。因此可先假設本系列螢光體的能量轉移機制屬於多偶極交互作用。以 Dexter 所提出之電子雲交換作用(exchange interaction)的關係式(4-3)計算^[9]，由圖 4- 46 顯示 $\ln(I_{S0}/I_s)$ 與 Tb^{3+} 濃度並非線性關係，這進一步排除了本系列螢光體的能量轉移機制為電子雲交換作用的可能性。接下來將更進一步的詳細探討本系列螢光體屬於何種電多偶極能量轉移機制。

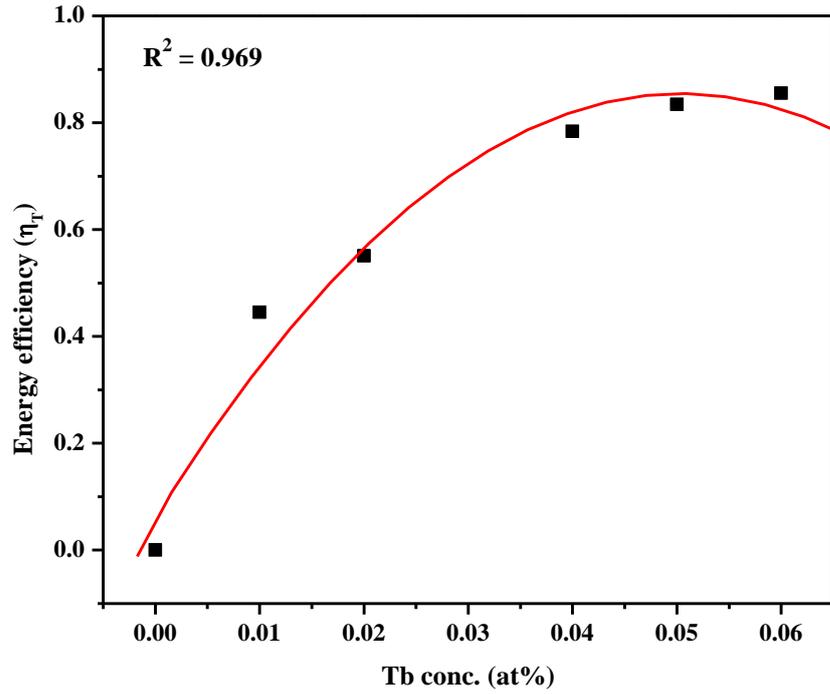


圖 4- 45 $(\text{Ca}_{0.88-2y}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.06+y})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 能量轉移效率 η_T 與 Tb^{3+} 濃度之關係

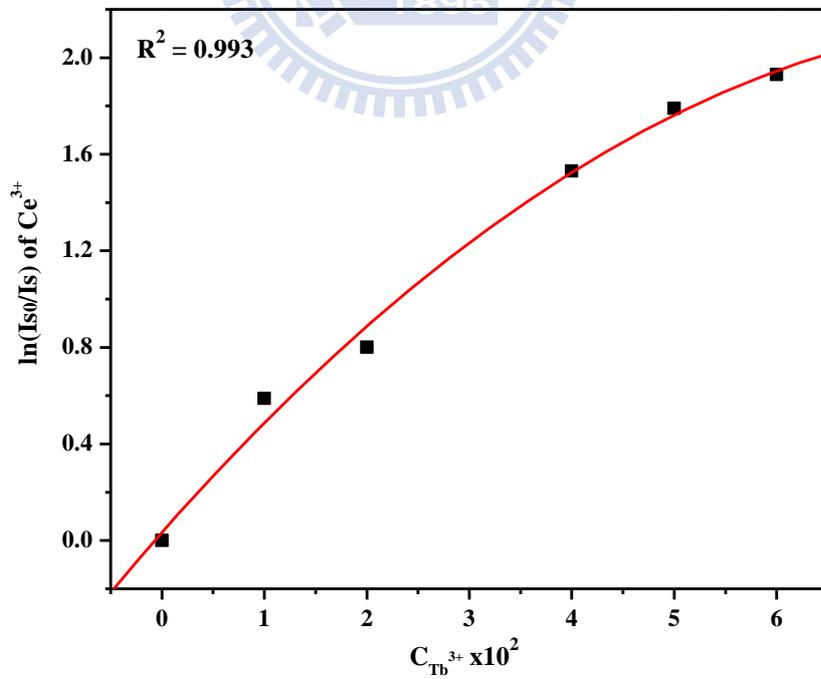


圖 4- 46 $(\text{Ca}_{0.88-2y}\text{Ce}_{0.06}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.06+y})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 中 $\ln(I_{S0}/I_s)$ 與 Tb^{3+} 濃度關係

依據 Dexter 所提出之多偶極交互作用(electric multipole interaction)的能量轉移公式和 Reisfeld 的近似理論，多偶極能量轉移機制可依式(4-5) Ce^{3+} 螢光強度與 Tb^{3+} 濃度之關係去進行推論，由圖 4- 47 可看出在 $\alpha = 6$ 時呈現了一線性關係，而在 $\alpha = 8, 10$ 時皆不是線性關係，因此可推得在 $Ca_9In(PO_4)_7$ 中 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量轉移機制也為偶極－偶極交互作用(dipole-dipole interaction)。

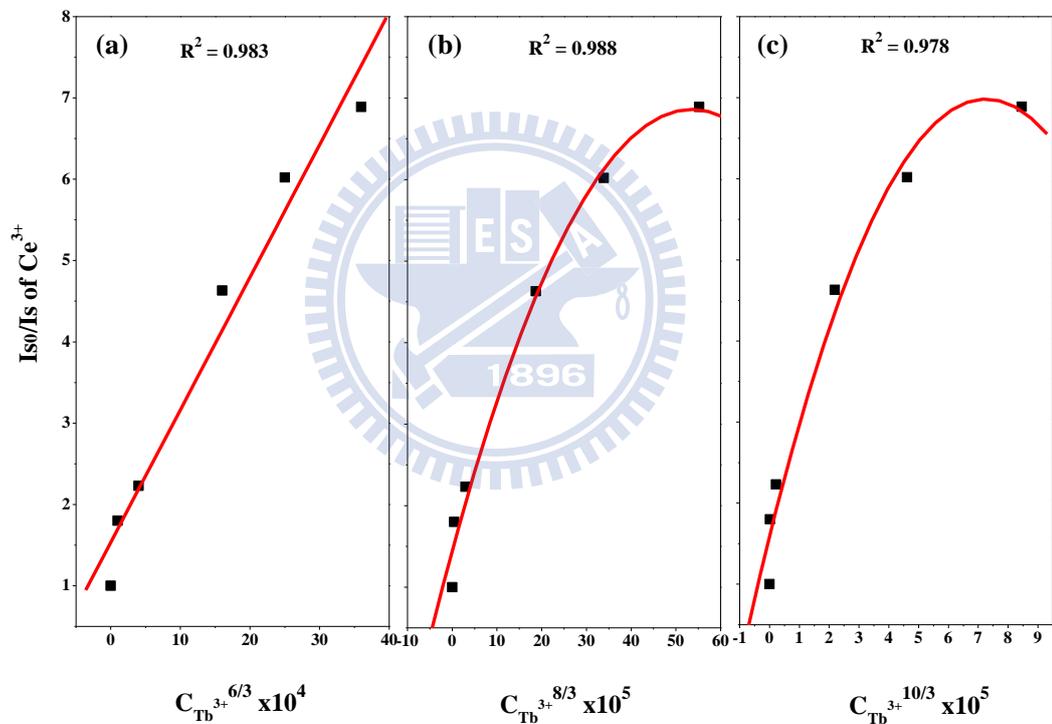


圖 4- 47 $(Ca_{0.88-2y}Ce_{0.06}Tb_yNa_{0.06+y})_9In(PO_4)_7$ 的 I_{S0}/I_s 與 (a) $C^{6/3}$ (b) $C^{8/3}$ (c) $C^{10/3}$ 關係圖

此外，根據 Dexter 所提出的能量轉移理論^[9]，且利用光譜得到 $\int F_S(E)F_A(E)dE$ 約為 $1.36eV^{-1}$ ，其能量轉移的臨界距離 R_c 由式(4-7)計算可得為 5.62 \AA 。

由於 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共摻後 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 具有最佳綠光放光強度，故另外進行了與 Eu^{3+} 共摻的實驗，希望藉由 Eu^{3+} 離子放射之紅光與 $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 離子共摻放射之綠光混合後，將其色光調至黃光範圍，再進一步與商品 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 之藍光進行混白光的實驗，其結果如圖 4-48 所示， $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 共摻後的色度座標為(0.41, 0.51)；而 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 的色度座標為(0.15, 0.06)；混合後的色度座標為(0.33, 0.36)，此已通過白光區並接近理想白光之(0.33, 0.33)，未來可嘗試微調各個離子的摻雜濃度比例以及螢光粉的重量比使其更加接近理想白光點。

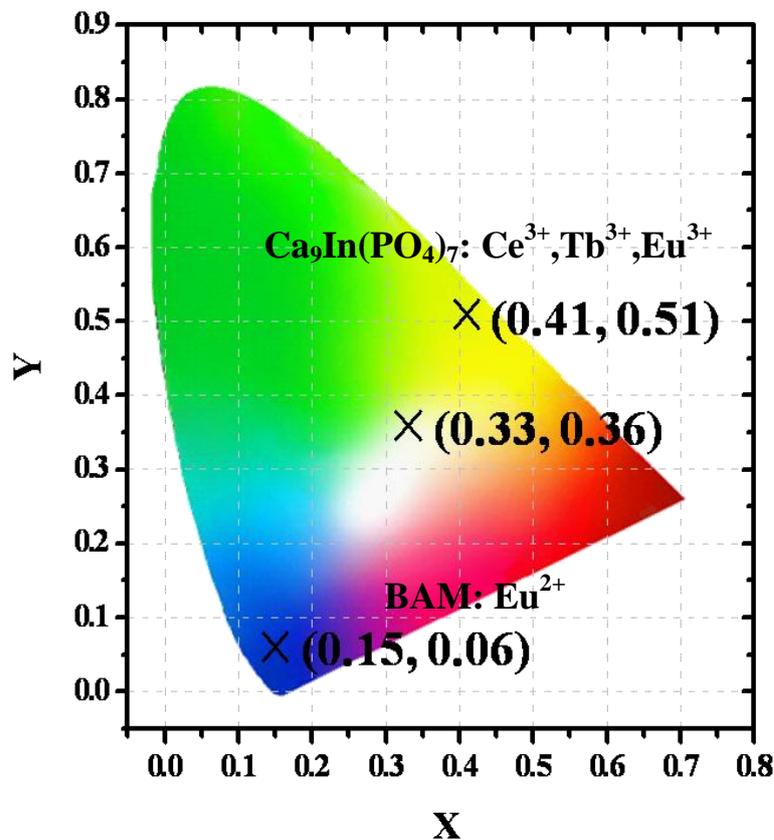


圖 4-48 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 及 $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$ 之色度座標值

4-4-4 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 發光特性與能量轉移之研究

圖4- 49顯示 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$ 的激發光譜和 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 的放射光譜具有很明顯的重疊，故預期 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之間存在有效共振型能量轉移。

圖4- 50為 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.025}\text{Tb}_{0.025}\text{Na}_{0.05})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 的激發光譜($\lambda_{\text{em}} = 541 \text{ nm}$)，其激發光譜波形和在 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 所觀察到之結果較為相像，推測為共摻後激發能量主要由 Ce^{3+} 吸收所致。

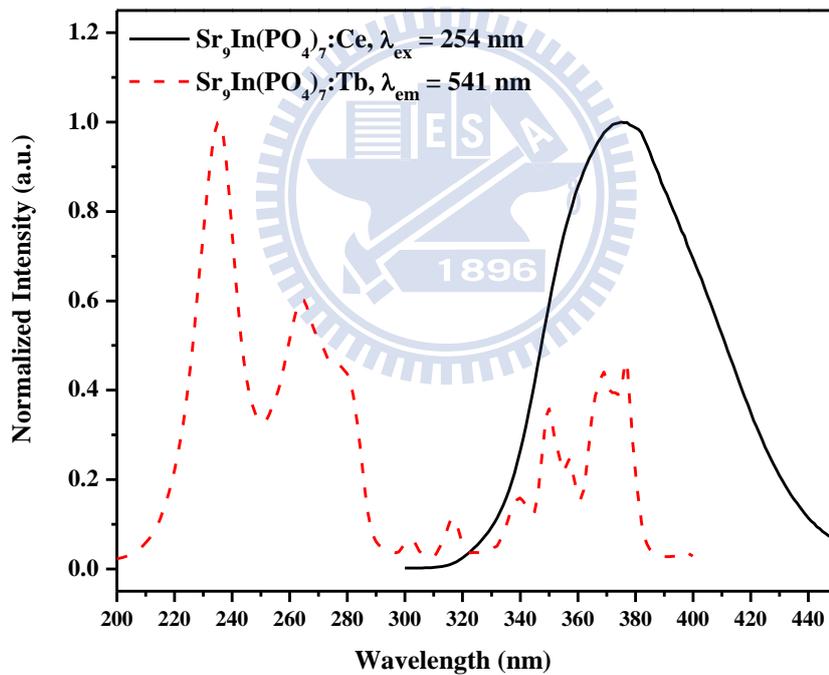


圖4- 49 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}$ 激發光譜與 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}$ 放射光譜重疊示意圖

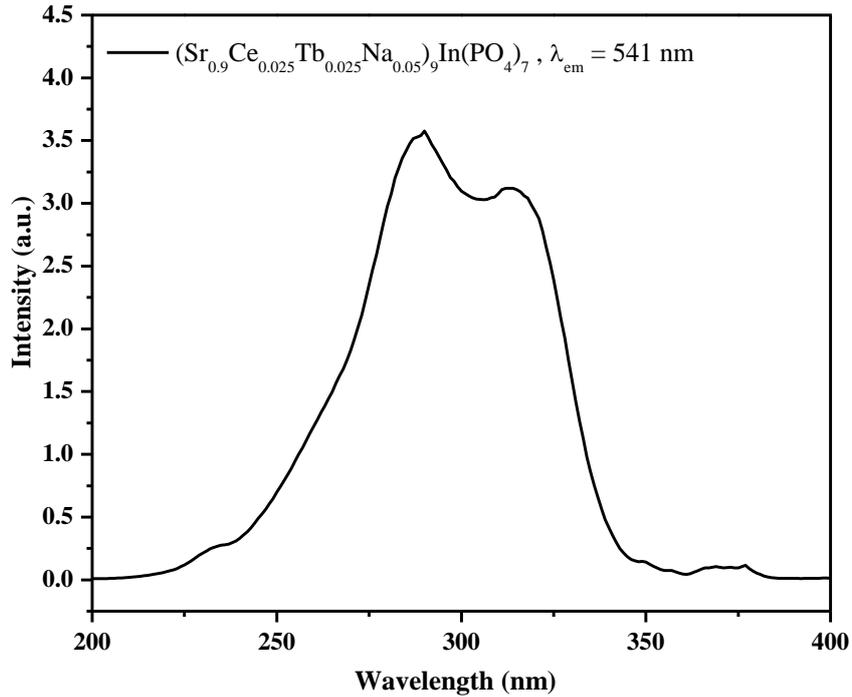


圖 4- 50 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.025}\text{Tb}_{0.025}\text{Na}_{0.05})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 之激發光譜

圖4- 51為 $(\text{Sr}_{0.95-2y}\text{Ce}_{0.025}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.025+y})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ ($y = 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.025, 0.03$)的放射光譜圖，由圖中可明顯的看出隨著 Tb^{3+} 摻雜濃度的提高， Ce^{3+} 之放光強度逐漸減少，反之 Tb^{3+} 的部分則是 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 的放光強度逐漸增加，但由於交叉弛豫現象產生故 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 的放光強度有減弱的趨勢，而在 $y = 0.025$ 時 Tb^{3+} 本身達到飽和濃度，在此之後即有濃度淬滅現象產生。由此可見， Ce^{3+} 在此扮演傳遞能量的敏化劑，而 Tb^{3+} 則是接受能量的活化劑。

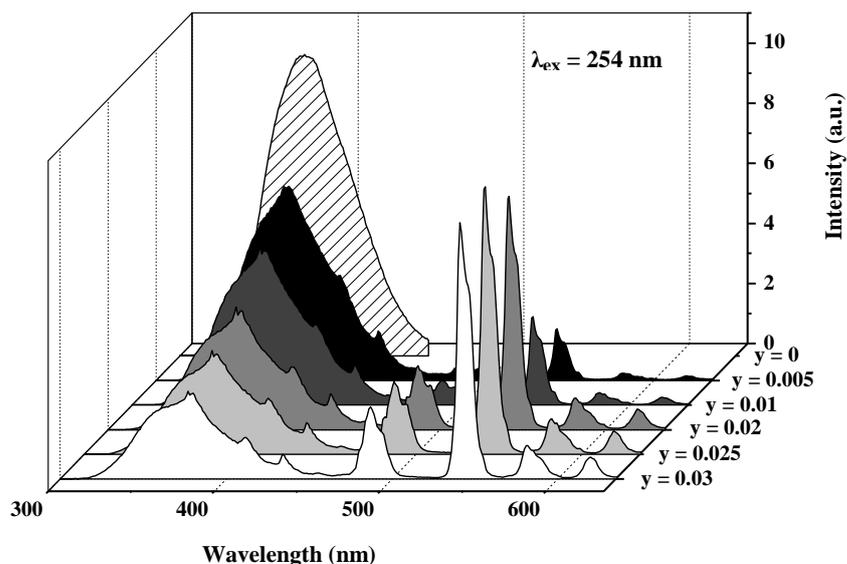


圖 4- 51 $(\text{Sr}_{0.95-2y}\text{Ce}_{0.025}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.025+y})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 放射光譜與 Tb^{3+} 摻雜濃度之關係

自敏化劑到活化中心能量轉移可能藉由電子雲交換作用(exchange interactions)和多偶極交互作用(electric multipole interaction)兩種途徑進行。如前述，本研究中電子交換作用的可能極低^[24]。因此可先假設本系列螢光體的能源轉移機制屬於多偶極交互作用。以Dexter所提出之電子雲交換作用(exchange interaction)的關係式(4-3)計算^[9]，由圖4- 53顯示 $\ln(I_{S0}/I_s)$ 與 Tb^{3+} 濃度並非線性關係，這進一步排除了本系列螢光體的能源轉移機制為電子雲交換作用的可能性。接下來將更進一步的詳細探討本系列螢光體屬於何種電多偶極能源轉移機制。

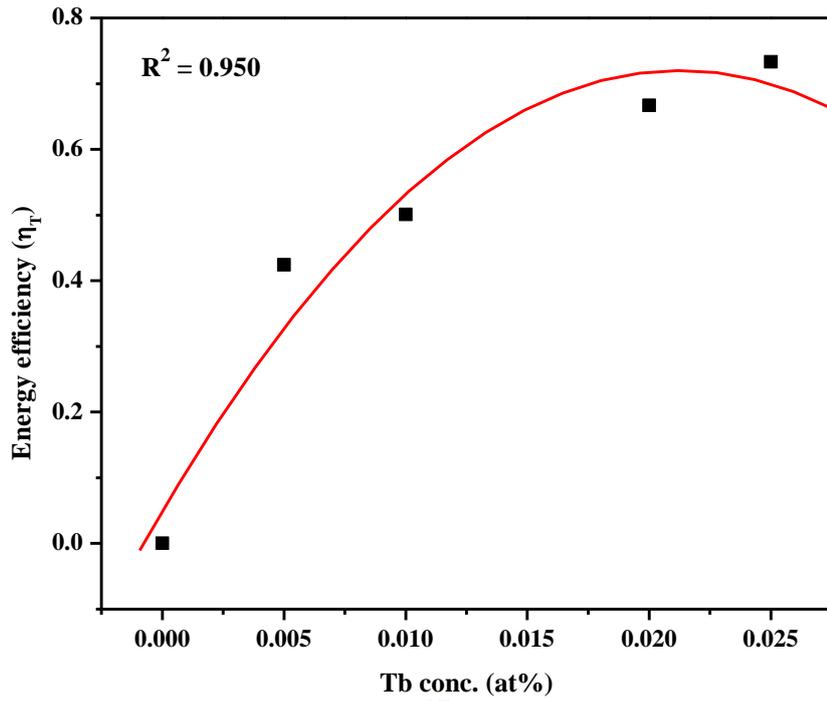


圖 4- 52 $(\text{Sr}_{0.95-2y}\text{Ce}_{0.025}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.025+y})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 能量轉移效率 η_T 與 Tb^{3+} 濃度之關係

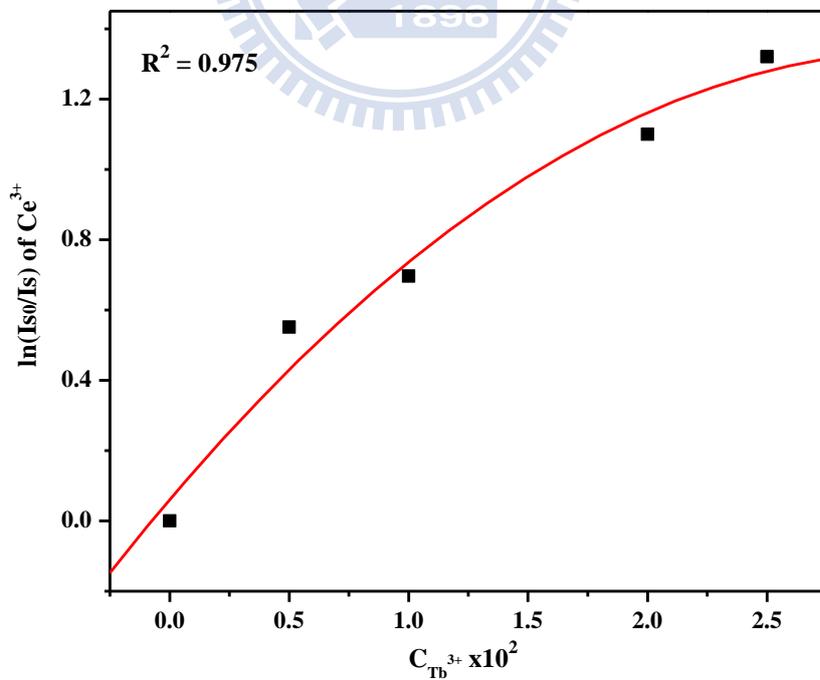


圖 4- 53 $(\text{Sr}_{0.95-2y}\text{Ce}_{0.025}\text{Tb}_y\text{Na}_{0.025+y})_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 中 $\ln(I_{S0}/I_S)$ 值與 Tb^{3+} 濃度之關係

依據 Dexter 所提出之多偶極交互作用(electric multipole interaction)的能量轉移公式和 Reisfeld 的近似理論，多偶極能量轉移機制可依式(4-5) Ce^{3+} 螢光強度與 Tb^{3+} 濃度之關係去進行推論，由圖 4- 54 可看出在 $\alpha = 6$ 時呈現了一線性關係，而在 $\alpha = 8, 10$ 時皆不是線性關係，因此可推得在 $Sr_9In(PO_4)_7$ 中 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量轉移機制也為偶極－偶極交互作用(dipole-dipole interaction)。

此外，根據 Dexter 所提出的能量轉移理論^[9]，且利用光譜得到 $\int F_S(E)F_A(E)dE$ 約為 $0.97eV^{-1}$ ，其能量轉移的臨界距離 R_c 由式(4-7)計算可得為 5.31 \AA 。

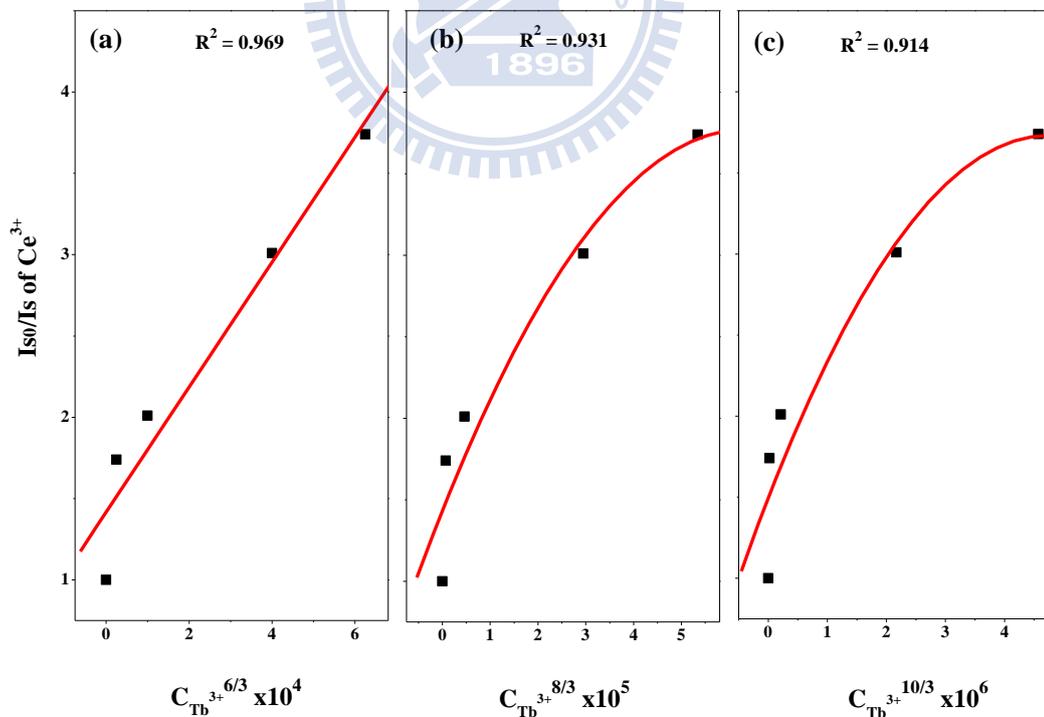


圖 4- 54 $(Sr_{0.95-2y}Ce_{0.025}Tb_yNa_{0.025+y})_9In(PO_4)_7$ 的 I_{S0}/I_S 與 (a) $C^{6/3}$ (b) $C^{8/3}$ (c) $C^{10/3}$

關係圖

4-4-5 溫度對螢光體光衰效應與掃描式電子顯微鏡影像之研究

圖4- 55為全系列螢光體及市售商品 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} 放光強度與溫度之關係圖，圖中顯示 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} 在 300°C 時其放光強度約為室溫下的95%。而本研究發現之螢光體溫度效應可分為兩類： $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} 之放光強度隨著溫度升高而下降，在 300°C 時其放光強度約為室溫時的60%左右；而 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)則呈現隨溫度升高放光強度也隨之增強之趨勢，顯示此系列綠光螢光體具有較佳之熱光衰特性，其放光強度隨溫度上升而增強的現象，推測是因溫度上升時，會使得電子被激發至 Ce^{3+} 離子 $5d$ 能階之更高的能級，使得原本以非輻射放光形式散失能量的機率降低，亦即 Ce^{3+} 離子可傳遞至 Tb^{3+} 離子的能量增加，進而使放光強度上升所致。

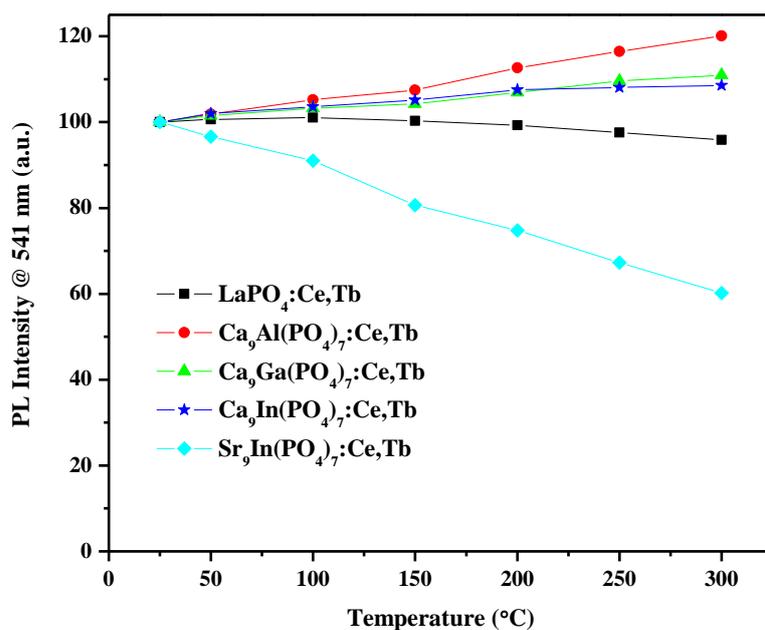


圖 4- 55 全系列螢光體放光強度與溫度關係

圖 4- 56 為本論文所研究之螢光體與市售商品 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 放光強度之比較，其中 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 系列之放光約為商品的 40~44% 左右； $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 則為 17% 左右，其放光強度可由改變合成之條件(如加入不同助融劑或改變溫度等)或合成方法期許其可達更佳之發光效率。雖然其強度和商品仍有差距，但在溫度效應方面， $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 系列螢光體之熱穩定性比商品更佳。

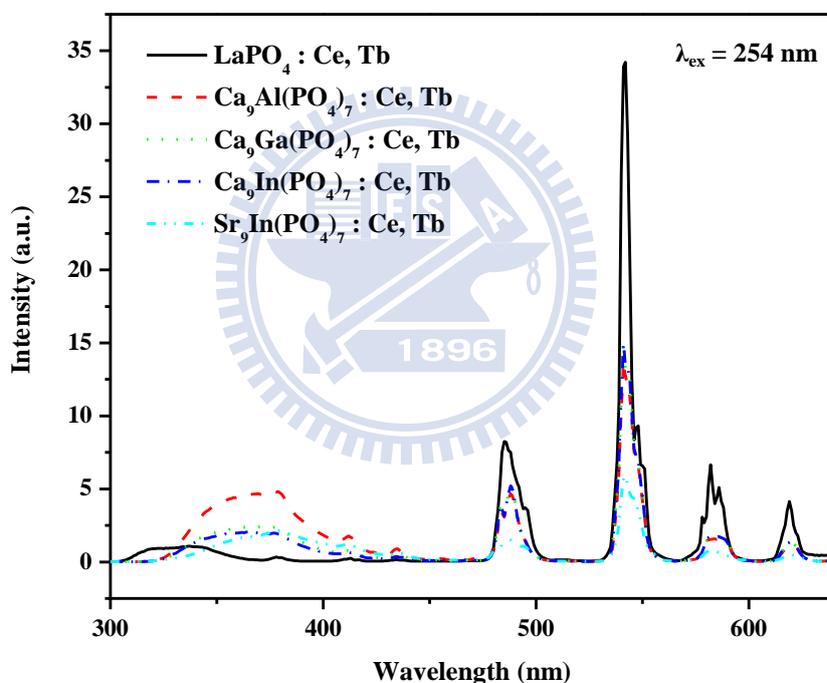


圖 4- 56 本論文全系列 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共摻螢光體與市售商品之放光光譜之比較

圖 4- 57 及圖 4-58 為市售商品 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 與本研究所合成 $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 及 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 螢光體之 SEM 影像圖。圖中顯示由於本研究利用固態合成法進行反應，故所得螢光體產物其晶粒呈現不規則狀，且粒徑分布大小不一。此外，因粉末的晶形

與大小也會影響其發光特性，故要改善其發光特性也可從此著手，例如以不同實驗方法(如噴霧乾燥法)來得到更均勻且粒徑更小的產物等。

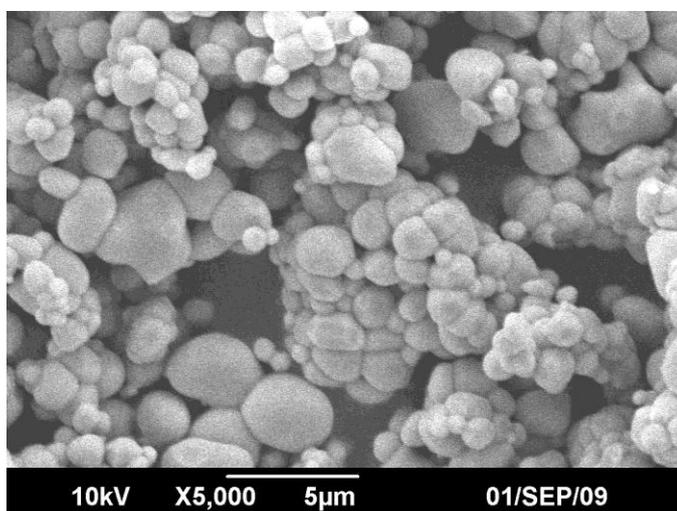


圖 4- 57 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 螢光體之 SEM 影像

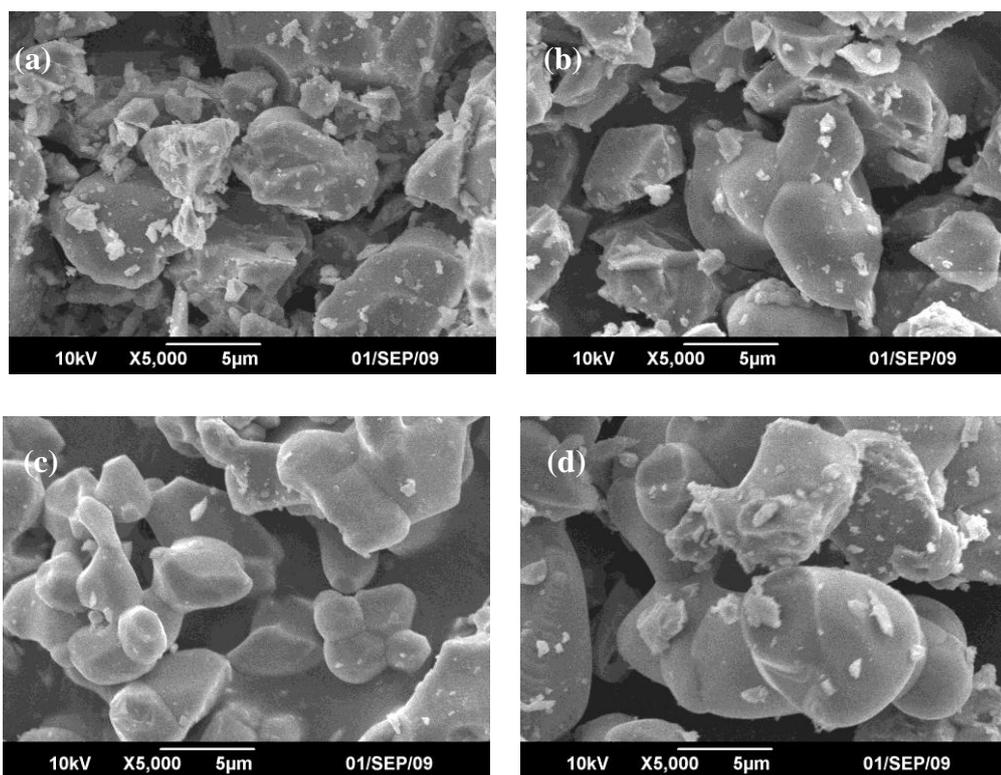


圖 4-58 (a) $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (b) $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (c)

$\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (d) $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 螢光體之 SEM 影像

第五章 結論

本論研究利用固態合成法製備了新穎組成之 Ce^{3+} 或 Tb^{3+} 單摻以及 Ce^{3+}/Tb^{3+} 共摻的 $Ca_9Al(PO_4)_7$ 、 $Ca_9Ga(PO_4)_7$ 、 $Ca_9In(PO_4)_7$ 與 $Sr_9In(PO_4)_7$ 等螢光體，其相關特性歸納於表 3 中。

表 3 本論文所合成之螢光體發光特性之比較

螢光體化學組成	色光	激發波長 (nm)	最佳放光波長(nm)	最佳摻雜濃度
$(Ca_{1-2x}Ce_xNa_x)_9Al(PO_4)_7$	紫藍	254	365	$x = 0.05$
$(Ca_{1-2x}Ce_xNa_x)_9Ga(PO_4)_7$	紫藍	254	367	$x = 0.06$
$(Ca_{1-2x}Ce_xNa_x)_9In(PO_4)_7$	紫藍	254	367	$x = 0.06$
$(Sr_{1-2x}Ce_xNa_x)_9In(PO_4)_7$	紫藍	254	375	$x = 0.025$
$(Ca_{1-2y}Tb_yNa_y)_9Al(PO_4)_7$	黃綠	254	541	$y = 0.07$
$(Ca_{1-2y}Tb_yNa_y)_9Ga(PO_4)_7$	黃綠	254	541	$y = 0.07$
$(Ca_{1-2y}Tb_yNa_y)_9In(PO_4)_7$	黃綠	254	541	$y = 0.08$
$(Sr_{1-2y}Tb_yNa_y)_9In(PO_4)_7$	黃綠	254	541	$y = 0.025$
$(Ca_{0.9-2y}Ce_{0.05}Tb_yNa_{0.05+y})_9In(PO_4)_7$	黃綠	254	541	$y = 0.03$
$(Ca_{0.78}Ce_{0.06}Tb_{0.05}Na_{0.11})_9Ga(PO_4)_7$	黃綠	254	541	$y = 0.05$
$(Ca_{0.78}Ce_{0.06}Tb_{0.05}Na_{0.11})_9In(PO_4)_7$	黃綠	254	541	$y = 0.06$
$(Sr_{0.95-2y}Ce_{0.025}Tb_yNa_{0.025+y})_9In(PO_4)_7$	黃綠	254	541	$y = 0.025$

本論文第一部分探討 Ce^{3+} 單摻雜 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 、 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 、 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 與 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 等四系列螢光體之發光特性，光譜研究顯示源自於 Ce^{3+} 之 $4f-5d$ 之寬帶吸收與放射光譜，其吸收波長範圍大約都在 220~350nm 紫外光區。在 254nm 波長激發下， $\text{Ca}_9\text{M}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 系列螢光粉呈現隨 Ce^{3+} 摻雜濃度增加，其放光波長呈逐漸紅位移的現象，當 Ce^{3+} 摻雜量至最佳濃度時，其放射峰波長大約為 365~367nm；而 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ 之發光波長則無紅位移現象，其放射峰中心波長約為 375nm。

第二部分則探討 Tb^{3+} 單摻 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 、 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 、 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 與 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 等四系列螢光體之發光特性，其激發光譜顯示 Tb^{3+} 離子 $4f-5d$ (約在 210~280nm) 與 $4f-4f$ (約在 300~380nm) 之特徵吸收峰。在波長 254nm 激發下，上述螢光體皆可產生 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 之藍光及綠光放射，且隨 Tb^{3+} 摻雜濃度的增加，可以觀察到 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 放光逐漸變弱，同時 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 放光逐漸增強的交叉弛豫現象，但由於 Tb^{3+} 離子放光為 $f-f$ 的選擇律所禁制，故單雜 Tb^{3+} 的螢光體放光強度不甚理想，故後續的研究中共摻 Ce^{3+} 為敏化劑，以期能利用能量轉移原理有效提升 Tb^{3+} 之綠光放射強度。

藉由前兩部分 Ce^{3+} 與 Tb^{3+} 單摻之發光特性研究，可發現在 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ 、 $\text{Ca}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$ 、 $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 與 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 等螢光體中， Ce^{3+} 單摻螢光體之放光光譜與 Tb^{3+} 單摻螢光體之激發光譜呈現一定程度的重疊，故在本研究第

三部分進行一系列 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共摻的實驗，並詳細探討其能量轉移機制相關之特性。我們發現 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 之共摻能有效提升上述四系列螢光體綠光放光強度，且發現 Ce^{3+} 離子皆為經由偶極-偶極交互作用的方式傳遞能量。

本論文探討四系列 Ce^{3+} 與 Tb^{3+} 共摻或單摻多磷酸鹽等螢光體之發光與能量轉移特性，期望能開發新穎 CCFL 用的螢光粉，雖然本研究發現熱穩定性或光衰性較佳之螢光粉，不過其亮度仍無法與商品相比，但藉由其發光特性和能量轉移機制詳細探討，本論文研究將可對未來 CCFL 用螢光粉之設計有進一步助益！



附錄

Welcome to DIYN OPTOELECTRONICS CO.,LTD - Windows Internet Explorer

DIYN OPTOELECTRONICS CO.,LTD

English / 繁體中文 / 日本語

首頁 | 關於定盤 | 工廠介紹 | 品質 | 產品應用與技術 | 聯絡我們

Our Mission
Quality First and Prompt Delivery

產品應用與技術

- 產品及產品應用
- 專利名詞
- 技術教學
- 規格相關表

• 專有名詞:

- 1.Backlight
- 2.CCFL
- 3.INVERTER電路圖
- 4.LED
- 5.CCFL設計流程

1.Backlight

所謂背光(BackLight)是位於液晶顯示器(LCD)背後的一種光源，因為其材料本身並無發光，必須仰賴發光源的特性而實現液晶顯示器(LCD)發覺效果。

背光源的基本構造

光源效率相對結構
視角

上層光片 34%
下層光片 42%
光學膠 48%
背光板 60%
反射片 68%
光射片 75%

2.CCFL

所謂交流電管(CCFL)是將透明玻璃管中打入惰性氣體與少量汞，在管壁塗佈螢光粉，並對玻璃兩端加一高壓電場而發光。使其產生放電現象；自由電子碰撞螢光粉，經過一長串與惰性氣體碰撞，最後到達螢光粉，最後到達螢光粉(253.7nm)的形狀釋放，即產生紫外光，再經磷光可見光波射出。上述的過程在不斷地重複。

紫外線 (253.7nm)
可見光
玻璃管
玻璃封止端
電極
電線
螢光粉
螢光線

3.INVERTER電路圖

4.LED

所謂LED發光二極體(Light Emitting Diode, LED)是採用p型材料(帶正電荷的電子)，通入正向電壓，電子與電洞於pn接面結合而產生光。

正向電壓

5.CCFL設計流程

- A. 規格確認
1. 光學結構
2. 結構規格
3. 電子規格
- B. 規格評估
- C. 樣品設計
- D. 樣品製作
- E. 樣品測試
- F. 樣品承認
- G. 試產
- H. 量產

Copyright © 2008 DIYN OPTOELECTRONICS CO., LTD. All right reserved. Designed by PHOTONIC

ADD : 8F-2, No. 490, Wen-Gou Rd, Sec. 1, Keelung, Tainan Shen, Taiwan, R.O.C. TEL : 06-22922925 FAX : 06-2-8209 4137

-
- ¹ 馮華著，冷陰極管(CCFL)原理與製造技術，p.11-2，p.16-2，p.21-19，全華科技圖書股份有限公司，台北，2007。
- ² <http://www.backlight.com.tw/product2-cn.htm>
- ³ 徐敏瑢，蘇勉曾主編，發光學與發光材料，p.2，p.165~167，p.564~584，化學工業出版社，北京，2004。
- ⁴ 劉如熹，紀曉勝著，紫外光發光二極體用螢光粉介紹，p.1-26~1-55，全華科技圖書股份有限公司，台北，2003。
- ⁵ G. Blasse and B. C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer, 1994.
- ⁶ H. Yamamoto, Phosphor Global Summit, March 19, 2003, Phoenix, Arizona, USA.
- ⁷ W. T. Carnall et al. *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF₃* (Argonne National Laboratory, Argonne, IL 1998)
- ⁸ R. C. Ropp, Luminescence and the Solid State, Elsevier Science Publisher: The Netherlands, 1991.
- ⁹ D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 836, 1953.
- ¹⁰ 水也博之著，光電工學的基礎，第五章，復漢出版社，民國 82 年。
- ¹¹ G. U. Caldiño, C. de la Cruz, H. G. Muñoz, and O. J. Rubio, *Solid State Commun.*, **69**, 347, 1989.
- ¹² G. U. Caldiño, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 3821, 2003.
- ¹³ F. T. Zhao, L. Y. Chao, and X. R. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 3187, 1987.
- ¹⁴ A. M. Srivastava, M. T. Sobieraj, A. Valossis, S. K. Ruan, and E. Banks, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2959, 1990.
- ¹⁵ D. Jia, J. Zhu, and B. Wu, *Journal of Lumin.*, **93**, 107, 2001.
- ¹⁶ C. H. Lu, S. V. Godbole, and M. Oureshi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, No.4A, 2006.
- ¹⁷ V. N. Golubev, B. N. Viting, O. B. Dogadin, B. I. Lazoryak, and R.G. Aziev, *Rus. J. Neorg. Chem.*, **35**, 3037, 1990.
- ¹⁸ R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751, 1976.
- ¹⁹ A. A. Belik, F. Izumi, T. Ikeda, M. Okui, A. P. Malakho, V. A. Morozov, and B. I. Lazoryak, *J. Solid State*

-
- Chem.*, **168**, 237–244 , 2002.
- ²⁰ B. Dierre, R.-J. Xie, N. Hirotsuki, and T. Sekiguchi, *J. Mater. Res.*, **22**, 1933, 2007.
- ²¹ D. de Graff, S. J. Stelwagen, H. T. Hintzen and G. de With, *J. Non-Cryst. Solids*, **325**, 29, 2003.
- ²² P. I. Paulose, G. Jose, V. Thomas, N. V. Unnikrishnan, M. K. R. Warriar, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 841, 2003.
- ²³ U. Caldiño, J. L. Hernández-Pozos, C. Flores, A. Speghini and M. Bettinelli, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 7297, 2005.
- ²⁴ A. M. Srivastava, M. T. Sobieraj, A. Valossis, S. K. Ruan and E. Banks, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2959, 1990.
- ²⁵ D. L. Dexter, and J. A. Schulman, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1063, 1954.
- ²⁶ H. Jiao, F. Liao, S. Tian, and X. Jing, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, H220, 2003.
- ²⁷ R. Reisfeld, and N. Lieblich-softer, *J. Solid State Chem.*, **28**, 391, 1979.
- ²⁸ G. Blasse, *Philips Res. Rep.*, **24**, 131, 1969.
- ²⁹ P. Y. Jia, M. Yu, and J. Lin, *J. Solid State Chem.*, **178**, 2734, 2005.
- ³⁰ C. Parent, P. Bochu, G. Le Flem, P. Hagenmuller, J. C. Bourcet, and F. Gaume-Mahn, *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 39, 1984.
- ³¹ H. You, X. Wu, H. Cui, and G. Hong, *Journal of Lumin.*, **104**, 223, 2003.