


國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

新穎鹵硼酸鹽與鍺酸鹽螢光體之製備
與發光特性之研究



**A Study on the Synthesis and Luminescence of
Novel Halometalborate and Germanate phosphors
for White-Light Emitting Diodes**

研究生：吳思琦 (Si-Chi Wu)

指導教授：陳登銘 博士 (Dr. Teng-Ming Chen)

中華民國九十九年六月三日

新穎鹵硼酸鹽與鍺酸鹽螢光體之製備
與發光特性之研究

**A Study on the Synthesis and Luminescence of Novel
Halometalborate and Germanate phosphors for
White-Light Emitting Diodes**

研究生：吳思琦

Student : Si-Chi Wu

指導教授：陳登銘 博士

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen



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

June 2010
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年六月三日

新穎鹵硼酸鹽與錯酸鹽螢光體之製備與發光特性之研究

學生：吳思琦

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於還原氣氛中成功合成 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$)、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}$)、 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$)與 $\text{Sr}_3(\text{MO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) 四系列與 $\text{Na}_2\text{AGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$)等螢光體，並利用紫外-可見光全反射光譜、X-ray 粉末繞射、螢光光譜、量子效率與色度座標分析以進行上述螢光體之晶相結構、發光特性及色度學座標之分析鑑定，其主旨在於開發新穎且具有應用價值之螢光體。

本論文第一部分探討不同主體之最佳合成條件與X光繞射晶相之分析鑑定；第二部分探討 Ce^{3+} 摻雜不同主體之發光特性，並針對摻雜離子取代格位環境與放光波長的關聯性作進一步之探討；第三部分則探討 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 中 Ce^{3+} 與 Tb^{3+} 間的能量轉移機制；第四部分探討 Eu^{2+} 摻雜不同主體之發光特性，並針對放光波長與摻雜離子格位配位環境的關係作進一步之探討；第五部分則探討摻雜 Mn^{4+} 之 $\text{Na}_2\text{AGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$)激發與放光光譜；第六部分探討上述螢光體之熱消光效應，以作為螢光二極體應用之參考。

A Study on the Synthesis and Luminescence of Novel Halometalborate and Germanate phosphors for White-Light Emitting Diodes

Student : Si-Chi Wu

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

On this study, we have successfully synthesized several novel phosphors with compositions of $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$), $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}$), $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$), $\text{Sr}_3(\text{AlO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Sr}_3(\text{GaO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ by using solid-state method under H_2/Ar reduction atmosphere and phosphors of $\text{Na}_2\text{MGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) by using solid-state method in the air. The crystal structure, luminescence and chromaticity properties of these phosphors were characterized by diffuse reflectance spectroscopy (DR), X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence spectroscopy.

This research is divided into six chapters. We first report the optimization of synthetic condition for all phosphors and the analysis of XRD profiles. We then investigated the spectroscopic properties of Ce^{3+} -doped phosphors and the correlation between dopant sites and the emission wavelength. Furthermore, the $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ energy transfer in the $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ system was also studied and the energy transfer mechanism has been determined to be dipole-dipole type

interaction. On the other hand , the luminescence properties of Eu^{2+} -activated $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ and $\text{Ba}_2\text{MB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ ($\text{M}=\text{Al}$, Ga) have also been investigated , which were rationalized by considering covalency effect and crystal field strength. Red emitting Mn^{4+} - activated $\text{Na}_2\text{MGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ ($\text{M}=\text{Ca}$, Sr) were also studied. Finally , the thermal-quenching behaviors for all phosphors were investigated for evaluating their potential application in the fabrication of white LEDs.



誌謝

時間過得很快，在交大的兩年研所生涯即將邁入尾聲，期間感謝指導教授陳登銘老師的提攜與照顧，一路上多虧老師的幫助才能夠順利畢業，真的非常謝謝您；另外感謝李積琛老師，裘性天老師以及張學明主任，謝謝各位老師撥空指導我的論文。

特別感謝實驗室所有夥伴的支持與鼓勵，讓這苦悶的碩班生活更多采多姿。小P學長不但在課業上幫我許多，你的獨特幽默我永遠忘不了，以及一路上陪伴我的阿啾學姐和七七，總是在我最低潮的時候陪在我身邊，我會懷念邊作實驗邊聊八卦的日子，特別感謝奕禎學長，多虧有你不厭其煩的協助，這本論文才能順利完成，當然不能忘記可愛的學妹們，明年就換你們啦！還有我可愛的室友們，佳蓉的聰明腦袋總是讓我受益良多，佳玲的愛心仙草蜜很好喝而且土地公真的很靈耶！

最後要感謝我的家人及親愛的男友—小豆子，謝謝你們給予我勇氣與無盡的包容，我才可以順利完成我的目標，很開心今天這份榮耀可以與你們共享！在這段全力衝刺的日子，默默支持讓我順利完成碩士論文，我永遠愛你們！

最後，感謝所有曾經幫助過我的每個人，希望大家都能一切順遂，謝謝你們！

總目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	IV
總目錄.....	V
表目錄.....	IX
圖目錄.....	X
第一章 緒論.....	1
1-1 研究動機.....	1
1-2 研究背景簡介.....	4
1-2-1 螢光體的發光原理.....	4
1-2-2 稀土離子能階.....	8
1-2-3 主體晶格效應.....	14
1-2-4 能量轉移 ^[4]	15
1-2-5 固態合成法.....	17
1-2-6 色度座標.....	17
1-2-7 量子效率.....	19

1-3 文獻回顧.....	20
1-3-1 Ce^{3+} 或 Eu^{2+} 摻雜螢光體	20
1-3-2 Mn^{4+} 螢光體	23
1-4 螢光體設計原則.....	26
第二章 實驗方法	27
2-1 實驗藥品.....	27
2-2 儀器設備.....	29
2-3 實驗步驟.....	31
2-3-1 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2 : x\text{Ce}^{3+}$ (or Eu^{2+}) 螢光材料之合成.....	32
2-3-2 $\text{Ba}_2\text{MB}_4\text{O}_9\text{Cl} : x\text{Ce}^{3+}$ (or Eu^{2+}) (M= Al, Ga) 螢光材料之合成	33
2-3-3 $\text{Sr}_3\text{MO}_4\text{F} : x\text{Ce}^{3+}$ (M= Al, Ga) 螢光材料之合成.....	34
2-3-4 $\text{Na}_2\text{MGe}_6\text{O}_{14} : x\text{Mn}^{4+}$ (M= Ca, Sr) 螢光材料之合成	35
第三章 主體晶體結構簡介.....	36
3-1 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$	37
3-2 $\text{Ba}_2\text{MB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ (M= Al, Ga).....	38
3-3 $\text{Sr}_3\text{MO}_4\text{F}$ (M= Al, Ga)	40
3-4 $\text{Na}_2\text{MGe}_6\text{O}_{14}$ (M= Ca, Sr)	41
第四章 結果與討論	44

4-1 主體合成與 X 光繞射圖譜分析.....	44
4-1-1 BaAlBO ₃ F ₂ X 光繞射圖譜之研究	45
4-1-2 Ba ₂ AlB ₄ O ₉ Cl X 光繞射圖譜之研究	47
4-1-3 Ba ₂ GaB ₄ O ₉ Cl X 光繞射圖譜之研究	50
4-1-4 Sr ₃ AlO ₄ F X 光繞射圖譜之研究.....	52
4-1-5 Sr ₃ GaO ₄ F X 光繞射圖譜之研究.....	56
4-1-6 Na ₂ CaGe ₆ O ₁₄ X 光繞射圖譜之研究.....	59
4-1-7 Na ₂ SrGe ₆ O ₁₄ X 光繞射圖譜之研究.....	61
4-2 Ce ³⁺ 活化螢光體之研究.....	63
4-2-1 BaAlBO ₃ F ₂ :Ce ³⁺ 發光特性之研究.....	63
4-2-2 Ba ₂ AlB ₄ O ₉ Cl:Ce ³⁺ 發光特性之研究.....	66
4-2-3 Ba ₂ GaB ₄ O ₉ Cl:Ce ³⁺ 發光特性之研究	68
4-2-4 Sr ₃ AlO ₄ F:Ce ³⁺ 發光特性之研究.....	71
4-2-5 Sr ₃ GaO ₄ F:Ce ³⁺ 發光特性之研究.....	80
4-2-6 討論	85
4-3 Ce ³⁺ /Tb ³⁺ 共摻螢光體之研究	90
4-4 Eu ²⁺ 活化螢光體之研究.....	97
4-4-1 BaAlBO ₃ F ₂ :Eu ²⁺ 發光特性之研究.....	97
4-4-2 Ba ₂ AlB ₄ O ₉ Cl:Eu ²⁺ 發光特性之研究	99

4-4-3 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 發光特性之研究	105
4-4-4 討論	110
4-5 Mn^{4+} 活化螢光體之研究.....	112
4-5-1 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 發光特性之研究	112
4-5-2 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 發光特性之研究	117
4-5-3 討論	121
4-6 螢光熱淬滅效應	123
4-6-1 Ce^{3+} 活化螢光體之熱消光研究	123
4-6-2 Eu^{2+} 活化螢光粉之熱消光研究.....	125
4-6-3 Mn^{4+} 活化螢光體之熱消光研究.....	126
第五章 總結.....	128
附錄一	133
附錄二.....	135

表目錄

表 4-1 全系列鹵硼酸鹽螢光體主體晶格參數之比較	44
表 4-2 全系列鎳酸鹽類晶體結構	59
表 4-3 Ce^{3+} 摻雜五種鹵化物螢光體激發與放光位置之比較	86
表 4-4 $BaAlBO_3F_2:Ce^{3+}$ 與 $BAM:Eu$ QE 值之比較	88
表 4-5 $Sr_3(AlO_4)F:Ce^{3+}$ 、 $Sr_3(GaO_4)F:Ce^{3+}$ 與 $BOS:Eu$ QE 值之比較	90
表 4-6 $BaAlBO_3F_2:0.01Ce^{3+},xTb^{3+}$ 色度座標之比較	96
表 4-7 Eu^{2+} 摻雜三種鹵硼酸鹽螢光體激發與放光波長之比較	110
表 4-8 $BaAlBO_3F_2:Eu^{2+}$ 、 $Ba_2AlB_4O_9Cl:Eu^{2+}$ 、 $Ba_2GaB_4O_9Cl:Eu^{2+}$ 與 $BAM:Eu$ QE 值之比較	111
表 4-9 Mn^{4+} 摻雜鎳酸鹽激發與放光波長之比較	121
表 4-10 $Na_2CaGe_6O_{14}:Mn^{4+}$ 、 $Na_2SrGe_6O_{14}:Mn^{4+}$ 與 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 商品 CIE 座 標值與 QE 值之比較	122
表 5-1 本論文螢光體之比較	128



圖目錄

圖 1-1	白光 LED 發光示意圖	3
圖 1-2	敏化劑與活化劑能量轉移示意圖 ^[3]	5
圖 1-3	活化劑離子基態與激發態組態示意圖 ^[4]	6
圖 1-4	Stokes Shift 示意圖 ^[3]	8
圖 1-5	自由態三價鐳系離子的 $4f^n$ 能階示意圖 ^[7]	10
圖 1-6	Ce^{3+} 能階分裂示意圖 ^[3]	12
圖 1-7	Eu^{2+} 能階分裂示意圖 ^[9]	12
圖 1-8	Tb^{3+} 離子在高濃度時發生交叉弛豫的淬滅現象	14
圖 1-9	共價性及結晶場造成能階分裂示意圖 ^[11]	15
圖 1-10	敏化劑 S 與活化中心 A 之間能量轉移示意圖	16
圖 1-11	C.I.E. 色度座標 ^[12]	19
圖 2-1	氫氣還原製程所使用的管狀爐	32
圖 3-1	$BaAlBO_3F_2$ 之晶體結構示意圖	37
圖 3-2	$BaAlBO_3F_2$ 之 Ba 離子配位結構示意圖	38
圖 3-3	$Ba_2MB_4O_9Cl$ (M= Al, Ga) 之晶體結構示意圖	39
圖 3-4	$Ba_2MB_4O_9Cl$ (M= Al, Ga) 之 Ba 離子配位結構示意圖	39
圖 3-5	Sr_3MO_4F (M= Al, Ga) 之晶體結構示意圖	40
圖 3-6	Sr_3MO_4F (M= Al, Ga) 之 Sr 離子配位結構示意圖	41
圖 3-7	$Na_2MGe_6O_{14}$ (M= Ca, Sr) 之晶體結構示意圖	42
圖 3-8	$Na_2MGe_6O_{14}$ (M= Ca, Sr) 之 Ge 離子配位結構示意圖	43
圖 4-1	以不同溫度所合成 $BaAlBO_3F_2$ X 光粉末繞射圖譜之比較	46
圖 4-2	使用不同計量之氟化鋇所合成 $BaAlBO_3F_2$ X 光粉末繞射圖譜之比較	46
圖 4-3	$BaAlBO_3F_2:Ln$ (Ln = Ce^{3+} , Eu^{2+}) 與 $BaAlBO_3F_2$ X 光粉末繞射圖譜之比較	47
圖 4-4	不同計量氟化鋇所製備 $Ba_2AlB_4O_9Cl$ X 光粉末繞射圖譜之比較	48
圖 4-5	800°C 與 820°C 所製備的 $Ba_2AlB_4O_9Cl$ X 光粉末繞射圖譜之比較	49
圖 4-6	$Ba_2AlB_4O_9Cl:Ln$ (Ln = Ce^{3+} , Eu^{2+}) 與 $Ba_2AlB_4O_9Cl$ X 光粉末繞射圖譜之比較	49
圖 4-7	不同計量氟化鋇所製備的 $Ba_2GaB_4O_9Cl$ 主體 X 光粉末繞射圖譜之比較	51
圖 4-8	800°C 與 820°C 所製備的 $Ba_2GaB_4O_9Cl$ X 光粉末繞射圖譜之比較	51
圖 4-9	$Ba_2GaB_4O_9Cl:Ln$ (Ln = Ce^{3+} , Eu^{2+}) 與 $Ba_2GaB_4O_9Cl$ X 光粉末繞射	

圖譜之比較.....	52
圖 4-10 不同計量的氟化鋇所製備 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}$ X 光粉末繞射圖譜之比較.....	54
圖 4-11 1200°C 與 1300°C 所製備的 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}$ X 光粉末繞射圖譜之比較.....	54
圖 4-12 分別使用氫氧化鋁與氧化鋁所製備 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}$ X 光粉末繞射圖譜之比較.....	55
圖 4-13 分別以氫氧化鋁與氧化鋁所製備 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F} : 0.5\% \text{Ce}^{3+}$ 發光強度之比較.....	55
圖 4-14 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F} : 3\% \text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}$ X 光粉末繞射圖譜之比較..	56
圖 4-15 兩種不同比例的氟化鋇所製備 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}$ X 光粉末繞射圖譜之比較.....	57
圖 4-16 1150°C 、 1200°C 及 1250°C 的 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}$ X 光粉末繞射圖譜之比較.....	58
圖 4-17 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F} : 1\% \text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}$ X 光粉末繞射圖譜之比較..	58
圖 4-18 不同溫度所製備的 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ X 光粉末繞射圖之比較.....	60
圖 4-19 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14} : 0.4\% \text{Mn}^{4+}$ 與 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ XRD 圖譜之比較.....	61
圖 4-20 不同溫度所製備的 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ X 光粉末繞射圖之比較.....	62
圖 4-21 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14} : 0.4\% \text{Mn}^{4+}$ 與 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ XRD 圖譜之比較.....	62
圖 4-22 未摻雜與 Ce^{3+} 摻雜 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ 螢光體漫反射光譜之比較.....	64
圖 4-23 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2 : \text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之解析.....	65
圖 4-24 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2 : \text{Ce}^{3+}$ 發光強度與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係.....	65
圖 4-25 未摻雜與 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ 螢光體漫反射光譜之比較...	67
圖 4-26 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl} : \text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之解析.....	67
圖 4-27 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl} : \text{Ce}^{3+}$ 發光強度與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係.....	68
圖 4-28 未摻雜與 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ 螢光體漫反射光譜之比較...	69
圖 4-29 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl} : \text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之解析.....	70
圖 4-30 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl} : \text{Ce}^{3+}$ 發光強度與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係.....	70
圖 4-31 未摻雜與 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}$ 螢光體漫反射光譜之比較.....	72
圖 4-32 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F} : \text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之解析.....	73
圖 4-33 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F} : \text{Ce}^{3+}$ 發光強度與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係.....	73
圖 4-34 不同比例 Ba^{2+} 離子摻雜 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F} : \text{Ce}^{3+}$ 螢光體 XRD 圖譜之比較.....	74
圖 4-35 不同比例 Ca^{2+} 離子摻雜 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F} : \text{Ce}^{3+}$ 螢光體 XRD 圖譜之比較.....	75
圖 4-36 不同比例 Ba^{2+} 離子摻雜 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F} : \text{Ce}^{3+}$ 螢光體放光圖譜之比較.....	76
圖 4-37 不同比例 Ca^{2+} 離子摻雜 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F} : \text{Ce}^{3+}$ 螢光體放光圖譜之比較.....	76

.....	77
圖 4-38 摻雜 Ba ²⁺ 與 Sr ₃ (AlO) ₄ F:Ce ³⁺ 鍵結示意圖.....	77
圖 4-39 Sr ₃ (AlO) ₄ F:Ce ³⁺ 摻雜 Ba ²⁺ 與 Ca ²⁺ 之 d 軌域分裂示意圖	78
圖 4-40 不同比例 Ba ²⁺ 離子摻雜 Sr ₃ (AlO) ₄ F:Ce ³⁺ 螢光強度之比較.....	79
圖 4-41 不同比例 Ca ²⁺ 離子摻雜 Sr ₃ (AlO) ₄ F:Ce ³⁺ 螢光強度之比較.....	79
圖 4-42 未摻雜與 Ce ³⁺ 摻雜 Sr ₃ (GaO) ₄ F 螢光體漫反射光譜之比較	81
圖 4-43 Sr ₃ (GaO) ₄ F:Ce ³⁺ 放射光譜之解析	81
圖 4-44 Sr ₃ (GaO) ₄ F:Ce ³⁺ 發光強度與 Ce ³⁺ 摻雜濃度之關係.....	82
圖 4-45 不同比例 In ³⁺ 離子摻雜 Sr ₃ (GaO) ₄ F:Ce ³⁺ 螢光體 XRD 圖譜之比較	83
圖 4-46 不同比例 In ³⁺ 離子摻雜 Sr ₃ (GaO) ₄ F:Ce ³⁺ 螢光體放光圖譜之比較	84
圖 4-47 Sr ₃ (GaO) ₄ F:Ce ³⁺ 摻雜 In ³⁺ 之 d 軌域分裂示意圖	84
圖 4-48 不同比例 In ³⁺ 離子摻雜 Sr ₃ (GaO) ₄ F:Ce ³⁺ 螢光強度之比較.....	85
圖 4-49 BaAlBO ₃ F ₂ :Ce ³⁺ 與 BAM:Eu 商品激發與放光波長之比較	87
圖 4-50 BaAlBO ₃ F ₂ :Ce ³⁺ 與 BAM:Eu 色度座標之比較	88
圖 4-51 Sr ₃ (AlO ₄):Ce ³⁺ 、Sr ₃ (GaO ₄):Ce ³⁺ 與商品 BOS:Eu 激發光波長之	89
比較.....	89
圖 4-52 Sr ₃ (AlO ₄):Ce ³⁺ 、Sr ₃ (GaO ₄):Ce ³⁺ 與 BOS :Eu 色度座標圖之比較	89
圖 4-53 BaAlBO ₃ F ₂ :Ce ³⁺ 的放射光譜與其 Tb ³⁺ 摻雜的激發光譜相重疊示	91
意圖.....	91
圖 4-54 BaAlBO ₃ F ₂ :Tb ³⁺ 之激發與放射光譜.....	92
圖 4-55 BaAlBO ₃ F ₂ :0.01Ce ³⁺ , xTb ³⁺ 放射光譜與 Tb ³⁺ 摻雜量之關係.....	92
圖 4-56 能量轉移效率 η _T 與 Tb ³⁺ 濃度之關係圖.....	93
圖 4-57 I ₅₀ /I _S 與 C ^{6/3} 、C ^{8/3} 及 C ^{10/3} 之關係圖.....	95
圖 4-58 BaAlBO ₃ F ₂ :0.01Ce ³⁺ , xTb ³⁺ 色度座標變化之趨勢	96
圖 4-59 未摻雜與 Eu ²⁺ 摻雜 BaAlBO ₃ F ₂ 漫反射光譜之比較	98
圖 4-60 BaAlBO ₃ F ₂ :Eu ²⁺ 發光強度與 Eu ²⁺ 摻雜濃度之關係.....	99
圖 4-61 為未摻雜與 Eu ²⁺ 摻雜 Ba ₂ AlB ₄ O ₉ Cl 漫反射光譜之比較	100
圖 4-62 Ba ₂ AlB ₄ O ₉ Cl:Eu ²⁺ 的放射光譜之解析	101
圖 4-63 Ba ₂ AlB ₄ O ₉ Cl:Eu ²⁺ 發光強度與 Eu ²⁺ 摻雜濃度之關係.....	101
圖 4-64 不同比例 F 離子摻雜 Ba ₂ AlB ₄ O ₉ Cl:Eu ²⁺ 螢光體 XRD 圖譜之比較	102
圖 4-65 摻雜不同比例 F 離子的 Ba ₂ AlB ₄ O ₉ Cl:Eu ²⁺ 螢光體放光圖譜之	103
比較.....	103
圖 4-66 氟離子、氯離子與銻鍵結特性示意圖	104
圖 4-67 摻雜入氟離子之 Ba ₂ AlB ₄ O ₉ Cl:Eu ²⁺ d 軌域分裂示意圖	104

圖 4-68 為未摻雜與 Eu^{2+} 摻雜 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ 漫反射光譜之比較.....	105
圖 4-69 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 的放射光譜之解析	106
圖 4-70 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 發光強度與 Eu^{2+} 摻雜濃度之關係	107
圖 4-71 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 激發與 放光光譜重疊情形.....	108
圖 4-72 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 之放 光光譜紅位移現象.....	109
圖 4-73 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 與 BAM: Eu 激發與放光位置比較.....	111
圖 4-74 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 與 BAM: Eu 色度座標之比較.....	111
圖 4-75 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 之激發光譜.....	113
圖 4-76 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 之放射光譜.....	114
圖 4-77 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ 與 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 漫反射光譜之比較.....	115
圖 4-78 以 309nm 及 426nm 波長激發所得放光光譜之比較.....	116
圖 4-79 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 發光強度與 Mn^{4+} 摻雜濃度之關係	116
圖 4-80 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 之激發光譜.....	117
圖 4-81 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 之放射光譜.....	118
圖 4-82 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ 與 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 漫反射光譜之比較.....	119
圖 4-83 以 322nm 及 419nm 波長激發所得放光光譜之比較.....	120
圖 4-84 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 發光強度與 Mn^{4+} 摻雜濃度之關係	120
圖 4-85 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 與 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 商品 CIE 座 標值之比較.....	122
圖 4-86 $\text{BaAlBO}_3\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_3(\text{AlO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 及 $\text{Sr}_3(\text{GaO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 熱消光特性 之比較.....	124
圖 4-87 $\text{BaAlBO}_3\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_3(\text{AlO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 及 $\text{Sr}_3(\text{GaO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 消光溫度與 最佳放光波長之比較.....	124
圖 4-88 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 熱 消光特性之比較.....	125
圖 4-89 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 消 光溫度與最佳放光波長之比較.....	126
圖 4-90 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 與 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 熱消光特性之比較 ...	127
圖 5-1 混合不同比例 R、G 與 B 之光譜圖	131
圖 5-2 各樣品之 CIE 光譜比較.....	131

第一章 緒論

1-1 研究動機

現今發光材料已廣泛的應用於科技、工業與日常生活用品中，如傳統的冷陰極燈管、液晶平面顯示器(LCD)、電將式平面顯示器(PDP)、電致發光平面顯示器(ELD)、有機發光二極體平面顯示器(OLED)以及未來最具發展潛力的白光發光二極體(LED)。

白光發光二極體(White light-emitting diode; LED)是目前最被看好的新興產品，其在照明市場的發展潛力值得期待。與白熾鎢絲燈泡及日光燈相比，LED 具有體積小(多顆、多種組合)、發熱量低(沒有熱幅射)、耗電量小(低電壓、低電流起動)、壽命長(1 萬小時以上)、反應速度快(可在高頻操作)、環保(耐震、耐衝擊不易破、廢棄物可回收，沒有污染)、可平面封裝易開發成輕薄短小產品等優點，且沒有白熾燈泡高耗電、易碎及日光燈廢棄物含汞污染的問題等缺點，被業界看好在未來的幾年內，成為替代傳統照明器具的一大潛力商品。

LED 發展史可分為三個階段，第一階段在 1970 年代，開發出以磷化鎵 (GaP)、磷化砷鎵(GaAsP)為材質等二元、三元LED，波長約在 550nm 以上，主要發紅、黃、橘、綠等光，由於亮度尚低，初期僅作為指示燈、數字顯示等用途。第二階段在 1991 年HP與東芝共同開發出以磷化鋁鎵銦(InGaAlP)製成之LED，具備高亮度的特性，使得LED 產業開始朝向高亮度

發展，磷化鋁鎵銦即為一般所稱的四元高亮度LED，包括磷化鎵、磷化砷鎵、甚至磷化鋁鎵銦皆為紅、黃、橘、綠光，而藍與紫光則遲遲未能商業化，但由於四元是高效能光轉換材料，其亮度較傳統的LED 高出許多，因此應用更為廣泛，包括交通號誌燈、汽車煞車燈、尾燈與第三煞車燈等應用市場等等。第三階段到了 1993 年日亞化學成功開發出以氮化鎵銦(InGaN)為材質的LED，發光區域為藍、紫光，為全球第一個商業化的藍、紫光LED 產品，使藍光開始應用在手機按鍵背光源與全彩看板上，緊接著在 1996 年發表以氮化物(GaN)系列的藍光發光二極體（發光波長為 460nm的藍光），搭配鈮鋁石榴石(Yttrium aluminum garnet；YAG)之黃色螢光粉(發光波長為 550nm的黃光)的白光發光二極體^[1]，經由混光作用而獲得的白色光源，引起全球對白光LED的矚目。

目前白光 LED 的製作方式主要有以下四種：可參考圖 1-1

- (1)三原色(R/G/B)LED 晶片混成白光
- (2)紫外光 LED 晶片搭配三原色螢光粉
- (3)藍光 LED 晶片搭配黃色螢光粉
- (4)藍光 LED 晶片搭配(R/G)螢光粉

其中，利用紫外LED晶片 搭配紅、綠、藍螢光粉所製作的白光LED具有色飽和度高、成本低等優點，是未來最具潛力的白光光源。

^[1]許榮宗著，”工業材料雜誌”，白光LED製作趨勢，工業材料研究所，民國94年。

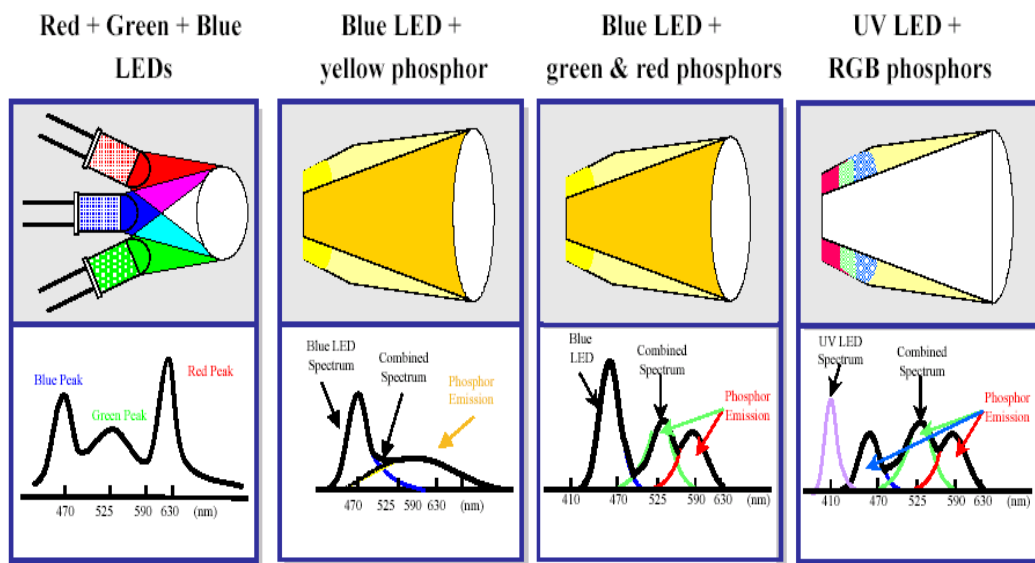


圖 1-1 白光LED發光示意圖 [2]

目前LED用螢光材料專利權多被國外廠家所掌控，例如， $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce)黃色螢光粉結合 InGaN 藍光晶片，此技術受到日本日亞化學公司專利所限制。因此開發新穎組成藍光激發螢光體及紫外光激發螢光體，擺脫目前國外專利束縛並可應用於LED進行光轉換的螢光材料為當務之急。

故研究動機在於發掘目前尚未被國內外專利涵蓋的LED螢光材料及配方，並對不同的稀土離子、過渡元素發光特性進行探討。

[2]劉如熹，劉宇恒著，“發光二極體用氮氧螢光粉介紹”，p.1-21~3-6，全華科技圖書出版，2006年11月。

1-2 研究背景簡介

1-2-1 螢光體的發光原理

螢光粉是一種能量轉換的材料，當它受到如陰極射線、X 光、紫外光等各種不同形式能量激發後，材料內部發生能量的吸收與轉換過程，最後以光輻射的方式緩解並輸出能量，要激發螢光體發光的激發源有很多種，如：光、陰極射線、電壓、熱、摩擦、化學、X 光，本研究著重於光致發光材料發光原理的探討。

無機螢光材料的組成主要分為兩部分：一為材料主體 (host)，另一則為活化劑(activator)，有時還需共同摻雜敏化劑(sensitizer)於螢光材料中。可用代表式 H : A 或 H : S, A 加以敘述。活化劑及敏化劑在材料主體中常部分取代晶格中原有格位的離子，形成雜質缺陷。活化劑在發光材料中主要為扮演發光中心的角色，主要吸收外來的激發能量後產生特徵性的可見光輻射。敏化劑的摻雜，是為了更有效輔助吸收激發光源的能量摻雜而後經由敏化劑將能量傳遞給活化劑，作為能量傳遞的媒介，以提升發光效率或者使發光位置改變。通常活化劑與敏化劑的摻雜都很微量，因此不會使得晶體結構產生改變。

當螢光體受到外界光子的激發時，大致上有三種激發與放光的途徑：

- (1) 活化劑吸收能量後放出光子
- (2) 主體自身吸收能量進行主體自放光或傳給活化劑

(3)先由敏化劑吸收光子，再經由能量傳遞至活化劑再進行放光，圖1-2為(3)發光過程的簡示圖^[3]。

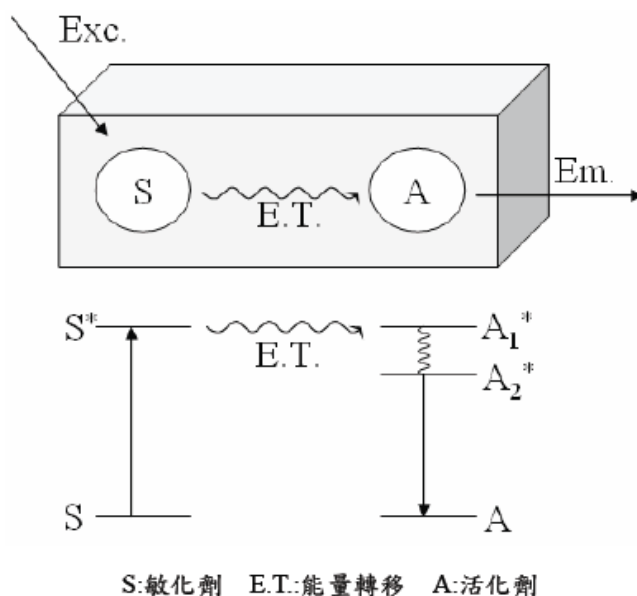


圖 1-2 敏化劑與活化劑能量轉移示意圖^[3]

若進一步以能階(energy level)以及電子躍遷(electron transition)的觀點來解釋發光的過程。當活化劑離子吸收能量後，造成電子從基態躍遷到激發態，然而處於激發態的電子很不穩定，所以很快的電子又會由激發態緩解回基態，此時能量若以發光形式釋出，稱為發光(Luminescence)，而放光可區分為螢光和磷光兩種，兩者皆屬於自發性的發光。螢光遵守選擇律(selection rule)，電子能量的轉移不涉電子自旋態(electron spin state)的改變($\Delta S=0$)，其半生期較短(10^{-9} 至 10^{-3} 秒)；磷光不遵守選擇律，電子能量的轉移涉及電子自旋態的改變($\Delta S=1$)，其輻射衰減期較長(10^{-3} 至10秒)。

在實驗得到的光譜結構中，會發現到有些光譜呈現線狀、有些卻是寬

^[3] G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescence Materials", Springer, Berlin(1994)

帶狀，一般研究可藉由圖 1-3^[4]組態座標圖(Configurational coordinate diagram)的觀念來說明電子躍遷與能階的關係來解釋。橫座標為陽離子與陰離子團間的平衡距離(R_0)，縱軸為能量E，其間的關係可用振子(oscillator)中能量與位移的關係式 $E=1/2kr^2$ 來描述，其中k為力常數，而r為位移。

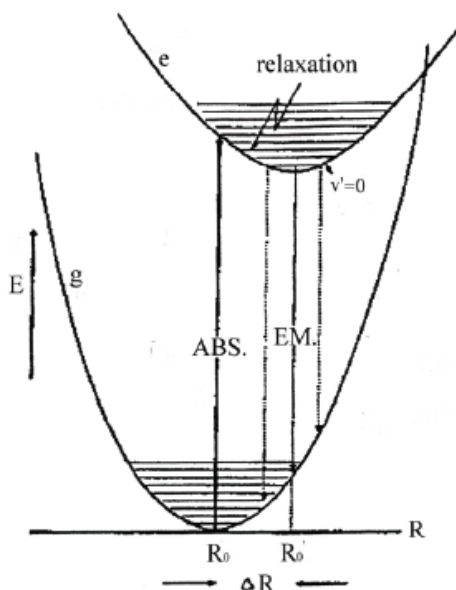


圖 1-3 活化劑離子基態與激發態組態示意圖^[4]

根據 Franck-Condon 原理，由於原子核的質量遠大於外層電子質量，其振動頻率相對也較慢，因此在電子的迅速躍遷過程中，我們可以假設晶體中原子間的相對位置和振動頻率可以近似地看做不變。故當電子由基態(groud state)躍升至激發態(excited state)時，物質內部原子核的間距(R)可視為未曾改變；而躍遷產生時，以基態的電子發生機率最高，也就是 R_0 位置處。可藉由 $\Delta R = R_0 - r_0$ 來表示電子與發光中心之振動交互作用的程度；而當該躍遷的 $\Delta R=0$ 時，由於無振動過程牽涉其中，其電子與發光中心振動偶

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

合極弱，稱之為零點躍遷(zero-transition)或稱為非聲子躍遷(non-phonon transition)，此一情況所展現的吸收或放射光譜的波峯皆為陡峭的波峰(sharp peak)。

但是有些躍遷並不是零點躍遷，當主體晶格與活化中心產生聲子波傳遞(phonon wave propagation)，而引起電子與晶格振動耦合(vibronic-coupling)，使得 ΔR 不等於零，激發態的化學鍵與基態的化學鍵不同，通常前者較弱，此時基態能階不再與激發態能階平行，而產生一明顯的距離改變(ΔR)，此情況所展現的光譜為寬帶峰(Broad band)。當 $\Delta R \gg 0$ 時，電子遷移與聲子(phonon)或晶格振動耦合作用最強，而螢光體放光的過程中通常會伴隨一些非輻射或熱緩解的行為在內，使得吸收與放射的能量有所差異，兩者相對應的波長位置當然也產生明顯的位移，而有差距存在，這個差距我們稱之為 Stokes shift (圖 1-4^[3])。Stokes shift 可以下列方程式表示：

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

其中 S 為 Huang-Rhys 耦合常數，代表電子-晶格振動耦合之積分因子； $h\nu$ 為兩振動能階間的能量差。當 $S < 1$ 時，稱為弱耦合； $1 < S < 5$ 時，稱為中度耦合； $S > 5$ 時，稱為強耦合。而 Stokes shift 與 $(\Delta R)^2$ 成正比，所以 ΔR 愈大，Stokes shift 也隨之增加，光譜上所展現的放射峰也就愈寬廣。

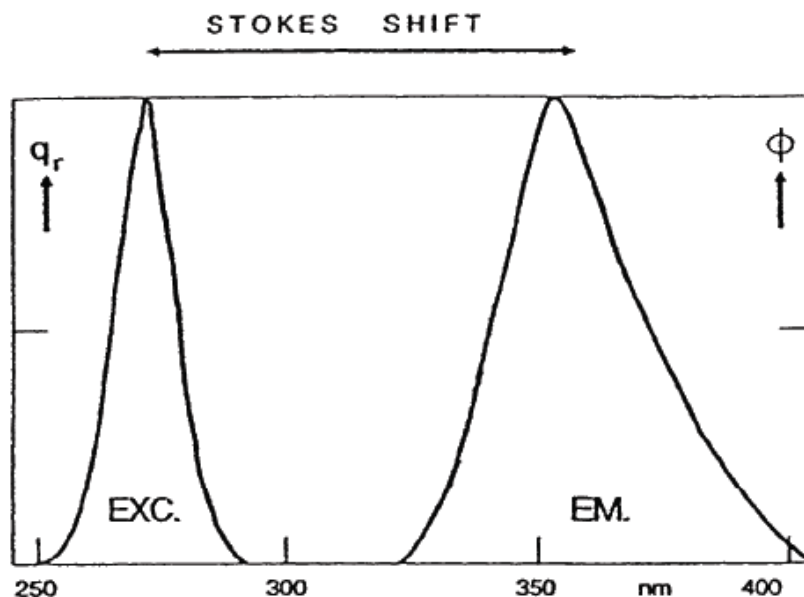


圖 1-4 Stokes Shift 示意圖^[3]

1-2-2 稀土離子能階

稀土元素(rare-earth elements)包含元素周期表中從鐳(La)到鐳(Lu)的15個鐳系元素及同族(III B)的釷(Sc)和釷(Y)，總共17個元素。稀土元素具有未填滿的4f 5d 電子組態^{[5][6]}，一般可以 $[Xe]4f^n 5d^m 6s^2$ ($n = 1 \sim 14, m = 0$ 或 1)通式表示，其表現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)，可能的能階躍遷多達20萬種，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，具有作為各種發光材料的活化劑之潛力。三價稀土離子中，4f 殼層分別為全空、半滿和全滿的元素La、Y、Gd、Lu 激發能階均較高，在可見光區沒有躍遷發射和吸收，而具有很強傳導射能量能力，故適合做為發光材

^[5] 蘇勉曾，吳世康編著，化工百科全書—發光材料，vol. 4，p. 25 ~ 28，化學工業出版社，北京

^[6] 徐敘琮，蘇勉曾主編，“發光學與發光材料”，p. 564 ~ 584，化學工業出版社，北京，(2004)。

料的主體元素。

帶正三價自由態鐳系離子其電子組態通式為 $[\text{Xe}]4f^n 5s^2 5p^6$ ($n = 1 \sim 14$)，除 La^{3+} 和 Lu^{3+} ($4f$ 殼層為全空和全滿)外，而其他的鐳系元素之 $4f$ 電子可以在 $4f$ 及 $5d6s6p$ 各軌道之間分布，從而產生各種能階，但由於能階間的躍遷要受光譜選擇定律的限制，而且有些能階的能量很高，已超出紫外範圍，所以在近紫外到近紅外光學範圍內，能觀測到的譜線所對應的能階數仍有一定的限制。此外， $4f^n$ 電子受填滿電子的 $5s$ 、 $5p$ 軌域之電子屏蔽作用 (shielding effect)，不受結晶場的影響，故產生分裂 (splitting) 的機率甚低，因此晶體中鐳系元素離子的光譜和自由離子的光譜基本相同，都是線狀光譜；而只有 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 離子的發光光譜中由於 $5d-4f$ 躍遷產生的帶狀發射 (見圖 1-5 ^{[7][8]})。但是結晶場以及晶體中格位的對稱性對於發光中心離子的能階會產生影響，而可能造成發光離子基態 (ground state) 與激發態 (excited state) 能階的分裂，另一方面也可制約電子躍遷的選擇率，從而影響到放射光譜的強度以及分裂，且最終影響到發光波長與色度。

^[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 1988)

^[8] G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer, Berlin (1994)

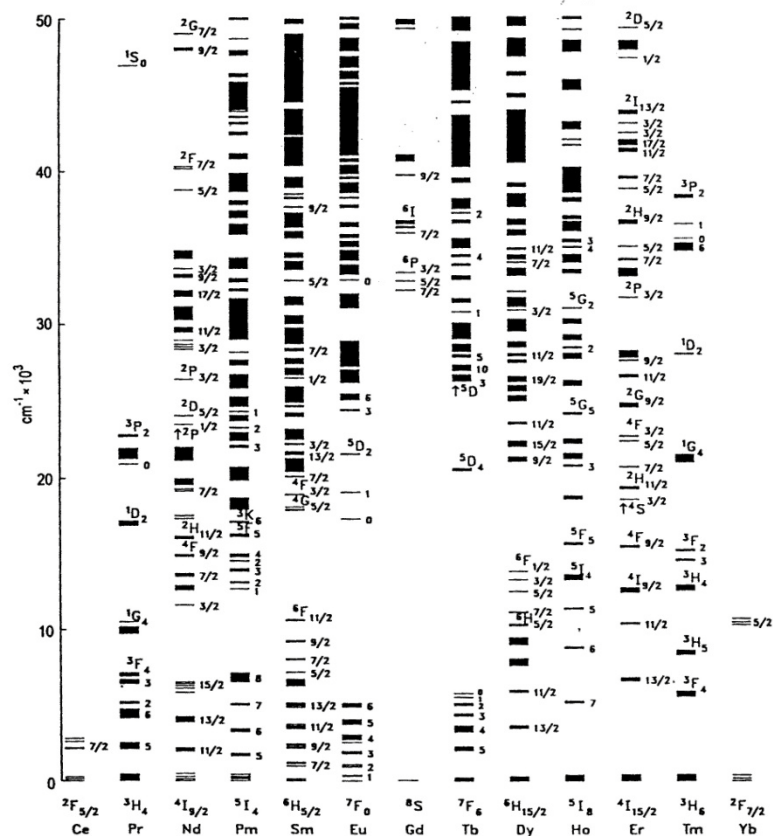


圖 1-5 自由態三價鐳系離子的 $4f^n$ 能階示意圖^[7]

了解相關基礎理論後，將具體介紹幾種在本研究中探討的稀土離子：

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

Ce^{3+} 的 $4f^1$ 電子基態能階包括 $2F_{7/2}$ 和 $2F_{5/2}$ ，由於自旋軌道耦合，二者分裂約 2000cm^{-1} 。其激發態為 $5d$ 能階， $5d$ 能階會受到結晶場的影響分裂為 2~5 個能階，激發態的電子可能緩解到兩種基態，所以會產生兩個放射的寬帶（圖 1-6）^[3]，故 Ce^{3+} 放光具有典型雙峰特徵，發射的波長一般位於紫外和藍色區域。但在鈮鋁石榴石 $Y_3Al_5O_{12}$ 中 Ce^{3+} 發射波長位於綠光及紅光區域 (crystal effect 影響)，而在 CaS 中 Ce^{3+} 則是發射紅光 (covalency effect 影響)，

所以 Ce^{3+} 會因各種不同主體之晶場而有不同的放光波長。 $4f - 5d$ 間的能階躍遷是電偶極允許躍遷，所以 Ce^{3+} 的 $5d$ 激發態的平均壽命很短，在 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ s 之間，例如 $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 、 $Y_2Si_2O_7: Ce^{3+}$ 和 $YPO_4: Ce^{3+}$ 都是超短餘輝發光材料，常被用於製作飛點掃描器的陰極射線發光粉。

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

Eu^{2+} 的電子組態為 $4f^7$ ，最低的激發態位置是 $4f^6 5d^1$ 大約 28000cm^{-1} ，在大部分的主體當中， $4f - 5d$ 能階易受到晶場作用產生分裂（Crystal-field splitting）而低於 6P_1 ，導致 $f \rightarrow f$ 間的能階躍遷並不常見，大部分 Eu^{2+} 發光源自 $d \rightarrow f$ 電子躍遷的寬帶放光，而 $5d$ 軌域則易受晶場作用而產生分裂 (crystal-field splitting)，所以 d 軌域受主體環境的影響很大，發光的波長涵蓋近紫外光到紅光（圖1-7）^[9]。隨著晶場強度(Δ)的增強，其發光波長也伴隨紅位移。 Eu^{2+} 放光的壽命是 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ s，對一個遵守選擇律的電子躍遷來說有點長，此乃因為 $4f^7$ 的基態是 $8S$ 而激發態 $4f^6 5d^1$ 的自旋量子數(multiplicity)是6或8，而其中6就是造成不遵守自旋選擇律的原因。

^[9] W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, “Fundamentals of Phosphors” , CRC Press (2007)

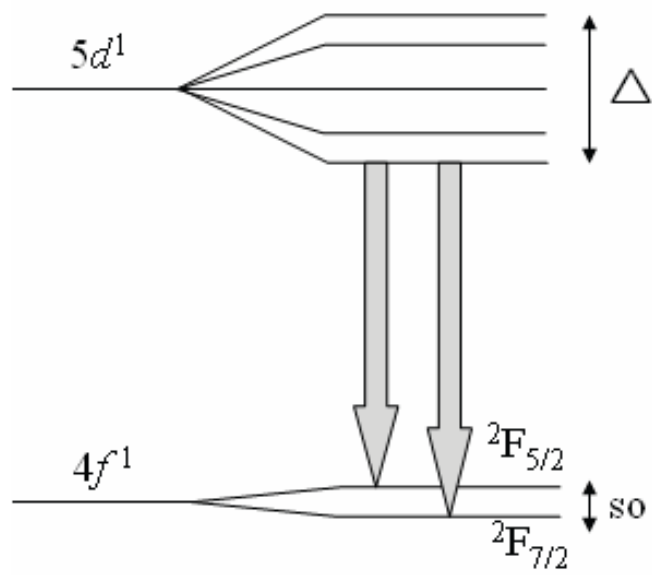


圖 1-6 Ce³⁺ 能階分裂示意圖^[3]

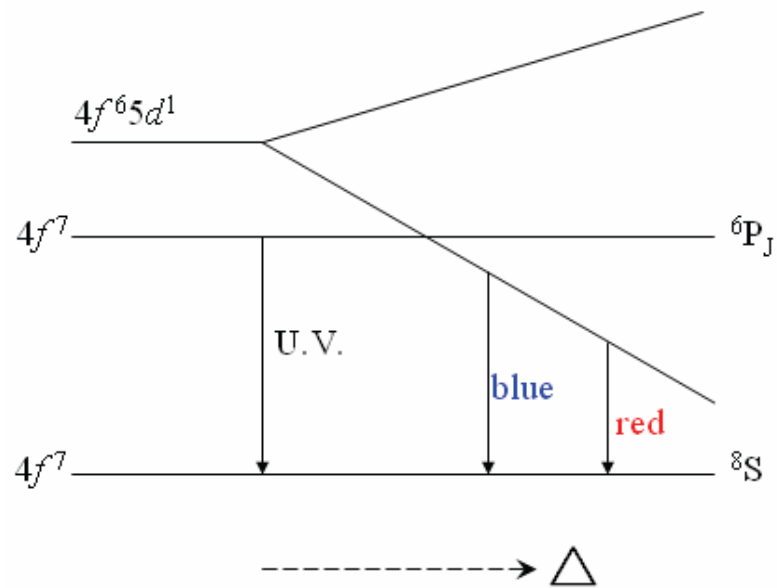
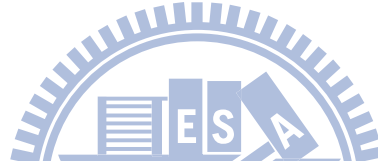


圖 1-7 Eu²⁺ 能階分裂示意圖^[9]

因單摻 Ce^{3+} 激發頻寬與波長稍短，故我們加入 Tb^{3+} 使激發波段加寬，本文也一併討論 Tb^{3+} 相關特性。

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

Tb^{3+} 的放射波長通常為綠光，其電子躍遷為 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=3, 4, 5, 6$)，是重要的發射綠色螢光的活化劑。基質中 Tb^{3+} 離子濃度較低時，能產生 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 躍遷的藍色或紫色發射，但當濃度提升時，發 ${}^5\text{D}_3$ 躍遷發射的濃度淬滅和 ${}^5\text{D}_4$ 躍遷發射的增強，這是由於發生了交叉弛豫(Cross-Relaxation)過程。

在能量轉移時，若只有部分激發能參與傳遞，此傳遞過程稱之為交叉弛豫。

交叉弛豫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才會產生此現象，當 Tb^{3+} 濃度過高時，將以下列過程，圖 1-8 為相關能階躍遷：



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。

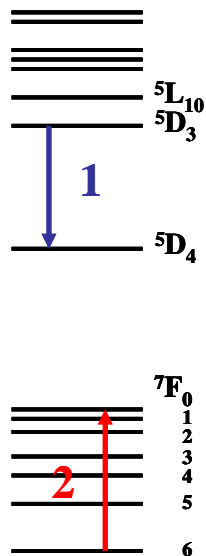


圖 1-8 Tb^{3+} 離子在高濃度時發生交叉弛豫的淬滅現象

1-2-3 主體晶格效應

活化劑離子進入不同的晶體結構中，因為配位數及結晶場的不同，其所表現的發光特性也有所差異。若能夠掌握主體晶格對發光特性的影響因子，就能預測螢光材料發光的性質。在不同的主體晶格中，主要有兩種影響光譜特性的因子：一為主體共價效應(Covalency effect)；另一則是主體結晶場效應(Crystal field effect)。主體共價效應就是所謂的電子雲擴張效應(Nephelauxetic effect)，即是當陰離子配位基軌域與中心金屬原子鍵結形成分子軌域時，中心金屬原子配位之陰離子種類影響其共價性，當共價性增加時，導致電子雲擴張及電子雲作用力降低，使得對應的電子躍遷能量降低。配位基對電子雲擴張效應的影響強弱趨勢如下^[10]：



當共價性增加時，由於電子密度更分散於軌域中，電子間斥力減弱，不同能階間電子躍遷對應能量減小，故產生紅位移。

主體結晶場效應則源自於不同的晶體結構中具有不同的結晶場強度，所以當活化離子在不同的主體格位中，就會呈現不同能階的分裂情形。當結晶場愈強時，能階分裂的愈大，導致發光波長紅位移，圖1-9^[11] 為共價性及晶體場造成能階分裂示意圖。

^[10] Zhao, F. T.; Chao, L. Y.; Xu, X. R. *J. Electrochem. Soc.* 134, 3187(1987)

^[11] A. A. Setlur et al., *Proceedings of SPIE*, 5187, 142-149 (2004)

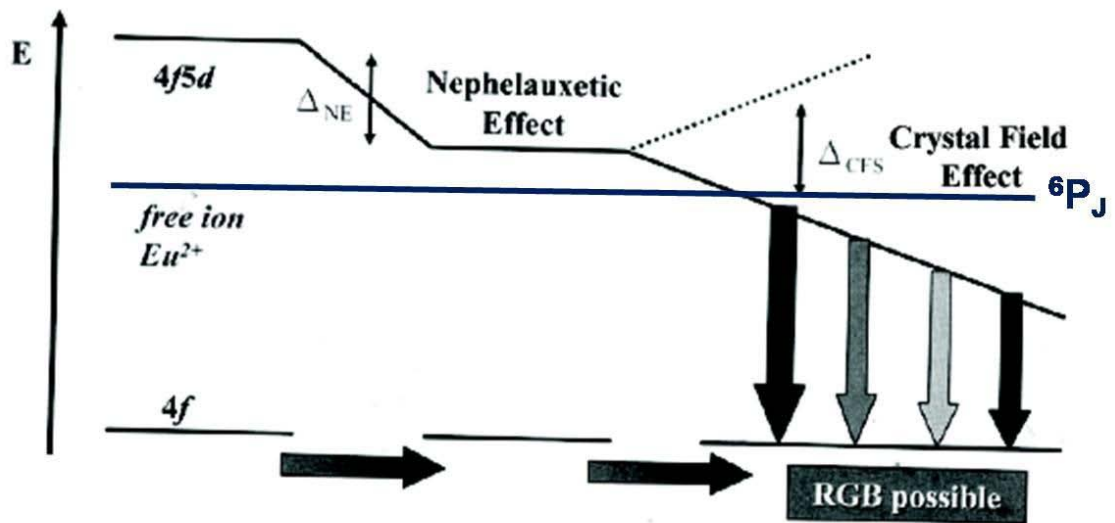


圖 1-9 共價性及結晶場造成能階分裂示意圖^[11]

1-2-4 能量轉移^[4]

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A₁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A₂捕捉，轉而激發A₂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)。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)。

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]：

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

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1-10所示。

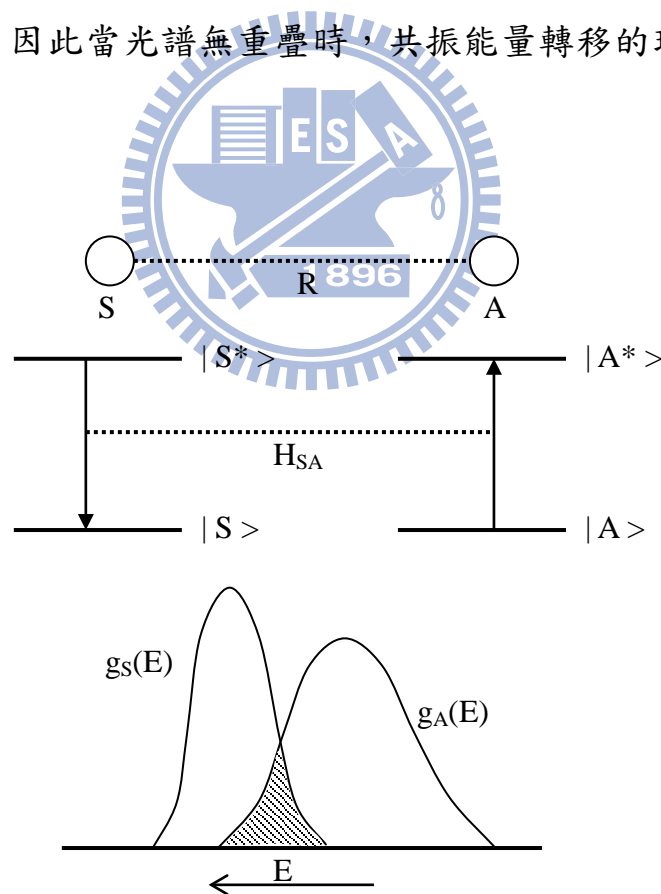


圖 1-10 敏化劑 S 與活化中心 A 之間能量轉移示意圖

1-2-5 固態合成法^[12]

以金屬氧化物(metal oxides)或金屬碳酸鹽(metal carbonates)作為起始物，依其化學計量比例配製，經均勻混合研磨後，再進行熱處理與燒結，透過熱擴散的原理反應長成晶相。這是一種簡單且被廣泛採用的技術，優點為產物結晶性高，但有粉體均勻度(homogeneity)不佳與粒徑大小不均的問題。常用的改善方法如：研磨時利用球磨法(ballmilling)使反應物混合均勻；但因各金屬鹽在空氣中吸收水的程度不同，可能造成金屬離子不同比例的流失；而使用溶劑的濕式混合研磨(wet mixing and milling)，則因各金屬鹽溶解度不同，混合效率不佳，故其效果有限。本研究使用固態合成法，是主要因為其合成步驟簡單，儘管仍有顆粒大小不均，易導致螢光粉在塗佈上發生困難，但本研究著重在找尋新穎的螢光材料，而非將螢光粉的發光效率最佳化，所以固態法可以說是最好的選擇。

1-2-6 色度座標

就人類的視覺觀點，感覺上同樣的色彩但實際上卻可能是由不同波長的色光所混合而產生的效果，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，此乃光三原色原理^[13]。國際照明委員會(CIE, Commission Internationale de l'Eclairage)確定了原色當量單位，標準的白光光通量比為：

[12] A. Ikesue and I. Furusato, *J. Am. Ceram. Soc.* 78, 225 (1995)

[13] 水野博之著，"光電工學的基礎"，第五章，復漢出版社，民國82年。

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

原色光單位確定後，白光[W]的配色關係為：

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

其中R 表紅光，G 表綠光，B 表藍光。

對任意一彩色光F 而言，其配色方程式為：

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

其中r、g、b 為紅、藍、綠三色係數（可由配色實驗測得），其對應的光通量(Φ)，其單位為流明(lumen簡稱lm，為照度單位)：

$$\Phi = 680(R + 4.5907G + 0.0601B)$$

其中r、g、b 的比例關係決定了所配色的光之色彩度(色彩飽和程度)，而其數值則決定了所配成彩色光的亮度。r[R]、g[G]、b[B]通稱為物理三原色，三色係數之間的關係，可以利用矩陣加以表示，標準化(normalization)之後可以寫成：

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

其中 $m = X + Y + Z$ 且

$$x = (X/m), y = (Y/m) \text{ 與 } z = (Z/m)$$

每一個發光波長都有特定的 r、g、b 值，將可見光區範圍的 r 值相加總合為X，g 值相加總合為Y，b值相加總合為Z，因此我們可以使用x、y 直角座標來表示螢光體發光的色度，此即所謂C.I.E.1931 標準色度學系統，

簡稱C.I.E.色度座標。圖1-11^[14]中的黑色舌形曲線代表譜色軌跡，也就是說所有譜色光都在線上面，自然界中的色彩皆能使用整個閉合曲線及其內部所對應點的座標來表達。當座標點的位置越靠近譜色軌跡，其所對應的色彩越純。當量測光譜後，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，我們就可以定義出發光體所發光之色彩度。

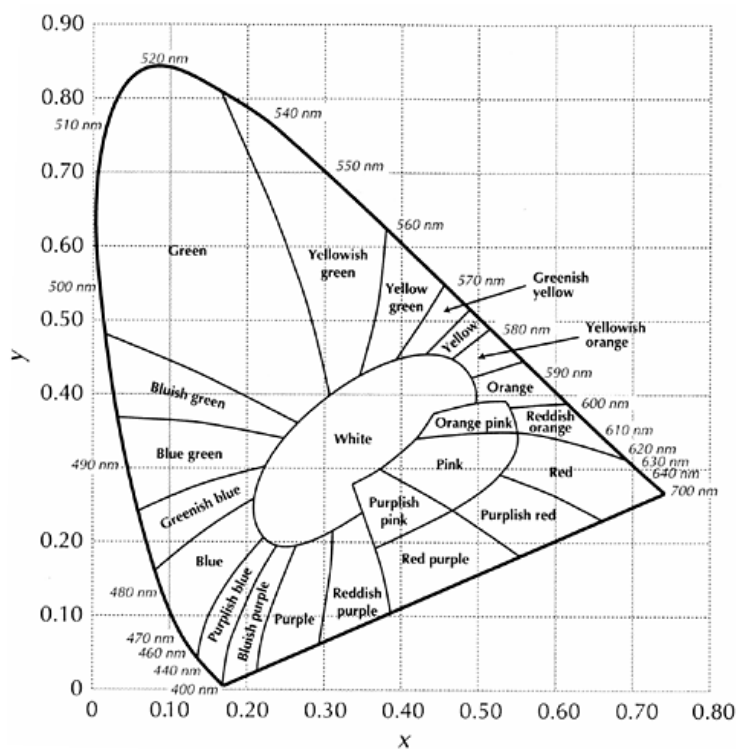


圖 1-11 C.I.E.色度座標^[12]

1-2-7 量子效率

一個螢光體的發光量子效率QE (quantum efficiency η)，我們可以由以下

^[14] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/vision/cie.html>

表示的方程式來定義：


$$QE = \text{放射光子數} / \text{吸收光子數}$$

若以能量的觀點而言，則為放射能量總合與吸收能量總合的比值。此時QE可以表示為：

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

其中I為強度、 λ 為波長、R為反射率，可由比對吸收光譜中得出反射能量大小得知。

所謂優良的螢光體，其QE值一般約為80 %或更高。若定義S為標準樣品，U為未知樣品，則未知樣品的量子效率為：


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

其中E為能量， λ_{ex} 與 λ_{em} 分別代表激發與發射波長， $E d\lambda_{\text{ex}}$ 可以用吸收值代表。

1-3 文獻回顧

1-3-1 Ce^{3+} 或 Eu^{2+} 摻雜螢光體

目前在文獻中已有眾多有關摻雜稀土離子之螢光粉，而本研究著重於 Eu^{2+} 與 Ce^{3+} ，由於此兩離子電子躍遷與發光具多樣與可調變性，故最常應用於目前螢光粉之研發，我們可藉選擇主體對稱性與配位環境，調控螢光粉

的發光波長，進而達到利用的價值。如1968年Hoffman^[15]等人提出了具六配位的 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 摻雜 Eu^{2+} 得到最佳放光波長為405 nm的藍光，進入七配位的 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 其波長則紅位移了10 nm，由此可知當配位數越大，使得d 軌域的結晶場分裂也隨之變大，造成波長呈紅位移的現象。 Ce^{3+} 在扭曲八配位的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 時呈現黃光放射，而摻雜進入八配位的 YPO_4 則發藍光^[16]，這顯示了 Ce^{3+} 進入高對稱性的格位中會導致藍光放射，反之則為綠至黃光放射，然而不同的主體結構，勢必也影響發光的位置。

在鹵氧化物的螢光材料中，以具有磷灰石結構 (Apatite) 的 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ (SECA) 為始祖，其激發波長橫跨300~400 nm，放射450 nm的藍光，另利用活化劑的共同摻雜 (如 Eu^{2+} 與 Mn^{2+})，使之成為橘黃色螢光粉，可應用於白光LED的封裝上。化學式可藉由不同離子的代換而有多樣性的變化，通式為 $\text{M}_{10}(\text{AO}_4)_6\text{X}_2$ (M=Ca、Sr、Ba、Pb等，A=P、As、V、Si、Ge等，X=F、Cl、OH、O等)，而又可將M的部分拆解為IA (Li、Na、K) 或IIA (Ca、Sr、Ba) 族離子搭配第三族 (Y、La、Gd) 之稀土離子，已有諸多文獻針對此類結構摻雜稀土離子做研究^{[17][18]}，目前也早已被專利所涵蓋。

除此結構外所發表的鹵氧化物螢光材料，大多以鹵矽酸鹽為主，其組

^[15] M. V. Hoffman, *J. Electrochem. Soc.:Solid State Sci.* 115, 560(1968)

^[16] H. Lai, A. Bao, Y. Yang, Y. Tao, H. Yang, Y. Zhang, and L.Han, *J. Phys. Chem. C* 112,282(2008)

^[17] X. Zhang, X.Wang, J.Huang, J. Shi, M. Gong, *Optical Materials* 32, 75–78(2009)

^[18] D. NoËtzold and H. Wulff, *Structural and Optical Properties phys. stat. sol. (a)* 177 ,281-292 (2000)

射波長為黃綠光。從文獻中可看出鹵矽酸鹽螢光粉的激發及放光波段皆具優勢，但現已有諸多文獻針對此鹵矽酸鹽摻雜稀土離子做研究，目前也大多被專利所束縛。

相較於鹵矽酸鹽螢光粉，鹵硼酸鹽及鹵鋁酸鹽雖已有文獻發表，但數量並不多，且從文獻中發現，此類化合物激發及放光波段也符合論文之要求。2009年Xinmin Zhang^[23]所發表的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 摻雜 Eu^{2+} 離子，其激發波長橫跨250~500 nm，最佳放射波長為620nm的橘紅光。2009年Xinmin Zhang^[24]所發表的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 摻雜 Ce^{3+} 離子，其激發波長橫跨300~400 nm，最佳放射波長為450nm的藍光。2009年 Xiao, Xue and Zhang^[25]所發表的 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$ 摻雜 Eu^{2+} 離子，其激發波長橫跨350~500 nm，最佳放射波長為570nm的黃光。摻雜 Ce^{3+} 離子，其激發波長橫跨320~400 nm，最佳放射波長為422nm的藍光。

本論文將排除上述已發表之文獻及專利的範疇，以鹵硼酸鹽及鹵鋁酸鹽為主體進行 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 的摻雜做為研究目標。

1-3-2 Mn^{4+} 螢光體

1947年Williams^[26]首次發現鍺酸鎂螢光體，對原組成為 $2\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2$: 0.01Mn 紅色螢光體中的MgO比例進行調整，而發現以 $4\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2$: 0.01Mn

^[23] X.Zhang, N. Choi , K. Park , J. Kima, Solid State Communications 149, 1017-1020(2009)

^[24] X. Zhang, B. Park, N. Choi, J. Kim , G.C. Kim and J.H. Yoo, Materials Letters 63, 700-702(2009)

^[25] F. Xiao, Y.N. Xue, Q.Y. Zhang Physica B 404, 3743-3747,(2009)

^[26] F. E. Williams, *J. Opt. Soc. Am.*, 37, 302,(1947)

組成形成的螢光體發光效率為最佳，後者的發光效率較前者增加了五倍。

Williams^[26]與Patten^[27]等人又於1949年發表了不同溫度下錯酸鎂螢光體的光譜分析，建立了放射峰寬化與不同溫度的二分之一一次方成正比之定量關係；也提及了活化劑在放射狀態的電子或然綠與溫度相關。

隸屬於荷蘭飛利浦公司的科學家Kroeger和Boomgaard^[28]在1950年曾對錯酸鎂 $4\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2 : 0.01\text{Mn}$ 螢光體的製程與進行螢光體研究，若使用固態合成法、先用氮氣預燒結後再於空氣中燒結而成的螢光粉，其發光強度最強；而放射光譜則顯示放光由七個強度不同，形狀狹窄的波峰構成，並推測前三者是來自於同一能階、後四者來自另一能階，最後以輻射方式緩解到基態的不同振動能階。從光譜形狀狹窄而非寬廣來看、作者判斷此Mn活化劑應該為四價。

Travnicek^[29]在1952年發表的論文中提及 $6\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體的螢光特性，Travnicek探討不同計量MgO在主體中對放光的影響，得到MgO與 As_2O_5 為6比1時螢光體的量子效率最高。由X-ray數據上來發現 $6\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ 與 $3\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ 結構上的不同；並且發現 $6\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 : \text{Mn}^{4+}$ 在近紫外光的激發下會得到由五個狹窄的附屬形成的紅光光譜。

[27] S. H. Patten and F. E. Williams, *J. Opt. Soc. Am.*, 39, 702,(1949)

[28] F. A. Kroeger and J. Van Den Boomgaard, *J. Electrochem. Soc.*, 97, 377,(1950)

[29] F. A. Kroeger, TH. P. J. Botden and P. Zalm, *Physica.*, 18, 33,(1952)

1960年Kemeny和Haake^[30]曾對於 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體的發光中心做了研究，指出 Mn^{4+} 活化劑佔據氧原子建構的八面體中心，與Kroeger和Boomgaard^[31]發現相同的是，該螢光體放射光譜由七個狹窄的波峰組成，並試圖以 d^3 過渡金屬的Tanabe-Sugano diagram 來解釋其能量的傳遞，在晶場強度參數 Dq 為 $2,400\text{ cm}^{-1}$ 的情形下，吸收光譜中位於 $35,000\text{ cm}^{-1}$ 與 $24,000\text{ cm}^{-1}$ 的兩吸收波峰分別源自於 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 的能階躍遷。

1971年Bergstein與White^[32]兩人對於 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Mn}$ 和 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Mn}$ 的螢光體做了製程的研究，當在燒結過程中使用氧化氣氛時，所生成螢光體發光為紅色，當在燒結過程中使用還原氣氛時所產生的螢光體發光為綠色的 Mn^{2+} ，並且推測 Mn^{4+} 佔據octahedral格位， Mn^{2+} 佔據了tetrahedral格位。

因白光發光二極體所使用的紅光螢光粉 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} ; \text{Eu}^{3+}$ 其色飽和度不高，而影響了演色性。 Mn^{4+} 螢光粉正好具備了高色飽和度，因其放光是由窄化半高寬線狀放射光所形成。故本論文選擇文獻中較易摻雜入 Mn^{4+} 的鍍酸鹽為主體，搭配過渡金屬 Mn^{4+} 為活化劑，成功合成出兩種 Mn^{4+} 螢光體。

^[30] G. Kemeny and C. H. Haake, *J. Chem. Phys.*, 33, 783,(1960)

^[31] F. A. Kroeger and J. Van Den Boomgaard, *J. Electrochem. Soc.*, 97, 377,(1950)

^[32] A. Bergstein and W. B. White, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1166,(1971)



1-4 螢光體設計原則

本論文選擇鹵硼酸鹽及鹵鋁酸鹽為主體原因有二，一為文獻中兩者的激發與放光波段可運用於UV波段及藍光波段激發的LED。其二為鹵硼酸鹽及鹵鋁酸鹽含有鹵離子，故合成溫度普遍較低、合成上較簡易、化學穩定性高。首先挑選 Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 為主要之活化中心，因為其具有分佈甚廣的激發譜帶，通常位於250~400 nm之間，符合本篇論文的要求；第二，由於 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 皆易受主體晶格環境而影響，可藉選擇主體對稱性與配位環境，調控螢光粉的發光波長。

本論文選擇文獻中較易摻雜入 Mn^{4+} 的鍍酸鹽為主體，搭配過渡金屬 Mn^{4+} 為活化劑，其不論價數或是離子半徑(六配位 $\text{Ge}^{4+} = \text{Mn}^{4+} = 0.53 \text{ \AA}$ 、四配

位 $\text{Ge}^{4+} = \text{Mn}^{4+} = 0.39 \text{ \AA}$)皆與 Mn^{4+} 相符，四配位或是六配位皆有可能進入，但從文獻中發現 Mn^{4+} 較易佔據octahedral格位，故在選擇主體上要注意 Ge^{4+} 配位環境。



2-1 實驗藥品

(1) 硼酸 H_3BO_3 (Boric acid)

純度99.9995%, Strem Chemicals Company Inc., U.S.A.

(2) 碳酸鋇 BaCO_3 (Barium carbonate)

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

(3) 碳酸鈉 Na_2CO_3 (Sodium carbonate)

純度99.95% , ACROS ORGANICS

(4) 氧化鈾 CeO_2 (Cerium(IV) oxide)

純度99.998%, Strem Chemicals Company Inc., U.S.A.

(5) 碳酸鋇 SrCO_3 (Strontium carbonate)

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

(7) 氧化鎔 Eu_2O_3 (Europium(III) oxide)

純度 99.99%, Strem Chemicals Company Inc., U.S.A.

(9) 氫氧化鋁 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Aluminium hydroxide)

純度 99.5%, Showa Chemicals Inc., Japan

(10) 二氧化錳 MnO_2 (Manganese(IV) oxide)

純度 99.999%, Strem Chemicals Company Inc., U.S.A.

(11) 氧化鋁 Al_2O_3 (Aluminum oxide)

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

(12) 氟化鈉 NaF (Sodium fluoride)

purity, SHOWA

(13) 氟化鋰 LiF (Lithium fluoride)

純度 99%, Alfa Aesar

(14) 氟化鋇 BaF_2 (Barium fluoride)

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

(14) 氯化鋇 BaCl_2 (Barium chloride)

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

(15) 氟化鋇 SrF_2 (Strontium fluoride)

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

(16) 氧化鍺 GeO_2 (Germanium(IV) oxide)

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

(17) 氧化鎵 GaO_2 (Gallium oxide)

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

(18) 氧化銩 Tb_4O_7 (Terbium (III , IV) oxide)

純度99.9 %, Aldrich Chemicals Company Inc., USA)

(19) 氫/氬混合氣體

新竹洽隆氣體公司. Taiwan, R.O.C.

2-2 儀器設備

(1) 箱型高溫爐組 (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 $1,700^\circ\text{C}$ 及美國 Lindberg 公司生產的程式控溫箱型爐，加熱空間約為 $9,880 \text{ cm}^3$ ，溫度上限為 $1,100^\circ\text{C}$ 。桃園縣奇豪電熱有限公司生產的程式控溫升降爐，溫度上限為 $1,620^\circ\text{C}$ ，加熱空間為 $5,915 \text{ cm}^3$ 和 $11,340 \text{ cm}^3$ 。

(2) 高溫管狀通氣爐

使用新竹市三浦電機製作的管狀爐，內徑 5 cm 長度 130 cm ，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1,200°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1.5405Å的K α X 射線，量測時之操作電流為40 mA。掃瞄範圍之2 θ 值為10至80度，掃瞄模式為2 θ / θ ，掃瞄速率為每分鐘5度。量測前先將分析樣品研磨成均勻細粉，固定在樣品槽上以進行量測；必要時以矽粉做內標，以校正繞射峰之2 θ 值。最後利用DIFFRAC PLUS Evaluation軟體處理數據及圖像。

(4) 螢光光譜儀 (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 450 W 氬氣與 Hamamatsu Photornics 所製造 R928 型光電倍增管為偵測器，掃描波長範圍為 200 nm 至 1,000 nm，並附有低溫光譜系統的杜瓦瓶(Dewar)以及量測量子效率的積分球。

(5) 色度座標分析儀 (Color analyzer)

使用日本 LAIKO 所製 DT-100 Color Analyzer，搭配螢光光譜儀即可測得輝度、對比度、閃爍以及色度。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) 紫外-可見光光譜儀 (UV-Visible Spectrophotometer)

本研究所合成固態樣品的全反射光譜量測使用日本 Hitachi 公司所製型號 U-3010 紫外-可見光譜儀，掃描波常範圍為 190 至 1,000 nm。

(7) 變溫加熱器

本研究所量測的變溫光譜所使用的加熱器是由宗豪科技股份有限公司所製造，其加熱範圍為室溫至 300°C。

2-3 實驗步驟



本研究所所有螢光粉皆利用固態燒結法製備，秤取一定莫耳比例反應物，均勻研磨後，置入高溫爐。而活化劑須形成還原態，我們會將之於 15:85 H₂/Ar 或 40:60 H₂/Ar 混合氣氛下退火處理數小時(如圖 2-1)。藉由 XRD 對不同摻雜比例，進行相鑑定。再利用紫外-可見光譜儀、螢光光譜儀與色彩分析儀等，進行螢光體發光特性之研究。以下為樣品固態合成步驟的流程圖：

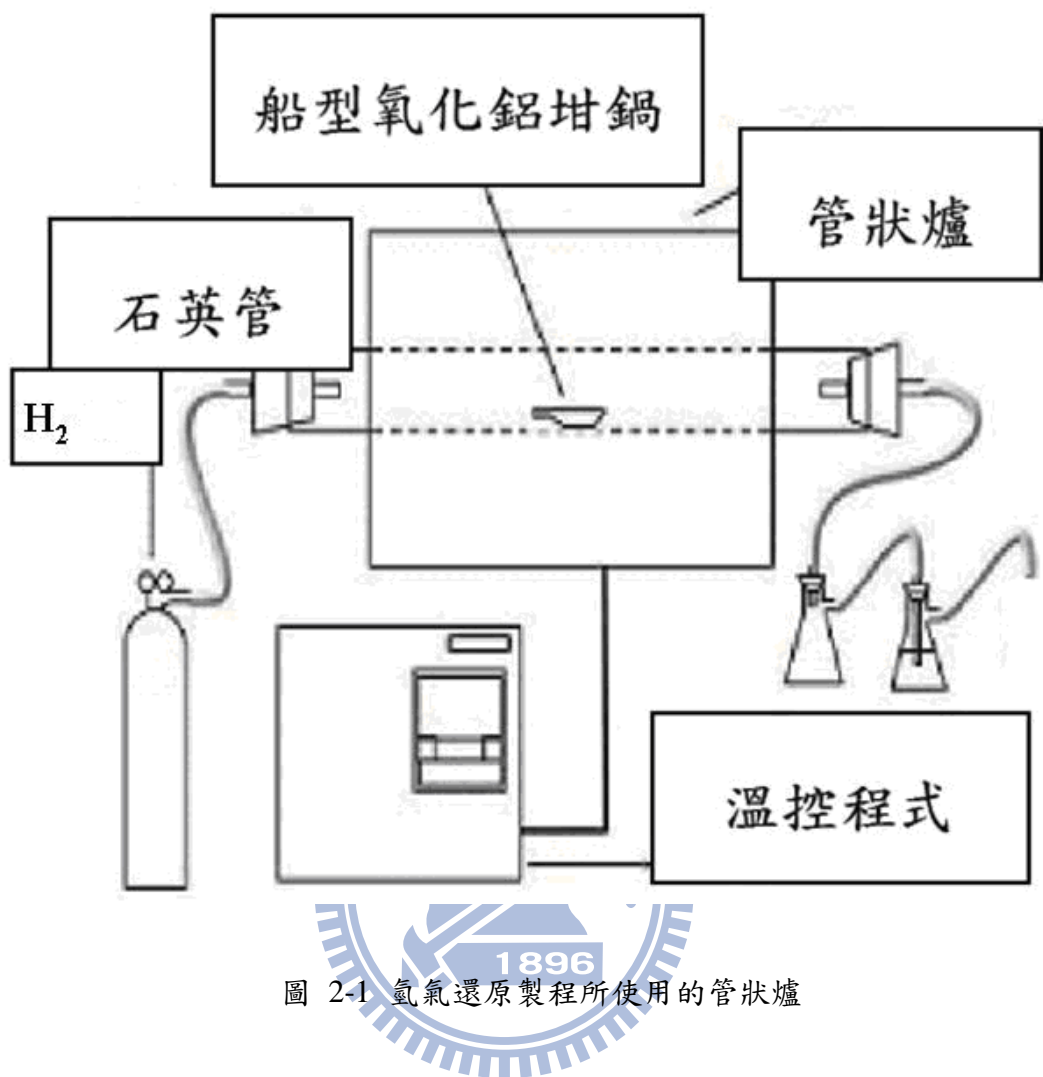
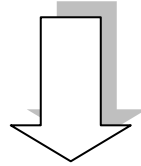


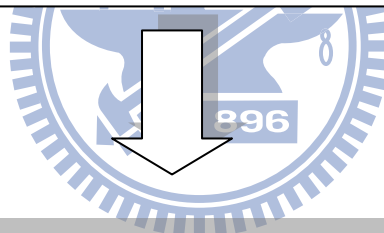
圖 2-1 氫氣還原製程所使用的管狀爐

2-3-1 $BaAlBO_3F_2 : xCe^{3+}$ (or Eu^{2+}) 螢光材料之合成

依化學計量秤取所需的起始物： BaF_2 、 Al_2O_3 、 H_3BO_3 、 LiF 與 CeO_2 (or Eu_2O_3)，將其置入瑪瑙研鉢均勻混合後並研磨 30 分鐘，並將產物放入加蓋的氧化鋁小坩堝中。



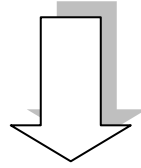
將加蓋的氧化鋁大坩堝置入高溫爐中並通以 40 % H_2/Ar ，於 $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 燒結 8 小時。



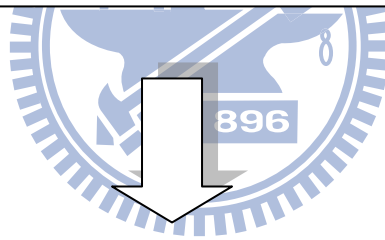
對燒結後所得的粉末，進行 X-ray 繞射晶相鑑定、結構分析、螢光光譜與 CIE 色度座標測定、全反射光譜測量、熱消光螢光光譜測量與量子效率測量。

2-3-2 $\text{Ba}_2\text{MB}_4\text{O}_9\text{Cl} : x\text{Ce}^{3+}$ (or Eu^{2+}) (M= Al, Ga) 螢光材料之合成

依化學計量秤取所需的起始物： BaCl_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 H_3BO_3 、 BaCO_3 與 CeO_2 (or Eu_2O_3)，將其置入瑪瑙研鉢均勻混合後並研磨 30 分鐘，並將產物放入加蓋的氧化鋁小坩堝中。



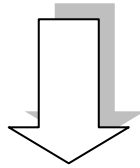
將加蓋的氧化鋁大坩堝置入高溫爐中並通以 40 % H_2/Ar ，於 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 燒結 8 小時。



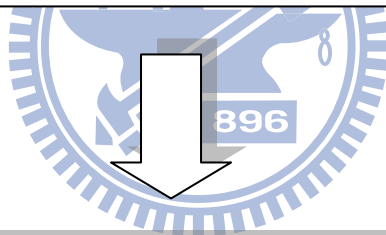
對燒結後所得的粉末，進行 X-ray 繞射晶相鑑定、結構分析、螢光光譜與 CIE 色度座標測定、全反射光譜測量、熱消光螢光光譜測量與量子效率測量。

2-3-3 $\text{Sr}_3\text{MO}_4\text{F} : x\text{Ce}^{3+}$ (M= Al, Ga) 螢光材料之合成

依化學計量秤取所需的起始物： SrF_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 SrCO_3 、 LiF 、 NaF 與 CeO_2 ，將其置入瑪瑙研鉢均勻混合後並研磨 30 分鐘，並將產物放入加蓋的氧化鋁小坩堝中。



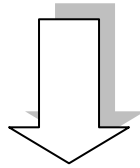
將加蓋的氧化鋁大坩堝置入高溫爐中並通以 40 % H_2/Ar ，於 $1200^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 燒結 8 小時。



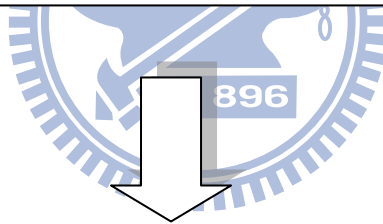
對燒結後所得的粉末，進行 X-ray 繞射晶相鑑定、結構分析、螢光光譜與 CIE 色度座標測定、全反射光譜測量、熱消光螢光光譜測量與量子效率測量。

2-3-4 $\text{Na}_2\text{MGe}_6\text{O}_{14} : x\text{Mn}^{4+}$ (M= Ca, Sr) 螢光材料之合成

依化學計量秤取所需的起始物： Na_2CO_3 、 GeO_2 、 CaCO_3 、 SrCO_3 與 MnO_2 ，將其置入瑪瑙研鉢均勻混合後並研磨 30 分鐘，並將產物放入加蓋的氧化鋁小坩堝中。



將加蓋的氧化鋁大坩堝置入高溫爐中並於 950°C ~ 1100°C 燒結 8 小時。



對燒結後所得的粉末，進行 X-ray 繞射晶相鑑定、結構分析、螢光光譜與 CIE 色度座標測定、全反射光譜、熱消光與量子效率測量。

第三章 主體晶體結構簡介

3-1 BaAlBO₃F₂

Park 及 Barbier等學者 2000 年曾報導BaAlBO₃F₂ 晶體結構^[33]，此化合物與BaGaBO₃F₂ 為相同結構之化合物，其ICSD卡號為 91316，晶格常數分別為 $a=4.882(1) \text{ \AA}$ ， $c=9.398(1) \text{ \AA}$ ， $V=194.0(1) \text{ \AA}^3$ ， $Z=2$ ，屬於六方（Hexagonal）晶系，空間群為 $P63/m$ ；其晶體結構如圖 3-1 所示。

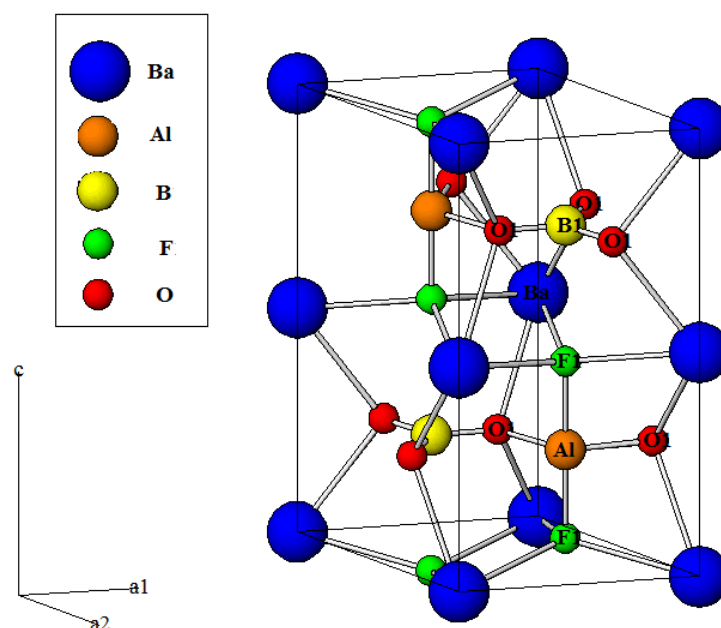


圖 3-1 BaAlBO₃F₂ 之晶體結構示意圖

在單位晶格中，Ba原子僅有一種十二配位格位(圖3-2)，分別與六個氧原子及六個氟原子相接，Ba-O的平均鍵長為 2.92 \AA ，Ba-F的平均鍵長為 2.862 \AA ；Al原子僅有一種五配位格位，周圍被三個氧原子及兩個氟原子環繞，其沿著(001)面利用共角的方式相互連結，形成雙三角錐體(trigonal bipyramids)，其Al-O的平均鍵長為 1.82 \AA ，Al-F的平均鍵長為 1.85 \AA ；而B原子僅有一種三配位格位，周圍被三個氧原子環繞，其B-O的平均鍵長為 1.36

^[33] H. Park and J. Barbier, Journal of Solid State Chemistry 155, 354-358(2000)

Å。

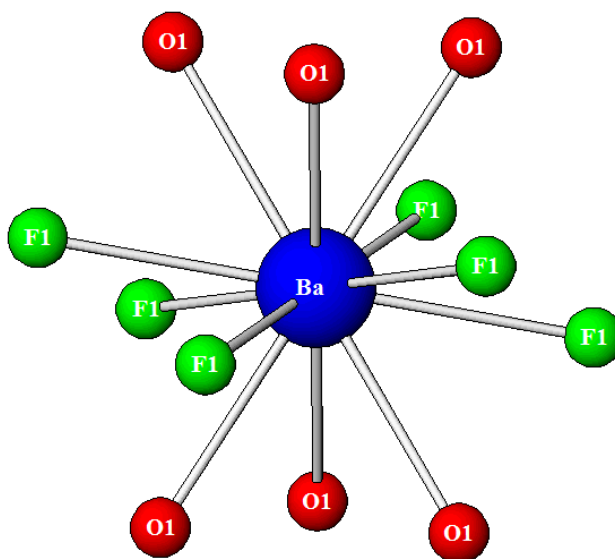


圖 3-2 BaAlBO₃F₂ 之 Ba 離子配位結構示意圖

3-2 Ba₂MB₄O₉Cl (M= Al, Ga)

Barbier 等學者在 2007 年報導 Ba₂MB₄O₉Cl (M= Al, Ga) 晶體結構^[34]，兩者為相同結構化合物，其 ICSD 卡號為 173269 及 173270，Ba₂AlB₄O₉Cl 的晶格常數分別為 $a=12.1109(1)$ Å， $c=6.8414(1)$ Å， $V=1003.45(2)$ Å³， $Z=4$ ，屬於四方 (Tetragonal) 晶系，空間群為 $P42nm$ ；Ba₂GaB₄O₉Cl 的晶格常數分別為 $a=12.1508(1)$ Å， $c=6.8618(1)$ Å， $V=1013.09(2)$ Å³， $Z=4$ ，屬於四方 (Tetragonal) 晶系，空間群為 $P42nm$ ；其晶體結構如圖 3-3 所示。

Ba₂MB₄O₉Cl 的結構是由 MB₄O₉ (M= Al, Ga) 網狀結構及平行 C 軸填充在孔洞中的 Ba 原子與 Cl 原子所組成，而 MB₄O₉ (M= Al, Ga) 網狀結構是由兩個 BO₃ 及兩個 BO₄ 四面體與 MO₄ (M= Al, Ga) 四面體共角所形成；在單位晶格

^[34] J. Barbier, Solid State Sciences 9, 344-350.(2007)

中Ba原子具有兩種格位(圖3-4)，Ba(1)原子分別與七個氧原子及三個氯原子形成十配位，Ba(2)原子則分別與八個氧原子及一個氯原子形成九配位。

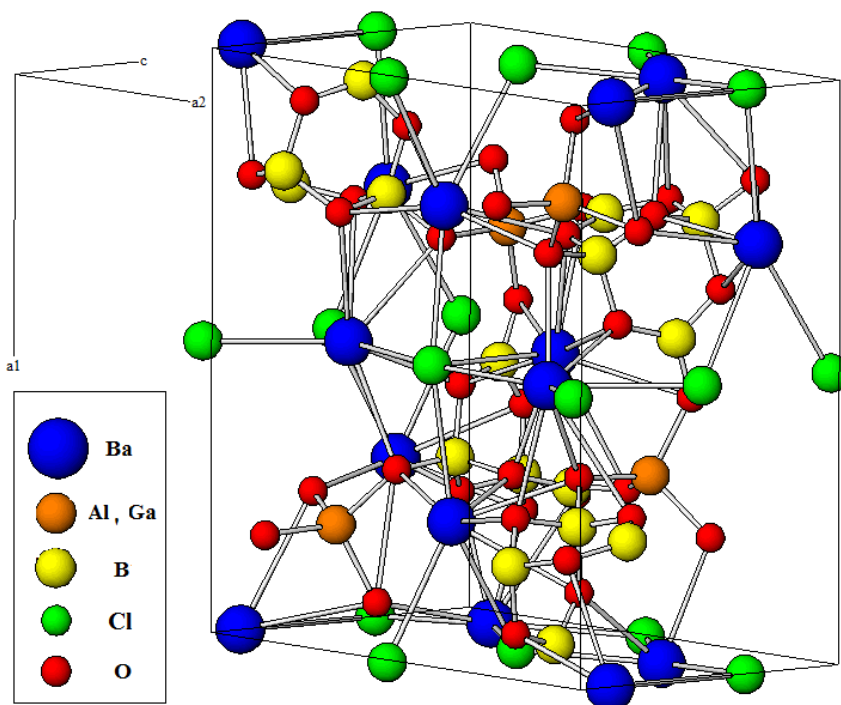


圖 3-3 $Ba_2MB_4O_9Cl$ ($M=Al, Ga$)之晶體結構示意圖

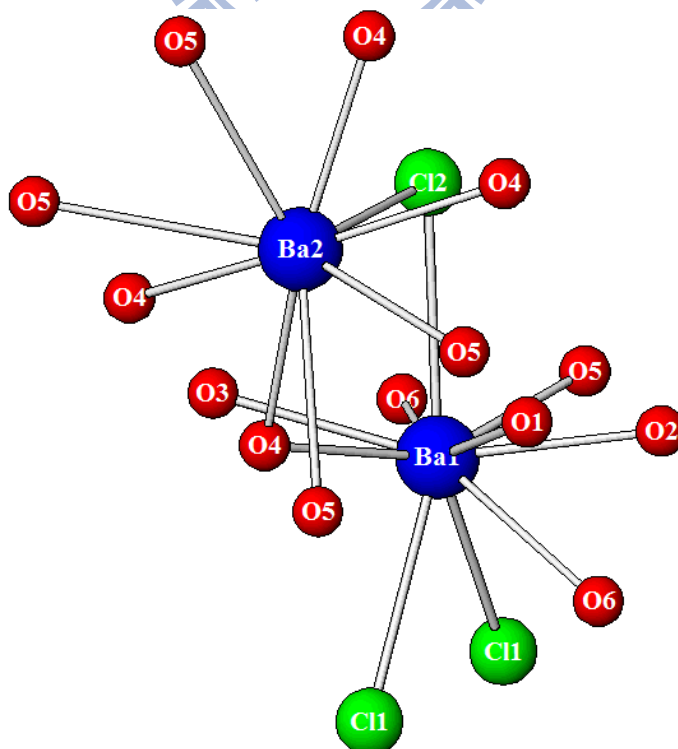


圖 3-4 $Ba_2MB_4O_9Cl$ ($M=Al, Ga$)之 Ba 離子配位結構示意圖

3-3 Sr₃MO₄F (M= Al, Ga)

Vogt 及 Woodward 等學者在1999年曾報導Sr₃MO₄F (M= Al, Ga)晶體結構^[35]，兩者為相同結構之化合物，其ICSD卡號為50736及50734，Sr₃AlO₄F的晶格常數為 $a=6.78221(9)\text{\AA}$ ， $c=11.1437(2)\text{\AA}$ ， $V=512.59\text{\AA}^3$ ， $Z=4$ ，屬於四方 (Tetragonal) 晶系，空間群為 $I4/mcm$ ；而Sr₃GaO₄F的晶格常數為 $a=6.78147(5)\text{\AA}$ ， $c=11.3692(1)\text{\AA}$ ， $V=522.78\text{\AA}^3$ ， $Z=4$ ，屬於四方 (Tetragonal) 晶系，空間群為 $I4/mcm$ ；其晶體結構如圖3-5所示。

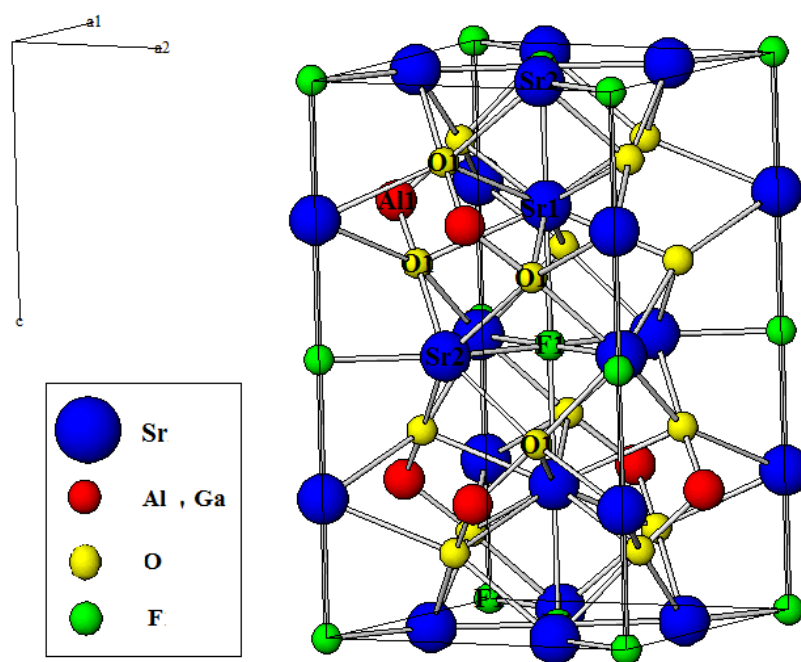


圖 3-5 Sr₃MO₄F (M= Al, Ga)之晶體結構示意圖

單位晶格中Sr原子具有兩種格位(圖3-6)，Sr(1)原子分別與八個氧原子及兩個氟原子形成十配位，Sr(2)原子則分別與六個氧原子及兩個氟原子形成八配位。在Sr₃AlO₄F結構中，Sr1-O的平均鍵長為 2.842\AA 及Sr1-F的平均鍵

^[35] T. Vogt, P. M. Woodward, B. A. Hunter, A. K. Prodjosantoso and B. J. Kennedy Journal of Solid State Chemistry 144, 228-231, (1999)

長為2.786Å，而Sr2-O的平均鍵長分別為2.797Å、2.460 Å及Sr2-F的平均鍵長為2.5188Å；在Sr₃GaO₄F結構中，Sr1-O的平均鍵長為2.858Å及Sr1-F的平均鍵長為2.858Å，而Sr2-O的平均鍵長分別為2.699Å、2.423 Å及Sr2-F的平均鍵長為2.523Å。Al原子和Ga原子僅佔有一種四配位格位，周圍被四個氧原子環繞形成四面體結構，其平均鍵長為1.761Å及1.844Å。

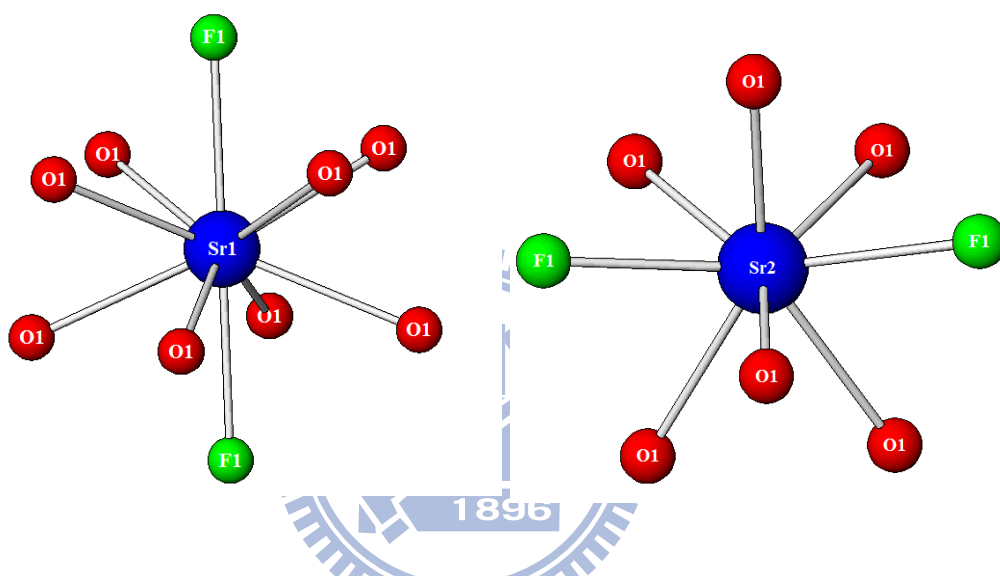


圖 3-6 Sr₃MO₄F (M= Al, Ga)之 Sr 離子配位結構示意圖

3-4 Na₂MGe₆O₁₄ (M= Ca, Sr)

Takeda 及 Uecker等學者在1997年曾報導Na₂CaGe₆O₁₄ 晶體結構^[36]，在2009年Takenaka等學者指出Na₂CaGe₆O₁₄與Na₂SrGe₆O₁₄為相同結構之化合物^[37]，其JCPDS卡號為048-0298及048-0299，Na₂CaGe₆O₁₄的晶格常數分別為a=b=8.180(1) Å，c=4.836(1)Å，V=280.24(2) Å³，Z=2，屬於六方（Hexagonal）晶系，空間群為P321；而Na₂SrGe₆O₁₄在ICSD上並無圖譜可

^[36] H. Takeda,R. Uecker, *Cryst. Res. Technol.*32,7,939-945,(1997)

^[37] T.Takenaka, *Key Engineering Materials* (Volumes 421 - 422),213-216,(2009)

供比對，故以 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ 的結構為基準，其晶體結構如圖3-7所示。

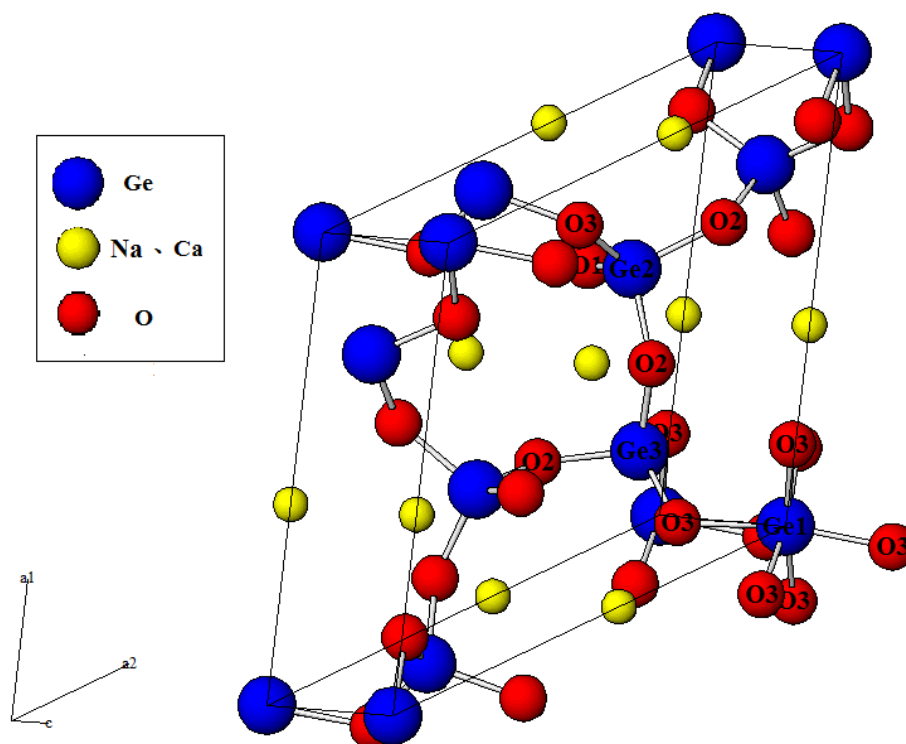


圖 3-7 $\text{Na}_2\text{MGe}_6\text{O}_{14}$ (M= Ca, Sr)之晶體結構示意圖

單位晶格中，Ca原子與Na原子占據相同的3e格位，兩者的占據比例為Ca原子:Na原子 = 1:2，分別被八個氧原子所圍繞，其平均鍵長為 2.586 \AA ；Ge原子有三種格位(圖3-8)，Ge(1)與六個氧原子鍵結構成規則的八面體(regular octahedron)，Ge1-O的平均鍵長為 2.683 \AA ，而Ge2及Ge3與四個氧原子鍵結構成四面體(tetrahedron)，其平均鍵長分別為 2.849 \AA 、 2.857 \AA 。

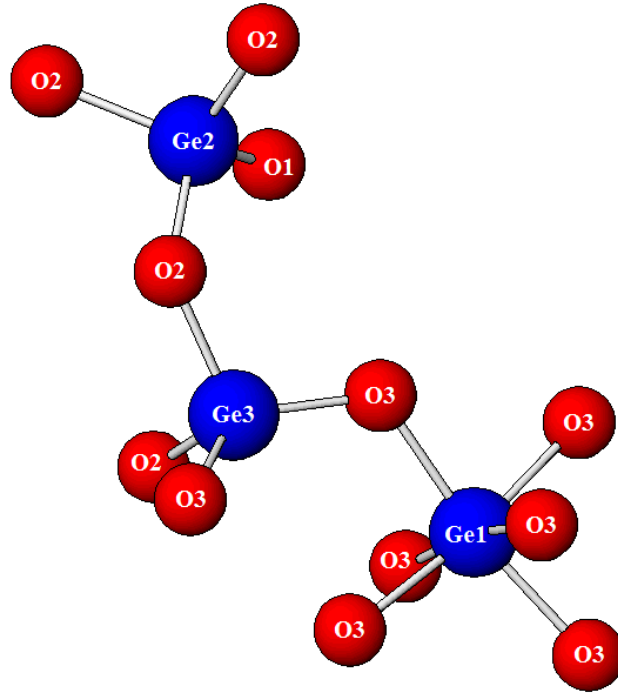


圖 3-8 $\text{Na}_2\text{MGe}_6\text{O}_{14}$ (M= Ca, Sr)之 Ge 離子配位結構示意圖



第四章 結果與討論

4-1 主體合成與X光繞射圖譜分析

表4-1為本論文合成的鹵氧化物晶體結構，此部份系列的螢光體主體包括有BaAlBO₃F₂:Ln (Ln = Ce³⁺, Eu²⁺)、Ba₂AlB₄O₉Cl: Ln (Ln = Ce³⁺, Eu²⁺)、Ba₂GaB₄O₉Cl: Ln (Ln = Ce³⁺, Eu²⁺)、Sr₃(AlO₄)F: Ce³⁺、Sr₃(GaO₄)F: Ce³⁺，在本節中將依序介紹其各別的合成條件、起始物比例、最適燒結溫度及X光繞射圖譜分析。

表 4-1 全系列鹵硼酸鹽螢光體主體晶格參數之比較

化合物	BaAlBO ₃ F ₂	Ba ₂ AlB ₄ O ₉ Cl	Ba ₂ AlB ₄ O ₉ Cl	Sr ₃ AlO ₄ F	Sr ₃ GaO ₄ F
ICSD No.	91316	173269	173270	50736	50734
Space group	<i>P63/m</i>	<i>P42nm</i>	<i>P42nm</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>I4/mcm</i>
Symmetry	Hexagonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
a (Å)	4.882	12.111	12.151	6.782	6.781
b (Å)	4.882	12.111	12.151	6.782	6.781
c (Å)	9.398	6.841	6.862	11.144	11.369
格位	CN(Ba ²⁺)=12 O:6 F:6	CN(Ba ²⁺)=10 O:7 Cl:3 CN(Ba ²⁺)=9 O:8 Cl:1	CN(Ba ²⁺)=10 O:7 Cl:3 CN(Ba ²⁺)=9 O:8 Cl:1	CN(Sr ²⁺)=10 O:8 F:3 CN(Sr ²⁺)=8 O:6 F:2	CN(Sr ²⁺)=10 O:8 F:3 CN(Sr ²⁺)=8 O:6 F:2
ref	33	34	34	35	35

4-1-1 BaAlBO₃F₂ X光繞射圖譜之研究

起始物使用氟化鋇、氧化鋁以及硼酸，其中氟化鋇為主要的氟離子來源。圖4-1為以不同溫度(750°C及800°C)所合成BaAlBO₃F₂主體X光粉末繞射圖譜之比較。從圖譜分析可得知在750 ~ 800°C之間燒結八小時，皆可得到BaAlBO₃F₂的主相，其繞射峰強度隨著溫度升高而增加，但在16度與26度之間存在氟化鋇的雜相，尤其在750°C合成之X光圖譜中最为明顯。當溫度提升至850°C時，產物呈熔融態，故嘗試將氟化鋇的比例略微減少，期望能將氟化鋇的雜相消除。

圖4-2為使用不同比例氟化鋇所合成之BaAlBO₃F₂主體X光粉末繞射圖譜之比較。從圖譜中可明顯看出在16度與26度之間存在的氟化鋇雜相，隨著氟化鋇的減少，而有明顯的消除跡象。

綜合以上實驗數據，最佳反應條件選擇以比例為90%的氟化鋇、氧化鋁以及硼酸為主要合成材料且燒結溫度在800°C。當主體摻雜入稀土活化劑後，並不影響整體的結構，如圖4-3。

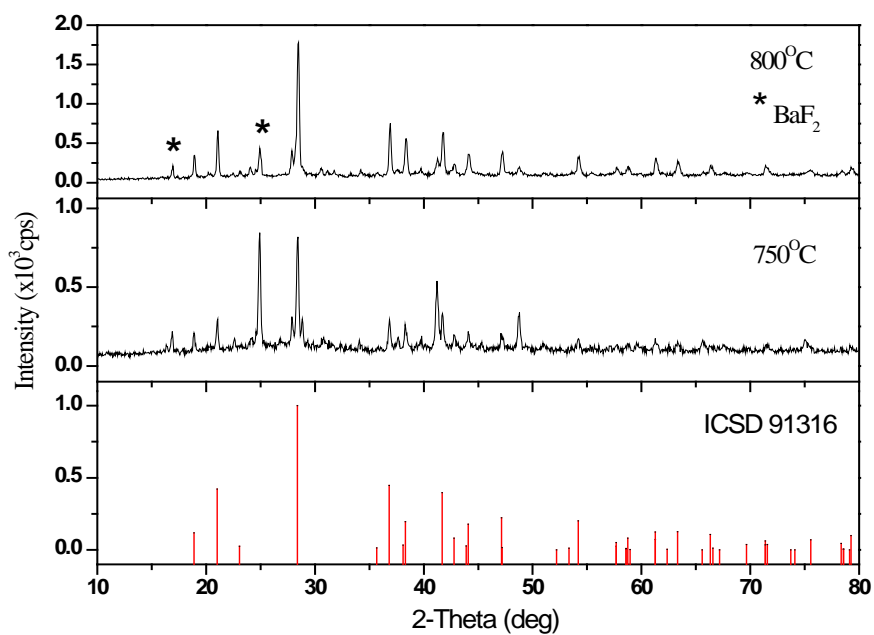


圖 4-1 以不同溫度所合成 BaAlBO₃F₂ X 光粉末繞射圖譜之比較

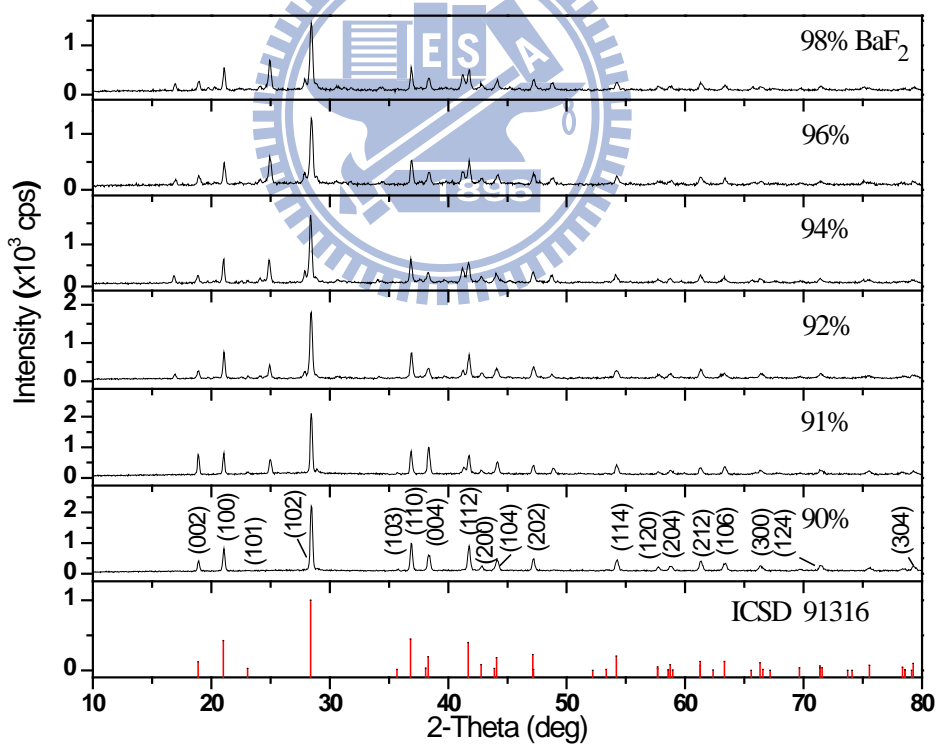


圖 4-2 使用不同計量之氟化鋇所合成 BaAlBO₃F₂ X 光粉末繞射圖譜之比較

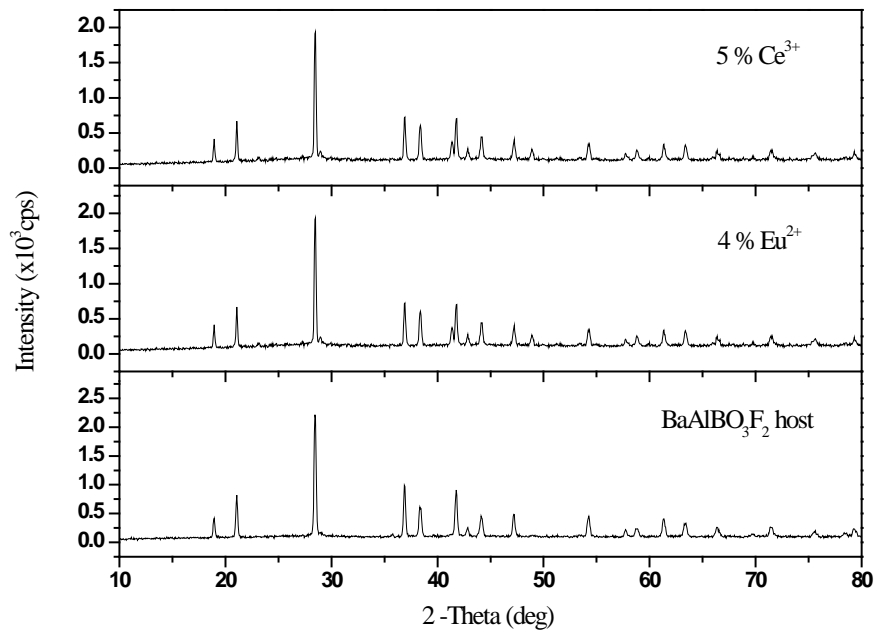


圖 4-3 BaAlBO₃F₂:Ln(Ln = Ce³⁺, Eu²⁺)與 BaAlBO₃F₂ X 光粉末繞射圖譜之比較

4-1-2 Ba₂AlB₄O₉Cl X光繞射圖譜之研究

合成中嘗試不同比例的氯化鋇，主要是因為氯化物在加熱過程中，為避免氯離子比例過低，所以將氯化鋇的比例提高，圖 4-4 為不同比例的氯化鋇所製備的 Ba₂AlB₄O₉Cl 主體 X 光粉末繞射圖譜之比較。從圖譜分析可得知三種比例皆可得到 Ba₂AlB₄O₉Cl 的主相，其繞射峰的強度彼此差異不大，但仍有些微雜相產生，此現象顯示反應溫度略低。當氯化鋇的比例提高，其 14 度及 29 度左右氯化鋇的雜相強度也明顯提高，故需將氯化鋇的比例控制在過量 1%，並將溫度由 800°C 逐步提高至 850°C。

圖 4-5 為溫度 800°C 與 820°C 所製備的 Ba₂AlB₄O₉Cl 主體 X 光粉末繞射圖譜之比較。從圖譜分析兩者的繞射峰強度，可以觀察到 820°C 所燒結之 Ba₂AlB₄O₉Cl 明顯比 800°C 所燒結之 Ba₂AlB₄O₉Cl 高，而當溫度提高至

850°C時，產物全部呈現融熔態。

綜合以上實驗數據，選擇以過量 1% 的氯化鋇及燒結溫度控制在 820°C 為最佳反應條件。當主體摻雜入稀土活化劑後，並不影響整體的結構，如圖 4-6。

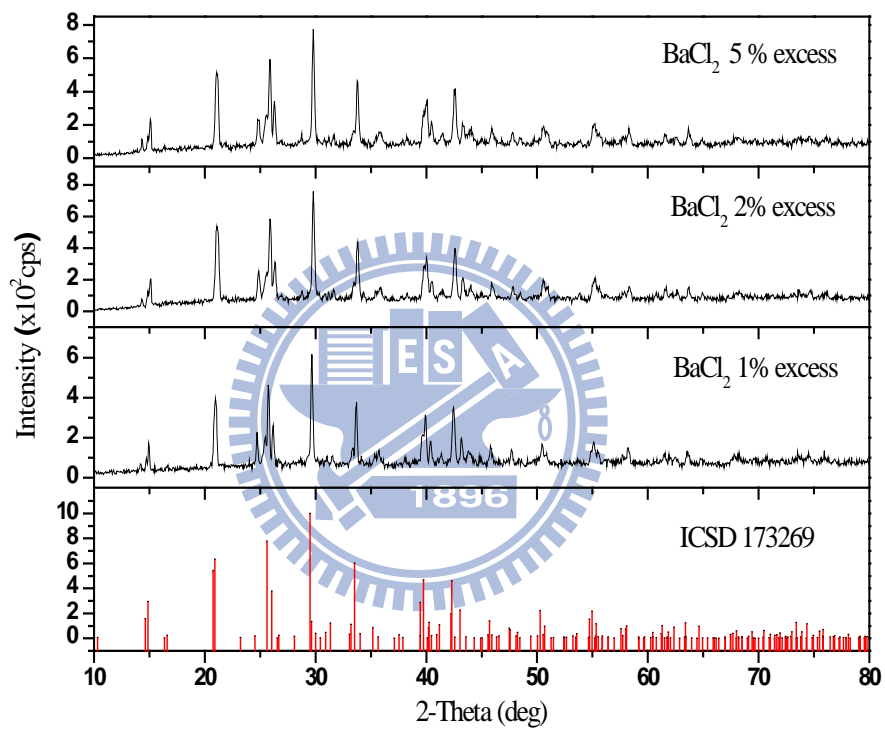


圖 4-4 不同計量氯化鋇所製備 Ba₂AlB₄O₉Cl X 光粉末繞射圖譜之比較

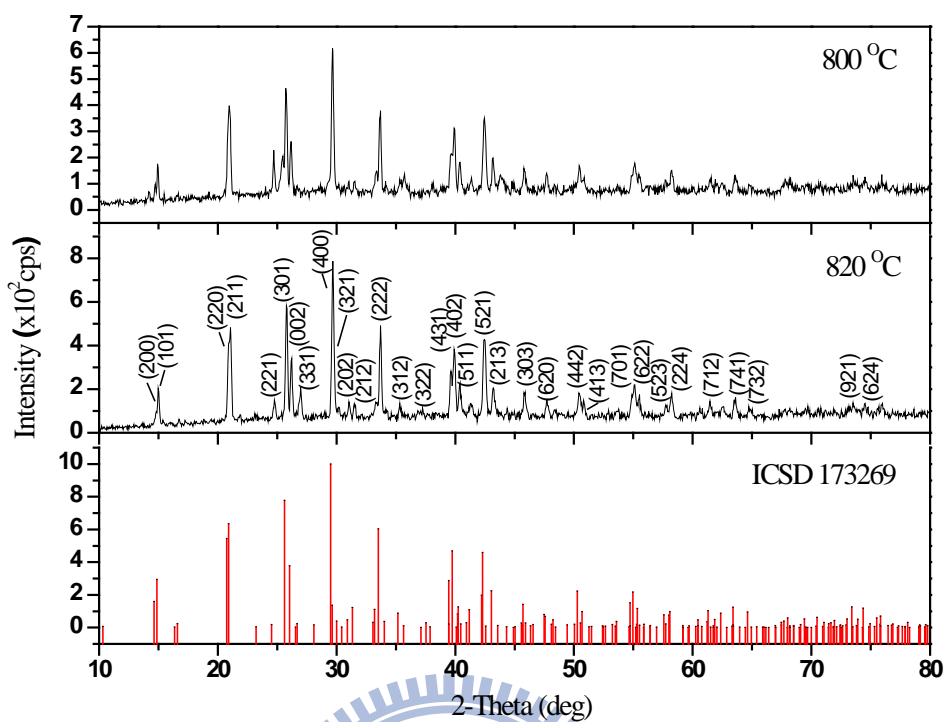


圖 4-5 800°C 與 820°C 所製備的 Ba₂AlB₄O₉Cl X 光粉末繞射圖譜之比較

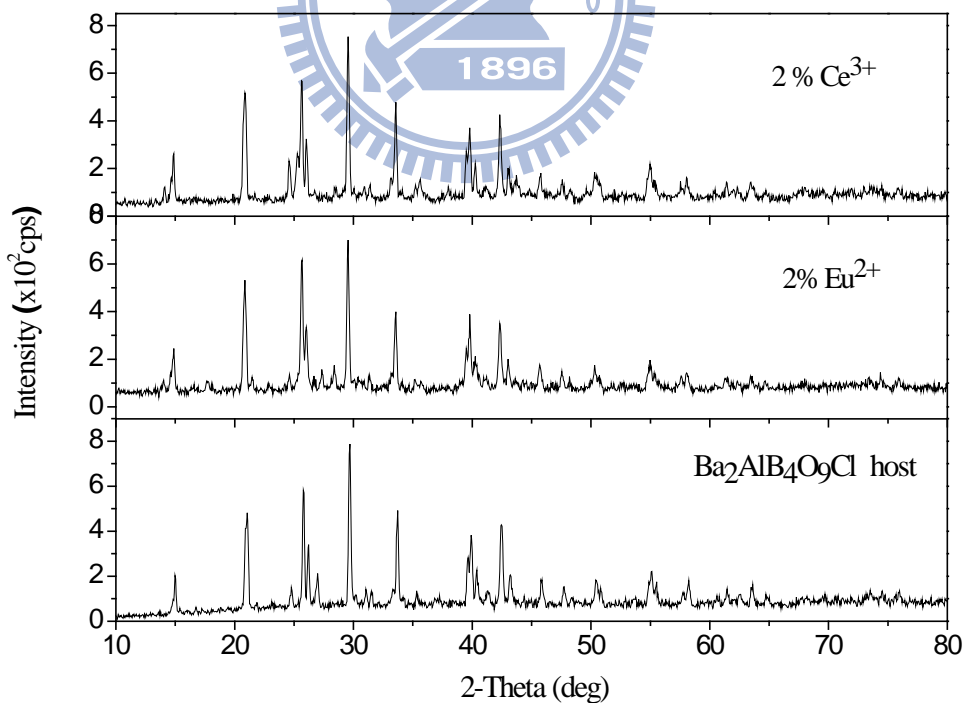


圖 4-6 Ba₂AlB₄O₉Cl:Ln (Ln = Ce³⁺, Eu²⁺) 與 Ba₂AlB₄O₉Cl X 光粉末繞射圖譜之比較

4-1-3 Ba₂GaB₄O₉Cl X光繞射圖譜之研究

圖 4-7 為兩種不同比例的氯化鋇所製備的 Ba₂GaB₄O₉Cl 主體 X 光粉末繞射圖譜之比較。從圖譜分析可得知兩種比例皆可得到 Ba₂GaB₄O₉Cl 的主相，其繞射峰的強度彼此差異不大，但仍有些微雜相產生，此現象顯示反應溫度略低。當氯化鋇的比例提高，其 22 度及 29 度左右氯化鋇的雜相強度也明顯提高，故將氯化鋇的比例控制在過量 2% ，並將溫度由 800°C 逐步提高至 850°C 。

圖 4-8 為溫度 800°C 與 820°C 所製備的 Ba₂GaB₄O₉Cl 主體 X 光粉末繞射圖譜之比較。從圖譜分析兩者的繞射峰強度，發現 820°C 所燒結之 Ba₂GaB₄O₉Cl 明顯比 800°C 所燒結之 Ba₂GaB₄O₉Cl 高，而當溫度提高至 850°C 時，產物全部呈現融熔態。

綜合以上實驗數據，選擇以過量 2% 的氯化鋇及燒結溫度控制在 820°C 為最佳反應條件。當主體摻雜入稀土活化劑後，並不影響整體的結構，如圖 4-9 。

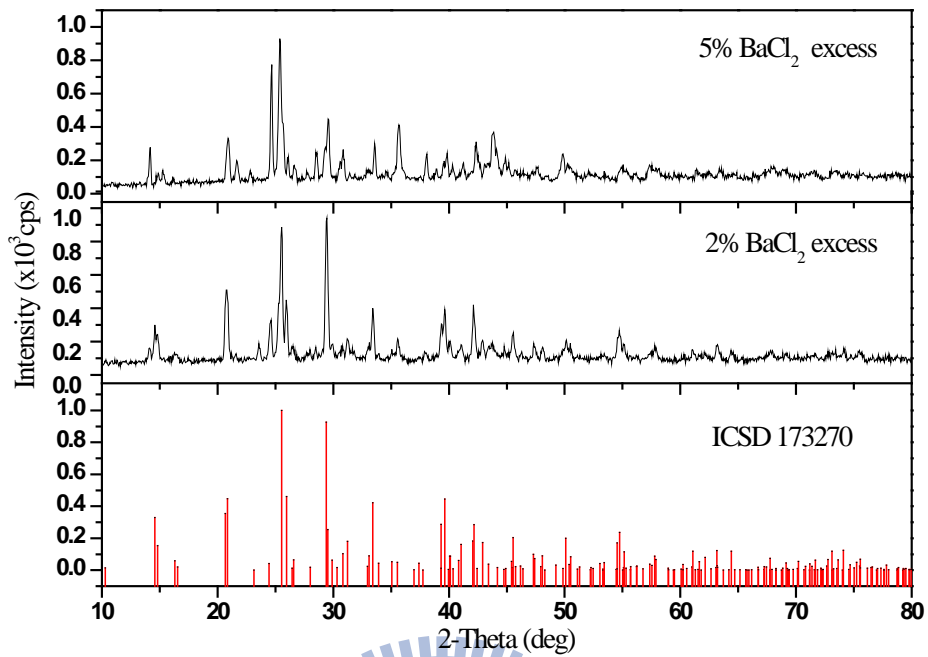


圖 4-7 不同計量氯化鋇所製備的 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ 主體 X 光粉末繞射圖譜之比較

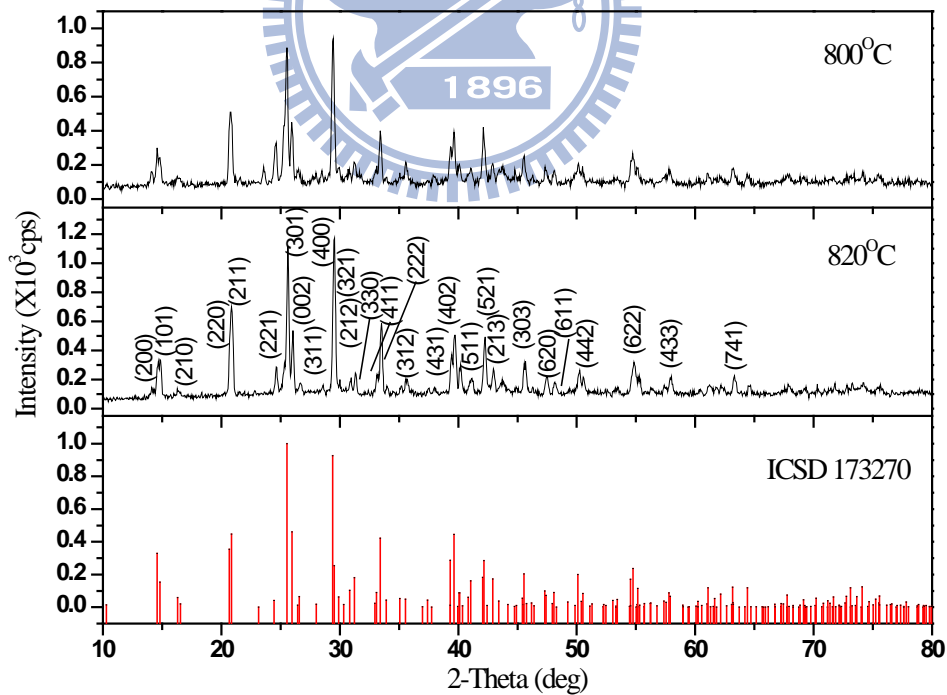


圖 4-8 800°C 與 820°C 所製備的 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ X 光粉末繞射圖譜之比較

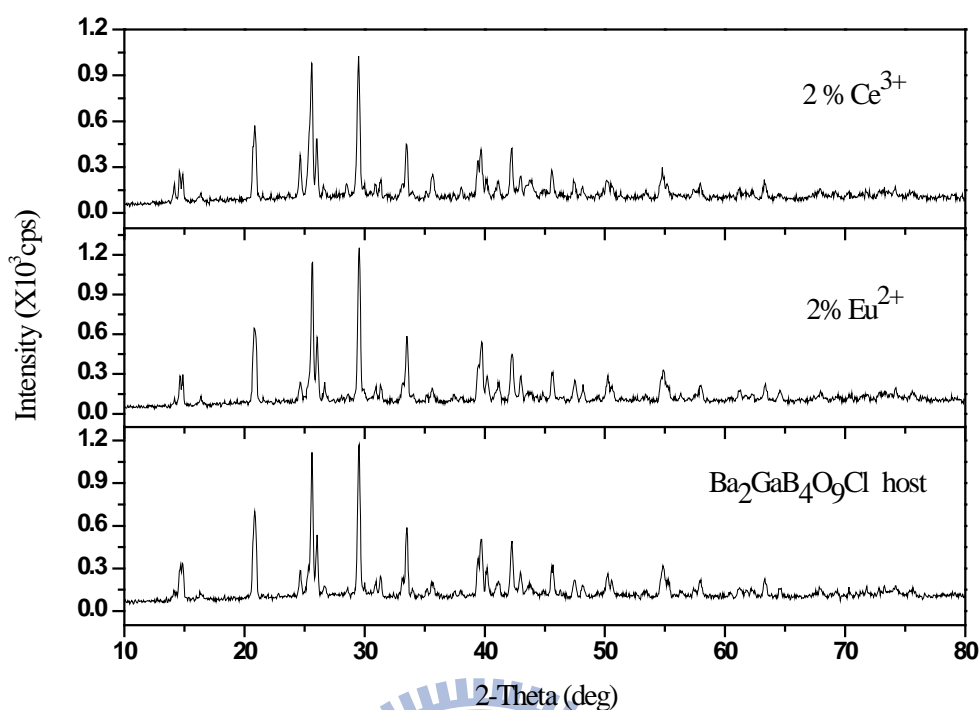


圖 4-9 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$)與 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ X 光粉末繞射圖譜之比較

4-1-4 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ X光繞射圖譜之研究

圖 4-10 為兩種不同比例的氟化鋇所製備的 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}$ 主體 X 光粉末繞射圖譜之比較。從圖譜分析可得知兩種比例皆可得到 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}$ 的主相，其繞射峰的強度彼此差異不大，但當氟化鋇的比例提高，其 26 度左右氟化鋇的雜相強度也提高，且在 20 度至 40 度左右仍有未反應完全的氧化鋁相，此現象顯示反應溫度略低。故將氟化鋇的比例控制在過量 1%，並將溫度由 1200°C 提高至 1300°C 。

圖 4-11 為溫度 1200°C 與 1300°C 所製備的 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}$ 主體 X 光粉末繞射圖譜之比較。從圖譜分析兩者的繞射峰強度無明顯變化，且發現在 1300°C 的圖譜中，其未反應完全的氧化鋁相較 1200°C 所製備的少，但仍有少量未

反應的氧化鋁相。這是因為氧化鋁的熔點較高(約 2054°C)，因此將起使物氧化鋁替換成氫氧化鋁，解決其熔點過高，不易反應的問題，並維持溫度 1300°C 燒結八小時。

圖4-12為使用氫氧化鋁與氧化鋁所製備的 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}$ 主體X光粉末繞射圖譜之比較。從圖譜分析兩者的繞射峰強度有明顯變化，發現使用氫氧化鋁所製備的 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}$ ，其繞射峰強度較強，且無殘留未反應物氧化鋁的相，但在(200)及(213)的繞射峰強度與Data base不同，推測其原因為在此實驗條件下(200)的晶面生長比(213)好。比較兩者合成出的 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F} : 0.5\% \text{Ce}^{3+}$ 的螢光強度，可明顯看出使用氫氧化鋁所製備的 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F} : 0.5\% \text{Ce}^{3+}$ 較強(如圖4-13)，這是因為氫氧化鋁所合成出的主體，沒有其他離子的雜質、晶相較純，使得其螢光放射不受陽離子的干擾而猝滅。且氫氧化鋁的熔點較氧化鋁低，在相同的溫度下使用15%氫氣還原，其還原力及反應力皆較氧化鋁高。

綜合以上實驗數據，選擇以過量 1%的氟化鋇、氫氧化鋁及燒結溫度控制在 1300°C 為最佳反應條件，且當主體摻雜入稀土活化劑後，並不影響整體的結構，如圖 4-14。

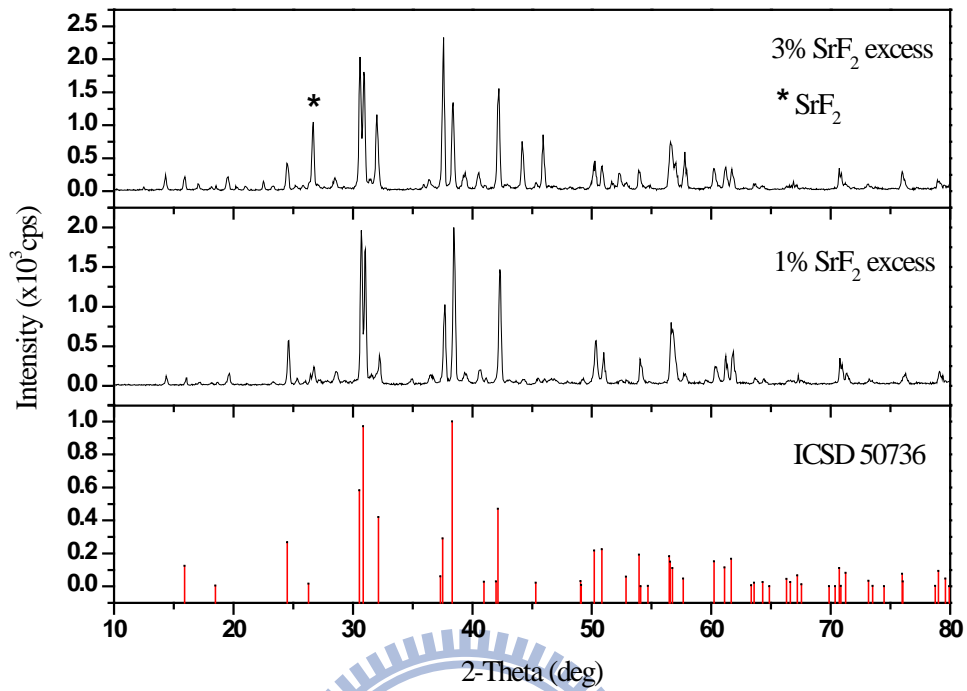


圖 4-10 不同計量的氟化鋇所製備 Sr₃(AlO)₄F X 光粉末繞射圖譜之比較

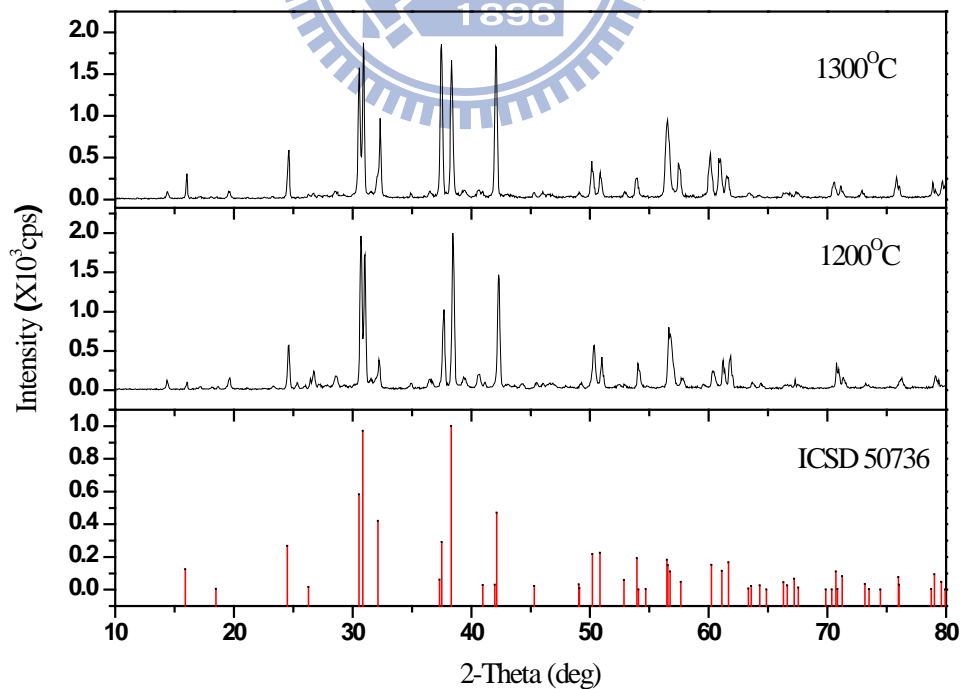


圖 4-11 1200°C 與 1300°C 所製備的 Sr₃(AlO)₄F X 光粉末繞射圖譜之比較

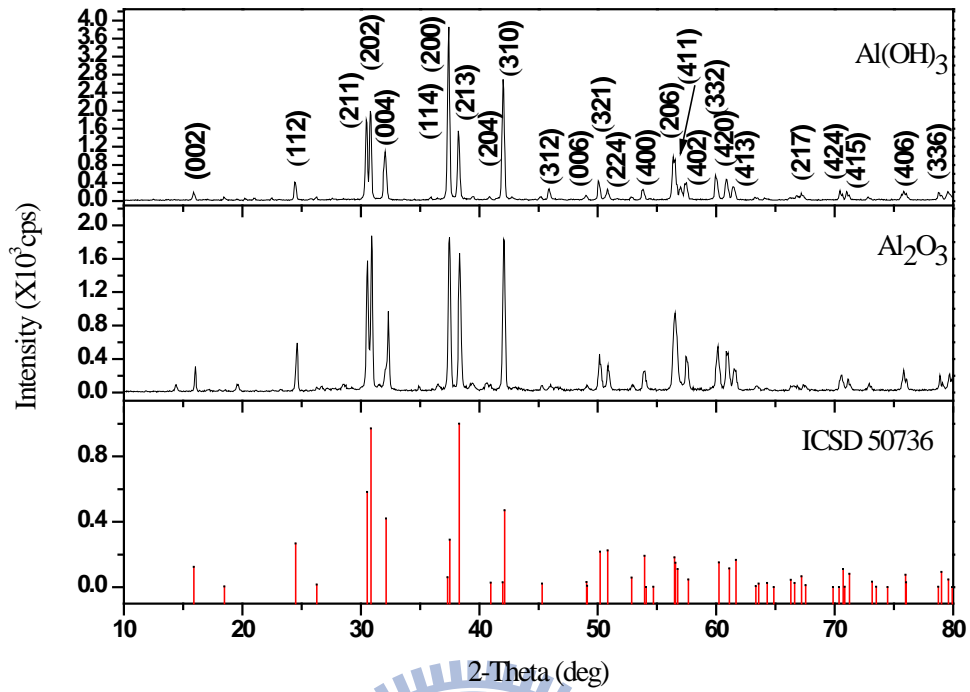


圖 4-12 分別使用氫氧化鋁與氧化鋁所製備 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}$ X 光粉末繞射圖譜之比較

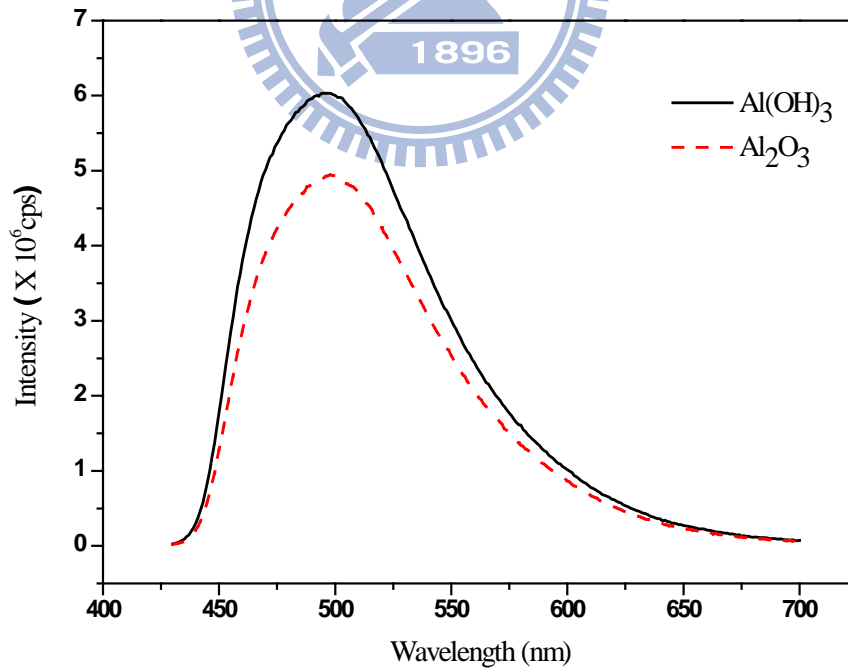


圖 4-13 分別以氫氧化鋁與氧化鋁所製備 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F} : 0.5\% \text{Ce}^{3+}$ 發光強度之比較

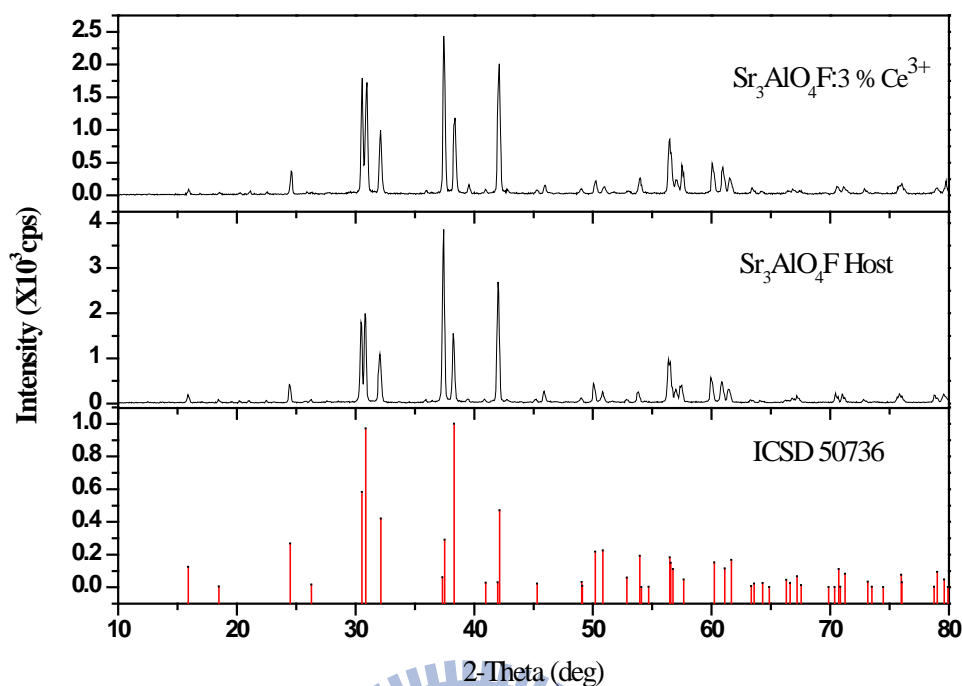


圖 4-14 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F} : 3\% \text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}$ X 光粉末繞射圖譜之比較

4-1-5 $\text{Sr}_3\text{GaO}_4\text{F}$ X光繞射圖譜之研究

圖4-15為兩種不同比例的氟化鋁所製備的 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}$ 主體X光粉末繞射圖譜之比較。從圖譜分析可得知兩種比例皆可得到 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}$ 的主相，但當氟化鋁的比例提高，其26度及33度左右氟化鋁的雜相強度也提高，在摻雜過量1%的氟化鋁之繞射圖譜中。且在10度至20度左右仍有些微未反應完全的氧化鎂相，顯示反應溫度略低。故將氟化鋁的比例控制在過量0.5%，並將溫度由1150°C逐步提高至1250°C。

圖4-16為1150°C到1250°C的 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}$ 主體X光粉末繞射圖譜之比較，圖中顯示，當從1150°C提升溫度至1200°C時兩種溫度皆可得到純相，1200°C所製備的 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}$ 主體整體繞射峰的強度明顯上升，在10度至20度左右無

未反應完全的氧化鎵相。就結晶性而言，1200°C時的晶體結晶性較佳，不過當溫度升高至1250°C時，其繞射圖譜出現結晶相的改變，在(220)及(213)的位置其晶面沒有生長。

綜合以上實驗數據，選擇以過量 0.5%的氟化鋇、氧化鎵及燒結溫度 1200°C為最佳反應條件，當主體摻雜入稀土活化劑後，並不影響整體的結構，如圖 4-17。

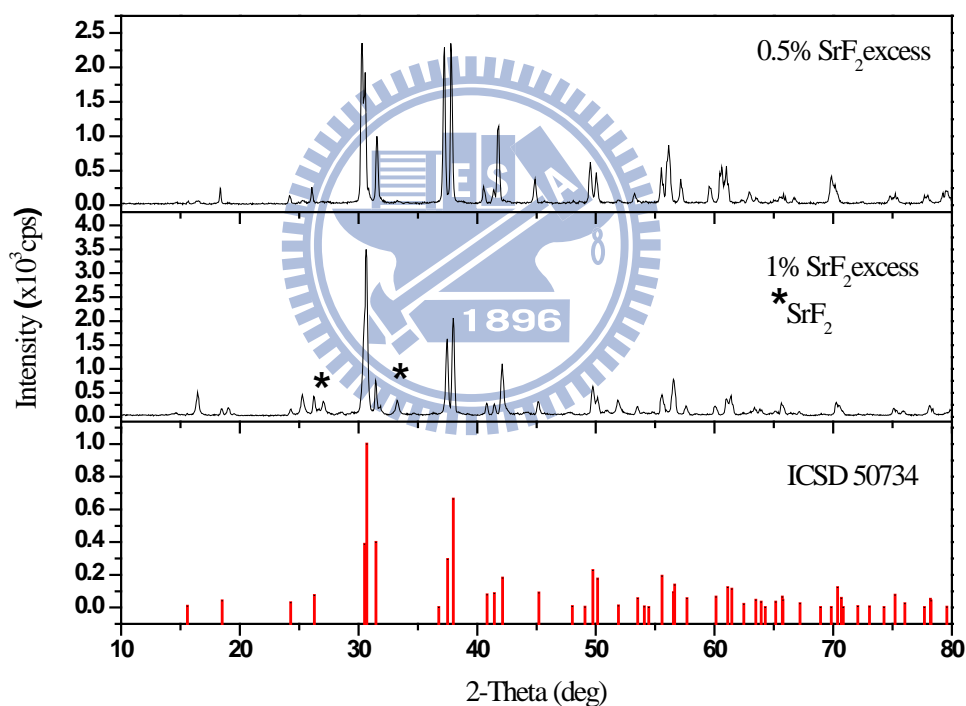


圖 4-15 兩種不同比例的氟化鋇所製備 Sr₃(GaO)₄F X 光粉末繞射圖譜之比較

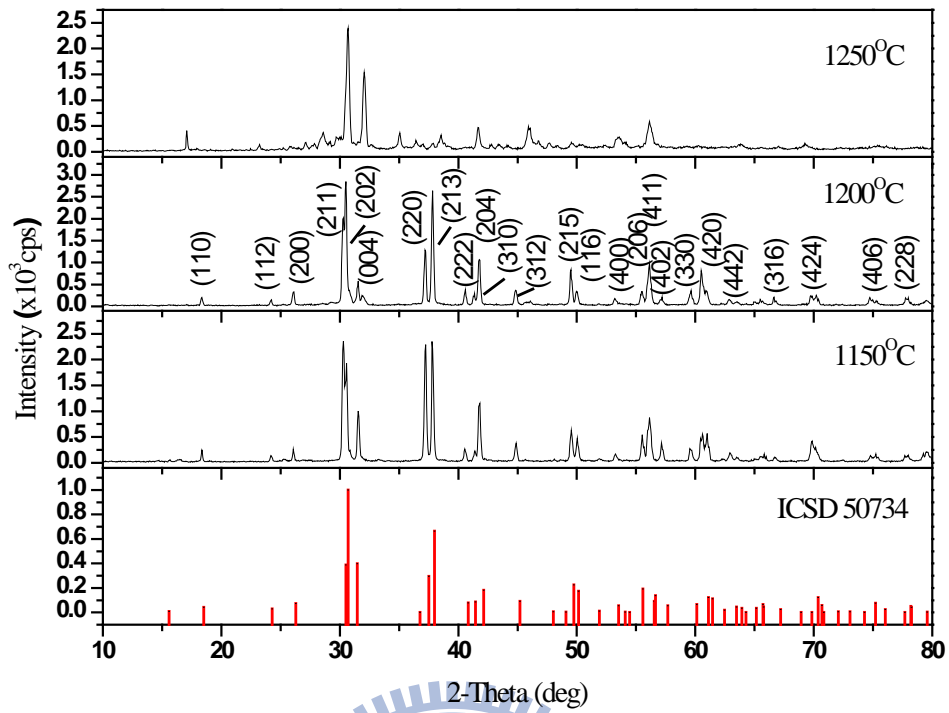


圖 4-16 1150°C、1200°C 及 1250°C 的 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}$ X 光粉末繞射圖譜之比較

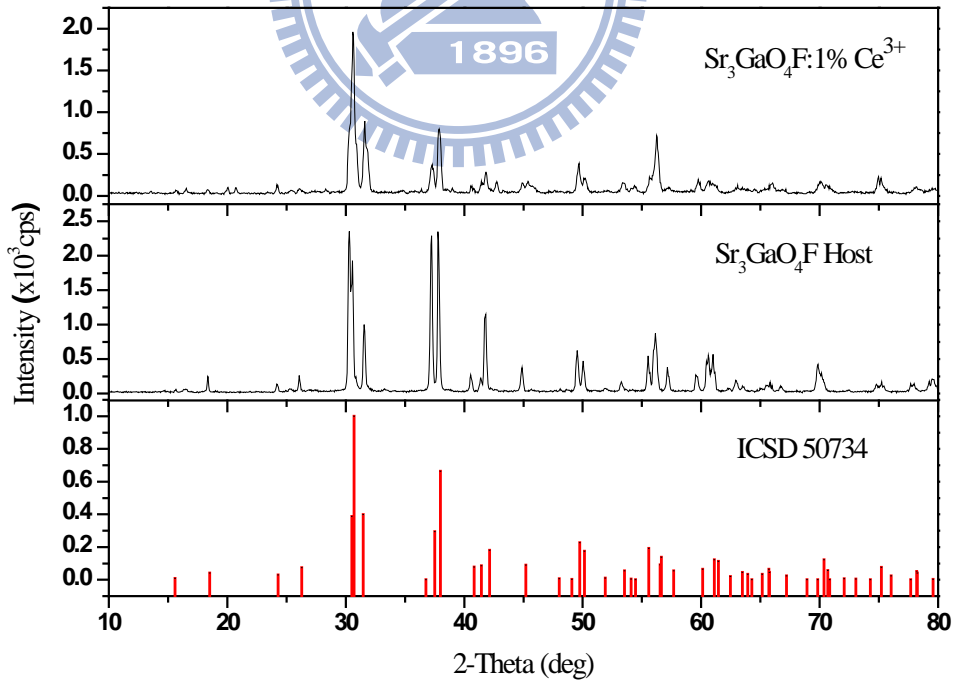


圖 4-17 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}:1\% \text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}$ X 光粉末繞射圖譜之比較

以下為摻雜 Mn^{4+} 之鍺酸鹽螢光體，此部份系列的螢光體主體包含有 $Na_2SrGe_6O_{14}: Mn^{4+}$ 、 $Na_2CaGe_6O_{14}: Mn^{4+}$ ，兩者為相同結構之化合物，但 $Na_2SrGe_6O_{14}$ 在ICSD無圖譜可供比對，故在表4-2僅列出 $Na_2CaGe_6O_{14}$ 的晶體結構，在本節中將介紹其各別的合成條件、起始物比例、最適燒結溫度及X光繞射圖譜分析。

表 4-2 全系列鍺酸鹽類晶體結構

化合物	$Na_2CaGe_6O_{14}$	$Na_2SrGe_6O_{14}$
JCPDS No.	048-0298	048-0299
Space group	$P321$	$P321$
Symmetry	Hexagonal	Hexagonal
a (Å)	8.180	-
b (Å)	8.180	-
c (Å)	4.836	-
格位	CN(Ge^{4+1})=6 CN(Ge^{4+2})=4 CN(Ge^{4+3})=4	CN(Ge^{4+1})=6 CN(Ge^{4+2})=4 CN(Ge^{4+3})=4
ref	36,37	36,37

4-1-6 $Na_2CaGe_6O_{14}$ X光繞射圖譜之研究

起使物氧化鍺的熔點約為 $1100^{\circ}C$ ，當溫度太高或燒結溫度過長時，產物容易形成融熔態，因此本實驗將最高溫度訂為 $1100^{\circ}C$ ，燒結時間為八小

時。

圖 4-18 為嘗試不同溫度所製備的 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ 主體 X 光粉末繞射圖之比較。從圖譜分析可得知在燒結溫度為 950°C ，其可形成 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ 主體，但伴隨許多未反應完全的氧化鋇及碳酸鈣，顯示反應溫度略低。當溫度提升至 1000°C ，其未反應完全的氧化鋇雜相已完全消失，但在 15 至 20 度及 25 至 30 度之間仍有微小的碳酸鈣雜相，因此將溫度提升到 1050°C 得到較純的 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ 主相，且當主體摻雜入 Mn^{4+} 活化劑後，並不影響整體的結構，如圖 4-19。

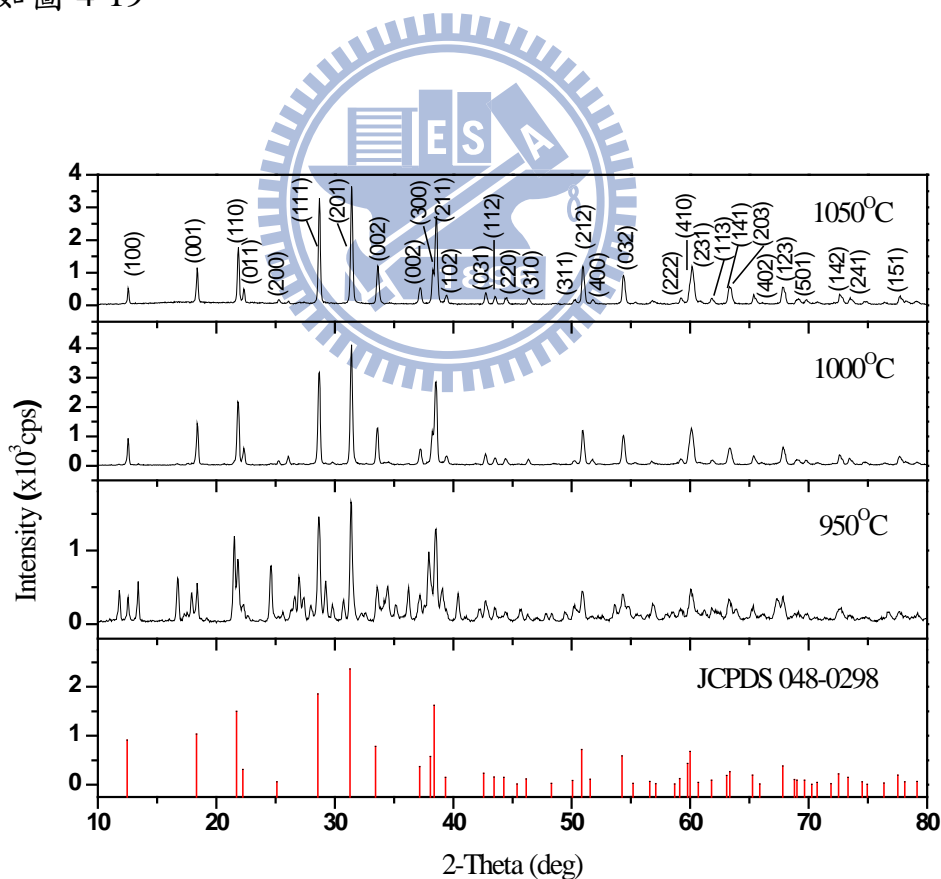


圖 4-18 不同溫度所製備的 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ X 光粉末繞射圖之比較

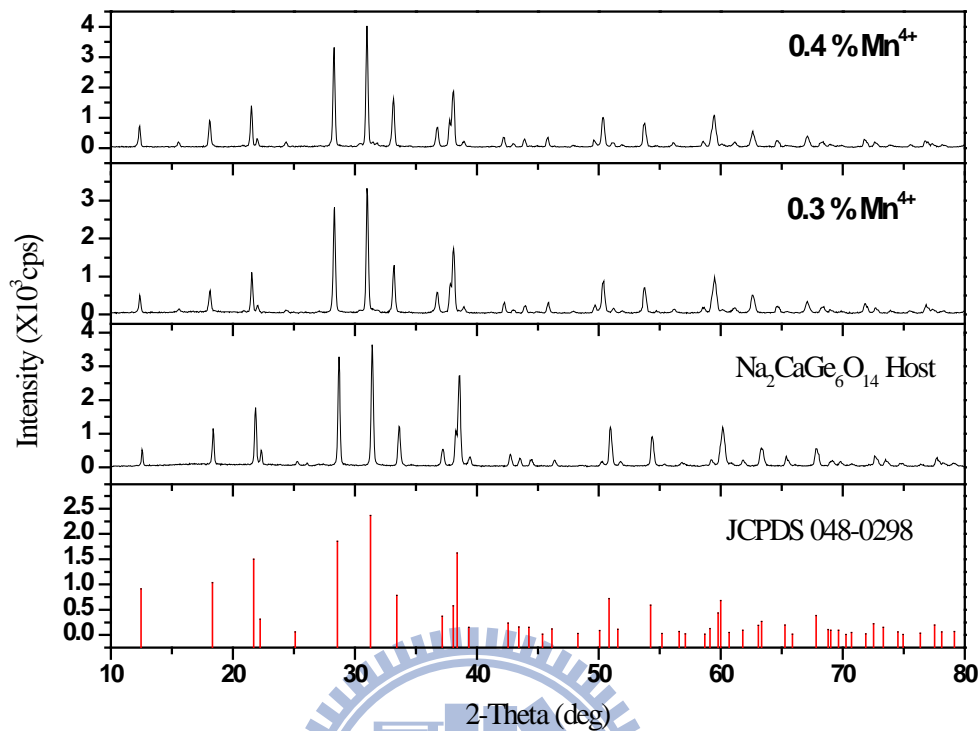


圖 4-19 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:0.4\%\text{Mn}^{4+}$ 與 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ XRD 圖譜之比較

4-1-7 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ X光繞射圖譜之研究

圖 4-20 為嘗試不同溫度所製備的 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ 主體 X 光粉末繞射圖之比較。從圖譜分析可得知在燒結溫度為 950°C ，其可形成 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ 主體，但伴隨許多未反應完全的氧化銻及碳酸鋇，顯示反應溫度略低。當溫度提升至 1000°C ，其未反應完全的氧化銻雜相已完全消失，但在 10 至 20 度及 25 至 30 度之間仍有微小的碳酸鋇雜相，因此將溫度提升到 1100°C 得到較純的 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ 主體，且當主體摻雜入 Mn^{4+} 活化劑後，並不影響整體的結構，如圖 4-21。

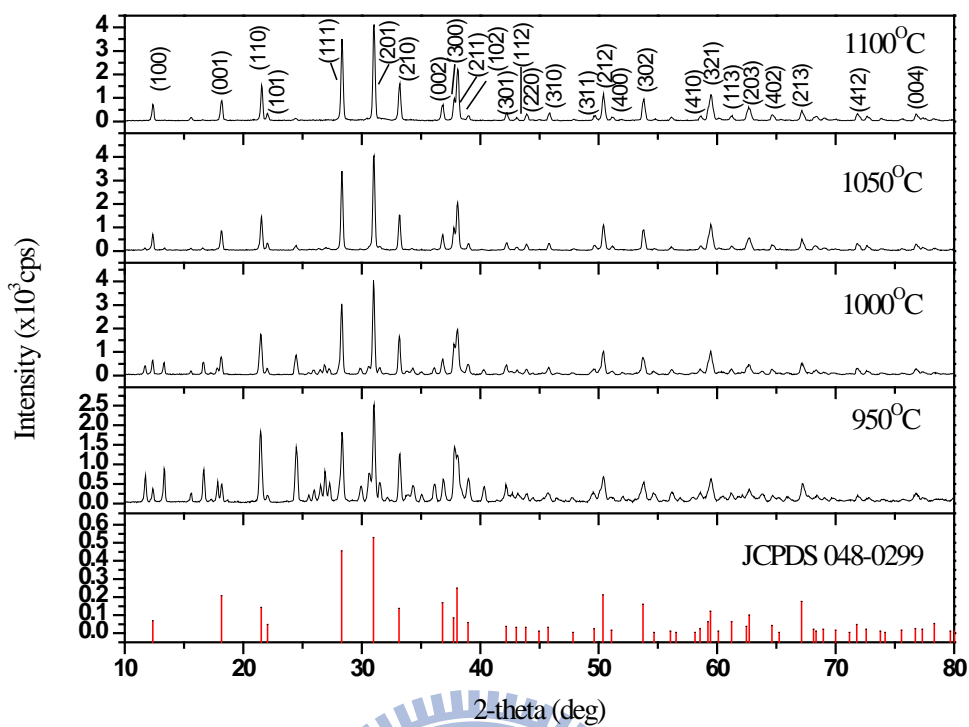


圖 4-20 不同溫度所製備的 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ X 光粉末繞射圖之比較

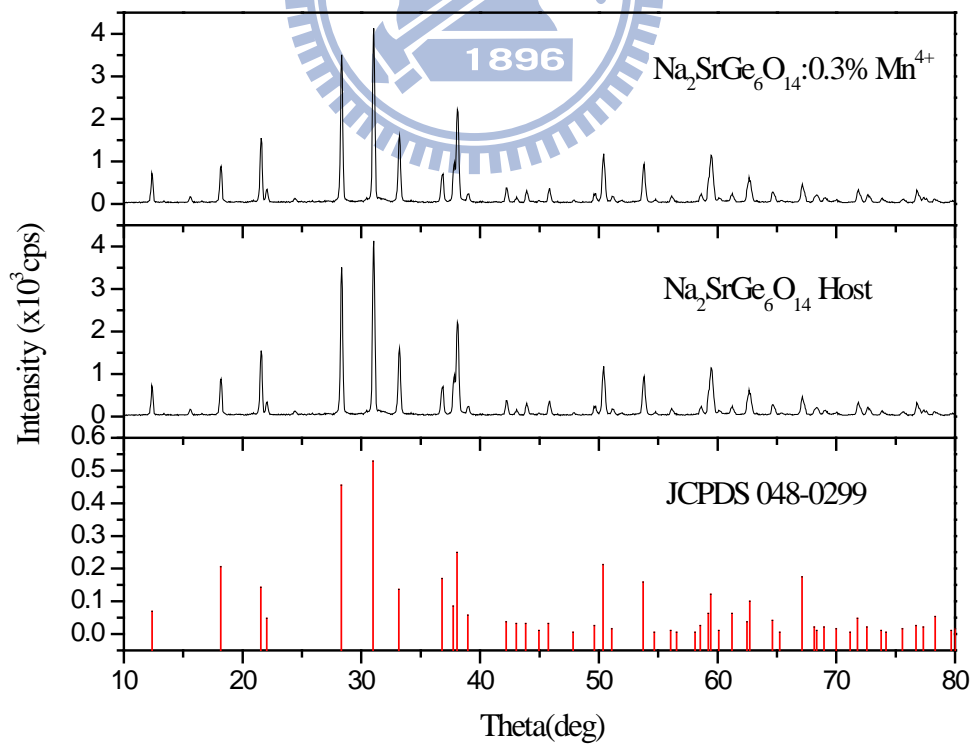


圖 4-21 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:0.4\% \text{Mn}^{4+}$ 與 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ XRD 圖譜之比較

4-2 Ce³⁺活化螢光體之研究

此部份系列的螢光體包括有BaAlBO₃F₂、Ba₂AlB₄O₉Cl、Ba₂GaB₄O₉Cl、Sr₃(AlO₄)F及Sr₃(GaO₄)F，由於Ce³⁺的電子躍遷皆為4f¹→4f⁰5d¹，5d軌域受到不同主體的不同結晶場影響會造成能階分裂，而4f軌域則受5s、5p軌域的遮蔽，受主體結晶場影響較小，因此在不同主體中Ce³⁺發光可由紫外延伸至黃光，不像一般稀土離子f→f軌域的電子躍遷為線狀光譜，較不受主體結構影響。

4-2-1 BaAlBO₃F₂:Ce³⁺發光特性之研究

圖 4-22 為未摻雜與 BaAlBO₃F₂:Ce³⁺之漫反射光譜比較，實線為漫反射光譜，虛線則為螢光光譜。從圖譜判斷主體與摻雜入稀土離子後的吸收峰位置明顯不同，並對照 Ce³⁺之激發光譜，發現其激發與吸收波長有部分吻合，推測此吸收能量為活化劑 Ce³⁺離子所有，激發波長大約在 250 nm~370 nm 源自於 Ce³⁺ 4f¹→5d¹ 的躍遷。

圖 4-23 為 BaAlBO₃F₂:Ce³⁺的放射光譜，是一藍光放射的螢光材料，其 BaAlBO₃F₂:Ce³⁺的 Ba²⁺有一種格位為十二配位，一種格位預期會放出兩組能量相近的光，故可利用 Peak Fit 軟體將 Ce³⁺之放射峰解析成兩個波長，分別為 406 nm 及 453 nm 放射峰，其源自於 5d¹激發態能階迅速地經由非輻射弛豫，緩解至 5d 的最低能階後，再輻射躍遷至 Ce³⁺的兩個 4f¹基態能階：²F_{7/2} 和 ²F_{5/2} 所造成，因此推測 Ce³⁺從激發態以放光形式緩解至基態時，則

會產生兩個能量相近的放射峰，不同波峰重疊的結果造成其呈現不對稱的寬帶放射。經計算顯示 ${}^2F_{5/2}$ 和 ${}^2F_{7/2}$ 的能階分裂大小約為 $2,259\text{ cm}^{-1}$ 左右，此實驗值與理論值 2000 cm^{-1} 相近。

放光強度隨著摻雜濃度的增加而提高，當摻雜濃度達1%時有最佳強度，一旦摻雜濃度高於1%時， Ce^{3+} 有機會吸收鄰近 Ce^{3+} 的放光後再進行數次放光，在這傳遞過程中能量會逐次損失，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。從濃度v.s強度的圖譜中，更可以明顯觀察出當濃度提高至5%時，其放光強度損失的程度，如圖4-24。

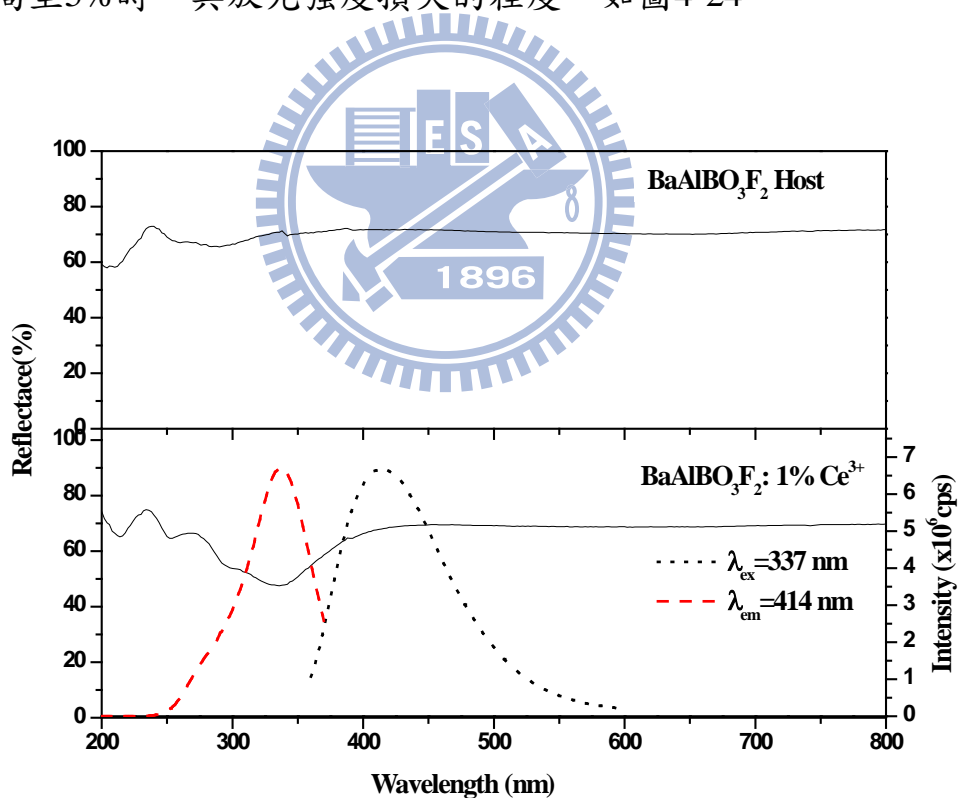


圖 4-22 未摻雜與 Ce^{3+} 摻雜 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ 螢光體漫反射光譜之比較

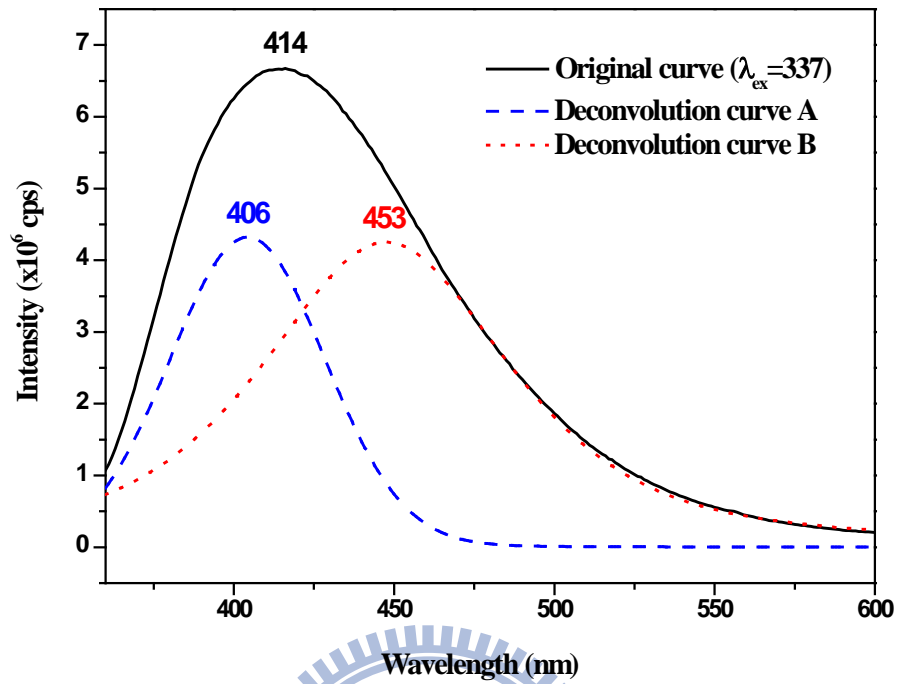


圖 4-23 BaAlBO₃F₂:Ce³⁺ 放射光譜之解析

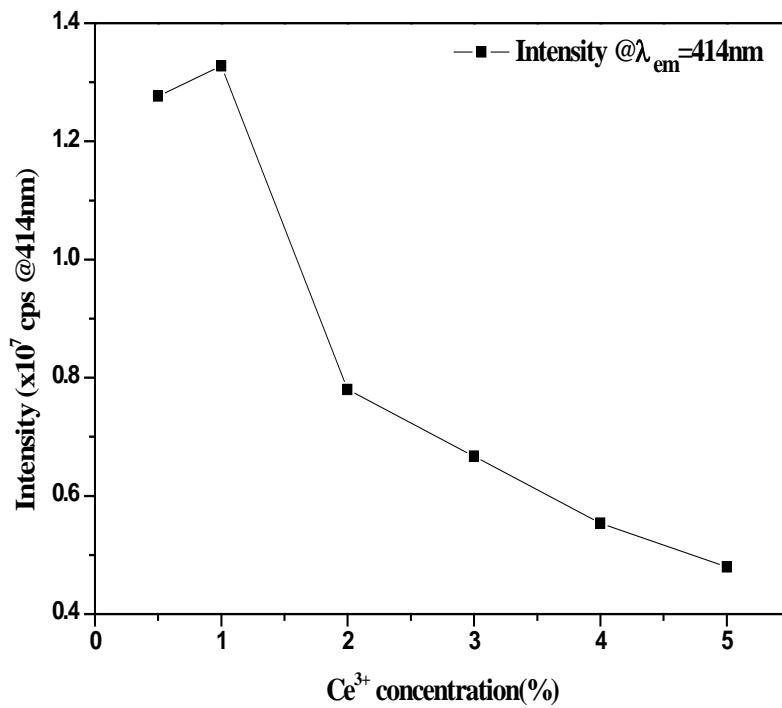


圖 4-24 BaAlBO₃F₂:Ce³⁺ 發光強度與 Ce³⁺ 摻雜濃度之關係

4-2-2 Ba₂AlB₄O₉Cl:Ce³⁺發光特性之研究

圖4-25為未摻雜與Ce³⁺摻雜Ba₂AlB₄O₉Cl之漫反射光譜比較，實線為漫反射光譜，虛線則為螢光光譜。從圖譜判斷主體與摻雜入稀土離子後的吸收峰位置明顯不同，並對照Ce³⁺之激發光譜，發現其激發與吸收波長位置吻合，推測此吸收能量為活化劑Ce³⁺離子所有，激發波長源自於Ce³⁺ 4f¹→5d¹的躍遷。

圖 4-26 為 Ba₂AlB₄O₉Cl:Ce³⁺的放射光譜，是一紫藍光放射的螢光材料，其 Ba₂AlB₄O₉Cl:Ce³⁺的 Ba²⁺有兩種格位，分別為十配位及九配位，一種格位預期會放出兩組能量相近的光，故可利用 Peak Fit 軟體將 Ce³⁺之放射峰解析成四個波長，分別為 361 nm、379 nm、410 nm 及 462 nm 放射峰，其源自於 5d¹ 激發態能階迅速地經由非輻射弛豫，緩解至 5d 的最低能階後，再輻射躍遷至 Ce³⁺的兩個 4f¹ 基態能階：²F_{7/2} 和 ²F_{5/2} 所造成，不同波峰重疊的結果造成其呈現不對稱的寬帶放射。經計算顯示 ²F_{5/2} 和 ²F_{7/2} 的能階分裂大小約為 2,432 cm⁻¹ 左右，此實驗值與理論值 2000 cm⁻¹ 相近。

放光強度隨著摻雜濃度的增加而提高，當摻雜濃度達1.5%時有最佳強度，一旦摻雜濃度高於1.5%時，Ce³⁺有機會吸收鄰近Ce³⁺的放光後再進行數次放光，在這傳遞過程中能量會逐次損失，而導致放光強度減弱。從濃度 v.s強度的圖譜中，更可以明顯觀察出當濃度提高至2%時，其放光強度損失的程度，如圖4-27。

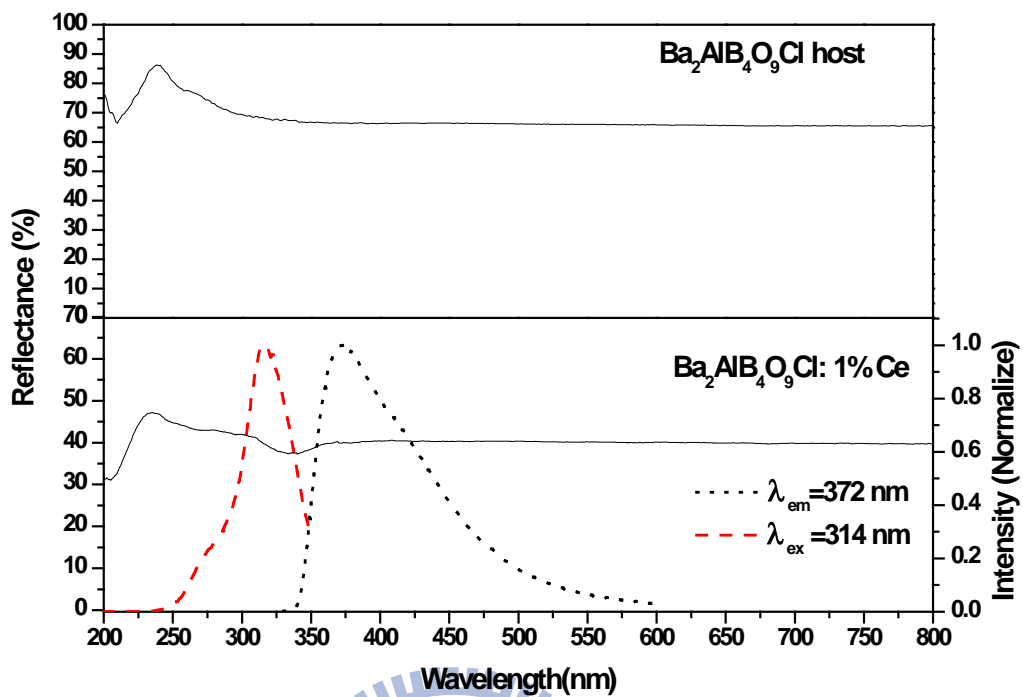


圖 4-25 未摻雜與 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ 螢光體漫反射光譜之比較

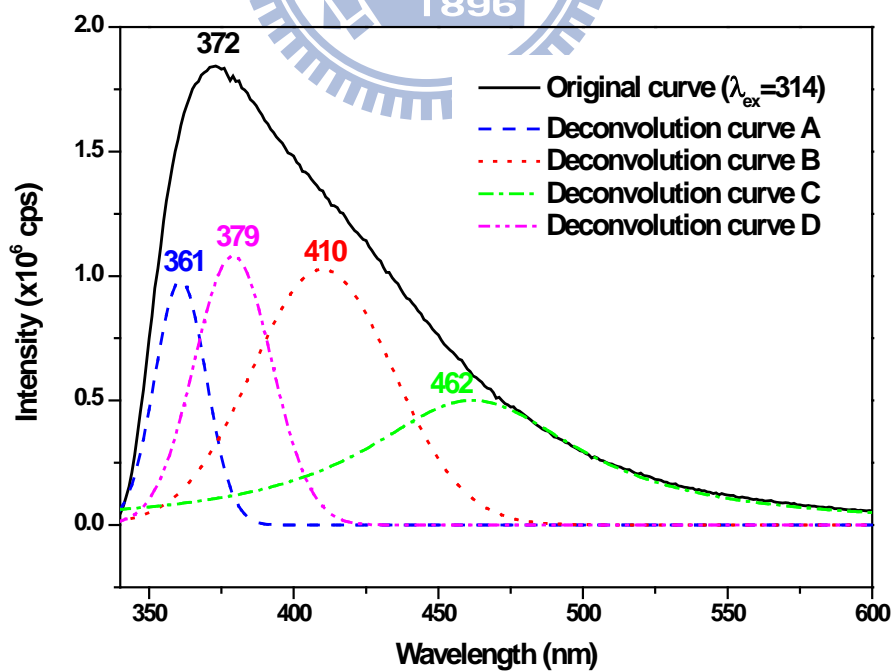


圖 4-26 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之解析

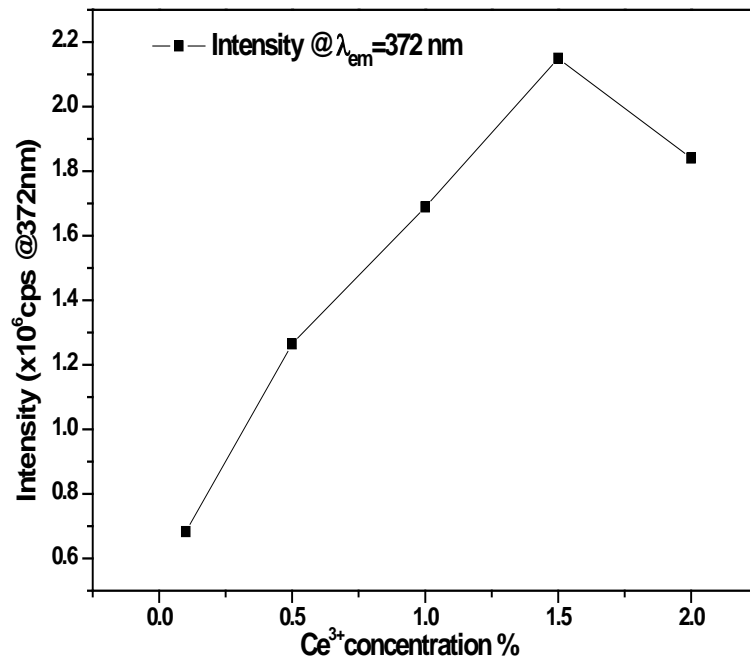


圖 4-27 Ba₂AlB₄O₉Cl:Ce³⁺ 發光強度與 Ce³⁺ 摻雜濃度之關係

4-2-3 Ba₂GaB₄O₉Cl:Ce³⁺ 發光特性之研究

圖4-28為未摻雜與Ce³⁺摻雜Ba₂GaB₄O₉Cl之漫反射光譜比較，實線為漫反射光譜，虛線則為螢光光譜，主體與摻雜入稀土離子後的吸收峰位置明顯不同，並對照Ce³⁺之激發光譜，發現其激發與吸收波長有部分吻合，推測此吸收能量為活化劑Ce³⁺離子所有，激發波長源自於Ce³⁺ 4f¹→5d¹的躍遷，且圖中觀察到其激發與放射特徵波長與等結構的Ba₂AlB₄O₉Cl:Ce³⁺差異不大。

圖 4-29 為 Ba₂GaB₄O₉Cl:Ce³⁺ 的放射光譜，是一紫藍光放射的螢光材料，其 Ba₂GaB₄O₉Cl:Ce³⁺ 的 Ba²⁺ 有兩種格位，分別為十配位及九配位，一種格位預期會放出兩組能量相近的光，故可利用 Peak Fit 軟體將 Ce³⁺ 之放射峰解

析成四個波長，分別為 357 nm、372 nm、390 nm 及 409 nm 放射峰，其源自於 $5d^1$ 激發態能階迅速地經由非輻射弛豫，緩解至 $5d$ 的最低能階後，再輻射躍遷至 Ce^{3+} 的兩個 $4f^1$ 基態能階： $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 所造成，不同波峰重疊的結果造成其呈現不對稱的寬帶放射。經計算顯示 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 的能階分裂大小約為 $2,432\text{ cm}^{-1}$ 左右，此實驗值與理論值 2000 cm^{-1} 相近。

放光強度隨著摻雜濃度的增加而提高，當摻雜濃度達 0.5% 時有最佳強度，一旦摻雜濃度高於 0.5% 時，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。從濃度 v.s 強度的圖譜中，更可以明顯觀察出當濃度提高至 2% 時，其放光強度損失的程度，如圖 4-30。

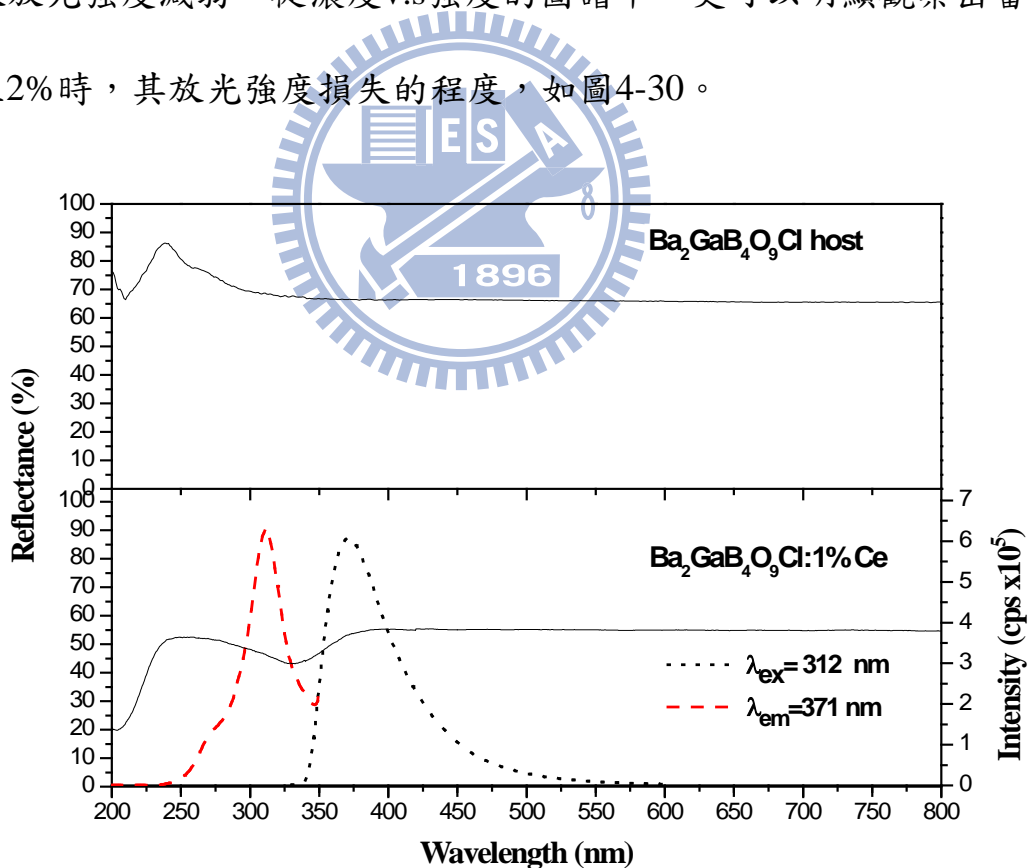


圖 4-28 未摻雜與 Ce^{3+} 摻雜 $Ba_2GaB_4O_9Cl$ 螢光體漫反射光譜之比較

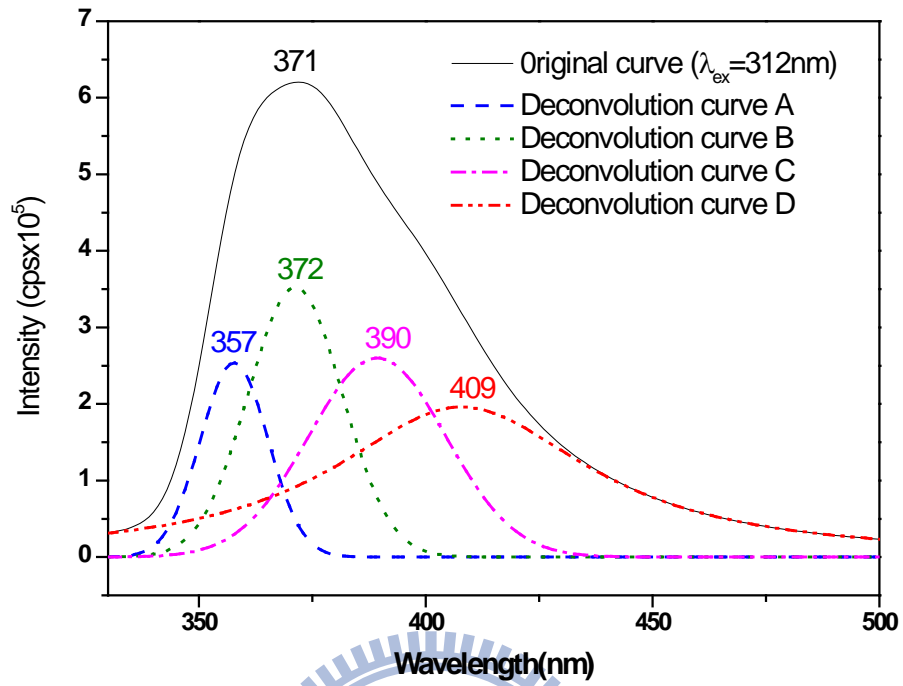


圖 4-29 $\text{Ba}_2\text{Ga}_1\text{B}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之解析

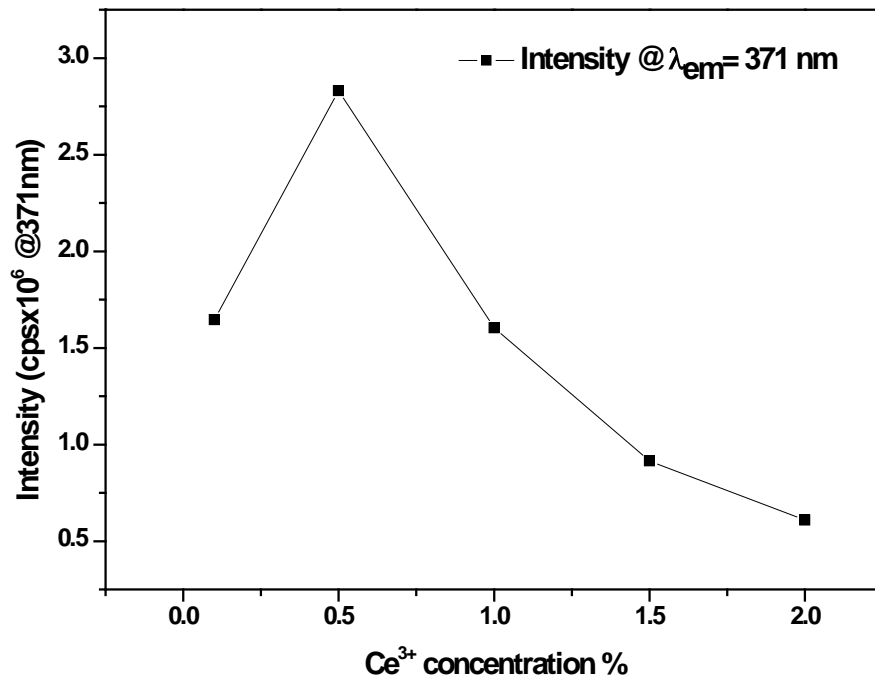


圖 4-30 $\text{Ba}_2\text{Ga}_1\text{B}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}$ 發光強度與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係

4-2-4 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 發光特性之研究

圖4-31為主體及 Ce^{3+} 摻雜的漫反射光譜，從圖譜判斷237 nm~445 nm反射率有些微下降，最低點落在263 nm(反射率下降至37%)，在445 nm~800 nm反射率約為66%。主體與摻雜入稀土離子後的吸收峰位置相近(250 nm~450 nm)，但摻雜入稀土離子後的吸收率在250 nm~450 nm上升較多，最低點落在282 nm(反射率下降至35%)，並對照 Ce^{3+} 之激發光譜，發現其激發與吸收波長只有部分吻合，推測應有部分能量為主體先吸收再將能量傳遞給活化劑 Ce^{3+} 離子。

激發光譜由數個吸收峰所組成的寬吸收帶360 nm~450 nm範圍，這些吸收峰是源自於 Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 躍遷，另外，明顯發現左方約320 nm之處的小突起峰，其為電荷遷移帶(charge transfer band 簡稱C.T.B.)，是電子由氧的 $2p$ 軌域轉移到 Ce^{3+} 的 $4f$ 空軌域所造成。

圖4-32為 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 的放射光譜，是一綠光放射的螢光材料，其 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}$ 的 Sr^{2+} 有兩種格位，分別為八配位及十配位，一種格位預期會放出兩組能量相近的光，故可利用Peak Fit軟體將 Ce^{3+} 之放射峰解析成四個波長，分別為461 nm、486 nm、509 nm及538 nm 放射峰，其源自於 $5d^1$ 激發態能階迅速地經由非輻射弛豫，緩解至 $5d$ 的最低能階後，再輻射躍遷至 Ce^{3+} 的兩個 $4f^1$ 基態能階： ${}^2\text{F}_{7/2}$ 和 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 所造成，因此推測 Ce^{3+} 從激發態以放光形式緩解至基態時，則會產生兩個能量相近的放射峰，不同波峰重疊的結果造

成其呈現不對稱的寬帶放射。經計算顯示 ${}^2F_{5/2}$ 和 ${}^2F_{7/2}$ 的能階分裂大小約為 $2,003\text{ cm}^{-1}$ 左右，此實驗值與理論值 2000 cm^{-1} 相近。

放光強度隨著摻雜濃度的增加而提高，當摻雜濃度達0.1%時有最佳強度，一旦摻雜濃度高於0.1%時，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，即為濃度淬滅（concentration quenching）的現象，如圖4-33。從濃度v.s強度的圖譜中，更可以明顯觀察出當濃度提高至3%時，其放光強度損失的程度。

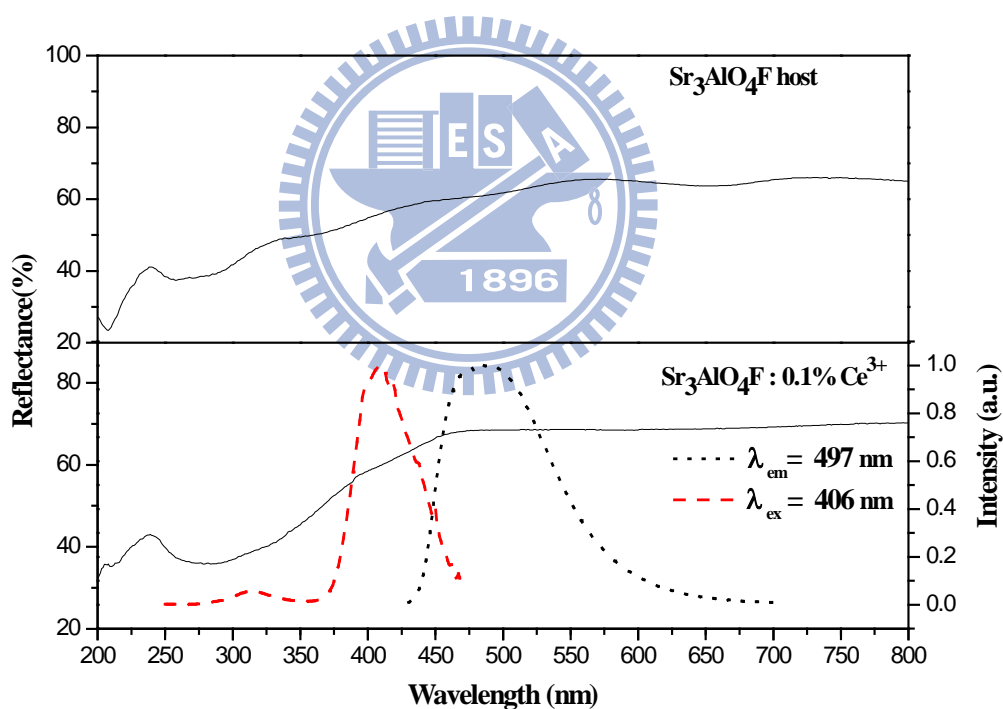


圖 4-31 未摻雜與 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}$ 螢光體漫反射光譜之比較

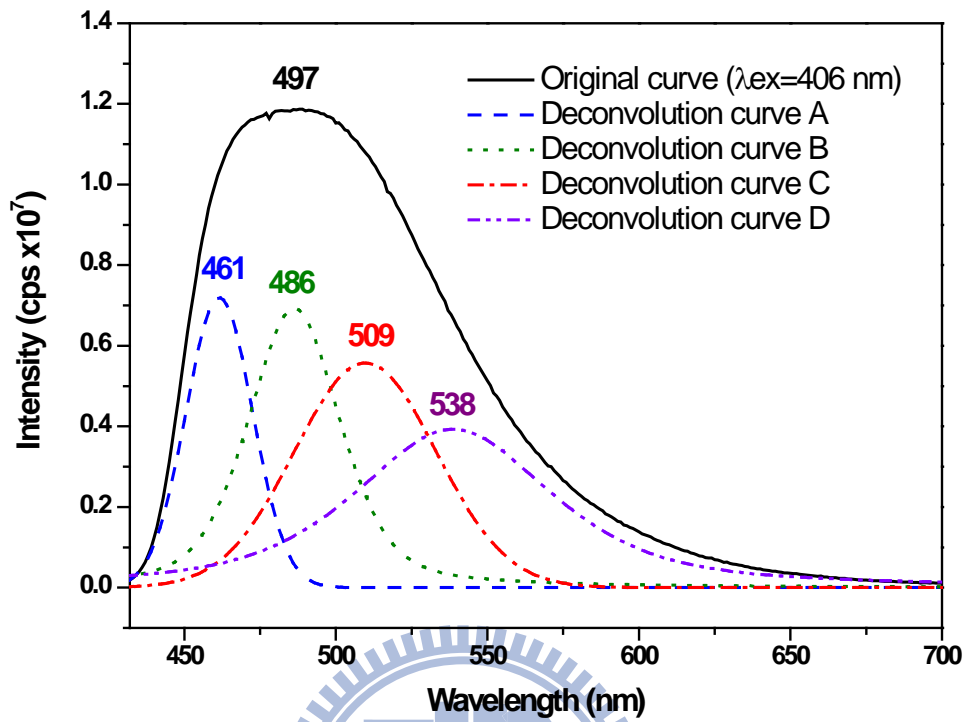


圖 4-32 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之解析

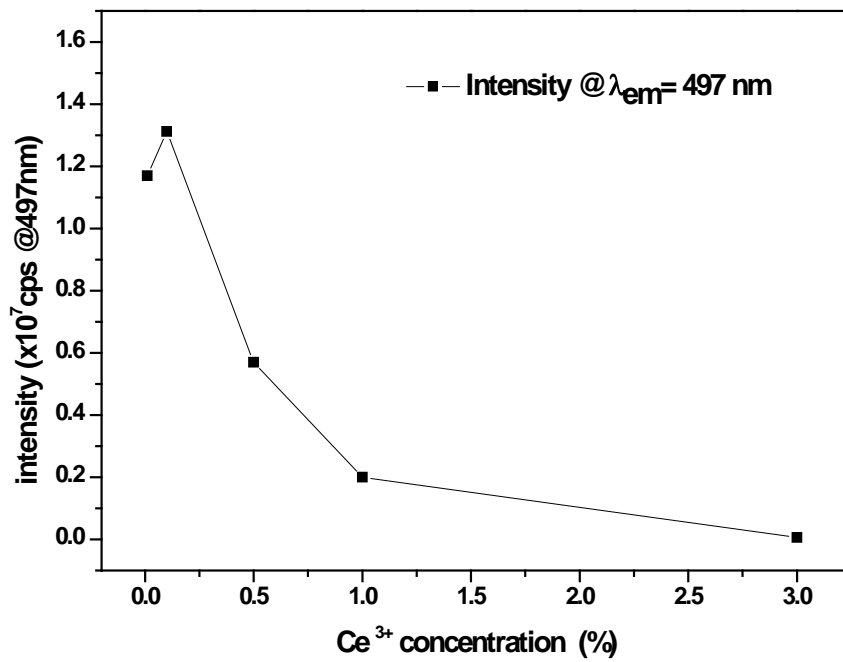


圖 4-33 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 發光強度與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係

此外，本研究試圖在 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體中，固定 Ce^{3+} 摻雜濃度，部分摻雜 Ba^{2+} 或 Ca^{2+} 以取代 Sr^{2+} 格位，藉以改變主體中 Ce^{3+} 環境的共價性或結晶場強度，期能觀察其放光波長位移的現象。圖4-34為摻雜不同比例 Ba^{2+} 離子的 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之XRD圖譜，當摻雜入較大比例的 Ba^{2+} 離子時，在20~30度之間有小雜相產生，且因為 Ba^{2+} 離子的半徑較 Sr^{2+} 離子大，故繞射峰有略往低角度偏移的情況，但結構並無大幅的改變。圖4-35為摻雜不同比例 Ca^{2+} 離子的 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之XRD圖譜，當摻雜入較大比例的 Ca^{2+} 離子時，在20~30度之間有小雜相產生，且因為 Ca^{2+} 離子的半徑較 Sr^{2+} 離子小，故繞射峰有略往高角度偏移的情況。

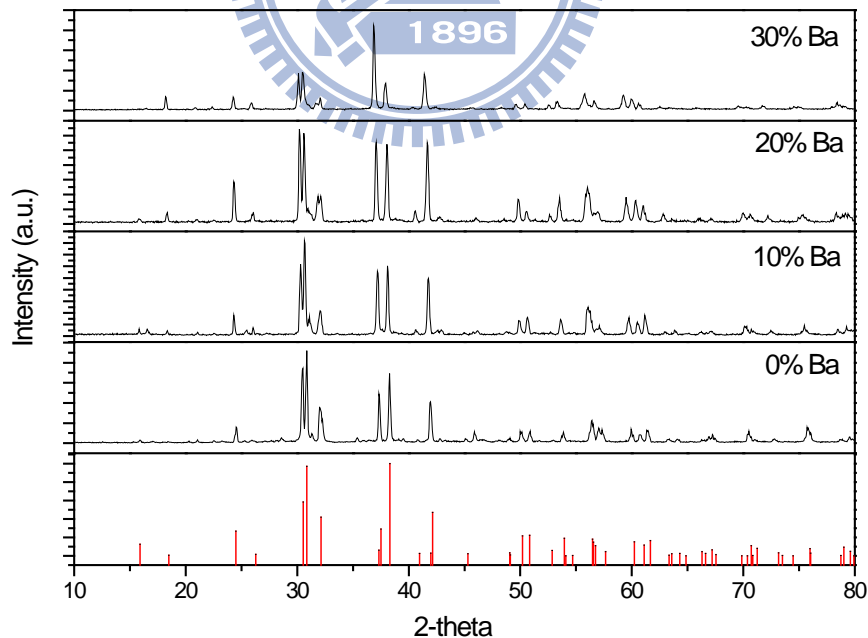


圖 4-34 不同比例 Ba^{2+} 離子摻雜 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體 XRD 圖譜之比較

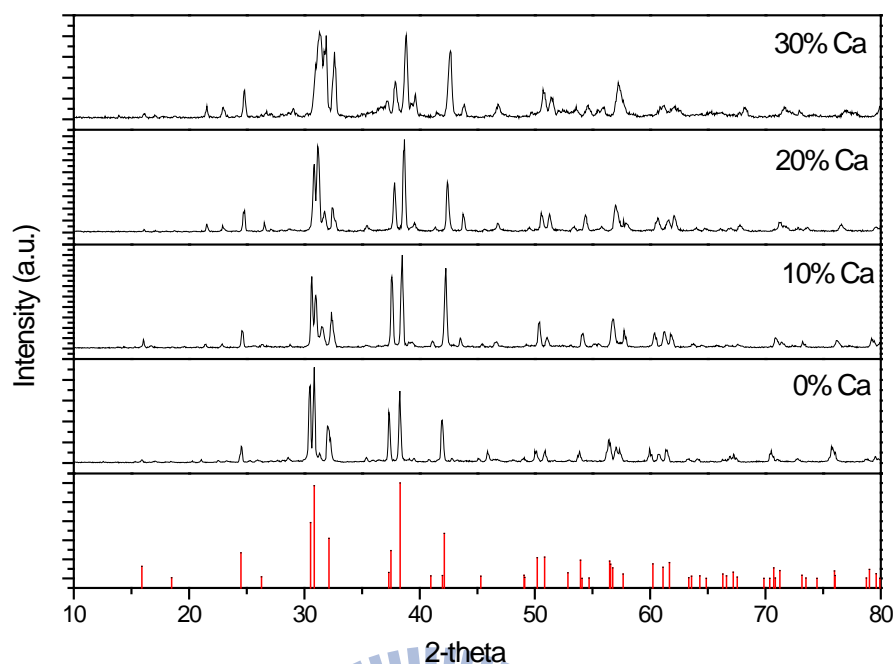


圖 4-35 不同比例 Ca^{2+} 離子摻雜 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體 XRD 圖譜之比較

圖4-36為摻雜不同比例 Ba^{2+} 離子的 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之放光圖譜，皆以波長為 406 nm 激發，發現當 Ba^{2+} 離子的比例增加時，放光位置有些微紅位移的情形。圖4-37為摻雜不同比例 Ca^{2+} 離子的 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之放光圖譜，皆以波長為 406 nm 激發，發現當 Ca^{2+} 離子的比例增加時，放光位置有些微藍位移的情形。以結晶場分裂的角度來說，因 Ba^{2+} 的摻雜使晶格撐大，造成原子間的距離相較於未摻雜前變得較長，導致周圍環境對於 Ce^{3+} 的作用力變小，結晶場效應因此變弱，使能階分裂的程度變小，因此在結晶場的影響之下，發光特性應有藍位移的趨勢。而 Ca^{2+} 的摻雜使晶格變小，造成原子間的距離相較於未摻雜前變得較短，導致周圍環境對於 Ce^{3+} 的作用力變大，結晶場效應因此變強，使能階分裂的程度變大，因此在結晶場的

影響之下，發光特性應有紅位移的趨勢。

但若以共價性的影響來說， Ba^{2+} 的電負度為0.89、 Ca^{2+} 的電負度為1.00、 Sr^{2+} 為0.95、O為3.44，而F為3.98，當電負度差越大，其離子性越強，因此可得知離子性的強弱程度為 $Ba-O > Sr-O > Ca-O$ 、 $Ba-F > Sr-F > Ca-F$ ，所以在Ba-O另一端和 O鍵結的 Ce 之共價性相對地也較高。同理，Ba-F 鍵結的狀況也是相同的，如圖4-38，故發光特性應有紅位移的趨勢。而摻雜 Ca^{2+} 離子的情形則相反。結晶場與共價性的效應是同時存在並互相抗衡的^[38]，因此本實驗的情況應由共價性的影響程度較為強烈，因此最終總和的結果由共價性效應來主宰，如圖4-39。

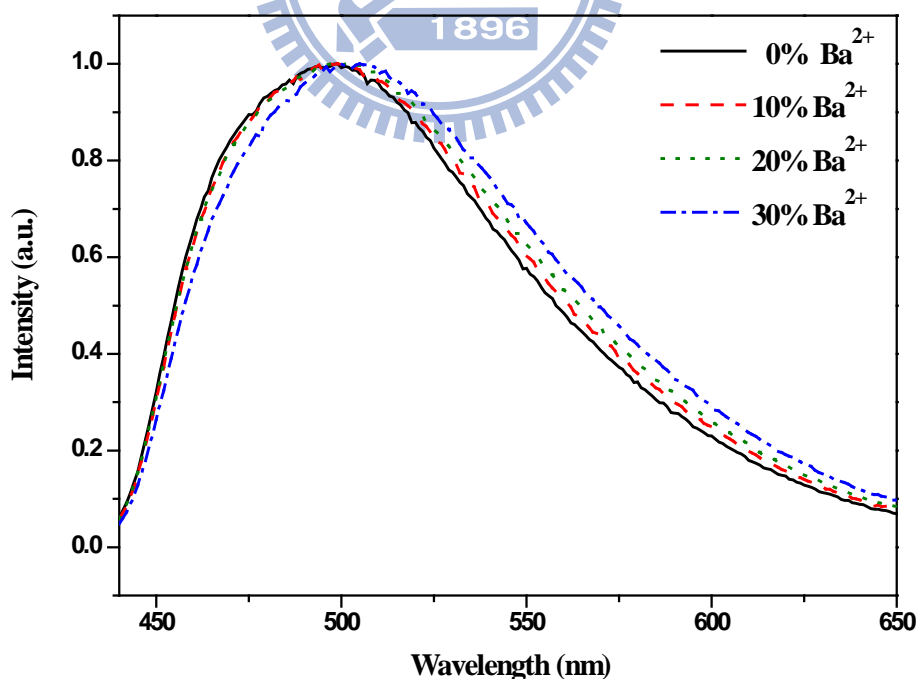


圖 4-36 不同比例 Ba^{2+} 離子摻雜 $Sr_3(AlO)_4F:Ce^{3+}$ 螢光體放光圖譜之比較

^[38] A. A. Setlur et al., *Proceedings of SPIE*, 5187, 142-149, (2004)

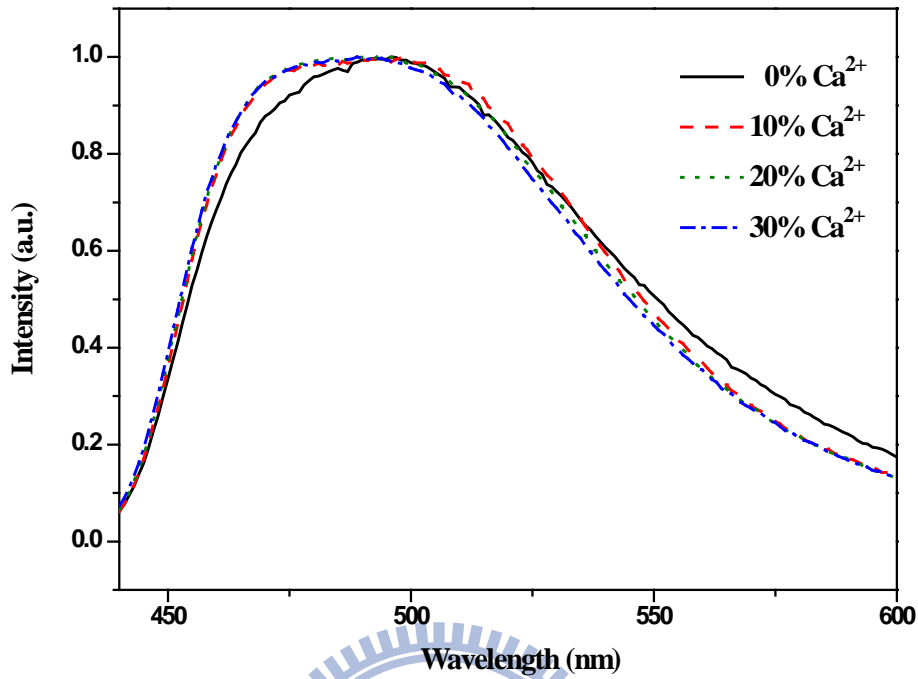


圖 4-37 不同比例 Ca^{2+} 離子摻雜 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體放光圖譜之比較

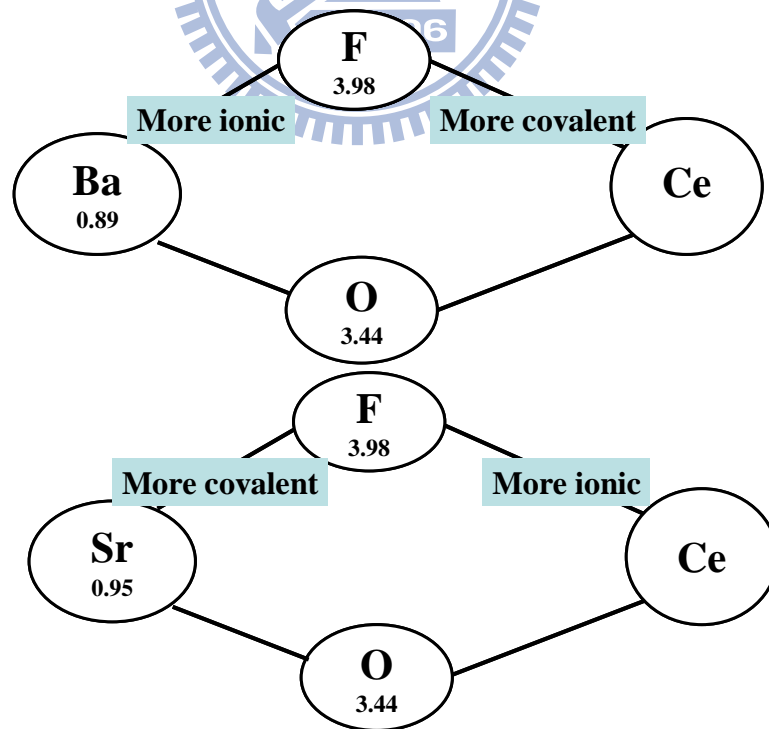


圖 4-38 摻雜 Ba^{2+} 與 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 鍵結示意圖

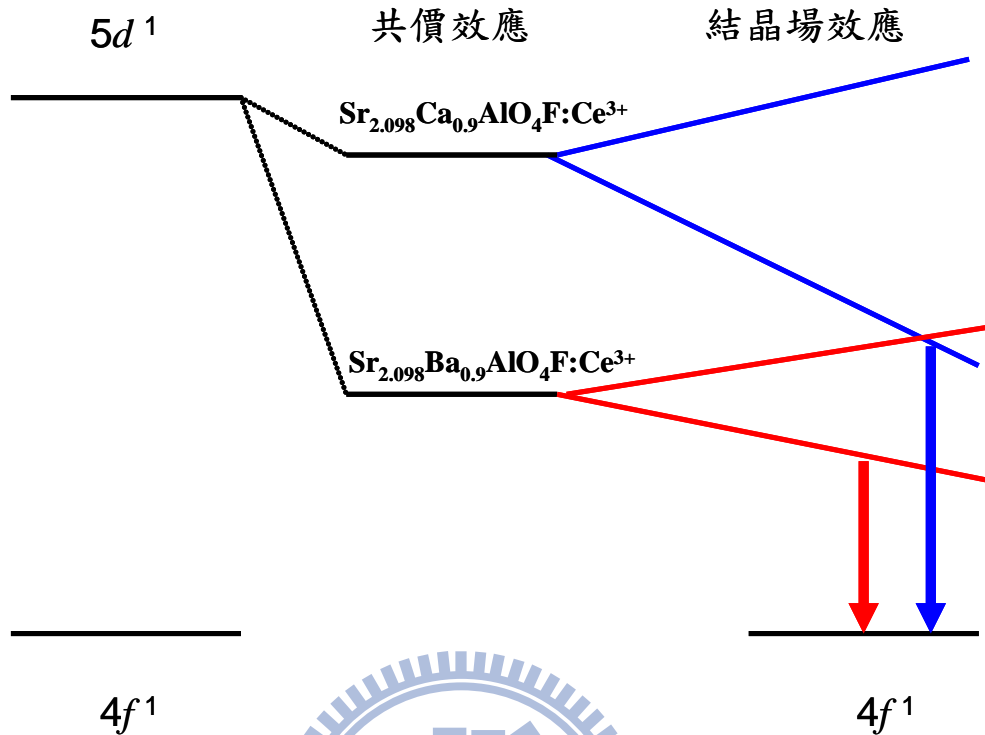


圖 4-39 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 摻雜 Ba^{2+} 與 Ca^{2+} 之 d 軌域分裂示意圖

圖4-40為摻雜不同比例 Ba^{2+} 離子的 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 其螢光強度比較，從圖譜中可發現，當摻雜10% Ba^{2+} 離子時，其螢光強度比未摻雜前明顯高出許多，這是因為 Ba^{2+} 離子的半徑與 Sr^{2+} 較相近，故少量摻雜時，晶格的改變較小，且 Ba^{2+} 離子的半徑與 Ce^{3+} 較相合，因此 Ce^{3+} 傾向取代 Ba^{2+} 的格位， Ba^{2+} 會使 Ce^{3+} 彼此間的距離拉長， Ce^{3+} 與 Ce^{3+} 的能量傳遞稍減弱。但當摻雜30% Ba^{2+} 離子時，其螢光強度大大減弱，推測是因為當摻雜大量的 Ba^{2+} 離子，會使晶格產生扭曲之故。摻雜不同比例 Ca^{2+} 離子，其螢光強度也隨摻雜比例不同而改變，如圖4-41所示。從圖譜中可發現，摻雜不同比例 Ca^{2+} 離子時，其螢光強度是與摻雜比例成正相關的減少。推測其原因為 Ca^{2+} 離子的半徑遠

較 Sr^{2+} 離子小，故 Ce^{3+} 離子不會選擇進入 Ca^{2+} 離子的格位，且其造成的晶格扭曲也較大。

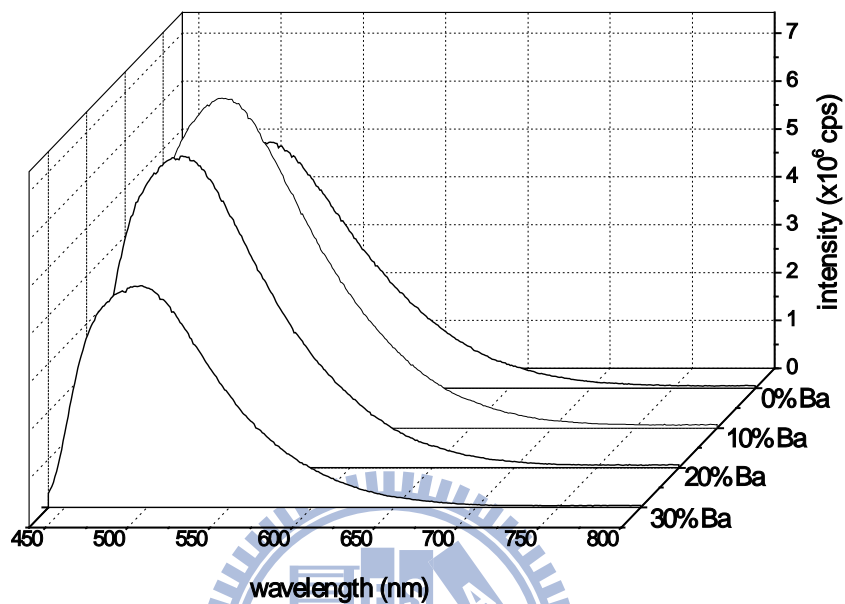


圖 4-40 不同比例 Ba^{2+} 離子摻雜 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光強度之比較

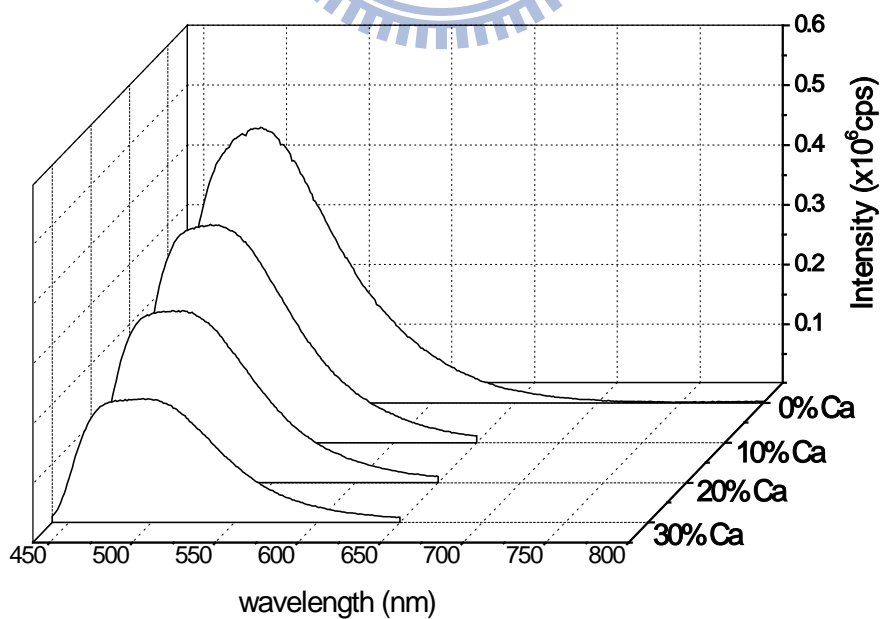


圖 4-41 不同比例 Ca^{2+} 離子摻雜 $\text{Sr}_3(\text{AlO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光強度之比較

4-2-5 $\text{Sr}_3\text{GaO}_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 發光特性之研究

圖4-42為主體及 Ce^{3+} 摻雜的漫反射光譜，從圖譜判斷 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}$ 主體與摻雜入稀土離子後的吸收峰位置相近(240 nm~450 nm)，但摻雜入稀土離子後的吸收率在250 nm~450 nm上升較多，最低點落在300 nm(反射率下降至10%)，並對照 Ce^{3+} 之激發光譜，發現其激發與吸收波長只有部分吻合，推測應有部分能量為主體先吸收再將能量傳遞給活化劑 Ce^{3+} 離子。

圖4-43為 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 的放射光譜，是一綠光放射的螢光材料，其 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}$ 的 Sr^{2+} 有兩種格位，分別為八配位及十配位，一種格位預期會放出兩組能量相近的光，故可利用Peak Fit軟體將 Ce^{3+} 之放射峰解析成四個波長，分別為460 nm、478 nm、507 nm及539 nm 放射峰，其源自於 $5d^1$ 激發態能階迅速地經由非輻射弛豫，緩解至 $5d$ 的最低能階後，再輻射躍遷至 Ce^{3+} 的兩個 $4f^1$ 基態能階： $^2\text{F}_{7/2}$ 和 $^2\text{F}_{5/2}$ 所造成，因此推測 Ce^{3+} 從激發態以放光形式緩解至基態時，則會產生兩個能量相近的放射峰，不同波峰重疊的結果造成其呈現不對稱的寬帶放射。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 $2,192\text{ cm}^{-1}$ 左右，此實驗值與理論值 2000 cm^{-1} 相近。

放光強度隨著摻雜濃度的增加而提高，當摻雜濃度達0.2%時有最佳強度，一旦摻雜濃度高於0.2%時，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，如圖4-44。從濃度v.s強度的圖譜中，更可以明顯觀察出當濃度提高至1%時，其螢光損失的程度。

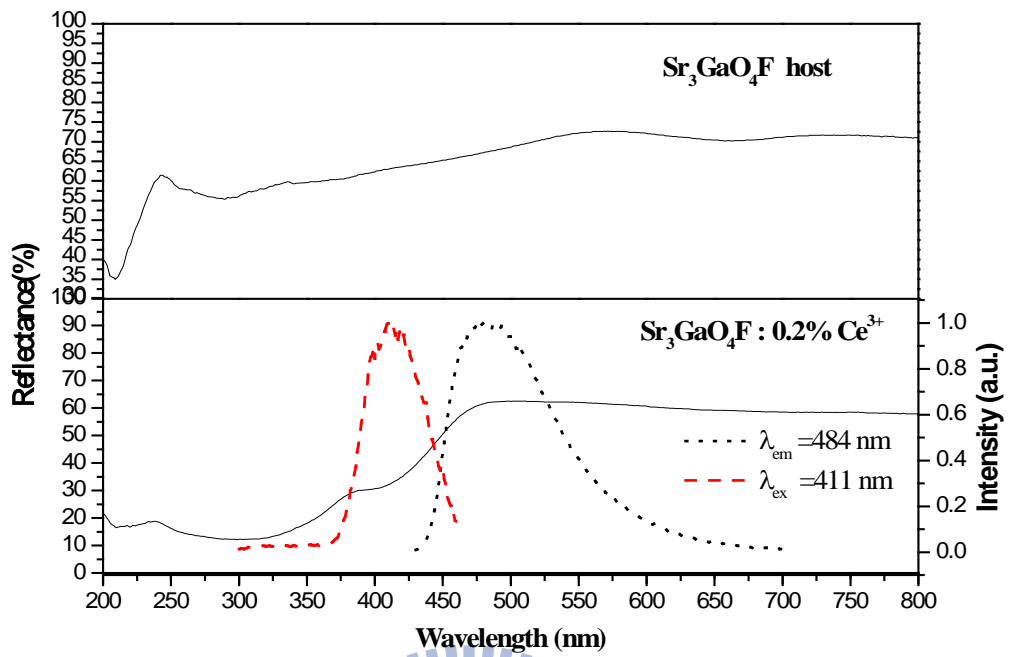


圖 4-42 未摻雜與 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}$ 螢光體漫反射光譜之比較

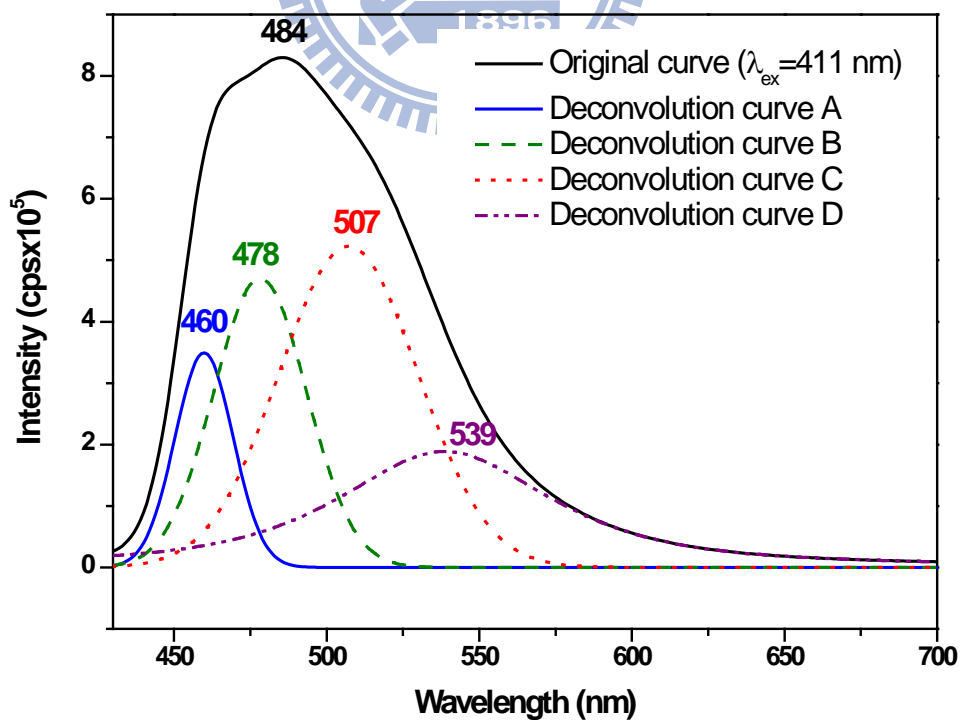


圖 4-43 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之解析

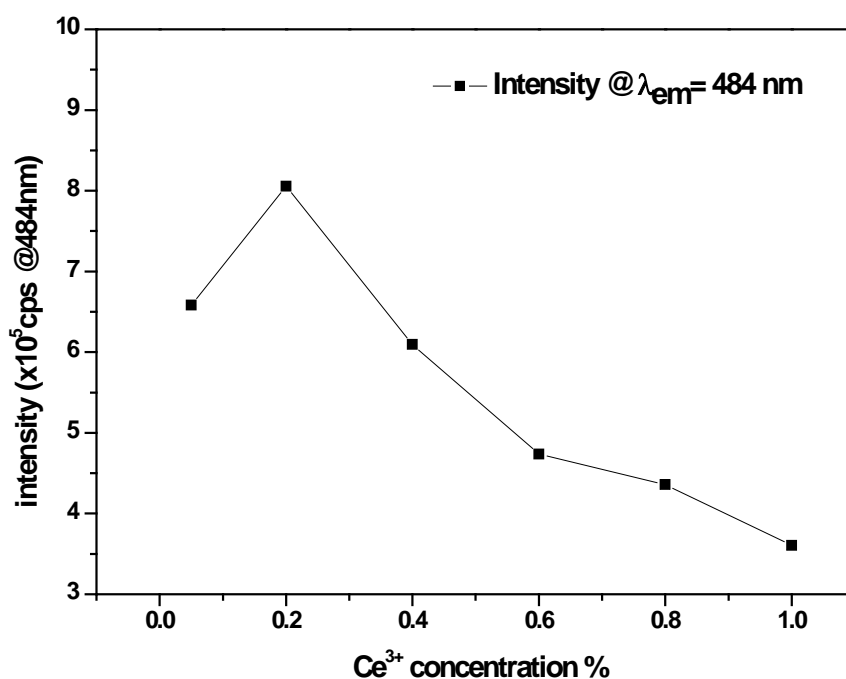


圖 4-44 Sr₃(GaO)₄F:Ce³⁺發光強度與 Ce³⁺摻雜濃度之關係

此外，本研究試圖在Sr₃(GaO)₄F:Ce³⁺螢光體中，部分摻雜In³⁺以取代Ga³⁺格位，藉以改變主體中Ce³⁺環境的共價性或結晶場強度，期能觀察其放光波長位移的現象。圖4-45為摻雜不同比例In³⁺離子的Sr₃(GaO)₄F:Ce³⁺螢光體之XRD圖譜，從圖中看出當摻雜少量的In³⁺離子進入Ga³⁺格位時，其繞射峰無明顯的改變仍維持純相，但當摻雜入30%的In³⁺離子進入Ga³⁺格位時，在10~30度之間出現一些微小的雜相。

圖4-46為摻雜不同比例In³⁺離子的Sr₃(GaO)₄F:Ce³⁺螢光體之放光圖譜，皆以波長為 411 nm 激發，發現當In³⁺離子的比例增加時，放光位置有些微藍位移的情形。以結晶場分裂的角度來說，因In³⁺離子的摻雜使晶格變大，造成原子間的距離相較於未摻雜前變得較長，導致周圍環境對於Ce³⁺的作用

力變小，結晶場效應因此變弱，使能階分裂的程度變小，因此在結晶場的影響之下，發光特性應有藍位移的趨勢。另一方面，若以共價性的影響來說， In^{3+} 的電負度為1.78、 Ga^{3+} 為1.81、O為3.44，而F為3.98，當電負度差越大，其離子性越強，因此可得知離子性的強弱程度為 $\text{In}-\text{O} > \text{Ga}-\text{O}$ ，所以在 $\text{In}-\text{O}$ 另一端和 O鍵結的 Ce 之共價性相對地也較高，故發光特性應有紅位移的趨勢。結晶場與共價性的效應是同時存在並互相抗衡的，因此本實驗的情況為兩者皆有相當程度的影響，但實驗結果仍以結晶場分裂的效應影響較大，使其放光結果有些微的藍位移現象，如圖4-47。

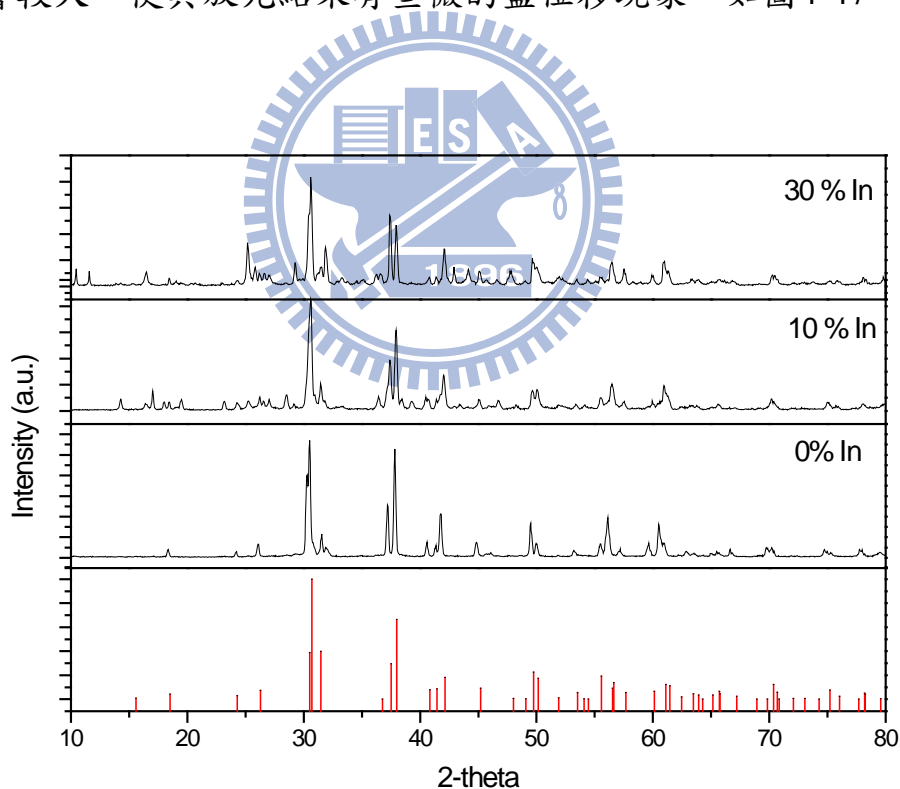


圖 4-45 不同比例 In^{3+} 離子摻雜 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體 XRD 圖譜之比較

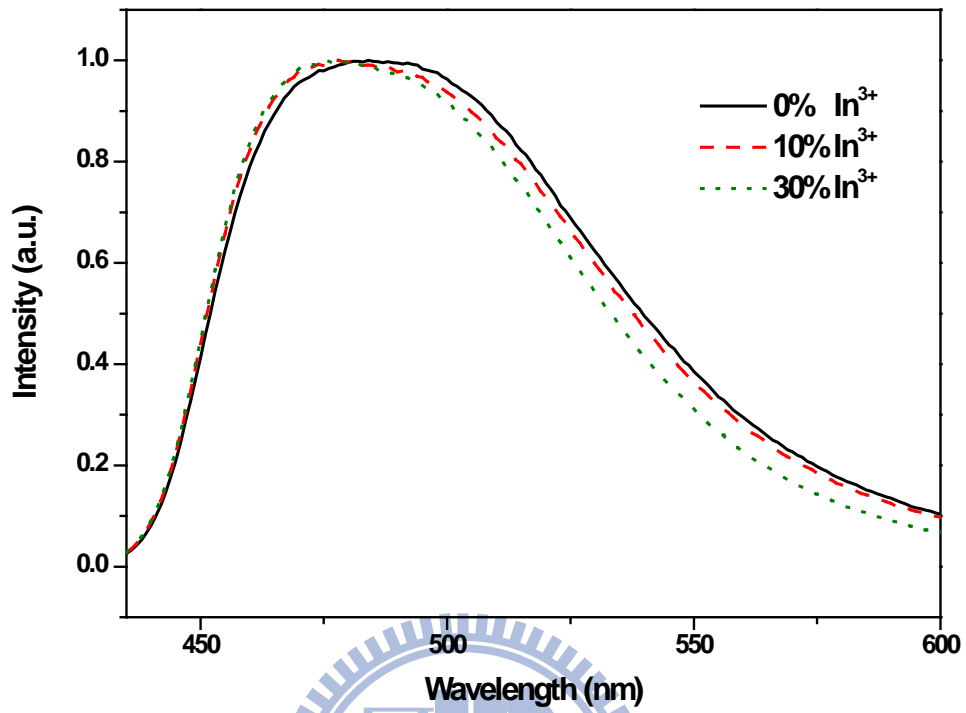


圖 4-46 不同比例 In^{3+} 離子摻雜 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體放光圖譜之比較

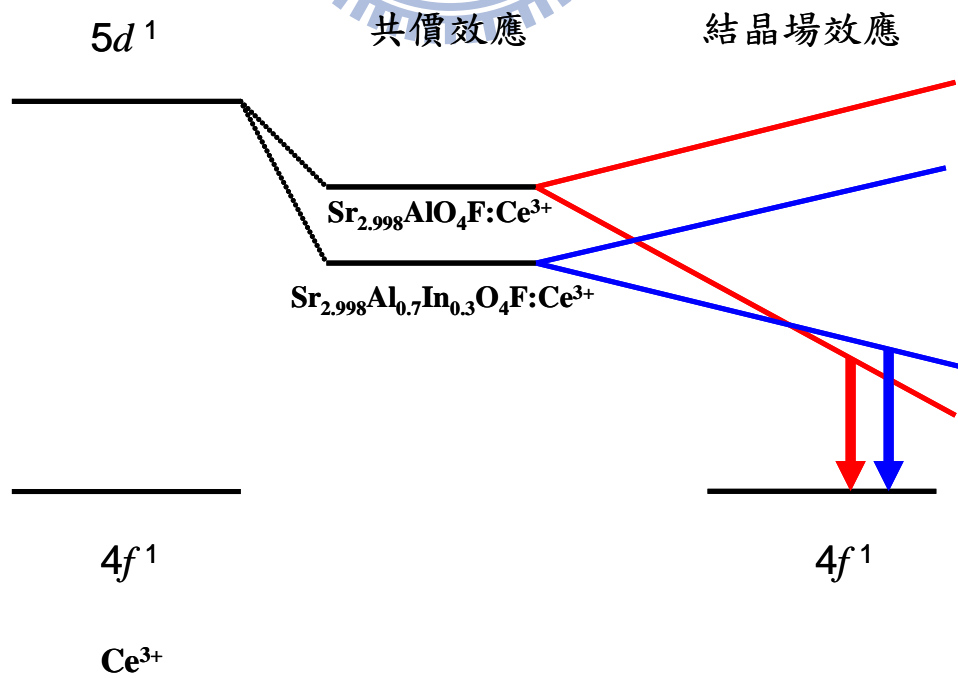


圖 4-47 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 摻雜 In^{3+} 之 d 軌域分裂示意圖

摻雜不同比例 In^{3+} 離子，其螢光強度也隨摻雜比例不同而改變，如圖4-48所示。從圖譜中可發現，摻雜不同比例 In^{3+} 離子時，其螢光強度是與摻雜比例成正相關的減少。推測其原因為 In^{3+} 離子的半徑較 Ga^{3+} 離子大，造成晶格扭曲所致。

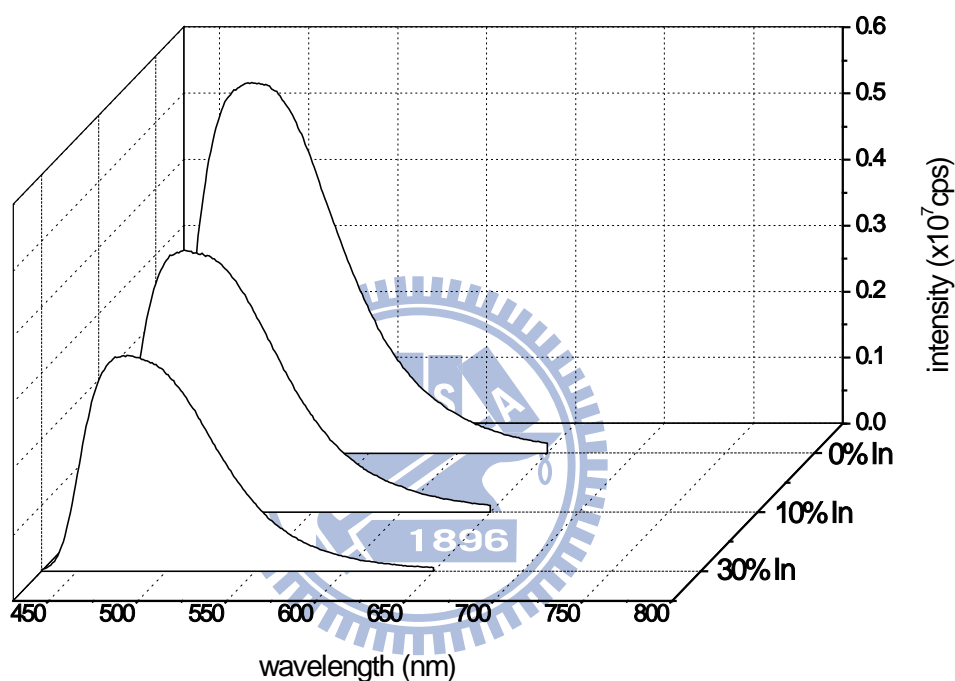


圖 4-48 不同比例 In^{3+} 離子摻雜 $\text{Sr}_3(\text{GaO})_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光強度之比較

4-2-6 討論

本論文所合成五種螢光粉 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_3(\text{AlO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 及 $\text{Sr}_3(\text{GaO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ ，其中只有 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_3(\text{AlO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 及 $\text{Sr}_3(\text{GaO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 的激發與放光波段較佳，如下表 4-3。

表 4-3 Ce^{3+} 摻雜五種鹵化物螢光體激發與放光位置之比較

螢光體	色光	最佳激發波長(nm)	最佳放射波長(nm)	最適摻雜濃度
$BaAlBO_3F_2 : Ce^{3+}$	藍光	337	414	1.0%
$Ba_2AlB_4O_9Cl : Ce^{3+}$	紫藍光	314	372	1.5%
$Ba_2GaB_4O_9Cl : Ce^{3+}$	紫藍光	312	371	0.5%
$Sr_3AlO_4F : Ce^{3+}$	綠光	406	497	0.1%
$Sr_3GaO_4F : Ce^{3+}$	綠光	411	484	0.2%

$Ba_2AlB_4O_9Cl$ 與 $Ba_2GaB_4O_9Cl$ 為同結構化合物，兩者的結構不同之處在於同族陽離子(Al、Ga)的置換，由圖譜中顯示摻雜 Ce^{3+} 後，兩者的激發與放光位置並無太大的變化。而在 $Sr_3(AlO_4)F : Ce^{3+}$ 及 $Sr_3(GaO_4)F : Ce^{3+}$ 中，同樣是置換同族不同元素的化合物，其光譜顯示 $Sr_3(GaO_4)F : Ce^{3+}$ 的放光位置比 $Sr_3(AlO_4)F : Ce^{3+}$ 藍位移了13 nm。故我們得知同族元素之置換，離子大小及電負度的不同或許對於主體發光有所影響，但主要決定因素還是主體結構與配位環境。結構的不同造成對稱性的改變，進而影響d軌域的分裂情形，但高配位的結構很難判定其對稱性，因此在此只作部份說明。

以 $BaAlBO_3F_2 : Ce^{3+}$ 為例，其中 Ba^{2+} 被六個氧原子及六個氟原子所圍繞，如圖3-2所示，此格位的對稱性為 D_{3d} ，可知d軌域分裂為三組能階。而 $Sr_3(AlO_4)F : Ce^{3+}$ 中， Sr^{2+} 的格位有兩種， $Sr^{2+}(1)$ 分別與八個氧原子及兩個氟原子形成十配位， $Sr^{2+}(2)$ 則分別與六個氧原子及兩個氟原子形成八配位，如圖

3-6所示，其中 $\text{Sr}^{2+}(1)$ 的對稱性為 D_4d ，d軌域分裂為三組能階，而 $\text{Sr}^{2+}(2)$ 的對稱性為 C_{2v} ，d軌域分裂為四組能階，由上得知d軌域分裂的情形，d軌域分裂越大，放光位置越長。

圖4-49為 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}$ 與商品 $\text{BAM}:\text{Eu}$ 之激發與放光位置比較，可看出本篇合成之螢光體強度較低；圖4-50為兩者CIE比較圖， $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{BAM}:\text{Eu}$ 之色飽和度相近；表4-4為兩者QE值之比較， $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}$ 約商品的四成。

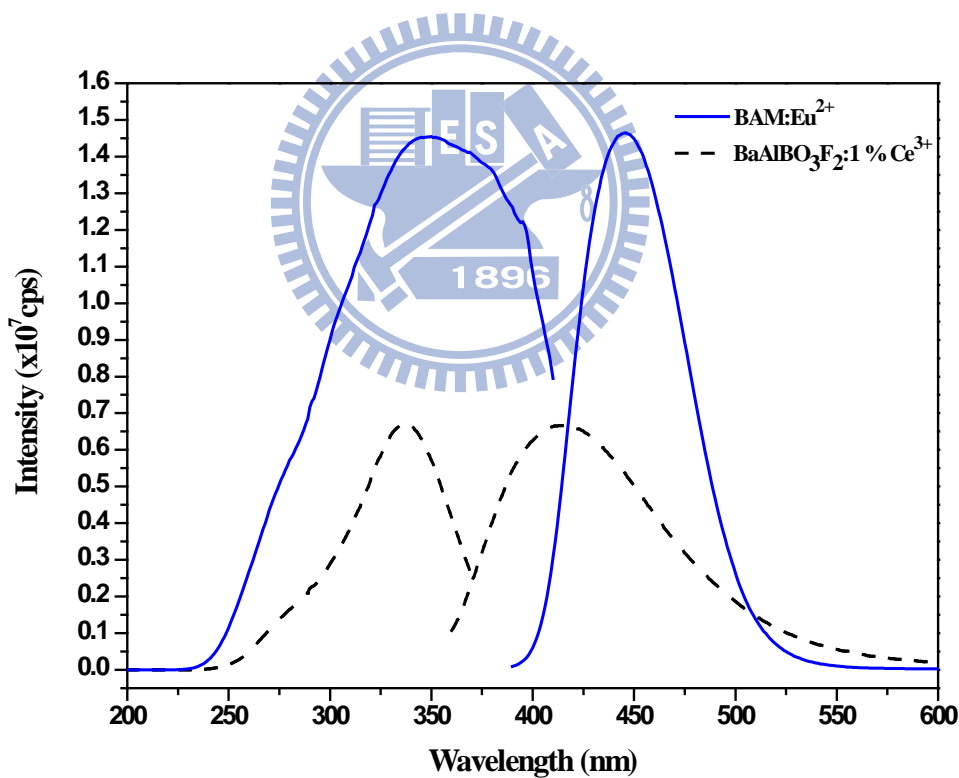


圖 4-49 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{BAM}:\text{Eu}$ 商品激發與放光波長之比較

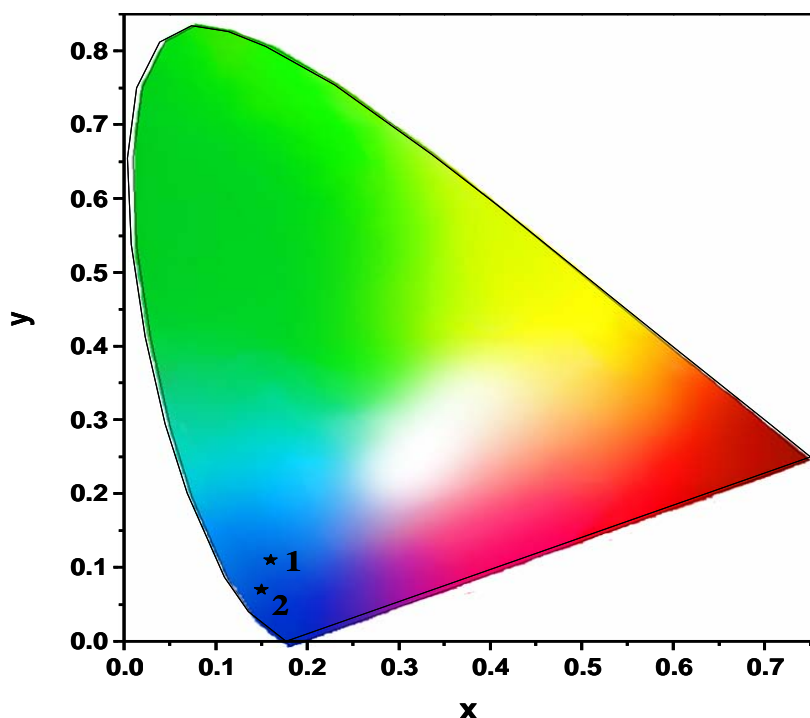


圖 4-50 BaAlBO₃F₂:Ce³⁺與 BAM:Eu 色度座標之比較

表 4-4 BaAlBO₃F₂:Ce³⁺與 BAM:Eu QE 值及 CIE 值之比較

樣品	樣品組成	CIE (X,Y)	量子效率 (%)
1	BaAlBO ₃ F ₂ : Ce ³⁺	(0.16,0.11)	41.6
2	BAM:Eu ²⁺	(0.15,0.07)	98.0

Sr₃(AlO₄)F:Ce³⁺及Sr₃(GaO₄)F:Ce³⁺為綠色螢光體，其激發波長與商品 BOS:Eu相似，如圖4-51，可看出本篇合成之螢光體強度較低。圖4-52為三者CIE比較圖，表4-5為三者QE值之比較，Sr₃(AlO₄)F:Ce³⁺約商品的三成，而Sr₃(GaO₄)F:Ce³⁺為商品的一成。

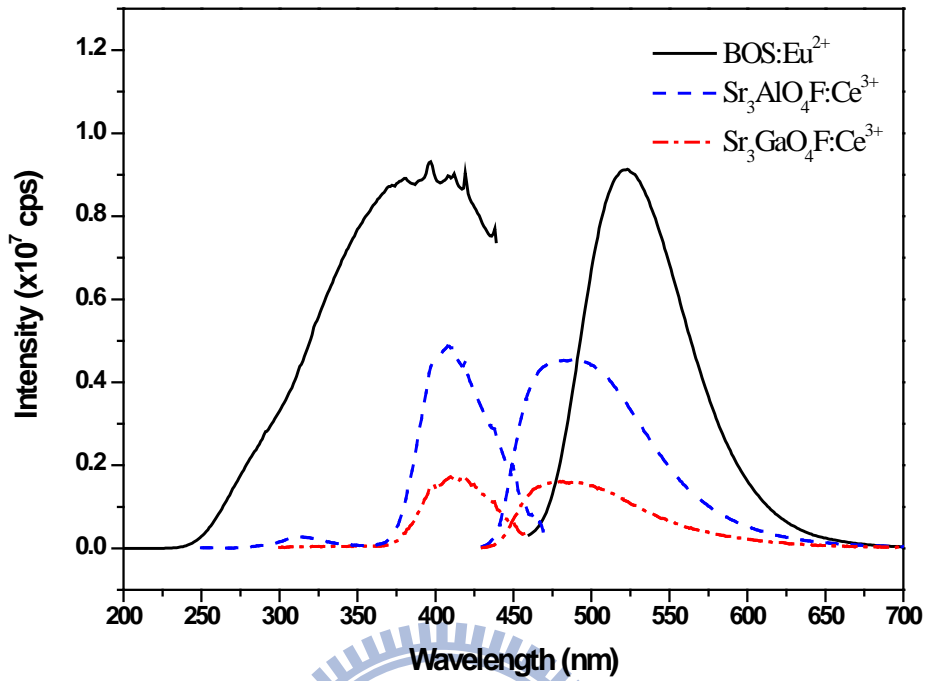


圖 4-51 Sr₃(AlO₄)F:Ce³⁺、Sr₃(GaO₄)F:Ce³⁺與商品 BOS:Eu 激放光波長之比較

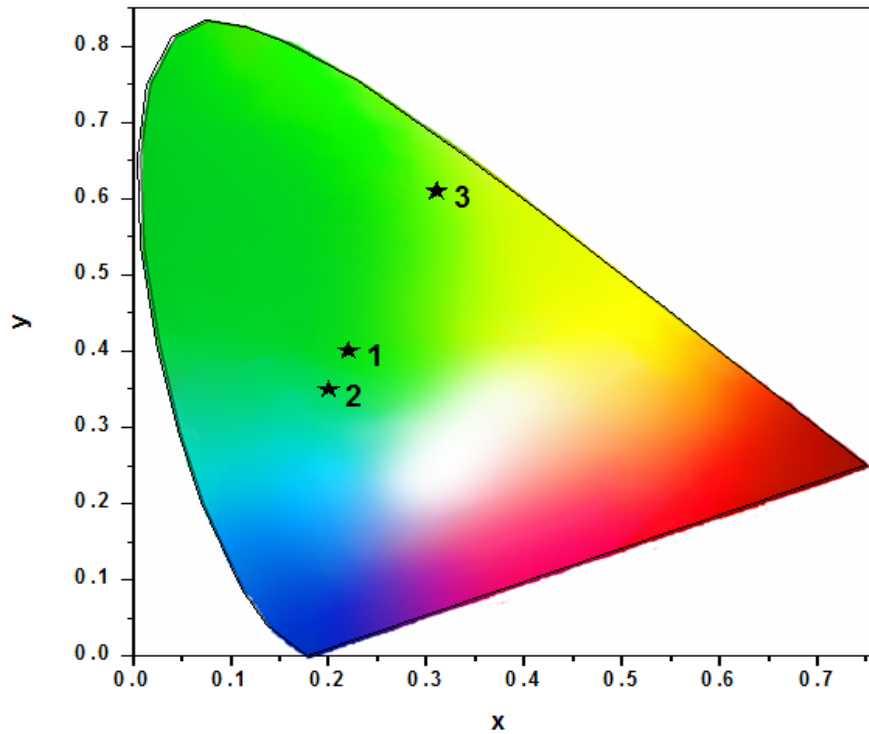


圖 4-52 Sr₃(AlO₄)F:Ce³⁺、Sr₃(GaO₄)F:Ce³⁺與 BOS:Eu 色度座標值之比較

表 4-5 $\text{Sr}_3(\text{AlO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_3(\text{GaO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{BOS}:\text{Eu}^{2+}$ QE 值與 CIE 值之比較

樣品	樣品組成	CIE (X,Y)	量子效率(%)
1	$\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$	(0.22,0.40)	27.6
2	$\text{Sr}_3\text{GaO}_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$	(0.20,0.35)	12.1
3	$\text{BOS}:\text{Eu}^{2+}$	(0.31,0.61)	99.8

4-3 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共摻螢光體之研究

Ce^{3+} 有時可藉由 Tb^{3+} 共摻做為彌補激發波段過短的問題，或是直接做為將能量轉移給 Tb^{3+} 的敏化劑，以提升 Tb^{3+} 發光強度，在本論文中亦嘗試此部分的研究。

圖 4-53 顯示 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}$ 的放射光譜與其 Tb^{3+} 摻雜的激發光譜具有很明顯的重疊，故可推測 Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 之間存在有效共振型能量轉移。

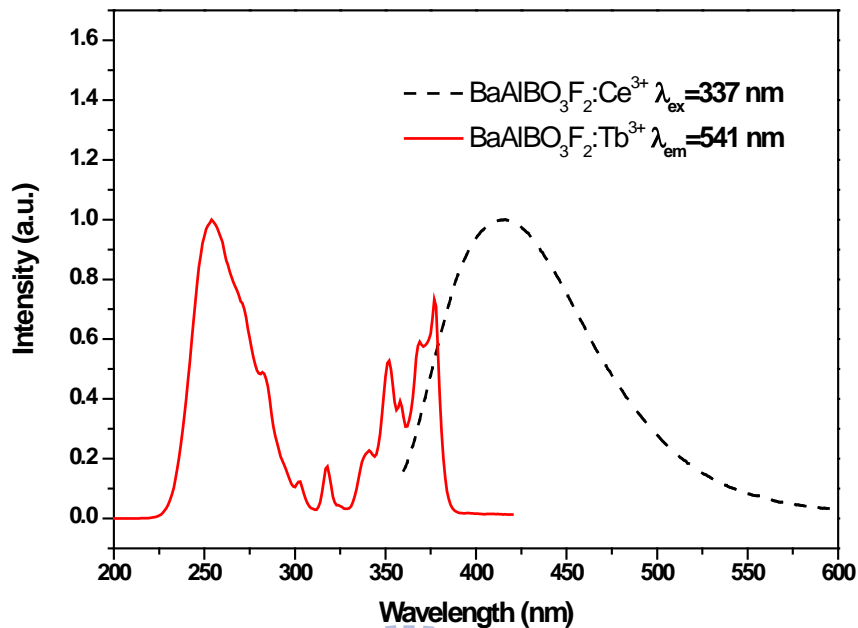


圖 4-53 BaAlBO₃F₂:Ce³⁺ 的放射光譜與其 Tb³⁺ 摻雜的激發光譜相重疊示意圖

其激發光譜是由 Tb³⁺ 4f⁸→4f⁷5d¹ 能階電子躍遷寬帶及數個源自於 Tb³⁺ f→f 的電子躍遷尖峰所構成；放射光譜部分，主要有四組波長，分別為 489 nm、541 nm、582 nm、622 nm，且分別對應於 ⁵D₄→⁷F_J (J=6, 5, 4, 3) 的能階躍遷，如圖 4-54。

BaAlBO₃F₂:Ce³⁺ 依循固定間隔濃度摻雜入 Tb³⁺，圖 4-55 清楚顯示 Ce³⁺→Tb³⁺ 的能量轉移，隨 Tb³⁺ 摻雜濃度增加，Tb³⁺ 之放光強度逐漸增加，同時 Ce³⁺ 的放光強度隨之逐漸下降；因此，此現象顯示 Ce³⁺ 在此扮演能量施予者的角色，而 Tb³⁺ 則是能量接受者。但由於交叉弛豫現象產生 Tb³⁺ 的放光強度有減弱的趨勢，而在 Tb³⁺ 摻雜 3% 時可得最佳放光強度，在此濃度之後 Tb³⁺ 即有濃度淬滅現象 (concentration quenching) 產生。

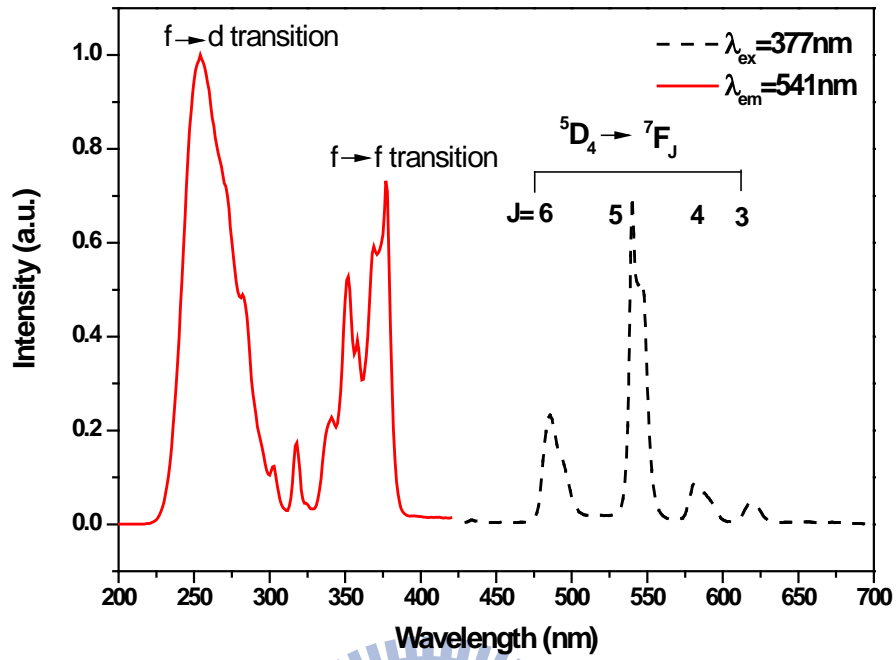


圖 4-54 BaAlBO₃F₂:Tb³⁺ 之激發與放射光譜

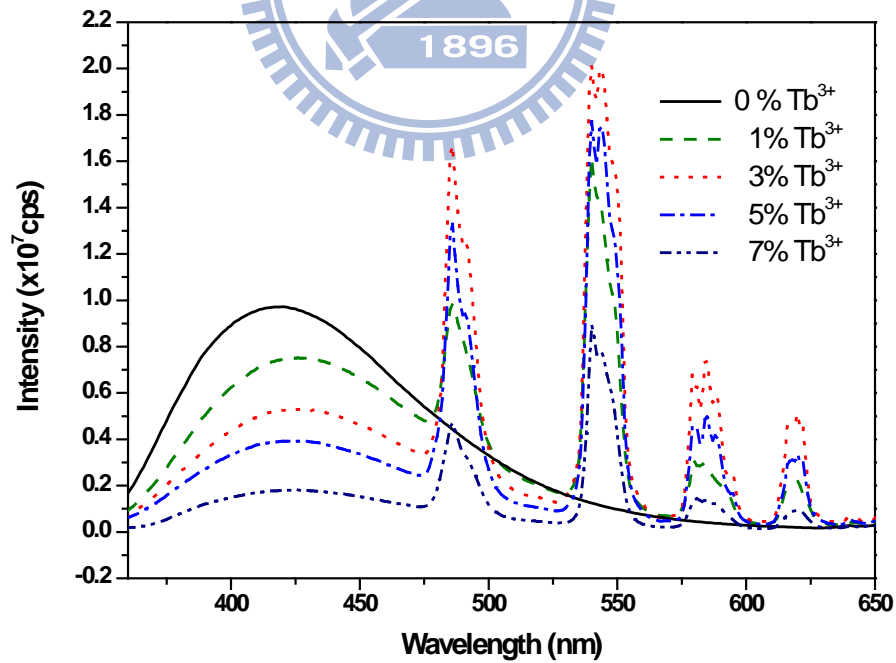


圖 4-55 BaAlBO₃F₂:0.01Ce³⁺, xTb³⁺ 放射光譜與 Tb³⁺ 摻雜量之關係

根據 Paulose 等人之建議 [39]， $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 能量轉移效率 (η_T) 可以下

列方程式表示：

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_S}{\tau_{S0}}$$

其中 τ_{S0} 和 τ_S 分別為 Ce^{3+} 在無共摻和有共摻 Tb^{3+} 情形下的衰減期，其中 τ_S/τ_{S0} 衰減期比，可用相對應的螢光強度比 I_S/I_{S0} 取代，並進行概算，其計算結果如圖4-51所示，隨 Tb^{3+} 摻雜濃度增加，能量轉移效率亦隨之增加。

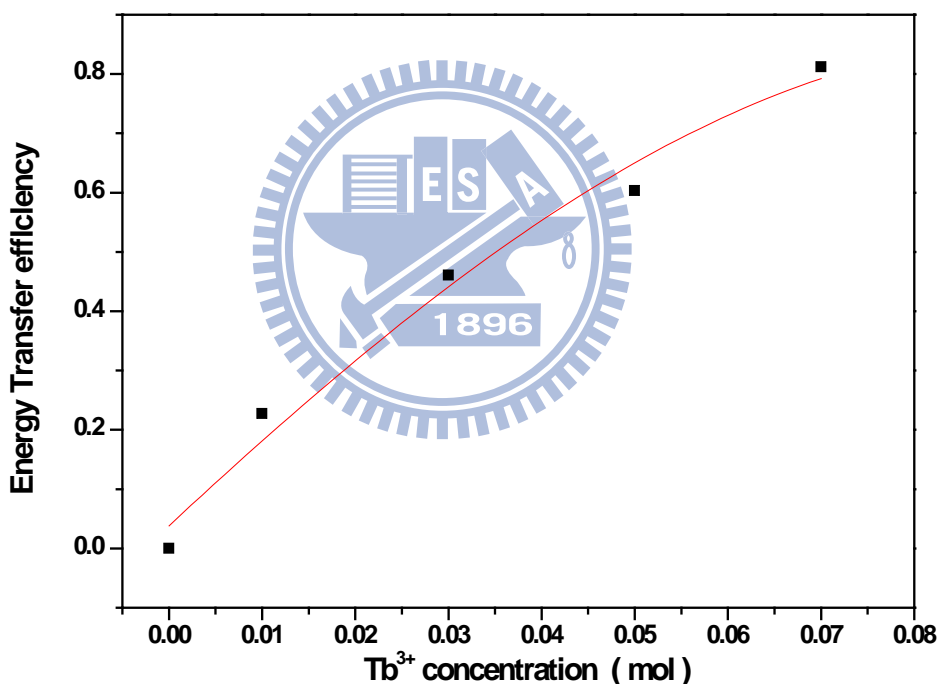


圖 4-56 能量轉移效率 η_T 與 Tb^{3+} 濃度之關係圖

自敏化劑到活化中心能量轉移可能藉由(1)電子雲交換作用(exchange interaction)、(2)多偶極交互作用(electric multipole interaction)或(3)輻射轉移

[39] P. I. Paulose, G. Jose, V. Thomas, N. V. Unnikrishnan and M. K. R. Warriar, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 841, (2003)

(radiative transfer)三種途徑進行。輻射轉移與非輻射轉移是競爭的，從我們共摻所得到的圖譜，我們可知道 Ce^{3+} 的放光機制依然存在，故會影響到非輻射轉移(也就是無放光形式將能量轉給 Tb^{3+})的效率。根據文獻指出，電子雲交換作用的能量轉移需要施體及受體的軌域有大量的重疊，以提高電子交換作用，本研究中所摻雜 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。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。

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^[40]：



其中 η_0 和 η 分別為 Ce^{3+} 在無共摻及有共摻 Tb^{3+} 時的螢光量子效率； C 為 Tb^{3+} 的濃度； $n=6$ 、 8 和 10 時，則分別代表偶極—偶極、偶極—四偶極、四偶極—四偶極交互作用。而 η_0 和 η 值也可以相關的螢光強度比來進行概算，如下列所示：

$$\frac{I_{S0}}{I_S} \propto C^{n/3}$$

其中 I_{S0} 與 I_S 分別為 Ce^{3+} 在無共摻及有共摻 Tb^{3+} 時的螢光強度。 $I_{S0}/I_S - C^{n/3}$ 的關係如圖4-57所示，只有當 $n=6$ 時才呈現線性關係。由此可知， $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量轉移機制為偶極—偶極交互作用。

^[40] H. Jiao, F. Liao, S. Tian, X. Jing, *J. Electrochem. Soc.*, 150, H220, (2003)

為探討 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:0.01\text{Ce}^{3+},x\text{Tb}^{3+}$ 螢光粉在不同的 Tb^{3+} 摻雜濃度下的色調，以337 nm波長激發此螢光粉，並量測螢光粉色度座標，其結果列於表4-6，並於色度座標圖4-58加以標示，圖中顯示隨著 Tb^{3+} 摻雜濃度提升，其相對色調由藍、水藍、綠、最後為黃綠光。

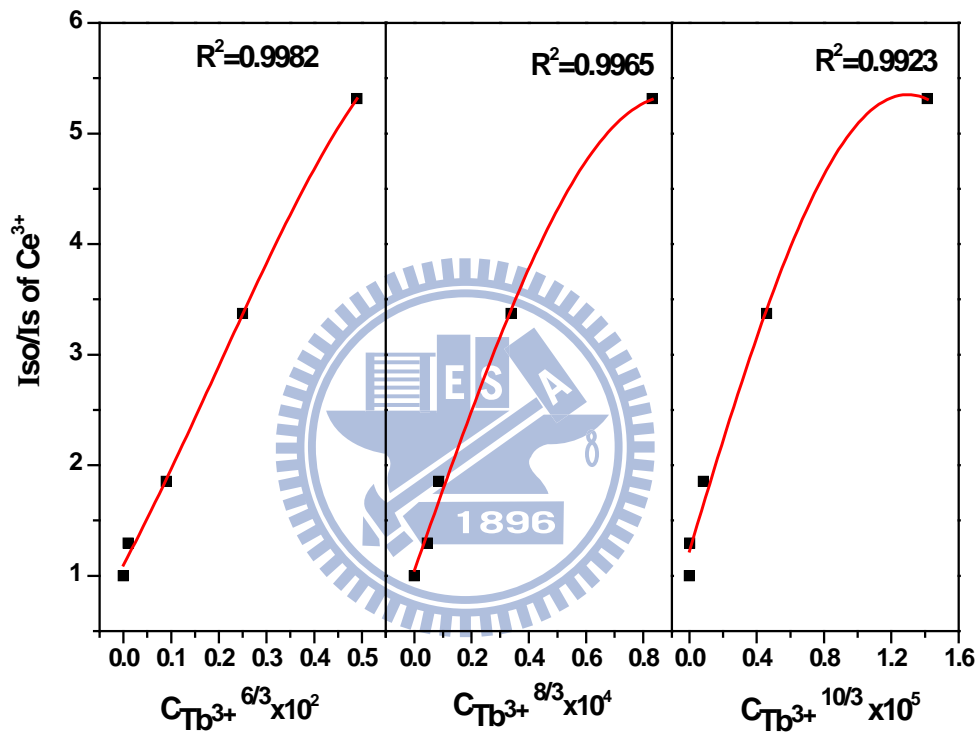


圖 4-57 I_{iso}/I_s 與 $C^{6/3}$ 、 $C^{8/3}$ 及 $C^{10/3}$ 之關係圖

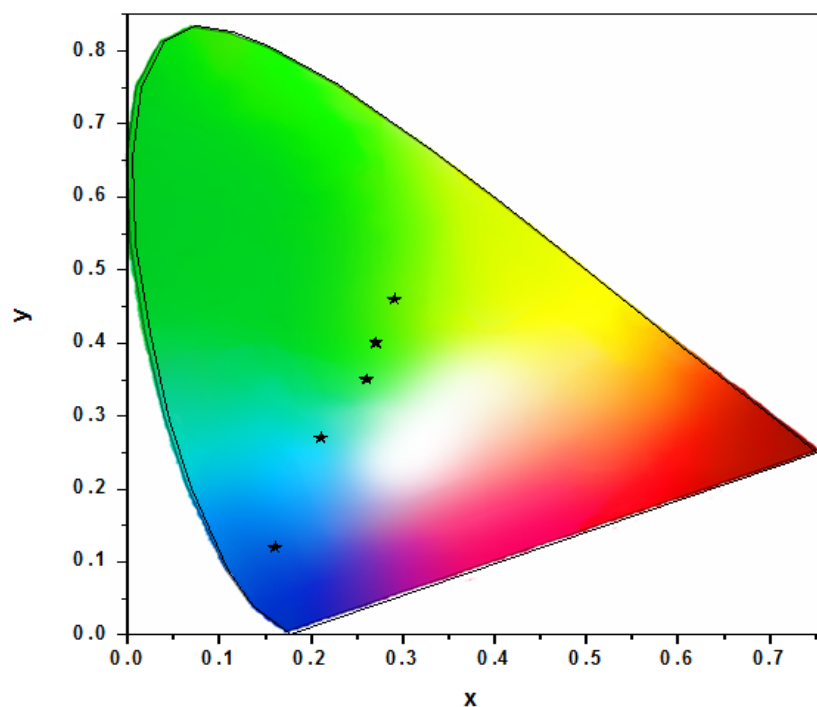


圖 4-58 BaAlBO₃F₂:0.01Ce³⁺,xTb³⁺ 色度座標變化之趨勢

表 4-6 BaAlBO₃F₂:0.01Ce³⁺,xTb³⁺ 色度座標之比較

BaAlBO ₃ F ₂ : 3 2'0.01	Ce ³⁺ , x	Tb ³⁺	CIE (X,Y)
	X=0.00		(0.16,0.12)
	X=0.01		(0.21,0.27)
	X=0.03		(0.26,0.35)
	X=0.05		(0.27,0.40)
	X=0.07		(0.29,0.46)

4-4 Eu^{2+} 活化螢光體之研究

此部份系列的螢光體包括有 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ 、 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ ， Eu^{2+} 的電子組態為 $4f^7$ ，其最低的 $4f$ 激發態能階大約為 28000 cm^{-1} ，在大多數的主體中均較其 $4f^65d^1$ 能階為高，所以對應 $f-f$ 電子躍遷的放射比較少見，大部分 Eu^{2+} 發光源自 $d \rightarrow f$ 電子躍遷的寬帶放光，而 $5d$ 軌域則易受晶場作用而產生分裂(crystal-field splitting)，所以 d 軌域受主體環境的影響很大，發光的波長涵蓋近藍光到紅光。

4-4-1 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 發光特性之研究

圖4-59為未摻雜與 Eu^{2+} 摻雜 BaAlBO_3F 之漫反射光譜比較，實線為漫反射光譜，虛線則為螢光光譜，從圖譜判斷主體與摻雜入稀土離子後的吸收峰位置明顯不同，並對照 Eu^{2+} 之激發光譜，發現其激發與吸收波長有部分吻合，推測此吸收能量為活化劑 Eu^{2+} 離子所有，激發波長源自於 $\text{Eu}^{2+}4f^7(^8\text{S}_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1$ 吸收的躍遷。另外，稀土離子的放光並沒有與主體吸收波段重疊，顯示此螢光粉放出的光並不被主體吸收而導致效率下降。

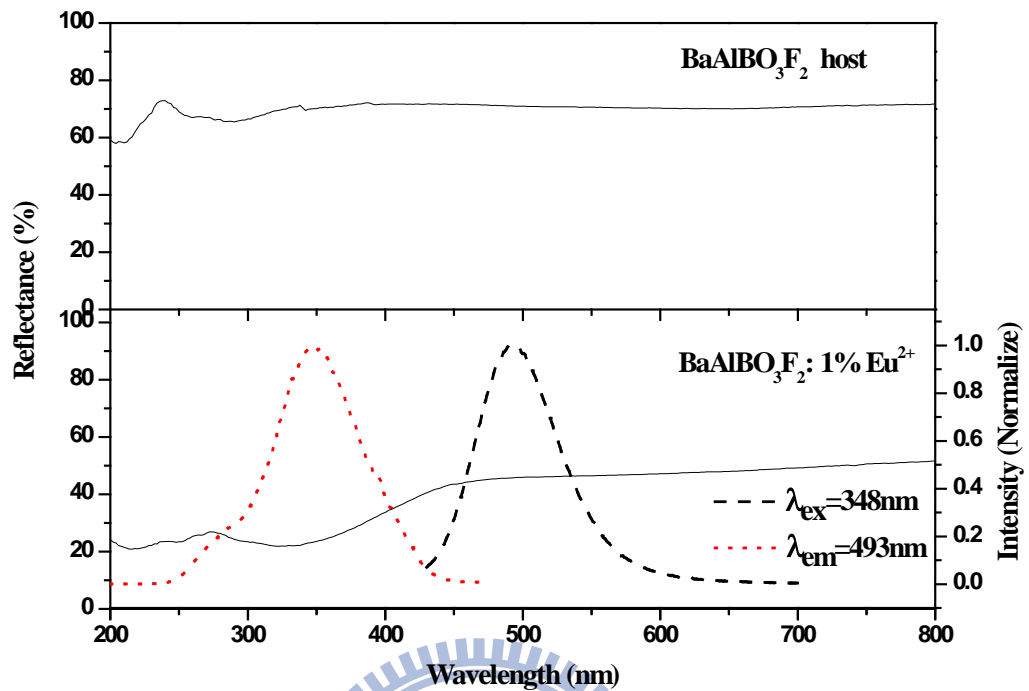


圖 4-59 未摻雜與 Eu^{2+} 摻雜 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ 漫反射光譜之比較

其放光強度隨著摻雜濃度的增加而提高，當摻雜濃度達2%時有最佳強度，一旦摻雜濃度高於2%時， Eu^{2+} 有機會吸收鄰近 Eu^{2+} 的放光後再進行數次放光，在這傳遞過程中能量會逐次損失，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，如圖4-60。從濃度v.s強度的圖譜中，更可以明顯觀察出當濃度提高至4%時，其強度損失的程度。

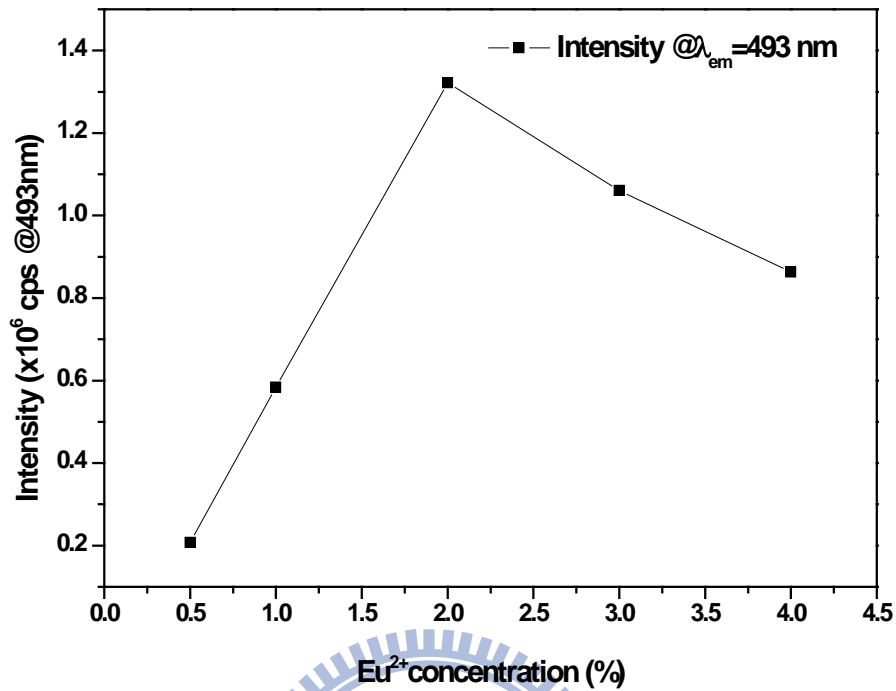


圖 4-60 BaAlBO₃F₂:Eu²⁺發光強度與 Eu²⁺摻雜濃度之關係

4-4-2 Ba₂AlB₄O₉Cl:Eu²⁺ 發光特性之研究

圖4-61為未摻雜與Eu²⁺摻雜Ba₂AlB₄O₉Cl之漫反射光譜比較，實線為漫反射光譜，虛線則為螢光光譜，本研究中以氧化鋁作為反射率100%的基準。從圖譜判斷主體與摻雜入稀土離子後的吸收峰位置明顯不同，並對照Eu²⁺之激發光譜，發現其激發與吸收波長有部分吻合，推測此吸收能量為活化劑Eu²⁺離子所有，激發波長源自於Eu²⁺之 $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1$ 吸收的躍遷。

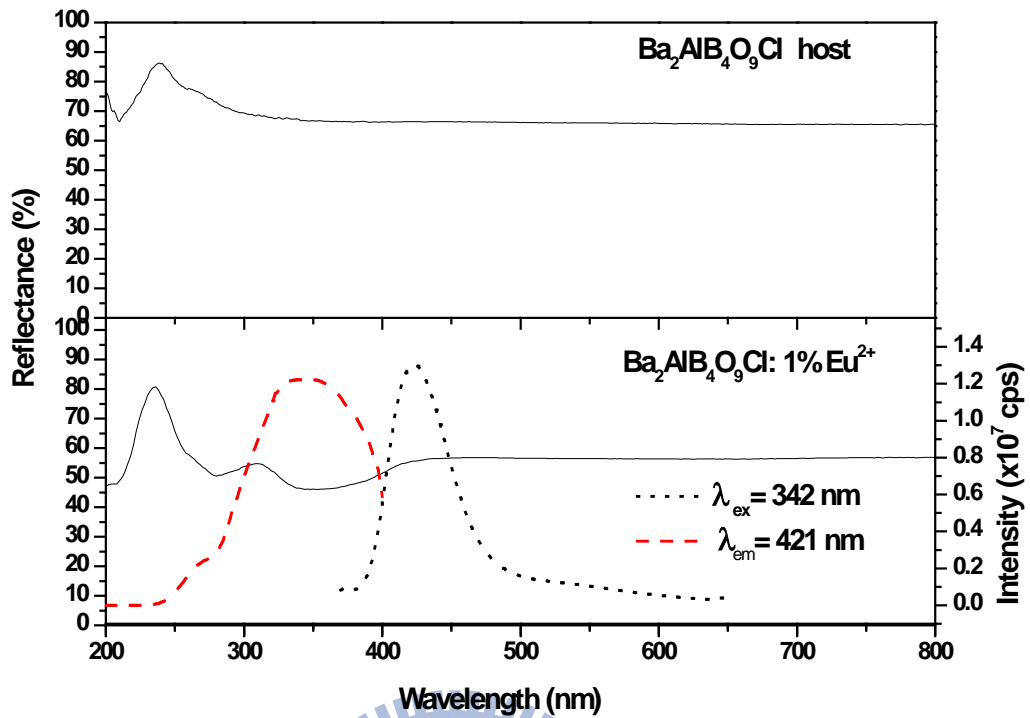


圖 4-61 為未摻雜與 Eu^{2+} 摻雜 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ 漫反射光譜之比較

圖4-62為 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 的放射光譜，是一藍光放射的螢光材料，其 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 的 Ba^{2+} 有兩種格位，分別為十配位及九配位，一種格位預期會放出一組能量的光，故可利用Peak Fit軟體將 Eu^{2+} 之放射峰解析成兩個波長，分別為414 nm及435 nm 放射峰。其放光強度隨著摻雜濃度的增加而提高，當摻雜濃度達1%時有最佳強度，一旦摻雜濃度高於1%時，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，如圖4-63。從濃度v.s強度的圖譜中，更可以明顯觀察出當濃度提高至2%時，其強度損失的程度。

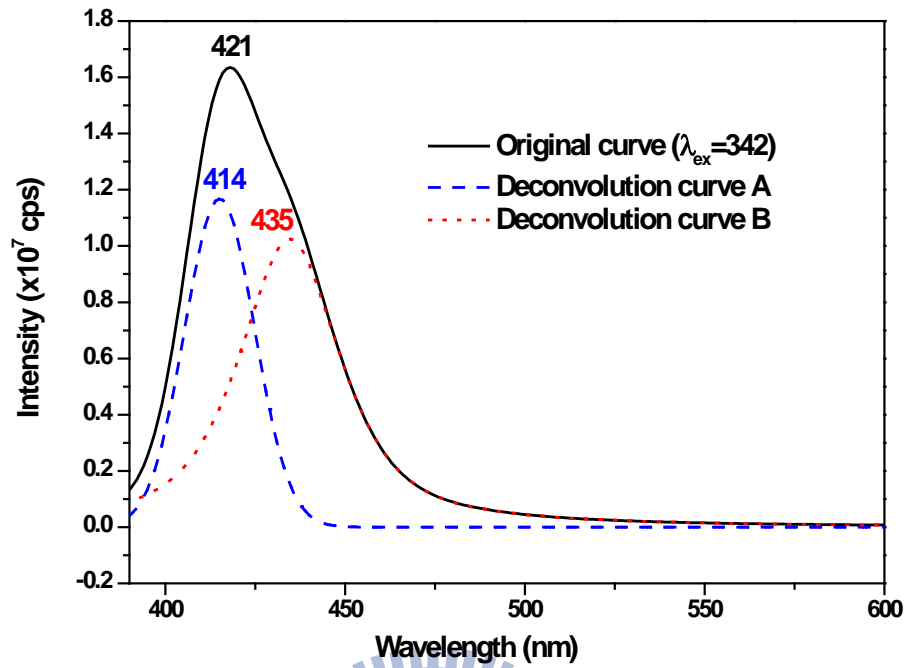


圖 4-62 Ba₂AlB₄O₉Cl:Eu²⁺ 的放射光譜之解析

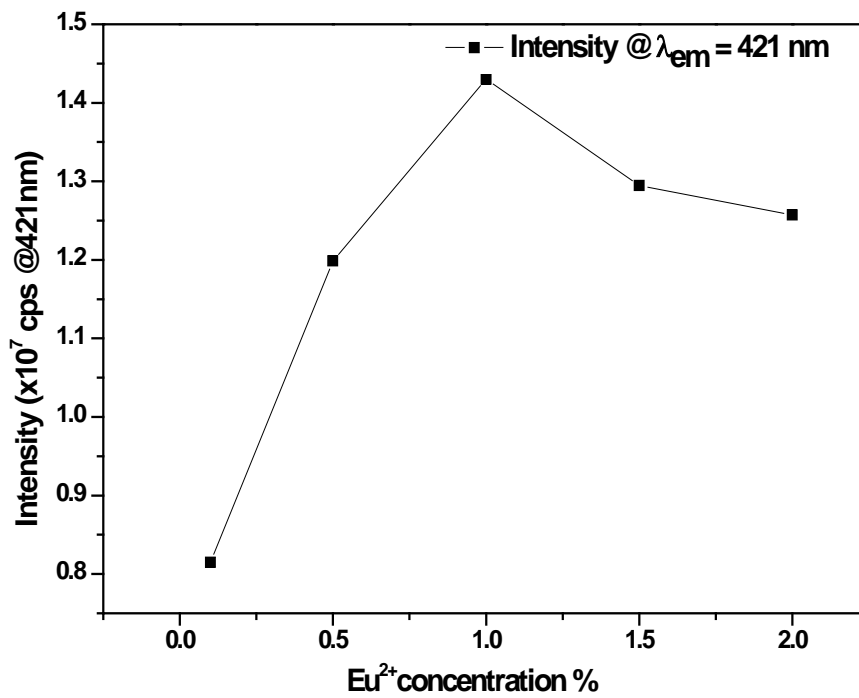


圖 4-63 Ba₂AlB₄O₉Cl:Eu²⁺ 發光強度與 Eu²⁺ 摻雜濃度之關係

此外，本研究試圖在 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體中，固定 Eu^{2+} 摻雜濃度，部分摻雜F以取代Cl格位，藉以改變主體中 Eu^{2+} 環境的共價性或結晶場強度，期能觀察其放光波長位移的現象。圖4-64為摻雜不同F離子比例的 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體之XRD圖譜，當摻雜入較大比例的F離子時，主相仍然存在，但在15~40度之間有小雜相產生。

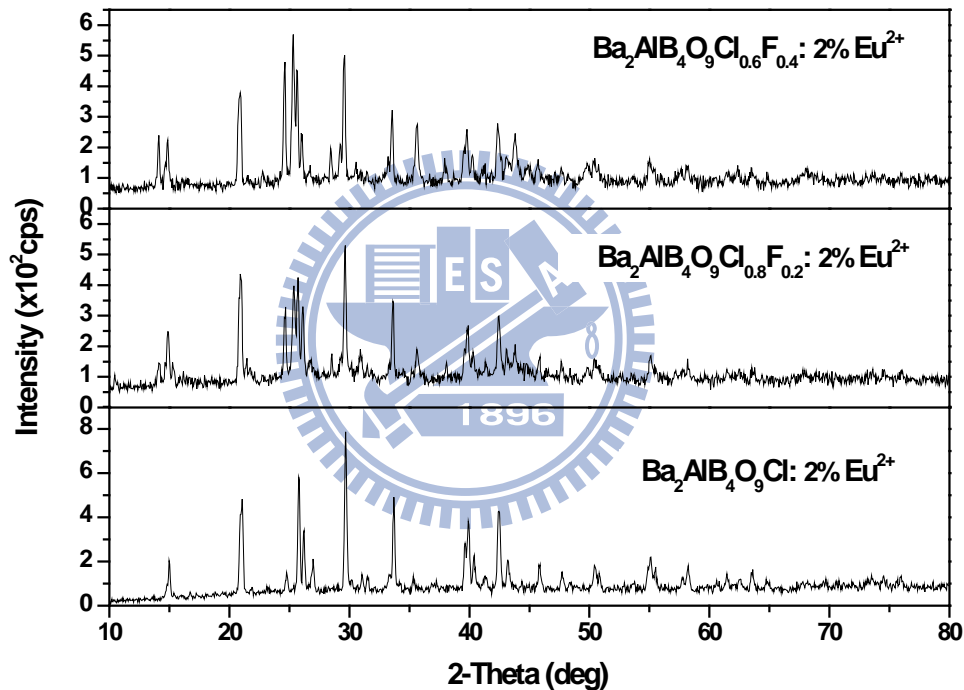


圖 4-64 不同比例 F 離子摻雜 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體 XRD 圖譜之比較

圖4-65為摻雜不同F離子比例的 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體之放光圖譜，皆以波長為340nm 激發，發現當F離子的比例增加時，放光位置有些微藍位移的情形。以結晶場分裂的角度來說，因F離子的摻雜使晶格變小(F離子半徑為133 pm，Cl離子半徑為183 pm)，造成原子間的距離相較於未摻雜前變得

較短，導致周圍環境對於 Eu^{2+} 的作用力變小，結晶場效應因此變強，使能階分裂的程度變大，因此在結晶場的影響之下，發光特性應有紅位移的趨勢。另一方面，若以共價性的影響來說，F的電負度為3.98，而Cl為3.16，當電負度差越大，其離子性越強，因此可得知離子性的強弱程度為 $\text{F}-\text{Eu} > \text{Cl}-\text{Eu}$ ，如圖4-66，故發光特性應有藍位移的趨勢。結晶場與共價性的效應是同時存在並互相抗衡的，因此本實驗的情況為由共價性的影響程度較為強烈，因此最終總和的結果由共價性效應來主宰，如圖4-67。

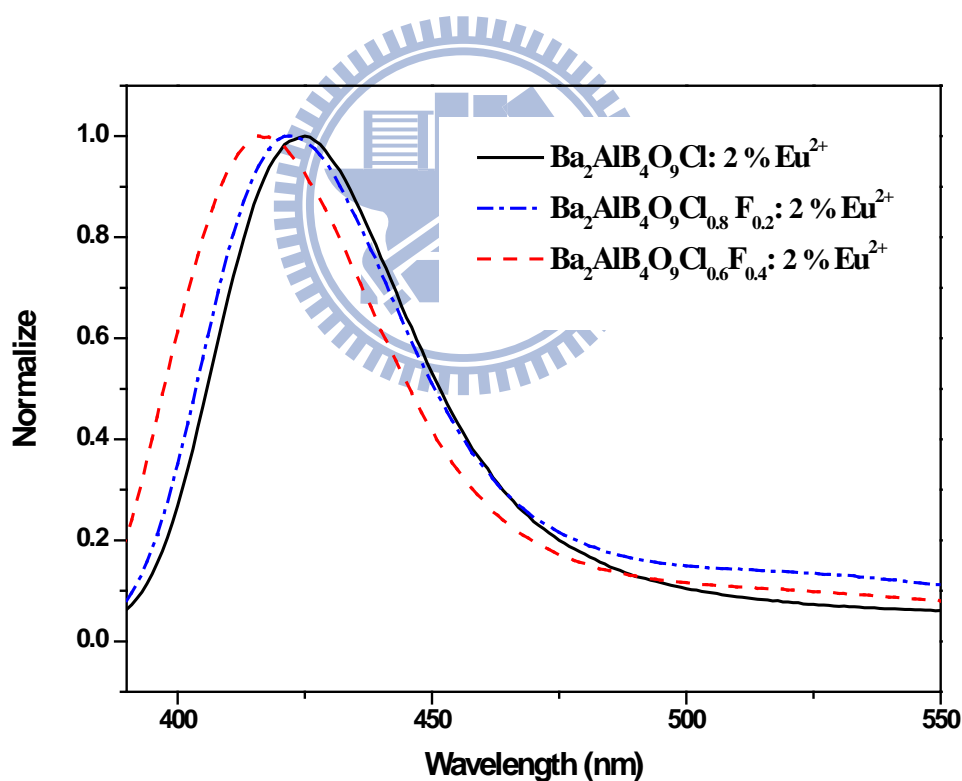


圖 4-65 摻雜不同比例 F 離子的 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體放光圖譜之比較

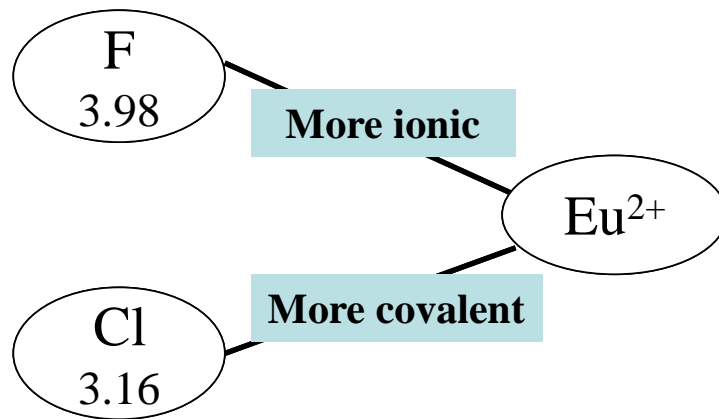


圖 4-66 氟離子、氯離子與銻鍵結特性示意圖

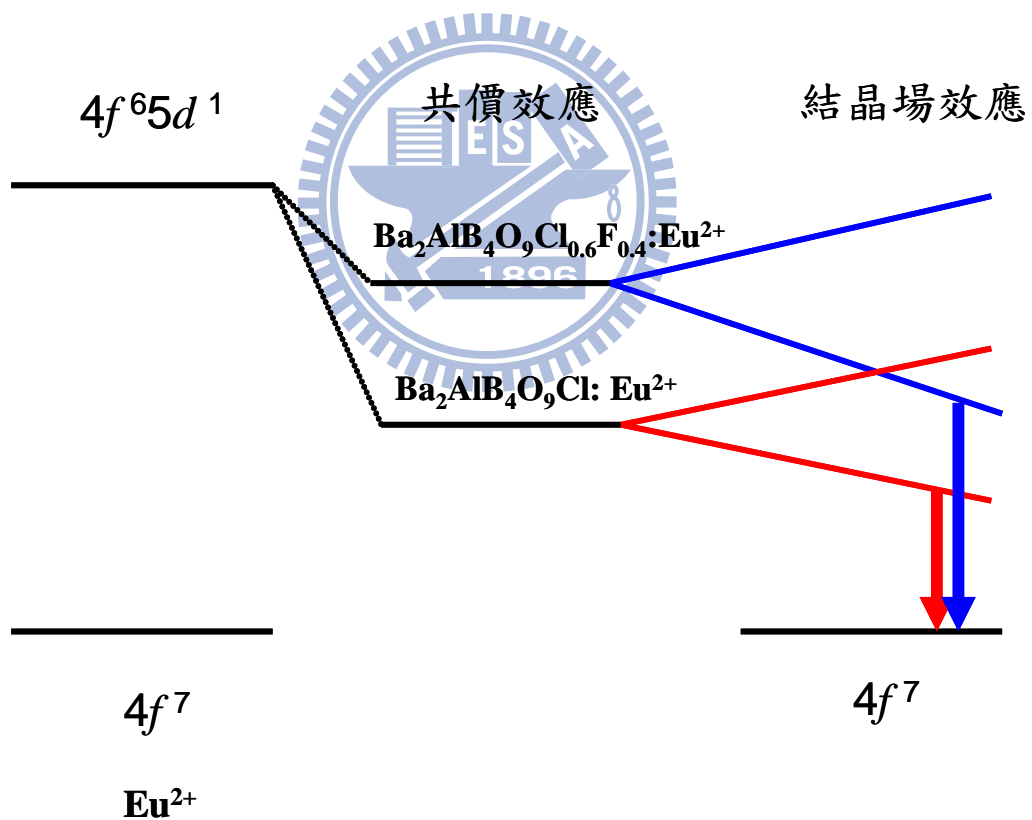


圖 4-67 摻雜入氟離子之 Ba₂AlB₄O₉Cl:Eu²⁺ d 軌域分裂示意圖

4-4-3 Ba₂GaB₄O₉Cl:Eu²⁺ 發光特性之研究

圖4-68為未摻雜與Eu²⁺摻雜Ba₂GaB₄O₉Cl之漫反射光譜比較，實線為漫反射光譜，虛線則為螢光光譜，本研究中以氧化鋁作為反射率100%的基準。從圖譜判斷Ba₂GaB₄O₉Cl主體的能隙約為5.02 eV(247 nm)，在350 nm~800 nm反射率為68%，在350 nm~250 nm反射率逐漸上升為81%。主體與摻雜入稀土離子後的吸收峰位置明顯不同，並對照Eu²⁺之激發光譜，發現其激發與吸收波長有部分吻合，推測此吸收能量為活化劑Eu²⁺離子所有，激發波長源自於Eu²⁺4f⁷(⁸S_{7/2})→4f⁶5d¹ 吸收的躍遷。

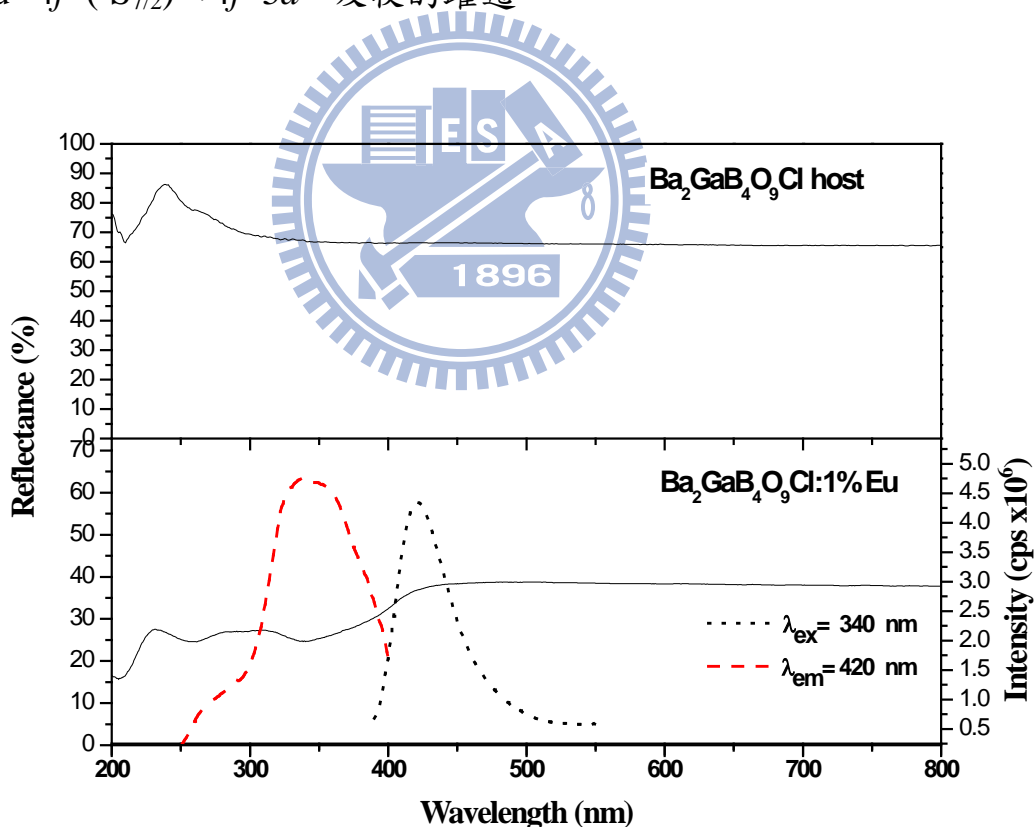


圖 4-68 為未摻雜與 Eu²⁺摻雜 Ba₂GaB₄O₉Cl 漫反射光譜之比較

圖 4-69 為 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 的放射光譜，是一藍光放射的螢光材料，其 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 的 Ba^{2+} 有兩種格位，分別為十配位及九配位，一種格位預期會放出一組能量的光，故可利用 Peak Fit 軟體將 Eu^{2+} 之放射峰解析成兩個波長，分別為 419 nm 及 449 nm 放射峰。

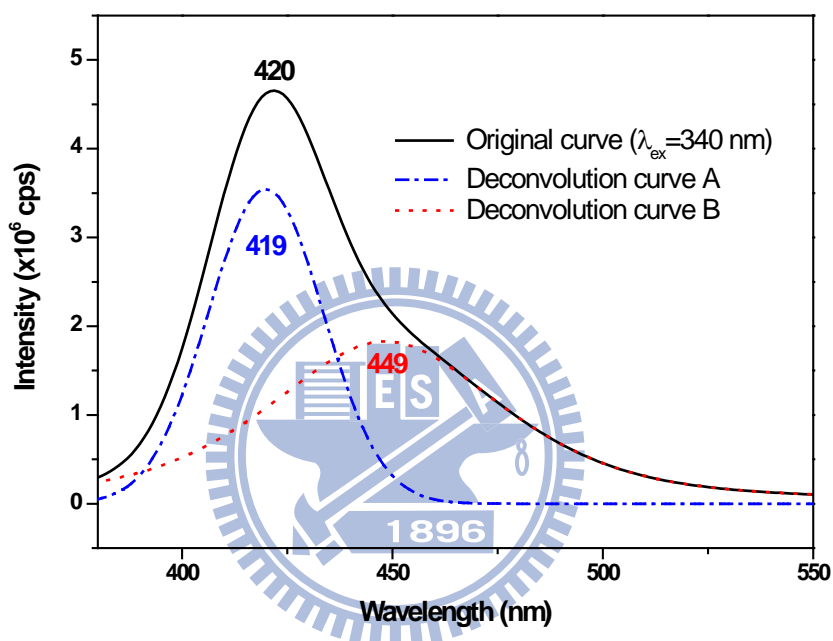


圖 4-69 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 的放射光譜之解析

其放光強度隨著摻雜濃度的增加而提高，當摻雜濃度達1%時有最佳強度，一旦摻雜濃度高於1%時，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。從濃度v.s強度的圖譜(圖4-70)中，更可以明顯觀察出當濃度提高至2%時，其發光強度損失的程度。

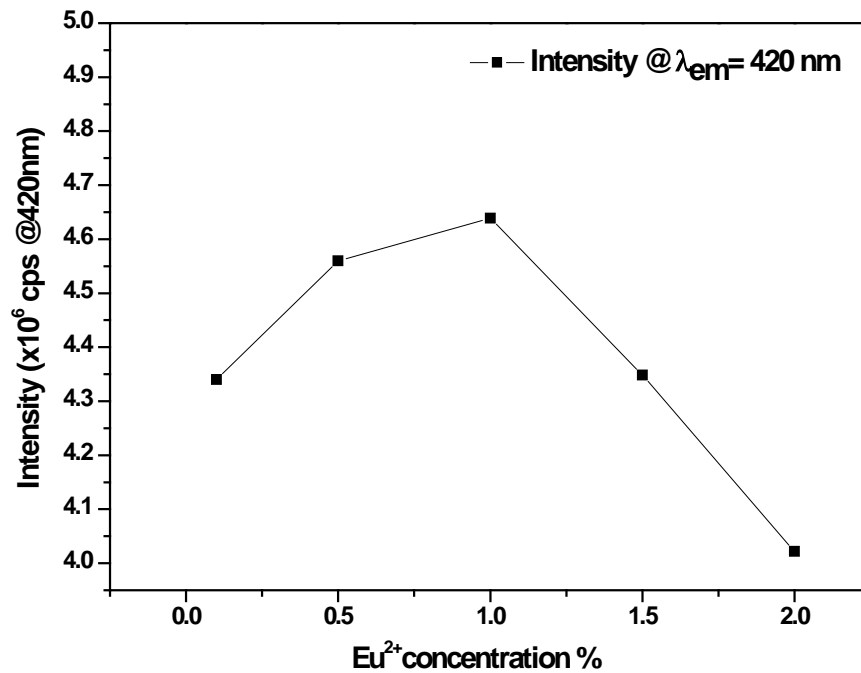


圖 4-70 Ba₂GaB₄O₉Cl:Eu²⁺ 發光強度與 Eu²⁺ 摻雜濃度之關係

Ba₂AlB₄O₉Cl:Eu²⁺ 及 Ba₂GaB₄O₉Cl:Eu²⁺ 在摻雜高濃度 Eu²⁺ 後，其放光波長呈現些微紅位移，文獻中亦有相似報導，這是由於 Eu²⁺ 濃度提高時，Eu²⁺ 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^[40]。在本論文研究中，由於 Eu²⁺ 離子為 4f⁷→4f⁶5d¹ 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 5Å，故可先排除交換作用之可能

^[40] K. Sakuma, N. Hirosaki, R.J. Xie, Journal of Luminescence 126 ,843–852 (2007)

性。然而因 Eu^{2+} 離子為 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ 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(即史托克位移較小)，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。在 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 中，其激發光譜與放射光譜寬帶重疊的情形不如 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 明顯(圖4-71)，故其放光位置未產生明顯紅位移，如圖4-72所示。

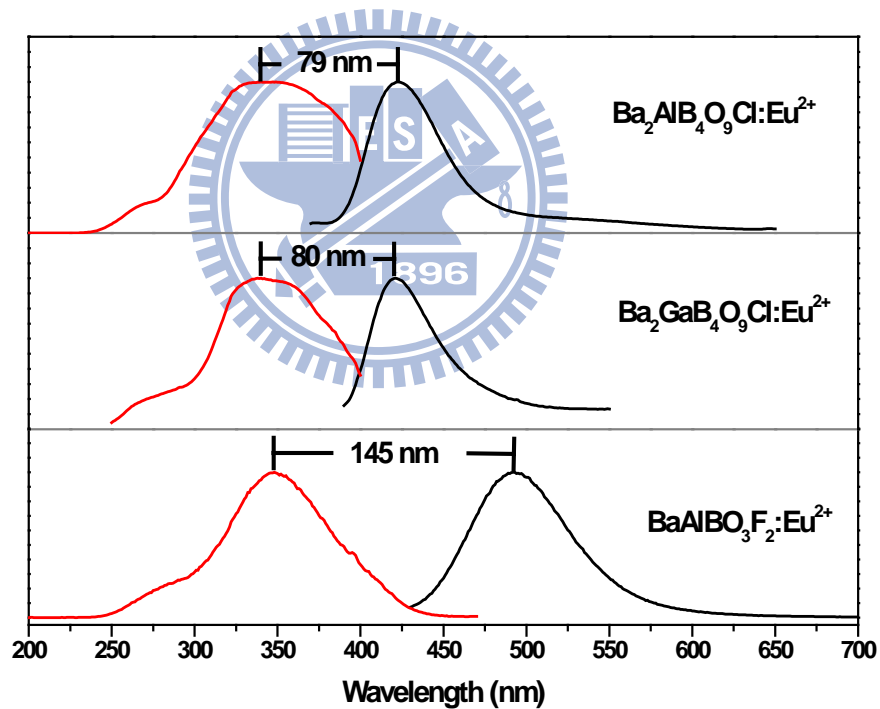


圖 4-71 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 激發與放光光譜重疊情形

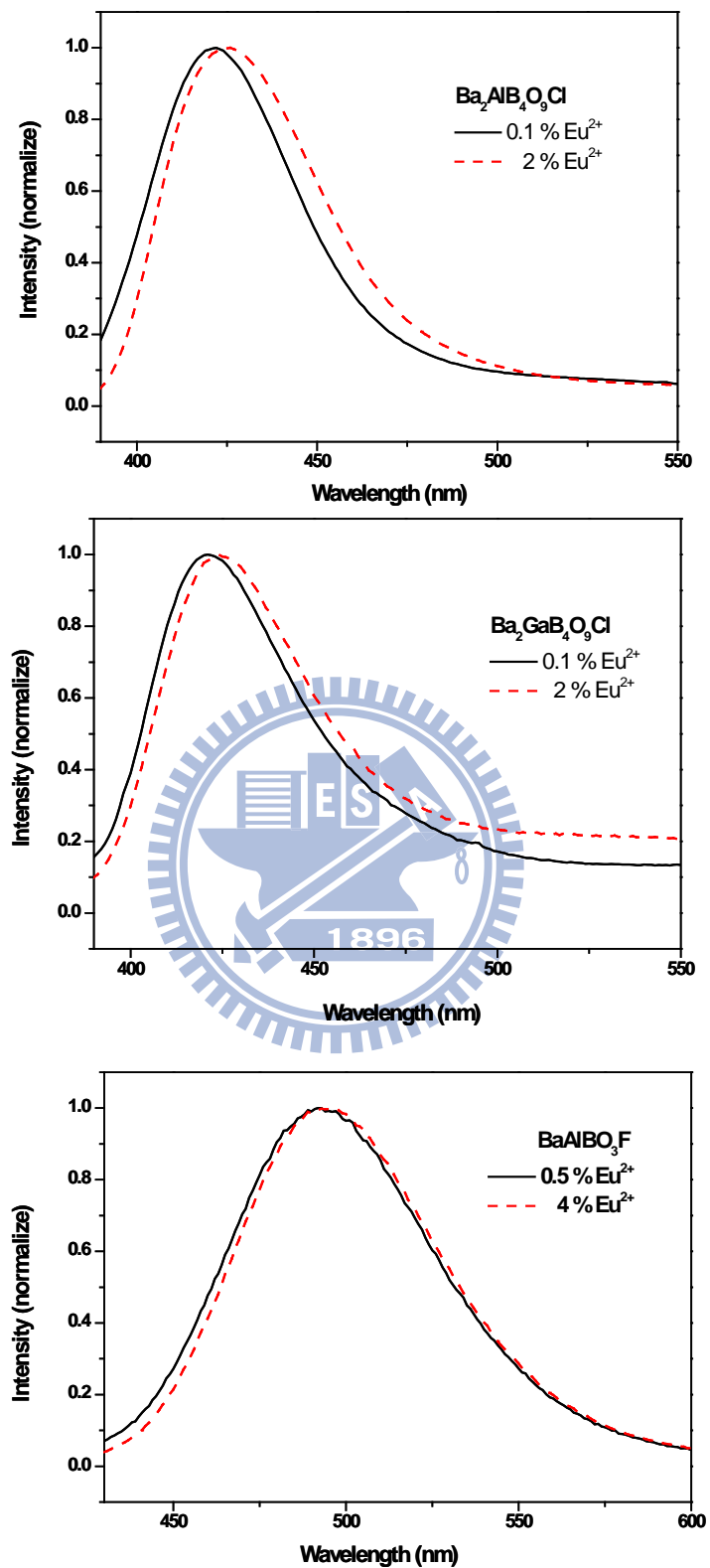


圖 4-72 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 之放光光譜紅位移現象

4-4-4 討論

本論文所合成三種螢光粉 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2: \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}: \text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}: \text{Eu}^{2+}$ ，其激發波段落在340 nm~350 nm之間，如下表4-7。

表 4-7 Eu^{2+} 摻雜三種鹵硼酸鹽螢光體激發與放光波長之比較

螢光體	色光	最佳激發波長(nm)	最佳放射波長(nm)	最適摻雜濃度
$\text{BaAlBO}_3\text{F}_2: \text{Eu}^{2+}$	綠光	348	493	2.0%
$\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}: \text{Eu}^{2+}$	藍光	342	421	1.0%
$\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}: \text{Eu}^{2+}$	藍光	340	420	1.0%

$\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ 與 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ 為同結構化合物，兩者的結構不同之處在於同族陽離子(Al、Ga)的置換，由圖譜中顯示摻雜 Eu^{2+} 後，兩者的激發與放光位置並無太大的變化，同族元素之置換，半徑及電負度的不同或許對於主體發光有所影響，但主要決定因素還是主體結構與配位環境的影響。在 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2: \text{Eu}^{2+}$ 中， Ba^{2+} 的配位數為十二；在 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ 與 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}$ 中，其 Ba^{2+} 的配位數為九及十，得知當配位數越大，放光波長呈紅位移的現象，與文獻所得之結果相同。

圖4-73顯示 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}: \text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}: \text{Eu}^{2+}$ 與商品BAM:Eu之激發與放光波長相似，而 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2: \text{Eu}^{2+}$ 則是與BAM:Eu之激發波長較相近，圖4-74為四者CIE比較圖， $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}: \text{Eu}^{2+}$ 與BAM:Eu之色飽和度相近，其

CIE值列於表4-8， $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 其量子效率約商品的兩成。

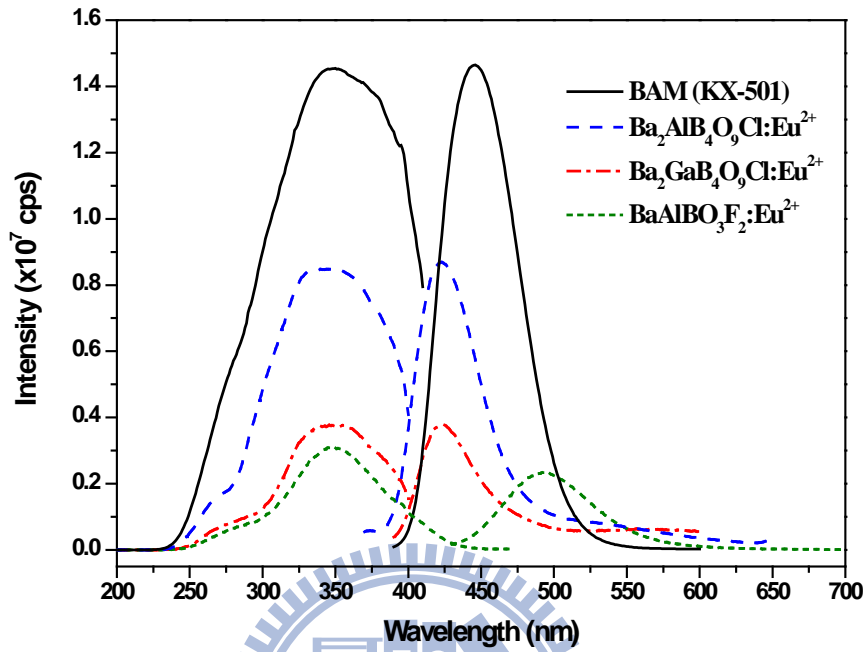


圖 4-73 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{BAM}:\text{Eu}$ 激發與放光位置比較

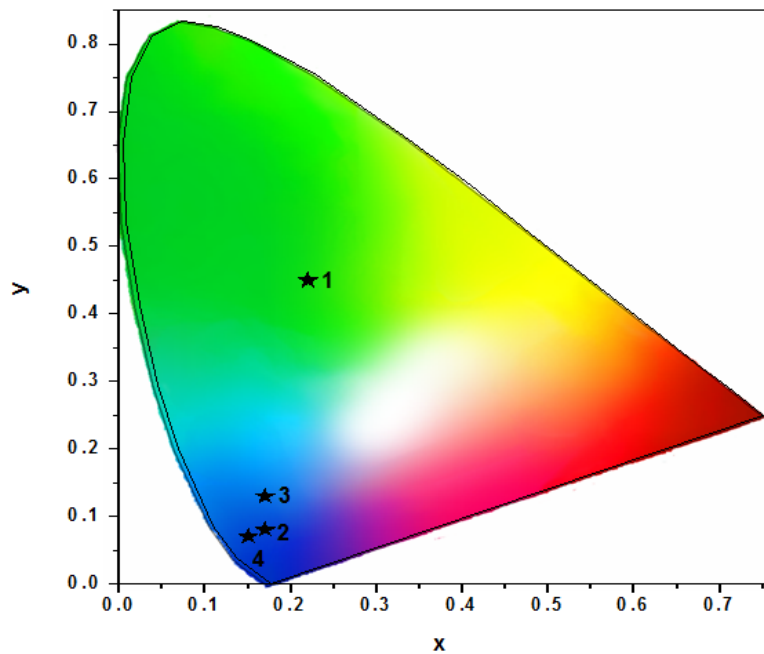


圖 4-74 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{BAM}:\text{Eu}$ 色度座標之比較

表 4-8 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{BAM}:\text{Eu}$ QE 值與

CIE 值之比較

樣品	樣品組成	CIE (X,Y)	量子效率(%)
1	BaAlBO ₃ F ₂ : Eu ²⁺	(0.22,0.45)	6.3
2	Ba ₂ AlB ₄ O ₉ Cl : Eu ²⁺	(0.17,0.08)	25.4
3	Ba ₂ GaB ₄ O ₉ Cl : Eu ²⁺	(0.17,0.13)	7.8
4	BAM:Eu ²⁺	(0.15,0.07)	98.0

4-5 Mn⁴⁺活化螢光體之研究

4-5-1 Na₂CaGe₆O₁₄: Mn⁴⁺ 發光特性之研究

圖4-75為Na₂CaGe₆O₁₄摻入Mn⁴⁺離子的激發光譜圖，圖中顯示有兩個較佳的激發波長，分別為309 nm及426 nm，其中又以309 nm為最佳。在波長250 nm左右微微隆起之吸收源自於O²⁻ 2P→Mn⁴⁺ 3d所產生的電荷轉移帶。對於具有三個d電子的離子如Mn⁴⁺、Cr³⁺，其基態能級為⁴A₂，若考慮自旋選擇律的限制，光吸收只有在四重態的情況如⁴A₂→⁴T₁與⁴A₂→⁴T₂是可能的，因此推測位於電荷轉移帶波長250 nm右側吸收峰應源自於⁴A₂→⁴T₁躍遷，而在波長309 nm和426 nm中間之吸收源自於⁴A₂→²T₂的躍遷，最左邊波長為426 nm之吸收則源自於⁴A₂→⁴T₂的躍遷。由於⁴A₂→²T₂是自旋禁戒的；所以相對於⁴A₂→⁴T₁和⁴A₂→⁴T₂其強度較弱。

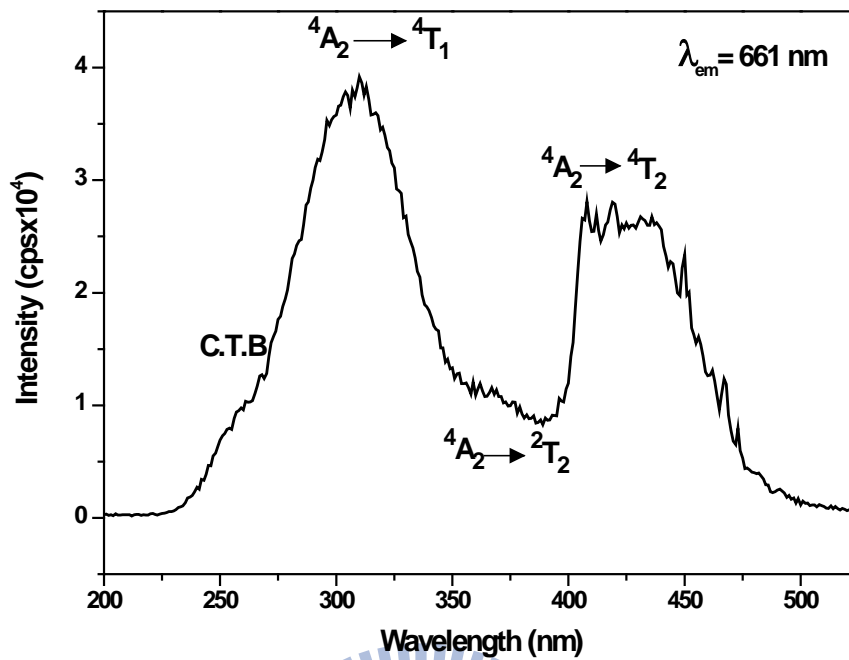


圖 4-75 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 之激發光譜

在圖4-76為利用紫外光波段激發(309 nm)所測得的放光光譜，其波長661 nm放射峰源自於 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 的躍遷，其中 2E 為晶場能級中最低激發態， 4A_2 為基態，通常螢光體激發後躍遷 4T_1 或 4T_2 再鬆弛到 2E 而產生 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 的放射峰。

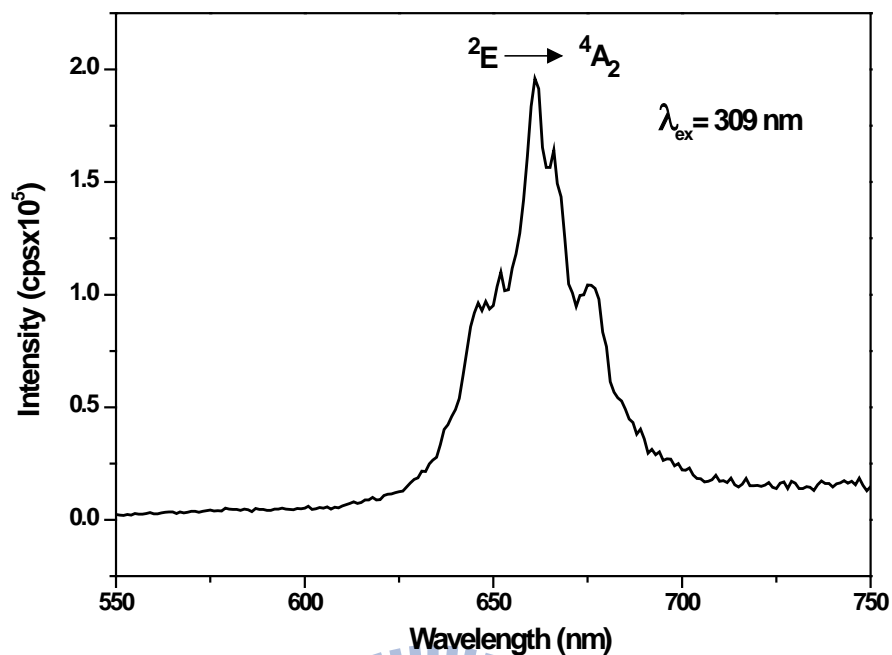


圖 4-76 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 之放射光譜

圖 4-77 為 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ 與 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 的漫反射光譜，以氧化鋁反射率 100% 為基準。從圖譜判斷 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ 主體的能隙約為 4.64 eV (267 nm)，在 270 nm~340 nm 反射率有些微下降，最低點落在 93% 左右，在 340 nm~800 nm 反射率約為 95% 左右。主體與摻雜入 Mn^{4+} 離子後的吸收峰位置明顯不同，摻雜入 Mn^{4+} 離子之 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ 在 350 nm~250 nm 有 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 的吸收，而在 420 nm~550 nm 有 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 的吸收，此與激發光譜數據吻合。且摻雜入 Mn^{4+} 離子之 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ 的放光並沒有與主體吸收波段重疊，顯示此螢光粉放出的光並不被主體吸收而導致效率下降。

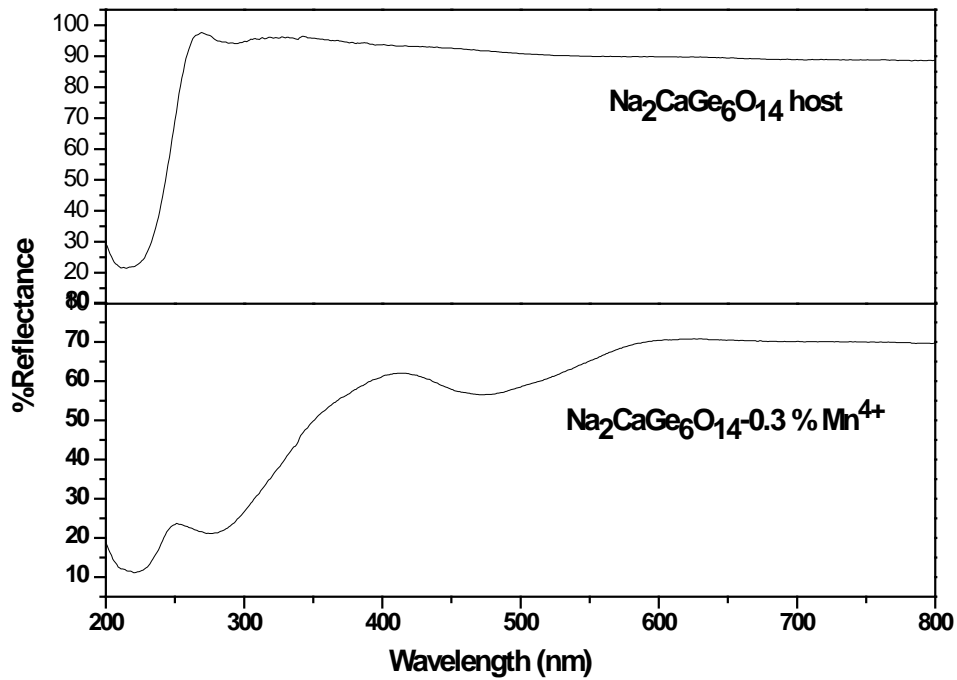


圖 4-77 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ 與 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 漫反射光譜之比較

圖4-78為以309 nm及426 nm波長激發之放光光譜比較，發現兩者無明顯不同，最佳放光波長都落在661 nm，只有放光強度的差異，以309 nm的波長激發的放光強度較強。

其放光強度隨著摻雜濃度的增加而提高，以309 nm的波長激發的螢光體，當摻雜濃度達0.3%時有最佳強度，一旦摻雜濃度高於0.3%時，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。以426 nm的波長激發的螢光體，其濃度淬滅（concentration quenching）的現象與以309 nm的波長激發的螢光體相同。從濃度v.s強度的圖4-79，更可以明顯觀察出當濃度提高至0.4%時，其強度損失的程度。

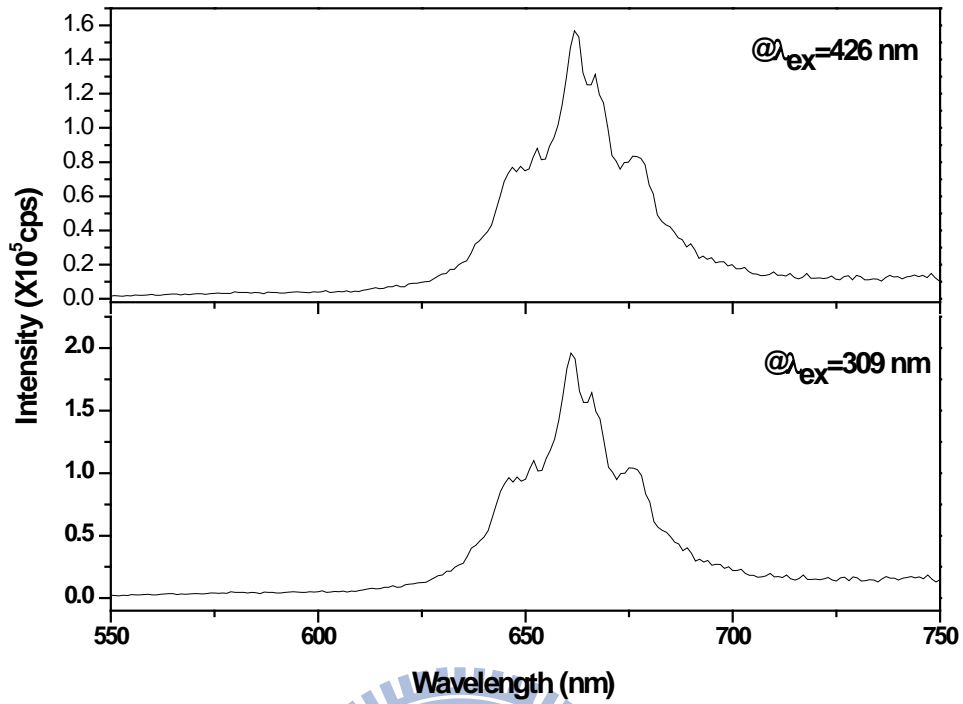


圖 4-78 以 309nm 及 426nm 波長激發所得放光光譜之比較

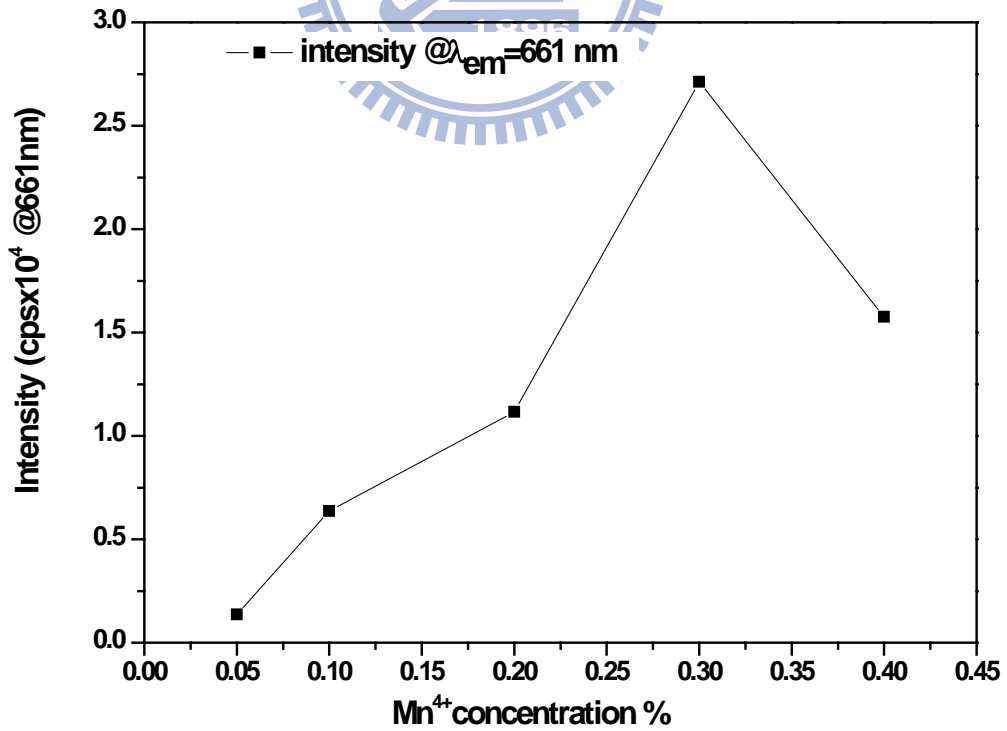


圖 4-79 Na₂CaGe₆O₁₄:Mn⁴⁺發光強度與 Mn⁴⁺摻雜濃度之關係

4-5-2 Na₂SrGe₆O₁₄: Mn⁴⁺ 發光特性之研究

圖4-80為Na₂SrGe₆O₁₄:Mn⁴⁺的激發光譜，圖中顯示有兩處分別為322 nm及419 nm較佳的激發波長。在波長275 nm左右微微隆起之吸收源自於O²⁻ 2P→Mn⁴⁺ 3d所產生的電荷轉移帶。對於具有三個d電子的離子如Mn⁴⁺、Cr³⁺，其基態能級為⁴A₂，若考慮自旋選擇律的限制，光吸收只有在四重態的情況如⁴A₂→⁴T₁與⁴A₂→⁴T₂是可能的，因此推測位於電荷轉移帶波長275 nm右側吸收峰應源自於⁴A₂→⁴T₁躍遷，而在波長322 nm和419 nm中間之吸收源自於⁴A₂→²T₂的躍遷，最左邊波長為419 nm之吸收則源自於⁴A₂→⁴T₂的躍遷。由於⁴A₂→²T₂是自旋禁戒的；所以相對於⁴A₂→⁴T₁和⁴A₂→⁴T₂其強度較弱。

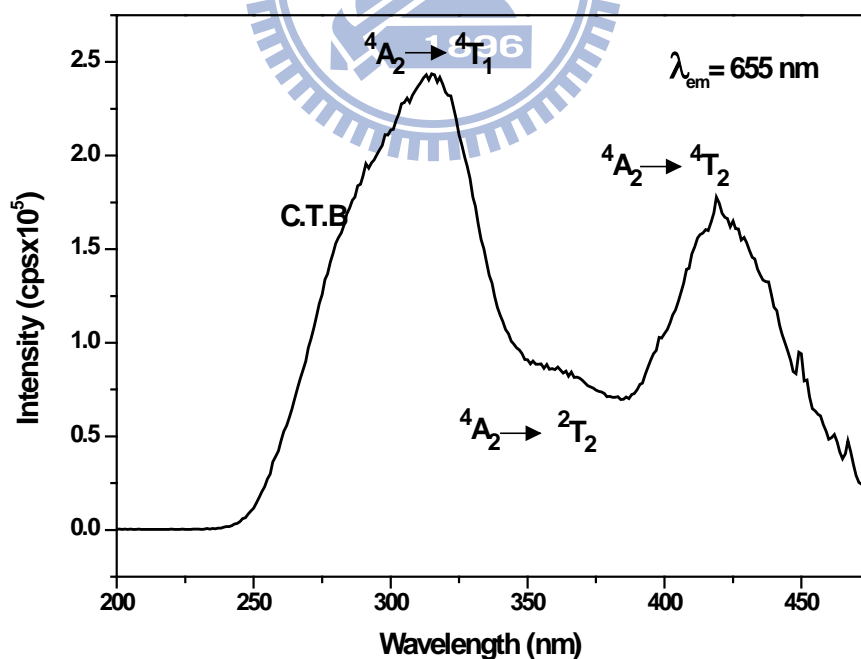


圖 4-80 Na₂SrGe₆O₁₄:Mn⁴⁺之激發光譜

圖4-81為利用藍光波段激發(419 nm)所測得的放光光譜，其波長655 nm

放射峰源自於 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 的躍遷，其中 2E 為晶場能級中最低激發態， 4A_2 為基態，通常螢光體激發後躍遷 4T_1 或 4T_2 再鬆弛到 2E 而產生 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 的放射峰。

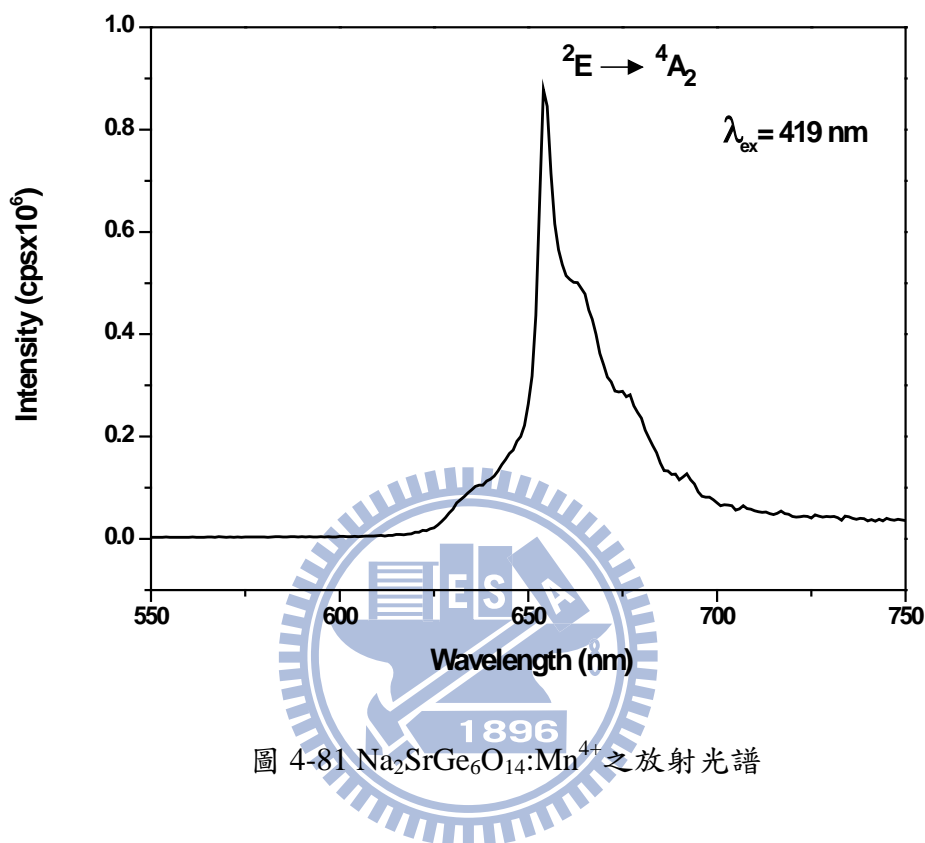


圖 4-81 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 之放射光譜

圖4-82為 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ 與 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 的漫反射光譜，以氧化鋁反射率100%為基準。從圖譜判斷 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ 主體的能隙約為4.76 eV(260 nm)，在270 nm~300 nm反射率有些微下降，最低點落在80%左右，在300 nm~800 nm反射率約為84%左右。主體與摻雜入 Mn^{4+} 離子後的吸收峰位置明顯不同，摻雜入 Mn^{4+} 離子之 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ 在250 nm~400 nm有 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 的吸收，而在400 nm~600 nm有 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 的吸收，此與激發光譜數據吻合。且摻雜入 Mn^{4+} 離子之 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ 的放光並沒有與主體吸收波段重疊，顯示此螢光粉放出的光並不被主體吸收而導致效率下降。

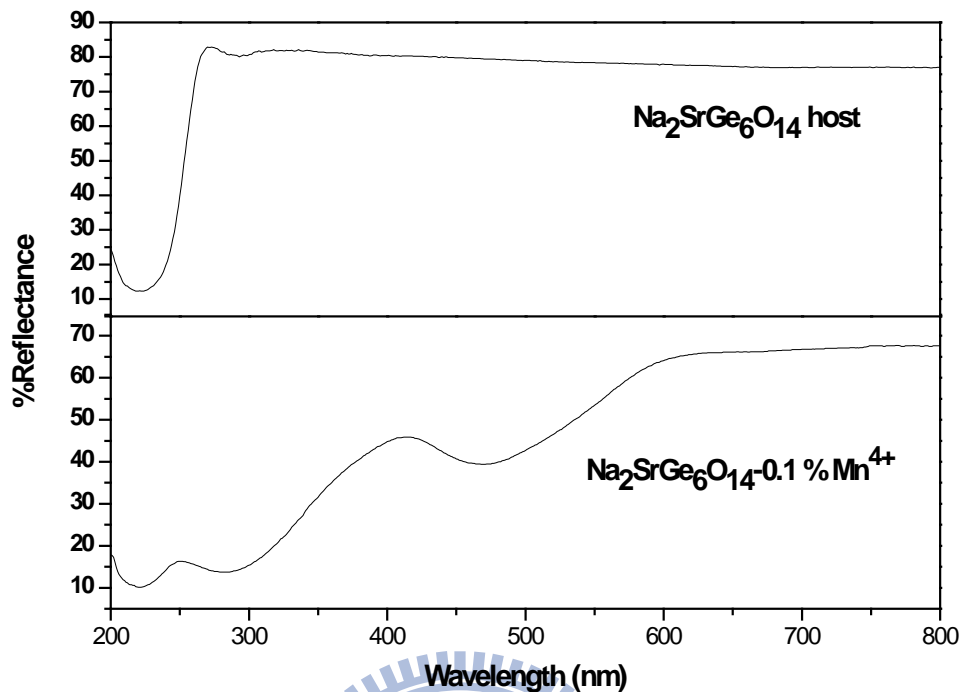


圖 4-82 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ 與 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 漫反射光譜之比較

圖4-83為以322 nm及419 nm波長激發之放光光譜比較，發現兩者無明顯不同，最佳放光波長都落在655 nm。

其放光強度隨著摻雜濃度的增加而提高，以322 nm的波長激發的螢光體，當摻雜濃度達0.1%時有最佳強度，一旦摻雜濃度高於0.1%時，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。以419 nm的波長激發的螢光體，其濃度淬滅 (concentration quenching) 的現象與以322 nm的波長激發的螢光體相同。從濃度v.s強度的圖4-84，更可以明顯觀察出當濃度提高至0.3%時，其強度損失的程度。

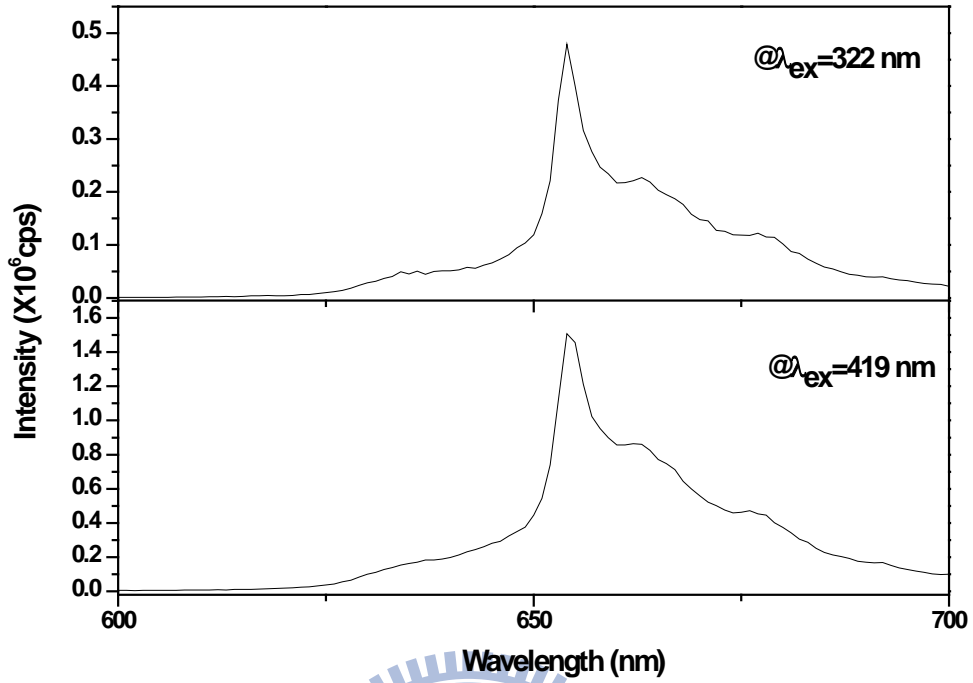


圖 4-83 以 322nm 及 419nm 波長激發所得放光光譜之比較

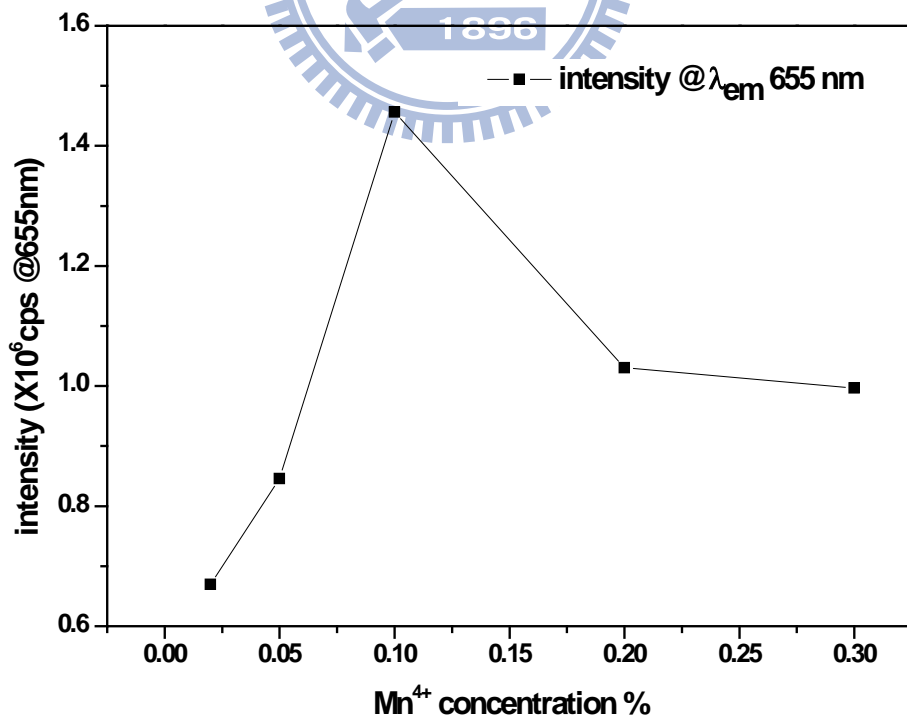


圖 4-84 Na₂SrGe₆O₁₄:Mn⁴⁺發光強度與 Mn⁴⁺ 摻雜濃度之關係

4-5-3 討論

本論文所合成螢光粉 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 與 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ ，其激發波段為250nm~450nm之間，可運用於UV激發的LED，如下表4-9。

表 4-9 Mn^{4+} 摻雜鉍酸鹽激發與放光波長之比較

螢光體	色光	最佳激發波長(nm)	最佳放射波長(nm)	最適摻雜濃度
$\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$	紅光	309,426	661	0.3%
$\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$	紅光	322,419	655	0.1%

$\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ 與 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ 為等結構化合物，其摻雜 Mn^{4+} 後之激發光波長呈現明顯不同，以結晶場的角度來說，因 Ca^{2+} 離子較小，其晶格尺寸相較於 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ 還小，造成原子間距相較於 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ 還短，導致周圍環境對於 Mn^{4+} 的作用力變大，結晶場效應因此變強，使能階分裂的程度變大，因此此在結晶場的影響之下，發光特性應有紅位移的趨勢。

圖4-85為 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 與商品 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的CIE座標比較，兩者的色飽和度皆優於商品，其CIE值列於表4-10，量子效率則低於商品。

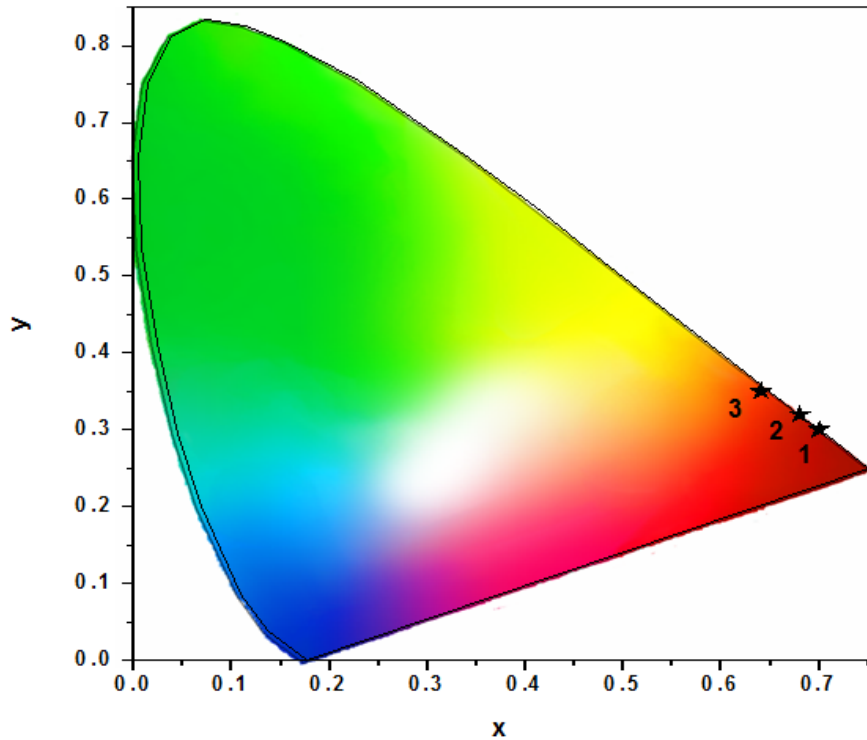


圖 4-85 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 與 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 商品 CIE 座標值之比較

表 4-10 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 與 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 商品 CIE 座標值與 QE 值之比較

樣品	螢光體	CIE (X,Y)	量子效率(%)
1	$\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14} : \text{Mn}^{4+}$	(0.68,0.32)	0.5
2	$\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14} : \text{Mn}^{4+}$	(0.70,0.30)	1.1
3	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$	(0.64,0.35)	96.4

4-6 螢光熱淬滅效應

當LED元件施以電壓時，電流通過p、n半導體界面因發熱而使溫度升高，因此分散在元件內部的螢光粉之熱穩定度 (Thermal stability) 也會受到考驗，故良好的熱穩定性對於螢光粉也是一個重要的考量因素；在此部分，本論文挑選出一些激放光波段較適用於LED的螢光粉，來測試其熱穩定度。

4-6-1 Ce^{3+} 活化螢光體之熱消光研究

圖4-86為 $\text{BaAlBO}_3\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_3(\text{AlO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 及 $\text{Sr}_3(\text{GaO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 的熱消光特性之比較，圖中顯示隨著溫度的升高，其螢光強度皆呈明顯的降低，尤其以 $\text{Sr}_3(\text{GaO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 下降最多，在溫度提升至 150°C 時，強度只剩室溫的30%左右，故以 $\text{Sr}_3(\text{AlO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 的熱穩定性較高，在溫度升高至 150°C 時，強度仍有室溫的70%左右。在實驗中亦發現隨溫度的升高，最佳放光波長的位置也有些微改變(如圖4-87)。這是因為當溫度上升時，陰離子與發光中心的鍵長會增加，進而影響到摻雜格位的對稱性，使其結晶場產生改變，而使放光產生些微紅位移或藍位移的現象。^[41]

[41] J. S. Kim, Y. H. Park, S. M. Kim, J.C.Choi, H.L. Park, Solid State Communications 133, 445–448, (2005)

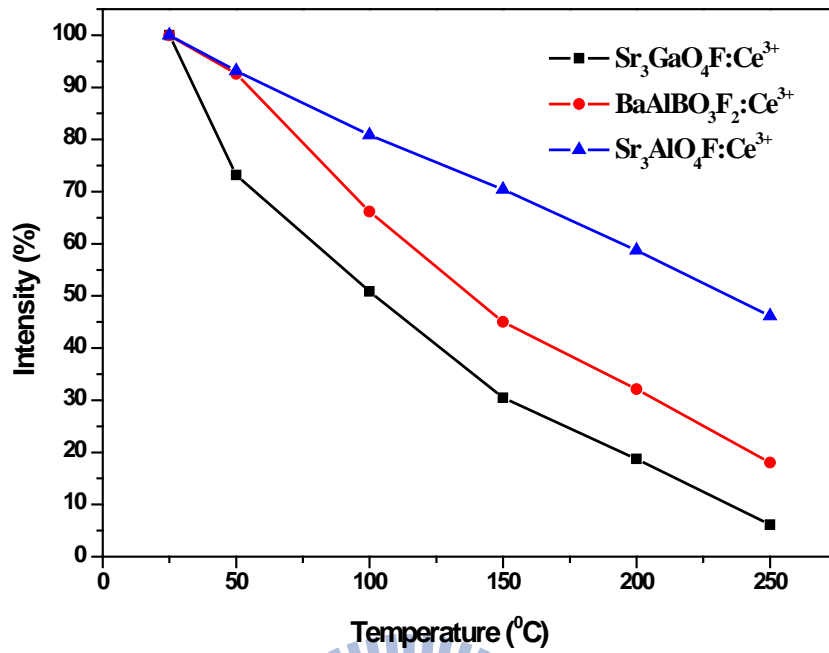


圖 4-86 $\text{BaAlBO}_3\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_3(\text{AlO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 及 $\text{Sr}_3(\text{GaO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 熱消光特性之比較

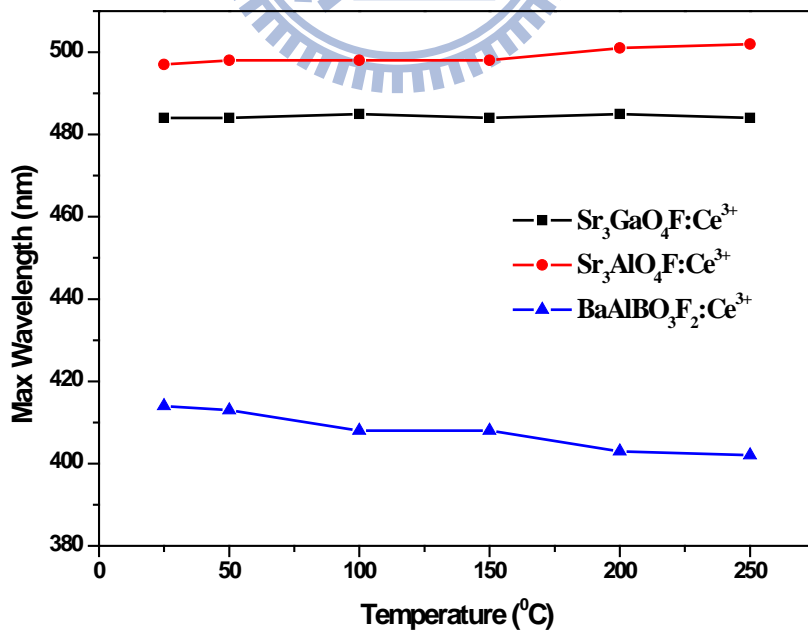


圖 4-87 $\text{BaAlBO}_3\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_3(\text{AlO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 及 $\text{Sr}_3(\text{GaO}_4)\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ 消光溫度與最佳放光波長之比較

4-6-2 Eu^{2+} 活化螢光粉之熱消光研究

圖4-88為 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 的熱消光比較，圖中顯示隨著溫度的升高，其螢光強度皆有明顯的降低現象，尤其以 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 下降最多，在溫度提升至 150°C 時，強度只剩室溫的30%左右，以 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 的熱穩定性較好，在溫度升高至 150°C 時，強度仍有室溫的75%左右。在實驗中發現隨溫度的升高，最佳放光波長的位置也有些微改變，如圖4-89，其原因如前一節所述。

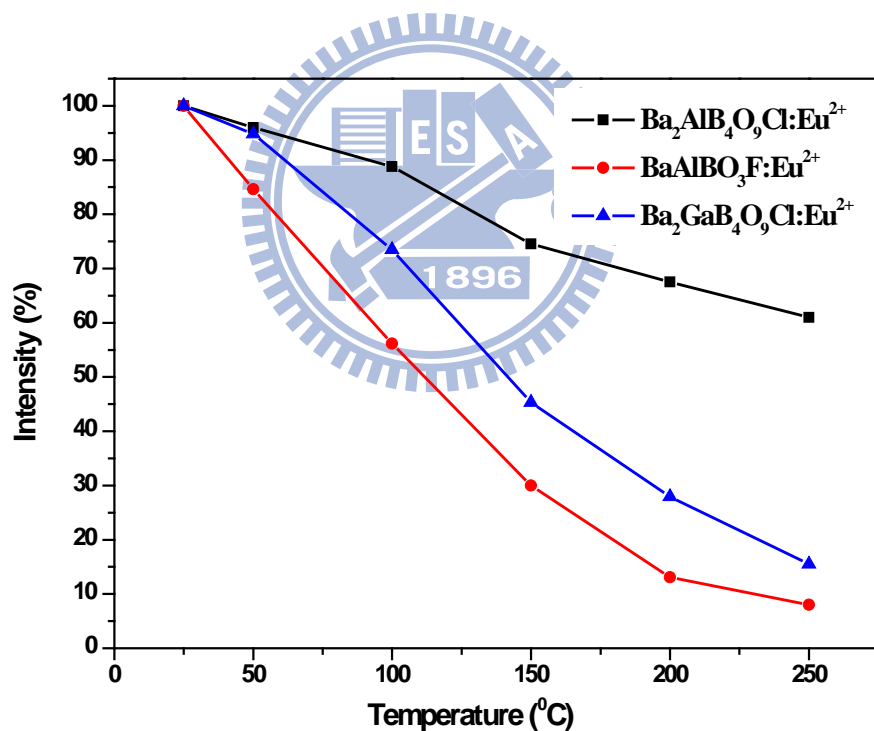


圖 4-88 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 熱消光特性之比較

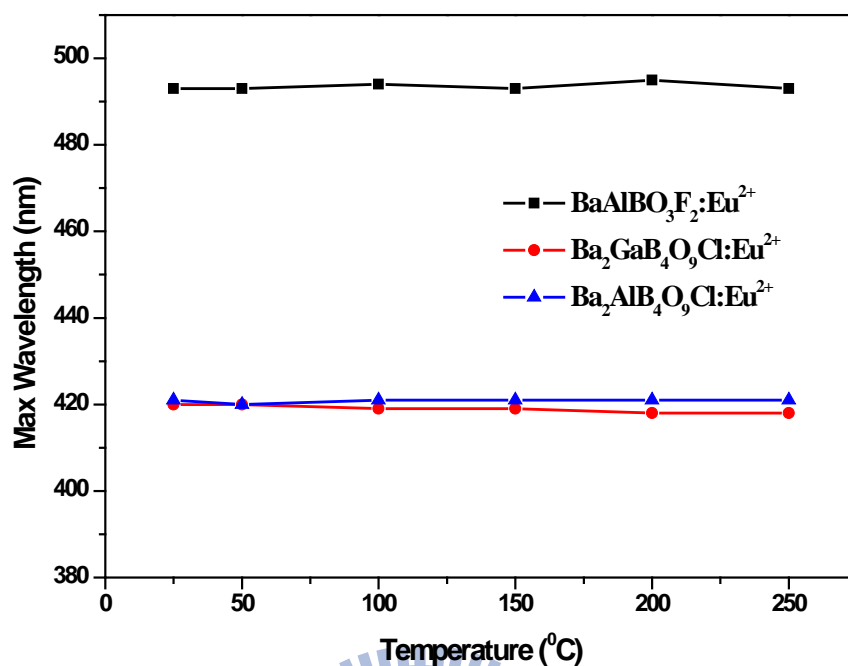


圖 4-89 BaAlBO₃F₂: Eu²⁺、Ba₂AlB₄O₉Cl: Eu²⁺及 Ba₂GaB₄O₉Cl: Eu²⁺消光溫度與最佳放光波長之比較

4-6-3 Mn⁴⁺活化螢光體之熱消光研究

圖4-90為Na₂CaGe₆O₁₄:Mn⁴⁺、Na₂SrGe₆O₁₄:Mn⁴⁺的熱消光特性之比較，圖中顯示隨著溫度的升高，其螢光強度皆有明顯的降低現象。Na₂CaGe₆O₁₄:Mn⁴⁺下降較多，在溫度提升至150°C時，強度約為室溫的70%左右，以Na₂SrGe₆O₁₄:Mn⁴⁺的熱穩定性較好，在溫度升高至150°C時，強度仍有室溫的75%左右。

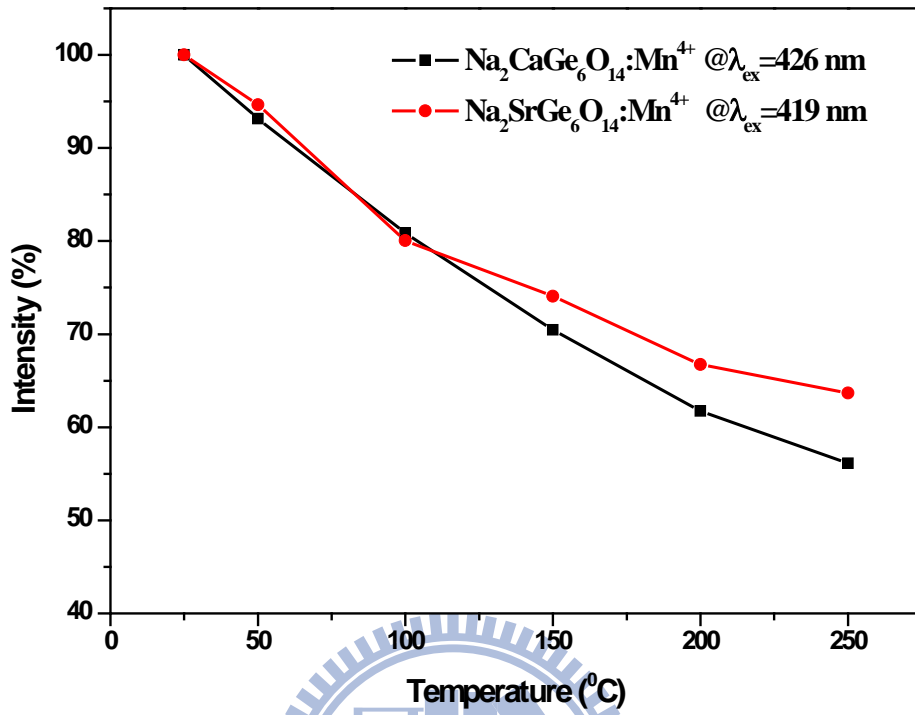


圖 4-90 Na₂CaGe₆O₁₄:Mn⁴⁺ 與 Na₂SrGe₆O₁₄:Mn⁴⁺ 熱消光特性之比較

第五章總結

本研究利用固態法成功製備分別摻雜 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{2+} 與 Mn^{4+} 等活化離子之鹵硼酸鹽系列與錯酸鹽系列螢光體，上述螢光體之發光特性整理歸納於表 5-1。

表 5-1 本論文螢光體之比較

螢光體	色光	最佳激發波 長(nm)	最佳放射波 長(nm)	最適摻雜濃 度(%)
$\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}$	紫藍光	314	372	1.5
$\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}$	紫藍光	312	371	0.5
$\text{Ba}_2\text{AlB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$	藍光	342	421	1.0
$\text{Ba}_2\text{GaB}_4\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$	藍光	340	420	1.0
$\text{BaAlBO}_3\text{F}_2 : \text{Ce}^{3+}$	藍光	337	414	1.0
$\text{BaAlBO}_3\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$	綠光	348	493	2.0
$\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$	綠光	406	497	0.1
$\text{Sr}_3\text{GaO}_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$	綠光	411	484	0.2
$\text{BaAlBO}_3\text{F}_2 : 0.01\text{Ce}^{3+}、x\text{Tb}^{3+}$	黃綠光	337	542	3.0
$\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$	紅光	309 , 426	661	0.3
$\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14} : \text{Mn}^{4+}$	紅光	322 , 419	655	0.1

第一部份為 Ce^{3+} 活化的螢光體，其激發光譜主要由電荷遷移帶(C.T.B.) 及 Ce^{3+} 離子 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 的電子躍遷吸收峰所構成，放射光譜主要為 Ce^{3+} 離子 $5d^1 \rightarrow 4f^1$ 放射帶，因 $5d$ 軌域受到各別主體的結晶場與鍵結類別影響以致造成不同能階分裂，故在不同主體的激發與放射波長差異甚大。

第二部分為 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共摻螢光體能量轉移之探討，由於 Ce^{3+} 發光之特性，本研究利用做為活化劑的 Tb^{3+} 吸收了做為敏化劑的 Ce^{3+} 之能量，在長波長放光，以彌補單摻 Ce^{3+} 所導致的波段過短、激發範圍過窄等問題，並探討了能量轉移機制，可得在 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ 主體中，以偶極—偶極交互作用為主。

第三部分探討取代格位配位數為九、十及十二之 Eu^{2+} 活化螢光體，其激發光譜主要為 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ 的吸收，放射峰主要源自 $d \rightarrow f$ 躍遷，其 $5d$ 軌域易受晶場作用而產生分裂，研究發現配位數高，發光中心 $5d$ 軌域分裂越大，造成螢光體發光波長紅位移的現象。

第四部分探討摻雜入 Mn^{4+} 的鍍酸鹽類螢光體， $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ 及 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}:\text{Mn}^{4+}$ ，以自旋與宇稱選擇律及過渡金屬 d^3 Tanabe-Sugano diagram 解釋光譜，其激發光譜近紫外波段兩明顯波峰由高至低分別標示為 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 與 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 躍遷。而放射光譜的部分則是由於 Mn^{4+} 佔據非反轉對稱格位所產生 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 電偶極躍遷，產生線形光譜。色度座標 x 與 y 座標值分別在 0.68~0.70 與 0.32~0.30 之間紅光色飽和度相當高。

第五部分為螢光體的熱消光效應，熱消光實驗(室溫~250°C)數據顯示放射光譜強度隨溫度提高而降低，其中以摻雜 Mn^{4+} 的錯酸鹽螢光體之熱穩定性最佳，在加熱溫度為 150°C 時，螢光強度仍有室溫狀態下的七成。

本篇論文以 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 與 Mn^{4+} 做為出發點，以能研究出具新穎、寬激發帶為方向，藉著螢光體本身特性做為延伸，討論發光特性，對螢光粉做深入的認識。本篇合成之 $Sr_3(AlO_4)F:Ce^{3+}$ 、 $Sr_3(GaO_4)F:Ce^{3+}$ 用以 Ce^{3+} 活化可得不錯的激發波長，深具應用的潛力，以下本論文選擇 $Sr_3(AlO_4)F:Ce^{3+}$ 綠色螢光粉，搭配 405 nm 的紫藍光晶片、氮化物的紅光商品(R670)與鋁酸鹽的藍光商品(BAM)，期能混合出具高演色性的白光。

圖 5-1 為混合不同比例 R、G 與 B 封裝 LED 後所測量出的光譜圖，測量條件為電流=400 mA，電壓=3.5V，圖中大約在 405 nm 左右有一強度較強的波峰為晶片的位置，且隨著比例的不同，各個波峰各有消長，右上角之小圖為點亮 LED 照。圖 5-2 為 CIE 光譜比較，圖中各樣品的位置較接近綠光，應是紅光的貢獻不足所致，故紅光比例提高一些，可望達到(0.33,0.33)的白光區。

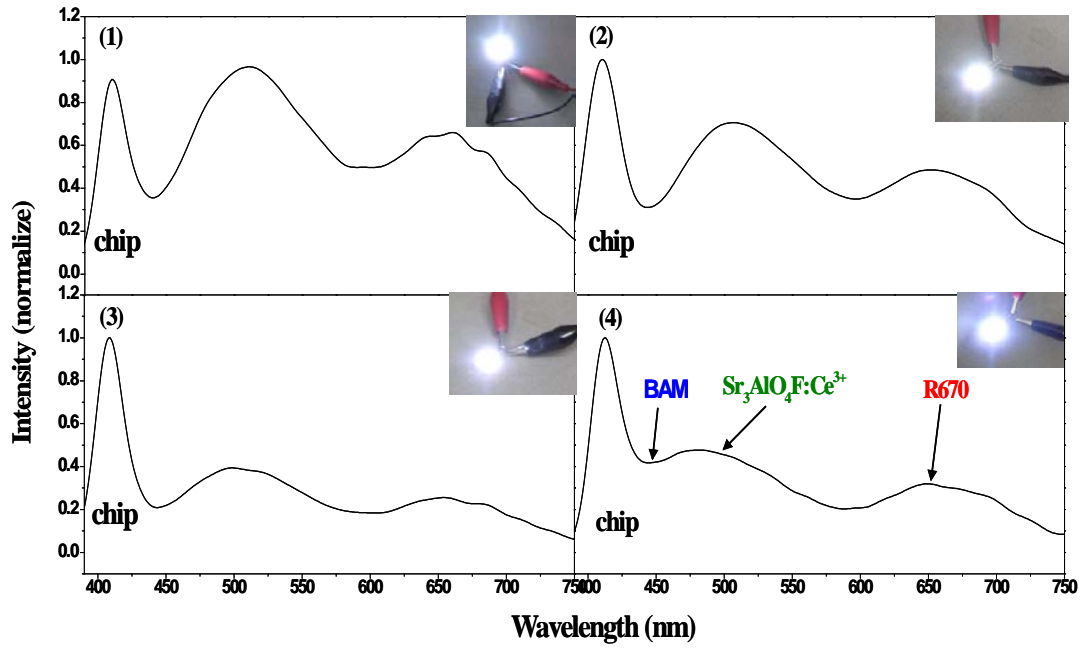


圖 5-1 混合不同比例 R、G 與 B 之光譜圖

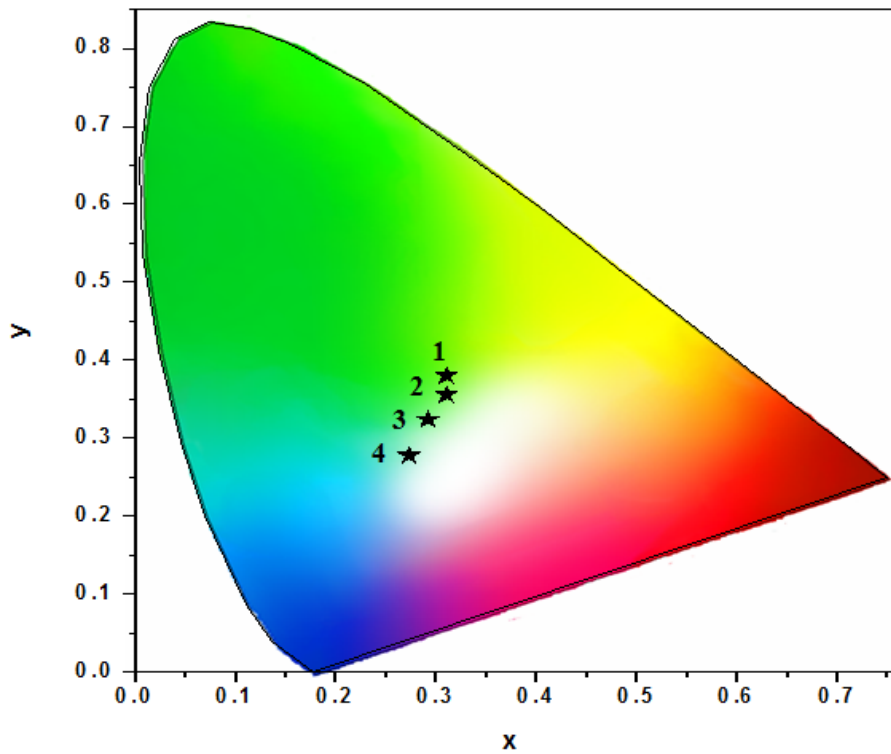


圖 5-2 各樣品 CIE 值之比較

表 5-2 各樣品 CIE、演色性與色溫之比較

樣品	CIE (X ,Y)	Ra (演色性)	CCT (K)
1	(0.31,0.38)	91	6223
2	(0.31,0.36)	92.2	6613
3	(0.29,0.33)	91.6	8019
4	(0.27,0.28)	85.3	12165

表 5-2 為各不同比例 R、G 與 B 封裝 LED 後所測量出的光譜之 CIE、演色性與色溫之比較。演色性是在光源下的感受與在太陽光下感受的真實度百分比，演色性高的光源對顏色的表現較逼真，眼睛所呈現的物體愈接近原來，也就是說人類使用人工光源來表現色彩的自然程度，這種逼真的效果稱為演色性。表中顯示其演色性較 YAG 螢光粉搭配 450 nm 藍光晶片的 LED (Ra=75) 還高；一般的標準白光，其色溫介於 5000 k~5500 k 左右，若低於此數值則為暖色調的白光，若高於此數值則為冷色調的白光，而表中色溫顯示封裝的白光較偏冷色調。

本研究藉由螢光材料本身的發光特性與能量轉移機制做延伸性的討論，期許本研究能對於螢光材料的研發有更進一步的幫助，使固態照明的產業未來能更加蓬勃發展！

附錄一

螢光粉之 SEM 圖譜

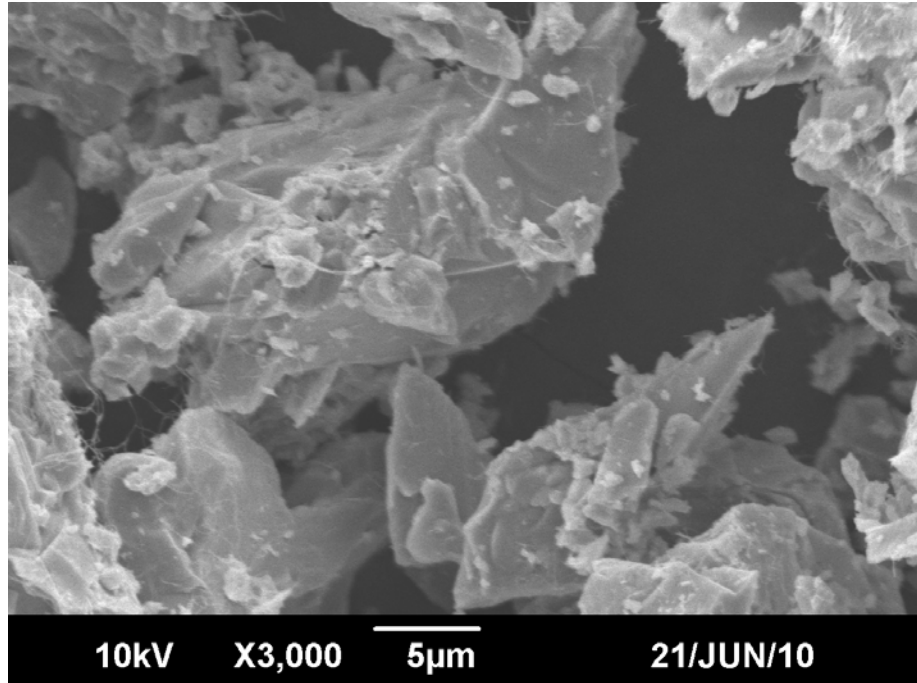


圖 1 Ba₂AlB₄O₉Cl 螢光粉之 SEM

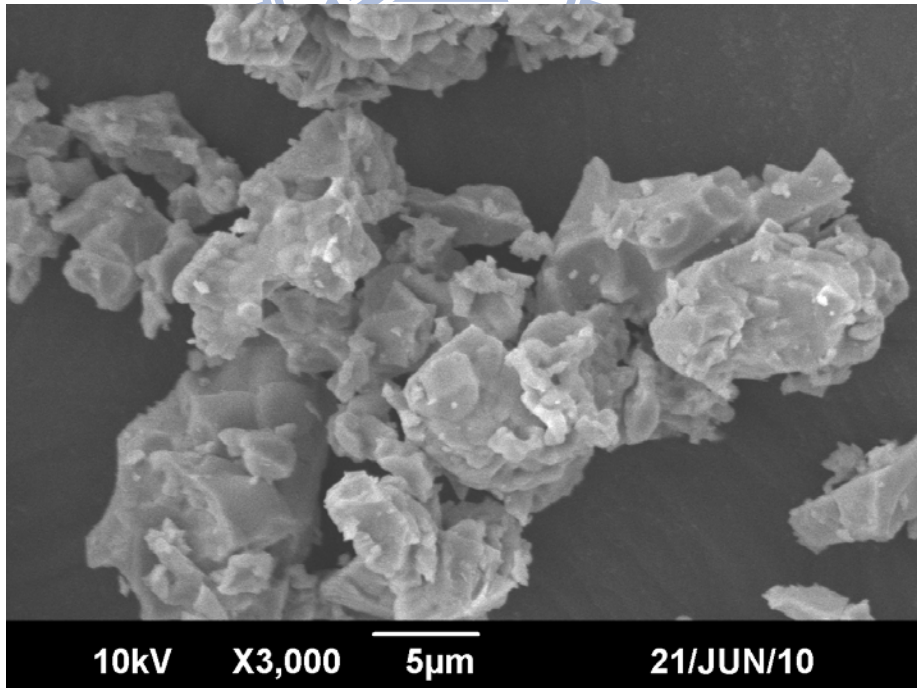


圖 2 Ba₂GaB₄O₉Cl 螢光粉之 SEM

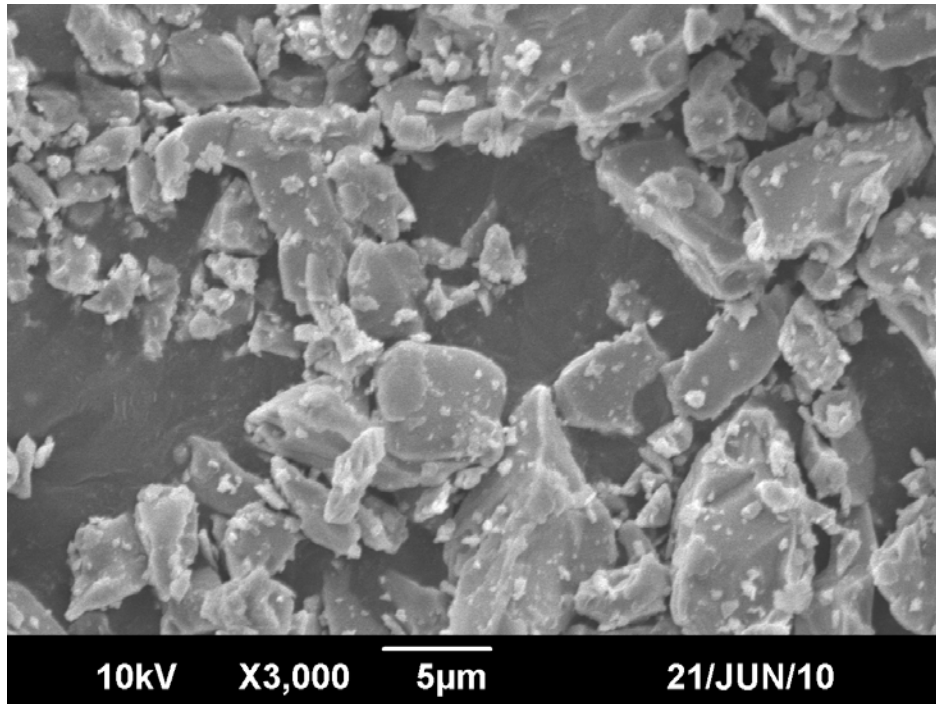


圖 3 $\text{Na}_2\text{CaGe}_6\text{O}_{14}$ 螢光粉之 SEM

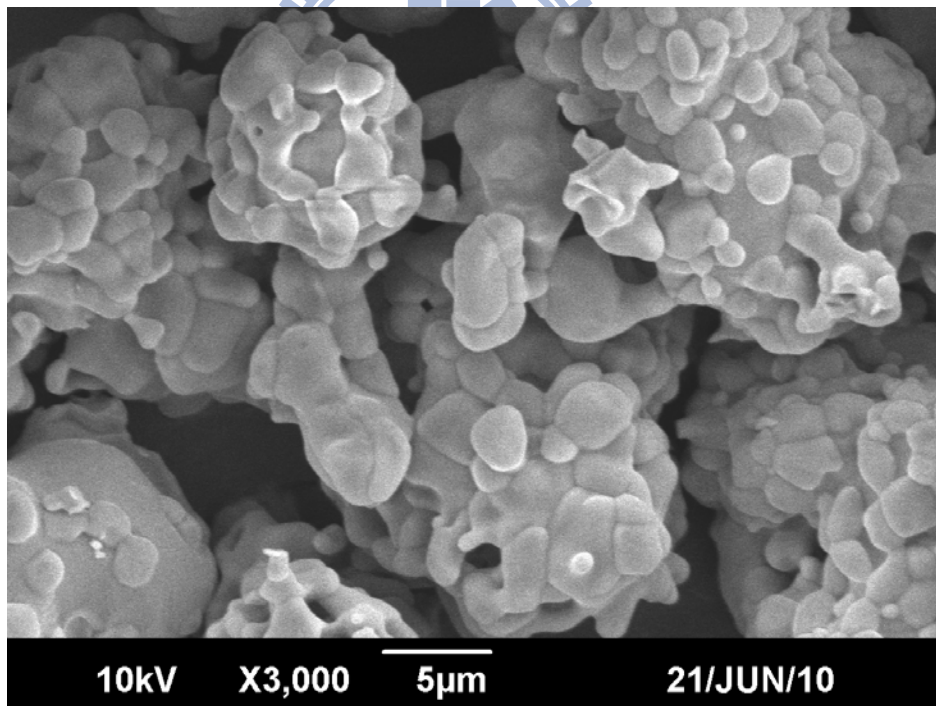


圖 4 $\text{Na}_2\text{SrGe}_6\text{O}_{14}$ 螢光粉之 SEM

附錄二

量子效率測量方法

(a) 測量空積分球的背景值：

將未裝入待測樣品之石英片(holder)放入積分球中，使用樣品的最佳激發波長，在不使用濾光片的情況下，激發空白之石英片做空白實驗(圖 1)。並且把光譜上激發光源(± 10 nm)的面積積分可得值 L_b ，而此時在放光波段的面積積分值為 E_b 。

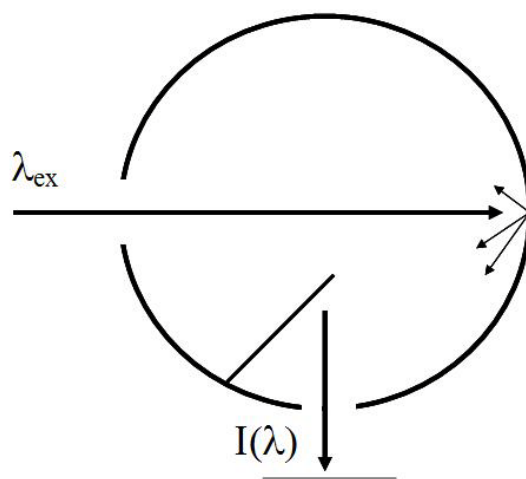


圖1 空白實驗取得 L_b 與 E_b 值

(b) 將樣品置於積分球中入射光的路徑上：

將裝入待測樣品之石英片放入積分球中，使用樣品的最佳激發波長，在不使用濾光片的情況激發樣品(圖 2)。並且把光譜上激發光源(± 10 nm)的面積積分而得到 L_c 值，將發光波段的面積積分得到 E_c 。

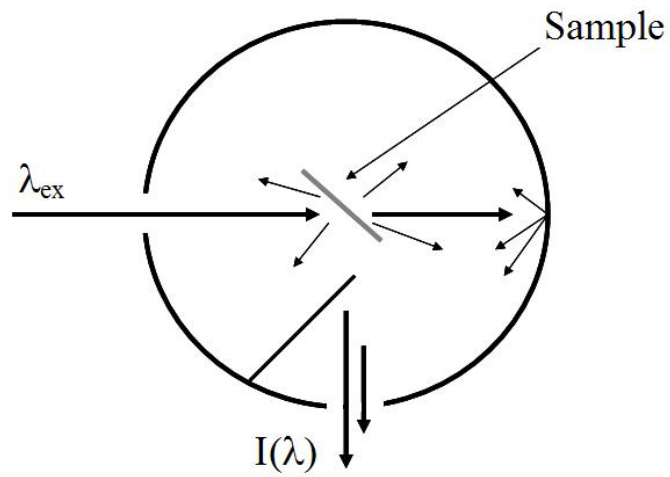


圖 2 激發樣品取得 L_b 與 E_c 值

利用 L_b 與 L_c 依下式計算吸收係數 A ：

$$A = \frac{L_b - L_c}{L_b}$$

利用 A 、 E_b 與 E_c 依下列計算量子效率 Φ ：

$$\Phi = \frac{E_c - (1 - A)E_b}{L_b \cdot A}$$