

利用同步輻射光源探討量子剪裁磷酸鹽螢光體之發光特性與機制

學生：王毓傑

指導教授：陳登銘 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘 要

量子剪裁泛指螢光體每吸收一個真空紫外光子後，可以將其能量轉換成兩個或兩個以上的可見光子放出；一般真空紫外可激發螢光粉主要應用於電漿顯示面板與無汞照明裝置。理論上，透過量子剪裁的過程有機會能夠讓量子效率達成 200%；為了能實現此目標，選擇適當的螢光材料便顯得非常重要。根據文獻的記載，摻雜稀土離子的氟化物是最適合發展真空紫外激發裝置的相關應用；然而氟化物在大氣下的化學穩定性很低，相較之下，氧化物具有優秀的化學穩定性，而且合成上較氟化物簡易，因此，氧化物便成為另一項適合探討量子剪裁效應的選擇。

本文中，我們利用同步輻射光源探討了 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 與 $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$ 等磷酸鹽量子剪裁螢光體；並且利用螢光放射與螢光激發光譜等量測實驗建立 Tb^{3+} - Tb^{3+} 及 Gd^{3+} - Tb^{3+} 的能量轉移機制與量子剪裁模型。

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

Student : Wu-Jei Wang

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

Institute of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

Abstract

Quantum cutting (QC) is a concept that the energy of a vacuum ultraviolet (VUV) photon is more than twice the energy of a visible photon, so that there is enough energy to emit more than one visible photon per each VUV photon absorbed. The application of VUV-excited phosphors are mainly focus on plasma display panels (PDP) and mercury-free lighting devices. Theorolly, it is possible to achive quantum efficiency (QE) as high as 200% through a QC process. To fulfill the requirement of QC, it is importment to choice the proper phosphor materials. According to several studies, rare earth ion-doped fluoride materials can be an outstanding canadle for developing the application of VUV-excited sources. However, the chemical properties of fluoride materials are unstable under atmosphere, in contrast, oxide have good chemical stability, and easily to be synthesized than fluorides. In a sense, oxide could be another choice suitable for quantum cutting effect.

In this work, by using synchrotron radiation as a light source, we have investigated several phosphate quantum-cutting phosphors, such as $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$,

$\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$. Based on the analysis of the experimental photoluminescence (PL), photoluminescence excitation(PLE), We have also proposed plausible mechanisms and energy level diagrams involving Tb^{3+} - Tb^{3+} or Gd^{3+} - Tb^{3+} energy transfer model to rationalize the observed QC process.



誌 謝

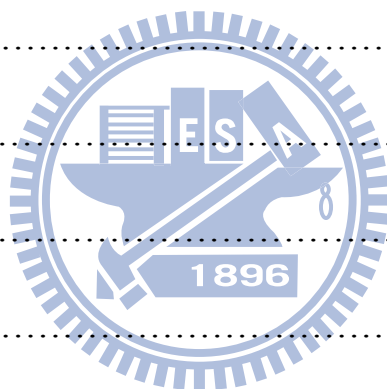
在交通大學兩年來的學習過程，幸蒙指導教授陳登銘老師的教導，讓我能夠學習到許多從事研究的精神，以及如何順利解決遭遇到的實驗難題，這其中都相當感謝陳老師的提點。

在研究所學習的期間，感謝同步輻射中心的鄭炳銘博士提供量測儀器的協助，以及孟燁學姐、聖權學長、勝隆學長以及祥文大哥的幫助；感謝德茹學姐與駱立楊學長在光譜量測上的協助；以及實驗室的佳蓁學姐、德文學長、政玄學長、彥吉學長、健豪學長、昀錚學長、阿啾學姐、涵青學姐、子蘊學姐、文婉學姐、文珮學姐、筠琪、秀佩、雅容、思琦，感謝你們大家的照顧，讓我在研究所的生活增添許多美好的回憶；感謝口試委員工研院材化所主任張學明博士、交大應用化學所裘性天教授與李積琛教授的蒞臨指導與建議。

最後，將本文獻給我的家人，感謝您們長期一直以來的陪伴與關懷。

目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iv
目錄.....	v
表目錄.....	viii
圖目錄.....	ix
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	3
第二章 文獻回顧.....	5
2.1 稀土離子能階圖譜之發展.....	5
2.2 量子剪裁效應.....	10
2.3 量子剪裁效率之計算.....	14
2.4 量子剪裁螢光體之設計與應用.....	20
第三章 實驗方法與步驟.....	23
3.1 實驗藥品.....	23
3.2 儀器設備.....	24
3.3 實驗步驟與流程.....	27



3.3.1 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tb}^{3+}$ 螢光體之合成.....	28
3.3.2 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tb}^{3+}$ 螢光體之合成.....	29
3.3.3 $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7 : \text{Tb}^{3+}$ 螢光體之合成.....	30
第四章 結果與討論.....	31
4.1 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tb}^{3+}$ 螢光體之研究.....	31
4.1.1 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tb}^{3+}$ 晶相分析與合成條件之探討.....	31
4.1.2 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tb}^{3+}$ 激發與放射光譜之研究.....	35
4.1.3 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tb}^{3+}$ 量子剪裁機制之探討.....	37
4.1.4 Tb^{3+} 濃度與量子剪裁效率之相互關係.....	39
4.1.5 溫度效應對於發光特性之影響.....	41
4.2 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tb}^{3+}$ 螢光體之研究.....	44
4.2.1 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tb}^{3+}$ 晶相分析與合成條件之研究.....	44
4.2.2 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tb}^{3+}$ 激發與放射光譜之探討.....	48
4.2.3 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tb}^{3+}$ 量子剪裁機制之探討.....	50
4.2.4 Tb^{3+} 摻雜濃度對量子剪裁效率之效應.....	50
4.2.5 溫度對 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tb}^{3+}$ 發光特性之效應.....	53
4.3 $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7 : \text{Tb}^{3+}$ 螢光體之研究.....	57
4.3.1 $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7 : \text{Tb}^{3+}$ 晶相分析與合成條件之探討.....	57
4.3.2 $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7 : \text{Tb}^{3+}$ 激發與放射光譜之研究.....	61
4.3.3 $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7 : \text{Tb}^{3+}$ 量子剪裁機制之探討.....	63

4.3.4 Tb^{3+} 濃度對量子剪裁效率之效應.....	64
4.3.5 溫度對 $Ca_8Mg(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_7$ 發光特性之效應.....	66
第五章總結.....	72
參考文獻.....	73
附錄一.....	76



表目錄

表 1 各型量子剪裁氟化物量子效率之比較.....	21
表 2 近年量子剪裁螢光體的發光特性與理論效率.....	22
表 3 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 結晶學參數.....	32
表 4 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 結晶學參數.....	45
表 5 $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$ 結晶學參數一覽.....	59



圖目錄

圖 1 傳統照明燈具示意圖.....	2
圖 2 電漿顯示器面板示意圖.....	3
圖 3 稀土離子(Ln^{3+})摻雜於 LaCl_3 主體晶格之 $4f^n$ 能階圖譜 (Dieke diagram).....	7
圖 4 稀土離子(Ln^{3+})摻雜於 LaF_3 主體晶格之 $4f^n$ 能階圖譜 (Dieke diagram).....	8
圖 5 稀土離子(Ln^{3+})摻雜於 LiYF_4 主體晶格之 $4f^n$ 能階圖譜 (Dieke diagram).....	9
圖 6 量子剪裁化合物可能具有的四種能量轉移機制示意圖.....	11
圖 7 Er^{3+} - Gd^{3+} - Tb^{3+} 組合之量子剪裁機制示意圖.....	14
圖 8 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 之量子剪裁機制示意圖.....	16
圖 9 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0.5mol%) 之放射光譜：(a)以波長 202 nm 激發 Gd^{3+} , $^8\text{S}_{7/2}$ $\rightarrow ^6\text{G}_J$ 躍遷(red)；(b)以波長 273 nm 激發 Gd^{3+} , $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ 躍遷 (以 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 躍遷強度為歸一化基準).....	17
圖 10 以(a)274 (b)212 (c)172 nm 波長激發 $\text{K}_2\text{GdF}_5:\text{Tb}^{3+}$ 之量子剪裁機制圖...	18
圖 11 國家同步輻射中心真空紫外光-可見光譜儀實驗裝置示意圖.....	26
圖 12 可提供還原氣氛之雙氧化鋁坩堝反應裝置圖.....	27
圖 13 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 之單位晶格示意圖.....	32
圖 14 在 1250°C 所合成的 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ XRD 圖譜.....	33
圖 15 不同 Tb^{3+} 濃度摻雜的 $\text{Ba}_3(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)(\text{PO}_4)_3$ XRD 圖譜之比較.....	34
圖 16 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 之 SEM 圖.....	34
圖 17 以波長 273 nm(Gd^{3+} , $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$)、222 nm(Tb^{3+} , 4f5d)與 196 nm(Tb^{3+} , 4f5d) 分別激發 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : 5\% \text{Tb}^{3+}$ 所測得的放射光譜(以 378 nm 放射峰強度	

為歸一化基準).....	36
圖 18 分別以 542 nm($Tb^{3+}, ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)與 378 nm($Tb^{3+}, ^5D_3 \rightarrow ^7F_6$)波長監控量測 $Ba_3Gd(PO_4)_3: 5\%Tb^{3+}$ 所得的激發光譜(以 273 nm 吸收峰強度為歸一化...基準).....	37
圖 19 以波長 273 nm 與 196 nm 分別激發 $Ba_3Gd(PO_4)_3: 5\%Tb^{3+}$ 所產生的量子剪裁機制示意圖.....	38
圖 20 以 222 nm 激發 $Ba_3(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_3$ 交叉鬆弛效率與 Tb^{3+} 摻雜濃度之關係($x=1\sim11\%$) ($x=1\sim11\%$).....	40
圖 21 以 196 nm 激發 $Ba_3(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_3$ 交叉鬆弛效率與 Tb^{3+} 摻雜濃度之關係($x=1\sim11\%$).....	40
圖 22 以不同波長激發 $Ba_3(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_3$ 發光強度與 Tb^{3+} 摻雜濃度關係 ($x=1\sim11\%$).....	41
圖 23 以波長 222 nm 激發 $Ba_3Gd(PO_4)_3: 7\%Tb^{3+}$ 所得放射光譜與溫度關係之比較.....	42
圖 24 以波長 196 nm 激發 $Ba_3Gd(PO_4)_3: 7\%Tb^{3+}$ 所得放射光譜與溫度關係之比較.....	42
圖 25 於 12K 與 300K 以 542 nm($Tb^{3+}, ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)波長分別監控 $Ba_3Gd(PO_4)_3: 7\%Tb^{3+}$ 所測得的激發光譜之比較.....	43
圖 26 以波長 222nm 激發 $Ba_3Gd(PO_4)_3: 7\%Tb^{3+}$ 交叉鬆弛效率與溫度之關係.....	44
圖 27 $Sr_3Gd(PO_4)_3$ 之單位晶格示意圖.....	45
圖 28 在 1250°C 所合成 $Sr_3Gd(PO_4)_3$ XRD 圖譜.....	46
圖 29 不同濃度 Tb^{3+} 摻雜的 $Sr_3(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_3$ XRD 圖譜之比較($x=1\sim11\%$)....	47
圖 30 $Sr_3Gd(PO_4)_3$ 之 SEM 圖.....	47
圖 31 以波長 274 nm($Gd^{3+}, ^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$)、222.5 nm($Tb^{3+}, 4f5d$)與 196 nm	

(Tb ³⁺ , 4f5d)分別激發 Sr ₃ Gd(PO ₄) ₃ : 5%Tb ³⁺ 所測得的放射光譜(以波長 378.5 nm 放射峰為歸一化基準).....	49
圖 32 分別以監控波長 542 nm(Tb ³⁺ , ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅)與 378.5 nm(Tb ³⁺ , ⁵ D ₃ → ⁷ F ₆)量測 Sr ₃ Gd(PO ₄) ₃ : 5%Tb ³⁺ 所得的激發光譜(以 274 nm 吸收峰為歸一化基準).....	49
圖 33 以 222 nm 波長激發 Sr ₃ (Gd _{1-x} Tb _x)(PO ₄) ₃ 交叉鬆弛效率與 Tb ³⁺ 濃度之關係(x=1~11%).....	51
圖 34 以波長 196 nm 激發 Sr ₃ (Gd _{1-x} Tb _x)(PO ₄) ₃ 所得交叉鬆弛效率與 Tb ³⁺ 摻雜濃度之關係(x=1~11%).....	52
圖 35 以不同波長激發 Sr ₃ (Gd _{1-x} Tb _x)(PO ₄) ₃ 所得發光強度與 Tb ³⁺ 摻雜濃度之關係.....	52
圖 36 以波長 222 nm 激發 Sr ₃ Gd(PO ₄) ₃ : 7%Tb ³⁺ 放射光譜與溫度關係之比較.....	53
圖 37 以波長 196 nm 激發 Sr ₃ Gd(PO ₄) ₃ : 7%Tb ³⁺ 放射光譜與溫度關係之比較.....	54
圖 38 溫度 12K 與 300K 時，以 542 nm 為監控波長量測 Sr ₃ Gd(PO ₄) ₃ : 5% Tb ³⁺ 所得的激發光譜.....	55
圖 39 溫度 12K 時，以波長 273 nm 與 196 nm 分別激發 Sr ₃ Gd(PO ₄) ₃ : 5%Tb ³⁺ 所產生量子剪裁機制之比較.....	56
圖 40 在波長 196 nm 激發下 Sr ₃ Gd(PO ₄) ₃ : 7%Tb ³⁺ 交叉鬆弛效率與溫度之關係.....	57
圖 41 Ca ₈ MgGd(PO ₄) ₇ 之單位晶格示意圖.....	58
圖 42 在 1200°C 所合成的 Ca ₈ MgGd(PO ₄) ₇ 與參考樣品 XRD 圖譜.....	60
圖 43 不同濃度 Tb ³⁺ 摻雜 Ca ₈ Mg(Gd _{1-x} Tb _x)(PO ₄) ₇ XRD 圖譜之比較.....	60
圖 44 Ca ₈ MgGd(PO ₄) ₇ 之 SEM 圖.....	61
圖 45 以波長 273 nm(Gd ³⁺ , ⁸ S _{7/2} → ⁶ I ₁)、222 nm(Tb ³⁺ , 4f5d)與 196 nm (Tb ³⁺ , 4f5d)分別激發 Ca ₈ MgGd(PO ₄) ₇ : 9%Tb ³⁺ 所得放射光譜之比較(以 380 nm 為歸一化基準).....	61

圖 46 分別以 543 nm($Tb^{3+}, ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)與 380 nm($Tb^{3+}, ^5D_3 \rightarrow ^7F_6$)為監控波長 量測 $Ca_8MgGd(PO_4)_7: 9\%Tb^{3+}$ 所得的放射光譜之比較(以 273 nm 放 射峰為歸一化基準).....	62
圖 47 以波長 273 nm、222 nm 與 196 nm 分別激發 $Ca_8MgGd(PO_4)_7: 9\%Tb^{3+}$ 產生量子剪裁機制之比較.....	64
圖 48 以 222 nm 波長激發於 $Ca_8Mg(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_7$ 所得交叉鬆弛效率與 Tb^{3+} 摻雜濃度之關係($x=1\sim 15\%$).....	65
圖 49 以 196 nm 波長激發於 $Ca_8Mg(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_7$ 所得交叉鬆弛效率與 Tb^{3+} 摻雜濃度之關係($x=1\sim 15\%$).....	65
圖 50 $Ca_8Mg(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_7$ 中 Tb^{3+} 摻雜濃度與可見光發光強度關係之比 較.....	66
圖 51 在波長 222nm 激發下 $Ca_8MgGd(PO_4)_7: 9\%Tb^{3+}$ 放射光譜與溫度關係 之比較.....	67
圖 52 在波長 193 nm 激發下 $Ca_8MgGd(PO_4)_7: 9\%Tb^{3+}$ 放射光譜與溫度關係 之比較.....	68
圖 53 以監控波長 543 nm($Tb^{3+}, ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)分別於 12K 與 300K 量測 $Ca_8MgGd(PO_4)_7: 9\%Tb^{3+}$ 所得的激發光譜.....	68
圖 54 於溫度 12K 以波長 273 nm、222 nm 與 193 nm 分別激發 $Ca_8MgGd(PO_4)_7:$ $9\%Tb^{3+}$ 產生量子剪裁機制之比較.....	70
圖 55 在波長 222nm 激發下 $Ca_8MgGd(PO_4)_7: 9\%Tb^{3+}$ 交叉鬆弛效率與溫度 之關係.....	71
圖 56 在波長 193 nm 激發下 $Ca_8MgGd(PO_4)_7: 9\%Tb^{3+}$ 交叉鬆弛效率與溫度 之關係.....	71
圖 57 $Ba_3Gd(PO_4)_3: 7\%Tb^{3+}$ 之色度座標圖.....	76
圖 58 $Sr_3Gd(PO_4)_3: 7\%Tb^{3+}$ 之色度座標圖.....	76
圖 59 $Ca_8MgGd(PO_4)_7: 9\%Tb^{3+}$ 之色度座標圖.....	77