

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

螢光體 (phosphors)，是一種能夠將所吸收的能量轉換成電磁波形式放出的固態無機材料，而電磁波通常是以可見光區段為主要的放射形式。螢光系統中主要可分為主體晶格以及活化劑兩個部份，活化劑的選擇通常以稀土元素或過渡元素離子為主，並將少量的活化劑分佈在主體晶格中作為發光中心。

隨著科學技術的日新月異，照明設備也成為人們日常生活中不可或缺的一部分。傳統上使用最多的照明設備如省電燈泡或日光燈管，如圖 1 所示；將螢光材料粉體塗佈在真空玻璃的管壁內，並在燈具內填充汞 (Hg) 蒸氣，待氣態汞通電後隨即產生電漿並同時放出紫外光 (UV) 激發螢光粉，由於管壁上的螢光粉具有將紫外光轉換成可見光特性，因此肉眼所觀察到的發光現象即為螢光粉體轉換能量後的結果。此外，許多的電腦顯示器如 TFT-LCD 的背光源也有螢光材料的應用。

近年來，環保相關議題逐漸成為熱門話題，然而現今的照明設備由於含有汞而具有生物毒性，且汞蒸氣會造成燈具有發光延遲的問題，因此開發無汞照明成為相對重要的課題。無汞照明燈具中以惰性氣體如氙氣取代傳統的汞蒸氣作為填充氣體，因其是以環保觀點為主要考量，故又稱為綠

色照明。若以惰性氣體氙氣或氙氣-氬氣混合氣體取代汞蒸氣，游離後放射出 147 nm 或 172 nm 的真空紫外光 (vacuum ultraviolet, VUV)，因此真空紫外光激發的螢光材料也逐漸被廣泛地研究。

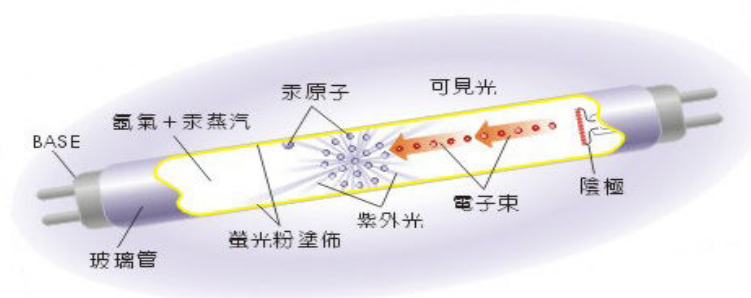


圖 1 傳統照明燈具示意圖<sup>[1]</sup>

此外，電漿顯示器面板 (plasma display panel, PDP) 亦為真空紫外激發螢光粉的應用之一。Bitzer 等人於 1964 年開始發展<sup>[2]</sup>，將紅、藍、綠等三種螢光粉塗抹在玻璃面板上，於各玻璃夾層中填充惰性氣體如氙氣、氬氣或其混合氣體，當電極通電後，氣體充電後產生真空紫外光，進而激發螢光粉產生可見光，透過調控電壓和時間可以獲得不同亮度和顏色所組成的動態畫面；如圖 2 所示。

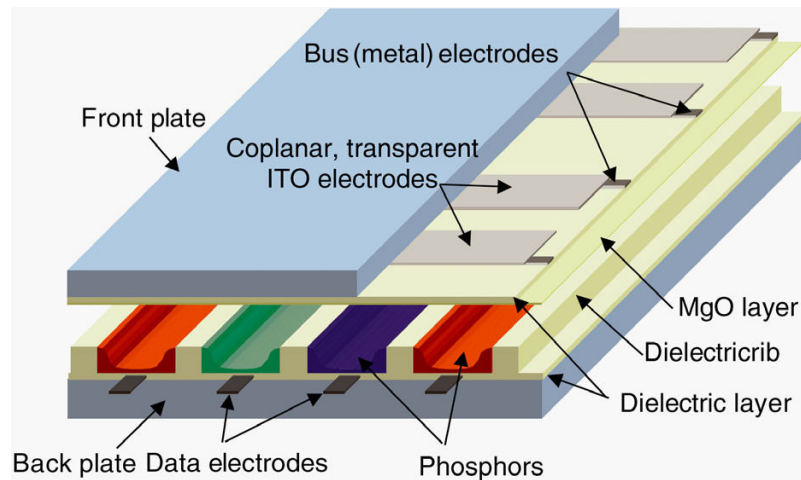


圖 2 電漿顯示器面板示意圖<sup>[2]</sup>

## 1.2 研究動機

由低壓惰性氣體作為填充氣體產生的真空紫外光，所釋放的能量如同準分子雷射（例如： $\text{Xe}_2$ ）般高於傳統填充汞蒸氣所釋放的近紫外光（Near Ultraviolet）能量<sup>[3]</sup>，然而惰性氣體卻存在放電光源能量效率（光子數/瓦）較低的問題；一個氣體的放電光源能量效率取決於氣體放電效率、螢光粉對紫外/真空紫外波段的吸收強度、高能光子轉換成可見光子過程中的能量損失以及螢光粉的量子效率<sup>[3]</sup>；目前文獻已知最高的氬氣放電效率（ $\sim 65\%$ ）<sup>[4]</sup>仍然低於汞的能量效率（ $\sim 75\%$ ），其中多數的能量損失發生在轉換過程中。

因此，設法提昇螢光粉的量子效率便成為另一項值得探討的重要主題。由於一個真空紫外光子的能量為一個可見光子的兩倍以上，理論上有足夠的能量轉換成兩個可見光子。因此，Dexter 於 1957 年發表論文中，首

次將此現象稱為量子剪裁效應（Quantum Cutting Effect）<sup>[5]</sup>，亦即吸收一個高能量光子可以放出兩個或一個以上的低能量光子，相當於將一個光子剪裁成兩個光子；如此，其量子效率（Quantum Efficiency）便有機會大於 100%。因此若能開發具有此類效應的螢光材料，將可提昇材料量子效率以彌補轉移過程中的能量損失，對於綠色照明光源效率的改善將有一定的幫助。



## 第二章 文獻回顧

### 2.1 稀土離子能階圖譜之發展

稀土元素(Rare-earth Elements)或稱鑷系元素對現代科技文明的發展扮演著極為關鍵的角色，是許多如照明顯示、光電信息、電子電磁等新興產業的重要原料。週期表中共有 17 個稀土元素，包含從鑷(La)到鑷(Lu)等 15 個元素以及同為 III B 族的釷(Sc)和釷(Y)；由於其原子大多具有未滿的  $4f5d$  軌域而具有相似的電子組態，一般可以通式  $[Xe]4f^n5d^m6s^2$  ( $n = 1\sim 14, m = 0$  或  $1$ ) 表示，而擁有一些獨特的物理性質，如：具有多樣性的可躍遷的電子能階以及激發態能階的半衰期較長( $10^{-2}\sim 10^{-6}$  秒)等特性，能量躍遷通道可多達 20 萬個，因此在光譜的應用範圍內形成了豐富的躍遷與放射。若能瞭解稀土離子光譜與能態之間的關聯性，將有助於稀土離子的發光基礎研究與應用。

稀土離子的放光大多來自於  $4f^n-4f^n$  躍遷所造成，因此對應在放射光譜上即屬於窄帶的特徵峰；由於  $4f^n$  軌域位於內部殼層，受到外圍  $5s^2$  及  $5p^6$  軌域的遮蔽，在此軌域間的躍遷受到外在晶場環境的影響較小，因此特定稀土離子  $4f^n$  能階分裂的情形在不同主體中都相當類似，產生如自由離子般的窄帶放射光譜。

稀土離子能階圖的量測實驗與能階計算的基礎約建立於 1960 年代，

Dieke 與其研究團隊首先於 1968 年發表關於稀土離子( $\text{Ln}^{3+}$ )的 4f 能階圖，以理論計算將稀土離子摻雜於  $\text{LaCl}_3$  主體晶格中，進而獲得相對應的能階項，並稱之為” Dieke Diagram “，如圖 3 所示，其能量範圍介於 0-42,000  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[6]</sup>，涵蓋了紅外光、可見光以及紫外光的波段。隨後，美國 Argonne 國家實驗室的 Carnall 等人於 1988 年利用比對理論計算與實驗數據的方式，提出摻雜各種稀土離子於  $\text{LaF}_3$  主體中的能階圖<sup>[7]</sup>，如圖 4 所示，成功將能階圖譜的範圍擴展到 50,000  $\text{cm}^{-1}$ 。

然而對於波數高於 50,000  $\text{cm}^{-1}$ ，亦即波長短於 200 nm 的真空紫外波段的光譜能階迄今仍少有熱烈的討論，其主要原因在於真空紫外波段的量測需要特殊的實驗設備與操作環境，如：同步輻射光源以及 VUV 量測儀器等大型設備；

此外，電子於不同能階間的躍遷需遵守選擇律(selection rule)，屬於宇稱禁制(parity-forbidden)的 4f→4f 躍遷受到屏蔽效應的影響，導致在實驗上不易被觀察到。近年來，由於對綠色產品如電漿面板顯示器與無汞螢光照明的需求日益增加<sup>[8,9]</sup>，真空紫外激發螢光粉的需求量也逐漸增多，以及同步輻射光源的操作技術愈趨進步，因此真空紫外波段稀土離子能階的相關探討也獲得較多的進展。

荷蘭的 Wegh 等人選擇  $\text{LiYF}_4$  作為稀土離子摻雜的主體，並且利用同步輻射裝置量測高能階躍遷，成功地將能光譜能階(級)擴展到 70,000  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[10]</sup>，

如圖 5 所示。

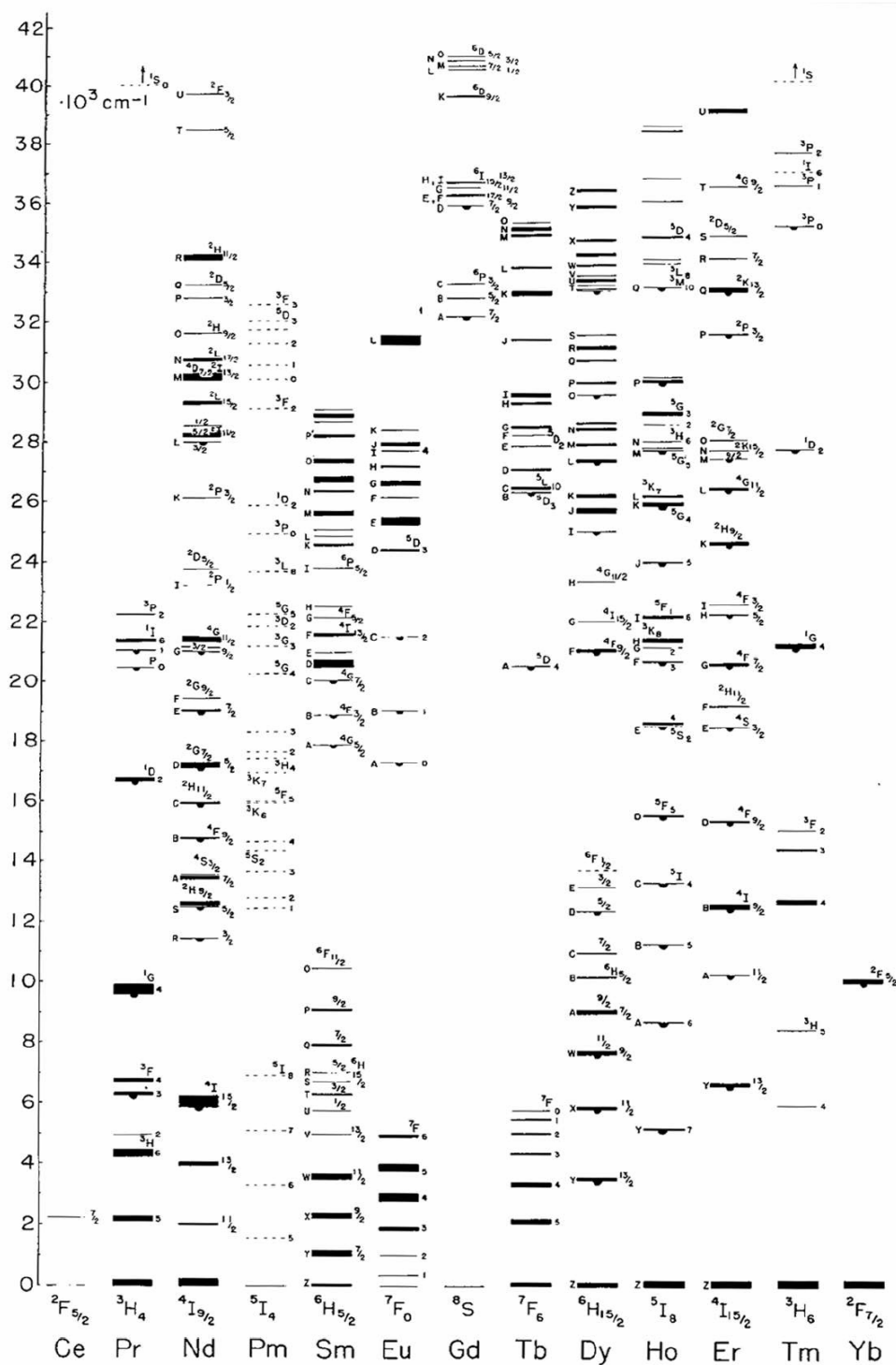


圖 3 稀土離子( $\text{Ln}^{3+}$ )摻雜於  $\text{LaCl}_3$  主體晶格之  $4f^n$  能階圖譜(Dicke diagram)<sup>[6]</sup>

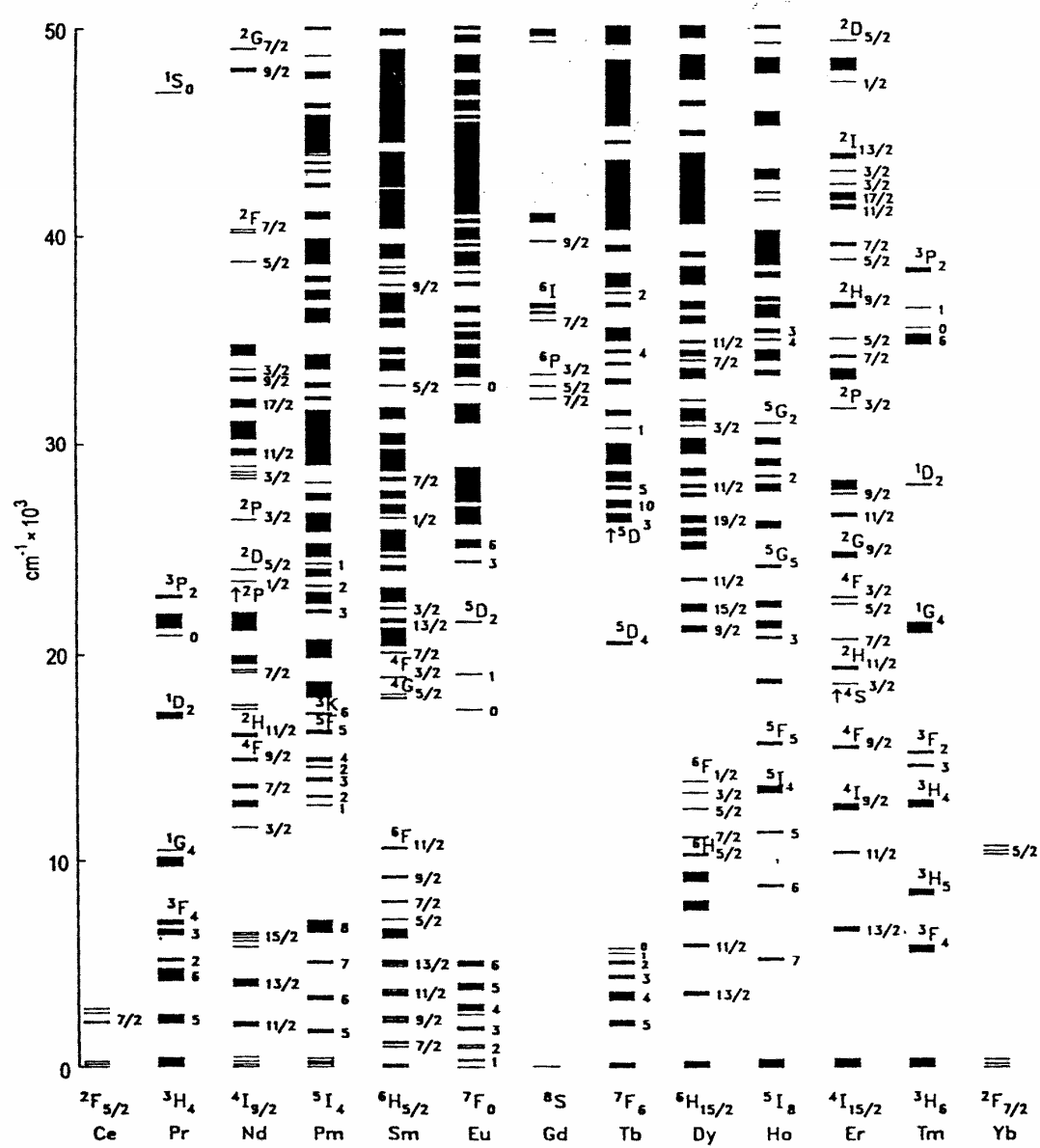


圖 4 稀土離子(Ln<sup>3+</sup>)摻雜於 LaF<sub>3</sub> 主體晶格之 4f<sup>n</sup> 能階圖譜(Dicke diagram)<sup>[7]</sup>



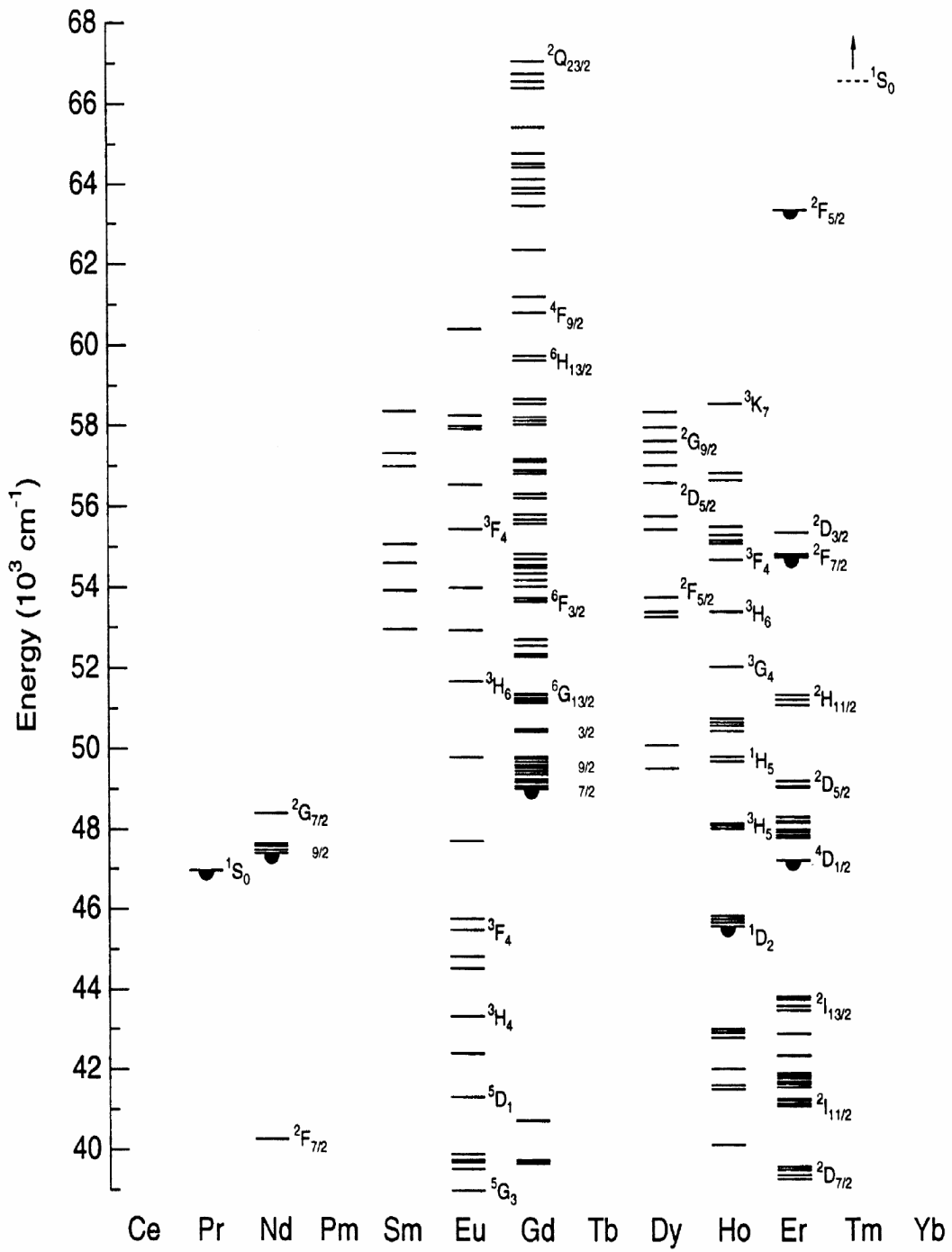


圖 5 稀土離子( $\text{Ln}^{3+}$ )摻雜於  $\text{LiYF}_4$  主體晶格之  $4f^n$  能階圖譜(Dicke diagram)<sup>[10]</sup>

## 2.2 量子剪裁效應

量子剪裁(Quantum cutting 或稱 Quantum splitting)的概念首度是由 Dexter 於 1957 年所提出，即利用下轉換機制(Downconversion mechanism)，吸收一個高能量光子後，放出兩個或一個以上的低能量光子，此種物理效應使得整體的理論量子效率(Quantum efficiency)有機會大於 100%<sup>[5]</sup>。

1974 年荷蘭 Philips 的 Sommerdijk 等人<sup>[11,32]</sup>和美國 GE 公司的 Piper 等人<sup>[12]</sup>同時發現個別摻雜單一稀土離子  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  於  $\text{YF}_3$  主體中，兩者皆具有量子剪裁的效應； $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$  所放射的兩個光子能量分別落在紫外光(UV)及紅外光(IR)的範圍，而  $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$  雖然可將 VUV 光子部份轉換成可見光子，即便量子效率有顯著的增加，但其主要的放光範圍在深紫光波段(~407 nm)，人類肉眼對此區域的光靈敏度相當低，故實質上的應用價值並不高。因此，為了能夠有效提昇螢光材料的發光強度與亮度，經由量子剪裁效應轉換後的兩個光子必須同時落在可見光區段，如此便能有助於相關產品的開發；而後美國的 Srivastava 等人發現單一摻雜  $\text{Pr}^{3+}$  離子於  $\text{LaB}_3\text{O}_6$ 、 $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$  與  $\text{SrAl}_2\text{O}_9$  等硼酸鹽、鋁酸鹽氧化物皆具有量子剪裁效應，但是其可見光波段的量子效率仍小於 100%<sup>[13,33,34]</sup>。

1999 年，Wegh 等人利用雙稀土離子  $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$  的搭配，並藉由不同離子之間的能量傳遞說明下轉換機制的過程，發現  $\text{LiGdF}_4$  摻雜  $\text{Eu}^{3+}$  離子具有可見光的量子剪裁效應，其量子效率高達 195%，並推論具有量子剪裁效應

的化合物可能產生的四種發光機制<sup>[14]</sup>。

如圖 6 所示，主體化合物中包含兩種不同的稀土離子 I 與 II，其中 I 代表具有高能階的稀土離子，II 則為進行能量轉移後並放出可見光的活化劑離子；此外，步驟①稱為交叉鬆弛(cross relaxation)，意指激發到高能態的電子會將部份的能量轉移到鄰近的活化劑離子，並轉而激發該離子到能量相當的能階；步驟②則為直接能量轉移(direct energy transfer)，意指電子經輻射或非輻射緩解後將剩餘能量傳遞到鄰近的活化劑離子。圖 6 中列舉了四種類型的量子剪裁機制，簡述如下：

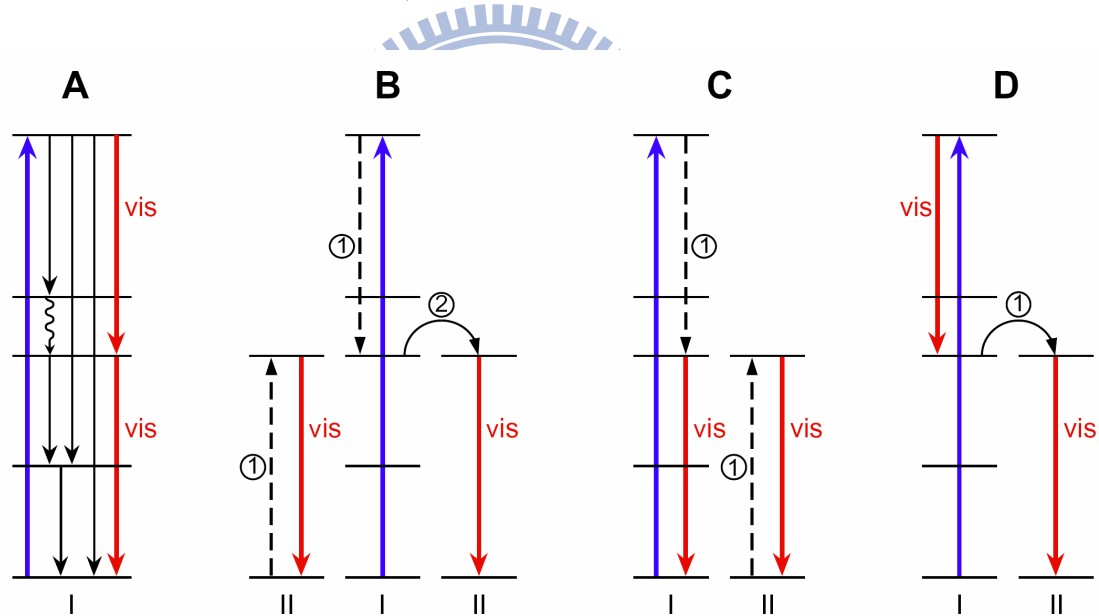


圖 6 量子剪裁化合物可能具有的四種能量轉移機制示意圖<sup>[14]</sup>

類型 A：以一高能光子激發離子 I，使其電子由基態躍遷到高能態，進而以兩階段放光的方式回到基態，過程中的能量緩解與放光都在離子 I 本身發生，此類型為透過單獨一個稀土離子完成的量子剪裁機制，又可稱之為

photon cascade emission<sup>[11,12]</sup>，如前述的  $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$  與  $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$  即屬於此類型。

然而由於在紅外及紫外波段的放射競爭，因此需考慮其適當的放射強度比例與波長範圍之分配，因此為能達到有效的能量轉移現象尚須考慮放射能階的強度比例與能量剪裁的波長範圍，由於紅外光及紫外光存在放射競爭的問題，故此類型的可見光量子剪裁機制仍未開發出較佳的螢光材料<sup>[15]</sup>。

類型 B：以一高能光子激發離子 I，使其電子躍遷到高能態，電子經由交叉鬆弛的方式回到較低的能階，而其所放出的能量則用以激發鄰近的離子 II，然後離子 II 藉由放出第一個可見光光子而回到基態，在低能激發態的離子 I 則將剩餘能量經由直接能量轉移傳遞到另一個離子 II，接著再放出第二個可見光光子；此類型屬於兩階段的能量轉移機制，由於此機制的放光都在可見光波段，若能量轉移過程都能有效進行，則有助於提昇可見光的量子效率，理論上應可達 200%。

類型 C：只包含單一能量轉移的過程。以一高能光子激發離子 I，使其電子躍遷到高能態，然後經由交叉鬆弛的方式，離子 I 會回到較低的能階，而其所放出的能量則用以激發鄰近的離子 II，接著離子 II 回到基態並同時放出第一個可見光光子；在低能階的離子 I 則直接回到基態，並再放出第二個可見光光子；此類型屬於單一能量轉移機制。

類型 D：只包含單一能量轉移的過程。以一高能光子激發離子 I，使其電子躍遷到高能態，然後離子 I 以輻射緩解的方式放射出第一個可見光光子

同時回到較低能的激發態；在低能階的離子 I 再將剩餘的能量經由直接能量轉移到離子 II 上，然後再放出第二個可見光光子。

上述由 Wegh 等人提出之量子剪裁機制可作為研究量子剪裁效應的重要基礎。隨後，2000 年 Oskam 等人探討了含有  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$  組合的氟化物<sup>[16]</sup>，發現  $\text{Er}^{3+}$  可作為主要的量子剪裁中心，而其量子效率可達 130%。如圖 7 所示，以一高能光子激發  $\text{Er}^{3+}$  到高能態後，能量經由  $\text{Er}^{3+}$  與  $\text{Gd}^{3+}$  間的交叉鬆弛激發  $\text{Gd}^{3+}$  到  ${}^6\text{D}_J$  能階，然而  $\text{Er}^{3+}$  剩餘的能量以非輻射緩解(nonradiation relaxation)的方式降至其  ${}^4\text{S}_{3/2}$  能階，進而再放出第一個綠光光子，接著，傳遞至  $\text{Gd}^{3+}$  上的能量緩解降至  ${}^6\text{P}_J$  能階後，再以直接能量轉移的方式傳遞給  $\text{Tb}^{3+}$ ，由  $\text{Tb}^{3+}$  放出第二個綠光光子。2003 年中國大陸的 Liu 與其研究團隊藉由  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$  組合在  $\text{BaF}_2:\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  的化合物中發現量子剪裁的現象，並估計 194% 的可見光量子效率<sup>[17]</sup>。

由於  $\text{Gd}^{3+}$  離子屬於宇稱禁制的 f-f 躍遷，若能搭配一敏化劑離子協助將能量有效傳遞至  $\text{Gd}^{3+}$  離子，如此便能改善該離子對 VUV 吸收效率低的問題。2004 年荷蘭的 Babin 等人將  $\text{Pb}^{2+}$  作為一敏化劑(sensitizer)摻雜在  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$  組合的氟化物量子剪裁螢光體中，探討其發光特性對能量傳遞的影響<sup>[18]</sup>；同年，Kodama 等人將  $\text{Eu}^{3+}$  離子摻雜入氟化物主體中，研究發生交叉鬆弛能量轉移的機率，並探討  $\text{Eu}^{3+}$  的摻雜濃度與晶格結構對量子剪裁效率的影響<sup>[19]</sup>。近年來，隨著真空紫外波段能階圖譜的確立與多樣化量子剪

裁機制的建立，關於量子剪裁效應相關題材的探討也獲得較大的進展。

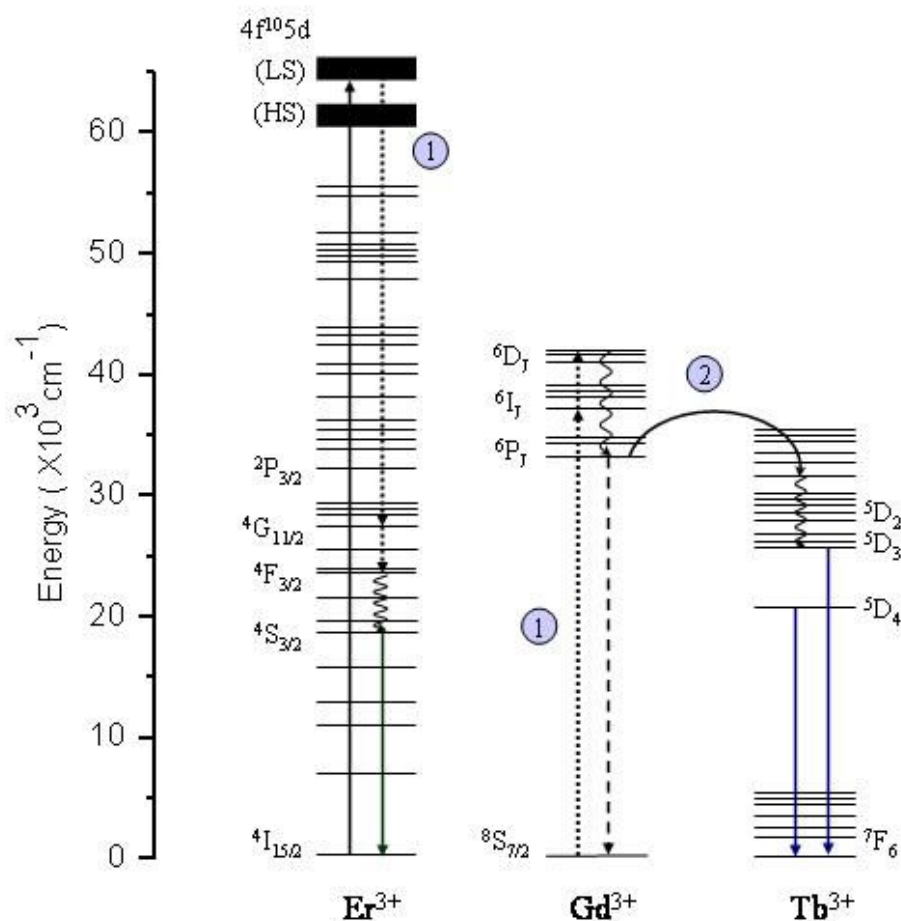


圖 7  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$ 組合之量子剪裁機制示意圖<sup>[16]</sup>

## 2.3 量子剪裁效率之計算

若能瞭解量子剪裁效應對整體量子效率的貢獻，將有助於推導相關的  
 能量轉移機制與理論探討，因此計算量子剪裁所提昇的效率值為一重要之  
 環節。傳統上，螢光材料的量子效率(QE)可藉由積分球搭配螢光光譜儀量  
 測而得，但局限於儀器得量測波長只能到 330 nm，對於能量較高的深紫外

光及真空紫外光波段則無法進行有效得量測，因此，相對於傳統應用的螢光材料，真空紫外激發的螢光材料目前上無法直接由儀器量測其效率值。

本研究以 Wegh 所提出的  $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$  模型作為計算的理論基礎，並配合實驗所測得的光譜數據，推算量子剪裁效率(Quantum cutting yield)與整體的量子效率<sup>[14,16]</sup>。圖 8 為  $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0.5mole%)，此模型屬於類型 B 的量子剪裁機制，利用雙稀土離子組合與雙步驟的能量轉移過程發生量子剪裁效應，並以  $\text{Gd}^{3+}$  作為離子 I 負責吸收高能 VUV 光子， $\text{Eu}^{3+}$  則作為離子 II 扮演發光中心的角色；當以波長 202 nm 的高能光束激發螢光體時，可激發  $\text{Gd}^{3+}$  的基態( $^8\text{S}_{7/2}$  能階)電子躍遷到  $^6\text{G}_J$  能階，然後經由交叉鬆弛的過程將部份能量傳遞給鄰近的  $\text{Eu}^{3+}$  並降至  $^6\text{P}_{7/2}$ ，接著， $\text{Eu}^{3+}$  接受了能量後便從基態( $^7\text{F}_J$  能階)激發到  $^5\text{D}_0$ ，進而放出第一個紅光光子。隨後， $\text{Gd}^{3+}$  將剩餘的能量透過直接能量轉移從  $^6\text{P}_{7/2}$  傳遞給另一個  $\text{Eu}^{3+}$  的相對能階( $^5\text{H}_J$ )，並緩解到  $^5\text{D}_J$  後放出第二個紅光光子。此機制中的兩階段  $\text{Eu}^{3+}$  放光( $^5\text{D}_J \rightarrow ^7\text{F}_J$ )皆落在可見光的波段，必須搭配由不同激發波長所測得的螢光放射光譜(Photoluminescence Spectra, PL)才能判定是否具有量子剪裁效應。

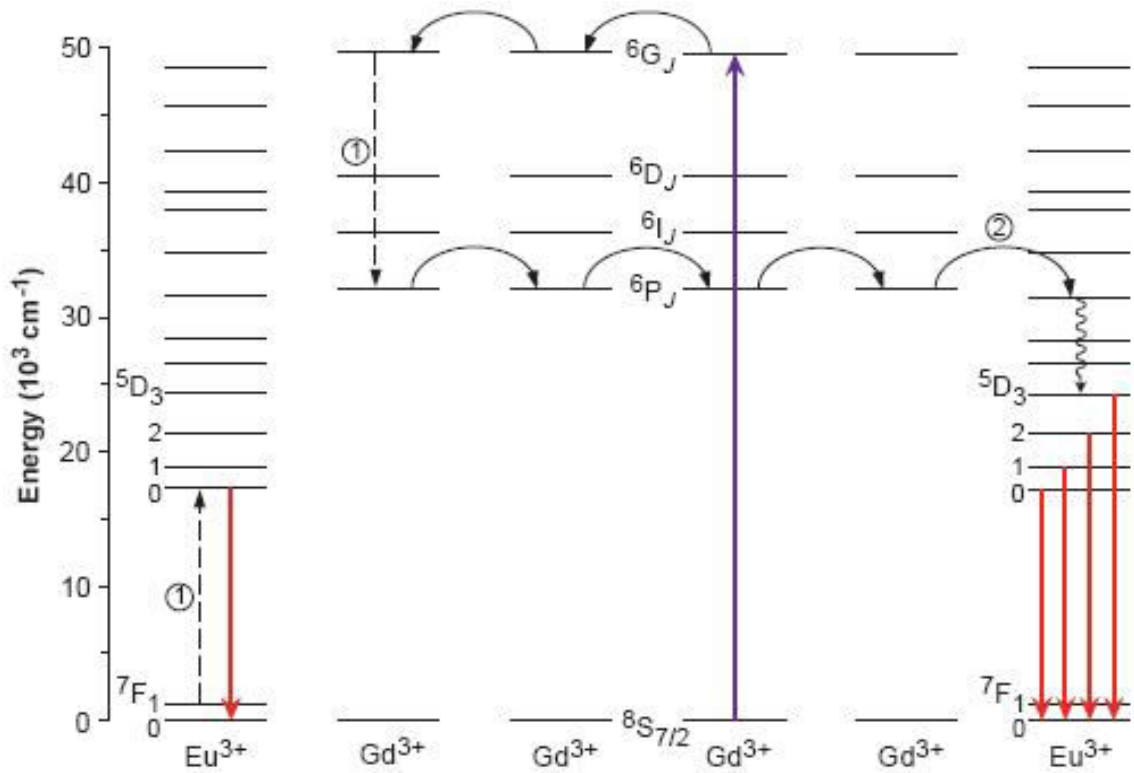


圖 8 LiGdF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>之量子剪裁機制示意圖<sup>[14,16]</sup>

圖9為LiGdF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>(0.5mole%)的放射光譜；紫線(b)代表光源以273 nm的激發波長將Gd<sup>3+</sup>離子由基態激發到<sup>6</sup>I<sub>J</sub>能階，此能量並不足以發生可見光量子剪裁，但圖中可清楚觀察到Eu<sup>3+</sup>離子在<sup>5</sup>D<sub>0,1,2,3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub>各放射能階相對的放光強度比例(normal branching ratio)，亦即受到多聲子緩解與發光衰減的影響，當激發波長高於Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>3</sub>能階，<sup>5</sup>D<sub>J</sub>各放射強度的相對比例應維持不變。紅線部份代表光源以202 nm的激發波長將Gd<sup>3+</sup>離子由基態激發到<sup>6</sup>G<sub>J</sub>能階，當以<sup>5</sup>D<sub>1</sub>為強度比較基準並與紫線部份作對照，可發現紅線部份<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub>的放射比例明顯地增加；由於高能激發態的Gd<sup>3+</sup>離子藉由交叉鬆弛步驟將能量轉移給鄰近的Eu<sup>3+</sup>並緩解到<sup>6</sup>P<sub>J</sub>能階，相當大小的能量將Eu<sup>3+</sup>從<sup>7</sup>F<sub>J</sub>激發至<sup>5</sup>D<sub>0</sub>並放



出紅光，同時對 $^5D_{1,2,3}$ 放射並不造成影響，此為量子剪裁效應的強烈證據。

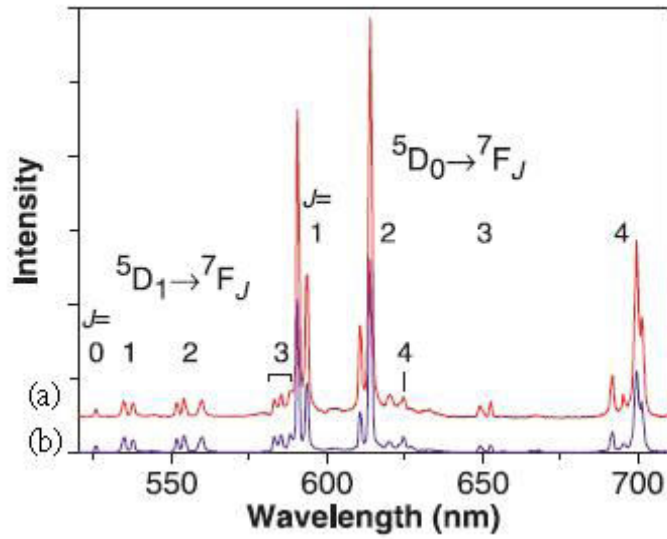


圖9 LiGdF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> (0.5mol%)之放射光譜：(a)以波長202 nm激發Gd<sup>3+</sup>, S<sub>7/2</sub> → <sup>6</sup>G<sub>J</sub>躍遷(red)；(b)以波長273 nm激發Gd<sup>3+</sup>, S<sub>7/2</sub> → <sup>6</sup>I<sub>J</sub>躍遷(以<sup>5</sup>D<sub>1</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub>躍遷強度為歸一化基準)<sup>[14,16]</sup>

為了計算量子剪裁效應增加的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>放射比例，便將<sup>5</sup>D<sub>1,2,3</sub>的放射強度歸一化(normalization)處理作為比較的基準，並以直接能量轉移的量子效率設100%，以下為方程式推導過程：

$$\frac{P_{CR}}{P_{CR} + P_{DT}} = \frac{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6G_J} - R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6I_J}}{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6I_J} + 1} \dots\dots(1)$$

P<sub>CR</sub>：藉由交叉鬆弛步驟發生能量轉移的機率

P<sub>DT</sub>：藉由直接能量轉移步驟發生能量轉移的機率

然而高能激發的量子剪裁效應可修正為下式<sup>[20]</sup>，並將之導入(1)式而得

(2)式：

$$\begin{aligned}
P_{CR} + P_{DT} &= R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6G_J} - R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6I_J} + R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6I_J} + 1 \\
&= R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6G_J} + 1
\end{aligned}$$

$$\frac{P_{CR}}{P_{CR} + P_{DT}} = \frac{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6G_J} - R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6I_J}}{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6G_J} + 1} \dots\dots(2)$$

由(2)式計算結果即為發生量子剪裁效應的量子效率，而整體量子效率則須再加上原來假設的完全能量轉移100%，所求即為整體的理論量子效率。然而實際狀況並非如此單純，必須考慮能量轉移過程中因為非輻射緩解所造成的能量耗損，因此，目前仍無法直接估算整體量子效率的絕對值。

Lee等人於2004年發現 $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ 此一 $Gd^{3+}-Tb^{3+}$ 離子組合的化合物具有量子剪裁效應，經由計算後所得的量子效率接近190%，隨後並提出相關的量子剪裁機制模型<sup>[31]</sup>。

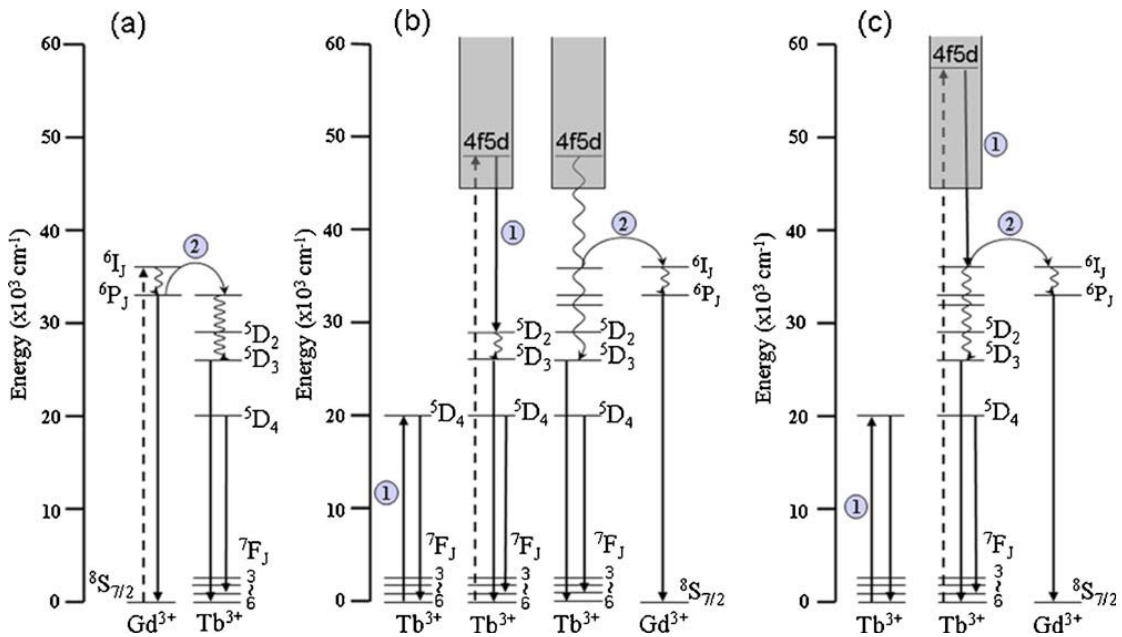


圖 10 以(a)274 (b)212 (c)172 nm 波長激發  $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ 之量子剪裁機制圖

如圖 10 所示，當以 212nm 與 174nm 等波長激發  $Tb^{3+}$  到 4f5d 高能態後，部份能量會藉由交叉鬆弛(步驟①)的過程轉移到另一個鄰近的  $Tb^{3+}$  離子，同時激發其到  $^5D_4$  能階並進行第一個綠光光子的放射；而原先被激發到高能態的  $Tb^{3+}$  離子會將剩餘的能量經由非輻射緩解過程緩解至  $^5D_3$  與  $^5D_4$  能階並放射出第二個綠光光子；其中，當  $Tb^{3+}$  離子進行輻射與非輻射緩解的過程中，部份的能量會藉由直接能量轉移(步驟②)傳遞到  $Gd^{3+}$  離子相對應的能階( $^6I_J$ )上，隨後進行非輻射緩解到  $^6P_J$  能階並放射。

此模型中，在 274nm 波長的激發下，只能激發  $Gd^{3+}$  離子到  $^6I_J$  能階，並沒有量子剪裁的發生，但由理論推導而出的公式中，必須存在一個可以和發生量子剪裁效應波長相互比較的基準作為能階放射的對照組，因此才有利於 normal branching ratio 的判別、比較與計算。由上述可知，量子剪裁效應主要發生於  $Tb^{3+}$  與  $Tb^{3+}$  離子間的能量轉移過程，並且需透過不同激發波長量測而得的放射與激發光譜進行分析。

## 2.4 量子剪裁螢光體之設計與應用

高效率可見光量子剪裁螢光材料的設計，除了必須具備量子剪裁效應外，同時在真空紫外與可見光波段要有良好的吸收與放射，為了能順利將高能階的激發能量傳遞到可見光能階放射，通常都會加入一適當的敏化劑做為能量轉移的中間媒介，具有高能態激發能階的稀土離子因為對真空紫外光有優秀的吸收能力往往是最佳的搭配選擇；例如： $Gd^{3+}-Eu^{3+}$ 、 $Er^{3+}-Eu^{3+}$ 、 $Gd^{3+}-Tb^{3+}$  或  $Er^{3+}-Gd^{3+}-Tb^{3+}$ 。

另外，主體材料的能隙(band gap)值必須大於 3.0 eV，才不致吸收可見光，為了減少因晶格振動而造成效率降低，主體晶格的選擇通常需具有低聲子振動能量(phonon energy)；氟化物因具有較低的聲子能量，目前以氟化物為主體者仍具有較佳的量子剪裁效應，如表 1 所示。然而氟化物的機械強度差、合成過程複雜、化學穩定性低、成本高不易量產，通常易損傷且易潮解，因此除了氟化物主體材料外，氧化物主體材料亦為另一選擇。相對於氟化物而言，氧化物的化學穩定性高、合成簡便，但其聲子能量也大幅增加，能量的損失可能降低量子剪裁的效率。然而目前市面上的主流商品仍以氧化物居多，雖然與氟化物相比，氧化物主體仍然具有很大的改進空間，因此亦具有相當的研究開發潛力。表 5 所示為近年來較顯著的量子剪裁螢光體的研究進展。

氧化物中磷酸鹽合成反應佳、製備後的產物化學性質穩定、原料價格

低廉且取得容易，再者，磷酸鹽主體於真空紫外波段有良好的吸收能力<sup>[35]</sup>，因此適合作為發展量子剪裁螢光體的材料。

表 1 各型量子剪裁氟化物量子效率之比較

| 量子剪裁螢光體   | 理論量子效率       | 參考文獻   |
|---|--------------|--|
| $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$                    | 140%         | Sommerdijk et al.<br><i>J Lumin.</i> <b>1974</b> , 8, 344          |
| $\text{LiYF}_4:\text{Gd}^{3+}$                  | NA (UV, Vis) | Wegh et al.<br><i>Phys. Rev. B</i> <b>1997</b> , 56, 13841         |
| $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$                 | 190% (Vis)   | Wegh et al.<br><i>Science</i> <b>1999</b> , 283, 663               |
| $\text{LiGdF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ | 130% (Vis)   | Oskam et al.<br><i>J. Aolly Cpd.</i> <b>2000</b> , 300-301, 421    |
| $\text{KYF}_4:\text{Er}^{3+}$                   | NA (UV, Vis) | Khaidukov et al.<br><i>Optical Materials</i> <b>2002</b> , 19, 365 |
| $\text{BaF}_2:\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$   | 194%         | Liu et al.<br><i>J. Lumin.</i> <b>2003</b> , 101, 155              |
| $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$                 | 160% (Vis)   | You et al.<br><i>J. Lumin</i> <b>2004</b> , 110, 95                |

註：NA = Not available; UV=紫外光波段放光; Vis=可見光波段放光

表 2 近年量子剪裁螢光體的發光特性與理論效率

| 螢光材料  | 激發波長(nm) | 量子效率(%) | 參考文獻   |
|---|----------|---------|--|
| LiGdF <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>  | 202      | 190     | R. T. Wegh, <i>et al.</i> ,<br>Science, <b>283</b> , 663, 1999                 |
| KGd <sub>3</sub> F <sub>10</sub> :Eu <sup>3+</sup>  | 202      | 165     | N. Kodama, <i>et al.</i> ,<br>Appl. Phys. Lett., <b>84</b> , 21, 2004          |
| K <sub>2</sub> GdF <sub>5</sub> :Tb <sup>3+</sup>   | 212      | 189.1   | T. J. Lee, <i>et al.</i> ,<br>Appl. Phys. Lett., <b>89</b> , 131121, 2006      |
| (Yb <sub>x</sub> Gd <sub>1-x</sub> )Al <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> | 485      | 196     | Q. Y. Zhang, <i>et al.</i> ,<br>Appl. Phys. Lett., <b>90</b> , 021107, 2007    |
| GdBO <sub>3</sub> :Tb <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>  | 486      | 182     | Q. Y. Zhang, <i>et al.</i> ,<br>Appl. Phys. Lett., <b>90</b> , 061914, 2007    |
| CaF <sub>2</sub> :Tb <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>   | 484      | 155     | S. Ye, <i>et al.</i> ,<br>Appl. Phys. Lett., <b>92</b> , 141112, 2008          |
| K <sub>2</sub> GdF <sub>5</sub> :Eu <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup>                                  | 172      | 138     | T. u Lee, <i>et al.</i> ,<br>Appl. Phys. Lett., <b>92</b> , 081106, 2008       |
| KLiGdF <sub>5</sub> :Eu <sup>3+</sup>   | 202      | 140     | N. Kodama, <i>et al.</i> ,<br>J. Appl. Phys., <b>98</b> , 103515, 2005         |
| LiGdF <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>  | 202.25   | 158     | P. Vergeer, <i>et al.</i> ,<br>J. Lumin., <b>121</b> , 456, 2006               |
| BaGdF <sub>5</sub> :Tb <sup>3+</sup>  | 215/187  | 168/180 | H.Y. Tzeng, <i>et al.</i> ,<br>J. Lumin., <b>122</b> , 917, 2007               |
| GdF <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>  | 160      | 170     | R. Hua, <i>et al.</i> ,<br>Nanotechnology, <b>17</b> , 1642, 2006              |
| SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> :Pr <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup>                               | 205      | 147     | Z. Nie, <i>et al.</i> ,<br>Optical Letters, <b>32</b> , 8, 2007                |
| β-YF <sub>3</sub> :Pr <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>  | 482      | 194     | D. Chen, <i>et al.</i> ,<br>Optical Letters, <b>33</b> , 16, 2008              |
| LaF <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>   | 468      | 162     | S. Ye, <i>et al.</i> ,<br>Optics Express, <b>16</b> , 12, 2008                 |
| (Yb <sub>x</sub> Y <sub>1-x</sub> )PO <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup>                                  | 489      | 188     | P. Vergeer, <i>et al.</i> ,<br>Physical Review B, <b>71</b> , 014119, 2005     |
| ScBO <sub>3</sub> :Gd <sup>3+</sup> , ScPO <sub>4</sub> :Gd <sup>3+</sup>                             | 160/157  | 180/192 | S. P. Feofilov, <i>et al.</i> ,<br>Physical Review B, <b>74</b> , 085101, 2006 |
| (BaF <sub>2</sub> ) <sub>0.6</sub> (GdF <sub>3</sub> ) <sub>0.4</sub> :Pb <sup>2+</sup>               | 184      | 120     | V. Babin, <i>et al.</i> ,<br>Radiation Measurements, <b>38</b> , 767,<br>2004  |

## 第三章 實驗方法與步驟

### 3.1 實驗藥品

- (1) 碳酸鋇 (Barium carbonate,  $\text{BaCO}_3$ , 99+%, Sigma-Aldrich Chemicals, Company Inc., U.S.A.)
- (2) 碳酸鋇 (Strontium carbonate,  $\text{SrCO}_3$ , 99.9+%, Sigma-Aldrich Chemicals, Company Inc., U.S.A.)
- (3) 碳酸鈣 (Calcium carbonate,  $\text{CaCO}_3$ , 99+%, Sigma-Aldrich Chemicals, Company Inc., U.S.A.)
- (4) 氧化鎂 (Magnesium oxide,  $\text{MgO}$ , 99+%, Sigma-Aldrich Chemicals, Company Inc., U.S.A.)
- (5) 磷酸氫二銨 (Di-Ammonium hydrogen phosphate,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , GR for analysis, MERCK)
- (6) 氧化銩 (Terbium(III,IV) oxide,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , 99.9%, Sigma-Aldrich Chemicals, Company Inc., U.S.A.)
- (7) 氧化釷 (Gadolinium oxide,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 99.9%, Sigma-Aldrich Chemicals, Company Inc., U.S.A.)
- (8) 奈米級氧化釷 (Gadolinium oxide,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , nanopowder, 99.9+%, Sigma-Aldrich Chemicals, Company Inc., U.S.A.)

## 3.2 儀器設備

### (1) 高溫爐組 (High Temperature Furnaces)

使用新店市陵勝企業公司生產的箱型爐，加熱空間約為 7,056 cm<sup>3</sup>，配備 Eurotherm 818P 型溫控器及矽化鉬加熱元件，最高溫可達 1700°C 以及美國 Lindberg 公司生產的程式控溫箱型爐，加熱空間約為 9,880 cm<sup>3</sup>，溫度上限為 1100°C。以及桃園縣平鎮市奇豪電熱有限公司生產的程式控溫升降型高溫爐溫度上限為 1600°C，加熱空間分別為 5,915 cm<sup>3</sup> 和 11,340 cm<sup>3</sup>。

### (2) X光繞射儀 (X-ray Diffractometer)

X光繞射儀為 Bruker AXS D8 advance 機型，其光源為銅靶，功率為 2.2 KW。X光源產生之原理為利用 40kV 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 $\alpha$ 1 X射線，量測時之操作電流為 20 mA。掃描範圍之  $2\theta$  值為 10 至 80 度，掃描模式為  $2\theta/\theta$ ，掃描速率為每分鐘 10 度，量測前先將樣品研磨成均勻細粉，固定在樣品槽上進行量測；必要時以矽粉做為內標，以校正繞射峰之  $2\theta$  值。最後利用 DIFFRAC plus Evaluation 軟體處理數據及圖譜。

### (3) 同步輻射光源

為研究量子剪裁效應，必須掌握適當的真空紫外光源設備，同時該光源須具有穩定、高強度、光束線準直、節省時間以及輻射連續等特性。單就光源而言，雷射應屬實驗室的最佳光源，但是目前雷射光源在使用上有



其侷限性，尤其當波長在真空紫外光區時，使用上不但不方便且輸出的光強度比在可見光區時弱了4到7個數量級。反觀同步輻射光源，其在真空紫外光區不但連續且具可調性，除了方便外，光源之強度更遠勝於傳統光源與雷射光源。因此同步輻射提供了一個真空紫外光區的連續性絕佳光源，極適合用來研究量子剪裁效應。故本研究即利用國家同步輻射研究中心的真空紫外光源，進行稀土螢光體真空紫外光譜與量子剪裁效應之研究。

#### (4)真空紫外光譜儀 (Vacuum Ultraviolet Photospectrometer)

使用國家同步輻射中心(NSRRC) BL03A (HF-CGM High Flux Beamline) 所架設之光致發光光譜量測系統(Photo-luminescence system)，結合同步輻射中心光束線所提供的真空紫外光作為激發光源。如圖 11 所示，該裝置使用 LiF 作為分光片來校正真空紫外光入射光源的強度。測量前首先將樣品固定在樣品槽上，再置入量測室中抽真空，當真空度到達  $10^{-6}$  Torr 以下即可開始測量。量測時掃瞄速度為 5 Å/sec 或更小，而當測定放射光譜時，掃瞄波長範圍設定為 300 nm ~ 800 nm，單光儀光柵調為 0.5 x 0.5 mm；在測定激發光譜時，其掃瞄範圍設定為 125 nm ~ 300 nm，單光儀光柵則調成 2.0 x 2.0 mm。

#### (5) 螢光光譜儀 (Spectrofluorimeter, PL光譜儀)

使用美國 Jobin Yvon-Spex Instruments S. A. Inc. 公司所製 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀，搭備 450W 氙燈與 Hamamatsu Photonics 所製造

R928 型光電倍增管為偵測器，掃描波長範圍為 200 nm 至 1000 nm。

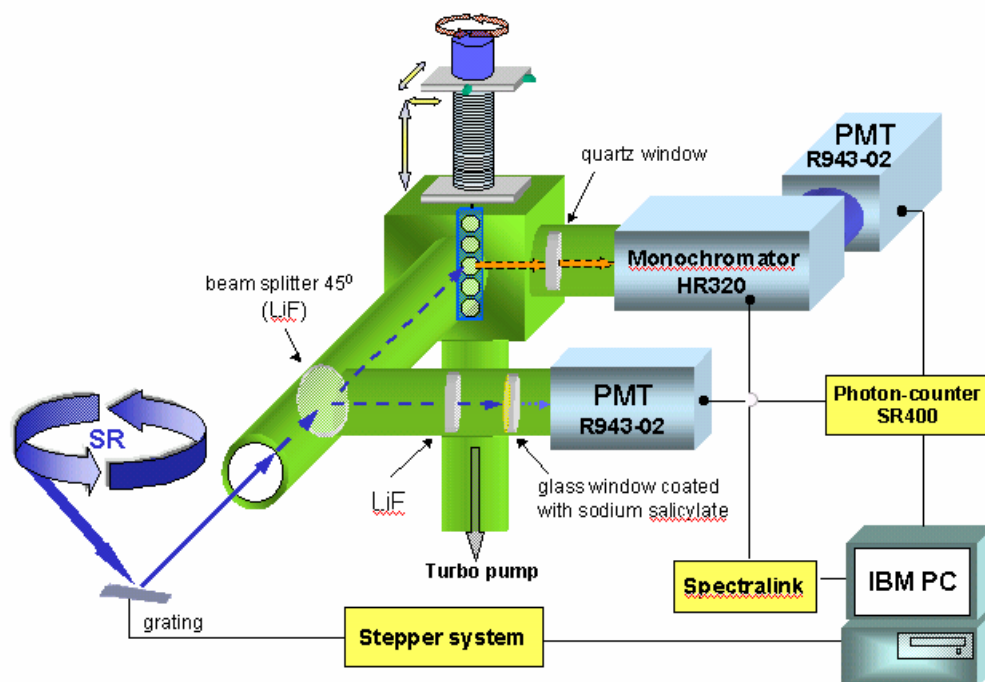


圖 11 國家同步輻射中心真空紫外光-可見光譜儀實驗裝置示意圖

### 3.3 實驗步驟與流程

本研究使用高溫固態法製備所有螢光體，燒結完成後將粉體研磨並利用 X 光粉末繞射儀確認樣品晶相之後，隨即利用國家同步輻射研究中心所提供的深紫外與真空紫外波段光源進行螢光體發光特性之研究，並探討與量子剪裁效應相關的原理與現象。由於反應大多需要在還原氣氛下進行，本實驗利用石墨還原氣氛之氧化鋁裝置進行，如圖 12 所示；將稱量好的反應物粉體裝入一小型的加蓋坩堝中，再將此坩堝放入已稱好約 6 分滿石墨粉的大型加蓋坩堝內，由於石墨在高溫下容易與氧氣反應而具有還原能力，可確保內層坩堝內的粉體不易與周遭空氣氧化，以下則為各樣品的合成步驟流程圖。

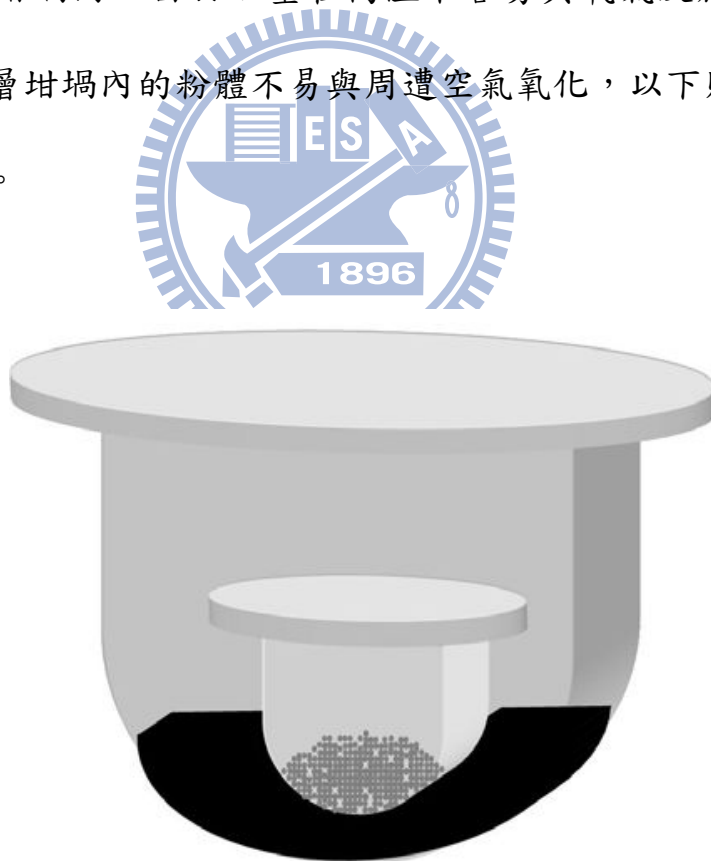
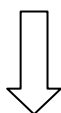


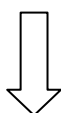
圖 12 可提供還原氣氛之雙氧化鋁坩堝反應裝置圖

### 3.3.1 Ba<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> 螢光體之合成

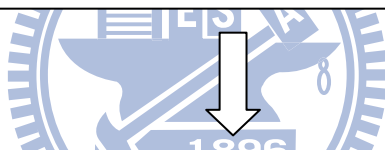
$3\text{BaCO}_3 + 0.5\text{Gd}_2\text{O}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 + 6\text{NH}_3(\text{g}) + 4.5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
依上述反應式之比例，秤取適當計量的起始物碳酸鋇 BaCO<sub>3</sub>、氧化釷 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、磷酸氫二銨(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>，將其均勻混合並以瑪瑙研鉢磨勻，接著將其放入氧化鋁小坩堝中加蓋，並放進盛有石墨粉的加蓋大坩堝。



置入高溫爐中，分別在 900~1300°C 下燒結 8 小時，自然冷卻置室溫，取出後在瑪瑙研鉢中研磨均勻。

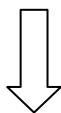


測量不同合成條件下所得樣品之 X 光粉末繞射圖譜，並與資料庫比對，藉以獲取最佳的主體合成條件。

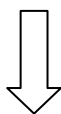


$3\text{BaCO}_3 + 0.5(1-x)\text{Gd}_2\text{O}_3 + x/4\text{Tb}_4\text{O}_7 + 3(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Ba}_3(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)(\text{PO}_4)_3 + 6\text{NH}_3(\text{g}) + 4.5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  其中  $x = 1\sim 11\%$

依上述反應式之比例，秤取適當計量的起始物碳酸鋇 BaCO<sub>3</sub>、氧化釷 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、氧化銩 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、磷酸氫二銨(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>，將其均勻混合並以瑪瑙研鉢磨勻，接著將其放入氧化鋁小坩堝中加蓋，並放進盛有石墨粉的加蓋大坩堝。



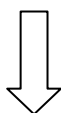
置入高溫爐中，分別在 1250°C 下燒結 8 小時，自然冷卻置室溫，取出後在瑪瑙研鉢中研磨均勻。



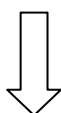
將燒結所得的摻雜不同濃度樣品測量 X 光粉末繞射圖譜，並與資料庫比對，並於同步輻射中心進行 VUV 光譜量測與分析。

### 3.3.2 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tb}^{3+}$ 螢光體之合成

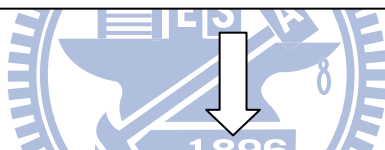
$3\text{SrCO}_3 + 0.5\text{Gd}_2\text{O}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 + 6\text{NH}_3(\text{g}) + 4.5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
依上述反應式之比例，秤取適當計量的起始物碳酸鋇  $\text{SrCO}_3$ 、氧化釷  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、磷酸氫二銨  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，將其均勻混合並以瑪瑙研鉢磨勻，接著將其放入氧化鋁小坩堝中加蓋，並放進盛有石墨粉的加蓋大坩堝。



置入高溫爐中，分別在  $900\sim 1300^\circ\text{C}$  下燒結 8 小時，自然冷卻置室溫，取出後在瑪瑙研鉢中研磨均勻。



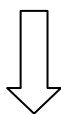
測量不同合成條件下所得樣品之 X 光粉末繞射圖譜，並與資料庫比對，藉以獲取最佳的主體合成條件。



$3\text{SrCO}_3 + 0.5(1-x)\text{Gd}_2\text{O}_3 + x/4\text{Tb}_4\text{O}_7 + 3(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Ba}_3(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)(\text{PO}_4)_3 + 6\text{NH}_3(\text{g}) + 4.5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  其中  $x = 1\sim 11\%$   
依上述反應式之比例，秤取適當計量的起始物碳酸鋇  $\text{SrCO}_3$ 、氧化釷  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、氧化銩  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、磷酸氫二銨  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，將其均勻混合並以瑪瑙研鉢磨勻，接著將其放入氧化鋁小坩堝中加蓋，並放進盛有石墨粉的加蓋大坩堝。

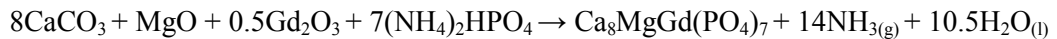


置入高溫爐中，分別在  $1250^\circ\text{C}$  下燒結 8 小時，自然冷卻置室溫，取出後在瑪瑙研鉢中研磨均勻。



將燒結所得的摻雜不同濃度樣品測量 X 光粉末繞射圖譜，並與資料庫比對，並於同步輻射中心進行 VUV 光譜量測與分析。

### 3.3.3 $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7 : \text{Tb}^{3+}$ 螢光體之合成



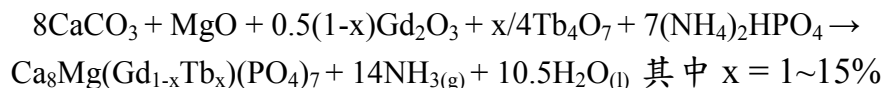
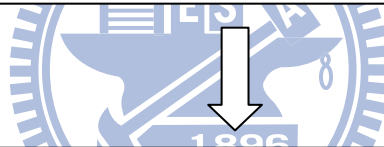
依上述反應式之比例，秤取適當計量的起始物碳酸鈣  $\text{CaCO}_3$ 、氧化鎂  $\text{MgO}$ 、氧化釷  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、磷酸氫二銨  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，將其均勻混合並以瑪瑙研鉢磨勻，接著將其放入氧化鋁小坩堝中加蓋，並放進盛有石墨粉的加蓋大坩堝。



置入高溫爐中，分別在  $900\sim 1300^\circ\text{C}$  下燒結 8 小時，自然冷卻置室溫，取出後在瑪瑙研鉢中研磨均勻。



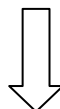
測量不同合成條件下所得樣品之 X 光粉末繞射圖譜，並與資料庫比對，藉以獲取最佳的主體合成條件。



依上述反應式之比例，秤取適當計量的起始物碳酸鈣  $\text{CaCO}_3$ 、氧化釷  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、氧化鈿  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、磷酸氫二銨  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，將其均勻混合並以瑪瑙研鉢磨勻，接著將其放入氧化鋁小坩堝中加蓋，並放進盛有石墨粉的加蓋大坩堝。



置入高溫爐中，分別在  $1200^\circ\text{C}$  下燒結 8 小時，自然冷卻置室溫，取出後在瑪瑙研鉢中研磨均勻。



將燒結所得的摻雜不同濃度樣品測量 X 光粉末繞射圖譜，並與資料庫比對，並於同步輻射中心進行 VUV 光譜量測與分析。

## 第四章 結果與討論

### 4.1 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tb}^{3+}$ 螢光體之研究

#### 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

$\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  化合物屬於立方晶系，Menzer 於 1931 年首先在  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3(\text{BSO})^{[21]}$  中發現，而後發現  $\text{B}_3^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  亦屬於此類型等結構之化合物<sup>[22]</sup>，其中陽離子格位為二價( $\text{B}^{2+}$ )與三價( $\text{M}^{3+}$ )陽離子混成， $\text{Ba}^{2+}$ 與 $\text{Gd}^{3+}$ 離子皆為九配位並位處於同一格位中，而 $\text{PO}_4^{3-}$ 陰離子團中的 $\text{O}^{2-}$ 具有兩種格位<sup>[23]</sup>；圖13所示為 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 的單位晶格示意圖，而表2為 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 詳細的晶體結構資料。

$\text{Gd}^{3+}$ 離子以 $[\text{GdO}_6]^{9-}$ 八面體的形式存在，而 $\text{P}^{5+}$ 離子則是形成 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面體的形式，整體的三維晶體結構是由 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 與 $[\text{GdO}_6]^{9-}$ 以共點的方式堆疊而成，每個 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面體都具有4個與鄰近的 $[\text{GdO}_6]^{9-}$ 八面體共用的 $\text{O}^{2-}$ 離子，結構中的 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面體作為中心基準與鄰近的多面體以共平面的方式排列，其周圍都被 $[\text{GdO}_6]^{9-}$ 八面體所孤立，而 $[\text{GdO}_6]^{9-}$ 八面體則以共邊的方式相互交錯連結成長鏈的三維型態；由於4個P-O的平均鍵距皆相同，因此O-P-O間的夾角約為 $109.5^\circ$ <sup>[25-27]</sup>。

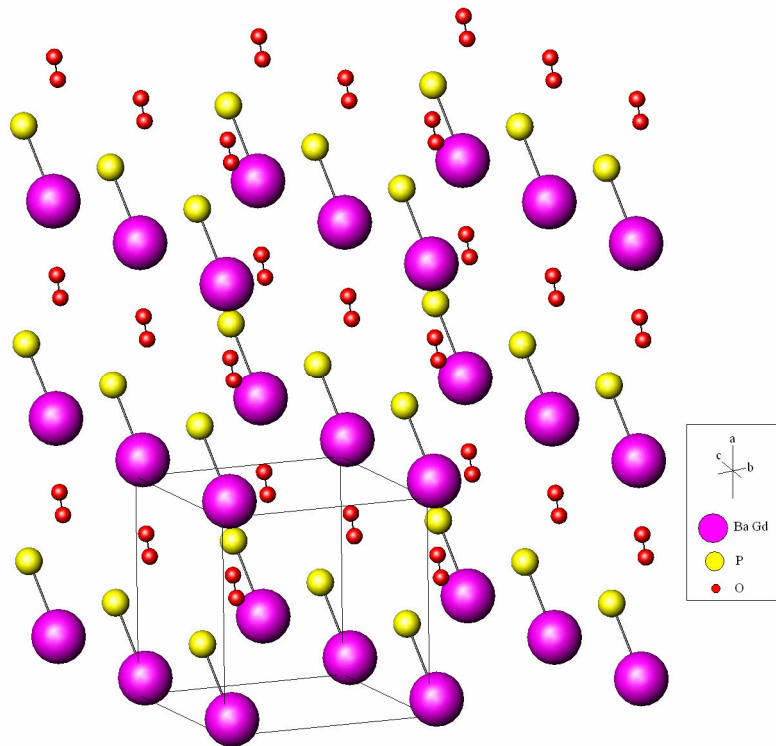


圖 13  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  之單位晶格示意圖

表 3  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  結晶學參數

| $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ |                     |
|---------------------------------------|---------------------|
| Lattice                               | Body centered cubic |
| Space group                           | I-43d (220)         |
| a                                     | 10.47300            |
| V                                     | 1148.72             |
| Z                                     | 4                   |
| I/Icor                                | 0.80                |

本實驗採傳統的高溫固態法合成  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ ，其製程如 3.3.1 所述。圖 14 為在  $1250^\circ\text{C}$ 、燒結 8 小時所製備產物的 X 光粉末繞射(XRD)圖譜，從圖譜中可發現此反應條件可合成出純的  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  結晶相，在此反應條件下可得



結晶性佳產物，因此當進行摻雜  $Tb^{3+}$  離子的時候，皆可以上述之條件進行。

圖 15 所示為在石墨還原氣氛下分別摻雜 1~11% 莫耳濃度的  $Tb^{3+}$  以取代主體中的  $Gd^{3+}$  所測得的 XRD 圖譜，可發現摻雜  $Tb^{3+}$  離子後，仍然維持相同的晶相沒有產生其他的雜相，因此在高濃度的  $Tb^{3+}$  摻雜仍可證實  $Tb^{3+}$  填佔  $Gd^{3+}$  格位；圖 16 所示為  $Ba_3Gd(PO_4)_3$  的 SEM 圖，經由高溫固態法合成出微米級的粉體材料。

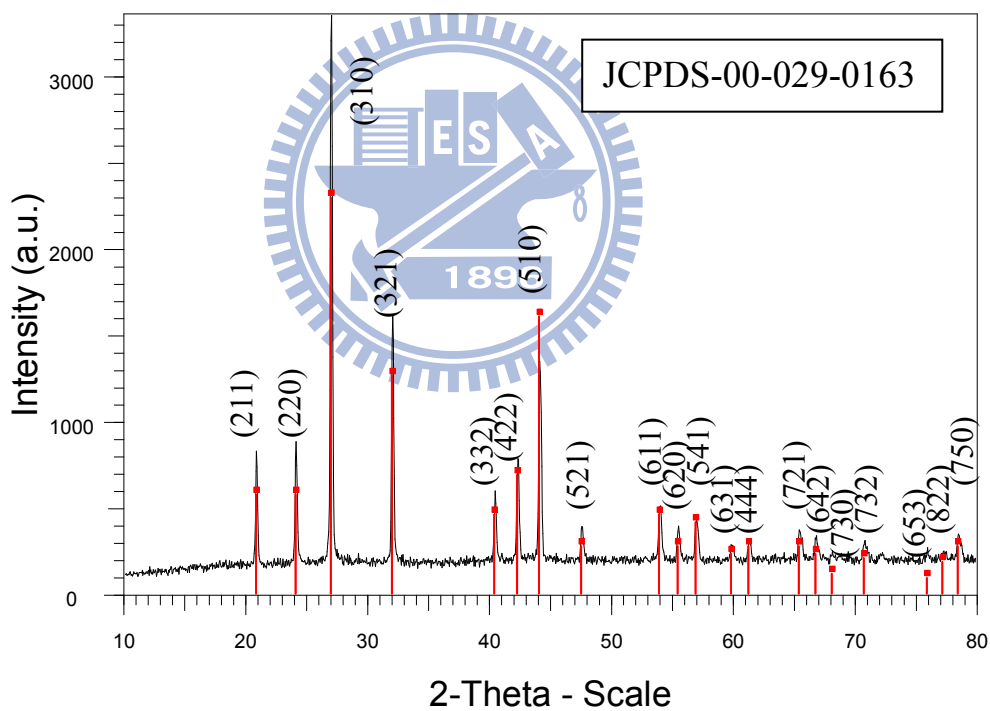


圖 14 在 1250°C 所合成的  $Ba_3Gd(PO_4)_3$  XRD 圖譜

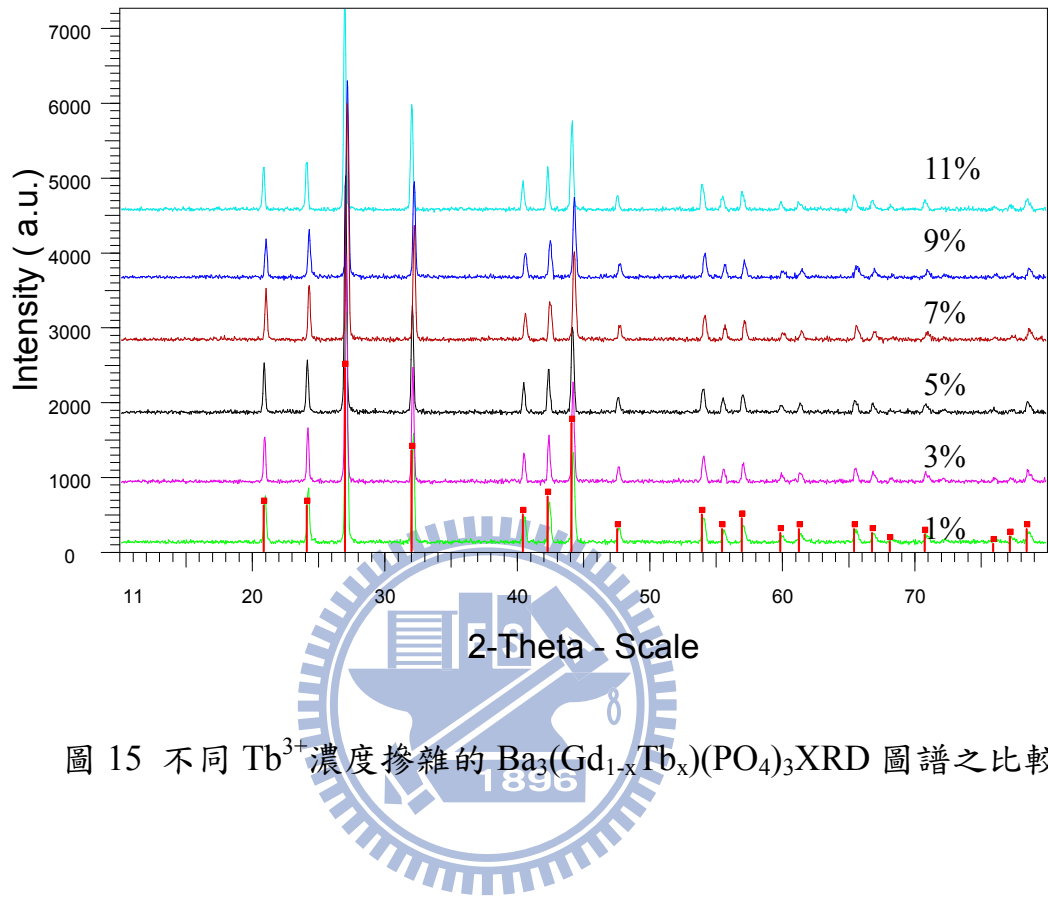


圖 15 不同  $Tb^{3+}$  濃度摻雜的  $Ba_3(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_3$  XRD 圖譜之比較

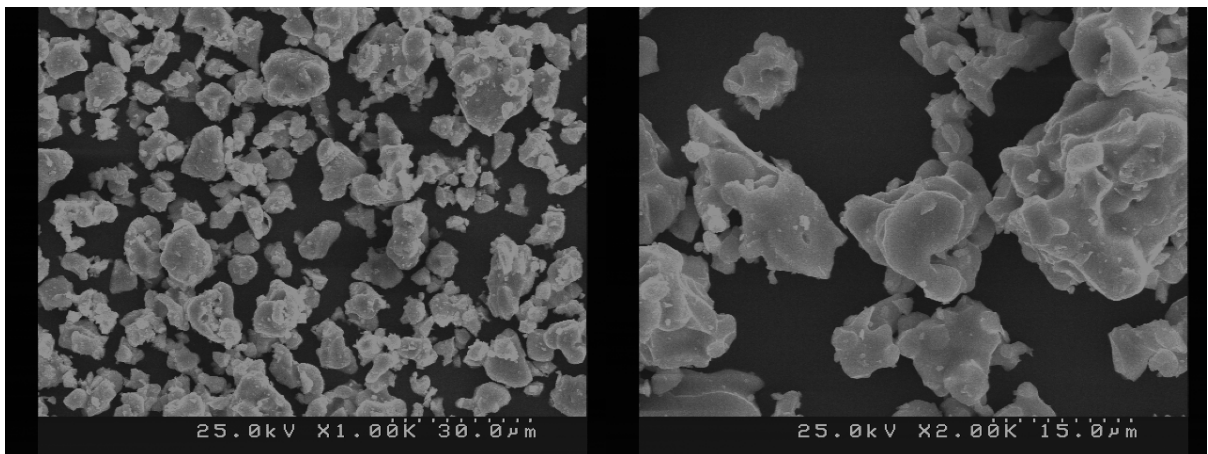


圖 16  $Ba_3Gd(PO_4)_3$  之 SEM 圖

## 4.1.2 Ba<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> 激發與放射光譜之研究

本文為探討當以不同的激發與放射波長量測放射與激發光譜時，觀察 Gd<sup>3+</sup> 與 Tb<sup>3+</sup> 在圖譜中相對強度的消長情形，進而討論 Gd<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> 組合在量子剪裁機制中能量轉移的情形，並以相關的機制模型推算出該化合物可能具有的量子剪裁效率。

圖 17 所示為分別以 274 nm、222 nm 與 196 nm 三種波長激發 Ba<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: 5%Tb<sup>3+</sup> 所測得的放射光譜；313 nm 的放射峰源自於 Gd<sup>3+</sup> 之 <sup>6</sup>P<sub>J</sub>→<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> 的遷移，<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6,5,4</sub> 的遷移所對應的放射峰分別為波長 378 nm、413 nm 與 436 nm，而 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6,5,4,3</sub> 的遷移所對應的放射峰分別為波長 486 nm、542 nm、581 nm 與 623 nm；當以 Tb<sup>3+</sup> 之 <sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub>(378nm) 為歸一化基準後，可發現 <sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6,5,4</sub> 的相對強度都極為相近，呈現 normal branching ratio。但 222 nm 與 196 nm 激發所得的光譜中，其 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6,5,4,3</sub> 的相對放射強度都較 273 nm 激發波長增加許多，推測可能的原因在於，因為高能量可激發 Tb<sup>3+</sup> 至 4f5d 高能態，進而造成額外的紅光光子的放射，所以可觀察到 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6,5,4,3</sub> 的放射強度相對提昇，故本結果初步證實此系統可能發生量子剪裁效應。

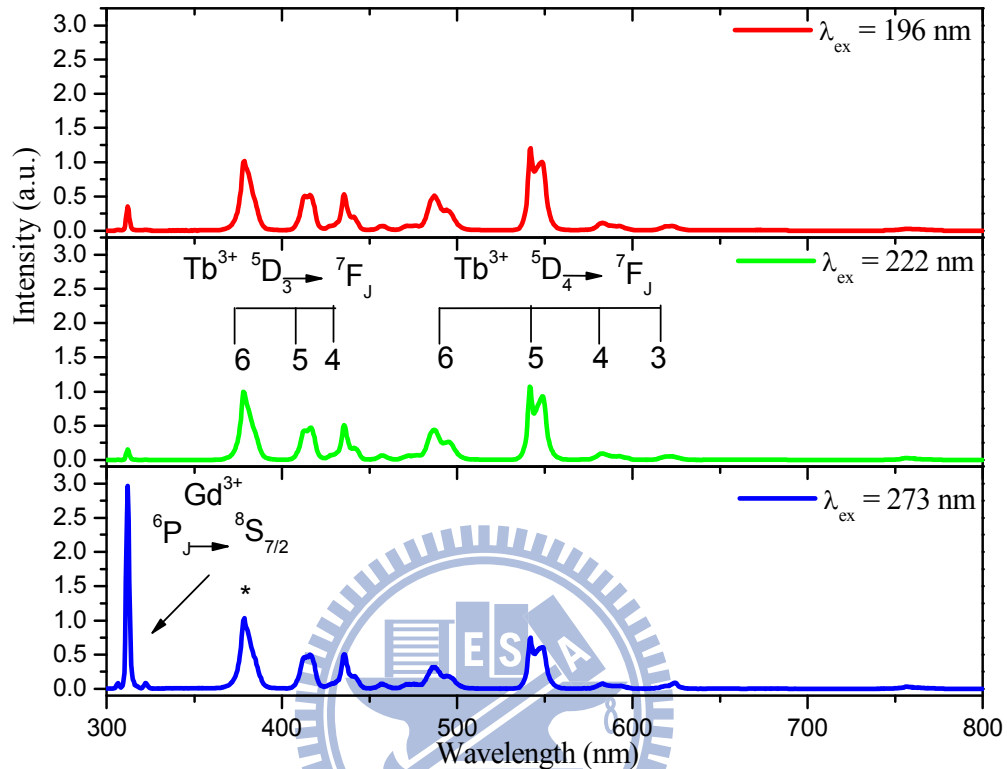


圖 17 以波長 273 nm( $\text{Gd}^{3+}$ ,  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_1$ )、222 nm( $\text{Tb}^{3+}$ , 4f5d)與 196 nm ( $\text{Tb}^{3+}$ , 4f5d)分別激發  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:5\%\text{Tb}^{3+}$ 所測得的放射光譜 (以 378 nm 放射峰強度為歸一化基準)

圖 18 所示分別為監控波長 378 nm 與 542 nm 的激發光譜；在波長約為 170 nm 附近的吸收峰為主體晶格的吸收(HL)<sup>[24]</sup>，而從 180 nm 到 240 nm 的寬帶吸收皆為  $\text{Tb}^{3+}$  的 4f5d 能階的吸收，在波長 273 nm 附近的窄吸收峰對應的則為  $\text{Gd}^{3+}$  的  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_1$  躍遷；當以波長 273 nm( $\text{Gd}^{3+}$ ,  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_1$ )吸收峰作為歸一化基準，比較兩不同監控波長所得的激發圖譜，可發現監控  $\text{Tb}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{6,5,4,3}$ (542 nm)的放光相對於  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_{6,5,4}$ (378 nm)有較大的吸收，因為

部份的  $^5D_4$  可能來自於交叉鬆弛過程中所產生的額外放光；所以從激發光譜圖可進一步推論  $Gd^{3+}$  與  $Tb^{3+}$  離子間可能存在有交叉鬆弛的能量轉移機制。

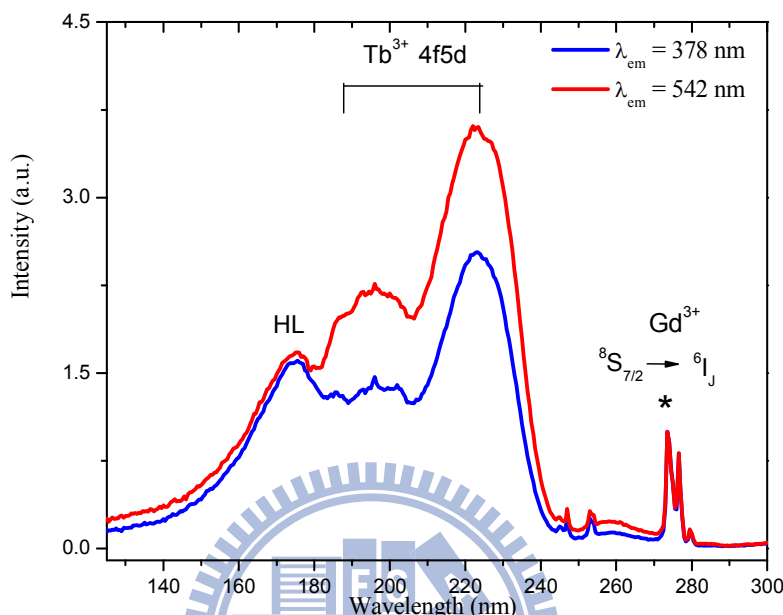


圖 18 分別以 542 nm ( $Tb^{3+}, ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ) 與 378 nm ( $Tb^{3+}, ^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ ) 波長監控量測  $Ba_3Gd(PO_4)_3: 5\%Tb^{3+}$  所得的激發光譜(以 273 nm 吸收峰強度為歸一化基準)

### 4.1.3 $Ba_3Gd(PO_4)_3: Tb^{3+}$ 量子剪裁機制之探討

將前述的放射及激發光譜與能階圖互相比對，我們推論出可能的量子剪裁機制模型，如圖 19 所示。

當以 273 nm 與 196 nm 波長激發下，可能存在的能量傳遞過程。當以波長 273 nm 激發  $Gd^{3+}$  離子由基態躍遷到  $^6I_J$  能態，激發態的電子隨即緩解到  $^6P_J$  能階(如藍色虛線所示)，部分電子進行  $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$  的放射(相當於放射圖譜上的 313 nm 放射峰)，另一部份的電子將剩餘能量藉由直接能量轉移給

Tb<sup>3+</sup>並緩解到<sup>5</sup>D<sub>J</sub>能階，隨後造成圖譜上的<sup>5</sup>D<sub>3</sub>與<sup>5</sup>D<sub>4</sub>的可見光放射，但此途徑並不足以發生量子剪裁現象。

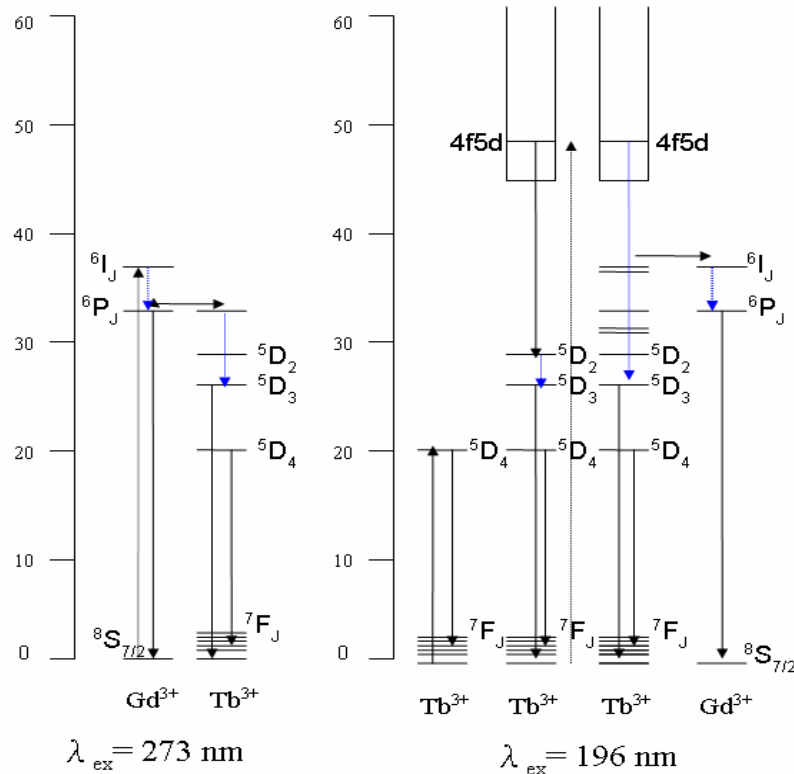


圖 19 以波長 273 nm 與 196 nm 分別激發 Ba<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: 5%Tb<sup>3+</sup> 所產生的量子剪裁機制示意圖

當以波長 196 nm 進行激發，Tb<sup>3+</sup>基態上的電子吸收能量後躍遷到高能 4f5d 能態，藉由交叉鬆弛將部份能量用以激發另一個 Tb<sup>3+</sup>離子，進而放出第一個光子，同時並緩解到較低能階的激發態，隨後將剩餘的能量進行<sup>5</sup>D<sub>3</sub>與<sup>5</sup>D<sub>4</sub>的可見光放射而放出第二個光子，此部份的<sup>5</sup>D<sub>4</sub>/<sup>5</sup>D<sub>3</sub>的放射比例仍維持 normal branching ratio；由於交叉鬆弛的過程形成額外的放射(<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub>)，所以可觀察出<sup>5</sup>D<sub>4</sub>/<sup>5</sup>D<sub>3</sub>的相對放射強度比例有所提昇，故可發生量子剪裁效應。

#### 4.1.4 $Tb^{3+}$ 濃度與量子剪裁效率之相互關係

當確立了量子剪裁的能量傳遞模型後，本文進而探討不同  $Tb^{3+}$  離子的摻雜濃度對於量子剪裁效率的影響；分別量測  $Ba_3Gd(PO_4)_3: x\%Tb^{3+}$  ( $x=1\sim 11$ ) 的放射圖譜，並利用理論計算的公式推算其發生交叉鬆弛過程的量子效率 ( $\eta_{CR}$ )。

圖 20 與 21 所示為依據放射光譜計算不同  $Tb^{3+}$  離子摻雜濃度於波長 222 nm 與 196 nm 激發下的量子效率。由圖中可觀察出，交叉鬆弛效率值隨著摻雜濃度的增加而提昇；當以波長 222 nm 與 196 nm 激發時，分別在  $x=9$  與 13% 摻雜濃度可獲得  $\eta_{CR}$  最大值 34 與 40.2%。推論其主要的的原因在於，當  $Tb^{3+}$  摻雜濃度增加時，造成  $Tb^{3+}-Tb^{3+}$  離子間的平均距離縮短，導致更多的  $Tb^{3+}$  離子可與鄰近的離子發交叉鬆弛的能量轉移效應，當濃度由 1% 提高到 9%，交叉鬆弛效率值分別由 15 與 14.2% 提升到 34 與 40.2%；然而當摻雜濃度大於 9% 之後，效率值便隨之下降，造成的原因主要是由於摻雜濃度過高而形成消光現象；本文也依據各摻雜濃度放射圖譜的積分面積計算出可見光波段的放光強度，藉以瞭解光譜與  $\eta_{CR}$  計算公式之間的關係，如圖 22 所示，在波長 273、222、196 nm 激發下的最佳放射強度皆為 9% 的摻雜濃度，並與交叉鬆弛效率值作一比對，也驗證出在摻雜 9% 的  $Tb^{3+}$  濃度的確具有最大的放射強度。

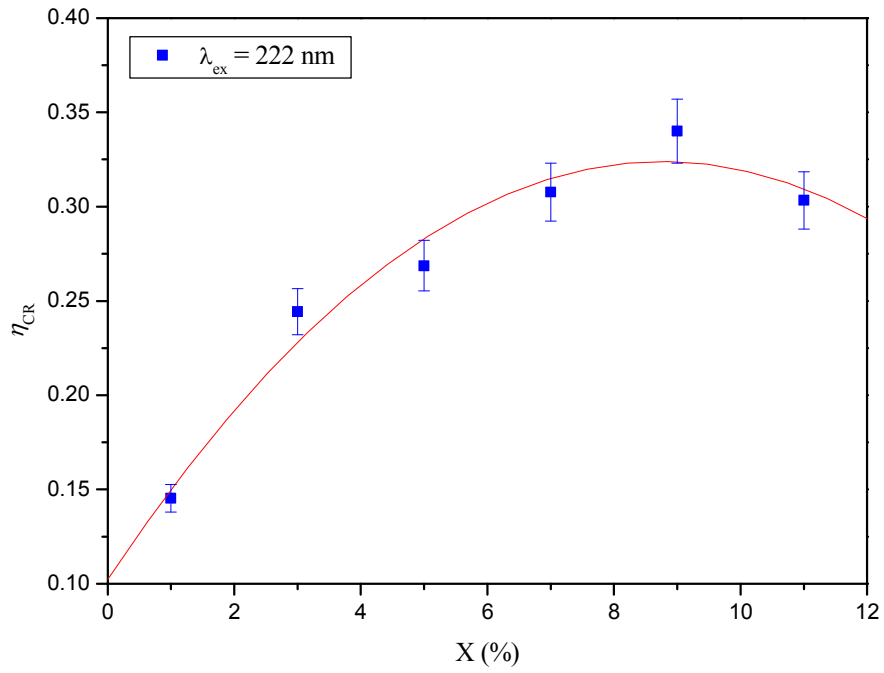


圖 20 以 222 nm 激發  $Ba_3(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_3$  交叉鬆弛效率與  $Tb^{3+}$  摻雜濃度之關係( $x=1\sim 11\%$ )

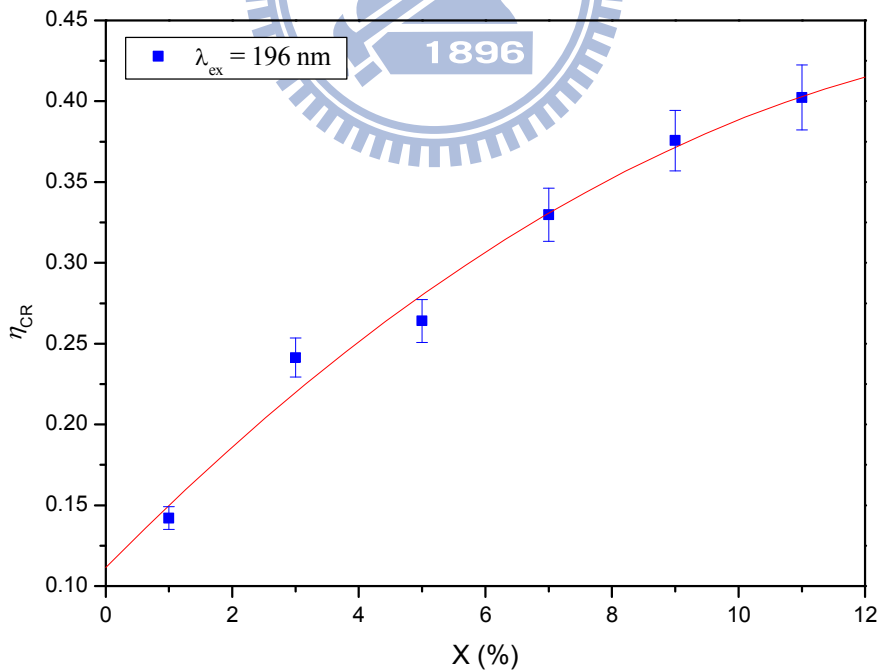


圖 21 以 196 nm 激發  $Ba_3(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_3$  交叉鬆弛效率與  $Tb^{3+}$  摻雜濃度之關係( $x=1\sim 11\%$ )



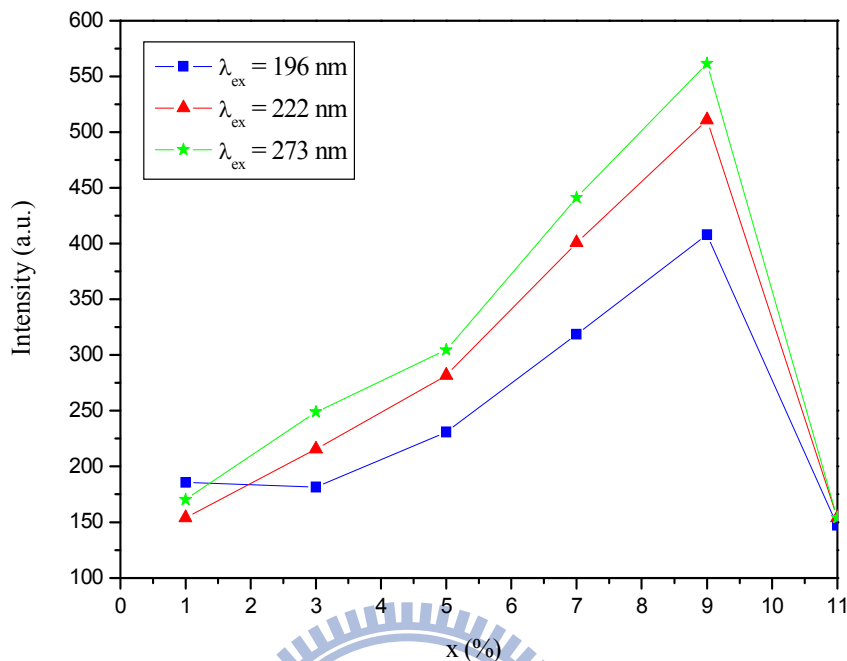


圖 22 以不同波長激發  $\text{Ba}_3(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)(\text{PO}_4)_3$  發光強度與  $\text{Tb}^{3+}$  摻雜濃度關係( $x=1\sim 11\%$ )

#### 4.1.5 溫度效應對於發光特性之影響

傳統上，螢光光譜的量測一般都在室溫下操作，然而多數的能量在轉移的過程中以熱或振動等非輻射緩解的方式消耗，進而降低能量轉換的利用效率，因此本研究另進行變溫實驗，探討在不同的低溫環境中，溫度對於發光效率的影響。圖 23 與 24 為在不同溫度下以激發波長 222 nm 與 196 nm 所測得的放射光譜，圖中可明顯觀察到各放射峰群的強度隨著溫度的下降而增強；由於溫度升高會成主體晶格的振動較為劇烈，故能量晶格振動

中的損失較多導致波峰分裂不明顯並有寬化的現象，發光強度也隨之衰減；而在低溫下，聲子的晶格振動能階較低，能量可以較多的可見光形式放出，所以會有較多的能量傳遞活化中心。

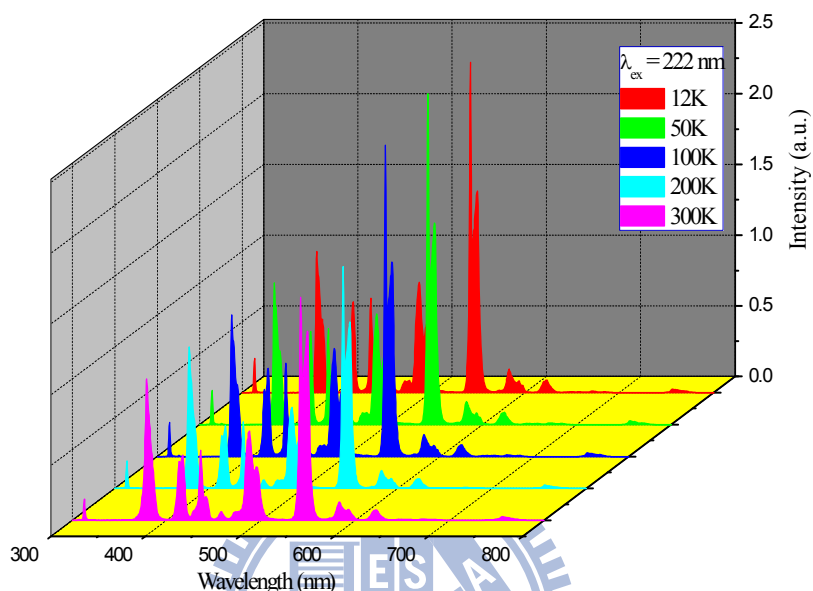


圖 23 以波長 222 nm 激發  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:7\%\text{Tb}^{3+}$  所得放射光譜與溫度關係之比較

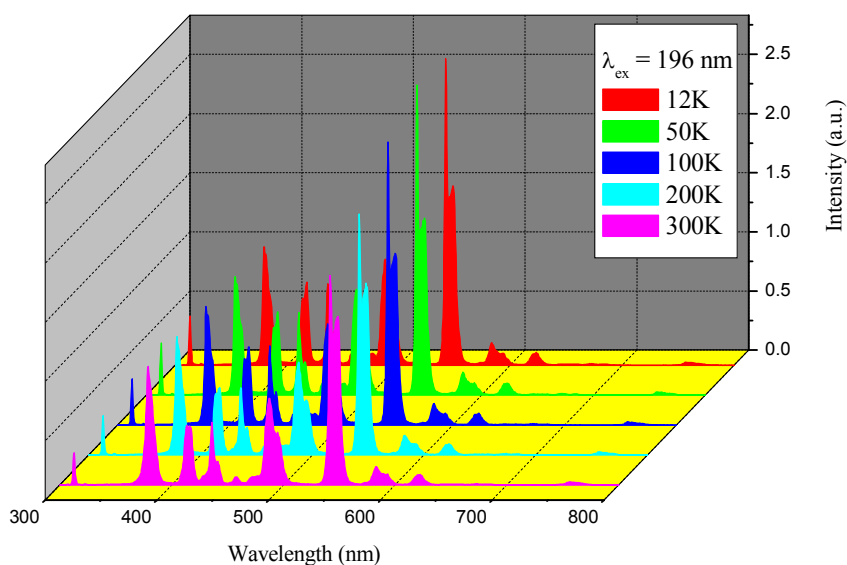


圖 24 以波長 196 nm 激發  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:7\%\text{Tb}^{3+}$  所得放射光譜與溫度關係之比較

圖 25 所示為以監控波長 542 nm 分別於溫度 12K 與 300K 下量測的激發光譜，由圖中可觀察出在 12K 低溫與一般常溫的放射峰強度有明顯的差異。

高溫環境中的晶格振動較為劇烈，能量大多以振動的形式耗損，因此有效利用能量的程度較小，然而低溫環境有助於降低晶格振動的頻率，致使能量在晶格中的傳遞能較為順遂，故大多都能將激發源的能量以放光的形式釋出。

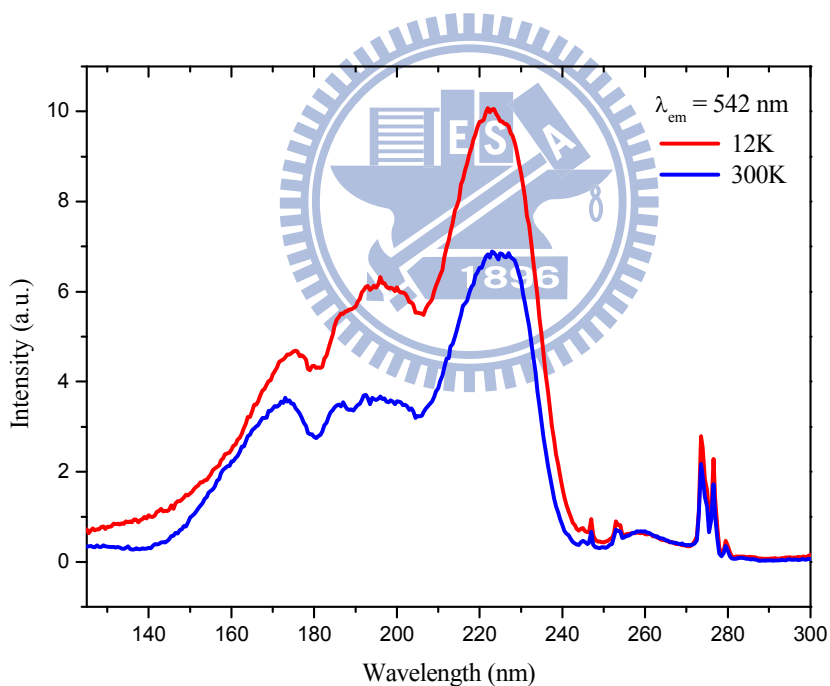


圖 25 於 12K 與 300K 以 542 nm( $Tb^{3+}$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ )波長分別監控  $Ba_3Gd(PO_4)_3:7\%Tb^{3+}$  所測得的激發光譜之比較

此外，我們也比較了在不同溫度下以波長 222 nm 激發  $Ba_3Gd(PO_4)_3:7\%Tb^{3+}$  的放射光譜，並推算其理論的交叉鬆弛的效率值，如圖 26 所示；由

圖中可觀察到效率值在 12K 時擁有最大的  $\eta_{CR}$  值為 46%，並且隨著溫度的升高而降低，Park 等人提出當溫度下降，晶格振動頻率之下降而發光強度上升之關係<sup>[36]</sup>，又由於量子效率隨溫度降低而增加，故此結論與前述的溫度與發光強度的關聯性互相呼應。

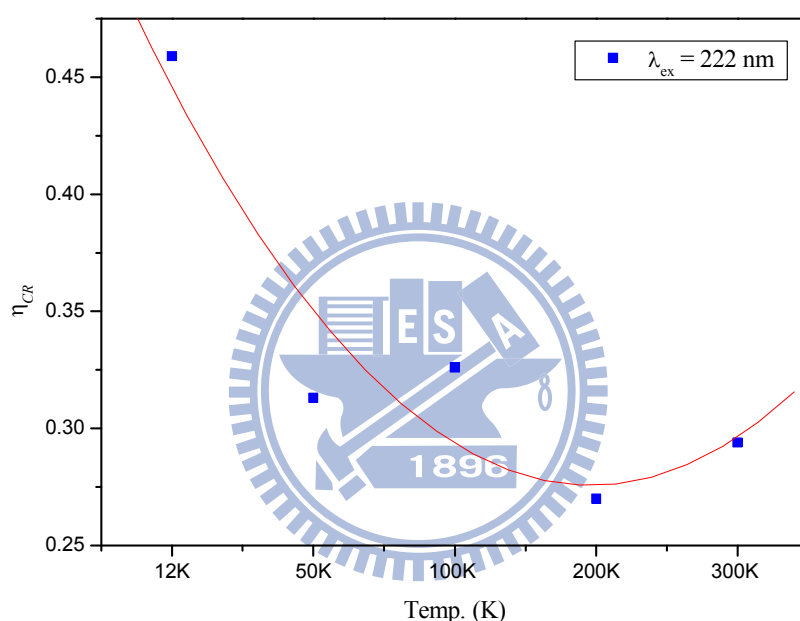


圖 26 以波長 222nm 激發  $Ba_3Gd(PO_4)_3:7\%Tb^{3+}$  交叉鬆弛效率與溫度之關係

## 4.2 $Sr_3Gd(PO_4)_3: Tb^{3+}$ 螢光體之研究

### 4.2.1 $Sr_3Gd(PO_4)_3: Tb^{3+}$ 晶相分析與合成條件之研究

$Sr_3Gd(PO_4)_3$  化合物屬於立方晶系，其晶體結構與  $B_3^{II}M^{III}(PO_4)_3$  相同<sup>[22]</sup>，而此結構中  $[PO_4]^{3-}$  四面體中的  $O^{2-}$  離子具有三種格位，同樣以  $[PO_4]^{3-}$  四面體為堆疊中心，週邊為  $[GdO_6]^{9-}$  八面體所孤立， $Gd^{3+}$  離子以  $[GdO_6]^{9-}$  八面體的形

式存在，並且以共邊的方式沿著[100]的位向相互連結成三維長鏈狀的排列；圖 27 所示為  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  的單位晶格示意圖，而表 3 所列為  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  詳細的晶體結構資料；金屬陽離子的格位為二價與三價陽離子共同佔有，其佔據比例分別為 3/4 與 1/4，而  $\text{P}^{5+}$  離子與  $\text{O}^{2-}$  離子間的夾角也都為  $109.5^\circ$ <sup>[25-28]</sup>。

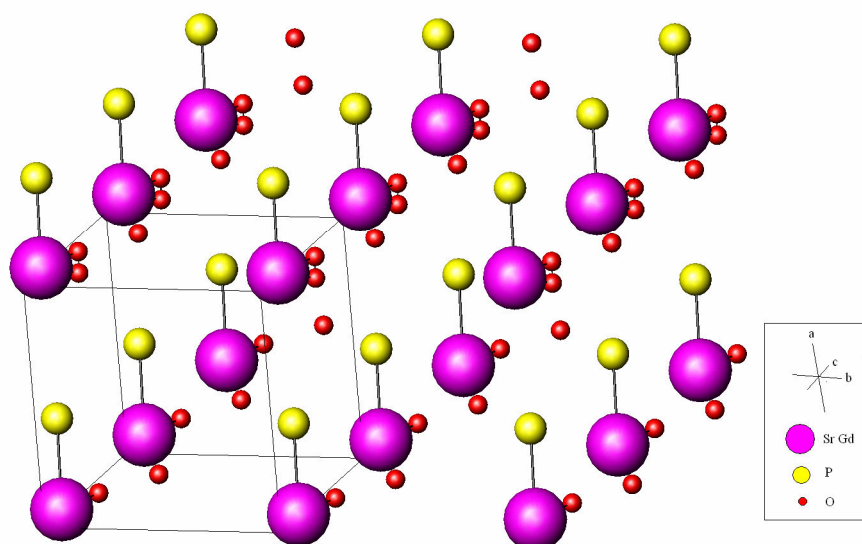


圖 27  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  之單位晶格示意圖

表 4  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  結晶學參數

| $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ |                     |
|---------------------------------------|---------------------|
| Lattice                               | Body centered cubic |
| Space group                           | I-43m (217)         |
| a                                     | 10.11400            |
| V                                     | 1034.59             |
| Z                                     | 4                   |
| I/Icor                                | 1.40                |

本實驗採傳統的高溫固態法合成  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ ，其製程如 3.3.2 所述。

圖 28 為在  $1250^\circ\text{C}$ 、燒結 8 小時的反應條件下所製備的 X 光粉末繞射(XRD) 圖譜，從圖譜中可發現此反應條件可合成出純的  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  結晶相，並推測在此反應條件下可得到較佳的結晶產物，因此當進行摻雜  $\text{Tb}^{3+}$  離子的時候，皆可以上述之條件進行。圖 29 所示為在石墨還原氣氛下分別摻雜 1~11% 莫耳濃度的  $\text{Tb}^{3+}$  以取代主體中的  $\text{Gd}^{3+}$  所測得的 XRD 圖譜，可發現摻雜  $\text{Tb}^{3+}$  離子後，即便在高濃度  $\text{Tb}^{3+}$  的摻雜，仍可得到純  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$  相。圖 30 所示為以高溫固態法合成出微米級  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  粉體的 SEM 圖。

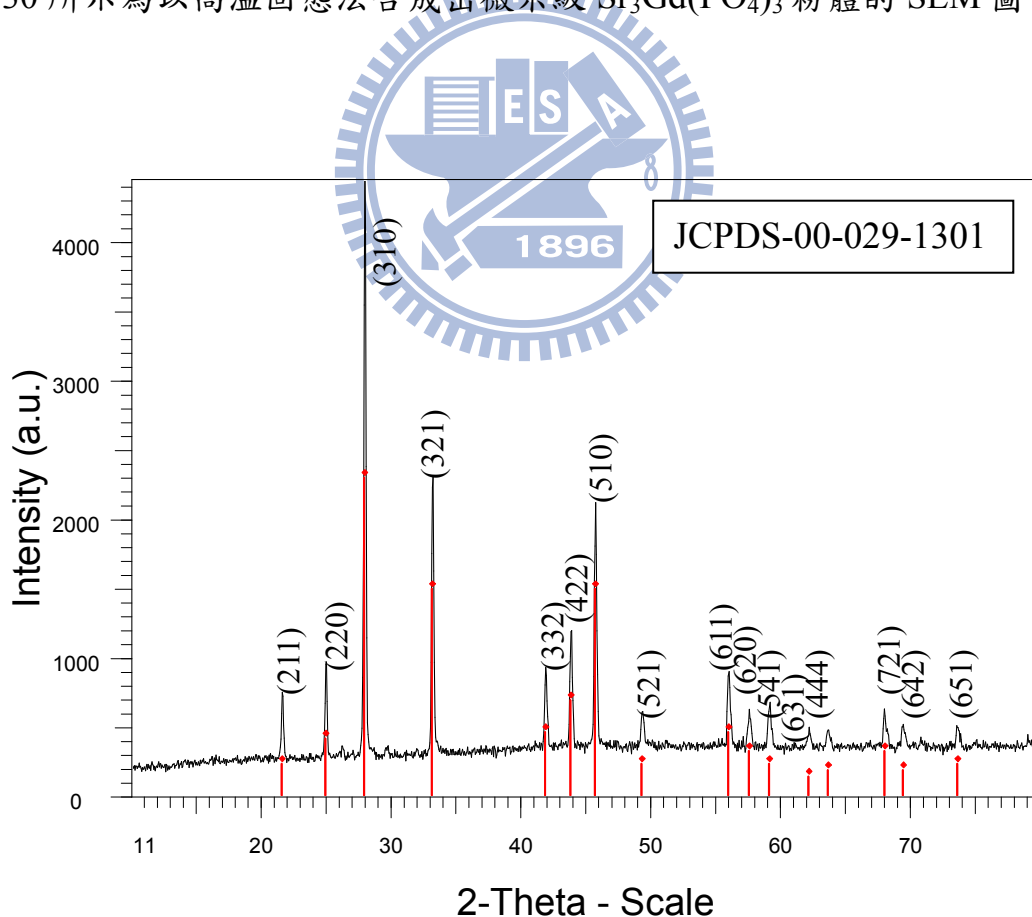


圖 28 在  $1250^\circ\text{C}$  所合成  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  XRD 圖譜

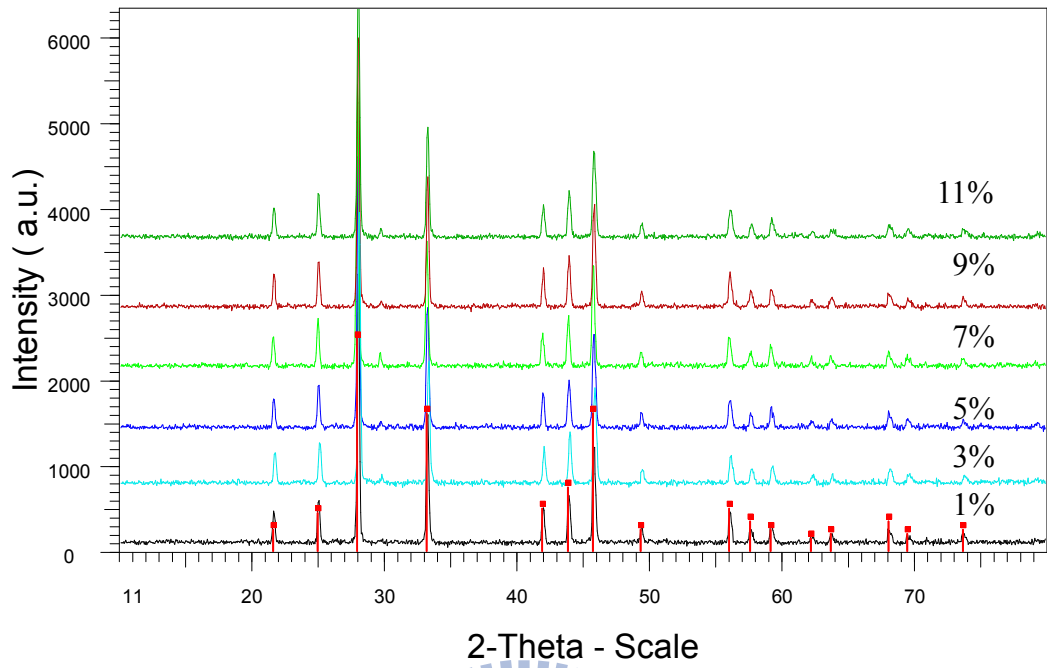


圖 29 不同濃度  $Tb^{3+}$  摻雜的  $Sr_3(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_3$  XRD 圖譜之比較 ( $x=1\sim 11\%$ )

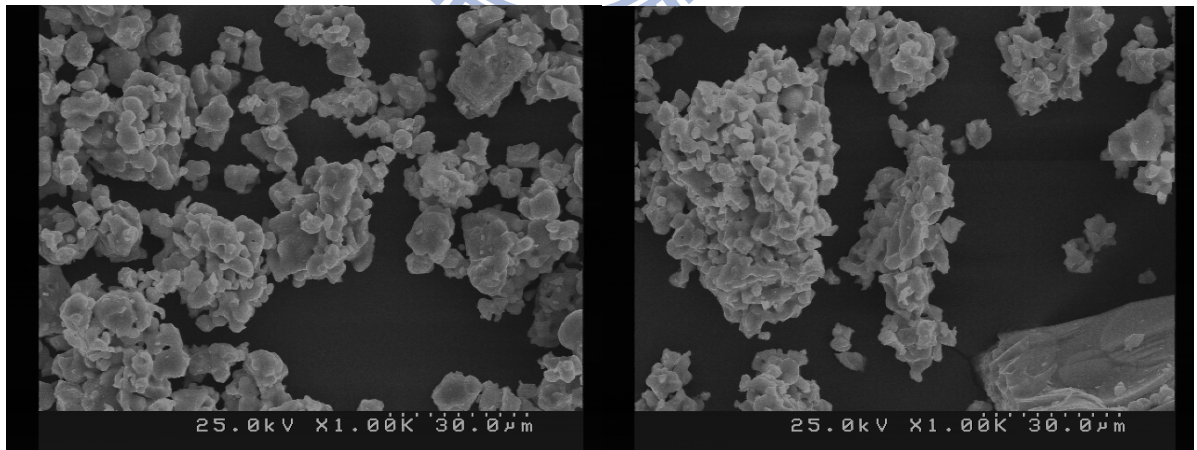


圖 30  $Sr_3Gd(PO_4)_3$  之 SEM 圖

## 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

圖 31 為分別以 274 nm、222.5 nm 與 196 nm 三種波長激發  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : 5\% \text{Tb}^{3+}$  所測得的放射光譜；其中 312 nm 的放射峰源自於  $\text{Gd}^{3+} \ ^6\text{P}_J \rightarrow \ ^8\text{S}_{7/2}$  的遷移， $\ ^5\text{D}_3 \rightarrow \ ^7\text{F}_{6,5,4}$  的遷移所對應的放射峰波長分別為 378.5 nm、412 nm 與 436.5 nm，而  $\ ^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_{6,5,4,3}$  的遷移所對應的放射峰分別為波長 486.5 nm、542.5 nm、583 nm 與 623.5 nm；當以  $\text{Tb}^{3+}$  之  $\ ^5\text{D}_3 \rightarrow \ ^7\text{F}_6$  (378.5 nm) 放射峰強度為歸一化基準後，可發現  $\ ^5\text{D}_3 \rightarrow \ ^7\text{F}_{6,5,4}$  的相對強度都極為相近，呈現 normal branching ratio。但 222.5 nm 與 196 nm 激發所得的光譜中，其  $\ ^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_{6,5,4,3}$  的相對放射強度都較 274 nm 激發波長增加許多，推測可能的原因在於，因為高能量可激發  $\text{Tb}^{3+}$  至 4f5d 高能態，進而造成額外的紅光光子的放射，所以可觀察到  $\ ^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_{6,5,4,3}$  的放射強度相對提昇，故本結果初步證實此系統可能發生量子剪裁效應。

圖 32 所示分別為監控波長 378.5 nm 與 542 nm 的激發光譜；在波長約為 170 nm 附近的吸收峰為主體晶格的吸收(HL)<sup>[24]</sup>，而從 180 nm 到 240 nm 的寬帶吸收皆為  $\text{Tb}^{3+}$  的 4f5d 能階的吸收，在波長 274 nm 附近的窄吸收峰對應的則為  $\text{Gd}^{3+}$  的  $\ ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow \ ^6\text{I}_J$  躍遷；當以波長 274 nm ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\ ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow \ ^6\text{I}_J$ ) 吸收峰作為歸一化基準，比較兩不同監控波長所得的激發圖譜，可發現監控  $\text{Tb}^{3+}$  的  $\ ^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_{6,5,4,3}$  (542 nm) 的放光相對於  $\ ^5\text{D}_3 \rightarrow \ ^7\text{F}_{6,5,4}$  (378 nm) 有較大的吸收，因為部份的  $\ ^5\text{D}_4$  可能來自於交叉鬆弛過程中所產生的額外放光；所以從激發光



譜圖可進一步推論  $Gd^{3+}$  與  $Tb^{3+}$  離子間可能存在有交叉鬆弛的能量轉移機制。

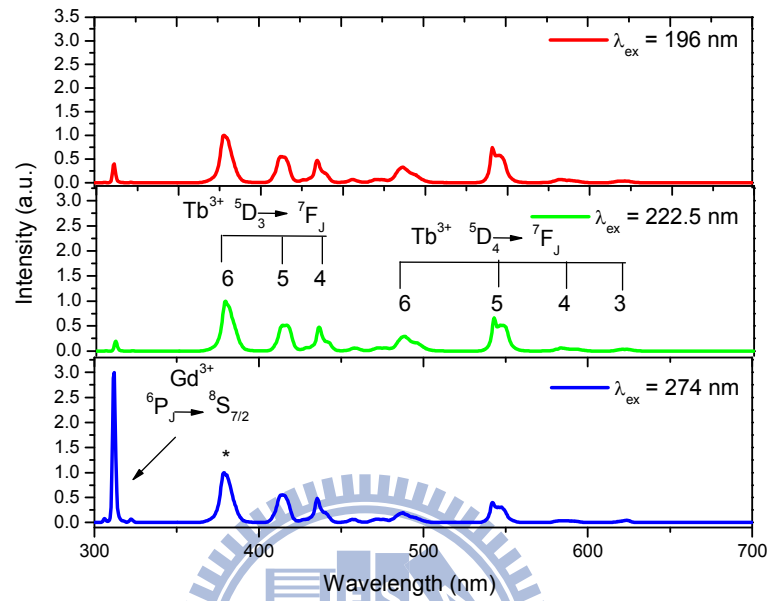


圖 31 以波長 274 nm ( $Gd^{3+}$ ,  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ )、222.5 nm ( $Tb^{3+}$ , 4f5d) 與 196 nm ( $Tb^{3+}$ , 4f5d) 分別激發  $Sr_3Gd(PO_4)_3:5\%Tb^{3+}$  所測得的放射光譜 (以波長 378.5 nm 放射峰為歸一化基準)

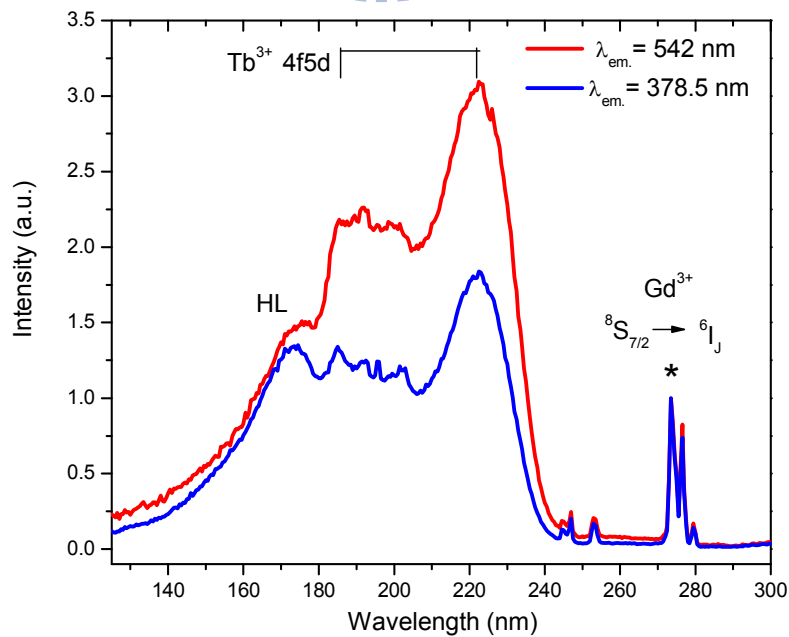


圖 32 分別以監控波長 542 nm( $Tb^{3+}, ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ )與 378.5 nm( $Tb^{3+}, ^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ )量測  $Sr_3Gd(PO_4)_3 : 5\%Tb^{3+}$  所得的激發光譜(以 274 nm 吸收峰為歸一化基準)

### 4.2.3 $Sr_3Gd(PO_4)_3 : Tb^{3+}$ 量子剪裁機制之探討

由於  $Sr_3Gd(PO_4)_3$  與  $Ba_3Gd(PO_4)_3$  同屬於  $B_3M^{III}(PO_4)_3$  的等結構，因此在上述的光譜圖中可觀察到具有相似的特性，故我們認為其二者應屬於相同的能量轉移機制，如圖 19 所示。當以波長 274 nm 激發  $Gd^{3+}$  離子由基態躍遷到  $^6I_1$  能態，激發態的電子隨即緩解到  $^6P_J$  能階(如藍色虛線所示)，部分電子進行  $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$  的放射(相當於放射圖譜上的 312 nm 放射峰)，另一部份的電子將剩餘能量藉由直接能量轉移給  $Tb^{3+}$  並緩解到  $^5D_J$  能階，隨後造成圖譜上的  $^5D_3$  與  $^5D_4$  的可見光放射，但此途徑並不足以發生量子剪裁現象。

當以波長 196 nm 進行激發， $Tb^{3+}$  基態上的電子吸收能量後躍遷到高能 4f5d 能態，藉由交叉鬆弛將部份能量用以激發另一個  $Tb^{3+}$  離子，進而放出第一個光子，同時並緩解到較低能階的激發態，隨後將剩餘的能量進行  $^5D_3$  與  $^5D_4$  的可見光放射而放出第二個光子；由於交叉鬆弛的過程形成額外的放射，所以相對的放射強度會有所提昇，故可發生量子剪裁效應。

### 4.2.4 $Tb^{3+}$ 摻雜濃度對量子剪裁效率之效應

圖 33 與 34 所示為依據放射光譜所計算不同  $Tb^{3+}$  離子摻雜濃度於激發

波長 222 nm 與 196 nm 下的量子效率。由圖中可觀察出，交叉鬆弛效率值隨著摻雜濃度的增加而提昇，兩者在  $x=9\%$  的摻雜濃度時，分別可獲得  $\eta_{CR}$  最大值 49.8 與 45%。推論其主要的的原因在於，當  $Tb^{3+}$  摻雜濃度增加造成  $Tb^{3+}$ -  $Tb^{3+}$  離子間的平均距離縮短，導致更多的  $Tb^{3+}$  離子可與鄰近的離子發交叉鬆弛的能量轉移效應，當濃度由 1% 提高到 9%，交叉鬆弛效率值隨著由 15.2 與 15.3% 提升到 49.8 與 45%，然而當摻雜濃度大於 9% 之後，效率值便隨之下降，主要是摻雜濃度過高而形成消光現象；本文也計算出各摻雜濃度的可見光波段的放光強度，如圖 35 所示，並與交叉鬆弛效率值作一對照，驗證出在摻雜 9% 的  $Tb^{3+}$  濃度時的確具有最大的放射強度，並且具有最佳的  $\eta_{CR}$  值。

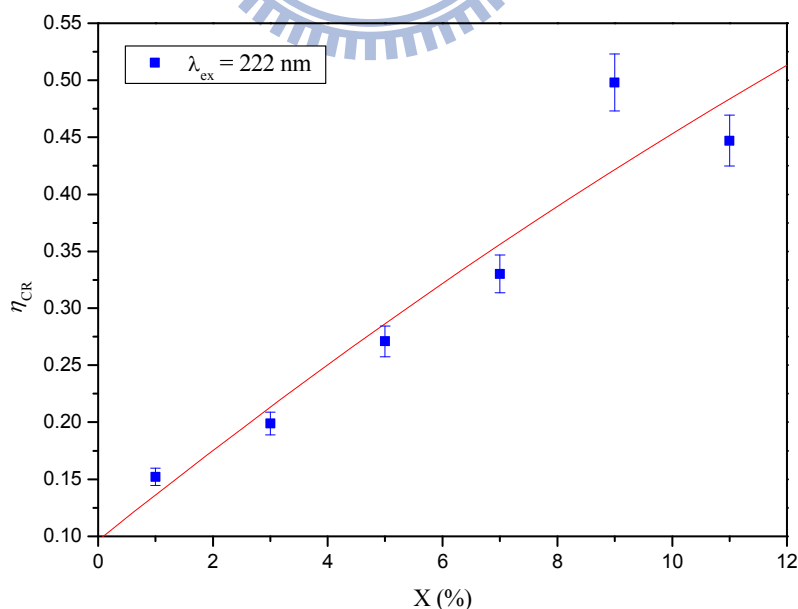


圖 33 以 222 nm 波長激發  $Sr_3(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_3$  交叉鬆弛效率與  $Tb^{3+}$  濃度之關係

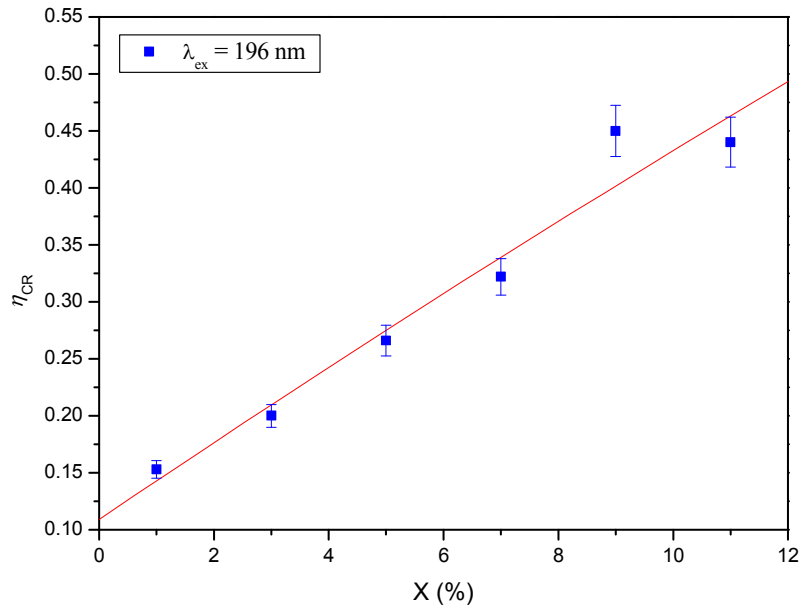


圖 34 以波長 196 nm 激發  $\text{Sr}_3(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)(\text{PO}_4)_3$  所得交叉鬆弛效率與  $\text{Tb}^{3+}$  摻雜濃度之關係( $x=1\sim 11\%$ )

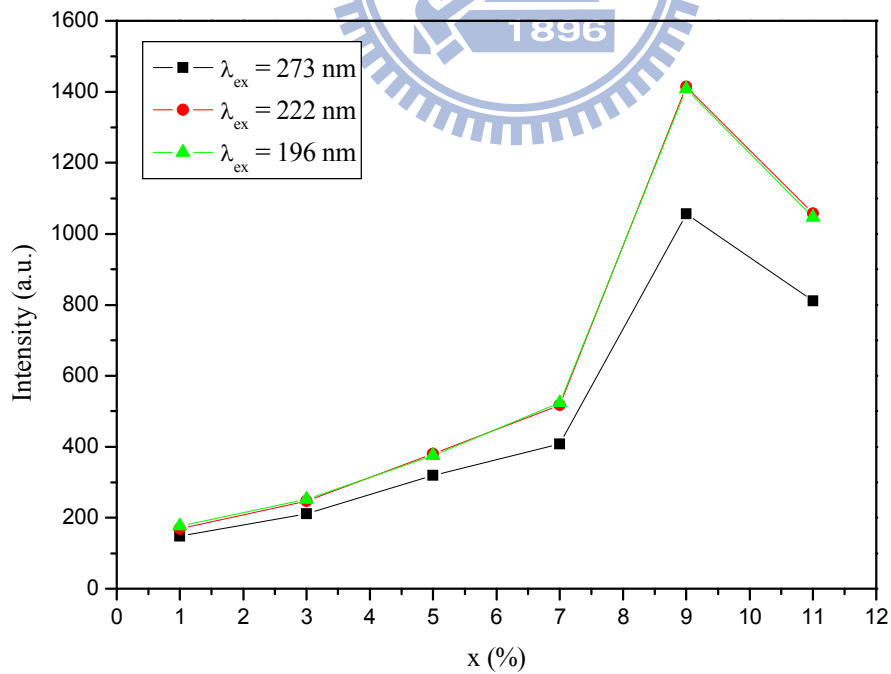


圖 35 以不同波長激發  $\text{Sr}_3(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)(\text{PO}_4)_3$  所得發光強度與  $\text{Tb}^{3+}$  摻雜濃度之關係

#### 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

圖 36 與 37 分別為以激發波長 222 nm 與 196 nm 在不同溫度下所量測的放射光譜，圖中可明顯觀察到各放射峰群的強度隨著溫度的下降而增強；由於溫度升高會成主體晶格的振動較為劇烈，故能量晶格振動中的損失較多導致波峰分裂不明顯並有寬化的現象，發光強度也隨之衰減；而在低溫下，聲子的晶格振動能階較低，能量可以較多的可見光形式放出，所以會有較多的能量傳遞活化中心；並且可觀察到  $\text{Gd}^{3+}$  在低溫下的放光特別強烈。

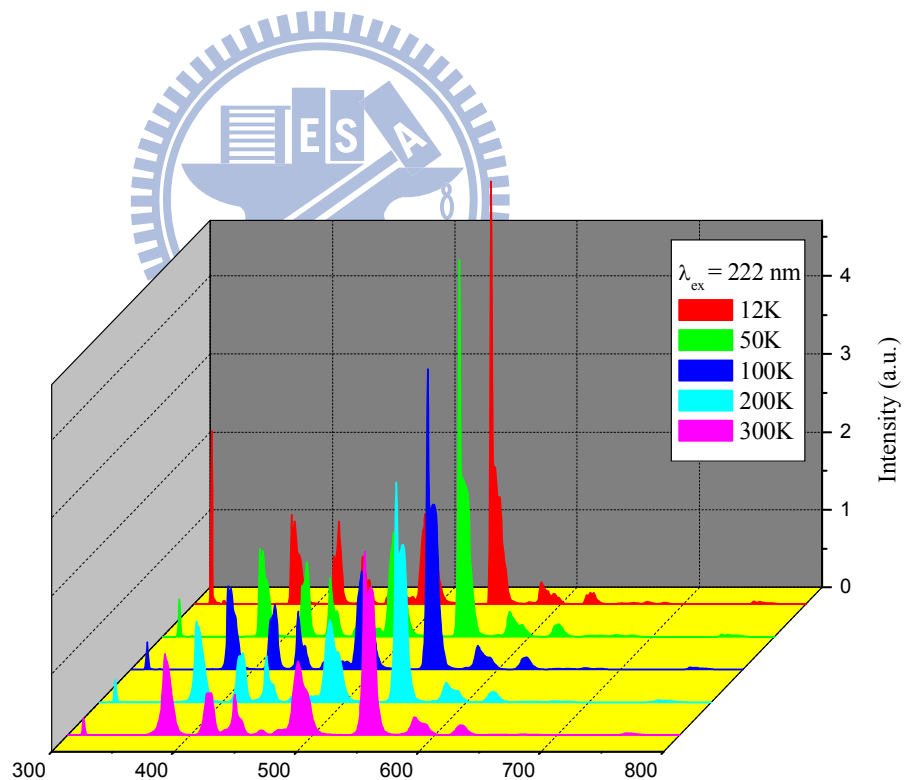


圖 36 以波長 222 nm 激發  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:7\%\text{Tb}^{3+}$  放射光譜與溫度關係之比較

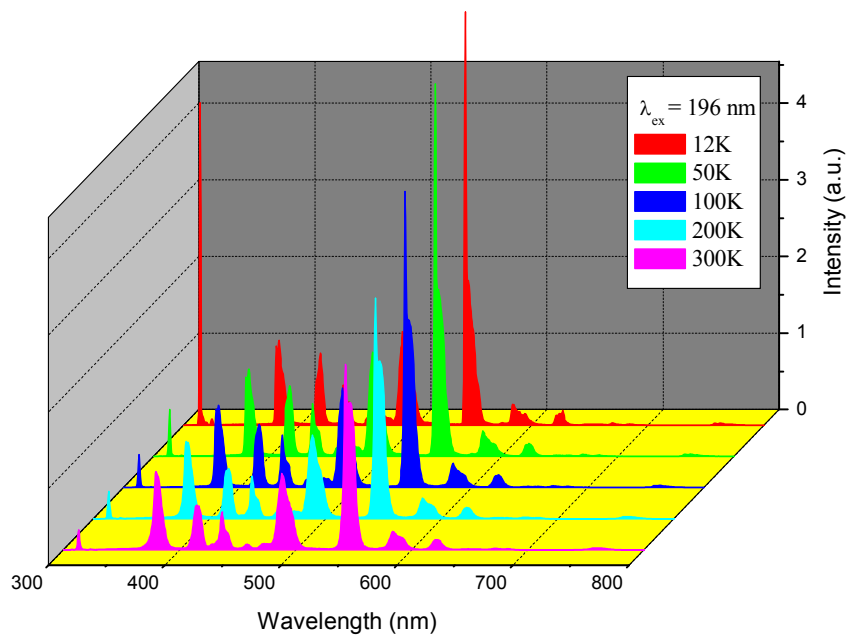


圖 37 以波長 196 nm 激發  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:7\%\text{Tb}^{3+}$  放射光譜與溫度關係之比較

圖 38 所示為以監控波長 542 nm 分別於溫度 12K 與 300K 下量測的激發光譜，由圖中可觀察出在 12K 低溫與一般常溫的放射峰強度有明顯的差異。高溫環境中的晶格振動較為劇烈，能量大多以振動的形式耗損，因此有效利用能量的程度較小，然而低溫環境有助於降低晶格振動的頻率，致使能量在晶格中的傳遞能較為順遂，故大多都能將激發源的能量以放光的形式釋出。

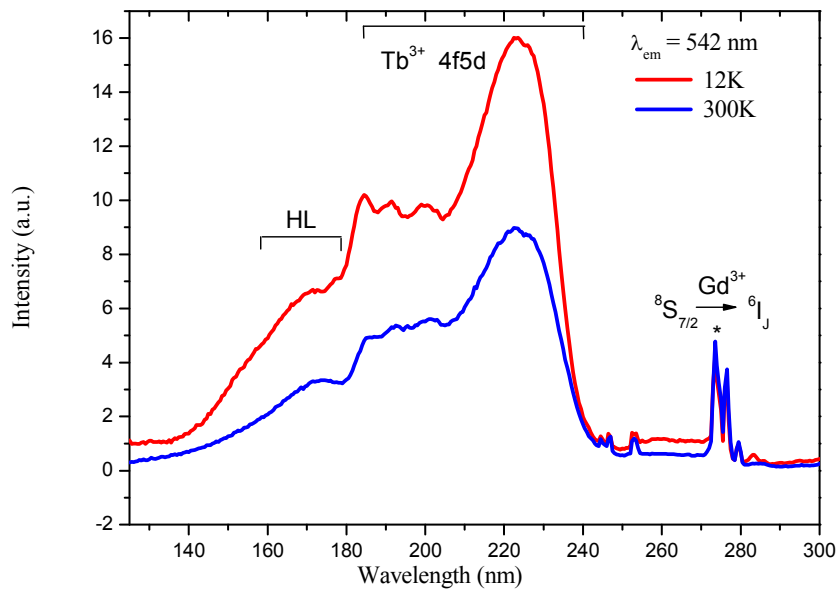


圖 38 溫度 12K 與 300K 時，以 542 nm 為監控波長量測  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:5\%\text{Tb}^{3+}$  所得的激發光譜

由前述的低溫放射光譜圖中可觀察到當以溫度 12K 進行量測時，位於 313 nm 的放射峰強度有明顯的增加，此特徵峰屬於  $\text{Gd}^{3+}$  離子  ${}^6\text{I}_1 \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  的放射；圖 39 所示為以波長 196 nm 在低溫環境下進行激發時，可能產生的量子剪裁效應。以 196 nm 激發  $\text{Tb}^{3+}$  至 4f5d 的高能態軌域，部份能量藉由交叉鬆弛步驟轉移到另一個鄰近的  $\text{Tb}^{3+}$  離子並激發其到  ${}^5\text{D}_4$  能階而放射出第一個可見光子，部份能量緩解到與  $\text{Gd}^{3+}$  離子  ${}^6\text{I}_1$  能階相對應的態並以直接能量轉移的方式轉移給  $\text{Gd}^{3+}$ ，由於聲子的振動頻率於低溫環境下較小，能量傳遞的利用率較高，因此  $\text{Gd}^{3+}$  有較多機會接收來自激發源的能量而達成敏化效果；高能量激發的  $\text{Tb}^{3+}$  離子將剩餘的能量緩解到  ${}^5\text{D}_{3,4}$  能階，隨後放射出

第二個可見光子( $^5D_{3,4} \rightarrow ^7F_J$ )；此外，當以 273 nm 激發時，其能量並不足以發生量子剪裁效應。

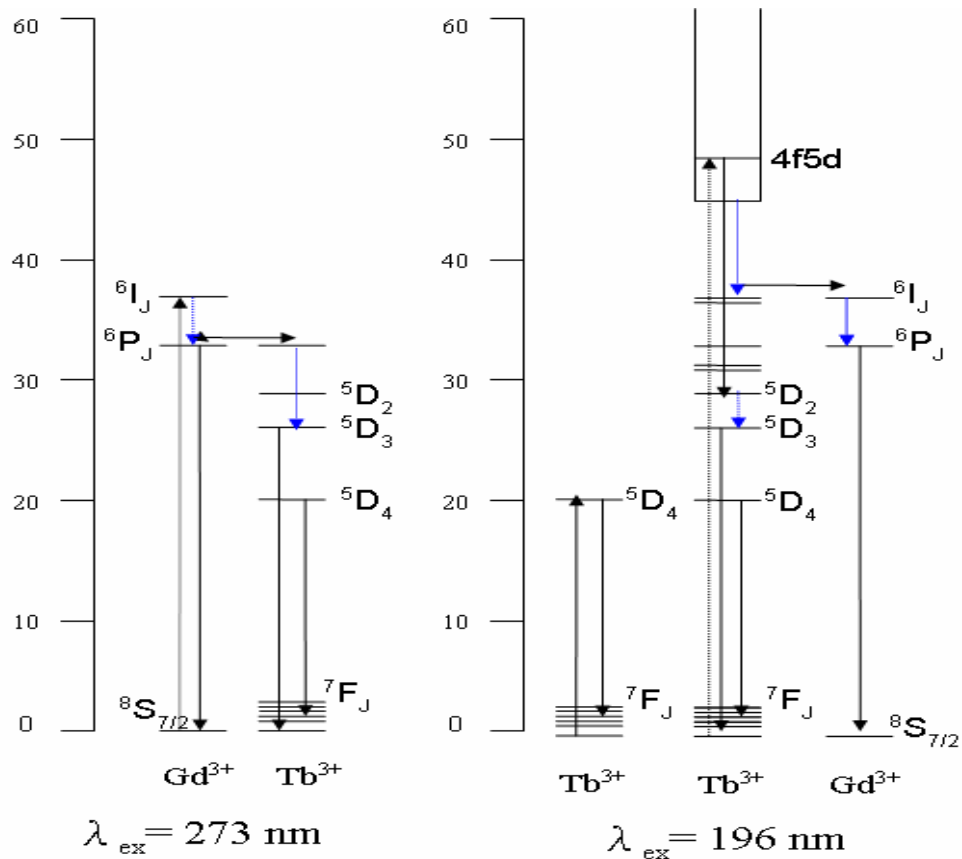


圖 39 溫度 12K 時，以波長 273 nm 與 196 nm 分別激發  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3: 5\% \text{Tb}^{3+}$  所產生量子剪裁機制之比較

此外，我們也比較了在不同溫度下以波長 196 nm 激發  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3: 7\% \text{Tb}^{3+}$  的放射光譜，並推算其理論的交叉鬆弛的效率值，如圖 40 所示。由圖中可觀察到低溫環境下具有  $\eta_{\text{CR}}$  最大值 39.5%，交叉鬆弛效率值逐漸隨著溫度的升高而降低，故此結論與前述的溫度與發光強度的關聯性互相呼應。



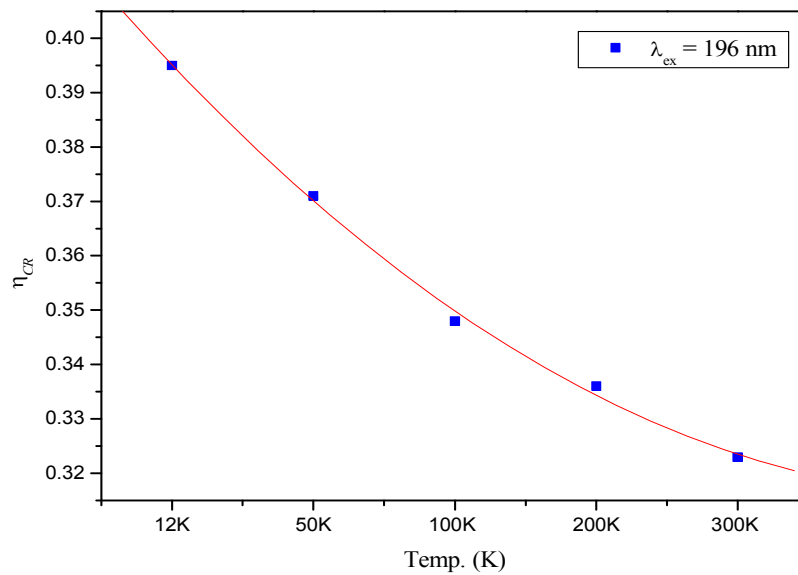


圖 40 在波長 196 nm 激發下  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : 7\% \text{Tb}^{3+}$  交叉鬆弛效率與溫度之關係



## 4.3 $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7 : \text{Tb}^{3+}$ 螢光體之研究

### 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

$\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$  化合物的結構屬於  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的 isostructure<sup>[29]</sup>，亦屬於天然礦物 whitlockite ( $\text{Ca}_{18.19}\text{Mg}_{1.17}\text{H}_{1.62}(\text{PO}_4)_{14}$ ) 的 isostructure，於 2002 年由 B. I. Lazoryak 等人提出； $\text{Ca}^{2+}$  離子具有 5 種格位並且以  $[\text{CaO}_8]$  的配位形式存在，而  $\text{P}^{5+}$  離子則形成  $[\text{PO}_4]^{3-}$  四面體， $[\text{CaO}_8]$  多面體與鄰近的 4 個  $[\text{PO}_4]^{3-}$  共用其 8 個氧原子配位基並且與另二個  $[\text{PO}_4]^{3-}$  四面體以離子鍵相互連結，整體結構主要由  $\text{MO}_n$  多面體與  $[\text{PO}_4]^{3-}$  四面體堆疊而成，其中沿著  $c$  軸具有兩種排列方式，其一為由一連串多面體與凹陷構成，另一則以 3 個多面體與 2 個  $[\text{PO}_4]^{3-}$  四面體交

互串接形成，如 $[-M2O_{10}-M1O_{12}-M2O_{10}-PO_4-PO_4-]$ ；每一個O11原子以3轉軸的方式與Ca原子連結，二者的平均鍵距約為 $2.559\text{\AA}$ <sup>[30]</sup>；其中心原子與陰離子團 $PO_4^{2-}$ 具有三種不同的排列方式，O11A、O12A與Ca的鍵距分別為 $6.66\text{\AA}$ 與 $4.32\text{\AA}$ ，O11、O11A、O12、O12A與Ca的鍵距分別為 $3.67\text{\AA}$ 、 $2.73\text{\AA}$ 、 $4.58\text{\AA}$ 、 $3.84\text{\AA}$ ，而O11、O11A、O12、O12A與Ca的鍵距分別為 $6.45\text{\AA}$ 、 $5.69\text{\AA}$ 、 $3.37\text{\AA}$ 、與 $2.94\text{\AA}$ <sup>[29]</sup>。圖41所示為 $Ca_8MgGd(PO_4)_7$ 的單位晶格示意圖，而表5所示為 $Ca_8MgGd(PO_4)_7$  的結晶學參數。

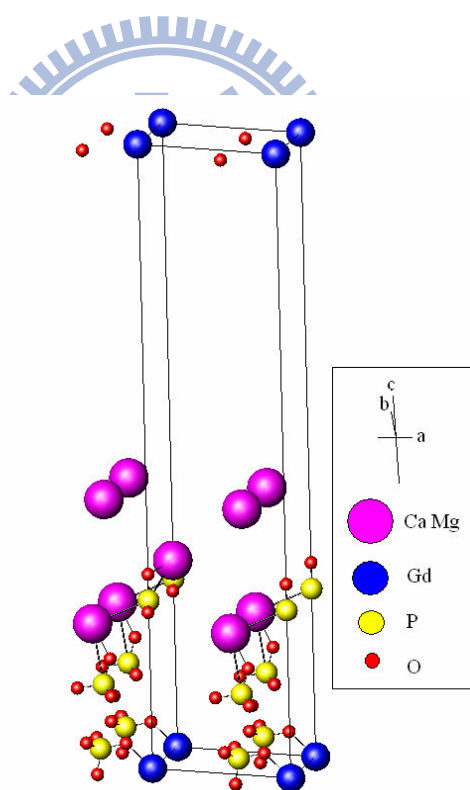


圖 41  $Ca_8MgGd(PO_4)_7$  之單位晶格示意圖

表 5  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$  結晶學參數一覽

| $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$ |              |
|---|--------------|
| Lattice                                 | Rhombohedral |
| Space group                             | R3c (161)    |
| a                                       | 10.36210     |
| c                                       | 37.08800     |
| V                                       | 3448.73      |
| Z                                       | 6            |
| I/Icor                                  | 0.90         |

本實驗採傳統的高溫固態法合成  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$ ，其製程如 3.3.3 所述。圖 42 為在  $1200^\circ\text{C}$ 、燒結 8 小時的反應條件下所製備的 X 光粉末繞射(XRD) 圖譜，從圖譜中可發現此反應條件可合成出純且結晶性佳的  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$ ，因此當進行摻雜  $\text{Tb}^{3+}$  離子的時候，皆可以上述條件進行。圖 43 所示為在石墨還原氣氛下分別摻雜 1~15% 莫耳濃度的  $\text{Tb}^{3+}$  取代主體中  $\text{Gd}^{3+}$  所測得的 XRD 圖譜，本研究發現摻雜  $\text{Tb}^{3+}$  離子後，仍然維持相同的晶相無其他的雜相產生，因此可推論在高  $\text{Tb}^{3+}$  濃度摻雜  $\text{Tb}^{3+}$  確有填佔  $\text{Gd}^{3+}$  格位。

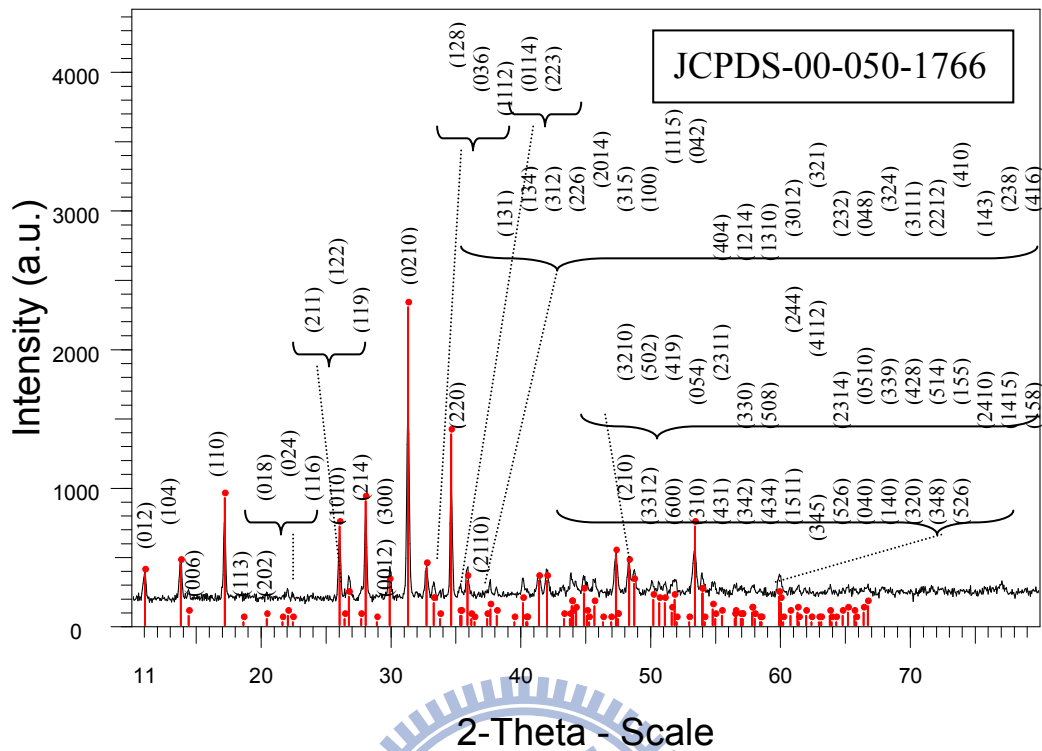


圖 42 在 1200°C 所合成的  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$  與參考樣品 XRD 圖譜

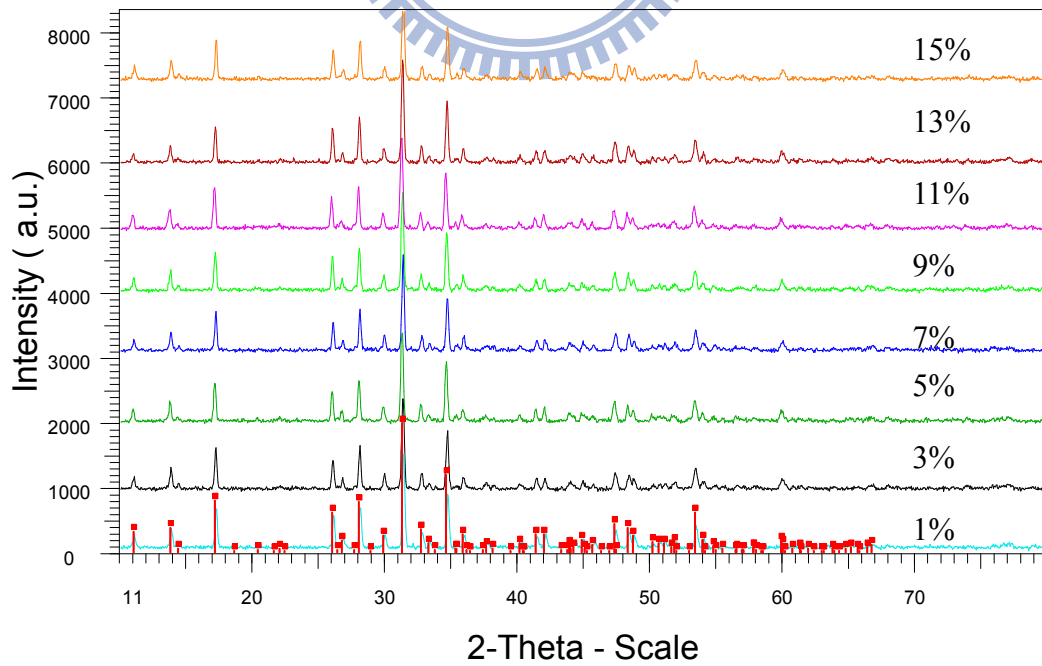


圖 43 不同濃度  $\text{Tb}^{3+}$  摻雜  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)(\text{PO}_4)_7$  XRD 圖譜之比較

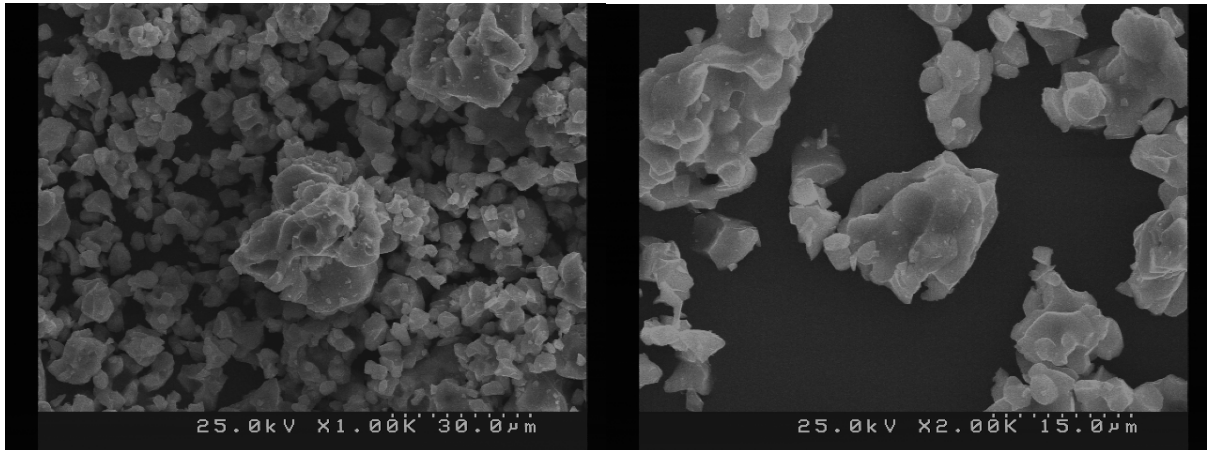


圖 44  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$  之 SEM 圖

### 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

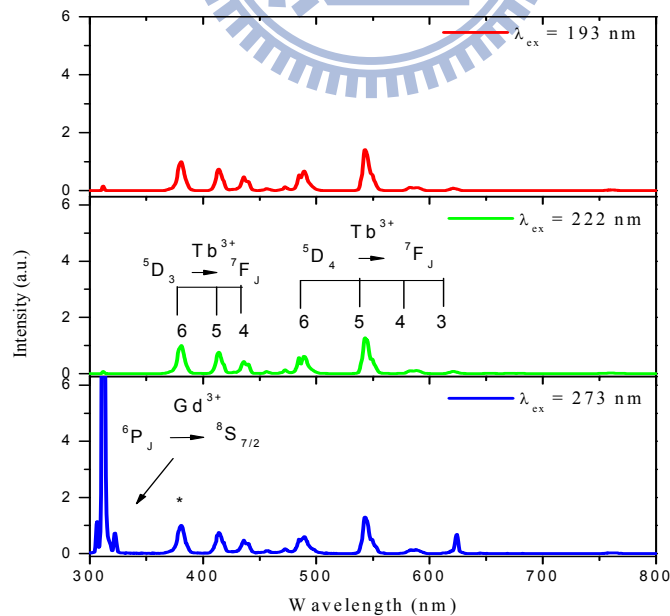


圖 45 以波長 273 nm( $\text{Gd}^{3+}$ ,  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$ )、222 nm( $\text{Tb}^{3+}$ , 4f5d)與 196 nm ( $\text{Tb}^{3+}$ , 4f5d)分別激發  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7 : 9\% \text{Tb}^{3+}$  所得放射光譜之比較(以 380 nm 為歸一化基準)

圖 45 所示為分別以 273 nm、222 nm 與 193 nm 三種波長激發  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7: 5\% \text{Tb}^{3+}$  所測得的放射光譜；其中波長 313 nm 的放射峰為源自於  $\text{Gd}^{3+}$  之  ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  遷移， ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_{6,5,4}$  遷移所對應的放射峰波長分別為 382 nm、413.5 nm 與 435.5 nm，而  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{6,5,4,3}$  遷移所對應的放射峰分別為波長 487 nm、543.5 nm、586.5 nm 與 623 nm；當以  $\text{Tb}^{3+}$  之  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  (382 nm) 為歸一化基準後，可發現  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_{6,5,4}$  的相對強度都極為相近，呈現 normal branching ratio。

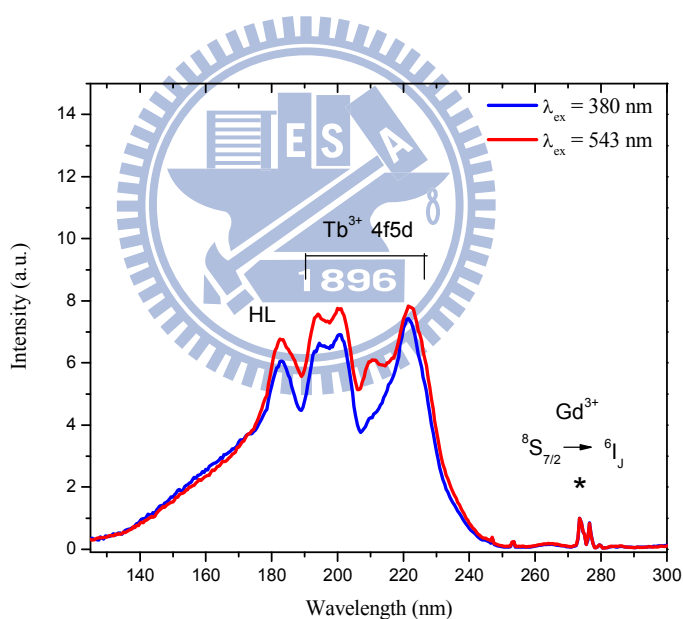


圖 46 分別以 543 nm ( $\text{Tb}^{3+}, {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ) 與 380 nm ( $\text{Tb}^{3+}, {}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ) 為監控波長量測  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7: 9\% \text{Tb}^{3+}$  所得的放射光譜之比較(以 273 nm 放射峰為歸一化基準)

圖 46 所示分別為監控波長 380 nm 與 543 nm 的激發光譜；在波長約為 180 nm 附近的吸收峰為主體晶格的吸收(HL)<sup>[24]</sup>，而從 190 nm 到 240 nm 的寬帶吸收皆為  $\text{Tb}^{3+}$  的 4f5d 能階的吸收，在波長 273 nm 附近的窄吸收峰

對應的則為  $Gd^{3+}$  的  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$  躍遷；當以波長 273 nm ( $Gd^{3+}$ ,  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ ) 吸收峰作為歸一化基準，比較兩不同監控波長所得的激發圖譜，可發現監控  $Tb^{3+}$  的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$  (543 nm) 的放光相對於  $^5D_3 \rightarrow ^7F_{6,5,4}$  (380 nm) 有較大的吸收，因為部份的  $^5D_4$  可能來自於交叉鬆弛過程中所產生的額外放光。

### 4.3.3 $Ca_8MgGd(PO_4)_7 : Tb^{3+}$ 量子剪裁機制之探討

當以波長 273 nm 激發  $Gd^{3+}$  離子由基態躍遷到  $^6I_J$  能態，激發態的電子隨即緩解到  $^6P_J$  能階(如藍色虛線所示)，部分電子進行  $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$  的放射(相當於放射圖譜上的 313 nm 放射峰)，另一部份的電子將剩餘能量藉由直接能量轉移給  $Tb^{3+}$  並緩解到  $^5D_J$  能階，隨後造成圖譜上的  $^5D_3$  與  $^5D_4$  的可見光放射，但此途徑並不足以發生量子剪裁現象。

當以波長 222 nm 或 193 nm 進行激發時， $Tb^{3+}$  基態上的電子吸收能量後躍遷到高能態的 4f5d，藉由交叉鬆弛將部份能量用以激發另一個鄰近的  $Tb^{3+}$  離子，進而放出第一個光子，同時原先被高能激發的電子緩解到較低能階的激發態，隨後將剩餘的能量進行  $^5D_3$  與  $^5D_4$  的可見光放射而放出第二個光子，此步驟的  $^5D_4/^5D_3$  的放射強度比例仍維持 normal branching ratio；由於交叉鬆弛的過程形成額外的放射，所以相對的放射強度比例會有所提昇，故可發生量子剪裁效應。

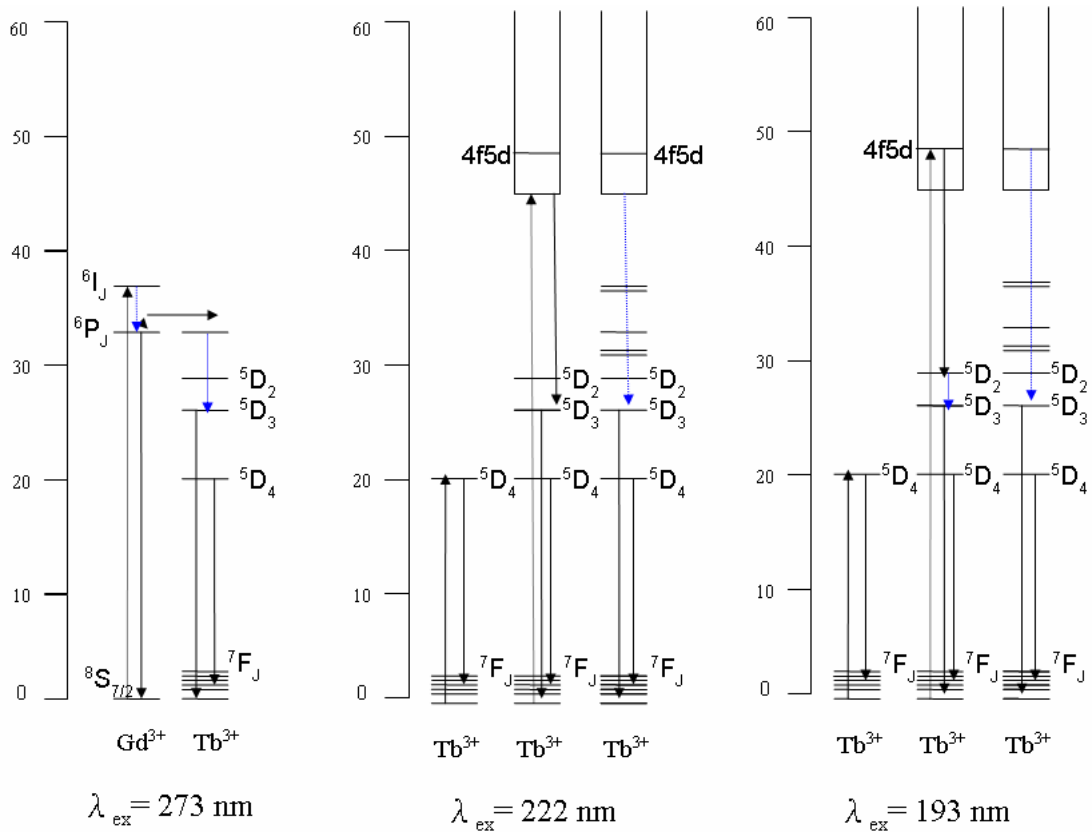


圖 47 以波長 273 nm、222 nm 與 196 nm 分別激發  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7: 9\% \text{Tb}^{3+}$  產生量子剪裁機制之比較

#### 4.3.4 $\text{Tb}^{3+}$ 濃度對量子剪裁效率之效應

圖 48 與 49 所示為依據放射光譜計算不同  $\text{Tb}^{3+}$  離子摻雜濃度於激發波長 222 nm 與 193 nm 下的量子效率。由圖中可觀察出，交叉鬆弛效率值隨著摻雜濃度的增加而提昇，兩者同樣在  $x=13\%$  摻雜濃度分別可獲得量子剪裁效率最大值 50.4 與 51.8%。推論其主要的原在於，當  $\text{Tb}^{3+}$  摻雜濃度增加造成  $\text{Tb}^{3+} - \text{Tb}^{3+}$  離子間的平均距離縮短，導致更多的  $\text{Tb}^{3+}$  離子可與鄰近的離子有效發生交叉鬆弛的能量轉移效應，當濃度由 1% 提高到 13%，交叉



鬆弛效率值隨著由 17.6 與 19.7% 提升到 50.4 與 51.8%，然而當摻雜濃度大於 13% 之後，效率值便隨之下降，主要是摻雜濃度過高時，晶格中的缺陷數量愈來愈多，因此當  $Tb^{3+}$  與  $Gd^{3+}$  離子藉由交叉鬆弛步驟進行能量轉移的過程中，電子較容易被鄰近的缺陷捕捉而形成消光現象。

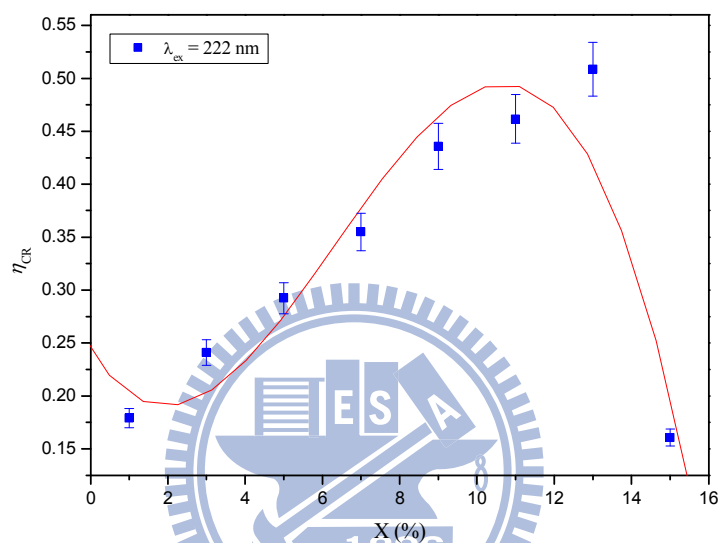


圖 48 以 222 nm 波長激發於  $Ca_8Mg(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_7$  所得交叉鬆弛效率與  $Tb^{3+}$  摻雜濃度之關係(x=1~15%)

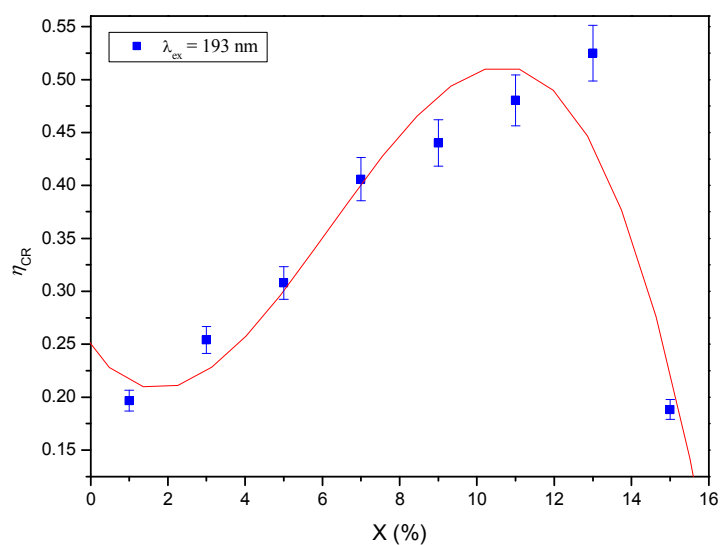


圖 49 以 196 nm 波長激發於  $Ca_8Mg(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_7$  所得交叉鬆弛效率與  $Tb^{3+}$  摻雜濃度之關係(x=1~15%)

本文也計算出各摻雜濃度的可見光波段的放光強度，如圖 50 所示，並與交叉鬆弛效率值作一比對，也驗證出在摻雜 13% 的  $Tb^{3+}$  濃度的確具有最大的放射強度。

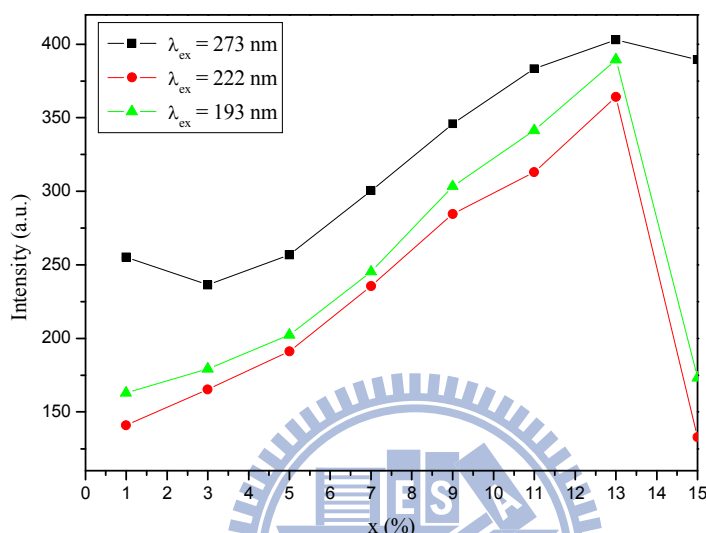


圖 50  $Ca_8Mg(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_7$  中  $Tb^{3+}$  摻雜濃度與可見光發光強度關係之比較

#### 4.3.5 溫度對 $Ca_8Mg(Gd_{1-x}Tb_x)(PO_4)_7$ 發光特性之效應

圖 51 與 52 分別為以激發波長 222nm 與 193nm 在不同溫度下所量測的放射光譜，圖中可明顯觀察到各放射峰群的強度隨著溫度的下降而增強；由於溫度升高會成主體晶格的振動較為劇烈，故能量晶格振動中的損失較多導致波峰分裂不明顯並有寬化的現象，發光強度也隨之衰減；而在低溫下，聲子的晶格振動能階較低，能量可以較多的可見光形式放出，所以會有較多的能量傳遞活化中心；並且可觀察到  $^5D_J$  能階在低溫下的放光特別強

烈。

圖 53 為分別於溫度 12K 與 300K 以波長 542 nm 監控量測  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$  的激發光譜，由圖中可觀察出在 12K 低溫與一般常溫的放射峰強度有明顯的差異。高溫環境中的晶格振動較為劇烈，能量大多以振動的形式耗損，因此有效利用能量的程度較小，然而低溫環境有助於降低晶格振動的頻率，致使能量在晶格中的傳遞能較為順遂，故大多都能將激發源的能量以放光的形式釋出。

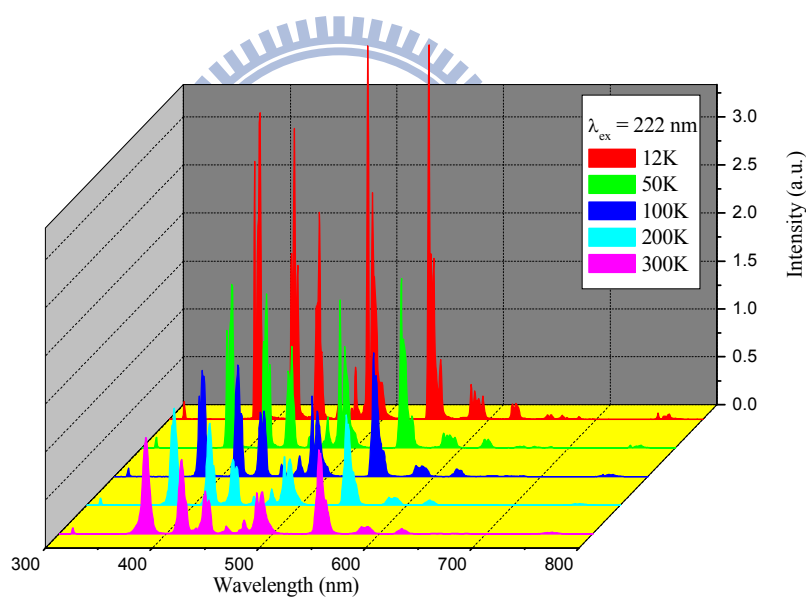


圖 51 在波長 222 nm 激發下  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7: 9\% \text{Tb}^{3+}$  放射光譜與溫度關係之比較

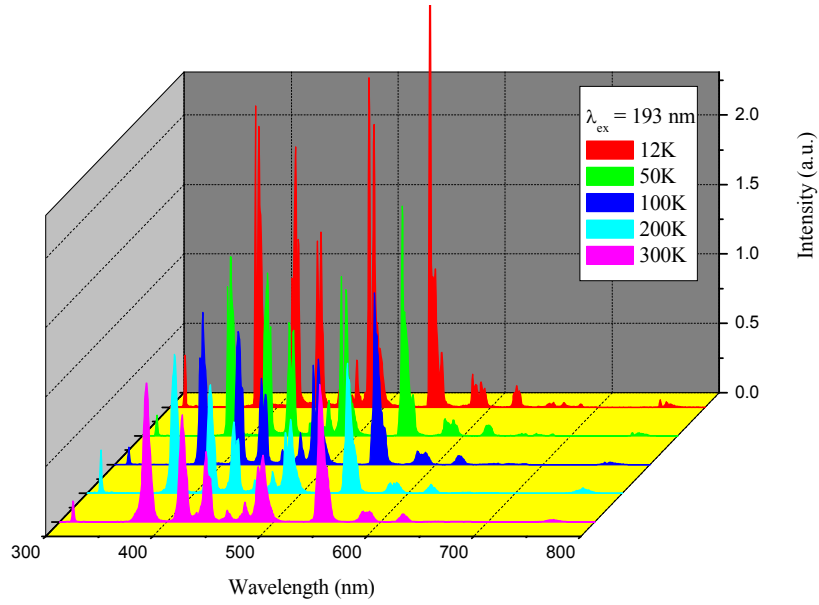


圖 52 在波長 193 nm 激發下  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7: 9\% \text{Tb}^{3+}$  放射光譜與溫度關係之比較

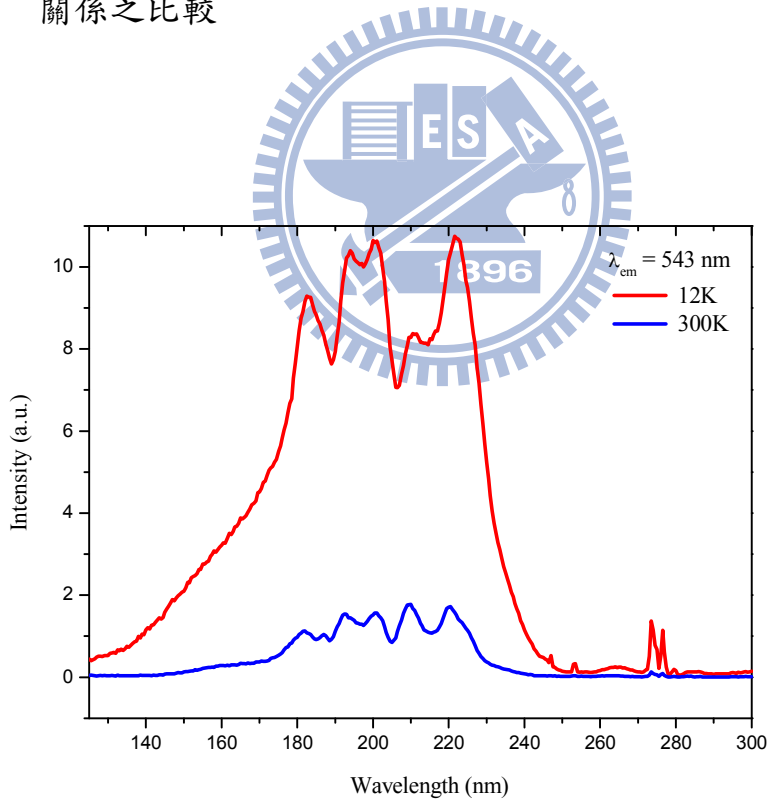


圖 53 以監控波長 543 nm ( $\text{Tb}^{3+}, ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ) 分別於 12K 與 300K 量測  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7: 9\% \text{Tb}^{3+}$  所得的激發光譜

圖 54 所示分別以激發波長 273 nm、222 nm 與 193 nm 在溫度 12K 下，產生的量子剪裁效應機制。以 273 nm 進行激發時並無法產生量子剪裁效應；經由激發後的  $Gd^{3+}$  離子，電子由基態( $^8S_{7/2}$ )躍遷到  $^6I_1$  能階並隨即緩解到  $^6P_J$  能階，藉由直接能量轉移將能量傳遞給鄰近的  $Tb^{3+}$  離子，隨後緩解至  $^5D_J$  軌域並進行  $Tb^{3+}$  離子可見光的放射。

當以 222 nm 與 193 nm 進行激發時，其可能產生的量子剪裁效應機制。當以短波長激發  $Tb^{3+}$  離子基態上的電子到 4f5d 能態後，電子藉由交叉鬆弛步驟將部份能量用以激發另一個鄰近的  $Tb^{3+}$  離子而進行放出第一個綠光光子；隨後電子緩解到  $^5D_J$  軌域並進行第二個綠光光子的放射 ( $^5D_{3,4} \rightarrow ^7F_J$ )；由上述可知，交叉鬆弛步驟產生了額外的  $^5D_4$  的放射，而整體的  $^5D_4/^5D_3$  的放射強度比例則有明顯的增加；有別於波長 222nm，在 193nm 激發下，仍有部份電子在緩解過程中藉由直接能量轉移將能量傳遞到  $Gd^{3+}$  離子  $^6I_1$  能階，隨後緩解並進行放射( $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ )。

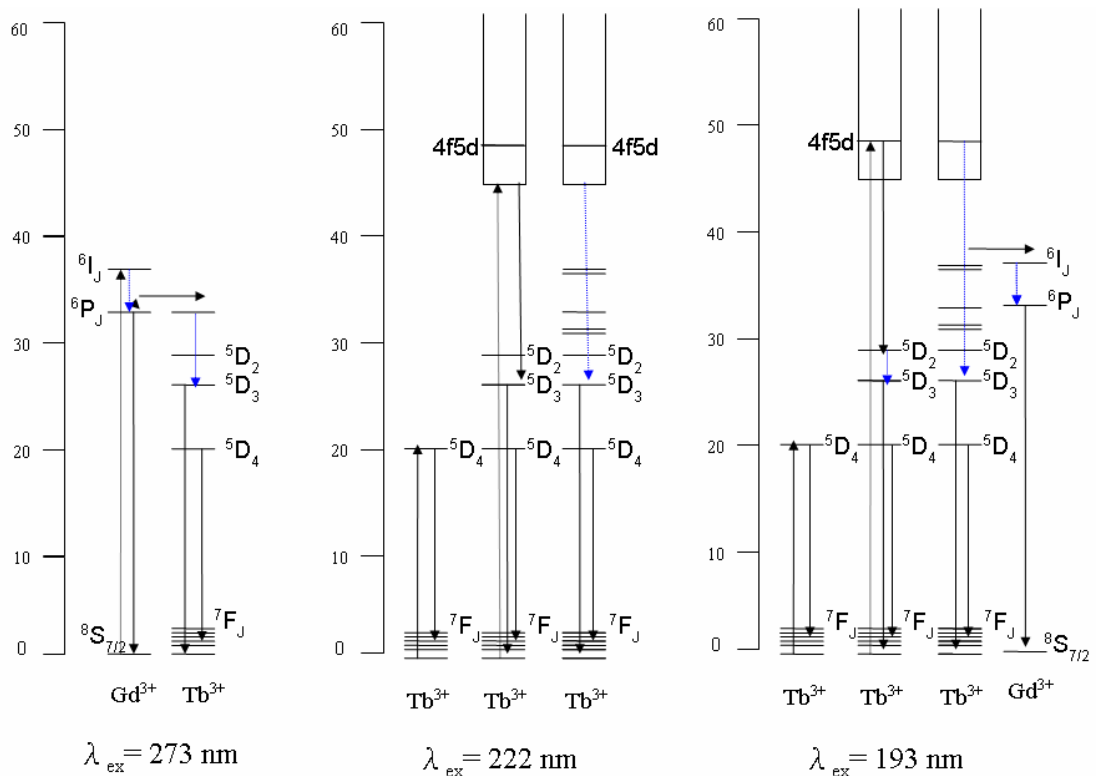


圖 54 於溫度 12K 以波長 273 nm、222 nm 與 193 nm 分別激發  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7:9\%\text{Tb}^{3+}$  產生量子剪裁機制之比較

此外，我們也比較了在不同溫度下以波長 222nm 與 193nm 激發  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7:9\%\text{Tb}^{3+}$  的放射光譜，並推算其理論的交叉鬆弛的效率值，如圖 55 與 56 所示，由圖中可觀察到兩者於 12K 的  $\eta_{\text{CR}}$  值分別為 45.1 與 44.6 %。

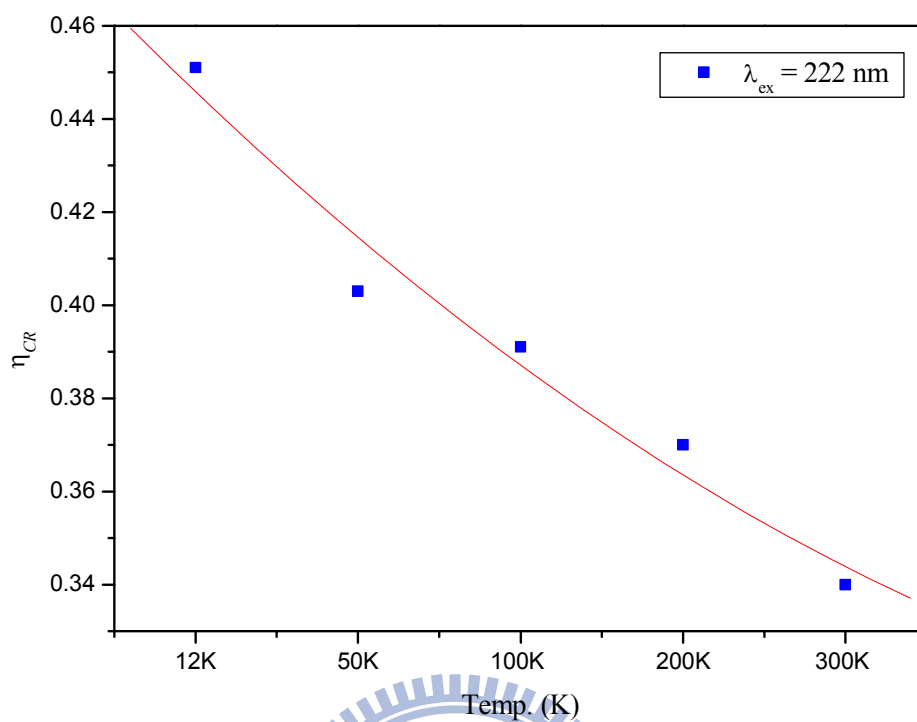


圖 55 在波長 222 nm 激發下  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7: 9\% \text{Tb}^{3+}$  交叉鬆弛效率與溫度之關係

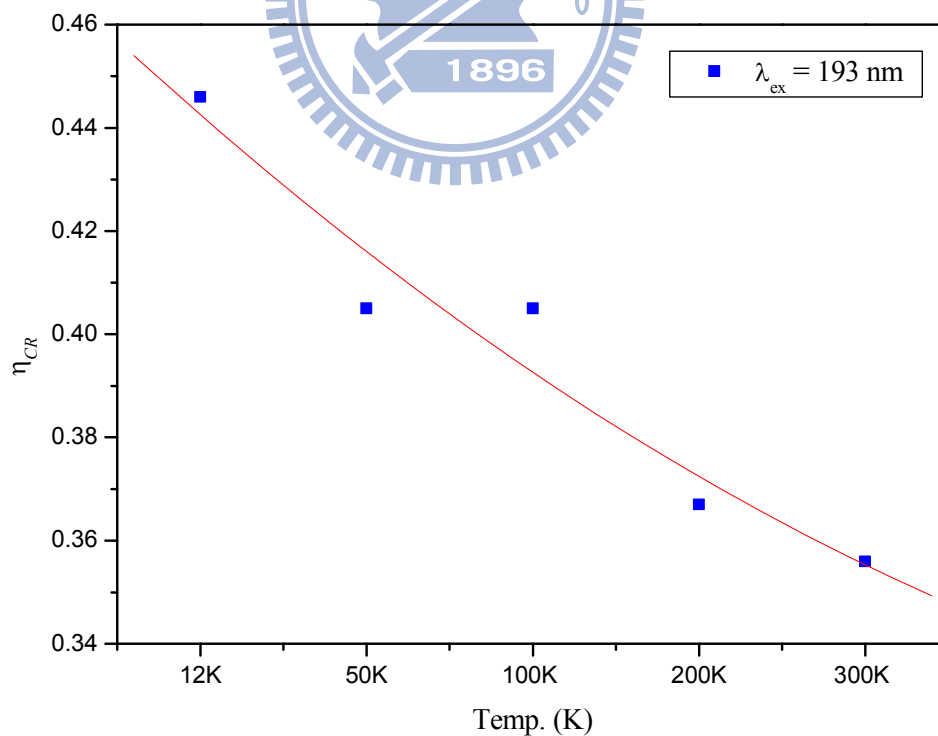


圖 56 在波長 193 nm 激發下  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7: 9\% \text{Tb}^{3+}$  交叉鬆弛效率與溫度之關係

## 第五章 總結

本研究利用同步輻射光源探討  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ 、與  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$  等磷酸鹽在深紫外光與真空紫外光激發下  $\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$  組合的量子剪裁效應與能量轉移機制。發生於  $\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$  間的可見光量子剪裁機制是藉由交叉鬆弛與直接能量轉移兩種方式所形成；以 222 nm 與 196 nm 分別激發  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:9\%\text{Tb}^{3+}$ ，其最佳量子效率分別約為 134% 與 140.2%；以 222 nm 與 196 nm 激發  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:9\%\text{Tb}^{3+}$ ，其最佳量子效率分別約為 149.8% 與 145.0%；以 222 nm 與 193 nm 激發  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7:13\%\text{Tb}^{3+}$ ，其最佳量子效率分別為 150.9% 與 152.5%。

然而以目前探討的機制與成果仍以氟化物的量子剪裁效果較佳，但礙於其合成上的困難與化學穩定性不佳等缺點，故近年來相關探討的重點逐漸轉為以氧化物為主，並且將量子剪裁效應的應用範圍從可見光延伸到近紅外光的範疇；因此，未來的相關應用仍著重於開發氧化物量子剪裁螢光材料，以及發掘不同的高能階離子組合，如此一來，對於開發量子剪裁效應的實際產品又可往前邁向一大步。



## 參考文獻

1. 穩態科技股份有限公司.
2. 物理雙月刊, 28, 2 期, 2006 年 4 月.
3. T. Jüstel, H. Nikol and C. R. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3084.
4. F. Volkommer and L. Hitzschke (Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH), WO-A 94/23442, 1994.
5. D. L. Dexter, *Phys. Rev.* **1957**, 108, 630.
6. G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.* **1963**, 2, 675.
7. W. T. Carnall et al., *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF<sub>3</sub>*, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 1988.
8. C. Ronda, *J. Lumin.* **2002**, 100, 301.
9. C. Ronda, *J. Alloys Comps.* **1995**, 225, 534.
10. R. T. Wegh, A. Meijerink, R.-J. Lamminmäki, J. Hölsä, *J. Lumin.* **2000**, 87-89, 1002.
11. J. L. Sommerdijk, A. Bril and A. W. de Jager, *J. Lumin.* **1974**, 8, 341; J. L.
12. W. W. Piper, J. A. DeLuca and F. S. Ham, *J. Lumin.* **1974**, 8, 344.
13. A. M. Srivastava, D. A. Doughty and W. W. Beers, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 4113;
14. R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, A. Meijerink, *Science* **1999**, 283, 663
15. R. Pappalardo, *J. Lumin.* **1976**, 14, 159.
16. K. D. Oskam, R. T. Wegh, H. Donker, E. V. D. van Loef and A. Meijerink, *J. Alloys Comps.* **2000**, 300-301, 421.
17. B. Liu, Y. H. Chen, C. S. Shi, H. G. Tang, Y. Tao, *J. Lumin.* **2003**, 101, 155.

- 18.V. Babin, K. D. Oskam, P. Vergeer, A. Meijerink, *Radiation Measurements*, **2004**, 38, 767.
- 19.N. Kodama, Y. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 4141.
- 20.H. Y. Tzeng, B. M. Cheng, and T. M. Chen, *J. Lumin.* (in press)
- 21.G. Menzer, *Z Kristallogr*, **1931**, 78, 136.
- 22.E. H. Arbib, B. Elouadi, J. P. Chaminade, J. Darriet, *Materials Research Bulletin*, **2000**, 35, 761.
- 23.J. Barbier, *J. Solid State Chem.*, **1992**, 101, 249.
- 24.X. Wu, H. You, H. Chi, X. Zeng, G. Hong, C. H. Kim, C. H. Pyun, B. Y. Yu, C. H. Park, *Materials Research Bulletin*, **2002**, 37, 1531.
- 25.J. Barbier, J.E. Greedan, T. Asaro, G.J. McCarthy, *Eur J Solid State Inorg Chem*, **1990**, 27, 855.
- 26.J. Barbier, *J Solid State Chem*, 1992, 101, 249.
- 27.J. Barbier, *Eur J Solid State Inorg Chem*, **1994**, 31, 163.
- 28.E. Arbib, The`se de Doctorat d'e`tat e`s-Scie`nces, Faculty of Science, Rabat, Morocco, 2000.
- 29.Y. Huang, H. Ding, K. Jang, E. Cho, H. S. Lee, M. Jayasimhadri and S.S. Yi, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**, 41, 095110.
- 30.V. A. Morozov, A. A. Belik, S. Yu. Stefanovich, V. V. Grebenev, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, and B. I. Lazoryak, *J Solid State Chemistry*, **2002**, 165, 278.
- 31.T. J. Lee, L. Y. Luo, Eric W. G. Diau, and T. M. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 131121.
- 32.J.L. Sommerdijk, A. Bril and A. W. de Jager, *J. Lumin.* **1974**, 9, 288.
- 33.A. M. Srivastava and W. W. Beers, *J. Lumin.* **1997**, 71, 285;
- 34.A. M. Srivastava, D. A. Doughty and W. W. Beers, *J. Electrochem. Soc.* **1997**,

144, 1190.

35.H.B. Liang, Y. Tao, J.H. Xu, Q. Su, *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, 901.

36.T. R. Park, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1996**, 8, 405.



## 附錄一

色度座標值提供人們瞭解螢光材料在特定波長的激發下所呈現出的發光顏色；圖 57、圖 58 與圖 59 所示為以波長 222 nm 分別激發  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3: 7\% \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3: 7\% \text{Tb}^{3+}$  與  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7: 9\% \text{Tb}^{3+}$  所得的色度座標圖，其色度座標值分別為(0.2542,0.3468)、(0.2602,0.3937)與(0.2692,0.4500)。

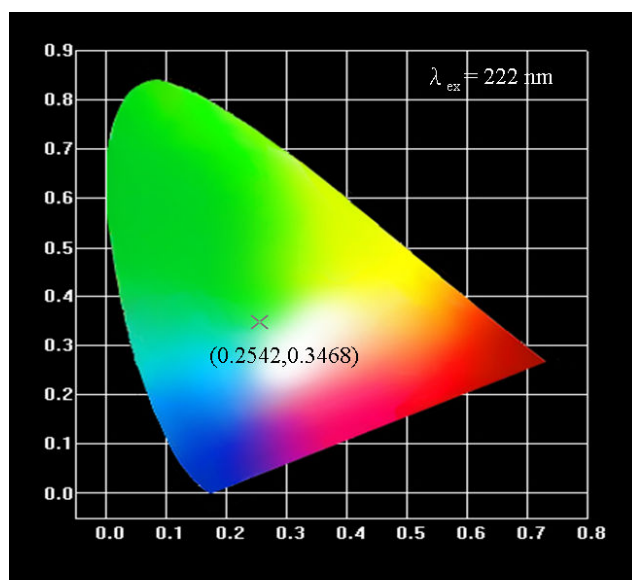


圖 57  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3: 7\% \text{Tb}^{3+}$  之色度座標圖

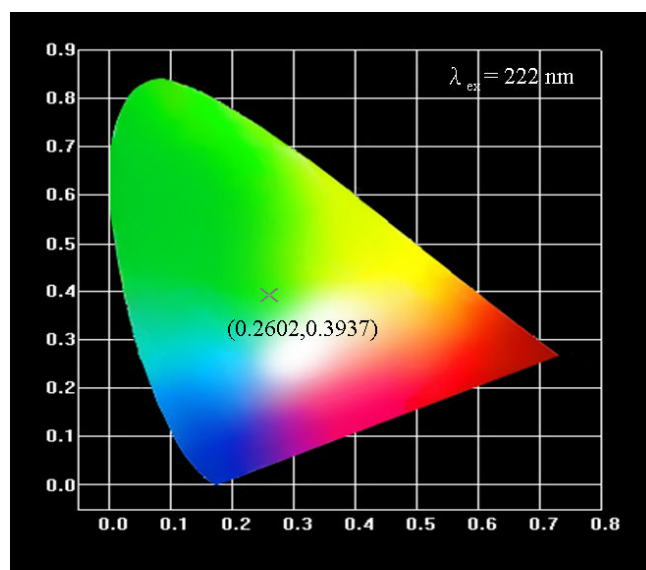


圖 58  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3: 7\% \text{Tb}^{3+}$  之色度座標圖

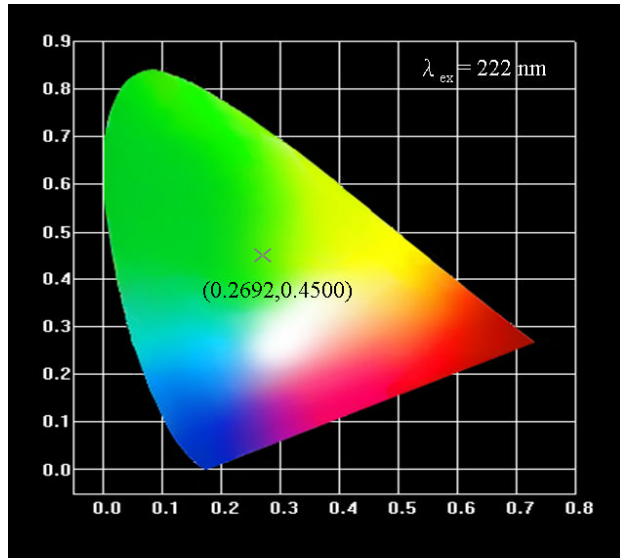


圖 59  $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7: 9\% \text{Tb}^{3+}$  之色度座標圖

