

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

上/下轉換螢光體之製備及發光特性  
與其在太陽能電池之應用

Synthesis and Luminescence Characterization of  
Up- and Down-Conversion Phosphors and Their  
Application in Silicon-Based Solar Cells



研究生：黃琬妤 (Woan-Yu Huang)

指導教授：陳登銘 博士

中華民國一百年六月

上/下轉換螢光體之製備及發光特性  
與其在太陽能電池之應用

Synthesis and Luminescence Characterization of  
Up- and Down-Conversion Phosphors and Their  
Application in Silicon-Based Solar Cells

研究生：黃琬妤

Student : Woan-Yu Huang

指導教授：陳登銘 博士

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen



A Dissertation Submitted to  
M. S. Program, Department of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master of Science  
in  
Applied Chemistry

June 2011  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年六月

# 上/下轉換螢光體之製備及發光特性鑑定 與其在太陽能電池之應用

學生：黃琬妤

指導教授：陳登銘 博士

國立交通大學應用化學系碩士班

## 摘要

本研究利用固態合成法成功地製備  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共摻或  $\text{Eu}^{3+}$  單摻等兩系列涵蓋  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  與  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$  等八種磷酸鹽與鋅酸鹽螢光體。我們利用 X 光繞射、掃描式電子顯微鏡、螢光與漫反射光譜及積分球對上述螢光體進行晶相結構與純度、表面形態與發光特性分析鑑定，並擇優應用於太陽能電池轉換效率之提升。通常以 980 nm 波長激發  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共摻螢光體，可獲得 520~560 nm 綠光放射與 630~680 nm 的紅光放射；而以紫外光激發  $\text{Eu}^{3+}$  活化螢光體，可獲得紅光放射。

本研究利用網印技術將螢光粉/漿料塗佈於多晶矽太陽能電池表面螢光體為吸光層，將矽晶太陽能電池頻譜響應較差的紫外光波段轉換成可見光，並進行電流-電壓曲線與效率量測，以探討其提升太陽能電池光電轉換效率之可行性；另一方面，本研究亦探討奈米與微米  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  螢光體粒徑尺寸對太陽能電池的轉換效率的影響。

# Synthesis and Luminescence Characterization of Up- and Down-Conversion Phosphors and Their Application in Silicon-Based Solar Cells

Student : Woan-Yu Huang

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

M. S. Program, Department of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

## Abstract

To investigate the potential application of up- and down-conversion phosphor coating in enhancing the performance of photovoltaic (PV) cells, we have successfully synthesized several phosphate and zincate phosphors with the composition of  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  and  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$ . All of the phosphors were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), photoluminescence (PL) and diffuse reflectance spectroscopy (DR), scanning electron microscopy (SEM) as well as integrating sphere. With a screen process we have fabricated silicon-based solar cells with coating of rare-earth-doped phosphors.

Under 980 nm laser excitation via an up-conversion process, the  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  co-doped phosphors were found to show two main emission bands in the green region (520~ 560 nm) and red region (630~680 nm). On the other hand, the  $\text{Eu}^{3+}$  doped phosphors could be excited with ultraviolet radiation and exhibit a red emission.

In an attempt to improve the conversion efficiency ( $\eta$ ) of photovoltaic (PV) devices, a mixture of phosphors and binder was prepared and screen-printed on the surface of PV silicon wafers and the I-V curves and the value of the PV devices was measured with solar simulator. With this spectral-conversion layer formed, the short-wavelength radiation of the sun light can be converted into visible light and reused by the PV cells to reconvert into electricity by the photovoltaic devices. The research also attempts to investigate the effect of particle size of phosphors size on the enhancement of optoelectronic conversion efficiency.



## 誌謝

我在夏天進入交大，在夏天進入 PRL，然後在今年夏天離開。

從專題生到碩士生的日子，每一天的學習，每一份成果，每一次的挫折，每一場開心的聚會，每個角落都保存了一些回憶，安靜的滋養著我往前進的勇氣，最重要的，是每一位在我身邊支持幫助我的人。

首先感謝指導教授 陳登銘老師的栽培與教誨，從專題到碩士論文，提供良好的研究環境，悉心培養學生正確的求學態度，以及對於研究方向的指導、論文內容的匡正，於此獻上最深的敬意與感謝。論文口試期間，感謝李積琛老師、李紫原老師與工研院葉耀宗經理撥冗前來擔任口試委員，細心給予學生論文指正與建議，使得本論文更臻完備、充實。

螢光體實驗室三年的日子裡，感謝實驗室所有夥伴們的支持與陪伴。大學專題期間，感謝阿豪學長對於實驗合成與儀器使用的教導。Solar 組學長姊阿啾、fabin，一起佈置無塵室，一起在裡面和網印機以及太陽光譜模擬機奮鬥的日子有你們真好，特別感謝阿吉學長在太陽能電池研究上的協助。謝謝小 p、德茹、王博還有已畢業的學長姊們，對於實驗上疑難雜症的幫忙與經驗分享。貼心可愛的學妹們旂慧、小石、慕蓉、阿專、小花、毓君，還有大學同窗好友兼實驗室好夥伴晏瑩、星年，總是關心我鼓勵我，包容我的喜怒哀樂，謝謝妳們給我這麼多溫暖還有美好的回憶。

另外感謝各實驗室應化 98 同學們拔辣、蝌蚪、楊立誠的友情贊助，讓我的實驗得以順利完成。交大國樂樂園 98 摯友們沛怡、猴子、宗翰、禹清、品光、瑞麟，謝謝你們一直陪在我身邊，因為有你們，我才能勇敢的走到現在。

兩千多個日子，正在著墨的不是故事，而是回憶，還在譜曲的不是旋律，而是思念，充滿回憶與思念的交通大學，陪我一段，署名就叫做「感謝」。

最後，謹將這份榮耀獻給我最親愛的家人，感謝你們無怨無悔的包容、支持，與無微不至的照顧。



# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	IV
目錄.....	VI
表目錄.....	IX
圖目錄.....	X
<b>第一章 緒論</b> .....	<b>1</b>
1-1 前言.....	1
1-2 研究背景簡介.....	1
1-2-1 螢光體的發光原理.....	1
1-2-2 稀土離子能階.....	7
1-2-3 螢光材料製程之比較.....	12
1-2-3-1 固態合成法.....	12
1-2-3-2 共沉澱法.....	12
1-2-4 光學特性的量測.....	13
1-2-4-1 激發與放射光譜的量測.....	13
1-2-4-2 量子效率.....	13
1-2-5 太陽能電池之定義與原理.....	15
1-2-6 太陽能電池之種類.....	20
<b>第二章 文獻回顧與研究動機</b> .....	<b>23</b>
2-1 螢光體文獻回顧.....	23
2-1-1 Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> 共摻上轉換螢光體.....	23
2-1-2 Eu <sup>3+</sup> 摻雜下轉換螢光體.....	23
2-2 螢光體設計原則.....	24
2-3 太陽能電池的技術現況與發展.....	26
2-4 研究動機.....	31
<b>第三章 晶體結構簡介</b> .....	<b>32</b>
3-1 KCaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 晶體結構.....	32
3-2 KSrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 晶體結構.....	33
3-3 Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 晶體結構.....	34
3-4 Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 晶體結構.....	36
<b>第四章 實驗方法與流程</b> .....	<b>37</b>
4-1 實驗藥品.....	37
4-2 儀器設備與原理.....	38
4-3 實驗步驟與流程.....	41
4-3-1 KCaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : x%Eu <sup>3+</sup> (or Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> ) 螢光材料之合成.....	42
4-3-1-1 KCaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : x%Eu <sup>3+</sup> (or Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> ) 固態製程.....	42
4-3-1-2 KCaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : x%Eu <sup>3+</sup> 共沉澱法製程.....	43



4-3-2 K <sub>2</sub> SrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : x%Eu <sup>3+</sup> (or Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> ) 螢光材料之合成	44
4-3-3 Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : x%Eu <sup>3+</sup> (or Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> ) 螢光材料之合成	45
4-3-4 Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : x%Eu <sup>3+</sup> (or Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> ) 螢光材料之合成	46
4-3-5 螢光體應用在太陽能電池之流程	47
<b>第五章 結果與討論</b>	<b>48</b>
5-1 K <sub>2</sub> CaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 合成與發光特性之研究	48
5-1-1 K <sub>2</sub> CaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 螢光體合成條件與晶相分析之研究	48
5-1-2 K <sub>2</sub> CaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 螢光體發光機制與光譜解析	52
5-1-2-1 K <sub>2</sub> CaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> 發光機制與光譜解析	52
5-1-2-2 K <sub>2</sub> CaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Eu <sup>3+</sup> 發光機制與光譜解析	53
5-1-3 K <sub>2</sub> CaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 螢光體漫反射光譜之分析	56
5-1-3-1 K <sub>2</sub> CaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> 漫反射光譜之分析	56
5-1-3-2 K <sub>2</sub> CaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Eu <sup>3+</sup> 漫反射光譜之分析	56
5-2 K <sub>2</sub> SrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 合成與發光特性之研究	58
5-2-1 K <sub>2</sub> SrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 螢光體合成條件與晶相分析之研究	58
5-2-2 K <sub>2</sub> SrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 螢光體發光機制與光譜解析	61
5-2-2-1 K <sub>2</sub> SrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> 發光機制與光譜解析	61
5-2-2-2 K <sub>2</sub> SrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Eu <sup>3+</sup> 發光機制與光譜解析	62
5-2-3 K <sub>2</sub> SrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 螢光體漫反射光譜之分析	64
5-2-3-1 K <sub>2</sub> SrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> 漫反射光譜之分析	64
5-2-3-2 K <sub>2</sub> SrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Eu <sup>3+</sup> 漫反射光譜之分析	64
5-3 Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 合成與發光特性之研究	66
5-3-1 Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 螢光體合成條件與晶相分析之研究	66
5-3-2 Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 螢光體發光機制與光譜解析	69
5-3-2-1 Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> 發光機制與光譜解析	69
5-3-2-2 Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : Eu <sup>3+</sup> 發光機制與光譜解析	71
5-3-3 Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 螢光體漫反射光譜之分析	73
5-3-3-1 Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> 漫反射光譜之分析	73
5-3-3-2 Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : Eu <sup>3+</sup> 漫反射光譜之分析	73
5-4 Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 合成與發光特性之研究	75
5-4-1 Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 螢光體合成條件與晶相分析之研究	75
5-4-2 Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 螢光體發光機制與光譜解析	78
5-4-2-1 Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> 發光機制與光譜解析	78
5-4-2-2 Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : Eu <sup>3+</sup> 發光機制與光譜解析	80
5-4-3 Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 螢光體漫反射光譜之分析	82
5-4-3-1 Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> 漫反射光譜之分析	82
5-4-3-2 Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : Eu <sup>3+</sup> 漫反射光譜之分析	82
5-5 下轉換螢光體在太陽能電池應用之研究	84
5-5-1 螢光體粒徑大小對電池效率之影響	88
<b>第六章 結論與未來展望</b>	<b>90</b>



## 表目錄

表 3-1. $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 與 $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2$ 主體晶格常數之比較 .....	34
表 3-2. $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$ 與 $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$ 主體晶格常數之比較 .....	36
表 6-1. 本研究所製備上轉換螢光體發光特性之比較 .....	90
表 6-2. 本研究所製備下轉換螢光體發光特性之比較 .....	90
表 6-3 下轉換螢光體塗佈太陽電池電流與轉換效率增益之比較 .....	91



## 圖目錄

圖 1-1.敏化劑與活化劑能量轉移示意圖 .....	3
圖 1-2.活化劑離子基態與激發態組態示意圖 .....	4
圖 1-3. Stoke Shift示意圖 .....	5
圖 1-4.兩種上轉換機制示意圖：(a) GSA/ESA (b) GSA/ETU.....	7
圖 1-5.自由態三價鑷系離子的 $4f^n$ 能階示意圖.....	8
圖 1-6. $\text{Eu}^{3+}$ 在不同晶體 $\text{NaLuO}_2$ 和 $\text{NaGdO}_2$ 中的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 與 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 放光的消長現象 及其對應的晶格結構.....	10
圖 1-7. $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ 離子共摻上轉換激發放光過程.....	11
圖 1-8.積分球量測步驟中內部光路徑示意圖 .....	14
圖 1-9. P-N 接面型系太陽電池元件之能帶示意圖.....	15
圖 1-10.一般固態半導體型太陽電池的基本架構.....	16
圖 1-11.太陽電池標準電流/電壓(I-V)關係.....	16
圖 1-12. (a) 太陽電池元件I-V關係曲線 (b) 短路電流( $I_{sc}$ )、開路電壓( $V_{oc}$ )、最大電 流值( $I_{max}$ )與最大電壓值( $V_{max}$ )之比較.....	17
圖 1-13. AM1.5 日光輻照光子流通量分佈曲線與典型矽太陽能電池之內部光譜響應.....	18
圖 2-1.常見的提升矽晶太陽能電池效率方法.....	28
圖 2-2.上轉換機制與利用其原理所建構太陽能電池之結構.....	30
圖 2-3.下轉換機制與利用其原理所建構太陽能電池之結構.....	30
圖 3-1. $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 晶體結構示意圖.....	32
圖 3-2. $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 配位環境示意圖.....	33
圖 3-3. $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 沿著[001]方向俯視的排列示意圖.....	33
圖 3-4. $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$ 晶體結構示意圖.....	35
圖 3-5. $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$ (a) $[\text{Y}_2\text{O}_{11}]$ 多面體示意圖 (b)配位環境示意圖.....	35
圖 4-1.太陽光譜模擬機台構造.....	41
圖 5-1.不同溫度下所合成的 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 主體XRD圖譜之比較： (a) $1300^\circ\text{C}$ (b) $1250^\circ\text{C}$ (c) $1100^\circ\text{C}$ (d) JCPDS: 00-034-0125.....	49
圖 5-2.不同製程所合成 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ XRD圖譜之比較.....	49
圖 5-3. (a) $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ : $x\% \text{Yb}^{3+}$ , $1\% \text{Er}^{3+}$ 晶格常數與 $\text{Yb}^{3+}$ 濃度之關係； (b) $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ : $x\% \text{Yb}^{3+}$ , $1\% \text{Er}^{3+}$ 晶格體積與 $\text{Yb}^{3+}$ 濃度之關係.....	50
圖 5-4. $\text{KCaYb}_{0.99}\text{Er}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$ 螢光體X光粉末繞射圖譜.....	50
圖 5-5. (a) $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ : $x\% \text{Eu}^{3+}$ 晶格常數與 $\text{Eu}^{3+}$ 濃度之關係； (b) $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ : $x\% \text{Eu}^{3+}$ 晶格體積與 $\text{Eu}^{3+}$ 濃度之關係.....	51
圖 5-6. $\text{KCaEu}(\text{PO}_4)_2$ 螢光體X光粉末繞射圖譜.....	51
圖 5-7. $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ : $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ 螢光體之放射光譜.....	52
圖 5-8. (a) $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ : $x\% \text{Yb}^{3+}$ , $1\% \text{Er}^{3+}$ 在 $520 \text{ nm}$ 發光強度與 $\text{Yb}^{3+}$ 濃度之關係； (b) $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ : $x\% \text{Yb}^{3+}$ , $1\% \text{Er}^{3+}$ 在 $655 \text{ nm}$ 發光強度與 $\text{Yb}^{3+}$ 濃度之關係.....	53
圖 5-9. $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ : $\text{Eu}^{3+}$ 螢光體之激發與放射光譜.....	54
圖 5-10. $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ : $x\% \text{Eu}^{3+}$ 在 $587 \text{ nm}$ 發光強度與 $\text{Eu}^{3+}$ 濃度之關係.....	54

圖 5-11.不同合成方法製備KCaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Eu <sup>3+</sup> 在 587 nm發光強度之比較	55
圖 5-12.未摻雜與Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> 共摻KCaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 螢光體漫反射光譜之比較	56
圖 5-13.未摻雜與Eu <sup>3+</sup> 摻雜KCaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 螢光體漫反射光譜之比較	57
圖 5-14.不同溫度下所合成的KSrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 主體XRD圖譜比較：	
(a) 1200°C (b) 1100°C (c) 1000°C (d) JCPDS: 00-034-0118	58
圖 5-15. KSrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 在 1100°C下合成的X光粉末繞射圖譜	58
圖 5-16. (a) KSrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :x% Yb <sup>3+</sup> ,1% Er <sup>3+</sup> 晶格常數與Yb <sup>3+</sup> 濃度之關係；	
(b) KSrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :x% Yb <sup>3+</sup> ,1% Er <sup>3+</sup> 晶格體積與Yb <sup>3+</sup> 濃度之關係	59
圖 5-17. KSrYb <sub>0.99</sub> Er <sub>0.01</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 螢光體X光粉末繞射圖譜	59
圖 5-18. (a) KSrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : x% Eu <sup>3+</sup> 晶格常數與Eu <sup>3+</sup> 濃度之關係；	
(b) KSrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : x% Eu <sup>3+</sup> 晶格體積與Eu <sup>3+</sup> 濃度之關係	60
圖 5-19. KSrEu(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 螢光體X光粉末繞射圖譜	60
圖 5-20. KSrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> 螢光體之放射光譜圖	61
圖 5-21. (a) KSrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :x% Yb <sup>3+</sup> ,1% Er <sup>3+</sup> 在 520 nm發光強度與Yb <sup>3+</sup> 濃度之關係；	
(b) KSrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :x% Yb <sup>3+</sup> ,1% Er <sup>3+</sup> 在 655 nm發光強度與Yb <sup>3+</sup> 濃度之關係	62
圖 5-22. KSrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Eu <sup>3+</sup> 螢光體之激發與放射光譜	63
圖 5-23. KSrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :x%Eu <sup>3+</sup> 在 587 nm發光強度與Eu <sup>3+</sup> 濃度之關係	63
圖 5-24.未摻雜與Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> 共摻KSrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 螢光體漫反射光譜之比較	64
圖 5-25.未摻雜與Eu <sup>3+</sup> 摻雜KSrGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 螢光體漫反射光譜之比較	65
圖 5-26.不同溫度所合成的Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 主體XRD圖譜比較：	
(a)1350°C (b) 1250°C (c) ICSD: 35591	66
圖 5-27. Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 在 1350°C下合成的X光粉末繞射圖譜	67
圖 5-28. (a) Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : x% Yb <sup>3+</sup> ,1% Er <sup>3+</sup> 晶格常數與Yb <sup>3+</sup> 濃度之關係；	
(b) Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : x% Yb <sup>3+</sup> ,1% Er <sup>3+</sup> 晶格體積與Yb <sup>3+</sup> 濃度之關係	67
圖 5-29.不同比例Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> 離子摻雜Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 螢光體的X光粉末繞射圖譜	68
圖 5-30. (a) Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : x%Eu <sup>3+</sup> 晶格常數與Eu <sup>3+</sup> 濃度之關係；	
(b) Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : x%Eu <sup>3+</sup> 晶格體積與Eu <sup>3+</sup> 濃度之關係	68
圖 5-31.不同比例Eu <sup>3+</sup> 離子摻雜Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 螢光體的X光粉末繞射圖譜	69
圖 5-32. Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> :Yb <sup>3+</sup> ,Er <sup>3+</sup> 螢光體放射光譜	70
圖 5-33. (a) Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : x% Yb <sup>3+</sup> ,1% Er <sup>3+</sup> 在 548 nm發光強度與Yb <sup>3+</sup> 濃度之關係；	
(b) Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : x% Yb <sup>3+</sup> ,3% Er <sup>3+</sup> 在 672 nm發光強度與Yb <sup>3+</sup> 濃度之關係	70
圖 5-34. Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : Eu <sup>3+</sup> 螢光體之激發與放射光譜	71
圖 5-35. Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> :x%Eu <sup>3+</sup> 在波長 627 nm之發光強度與Eu <sup>3+</sup> 濃度之關係	72
圖 5-36.未摻雜與Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> 共摻Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 螢光體漫反射光譜之比較	73
圖 5-37.未摻雜與Eu <sup>3+</sup> 摻雜Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 螢光體漫反射光譜之比較	74
圖 5-38.不同溫度下所合成的Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 主體XRD圖譜比較：	
(a) 1350°C (b) 1300°C (c) 1200°C (d) ICSD: 88602	75
圖 5-39. Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 在 1300°C下合成的X光粉末繞射圖譜	76
圖 5-40. (a) Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : x% Yb <sup>3+</sup> ,1% Er <sup>3+</sup> 螢光體晶格常數與Yb <sup>3+</sup> 濃度之關係；	
(b) Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : x% Yb <sup>3+</sup> ,1% Er <sup>3+</sup> 螢光體晶格體積與Yb <sup>3+</sup> 濃度之關係	76

圖 5-41.不同比例Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> 離子摻雜Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 螢光體的X光粉末繞射圖譜.....	77
圖 5-42. (a) Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : x% Eu <sup>3+</sup> 晶格常數與Eu <sup>3+</sup> 濃度之關係；	
(b) Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : x% Eu <sup>3+</sup> 晶格體積與Eu <sup>3+</sup> 濃度之關係.....	77
圖 5-43.不同濃度Eu <sup>3+</sup> 摻雜Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 螢光體的X光粉末繞射圖譜.....	78
圖 5-44. Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> :Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> 螢光體之放射光譜.....	79
圖 5-45. (a) Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : x% Yb <sup>3+</sup> , 1% Er <sup>3+</sup> 在 548 nm發光強度與Yb <sup>3+</sup> 濃度之關係；	
(b) Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : x% Yb <sup>3+</sup> , 3% Er <sup>3+</sup> 在 673 nm發光強度與Yb <sup>3+</sup> 濃度之關係.....	79
圖 5-46. Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> :Eu <sup>3+</sup> 螢光體之激發與放射光譜.....	80
圖 5-47. Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> : x% Eu <sup>3+</sup> 在波長 626 nm發光強度與Eu <sup>3+</sup> 濃度之關係.....	81
圖 5-48.未摻雜與Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> 共摻Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 螢光體漫反射光譜之比較.....	82
圖 5-49.未摻雜與Eu <sup>3+</sup> 摻雜Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> 螢光體漫反射光譜之比較.....	83
圖 5-50. AM1.5 日光輻射頻譜中可被矽基材所利用以及藉由上/下轉換機制能貢獻的 能量分率.....	84
圖 5-51.下轉換螢光粉塗佈太陽能電池結構示意圖.....	85
圖 5-53.下轉換螢光體塗佈多晶矽太陽能電池反射率之比較.....	87
圖 5-54.不同下轉換螢光體塗佈多晶矽太陽能電池之電流增益率之比較.....	87
圖 5-55.固態法所合成下轉換螢光體之SEM影像.....	88
圖 5-56.共沈澱法所合成KCaGd(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Eu <sup>3+</sup> 螢光體之SEM影像.....	88
圖 5-57.以不同粒徑螢光體塗佈多晶矽太陽能電池所測得電流與效率增益趨勢.....	89



## 第一章 緒論

### 1-1 前言

隨著人類經濟文明的進步，地殼內所蘊藏舉凡石油、天然氣、瓦斯等各種能源，在人類過度的使用與開採下，已逐漸消耗殆盡。而在這些天然能源的燃燒使用下，使得大氣中的二氧化碳濃度逐年增加，造成所謂的「溫室效應」，嚴重影響地球生態。因此，在「能源危機」與「環保問題」的雙重訴求下，開發能自產的綠色能源，已成為人類的最重要課題，而太陽能為最佳的再生能源之一。太陽能電池直接將太陽能轉換成電能，其運作不產生毒性物質、溫室氣體及噪音，操作安全，亦僅需低廉維護成本，又太陽能為取之不盡、用之不竭的理想再生能源，故發展太陽能電池應用的相關材料及技術，為解決現今能源及環保問題的最佳方法及策略。在目前提升太陽能電池發電效率的方法中，理論已證實使用「光轉換材料」(各類型螢光材料)為提升太陽能電池之光轉換效率的可行方法之一<sup>[1]</sup>，藉由改變照射在太陽能電池上的太陽光譜，以配合太陽能電池頻譜響應的特性來提升發電效率。

### 1-2 研究背景簡介

#### 1-2-1 螢光體的發光原理<sup>[2]</sup>

螢光體是指接受外加能量激發後，材料內部發生能量吸收與轉換過程，爾後釋放出紫外、可見或紅外光的物質。尤其是放光波長落於可見光區內者，我們統稱為螢光體(Phosphors) 或是發光材料(Luminescence Materials)。發光，其定義為熱輻射之外的所有發射光，亦可以稱之為冷光。而在固體材料

內的發光現象，指的是固體中的電子受外加能量而激發至激發態後，再以光的形式將此能量釋放。激發的外加能量可以各種形式，如電場、陰極射線、紫外或可見光等。本研究著重於光致發光材料發光原理的探討。

無機螢光材料主要由主體晶格(Host) 及活化劑(Activator) 兩部分所構成，有時還需共同摻雜適當敏化劑(Sensitizer) 於螢光材料中，作為能量轉移的媒介，可用代表式 H:A 或 H:A,S 加以敘述，在主體中部分取代晶格中原有格位的離子。活化劑在發光材料中主要扮演發光中心的角色，吸收外來的激發能量後釋放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，爾後將能量傳遞給活化劑，以提升放光效率或使放光位置改變。通常活化劑與敏化劑的摻雜很微量，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進行放光。



圖 1-1 為第三種發光過程的簡示圖<sup>[2]</sup>。

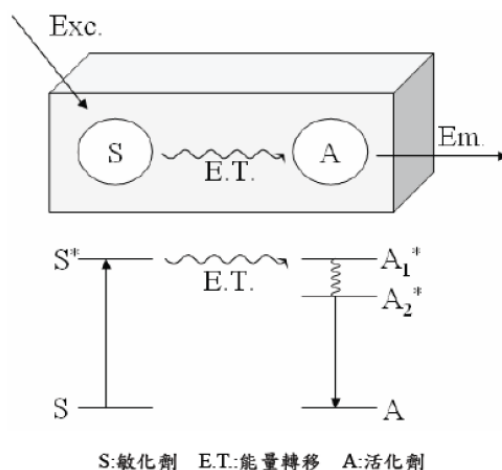


圖 1-1. 敏化劑與活化劑能量轉移示意圖<sup>[2]</sup>

上述為放光形式的簡述，若更進一步以能階(Energy level)以及電子躍遷(Electronic 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並不穩定，所以很快地電子又會由激發態緩解至基態，此時能量若以發光形式釋出，稱為發光(Luminescence)，而依能量轉換過程或衰減時間的長段可區分為螢光與磷光兩大類，兩者皆屬於自發性的發光。螢光與磷光最大的不同在於螢光不涉及電子自旋之改變，故其半生期與衰變期均較短，約  $10^{-9} \sim 10^{-3}$  秒，而磷光在入射光停止照射後仍可維持一段時間，約在  $10^{-3}$  秒以上甚至數小時。

若材料經由能量激發後，以輻射形式將能量放出，則在發光的過程，大致可分為以下四步驟：激發(Excitation)、能量緩解(Energy Relaxation)、能量轉移(Energy Transfer)、與放射(Emission)，其原理可用組態座標圖<sup>[3]</sup>來簡單說明，如圖 1-2 所示，可以說明電子躍遷與能階間的互相關係。

圖中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)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。

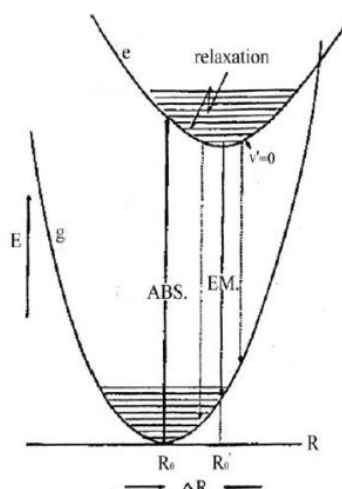
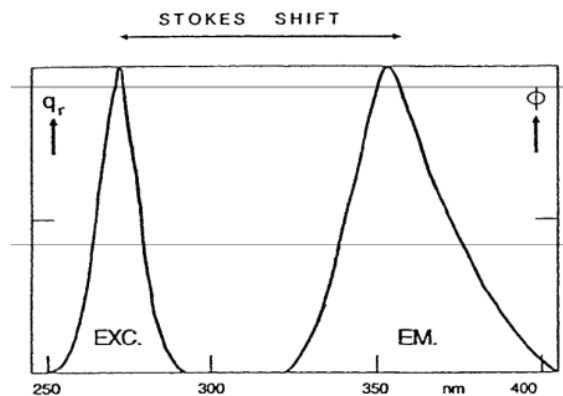


圖 1-2. 活化劑離子基態與激發態組態示意圖<sup>[3]</sup>

根據 Franck-Condon 原理，由於原子核的質量遠大於外層電子的質量，故原子核的振動頻率相對地遠比電子的振動來得小，因此在電子迅速的躍遷過程中，晶體中原子間的相對位置和振動頻率可以視為不變，故電子處於基態時，中心陽離子與周圍的陰離子處於平衡狀態，當受到外加能量後，電子迅速的被激發到激發態，則陽離子的軌域加大，因此晶體內的電荷分佈和電子與離子之間的靜電作用力也被影響。緊接著，陰離子會藉由聲子(Phonon)的作用，以及晶格緩解的過程，移至另一平衡位置，致使晶體原子的核間距改變為  $R$ ，爾後被激發的電子再經由放光輻射緩解至基態，此時陽離子與陰離子也回復至原先的平衡位置，原子核的間距也回復成初始距離  $R_0$ 。在這一連串的過程，電子會與晶格發生兩次交互作用而放射出聲子，亦即產生熱振動而消耗能量，致使放射光的能量將小於激發光的能量，此即為產生 Stokes shift 的原因，如圖 1-3。

圖 1-3. Stoke Shift 示意圖<sup>[21]</sup>

Stokes shift 可以用下列方程式表示：

$$\text{Stokes shift} = 2Sh\nu = (R-R_0)^2 = (\Delta R)^2$$

式中  $S$  為 Huang-Rhys 耦合常數，代表電子與晶格振動耦合之積分因子，且與  $(\Delta R)^2$  成正比； $h\nu$  為兩振動能階的能量差； $\Delta R : R-R_0$ 。如果電子能態躍遷涉及外層軌域，及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)，將使得  $\Delta R$  不等於零，此時基態能階與激發態能階不再平行，而從基態的振動能階到激發態不同的振動能階間的躍遷，將造成吸收峰變寬， $\Delta R$  愈大則波峰變得更寬。反之，如果電子組態躍遷僅牽涉內層軌域，則陰陽離子間的距離不會改變，即  $\Delta R=0$ ，此時基態與激發態的拋物線形狀是相同的，亦即兩拋物線是互相平行的，因此所有躍遷的能量幾乎相同，所以在光譜中觀察到的吸收峰或放射峰皆為狹窄的譜線，而此時的躍遷稱為零點躍遷(zero-transition)或無聲子躍遷(non-phonon transition)。當  $S < 1$  時稱為弱耦合，亦即電子和聲子的作用弱； $1 < S < 5$  時，為中度耦合； $S > 5$  時為強度耦合，表示聲子和電子的作用強。Stokes

shift 與 $(\Delta R)^2$ 成正比，所以 $\Delta R$ 愈大，Stokes shift 就愈大，光譜上所展現的放射峰也就愈寬廣。

前述螢光放光在不發生量子剪裁的情況下，由於激發光能量較放放射光能量來得大，可以簡單的以「下轉換螢光放射」來代稱，而相對於下轉換，通過多光子機制將長波長輻射轉換為短波長輻射，則稱為上轉換發光。

概括地說，上轉換是通過多光子機制將長波長輻射轉換為短波長輻射。上轉換發光機制的研究主要集中在稀土離子的能級躍遷，主體材料和活化劑不同，躍遷機制也有所不同，因此，上轉換發光原理解釋是伴隨著新材料的出現而發展的，主要可分為兩種最基本的作用機制<sup>[4]</sup>，如圖 1-4 所示：

#### 1. 基態吸收/激發態吸收 (GSA/ESA)

基態粒子吸收一個光子躍遷至亞穩激發態 (intermediate metastable state) ES1，處於 ES1 的離子再吸收一個光子躍遷到更高的激發態 ES2。

#### 2. 基態吸收/能量轉移上轉換 (GSA/ETU)

兩個處於基態的離子吸收兩個光子，由基態被激發至激發態 ES1，透過非輻射耦合，以交叉弛豫的方式進行能量傳遞，一個返回基態 ES0，一個躍遷至 ES2。這個過程常常伴隨電和磁偶極子的躍遷以及多聲子的弛豫。

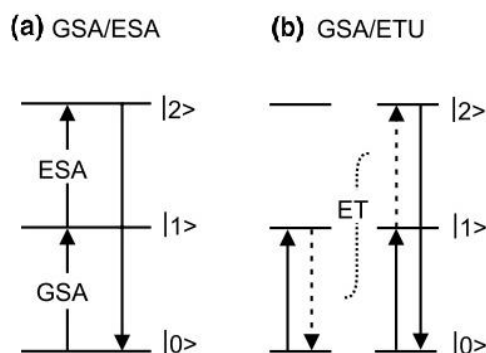


圖 1-4. 兩種上轉換機制示意圖：(a) GSA/ESA (b) GSA/ETU<sup>[4]</sup>

### 1-2-2 稀土離子能階

元素週期表中，稀土元素(rare-earth elements)包含從鐳(La) 到鐳(Lu) 的 15 個鐳系元素及 2 個同族 (III B) 的鈦(Sc) 和鈦(Y)，一共 17 個元素。稀土元素的原子具有未滿的 4f 5d 電子組態，一般可以  $[Xe] 4f^n 5d^m 6s^2$  ( $n = 0 \sim 14$ ,  $m = 0$  或 1) 通式表示，它們具有豐富的可躍遷電子能階和生命週期長的激發態能階 ( $10^{-2} \sim 10^{-6}$  秒)，能階躍遷通道可達 20 萬個，因此可以產生紫外-可見-紅外光譜範圍內的躍遷吸收和放射，作為各種螢光材料中的發光中心離子。

為了開發並研究新的照明及顯示用螢光材料，對於稀土離子的發光特性及機制之了解便十分重要。稀土元素中， $4f^0$  (全空) 的元素有  $La^{3+}$  和  $Y^{3+}$ 、 $4f^7$  (半填滿) 的元素有  $Gd^{3+}$ 、 $4f^{14}$  (全填滿) 的元素有  $Lu^{3+}$ ，上述元素之激發能階較高，故於可見光區無能量躍遷放射和吸收，但具有很強的傳遞輻射能量之能力，為組成良好發光材料主體的元素。其餘多數稀土元素的 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受光譜選擇律的限制，在近紫外到近紅外光範圍內能觀察到光譜線所對應的能階數有限。



狀放射，結晶場以及晶體結構的對稱性對於發光中心離子的能階具有一定的作用，可能造成發光離子基態與激發態能階的分裂，亦可制約電子躍遷的選擇率，從而影響到放射光譜線譜的強度及分裂，最終影響到放光波長與色度。

了解相關基礎理論後，以下就本研究中探討的稀土離子作詳細介紹：

稀土離子  $\text{Eu}^{3+}$  屬於  $f \rightarrow f$  躍遷，即電子於  $4f$  層內部發生之躍遷機制，所放出來的光為線性光譜，且大部分落於紅光波段，常用來作照明及顯示器等應用。這些線性光譜對應到的能階相當於當稀土離子吸收光能而被激發時，電子由低能階躍至高能量之能階，即由基態跳躍至激發態的  $\text{Eu}^{3+}$  離子，由  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) 的  $4f^6$  能階的線性放射，而這些輻射躍遷的相對強度會受到主體晶場的(crystal field) 的影響而消長<sup>[2]</sup>：當  $\text{Eu}^{3+}$  佔據反轉對稱中心(inversion symmetry center) 的格位時，如圖 1-6 的  $\text{NaLuO}_2$  主體；由宇稱選擇率(Parity selection rule)可知： $4f^n$  電子組態能級間的電偶極躍遷(electric-dipole transition) 屬於嚴格禁制的，只能進行強度很弱的磁偶極躍遷(magnetic dipole transition)，主要放射為  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 。但若  $\text{Eu}^{3+}$  離子佔據非反轉對稱中心，如圖 1-6 的  $\text{NaGdO}_2$  主體；非對稱晶場項將相反宇稱態混入  $4f^n$  組態能級中，故在光譜中出現強迫性電偶極躍遷(forced electric-dipole transition)，放射主峰為  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 。

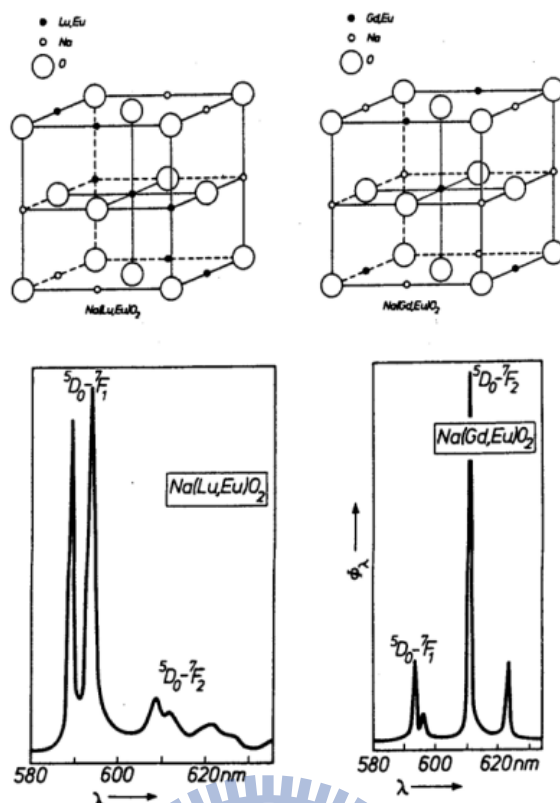


圖 1-6.  $\text{Eu}^{3+}$  在不同晶體  $\text{NaLu}_2\text{O}_2$  和  $\text{NaGd}_2\text{O}_2$  中的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  與  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  放光的消長現象及其對應的晶格結構<sup>[2]</sup>

$\text{Eu}^{3+}$  較高能階的  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (綠光)、 ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (藍光)、甚至  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (近紫外光) 的放射峰是否出現以及其相對強度，主要是受到主體晶格振動(phonon)的影響，晶格振動頻率較高的主體，例如硼酸鹽類、矽酸鹽類等，或是量測時在溫度較高的環境中， ${}^5\text{D}_{1,2,3}$  的放射通常很難被觀察到。此外，關於  $\text{Eu}^{3+}$  的吸收，除了  $f \rightarrow f$  之間的躍遷吸收之外，在能量較高的地方有時可以觀察到一個寬且高強度的吸收峰，這是配位基( $\text{F}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ ...等)和金屬( $\text{Eu}^{3+}$ )之間的電荷轉移(ligand-metal charge transfer)，電荷轉移吸收在應用上常扮演著重要的角色，例如日光燈管中常使用的紅色螢光粉  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ，其激發源剛好可使電子躍遷至電荷轉移態(Charge transfer state, CTS)，並有高的吸收強度，電荷轉移態上的電子可將能量緩解至  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_1$  能階放出可見光。



在上轉換的材料中，摻雜離子可以分為單摻和雙摻兩種<sup>[6]</sup>。在單摻材料中，由於利用的是稀土離子的  $f \rightarrow f$  躍遷，為線性的光譜且強度較弱限制了對紅外光的吸收，因此這類材料的效率不高。如果透過增加摻雜離子的濃度來增加吸收，又會發生螢光的濃度淬滅。為了提高材料的紅外吸收能力，往往採用雙摻稀土離子的方法，雙摻的上轉換材料以高濃度摻入一個敏化劑離子，如  $\text{Yb}^{3+}$ ，其  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  躍遷吸收很強，且吸收波長與 950 ~ 1000 nm 雷射匹配良好，而它的激發態又高於活化劑離子  $\text{Er}^{3+}({}^4\text{I}_{11/2})$ 、 $\text{Ho}^{3+}({}^5\text{I}_6)$ 、 $\text{Tm}^{3+}({}^2\text{H}_5)$  的激發態且穩定，可以將吸收的紅外光子能量傳遞給這些活化劑離子，發生雙光子或多光子吸收，進而實現上轉換過程，發射短波長的光，上轉換螢光明顯增強。因此，以  $\text{Yb}^{3+}$  作為敏化劑是提高上轉換效率的重要途徑之一，上轉換敏化是上轉換發光有效的增強機制。 $\text{Er}^{3+}$  是一種有效的上轉換活化劑離子，它具有豐富的可被 800~1000 nm 範圍紅外光子激發的能級。圖 1-7 為  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  離子共摻上轉換激發放光過程。

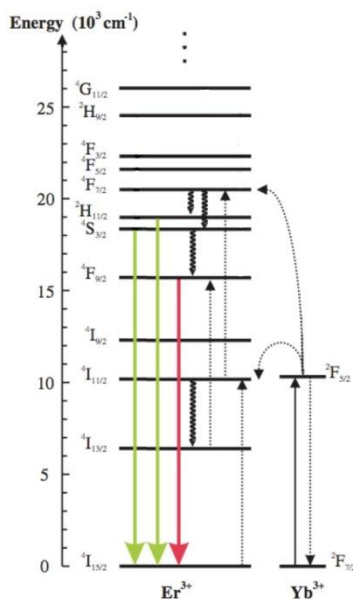


圖 1-7.  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  離子共摻上轉換激發放光過程

### 1-2-3 螢光材料製程之比較

#### 1-2-3-1 固態合成法<sup>[7]</sup>

高溫固態燒結法是目前最常見的合成方法。固態反應法通常以金屬氧化物或金屬碳酸鹽為起始物，依其化學劑量比例配製，經均勻混合研磨後，再進行一連串的熱處理與燒結。此方法較為簡單，是被廣受採用的技術，優點為產物結晶性相對較高，但有產物組成均勻度不佳與產物粉體粒徑無法有效控制等缺點，且一般需要長時間與高溫燒結。常用的改善方法如：以球磨法(ballmilling)促使組成均勻；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。固態合成是一種極為簡單的方法，可以迅速發現此化合物是否有潛力於實際的應用上，所以通常適用於少量材料製備的基礎研究，或新系統之開發，但其缺點為無法有效控制粉體大小，且顆粒表面凹凸不平，造成螢光體在塗佈上的困難。但因為製程容易，目前仍是最受歡迎的製程方法。本研究中所採用的製備方法主要即為固態燒結法，另外和沈澱法作比較。目前商用螢光粉大多以固態燒結法合成，也有許多學者積極投入其他製程的研發。

#### 1-2-3-2 共沈澱法<sup>[8]</sup>

共沈澱法的基本原理為利用適當的沈澱劑，有效且同時將各種金屬離子從溶液中以相近的速率沈澱，再經過濾、乾燥後得到組成均勻的前驅物，經熱處理及高溫燒結後取得最終產物。目前最常見的沈澱劑有草酸根、檸檬酸根

與碳酸根等。本法不需特殊的設備或昂貴之起始物即可進行，除此之外，尚有程序的控制及原料的取得容易，製程之再現性極高，製程溫度降低，以及粒徑分佈均勻，顆粒表面較平滑等優點，因此具有螢光粉材料商業化或大量生產的潛能。

#### 1-2-4 光學特性的量測

##### 1-2-4-1 激發與放射光譜的量測

光致發光 (Photoluminescence, PL) 通常使用的激發光源為氙(Xe)燈，提供波長範圍為 200 nm 至 900 nm 的有效連續輻射光源。可藉由單光晶體 (monochromator) 來選擇所需激發波長，亦可使用固定波長的連續波雷射作為激發光源，來獲得螢光放射光譜。由放射光譜中放射峰強度之最大值，反推求得其最佳激發波長。光致發光光譜為探討螢光體發光特性最基本的量測。

##### 1-2-4-2 量子效率<sup>[9]</sup>

螢光體的量子效率 QE (quantum efficiency,  $\eta$ )，可由下列方程式來加以定義：

$$\eta = \frac{\text{放射光子的數目}}{\text{吸收光子的數目}}$$

由激發光譜中所測得之積分面積為未吸收光源量，定義為 L，而放射光譜中測得之積分面積為發射光源量，定義為 P。如圖 1-8 所示，螢光量子效率的測量方法分為三個步驟量測入射光強度與待測樣品螢光光譜強度：(a)不放置樣品，測量入射光波長的積分強度( $L_a$ )。 (b)將樣品置於積分球中非入射光的

路徑上，偵測入射光波長的積分強度( $L_b$ )，以及螢光範圍的光積分強度( $P_b$ )。

(c)將樣品置於入射光的路徑上，偵測入射光波長的積分強度( $L_c$ )，以及螢光範圍的光積分強度( $P_c$ )。假設 $\mu$ 為樣品吸收散射光源的分率， $A$ 為樣品吸收直射光源的分率，可以得到下列兩個式子：

$$L_b = L_a(1 - \mu)$$

$$L_c = L_b(1 - A) = L_a(1 - \mu)(1 - A)$$

其中吸收係數 $A$ 可代換為：

$$A = \left(1 - \frac{L_c}{L_b}\right)$$

在步驟(c)中偵測器所測得的總光源量( $L_c + P_c$ )則可以用下列式子表示：

$$L_c + P_c = (1 - A)(L_b + P_b) + \eta L_a A$$

樣品所獲得的總光源量可分為兩種來自不同光源激發的貢獻：一為激發源直接打在樣品上，另一為激發源打到積分球面經散射的光源來激發樣品，因此在步驟(c)所量測的螢光強度( $P_c$ )，包含來自樣品直接吸收入射光所產生的螢光( $\eta L_a A$ )，以及吸收散射光後所產生的螢光( $(1 - A)P_b$ )。經過代數轉換簡化後可得量子效率為：

$$\eta = \frac{P_c - (1 - A)P_b}{L_a A}$$

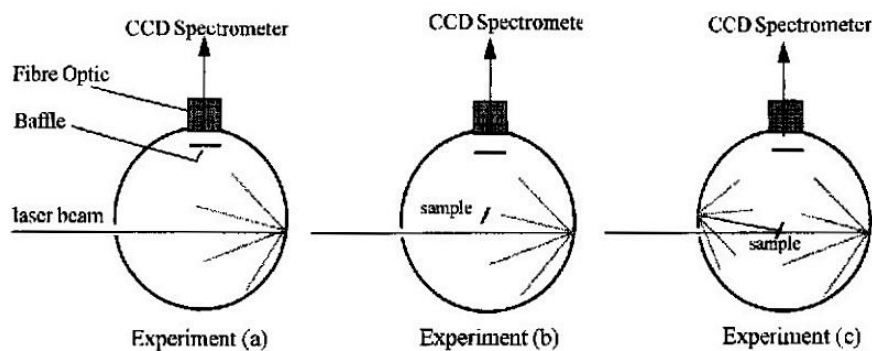


圖 1-8. 積分球量測步驟中內部光路徑示意圖<sup>[9]</sup>

### 1-2-5 太陽能電池之定義與原理<sup>[10, 11]</sup>

太陽能電池是一種利用太陽光直接發電的光電半導體薄片，只要一照到光，就可輸出電壓及電流，此種太陽能電池(Solar Cell)簡稱為太陽能電池或太陽電池，又可稱為太陽能晶片。1954年美國貝爾實驗室首次研發能將光能轉換成電能的半導體元件-太陽能電池，其基本構造是運用P型與N型半導體組合而成。由基本的矽元素（能隙 1.12eV）摻入鋁或磷等元素，形成P(電洞)型與N(自由電子)型半導體，當太陽光照射時，光能將矽原子中的電子激發，而產生電子和電洞對流，上述電子和電洞均會受到內建電位影響，分別被N型及P型半導體吸引，而聚集在兩端。其操作原理如圖 1-9 所示。

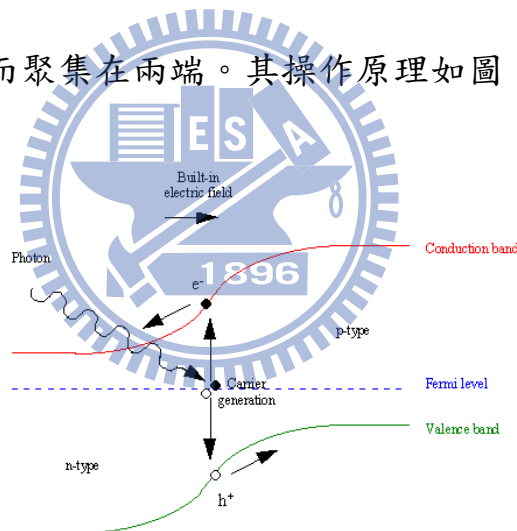


圖 1-9. P-N 接面型系太陽電池元件之能帶示意圖

就 P-N 接面型矽晶型太陽電池而言，其基本結構與組成由上而下依次為手指狀表面電極、抗反射層( $\text{Si}_3\text{N}_4$  或  $\text{SiO}_2$ )、N 型矽基板、P-N 接合層、P 型矽基板與背面歐姆接觸導電薄膜層，組成如圖 1-10 所示。

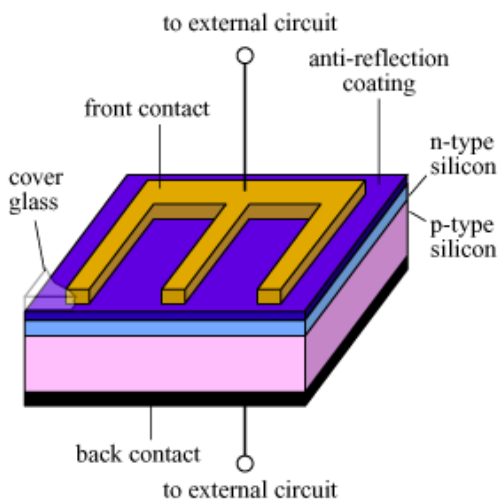


圖 1-10. 一般固態半導體型太陽電池的基本架構

太陽電池之基本物理特性，一般最受關注為輸出特性、光譜響應感度 (spectral response) 特性、照度特性、溫度特性、非相配 (miss match) 特性與二極體 (diode) 特性等六項。圖 1-11 顯示太陽電池典型電流/電壓 (I-V) 輸出特性，I-V 關係會受溫度與照度影響。

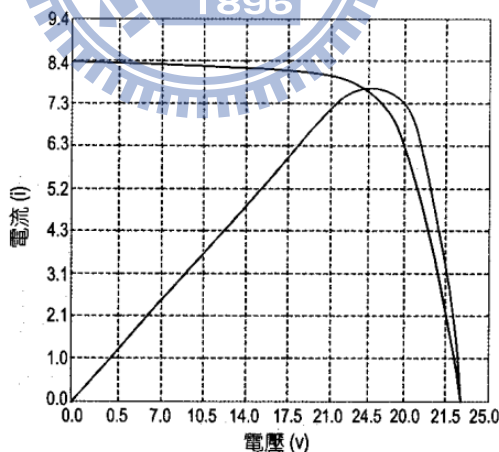


圖 1-11. 太陽電池標準電流/電壓(I-V)關係

一般傳統的電池之輸出電壓與最大輸出功率是固定的，但太陽能電池的輸出電壓、電流及功率，則受到照光條件及負載而變化。太陽能電池元件的理想 I-V 特性可以下列關係式表示：

$$I = I_s \left( \frac{qV}{ekT} - 1 \right) - I_L$$

其中  $V$  為電壓、 $I_s$  為二極體飽和電流、而  $I_L$  為電源電流，此一公式所繪製之曲線分布於圖 1-12 (a) 直角座標系統之第四象限所圍成的區域，此相當於此一電池元件所輸出之功率，圖中所顯示之四方形面積即為該元件之最大輸出功率，圖 1-12 (a) 與 (b) 亦顯示短路電流 ( $I_{sc}$ )、開路電壓 ( $V_{oc}$ )、最大電流值 ( $I_{max}$ ) 與最大電壓值 ( $V_{max}$ ) 之意義。

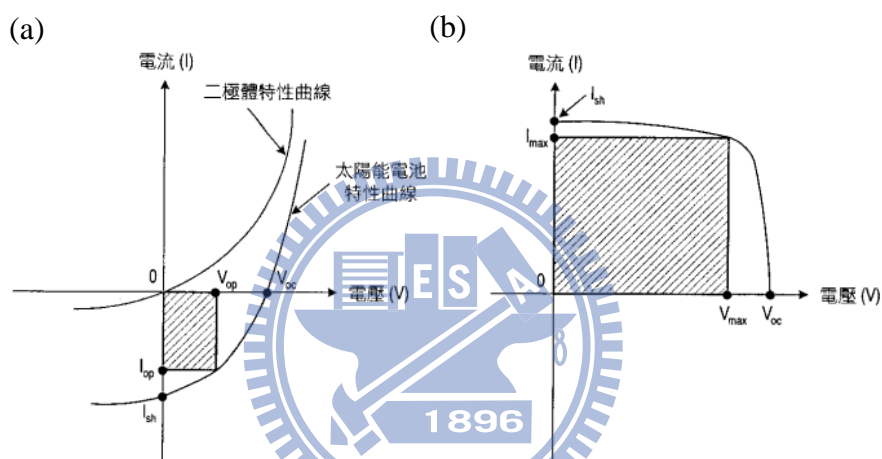


圖 1-12. (a) 太陽能電池元件 I-V 關係曲線。(b) 短路電流 ( $I_{sc}$ )、開路電壓 ( $V_{oc}$ )、最大電流值 ( $I_{max}$ ) 與最大電壓值 ( $V_{max}$ ) 之比較

此外，太陽能電池光譜響應感度特性可以由圖 1-13 加以說明，圖中顯示電池中光電能量轉換僅發生於特定波長範圍，而在此範圍之外則不具光電能量轉換之特性。而日光輻照光子流通量分佈曲線則顯示入射太陽光譜將受到大氣的吸收、反射、散射等效應以及此一元件表面入射角之影響而產生不同程度之變化。

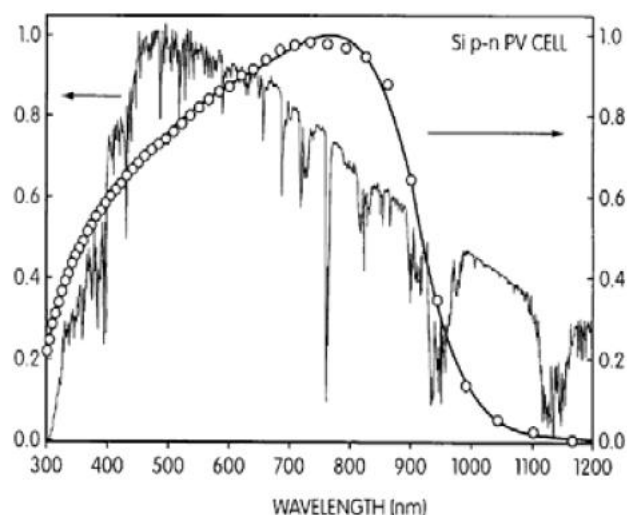


圖 1-13. AM1.5 日光輻照光子流通量分佈曲線與典型矽太陽能電池之內部光譜響應

如何正確評估太陽能電池效率必須了解以下太陽能電池運作時所涉及重要物理參數之意義：

### 1. 最高輸出功率 ( $P_m$ )

一個太陽能電池可在不同電壓(V) 與電流(I) 之下操作，最高輸出功率可定義為「當光轉換成最高最大電能輸出時之功率( $P_m$ )」，其中  $P_m = V_m \times I_m$ 。

其中  $V_m$ 、 $I_m$  分別為在最高輸出功率時的電壓與電流。電力多寡的產生不只受到能量轉換效率的影響，也與日照的程度及太陽電池板的面積有關。為了有效地比較不同太陽能電池，我們必須在相同的標準狀態下去測試太陽電池。

國際的公用量測標準，是採用以下的測試條件：

- (1) 使用  $1000\text{W}/\text{m}^2$  的日照輻射度(irradiance)。
- (2) 使用 AM1.5 的固定太陽輻射光譜大小(亦即固定的光源種類)。
- (3) 測試溫度為攝氏  $25^\circ\text{C}$ 。



## 2. 能量轉換效率 (Energy conversion efficiency, $\eta$ )

要判別一個太陽電池性能的好壞，最重要的參數就是能量轉換效率。能量轉換效率定義為「進入太陽電池之太陽輻照光能量( $P_{in}$ ) 與太陽電池輸出之電能( $P_m$ ) 之比值」，可以由以下的計算公式表示之：

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} \times 100\% = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} \times 100\% = \frac{V_m \times I_m}{A_c \times E} \times 100\%$$

其中  $E$  為標準條件下之日照輻射量( $\text{Watt/m}^2$ )， $A_c$  為太陽電池面積。愈高的轉換效率，代表著更多的電力可被產生。由於不同的材料可以吸收的太陽光源之光譜能量不同，所以用來製作太陽電池的材料種類，是決定能量轉換效率大小的一個重要因素之一。目前各種太陽電池的最高效率為：單晶矽 24.7%、多晶矽 19.8%、非晶矽 14.5%、砷化鎵 25.7%、CIGS 18.8%、多界面串疊型 33.3%。

## 3. 填充因子 (Fill factor, FF)

填充因素 (通常  $< 1$ )，一般定義為「最高輸出功率( $P_m$ ) 除以開路電壓( $V_{oc}$ ) 與短路電流( $I_{sc}$ ) 之乘積」即下式：

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{\eta \times A_c \times E}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

在太陽電池 I-V 關係圖中，填充因子通常用來描述 IV 曲線和一個矩形類似的程度，因此 FF 值越高即顯示 IV 曲線越接近矩形，此外 FF 值不因溫度或日照率之改變而改變。此時能量轉換效率  $\eta$  可重新改寫為：

$$\eta = \frac{FF \times I_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}}$$

#### 4. 量子效率 (Quantum efficiency, QE)

當太陽電池表面被光照射時，可以有效轉換為電子-電洞對之光子數百分比。一般而言，每個光子能量下之量子效率通常是在不同波長範圍加以量測。

#### 1-2-6 太陽能電池之種類<sup>[10, 12]</sup>

太陽能電池的種類繁多，若依材料種類來區分，可分為單晶矽 (single crystal silicon)、多晶矽 (polycrystalline silicon)、非晶矽 (amorphous silicon)、三五族 (如砷化鎵 (GaAs)、磷化銦 (InP))、二六族 (如碲化鎘 (CdTe)、硒化銦銅 (CuInSe<sub>2</sub>)) 等。目前全球所生產的太陽能電池有 90% 以上是使用結晶矽，只有大約 10% 是使用薄膜技術。

##### 1. 單晶矽太陽能電池

單晶矽是指矽的原子排列延續了一定的大小，其原子排列具有周期性且同方向性，此種單晶結構具有較少的晶格缺陷，用在太陽能電池的效率，在市場模組轉換效率可達 12~20%。

##### 2. 多晶矽太陽能電池

多晶矽代表著其結構是由許多不同排列方向的單晶粒組成的，在晶粒與晶粒之間便會存在著原子排列不規則的界面，稱為晶界。由於晶界缺陷的影響，使得多晶矽的轉換效率比單晶矽來得小。然而多晶矽的優點則在於製造成本比單晶矽低，使其更廣泛的被應用在太陽能電池上，在市場模組的轉換效率可達 10~18%。

### 3. 非晶矽太陽能電池

原子排列是非常鬆散且沒有規則的，不像結晶矽具有一定的規則性，大部分的矽原子傾向和其他 4 個矽原子鍵結，但無法維持長距離的規則性，因此含有大量的鍵結缺陷，例如：懸浮鍵。非晶矽通常具有非常類似玻璃的非平衡態結構，早期非晶矽一直被視為絕緣體，直到 1974 年才有學者發現非晶矽可用在 PV 元件上。非晶矽的優點在於其對可見光譜的吸光能力很強，約比結晶性高 500 倍，所以只需要薄薄的一層即可有效地吸收光子能量；主要的缺點是材料劣化現象嚴重，造成轉換效率大幅降低，經過多次改善後壽命雖獲提升，但也僅達 6~8% 的轉換效率。

### 4. 半導體化合物太陽能電池

1990 年之前，矽基材料製造與取得比較容易，太陽能電池的材料是以矽基的單晶矽、多晶矽與非晶矽為主，一般僅能達到約 13~16% 的能量轉換效率，限制了在太空衛星上的應用。三五族或二六族化合物太陽能電池因為具有直接能隙與高光吸收係數，可藉由不同的薄膜生長技術沈積在基板上，因其最高可以達到 30% 左右的轉換效率，特別適用在太空衛星的能源系統上。

### 5. 染料敏化太陽能電池

除了矽及半導體太陽能電池之外，利用多孔性  $\text{TiO}_2$  材料結合有機染料也能成功製作染料敏化太陽能電池，此種光電化學反應做製造的太陽能電池在最近也被廣泛的研究。傳統的半導體太陽能電池，光的吸收與電荷的傳送幾

乎是同時進行，而染料敏化太陽能電池卻是分段式，在染料上激發電子的同時，並不會在價帶上產生電洞，因此染料敏化太陽能電池不會有永久性的化學變化。在染料敏化太陽能電池中，電解質扮演很重要的角色，在光電極與輔助電極之間提供電荷，而且藉由不同有機染料敏化劑，呈現不同且約 10% 左右轉換效率。染料敏化太陽能電池最大的優點就是低製造成本、製造技術簡單，缺點就是封裝過程中必須避免電解質滲漏或揮發。



## 第二章 文獻回顧與研究動機

### 2-1 螢光體文獻回顧

#### 2-1-1 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 共摻上轉換螢光體

1966 年，法國學者 Auzel 等人<sup>[13]</sup>發現在 CaWO<sub>4</sub> 主體中摻入 Yb<sup>3+</sup> 離子時，Er<sup>3+</sup> 離子在紅外光激發下，可見光發光效率幾乎提高了兩個數量級，因此正式提出了上轉換發光的概念。爾後，科學家廣泛地研究各種適合 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 離子共摻的上轉換螢光體，從 1970 年代至今，NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> 是目前被公認將近紅外光波段轉換至可見光波段最有效率的上轉換材料<sup>[14-16]</sup>，並廣泛的應用在標籤材料<sup>[17]</sup>、生物感測器<sup>[18]</sup>、生物顯影<sup>[19]</sup>、光動力治療<sup>[20]</sup>等方面。

2005 年 Shalav 等人<sup>[21]</sup>以上轉換 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> 螢光體塗佈於雙面受光型太陽能電池之背面，根據實驗數據，進而分析太陽能電池中上轉換機制。2010 年 Meijerink<sup>[22]</sup> 則將上轉換 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> 塗佈於氫化非晶矽薄膜太陽能電池的背面，在 980 nm 的二極體雷射激發下，電流最多可增加 6.2 μA。

#### 2-1-2 Eu<sup>3+</sup> 摻雜下轉換螢光體

Eu<sup>3+</sup> 的放光源自於  $f \rightarrow f$  躍遷，屬 4f 層內部電子所發生躍遷，其為線性光譜<sup>[2]</sup>，常用來作照明及顯示器等應用，目前已有相當多的研究。Eu<sup>3+</sup> 可以紫外波段的光激發，而其位於橘紅光至紅光區分別以 590~600 nm 為主的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 放射峰群，以及波長 610~630 nm 間的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 放射峰群，符合與矽晶太陽能電池之光譜響應較佳的位置<sup>[23]</sup>，故科學家嘗試以摻雜 Eu<sup>3+</sup> 離子的下轉換材料整合於矽太陽能電池以期有效提升其轉換效率。2006 年 Chung 與 Holloway

教授等人<sup>[24]</sup>利用  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 、3,9-perylenedicarboxylic acid bis(2-methylpropyl) ester (PE) 與 tetraphenylporphrin (TPP) 等下轉換螢光粉，以 PVA 或 PMMA 為漿料塗佈於太陽電池表面，在紫外光照射下，其中前二者之轉換效率增加 14 倍。2009 年 Donne 等人<sup>[25]</sup>發表了將摻雜  $Eu^{3+}$  的有機錯合物當作螢光轉換層，封裝至太陽電池，發現低濃度  $Eu^{3+}$  的摻雜，就能夠使太陽能電池的轉換效率以及電流值有所提升。

## 2-2 螢光體設計原則

### 1. 主體材料部份

對於主體材料，主要由具有穩定電子結構的滿殼層離子構成，其基態和激發態能級差較大，不僅要求光學性能好，而且要求具有一定的機械強度和化學穩定性。主體材料能為活化劑離子提供適宜的結晶場，使其產生特定的發射<sup>[2, 26]</sup>。目前廣泛使用的主體材料大約有以下各類化合物系列：氧化物系列、氧化物系列的矽酸鹽類、鍍酸鹽類、磷酸鹽類、鎢酸鹽類、硼酸鹽類、釩酸鹽類、氟化物系列、氟氧化物系列、鹵化物系列、含硫化合物等。這些化合物多數是溶解度小、熔點高的化合物，因此可以採用從溶液中沈澱或高溫固態燒結的方法來製備。此外，適合的主體，選擇聲子能量低的材料，有利於提高上轉換發光的轉換效率<sup>[6]</sup>。

### 2. 摻雜離子部份<sup>[26]</sup>

稀土離子作為摻雜離子進入晶格並產生激發和放射時，被稱為活化劑，活化劑在晶格中的位置、其周圍環境以及是否存在敏化劑等因素決定了材料的

發光性能。由於活化劑離子通常是取代主體晶格缺陷的性質，因此其大小需和主體晶格中之陽離子大小相近，否則會造成晶格的扭曲，且價數要相近，才不致因電荷補償的問題而無法順利進入晶格中。

稀土活化劑摻雜濃度是影響螢光體光學性質的一個重要因素，當添加的活化劑離子在低濃度時，發光效率會隨著濃度的增加而提高，但當活化劑濃度達一臨界值後，發光效率不增反降，是因為相同的活化劑離子具有相同的激發能階，因此能量轉移非常容易發生，所以當活化劑離子濃度高時，激發的能量可從一活化劑轉移至另一活化劑，使其能量散佈於主體晶格中，最後則耗損於缺陷或主體晶格內，則稱為濃度淬滅。

本研究選擇磷酸鹽及鋅酸鹽這兩系列氧化物為主體，主要因為其合成溫度適中，製備方法較簡易，化學穩定性佳，有利於應用在太陽能電池上。活化劑離子，選擇吸收波長與 950nm~1000nm 雷射匹配良好的  $\text{Yb}^{3+}$  與  $\text{Er}^{3+}$  離子雙摻來進行上轉換螢光的放射。下轉換的部份則挑選  $\text{Eu}^{3+}$  為活化中心， $\text{Eu}^{3+}$  為目前螢光燈、白光 LED、電漿顯示器板(PDP)中常見的紅光螢光粉主要活化劑離子來源，穩定性佳，且其在紅光放射的波段與實驗中所使用的太陽能電池之光譜響應最佳的位置相符，期待能達到提升太陽能電池效率的目標。

### 2-3 太陽能電池的技術現況與發展<sup>[1, 27-29]</sup>

光伏特效應(Photovoltaic Effect)，乃是將太陽光能量轉換成電能的一種物理現象。此一奇特的物理現象，是由法國的物理學家 Edmund Becquerel 於 1839 年間所發現的。第一個光伏特電池，在十九世紀初期，是由硒(Selenium, Se)元素所製作而成的，它的能量轉換效率僅 1.0~2.0%。1929 年固態能帶理論的建立，第一次論證了利用太陽能電池可以把太陽能直接轉換成電能。1954 年，美國貝爾研究室，發表以矽(Silicon, Si)元素為材料的光伏特電池元件，轉換效率可以達到 6% 左右，誕生了實用的光伏發電技術，並出現了矽電池的第一代產品。就使用的材料類別來區分的話，則太陽能電池的世代交替可分為：

#### 1. 第一代太陽能電池：

以矽晶圓片為主要基材的太陽能電池，其材料的製造是柴可夫斯基方法或融鑄方法，其基本的結構是單層型 P-N 接面的二極體元件。

#### 2. 第二代太陽能電池：

薄膜型為主要基材的太陽能電池，其材料的製造是薄膜成形方法。

#### 3. 第三代太陽能電池：

光化學太陽能電池、染料光敏化太陽能電池、高分子太陽能電池、以及奈米結晶太陽能電池等。

#### 4. 第四代太陽能電池：

是一種採用複合式太陽能電池技術，來製作具有多重光譜吸收的薄膜層，而此些薄膜層是由高分子以及奈米顆粒所組成的。此些薄膜層可以多重地疊



積起來，而形成低成本、高轉換效率的複合型太陽能電池。它可以將各種波長光譜捕獲於各個薄膜層，充份地進行吸收以及光電轉換效率。

目前太陽能電池產業技術之發展重點在於現有製程改良與高效率新結構，提高太陽能電池的效率在太陽光電產業為相當重要的課題，一般太陽能電池提升 1%，成本可下降 7%<sup>[30]</sup>，對於降低成本的效果相當顯著。目前產業界主要的做法可從下列幾個方向著手：

1. 減少光線自半導體材料表面的反射，例如在太陽能電池表面加上一層抗反射層( $\text{Si}_3\text{N}_4$  或  $\text{SiO}_2$ )，或將不透光的表面電極作成手指狀(Finger)，以減少光線的反射，使大部分的入射陽光都能進入半導體材料中，如圖 2-1(a)。
2. 將太陽能電池表面製成凹凸不平的表面，這樣可使得光線受到表面多重反射的作用，而更有效率的進入半導體材料中。常見的作法有 V 字型溝槽、金字塔型的組織(Pyramid Texture)結構，以減少光的反射量，如圖 2-1(b)。
3. 減少串聯電阻可以提高太陽能電池的轉換效率，在作法上重於金屬電極構造之最佳化。例如可將金屬電極埋入基板中，以增加接觸面積，並減少串聯電阻，如圖 2-1(c)。
4. 因金屬與矽的接合處，有大量的缺陷，此易造成逆向飽和電流降低效率，因此製成 PERL(Passivated-Emitter, Rear Locally-diffused)，減少實際電極與矽的接觸面積，如圖 2-1(d)所示。

5. 傳統太陽能電池的金屬電極會影響到入射光接觸半導體材料的面積，使用點接觸式太陽電池(Point Contact Cells)，將正、負電極均做在背面，如此可增加入射光的面積，且易於焊線。

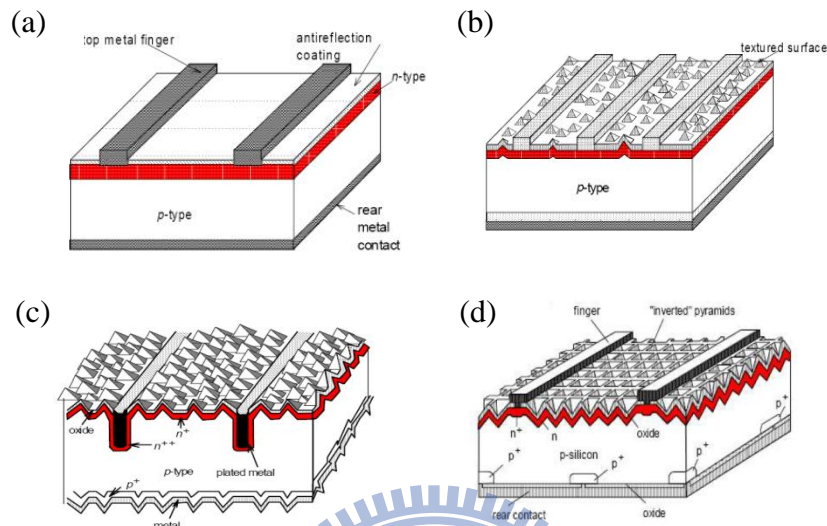


圖 2-1. 常見的提升矽晶太陽能電池效率方法<sup>[28]</sup>

最近幾年，太陽電池之發展已漸由第三代推展至第四代，下列方向所發展的元件結構儼然成為發展之主軸：

### 1. 串聯堆疊型 (Tandem cell)

將太陽電池製成串疊型電池，把兩個或兩個以上的元件堆疊起來，能夠吸收較高能量光譜的電池放在上層，吸收較低能量光譜的電池放在下層，透過不同材料的電池將光子的能量層層吸收，其最高理論效率為 47.6%。

### 2. 中間能帶型 (Intermediate band type)

中間能帶結構亦即在價帶與導帶之間引進而外的能帶，中間能帶的引進可促使原本能量小於能隙而無法吸收的光子有機會被吸收而增加光電流。中間能帶亦可以使用在材料中引進量子結構，藉由外加額外能隙之量子點，元件

之能帶工程可以被改善，造成一些次能帶之產生，並提升光子吸收效率。其最高理論效率可達 66%。

### 3. 熱載子型 (Thermal carrier-type)

理論上，若能抑制載子能帶間的光放射與聲子放射這二個物理過程，即能阻止載子能帶間的能量釋放，使載子一直保有自身的能量，如此載子的平均能量就會增加，而載子的溫度亦因而提高，造成所謂「熱載子」現象。只要讓載子在能帶間從外界提供獲得的能量速率，大於載子在能帶間的放射聲子之能量釋放速率，就會形成熱載子。熱載子型太陽電池其最高理論轉換效率可高達 68%，但其技術應用上仍有許多問題仍待克服。

### 4. 光波頻譜轉換型 (Spectral conversion cells)

若不改變現存元件的材料和結構，可使用所謂的頻譜轉換方式，將太陽光改變成想要的型態。理論已證實利用「光轉換材料」(各類型螢光材料) 為提升太陽能電池之光轉換效率的可行方法之一，因此，可應用於太陽能電池之光轉換材料的尋求及實用化，相信對於太陽能電池的推廣及未來發展，將會具有深遠的影響。

一般而言，頻譜或光譜轉換可搭配適當螢光材料，並以下列三種方式實行：上轉換（Up-Conversion）、下轉換（Down-Conversion）與集中轉換（Spectral Concentration）。

太陽光譜上轉換之原理，主要是將能量小於太陽電池材料能隙的入射光子，轉變為能量大於能隙之光子，然後經由反射鏡反射所產生的高能光子，供太陽電池再次吸收而產生電子-電洞對，其最高理論效率為 47.6%<sup>[31]</sup>，原理與結構如圖 2-2 所示。

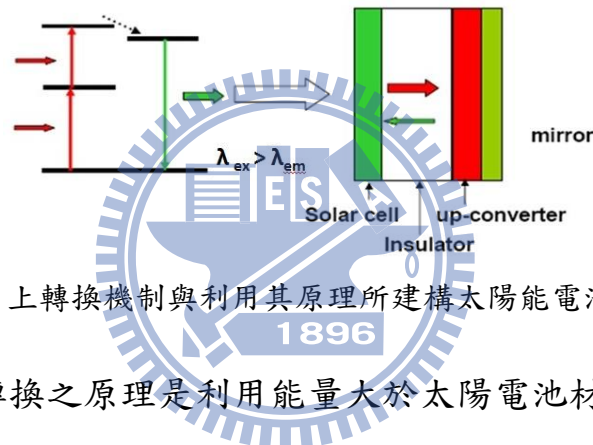


圖 2-2. 上轉換機制與利用其原理所建構太陽能電池之結構

而太陽光譜下轉換之原理是利用能量大於太陽電池材料能隙二倍以上的入射光子，轉變為能量大於能隙的兩個光子，之後供太陽電池再次吸收而產生兩組電子-電洞對，其最高理論效率為 30.9%<sup>[32]</sup>，如圖 2-3 所示。

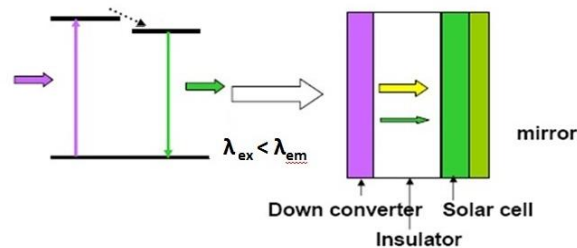


圖 2-3. 下轉換機制與利用其原理所建構太陽能電池之結構

至於頻譜集中轉換，其原理主要整合上/下轉換兩者之優點，將入射太陽光之光譜轉換集中於稍大於太陽電池材料能隙之附近，則能量小於能隙的入

射光子被上轉換，即能量小於能隙的入射光子被轉換為高能光子，而能量高於二倍能隙的入射光子被轉換為低能光子，最終可以有效提升光轉換效率。

#### 2-4 研究動機

目前商業化太陽能電池中有 90% 以上是使用結晶矽(crystalline silicon)，只有 10% 是使用薄膜技術。其中多晶矽太陽能電池大概佔了 50% 以上，而單晶矽太陽能電池則將近 40% 左右。雖然隨著其他不同材料之太陽能電池之發展與推廣，結晶矽太陽能電池的使用比例會略減，但它在未來仍會是太陽能電池的主流。

而市場上量產的單晶與多晶矽的太陽電池平均效率約在 15% 上下，也就是說，這樣的太陽電池只能將入射太陽光能轉換成 15% 的可用電能，其餘的 85% 都浪費成無用的熱能，因此提高太陽能電池的效率在太陽光電產業為相當重要的課題。本研究的目的即為合成能將矽晶太陽能電池中頻譜響應較差的紅外光和紫外光區轉換到可見光波段、化學穩定性佳的新穎上/下轉換螢光體，以合適的漿料混合，利用網印的方式塗佈在太陽能電池表面，再以太陽光譜模擬之光源照射下測量轉換效率，並探討螢光體粒徑大小對太陽能電池的轉換效率的影響。這樣的方法簡單、成本低廉，且較不影響原本太陽能電池的製作，尋求及實用化如此可應用於太陽能電池之光轉換材料，相信將有助於太陽能電池的推廣與未來發展。

## 第三章 晶體結構簡介

3-1  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  晶體結構

1980年Et-Tabirou 和Daoudi等人<sup>[33]</sup>發表了 $\text{ACaLn}(\text{PO}_4)_2$  (A= alkali, Ln = rare earth)的雙磷酸鹽(double phosphates)，與之前Mooney等人<sup>[34]</sup>所發表的 $\text{LnPO}_4$  (Ln= La, Ce, Nd)，有相似的由 $[\text{LnO}_8]$  與 $[\text{PO}_4]$ 多面體所組成的通道結構。

$\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 屬於六方(hexagonal)晶系，JCPDS 卡號為 00-034-0125。 $\text{Gd}^{3+}$ 或 $\text{Ca}^{3+}$ 離子與八個 $\text{O}^{2-}$ 配位，以 $[\text{GdO}_8]$ 或 $[\text{CaO}_8]$ 的多面體形式存在，分別佔據一半的 $\text{D}_2$ 格位。且同樣在c軸的方向與 $[\text{PO}_4]$ 交錯連結成polyhedron-tetrahedron chains，可表示成 $[(\text{Gd}^{3+}\text{ or Ca}^{3+})-(\text{PO}_4)-(\text{Gd}^{3+}\text{ or Ca}^{3+})]$ ；此外，為了滿足電荷平衡， $\text{K}^+$ 離子也與八個 $\text{O}^{2-}$ 配位，以 $[\text{KO}_8]$ 的形式在長鏈排列而成的通道中佔了一半的格位(3b in P6222)<sup>[35]</sup>，如圖3-3。 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 的晶格常數分別為  $a = 6.954 \text{ \AA}$ ， $c = 6.364 \text{ \AA}$ ， $\alpha = 120^\circ$ ， $\beta = \gamma = 90^\circ$ ， $V = 266.52 \text{ \AA}^3$ ， $Z = 1$ ，空間群為P6222。 $\text{Gd-O}$ 的鍵長平均為 $2.4 \text{ \AA}$ 。兩個 $\text{Gd}^{3+}$ 離子最近的距離為 $4.1125 \text{ \AA}$ <sup>[33]</sup>。

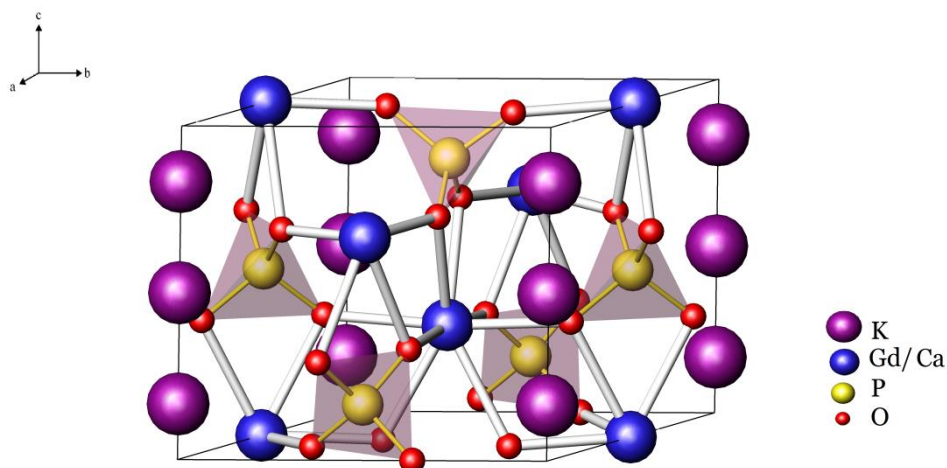
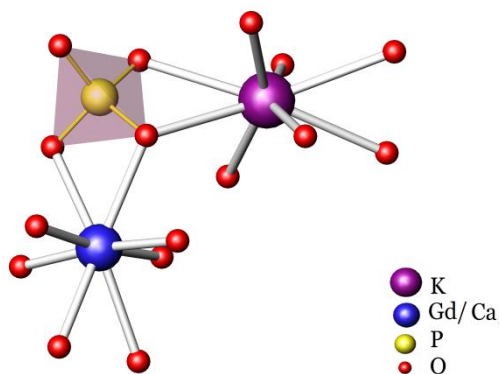
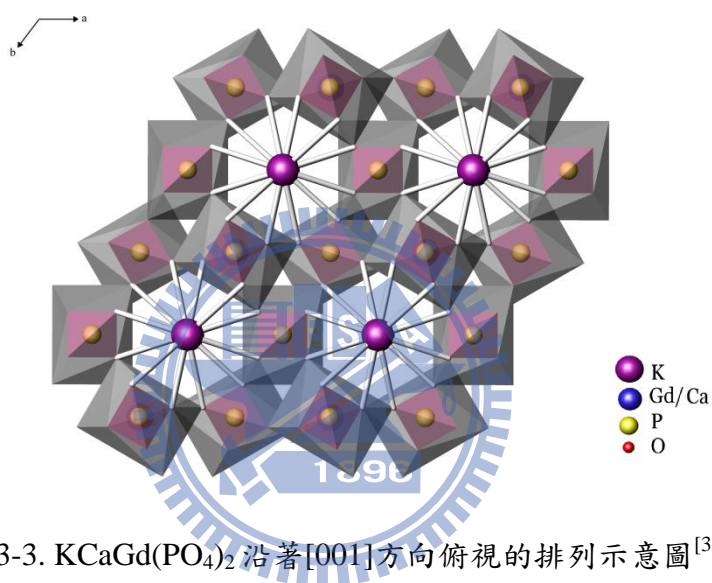


圖 3-1.  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  晶體結構示意圖

圖 3-2.  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  配位環境示意圖圖 3-3.  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  沿著 $[001]$ 方向俯視的排列示意圖<sup>[35]</sup>

### 3-2 $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2$ 晶體結構

$\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2$  為六方(hexagonal)晶系，JCPDS 卡號為 00-034-0118。晶格常數分別為  $a = 7.06 \text{ \AA}$ ， $c = 6.435 \text{ \AA}$ ， $\alpha = 120^\circ$ ， $\beta = \gamma = 90^\circ$ ， $V = 277.77 \text{ \AA}^3$ ， $Z=1$ ，空間群為  $\text{P6222}^{[36]}$ 。 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  與  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2$  為等結構化合物，表 3-1 為  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  與  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2$  主體晶格常數之比較。

表 3-1.  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  與  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2$  主體晶格常數之比較

Compound	$\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$	$\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2$
JCPDS No.	00-034-0125	00-034-0118
Crystal system	Hexagonal	Hexagonal
Space group	P6222	P6222
a (Å)	6.954	7.06
b (Å)	6.954	7.06
c (Å)	6.364	6.435
$\alpha$	120°	120°
$\beta$	90°	90°
$\gamma$	90°	90°
V (Å <sup>3</sup> )	266.52	277.77
Z	1	1
配位數 (C.N)	CN( $\text{Gd}^{3+}$ )=8 CN( $\text{Ca}^{2+}$ )=8 CN( $\text{K}^+$ )=8 CN( $\text{P}^{5+}$ )=4	CN( $\text{Gd}^{3+}$ )=8 CN( $\text{Sr}^{2+}$ )=8 CN( $\text{K}^+$ )=8 CN( $\text{P}^{5+}$ )=4
Reference	[33]	[36]

### 3-3 $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$ 晶體結構

$\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  與具有微波介電性質的綠色相 (Green phase)  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  為等結構化合物。1983年 Michel 等人<sup>[37]</sup> 嘗試在 R-Ba-Cu-O 化合物系統中，以 Zn 離子取代 Cu 離子，成功地合成出一系列  $\text{R}_2\text{BaZnO}_5$  (R = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y, Er, or Tm) 的化合物。 $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  主要由  $[\text{YO}_7]$ 、 $[\text{BaO}_{11}]$ 、 $[\text{ZnO}_5]$  三種多面體型式存在，兩個  $\text{Y}^{3+}$  離子分別在一個七配位的單蓋三角菱柱 (monocapped trigonal prism) 中共用一個面形成  $[\text{Y}_2\text{O}_{11}]$  的單位，如圖 3-4(a) 所示，且平行於 b 軸形成一波浪狀的長鏈，限制了  $\text{Ba}^{2+}$  離子和  $\text{Zn}^{2+}$  離子的位置，其中  $\text{Ba}^{2+}$  離子與 11 個  $\text{O}^{2-}$  配位，而  $\text{Zn}^{2+}$  離子和 5 個  $\text{O}^{2-}$  形成扭曲的四角錐 (distorted tetragonal pyramid)<sup>[38]</sup>。



$\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  為正交(orthorhombic)晶系，ICSD 卡號為 35591，晶格常數分別為  $a = 7.070 \text{ \AA}$ ， $b = 12.336 \text{ \AA}$ ， $c = 5.709 \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ， $V = 497.964 \text{ \AA}^3$ ， $Z = 4$ ，空間群為  $\text{Pbnm}^{[39]}$ 。

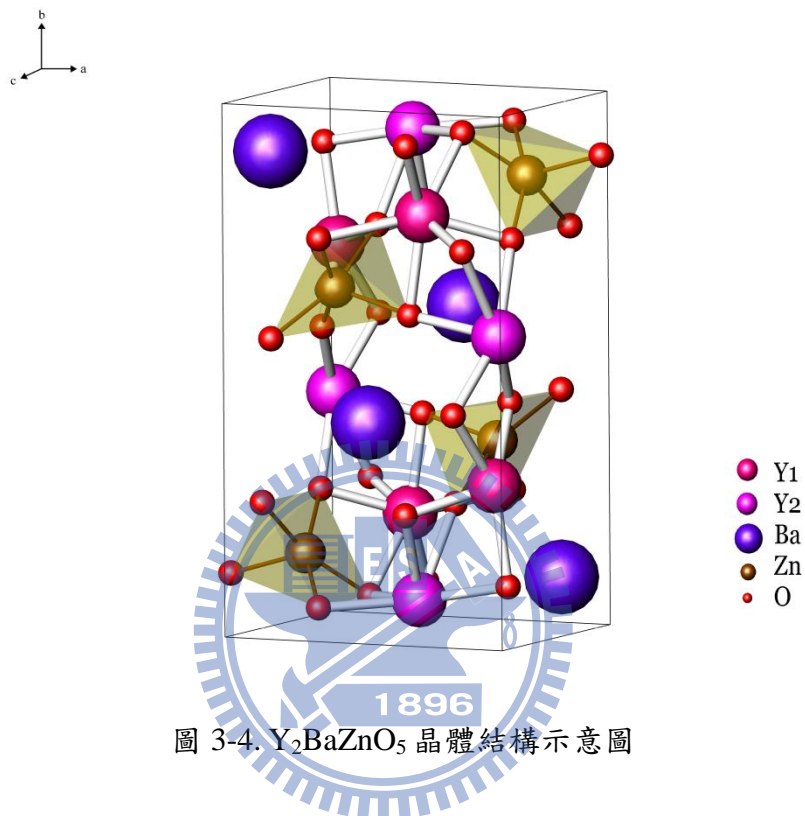


圖 3-4.  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  晶體結構示意圖

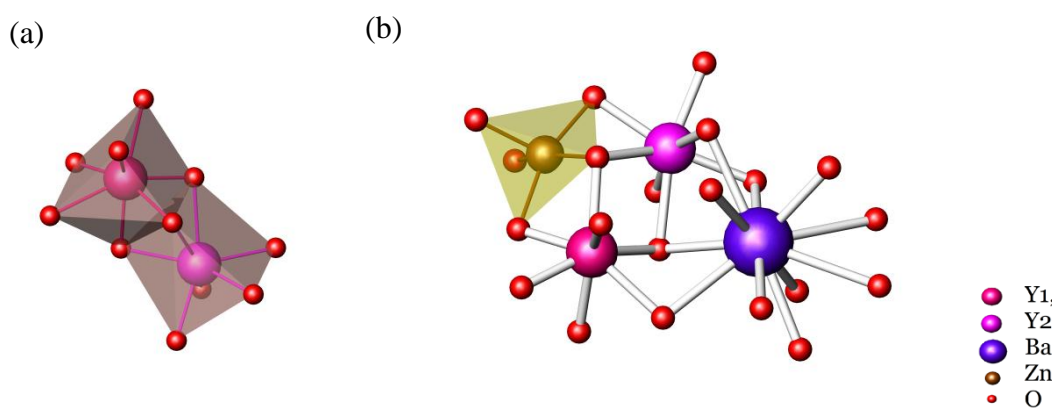


圖 3-5.  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  (a)  $[\text{Y}_2\text{O}_{11}]$  多面體示意圖 (b) 配位環境示意圖

3-4 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> 晶體結構

Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub>為正交(orthorhombic)晶系，ICSD 卡號為 88602，晶格常數分別為  $a = 7.157 \text{ \AA}$ ， $b = 12.494 \text{ \AA}$ ， $c = 5.774 \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ， $V = 516.348 \text{ \AA}^3$ ， $Z = 4$ ，空間群為Pbnm<sup>[38]</sup>。由表3- 2可知，Y<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub>與Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub>除了陽離子不同，造成晶格常數略有改變之外，結構上幾乎沒有任何差異。

表 3-2. Y<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> 與 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> 主體晶格常數之比較

Compound	Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub>	Gd <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub>
Standard No.	35591	88602
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	Pbnm	Pbnm
a (Å)	7.070	7.157
b (Å)	12.337	12.494
c (Å)	5.709	5.774
$\alpha$	90°	90°
$\beta$	90°	90°
$\gamma$	90°	90°
V (Å <sup>3</sup> )	497.96	516.35
Z	4	4
配位數 (C.N)	CN(Y1 <sup>3+</sup> )=7 CN(Y2 <sup>3+</sup> )=7 CN(Ba <sup>2+</sup> )=11 CN(Zn <sup>2+</sup> )=5	CN(Gd1 <sup>3+</sup> )=7 CN(Gd2 <sup>3+</sup> )=7 CN(Ba <sup>2+</sup> )=11 CN(Zn <sup>2+</sup> )=5
Reference	[39]	[38]

## 第四章 實驗方法與流程

## 4-1 實驗藥品

- (1) 碳酸鉀 (Potassium carbonate,  $K_2CO_3$ )  
99.5%, Showa Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (2) 碳酸鈣 (Calcium carbonate,  $CaCO_3$ )  
99.95%, Alfa Aesar, U.S.A.
- (3) 碳酸鋇 (Strontium carbonate,  $SrCO_3$ )  
> 99.9%, Sigma-Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (4) 碳酸鋇 (Barium carbonate,  $BaCO_3$ )  
99.98%, Sigma-Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (5) 氧化釷 (Gadolinium (III) oxide,  $Gd_2O_3$ )  
99.9%, Sigma-Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (6) 氧化釷 (Yttrium (III) oxide,  $Y_2O_3$ )  
99.99%, Sigma-Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (7) 氧化鋅 (Zinc oxide,  $ZnO$ )  
99.99%, Sigma-Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (8) 氧化鎔 (Europium (III) oxide,  $Eu_2O_3$ )  
99.99%, Sigma-Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (9) 氧化鑿 (Ytterbium (III) oxide,  $Yb_2O_3$ )  
99.9%, Sigma-Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (10) 氧化鉕 (Erbium (III) oxide,  $Er_2O_3$ )  
99.9%, Sigma-Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (11) 磷酸氫二銨 (Di-Ammonium hydrogen phosphate,  $(NH_4)_2HPO_4$ )  
> 99.0%, Merck Chemicals Company Inc., Germany

## (12) 漿料

工研院材化所高分子研究組製造化學組成為聚醯胺類。

## (13) 矽晶圓

台灣昱晶科技股份有限公司提供，為 156mm × 156mm 多(單)晶矽晶圓。

## 4-2 儀器設備與原理

### (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 7,056cm<sup>3</sup>，配備 Eurotherm 818P 型溫控器及矽化鉬加熱元件，最高溫度可達 1,700°C、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 1,100°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°C，加熱空間為 5,915 cm<sup>3</sup> 和 11,340 cm<sup>3</sup>。

### (2) X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer)

為 Bruker AXS 所製造，型號為 D8 advance 機型之 X 光繞射儀，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 $\alpha$  X 射線，量測時，操作電流為 40 mA，掃瞄範圍之 2 $\theta$  值為 10 至 80 度，掃瞄模式為 2 $\theta$  /  $\theta$ ，掃瞄速率為每分鐘 20 度。當高速電子撞擊金屬靶材所產生的 X 射線照射在具有晶體結構的分析物時，X 射線會產生繞射現象，在特定的角度產生訊號，藉由這些訊號可得知晶體結構和晶格常數，得到的圖譜可利

用 JCPDS 及 ICSD 資料庫進行比對，來確定分析物晶格結構，且依繞射角度的差異判斷結構是否有變化。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  $2\theta$  值。最後利用 DIFFRAC PLUS Evaluation 軟體處理數據及圖像。

### (3) 螢光光譜儀 (Photoluminescence Spectrometer, PL)

使用美國 Jobin Yvon-Spex Instruments S. A. Inc. 公司所製 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀，配置 450 W 氙燈與 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，並附有積分球量測量子效率，積分球為美國 HORIBA 公司所製，型號 F-3018。

### (4) 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-可見光光譜儀，掃描波常範圍為 190 至 1,000 nm。原理是利用鎢絲燈及氙燈作為光源，分別可發出可見光與紫外光，經濾光鏡調整再聚焦通過單光鏡，得到單一且特定波長的光線，光線通過樣品後射入偵測器，經由光電管將光能轉換為電器訊號，再經傅立葉轉換，即可得知相對於參考樣品，待測樣品的吸收或穿透光譜，由光譜的吸收峰比較便可計算出待測物的濃度高低。

### (5) 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

使用交大貴儀中心，捷東 JEOL 的 6390LV 型掃描式電子顯微鏡，其加速

電壓為 0.5 - 30 kV，解析度可達 3 nm (30kV, WD = 6mm)，倍率 25~50,000 倍。電子槍源為鎢絲燈，其產生電子束後，經電子光學系統，使電子束縮小，再照射試片表面，而激發二次電子。這些二次電子被偵測器偵測後，再經由訊號處理放大送到 CRT，即可看到表面形貌。

#### (6) 太陽光譜模擬量測系統 (Solar Simulator System)

太陽光譜模擬量測系統顧名思義，即是模擬太陽光能量進行量測元件功率轉換效率的系統。其光譜模擬架構如圖 4-1 所示，它首先由一組燈泡作為能量的來源，經由橢圓反射器 (Ellipsoidal reflector) 集束光源後再經由鏡片折射改變光路徑，接著經過光積分器再通過遮板 (Shutter) 後，最後經由空氣質量過濾器 (Air mass filter) 過濾光源後再經由鏡片折射至量測角度即為模擬的太陽光源。

本研究使用的太陽光譜模擬器是 Newport 的 Oriel 91190，它是使用 1000W 的短弧氙(Xe) 燈為光源 (Model 62290)，並搭配可模擬出地表量測條件下 Air Mass 1.5G 的過濾器 (Filter)。光譜模擬器最後再接上 Keithley 2400 電源電錶配合阜拓科技股份有限公司撰寫的 I-V 量測程式即可進行太陽模組元件的效率量測。而針對光源的校正，我們使用通過 NREL (National Renewable Energy Laboratory) 認證之單晶矽太陽電池，藉由觀看 Keithley 儀錶電流讀值控制調整光源的角度及高度，最後再進行效率量測。反覆上述動作使效率落在標準片原廠誤差值內即完成校正。

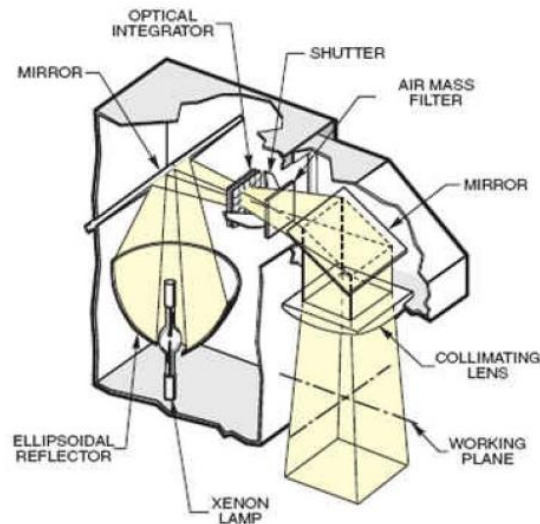


圖 4-1 太陽光譜模擬機台構造

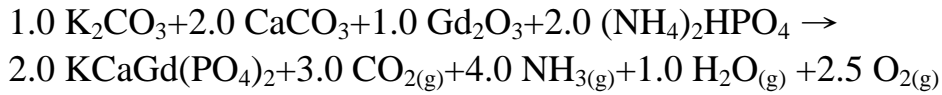
### 4-3 實驗步驟與流程

本研究中  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$  螢光體係利用傳統高溫固態燒結法與共沈澱法製備並做特性比較，而其餘螢光體皆使用高溫固態燒結法製備。高溫固態法是依化學計量秤取一定莫耳比例反應物，均勻研磨後，置入高溫爐燒結即可得到產物；共沈澱法則秤取一定莫耳比反應物，調配所需溶液濃度及 pH 值，加入合適的沉澱劑，形成混合的沈澱物，再經過濾、乾燥後得到組成均勻的前驅物，經熱處理及高溫燒結後取得最終產物。藉由 X 光繞射儀對不同摻雜比例的樣品進行相鑑定。隨即利用紫外-可見光譜儀、螢光光譜儀，研究螢光體之發光特性，以及利用網印的方式塗佈在太陽能電池上進行電性的量測。

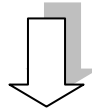
以下為樣品合成步驟的流程圖：

### 4-3-1 KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: x%Eu<sup>3+</sup> (or Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) 螢光材料之合成

#### 4-3-1-1 KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: x%Eu<sup>3+</sup> (or Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) 固態製程



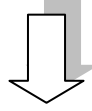
依上述化學計量秤取起始物碳酸鉀(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、碳酸鈣(CaCO<sub>3</sub>)、氧化釷(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)與磷酸氫二銨((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)，將其置入瑪瑙研鉢均勻混合磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝中



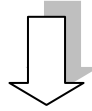
置入高溫爐中，分別在 1100°C ~ 1300°C 間，於空氣中燒結 8 小時，自然冷卻至室溫，取出後在瑪瑙研鉢中研磨均勻



測量不同合成條件下所得樣品之 X 光繞射圖譜並與資料庫比對，藉以獲主體合成條件取最適化



依反應物之比例，秤取適當化學計量的起始物 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (or Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，將其置入瑪瑙研鉢均勻混合磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝中，以 1250°C 燒結 8 小時。

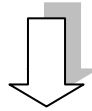


對燒結後所得產物，進行 X-ray 繞射晶相鑑定、結構分析、螢光光譜、全反射光譜與量子效率測量。



### 4-3-1-2 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Eu}^{3+}$ 共沉澱法製程

依化學計量秤取金屬陽離子起始物碳酸鉀( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )、碳酸鈣( $\text{CaCO}_3$ )、氧化釷( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )、氧化鎔( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )，溶於去離子水中(DI water)，並加入少量的稀硝酸至粉末完全溶解。



調節 pH 值在 1 以下，控制溫度在  $90^\circ\text{C}$  左右，將適量的磷酸氫二銨水溶液( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )緩緩加入，溶液即出現均勻白色沈澱。



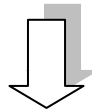
以加熱板加熱混合溶液約兩小時，使水分蒸發，再經烘乾脫水後研磨得到白色的前驅粉體。



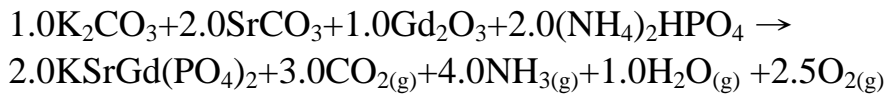
將前驅粉體倒入氧化鋁小坩堝，置於高溫爐內，於空氣中  $700^\circ\text{C}$  ~  $900^\circ\text{C}$  燒結 4 小時，自然冷卻至室溫，產物為白色粉末，取出後在瑪瑙研鉢中研磨均勻。



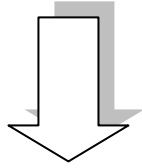
測量不同合成條件下所得樣品之 X 光繞射圖，與資料庫比對，藉以選取最適主體合成條件。



依照最佳的合成條件( $800^\circ\text{C}$ )，合成  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$  螢光體，進行 X-ray 繞射晶相鑑定、結構分析、螢光光譜、全反射光譜與量子效率測量。

4-3-2  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Eu}^{3+}$  (or  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) 螢光材料之合成

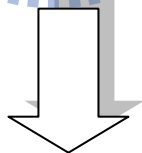
依上述化學計量秤取起始物碳酸鉀( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )、碳酸鋇( $\text{SrCO}_3$ )、氧化釷( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )、磷酸氫二銨( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )，將其置入瑪瑙研鉢均勻混合磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝中。



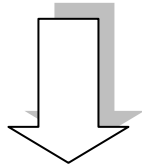
置入高溫爐中，分別在  $1100^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  間，於空氣中燒結 8 小時，自然冷卻置室溫，取出後在瑪瑙研鉢中研磨均勻。



測量不同合成條件下所得樣品之 X 光繞射圖，與資料庫比對，藉以選取最適主體合成條件。

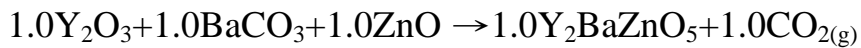


依反應物之比例，秤取適當化學計量的起始物  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (or  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ )，將其置入瑪瑙研鉢均勻混合磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝中，以  $1100^\circ\text{C}$  燒結 8 小時。

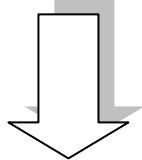


對燒結後所得產物，進行 X-ray 繞射晶相鑑定、結構分析、螢光光譜、全反射光譜與量子效率測量。

### 4-3-3 $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$ : $x\%\text{Eu}^{3+}$ (or $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ ) 螢光材料之合成



依上述化學計量秤取起始物氧化釷( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、碳酸鋇( $\text{BaCO}_3$ )、氧化鋅( $\text{ZnO}$ )，將其置入瑪瑙研鉢均勻混合磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝中。

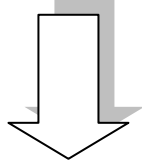


置入高溫爐中，分別在  $1200^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$  間，於空氣中燒結 8 小時，自然冷卻置室溫，取出後在瑪瑙研鉢中研磨均勻。

測量不同合成條件下所得樣品之 X 光繞射圖，與資料庫比對，藉以選取最適主體合成條件。

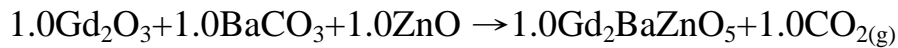


依反應物之比例，秤取適當化學計量的起始物  $\text{Y}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (or  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ )，將其置入瑪瑙研鉢均勻混合磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝中，以  $1350^\circ\text{C}$  燒結 8 小時。

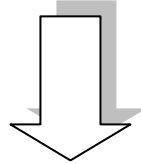


對燒結後所得產物，進行 X-ray 繞射晶相鑑定、結構分析、螢光光譜、全反射光譜與量子效率測量。

#### 4-3-4 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub>: x%Eu<sup>3+</sup> (or Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) 螢光材料之合成



依上述化學計量秤取起始物氧化釷(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、碳酸鋇(BaCO<sub>3</sub>)、氧化鋅(ZnO)，將其置入瑪瑙研鉢均勻混合磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝中。

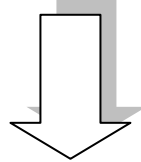


置入高溫爐中，分別在 1200°C ~ 1350°C 間，於空氣中燒結 8 小時，自然冷卻置室溫，取出後在瑪瑙研鉢中研磨均勻。

測量不同合成條件下所得樣品之 X 光繞射圖，與資料庫比對，藉以選取最適主體合成條件。



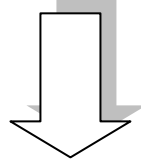
依反應物之比例，秤取適當化學計量的起始物 Gd<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、ZnO、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (or Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，將其均勻混合並以瑪瑙研鉢磨勻後，放入加蓋的氧化鋁小坩堝中，以 1300°C 燒結 8 小時。



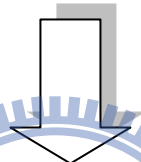
對燒結後所得產物，進行 X-ray 繞射晶相鑑定、結構分析、螢光光譜、全反射光譜與量子效率測量。

#### 4-3-5 螢光體應用在太陽能電池之流程

將所合成之下轉換螢光體置入烘箱，以  $70^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$  烘 24hr，置入 500 mesh 篩網將粉體過篩。



粉體:漿料 = 1 : 20 的比例，以均質機除去氣泡並均勻混合。



以網印技術 (screen printing) 將樣品均勻塗佈在矽晶片上，並於  $130^{\circ}\text{C}$  烘烤 10min 作乾燥處理。



以太陽光譜模擬系統量測太陽能電池轉換效能以及反射光譜

## 第五章 結果與討論

本研究中  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  螢光體係利用傳統固態燒結法與共沈澱法製備，而其餘磷酸鹽與矽酸鹽螢光體皆使用固態燒結法製備，本章主要探討並比較各型螢光體之合成溫度、結晶度、發光強度、量子效率與漫反射光譜等特性與螢光粉塗佈太陽能電池之製作。其中磷酸鹽螢光體計有  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 、 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  與  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ ；而鋅酸鹽螢光粉計有  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  與  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$ ，以下探討此兩系列螢光粉製程。

### 5-1 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 合成與發光特性之研究

#### 5-1-1 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 螢光體合成條件與晶相分析之研究

圖 5-1 為使用固態合成法，於不同溫度所製備  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  X 光粉末繞射圖譜之比較。圖譜分析可知於  $1100^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  燒結八小時，可合成出純  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  相，其中以  $1250^\circ\text{C}$  反應八小時所得產物繞射峰強度最高，推測在此溫度下燒結可得到結晶性較佳的產物，因此摻雜  $\text{Eu}^{3+}(\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+})$  離子也皆以上述條件來進行合成。

共沈澱合成法製程為將金屬陽離子起始物以稀硝酸溶解，使之為澄清水溶液，再加入起始物  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  作為沉澱劑，形成混合的白色沈澱物，以  $800^\circ\text{C}$  燒結四小時後可合出純相。 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  分別以傳統固態與共沈澱法合成的 X 光粉末繞射圖譜，以及與 JCPDS 00-034-0125 化合物 XRD 圖譜比較如圖

5-2 所示，可觀察到使用共沉澱法所合成的  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  之繞射峰強度較弱，結晶性較差，且繞射峰有寬化的現象，也可得知此合成法所得產物粒徑尺寸較小。

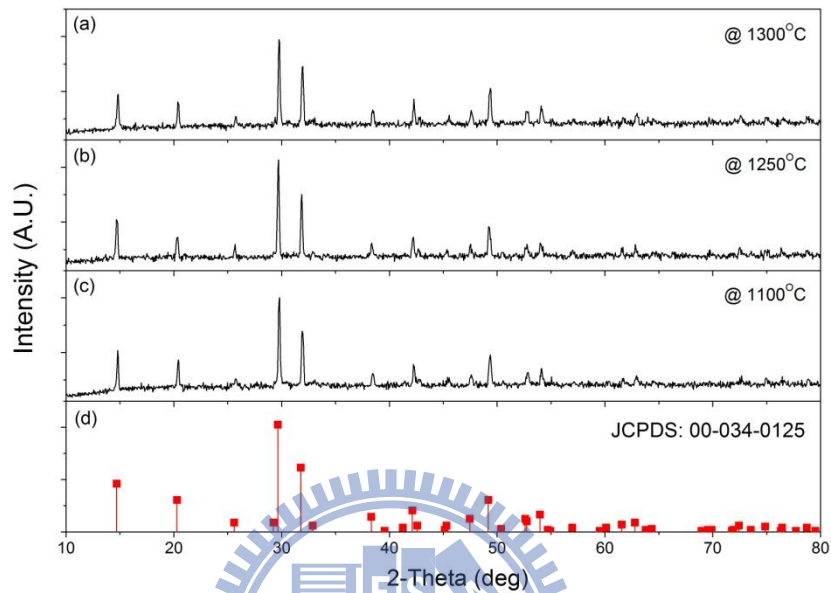


圖 5-1. 不同溫度下所合成的  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  主體 XRD 圖譜之比較：  
(a) 1300°C (b) 1250°C (c) 1100°C (d) JCPDS: 00-034-0125

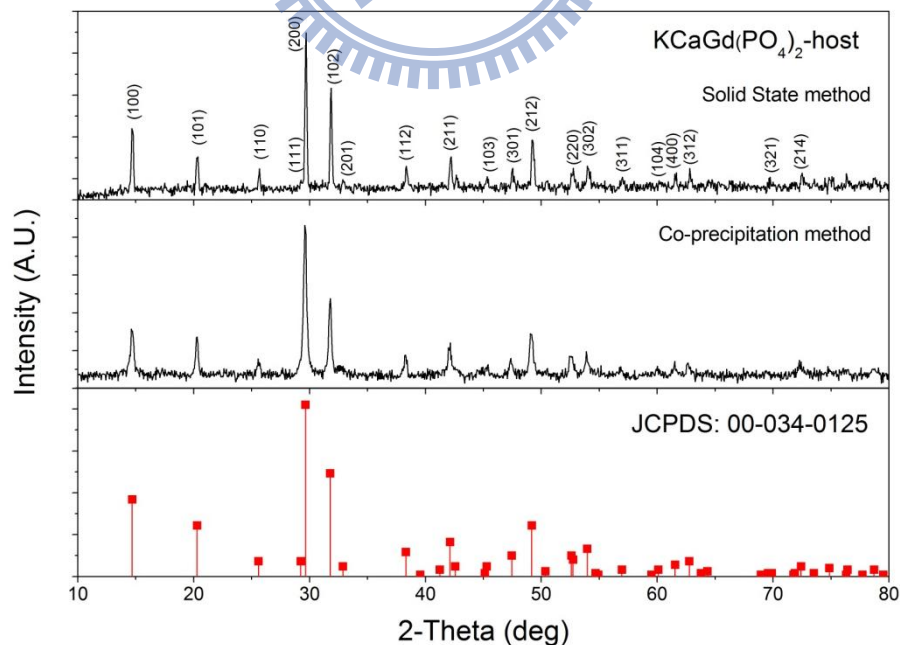


圖 5-2. 不同製程所合成  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  XRD 圖譜之比較

圖 5-3 為固定  $\text{Er}^{3+}$  摻雜濃度為 1.0 mol%，不同濃度  $\text{Yb}^{3+}$  摻雜分別對  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  螢光體精算晶格常數與晶格體積關係圖。隨著半徑較  $\text{Gd}^{3+}$  小的  $\text{Yb}^{3+}$  離子取代濃度增加，晶格常數與晶格體積皆呈逐漸減小的趨勢。圖 5-4 為以 99%  $\text{Yb}^{3+}$ , 1%  $\text{Er}^{3+}$  的比例完全取代  $\text{Gd}^{3+}$  離子的  $\text{KCaYb}_{0.99}\text{Er}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$  螢光體之 X 光繞射圖譜，發現整體結構並無改變，其繞射圖譜略往高角度偏移。

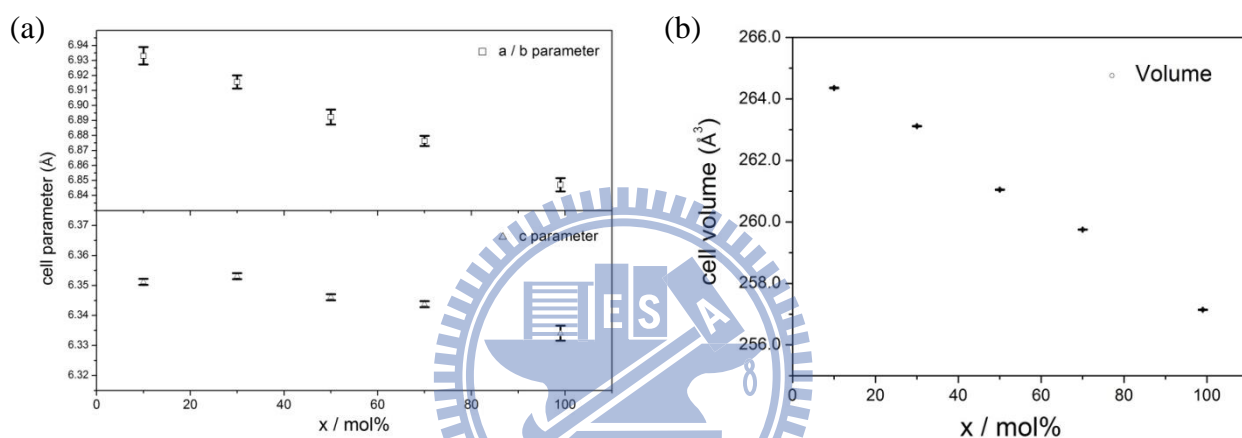


圖 5-3. (a)  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$  晶格常數與  $\text{Yb}^{3+}$  濃度之關係；  
(b)  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$  晶格體積與  $\text{Yb}^{3+}$  濃度之關係

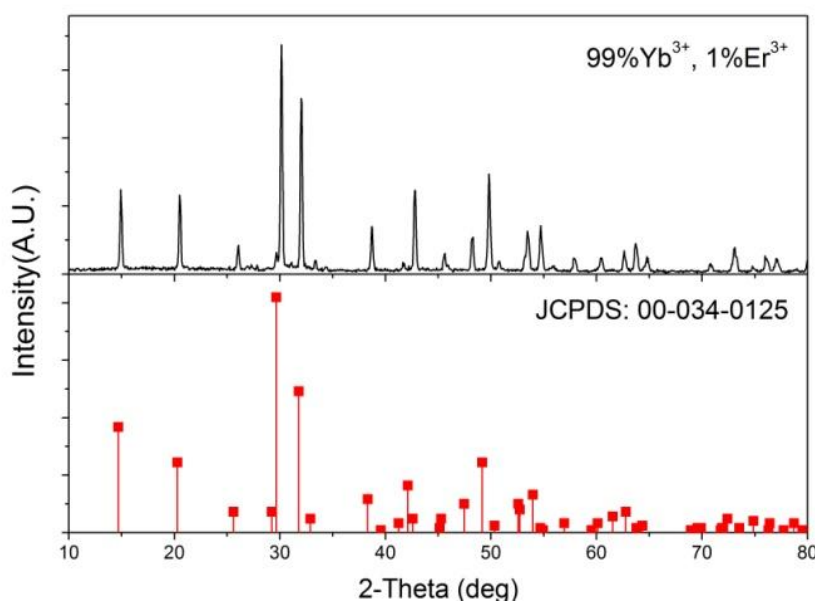


圖 5-4.  $\text{KCaYb}_{0.99}\text{Er}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$  螢光體 X 光粉末繞射圖譜



圖 5-5 (a)為  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$  螢光體晶格常數與  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜濃度之關係。

由於  $\text{Eu}^{3+}$  離子半徑和  $\text{Gd}^{3+}$  離子相近，因此隨著  $\text{Eu}^{3+}$  離子摻雜的濃度增加，晶格常數變化不顯著，但晶格體積則明顯隨著  $\text{Eu}^{3+}$  離子摻雜濃度增高而變大，如圖 5-5(b)所示。圖 5-6 為  $\text{Eu}^{3+}$  離子 100% 完全取代  $\text{Gd}^{3+}$  離子的  $\text{KCaEu}(\text{PO}_4)_2$  螢光體之 X 光繞射圖譜，發現整體的結構並無改變，其繞射圖譜略往低角度偏移。

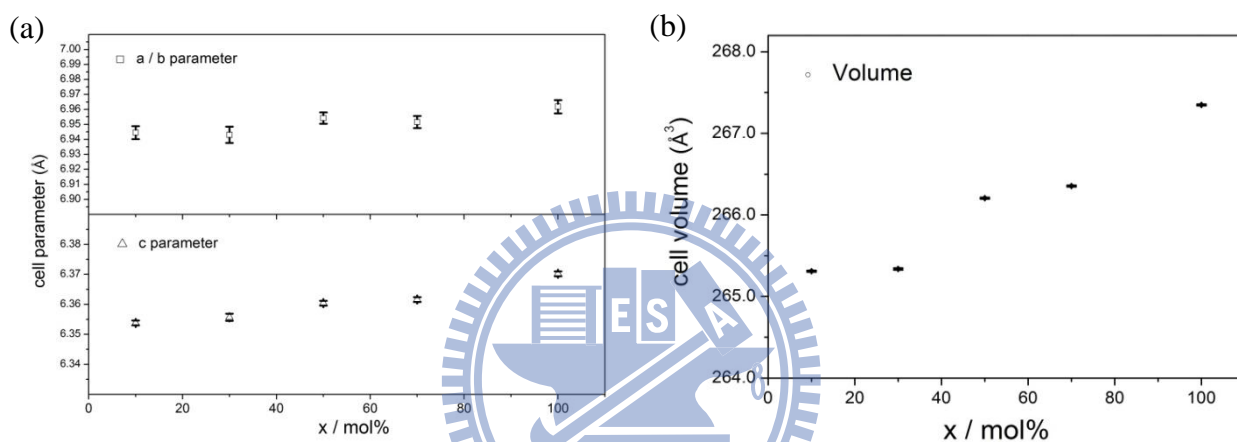


圖 5-5. (a)  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Eu}^{3+}$  晶格常數與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度之關係；  
(b)  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Eu}^{3+}$  晶格體積與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度之關係

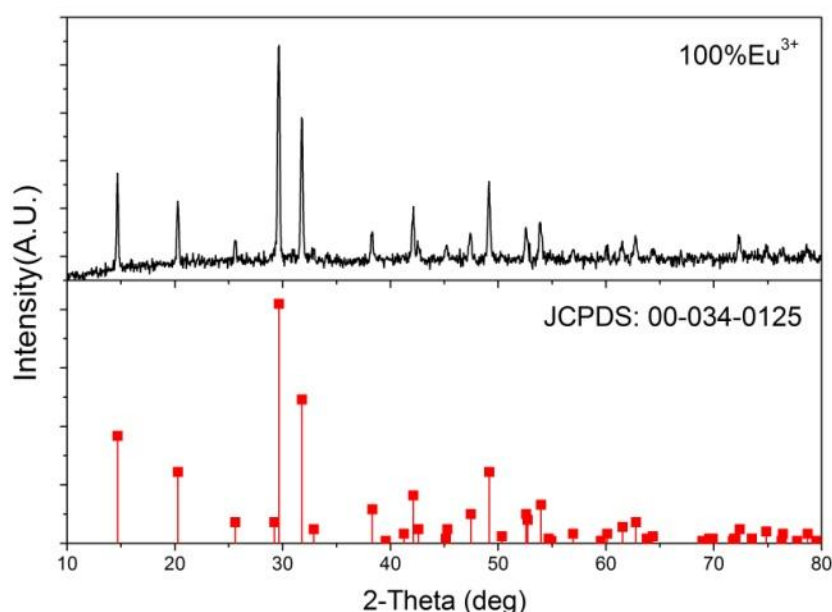


圖 5-6.  $\text{KCaEu}(\text{PO}_4)_2$  螢光體 X 光粉末繞射圖譜

## 5-1-2 KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 螢光體發光機制與光譜解析

### 5-1-2-1 KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 發光機制與光譜解析

圖 5-7 顯示在 980 nm 波長激發下，Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 共摻 KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 之放射光譜，由於 Yb<sup>3+</sup> 強烈  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  的躍遷吸收，所吸收的能量傳遞給 Er<sup>3+</sup>，造成 Er<sup>3+</sup> 躍遷至與 Yb<sup>3+</sup> 的  $^2F_{5/2}$  能階相近的  $^4I_{11/2}$  激發態，另一個 Yb<sup>3+</sup> 吸收第二個 980 nm 光子能量，共振傳遞給已處於激發態的 Er<sup>3+</sup>，使之躍遷到更高的  $^4F_{7/2}$  能階，經由一小段非輻射緩解至  $^2H_{11/2}$ 、 $^4S_{3/2}$  能階，因此可以觀察到在綠光區在 520 nm Er<sup>3+</sup> 的  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  躍遷、530~560 nm 為主的  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的放射峰群；而紅光區在 630~680 nm 間的  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  放射峰群，則主要來自位於  $^4I_{11/2}$  激發態的 Er<sup>3+</sup> 先經由非輻射緩解至  $^4I_{13/2}$  能階，再吸收第二個來自於 Yb<sup>3+</sup> 的能量後躍遷至  $^4F_{9/2}$  能階，亦有一部分是來自於  $^2H_{11/2}$ 、 $^4S_{3/2}$  的多聲子緩解至  $^4F_{9/2}$ 。

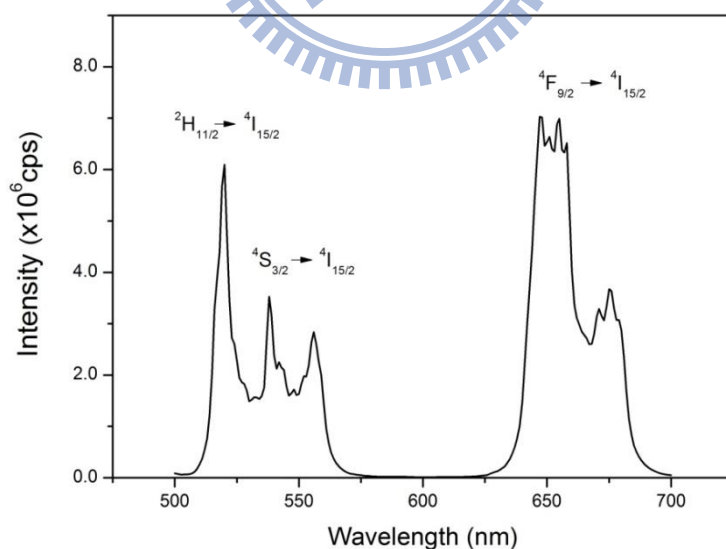


圖 5-7. KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> 螢光體之放射光譜

本研究顯示 KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> 放射波長 500~560 nm 之綠光，最佳放射波峰值為 520 nm，同時放射波長 630~680 nm 之紅光，其最佳放射波峰值

為 655 nm。Er<sup>3+</sup> 濃度固定為 1 mol%，KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> 在 520 nm、655 nm 發光強度分別與 Yb<sup>3+</sup> 濃度之關係如圖 5-8 所示。

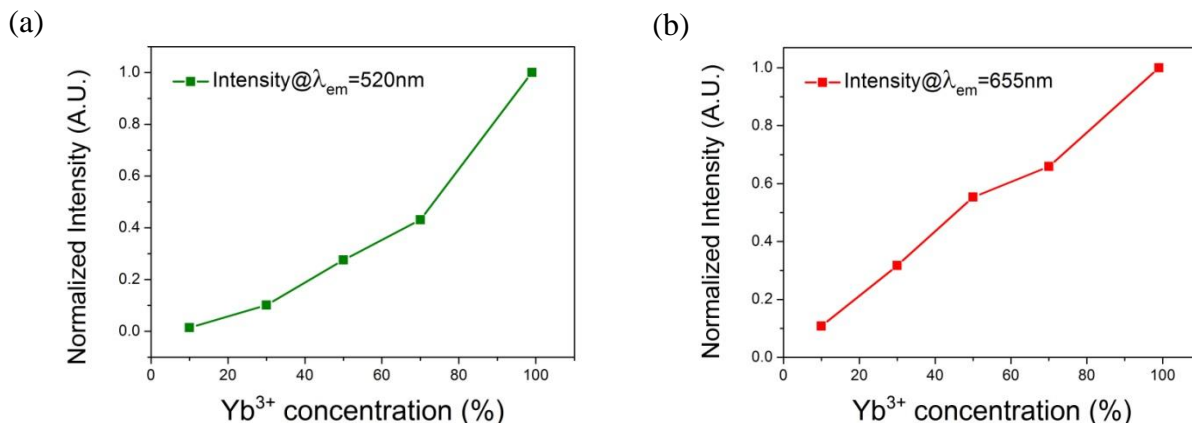


圖 5-8. (a) KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: x% Yb<sup>3+</sup>, 1% Er<sup>3+</sup> 在 520 nm 發光強度與 Yb<sup>3+</sup> 濃度之關係；  
(b) KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: x% Yb<sup>3+</sup>, 1% Er<sup>3+</sup> 在 655 nm 發光強度與 Yb<sup>3+</sup> 濃度之關係

### 5-1-2-2 KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> 發光機制與光譜解析

圖 5-9 為 Eu<sup>3+</sup> 離子摻雜 KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 之光致激發與放射光譜。激發光譜分析顯示由一個氧 2p 軌域到 Eu<sup>3+</sup> 的 4f 電荷遷移帶與數個源於 Eu<sup>3+</sup> 離子 f→f 的電子躍遷吸收峰所構成，最佳激發波長峰值為 393 nm；放射光譜顯示，典型的 Eu<sup>3+</sup> 光譜為數個線狀(<sup>5</sup>D<sub>J</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub>)放射，主要包含三部分：<sup>5</sup>D<sub>2</sub>、<sup>5</sup>D<sub>1</sub> 與 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>。隨 Eu<sup>3+</sup> 濃度的增加，將使交叉弛豫(cross-relaxation) [(<sup>5</sup>D<sub>J</sub>→<sup>5</sup>D<sub>0</sub>)→(<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub>)] 更為劇烈，導致 <sup>5</sup>D<sub>2</sub> 與 <sup>5</sup>D<sub>1</sub> 放射強度逐漸降低。光譜包含 580 nm 的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub> 躍遷，590~600 nm 為主的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 放射峰群，以及波長 610~630 nm 間的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 放射峰群。由於 Eu<sup>3+</sup> 在此主體中佔據反轉對稱格位，與磁偶極遷移特性有關的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 放射強度會增強，相對地與電偶極遷移特性相關的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 放射強度會減弱，本實驗在 KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> 中發現放射波長範圍為紅光區 580~730 nm，最佳放射波長峰值為 587 nm。

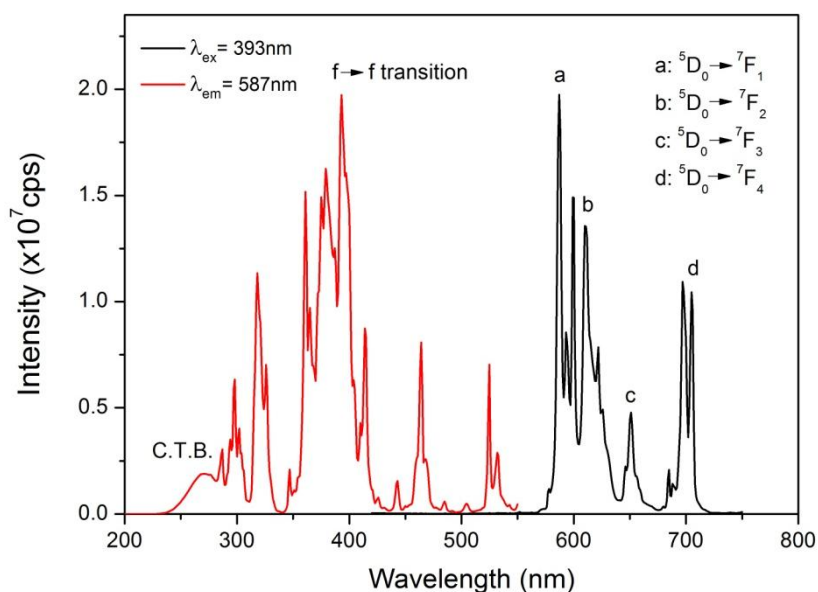


圖 5-9.  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$  螢光體之激發與放射光譜

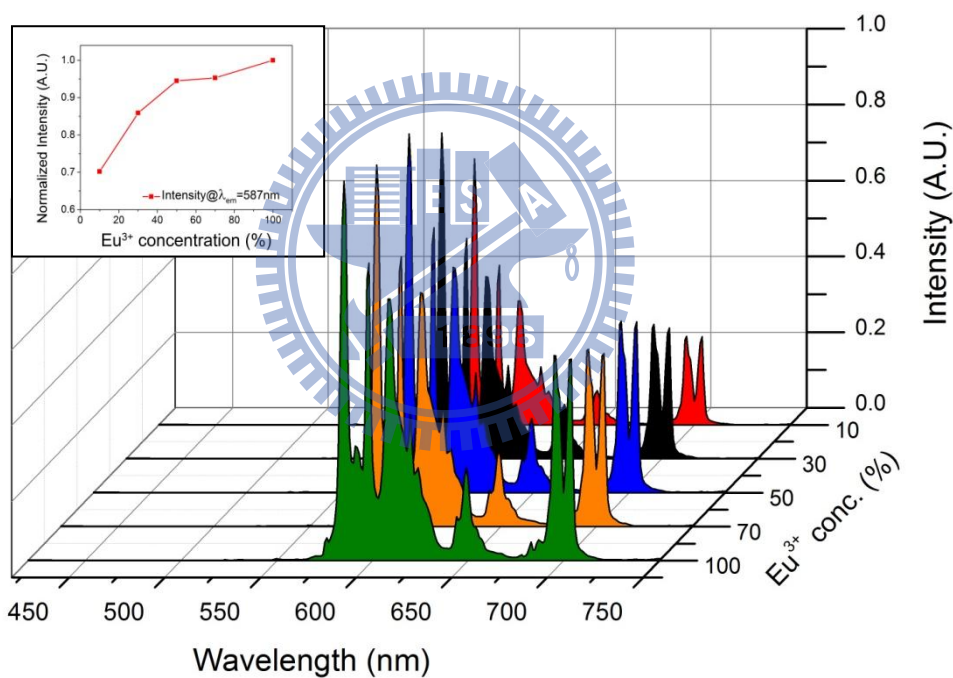


圖 5-10.  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Eu}^{3+}$  在 587 nm 發光強度與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度之關係

圖 5-10 為  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Eu}^{3+}$  在 587 nm 發光強度與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度摻雜之關係，發現當  $\text{Eu}^{3+}$  離子的摻雜濃度增加，放光強度也逐漸增加，當  $\text{Eu}^{3+}$  離子完全取代  $\text{Gd}^{3+}$  離子時有最佳的放光強度，推測是由於在此主體結構中，三價  $\text{Gd}^{3+}$  離子與二價的  $\text{Ca}^{2+}$  離子皆與周圍 8 個  $\text{O}^{2-}$  配位，當  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜取代  $\text{Gd}^{3+}$  格位時，

所形成的 $[\text{EuO}_8]$ 多面體將 $\text{Eu}^{3+}$ 離子互相隔絕，且同一格位中亦具有 $[\text{CaO}_8]$ 多面體，造成 $\text{Eu}^{3+}$ 離子間較不容易發生能量傳遞而造成濃度淬滅的現象。

本研究分別用傳統固態燒結以及共沈澱法合成 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$ 螢光體，其中固態燒結的溫度為 $1250^\circ\text{C}$ ，而共沈澱法的燒結溫度為 $800^\circ\text{C}$ ，因此推測以固態燒結所得產物的結晶性較佳，由前述 X 光繞射圖譜亦可得知，故其放射光譜強度較強。比較不同合成方法製備 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$ 發光強度，如圖 5-11 所示。

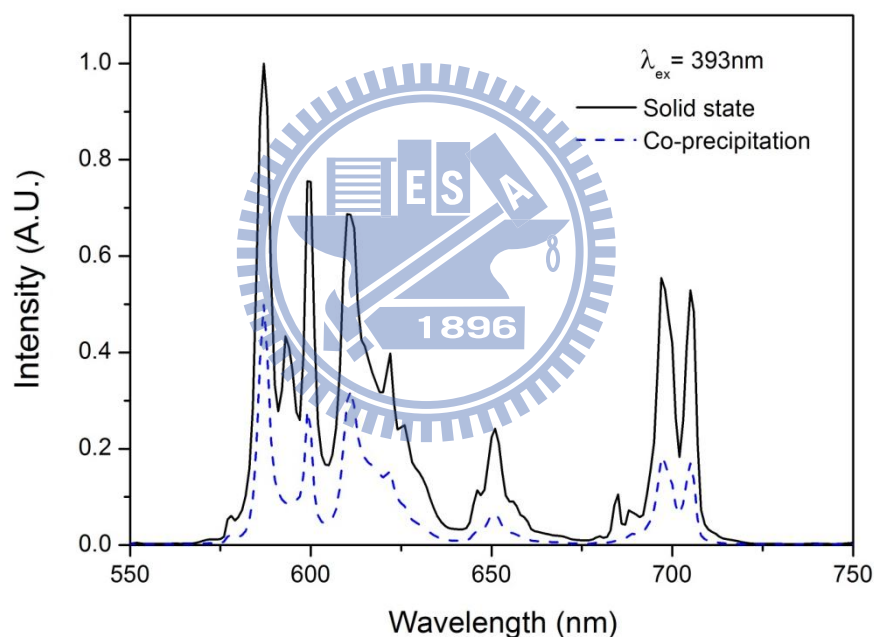


圖 5-11. 不同合成方法製備 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$ 在 $587 \text{ nm}$ 發光強度之比較

### 5-1-3 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 螢光體漫反射光譜之分析

#### 5-1-3-1 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 漫反射光譜之分析

圖 5-12 為未摻雜與  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共摻  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  螢光體漫反射光譜之比較，以硫酸鎂做為反射率 100 % 的基準。圖中波形的變化可以判斷吸收主要源自於摻入的稀土離子，在 1400~1600 nm 之間為主體晶格的振動吸收，而在 900~1050 nm 之間的吸收峰則為  $\text{Yb}^{3+}$  離子  $f \rightarrow f$  的電子躍遷。由此漫反射光譜可證明使用 980 nm 雷射可有效激發  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  螢光體。

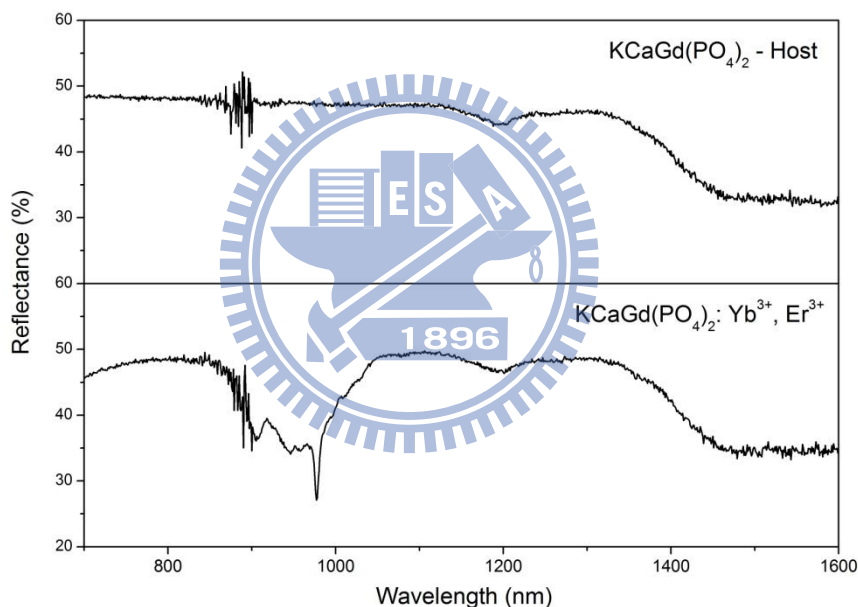


圖 5-12. 未摻雜與  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共摻  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  螢光體漫反射光譜之比較

#### 5-1-3-2 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$ 漫反射光譜之分析

圖 5-13 為未摻雜與  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  螢光體漫反射光譜之比較，實線為漫反射光譜，虛線為螢光光譜，以硫酸鎂做為反射率 100 % 的基準。圖中顯示主體吸收峰與摻雜稀土離子的吸收峰波長有所不同，由波形的變化可以判斷吸收主要源自於摻入的稀土離子。漫反射光譜中 250~300 nm 之間反射

率降低，此為電子從氧的 2p 軌域轉移到  $\text{Eu}^{3+}$  的 4f 空軌域所造成的吸收，而 350~550 nm 之間的吸收峰來自於  $\text{Eu}^{3+}$  離子 f→f 的電子躍遷。此外，圖中  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  漫反射光譜的吸收峰與激發光譜的吸收峰大致相同，再次驗證受激發的是稀土離子而非主體本身。主體在可見光區無明顯吸收峰，可確定此主體在可見光區並無任何吸收，此螢光體能經由直接激發活化中心 ( $\text{Eu}^{3+}$ ) 而發光。

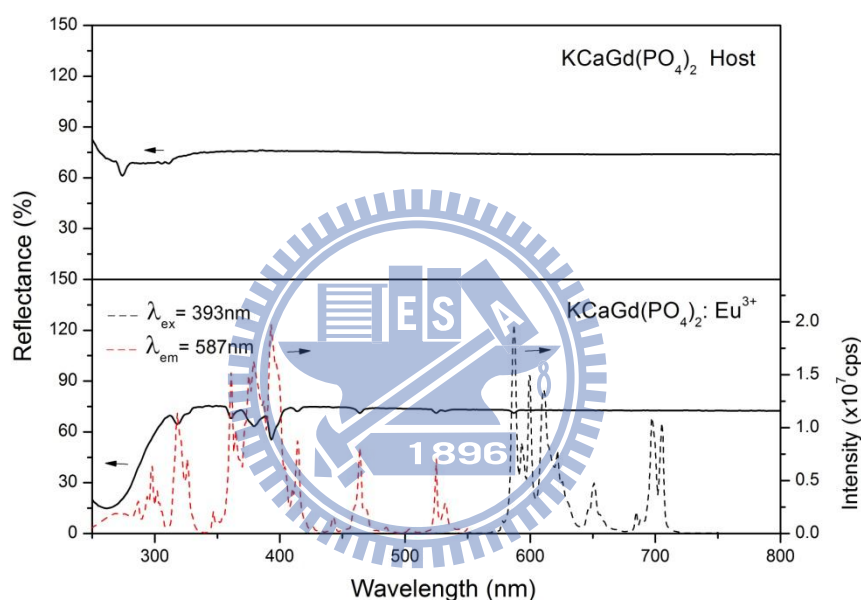


圖 5-13. 未摻雜與  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  螢光體漫反射光譜之比較

## 5-2 KSrGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 合成與發光特性之研究

### 5-2-1 KSrGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 螢光體合成條件與晶相分析之研究

圖 5-14 為不同的合成溫度所製備的 KSrGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 主體 X 光粉末繞射圖譜之比較。從圖譜分析可得知在 1000°C~1100°C 間燒結八小時可合成出純 KSrGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 相，當溫度升高至 1200°C 反應八小時會出現雜相，故以 1100°C 燒結八小時作為合成摻雜 Eu<sup>3+</sup>(Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) 離子螢光體的條件。

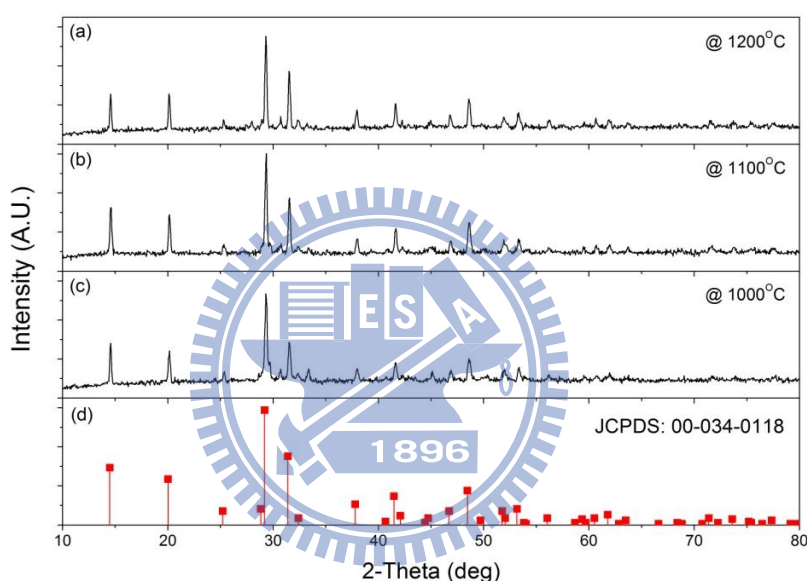


圖 5-14. 不同溫度下所合成的 KSrGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 主體 XRD 圖譜比較：  
(a) 1200°C (b) 1100°C (c) 1000°C (d) JCPDS: 00-034-0118

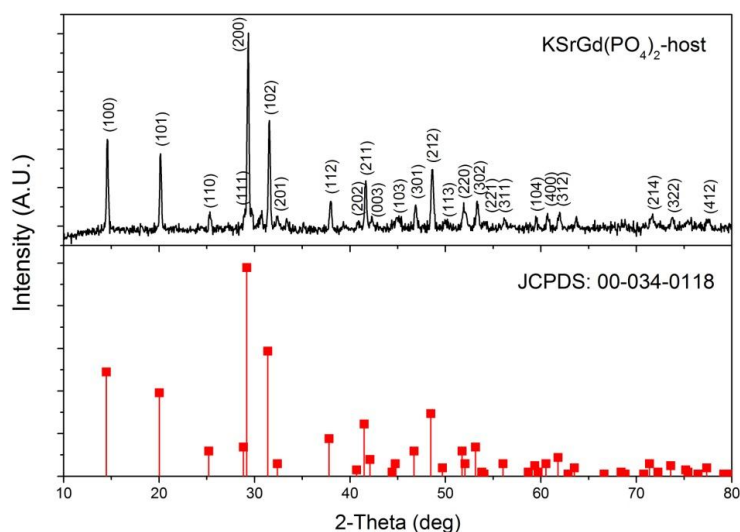


圖 5-15. KSrGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 在 1100°C 下合成的 X 光粉末繞射圖譜



$\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2$  在  $1100^\circ\text{C}$  下合成的 X 光粉末繞射圖譜與 JCPDS 00-034-0118

化合物 XRD 圖譜比較如圖 5-15 所示。

圖 5-16 為固定  $\text{Er}^{3+}$  摻雜濃度為 1.0 mol%，不同濃度  $\text{Yb}^{3+}$  摻雜分別對  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  螢光體精算晶格常數與晶格體積關係圖。隨著半徑較  $\text{Gd}^{3+}$  小的  $\text{Yb}^{3+}$  離子取代濃度增加，晶格常數與晶格體積皆呈逐漸減小的趨勢。

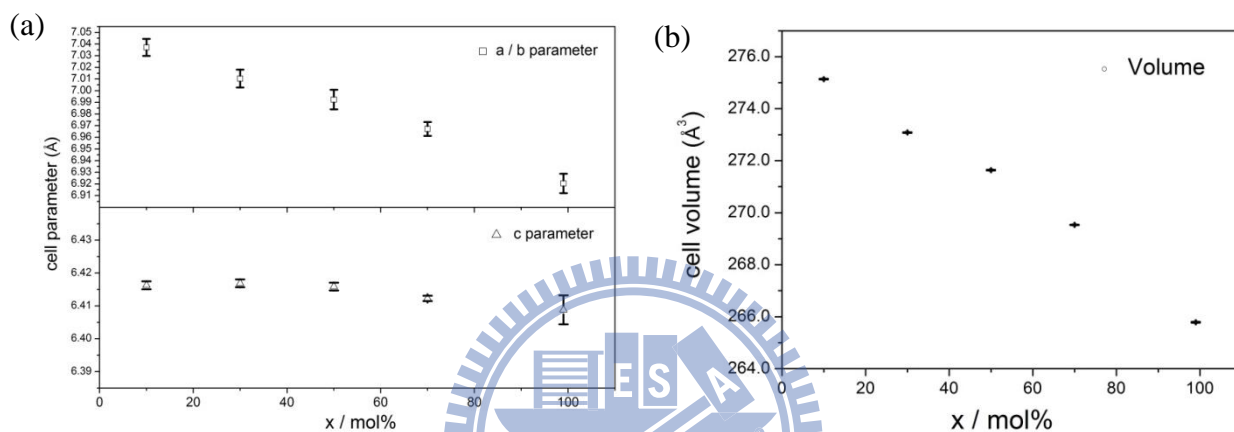


圖 5-16. (a)  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$  晶格常數與  $\text{Yb}^{3+}$  濃度之關係；  
(b)  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$  晶格體積與  $\text{Yb}^{3+}$  濃度之關係

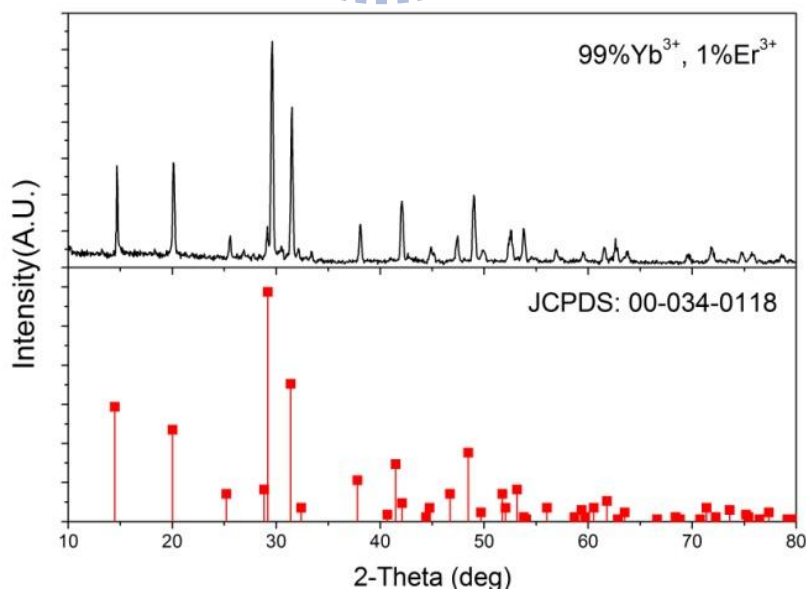


圖 5-17.  $\text{KSrYb}_{0.99}\text{Er}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$  螢光體 X 光粉末繞射圖譜

圖 5-17 為以 99%  $\text{Yb}^{3+}$ , 1%  $\text{Er}^{3+}$  的比例完全取代  $\text{Gd}^{3+}$  離子的  $\text{KSrYb}_{0.99}\text{Er}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$  螢光體之 X 光繞射圖譜，發現整體結構並無改變，其繞射圖譜略往高角度偏移。

圖 5-18 (a) 為  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$  螢光體晶格常數與  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜濃度之關係。由於  $\text{Eu}^{3+}$  離子半徑和  $\text{Gd}^{3+}$  離子相近，因此隨著  $\text{Eu}^{3+}$  離子摻雜的濃度增加，晶格常數變化不顯著，但晶格體積則明顯隨著  $\text{Eu}^{3+}$  離子摻雜濃度增高而變大，如圖 5-18(b) 所示。

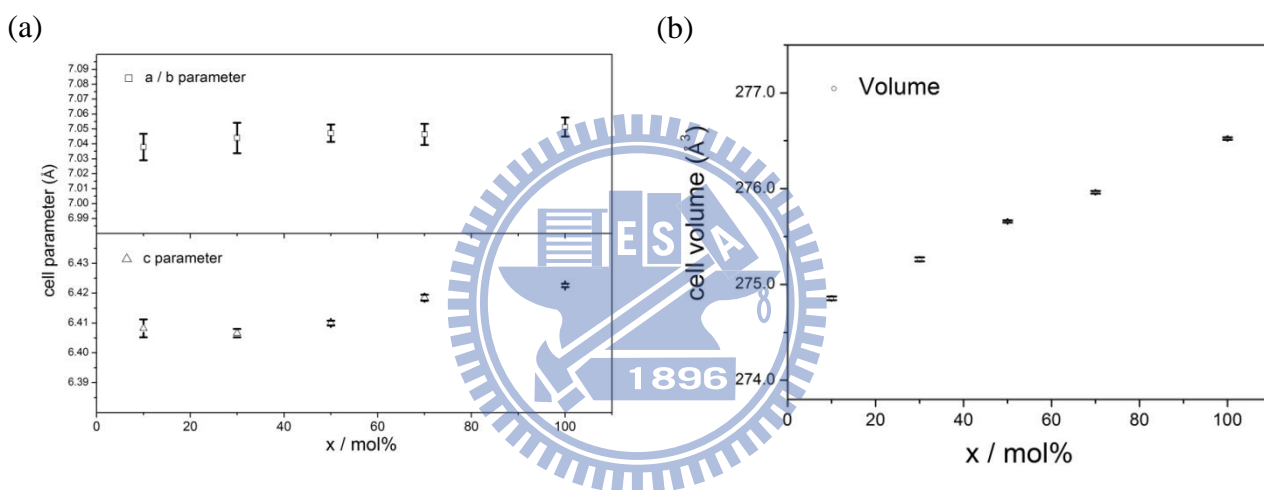


圖 5-18. (a)  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Eu}^{3+}$  晶格常數與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度之關係；  
(b)  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Eu}^{3+}$  晶格體積與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度之關係

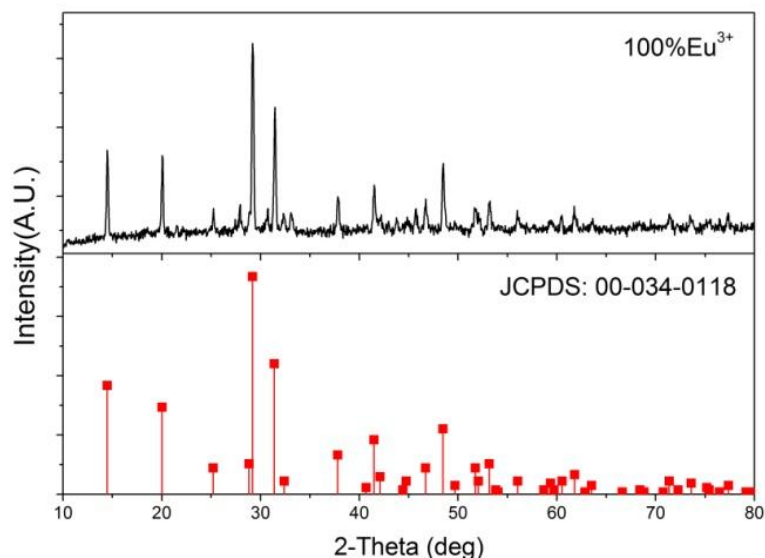


圖 5-19.  $\text{KSrEu}(\text{PO}_4)_2$  螢光體 X 光粉末繞射圖譜

圖 5-19 為  $\text{Eu}^{3+}$  離子 100% 完全取代  $\text{Gd}^{3+}$  離子的  $\text{KCaEu}(\text{PO}_4)_2$  螢光體之 X 光繞射圖譜，發現整體的結構並無改變，其繞射圖譜略往低角度偏移。

## 5-2-2 $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2$ 螢光體發光機制與光譜解析

### 5-2-2-1 $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 發光機制與光譜解析

圖 5-20 顯示在 980 nm 波長激發下， $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  離子摻雜  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2$  之放射光譜。在 980 nm 雷射激發下， $\text{Yb}^{3+}$  離子進行  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  的躍遷，並將吸收的能量傳遞給  $\text{Er}^{3+}$ ，使  $\text{Er}^{3+}$  從基態躍遷到與  $\text{Yb}^{3+}$  的  $^2\text{F}_{5/2}$  能階相近的  $^4\text{I}_{11/2}$  激發態；另一個  $\text{Yb}^{3+}$  吸收第二個 980 nm 光子能量，共振傳遞給已處於激發態的  $\text{Er}^{3+}$ ，使之躍遷到更高的  $^4\text{F}_{7/2}$  能階，經由一小段非輻射緩解至  $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$  能階，因此可以觀察到在綠光區在 520 nm  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  躍遷、530~560 nm 為主的  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  的放射峰群；而紅光區在 630~680 nm 間的  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  放射峰群，主要來自位於  $^4\text{I}_{11/2}$  激發態的  $\text{Er}^{3+}$  經由非輻射緩解至  $^4\text{I}_{13/2}$  能階，再吸收第二個來自於  $\text{Yb}^{3+}$  的能量後躍遷至  $^4\text{F}_{9/2}$  能階，亦有一部分是來自於  $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$  的多聲子緩解至  $^4\text{F}_{9/2}$ 。

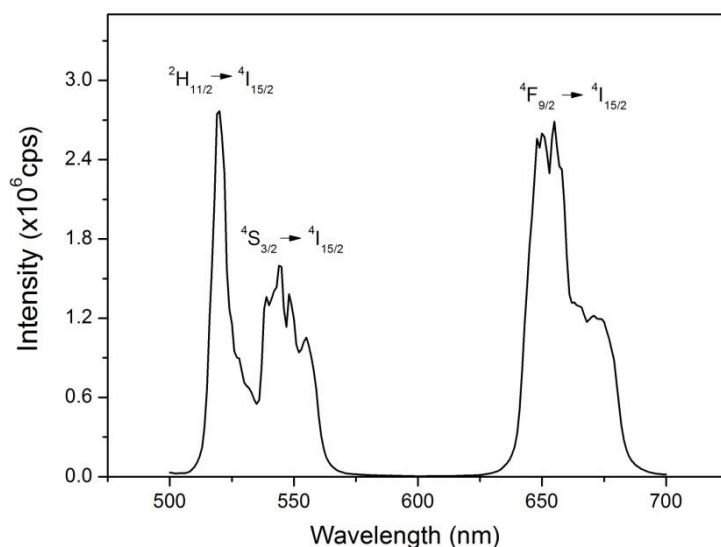


圖 5-20.  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  螢光體之放射光譜圖

本研究顯示  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  放射波長 500~560 nm 之綠光，最佳放射波峰值為 520 nm，同時放射波長 630~680 nm 之紅光，其最佳放射波峰值為 655 nm。 $\text{Er}^{3+}$  濃度固定為 1mol%， $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  在 520 nm、655 nm 發光強度分別與  $\text{Yb}^{3+}$  濃度摻雜之關係如圖 5-21 所示。

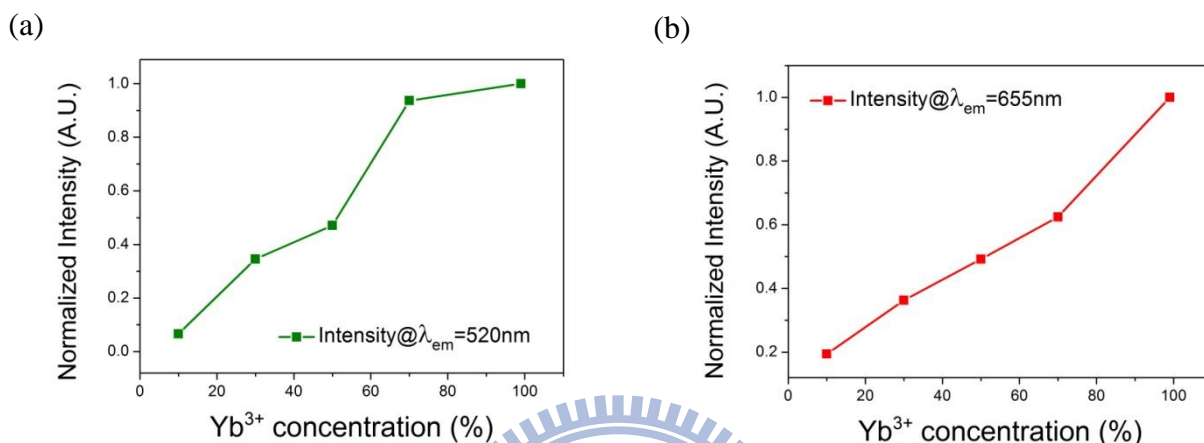


圖 5-21. (a)  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$  在 520 nm 發光強度與  $\text{Yb}^{3+}$  濃度之關係；  
(b)  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$  在 655 nm 發光強度與  $\text{Yb}^{3+}$  濃度之關係

### 5-2-2-2 $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$ 發光機制與光譜解析

圖 5-22 為  $\text{Eu}^{3+}$  離子摻雜  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2$  之光致激發與放射光譜。激發光譜分析顯示由一個氧 2p 軌域到  $\text{Eu}^{3+}$  的 4f 電荷遷移帶與數個源於  $\text{Eu}^{3+}$  離子 f→f 的電子躍遷吸收峰所構成，最佳激發波長峰值為 393 nm；放射光譜包含 580 nm 的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  躍遷，590~600 nm 為主的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  放射峰群，以及波長 610~630 nm 間的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  放射峰群。由於  $\text{Eu}^{3+}$  在此主體中佔據反轉對稱格位，與磁偶極遷移特性有關的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  放射強度會增強，相對地與電偶極遷移特性相關的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  放射強度會減弱。

本實驗在  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$  中發現放射波長範圍為紅光區 580~730 nm，最佳放射波長峰值為 587 nm。圖 5-23 為  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Eu}^{3+}$  在 587 nm 發光

強度與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度摻雜之關係，發現放光強度隨著  $\text{Eu}^{3+}$  離子的摻雜濃度增加而增強，當  $\text{Eu}^{3+}$  離子完全取代  $\text{Gd}^{3+}$  離子時有最佳的放光強度，推測是由於在此主體結構中，三價  $\text{Gd}^{3+}$  離子與二價的  $\text{Sr}^{2+}$  離子皆與周圍 8 個  $\text{O}^{2-}$  配位，當  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜取代  $\text{Gd}^{3+}$  格位時，所形成的  $[\text{EuO}_8]$  多面體將  $\text{Eu}^{3+}$  離子互相隔絕，且同一格位中亦具有  $[\text{SrO}_8]$  多面體，造成  $\text{Eu}^{3+}$  離子間較不容易發生能量傳遞而造成濃度淬滅的現象。

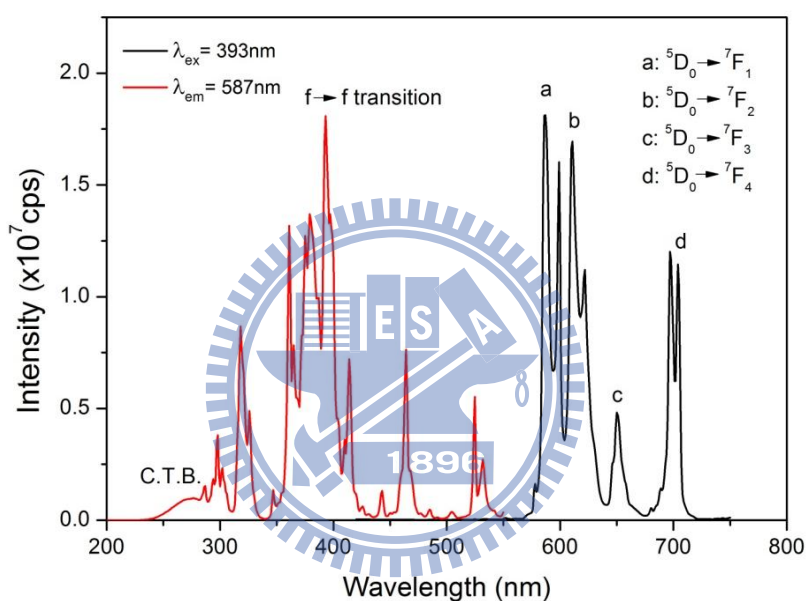


圖 5-22.  $\text{K Sr Gd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$  螢光體之激發與放射光譜

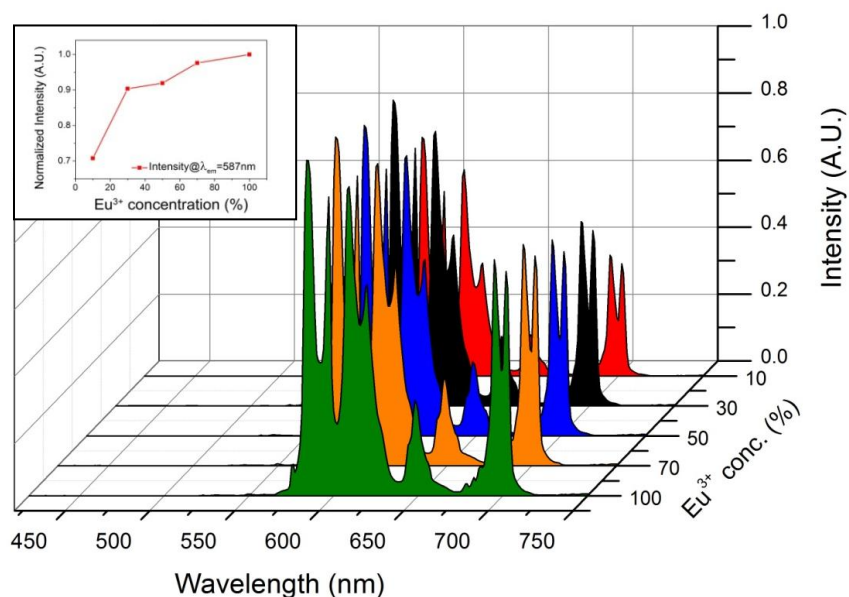


圖 5-23.  $\text{K Sr Gd}(\text{PO}_4)_2: x\% \text{Eu}^{3+}$  在 587 nm 發光強度與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度之關係

### 5-2-3 K<sub>2</sub>SrGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 螢光體漫反射光譜之分析

#### 5-2-3-1 K<sub>2</sub>SrGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 漫反射光譜之分析

圖 5-24 為未摻雜與 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 共摻 K<sub>2</sub>SrGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 螢光體漫反射光譜之比較，以硫酸鎂做為反射率 100 % 的基準。圖中波形的變化可以判斷吸收主要源自於摻入的稀土離子，在 1400~1600 nm 之間為主體晶格的振動吸收，而在 900~1050 nm 之間的吸收峰則為 Yb<sup>3+</sup> 離子 f→f 的電子躍遷。由此漫反射光譜可證明使用 980 nm 雷射可有效激發 K<sub>2</sub>SrGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 螢光體。

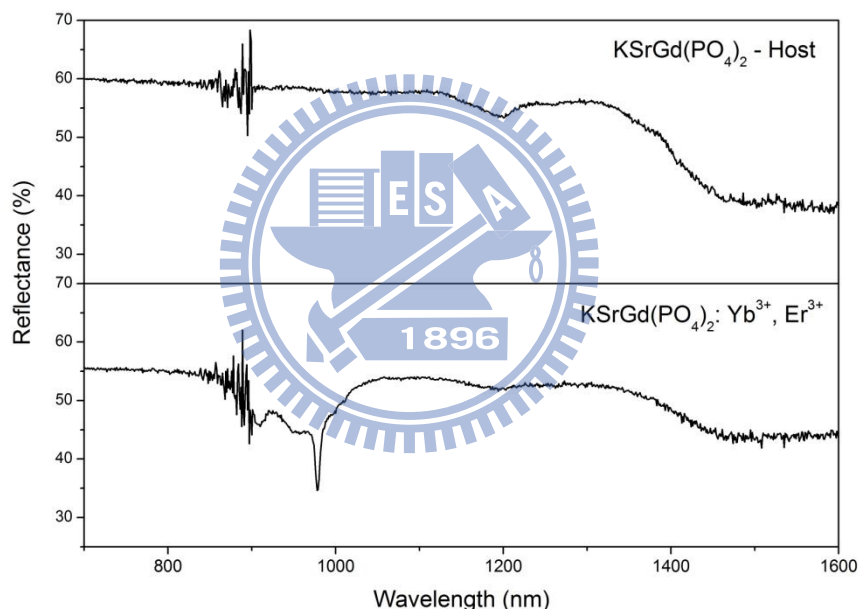


圖 5-24. 未摻雜與 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 共摻 K<sub>2</sub>SrGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 螢光體漫反射光譜之比較

#### 5-2-3-2 K<sub>2</sub>SrGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> 漫反射光譜之分析

圖 5-25 為未摻雜與 Eu<sup>3+</sup> 摻雜 K<sub>2</sub>SrGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 螢光體漫反射光譜之比較，實線為漫反射光譜，虛線為螢光光譜，以硫酸鎂做為反射率 100 % 的基準。圖中顯示主體吸收峰與摻雜稀土離子的吸收峰波長有所不同，由波形的變化可以判斷吸收主要源自於摻入的稀土離子。漫反射光譜中 250~300 nm 之間反射

率降低，此為電子從氧的 2p 軌域轉移到  $\text{Eu}^{3+}$  的 4f 空軌域所造成的吸收，而 350~550 nm 之間的吸收峰來自於  $\text{Eu}^{3+}$  離子 f→f 的電子躍遷。此外，圖中  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$  漫反射光譜的吸收峰與激發光譜的吸收峰大致相同，再次驗證受激發的是稀土離子而非主體本身。主體在可見光區無明顯吸收峰，可確定此主體在可見光區並無任何吸收，此螢光體能經由直接激發活化中心( $\text{Eu}^{3+}$ )而發光。

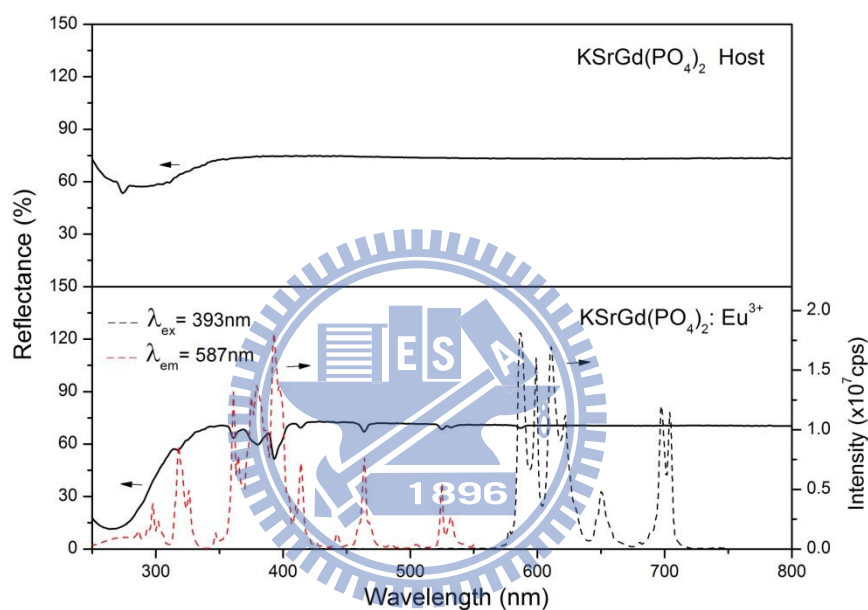


圖 5-25. 未摻雜與  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2$  螢光體漫反射光譜之比較

### 5-3 $Y_2BaZnO_5$ 合成與發光特性之研究

#### 5-3-1 $Y_2BaZnO_5$ 螢光體合成條件與晶相分析之研究

圖 5-26 為不同的合成溫度所製備的  $Y_2BaZnO_5$  之 XRD 圖譜，在  $1250^\circ\text{C}$  ~ $1350^\circ\text{C}$  間可合成純  $Y_2BaZnO_5$  相，其中以  $1350^\circ\text{C}$  反應八小時的繞射峰強度較強，推測在此溫度下燒結所得的產物結晶性較佳，當溫度再加高至  $1400^\circ\text{C}$  時，發現產物已呈熔融態附著於坩堝底部，因此之後皆以  $1350^\circ\text{C}$  反應八小時的合成條件來進行  $Eu^{3+}$  ( $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ) 離子的摻雜。

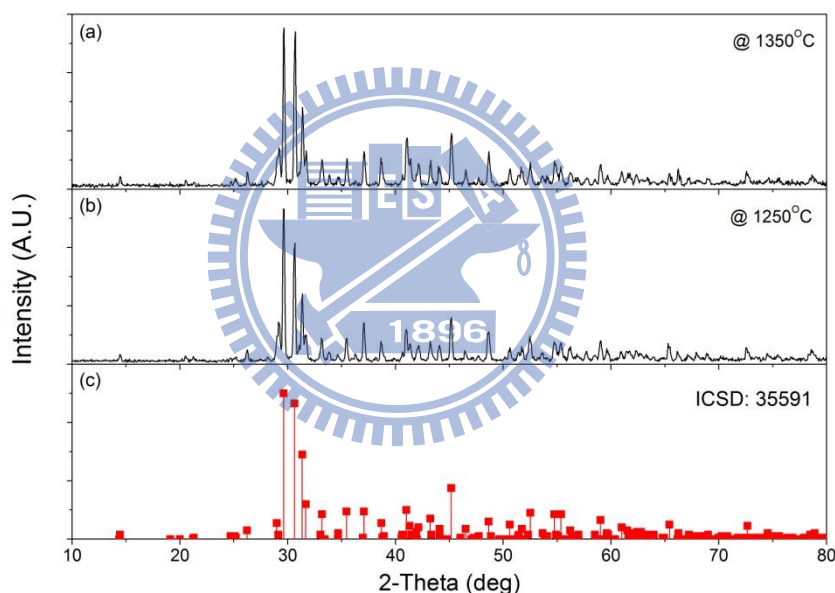


圖 5-26. 不同溫度所合成的  $Y_2BaZnO_5$  主體 XRD 圖譜比較：  
(a)  $1350^\circ\text{C}$  (b)  $1250^\circ\text{C}$  (c) ICSD: 35591

$Y_2BaZnO_5$  在  $1350^\circ\text{C}$  下合成的 X 光粉末繞射圖譜與 ICSD 35591 化合物 XRD 圖譜比較如圖 5-27 所示。圖 5-28 為固定  $Er^{3+}$  摻雜濃度為 1.0 mol%，不同濃度  $Yb^{3+}$  摻雜分別對  $Y_2BaZnO_5: Yb^{3+}, Er^{3+}$  螢光體精算晶格常數與晶格體積關係圖。隨著半徑較  $Y^{3+}$  小的  $Yb^{3+}$  離子取代濃度增加，晶格常數與晶格體積皆呈逐漸減小的趨勢。



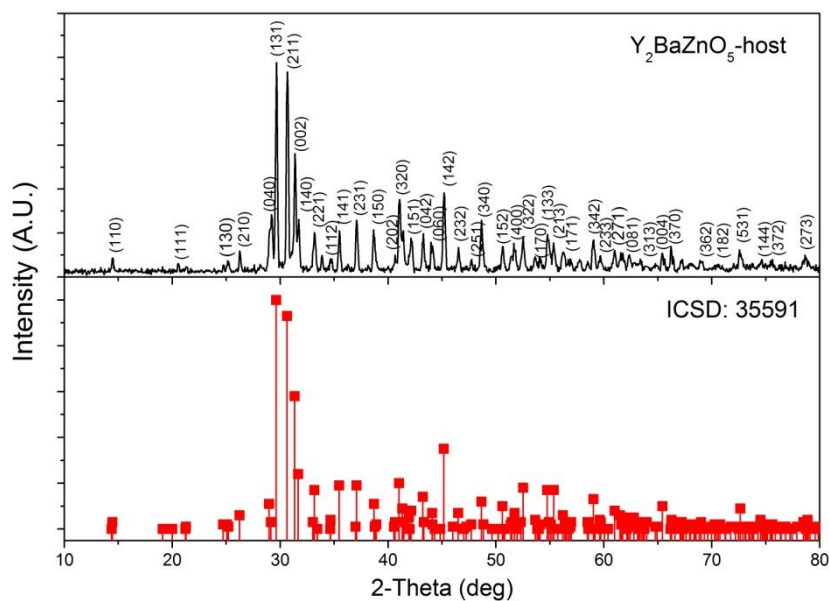
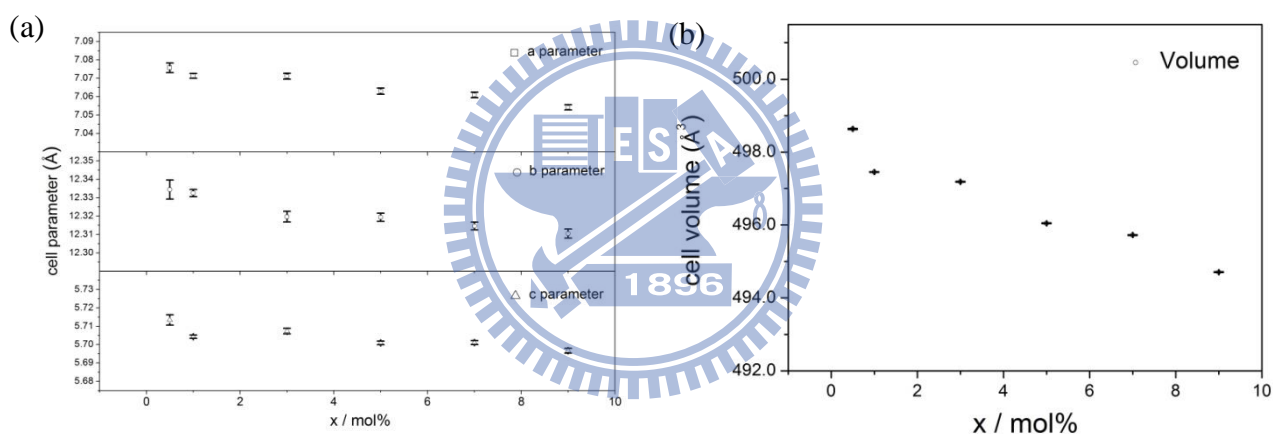
圖 5-27.  $Y_2BaZnO_5$  在  $1350^\circ C$  下合成的 X 光粉末繞射圖譜

圖 5-28. (a)  $Y_2BaZnO_5$ : x%  $Yb^{3+}$ , 1%  $Er^{3+}$  晶格常數與  $Yb^{3+}$  濃度之關係；  
 (b)  $Y_2BaZnO_5$ : x%  $Yb^{3+}$ , 1%  $Er^{3+}$  晶格體積與  $Yb^{3+}$  濃度之關係

圖 5-29 為綠光和紅光放光強度最佳比例  $Y_2BaZnO_5$ : 3%  $Yb^{3+}$ , 1%  $Er^{3+}$ 、  
 $Y_2BaZnO_5$ : 7%  $Yb^{3+}$ , 3%  $Er^{3+}$  的 X 光繞射圖譜，發現當主體摻雜入稀土活化劑  
 後，並不影響整體的結構。

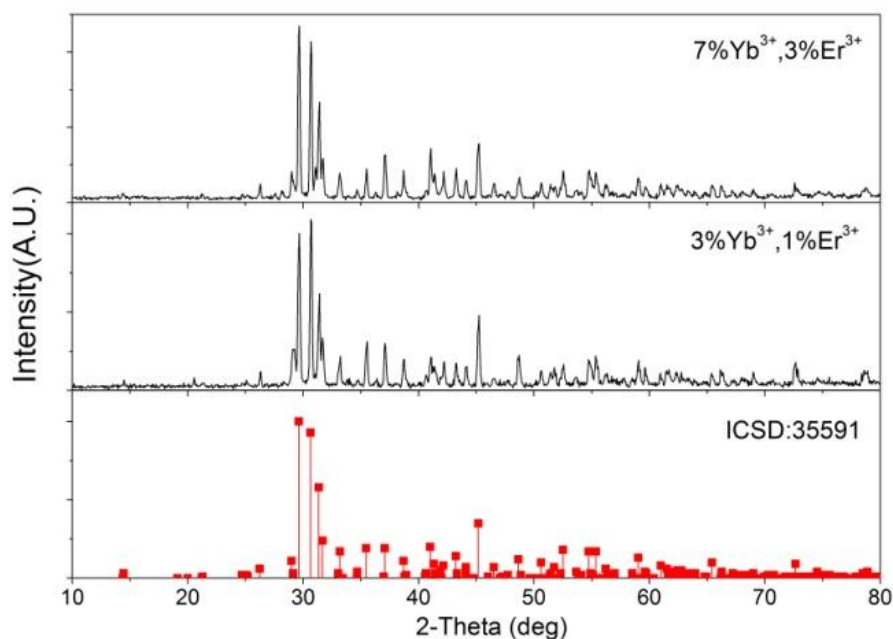


圖 5-29. 不同比例  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  離子摻雜  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  螢光體的 X 光粉末繞射圖譜

圖 5-30 不同濃度  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜分別對  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$  螢光體精算晶格常數與晶格體積關係圖。隨著半徑較  $\text{Y}^{3+}$  大的  $\text{Eu}^{3+}$  離子取代濃度增加，晶格常數與晶格體積皆呈逐漸增大的趨勢。

圖 5-31 為不同比例  $\text{Eu}^{3+}$  離子摻雜  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  螢光體的 X 光繞射圖譜，發現當主體摻雜入稀土活化劑後，並不影響整體的結構。

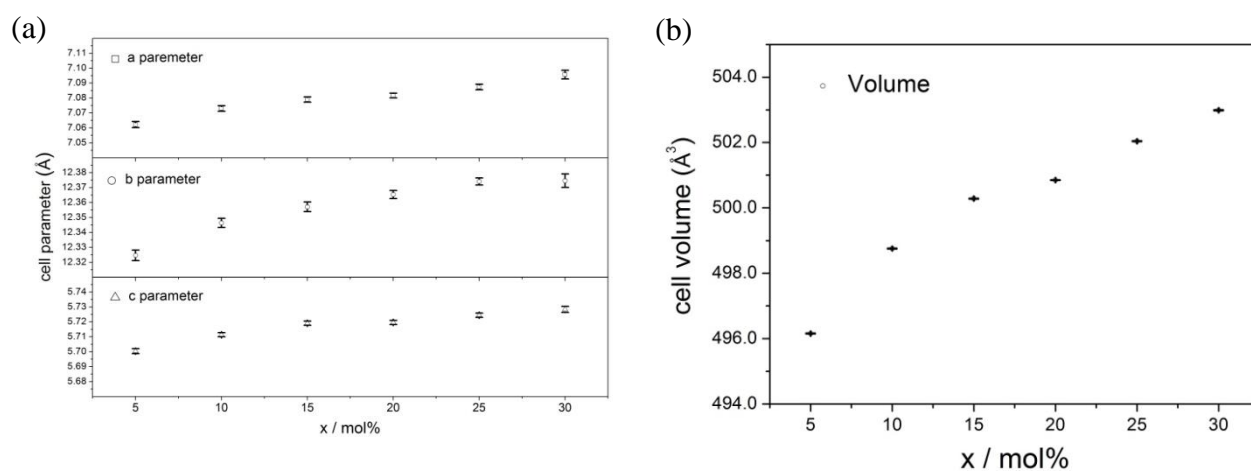


圖 5-30. (a)  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{x}\%\text{Eu}^{3+}$  晶格常數與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度之關係；  
(b)  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{x}\%\text{Eu}^{3+}$  晶格體積與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度之關係

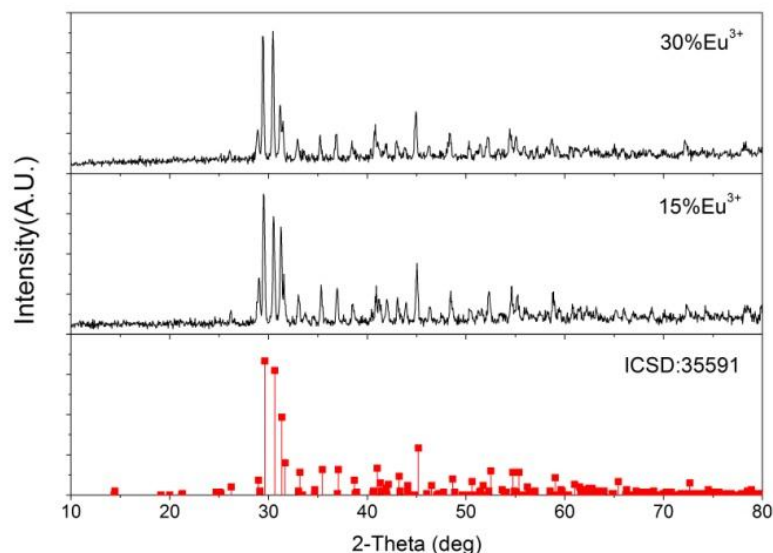


圖 5-31. 不同比例  $\text{Eu}^{3+}$  離子摻雜  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  螢光體的 X 光粉末繞射圖譜

### 5-3-2 $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$ 螢光體發光機制與光譜解析

#### 5-3-2-1 $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 發光機制與光譜解析

圖 5-32 顯示在 980 nm 波長激發下， $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共摻  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  之放射光譜，由於  $\text{Yb}^{3+}$  強烈  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  的躍遷吸收，所吸收的能量傳遞給  $\text{Er}^{3+}$ ，造成  $\text{Er}^{3+}$  躍遷至與  $\text{Yb}^{3+}$  的  $^2\text{F}_{5/2}$  能階相近的  $^4\text{I}_{11/2}$  激發態，另一個  $\text{Yb}^{3+}$  吸收第二個 980 nm 光子能量，共振傳遞給已處於激發態的  $\text{Er}^{3+}$ ，使之躍遷到更高的  $^4\text{F}_{7/2}$  能階，經由一小段非輻射緩解至  $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$  能階，因此可以觀察到在綠光區在 520~540 nm  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  躍遷、540~560 nm 為主的  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  的放射峰群；而紅光區在 630~680 nm 間的  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  放射峰群，主要來自位於  $^4\text{I}_{11/2}$  激發態的  $\text{Er}^{3+}$  經由非輻射緩解至  $^4\text{I}_{13/2}$  能階，再吸收第二個來自於  $\text{Yb}^{3+}$  的能量後躍遷至  $^4\text{F}_{9/2}$  能階，亦有一部分是來自於  $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$  的多聲子緩解至  $^4\text{F}_{9/2}$ 。

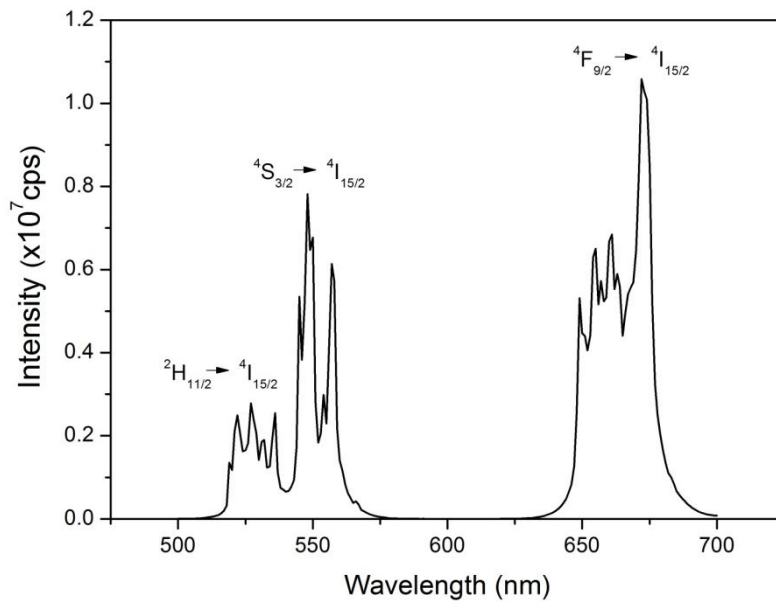


圖 5-32.  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  螢光體放射光譜

本研究顯示  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  放射波長 500~560 nm 之綠光，最佳放射波峰值為 548 nm，同時放射波長 630~680 nm 之紅光，其最佳放射波峰值為 672 nm。 $\text{Er}^{3+}$  濃度固定為 1mol%、3mol%， $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  分別在 548 nm、672 nm 發光強度與  $\text{Yb}^{3+}$  濃度摻雜之關係如圖 5-33。

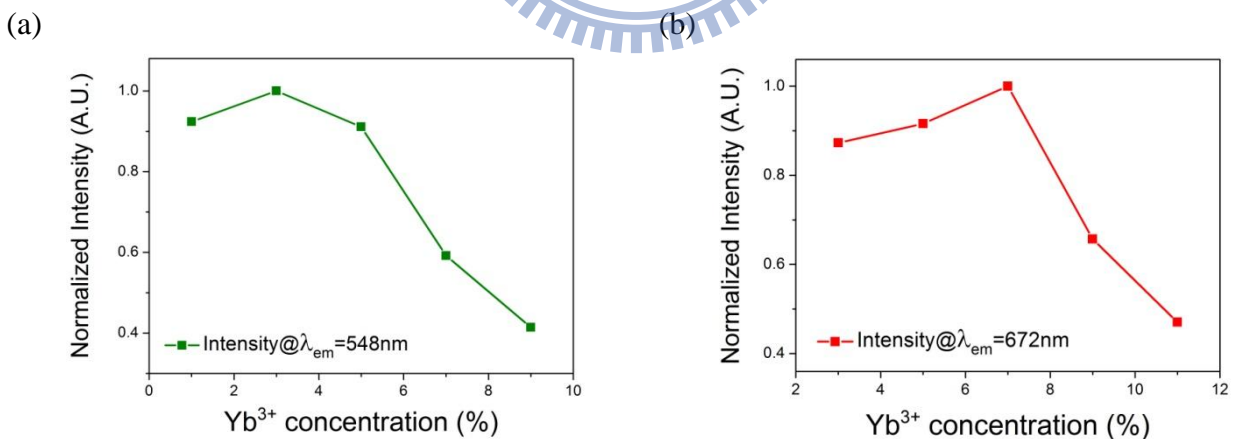


圖 5-33. (a)  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5: x\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$  在 548 nm 發光強度與  $\text{Yb}^{3+}$  濃度之關係；  
(b)  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5: x\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$  在 672 nm 發光強度與  $\text{Yb}^{3+}$  濃度之關係

### 5-3-2-2 $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5: \text{Eu}^{3+}$ 發光機制與光譜解析

圖 5-34 為  $\text{Eu}^{3+}$  離子摻雜  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  之光致激發與放射光譜。激發光譜分析顯示由一個氧 2p 軌域到  $\text{Eu}^{3+}$  的 4f 電荷遷移帶與數個源於  $\text{Eu}^{3+}$  離子 f→f 的電子躍遷吸收峰所構成，最佳激發波長峰值為 395 nm；放射光譜顯示在 580 nm 的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  躍遷，590~600 nm 為主的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  放射峰群，以及波長 610~630 nm 間的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  放射峰群。由於  $\text{Eu}^{3+}$  離子對於格位對稱的改變非常靈敏，只要所佔據格位稍偏離反轉對稱，放射光譜會呈現明顯的改變。在本系列螢光體中， $\text{Eu}^{3+}$  佔據非反轉對稱格位，因此電偶極轉移的可能性大增，放射光譜波形大致相似，但放射光譜中與電偶極遷移特性有關的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  放射強度會增強，與磁偶極遷移特性相關的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  放射強度相對較弱。

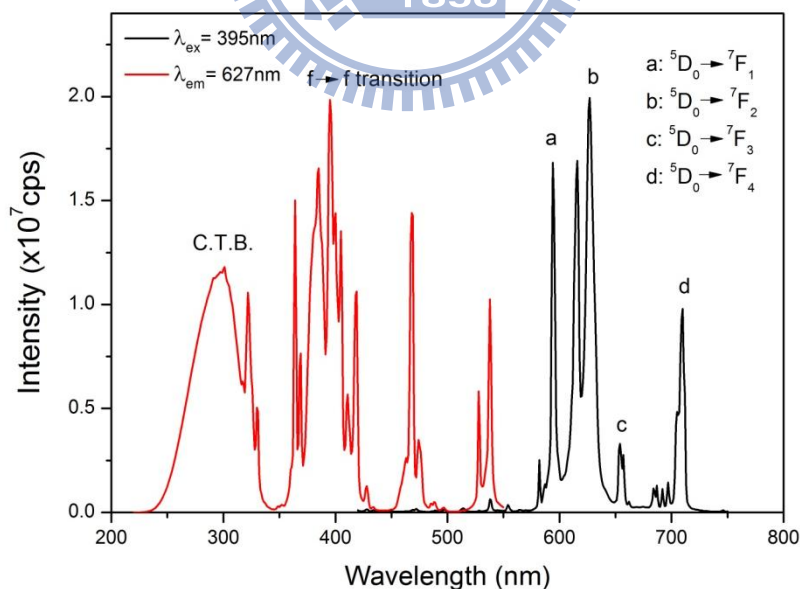


圖 5-34.  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5: \text{Eu}^{3+}$  螢光體之激發與放射光譜

本實驗在  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5: \text{Eu}^{3+}$  中發現放射波長範圍為紅光區 580~730 nm，最佳放射波長峰值為 627 nm。圖 5-35 為  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5: x\% \text{Eu}^{3+}$  在 627 nm 發光強度

與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度摻雜之關係，當摻雜濃度達 15% 時有最佳強度，一旦摻雜濃度高於 15%，則會發生濃度淬滅現象，造成放光強度下降。

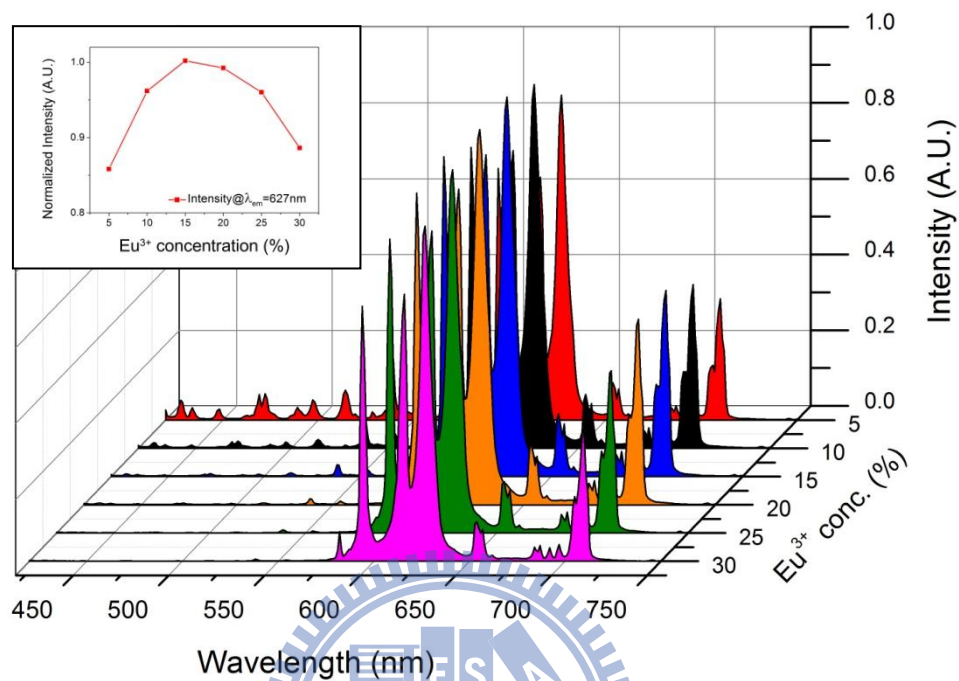


圖 5-35.  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:x\%\text{Eu}^{3+}$  在波長 627 nm 之發光強度與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度之關係

### 5-3-3 $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$ 螢光體漫反射光譜之分析

#### 5-3-3-1 $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 漫反射光譜之分析

圖 5-36 為未摻雜與  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共摻  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  螢光體漫反射光譜之比較，以硫酸鎂做為反射率 100 % 的基準。圖中波形的變化可以判斷吸收主要源自於摻入的稀土離子，在 1400~1600 nm 之間為主體晶格的振動吸收，而在 900~1050 nm 之間的吸收峰則為  $\text{Yb}^{3+}$  離子  $f \rightarrow f$  的電子躍遷。由此漫反射光譜可證明使用 980 nm 雷射可有效激發  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  螢光體。

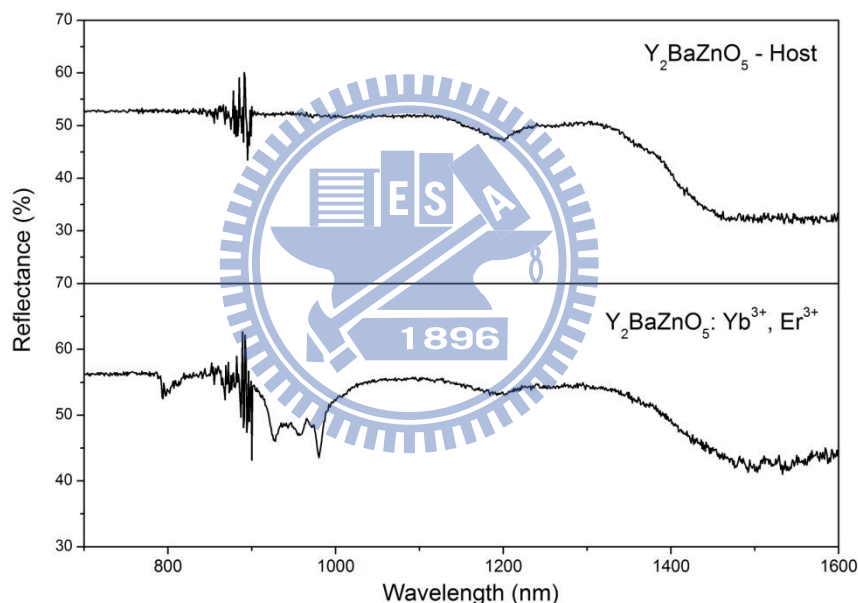


圖 5-36. 未摻雜與  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共摻  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  螢光體漫反射光譜之比較

#### 5-3-3-2 $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5: \text{Eu}^{3+}$ 漫反射光譜之分析

圖 5-37 為未摻雜與  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  螢光體漫反射光譜之比較，實線為漫反射光譜，虛線為螢光光譜，以硫酸鎂做為反射率 100 % 的基準。圖中顯示 250~380 nm 之間為主體吸收，主體吸收峰與摻雜稀土離子的吸收峰波長有所不同，由波形的變化可以判斷吸收主要源自於摻入的稀土離子。漫反射光

譜中可看到來自於  $\text{Eu}^{3+}$  離子  $f \rightarrow f$  的電子躍遷在 380~550 nm 之間的吸收峰。此外，圖中  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$  漫反射光譜的吸收峰與激發光譜的吸收峰大致相同，再次驗證受激發的是稀土離子而非主體本身。主體在可見光區無明顯吸收峰，可確定此主體在可見光區並無任何吸收，此螢光體能經由直接激發活化中心( $\text{Eu}^{3+}$ )而發光。

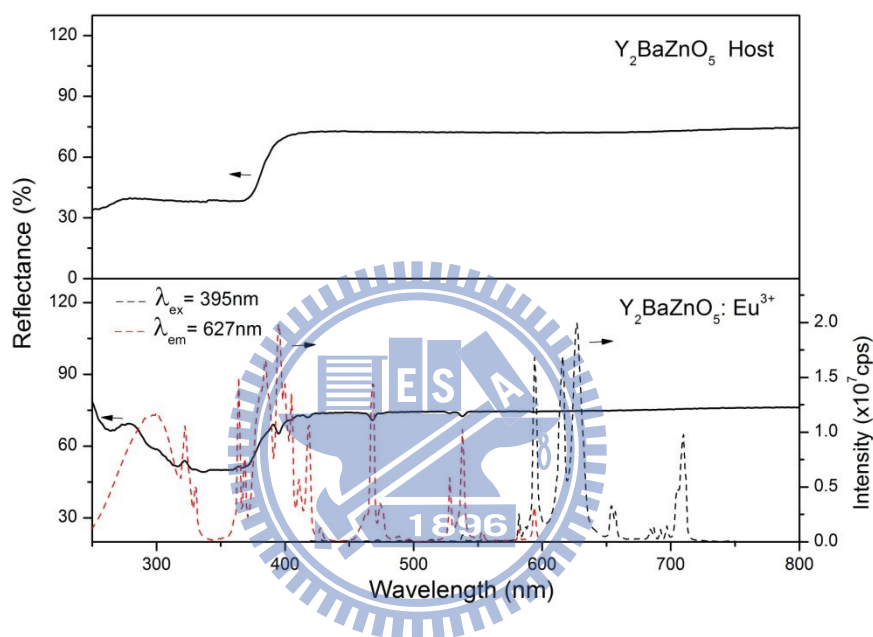


圖 5-37. 未摻雜與  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$  螢光體漫反射光譜之比較



## 5-4 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> 合成與發光特性之研究

### 5-4-1 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> 螢光體合成條件與晶相分析之研究

圖 5-38 為不同的合成溫度所製備的 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> 之 XRD 圖譜，在 1200°C ~1350°C 間可合成純 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> 相，其中以 1300°C 反應八小時的繞射峰強度較強，推測在此溫度下燒結所得的產物結晶性較佳，因此之後皆以 1300°C 反應八小時的合成條件來進行 Eu<sup>3+</sup>(Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>)離子的摻雜。

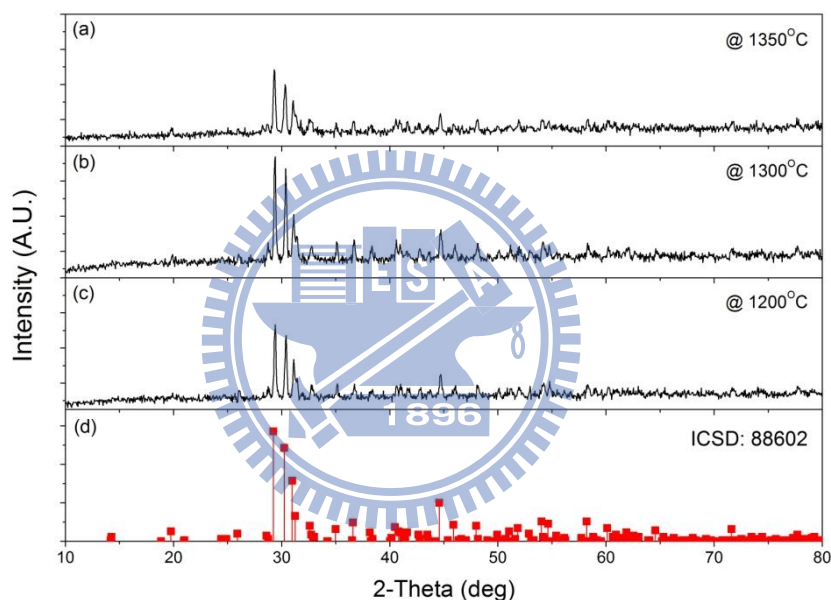


圖 5-38. 不同溫度下所合成的 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> 主體 XRD 圖譜比較：  
(a) 1350°C (b) 1300°C (c) 1200°C (d) ICSD: 88602

Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> 在 1300°C 下合成的 X 光粉末繞射圖譜與 ICSD 88602 化合物 XRD 圖譜比較如圖 5-39 所示。圖 5-40 為固定 Er<sup>3+</sup> 摻雜濃度為 1.0 mol%，不同濃度 Yb<sup>3+</sup> 摻雜分別對 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 螢光體精算晶格常數與晶格體積關係圖。隨著半徑較 Gd<sup>3+</sup> 小的 Yb<sup>3+</sup> 離子取代濃度增加，晶格常數與晶格體積皆呈逐漸減小的趨勢。

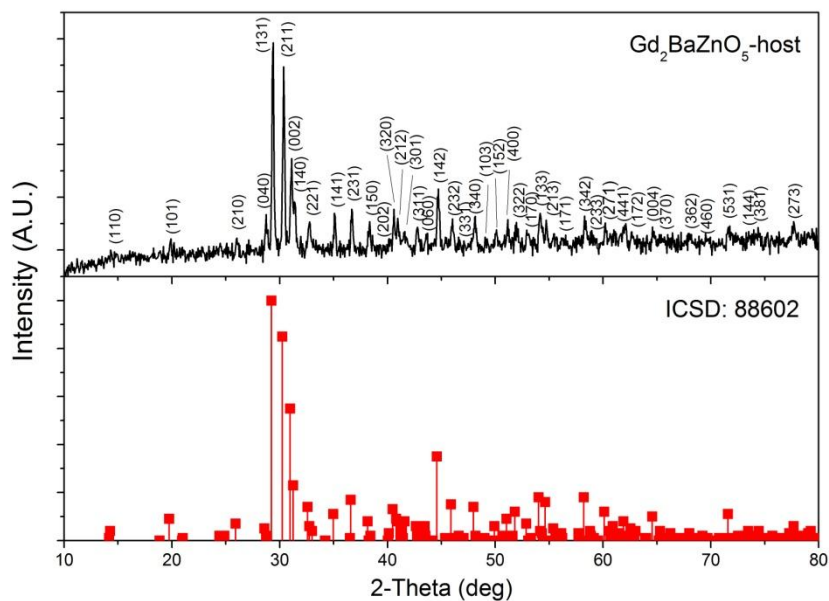


圖 5-39.  $Gd_2BaZnO_5$  在  $1300^\circ C$  下合成的 X 光粉末繞射圖譜

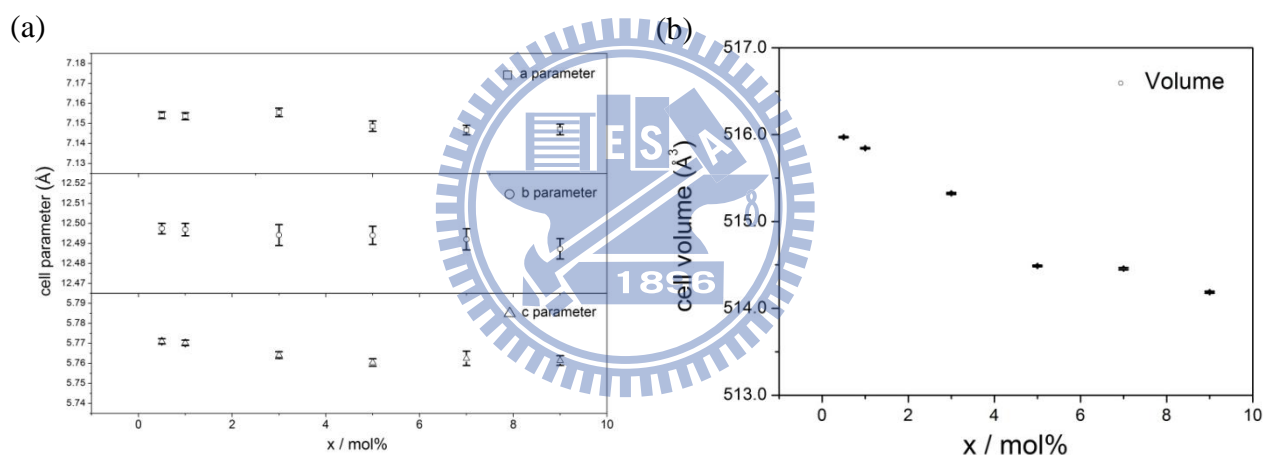


圖 5-40. (a)  $Gd_2BaZnO_5: x\% Yb^{3+}, 1\% Er^{3+}$  螢光體晶格常數與  $Yb^{3+}$  濃度之關係；  
(b)  $Gd_2BaZnO_5: x\% Yb^{3+}, 1\% Er^{3+}$  螢光體晶格體積與  $Yb^{3+}$  濃度之關係

圖 5-41 為綠光和紅光放光強度最佳比例  $Gd_2BaZnO_5: 3\% Yb^{3+}, 1\% Er^{3+}$ 、  
 $Gd_2BaZnO_5: 7\% Yb^{3+}, 3\% Er^{3+}$  的 X 光繞射圖譜，發現當主體摻雜入稀土活化劑  
後，並不影響整體的結構。

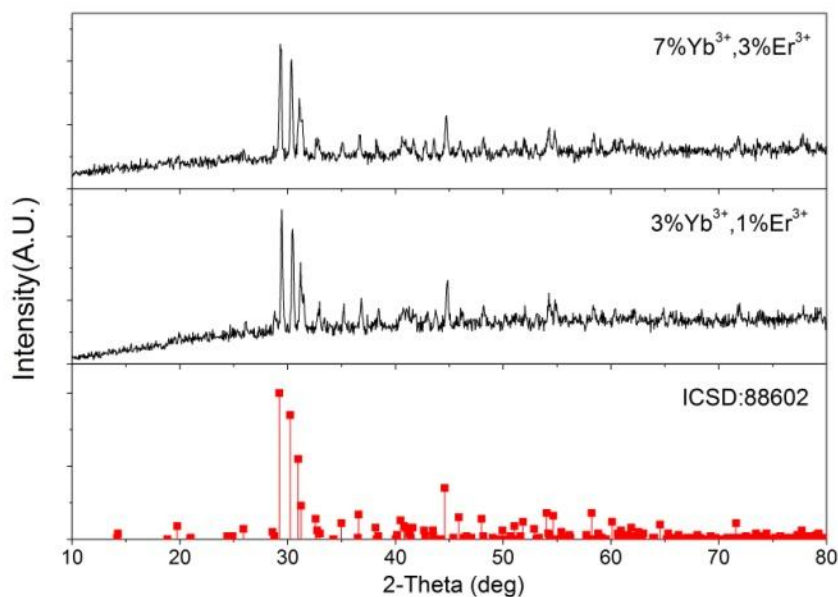


圖 5-41. 不同比例  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  離子摻雜  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$  螢光體的 X 光粉末繞射圖譜

圖 5-42 不同濃度  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜分別對  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$  螢光體精算晶格常數與晶格體積關係圖。隨著半徑較  $\text{Gd}^{3+}$  稍大的  $\text{Eu}^{3+}$  離子取代濃度增加，晶格常數與晶格體積皆呈逐漸增大的趨勢。圖 5-43 為不同濃度  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$  螢光體的 X 光繞射圖譜，發現當主體摻雜入稀土活化劑後，並不影響整體的結構。

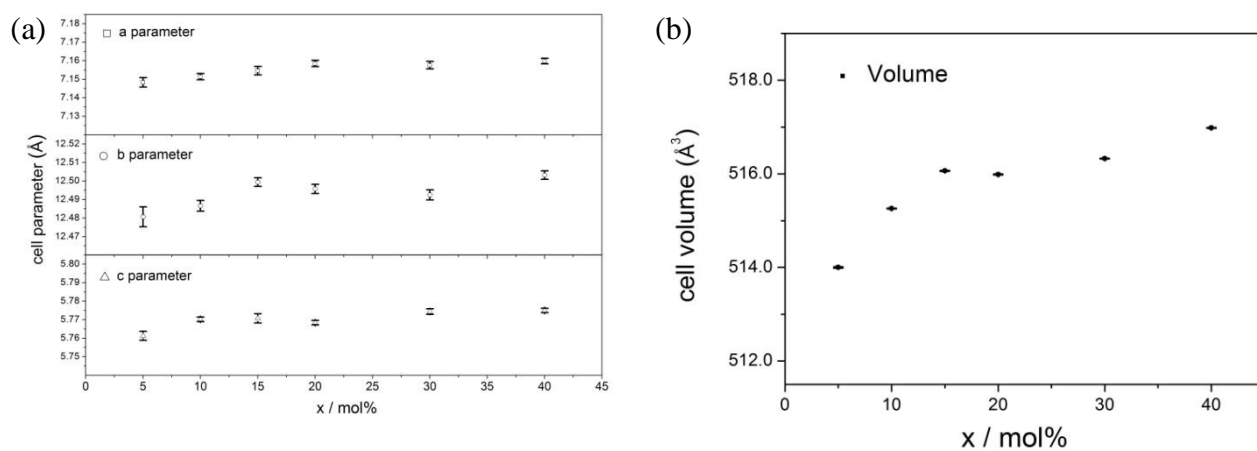


圖 5-42. (a)  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{x}\%\text{Eu}^{3+}$  晶格常數與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度之關係；  
(b)  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{x}\%\text{Eu}^{3+}$  晶格體積與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度之關係

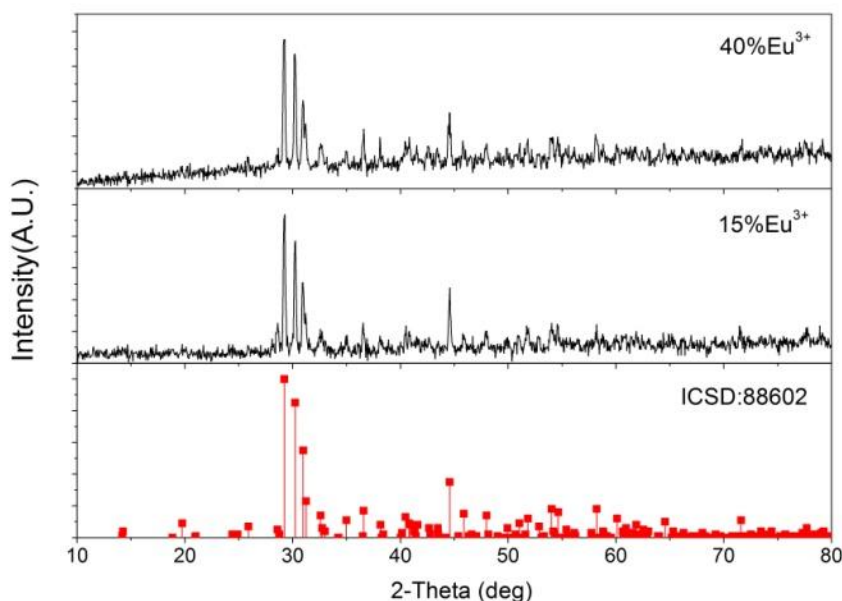


圖 5-43.不同濃度  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$  螢光體的 X 光粉末繞射圖譜

## 5-4-2 $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$ 螢光體發光機制與光譜解析

### 5-4-2-1 $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 發光機制與光譜解析

圖 5-44 顯示在 980 nm 波長激發下， $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  離子摻雜  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$  之放射光譜。在 980 nm 雷射激發下， $\text{Yb}^{3+}$  離子進行  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  的躍遷，並將吸收的能量傳遞給  $\text{Er}^{3+}$ ，使  $\text{Er}^{3+}$  從基態躍遷到與  $\text{Yb}^{3+}$  的  ${}^2\text{F}_{5/2}$  能階相近的  ${}^4\text{I}_{11/2}$  激發態，另一個  $\text{Yb}^{3+}$  吸收第二個 980 nm 光子能量，共振傳遞給已處於激發態的  $\text{Er}^{3+}$ ，使之躍遷到更高的  ${}^4\text{F}_{7/2}$  能階，經由一小段非輻射緩解至  ${}^2\text{H}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2}$  能階，因此可以觀察到在綠光區在 520~540 nm  $\text{Er}^{3+}$  的  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  躍遷、540~560 nm 為主的  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  的放射峰群；紅光區在 630~680 nm 間的  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  放射峰群，主要來自位於  ${}^4\text{I}_{11/2}$  激發態的  $\text{Er}^{3+}$  經由非輻射緩解至  ${}^4\text{I}_{13/2}$  能階，再吸收第二個來自於  $\text{Yb}^{3+}$  的能量後躍遷至  ${}^4\text{F}_{9/2}$  能階，亦有一部分是來自於  ${}^2\text{H}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2}$  的多聲子緩解至  ${}^4\text{F}_{9/2}$ 。

本研究顯示  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  放射波長 500~560 nm 之綠光，最佳放射波峰值為 548 nm，同時放射波長 630~680 nm 之紅光，其最佳放射波峰值為 673 nm。 $\text{Er}^{3+}$  固定濃度為 1mol%、3mol%， $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  分別在 548 nm、673 nm 發光強度與  $\text{Yb}^{3+}$  濃度摻雜之關係如圖 5-45。

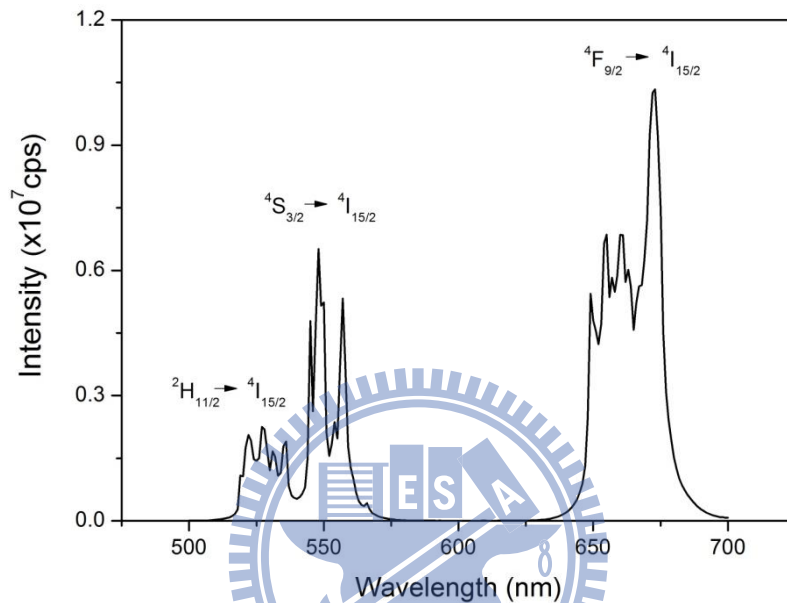


圖 5-44.  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  螢光體之放射光譜

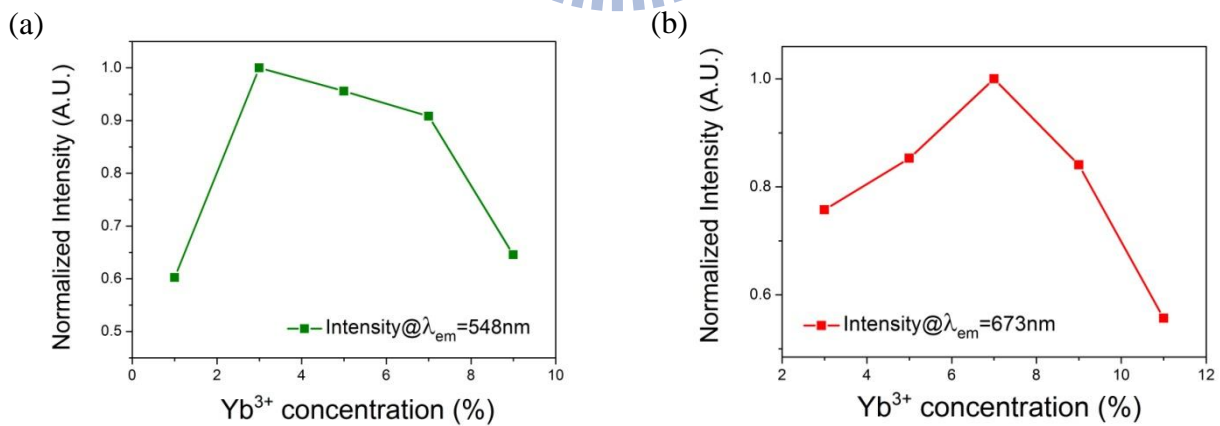


圖 5-45. (a)  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5: x\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$  在 548 nm 發光強度與  $\text{Yb}^{3+}$  濃度之關係；  
(b)  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5: x\% \text{Yb}^{3+}, 3\% \text{Er}^{3+}$  在 673 nm 發光強度與  $\text{Yb}^{3+}$  濃度之關係

### 5-3-2-2 $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 發光機制與光譜解析

圖 5-46 為  $\text{Eu}^{3+}$  離子摻雜  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$  之光致激發與放射光譜。激發光譜分析顯示由一個氧 2p 軌域到  $\text{Eu}^{3+}$  的 4f 電荷遷移帶與數個源於  $\text{Eu}^{3+}$  離子 f→f 的電子躍遷吸收峰所構成，最佳激發波長峰值為 395 nm；放射光譜顯示在 580 nm 的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  躍遷，590~600 nm 為主的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  放射峰群，以及波長 610~630 nm 間的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  放射峰群。在本系列螢光體中， $\text{Eu}^{3+}$  佔據非反轉對稱格位，因此電偶極轉移的可能性大增，放射光譜波形大致相似，但放射光譜中與電偶極遷移特性有關的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  放射強度會增強，與磁偶極遷移特性相關的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  放射強度相對較弱。本實驗在  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$  中發現放射波長範圍為紅光區 580~730 nm，最佳放射波長峰值為 626 nm。圖 5-47 為  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{x}\%\text{Eu}^{3+}$  在 626 nm 發光強度與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度摻雜之關係，當摻雜濃度達 15% 時有最佳強度，一旦摻雜濃度高於 15%，則會發生濃度淬滅現象，造成放光強度下降。

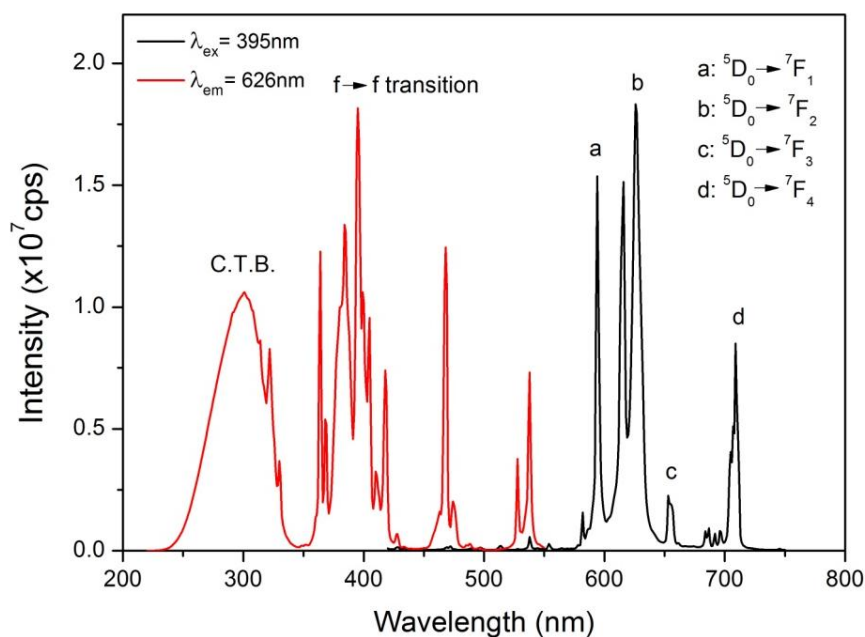


圖 5-46.  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$  螢光體之激發與放射光譜

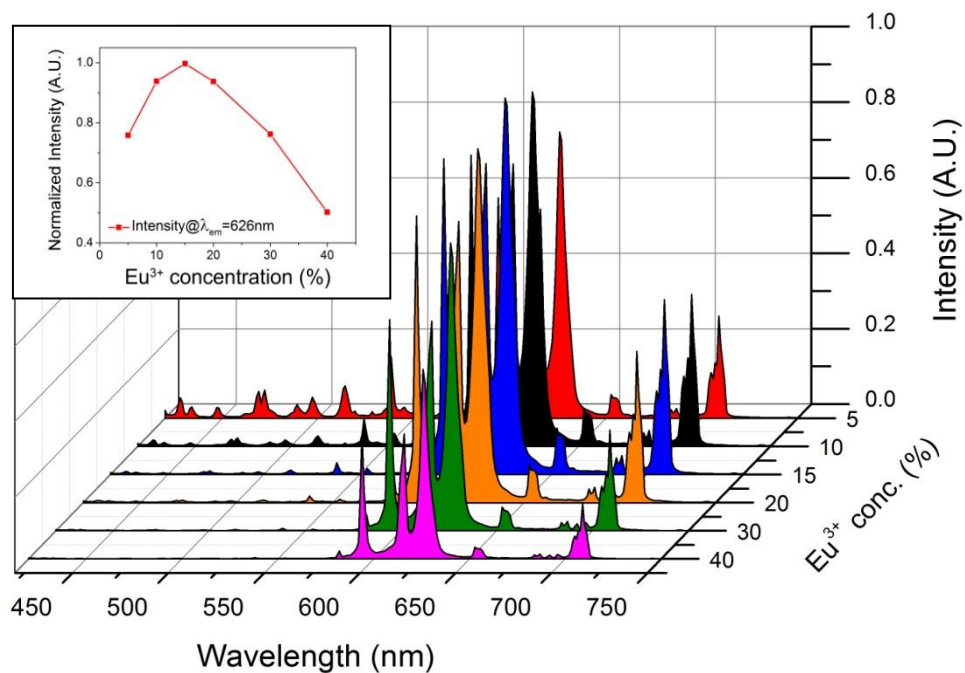


圖 5-47.  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5: x\%\text{Eu}^{3+}$  在波長 626 nm 發光強度與  $\text{Eu}^{3+}$  濃度之關係



### 5-4-3 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> 螢光體漫反射光譜之分析

#### 5-4-3-1 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 漫反射光譜之分析

圖 5-48 為未摻雜與 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 共摻 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> 螢光體漫反射光譜之比較，以硫酸鎂做為反射率 100 % 的基準。圖中波形的變化可以判斷吸收主要源自於摻入的稀土離子，在 1400~1600 nm 之間為主體晶格的振動吸收，而在 900~1050 nm 之間的吸收峰則為 Yb<sup>3+</sup> 離子 f→f 的電子躍遷。由此漫反射光譜可證明使用 980 nm 雷射可有效激發 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 螢光體。

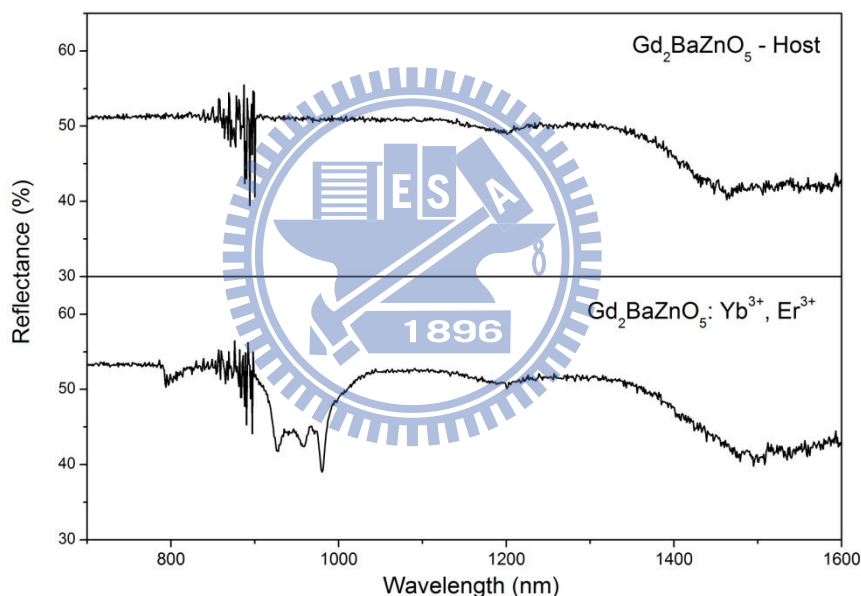


圖 5-48. 未摻雜與 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 共摻 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> 螢光體漫反射光譜之比較

#### 5-4-3-2 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub>: Eu<sup>3+</sup> 漫反射光譜之分析

圖 5-49 為未摻雜與 Eu<sup>3+</sup> 摻雜 Gd<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> 螢光體漫反射光譜之比較，實線為漫反射光譜，虛線為螢光光譜，以硫酸鎂做為反射率 100 % 的基準。圖中顯示 250~380 nm 之間為主體吸收，主體吸收峰與摻雜稀土離子的吸收峰波長有所不同，由波形的變化可以判斷吸收主要源自於摻入的稀土離子。漫反射



光譜中可看到來自於  $\text{Eu}^{3+}$  離子  $f \rightarrow f$  的電子躍遷在 380~550 nm 之間的吸收峰。此外，圖中  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5: \text{Eu}^{3+}$  漫反射光譜的吸收峰與激發光譜的吸收峰大致相同，再次驗證受激發的是稀土離子而非主體本身。主體在可見光區無明顯吸收峰，可確定此主體在可見光區並無任何吸收，此螢光體能經由直接激發活化中心( $\text{Eu}^{3+}$ )而發光。

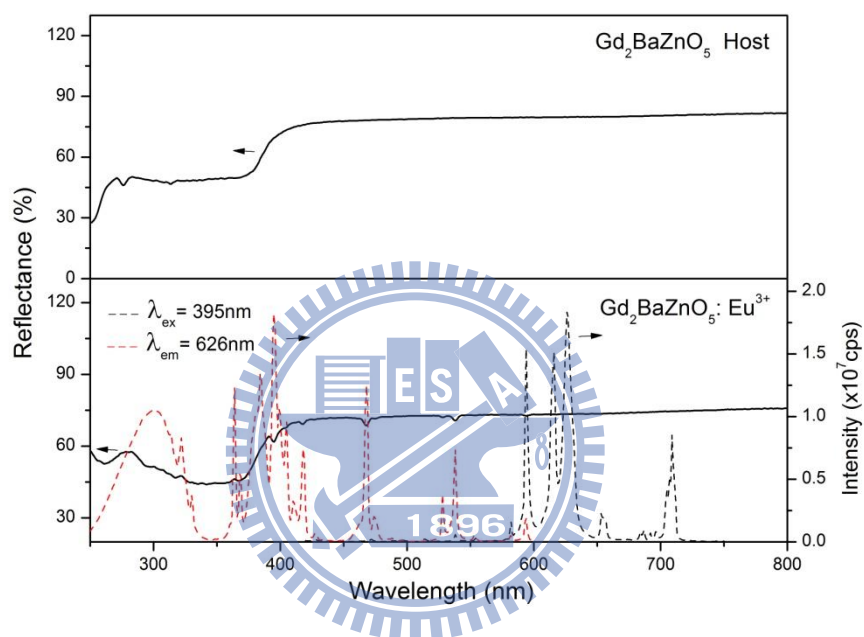


圖 5-49. 未摻雜與  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$  螢光體漫反射光譜之比較

### 5-5 下轉換螢光體在太陽能電池應用之研究

太陽能電池所吸收能量來自於太陽光，因此太陽光的強度與波長分佈決定了太陽能電池的輸出功率。為測量太陽能電池光轉電的效能，必須要有穩定的光源，但因天氣容易變化不穩定的限制，不能直接將電池放在戶外，照射陽光做實驗，所以要有穩定光源取代太陽光，且光源的波長與強度的關係最好能與太陽光相仿，如此才能模擬真正的效能。

太陽光譜模擬器就是以氬燈為燈源，經過適當的光學濾光片校正各波長光線的強度，在 AM1.5 條件下光強度為  $1000\text{W}/\text{m}^2$  的太陽光。不同波長的光線具有不同的能量，在大氣層外表面具有最大能量光線，當太陽輻射穿過大氣層時，紫外光與紅外光波段易被大氣層吸收，而可見光波段多被雲霧散射，輻射通量明顯下降。而由於矽晶太陽能電池中對於紫外及紅外光區波段頻譜響應較差，且太陽輻射中亦有部份紫外及紅外波段無法為矽晶太陽能電池所利用，如圖 5-50 所示。

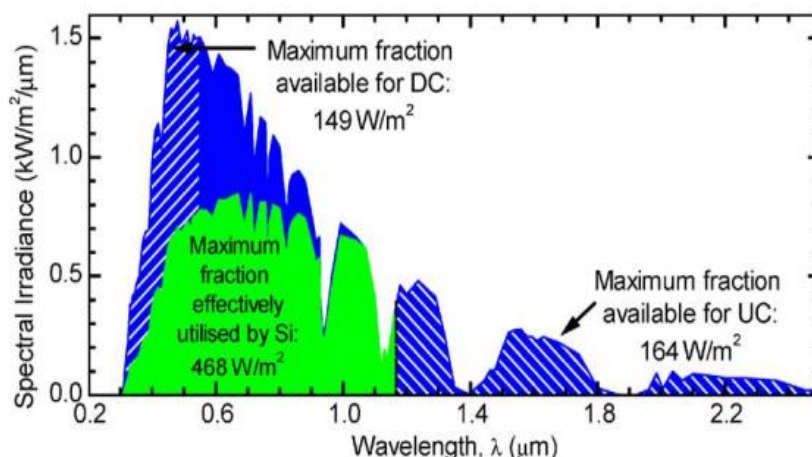


圖 5-50. AM1.5 日光輻射頻譜中可被矽基材所利用以及藉由上/下轉換機制能貢獻的能量分率<sup>[40]</sup>

如圖 5-51 所示，本研究所述太陽能電池係使用多晶矽基板，利用網印技術將粉混合於適當漿料的薄層螢光，均勻塗佈於矽晶片上，再進行 I-V 測試，藉由下轉換螢光粉先吸收短波長太陽光，再轉換為可見光，使矽晶片在可見光範圍吸收的光通量增加，期待能彌補一般矽太陽能電池在短波長波段無法轉換利用的損失，進而達到電流增益的功效。

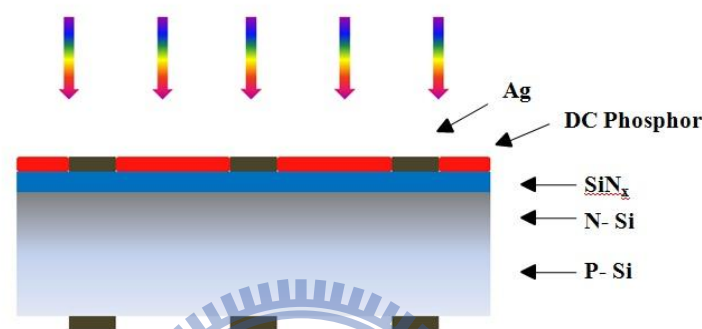


圖 5-51. 下轉換螢光粉塗佈太陽能電池結構示意圖

實驗中選取前述所合成的下轉換螢光體粉末和漿料以重量比為 1:20 進行混合，以太陽光譜模擬器進行效率量測。圖 5-52 將為下轉換螢光粉塗佈多晶矽太陽能電池之 SEM 影像，可以觀察到未塗佈螢光粉層之前多晶矽基板具有不規則的凹凸表面，塗佈後螢光粉層的厚度大約在  $3\sim 7\mu\text{m}$  之間，由於部份螢光粉的粒徑稍大，因此會在電池表面形成被漿料包覆的突起，厚度則在  $10\sim 20\mu\text{m}$  左右。

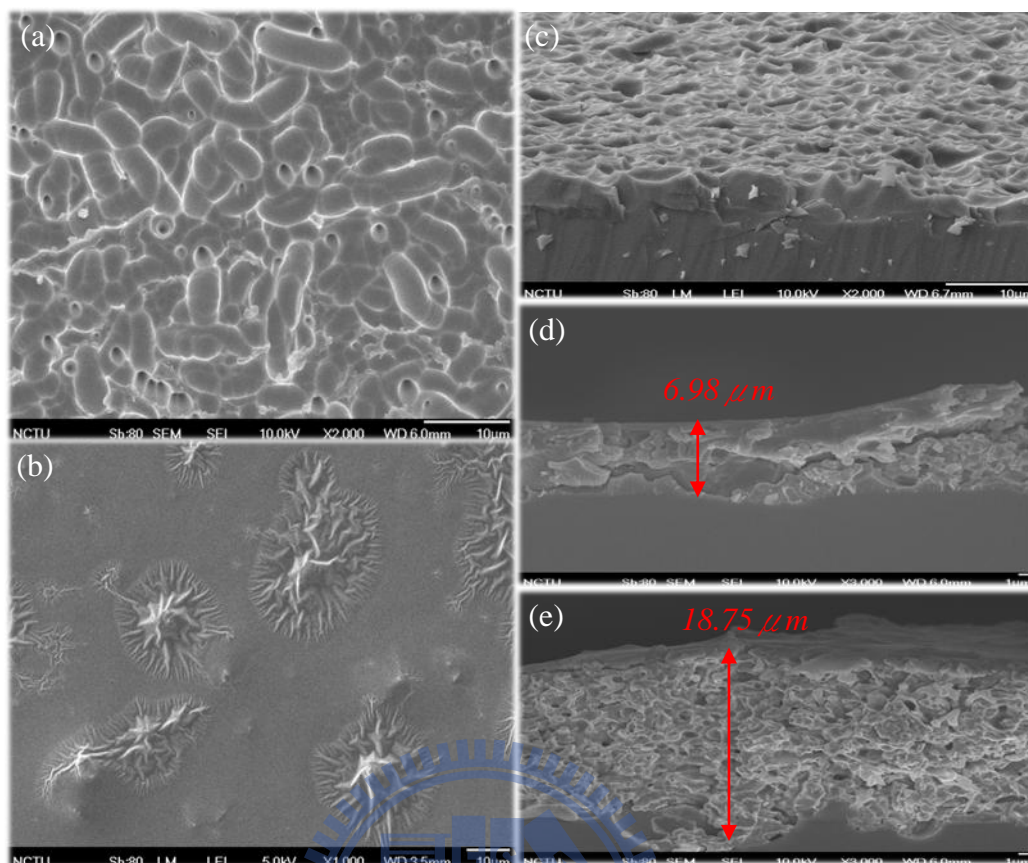


圖 5-52. 下轉換螢光粉塗佈多晶矽太陽電池 SEM 影像：  
 (a)未塗佈 top view 之影像，(b)塗佈後 top view 之影像，  
 (c)未塗佈 side view 之影像，(d)與(e)塗佈後 side view 之影像

樣品以太陽光譜模擬器所測得的反射率如圖 5-53 所示，圖 5-54 則顯示不同螢光體對電池電流的增益趨勢。

由於螢光體粉末以及漿料的折射係數較矽晶片表面的抗反射層( $\text{Si}_3\text{N}_4$  或  $\text{SiO}_2$ )來得小，因此塗佈螢光體或漿料於電池表面後可明顯觀察到反射率的降低，又實驗中螢光體在 350nm~400nm 波段間有較好的吸收，因此亦可觀察到塗佈螢光體的樣品在此波段的反射率比單純塗佈漿料的樣品來得更低，間接驗證螢光體光轉換的效果，進而可以提升轉換效率。由圖 5-54 得知塗佈  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$  螢光體於多晶矽太陽能電池上能有最大的電流以及轉換效

率增益，推測是因為其具有較高的量子效率，能增加短波長太陽光的吸收，且有效的轉換成可見光，增加可見光範圍的光通量，致使電流增加。塗佈兩系列下轉換螢光體後，整體轉換效率提升在 0.2% 以上，而塗佈  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  螢光體的效率提升為  $0.35 \pm 0.10\%$ 。

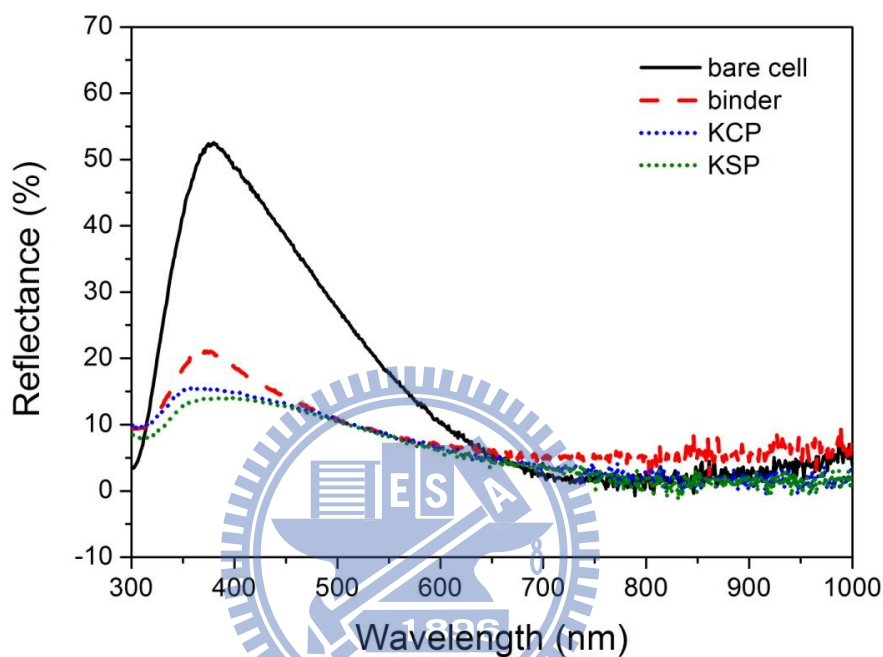


圖 5-53. 下轉換螢光體塗佈多晶矽太陽能電池反射率之比較

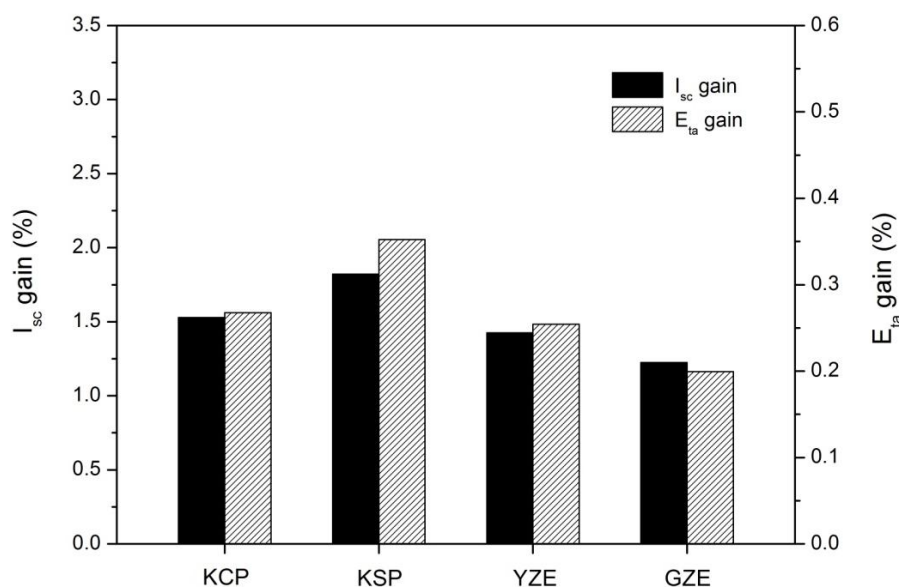


圖 5-54. 不同下轉換螢光體塗佈多晶矽太陽能電池之電流增益率之比較

### 5-5-1 螢光體粒徑大小對電池效率之影響

圖 5-55 為固態燒結法所得下轉換螢光體之 SEM 影像，顯示產物形貌呈現不規則且粒徑大小不均，分佈範圍廣，且表面粗糙不平整，粒徑大小約為  $10\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 。而圖 5-56 為使用共沈澱法所合成  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2 \text{Eu}^{3+}$  螢光體之 SEM 影像，顯示產物表面平滑，晶粒呈現圓球狀，但因經由  $800^\circ\text{C}$  燒結仍稍有熔融聚集現象，單一顆粒粒徑大小約為  $100\ \text{nm}$ 。

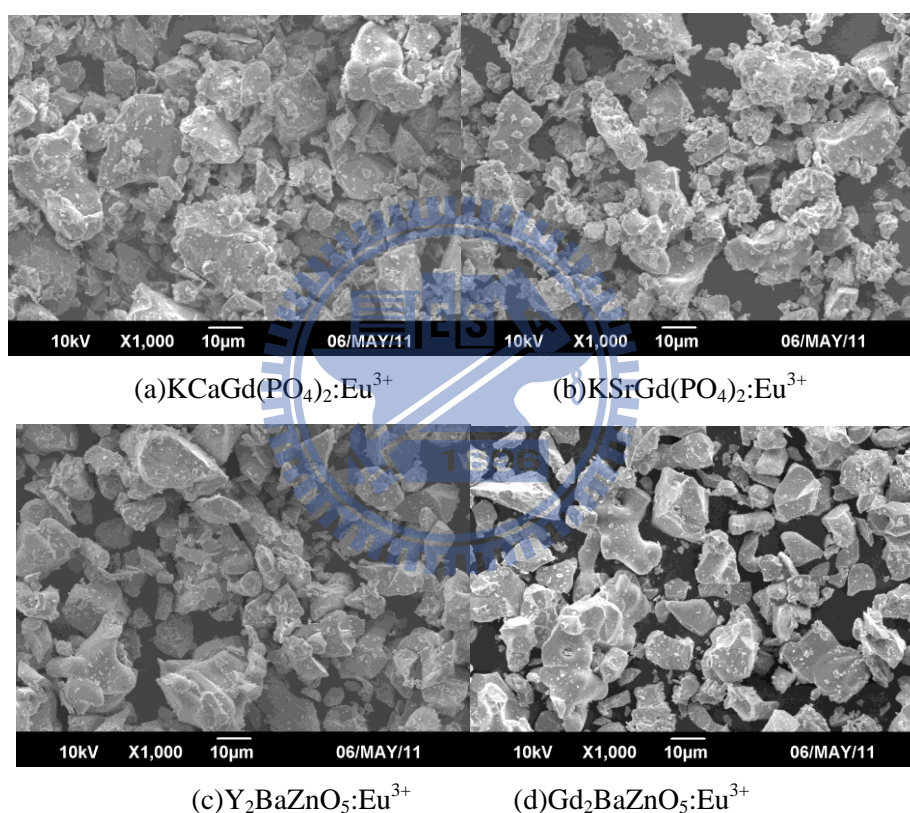


圖 5-55. 固態法所合成下轉換螢光體之 SEM 影像

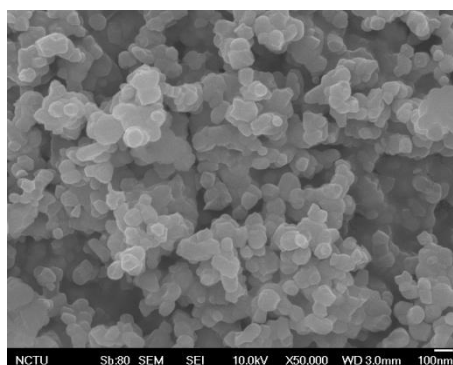


圖 5-56. 共沈澱法所合成  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2 \text{Eu}^{3+}$  螢光體之 SEM 影像

圖 5-57 為分別使用傳統固態燒結與共沈澱法所合成出不同粒徑的  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$  螢光粉，將其塗佈於多晶矽太陽能電池之電流與轉換效率增益趨勢，可以發現奈米級螢光體能提升高達  $0.52 \pm 0.03\%$  的轉換效率，將近是微米級螢光體的兩倍。由前述 SEM 影像可知共沈澱法所合成出來的奈米級螢光粉除了粒徑較小、大小分佈較均勻，顆粒表面也較平滑，推測能與漿料更充分的混合，並且減少光的散射，進而大幅提升電流與轉換效率。

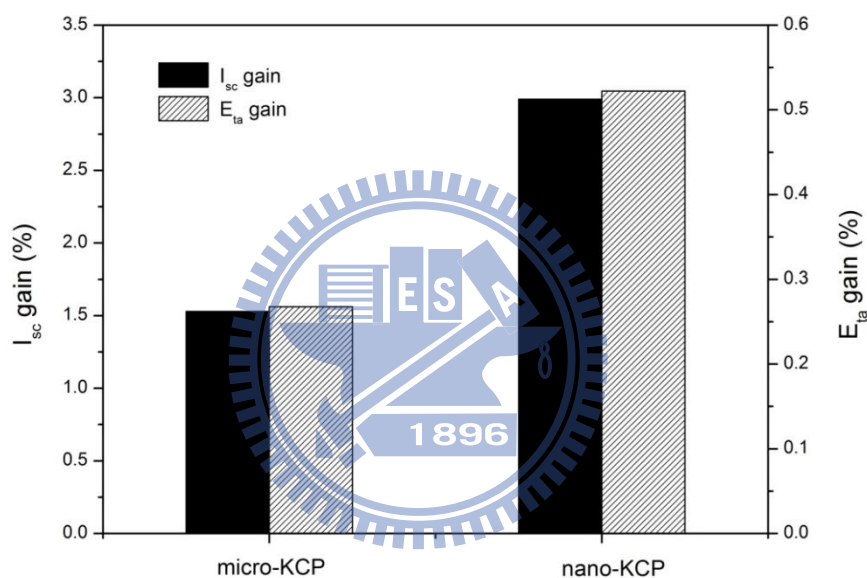


圖 5-57. 以不同粒徑螢光體塗佈多晶矽太陽能電池所測得電流與效率增益趨勢

## 第六章 結論與未來展望

本研究利用高溫固態合成法成功地製備兩系列  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共摻的上轉換與  $\text{Eu}^{3+}$  單摻的下轉換磷酸鹽與鋅酸鹽螢光體，其中  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  螢光體亦同時使用共沈澱法合成，以進行粒徑效應之比較。我們利用 X-光繞射進行螢光體晶相鑑定，以激發、發射與反射光譜探討上/下轉換螢光粉發光特性，同時以掃描式電子顯微鏡影像分析螢光體微結構，此外，太陽光譜模擬機則被用以量測光電轉換參數與電流-電壓曲線。表 6-1 與表 6-2 分別歸納本論文所合成的上轉換與下轉換螢光體發光特性。

表 6-1. 本研究所製備上轉換螢光體發光特性之比較

螢光體組成	激發波長 (nm)	放射波長 (nm)	最適摻雜濃度	放射波長 (nm)	最適摻雜濃度
$\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$	980	520	99% $\text{Yb}^{3+}$ , 1% $\text{Er}^{3+}$ 全取代	655	99% $\text{Yb}^{3+}$ , 1% $\text{Er}^{3+}$ 全取代
$\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$	980	520	99% $\text{Yb}^{3+}$ , 1% $\text{Er}^{3+}$ 全取代	655	99% $\text{Yb}^{3+}$ , 1% $\text{Er}^{3+}$ 全取代
$\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$	980	548	3% $\text{Yb}^{3+}$ , 1% $\text{Er}^{3+}$	672	7% $\text{Yb}^{3+}$ , 3% $\text{Er}^{3+}$
$\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$	980	548	3% $\text{Yb}^{3+}$ , 1% $\text{Er}^{3+}$	673	7% $\text{Yb}^{3+}$ , 3% $\text{Er}^{3+}$

表 6-2. 本研究所製備下轉換螢光體發光特性之比較

螢光體組成	最佳激發波長 (nm)	最佳放射波長 (nm)	最適摻雜濃度	量子效率 (%)
$\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$	393	587	100% $\text{Eu}^{3+}$ 全取代	22.1
Nano- $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$	393	587	100% $\text{Eu}^{3+}$ 全取代	14.7
$\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$	393	587	100% $\text{Eu}^{3+}$ 全取代	34.2
$\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$	395	627	15% $\text{Eu}^{3+}$	14.5
$\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$	395	626	15% $\text{Eu}^{3+}$	11.8



本研究證實成本低廉、簡易可行的網印技術可被使用於將下轉換螢光體塗佈於太陽能電池正表面，利用螢光體將太陽光譜紫外波段轉換成可見光，藉以增加矽基板轉換效率。實驗證實：共沈澱法所合成之奈米  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$  螢光體塗佈後，太陽能電池之效率可提升高達  $0.52 \pm 0.03\%$ ；而四種傳統固態合成法所合成的  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5: \text{Eu}^{3+}$  與  $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5: \text{Eu}^{3+}$  螢光體塗佈太陽能電池所測得電流與轉換效率增益之比較，如表 6-3 所示。

表 6-3. 本研究所製備下轉換螢光體塗佈太陽電池測得電流與轉換效率增益之比較

螢光體組成	量子效率(%)	電流增益(%)	轉換效率增益(%)
Nano- $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$	14.7	$2.99 \pm 0.38$	$0.52 \pm 0.03$
$\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$	22.1	$1.53 \pm 0.29$	$0.27 \pm 0.06$
$\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$	34.2	$1.82 \pm 0.47$	$0.35 \pm 0.10$
$\text{Y}_2\text{BaZnO}_5: \text{Eu}^{3+}$	14.5	$1.42 \pm 0.02$	$0.25 \pm 0.06$
$\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5: \text{Eu}^{3+}$	11.8	$1.23 \pm 0.11$	$0.20 \pm 0.04$

上轉換螢光體若塗佈於太陽能電池背鋁層之上，而背鋁層就能扮演反射鏡面角色，將螢光體上轉換所得到的可見光反射回 P-N 接面處，此項結構改變，由於需要改變太陽能電池製程，需要特別處理，因此本研究中尚未將所合成之上轉換螢光體應用於太陽能電池上作電性的量測。

本研究獲致的實驗結果顯示：奈米螢光體對於太陽能電池轉換效率提升具有較明顯效果，而太陽能電池之增益趨勢亦與螢光體量子效率呈現正相關。一般而言，以溶液化學法合成之奈米螢光體結晶性較高溫固態所合成之微米級螢光體為差，前者的發光強度與量子效率亦較低，但粒徑小而均勻的螢光

粉能夠更均勻地塗佈於太陽能電池表面，且有效地降低光散射的損失，因此建議未來須以下列工作為重點，以期進一步提升轉換效率：

1. 網印塗佈用無機螢光粉粒徑最佳化之研究。
2. 不同稀土離子(寬譜帶激發與寬譜帶發光)摻雜，高量子效率螢光體對電池光轉換效率的影響。
3. 可應用於太陽能電池之螢光粉主體的篩選與最佳化製程。
4. 製作光波頻譜轉換型太陽電池適當漿料之篩選。
5. 光譜轉換型太陽電池結構(back/front-side contacted and bifacial)與螢光粉層厚度最佳化之研究。
6. 整合並製作上/下轉換螢光粉塗佈之太陽能電池，並探討其光電轉換效率。

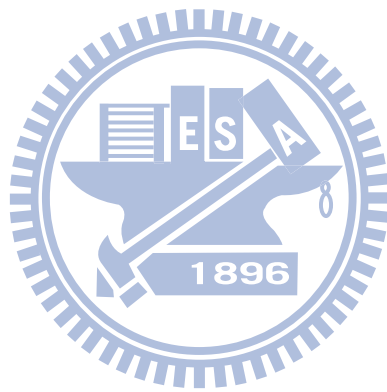


## 參考文獻

1. 邱宥浦、楊茹媛、翁敏航、陳文照、蘇炎坤, 光連雙月刊「第三代高效率太陽能電池技術與發展」第68期;PIDA 出版, (2007/03).
2. G. Blasse and B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*. (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
3. R. B king, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. (John Wiley&Sons, New York, 1994).
4. A. Aebischer J.F. Suyver, H.U. Gudel, *Optical Materials* **27**, 1111 (2005).
5. W. T. Carnall et al, *A Systematic Analysis of Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF<sub>3</sub>*. (Argonne National Laboratory, Argonne, IL, 1988).
6. 李建宇, 稀土發光材料及其應用. (化學工業出版社, 北京, 2003).
7. Isao Furusato Akio Ikesue, Kiichiro Kamata, *Journal of the American Ceramics Society* **78**, 225 (1995).
8. Kanie M. Gomi, *Jpn. J. Appl. Phys* **35**, 1798 (1996).
9. H. Felix Wittmann John C. de Mello, Richard H Friend, *Advance materials* **9**, 230 (1997).
10. 林明獻, 太陽能電池技術入門. (金華圖書, 台灣, 2007).
11. 顧鴻濤, 太陽能電池元件導論. (全威圖書, 2008).
12. 張正華等, 有機與塑膠太陽能電池. (五南圖書, 台灣, 2007).
13. F. Auzel, *Chemical Reviews* **104**, 139 (2004).
14. K Dwight N. Menyuk, J.W. Pierce, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 159 (1972).
15. H. Yamamoto T. Kano, Y. Otomo, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 1561 (1972).
16. J. L. Sommerdijk, *J. Lumin.* **6**, 61 (1973).
17. Huachang Lu Guangshun Yi, Liang-Hong Guo, *Nano letters* **4**, 2191 (2004).
18. Ruoxue Yan Leyu Wang, Yadong Li, *Angew. Chem. Int. Ed* **44**, 6054 (2005).
19. Yong Zhang Zhengquan Li, Shan Jiang, *Adv. mater.* **20**, 4765 (2008).
20. Hui Chen Guo Hai Sheng Qian, Yong Zhang, *Small* **5**, 2285 (2010).
21. B. S. Richards A. Shalav, T. Trupke, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 013505 (2005).
22. J.K. Rath J. de Wild, A. Meijerink, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94**, 2395 (2010).
23. F. Meinardi S. Marchionna, R. Tubino, *J. Lumin.* **118**, 325 (2006).
24. Hsiu-hsin Chung Philip Chung, Paul H. Holloway, *J. Vac. Sci. Technol A* **25**, 61 (2007).
25. Maurizio Acciarri Alessia Le Donne, Dario Narducci, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **17**, 519 (2009).
26. R.C. Ropp, *Luminescence and the Solid State*. (Elsevier Science Publisher B. V., The Netherlands, 1991).
27. Stuart R Wenham Martin A. Green, Muriel E. Watt, Richard Corkish, 應用太陽電池. 曹昭陽、狄大衛, Ed., (五南圖書, 臺灣, 2009).
28. Martin A. Green, *Crystalline Silicon Solar Cells*. (2001).
29. 趙玉文, 太陽電池新進展. (物理, 2004).
30. 康志堅, 「太陽能電池現階段主流技術分析」技術報告. (2008/7/30).
31. T. Trupke. P. Wurfel M. A. Green, *J. Appl. Phys* **92**, 4117 (2002).
32. T. Trupke. P. Wurfel M. A. Green, *J. Appl. Phys* **92**, 1668 (2002).

33. A. Daoudi M. Et-Tabiron, *Acad. Sci Paris, Ser. C.* **291**, 93 (1980).
34. Rose C. L. Mooney, *Acta Cryst* **3**, 337 (1950).
35. Qiang Su Shaolong Tie, Yaqin Yu, *phys. stat. sol (a)* **147**, 267 (1995).
36. G. J. McCarthy L. P. Keller, R. G. Garvey, *Mat. Res. Bull* **20**, 459 (1985).
37. L. Er-Rakho C. Michel, B Raveau, *J. Solid State Chem* **42**, 176 (1982).
38. W. Wong-Ng J. A. Kaduk, B. H. Toby, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol* **104**, 147 (1999).
39. B. H. Toby W. Wong-Ng, W. Greenwood, *Powd. Diffr.* **13**, 144 (1998).
40. B.S. Richards, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90**, 2329 (2006).





# Enhancing the Performance of Photovoltaic Cells by Using Down-Converting $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ Phosphors

Yen-Chi Chen, Woan-Yu Huang and Teng-Ming Chen\*

*Phosphors Research Laboratory and Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University, Hsinchu 30010, Taiwan*

**Abstract** : The goal of this work is aimed to improve the power conversion efficiency of single crystalline silicon-based photovoltaic (PV) cells by using the solar spectral conversion principle, which employs a down-converting phosphor to convert a high-energy ultraviolet photon to the less energetic red-emitting photons to improve the spectral response of Si solar cells. In this study, the surface of silicon solar cells was coated with a red-emitting  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  phosphor by using the screen-printing technique. In addition to the investigation on the microstructure using SEM, we have measured the short circuit current ( $I_{sc}$ ), open circuit voltage ( $V_{oc}$ ), and power conversion efficiency ( $\eta$ ) of spectral-conversion cells and compared with those of bare solar cells as a reference. Preliminary experimental results revealed that in an optimized PV cell, an enhancement of  $0.64 \pm 0.01\%$  (from 16.03% to 16.67%) in  $\Delta\eta$  of a Si-based PV cell has been achieved.

**Keywords**: Solar cells; Down-converting phosphor;  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ ; Screen-printing

To face the challenge of global warming, the development of green energy materials has been an important issue in materials research. The photovoltaic (PV) cell is one of the devices that can be used to generate sustainable energy; therefore, many research attempts have been made to explore materials that are able to enhance the power conversion efficiency ( $\eta$ ) of solar cells. The conversion efficiency from light to electricity in a PV cell is highly dependent on the wavelength ( $\lambda$ ) of incident light, and the  $\eta$ - $\lambda$  relationship is characterized by the spectral response.<sup>1</sup> In general, the PV cells are able to convert only a small portion (*i.e.*, longer wavelength domain) of solar spectrum into electricity, with ultraviolet (UV) and infrared (IR) spectral domains wasted. Attempts to improve the conversion efficiency of PV cells using spectral conversion technique by employing up- or down-conversion phosphors have been well documented in the literature<sup>[1-7]</sup>.

In recent years, a series of double phosphates, represented as  $\text{ABM}(\text{PO}_4)_2$  (where A = alkali metal, B = alkaline earth, M = Gd, Y or La) and isotopic with  $\text{LaPO}_4$ , have been reported<sup>[8-14]</sup>. With appropriate doping, the

$\text{ABM}(\text{PO}_4)_2$  phosphates were reported to show wide applications in plasma displays and mercury-free lamps; mainly, because the host of  $\text{ABM}(\text{PO}_4)_2$  exhibits low phonon energy and potential quantum-cutting property.<sup>[14]</sup>

In this research, the effect of coating a down-conversion phosphor that is expected to form a radiation-sensitive surface on the silicon-based PV cells in attempt to increase the power conversion efficiency was investigated. Essentially, this deposited phosphor layer is suitable for absorption and emission in the portion of solar spectrum and further benefits utilization of sun light, thus improving the  $\eta$  value of the PV cells. Furthermore, the coated phosphor layer exhibits lower refractive index, which may serve as an antireflection layer in addition to solar spectral conversion.

We have screened and selected phosphors such as  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{KCGP}:\text{Eu}^{3+}$ ), with low phonon energy and lower refractive index than Si or  $\text{Si}_3\text{N}_4$  that may be capable of converting more UV photons into photons with longer wavelengths to induce a greater spectral response for a Si-based PV cell. This work is attempted to evaluate and examine the potential applications of the down-converting  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  in an attempt to improve

Foundation item: Supported by National Science Council of Taiwan under contract No NSC98-2113-M-009-005-MY3. Corresponding author: Teng-Ming Chen (E-mail: [tmchen@mail.nctu.edu.tw](mailto:tmchen@mail.nctu.edu.tw); Tel: +886-3-5731695)

the efficiency of silicon-based PV cells. We have utilized a screen-printing technique to form a phosphor layers directly onto a commercial Si PV cell to convert the UV photons into those with wavelengths longer than 500 nm. The dependence of photovoltaic efficiency on the phosphor compositions, photoluminescence (PL) and PL excitation (PLE) spectra, and microstructure of the phosphor layer were investigated and discussed.

## 1 Experimental

Stoichiometric starting materials of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  (all analytic grade), and  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.99% pure) were mixed together with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  as a flux and transferred to an alumina crucible; the materials were then heat treated at  $800^\circ\text{C}$  for 6 h and at  $1200^\circ\text{C}$  for 6 h. In comparison with the process described by Zhang *et al.*<sup>[7]</sup>, our synthesis process takes only one-third of the time needed to prepare  $\text{KMg}(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ). The phase purity of  $\text{KMg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  phosphors was checked by powder X-ray diffraction with a Bruker AXS D8 advanced automatic diffractometer with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation and all of reflections between  $2\theta = 10^\circ$  and  $80^\circ$  were collected at room temperature. Photoluminescence (PL) and PL excitation (PLE) spectra were obtained using a Jobin Yvon-Spex FluoroLog-3 fluorophotometer equipped with a 450 W Xe lamp as a light source.

The fabrication of  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{KGP}:\text{Eu}^{3+}$ )-coated solar cells is summarized in the flow diagram shown in Figure 1. Briefly, the  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  phosphor was well-mixed with and dispersed in a composite

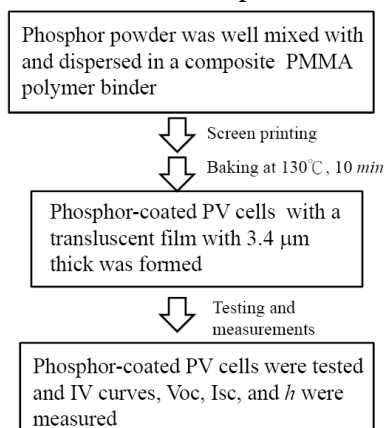


Figure 1 Flow diagram for fabrication of phosphor-coated Si solar cells.

polymethylmethacrylate (PMMA) polymer binder and the phosphor/binder mixture was then screen-printed on top of the prestructured  $\text{Si}_3\text{N}_4$  reflective layer of a  $6'' \times 6''$  Si solar cell to form a translucent film with 3-4  $\mu\text{m}$  in thickness. The phosphor-coated solar cell was then baked at about  $130^\circ\text{C}$  in the air for 10 minutes. The device structure of down-converting  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  phosphor-coated solar cells is schematically shown in Figure 2.

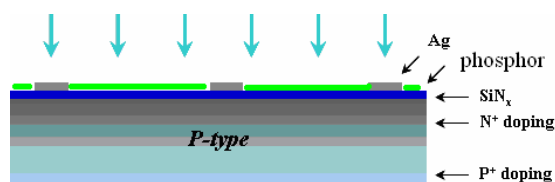


Figure 2 The device structure of down-converting  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  phosphor-coated solar cells.

Furthermore, the open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ), short-circuit current ( $I_{sc}$ ), and power conversion efficiency ( $\eta$ ) of the phosphor-coated solar cells were then measured using an h.a.l.m IV curve tracer (cetusPV-CTL1) and a Sun simulator (Xenon-Flasher cetusPV-XF2).

## 2 Results and discussion

The XRD patterns of  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  samples shown in Figures 3a and 3b, respectively, were found to match well with those reported in JCPDS cards 34-0125 and 34-0118, respectively. Except for slight differences in the cell parameters of the unit cell,  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2$  have the same crystal structure similar to  $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$ , which is isostructural with hexagonal  $\text{LaPO}_4$ .

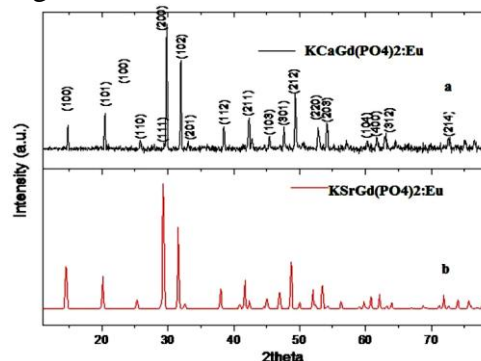


Figure 3 Indexed XRD patterns of (a)  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  and (b)  $\text{KSrGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ .

The  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  host was found not to absorb in the ultraviolet region. The  $\text{KGP}:\text{Eu}^{3+}$  phosphor can be excited with 393 nm UV light

and produces orange-red emission peaking at 585 nm. The PLE spectrum of KGP:Eu<sup>3+</sup> phosphor shows absorption in the wavelength domain of 260 to 530 nm and a maximal emission in the wavelength domain of 580 to 700 nm, as indicated in Figure 4. Since the silicon wafer shows poor absorption in the UV spectral range, applying the KGP:Eu<sup>3+</sup> or KSP:Eu<sup>3+</sup> phosphor as a radiation-sensitive layer on the surface a PV cell would be expected to increase the UV absorption and thus enhance the efficiency of power conversion.

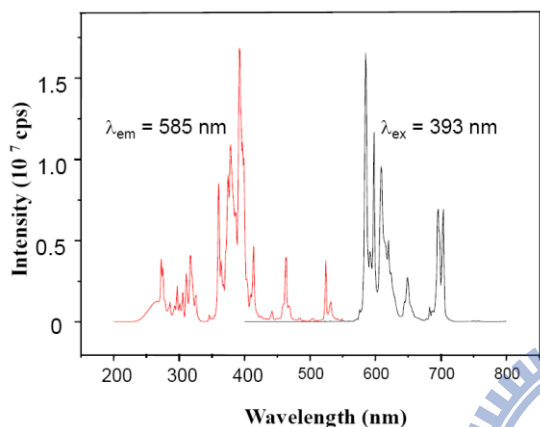


Figure 4 PLE and PL spectra of KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> at room temperature.

Figure 5 shows and compares the reflectance spectra for bare, solely binder-coated, and KGP:xEu<sup>3+</sup> (x = 5%, 10%, 30%, 50%, and 100%)-coated solar cells.

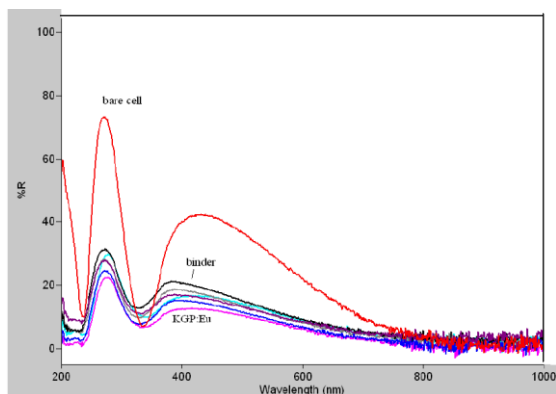


Figure 5 Comparison of reflectance spectra for bare and KGP:Eu<sup>3+</sup>-coated solar cells. From top: bare cell, binder+cell, and cells with 5%-, 10%-, 30%-, 50%, and 100% KGP:Eu<sup>3+</sup>-coating.

Comparison of the reflectance spectra for the bare, binder-coated, and phosphor-coated cells indicates that the phosphor coating on the surface of the Si wafer can effectively reduce

reflection and increase light absorption. A drastic reduction in the reflectance was observed for the phosphor KCGP:100%Eu<sup>3+</sup>-coated cell. In addition to the decrease in reflectance, the observed I<sub>sc</sub> obtained from KCGP:Eu<sup>3+</sup>-coated solar cells was simultaneously found to increase with phosphor coating. Figure 6 presents the current-voltage data for an optimized Si solar cells with and without coating of KCGP:Eu<sup>3+</sup>, respectively. Data analysis indicates that KCGP:Eu<sup>3+</sup>-coated solar cell has greater I<sub>sc</sub> due to the efficient light conversion. That is, the I<sub>sc</sub> value was found to increase from 7.9664 to 8.3058 A, Voc increases from 0.6231 to 0.6247 V, and η was found to increase from 16.03% to 16.67%. These data revealed that I<sub>sc</sub> increases significantly with Voc unchanged upon phosphor coating.

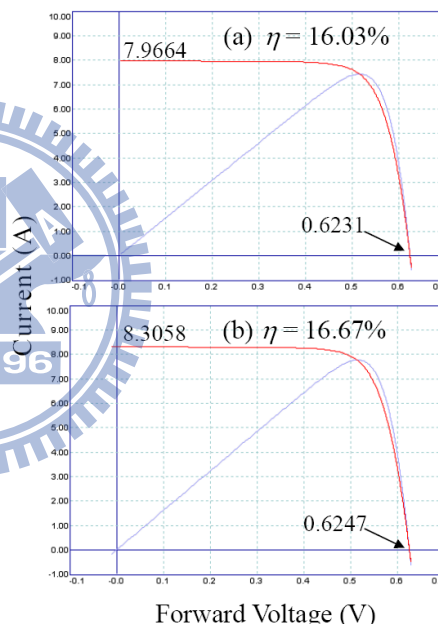


Figure 6 Experimental current–voltage curves for a representative Si solar cells: (a) without and (b) with KGP:Eu<sup>3+</sup> phosphor coating.

To further verify the experimental results that coating of KCGP:Eu<sup>3+</sup> phosphor increases the power conversion efficiency, we measured the I<sub>sc</sub>, Voc, η, ΔI<sub>sc</sub>, ΔVoc and Δη for forty solar cells coated with and without KCGP:Eu<sup>3+</sup> phosphor. Table 1 summarizes the comparison on the average values and standard deviations of I<sub>sc</sub>, Voc, η, ΔI<sub>sc</sub>, ΔVoc, and Δη.

On the average, we have observed that short-circuit current increases appreciably from 8.10 to 8.35A and the open-circuit voltage varies from 0.63115 to 0.63200V insignificantly, respectively.



**Table 1.** Comparison of averaged  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $\eta$ ,  $\Delta I_{sc}$ ,  $\Delta V_{oc}$ , and  $\Delta\eta$  obtained for forty solar cells with and without coating of  $KCaGd(PO_4)_2:Eu^{3+}$  investigated in this work.

	$I_{sc}(1)$	$I_{sc}(2)$	$\Delta I_{sc}$	$V_{oc}(1)$	$V_{oc}(2)$	$\Delta V_{oc}$	$\eta_1$	$\eta_2$	$\Delta\eta (\eta_2-\eta_1)$
Average	8.10	8.35	0.25	0.63115	0.63200	0.0085	16.52%	17.00%	0.48 %
Standard deviation	0.02	0.02		0.0010	0.0010		0.0495	0.0517	

We have also observed that  $\eta$  increase for 0.48% from an average value 16.52% to 17.00%. To investigate the microstructure of the phosphor-coated solar cell, we have investigated the SEM micrographs of a screen-printed KGP:Eu<sup>3+</sup>-coated solar cell after baking. Figures 7(a) and (b) show the top- and side-view of the cell and the surface exhibits granular feature inherited from phosphor particles, whereas the radiation-sensitive layer is estimated to be 3.4  $\mu\text{m}$  in thickness, as revealed in the side-view SEM micrograph.

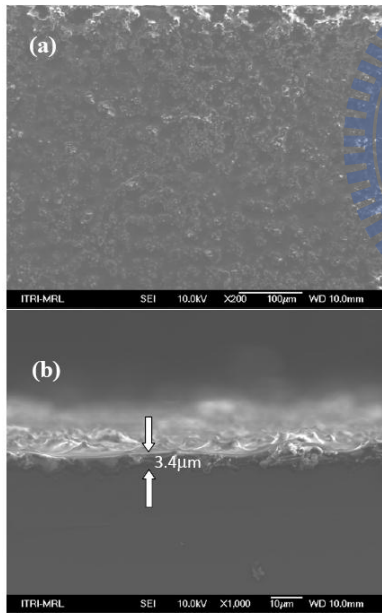


Figure 7 SEM micrographs of a KGP:Eu<sup>3+</sup>-coated Si solar cell: (a) top view and (b) side view.

### 3 Conclusions

We have prepared a double phosphate phosphor  $KCaGd(PO_4)_2:Eu^{3+}$  and demonstrated that the down-converting  $KCaGd(PO_4)_2:Eu^{3+}$  phosphor coated on the surface of a

polycrystalline silicon solar cell can effectively increase the values of  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , and  $\eta$  of the cell. The increase in  $\eta$  is about 0.48% on the average, which corresponds to an increment of from 16.52% to 17.00%. However, in an optimized case, we have observed an increase in  $\eta$  from 16.03% to 16.67%, which corresponds to an increase of 0.64%. Coating orange red-emitting down-converting phosphors by screen printing technique on the surface of conventional solar devices is effective in enhancing the  $\eta$  value and has been demonstrated in this research. The coated phosphor forms not only a spectral conversion layer for one part of the solar spectrum but also serves a low reflective layer for a different part of the solar spectrum. The PMMA may provide a transparent matrix for phosphor coating. Further work to improve the power conversion efficiency and select more efficient phosphors for solar application is currently in progress.

### Acknowledgments

This research was supported by National Science Council of Taiwan under contract No. NSC98-2113-M-009-005-MY3.

### References

- [1] Trupke T, Green M A, Würfel P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *J. Appl. Phys.* 2002, **92**: 1668.
- [2] Shalav A, Richards B S, Trupke T. An Application of  $NaYF_4:Er^{3+}$  up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response. *Appl. Phys. Lett.* 2005, **86**: 013505.
- [3] Trupke T, Shalav A, Richards B S, Würfel P, Green M A. Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, **90**:3327.

- [4] Chung P, Chung H, Holloway P H. Phosphor coatings to enhance Si photovoltaic cell performance. *J. Vacuum Scien. Tech. A* 2007,**25**: 61.
- [5] Shalav A, Richards B S, Green M A. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2007, **91**: 829.
- [6] Shpaisman H, Niitsoo O, Lubomirsky I, Cahen D. Can up- and down-conversion and multi-exciton generation improve photovoltaics? *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2008, **92**:1541.
- [7] Li Y, Shan W, Cheng S, Ko M. (Intematix Corp. USA). "Wavelength-converting phosphors for enhancing the efficiency of a photovoltaic device" Patent: WO 2007/133344.
- [8] Devries A J, Kiliaan S, Blase G. An investigation of energy migration in luminescent diluted  $Gd^{3+}$  systems. *J. Solid State Chem.* 1986,**65**:190.
- [9] Blase G. New luminescent materials . *Chem. Mater.* 1989,**1**:294.
- [10] Tabirou M E, Daoudi A, Une nouvelle famille de phosphates triples d'éléments alcalins, alcalinoterreux et de terres rares. *C.R. Acad. Sci. Série C* 1980, **291**: 93.
- [11] Srivastava A M, Sobierasj T, Ruan K, Banks E. Sensitization of the  $Gd^{3+}$  lattice by  $Pr^{3+}$  in  $GdBO_3$  and energy transfer to  $Ln^{3+}$  ( $Ln^{3+} = Dy^{3+}, Sm^{3+},$  and  $Tb^{3+}$ ). *Mater. Res. Bull.* 1986,**21**:1455.
- [12] Srivastava A M, Gieger T S, Banks E. Luminescence and energy transfer in  $BaGdB_9O_{16}$ . *Mater. Chem. Phys.* 1989, **21**: 327.
- [13] Hiran H, Blasse G. Energy transfer phenomena in luminescent materials based on  $GdB_3O_6$ . *Mater. Chem. Phys.* 1985, **12**: 257.
- [14] Zhang Z J, Yuan J L, Duan C J, Xiong D B, Chen H H, Zhao J T, Zhang G B, Shi C S. Vacuum ultraviolet spectroscopic properties of rare earth (RE = Ce,Tb,Eu,Tm,Sm)-doped hexagonal  $KCaGd(PO_4)_2$  phosphate. *J. Appl. Phys.* 2007,**102**:093514.

