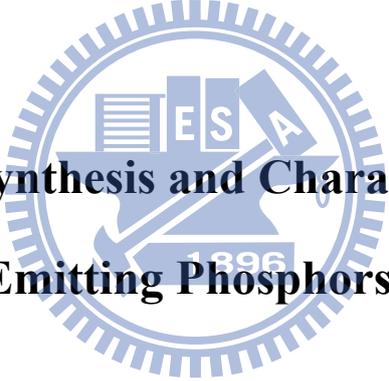


國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

新穎發紫外光螢光粉之製備與發光特性之研究



**Design, Synthesis and Characterizations of
Novel Ultraviolet-Emitting Phosphors under VUV Excitation**

研究生：龔晏瑩 (Yen-Ying Kung)

指導教授：陳登銘 博士 (Dr. Teng-Ming Chen)

中華民國一百年六月

新穎發紫外光螢光粉之製備與發光特性之研究

**Design, Synthesis and Characterizations of Novel
Ultraviolet-Emitting Phosphors under VUV Excitation**

研究生：龔晏瑩
指導教授：陳登銘 博士

Student : Yen-Ying Kung
Advisor : Dr. Teng-Ming Chen



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

June 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年六月

新穎供真空紫外光激發螢光體製備與發光特性之研究

研究生：龔晏瑩

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

為因應綠能與環保時代的來臨，本研究主旨為開發真空紫外波長可激發之新穎紫外光之無機螢光體，並探討其發光相關原理與機制，進而評估其在製作紫外線殺菌元件之應用潛力。本論文所探討之重點為迄今未曾被報導且可供準分子氙氣放電燈(Xenon excimer discharge lamp)激發之磷酸鹽、鹵磷酸鹽、鋁酸鹽、與硼酸鹽為基質之紫外光螢光材料。

除利用X-光繞射與電子顯微鏡進行螢光材料特性鑑定分析之外，本研究獨特重點為利用同步輻射研究中心真空紫外光源進行發光波長屬 UVA 波段的 $\text{Na}(\text{Y},\text{Ce})\text{FPO}_4$ 、UVB 波段的 $(\text{Y},\text{Gd},\text{Pr})\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}(\text{Y},\text{Gd},\text{Pr})\text{FPO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{Y},\text{Pr})\text{Al}_3\text{O}_7$ 與屬於 UVC 波段的 $(\text{Y},\text{Pr})\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}(\text{Y},\text{Pr})\text{FPO}_4$ 與 $\text{KCa}(\text{Y},\text{Pr})(\text{PO}_4)_2$ 等多種螢光體發光特性鑑定。

在 254 nm 波長激發下， $\text{Na}(\text{Y},\text{Ce})\text{FPO}_4$ 發射源自於 Ce^{3+} 的 $4f^1 \rightarrow 5d^1$

躍遷波長為351 nm的UVA紫外光。在172 nm波長激發下，(Y,Gd,Pr)Y₂P₂O₇與Na(Y,Gd,Pr)FPO₄分別發射源自Gd³⁺的⁶P_{7/2}→⁸S_{7/2}躍遷的波長為313 nm的UVB紫外光。而在真空紫外光源激發下，Ca(Y,Pr)Al₃O₇、(Y,Pr)P₃O₉、KCaY(PO₄)₂、Na(Y,Pr)FPO₄發射源自於Pr³⁺的 $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ (³H_J, J = 4,5,6)躍遷的UVC紫外光，其放射波長深受主體鍵結與晶體結構特性的影響。



Design, Synthesis and Characterizations of Novel Ultraviolet-Emitting Phosphors under VUV Excitation

Student : Yen-Ying Kung Advisor : Teng-Ming Chen

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

Abstract

Facing the challenge of global warming and environmental concern, the development of green luminescent materials has been an important issue in phosphors research. This research is attempted to develop environmental friendly ultraviolet-emitting materials, particularly those are not disclosed previously in the literature and excitable with xenon excimer discharge devices, for the applications of phototherapy, sterilization, and disinfection. We have explored and investigated the luminescence mechanism of several series of UV-emitting phosphors, including rare earth-doped aluminates, borates, and phosphates.

In addition to X-ray diffraction technique and electron microscopy, the vacuum ultraviolet (VUV) light source provided by National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC) has been used to

explore and investigate the luminescence of UV-emitting phosphors, such as UVA-emitting Na(Y,Ce)FPO_4 ; UVB-emitting $(\text{Y,Gd,Pr})\text{P}_3\text{O}_9$, Na(Y,Gd,Pr)FPO_4 , and $\text{Ca(Y,Pr)Al}_3\text{O}_7$ and UVC-emitting $(\text{Y,Pr})\text{P}_3\text{O}_9$, Na(Y,Pr)FPO_4 and $\text{KCa(Y,Pr)(PO}_4)_2$.

Under excitation at 254 nm, Na(Y,Ce)FPO_4 emits UVA radiation centered at 351 nm, which is attributed to the $4f^1 \rightarrow 5d^1$ transition of Ce^{3+} .

Under excitation at 172 nm, $(\text{Y,Gd,Pr})\text{YP}_3\text{O}_9$ and Na(Y,Gd,Pr)FPO_4 were found to emit UVB light centered at 313 nm which was attributed to the ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ of Gd^{3+} . Under VUV excitation, $\text{Ca(Y,Pr)Al}_3\text{O}_7$, $(\text{Y,Pr})\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{KCaY(PO}_4)_2$, and Na(Y,Pr)FPO_4 were found to emit UVC light, which was found to be due to the $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2 ({}^3\text{H}_J, J=4,5,6)$ transition of Pr^{3+} .

The emission wavelength of all types of UV radiation was found to be crucially dependent on the bonding and crystal structure of the host matrix.

關鍵詞/Keywords：真空紫外光 (Vacuum ultraviolet)、紫外光螢光體 (Ultraviolet-emitting phosphors)、光致發光 (Photoluminescence)

誌謝

在螢光體實驗室兩年的碩士學程，即將畫上句點。本論文能順利完成，幸蒙指導教授陳登銘老師兩年來對學生的指導跟教誨，於此獻上最深的謝意。口試期間，感謝口試委員鄭炳銘老師、葉耀宗經理及李積琛老師的蒞臨及論文指教。

回想二年一路走來，從陳登銘老師的啟蒙與研究方向指導，毓傑學長教導同步輻射的儀器，秀佩與佳蓁二位學姊一起測量同步輻射共同扶持撐過 overnight，謝謝你們願意無私的分享研究上所遇到的問題。還有孟擘姊和隆大哥、祥文哥、小黑哥、彭大哥參與儀器與人生其他有趣問題的討論，這些都將在人生中發酵。感謝鄭老師也對於光譜問題論文內容的指導，及強者羅仁祐大哥總有很多法寶，感謝你提出了質疑光譜強度的方式，對於各變因追求更定量性的影響。實驗室的學姊們人都很好，琪琪學姊總是很負責的教導我們實驗室的大小事常常回來關心我們實驗讓我們倍感溫馨、思琦學姊很單與我們分享研究經驗、柯柯學姊於我們的關心。請教 P 哥問題總是一針見血謝謝你點醒許多事，阿啾學姊總是很有耐心謝謝妳教會我實驗上用的大部分儀器，碩班生活少多虧有你帶給實驗室很多吃吃喝喝的快樂。感謝工研院的偉仁，首先帶領我進入工研院這個大家庭，與我參與研究上的討論及分享許多研究上的工具。感謝主任、經理、奕禎，總是熱心給予指教，使得研究更加充實，受益良多。也謝謝 VDA 實驗室，提供一個吵鬧但舒適的環境讓我寫論文。謝謝李積琛老師實驗室的郝哥、呆呆學長、蝌蚪、拔辣、許書維，謝謝你們在 XRD 使用上及晶格常數計算上給的指導與意見，你們真是 PRL 實驗室的好夥伴！還有麻吉、QQ、橘子、柚子你們真勇敢帶給測 XRD 的我們很多歡樂。同窗一起成長的同學琬妤，謝謝你一路上對於實驗的討論與幫助，你的主動熱心是實驗室大家學習的榜樣！謝謝 yoyo 在值日生的 cover。學妹們星年、旂慧、慕容去 costco 與吃飯沒有忘記找我，謝謝你們常常揪團帶我們吃喝玩樂，謝謝貼心小石陪伴我同輻時光，負責的你接手同輻讓我很放心。

在此，最感謝我的家人，這一路陪伴我，沒有給我太大的壓力讓我一路唸到碩班畢業，給予我各方面的支持與關心。未來，晏瑩會發揮所學，為你們付出以及讓這個世界變得更好。

總 目 錄

摘要.....	II
Abstract.....	IV
誌 謝.....	VI
總 目 錄.....	VII
表 目 錄.....	IX
圖 目 錄.....	X
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	3
第二章 研究背景簡介.....	5
2.1 真空紫外光螢光材料簡介.....	5
2.1.1 螢光體的發光原理.....	5
2.1.2 稀土離子能階.....	7
2.2 真空紫外螢光材料之設計.....	9
2.2.2 主體晶格之選擇.....	10
2.2.3 活化劑之選擇.....	13
2.3 文獻回顧.....	14
2.3.1 Pr^{3+} 摻雜螢光體簡介.....	14
2.3.2 Gd^{3+} 摻雜螢光體簡介.....	16
2.3.3 Ce^{3+} 摻雜螢光體簡介.....	18
2.4 能量轉移原理簡介.....	20
2.5 同步輻射光源簡介.....	22
第三章 主體晶體結構簡介.....	24
3.1 YP_3O_9 晶體結構.....	24
3.2 NaYFPO_4 晶體結構.....	27
3.3 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$ 晶體結構.....	30
3.4 CaYAl_3O_7 晶體結構.....	31
3.5 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 晶體結構.....	33
第四章 實驗方法.....	35
4.1 實驗藥品.....	35
4.2 儀器設備.....	36
4.3 實驗步驟與流程.....	39
4.3.1 LnP_3O_9 ($\text{Ln} = \text{Y, Pr, Gd}$) 螢光材料之製備.....	40

4.3.2	NaLnFPO ₄ (Ln = Y, Pr, Gd, Ce) 螢光材料之製備	41
4.3.3	KCa(Y, Pr)(PO ₄) ₂ 螢光材料之製備	42
4.3.4	CaLnAl ₃ O ₇ (Ln = Y, Pr) 螢光材料之製備	43
4.3.5	Ca ₃ Ln ₃ (BO ₃) ₅ (Ln= La, Pr) 螢光材料之製備	44
第五章	結果與討論	45
5.1	主體合成與 X 光繞射圖譜分析	45
5.1.1	YP ₃ O ₉ 之合成	45
5.1.2	NaYFPO ₄ 之合成	49
5.1.3	KCaY(PO ₄) ₂ 之合成	51
5.1.4	CaYAl ₃ O ₇ 之合成	53
5.1.5	Ca ₃ La ₃ (BO ₃) ₅ 之合成	55
5.2	掃描式電子顯微鏡影像之分析	57
5.3	Pr ³⁺ 活化紫外光螢光體之研究	60
5.2.1	YP ₃ O ₉ 紫外自發光光譜與 (Y,Pr)P ₃ O ₉ 發光特性之研究	60
5.2.2	NaYFPO ₄ 紫外自發光光譜與 Na(Y,Pr)FPO ₄ 發光特性之研究	63
5.2.3	KCaY(PO ₄) ₂ 自發光光譜與 KCa(Y,Pr)(PO ₄) ₂ 發光特性之研究	68
5.2.4	CaYAl ₃ O ₇ 自發光光譜與 Ca(Y,Pr)Al ₃ O ₇ 發光特性之研究	74
5.2.5	Ca ₃ La ₃ (BO ₃) ₅ :Pr ³⁺ 發光特性之研究	78
5.2.6	Pr ³⁺ 活化螢光體發光特性之研究	80
5.4	Pr ³⁺ /Gd ³⁺ 共摻螢光體發光特性之研究	84
5.3.1	(Y,Gd,Pr)YP ₃ O ₉ 發光特性之研究	84
5.3.2	Na(Y,Gd,Pr)FPO ₄ 發光特性之研究	87
5.3.3	Pr ³⁺ /Gd ³⁺ 共摻螢光體發光特性之研究	90
5.5	NaYFPO ₄ :Ce ³⁺ 螢光體發光特性之研究	91
第六章	結論與未來展望	96
參考文獻	100

表 目 錄

表 2-1 市場中低壓汞商用紫外螢光體商品	10
表 2-2 UV-R 螢光體之激發與發射波長與發光效率	10
表 2-3 不同化學組成中主體的能隙表現(E_g 單位： $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)	12
表 2-4 使用氙燈螢光粉 $\text{CaSO}_4:\text{Pb}$, $(\text{Ca},\text{Mg}) \text{SO}_4:\text{Pb}$, $\text{SrSiO}_3:\text{Pb}$, $\text{LaPO}_4:\text{Pr}$ 與汞燈 在水消毒作用的比較。 $(\lambda_{\text{em}}=265\text{nm}$ ，水消毒作用=1.0)	13
表 2-5 $\Delta E^{\text{Ln,Ce}} \equiv E(\text{Ln,A})-E(\text{Ce,A})$ 為 Ln^{3+} 與 Ce^{3+} 最低允許之 fd 躍遷能量差 .20	20
表 5-1 本論文所探討磷酸鹽、氟磷酸鹽、鋁酸鹽螢光體主體結晶學參數之比較	45
表 5-2 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2:10\% \text{Pr}^{3+}$ 與商品 JUP1810 比較	73
表 5-3 Pr^{3+} 摻雜五種螢光體激發與發光波長之比較	84
表 5-4 在 NaYFPO_4 主體中， Ce^{3+} 與 Pr^{3+} 的 $5d$ 激發態能階	93
表 6-1 本論文所合成紫外光放射螢光粉之比較	96

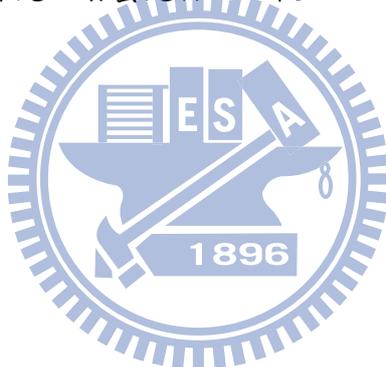


圖 目 錄

圖 1- 1 Germicidal action curve, GAC (在不同紫外光波長照射下對殺菌活動效率作圖).....	4
圖 2- 1 發光過程示意簡圖	6
圖 2- 2 能量至 $70,000 \text{ cm}^{-1}$ 之 Extension of the Dieke diagram.....	8
圖 2- 3 共價性及結晶場造成能階分裂示意圖	12
圖 2- 4 $(\text{Y}_{0.999}\text{Pr}_{0.001})\text{F}_3$ 中量子剪裁的機制的 Pr^{3+} 能階與放光途徑.....	15
圖 2-5 Pr^{3+} 能階中 $4f5d$ 能階與 $4f^2 (^1\text{S}_0)$ 能階的關係；(a) $4f5d$ 高於 $^1\text{S}_0$ 能階之放光機制 與(b) $4f5d$ 低於 $^1\text{S}_0$ 能階之放光機制	16
圖 2- 6 Pr^{3+} 與 Gd^{3+} 在 YF_3 中的能階示意圖.....	18
圖 2- 7 在不同的氟化物及氧化物主體中 Ce^{3+} 的放光及吸收光譜.....	19
圖 2- 8 敏化劑 S 與活化中心 A 之間能量轉移示意圖	21
圖 2-9 新竹國家同步輻射研究中心的加速器系統	23
圖 4-1 國家同步輻射研究中心(NSRRC) BL03A (HF-CGM High Flux Beamline) 紫外-可見光光譜儀實驗裝置	38
圖 4- 2 固態燒結法製備 LnP_3O_9 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Gd}$) 螢光體流程圖	40
圖 4- 3 固態燒結法製備 NaLnFPO_4 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Ce}$) 螢光體流程圖	41
圖 4- 4 固態燒結法製備 $\text{KCa}(\text{Y}, \text{Pr})(\text{PO}_4)_2$ 螢光體流程圖	42
圖 4- 5 固態燒結法製備 $\text{CaLnAl}_3\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}$) 螢光體流程圖	43
圖 4- 6 固態燒結法製備 $\text{Ca}_3\text{Ln}_3(\text{BO}_3)_5$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) 螢光體流程圖.....	44
圖 5- 1 於 700°C 所製備 YP_3O_9 之 X 光粉末繞射圖譜.....	46
圖 5- 2 不同溫度所合成 $\text{YP}_3\text{O}_9: 5\%\text{Pr}^{3+}$ XRD 圖譜之比較.....	46
圖 5- 3 不同 Pr^{3+} 濃度取代 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{P}_3\text{O}_9$ XRD 圖譜之比較	47
圖 5- 4 摻雜不同濃度 $\text{YP}_3\text{O}_9: x \% \text{ mol}$ 的晶格常數與體積之變化.....	48
圖 5- 5 摻雜不同濃度 $\text{YP}_3\text{O}_9: \text{Pr} 1\%, \text{Gd}^{3+} x \% \text{ mol}$ 的晶格常數之變化.....	48
圖 5- 6 於 800°C 下所製備 NaYFPO_4 之 X 光粉末繞射圖譜.....	49
圖 5- 7 不同溫度下合成 $\text{NaY}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{FO}_4$ XRD 圖譜之比較.....	49
圖 5- 8 不同 Pr^{3+} 濃度取代 $\text{NaY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FPO}_4$ 之 XRD 圖譜之比較.....	50
圖 5- 9 摻雜不同濃度 $\text{NaYFPO}_4: \text{Pr}^{3+} x \% \text{ mol}$ 的晶格常數與體積之變化	50
圖 5- 10 $\text{Na}(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{FPO}_4$ 螢光體 XRD 圖譜之比較.....	51
圖 5- 11 不同 Ce^{3+} 濃度取代 $\text{NaY}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FPO}_4$ 螢光體 XRD 圖譜之比較	51
圖 5- 12 高溫固態法所合成之純相 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$ 及 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2:1\%\text{Pr}^{3+}$ 之 XRD 圖譜	52
圖 5- 13 不同溫度下所合成 $\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 之 XRD 圖譜之比較.....	52

圖 5-14	不同濃度 Pr^{3+} 取代 $\text{KCaY}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{PO}_4)_2$ 螢光體 XRD 圖譜之比較	53
圖 5-15	摻雜不同濃度 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2: \text{Pr}^{3+} x \% \text{mol}$ 的晶格常數之變化	53
圖 5-16	使用氧化鋁為起始物於 1400°C 下所製備 CaYAl_3O_7 之 X 光粉末繞射圖譜	54
圖 5-17	使用硝酸鋁為起始物，加入過量 CaO 於 1450°C 所製備 CaYAl_3O_7 之 X 光粉末繞射圖譜	54
圖 5-18	摻雜不同濃度 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7: \text{Pr}^{3+} x \% \text{mol}$ 的晶格常數之變化	55
圖 5-19	未添加助熔劑在 1100°C 所合成產物之 XRD 圖譜	56
圖 5-20	添加助熔劑在 850°C 下所合成產物之 XRD 圖譜	56
圖 5-21	於 850°C 以 Li_2CO_3 為助熔劑所製備 $\text{Ca}_3(\text{La}_{0.99}\text{Pr}_{0.01})_3(\text{BO}_3)_5$ X 光粉末繞射圖譜	56
圖 5-22	$(\text{Y}_{0.95}\text{Pr}_{0.05})\text{P}_3\text{O}_9$ 之 SEM 影像：(a) $\times 500$ 與 (b) $\times 1000$	57
圖 5-23	$\text{NaY}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{FPO}_4$ 之 SEM 影像：(a) $\times 1000$ 與 (b) $\times 2000$	57
圖 5-24	$\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 之 SEM 影像：(a) $\times 1000$ 與 (b) $\times 2000$	58
圖 5-25	$\text{CaY}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{Al}_3\text{O}_7$ 之 SEM 影像：(a) $\times 1000$ 與 (b) $\times 2500$	59
圖 5-26	$\text{Ca}_3(\text{La}_{0.99}\text{Pr}_{0.01})_3(\text{BO}_3)_5$ 之 SEM 影像：(a) $\times 1000$ 與 (b) $\times 2000$	59
圖 5-27	YP_3O_9 主體之紫外自發光放射光譜	60
圖 5-28	不同濃度 Pr^{3+} 摻雜 $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{P}_3\text{O}_9$ 之紫外光放射光譜之比較	61
圖 5-29	$(\text{Y}_{0.99}\text{Pr}_{0.01})\text{P}_3\text{O}_9$ 之螢光放射光譜 (200nm~800nm)	62
圖 5-30	$\text{Y}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{P}_3\text{O}_9$ 最佳激發光譜	62
圖 5-31	主體 NaYFPO_4 之激發與放射光譜	64
圖 5-32	$\text{NaYFPO}_4: 5\% \text{Pr}^{3+}$ 之螢光放射光譜圖	66
圖 5-33	$\text{NaYFPO}_4: 5\% \text{Pr}^{3+}$ 之激發光譜	67
圖 5-34	NaYFPO_4 與 $\text{NaYFPO}_4: 5\% \text{Pr}^{3+}$ 之螢光激發光譜比較	67
圖 5-35	不同濃度 Pr^{3+} 摻雜 $\text{NaY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FPO}_4$ 螢光強度之比較	68
圖 5-36	主體 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$ 之螢光放射光譜	69
圖 5-37	$\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 之激發與放射光譜	70
圖 5-38	不同濃度 Pr^{3+} 摻雜 $\text{KCaY}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{PO}_4)_2$ 螢光放射光譜之比較	70
圖 5-39	不同濃度 Pr^{3+} 摻雜 $\text{KCaY}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{PO}_4)_2$ 螢光強度之比較	71
圖 5-40	$\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 之激發光譜 ($\lambda_{\text{em}}=286 \text{ nm}$)	72
圖 5-41	$\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 與商品 JUP1810 之紫外光放射光譜比較	72
圖 5-42	$\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 與 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{PO}_4$ 紫外光放射光譜之比較	73
圖 5-43	在 950°C 、 1050°C 、 1150°C 、 1250°C 溫度合成下	74
圖 5-44	CaYAl_3O_7 主體之紫外放射光譜	75
圖 5-45	CaYAl_3O_7 主體之激發光譜	75
圖 5-46	不同濃度 Pr^{3+} 摻雜 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7: x\% \text{Pr}^{3+}$ 放射光譜之比較	76

圖 5- 47	CaYAl ₃ O ₇ :5% Pr ³⁺ 發光光譜 (200nm~800nm).....	77
圖 5- 48	CaYAl ₃ O ₇ :5% Pr ³⁺ 的放射光譜之解析.....	77
圖 5- 49	CaYAl ₃ O ₇ :1% Pr ³⁺ 之激發與放射光譜.....	78
圖 5- 50	主體 Ca ₃ La ₃ (BO ₃) ₅ 之激發與螢光放射光譜圖.....	79
圖 5- 51	Ca ₃ (La _{0.99} Pr _{0.01}) ₃ (BO ₃) ₅ 放射光譜(200nm~800nm).....	80
圖 5- 52	Pr ³⁺ 在 (a) YP ₃ O ₉ 、(b) NaYFPO ₄ 、(c) KCaY(PO ₄) ₂ 與(d) CaYAlO ₇ 主體 中的能階圖對照激發與螢光放射光譜.....	81
圖 5- 53	Pr ³⁺ 在 Ca ₃ La ₃ (BO ₃) ₅ 主體中的能階與螢光放射光譜之對應.....	82
圖 5- 54	摻雜不同濃度(Y _{1-x} Gd _x) _{0.99} Pr _{0.01} P ₃ O ₉ 放射光譜之比較.....	85
圖 5- 55	(Y _{0.5} Gd _{0.5}) _{0.99} Pr _{0.01} P ₃ O ₉ 與 Y _{0.5} Gd _{0.5} P ₃ O ₉ 之放射光譜之比較.....	85
圖 5- 56	(Y _{0.5} Gd _{0.5}) _{0.99} Pr _{0.01} P ₃ O ₉ 與 Y _{0.5} Gd _{0.5} P ₃ O ₉ 激發光譜之比較.....	86
圖 5- 57	(Y _{0.5} Gd _{0.5}) _{0.99} Pr _{0.01} P ₃ O ₉ 與 (Y _{0.7} Gd _{0.3}) _{0.99} Pr _{0.01} P ₃ O ₉ 激發光譜之比較...86	
圖 5- 58	商品 YAl ₃ (BO ₃) ₄ :Gd ³⁺ _{0.25} (YAB) 與 (Y _{0.5} Gd _{0.5}) _{0.99} Pr _{0.01} P ₃ O ₉ 螢光強度 之比較.....	87
圖 5- 59	NaY _{0.95} Gd _{0.05} FPO ₄ 之激發與放射光譜.....	87
圖 5- 60	Na(Y _{0.95} Gd _{0.05}) _{0.99} Pr _{0.01} FPO ₄ 之激發與放射光譜.....	88
圖 5- 61	Na(Y _{0.95} Gd _{0.05}) _{0.99} Pr _{0.01} FPO ₄ 與 Na(Y _{0.95} Gd _{0.05})FPO ₄ 激發光譜之比較89	
圖 5- 62	Na(Y _{0.995} Gd _{0.005}) _{0.99} Pr _{0.01} FPO ₄ 與 Na(Y _{0.99} Gd _{0.01}) _{0.99} Pr _{0.01} FPO ₄ 發光光譜 之比較.....	89
圖 5- 63	不同濃度 Gd ³⁺ 摻雜 Na(Y _{1-x} Gd _x) _{0.99} Pr _{0.01} FPO ₄ 與 NaY _{1-x} Gd _x FPO ₄ 螢 光強度之比較.....	90
圖 5- 64	商品 YAl ₃ (BO ₃) ₄ :Gd ³⁺ _{0.25} (YAB) 與 Na(Y _{1-x} Gd _x) _{0.99} Pr _{0.01} FPO ₄ 螢光強度 之比較.....	90
圖 5- 65	不同濃度 Ce ³⁺ 摻雜 NaY _{1-x} Ce _x FPO ₄ 螢光放射光譜之比較(λ _{ex} =172 nm)	91
圖 5- 66	Na(Y _{0.998} Ce _{0.002})FPO ₄ 之激發光譜.....	92
圖 5- 67	在 NaYFPO ₄ 主體中，Ce ³⁺ 與 Pr ³⁺ 的 5d 激發態能階與放射示意圖.....	93
圖 5- 68	NaY _{0.998} Ce _{0.002} FPO ₄ 之螢光放射光譜 (λ _{ex} =252 nm).....	94
圖 5- 69	Na(Y _{0.998} Ce _{0.002})FPO ₄ 與商品 JUP1810 比較.....	95

第一章 緒論

1.1 前言

太陽光所包含的電磁波波長範圍十分廣泛：電波、微波、紫外線、可見光、紅外線...等，其中真正具有殺菌效果的區段僅為紫外光(Ultraviolet, UV)部分。紫外光位於光譜中可見光紫光端外側，是 J.W. Ritter 在 1801 年所發現因此而得名，其為一種肉眼看不見的光波，波長分布區段從 10 nm 至 400 nm，且依不同波長範圍，可再細分為四種波段：UVA、UVB、UVC 以及 UVD (Deep UV)，不同波段紫外光輻射之應用綜合於以下^[1]。

1. UVA 波段為 320~400nm，其穿透力很強，但日光中所含有 UVA 紫外線超過 98%能穿透臭氧層和雲層到達地球表面，若照射到皮膚，會破壞皮膚的彈性纖維和膠原蛋白纖維，並將皮膚曬黑。
2. Ultraviolet-B (UV-B)為一種波長範圍為 280—320 nm 的電磁波，其具有中等穿透力，太陽光譜中的中波長紫外線大部分被臭氧層所吸收，只有不到 2%能到達地表。若應用於人體照射，則能促進體內礦物質代謝和維生素 D 的形成，但長期或過量照射會造成皮膚曬黑，並引起紅腫脫皮。UVB 光會被廣泛使用為去氧核糖核酸(DNA)的分析，光催化反應，維生素 D 產生，酵素的轉錄或修復，和治療皮膚疾病，例如，牛皮癬。

3. UVC 波段範圍為 200~280 nm，其穿透能力最弱，日光中含有的短波紫外線幾乎被臭氧層完全吸收。此波段之紫外線照射，會對人體產生很大的傷害，短時間照射即可灼傷皮膚，長期或高強度照射還會造成皮膚癌。
4. UVD 波段又名真空紫外線(vacuum ultraviolet, VUV)，其波長範圍為 10~200 nm，日光中含有的 VUV 能完全被臭氧層吸收。上述四種波段之 UV 光中，以 UVC 為最有效之殺菌波段，且波段中最強輻射波長為 253.7 nm。然而能抵達地面之 UVC 波段非常微量，又以 250-260 nm 最具殺菌效果。



殺菌的方法大致的分為使用氯氣或是臭氧產生的化學反應殺菌及過濾、超音波，及給予 UV 光照射的物理方法。氯氣使用的安全疑慮及對環境的影響促使我們更應該開發 UV 菌元件，未來將朝向使人們可更有效使用綠色元件進行殺菌。

1.2 研究動機

目前市面上販售之紫外線輻射源主要有：熱陰極低壓汞蒸氣放電燈、陰極低壓汞蒸氣放電燈、冷陰極低壓汞蒸氣放電燈等多種，上述各種紫外光源發光原理皆為利用汞蒸氣釋放位於 UVC 波段之特徵波長(254 nm)所製成，或是利用低壓汞蒸氣放電燈所放出之特徵波長激發管壁上的螢光體。然而，燈管中所填充的汞為有毒物質，且歐盟已通過電機電子產品之危害物質限用指令(Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances)，於 2006 年 7 月 1 日起開始禁用。雖然現今仍無可替代之產品，而暫時可獲得豁免，但朝向無汞光源發展卻已經是指日可待。

利用惰性氣體氙(波長 147 nm 與 172 nm)取代波長 254 nm 的汞，發展無汞光源，為本研究之重點：製備出能有效吸收真空紫外線螢光體，並轉換成紫外光，如此便可實現「無汞」的需求，而不再受限於歐盟的相關規定。因此，開發真空紫外螢光體應為邁向新世代綠色光源的重要的一個環節。

本研究之主旨在於設計與開發 Pr^{3+} 或 Gd^{3+} 或 Ce^{3+} 等稀土離子摻雜且具備新穎化學組成、激發波長介於 100-200 nm 且發光波段為 200-400 nm 之螢光體。主要訴求為開發 UVC 波段應用之螢光粉，期待其在殺菌上的

潛力。放光波段可以參考，殺菌力與紫外光放光波段有關，所以需開發符合有效殺菌波段的螢光材料。

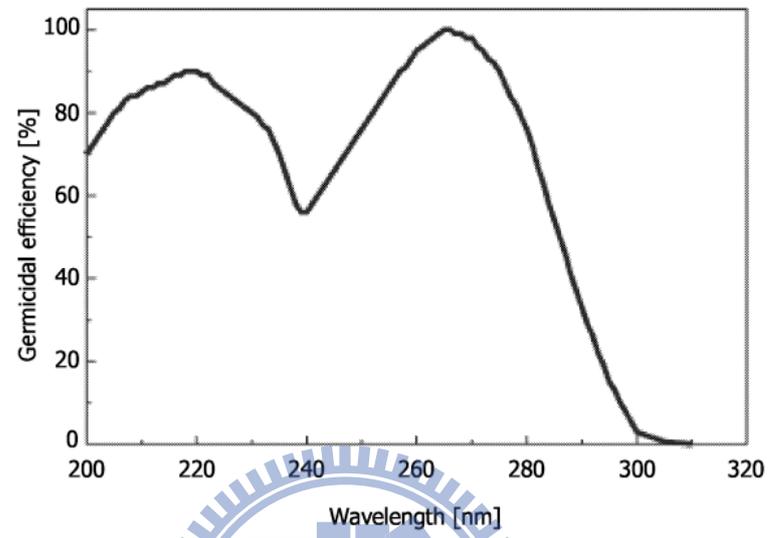


圖 1-1 Germicidal action curve, GAC (在不同紫外光波長照射下對殺菌活動效率作圖)^[2]

第二章 研究背景簡介

2.1 真空紫外光螢光材料簡介

使用惰性氣體(Xe 或 Ne)填充做為真空紫外光，利用其特徵波長 140–180 nm ($71,500\text{--}55,000\text{ cm}^{-1}$)做為綠色照明激發光源可分：(1) 放光在可見光部 PDP 螢光體，但 Stoke Shift 太大，存在放電光源能量效率（光子數/瓦）較低的問題；及 (2) 放光在紫外光部分螢光體(UVR)。

螢光體為使能量轉換效率高，Dexter 於 1957 年首次發表量子剪裁效應 (Quantum Cutting Effect)^[3]，亦即吸收一個高能量光子可以放出兩個或一個以上的低能量光子，相當於將一個光子剪裁成兩個光子；如此，其量子效率 (Quantum Efficiency) 便有機會大於 100%。因此若能開發具有此類效應的螢光材料，將可提昇材料量子效率以彌補轉移過程中的能量損失。

若是氬燈作為光源之放光在紫外光部分螢光體(UVR)，若搭配適當的主體(見 2.2.2 主體晶格之選擇)，有些氧化物可以直接為 172 nm 所激發，吸收真空紫外光，並將其能量直接轉移給發光中心。

2.1.1 螢光體的發光原理

固態螢光材料主要是由主體 (Host) 摻雜少量至微量的雜質離子作為活化劑 (Activator) 而組成。有時還會摻雜另一種雜質作為敏化劑 (Sensitizer)，而活化劑及敏化劑則取代部分主體晶格格位中

原有的離子，形成雜質缺陷，活化劑在發光材料中主要是扮演發光中心的角色，其吸收激發能量後，產生特徵性的可見光輻射，而敏化劑的摻雜，是為了更有效吸收激發源的能量，而後經由敏化劑將能量傳遞給活化劑，使其吸收的能量能更有效地以發光的形式回饋。圖 2-1 為發光過程示意圖，其中所摻雜活化劑與敏化劑的濃度決定了發光效率的高低，當活化劑與活化劑離子間距離太近，即可能造成能量的淬滅(Concentration quenching)，導致螢光材料的發光強度降低。另一種發光則是由主體結構所引起的，稱之為自身活化(self-activated)發光，產生這種發光不需添加活化劑。一般而言，大部分自身活化的發光強度較低。

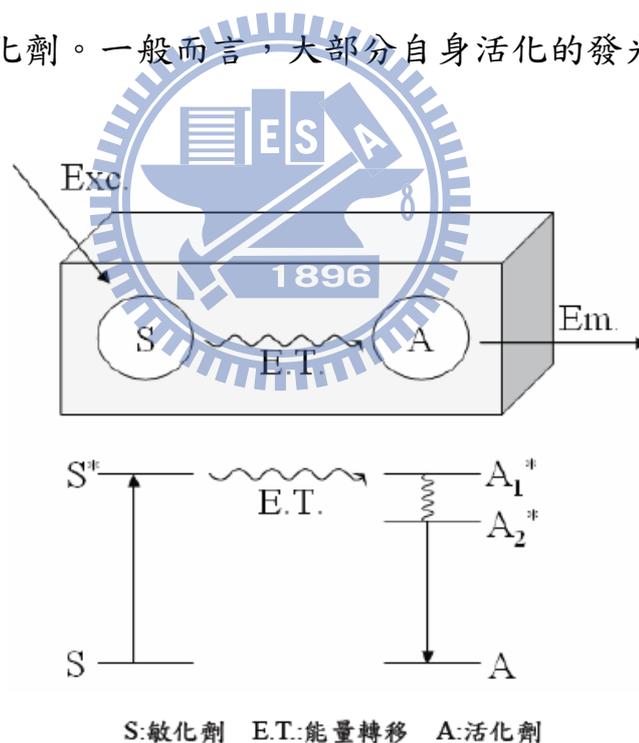


圖 2-1 發光過程示意簡圖^[4]

2.1.2 稀土離子能階

稀土元素(rare-earth elements) 或稱鑷系元素為元素周期表包中從鑷(La)到鑷(Lu)的15個鑷系元素及同族(III B)的釷(Sc)和釷(Y)，總共17個元素。稀土元素的原子具有未填滿的 $4f5d$ 電子組態，一般可以 $[\text{Xe}]s 4f^n 5d^m 6s^2$ ($n = 1 \sim 14, m = 0$ 或 1) 表示，每一個稀土離子皆具有豐富的可躍遷電子能階和長壽命的激發態能階($10^{-2} \sim 10^{-6}$ 秒)，可以產生從近紫外到近紅外光學範圍內的躍遷吸收和放射，因而可以作為各種螢光材料的發光中心。

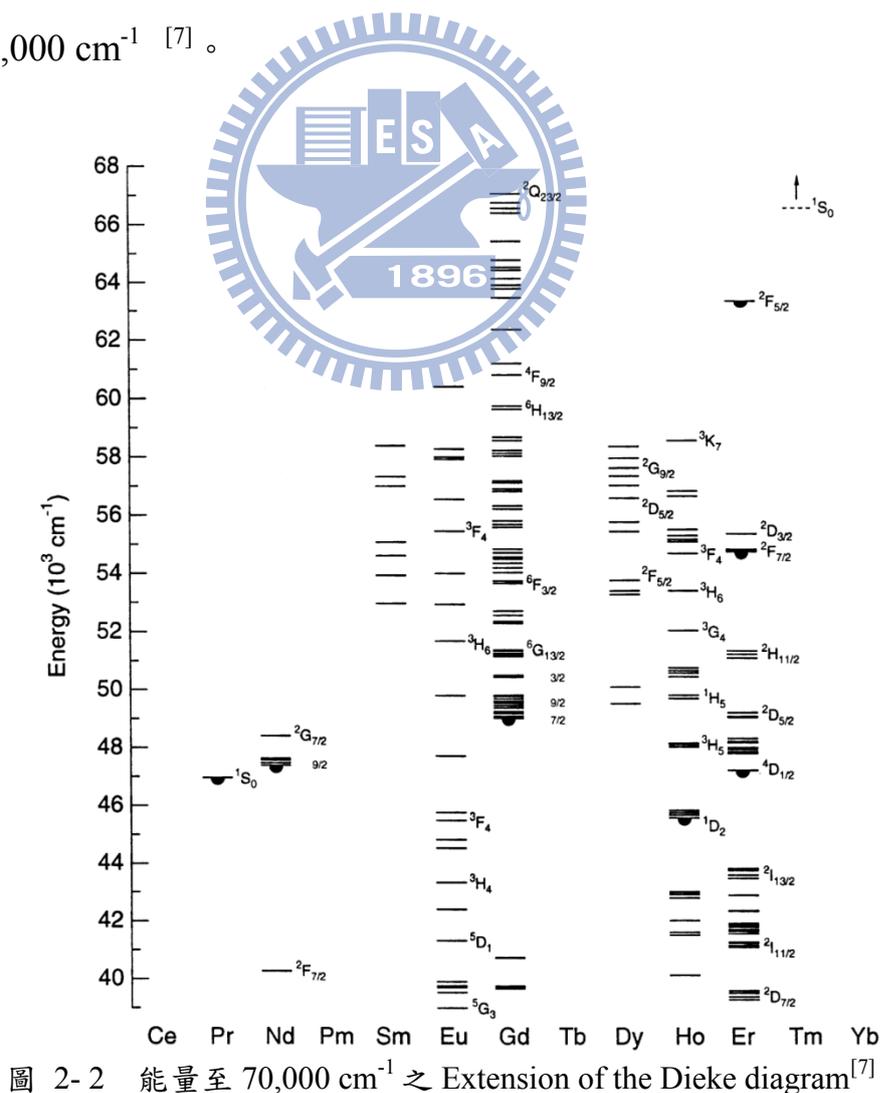
為了開發新穎的真空紫外螢光材料，對於稀土離子的 $f-f$ 躍遷、 $f-d$ 躍遷、電荷轉移帶(Charge transfer Band)等的電子遷移特性的理解便相當的重要；稀土離子能階位置圖的建立為真空紫外螢光材料的研究帶來相當大的助益。

$4f^n$ 能階圖的基礎最早建立於1968年，Dieke 和其團隊整理了稀土離子的 $4f$ 能階圖 (簡稱Dieke Diagram)；其實驗結果是將各種稀土離子摻雜於高對稱性(C_{3v})的 LaCl_3 主體中所取得的，能量範圍在 $0-42,000 \text{ cm}^{-1}$ ^[5]，相當於紅外、可見與紫外光的波長。由於主體晶格的對稱性與結晶場強度對於稀土離子 $4f^n$ 能階分裂的影響相當地小，因此 Dieke Diagram 幾乎可以沿用於任何主體中所摻雜的三價稀土離子。

隨後，美國Argonne國家實驗室Carnall等人詳細研究了各稀土離子摻雜在 LaF_3 主體中的光譜，其內容較為詳細，並且將理論計算與實驗數據的結

果詳細比對，以校正結晶場之作用； LaF_3 在 UV 及 VUV 波段皆具有良好的光學特性，Carnall 團隊成功地將稀土離子能階圖擴展到 $50,000 \text{ cm}^{-1}$ [6]。

而能量高於 $50,000 \text{ cm}^{-1}$ 則在近年來，使用同步輻射光源的使用技術為稀土離子的高能階躍遷提供了較完善的量測裝置；西元 2000 年，荷蘭的 R. T. Wegh 等人利用德國 DESY 同步輻射裝置對稀土離子 VUV 波段的激發光譜做了更詳細的研究：利用高純度的 LiYF_4 作為稀土離子摻雜的主體，在此種氟化物晶格中，可能與稀土離子中處於高能量範圍的 $4f^n$ 能階相互干擾的 $4f^{n-1}5d$ 以及電荷轉移能階都處於相當高的能級範圍，並將 Dieke diagram 擴展到 $70,000 \text{ cm}^{-1}$ [7]。



2.2 真空紫外螢光材料之設計

環保意識抬頭，開發真空紫外螢光體應為邁向新世代綠色光源的重要的一個環節。近年來，使用無汞照明之真空紫外螢光材料使用氙燈(Xenon discharge lamp)作為激發光源^[8]，國際間之相關研究亦相當積極，例如：德國 OSRAM 公司於 2006 年率先提出利用氙氣搭配 UV 螢光體製成無汞燈管(美國專利申請公開號 US 2006/0273710 A1)^[9]，隨後荷蘭飛利浦公司也投入此類型燈管及 UVR 螢光體之研發。飛利浦公司由開發新穎螢光體開始，於 2007 年先後申請 UVA 與 UVB 兩項螢光體專利(美國專利申請公開號 US 2007/0228924 A1^[10] 與 US 2007/0247502 A1^[11])，不僅提出新穎 UVB 與 UVC 波段發光螢光體，更進一步結合無汞 UV 燈管設計，提出專利申請案(US 2009/0160341A1)^[12]。兩家國際知名企業先後投入 UVR 螢光體的開發，並配合研發無汞紫外線輻射源，市場中低壓汞商用紫外螢光體商品與發射波長與發光效率可詳見表 2-1 與表 2-2 所述。另外，學界由開發可見光波段放光轉而朝向 UV 波段發光之真空紫外激發螢光體，例如在螢光體材料界頗負盛名的日本 Hajime Yamamoto 教授所領導之團隊，亦預見 UVR 螢光體之潛力，並展露對其高度興趣，開發 Pr³⁺敏化 LaPO₄:Gd³⁺ 放射 UV-B 螢光體^[13]。

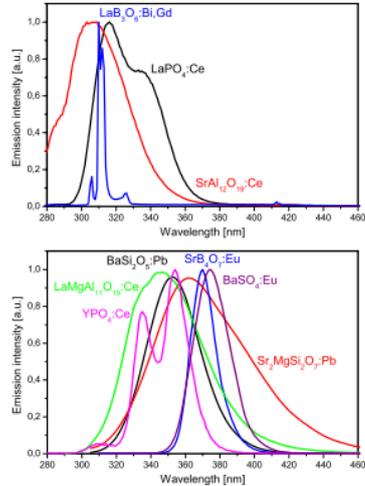
表 2-1 市場中低壓汞商用紫外螢光體商品^[14]

Overview UV-R Phosphors

Commercial phosphors for fluorescent Hg low pressure lamps

SrAl₁₂O₁₉:Ce³⁺ 305 nm
LaB₃O₆:Bi³⁺,Gd³⁺ 311 nm
LaPO₄:Ce³⁺ 320 nm

LaMgAl₁₁O₁₉:Ce³⁺ 340 nm
(Y,Gd)PO₄:Ce³⁺ 335, 355 nm
BaSi₂O₅:Pb²⁺ 350 nm
Sr₂MgSi₂O₇:Pb²⁺ 365 nm
SrB₄O₇:Eu²⁺ 370 nm
BaSO₄:Eu²⁺ 375 nm



Prof. Dr. T. Jüstel, March 1st, 2005

7

表 2-2 UV-R 螢光體之激發與發射波長與發光效率^[1]

Phosphor	exc. band max.	em. band max.	QY @ 172 nm
YPO ₄ :Nd	160, 190 nm	190 nm	90%
LaPO ₄ :Pr	165, 200 nm	225 nm	70%
YPO ₄ :Pr	160, 190 nm	233 nm	70%
YPO ₄ :Bi	170 nm	241 nm	90%
(Ca,Mg)SO ₄ :Pb	170 nm	245 nm	80%
LuBO ₃ :Pr	240 nm 896	257 nm	50%
YBO ₃ :Pr	240 nm	261 nm	50%
Y ₂ SiO ₅ :Pr	170, 245 nm	270 nm	20%
SrSiO ₃ :Pb	170, 235 nm	275 nm	80%
LaMgAl ₁₁ O ₁₉ :Gd	170, 275 nm	311 nm	95%
LaPO ₄ :Ce	170, 270 nm	320 nm	90%
YPO ₄ :Ce	170, 270 nm	335, 355 nm	55%
LaMgAl ₁₁ O ₁₉ :Ce	170, 275 nm	340 nm	90%

2.2.2 主體晶格之選擇

氟化物因其能隙較大，結晶場效應較弱，可為一良好吸收真空紫外光螢光體主體。因此，氟化物可直接被真空紫外光所激發，放出較短波長。但是氟化物的製備對燒結環境較敏感，若是沒有精確的控制好燒結環境的

氣氛，易產生缺陷，以及非等計量的區域。大多數的氧化物較氟化物易製備，在燒結的過程中，化學及物理性質都較氟化物來得穩定。但是大部分氧化物吸收波長大於 200 nm，有些氧化物可以直接吸收真空紫外光，但是不能將其能量直接轉移給發光中心。

磷酸鹽類主體電荷轉移能量較大，主體的吸收約介於 140~170 nm。表中為在 LaPO_4 此主體中，做稀土三價離子的摻雜取代 La^{3+} 之格位。以 Pr^{3+} 為例 ($n=2$)，激發譜帶約為於 $48,800 \text{ cm}^{-1}$ ，為 $4f-5d$ 電子間能量轉移，激發的波長約為 160~230 nm，可以直接被 172 nm 所激發。

一般目前較常使用的主體化合物為下列數種類型之化合物中著手，參考



表 2-1 市場中低壓汞商用紫外螢光體商品，比較上述 UV-R 螢光體之激發與發射波長與發光效率。發光波長為 200-400 nm 之間，其化學組成涵蓋硼酸鹽(Borates)、磷酸鹽(Phosphate)、矽酸鹽(Silicate)鋁酸鹽(Aluminates)與硫酸鹽(Sulfates)。上述四類型化合物大多於真空紫外波段有良好之吸收，若考慮以其為主體，則可使螢光體吸收波長為 172 nm 效率增加，進而提升放光效能。

表 2-3 不同化學組成中主體的能隙表現(E_g 單位： $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)^[15]

Host	E_g
LuPO ₄	69.4
YPO ₄	67.1
GdPO ₄	63.3
LaPO ₄	62.5
YBO ₃	61.1
GdAl ₃ B ₄ O ₁₂	50.0*
Y ₂ O ₃	49.0
GdAlO ₃	46.5*
YOCl	45.5*
YOB _r	43.9*
LaAlO ₃	41.7*
Y ₂ O ₂ S	39.0
La ₂ O ₂ S	38.0

不同化學組成的主體環境中，對稀土摻雜離子的 $5d$ 能階影響較大，即為主體共價效應(Covalency effect，或雲擴散效應 Nephelauxetic effect)與主體結晶場效應(Crystal field effect)表現程度，影響 $4f^{n-1}5d^1 - 4f^n5d^0$ 放光波長。

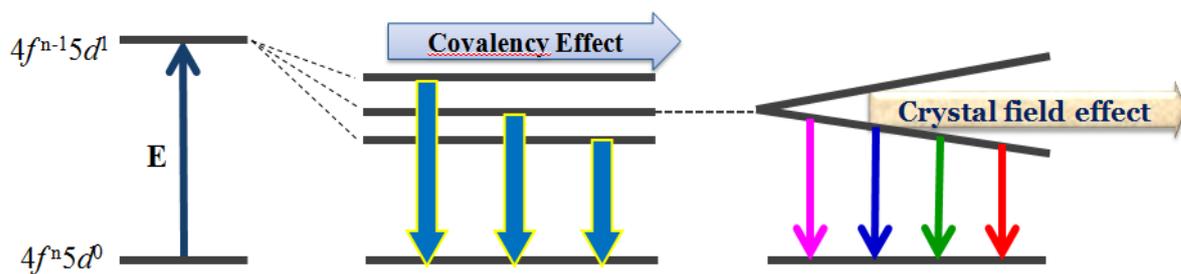


圖 2-3 共價性及結晶場造成能階分裂示意圖

2.2.3 活化劑之選擇

真空紫外激發之螢光體除能有效吸收激發光源，尚需選擇適當活化劑外，適當活化劑需具備的特性有：主體與活化劑間能量傳遞的效率良好，以及能階需有符合紫外光波段光譜的能量。目標放光位於紫外光發區，顯示螢光體中摻雜離子其有能階差大於 $3.11\text{eV}(25000\text{cm}^{-1})$ ，而在主體中能階差最好符合選擇律及允許躍遷才有較明顯放光。例如： Pr^{3+} (UVC, $4.7\sim 6.2\text{eV}$)、 Gd^{3+} (UVB, $3.9\sim 4.5\text{eV}$)、 Nd^{3+} 、 Bi^{3+} (UVC, $2\sim 4.5\text{eV}$)^[16]、 Ce^{3+} 或 Eu^{2+} (UVA, $3.1\sim 3.9\text{eV}$)^[17]。 Pb^{2+} 雖可在 UVC 放光，由於是有毒金屬，本研究亦不使用 Pb^{2+} 摻雜。若需得到 UVC 波段的放光，也可以 Pr^{3+} 摻雜取代 Pb^{2+} 摻雜，依然有水消毒效果。參考專利 US 6,398,970 B2 揭露了水消毒使用的殺菌元件，其中比較使用氙燈摻雜 Pr^{3+} 或 Pb^{2+} 螢光粉的水消毒作用，如表 2-4。

表 2-4 使用氙燈螢光粉 $\text{CaSO}_4:\text{Pb}$, $(\text{Ca},\text{Mg})\text{SO}_4:\text{Pb}$, $\text{SrSiO}_3:\text{Pb}$, $\text{LaPO}_4:\text{Pr}$ 與汞燈在水消毒作用的比較。($\lambda_{\text{em}}=265\text{nm}$ ，水消毒作用=1.0。)

Relative disinfecting action		
UV-Source	Emission Band/Line [nm]	Relative Disinfecting Action
Hg Plasma	254	0.84
$\text{CaSO}_4:\text{Pb}$	230	0.73
$(\text{Ca},\text{Mg})\text{SO}_4:\text{Pb}$	246	0.75
$\text{SrSiO}_3:\text{Pb}$	273	0.75
$\text{LaPO}_4:\text{Pr}$	225,258	0.79

基於以上國內外研發背景與現況之分析，就螢光體化學組成之設計，本研究摻雜 Pr^{3+} 、 Gd^{3+} 或 Ce^{3+} 稀土離子以分別獲得不同發光波段之 UVR 螢光體。

2.3 文獻回顧

近年來，研究稀土的 $4f^{n-1}5d$ 電子組態的可以應用於 PDP 和無汞照明設備。主要是稀土離子的 $4f \rightarrow 5d$ 與鄰近陰離子所發生的電荷轉移，會發生較強的吸收寬帶^[18]。而本研究著重於 Pr^{3+} 、 Gd^{3+} 與 Ce^{3+} 等發光中心，由於 Pr^{3+} 與 Ce^{3+} 離子電子躍遷與發光具多樣與可調變性，故最常應用於目前螢光粉之研發，我們可藉選擇主體對稱性與配位環境，調控螢光粉的發光波長，進而達到利用的價值。

2.3.1 Pr^{3+} 摻雜螢光體簡介

Pr^{3+} 的有 2 個電子在 $4f$ 層，並形成 13 個 $4f$ 能階，能量最高的激態能階為 1S_0 ，能量約為 $47,000 \text{ cm}^{-1}$ 。 $4f^2 (^1S_0)$ 與 $4f5d$ 的電子組態分佈較近。 $4f^2 (^1S_0)$ 與 $4f5d$ 相對的關係靠 $4f5d$ 的分裂：假如 $4f5d$ 能階較 $4f^2 (^1S_0)$ 高，電子組態間 $4f^2 \rightarrow 4f^2$ 轉移發生效率較高，發生量子剪裁的機制 (photon cascade emission, PCE)。先激發至 Pr^{3+} 的 $4f5d$ 能階，由能量緩解路徑為 $^1S_0 \rightarrow ^1I_6, ^3P_J$ ，

$^3P_0 \rightarrow ^3F_J, ^3H_J$ 或 $^1S_0 \rightarrow ^1D_2$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_J$, 發生在微秒間 (microsecond range)
^[19]。在螢光體 $\text{NaMgF}_3: \text{Pr}^{3+}$ ^[20], $\text{SrAlF}_5: \text{Pr}^{3+}$ ^[21], $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}: \text{Pr}^{3+}$ ^[22], $\text{LaB}_3\text{O}_6: \text{Pr}^{3+}$ ^[23] 及 $\text{SrSO}_4: \text{Pr}^{3+}$ ^[24] 可以見到量子剪裁的機制的發生。 Pr^{3+} 若利用真空紫外光激發並發生量子剪裁放光機制，需要處在結晶場效應較弱及配位數較大的環境，與相鄰的氧原子距離也較遠，螢光體 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}: \text{Pr}^{3+}$ 即利用 Sr^{2+} 為 12 配位的環境與和氧原子的平均距離(R_{av})長達 279.1 pm，發生量子剪裁放光機制^[25]。在同一主體晶格中， Pr^{3+} 放光位置通常位於比 Gd^{3+} 與 Ce^{3+} 在較短波長區域，放光週期較 Gd^{3+} 與 Ce^{3+} 短^[26]。

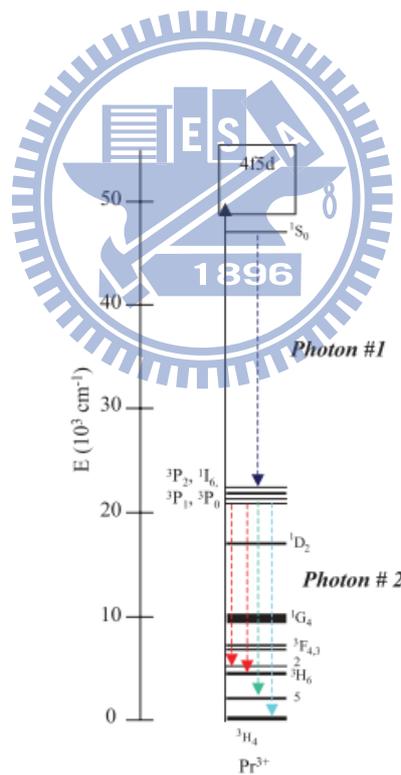


圖 2-4 $(\text{Y}_{0.999}\text{Pr}_{0.001})\text{F}_3$ 中量子剪裁的機制的 Pr^{3+} 能階與放光途徑^[27]

若 $4f-5d$ 的最低能階落於 $4f^2 (^1S_0)$ 之下，則以較高能量激發發生宇稱允許間 $4f5d \rightarrow 4f^2$ 轉移，屬於寬帶放光，衰變時間(decay time)只在幾奈米秒內^[28]。以上機制表示如圖 2-5。本論文期望得到的 UVC 螢光體是利用氙燈提供 172 nm 的激發光源激發至 Pr^{3+} 的 $4f5d$ 能階發生 $4f5d \rightarrow 4f^2$ 放光，例如螢光體 $LaPO_4:Pr^{3+}$ ^[29]，由真空紫外波段激發至 Pr^{3+} 的 $4f5d$ 能階，出現較大的 Stoke Shift ($\sim 3610cm^{-1}$)，在 UVC 部分放光。在不同主體中， $5d$ 軌域易受晶場作用而產生分裂(crystal-field splitting)，隨著晶場強度(Δ)的增強，其發光波長也伴隨紅位移。

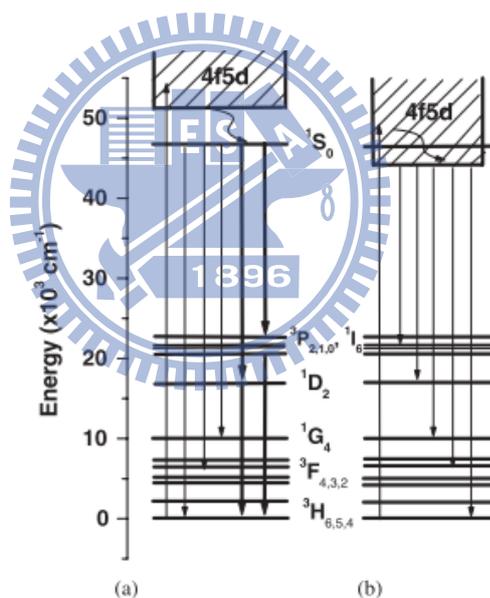


圖 2-5 Pr^{3+} 能階中 $4f5d$ 能階與 $4f^2 (^1S_0)$ 能階的關係^[30]；(a) $4f5d$ 高於 1S_0 能階之放光機制 與 (b) $4f5d$ 低於 1S_0 能階之放光機制

2.3.2 Gd^{3+} 摻雜螢光體簡介

$4f^n$ 電子因受外層填滿電子的 $5s$ 、 $5p$ 軌域之電子屏蔽作用(shielding effect)，不受結晶場的影響，故產生分裂(splitting)的機率甚低，因此晶體中

鑷系元素離子的光譜和自由離子的光譜基本相同，都是線狀光譜。 Gd^{3+} 電子組態 $4f^7$ 的半滿軌域使得 Gd^{3+} 有個非常穩定且不隨結晶場分裂的基態 $^8S_{7/2}$ ，且激發的能階皆高於 $32,000cm^{-1}$ ，因此 Gd^{3+} 離子的放射波段都在紫外光區，屬於窄峰放射，可為一良好的 UVB 螢光體。但是稀土離子的 $f-f$ 放射屬於宇稱不允許放射較弱具有較長的停留時間(life time)， Gd^{3+} 能將能量有效地傳遞給遠距離的活化劑發光中心(例如 Ce^{3+} [31]、 Eu^{3+} [32])。想要得到較強 Gd^{3+} ($^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$) 放光需要敏化劑(sensitizer)共摻雜。文獻中， Ce^{3+} 、 Pb^{2+} 、與 Bi^{3+} 、 Pr^{3+} 可敏化 Gd^{3+} 。但在 $La_{0.88}Gd_{0.1}Bi_{0.02}B_3O_6$ 與 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}MgB_5O_{10}$ 螢光體中，最佳激發位置接近汞燈特徵放射峰(253.7 nm) [33]，為非綠色照明材料。

在 $YF_3:Pr^{3+},Gd^{3+}$ 中， Pr^{3+} 的 $4f-5d$ 間的能量轉移可以直接吸收真空紫外光波段的光源，並將能量直接傳遞給 Gd^{3+} ，並放出 Gd^{3+} ($^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$) 在 $\lambda_{em} = 311\text{ nm}$ 的放光與 Pr^{3+} ($^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ ， $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$) 放光。 [34] 為一良好的 UVB 螢光體，其放光機制如圖 2-6 所示。

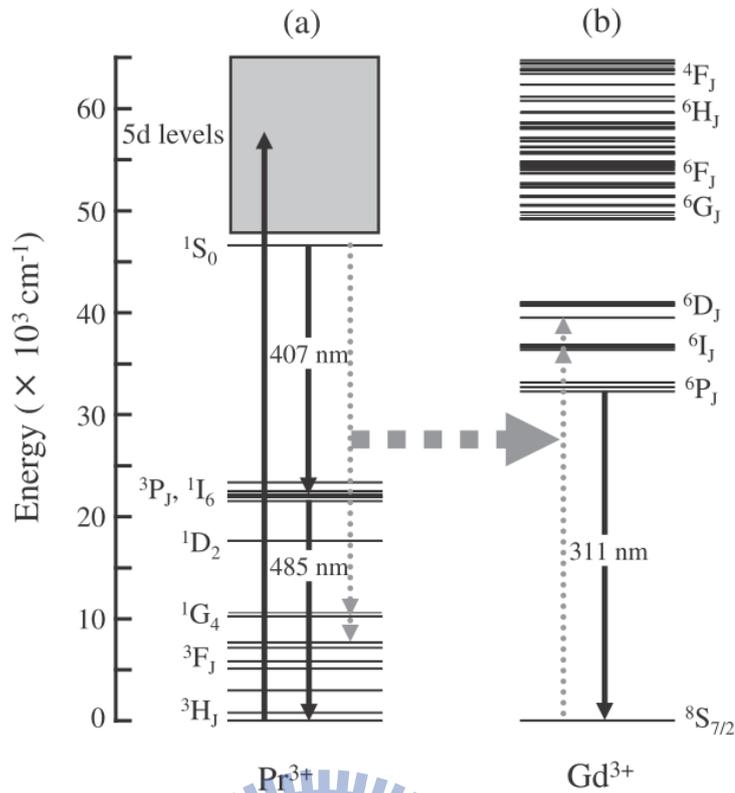


圖 2-6 Pr^{3+} 與 Gd^{3+} 在 YF_3 中的能階示意圖^[34]

2.3.3 Ce^{3+} 摻雜螢光體簡介

鎢鋁石榴石結構摻雜 Ce^{3+} 放光強度屬於較強的 $4f^0 5d^1 \rightarrow 4f^1$ 放光， $4f-5d$ 間的能階躍遷是電偶極允許躍遷，激發態的平均壽命很短，約在 10–60 ns 之間，有較佳的時間解析度，可為超短餘輝發光材料^[35]。

Ce^{3+} 受激發至受到結晶場的影響分裂的 $5d$ 能階，再緩解最低 $5d$ 激態能階。由 $5d$ 激態能階可能緩解到兩種基態：受自旋軌道耦合 (Spin-orbit coupling) 分裂的 $4f^1$ 激態能階 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ ，能階分裂約 2253 cm^{-1} (0.28eV)，會產生兩個放射的寬帶，故 Ce^{3+} 放光具有典型雙峰特徵。

Ce^{3+} 的 $5d$ 激態能階受在主體中的對稱性或配位及結晶場強度的影響很

大，軌域受到不同主體的不同結晶場影響會造成能階分裂，發射的波長從紫外到黃光區都有^[36]。

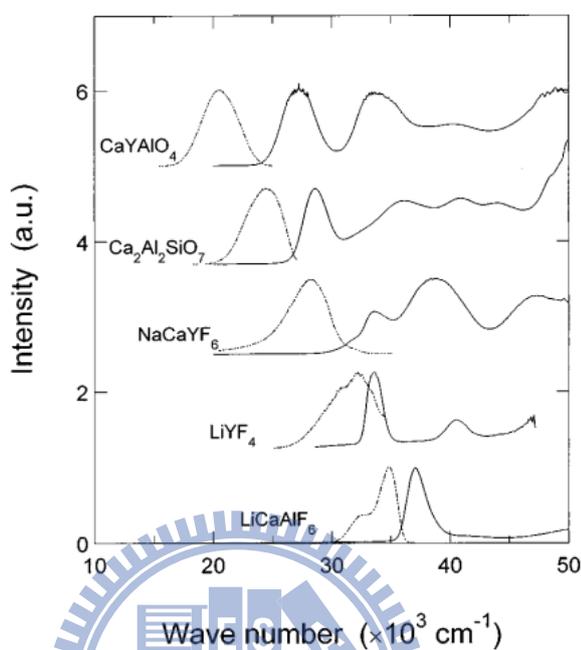


圖 2-7 在不同的氟化物及氧化物主體中 Ce^{3+} 的放光及吸收光譜^[36]

在同樣的主體晶格中，也可以從研究 Ce^{3+} 的光譜中預測在其他稀土離子的 $5d$ 能階^[37]。例如：P. Dorenbos 曾研究 300 種不同的主體，從 Ce^{3+} 的放光波長出發，即可預測不同的鐳系元素的放光波長，如表 2-5，顯示不同鐳系 Ln^{3+} 離子與 Ce^{3+} 最低允許之 fd 躍遷能量差。

表 2-5 $\Delta\bar{E}^{\text{Ln,Ce}} \equiv E(\text{Ln,A}) - E(\text{Ce,A})$ 即為 Ln^{3+} 與 Ce^{3+} 最低允許之 *fd* 躍遷能量差 (在 N 個不同化合物中的平均值)^[37]

Ln	$\Delta E^{\text{Ln,Ce}}$	
	Allowed fd	N
Pr	12 240 ± 750	64
Nd	22 700 ± 650	18
Pm	(25 740)	0
Sm	26 500 ± 460	2
Eu	35 900 ± 380	4
Gd	45 800	1
Tb	13 200 ± 920	30
Tb ^b	–	–
Dy	25 100 ± 610	4
Dy ^b	–	–
Ho	31 800 ± 1400	5
Er	30 000 ± 1300	8
Tm	29 300 ± 1100	9
Yb	38 000 ± 570	3
Lu	49 170	1

2.4 能量轉移原理簡介^[38]

螢光粉中活化中心之間的能量轉移(energy transfer)機制，主要可分為輻射(radiative)與非輻射(nonradiative)兩大類。

輻射轉移通常發生於鄰近且共振頻率相同的活化中心A₁及A₂：當活化中心A₁吸收能量，其基態電子被激發到激發態後，緩解並釋放出光子，此光子被鄰近的活化中心A₂捕捉，轉而激發A₂的基態電子至激發態，所以輻射能量轉移可視為活化中心之間實質的光子交換(virtual photon exchange)。

非輻射能量轉移過程中離子間並無帶電粒子轉移發生，其中最常見的

機制為共振(resonance)能量轉移，共振能量轉移僅可發生於敏化劑與活化劑兩者之激發態與基態能量差相同[即共振狀態(resonance condition)]，且兩中心之間存在適當的相互作用，此一共振狀態可視為敏化劑S的放射光譜與活化劑A的吸收光譜之相互重疊。由Dexter之推論可得以下關係式：

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

積分部分表示光譜重疊面積； $g_S(E)$ 和 $g_A(E)$ 分別表示標準化的敏化劑放射光譜線與活化劑激發光譜線； H_{SA} 代表相互作用的哈密爾頓函數(Hamiltonian)；矩陣部分表示起始狀態 $|S^*, A\rangle$ 與最終狀態 $\langle S, A^*|$ 之間的交互作用； P_{SA} 則為能量轉移機率，因此當光譜無重疊時，共振能量轉移的現象也不會存在，如圖 2-8 所示。

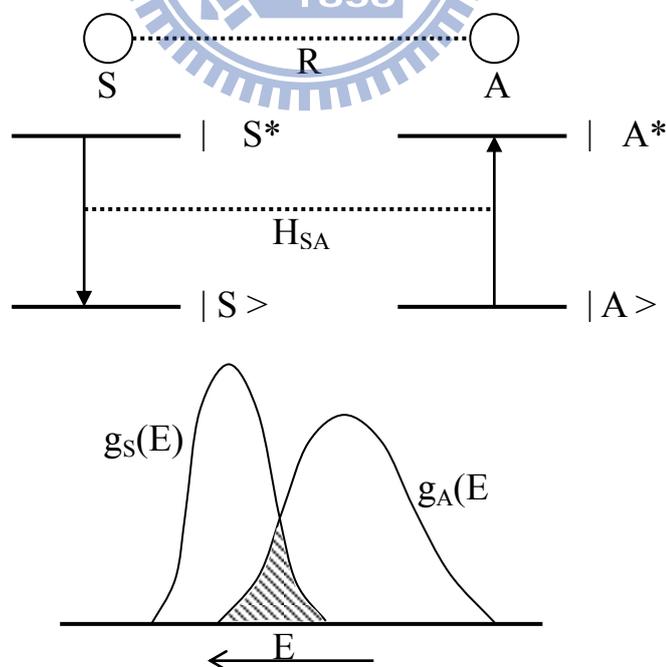


圖 2-8 敏化劑 S 與活化中心 A 之間能量轉移示意圖

2.5 同步輻射光源簡介

同步加速器光源已廣泛應用在材料、生物、醫藥、物理、化學、化工、地質、考古、環保、能源、電子、微機械、奈米元件等基礎與應用科學研究，因而被稱為現代的「科學神燈」。目前全球供實驗用的同步加速器光源設施超過七十座，同步加速器光源設施的建造已成為各國高科技能力的指標之一。

台灣的國家同步輻射研究中心位於新竹科學工業園區內，執行相關尖端基礎與應用研究，提升我國科學研究之水準及國際地位。本中心的同步加速器由國人設計建造完成，於 1993 年 10 月正式啟用，為亞洲第一座完成的第三代同步輻射設施。

為能滿足光源用戶進行前沿的科學實驗需要超高亮度的 X 光光源之需求，向政府提出「台灣光子源 (Taiwan Photon Source, TPS) 跨領域實驗設施興建計畫」，將在現有基地上主導興建一座電子束能量 30 億電子伏特、周長 518 公尺、超低束散度的「台灣光子源」同步加速器，預計將於 2013 年興建完成，並於 2014 年開放光源與周邊實驗設施。

光為一連續波段的電磁波，涵蓋紅外線、可見光、紫外線及 X 光等。根據電磁學理論，當帶電粒子運動速度或方向改變時，會放射出電磁波。另外，同步輻射光具有以下特性：強度極強、波長連續、準直性佳、光束截面積小、具有時間脈波性與偏振性。

首先電子經過線性加速器(linear accelerator)加速能量至五千萬電子伏特，隨後進入增能環(booster ring)中，此電子束於環內運行並非為連續的電子束，而會在特定區域集結為一束一束(bunch)的電子，並且利用高頻腔(RF cavity)加速電子束，當電子束通過高頻腔後，逐漸將能量提升至十五億電子伏特。因此，必須調控適當的頻率使每束電子位於高頻腔的波峰上達到頻率匹配，故稱為同步加速器。直到電子加速接近光速後，經由傳輸線(transport line)引入儲存環(storage ring)中保留。此外，在儲存環內安裝各類的插件磁鐵(insertion device)，此裝置為一系列極性交錯並排的磁鐵，藉此將電子由偏轉一次變成多次偏轉，使同步輻射光的亮度則可以提高一千倍以上。其中，增頻(wiggler)磁鐵與聚頻(undulator)磁鐵為代表：前者利用提高磁場強度，使電子束偏轉後產生大範圍頻寬(可由軟 X 光至硬 X 光)的光譜。後者將磁場交替的週期性變短，使電子束擺動幅度變小、次數變多，再由特定頻率光譜形成建設性干涉，可大幅提升該特定能量之亮度。^[39]

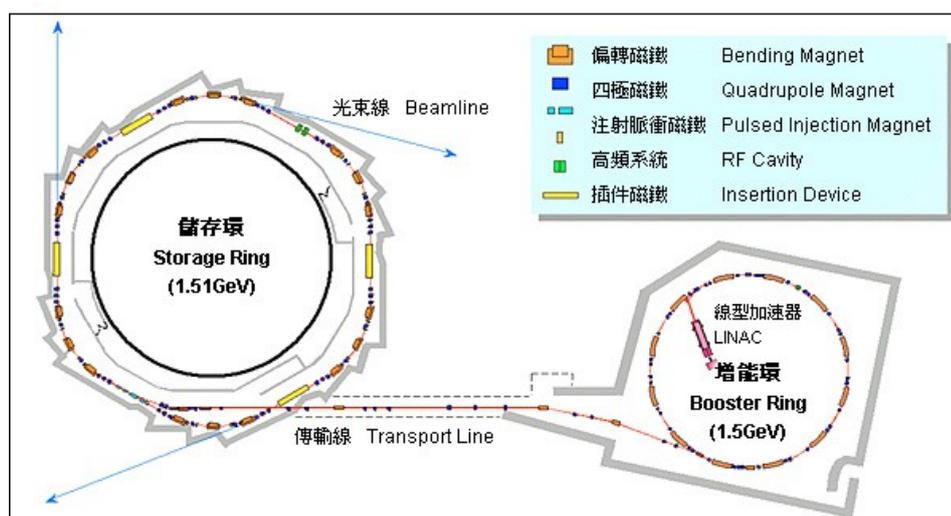


圖 2-9 新竹國家同步輻射研究中心的加速器系統

第三章 主體晶體結構簡介

3.1 $Y\text{P}_3\text{O}_9$ 晶體結構

$Y\text{P}_3\text{O}_9$ 為單斜晶系 (Monoclinic crystal system)，晶格常數分別為 $a = 14.167(1) \text{ \AA}$ ， $b = 6.70750(9) \text{ \AA}$ ， $c = 10.0853(8) \text{ \AA}$ ， $\beta = 127.597(7)^\circ$ ， $V = 759.81(8) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 4$ ，空間群為 $C2/c$ (No. 12)。此晶體結構中只有一種 Y^{3+} 格位，周圍有六個氧原子，配位形成 YO_6 ，且 YO_6 和 YO_6 之間藉著無限個四面體狀之 PO_4^{3-} 的 $(PO_3)_n$ 鏈來連接，每個 YO_6 八面體中六個 O 又分別與 PO_4^{3-} 四面體結構鍵結，Y-P-O 鍵結無限串連下去，構成三維網狀結構，如圖 3-1 及圖 3-2^[40]。 P^{5+} 佔據二種格位，分別為 P(1) 原子與 P(2) 原子表示：(1) P(1) 原子：O(1) 連接 Y 原子，O(3) 連接 P(2) 原子，O(4) 同時連接 P(2) 與 Y 原子連接且與 P(1) 原子距離較遠為 2.13 \AA ，二個氧原子 (O(5)×2) 與另一個 P(1) 共用。(2) P(2) 原子：O(2) 連接 Y 原子，O(3) 連接 P(1) 原子，O(4) 同時連接 P(1) 與 Y 原子連接。 $Y\text{P}_3\text{O}_9$ 之 Y^{3+} 與 P(1)、P(2) 和不同氧原子配位關係如圖 3-3 與圖 3-4 所示。

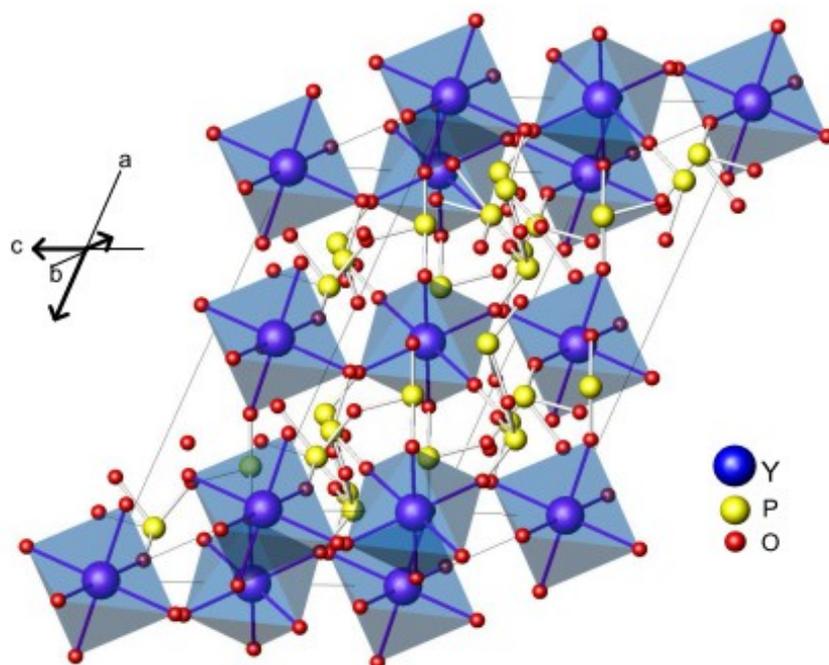


圖 3-1 YP_3O_9 之晶體結構示意圖

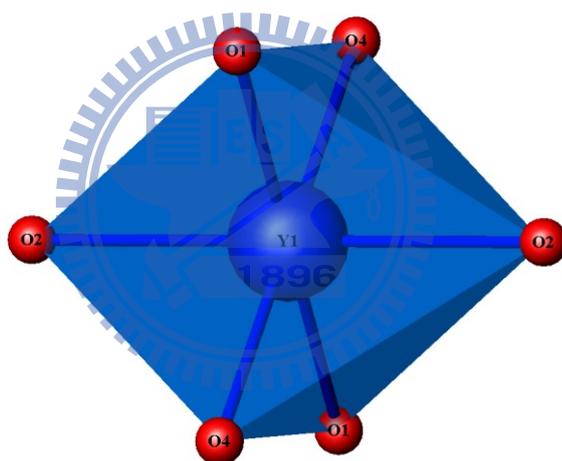


圖 3-2 YP_3O_9 中 Y^{3+} 配位環境示意圖

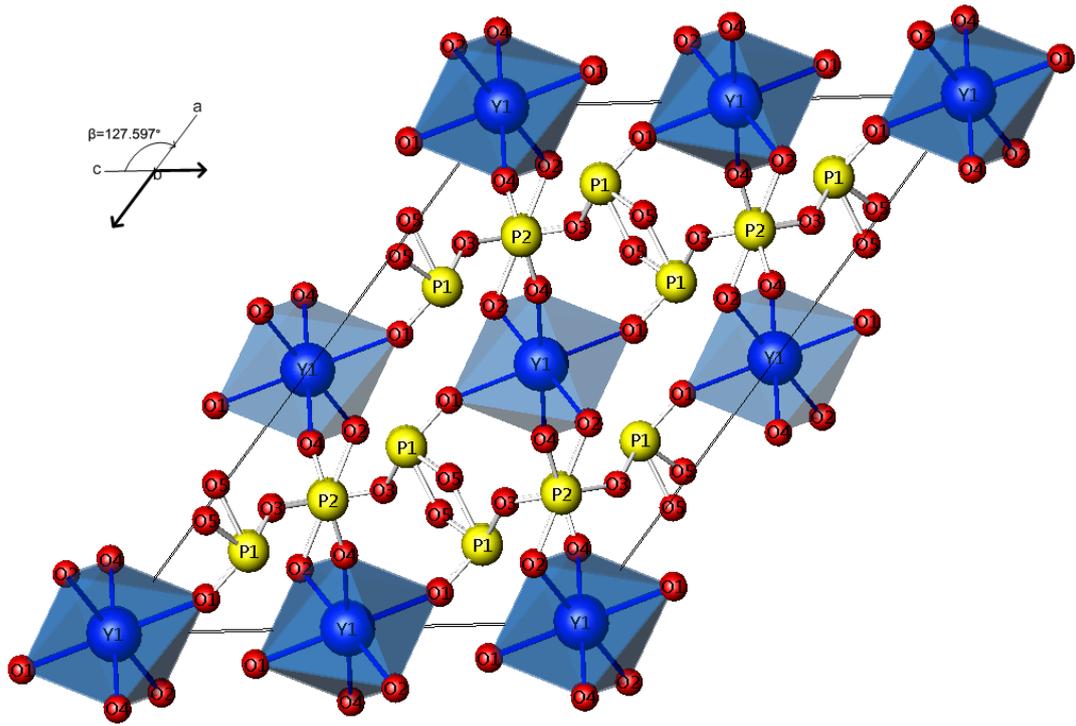


圖 3-3 $Y P_3 O_9$ 中 Y^{3+} 與 P(1)、P(2) 和不同氧原子配位關係

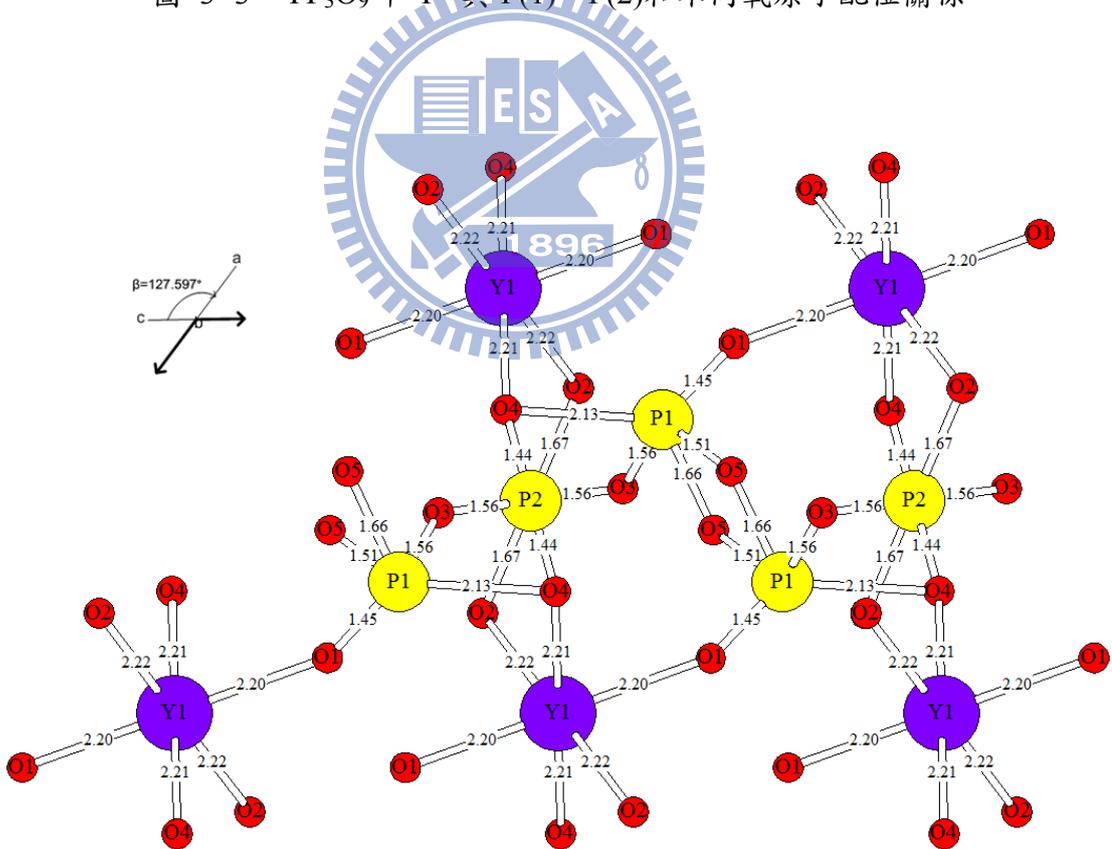


圖 3-4 P(1)、P(2) 和不同氧原子與 Y^{3+} 配位關係

3.2 NaYFPO₄ 晶體結構

NaYFPO₄ 的晶體結構為單斜晶系 (Monoclinic crystal system)，晶格常數分別為 $a = 8.944(2) \text{ \AA}$ ， $b = 6.930(1) \text{ \AA}$ ， $c = 6.469(1) \text{ \AA}$ ， $\beta = 106.11(3)^\circ$ ， $Z = 4$ 。空間群為 $c12/m1$ (No. 12)。

此晶格結構中具有三種結晶學獨立的陽離子格位：一種 Y^{3+} 格位與一種 P^{5+} 格位及一種 Na^+ 格位。 Y^{3+} 格位為多面體格位 (polyhedral site)，如圖 3-5^[41]。

$[YO_6F_2]$ 多面體延著 $[010]$ 方向無限延伸，並共用 2 個氧原子。此格位中，在 $[YO_6F_2]$ 多面體中 2 個 F 原子位相對位置為順式 (cis-arrangement)，如圖 3-6。延著 $[010]$ 方向形成的 $[YO_6F_2]$ 多面體形成的鍊之間，以 2 個氟原子分別一左一右與相鄰的 $[YO_6F_2]$ 多面體鍊連接。平均起來， $\langle Y-F \rangle$ 間距離 (2.273-2.275 \AA) 較 $\langle Y-O \rangle$ 間距離 (2.285-2.445) 短； P^{5+} 格位為四面體格位 (Tetrahedral site)，周圍有四個氧原子； Na^+ 格位為多面體格位 (polyhedral site)，與周圍二個氟原子相距 2.429(3) \AA 與氧原子間距離較長為 2.505(4) \AA 及 2.630(4) \AA ，周圍有 8 個氧原子屬於 4 個正四面體 PO_4^{3-} 及 2 個氟原子分別屬於 2 個不同 $[YO_6F_2]$ 多面體形成 $[NaO_8F_2]$ 。 Y^{3+} 與 Y^{3+} 間以正四面體 PO_4^{3-} 或與 NaF_2^- 連接，如圖 3-7 及圖 3-8^[42]。

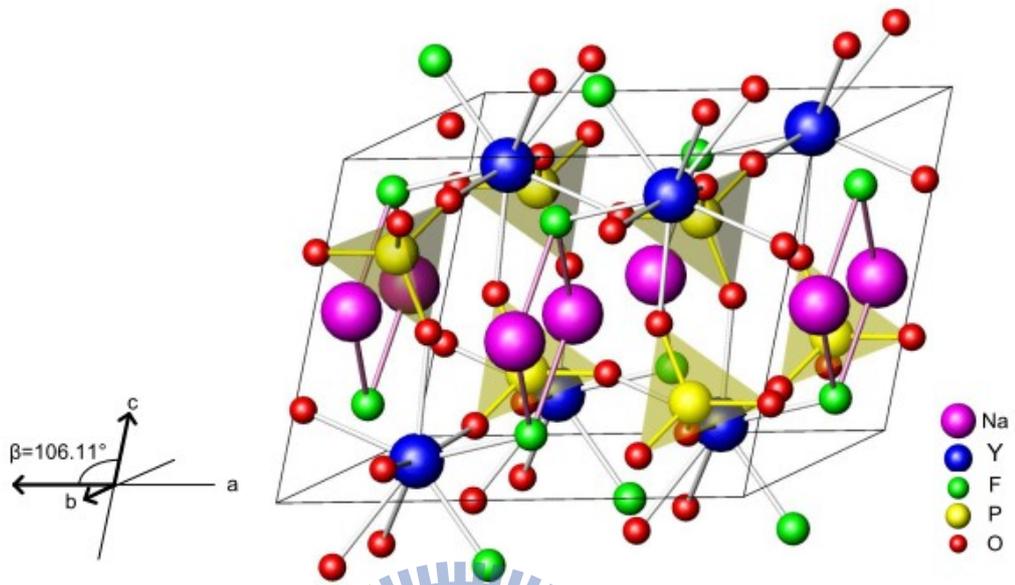


圖 3-5 在單位晶格中 NaYFPO₄之晶體結構示意圖

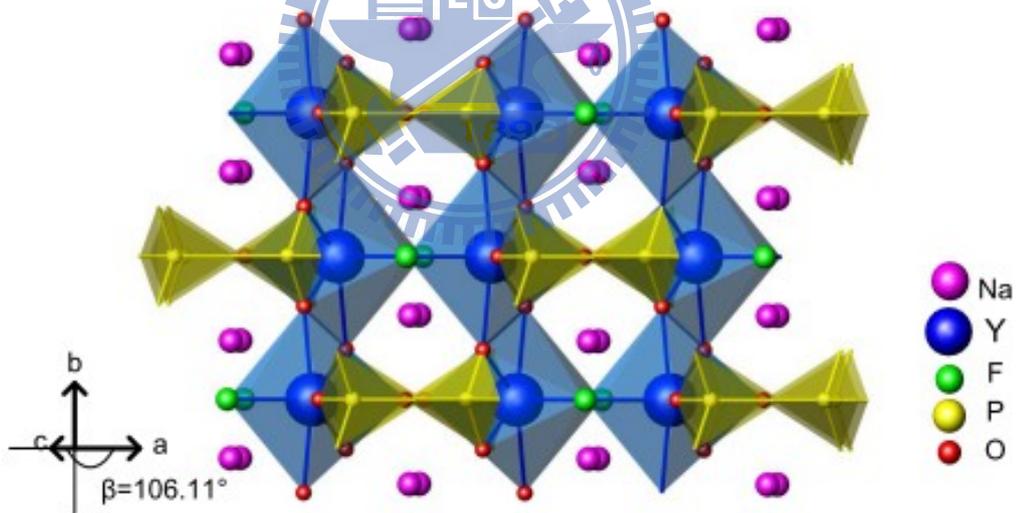


圖 3-6 [YO₆F₂]延著 [010] 方向無限延伸，並共用 2 個氧原子之 NaYFPO₄之晶體結構示意圖

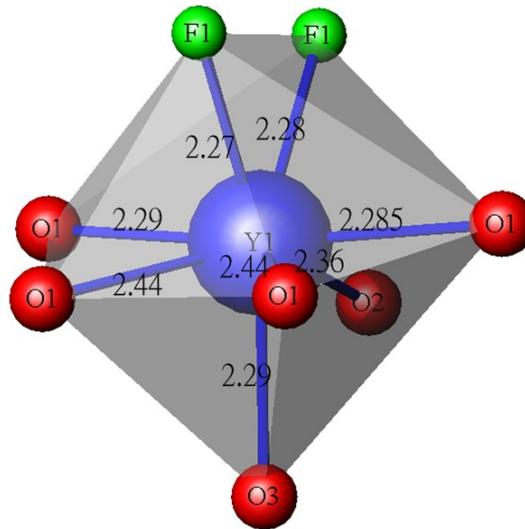


圖 3-7 NaYFPO₄ 中 Y³⁺ 配位環境示意圖(數字為鍵長，單位 Å)

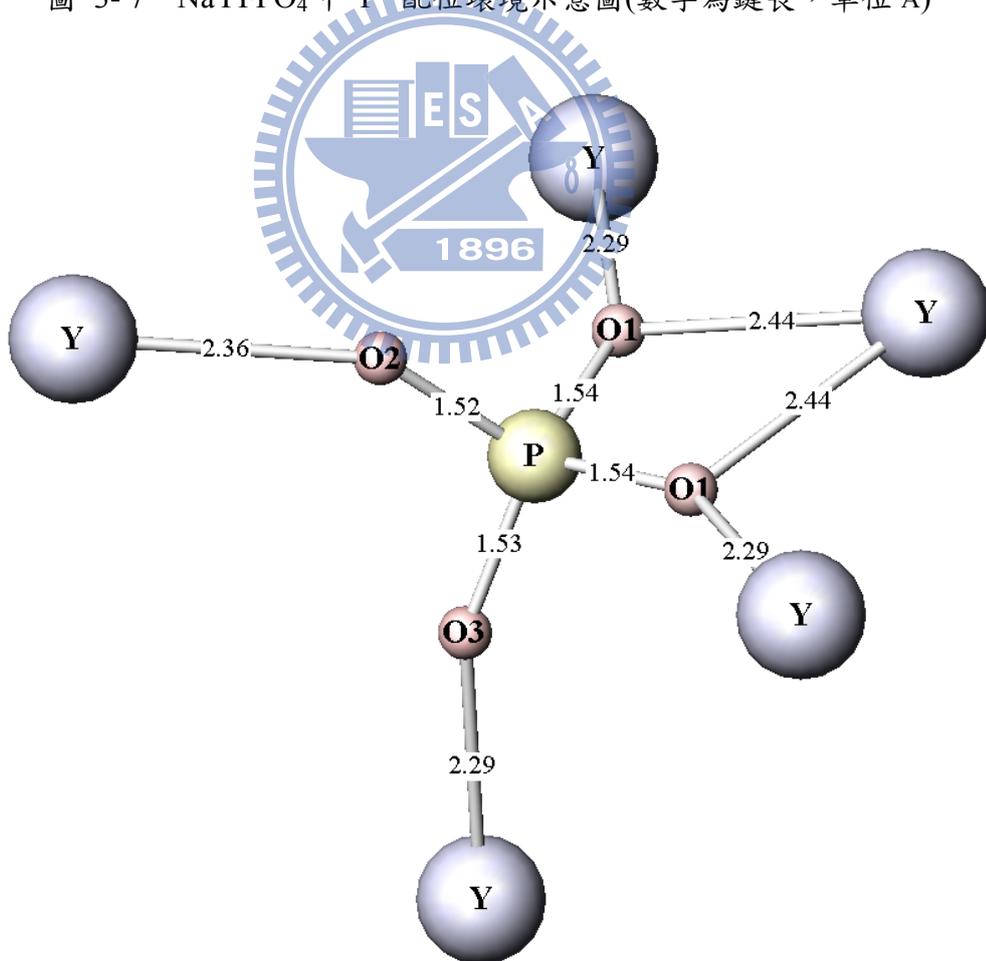


圖 3-8 NaYFPO₄ 中 P³⁺ 配位環境示意圖(數字為鍵長，單位 Å)

3.3 KCaY(PO₄)₂ 晶體結構

KCaY(PO₄)₂ 的晶體結構在 2006 年為 Dan Wang 所報導^[43]。其晶格常數為 $a = 6.896 \text{ \AA}$, $c = 6.347 \text{ \AA}$, $V = 261.43 \text{ \AA}^3$, 空間群為 $P6222$ 。KCaY(PO₄)₂ 屬於六角晶形(hexagonal)。Y³⁺與 Ca²⁺離子格位相同，占據同一格位，與八個氧配位，以[YO₈]或[CaO₈]的多面體形式存在，分別占據一半的 D₂ 格位，在[001]平面共用四個[PO₄³⁻]。且同樣在 c 軸的方向與[PO₄]交錯連結成 polyhedron-tetrahedron chains，可表示成 [(Y³⁺ or Ca²⁺)-PO₄-(Y³⁺ or Ca²⁺)]；此外，為了滿足電荷平衡，K⁺離子與八個氧配位，以 [KO₈] 的形式在長鏈排列而成的通道中填佔了一半的格位，如圖 3-9^[44]。此晶格結構中具有四種結晶學獨立的陽離子格位：K⁺格位、Ca²⁺格位，與一種 Y³⁺ 格位及一種 P⁵⁺ 格位，如圖 3-10。配位數分別為：(1) CN(K⁺)=8, (2) CN(Ca²⁺)=8, (3) CN(Y³⁺)=8, (4) CN(P⁵⁺)=4。

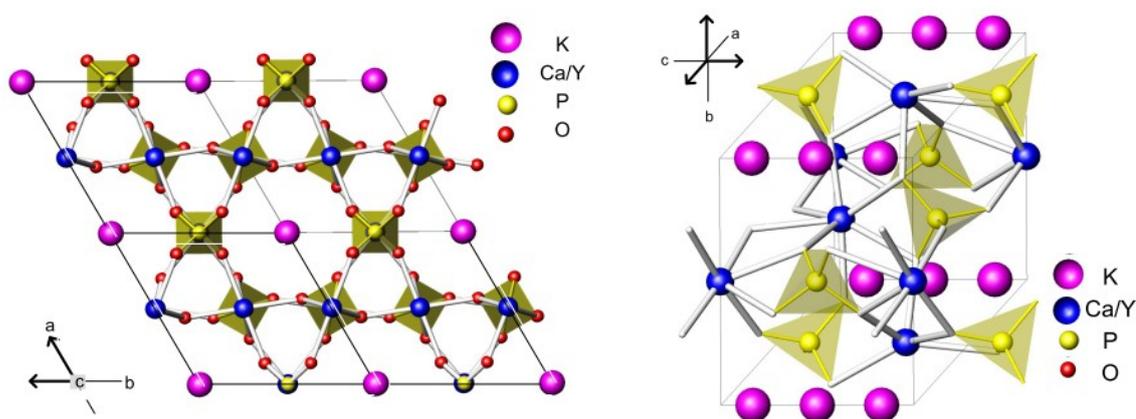


圖 3-9 KCaY(PO₄)₂ 之晶體結構示意圖

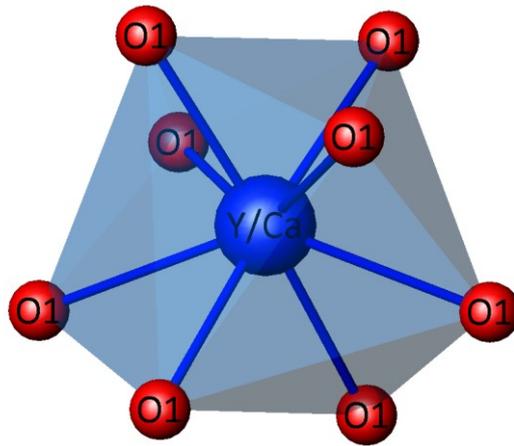


圖 3-10 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$ 中 Ca^{2+} 與 Y^{3+} 配位環境示意圖

3.4 CaYAl_3O_7 晶體結構

CaYAl_3O_7 為四方晶系 (Tetragonal crystal system)，晶格常數分別為 $a = b = 7.6843 \text{ \AA}$ ， $c = 5.0374 \text{ \AA}$ ，空間群為 $P4-21M$ (No. 113)。此晶格結構中只具有兩種結晶學獨立的陽離子格位：一種 Y^{3+} 與 Ca^{3+} 格位與一種 Al^{3+} 格位。 Y^{3+} 與 Ca^{3+} 格位為多面體格位 (Polyhedral site)，周圍有八個氧原子； Al^{3+} 格位為四面體格位 (Tetrahedral site)，周圍有四個氧原子。由於 Y^{3+} 與 Ca^{3+} 占據晶體中同一格位，若是未研磨均勻， Y^{3+} 與 Ca^{3+} 占可能會有非等計量區域的出現，如圖 3-11、圖 3-12、及圖 3-13。^[45]

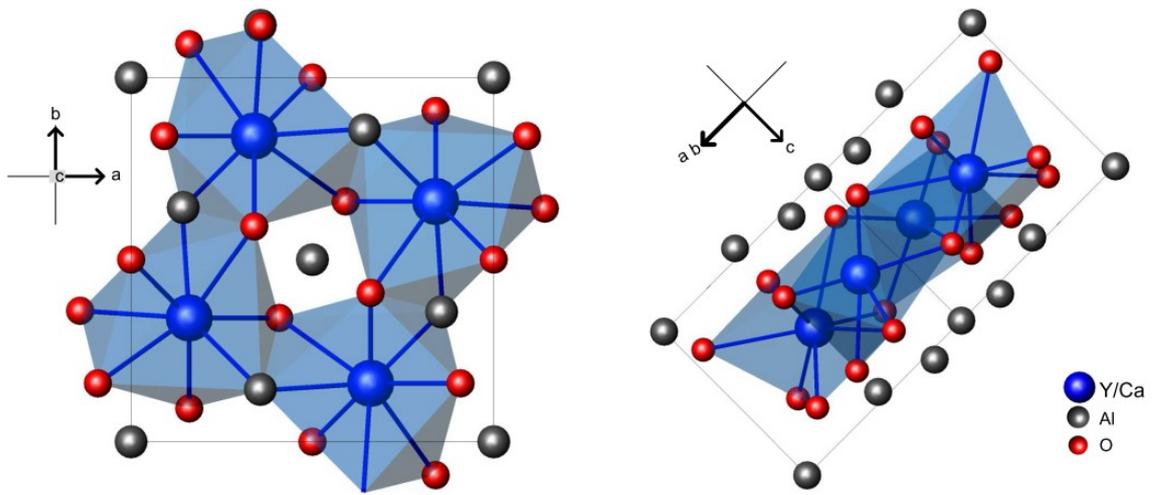


圖 3-11 CaYAl_3O_7 之晶體結構示意圖

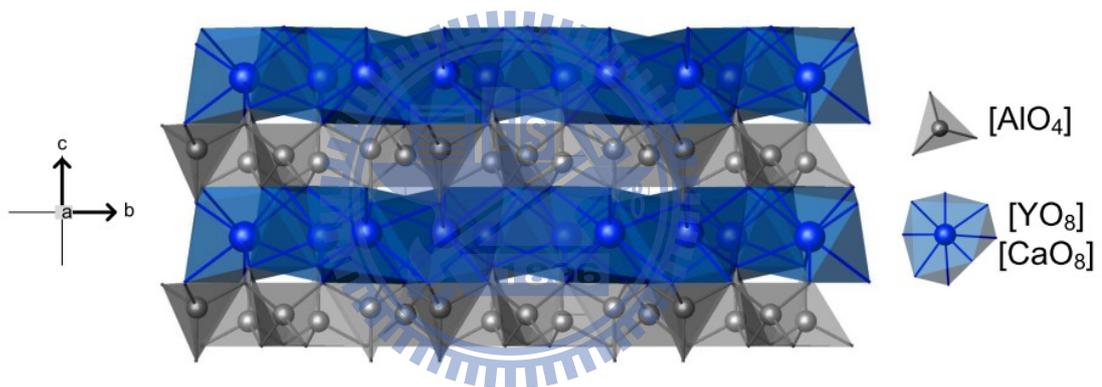


圖 3-12 由 $[\text{AlO}_4]$ 與 $[\text{YO}_8/\text{CaO}_8]$ 構成 CaYAl_3O_7 晶體結構示意圖

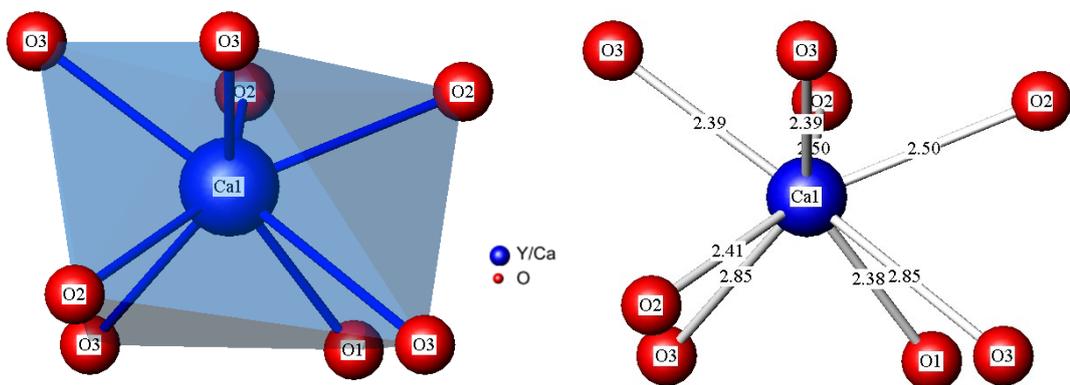


圖 3-13 CaYAl_3O_7 中 Ca^{2+} 與 Y^{3+} 配位環境示意圖

3.5 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 晶體結構

$\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 的晶體結構為六方晶系 (hexagonal)，晶格常數分別為 $a = 10.530 (3) \text{ \AA}$ ， $c = 6.398 (2) \text{ \AA}$ ， $Z=2$ 。空間群為 $P6_3mc$ [46]。此晶體屬於 burbankite 結構，化學式為 $\text{A}_3\text{B}_3(\text{BO}_3)_5$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{Ca}$; $\text{B}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{RE}$) [47]。

此晶格結構中具有三種結晶學獨立的陽離子格位：一種 La^{3+} 格位、一種 Ca^{2+} 格位及一種 B^{3+} 格位。 La^{3+} 離子 1 個氧離子形成 $[\text{LaO}_{10}]$ ，並且 La^{3+} 位於非反轉對稱中心的格位。 Ca^{2+} 格位為多面體格位 (polyhedral site)，周圍有 8 個氧原子形成 $[\text{CaO}_8]$ ； B^{3+} 和 3 個氧離子形成三角形平面 (triangular plane)，屬於 $3m$ 對稱， $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ 鍵角接近 120 度，並平行於 $[001]$ 平面。如圖 3-14 及圖 3-15。

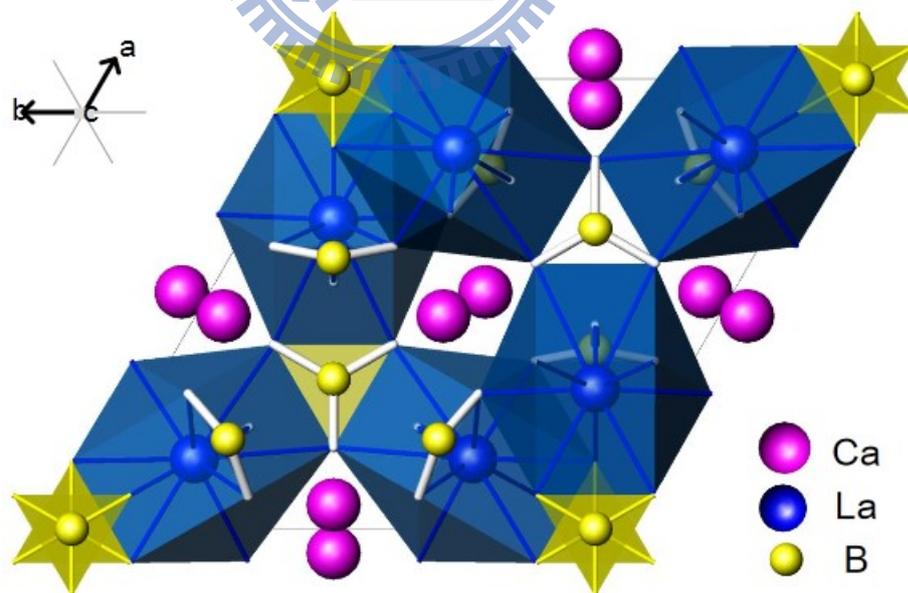


圖 3-14 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 之晶體結構示意圖

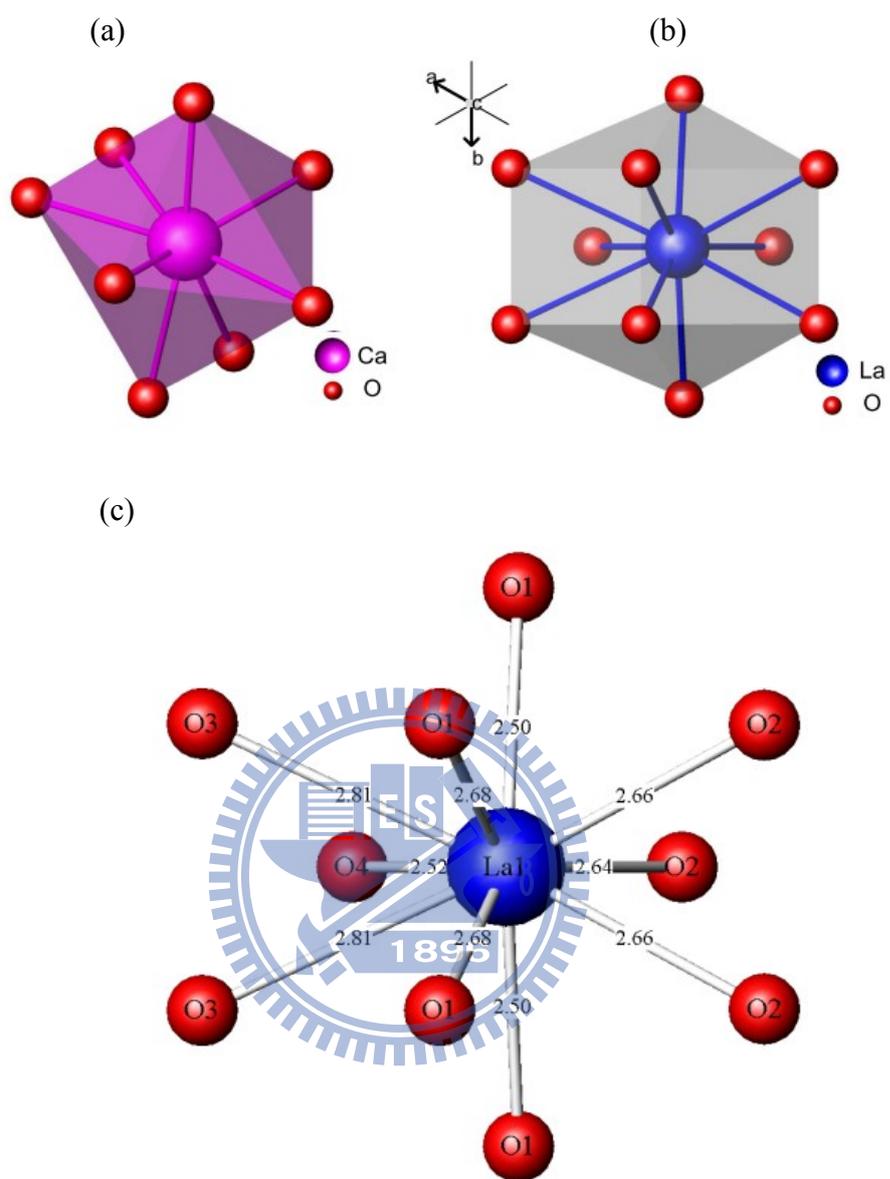


圖 3-15 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 中 (a) Ca^{2+} 與 (b) La^{3+} 配位環境示意圖，(c) La^{3+} 配位環境示意圖(數字為鍵長，單位 Å)

第四章 實驗方法

4.1 實驗藥品

- (1) 氟化鋰 (LiF, Lithium fluoride)

純度99%, Alfa Aesar

- (2) 氟化鈉 (NaF, Sodium fluoride)

純度99%, Showa Chemicals, Japan

- (3) 碳酸鉀 (K_2CO_3 , Potassium carbonate)

純度 99%, Merck, U.S.A.

- (4) 碳酸鈣 ($CaCO_3$, Calcium carbonate)

99+%, Aldrich Chemicals Company Inc, U.S.A.

- (5) 氧化釷 (Gd_2O_3 , Gadolinium(III) oxide)

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

- (6) 氧化釔 (Y_2O_3 , Yttrium(III) oxide)

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

- (7) 氧化釧 (La_2O_3 , Lanthanum oxide)

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

- (8) 氧化鐳 (Pr_6O_{11} , Praseodymium (III, IV) oxide)

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

- (9) 氧化鉍 (Bi_2O_3 , Bismut(III) oxide)

Ferak Berlin, West-Germany

(10) 氧化鈰 (CeO_2 , Cerium(IV) oxide)

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

(11) 磷酸氫二銨 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Di-Ammonium hydrogen phosphate)

純度 99%, Merck, U.S.A.

(12) 硼酸 H_3BO_3 (Boric acid)

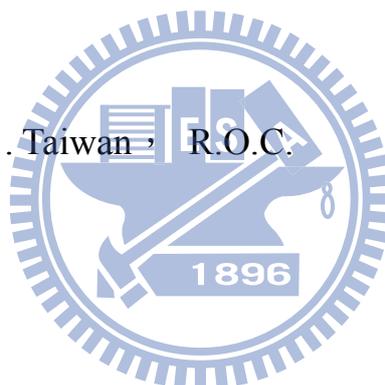
純度 99.9995%, Strem Chemicals Company Inc, U.S.A.

(13) 硝酸鋁($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aluminum nitrate nonahydrate)

純度 98+%, Aldrich Chemicals Company Inc, U.S.A.

(14) 氫/氫混合氣體

新竹洽隆氣體公司, Taiwan, R.O.C.



4.2 儀器設備

1. 箱型高溫爐組 (High Temperature Furnaces)

用新店市陵勝企業公司生產的箱型爐，加熱空間約為 $7,056 \text{ cm}^3$ ，配備 Eurotherm 818P 型溫控器及矽化鉬加熱元件，最高溫度可達 $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ 。另有桃園縣平鎮市奇豪電熱有限公司生產的程式控溫升降爐，溫度上限為 $1620 \text{ }^\circ\text{C}$ ，加熱空間為 $5,915 \text{ cm}^3$ 和 $11,340 \text{ cm}^3$ 。

2. 高溫管狀通氣爐

使用新竹市三浦電機製作的管狀爐，內徑 5 cm 長度 130 cm ，其

所使用的內襯鋼管及附件為鋒澤企業社以沃斯田鐵系 347 號不銹鋼加工而成，其溫度上限為 1,200 °C。

3. X光繞射儀 (X-ray diffractometer)

X 光繞射儀為 Bruker AXS D8 advance 機型，其光源為銅靶，功率為 2.2 KW。X 光源產生之原理為利用 40 kV 的操作電壓，加速電子撞擊銅靶以激發銅原子，經單光晶體分光，使之產生波長為 1.5405Å 的 $K\alpha$ X 射線，量測時之操作電流為 40 mA。掃瞄範圍之 2θ 值為 10 至 80 度，掃瞄模式為 $2\theta/\theta$ ，掃瞄速率為每分鐘 5 度。量測前先將分析樣品研磨成均勻細粉，固定在樣品槽上以進行量測；必要時以矽粉做內標，以校正繞射峰之 2θ 值。最後利用 DIFFRAC PLUS Evaluation 軟體處理數據及圖像。

4. 螢光光譜儀 (Spectrofluorometer)

使用美國 Jobin Yvon-Spex Instruments S. A. Inc. 公司所製 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀，搭備 450 W 氙氣與 Hamamatsu Photornics 所製造 R928 型光電倍增管為偵測器，掃描波長範圍為 200 nm 至 1,000 nm，並附有低溫光譜系統的杜瓦瓶(Dewar)以及量測量子效率的積分球。

5. 真空紫外光激發光譜儀(Vacuum Ultraviolet Photospectrometer)

使用國家同步輻射研究中心(NSRRC) 鄭炳銘博士實驗室 BL03A (HF-CGM Hight Flux Beamline)所架設之光致發光光譜量測系統，結合國家同步輻射研究中心所提供的真空紫外光作為激發光源，以研究各類發光材

料的螢光光譜和發光機制。實驗裝置如圖 4-1 所示，目前光束線波長介於 35 nm ~ 350 nm 之光源，該裝置使用 CaF_2 作為分光片以校正真空紫外光光源的強度。量測首先將樣品固定於樣品槽中，在置入量測室中抽真空，當真空度到達 10^{-5} Torr 以下即可開始測量。量測時設定掃描速度為 $2 \text{ \AA}/\text{sec}$ 、 $5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 或 $10 \text{ \AA}/\text{sec}$ 。當測量放射光譜時，單光儀 HR-320 光柵調為 $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 接收光源分佈範圍 $\pm 0.6 \text{ nm}$ ，裝置前端入射光柵為 $0.3 \text{ mm} \times 5.0 \text{ mm}$ 使入射光源分佈在 $\pm 0.75 \text{ nm}$ ；當測量激發光譜時，單光儀光柵調為 $2.0 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm}$ 使光源分佈 $\pm 2.4 \text{ nm}$ ，入射光柵為 $0.3 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 使光源分佈在 $\pm 0.06 \text{ nm}$ ，掃描波長範圍依需求設定。

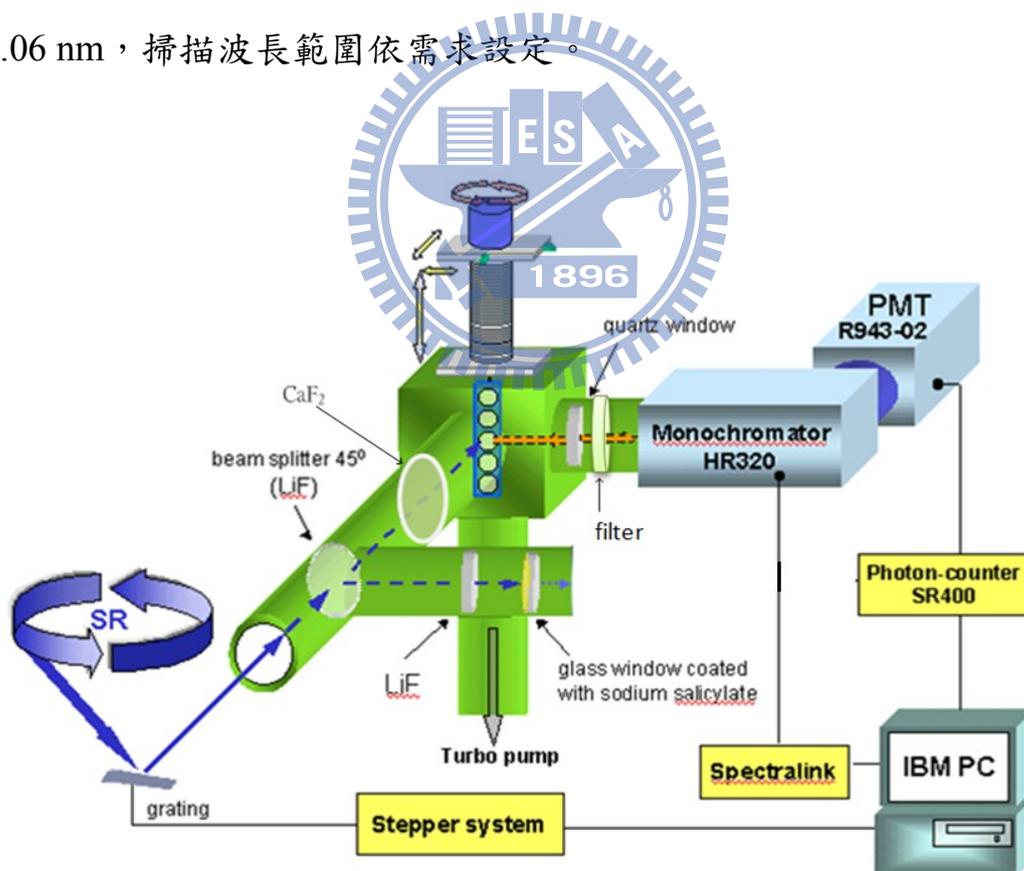


圖 4-1 國家同步輻射研究中心(NSRRC) BL03A (HF-CGM High Flux Beamline)紫外-可見光光譜儀實驗裝置

4.3 實驗步驟與流程

本研究所有螢光粉皆利用固態燒結法製備，秤取一定莫耳比例反應物，均勻研磨後，置入高溫爐進行熱處理，在高溫下藉由離子的擴散而結晶成相。而活化劑 (Ce^{3+}) 若須形成還原態，我們會將之於 15:85 H_2/Ar 混合氣氛下退火處理數小時。藉由 XRD 對不同摻雜比例，進行相鑑定。再利用國家同步輻射研究中心所提供的真空紫外波段光源進行螢光體發光特性之研究。

此合成法為一種廣泛採用的技術，優點為合成步驟容易且產物之結晶性高，但缺點為產物粒徑大小不均勻，雖然存在上述的問題，但本研究著重開發新穎的螢光材料，因此選用固態合成法。



4.3.1 LnP_3O_9 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Gd}$) 螢光材料之製備

磷酸鹽螢光體合成溫度較低，若使用固態燒結法可在 1000°C 下合成，且起始物取得容易，磷酸二氫銨與磷酸氫二銨皆可為此主體合成時提供磷原子。

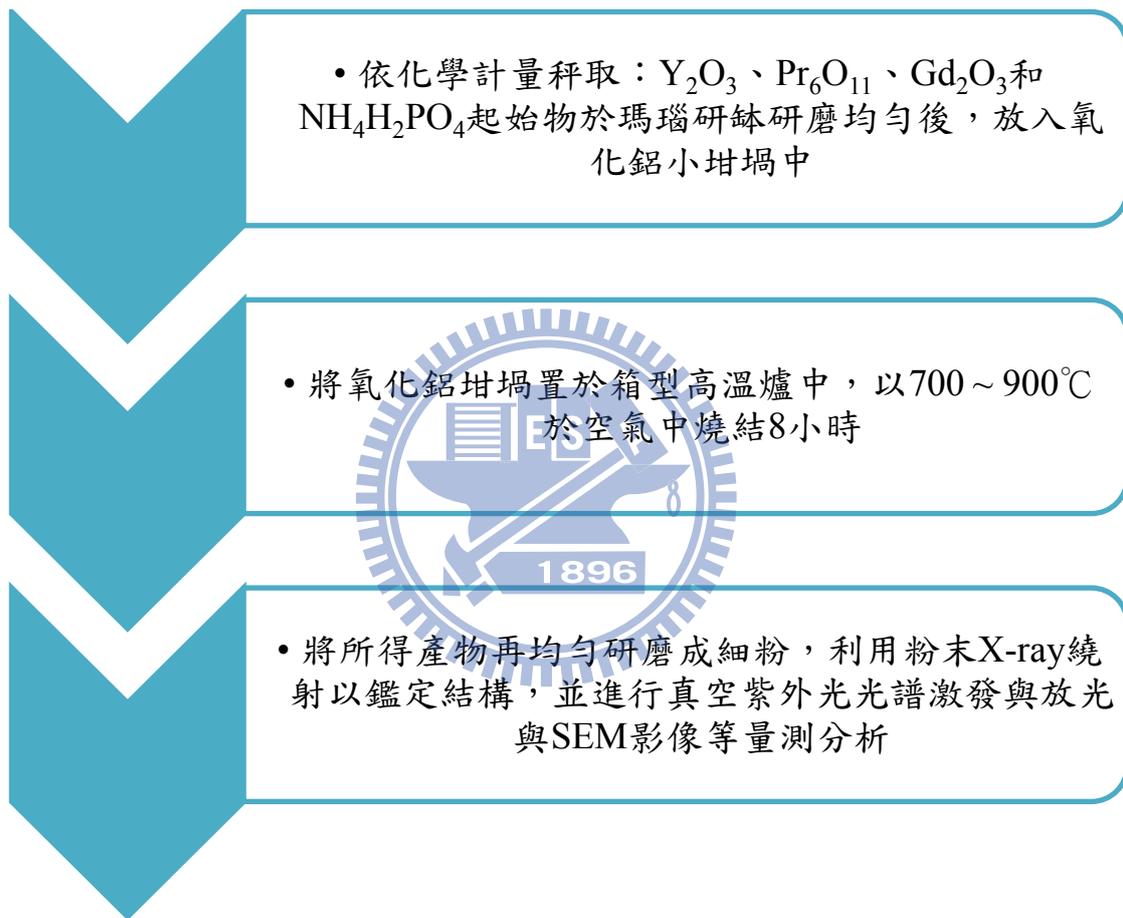


圖 4-2 固態燒結法製備 LnP_3O_9 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Gd}$) 螢光體流程圖

4.3.2 NaLnFPO₄ (Ln = Y, Pr, Gd, Ce) 螢光材料之製備

起始物 NaF 可以做為提供 Na 與 F 原子合成 NaLnFPO₄ 主體，並可以些為過量做為助熔劑使用。此主體又同時為磷酸鹽螢光體，加上助熔劑 NaF，合成溫度較低，在 700°C 即可合成出純相。

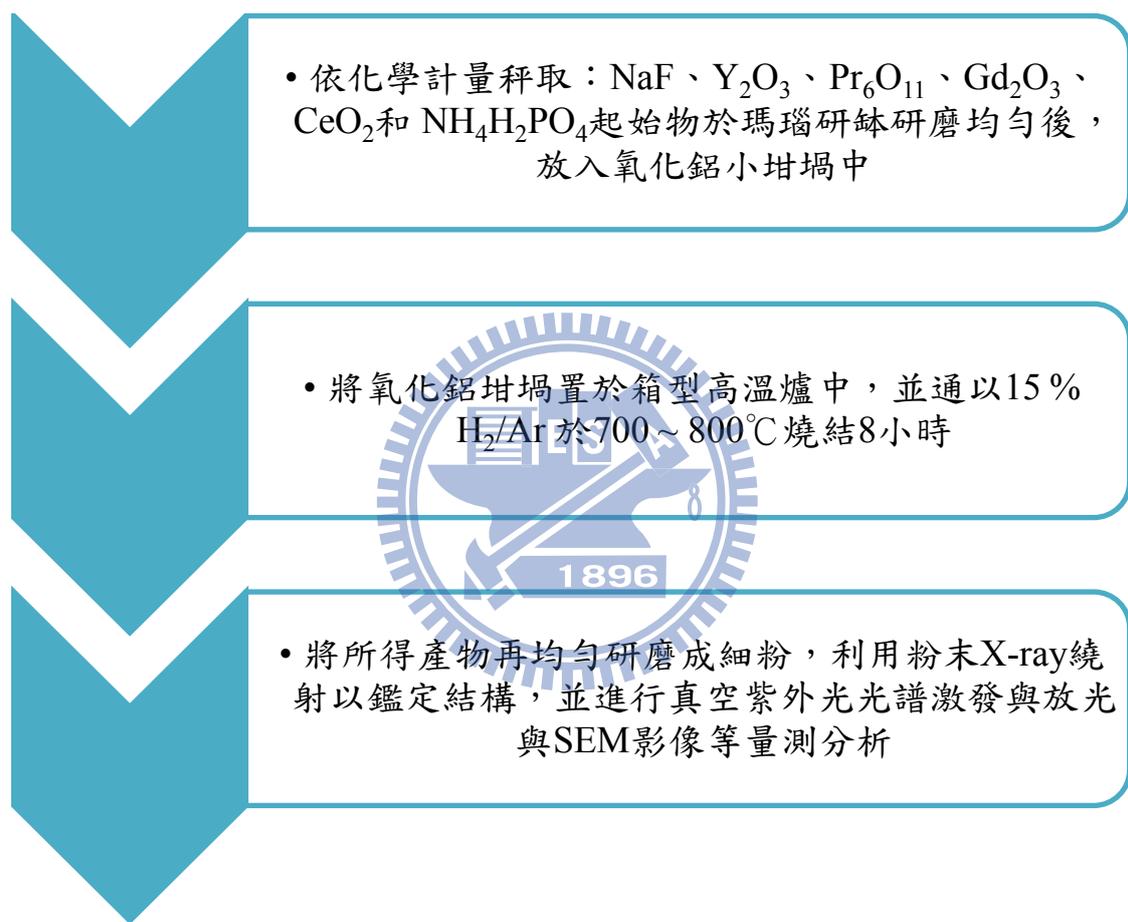


圖 4-3 固態燒結法製備 NaLnFPO₄ (Ln = Y, Pr, Gd, Ce) 螢光體流程圖

4.3.3 KCa(Y, Pr)(PO₄)₂ 螢光材料之製備

為秤取此多元主體須注意，起始物 K₂CO₃ 需最後秤取添加，以防秤取其他起始物時，K₂CO₃ 吸水潮解，影響計量的準確度。

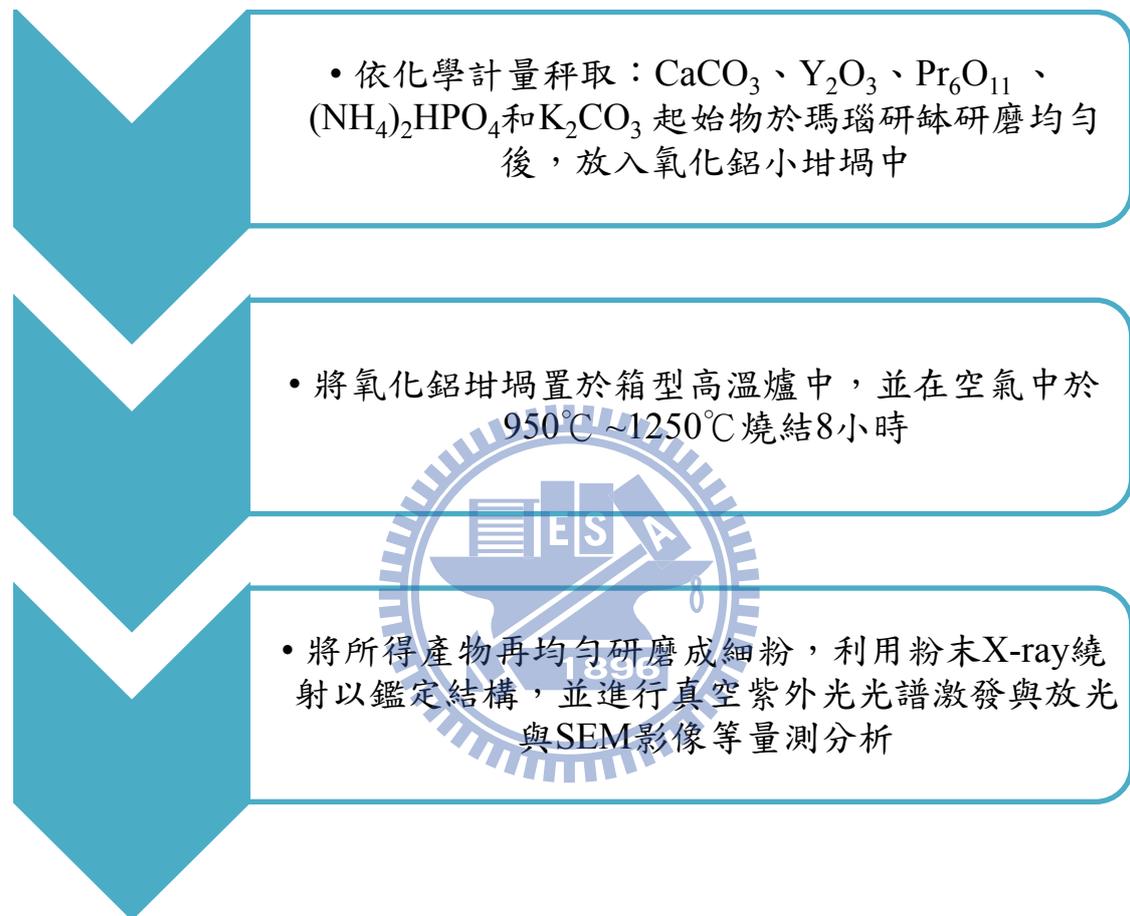
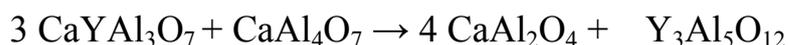


圖 4-4 固態燒結法製備 KCa(Y, Pr)(PO₄)₂ 螢光體流程圖

4.3.4 CaLnAl₃O₇ (Ln = Y, Pr) 螢光材料之製備

CaO-Al₂O₃-Y₂O₃系統中，反應溫度較高，但溫度介於1400 °C至1500 °C間，依據下列方程式產生雜相^[48]：



由於 CaO-Al₂O₃-Y₂O₃ 系統合成上宜高於 1400 °C 的合成溫度但不宜過高，故使用硝酸鋁為反應物，硝酸鋁的熔點(73 °C)較氧化鋁(2050°C)熔點低，較易達到其熔點，使反應物達到熔融態得到 CaYAl₃O₇ 之純相。而氧化鈣沸點低，易在高溫下汽化，故使用 20% 過量氧化鈣彌補高溫汽化損失

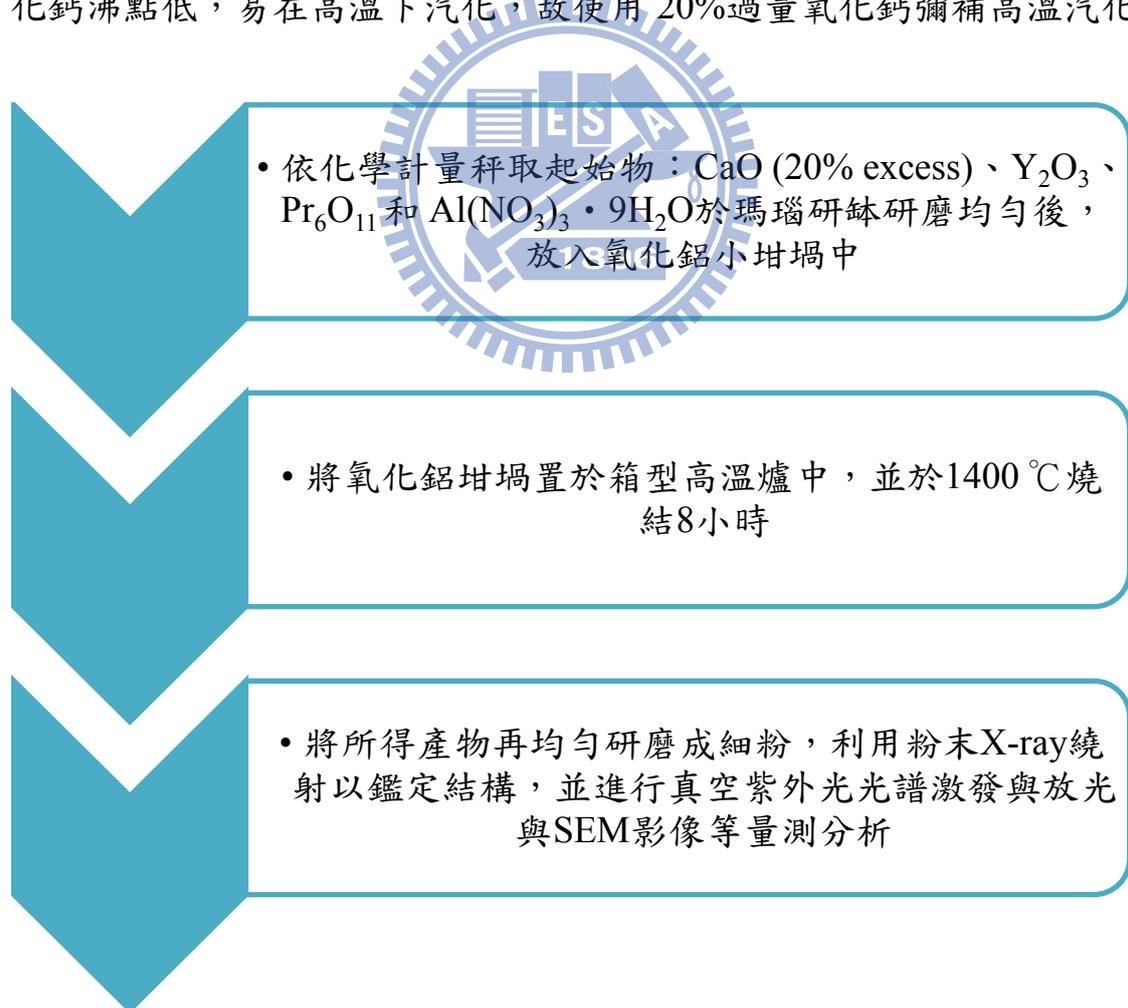


圖 4-5 固態燒結法製備 CaLnAl₃O₇ (Ln = Y, Pr) 螢光體流程圖

4.3.5 $\text{Ca}_3\text{Ln}_3(\text{BO}_3)_5$ (Ln=La, Pr) 螢光材料之製備

La_2O_3 熔點較高，需要較高的反應溫度合成，但 H_3BO_3 易在較高反應溫度中汽化。為合成 $\text{Ca}_3\text{Ln}_3(\text{BO}_3)_5$ 需加入助熔劑在較低的反應溫下合成。

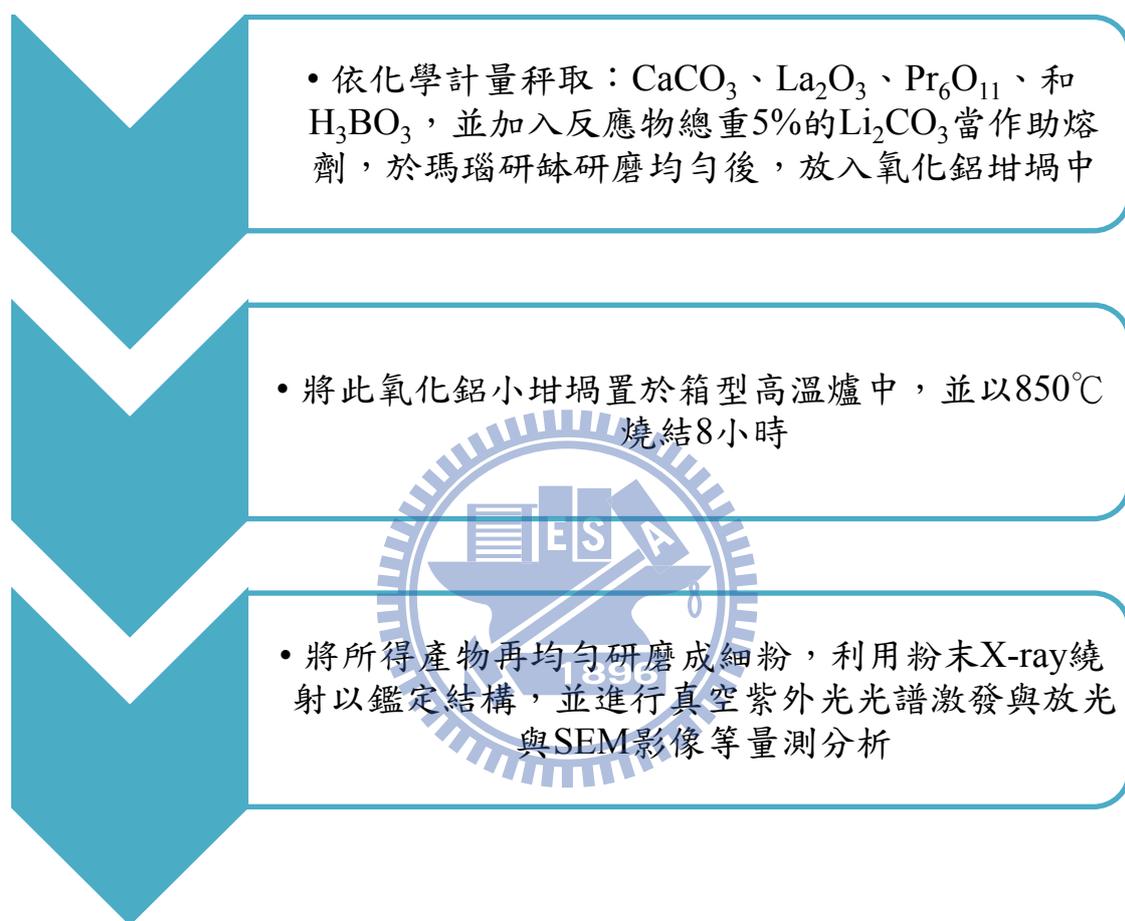


圖 4-6 固態燒結法製備 $\text{Ca}_3\text{Ln}_3(\text{BO}_3)_5$ (Ln=La, Pr) 螢光體流程圖

第五章 結果與討論

5.1 主體合成與 X 光繞射圖譜分析

表5-1為本論文合成的磷酸鹽、氟磷酸鹽、鋁酸鹽之晶格常數比較，曾被探討螢光體主體包括有 $Y\text{P}_3\text{O}_9:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}^{3+}$, Gd^{3+})、 $\text{NaYFPO}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}^{3+}$, Gd^{3+} , Ce^{3+})、 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ 、與 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5:\text{Pr}^{3+}$ 等五大系列。在本節中將依序介紹其個別的合成條件、起始物計量、最適合成條件及X光繞射圖譜分析。

表 5-1 本論文所探討磷酸鹽、氟磷酸鹽、鋁酸鹽螢光體主體結晶學參數之比較

化合物	$Y\text{P}_3\text{O}_9$	NaYFPO_4	$\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$	CaYAl_3O_7	$\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$
Database	JCPDS 00-042-0501	ICSD-51463	JCPDS 00-51-1632	ICSD-109438	JCPDS 00-031-0277
Space group	<i>C2/c</i>	<i>c12/m1</i>	<i>P6222</i>	P-421 m	<i>P6₃mc</i>
Symmetry	Monoclinic	Monoclinic	Hexagonal	Tetragonal	Hexagonal
$\beta(^{\circ})$	127.597	106.11	-	-	-
<i>a</i> (Å)	14.167(1)	8.944(2)	6.896	7.6843	10.530 (3)
<i>b</i> (Å)	6.70750(9)	6.930(1)	6.896	7.6843	10.530 (3)
<i>c</i> (Å)	10.0853(8)	6.469(1)	6.347	5.0374	6.398 (2)
格位	$\text{CN}(\text{Y}^{3+})=6$	$\text{CN}(\text{Y}^{3+})=8$ $\text{CN}(\text{P}^{5+})=4$	$\text{CN}(\text{Y}^{3+})=8$ $\text{CN}(\text{Ca}^{2+})=8$	$\text{CN}(\text{Y}^{3+})=8$ $\text{CN}(\text{Al}^{3+})=4$	$\text{CN}(\text{La}^{3+})=10$ $\text{CN}(\text{Ca}^{2+})=8$
Reference	[40]	[42]	[43]	[45]	[47]

5.1.1 $Y\text{P}_3\text{O}_9$ 之合成

本實驗採傳統的高溫固態法合成 $Y\text{P}_3\text{O}_9:\text{Pr}^{3+}$ 及 $Y\text{P}_3\text{O}_9:\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 系列螢光粉，製程詳如4.3.1節所述。圖 5-1 為合成溫度700°C所製備 $Y\text{P}_3\text{O}_9$ 的

X光粉末繞射圖譜，將所得圖譜與JCPDS資料庫進行比對，發現其繞射峰與JCPDS卡號所述完全吻合，因此後續進行 Pr^{3+} 及 Gd^{3+} 離子的摻雜時，皆以上述條件來進行。起始物使用氧化鈮、磷酸二氫銨，在 700°C 可合成出純 YPr_3O_9 。如X光粉末繞射圖譜下顯示以不同溫度(700°C 、 800°C 及 900°C)皆可合成 $\text{YPr}_3\text{O}_9:5\%\text{Pr}^{3+}$ (圖 5- 2)。

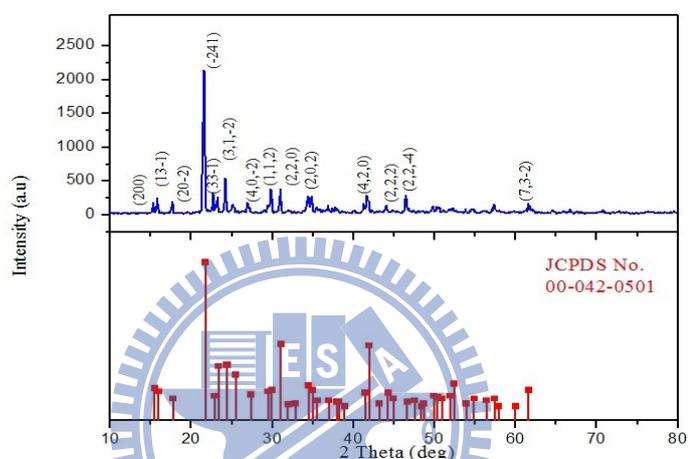


圖 5- 1 於 700°C 所製備 YPr_3O_9 之 X 光粉末繞射圖譜

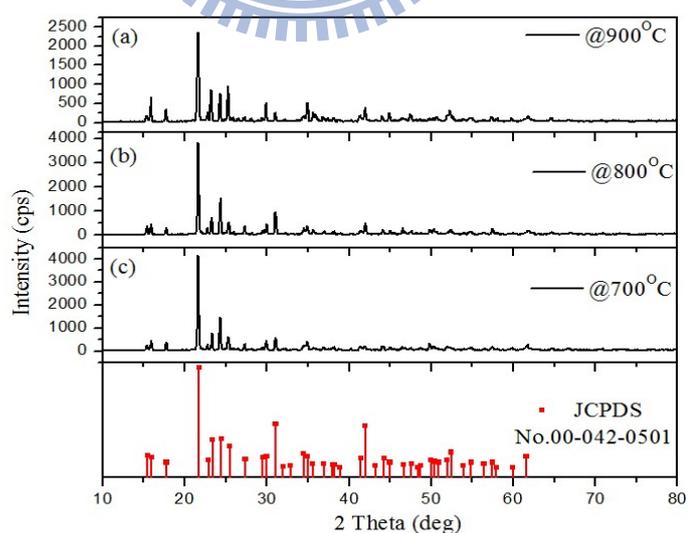


圖 5- 2 不同溫度所合成 $\text{YPr}_3\text{O}_9:5\%\text{Pr}^{3+}$ XRD 圖譜之比較
(a) 900°C (b) 800°C (c) 700°C

藉由 XRD 對摻雜不同 Pr^{3+} 比例的 YP_3O_9 進行晶相分析鑑定，其 XRD 圖譜如圖 5-3 所示，所有繞射峰皆吻合 JCPDS 資料庫第 00-042-0501 號標準 XRD 圖譜，唯略往低 2θ 角方向偏移，此表示在本實驗所摻雜的濃度範圍內，並不會產生其他雜相。造成此現象是因為考慮陽離子配位數與有效半徑之關係，摻雜進去的離子六配 Pr^{3+} (0.99 \AA) 要較原本的六配位 Y^{3+} (0.9 \AA) 離子半徑來的大，兩者半徑有所差異，因此造成晶格的大小改變，晶格常數數值也隨之而變。在本論文所探討之 Pr^{3+} 摻雜範圍內，單位晶格體積隨摻雜濃度而有規律之變化(圖 5-4、圖 5-5)，故可知此摻雜範圍內所摻雜之 Pr^{3+} 應皆有進入晶體格位中，形成良好固溶液。

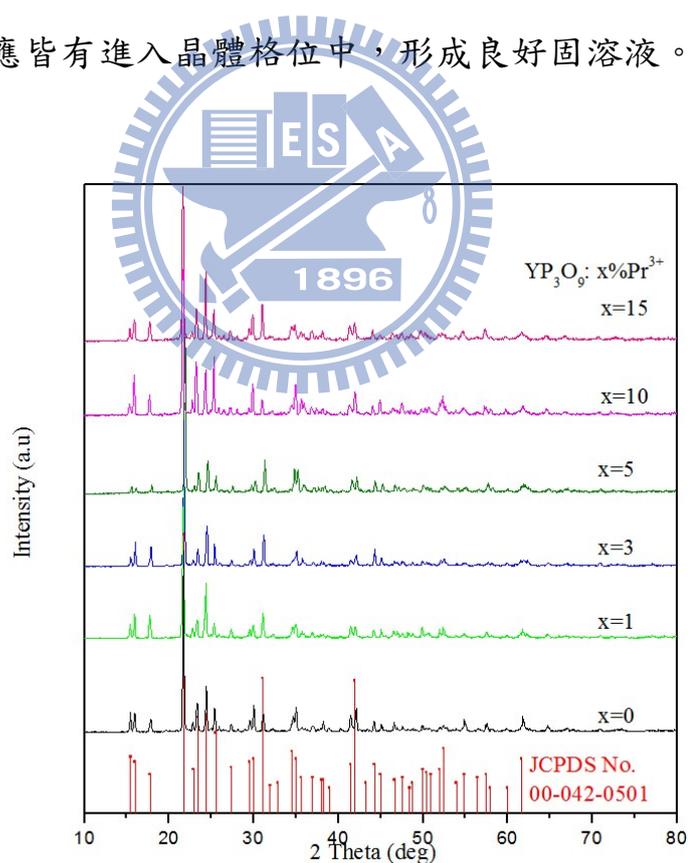


圖 5-3 不同 Pr^{3+} 濃度取代 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{P}_3\text{O}_9$ XRD 圖譜之比較

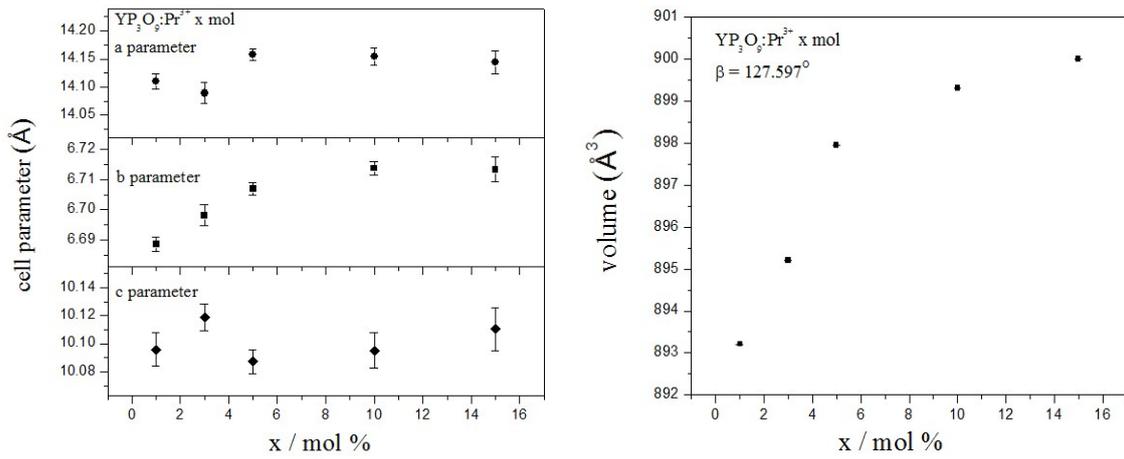


圖 5-4 摻雜不同濃度 $YPr_3O_5: x \text{ mol}$ 的晶格常數與體積之變化

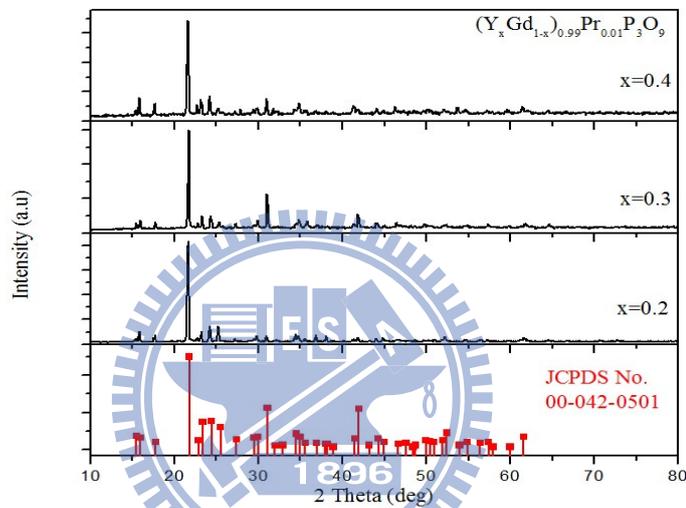


圖 5-1 不同濃度 Gd^{3+} 取代 $(Y_{1-x}Gd_x)_{0.99}Pr_{0.01}P_3O_9$ XRD 圖譜之比較

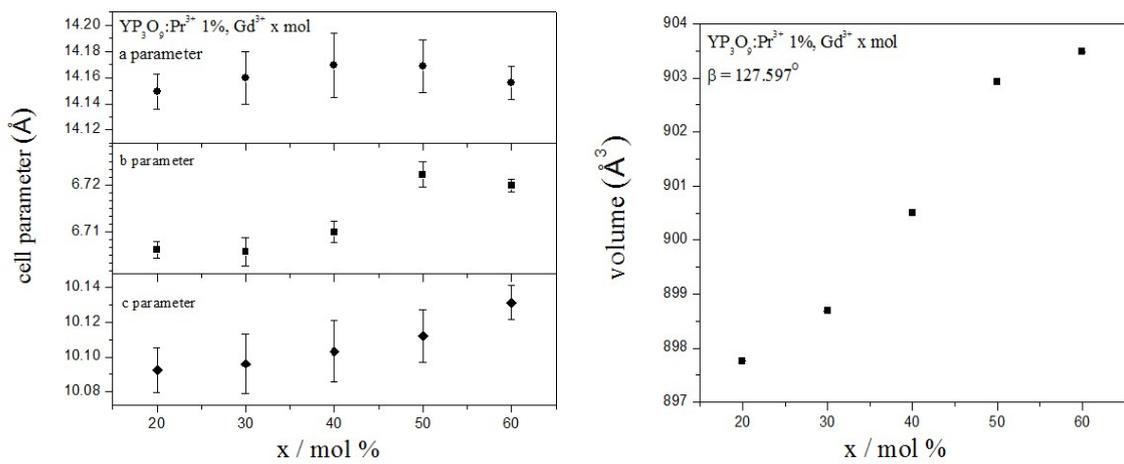


圖 5-5 摻雜不同濃度 $YPr_3O_5:Pr \text{ 1\%, } Gd^{3+} x \text{ mol}$ 的晶格常數之變化

5.1.2 NaYFPO₄之合成

起始物使用氟化鈉、氧化鈮以及磷酸二氫鈉，其中氟化鈉為主要的氟離子來源。NaYFPO₄之合成使用10% 過量的NaF，如圖 5-6 XRD圖譜中顯示，過量的反應物NaF助熔並不造成NaYFPO₄結構改變。

此外，NaYFPO₄: 5%Pr³⁺ 可用等計量的氟化鈉、氧化鈮、氧化鐳(III, IV)以及磷酸氫二鈉，在 650°C 與 750°C 反應 8 小時加以合成。在 650°C 可合成出純 NaYFPO₄ 相，但結晶性不佳，且合成出的粉末易吸水而造成結晶性不佳，得到各晶面繞射強度均較在 750°C 所合者為低(圖 5-7)。

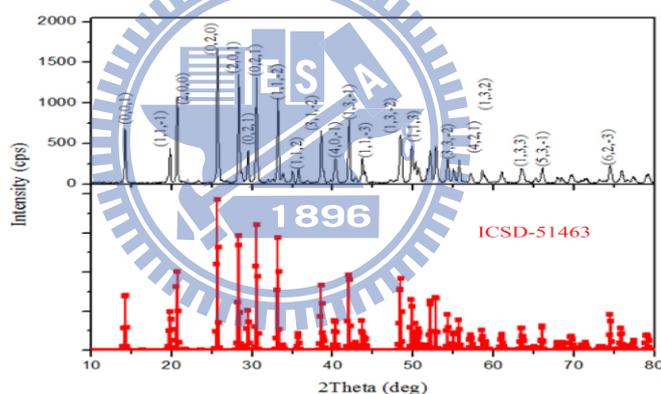


圖 5-6 於 800°C 下所製備 NaYFPO₄ 之 X 光粉末繞射圖譜

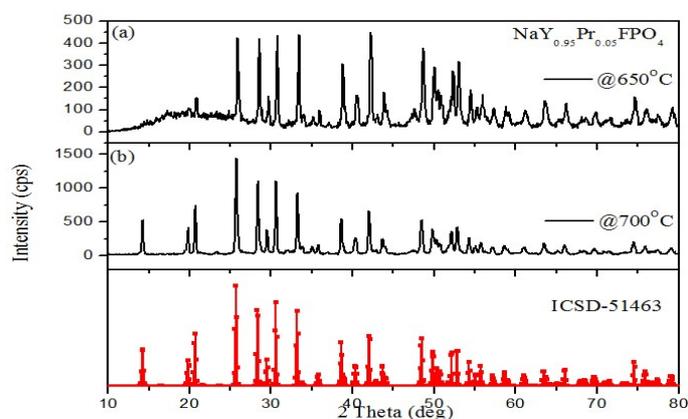


圖 5-7 不同溫度下合成 NaY_{0.95}Pr_{0.05}FO₄ XRD 圖譜之比較

藉由 XRD 對摻雜不同 Pr^{3+} 比例的 NaYFPO_4 進行晶相分析鑑定，其 XRD 圖譜如所示，所有繞射峰皆吻合 ICSD 資料庫第 51463 號標準 XRD 圖譜，唯略往 2θ 低角方向偏移，晶格常數數值也隨之而變。在本論文所探討之 Pr^{3+} 摻雜範圍內，晶格常數隨摻雜濃度而有規律之變化，故可知此摻雜範圍內所摻雜之 Pr^{3+} 應皆有進入晶體格位中。

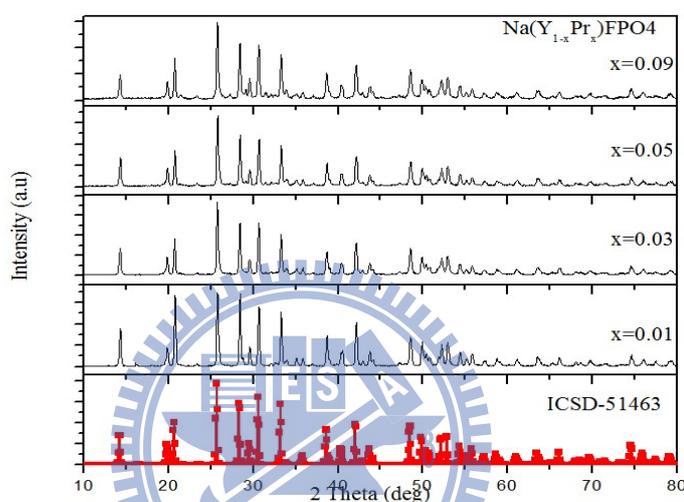


圖 5-8 不同 Pr^{3+} 濃度取代 $\text{NaY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FPO}_4$ 之 XRD 圖譜之比較

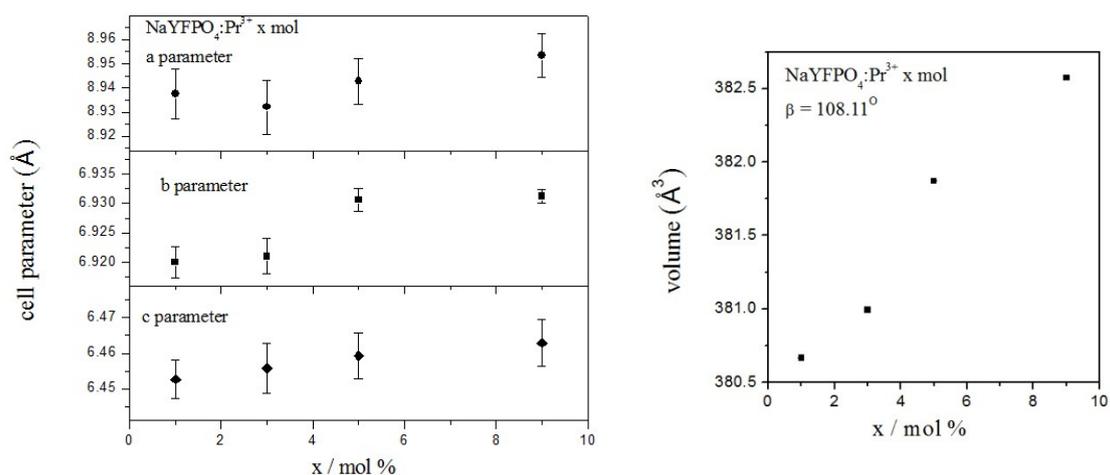


圖 5-9 摻雜不同濃度 $\text{NaYFPO}_4:\text{Pr}^{3+} x \% \text{ mol}$ 的晶格常數與體積之變化

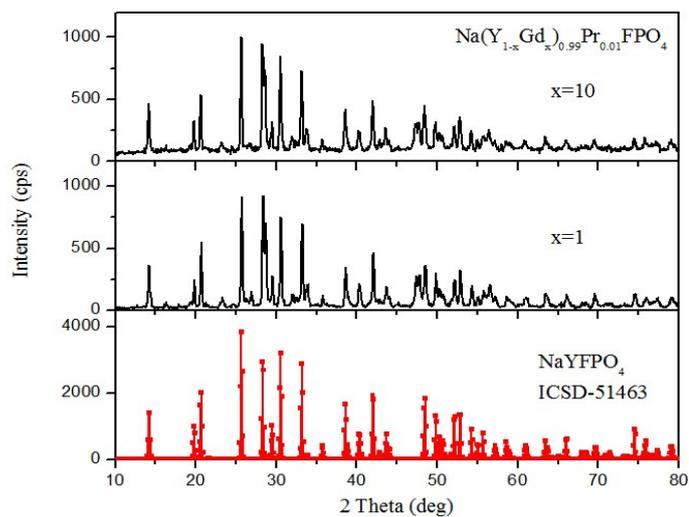


圖 5-10 $\text{Na}(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{FPO}_4$ 螢光體 XRD 圖譜之比較

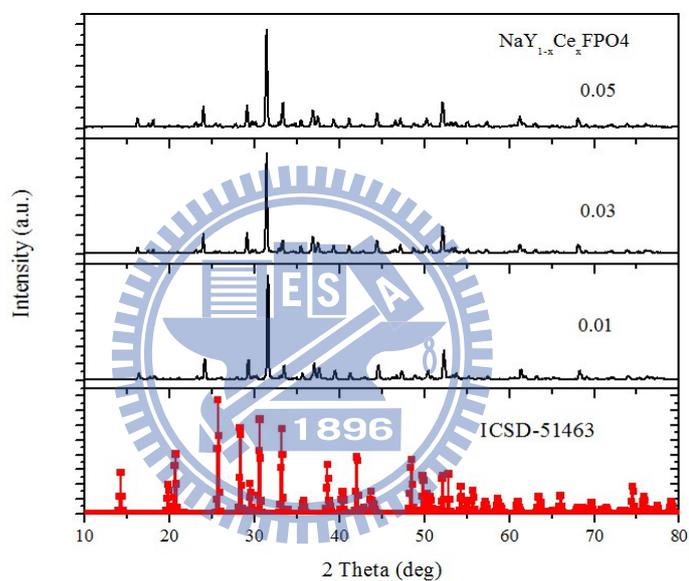


圖 5-11 不同 Ce^{3+} 濃度取代 $\text{NaY}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FPO}_4$ 螢光體 XRD 圖譜之比較

5.1.3 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$ 之合成

使用碳酸鉀、氧化釷、磷酸氫二鉍為起始物，在 1250°C 可合成出純相 $\text{KCa}(\text{Y}, \text{Pr})(\text{PO}_4)_2$ 。由 X 光粉末繞射圖譜下顯示於不同溫度 (950°C 、 1050°C 、 1150°C 及 1250°C) 皆可合成 $\text{Ca}(\text{Y}, \text{Pr})(\text{PO}_4)_2:10\%\text{Pr}^{3+}$ 。

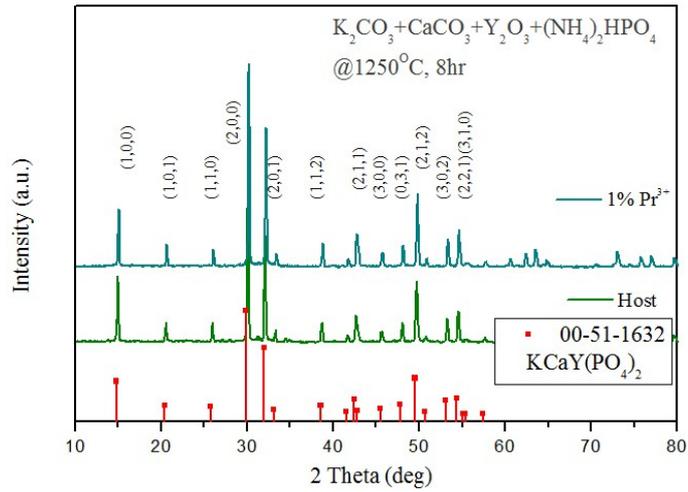


圖 5-12 高溫固態法所合成之純相 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$ 及 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2:1\%\text{Pr}^{3+}$ 之 XRD 圖譜

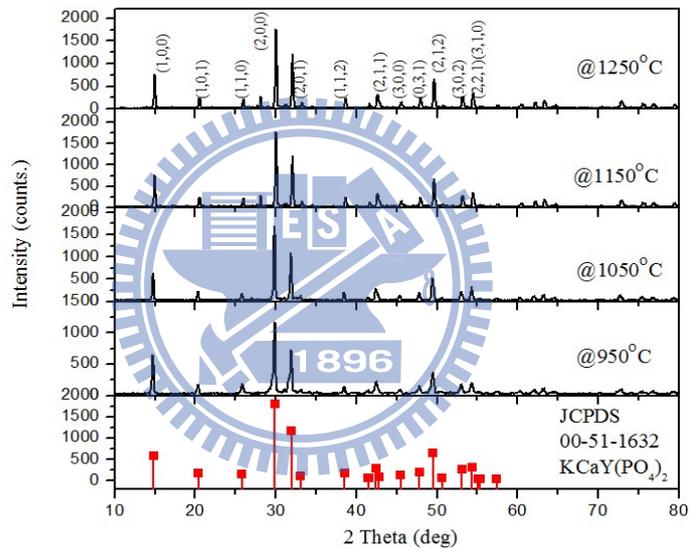


圖 5-13 不同溫度下所合成 $\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 之 XRD 圖譜之比較

藉由 XRD 對摻雜不同 Pr^{3+} 比例的 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$ 進行晶相分析鑑定，其 XRD 圖譜如圖 5-14 所示，晶格常數隨摻雜濃度而有規律之變化，故可知此摻雜範圍內所摻雜之 Pr^{3+} 應皆有進入晶體格位中(圖 5-15)。

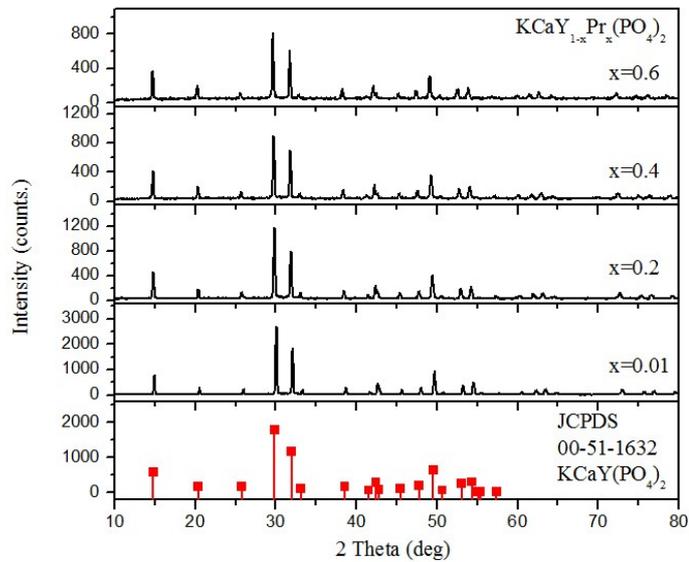


圖 5-14 不同濃度 Pr^{3+} 取代 $\text{KCaY}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{PO}_4)_2$ 螢光體 XRD 圖譜之比較

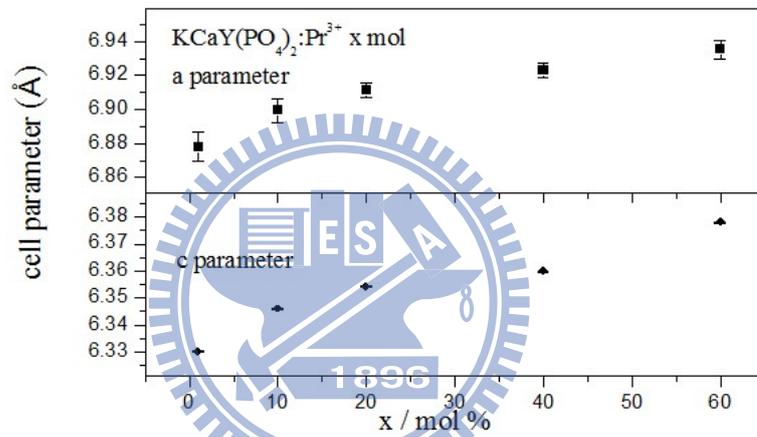


圖 5-15 摻雜不同濃度 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+} x \text{ mol}$ 的晶格常數之變化

5.1.4 CaYAl_3O_7 之合成

若使用氧化鋁起始物，則需要較高反應溫度，但在高溫下 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ 三組成系統相平衡複雜，競爭相很多，易發生下列反應，則出現雜相 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (圖 5-16)。

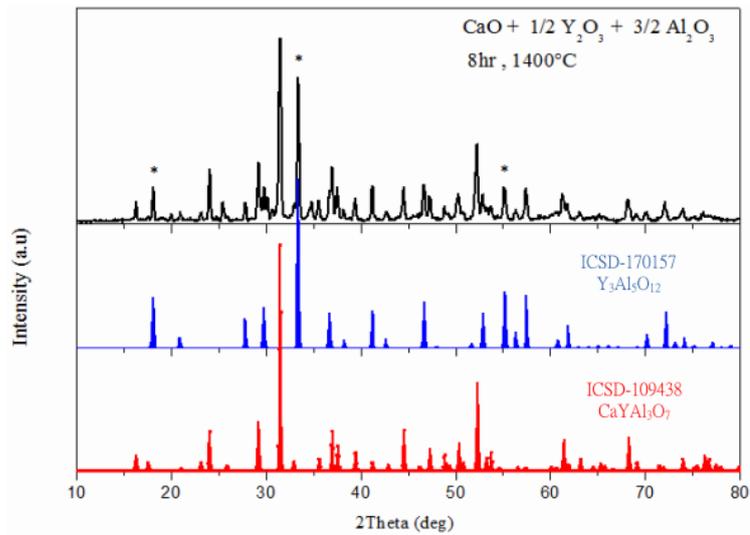


圖 5-16 使用氧化鋁為起始物於 1400°C 下所製備 CaYAl_3O_7 之 X 光粉末繞射圖譜

所以合成條件不能使用超過 1400 °C 的合成溫度，故本研究使用硝酸鋁為反應物，硝酸鋁的熔點 (73 °C) 較氧化鋁 (2050°C) 熔點低，使反應產物易形成 CaYAl_3O_7 純相，如圖 5-17 所示。

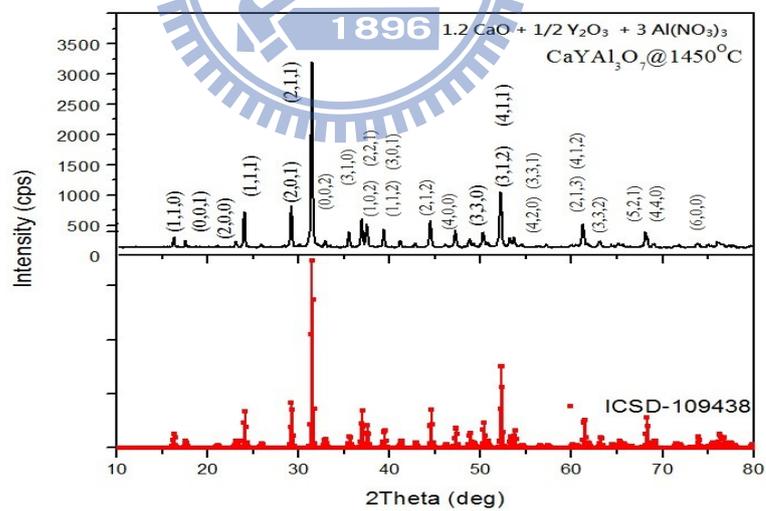


圖 5-17 使用硝酸鋁為起始物，加入過量 CaO 於 1450°C 所製備 CaYAl_3O_7 之 X 光粉末繞射圖譜

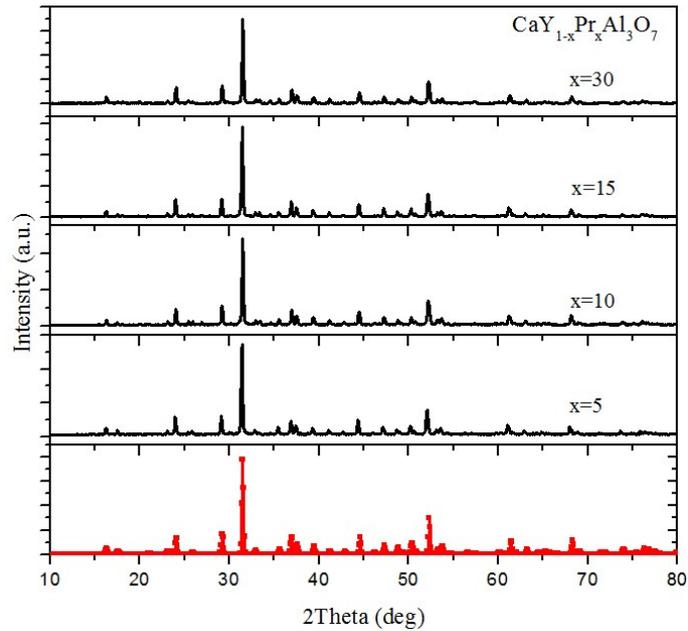


圖 5-2 不同 Pr^{3+} 濃度取代 $\text{CaY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Al}_3\text{O}_7$ 螢光體之 XRD 圖譜之比較

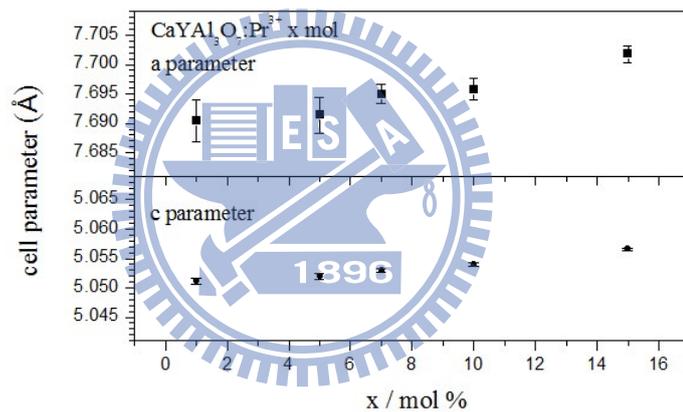


圖 5-18 摻雜不同濃度 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Pr}^{3+} x \% \text{ mol}$ 的晶格常數之變化

5.1.5 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 之合成

若使用等計量 $\text{CaO}\cdot\text{LaO}_3$ 以及 H_3BO_3 於 $1000^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ 下鍛燒 8 小時，雖有 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 形成，但都發現硼氧化鏷雜相出現 (如圖 5-19)。氧化鏷的熔點較高，硼酸鹽類反應溫度卻較低。故欲合成此化合物，須嘗試在有助熔劑的存在下進行。本實驗秤取過量 5% 硼酸及另外添加碳酸鋰當作助熔劑於 850°C 下鍛燒 8 小時，可得到純 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 相 (如圖 5-20 所示)。

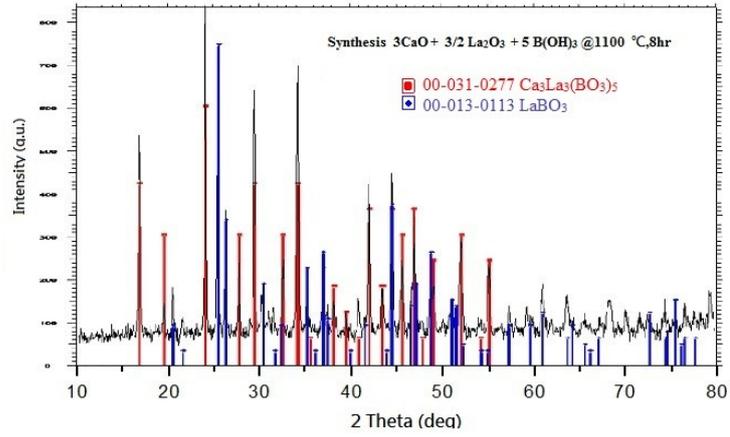


圖 5-19 未添加助熔劑在 1100°C 所合成產物之 XRD 圖譜

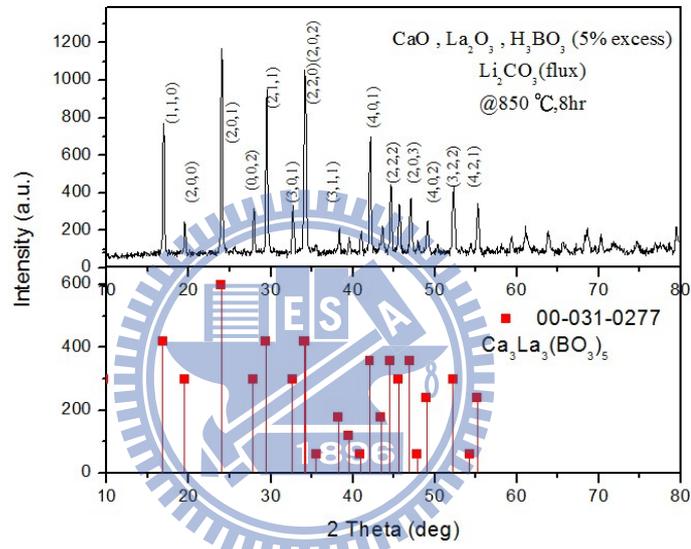


圖 5-20 添加助熔劑在 850°C 下所合成產物之 XRD 圖譜

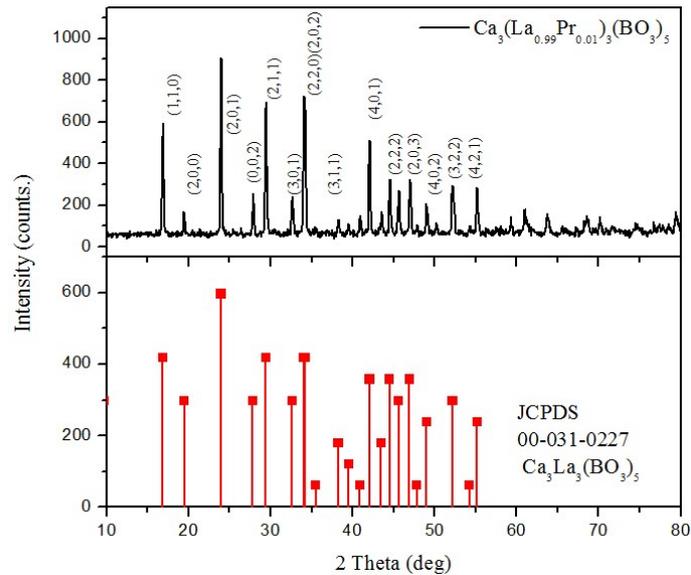


圖 5-21 於 850°C 以 Li_2CO_3 為助熔劑所製備 $\text{Ca}_3(\text{La}_{0.99}\text{Pr}_{0.01})_3(\text{BO}_3)_5$ X 光粉末繞射圖譜

5.2 掃描式電子顯微鏡影像之分析

圖 5- 22 為於 700°C 燒結 8 小時所得到的 $(Y_{0.95}Pr_{0.05})P_3O_9$ 螢光粉之 SEM 表面影像，圖中晶粒形貌呈不規則塊狀，但大小差異甚大，其分佈範圍為 5~ 20 μm 之間。

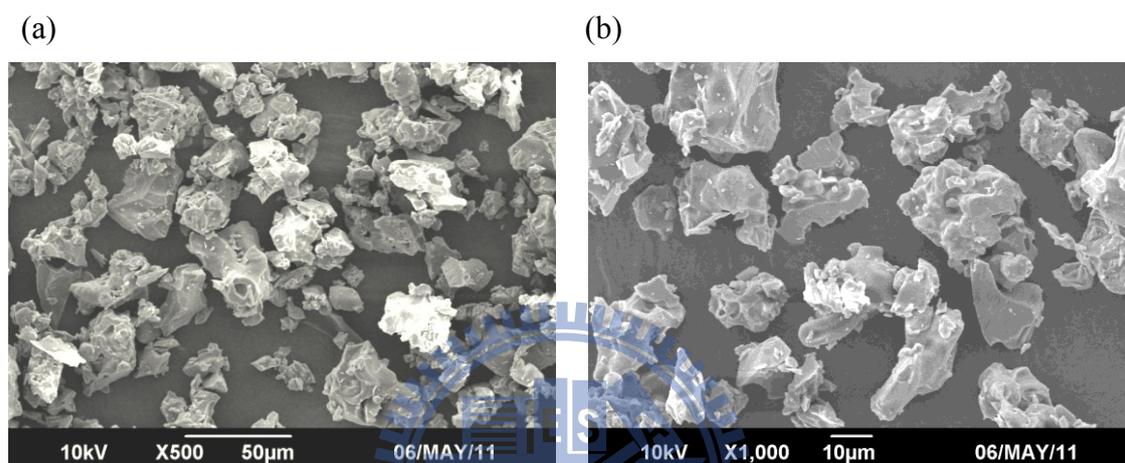


圖 5- 22 $(Y_{0.95}Pr_{0.05})P_3O_9$ 之 SEM 影像：(a) $\times 500$ 與 (b) $\times 1000$

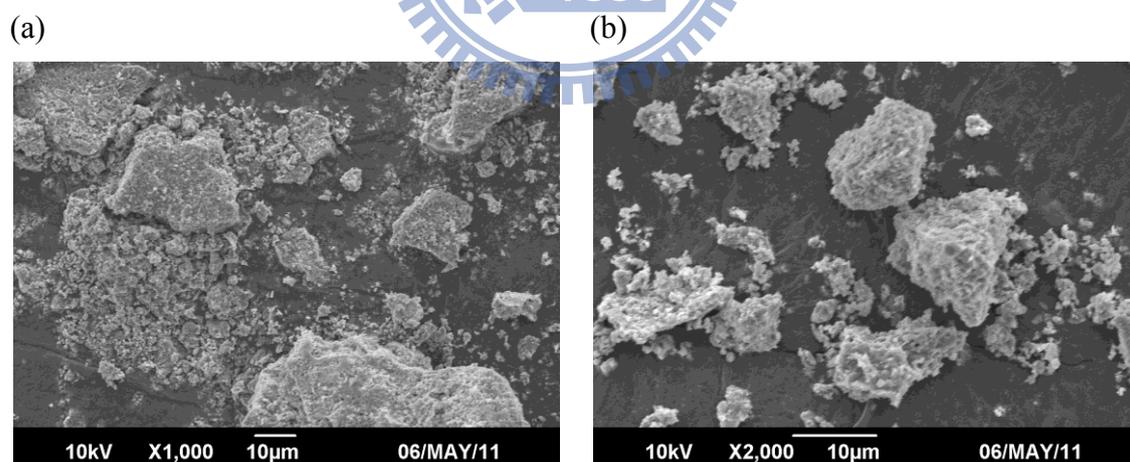


圖 5- 23 $NaY_{0.99}Pr_{0.01}FPO_4$ 之 SEM 影像：(a) $\times 1000$ 與 (b) $\times 2000$

圖 5- 23 為於 750°C 燒結 8 小時所得到的 $Na(Y_{0.99}Pr_{0.01})FPO_4$ 螢光粉之 SEM 表面影像，圖中晶粒形貌不規則粒塊狀粒，且呈明顯互相聚集，此乃由於 $Na(Y_{0.99}Pr_{0.01})FPO_4$ 係以固態法燒結並在助熔劑 NaF 過量輔助下所致。

圖 5- 24 為於 1250°C 燒結 8 小時所得 $\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 螢光粉之 SEM 影像。圖中顯示晶粒形貌為不規則粒塊，由於螢光的發射路徑若遇不規則表面時容易散射而降低強度，而平滑的表面可減少散射的機率，故此系列的螢光強度較高。但大小差異甚大，其晶粒尺寸分佈範圍約為 1~30 μm 之間。

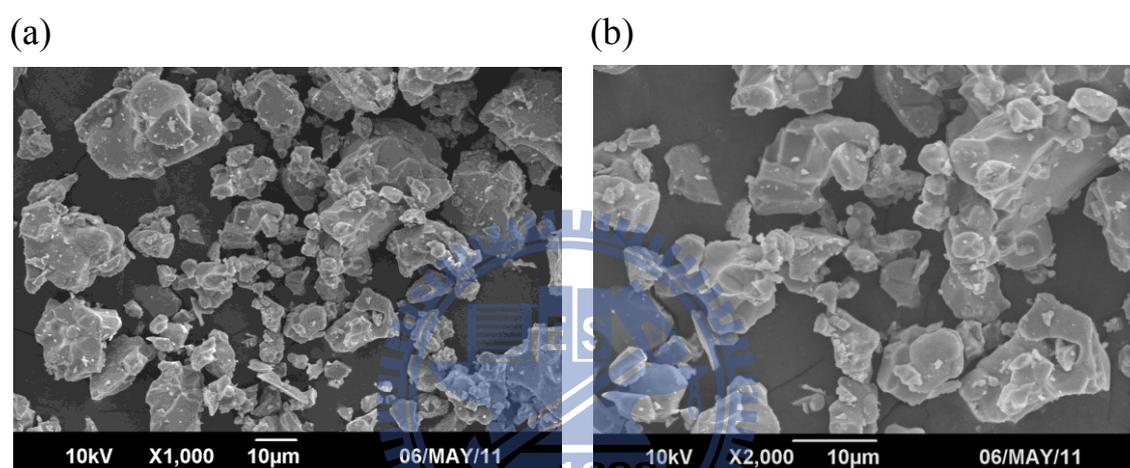
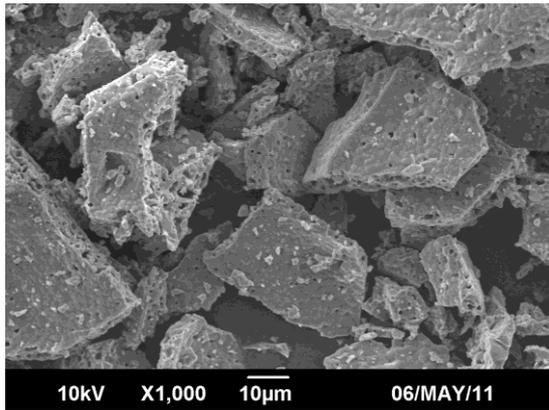


圖 5- 24 $\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 之 SEM 影像：(a) $\times 1000$ 與 (b) $\times 2000$

圖 5- 25 為於 1450°C 燒結 8 小時所得到的 $\text{Ca}(\text{Y}_{0.95}\text{Pr}_{0.05})\text{Al}_3\text{O}_7$ 螢光粉之 SEM 影像。圖中晶粒之間層層堆砌成較大不規則的角塊狀，大小差異甚大，其晶粒尺寸分佈範圍約為 10~50 μm 之間。

(a)



(b)

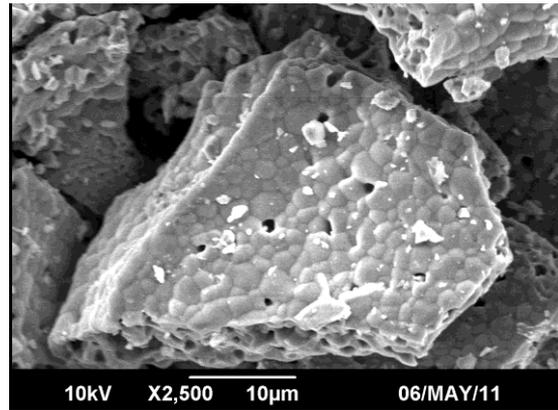
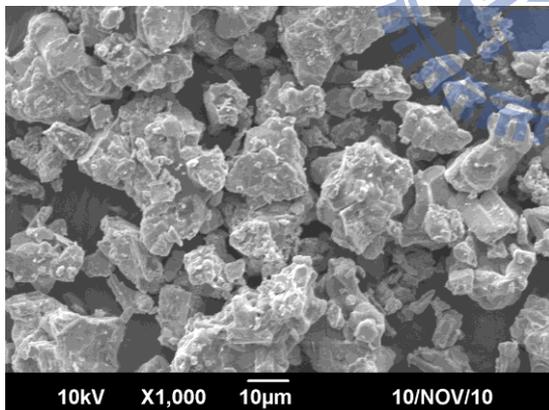


圖 5-25 CaY_{0.95}Pr_{0.05}Al₃O₇之 SEM 影像：(a) ×1000 與 (b) ×2500

圖 5-26 為於 850°C 燒結 8 小時，並加入助熔劑 Li₂CO₃ 所得到螢光粉 Ca₃(La_{0.99}Pr_{0.01})₃(BO₃)₅ 之 SEM 影像。圖中晶粒形貌為圓潤的物質顆粒狀，但大小差異甚大，其晶粒尺寸分佈範圍為 10~30 μm 之間。

(a)



(b)

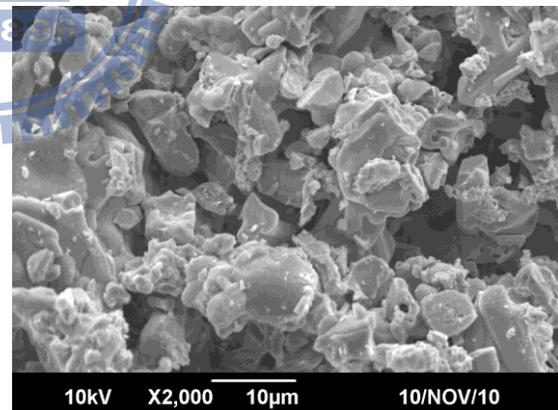


圖 5-26 Ca₃(La_{0.99}Pr_{0.01})₃(BO₃)₅ 之 SEM 影像：(a) ×1000 與 (b) ×2000

5.3 Pr³⁺ 活化紫外光螢光體之研究

由於 Pr³⁺ 的 4f5d 的能量小於 4f² [¹S₀], 故發生屬於宇稱允許 4f5d → 4f² 的放光, 又由於 5d 軌域屬於較外層的電子, 5d 軌域受到不同主體的不同結晶場影響會造成能階分裂, 而 4f 軌域則受 5s、5p 軌域的遮蔽, 受主體結晶場影響較小。故本節主要比較不同主體中 (Y, Pr)P₃O₉、Na(Y, Pr)FPO₄、KCa(Y, Pr)(PO₄)₂、Ca(Y, Pr)Al₃O₇, 及 Ca₃(Y, Pr)₃(BO₃)₅ 螢光體在 172nm 激發下放射光譜之差異, 並檢驗是否為一良好紫外光材料。

5.3.1 YP₃O₉ 紫外自發光光譜與 (Y,Pr)P₃O₉ 發光特性之研究

YP₃O₉ 主體本身在 172 nm 波長激發下, 發光約為 300-550 nm, 主體本身自放光強度較弱 (如圖 5-27 所示)。

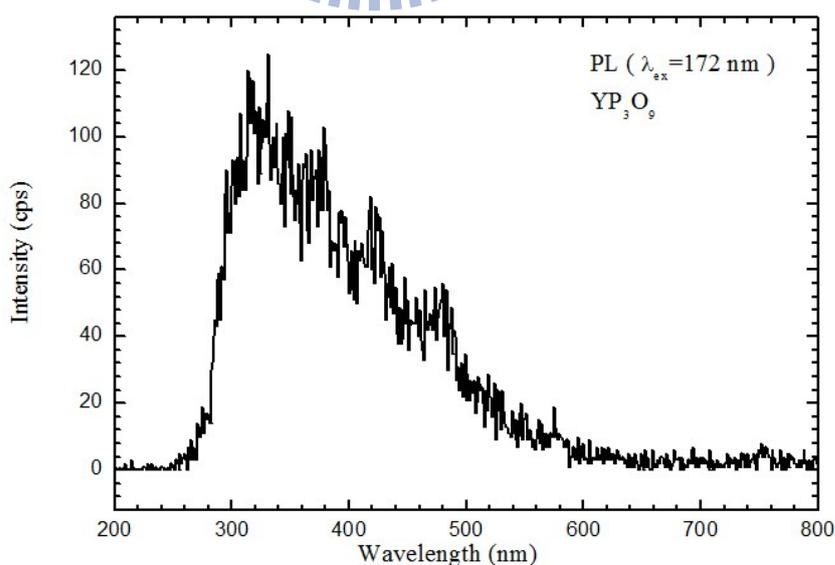


圖 5-27 YP₃O₉ 主體之紫外自發光放射光譜

由光譜分析得知: YP₃O₉: x% Pr³⁺ 主要為 220-320nm 範圍 4f5d → 4f²

的兩寬帶的放射，波長較短者為 $\lambda_{em}=235\text{ nm}$ ，屬於 $4f5d \rightarrow 4f^2$ ($^3H_J, J=4,5$)^[49-50] 及波長較長者為 264 nm ，屬於 $4f5d \rightarrow 4f^2$ (3H_6 與 $^3F_J, J=2,3,4$)，兩者放光強度隨著 Pr^{3+} 摻雜濃度的增加而提高，當摻雜濃度達 5% 時有最佳強度，一旦摻雜濃度高於 5% 時，受到活化劑之間能量互相傳遞的影響，而導致放光強度減弱。圖 5-28 為不同濃度 Pr^{3+} 摻雜 $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{P}_3\text{O}_9$ 之螢光放射更顯示當濃度提高至 15% 時，其發光強度損失更多。

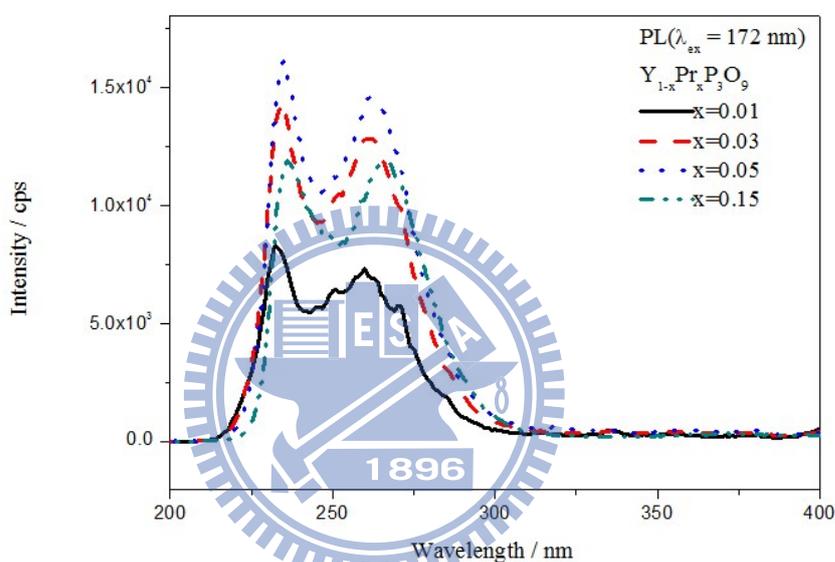


圖 5-28 不同濃度 Pr^{3+} 摻雜 $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{P}_3\text{O}_9$ 之紫外光放射光譜之比較

圖 5-29 為 $(\text{Y}_{0.99}\text{Pr}_{0.01})\text{P}_3\text{O}_9$ 之螢光放射全光譜，在可見光區只有較弱的 $4f5d \rightarrow 4f^2$ 及 $4f^2 \rightarrow 4f^2$ 發光，顯示為一良好的紫外光螢光體。本研究著重紫外光部分放光表現，故使用 Peak Fit 軟體將此波段放光解析出 Pr^{3+} 的 $4f5d \rightarrow 4f^2$ 放光為： 235nm (3H_4)、 243nm (3H_5)、 264nm ($^3H_6, ^3F_2$)、與 273nm ($^3F_3, ^3F_4$)。

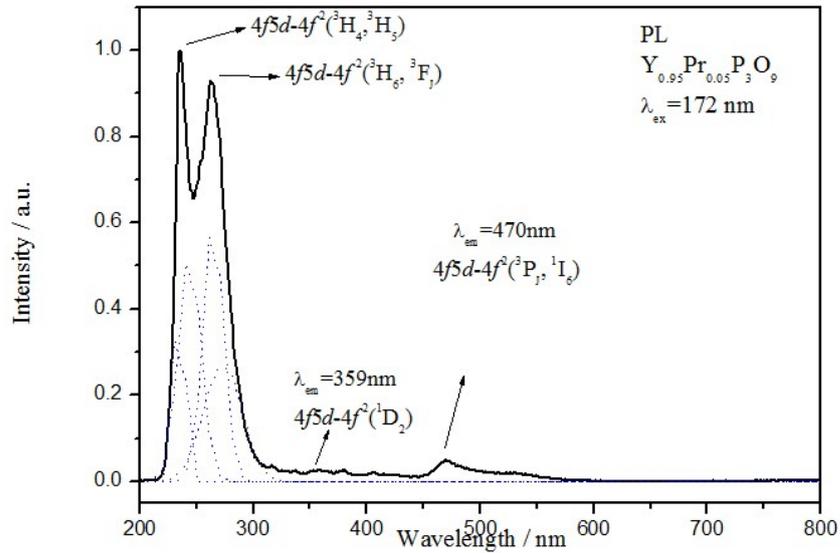


圖 5-29 $(Y_{0.99}Pr_{0.01})P_3O_9$ 之螢光放射光譜(200nm~800nm)

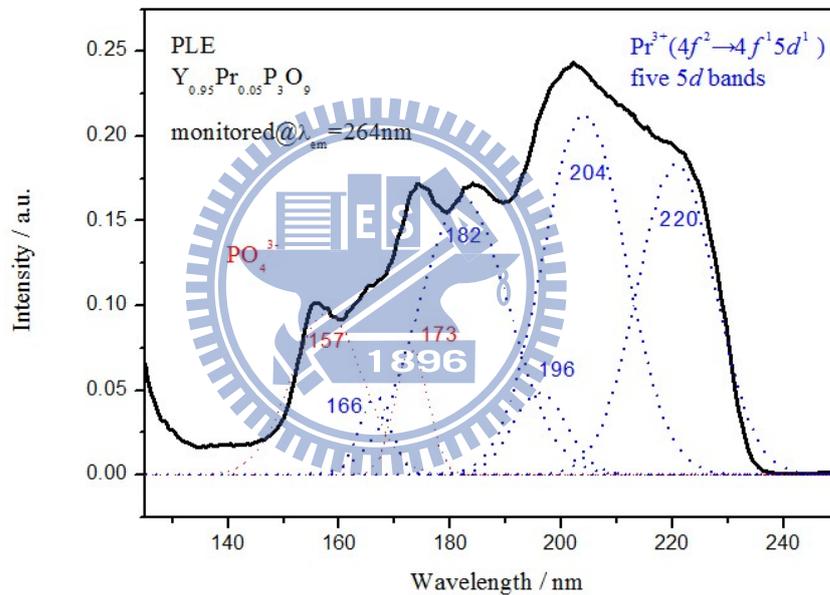


圖 5-30 $Y_{0.99}Pr_{0.01}P_3O_9$ 最佳激發光譜

圖 5-30 顯示 $YP_3O_9: 5\% Pr^{3+}$ ，以 264 nm 波長監控所測得之激發光譜圖，其激發波段在 172 nm 有良好的吸收，可做為以氬燈激發的一良好螢光體，最佳激發波段則為 Pr^{3+} 的第二 $4f5d$ 能階 204nm。 $YP_3O_9: 5\% Pr^{3+}$ 中，能量激發的途徑為 $\lambda_{ex}=157、173$ nm 為主體 YP_3O_9 吸收中，此激發峰皆符合 Saito 等人^[51]利用 Hückel method 計算四面體 PO_4^{3-} 陰離子團最低躍遷能量

$2t_2 \rightarrow 2a, 3t_2$ ，其理論值為 7~10 eV，即 124~177 nm，因此推論 YPr_3O_9 的主體激發帶應來自 PO_4^{3-} 四面體的吸收。而回顧 3.1 節所述晶體結構， YPr_3O_9 的結構中存在二種 PO_4^{3-} 格位，因而造成主體的放射峰呈現複雜不規則狀。 Pr^{3+} 摻雜則會使主體吸收增加，並將能量傳至 Pr^{3+} 的 5 個 $4f5d$ 能階，由 Peak Fit 軟體將激發峰解析成五個波長 166、182、196、204、與 220 nm 為 Pr^{3+} 的 $4f5d$ 能階吸收，範圍涵蓋主體之吸收帶。 Pr^{3+} 的能量最低的宇稱允許躍遷(lowest spin-allowed f-d transition)能階位於 220 nm (45455cm^{-1}) 處，符合理論上此 $YPr_3O_9:Ce^{3+}$ 最低 $4f5d$ 激發態能階再加上 12240cm^{-1} 的能量^[37]。主體吸收能量後，再傳至 Pr^{3+} 的 $4f5d$ 能階並緩解至最低 $4f5d$ 激發態能階 (45455cm^{-1}) 再經由直接由 Pr^{3+} 的最低 $4f5d$ 能階緩解放光，主要放光為 $4f5d \rightarrow 4f^2$ 放光在 UVC 部分。



5.3.2 $NaYFPO_4$ 紫外自發光光譜與 $Na(Y,Pr)FPO_4$ 發光特性之研究

$NaYFPO_4$ 主體本身在 172nm 激發下，放光位置在 355 nm，激發波段恰為典型磷酸根在 140-180 nm 處，位於 $\lambda_{ex}=158\text{nm}$ 與 $\lambda_{ex}=177\text{nm}$ 為主體磷酸根的吸收。顯示主體本身在 172 nm 可被激發(錯誤! 找不到參照來源)。

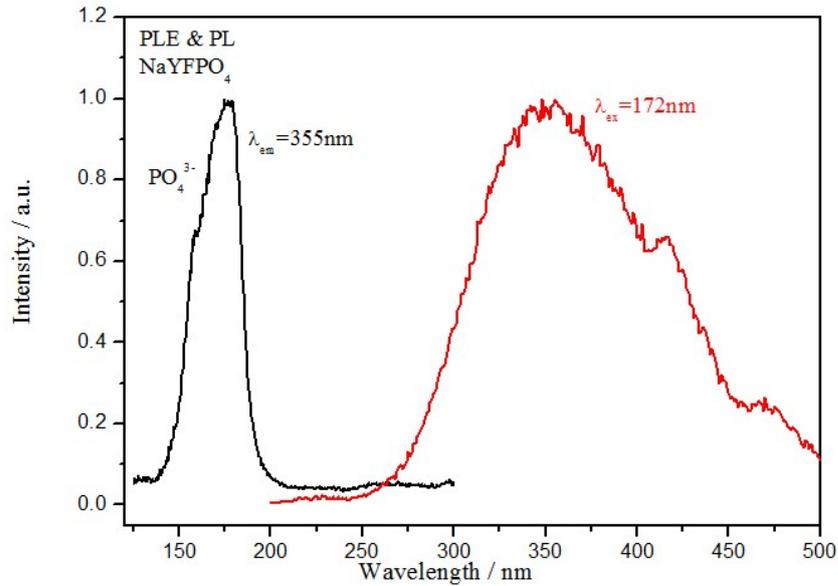


圖 5-31 主體 NaYFPO₄ 之激發與放射光譜

相較於YPO₄主體，其主體吸收在157nm的位置^[52]源自於四面體PO₄³⁻陰離子團最低分子躍遷能量 $2t_2 \rightarrow 2a, 3t_2$ ，5.1.1節介紹過其理論值為8-10eV(124 ~ 177 nm)。YPO₄為一良好的真空紫外(VUV)主體，應用於電漿顯示器(PDP)螢光粉及量子剪裁(QC)，而NaYFPO₄組成YPO₄再結合Na⁺、F⁻離子，期待為一良好VUV主體之外，多了氟化物的聲子能量較小的特性，增加放光效率。

共價性增加會導致吸收往長紅位移，即共價效應，Hongbin Liang等人曾報導在VUV光源激發下Ce³⁺放光隨著不同主體MBPO₅ (M = Ca, Sr, Ba)共價性減少，放光藍位移情形^[53]。

NaYFPO₄中PO₄³⁻的P-O鍵的相較於YPO₄的P-O鍵有以下2點不同之處使吸收峰紅位移：(1) YPO₄中PO₄³⁻所有的O原子都接上二個Y原子，O的周圍則高電子雲密度分佈區較高，使YPO₄中P-O鍵離子性高。但NaYFPO₄中

PO_4^{3-} 只有二個氧(O(1)x2)接了二個Y原子，其他二個氧(O(2)及O(3))接在一個Y原子上(如圖 3- 8)，造成 NaYFPO_4 中，只接一個Y原子的O2及O3電子雲密度不如接了二個Y原子的O高，P-O鍵共價性增加。(2) 氟為電負度最大原子，且有很強的電子親和力，當 YPO_4 氟化為 NaYFPO_4 ，氟離子和氧競爭的結果，使氟離子周圍則形成高電子雲密度分佈區，同時減弱P-O鍵的離子性增高共價性。以上(1)和(2)的結果，都使 PO_4^{3-} 陰離子吸收峰紅位移至177nm處。

在 NaYFPO_4 晶格中，相較於5.2.4節所述 CaYAl_3O_7 主體有較強之共價性， PO_4^{3-} 有較大的電子親和力，能隙及電荷轉移能量較大，使發光波長藍位移至較高能量。而 Pr^{3+} 取代 Y^{3+} 的格位，而在 NaYFPO_4 晶格中 Y^{3+} 的格位並非完美的八配位，配位環境為 $[\text{YO}_6\text{F}_2]$ ，相較於 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的 $4f5d \rightarrow 4f^2$ 躍遷放光：235nm($^3\text{H}_4$)、244nm($^3\text{H}_5$)、262nm($^3\text{H}_6$ ， $^3\text{F}_2$)、與272nm($^3\text{F}_3$ ， $^3\text{F}_4$)^[49]，由於F⁻有較大的電子親和力在 Pr^{3+} 摻雜下，在 $\text{NaYFPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 放光能量較 $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 往短波長位移。由光譜分析得知，在172 nm波長激發下其主要放光為 $4f5d \rightarrow 4f^2$ 寬帶的放射（220-320nm），由Peak Fit 軟體將激放射峰解析成四個波長分別為230 nm ($^3\text{H}_4$)、241nm ($^3\text{H}_5$)、258 nm ($^3\text{H}_6$ ， $^3\text{F}_2$)與264 nm ($^3\text{F}_3$ ， $^3\text{F}_4$)^[54]寬帶波峰（如圖 5- 32）。

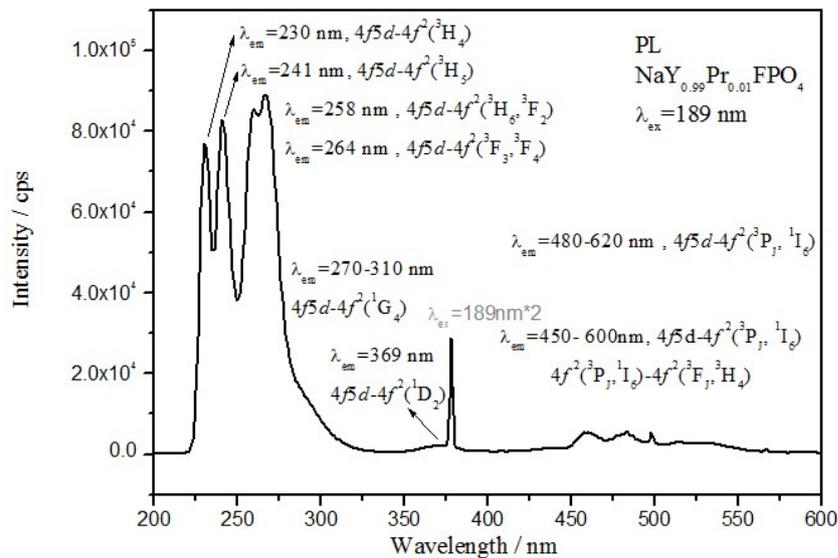


圖 5-32 NaYFPO₄: 5% Pr³⁺ 之螢光放光光譜圖

以 264 nm 波長監控所測得 NaYFPO₄: 5% Pr³⁺ 之激發光譜圖，其最佳激發波段約在 140-240 nm 間有良好的吸收(圖 5-33)，由於在 NaYFPO₄ 晶格中，Y 位置的對稱性低，使位於 Y 位置的 Pr³⁺ 的 5d 能階有較明顯的 5 個晶場分裂 (crystal field splitting)，受到另一個 4f 電子的影響較小，觀察激發光譜圖中的五個峰是 Pr³⁺ 的 5 個次能階，使用 Peak Fit 軟體將激發峰解析成五個波峰分別為 169 nm、180 nm、189 nm、204 nm，與 222 nm，為 Pr³⁺ 的 4f5d 能階吸收，其範圍也涵蓋主體之吸收帶，最強激發波長對應 Pr³⁺ 的第三 4f5d 能階 189 nm。

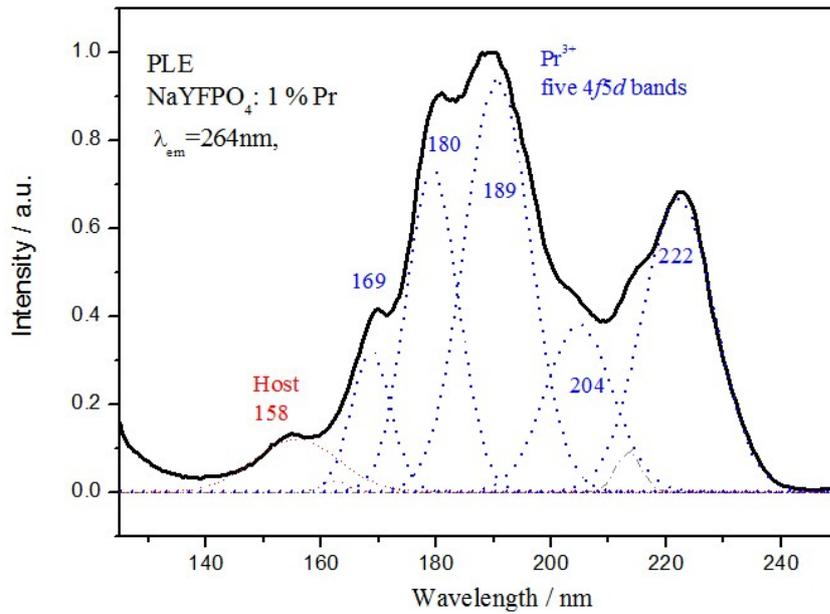


圖 5-33 NaYFPO₄: 5% Pr³⁺ 之激發光譜

比較主體與 NaYFPO₄: 5% Pr³⁺ 的激發光譜，則發現 Pr³⁺ 摻雜有助於主體磷酸根在 140-180 nm 被激發(圖 5-34)。

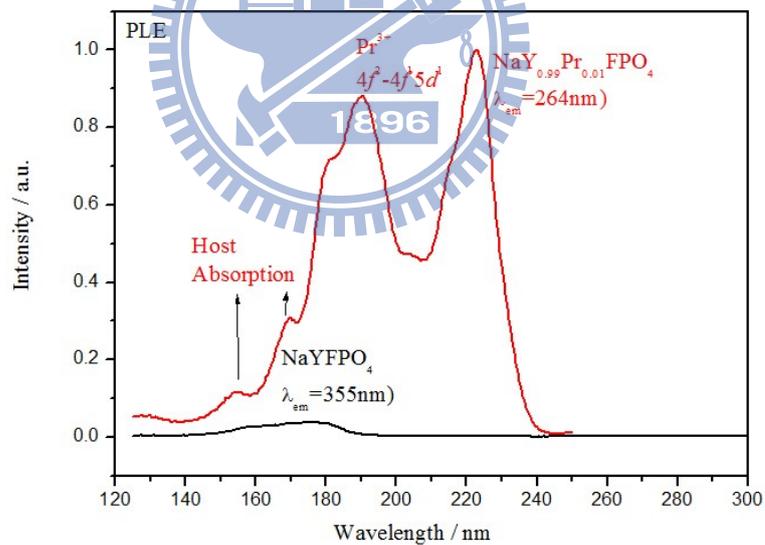


圖 5-34 NaYFPO₄ 與 NaYFPO₄: 5% Pr³⁺ 之螢光激發光譜比較

位於 158 nm 與 177 nm 為主體磷酸根的吸收，比在未摻雜 Pr³⁺ 吸收更強，再將能量傳到 Pr³⁺ 之激發態 5d 能階，再由 4f5d → 4f² 能量躍遷放光。

利用 Pr³⁺ 的摻雜濃度的控制，其放光強度隨著摻雜濃度的增加而提高，

得到最佳放光的摻雜比例為 $\text{NaYFPO}_4:9\% \text{Pr}^{3+}$ 。一旦摻雜濃度高於9%時，受到活化劑之間能量互相傳遞的影響，而導致放光強度減弱。圖 5- 35 中顯示放光對濃度關係，更可以明顯觀察出當濃度提高至20%時，其發光強度損失的程度。

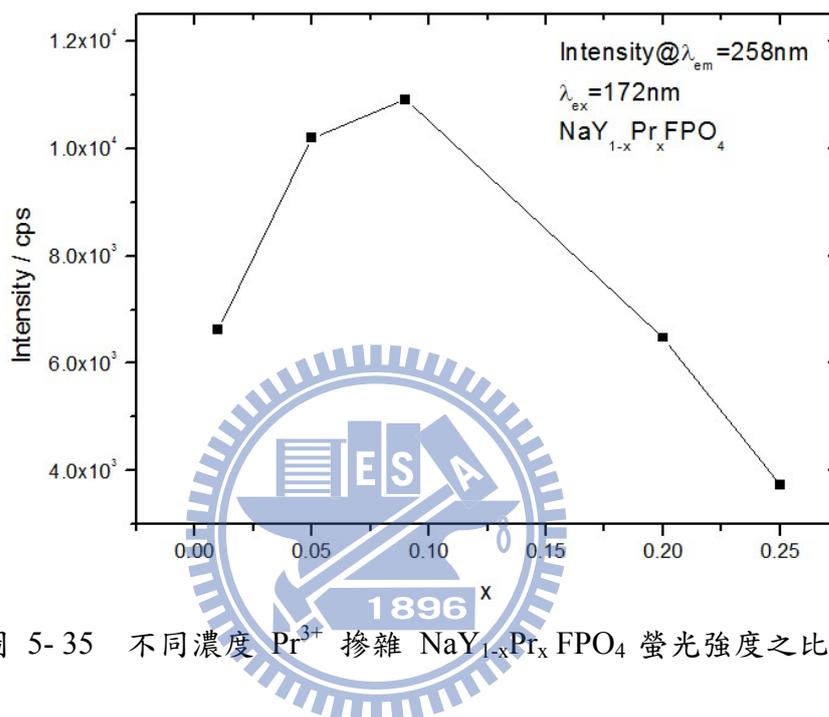


圖 5- 35 不同濃度 Pr^{3+} 摻雜 $\text{NaY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FPO}_4$ 螢光強度之比較

5.3.3 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$ 自發光光譜與 $\text{KCa}(\text{Y},\text{Pr})(\text{PO}_4)_2$ 發光特性之研究

在 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$ 主體晶格中， $[\text{YO}_8]$ 及 $[\text{CaO}_8]$ 的多面體形式存在，在 c 軸的方向與 $[\text{PO}_4]$ 交錯連結成 polyhedron-tetrahedron chains，其可表示成 $[(\text{Y}^{3+} \text{ or } \text{Ca}^{2+})-\text{PO}_4-(\text{Y}^{3+} \text{ or } \text{Ca}^{2+})]$ ， $[\text{KO}_8]$ 又在長鏈排列而成的通道中填佔了一半的格位。若以 Pr^{3+} 摻雜取代 Y^{3+} 格位， $\text{Pr}^{3+}-\text{Pr}^{3+}$ 間距離較遠，作用力較弱，以較高濃度比例 Pr^{3+} 摻雜才發生濃度淬滅的能量轉移情形。此主體在其他的摻雜中，也是因為此主體中三價離子間作用力較弱，

也發生主體在 Gd^{3+} 全取代時， Gd^{3+} 放光強度最強。[55]

$KCaY(PO_4)_2$ 主體本身以 172 nm 激發，其放光波長在 300-500 nm 範圍，主體本身自放光強度較弱 (圖 5-36)。

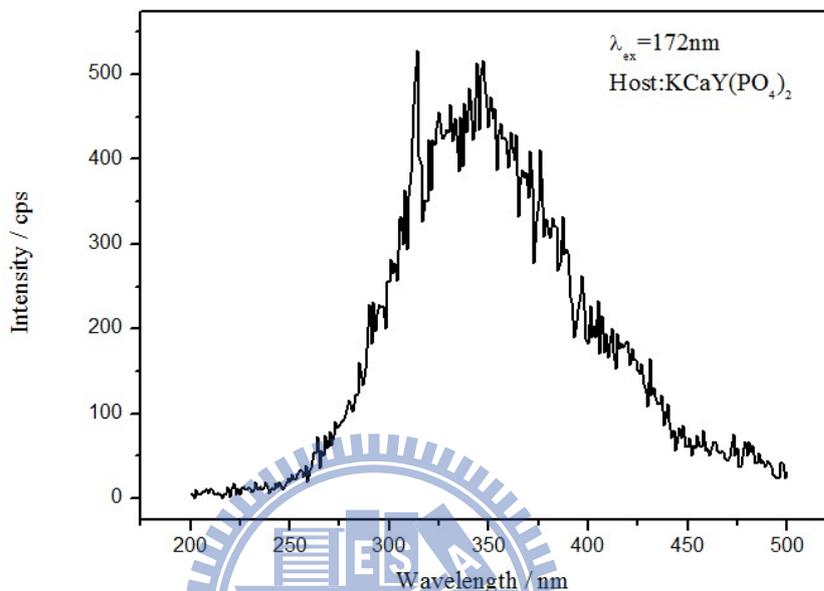


圖 5-36 主體 $KCaY(PO_4)_2$ 之螢光放射光譜

如圖 5-37 所示，由 $KCaY_{0.9}Pr_{0.1}(PO_4)_2$ 之激發與放射光譜分析得知，在以 172 nm 波長激發， $KCaY_{0.9}Pr_{0.1}(PO_4)_2$ 其主要放光源自 Pr^{3+} 的 $4f5d \rightarrow 4f^2$ 的寬帶的放射 (230-330nm)，為得光譜的確切躍遷能階，使用 Peak Fit 軟體將 Pr^{3+} 之放射峰解析成四個波長，分別為 251 nm (3H_4)、262nm (3H_5)、287 nm (3H_6 , 3F_2)及 293 nm (3F_3 , 3F_4) 放射峰。

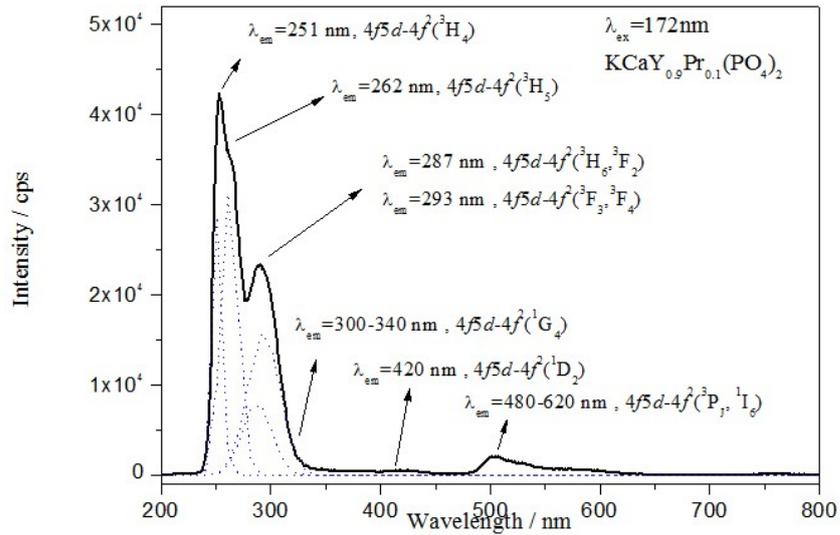


圖 5-37 $\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 之激發與放射光譜

圖 5-38 為利用 Pr^{3+} 的摻雜比例的控制，獲得最佳化學組成為 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2:10\% \text{Pr}^{3+}$ 。一旦摻雜濃度高於 10% 時，受到活化劑之間能量互相傳遞的影響，而導致放光強度減弱。

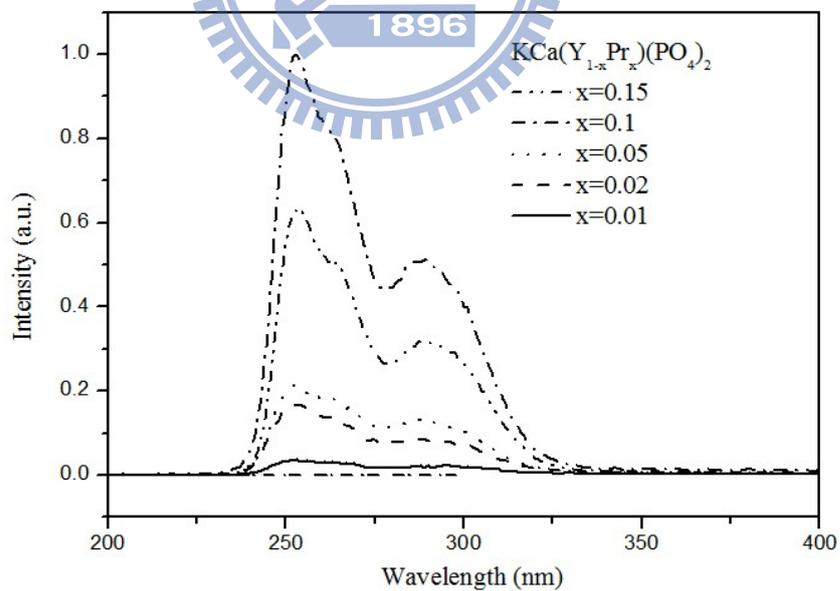


圖 5-38 不同濃度 Pr^{3+} 摻雜 $\text{KCaY}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{PO}_4)_2$ 螢光放射光譜之比較

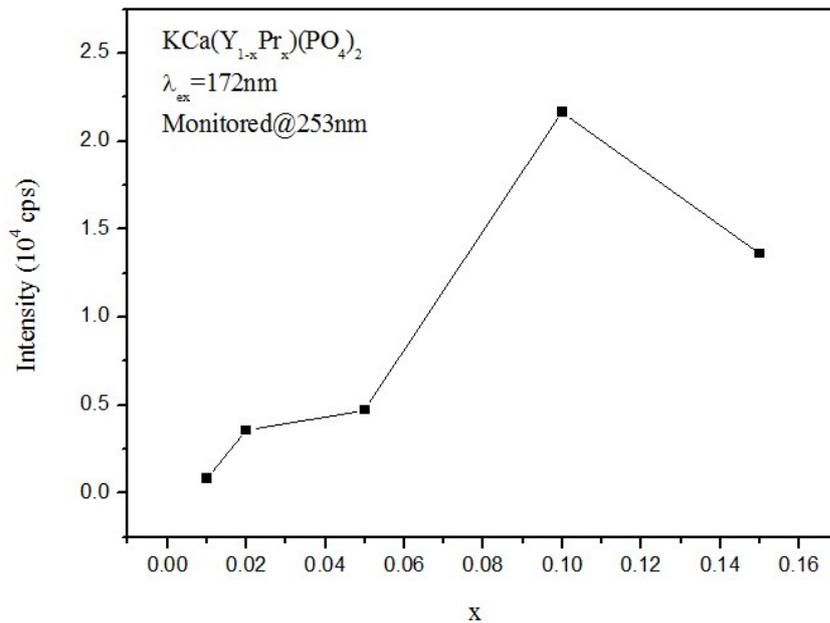


圖 5-39 不同濃度 Pr^{3+} 摻雜 $\text{KCaY}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{PO}_4)_2$ 螢光強度之比較

$\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 以 286 nm 波長監控所測得之激發光譜，其最佳激發波段約在 140-250nm 間有良好的吸收。Zhi-Jun Zhang 等人對 $\text{KMLn}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{Ln}^{3+} = \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$) 摻雜 $\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 研究車，發現在不同 $\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 離子摻雜中，主體均顯示其有 155 nm 的吸收^[56]。

在本研究中發現 Pr^{3+} 摻雜有助於主體磷酸根在 140-180 nm 被激發，有助於主體晶格至 Pr^{3+} 離子的能量轉移，增強 Pr^{3+} 的放光。 $\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 屬於 $4f^2 \rightarrow 4f5d$ 激發波峰分別為為 $\lambda_{\text{ex}}=173 \text{ nm}$ 、 $\lambda_{\text{ex}}=192 \text{ nm}$ 與 $\lambda_{\text{ex}}=228.5 \text{ nm}$ 之寬帶波峰。可使用 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}^{3+}$ 最低 5d 激發態能階位於 30960cm^{-1} ，可以預測理論上 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ 中， Pr^{3+} 最低 5d 激發態能階等於 43200cm^{-1} (231.5nm)，符合本研究激發峰 228.5 nm，最強的激發峰為 190nm。特別的是，次強的激發峰位於 172 nm 處，故能取代傳統汞燈激發之紫外光放光螢光材料。

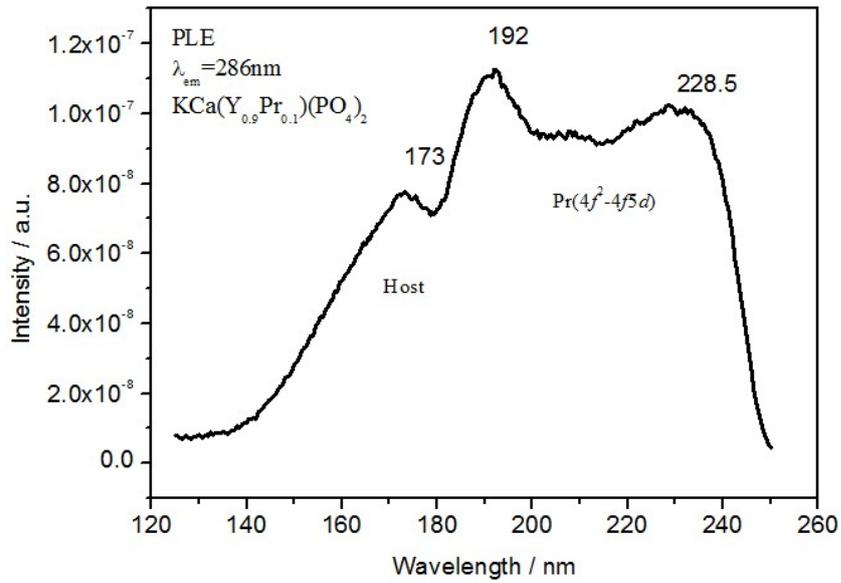


圖 5-40 $\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 之激發光譜 ($\lambda_{em} = 286 \text{ nm}$)

圖 5-41、表 5-2、與圖 5-42 顯示與商品 JUP1810 的比較及與 OSRAM 專利螢光粉 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{PO}_4$ 的比較。

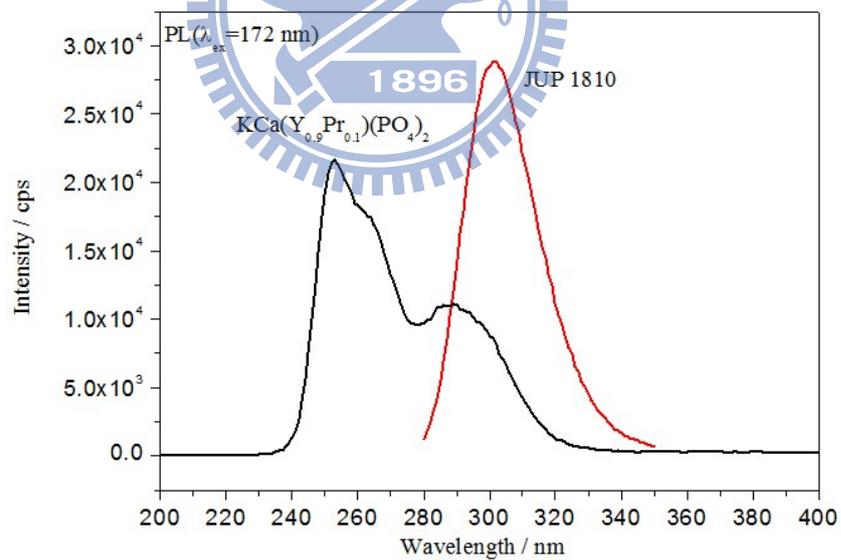


圖 5-41 $\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 與商品 JUP1810 之紫外光放射光譜比較
 (JUP 1810：化學組成為 $\text{SrB}_6\text{O}_{10}:\text{Pb}$ ，中心粒徑 $3 \pm 0.5 \mu\text{m}$ ，外觀白色，瀋陽集元化工科技生產，批號：20080801)

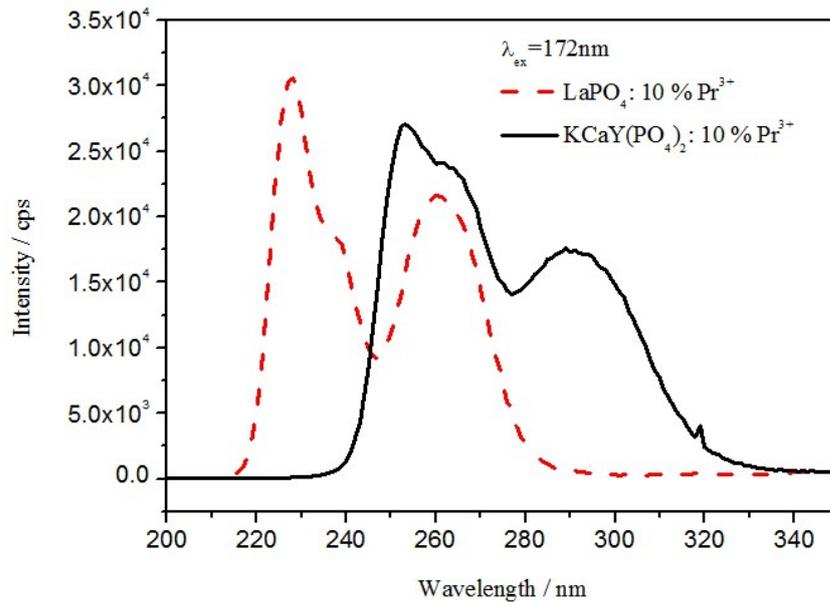


圖 5-42 $\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 與 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{PO}_4$ 紫外光放射光譜之比較

表 5-2 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2: 10\% \text{Pr}^{3+}$ 與商品 JUP1810 比較

	$\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2: 10\% \text{Pr}^{3+}$	JUP1810
Excitation Range (nm)	140nm~250nm ($\lambda_{em}=173\text{nm}$, $\lambda_{em,max}=190\text{nm}$, and $\lambda_{em}=228.5\text{nm}$)	150nm~210nm, 240nm~280nm ($\lambda_{em}=170\text{nm}$, $\lambda_{em}=189\text{nm}$, $\lambda_{em}=250\text{nm}$, and $\lambda_{em}=267\text{nm}$)
Emission Wavelength (nm)	$\lambda_{em}=253\text{nm}$ (UVC) $\lambda_{em}=261\text{nm}$ (UVC) $\lambda_{em}=286\text{nm}$ (UVB)	$\lambda_{em}=302\text{nm}$ (UVB)
Relative Energy of Spectral Curve (%) $E_{uv} = \sum(I d\lambda)_{uv}$ (@ $\lambda_{ex}=172\text{nm}$)	100	0.88

更嘗試在 950°C 、 1050°C 、 1150°C 、與 1250°C 等四種溫度合成 $\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 其中 1250°C 溫度所合成之 $\text{KCaY}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ 有最高的放光強度。

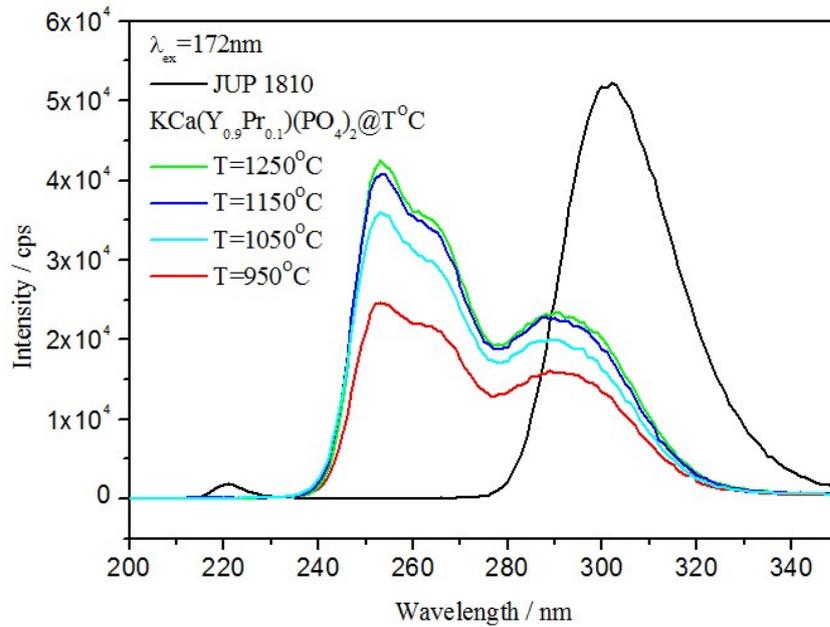


圖 5-43 在不同溫度所合成 $\text{KCa}(\text{Y}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})(\text{PO}_4)_2$ 之發射光譜

5.3.4 CaYAl_3O_7 自發光光譜與 $\text{Ca}(\text{Y},\text{Pr})\text{Al}_3\text{O}_7$ 發光特性之研究

圖 5-44 與圖 5-45 為以波長 172 nm 激發， CaYAl_3O_7 主體在 250-500nm 波段的自發光譜，主體本身發光強度較弱。172 nm 波長位於鋁酸鹽主體的激發範圍^[57]， CaYAl_3O_7 激發波峰位於 $\lambda_{\text{ex}}=175\text{nm}$ 位置，因此預期可作為真空紫外激發螢光體。

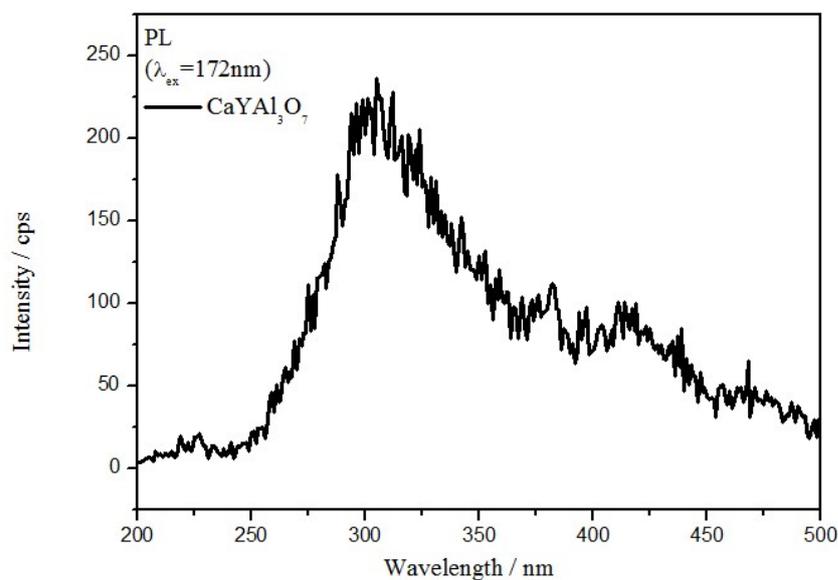


圖 5-44 CaYAl₃O₇ 主體之紫外放射光譜

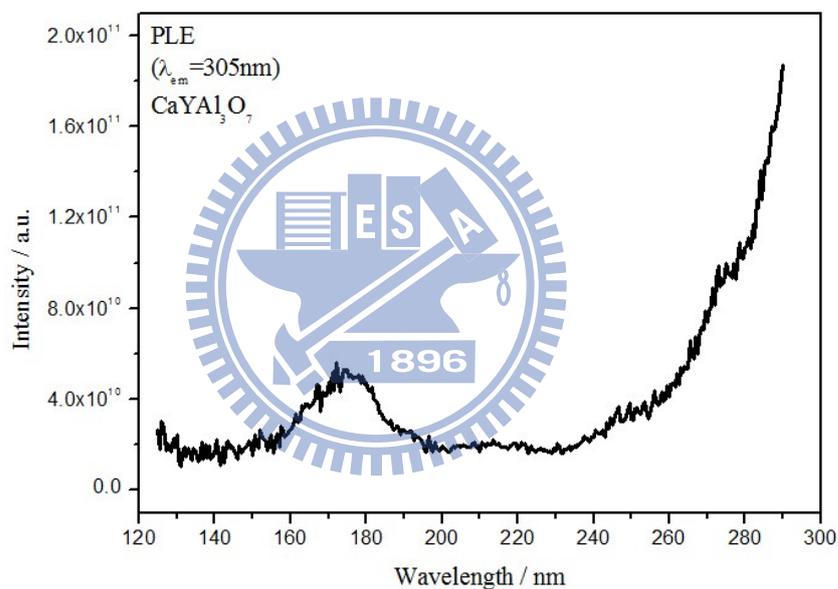


圖 5-45 CaYAl₃O₇ 主體之激發光譜

在CaYAl₃O₇ 主體晶格中，Pr³⁺取代八配位且具有C₃對稱 Ca²⁺/Y³⁺ 的格位^[58]。由於共價性Al₃O₇⁵⁻ < PO₄³⁻，鋁酸根的電子親和力相較於磷酸根小，能隙及電荷轉移能量較小，所以放光能量稍微往長波長位移^[59]。利用 Pr³⁺ 的摻雜濃度的控制，可得最佳化學組成CaYAl₃O₇:5%Pr³⁺(圖 5-46)。

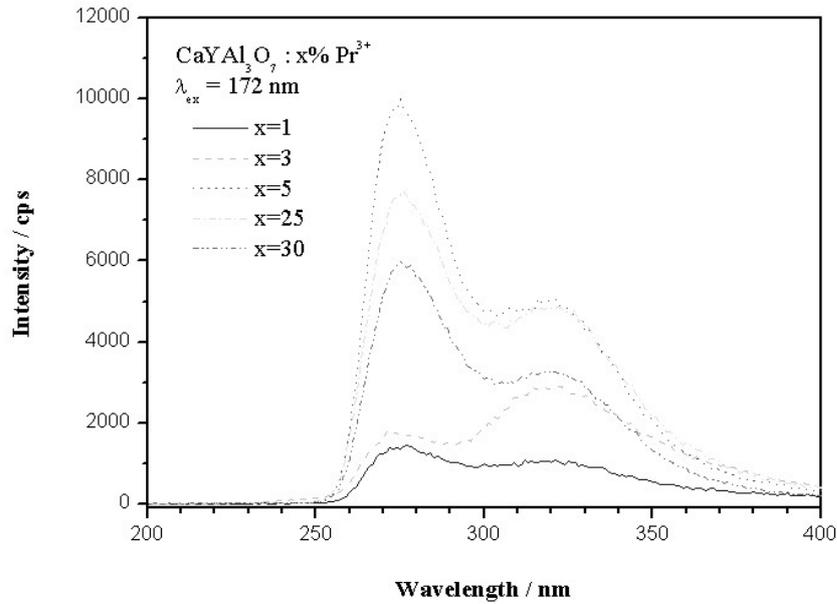


圖 5-46 不同濃度 Pr^{3+} 摻雜 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7: x\%\text{Pr}^{3+}$ 放射光譜之比較

由圖 5-47 光譜分析得知： $\text{CaYAl}_3\text{O}_7: 5\%\text{Pr}^{3+}$ 放光波長範圍 250-400nm 主要源自於 $4f5d \rightarrow 4f^2$ 的兩個寬帶的躍遷，其中波長較短的放射為 275 nm，屬於 $4f5d \rightarrow 4f^2 (^3\text{H}_J, J=4,5,6)$ 及波長較長的放射為 322 nm，屬於 $4f5d \rightarrow 4f^2 (^3\text{H}_6, ^3\text{F}_J, J=2,3,4)$ 。

放光光譜在 400-800nm 部分放光躍遷途徑，參考 $\text{YAlO}_3:\text{Pr}_{0.05}$ 之放光光譜位置^[60]，推測為先由真空紫外光激發至 Pr^{3+} 的 $4f5d$ 能階，經由非輻射緩解至 $4f^2 (^3\text{P}_0)$ ，再放出較弱的 $4f^2 (^3\text{P}_0) \rightarrow 4f^2 (^3\text{H}_J, J=4,5,6, ^3\text{F}_J, J=2,3,4)$ ，需在低溫下量測才可分辨出來。

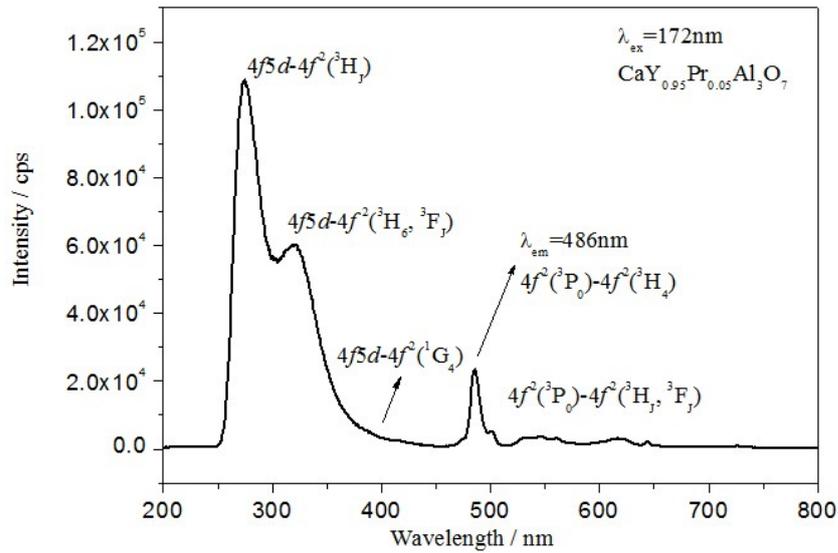


圖 5-47 CaYAl₃O₇:5% Pr³⁺ 發光光譜 (200nm~800nm)

發光光譜在 200-400nm 部分發紫外光部分為本研究中點，使用 Peak Fit 軟體將 Pr³⁺ 放射峰解析出 270 nm (³H₄)、281nm (³H₅)、316 nm (³H₆, ³F₂)及 338 nm (³F₃, ³F₄) 得到確切能階躍遷位置。

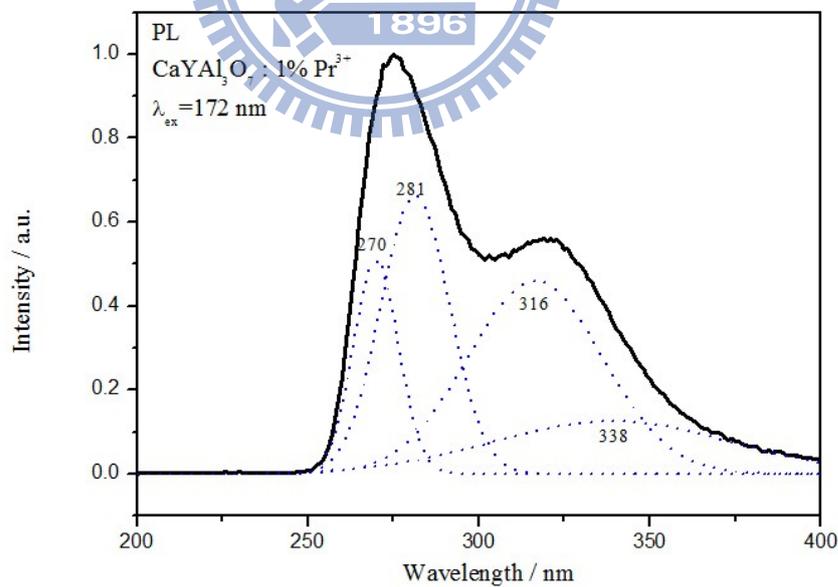


圖 5-48 CaYAl₃O₇:5% Pr³⁺ 的放射光譜之解析

而 CaYAl₃O₇:5% Pr³⁺，以 $\lambda_{em}=275\text{nm}$ 波長監控所測得之激發光譜(如圖 5-49)，其激發波段在 172nm 有良好的吸收，可做為以氬燈激發的一良好

螢光體。文獻已有對 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 作研究，其中 Ce^{3+} 的最低 $5d$ 激發態能階為 355 nm (28169cm^{-1})^[61]。在本研究中， $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:5\%\text{Pr}^{3+}$ 最佳激發波長為 247.5 nm (40404cm^{-1})，為 Pr^{3+} 的最低 $4f^d5d^l$ 能階，和 Ce^{3+} 的最低 $5d$ 激發態能階相差 12240 cm^{-1} ，符合 Ce^{3+} 的 $5d^0$ 與 Pr^{3+} 的 $4f^d5d^l$ 能階分裂約相差的理論值約 12240 cm^{-1} [37]。

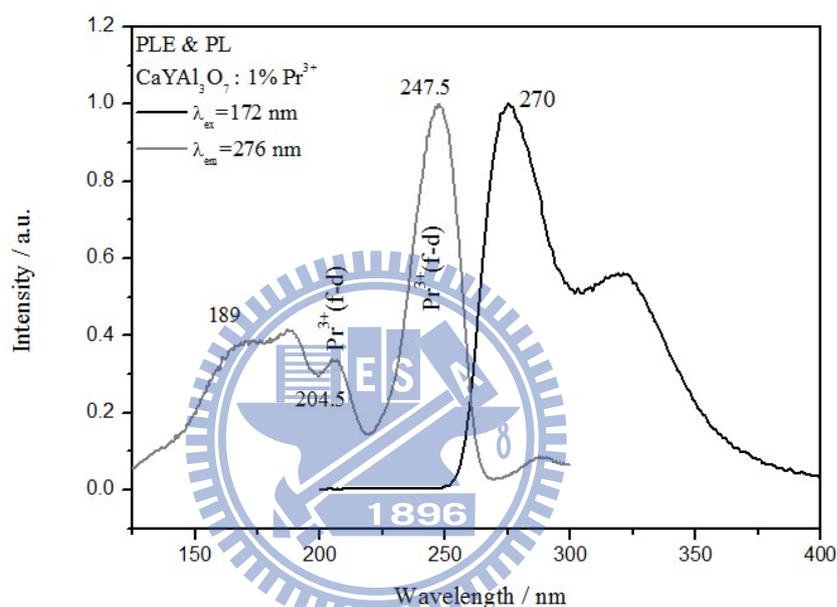


圖 5-49 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:1\%\text{Pr}^{3+}$ 之激發與放射光譜

5.3.5 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5:\text{Pr}^{3+}$ 發光特性之研究

圖 5-50 為硼酸鹽主體 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 以 172 nm 激發，可觀察到較弱的自發光，其放光範圍從 300 nm 至 500 nm ，為一寬帶放射，最強放射約在 339 nm ，放射峰是源自於 BO_3^{3-} 陰離子團，為三配位硼酸鹽類的典型放光。此顯示硼酸鹽主體 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 可能為一良好氙燈激發螢光體。

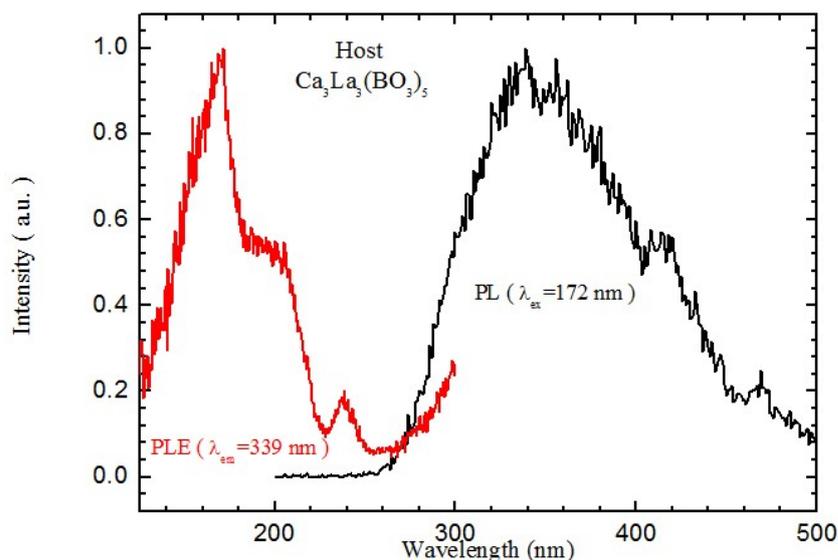


圖 5-50 主體 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 之激發與螢光放射光譜圖

有些 Pr^{3+} 摻雜硼酸鹽主體可做為一良好的 UVC 螢光體，如： $\text{YBO}_3:\text{Pr}^{3+}$ [62]；或是在 Gd^{3+} 的共摻雜下， Pr^{3+} 作為敏化劑藉由激發 Pr^{3+} 的 $4f^2-4f5d$ 能階，可做為一良好的 UVB 螢光體，如： $\text{GdBO}_3:\text{Pr}^{3+}$ [63]。

在 $\text{Ca}_3(\text{La}_{0.99}\text{Pr}_{0.01})_3(\text{BO}_3)_5$ 螢光體中， Pr^{3+} 的 $4f5d$ 能階高於 $^1\text{S}_0$ 能階，故只顯示出 Pr^{3+} 的 $f-f$ 躍遷放光。真空紫外光能量激發電子至 $5d$ 能階，再迅速緩解至 $4f^2(^1\text{S}_0)$ 能階。波長為 340 nm 源自於 $4f^2(^1\text{S}_0) \rightarrow 4f^2(^1\text{D}_2)$ 、405 nm 源自於 $4f^2(^1\text{S}_0) \rightarrow 4f^2(^1\text{I}_6)$ 、480 nm 源自於 $4f^2(^3\text{P}_0) \rightarrow 4f^2(^3\text{H}_4)$ 及 596 nm 源自於 $4f^2(^1\text{D}_0) \rightarrow 4f^2(^3\text{H}_4)$ 。

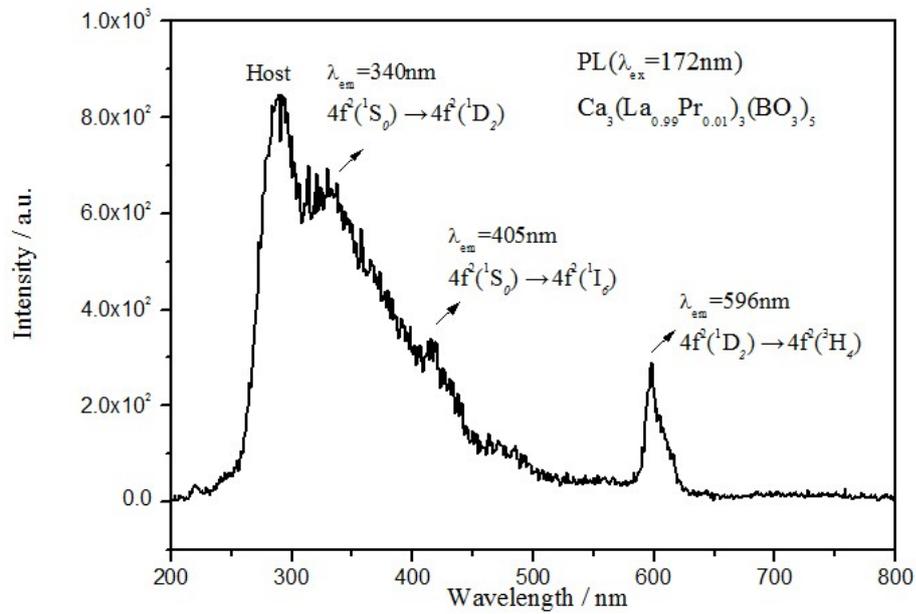


圖 5-51 $\text{Ca}_3(\text{La}_{0.99}\text{Pr}_{0.01})_3(\text{BO}_3)_5$ 放射光譜(200nm~800nm)^[64]

5.3.6 Pr^{3+} 活化螢光體發光特性之研究

Pr^{3+} 的 $4f5d$ 能階位於原子中心外層處， $5d$ 軌域易受晶場作用而產生分裂(crystal-field splitting)，所以 d 軌域受螢光體主體環境的影響很大。在不同主體中 Pr^{3+} 的 $4f5d$ 能階是否能低於 $1S_0$ 能階，為 Pr^{3+} 是否能有紫外光區有宇稱允許 $4f5d \rightarrow 4f^2$ 寬帶放光的關鍵，故本節主要討論出 Pr^{3+} 在不同主體中的能階變化。

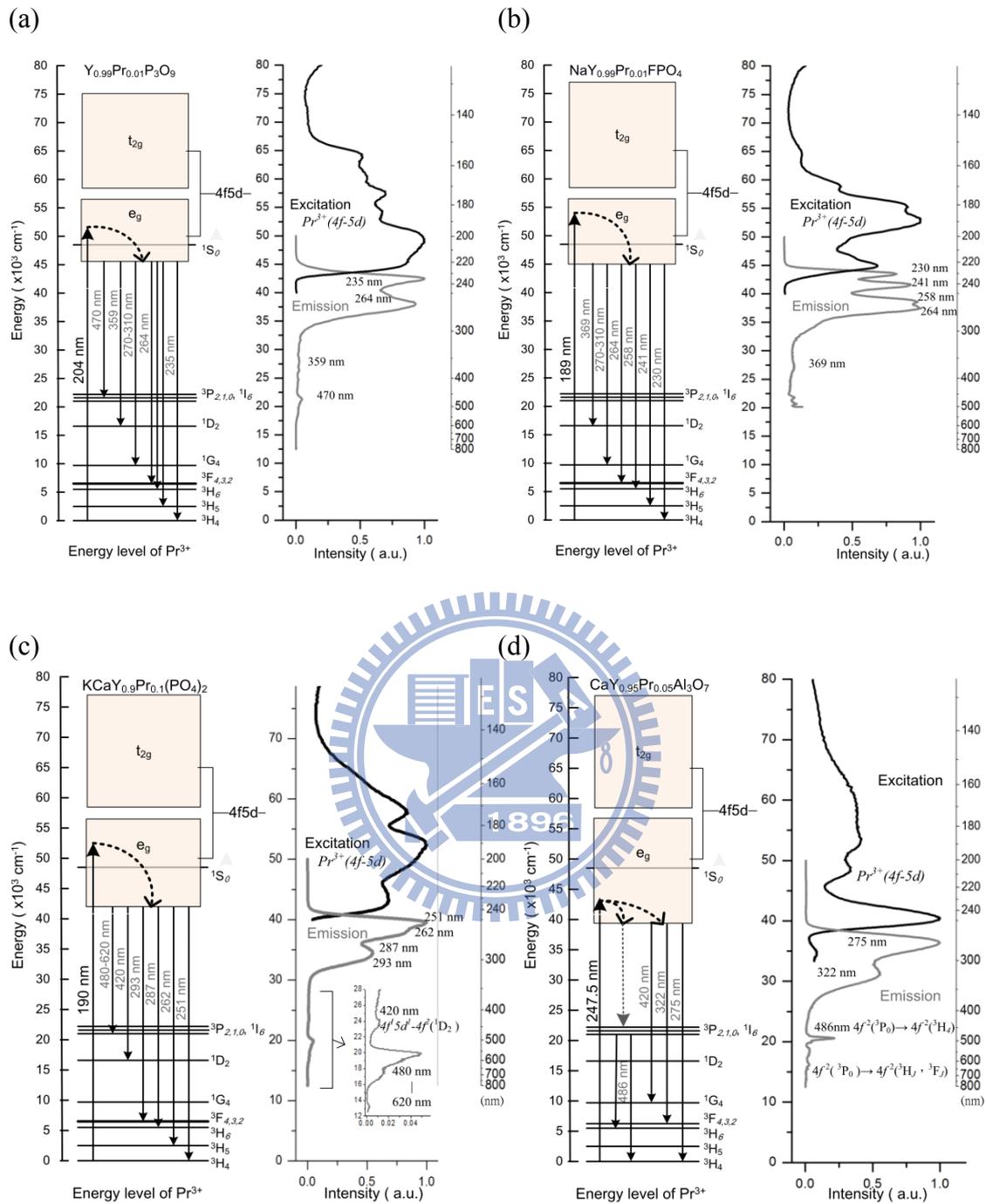


圖 5-52 Pr^{3+} 在 (a) YP_3O_9 、(b) NaYFPO_4 、(c) $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2$ 與 (d) CaYAlO_7 主體中的能階圖對照激發與螢光放射光譜

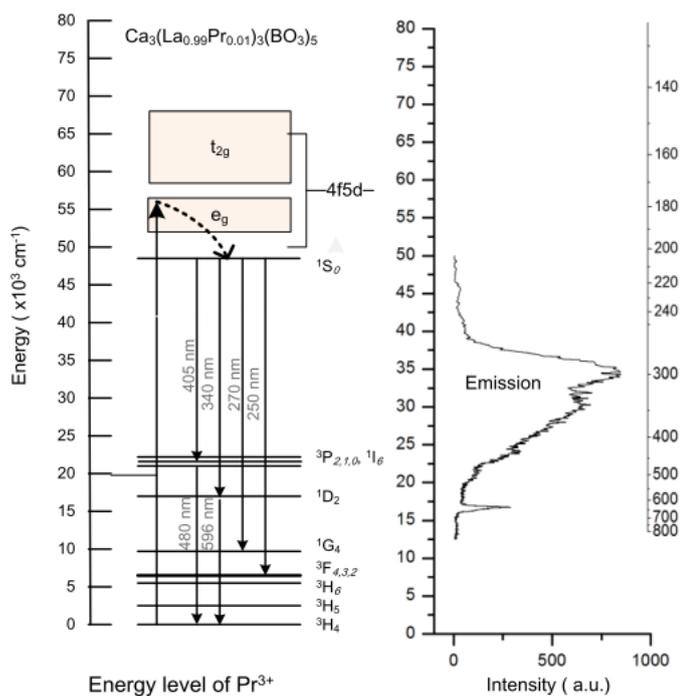


圖 5-53 Pr^{3+} 在 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 主體中的能階與螢光放射光譜之對應

以下探討 Pr^{3+} 在不同主體中共價效應(Covalency effect)的影響。主體共價效應就是所謂的電子雲擴散效應(Nephelauxetic effect)，即是當陰離子配位基軌域與中心金屬原子鍵結形成分子軌域時，中心金屬原子配位之陰離子種類影響其共價性，當共價性增加時，導致電子雲擴張及電子雲作用力降低，使得對應的電子躍遷能量降低。當共價性增加時，由於電子密度更分散於軌域中，電子間斥力減弱，不同能階間電子躍遷對應能量減小，故產生紅位移。

Pr^{3+} 在本研究不同主體中的 $5d$ 能階，由電負度比較起： Al^{3+} 的電負度為 1.61、 B^{3+} 為 2.0、 P^{5+} 為 2.19，O 為 3.44。理論上當一端鍵結電負度差越大，其離子性越強，與另一端鍵結共價性相對地也較高。由於離子性： $\text{Al-O} > \text{B-O} > \text{P-O}$ ，對於 Pr^{3+} 在不同主體的配位環境的來說，Pr-O 共價性為：

Pr-O-Al > Pr-O-B > Pr-O-P。八配位 Pr³⁺ 鋁酸鹽所處的環境較八配位 Pr³⁺ 磷酸鹽共價性高，Pr³⁺ 光譜在偏紅位移位置。若考慮到主體結晶場效應(Crystal field effect)，Ca₃La₃(BO₃)₅:Pr³⁺ 中 Pr³⁺ 進入十配位的 La 格位中，與周圍的 O 原子距離較長(如圖 3-15)，5d 能階的分裂小，故最低 5d 激發態能階會高於 4f² (¹S₀) 能階。

在六配位磷酸鹽 YP₃O₉:Pr³⁺ 與八配位磷酸鹽 NaYFPO₄:Pr³⁺、KCaY(PO₄)₂:Pr³⁺、KCaY(PO₄)₂:Pr³⁺ 有較大的陽離子 K⁺ (電負度為 0.82) 存在，增加陰離子的極化率，使得共價效應增加，Pr³⁺ 光譜紅位移。

NaYFPO₄:Pr³⁺ 的 Pr³⁺ 八配位環境為 6 個 O-P 及二個 F-Na，電負度 F > O，理論上會使 NaYFPO₄:Pr³⁺ 的 Pr³⁺ 所處的環境離子性高，Pr³⁺ 光譜藍位移。由結晶場分裂的觀點來看，八配位 NaYFPO₄:Pr³⁺ 與六配位 YP₃O₉:Pr³⁺ 比較，六配位的 YP₃O₉ 與周圍 O 原子距離較短，受周圍陰離子團 PO₄³⁻ 影響大，增加結晶場分裂，使 YP₃O₉:Pr³⁺ 光譜稍微往長波長位移。結晶場與共價性的效應是同時存在的，因此本實驗的情況八配位 NaYFPO₄:Pr³⁺ 與六配位 YP₃O₉:Pr³⁺ 最終總和的結果表現 NaYFPO₄:Pr³⁺ 光譜藍位移。

表 5-3 顯示本論文所合成四種螢光粉 YP₃O₉:Pr³⁺、NaYFPO₄:Pr³⁺、KCaY(PO₄)₂:Pr³⁺ 和 CaYAl₃O₇:Pr³⁺ 中，Pr³⁺ 的 4f5d → 4f² 激發與放光波段之比較，其中以 KCa(Y_{0.9}Pr_{0.1})(PO₄)₂ 激發與放光波段及強度最佳，可與商品比較。而 Ca₃La₃(BO₃)₅:Pr³⁺ 放光途徑為 4f² → 4f²，放光強度較弱故不列入。

表 5-3 Pr^{3+} 摻雜五種螢光體激發與發光波長之比較

螢光體	激發波長 (nm)	放射波長 (nm)	最適摻雜濃度(%)
$\text{YP}_3\text{O}_9:\text{Pr}^{3+}$	204 nm	220-320nm 235nm, 243nm, 264nm, 273nm	5
$\text{NaYFPO}_4:\text{Pr}^{3+}$	189 nm	220-320nm 230nm, 241nm, 248nm, 264nm	9
$\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$	190 nm	230-330nm 251nm, 262nm, 287nm, 293nm	10
$\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$	247.5 nm	250-400nm 275nm, 322nm	5

5.4 $\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 共摻螢光體發光特性之研究

本節探討 Gd^{3+} 摻雜螢光體的放光。 Gd^{3+} 離子的放射屬於窄峰 $4f^7 (^6\text{P}_{7/2}) \rightarrow 4f^7 (^8\text{S}_{7/2})$ 放射 (UVB)，利用前述 Pr^{3+} 摻雜主體在真空紫外光源可被激發的特性， Gd^{3+} 與 Pr^{3+} 共摻作為 Pr^{3+} 敏化 Gd^{3+} 螢光體。

5.4.1 (Y, Gd, Pr) YP_3O_9 發光特性之研究

首先合成 $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{P}_3\text{O}_9$ 螢光體，經組成最佳化可得到最佳 Gd^{3+} 摻雜濃度 $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})\text{P}_3\text{O}_9$ 。利用前述 $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{P}_3\text{O}_9$ 可被 172 nm 激發的特性， Gd^{3+} 與 Pr^{3+} 共摻成為 $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{P}_3\text{O}_9$ 螢光體。可獲得最佳化之 $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{P}_3\text{O}_9$ 。比較 $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{P}_3\text{O}_9$ 與 $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{P}_3\text{O}_9$ 的激發光譜：後者除主體磷酸根的吸收之外，其餘 Gd^{3+} 的激發峰 $^8\text{S}_{7/2}-^6\text{G}_J$ 、

$^8S_{7/2}-^6D_1$ 與 $^8S_{7/2}-^6I_1$ 對應波長沒有與激發波峰 172 nm 重疊，故無法有效發射 UVB 光。 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.99}Pr_{0.01}P_3O_9$ 的激發光譜與 $Y_{0.95}Pr_{0.05}P_3O_9$ 相似，主要是 Pr^{3+} 的 $4f5d$ 被激發，也可觀察到明顯的 5 個 $5d$ 能階(166-220nm)，此增強主體磷酸根吸收(157nm、173nm)。整體來說，真空紫外光 172 nm 部分可觀察到激發峰增強可應用於氙燈用螢光粉。

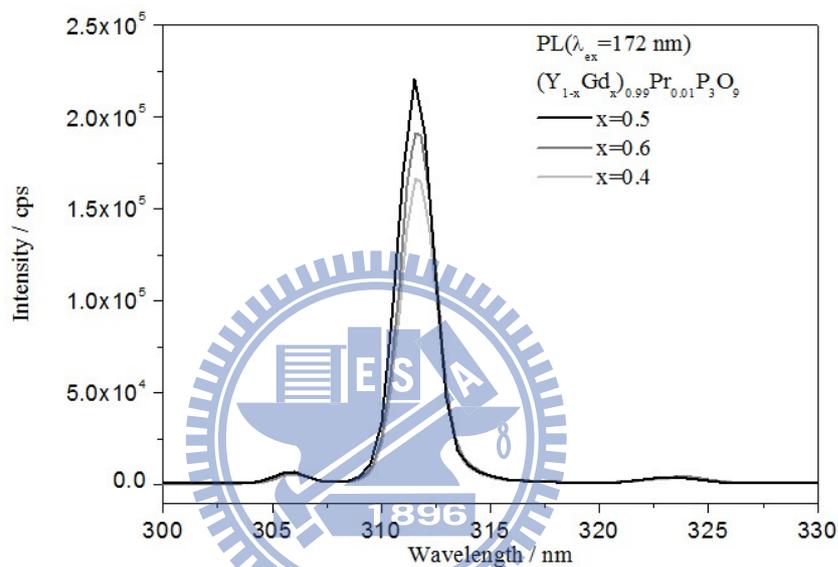


圖 5- 54 摻雜不同濃度 $(Y_{1-x}Gd_x)_{0.99}Pr_{0.01}P_3O_9$ 放射光譜之比較

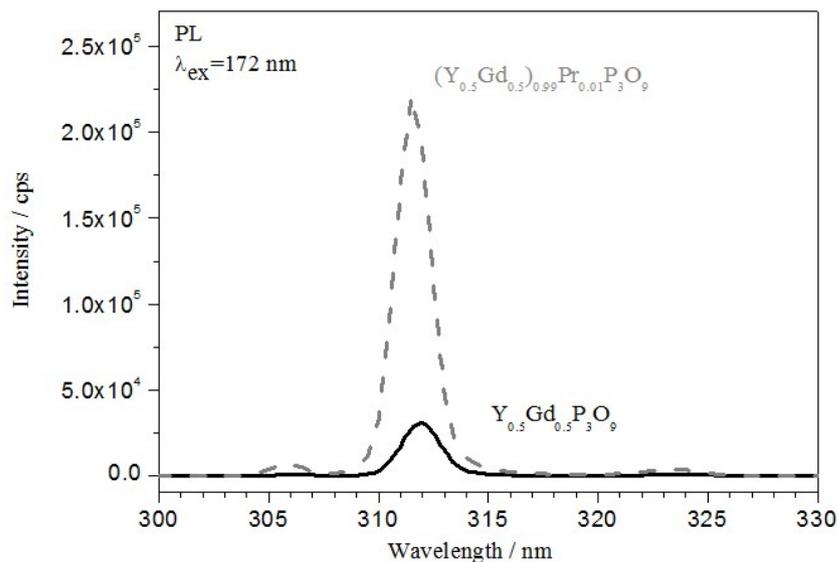


圖 5- 55 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.99}Pr_{0.01}P_3O_9$ 與 $Y_{0.5}Gd_{0.5}P_3O_9$ 之放射光譜之比較

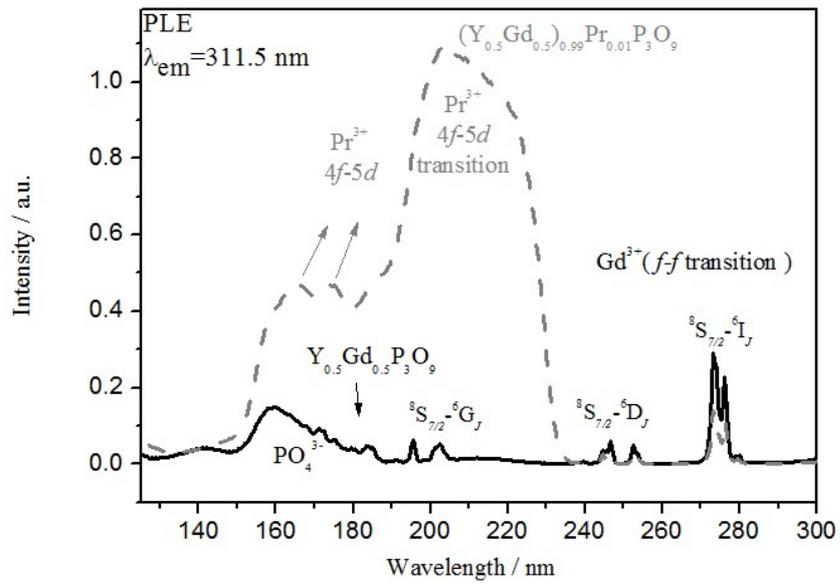


圖 5-56 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.99}Pr_{0.01}P_3O_9$ 與 $Y_{0.5}Gd_{0.5}P_3O_9$ 激發光譜之比較

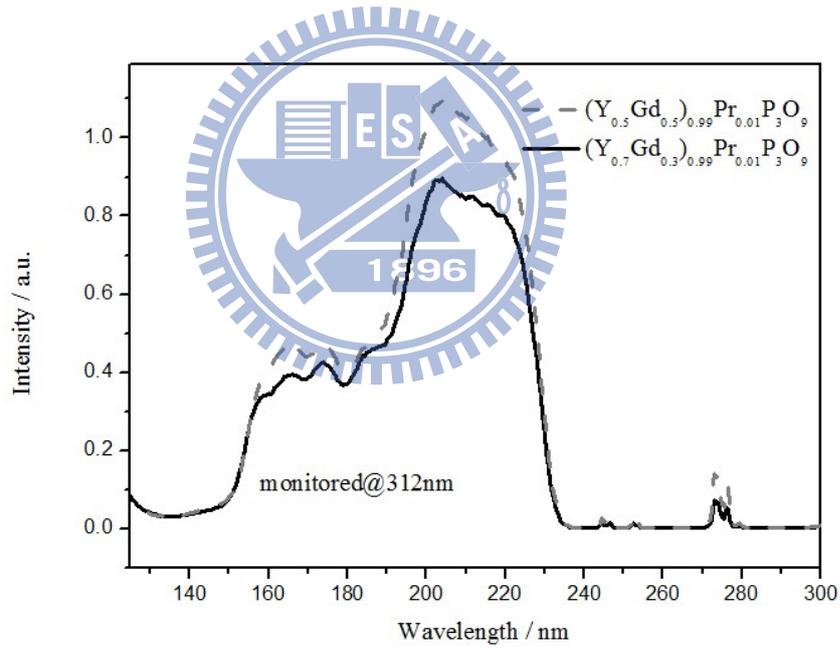


圖 5-57 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.99}Pr_{0.01}P_3O_9$ 與 $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.99}Pr_{0.01}P_3O_9$ 激發光譜之比較

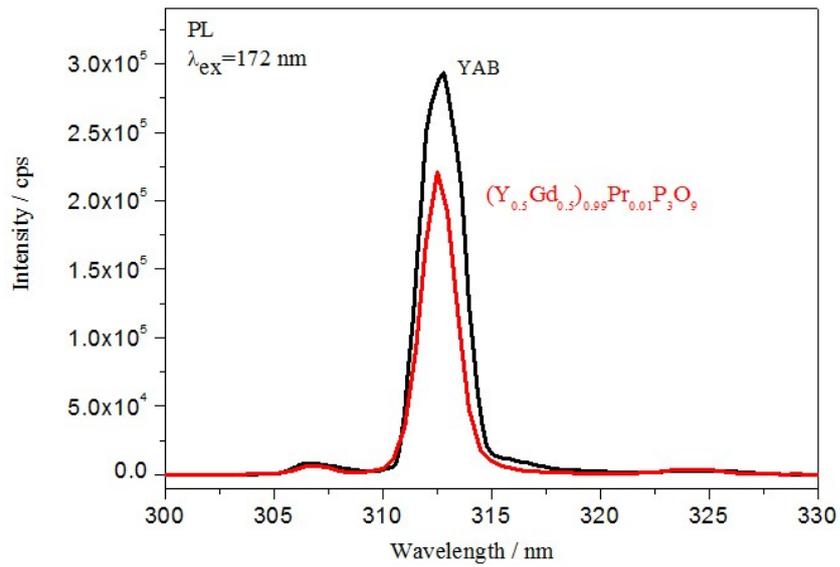


圖 5-58 商品 $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Gd}^{3+}$ (YAB) 與 $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{P}_3\text{O}_9$ 螢光強度之比較

5.4.2 $\text{Na}(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Pr})\text{FPO}_4$ 發光特性之研究

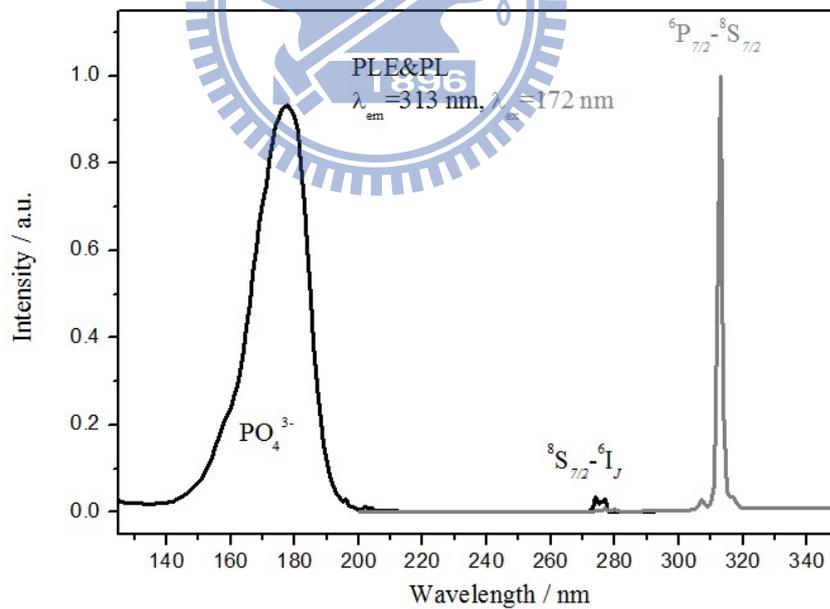


圖 5-59 $\text{NaY}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FPO}_4$ 之激發與放射光譜

$\text{Na}(\text{Y}, \text{Gd})\text{FPO}_4$ 螢光體在 2008 年被 Zifeng Tian 所報導^[65]，主要為典型 Gd^{3+} 的 $4f^7 ({}^6\text{P}_{7/2}) \rightarrow 4f^7 ({}^8\text{S}_{7/2})$ 放光，其峰值為 313 nm。本實驗亦先合成

NaYFPO₄: 5% Gd³⁺，其最佳激發波段約在 150 nm~200 nm 間，對真空紫外光有良好吸收，此為主體之 PO₄³⁻所造成。NaYFPO₄:5%Gd³⁺的激發波段恰好與 172 nm 相近(圖 5-59)。

利用前述 Na(Y_{1-x}Pr_x)FPO₄ 在 172 nm 波長可被激發的特性，將 Gd³⁺與 Pr³⁺共摻成為 Na(Y_{1-x}Gd_x)_{0.99}Pr_{0.01}FPO₄ 螢光體。藉由控制 Gd³⁺摻雜濃度可得到最佳化之 Na(Y_{0.95}Gd_{0.05})_{0.99}Pr_{0.01}FPO₄。如圖 5-61，比較有共摻 Pr³⁺的 Na(Y_{0.95}Gd_{0.05})_{0.99}Pr_{0.01}FPO₄ 與單摻 Gd³⁺的 Na(Y_{0.95}Gd_{0.05})FPO₄ 兩者激發光譜：共摻 Pr³⁺呈現較強 Pr³⁺ 4f/5d 的激發譜帶，且有明顯的 5 個 5d 能階 (169-222nm)，並會增強主體磷酸根吸收(158nm、177nm)且會增強主體磷酸根吸收，特別在 172 nm 波長激發峰增強有助於應用(圖 5-60)。

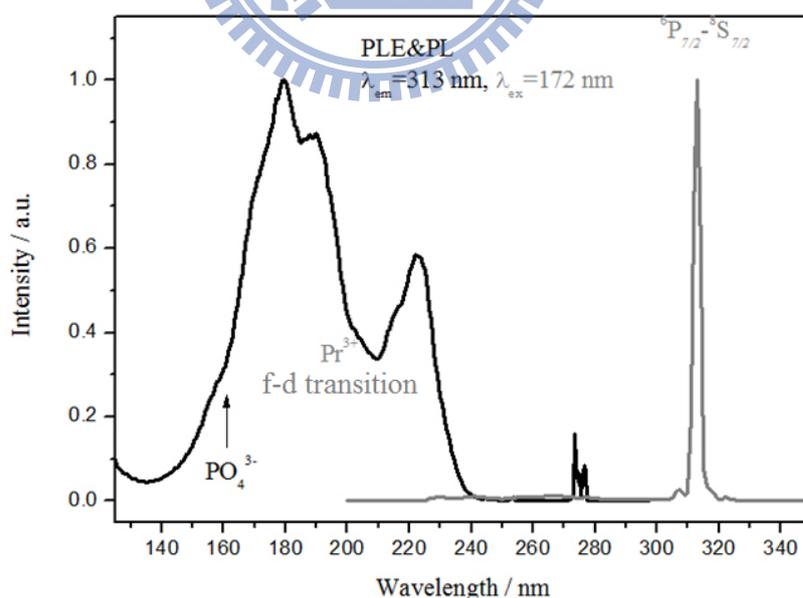


圖 5-60 Na(Y_{0.95}Gd_{0.05})_{0.99}Pr_{0.01}FPO₄ 之激發與放射光譜

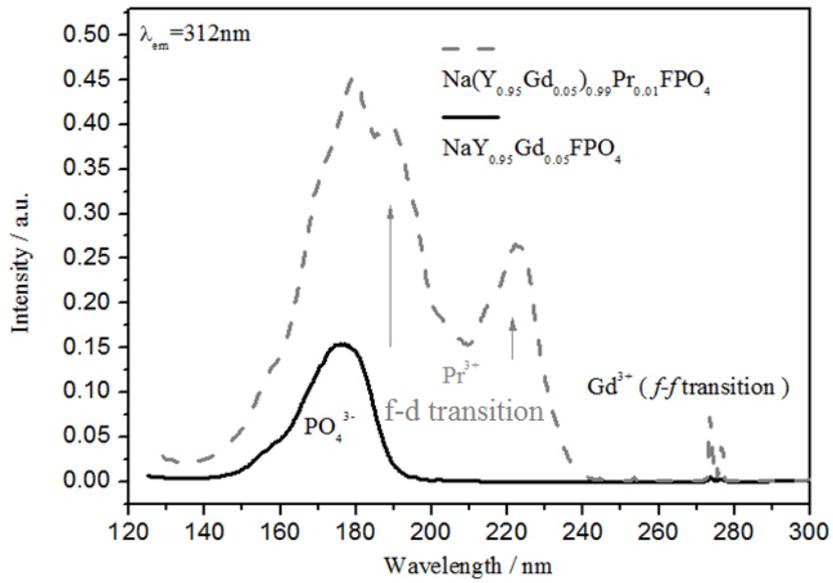


圖 5-61 $\text{Na}(\text{Y}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{FPO}_4$ 與 $\text{Na}(\text{Y}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})\text{FPO}_4$ 激發光譜之比較

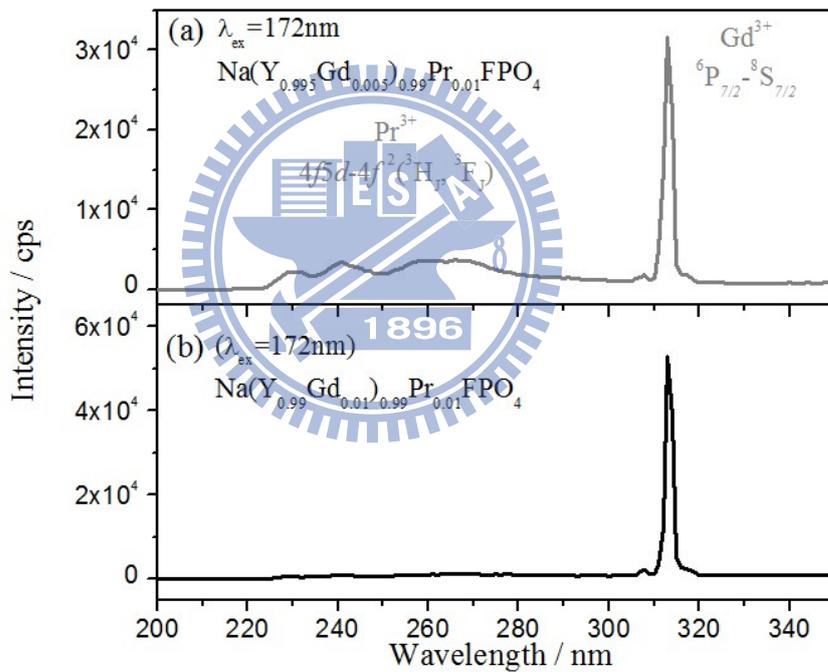


圖 5-62 $\text{Na}(\text{Y}_{0.995}\text{Gd}_{0.005})_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{FPO}_4$ 與 $\text{Na}(\text{Y}_{0.99}\text{Gd}_{0.01})_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{FPO}_4$ 發光光譜之比較

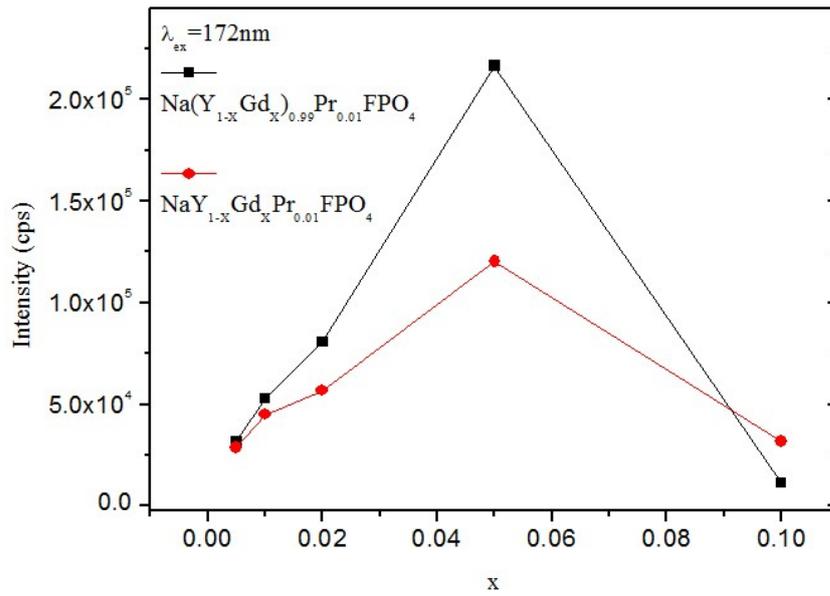


圖 5-63 不同濃度 Gd^{3+} 摻雜 $Na(Y_{1-x}Gd_x)_{0.99}Pr_{0.01}FPO_4$ 與 $NaY_{1-x}Gd_xPr_{0.01}FPO_4$ 螢光強度之比較

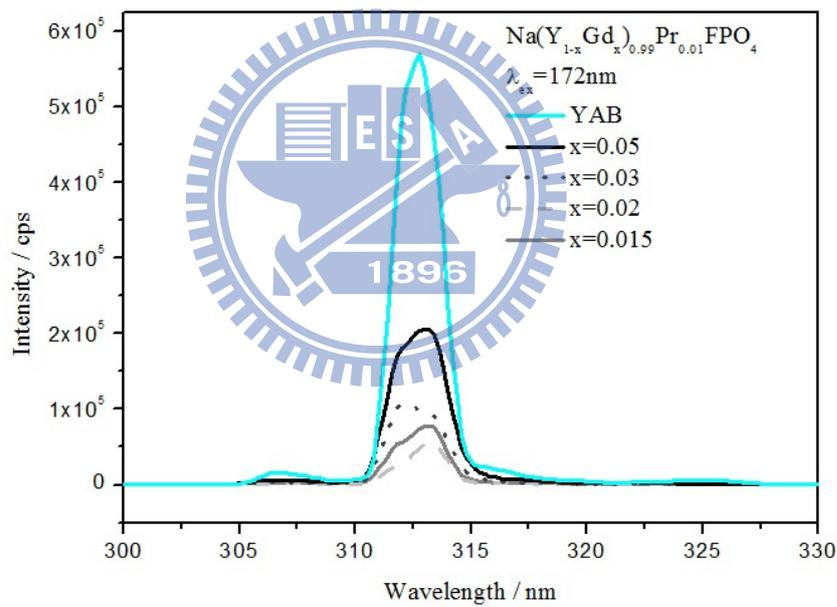


圖 5-64 商品 $YAl_3(BO_3)_4:Gd^{3+}_{0.25}$ (YAB) 與 $Na(Y_{1-x}Gd_x)_{0.99}Pr_{0.01}FPO_4$ 螢光強度之比較

5.4.3 Pr^{3+}/Gd^{3+} 共摻螢光體發光特性之研究

目前所觀察到 Pr^{3+}/Gd^{3+} 共摻螢光體，在 172 nm 波長激發下，較原本單摻雜 Gd^{3+} 螢光體放光強度增加，主要是 Gd^{3+} 螢光體的吸收波峰並不在

172nm， Pr^{3+} 的 $4f5d$ 能階對應波長會涵蓋 172 nm 波長。 Gd^{3+} 共摻 Pr^{3+} 使主體激發峰增強，發生 Pr^{3+} 至 Gd^{3+} 能量轉移使發光強度增加。磷酸鹽

$(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{P}_3\text{O}_9$ 之放光強度約為商品 YAB 的 75%。氟磷酸鹽 NaYFPO_4 雖然主體本身在 172 nm 可激發，但氟化物較不穩定，放光強度約商品 YAB 的 36%。

5.5 $\text{NaYFPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體發光特性之研究

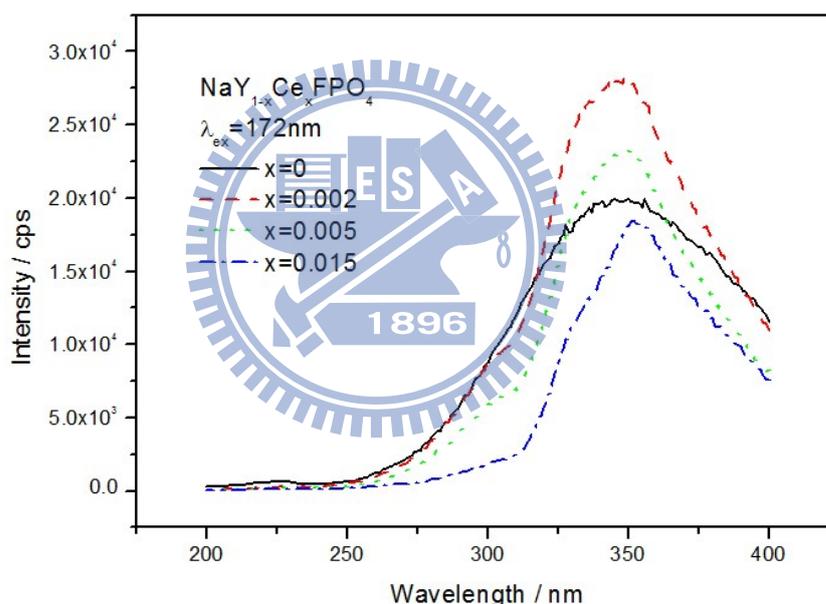


圖 5-65 不同濃度 Ce^{3+} 摻雜 $\text{NaY}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FPO}_4$ 螢光放射光譜之比較 ($\lambda_{\text{ex}}=172 \text{ nm}$)

$\text{NaYFPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體，無法直接以 172 nm 激發 Ce^{3+} 至 $5d$ 能階。此不利於 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 放光，如圖 5-65 所示。

NaYFPO_4 主體能隙能量大，對應波長較短為真空紫外光範圍，但是 $\text{NaYFPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體中，源自於 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 放光，而其 Ce^{3+} 的 $5d$ 能階的位置對應波長較長，在紫外光範圍。主體能隙與 Ce^{3+} 的 $5d$ 能階差異

大，由主體吸收真空紫外光源無法有效能量轉移至 Ce^{3+} 的 $5d$ 能階，故 172 nm 波長激發下， $NaYFPO_4$ 主體紫外光自發光較 Ce^{3+} 的放光明顯。並不如 5.2.2 節所述， $NaYFPO_4:Pr^{3+}$ 螢光體中主體能隙與 Pr^{3+} 的 $4f5d$ 能階重疊，發生主體至 Pr^{3+} 能量轉移放光。

以 350 nm 波長波長監控所測得之激發光譜如圖 5-66 所示，可得五個波峰分別為 305 nm、270 nm、252 nm、234 nm、與 215 nm，由於在 $NaYFPO_4$ 晶格中，Y 位置的對稱性低，使 Ce^{3+} 的 $5d$ 能階有明顯的 5 個晶場分裂 (crystal field splitting) 造成 5 個次能階，最強激發波長位於 252 nm。相較於 $NaYFPO_4:Pr^{3+}$ 螢光體，同樣有位於 158 nm 與 177 nm 波長主體的吸收。

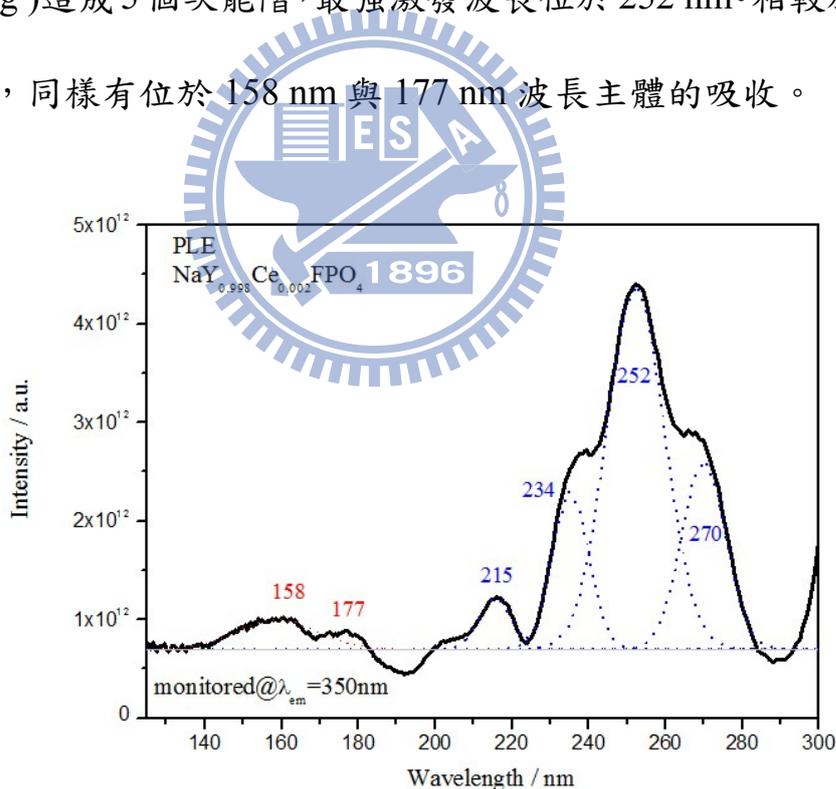


圖 5-66 $Na(Y_{0.998}Ce_{0.002})FPO_4$ 之激發光譜

在許多文獻中，用 Ce^{3+} 的激發光譜可用於初步預測其他稀土離子的 $5d$ 能階，同樣在 $NaYFPO_4$ 中， Ce^{3+} 的 $5d^0$ 與 Pr^{3+} 的 $4f^15d^1$ 能階分裂約相差

和理論值約 $12240 \pm 750 \text{ cm}^{-1}$ ^[37]相符，由於 Pr^{3+} 的電子組態為 $4f^d 5d^l$ ， $5d$ 能階分裂受到剩下一個 $4f^l$ 電子的干擾造成誤差。比較可見表 5-4：

表 5-4 在 NaYFPO_4 主體中， Ce^{3+} 與 Pr^{3+} 的 $5d$ 激發態能階

軌域編號	Ce^{3+} (nm)	(cm^{-1})	Pr^{3+} (nm)	(cm^{-1})	ΔE (10^3 cm^{-1})
1 st 5d	305	32787	222	45045	12.26
2 nd 5d	270	37037	204	49020	11.98
3 rd 5d	252	39683	190	52632	12.95
4 th 5d	234	42735	180	55556	12.82
5 th 5d	215	46512	169	59172	12.66

圖 5- 67 整理在 NaYFPO_4 螢光體中，摻雜不同 Pr^{3+} 或 Ce^{3+} 離子的發光機制示意圖。

機制示意圖。

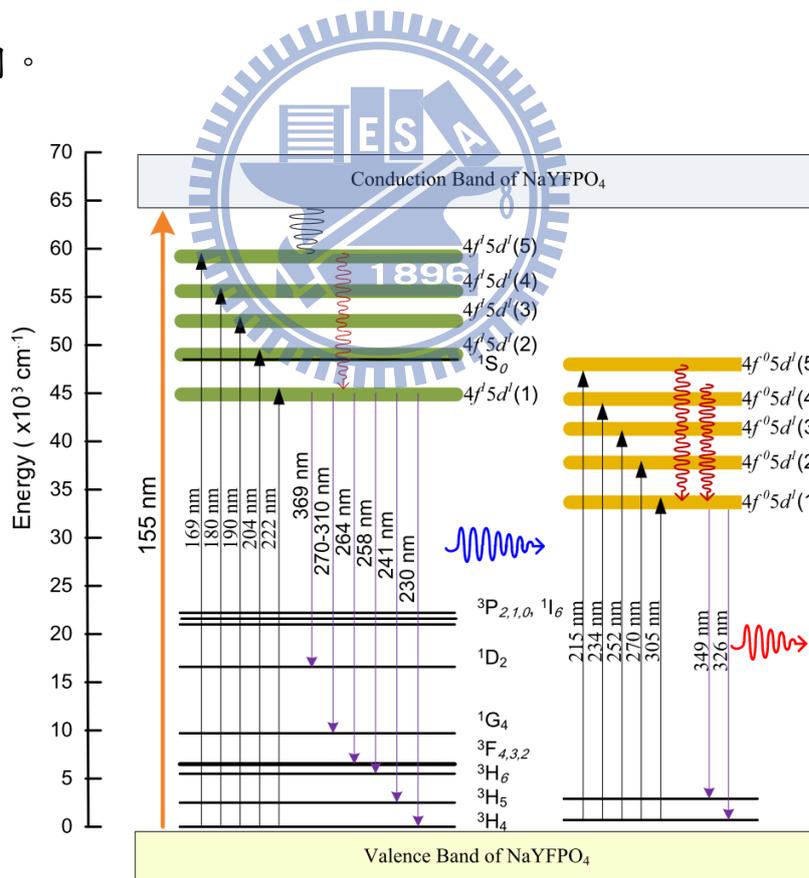


圖 5-67 在 NaYFPO_4 主體中， Ce^{3+} 與 Pr^{3+} 的 $5d$ 激發態能階與放射示意圖

如圖 5- 68，以 252 nm 波長可有效激發 $\text{Na}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{FPO}_4$ 螢光體，其源自於 $5d^1$ 激發態能階迅速地經由非輻射弛豫，緩解至 $5d$ 的最低能階後，再輻射躍遷至 Ce^{3+} 的 $4f^1$ 能階： ${}^2\text{F}_{7/2}$ 和 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 。由於 NaYFPO_4 晶格中 Y^{3+} 格位的對稱性低不具反轉對稱，故形成明顯 2 個波峰。

我們使用 Peak Fit 軟體將 Ce^{3+} 之放射峰解析為二個放射波峰，屬於 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ (${}^2\text{F}_{5/2}$) 為 $\lambda_{\text{em}} = 326 \text{ nm}$ (30675 cm^{-1})，及屬於 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ (${}^2\text{F}_{7/2}$) 為 $\lambda_{\text{em}} = 349 \text{ nm}$ (28653 cm^{-1})。其為一良好 UVA 放射的螢光材料，經計算顯示 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 和 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 的能階分裂大小約為 $2,022 \text{ cm}^{-1}$ 左右，此實驗值與理論值 $2,000 \text{ cm}^{-1}$ 相近。

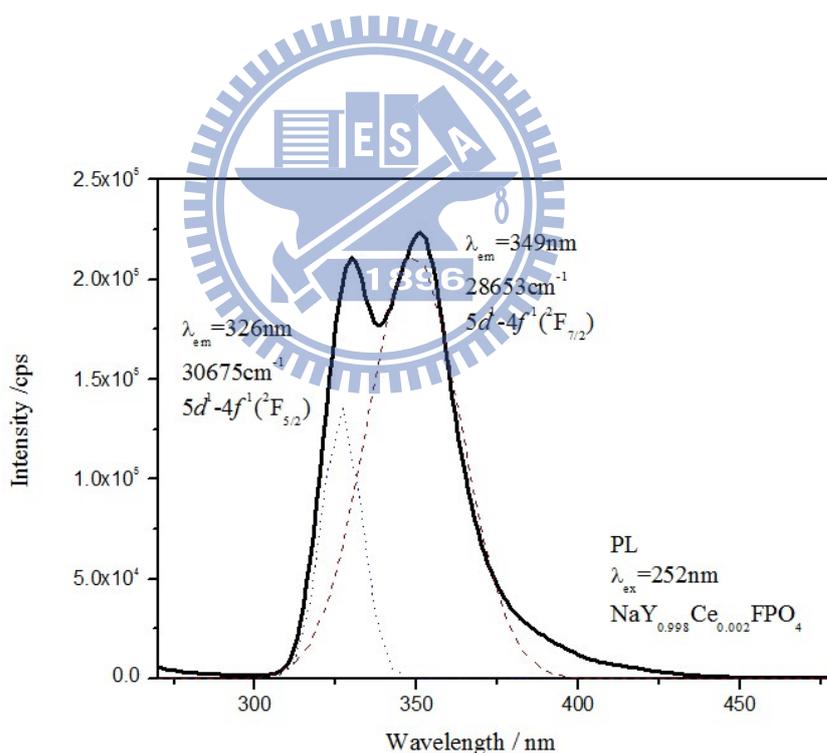


圖 5- 68 $\text{NaY}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{FPO}_4$ 之螢光放射光譜 ($\lambda_{\text{ex}}=252 \text{ nm}$)

圖 5- 69 為本論文合成 $\text{NaY}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{FPO}_4$ 與商品 JUP 1810 的比較，其在 254 nm 波長激發下， $\Sigma(\text{Id}\lambda)_{\text{uv}}$ 積分面積 $\text{NaY}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{FPO}_4$ 約商品的

三成。

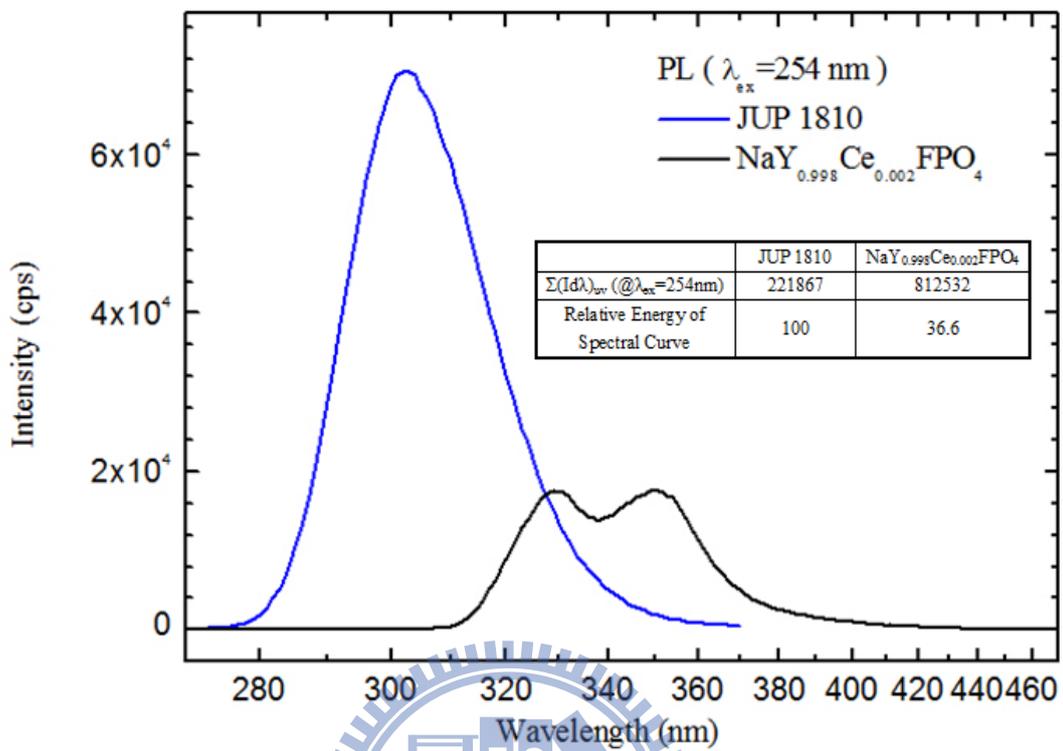


圖 5- 69 $\text{Na}(\text{Y}_{0.998}\text{Ce}_{0.002})\text{FPO}_4$ 與商品 JUP1810 比較

第六章 結論與未來展望

本研究利用固態合成法成功製備 $\text{YP}_3\text{O}_9:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{NaYFPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{CaLa}_3(\text{BO}_3)_5:\text{Pr}^{3+}$ 、 $(\text{Y,Gd,Pr})\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}(\text{Y,Gd,Pr})\text{FPO}_4$ 與 $\text{NaYFPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 系列螢光體，並利用國家同步輻射研究中心所提供的真空紫外光源，探討了各螢光體於波長 172 nm 激發下，發光特性和能量轉移機制，上述螢光體之發光特性歸納於表 6-1。

表 6-1 本論文所合成放射紫外光螢光粉之比較

螢光體	紫外光區段	最佳激發波長(nm)	最佳放射波長(nm)	最適摻雜濃度(%)
$\text{YP}_3\text{O}_9:\text{Pr}^{3+}$	UVC	204	235, 264	5
$\text{NaYFPO}_4:\text{Pr}^{3+}$	UVC	189	230, 241, 248, 264	9
$\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$	UVC	190	253, 261, 286	10
$\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$	UVB	247.5	253, 261	5
$(\text{Y,Gd,Pr})\text{P}_3\text{O}_9$	UVB	204	313	$\text{Pr}^{3+}:1$ $\text{Gd}^{3+}:49.5$
$\text{Na}(\text{Y,Gd,Pr})\text{FPO}_4$	UVB	189	313	$\text{Pr}^{3+}:1$ $\text{Gd}^{3+}:5$
$\text{NaYFPO}_4:\text{Ce}^{3+}$	UVA	252	326, 349	0.2

(1) Pr^{3+} 摻雜紫外光螢光體之研究

在此一系列磷酸鹽、氟磷酸鹽、鋁酸鹽主體中，主體在 Pr^{3+} 摻雜下可有效吸收 VUV 光源，並且有效將其傳遞至活化劑。

其中活化劑 Pr^{3+} 取代及填佔 Y^{3+} 或 La^{3+} 的格位，以 172 nm 波長激發

可得到最佳的放光強度，波長介於 220-400 nm，最強放射峰源自 Pr^{3+} 的 $4f5d \rightarrow 4f^2$ 躍遷($^3\text{H}_J, J=4,5,6$ 與 $^3\text{F}_J, J=2,3,4$)。根據文獻指出， Pr^{3+} 的 $5d$ 能階可利用 Ce^{3+} 的 $5d$ 能階做初步預測，預測的方法為：在同一主體中，測量 Ce^{3+} 摻雜螢光體的激發光譜，得到 Ce^{3+} 的最低 $5d$ 能階的所在的位置的能量再加上 $12,240 \text{ cm}^{-1}$ 可預測出 Pr^{3+} 的最低 $5d$ 能階，此值需小於 Pr^{3+} 的 $4f^2$ 能階($^1\text{S}_0$) 47000 cm^{-1} ，才可能見到 Pr^{3+} 的 $4f5d \rightarrow 4f^2$ 躍遷發光。

發光強度與商品與商品比較 $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2:10\%\text{Pr}^{3+}$ ，為最佳 UVC(240-320 nm)螢光體，未來將可應用於無汞殺菌元件。

由於 $\text{YPr}_3\text{O}_9:\text{Pr}^{3+}$ 中配位環境 $[\text{PrO}_6]$ 與周圍 O 原子距離較短結晶場效應使得晶場分裂較大放光往長波長位移， $\text{NaYFPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 配位環境 $[\text{PrO}_6\text{F}_2]$ 由於有電負度較大的 F 存在，相對的放光波峰較短。兩者皆為良好 UVC 螢光體，發光波長在 220-320nm。

鋁酸鹽 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 波長在 260-360nm 之間，橫跨 UVB-UVA 範圍，但其吸收 VUV 光源的效率不高，因此發光強度較低。

(2) $\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 共摻紫外光螢光體之研究

在 172 nm 激發下，共 $\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 摻螢光體中 Pr^{3+} 可使激發峰增強，增強主體在真空紫外光區的吸收，使 Gd^{3+} 螢光體放光強度增加。

$(\text{Y,Gd,Pr})\text{YP}_3\text{O}_9$ 最適化學組成為 $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{P}_3\text{O}_9$ ，放光強度約為商品 YAB 的 75%。 $\text{Na}(\text{Y,Gd,Pr})\text{FPO}_4$ 最適化學組成為

$\text{Na}(\text{Y}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{FPO}_4$ ，其放光強度約商品 YAB 的 36%

(3) $\text{NaYFPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 紫外光螢光體之研究

若以 172 nm 波長激發 $\text{NaYFPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ，主體並無法有效將吸收真空紫外的能量傳至的 Ce^{3+} 的 $5d$ 能階。

激發光譜顯示最佳激發波長為 252 nm，此接近汞燈特徵波長。以 252 nm 波長則可有效激發 $\text{Na}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{FPO}_4$ 螢光體，其源自於 Ce^{3+} 的 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 輻射躍遷。 $4f^1$ 有 2 個基態能階造成放射波峰值為 330nm ($^2F_{5/2}$)及 351nm ($^2F_{7/2}$)，是一良好 UVA 放射的螢光材料。

$\text{NaYFPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 最適化學組成為 $\text{NaY}_{0.9998}\text{Ce}_{0.0002}\text{FPO}_4$ ， $\Sigma(\text{Id}\lambda)_{\text{uv}}$ 積分面積約為商品 JUP 1810 的 36.6%。

最後總結本論文所做之研究如下：

- 本研究目的在於發掘目前尚未被國內外專利涵蓋的螢光材料配合摻雜不同之活化劑，可具有相異之激發及放射特性。
- Pr^{3+} 激發光譜主要由 $4f5d-4f^2$ 的電子躍遷所構成，因 $5d$ 軌域受到各主體的結晶場影響會造成不同能階分裂，故在不同主體的激發與放射波長差異甚大。
- 在同一主體中，使用 Ce^{3+} 最低 $5d$ 能階推算 Pr^{3+} 最低 $5d$ 能階為初步檢驗 Pr^{3+} 是否發生 $4f5d-4f^2$ 放光或是量子剪裁放光機制。

- 利用 Pr^{3+} 在主體中的電荷轉移能量與 $4f5d$ 能階接近氙燈之特徵激發波峰 ($\lambda_{\text{ex}}=172\text{nm}$) 位置，取代傳統汞燈 ($\lambda_{\text{ex}}=254\text{nm}$) 激發之紫外光放光螢光材料。

磷酸鹽類主體能隙大， PO_4^{3-} 電子親和力大為一良好放射 UVC 主體，搭配摻雜 Pr^{3+} 離子為一確定方向， YPO_4 主體摻雜 Bi^{3+} 亦為放射 UVC 螢光體，但本論文所合成之主體摻雜 Bi^{3+} 放光強度皆不如主體自發光，須再嘗試其他主體。摻雜 Gd^{3+} 離子為放射 UVB 螢光體，在敏化劑共摻下發光效率會增加，故可嘗試 Nd^{3+} 或 Bi^{3+} 等離子共摻研究發光增加程度。摻雜 Ce^{3+} 離子為放射 UVA 螢光體，亦可嘗試摻雜 Tm^{3+} 或 Eu^{2+} 等離子，研究不同主體中影響其 $5d-4f$ 躍遷的放光特性。



參考文獻

- [1] T. Jüstel, W. Busselt, P. Huppertz, J. Meyer W. Mayr, J. Merikhi, W. Schiene, W. Schrama, P.J. Schmidt, D.U. Wiechert, *Recent Developments on UV Emitting Phosphors*, 8th Phosphor Global Summit, San Diego, CA, 2010.
- [2] Thomas Jüstel, Jorg Meyer, Walter Mayr 2010[^]*Device for generating UVC radiation*[^]Koninklijke Philips Electronics, N.V.US 7,808,170 B2
- [3] D. L. Dexter, Phys. Rev 108 (1957) 630.
- [4] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, 1994. pp. 3.
- [5] G.H. Dieke, H. M. Crosswhite, *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*. Appl. Opt. 2 (1963) 675.
- [6] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K.; Rana Rajnak, *A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃*. The Journal of Chemical Physics (1989) 3443-3457.
- [7] R.T. Wegh, Andries Meijerink, Ralf-Johan Lamminmakki, Jorma Hoklsak, *Extending Dieke's diagram*. Journal of Luminescence 87-89 (2000) 1002-1004.
- [8] Kenji Toda, *Recent research and development of VUV phosphors for a mercury-free lamp*. Journal of Alloys and Compounds 408-412 (2006) 665-668.
- [9] Gregory A. Marking., Thomas M. Snyder, *UVC-emitting Sr(Al,Mg)₁₂O₁₉:Pr phosphor and lamp containing same*. U.S. Patent. 7,435,358 B2 (Oct. 14, 2008).
- [10] Thomas Jüstel, De Witten, Walter Mayr, De Alsdorf, Helmut Bechtel, De Roetgen, Peter Schmidt, De Aachen 2009[^]*Low-pressure mercury vapor discharge lamp comprising UV-A phosphor*[^]Koninklijke Philips Electronics N.V. US 7591962 B2 US 11/569253
- [11] Thomas Juestel, Witten, Walter Mayr, Alsdorf, Olaf Mastenbroek, Goes *Low-pressure gas discharge lamp comprising a UV-B phosphor* ^US 7,884,535 B211/570,346
- [12] Thomas Juestel, Hans Nikol, Jürgen Dirscherl, Detlef U. Wiechert *Device for disinfecting water comprising a UV-C gas discharge lamp*[^]US 09/561613US 6398970 B1
- [13] Shinji Okamoto, Rika Uchino, Keisuke Kobayashi, Hajime Yamamoto, *Luminescent properties of Pr³⁺-sensitized LaPO₄:Gd³⁺ ultraviolet-B phosphor under vacuum-ultraviolet light excitation*. Journal of Applied Physics. 106, 013522 (2009).
- [14] T. Jüstel, W. Busselt, P. Huppertz, J. Meyer W. Mayr, J. Merikhi, W. Schiene, W. Schrama, P.J. Schmidt, D.U. Wiechert, *Efficiency and Thermal Quenching of UV Phosphors*. Philips Research Laboratories, Germany (2005).
- [15] Eiichiro Nakazawa, Fuminori Shiga, *Lowest 4f-to-5d and Charge-Transfer Transitions of Rare-Earth Ions in LaPO₄ and Related Host-Lattices*. Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 1646.
- [16] Y. Zorenko, V. Gorbenko, Voznyak, V. Jary, M. Nikl, *Luminescence spectroscopy of the Bi³⁺ single and dimer centers in Y₃Al₅O₁₂:Bi single crystalline films*. Journal of

- Luminescence 130 (2010) 1964-1969.
- [17]R.P. Yavetskiy, E.F. Dolzhenkova, A.V. Tolmachev, S.V. Parkhomenko, V.N. Baumer, Prosvirnin, *Radiation defects in SrB4O7:Eu²⁺ crystals*. Journal of Alloys and Compounds 441 (2007) 203.
- [18]Shigeo Shionoya, William M. Yen, *Phosphor Handbook*, 1999. pp. 184.
- [19]W. W. Piper, J. A. Deluca, F. S. Ham, *Cascade fluorescent decay in Pr³⁺-doped fluorides: Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light*. Journal of Luminescence 8 (1974) 344-348.
- [20]N. J. M. Le Masson, A.P. Vink, P. Dorenbos, A.J.J. Bos, C.W.E. Vaneijk, J.P. Chaminade, *Ce³⁺ and Pr³⁺ 5d-energy levels in the (pseudo) perovskites KMgF₃ and NaMgF₃*. J. Lumin. 101 (2003) 175-183.
- [21]A.P. Vink, P. Dorenbos, J.T.M. De Haas, H. Donker, P.A. Rodnyi, A.G. Avanesov, C.W.E. Van Eijk, *Photon cascade emission in SrAlF₅:Pr³⁺*. J. Phys. Condens. Matter 14 (2002) 8889-8899.
- [22]Doughty D a and Beers W W Srivastava a M, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 4113-4116.
- [23]Doughty D a and Beers W W Srivastava a M, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) L190-192.
- [24]A. P. Vink, E. Van Der Kolk, P. Dorenbos, C. W. E. Van Eijk, *Opposite parity 4fⁿ⁻¹5d¹ states of Ce³⁺ and Pr³⁺ in MSO₄ (M=Ca, Sr, Ba)*. Journal of Alloys and Compounds 341 (2002) 338-341.
- [25]Liu Bo, Shi Chao-Shu, Qi Ze-Ming, Tao Ye, *Luminescence spectra of SrAl₁₂O₁₉:Pr³⁺, Mn²⁺ under VUV-UV Excitation*. CHIN.PHYS.LETT. 22 (2005) 2677.
- [26]Hongbin Liang, Huihong Lin, Guobin Zhang, Pieter Dorenbos, Qiang Su, *Luminescence of Ce³⁺ and Pr³⁺ doped Sr₂Mg(BO₃)₂ under VUV-UV and X-ray excitation*. Journal of Luminescence 131 (2011) 194-198.
- [27]Cees Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications*, WILEY-VCH, 2008.
- [28]V. N. Makhov, N. M. Khaidukov, D. Loc, M. Kirmd, G. Zimmererd, *Spectroscopic properties of Pr³⁺ luminescence in complex fluoride crystals*. Journal of Luminescence 102-103 (2003) 638-643.
- [29]A. A. Bagatur'yants, I. M. Iskandarova, A. A. Knizhnik, V. S. Mironov, B. V. Potapkin, A. M. Srivastava, T. J. Sommerer, *Energy level structure of 4f5d states and the Stokes shift in LaPO₄:Pr³⁺: A theoretical study*. Physical Review B 78 (2008) 165125.
- [30]Fangtian You, Shihua Huang, Chunxia Meng, Dawei Wang, Jianhua Xu, Yan Huang, Guobin Zhang, *4f5d configuration and photon cascade emission of Pr³⁺ in solids*. Journal of Luminescence 122-123 (2007).
- [31]Zifeng Tian, Hongbin Liang, Huihong Lin, Qiang Su, Bei Guo, Guobin Zhang, Yibing Fu, *Luminescence of NaGdFPO₄:Ln³⁺ after VUV excitation: A comparison with GdPO₄:Ln³⁺ (Ln=Ce, Tb)*. Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 1356-1362.

- [32]H. Kondo, T. Hirai, S. Hashimoto, *Energy transfer through Gd^{3+} sublattice in the fluoride phosphors*. Journal of Luminescence 94-95 (2001) 311-315.
- [33]D. S. Thakare, S. K. Omanwar, P. L. Muthal, S. M. Dhopte, V. K. Kondawar, S. V. Moharil, *UV-emitting phosphors: synthesis, photoluminescence and applications*. phys. stat sol. (a) 201 (2004) 574–581.
- [34]Takeshi Hirai, Hisashi Yoshida, Shiro Sakuragi, Satoshi Hashimoto, Nobuhito Ohno, *Transfer of Excitation Energy from Pr^{3+} to Gd^{3+} in $YF_3:Pr^{3+},Gd^{3+}$* . Japanese Journal of Applied Physics 46 (2007).
- [35]Cees R. Ronda, Alok M. Srivastava, *Luminescence: From Theory to Applications*, WILEY-VCH, 2008.
- [36]Nobuhiro Kodama, Mitsuo Yamaga, Brian Henderson, *Energy levels and symmetry of Ce^{3+} in fluoride and oxide crystals*. Journal of Applied Physics 84 (1998).
- [37]P. Dorenbos, *The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds*. Journal of Luminescence 91 (2000) 155-176.
- [38]R. B King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley&Sons, 1994.
- [39]國家同步輻射研究中心, *同步加速器光源簡介*, 2010.
- [40]Mohsen Graia, Ahmed Driss, Tahar Jouini, *Crystal structure of three polymorphs of $Y(PO_3)_3$* . Solid State Sciences 5 (2003) 393-402.
- [41]Jun Lin Yuan, Xiao Jun Wang, Ding Bang Xiong, Cheng Jun Duan, Jing Tai Zhao, Yi Bing Fu, Guo Bin Zhang, Chao Shu Shi, *VUV spectroscopic properties of Ce^{3+} and Pr^{3+} -doped AREP2O7-type alkali rare earth diphosphates ($A \frac{1}{4} Na, K, Rb, Cs; RE \frac{1}{4} Y, Lu$)*. Journal of Luminescence 126 (2007) 130-134.
- [42]M. G. Zhizhin, A. V. Oleney, F. M. Spiridonov, L. N. Komissarova, O. G. D'yachenko, *Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of a New Sodium Yttrium Fluoride Phosphate $NaYFPO_4$* . Journal of Solid State Chemistry 157 (2001) 8-12.
- [43]Dan Wang, Yuhua Wang, *Spectroscopic properties of $KCaY(PO_4)_2:Eu^{3+}$ in vacuum ultraviolet region*. Materials Science and Engineering B 133 (2006) 218-221.
- [44]Zhi-Jun Zhang, Shuang Chen, Jiao Wang, Hao-Hong Chen, Xin-Xin Yang, Jing-Tai Zhao, Ye Tao, Yan Huang, *VUV-UV spectroscopic properties of RE ($RE^{3+} = Ce, Eu$ and Tb)-doped $KMLn(PO_4)_2$ ($M^{2+} = Ca, Sr; Ln^{3+} = Y, La, Lu$)*. Optical Materials 32 (2009) 99-103.
- [45]G. M. Kuz'micheva, B. V. Mukhin, V. B. Rybakov, A. L. Denisov, E. V. Zharikov, V. A. Smirnov, *Features of Isomorphism in $CaYAl_3O_7$ melilites containing chromium ions*. Russian Journal of Inorganic Chemistry 40 (1995).
- [46]Tianyong Zho, Ning Ye, *Redetermination of tricalcium trilanthanum pentakis(orthoborate) from single-crystal data* Acta Crystallographica Section E, 2008.
- [47]Y. Zhang, J. K. Lianga, X. L. Chena, M. Hea, T. Xua, *A structural study of $Ca_3La_3(BO_3)_5$* . Journal of Alloys and Compounds 327 (2001) 96-99.
- [48]Andreas Richter, Matthias Goebel, *Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the*

- System CaO-Al₂O₃-Y₂O₃*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion 31 (2010) 157-163.
- [49] Eiichiro Nakazawa, *The lowest 4f-to-5d and charge-transfer transitions of rare earth ions in YPO₄ hosts*. Journal of Luminescence 100 (2002) 89-96.
- [50] Jun Lin Yuan, Xiao Jun Wang, Ding Bang Xiong, Cheng Jun Duan, Jing Tai Zhao, Yi Bing Fu, Guo Bin Zhang, Chao Shu Shi, *VUV spectroscopic properties of Ce³⁺ and Pr³⁺-doped AREP₂O₇-type alkali rare earth diphosphates (A=Na, K, Rb, Cs; RE=Y, Lu)*. Journal of Luminescence 126 (2007) 130–134.
- [51] Setsuko Saito, Ken'ichi Wada, Ryumyo Onaka, *Vacuum Ultraviolet Reflection Spectra of KDP and ADP*. Journal of the Physical Society of Japan 37 (1974) 711-715.
- [52] Wang Da-Wei, Huang Shi-Hua, You Fang-Tian, Tao Ye, *Scintillation properties of YPO₄: RE (RE=Ce³⁺, Pr³⁺ or Nd³⁺)*. Chinese Physics C 33 (2009) 1019-1022.
- [53] Hongbin Liang, Jinsheng Shi, Qiang Su, Siyuan Zhang, Ye Tao, *Spectroscopic properties of Ce³⁺ doped MBPO₅ (M = Ca, Sr, Ba) under VUV excitation*. Materials Chemistry and Physics 92 (2005) 180-184.
- [54] T. J. Ustel, P. Huppertz, W. Mayr, D.U. Wiechert, *Temperature-dependent spectra of YPO₄:Me (Me = Ce; Pr, Nd, Bi)*. Journal of Luminescence 106 (2004) 225–233.
- [55] Shalong Tie, Qiang Su, Yaqin Wu, *Investigation on the Luminescence of Ln³⁺ (Ln = Eu, Gd, and Dy) in Hexagonal KCaR(PO₄)₂ phosphates (R = Gd, Y) phys. stat. sol. (a) 147 (1995) 167-176*.
- [56] Zhi-Jun Zhang, Shuang Chen, Jiao Wang, Hao-Hong Chen, Xin-Xin Yang, Jing-Tai Zhao, Ye Tao, Yan Huang, *VUV–UV spectroscopic properties of RE (RE³⁺ = Ce, Eu and Tb)-doped KMLn(PO₄)₂ (M²⁺ = Ca, Sr; Ln³⁺ = Y, La, Lu)*. Optical Materials 32 (2009) 99-103.
- [57] Zhaogang Nie, Jiahua Zhang, Xia Zhang, Xinguang Ren, Weihua Di, Guobin Zhang, Danhong Zhang, X-J Wang, *Spectroscopic investigation of CaAl₁₂O₁₉:M³⁺ upon UV/vacuum-UV excitation: a comparison with SrAl₁₂O₁₉:M³⁺ (M=Pr,Cr³⁺)* Journal of Physics: Condensed Matter 19 (2007) 076204.
- [58] N Kodama, Y Tani, M Yamaga, *Optical properties of long-lasting phosphorescent crystals Ce³⁺-doped Ca₂Al₂SiO₇ and CaYAl₃O₇*. Journal of Luminescence 87-89 (1999) 1076-1078.
- [59] Eiichiro Nakazawa, Fuminori Shiga, *Lowest 4f-to-5d and Charge-Transfer Transitions of Rare-Earth Ions in LaPO₄ and Related Host-Lattices*. Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 1642-1647.
- [60] G. O'Zen, O. Forte, B. Di Bartolo, J.M. Collins, *Dynamics of the excitation and upconversion processes in YAlO₃: Pr single crystals*. Journal of Luminescence 125 (2007).
- [61] Nobuhiro Kodama, Tomoko Takahashi, *Long-lasting phosphorescence in Ce³⁺-doped Ca₂Al₂SiO₇ and CaYAl₃O₇ crystals*. Applied Physics Letters 75 (1999) 1716.
- [62] L. Guerbous, O. Krachni, *Luminescence of Ce³⁺ traces in Pr³⁺-doped LuBO₃ and YBO₃*

- orthoborates*. Radiation Effects & Defects in Solids 161 (2006) 199–206.
- [63]A.M Srivastava, M.T Sobieraj, S.K Ruan, E Banks, *Sensitization of the Gd³⁺ lattice by Pr³⁺ in GdBO3 and energy transfer to Ln³⁺ (Ln³⁺ = Dy³⁺, Sm³⁺, and Tb³⁺)*. Materials Research Bulletin 21 (1986) 1455-1463.
- [64]Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, *Recent progress in quantum cutting phosphors*. Progress in Materials Science 55 (2010) 353-427.
- [65]Zifeng Tian, Hongbin Liang, Bing Han, Qiang Su, Ye Tao, Guobin Zhang, Yibing Fu, *Photon Cascade Emission of Gd³⁺ in Na(Y,Gd)FPO₄*. J. Phys. Chem. C 112 (2008) 12524–12529.

