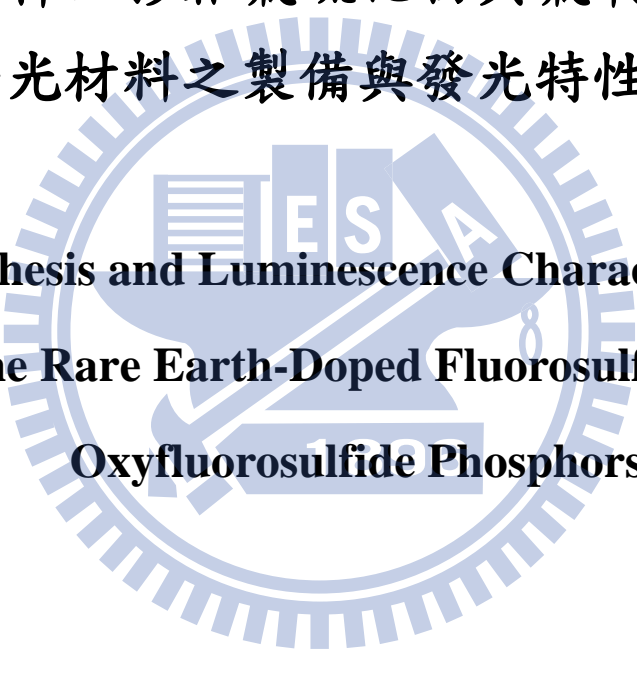


國立交通大學

應用化學系分子科學碩士班

碩士論文

新穎稀土摻雜氟硫化物與氟氧硫化物
螢光材料之製備與發光特性研究



**The Synthesis and Luminescence Characterization of
Some Rare Earth-Doped Fluorosulfide and
Oxyfluorosulfide Phosphors**

研究生：陳星年 (Shing-Nian Chen)

指導教授：陳登銘 博士 (Dr. Teng-Ming Chen)

中華民國一佰零一年七月

新穎稀土摻雜氟硫化物與氟氧硫化物
螢光材料之製備與發光特性研究

**The Synthesis and Luminescence Characterization of
Some Rare Earth-Doped Fluorosulfide and
Oxyfluorosulfide Phosphors**

研究生：陳星年

Student : Shing-Nian Chen

指導教授：陳登銘 博士

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen



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

July 2012
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一佰零一年七月

新穎稀土摻雜氟硫化物與氟氧硫化物

螢光材料之製備與發光特性研究

學生：陳星年

指導教授：陳登銘 博士

國立交通大學應用化學系分子科學碩士班

摘要

為持續發掘新穎化學組成之白光發光二極體螢光粉，本研究利用高溫固態反應於密閉石英玻璃管中，於 850-1000°C 與 1150°C 分別成功製備 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 激活之單一系列 $\text{Y}_3\text{S}_2\text{OF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 氟氧硫化物螢光體與四系列 $\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) 與 $\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) 氟硫化物螢光體。X 光繞射儀、螢光光譜儀、電子顯微鏡被用以進行合成條件最適化與活化劑摻雜濃度測定、晶相鑑定、晶體結構精算、漫反射光譜、發光與激發光譜、溫度依存熱消光光譜測定、色座標值與量子效率以及螢光體微結構分析鑑定。

$\text{Y}_3\text{S}_2\text{OF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) 之激發與放射分別源自於 Ce^{3+} 中電子 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 的吸收與 $5d^1 \rightarrow 4f^1$ 放寬帶射躍遷；而 $\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) 之激發與放射則分別源自於 Eu^{2+} 中電子 $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ 的吸收與 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 放寬帶射躍遷。 Ce^{3+} 或 Eu^{2+} 摻雜之新穎氟硫化物與氟氧硫化物螢光粉，激發波長由 250 nm 至藍光 425 nm，而放射波長則由藍光 425 nm 至紅光 750 nm 以上，幾乎涵蓋了整個可

見光範圍。其中 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 皆能放射波長涵蓋 600 至 800 nm 的罕見深紅至紅外光，尤為特別。

本研究中所合成五系列螢光體具有較傳統硫化物螢光體更佳之熱消光特性，具有可提供製作白光 LED 之潛力。



The Synthesis and Luminescence Characterization of Some Rare Earth-Doped Fluorosulfide and Oxyfluorosulfide Phosphors

Student : Shing-Nian Chen

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

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

Abstract

Fluorosulfide and oxyfluorosulfide-based phosphors have relatively low synthetic temperature and appropriate excitation wavelengths for applications in fabricating white-light LEDs. To enhance the thermal stability of sulfides, we choose the fluorosulfides and oxyfluorosulfide as host matrices and activated with Ce^{3+} and Eu^{2+} as activator, respectively. In this study, we have prepared five series of fluorosulfide and oxyfluorosulfide phosphors, viz., $\text{Y}_3\text{S}_2\text{OF}_3:\text{Ce}^{3+}$, $\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) using sealed quartz tube at 850-1000°C and 1150°C, respectively. These phosphors can be excited by radiation with wavelength ranging from 300 nm to 500 nm and their emission colors almost cover the whole visible spectral range.

The content of this thesis can be divided into two parts. Firstly, we will introduce the background knowledge of phosphors used in LEDs, and then elaborate the design rules, the motivations and goals of the study. The synthetic methods and further characterization results will be discussed in the second part.

誌謝

感謝我的指導教授陳登銘老師。謝謝您的栽培與教誨，提供我們良好的研究環境，讓我在實驗室兩年期間獲益良多，多虧有您的指導，才能順利的將論文完成。另外要感謝我的口試委員：李積琛老師、裘性天老師與葉耀宗經理，謝謝您們細心給予學生論文指正與建議，使得本論文更臻完備、充實。

在實驗室兩年的日子裡，感謝小 P 學長時常撥空與我討論實驗，教導許多儀器與實驗的技巧；感謝阿啾學姊、Fabian 學長與其它已畢業學長姊們，在我遭遇困難時的幫忙與經驗分享；感謝大學好友兼實驗室學姊的琬好和晏瑩，謝謝你們的提點與幫忙。還有貼心可愛的學妹毓君、欣宜與益旗，謝謝你們讓我的實驗室生活更加快樂溫暖。課業之外的歡樂聚餐、出遊、舒壓電動團與日本行，都是我碩班生涯中難忘且美好的回憶。感謝碩班實驗室好友旂慧、小石與慕蓉，我會懷念這一段一起努力、一起瘋、一起笑的日子。

感謝好友 Fish 和瑞亞，謝謝你們在我求學階段遭遇困難時給與的關懷與安慰。感謝好友小可，謝謝你在我學業與就職上的幫助。

最後，感謝我的父母與家人，一直以來對我的付出、支持與照顧，謝謝你們成就了今天的我。

目錄

摘要.....	i
Abstract.....	iii
誌謝.....	iv
目錄.....	v
表目錄.....	viii
圖目錄.....	ix
第一章 緒論	1
1-1 研究動機.....	1
1-2 研究背景.....	5
1-2-1 螢光體發光原理.....	5
1-2-2 稀土離子能階.....	10
1-2-3 主體晶格效應.....	15
1-2-4 固態合成法 (Solid-State Reaction Method)	17
1-2-5 激發與放射光譜量測.....	18
1-2-6 螢光體色座標與 CIE1931 色度座標圖.....	19
1-2-7 量子效率.....	20
1-3 Ce^{3+} 或 Eu^{2+} 摻雜螢光體之文獻回顧.....	21
1-4 氟硫化物與氟氧硫化物螢光體之設計原則.....	24

第二章 實驗方法	25
2-1 實驗藥品	25
2-2 儀器設備	26
2-3 實驗步驟	29
2-3-1 $Y_3S_2OF_3:Ce^{3+}$ 螢光材料之合成與特性鑑定	30
2-3-2 $La_2CaF_4S_2:Ce^{3+}$ (或 Eu^{2+}) 螢光材料之合成與特性鑑定	31
2-3-3 $La_2SrF_4S_2:Ce^{3+}$ (或 Eu^{2+}) 螢光材料之合成與特性鑑定	32
第三章 主體晶體結構簡介	33
3-1 $Y_3S_2OF_3$ 晶體結構簡介	33
3-2 $La_2MF_4S_2$ (M=Ca, Sr) 晶體結構簡介	35
第四章 結果與討論	37
4-1 主體合成、X 光繞射圖譜分析與晶相鑑定	37
4-1-1 $Y_3S_2OF_3$ 之 X 光繞射圖譜分析與晶相鑑定	37
4-1-2 $La_2CaF_4S_2$ 之 X 光繞射圖譜分析與晶相鑑定	41
4-1-3 $La_2SrF_4S_2$ 之 X 光繞射圖譜分析與晶相鑑定	46
4-2 螢光體掃描式電子顯微鏡影像與微結構之分析	52
4-2-1 $Y_3S_2OF_3$ 掃描式電子顯微鏡影像之分析	52
4-2-2 $La_2MF_4S_2$ (M=Ca, Sr) 掃描式電子顯微鏡影像之分析	53
4-3 Ce^{3+} 活化螢光體之研究	54

4-3-1	$\text{Y}_3\text{S}_2\text{OF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 發光特性之研究.....	54
4-3-2	$\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 發光特性之研究.....	58
4-3-3	$\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 之發光特性研究.....	61
4-3-4	Ce^{3+} 活化螢光體之討論.....	64
4-4	Eu^{2+} 活化螢光體之研究.....	67
4-4-1	$\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 發光特性之研究.....	67
4-4-2	$\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 發光特性之研究.....	70
4-4-3	Eu^{2+} 活化螢光體之討論.....	72
4-5	氟硫化物與氟氧硫化物螢光粉螢光熱淬滅效應之研究.....	75
4-5-1	Ce^{3+} 活化螢光體熱消光之研究.....	75
4-5-2	Eu^{2+} 活化螢光體之熱消光研究.....	78
第五章	總結	82
第六章	未來展望	84
	參考文獻	85

表目錄

表 1	Eu^{2+} 摻雜螢光粉發光波長與配位數之關係	22
表 2	$\text{Y}_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 晶格常數	33
表 3	$\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2$ (M=Ca, Sr) 晶格常數之比較	35
表 4	$(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 晶格常數與 Ce^{3+} 摻雜量之關係	40
表 5	$(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 晶格常數與 Ce^{3+} 摻雜量之關係	43
表 6	$\text{La}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 晶格常數與 Eu^{2+} 摻雜量之關係	44
表 7	$(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 晶格常數與 Ce^{3+} 摻雜量之關係	49
表 8	$\text{La}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 晶格常數 Eu^{2+} 摻雜量之關係	50
表 9	$\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 放射峰波長與 Ce^{3+} 濃度相互關係	63
表 10	本論文中三種摻雜 Ce^{3+} 螢光粉放光特性之比較	65
表 11	$\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 摻雜濃度與最強放射峰波長之關係	69
表 12	本論文中兩種摻雜 Eu^{2+} 螢光粉激發與放光特性之比較	72
表 13	本研究螢光體激發波長、最佳發射波長與最適化摻雜濃度之 比較	82

圖目錄

圖 1-1 白光 LED 發光原理示意圖	3
圖 1-2 敏化劑與活化劑能量轉移示意圖	6
圖 1-3 活化劑離子基態與激發態組態示意圖	7
圖 1-4 電子躍遷過程之呼吸模型	9
圖 1-5 Stokes Shift 示意圖	10
圖 1-6 週期表上的稀土原子	11
圖 1-7 自由態三價鐳系離子的 $4f^n$ 能階示意圖	12
圖 1-8 結晶場與 SO 效應造成 Ce^{3+} 能階分裂示意圖	14
圖 1-9 結晶場效應所造成 Eu^{2+} 能階分裂示意圖	15
圖 1-10 電子雲擴散效應造成之能階分裂示意圖	16
圖 1-11 共價性及結晶場造成 Eu^{2+} 能階分裂示意圖	16
圖 1-12 $5d$ 軌域能階分裂示意圖	17
圖 1-13 CIE 1931 色度座標	20
圖 1-14 摻雜稀土之二元硫化物放光光譜	23
圖 1-15 $CaBaSiS_4:Eu^{2+}$ 與 YAG 比較光譜	23
圖 2-1 螢光光譜儀構造示意圖	27
圖 3-1 $Y_3S_2OF_3$ 晶體結構示意圖	34

圖 3-2 $Y_3S_2OF_3$ 中 Y^{3+} 配位環境示意圖	34
圖 3-3 $La_2MF_4S_2$ 晶體結構示意圖	36
圖 3-4 $La_2MF_4S_2$ (M=Ca, Sr) 中 M1 與 M2 離子配位環境示意圖	36
圖 4-1 不同燒結溫度所製備 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_3S_2OF_3$ X 光繞射圖譜之比較	38
圖 4-2 不同燒結溫度下 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_3S_2OF_3$ X 光繞射峰強度之比較.....	38
圖 4-3 不同濃度 $(Y_{1-x}Ce_x)_3S_2OF_3$ X 光繞射圖譜之比較	39
圖 4-4 Miller 指數標定 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_3S_2OF_3$ 之 X 光繞射圖譜	39
圖 4-5 $(Y_{1-x}Ce_x)_3S_2OF_3$ 晶格體積與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係	40
圖 4-6 不同燒結溫度所製備 $La_2CaF_4S_2$ X 光繞射圖譜之比較.....	41
圖 4-7 不同濃度 $(La_{1-x}Ce_x)_2CaF_4S_2$ X 光繞射圖譜之比較	42
圖 4-8 不同濃度 $La_2(Ca_{1-x}Eu_x)F_4S_2$ X 光繞射圖譜之比較	42
圖 4-9 Miller 指數標定 $La_2CaF_4S_2$ 之 X 光繞射圖譜	43
圖 4-10 $(La_{1-x}Ce_x)_2CaF_4S_2$ 晶格體積與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係	44
圖 4-11 $La_2(Ca_{1-x}Eu_x)F_4S_2$ 晶格體積與 Eu^{2+} 離子摻雜濃度之關係	45
圖 4-12 不同燒結溫度所合成 $La_2SrF_4S_2$ 之 X 光繞射圖譜	47
圖 4-13 不同濃度 Ce^{3+} 離子摻雜 $(La_{1-x}Ce_x)_2SrF_4S_2$ X 光繞射圖譜之比較	47
圖 4-14 不同濃度 Eu^{2+} 離子摻雜 $La_2(Sr_{1-x}Eu_x)F_4S_2$ X 光繞射圖譜之比較	48
圖 4-15 $La_2SrF_4S_2$ 之 Rietveld 精算結果圖	48

圖 4-16 Miller 指數標定 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之 X 光繞射圖譜	49
圖 4-17 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 晶格體積與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係	50
圖 4-18 $\text{La}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 摻雜濃度與晶格體積對照	51
圖 4-19 $\text{Y}_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 之 SEM 影像與微結構	52
圖 4-20 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之 SEM 影像與微結構	53
圖 4-21 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之 SEM 影像與微結構	53
圖 4-22 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 放射光譜與燒結溫度之關	55
圖 4-23 $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 之激發與放射光譜	55
圖 4-24 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 之放射光譜解析	56
圖 4-25 摻雜 Ce^{3+} 前後 $\text{Y}_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 漫反射光譜之比較	57
圖 4-26 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜圖	58
圖 4-27 $(\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之放射光譜解析	59
圖 4-28 摻雜 Ce^{3+} 前後 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 漫反射光譜之比較	60
圖 4-29 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜	61
圖 4-30 $(\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 放射光譜之解析	63
圖 4-31 $(\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 放射光譜之解析	63
圖 4-32 摻雜與未摻雜 $\text{Ce}^{3+}\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 漫反射光譜之比較	64
圖 4-33 本論文中摻雜 Ce^{3+} 三種螢光粉 C.I.E. 色度座標值之比較	65
圖 4-34 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ C.I.E. 色度座標值之比較	66

圖 4-35 $\text{La}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜	68
圖 4-36 $\text{La}_2(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 放射光譜之解析	69
圖 4-37 $\text{La}_2(\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{F}_4\text{S}_2$ 放射光譜之解析	69
圖 4-38 摻雜 Eu^{2+} 前後 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 漫反射光譜之比較	70
圖 4-39 $\text{La}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜圖	71
圖 4-40 摻雜 Eu^{2+} 前後之 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 漫反射光譜	72
圖 4-41 本論文中摻雜 Eu^{2+} 螢光粉之 C.I.E. 色度座標之比較	73
圖 4-42 $\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) 中 Eu^{2+} 能階分裂示意圖	74
圖 4-43 $\text{La}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ C.I.E. 色度座標值與 Eu^{2+} 摻雜量之關係	74
圖 4-44 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 之溫度依存熱消光光譜	75
圖 4-45 $(\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之溫度依存熱消光光譜	76
圖 4-46 $(\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之溫度依存熱消光光譜	76
圖 4-47 本論文中摻雜 Ce^{3+} 三種螢光粉發光強度與溫度關係圖	77
圖 4-48 本論文中摻雜 Ce^{3+} 三種螢光粉熱消光活化能之比較	78
圖 4-49 $\text{La}_2(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 之溫度依存熱消光光譜	79
圖 4-50 $\text{La}_2(\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 之溫度依存熱消光光譜	79
圖 4-51 本論文中摻雜 Eu^{2+} 二種螢光粉發光強度與溫度關係圖	80
圖 4-52 本論文中摻雜 Eu^{2+} 二種螢光粉熱消光活化能之比較	81

第一章 緒論

1-1 研究動機

隨著科技的進步，發光材料現今已廣泛的應用在生活中。由於人類生活模式的變遷，發光材料需要持續地研究和發展，以因應市場需求。從冷陰極燈管 (CCFL)、電漿平面顯示器 (PDP)、液晶平面顯示器 (LCD)、有機發光二極體平面顯示器 (OLED)、電致發光平面顯示器 (ELD) 到白光發光二極體 (LED) 等裝置，都有螢光粉應用於其中。

白光發光二極體 (Light-Emitting Diode; LED) 可應用在生活各處，從一般照明、汽車照明、顯示器背光源、醫療光源、交通號誌到廣告看板都能發現發光二極體的存在。發光二極體被如此廣泛運用是由於能源效率高，使用壽命卻能達到傳統照明燈具的五到十倍，體積小、可塑性強、低發熱、不易破碎且不含汞等有毒物質，不僅節能又環保。因此發光二極體堪稱是為來最具發展性的照明器具。

1907 年美國 H. J. Round 在碳化矽 (SiC) 上觀察到電致發光的現象，這是第一顆發光二極體。1962 年 GE、Monsanto、IBM 的聯合實驗室開發出了發 655nm 紅光的磷砷化鎵 (GaAsP) 半導體化合物，從

此發光二極體進入商業化發展進程。1965 年，Monsanto 和 HP 公司推出了用磷砷化鎵 (GaAsP) 材料製作的商用化紅色發光二極體，效率約為 0.1 流明/瓦 (lm/w)。不久之後能發出橙光與黃光且效率約為 1 流明/瓦的發光二極體也相繼被發展出來。1971 年，具有相同效率的磷化鎵 (GaP) 綠色晶片推出，此時期的發光二極體多以磷化鎵 (GaP)、磷化砷鎵 (GaAsP) 等二、三元材料為主。由於亮度尚低，多僅應用於數位與文字顯示技術應用領域區。80 年代早期技術突破之後，紅光能已達到 10 流明/瓦 (lm/w)。在 1991 年 HP 與東芝共同開發出磷化鋁鎵銻 (InGaAlP) 之發光二極體，具高亮度特性，使整個產業開始向高亮度發展，應用也更為廣泛，包括戶外用的包括交通號誌燈、汽車煞車燈、尾燈與第三煞車燈等。此時所發展出的磷化鎵、磷化砷鎵、甚至磷化鋁鎵銻皆為波長較長的紅、黃、橘、綠光，短波長的藍光與紫光還未能商業化。直到 1993 年日亞化學 (Nichia) 成功開發出以氮化鎵銻 (InGaN) 為材質的發光二極體，發光區域為藍、紫光，為全球第一個商業化的藍、紫光發光二極體產品。緊接著在 1996 年發表以氮化物 (GaN) 系列的藍光發光二極體 (發光波長 460nm，藍光)，搭配鈮鋁石榴石 (Yttrium aluminum garnet; YAG) 之黃色螢光粉 (發光波長 550nm，黃光) 的白光發光二極體^[1]，經由混光作用而獲得的白色光源，引起全球對白光 LED 的矚目。

目前白光 LED 的製作方式主要為以下四種（可參考圖 1-1）：

- (1) 紅、綠、藍三原色 LED 晶片混成白光
- (2) 藍光 LED 晶片搭配黃色螢光粉
- (3) 藍光 LED 晶片搭配紅綠螢光粉
- (4) 紫外光 LED 晶片搭配三原色螢光粉

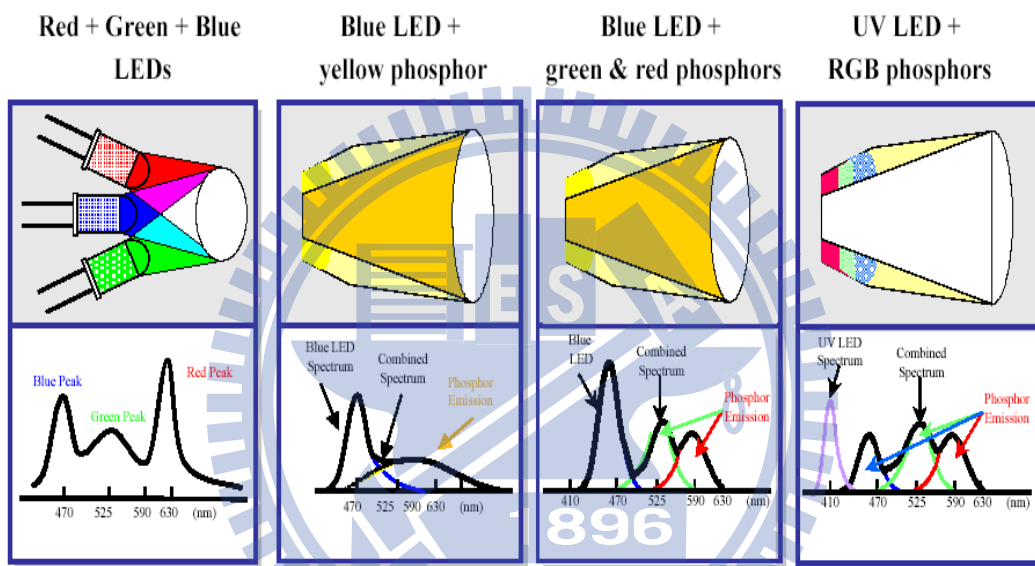


圖 1-1 白光 LED 發光原理示意圖^[2]

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

目前螢光材料應用於LED仍存在一些問題：傳統螢光材料在短波長紫外光波段（350nm以下）的吸收及光轉換效率較佳，而在長波長紫外光或可見光波段（350-470nm）的吸收及光轉換效率較差，能應用的材料有限。另外LED用螢光材料專利權多被國外廠家所掌控，例如 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ （YAG:Ce）黃色螢光粉結合氮化鎵銦（InGaN）藍光

晶片，此專利為日本日亞化學公司擁有。因專利束縛問題，使國內白光LED產業發展受限。開發新穎組成可受藍光激發螢光體及紫外光激發螢光體，擺脫目前國外專利束縛並可應用於LED進行光轉換的螢光材料為當務之急。

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



1-2 研究背景

1-2-1 螢光體發光原理

螢光粉 (Phosphor) 泛指具有發光特性的物質。螢光粉為一種能量轉換的材料，當它受到如陰極射線、X 光、紫外光等各種不同形式能量激發後，材料內部發生能量的吸收與轉換過程，最後以光輻射的方式緩解並輸出能量。激發螢光粉的激發源有很多種，如：光、陰極射線、電壓、熱、摩擦、化學、X 光。本研究著重於光致發光 (Photoluminescence; PL) 材料發光原理的探討。

無機螢光材料的組成主要分為兩部分：一為材料主體 (Host)，一為活化劑 (Activator)，有時敏化劑 (Sensitizer) 摻雜於螢光材料中。可用代表式 H:A 或 H:S,A 加以敘述。活化劑及敏化劑在材料主體中通常部份取代晶格中金屬離子的格位，形成雜質缺陷 (Defect)。活化劑為發光材料中的發光中心，吸收外來的激發能量後產生特徵性的可見光輻射。敏化劑是能量傳遞的媒介，在摻有敏化劑的螢光材料中，能量經由敏化劑吸收後會將能量傳給活化劑，進而提高發光效率或改變發光波長。通常活化劑與敏化劑的摻雜都很微量，不會使得晶體結構產生改變。

當螢光材料受到外界光子激發而產生發光現象時，大致上有三種

激發與放光的途徑：

- (1)活化劑吸收能量後放出光子
- (2)主體自身吸收能量後自放光或傳給活化劑使之放光
- (3)先由敏化劑吸收光子，再經由能量傳遞至活化劑進行放光（可參考圖 1-2）

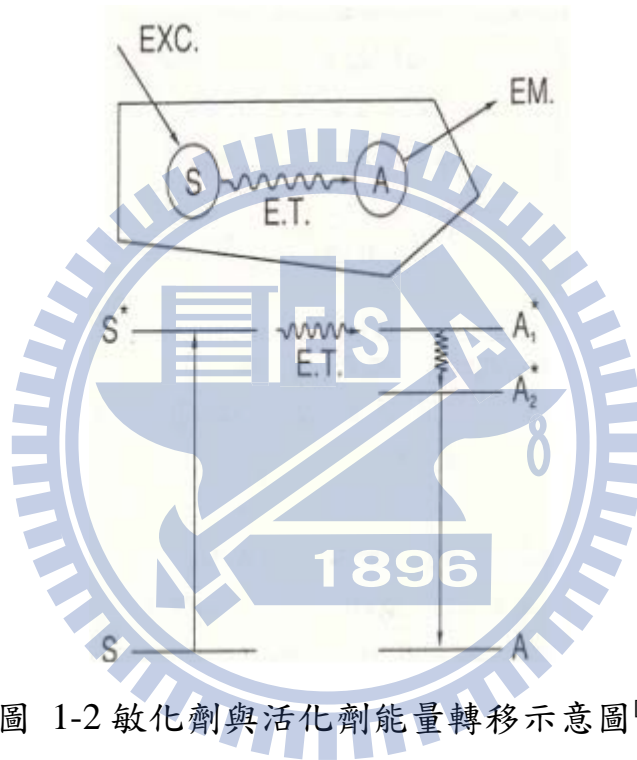


圖 1-2 敏化劑與活化劑能量轉移示意圖^[3]

簡要敘述發光的形式後，接下來進一步以能階（Energy Level）以及電子躍遷（Electron Transition）的角度來解釋螢光體發光的過程。當活化劑離子吸收能量後，使電子從基態（Ground State）躍遷到激發態（Excited State），然而處於激發態的電子很不穩定，所以很快的電子又會由激發態緩解回到基態，此時能量若以發光形式釋出，即稱為發光（Luminescence）。而依放光型式不同又可分為螢光

(Fluorescence) 和磷光 (Phosphorescence) 兩種，兩者皆屬自發性放光。螢光遵守選擇律 (Selection Rule)，電子能量的轉移不涉電子自旋態 (Electron Spin State) 的改變 ($\Delta S=0$)，半衰期較短，約 10^{-9} 至 10^{-3} 秒；磷光不遵守選擇律，電子能量的轉移涉及電子自旋態的改變 ($\Delta S=1$)，其半衰期較長，在入射光停止照射後仍可維持一段時間，約在 10^{-3} 秒以上甚至達數小時。

若材料經由能量激發後，以輻射形式將能量放出，則在發光的過程，大致可分為以下四步驟：激發 (Excitation)、能量緩解 (Energy Relaxation)、能量轉移 (Energy Transfer) 與放射 (Emission)。其原理可用組態座標圖 (Configurational Coordinate Diagram) [4] 來說明電子躍遷與能階間的相互關係。

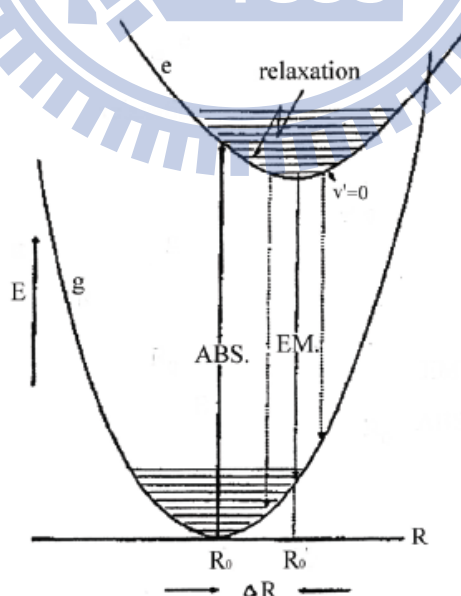


圖 1-3 活化劑離子基態與激發態組態示意圖 [4]

圖 1-3 中橫軸為陽離子與陰離子團間的平衡距離 (R_0)，縱軸為

能量 (E)，其中關係可用振子 (Oscillator) 能量與位移的關係式： $E=1/2kr^2$ 。其中 k 為力常數，r 為位移。根據 Franck-Condon 原理，由於原子核的質量遠大於電子的質量，故原子核的振動頻率相對地遠比電子的振動來得小。因此在電子迅速的躍遷過程中，晶體中原子間的相對位置和振動頻率的改變可以忽略。故當電子吸收能量由基態躍升至激發態時，晶體中原子核間相對位置可視為不變。而躍遷產生時，以基態的電子發生機率最高，也就是 R_0 位置處。可藉由 $\Delta R = R_0 - r_0$ 來表示電子與發光中心之振動交互作用的程度。當該躍遷的 $\Delta R=0$ 時，由於無振動過程牽涉其中，其電子與發光中心振動耦合 (Vibronic Coupling) 極弱，稱之為零點躍遷 (Zero-Transition) 或非聲子躍遷 (Non-Phonon Transition)，此時所產生的吸收與放射光譜皆為波形陡峭的波峰 (Sharp Peak)。但是有些躍遷並非零點躍遷，當主體晶格與活化中心產生聲子波傳遞 (Phonon Wave Propagation)，引起不可忽略的電子與晶格振動耦合，使晶體中原子核間的相對位置發生改變。這時激發態的化學鍵與基態的化學鍵不同，通常前者較弱，此時基態能階不再與激發態能階平行，而有明顯的距離改變 ($\Delta R \neq 0$)，此時所產生的吸收與放射光譜皆為寬帶波形 (Broad Band)。當 $\Delta R \gg 0$ 時，電子遷移與聲子 (Phonon) 或晶格振動耦合作用最強，而螢光體放光的過程中通常會伴隨一些非輻射或熱緩解的行為在內，使得吸收與放

射的能量有所差異，兩者相對應的波長位置當然也產生明顯的位移，這個位移我們稱之為 Stokes Shift (圖 1-5)。

電子躍遷過程亦可由圖 1-4 之呼吸模型加以解釋。電子處於基態時，中心陽離子與周圍陰離子處於一平衡狀態，受外加能量激發時，陽離子運動軌域變大，此時周圍陰離子仍然保持不動的狀態。接著經由晶格緩解，陰離子移動至另一平衡位置，而後經由輻射放光緩解回基態的過程，陽離子軌域回復原本大小，陰離子再收縮回至基態之平衡位置。由此可知，整個過程中，電子經由兩次與晶格作用發射聲子，即以熱振動方式失去能量。此即史托克位移(Stokes shift)產生之原因，亦即電子受激發之能量高於其所發射之能量。

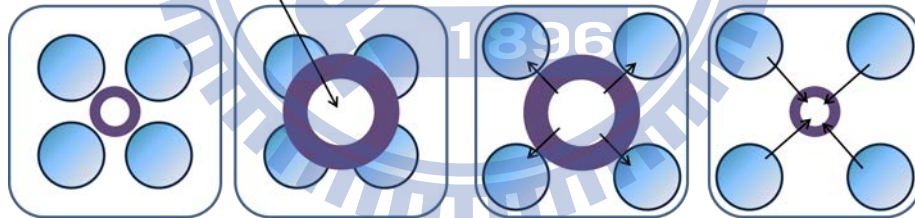


圖 1-4 電子躍遷過程之呼吸模型

Stokes Shift 可以下列方程式表示：

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

其中 S 為 Huang-Rhys 耦合常數 (通常為一整數，顯示電子與晶格間的耦合程度)； $h\nu$ 為兩振動能階的能量差； ΔR ： $R-R_0$ 。當 $S < 1$ 時，稱為弱耦合； $1 < S < 5$ 時，稱為中度耦合； $S > 5$ 時，稱為強耦合。因 Stokes Shift 與 $(\Delta R)^2$ 成正比，所以 ΔR 越大時 Stokes Shift 也隨之增加，光譜

上所觀測到的放射峰也越寬。

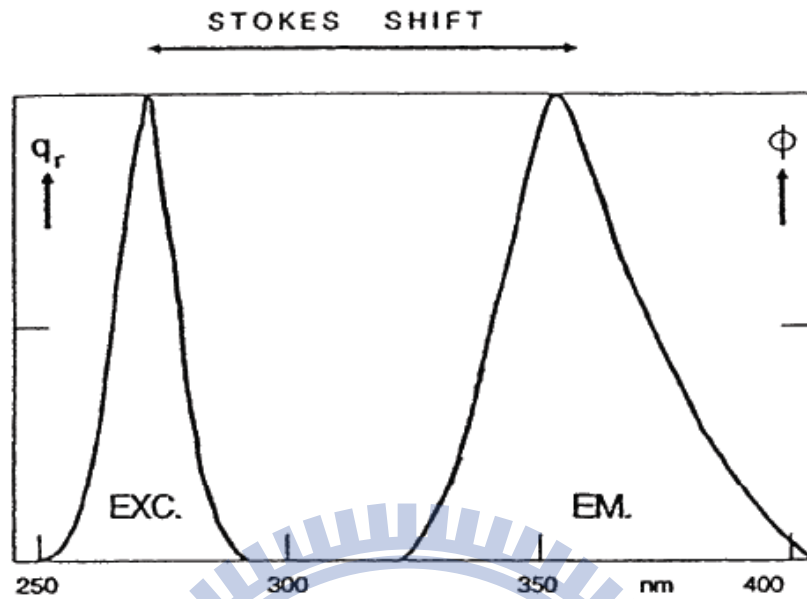


圖 1-5 Stokes Shift 示意圖^[3]

1-2-2 稀土離子能階

稀土元素 (Rare-Earth Elements) 包含元素週期表 (如圖 1-6) 中從鐳 (Lanthanum; La) 到鐳 (Lutetium; Lu) 的十五個個鐳系元素及同族 (IIIB) 的鈦 (Scandium; Sc) 和鈦 (Yttrium; Y)，總共十七個元素。鈦和鈦因為經常與鐳系元素在礦床中共生，且具有相似的化學性質，故被認為是稀土元素。

hydrogen 1 H 1.0079																	helium 2 He 4.0026
lithium 3 Li 6.941	beryllium 4 Be 9.0122											boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180
sodium 11 Na 22.990	magnesium 12 Mg 24.305											aluminum 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948
potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078	scandium 21 Sc 44.956	titanium 22 Ti 47.867	vanadium 23 V 50.942	chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	copper 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.39	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.61	arsenic 33 As 74.922	seelenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.80
rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	molybdenum 42 Mo 95.94	technetium 43 Tc [98]	ruthenium 44 Ru 101.07	rhodium 45 Rh 102.91	palladium 46 Pd 106.42	silver 47 Ag 107.87	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82	tin 50 Sn 118.71	antimony 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.29
cesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33	57-70 *	lanthanum 57 La 138.91	cerium 58 Ce 140.12	praseodymium 59 Pr 140.91	neodymium 60 Nd 144.24	promethium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.36	europium 63 Eu 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.93	erbium 68 Er 167.26	thulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.04	radon 86 Rn [222]
francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]	89-102 * *	actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.04	protactinium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	americium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkelium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]	unnilquadium 114 Uuq [289]

* Lanthanide series	lanthanum 57 La 138.91	cerium 58 Ce 140.12	praseodymium 59 Pr 140.91	neodymium 60 Nd 144.24	promethium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.36	europium 63 Eu 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.93	erbium 68 Er 167.26	thulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.04
** Actinide series	actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.04	protactinium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	americium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkelium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]

圖 1-6 週期表上的稀土原子

稀土元素具有未填滿的 $4f5d$ 電子組態，可以 $[Xe]4f^n5d^m6s^2$ ($n = 1\sim 14, m = 0$ 或 1)通式表示，其表現豐富的可躍遷的電子能階和長壽命的激發態能階($10^{-2}\sim 10^{-6}$ 秒)，可能的能階躍遷達二十多萬種，因此可以產生紫外—可見—紅外光譜範圍內的躍遷吸收和放射，具有作為各種發光材料的活化劑之潛力。三價稀土離子中， $4f$ 殼層分別為全空、半滿和全滿的元素鐳 (La)、釔 (Y)、釷 (Gd)、鐳 (Lu) 激發能階較高，在可見光區沒有躍遷發射和吸收，而具有很強傳遞輻射能量能力，故適合作為發光材料的主體元素。

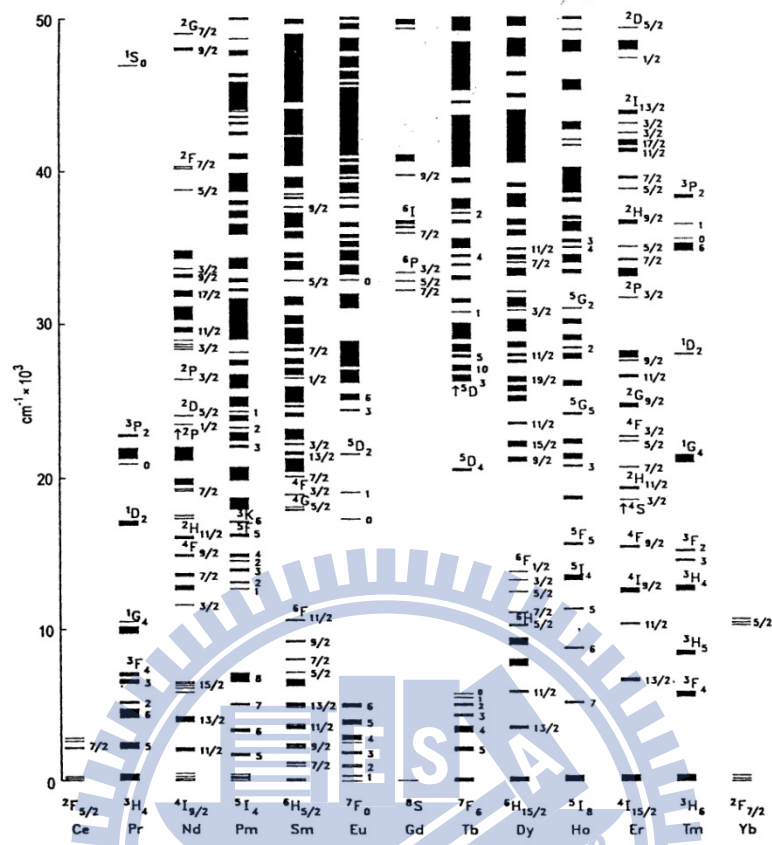


圖 1-7 自由態三價鑷系離子的 $4f^n$ 能階示意圖^[5]

帶正三價自由態鑷系離子其電子組態通式為 $[Xe]4f^n 5s^2 5p^6$ ($n=1\sim 14$)，除 La^{3+} 和 Lu^{3+} ($4f$ 殼層為全空和全滿) 外，而其他的鑷系元素之 $4f$ 電子可以在 $4f$ 及 $5d6s6p$ 各軌域之間分布，從而產生各種能階，但由於能階間的躍遷要受光譜選擇定律的限制，而且有些能階的能量很高，已超出紫外範圍，所以在近紫外到近紅外光學範圍內，能觀測到的譜線所對應的能階數仍有一定的限制。此外， $4f$ 電子受填滿電子的 $5s$ 、 $5p$ 軌域之電子屏蔽作用 (Shielding Effect)，外在環境對 $4f$ 電子的影響極小，除受總軌域角動量 L 與總自旋角動量 S 耦合 (Spin-Orbit

Coupling) 影響而產生能階分裂 (Splitting) 之外, 4f軌域受結晶場 (Crystal Field) 的影響而產生分裂的機率甚低。而5d電子受結晶場影響則會產生能階分裂, 在晶體中形成帶狀能階。稀土離子之電子躍遷主要可分為兩種形式: 一為 $f \rightarrow f$ 能級躍遷 ($f-f$ Transition), 另一為 $f \rightarrow d$ 能級躍遷 ($f-d$ Transition), 多數三價稀土離子屬於 $f \rightarrow f$ 能級躍遷(如圖 1-7), 為線性光譜, 發光特性不隨主體結構不同發生改變。只有部份三價稀土離子 (Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+}) 及二價稀土離子 (Eu^{2+} 、 Sm^{2+} 、 Yb^{2+}) 會因主體結構不同而改變其5d-4f躍遷產生的寬帶放射。其中又以 (Ce^{3+}) 與二價鎔離子 (Eu^{2+}) 最常被用作螢光粉中的活化劑, 本論文中摻雜的稀土離子亦是以這兩者為主。以下就三價鈰離子與二價鎔離子兩種稀土離子再作更進一步的介紹:

(1) 三價鈰離子 (Ce^{3+} , 基態為 $[\text{Xe}]4f^1$)

如圖1-8所示, Ce^{3+} 的 $4f^1$ 電子基態能階包括 $2F^{7/2}$ 和 $2F^{5/2}$, 由於自旋軌道偶合, 二者分裂後的能階差約 2000cm^{-1} 。其激發態為5d能階, 5d能階會受到結晶場的影響分裂為2~5個能階, 激發態的電子可能緩解到兩種基態, 所以會產生兩個寬帶放射峰, 故 Ce^{3+} 放光具有典型雙峰特徵, 發射的波長一般多位於紫外光和藍光區域。在鈮鋁石榴石 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) 中 Ce^{3+} 因受結晶場效應 (Crystal Effect) 影響發射波長位於綠光及紅光區域, 而在硫化鈣 ($\text{CaS}:\text{Ce}^{3+}$) 中 Ce^{3+} 則是受共

價效應 (Covalency Effect) 影響而發射紅光。所以 Ce^{3+} 的放光位置會因不同主體之結晶場不同而有所改變。 $4f-5d$ 間的能級躍遷遵守選擇律 (Selection Rule)，所以 $4f-5d$ 的放光強，半衰期短 ($10^{-7} \sim 10^{-8}$ 秒)。

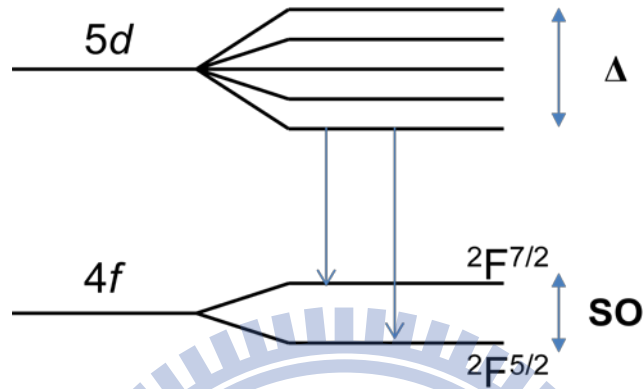


圖 1-8 結晶場與 SO 效應造成 Ce^{3+} 能階分裂示意圖

(2) 二價鎔離子 (Eu^{2+} , 基態為 $[Xe]4f^7$) [6]

Eu^{2+} 的基態為 $[Xe]4f^7$ ，最低的激發態為 $[Xe]4f^65d^1$ ，能階差約為 28000cm^{-1} 。在大部份的主體中， $4f^65d^1$ 能階易受主體結晶場影響產生分裂 (Crystal-Field Splitting) 而低於 6P_1 ，因此 $f \rightarrow f$ 間的能級躍遷並不常見， Eu^{2+} 發光源自 $d \rightarrow f$ 電子躍遷的 d 寬帶放光。因 $5d$ 軌域易受分裂受主體結晶場作用影響，摻雜 Eu^{2+} 的螢光粉放光範圍極廣，從短波長的近紫外光到長波長的紅光都有涵蓋 (圖 1-9)。隨著結晶場強度 (Δ) 增強， $5d$ 軌域能階開裂越大，發光波長產生紅位移 (Red-Shift)。 Eu^{2+} 的放光半衰期為 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 秒，相較於 Ce^{3+} 的半衰期來說長了些，主要是因 $4f^7$ 基態 $S=8$ (自旋量子數; Multiplicity)，而 $4f^65d^1$ 激發態 $S=6, 8$ ，其中電子由 $S=6$ 的激發態緩解到 $S=8$ 的基態時因違反了選擇律，

使半衰期增長。

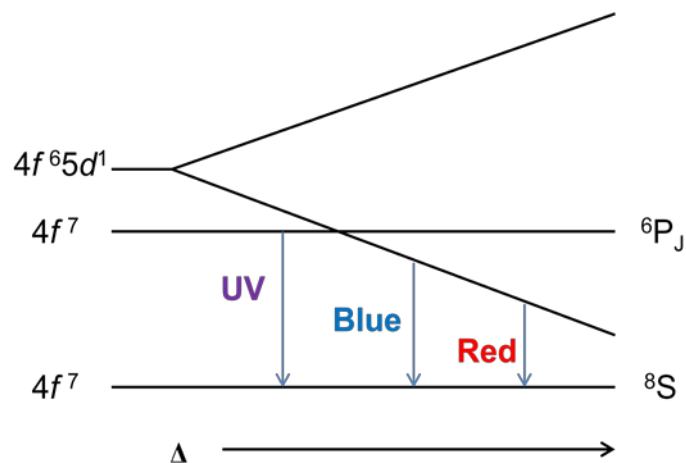




圖 1-9 結晶場效應所造成 Eu^{2+} 能階分裂示意圖

1-2-3 主體晶格效應

活化劑離子進入不同的晶體結構中，因為配位數及結晶場的不同，其所表現的發光特性也有所差異。若能夠掌握主體晶格對發光特性的影響因子，就能預測螢光材料發光的性質。在不同的主體晶格中，主要有兩種影響光譜特性的因子：一為主體共價效應 (Covalency Effect)，另一則是主體結晶場效應 (Crystal Field Effect)。主體共價效應就是所謂的電子雲擴張效應 (Nephelauxetic Effect)，即是當陰離子配位基軌域與中心金屬原子鍵結形成分子軌域時，中心金屬原子配位之陰離子種類影響其共價性。當配位陰離子電負度越小時，中心金屬原子與配位陰離子之間的共價性越大，導致電子雲擴張、中心金屬周圍的電子密度變低。由於電子間斥力減弱，使得中心金屬之電子處於更穩定的狀態，且對應的最低電子能階降低。配位基對電子雲擴張效應的

影響強弱趨勢如下：



因此當主體之共價性增加時，光譜產生紅位移。主體共價效應能階變化如圖 1-10 所示，其中  為電子雲擴散效應較弱時之能階分裂， 為電子雲擴散效應較強時之能階分裂。

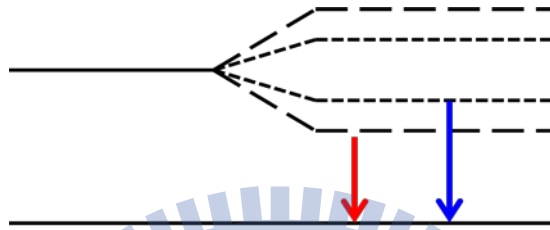


圖 1-10 電子雲擴散效應造成之能階分裂示意圖

主體結晶場效應則源自於不同的晶體結構中具有不同的結晶場強度，所以當活化劑離子在不同的主體格位中，就會呈現不同能階的分裂情形。當結晶場愈強時，能階分裂的愈大，最低激發態的能階降低，導致發光波長紅位移（圖 1-11）。

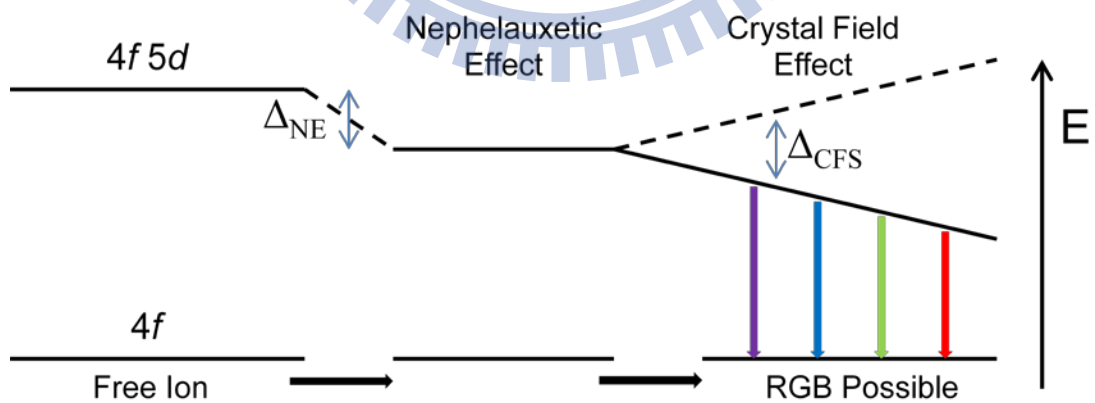


圖 1-11 共價性及結晶場造成 Eu^{2+} 能階分裂示意圖

關於結晶場的影響常利用原子的 d 軌域來作說明：五個 d 軌域在自由離子態時為具有相同能量的簡併態能階（Degenerated Energy

Level)，受到外在環境如結晶場影響時會分裂成 t_{2g} 及 e_g 兩個能態(圖 1-12)。而不同結晶場強度會造成不同能階差的分裂，進而影響電子躍遷所對應的波長。而 $4f$ 軌域能階因受填滿電子的 $5s$ 、 $5p$ 軌域之電子屏蔽作用，幾乎不受結晶場影響。

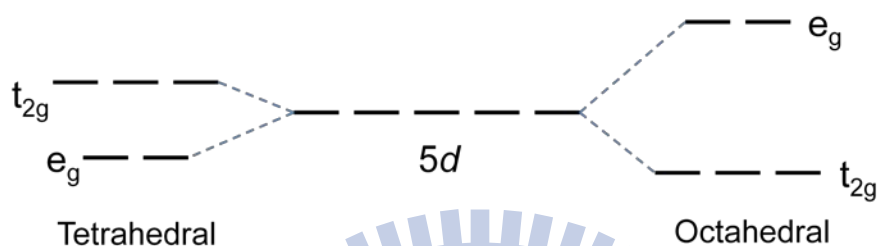


圖 1-12 $5d$ 軌域能階分裂示意圖

Setlur 等人^[7]認為在螢光材料中，共價性效應與結晶場效應對於發光中心的影響是互相競爭的。以 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 為例：當螢光粉中的 Al 由 Ga 部份取代時，主體的結晶場效應變弱，使能階分裂程度變小，導致 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 的放光產生藍位移，在此受結晶場效應主宰；但當螢光粉中的 Y 由 Tb 部份取代時，共價性增加，導致 $(Y,Tb)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 的放光產生紅位移，為共價性效應主導。

1-2-4 固態合成法 (Solid-State Reaction Method)

以金屬氧化物 (Metal Oxides) 或金屬碳酸鹽 (Metal Carbonates) 作為起始物，依其化學計量比例配製，經均勻混合研磨後，再進行熱處理與燒結，透過熱擴散的原理反應長成晶相。這是一種簡單且被廣

泛採用的技術，優點為產物結晶性高，但有粉體均勻度(Homogeneity)不佳與粒徑大小不均的問題。常用的改善方法如：研磨時利用球磨法(Ball Milling)使反應物混合均勻；但因各金屬鹽在空氣中吸收水的程度不同，可能造成金屬離子不同比例的流失；而使用溶劑的濕式混合研磨(Wet Mixing and Milling)，則因各金屬鹽溶解度不同，混合效率不佳，故其效果有限。本研究使用固態合成法，是主要因為其合成步驟簡單，儘管仍有顆粒大小不均，易導致螢光粉在塗佈上發生困難，但本研究著重在找尋新穎的螢光材料，而非將螢光粉的發光效率最佳化，所以固態法可以說是最好的選擇。

1-2-5 激發與放射光譜量測

對於 LED 螢光粉的研究而言，光致發光光譜為探討其發光特性時最基本的量測。通常使用可以放出連續波長的氙(Xenon; Xe)燈，提供 200nm 至 900nm 的有效輻射光源，另外搭配單光器

(Monochromator) 選擇所需的激發波長，以此波長激發螢光粉以獲得放射光譜圖(Emission Spectrum)。而激發光譜圖(Excitation Spectrum)則是從放射光譜圖中找出最強的峰值，再監測此峰值在不同激發波長時的強度而得。如此反覆測量，直到放射光譜與激發光譜的最強峰值相同時，即可完成光譜的量測。

1-2-6 螢光體色座標與 CIE1931 色度座標圖

就人類的視覺觀點，感覺上同樣的色彩但實際上卻可能是由不同波長的色光所混合而產生的效果，而紅、藍、綠三原色光按照不同比例的搭配，可讓我們的視覺上感受不同色彩的光，此乃光三原色原理。國際照明委員會（Commission Internationale de L'Eclairage; CIE）確定了原色當量單位，標準的白光光通量比為：

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

原色光單位確定後，白光[W]的配色關係為：

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

其中R代表紅光，G代表綠光，B代表藍光。對任意一彩色光F而言，其配色方程式為：

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

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

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

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

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

其中 $m=X+Y+Z$ ，且 $x=(X/m)$ ， $y=(Y/m)$ 與 $z=(Z/m)$ 。每一個發光波長都有特定的 r 、 g 、 b 值，將可見光區範圍的 r 值相加總合為 X ， g 值相加總合為 Y ， b 值相加總合為 Z ，因此我們可以使用 x 、 y 直角座標來表示螢光體發光的色度，此即所謂CIE 1931標準色度學系統，簡稱CIE色度座標。當量測光譜後，計算各個波長光線對光譜的貢獻，找出 x 、 y 值後，在色度座標圖（圖1-13）上標定出正確的座標位置，我們就可以定義出螢光體所發光之色彩度。

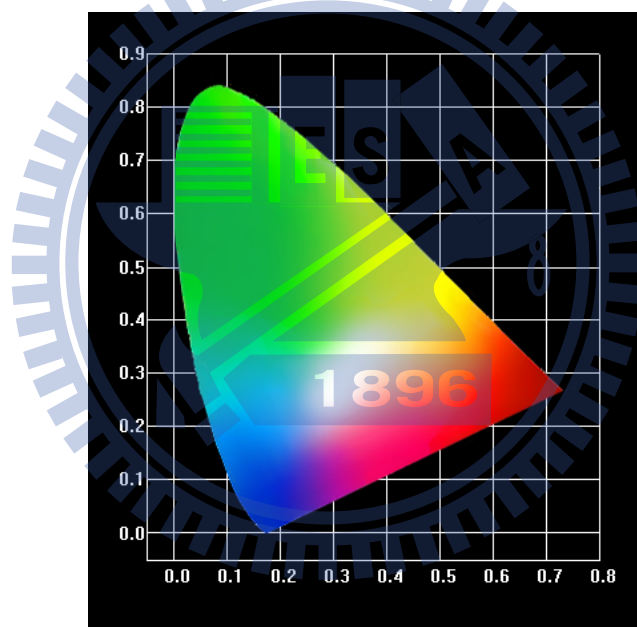


圖 1-13 CIE 1931 色度座標

1-2-7 量子效率

螢光粉的量子效率（Quantum Efficiency; QE），可由以下方程式

表示：

$$QE = \frac{\text{No. of Photons Emitted}_{[8]}}{\text{No. of Photons Absorbed}}$$

若以能量的觀點而言，則為放射總能量與吸收總能量的比值。此時可表示為：

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

其中I為強度、λ為波長、R為反射率，可由比對吸收光譜中得出反射能量大小得知。所謂優良的螢光體，量子效率約為80%或更高。測得螢光粉量子效率後與一標準樣品（通常用Rhodamine B）作比較，以測得準確的量子效率。若定義S為標準樣品，U為未知樣品，則未知樣品的量子效率為：

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

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

1-3 Ce³⁺ 或 Eu²⁺ 摻雜螢光體之文獻回顧

螢光粉之研究已有幾十年的歷史，相關的期刊文獻亦不勝枚舉，本研究著重於 Ce³⁺ 與 Eu²⁺ 摻雜螢光粉的研究。目前常見且廣為使用的 LED 螢光粉主要有鋁酸鹽（如 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺）、矽酸鹽（如 Ba₂SiO₄:Eu²⁺）、硫化物（如 SrGa₂S₄:Eu²⁺）與氮化物（如 Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺）

等。摻雜 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 的螢光粉發光具多樣性和可調性，可經由搭配不同的主體對稱性與配位環境，調控激發與放射波長，以符合白光 LED 的使用條件。

1968 年 Hoffman^[9] 在文獻中提出六配位的 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 在 254nm 激發下，最佳放光波長為 405 nm；而七配位的 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 在 254nm 激發下，最佳放光波長紅位移至 415 nm。參考表 1 中其它螢光粉配位數與放光波長的變化，可知當配位數越大， Eu^{2+} 的 5d 軌域結晶場分裂也隨之變大，造成放光波長呈紅位移的現象。

表 1 Eu^{2+} 摻雜螢光粉發光波長與配位數之關係

Host	Dopants	Emission (nm)	C.N.
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[9]	Eu^{2+}	405	6
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[9]	Eu^{2+}	415	7
$\text{Ca}_2\text{MgSiO}_6$ ^[10]	Eu^{2+}	447	6
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ^[10]	Eu^{2+}	516	8
$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ^[11]	Eu^{2+}	476	8
Sr_2SiO_4 ^[12]	Eu^{2+}	550	10

活化劑 Ce^{3+} 在扭曲八配位的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 主體中呈現黃光放射，而在八配位 YPO_4 螢光粉^[13] 主體中則發藍光。可知 Ce^{3+} 進入高對稱性的格位中會導致短波長（如：藍光）放射，反之則為長波長（如：綠至黃光）放射。

文獻中最重要硫化物的螢光材料中，最早是以 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 或 Eu^{2+} 摻雜的二元材料為主，如： CaS 、 SrS 、 BaS 與 ZnS 等，其放光波長

涵蓋了整個可見光範圍（可參考圖 1-14）。而摻雜了稀土離子的三元硫化物 M_2SiS_4 ($M=Ca, Ba$)^[14]則有比商用螢光粉 YAG 更寬的激發範圍（圖 1-15）。

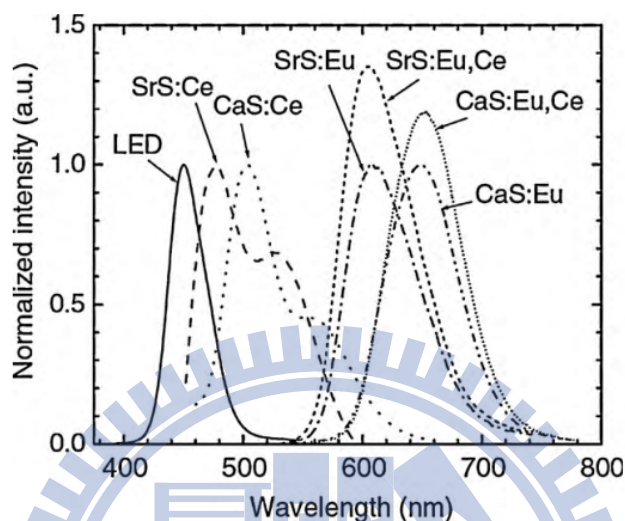


圖 1-14 摻雜稀土之二元硫化物放光光譜^[15]

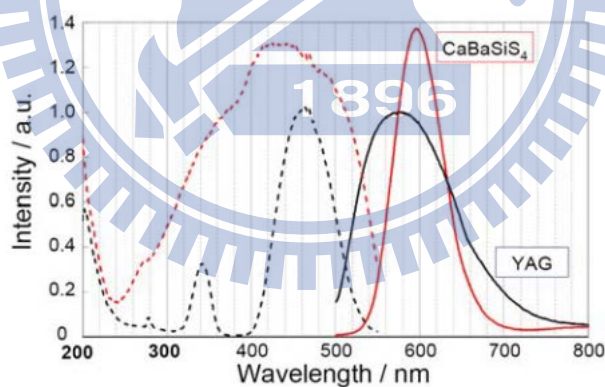


圖 1-15 $CaBaSiS_4:Eu^{2+}$ 與 YAG 比較光譜^[14]

許多以氧化物為主體的螢光粉，激發波長偏短，不利應用於藍光 LED 晶片（420-480 nm）製作白光 LED，若改以等電子結構的硫化物為螢光粉主體則能使激發與放光波長紅位移，更符合白光 LED 的需求。例如 $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ ^[16] 螢光粉最佳激發波長為 410 nm，410 nm

之後激發效率急劇下降，而 $\text{Ba}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉在 400 nm 到 500 nm 之間都有很好的吸收，更適合為白光 LED 所用。

本研究室吳昀錚學長博士論文中曾報導並探討了三種白光 LED 用鈰離子激活氟硫化物螢光粉： $\text{Y}_2\text{AEF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{AE} = \text{Ca}, \text{Sr}$)^[17]、 α -YFS: Ce^{3+} ^[18] 及 β -YFS: Ce^{3+} ^[19] 之製備及發光特性與其在近紫外白光 LED 製作上之應用，上述螢光粉皆可使用紫外光與藍光激發，放射出藍至橘紅色光。

1-4 氟硫化物與氟氧硫化物螢光體之設計原則

雖然硫化物的化學穩定性較氧化物稍差，但作為白光 LED 螢光粉，上述硫化物具有較寬廣的激發波段與較低的合成溫度等優點。為提高螢光粉的化學穩定性，同時擁有較長與較廣激發波長的優點，因此本研究選用的主體化學組成為氟硫化物與氟氧硫化物，再摻雜活化劑 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 為研究對象。考慮活化劑摻雜後電荷平衡問題，主體通常需包含正二價或正三價的金屬離子，同時為避免摻雜活化劑造成主體結構嚴重扭曲變形，所選金屬離子半徑應與活化劑離子半徑相近。

第二章 實驗方法

2-1 實驗藥品

(1) 氟化鈣 CaF_2 (Calcium Fluoride)

Strem Chemicals, Inc., 99.95%

(2) 硫化鈣 CaS (Calcium Sulfide)

Sigma-Aldrich Co. LLC., 99.9%

(3) 氟化鈰 CeF_3 (Cerium Fluoride)

Sigma-Aldrich Co. LLC., 99.99%

(4) 氟化鎔 EuF_2 (Europium(II) Difluoride)

Sigma-Aldrich Co. LLC., 99.9%

(5) 氟化鑷 LaF_3 (Lanthanum Fluoride)

Prochem, 99.9%

(6) 氟化鋇 SrF_2 (Strontium Fluoride)

Sigma-Aldrich Co. LLC., 99.99%

(7) 硫化鋇 SrS (Strontium Sulfide)

Strem Chemicals, Inc., 99.9%

(8) 氧化鈮 Y_2O_3 (Yttrium Oxide)

Sigma-Aldrich Co. LLC., 99.9%

(9) 氟化鈮 YF_3 (Yttrium Fluoride)

Sigma-Aldrich Co. LLC., 99.9%

(10) 硫化鈮 Y_2S_3 (Yttrium Sulfide)

Sigma-Aldrich Co. LLC., 99.9%

(11) 氫氣 H₂ (Hydrogen)

洽隆企業有限公司，99.9%

(12) 氧氣 O₂ (Oxygen)

洽隆企業有限公司，99.9%

(13) 石英管 (Quartz Tubes)

GM Associates, Inc. ID/9 mm, OD/11 mm, LG/4 ft

2-2 儀器設備

(1) 手套箱 (Glovebox)

使用德國 MBraun 公司生產之手套箱，型號為 Labstar 50。手套箱內填充洽隆企業有限公司生產之高純度氫氣 (99.995%)。

(2) 箱型高溫爐組 (High Temperature Furnaces)

使用新店市陵勝企業有限公司生產的箱型爐，爐體內加熱空間約為 7,056 cm³，配備 Eurotherm 818P 型溫控器及矽化鉬加熱元件，最高溫度可達 1,700 °C

(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 1.5405 Å 的 K α X射線，量測時之操作電流為 40mA。掃描範圍之 2θ 值為 10 至 80 度，

掃描模式為 $2\theta/\theta$ ，掃描速率為每分鐘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，型號為 SpexFluorolog-3 之螢光光譜儀，另搭配 450W 氙氣燈源與 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。

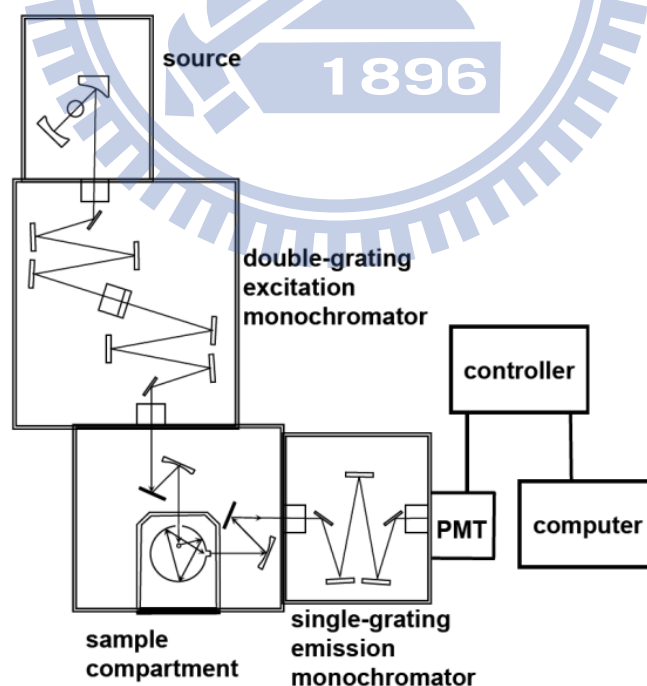


圖 2-1 螢光光譜儀構造示意圖

(5) 紫外-可見光光譜儀 (UV-Visible Spectrophotometer)

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

(6) 變溫加熱器

本研究所量測的變溫光譜所使用的加熱器是由宗豪科技股份有限公司所製造，其加熱範圍為室溫至 300°C。使用時加裝在螢光光譜儀 SpexFluorolog-3 上，以達量測變溫光譜之目的。

(7) 色彩分析儀 (Color Analyzer)

使用日本 LAIKO 公司所製 DT-100 Color Analyzer，搭配螢光光譜儀即可測得輝度、對比度、閃爍以及色度。另以工業技術研究院量測技術研究中心葉迎春博士所撰寫之色度座標分析軟體，將樣品量測所得之螢光光譜圖中強度對波長關係，利用該軟體計算各螢光體的色度座標 (x, y) 值。

2-3 實驗步驟

因本研究中所使用的反應物(如：金屬硫化物與氟化物等)，大多具有對空氣或水敏感性 (Air/Water-Sensitive)，在實驗過程中需將空氣與水的影響降到最低。實驗所使用之藥品皆預先放置於充滿氮氣的手套箱中保存，避免氧化或潮解現象發生。而實驗所需之器材在實驗時放入手套箱中，並於手套箱內完成藥品之秤量與研磨，接著將藥品置入石英玻璃管套件中後由手套箱中取出。接著利用真空系統將石英玻璃管內氣體抽走，使管內壓力達到 10^{-3} torr 左右，再用氫氧焰將石英玻璃管密封，最後送入高溫爐中進行固態燒結 (Firing) 即可得到產物，以上之實驗流程稱為石英玻璃管封管法。

實驗所得之螢光粉從密封石英玻璃管中取出後，需先經 X 光繞射儀檢測所得晶相後，再利用螢光光譜儀等儀器進行發光特性與熱消光特性等後續研究工作。

2-3-1 $\text{Y}_3\text{S}_2\text{OF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 螢光材料之合成與特性鑑定

於手套箱中，依化學劑量秤取起始物 Y_2O_3 、 Y_2S_3 、 YF_3 及 CeF_3 ，並充分研磨，均勻混合後置於石英玻璃管中



利用真空系統將石英玻璃管內壓力抽至 10^{-3} torr 左右，接著將石英玻璃管在動態真空下密封，置於高溫爐內 850°C 至 1000°C 下進行 8 小時燒成，之後自然冷卻至室溫後取出



將燒成所得之螢光粉研磨後進行 X 光粉末繞射與結構分析、螢光光譜與全反射光譜量測及螢光熱淬滅效應鑑定

2-3-2 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ (或 Eu^{2+}) 螢光材料之合成與特性鑑定

於手套箱中，依化學劑量秤取起始物 La_2S_3 、 LaF_3 、 CaS 、 CaF_2 、 CeF_3 (或 EuF_2)，並充分研磨，均勻混合後置於石英玻璃管中



利用真空系統將石英玻璃管內壓力抽至 10^{-3} torr 左右，接著將石英玻璃管在動態真空下密封，置於高溫爐內 1000°C 至 1200°C 下進行 8 小時燒成，之後自然冷卻至室溫後取出



將燒成所得之螢光粉研磨後進行 X 光粉末繞射與結構分析、螢光光譜與全反射光譜量測及螢光熱淬滅效應鑑定

2-3-3 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ (或 Eu^{2+}) 螢光材料之合成與特性鑑定

於手套箱中，依化學劑量秤取起始物 La_2S_3 、 LaF_3 、 SrS 、 SrF_2 、 CeF_3 (或 EuF_2)，並充分研磨，均勻混合後置於石英玻璃管中



利用真空系統將石英玻璃管內壓力抽至 10^{-3} torr 左右，接著將石英玻璃管在動態真空下密封，置於高溫爐內 1000°C 至 1200°C 下進行 8 小時燒成，之後自然冷卻至室溫後取出



將燒成所得之螢光粉研磨後進行 X 光粉末繞射與結構分析、螢光光譜與全反射光譜量測及螢光熱淬滅效應鑑定

第三章 主體晶體結構簡介

3-1 $Y_3S_2OF_3$ 晶體結構簡介

$Ln_3S_2OF_3$ ($Ln = La, Ce$) 晶體結構最早由 D. Pauwels^[20] 等人在 2002 年發表於期刊中，2009 年時 T. Schleid 發表了 $Er_3S_2OF_3$ ^[21] 的等電子結構。由於 Y^{3+} 與 Er^{3+} 離子大小相差不大，故本研究選用與 $Er_3S_2OF_3$ 晶體結構相似的 $Y_3S_2OF_3$ 為主體，並摻雜活化劑 Ce^{3+} 以合成螢光粉。表 2 中顯示 $Y_3S_2OF_3$ 之晶系與相關晶格常數等參數。

表 2 $Y_3S_2OF_3$ 晶格常數

Crystal system	Orthorhombic
Formula units	Z=4
Space group	Ccce (No.68)
Lattice parpmeters (in Å)	a 5.348(4)* b 18.904(9)* c 5.414(5)* α 90° β 90° γ 90°
Volume (in Å ³)	547.3(6)*

*Obtained by cell refinement.

$Y_3S_2OF_3$ 為斜方晶系 (Orthorhombic)，其單位晶格如圖 3-1 所示，其中 O^{2-} 與 F 填佔相同位置。金屬離子 Y^{3+} 填佔兩種不同格位，如圖 3-2：

(a) Y1，配位數 8；(b) Y2，配位數 9。

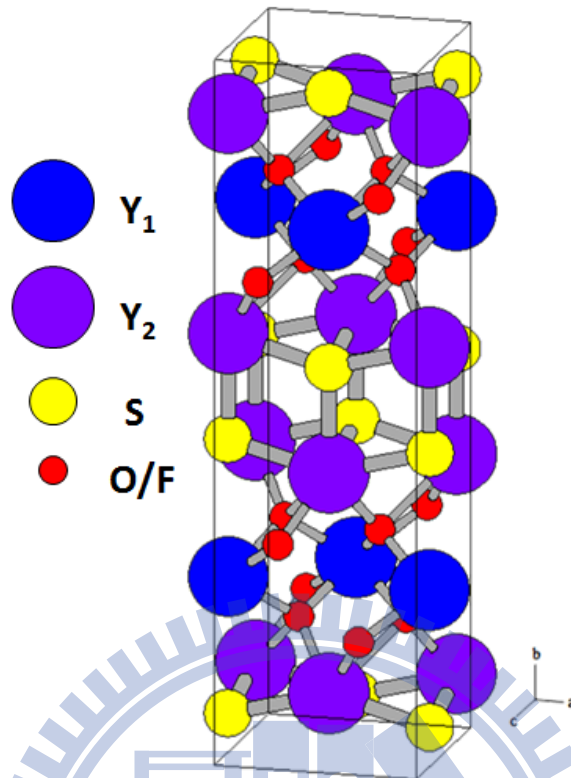


圖 3-1 $Y_3S_2OF_3$ 晶體結構示意圖

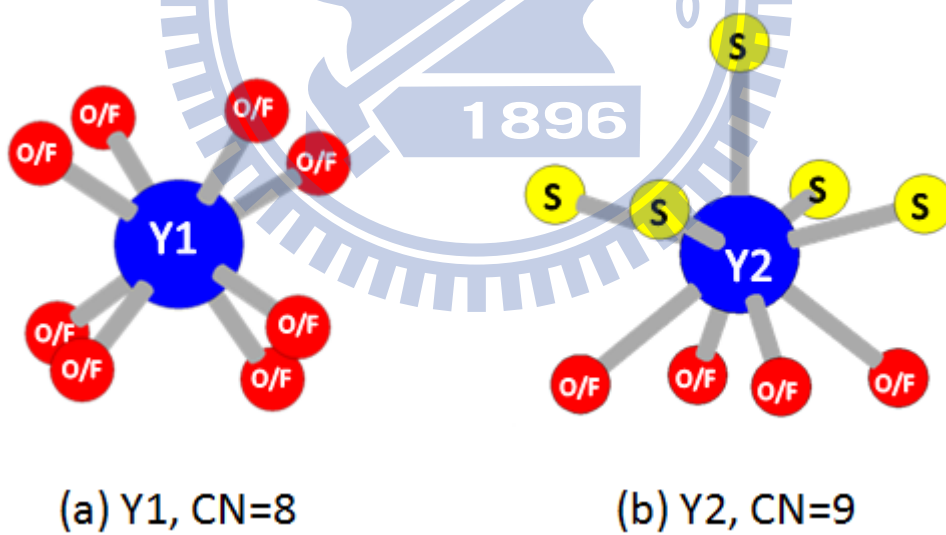


圖 3-2 $Y_3S_2OF_3$ 中 Y^{3+} 配位環境示意圖

3-2 $\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2$ (M=Ca, Sr) 晶體結構簡介

$\text{Ln}_2\text{MF}_4\text{S}_2$ (Ln=Sm, Ce; M=Ca, Sr) 晶體結構最早在 2001 年由 A. Demourgues^[22] 所發表，作為色料 (Pigments) 使用。因 La^{3+} 與 Ce^{3+} 離子大小相差不多，除晶格常數外，晶體結構並無明顯差異，故可合成等電子結構的 $\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2$ (M=Ca, Sr) 並摻雜活化劑 Ce^{3+} 。晶體結構相關數據可參考表 3。

表 3 $\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2$ (M=Ca, Sr) 晶格常數之比較

	$\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$	$\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$
Crystal system	Tetragonal	
Formula units	Z=2	
Space group	I4/mmm (No. 39)	
Lattice parameters (in Å)	a 4.009(2)* b 4.009(2)* c 19.4596(5)* α 90° β 90° γ 90°	4.110(2)* 4.110(2)* 19.7034(2)*
Volume (in Å ³)	312.7(2)*	332.8(2)*

*Obtained by cell refinement.

$\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2$ (M=Ca, Sr) 為四方晶系 (Tetragonal)，具有高對稱性，其單位晶格結構如圖 3-3 所示。圖中可看到晶格中金屬離子 La^{3+} 與 $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 填佔相同的兩種格位，如圖 3-4 所示：(a) M1，配位數 9；(b) M2，配位數 8。

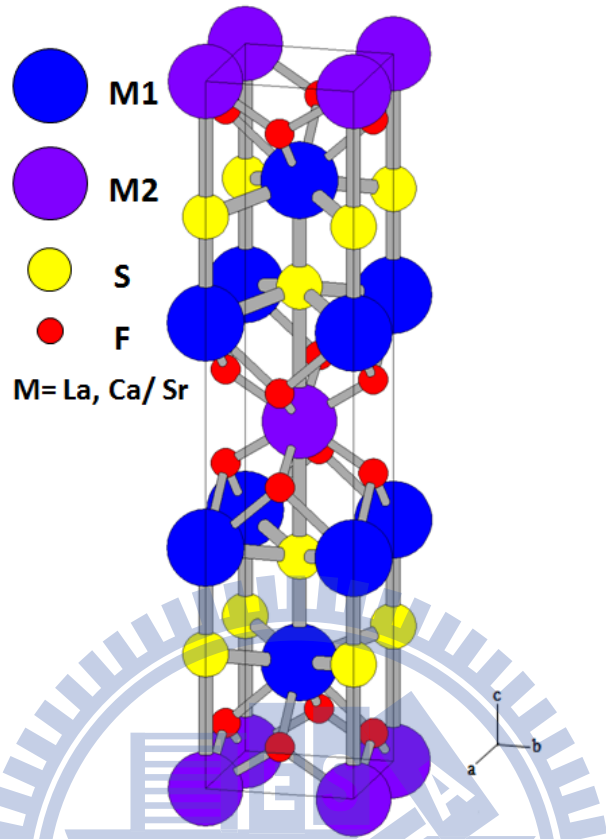


圖 3-3 $\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2$ 晶體結構示意圖

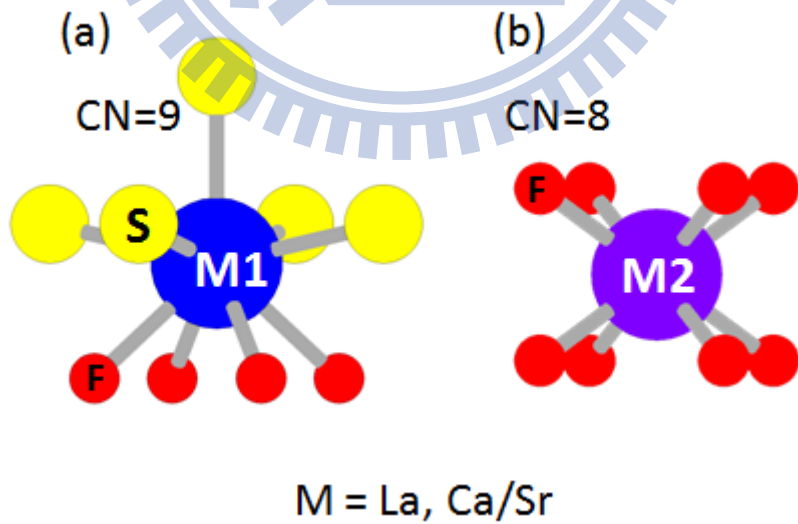


圖 3-4 $\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) 中 M1 與 M2 離子配位環境示意圖

第四章 結果與討論

4-1 主體合成、X 光繞射圖譜分析與晶相鑑定

本研究成功合成 $Y_3S_2OF_3:Ce^{3+}$ 、 $La_2CaF_4S_2:Ce^{3+}$ (或 Eu^{2+}) 與 $La_2SrF_4S_2:Ce^{3+}$ (或 Eu^{2+}) 等三系列氟硫化物與氟氧硫化物螢光體。以下將討論不同製程條件下(如：燒結溫度、時間、活化劑摻雜比例)，所得產物的 X 光繞射圖譜之晶相與晶格參數之變化。

4-1-1 $Y_3S_2OF_3$ 之 X 光繞射圖譜分析與晶相鑑定

依化學劑量秤取 Y_2O_3 、 Y_2S_3 、 YF_3 及 CeF_3 等起始物，於 $850^\circ C$ 至 $1000^\circ C$ 的溫度下，經過 8 小時燒結合成 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_3S_2OF_3$ 。圖 4-1 顯示不同合成溫度下所測得的 X 光繞射圖譜中，可發現在 $850^\circ C$ 至 $1000^\circ C$ 的溫度範圍內都能得到純相，其中 $1000^\circ C$ 燒結條件下所得產物的 X 光繞射峰有寬化現象，且繞射峰強度明顯較低。若將 X 光繞射圖譜放大，進一步比較 2θ 角 26.5° 至 28° 間的最強繞射峰(如圖 4-2 所示)，則可發現 $1000^\circ C$ 燒結所得產物結晶性較差，而 $850^\circ C$ 至 $950^\circ C$ 燒結所得產物之結晶性並無太大差異。如圖 4-3，若以 $900^\circ C$ 燒結， Ce^{3+} 摻雜濃度從 0.8 mole% 增加至 1.5 mole% 時都能獲得純相。詳細詳細 Miller 指數標定之 X 光繞射圖譜如圖 4-4 所示。

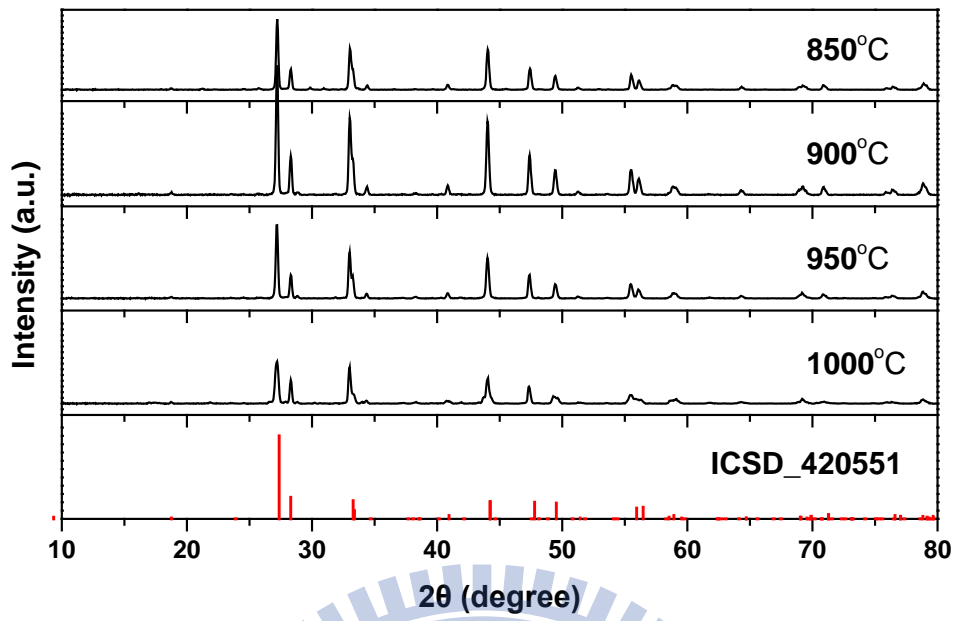


圖 4-1 不同燒結溫度所製備 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_3S_2OF_3$ X 光繞射圖譜之比較

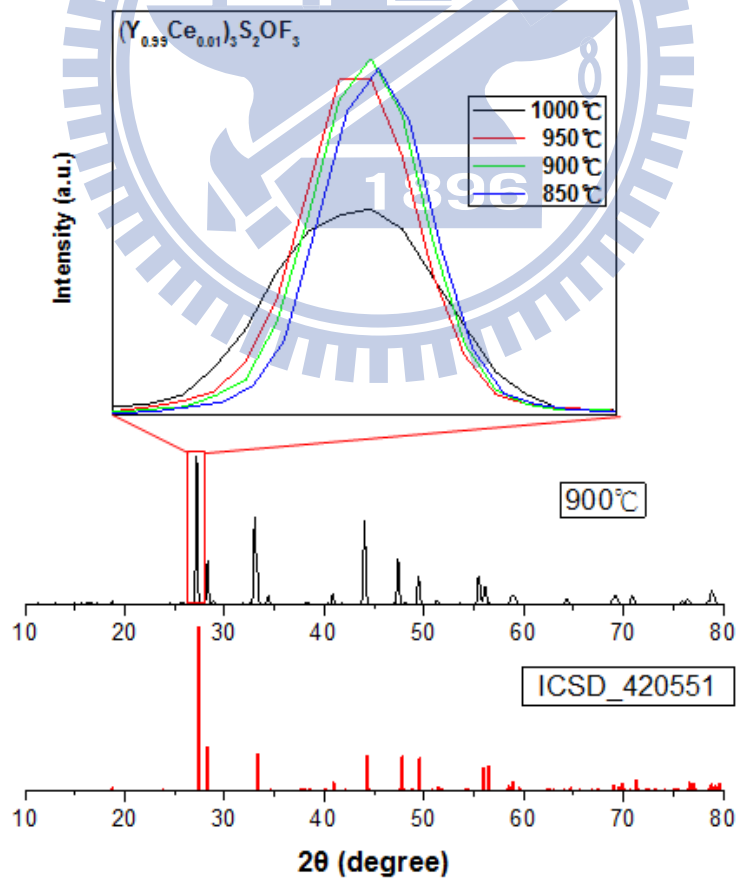


圖 4-2 不同燒結溫度下 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_3S_2OF_3$ X 光繞射峰強度之比較

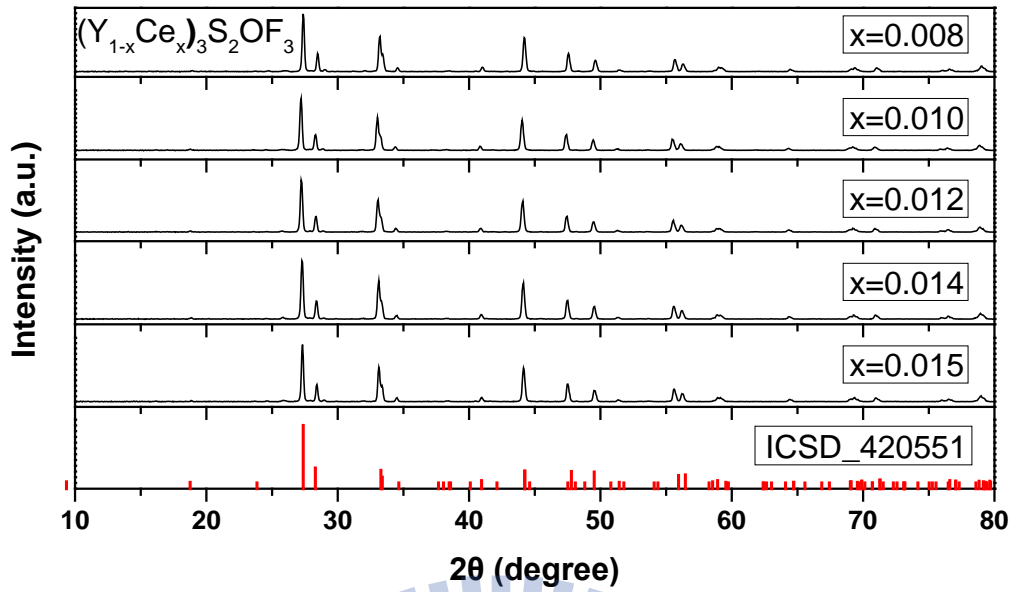


圖 4-3 不同濃度 $(Y_{1-x}Ce_x)_3S_2OF_3$ X 光繞射圖譜之比較

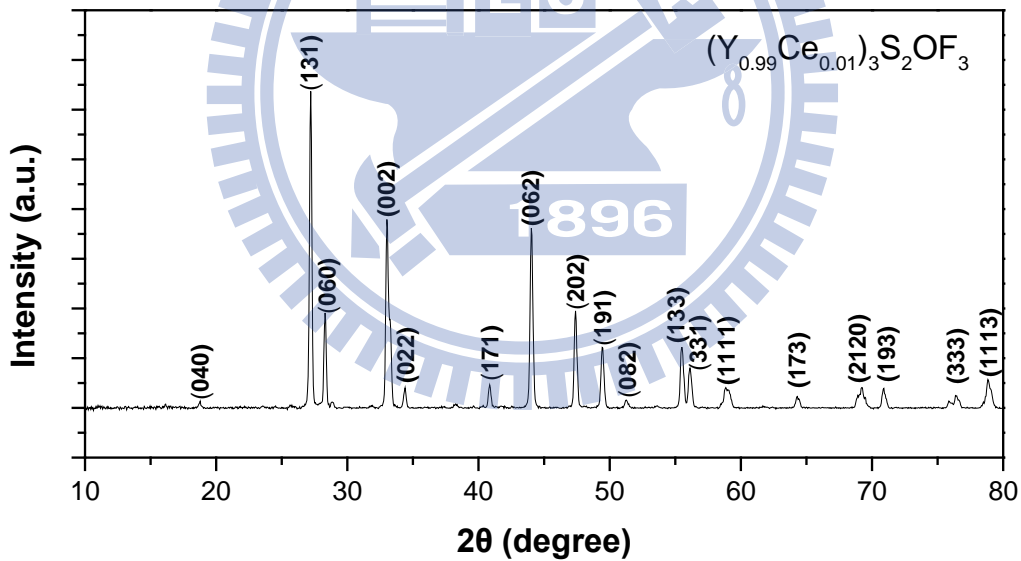


圖 4-4 Miller 指數標定 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_3S_2OF_3$ 之 X 光繞射圖譜

雖然 Ce^{3+} 離子大小大於 Y^{3+} ，但因 Ce^{3+} 摻雜濃度不高，X 光繞射峰並無顯著偏移，因此藉由 Celref Version 3 軟體精算其晶格常數 a 、 b 與 c 與體積變化。詳細數據可參考表 4。其中晶格常數 a 、 b 與 c

並無規律改變，是由於 Ce^{3+} 摻雜時在兩種格位中所佔比例不固定的緣故，但隨著 Ce^{3+} 摻雜濃度的提升，單位晶格體積也隨之增加，由此可知 Ce^{3+} 離子確實有進入晶格中。圖 4-5 Ce^{3+} 摻雜濃度與體積變化關係中顯示固溶液確實形成。

表 4 $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 晶格常數與 Ce^{3+} 摻雜量之關係

		$(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{S}_2\text{OF}_3$			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
x=	0.000	5.3619(4)	18.930(8)	5.370(3)	545.0(3)
	0.005	5.413(3)	18.890(9)	5.364(3)	548.5(5)
	0.008	5.417(3)	18.910(9)	5.362(3)	549.2(5)
	0.010	5.369(3)	18.907(9)	5.425(2)	550.7(4)

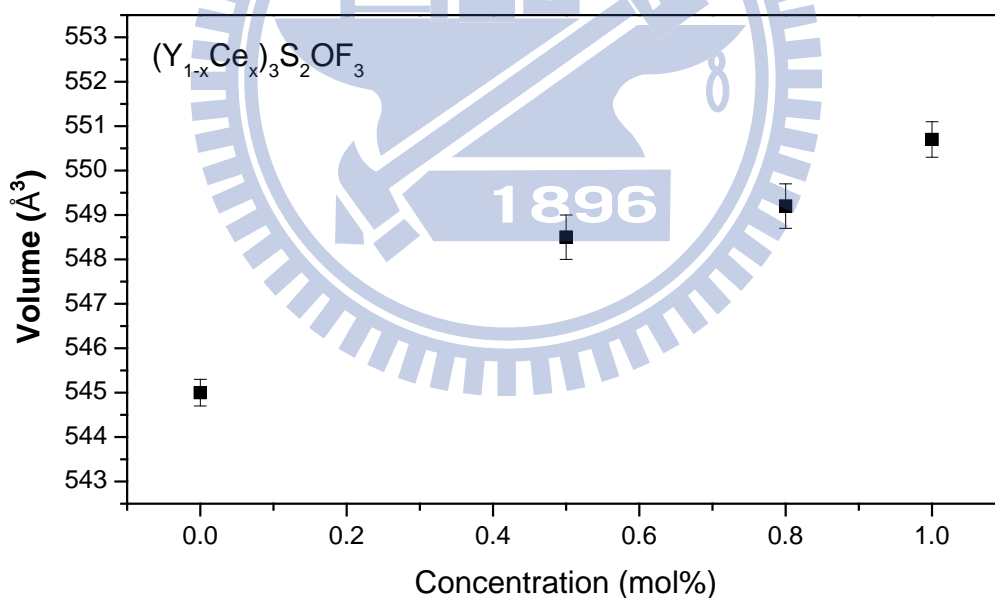


圖 4-5 $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 晶格體積與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係

4-1-2 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之 X 光繞射圖譜分析與晶相鑑定

化學劑量秤取 LaF_3 、 La_2S_3 、 CaF_2 、 CaS 、 CeF_3 及 EuF_2 等起始物，於 1050°C 至 1150°C 的溫度下，經過 8 小時燒結合成 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}$ 或 Eu^{2+})。圖 4-6 為不同溫度合成產物之 X 光繞射圖譜，可發現在 1050°C 至 1150°C 的溫度範圍內都有 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 主相產生，但其中 1050°C 與 1100°C 燒結條件所得產物中仍有雜相存在，若將溫合成溫度提升至 1150°C 就能得到純相。如圖 4-7 與圖 4-8，若以 1150°C 合成不同摻雜濃度之 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Ln}$ ， Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 摻雜濃度從 1 mole% 增加至 5 mole% 時都能獲得純相。詳細 Miller 指數標定 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之 X 光繞射圖譜如圖 4-9 所示。

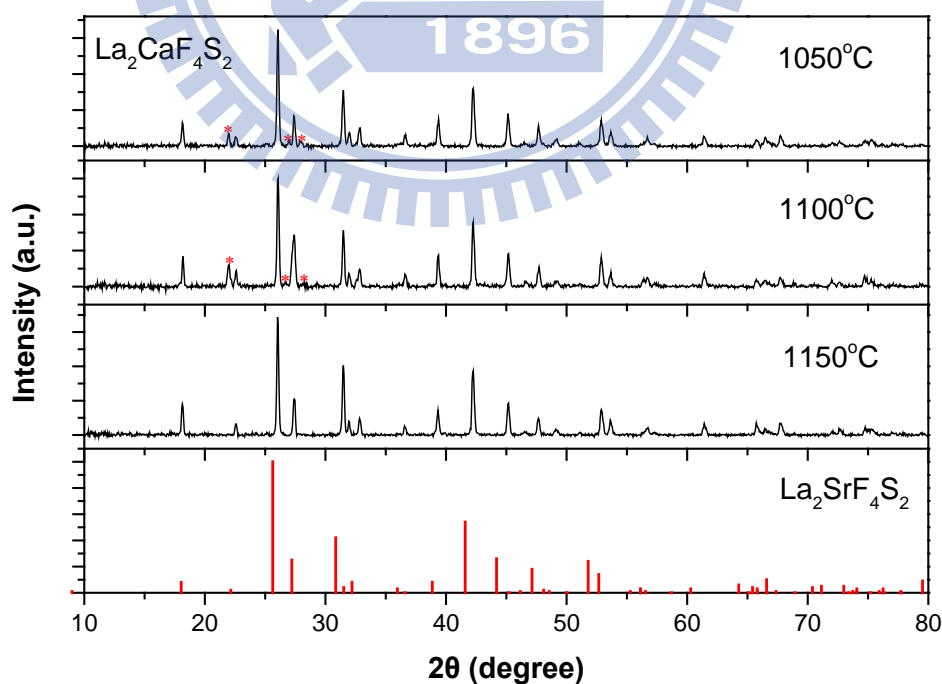


圖 4-6 不同燒結溫度所製備 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ X 光繞射圖譜之比較

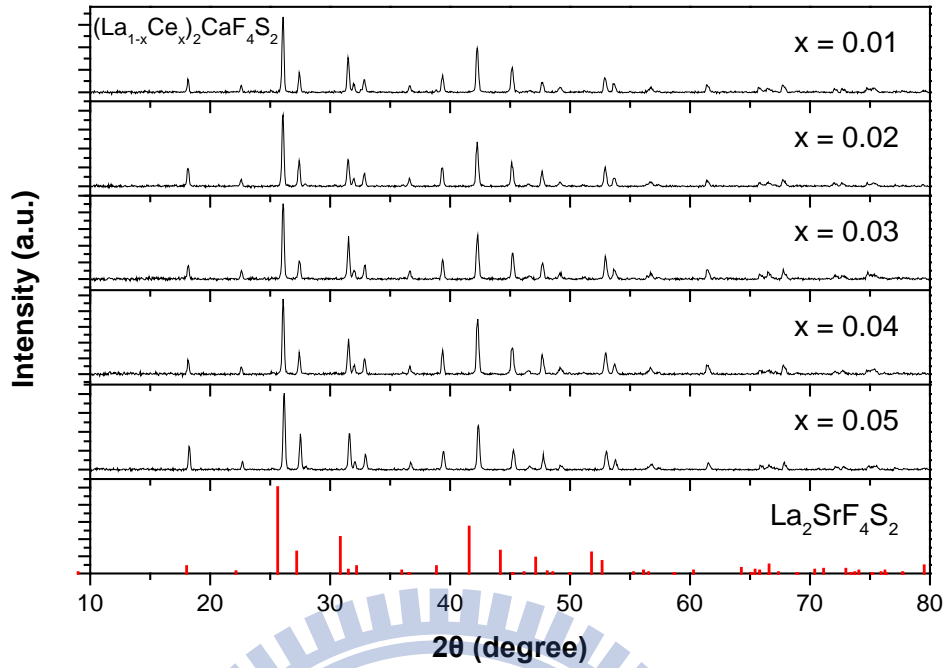


圖 4-7 不同濃度 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ X 光繞射圖譜之比較

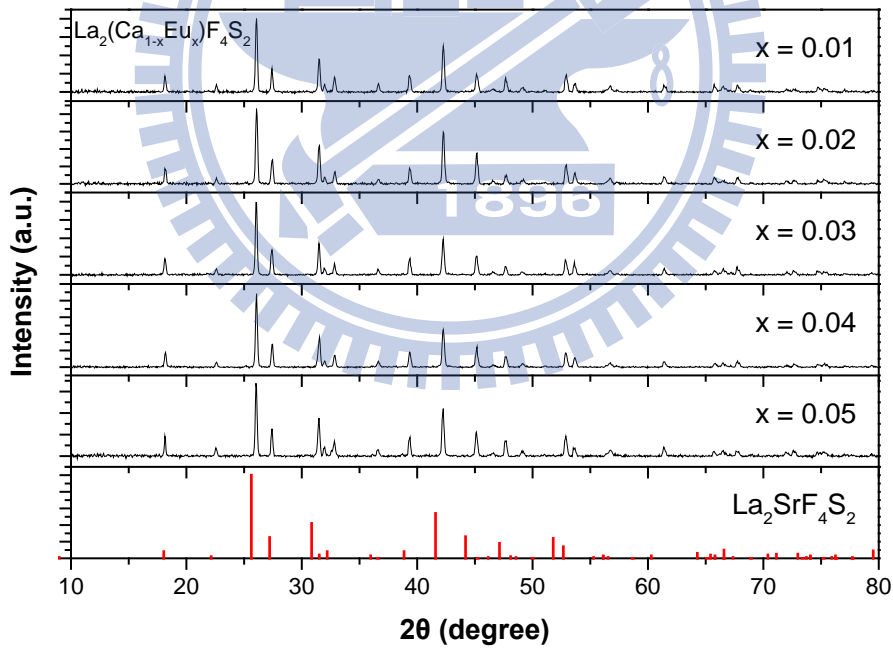


圖 4-8 不同濃度 $\text{La}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ X 光繞射圖譜之比較

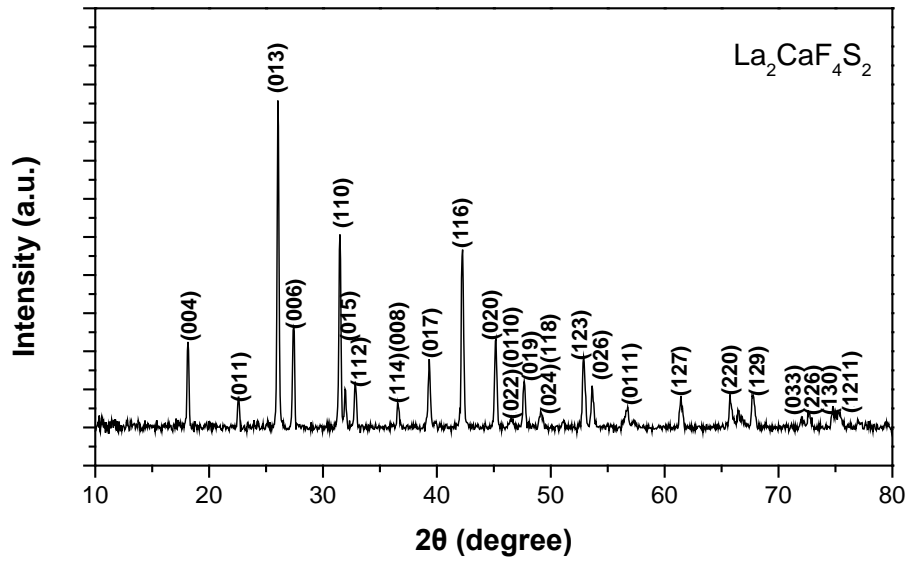


圖 4-9 Miller 指數標定 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之 X 光繞射圖譜

雖然 Ce^{3+} 離子大小略小於 La^{3+} ，但 Ce^{3+} 摻雜濃度不高，X 光繞射峰並無顯著偏移，表 5 為由 Celref Version 3 軟體精算所得 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之晶格常數與體積變化。其中晶格常數 a 、 b 與 c 大致呈微幅下降趨勢，隨著 Ce^{3+} 摻雜濃度的提升，其單位晶格體積也隨之減小，由此可知 Ce^{3+} 離子確實有進入晶格中並形成固溶液。圖 4-10 顯示 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 晶格體積與 Ce^{3+} 摻雜濃度之相互關係。

表 5 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 晶格常數與 Ce^{3+} 摻雜量之關係

		$(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
$x=$	0.00	4.015(2)	4.015(2)	19.5039(2)	314.4(2)
	0.01	4.015(2)	4.015(2)	19.5017(2)	314.4(2)
	0.02	4.013(1)	4.013(1)	19.4872(2)	313.4(1)
	0.03	4.009(2)	4.009(2)	19.4810(2)	313.1(2)
	0.04	4.005(2)	4.005(2)	19.4747(2)	312.4(2)
	0.05	4.005(1)	4.005(1)	19.4633(2)	312.2(1)

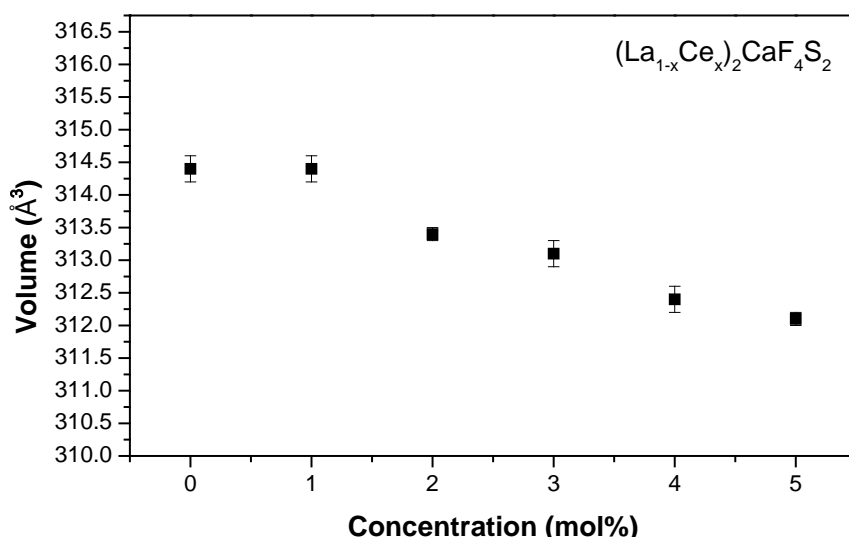


圖 4-10 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 晶格體積與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係

表 6 為由 Celref Version 3 軟體精算所得 $\text{La}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 之晶格常數與體積變化。其中晶格常數 a 、 b 、 c 與單位晶格體積隨著 Eu^{2+} 離子摻雜濃度並無太大變化。雖然 Eu^{2+} 離子半徑較 Ca^{2+} 稍大，單位晶格體積應隨著摻雜濃度增加而變大，但因離子半徑 $\text{Eu}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Eu}^{3+}$ ，摻雜 Eu 可能含有少量離子半徑較小的 Eu^{3+} ，且摻雜過於微量，使得單位晶格體積並無明顯變化。圖 4-11 顯示 $\text{La}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 晶格體積與鎔離子摻雜濃度之關係。

表 6 $\text{La}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 晶格常數與 Eu^{2+} 摻雜量之關係

		$\text{La}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
x=	0.00	4.015(2)	4.015(2)	19.5039(2)	314.4(2)
	0.01	4.014(2)	4.014(2)	19.5108(2)	314.4(2)
	0.03	4.015(2)	4.015(2)	19.5003(2)	314.3(2)
	0.05	4.015(2)	4.015(2)	19.5034(2)	314.4(2)

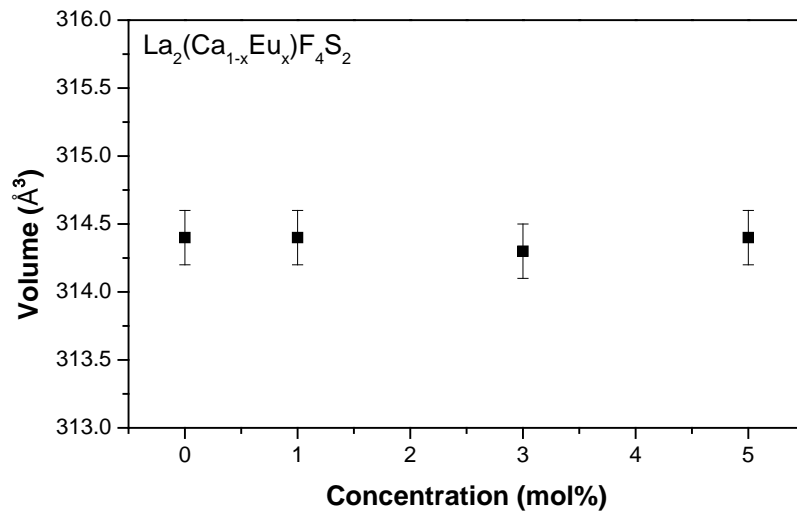
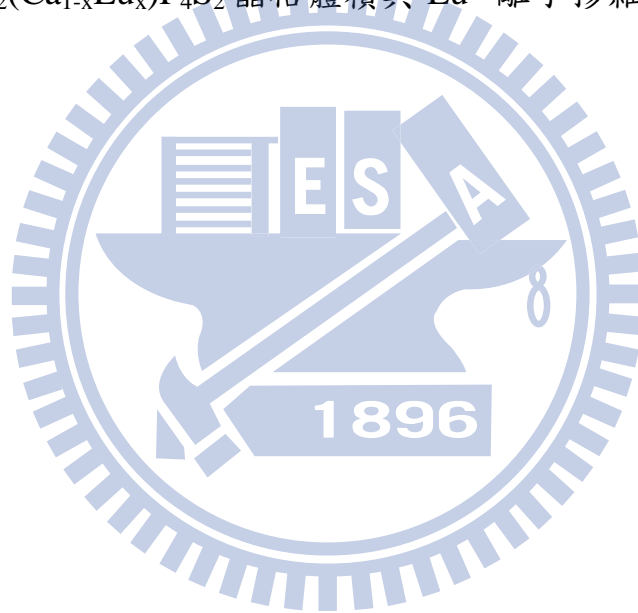


圖 4-11 La₂(Ca_{1-x}Eu_x)F₄S₂ 晶格體積與 Eu²⁺ 離子摻雜濃度之關係



4-1-3 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之 X 光繞射圖譜分析與晶相鑑定

化學劑量秤取 LaF_3 、 La_2S_3 、 SrF_2 、 SrS 、 CeF_3 及 EuF_2 等起始物，於 1050°C 至 1150°C 的溫度下，經過 8 小時燒結可合成 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}$ 或 Eu^{2+})。圖 4-12 顯示合成溫度 1050°C 至 1150°C 範圍內，都有主相 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ln}$ 生成，但於 1050°C 與 1100°C 燒結所得產物中仍有些許雜相存在，若將合成溫度提升至 1150°C 就能得到純相。圖 4-13 與圖 4-14 分別為 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 與 $\text{La}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2\text{X}$ 光繞射圖譜之比較，若於 1150°C 合成，則 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 摻雜濃度從 0.5 mole% 增加至 10 mole% 時都能獲得純相。 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之繞射圖譜 Rietveld 精算結果可參考圖 4-15， $R_p = 11.14\%$ ， $R_{wp} = 4.45\%$ ， $\chi^2 = 0.36$ ，晶體詳細 X 光繞射峰與 Miller 指數 (hkl) 之對照可參考圖 4-16。

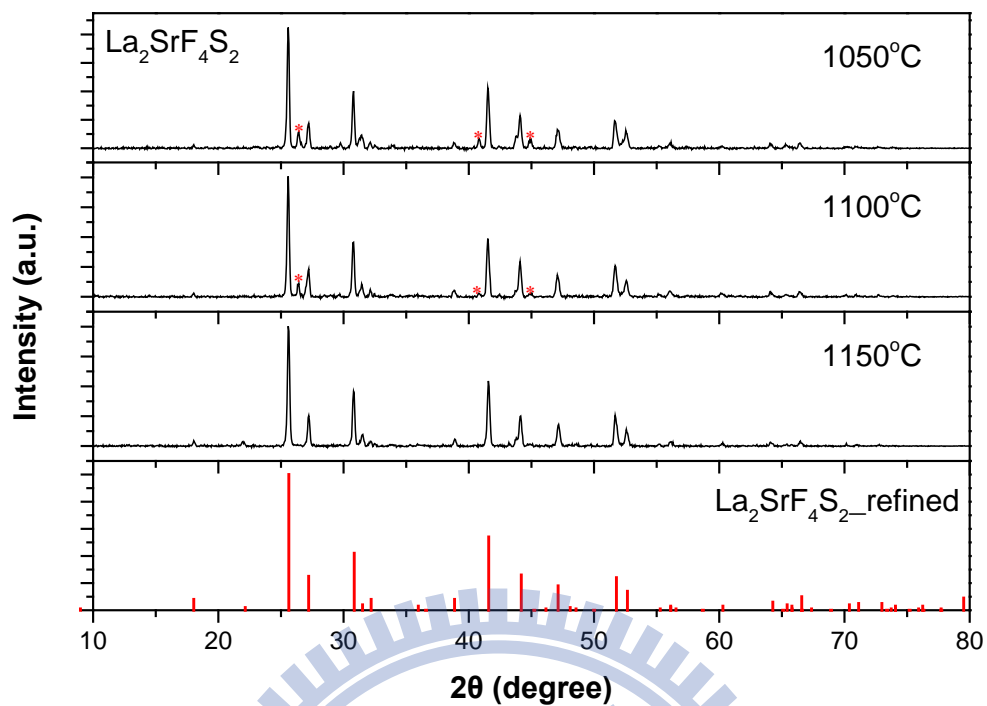


圖 4-12 不同燒結溫度所合成 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之 X 光繞射圖譜

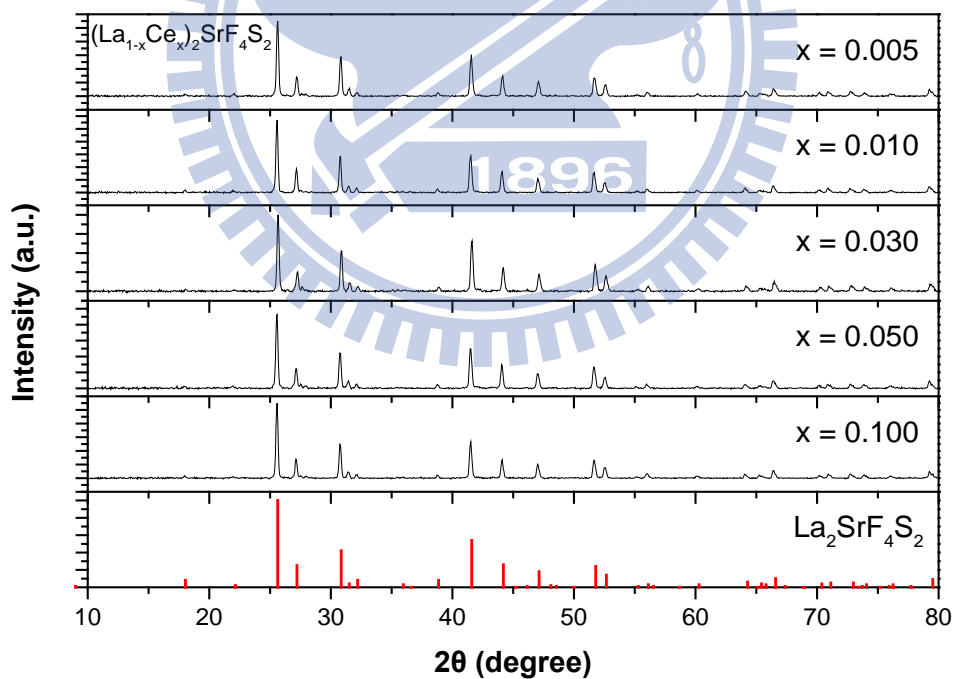


圖 4-13 不同濃度 Ce^{3+} 離子摻雜 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ X 光繞射圖譜之比較

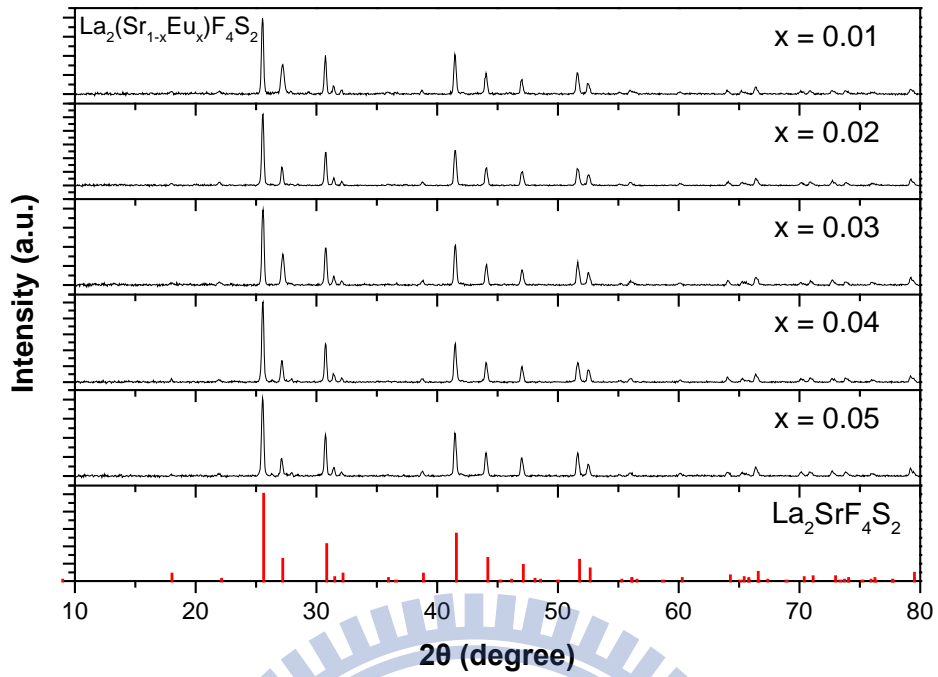


圖 4-14 不同濃度 Eu^{2+} 離子摻雜 $\text{La}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ X 光繞射圖譜之比較

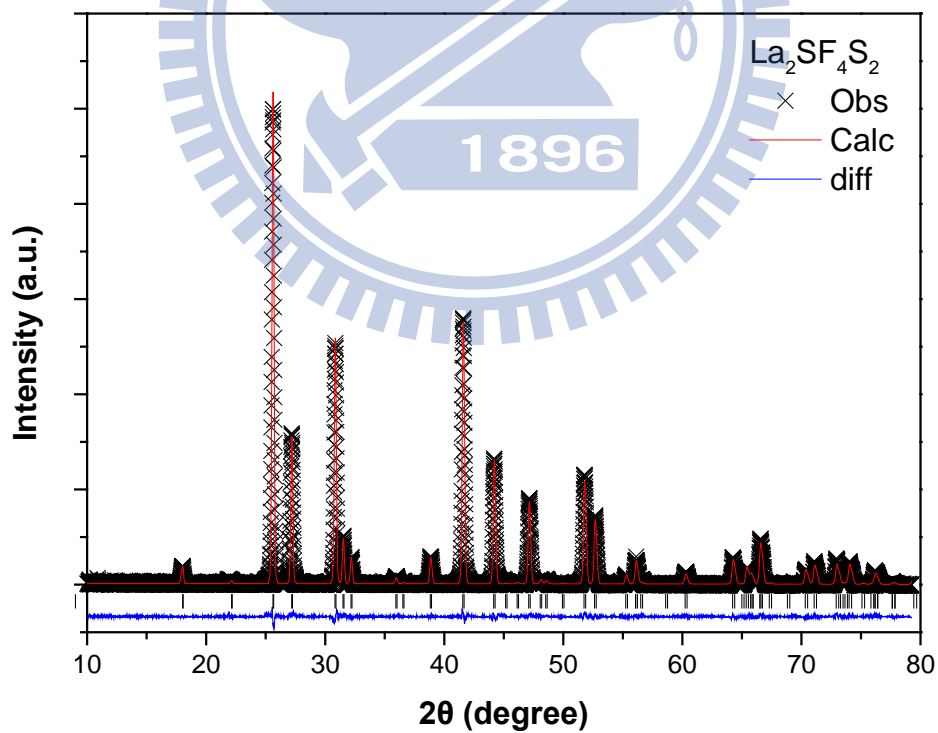


圖 4-15 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之 Rietveld 精算結果圖

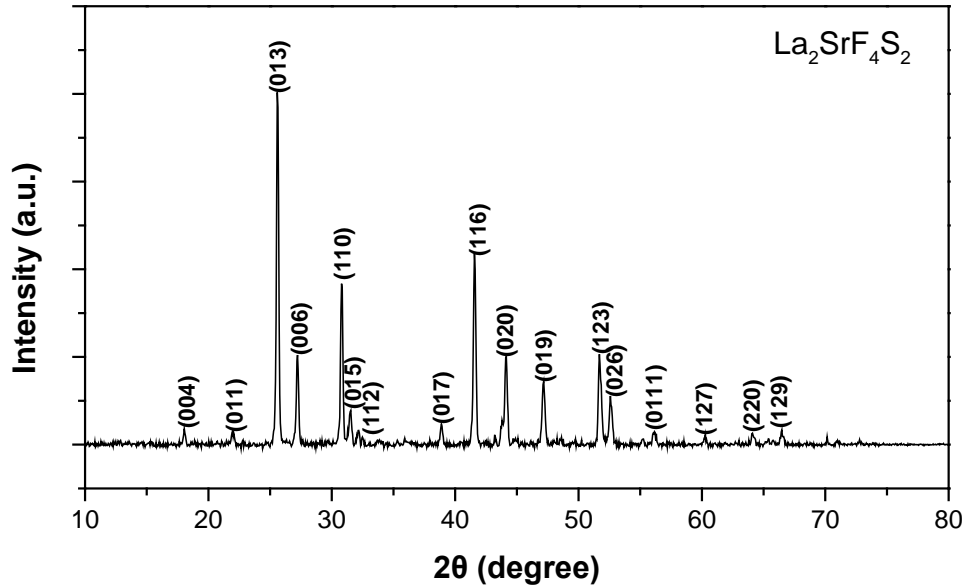


圖 4-16 Miller 指數標定 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之 X 光繞射圖譜

在 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 螢光粉中，雖然摻雜之 Ce^{3+} 離子大小略小於 La^{3+} ，但 Ce^{3+} 摻雜濃度不高，X 光繞射峰並無顯著偏移。故需藉由 Celref Version 3 軟體精算其晶格長數與體積變化。表 7 為由軟體精算所得 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之晶格常數與體積變化，其中晶格常數 a、b 與 c 大致呈微幅下降趨勢，隨著 Ce^{3+} 摻雜濃度的提升，單位晶格體積也隨之減小，由此可知 Ce^{3+} 離子確實有進入晶格中並形成固溶液。圖 4-17 則顯示 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 晶格體積與 Ce^{3+} 摻雜濃度之相互關係。

表 7 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 晶格常數與 Ce^{3+} 摻雜量之關係

		$(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
x=	0.00	4.111(1)	4.111(1)	19.7125(2)	333.1(1)
	0.01	4.1075(8)	4.1075(8)	19.6872(2)	332.1(1)
	0.05	4.106(1)	4.106(1)	19.6992(1)	332.1(1)
	0.10	4.106(1)	4.106(1)	19.6933(1)	331.0(1)

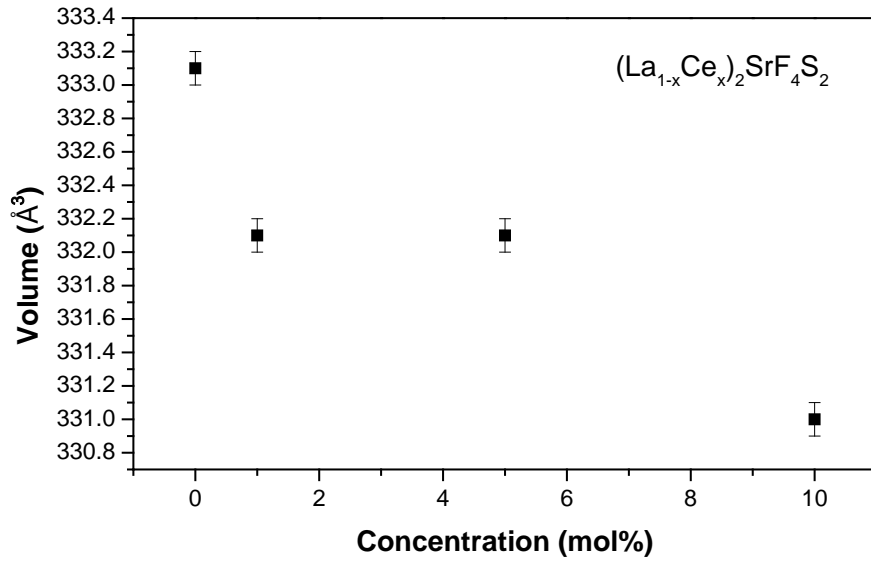


圖 4-17 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 晶格體積與 Ce^{3+} 摻雜濃度之關係

雖然 Eu^{2+} 離子半徑較 Sr^{2+} 稍小，但因前者摻雜濃度不高，觀察 X 光繞射峰並無顯著偏移。表 8 為由 Celref Version 3 軟體精算所得 $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之晶格常數與體積變化，由表 8 可知晶格常數 a、b 與 c 與摻雜濃度呈負相關，隨著 Eu^{2+} 摻雜濃度的提升，單位晶格體積也隨之減小，由此可知 Eu^{2+} 離子確實有進入晶格中並形成固溶液。
 Eu^{2+} 摻雜濃度與 $\text{La}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 晶格常數與 Eu^{2+} 摻雜量之關係如圖 4-18 所示。

表 8 $\text{La}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 晶格常數 Eu^{2+} 摻雜量之關係

		$\text{La}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
x=	0.00	4.111(1)	4.111(1)	19.7125(2)	333.1(1)
	0.01	4.110(2)	4.110(2)	19.6834(3)	332.5(2)
	0.02	4.1073(1)	4.1073(1)	19.6841(2)	332.1(0)
	0.03	4.106(1)	4.106(1)	19.6819(3)	331.8(0)

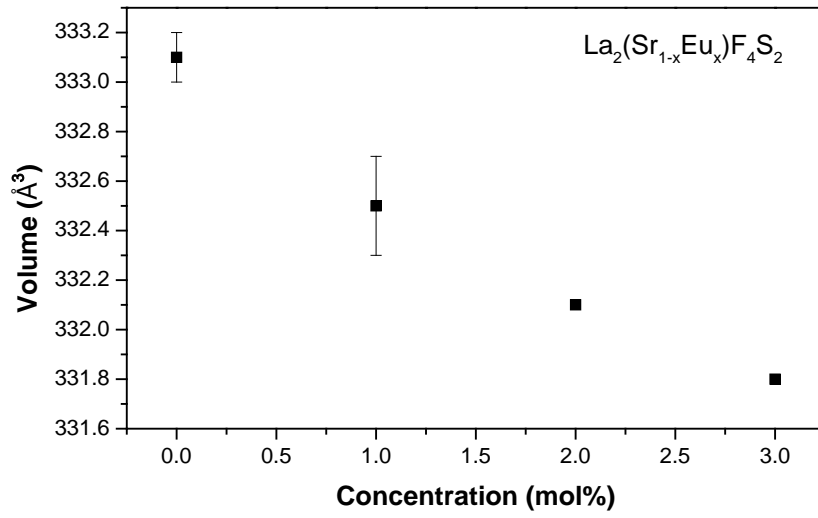
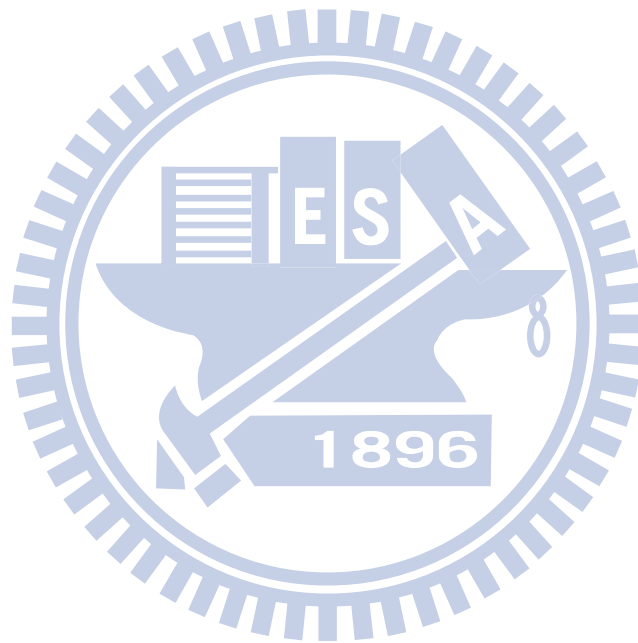


圖 4-18 $\text{La}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 摻雜濃度與晶格體積對照



4-2 螢光體掃描式電子顯微鏡影像與微結構之分析

螢光粉的晶粒形貌與粒徑大小會影響其發光強度。N. T. Tran 與 F. G. Shi 於 2009 年發表於期刊的文章^[23]中，曾比較不同粒徑大小之螢光粉封裝後之發光強度，粒徑過大或過小對於亮度皆有不影響。此外，若螢光放射後遇不規則表面，因容易散射造成自體再吸收降低放光強度。而平滑圓潤的表面可減少散射的機率。因此將合成的螢光粉放在掃描式電子顯微鏡 (SEM) 下觀察其表面形貌。

4-2-1 $Y_3S_2OF_3$ 掃描式電子顯微鏡影像之分析

觀察固態燒結法 $900^{\circ}C$ 經 8 小時燒結而成的 $Y_3S_2OF_3$ 之 SEM 表面影像可發現，晶粒大小約在 $1\mu m$ 至 $5\mu m$ 之間，其粒徑變化不大，但晶界呈現熔融現象，造成數個晶粒融合為不規則塊狀。圖 4-19 (a) 與 (b) 分別為 $Y_3S_2OF_3$ 放大 5,000 與放大 10,000 倍時所得 SEM 影像。

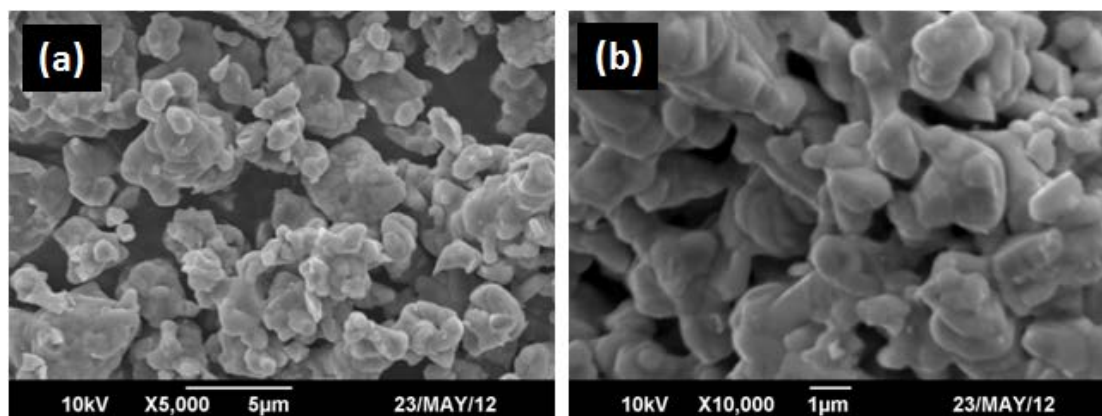


圖 4-19 $Y_3S_2OF_3$ 之 SEM 影像與微結構

4-2-2 $\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2$ (M=Ca, Sr) 掃描式電子顯微鏡影像之分析

圖 4-20 與圖 4-21 分別為以固態燒結法於 1150°C 經 8 小時所合成 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 與 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 的 SEM 表面影像。圖 4-20(a) 與圖 4-21(a) 為放大 1,000 倍時所得 SEM 影像，圖 4-20(b) 與圖 4-21(b) 為放大 5,000 倍時 SEM 影像。由 SEM 影像顯示相同的燒結溫度下，兩者晶粒皆呈不規則狀且晶界有熔融現象，粒徑大小約在數微米至數十微米之間，但 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 粒徑較小且分佈均勻。若降低燒結溫度，應可降低粒徑大小且使粒徑分佈更加均勻，但為消除雜相仍以 1150°C 燒結。

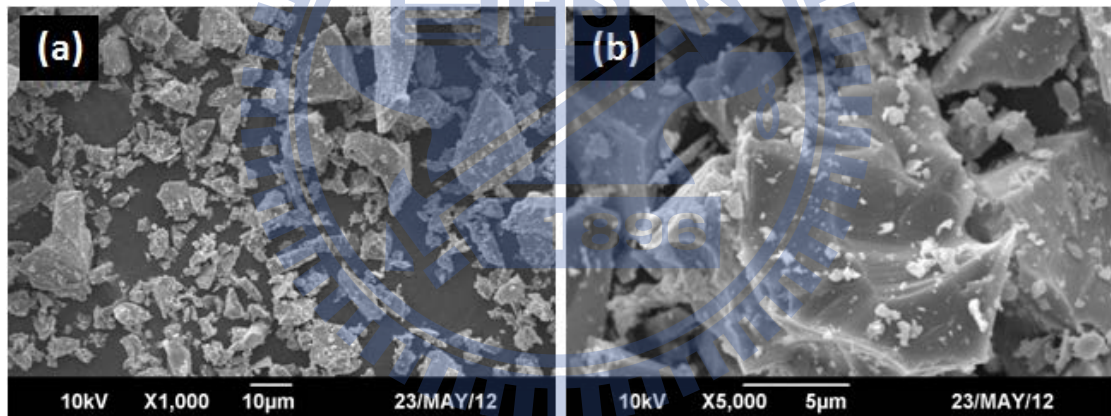


圖 4-20 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之 SEM 影像與微結構

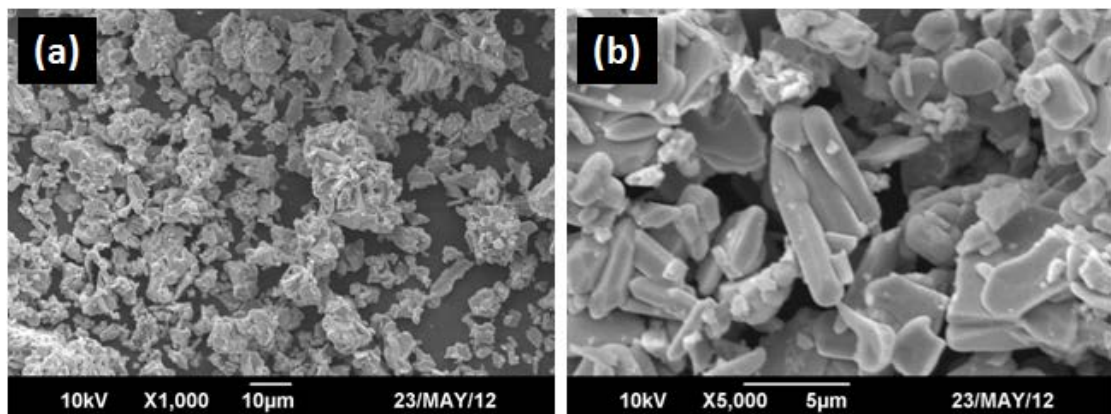


圖 4-21 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之 SEM 影像與微結構

4-3 Ce³⁺活化螢光體之研究

螢光粉中 Ce³⁺ 的放光是由於 $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1$ 的電子躍遷，其中 Ce³⁺ 的 5d 軌域的分裂會受主體結晶場影響而產生變化，因此在不同主體中 Ce³⁺ 發光一般能呈現紫外延伸至黃光之寬帶放光，橘黃光之後的長波長放光則極為罕見。在本節中將討論 Y₃S₂OF₃、La₂CaF₄S₂ 與 La₂SrF₄S₂ 等三主體摻雜 Ce³⁺ 後的發光特性。

4-3-1 Y₃S₂OF₃:Ce³⁺ 發光特性之研究

在前面討論之 X 光繞射圖譜時發現於 850°C、900°C 與 950°C 等溫度下燒結而成的 Y₃S₂OF₃ 之結晶性幾無差異。圖 4-22 為不同燒結溫度所合成 (Y_{0.99}Ce_{0.01})₃S₂OF₃ 在 368 nm 光源激發下的放射光譜，從圖中可以發現 Ce³⁺ 摻雜濃度相同時，以 900°C 條件下合成的 (Y_{0.99}Ce_{0.01})₃S₂OF₃ 放射光譜強度最強，因此選定 900°C 為 (Y_{1-x}Ce_x)₃S₂OF₃ 螢光粉之最合成結溫度。

圖 4-23 為 (Y_{1-x}Ce_x)₃S₂OF₃ 之激發與放射光譜，激發波長介於 300 nm 至 400 nm 之間，而放光波長範圍涵蓋了 500 nm 至 700nm。以 368 nm 的近紫外波長激發時，得到波峰為 610 nm 的寬帶放光。其放光強度隨著 Ce³⁺ 的摻雜濃度增加而提升，當摻雜濃度 1 mole% 時達到最強，量子效率 6.21%。摻雜濃度超過 1 mole% 時，Ce³⁺ 所產生的放光被鄰

近 Ce^{3+} 離子吸收的機率增加，活化劑之間能量互相傳遞的影響之下使放光強度減弱。

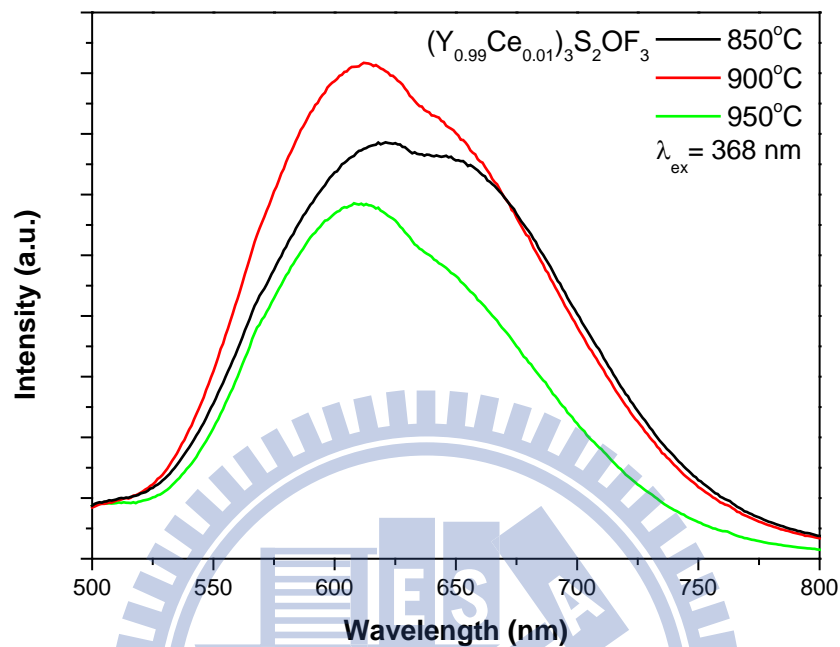


圖 4-22 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 放射光譜與燒結溫度之關

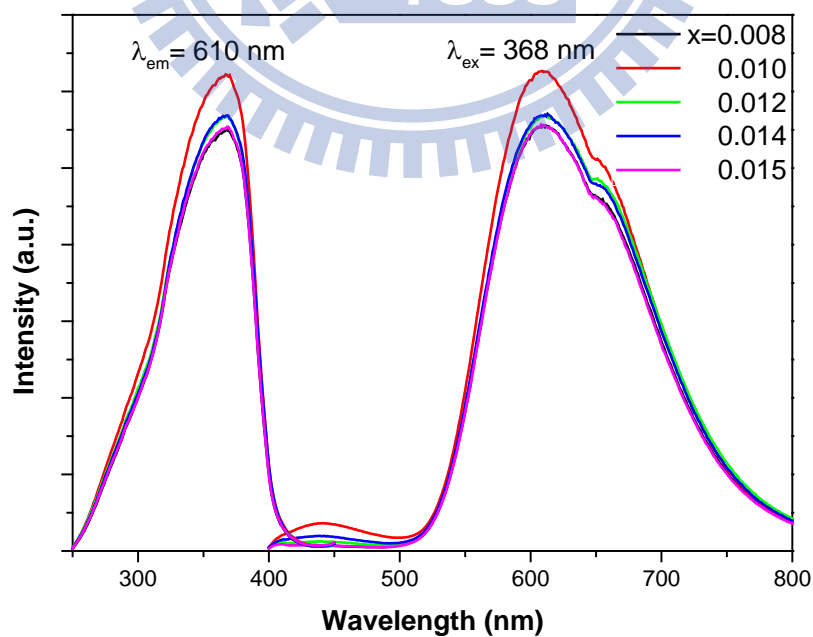


圖 4-23 $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 之激發與放射光譜

圖 4-24 為 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_3S_2OF_3$ 之放射光譜，其為一橘黃光螢光材料。 Ce^{3+} 之放光現象乃因電子從 $5d$ 最低能階經輻射躍遷至 Ce^{3+} 的兩個 $4f^1$ 基態能階： $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 所造成，因此推測 Ce^{3+} 從激發態以放光形式緩解至基態時，則會產生兩個能量相近的放射峰，加上 Y^{3+} 在晶體結構填佔兩種配位環境不同的格位，因此摻雜的 Ce^{3+} 也依配位環境的不同會產生不同波長的放光，故可利用 Peak Fit 軟體將光譜解析為四個不同的寬帶放射峰，峰值分別為 560 nm、599 nm、639 nm 與 681 nm。經計算後可發現 560 nm、639 nm 與 599 nm、681 nm 兩組放射峰之能量差值分別為 2208 cm^{-1} 與 2010 cm^{-1} ，此結果和 Ce^{3+} 基態能階 $^2F_{7/2}$ 與 $^2F_{5/2}$ 之理論能量差 2000 cm^{-1} 相近。其中 560 nm 與 639 nm 屬於 Ce^{3+} 填佔圖 3-2 中離子性較高之 (a) 格位所產生之放光；599 nm、681 nm 屬於 Ce^{3+} 填佔圖 3-2 中共價性較高之 (b) 格位所產生之放光。

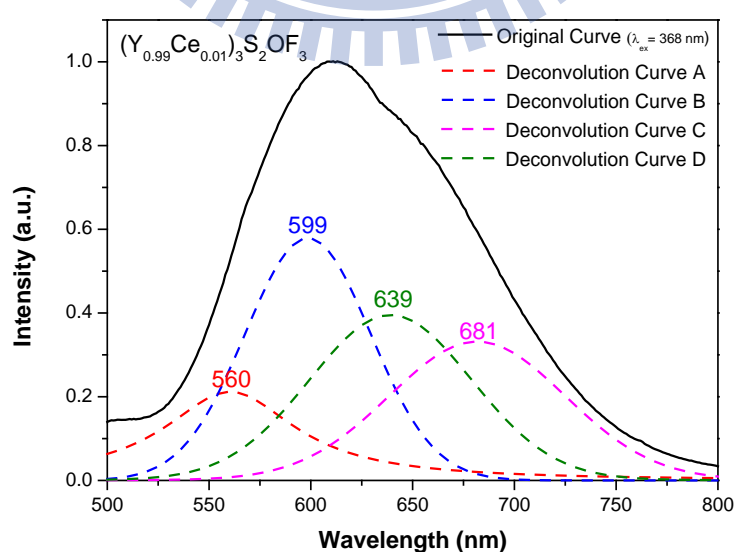


圖 4-24 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_3S_2OF_3$ 之放射光譜解析

圖 4-25 為摻雜 Ce^{3+} 前後 $\text{Y}_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 漫反射光譜之比較，以氧化鋁 (Al_2O_3) 作為反射率 100% 的基準。比較 Ce^{3+} 摻雜前後之漫反射光譜可以發現，摻雜 Ce^{3+} 後從 550 nm 至 400 nm 之反射率明顯下降，且此波段與 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 之激發與放射光譜有部份重疊，可推知此波段能量為活化劑 Ce^{3+} 所吸收。

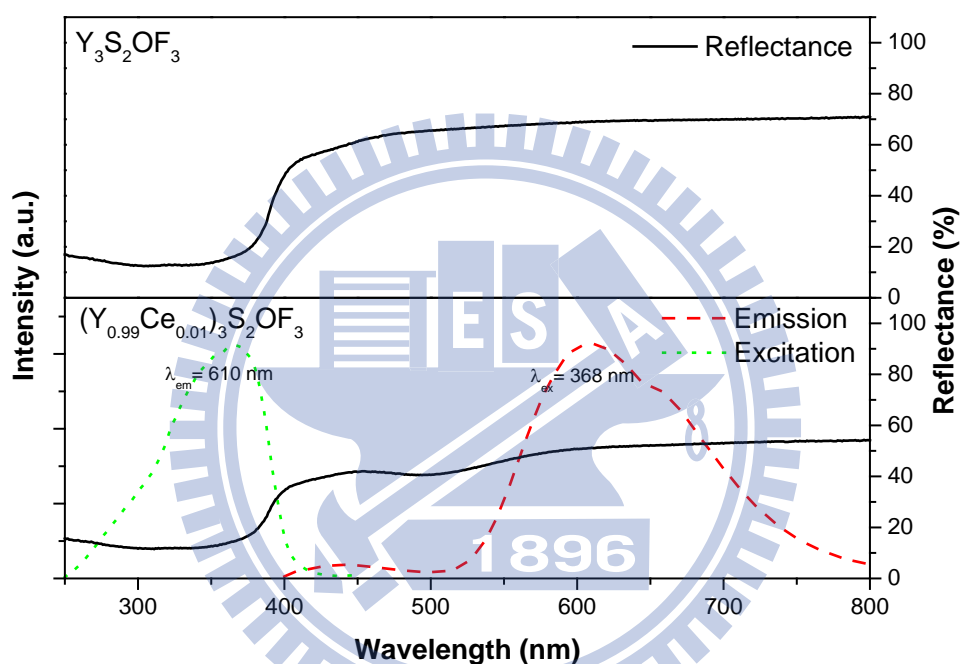


圖 4-25 摻雜 Ce^{3+} 前後 $\text{Y}_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 漫反射光譜之比較

4-3-2 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 發光特性之研究

圖 4-26 為 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜，激發波長介於 300 nm 至 400 nm 之間，其發光波長範圍涵蓋了 550 nm 至 750nm 以上。當以 369 nm 的近紫外波長激發時，能得到波峰為 613 nm 的寬帶放光。放光強度隨著 Ce^{3+} 的摻雜濃度增加而提升，當摻雜濃度 1 mole% 時達到最強，而摻雜濃度超過 1 mole% 時， Ce^{3+} 所產生的放光被鄰近 Ce^{3+} 離子吸收的機率增加，活化劑之間能量互相傳遞的影響之下使放光強度減弱。

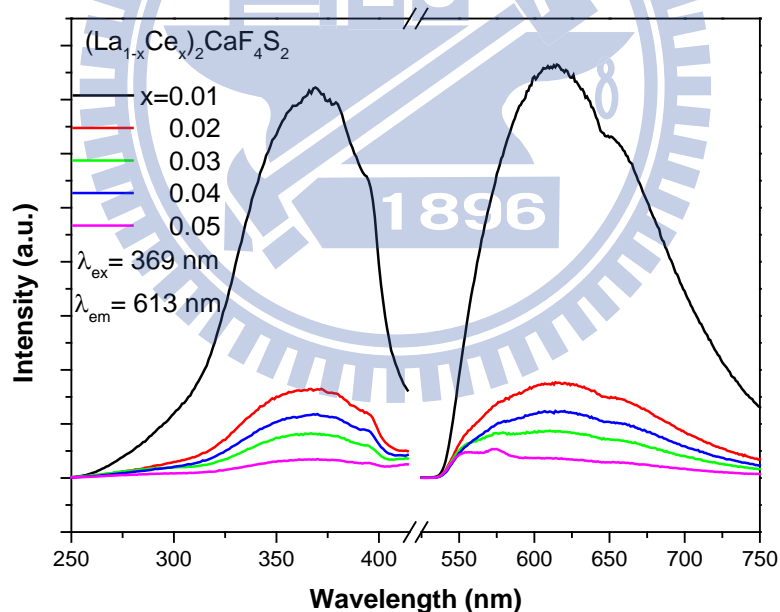


圖 4-26 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜圖

圖 4-27 為 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之放射光譜，為一橘黃光放射的螢光材料。由前述面晶體結構可知， Ce^{3+} 摻雜於晶格中之後具有兩種不同的配位環境，又 Ce^{3+} 從激發態以放光形式緩解至基態時，則會產生兩

個能量相近的放射峰，故可利用 Peak Fit 軟體將光譜解析為四個不同的寬帶放射峰，峰值分別為 564 nm、603 nm、639 nm 與 683 nm。經計算後可發現 564 nm 與 639 nm 以及 603 nm 與 683 nm 兩組放射峰之能量差值分別為 2081 cm^{-1} 與 1942 cm^{-1} ，此結果和 Ce^{3+} 基態能階 $^2\text{F}_{7/2}$ 與 $^2\text{F}_{5/2}$ 之理論能量差 2000 cm^{-1} 相近。其中 603 nm、683 nm 屬於 Ce^{3+} 填佔圖 3-4 中共價性較高之(a)格位所產生之放光；564 nm 與 639 nm 屬於 Ce^{3+} 填佔圖 3-4 中離子性較高之(b)格位所產生之放光。

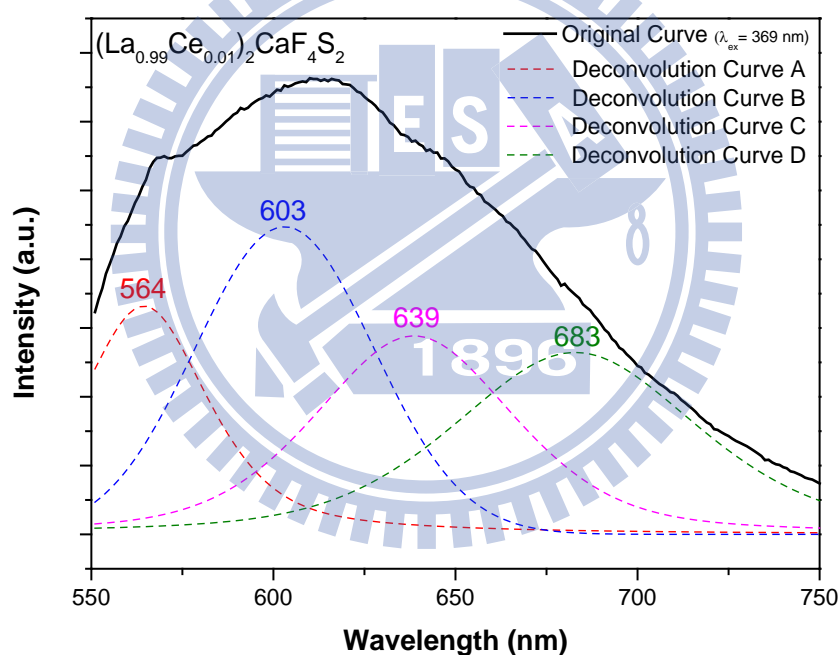


圖 4-27 $(\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之放射光譜解析

圖 4-28 為摻雜 Ce^{3+} 前後 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 漫反射光譜比較之，以氧化鋁 (Al_2O_3) 作為反射率 100% 參考。比較 Ce^{3+} 摻雜前後之漫反射光譜可以發現，摻雜 Ce^{3+} 後在 550 nm 至 400 nm 之反射率明顯下降，且此波段與 $(\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜有部份重疊，可推知此

波段能量為活化劑 Ce^{3+} 所吸收。

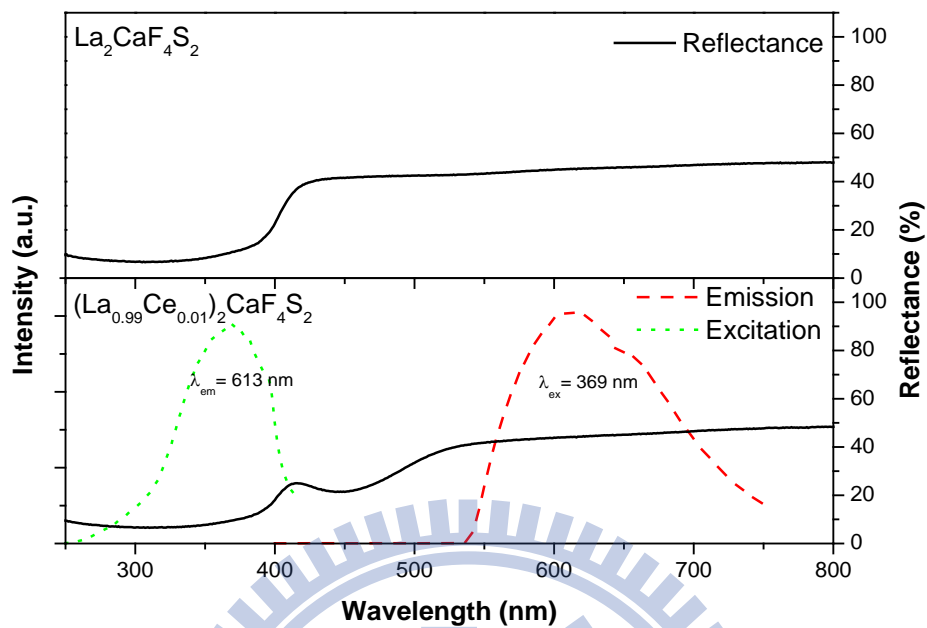


圖 4-28 摻雜 Ce^{3+} 前後 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 漫反射光譜之比較

4-3-3 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 之發光特性研究

圖 4-29 為 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜，其激發波長範圍介於 325 nm 至 425 nm 之間，而發光波長範圍則涵蓋了 425 nm 至 700 nm。當以 395 nm 的近紫外波長激發時，可獲得到最強波峰位於 518 nm 的寬帶放光。放光強度隨著 Ce^{3+} 的摻雜濃度增加，而當摻雜濃度 3 mole% 時達到最強，量子效率 4.5%。當摻雜濃度超過 3 mole% 時， Ce^{3+} 所產生的螢光被鄰近 Ce^{3+} 離子吸收的機率增加，活化劑之間能量互相傳遞的影響之下使放光強度減弱。另外，當 Ce^{3+} 摻雜濃度上升時，放射光譜產生明顯的紅位移，亦即從 $(\text{La}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 時的放射峰值 503 nm 紅位移至 $(\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 的 537 nm 放射峰。

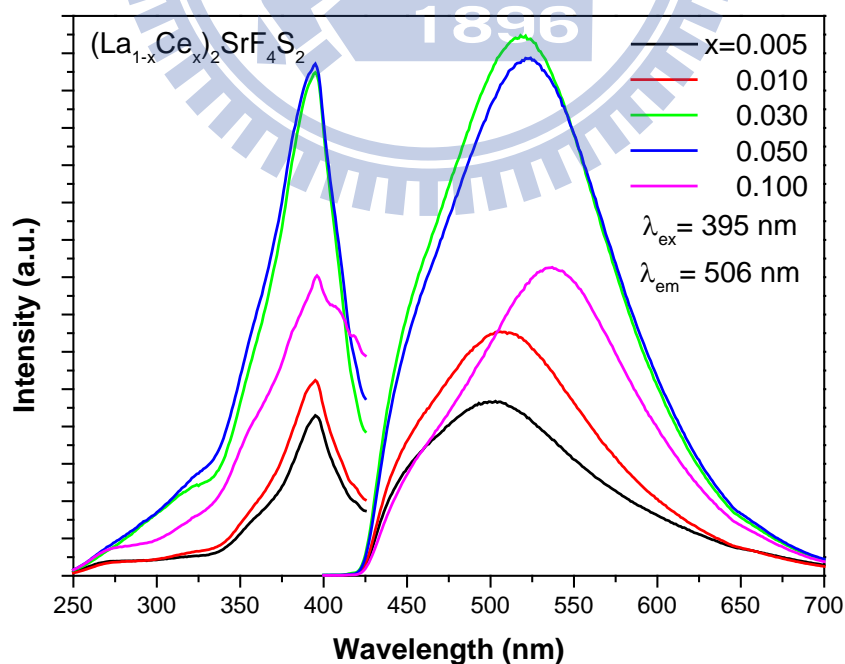


圖 4-29 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜

$\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 為一黃綠光放射的螢光材料。從前述其晶體結構可知， Ce^{3+} 摻雜後在晶格中具有兩種不同的配位環境，又 Ce^{3+} 從激發態以放光形式緩解至基態時，則會產生兩個能量相近的放射峰，故可利用 Peak Fit 軟體將光譜解析為四個不同的寬帶放射峰，峰值分別為 460 nm、507 nm、545 nm 與 613 nm。經計算後可發現 460 nm 與 507 nm 以及 545 nm 與 613 nm 兩組放射峰之能量差值分別為 2015 cm^{-1} 與 2035 cm^{-1} ，此結果和 Ce^{3+} 基態能階 $^2\text{F}_{7/2}$ 與 $^2\text{F}_{5/2}$ 之理論能量差 2000 cm^{-1} 相近。其中 545 nm 與 613 nm 屬於 Ce^{3+} 填佔圖 3-4 中共價性較高之 (a) 格位所產生之放光；460 nm 與 507 nm 屬於 Ce^{3+} 填佔圖 3-4 中離子性較高之 (b) 格位所產生之放光。

圖 4-30 與圖 4-31 分別為 $(\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 與 $(\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 放射光譜之解析。由圖 4-29 可知 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜呈現重疊。當 Ce^{3+} 摻雜濃度提升時，波長為 460 nm 與 507 nm 放射峰所產生之部份能量被周圍 Ce^{3+} 再吸收 (Reabsorption) 而減弱，進而增進放射峰波長為 545 nm 與 613 nm 的放光強度。此外，圖 4-30 與圖 4-31 顯示：當 Ce^{3+} 摻雜濃度提升時，波長為 460 nm 與 507 nm 放射峰強度下降，而波長為 545 nm 與 613 nm 放射峰強度增強。最強放射峰波長與 Ce^{3+} 摻雜濃度之相互關係，如表 9 所述。

表 9 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 放射峰波長與 Ce^{3+} 濃度相互關係

Ce^{3+} 濃度 (%)	0.5	1	3	5	10
最強放射峰波長 (nm)	503	506	520	523	537

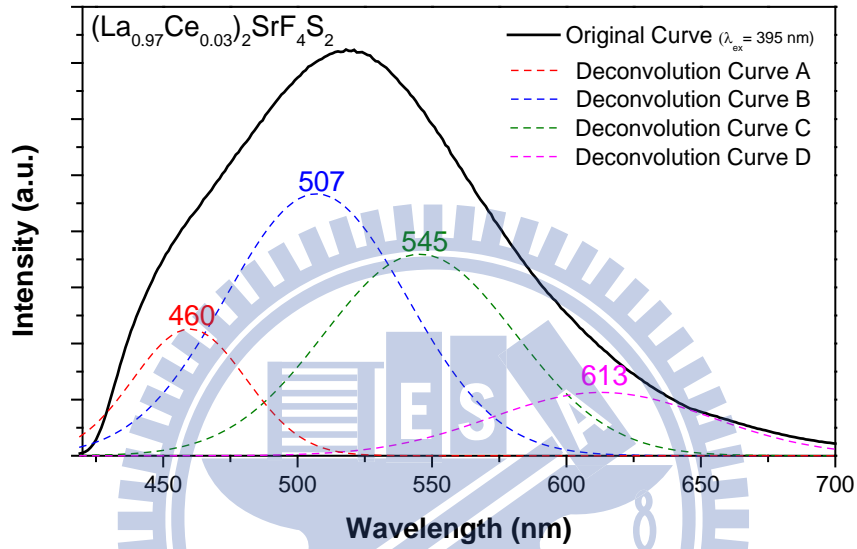


圖 4-30 $(\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 放射光譜之解析

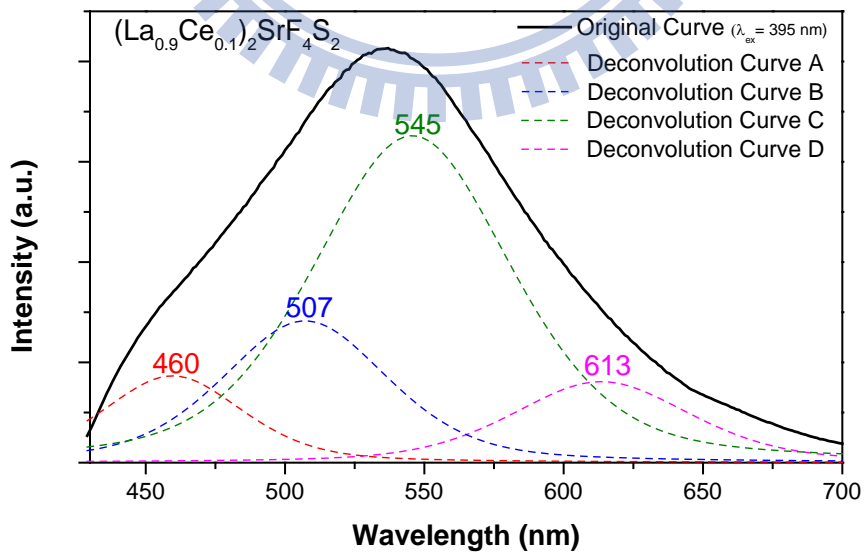


圖 4-31 $(\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 放射光譜之解析

圖 4-32 為摻雜 Ce^{3+} 前後 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 漫反射光譜之比較，本論文以氧化鋁 (Al_2O_3) 作為反射率的參考基準。比較 Ce^{3+} 摻雜前後之漫反射光譜可以發現，在 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 之發光波長 550 nm 至 400 nm 區間反射率明顯下降，且此波段與 $(\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 激發與放射光譜呈現部份重疊，由此可推知活化劑 Ce^{3+} 在此波段有吸收。

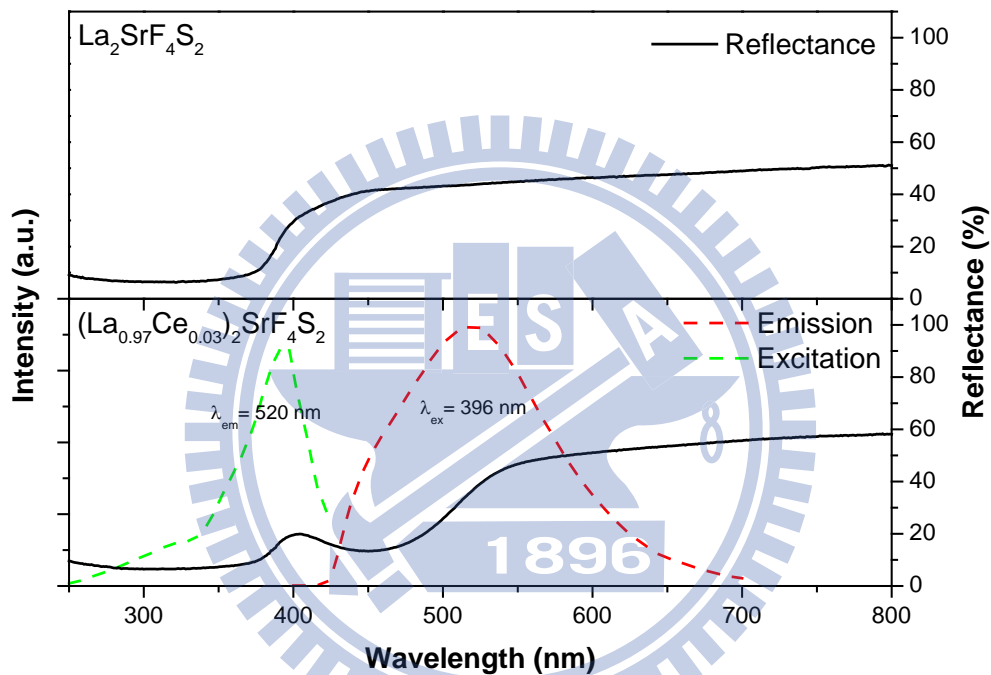


圖 4-32 摻雜與未摻雜 Ce^{3+} $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 漫反射光譜之比較

4-3-4 Ce^{3+} 活化螢光體之討論

本論文中所合成摻雜 Ce^{3+} 之螢光粉 $\text{Y}_3\text{S}_2\text{OF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 之激發與放光特性之比較如表 10 所示，C.I.E. 色度座標值如圖 4-33 所示。

表 10 本論文中三種摻雜 Ce^{3+} 螢光粉放光特性之比較

	$\text{Y}_3\text{S}_2\text{OF}_3:\text{Ce}^{3+}$	$\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$	$\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$
激發波長範圍 (nm)	250-400	300-400	300-425
放射波長峰值 (nm)	610	613	520
最適摻雜濃度 (%)	1	1	3
C.I.E. (x, y)	(0.55, 0.41)	(0.59, 0.41)	(0.27, 0.43)
光色	橘黃	橘黃	黃綠

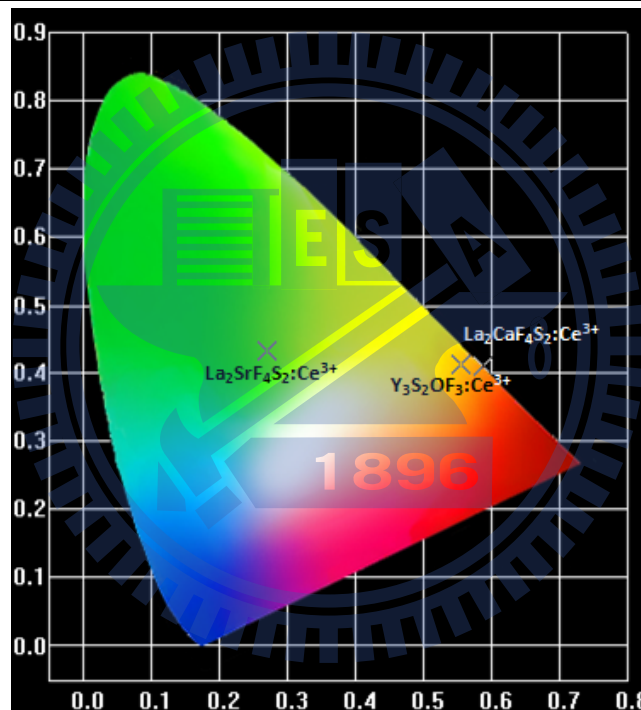


圖 4-33 本論文中摻雜 Ce^{3+} 三種螢光粉 C.I.E. 色度座標值之比較

$\text{Y}_3\text{S}_2\text{OF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 均發射橘黃光，而 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 發射黃綠光。 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 放光具有可調性，發光波長隨著 Ce^{3+} 摻雜濃度的增加而產生紅位移，如圖 4-34 所示，發光顏色從波長較短的藍綠光位移至波長較長的黃綠光。本論文中所合成三種 Ce^{3+} 摻雜螢光粉皆可使用紫外光 LED 晶片激發，其中 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 激發頻寬從 350

nm 至 425 nm，故可搭配不同波長的 UV LED 晶片，應用範圍最廣。

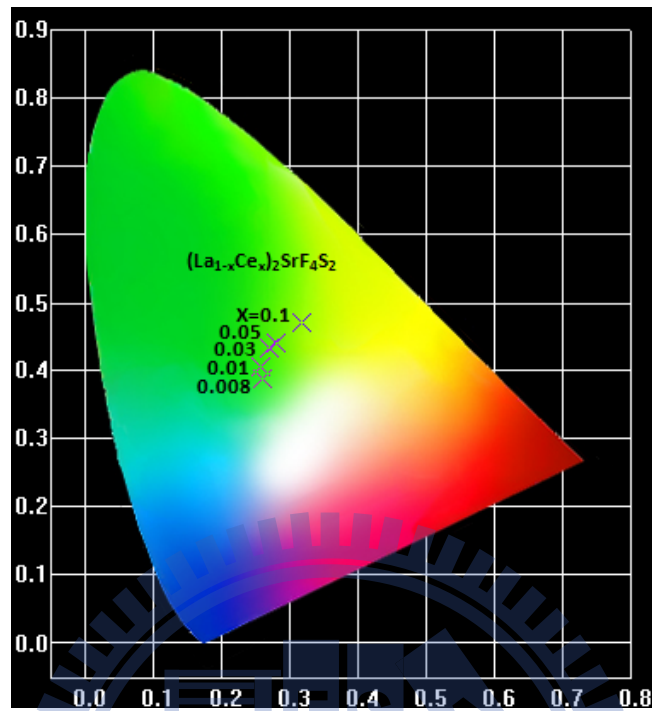


圖 4-34 $(La_{1-x}Ce_x)_2SrF_4S_2$ C.I.E. 色度座標值之比較

4-4 Eu^{2+} 活化螢光體之研究

Eu^{2+} 之基態電子組態為 $[\text{Xe}]4f^7$ ，其基態 $4f^7$ 能階與最低激發態 $4f^7$ 能量差約為 28000 cm^{-1} ，在大多數主體中較 $4f^7 \rightarrow 4f^7 5d^1$ 之能量高出許多，所以對應之 $f-f$ 電子躍遷產生的放射較為少見。在晶體中離子之 $5d$ 軌域則易受晶場作用而產生分裂，因此摻雜 Eu^{2+} 的螢光粉中大部分發光源自 Eu^{2+} 離子 $d-f$ 電子躍遷的寬帶放光。一般摻雜 Eu^{2+} 的螢光粉，放光從近藍光至紅光皆有，涵蓋整個可見光範圍。在本節中將討論 Eu^{2+} 摻雜 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 與 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之放光特性。

4-4-1 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 發光特性之研究

圖 4-35 為 $\text{La}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜，激發波長範圍在 400 nm 至 600 nm 之間，其放光涵波長蓋了 600 nm 至 800 nm 以上。以波長 467 nm 的藍光激發時，最強放射峰波長 755 nm 與次強放射峰波長 666 nm 的寬帶放光。放光強度隨著 Eu^{2+} 的摻雜濃度增加而提升摻雜濃度 $1\text{ mole}\%$ 時達到最強，當摻雜濃度超過 $1\text{ mole}\%$ 時， Eu^{2+} 所產生的發光被鄰近 Eu^{2+} 離子吸收的機率增加，活化劑之間能量互相傳遞影響，造成濃度淬滅，使放光強度減弱。另外，當 Eu^{2+} 摻雜濃度上升，放射光譜產生雙波之間相互消長，從 $1\text{ mole}\%$ 至 $5\text{ mole}\%$ 時，放射峰 653 nm 相對強度下降而 766 nm 相對放射峰強度增加。

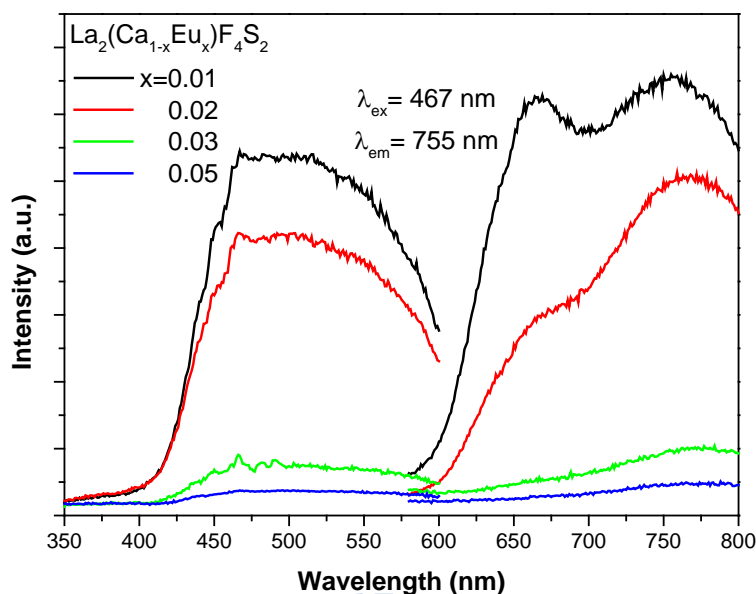


圖 4-35 $\text{La}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜

$\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 是一種高飽和度紅光放射的螢光材料。從前面晶體結構討論可知， Eu^{2+} 摻雜後在晶格中具有兩種不同的配位環境，故可利用 Peak Fit 軟體將光譜解析為二個不同的寬帶放射峰，峰值分別為 766 nm 與 653 nm。其中 766 nm 屬於 Eu^{2+} 填佔圖 3-4 中共價性較高之 (a) 格位所產生之放光；653 nm 屬於 Eu^{2+} 填佔圖 3-4 中離子性較高之 (b) 格位所產生之放光。

圖 4-36 與圖 4-37 分別為 $\text{La}_2(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 與 $\text{La}_2(\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{F}_4\text{S}_2$ 放射光譜之解析。因 $\text{La}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜呈現重疊，當 Eu^{2+} 摻雜濃度提升時，波長 653 nm 放射峰能量因 Eu^{2+} 再吸收，而增進波長 766 nm 的放光。觀察兩圖發現摻雜濃度提升時，波長 653 nm 放射峰相對強度下降，766 nm 相對強度增強，此為兩發射峰之間相互消長。

表 11 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 摻雜濃度與最強放射峰波長之關係

$\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$				
Eu^{2+} 濃度(%)	1	2	3	5
最強放射峰(nm)	755	768	774	780

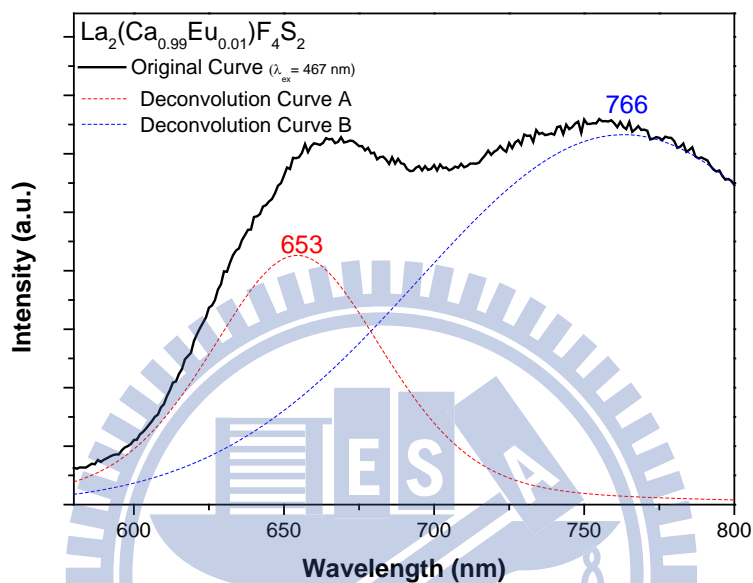


圖 4-36 $\text{La}_2(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 放射光譜之解析

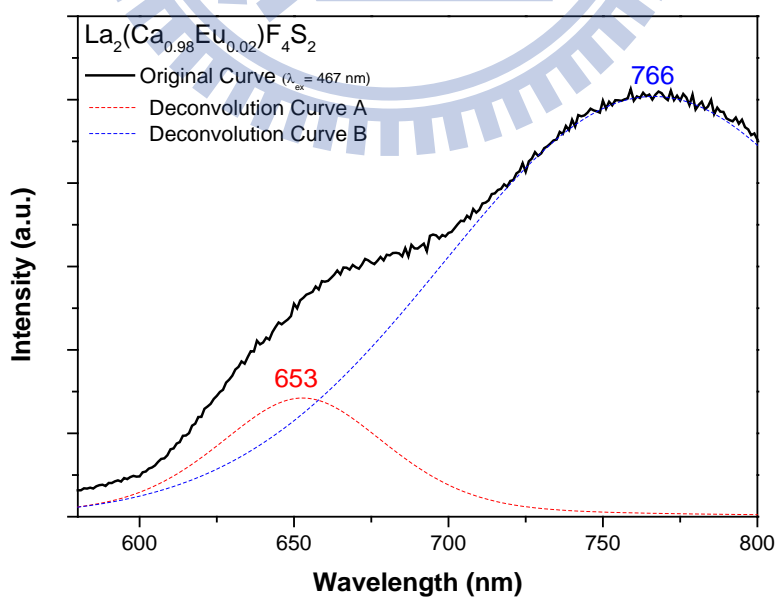


圖 4-37 $\text{La}_2(\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{F}_4\text{S}_2$ 放射光譜之解析

圖 4-38 為摻雜 Eu^{2+} 前後之 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 漫反射光譜之比較，以氧化鋁 (Al_2O_3) 作為 100% 反射參考標準品。比較 Eu^{2+} 摻雜前後之漫反射光譜可以發現，在摻雜 Eu^{2+} 後，從 400 nm 至 700 nm 範圍反射率明顯下降，且此波段與 $\text{La}_2(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜呈現部份重疊，可推知活化劑 Eu^{2+} 在上述波長範圍有吸收現象。

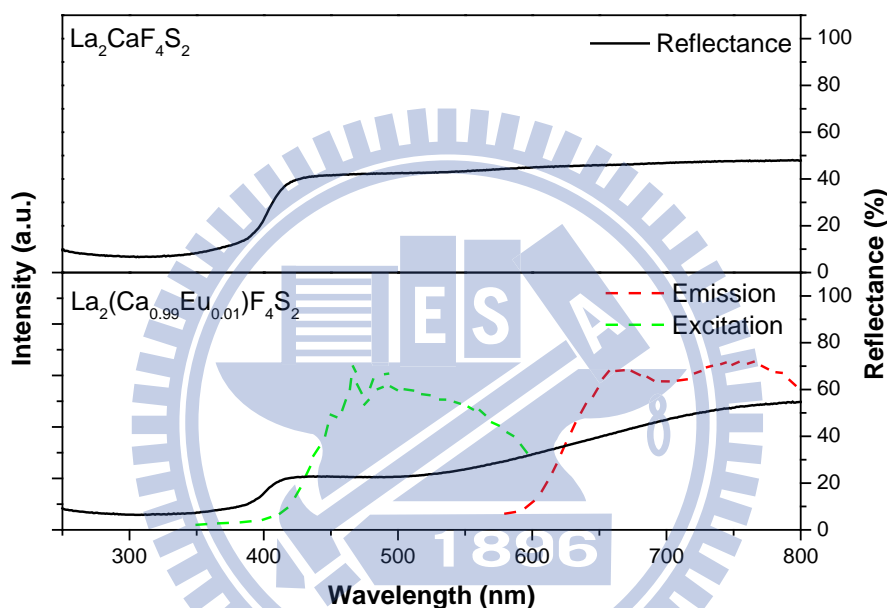


圖 4-38 摻雜 Eu^{2+} 前後 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 漫反射光譜之比較

4-4-2 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 發光特性之研究

圖 4-39 為 $\text{La}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜，其激發波長範圍在 350 nm 至 600 nm 之間，發光波長涵蓋了 550 nm 至 800 nm。以 467 nm 的藍光波長激發時，光譜顯示最波長為 690 nm 的寬帶放射。放光強度隨著 Eu^{2+} 的摻雜濃度增加而提升，當摻雜濃度為 2 mole% 時達到最強，而 Eu^{2+} 摻雜濃度超過 2 mole% 時， Eu^{2+} 放光能量被鄰近 Eu^{2+} 離

子吸收的機率增加，此為 Eu^{2+} 濃度效應造成之現象。

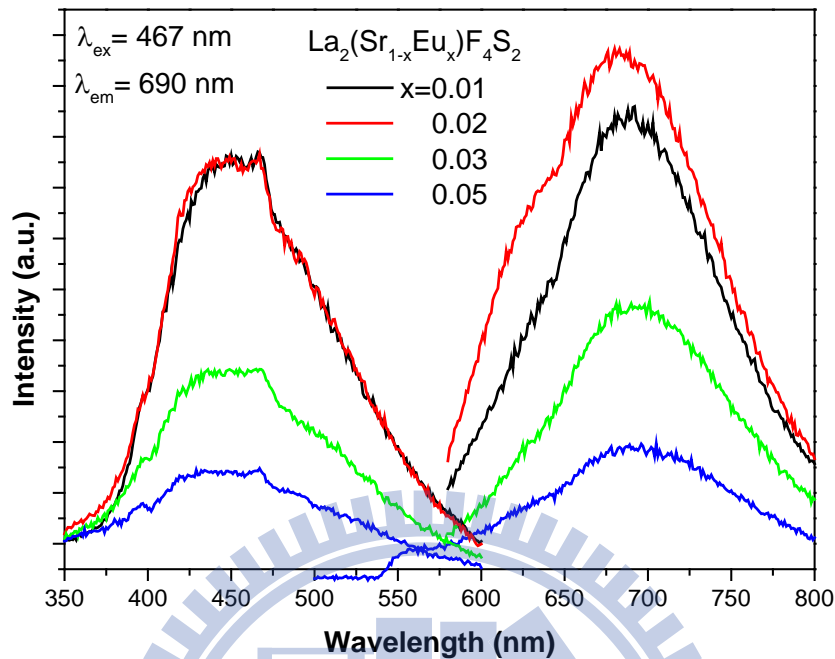


圖 4-39 $\text{La}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜圖

圖 4-40 為摻雜 Eu^{2+} 前後之 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 漫反射光譜，以氧化鋁 (Al_2O_3) 作為 100% 反射率之參考基準品。 Eu^{2+} 摻雜前後之漫反射光譜顯示，摻雜 Eu^{2+} 後波長範圍 400 nm 至 700 nm 之反射率明顯下降，且此波段與 $\text{La}_2(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{F}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜呈現重疊，可推知 400 nm 至 700 nm 之能量為活化劑 Eu^{2+} 所吸收。

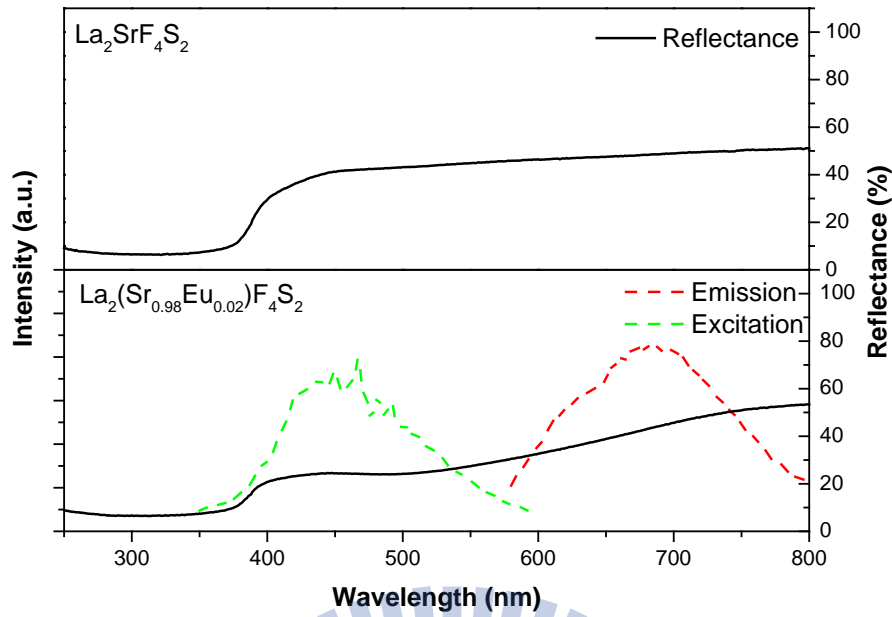


圖 4-40 摻雜 Eu^{2+} 前後之 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 漫反射光譜

4-4-3 Eu^{2+} 活化螢光體之討論

本論文中共合成二種摻雜 Eu^{2+} 之螢光粉，分別為 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ ，其激發與放光特性之比較如表 12 所示，其 C.I.E. 色度座標值如圖 4-41 所示。

表 12 本論文中兩種摻雜 Eu^{2+} 螢光粉激發與放光特性之比較

	$\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$	$\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$
激發波長(nm)	400-600	400-600
最佳放射波長(nm)	755	690
最適摻雜濃度(mole%)	1	2
C.I.E.	(0.71, 0.29)	(0.71, 0.29)
光色	深紅	深紅

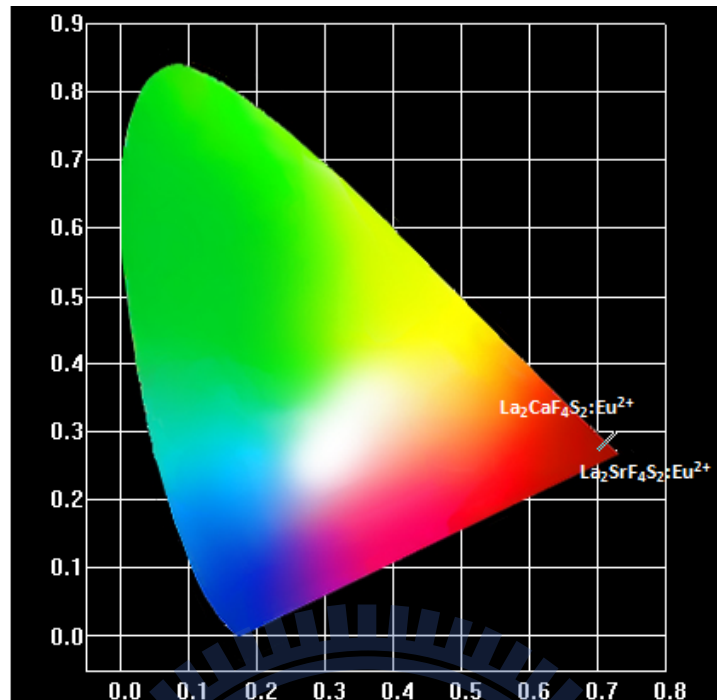


圖 4-41 本論文中摻雜 Eu^{2+} 螢光粉之 C.I.E. 色度座標之比較

$\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 均呈現飽和紅光。因 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之共價性較低，在電子雲散效應的影響下，造成 $\text{Eu}^{2+}4f-5d$ 的電子躍遷能量降低。又因 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 中 Eu^{2+} 的摻雜使晶格變大，造成原子間距離相較於未摻雜前變長，導致 Eu^{2+} 的結晶場變弱且 $5d$ 軌域能階分裂程度變小。由此可推論在結晶場的影響之下，發光特性應有藍位移的趨勢。由螢光光譜分析顯示 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉中，電子雲散效應的影響程度較為強烈（如圖 4-42），導致 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 之最強放射峰波長較 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 之最強放射峰波長為長。此外 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 放光具有可調性，波長 653 nm 與 766 nm 之兩波峰相對強度隨著 Eu^{2+} 摻雜濃度的增加而互有增長，如圖 4-43 所示，放光顏色隨著摻雜濃度的增加而漸趨飽和。本論文中所合成二

種 Eu^{2+} 摻雜螢光粉皆可以藍光晶片激發，其中 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的激發頻寬更是可延伸至紫外光範圍，除了藍光晶片外亦可搭配短波長的紫外光 LED 晶片。

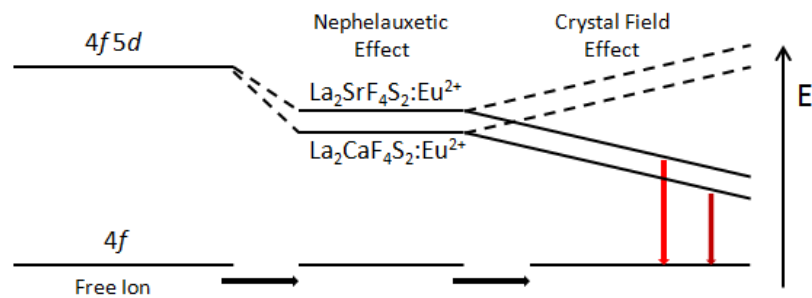


圖 4-42 $\text{La}_2\text{MF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) 中 Eu^{2+} 能階分裂示意圖

一般常見的二元與三元硫化物紅光螢光粉^[14, 15]，在波長高於 700 nm 後之放光強度急劇下降，而前述之 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 發光範圍涵蓋可見光中 620 nm 至 750 nm 的紅光波段，在白光 LED 中能輔助提升演色性係數 (Color Rendering Index)，使光源下物體的顏色更為真實。

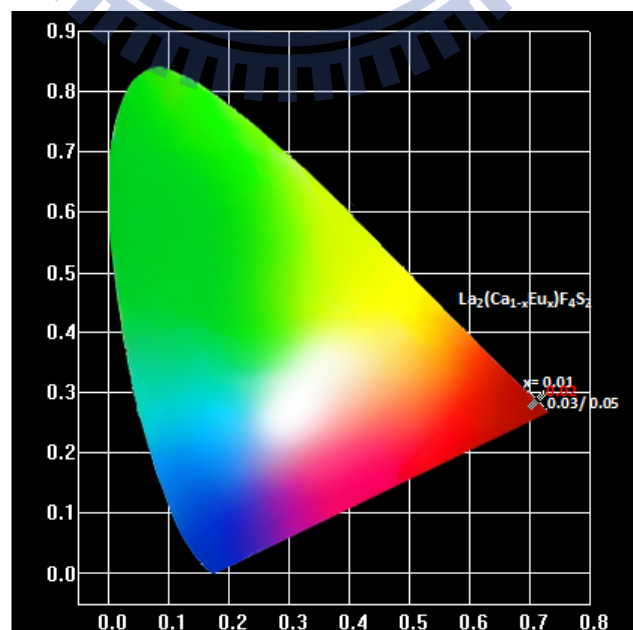


圖 4-43 $\text{La}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ C.I.E. 色度座標值與 Eu^{2+} 摻雜量之關係

4-5 氟硫化物與氟氧硫化物螢光粉螢光熱淬滅效應之研究

4-5-1 Ce^{3+} 活化螢光體熱消光之研究

圖 4-44、圖 4-45 與圖 4-46 分別為 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 、 $(\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 與 $(\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之溫度依存熱消光光譜。光譜顯示：隨環境溫度上升，螢光粉發光強度呈現明顯下降，但三者光譜波形與最強放射峰波長值皆無明顯變化。

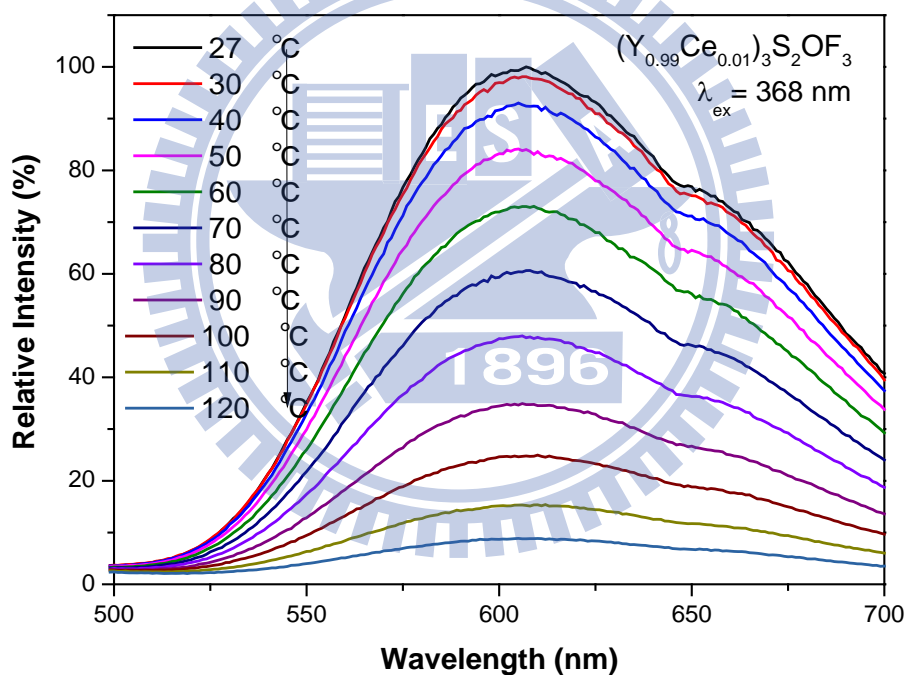


圖 4-44 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 之溫度依存熱消光光譜

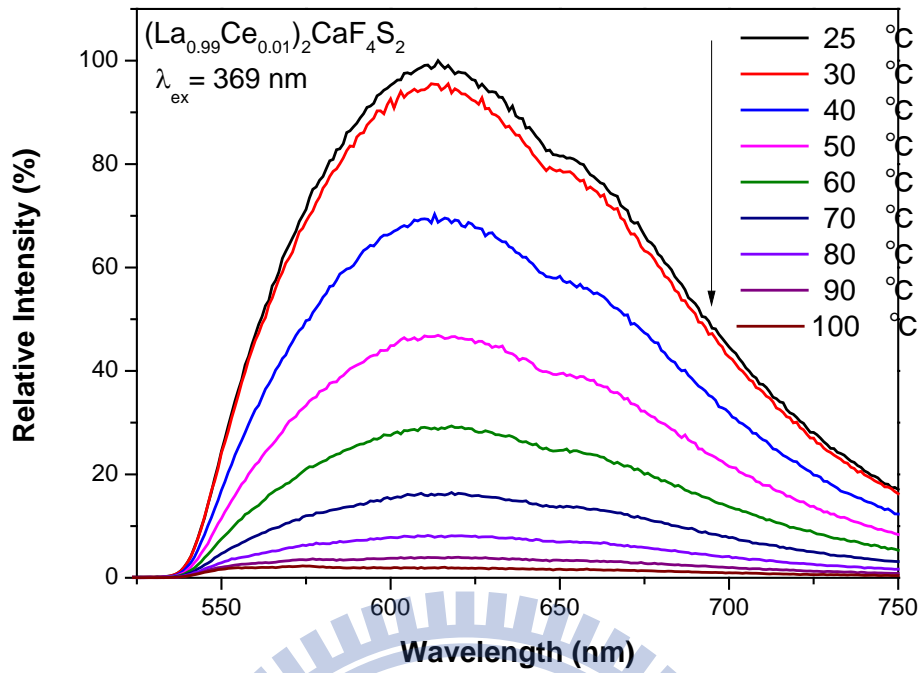


圖 4-45 $(\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之溫度依存熱消光光譜

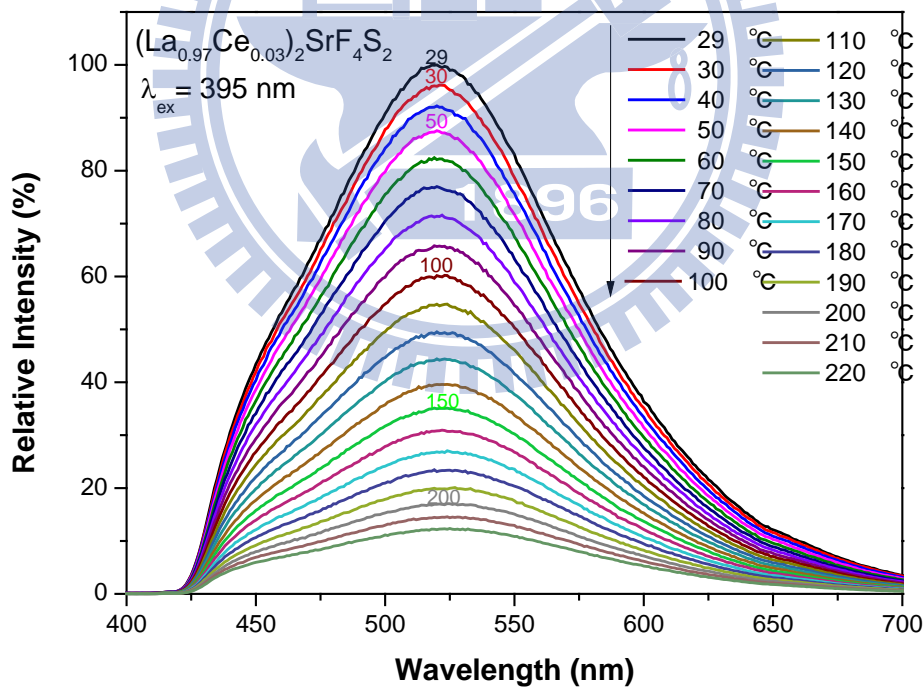


圖 4-46 $(\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之溫度依存熱消光光譜

將 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 、 $(\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 與 $(\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$

之放光強度對溫度作圖，可得圖 4-47，其中 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 之放光

強度在 78°C 時約降至其在室溫時強度的一半； $(\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之放光強度在 48°C 時約降至其在室溫時的一半； $(\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之放光強度在 114°C 時約降至其在室溫時的一半。此三種 Ce^{3+} 摻雜螢光粉中以 $(\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之發光光譜受溫度影響程度最低，且耐熱性最佳。

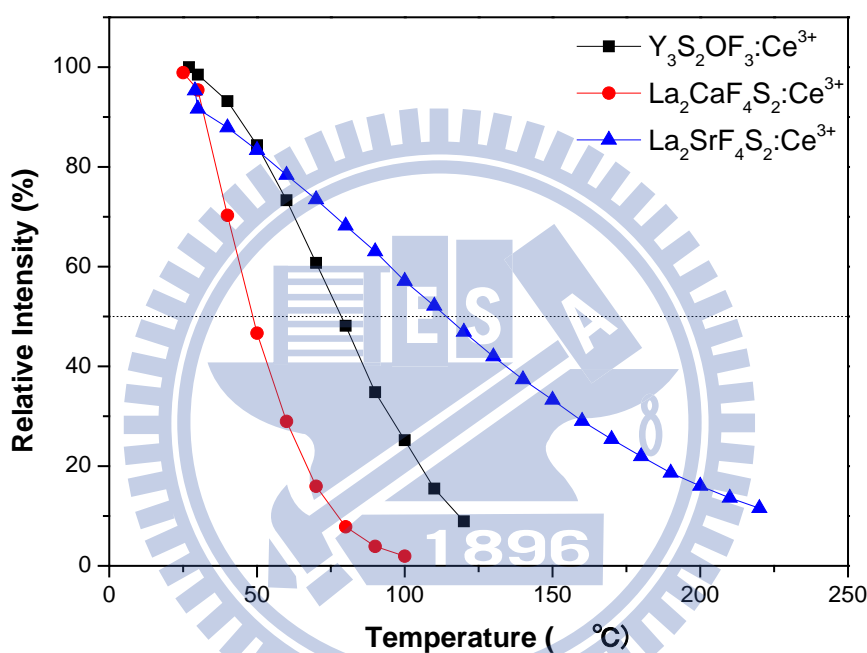


圖 4-47 本論文中摻雜 Ce^{3+} 三種螢光粉發光強度與溫度關係圖

熱消光活化能 (E_a) 可由阿瑞尼士方程式 (Arrhenius equation)

計算而得：

$$\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right) = \ln A - \frac{E_a}{kT}$$

其中 I_0 和 I 分別為室溫和各溫度下光譜中放射峰的積分面積； A 是常數；

k 是波茲曼常數 (Boltzmann constant = 8.617×10^{-5} eV/K)。由圖 4-48

得到 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{S}_2\text{O}_7\text{F}_3$ 、 $(\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 與 $(\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之

活化能分別為 0.68 eV、0.92 eV 與 0.32 eV。

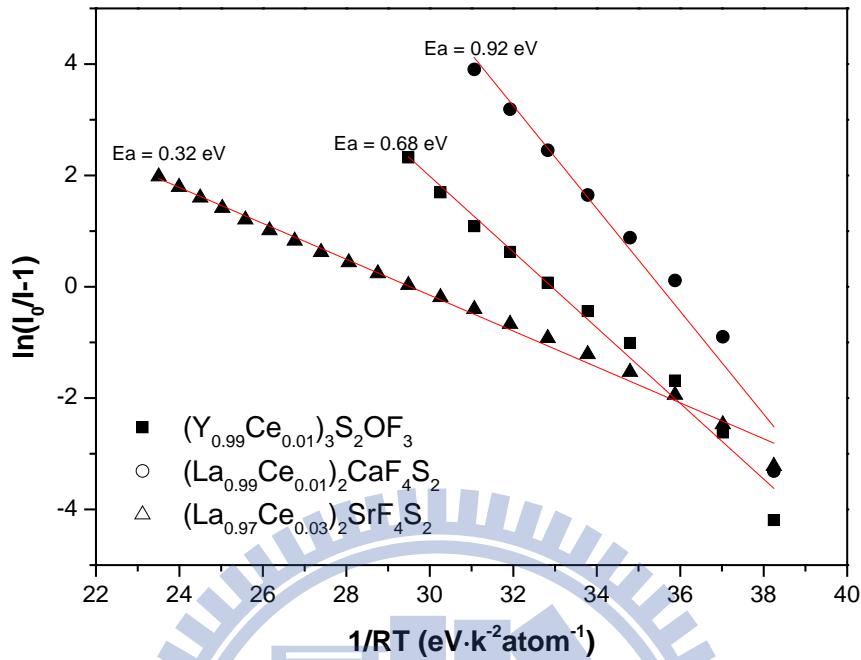


圖 4-48 本論文中摻雜 Ce^{3+} 三種螢光粉熱消光活化能之比較

4-5-2 Eu^{2+} 活化螢光體之熱消光研究

圖 4-49 與圖 4-50 分別為 $\text{La}_2(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 與

$\text{La}_2(\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 之熱消光光譜。光譜分析顯示，隨著環境溫度的上升，螢光粉發光強度開始明顯下降。 $\text{La}_2(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 產生熱消光現象時，其 CIE 色座標值從室溫時之 (0.714, 0.286) 偏移至 220°C 時之 (0.712, 0.288)，在 CIE 色座標圖上難以辨別兩者之差異，可視為光色未改變；而 $\text{La}_2(\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 產生熱消光現象時，CIE 座標值從室溫時之 (0.711, 0.289) 偏移至 150°C 時之 (0.709, 0.291)，在 C.I.E. 色座標圖上亦難以辨別兩者之差異，也可視為光色未改變。

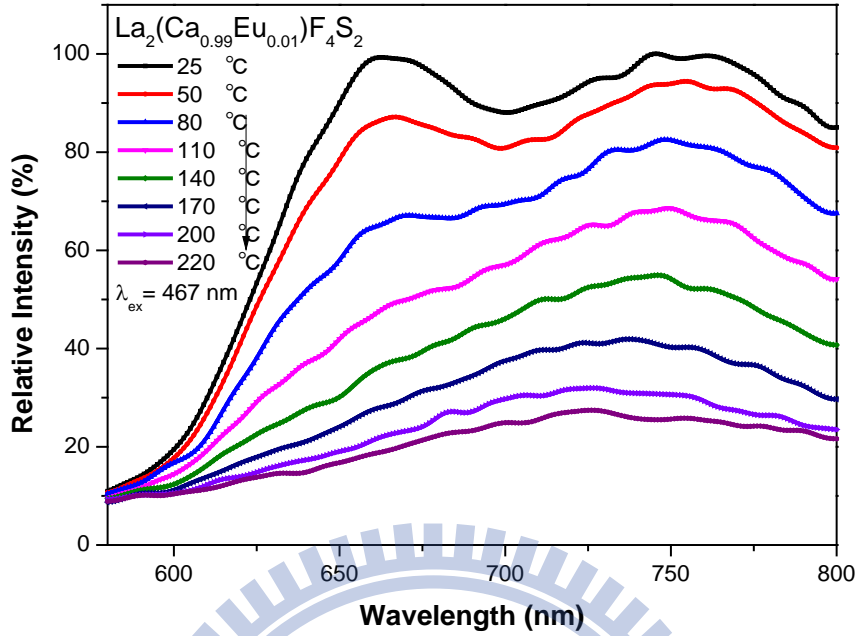


圖 4-49 $\text{La}_2(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 之溫度依存熱消光光譜

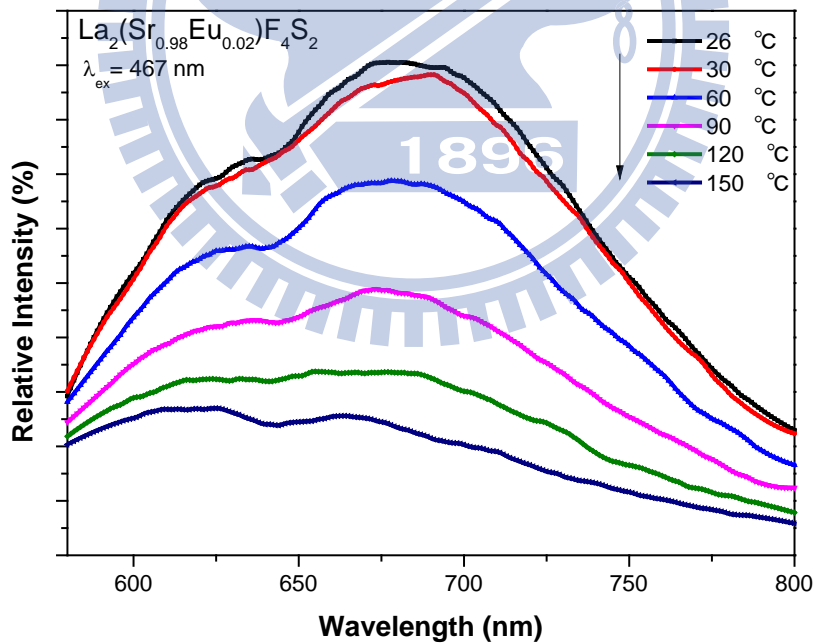


圖 4-50 $\text{La}_2(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{F}_4\text{S}_2$ 之溫度依存熱消光光譜

將 $\text{La}_2(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 與 $\text{La}_2(\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 之放光強度對溫度作圖，可得到圖 4-51，其中 $\text{La}_2(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 之放光強度在 147°C

時約降至其在室溫時的一半； $\text{La}_2(\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 之放光強度在 92°C 時約降至其在室溫時的一半，兩者中以 $\text{La}_2(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 的發光受溫度影響程度最低，耐熱性最佳。

熱消光活化能 (E_a) 如前節所述，可由阿瑞尼士方程式 (Arrhenius equation) 計算而得。由圖 4-52 得到 $\text{La}_2(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 與 $\text{La}_2(\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{F}_4\text{S}_2$ 之活化能分別為 0.34 eV 與 0.35 eV 。

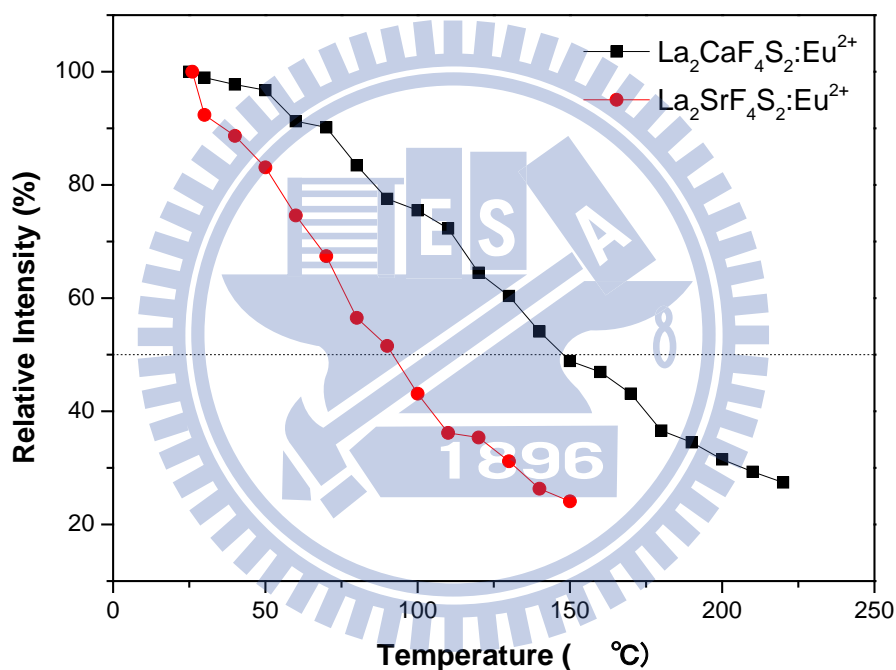


圖 4-51 本論文中摻雜 Eu^{2+} 二種螢光粉發光強度與溫度關係圖

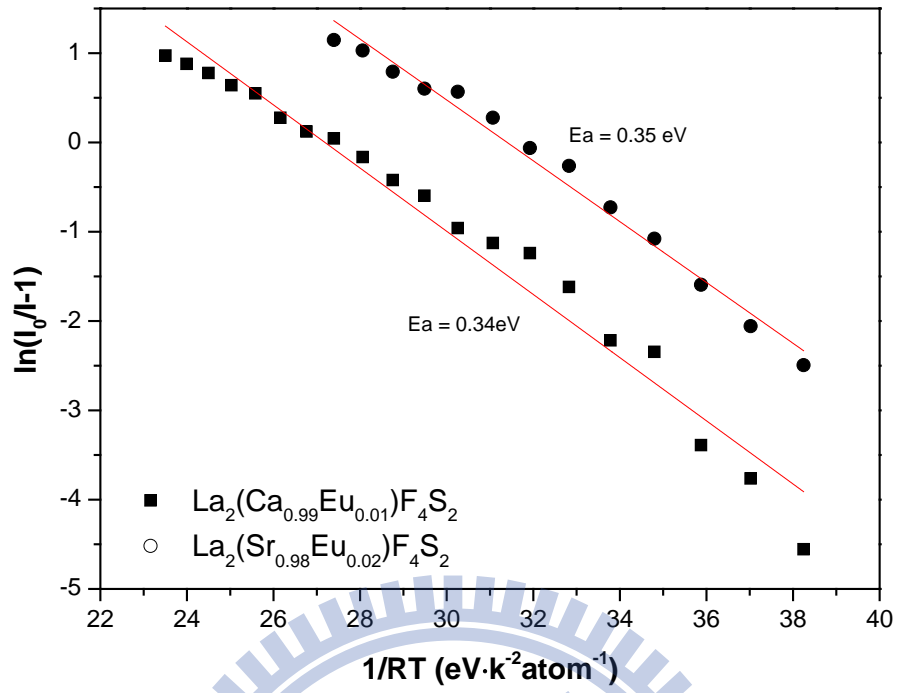


圖 4-52 本論文中摻雜 Eu^{2+} 二種螢光粉熱消光活化能之比較

第五章 總結

本研究利用密閉石英玻璃管與固態合成法成功製備摻雜 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 激活之氟硫化物與氟氧硫化物螢光粉，表 13 歸納並比較本研究所製備五系列螢光體之激發波長、最適化發射波長與摻雜濃度。

表 13 本研究螢光體激發波長、最佳發射波長與最適化摻雜濃度之比較

螢光體	光色	激發波長範圍 (nm)	最佳放射波長 (nm)	最適摻雜濃度 (mole%)
$(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{S}_2\text{OF}_3$	橘黃	250-400	610	1
$(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$	橘黃	300-400	613	1
$\text{La}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$	深紅	400-600	755	1
$(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$	黃綠	300-425	506	3
$\text{La}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{F}_4\text{S}_2$	深紅	400-600	690	2

$\text{Y}_3\text{S}_2\text{OF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 之激發光譜主要源自於 Ce^{3+} 離子 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 的電子吸收躍遷，而放射光譜則源自 Ce^{3+} 離子 $5d^1 \rightarrow 4f^1$ 的放射帶，因 Ce^{3+} 之 $5d$ 軌域受不同主體之雲散效應與結晶環境影響而產生不同分裂，故在不同螢光粉主體中激發與放射波長差異甚大。

$\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 之激發光譜主要源自於 Eu^{2+} 離子

$4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ 的電子吸收躍遷，而放射光譜則源自於 Eu^{2+} 離子中電子 $5d \rightarrow 4f$ 的放射。 Eu^{2+} 之 $5d$ 軌域受環境之雲散效應與結晶場強度影響而產生不同程度分裂，故可經由不同主體調控其激發與放光特性。本研究開發之 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 皆能產生波長涵蓋 600 nm 至 800 nm 的罕見深紅色發光。

本研究中所合成五系列 Ce^{3+} 或 Eu^{2+} 摻雜之新穎氟硫化物與氟氧硫化物螢光粉，激發波長從近紫外光 250 nm 至藍光 425 nm，可搭配各種不同波長之 LED 晶片；放射波長從藍光 425 nm 至紅光 750 nm 以上，幾乎涵蓋了整個可見光範圍，其中 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 在 650 nm 至 750 nm 之紅光波段仍有極佳的放射強度，可更進一步的提高白光 LED 之演色性。

第六章 未來展望

本論文中所合成氟硫化物螢光粉： $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Eu}^{2+}$ 可藉由不同種類助熔劑之添加將合成溫度降至 900°C 以下，以降低螢光粉合成難度，未來可以持續探討助熔劑添加量與合成溫度對發光特性之影響。未來工作將繼續上述螢光粉量子效率、螢光衰減期與瞬態光譜之量測，並以本論文中所合成氟硫化物螢光粉試封裝白光 LED，以探討其在固態照明應用之潛力。

除本論文中所提出之 $\text{Y}_3\text{S}_2\text{OF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 氟氧硫化物螢光粉，可進一步探討其它摻雜 Ce^{3+} 活化劑的 $\text{La}_3\text{S}_2\text{OF}_3$ 、 $\text{Ln}_3\text{S}_3\text{OF}$ 、 Ln_3SOF_5 與 $\text{Ln}_6\text{S}_3\text{O}_2\text{F}_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$) 等氟氧硫化物合成，使氟氧硫化物螢光粉系列之研究更加完備。

參考文獻

- [1]許榮宗, 白光 LED 製作趨勢, *工業材料雜誌*. **2005**, 工業技術研究院材料與化工研究所.
- [2]劉如熹, 劉宇恒, 發光二極體用氮氧螢光粉介紹. **2006**: 全華科技圖書.
- [3]Blasse, G. and B.C. Grabmaier, *Luminescence Materials*. **1994**: Springer-Verlag.
- [4]King, R.B., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. **1994**.
- [5]Carnall, W.T., *J. Chern. Phys.* **1989**, 90, 3443.
- [6]Yen, W.M.; S. Shionoya, and H. Yamamoto, *Fundamentals of Phosphors*. **2006**: Baker & Taylor Books.
- [7]Setlur, A.A.; A.M. Srivastava, and H.A. Coman, *Proc. of SPIE* **2004**, 5187, 142.
- [8]Mello, J.C.d., *Adv. Mater.* **1997**, 9, 230.
- [9]Hoffman, M.V., **1968**, 560.
- [10]Jiang, L.; C.K. Chang, and D.L. Mao, *J. Alloys Compd.* **2003**, 360, 193.
- [11]Lin, Y., *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, 20, 1505.
- [12]Park, J.K., *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 683.
- [13]Lai, H.; A. Bao, and Y.M. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 282.
- [14]Kakihana, M.; V. Petrykin, and K. Ohara, Synthesis of multicomponent sulfide phosphors from uniform precursors prepared by solution methods, *ECS Meeting*. **2009**.
- [15]Ye, S.; F. Xiao, and Y.X. Pan, *Mater. Sci. Eng., R* **2010**, 71, 34.
- [16]LIM, M.A. and J.K. PARK, *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, 22, 1351.
- [17]Wu, Y.C. and T.M. Chen, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 8048.
- [18]Wu, Y.C. and T.M. Chen, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 15163.
- [19]Wu, Y.C. and T.M. Chen, *Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 3195.
- [20]Pauwels, D., *Solid-State Sci.* **2002**, 4, 1471.
- [21]Schleid, T., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 1940.
- [22]Demourgues, A., *J. Alloys Compd.* **2001**, 223.
- [23]Tran, N.T. and F.G. Shi, *J. Lightwave Technol.* **2009**, 27, 5145.