

第一章 導論

『發光材料』(luminescent materials)和我們的日常生活有著密不可分的關係，例如：日光燈、電視機、電腦螢幕、紅綠燈...等等，都可以見到發光材料在其中扮演相當重要的角色，隨著人們對視覺感官的追求，發光材料也必須不斷的研究和發展，以符合人們需求，以顯示器為例，其發展朝著大畫面、高畫質、重量輕、厚度薄、低耗電為將來的主流，所以薄膜式電晶體液晶顯示器(TFT-LCD)已經逐漸取代了布朗管(CRT)的顯示器，另外，電漿平面顯示器(PDP)、有機發光二極體(OLED)、白光發光二極體(white LEDs)、場發射顯示器(FED)...等等，都蓄勢而發，想要搶食這塊市場的大餅，所以從事發光材料的研究，為具有相當潛力與挑戰的工作，一則可以探討發光的物理化學，又具有實用的價值，故為刻不容緩的工作。

螢光體(phosphor)亦是屬於發光材料的一種，是指一物質經由適當的方式，提供其能量到激發態，再透過輻射的方式，將能量釋放，回到基態，而伴隨著電磁波的放射，其放射波長通常在可見光範圍，但也可能是在紅外光或紫外光區。一般常見的激發源，可簡略分為下列幾種：

- (1) 電磁波：利用不同的電磁波如紫外光(光致發光)、X光或 γ 射線

激發產生發光。

- (2) 粒子：利用不同的粒子如電子(陰極射線發光)或中子激發產生發光。
- (3) 電場：利用電場(電激發光)激發產生發光。
- (4) X 射線：利用 X 射線為激發源而誘導發光者稱之。

由於白光 LED 在照明上應用廣泛，因此白光 LED 的產業廣受國內外矚目。一般而言，影響白光 LED 性能最關鍵的因素，除了 LED 自身的亮度之外，就是螢光材料的發光特性(如：能量轉換效率、色度、發光輝度)。研究顯示：適合以紫外光激發之螢光粉其能量轉換效率通常較能吸收紅外或可見光源者為佳。

傳統的白光 LED 多使用藍光 LED 晶粒 (一般波長為 460~ 470 nm)搭配黃光螢光粉，並封裝成白光 LED;但前瞻新技術將採用紫外光晶粒(波長在 400 nm 以下)以封裝成白光 LED，此新製程將會取代傳統藍光晶粒製程，其優勢為白光色度均勻且自然，並將促使全彩的 LED 更可展現鮮明色彩。

鑑於白光 LED 的研發蔚為風潮，本論文是研究單一螢光主體藉由共摻雜離子後發白光之特性，利用下列($Y_{0.65}Gd_{0.35}BO_3$ 、 Y_2SiO_5 、 $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})Al_2S_4$ 及 $(Sr_{0.9}Mg_{0.1})_3(PO_4)_2$ 等四種主體，以稀土離子

(Ce³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺, Eu²⁺) 以及 Sn²⁺, Cu⁺ 作為活化劑，運用固態法為合成之方法，探討不同摻雜條件下，對螢光體發光性質、色度座標位置以及輝度的影響，做詳加探討以及特性鑑定，以期對白光 LED 用螢光材料之發展，能有所幫助。

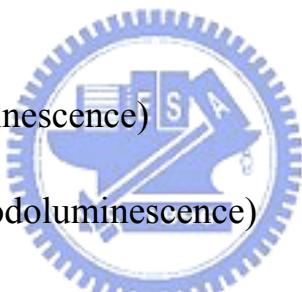


第二章 螢光體基本理論

2-1 發光原理

當一種材料受到激發源如陰極射線、X光、紫外光等輻射照射後，材料內部會發生能量的吸收與轉換過程，如圖1^[1]所示。若此種材料在吸收能量後，最後是以發光的方式藉緩解輸出能量，則我們稱此種物質為發光材料。

就導致光放射的不同激發源種類而言，可以將螢光體的發光種類區分為下列數種：

- 
- (一) 光致發光(photoluminescence)
 - (二) 陰極射線發光(cathodoluminescence)
 - (三) 電激(致)發光(electroluminescence)
 - (四) 热發光(thermoluminescence)
 - (五) 摩擦發光(triboluminescence)
 - (六) 化學發光(chemiluminescence)
 - (七) X光發光(x-ray luminescence)

無機螢光材料的組成主要有兩部分，一是材料主體(host)另一是活化劑(activator)。有時還會摻雜敏化劑(sensitizer)在螢光材料中。活化劑及敏化劑在材料主體會部分取代晶格中原有格位的離子，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，其吸收外來的能量激發後會產生特徵性的可見輻射。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，使所吸收的能量能更有效地以發光的形式回饋出來。**圖 2^[2]**為發光過程的表示簡圖。

以上簡要敘述了發光的粗略形式，接下來本論文將更進一步，以能階(energy level)以及電子躍遷(electron transition)的角度來敘述發光的過程。

當發光中心或活化劑離子吸收能量激發後，會促使其電子躍遷至激發態，當電子由激發態緩解回到基態的過程伴隨光能放射，或者是電子、電洞再結合而放出能量的形式即為發光現象。螢光或磷光皆是屬於自發性的發光。螢光遵守選擇律(selection rule)，是由於電子能量的轉移，不具有電子自旋態(electron spin state)的改變($\Delta S=0$)，其半生期較短(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($\Delta S=1$)，其輻射衰減期較長(10^{-3} 至 10 秒)。**圖 3^[3]**為簡要的放光機制圖，說明了螢光體吸收能量後緩解放光及一些無輻射緩解的過程。

一般研究可利用組態座標圖的觀念來說明電子躍遷與能階的關係。橫座標為陽離子與陰離子團間的平衡距離(R_0)，縱軸為能量 E，

其間的關係可用振子(oscillator)中能量與位移的關係式 $E = 1/2kr^2$ 來描述，其中 k 為力常數(圖 4^{[4][5]}、圖 5)。

根據 Franck-Condon 原理，因為原子核的質量比外層電子質量還要大，因此其振動頻率相對也慢得多，因此在電子的迅速躍遷過程中，晶體中原子間的相對位置和振動頻率可以近似地看做不變。換句話說，就是當電子由基態(ground state)躍升至激發態(excited state)時，物質內部原子核的間距(R)可視為未曾改變；而躍遷產生時，以基態的電子發生機率最高，也就是 R_0 位置處為主(圖 4)。而當該躍遷的 $\Delta R = 0$ ($\Delta R = R_0 - R$) 時，稱之為零點躍遷(zero-transition)或稱做無聲子躍遷(non-phonon transition)，此一情況所展現的吸收或放射光譜的波峯皆為陡峭的波峯(sharp peak)。

但是有些躍遷並不是零點躍遷，當主體晶格與活化中心產生聲子波傳遞(phonon wave propagation)，而引起電子與晶格振動耦合(vibronic-coupling)時，使得 ΔR 不等於零，此時，基態能階不再與激發態能階平行，而有一明顯的距離改變(ΔR)，此時所展現的光譜為寬帶峯。當 $\Delta R \gg 0$ 時，電子遷移與聲子(phonon)或晶格振動耦合作用強，而當 $\Delta R = 0$ 時偶合作用最弱。而我們也可以由圖 6(a) 中看出 ΔR 與應用能量效率的關係，發現當 ΔR 愈大，其應用效率就愈差。

螢光體放射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，而兩者相對應的波長位置當然也就隨之不同，而有一位移的差距存在，這個差距我們稱之為 Stokes shift(圖 6(b)^[2])。Stokes shift 可以下列方程式表示：

$$\text{Stokes shift} = 2S\hbar\nu$$

其中 S 為 Huang-Rhys 偶合常數，代表電子-晶格振動偶合之積分因子； $\hbar\nu$ 為兩振動能階間的能量差。當 $S < 1$ 時，稱為弱偶合； $1 < S < 5$ 時，稱為中度偶合； $S > 5$ 時，稱為強偶合。而 Stokes shift 與 $(\Delta R)^2$ 成正比，所以 ΔR 越大，Stokes shift 就越大，光譜上所展現的放射峯也就越寬廣。



2-2 螢光材料的組成及設計^[6]

螢光體主要由主體晶格(host lattice, H)與活化劑(activator, A)所構成，有時還包含輔助活化劑(co-activator, coA)或增感劑(sensitizer)，通常以 H:A、H:A、A' 等表示，如： $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 Dy^{3+} 等均為目前常用之螢光體。兩個中心間的能量傳遞可為通過發光的再吸收或激發能量的無輻射傳遞兩種，如果兩個中心之間具備以下條件，就可能發生高效的能量傳遞，其機制如圖 7^[1]。

- (1) 活化劑和增感劑的基態和激發態之間的能量差是否相等，以及活化劑和增感劑之間是否互相共振，可根據增感劑的發射光譜

和活化劑的吸收光譜是否重疊來判斷。

(2) 活化劑和增感劑之間存在著適當的相互作用，相互作用可以是交換作用(如果活化劑和增感劑相距很近，波函數重疊)，也可以是電多極或磁多極之間的相互作用(如果相距較遠，彼此只能藉助庫侖力相互作用)^[7]。

設計合成螢光體時，必須慎選適當的主體與活化劑搭配，方可得到高發光效率的螢光體。

2-2-1 主體晶格之選擇



在主體晶格中，通常為一個或數個的陽離子與另一個或數個陰離子團結合而成，這些陰離子可為一單離子或由多個原子所形成陰離子團，如：硼酸根、矽酸根或鋁酸根等。這些陽離子或陰離子必須是光學不活性的，如此一來能量的吸收與放射皆由活化劑所進行。在陰離子的選擇，通常可分為兩大類：一為不具有光學活性的陰離子；另一類則是具有光學活性的陰離子。在具有光學活性的陰離子，通常需搭配一不具光學活性的陽離子，此類的螢光體稱為自身活化(self-activated)的螢光體，例如： CaWO_4 ，表 1^[8]為週期表中可作為螢光體主體晶格的陰離子。此外，陽離子通常是具有鈍氣的電子組態或

是具有封閉的外層電子組態，如此才是不具光學活性的陽離子，表 2^[8]為週期表中可作為螢光體主體的陽離子。而鹼金屬離子因為幾乎具有水溶性，因此不適合作為主體的陽離子。

2-2-2 主體晶格之影響

在不同的主體晶格中，活化劑離子所處的環境也有所不同，因此其所表現的發光特性也有所差異。若能夠了解主體晶格對發光特性的影響，就能預測螢光材料發光的性質。在不同的主體晶格中，主要有兩個影響光譜特性的因子：一為主體共價性；另一則是主體結晶場的強度。對共價性的因素而言，當共價性增加時，則電子間的作用力會呈現減弱。在不同能階間，電子的躍遷之能量是取決於電子間的作用力，所以當共價性增加則會促使其對應的電子躍遷往低能量偏移。而主體晶格具較高的共價性時，意味著其其陰陽離子間的陰電性差異變小，所以所對應的電荷轉移(charge-transfer)躍遷能量，亦往低能量偏移。

對結晶場強度因素而言，不同的主體晶格具有不同結晶場的強度，所以會造成不同能階差的分裂，最常見的例子為具有 d 價軌域的過渡金屬離子，其電子的躍遷對應波長取決於結晶場強弱，不同電子組態的過渡金屬離子，其受結晶場強度影響而造成能階的差異，可由

Tanabe-Sugano 能階圖中得知。圖 8^[4]為具有 d^3 和 d^5 電子組態離子受結晶場影響，產生能階分裂的情形。例如：在 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 和 Cr_2O_3 中，兩者結構相同但在外觀顏色兩有明顯的不同： $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 為紅色而 Cr_2O_3 則為綠色。這是因為在 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 中， Cr^{3+} 離子佔據較小的 Al^{3+} 格位，因為結晶場強度增強，使得躍遷的能量較 Cr_2O_3 中 Cr^{3+} 之電子躍遷來得高。因此，也可以利用此一類發光中心，來觀察晶格格位的環境。在稀土離子中，因為 $5s$ 和 $5p$ 軌域電子的蔽障效應(shielding effect)的關係，內層 $4f$ 軌域電子受到結晶場的影響是較微弱的，圖 9^[2] 為具有 $4f^n$ 電子組態的自由三價稀土離子之能階圖。



2-2-3 活化劑之選擇

一個適當的活化劑通常具有 $d^{10}s^2$ 的電子組態或是半滿的外層電子之價態，而最重要是在主體晶格中，能穩定以特定價數存在的離子。另外，有些規則可以提供我們選擇適當的活化劑，如：活化劑離子與主體晶格離子其離子半徑大小之搭配，若兩者離子半徑差異過大，則容易造成晶格中殘留應力；另一方面，活化劑在主體晶格中的溶解度亦因此受限，進而減低螢光體發光效率。此外，所加入的活化劑離子的價數需與取代的陽離子價數相同，如此活化劑離子較不會因為電荷補償的問題，而無法順利進入晶格，表 3^[8] 為週期表中一些可

作為螢光體活化劑之陽離子。

2-2-4 抑制劑

當所合成的陽離子具有孤對電子時則會抑制發光，許多陽離子都具有兩種以上的價態，如果價態錯誤且穩定地存在於主體內時，就會由活化劑演變成抑制劑的角色，會成為能量陷阱並耗損掉部分的激發能量，表 4^[8]列出了部分具有抑制發光作用的陽離子。

2-2-5 製備無機螢光體材料之控制要素

製備無機螢光體材料之控制要素，可區分為兩部分來探討：獨立性變因(independent variables)和依賴性變因(dependent variables)。

(一)獨立性變因：

獨立變因計有：(1)材料的純度、(2)活化劑與主體離子大小差異程度、(3)主體晶格的選擇、(4)主體晶格內的電荷補償、(5)活化劑的選擇、(6)反應物的比例等六項，其中最重要的是螢光體的純度，螢光體之製程應儘可能避免其遭受到雜質污染。

(二)依賴性變因：

依賴性變因可分為：(1)燒成溫度、(2)燒成時間、(3)燒成顆粒的大小、(4)燒成時的氣體環境、(5)活化劑濃度、(6)主體晶格結構的影

響、(7)合成方法的影響、(8)反應物的比例與(9)助熔劑的使用等九項，由於這些變因之間，有相當的相互關聯性存在，不太容易直接歸究於何因素，需看個別情況而定。

2-3 螢光體光學特性的量測

2-3-1 輝度的量測

若要決定螢光體內所摻雜活化劑的最佳濃度，那我們首先要合成一系列具有不同濃度活化劑的螢光體。塗一層樣品於載具上，另外準備一標準螢光體與之比較。所謂的“標準”是指具有相似的放射特性者，通常使用 254 nm 的紫外燈(汞燈)，然後使用適當的偵檢器來量測螢光體之放射強度。



2-3-2 激發與放射光譜的量測

對螢光體而言，光致發光(photoluminescence)光譜為探討螢光體發光特性最基本的量測。通常使用的激發光源為 Xe 燈，可以提供範圍為 200 nm 至 900 nm 的有效激發輻射。我們可以藉由單光晶體 (monochromator)來調整所需要的激發波長，以觀察螢光體的放射光譜，並進而由放射光譜放射峯強度之強弱以反推尋求其最佳激發波

長。

2-3-3 餘輝光譜的量測

餘輝光譜的量測係使用螢光光譜儀，量測時將長餘輝粉體預置於黑箱中，以確保無光源干擾以期其殘留餘輝訊號接近背景值，然後利用儀器本身 Xe 燈及分光功能為激發源照射螢光體，其充分吸收能量，停止照射後移除激發源，藉由儀器本身的光電倍增管為偵測器，同時掃瞄餘輝光譜並同時紀錄餘輝強度隨時間衰減關係。

2-3-4 量子效率的量測

一個螢光體的發光量子效率 QE(quantum efficiency)，我們可以由以下表示的方程式來定義：

$$QE = \text{放射光子數} / \text{吸收光子數}$$

若以能量的觀點而言，則為放射能量總合與吸收能量總合的比值。此時 QE 可以表示為：

$$QE = \{ (Id\lambda)_{\text{emission}} / (Id\lambda)_{\text{absorption}} \} \{ (1-R)_{\text{absorption}} / (1-R)_{\text{emission}} \}$$

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，其 QE 值一般約為 80% 或更高。若定義 S

為標準樣品，U 為未知樣品，則未知樣品之量子效率為：

$$(QE)_U = (QE)_S \times \{(\sum Ed\lambda_{ex})_S\} / \{(\sum Ed\lambda_{ex})_U\} \times \{(\sum Ed\lambda_{em})_U\} / \{(\sum Ed\lambda_{em})_S\} \times \{(1-R)_S\} / \{(1-R)_U\}$$

其中 E 為能量， λ_{ex} 、 λ_{em} 分別代表激發與發射波長， $Ed\lambda_{ex}$ 可以用吸收值代入。

2-3-5 發光色的判別

就人類的視覺觀點，感覺上同樣的色彩實際上卻有可能是由不同波長的色光所混合產生的效果，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，此乃三原色光原理^[9]
^[10]。國際照明委員會(CIE, Commission Internationale de l'Eclairage)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 F_w 的配色關係為：

$$F_w = 1[R] + 1[G] + [B]$$

其中 R 表紅光，G 表綠光，B 表藍光。

對任意一彩色光 F 而言，其配色方程式為：

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

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)為：

$\Phi=680(R+4.5907G+0.0601B)$ 流明(lumen, 簡稱 lm, 為照度單位)，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)，它們的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

$$x=(X/m)、y=(Y/m)、z=(Z/m)$$

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，這就是我們所謂 C.I.E.1931 標準色度學系統，簡稱 C.I.E. 色度座標。圖 10^[11] 中的黑色舌形曲線代表譜色軌跡，也就是說所有譜色光都在線上面，自然界中的色彩皆能使用整個閉合曲線及其內部所對應點的座標來表達。當座標點的位置越靠近譜色軌跡，其所對應的色彩越純。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，在色度座標圖上標定出正確的座標位置，我們就可以定義出螢光體所發出光之顏色。

2-4 製備方法

螢光體的製備方法發展至今，文獻上已可以看到各式形形色色的粉體製程，由傳統的固態燒結法，到使用溶劑製備的濕化學方法(wet chemical method)，其主旨不外乎是希望能發展出高均勻度、粒徑適中、高純度、高亮度以及高發光效率的螢光產物。以下我們將簡介一些常用且常見的材料製備方法：

(1) 傳統固態法 (Solid State Method) ^{[12][13]}

傳統固態法通常使用金屬氧化物(metal oxides)或金屬碳酸鹽類(metal carbonates)為起始物，依所需比例混合研磨後，再進行後續的熱處理動作。此為一簡單且廣為應用的方法，但其缺點是產物的組成均勻度不佳，所以需要比濕化學方法更長的燒成時間及更高的燒成溫度，而且此法並無法有效的控制產物的粉體粒徑。雖然曾有使用溶劑的濕式混合研磨和機械式研磨等方法來改善固態法，但其效果仍然有限。所以傳統固態法通常用在少量材料的製備用途或新系統的開發及基礎研究。本論文所採用的方法即為傳統固態法，將機械研磨後混合均勻的粉體，置於與氧氣隔絕的石墨弱還原氣氛中高溫燒成純相。

(2) 共沉澱法 (Coprecipitation Method) ^[14]

共同沉澱法的基本原理，乃利用適當的沉澱劑(通常為有機酸、鹼)，如草酸根(oxalic acid)、檸檬酸根(citrate)與碳酸根(carbonate)等，將各種不同的金屬離子從溶液中以相近的速率形成沉澱，再經過過

濾、乾燥等動作形成組成均勻的前驅物。此法的優點為合成容易，不需要特殊的設備或者昂貴的原料即可進行。此外，本法尚有程序的控制、原料的取得容易、製程再現性高、具量產潛能等優點。

(3) 溶膠-凝膠法 (Sol-Gel Method) ^[15]

此法主要是利用二元有機酸(dicarboxylic acid)與金屬鹽類混合均勻，以多元醇(polyol，通常為乙二醇 ethylene glycol)為溶劑，加熱攪拌或者是直接將金屬鹽類與多元醇加熱混合以形成金屬醇鹽錯合物(metal alkoxide)，經部分水解後，即可形成黏稠狀的凝膠(gel)，再經過熱裂解(pyrolysis)後，即可得到粉末狀前驅物。此法製程簡易、具有量產的潛能。溶膠法最大的優點在於能獲得組成均勻，粒徑大小可控制在一定範圍內，且再現性極佳。此外，此法並具有能塗佈(spray coating)於大面積基材上的特點，但是其缺點為金屬醇鹽錯合物取得成本較高，在商業量產前景上較為不利。

(4) 化學溶膠法 (Chemical Colloid Method) ^[16]

此法為共沉澱法經修正後之製備方法，內容為分別配製陽離子及陰離子溶液，混合後所得之沉澱即為其前驅物，再經過後續的高溫熱處理即可得到所欲的螢光粉體，而上述溶液的混合速度及攪拌均勻的程度均可用以控制產物粒徑的大小與分佈。

(5) 微乳液法 (Microemulsion Method) ^{[17] [18]}

利用油相(oil)、水相(water)兩個互不相溶的相態，加上界面活性劑，使得油相-水相界面的表面積擴張，表面張力下降；當表面張力下降到一定程度時，系統的表面活化能(或張力)之增加量相當小。因而產生乳化現象(emulsification)，而當表面張力幾乎趨近於零或暫時為負值時，便會形成我們所稱的微乳液(micromusification)。

微乳液是各等向性(isotropic)、熱力學安定(thermodynamically stable)、透明(transparent)的相態，依照溶質與溶劑的關係可以區分為：油/水相微乳液(oil in water microemulsion, O/W)及水/油相微乳液(water in oil microemulsion, W/O)，以 O/W 型微乳液為例，油相為膠體分散媒，水相為溶媒。



由於微乳液中的液滴直徑約在 $0.01\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ 之間，且粒徑分佈均勻，在 W/O 相微乳液中，水相被油相包覆在內，形成所謂反微胞 (reverse-micelle)，化學反應如氧化、還原、水解等均可在微胞內進行，因此又可叫做“奈米反應器”(nanoreactor)，此即為微乳液法的最大優點 (圖 11^[19])。

(6) 氣溶膠熱解法 (Aerosol Pyrolysis Method)

本製程的相關儀器構照如圖 12^[20]所示，製程方法為將溶有離子的水溶液經噴霧器噴灑預先裂解，再於高溫爐中進行後熱處理以合成螢光體，其優點為簡便並可應用於實際量產上。

(7) 水熱法 (Hydrothermal Method) [16] [21]

此法適用於合成高溫不穩定相-即低溫相或次穩定相(metastable phase)，以及含有特殊氧化態的化合物。

水熱合成法依反應溫度高低可區分為兩類：

(一)中溫高壓型：溫度範圍在 $100^{\circ}\text{C} \sim 275^{\circ}\text{C}$ 間，所以適用於以鐵氟龍當內容器的 Parr acid digestion bomb(高壓反應器，如圖 13 (a) 與 13 (b) 所示)，其容量約為 23 ml，材質的溫度及壓力上限分別為 260°C 與 100 bar，一般使用 60% 的溶液填充度，將高壓反應容器置於高溫爐中加熱至反應溫度即可。此法雖然能承受的溫度與壓力有限，但是若能選擇適當的酸鹼 PH 值，亦能利用此反應器合成新穎化合物。

(二)高溫高壓型($> 275^{\circ}\text{C}$)：此系統中，水熱反應是在密閉的高溫反應器內進行，水的臨界溫度與壓力分別是 374.1°C 與 217.6 atm，在高溫高壓水熱反應系統中，水的性質變化包括：密度變低、表面張力變低、黏度變低等。所以當處於超臨界狀態時，水中離子的滲透速率會大幅增加，使得其中晶體的生長速度增快。

(8) 热溶劑法 (solvothermal Method)

基本上 solvothermal 法與水熱法的原理是一致的，兩者差異主要在於使用的溶劑不同，水熱法所使用溶劑為水，而 solvothermal 法則使用非水溶劑(non-aqueous solvents)，如甲醇。

第三章 文獻回顧與研究動機

3-1 $(Y_{0.65}Gd_{0.35})BO_3$ 主體文獻回顧

1997 年，法國的學者 Chadeyron, 與 El-Ghazzi^[22] 對正硼酸鹽 YBO_3 結構作一個新的修訂，利用 $LiBO_2$ 助熔條件下，再用 X-ray 繞射儀鑑定其單晶結構，其屬於 $P6_3/m$ 空間群， $a = 3.776 \text{ \AA}$ ， $c = 8.806 \text{ \AA}$ ，此結構也顯示出兩個不同環境之鈦格位。再藉著摻雜 Eu^{3+} 後，觀察其放光情形，由 ^{11}B NMR 和 IR 的結果發現硼有 tetrahedral 配位情形。同年，韓國學者 Li 和 Peng^[23] 利用微波加熱法合成螢光材料 $(Y,Gd)BO_3:Eu$ ，其結構屬於六方晶系，晶格常數 $a = 3.796 \text{ \AA}$ ， $c = 8.835 \text{ \AA}$ 。其激發峰值為 239 nm 與 240 nm，放射峰值為 589 nm 及 612 nm，峰半高寬 40 nm，在 240 nm 光激發下，放出很強之橙紅色光。

2000 年，Cohen-Adad 和 Aloui-Lebbou^[24] 等法國科學家研究 Gd_2O_3 - B_2O_3 二組成系統的相變化，該系統存在 Gd_3BO_6 、 $GdBO_3$ 與 $Gd(BO_2)_3$ 三相；另外也研究氧化鈦與氧化硼的結晶性，發現與氧化鈦的結果類似。2002 年，中國學者 Weim 與 Sun^[25] 等人對 sol-gel 法合成純六方晶相的 $Y_{1-x}BO_3:Eu_x$ ($x=0 \sim 0.30$) 奈米結晶作分析，發現晶粒大小與紅色放射帶($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)和橙色放射帶($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)之比例有很大關係。同年，韓國人 Kim 與 Jung^[26] 對 $(Y,Gd)BO_3:Eu$ 螢光粉做

發光特性鑑定，利用共沈澱法來合成，此法最大特色在於能合成出半球狀的 $(Y,Gd)BO_3:Eu$ ，且藉由過程中活化劑均勻分佈，使得放射強度較傳統製程來的好。

3-2 Y_2SiO_5 主體文獻回顧

1977 年，Alig 與 Bloom^[27]就提出 Y_2SiO_5 是一種高效率發光材料，其陰極放光效率可達 9 %。1994 年，Ouyang^[28]等人對摻雜稀土離子的 $Y_2O_3-SiO_2$ 系列之薄膜做陰極發光特性鑑定。其中包含有 Y_2SiO_5 、 $Y_2Si_2O_7$ 、 $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ 等不同晶相，藉由摻雜 $Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$ 離子^[29]，利用磁電管濺鍍法製成全彩顯示器用之薄膜，並發現在高溫退火下，發光強度可增強 5~10 倍。2001 年時，Choi 和 Sohn^[30]等韓國學者研究用 Tb^{3+} 激活 Y_2SiO_5 ，對其發光特性作進一步研究，並把焦點放在能量轉移與螢光放射帶之關係，研究發現 $(Y_{1-x}Tb_x)_2SiO_5$ 在 VUV 到 UV 的範圍中有很廣的吸收帶。2002 年，Zhang^[31]等人用 sol-gel 法合成 $(Eu_xY_{1-x})_2SiO_5$ 薄膜，再利用不同氣氛下的高溫退火，觀察其 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 放射峰強度變化情形。

2002 年，Bosze 和 McKittrick^[32]等學者發明了一種新的方法來合成 $Y_2SiO_5: Ce^{3+}$ 螢光粉，稱為 combustion 製程。利用金屬硝酸鹽類與有機化物(CH_6N_4O)之高放熱氧化還原反應，以得到所要合成的固態

粉末。在變化硝酸鹽與有機化合物的比例時，會得到不同的粉末結晶尺寸、表面積與反應溫度，也影響其發光效率。2002 年同年，Boszov^[33]等人發現用 Gd^{3+} 摻入 $(Y_{1-m}Ce_m)_2SiO_5$ 後，可改善其低電壓陰極放光效率，藉由 Gd^{3+} 、 Ce^{3+} 共活化 Y_2SiO_5 ，雖無法改變螢光發光效率，但由於 Gd^{3+} 在低電壓下能被激發，使得 $(Y_{1-m-n}Ce_mGd_n)_2SiO_5$ 有潛力成為場發射平面顯示器之熱門材料。

3-3 $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})Al_2S_4$ 主體文獻回顧

1974 年，Donohue 及 Hanlon^[34]開始研究 $BaAl_2S_4$ 螢光材料。1982 年，Eisenmann 與 Jakowski^[35]對 $BaAl_2S_4$ 之晶體結構做深入探討。1992 年，Le Thi^[36]等人研究 Eu^{3+} 摻雜入 $BaAl_2S_4$ 之發光特性。到了 1999 年，Miura 及 Kawanishi^[37]教授研究 $BaAl_2S_4: Eu^{2+}$ 之高亮度藍光薄膜電激發光特性，在 50 赫茲-脈衝之電壓激發下其輝度高達 65 cd/m^2 ，EL 光譜上可明顯看到 Eu^{2+} 之 5d-4f 放射峰，其位於 475 nm，色度座標位置 $x = 0.12$ ， $y = 0.10$ 。

2000 年，韓國教授 Goh 與 Kim^[38]探討兩種未摻雜及摻雜 Ho^{3+}, Er^{3+} 及 Tm^{3+} 後 $BaAl_2S_4$ 與 $BaAl_2Se_4$ 之光學差異，摻雜 Ho^{3+}, Er^{3+} 及 Tm^{3+} 後之能隙會比未摻雜來得小。2001 年，另兩個韓國教授 Jin 與 Lee^[39]則是研究未摻雜及摻雜 Sm^{3+} 後 $BaAl_2S_4$ 與 $BaAl_2Se_4$ 兩單晶之發光性質差

異。在 5K 時， BaAl_2S_4 與 BaAl_2Se_4 之能隙分別為 4.10 及 3.47 eV，摻入 Sm^{3+} 後，其取代 Ba 離子格位，電子轉移在螢光光譜上顯示出尖的特徵放射峰。2001 年，Inoue 及 Tanaka^[40] 等日本學者探討 $\text{BaAl}_2\text{S}_4: \text{Eu}^{2+}$ 電激發光薄膜組成及結構特性，從 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 與 XRD 鑑定薄膜組成。他們將薄膜在 900°C 退火後，發現其發光強度倍增^[41]。

而在今年(2004 年)，Smet 與 Poelman^[42] 利用 BaS:Eu^{2+} 與 Al_2S_3 雙層 10~20 次交替排列以組成 $\text{BaAl}_2\text{S}_4: \text{Eu}^{2+}$ 電激發光薄膜，膜厚大約 300 nm，放射出強烈的藍光。



3-4 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2$ 主體文獻回顧

1996 年，Mathew^[43] 研究水合鈸-鎂磷酸鹽化物($\text{Sr}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，利用 X-ray 繞射測得 $a = 15.203 \text{ \AA}$, $b = 6.488 \text{ \AA}$, $c = 18.984 \text{ \AA}$ ，空間群屬於 $\text{P}2/\text{c}$ ，其整體結構層與多鈣磷酸鹽或是非晶相鈣磷酸鹽相同。1999 年，突尼西亞學者 Graia^[44] 研究 $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ 的結構，具有 β 和 γ 兩種晶相， $(\text{PO}_3)_n$ 的官能基與鈸彼此鏈結構成三維結構。

2002 年，日本人 Kato 與 Fujita^[45] 探討沈澱法來合成鈸-鎂磷酸鹽，用 Sr^{2+} 來源, NaH_2PO_4 與尿素混合溶液在 98°C 下反應，經由控制溶液 pH 值，就可以控制反應生成的前驅物相轉換為 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 之速率。

3-5 研究動機

日本日亞化學公司於 1996 年首先利用其研發的高亮度藍光 LED 搭配發射黃光的摻鈮鋁酸鈇螢光粉 ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 簡稱 YAG:Ce)，將白光 LED 商品化之後^{[46] [47]}，全世界各國產學界無不積極投入白光 LED 的研發，並蔚為風潮。國內 LED 大廠如光寶、億光、博達、鼎元、國聯光電等，亦已分別經由不同管道，避開日亞化學公司專利，取得白光 LED 方面的關鍵技術，並具有量產能力。^[48]

目前市售白光 LED 主要有兩種：一種是以藍光為基礎，激發塗在表面的黃色螢光粉，而形成白色光。另一種方式是以紫外光激發 RGB 三色螢光粉，以獲得白光或其他有色光。近幾年，波長較藍光 LED 更短的 360-400nm 的紫外 LED(簡稱 UV-LED)已經逐漸商品化，目前應用 UV-LED 產生白光的方式可採用 R, G, B 三原色螢光粉，或採用兩種互補可見光螢光粉，兩者分別經色光之混合與調配進而產生白光。由於必須同時採用多種螢光粉，因此其互相搭配時所呈現的光轉換效率、螢光粉劣化程度、以及所產生白光之色溫與演色性等等因素，都必須詳加評估。

在現有的文獻中，並沒有單一螢光主體雙摻雜後發白光的光譜現象深入研究，事實上在資料庫中也沒有單一螢光主體三摻雜後發白光之特性探討，因此，想要合成單一主體多摻雜後發白光的難度頗高。

但此也激發了本論文高度的興趣，本研究嘗試了數種主體，以稀土離子(Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Eu^{2+})以及 Sn^{2+} , Cu^+ 作為活化劑，運用固態法合成並探討不同摻雜條件下，對螢光體發光性質、色度座標位置以及輝度的影響。以單一主體進行共摻雜後發白光為研究目的，擬對白光 LED 轉換螢光材料之製備做探討及特性鑑定。



第四章 實驗方法

4-1 實驗藥品

(1) 氧化鈦 Y_2O_3 (Yttrium oxide)

純度 99.99%, Strem Chemicals Company Inc., U.S.A.

(2) 氧化釤 Gd_2O_3 (Gadolinium oxide)

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

(3) 硼酸 H_3BO_3 (Boric acid)

純度 99.5%, Showa Chemicals Inc., Japan

(4) 氧化鈰 CeO_2 (Cerium(IV) oxide)

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

(5) 氧化铽 Tb_4O_7 (Terbium(III,IV) oxide)

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

(6) 氧化铕 Eu_2O_3 (Europium(III) oxide)

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

(7) 二氧化矽 SiO_2 (Silicon dioxide)

純度 99.6%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.

(8) 氧化硼 B_2O_3 (Boric oxide)

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

(9) 硫化鈦 SrS (Strontium sulfide)

純度 99.9%, Strem Chemicals Company Inc., U.S.A.

(10) 硫化鋇 BaS (Barium sulfide)

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

(11) 硫化鋁 Al₂S₃ (Aluminum sulfide)

純度 98%, Acros Chemicals Inc., U.S.A.

(12) 氯化铕 EuCl₂ (Europium(II) chloride)

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

(13) 氯化鈉 NaCl (Sodium chloride)

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

(14) 氧化鈦 SrO (Strontium oxide)

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

(15) 氧化鎂 MgO (Magnesium oxide)

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

(16) 次磷酸銨 (NH₄)H₂PO₄ (Ammonium dihydrogenphosphate)

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

(17) 氧化銅 CuO (Copper oxide)

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

(18) 氧化亞錫 SnO (Tin(II) oxide)

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

(19) 去離子水 (Deionized water, H₂O)

Milipore Milli-Q (Bedford, MA, U.S.A.) 所製造

(20) 95% 氢氣混合氣 95% H₂ / 5%Ar

新竹三福化工公司. Taiwan, R.O.C.

4-2 儀器設備

(1) 高溫爐組 (High Temperature Furnaces)

使用新店市陵勝企業公司生產的箱型爐，加熱空間約為 7,056cm³，配備 Eurotherm 818P 型溫控器及矽化鉬加熱元件，最高溫度可達 1700°C 及美國 Lindberg 公司生產的程式控溫箱型爐，加熱空間約為 9,880cm³，溫度上限為 1100°C。如圖 14.15.16 所示。

(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 5cm 長度 130cm，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 號不鏽鋼加工而成，其溫度上限為 1200°C。如圖 17 所示。

(3) 粉末球磨機組 (Powder Ball Miller)

使用德國 Retsch 公司製造之 MM2000 型球磨機(圖 18 所示)，搭配瑪瑙球磨罐與研磨球，一次研磨量約為 5g，將所需比例的前

驅物粉末混合填入球磨罐內以進行研磨。

(4) X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer)

使用日本 Mac Science MXP3 型 X 光繞射儀(圖 19 所示)，光源為銅靶，功率為 3KW。X 光源產生之原理為利用 40kV 的操作電壓，加速電子撞擊銅靶以激發銅原子，經單光晶體分光，使之產生波長為 1.5405 \AA ， $\text{K}\alpha$ 的 X 射線。量測時之操作電流為 20 mA，掃瞄範圍之 2θ 值為 5 至 80 度，掃瞄模式為 $2\theta/\theta$ ，掃瞄速率為每分鐘 10 度。量測前先將樣品研磨成均勻細粉，利用凡士林固定在 holder 上進行量測；必要時以矽粉做內標，以校正繞射峰之 2θ 值。另外，也使用應化所 92 年購買之 Bruker AXS D8 Advance 機型 X 光繞射儀(圖 20 所示)^[49]，並利用 DIFFRAC plus 軟體處理數據及圖譜。

(5) 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(圖 21 所示)，搭備 450W 氖燈與 Hamamatsu Photornics 所製造 R928 型光電倍增管為偵測器，掃瞄波長範圍為 200 nm 至 1000 nm。

(6) 色度座標 (CIE Chromaticity Coordinates)

使用日本 LAIKO 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。如圖 22 所示。

(7) 紫外--可見光譜儀(UV-Visible Spectrophotometer)

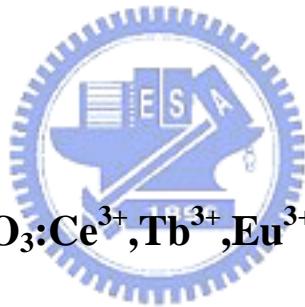
本研究所合成固態樣品的全反射光譜量測使用日本Hitachi公司所製型號U-3010紫外--可見光譜儀，配備Φ60積分球(Integrating Sphere)，掃瞄波長範圍為190 nm至1000 nm。如圖23所示。

(8) 場發射掃瞄式電子顯微鏡 (Field Emission SEM, FESEM)

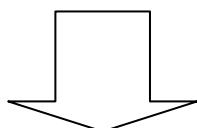
採用國家毫微米實驗室(NDL)的Hitachi S-4000型的FESEM，其加速電壓為0.5-30 kV，放大倍率為20-30萬倍。如圖24所示。

4-3 實驗步驟

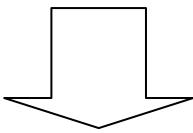
4-3-1 $(Y_{0.65}Gd_{0.35})BO_3:Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$ 白光材料之合成



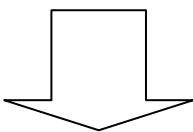
依化學計量秤取 Y_2O_3 、 H_3BO_3 、 Gd_2O_3 ，均勻混合後並研磨20-30分鐘，再放入氧化鋁坩堝中燒結 $900^0C \sim 1200^0C$ 。



測量不同條件下所得產物之 X-ray 繞射圖，藉以選取最適主體合成條件。

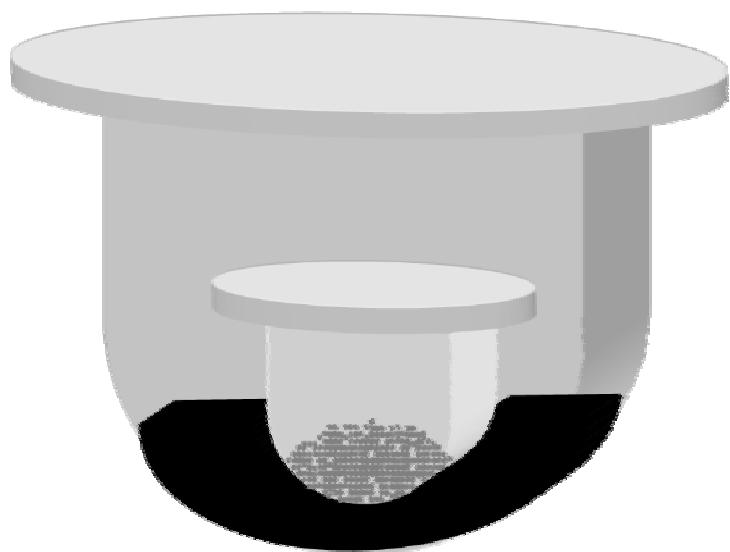


依化學計量秤取 Y_2O_3 、 H_3BO_3 、 Gd_2O_3 以及所需摻雜活化劑離子的氧化物，均勻混合研磨後，放入雙層氧化鋁坩堝中燒結，外堝並且用石墨碳作為還原氣氛，做個別單摻雜之螢光光譜研究分析。



依據各種不同比例將 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 三離子共摻於 $(Y_{0.65}Gd_{0.35})BO_3$ 主體，進行螢光光譜分析並測量色度座標，以獲得最適共摻雜白光之離子組成。

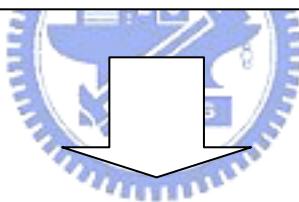
4-3-2 石墨還原氣氛之氧化鋁反應裝置示意圖



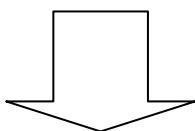
將粉體置入內坩堝後加蓋，另備一較大坩堝內鋪 5~6 分滿之石墨粉，再將裝反應物粉體之小坩堝置入盛有石墨粉之外層坩堝中，此系統中石墨粉具還原力，將使坩堝內離子保持預期的低價數而不致被氧化，成為有效之活化劑或敏化劑。

4-3-3 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 白光材料之合成

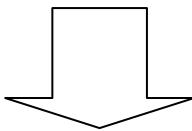
依化學計量秤取 Y_2O_3 、 SiO_2 及總重 5 wt% 之 B_2O_3 ，並均勻混合研磨 20-30 分鐘後，放入氧化鋁坩堝中反應燒結 1200^0C ~ 1400^0C ，再以去離子水洗滌產物後烘乾。



測量不同條件下所得產物之 XRD 圖，藉以選取最適當主體合成溫度。



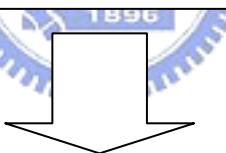
依化學計量秤取 Y_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 以及所需摻雜活化劑離子的氧化物，放入盛有石墨之氧化鋁坩堝中燒結，進行個別單摻雜之螢光體光譜研究分析。



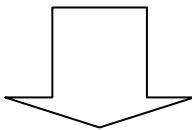
在適當製程條件下，依據各種不同比例將 Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} 離子共摻雜入 Y_2SiO_5 主體作螢光光譜分析並測量色度座標，以獲得最適當共摻雜白光之離子比例。

4-3-4 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Al}_2\text{S}_4:\text{R}$ ($\text{R}=\text{Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+}$)白光材料之合成

在手套箱中依化學計量秤取 SrS 、 BaS 、 Al_2S_3 及總重 5wt% 之 NaCl 為助熔劑。



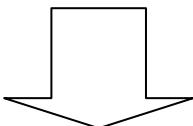
研磨 20 分鐘後，將反應物置入石英管中，抽真空後，再用氬氣焰將石英管密封。



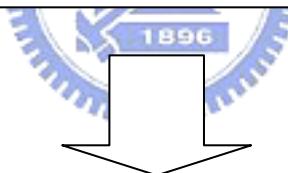
將 950^0C 所合成之 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Al}_2\text{S}_4$ 及所需摻雜活化劑離子 $(\text{Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+})$ 的氧化物或氯化物，放入石墨還原氣氛裝置中燒結 1100^0C ，8hr。

4-3-5 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}, \text{Cu}^+$ 白光材料之合成

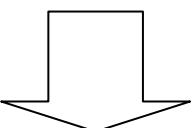
依化學計量秤取 SrO 、 MgO 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 並均勻混合研磨
20-30 分鐘後，放入氧化鋁坩堝中於 $1000^0\text{C} \sim 1300^0\text{C}$ 烧結 8
小時。



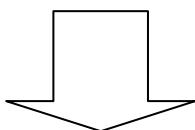
依據不同條件下所得產物之 X-ray 繞射圖，與標準品
 $\beta-(\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05})_3(\text{PO}_4)_2$ 繞射峰做比對，藉以選取最適當主體
之合成條件。



依化學計量秤取 SrO 、 MgO 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 以及所需摻雜活化
劑離子的氧化物及氯化物，放入氧化鋁坩堝中於 1200^0C 烧
結 8 小時，外層並且用石墨碳作為還原氣氛，做個別單摻雜
之螢光光譜研究分析。

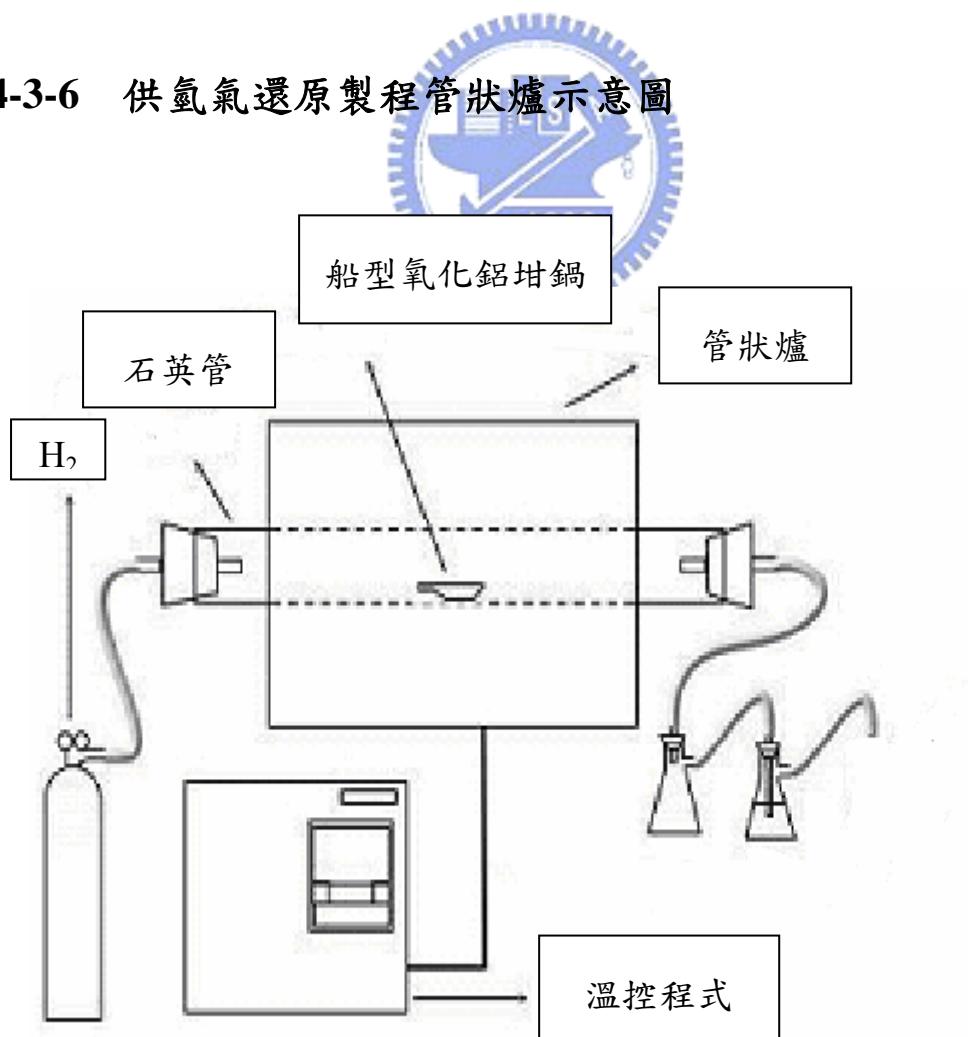


依據不同比例將 Sn, Cu 離子共摻於 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2$ 主體中，進行螢光光譜分析與色度座標測量，以獲得最適共摻離子計量。



將所合成 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}, \text{Cu}^+$ 粉體，置入管狀爐中進行高溫還原，與未還原前之合成粉體做螢光光譜強度比較。

4-3-6 供氬氣還原製程管狀爐示意圖



第五章 結果與討論

5-1 稀土共摻($Y_{0.65}Gd_{0.35}$) BO_3 白光螢光材料合成、光譜特性與微結構之研究

5-1-1 ($Y_{0.65}Gd_{0.35}$) BO_3 白光材料之合成探討

本研究所採用方法為固態合成法^[50]，此方法較為簡單，是被廣受採用的合成技術之一，一般需要長時間與高溫的燒結。其優點在於製程簡單、產物結晶性佳，但缺點為顆粒尺寸參差不齊，且表面凹凸不平，造成螢光體在塗佈上的困難。常用的改善方法如：以球磨法(ball milling)促使組成均勻，但因各金屬鹽在空氣中吸收水分程度不同，可能造成金屬離子不同比例的流失；而溶劑的濕式混合研磨(wet mixing and milling)，則因各金屬鹽溶解度不同，混合效率不佳，故效果有限。因為固態合成製程容易，目前仍然是最受歡迎的製程，一般商用螢光粉大多採固態燒結法合成。

5-1-2 ($Y_{0.65}Gd_{0.35}$) BO_3 X-ray 繞射圖譜分析

YBO_3 與 $GdBO_3$ 兩硼酸鹽之 JCPDS 卡號分別為 08-0194 與 13-0483，個別由 Keith 與 Levin 所提出；後者之晶格常數為 $a = 3.829$

\AA ， $c = 8.89 \text{\AA}$ 。

圖 25 為本研究以三種不同合成溫度所得主體之 XRD 圖^[51]。從圖譜中可發現在 900^0C 時 $(\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35})\text{BO}_3$ 已漸形成，但在繞射角 20 為 29^0 處仍存在雜相，溫度升高至 1000^0C 時，相才較純且強度較佳，若再升高至 1200^0C 相強度反而較弱，因此採 $(\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35})\text{BO}_3$ 1000^0C ，6 小時為反應條件。而本實驗所合成 $(\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35})\text{BO}_3$ 主體其立體結構如圖 26。由於硼酸鹽類具有較大的能隙，且合成溫度低、發光效率高，因此常被用來作為螢光材料的主體，主要應用是當 PDPs(plasma display panels)之螢光粉。



本實驗以 Gd^{3+} 部分取代 Y^{3+} ，主要是因為隨著 Gd 離子部分取代後，從 Gd 離子到所摻雜稀土離子間的能量轉移會使螢光放射強度增強^[52]，但相對地，由於 Gd^{3+} 較大的離子半徑將加長稀土離子與氧之間的鍵距，也會導致較差的放光效率。中國學者 Wei 等人曾比較了一系列不同 Gd^{3+} 取代量 YBO_3 的強度，發現微米級 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3$ 螢光材料在 Gd^{3+} 取代量為 $30\sim 35\%$ 時具有最佳發光強度，因此本實驗所用 Gd^{3+} 取代量為 0.35 。

5-1-3 $(\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35})\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 發光特性之研究

圖 27 為 $(\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35})\text{BO}_3:1\%\text{Ce}^{3+}$ 之螢光光譜圖。 Ce^{3+} 的電子組態

為 $4f^1$ ，由基態到激發態的電子躍遷為 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ ，其激發態電子所佔據的 $5d$ 軌域，受結晶場影響進而產生分裂，因此 Ce^{3+} 的發光範圍可由近紫外延伸至黃色，其發光色度決定於結晶場強弱(Δ)與配位環境。在圖 27 中可以明顯觀察到 Ce^{3+} 的 $f \rightarrow d$ 寬的吸收峰值，約為 366 nm，而左方約 245 nm 之處有小帶狀峰，其應為 charge transfer band (C.T.B.)，電子由氧的 $2p$ 軌域轉移到 Ce^{3+} 的 $4f$ 空軌域所造成；而圖 27 右側為 Ce^{3+} 放射，一般包含 $^2\text{F}_{5/2}$ 與 $^2\text{F}_{7/2}$ 兩放射峰， $^2\text{F}_{5/2}$ 與 $^2\text{F}_{7/2}$ 兩能階差距小則重疊，而本實驗只出現一峰值，是因為兩根放射峰重疊所導致，也因此出現此峰左右不對稱的現象，其峰值為 411 nm，屬於藍光材料。



5-1-4 $(\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35})\text{BO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 發光特性之研究

圖 28 為 $(\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35})\text{BO}_3:1\%\text{Tb}^{3+}$ 之螢光光譜圖，左側為激發光譜，其由一個發射帶與數個尖峰所組成，位於 245 nm 之吸收帶即為 C.T.B.，主要源自於電子從氧的 $2p$ 軌域轉移到 Tb^{3+} 的 $4f$ 空軌域所導致；而 350 nm~450 nm 之寬廣吸收帶為 $\text{Tb}^{3+} f \rightarrow d$ 所造成。而位於 274 nm、277 nm、308 nm 與 314 nm 四峰值，則皆為 Gd^{3+} 與 Tb^{3+} 的能量轉移所造成，其峰值強弱跟螢光粉體粒徑有關^[51]。當粉體粒徑越小，表面缺陷將會增加，也導致激發態的 Gd 離子接受轉移能量而跳

到表面缺陷。因此，與電荷轉移過程相較之下， Gd^{3+} 與 Tb^{3+} 的能量轉移過程多了一個非輻射轉移之可能性，當粉體粒徑較小時，其相對峰值較微弱。在本研究中，因係利用固態法合成螢光粉，粉體粒徑通常較大，也導致此 Gd^{3+} 與 Tb^{3+} 的能量轉移峰較明顯。

圖 28 右側為發射光譜，典型的 Tb^{3+} 發光光譜包含兩部分，一為 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (約在 380~480 nm 之間)，另一則為 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (約在 480~700 nm 之間)，兩放射峰之強度比，與造成聲子振動緩解之最大能量有關。一般硼酸鹽主體中，其聲子最大能量較其它主體(例如：磷酸鹽、矽酸鹽、鋁酸鹽)為大，因此 $^5\text{D}_3$ 與 $^5\text{D}_4$ 放射強度比值小。在本實驗中 $^5\text{D}_3$ 放射非常微弱，幾乎無法觀察到，其綠光主要源自於 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 躍遷。



5-1-5 $(\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 發光特性之研究

圖 29 為 $(\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35})\text{BO}_3:1\%\text{Eu}^{3+}$ 之螢光光譜圖，左側為激發光譜，其由一個電荷躍遷帶與數個放射尖峰所組成，電荷躍遷帶主要是電子從氧的 $2p$ 軌域轉移到 Eu^{3+} 的 $4f$ 空軌域所造成；而尖峰為由 Gd^{3+} 至 Eu^{3+} 的能量轉移所造成(請參考 5-1-4)。

右側為放射光譜，典型的 Eu^{3+} 光譜為數個線狀($^5\text{D}_J \rightarrow ^7\text{F}_{J'}$)放射，主要包含三部分： $^5\text{D}_2$ 、 $^5\text{D}_1$ 與 $^5\text{D}_0$ 。隨著 Eu^{3+} 濃度的增加，將使跨越

振動緩解[($^5D_J \rightarrow ^5D_0$) \rightarrow ($^7F_0 \rightarrow ^7F_J$)]更為劇烈，導致 5D_2 與 5D_1 放射強度逐漸降低，而本研究中幾乎看不到 5D_2 與 5D_1 之放射。位於 590 nm 之放射峰 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 是 Eu^{3+} 進入主體八配位格位後，所產生之放射，其與磁偶極遷移特性有關；而位於 608 nm 與 624 nm 之 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 放射峰則與電偶極躍遷有關。在 $(Y_{0.65}Gd_{0.35})BO_3: Eu^{3+}$ 中， Eu^{3+} 佔據具反轉對稱之格位，也降低了 $4f \rightarrow 4f$ 電偶極躍遷之可能，因此電偶極發射強度將變弱，但相對地磁偶極發射強度將會變強，因此本實驗可觀察到主放射峰為呈橘紅色之 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃遷。

5-1-6 $(Y_{0.65}Gd_{0.35})BO_3: Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$ 螢光光譜與色度座標之研究

本研究嘗試將不同比例 $Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$ 三種稀土離子共摻於 $(Y_{0.65}Gd_{0.35})BO_3$ 主體中，其初步觀察結果如下表所示：

Ce^{3+}	Tb^{3+}	Eu^{3+}	紫外輻照色度	
			254 nm	365 nm
0.50 %	0.50 %	0.50 %	紅	紫
0.50 %	1 %	0.50 %	紅	紫

0.50 %	3 %	0.50 %	紅	紫
0.70 %	5 %	0.50 %	紅	藍綠
0.50 %	5 %	0.50 %	紅	藍綠
0.50 %	5 %	1 %	紅	白

上表分析結果顯示：以 $0.5\%Ce^{3+}$, $5\%Tb^{3+}$, $1\%Eu^{3+}$ 共摻於 $(Y_{0.65}Gd_{0.35})BO_3$ 時，其各摻雜離子之特徵峰皆出現，如圖 30 所示。其中包含 $5d^1 \rightarrow 4f^1$ (411 nm) 的 Ce^{3+} 放射峰， $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 與 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 之 Tb^{3+} 放射主峰、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 及 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 之 Eu^{3+} 橙紅色放射峰。由於 Tb^{3+} 摻雜量較 Ce^{3+} 與 Eu^{3+} 為高，因此其位於光譜中之發射峰強度最顯著，其對應電子遷移為 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 。

另外，根據文獻報導^[53]， Ce^{3+} 與 Tb^{3+} 共摻入同一主體時， Ce^{3+} 可以作為敏化劑以增強 Tb^{3+} 的發光，因此本實驗中可看出共摻雜時， Ce^{3+} 放射峰強度比單摻雜時降低了許多，同時也增強了 Tb^{3+} 放射峰，此可能 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 能量傳遞所造成，也可能產生 $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ 的可逆共振能量傳遞。

圖 31 為三共摻 $(Y_{0.65}Gd_{0.35})BO_3$ 樣品之色度座標圖。在功率為 450 Watt 氖燈經分光後，以 361 nm 之波長激發下，共摻有 $0.5\%Ce^{3+}$, $5\%Tb^{3+}$, $1\%Eu^{3+}$ 之 $(Y_{0.65}Gd_{0.35})BO_3$ 色度座標值約為 (0.30, 0.29)，其位於白

光區域，雖然不是最理想的白光(0.33,0.33)，但已位於白光區域之內，而其輝度約為0.2 cd/m²，因此(Y_{0.65}Gd_{0.35})BO₃:0.5%Ce³⁺,5%Tb³⁺,1%Eu³⁺螢光粉為適用於長波長紫外激發之白光螢光材料。

5-1-7 (Y_{0.65}Gd_{0.35})BO₃:Ce³⁺,Tb³⁺,Eu³⁺白光材料微結構之研究

圖32為利用石墨所提供之還原氣氛下1000°C，經6小時燒成所得(Y_{0.65}Gd_{0.35})BO₃:0.5%Ce³⁺,5%Tb³⁺,1%Eu³⁺樣品的SEM影像，其顯示晶粒平均尺寸約為0.6μm且表面呈現破碎狀，此印證了固態合成法容易造成表面不平整、粒徑大小不均勻之缺點。



5-2 Y₂SiO₅共摻雜白光螢光材料之合成、光譜特性與微結構之研究

5-2-1 Y₂SiO₅白光材料之合成探討

本研究所嘗試的方法為固態合成法，利用氧化鈇與二氧化矽為起始物，依計量比例研磨後，再進行後續加熱處理。此製程簡單且廣為應用，但是所合成產物粉體粒徑均勻度不佳(參考5-1-1)。

5-2-2 Y₂SiO₅繞射圖譜之分析

Y_2SiO_5 之 JCPDS 卡號為 21-1458，由 Ito,Johnson 所提出，其晶格常數為 $a = 10.41 \text{ \AA}$ ， $b = 6.73 \text{ \AA}$ ， $c = 12.46 \text{ \AA}$ 。

本研究最初嘗試 $1200^0\text{C} \sim 1400^0\text{C}$ 之 3 種不同合成溫度，但無法得到純 Y_2SiO_5 相，而當加入 B_2O_3 為助熔劑且延長燒結時間後，才逐漸形成 Y_2SiO_5 的相，其 XRD 圖譜如 [圖 33](#) 所示。因此合成 Y_2SiO_5 最佳條件為 1300^0C ，10 小時。而本實驗所得 Y_2SiO_5 主體的 XRD 圖譜訊號並不是很強，此或許跟反應物純度、助熔劑添加量與反應時間有關。而本實驗所合成之 Y_2SiO_5 主體其晶體結構如 [圖 34](#) 所示。一般矽酸鹽被認為是良好的陰極射線發光材料，可用於低壓汞蒸汽激發，並具高發光效率；但此種材料之發光衰減要比鋁酸鹽類之衰減快，且在製備過程中容易產生其它組成之多氧矽酸鹽。目前矽酸鹽常供場發射或電漿平面顯示器用螢光粉。

5-2-3 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 發光特性之研究

[圖 35](#) 為 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:1\%\text{Ce}^{3+}$ 之螢光光譜圖。在三價稀土離子中， Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 跃遷能量是最低的，但是 $5d^1$ 到最鄰近之能階層($^2\text{F}_{7/2}$)其能隙是很大的，所以 $5d^1$ 常為有效放光態。在 [圖 35](#) 中可以明顯發現波長為 359 nm Ce^{3+} 的 $f \rightarrow d$ 的吸收峰，而左方約 300 nm 之處有小突起峰，其為電荷遷移帶(charge transfer band 簡稱 C.T.B.)，電子由氧

的 $2p$ 軌域轉移到 Ce^{3+} 的 $4f$ 空軌域所造成，而其 $d \rightarrow f$ 的放射帶則位於波長 415 nm 之處，此為一發射藍光之材料。而 $4f - 5d$ 能階間的躍遷是屬於電偶極所允許，所以 Ce^{3+} 的 $5d$ 激發態之平均壽命(lifetime)很短，約在 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ s}$ 之間，一般 Ce^{3+} 所活化之螢光材料屬於快速發光體。

5-2-4 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ 發光特性之研究

圖 36 為 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:1\%\text{Tb}^{3+}$ 之螢光光譜， Tb^{3+} 離子為發射綠光之重要活化劑，在主體中 Tb^{3+} 離子濃度較低時，可發射 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 跃遷的藍光或紫光；但當濃度升高時，常發生 $^5\text{D}_3$ 跃遷發射的濃度淬滅，並造成 $^5\text{D}_4$ 跃遷發射增強，其可能之交聯振動緩解(cross-relaxations)為：

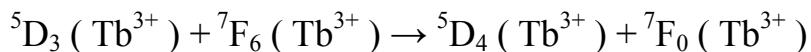
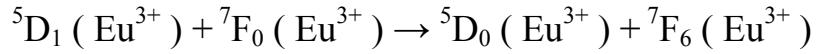


圖 36 左側波長約 243 nm 之峰為電荷遷移帶(charge transfer band, C.T.B.)，而波長為 $300 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 數根發射峰則是 Tb^{3+} 的吸收；圖右側為放射光譜，在短波長紫外光激發下，不但 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 強度較佳，而且 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 之躍遷也能顯現出來；反之，在長波長紫外光激發時， $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 跃遷幾乎觀察不到(參考 5-1-4)。

5-2-5 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 發光特性之研究

圖 37 是 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:1\%\text{Eu}^{3+}$ 之螢光光譜圖，左側為激發光譜，主要由一個 C.T.B. 與數個吸收峰所組成，位於波長 260 nm 之 C.T.B. 主要是電子從氧的 $2p$ 軌域轉移到 Eu^{3+} 的 $4f$ 空軌域所造成；從波長 300 nm 到 550 nm 的數根尖峰則是 $\text{Eu}^{3+} f \rightarrow f$ 的吸收。圖 37 右側為放射光譜，包含以波長 580 nm 為主的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 放射峰群，以及波長為 609 nm 與 616 nm 為主之 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 放射峰群，由於 Eu^{3+} 在此主體中佔據非反轉對稱格位，因此電偶極轉移可能性大增，與電偶極有關的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 發射強度會變得較強，相對地與磁偶極相關之 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 發射強度會變得較弱，所以本論文研究摻雜 Eu^{3+} 後，觀察到主放射峰是 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ，發射飽和度高紅光。

此外， Eu^{3+} 也跟 Tb^{3+} 相同，其放射光譜與摻雜量呈現相關性。在高濃度時，最高放射能階層 $^5\text{D}_1$ 將藉交聯振動緩解(cross-relaxations)，將其能量傳遞到鄰近的離子，此現象可以下列方程式表示：



5-2-6 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 螢光光譜與色度之研究

本實驗嘗試將不同比例 $\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 三種稀土離子共摻於 Y_2SiO_5 主體中，當以波長為 365 nm 之紫外光照射時，其所呈現之色

彩如下表所示：

Ce ³⁺	Tb ³⁺	Eu ³⁺	照 UV 長波長
			365nm
1.00%	1.00%	1.00%	藍
1.00%	3%	1.00%	藍白
1.00%	3%	2.00%	藍白
1.00%	5%	2.00%	紫白
0.50%	6%	1.50%	藍白
1.00%	4.5%	2.50%	紫白
1.00%	5.50%	1.50%	白

圖 38 顯示 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 之螢光光譜出現各單摻雜之特徵峰，其中包含波長 415 nm 之 $5d^1 \rightarrow 4f^1$ 的 Ce³⁺放射峰、源自於 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 與 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 之 Tb³⁺ $f \rightarrow f$ 放射主峰、與源自於 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 及 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 之 Eu³⁺ 紅光放射峰。其發射光譜與 $(\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35})\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 類似。由於 Tb³⁺ 摻雜量較 Ce³⁺ 與 Eu³⁺ 為高，因此光譜中的綠光發射強度最強，其對應電子遷移為 Tb³⁺ 之 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 躍遷。而此時 Ce³⁺ 的放射峰也比 Ce³⁺ 單摻雜主體來得對稱，此應是兩者共摻雜時，所產生 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 之可逆共振能量傳遞所導致。

圖 39 為三共摻 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 樣品之色度座標圖，在波長 358 nm 紫外光激發下， $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 之色度座標值為 (0.29, 0.30)，而其輝度約為 0.1 cd/m²，此種螢光粉適合應用於長波長紫外激發之螢光材料。

5-2-7 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 白光材料微結構之研究

圖 40 為經由固態法製程於 1300°C 與 10 小時所得 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:1\%\text{Ce}^{3+},5.5\%\text{Tb}^{3+},1.5\%\text{Eu}^{3+}$ 樣品的 SEM 影像，如所示，其晶粒大小不均，平均粒徑約為 0.5 μm，較 $(\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35})\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 為小，且表面呈現破碎現象，此顯示出固態合成法所具有之缺點。



5-3 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Al}_2\text{S}_4$ 白光材料合成、光譜特性與微結構之研究

5-3-1 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Al}_2\text{S}_4$ 白光材料之合成探討

本硫化物螢光體合成係於密閉石英管中進行^[50]，其步驟如 4-3-4 所述，本製程的優點在於可合成高純度且容易氧化的化合物。但是此法之缺點為燒結溫度受制於石英管之熔點(約 1100°C)。由於石英管耐熱上限為 1100°C，因此超過此溫度將導致石英管軟化而變形或破裂，

所以本研究製程溫度皆低於此上限。此外，密閉石英管製程還必須考慮到管內反應物蒸氣壓問題，因此反應物不可過多，以免因高蒸氣壓而導致石英管爆裂。

5-3-2 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Al}_2\text{S}_4$ 繞射圖譜之分析

$(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Al}_2\text{S}_4$ 之結構尚未有人做深入研究，文獻上也未有 XRD 繞射圖譜被發表。不過根據 Goh 與 Kim 等人指出 BaAl_2S_4 的結構^[38]，我們將以此作為判別依據。圖 41 為不同合成溫度下封管製程所得 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Al}_2\text{S}_4$ XRD 繞射圖，可看出 850^0C 與 950^0C 圖譜之主峰波長相近，但 950^0C 所合成樣品之峰值較高，因此我們選定 950^0C ，8 小時為最佳製程條件。



5-3-3 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{3+}$ 螢光光譜與色度座標之研究

圖 42 為 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{3+}$ 之螢光光譜，由於係在空氣中合成，因此進入主體格位應為 Eu^{3+} 。圖 43 為銻摻雜於 BaAl_2S_4 所得之螢光光譜圖，做此組實驗目的是當前者之對照組，判斷 Eu^{3+} 摻入主體 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Al}_2\text{S}_4$ 後有無進入 Sr^{2+} 格位。比較之後發現：圖 42 中位於紅光區之放射峰群為源自於 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 與 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃遷之放射主峰，此較其紫外放射強度差異很多，因此呈現微弱的紅白光，色度座標為 (0.37, 0.26)，如圖 44 所示。

5-3-4 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 螢光光譜與色度座標之研究

Eu^{2+} 離子的基態為 $4f^7(^8\text{S}_{7/2})$ 與 Gd^{3+} 相同^[53]，當其激發態落在 $5d$ 軌域的範圍，則最低激發態為 $4f^65d$ 。因為 $5d$ 軌域在外殼層不受屏蔽^[50]，所以受結晶場影響而分裂為 t_{2g} 與 e_g 兩能階。圖 45 顯示當結晶場強度(Δ)愈強， t_{2g} 與 e_g 的能量差($10Dq$)也愈大，造成 $4f^65d$ 能量有極大的可能性比 $4f^7$ 低。文獻也證實^[54]，在大多數結晶場影響下， $4f^65d$ 能量確較比 $4f^7$ 低。因此， Eu^{2+} 作為活化離子在發光材料中能產生 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 躍遷的窄帶放射。

像 Eu^{2+} 活化的鹼土金屬鋁酸鹽(例如 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$)和鹼土金屬鹵磷酸鹽(例如 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$)都產生 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 躍遷的窄帶發光，其對應波長約 450 nm 的藍光，為三基色螢光燈中藍光來源。另外，由 Eu^{2+} 活化的 SrB_4O_7 也可以產生紫外光，放射波長大約為 368 nm，這種發光材料可以作為誘捕害蟲的螢光燈或是促使皮膚黝黑的光源。

但是在某些晶體中， Eu^{2+} 離子也產生 $^6\text{P}_J(4f^7) \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}(4f^7)$ 躍遷的線發射峰，這意味 $^6\text{P}_J$ 能階位於 $4f^65d$ 激發帶底部之下。晶體中 Eu^{2+} 產生 $f \rightarrow f$ 躍遷線性發射的條件是：能階的重心位於較高的能態，即晶體場較弱， $4f^65d$ 能階分裂較小。例如在某些複合氟化物(BaAlF_5 , SrAlF_5 , BaSiF_5)和複合氧化物($\text{BaMg}(\text{SO}_4)_2$, $\text{SrBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)中的 Eu^{2+} ，即

產生 $f \rightarrow f$ 跃遷之線性發射。

在本實驗中，先利用 Eu_2O_3 作為鎘離子來源，在石墨所提供還原氣氛下燒結，**圖 46** 為燒結產物之螢光光譜圖。圖中顯示波長 367 nm 激發所得幾乎皆為 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 放射帶；但波長增加至 393 nm 時，雖然在 499 nm 處出現了 Eu^{2+} 之帶狀躍遷，但右側仍有出現部分未被還原之 Eu^{3+} ，且進入取代 Sr^{2+} 格位並產生 $f \rightarrow f$ 跃遷之線性發射。以 367 nm 為波長激發時，色度座標為 (0.20, 0.19)，為一飽和度不高之藍光螢光粉。

當我們改變用 EuCl_2 為 Eu^{2+} 來源，再用石墨提供還原氣氛，其螢光光譜圖如 **圖 47** 所示。分析結果顯示源自 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 帶狀放射，得知進入主體格位者皆為 Eu^{2+} ，且用長波長為激發光源時，其放射峰也呈現往長波長偏移。當激發波長為 365 nm 時，呈現藍光之放射帶，其色度座標為 (0.23, 0.25)；當激發波長增為 467 nm 時，其放射帶則位於紅光區，對應之色度座標為 (0.67, 0.32)。

由此看出，其中之區間必存在著藍光峰帶與紅光峰帶之消長現象，若能使其達到色度均衡即可成為白光。利用不同激發波長，觀察其色度座標變化以求取發射光落在白光區域內。依據此法，我們發現：當激發波長為 395 nm 時，其色度座標 (0.33, 0.28)，進入了白

光區，因此 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 屬於長波長激發之白光材料。圖 48 為 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 之色度示意圖。

5-3-5 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 白光材料微結構之研究

圖 49 為 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 之 SEM 影像，晶粒呈現不均勻形狀，當然，這也顯示固態合成製程產物之粒徑大小參差不齊。

5-4 共摻雜 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2$ 白光螢光材料合成、光譜特性與微結構之研究

5-4-1 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2$ 白光材料之合成探討

當 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 經 $1000^0\text{C} \sim 1600^0\text{C}$ 热處理後，即可獲得菱形晶體 (rhombohedral) 結構之磷酸鋇，其晶體結構如圖 50 所示。 α 與 β $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶相之相轉移溫度為 1305^0C ，一般情況下，高於此溫度， β 相即可生成；但若摻雜離子存在時，其相轉移溫度可降低約 $125 \sim 150^0\text{C}$ 。而 α 相的生成，則往往合成溫度高於 1000^0C ，配合急速冷卻至室溫而獲得。而 $\beta - \text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 常被作為螢光材料之主體，且藉由部分 $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ 或 Cd^{2+} 取代 Sr^{2+} ，以穩定 β 相，甚至在室溫下也不會轉變為 α 相。

而鎂離子取代鋇離子的計量也會影響螢光體之發光亮度，據文獻

報導，主體為 $(\text{Sr},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ 融光體之發光效率較 $(\text{Sr},\text{Ca})_3(\text{PO}_4)_2$ 或 $(\text{Sr},\text{Cd})_3(\text{PO}_4)_2$ 之發光效率高，且一般鎂離子最佳取代量約為 10~12 mole%^[55,56]，其發光量子效率值可高達 0.96，也因此本實驗用的鎂取代量定為 10 mole%。

5-4-2 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2$ 繞射圖譜之分析

β 相的 Magnesium Strontium Phosphate 之 JCPDS 卡號為 47-1895，屬於六方晶系，其晶格常數為 $a = 10.60 \text{ \AA}$ ， $c = 39.37 \text{ \AA}$ 。^[57]

本研究最初嘗試於 $1000^0\text{C} \sim 1300^0\text{C}$ 範圍三種不同合成溫度，在此三種條件下，所合成產物主要 XRD 繞射峰皆能成型，如圖 51 所示。分析結果顯示： 1000^0C 所合成產物在 2θ 約 30.5^0 之處有雜相； 1300^0C 所合成產物，則是在 2θ 約 37.5^0 處有雜相。因此本實驗設定 1200^0C ，8 小時為最佳合成反應條件。

5-4-3 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ 融光光譜與色度座標之研究

一般亞錫離子之激發光譜包含三個吸收帶^[58,59]，能量由低而高依序為 A，B 與 C 三吸收帶。Seitz model^[59]指出，這些吸收帶皆歸因於電子從 ${}^1\text{A}_{1g}(s^2)$ 基態躍遷到 s^1p^1 激發態所產生。A band 是由自旋軌域偶合所造成；B band 則是因為允許的振動自旋軌域偶合所產生；C band 則是因為允許的自旋與對稱偶合所導致。A band 與 C band 通常

分裂為數個成分峰。

圖 52 為 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:1\%\text{Sn}^{2+}$ 之螢光光譜圖。左側為激發光譜，可明顯看出包含 A、B、C 三個吸收帶，其中峰值最高為波長 271 nm 的 C band；右側為放射光譜圖，放射位置為 602 nm，介於紅色與黃色之間，為一橙黃光材料，在波長為 271 nm 紫外光激發下，所測得之色度座標為(0.53, 0.41)，如圖 53 所示。

5-4-4 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ 摻雜濃度效應與色度座標之研究

本研究選擇 275 nm 為激發波長，以探討活化劑濃度對放射強度的影響。圖 54 為摻雜不同 Sn^{2+} 濃度 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ 放射光譜，而圖 55 為同一樣品之激發光譜圖。圖中顯示 4 mole% Sn^{2+} 摻雜量為最佳值， $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ 呈現最高的亮度；而摻雜 5 mole% 時，螢光體開始產生濃度淬火(concentration quenching)。在多數情況下，當活化劑的濃度超過一定值後，發光效率不再繼續提高，反而呈現下降，這種現象叫做濃度淬火(concentration quenching)。此乃因活化劑濃度過高時，能量在活化離子之間的傳遞機率超過了發射機率，激發能量重複地在活化離子之間傳遞所導致。^[50]

圖 56 顯示：除了濃度淬火效應與發射峰波長偏移外，不同濃度

Sn^{2+} 摻雜對 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ 色度座標並無太大影響，在 275 nm 波長紫外光激發下，其色度座標值約為 (0.53, 0.41) 發射橙黃光。當摻雜量為 4 mole% 時，其輝度達 0.4 cd/m^2 。

5-4-5 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Cu}^+$ 螢光光譜與色度座標之研究

Cu^+ 具有 $3d^9 4s \rightarrow 3d^{10}$ 躍遷發光特性^[60]，可作為活化劑。 Cu^+ 放射光廣泛使用在熱放光測定用之螢光粉中，例如： $\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P}$ 以及 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ 。不過， Cu 在一般情況下是以 +2 的價數存在，若以還原氣氛為合成條件，才有可能生成 Cu^+ ，但因其極不穩定易氧化為 Cu^{2+} 。

圖 57 為 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:1\%\text{Cu}^+$ 之螢光光譜圖，在 400~550 nm 之間形成窄帶放光，其源自於 $3d^9 4s \rightarrow 3d^{10}$ 躍遷，最高峰值波長為 481 nm，為淡藍光，飽和度不足，色度座標位置如圖 58 所示；而激發帶波長則位於 240~340 nm 間，最佳激發波長為 279 nm。

5-4-6 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Cu}^+$ 摻雜濃度效應與色度座標之研究

圖 59 為摻雜三種不同 Cu^+ 濃度之 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Cu}^+$ 放射光譜，而圖 60 為同一樣品之激發光譜。研究發現：當摻雜量分別為 1 mole% 以及 3 mole% 時，其發光強度相近；當摻雜量為 2 mole%，強度略為減弱。

圖 61 顯示摻雜三種不同 Cu^+ 離子濃度對 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Cu}^+$ 色度座標並無太大影響，而當 Cu^+ 摻雜量為 1 mole% 時，在 279 nm 波長紫外光激發下，其色度座標值約為(0.15 ,0.27)呈藍綠光。其輝度值為 0.2 cd/m²。

5-4-7 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+},\text{Cu}^+$ 螢光光譜與色度座標之研究

由 Sn^{2+} 與 Cu^+ 離子之個別發光色度座標可看出，兩座標點之連線通過白光區域，因此本研究嘗試將 Sn^{2+} 與 Cu^+ 共摻於 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2$ 主體，並以 4%之 Sn^{2+} 與 1%之 Cu^+ 進行共摻，圖 62 為其共摻雜後樣品之光致發光與激發光譜，當以波長 275 nm 激發時，其放射峰含有 Cu^+ 之 $3d^94s \rightarrow 3d^{10}$ 與 Sn^{2+} 之 $s^1p^1 \rightarrow s^2$ 放射，圖中顯示其放射峰值強度差異不大，但經色度座標測量後發現，其色度座標值為(0.46 ,0.38)，仍位於橙黃光區域內，此應該與 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2$ 摻雜 4% Sn^{2+} 輝度是相同主體摻雜 1% Cu^+ 輝度之 2 倍有關，因此 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+},\text{Cu}^+$ 之色度受個別輝度較強的 Sn^{2+} 影響較大。

而當我們將激發波長改變為 Cu^+ 離子之最佳激發的 299 nm 時，從光致光譜中可看出 Cu^+ 離子放射峰強度明顯增強，其與 Sn^{2+} 離子放射峰強度比約為 2 : 1，若考慮前述之摻雜後的輝度比，即此 Sr-Mg

磷酸鹽摻雜 4% Sn^{2+} 輝度是此相同主體摻雜 1% Cu^+ 輝度之 2 倍，綜合兩者放射峰及輝度比後，可推測兩者在色度值的貢獻應該是差異不大的。經由量測後發現：於 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2$ 中摻雜 4% Sn^{2+} 與 1% Cu^+ ，在 299 nm 波長紫外光激發之下，放射白光，其色度座標值為 (0.35, 0.33)，如圖 63 所示，輝度值為 0.3 cd/m^2 ，已接近純白光色度值 (0.33, 0.33)。

5-4-8 氢氣退火對 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+},\text{Cu}^+$ 螢光強度影響之研究

本實驗利用氫氣進行還原反應，將前述 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+},\text{Cu}^+$ 退火數小時，以維持摻入主體內的 Sn^{2+} 與 Cu^+ 正確氧化數，以期增強亮度。但實驗結果發現：通純氫氣後， Sn^{2+} 與 Cu^+ 之發光強度反而同時減少，使的整體發光強度反而較未通氫氣前為差，如圖 64 所示，其可能原因為氫氣已將部分 Sn^{2+} 與 Cu^+ 還原成 Sn^0 與 Cu^0 ，因而減弱了發光中心的數目。

5-4-9 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+},\text{Cu}^+$ 白光材料微結構之研究

由於 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:4\%\text{Sn}^{2+},1\%\text{Cu}^+$ 螢光材料為利用固態法於 1200°C 經 8hr 石墨所提供之還原氣氛所合成，其 SEM 影像如圖 65 所

示，其顆粒大小不均且其表面呈現非常不平整形貌，即使用球磨機研磨後仍呈現碎片狀結構。



第六章 總 結

本研究成功地利用固態合成法製備出四種單一螢光主體藉由發光離子共摻之白光材料： $(Y_{0.65}Gd_{0.35})BO_3:Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$ ， $Y_2SiO_5:Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$ ， $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})Al_2S_4:Eu^{2+}$ 與 $(Sr_{0.9}Mg_{0.1})_3(PO_4)_2:Sn^{2+}, Cu^+$ 。在最佳波長(361 nm)紫外光激發下， $(Y_{0.65}Gd_{0.35})BO_3:Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$ 色度座標值為(0.30, 0.29)，輝度約為 $0.2\text{ cd}/\text{m}^2$ ；而在最佳波長(358 nm)紫外光激發下， $Y_2SiO_5:Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$ 色度座標值為(0.29, 0.30)，其輝度約為 $0.1\text{ cd}/\text{m}^2$ 。兩者粒徑大小分別為 $0.6\mu\text{m}$ 與 $0.5\mu\text{m}$ 。利用密閉石英管製程所得 $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})Al_2S_4:Eu^{2+}$ 螢光體則為適合可見光激發之白光材料，在395 nm 激發下，藉由 Eu^{2+} 部分取代 Sr^{2+}/ Ba^{2+} ，導致色度均衡而發白光，其色度座標值為(0.33, 0.28)。

$(Sr_{0.9}Mg_{0.1})_3(PO_4)_2:Sn^{2+}, Cu^+$ 螢光材料則是藉由 Sn^{2+} 與 Cu^+ 共摻入 $(Sr_{0.9}Mg_{0.1})_3(PO_4)_2$ 主體後，使其產生之橙黃與淡藍色達到色度平衡，而放射出自光，在299 nm 波長紫外光激發之下，色度座標值為(0.35, 0.33)，輝度值為 $0.3\text{ cd}/\text{m}^2$ ，已接近純白光色度值(0.33, 0.33)。

合成白光螢光材料必須考慮之因素，不只為紅藍綠三發光中心離子在光譜中的強度，還需考慮其色飽和度與單摻雜之輝度，因此不一定等比例摻雜光三原色。另外，還需考量共摻雜離子之間的交互作用

與是否發生能量傳遞現象，唯有嘗試不同比例，再篩檢不同波長的激發光源之效率，最終進行色度座標量測，方能尋求形成理想白光之螢光粉之配方。

未來本研究重點將著重於多摻雜螢光體中，個別發光中心離子交互作用與能量傳遞之關係。另外，利用組合化學 (combinatorial chemistry)的方法，來篩選可能發光中心與具潛力之主體之組成，建立白光螢光體資料庫，以縮短研究時程，期望跨越單一主體白光之領域門檻。



參 考 文 獻

- [1] 蘇勉曾、吳世康，發光材料，Vol.4， p.2.
- [2] G. Blasse and B. C. Grabmaier, “Luminescence Materials”, Springer, Berlin (1994).
- [3] D. A. Skoog, D. M. West, “Principles of Instrumental Analysis”, New York, Holt, Reinhart & Winstin (1971)
- [4] R. B king “Encyclopedia of Inorganic Chemistry”, 4, John Wiley&Sons (1994)
- [5] L. G. Van Uitert, E. F. Dearborn, J. J. Rubin, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1578 (1966) .
- [6] 陳育山，國立交通大學應用化學所，碩士論文，民國 91 年 6 月。
- [7] 蘇勉曾、吳世康,發光材料，Vol.4， p.9.
- [8] R. C. Ropp , “Luminescence and the solid state”, Amsterdam Elsevier (1991)
- [9] 水野博之著，“光電工學的基礎”，第五章,復漢出版社,民國 82 年。
- [10] 余松熠、周源華著，“數位影像處理”，第二章，格致圖書公司，民國 82 年。
- [11] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/vision/cie.html>
- [12] W. R. Blumenthal and D. S. Philips, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1047 (1996).
- [13] A. Ikesue and I. Furusato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 225 (1995).

- [14] M. Gomi and Kanie, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 1798 (1996).
- [15] R. P. Rao, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 189 (1996).
- [16] 林麗玉, 國立交通大學應用化學所, 碩士論文, 民國 89 年 6 月。
- [17] 張有義、郭蘭生編著, “膠體與界面化學入門”, 高立圖書公司, 台北市, 民國 86 年。
- [18] D. Myers, “Surfactant Science and Technology”, VCH, New York (1998).
- [19] Dinesh O. Shan., “Micelles, Microemulsions, and Monolayers: Science and Technology”, M. Dekker, New York (1998) p24
- [20] K. Okuyama, I. W. Lenggoro, N. Tagami, S. Tamaki, N. Tohge, *J. Mater. Sci.*, **32**, 1229 (1997).
- [21] 蔡文娟, 國立清華大學化學所, 博士論文, 民國 87 年 3 月。
- [22] G. Chadeyron, M. El-Ghazzi, R. Mahiou, A. Arbus, and J. C. Cousseins, *Journal of Solid State Chemistry*, **128**, 261-266 (1997)
- [23] Li YY, Peng ML, Feng SH, *Chinese Chemical Letters*, **7** (4), 387-388, APR (1996).
- [24] M. Th. Cohen-Adad, O. Aloui-Lebbou, C. Goutaudier, et al., *Journal of Solid State Chemistry*, **154**, 204-213 (2000).
- [25] Zhenggui Wei, Lingdong Sun, Chunsheng Liao, Jialu Yin, Xiaocheng Jiang and Chunhua Yan, *J. Phys. Chem.B*, **July 11**(2002).
- [26] Kim KN, Jung HK, Park HD, Kim D, *Journal of Materials research*, **17** (4): 907-910 APR (2002).
- [27] R. C. Alig and S. Bloom, Cathodoluminescent efficiency. *J. Electrochem. Soc.*, **24** (7), 1136 (1977).

- [28] X.Ouyang et al., *Thin solid films.*, **254**, 268-272 (1995).
- [29] J. C. Souriau, R. Romero, C. Borel, Ch. Wyon, C. Li, R. Moncorgé, *Optical Materials*, **4**, 133-137 (1994).
- [30] Choi, YY; Sohn, KS; Park, HD; et al., *Journal of Materials Research*, **16** (3), 881-889, MAR (2001).
- [31] Q. Y. Zhang et al., *Chemical Physics Letters*, **356**, 161-167 (2002).
- [32] E. J. Bosze et al., *Journal of Luminescence*, **104**, 47-54 (2003).
- [33] E. J. Bosze et al., *Materials Science and Engineering*, **B97**, 265-274, (2003).
- [34] P. C. Donohue and J. E. Hanlon, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 137 (1974).
- [35] B. Eisenmann, M. Jakowski, and H. Schafer, *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1169 (1982).
- [36] K. T. Le Thi, A. Garcia, F. Guillen, and C. Fouassier, *Mater. Sci. Eng.*, **B14**, 393 (1992).
- [37] Miura N, Kawanishi M, Matsumoto H, Nakano R, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, **38** (11B), 1291-1292 , NOV 15 (1999).
- [38] JM Goh, WT Kim, MS Jin, SH Choe, HG Kim, TY Park, *Journal of Applied Physics*, **88** (7), 4117-4121, OCT 1 (2000).
- [39] MS Jin, CI Lee, CS Yoon, CD Kim, JM Goh, WT Kim, *Journal of Materials Research*, **16** (5), 1520-1524, MAY (2001).
- [40] Inoue Y, Tanaka I, Tanaka K, Izumi Y, Okamoto S, Kawanishi M, Barada D, Miura N, Matsumoto H, Nakano R, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, **40** (4A), 2451-2455, APR (2001).

- [41] Inoue Y, Tanaka I, Tanaka K, Izumi Y, Okamoto S, Kawanishi M, Barada D, Miura N, Matsumoto H, Nakano R, *Journal of Luminescence*, **96** (1), 69-74, JAN (2002).
- [42] Smet PF, Poelman D, Van Meirhaeghe RL, *Journal of Applied Physics*, **95** (1), 184-190, JAN 1 (2004).
- [43] Mathew M, *Journal of Chemical Crystallography*, **26** (5), 341-346, MAY (1996).
- [44] Graia M, Driss A, Jouini T, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, **55**, 1395-1398 Part 9, SEP 15 (1999).
- [45] Kato C, Fujita K, Matsuda K, *Nippon Kagaku Kaishi*, **3**, 321-328, MAR (2002).
- [46] 美國專利 U.S.Patent 5,998,925 (1999).
- [47] 美國專利 U.S.Patent 6,069,440 (1999).
- [48] 陳登銘教授, 國立交通大學應用化學所, 研究指導計畫案。
- [49] Bruker 公司, AXS D8 Advance 機型 X 光繞射儀解析。
- [50] 郭信甫, 國立交通大學應用化學所, 碩士論文, 民國 92 年 6 月。
- [51] Zheng-Gui Wei, Ling-Dong Sun, Chun-Sheng Liao, Xiao-Cheng Jiang and Chun-Hua Yan, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3665–3670, Oct (2002).
- [52] V. Jubera et al., *Journal of Luminescence*, **101**, 1–10 (2003).
- [53] 蘇勉曾、吳世康, 發光材料, Vol.4, p.11.p.28.
- [54] Shigeo Shionoya and William M. Yen, “Phosphor Handbook”, CRC Press LLC, Boca Raton, FL, U.S.A. (1999).

- [55] Looney, J.R. and Brown,J.J.,Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 470 (1971).
- [56] Koelmans, H. and Cox, A.P.M., *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 442 (1957).
- [57] Britvin.S et al., *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, **29**, 87 (1991).
- [58] R.Aceves, U.Caldino G et al., *Journal of Luminescence*, **65**, 113–119 (1995).
- [59] A.Mendez, F.Ramos et al., *Journal of Luminescence*, **79**, 269-274 (1998).
- [60] R.R.Patil, S.V.Moharil, *Journal of Luminescence*, **63**, 339-344 (1995).

