

# 奈米級硫氧化釷螢光體水熱法合成與發光特性之研究

研 究 生：林盈志

指 導 教 授：陳登銘 博士

國立交通大學應用化學研究所

## 摘要

本研究利用簡易的水熱法裝置配合高溫(500-1000°C)的硫化退火兩階段製程，成功地合成三系列稀土離子(如： $Tb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ )激活  $Gd_2O_2S$  奈米螢光體，並利用 X 射線繞射、螢光光譜儀和掃描、穿透式電子顯微鏡鑑定其發光與微結構特性。

研究結果顯示水熱合成  $Gd(OH)_3$  前驅物時之反應，pH 值和溫度分別是決定產物  $Gd_2O_2S:R$  晶粒型態和粒徑大小之重要製程參數。當將水熱溶液中之 pH 值從 8 增加到 10 時，可觀測到奈米前驅物  $Gd(OH)_3$  晶粒轉變為奈米棒之不尋常變化。本研究所合成奈米  $Gd_2O_2S:R$  晶粒之直徑約 80 nm，而奈米  $Gd_2O_2S:R$  棒則具有 10 之長寬比，其長度與直徑分別為 200nm 和 20 nm。

另一方面，本研究也利用傳統固態法製備微米級  $Gd_2O_2S:R$  螢光體，並和水熱與退火兩階段製程所合成之奈米  $Gd_2O_2S:R$  比較，以探討發光特性與微結構間之相互關係。

# A Study on the Hydrothermal Synthesis and Luminescent Properties of Gadolinium Oxysulfide Nanophosphors

Student : Ying-Chih Lin

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

Institute of Applied Chemistry  
National Chiao-Tung University

## Abstract

In this research we have successfully synthesized three series of  $Gd_2O_2S:R$  ( $R = Tb^{3+}, Pr^{3+}, Eu^{3+}$ ) nanophosphors via a two-step process by utilizing simple hydrothermal apparatus at 140-200 °C, followed by a annealing under  $H_2S$  atmosphere at 500-1000 °C. The correlation between phase purity, photoluminescence and microstructure of  $Gd_2O_2S:R$  nanophosphors were then characterized by X-ray diffraction, spectrofluorimeter, scanning microscope (SEM) and transmission microscope (TEM) techniques.

Our research indicates that the pH values and temperature adopted in the hydrothermal synthesis to form nanocrystalline  $Gd(OH)_3$  precursor are the most important processing parameters in determining the grain morphology and sizes of  $Gd_2O_2S:R$  nanophosphors. The morphology of nanocrystalline  $Gd(OH)_3$  precursor was observed to change from granular to rod-shaped when pH was allowed to vary from 8 to 10. The average diameter of granular  $Gd_2O_2S:R$  was found to be *ca.* 80 nm, whereas the aspect ratio ( $c/a$ ) for  $Gd_2O_2S:R$  nano-rods was found to be 10 with length and diameter of 200 nm and 20 nm, respectively, as indicated by TEM investigations.

On the other hand, the luminescence and microstructure for bulk and nano-crystalline  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{R}$  phosphors prepared from solid-state and two-step hydrothermal routes, respectively, were also compared.



## 誌謝

這兩年的碩士學程中，讓學生辛苦萬分，但卻也獲益良多。相當感謝恩師 陳登銘教授的悉心指導與栽培，使學生在知識以及實驗技巧上均有所突破與成長，並順利的完成學業。同時感謝裘性天老師、莊振益老師、李積琛老師在百忙之中撥空對本論文給予指導。

此外，Laskar 讓我知道我的英文有待加強；弘偉學長大方的個性讓人敬佩；曉雯學姊對人的關心以及親切的笑容讓人感覺愉快；德茹學姊阿莎力的作風；伯昌學長認真有自信的態度；信甫學長對布袋戲的熱忱；映萱學姊對美食的研究均讓我的學習不再只侷限於課業，還有日常生活中的形形色色。

我的好同學創弘，開朗的性格，總是能迅速的跟大家打成一片；好同學康權，沈穩又不失赤子之心，真是個名符其實的少女殺手阿。好朋友明芳，雖然處於不同實驗室，但對於你實驗上的幫忙，小弟永記於心，並隨時接受你保齡球的挑戰；好朋友淑惠，妳人太好了，小心被欺負吶，並感謝妳教我微乳液法。

馨怡、婉甄、靜萍、怡今學妹，你們實力都相當不錯，未來實驗室就有賴你們哩，謝謝你們一路上陪伴我成長。

感謝志豪、子厚、文昭、嘉興教我使用 SEM，以及幫我拍 TEM 圖，並教我許多奈米相關知識。

最後要特別感謝父母對我的栽培，他們總能不辭辛勞的從台南上來看我，並給予我最佳的學習環境，還有兩位哥哥在背後的支持與肯定，給予我最大的鼓勵。

# 總目錄

	頁次
中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	IV
總目錄.....	V
表目錄.....	IX
圖目錄.....	X
第一章 緒論.....	1
第二章 螢光體基本理論.....	3
2-1 發光原理.....	3
2-2 螢光材料的組成及設計.....	6
2-2-1 主體晶格之選擇.....	6
2-2-2 主體晶格之影響.....	7
2-2-3 活化劑之選擇.....	8
2-2-4 抑制劑.....	8
2-2-5 增感劑.....	9
2-3 螢光材料之製備方法.....	9
2-3-1 固態合成法.....	10
2-3-2 溶膠－凝膠法.....	10

2-3-3 共沉澱法.....	11
2-3-4 膠體共沈法.....	11
2-3-5 氣溶膠熱解法.....	12
2-3-6 微乳液法.....	12
2-3-7 水熱法.....	12
2-3-8 其他製程.....	13
2-4 螢光體光學特性的量測.....	14
2-4-1 輝度的量測.....	14
2-4-2 激發或放射光譜之量測.....	14
2-4-3 餘輝光譜的量測.....	15
2-4-4 量子效率的量測.....	15
2-4-5 光色的判別.....	15
2-5 能量傳遞的機制探討.....	17
2-6 奈米材料.....	20
第三章 文獻回顧、研究動機及晶體結構.....	27
3-1 文獻回顧.....	27
3-2 研究動機.....	29
3-3 $Gd(OH)_3$ 與 $Gd_2O_2S$ 主體結構描述.....	30
第四章 實驗方法.....	31
4-1 實驗藥品.....	31
4-2 儀器設備.....	32

4-3 實驗步驟.....	34
4-3-1 奈米 $Gd_2O_2S:R$ ( $R=Eu^{3+}, Pr^{3+}, Tb^{3+}$ ) 螢光體之合成.....	34
4-3-2 微米級 $Gd_2O_2S:R$ ( $R=Eu^{3+}, Pr^{3+}, Tb^{3+}$ ) 螢光體之合成.....	36
4-3-2-1 雙坩堝石墨還原合成實驗流程圖.....	36
4-3-2-2 硫化氫退火製程流程圖.....	38
第五章 結果與討論.....	39
5-1 奈米 $Gd(OH)_3$ 合成之研究.....	39
5-1-1 水熱法所合成 $Gd(OH)_3$ 之 X 光繞射圖譜分析.....	39
5-1-2 奈米 $Gd(OH)_3$ 表面微結構之分析.....	41
5-2 奈米與微米級 $Gd_2O_2S$ 合成之研究.....	42
5-2-1 奈米 $Gd_2O_2S$ X 光繞射圖譜之分析.....	43
5-2-2 奈米 $Gd_2O_2S$ 表面微結構之分析.....	43
5-2-3 奈米與微米級 $Gd_2O_2S$ X 光繞射圖譜之比較.....	44
5-2-4 微米級 $Gd_2O_2S$ 表面微結構之分析.....	45
5-3 奈米 $(Gd_{2-x}R_x)O_2S$ ( $R=Tb^{3+}, Pr^{3+}, Eu^{3+}$ ) 系列螢光體發光 特性之研究.....	45
5-3-1 主體 $Gd_2O_2S$ 之自身活化.....	46
5-3-2 濃度效應與機制探討.....	46
5-3-2-1 奈米 $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ 螢光體 PL 光譜之研究.....	47
5-3-2-2 奈米 $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 螢光體 PL 光譜之研究.....	48
5-3-2-3 奈米 $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ 螢光體 PL 光譜之研究.....	50

5-3-3 溫度效應之探討.....	51
5-3-3-1 水熱法溫度的影響.....	51
5-3-3-2 高溫退火溫度的影響.....	52
5-3-3-3 色度座標之探討.....	53
5-3-4 不同釷來源為反應物對發光特性之影響.....	54
5-3-5 溶劑填充率.....	55
5-3-6 不同鹼液之影響.....	55
5-4 奈米與微米級( $Gd_{2-x}R_x$ )O <sub>2</sub> S ( R = Tb <sup>3+</sup> 、Pr <sup>3+</sup> 、Eu <sup>3+</sup> )系列螢 光體發光特性與色度之研究.....	55
5-4-1 奈米與微米級發光特性之比較.....	56
5-4-2 奈米與微米級色度之比較.....	57
第六章 結論.....	58
參考文獻.....	60

# 表目錄

	頁次
表 1	週期表中可作為螢光體主體之陰離子團..... 64
表 2	週期表中可作為螢光體主體之陽離子..... 65
表 3	週期表中可作為螢光體活化劑之陽離子..... 65
表 4	週期表中可作為螢光體發光抑制劑之陽離子..... 66
表 5	化合物 $A_2BWO_6-U$ 與螢光淬滅溫度( $T_q$ )、 $\Delta R$ 的關係 66
表 6	一些螢光體的螢光淬滅溫度( $T_q$ ) ..... 67
表 7	$R$ 與活化劑、被取代之主體晶格陽離子和螢光淬滅溫度( $T_q$ )的關係..... 67



# 圖目錄

	頁次
圖 1 激發能量在固體中的吸收和轉換.....	68
圖 2 螢光體發光過程中能量傳遞示意圖.....	68
圖 3 螢光及磷光放光機制示意圖.....	69
圖 4 組態座標圖.....	69
圖 5 R 對不同電子組態螢光體能量傳遞的效應.....	70
圖 6 Stokes Shift 示意圖.....	70
圖 7 不同耦合作用對放射峰寬度變化之影響:(a)弱耦合作用 (b)中度耦合作用(c)強耦合作用.....	71
圖 8 電子組態為 $d^3$ 與 $d^5$ 之過渡金屬離子之 Tanabe-Sugano diagram.....	72
圖 9 自由態三價稀土離子能量分佈圖.....	73
圖 10 螢光體中主體、活化劑與增感劑三者交互作用示意圖.....	74
圖 11 氣溶膠熱解儀器構造圖.....	75
圖 12 微乳液法奈米反應器示意圖.....	76
圖 13(a) 高壓反應容器(Parr Acid Digestion Bomb).....	77
圖 13(b) 高壓反應容器側面透視圖.....	77
圖 14 1931 C.I.E 色度座標圖.....	78
圖 15 C.I.E 三刺激曲線函數圖.....	78
圖 16 螢光淬滅溫度( $T_q$ )示意圖.....	79
圖 17 描述非輻射能量遷移的組態座標圖.....	79
圖 18 高活化劑濃度造成之濃度淬滅成因示意圖.....	80
圖 19 理想中(a)巨相(b)量子井(c)量子線(d)量子點之能量與 量子狀態密度之關係.....	80
圖 20(a) 前驅物 $Gd(OH)_3$ 之 3D 晶體結構示意圖.....	81
圖 20(b) $Gd_2O_2S$ 主體之 3D 晶體結構示意圖.....	81
圖 21 美國 Lindberg 公司製造之程式控溫箱型爐.....	82
圖 22 美國 Lindberg 公司製造之 51442 型程式控溫管狀爐.....	82
圖 23 Bruker AXS D8 advance 機型 X 光繞射儀.....	83
圖 24 美國 Jobin Yvon-Spex Instruments S. A. Inc. 公司所製 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀.....	84
圖 25 日本 LAIKO 所製 DT-100 Color Analyzer.....	84
圖 26 Hitachi S-4000 型場發射掃描式電子顯微鏡.....	85
圖 27 日本 Hitachi 公司所製型號 U-3010 紫外--可見光譜儀配備 積分球.....	85

圖 28	不同溫度所合成奈米 $Gd(OH)_3$ XRD 圖譜之比較:(a)140 , (b) 160 , (c) 180 , (d) 200 ( $Gd_2O_3$ / Thiourea / pH=6)...	86
圖 29	在 140 , 不同含釷反應物與硫脲合成奈米 $Gd(OH)_3$ XRD 圖譜之比較:(a) $Gd_2O_3$ , (b) $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (pH<9), (c) $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (pH>10), (d) $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ (pH<9) 與 (e) $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ (pH>10).....	87
圖 30	以不同水熱溫度所合成奈米 $Gd(OH)_3$ 之 SEM 影像( $Gd_2O_3$ / Thiourea / pH=6).....	88
圖 31	以 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (上二圖)或 $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ (下二圖)與硫脲反應所合成奈米 $Gd(OH)_3$ 之 SEM 影像.....	89
圖 32	前驅物 A 於 $H_2S$ 氣氛中, 不同退火溫度所合成奈米 $Gd_2O_2S$ XRD 圖譜之比較:(a) 400 , (b) 500 , (c) 600 , (d) 700 , (e) 800 , (f) 900 與 (g) 1000 .....	90
圖 33	不同含釷反應物所得之前驅物, 於 600 $H_2S$ 氣氛中所合成奈米 $Gd_2O_2S$ XRD 圖譜之比較:(a)前驅物 A (b)前驅物 B (c)前驅物 C (d)前驅物 D (e)前驅物 E.....	91
圖 34	前驅物 A 於 600 $H_2S$ 氣氛中反應所合成奈米 $Gd_2O_2S$ 之 SEM 影像.....	92
圖 35	前驅物 A 於 600 $H_2S$ 氣氛中反應所合成奈米 $Gd_2O_2S$ 之 TEM 影像與電子繞射環圖譜.....	93
圖 36	前驅物 A 於 $H_2S$ 氣氛(不同溫度)中反應所合成奈米 $Gd_2O_2S$ SEM 影像之比較.....	94
圖 37	前驅物 B 於 600 $H_2S$ 氣氛中反應所合成奈米 $Gd_2O_2S$ 之 SEM 影像.....	95
圖 38	前驅物 C 於 600 $H_2S$ 氣氛中反應所合成奈米 $Gd_2O_2S$ 之 SEM 影像.....	96
圖 39(a)	前驅物 C 於 600 $H_2S$ 氣氛中反應所合成奈米 $Gd_2O_2S$ 之 TEM 影像.....	97
圖 39(b)	前驅物 C 於 600 $H_2S$ 氣氛中反應所合成奈米 $Gd_2O_2S$ 之電子繞射環圖譜.....	98
圖 40	不同製程於 1000 熱處理所合成 $Gd_2O_2S$ XRD 圖譜之比較:(a)水熱法-前驅物 A (b)固態( $H_2S$ ) 與 (c)固態(石墨)...	99
圖 41	固態法於 $H_2S$ 氣氛中, 1000 所合成 $Gd_2O_2S$ 之 SEM 影像	100
圖 42	在石墨所提供還原氣氛於 1000 以固態法合成 $Gd_2O_2S$ 之 SEM 影像.....	101

圖 43	固態(H <sub>2</sub> S)法合成之 Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S 主體自身活化光譜圖(a) $\lambda_{em} = 625nm$ , (b) $\lambda_{ex} = 264nm$ .....	102
圖 44	固態(H <sub>2</sub> S)法合成之微米多晶 Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S 粉末全反射光譜： 實驗值(- $\Delta$ -) 與一次方線性回歸(—).....	103
圖 45	含不同 Tb 摻雜濃度之奈米(Gd <sub>2-x</sub> Tb <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> S 系列樣品激發光 譜：x = (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%與(e) 4% (前驅物 A:Tb 於 600 退火).....	104
圖 46	含不同 Tb 摻雜濃度之奈米(Gd <sub>2-x</sub> Tb <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> S 系列樣品放射光 譜：x = (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%與(e) 4% (前驅物 A:Tb 於 600 退火).....	104
圖 47	含不同 Pr 摻雜濃度之奈米(Gd <sub>2-x</sub> Pr <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> S 系列樣品激發光 譜：x = (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 2%,與(d) 3% (前驅物 A:Pr 於 600 退火).....	105
圖 48	含不同 Pr 摻雜濃度之奈米(Gd <sub>2-x</sub> Pr <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> S 系列樣品放射光 譜：x = (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 2%,與(d) 3% (前驅物 A:Pr 於 600 退火).....	105
圖 49	含不同 Eu 摻雜濃度之奈米(Gd <sub>2-x</sub> Eu <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> S 系列樣品激發光 譜：x = (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 2%,與(d) 3% (前驅物 A:Eu 於 600 退火).....	106
圖 50	含不同 Eu 摻雜濃度之奈米(Gd <sub>2-x</sub> Eu <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> S 系列樣品放射光 譜：x = (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 2%,與(d) 3% (前驅物 A:Eu 於 600 退火).....	106
圖 51	不同水熱法溫度+ 600 H <sub>2</sub> S 退火合成奈米(Gd <sub>1.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> )O <sub>2</sub> S 激發光譜之比較: (a)140 , (b)160 , (c)180 與 (d)200 (Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Thiourea/pH=6).....	107
圖 52	不同水熱法溫度+ 600 H <sub>2</sub> S 退火合成奈米(Gd <sub>1.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> )O <sub>2</sub> S 放射光譜之比較: (a)140 , (b)160 , (c)180 與 (d)200 (Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Thiourea/pH=6).....	107
圖 53	前驅物 A:Tb 於不同退火溫度所合成之(Gd <sub>1.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> )O <sub>2</sub> S 激發光譜之比較：(a) 600 , (b)700 , (c)800 , (d)900 與 (e)1000 .....	108
圖 54	前驅物 A:Tb 於不同退火溫度所合成之(Gd <sub>1.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> )O <sub>2</sub> S 激發光譜之比較：(a) 600 , (b)700 , (c)800 , (d)900 與 (e)1000 .....	108
圖 55	前驅物 A:Pr 於不同退火溫度所合成之(Gd <sub>1.98</sub> Pr <sub>0.02</sub> )O <sub>2</sub> S 激發光譜之比較：(a) 600 , (b)700 , (c)800 , (d)900 與 (e)1000 .....	109
圖 56	前驅物 A:Pr 於不同退火溫度所合成之(Gd <sub>1.98</sub> Pr <sub>0.02</sub> )O <sub>2</sub> S	

	激發光譜之比較：(a) 600 , (b)700 , (c)800 , (d)900 與 (e)1000 .....	109
圖 57	前驅物 A:Eu 於不同退火溫度所合成之(Gd <sub>1.98</sub> Eu <sub>0.02</sub> )O <sub>2</sub> S 激發光譜之比較：(a) 600 , (b)700 , (c)800 , (d)900 與 (e)1000 .....	110
圖 58	前驅物 A:Eu 於不同退火溫度所合成之(Gd <sub>1.98</sub> Eu <sub>0.02</sub> )O <sub>2</sub> S 激發光譜之比較：(a) 600 , (b)700 , (c)800 , (d)900 與 (e)1000 .....	110
圖 59	奈米(Gd <sub>2-x</sub> R <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> S 系列樣品之放射峰相對強度與摻雜離子 濃度關係圖(a)Tb <sup>3+</sup> , (b)Pr <sup>3+</sup> , (c)Eu <sup>3+</sup> (前驅物 A:R 於 600 退火溫度).....	111
圖 60	奈米(Gd <sub>2-x</sub> R <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> S 系列樣品之放射峰相對強度與退火溫度 關係圖(a)Tb <sup>3+</sup> , (b)Pr <sup>3+</sup> , (c)Eu <sup>3+</sup> (前驅物 A:R 固定摻雜濃度 於不同退火溫度).....	111
圖 61	(Gd <sub>1-x</sub> R <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> S 螢光體 (a-c)R = Tb, 600、800、900°C, (d-g) R = Pr, 600、700、800、1000 , (h-k)R = Eu, 600、700、 800、1000 之 CIE 色度座標之比較 (前驅物 A:R 固定 摻雜濃度於不同退火溫度).....	112
圖 62	不同釩來源所得之前驅物於 600°C H <sub>2</sub> S 退火所合成奈米 (Gd <sub>1.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> )O <sub>2</sub> S 激發光譜之比較：(a)前驅物 A:Tb (b)前驅 物 C:Tb, (c)前驅物 B:Tb, (d)前驅物 E:Tb, (e)前驅物 D:Tb...	113
圖 63	不同釩來源所得之前驅物於 600°C H <sub>2</sub> S 退火所合成奈米 (Gd <sub>1.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> )O <sub>2</sub> S 放射光譜之比較：(a)前驅物 A:Tb (b)前驅 物 C:Tb, (c)前驅物 B:Tb, (d)前驅物 E:Tb, (e)前驅物 D:Tb...	113
圖 64	不同釩來源所得之前驅物於 600°C H <sub>2</sub> S 退火所合成奈米 (Gd <sub>1.98</sub> Pr <sub>0.02</sub> )O <sub>2</sub> S 激發光譜之比較：(a)前驅物 A:Pr (b)前驅 物 C:Pr, (c)前驅物 B:Pr.....	114
圖 65	不同釩來源所得之前驅物於 600°C H <sub>2</sub> S 退火所合成奈米 (Gd <sub>1.98</sub> Pr <sub>0.02</sub> )O <sub>2</sub> S 放射光譜之比較：(a)前驅物 A:Pr (b)前驅 物 C:Pr, (c)前驅物 B:Pr.....	114
圖 66	不同釩來源所得之前驅物於 600°C H <sub>2</sub> S 退火所合成奈米 (Gd <sub>1.98</sub> Eu <sub>0.02</sub> )O <sub>2</sub> S 激發光譜之比較：(a)前驅物 A:Eu (b)前驅 物 C:Eu, (c)前驅物 B:Eu.....	115
圖 67	不同釩來源所得之前驅物於 600°C H <sub>2</sub> S 退火所合成奈米 (Gd <sub>1.98</sub> Eu <sub>0.02</sub> )O <sub>2</sub> S 放射光譜之比較：(a)前驅物 A:Eu (b)前驅 物 C:Eu, (c)前驅物 B:Eu.....	115
圖 68	以不同溶劑填充量所合成奈米(Gd <sub>1.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> )O <sub>2</sub> S 激發光譜	

	之比較:(a)30%與(b) 60% (前驅物 A:Tb 於 600 退火)....	116
圖 69	以不同溶劑填充量所合成奈米( $Gd_{1.97} Tb_{0.03}$ )O <sub>2</sub> S 放射光譜	
	之比較:(a)30%與(b) 60% (前驅物 A:Tb 於 600 退火)....	116
圖 70	以不同鹼液所合成奈米( $Gd_{1.97} Tb_{0.03}$ )O <sub>2</sub> S 激發光譜之比較	
	:(a)NaOH 與 (b) KOH (前驅物 A:Tb 於 600 退火).....	117
圖 71	以不同鹼液所合成奈米( $Gd_{1.97} Tb_{0.03}$ )O <sub>2</sub> S 激發光譜之比較	
	:(a)NaOH 與 (b) KOH (前驅物 A:Tb 於 600 退火).....	117
圖 72	於 1000 熱處理, 不同方法所合成 ( $Gd_{1.97} Tb_{0.03}$ )O <sub>2</sub> S 激發	
	光譜之比較:(a)水熱法-前驅物 A:Tb, (b)固態(H <sub>2</sub> S) 與	
	(c)固態(石墨).....	118
圖 73	於 1000 熱處理, 不同方法所合成 ( $Gd_{1.97} Tb_{0.03}$ )O <sub>2</sub> S 放射	
	光譜之比較:(a)水熱法-前驅物 A:Tb, (b)固態(H <sub>2</sub> S) 與	
	(c)固態(石墨).....	118
圖 74	於 1000 熱處理, 不同方法所合成 ( $Gd_{1.98} Pr_{0.02}$ )O <sub>2</sub> S 激發	
	光譜之比較:(a)水熱法-前驅物 A:Pr, (b)固態(H <sub>2</sub> S) 與	
	(c)固態(石墨).....	119
圖 75	於 1000 熱處理, 不同方法所合成 ( $Gd_{1.98} Pr_{0.02}$ )O <sub>2</sub> S 放射	
	光譜之比較:(a)水熱法-前驅物 A:Pr, (b)固態(H <sub>2</sub> S) 與	
	(c)固態(石墨).....	119
圖 76	於 1000 熱處理, 不同方法所合成 ( $Gd_{1.98} Eu_{0.02}$ )O <sub>2</sub> S 激發	
	光譜之比較:(a)水熱法-前驅物 A:Eu, (b)固態(H <sub>2</sub> S) 與	
	(c)固態(石墨).....	120
圖 77	於 1000 熱處理, 不同方法所合成 ( $Gd_{1.98} Eu_{0.02}$ )O <sub>2</sub> S 放射	
	光譜之比較:(a)水熱法-前驅物 A:Eu, (b)固態(H <sub>2</sub> S) 與	
	(c)固態(石墨).....	120
圖 78	以(a)水熱法-前驅物 A:Tb, (b)固態(H <sub>2</sub> S) 與(c)固態(石墨)	
	等製程於 900 或 1000°C 熱處理所合成( $Gd_{1.97} Tb_{0.03}$ )O <sub>2</sub> S	
	螢光體之 CIE 色度座標之比較.....	121
圖 79	以(a)水熱法-前驅物 A:Pr, (b)固態(H <sub>2</sub> S) 與(c)固態(石墨)	
	等製程於 1000°C 熱處理所合成( $Gd_{1.98} Pr_{0.02}$ )O <sub>2</sub> S 螢光體之	
	CIE 色度座標之比較.....	122
圖 80	以(a)水熱法-前驅物 A:Eu, (b)固態(H <sub>2</sub> S) 與(c)固態(石墨)	
	等製程於 1000°C 熱處理所合成( $Gd_{1.98} Eu_{0.02}$ )O <sub>2</sub> S 螢光體之	
	CIE 色度座標之比較.....	123