

# 第一章 緒論

螢光材料為顯示器及照明的的主要關鍵材料，其和我們日常生活緊密而不可分，然而螢光材料之發光特性並不單純，其主要原因實肇因於螢光材料之純度、晶相、化學組成、結晶度、離子缺陷與錯位、異相與晶界以及微結構(晶粒形貌與尺寸)等等因素，都直接或間接影響螢光材料發光之性能。因此，在二次世界大戰後，隨著固態物理學的發展，從固態的能帶理論(band theory)、晶格缺陷構造理論，以及缺陷控制技術製雷射的開發，促使螢光材料的研究成為光電領域、雷射半導體、顯示器中所不可或缺的重要課題。

近年來，螢光材料的研究主要有八個方向：

1. 三波長白光日光燈螢光材料的改進<sup>[1]</sup>。
2. 寬廣放射峰的結晶性螢光體在可調式雷射上的應用。
3. 近紫外激發螢光材料在白光發光二極體(white LED)上的應用。
4. 發光玻璃及發光玻璃陶瓷類晶體在雷射、光纖、太陽能電池照明上的應用<sup>[2][3]</sup>。
5. 低電壓高效率電激發光螢光體在場發射式顯示器(FED)的應用。
6. 具量子剪裁(quantum cutting)特性的高效率螢光體在電漿顯示器(plasma display panel)上的應用<sup>[4][5]</sup>。
7. 特殊規格的螢光材料，如高效率、均勻粒徑分佈、特殊型態及長餘輝型發光材料。
8. 奈米螢光材料在生物檢測技術上的應用，以及高解析度(high resolution)顯示器的應用。

近年來奈米科技的發展已成為一股旋風，風靡全世界。鑑於大尺寸、高畫質、無視角、重量輕、低耗電及平面超薄顯示器的考量，奈米螢光體具有粒徑小且塗敷性能好，高比表面積，單位質量或體積中發光顆粒數增加，因此可能大幅減少單位面積塗佈量的用量，而且粒徑分佈均勻，可提昇螢幕之解析度。

此外， $(\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x)\text{O}_2\text{S}$  螢光體在輻射激發時，具有高能量轉換效率 (12-25%)，可廣泛的應用於陰極射線管與 X-ray 的偵測器，例如：醫學上 X-ray 透視顯像等。因此本論文以水熱法來製備 $(\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x)\text{O}_2\text{S}$  奈米級螢光體，藉由調整 pH 值以期獲得晶粒尺寸小、粒徑分佈均勻之螢光粉；同時，也探討其光致發光光譜圖、奈米晶體微結構、以及合成條件之關係，並與固態合成法做完整之比較。



## 第二章 螢光體基本理論

### 2-1 發光原理

當一種材料受到光子或者其他帶有高能量的粒子如陰極射線、X光、紫外光照射激發後，材料內部發生了能量的吸收與轉換過程，如圖 1<sup>[6]</sup>所示，若此材料在吸收能量後，最後轉換出來的方式為發光，則稱為發光材料。

一般而言，按照激發能量以及方式的不同，可以把發光分類為下列幾種方式：


1. **光致發光**( photoluminescence，簡稱 PL )：經由電磁波(常為紫外線)所激發所產生的光子，應用在螢光燈和電漿顯示器上。
2. **陰極射線發光**( cathodoluminescence，簡稱 CL)：由具有帶能量 100 KV 的電子束所激發，電視和陰極射線(CRT)顯示器都屬於它的應用。
3. **X 射線發光**( X-ray luminescence )：應用在 X 光放大器(X-ray amplifier)上。
4. **電激發光**( electroluminescence，簡稱 EL)：加電壓所形成的電場所激發，應用於熱門的發光二極體(LEDs)、電激發光顯示器(EL displays)等。
5. **熱發光**( thermoluminescence )：由熱而生的色光，在天文學上常利用此方式來判斷星體的溫度。
6. **摩擦發光**( triboluminescence )：簡單而言為機械能所產生的光。
7. **化學發光**( chemiluminescence )：顧名思義即為化學反應而產生的光，可應用於分析化學中使用。
8. **生物發光**( bioluminescence )：生化反應所產生的光，如螢火蟲

等，也可作為分析之用。

9. 超音波發光( sonoluminescence ): 在液體中的超音波放射也可以產生出光，若於水中就屬於一 310 nm 左右的連續波。

若依材料本質大致可分為下列三種：

1. 有機螢光材料，如：日常生活用有機增白劑及螢光染料。
2. 無機螢光材料，如：II 至 VI 鹼土族及稀土族，應用於照明、影像管、顯示器領域之電子元件。
3. 半導體螢光材料，如：三五族或二六族化合物、發光二極體、雷射二極體，此類材料常用於用於 LED 顯示器、傳真機、印表機等。



固態發光材料的組成是由一個材料主體 (host) 以及摻雜少量雜質作為活化劑 (activator)。有時須摻雜另一種雜質作為敏化劑 (sensitizer)，而活化劑及敏化劑部分取代主體晶格中原有格位的離子，形成雜質缺陷，由這些缺陷所引起的發光稱為激活發光，而活化劑在發光材料中所扮演的角色為發光中心，其受到外來的能量激發後會產生特徵的可見輻射。而敏化劑的加入，可將所吸收之能量傳遞給活化劑，使能量能更有效地以發光的形式回饋出來，圖 2<sup>[7]</sup>表示為螢光體發光過程中能量傳遞示意圖。另一種發光是由主體的結構缺陷所引起的，稱之為非激活發光，產生這種發光不需添加活化劑。

當發光中心或活化劑離子受一能量激發後，促使其電子的躍遷至激發態，而當電子由激發態緩解回到基態時伴隨光能放射的現象即為發光。而螢光或磷光均屬於自發性發光。螢光必須遵守選擇律 (selection rule)，其電子能量的轉移不改變電子的自旋態 ( $\Delta S=0$ )，其半生期短，約為  $10^{-9}\sim 10^{-3}$  秒；而磷光往往不遵守選擇律，電子能量

的轉移可改變電子的自旋態 ( $\Delta S=1$ )，其半生期較長，約為  $10^{-3}\sim 10$  秒。圖 3<sup>[8]</sup>為螢光及磷光放光機制示意圖。

一般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)<sup>[9]</sup>。

由於晶格振動會影響發光中心，而使發光中心離子的電子躍遷可以和主體晶體中周圍離子交換能量。之外，晶場強度也會對發光中心的能階高低，分裂程度，與周圍離子間的相關位置發生影響，故應把發光中心和其周圍的晶格離子看做是一個整體來考慮。

根據 Frank-Condon 原理，因為原子核的質量比外層電子大的多，其振動頻率也慢的多，因此在電子的迅速躍遷中，晶體中原子間的相對位置和振動頻率可以近似的看做恆定不動。換言之，當電子由基態 (ground state) 躍升至激發態 (excited state) 時，物質內部原子核間的距離  $R$  可視為未曾改變；而躍遷產生時，以基態的電子機率最高，也就是  $R_0$  位置處為主。而當該躍遷的  $\Delta R=0$  ( $\Delta R=R_0-R$ ) 時，稱之為零點躍遷 (zero-transition) 或是無聲子躍遷 (non-phonon transition)，其吸收或放射光譜皆為窄譜峰 (sharp peak)。但並非所有的躍遷都是零點躍遷，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，會有一明顯的距離改變 ( $\Delta R$ )，此情況之光譜為寬譜帶。當  $\Delta R \gg 0$  時，電子遷移與聲子(phonon)或晶格振動偶合作用強，而當  $\Delta R=0$  時偶合作用最弱。我們可由圖 5 看出  $\Delta R$  與應用能量效率的關係，當  $\Delta R$  越大，其應用效率越差。

一般而言，激發能量大於放射能量，因此吸收光譜的波長短於放

射光譜的波長，此差異稱為史托克斯位移(Stokes shift)，如圖 6<sup>[7]</sup>所示，可以下列方程式加以定義：

$$\text{Stokes shift} = 2Sh\nu$$

S：Huang-Rhys 耦合常數且與 $(\Delta R)^2$ 成正比

h：浦郎克常數， $\nu$ ：振動能階之差，R：金屬離子與配位基之距離

$\Delta R$ ：電子在基態與激發態時 R 的差

若  $S < 1$  則為弱偶合作用，光譜中主要是零聲子躍遷，若  $1 < S < 5$ ，則為中偶合作用，在光譜中主要的窄帶放射上可以看到有弱的零聲子躍遷，如果  $S > 5$  則是強偶合作用，吸收和放射光譜均為寬帶，看不到零聲子躍遷，而且史托克斯位移很廣如圖 7。

## 2-2 螢光材料的組成及設計

無機螢光體主要由主體晶格(host lattice)及活化劑(activator)構成，有時可摻加適當增感劑(sensitizer)。化學式以 H:A 或者 H:A,S 表示，如： $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  等。詳細介紹如下：

### 2-2-1 主體晶格之選擇

無機螢光體的主體晶格通常為一個或數個陽離子與一個或數個陰離子團結而成，通常主體在激發的過程中所扮演的角色為能量的傳遞者，而主體中的陽離子或陰離子必須是不具光學活性的，如此一來，能量的吸收與放射皆由活化劑進行。陰離子團的選擇則分為兩部分：一是不具光學活性的陰離子團，另一則是具有光學活性可充當活化劑之陰離子團，後者通稱為自身活化(self-activated)的螢光體，如  $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{YVO}_4$ ，表 1<sup>[10]</sup>為週期表中可作為螢光體主體晶格的陰離子。陽離子的選擇條件需具有如鈍氣的電子組態(如  $ns^2np^6$ 、 $d^{10}$ )或具封閉

的外層電子組態(如  $f^0$ 、 $f^7$ 、 $f^{14}$ )，如此才不具光學活性，表 2<sup>[10]</sup>為週期表中可作為螢光體主體的陽離子。

### 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 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  則為綠色。這是因為在  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  中， $\text{Cr}^{3+}$  離子佔據較小的  $\text{Al}^{3+}$  格位，因為結晶場強度增強，使得躍遷的能量較  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中  $\text{Cr}^{3+}$  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 19 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  $nd^{10}(n+1)s^2$  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，能穩定且以特定價數存在的離子，如表 3<sup>[10]</sup>所示。此外，摻到晶格中的活化劑的價態，在晶格中的位置、活化劑周圍的情況，是否有增感劑，這些都會影響發光中心的結構和它的性質。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，則易造成晶格扭曲與殘留應力 (residual stress) 於晶格中，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。或當兩離子之價數不符，亦會造成電荷補償問題，也會使發光效率降低。在多數情況下發現當活化劑的濃度達到並超過一定數值之後，發光效率不再繼續提高，反而開始下降，這種現象叫做濃度淬滅 (concentration quenching)。這是因為活化劑濃度過高時，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。

### 2-2-4 抑制劑

陽離子具有順磁電子組態時會抑制發光，許多陽離子都具有兩種以上的價態，如果價態錯誤且較穩定存在於主體內，就會由活化劑變成抑制劑，會成為能量陷阱並消耗掉部分的激發能量，表 4<sup>[10]</sup>列出了部分具有抑制發光作用的陽離子。



### 2-2-5 增感劑

根據增感劑和活化劑發光強度，再配合理論分析，若能掌握其濃度的變化以及發光強度的衰減，則可以判斷晶體中這種傳遞能量的機制。兩個中心間的能量傳遞可以：(一)通過發光的再吸收或(二)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 10<sup>[6]</sup>)：

(1) 當活化劑和增感劑的基態和激發態之間的能量差相等時，則活化劑和增感劑之間具備互相共振的條件，實際上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) 當活化劑和增感劑之間存在著適當的相互作用時，此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，彼此只能藉助庫倫力相互作用)。

能量轉移的程序曾被 Forster, Later Dexter 深入探討過並以下列方程式加以描述：

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

其中，式中的積分表示光譜重疊， $P_{SA}$  表示增感劑到活化劑的能量傳遞速率， $H_{AS}$  表示利用漢彌爾頓運算子， $S$  和  $S^*$  分別表示電子的基態和激發態的狀態函數。活化劑和增感劑必須有共振的條件和存在交互作用，才可能有較高的能量傳遞機率，即得到大的  $P_{SA}$  值。

### 2-3 螢光材料之製備方法

螢光體的製備方法發展至今，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、粒徑大小適中、高純度、高亮度、高發光效率的螢光

產物以及操作時穩定性高的材料製程。以下將簡介一些常用且常見的材料製備方法：

### 2-3-1 固態合成法 (Solid state method) <sup>[11,12]</sup>

固態合成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，優點為產物結晶性相對較高，但其缺點是產物的組成均勻度 (homogeneity) 不佳與產物粉體粒徑無法有效控制等缺點。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的程度不同，可能造成金屬離子不同比例的流失；而溶劑的濕式混合研磨 (wet mixing and milling)，則因各金屬鹽溶解度不同，混合效率不佳，故其效果有限，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。一般固態法通常適用於少量材料製備的基礎研究，或新系統之開發。這是一種極為簡單的方法，可以迅速發現此化合物是否有潛力於實際的應用上。

### 2-3-2 溶膠 - 凝膠法 (Sol-gel method) <sup>[13]</sup>

溶膠-凝膠法主要是利用二元有機酸 (dicarboxylic acids) 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，加熱攪拌或直接將金屬鹽類與多元醇加熱混合以形成金屬醇鹽化合物 (metal alkoxide)，或以金屬醇鹽化合物 (metal alkoxide) 溶於醇類，加熱攪拌使其完全溶解為澄清之溶液 (sol)，再加入酸或鹼作為催化劑，經水解聚合後即可形成黏稠狀的凝膠 (gel)，再經過熱解 (pyrolysis) 之處理，即可得到粉末狀前驅物 (precursor)。其特點反應物種多，產物顆粒均一，過程易控制、具有量產的潛能，且再現性極

佳，適於氧化物和II~VI族化合物的制備。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，不利於商業化量產。

此外，溶膠－凝膠法可降低製程溫度，使顆粒圓滑，更可以經由控制 pH 值來調整粒徑大小，相對於固態法，可得到發光強度較高之螢光體，故此法不失為合成金屬氧化物( Metal Oxide )螢光體的好方法。

### 2-3-3 共沉澱法 (Co-precipitation Method) <sup>[14]</sup>

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（oxalate）、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，經熱處理及高溫燒結後取得最終產物。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、製程溫度降低、粒徑分佈均勻，以及顆粒表面較平滑(與固態法比較)等優點，但純度低，顆粒半徑大(對合成奈米而言)，適合制備氧化物，因此具有螢光粉材料商業化或大量生產的潛能。

### 2-3-4 膠體共沈法 <sup>[15]</sup>

主要使用三乙基胺作為金屬離子之沈澱劑，在金屬硝酸鹽水溶液中，加入適量的三乙基胺攪拌後，三乙基胺會與金屬離子反應形成錯化合物，由於三乙基胺上乙基親水性較差，所以被三乙基胺包覆的金屬離子便會與水分離，再行過濾、烘乾即可得到細緻的粉末狀前驅物。此法的優點為製程溫度可以有效降低，且步驟簡單。

### 2-3-5 氣溶膠熱解法 (Aerosol pyrolysis method)

相關儀器構造如圖 11 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。

### 2-3-6 微乳液法 (Microemulsion method) <sup>[15,16]</sup>

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進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，且粒子的單分散和介面性好，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 12)，一般 II~VI 族半導體奈米粒子多用此法製備。

### 2-3-7 水熱法 (hydrothermal method) <sup>[17,18]</sup>

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，其特點為純度

高，分散性好，粒徑易控制。水熱反應是在密閉反應器內進行，依反應溫度可區分為兩類：

(a) 中溫高壓型：溫度範圍在 100 ~275 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)<sup>[19]</sup>與 13(b)<sup>[19]</sup>所示)，其容量約為 23 ml，材質的溫度及壓力上限分別為 260 與 100 bar，一般使用 65%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。

(b) 高溫高壓型 (>275 )：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 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。

相同的，如果將溶劑水改成非水溶劑 (non-aqueous solvents)，則稱之為熱溶劑( solvothermal )合成法，基本上熱溶劑法與水熱法的原理是一致的，一般常用的有乙二胺或甲醇等。前者可形成奈米棒狀物，乃歸因於乙二胺具有鉗合效果，使得此溶劑在反應進行中可與反應離子形成配位化合物，其以此配位化合物為模板進行反應，並藉由此模板來控制晶體生長方向，此機制稱為 SCMT( Solvent coordination molecular template)<sup>[20,21]</sup>，而後者則為球狀，本論文著重於控制 pH 值，故屬於水熱法範疇。

### 2-3-8 其他製程

螢光體或光電材料之單晶或薄膜，可以分別以 Czochralski 法成

長大型單晶或化學氣相沈積法(chemical vapor deposition, CVD)製備薄膜。

## 2-4 螢光體光學特性的量測

### 2-4-1 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。

### 2-4-2 激發或放射光譜之量測

由於固體中的原子或離子的核質量遠遠大於電子的質量，所以它們的振動頻率差別也很大。所謂晶體受到照射或激發，主要是指晶體中原子或離子的外層電子受到外界施加的能量，而產生的振動、躍遷或轉移。對於發光材料的晶體而言，則把它們所吸收的激發能量一部份以可見光輻射的形式釋放出來，產生發光現象。最常見之螢光體發光性質的量測即為放射光譜，可由放射光譜的量測得到螢光體之最佳激發能量(或波長)與最強放射範圍，常用的量測儀器有光致發光光譜儀(PL 光譜)及陰極射線螢光光譜儀(CL 光譜)。CL 光譜以陰極射線管所產生的電子作為激發源，為電致發光的一種，而 PL 光譜一般則由 Xe 燈作為激發光源，提供 200~900nm 之有效輻射範圍，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峰強度之強弱以反推尋求其佳激發波長與最強放射光譜。

### 2-4-3 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，同時掃描餘輝光譜並同時紀錄餘輝強度隨時間衰減關係。

### 2-4-4 量子效率的量測

當光子照射螢光體時，有部分被吸收或傳遞，有部分則被反射。對一個優良的螢光體而言，激發能被吸收後而能大部分以光的形式再放出，即能量傳遞的過程損失極少。為瞭解螢光體的發光量子效率 QE(quantum efficiency)，可以下列方程式來加以定義：

QE = 放射光子數 / 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：

$$QE = \left\{ (I d\lambda)_{\text{emission}} / (I d\lambda)_{\text{absorption}} \right\} \left\{ (1-R)_{\text{absorption}} / (1-R)_{\text{emission}} \right\}$$

其中 I 為強度、 $\lambda$  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，泛指其 QE 值約為 80% 或更高者。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：

$$(QE)_U = (QE)_S \times \left\{ (\sum E d\lambda_{\text{ex}})_S / (\sum E d\lambda_{\text{ex}})_U \right\} \times \left\{ (\sum E d\lambda_{\text{em}})_U / (\sum E d\lambda_{\text{em}})_S \right\} \times \left\{ (1-R)_S / (1-R)_U \right\}$$

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

### 2-4-5 光色的判別

色光是由紅藍綠三原色光以不同比例混合而成，但人類對這三種顏色的敏感度不一，人眼可以感知到顏色三種屬性：色調(hue)、彩度(chroma)與亮度(lightness)。色調是指各種不同主波長的色彩區隔，如紅黃綠等，是顏色「質」的特性。飽和度是指色彩的純度，也是描述顏色中的純光譜所佔的比例，純度愈高即表示顏色光中混入白光或其他色光的比例愈低。亮度是指光的強度或物體表面亮暗程度，是顏色「量」的特性。物體顏色的產生主要由下列三因素所決定：照射光源光譜能量分佈曲線、被照物體對波長的穿透或反射曲線及接收器(通常是人眼)對各種波長之感光能力<sup>[22]</sup>。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的色光，此乃三原色光原理<sup>[23,24]</sup>。為更正確說明色光的顏色，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（ $\Phi$ ）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 14 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。圖 15 為 CIE 色彩匹配函數圖。



## 2-5 能量傳遞的機制探討

### 2-5-1 螢光體之淬滅溫度(Quenching Temperature, $T_q$ )

對依螢光體而言，當環境溫度高於螢光熱淬滅溫度時，被認為不發光；反之，當環境溫度低於  $T_q$  時，則可以發光。在 1948 年 Kröger 就對  $T_q$  作一定義：在溫度對螢光體發光強度作圖，在曲線取相對強度為 80% 和 20% 兩個點，通過這兩點作一直線，則此直線與代表溫度的橫軸之截距為  $T_q$  (如圖 16) 在綜合表 4 的數據和 Seitz、Dexter 所提出之模型 (如圖 5)，很明顯地，當激發態與基態之金屬離子與配位基之距離差 ( $\Delta R$ ) 愈大時，非輻射緩解的機制愈容易發生，而螢光體通常會有較低的淬滅溫度。

此外，1969 年 Blasse 指出影響  $\Delta R$  兩個因素為活化劑所取代主體晶格中陽離子的大小與活化劑周圍陽離子的電荷及大小。他歸納一

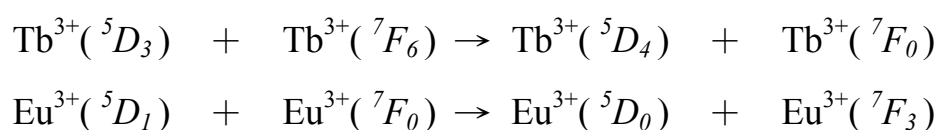
些實驗結果(如表 5、6)，並提出一個模型(如表 7)來說明活化劑離子大小與螢光淬滅的關係。其中對於 $\Delta R$ 的符號正或負，作者認為必須視發光中心的本質而定。在一個螢光體的發光過程中，如果金屬陽離子(活化劑)帶正電程度變大，更吸引鄰近陰離子(配位基)，以致於在激發態時金屬離子與配位基的距離比在基態時還小，故 $\Delta R$ 的符號為負。對於激發機制起始於陰離子，(如  $O^{2-}-Sm^{3+}$  的電荷轉移)，在激發時陽離子接受陰離子轉移的電子，使得陽離子的帶正電程度變小，因而對周圍陰離子的斥力增加，所以 $\Delta R$ 符號為正。圖 17(b)表示激發態能量曲線與基態能量曲線不相交，如果以圖 17(a)的描述則電子的緩解不能回到基態，但當 $\Delta E$ 等於或小於發光中心周圍環境較高震動頻率的四到五倍時，則此機制將會發生，通常這樣的非輻射緩解過程稱作多聲子放射。圖 17(c)則表示整個包括發光與非輻射過程牽涉到三能量曲線，整個機制簡言之就是電子從基態透過允許(allowed)的躍遷到激發態，經過非輻射緩解而到另一激發態，再經由禁止(forbidden)的躍遷回到基態。

### 2-5-2 螢光體活化劑離子濃度淬滅效應 (Concentration quenching effect) <sup>[7]</sup>

欲使能量轉移發生所需之條件是所涉及的離子具有大致相等的激發態，且彼此足夠靠近。因發光體中所有相同的活化劑離子皆具相同激發態，且當發光體中活化劑離子濃度增加時，使他們足夠靠近致使能量轉移極易發生。其結果便是在活化劑的濃度較高時，激發能量可以從活化劑離子至活化劑離子被散佈遍及於主體晶格中，直到它找到一個「毒劑」的位置且被耗損在主體晶格中，此過程以圖 18 表示<sup>[22]</sup>。

若考慮兩個擁有相同環境且對等的離子，如果兩個離子之間電子

遷移速率甚高的話，則電子在激發時所吸收的能量，將會傳遞到能量猝熄的格位(quenching site)。若此現象發生，則將會降低螢光體的發光效率，此即為我們所熟知的濃度猝滅效應。通常這種降低發光效率的情形不會在低濃度時發生，此乃由於兩個相同離子間的距離甚大，足以互相隔離，促使此種發光效率降低的情形不會發生。Blasse 指出  $Tb^{3+}$  與  $Eu^{3+}$  離子在高濃度下，發生交叉緩解(cross-relaxation)，而降低發光效率的過程可以用下列方程式表示



最高能階的能量放射，將會因為偏好較低能階的轉移，而使得發光行為消失。

若我們再考慮最高能階的發光行為(如圖 5 所示)，如能階間的能量差較主體晶格的聲子最高振動頻率( $\nu_{max}$ )小四至五倍，則往往會誘發高能振動(high-energy vibrations)而失去能量並產生輻射發光，這種緩解現象常被稱為多重聲子的發光(multi-phonon emission)。所以最高能階的放射發光行為常與發光中心離子(luminescent centers)的濃度並沒有一定的依存關係，但是交叉緩解的過程中，在某一個濃度時，就會產生發光強度遞減的現象，此常被歸因於高濃度時，交叉緩解的過程與兩個發光中心離子的交互作用力有一定的依存關係。

### 2-5-3 金屬離子間電子轉移的機制<sup>[25]</sup>

根據激發態能階高低不同，可以分成下列各種不同金屬與配位基( $ML_n$ , metal- ligands)的能量轉移形式:

以金屬為中心(metal- centered, MC)的激發態，電子激發的過渡時期常被假設固定於金屬上。以配位基為中心(ligand- centered, LC)的激

發態，則電子激發的過渡時期常被假設固定在配位基上。至於電荷轉移(charge-transfer, CT)的過渡狀態，電子激發的過渡時期則產生電荷轉移的現象，例如：電子由金屬轉移到配位基稱為(MLCT)，或者是電子由配位基轉移至金屬稱為(LMCT)。在錯合物中，金屬至金屬間的電荷轉移(MMCT)，常涉及不同金屬間的電荷轉移，此時在激發態的過渡時期，電子由一金屬轉移到另一金屬，此現象被稱為價態間電荷轉移(intervalence charge-transfer transitions)的過渡時期。在錯合物中，若具有不同的配位基，則有可能發生配位基到配位基間的電荷轉移(LLCT)。

#### 2-5-4 稀土離子價態轉換相關因素之研究<sup>[26]</sup>

以上敘述顯示：稀土離子間電子轉移造成的價態變化與  $4f$  軌域電子充填的狀況(全空、半滿或全滿)有關。但許多實驗證明，除了電子組態的影響之外，其電子轉移的難易與化學或物理性質亦有密切關係，諸如稀土離子的第三電子游離能、還原電位、電負度等等因素均屬之；此外，甚至稀土離子在晶格中所處的格位，也具有相關性，所以稀土離子電子轉移所造成價態變化實取決於多種因素。

#### 2-6 奈米材料<sup>[27,28]</sup>

奈米材料是一群原子和分子的組合，其主要是針對尺度在 1~100 nm 材料的製造技術和新材料性質的研究，最早利用奈米材料來命名材料始於 20 世紀的 80 年代，然而奈米材料的發展則更早於此時。1962 年，日本久保等人對金屬超微粒子進行研究，提出相當著名的久保理論，即是超微顆粒的量子限域理論，開啟探索奈米尺度超微顆粒的大門。1987 年，日本豐田研究所成功研發 Nylon6 和 Clay 的奈米高分子

複合材料，從而開啟奈米材料的研究風潮。1990年7月在美國巴爾的摩舉辦國際第一屆奈米科學技術學術會議，正式將奈米材料科學劃分為材料科學的另一全新分支。

儘管奈米材料只不過是傳統材料經奈米技術處理，而獲得具有化學上的表面與介面效應、光電磁學上的量子尺寸效應和小尺寸效應等獨特特性的材料而已。可是應用它，可使產品不但輕薄短小，且更具省能源、高容量密度、高精細、高性能、高功能和低公害等優點，為新材料和次世代之光、電、磁元件的建構基石。

奈米材料又稱為超微顆粒材料，由奈米粒子組成。它具有表面效應、小尺寸效應和宏觀量子隧道效應。同時顯示出許多奇異的特性，即它的光學、熱學、電學、磁學、力學以及化學方面的性質和大塊固體時相比將會有顯著的不同。其實奈米效應與現象一直存在於自然界中，並非全是科技產物，例如：蜜蜂體內因存在磁性的奈米粒子而具有羅盤的作用，供蜜蜂活動導航之用；蓮花效應（lotus effect），水滴滴在蓮花葉片上，形成晶瑩剔透的圓形水珠，而不會攤平在葉片上的現象，便是蓮花葉片表面的奈米結構所造成。因表面不沾水滴，污垢自然隨著水滴從表面滑落，此奈米結構所造成的蓮花效應（lotus effect）已被開發並商品化為環保塗料。

### 2-6-1 奈米材料的種類

一般區分為奈米粉末、奈米纖維、奈米薄膜、奈米塊體等四類。其中奈米粉末開發時間最長、技術最為成熟，是生產其他三類產品的基礎。

(1)奈米粉末(Nano Powder): 又稱超微粉或超細粉。可用於高密度磁記錄材料；吸波隱身材料；磁流體材料；防輻射材料；單晶矽和精密光學

器件拋光材料；防輻射材料；單晶矽和精密光學器件拋光材料；微晶片導熱基片與布線材料；微電子封裝材料；光電子材料；先進的電池電極材料；太陽能電池材料；高效催化劑；高效助燃劑；敏感元件；高韌性陶瓷材料(摔不裂的陶瓷，用於陶瓷發動機等)；人體修復材料；抗癌制劑等。

(2)奈米纖維(Nano Fiber): 指直徑為奈米尺度而長度較大的線狀材料。可用於：微導線、微光纖(未來量子計算機與光子計算機的重要元件)材料；新型鐳射或發光二極管材料等。如奈米碳管；奈米纖維；奈米柱等。

(3)奈米薄膜(Nano Film): 奈米膜分為顆粒膜與緻密膜。顆粒膜是奈米顆粒粘在一起。中間有極為細小的間隙的薄膜。緻密膜指膜層緻密但晶粒尺寸為奈米級的薄膜。可用於：氣體催化(如汽車尾氣處理)材料；氣體感測材料；過濾器材料；高密度磁記錄材料；光敏材料；平面顯示器材料；超導材料等。

(4)奈米塊體(Nano Bulk): 是將奈米粉末高壓成型或控制金屬液體結晶而得到的奈米晶粒材料。主要用途為：超高強度材料；智慧金屬材料等。

## 2-6-2 奈米材料的性質

### (1)光學性質:

當黃金被細分到小於光波波長的尺寸時，即失去了原有的富貴光澤而呈黑色。事實上，所有的金屬在奈米微顆粒狀態都呈現為黑色。尺寸越小，顏色越黑，銀白色的鉑變成鉑黑，金屬鉻變成鉻黑。由此可見，金屬奈米微顆粒對光的反射率很低，通常可低於 1%，大約幾

微米的厚度就能完全消光。利用這個特性可以作為高效率的光熱、光電等轉換材料，可以高效率地將太陽能轉變為熱能、電能。

微粒尺寸縮小時，光吸收度或微波吸收度都顯著增加，並且產生吸收峰等離子的共振頻移，產生新的光學特性，如對紅外線有吸收和發射作用，但對紫外線有遮蔽作用等，不同粒徑材料的遮蔽力將隨光波長大小而有所不同。其應用如超微粒子鈦白粉（ $\text{TiO}_2$ ）在可見光（380-700 nm）的照射下呈現透明，但對於波長更短的紫外線則具有較強的遮蔽率，常用於抗紫外線玻璃的成份。

### (2)熱學性質：

固態物質為大尺寸時，其熔點是固定的，超細微化後發現其熔點顯著地降低，當粒徑小於 10 奈米時尤為顯著。例如，金的熔點為  $1064^\circ\text{C}$ ，當顆粒尺寸減小至 10 奈米尺寸時，則降低  $27^\circ\text{C}$ ，2 奈米尺寸時的熔點僅為  $327^\circ\text{C}$  左右；銀的熔點為  $670^\circ\text{C}$ ，而超微銀顆粒的熔點可低於  $100^\circ\text{C}$ 。因此，超細銀粉製成的導電漿料可以進行低溫燒結，此時元件的基片不必採用耐高溫的陶瓷材料，甚至可用塑膠。

奈米材料表面原子的振幅約為內部原子的 1 倍，隨著粒徑逐漸減小，表面原子的比例也逐漸日增，奈米材料的熔點將會降低。奈米微粒在低溫時，其熱阻很小，熱導性極佳，可做為低溫導熱材料。

### (3)磁學性質

人們發現鴿子、海豚、蝴蝶、蜜蜂以及水中的趨磁細菌等生物中存在奈米的磁性顆粒，這生物在地磁場導航下能辨別方向，具有回歸的本領。磁性奈米微粒實質上是一個生物磁羅盤，生活在水中的趨磁細菌依靠它遊向營養豐富的水底。通過電子顯微鏡的研究表明，在趨磁細菌體內通常含有直徑約為 20 奈米的磁性氧化物顆粒。

由於奈米材料的小尺寸效應，使得磁有序態轉變成磁無序態，超

導相轉變為正常相，因而產生新的磁學特性。當顆粒粒徑減小時，其磁化率隨溫度降低而逐漸減少。像是鐵—鈷—鎳合金這樣的強磁性材料的奈米微粒，其信號雜訊比極高，可供做為記錄器使用；奈米級的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的磁性材料，其粒子間磁性干擾極弱，利用適當的界面活性劑使其分散於流體中，可成為強磁性的磁流體，因此可發展成多用途工具。

#### (4) 電學性質

金屬粒子內的原子間距會隨粒徑變小而變小，此時其密度會增大，導致金屬內自由電子的平均自由徑減小，導電性亦呈下降。

#### (5) 力學性質

陶瓷材料通常具有脆性，然而由奈米微粒壓製成的奈米陶瓷材料卻具有良好的韌性。因為奈米材料具有大的介面，介面的原子排列是相當混亂的，原子在外力變形的條件下很容易遷移，因此表現出甚佳的韌性與一定的延展性，使陶瓷材料具有新奇的力學性質。

由於奈米材料表面原子的配位不足，再加上極強的凡得瓦力的作用下，使得奈米複合材料的強度、耐磨性、韌性、耐壓性、抗老化性、緻密性與防水性等特性大為增加和改善。此外，強烈的凡得瓦爾力及大量表層原子強化粒子間的黏合性，結晶構造可能因此改變<sup>[29]</sup>。

#### (6) 化學鍵性質

粒子尺寸趨近奈米範疇時，離子鍵型晶體會呈現更多共價鍵特性；共價鍵型的晶體會逐漸呈現更強的離子鍵特性；而金屬鍵型晶體會呈現更多離子鍵或共價鍵的特性。

### 2-6-3 奈米材料的物理效應

#### (1) 小尺寸效應



當材料奈米化時，導致其對光、電磁、熱力學、聲等物性展現跟其塊材(bulk materials)時不同的效應。諸如大多數的金屬材料為之光吸收顯著增加、矯頑力(coercive force)增加、熔點下降。

## (2)表面效應

當材料奈米化時，其表面原子數增多，比表面積(surface area / volume)隨之增加，為之表面能量增加而活性(催化能力)提高的效應。諸如一些金屬或金屬氧化物為之很容易跟其他原子結合，曝露在空氣中會吸附氣體，並進行反應，甚而自燃；也由於表面能量高，粒子也可能發生結晶構造異常、熔點或燒結(sintering)溫度下降的現象。

## (3)量子穿隧效應

就古典力學的觀點而言，一個處於位能較低的粒子根本不可能躍過能量障礙而到達另一邊，除非粒子的動能超過  $V_0$ ；但就量子力學的觀點來說，卻有此可能性發生。所謂的「穿隧效應」就是指粒子可穿過比本身總能高的能量障礙，而穿隧的機率與距離呈反比的關係，若是距離愈近，則穿隧的機率愈大。

## (4)量子侷限效應

當材料奈米化時，一材料如金屬和半導體其價帶(valence band)和導帶(conduction band)的能隙會為之變寬的效應(圖 19<sup>[30]</sup>)，趨向展現絕緣性。因此量子狀態密度可呈現線狀、不連續狀、階梯狀與連續狀的差異<sup>[30,31]</sup>。換言之，奈米金屬和半導體充電和放電過程中，電流隨電壓的上升不再呈現直線上升，而是階梯式上升。

與塊材相比，奈米微粒普遍呈現吸收帶藍位移的現象，對於奈米粒子吸收帶藍位移的解釋有兩方面：一為量子尺寸效應，由於尺寸變小導致能隙變寬，使吸收帶往短波長移動；另一原因為表面效應，由

於奈米微粒顆粒小，大的表面張力使晶格畸變，晶格常數變小。鍵長的縮短導致奈米微粒的鍵振動頻率增大，結果造成吸收帶向短波長偏移。

隨者粒徑的減小，量子尺寸效應會導致吸收帶的藍位移；但是粒徑減小的同時，顆粒內部的內應力(內應力  $P = \frac{2\gamma}{r}$ ， $r$  為離子半徑， $\gamma$  為表面張力)會增加，這種內應力的增加會導致能帶結構的變化，電子波函數重疊加大，結果導致能隙、能級間距變窄，造成電子由低能階躍遷到高能階及半導體由價帶躍遷到導帶引起的吸收帶發生紅位移現象。



## 第三章 文獻回顧與研究動機

### 3-1 文獻回顧

1969 年 Yoshiok 等人<sup>[32]</sup>曾研究可見光區  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  於室溫和液態氮溫度下之發光特性，當 77K 時，強度明顯的改變是由於藉由晶格振動的  $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$  間的相互作用力而不單只是簡單的共振效應；同時發現，與  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  比較時，光譜呈現藍位移並可觀測到晶體層次的收縮。

1974 年美國 RCA 的 Forest<sup>[33]</sup>發表“分析稀土氧化物與稀土硫氧化物的方法”專利，其藉由激發硫氧化物與氧化物的樣品，利用發射稀土光譜譜線相對強度以鑑別兩種螢光體。

1979 年 Hoelsae 等人<sup>[34]</sup>曾探討  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$  之濃度淬滅效應，推測其發光源自偶極-偶極或偶極-四極之相互作用，為影響  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j(\text{blue})$  與  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j(\text{green})$  放光淬滅的機制。

1981 年 Yokono<sup>[35]</sup>曾探討  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}$ ) 的發光性質，發現當溫度低於 170 K 時，可觀察到  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+}$  呈現紅色螢光，並發現其吸收光譜與發射光譜間，有史拖克式位移 (Stokes shift) 現象。

1984 年 Kano<sup>[36]</sup>發現以  $\text{Ca}^{2+}$  摻雜於  $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_2\text{S}$  主體中，在波長為 575~595nm 範圍中，觀察到黃光寬帶的陰極射線發光 (CL) 光譜。此外，在摻雜  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$  等離子的 CL 光譜，亦可發現相似的寬帶特性陰極射線光譜。

1992 年日本信越化學工業株式會社山田和弘與吉田紀史兩人<sup>[37]</sup>發表“稀土硫氧化物的精製方法”專利。指出可將稀土硫氧化物於管狀爐中做熱處理以除去硫氧化物製程中殘留的硫黃 (S)。同年 Wu 等

人<sup>[38]</sup>利用 angular overlap model(AOM)計算  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$ ) 系列之 angular overlap 參數，結果得到在四個硫氧化物晶體中，4f 電子與配位基間共價能力的大小為： $\text{Lu} > \text{Y} > \text{Gd} > \text{La}$ 。

1996 年 Reddy 等人<sup>[39]</sup>測量摻雜  $\text{Eu}^{3+}$  離子的  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  與  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  等螢光體的光致發光光譜，並標定在不同主體晶格中  $\text{Eu}^{3+}$  發射峯之相對強度及其 CIE 色度座標。

1998 年 Tamatani 等人<sup>[40,41]</sup>利用誘導耦合熱電漿製備 0.5-15  $\mu\text{m}$  球狀  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{R}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{and/or Lu}$ ;  $\text{R} =$  稀土離子)，其色度座標值範圍為(0.31-0.33, 0.31-0.33)和光反射率 95%；然而，藉由熱電漿處理會降低其發光效率，可藉由適當的退火作為補償。

1999 年 Nakamura<sup>[42]</sup>等人發現在  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$  中加入 0.2-0.3% 之氟離子可增加其光輸出率至 107%，並降低餘輝效果至 4%；同時發現增加退火溫度亦可降低其餘輝特性。同年錢逸泰等人<sup>[43]</sup>以  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  與硫脲為反應物，再分別使用水、無水酒精與其 1:1 混合液當作溶劑，進行奈米  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  粉體熱溶劑合成，並以 TEM 觀察其微結構，結果發現  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  粒徑約為 150 nm 之球體。

2000 年 Yang 等人<sup>[44]</sup>以  $\text{La}(\text{OH})_3$  膠體與  $\text{K}_2\text{S}$  分別在水、無水酒精與乙二胺等不同種溶劑中，進行高壓水熱溶劑反應以製備奈米  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  粉體，並以 TEM 觀察其微結構。結果顯示產物  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  粒徑約為 10 nm 且其晶粒形態則因溶劑不同而異。

2003 年 Li 等人<sup>[45]</sup>利用水熱法，以及一連串的去水、硫化或氟化的過程，可合成  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 $\text{Ln}(\text{OH})_{3-x}\text{F}_x$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$  等稀土離子)等化合物之奈米管；由於稀土離子半徑的不同，以及隨後晶場的改變，對奈米管的直徑大小造成影響。同年 Morlotti 等人<sup>[46]</sup>曾探討 R 與  $\text{Tb}^{3+}$  共摻  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{R}, \text{Tb}^{3+}$  ( $\text{R} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Ru}^{4+}$ ) 之

光致發光(PL)、熱發光(TL)、輻射致發光(RL)以及餘輝衰退動力學之特性鑑定;其發現點缺陷濃度上的不等價離子取代,以致過量或缺少電荷被晶格所捕捉,此為影響共摻之光學特性之原因。

2004年 Hirai 等人<sup>[47]</sup>利用微乳液系統(水/油/水)以及之後在空氣或硫氣氛中,藉高溫燒結製備粒徑大小約 20-60 nm 之  $Gd_2O_3:Yb,Er$  與  $Gd_2O_2S:Yb,Er$ ; 並發現在兩個紅外光子( $\lambda_{ex}=980\text{ nm}$ )激發過程中可獲得來自  $Gd_2O_3:Yb,Er$  或  $Gd_2O_2S:Yb,Er$  有上轉換的放射(前者為紅光,而後者為綠光)。

### 3-2 研究動機

奈米科技已成為全世界科技發展的重點之一,諾貝爾獎得主 Richard Smalley 教授於 1999 年 6 月 22 日美國參議院奈米科技聽證會上強調:奈米科技對未來人類健康及生活福祉之貢獻,絕對不亞於本世紀微電子產品、醫學影像、電腦輔助工程、人造高分子材料之總貢獻。由於奈米螢光體具有應用於高解析顯示元件之潛力,故就合成的化學與應用考量,應極具研究價值。

由上述文獻回顧顯示, $Gd_2O_2S$  螢光體的相關研究大都集中於微米級材料之製程,或發光特性、色度座標與能量轉移機制的探討;對於奈米  $Gd_2O_2S$  螢光體製備化學與奈米材料研究相當缺乏,故引起本人研究對合成不同微結構之奈米  $Gd_2O_2S$  產生極大之興趣。適逢 2003 年 Li<sup>[45]</sup> 等人利用水熱法合成一系列  $Ln(OH)_3$ 、 $Ln_2O_3$ 、 $Ln_2O_2S$ 、 $Ln(OH)_{3-x}F_x$  ( $Ln=La, Gd, Y$  等稀土離子)等化合物之奈米管,因此本論文擬嘗試利用 pH 值調控,以合成不同微結構之奈米  $(Gd_{2-x}R_x)O_2S$  ( $R=Tb^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ ) 系列螢光體,並探討其發光特性與微結構間的相互關聯,最後再與固態法所合成之微米級  $(Gd_{2-x}R_x)O_2S$  發光特性作

比較。

### 3-3 $Gd_2O_2S$ 主體與其前驅物 $Gd(OH)_3$ 結構簡述

$Gd(OH)_3$  具有  $P63/m$  空間群，屬於六方(Hexagonal)的晶體結構(其結構如圖 20(a)所示)。其 JCPDS 卡號為 38-1042，由 Beall 等人於 1977 年發表的文獻報導，其晶格常數  $a = 6.345\text{\AA}$ 、 $c = 3.63\text{\AA}$ 。

$Gd_2O_2S$  具有  $P-3m1$  空間群，屬於六方(Hexagonal)的晶體結構(如圖 20(b)所示)，其 JCPDS 卡號為 26-1422，首先由 Onoda 等人於 1900 年發表的文獻指出，其晶格常數  $a = 3.852\text{\AA}$ 、 $c = 6.667\text{\AA}$ 。本研究中所摻雜的  $Tb^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$  或  $Pr^{3+}$  等活化劑離子，推測應進入  $Gd^{3+}$  的格位。金屬離子位於具有  $C_{3v}$  對稱中心之格位，被 4 個氧離子與 3 個硫離子所配位。



## 第四章 實驗方法

### 4-1 實驗藥品

- (1) 硝酸釷 (Gadolinium nitrate hexahydrate,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  
純度 99.9%, Strem Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (2) 硝酸錒 (Terbium nitrate pentahydrate,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  
純度 99.9%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (3) 硝酸鐮 (Praseodymium nitrate pentahydrate,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  
純度 99.9%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (4) 硝酸鎘 (Europium nitrate pentahydrate,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  
純度 99.9%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (5) 碳酸鈉 (Sodium carbonate,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )  
純度 99.5%, Merck, Germany.
- (6) 硫脲 (Thiourea,  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ )  
純度 98.0%, Showa Chemicals Inc., Japan
- (7) 氧化鐮 (Praseodymium oxide,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ )  
純度 99.9%, Cerac incorporated, USA
- (8) 氧化鎘 (Europium oxide,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )  
純度 99.9%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (9) 氧化釷 (Gadolinium oxide,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )  
純度 99.9%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (10) 氧化錒 (Terbium oxide,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ )  
純度 99.9%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (11) 硫粉 (Sulfur powder,  $\text{S}_8$ )  
純度 99.9%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.

(12) 石墨 (Graphite, C)

Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A

(13) 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide, NaOH)

OSAKA, Japan

(14) 硝酸 (Nitric acid, HNO<sub>3</sub>)

65%, GR 試藥分析級, Merck, Germany.

(15) 鹽酸 (Hydrochloric acid, HCl)

35%, 台灣聯工化學股份有限公司新竹廠

(16) 去離子水 (Deionized water, H<sub>2</sub>O)

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

(17) 硫化氫氣體 (30% H<sub>2</sub>S in Ar)

新竹縣竹北市三福化工股份有限公司

(18) 釷化釷 (Gadolinium chloride hexahydrate, Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O)

上述氧化釷與試藥級鹽酸製備而成

## 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 7,056cm<sup>3</sup>，配備 Eurotherm 818P 型溫控器及矽化鉬加熱元件，最高溫度可達 1,700 及美國 Lindberg 公司生產的程式控溫箱型爐，加熱空間約為 9,880cm<sup>3</sup>，溫度上限為 1,100°C(圖 21)。

(2) 高溫管狀通氣爐

使用美國 Lindberg 公司製造之 51442 型，搭配 Eurotherm 818P 型程式溫控器的管狀爐，其溫度上限為 1,000°C(圖 22)。



### (3) X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer)

使用應化所今年購買之 Bruker AXS D8 advance 機種 X 光繞射儀 (圖 23)，光源為銅靶，功率為 2.2KW。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 Å,  $K\alpha$  的 X 射線，量測時之操作電流為 40 mA。掃瞄範圍之  $2\theta$  值為 10 至 80 度，掃瞄模式為  $2\theta/\theta$ ，掃瞄速率為每分鐘 16 度。量測前先將樣品研磨成均勻細粉，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  $2\theta$  值。最後利用 DIFFRAC plus 軟體處理數據及圖像。

### (4) 螢光光譜儀 (Spectrofluorimeter)

使用美國 Jobin Yvon-Spex Instruments S. A. Inc. 公司所製 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀 (圖 24)，搭備 450W 氙燈與 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。

### (5) 色彩分析儀 (Color analyzer)

使用日本 LAIKO 所製 DT-100 色彩分析儀 (圖 25)，搭配螢光光譜儀即可測得螢光體樣品之輝度、對比度、閃爍以及色度。

### (6) 場發射掃瞄式電子顯微鏡 (Field emission scanning electron microscopy, FESEM)

本研究中所合成樣品均勻度與表面微結構之探討，係利用國科會設於交通大學國家毫微米實驗室 (NDL) 中的 Hitachi S-4000 型掃瞄式電子顯微鏡 (圖 26) 進行量測，電子源為場發射金屬鎢尖絲，操作電壓

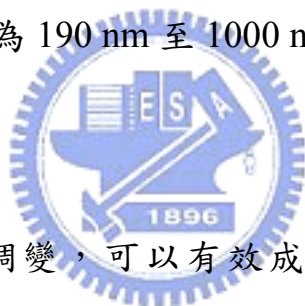
為0.5 - 30 kV之間，放大倍率為可至30萬倍。本儀器係利用電磁場偏折聚焦電子，與電子和物質產生背向散射電子及二次電子原理成像。

#### (7) 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM)

使用國科會新竹貴重儀器中心設於國立清華大學材料中心二館120室JEOL JEM-4000EX 的TEM，其加速電壓為400 kV、放大倍率為80到 $2 \times 10^6$ 倍、影像分辨率可至1.8 Å。

#### (8) 紫外--可見光譜儀 (UV-Visible Spectrometer)

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，並配備  $\phi 60$  積分球 (integral sphere)，掃瞄波長範圍為 190 nm 至 1000 nm (圖 27)。



### 4-3 實驗步驟

本論文藉由pH值調變，可以有效成功合成不同微結構奈米  $Gd_2O_2S:R$  螢光體具有不同晶粒形貌，其合成步驟詳述如下：

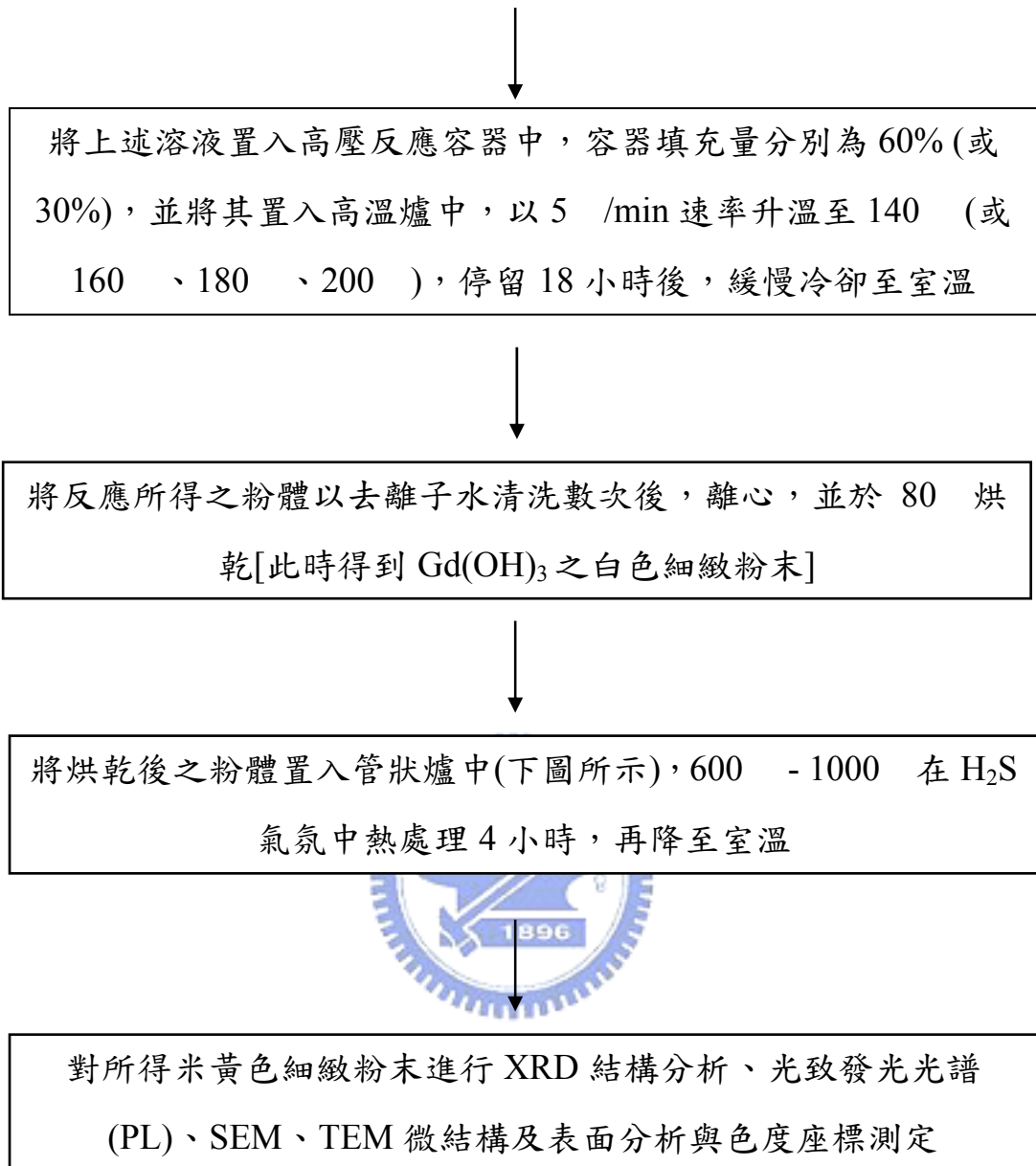
#### 4-3-1 奈米 $Gd_2O_2S:R$ ( $R = Eu^{3+}, Pr^{3+}, Tb^{3+}$ ) 螢光體之合成

##### 4-3-1-1 棒狀 $Gd_2O_2S:R$ 水熱法合成實驗流程圖

依化學計量秤取所需之氧化釷、硫脲、以及所需摻雜活化劑離子之硝酸鹽



加入適量 0.5M 硝酸溶液(微溶)，在攪拌過程中，緩慢滴入適量 0.5M 氫氧化鈉溶液，並控制 pH 值在 5-6 之間，此時溶液仍為不溶、混濁、有沉澱狀態

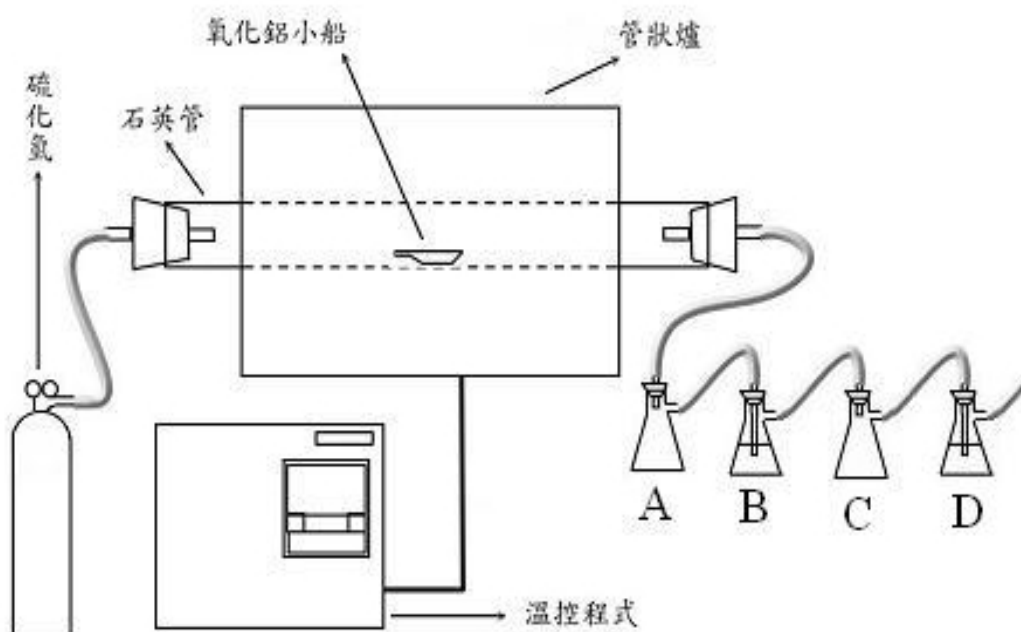


#### 4-3-1-2 $Gd_2O_2S:R$ 奈米棒狀水熱法合成實驗製程

將上述之氧化釷改以硝酸釷(或氯化釷)取代，在加入適量 0.5M 硝酸溶液為完全溶解狀態，於攪拌過程中緩慢滴入定量 0.5M 氫氧化鈉，此時會有懸浮物產生，並控制溶液 pH 值在 10-13，其餘合成步驟同上述流程。

#### 4-3-1-3 $Gd_2O_2S:R$ 奈米塊狀水熱法製程

本製程仍以硝酸釷為釷之來源，其餘實驗流程如 4-3-1-2 所述，唯將pH值調整為8 - 9之間。



硫化氫退火製程用管狀爐示意圖

(A、C 瓶：安全瓶防止逆流；B 瓶： $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  中和硫化氫；D 瓶：甘油與水混合溶液( $v/v = 1/3$ )可減緩硫化氫排放速率。當溶液由澄清變成白濁狀態時，需更換新溶液以維持正常吸附功能。)

#### 4-3-2 微米級 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{R}$ ( $\text{R} = \text{Eu}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ) 螢光體之合成

$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{R}$  螢光體之固態合成主要依循兩種途徑：第一種為雙坩堝石墨還原製程 (裝置如下圖所示)，第二種為硫化氫退火製程(裝置如上圖所示)。以下分別以流程圖敘述 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{R}$  螢光體之固態合成：

##### 4-3-2-1 雙坩堝石墨還原合成實驗流程圖

依化學計量秤取  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、3 倍計量的硫粉、所需摻雜的氧化物，以及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作為助熔劑，全部約 0.5g

↓

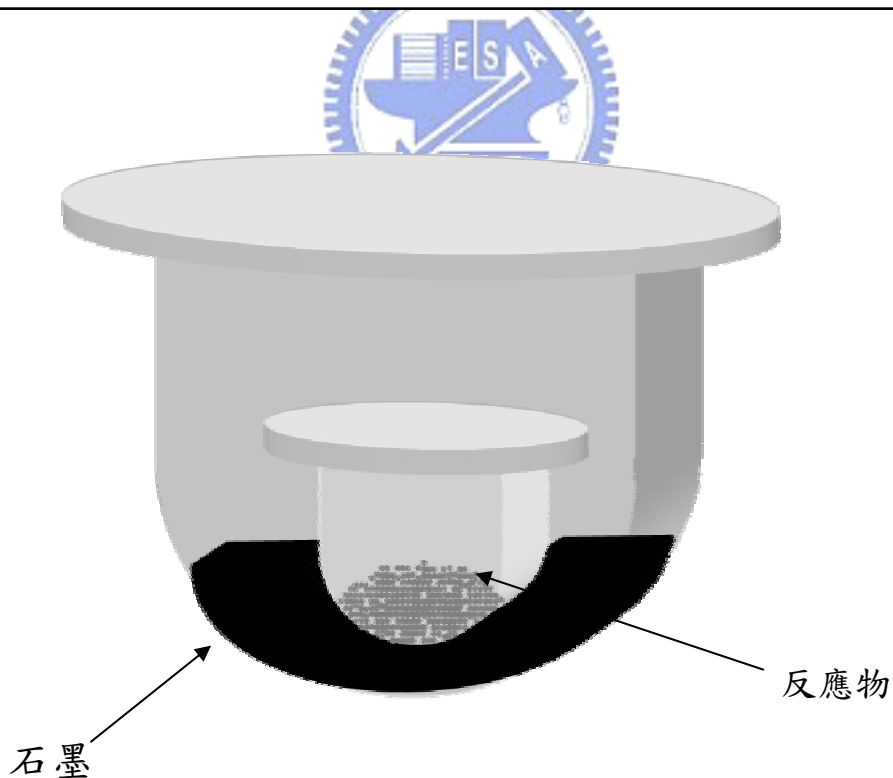
研磨 20-30 分鐘後，將反應物放入氧化鋁坩堝中，外層填充石墨  
以提供還原環境，置入高溫爐內以 1000 高溫熱處理 4 小時

↓

將反應所得之粉體以 1% 鹽酸洗滌、離心，以去除殘留鹽類與硫，  
並於 80 烘乾，即可得到微米粒徑  $Gd_2O_2S:R$  螢光體

↓

對所得白色細緻粉末進行 XRD 結構分析、光致發光光譜(PL)、  
SEM 微結構及表面分析與色度座標測定



提供還原氣氛的石墨雙坩堝反應容器裝置示意圖

通氫氣或硫化氫的還原效果比石墨所能提供者為強，然而為考量成本，一般仍會先嘗試石墨還原。在還原氣氛下，過量的硫粉會和碳酸鈉形成硫化鈉，有助於催化硫進入格位形成 $Gd_2O_2S$ 。

#### 4-3-2-2 硫化氫退火製程流程圖



## 第五章 結果與討論

$Gd_2O_2S$  的合成方法甚多，本研究主要嘗試的方法為水熱法，目的是為了合成奈米級螢光體並有效控制其形貌與粒徑；除與固態法所合成塊材作發光特性之比較外，計畫探討奈米材料所特有之量子侷限效應。

本研究曾嘗試甲胺( $MeNH_2$ )、二甲基甲醯胺(DMF)、乙二醇(EG)、磷酸三丁基酯(TBP)等作為熱溶劑法所使用的溶劑，發現三個問題：第一，無法一步合成  $Gd_2O_2S$ 。第二，大部分產物之晶粒形狀不具規則性(只有 DMF 可合成約 100 nm 之塊狀物，但其產率相當低)。第三，溶劑會參與反應或不易完全去除(只有甲胺和乙二醇易去除)。故在第二階段之  $H_2S$  退火過程中，還原氣氛會將有機物碳化，而得到黑色粉末，不利螢光體之發光。一般使用有機溶劑合成時，產率較高且分散非常好，所以不用作分散的動作；然而會有部分有機物之殘留，不易完全去除。上述結果顯示這些溶劑不適用，因此本研究最後選擇控制 pH 值為反應之溶劑。

### 5-1 奈米 $Gd(OH)_3$ 合成之研究

由於利用高壓反應器在 140-200 進行熱溶劑反應，無法一次合成  $Gd_2O_2S$ ，只能合成其前驅物  $Gd(OH)_3$ ，且其微結構在後續的高溫退火過程中能維持不變，故前驅物的研究亦是相當重要的。熱溶劑合成研究結果發現，硫並沒有進入  $Gd_2O_2S$  晶格中，然而為了實驗的一致性，在其他相同實驗中仍加入定量之硫脲。

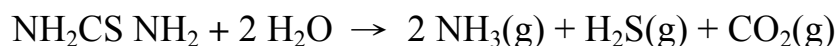
#### 5-1-1 水熱法所合成 $Gd(OH)_3$ 之 X 光繞射圖譜分析

圖 28 為在高壓熱溶劑反應中，以不同溫度合成奈米 Gd(OH)<sub>3</sub> 之 XRD 圖譜; 圖 29 為在 140 °C 下，含釷不同反應物所合成奈米 Gd(OH)<sub>3</sub> XRD 圖譜之比較。以硝酸釷合成之 Gd(OH)<sub>3</sub> 結晶性較以氧化釷所合成者弱，唯在強鹼存在下可合成 Gd(OH)<sub>3</sub>(白色粉末); 以氯化釷所合成灰色產物之結晶性更差，無論在強鹼或弱鹼中，均無法由 XRD 圖譜判斷。上二圖中大部分與 JCPDS No. 38-1042 比較結果一致(即圖中最下方之多條直線)。

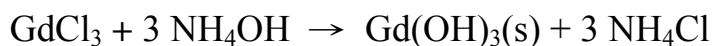
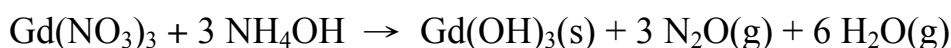
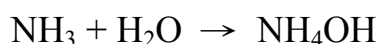
下表為含釷不同反應物在不同 pH 值條件之溶解度與 Gd(OH)<sub>3</sub> 產率之比較：

釷來源	氧化釷	硝酸釷	硝酸釷	氯化釷	氯化釷
溶解度 (pH=6)	幾乎不溶	全溶 (無產物)	全溶 (無產物)	全溶 (無產物)	全溶 (無產物)
溶解度 (pH=8-9)		懸浮狀 (稀)		懸浮狀 (稀)	
溶解度 (pH=10-13)			懸浮狀 (濃)		懸浮狀 (濃)
產率	高	低	中	低	中

由於反應為控制 pH 值，故可視為在水中反應，已知硫脲與水反應<sup>[43]</sup>為：

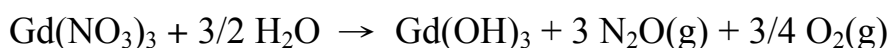


當 NH<sub>3</sub> 和結晶水(若反應物為硝酸釷或氯化釷，則含結晶水)反應時：

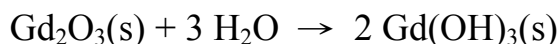


或與水反應(由於在強鹼中反應，因此下面的 HCl 不會造成影響)：

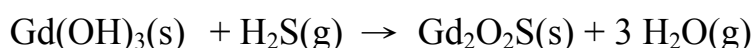




若反應物為氧化釷(高溫高壓時應可反應):



然而硫脲與水反應生成之  $\text{H}_2\text{S}$  並無法使  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  變為  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ，只能在第二階段之硫化氫退火製程時才可形成:



實驗時曾發現水熱法製程中，溫度越高，可形成棒狀  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{R}$  的 pH 值範圍越大，但本論文並未深入探討其變化範圍。

### 5-1-2 奈米 $\text{Gd}(\text{OH})_3$ 表面微結構之分析

圖 30 為以氧化釷與硫脲在 pH = 6 之弱酸溶液中，於不同溫度下反應所得奈米  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  產物的 SEM 微結構影像。圖中顯示在 140-200 均可合成奈米棒狀微結構。在 140 時，其形狀大小非常規律勻稱，可知在此高溫高壓下，氧化釷應該已經全溶(室溫下幾乎不溶)，否則無法生成如此均勻之奈米棒狀物；當溫度逐漸增加時，大小差距亦逐漸變大，其原因該是高溫時反應較為劇烈，造成其生成速度會有落差，甚至也有團聚現象的干擾，導致大小不均的情況。

圖 31 為以硝酸釷或氯化釷分別與硫脲反應，在不同 pH 值下所合成奈米  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  之 SEM 影像。當 pH 值小於 9 時，兩者均可獲得粒徑尺寸粗估約為 80 nm 之塊狀結構，圖中顯示奈米粒子間存在嚴重的團聚現象，此乃因奈米化的尺寸，使粉體的粒子間距降低、表面積迅速增加導致凡得瓦爾力增強，界面自由能增加，因此奈米粒子分散體趨向再聚集，以減少其表面積和界面自由能<sup>[48]</sup>，然而 pH 值太低時，並無產物形成；當 pH 值大於 10 時，則可獲得長度、直徑分別

為 200nm 與 20nm 之棒狀奈米晶。因為大部分合成之前驅物為  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ ，故推測晶粒形貌之差異該與  $\text{OH}^-$  造成之環境有關，機制的解釋目前仍不詳。只知道曾有文獻<sup>[45,59]</sup>報導，在強鹼下可形成管狀結構。以及部分文獻<sup>[60,61]</sup>提及在其他化合物中，pH 值改變時，會呈現奈米棒、塊狀之轉變。

## 5-2 奈米與微米級 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 合成之研究

曾有文獻<sup>[43]</sup>指出，使用吡啶當溶劑以合成  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ，合成溫度至少  $400^\circ\text{C}$  以上。礙於高壓反應器的耐壓有限，無法將製程溫度提昇至  $200^\circ\text{C}$  以上，故將第一階段合成的前驅物置於硫化氫中進行熱處理，使之在更高溫下退火以形成晶型  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 。硫化氫不僅可提供硫的來源，且同時可提供強還原氣氛，有助於硫化反應進行，進而合成  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 。

為了方便之後的討論，圖中敘述均以前驅物 A-E 或前驅物 A:R 代表不同條件下水熱法所合成之產物：

	反應物	水熱法
前驅物 A	$\text{Gd}_2\text{O}_3 / \text{Thiourea} / \text{pH} = 6$	140 ,18h
前驅物 B	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Thiourea} / \text{pH} < 9$	140 ,18h
前驅物 C	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Thiourea} / \text{pH} > 10$	140 ,18h
前驅物 D	$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Thiourea} / \text{pH} < 9$	140 ,18h
前驅物 E	$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Thiourea} / \text{pH} > 10$	140 ,18h
前驅物 A:R	$\text{Gd}_2\text{O}_3 / \text{Thiourea} / \text{pH} = 6$ $\text{R} = \text{Tb}^{3+}、\text{Pr}^{3+}、\text{Eu}^{3+}$	140 ,18h

當活化劑被摻入  $Gd_2O_2S$  主體晶格時，由於所用活化劑的摻雜量不超過 4 mol%，所以活化劑是否進入主體晶格中，無法由 XRD 的圖譜之解析加以判斷，但是光致發光(PL)光譜特性可以協助判定活化劑離子是否已被摻入晶格中，這部分的研究，留待光譜部分再行討論。

### 5-2-1 奈米 $Gd_2O_2S$ X 光繞射圖譜之分析

圖 32 為在  $H_2S$  氣氛中，於不同溫度所合成奈米  $Gd_2O_2S$  之 XRD 圖譜，由此圖譜分析可知  $500^\circ C$  已可合成  $Gd_2O_2S$  的晶相，但仍然有微量的雜相( $Gd_2O_3$ )存在，故本研究選擇  $600^\circ C$ 、4 小時作為合成奈米  $Gd_2O_2S$  最低退火條件，且溫度越高結晶性越強。此外，本研究發現當退火溫度較低時，其結晶性較差，且繞射峯的半高寬變寬，此乃粒徑奈米化所造成。圖 33 為不同鈮來源在  $H_2S$  氣氛中於  $600^\circ C$ 、4 小時所得產物之 XRD 圖，由圖譜中可知由  $GdCl_3 \cdot 6H_2O$  合成之  $Gd_2O_2S$  X-光繞射強度特別弱，其原因除了其粒徑小與結晶性差外，起始物純度不高也是造成之原因之一。圖 32 與 33 均與  $Gd_2O_2S$  之 JCPDS No. 26-1422 圖譜一致(即圖中最下方之直線)。

### 5-2-2 奈米 $Gd_2O_2S$ 表面微結構之分析

圖 34 為前驅物 A 於  $600^\circ C$   $H_2S$  氣氛中反應所合成奈米  $Gd_2O_2S$  之 SEM 影像。由圖可證明：高溫退火製程並不會改變前驅物晶粒形貌，直接印證此製程對可成功合成奈米硫氧化物。由於奈米晶團聚相當嚴重，若仔細觀察產物可發現其為許多直徑約 100-200 nm，而長度為 1-2  $\mu m$  左右之棒狀晶粒組成。

而圖 35(A)為 pH=6 時，硫脲與氧化鈮反應，並在  $H_2S$  氣氛中於  $600^\circ C$  所合成奈米  $Gd_2O_2S$  產物的 TEM 微結構影像圖，晶粒成棒狀，直徑 30-50 nm、長度約 400nm，由於 TEM 不會受聚集之影響，故觀

測到之影像較小，由 TEM 圖可證實其為棒狀結構而非管狀。圖 35(B) 為 TEM 繞射環圖譜可觀察到  $Gd_2O_2S$  多晶粉末之(113)、(200)、(202)、(203)、(210)與(211)等繞射晶面，並可看出其為六方晶相之結構，由於曝光時間過長，導致較內圈之繞射點無法清晰被觀察並加以標示。

圖 36 在  $H_2S$  氣氛中於不同溫度( 700-1000 )，所合成奈米  $Gd_2O_2S$  之 SEM 影像。圖中顯示可發現有類似水熱法(第一階段)合成時之情況，甚至有更明顯的趨勢，當溫度逐漸增加時，粒徑大小差距相當懸殊，尤其是 900 與 1000 ，皆可看到直徑 70nm、長度 600nm 至直徑 600 nm、長度 3  $\mu m$  左右之棒狀結構。

圖 37 與 38 為以硝酸釷與硫脲在不同 pH 值之溶液中所獲得之前驅物，在  $H_2S$  氣氛中於 600 退火 4 小時，所合成奈米  $Gd_2O_2S$  之 SEM 影像。其微結構和其前驅物大小非常接近，此時我們已成功證實藉由 pH 值的有效調控可以合成不同晶粒形貌之奈米  $Gd_2O_2S$ 。

圖 39(a)為前驅物 C 於 600  $H_2S$  氣氛中反應所合成奈米  $Gd_2O_2S$  之 TEM 影像，由圖可證實其為奈米棒而非奈米管，直徑 15-20 nm、長度約 150nm，由於待測物經過稀釋，故 SEM 所測得知數值較可信。圖 39(b)為 TEM 繞射環圖譜可觀察到  $Gd_2O_2S$  多晶粉末之(113)、(110)、(111)、(102)、(101)、(100)、(211)與(201)等繞射晶面。

### 5-2-3 奈米與微米級 $Gd_2O_2S$ X 光繞射圖譜之比較

圖 40 為  $H_2S$  氣氛中於 1000°C 退火 4 小時，所合成  $Gd_2O_2S$  與其他製程所合成產物之 XRD 圖。由圖中可發現兩階段奈米製程與固態石墨還原製程所合成  $Gd_2O_2S$  的結晶性略強於固態硫化氫製程所合成之產物。兩階段奈米製程、固態硫化氫與固態石墨還原裝置，三製程條件均具還原性，在固態法中均加入  $Na_2CO_3$  為助熔劑，可用以降低

製程溫度，因在高溫時  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  與硫形成多硫化鈉( $\text{Na}_2\text{S}_x$ )，為一強硫化劑。前者(固態硫化氫製程)燒成時置於硫化氫氣氛中，因硫化氫具強還原性，故可順利進行硫化反應。後者燒結時，將反應物置於雙坩堝石墨的環境中，石墨在高溫缺氧時會生成具弱還原力 CO 的氣氛，協助硫化反應之進行；又石墨在高溫時與硫蒸氣反應所生成  $\text{CS}_2$ ，也是一強硫化劑，對  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  硫化也有增益作用。圖 40 之圖譜與 JCPDS No. 26-1422 化合物圖譜比較結果一致(即圖中最下方之多條直線)。

固態製程同時藉由助熔劑的添加以降低合成溫度，並輔助在高溫環境中將氧化物硫化，然而固態法硫化氫與石墨還原氣氛製程最低合成溫度分別為  $800^\circ\text{C}$  與  $1000^\circ\text{C}$ ，前者是因為其粒徑較大(接近微米級)，反應活性相對降低，故需高於水熱法之合成溫度( $600^\circ\text{C}$ )；後者除了上述原因之外，主要是石墨具弱還原性所造成，但為了方便各種特性之比較，三種製程全固定相同之燒結溫度以及時間。

另一方面，由於摻雜離子  $\text{Tb}^{3+}$  的來源為  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ，其同時具有三價與四價的氧化態，但只有三價是會發光的，因此還原氣氛是不可或缺的合成條件。

#### 5-2-4 微米級 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 表面微結構之分析

圖 41 與 42 為在於  $1000^\circ\text{C}$  下固態硫化氫與固態石墨還原 4 小時所合成  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  SEM 影像之比較。圖 41 顯示產物晶粒尺寸平均約為 200-600 nm 之不規則形態(從兩階段奈米製程與固態硫化氫製程，我們可發現通硫化氫氣體合成時比較不會造成粒徑的變大)；至於圖 42 顯示產物晶粒尺寸平均約為  $4\text{-}8\ \mu\text{m}$ ，此亦證實固態合成先天上易造成產物晶粒表面不平整、粒徑大小不均的缺點。

#### 5-3 奈米( $\text{Gd}_{2-x}\text{R}_x$ ) $\text{O}_2\text{S}$ ( $\text{R}=\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ )系列螢光體發

## 光特性之研究

本實驗除了著重於合成不同微結構之  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  奈米螢光體，其發光特性也是研究的重點之一，尤其因奈米材料尺寸縮小而存在的量子侷限效應，亦是本論文擬探索重點之一，本研究重要結果詳述如下：

### 5-3-1 主體之自身活化

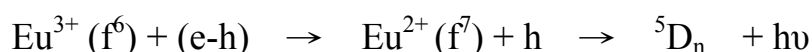
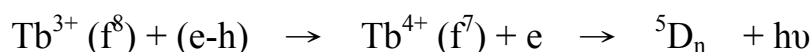
由固態(石墨)或固態( $\text{H}_2\text{S}$ )合成之  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  主體，存在自身活化的現象，即不需摻雜本身就會發光，本研究在許多含釷之化合物中均會有此現象發生，例如： $\text{LiGdF}_4$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GdOF}$  等主體。然而水熱法合成之  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  主體則不具此現象，推測其成因主要由於水熱法合成之產物結晶性太差，此點可由 XRD 圖譜證實，故發光強度極弱。

圖 43 為固態法  $\text{H}_2\text{S}$  退火所合成之  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  主體之激發與放射光譜圖；左側為激發光譜，在波長 264 nm 處為主體能隙之吸收；而波長為 275nm、313nm 附近陡峭的吸收峰分別源自於  $\text{Gd}^{3+}$   $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ ,  $^6\text{P}_J$  的 4f $\rightarrow$ 4f 電子遷移。圖 9 顯示  $\text{Gd}^{3+}$   $^6\text{P}_J$  與基態  $^8\text{S}_{7/2}$  間並沒有標示出任何能階，但並不表示這段區間內不會有任何能階或放射；圖 43 中右側為放射光譜，其放射在波長 460-710 nm 間呈線光譜放射，由於這此範圍放射應是來自於上述  $\text{Gd}^{3+}$   $^6\text{P}_J$  與基態  $^8\text{S}_{7/2}$  間之特定能階之放射，故本研究無法標示出其來自於何能階間之遷移，之前從未有文獻有報導過此現象。

### 5-3-2 濃度效應與機制探討

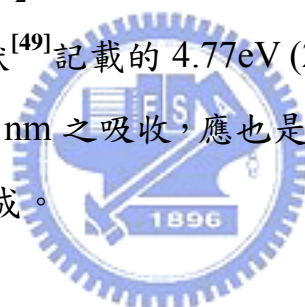
在稀土價軌域 4f 5d 相關的能階中，常見兩種不同形式的電子態出現，其分別為  $4f^{n-1}5d^1$  態與電荷遷移態，前者為一個 4f 電子轉移到 5d 軌域，後者是鄰近的陰離子將電子轉移到 4f 軌域。他們共通的

特性為在波長 300nm 附近有一強且呈寬帶的吸收，f-d 躍遷常見的有  $Tb^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ ，而電荷遷移常見的有  $Eu^{3+}$ 。一般而言，容易氧化成 4 價的離子，具有較低 4f-5d 遷移能；容易還原成 2 價的離子，具有較低電荷遷移能，例如：



由上兩式的第一步可看出  $Tb^{3+}$  具有較高的電洞親和力，而  $Eu^{3+}$  具有較高的電子親和力，均是由於  $Tb^{3+}$  與  $Eu^{3+}$  趨向較穩定電子組態( $4f^7$ )所驅動的。由上兩式的第二步可看出電子和電洞在 Tb 或 Eu 格位的再結合而發光。

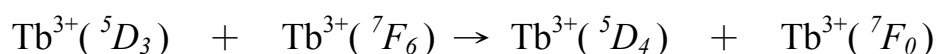
圖 44 顯示：由  $Gd_2O_2S$  主體的全反射光譜，可以估計其能隙約為 4.75 eV(261 nm)，與文獻<sup>[49]</sup>記載的 4.77eV (260 nm)十分接近。然而由光譜圖 43 中波長為 264 nm 之吸收，應也是主體價帶-導帶間之吸收，推測應是測量誤差所造成。



### 5-3-2-1 奈米 $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ 螢光體 PL 光譜之研究

圖 45 顯示在激發光譜中，主要分為幾部分，首先，可觀察到在 264 nm (4.70 eV)處有一較強且寬廣的吸收峰，此為主體吸收峰(Host Absorption Band); 其次，在 275 nm、313 nm 附近陡峭的吸收峰分別為  $Gd^{3+} {}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J, {}^6P_J$  的 4f $\rightarrow$ 4f 電子遷移所產生的吸收峰。一般  $Gd^{3+}$  可激發到相當高的能階，甚至到真空紫外光(VUV:小於 200 nm)範圍，313 nm(3.96 eV)已是其最低能量之躍遷；最後，在 290 nm(4.27 eV)處具有寬廣吸收峰，此乃  $Tb^{3+}$  4f 到 5d 電子遷移所造成的，同時，在 340-380 nm 以及 489 nm 處較弱之吸收峰分別為  $Tb^{3+} {}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3, {}^5D_4$  的 4f $\rightarrow$ 4f 電子遷移所產生。

圖 45 顯示隨著摻雜濃度的增加， $Tb^{3+}$   $4f \rightarrow 5d$  遷移的強度亦迅速增加，其最佳摻雜濃度為 3 mole%(如圖 59 所示)，但若繼續增加  $Tb^{3+}$  摻雜濃度時，則其發光強度不再升高，反而呈現下降，此乃因  $Tb^{3+}$  離子間的交錯弛豫 (cross-relaxation) 與淬滅點造成濃度淬滅 (concentration quenching) 的現象：



然而  $Tb^{3+}$  最佳摻雜濃度相應之吸收強度仍低於主體的吸收，推測其原因為  $Tb^{3+}$  取代  $Gd^{3+}$  格位的效果不是很好所造成。最佳激發波長為 264nm。

$Tb^{3+}$  的電子組態  $4f^8$ ，其發光通常呈線光譜，其特性光譜約可分成兩區：一為  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  躍遷，主要分佈於綠光(強)至橘紅光(微弱)範圍；另一則為  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  躍遷，主要出現於藍光的範圍。

圖 46 之發射光譜可觀察到放射峰主要出現在 383 nm ( $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ )、416 nm ( $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ )、439 nm ( $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ )、469 nm ( $^5D_3 \rightarrow ^7F_3$ )、474 nm ( $^5D_3 \rightarrow ^7F_{2,1}$ )、488 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ )、543 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ )、586 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ) 與 621 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ) 等波長，隨  $Tb^{3+}$  的濃度增加，源自  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  放射躍遷強度也隨之增加；其中以  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  放射強度最高，其發光呈現黃綠色。

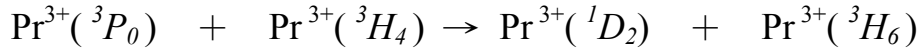
人的眼睛最敏感的区域在 555 nm 附近(由 Phosphor Handbook p.190 得知)，而  $Tb^{3+}$   $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  最強放射出現於波長 543 nm，因此本實驗的三種摻雜離子中， $Tb^{3+}$  發光對人肉眼刺激值最大，故為最亮的。

### 5-3-2-2 奈米 $Gd_2O_3:Pr^{3+}$ 螢光體 PL 光譜之研究

$Pr^{3+}$  離子的基態是  $4f^2$ ，激發態為  $4f^15d^1$ ，源自於  $4f$  軌域中一電子被激發至能階較高的  $5d$  軌域； $d \rightarrow f$  躍遷，是屬 parity allowed 也是選擇律所允許的，因此除了呈現強烈吸收帶外，其螢光放射很強。



圖 47 在激發光譜中，仍可看到主體與  $Gd^{3+}$  固定位置之吸收峰；同時，在 303 nm (4.09 eV) 處有  $Pr^{3+}$  4f 與 5d 間電子遷移所造成的寬廣吸收峰，其最佳摻雜濃度為 2 mole% (圖 59)，最佳激發波長為 303 nm。濃度淬滅主要歸因於猝滅點以及  $Pr^{3+}$  離子間的交錯弛豫：



$Pr^{3+}$  離子其可能的放射波長分佈可由綠光延伸到紅光。綠光放射係源自於  $^3P_0$  激發態，而紅光放射則來自於  $^1D_2$  激發態。

圖 48 發射光譜顯示到放射峰主要出現在 512 nm ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ )、546 nm ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ )、638 nm ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ )、667 nm ( $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ ) 與 766 nm ( $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ ) 之處，其中螢光強度以  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  躍遷最強，其發光呈現綠色。然而在圖 75 (固態石墨合成法) 中，可隱約看到 700-730nm 處有微弱  $^3P_0 \rightarrow ^3F_3$  的躍遷。

由於此處  $Pr^{3+}$  離子的發光是屬於  $4f^2$   $^3P_0 \rightarrow ^3H_J, ^3F_J$  能階間之遷移，由於  $^3P_0$  能階不受結晶場的影響而產生能階分裂 (因為  $J=0$ )，所以圖 46 放射光譜所呈現  $Pr^{3+}$  離子的特徵峰，應是  $^3H_J$  與  $^7F_J$  能階受結晶場影響而呈現劈裂所造成的現象。

一般  $^1D_2$  亦為  $Pr^{3+}$  之特定發光能階， $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  的放射約在 610-615 nm 附近，然而在本實驗之  $Gd_2O_2S$  主體中看不到其放射，主要原因有二：第一、一般摻雜稀土  $Pr^{3+}$  之氧化物， $^3P_0$  與  $^1D_2$  間的能隙約  $3400\text{cm}^{-1}$ ，而每個聲子(phonon)放射約  $500\text{cm}^{-1}$ ，因此最少需要 7 個以上之多聲子放射，才能降到  $^1D_2$  能階，進而產生放射。由於多聲子放射的效率非常低，所以其放射強度相當弱<sup>[50]</sup>；第二、 $Gd_2O_2S$  主體中由於  $S^{2-}$  之電負度較小 (小於氧離子)，Gd-S 的鍵長大於 Gd-O 的鍵長，Gd-S 的共價性小於 Gd-O 的共價性，造成整體 Gd-配位原子間的距離增加 (共價性變弱)，電子振動遷移機率變小，電子-聲子耦合變弱，不

易造成多聲子緩解，因此本實驗中看不到  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  的放射放射<sup>[51]</sup>。

當主體容易發生多聲子緩解時，表示易散失能量，發光效率亦隨之降低，故一般硫氧化物的發光效率高於氧化物(主體因素)。附帶一提的是，在某些氟化物晶格中，可發現  $Pr^{3+}$  之  $4f^15d^1$  能階低於  $^1S_0$ ，導致在 UV 範圍呈寬帶放光(例如： $LiYF_4:Pr$  其放光在 210-270nm 之間)。

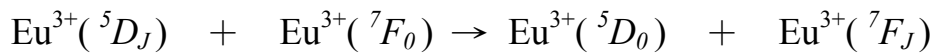
### 5-3-2-3 奈米 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 螢光體 PL 光譜之研究

圖 49 在激發光譜中，仍可看到主體與  $Gd^{3+}$  固定波長之吸收峰；同時，在 349 nm (3.55 eV) 附近出現強且寬廣的吸收峰，此為電荷遷移後，配位基到中心  $Eu^{3+}$  離子的電子轉移所造成<sup>[52]</sup>，且在波長 396 nm、418 nm 與 469 nm 的吸收峰，分別為  $Eu^{3+}7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 、 $7F_0 \rightarrow ^5D_3$ 、 $7F_0 \rightarrow ^5D_2$  的  $4f \rightarrow 4f$  電子遷移所產生。雖然電荷躍遷帶(C.T.B)不是最強吸收峰，但是其吸收峰較寬廣，較有應用價值，故最佳激發波長為 349 nm。

圖 50 在發射光譜中，則可觀察到放射峰主要出現在 467 nm ( $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ )、474 nm ( $^5D_2 \rightarrow ^7F_1$ )、489 nm、495 nm ( $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ )、512 nm ( $^5D_2 \rightarrow ^7F_3$ )、538 nm、543 nm ( $^5D_2 \rightarrow ^7F_4$ )、555 nm ( $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ )、581 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ )、586 nm、594 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ )、616 nm、625 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) 與 705 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ) 的位置；由圖中可發現  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  的發射躍遷強度遠大於  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  躍遷強度。根據文獻<sup>[7]</sup>顯示：本研究所摻入的  $Eu^{3+}$ ，佔據主體晶格中不具有反轉對稱中心(non-inversion symmetry)的格位，使得 5d 能階混成到 4f 能階，造成電偶極(electric-dipole)型的電子遷移，因此不再被嚴格限制，故不再是弱強度的放射峰，此稱之為強迫式電偶極(forced electric-dipole)型電子躍遷<sup>[53,54]</sup>，其發光呈現紅色。值得一提的是，若  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  躍遷強度較強，此時摻入的  $Eu^{3+}$  佔據主體晶格中具反轉對稱中心的格位，則造成磁偶極(magnetic-dipole)

型的電子遷移，例如  $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_5$ 、 $\text{NaLuO}_2$  與  $\text{InBO}_3$  等主體則呈現此現象。

$\text{Eu}^{3+}$  最佳摻雜濃度為 2 mole%(圖 59)，由圖 50 可發現  ${}^5\text{D}_2$  與  ${}^5\text{D}_1$  放射的淬滅，是由於淬滅點與  $\text{Eu}^{3+}$  離子間之交錯弛豫所造成：



由於  $\text{Eu}^{3+}$  離子的發光是屬於  $4f^6 {}^5\text{D}_0$  能階至  ${}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) 能階間之遷移，且  ${}^5\text{D}_0$  能階不受結晶場的影響而產生能階分裂(因為  $J = 0$ )，所以圖 50 發射光譜所呈現  $\text{Eu}^{3+}$  離子的特性峰，應是  ${}^7\text{F}_J$  能階受結晶場影響而呈現劈裂所造成的現象。

由 625 nm 強的放射也可證實形成的主體為  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ，若為  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  主體，則其放射在 611 nm 附近。實驗結果得知： $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  無法摻雜  $\text{Eu}^{2+}$  離子而發藍光(在 400-500 nm 之間成寬帶放射)，因為反應已在  $\text{H}_2\text{S}$  還原氣氛下進行，仍無法將其還原成  $\text{Eu}^{2+}$ ，主要是由於離子半徑  $\text{Eu}^{2+} > \text{Gd}^{3+}$  所造成。

人的眼睛最敏感的區域在 555 nm 附近，當波長增加時，則眼睛的敏感度迅速下降，所以人的眼睛對線光譜呈現的紅光，會比同色度值與發光強度之帶光譜放射的紅光來的敏感。

### 5-3-3 溫度效應之探討

由於  $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$  與  $\text{Eu}^{3+}$  的最佳摻雜濃度分別為 3 mole%、2 mole% 以及 2 mole%，故以其為固定摻雜濃度，作溫度效應之探討，希望能合成粒徑均勻、高發光亮度與高色飽和度之奈米螢光體：

#### 5-3-3-1 水熱法溫度的影響

圖 51 與圖 52 分別為不同之水熱法溫度(第一階段)配合  $600^\circ\text{C}$  硫化氫退火處理所合成奈米  $(\text{Gd}_{1.97}\text{Tb}_{0.03})\text{O}_2\text{S}$  之激發與放射光譜。光譜

分析顯示當溫度越高時，其發光強度則明顯增強，而且隨著溫度的上升，密閉系統中壓力越大， $Tb^{3+}$ 吸收強度已高過主體與  $Gd^{3+}$  的吸收，其結果顯示高溫退火所進行時之摻雜效果較佳，導致其吸收與放射效率均提升。由於反應是在密閉系統中進行，一般而言熱溶劑法反應的溫度均設定於溶劑沸點之上，溫度的提高會造成容器內的壓力增大，因此能夠控制溫度除外的變因；在高溫高壓下會使離子具有較大之動能，發生有效碰撞機會增加，使得晶體成長速率增快，造成粒徑有明顯變大以及尺寸不均之現象，故仍以  $140^{\circ}C$  做為合成條件。然而溫度增加時，吸收光譜沒有偏移之現象，乃是由於高溫時之平均粒徑大小和低溫時差距不大，大小不均而已。

### 5-3-3-2 高溫退火溫度的影響

圖 53、54 與 60 顯示  $900^{\circ}C$  為最佳合成  $(Gd_{1.97} Tb_{0.03})O_2S$  退火溫度，同樣的，隨著溫度升高， $Tb^{3+}$  吸收強度與主體吸收強度有逐漸接近之趨勢，此即  $Tb^{3+}$  吸收強度增加的幅度較大。

曾有文獻指出<sup>[55]</sup>，當粒徑增加時， $Gd_2O_3:S: Tb^{3+}$  螢光體的內部轉換效率(ICE)增加，即發光效率增加，學者指出其歸因於顆粒表面有非輻射淬滅點的存在；也就是說，粒徑越小，非輻射淬滅點越多，發光效率越弱。

圖 55、56 與 60 顯示  $1000^{\circ}C$  為合成  $(Gd_{1.98} Pr_{0.02})O_2S$  最佳退火溫度，並發現激發光譜中最高峰在  $270\text{ nm}$  附近，其和  $275\text{ nm}$  之吸收同為  $Gd^{3+} \text{ } ^8S_{7/2} \rightarrow \text{ } ^6I_7$  吸收峰；至於主體吸收峰則在  $270\text{ nm}$  左邊之肩狀突出部分。

圖 57、58 與 60 顯示  $1000^{\circ}C$  為  $(Gd_{1.98} Eu_{0.02})O_2S$  最佳合成之退火溫度，隨著溫度的增加，發光亮度增加。由於水熱合成之主體結晶性不佳，由 XRD 圖譜的寬化現象可粗略判斷奈米晶之特性，故不同之

退火溫度可能會對激發光譜造成些微偏移之效果，由圖 57 可發現：退火製程溫度越高吸收峰波長越趨向藍位移，此處和粒徑大小造成之位移無關。

將發光光譜與奈米微結構作衡量之後，發現以 140°C 作為第一階段水熱合成溫度，600°C 作為第二階段退火溫度，以合成  $(\text{Gd}_{2-x}\text{R}_x)\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{R}=\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ ) 系列奈米螢光體；然而和固態法所合成樣品比較發光特性時，為了固定合成條件，以 1000°C 或發光亮度最強的作為退火溫度。

由圖 59 與 60 可發現，水熱法合成，相同退火條件時，三種摻雜離子中以  $\text{Tb}^{3+}$  發光亮度最強，其餘兩種強度差不多；然而用固態法(石墨)合成時， $\text{Tb}^{3+}$  與  $\text{Eu}^{3+}$  發光亮度差不多，約為  $\text{Pr}^{3+}$  之 3-4 倍。

### 5-3-3-3 色度座標之探討

圖 61 為不同退火溫度所合成奈米  $(\text{Gd}_{2-x}\text{R}_x)\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{R}=\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ ) 系列螢光體之色度座標。結果顯示  $(\text{Gd}_{1.97}\text{Tb}_{0.03})\text{O}_2\text{S}$  之色度座標值均為(0.33, 0.58)，不隨溫度而改變，肉眼觀察為黃綠光；不同溫度所製備  $(\text{Gd}_{1.98}\text{Pr}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$  之色度座標值各為 600°C(0.17, 0.55), 700°C(0.19, 0.56), 800°C(0.17, 0.60), 1000°C(0.16, 0.66)，隨溫度升高，色飽和度增加，肉眼觀察為綠光；而不同溫度所製備  $(\text{Gd}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$  之色度座標值各為 600°C(0.32, 0.17), 700°C(0.37, 0.20), 800°C(0.43, 0.24), 1000°C(0.51, 0.30)，隨溫度升高而色飽和度增加，肉眼觀察為紅光。由色度座標的位移，可發現溫度升高時，在黃光到紅光範圍之放射比例增強，即  $^5\text{D}_0$  之放射增強。

由圖 61 可發現 700°C 或 800°C 時， $(\text{Gd}_{1.98}\text{Pr}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$  與  $(\text{Gd}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$  色度座標值的連線經過白光的範圍；600°C 時， $(\text{Gd}_{1.97}$

$\text{Tb}_{0.03}\text{O}_2\text{S}$  和  $(\text{Gd}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$  色度座標值的連線也經過白光的範圍，也許具有合成白光奈米螢光體之潛力。由圖 78-80 可發現這是固態合成法  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:R}$  無法達到的。

#### 5-3-4 不同釷來源為反應物對發光特性之影響

圖 62 與 63 顯示由氧化釷合成  $(\text{Gd}_{1.97}\text{Tb}_{0.03})\text{O}_2\text{S}$  之激發與放射強度最強，主要是由於其結晶性最佳與粒徑最大，此可由 XRD 圖與微結構圖得到佐證。因為由硝酸釷合成之  $(\text{Gd}_{1.97}\text{Tb}_{0.03})\text{O}_2\text{S}$  外觀呈淡黃色，而由氯化釷合成之  $(\text{Gd}_{1.97}\text{Tb}_{0.03})\text{O}_2\text{S}$  呈咖啡色，顏色越深會使亮度變弱，所以亮度其次為硝酸釷，最弱的為氯化釷。同時可發現圖 63(b-e) 中，弱鹼(塊狀)較強鹼(棒狀)所合成螢光粉體來得亮，主要歸因於塊狀結晶性與體積略大於棒狀，以及塊狀較接近球狀(發光效率較佳)所造成。由圖中可發現，不同的釷來源所合成之  $(\text{Gd}_{1.97}\text{Tb}_{0.03})\text{O}_2\text{S}$  其激發光譜呈現很大的差異，以硝酸釷或氯化釷所合成之  $(\text{Gd}_{1.97}\text{Tb}_{0.03})\text{O}_2\text{S}$ ，其  $\text{Tb}^{3+}$  摻雜的效果較佳( $\text{Tb}^{3+}$  特徵吸收峰較明顯)，主體效應的影響較低。

由氯化釷所合成之  $(\text{Gd}_{1.97}\text{Tb}_{0.03})\text{O}_2\text{S}$  發光效率較差，較無應用價值，所以在後續  $\text{Pr}^{3+}$  與  $\text{Eu}^{3+}$  之摻雜，只研究氧化釷與硝酸釷之激發與放光特性。

圖 64 與 65 顯示仍是由氧化釷所合成之  $(\text{Gd}_{1.98}\text{Pr}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$  激發與放射強度最強；且發光亮度與由硝酸釷合成的，一個相差 8 倍(塊狀)、一個差 15 倍(棒狀)。

圖 66 與 67 顯示仍是由氧化釷所合成之  $(\text{Gd}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$  激發與放射強度最強，原因如上述。已知電荷遷移帶來自  $\text{Eu}^{3+}$  和配位基之間的電子轉移，且由水熱合成之主體結晶性較差，所以會造成電荷遷移

帶有所偏移。

### 5-3-5 溶劑填充率

圖 68 與 69 分別探討不同溶劑填充率對奈米( $Gd_{1.97} Tb_{0.03}$ ) $O_2S$  螢光體激發與放射光譜所產生之效應。雖然由圖中發現其強度相差不大，但仍看得出填充率 60% 的，其吸收跟放射強度略高，符合填充量越多時，其高壓反應器內部壓力則會相對提高，造成此時溶劑中離子的擴散速率增加使  $Tb^{3+}$  較易取代  $Gd^{3+}$  的格位，同時奈米螢光體成核(nucleation)速率亦將加速。

### 5-3-6 不同鹼液的影響

圖 70 與 71 分別為不同鹼液來源所合成( $Gd_{1.97} Tb_{0.03}$ ) $O_2S$  之激發與放射光譜圖。根據所得之棒狀微結構斷定，其形狀應是受 OH 基影響而造成(兩者合成之粒徑大小形狀差不多)，而且 NaOH 與 KOH 均是 OH 基提供者，故基本上激發與放射光譜圖應不會有太大之差異。

## 5-4 奈米與微米級( $Gd_{2-x}R_x$ ) $O_2S$ ( $R=Tb^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ )系列螢光體發光特性與色度之研究

本實驗之合成方法共分三種：水熱法(前驅物 A:R)加上  $H_2S$  退火製程、固態(石墨)法與固態( $H_2S$ )法。由 5-3-2-2 節所述得知水熱法( $Gd_{1.97} Tb_{0.03}$ ) $O_2S$  之最佳退火合成溫度為  $900^{\circ}C$ ，且( $Gd_{1.98} Pr_{0.02}$ ) $O_2S$  與( $Gd_{1.98} Eu_{0.02}$ ) $O_2S$  則為  $1000^{\circ}C$ 。然而固態法合成  $Gd_2O_2S:R$  之最低溫度為  $1000^{\circ}C$ ，因此在( $Gd_{1.97} Tb_{0.03}$ ) $O_2S$  中以水熱法(前驅物 A:R)加上退火溫度  $900^{\circ}C$  與固態法  $1000^{\circ}C$  作發光特性之比較，其餘兩種摻雜均以  $1000^{\circ}C$  作發光特性之比較：

### 5-4-1 奈米與微米級發光特性之比較

圖 72 與 73 分別為不同方法合成之 $(\text{Gd}_{1.97}\text{Tb}_{0.03})\text{O}_2\text{S}$  激發與放射光譜圖。由於粒子奈米化後，電子軌域已成定域化，能階似分子軌域之非連續性，而非大尺寸塊材(bulk)之帶狀分佈，且導帶能階與價帶能階間的能量差(energy gap)有大幅增大的現象，故吸收光譜中 absorption edge 明顯呈現藍位移的現象。由於水熱法合成之粒徑最小，故可觀測到  $\text{Tb}^{3+}$  吸收峰有往高能量(短波長)之藍位移(290 nm)的現象。由圖 72 與 73 中發現水熱法 + 退火所合成的激發與放射強度均比固態法( $\text{H}_2\text{S}$ )來的高，原因是水熱法 + 退火所合成之粒徑小，表面活性、反應性高，故相同條件(指通硫化氫)下，摻雜之效果與發光亮度均較佳；圖中顯示經由固態法(石墨)所得之激發與放射強度最強，推測其原因可能有兩個：第一，通硫化氫的製程可能提供的硫過量；第二，通硫化氫的製程還原性太強(石墨較弱)，造成主體中氧含量的缺乏，氧的缺陷變多(用 XRD 圖可能無法判斷)，以致於造成亮度減弱。曾有文獻報導<sup>[56]</sup>，將所得之硫氧化物經過在空氣中得熱處理後，可減少氧的缺陷，進而增加發光效率。由上述原因可知，固態(石墨)法摻雜效果最佳，因此主體的吸收較弱(被  $\text{Tb}^{3+}$  吸收峰範圍所重疊)，較適合合成高亮度  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$  螢光粉。圖 73 中固態(石墨)所合成  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$  之放光強度約為水熱法所合成產物之 2 倍。

由於硫離子的游離能較氧離子低，所以在晶格中大部分是形成硫缺陷而不是氧缺陷<sup>[57]</sup>，當助熔劑中的  $\text{Na}^+$  取代  $\text{Gd}^{3+}$  時<sup>[58]</sup>，會造成硫缺陷的增加，為了維持電荷的平衡，硫缺陷有時會捕捉一個電子，在 480 nm 附近呈現一典型吸收峰(但在本圖中無法斷定)。



圖 74 與 75 分別為不同方法合成之 $(\text{Gd}_{1.98}\text{Pr}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$  激發與放射光譜圖之比較。由於水熱法合成之粒徑最小，故同樣可觀測到激發光譜有藍位移(303 nm)的現象。固態(石墨)製程所合成樣品的發光強度仍為最強的，約為水熱法之 1.5 倍，固態( $\text{H}_2\text{S}$ )亮度仍是最弱的。

圖 76 與 77 分別為不同方法所合成之 $(\text{Gd}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$  激發與放射光譜圖。三種方法所合成  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  樣品之相對強弱如上，固態(石墨)的發光強度約為水熱法之 5 倍，主要可歸因於其主體結晶性好、粒徑大，造成  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$  之間的電荷躍遷帶吸收強度暴增所致。

#### 5-4-2 奈米與微米級 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{R}$ 螢光體色度之比較

圖 78-80 分別為不同方法所合成之  $(\text{Gd}_{1.97}\text{Tb}_{0.03})\text{O}_2\text{S}$ 、 $(\text{Gd}_{1.98}\text{Pr}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$  與  $(\text{Gd}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$  色度座標之相關位置。分析結果如下表所示，可知所合成之 $(\text{Gd}_{1.97}\text{Tb}_{0.03})\text{O}_2\text{S}$  螢光體，均位於黃綠光範圍；所合成之 $(\text{Gd}_{1.98}\text{Pr}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$ ，由水熱法所得之色飽和度最高，肉眼觀察為綠光；所合成之 $(\text{Gd}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$ ，則由固態(石墨)法所得之色飽和度最高，肉眼觀察為紅光。由於  $1000^\circ\text{C}$  時所合成之 $(\text{Gd}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$  紅光的色飽和度較高，與  $\text{Tb}^{3+}$  或  $\text{Pr}^{3+}$  之色度座標值連線時不會通過白光之範圍，故無法如 5-3-2-3 節所述般合成白光。

下表為不同製備方法所合成 $(\text{Gd}_{2-x}\text{R}_x)\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{R} = \text{Tb}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ )色度座標之比較：

	水熱+退火	固態法(石墨)	固態法( $\text{H}_2\text{S}$ )
$(\text{Gd}_{1.97}\text{Tb}_{0.03})\text{O}_2\text{S}$	( 0.33, 0.58 )	( 0.35, 0.56 )	( 0.33, 0.51 )
$(\text{Gd}_{1.98}\text{Pr}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$	( 0.16, 0.66 )	( 0.18, 0.64 )	( 0.20, 0.63 )
$(\text{Gd}_{1.98}\text{Eu}_{0.02})\text{O}_2\text{S}$	( 0.51, 0.30 )	( 0.60, 0.37 )	( 0.57, 0.34 )

## 第六章 結論

本研究主要利用水熱法並配合 pH 調控以合成奈米級  $Gd_2O_2S$  以及三系列  $Gd_2O_2S:R$  ( $R = Tb^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ ) 奈米螢光體，並將其與傳統固態法所合成者作微結構、發光特性與色度之比較。

本論文採兩階段奈米  $Gd_2O_2S:R$  製程：第一階段為利用水熱法於  $140^\circ C$  製備前驅物(如： $Gd(OH)_3$ )，第二階段則將此前驅物於  $600^\circ C$   $H_2S$  氣氛下退火 4 小時，則可成功地合成出奈米級  $Gd_2O_2S$  螢光體。由 TEM 與 SEM 證實：pH 值與釷來源為影響其微結構之主要因素。當氧化釷/硫脲/pH=6 為反應條件時，可獲得直徑約 100-200 nm，而長度為 1-2 $\mu m$  之  $Gd_2O_2S:R$  奈米棒；而以硝酸釷或氯化釷/硫脲/pH < 9 時，可獲得粒徑約 80nm 之塊狀  $Gd_2O_2S:R$ ，pH > 10 時，可獲得長度、直徑分別為 200nm 與 20nm 之奈米棒。

本論文發現，奈米  $Gd_2O_2S:R$  螢光體發光亮度與粒徑大小成正比，與合成時 pH 值成反比；除此之外，發光亮度與水熱合成溫度、退火溫度均成正比，但是提高反應容器填充率對奈米螢光體發光強度增強效果並不明顯，同時不同鹼液來源影響亦不大。在相同溫度合成之奈米與塊材  $Gd_2O_2S:R$  發光特性，受結晶性、粒徑與還原強度之影響，發光強度遠低於塊材樣品。激發光譜研究顯示：奈米螢光體相對於塊材其吸收峯波長呈藍位移。奈米  $Gd_2O_2S:R$  ( $R = Tb^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ ) 螢光體光致發光之探討，顯示其發光色度與最佳摻雜濃度分別為黃綠 (3 mole%)、綠 (2 mole%) 與紅 (2 mole%) 色。

以固態法配合還原氣氛可製備微米與次微米級  $Gd_2O_2S:R$  螢光體的研究顯示：以硫化氫氣體進行熱處理時不會造成粒徑的變大，然而殘留過量硫與還原性氣氛太強會造成發光亮度降低。固態法(石墨)所

合成之  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{R}$  粒徑約  $4\text{-}8\ \mu\text{m}$ ，而固態法( $\text{H}_2\text{S}$ ) 所合成之  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{R}$  粒徑約  $200\text{-}600\text{nm}$ 。固態合成具有晶粒形貌不規則、表面不平整、粒徑大小不均等缺點。本研究亦發現固態法合成樣品，由於結晶性較好，無摻雜的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  就具有自身活化的現象，推測為  $\text{Gd}^{3+}\ ^6\text{P}_1$  與基態  $^8\text{S}_{7/2}$  間之特定能階之放射，色光呈橘黃色。



## 參考文獻

- [1] J. M. P. J. Versteegen, D. Radielovic and L. E. Vrenken, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1627 (1974).
- [2] G. Boulon, *Mater. Chem. Phys.*, **16**, 301 (1987).
- [3] L. J. Andrews, G. H. Beall and A. Lempicki, *J. Lumin.*, **36**, 65 (1986).
- [4] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, *Science*, **283**, 663 (1999).
- [5] R.T. Wegh, E.V.D. van Loef, A. Meijerink, *J. Lumin.*, **90**, 111-122 (2000).
- [6] 蘇勉曾、吳世康, “發光材料”, Vol.4, p.2.
- [7] G. Blasse and B. C. Grabmaier, “*Luminescence Materials*”, Springer, Berlin (1994).
- [8] D. A. Skoog, D. M. West, “*Principles of Instrumental Analysis*”, New York, Holt, Reinhart & Winstin, (1971).
- [9] R. B king, “*Encyclopedia of Inorganic Chemistry*”, **4**, John Wiley & Sons (1994).
- [10] R. C. Ropp , “*Luminescence and the solid state*”, Amsterdam Elsevier (1991).
- [11] W. R. Blumenthal and D. S. Philips, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1047 (1996).
- [12] A. Ikesue and I. Furusato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 225 (1995).
- [13] R. P. Rao, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 189 (1996).
- [14] M. Gomi and Kanie, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 1798 (1996).
- [15] 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。
- [16] D. Myers, “*Surfactant Science and Tecnology*”, VCH, New York

(1998)。

- [17] 林麗玉，國立交通大學應用化學所，碩士論文，民國 89 年 6 月。
- [18] 蔡文娟，國立清華大學化學所，博士論文，民國 87 年 3 月。
- [19] 陳育山，國立交通大學應用化學所，碩士論文，民國 91 年 6 月。
- [20] Y. D. Li, H. W. Liao, Y. Ding, Y. T. Qian, et al , *Chem. Mater.*, **10**, 2301. (1998).
- [21] Y. D. Li, H. W. Liao, Y. Ding, Y. Fan, Y. Zhang, Y. T. Qian, *Inorg. Chem*, **38**, 1382. (1998)。
- [22] 劉如熹、王健源， “白光二極體製作技術 21 世紀人類新矚光”， Ch.1-20.
- [23] 水野博之著， “光電工學的基礎”，第五章，復漢出版社，民國 82 年。
- [24] 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。
- [25] G. Blasse, *Structure and Bonding* , vol.76, Springer Verlag, Heidelberg (1991).
- [26] C. S. Shi and Q. Su, *The Chemistry and Physics of Abnormal Valency Rare Elements* , Science Press, Beijing (1994).
- [27] 紀乃璋，國立交通大學應用化學所，碩士論文，民國 91 年 6 月。
- [28] [http://elearning.stut.edu.tw/m\\_facture/Nanotech/Web/ch7.htm](http://elearning.stut.edu.tw/m_facture/Nanotech/Web/ch7.htm), 南台科技大學機械工程系
- [29] 吳明立，博士論文，成功大學化學工程研究所，2001 年。
- [30] Z. L. Wang, T. S. Ahmad, M. A. El-Sayed, *Surf. Sci.*, **380**, 302, (1997).
- [31] A. P. Alivisatos, *Science*, **271**, 933, (1996).
- [32] T. Yoshioka, O. J. Sovers, *Proc. Rare Earth Res. Conf.*, **7**(2), 575 (1969).

- [33] H. Forest, *U.S. Patent* 3,793,527 (1974).
- [34] J. Hoelsae, M. Leskelae, L. Niinistoe, *Materials Research Bulletin*, **14**(11), 1403 (1979).
- [35] S. Yokono, T. Abe, T. Hoshina, *J. Lumin.*, **24/25**, 309 (1981).
- [36] T. Kano, *J. Lumin.*, **29**, 177 (1984).
- [37] 山田和弘、吉田紀史，日本國特許廳公開特許公報，平 4-149020 (1992).
- [38] Z. Wu, S. Zhang, *Huaxue Wuli Xuebao*, 5(1), 29-35(1992)
- [39] K. R. Reddy, K. Annapurna, S. Buddhudu, *Mater. Res. Bull.*, **31**, 1355 (1996).
- [40] M. Tamatani, N. Matsuda, M. Okumura, A. K. Albessard, Y. Inoue, S. Yokota, K. Kawasaki, *Proceedings - Electrochemical Society* (1998), 97-29(*Luminescent Materials*), 10-21.
- [41] M. Okumura, M. Tamatani, K. Alvesarl, N. Matsuda, Jpn. Kokai Tokkyo Koho (Toshiba Patent, JP 10102053 A2 19980421) (1998).
- [42] R. Nakamura, N. Yamada, M. Ishii, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1*, **38**(12A), 6923-6925 (1999).
- [43] S. H. Yu, Y. T. Qian, et al, *Chem. Mater.*, **11**, 192 (1999).
- [44] J. A. Yang, Y. Wu, Y. Xie and Y. H. Qian, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2628 (2000).
- [45] X. Wang, X. Sun, D. Yu, B. Zou, Y. Li, *Advanced Materials*, **15**, 1442 (2003).
- [46] R. Morlotti, C. Magro, A. Vedda, M. Martini, S. Croci, M. Nikl, *Journal of the Electrochemical Society*, **150**(4), H81-H84 (2003).
- [47] T. Hirai, T. Orikoishi, *Journal of Colloid and Interface Science*, **269**(1), 103-108 (2004).
- [48] 徐敬添、張義和著，“顏料奈米化、分散與應用”，化工資訊，**2**，16 (2002).

- [49] S. Chatterjee, V. Shanker, P.K. Ghosh, *Solid State Commun.*, **80**(10), 877 (1991).
- [50] C. De Mello Donega, G.J. Dirksen, H.F. Folkerts, A. Meijerink, G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, **56**(2), 267-276 (1995).
- [51] C. De Mello Donega, A. Meijerink, G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, **56**(5), 673-685(1995).
- [52] S. Imanaga, S. Yokono and T. Hoshina, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 41 (1980).
- [53] M. Mikami, A. Oshiyama, *Phys. Rev. B*, **60**, 1707 (1999).
- [54] M. Mikami, A. Oshiyama, *J. Lumin.*, **87-89**, 1206 (2000).
- [55] R. Morlotti, M. Nikl, M. Piazza, C. Boragno, *J. Lumin.*, **72-74**, 772-774 (1997).
- [56] R. Nakamura, N. Yamada, H. Yamada, *Hitachi Kinzoku Giho*, **14**, 33-38 (1998).
- [57] T. Kano, *J. Lumin.*, **29**, 177(1984).
- [58] M. Koskenlinna, M. Leskela, L. Niinisto, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 75 (1976).
- [59] Y. Ding, G. Zhang, Y. T. Qian, et al, *Chem. Mater.*, **13**, 435 (2001).
- [60] S. J. Chen, J. H. Zhou, X. T. Chen, et al, *chemical Physics Letters*, **375**, 185 (2003)
- [61] C. H. Lu, C. H. Yeh, *Ceramics International*, **26**, 351 (2000)

## Anions that Can be Used to Form Phosphors

H																			(-3)	(-4)	(-3)	(-2)	(-1)	He
																			BO <sub>3</sub>				F	Ne
																			AlO <sub>3</sub>	SiO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	Ar
																			GaO <sub>3</sub>	GeO <sub>4</sub>	AsO <sub>4</sub>	SeO <sub>4</sub>	Br	Kr
																			InO <sub>3</sub>	SnO <sub>4</sub>	SbO <sub>4</sub>	TeO <sub>4</sub>	I	Xe
		La																		PbO <sub>4</sub>	BiO <sub>4</sub>			Rn
		Ac																						

(La)	Ce																							
(Ac)	Th																							



## Anions that Are Optically Active-“Self-Activation”

H																								He
																								Ne
																								Ar
																								Kr
																								Xe
		La																						Rn
		Ac	104																					

表 1 週期表中可作為螢光體主體之陰離子團<sup>[10]</sup>



## Cations That Can be Used to Form Phosphors

H	(+2)																				(+3) (+4)	He	
Li	Be																					F	Ne
Na	Mg	(+3) (+4)									(+2)											Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti								Zn	Ga	Ge									Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr								Cd	In	Sn									I	Xe
Cs	Ba	La	Hf								Hg	Tl	Pb										Rn
Fr	Ra	Ac																					
(La)											Gd												Lu
(Ac)											Cm												Lr

表 2 週期表中可作為螢光體主體之陽離子<sup>[10]</sup>



## Cations That Can be Used as Activator Center

H																								He
																								Ne
		(+3)				(+1)	(+2)	(+3)			(-1)	(0)												Ar
						Cr	Mn	Fe			Cu	Zn	Ga	Ge	As									Kr
							Tc				Ag	Cd	In	Sn	Sb									Xe
		La					Re				Au	Hg	Tl	Pb	Bi									Rn
		Ac																						
(La)	Ce	Pr	Nd			Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb										
(Ac)	Th		U																					

表 3 週期表中可作為螢光體活化劑之陽離子<sup>[10]</sup>

Cations with Unpaired Spins Which Function as Quenchers of Luminescence

H																	He
																	Ne
		(+3)			(+3)			(+3)			(+2)			(+2)			Ar
		Ti	V	Cr		Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni	Cu								Kr
		Zr	Nb	Mo		Ru <sup>3+</sup>	Rh <sup>3+</sup>	Pd									Xe
		La	Hf	Ta	W	Re	Os <sup>4+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Pt								Rn
		Ac															
(La)																	
(Ac)																	

表 4 週期表中可作為螢光體發光抑制劑之陽離子<sup>[10]</sup>

A <sub>2</sub> BWO <sub>6</sub>		T <sub>q</sub> (K)	R (a. u.)
A = Ba	B = Ba	180	10.9
Ba	Sr	240	10.6
Ba	Ca	310	10.2
Ba	Mg	350	10.0
Sr	Mg	350	10.0
Ca	Mg	350	10.0

R 為金屬離子與配為基於基態與激發態之距離差

表 5 化合物 A<sub>2</sub>BWO<sub>6</sub>-U 與螢光淬滅溫度(T<sub>q</sub>)、 R 的關係 (U 表 Uranate)<sup>[7]</sup>

Phosphor	$T_q$ (K)
CaWO <sub>4</sub>	410
SrWO <sub>4</sub>	280
BaWO <sub>4</sub>	<100
YBO <sub>3</sub> -Eu <sup>3+</sup>	≅950
LaBO <sub>3</sub> -Eu <sup>3+</sup>	≅800
LaAlO <sub>3</sub> -Eu <sup>3+</sup>	560
BaBPO <sub>5</sub> -Eu <sup>2+</sup>	690
SrBPO <sub>5</sub> -Eu <sup>2+</sup>	555
CaBPO <sub>5</sub> -Eu <sup>2+</sup>	320
LiLuSiO <sub>4</sub> -Tb <sup>3+</sup>	≅850
LiYSiO <sub>4</sub> -Tb <sup>3+</sup>	≅800
LiYGeO <sub>4</sub> -Tb <sup>3+</sup>	400

(於短波長紫外線激發下測得)

表 6 一些螢光體的螢光淬滅溫度( $T_q$ )



$\Delta R$	$\Delta R < 0$ (e.g. Tl <sup>+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , Eu <sup>2+</sup> )	$\Delta R > 0$ (e.g. Eu <sup>3+</sup> , WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )
Activator > host lattice ion	low $T_q$	high $T_q$
Activator < host lattice ion	high $T_q$	low $T_q$
Lattice with small ions with High charge	high $T_q$	high $T_q$

$\Delta R$  為金屬離子與配位基之基態與激發態之距離差

表 7  $\Delta R$  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

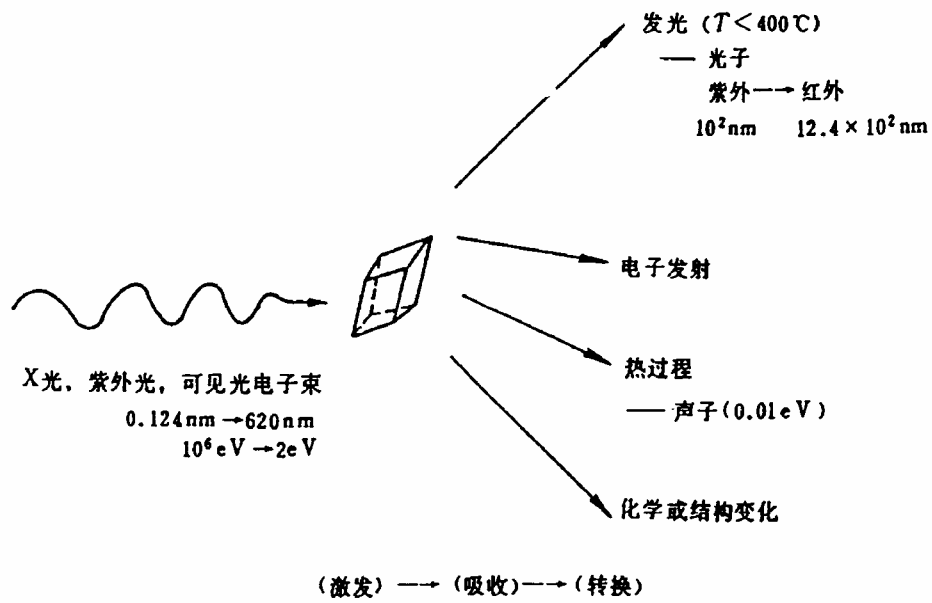
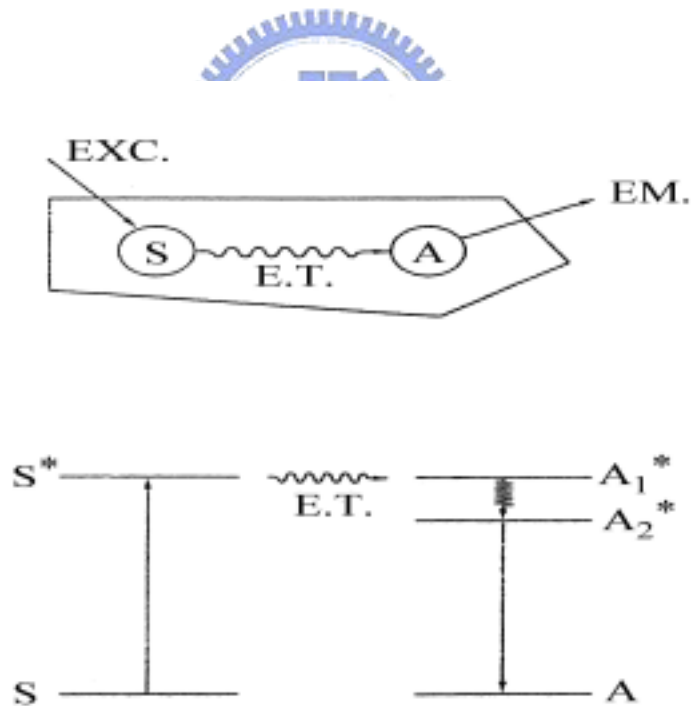


圖 1 激發能量在固體中的吸收和轉換<sup>[6]</sup>



S：敏化劑基態，S<sup>\*</sup>敏化劑激發態，ET：電荷轉移，A<sub>1</sub><sup>\*</sup>：活化劑激發態，A<sub>2</sub><sup>\*</sup>活化劑激發態的基態，A：活化劑基態

圖 2 螢光體發光過程中能量傳遞示意圖<sup>[7]</sup>

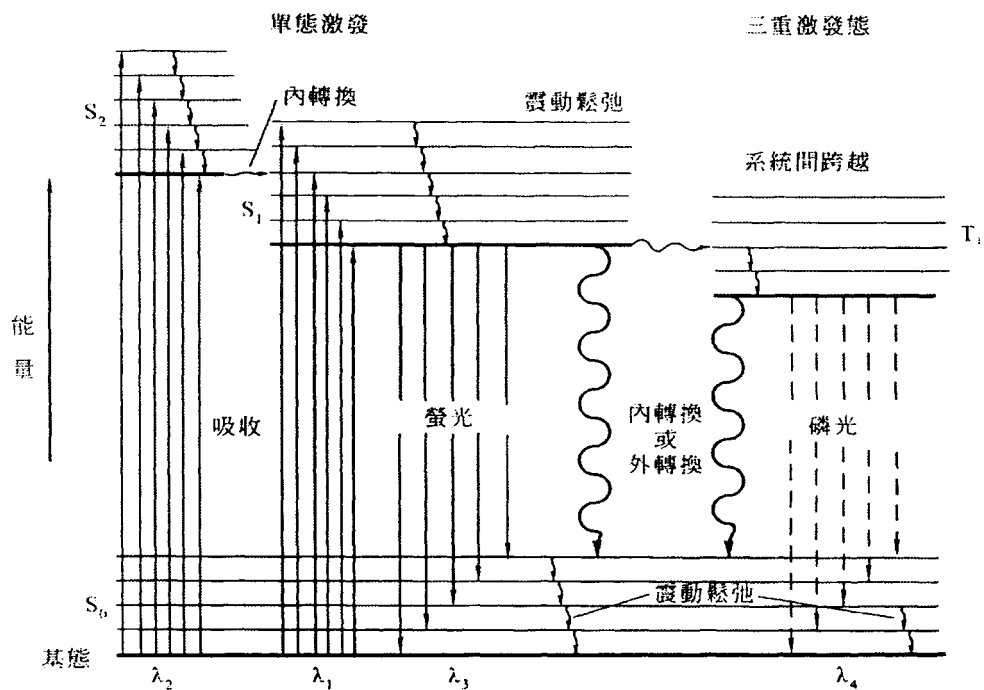


圖 3 螢光及磷光放光機制示意圖<sup>[8]</sup>

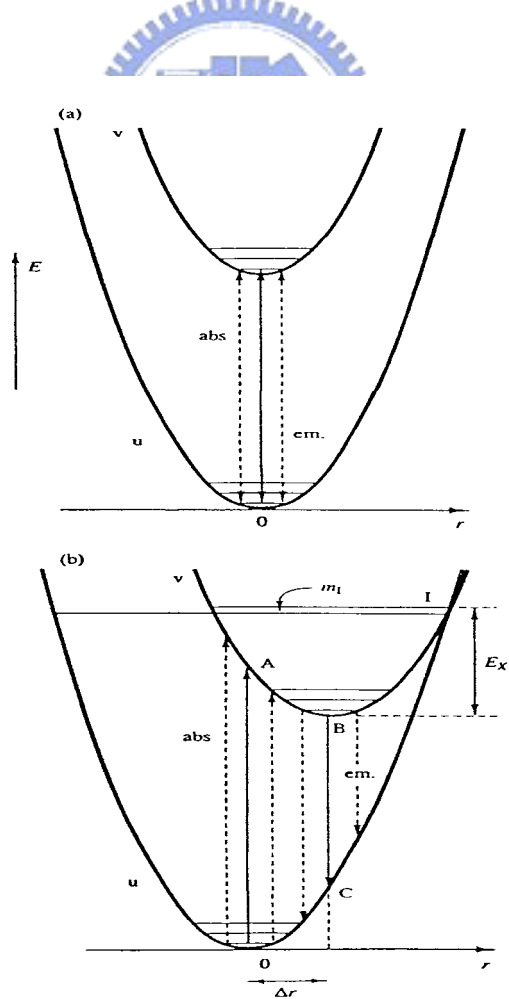


圖 4 組態座標圖 (a)  $\Delta r = 0$ , (b)  $\Delta r > 0$ <sup>[9]</sup>

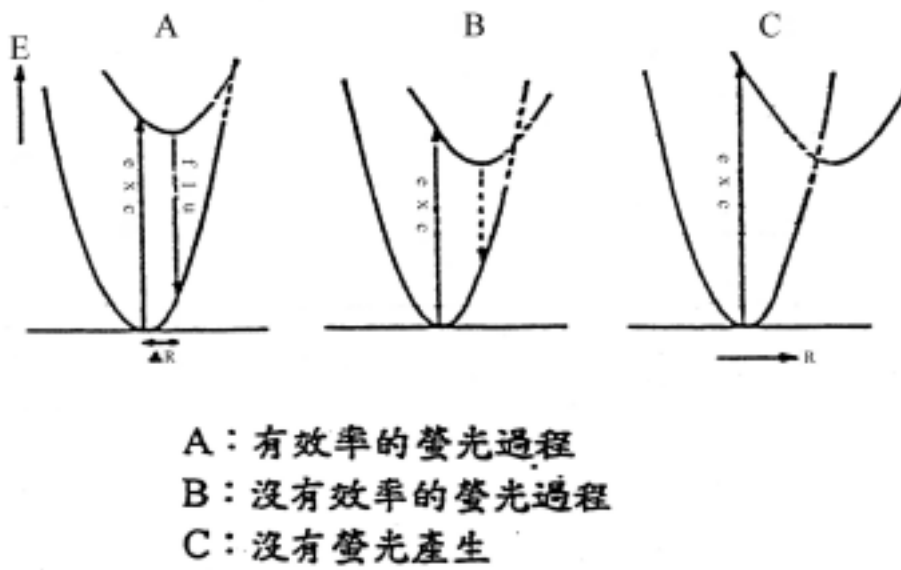


圖 5 R 對不同電子組態螢光體能量傳遞的效應

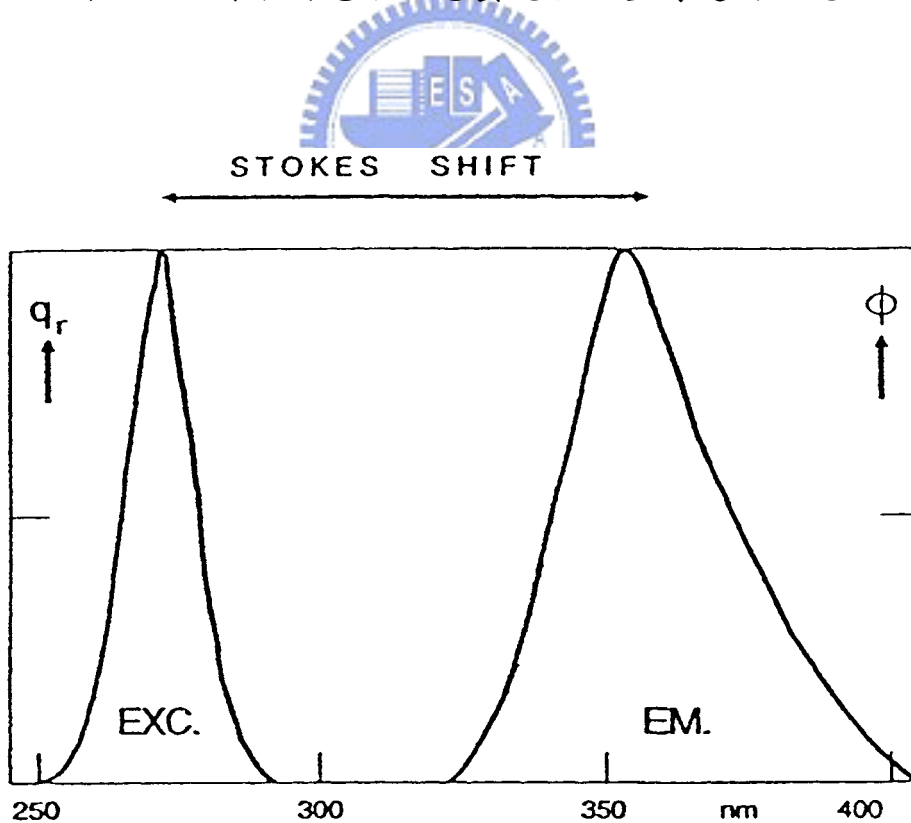


圖 6 Stokes Shift 示意圖<sup>[7]</sup>

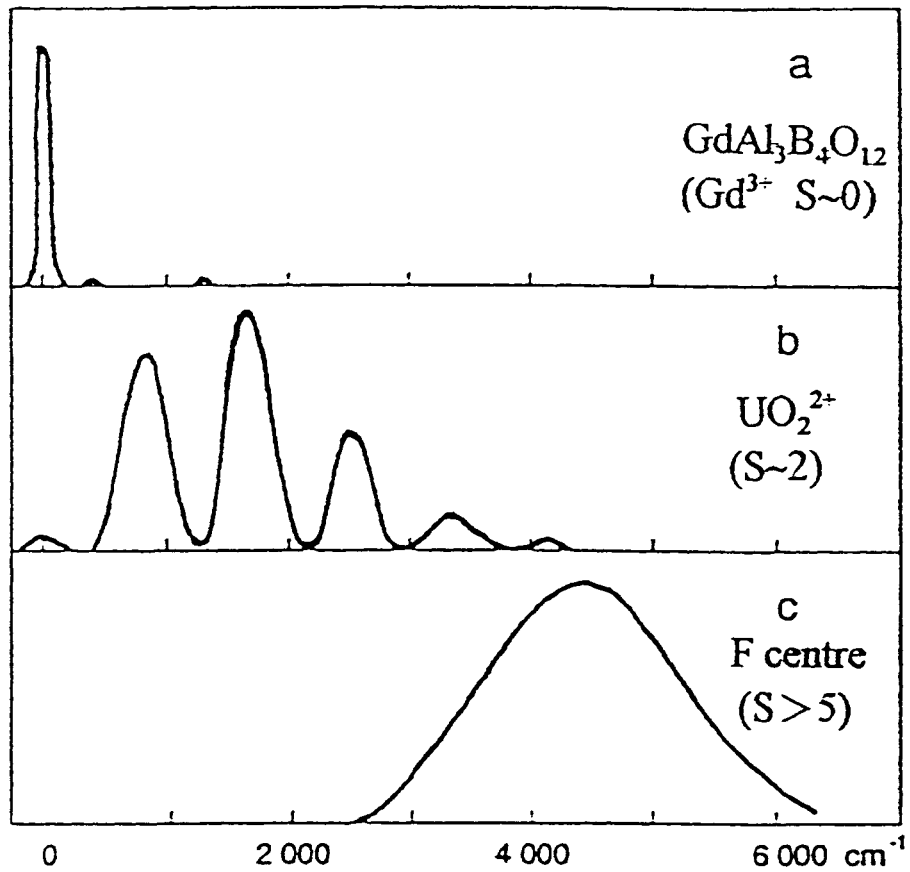


圖 7 不同耦合作用對放射峰寬度變化之影響：

(a)弱耦合作用(b)中度耦合作用(c)強耦合作用

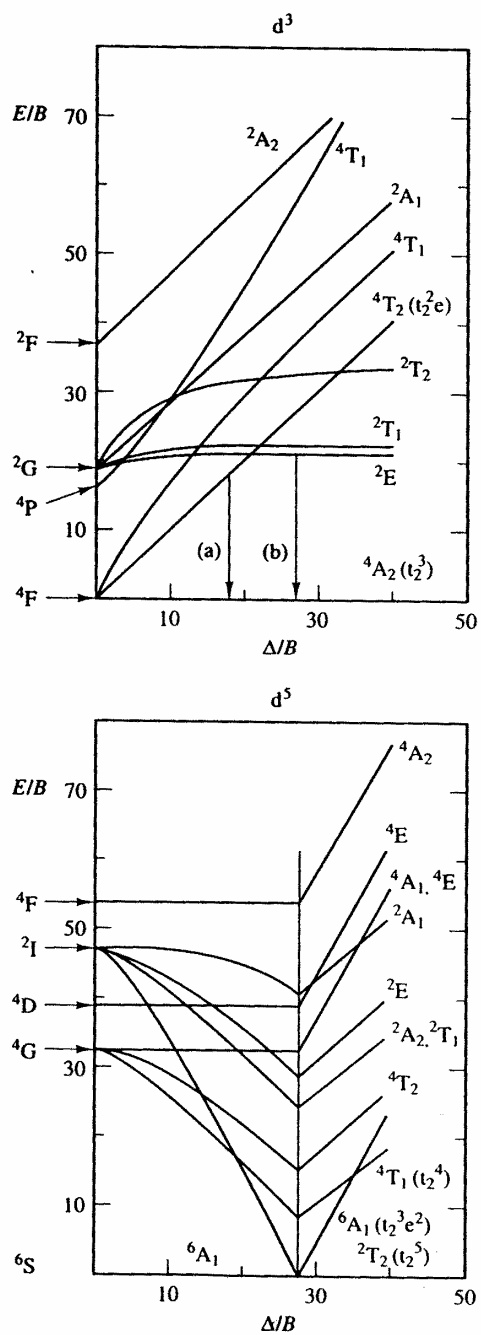


圖 8 電子組態為  $d^3$  與  $d^5$  之過渡金屬離子之 Tanabe-Sugano diagram  
 R. B. King *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 4, John Wiley&Sons (1994)



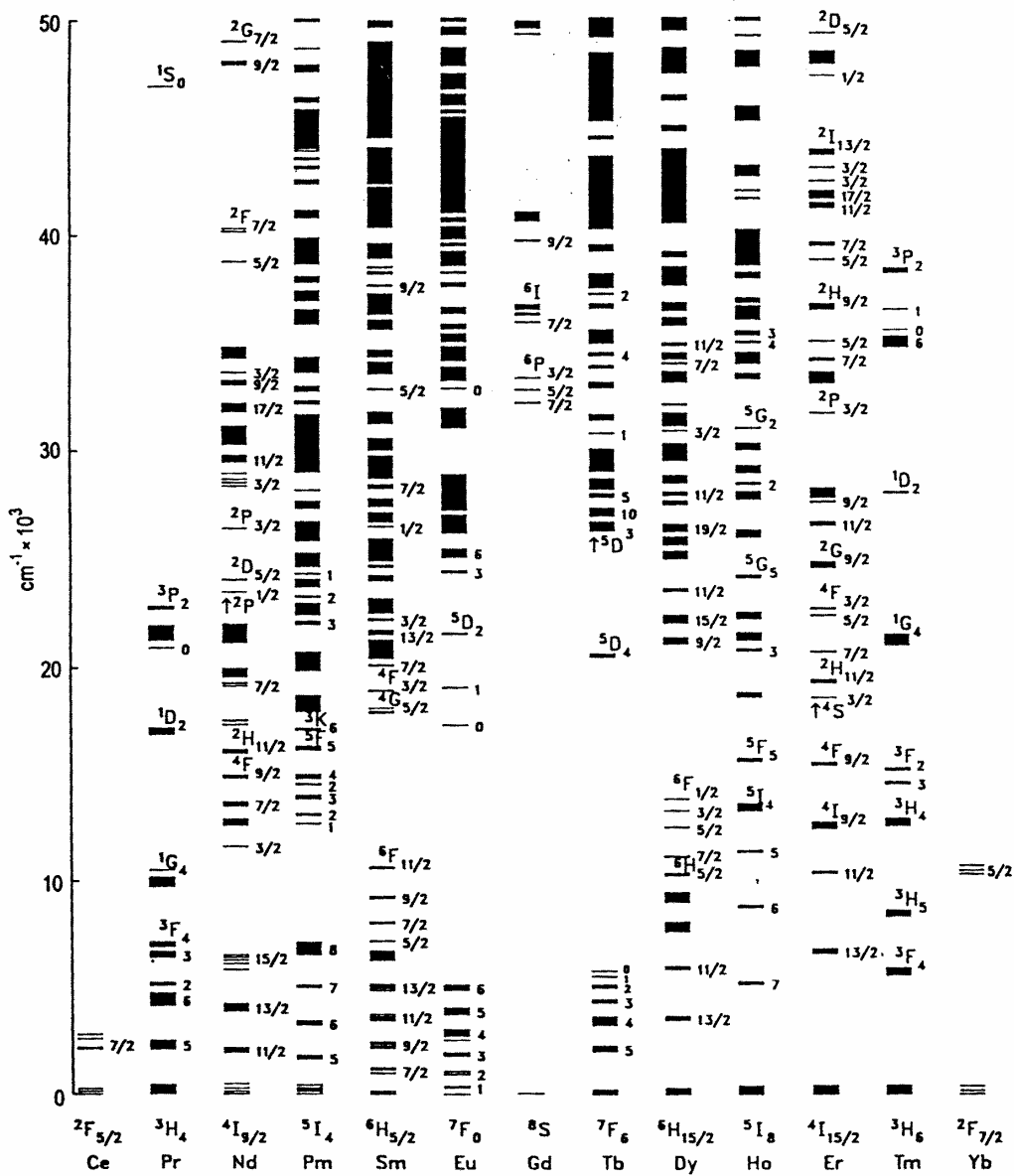


圖 9 自由態三價稀土離子能量分佈圖

G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescence Materials*, Springer, Berlin (1994)

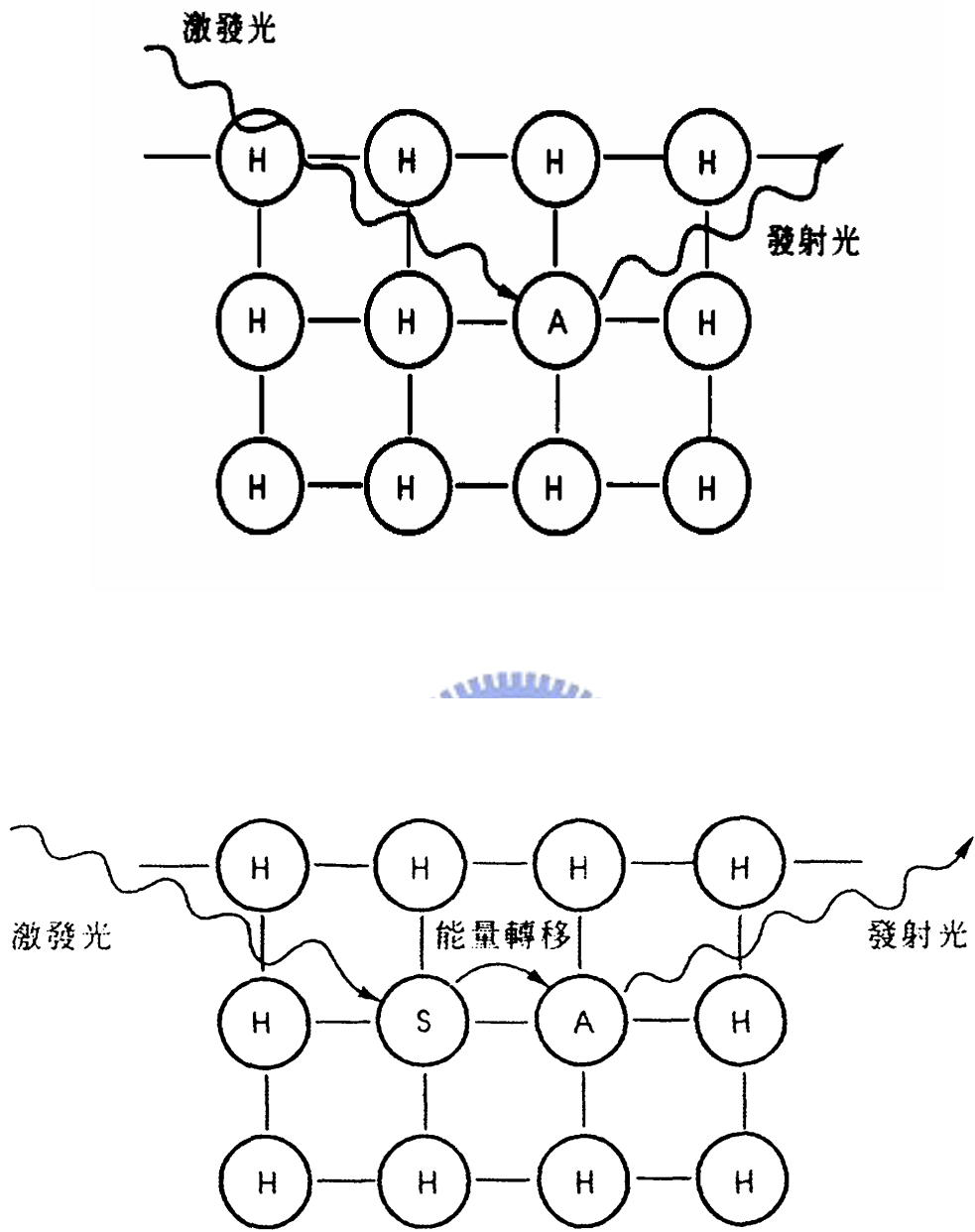


圖 10 螢光體中主體、活化劑與增感劑三者交互作用示意圖<sup>[6]</sup>

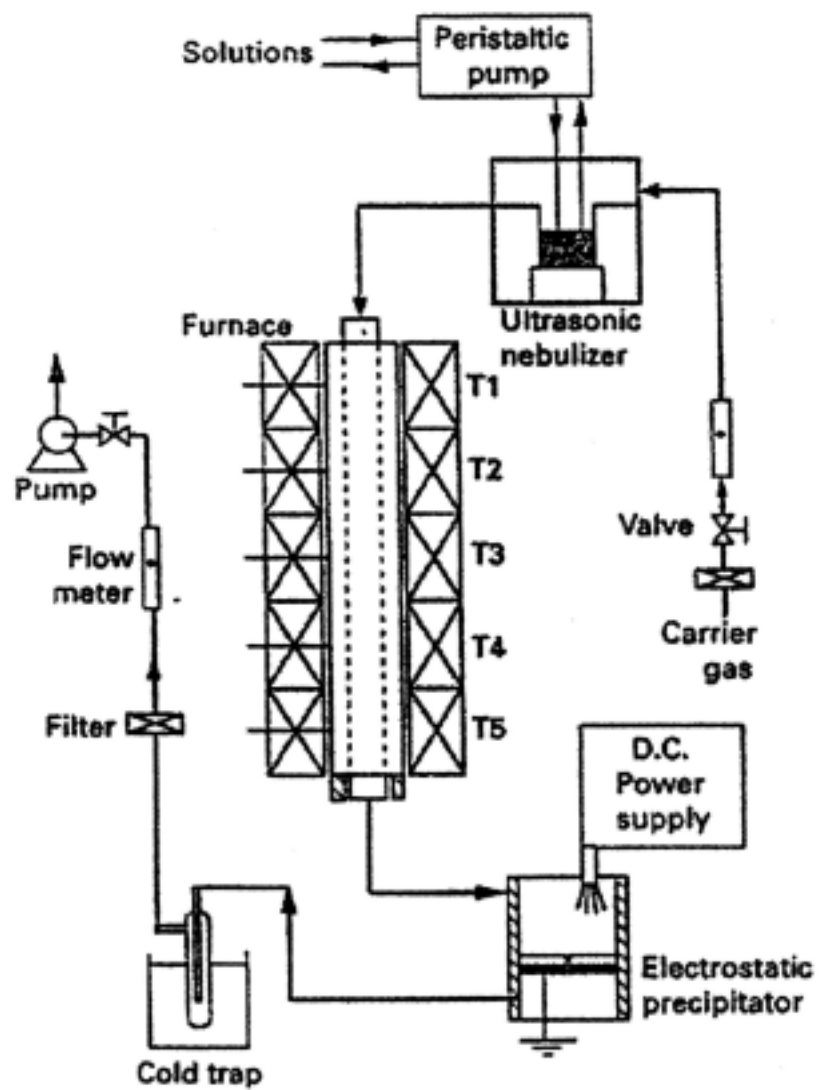


圖 11 氣溶膠熱解儀器構造圖

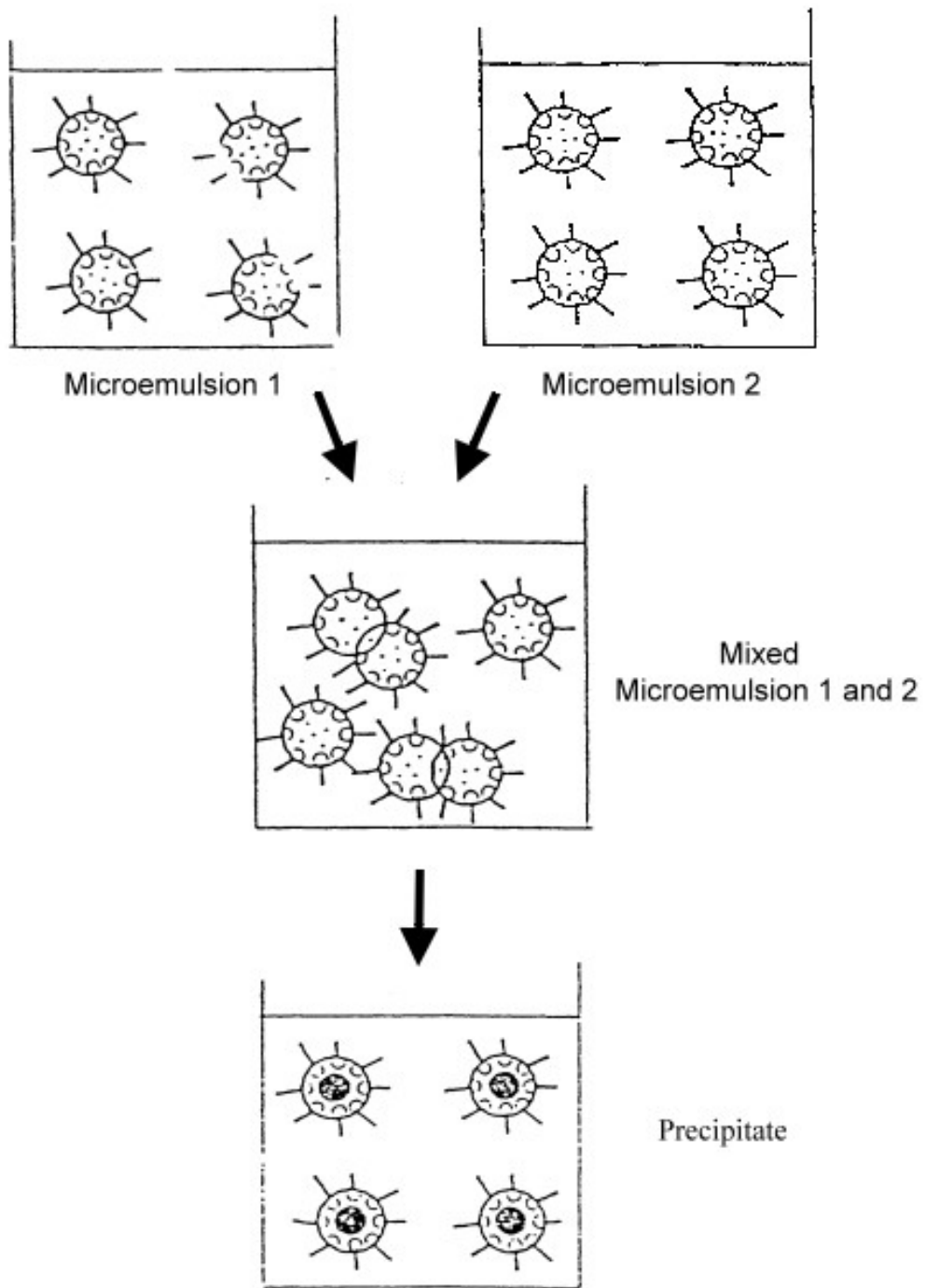


圖 12 微乳液法奈米反應器示意圖

[Dinesh O. Shan., “Micelles, Microemulsions, and Monolayers: Science and Technology” , M. Dekker, New York ( 1998 ) p24]

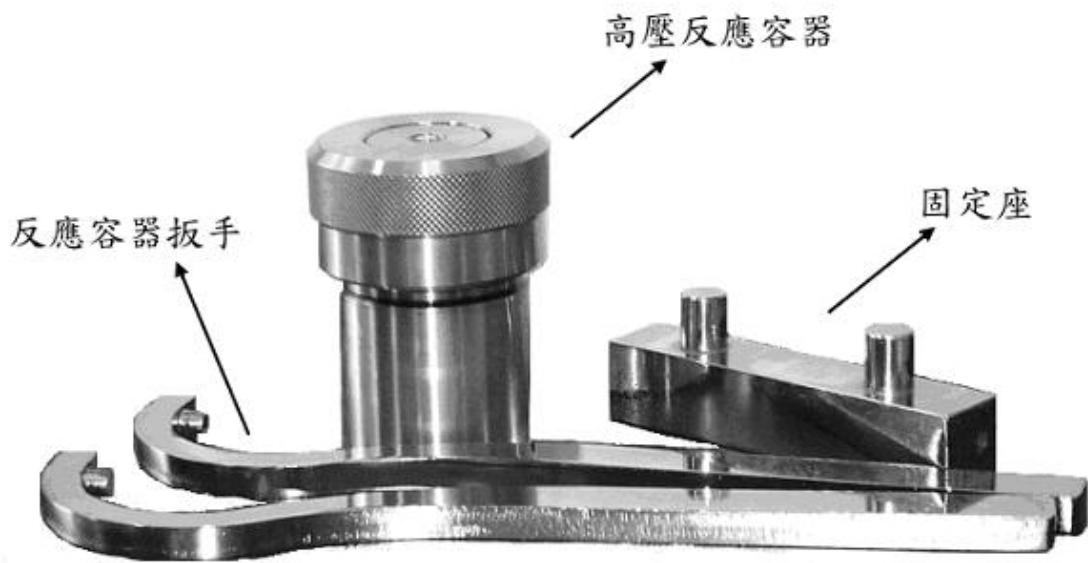


圖 13(a) 高壓反應容器(Parr Acid Digestion Bomb)<sup>[19]</sup>

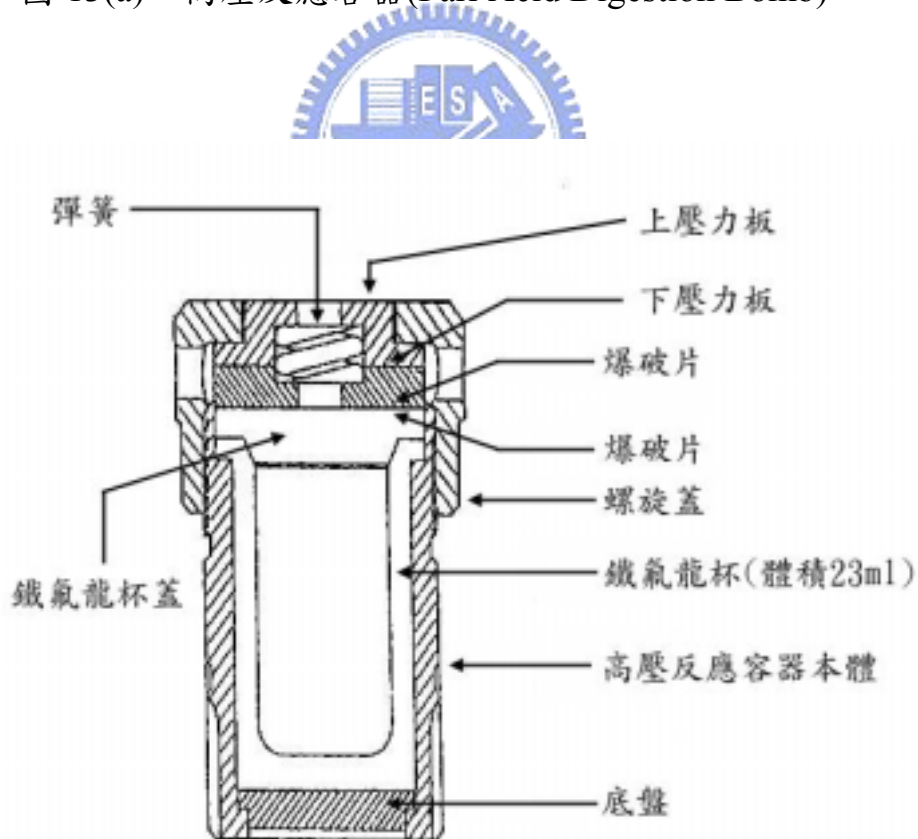


圖 13(b) 高壓反應容器側面透視圖<sup>[19]</sup>

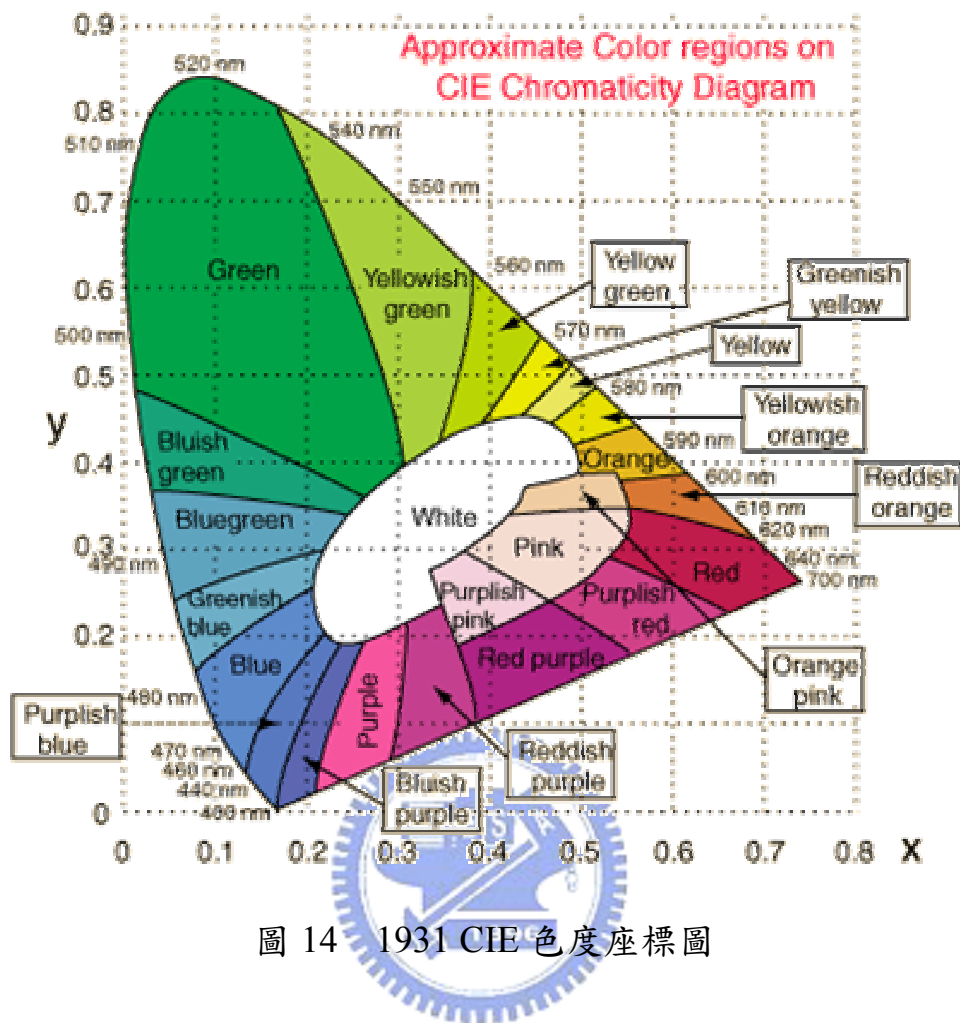


圖 14 1931 CIE 色度座標圖

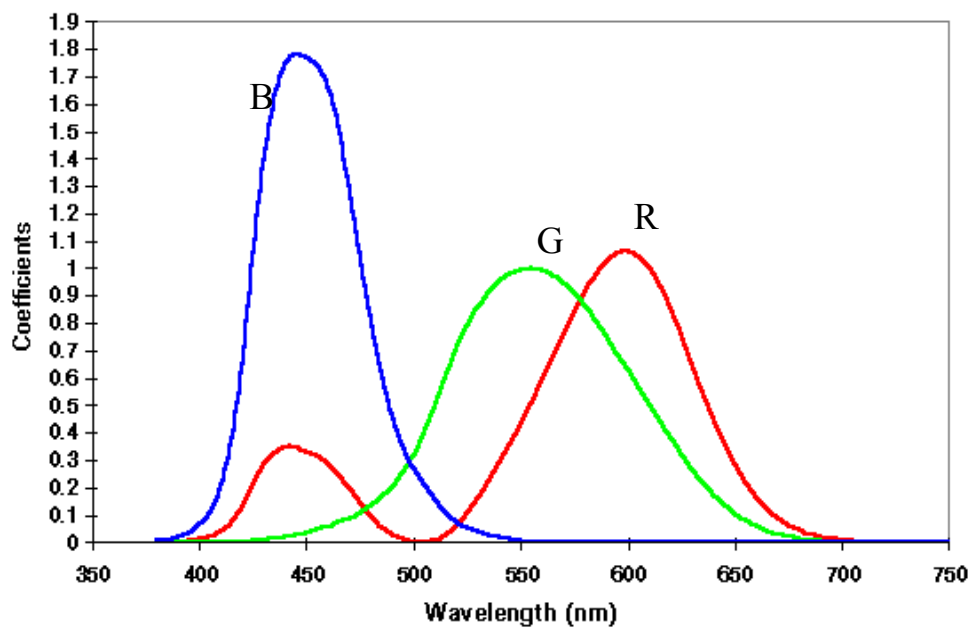


圖 15 CIE 三刺激曲線函數圖

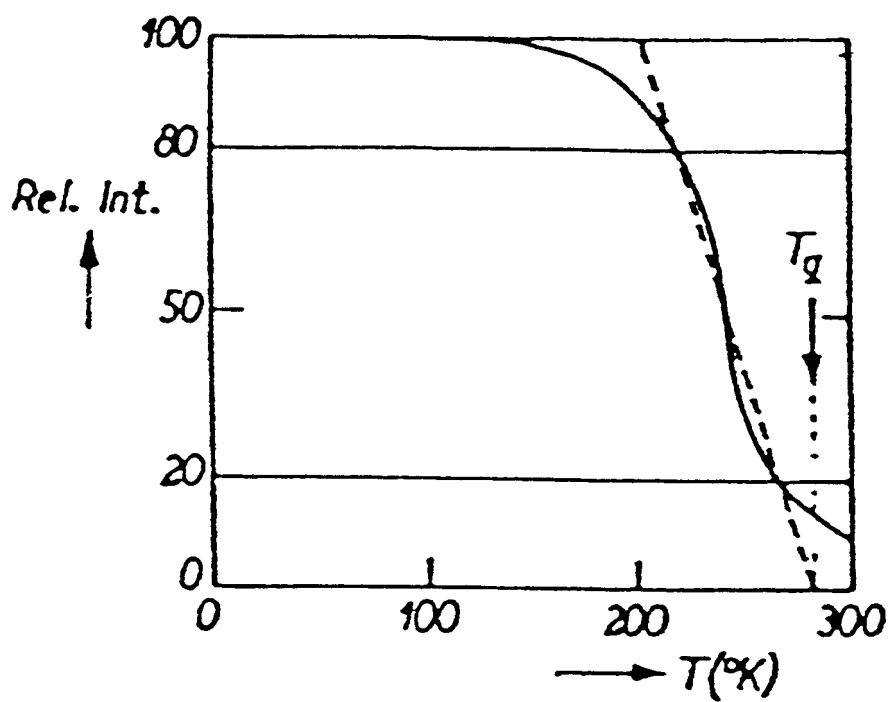


圖 16 螢光淬滅溫度( $T_q$ )示意圖

G. Blasse, *J. Chem. Phys.*, 48, 3108 (1968)

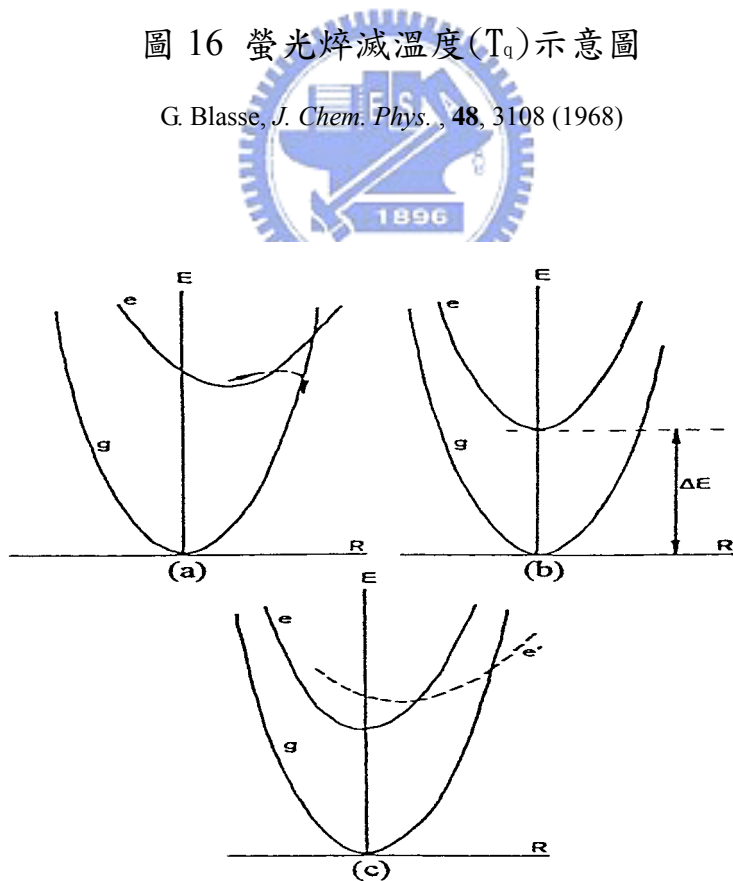


圖 17 描述非輻射能量遷移的組態座標圖

G. Blasse and B. C. Crabmaier, *Luminescence Materials*, p. 73

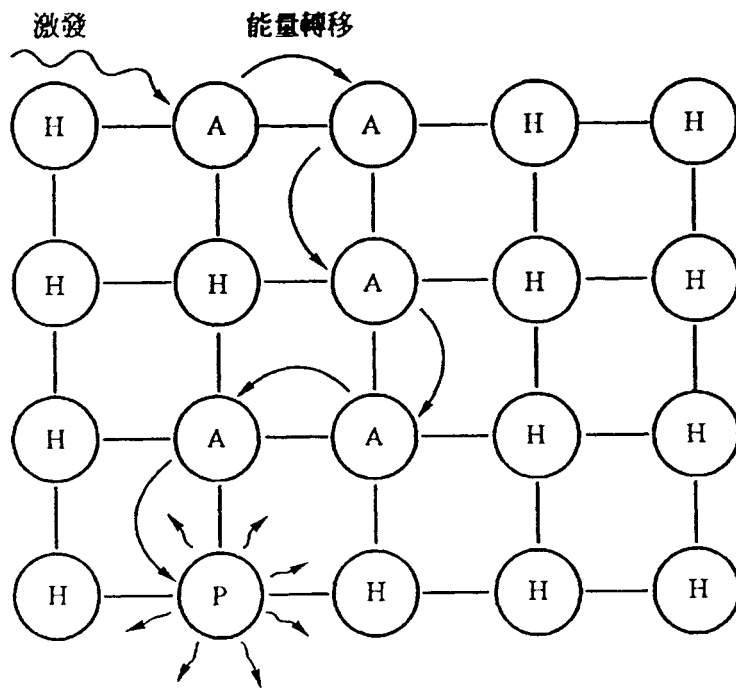


圖 18 高活化劑濃度造成之濃度淬滅(concentration quenching)成因示

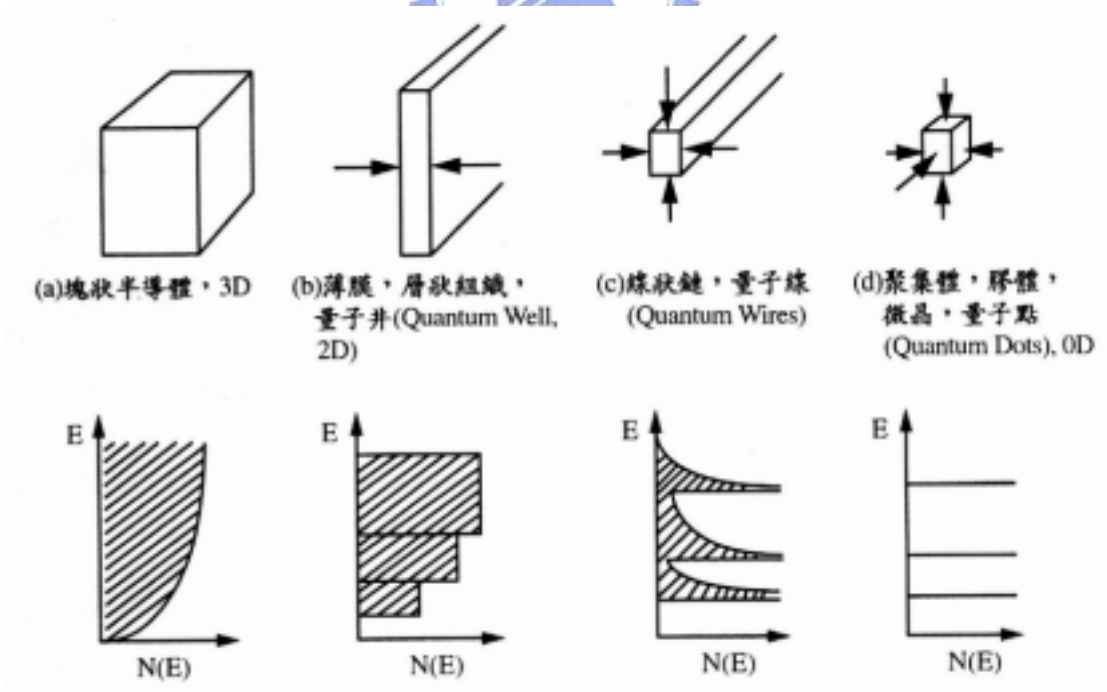


圖 19 理想中(a)巨相(b)量子井(c)量子線(d)量子點之能量與量子狀態密度之關係<sup>[29]</sup>



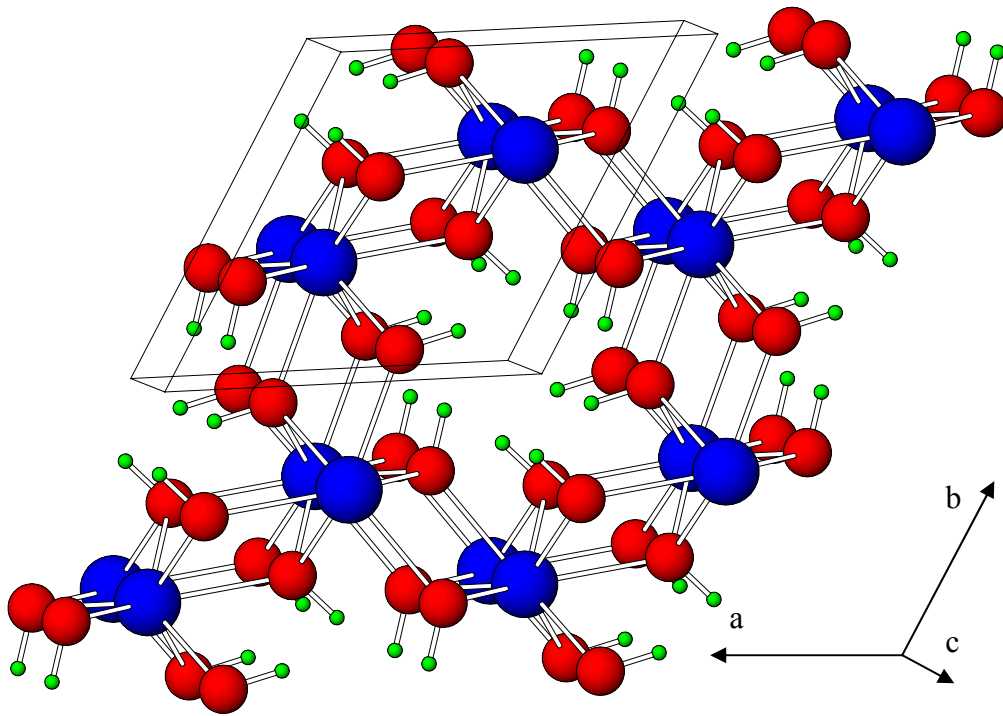


圖 20(a) 前驅物  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  之 3D 晶體結構示意圖

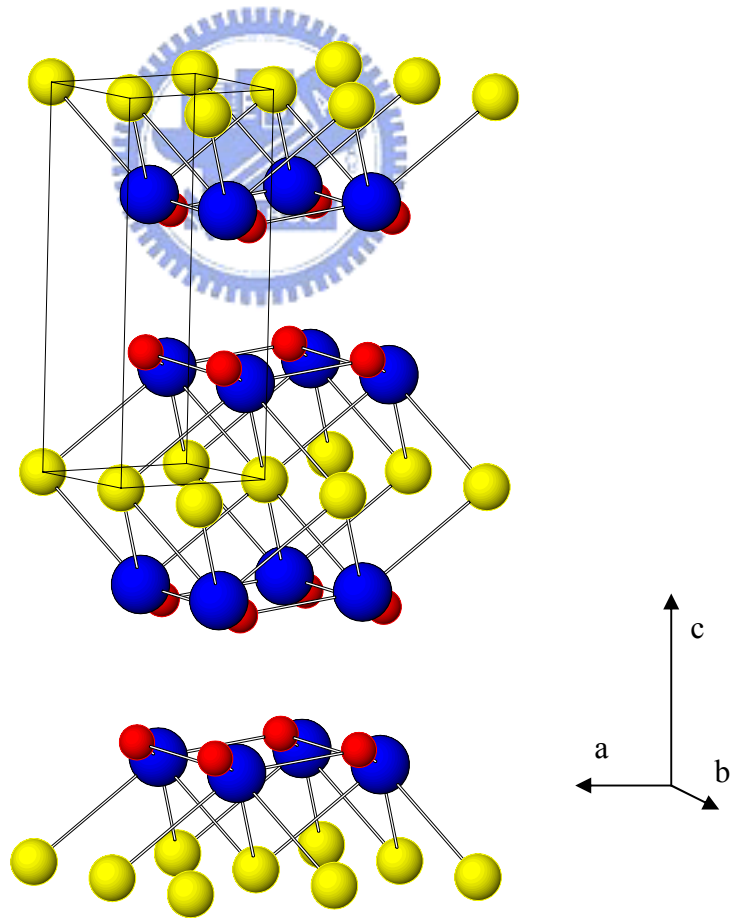


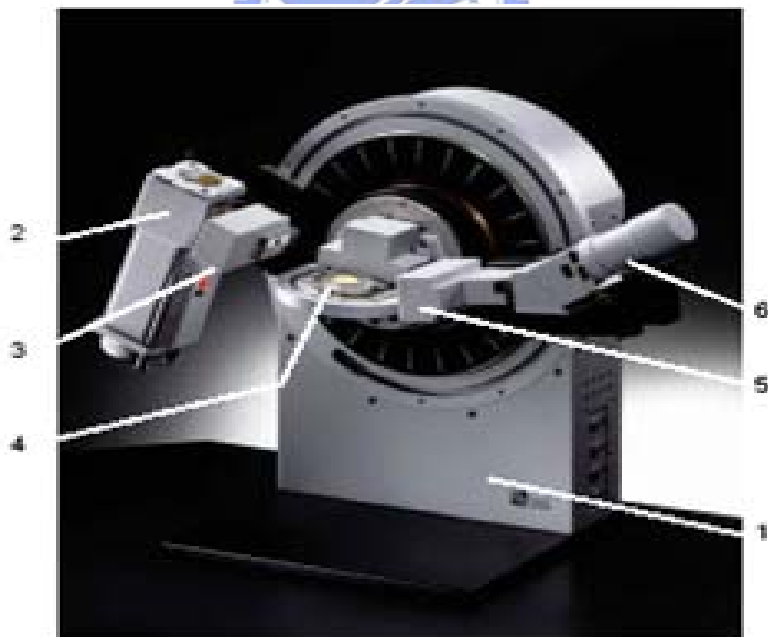
圖 20(b)  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  主體之 3D 晶體結構示意圖<sup>[29,30]</sup>



圖 21 美國 Lindberg 公司製造之程式控溫箱型爐



圖 22 美國 Lindberg 公司製造之 51442 型程式控溫管狀爐



- 1 Goniometer
- 2 Tube stand
- 3 Aperture slit system
- 4 Sample carrier
- 5 Detector slit system
- 6 Detector (scintillation counter)

圖 23 Bruker AXS D8 advance 機型 X 光繞射儀

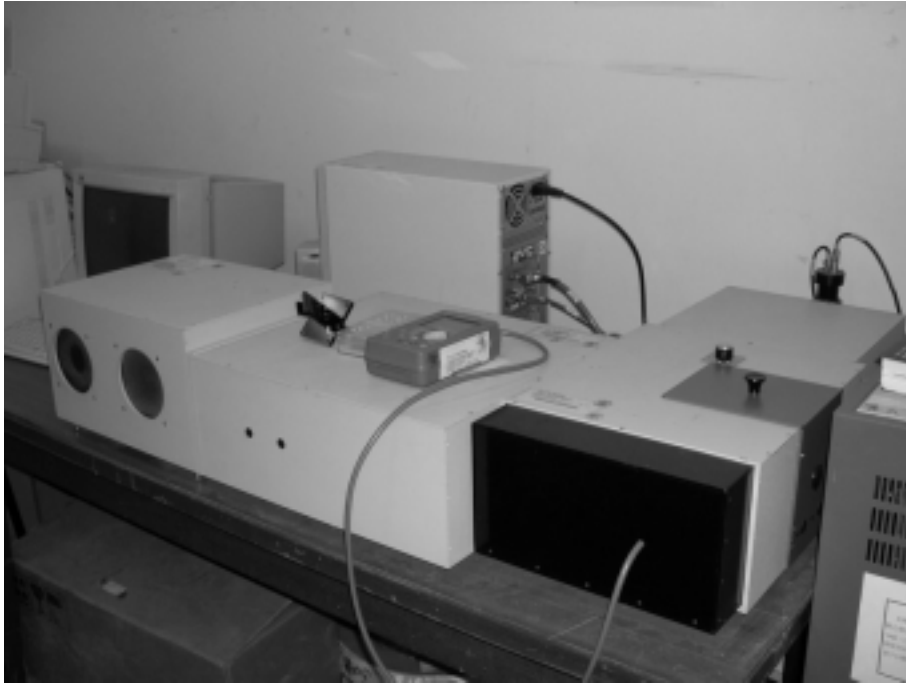


圖 24 美國 Jobin Yvon-Spex Instruments S. A. Inc.公司所製 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀

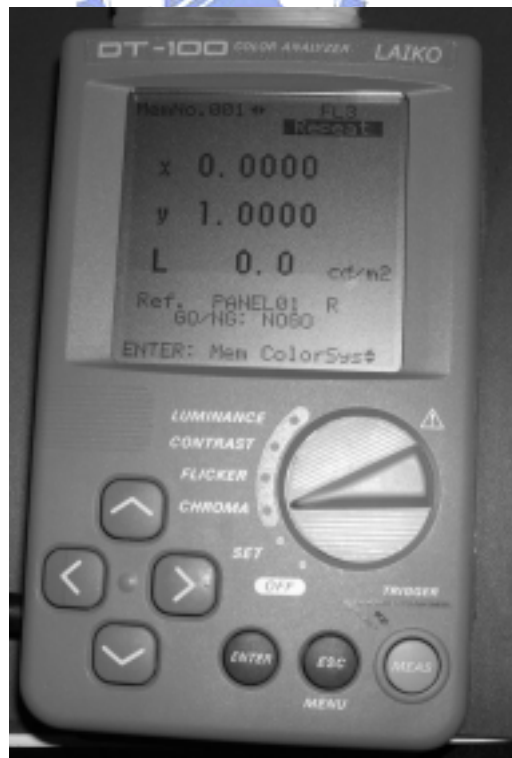


圖 25 日本 LAIKO 所製 DT-100 Color Analyzer



圖 26 Hitachi S-4000 型場發射掃瞄式電子顯微鏡



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( Integral Sphere )