

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

新穎稀土氟硫化物與氟硫氧化物螢光材料  
之製備、發光特性鑑定與其應用

Synthesis, Luminescence Characterization and  
Potential Applications of Rare Earth Fluorosulfide  
and Fluorooxysulfide Phosphors



研 究 生：黃云琪 (Yun-Chi Huang)

指導教授：陳登銘 博士 (Dr. Teng-Ming Chen)

中華民國一百零二年七月

# 新穎稀土氟硫化物與氟硫氧化物螢光材料 之製備、發光特性鑑定與其應用

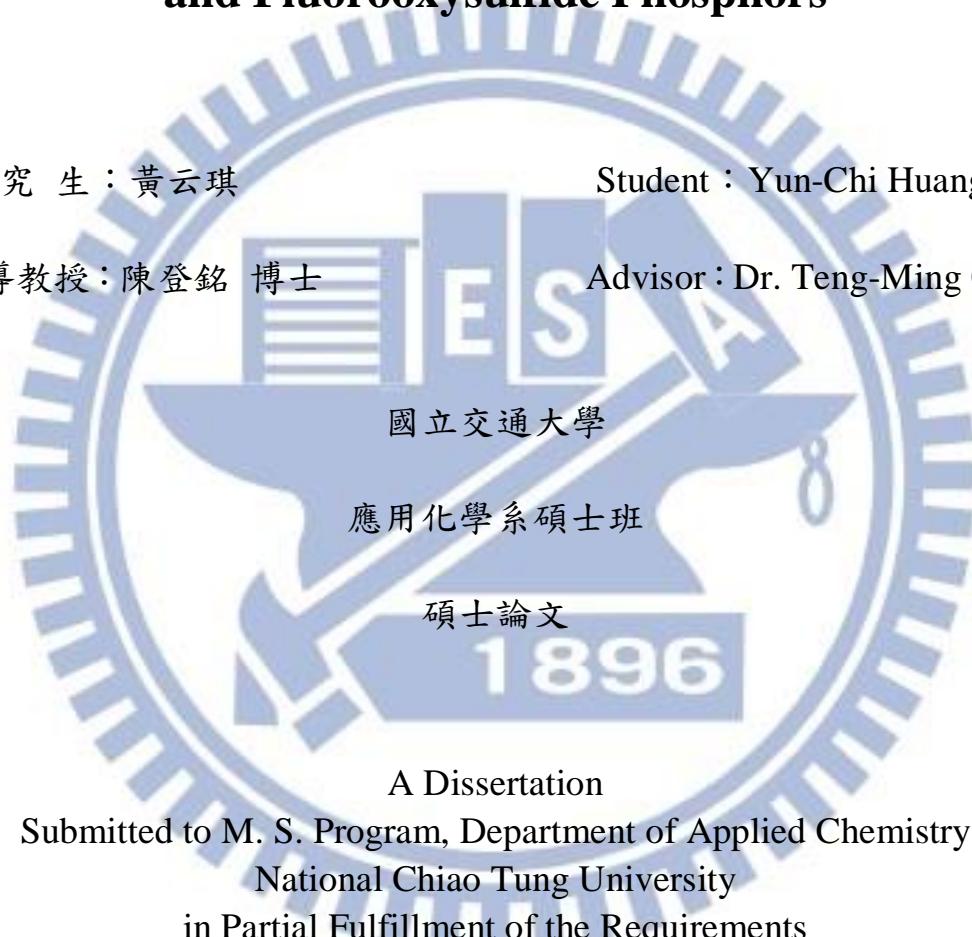
**Synthesis, Luminescence Characterization and  
Potential Applications of Rare Earth Fluorosulfide  
and Fluoroxy sulfide Phosphors**

研究 生：黃云琪

Student : Yun-Chi Huang

指導教授：陳登銘 博士

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen



A Dissertation

Submitted to M. S. Program, Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Applied Chemistry

July 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年七月

# 新穎稀土氟硫化物與氟硫氧化物螢光材料之

## 製備、發光特性鑑定與其應用

學生：黃云琪

指導教授：陳登銘 博士

國立交通大學應用化學系碩士班

### 摘要

利用藍光或近紫外光晶片搭配螢光粉以產生白光的方法是目前白光發光二極體發展的主要課題之一。本論文主要以研發新型的氧氟硫化物和氟硫化物系列螢光體並研究其發光特性與潛在應用為重點。本研究利用固態反應於密閉石英管中，以  $900 \sim 1000^\circ\text{C}$  分別製備  $\text{CeSF:Ln}^{n+}$  ( $\text{Ln}^{n+} = \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ )、 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$  氧氟硫化物螢光體與  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Tb}^{3+}$  及  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  兩系列氟硫化物。粉末X光繞射、螢光光譜和掃瞄式電子顯微鏡被用以探討合成條件、活化劑摻雜濃度的最佳化，同時亦測量了激發與發光光譜、色度座標圖、量子效率與熱消光光譜，並進一步評估其應用於白光LED之潛力。

本研究首先探討不同主體之最佳製程條件與粉末X光繞射晶相之分析鑑定；第二部份則探討  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{CeSF}$ 、 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  與  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  之發光特性；第三部份則探討摻雜  $\text{Mn}^{2+}$  摻雜氟硫氧化物之發光特性；第四部份探討  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  共摻氟硫化物螢光體之發光特性；最後則探討所合成螢光材料之熱消光效應。

# Synthesis, Luminescence Characterization and Potential Applications of Rare Earth Fluorosulfide and Fluorooxysulfide Phosphors

Student : Yun-Chi Huang

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

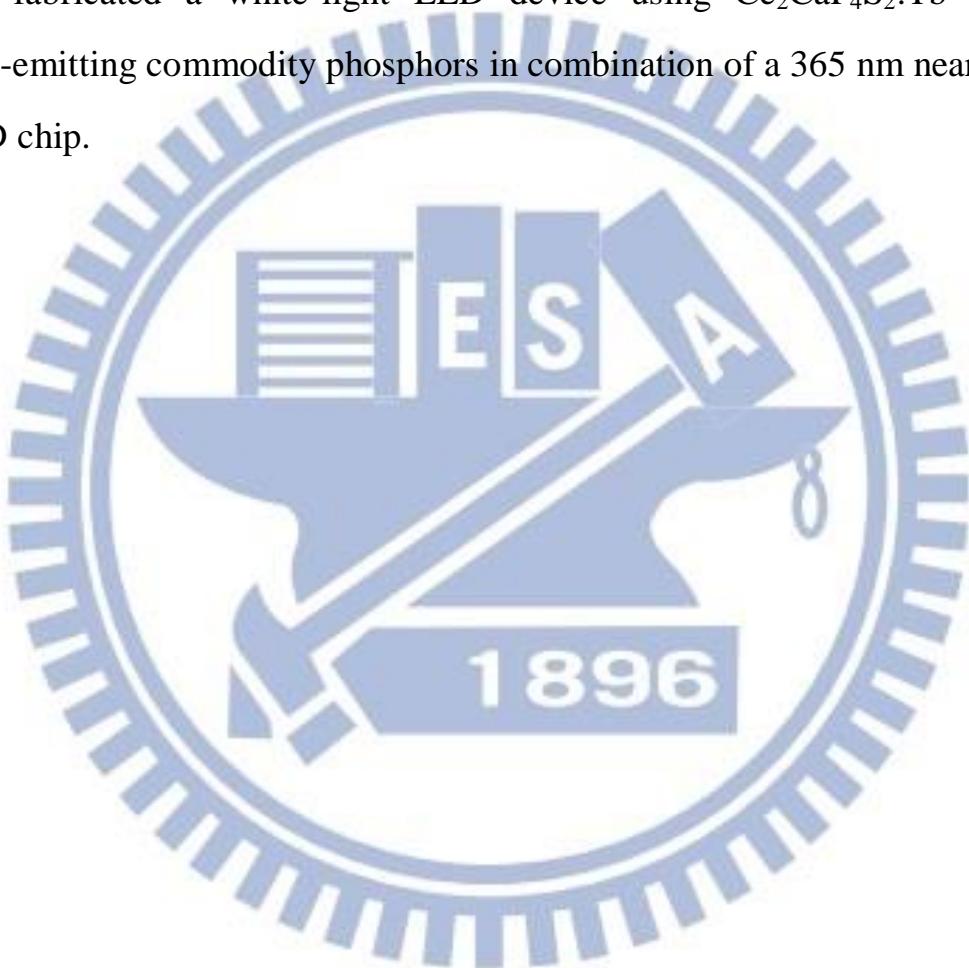
M. S. Program, Department of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

## Abstract

White LEDs fabricated with blue or near-UV LED chips and compatible R/G/B phosphors is the main stream of current solid-state lighting device. This research is attempted to develop new fluorosulfide and oxyfluorosulfide phosphors undisclosed in the literature or patent application. We have prepared four series phosphors with compositions of  $\text{CeSF:Ln}^{n+}$  ( $\text{Ln}^{n+} = \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ),  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Tb}^{3+}$  and  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  by solid-state reactions in evacuated sealed quartz glass tubes at  $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ , which were further characterized by powder X-ray diffraction, fluorescence spectroscopy, and electron microscopy to investigate their phase identity, luminescence, microstructures, chromaticity, quantum efficiency and thermal luminescence quenching behaviors. Based on the characterization results, we then evaluated their potential applications in fabrication of white light LEDs.

This thesis first investigates the optimization of synthesis conditions and performs X-Ray diffraction characterization and phase identifications. The second part deals with the luminescence of  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$  and the

third part investigates the luminescence of  $Mn^{2+}$ -doped fluorosulfide and oxyfluorosulfide phosphors. Fourthly, this research investigates the luminescence of  $Ce^{3+}/Tb^{3+}$ -codoped fluorosulfides and studies the possibility of  $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$  energy transfer. Finally, we investigated the thermal luminescence quenching property of all synthesized phosphors and fabricated a white-light LED device using  $Ce_2CaF_4S_2:Tb^{3+}$  and blue-emitting commodity phosphors in combination of a 365 nm near-UV LED chip.



## 誌謝

不知不覺來交大已經兩年了，這段時間似乎一瞬而過。這兩年的時間說長不長、說短也不短，不過卻是影響我最多的一個時期。其中特別感謝陳登銘老師，謝謝您對我的耐心教導，對於不懂的地方都能夠仔細地解釋給我聽，讓我受益匪淺，您不時給予的關心以及建議，讓我的研究成果更臻充實及完備。另外也要感謝口試委員劉偉仁老師、裘性天老師以及李紫原老師特地來參加口試，所給予的建議使學生論文更加完整。

感謝實驗室的學長姐教導許多儀器與實驗技巧，以及同學對我研究上的幫助，讓我能順利地完成論文。還要感謝陪伴在我身邊的家人及朋友，謝謝你們所給予的支持，是我心目中最大的支柱。另外還要感謝我的男朋友，在我研究上遇到困難時所給予的幫助。

最後，再次感謝我的家人、師長對我的關心與幫助，以及所有幫過我的學長姐、同學及朋友們，如今能順利地完成碩士學位，都是因為你們對我無私的付出。謝謝大家成就今天的我！

# 總目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
誌謝.....	iv
總目錄.....	v
表目錄.....	viii
圖目錄.....	ix
第一章 緒論.....	1
1-1 研究動機.....	1
1-2 研究背景.....	5
1-2-1 螢光體發光原理.....	5
1-2-2 稀土離子能階.....	11
1-2-3 主體晶格效應.....	17
1-2-4 濃度淬滅.....	20
1-2-5 能量轉移.....	20
1-2-6 固態合成法.....	23
1-2-7 三基色原理和 C.I.E.色度座標圖.....	24
1-2-8 量子效率.....	26
1-3 文獻回顧.....	28
1-4 螢光體設計原則.....	30
第二章 主體晶體結構簡介.....	31
2-1 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 晶體結構簡介.....	31
2-2 CeSF 晶體結構簡介.....	33
2-3 $\text{Ce}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ 晶體結構簡介.....	35
第三章 實驗方法.....	37
3-1 實驗藥品.....	37
3-2 儀器設備.....	38
3-3 實驗步驟.....	41
3-3-1 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ ( or $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ ) 螢光材料之合成與特性鑑定....	42
3-3-2 $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SF}$ ( $\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Y}^{3+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ ) 螢光材料之合成與特性鑑定.....	43
3-3-3 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 與 $\text{Ce}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 螢光材料之合成與特性鑑定.....	44
3-3-4 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 螢光材料之合成與特性鑑定.....	45
第四章 結果與討論.....	46

4-1	螢光體合成與 X 光繞射圖譜之分析.....	46
4-1-1	$\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ X 光繞射圖譜之研究.....	46
4-1-2	$(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{OF}_3\text{S}_2$ X 光繞射圖譜與晶相鑑定之研究.....	48
4-1-3	$(\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{OF}_3\text{S}_2$ X 光繞射圖譜與晶相鑑定之研究.....	51
4-1-4	$\text{CeSF}$ X 光繞射圖譜與晶相鑑定之研究.....	53
4-1-5	$(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{SF}$ 之 X 光繞射圖譜之研究.....	55
4-1-6	$(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{SF}$ X 光繞射圖譜之研究.....	57
4-1-7	$(\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SF}_{1-x}$ X 光繞射圖譜與晶相鑑定之研究.....	60
4-1-8	$(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)\text{SF}$ X 光繞射圖譜與晶相鑑定之研究.....	62
4-1-9	$\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ X 光繞射圖譜與晶相鑑定之研究.....	64
4-1-10	$(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之 X 光繞射圖譜與晶相鑑定之研究.....	66
4-1-11	$\text{Ce}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ X 光繞射圖譜與晶相鑑定之研究.....	68
4-1-12	$\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ X 光繞射圖譜與晶相鑑定之研究.....	70
4-1-13	$(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ X 光繞射圖譜與晶相鑑定之研究.....	72
4-2	掃瞄式電子顯微鏡影像之分析.....	75
4-2-1	$\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 掃描式電子顯微鏡之影像.....	75
4-2-2	$\text{CeSF}$ 掃描式電子顯微鏡之影像.....	76
4-2-3	$\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 掃描式電子顯微鏡之影像.....	77
4-2-4	$\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 掃描式電子顯微鏡之影像.....	78
4-3	$\text{Ce}^{3+}$ 活化螢光體螢光特性之研究.....	79
4-3-1	$\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2 : \text{Ce}^{3+}$ 放光特性之研究.....	79
4-3-2	$\text{CeSF}$ 放光特性之研究.....	82
4-3-2-1	$\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{SF}$ .....	86
4-3-2-2	$\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{SF}$ .....	87
4-3-3	$\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 放光特性之研究.....	90
4-3-4	$\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 放光特性之研究.....	93
4-3-5	討論.....	98
4-4	$\text{Mn}^{2+}$ 活化螢光體之研究.....	101
4-4-1	$\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2 : \text{Mn}^{2+}, \text{Na}^+$ 放光特性之研究.....	101
4-4-2	$\text{CeSF} : \text{Mn}^{2+}$ 放光特性之研究.....	102
4-4-3	$\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2 : \text{Mn}^{2+}$ 放光特性之研究.....	104
4-4-4	討論.....	105
4-5	$\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共摻螢光體之研究.....	107
4-5-1	$\text{CeSF} : \text{Tb}^{3+}$ 放光特性之研究.....	107
4-5-2	$\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2 : \text{Tb}^{3+}$ 放光特性之研究.....	110
4-5-3	討論.....	113
4-6	氧氟硫化物與氟硫化物螢光粉之熱消光效應.....	116
4-6-1	$\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體熱消光之研究.....	116

4-6-2	CeSF:Ln <sup>3+</sup> ( Ln <sup>3+</sup> = Y <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> )螢光體熱消光之研究.....	119
4-6-3	Ce <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> :Ln <sup>3+</sup> ( Ln <sup>3+</sup> = Tb <sup>3+</sup> )螢光體熱消光之研究.....	123
4-6-4	Ce <sub>2</sub> SrF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> :Ln <sup>3+</sup> ( Ln <sup>3+</sup> = Y <sup>3+</sup> )螢光體熱消光之研究.....	126
4-6-5	討論.....	131
4-7	螢光粉之應用.....	133
第五章	結論.....	135
第六章	未來展望.....	137
參考文獻.....		138



## 表目錄

表1 La <sub>3</sub> OF <sub>3</sub> S <sub>2</sub> 晶格常數.....	31
表2 CeSF 晶格常數.....	33
表3 Ce <sub>2</sub> SrF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 與 Y <sub>2</sub> SrF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 晶格常數之比較.....	35
表4 本論文所合成四種螢光粉放光特性之比較.....	98
表5 本論文所合成螢光粉與商品YAG之QE值與C.I.E.座標值比較.....	99
表6 CeSF與Ce <sub>2</sub> SrF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 螢光粉摻雜Y <sup>3+</sup> 離子後之QE值與C.I.E.座標值比較....	100
表7 本論文所合成螢光粉摻雜Mn <sup>2+</sup> 後放光特性之比較.....	105
表8 CeSF與Ce <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 螢光粉摻雜Tb <sup>3+</sup> 後放光特性與文獻之比較.....	113
表9 (Ce <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> )SF 螢光體色度坐標之比較.....	114
表10 (Ce <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 螢光體色度坐標之比較.....	115
表11 摻雜Ce <sup>3+</sup> 螢光粉淬滅溫度之比較.....	131
表12 摻雜Tb <sup>3+</sup> 螢光粉淬滅溫度之比較.....	132
表13 本研究螢光體發光特性與量子效率之比較.....	135



## 圖 目 錄

圖 1-1 白光 LED 製作示意圖.....	3
圖 1-1 敏化劑與活化劑能量轉移示意圖.....	6
圖 1-3 活化劑離子基態與激發態組態示意圖.....	7
圖 1-4 電子躍遷過程之呼吸模型.....	9
圖 1-2 Stokes Shift 示意圖.....	10
圖 1-6 自由態三價鑭系離子的 $4f^n$ 能階示意圖.....	13
圖 1-7 晶場與自旋-軌域對 $Ce^{3+}$ 能階分裂效應示意圖.....	14
圖 1-8 $Tb^{3+}$ 能階分裂示意圖.....	15
圖 1-9 結晶場效應對 $Mn^{2+}$ 能階分裂示意圖.....	16
圖 1-10 $d^5$ 電子組態的 Tanabe-Sugano diagram.....	17
圖 1-11 共價性及結晶場效應造成 $d$ 軌域能階分裂示意圖.....	19
圖 1-12 敏化劑 S 與活化中心 A 之間能量轉移示意圖.....	22
圖 1-13 C.I.E. 色度座標.....	26
圖 2-1 $La_3OF_3S_2$ 晶體結構示意圖.....	32
圖 2-2 $La_3OF_3S_2$ 之 $La^{3+}$ 配位環境示意圖.....	32
圖 2-3 CeSF 晶體結構示意圖.....	34
圖 2-4 CeSF 之 $Ce^{3+}$ 配位環境示意圖.....	34
圖 2-5 $Ce_2AF_4S_2$ ( $A=Ca, Sr$ ) 晶體結構示意圖.....	36
圖 2-6 $Ce_2AF_4S_2$ ( $A=Ca, Sr$ ) 配位環境示意圖.....	36
圖 4-1 不同燒結溫度所製備 $La_3OF_3S_2$ 之 X 光繞射圖譜之比較.....	47
圖 4-2 Miller Index 標定 $La_3OF_3S_2$ X 光繞射圖譜.....	47
圖 4-3 含不同 $Ce^{3+}$ 濃度 $(La_{1-x}Ce_x)_3OF_3S_2$ X 光繞射圖譜之比較.....	48
圖 4-4 $(La_{1-x}Ce_x)_3OF_3S_2$ 晶格常數/體積與 $Ce^{3+}$ 濃度之關係.....	50
圖 4-5 不同濃度 $Mn^{2+}$ 摻雜 $(La_{1-x}Mn_xNa_x)_3OF_3S_2$ 之 X 光繞射圖譜比較.....	51
圖 4-6 $(La_{1-x}Mn_xNa_x)_3OF_3S_2$ 晶格常數/體積與 $Mn^{2+}$ 濃度之關係.....	52
圖 4-7 不同燒結溫度所製備 CeSF 之 X 光繞射圖譜之比較.....	53
圖 4-8 Miller Index 標定 CeSF 之 X 光繞射圖譜.....	54
圖 4-9 含不同 $Gd^{3+}$ 濃度 $(Ce_{1-x}Gd_x)SF$ 之 X 光繞射圖譜比較.....	55
圖 4-10 $Ce_{1-x}Gd_xSF$ 晶格常數/體積與 $Gd^{3+}$ 濃度之關係.....	56
圖 4-11 含不同 $Tb^{3+}$ 濃度 $(Ce_{1-x}Tb_x)SF$ X 光繞射圖譜之比較.....	57
圖 4-12 最高摻雜濃度 $Ce_{0.9}Tb_{0.1}SF$ 與雜相來源之 X 光繞射圖譜比較.....	58
圖 4-13 $Ce_{1-x}Tb_xSF$ 晶格常數/體積與 $Tb^{3+}$ 濃度之關係.....	59
圖 4-14 含不同 $Mn^{2+}$ 濃度 $(Ce_{1-x}Mn_x)SF_{1-x}$ X 光繞射圖譜比較.....	60
圖 4-15 $Ce_{1-x}Mn_xSF_{1-x}$ 晶格常數/體積與 $Mn^{2+}$ 濃度之關係.....	61
圖 4-16 含不同 $Y^{3+}$ 濃度 $(Ce_{1-x}Y_x)SF$ X 光繞射圖譜之比較.....	62
圖 4-17 $Ce_{1-x}Y_xSF$ 晶格常數/體積與 $Y^{3+}$ 濃度之關係.....	63

圖 4-18 於不同溫度所製備 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ X光繞射圖譜之比較.....	64
圖 4-19 Miller Index 標定 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之 X 光繞射圖譜.....	65
圖 4-20 不同濃度 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之X光繞射圖譜比較.....	66
圖 4-21 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 晶格常數/體積與 $\text{Tb}^{3+}$ 濃度之關係.....	67
圖 4-22 不同濃度 $\text{Ce}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 之X光繞射圖譜比較.....	68
圖 4-23 $\text{Ce}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_4\text{S}_2$ 晶格常數/體積與 $\text{Mn}^{2+}$ 濃度之關係.....	69
圖 4-24 不同合成條件所製備 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之 X 光繞射圖譜之比較.....	71
圖 4-25 Miller Index 標定 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ X 光繞射圖譜.....	71
圖 4-26 含不同 $\text{Y}^{3+}$ 濃度 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之 X 光繞射圖譜比較.....	72
圖 4-27 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 晶格常數/體積與 $\text{Y}^{3+}$ 濃度之關係.....	74
圖 4-28 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 之 SEM 影像.....	75
圖 4-29 CeSF 之 SEM 影像.....	76
圖 4-30 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之 SEM 影像.....	77
圖 4-31 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之 SEM 影像.....	78
圖 4-32 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 激發與放射光譜.....	80
圖 4-33 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 螢光粉發光強度與 $\text{Ce}^{3+}$ 濃度之關係.....	80
圖 4-34 $(\text{La}_{0.94}\text{Ce}_{0.6})_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 放射光譜之解析.....	81
圖 4-35 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 與 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 漫反射光譜之比較.....	82
圖 4-36 CeSF 激發與放光光譜.....	83
圖 4-37 CeSF激發與放射光譜隨著時間的變化.....	84
圖 4-38 CeSF放射光譜之解析.....	85
圖 4-39 CeSF 漫反射光譜.....	86
圖 4-40 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{SF}$ 激發與放光光譜.....	87
圖 4-41 不同 $\text{Y}^{3+}$ 濃度攪雜的 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)\text{SF}$ 激發與放光光譜.....	89
圖 4-42 掺雜 $\text{Y}^{3+}$ 的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{SF}$ 之能階示意圖.....	90
圖 4-43 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 激發與放射光譜以及放光強度隨時間的變化.....	91
圖 4-44 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之放射光譜解析.....	92
圖 4-45 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 漫反射光譜.....	93
圖 4-46 不同合成條件所得 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之放射光譜.....	94
圖 4-47 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 激發與放光光譜.....	95
圖 4-48 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 放射光譜之解析.....	96
圖 4-49 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 與 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 漫反射光譜.....	97
圖 4-50 合成螢光粉與商品 YAG 色度座標之比較.....	99
圖 4-51 合成螢光粉與摻雜 $\text{Y}^{3+}$ 離子後色度座標之比較.....	100
圖 4-52 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 與 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Mn}^{2+}, \text{Na}^+$ 漫反射光譜之比較.....	102
圖 4-53 CeSF與CeSF: $\text{Mn}^{2+}$ 漫反射光譜之比較.....	103
圖 4-54 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 與 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Mn}^{2+}$ 漫反射光譜之比較.....	104
圖 4-55 摻雜 $\text{Mn}^{2+}$ 離子色度座標之比較.....	106

圖 4-56 Ce <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> SF 激發與放射光譜.....	108
圖 4-57 Ce <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> SF 發光強度與 Tb <sup>3+</sup> 濃度之關係.....	108
圖 4-58 CeSF 與 CeSF:Tb <sup>3+</sup> 漫反射光譜之比較.....	109
圖 4-59 (Ce <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 激發與放射光譜.....	110
圖 4-60 (Ce <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 發光強度與 Tb <sup>3+</sup> 濃度之關係.....	111
圖 4-61 Ce <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 與 Ce <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> :Tb <sup>3+</sup> 漫反射光譜之比較.....	112
圖 4-62 Ce <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> SF 色度座標之變化趨勢.....	114
圖 4-63 (Ce <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 色度座標之變化趨勢.....	115
圖 4-64 (La <sub>0.94</sub> Ce <sub>0.06</sub> ) <sub>3</sub> OF <sub>3</sub> S <sub>2</sub> 热消光光譜.....	117
圖 4-65 (La <sub>0.94</sub> Ce <sub>0.06</sub> ) <sub>3</sub> OF <sub>3</sub> S <sub>2</sub> 發光強度、最佳放光波長與溫度之關係.....	117
圖 4-66 (La <sub>0.94</sub> Ce <sub>0.06</sub> ) <sub>3</sub> OF <sub>3</sub> S <sub>2</sub> 的 ln[(I <sub>0</sub> /I)-1] 與 1/T 之關聯.....	118
圖 4-67 CeSF 热消光光譜.....	119
圖 4-68 Ce <sub>0.85</sub> Y <sub>0.15</sub> SF 热消光光譜.....	120
圖 4-69 Ce <sub>0.94</sub> Tb <sub>0.06</sub> SF 热消光光譜.....	120
圖 4-70 CeSF 與 CeSF:Ln <sup>3+</sup> (Ln = Y <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ) 發光強度、最佳放光波長與溫度之關係.....	121
圖 4-71 CeSF 與 CeSF:Ln <sup>3+</sup> (Ln = Y <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> ) 之 ln[(I <sub>0</sub> /I)-1] 與 1/T 之關聯.....	122
圖 4-72 Ce <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 热消光光譜.....	123
圖 4-73 (Ce <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> ) <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 热消光光譜.....	124
圖 4-74 Ce <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 與 (Ce <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> ) <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 發光強度、最佳放光波長與溫度之關係.....	125
圖 4-75 Ce <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 與 (Ce <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> ) <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 之 ln[(I <sub>0</sub> /I)-1] 與 1/T 之關聯.....	126
圖 4-76 Ce <sub>2</sub> SrF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 热消光光譜.....	127
圖 4-77 (Ce <sub>0.98</sub> Y <sub>0.02</sub> ) <sub>2</sub> SrF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 热消光光譜.....	127
圖 4-78 (Ce <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> ) <sub>2</sub> SrF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 热消光光譜.....	128
圖 4-79 Ce <sub>2</sub> SrF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 與 Ce <sub>2</sub> SrF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> 發光強度、最佳放光波長與溫度之關係.....	129
圖 4-80 Ce <sub>2</sub> SrF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> 與 Ce <sub>2</sub> SrF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> 之 ln[(I <sub>0</sub> /I)-1] 與 1/T 之關聯.....	130
圖 4-81 摻雜 Ce <sup>3+</sup> 螢光粉發光強度與溫度關係圖.....	131
圖 4-82 摻雜 Tb <sup>3+</sup> 螢光粉發光強度與溫度關係圖.....	132
圖 4-83 Ce <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> :Tb <sup>3+</sup> (green-yellow) 與 BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sup>2+</sup> (blue) 搭配 365 nm chip 之電致發光光譜.....	134

# 第一章 緒論

## 1-1 研究動機

由於科技的進步，發光材料被廣泛地應用於人類的生活中，包括從早期的日光燈、霓虹燈等照明設備，一直到現在備受矚目的電子顯示器。而顯示器的種類繁多，有陰極射線管顯示器(CRT)、液晶顯示器(LCD)、電漿顯示器(PDP)、有機發光二極體顯示器(OLED)以及發光二極體(LED)等十多種不同的形式。從白光發光二極體問世以來，就不斷的被研究開發，由於白光的應用廣泛，例如機車尾燈、汽車頭燈、路燈、電腦指示燈、手電筒、LED背光源等，涉及生活中各個層面，被視為未來最有發展潛力的照明光源。白光LED與市面上的白熾鎢絲燈泡及日光燈相比，具有體積小、反應速度快、低耗電量、元件壽命長、光指向性強、低熱輻射、高發光效率、可平面封裝、耐震以及無汞污染等優點，且近年來成功發展出高功率與高亮度LED，被視為下世代照明光源的主流。

1907 年美國無線電工程師Henry Joseph Round在 SiC 半導體材料中觀察到電致發光的現象，之後俄國人O. W. Losseve將電流注入此材料中而產生藍光，被認為是LED始祖。 1970 年代第一顆商用LED出現，為J. I. Pankove 所製作的橘光LED以及美國GE、Monsanto 與IBM 的聯合實驗室成功開發出第一顆磷砷化鎵(GaAsP)的紅光

LED，其後各國的科學家都陸續進行各種發光半導體的研究，然而 1970~1980 年代開發出來的二元及三元LED因亮度偏低，且發光區域集中在紅、黃、橙、綠等光，因此僅作為指示燈、數字顯示等用途，為傳統LED時代。1991 年HP與東芝合作開發出以磷化鋁鎵銦(InGaAlP)為材料的LED，可發出高亮度紅光與琥珀色光，被歸類為高亮度LED，此後LED產業開始朝向高亮度發展。因高亮度LED的應用廣泛，包括面板背光源、戶外顯示器、車用照明、室內外照明及交通號誌等。由於磷化鋁鎵銦其四元組成元素的特性，包括磷化鎵、磷化砷鎵、甚至磷化鋁鎵銦皆為紅、黃、橘、綠光，而無法得到藍、紫光，因此一直無法使LED達到全彩化。直到 1993 年日亞化學(Nichia Chemicals) 的中村修二博士成功開發出以氮化鎵銦 (InGaN) 為材質的藍光LED，配合MOCVD的磊晶技術可製成高亮度的純綠及藍光 LED，成為全球第一個能夠商業化量產的藍光LED產品。隨後 1996 年又發表以氮化物(GaN)系列的藍光LED(波長 460~470 nm)，與鈰鉺鋁石榴石 (yttrium aluminum garnet ; YAG:Ce<sup>3+</sup>)的黃光螢光粉(發光波長為 550 nm)搭配而得白光發光二極體<sup>[1]</sup>，此經混光作用而得的白光光源，成為全球照明市場最矚目的新興光源。

圖 1-1<sup>[2]</sup>顯示目前白光LED的製作方式主要有以下四種：

- (1) 整合紅、綠、藍三LED晶片取得白光。
- (2) 藍光LED晶片與黃光螢光粉搭配以產生白光。
- (3) 藍光LED晶片與紅、綠螢光粉搭配以產生白光。
- (4) 紫外光LED晶片與三原色螢光粉搭配以產生白光。

其中，利用紫外光晶片搭配三原色螢光粉所得到的光譜範圍廣、演色性佳等優點，是目前較具發展潛力的白光光源。

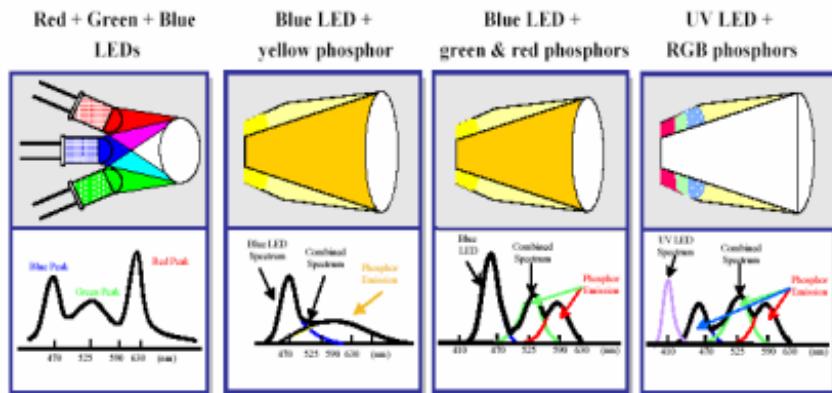


圖 1-1 白光 LED 製作示意圖<sup>[2]</sup>

目前以藍光晶片激發黃光螢光粉以獲得白光相關的技術具有專利限制，例如：日亞化學公司的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce)螢光粉和歐斯朗(Osram)公司的 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (TAG:Ce)。因此開發新穎組成藍光激發螢光粉或紫外光激發螢光粉，以迴避國外專利限制且可應用在LED進行光轉換的螢光材料為當前首要目標。

本論文研究動機為尋找目前尚未被國內外專利涵蓋的LED螢光材料及組成配方，並對不同的稀土離子、過渡元素發光特性進行探

討。我們在設計螢光粉時需考慮主體與活化離子，為得到激發波長較長之螢光體，而挑選主體為共價性較強之氟硫氧化物與氟硫化物，並搭配可激發寬帶的稀土離子作為活化劑，為本研究的重點。由於常用的活化離子很多，而以稀土離子作為發光中心可大致分為  $f \rightarrow f$  與  $f \rightarrow d$  兩種躍遷：(1)  $f \rightarrow f$  跃遷受到外層  $5s$  與  $5p$  軌域的遮蔽，其激發波長與發光波長的變化較小；(2)  $f \rightarrow d$  跃遷受晶場影響大，其激發波長與發光波長呈現明顯變化。而本研究除了摻雜發光特性具明顯變化之  $\text{Ce}^{3+}$  的  $f \rightarrow d$  跃遷外，亦探討摻雜發光特性較不受主體影響之  $\text{Tb}^{3+}$  的  $f \rightarrow f$  跃遷，並搭配主體設計之規則以篩選主體，希望能得到寬帶激發的新穎螢光材料。而寬帶激發具有多波段選擇之特性，利用價值較高，故為本研究之方向。

## 1-2 研究背景

### 1-2-1 螢光體發光原理

螢光材料泛指在接受紫外光、X光或電子等高能粒子照射後，材料內部發生能量的吸收、轉換與緩解過程，最後以光輻射的方式輸出能量。而激發螢光體的激發源有很多種，如：紫外光、陰極射線、電壓、熱、摩擦、化學、X光，本研究著重於光致發光材料發光原理的探討。

螢光粉主要由主體(Host)與活化劑(activator)組成，有時還需要敏化劑(sensitizer)作為能量傳遞的媒介，化學式通常以H: A或H: S, A來表示。主體在光的激發過程中傳送能量，活化劑則激發活化主晶格，吸收激發光後產生可見光輻射，故活化劑是扮演發光中心的角色。而添加敏化劑是為了能夠更有效地吸收激發的能量，並將能量傳遞給活化劑，以達到提升放光效率的效果。此外還可再加入助激活劑(coactivator)作為電荷補償劑，而提升放光強度。

下圖為敏化劑將吸收的部分能量轉移給活化劑，活化劑被激發後放光的機制示意圖：

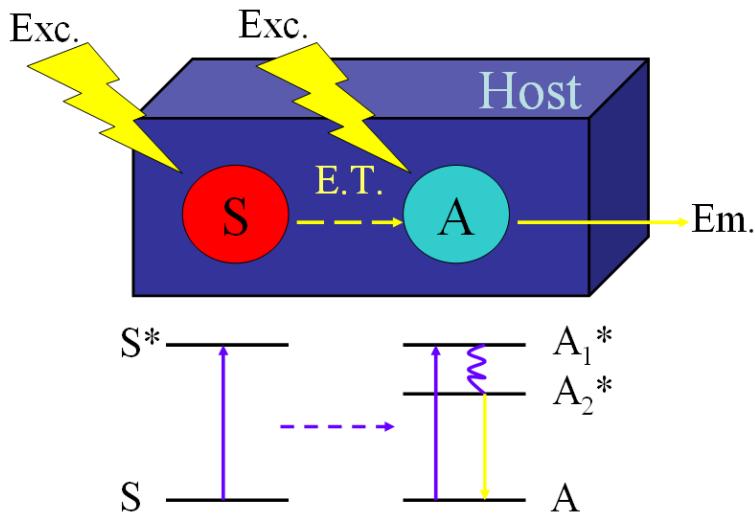


圖 1-1 螢光體中敏化劑與活化劑能量轉移示意圖<sup>[3]</sup>

若以能階(energy level)及電子躍遷(electronic transition)的觀點來解釋螢光體的發光過程。當活化劑離子吸收外部光源的能量後，位於基態的電子躍遷至激發態，這時若直接由這能態迅速緩解至激發態中的最低振動能態，再以放光形式回到基態，就稱為螢光(fluorescence)；若是經由系統間跨越(intersystem crossing)轉移至電子自旋三重態的能態，再緩解至最低振動能態，然後以放光的形式釋放能量回至基態，則稱為磷光(phosphorescence)，兩者皆屬於自發性的發光。基本上，電子的躍遷具有某些特性，這些特性稱為選擇律(selection rule)，若在基態與激發態間的躍遷具有這些特性，則此躍遷稱為允許的(allowed)；反之則稱為禁止的(forbidden)。

根據自旋選擇律(spin selection rule)和Laporte's rule，躍遷僅於相同自旋多重態S(spin multiplicity)之間發生，即總自旋量子數不變( $\Delta S=0$ )，和不同的反轉對稱(Inverse symmetry)即 $g \rightarrow u$ 或 $u \rightarrow g$ ，例如

$s \rightarrow p$ 、 $p \rightarrow d$ 或 $d \rightarrow f$  軌域之間的躍遷為允許的；而 $d \rightarrow d$ 或 $f \rightarrow f$  軌域之間的躍遷為禁止的。螢光因為遵守選擇律，電子能量的轉移不涉及電子自旋態的改變( $\Delta S = 0$ )，發生的機率較高、發光強度較強、衰減期也較短暫(約 $10^{-9}$ - $10^{-3}$ 秒)；而磷光因牽涉到多重態的電子能量轉移，不遵守選擇律，發生的機率較低、衰減期較長(約 $10^{-3}$ -10秒)。

螢光粉的活化劑為稀土離子(rare earth ions)和過渡金屬離子(transition metal ions)，造成放射光譜呈現線狀或是寬帶狀，其放光機制可藉由圖 1-3<sup>[4]</sup>組態座標圖(configurational coordinate diagram)的觀念加以解釋。圖 1-3<sup>[4]</sup>中，橫座標為晶格中陽離子與陰離子團間的平衡距離( $r$ )，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  $E = \frac{1}{2}kr^2$  來描述，其中k為力常數，而r為位移。

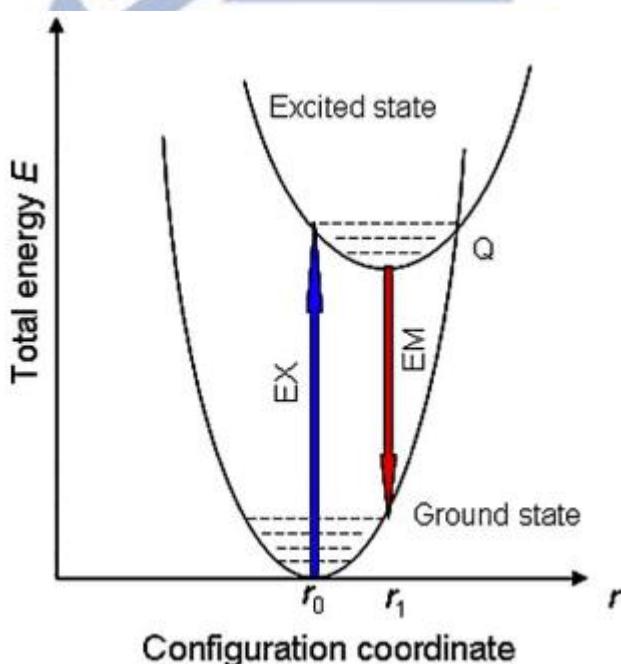


圖 1-3 活化劑離子基態與激發態組態示意圖<sup>[4]</sup>

當活化劑吸收外部光源的能量後，被激發到激發態而導致活化劑離子附近的晶格發生膨脹。激發跟放光的過程在圖 1-3<sup>[4]</sup> 中以垂直箭頭表示，是代表活化劑的原子核在這些過程中仍然停留在大約相同的位置。而根據 Franck-Condon 原理，由於原子核的重量是電子的  $10^3\text{-}10^5$  倍，電子的移動速度遠比原子核快很多，電子的振動頻率也較原子核快，因此在電子由基態躍升至激發態時，可以假設晶體中原子核間的相對位置( $r$ )和振動頻率大約不變。而躍遷產生時，以基態的電子發生機率最高，如圖中的 $r_0$ 位置處。以 $\Delta r = r_1 - r_0$  來表示電子與發光中心之振動交互作用的程度；當該躍遷的 $\Delta r = 0$ 時，由於無振動過程牽涉其中，其電子與發光中心振動偶合極弱(vibronic coupling)，稱之為零點躍遷(zero-transition)或非聲子躍遷(non-phonon transition)，此一情況所展現的吸收或放射光譜的波峰皆為陡峭的波峰(sharp peak)。

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偶合(vibronic-coupling)，使得 $\Delta r$ 不等於零，造成激發態的化學鍵長與基態的化學鍵長不同，因基態能階不再與激發態能階平行，會產生一明顯的距離改變( $\Delta r \neq 0$ )，此時所展現的光譜為寬帶(broad band)。當 $\Delta r \gg 0$ 時，電子遷移與聲子(phonon)或晶格振動偶合作用最強，而螢光體放光的過程中通常會伴隨一些非輻射或熱緩解的行為在內，使得吸收與放射的能量有所差

異，兩者相對應的波長位置當然也產生明顯的位移而有差距存在，這個差距即稱之為Stokes shift。另外，當螢光體的溫度超過一定值時，振動能有足夠的能量去激發活化劑的電子到激發態的Q點，然後經由振動耗損能量而回到基態，造成激發能量耗損於晶格中且不貢獻於發光，此現象稱之為溫度淬滅效應<sup>[4]</sup>。

在圖 1-4<sup>[5]</sup> 中，同樣以模型解釋電子躍遷過程。當電子處於基態時，中心陽離子與周圍陰離子皆處於一平衡狀態，受外加能量激發時，陽離子運動軌域變大，此時周圍的陰離子依然保持不動。接著經由晶格緩解，陰離子移動至另一平衡位置，而後經由放光過程之輻射緩解回至基態時，陽離子軌域回復原本大小，陰離子再收縮回至基態之平衡位置。因此在電子吸收能量與放射能量時，會有兩次的晶格緩解而發射聲子，即以熱振動的方式失去能量，導致放射的能量比吸收的能量低，此即為史托克位移(Stokes shift)產生之原因。

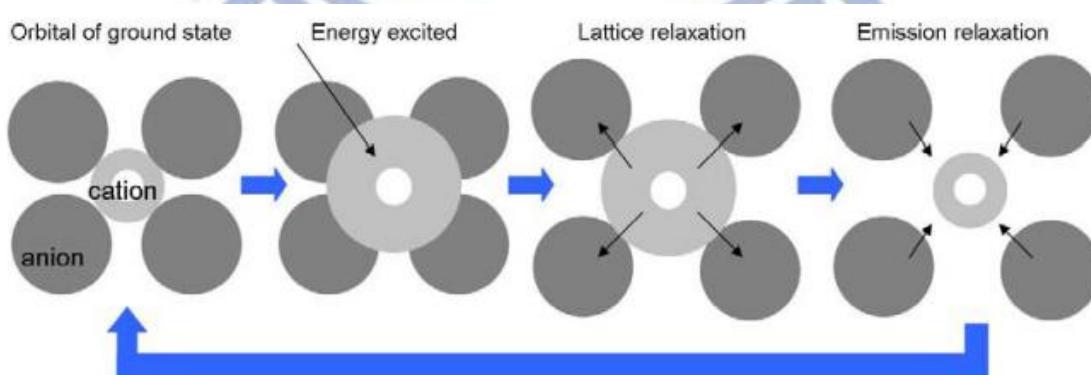


圖 1-4 電子躍遷過程之呼吸模型<sup>[5]</sup>

Stokes shift 可以由下方程式表示：

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

其中  $S$  為 Huang-Rhys 偶合常數，通常為一整數，代表電子-晶格振動偶合之積分因子； $\nu$  為兩振動能階間的能量差； $\hbar$  為普朗克常數。當  $S < 1$  時稱之為弱偶合，也就是電子與聲子的作用弱； $1 < S < 5$  時，稱為中度偶合； $S > 5$  時則為強度偶合，表示電子與聲子的作用強。由於 Stokes shift 與  $(\Delta r)^2$  成正比，因此  $\Delta r$  越大，Stokes shift 也越大，在光譜上所顯示的放射峰也就越寬廣。

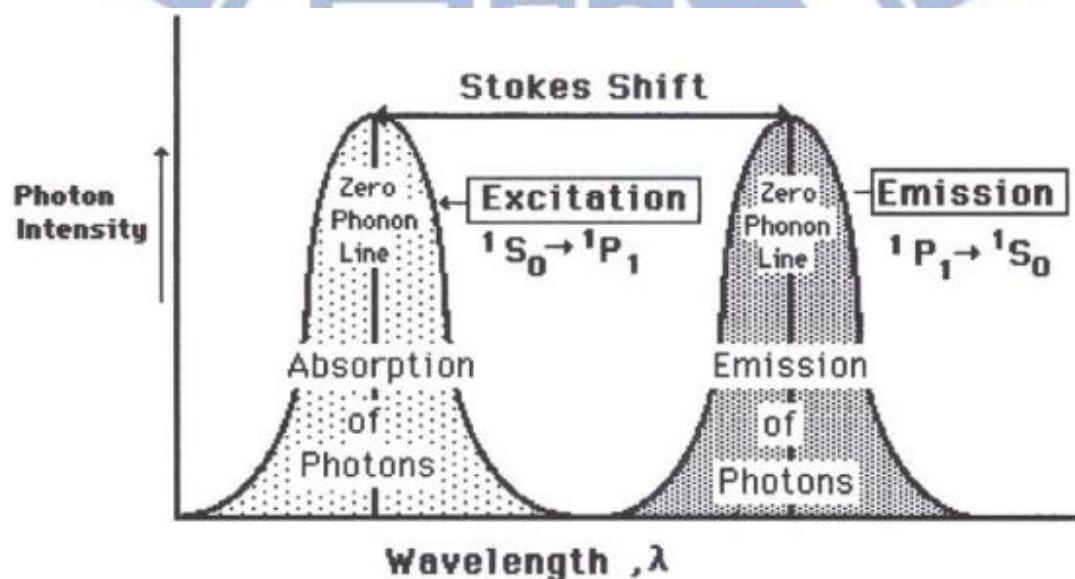


圖 1-2 Stokes Shift 示意圖<sup>[6]</sup>

## 1-2-2 稀土離子能階

稀土元素(rare-earth elements)包含元素周期表中從鑭(Lanthanum; La)到鐿(Lutetium; Lu)的15個鑭系元素及同族(III B)的钪(Scandium; Sc)和鈇(Yttrium; Y)，總共17個元素。由於稀土元素的最外兩層軌域( $5d6s$ )電子組態相同，在化學反應中容易在 $4f$ 、 $5d$ 或 $6s$ 軌域中失去3個電子而成+3價態離子。根據Hund's rule，在同一殼層中的電子若為全填滿、半填滿或全空時，電子雲的分布呈球型，此時的原子或離子比較穩定。因此在三價稀土離子中， $Y^{3+}$  ( $4f^0$ )、 $La^{3+}$  ( $4f^0$ )、 $Gd^{3+}$  ( $4f^7$ )和 $Lu^{3+}$  ( $4f^{14}$ )比較穩定，激發能階均較高，在可見光區沒有發射和吸收躍遷，而具有很強傳遞輻射能量能力，故適合做為發光材料的主體元素。

稀土元素具有未填滿的 $4f\ 5d$ 電子組態，可以 $[Xe]4f^n5d^m6s^2$  ( $n = 1 \sim 14$ ,  $m = 0$  或  $1$ )通式表示，其表現豐富的可躍遷的電子能階和長壽命的激發態能階( $10^{-2} \sim 10^{-6}$ 秒)，可能的能階躍遷多達20萬種，因此可以產生紫外-可見-紅外光譜範圍內的躍遷吸收和放射，具有作為各種發光材料的活化劑之潛力。

所有正三價態鑭系離子其電子組態通式為  $[Xe]4f^n5s^25p^6$  ( $n = 1 \sim 14$ )，除 $La^{3+}$  和 $Lu^{3+}$  ( $4f$ 殼層為全空和全滿)外，其它鑭系元素的 $4f$ 電子可以在 $4f$ 及 $5d6s6p$ 各軌道之間分布。但能階之間的躍遷會受到光譜選擇律的限制，且有些能階的能量很高而超出紫外光的範圍，所以

在近紫外到近紅外光學範圍內，能觀測到的譜線所對應的能階數仍有一定的限制。

此外， $4f$  電子受到外層  $5s^25p^6$  軌域上電子的屏蔽作用(shielding effect)，故晶場作用對鑭系離子  $4f^n$  電子的影響相當地小，產生的能階分裂(splitting)僅幾百個波數，因此晶體中鑭系元素離子的光譜和自由離子的光譜都是線狀光譜，其發射特性與主體結構無關。然而部份稀土離子的  $5d$  電子因處於外層，易受晶場作用而產生能階分裂，例如  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$  等離子由於  $5d - 4f$  躍遷( $\Delta l = 1$ ，在光譜選擇律是允許的躍遷)，其光譜呈現寬帶放射，且強度也較高(參考圖 1-6<sup>[3,8]</sup>)。這類離子因結晶場以及晶體中格位的對稱性對於其能階會產生影響，而可能造成發光離子基態(ground state)與激發態(excited state)能階的分裂，另外還有光譜選擇律的限制，而影響到放射光譜的強度以及分裂，且最終影響到放光波長與色度<sup>[7]</sup>。

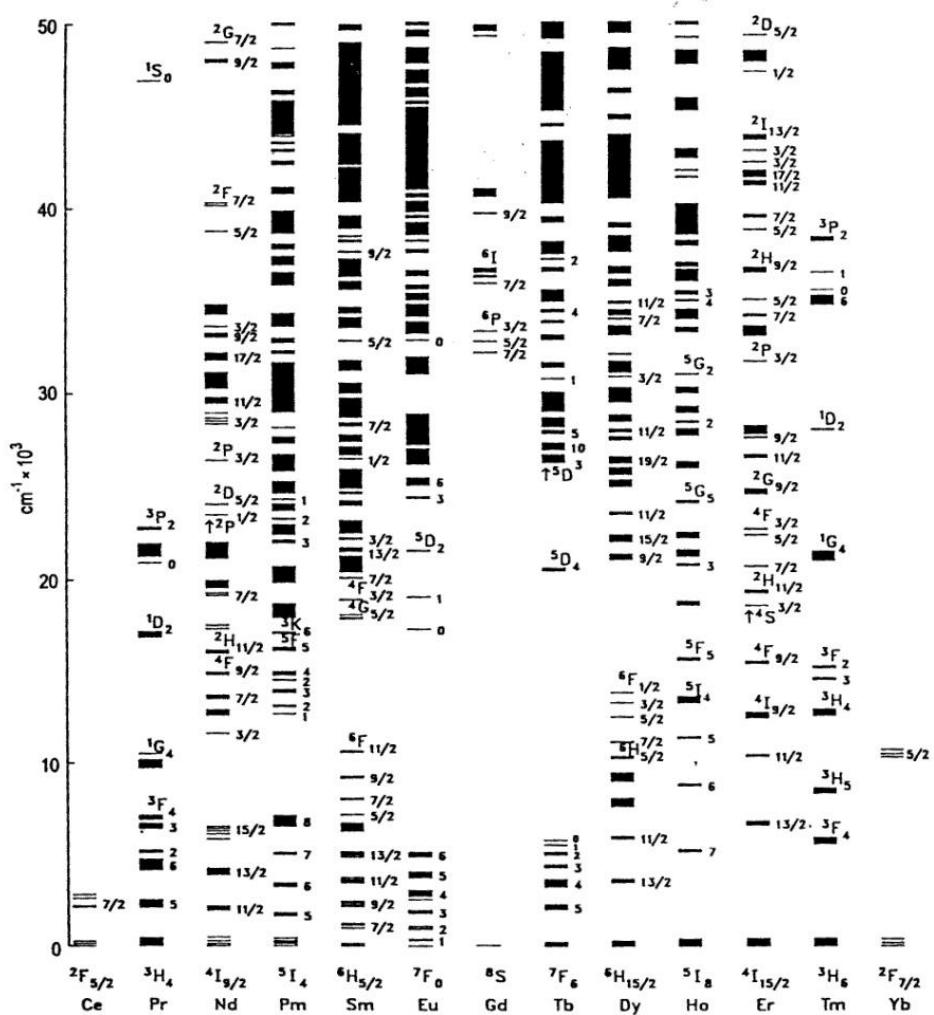


圖 1-6 自由態三價鑭系離子的  $4f^n$  能階示意圖<sup>[8]</sup>

在了解相關基礎理論後，以下將逐步介紹幾種在本研究中所探討的稀土離子( $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ )及過渡元素( $Mn^{2+}$ ):

(1)  $\text{Ce}^{3+}$ ( [Xe]4f<sup>1</sup>) :

$\text{Ce}^{3+}$ 的4f<sup>1</sup>電子基態能階在自旋軌道偶合的作用下，分裂成 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 二個能階，差距約 $2000\text{ cm}^{-1}$ 。最鄰近的激發態為5d能階，易受到結晶場的影響分裂為2~5個能階，而激發態的電子可能緩解到兩種基態，所以會產生兩個放射的寬帶（圖1-7）<sup>[3]</sup>，故 $\text{Ce}^{3+}$ 放光具有典型雙峰特徵，且發射的波長一般位於紫外光和藍光區域。但在鈇鋁石榴石 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 中 $\text{Ce}^{3+}$ 因受結晶場影響(crystal field effect)，使得放射波長位於綠光及紅光區域。而在 $\text{CaS: Ce}^{3+}$ 中 $\text{Ce}^{3+}$ 受到共價效應(covalency effect)影響而發紅光。此乃因 $\text{Ce}^{3+}$ 的5d電子處於外層，使其發光受主體環境的影響十分明顯，因此在不同主體中而有不同的放光波長。特別的是， $\text{Ce}^{3+}$ 有一個寬而強的4f—5d吸收帶，不僅可有效地吸收能量使本身發光，還可將能量傳遞給其它離子而起敏化作用。另外，因4f—5d間的能階躍遷遵守選擇律，所以 $\text{Ce}^{3+}$ 的5d激發態的平均壽命很短，在 $10^{-7}\sim 10^{-8}\text{ s}$ 之間，而適合用作超短餘輝發光材料。

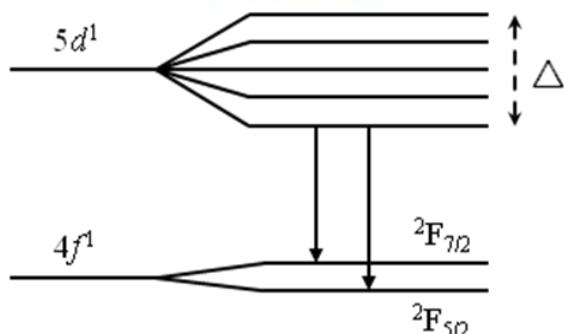


圖 1-7 晶場與自旋-軌域對 $\text{Ce}^{3+}$ 能階分裂效應示意圖<sup>[3]</sup>

(2)  $\text{Tb}^{3+}$ ( $[\text{Xe}]4f^8$ ) :

$\text{Tb}^{3+}$  的  $4f$  裂層具有 8 個電子，根據 Russell-Saunders Coupling(或稱 L-S coupling)<sup>[5]</sup>，其基態能階在自旋軌道偶合的作用下，分裂成七重態，而放光主要來自於第一激發態  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=0\sim6$ ) 的電子躍遷，波長範圍為  $460\sim660\text{ nm}$ (綠光區)。但也有  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  較高能量的藍光和紫外範圍的放射(圖 1-8<sup>[7]</sup>)。由於  $\text{Tb}^{3+}$  和大多數的三價稀土離子一樣，在吸收外界的能量後，電子從基態躍遷至激發態為  $f-f$  能級躍遷( $f-f$  transition)，屬於  $4f$  內部殼層發生的躍遷機制，在受到外層電子( $5s^25p^6$ )的遮蔽下，產生的光譜不受主體環境影響、對於激發能量的吸收小、放光較弱、半衰期長( $>1\text{ ms}$ )，且光譜為線狀光譜。

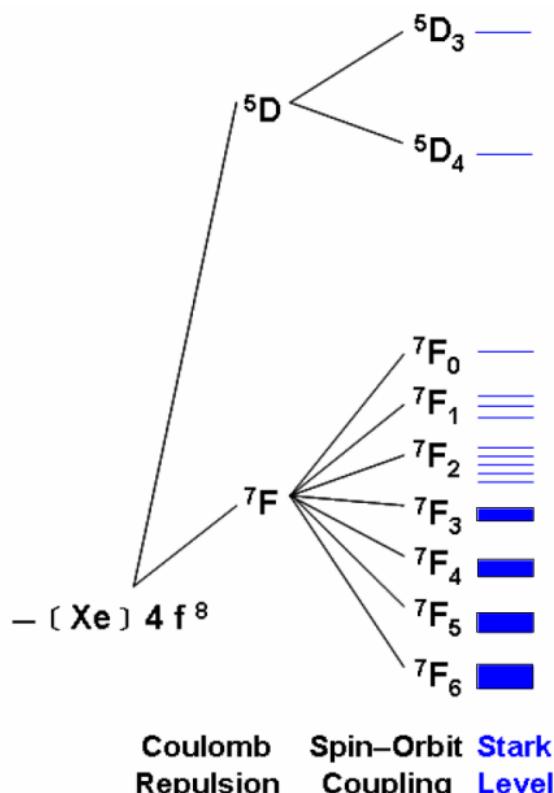


圖 1-8  $\text{Tb}^{3+}$  能階分裂示意圖<sup>[7]</sup>

(3)  $\text{Mn}^{2+}$  ( $[\text{Ar}]3d^5$ )<sup>[5,9,10]</sup>:

$\text{Mn}^{2+}$  於  $d$  軌域外層具有 5 個電子，由於  $d$  軌域價電子在空間中三個方向的分佈不一，若周圍環境的配位方式不同(常見配位數為 4 或 6)，就會使原本相同能階的五個  $d$  軌域分裂成兩組不同的軌域，

圖 1-9 即為軌域與能階關係圖。

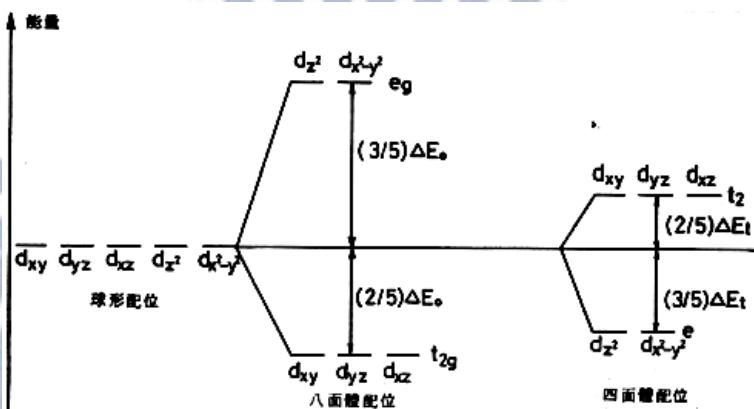


圖 1-9 結晶場效應對  $\text{Mn}^{2+}$  能階分裂示意圖<sup>[9]</sup>

$\text{Mn}^{2+}$  的電子基態能階為  ${}^6\text{A}_1$ ，其能階因受到強自旋軌域偶合的影響，而分裂成多個光譜項，如圖1-10。在受到外界能量的激發下，電子從基態躍遷至激發態為  $d-d$  能級躍遷( $d-d$  transition)，屬於外殼層發生的躍遷機制，故易受晶場作用的影響，放射光譜會產生紅位移或藍位移的變化。且  $d-d$  能級躍遷在光譜選擇律中屬於宇稱及自旋禁制，所以在紫外光或可見光的激發下，其發光訊號很微弱。其放射光譜為一寬帶波形，從  $\text{Mn}^{2+}$  的 Tanabe-Sugano diagram，可看出此寬帶即為  ${}^4\text{T}_1(\text{4G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{6S})$  跃遷。一般來說，若  $\text{Mn}^{2+}$  填在四面體格位中屬於弱結晶場，放射綠光，若  $\text{Mn}^{2+}$  填在八面體格位中（強結晶場），則放

射橘光或紅光。

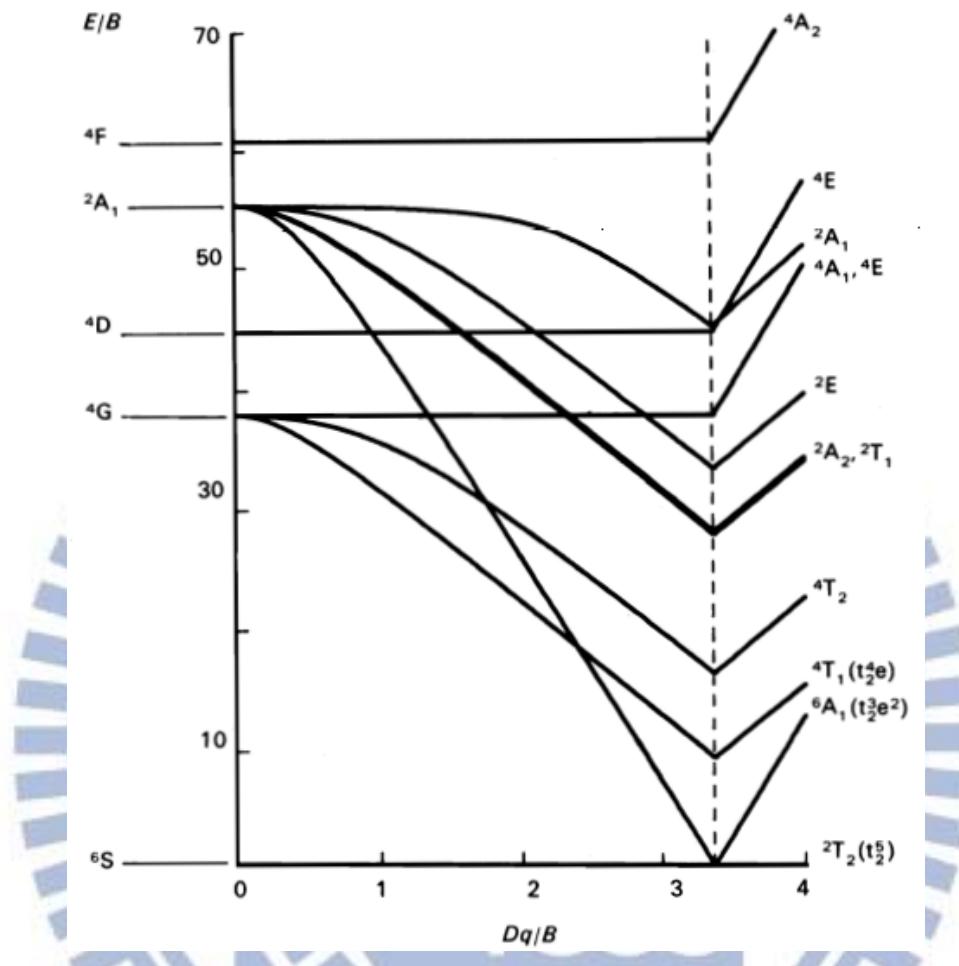
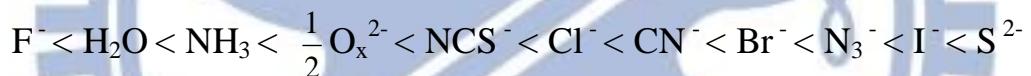


圖 1-10  $d^5$  電子組態的Tanabe-Sugano diagram<sup>[5]</sup>

### 1-2-3 主體晶格效應

在不同主體晶格中，活化劑離子因配位數和結晶場不同，所表現出的發光特性也有所差異。若能夠掌握主體晶格對發光特性的影響因子，就能預測螢光發光材料的性質。在主體晶格中有兩個影響光譜特性的因素：一為主體共價效應(covalency effect)；另一則是主體結晶場效應(crystal field effect)。

主體共價效應就是所謂的電子雲擴散效應 (Nephelauxetic Effect)，即是當陰離子配位基軌域與中心金屬原子鍵結形成分子軌域時，中心金屬原子配位之陰離子種類不同而影響其共價性。在不同能階間，電子躍遷的能量取決於電子間的作用力，當配位陰離子的電負度越小時，因為陰陽離子間的陰電性差異變小，主體晶格具有較高的共價性，而導致電子雲擴張、電子密度更分散於軌域中，電子間排斥減小，使得中心金屬之電子處於更穩定的狀態，所對應的電荷轉移 (charge transfer) 躍遷能量降低。對同一金屬離子，不同配位基對電子雲擴張效應的影響強弱趨勢如下<sup>[11]</sup>：



當共價性增加時，電子雲擴散效應增加，使得不同能階間對應的電子躍遷能量減小，故螢光體的發光波長產生紅位移。

結晶場理論主要是考量靜電作用力，以點電荷模型處理金屬離子於錯合物及晶體化合物中能階分裂之情形。將金屬離子的配位基及周圍環境均視為不具結構、無電子軌域之點電荷，由此建立一靜電場，而主體結晶場理論即在處理此靜電場對於金屬離子d軌域上電子的作用。由於電子帶有負電荷，周圍配位基就其電性而言亦屬於帶負電，因此對於軌域上的電子而言，兩者間的作用力屬於靜電排斥力。由於

$d$ 軌域共分成  $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{xy}$ 、 $d_{x^2-y^2}$  和  $d_z^2$  五種軌域，當電子在  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_z^2$  軌域時會正對配位基，此時所受的靜電排斥力較大，而能階較高；若電子為  $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{xy}$  軌域時，因位於兩配位基之間，受靜電力的影響較小，而能階較低。如此受到  $d$  軌域的影響，總共會分裂成兩種不同的能階。

圖 1-11<sup>[12]</sup> 說明電子雲膨脹效應和主體結晶場效應對於  $4f-5d$  能階躍遷之影響。電子雲擴散效應導致能量降低，而結晶場之作用則導致能階分裂。故考慮  $4f \rightarrow 5d$  之能階躍遷，電子雲擴散效應使發光波長產生紅位移，於結晶場作用  $5d$  能階將產生分裂；而  $f \rightarrow f$  能階躍遷之稀土離子，因  $4f$  裂層受到外層電子的遮蔽，較不受結晶場作用之影響；但  $d \rightarrow d$  能階躍遷之發光離子，結晶場的作用會導致發光波長產生藍位移。

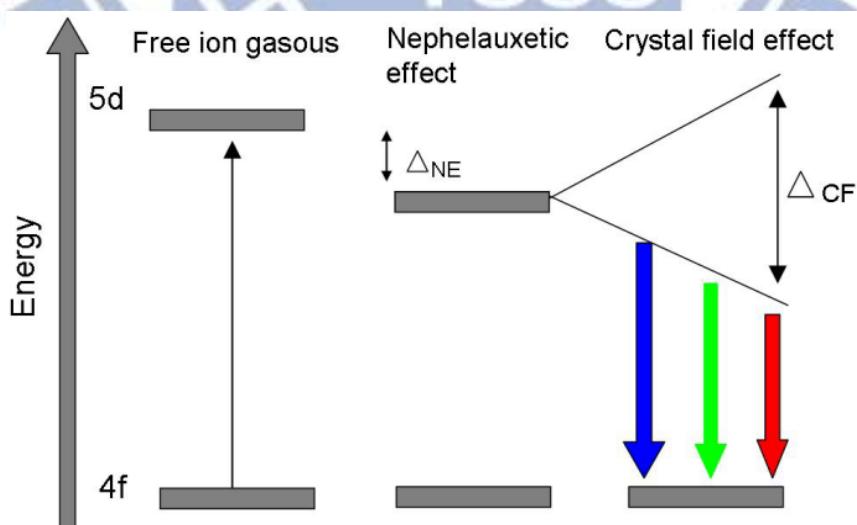


圖 1-11 共價性及結晶場效應造成  $d$  軌域能階分裂示意圖<sup>[12]</sup>

#### 1-2-4 濃度淬滅

一般活化劑(activator)的添加達到適當的比例時，螢光體會得到最高的發光強度，隨後隨著添加量的增加，發光效率將不再提高反而開始下降，此現象稱為濃度淬滅(concentration quenching)<sup>[3]</sup>。發生的原因主要有以下兩種：一為發光中心在發光前產生能量轉移，而能量於活化劑間轉移的機率會隨著活化劑增加而提升，同時能量傳遞至淬滅劑或缺陷中心的機率也隨之增加，使能量以非輻射放光釋出；另一原因為活化劑濃度升高時，活化中心之間的距離變短，使得能量在晶格中持續轉移至其他活化劑離子的機率提高，以非輻射緩解(non-radiative cross-relaxation)形式散失所致。

#### 1-2-5 能量轉移

螢光粉之活化中心之間的能量轉移 (energy transfer)<sup>[13]</sup>機制，主要可分為輻射(radiative)與非輻射(nonradiative)兩大類：

(1) 輻射轉移通常發生於鄰近且共振頻率相同的活化中心，當活化中心  $A_1$  吸收足夠能量，其基態電子被激發到激發態後，緩解並釋放出光子，此光子被鄰近的活化中心  $A_2$  捕捉，轉而激發  $A_2$  的基態電子至激發態，所以輻射能量轉移可視為活化中心之間實質的光子交換(virtual photon exchange)。

(2) 非輻射能量轉移過程中離子間並無帶電粒子轉移發生，其中最常見的機制為共振(resonance)能量轉移。而共振能量轉移的發生必須滿足以下條件：敏化劑與活化劑兩者之激發態與基態能量差相同，即為共振狀態(resonance condition)，以及兩中心之間存在適當的相互作用，例如交換作用(exchange interaction)、輻射再吸收(radiation reabsorption)或多偶極作用(multipolar-multipolar interaction)。

由於此一共振狀態可視為敏化劑的放射光譜與活化劑的吸收光譜之相互重疊。由Dexter之推論可得以下關係式<sup>[14]</sup>：

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

其中，積分部分表示光譜重疊面積； $g_S(E)$  和  $g_A(E)$  分別代表標準化的敏化劑放射譜線與活化劑激發譜線； $H_{SA}$  代表相互作用的哈密爾敦函數(Hamiltonian)；矩陣部分表示起始狀態  $|S^*, A\rangle$  與最終狀態  $\langle S, A^*|$  之間的交互作用； $P_{SA}$  則為能量轉移機率，因此當光譜無重疊時，共振能量轉移的現象也不會存在，如圖 1-12 所示。

### Energy transfer

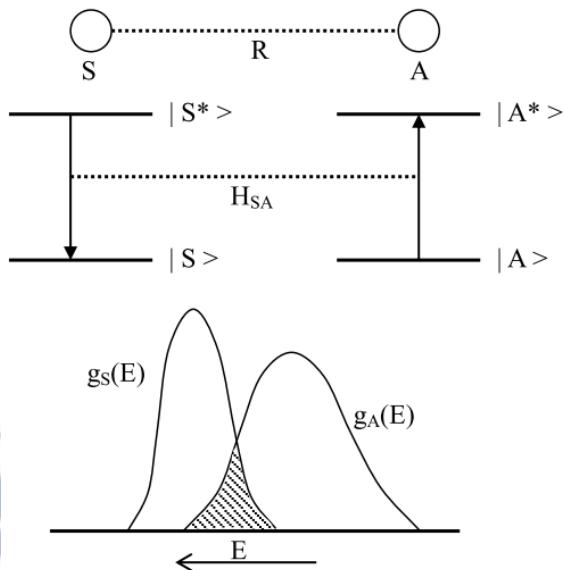


圖 1-12 敏化劑 S 與活化中心 A 之間能量轉移示意圖

當螢光體中的活化劑達到一定的離子濃度，且彼此間的距離夠近而足以發生交互作用，其中之一即為能量轉移。Dexter提出固體材料中的敏化發光(sensitized luminescence)的能量傳遞過程是由以下步驟所組成<sup>[15]</sup>：

- (1) 敏化劑吸收一個光子的能量  $E_0$ ；
- (2) 敏化劑將其在輻射躍遷中可用之電子能量  $E_1$  緩解至周圍晶格，  
 $E_1 < E_0$ ；
- (3)  $E_1$  轉移至活化劑；
- (4) 可被用作活化劑輻射躍遷之電子能量  $E_2$  在活化劑周圍緩解，  
 $E_2 < E_1$ ；或者能量在敏化劑周圍緩解使其回到類似(但不需要完全一樣)原本未被激發前的狀態；

(5) 放出能量為 $E_2$ 的光。

### 1-2-6 固態合成法

在反應燒結中伴隨著化學反應的進行，稱之為固態反應法(solid state reaction)。此法是以金屬氧化物(metal oxides)或金屬鹽類(metal salts)作為起始物，依照適當的化學計量比例配製，經均勻混合研磨後，再進行熱處理與燒結，並透過熱擴散的原理反應長成晶相。此為一種簡單且被廣泛採用的技術，優點為成本較低、產物結晶性高以及可大量生產，但有粉體均勻度(homogeneity)不佳、粒徑大小不均以及合成顆粒較粗等問題。常用的改善方法如：研磨時利用球磨法(ballmilling)使反應物混合均勻；但因各金屬鹽類在空氣中潮解的程度不同，可能造成金屬離子不同比例的流失；而使用溶劑的濕式混合研磨(wet mixing and milling)，則因各金屬鹽溶解度不同，混合效率不佳，故其效果有限。本研究使用固態合成法，是主要因為其合成步驟簡單，儘管仍有顆粒大小不均，易導致螢光粉在塗佈上發生困難，但本研究著重在找尋新穎的螢光材料，而非將螢光粉的發光效率最佳化，所以固態法可以說是最好的選擇。

## 1-2-7 三基色原理和C.I.E.色度座標圖<sup>[7]</sup>

人眼可感受顏色的三種不同屬性：色調(hue)、彩度(chroma)與亮度(brightness)。其中，色調為不同波長之色彩區隔，如紅、綠、藍等；彩度指色彩之純度，描述顏色中純光譜色所佔之比例；亮度則為光強度或物體明暗之程度。就人類的視覺觀點，感覺上同樣的色彩但實際上卻可能是由不同波長的色光所混合而產生的效果，而紅、藍、綠三原色光以不同的比例搭配，對人類的眼睛可以形成與各種頻率的可見光等效的色覺，此乃光三原色原理。

1931年國際照明委員會(CIE, Commission Internationale de l'Eclairage) 規定一套標準色度系統，以700nm、546.1nm與435.8nm之標準紅(R)、綠(G)、藍(B)三原色，以數學線型操作變換之，並考慮光源發射強度與人眼對於三原色之敏感變化，而確定了原色當量單位。標準的白光光通量比為：

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

原色光單位確定後，白光[W]的配色關係為：

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

其中 R 代表紅光，G 代表綠光，B 代表藍光。

對任意一彩色光 F 而言，其配色方程式為：

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

其中  $r$ 、 $g$ 、 $b$  為紅、藍、綠三色係數（可由配色實驗測得），其對應的光通量（單位  $\Phi$ ，指光源的輻射通量對人眼引起的視覺強度），其單位為流明（lumen 簡稱 lm，為照度單位）：

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

其中  $r$ 、 $g$ 、 $b$  的比例關係決定了所配色的光之色彩度（色彩飽和程度），而其數值則決定了所配成彩色光的亮度。 $r[R]$ 、 $g[G]$ 、 $b[B]$  通稱為物理三原色，三色係數之間的關係，可以利用矩陣加以表示，歸一化(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，此即所謂 C.I.E. 1931 標準色度學系統，簡稱 C.I.E. 色度座標。圖 1-13<sup>[14]</sup> 中的黑色曲線，稱微光譜軌跡，即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，代表色彩飽和度越高。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所對應的座標位置，我們就可以定義出螢光體所發光之色彩度。

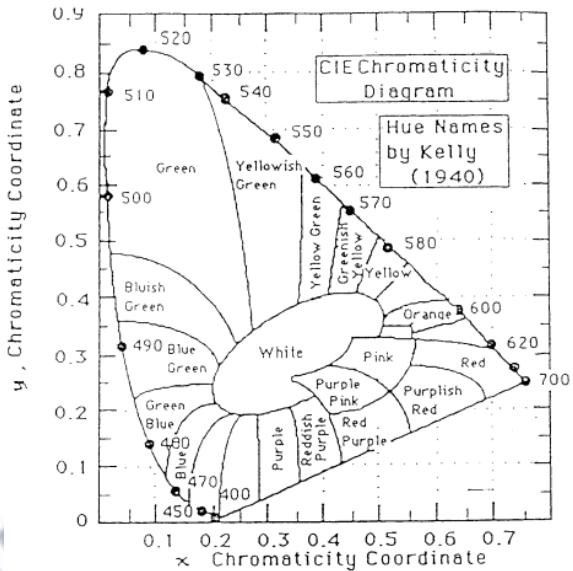


圖 1-13 C.I.E. 色度座標<sup>[14]</sup>

另外，以對應的黑體溫度值來描述光源的顏色稱之為色溫。不同色溫的光源給予人不同氣氛的感覺，例如光源色溫大於5000K之晝光色日光燈，因光色略藍具寒冷氣氛，適合熱帶地區使用；而低於3000K之白熾燈因光色略紅，給予人溫暖的感覺，故適合寒冷地區使用。而光源品質主要由光源對色彩之演繹表現所決定，即光源呈現物體真實色彩之能力，稱為演色性，最小值為0，最大值為100，單位為Ra。因此演色性越高的光源對顏色的表現較逼真，眼睛所呈現的物體會愈接近原來的真實顏色。

### 1-2-8 量子效率

螢光體的量子效率QE (quantum efficiency, η)，即為放射的光子數與所吸收的光子數之比值，可由以下方程式來定義：

$$QE = \frac{\text{No. of Photons Emitted}}{\text{No. of Photons Absorbed}}$$

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：

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

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，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，則未知樣品的量子效率為：

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

其中 E 為能量， $\lambda_{\text{ex}}$  與  $\lambda_{\text{em}}$  分別代表激發與發射波長， $Ed\lambda_{\text{ex}}$  則用吸收值代表。

量子效率的量測方法如下：

(1) 測量空積分球的背景值：

將未裝入待測樣品之石英片(holder)放入積分球中，使用樣品的最佳激發波長，在不使用濾光片的情況下，激發空白之石英片做空白實驗。並且把光譜上激發光源( $\pm 10$  nm)的面積積分可得值  $L_b$ ，而此時在放光波段的面積積分值為  $E_b$ 。

(2) 將樣品置於積分球中入射光的路徑上：

將裝入待測樣品之石英片放入積分球中，使用樣品的最佳激發波長，在不使用濾光片的情況激發樣品。並且把光譜上激發光

源( $\pm 10$  nm)的面積積分而得到  $L_c$  值，將發光波段的面積積分得到  $E_c$ 。之後利用  $L_b$  與  $L_c$  依下式計算吸收係數A：

$$A = \frac{L_b - L_c}{L_c}$$

最後以A、 $E_b$  與  $E_c$  依下列計算求得量子效率Φ：

$$\Phi = \frac{E_c - (1 - A)E_b}{A \cdot L_b}$$

### 1-3 文獻回顧

迄今在文獻中已有眾多有關摻雜稀土離子之螢光粉，本研究的鈰氟硫化物在摻雜  $Tb^{3+}$  離子後可明顯增加其量子效率，故著重於  $Ce^{3+}$  與  $Tb^{3+}$  共摻雜螢光粉的研究。文獻提到以三基色螢光粉( $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、 $MgAl_{11}O_{19}:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ 、 $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$ )中，綠色螢光粉對燈的光通量最大，一般均以  $Tb^{3+}$  作為活化劑，且以  $Ce^{3+}$  作為敏化劑。由於  $Ce^{3+}$  在紫外波段有一個寬而強的  $4f-5d$  吸收帶，其放光波段剛好與  $Tb^{3+}$  的吸收峰有部份的重疊，因此能將吸收的能量傳遞給  $Tb^{3+}$  而起敏化作用。如：1974年J. M. P. J. Verstegen等人所提出的 $MgAl_{11}O_{19}:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ (CAT)是目前最廣為使用的綠色螢光粉。CAT為六方晶系，最強發射峰位於543nm，量子效率可達80%，是化學穩定性和熱穩定性相當高的螢光粉。在CAT中，不存在 $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ 的能量傳遞，且 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量傳遞屬於多偶極作用，而 $Ce^{3+}$  放光約在330nm，

與 $\text{Tb}^{3+}$  的  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_2, ^5\text{D}_1, ^5\text{H}_1$  吸收譜線之間有良好的重疊，因此 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  為高效的能量傳遞，能使 $\text{Tb}^{3+}$  的放光達到最高效率<sup>[7]</sup>。

目前稀土磷酸鹽為發光效率最高的螢光材料之一，而單斜晶系的  $\text{LaPO}_4: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  (LAP)，具有比CAT更高的量子效率(高3%左右)、合成溫度較低等優點而受到重視。LAP與CAP的放射光譜相似，色座標也相近，而以LAP色座標的x值較高，能節省三基色螢光粉中昂貴的紅粉比例。但化學穩定性不如CAT，溫度淬滅相當地嚴重，另外還有製備工藝與生產成本等等考量，因此用量受到限制<sup>[16]</sup>。

活化劑 $\text{Ce}^{3+}$  容易受到晶場的影響，在不同的配位環境中會有不一樣的激發與放射光譜。例如在具有扭曲八配位  $\text{Y}^{3+}$  的  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  呈現黃光放射，而在具有八配位  $\text{Y}^{3+}$  的  $\text{YPO}_4$  中發藍光<sup>[17]</sup>。由此可知當  $\text{Ce}^{3+}$  進入高對稱性的格位中會導致較短波長的藍光放射，反之則會使放光波長產生紅位移而有綠光至黃光的放射。而 $\text{Tb}^{3+}$  因受到外層電子的遮蔽，不太會受到晶場作用的影響，在不同的主體中皆具有相似的放射光譜。

由於  $\text{Ce}^{3+}$  離子的  $4f \rightarrow 5d$  能階間之電偶極躍遷為選擇律所允許，故其為寬帶的吸收與放射，迄今文獻上有許多利用  $\text{Ce}^{3+}$  扮演敏化劑角色，將其部份能量傳遞給  $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  或  $\text{Tb}^{3+}$  等活化劑以提升放光效率之相關研究。因此本論文以尚未發表且較易合成的氟硫化物

與氟氧硫化物為主體，進行  $\text{Ce}^{3+}$  與  $\text{Tb}^{3+}$  的摻雜，並研究  $\text{Ce}^{3+}$  -  $\text{Tb}^{3+}$  之間能量轉移的機制。

許多以氧化物為主體的螢光粉，普遍激發波長偏短，不適於以藍光LED晶片激發製做白光LED。而以硫化物(等電子結構)為主體的螢光粉因共價性較強，能使激發與放光波長紅位移，更符合白光LED的需求<sup>[18]</sup>。例如以鈰離子激活氟硫化物螢光粉： $\text{Y}_2\text{AF}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ )<sup>[19]</sup>、 $\alpha$ -YSF: $\text{Ce}^{3+}$ <sup>[20]</sup>、 $\beta$ -YSF: $\text{Ce}^{3+}$ <sup>[21]</sup>之製備及發光特性，以及其在白光LED上面的應用，可以近紫外光或藍光激發，放射出藍光至紅光。

#### 1-4 螢光體設計原則

本論文選用氟硫化物及氟硫氧化物為主體有以下原因：(1)兩者皆為雲散效應強烈之共價化合物，適用於近紫外或藍光波段激發的LED。(2)與一般氧化物相比，氟硫化物及氟硫氧化物皆具有較低的合成溫度且容易製備。(3)比一般硫化物具有較高的化學穩定性與熱穩定性。另外挑選  $\text{Ce}^{3+}$  或  $\text{Tb}^{3+}$  為主要活化中心，因  $\text{Ce}^{3+}$  具有寬廣的激發與放光譜帶，通常位於近紫外光到藍光區域，符合本篇論文的要求。另外，由於  $\text{Ce}^{3+}$  易受主體晶格環境而影響，當以  $\text{Ce}^{3+}$  為主體基質或少量摻雜時，是否會因組成的不同而影響其發光及其與  $\text{Tb}^{3+}$  之間的相容性是否相當高而形成良好的固溶液。這些問題皆是目前在文獻中甚少探討，是相當有趣的問題。

## 第二章 主體晶體結構簡介

### 2-1 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 晶體結構簡介<sup>[22]</sup>

$\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ ) 與  $\text{La}_2\text{O}_{1.5}\text{FS}$  晶體結構由 Damien Pauwels 等人於 2002 年所報導，此類化合物分別涉及到  $\alpha\text{-LnSF}$  的  $\text{PbFCl}$  型結構和  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  的  $\text{La}_2\text{O}_3$  型結構，陽離子的電荷可為 +2 價或 +4 價。由於為層狀結構，層與層間由單層或雙層硫原子所區隔，稀土離子周圍的配位環境(例如周圍的原子數量、鍵角以及鍵長)會因硫層的數目而不同。表 1 為  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  之晶系與相關結晶學常數。

表 1  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  結晶學常數一覽

Crystal System	Orthorhombic	
Formula units	$Z=4$	
Space group	Pnnm	
Lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	$a$	5.804
Lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	$b$	5.784
Lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	$c$	19.482
Lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	$\alpha$	90°
Lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	$\beta$	90°
Lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	$\gamma$	90°
Voluma ( $\text{\AA}^3$ )		654.02

$\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  為斜方晶系(orthorhombic)，其單位晶格如圖 2-1 所示。在單位晶格中，陽離子  $\text{La}^{3+}$  有兩種不同的格位，La1佔據空間群 Pnnm 中 4g 的格位為九配位，而 La2 佔據 8h 的格位為八配位，如圖 2-2 所示。

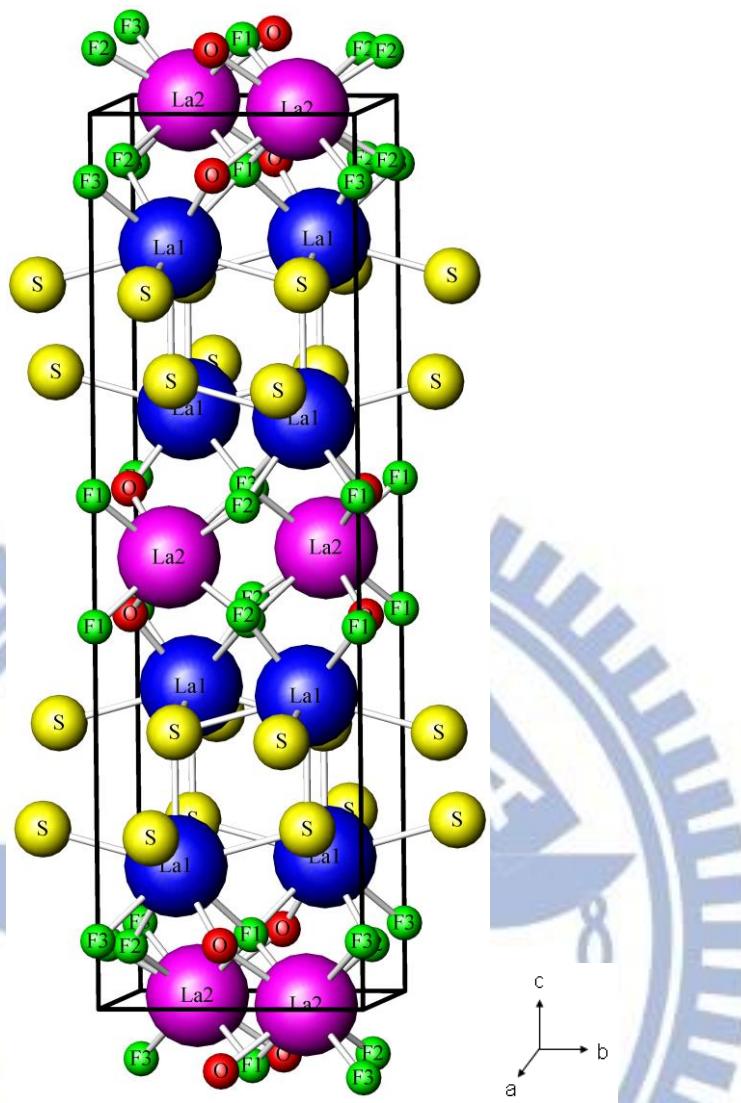
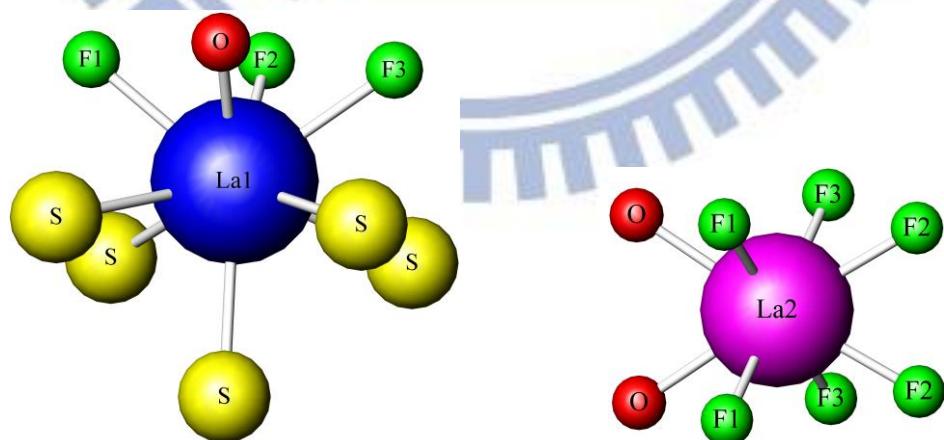


圖 2-1  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  晶體結構示意圖



(a) La1, CN=9

(b) La2, CN=8

圖 2-2  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  之  $\text{La}^{3+}$  配位環境示意圖

## 2-2 CeSF 晶體結構簡介 [23-26]

A. Demourgues與A. Tressaud等人於2001年報導了稀土氟硫化物LnSF與 $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ (Ln=Sm, Ce; A=Ca, Sr)的晶體結構，由於具有鮮豔顏色，被作為色料( pigment )使用。LnSF(有 $\alpha$ 、 $\beta$ 兩種相位)的結構可視為 $[\text{Ln}_2\text{F}_2]^{4+}$ 與雙硫層 $[\text{S}_2]^{4+}$ 延著c軸所堆疊而成，而氟離子具有高電負度以及高反應性等特點，可極化陽離子使得此類化合物的結構特性和電荷密度得到一定程度的改善。表2為CeSF之晶系與相關結晶學常數。

表2 CeSF 結晶學常數一覽

Crystal System	Tetragonal	
Formula units	$Z=2$	
Space group	P4/nmm	
Lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	a	3.9917
lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	c	6.9473
lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	$\alpha$	90°
lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	$\beta$	90°
lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	$\gamma$	90°
Voluma ( $\text{\AA}^3$ )		110.7

CeSF為高對稱性的四方晶系結構，其單位晶格結構如圖 2-3 所示。在此結構中，稀土原子 Ce 與硫原子填佔在空間群P4/nmm之2c的格位，而氟原子佔據 2a 的格位，而  $\text{Ce}^{3+}$  周圍被五個硫原子與四個氟原子所圍繞，形成九配位的結構，如圖 2-4 所示。

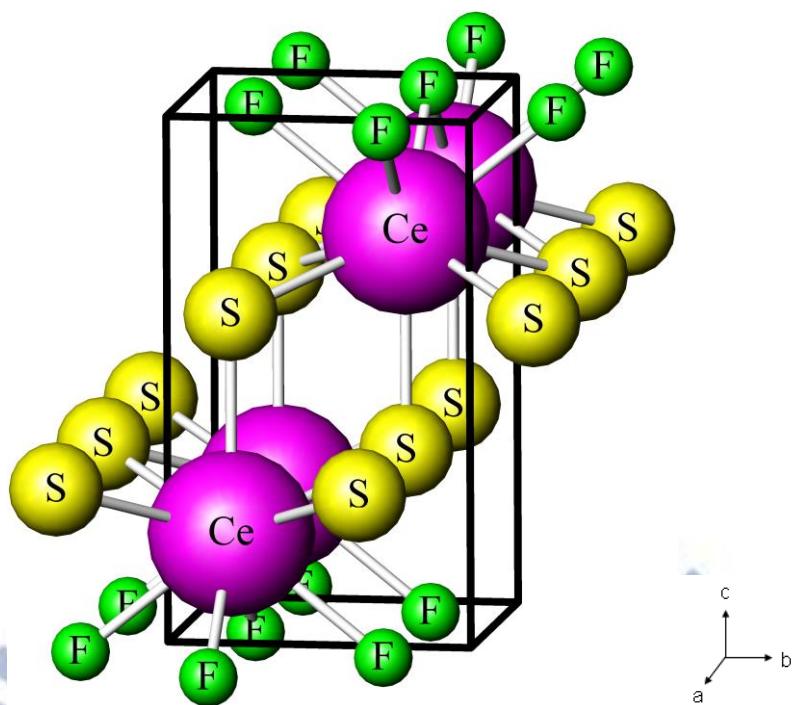


圖 2-3 CeSF 晶體結構示意圖

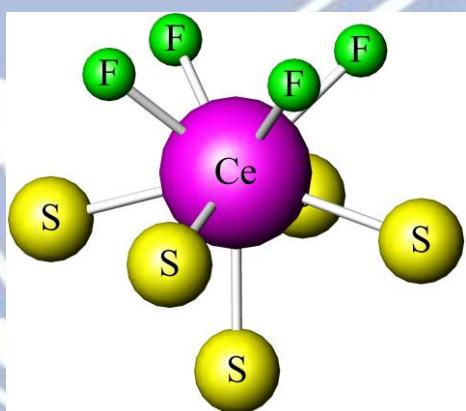


圖 2-4 CeSF 之  $\text{Ce}^{3+}$  配位環境示意圖

## 2-3 Ce<sub>2</sub>AF<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 晶體結構簡介<sup>[19, 25-26]</sup>

Ln<sub>2</sub>AF<sub>4</sub>S<sub>2</sub> ( Ln=Sm, Ce; A=Ca, Sr ) 和 LnSF 屬於同一晶系，其結構可視為 [Ln<sub>2</sub>AF<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> 與雙硫層 [S<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> 延著c軸所堆疊而成。由於在ICSD資料庫只有Ce<sub>2</sub>SrF<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 的資料而沒有 Ce<sub>2</sub>CaF<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 的相關訊息，且 Sr<sup>2+</sup>離子比 Ca<sup>2+</sup> 大很多，在XRD圖譜繞射峰有明顯的偏移，因此本篇論文便與同結構的Y<sub>2</sub>SrF<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 標準XRD圖譜作比較，表3為 Ce<sub>2</sub>SrF<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 與 Y<sub>2</sub>SrF<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 之晶體相關結晶學參數之比較。

表3 Ce<sub>2</sub>SrF<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 與 Y<sub>2</sub>SrF<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 結晶學常數之比較

	Y <sub>2</sub> SrF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> <sup>[19]</sup>		Ce <sub>2</sub> SrF <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Crystal System		Tetragonal	
Formula units		Z=2	
Space group		I4/mmm	
Lattice parameter (Å)	a	3.9345	4.0782
c lattice parameter (Å)	c	19.0722	19.637
cice parameter (Å)	α		90°
β parameter	β		90°
γ parameter (Å)	γ		90°
Voluma (Å <sup>3</sup> )		295.24	326.6

Y<sub>2</sub>SrF<sub>4</sub>S<sub>2</sub>與Ce<sub>2</sub>SrF<sub>4</sub>S<sub>2</sub>同樣為高對稱性的四方晶系結構，Ce<sub>2</sub>AF<sub>4</sub>S<sub>2</sub> ( A = Ca, Sr ) 之晶體結構如圖 2-5 所示。在此結構中，部分的陽離子 Ce<sup>3+</sup>、A<sup>2+</sup>與S<sup>2-</sup>同樣填佔在空間群I4/mmm的4e格位，其餘的陽離子則填佔在2b格位，故化學式可寫 [Ce<sub>1.6</sub>A<sub>0.4</sub>](4e)[A<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>](2b)F<sub>4</sub>S<sub>2</sub>，其配位環境如圖 2-6 所示。

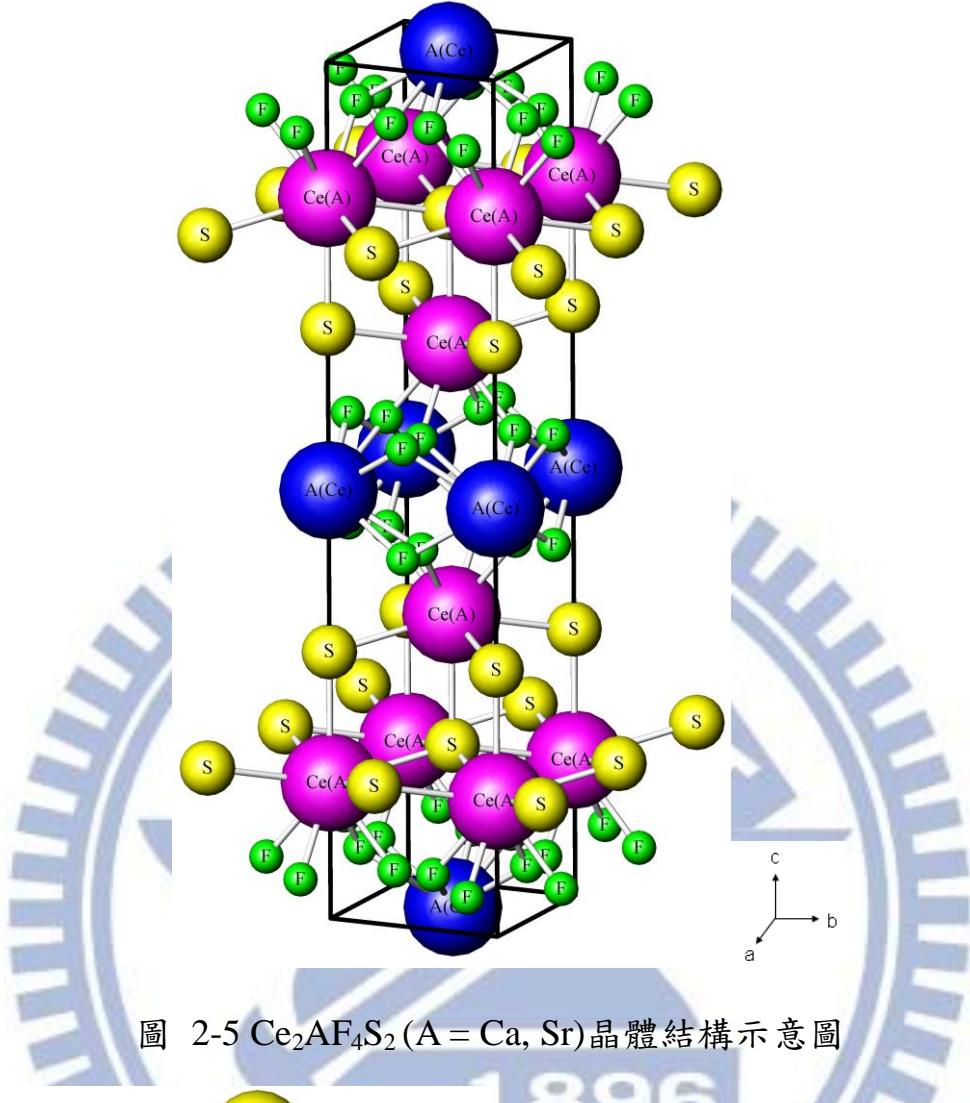


圖 2-5  $\text{Ce}_2\text{AF}_4\text{S}_2$  (A = Ca, Sr) 晶體結構示意圖

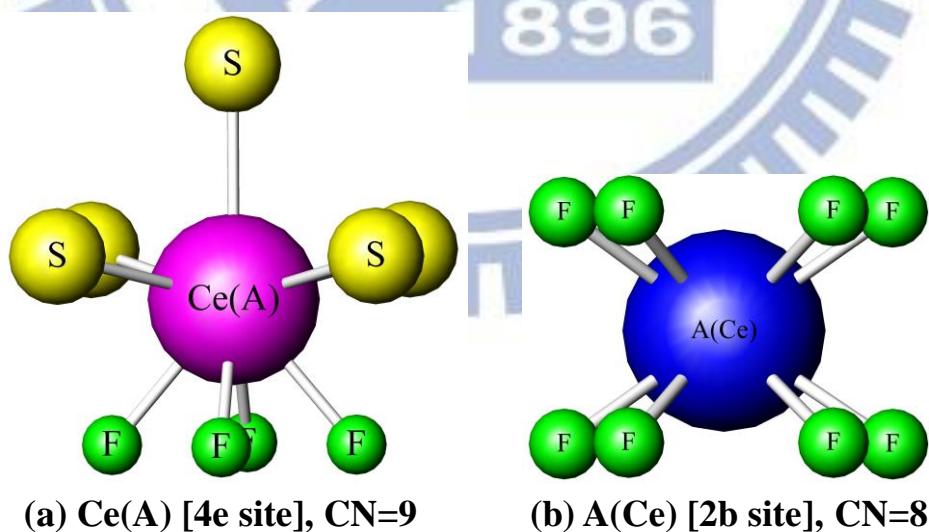


圖 2-6  $\text{Ce}_2\text{AF}_4\text{S}_2$  (A = Ca, Sr) 配位環境示意圖

## 第三章 實驗方法

### 3-1 實驗藥品

(1) 氟化鈣  $\text{CaF}_2$  ( Calcium Fluoride )

Strem Chemicals, Inc., 99.95%

(2) 氟化鉀  $\text{CeF}_3$  ( Cerium(III) Fluoride )

Alfa Aesar Co., 99.9%

(3) 硫化鉀  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  ( Cerium Sulfide )

Alfa Aesar Co., 99.9%

(4) 氟化鑭  $\text{LaF}_3$  ( Lanthanum Fluoride )

Prochem, 99.9%

(5) 氧化鑭  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( Lanthanum Oxide )

Sigma-Aldrich Co. LLC., 99.99%

(6) 硫化鑭  $\text{La}_2\text{S}_3$  ( Lanthanum Sulfide )

Alfa Aesar Co., 99%

(7) 氟化錳  $\text{MnF}_2$  ( Manganese(II) Fluoride )

Strem Chemicals, Inc., 99%

(8) 氟化鈉  $\text{NaF}$  ( Sodium Fluoride )

Sigma-Aldrich Co. LLC., 99.9%

(9) 氟化鋯  $\text{SrF}_2$  ( Strontium Fluoride )

Sigma-Aldrich Co. LLC., 99.99%

(10) 硫粉  $\text{S}$  ( Sulfur )

Acros Organics Co., 99.99%

(11) 氟化铽  $\text{TbF}_3$  ( Terbium Fluoride )

Sigma-Aldrich Co. LLC., 99.99%

(12) 氟化鈦  $\text{YF}_3$  ( Yttrium Fluoride )

Sigma-Aldrich Co. LLC., 99.99%

(13) 氢氣  $\text{H}_2$  ( Hydrogen )

洽隆企業有限公司，99.9%

(14) 氧氣  $\text{O}_2$  ( Oxygen )

洽隆企業有限公司，99.9%

(15) 石英管 ( Quartz Tubes )

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

### 3-2 儀器設備

(1) 手套箱( Glovebox )

德國 MBraun 公司生產之手套箱，型號為 Labstar 50。內

部填充氣體為洽隆企業有限公司生產之高純度氮氣(99.995%)。

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

新店市陵勝企業有限公司生產之高溫爐，爐體內加熱空間

約為 $7,056 \text{ cm}^3$ ，配備 Eurotherm 818P 型溫控器及矽化鉬加熱

元件，最高溫度可達 $1,700^\circ\text{C}$ 。

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

本研究所合成固態樣品的全反射光譜量測使用日本

Hitachi 公司所製型號 U-3010 紫外-可見光光譜儀，掃描波長

範圍為 190 至 1,000 nm。

(4) X光繞射儀 (X-ray diffractometer)

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

(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，搭備 450 W 氖氣燈與 Hamamatsu Photornics 所製造 R928 型光電倍增管為偵測器，掃描波長範圍為 200 nm 至 1,000 nm，並附有低溫光譜系統的杜瓦瓶(Dewar)以及量測量子效率的積分球。

## (6) 色彩分析儀 (Color Analyzer)

為日本 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。另以工業技術研究院量測技術研究中心葉迎春博士所撰寫之色度座標分析軟體，將樣品量測所得之放光光譜圖中強度與波長之關係，利用該軟體計算出各螢光體的色度座標(x, y)值。



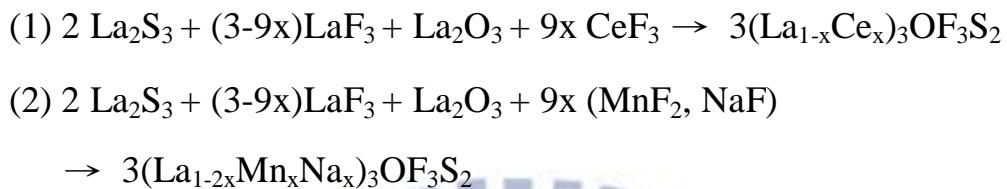
### 3-3 實驗步驟

本研究所有螢光粉皆利用固態燒結法製備，由於所使用之部分反應物(例如金屬硫化物)對空氣中的氧氣與水氣極具敏感性，為將氧氣與水氣的影響降至最低，因此所使用之藥品皆放置在手套箱中保存，以隔絕氧氣與水氣而避免被氧化或潮解。本實驗需在手套箱內完成藥品的秤量與研磨，之後封入與玻璃真空裝置搭配之石英玻璃管中，才離開手套箱。接著利用真空系統抽走石英玻璃管中的大部分氣體，使管內壓力達到  $10^{-3}$  torr 左右，再用氬氧焰於動態真空下完成封管。最後將石英玻璃管送入高溫爐中進行高溫燒結以得到產物，此流程稱為石英玻璃管封管法。

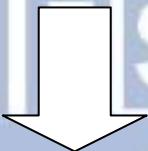
藉由 X-ray 繞射儀檢測晶相後，再利用紫外—可見光譜儀、螢光光譜儀與色彩分析儀等，進行螢光體發光光譜與特性之研究。以下為樣品固態合成之流程圖：

### 3-3-1 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ ( or $\text{Mn}^{2+}, \text{Na}^+$ )螢光材料之合成與特性鑑定

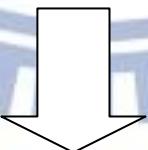
於手套箱中，依化學計量秤取所需反應物進行以下反應：



以上反應物置入瑪瑙研鉢均勻混合後並經手研磨 10 分鐘，然後置於石英玻璃管中。



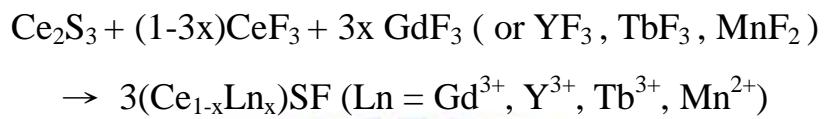
利用真空系統將石英玻璃管內壓力抽至  $10^{-3}$  torr 左右，接著將石英玻璃管在動態真空中以氬氧焰密封，然後置於高溫爐內於 900°C 烧結 10 小時，待自然冷卻至室溫後取出。



將燒結後所得的粉末經手研磨 10 分鐘後，對其進行 X-ray 繞射晶相鑑定、螢光光譜與 C.I.E. 色度座標、漫反射光譜、熱消光螢光光譜與量子效率等測量。

### 3-3-2 $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SF}$ ( $\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ) 螢光材料之合成與特性鑑定

於手套箱中，依化學計量秤取所需反應物進行以下反應：



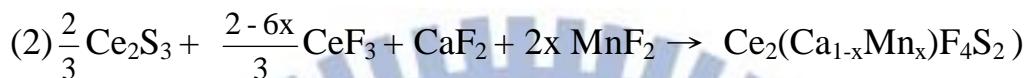
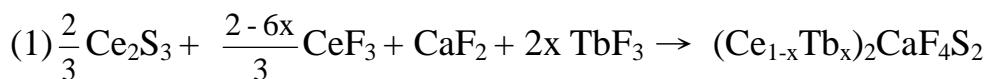
以上反應物置入瑪瑙研鉢均勻混合後並經手研磨 10 分鐘，然後置於石英玻璃管中。

利用真空系統將石英玻璃管內壓力抽至  $10^{-3}$  torr 左右，接著將石英玻璃管在動態真空中以氬氧焰密封，然後置於高溫爐內於  $950^\circ\text{C}$  烧結 6 小時，待自然冷卻至室溫後取出。

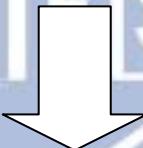
將燒結後所得的粉末經手研磨 10 分鐘後，對其進行 X-ray 繞射晶相鑑定、螢光光譜與 C.I.E. 色度座標、漫反射光譜、熱消光螢光光譜與量子效率等測量。

### 3-3-3 $(Ce_{1-x} Tb_x)_2CaF_4S_2$ 與 $Ce_2(Ca_{1-x}Mn_x)F_4S_2$ 融光材料之合成與特性鑑定

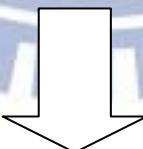
於手套箱中，依化學計量秤取所需反應物進行以下反應：



以上反應物置入瑪瑙研鉢均勻混合後並經手研磨 10 分鐘，然後置於石英玻璃管中。



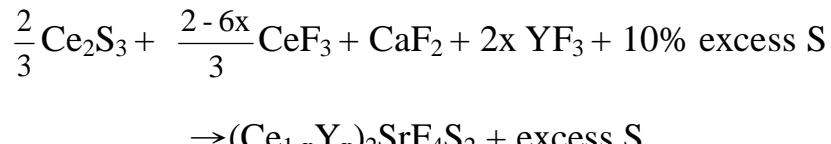
利用真空系統將石英玻璃管內壓力抽至  $10^{-3}$  torr 左右，接著將石英玻璃管在動態真空下以氬氧焰密封，然後置於高溫爐內於  $1000^{\circ}C$  烧結 8 小時，待自然冷卻至室溫後取出。



將燒結後所得的粉末經手研磨 10 分鐘後，對其進行 X-ray 繞射晶相鑑定、螢光光譜與 C.I.E. 色度座標、漫反射光譜、熱消光螢光光譜與量子效率等測量。

### 3-3-4 $(Ce_{1-x}Y_x)_2SrF_4S_2$ 螢光材料之合成與特性鑑定

於手套箱中，依化學計量秤取所需反應物進行以下反應：



以上反應物置入瑪瑙研鉢均勻混合後並經手研磨 10 分鐘，然後置於石英玻璃管中。

利用真空系統將石英玻璃管內壓力抽至  $10^{-3}$  torr 左右，接著將石英玻璃管在動態真空下以氬氧焰密封，然後置於高溫爐內於  $1000^{\circ}\text{C}$  烧結 10 小時，待自然冷卻至室溫後取出。

將燒結後所得的粉末經手研磨 10 分鐘後，對其進行 X-ray 繞射晶相鑑定、螢光光譜與 C.I.E. 色度座標、漫反射光譜、熱消光螢光光譜與量子效率等測量。

## 第四章 結果與討論

### 4.1 螢光體合成與X光繞射圖譜之分析

本節中依序討論本論文所合成的 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$  ( or  $\text{Mn}^{2+}$  ) 、 $\text{CeSF}:\text{Tb}^{3+}$  ( or  $\text{Mn}^{2+}$  ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  ) 、 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Tb}^{3+}$  ( or  $\text{Mn}^{2+}$  ) 與 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Y}^{3+}$  四系列氟氧硫化物及氟硫化物螢光材料，在不同的製程條件下(如：燒結溫度、時間、活化劑摻雜比例等)，所得產物之X光繞射圖譜晶相分析與晶格參數之變化。

#### 4.1.1 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ X光繞射圖譜之研究

本研究依化學計量秤取 $\text{La}_2\text{S}_3$ 、 $\text{LaF}_3$  與  $\text{La}_2\text{O}_3$  為起始物，於 700 ~ 900°C 溫度下合成 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 。圖 4-1 為不同溫度所合成樣品測得X光粉末繞射圖譜之比較，可發現在低溫時( 700~800°C)仍有部份氟化物未反應完全，當合成溫度提升至900°C可促進純 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  之生成，然而在此溫度下若將燒結時間增加至10小時，則可使氟化物的雜相強度降低而得純相。

綜合以上數據，最佳反應條件為 $\text{La}_2\text{S}_3$ 、 $\text{LaF}_3$  與  $\text{La}_2\text{O}_3$ 依照化學計量比例秤取後，於900°C下燒結10小時即可合成 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 。圖 4-2 為 Miller Index 標定 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  之X光粉末繞射圖譜與 ICSD-95692 所載圖譜之比較。

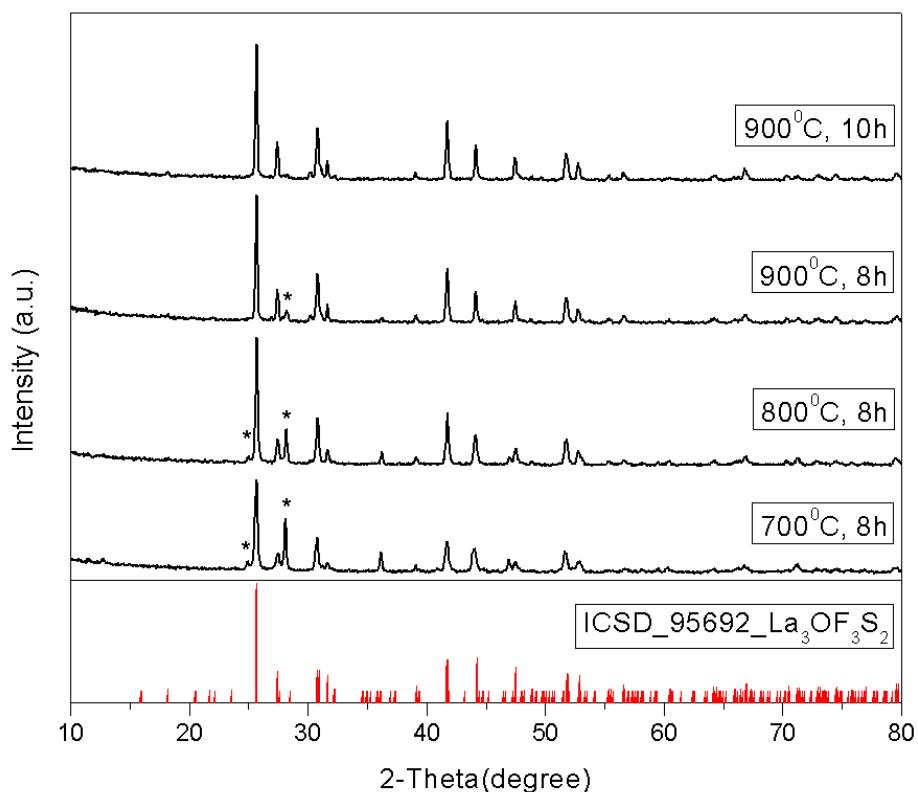


圖 4-1 不同燒結溫度所製備  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  之X光繞射圖譜之比較

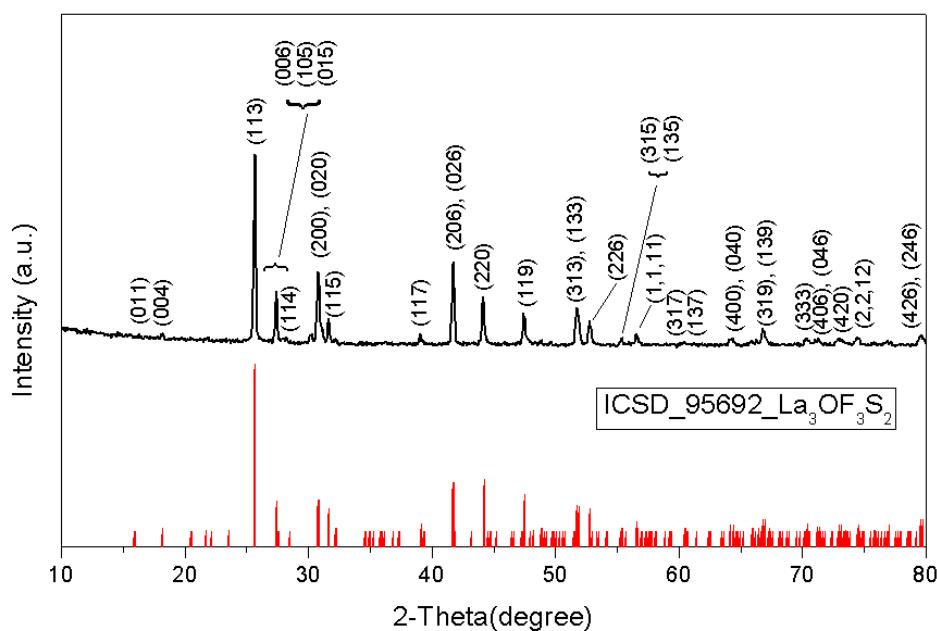


圖 4-2 Miller Index 標定  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  X光繞射圖譜

#### 4-1-2 $(La_{1-x}Ce_x)_3OF_3S_2$ X光繞射圖譜與晶相鑑定之研究

如圖 4-3 所示，當主體摻雜活化劑後，由於 $La^{3+}(1.06\text{\AA})$ 只略大於 $Ce^{3+}(1.034\text{\AA})$ ，即使摻雜的濃度高達6%，X-ray繞射圖譜並未呈現明顯的 $2\theta$ 角偏移，故整體結構不受影響。

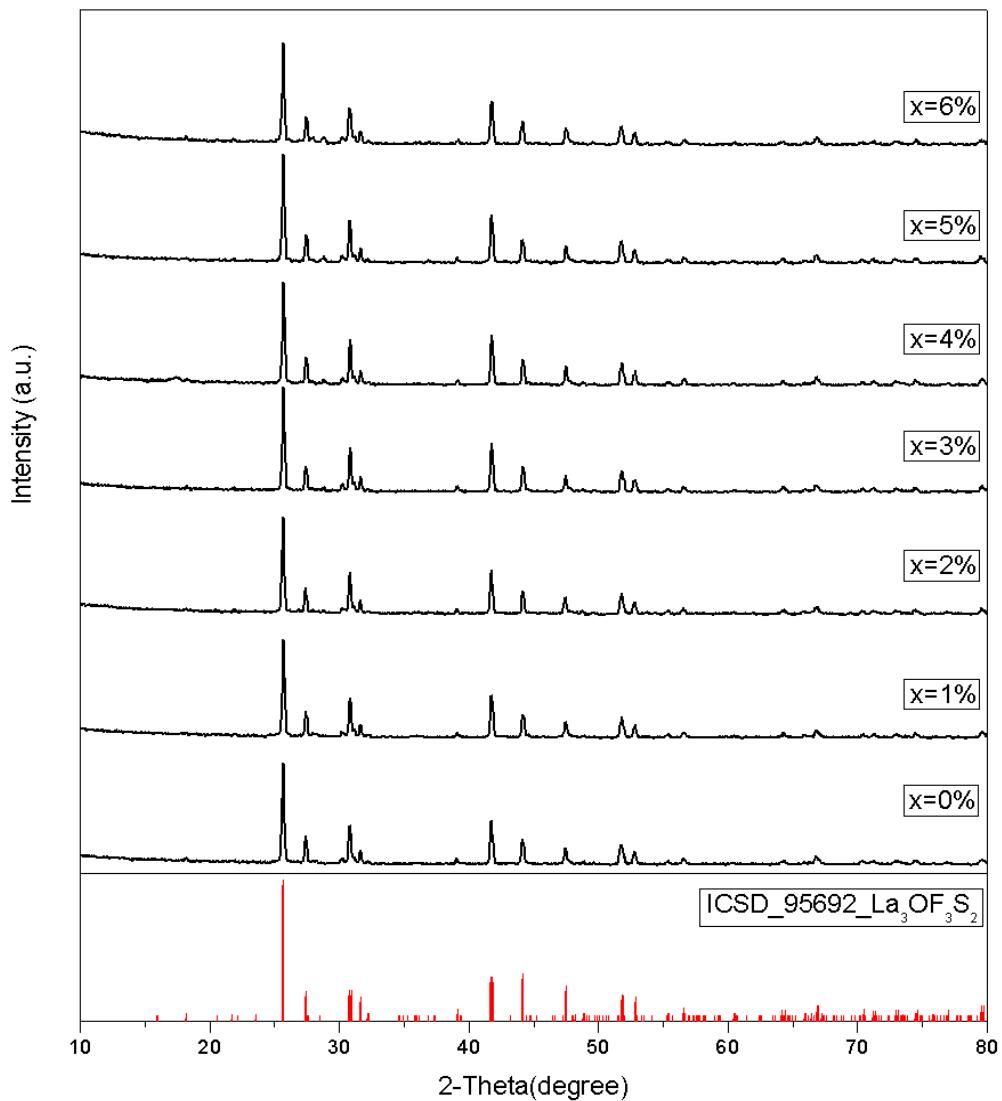


圖 4-3 含不同 $Ce^{3+}$ 濃度  $(La_{1-x}Ce_x)_3OF_3S_2$  X光繞射圖譜之比較

雖然在XRD圖譜中並未發現明顯的角度偏移，在此可藉由晶格常數精算軟體 Cell refinement 來精算晶格常數與晶格體積變化，以確認 $\text{Ce}^{3+}$ 是否進入晶體格位中並形成良好固溶液。

考慮陽離子配位數與有效半徑，於主體晶格中所摻入 $\text{Ce}^{3+}(1.034\text{\AA})$ 較原本陽離子 $\text{La}^{3+}(1.06\text{\AA})$ 之離子半徑為小，兩者半徑之差異造成晶格的大小改變，晶格常數數值亦隨之改變。隨著 $\text{Ce}^{3+}$ 摻雜濃度的提升，晶格常數與體積呈現逐漸縮小的趨勢，證實 $\text{Ce}^{3+}$ 有進入晶格中。如圖4-4 所示，顯示其可形成良好的固溶液。



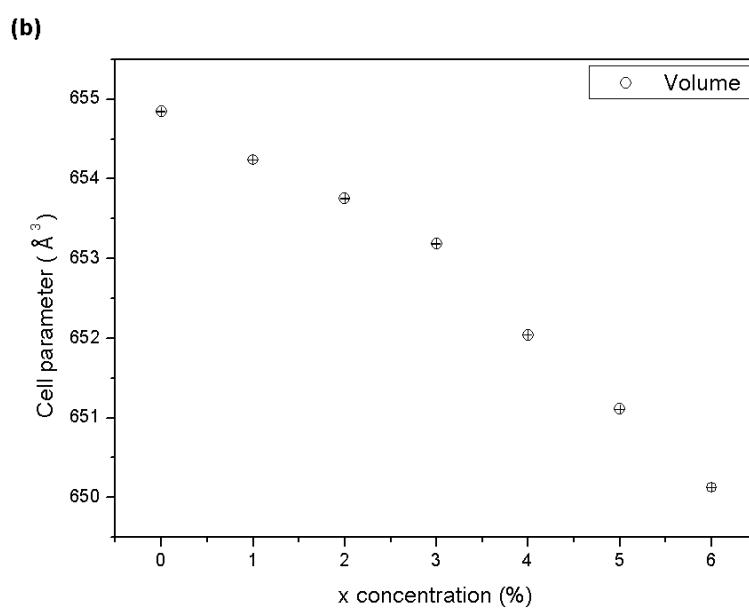
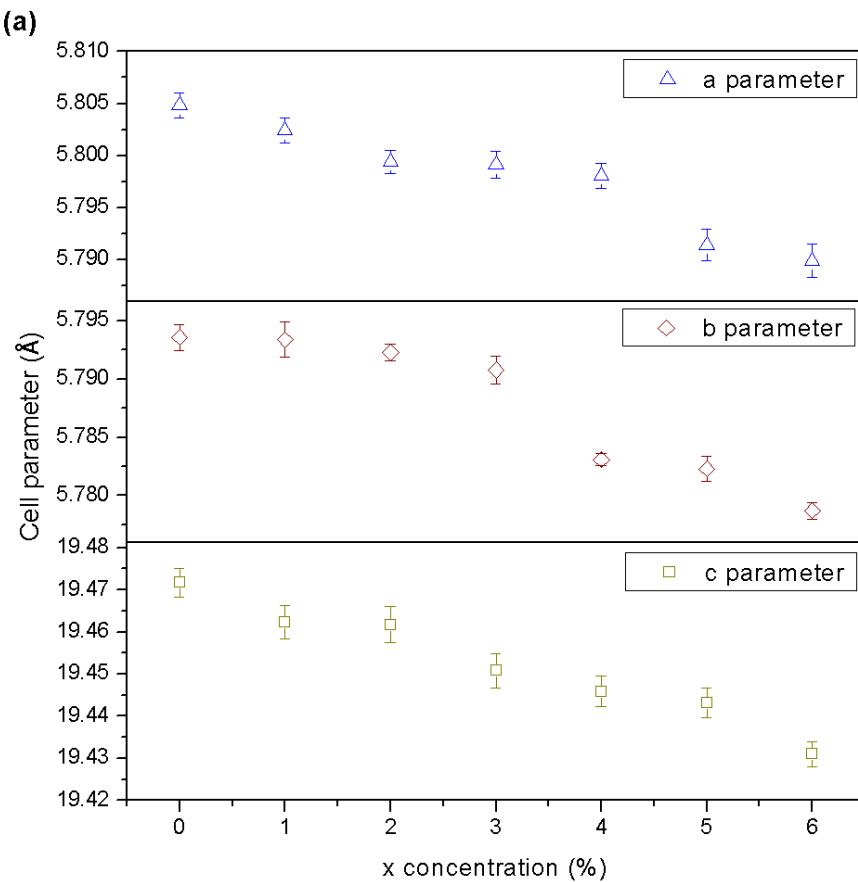


圖 4-4 (a)  $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{OF}_3\text{S}_2$  晶格常數與  $\text{Ce}^{3+}$  濃度之關係

(b)  $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{OF}_3\text{S}_2$  單位晶格體積與  $\text{Ce}^{3+}$  濃度之關係

#### 4-1-3 $(La_{1-x}Mn_x)_3OF_3S_2$ X光繞射圖譜與晶相鑑定之研究

如圖 4-5 所示，由於  $La_3OF_3S_2$  中含有氧離子，因此當主體摻雜較高濃度的過渡金屬離子  $Mn^{2+}$  與電荷補償劑(NaF)後，容易生成  $LaOF$  而造成主體的雜相。

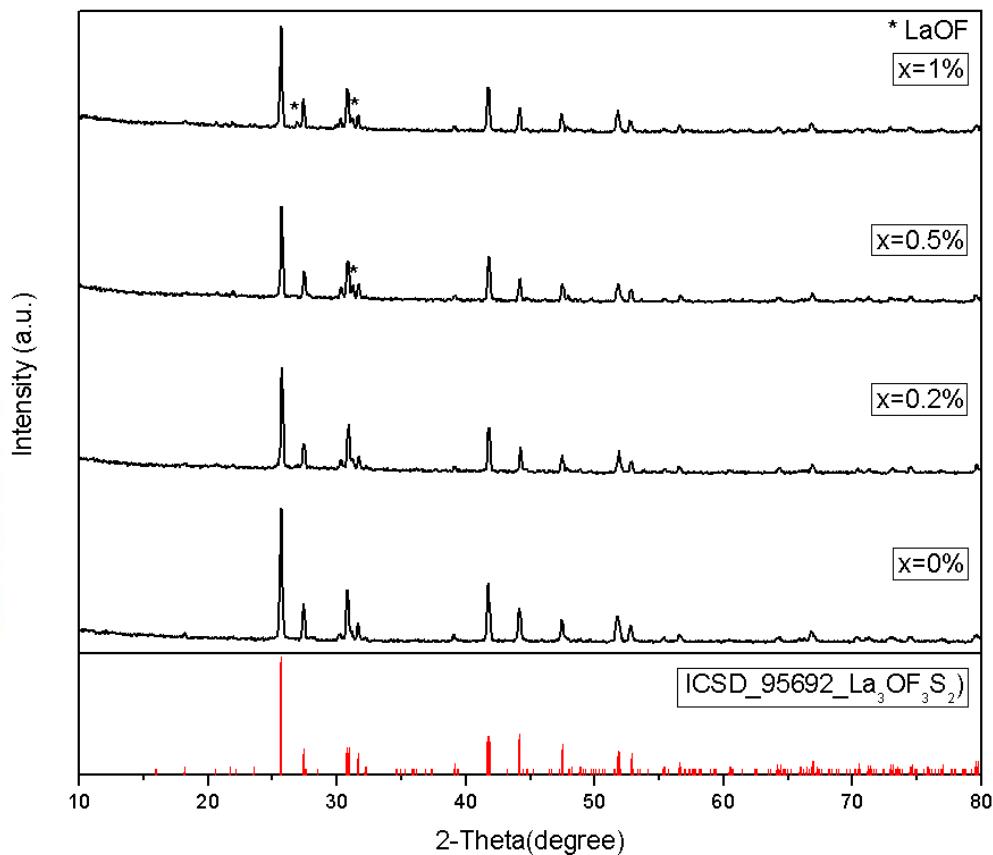
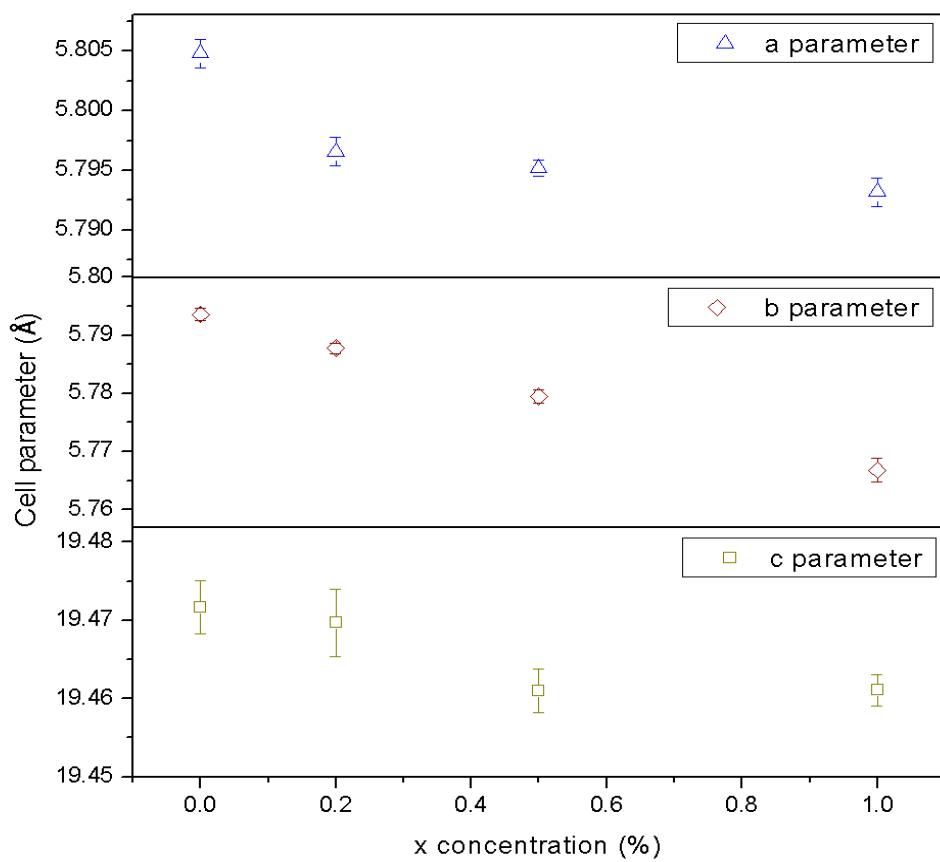


圖 4-5 不同濃度  $Mn^{2+}$  摻雜  $(La_{1-x}Mn_x)_3OF_3S_2$  之 X 光繞射圖譜比較

當  $La_3OF_3S_2$  摻雜  $Mn^{2+}$  後，所摻入的  $Mn^{2+}(0.67\text{\AA})$  較原本陽離子  $La^{3+}(1.06\text{\AA})$  之離子半徑為小，兩者的離子半徑差異過大，易造成晶格中有殘留應力(residual)的產生造成不易取代。如圖 4-6 所示，隨著  $Mn^{2+}$  摻雜濃度的提升，晶格常數與體積有逐漸縮小的趨勢，而推測  $Mn^{2+}$  應進入晶格中。

(a)



(b)

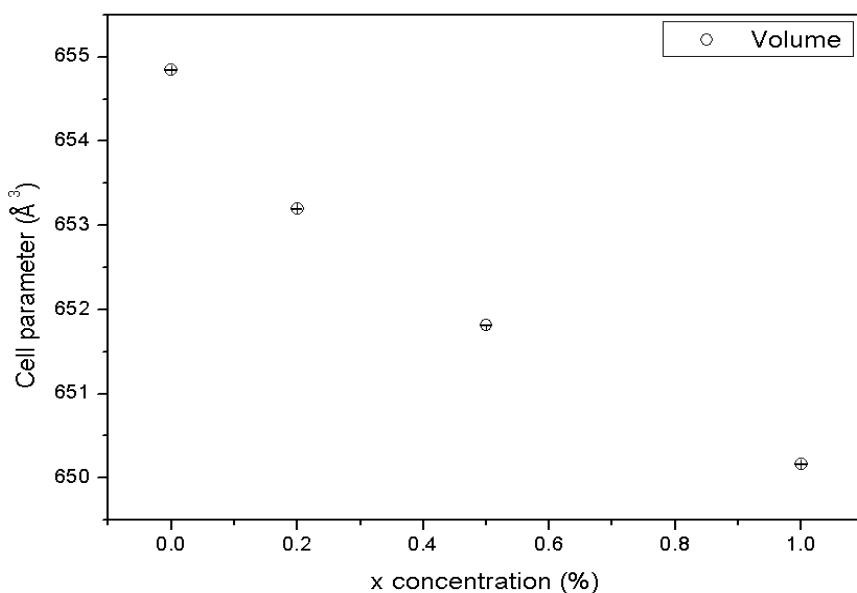


圖 4-6 (a)  $(La_{1-x}Mn_xNa_x)_3OF_3S_2$  晶格常數與  $Mn^{2+}$  濃度之關係

(b)  $(La_{1-x}Mn_xNa_x)_3OF_3S_2$  單位晶格體積與  $Mn^{2+}$  濃度之關係

#### 4-1-4 CeSF X光繞射圖譜與晶相鑑定之研究

本研究依化學計量秤取 $\text{Ce}_2\text{S}_3$ 與 $\text{CeF}_3$ 為起始物，於  $800 \sim 1000^\circ\text{C}$  的溫度下合成CeSF。圖 4-7 為所測得不同的溫度下產物X光粉末繞射圖譜之比較，可看出當合成溫度為 $950^\circ\text{C}$ 以上可得較純之CeSF。而在 $950^\circ\text{C}$ 下燒結6小時與8小時所得產物一樣，在此研究中便考慮以6小時為燒結時間。

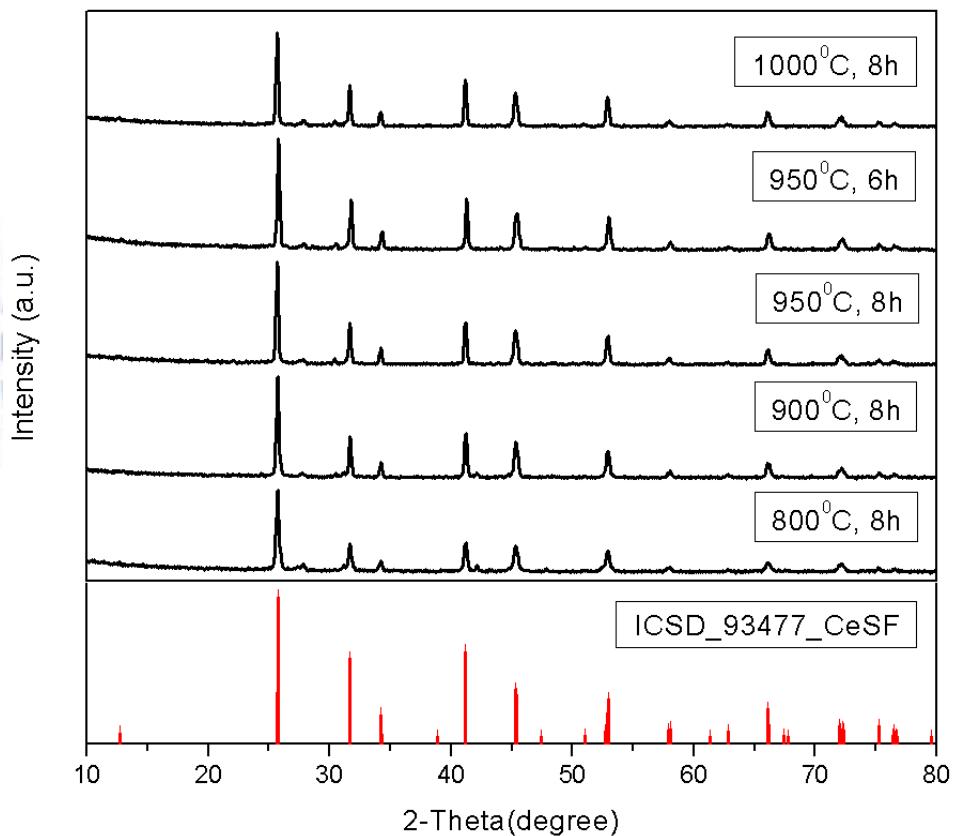


圖 4-7 不同燒結溫度所製備CeSF之X光繞射圖譜之比較

綜合以上數據，合成CeSF最佳反應條件為起始物依照化學計量於950°C下燒結6小時即可獲得純相。圖 4-8為此反應條件下以 Miller Index 標定之X光粉末繞射圖譜與 ICSD-93477 所載圖譜之比較。

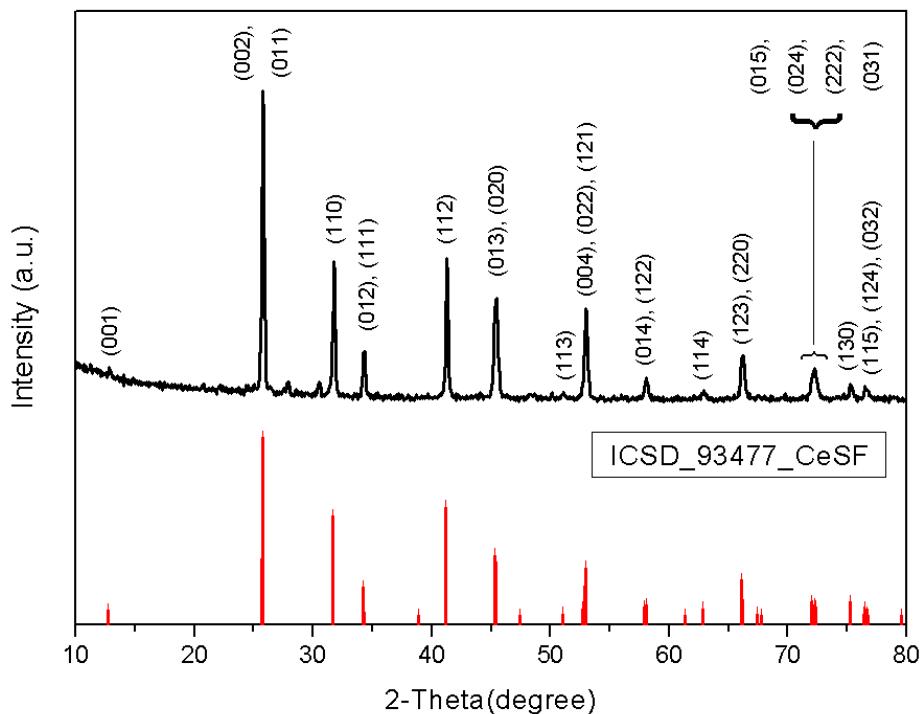


圖 4-8 Miller Index 標定CeSF之X光繞射圖譜

#### 4-1-5 $(Ce_{1-x}Gd_x)SF$ 之X光繞射圖譜之研究

秤取計量  $Ce_2S_3$ 、 $CeF_3$  與  $GdF_3$  起始物於  $950^\circ C$  下燒結 6 小時進行合成。其產物 XRD 圖譜如圖 4-9 所示，當主體摻雜活化劑後，由於  $Ce^{3+}(1.034\text{\AA})$  略大於  $Gd^{3+}(0.938\text{\AA})$ ，即使摻雜的濃度高達 5%，X-ray 繞射圖譜並未呈現明顯的  $2\theta$  角偏移，故不影響整體結構。

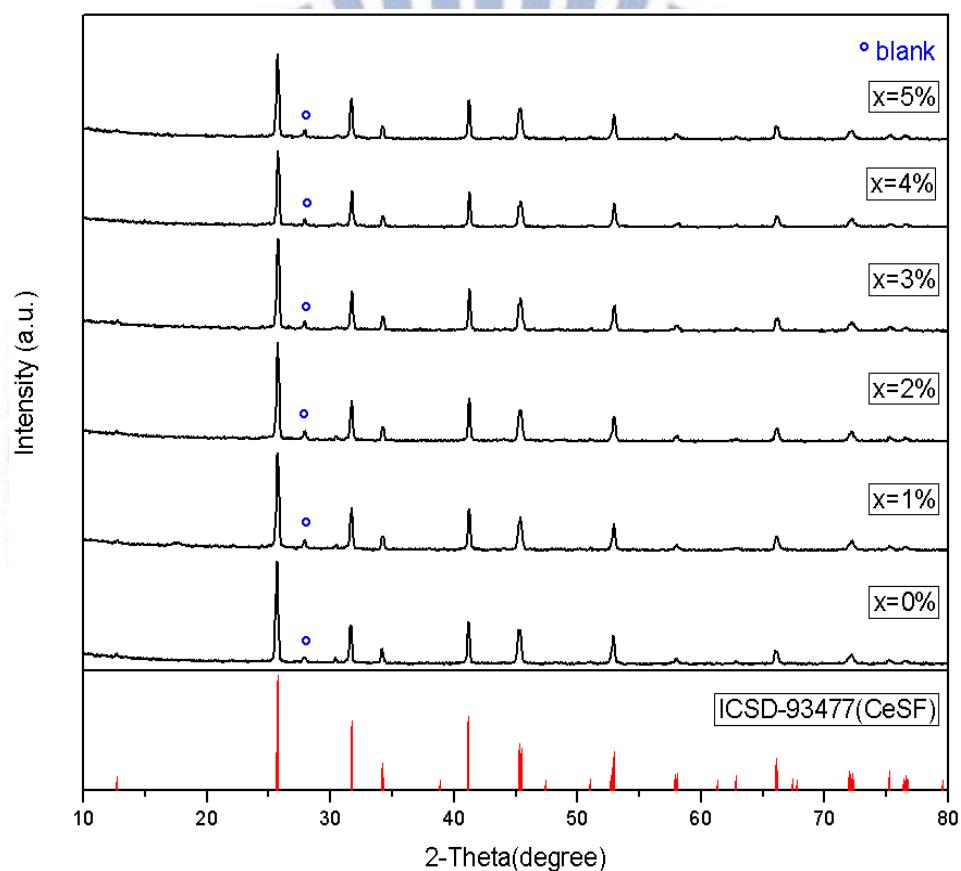
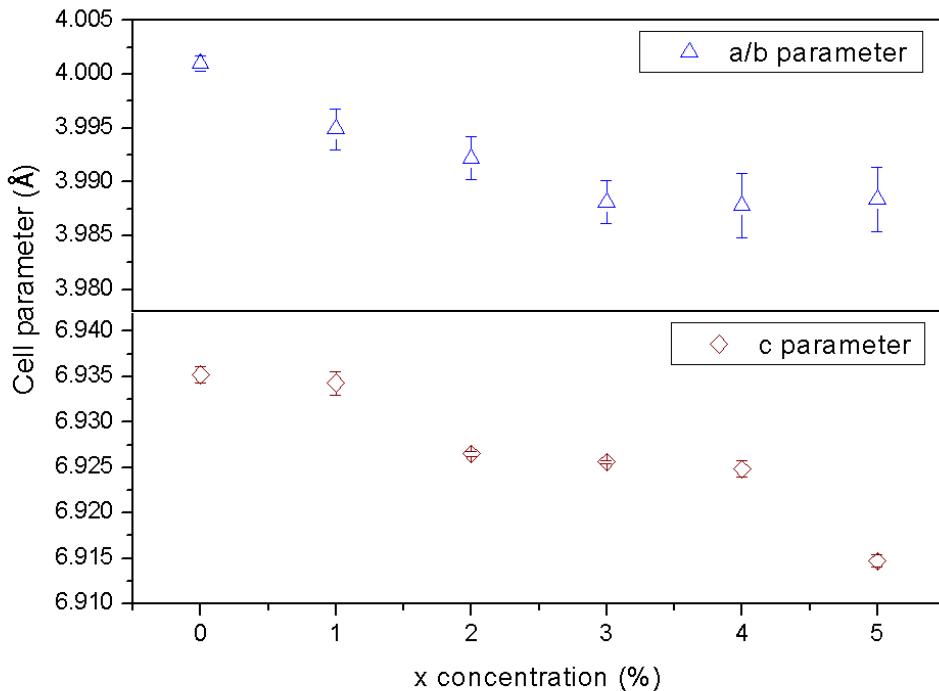


圖 4-9 含不同  $Gd^{3+}$  濃度  $(Ce_{1-x}Gd_x)SF$  之 X 光繞射圖譜比較  
在  $(Ce_{1-x}Gd_x)SF$  螢光材料中，由於所摻入的  $Gd^{3+}(0.938\text{\AA})$  離子較原本陽離子  $Ce^{3+}(1.034\text{\AA})$  之離子半徑為小，造成晶格的縮小，晶格常數數值亦隨之改變。如圖 4-10 所示，隨著  $Gd^{3+}$  摻雜濃度的提升，晶格常數與單位晶格體積有逐漸縮小的趨勢，推測  $Gd^{3+}$  有進入晶格中。

(a)



(b)

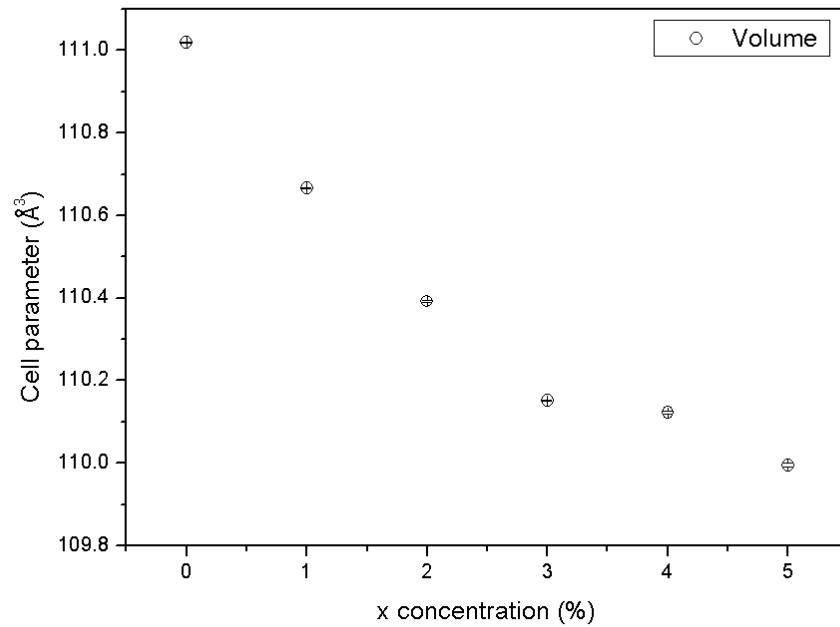


圖 4-10 (a)  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{SF}$  晶格常數與  $\text{Gd}^{3+}$  濃度之關係

(b)  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{SF}$  單位晶格體積與  $\text{Gd}^{3+}$  濃度之關係

#### 4-1-6 $(Ce_{1-x}Tb_x)SF$ X光繞射圖譜之研究

秤取計量之  $CeF_3$ 、 $Ce_2S_3$  與  $TbF_3$  後，於  $950^\circ C$  烧結 6 小時合成  $(Ce_{1-x}Tb_x)SF$ 。圖 4-11 顯示，由於  $Ce^{3+}$ 離子半徑略大於  $Tb^{3+}$  ( $1.034\text{\AA} > 0.923\text{\AA}$ )，即使摻雜的濃度高達 10%，X光繞射圖譜並未呈現明顯的  $2\theta$  角偏移。而摻雜濃度高達 7% 後，逐漸有  $TbSF$  的雜相出現，直到摻雜濃度 9% 以上有明顯的  $TbSF$  的雜相，顯示  $CeSF$  摻雜  $Tb^{3+}$  的相容性可達 8%。

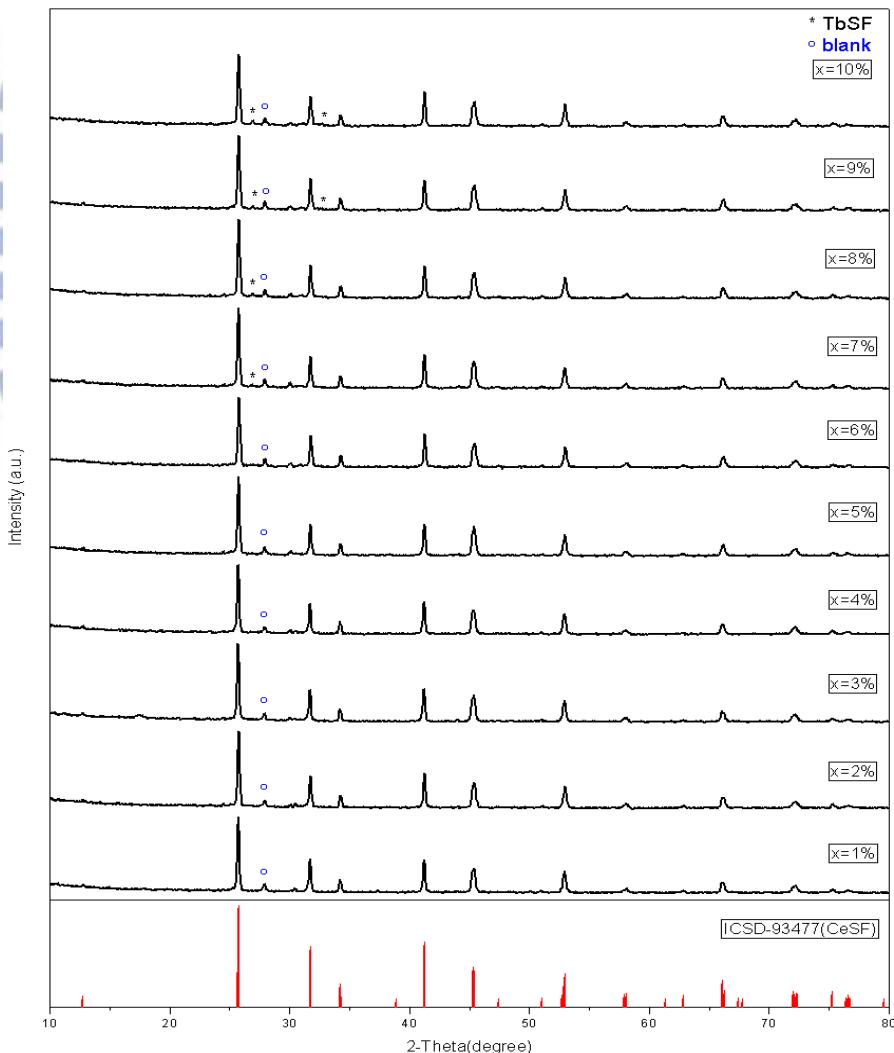


圖 4-11 含不同  $Tb^{3+}$  濃度  $(Ce_{1-x}Tb_x)SF$  X光繞射圖譜之比較

CeSF與TbSF皆為四方晶系，空間群也同為P4/nmm，唯其X光繞射圖譜不同，如下圖 4-12 所示。當CeSF摻雜Tb<sup>3+</sup>高達9%以上時，XRD圖譜逐漸有TbSF雜相出現。另外，在 $2\theta$ 值 $\approx 27^\circ$ 處有來自於sample holder的繞射峰。

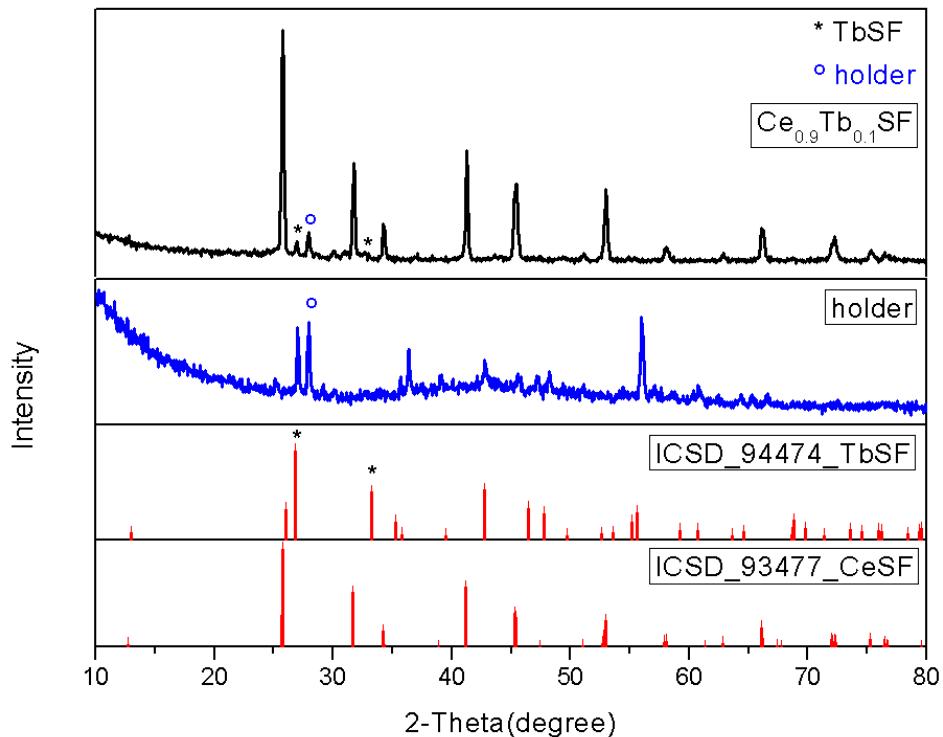
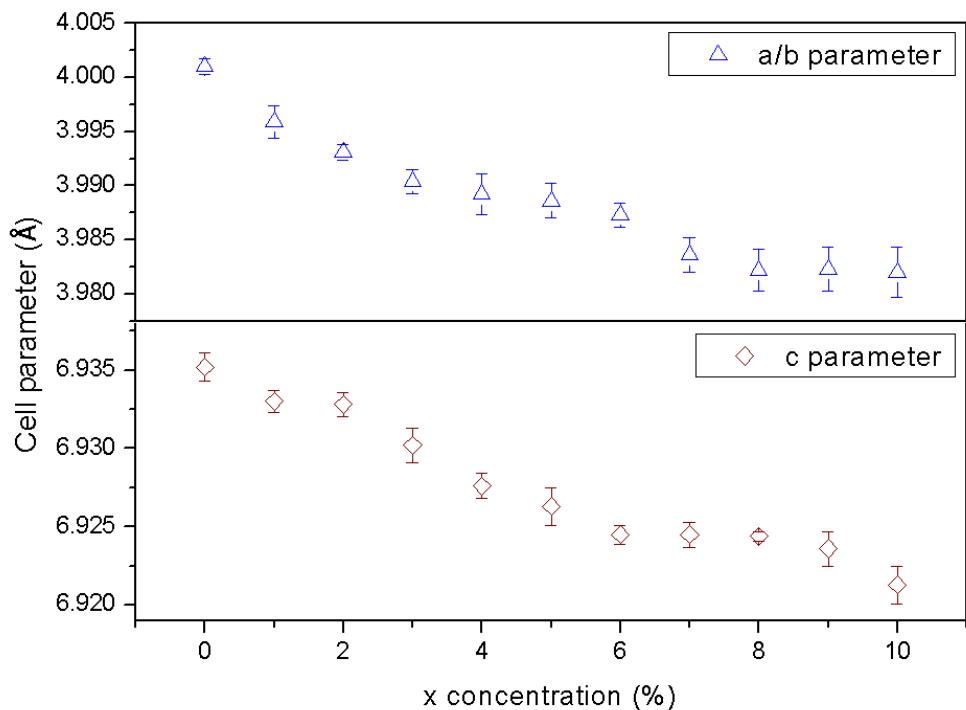


圖 4-12 最高摻雜濃度Ce<sub>0.9</sub>Tb<sub>0.1</sub>SF與雜相來源之X光繞射圖譜比較  
 $(Ce_{1-x}Tb_x)SF$ 摻入的Tb<sup>3+</sup>離子半徑較Ce<sup>3+</sup>離子小( $0.923\text{\AA} < 1.034\text{\AA}$ )，此造成單位晶格體積縮小且導致晶格常數變小，如圖 4-13 所示。當摻雜濃度高於8%即達飽和，且有TbSF的雜相出現。

(a)



(b)

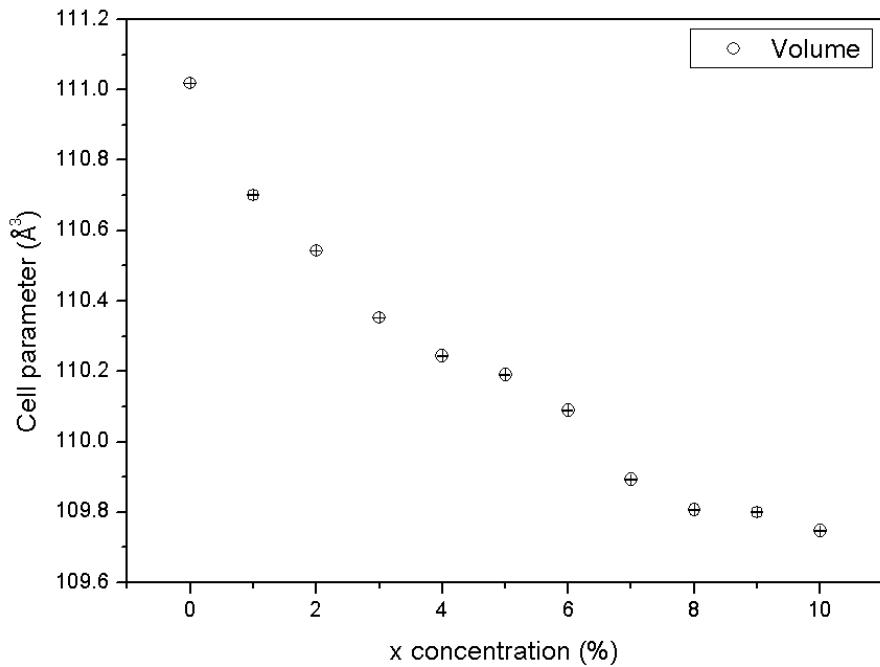


圖 4-13 (a)  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{SF}$  晶格常數與  $\text{Tb}^{3+}$  濃度之關係

(b)  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{SF}$  單位晶格體積與  $\text{Tb}^{3+}$  濃度之關係

#### 4-1-7 $(Ce_{1-x}Mn_x)SF_{1-x}$ X光繞射圖譜與晶相鑑定之研究

當主體摻入活化劑 $Mn^{2+}$ 後，由於 $Mn^{2+}$ 與 $Ce^{3+}$ 為不等價取代，而 $Mn^{2+}(0.67\text{\AA})$ 明顯小於 $Ce^{3+}(1.034\text{\AA})$ ，圖 4-14 所示為進行微量取代( $\leq 1\%$ )的狀況下，其X光繞射圖譜並未呈現雜相與明顯的 $2\theta$ 角偏移，顯示主體微量的摻雜 $Mn^{2+}$ ，依然可形成良好的固溶液，且整體結構不受影響。

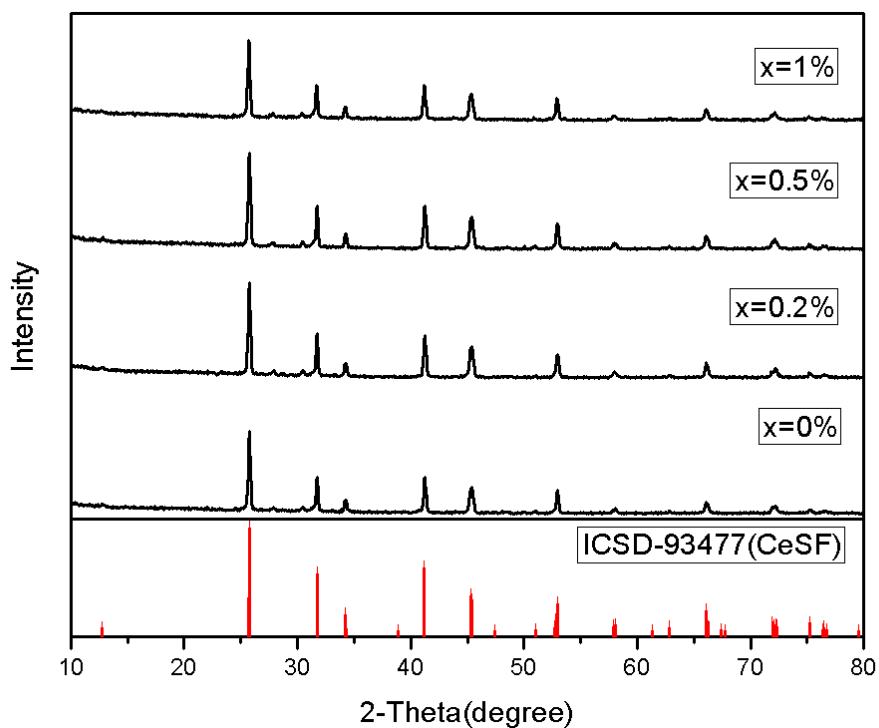


圖 4-14 含不同 $Mn^{2+}$ 濃度  $(Ce_{1-x}Mn_x)SF_{1-x}$  X光繞射圖譜比較

在 $(Ce_{1-x}Mn_x)SF_{1-x}$ 螢光體中，晶格體積的縮小源自於所摻入的 $Mn^{2+}(0.67\text{\AA})$ 離子半徑較原本陽離子 $Ce^{3+}(1.034\text{\AA})$ 之為小，且晶格常數數值亦改變。圖 4-15 顯示隨著 $Mn^{2+}$ 摻雜濃度的提升，晶格常數與單位晶格體積有逐漸縮小的趨勢，推論 $Mn^{2+}$ 有進入格位中。

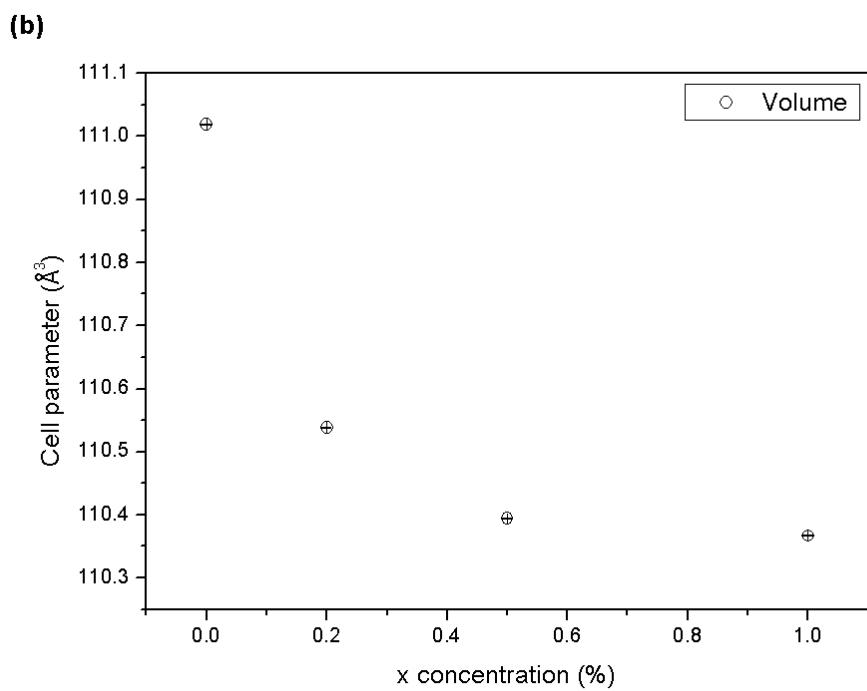
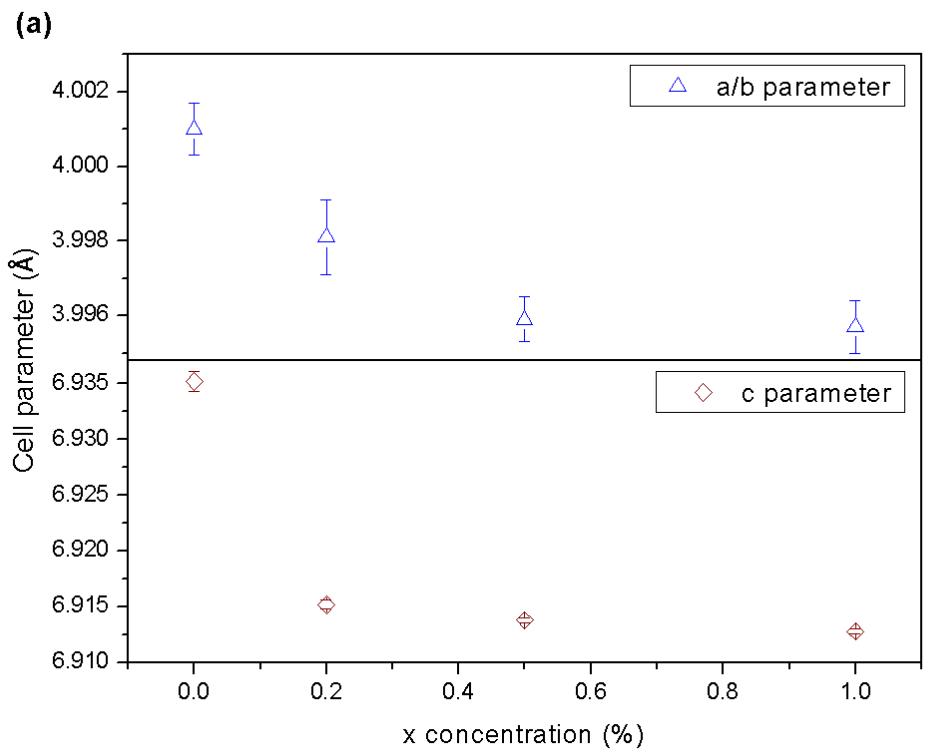


圖 4-15 (a)  $(Ce_{1-x}Mn_x)SF_{1-x}$  晶格常數與  $Mn^{2+}$  濃度之關係

(b)  $(Ce_{1-x}Mn_x)SF_{1-x}$  單位晶格體積與  $Mn^{2+}$  濃度之關係

#### 4-1-8 $(Ce_{1-x}Y_x)SF$ X光繞射圖譜與晶相鑑定之研究

依計量秤取 $CeF_3$ 、 $Ce_2S_3$ 與 $YF_3$ 後，以 $950^\circ C$ 燒結6小時合成。主體摻雜離子半徑相對較小之 $Y^{3+}$ ( $0.90\text{\AA}$ )後，當 $(Ce_{1-x}Y_x)SF$ 中 $Y^{3+}$ 摻雜的濃度高達15%時，X-ray繞射圖譜出現雜相，顯示其相容性最多只能摻雜至10%。

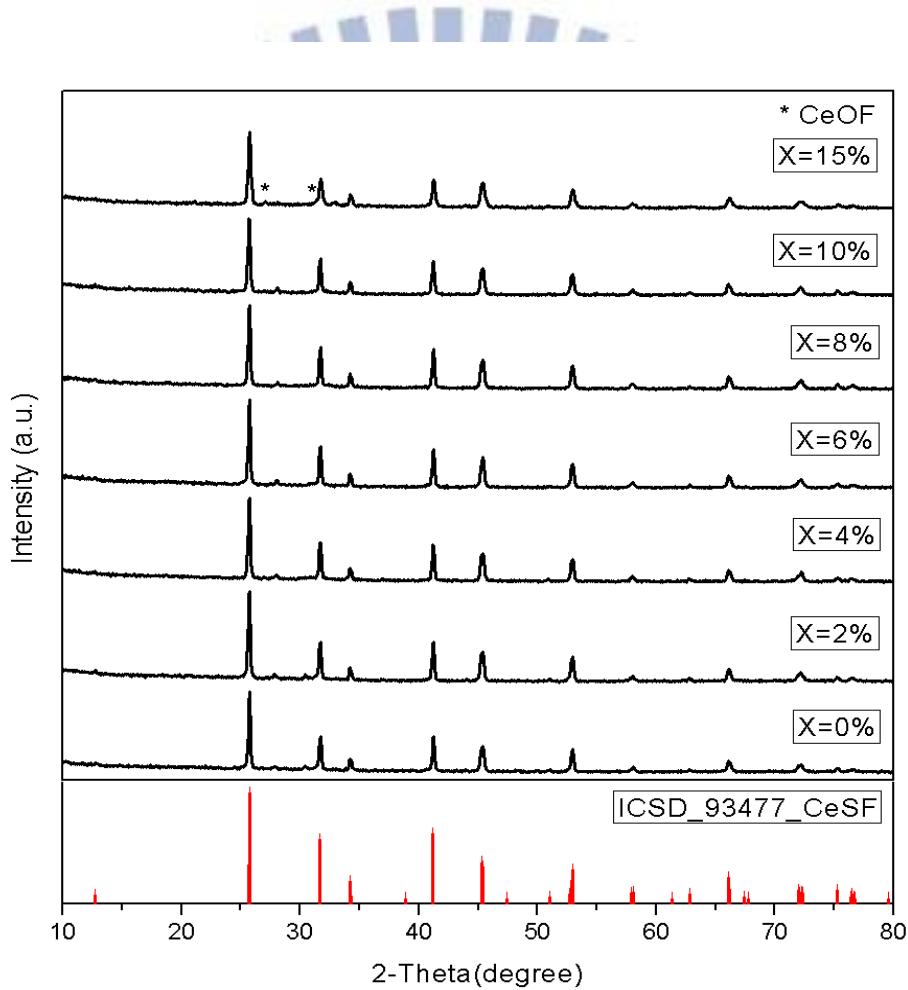


圖 4-16 含不同 $Y^{3+}$ 濃度  $(Ce_{1-x}Y_x)SF$  X光繞射圖譜之比較

由於 $(Ce_{1-x}Y_x)SF$ 所摻入的  $Y^{3+}$ 離子半徑較  $Ce^{3+}$ 離子( $0.90\text{\AA} < 1.034\text{\AA}$ )小，造成晶格常數數值改變。如圖 4-17 所示，當 $Y^{3+}$ 摻雜的濃度到6%以上，可能已生成雜相而導致晶格常數出現不規律的變化。

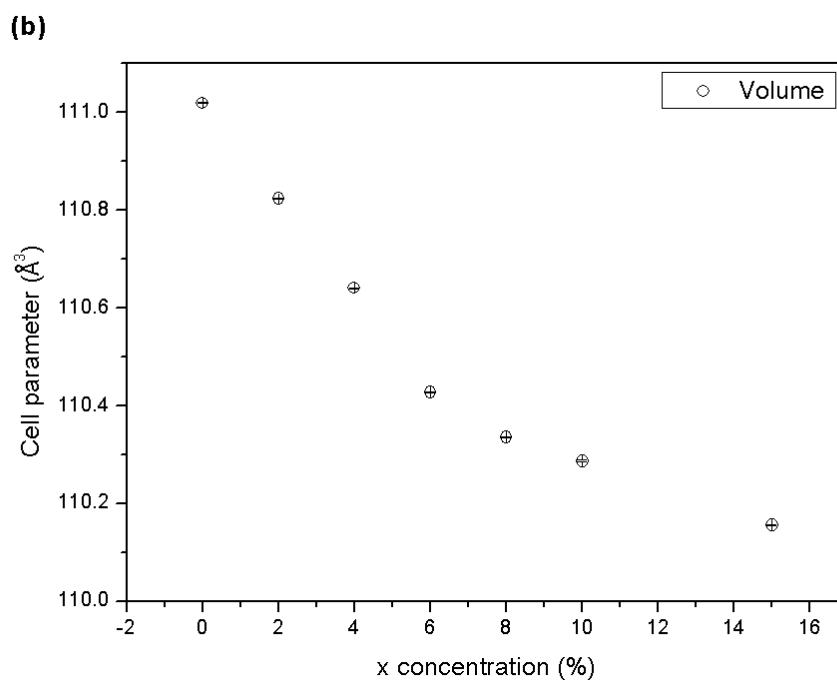
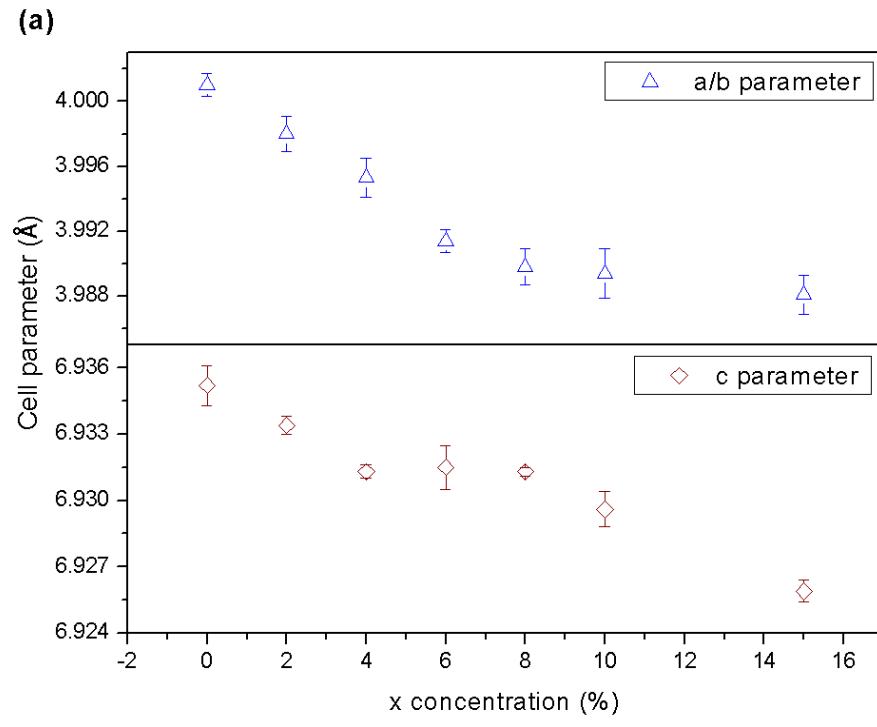


圖 4-17 (a)  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)\text{SF}$  晶格常數與  $\text{Y}^{3+}$  濃度之關係

(b)  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)\text{SF}$  晶格體積與  $\text{Y}^{3+}$  濃度之關係

#### 4-1-9 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ X光繞射圖譜與晶相鑑定之研究

本研究使用  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{TbF}_3$ (或 $\text{MnF}_2$ )為起始物，依化學計量秤取後，於 $950 \sim 1000^\circ\text{C}$ 的溫度下合成 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:Ln$  ( $Ln = \text{Tb}^{3+}$ 或 $\text{Mn}^{2+}$ )。圖 4-18 為不同溫度下所合成 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 樣品測得X光粉末繞射圖譜之比較，可看出當合成溫度為 $1000^\circ\text{C}$ 下燒結8小時可得純 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ ，故以8小時為合成條件。

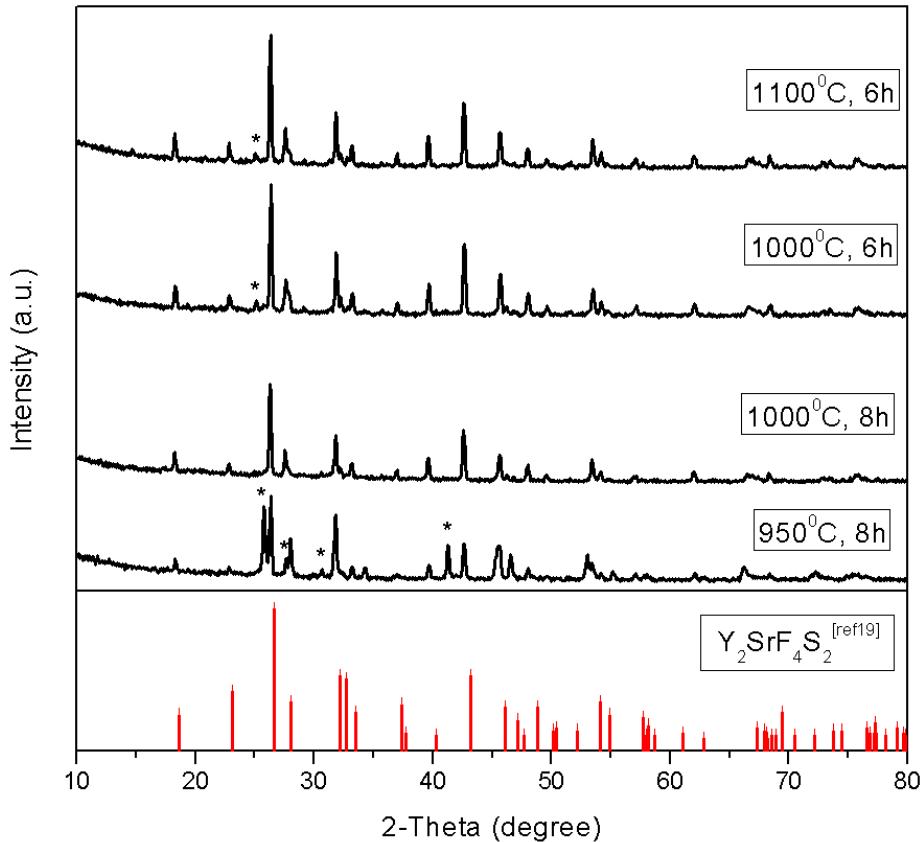


圖 4-18 於不同溫度所製備 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  X光繞射圖譜之比較

綜合以上數據，最佳反應條件為依照化學計量比例的 $\text{Ce}_2\text{S}_3$ 、 $\text{CeF}_3$ 與 $\text{CaF}_2$ 於 $1000^\circ\text{C}$ 下燒結8小時即可製得。圖 4-19 為此反應條件下以 Miller Index 標定之X光粉末繞射圖譜。

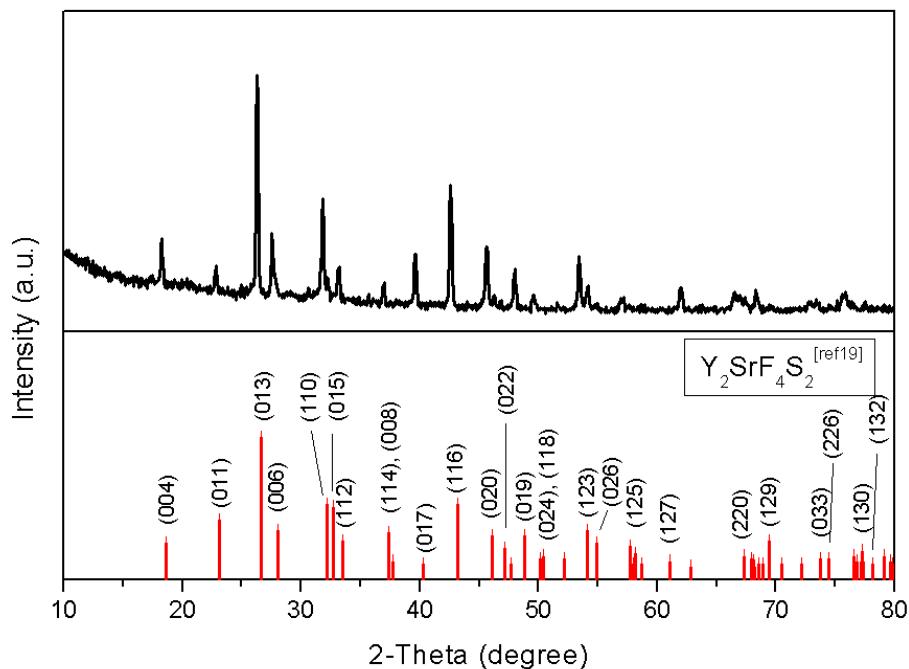


圖 4-19 Miller Index 標定 $\text{Ce}_2\text{Ca}_4\text{S}_2$ 之X光繞射圖譜

#### 4-1-10 $(Ce_{1-x}Tb_x)_2CaF_4S_2$ 之 X光繞射圖譜與晶相鑑定之研究

如圖 4-20 所示，當主體摻雜活化劑後，由於 $Ce^{3+}(1.034\text{\AA})$ 略大於 $Tb^{3+}(0.923\text{\AA})$ ，即使摻雜的濃度高達5%，X光繞射圖譜並未呈現明顯的 $2\theta$ 角偏移，故不影響整體結構。

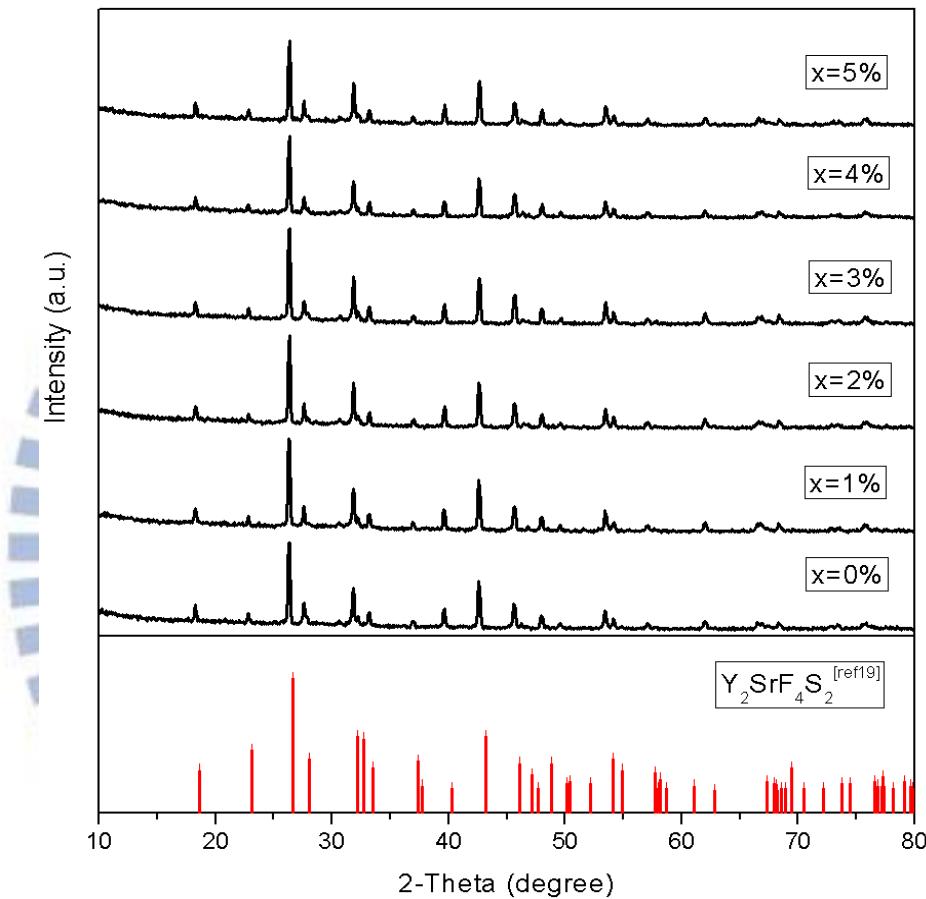


圖 4-20 不同濃度  $(Ce_{1-x}Tb_x)_2CaF_4S_2$  之X光繞射圖譜比較

當摻入的 $Tb^{3+}(0.923\text{\AA})$ 離子半徑較原本陽離子 $Ce^{3+}(1.034\text{\AA})$ 之離子半徑為小時，會造成 $(Ce_{1-x}Tb_x)_2CaF_4S_2$ 晶格的縮小，其晶格常數亦隨之改變，如圖 4-21 所示。隨著 $Tb^{3+}$ 摻雜濃度的提升，晶格常數與單位晶格體積呈現逐漸縮小的趨勢，推論 $Tb^{3+}$ 應進入晶格中，並形成良好固溶液。

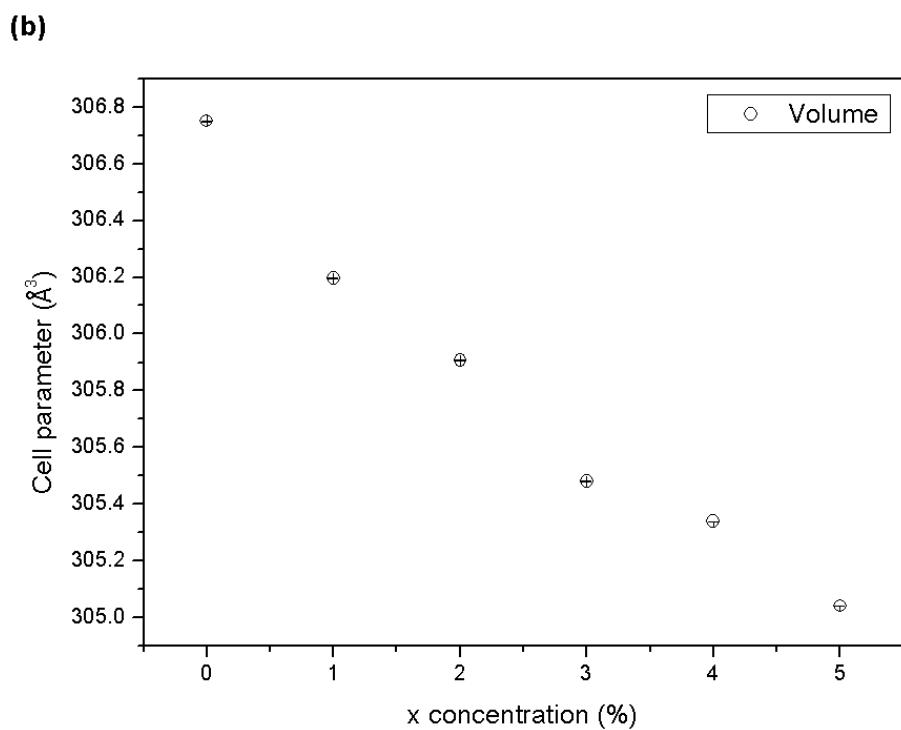
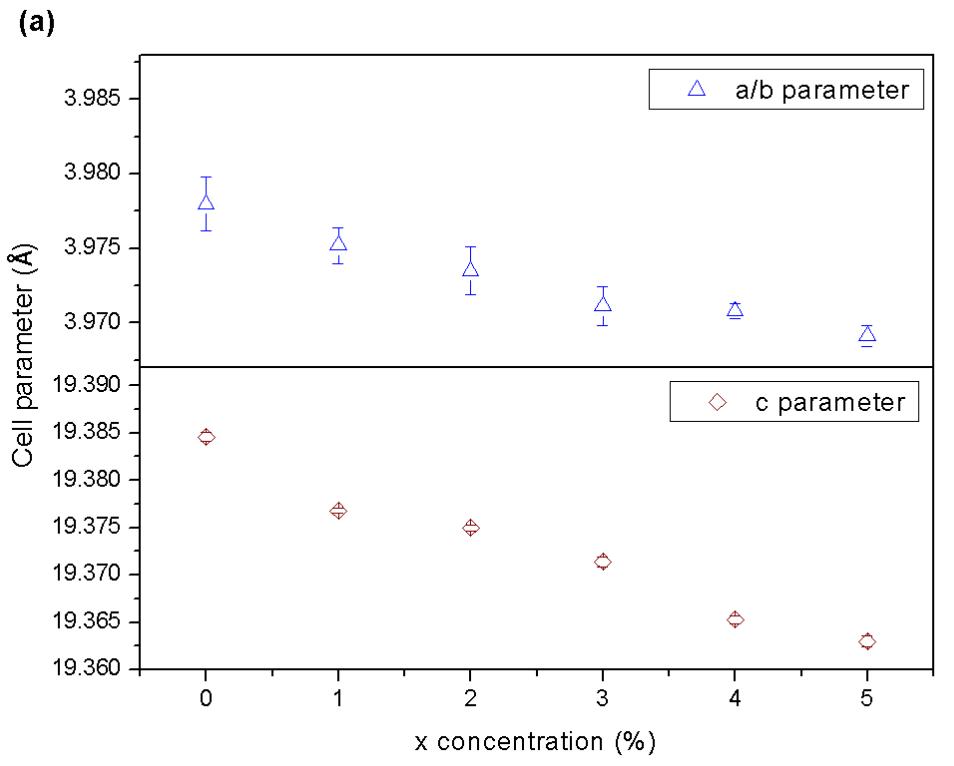


圖 4-21 (a)  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  晶格常數與  $\text{Tb}^{3+}$  濃度之關係

(b)  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  單位晶格體積與  $\text{Tb}^{3+}$  濃度之關係

#### 4-1-11 $\text{Ce}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ X光繞射圖譜與晶相鑑定之研究

圖 4-22 顯示當主體摻雜活化劑後，由於 $\text{Ca}^{2+}(0.99\text{\AA})$ 略大於 $\text{Mn}^{2+}(0.67\text{\AA})$ ，即使摻雜的濃度高達5%，X光繞射圖譜並未呈現明顯的 $2\theta$ 角偏移，故不影響整體結構。

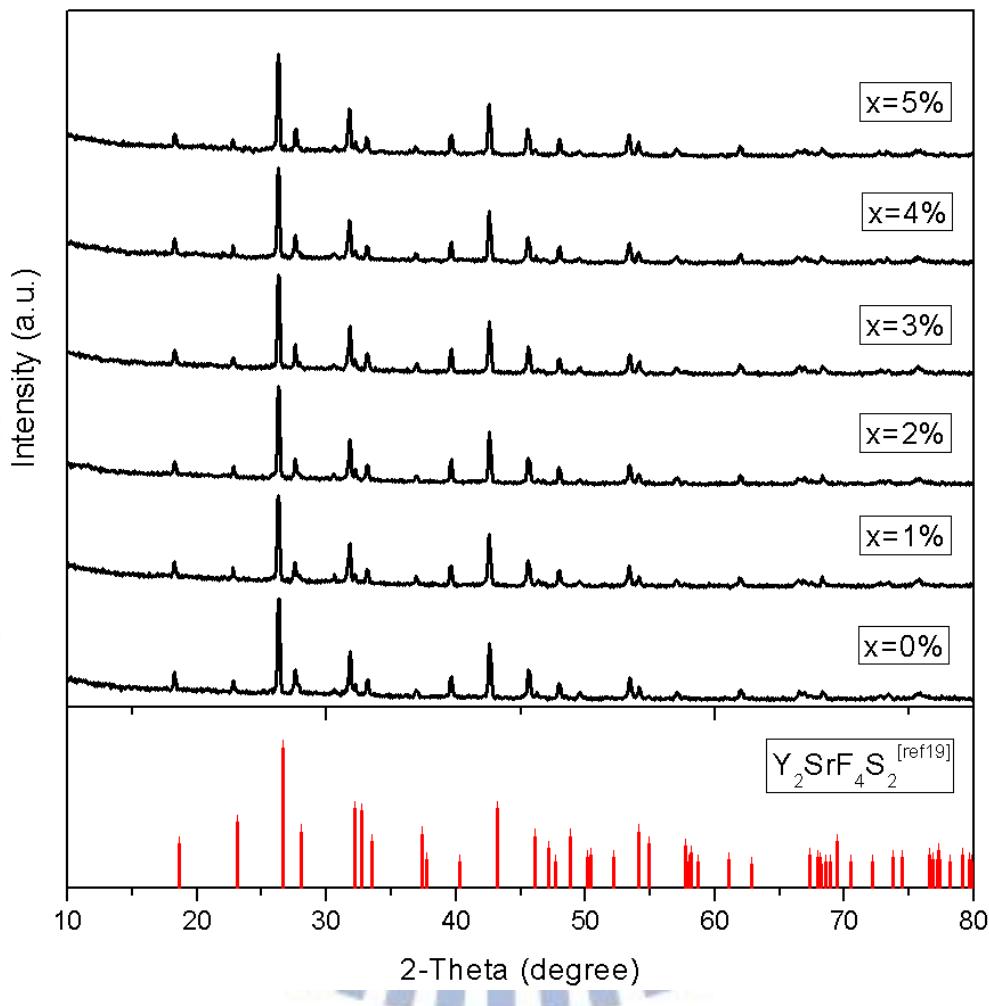


圖 4-22 不同濃度  $\text{Ce}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_4\text{S}_2$  之X光繞射圖譜比較

當摻入的 $\text{Mn}^{2+}$ 離子半徑較原本 $\text{Ca}^{2+}$ 之離子半徑為小時( $0.67\text{\AA} < 1.034\text{\AA}$ )， $\text{Ce}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_4\text{S}_2$ 晶格常數數值會變小。如圖 4-23 所示，隨著 $\text{Mn}^{2+}$ 摻雜濃度的提升，晶格常數與體積有逐漸縮小的趨勢，推論 $\text{Mn}^{2+}$ 可進入晶格中。

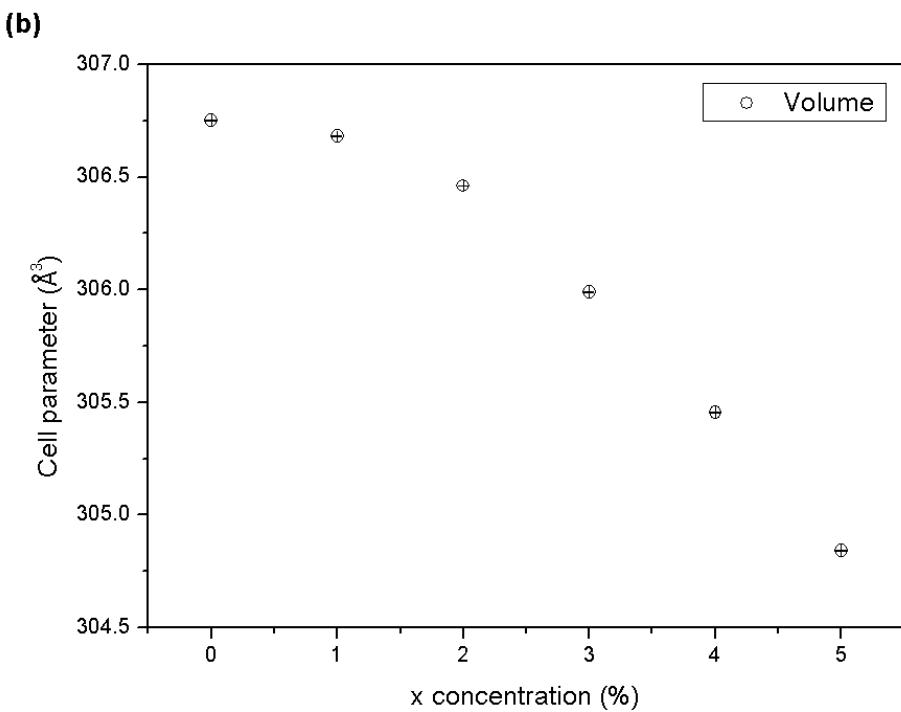
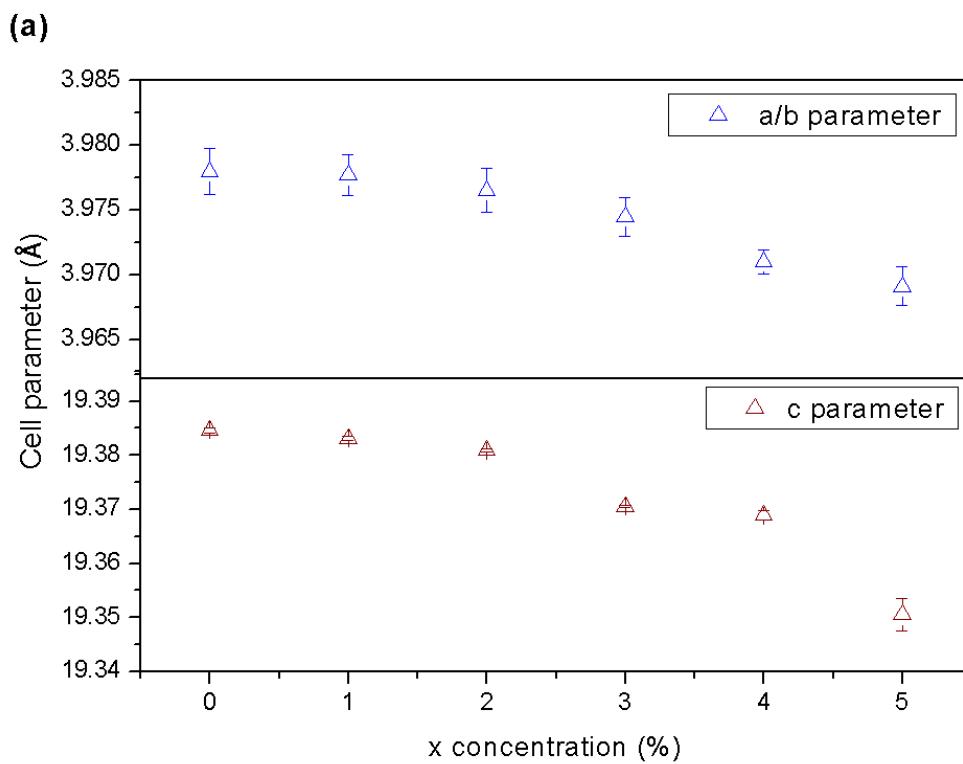


圖 4-23 (a)  $\text{Ce}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_4\text{S}_2$  晶格常數與  $\text{Mn}^{2+}$  濃度之關係

(b)  $\text{Ce}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{F}_4\text{S}_2$  單位晶格體積與  $\text{Mn}^{2+}$  濃度之關係

#### 4-1-12 Ce<sub>2</sub>SrF<sub>4</sub>S<sub>2</sub> X光繞射圖譜與晶相鑑定之研究

圖 4-24 為不同合成條件下所得產物的X光繞射圖譜之比較，其中(a)為使用Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、CeF<sub>3</sub>和SrF<sub>2</sub>為起始物，在1050°C下燒結10小時。(b)與(c)為使用Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、CeF<sub>3</sub>和SrF<sub>2</sub>為起始物，分別添加過量10%和20%的硫粉，經1000°C燒結10小時候。(d)為使用CeSF和SrF<sub>2</sub>為起始物，再添加過量10%的硫粉，於1100°C燒結11小時。上述四種條件相互比較的結果，發現不添加過量硫粉的方法(a)出現明顯雜相，而方法(b)和(c)所得結果一樣，可知過量的硫粉有助於降低產物中雜相含量。然而方法(d)雖然幾乎接近純相，但此合成方法卻造成螢光粉的發光效率降低，詳細原因在後面章節說明。因此本研究考慮以1000°C且添加過量的硫粉(10%)，搭配10小時反應為合成條件。

綜合以上數據，最佳反應條件為依照化學計量比例的Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、CeF<sub>3</sub>、SrF<sub>2</sub>、YF<sub>3</sub>與過量的硫粉於1000°C的溫度下燒結10小時所合成(Ce<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SrF<sub>4</sub>S<sub>2</sub>。圖 4-25 為此反應條件下以 Miller Index 標定之X光粉末繞射圖譜。

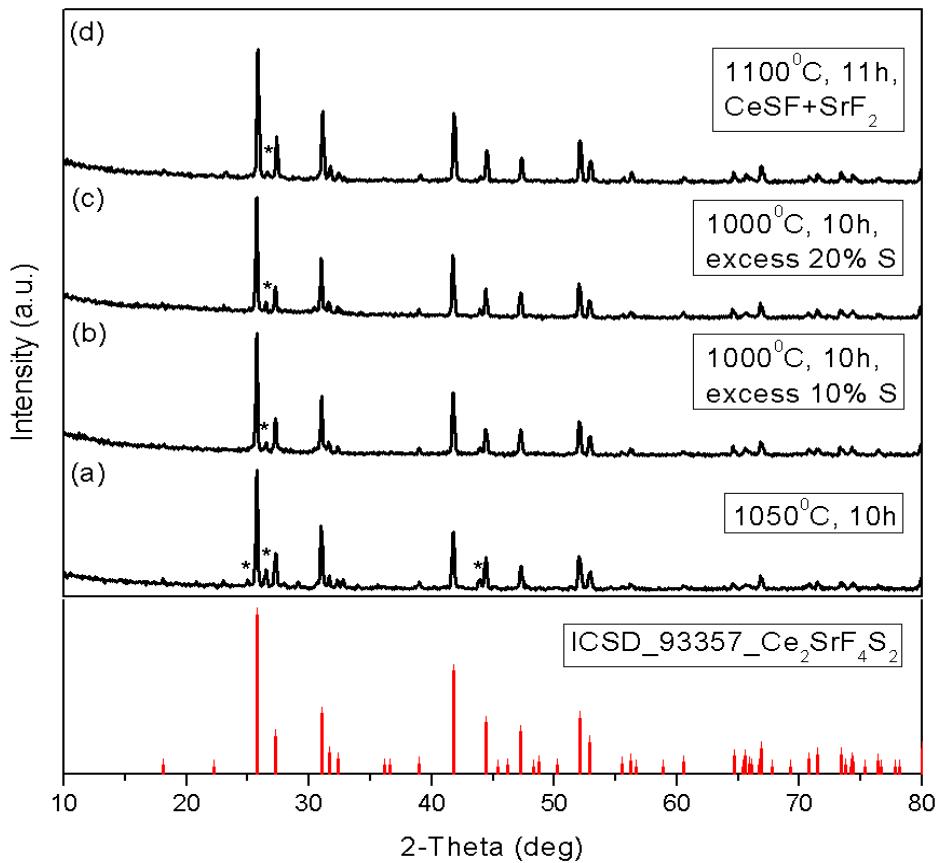


圖 4-24 不同合成條件所製備  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  之X光繞射圖譜之比較

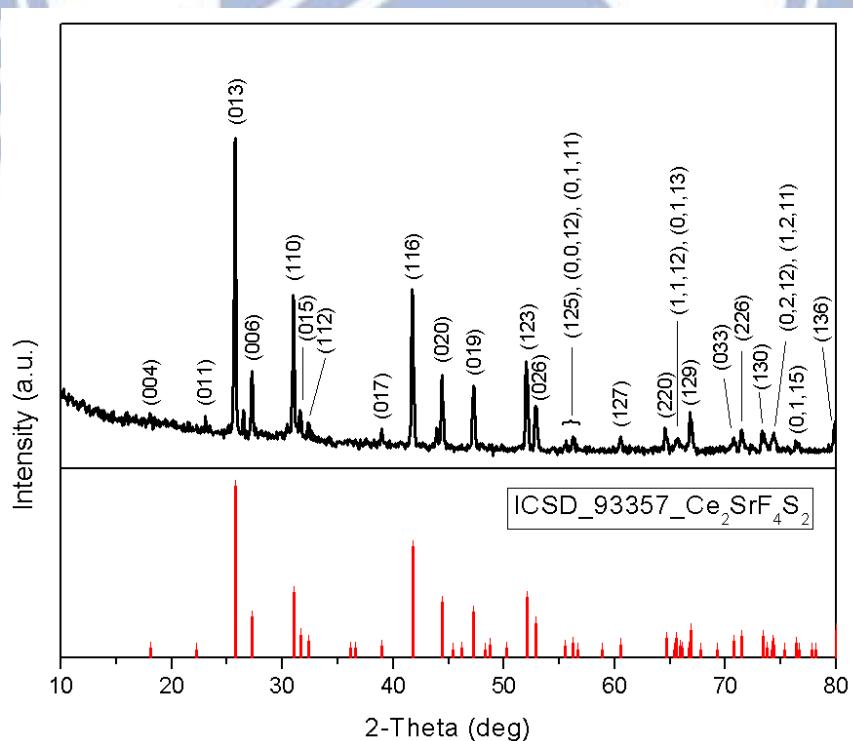


圖 4-25 Miller Index 標定  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  X光繞射圖譜

#### 4-1-13 $(Ce_{1-x}Y_x)_2SrF_4S_2$ X光繞射圖譜與晶相鑑定之研究

如圖 4-26 所示，由於 $Ce^{3+}(1.034\text{\AA})$ 略大於 $Y^{3+}(0.90\text{\AA})$ ，主體摻雜離子半徑相對較小之 $Y^{3+}$ 後，在摻雜的濃度達10%以上，發現X光繞射圖譜的 $2\theta$ 角呈現偏移，但不影響整體結構。

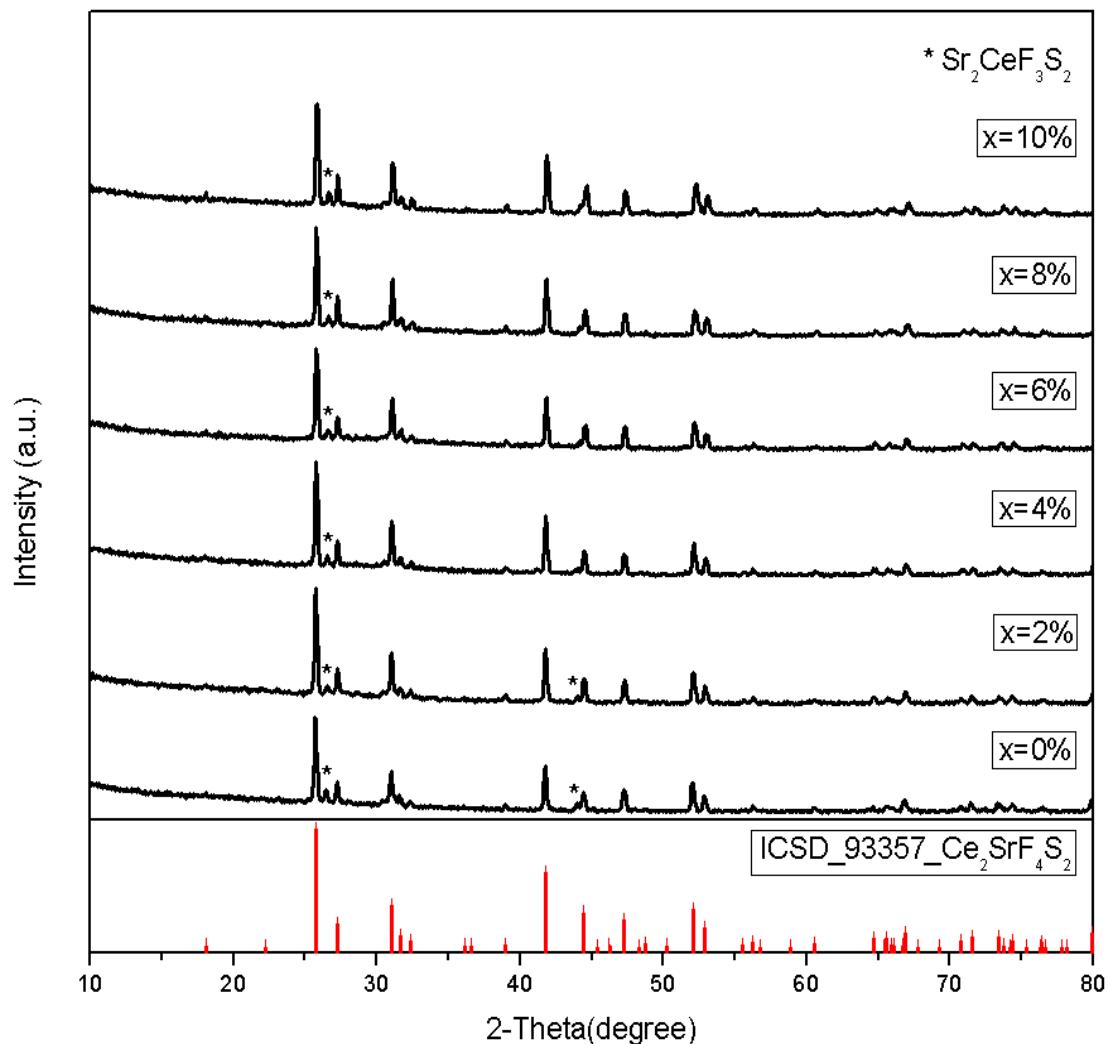


圖 4-26 含不同 $Y^{3+}$ 濃度  $(Ce_{1-x}Y_x)_2SrF_4S_2$  之X光繞射圖譜比較

在XRD圖譜中發現 $2\theta$ 繞射角往高角度偏移，原因為摻雜離子半徑相對較小之 $\text{Y}^{3+}$ 離子。根據Bragg's Law：

$$n\lambda = 2dsin\theta$$

其中 $\lambda$ 為X光波長， $d$ 為層距， $\theta$ 為繞射角度， $n$ 為正整數。由上式可知層距與繞射角度成反比，因此當摻雜離子半徑相對較小之離子，會造成層距變短，而X-ray繞射峰往高角度偏移的現象。另外，在此還會藉由結構精算軟體 Cell refinement 來精算晶格常數與晶格體積變化，以推論 $\text{Y}^{3+}$ 進入晶體格位中並形成良好固溶液。

考慮有效半徑之關係， $\text{Y}^{3+}$ 離子半徑比 $\text{Ce}^{3+}$ 離子半徑小( $0.90\text{\AA} < 1.034\text{\AA}$ )，因此 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  在摻入的 $\text{Y}^{3+}$ 離子後，兩者半徑之差異造成單位晶格體積的縮小。而後隨著 $\text{Y}^{3+}$ 摻雜濃度的增加，其晶格常數與單位晶格體積呈現有趨勢的縮小，證實 $\text{Y}^{3+}$ 有進入晶格中。如圖4-27 顯示其可形成良好的固溶液。

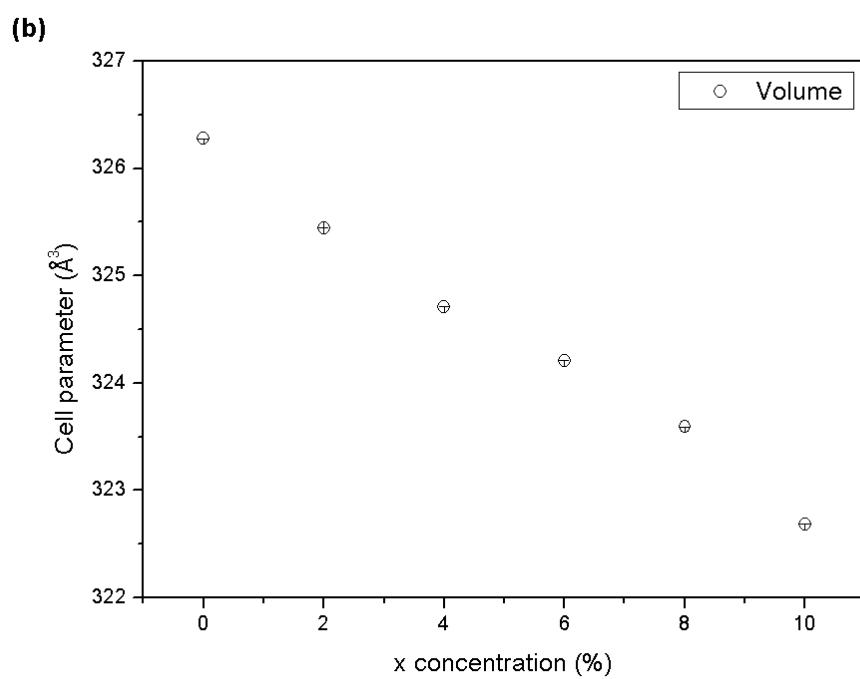
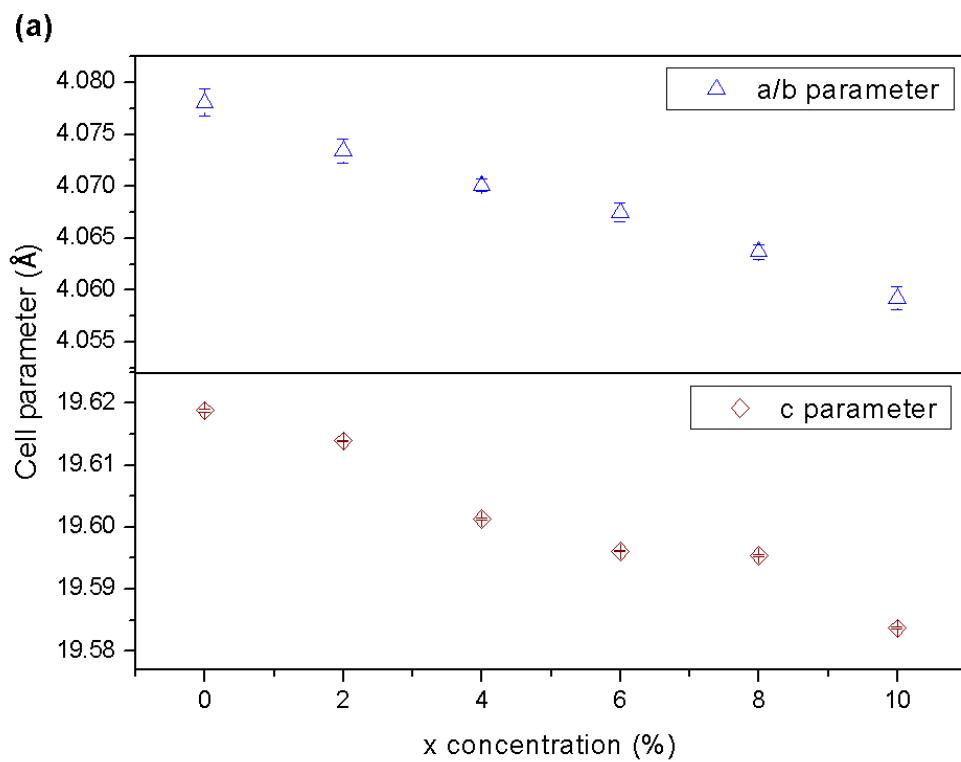


圖 4-27 (a)  $(Ce_{1-x}Y_x)_2SrF_4S_2$  晶格常數與  $Y^{3+}$  濃度之關係

(b)  $(Ce_{1-x}Y_x)_2SrF_4S_2$  單位晶格體積與  $Y^{3+}$  濃度之關係

## 4-2 螢光體掃描式電子顯微鏡影像之分析

### 4-2-1 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 掃描式電子顯微鏡之影像

圖 4-28 為  $900^\circ\text{C}$  燒結 10 小時所得主體  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  之 SEM 表面影像，圖中樣品形貌呈不規則塊狀，晶粒大小約在  $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  間，由高倍率的 (c) 圖可觀察到不規則塊狀是由數個微小的晶粒聚集堆積而成。

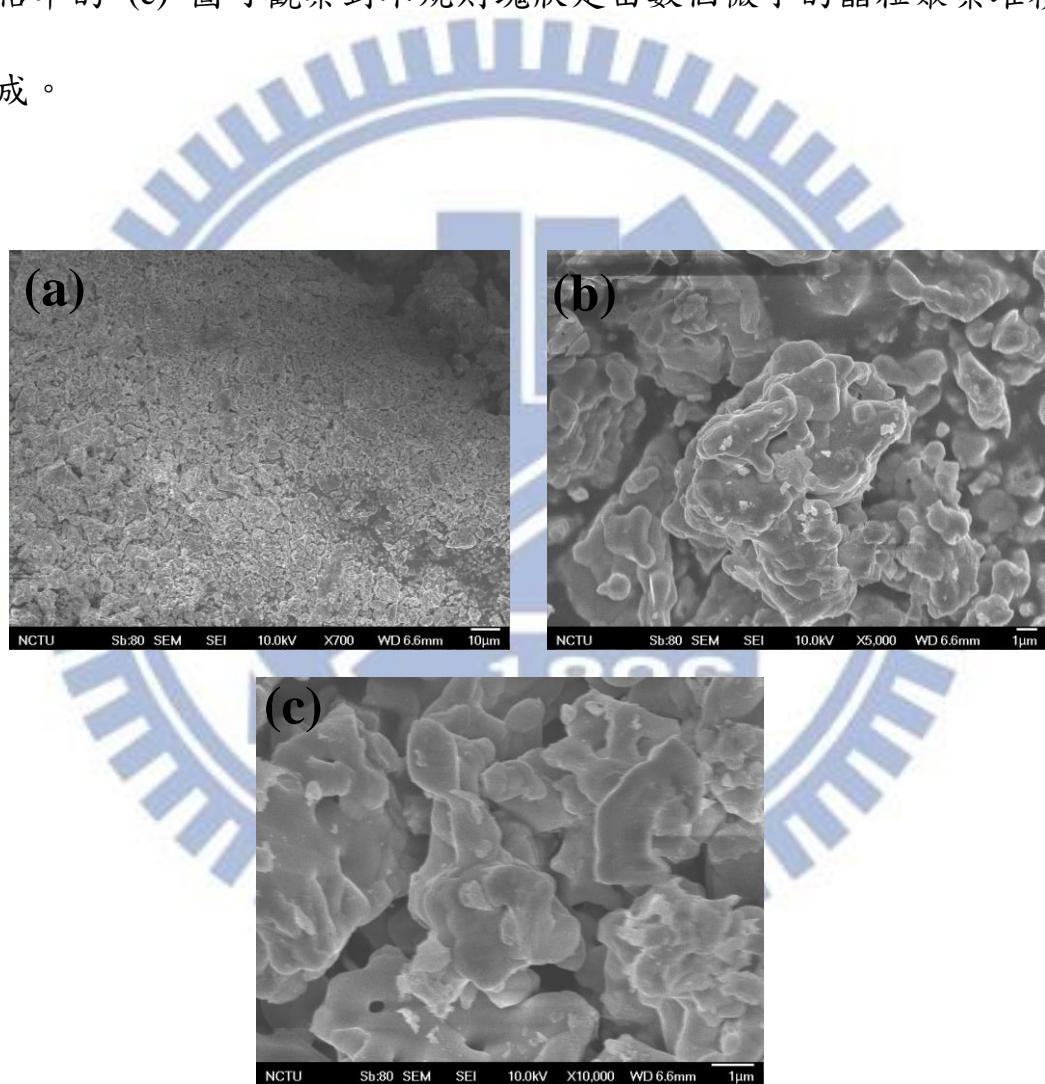


圖 4-28  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  之 SEM 影像：(a)  $\times 700$ ；(b)  $\times 5000$ ；(c)  $\times 10000$

#### 4-2-2 CeSF 掃描式電子顯微鏡之影像

圖 4-29 為  $950^{\circ}\text{C}$  烧結6小時所得螢光體 CeSF 之 SEM 表面影像，圖中晶粒形貌呈不規則塊狀，其大小範圍約在  $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$  間。晶粒堆疊情形較不如  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  的嚴重，其晶粒比較沒有聚集的情況發生，因此顆粒較分散。在高倍率的 SEM 影像下，顯示晶粒有熔融的現象發生，晶界並不明顯。

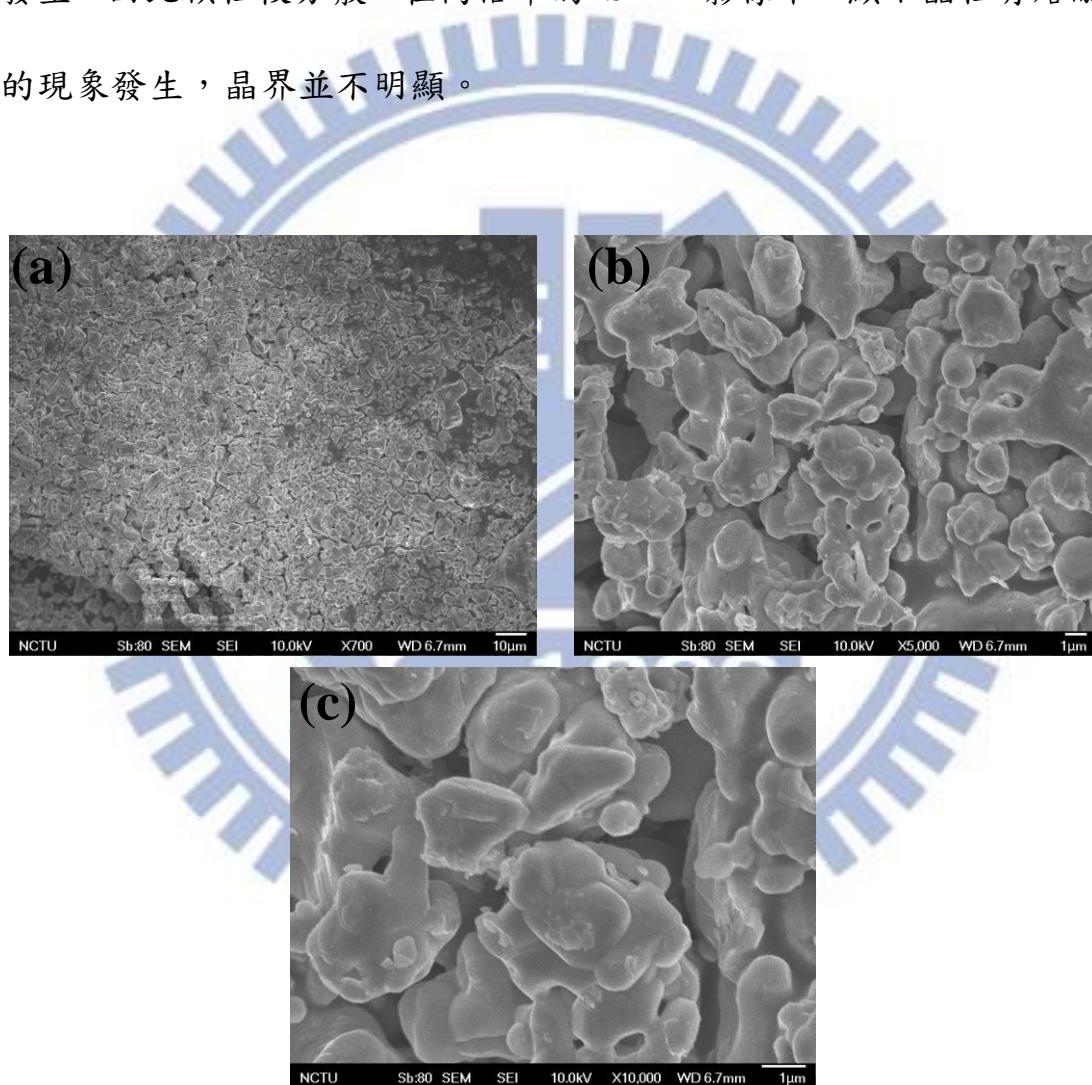


圖 4-29 CeSF 之 SEM 影像：(a)  $\times 700$ ；(b)  $\times 5000$ ；(c)  $\times 10000$

#### 4-2-3 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 掃描式電子顯微鏡之影像

圖 4-30 為  $1000^\circ\text{C}$  烧結 8 小時所得  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  之 SEM 表面影像，可看出晶粒形貌呈不規則塊狀，但邊界較為圓潤。此圓潤的表面可降低螢光的散射機率，故此系列的螢光強度較高。晶粒大小約  $10 \mu\text{m}$  左右，在高倍率的 SEM 影像下，顯示晶粒有熔融的現象發生，且聚集成大顆粒的表面。

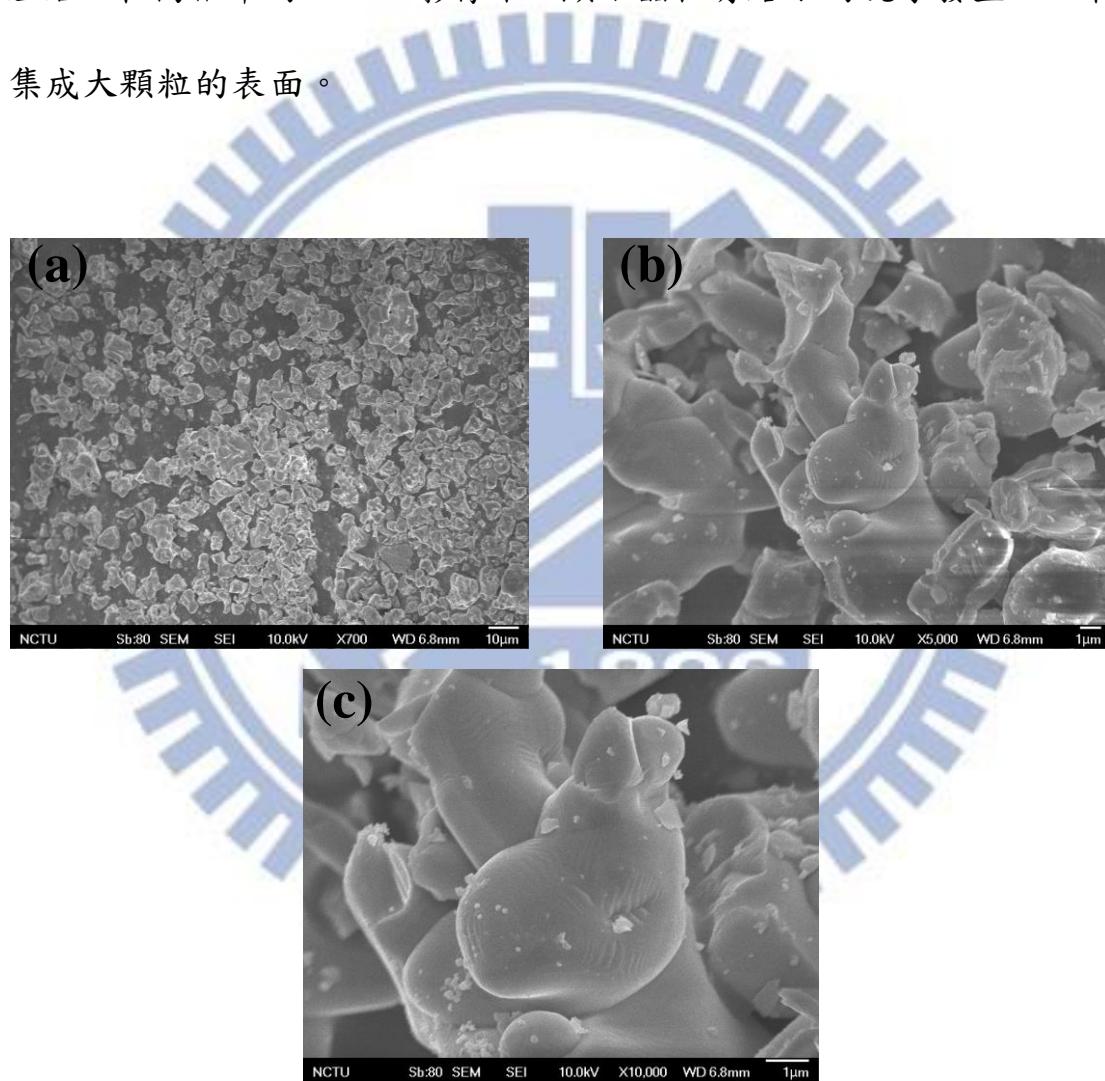


圖 4-30  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  之 SEM 影像：(a)  $\times 700$ ；(b)  $\times 5000$ ；(c)  $\times 10000$

#### 4-2-4 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 掃描式電子顯微鏡之影像

圖 4-31 為  $1000^\circ\text{C}$  烧結 8 小時所得  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  之 SEM 表面影像，晶粒形貌與  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  相似，皆具有較圓潤的邊界，然而  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  的晶粒表面有部分的缺陷產生，容易增加螢光的散射機率而增強消光。因此其螢光強度較  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  弱，而圓潤的表面使其比 CeSF 具有較好的螢光強度。 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  的晶粒大小差異不大，皆約  $10\ \mu\text{m}$  左右，在高倍率的 SEM 影像下顯示晶粒由較小的顆粒融合而成。

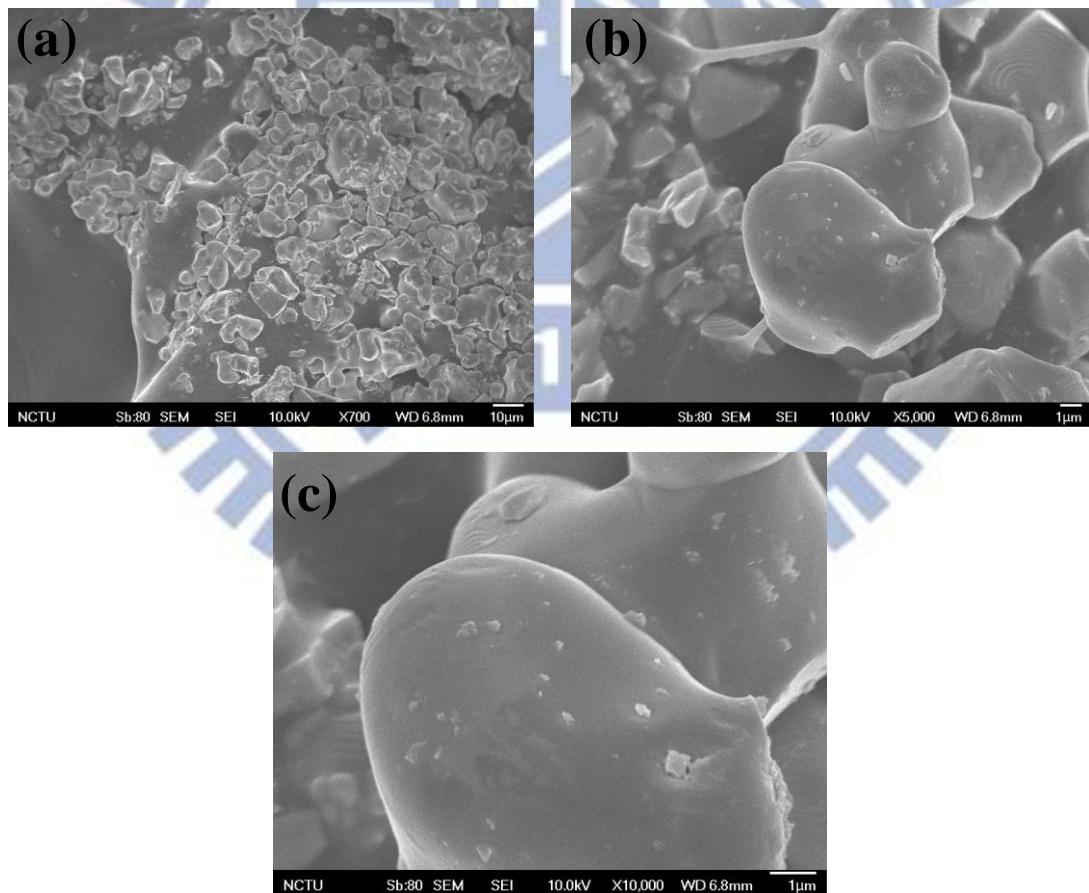


圖 4-31  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  之 SEM 影像：(a)  $\times 700$ ；(b)  $\times 5000$ ；(c)  $\times 10000$

### 4-3 $\text{Ce}^{3+}$ 活化螢光體螢光特性之研究

螢光粉中  $\text{Ce}^{3+}$  的放光來自於  $5d^1 \rightarrow 4f^1$  的電子躍遷， $5d$  軌域因受到不同主體的結晶場影響，造成不同的能階分裂，而  $4f$  軌域受到來自於  $5s$  與  $5p$  軌域的遮蔽，較不受主體結晶場的影響。因此在不同主體中， $\text{Ce}^{3+}$  的放光可由紫外光範圍延伸至可見光的黃光部分，甚至有少部分主體在摻雜  $\text{Ce}^{3+}$  後可放出紅光<sup>[19-21]</sup>。在本節中將討論  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2 : \text{Ce}^{3+}$  與以  $\text{Ce}^{3+}$  為主體陽離子的  $\text{CeSF}$ 、 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  和  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  等螢光粉的放光特性。

#### 4-3-1 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2 : \text{Ce}^{3+}$ 放光特性之研究

圖 4-32 為  $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{OF}_3\text{S}_2$  之激發與放射光譜，激發波段涵蓋 250 nm 到 400 nm，而放光波長介於 400 nm 至 550 nm 之間，屬於寬帶的激發與放射。以 363 nm 的近紫外波長激發，可得到波峰為 430 nm 的寬帶放光，然而其激發與放射光譜在 400 nm 附近有部份的重疊，代表  $\text{Ce}^{3+}$  會再吸收其放光，進而導致發光效率的降低。如圖 4-33 所示，其放光強度隨著活化劑摻雜濃度的增加而提高，當最高摻雜濃度為 6% 時可得到最高強度的放光，是因為此時活化劑離子彼此間的距離還不夠近，無法有活化劑之間的互相能量傳遞，因此放光強度不減反增。

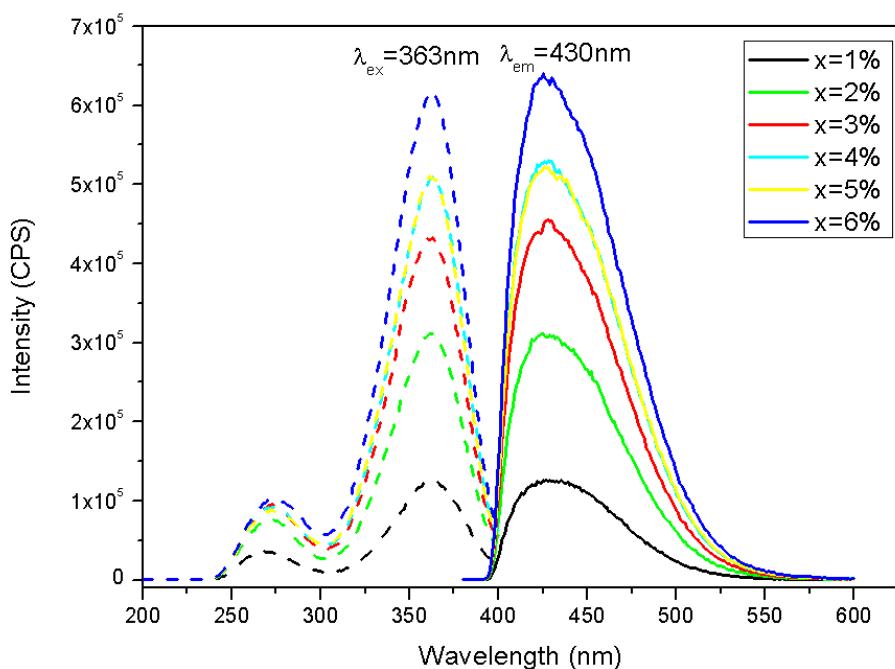


圖 4-32  $(La_{1-x}Ce_x)_3OF_3S_2$  螢光粉激發與放射光譜之比較

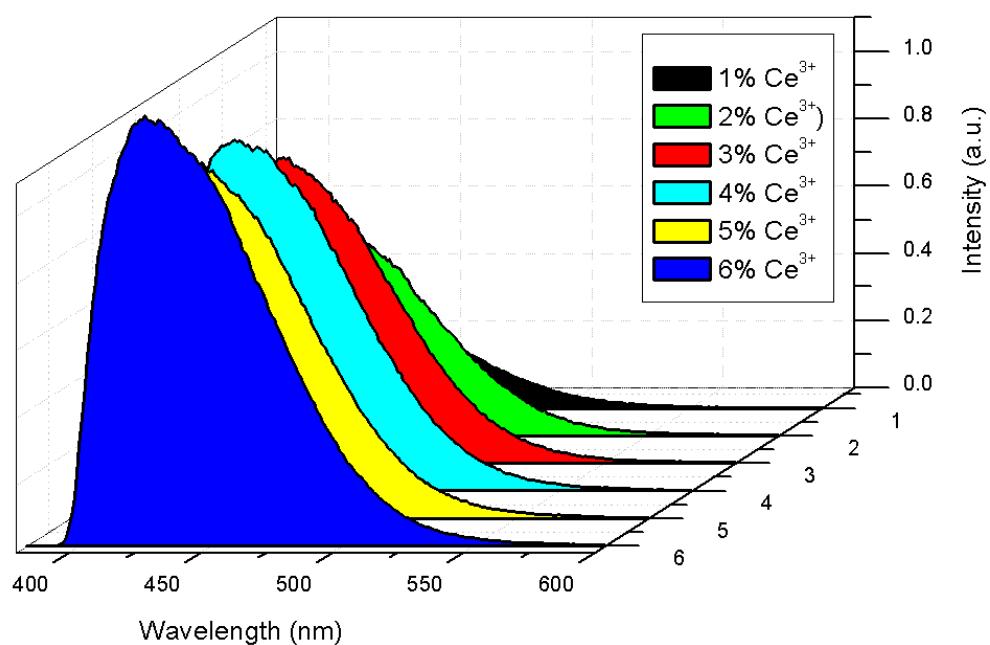


圖 4-33  $(La_{1-x}Ce_x)_3OF_3S_2$  螢光粉發光強度與 $Ce^{3+}$ 濃度之關係

圖 4-34 為 $(La_{0.94}Ce_{0.6})_3OF_3S_2$  的放射光譜，為一藍光放射的螢光粉，其中的陽離子 $La^{3+}$  填佔兩種格位(4g與8h)<sup>[22]</sup>，一種格位預期會放出兩組能量相近的光，故可藉由 Peak Fit 軟體將 $Ce^{3+}$  之放射峰解析成四個波長，分別為 408 nm、424 nm、444 nm 及 465 nm 的放射峰。由於 $Ce^{3+}$  的放光源自於 5d<sup>1</sup> 激發態能階迅速地經由非輻射弛豫，經緩解至 5d 的最低能階後，再輻射躍遷至 $Ce^{3+}$  的兩個 4f<sup>1</sup> 基態能階： $^2F_{7/2}$  和  $^2F_{5/2}$  所造成，因此推測 $Ce^{3+}$  以放光形式緩解至基態時，會產生兩個能量相近的放射峰，而不同波峰重疊的結果則造成其不對稱的寬帶放射。經計算後顯示 408 nm、444 nm (A 組) 與 424 nm、465 nm (B 組) 兩組放射峰之能量差值分別為  $1987\text{ cm}^{-1}$  與  $2079\text{ cm}^{-1}$ ，此實驗值與  $Ce^{3+}$  基態能階  $^2F_{7/2}$  與  $^2F_{5/2}$  之理論能量差  $2000\text{ cm}^{-1}$  相近。

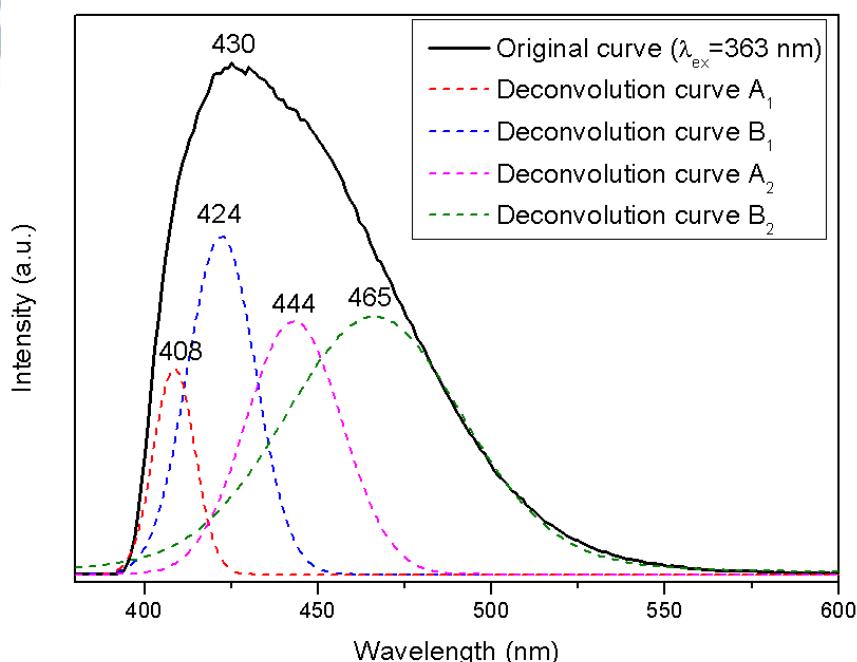


圖 4-34  $(La_{0.94}Ce_{0.6})_3OF_3S_2$  放射光譜之解析

圖 4-35 為未摻雜與  $\text{Ce}^{3+}$  摻雜  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  之漫反射光譜比較，以氧化鋁作為反射率 100% 的基準。反射光譜判斷主體與摻雜稀土離子後，反射率在 400 nm - 500 nm 之間呈明顯的下降，且此波段與  $(\text{La}_{0.94}\text{Ce}_{0.06})_3\text{OF}_3\text{S}_2$  之激發與放光光譜呈部份的重疊，推測此應為源自活化劑  $\text{Ce}^{3+}$  離子的吸收所致。

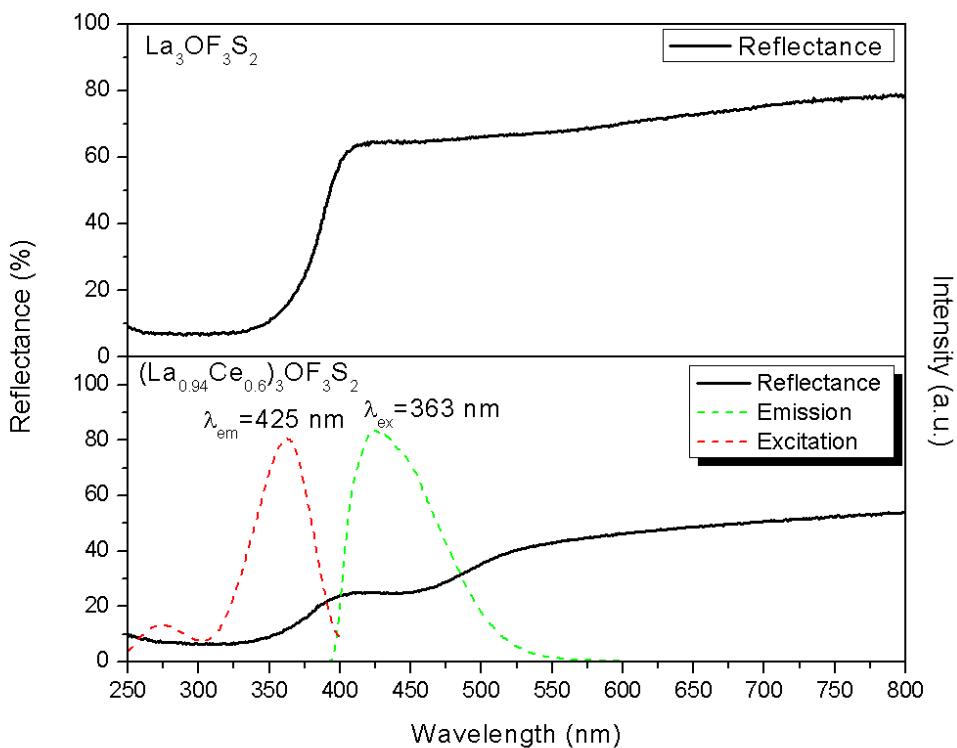


圖 4-35  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  與  $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$  漫反射光譜之比較

#### 4-3-2 CeSF 放光特性之研究

一般的螢光材料皆以稀土離子為活化劑，藉由微量摻雜而放光。若直接以稀土離子作為主體基質，則不需摻雜其它離子即可達到發光的目的。如圖 4-36 所示為以  $\text{Ce}^{3+}$  作為主體的陽離子，無摻雜任何離子狀況下所得的激發與放光光譜。若將此圖的激發光譜延伸，可發現

與放光光譜有部分的重疊，顯示當以 $\text{Ce}^{3+}$ 作為主體基質，因活化劑離子的濃度太高，而發生濃度淬滅效應。目前發生濃度淬滅的現象有以下原因：(1)活化劑之間由於能量傳遞而產生交換緩解，而失去部分能量；(2)活化劑之間因共振傳遞造成激發的轉移，形成激發的能量轉移到表面與非發光中心，而助長激發能的損失；(3)活化劑產生凝聚或是形成離子對，而變成非發光中心與抑制劑。因此當 $\text{Ce}^{3+}$ 離子的濃度太高時，彼此間的距離太過相近， $\text{Ce}^{3+}$ 所產生的放光會被鄰近的活化劑離子再吸收，造成 $\text{Ce}^{3+}$ 之間能量的互相傳遞，而導致放光強度不強。因此之後將會透過摻雜 $\text{Gd}^{3+}$ 與 $\text{Y}^{3+}$ 離子，藉由電負度的不同以及改變陽離子與陰離子之間的鍵長，來改變結晶場強度與稀釋 $\text{Ce}^{3+}$ 在主體晶格中的濃度，以探討其發光特性。

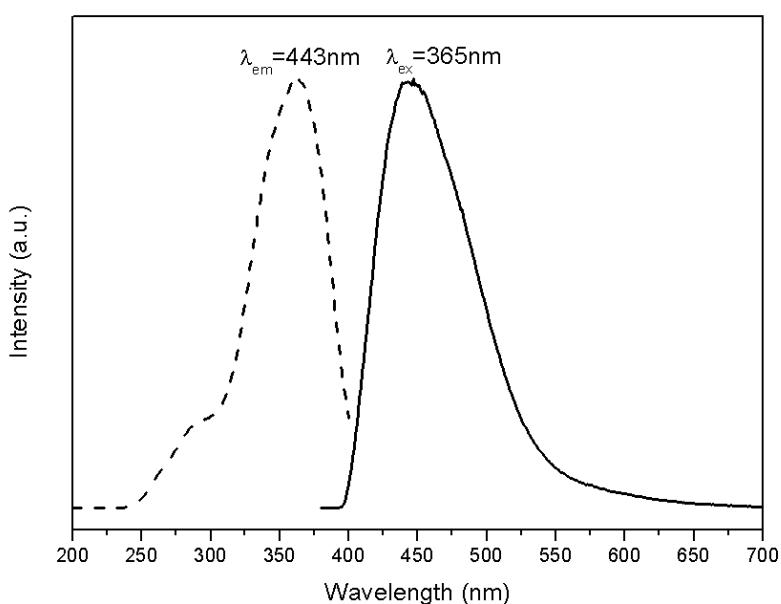


圖 4-36 CeSF 激發與放光光譜

螢光粉是否能在空氣中維持穩定，是應用時考慮重點，圖 4-37 為CeSF在空氣中與在烘箱中兩種條件保存下，所測得的激發與放射光譜。在第一天剛從石英管破管後所得放射光強度是最強的，之後便螢光粉分成兩部分保存：一部分保存在烘箱中，烘箱溫度維持80°C；另一部分則讓螢光粉保存在室溫中。隨著天數的增加，CeSF的放光強度逐漸降低，但減弱的幅度很小，直到在室溫下保存十一天後，放射光強度才有明顯的降低。而保存在烘箱中與在室溫下保存同樣七天後，可看到保存在烘箱的的螢光強度比室溫的高，這是因為CeSF中的陽離子 $\text{Ce}^{3+}$ 為變價元素，容易受到空氣中的水氣與氧氣影響，而導致 $\text{Ce}^{3+}$ 的放光強度減弱。

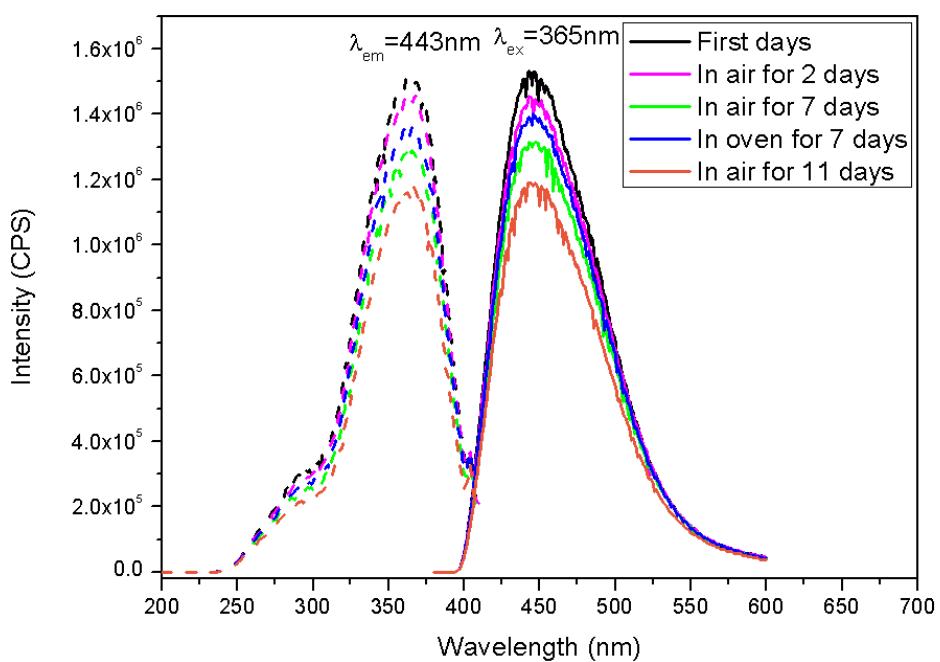


圖 4-37 CeSF激發與放射光譜隨著時間的變化

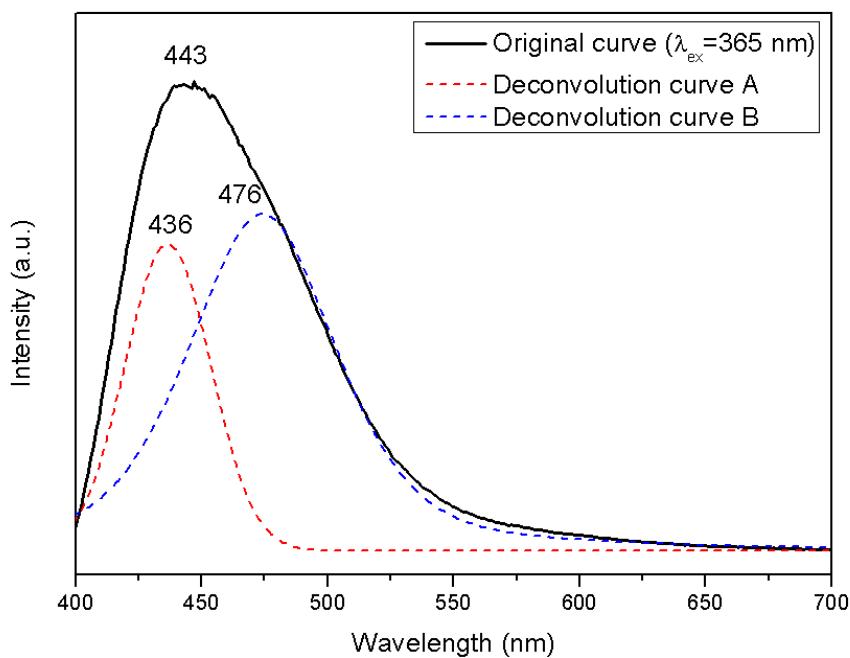


圖 4-38 CeSF放射光譜之解析

圖 4-38 為 365 nm 激發波長下 CeSF 的放射光譜解析，其發光主要源自於  $\text{Ce}^{3+}$  的  $4f^1 \rightarrow 5d^1$  的躍遷，對應的放光波長為 443 nm。由於陽離子  $\text{Ce}^{3+}$  在此晶體中只佔據一種格位 (2c)<sup>[24-25]</sup>，預期放出兩組能量相近的光，藉由 Peak Fit 軟體將  $\text{Ce}^{3+}$  之放射峰解析成兩個波長：436 nm 與 476 nm。經計算後得知  $\text{Ce}^{3+}$  基態能階  $^2\text{F}_{7/2}$  與  $^2\text{F}_{5/2}$  的能量差值約為  $1927 \text{ cm}^{-1}$ ，與理論值  $2000 \text{ cm}^{-1}$  相近。

圖 4-39 為 CeSF 的漫反射光譜，以氧化鋁作為反射率 100% 的基準。CeSF 本身主體顏色即為鮮豔的紅色，是良好色料之一。從漫反射光譜可發現其反射率從可見光波段到 600 nm 的反射率皆呈現下降，代表此主體會吸收波長短於 600 nm 的光。然而其激發光譜與放光

光譜皆位在吸收的範圍內，證明 $\text{Ce}^{3+}$ 離子會再吸收所放出的光，因此導致發光效率的降低。因此本研究藉由摻雜 $\text{Gd}^{3+}$ 或 $\text{Y}^{3+}$ 離子，利用不同陽離子之離子性以改變主體的結晶場強度與稀釋 $\text{Ce}^{3+}$ 在主體中的濃度，進而探討其發光特性。

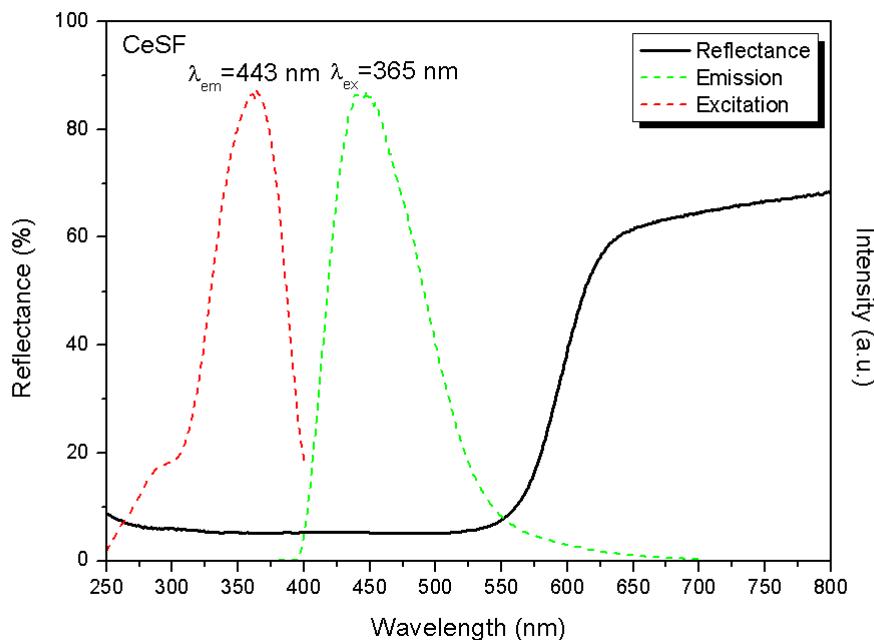


圖 4-39 CeSF漫反射光譜

#### 4-3-2-1 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{SF}$

當 $\text{Ce}^{3+}$ 為 $\text{Gd}^{3+}$ 所取代後，由於陰電性的差別不大( $\text{Ce}$ 的陰電性為1.1，而 $\text{Gd}$ 為1.2)無法以電負度差值作解釋，便藉由陽離子與陰離子的鍵長改變為切入觀點<sup>[27]</sup>。當 $\text{Gd}^{3+}$ 離子( $0.938\text{\AA}$ )部份取代 $\text{Ce}^{3+}$ 離子( $1.034\text{\AA}$ )後，造成原子結構的各向異性收縮和 $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{F}_4\text{S}_5$ 多面體的內部局部擴張。由圖 4-40 為 $\text{CeSF}$ 摻雜 $\text{Gd}^{3+}$ 的激發與放光光譜，可看到

隨著摻雜 $\text{Gd}^{3+}$ 的濃度越高，放光波長產生紅位移的現象。是因為 $\text{Gd}^{3+}$ 的取代會促使 $\text{Ce}^{3+}$ 的能階往低能量分布，且螢光體的結晶場強度增加，因此放光波長往長波長的方向位移。另外，由於 $\text{Gd}^{3+}$ 摻雜濃度的提升，會稀釋 $\text{Ce}^{3+}$ 在主體中的濃度，因此放光強度逐漸升高；直到摻雜濃度為4%後，放光強度不增反降是因為 $\text{Gd}^{3+}$ 的離子半徑小於 $\text{Ce}^{3+}$ ，摻雜越多的 $\text{Gd}^{3+}$ 會導致晶格體積的縮小，而 $\text{Ce}$ 與鄰近的 $\text{Ce}$ 距離變近，導致再吸收的機率增加，因此放光強度降低。

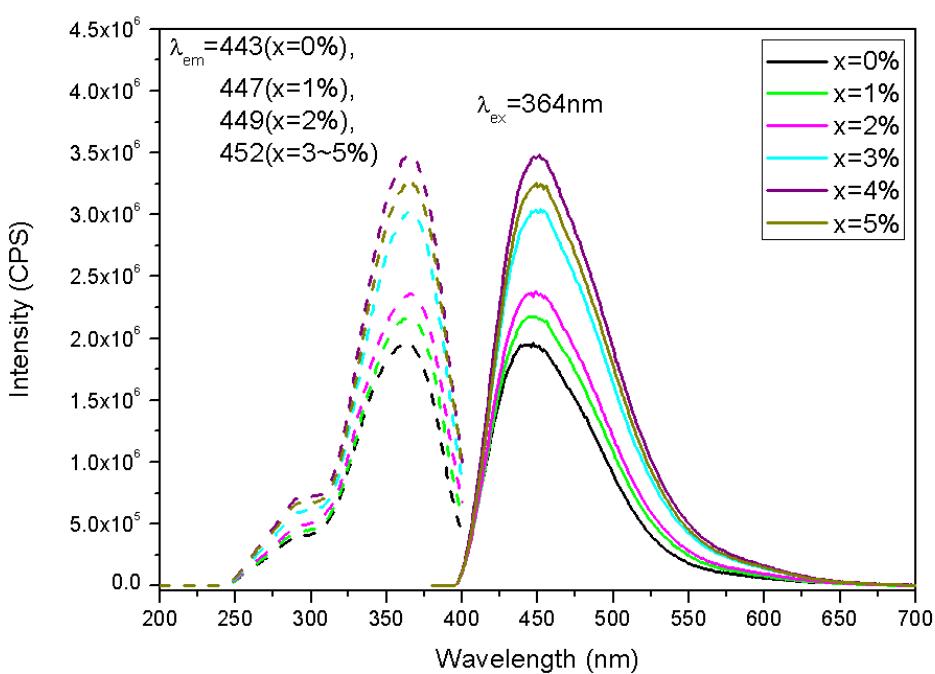


圖 4-40  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{SF}$  激發與放光光譜

#### 4-3-2-2 $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{SF}$

本研究希望透過摻雜不具光學活性的 $\text{Y}^{3+}$ ，來稀釋主體中 $\text{Ce}^{3+}$ 的濃度，進而降低活化劑離子再吸收的機率，來達到增強發光效率的目的。

的。圖 4-41為CeSF摻雜0~15% Y<sup>3+</sup>的激發與放射光譜，可看到隨著Y<sup>3+</sup>摻雜濃度的提升，放光強度也隨之增強，而達到提升發光效率的目的。然而在摻雜4%以下濃度的Y<sup>3+</sup>，放光波長規律地發生紅位移，之後繼續摻雜更高濃度的Y<sup>3+</sup>卻發現激發與放射波長呈現不規則的偏移。原因將藉由已被廣為研究的Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>，在摻雜Ga取代Al以及以Gd取代Y後，激發與放射光譜所產生的變化作為解釋。

由於Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>具備相當高的發光效率，而被廣泛地研究，當中不乏透過摻雜其它離子來改變主體的結晶場強度及共價效應對放光波長的影響，例如以摻雜Ga<sup>3+</sup>和Gd<sup>3+</sup>為例。文獻<sup>[28-29]</sup>中提到，當Al由Ga部份取代時，主體的結晶場效應變弱，使能階分裂的程度變小，而導致Y<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>的激發波長和放光波長產生藍位移，在此受到結晶場主宰；然而，當Y<sup>3+</sup>由Gd<sup>3+</sup>所取代時，因陰陽離子的陰電性差異導致Gd<sup>3+</sup>與O<sup>2-</sup>的鍵結比Y<sup>3+</sup>與O<sup>2-</sup>的鍵結較具共價性，因此Gd<sup>3+</sup>的取代會促使Ce<sup>3+</sup>的能階往低能量分布而往長波長位移，縱使同樣存在結晶場變弱的因素，但因結晶場而藍位移程度不及共價效應所貢獻的紅位移程度來的明顯，而兩種效應競爭的結果使放光產生紅位移的現象，是由共價效應主導(Y,Gd)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>的放光<sup>[28-29]</sup>。

本研究的CeSF在摻雜Y<sup>3+</sup>後，也發生類似的情形。當Y部份取代Ce時(即微量摻雜，4%以下的濃度)，其中Y的陰電性為1.22，大於Ce

的陰電性 $1.1^{[27]}$ ，由陰電性差值比較陽離子與陰離子鍵結的離子性強弱程度，可得知 $\text{Y}^{3+}$ 與陰離子的鍵結比 $\text{Ce}^{3+}$ 與陰離子的鍵結更具共價性，此共價效應主導下使得 $\text{Ce}^{3+}$ 的放光波長產生紅位移。然而，當 $\text{Y}^{3+}$ 摻雜濃度提升到6%以上後，因主體的結晶場效應持續變弱，能階分裂的程度逐漸變小，造成激發波長產生藍位移，同時也造成放光波長往短波長的方向移動，此時依然受到共價效應的影響。因兩種效應同時並存，而造成 $\text{CeSF:Y}^{3+}$ 因結晶場效應導致激發與放光波長藍位移，且共價效應亦會造成波長的紅位移。兩種效應並存的結果如圖4-41，顯示了當兩種效應同時存在於螢光材料中會互相競爭，且不為其中一種效應所主導下，會導致激發與放光光譜產生不規則的移動。

圖 4-42為摻雜 $\text{Y}^{3+}$ 離子後，兩種效應下的能階示意圖<sup>[30]</sup>。

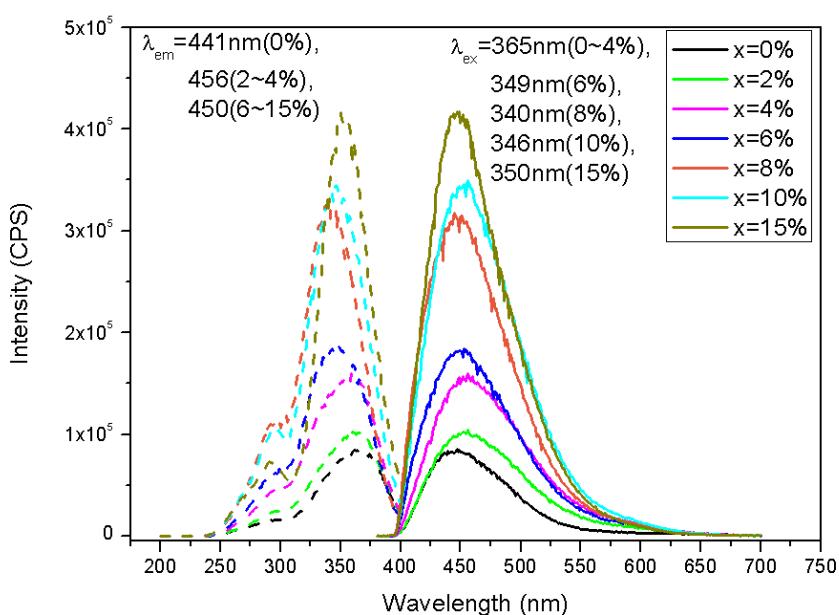


圖 4-41 不同 $\text{Y}^{3+}$ 濃度摻雜的 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)\text{SF}$ 激發與放光光譜

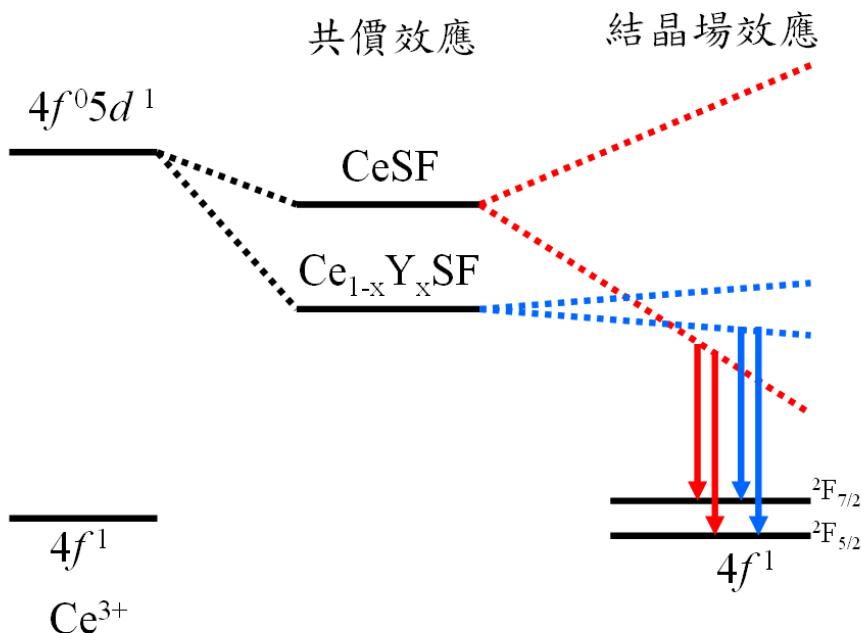


圖 4-42 摻雜Y<sup>3+</sup>的Ce<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>SF之能階示意圖<sup>[30]</sup>

### 4-3-3 Ce<sub>2</sub>CaF<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 放光特性之研究

當以Ce作為主體陽離子的一部分時，螢光粉不需透過摻雜活化劑即可發光。圖 4-43為Ce<sub>2</sub>CaF<sub>4</sub>S<sub>2</sub>的激發與放光光譜，激發波段約250 nm ~ 410 nm是源自於Ce<sup>3+</sup> 4f<sup>1</sup>→5d<sup>1</sup>的躍遷，在此波長激發下可得到400 nm ~ 600 nm的寬帶放光。圖中的右上角小圖為放光強度隨著時間的變化，分別為第一天、第九天以及第二十三天的強度變化。由於螢光粉在一般環境下是否能穩定存在是作為LED螢光粉重要的課題之一，因此將Ce<sub>2</sub>CaF<sub>4</sub>S<sub>2</sub>放在室溫中保存，每隔一段時間就去測量一次螢光強度。可看到Ce<sub>2</sub>CaF<sub>4</sub>S<sub>2</sub>的放光強度在十天內並沒有顯著的變化，放光沒有衰弱的情形，直到久置於室溫中將近一個月其螢光強度

才開始降低。可見氟硫化物比硫化物更穩定，較不受空氣中的水氣及  
氧氣影響而能在室溫中穩定存在。

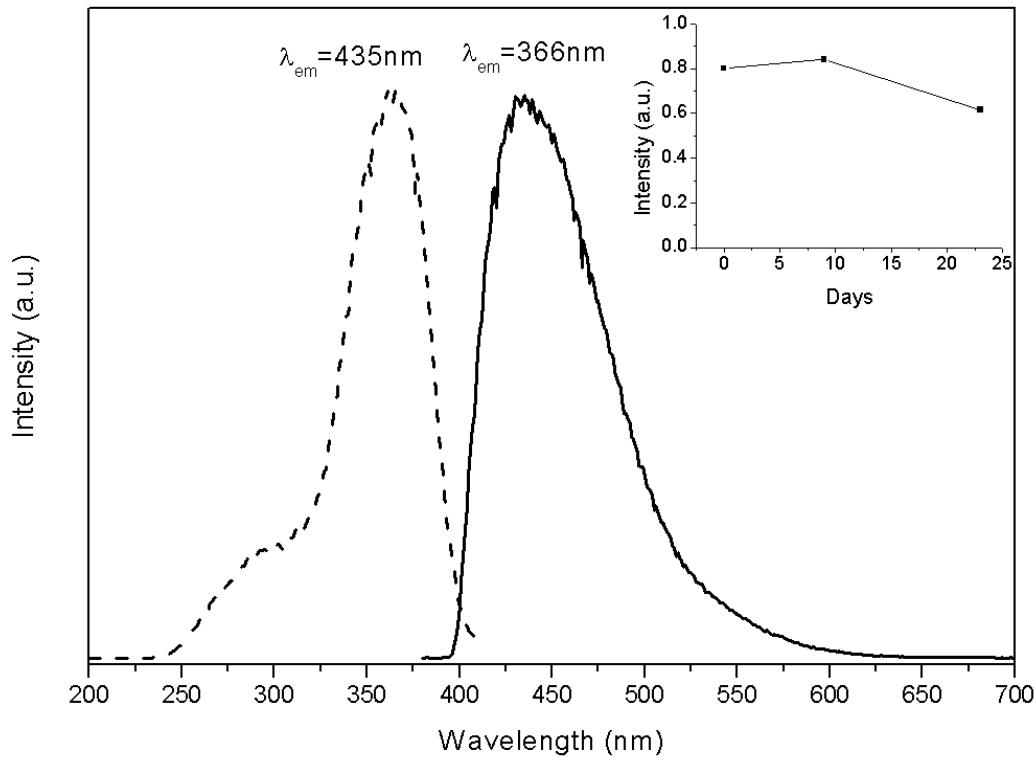


圖 4-43  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  激發與放射光譜以及放光強度隨時間的變化

圖 4-44 為  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  的放射光譜，顯示其為一藍光放射的螢光  
粉，晶體中的陽離子皆具同樣的兩種格位，分別為九配位的4e格位與  
八配位的2b格位<sup>[19,25-26]</sup>。利用 Peak Fit 軟體將  $\text{Ce}^{3+}$  之放射峰解析成4  
個：418 nm、437 nm、458 nm及479 nm。當  $5d^1$  激發態能階迅速地經  
由非輻射弛豫，緩解至  $5d$  的最低能階後，再輻射躍遷至  $\text{Ce}^{3+}$  的  $^2\text{F}_{7/2}$  和  
 $^2\text{F}_{5/2}$  兩個  $4f^1$  基態能階。因此推測  $\text{Ce}^{3+}$  從激發態以放光形式緩解至基  
態時，會產生兩個能量相近的放射峰，不同波峰重疊的結果造成其不

對稱的寬帶放射。歸類418 nm與458 nm為A組，437 nm與479 nm為B組，此兩組放射峰的能量差經計算後分別為 $2089\text{ cm}^{-1}$ 與 $2006\text{ cm}^{-1}$ ，此結果與 $\text{Ce}^{3+}$ 基態能階 $^2\text{F}_{7/2}$ 與 $^2\text{F}_{5/2}$ 之理論能量差 $2000\text{ cm}^{-1}$ 相近。

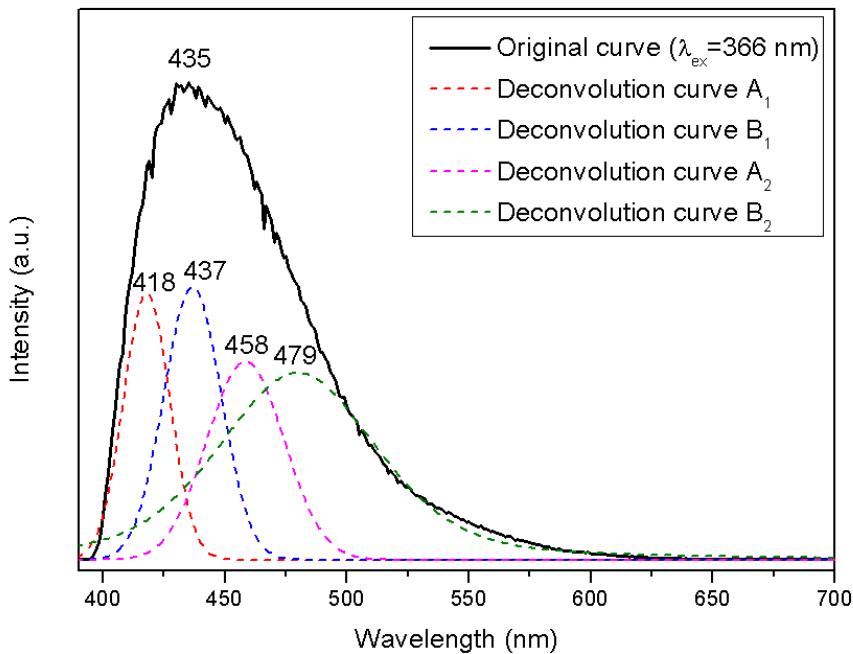


圖 4-44  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  放射光譜之解析

圖 4-45 為 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 的漫反射光譜，以氧化鋁作為反射率100%的基準。從光譜判斷主體的反射率在波長短於550 nm呈下降，代表 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 會吸收此波長以前的光。由於此波段與 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜呈現重疊，因此推測 $\text{Ce}^{3+}$ 離子會再吸收自身所放出的光，而導致其發光效率的降低。故之後將摻雜 $\text{Tb}^{3+}$ 離子，希望透過能量轉移的方式，使放光波長延伸至較長的波段，進而提升其發光效率。

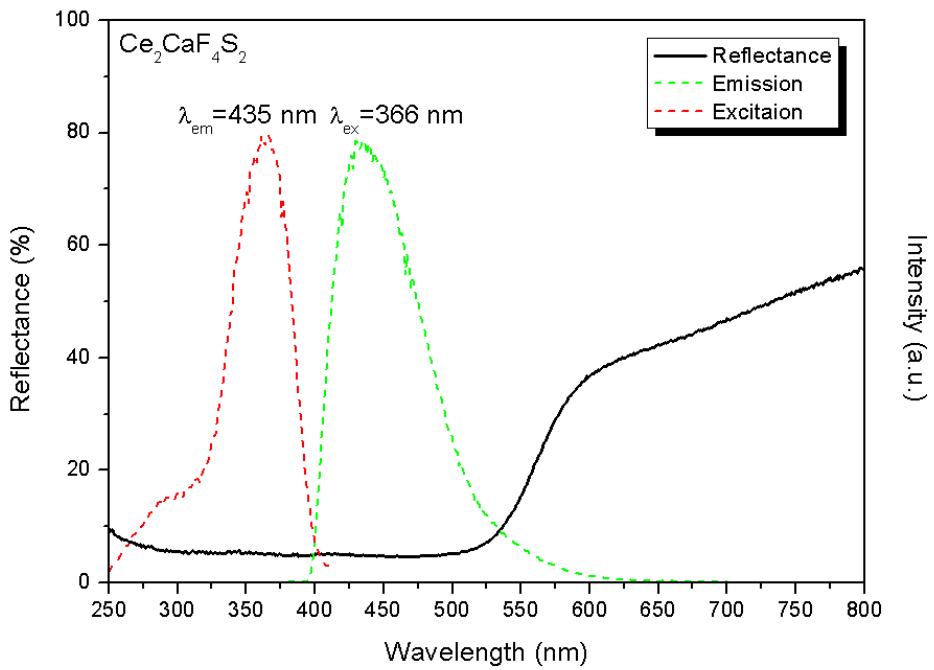


圖 4-45  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  漫反射光譜

#### 4-3-4 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 放光特性之研究

如前面章節所述，本研究嘗試過許多方法合成 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ ，最後發現將 $\text{Ce}_2\text{S}_3$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{SrF}_2$ 與過量的硫粉進行反應可得到接近純相的 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ ；另外，若將本研究所合成的 $\text{CeSF}$ 與 $\text{SrF}_2$ 混合，再添加過量的硫粉以補償硫元素的不足，雖然可得到純相的 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ ，卻因為此合成方式的 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 發光效率，遠不及利用 $\text{Ce}_2\text{S}_3$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{SrF}_2$ 與過量的硫粉所合成出來的 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 。下圖 4-46為使用以上所述的兩種合成條件，所得 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之放光強度比較，明顯比較出使用 $2\text{CeSF} + \text{SrF}_2$ 在 $1100^\circ\text{C}$ 、燒結11小時的合成方式發光效率不佳，推測當 $\text{Sr}$ 進入 $\text{CeSF}$ 的晶格中， $\text{Ce}^{3+}$ 離子無法順利地從單一格位( $\text{CeF}_4\text{S}_5$ ,  $\text{CN} = 9$ )變成兩種

格位( $\text{CeSrF}_4\text{S}_5$ , CN = 9和 $\text{CeSrF}_8$ , CN = 8)而導致消光。因此本研究選用 $2\text{Ce}_2\text{S}_3+2\text{CeF}_3+3\text{SrF}_2$ 此劑量的反應物與過量硫粉在 $1000^\circ\text{C}$ 、燒結10小時的反應條件來合成 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 。

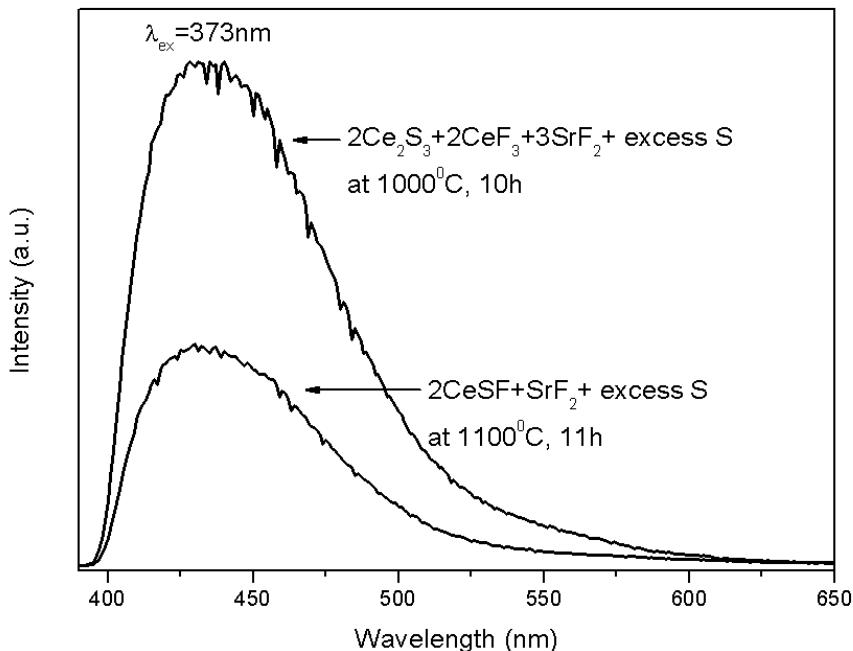


圖 4-46 不同合成條件所得 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之放射光譜

由於主體含有  $\text{Ce}^{3+}$ ，不需藉由摻雜其它活化劑便可放光，圖 4-47 為 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  的激發與放射光譜，激發波長約  $250 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$  是源自於  $\text{Ce}^{3+} 4f^1 \rightarrow 5d^1$  的躍遷，在此波長激發下可得到  $400 \text{ nm} \sim 600 \text{ nm}$  的寬帶放光。為能增加  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  的發光效率，便摻雜不具光學活性的  $\text{Y}^{3+}$  來稀釋主體中  $\text{Ce}^{3+}$  的濃度，希望能降低活化劑間能量傳遞的機率。當  $\text{Y}^{3+}$  部份取代  $\text{Ce}^{3+}$  時，以陰電性差值為切入觀點， $\text{Y}$  的陰電性為 1.22，大於  $\text{Ce}$  的陰電性 1.1，陰離子  $\text{S}$  與  $\text{F}$  則分別為 2.5 與 4.0。

陰陽離子的陰電性差值可得知離子性的強弱程度為  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}^- > \text{Y}^{3+}-\text{F}^-$  以及  $\text{Ce}^{3+}-\text{S}^{2-} > \text{Y}^{3+}-\text{S}^{2-}$ ，由於  $\text{Y}^{3+}$  與陰離子的鍵結較具共價性，因此在共價效應的影響下， $\text{Y}^{3+}$  的取代會促使  $\text{Ce}^{3+}$  的能階往低能量分布而往長波長位移。此時仍有結晶場效應的影響，摻雜  $\text{Y}^{3+}$  級子使結晶場變弱，能階分裂的程度變小，導致激發波長產生藍位移。縱使結晶場與共價性的效應同時並存，但因結晶場而藍位移程度不及共價效應所貢獻的紅位移程度來的明顯，因此兩種效應競爭的結果使放光產生紅位移的現象，是由共價效應主導  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  的放光。

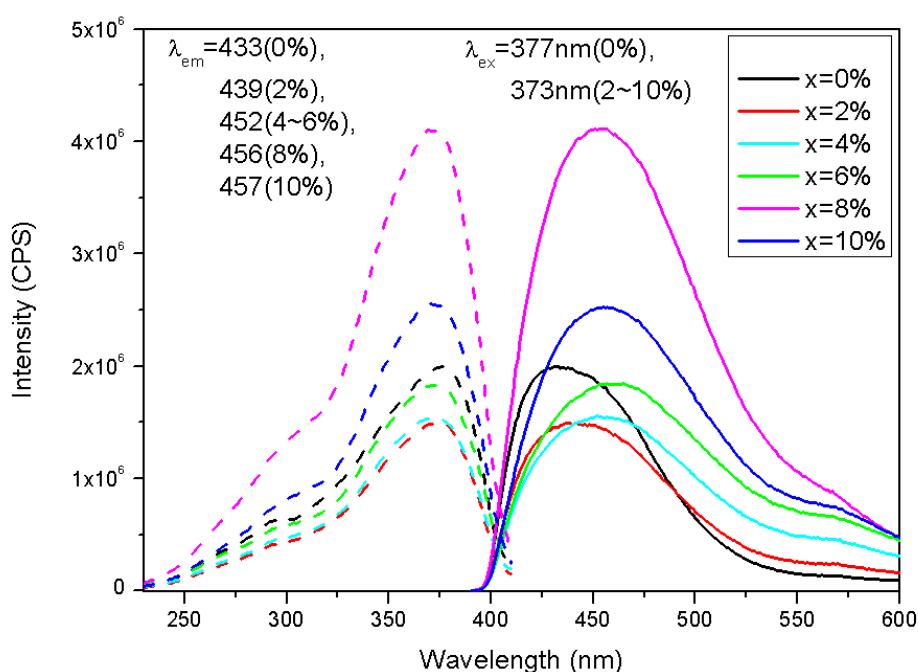


圖 4-47  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  激發與放光光譜

圖 4-48 為  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  的放射光譜，是一藍光放射的螢光材料，晶體中的陽離子皆具同樣的兩種格位，分別為九配位的4e格位與八配位的2b格位<sup>[25-26]</sup>。利用 Peak Fit 軟體可將  $\text{Ce}^{3+}$  之放射峰解析成4個波長：420 nm、442 nm、459 nm及487 nm。由  $5d^1$  激發態緩解至兩個  $4f^1$  基態能階( ${}^2\text{F}_{7/2}$  和  ${}^2\text{F}_{5/2}$ )所造成。因此推測  $\text{Ce}^{3+}$  從激發態以放光形式緩解至基態時，會產生兩個能量相近的放射峰。為計算  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  的  $\text{Ce}^{3+}$  兩個基態能階，將420 nm、459 nm歸類為A組，442 nm、487 nm 歸類為B組，而A組放射峰的能量差為  $2023 \text{ cm}^{-1}$ ，B組則為  $2090 \text{ cm}^{-1}$ ，此結果與理論能量差  $2000 \text{ cm}^{-1}$  相近。

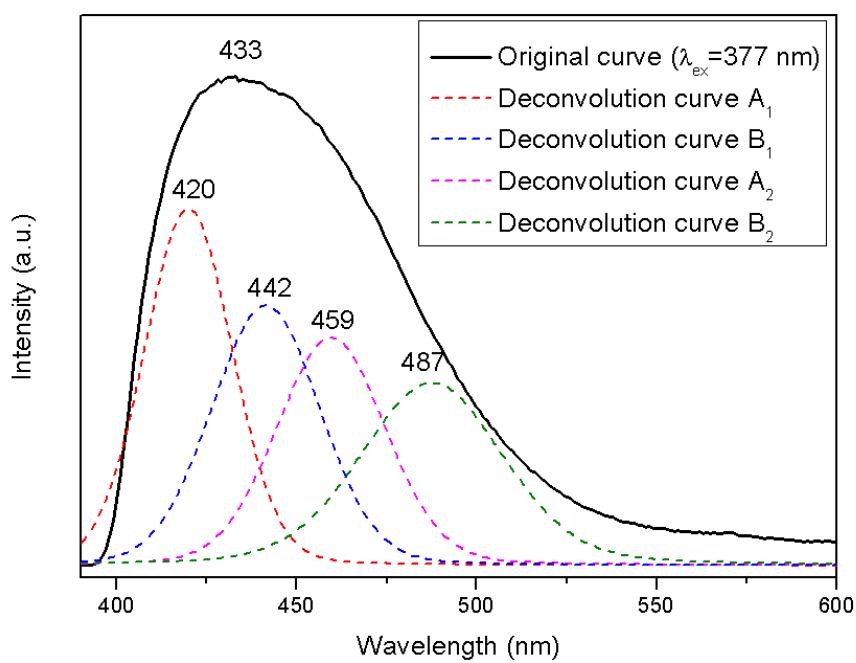


圖 4-48  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  放射光譜之解析

圖 4-49 為 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  與 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 的漫反射光譜，皆以氧化鋁作為反射率100%的基準。從圖譜判斷主體的反射率在550 nm以前皆是下降的，代表 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 會吸收此波段的光。由於此波段與 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之激發與放射光譜皆有重疊，因此推測 $\text{Ce}^{3+}$ 離子會再吸收自身所放出的光，而導致發光效率的降低。然而藉由不具光學活性的 $\text{Y}^{3+}$ 離子，沒辦法達到稀釋主體中 $\text{Ce}^{3+}$ 的濃度而逐步增加發光效率的目的，但 $\text{Y}^{3+}$ 離子的摻雜可使放光紅位移，使發光波長涵蓋長波長的部份，而提升白光LED之演色性。

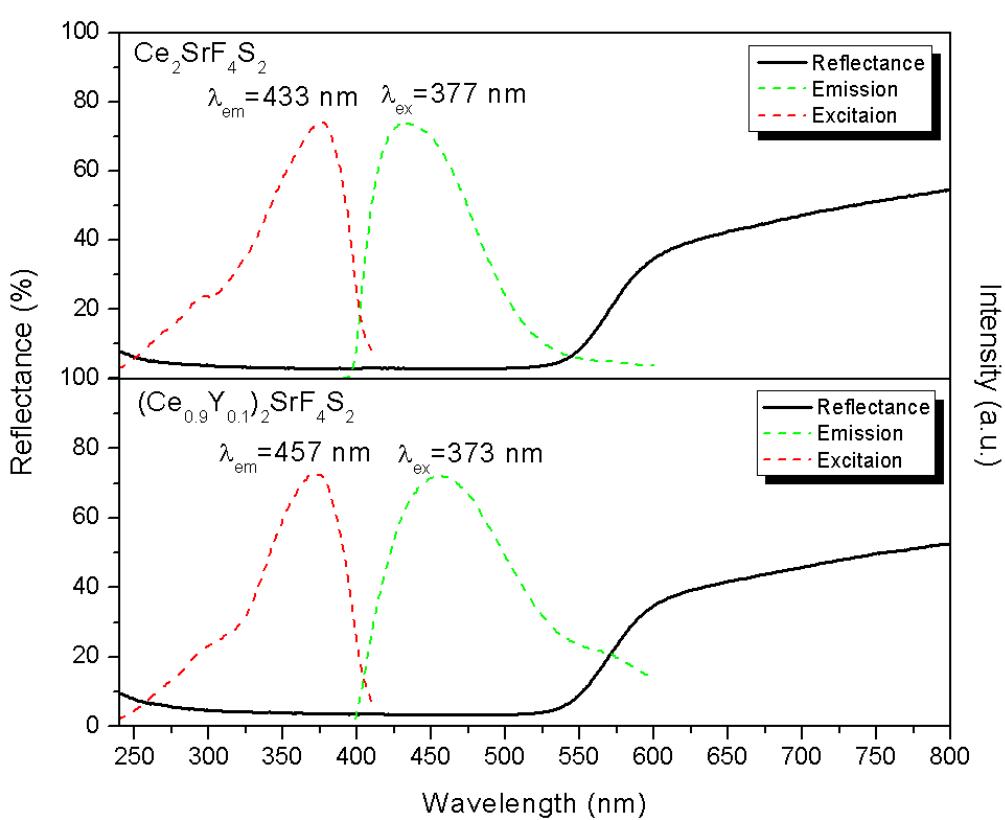


圖 4-49  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  與 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 漫反射光譜

### 4-3-5 討論

本論文所合成 $(La_{1-x}Ce_x)_3OF_3S_2$ 、 $CeSF$ 、 $Ce_2CaF_4S_2$ 、 $Ce_2SrF_4S_2$  螢光粉其螢光光譜所顯示特性之比較如下表4。

表4 本論文所合成四種螢光粉放光特性之比較

	$(La_{1-x}Ce_x)_3OF_3S_2$	$CeSF$	$Ce_2CaF_4S_2$	$Ce_2SrF_4S_2$
激發波長範圍 (nm)	250-400	250-400	250-410	250-410
放射波長峰值 (nm)	430	443	435	433
摻雜最適濃度 (%)	6	0	0	0
光色	深藍	淺藍	藍	藍

以  $Ce^{3+}$  活化  $(La_{1-x}Ce_x)_3OF_3S_2$  與以  $Ce^{3+}$  為主體基質之  $CeSF$ 、 $Ce_2CaF_4S_2$ 、 $Ce_2SrF_4S_2$  螢光體中， $Ce^{3+}$  的兩個  $4f^1$  基態能階： $^2F_{7/2}$  和  $^2F_{5/2}$ ，其能階差值為  $2000\text{ cm}^{-1}$ ，激發光譜與放射光譜源自於  $4f^1 - 5d^1$  電子躍遷的寬帶激發與放射，而  $5d$  軌域易受晶場作用而分裂。另外，當  $CeSF$  與  $Ce_2SrF_4S_2$  摻雜  $Y^{3+}$  離子後，量子效率可逐漸增加且發光波長有呈現紅位移之趨勢(參考表6與圖 4-51)，其熱消光特性將在後面章節詳述。

為探討所合成螢光粉和商品  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG)的色調與量子效率，以個別最適激發波長激發螢光粉，並量測其色度座標，其結果標

示於表5與圖 4-50色度座標圖中。

表5 本論文所合成螢光粉與商品YAG之QE值與C.I.E.座標值比較

	$(La_{0.94}Ce_{0.06})_3OF_3S_2$	CeSF	$Ce_2CaF_4S_2$	$Ce_2SrF_4S_2$	YAG
最適激發波長(nm)	363	365	366	377	467
吸收係數	0.81	0.90	0.91	0.87	0.83
量子效率(%)	3.0	2.0	3.29	3.19	61.35
C.I.E. (x, y)	(0.15, 0.06)	(0.16, 0.13)	(0.15, 0.10)	(0.16, 0.10)	(0.36, 0.55)

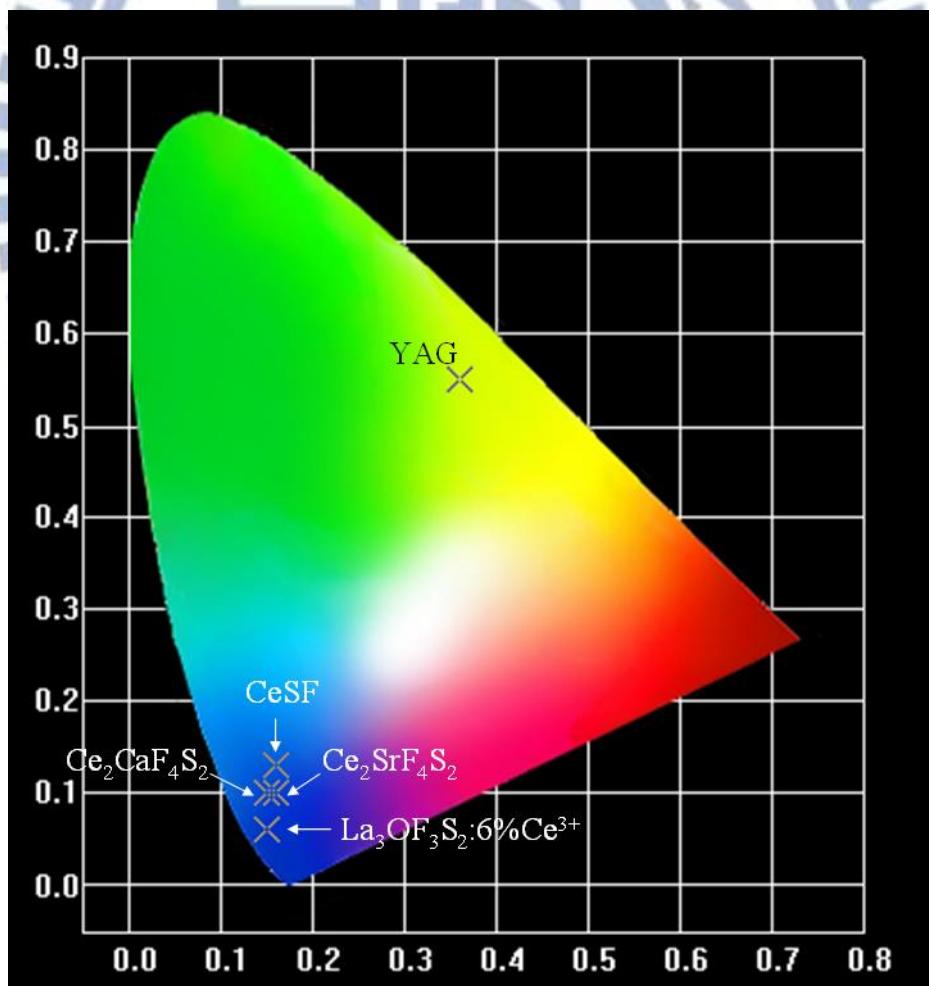


圖 4-50 合成螢光粉與商品YAG色度座標之比較

表6 CeSF與Ce<sub>2</sub>SrF<sub>4</sub>S<sub>2</sub>螢光粉摻雜Y<sup>3+</sup>離子後之QE值與C.I.E.座標值比較

	Ce <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> SF	Ce <sub>0.85</sub> Y <sub>0.15</sub> SF	(Ce <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> ) <sub>2</sub> SrF <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
最適激發波長(nm)	346	350	373
吸收係數	0.86	0.87	0.86
量子效率(%)	4.12	4.63	3.96
C.I.E. (x, y)	(0.16, 0.15)	(0.15, 0.13)	(0.17, 0.19)

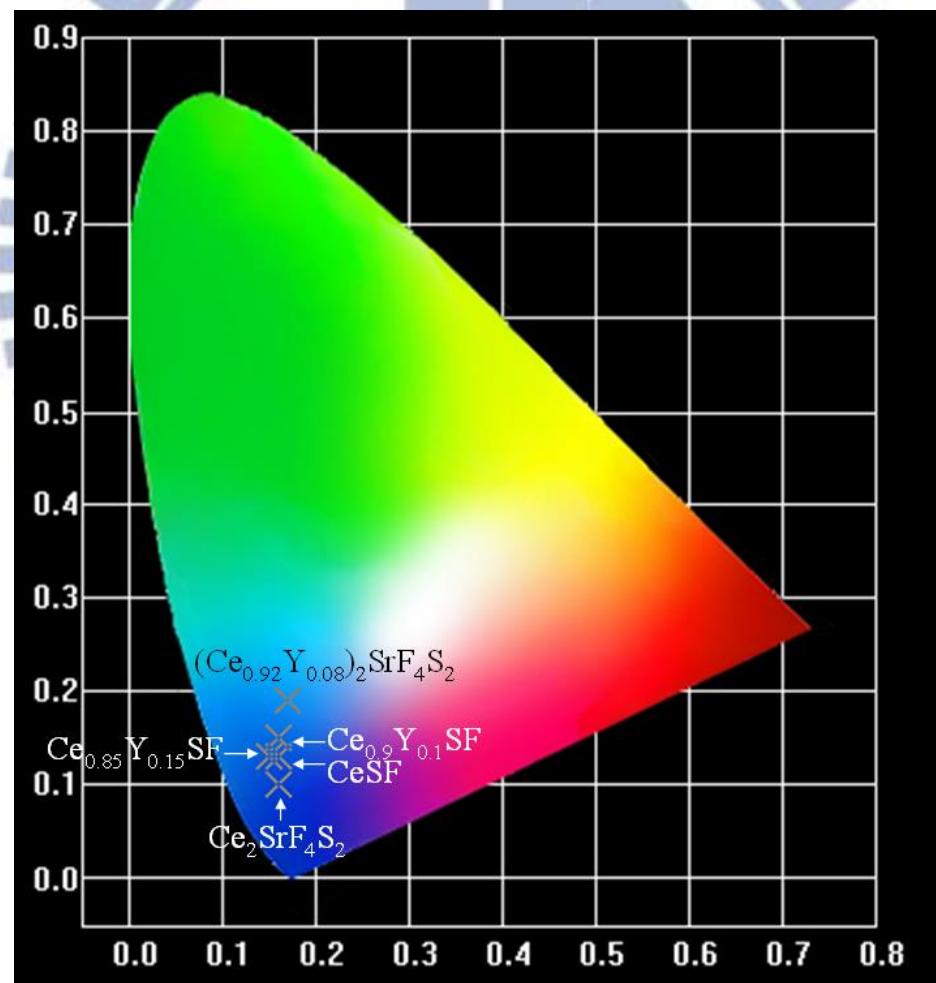


圖 4-51 合成螢光粉與摻雜Y<sup>3+</sup>離子後色度座標之比較

#### 4-4 $Mn^{2+}$ 活化螢光體之研究

$Mn^{2+}$ 的電子基態能階為 $^6A_1$ ，其能階因受到強自旋軌域偶合的影響，而分裂成多個光譜項。Ryan 和Vodoklys等學者研究了鹵磷酸鈣中 $Mn^{2+}$ 的光學性質，認為 $Mn^{2+}$ 具有 $3d^5$ 的外層結構，其發光波長範圍強烈地受到晶場的影響，當 $Mn^{2+}$ 占據氧八面體配位的格位時，其發光波段位於橘紅光區；當占據四面體的格位時，則放綠光。但由於 $Mn^{2+}$ 在可見光區的躍遷為 $d \rightarrow d$ 間的能階躍遷，在光譜選擇律中屬於宇稱及自旋禁制，所以在紫外光或可見光的激發下，其發光訊號很微弱。本節中將討論 $La_3OF_3S_2 : Mn^{2+}, Na^+$ 以及 $CeSF: Mn^{2+}$ 、 $Ce_2CaF_4S_2: Mn^{2+}$ 的放光特性，並希望透過 $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ 能量傳遞的方式來提高 $Mn^{2+}$ 的發光效率。

##### 4-4-1 $La_3OF_3S_2 : Mn^{2+}, Na^+$ 放光特性之研究

當 $La_3OF_3S_2$ 摻雜 $Mn^{2+}$ 後，由於激發波長與摻雜 $Ce^{3+}$ 的激發波長相近，因此無法進行 $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ 的能量轉移。圖 4-52為以氧化鋁作為反射率100%的基準，未摻雜與 $Mn^{2+}$ 摻雜 $La_3OF_3S_2$ 之漫反射光譜比較。從圖譜判斷主體與摻雜稀土離子後，反射率在400 nm - 450 nm波段呈略微下降，且此波段與 $(La_{0.995}Mn_{0.05}Na_{0.05})_3OF_3S_2$ 之激發光譜有部份的重疊，推測此應為源自活化劑 $Mn^{2+}$ 離子的吸收所致。由於摻雜 $Mn^{2+}$ 取代 $La^{3+}$ 為不等價取代，為避免電荷不平衡，便添加 $Na^+$ 以補償

電荷，激發與放射光譜可參考圖 4-52。其激發波段約250 nm ~ 400 nm 源自於Mn<sup>2+</sup> 的 d-d 能級躍遷( d-d transition )，放光波段約575 nm ~ 750 nm為一寬帶波形，峰值位於639 nm屬於橘紅光，源自於 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(4G) → <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(6S) 跃遷。

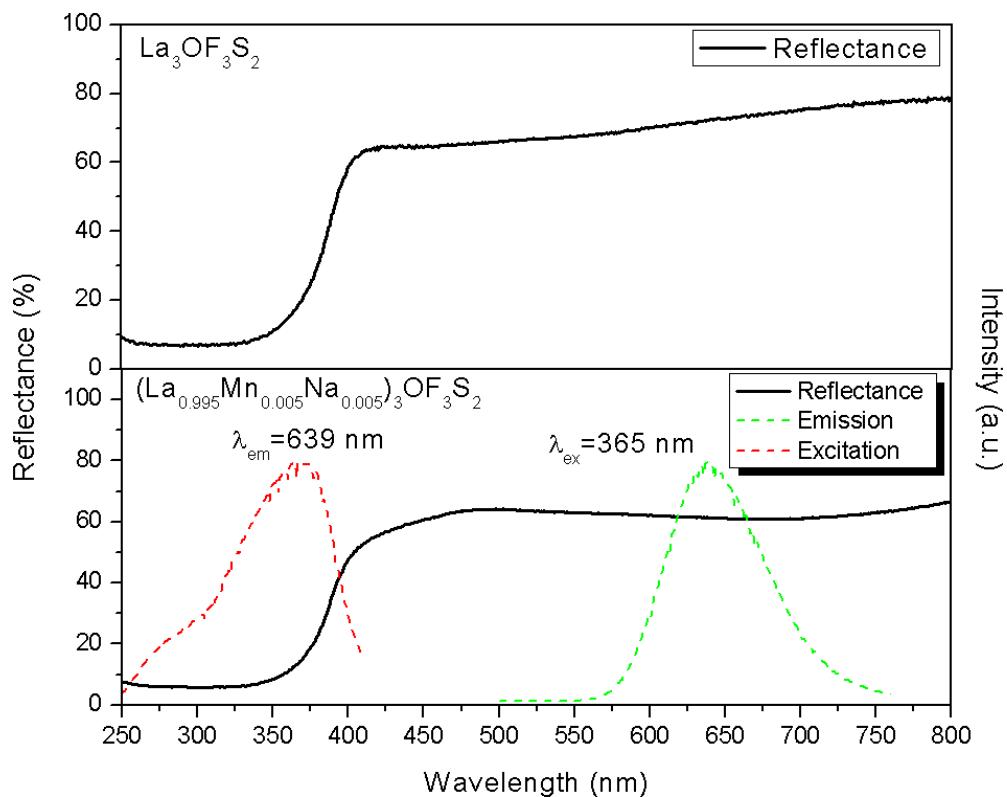


圖 4-52 La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 與 La<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>漫反射光譜之比較

#### 4-4-2 CeSF : Mn<sup>2+</sup> 放光特性之研究

根據自旋選擇律(spin selection rule)和Laporte's rule，Ce<sup>3+</sup>離子在4f—5d 間的能階躍遷是電偶極允許躍遷，故發光強度較強、衰減期也較短暫(約10 ns—50 ns)；而Mn<sup>2+</sup>離子在可見光區的躍遷為 d-d 能

級躍遷，在光譜選擇律中屬於宇稱及自旋禁制，故發光強度較弱、衰減期也較長( $>1$  ms)。若 $\text{Ce}^{3+}$ 沒有將能量傳遞 $\text{Mn}^{2+}$ ，如圖 4-53，在近紫外光源365 nm的激發下，同時激發了 $\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{Mn}^{2+}$ 兩個離子，造成放光以 $\text{Ce}^{3+}$ 為主、 $\text{Mn}^{2+}$ 的放光偏弱的現象，而無法得到紅光部分的放光。在圖 4-53 中，446 nm為 $\text{Ce}^{3+}4f^1 - 5d^1$ 的躍遷，626 nm為 $\text{Mn}^{2+}$  $^4\text{T}_1(4\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(6\text{S})$  跃遷。

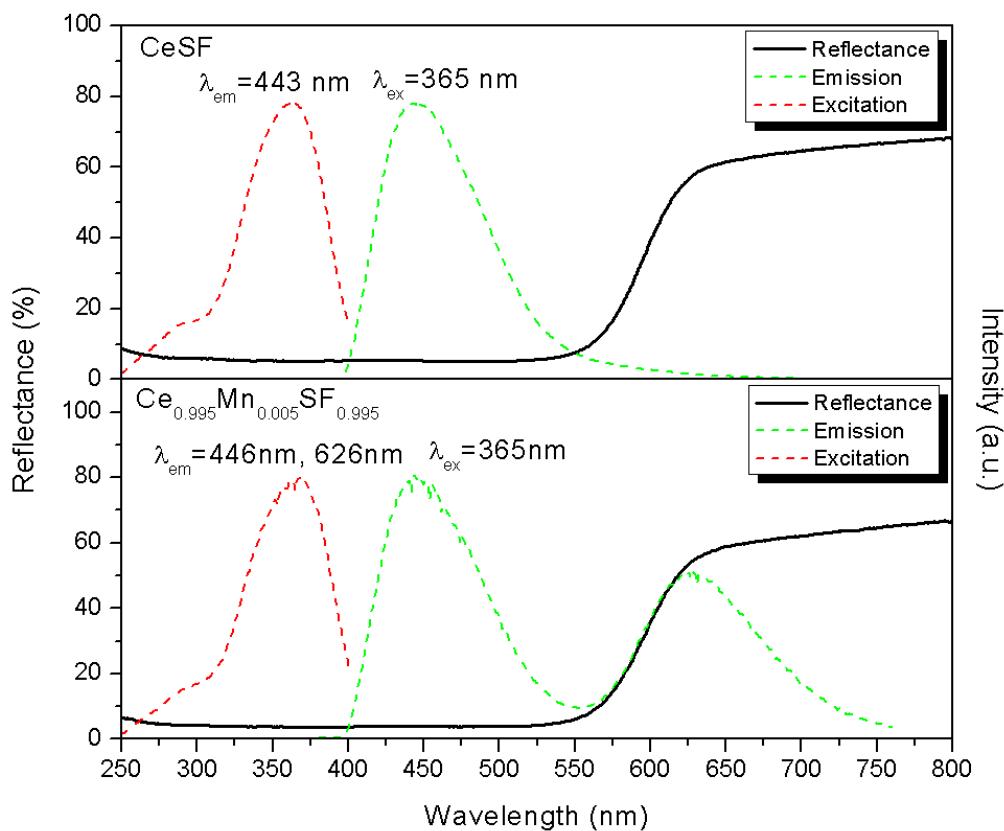


圖 4-53 CeSF與CeSF: $\text{Mn}^{2+}$  漫反射光譜之比較

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

在此主體中發生與 $\text{CeSF}$ 摻雜 $\text{Mn}^{2+}$ 同樣的情形，在近紫外光源366 nm的激發下 $\text{Ce}^{3+}$ 一樣沒有將能量傳遞給 $\text{Mn}^{2+}$ ，皆同時激發了 $\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{Mn}^{2+}$ 兩個離子，而放光以 $\text{Ce}^{3+}$ 為主(放射峰值434 nm)、 $\text{Mn}^{2+}$ 的放光微弱(放射峰值612 nm)的現象。圖 4-54為 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 摻雜 $\text{Mn}^{2+}$ 前後之漫反射光譜比較，其中434 nm為 $\text{Ce}^{3+}4f^1 - 5d^1$ 的吸收躍遷，612 nm為 $\text{Mn}^{2+}$  ${}^4\text{T}_1(4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(6\text{S})$ 放射躍遷，可看到即使摻雜了高達5%的 $\text{Mn}^{2+}$ 離子， $\text{Mn}^{2+}$ 的放光依舊偏弱，故此主體並不適合摻雜 $\text{Mn}^{2+}$ 離子。

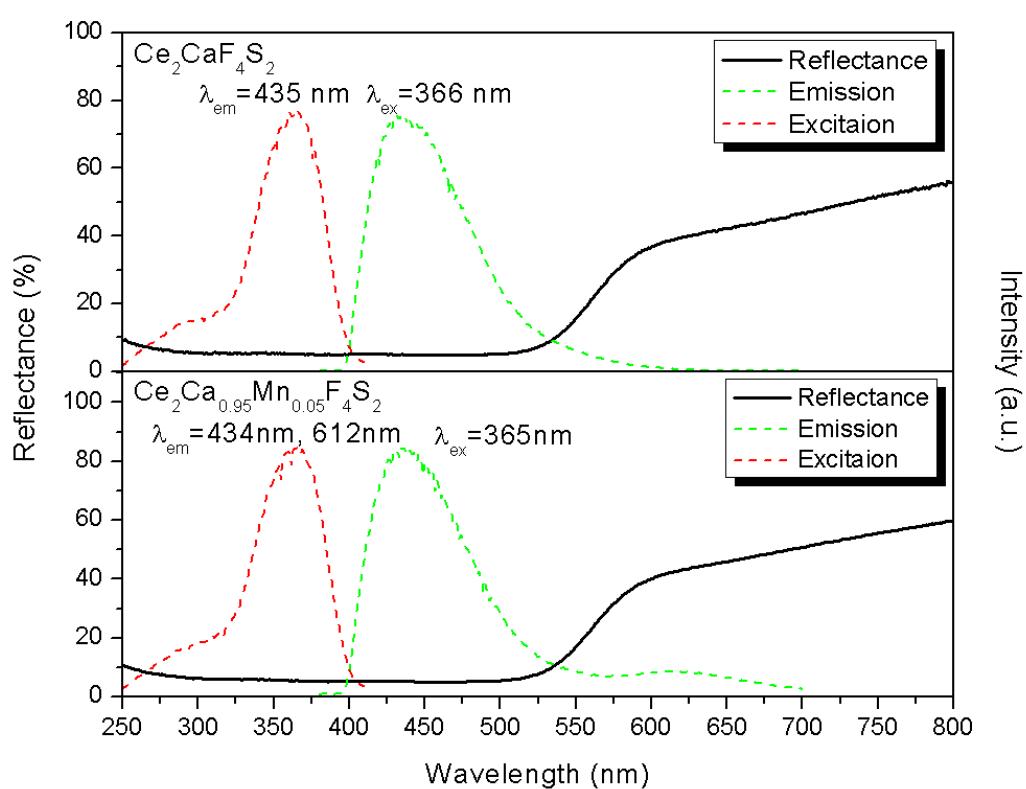


圖 4-54  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  與 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2 : \text{Mn}^{2+}$ 漫反射光譜之比較

#### 4-4-4 討論

本論文所合成 $(La_{0.995}Mn_{0.005}Na_{0.005})_3OF_3S_2$ 、 $Ce_{0.995}Mn_{0.005}SF_{0.995}$ 與 $Ce_2Ca_{0.95}Mn_{0.05}F_4S_2$ 等螢光粉其螢光特性之比較如下表7。

表7 本論文所合成螢光粉摻雜 $Mn^{2+}$ 後放光特性之比較

	$(La_{1-x}Mn_xNa_x)_3OF_3S_2$	$Ce_{1-x}Mn_xSF_{1-x}$	$Ce_2Ca_{1-x}Mn_xF_4S_2$
激發波長範圍 (nm)	250-400	250-400	250-400
放射波長峰值 (nm)	639	446, 626	434, 612
摻雜濃度 (%)	0.5	0.5	5
光色	紅	洋紅	藍
C.I.E. (x, y)	(0.67, 0.33)	(0.29, 0.19)	(0.19, 0.12)

以上螢光粉在摻雜 $Mn^{2+}$ 離子後之色光與色調皆不同，本論文以365 nm 激發 $(La_{0.995}Mn_{0.005}Na_{0.005})_3OF_3S_2$ 、 $Ce_{0.995}Mn_{0.005}SF_{0.995}$ 與 $Ce_2Ca_{0.95}Mn_{0.05}F_4S_2$ 後，得到色度座標值之結果列於表7和圖 4-55。圖中顯示不同主體在摻雜 $Mn^{2+}$ 離子後，能得到不同的色調，其中 $Ce_{0.995}Mn_{0.005}SF_{0.995}$ 之光色為藍光與橘紅光之混光，而 $Ce_2Ca_{0.95}Mn_{0.05}F_4S_2$ 之放光以 $Ce^{3+}$ 為主， $Mn^{2+}$ 的放光非常微弱，故色調與主體相比之下僅有些微的改變，屬於藍光的範圍。

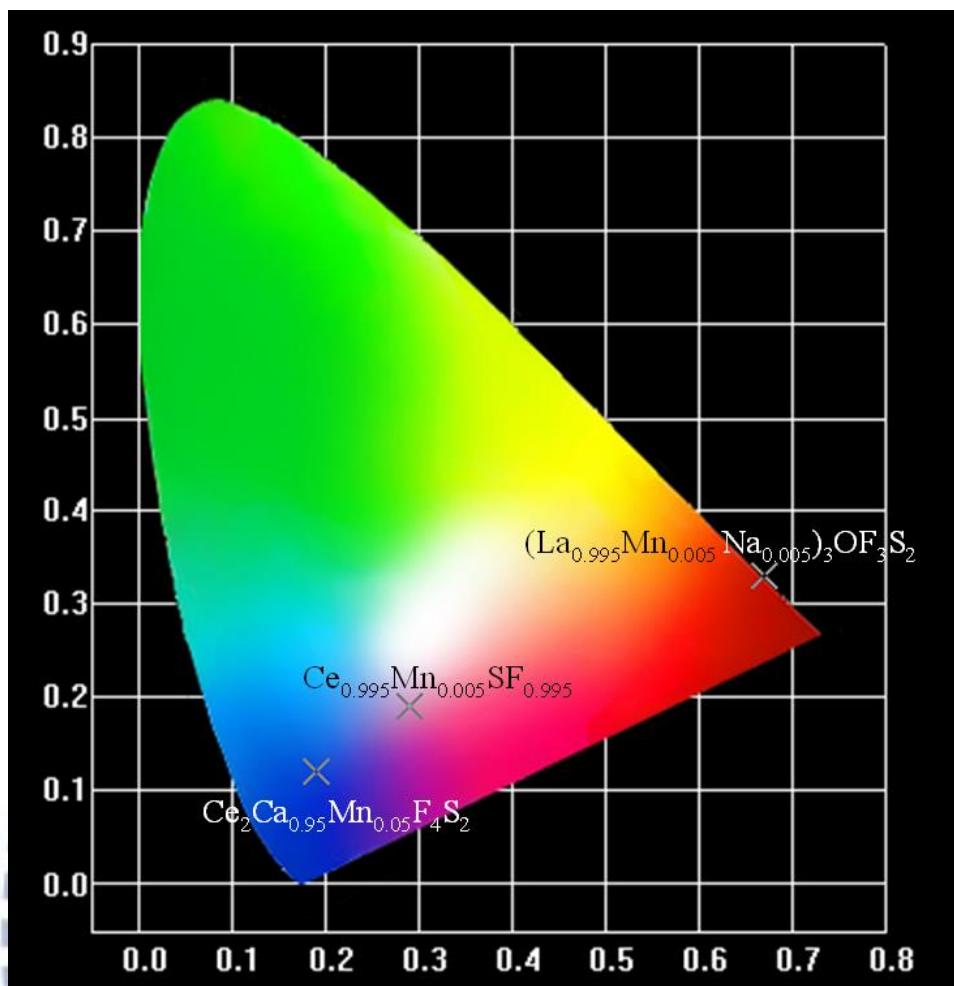


圖 4-55 摻雜 $Mn^{2+}$ 離子色度座標之比較

1896

## 4-5 Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>共摻螢光體之研究

目前文獻上已有許多Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>共摻的例子，藉由Ce<sup>3+</sup>離子的4f→5d能階間之電偶極躍遷的寬帶吸收與放射，可扮演敏化劑角色，將其部份能量傳遞給活化劑Tb<sup>3+</sup>以提升放光效率之相關研究<sup>[7]</sup>。

CeSF和Ce<sub>2</sub>CaF<sub>4</sub>S<sub>2</sub>氟硫化物螢光體中，由於主體中已含有Ce<sup>3+</sup>離子，可透過摻雜Tb<sup>3+</sup>離子以研究Ce<sup>3+</sup>—Tb<sup>3+</sup>之間能量轉移的機制。

### 4-5-1 CeSF : Tb<sup>3+</sup> 放光特性之研究

圖 4-56為(Ce<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)SF ( x = 0 ~ 10% ) 之激發與放射光譜，在摻雜Tb<sup>3+</sup>離子後其激發波長與主體相同，約250 nm ~ 400 nm並源自於Ce<sup>3+</sup> 4f<sup>1</sup>—5d<sup>1</sup>的躍遷，皆為寬帶激發光譜，與文獻上所看到單摻Tb<sup>3+</sup>離子所得之線狀激發光譜不同，故推測Ce<sup>3+</sup>離子與Tb<sup>3+</sup>離子之間應該存在能量轉移。

圖 4-57為(Ce<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)SF ( x=0~10% ) 發光強度與摻雜不同濃度Tb<sup>3+</sup>離子之3-D關係圖，可明顯比較出隨著摻雜Tb<sup>3+</sup>的濃度越高，Tb<sup>3+</sup>之放光強度逐漸增加，同時主體之Ce<sup>3+</sup>發光強度逐漸減弱，到摻雜7% Tb<sup>3+</sup>以後，幾乎不見Ce<sup>3+</sup>的發光。此現象顯示Ce<sup>3+</sup>在此扮演能量施予者的角色，而Tb<sup>3+</sup>則是能量接受者。Tb<sup>3+</sup>的發光強度在摻雜濃度為6%時達到最高，之後因交叉弛豫現象的產生，引起濃度猝滅效應( concentration quenching )而導致發光強度的降低。

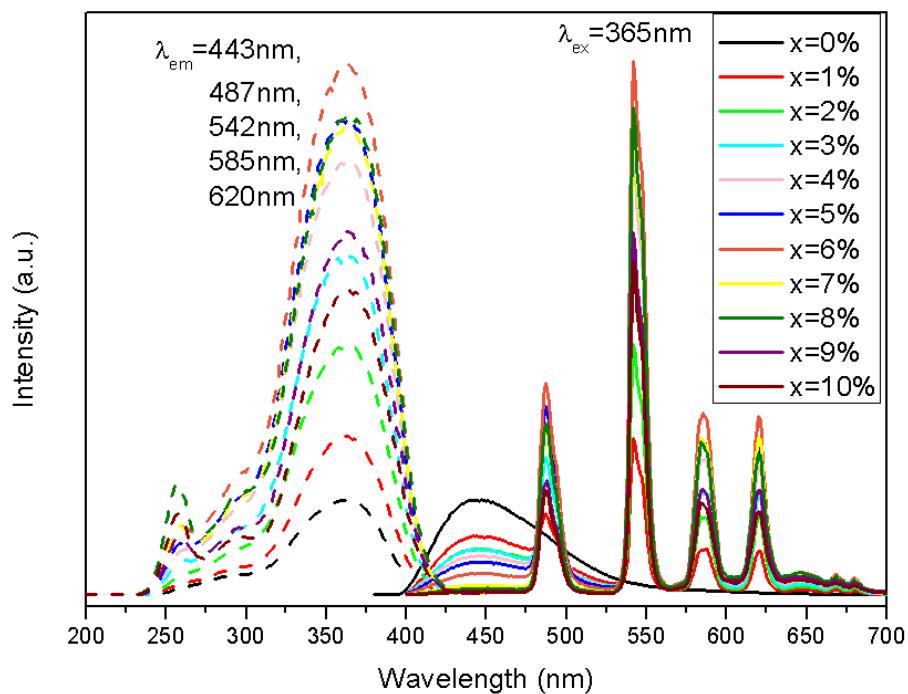


圖 4-56  $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{SF}$  激發與放射光譜

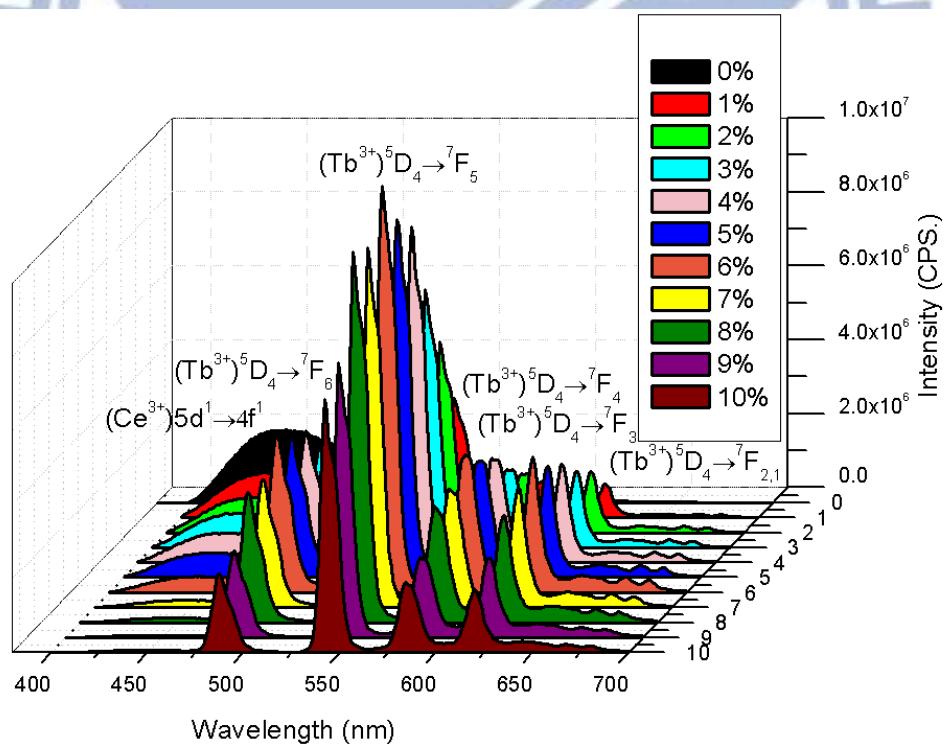


圖 4-57  $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{SF}$  發光強度與  $\text{Tb}^{3+}$  濃度之關係

從圖 4-56與4-57的放射光譜中，400 nm ~ 500 nm的寬帶放射對應於Ce<sup>3+</sup> 之5d<sup>1</sup> → 4f<sup>1</sup> (兩個基態能階：<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 和<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>)能級躍遷，487 nm、542 nm、585 nm、620 nm的線狀放射為Tb<sup>3+</sup>的特徵放射峰，分別對應於<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> ( J = 6, 5, 4, 3 )的躍遷；而650 nm ~ 700 nm之間有兩個微弱的放射峰，對應於Tb<sup>3+</sup> 之<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>, <sup>7</sup>F<sub>1</sub>的躍遷，一般在室溫下，此兩個放射峰較難以觀察到。

圖 4-58為未摻雜與Tb<sup>3+</sup>摻雜CeSF之漫反射光譜比較，以氧化鋁作為反射率100%的基準。可看到摻雜Tb<sup>3+</sup>離子前後之漫反射光譜相同，反射率在600 nm之前的波長皆是下降的，而推測主要源自於Ce<sup>3+</sup>的吸收，在此看不到Tb<sup>3+</sup>的吸收。

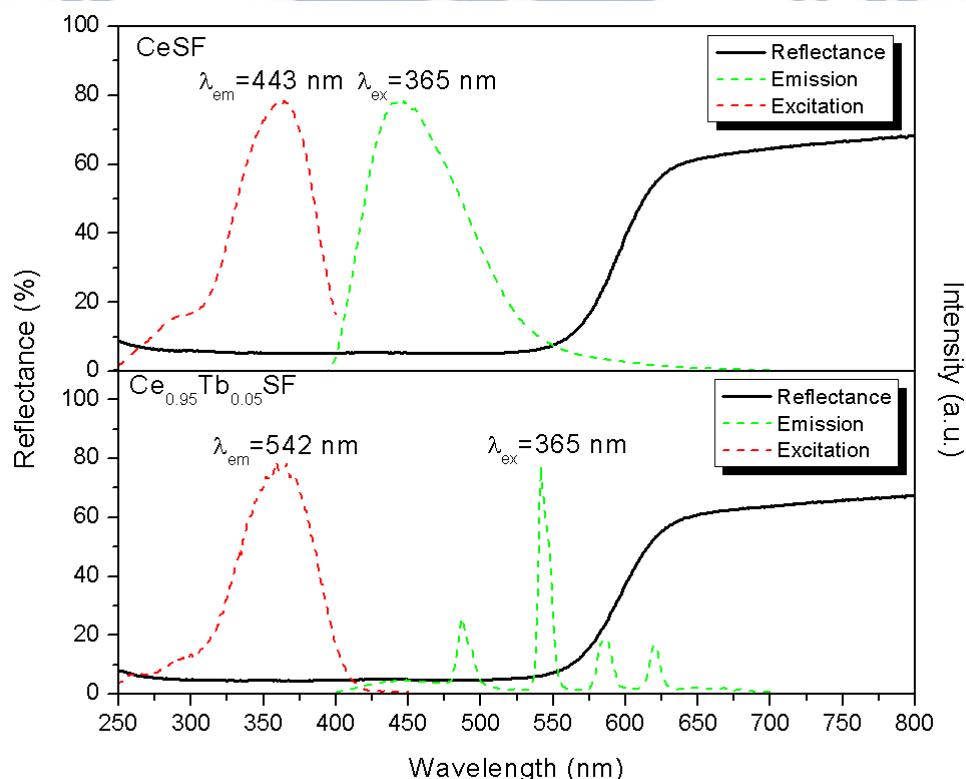


圖 4-58 CeSF與CeSF:Tb<sup>3+</sup> 漫反射光譜之比較

#### 4-5-2 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2 : \text{Tb}^{3+}$ 放光特性之研究

圖 4-59為 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  ( $x = 0\sim 5\%$ ) 之激發與放射光譜之比較，在摻雜 $\text{Tb}^{3+}$ 離子後其激發波長與主體相同，約250 nm ~ 400 nm並源自於 $\text{Ce}^{3+} 4f^1 - 5d^1$ 的躍遷，為寬帶激發光譜，與文獻上所看到單摻 $\text{Tb}^{3+}$ 離子所得之線狀激發光譜不同，且 $\text{Ce}^{3+}$ 的放光(435 nm)隨著 $\text{Tb}^{3+}$ 摻雜的濃度提升，其放射峰值強度逐漸降低，故推測 $\text{Ce}^{3+}$ 離子與 $\text{Tb}^{3+}$ 離子之間應該存在能量轉移。

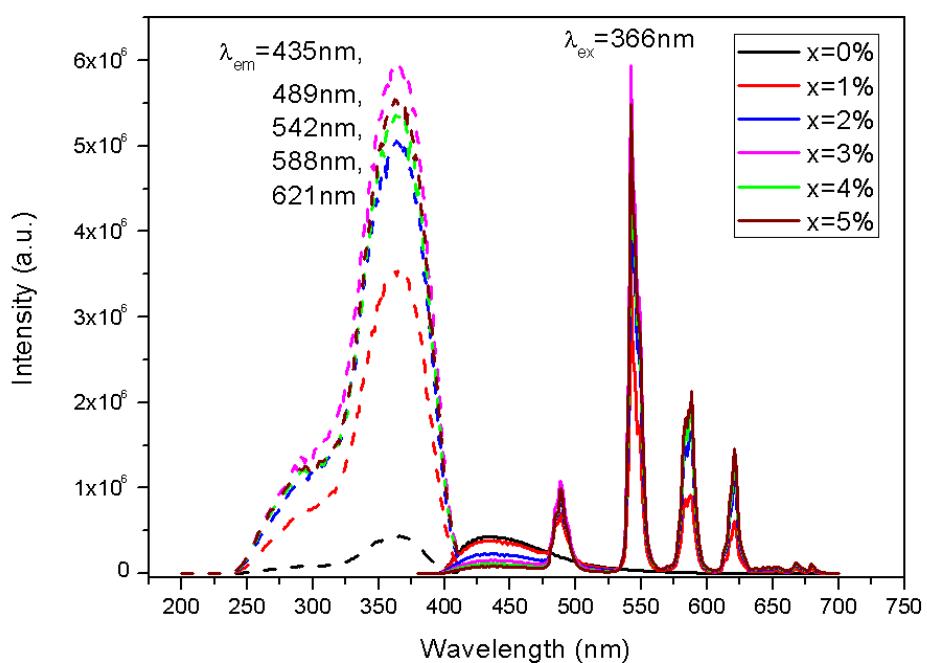


圖 4-59  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  激發與放射光譜

圖 4-60為 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  ( $x = 0\sim 5\%$ )發光強度與摻雜不同濃度 $\text{Tb}^{3+}$ 離子之3-D關係圖，發光強度隨著摻雜 $\text{Tb}^{3+}$ 的濃度越高而逐漸增

加，同時主體之 $\text{Ce}^{3+}$ 發光強度逐漸減弱。此現象顯示 $\text{Ce}^{3+}$ 在此扮演能量施予者的角色，而 $\text{Tb}^{3+}$ 則是能量接受者。 $\text{Tb}^{3+}$ 的發光強度在摻雜濃度為3%時達到最高，之後因交叉弛豫現象的產生，引起濃度猝滅效應(concentration quenching)而導致發光強度的降低。

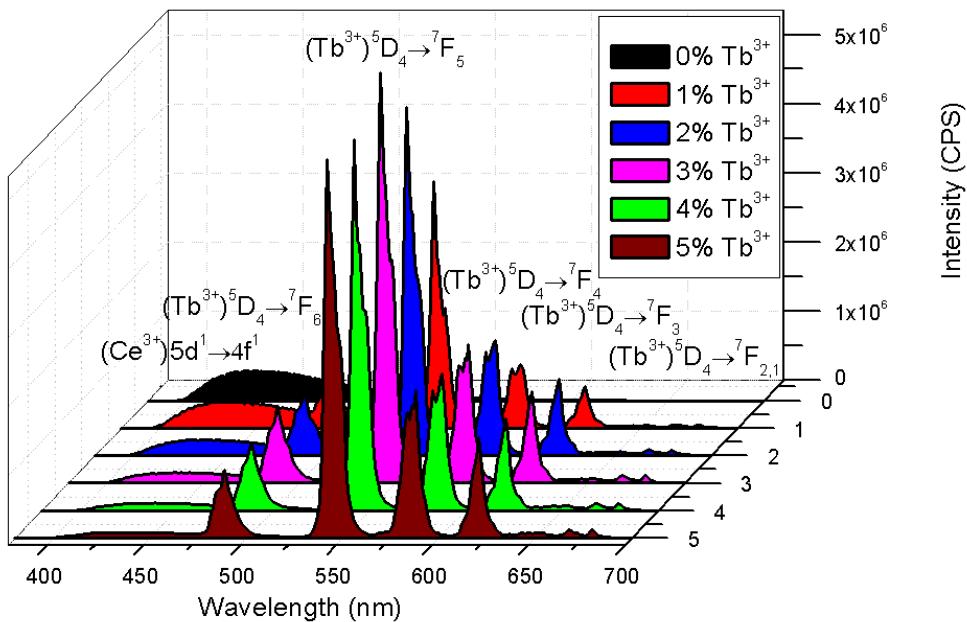


圖 4-60  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  發光強度與 $\text{Tb}^{3+}$ 濃度之關係

從圖 4-59與4-60的放射光譜中，435 nm的寬帶放射對應於 $\text{Ce}^{3+}$ 之 $5d^1 \rightarrow 4f^1$ 能級躍遷，其餘的線狀放射為 $\text{Tb}^{3+}$ 的特徵放射峰。489 nm對應於 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ 的躍遷，542 nm對應於 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ，588 nm對應於 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ，621 nm對應於 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ，另外650 nm ~ 700 nm波段間的兩個微弱線狀放射峰則對應於 $\text{Tb}^{3+}$ 之 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ,  ${}^7\text{F}_1$ 的躍遷，此兩個放射峰在一般在室溫下較難以被觀察到。

圖 4-61為以氧化鋁作為反射率100%的基準，未摻雜與Tb<sup>3+</sup>摻雜Ce<sub>2</sub>CaF<sub>4</sub>S<sub>2</sub>之漫反射光譜比較。可看到摻雜Tb<sup>3+</sup>離子前後之漫反射光譜相同，反射率在波長短於550 nm皆呈現下降，推測主要源自於Ce<sup>3+</sup>的吸收，在此看不到Tb<sup>3+</sup>的吸收。

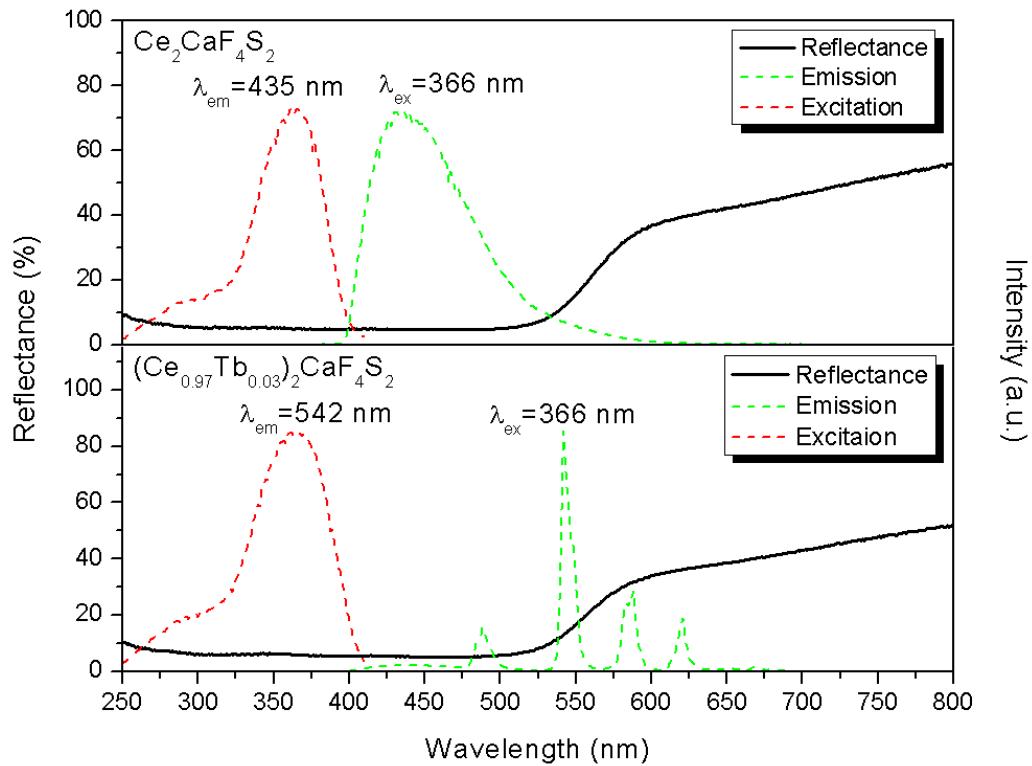


圖 4-61 Ce<sub>2</sub>CaF<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 與Ce<sub>2</sub>CaF<sub>4</sub>S<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> 漫反射光譜之比較

### 4-5-3 討論

本論文所合成 $(Ce_{1-x}Tb_x)SF$ 與 $(Ce_{1-x}Tb_x)_2CaF_4S_2$ 螢光粉其螢光光譜所顯示特性之比較如下表8。

表8 CeSF與 $Ce_2CaF_4S_2$ 螢光粉摻雜 $Tb^{3+}$ 後放光特性與文獻之比較

	$Ce_{1-x}Tb_xSF$	$(Ce_{1-x}Tb_x)_2CaF_4S_2$	$LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ [7,31]
激發波長範圍 (nm)	250-400	250-400	$\approx 200-300$ [7,31]
放射波長峰值 (nm)	542	542	542 [7,31]
最佳摻雜濃度 (%)	6	3	未知
光色	黃綠	黃綠	綠
吸收係數	0.91	0.91	未知
量子效率(%)	2.43	4.80	$\approx 83$ [7,31]

為分別探討 $Ce_{1-x}Tb_xSF$ 與 $(Ce_{1-x}Tb_x)_2CaF_4S_2$ 螢光粉在不同 $Tb^{3+}$ 摻雜濃度下的色調，便以最佳激發波長365 nm和366 nm激發上述螢光粉，並計算得到色度座標值，其結果列於表9與表10，同時於色度座標圖 4-62和圖 4-63加以標示。圖中顯示隨著 $Tb^{3+}$ 摻雜濃度的提升，色調從主體的藍光逐漸往黃綠光方向移動，到摻雜濃度分別為10%與5%時，色調變成黃綠光的範圍。

表9  $(Ce_{1-x}Tb_x)SF$  螢光體色度坐標之比較

樣品	x	C.I.E.(x,y)
1	1 %	(0.24, 0.28)
2	2 %	(0.29, 0.36)
3	3 %	(0.30, 0.39)
4	4 %	(0.32, 0.43)
5	5 %	(0.33, 0.45)
6	6 %	(0.36, 0.48)
7	7 %	(0.37, 0.51)
8	8 %	(0.38, 0.52)
9	9 %	(0.39, 0.52)
10	10 %	(0.38, 0.53)

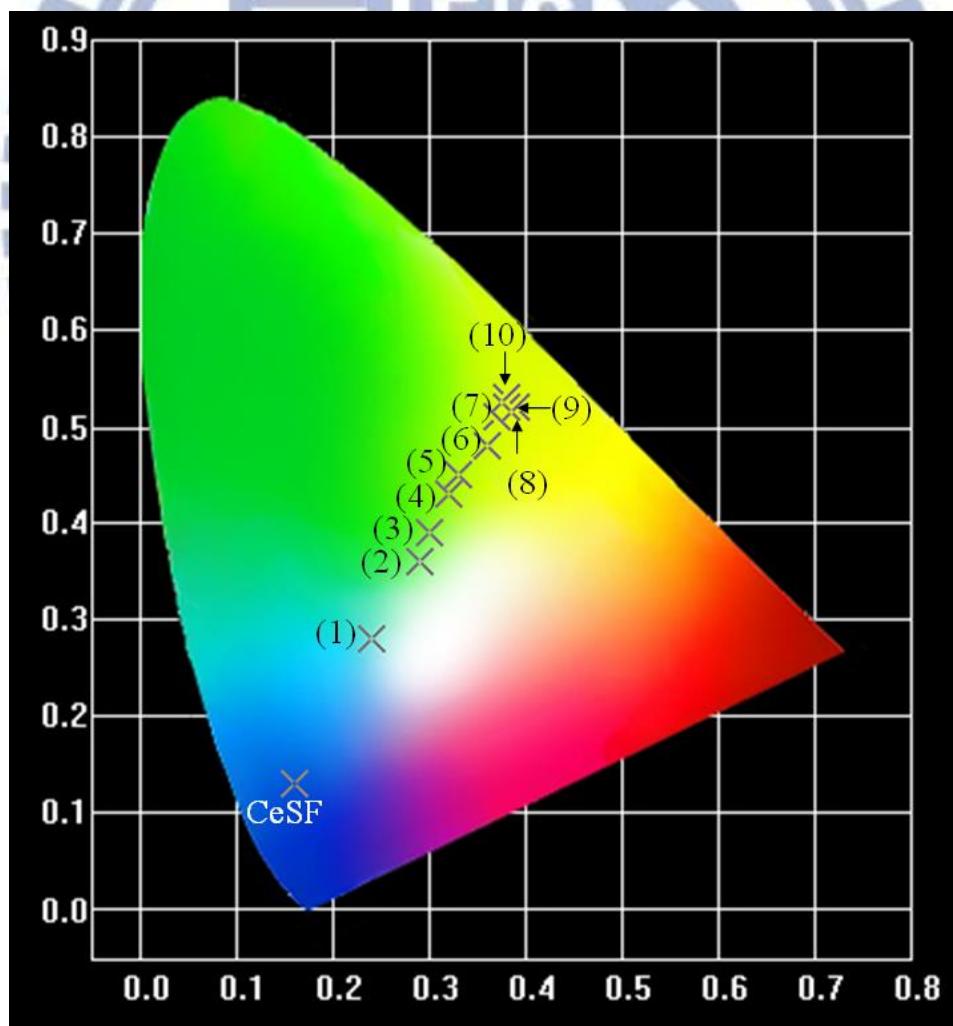


圖 4-62  $Ce_{1-x}Tb_xSF$  色度座標之變化趨勢

表10  $(Ce_{1-x}Tb_x)_2CaF_4S_2$  融光體色度坐標之比較

樣品	x	C.I.E.(x,y)
1	1 %	(0.29, 0.39)
2	2 %	(0.34, 0.47)
3	3 %	(0.36, 0.51)
4	4 %	(0.37, 0.52)
5	5 %	(0.38, 0.53)

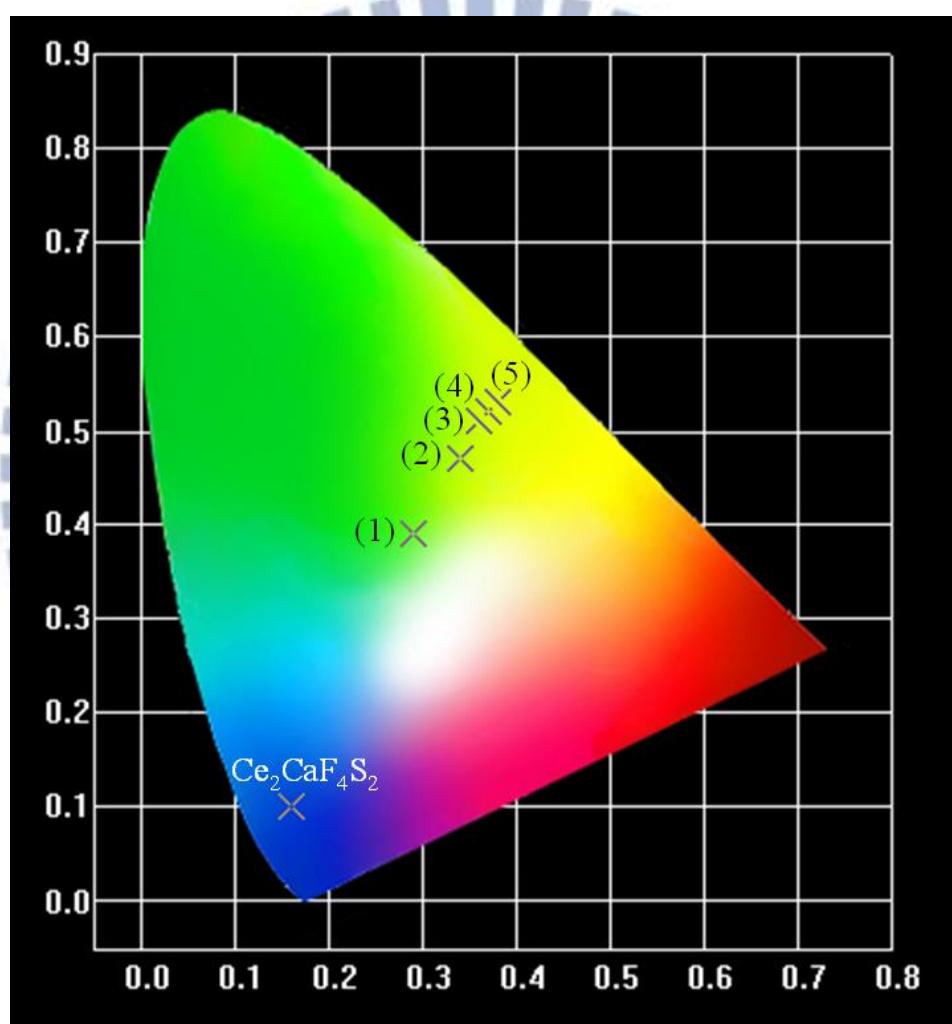


圖 4-63  $(Ce_{1-x}Tb_x)_2CaF_4S_2$  色度座標之變化趨勢

## 4-6 氧氟硫化物與氟硫化物螢光粉之熱消光效應

發光二極體(Light emitting diodes, LEDs)是一種固態元件，與一般的P-N二極體( p - n diodes)類似。當螢光粉封裝於LED元件中而後施以電流時，電流通過P-N半導體界面因發熱而使溫度升高，而需注意其工作溫度。其原因有二：一般採用環氧樹脂作為封裝材料，在過高的溫度下會造成其劣化；二為當螢光粉於較高的工作溫度下，聲子與光子的強交互作用下產生熱消光行為，使得發光強度降低且材料劣化。因此良好的熱消光特性對於螢光粉也是一個重要的考量因素。

### 4-6-1 $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體熱消光之研究

圖 4-64 與圖 4-65 為  $(\text{La}_{0.94}\text{Ce}_{0.06})_3\text{OF}_3\text{S}_2$  在空氣中從室溫至  $250^\circ\text{C}$  的熱消光特性，圖中顯示隨著溫度的升高，其螢光強度逐漸降低、半高寬呈現寬化的現象。隨著溫度上升至  $75^\circ\text{C}$ ，其放光強度遞減為 80% 左右，即強度衰減約 20%。淬滅溫度  $T_{50}$  (quenching temperature) 定義為起始放光強度降低為 50% 時所對應之溫度，故估算  $(\text{La}_{0.94}\text{Ce}_{0.06})_3\text{OF}_3\text{S}_2$  之淬滅溫度 ( $T_{50}$ ) 約為  $150^\circ\text{C}$ 。其光譜波形並未隨溫度升高而改變，而最強放射峰波長隨著溫度的增加，呈現些微的波動但變化不大。

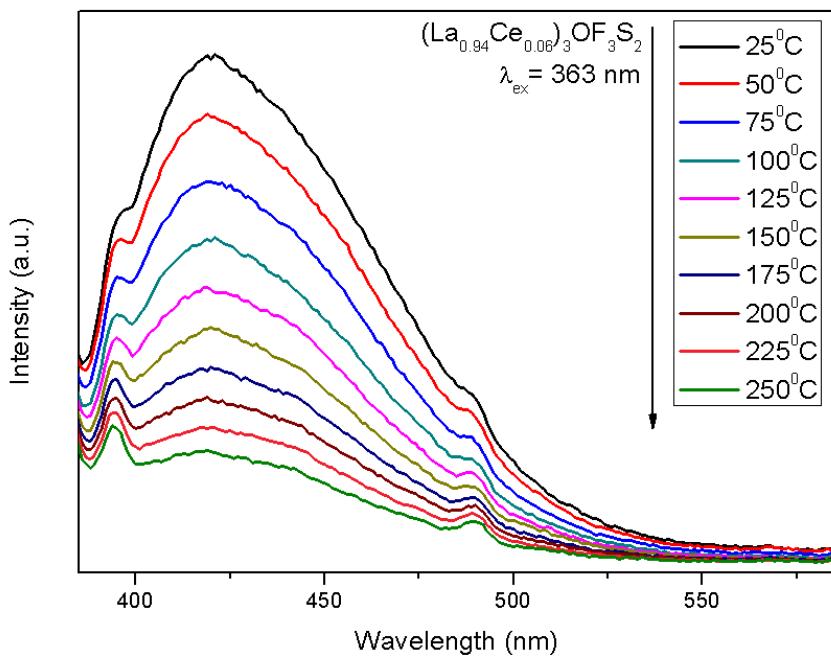


圖 4-64  $(\text{La}_{0.94}\text{Ce}_{0.06})_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 熱消光光譜

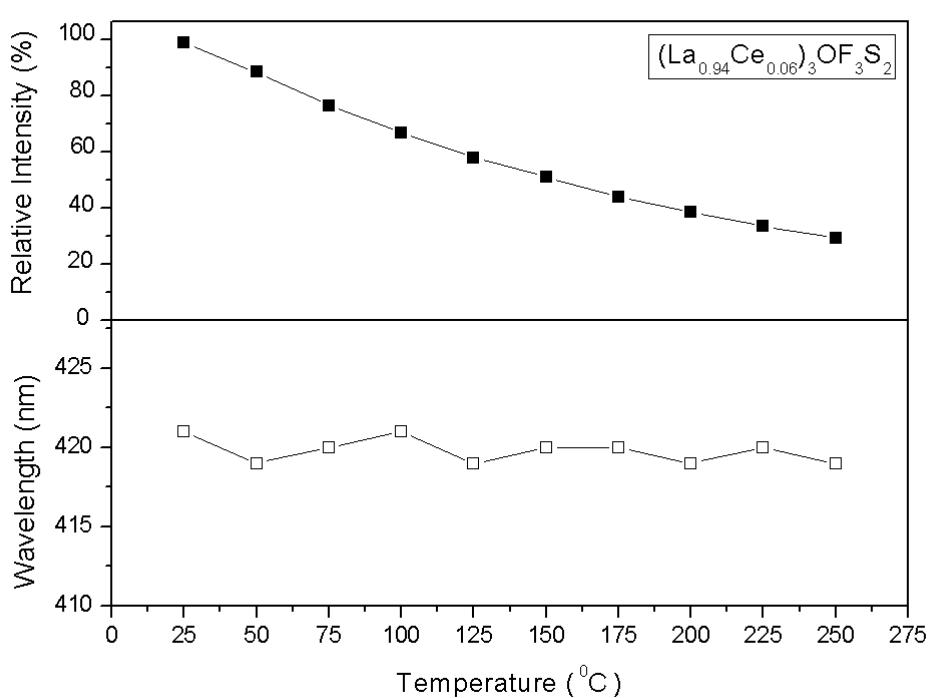


圖 4-65  $(\text{La}_{0.94}\text{Ce}_{0.06})_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 發光強度、最佳放光波長與溫度之關係

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

而得<sup>[32]</sup>：

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

其中  $I_0$  與  $I$  分別為室溫與各溫度下的光譜強度之積分面積；A是常數；K是波茲曼常數(Boltzmann constant,  $8.617 \times 10^{-5}$  eV/K)。圖 4-66係將 $(La_{0.94}Ce_{0.06})_3OF_3S_2$ 的 $\ln[(I_0/I)-1]$ 對 $1/T$ 作圖後所得擬直線之斜率為-2.1608，利用上述阿瑞尼士方程式可計算得知熱消光活化能(Ea)為0.19 eV。

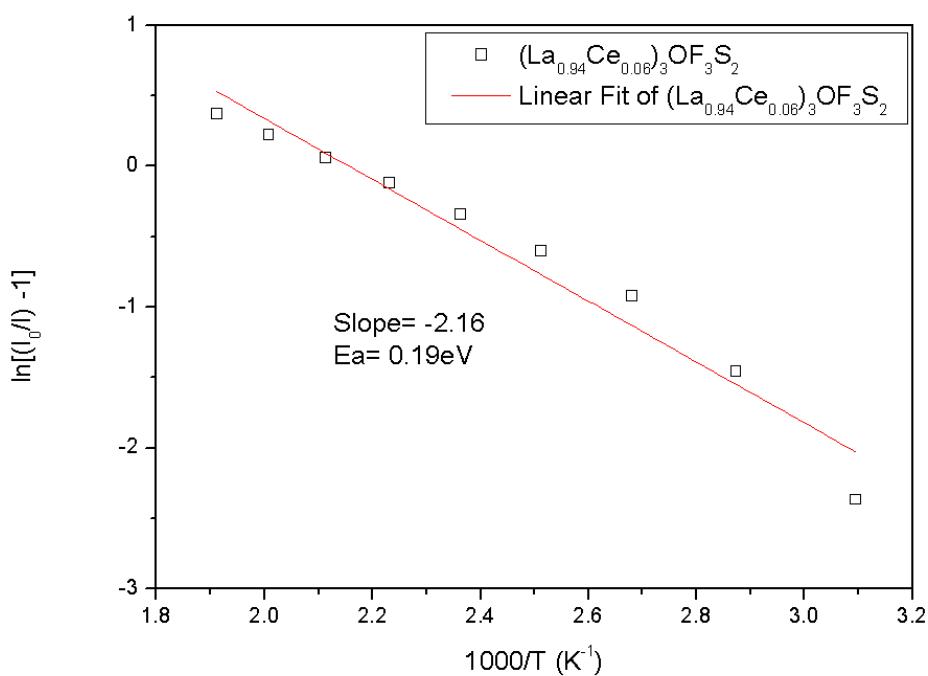


圖 4-66  $(La_{0.94}Ce_{0.06})_3OF_3S_2$ 的 $\ln[(I_0/I)-1]$ 與 $1/T$ 之關聯

#### 4-6-2 CeSF:L<sub>n</sub><sup>3+</sup> ( L<sub>n</sub><sup>3+</sup> = Y<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> )螢光體熱消光之研究

圖 4-67、圖 4-68與圖 4-69為CeSF與CeSF:L<sub>n</sub><sup>3+</sup> ( L<sub>n</sub> = Y<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> )

從室溫至100°C的熱消光特性，圖中顯示隨著溫度的升高，其螢光強度明顯地降低，溫度升高造成的非輻射緩解機率增加，使放射峰半高寬亦呈現寬化的現象。估計CeSF之淬滅溫度T<sub>50</sub>約為80°C，Ce<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>SF約為100°C，Ce<sub>0.94</sub>Tb<sub>0.06</sub>SF約為105°C。其發光光譜波形並未隨著溫度的升高而改變，而最強放射峰值隨著溫度的增加幾乎維持恆定。

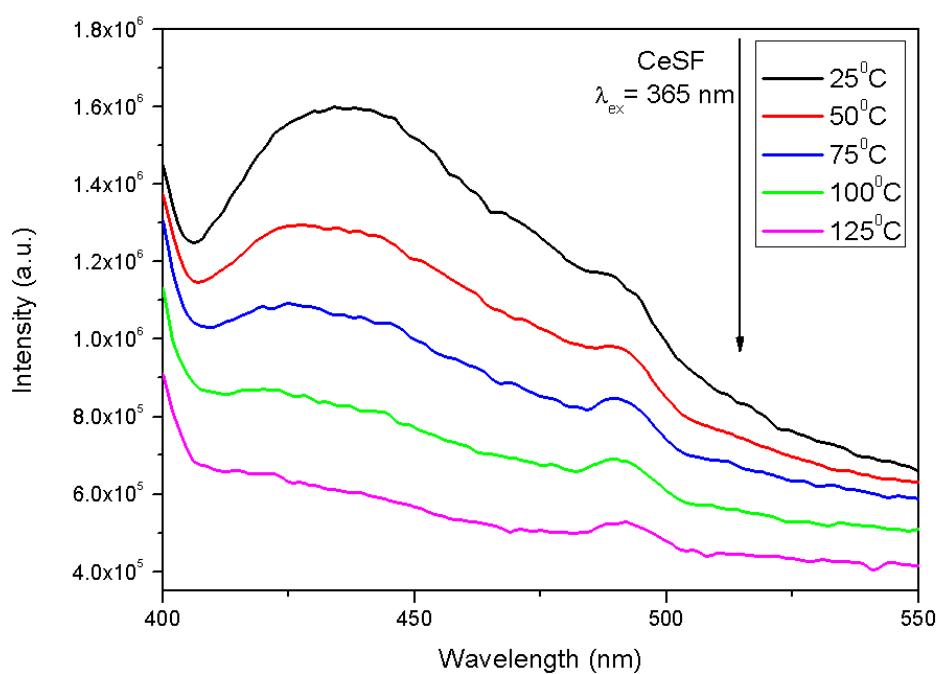


圖 4-67 CeSF熱消光光譜

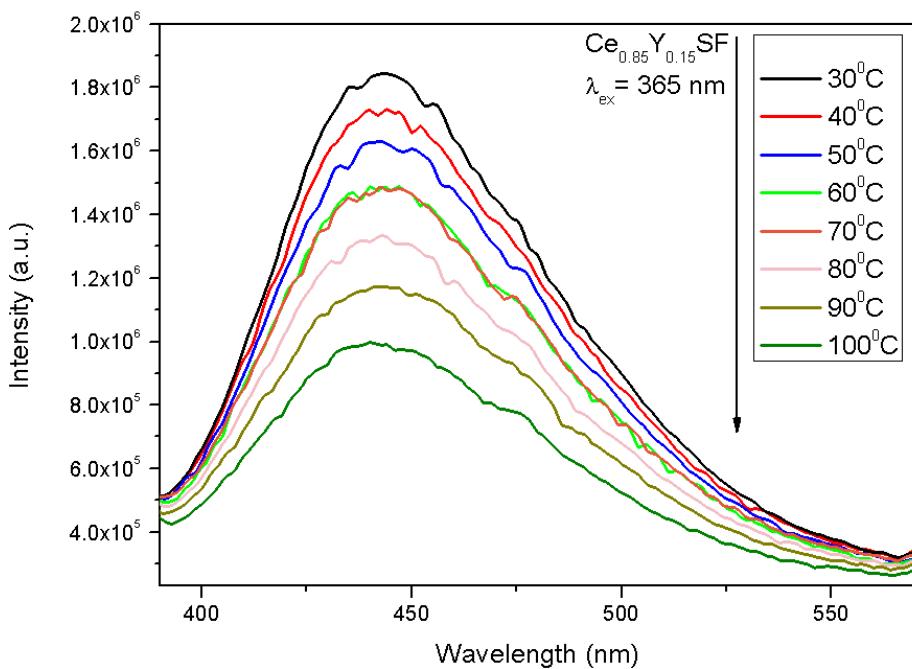


圖 4-68  $\text{Ce}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{SF}$  热消光光譜

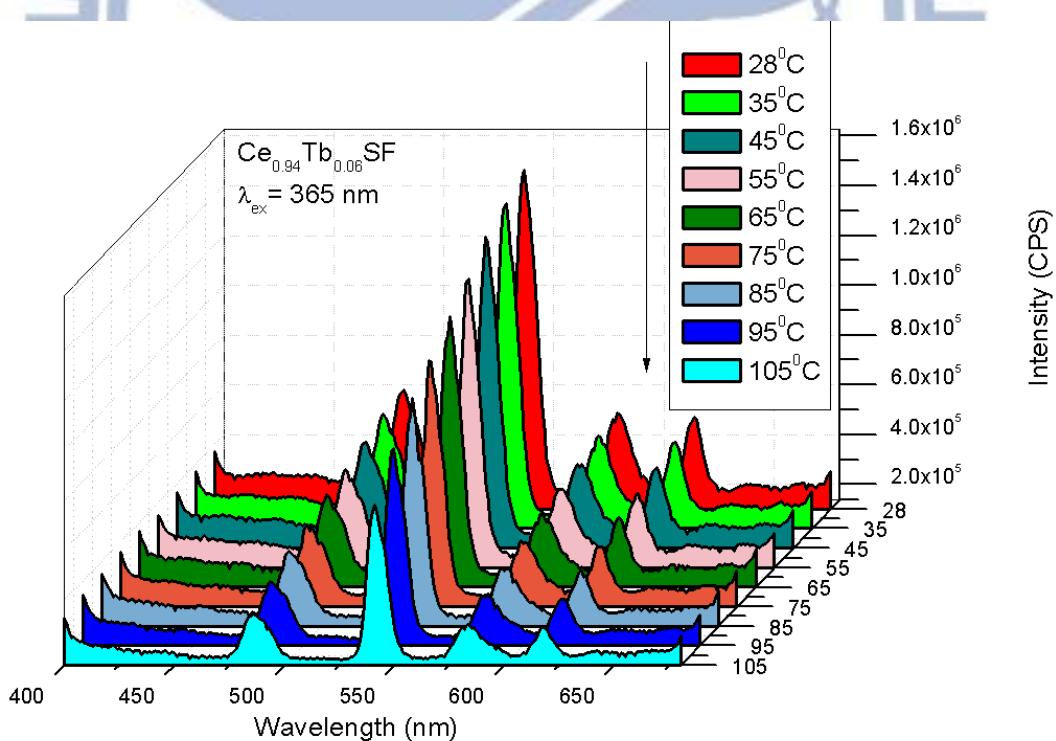


圖 4-69  $\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{SF}$  热消光光譜

圖 4-70 進一步比較 CeSF 與 CeSF:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Y<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) 的放光強度、最強放射峰波長與溫度關係。可發現 CeSF 的放光強度隨著溫度的升高而快速的降低，若摻雜其它離子(如 Y<sup>3+</sup> 和 Tb<sup>3+</sup>離子)得到的淬滅溫度較高，熱穩定性較高，此乃源自於 Ce<sup>3+</sup>為變價離子<sup>[7]</sup>，容易受高溫和高能量的短波長紫外線(200 nm 以下)影響而從三價態氧化成四價態。另外，將最佳放光波長對溫度作圖，如圖 4-70，顯示出放光峰值不受溫度影響為一恆定值，但波形改變。

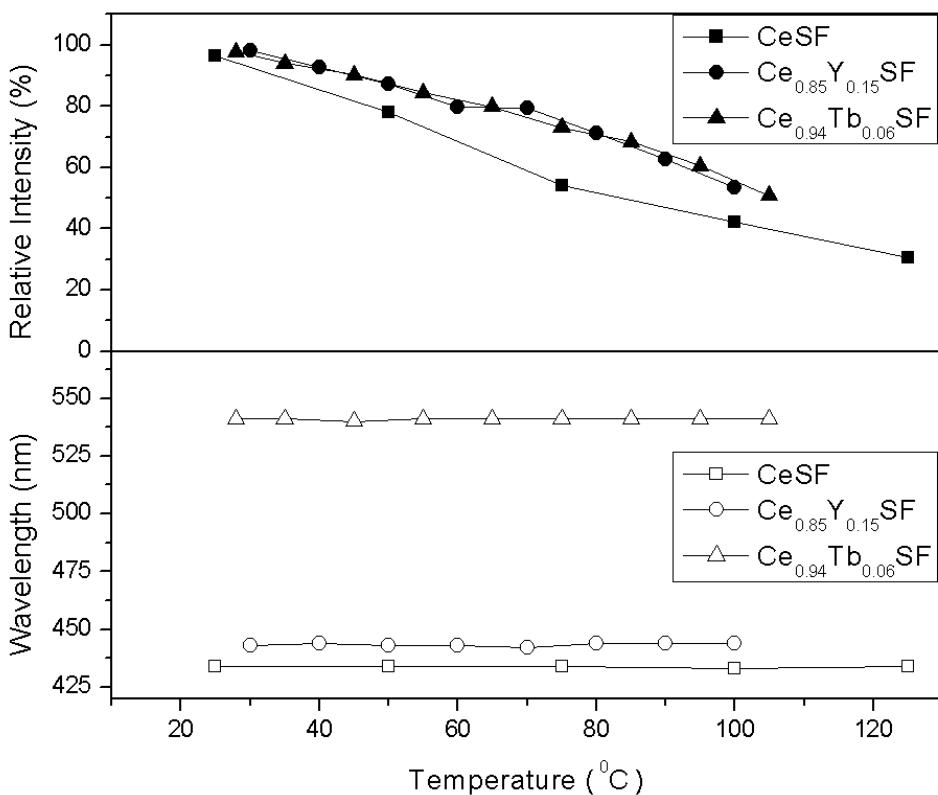


圖 4-70 CeSF 與 CeSF:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Y<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) 發光強度、最佳放光波長與溫度之關係

進一步探討熱消光活化能(Ea)，可由本論文118頁阿瑞尼士方程式加以計算<sup>[32]</sup>。圖 4-71 將CeSF與CeSF:Ln<sup>3+</sup> ( Ln = Y<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> )的  $\ln[(I_0/I)-1]$  對  $1/T$  作圖後分別得到各別斜率為 -3.28、-4.67 以及 -4.61，之後利用上述阿瑞尼士方程式計算得知其熱消光活化能(Ea)分別為 0.28 eV、0.40 eV 與 0.40 eV。

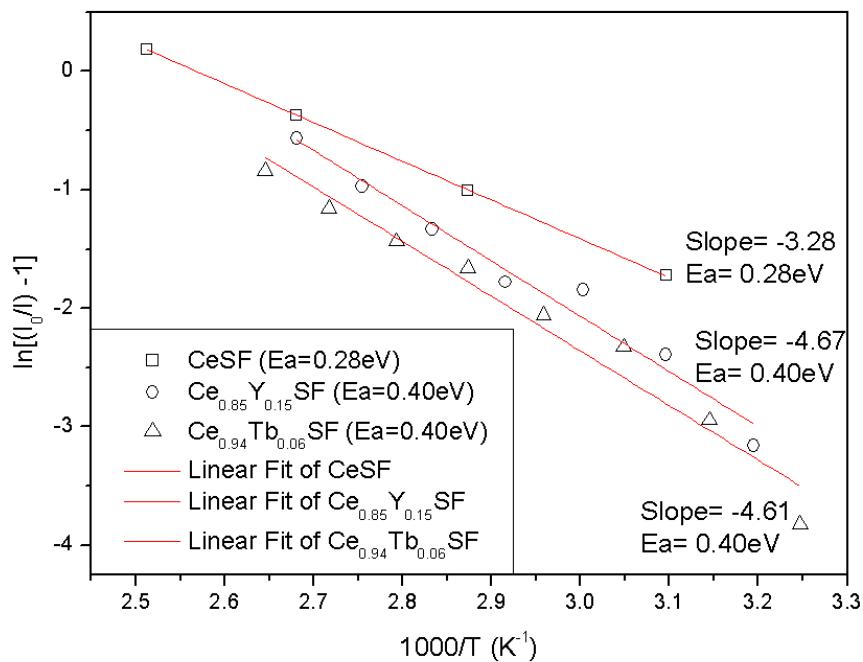


圖 4-71 CeSF 與 CeSF:Ln<sup>3+</sup> ( Ln = Y<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> ) 之  $\ln[(I_0/I)-1]$  與  $1/T$  之關聯

#### 4-6-3 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2:\text{Ln}^{3+}$ ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}$ )螢光體熱消光之研究

圖 4-72 與圖 4-73 為  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  與  $(\text{Ce}_{0.97}\text{Tb}_{0.03})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  從室溫至  $110^\circ\text{C}$  的熱消光特性，圖中顯示隨著溫度的升高，其螢光強度逐漸降低。其放光光譜波形未隨著溫度的升高而改變，而最強放射峰波長隨著溫度的增加幾乎維持恆定。實驗中發現放光光譜隨著溫度的升高，半高寬呈現寬化的現象，此源自於溫度上升後能達到更高的振動能階，因而使得放光光譜寬化、半高寬增加<sup>[32-33]</sup>。

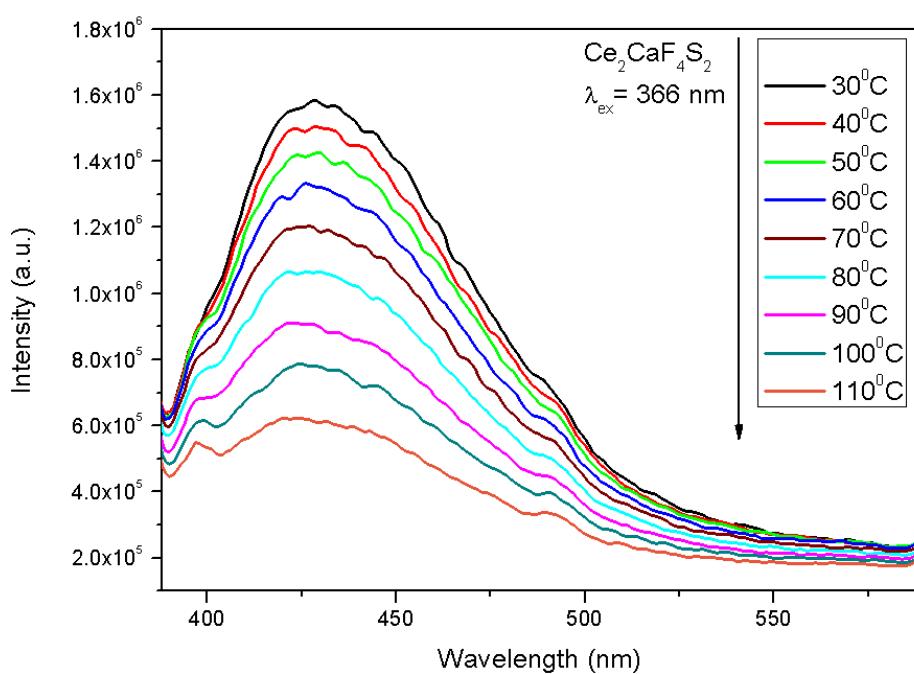


圖 4-72  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  热消光光譜

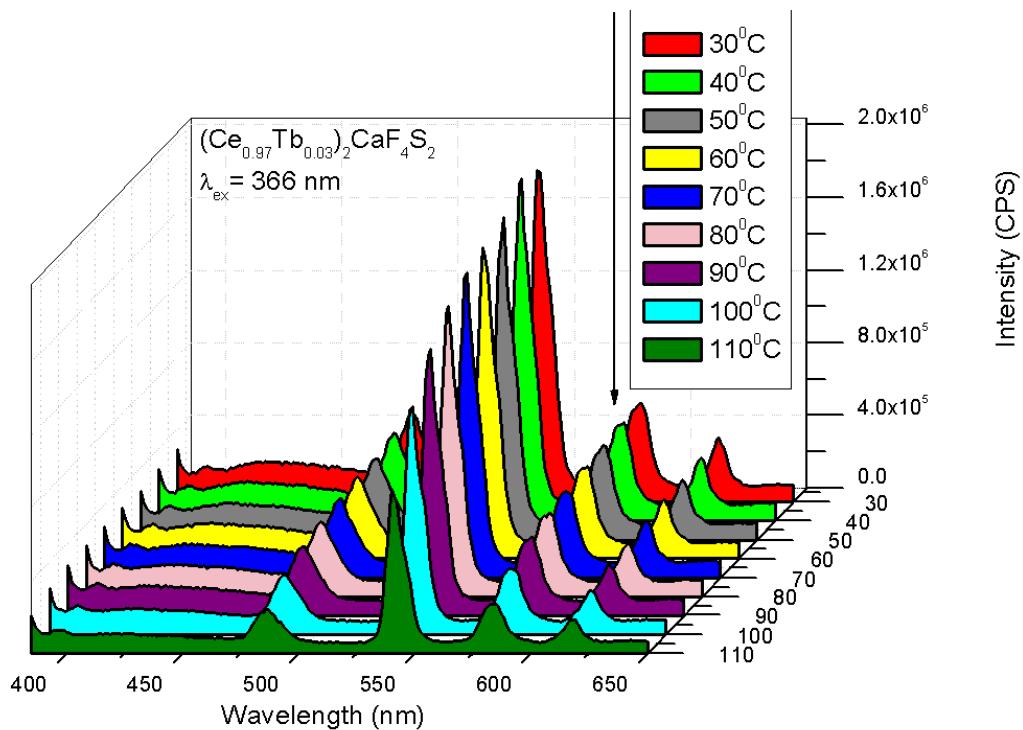


圖 4-73  $(\text{Ce}_{0.97}\text{Tb}_{0.03})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  热消光光譜

當電子被激發至激發態後，會以放光形式回至基態，而基態與激發態的位能能階曲線具一交叉點(crossing point)，於此點表示能量相等。當電子由激發態躍遷至基態跨越此交叉點，依然損耗能量但不提供發光貢獻。溫度升高後，電子分布於較高振動能階的機率增加，同時增大由激發態跨越交叉點回至基態能階之機率，造成光譜之放光強度隨溫度的升高而減弱。故溫度的升高，導致發光中心的非輻射放光產生之熱釋放機率增加，因而造成放光強度減弱<sup>[32]</sup>。

圖 4-74為 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 與 $(\text{Ce}_{0.97}\text{Tb}_{0.03})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 的放光強度、最強放射峰波長與溫度關係，可得知 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 的淬滅溫度( $T_{50}$ )約為100°C，而 $(\text{Ce}_{0.97}\text{Tb}_{0.03})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 的淬滅溫度( $T_{50}$ )則約為110°C。其光譜波形並未隨著溫度的升高而改變，且最強放射峰波長隨著溫度增加幾乎維持恆定，沒有產生紅位移或藍位移。

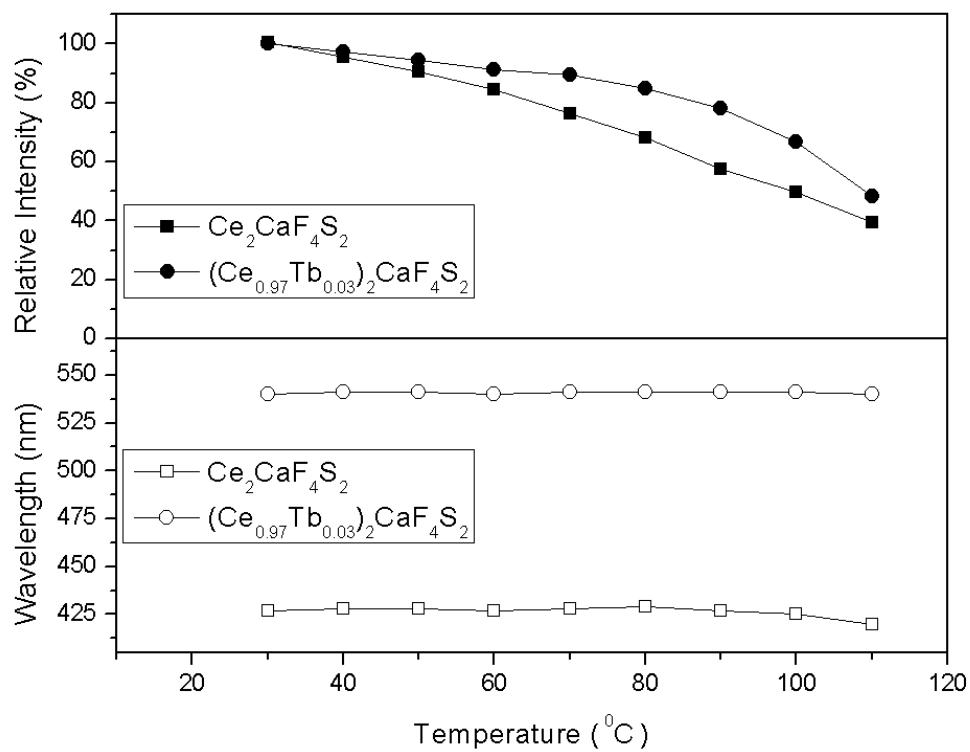


圖 4-74  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 與 $(\text{Ce}_{0.97}\text{Tb}_{0.03})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 發光強度、最佳放光波長與溫度之關係

進一步探討熱消光活化能( $E_a$ )，可由本論文118頁阿瑞尼士方程式計算而得<sup>[32]</sup>。圖 4-75 係將  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  與  $(\text{Ce}_{0.97}\text{Tb}_{0.03})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  的  $\ln[(I_0/I)-1]$  對  $1/T$  作圖後所得各別斜率為 -5.58 以及 -4.97，其各別熱消光活化能( $E_a$ )為 0.48 eV 以及 0.43 eV。

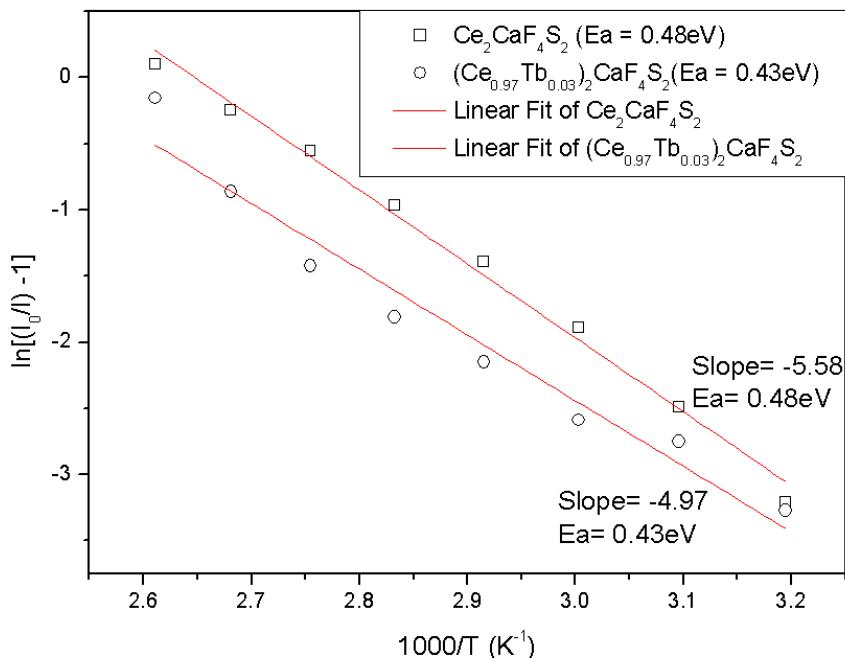


圖 4-75  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  與  $(\text{Ce}_{0.97}\text{Tb}_{0.03})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$  之  $\ln[(I_0/I)-1]$  與  $1/T$  之關聯

#### 4-6-4 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Ln}^{3+}$ ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}$ ) 螢光體熱消光之研究

圖 4-76 至 圖 4-78 為  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  與  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Y}^{3+}$  從室溫至 100°C 的熱消光特性：當溫度升至 50°C 時，放光強度降低到原來的 80%；之後繼續升溫至 80°C，放光強度則降低為原本強度的 60%。其原因如前面所述(本論文第 124 頁)，源自於發光中心的非輻射放光產生之熱釋放機率增加；而光譜半高寬增加的原因則源自於溫度上升後能達到更高

的振動能階，故放光光譜呈現寬化的現象<sup>[32-33]</sup>。而放光光譜波形沒有隨著溫度的升高而改變，而最強放射峰波長隨著溫度的增加幾乎維持恆定。

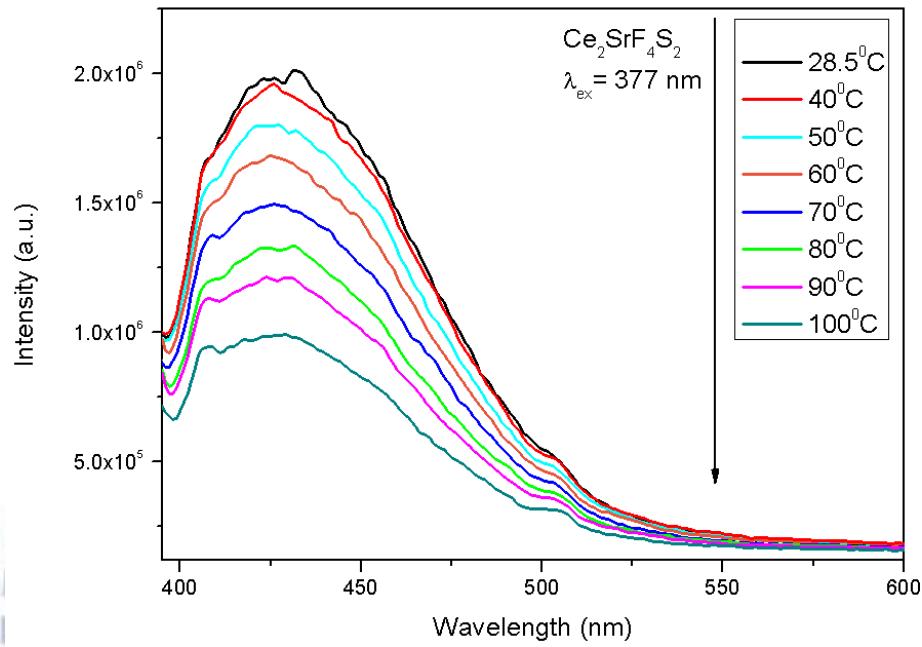


圖 4-76  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 熱消光光譜

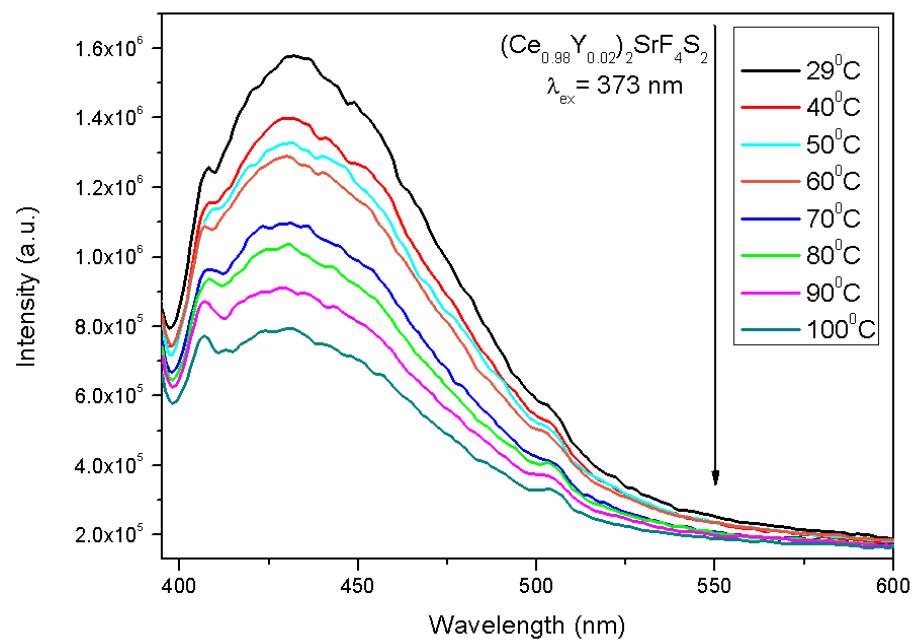


圖 4-77  $(\text{Ce}_{0.98}\text{Y}_{0.02})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 熱消光光譜

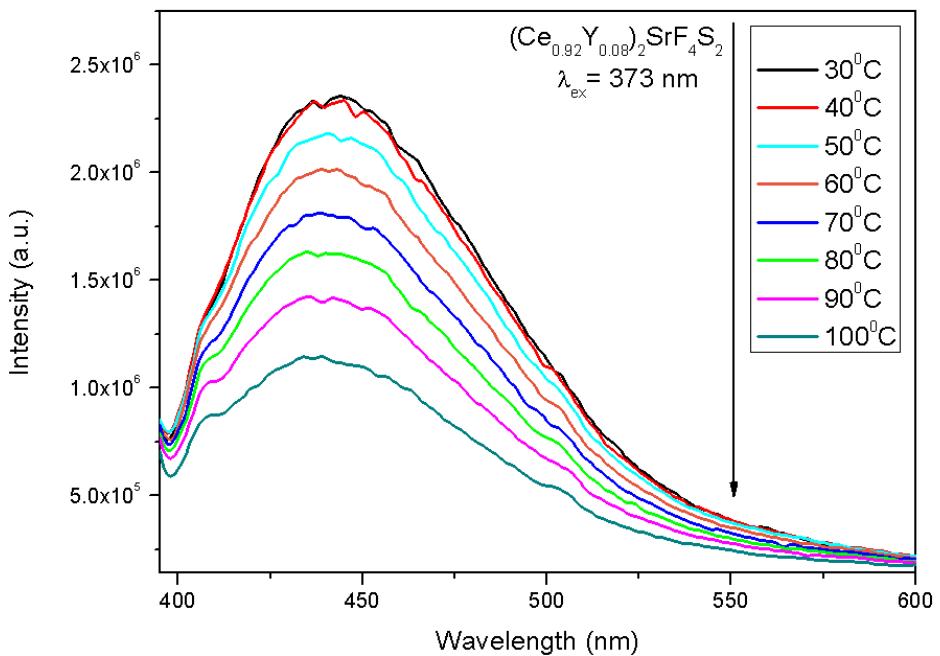


圖 4-78  $(\text{Ce}_{0.92}\text{Y}_{0.08})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  热消光光譜

圖 4-79 為  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  與  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Y}^{3+}$  的放光強度、最強放射峰波長與溫度關係，顯示放光強度隨著溫度的升高而逐漸降低，且下降的趨勢相同，代表  $\text{Y}^{3+}$  級子的摻雜並沒有改變  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  的熱穩定性。在溫度提升至  $100^\circ\text{C}$  時，放光強度只剩室溫的 50% 左右，故三個樣品的淬滅溫度皆約為  $100^\circ\text{C}$ 。而最強放射峰值隨著溫度的增加，產生些微的波動，乃源自於光譜儀解析度的關係，因此放射波長視為零位移。

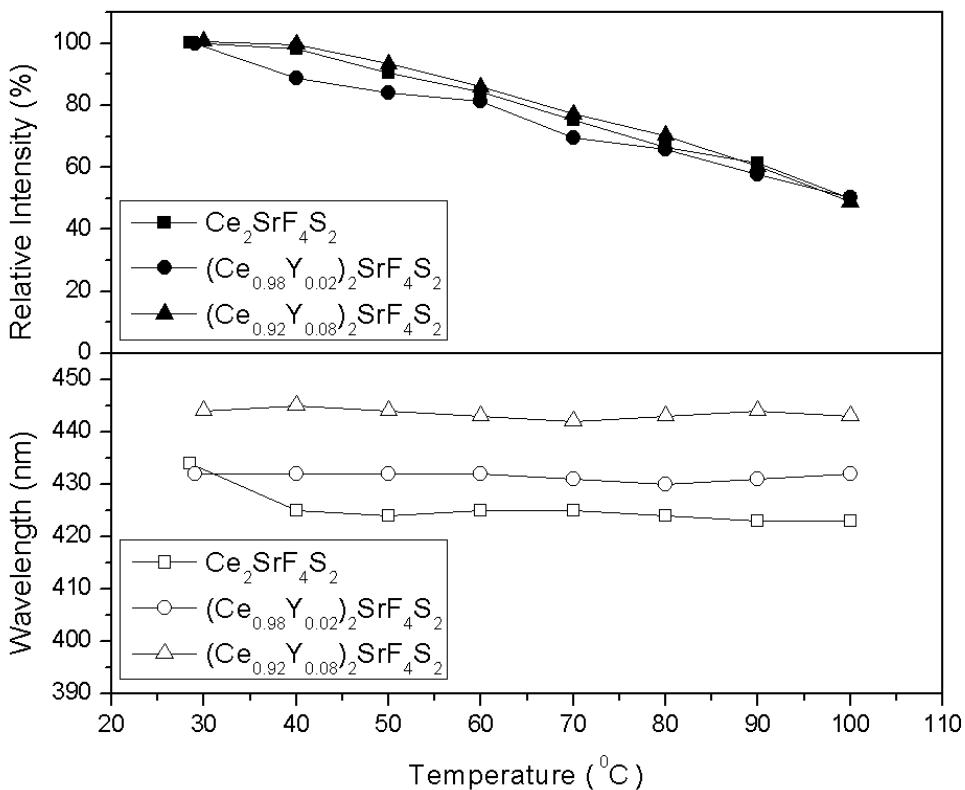


圖 4-79  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  與  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Y}^{3+}$  發光強度、最佳放光波長與溫度之關係

熱消光活化能( $E_a$ )如前節所述，可由阿瑞尼士方程式計算而得<sup>[32]</sup>。圖 4-80 將  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 、 $(\text{Ce}_{0.98}\text{Y}_{0.02})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  與  $(\text{Ce}_{0.92}\text{Y}_{0.08})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  的  $\ln[(I_0/I)-1]$  對  $1/T$  作圖後可得其各別斜率為 -6.80、-4.04 以及 -7.88，且各別熱消光活化能( $E_a$ )為 0.59 eV、0.35 eV 以及 0.68 eV。這些數字代表在同主體中摻雜同樣的離子，所測得的熱消光活化能( $E_a$ )數值越高，代表發光強度越強。

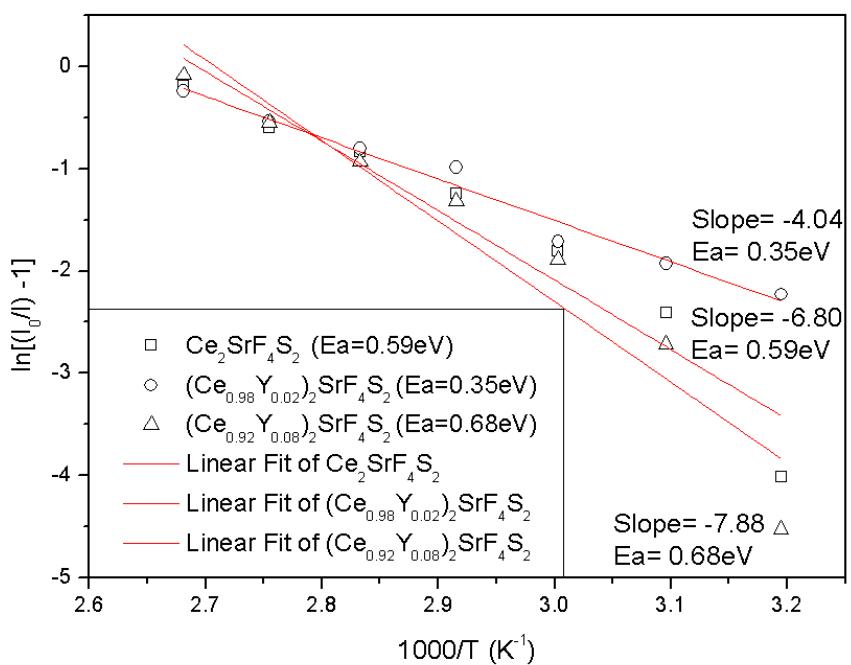


圖 4-80  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$  與  $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2:\text{Y}^{3+}$  之  $\ln[(I_0/I) - 1]$  與  $1/T$  之關聯

#### 4-6-5 討論

將本論文摻雜Ce<sup>3+</sup>的螢光粉之放光強度與溫度作圖，可得圖4-81，其個別淬滅溫度比較列於表11。在這些螢光粉中，以CeSF最不穩定，其放光光譜最易受溫度影響、淬滅溫度最低；而(La<sub>0.94</sub>Ce<sub>0.06</sub>)<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>的放光光譜受溫度影響程度最低，耐熱性較佳。

表11 摻雜Ce<sup>3+</sup>螢光粉淬滅溫度之比較

編號	樣品	淬滅溫度T <sub>50</sub> ( °C)
1	(La <sub>0.94</sub> Ce <sub>0.06</sub> ) <sub>3</sub> OF <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	150
2	CeSF	80
3	Ce <sub>0.85</sub> Y <sub>0.15</sub> SF	100
4	Ce <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	100
5	Ce <sub>2</sub> SrF <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	100
6	(Ce <sub>0.98</sub> Y <sub>0.02</sub> ) <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	100
7	(Ce <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> ) <sub>2</sub> CaF <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	100

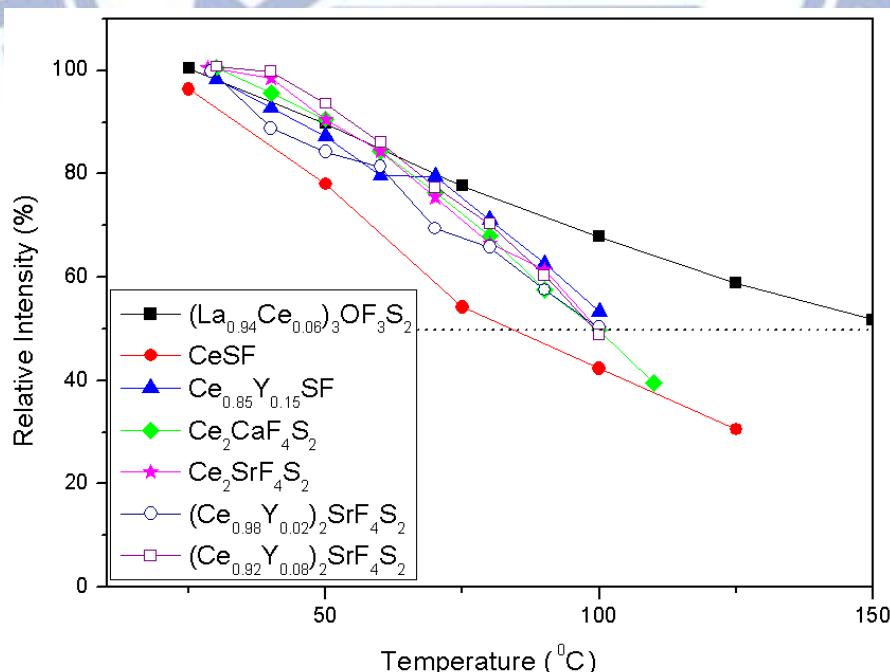


圖 4-81 摻雜Ce<sup>3+</sup>螢光粉發光強度與溫度關係圖

將摻雜 $\text{Tb}^{3+}$ 離子螢光粉之放光強度對溫度作圖可得圖 4-82，其個別淬滅溫度之比較列於表 12。可發現 $(\text{Ce}_{0.97}\text{Tb}_{0.03})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 所受溫度影響較低，耐熱性較佳，因此較適合應用在白光LED的封裝。

表12 摻雜 $\text{Tb}^{3+}$ 螢光粉淬滅溫度之比較

編號	樣品	淬滅溫度 $T_{50}$ ( °C)
1	$\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{SF}$	105
2	$(\text{Ce}_{0.97}\text{Tb}_{0.03})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$	110

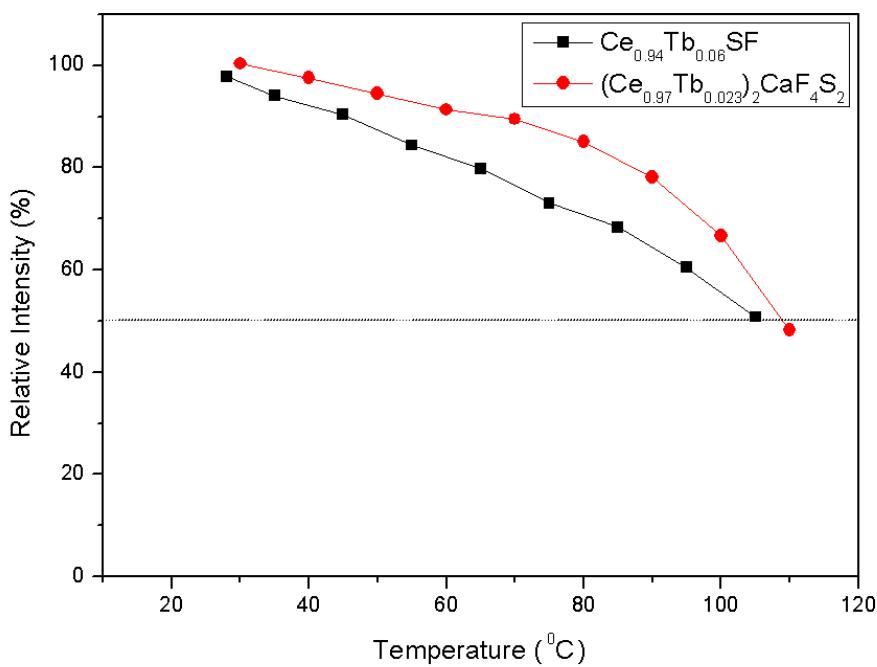


圖 4-82 摻雜 $\text{Tb}^{3+}$ 螢光粉發光強度與溫度關係圖

#### 4-7 螢光粉之應用

本論文所合成之  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2: \text{Tb}^{3+}$  同時具有綠光及紅光部分的波長，只需再搭配藍光商用螢光粉，以近紫外光波長激發即可得到發射白光之 LED。以下為本論文之  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2: \text{Tb}^{3+}$  黃綠螢光粉，與藍光  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{17}: \text{Eu}^{2+}$  商用螢光粉，再搭配波長 365 nm 的近紫外光晶片，藉此組合期望能得到白光LED。

圖 4-83為本研究所製備  $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2: \text{Tb}^{3+}$  黃綠光螢光粉，與  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}: \text{Eu}^{2+}$  藍光商用螢光粉、搭配 365 nm 的近紫外晶片所封裝而成白光LED之電致發光光譜。測量條件為電壓 3.9 V，電流 160 mA，右上角之插圖為封裝LED點亮前後之對比。其C.I.E.色度座標圖為(0.36, 0.27)，發光效率約為0.016 Lumen/Watt。其相關色溫為3204 K，屬於暖色系之光源，適用於住宅、特殊作業或寒冷地區；而演色性(Ra)為74，屬於中等。

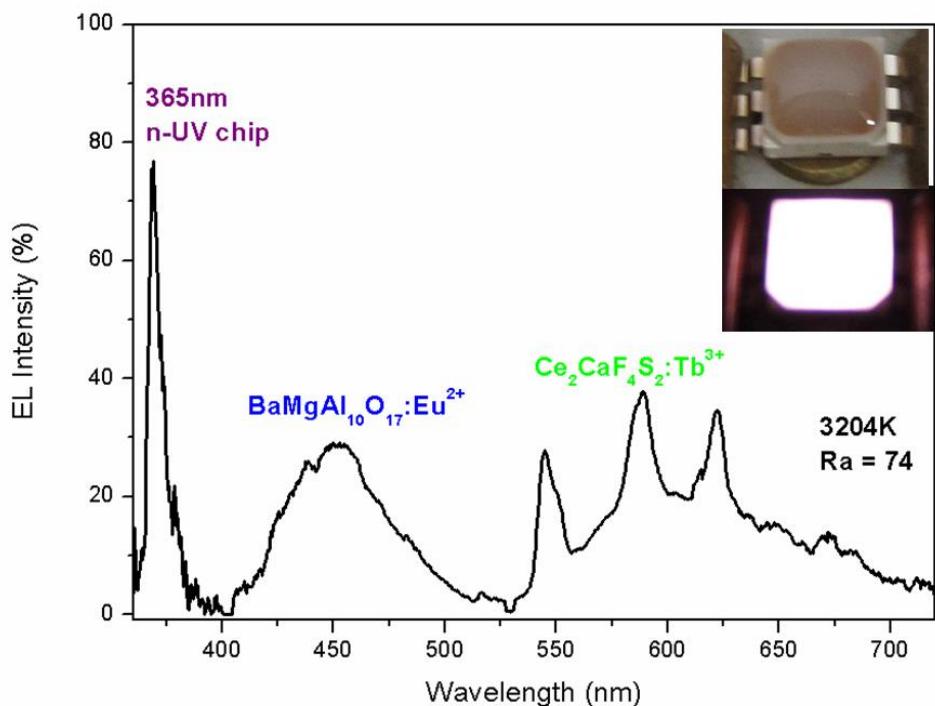


圖 4-83 Ce<sub>2</sub>CaF<sub>4</sub>S<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>(green-yellow)與BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>(blue)搭配

365 nm chip的電致發光光譜

1896

## 第五章 結論

本研究利用真空密封石英玻璃管，經高溫燒結後可成功製備分別摻雜 $\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{Tb}^{3+}$ 活化離子之氟硫氧化物與氟硫化物，其個別激發波長、放射峰值、最適摻雜濃度與量子效率歸納於表13中。

表13 本研究螢光體發光特性與量子效率之比較

螢光體	色光	激發波長 (nm)	放射峰值 (nm)	最適摻雜濃度 (%)	量子效率 (%)
$(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{OF}_3\text{S}_2$	深藍	250-400	430	6	3.00
CeSF	淺藍	250-400	443	0	2.00
$\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{SF}$	青	250-400	449	15	4.63
$\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{SF}$	黃綠	250-400	542	6	2.43
$\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$	藍	250-410	435	0	3.29
$(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$	黃綠	250-410	542	3	4.80
$\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$	藍	250-410	433	0	3.19
$(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$	淺藍	250-410	456	8	3.96

在以 $\text{Ce}^{3+}$ 活化 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 、CeSF、 $\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 以及 $\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 螢光體中，其激發光譜源自於 $\text{Ce}^{3+}$ 離子 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 的電子吸收躍遷，而放射光譜來自於 $5d^1 \rightarrow 4f^1$ 的放射帶。本研究之鉑氟硫化物之陽離子皆以 $\text{Ce}^{3+}$ 離子為主，其晶場作用對能階分製造成影響不大，因此螢光體之激發與放射波長的差異不大。在摻雜 $\text{Y}^{3+}$ 離子後，可稀釋發光離子，以降低 $\text{Ce}^{3+}$ 離子間的再吸收作用而提升量子效率。熱消光實驗顯示 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{OF}_3\text{S}_2$ 之淬滅溫度最高， $T_{50}$ 可達 $150^\circ\text{C}$ ；而CeSF之淬滅溫度最低， $T_{50}$ 只有 $80^\circ\text{C}$ 。藉由淬滅溫度的比較，可得知氟硫化物在

室溫下比硫化物更具熱穩定性。

在 $\text{Ce}^{3+}$ /  $\text{Tb}^{3+}$ 共摻之 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{SF}$ 與 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{CaF}_4\text{S}_2$ 螢光體能量轉移之研究中，可發現隨著摻雜 $\text{Tb}^{3+}$ 離子濃度越高，主體中 $\text{Ce}^{3+}$ 離子的發光強度隨之降低，而推測 $\text{Ce}^{3+}$ 將能量傳遞給 $\text{Tb}^{3+}$ 而起敏化作用， $\text{Tb}^{3+}$ 放光源自於 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ( $J = 0 \sim 6$ )的電子躍遷，波長範圍為460 ~ 660 nm(綠光區)。

本研究分別以 $\text{Ce}^{3+}$ 單摻雜與 $\text{Ce}^{3+}$ /  $\text{Tb}^{3+}$ 共摻等活化中心離子為出發點，以研發具新穎、寬激發帶螢光體為目標，並對螢光粉發光特性進行深入的探討。所合成之 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 螢光體，激發波段位於近紫外光區，發光波長涵蓋綠光區與紅光區，只需與藍光螢光粉搭配即可產生白光，具備固態照明應用之潛力。雖然量子效率比起商用螢光粉仍偏低，在後續可針對實驗合成條件進行最優化，如改變粒徑大小及形狀、增加分散性使元素均勻分布，以達到增強發光效率進而提升其量子效率。

## 第六章 未來展望

本研究所合成之  $(Ce_{1-x}Tb_x)SF$  與  $(Ce_{1-x}Tb_x)_2CaF_4S_2$  氟硫化物螢光粉，兼具製程簡單與合成溫度不高等優點，其中以發光效率最高之  $(Ce_{1-x}Tb_x)_2CaF_4S_2$  更可應用在白光LED上。未來工作將繼續探索在固定 $Ce^{3+}$ 摻雜量之下螢光生命週期與 $Tb^{3+}$ 濃度之關係，以了解 $Ce^{3+}$ 與 $Tb^{3+}$ 離子間之能量轉移機制。

除了本論文中所探索  $CeSF$  與  $Ce_2AF_4S_2$  ( $A = Ca, Sr$ ) 氟硫化物，可藉由更換其中的  $Ce^{3+}$  級子，以其它稀土陽離子進行取代，而進一步探討在摻雜三價  $Ce^{3+}$  級子或二價  $Eu^{2+}$  級子後，其激發與放光波長之變化，使本系列氟硫化物螢光粉之研究更加完整。

## 參考文獻

1. 郭子菱、呂紹旭，白光LED技術發展演進近況，光聯雙月刊，**2007**，72期，p.34-37.
2. 劉如熹、劉宇恒，發光二極體用氮氧化物螢光粉介紹，**2006**：全華科技圖書股份有限公司，p.1-21 - 3-6.
3. G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescence Materials, **1994**: Springer-Verlag, p.10-32.
4. S. Ye, F. Xiao, and Y.X. Pan, *Mater. Sci. Eng. R.*, **2010**, 71, 1-34.
5. B. Henderson, G. F. Imbusch, Optical spectroscopy of inorganic solids, **1989**: Clarendon Press, p.408-442.
6. R.C. Ropp, *Stud. Inorg. Chem.*, **2004**, 21, 345-446.
7. 李建宇，稀土發光材料及其應用。**2003**：化學工業出版社, p.4-52.
8. W.T. Carnall, G. L. Goodman, and K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 3443-3457.
9. 余樹楨，晶體之結構與性質，**1989**：渤海堂文化公司，p.236, 363.
10. S. Shionoya, W. M. Yen, H. Yamamoto, Phosphor Handbook, **1999**: CRC Press, p.317.
11. A.L. Tchougre`eff, R. Dronskowski, *Int. J. Quantum Chem.*, **2009**, 109, 2606-2621.
12. C.K. Jorgensen, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes. **1962**: Pergamon Press, p.352.
13. H. Yamamoto, Phosphor Global Summit, **2003**, March 19, Phoenix, Arizona, USA.
14. 蘇勉曾，吳世康，化工百科全書—發光材料，化學工業出版社, vol. 4, p. 25 -28.
15. D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 836-850.
16. V. Pankratov, A.I. Popov, A. Kotlov, *Opt. Mater.*, **2011**, 33, 1102-1105.
17. H. Lai, A. Bao, Y. Yang, *J. Phys. Chem. C*, 112, **2008**, 282-286.
18. P.F. Smet, I. Moreels, Z. Hens, *Materials*, **2010**, 3, 2834-2883.
19. Y.C. Wu, T.M. Chen, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 8048-8056.
20. Y.C. Wu, T.M. Chen, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 15163-15166.
21. Y.C. Wu, T.M. Chen, *Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 3195-3199.
22. D. Pauwels, A. Demourgues, H. Laronze, *Solid-State Sci.* **2002**, 4, 1471-1479.
23. T.M. Chen, Y.C. Wu, *U.S. Pat.* 8405108, **2011**.
24. T. Schleid, H. Grossholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 2693-2699.
25. A. Demourgues, A. Tressaud, H. Laronze, *J. Fluorine Chem.*, **2001**, 107, 215-221.
26. A. Demourgues, A. Tressaud, H. Laronze, *J. Alloys Compd.*, **2001**, 323-324,

- 223-230.
- 27. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, 54, 3570-3582.
  - 28. S. Zhang, W. Zhuang, C. Zhao, *J. Rare Earth*, **2004**, 22, 118-121.
  - 29. R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, M. R. Krames, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, **2002**, 8, 339-345.
  - 30. M. Yamaga, N. Kodama, *J. Alloys Compd.*, **2006**, 408-412, 706-710.
  - 31. V. Pankratov, A.I. Popov, A. Kotlov, *Opt. Mater.*, **2011**, 33, 1102-1105.
  - 32. R. Xie, N. Hirosaki, N. Kimura, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, p.191101 – 191103.
  - 33. K. Sakuma, N. Hirosaki, R. J. Xie, *J. Lumin.*, **2007**, 126, 843–852.

