

國立交通大學

理學院(應用科技)學程

碩士論文

新穎稀土硼酸鹽與鋅酸鹽螢光體之製備

與發光特性之研究



Synthesis and Luminescence Characterizations of
New Rare Earth-Activated Borate and Zincate Phosphors

研究生：王書任 (Su-Ren Wang)

指導教授：陳登銘 博士 (Dr. Teng-Ming Chen)

中華民國一百零二年七月

新穎稀土硼酸鹽與鋅酸鹽螢光體之製備

與發光特性之研究

Synthesis and Luminescence Characterizations of
New Rare Earth-Activated Borate and Zincate Phosphors

研究生：王書任

Student : Su-Ren Wang

指導教授：陳登銘 博士

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

國立交通大學

理學院(應用科技)學程



Submitted to Degree Program of (Applied Science and Technology)

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Degree Program of (Applied Science and Technology)

July 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年七月

新穎稀土硼酸鹽與鋅酸鹽螢光體之製備

與發光特性之研究

學生：王書任

指導教授：陳登銘 博士

國立交通大學理學院(應用科技)學程

摘要

本研究以固態合成法於氫氣氣氛中成功製備分別摻入 Ce^{3+} 或 Eu^{2+} 為活化劑的 $\text{CaY}(\text{BO}_3)\text{O}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ 、 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 、 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 、 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 、 $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7$ 與 $\text{SrLuAlZn}_3\text{O}_7$ 等七種不同螢光體，稀土離子分別取代各主體中的 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 等離子格位，經X光繞射分析確認主體晶相不會因 Ce^{3+} 或 Eu^{2+} 之摻入而改變。

上述螢光體中，稀土離子與過渡金屬 Mn^{2+} 離子所取代格位的配位數分別介於四至九之間，而 Ce^{3+} 激發波長為300~400 nm(峰值350 nm)，放射波長介於420 nm至450 nm的藍光； Eu^{2+} 離子激發波長為300~450 nm(峰值400 nm)，放射波長為520 nm的綠光。本研究並探討 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 中能量轉移的機制，其中 Ce^{3+} 為敏化劑而 Mn^{2+} 為活化劑，藉由能量傳遞以探討增強 Mn^{2+} 發光之可行性。色度量測顯示上述螢光粉分別發射藍光、藍綠光、綠光及橘紅光等色光，預期將可提供紫外白光發光二極體應用的新選擇，本論文中部分螢光體更具有照明應用的潛力。

Synthesis and Luminescence Characterizations of New RareEarth -Activated Borate and Zincate Phosphors

Student : Su-Ren Wang

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

Submitted to Degree Program of (Applied Science and Technology)

College of Science

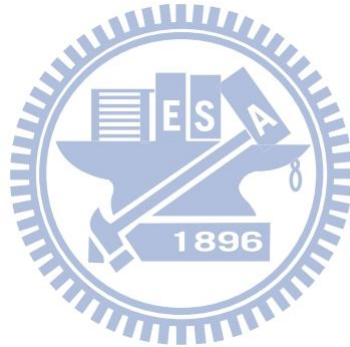
National Chiao Tung University

Abstract

Novel phosphors with compositions of $\text{CaY}(\text{BO}_3)\text{O}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ca}_4\text{M}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$), and $\text{MLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ba},\text{Sr}$) were synthesized by solid state method. The crystal structures of host materials were found to retain after doping of rare earth ions by comparing X-ray data of the samples to those reported in database. We have also analyzed the structure of the hosts and relevant luminescence behaviors. In this research, rare-earth ions were found to substitute and enter the cation sites with four to nine in coordination numbers. The wavelength of blue emission was found to be 420-450 nm in the case of Ce^{3+} -doped phosphors; whereas that is 520 nm in Eu^{2+} -doped phosphors showing a green emission. Additionally, the C.I.E. chromaticity coordinates show that these phosphors emit hues including, blue, green, and orange red, respectively.

誌謝

碩士生涯兩年轉眼間過去了，在職進修遠比想像中辛苦的多，感謝這段期間指導教授陳登銘老師的用心指導以及給予我相當有彈性的研究環境，也感謝我的家人與老婆的支持，才能讓我順利完成碩士論文，這份榮耀我想與你們分享。另外感謝陳永富老師以及劉偉仁老師擔任口試委員給予論文內容精闢的指導，也特別感謝奕禎學長與健豪學長的協助，這一路走來感激的人很多，也謝謝大家對我不吝嗇的付出，祝大家身體健康，未來一切順遂。



總目錄

| | |
|---|------|
| 中文摘要 | I |
| 英文摘要 | II |
| 致謝 | III |
| 總目錄 | IV |
| 表目錄 | VII |
| 圖目錄 | VIII |
| 第一章 緒論 | 1 |
| 1-1 研究動機 | 1 |
| 1-2 論文架構簡介 | 3 |
| 1-3 背景介紹 | 3 |
| 1-3-1 螢光體的發光原理 | 3 |
| 1-3-2 稀土離子能階 | 7 |
| 1-3-3 主體晶格效應 | 11 |
| 1-3-4 固態合成法 | 13 |
| 1-3-5 濃度淬滅 | 14 |
| 1-3-6 色度座標 | 14 |
| 1-3-7 量子效率 | 16 |
| 1-3-8 能量轉移 | 17 |
| 1-4 文獻回顧 | 19 |
| 第二章 實驗方法 | 22 |
| 2-1 實驗藥品 | 22 |
| 2-2 設備儀器 | 23 |
| 2-3 實驗步驟 | 26 |
| 2-3-1 $\text{CaY}(\text{BO}_3)\text{O}:\text{xCe}^{3+}$ 螢光體之合成 | 26 |
| 2-3-2 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)\text{O}:\text{xCe}^{3+}$ 螢光體之合成 | 27 |
| 2-3-3 $\text{Ca}_4\text{M}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{xCe}^{3+},\text{yMn}^{2+}$ (M=Y, Gd, Lu) 螢光體之合成 | 28 |
| 2-3-4 $\text{MLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{xEu}^{2+}$ (M= Ba, Sr) 螢光體之合成 | 29 |



| | |
|---|----|
| 第三章 實驗結果與討論 | 30 |
| 3-1 CaY(BO ₃)O:Ce ³⁺ 螢光體之研究 | 30 |
| 3-1-1 CaY(BO ₃)O:Ce ³⁺ X 光繞射圖譜與微結構之分析 | 30 |
| 3-1-2 CaY(BO ₃)O 晶體結構與發光光譜之解析 | 32 |
| 3-2 Sr ₃ Y(BO ₃) ₃ :Ce ³⁺ 螢光體之研究 | 37 |
| 3-2-1 Sr ₃ Y(BO ₃) ₃ :Ce ³⁺ X 光繞射圖譜與微結構之分析 | 37 |
| 3-2-2 Sr ₃ Y(BO ₃) ₃ 晶體結構與發光光譜之解析 | 39 |
| 3-3 Ca ₄ Y(BO ₃) ₃ O:Ce ³⁺ 螢光體之研究 | 44 |
| 3-3-1 Ca ₄ Y(BO ₃) ₃ O:Ce ³⁺ X 光繞射圖譜與微結構之分析 | 44 |
| 3-3-2 Ca ₄ Y(BO ₃) ₃ O 晶體結構與發光光譜之解析 | 46 |
| 3-4 Ca ₄ Gd(BO ₃) ₃ O:Ce ³⁺ 螢光體之研究 | 51 |
| 3-4-1 Ca ₄ Gd(BO ₃) ₃ O:Ce ³⁺ X 光繞射圖譜與微結構之分析 | 51 |
| 3-4-2 Ca ₄ Gd(BO ₃) ₃ O 晶體結構與發光光譜之解析 | 52 |
| 3-5 Ca ₄ Lu(BO ₃) ₃ O:Ce ³⁺ 螢光體之研究 | 57 |
| 3-5-1 Ca ₄ Lu(BO ₃) ₃ O:Ce ³⁺ X 光繞射圖譜與微結構之分析 | 57 |
| 3-5-2 Ca ₄ Lu(BO ₃) ₃ O 晶體結構與發光光譜之解析 | 58 |
| 3-6 BaLuAlZn ₃ O ₇ :Eu ²⁺ 螢光體之研究 | 63 |
| 3-6-1 BaLuAlZn ₃ O ₇ :Eu ²⁺ X 光繞射圖譜與微結構之分析 | 63 |
| 3-6-2 BaLuAlZn ₃ O ₇ 晶體結構與發光光譜之解析 | 64 |
| 3-7 SrLuAlZn ₃ O ₇ :Eu ²⁺ 螢光體之研究 | 68 |
| 3-7-1 SrLuAlZn ₃ O ₇ :Eu ²⁺ X 光繞射圖譜與微結構之分析 | 68 |
| 3-7-2 SrLuAlZn ₃ O ₇ 晶體結構與發光光譜之解析 | 69 |
| 3-8 Ca ₄ Y(BO ₃) ₃ O:Ce ³⁺ , Mn ²⁺ 螢光體能量傳遞之研究 | 73 |
| 3-9 螢光體衰減期之研究 | 80 |
| 3-9-1 Ca ₄ M(BO ₃) ₃ :Ce ³⁺ (M=Y, Gd, Lu) 之衰減期與瞬態光譜之解析 | 80 |
| 3-9-2 MLuAlZn ₃ O ₇ :Eu ²⁺ (M=Ba, Sr) 之衰減期與瞬態光譜之解析 | 81 |
| 第四章 結論 | 83 |

表目錄

| | |
|---|----|
| 表 1 $\text{CaY}(\text{BO}_3)\text{O}$ 中陽離子半徑之比較 | 33 |
| 表 2 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ 中陽離子半徑之比較..... | 40 |
| 表 3 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 中陽離子半徑之比較..... | 47 |
| 表 4 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 中陽離子半徑之比較..... | 54 |
| 表 5 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 中陽離子半徑之比較 | 60 |
| 表 6 本研究所製備螢光體發光特性之比較 | 83 |



圖目錄

| | | |
|--------|--|----|
| 圖 1-1 | 白光 LED 的製作方法..... | 1 |
| 圖 1-2 | 敏化劑與活化劑能量轉移示意圖..... | 4 |
| 圖 1-3 | 活化劑離子基態與激發態組態示意圖..... | 5 |
| 圖 1-4 | Stokes Shift 示意圖..... | 7 |
| 圖 1-5 | 自由態三價鐳系離子的 $4f^n$ 能階示意圖..... | 9 |
| 圖 1-6 | Ce^{3+} 能階分裂示意圖..... | 10 |
| 圖 1-7 | Eu^{2+} 能階分裂示意圖..... | 11 |
| 圖 1-8 | 過渡金屬離子之 Tanabe-Sugano diagram..... | 13 |
| 圖 1-9 | C.I.E. 色度座標圖..... | 16 |
| 圖 1-10 | 活化中心之間實質的光子交換示意圖..... | 18 |
| 圖 1-11 | 敏化劑 S 與活化劑 A 之間能量轉移示意圖..... | 19 |
| 圖 3-1 | $CaY(BO_3)O:Ce^{3+}$ XRD 圖譜..... | 31 |
| 圖 3-2 | $CaY(BO_3)O:Ce^{3+}$ 之 SEM 影像..... | 31 |
| 圖 3-3 | $CaY(BO_3)O$ 單位晶格示意圖..... | 33 |
| 圖 3-4 | $CaY_{1-x}Ce_x(BO_3)O$ 螢光體晶格常數與 Ce^{3+} 濃度摻雜關係..... | 33 |
| 圖 3-5 | 不同 Ce^{3+} 濃度摻雜 $CaY(BO_3)O:Ce^{3+}$ 激發光譜之比較..... | 34 |
| 圖 3-6 | 不同 Ce^{3+} 濃度摻雜 $CaY(BO_3)O:Ce^{3+}$ 放射光譜之比較..... | 35 |
| 圖 3-7 | $CaY(BO_3)O:Ce^{3+}$ 發光強度與溫度關係..... | 36 |
| 圖 3-8 | $CaY(BO_3)O:Ce^{3+}$ 色度座標示意圖..... | 37 |
| 圖 3-9 | $Sr_3Y(BO_3)_3:Ce^{3+}$ XRD 圖譜..... | 38 |
| 圖 3-10 | $Sr_3Y(BO_3)_3:Ce^{3+}$ 之 SEM 影像..... | 38 |
| 圖 3-11 | $Sr_3Y(BO_3)_3$ 單位晶格示意圖..... | 39 |
| 圖 3-12 | 不同 Ce^{3+} 濃度摻雜 $Sr_3Y(BO_3)_3:Ce^{3+}$ 激發光譜之比較..... | 40 |
| 圖 3-13 | 不同 Ce^{3+} 濃度摻雜 $Sr_3Y(BO_3)_3:Ce^{3+}$ 放射光譜之比較..... | 41 |
| 圖 3-14 | $Sr_3Y(BO_3)_3:Ce^{3+}$ 發光強度與溫度關係..... | 43 |
| 圖 3-15 | $Sr_3Y(BO_3)_3:Ce^{3+}$ 色度座標示意圖..... | 43 |
| 圖 3-16 | $Ca_4Y(BO_3)_3O:Ce^{3+}$ XRD 圖譜..... | 45 |

| | | |
|--------|--|----|
| 圖 3-17 | $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 之 SEM 影像..... | 45 |
| 圖 3-18 | $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 單位晶格示意圖..... | 46 |
| 圖 3-19 | 不同 Ce^{3+} 濃度摻雜 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 激發光譜之比較..... | 47 |
| 圖 3-20 | 不同 Ce^{3+} 濃度摻雜 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之比較..... | 48 |
| 圖 3-21 | $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 發光強度與溫度關係..... | 50 |
| 圖 3-22 | $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 色度座標示意圖..... | 50 |
| 圖 3-23 | $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ XRD 圖譜..... | 51 |
| 圖 3-24 | $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 之 SEM 影像..... | 52 |
| 圖 3-25 | $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 單位晶格示意圖..... | 53 |
| 圖 3-26 | 不同 Ce^{3+} 濃度摻雜 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 激發光譜之比較..... | 54 |
| 圖 3-27 | 不同 Ce^{3+} 濃度摻雜 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之比較..... | 55 |
| 圖 3-28 | $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 發光強度與溫度關係..... | 56 |
| 圖 3-29 | $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 色度座標示意圖..... | 56 |
| 圖 3-30 | $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ XRD 圖譜..... | 57 |
| 圖 3-31 | $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 之 SEM 影像..... | 58 |
| 圖 3-32 | $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 單位晶格示意圖..... | 59 |
| 圖 3-33 | 不同濃度 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 激發光譜之比較..... | 60 |
| 圖 3-34 | 不同濃度 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之比較..... | 61 |
| 圖 3-35 | $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 發光強度與溫度關係..... | 62 |
| 圖 3-36 | $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 色度座標示意圖..... | 62 |
| 圖 3-37 | $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ XRD 圖譜..... | 63 |
| 圖 3-38 | $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 之 SEM 影像..... | 64 |
| 圖 3-39 | $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7$ 單位晶格結構示意圖..... | 65 |
| 圖 3-40 | 不同 Eu^{2+} 濃度摻雜 $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 激發光譜之比較..... | 66 |
| 圖 3-41 | 不同 Eu^{2+} 濃度摻雜 $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 放射光譜之比較..... | 66 |
| 圖 3-42 | $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 發光強度與溫度關係..... | 67 |
| 圖 3-43 | $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 色度座標示意圖..... | 67 |
| 圖 3-44 | $\text{SrLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ XRD 圖譜..... | 68 |
| 圖 3-45 | $\text{SrLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 之 SEM 影像..... | 69 |

| | | |
|--------|--|----|
| 圖 3-46 | SrLuAlZn ₃ O ₇ 單位晶格結構示意圖..... | 70 |
| 圖 3-47 | 不同 Eu ²⁺ 濃度摻雜 SrLuAlZn ₃ O ₇ :Eu ²⁺ 激發光譜之比較..... | 71 |
| 圖 3-48 | 不同 Eu ²⁺ 濃度摻雜 SrLuAlZn ₃ O ₇ :Eu ²⁺ 放射光譜之比較..... | 71 |
| 圖 3-49 | SrLuAlZn ₃ O ₇ :Eu ²⁺ 發光強度與溫度關係..... | 72 |
| 圖 3-50 | SrLuAlZn ₃ O ₇ :Eu ²⁺ 色度座標示意圖..... | 72 |
| 圖 3-51 | Ca ₄ Y(BO ₃) ₃ O:Mn ²⁺ PLE 光譜與 Ca ₄ Y(BO ₃) ₃ O:Ce ³⁺ PL 光譜重疊示意圖 | 74 |
| 圖 3-52 | 不同 Mn ²⁺ 濃度摻雜 Ca ₄ Y _{0.95} Ce _{0.05} (BO ₃) ₃ O 放光光譜之比較(λ _{ex} = 350 nm) | 74 |
| 圖 3-53 | (Ca _{1-y} Mn _y) ₄ Y _{0.95} Ce _{0.05} (BO ₃) ₃ O 能量傳遞效率 η _T 與 Mn ²⁺ 濃度之關係 ... | 76 |
| 圖 3-54 | (Ca _{1-y} Mn _y) ₄ Y _{0.95} Ce _{0.05} (BO ₃) ₃ O 的 I _{so} /I _s 與(a) C ^{6/3} (b) C ^{8/3} 之關係..... | 78 |
| 圖 3-55 | (Ca _{1-y} Mn _y) ₄ Y _{0.95} Ce _{0.05} (BO ₃) ₃ O 色座標值之變化(λ _{ex} =350nm)..... | 79 |
| 圖 3-56 | Ca ₄ M(BO ₃) ₃ :Ce ³⁺ (M=Y,Gd,Lu)之衰減時間(λ _{ex} =350 nm)..... | 80 |
| 圖 3-57 | BaLuAlZn ₃ O ₇ :Eu ²⁺ 之衰減期(λ _{ex} =350 nm)..... | 81 |
| 圖 3-58 | SrLuAlZn ₃ O ₇ :x%Eu ²⁺ (x = 1, 3, 5, 7)之衰減期(λ _{ex} =350 nm)..... | 82 |
| 圖 4-1 | 未封入本研究螢光粉紫外光 LED 元件驅動時影像..... | 85 |
| 圖 4-2 | 封入本研究螢光粉白光 LED 元件通電驅動所產生的冷白光..... | 85 |
| 圖 4-3 | 封入本研究螢光粉之另一白光 LED 元件驅動時所產生的暖白光..... | 86 |

第一章 緒論

1-1 研究動機

近年來，利用半導體等材料所製成的固態光源（Solid state lighting, SSL），有別於傳統光源中的白熾燈，或含有水銀等毒性物質的氣體放電照明。其中發光二極體(Light emitting diode; LED)已不是陌生的名詞，從車用光源、手機、LCD TV背光源、交通號誌甚至是醫療光源，都可以發現其應用。LED所消耗的電力只有傳統燈泡的15~20%，並擁有10倍以上的壽命、小體積、亮度高^[1]，並隨著發光效率不斷提升，具有「節能」與「環保」的雙重特性，目前白光 LED 的可行製作方式，主要有下列幾種：(1)三原色(R/G/B)LED混成白光 (2)藍光LED+黃色螢光粉(3)藍光LED+綠色和紅色螢光粉(4)紫外光 LED + 三原色螢光粉，如圖1-1所示。

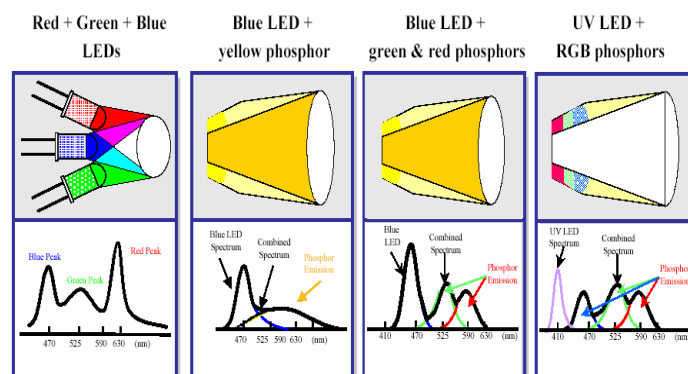


圖1-1 四種主要白光LED的製作方法^[2]

^[1] M.V. Shankar et al., "White Light Emitting Diodes Opportunities, Bottlenecks and Challenges", G E

^[2] 劉如熹，劉宇恒著，「發光二極體用氮氣螢光粉介紹」，p.1-21~3-6，全華科技圖書出版，2006年11月。

螢光材料在「顯示」與「照明」等領域上的應用相當成熟，但目前螢光材料應用於LED，卻存在幾個問題：(1)LED螢光材料生產需要經驗累積，雖然並不是非常難懂的技術，但由於是屬於寡占市場，長久以來全球的螢光粉技術皆控制在國外少數著名的廠商手中。(2)早期的螢光材料在短波長UV波段（如：175 & 254 nm）的吸收光轉換效率較佳，因此能夠應用的種類也較廣泛，而在長波長UV到藍光波段（如：350~470nm）的吸收及光轉換效率較差，所以能應用的材料種類也較有限。

本論文研究目的在於發掘與研究目前尚未被國內外專利或論文涵蓋的LED螢光材料，並針對不同的稀土離子、過渡元素發光特性進行探討，本論文一系列可應用於發光二極體的硼酸鹽螢光體（Borate phosphors），搭配稀土元素Ce³⁺為活化劑，及鋅酸鹽螢光體（Zincate phosphors），搭配稀土元素Eu²⁺為活化劑，成功合成了以下八種螢光體，研究過程中運用傳統的高溫固態合成法合成螢光體，並進行包括XRD結構鑑定、光致發光光譜、濃度效應與色度座標等一系列特性鑑定，期待此類硼酸鹽螢光體與鋅酸鹽螢光體，可提供白光LED製作中螢光粉應用的新選擇之外，亦可擺脫國內外目前對於LED螢光粉的專利束縛。

1-2 論文架構簡介

本論文總共分成四個章節，在第一章中將研究動機、光譜特性、過渡金屬發光中心、與色度座標做了一系列的介紹。第二章的內容包括了本研究的實驗流程與方法，以及量子效率的計算方式。第三章則針對本研究中各種螢光體的 X-ray 繞射晶相與結構分析、螢光光譜、CIE 色度座標測定、SEM 與量子效率的測量，另外以 UV-LED(400nm) 搭配本研究中的綠色、藍色螢光粉以及商用紅色螢光粉調配封裝成白光加以討論。最後，在第四章中對以上實驗結果做出結論。

1-3 背景簡介

1-3-1 發光原理



螢光粉為一種能量轉換的材料，當它受到如陰極射線、紫外光等各種不同形式能量激發後，材料內部發生能量的吸收與轉換過程，最後以光輻射的方式緩解並輸出能量。

無機螢光材料的組成主要分為兩部分：一為材料主體(host)，另一則為活化劑(activator)，有時還會加入敏化劑(sensitizer)於螢光材料中。形式H:A或H:S,A加以敘述。活化劑在其中扮演發光中心的角色，吸收激發光後產生可見光輻射；而敏化劑的摻雜是為了更有效吸收激發光能量，並將能量傳給活化劑以達到提升放光效率的效果，

圖1-2為發光過程的簡示圖^[3]。

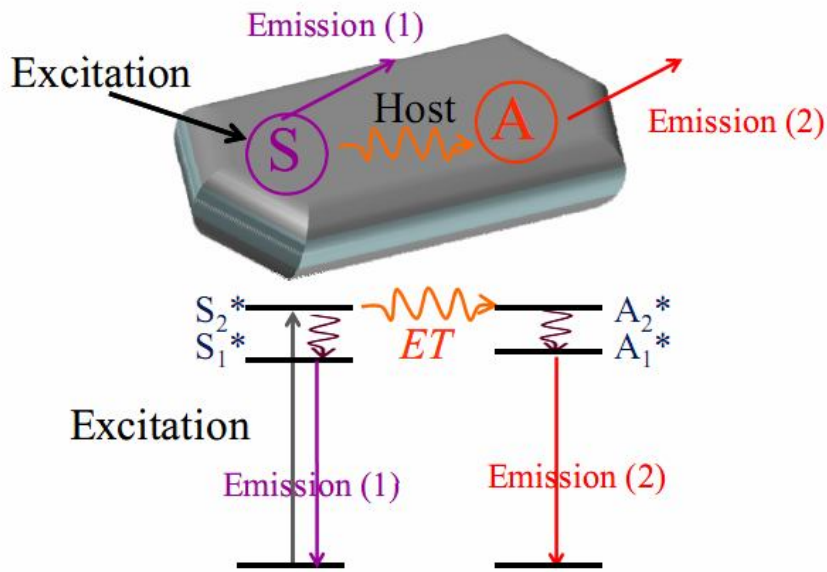


圖1-2 敏化劑與活化劑能量轉移示意圖

上述所提為簡要發光的形式，以下將進一步從電子能階的觀點來解釋發光過程，當活化劑離子吸收能量後，電子從基態躍遷到激發態，由於電子在激發態很不穩定，因此會很快地從激發態緩解到基態，此時若能量以放光的形式釋出，則稱為發光(Luminescence)，而發光可區分為螢光和磷光兩種，兩者皆屬於自發性的發光。螢光遵守選擇律(selection rule)，電子能量的轉移不涉電子自旋態(electron spin state)的改變($\Delta S=0$)，其半生期較短(10^{-9} 至 10^{-3} 秒)；磷光不遵守選擇律，電子能量的轉移涉及電子自旋態的改變($\Delta S=1$)，其輻射衰減期較長(10^{-3} 至10秒)。

^[3] G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescence Materials", Springer, Berlin(1994).

在螢光體實驗得到的光譜結構中，會發現到有些光譜呈現線狀、有些卻是寬帶狀，可藉由圖 1-3^[4]之組態座標圖（Configurational coordinate diagram）的觀念來說明電子躍遷與能階的關係。橫座標為陽離子與陰離子團間的平衡距離(R_0)，縱軸為能量 E ，其間的關係可用振子(oscillator)中能量與位移的關係式 $E=1/2kr^2$ 來描述，其中 k 為力常數，而 r 為位移。

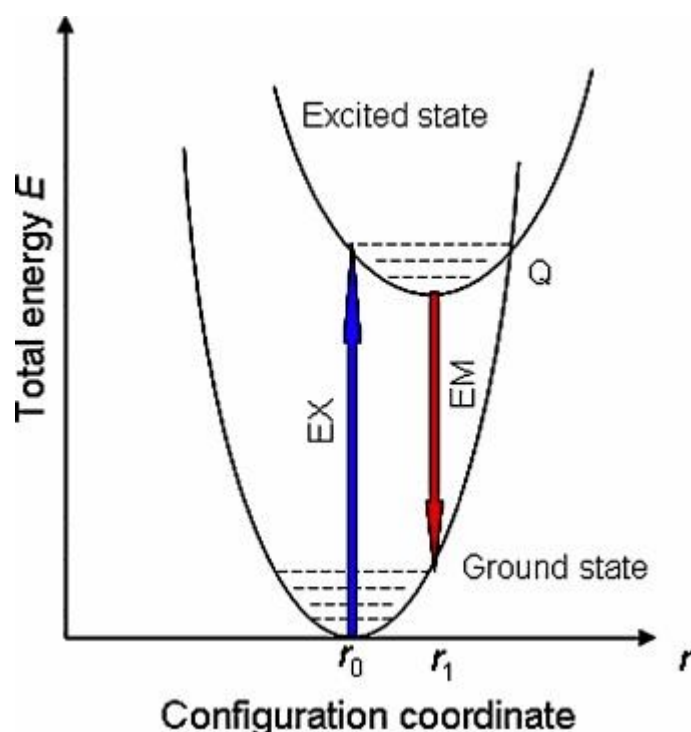


圖1-3 活化劑離子基態與激發態組態示意圖^[4]

根據 Franck-Condon 原理，由於原子核的質量遠大於外層的電子，其振動頻率也相對地較小，因此電子在躍遷的前後，我們可以假設晶體中原子間的相對位置和振動頻率不會改變，故電子在從基態躍

^[4] R. B king, "Encyclopedia of Inorganic Chemistry", 4, John Wiley&Sons (1994)

遷至激發態的過程中，可將原子核的位置視為不變。當躍遷產生時，以基態電子(位於 R_0 處)發生的機率最高，可藉由 $\Delta R(R_0 - r_0)$ 值來表示電子與發光中心之振動之間交互作用的程度；當 $\Delta R = 0$ 時，由於無振動過程牽涉其中，其電子與發光中心振動之偶合作用非常弱，故稱為零點躍遷(Zero-vibration)或非聲子躍遷(Non-phonon transition)，此情況所展現的吸收或放射光譜的形狀為尖銳的波峰(Sharp peak)。

然而，當主體晶格與活化中心產生聲子波傳遞(Phonon wave propagation)，而引起電子與晶格振動耦合(Vibronic-coupling)，使得 ΔR 不等於零，此時基態與激發態的電子躍遷能階不再平行，而產生些微距離的改變(ΔR)，此情況所展現的光譜為寬帶的波峰(Broad band)。當 $\Delta R \gg 0$ 時，電子遷移與聲子(Phonon)或晶格振動的偶合作用最強。

而螢光體放射光的過程中，通常會伴隨一些非輻射或熱緩解的行為在內，使得吸收與放射的能量有所差異，兩者相對應的波長位置當然也就隨之不同，而有一位移的差距存在，這個差距我們稱之為 Stokes shift (圖 1-4^[3])。Stokes shift 可以下列方程式表示：

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

其中 S 為 Huang-Rhys 耦合常數，代表電子-晶格振動耦合之積分因子； $h\nu$ 為兩振動能階間的能量差。當 $S < 1$ 時，稱為弱耦合； $1 < S < 5$

時，稱為中度耦合； $S > 5$ 時，稱為強耦合。而 Stokes shift 與 $(\Delta R)^2$ 成正比，所以 ΔR 愈大，Stokes shift 就愈大，光譜上所展現的放射峰也就愈寬廣。

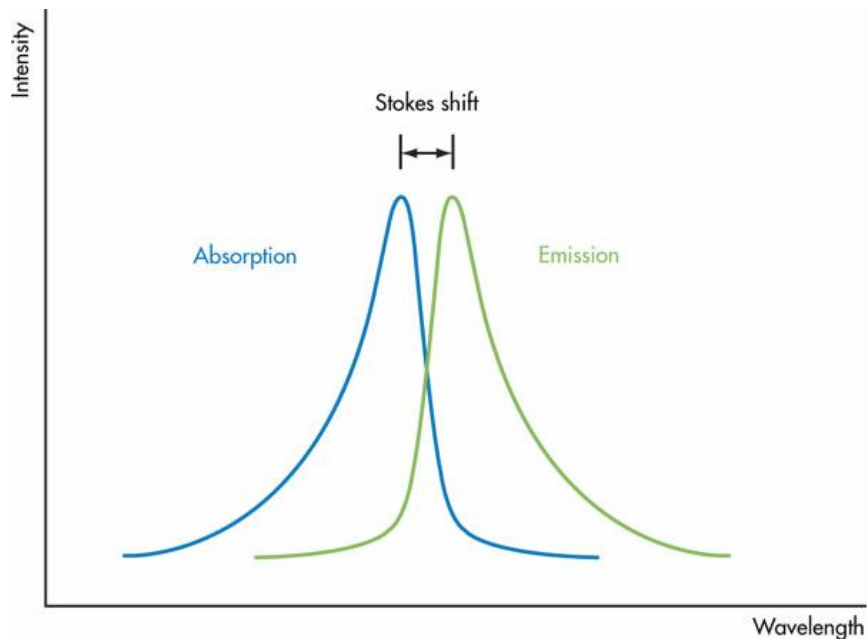


圖 1-4 Stokes Shift 示意圖^[3]

1-3-2 稀土離子能階

稀土元素(rare-earth elements)包含元素周期表中從鐳(La)到鐳(Lu)的 15 個鐳系元素及同族(III B)的鈦(Sc)和鈦(Y)，總共 17 個元素。稀土元素具有未填滿的 $4f5d$ 電子組態，其表現豐富的可躍遷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，因此可產生很寬廣的躍遷吸收及發射，範圍橫跨紫外光至可見光波段，甚至紅外光區域，具有做為發光材料中的活化劑的潛力。

其中 $4f$ 殼層內的電子分別為全空、半填滿和全填滿的 Y、Gd、Lu 等

三價稀土離子，其激發能階均較高，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。

圖1-5為三價稀土離子之能階分布圖，也可稱為Dieke能階圖^[5]，其中 $4f$ 能階分裂主要為總軌域角動量 L (total orbital angular momentum)與總自旋角動量 S (total spin quantum number)耦合所造成，而圖中橫線條的寬度表示晶場分裂的大小，與過渡金屬離子相比(晶場強度約 10^5 cm^{-1})，稀土離子的晶場分裂強度相對來說顯得很小(約 10^2 cm^{-1})。此外， $4f^n$ 電子受填滿電子的 $5s$ 、 $5p$ 軌域之電子屏蔽作用(shielding effect)，不受結晶場的影響，故產生分裂(splitting)的機率甚低，因此晶體中鐳系元素離子的光譜和自由離子的光譜基本相同，都是線狀光譜；而只有 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 離子的發光光譜中有由於 $5d-4f$ 躍遷產生的帶狀發射(見圖1-5^[5])。但是結晶場以及晶體中格位的對稱性對於發光中心離子的能階畢竟會產生影響，而可能造成發光離子基態(ground state)與激發態(excited state)能階的分裂，另一方面也可制約電子躍遷的選擇率，從而影響到放射光譜線譜的強度以及分裂，且最終影響到發光波長與色度。

^[5] W. T. Carnall et al. *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF₃* (Argonne National Laboratory, Argonne, IL 1988)

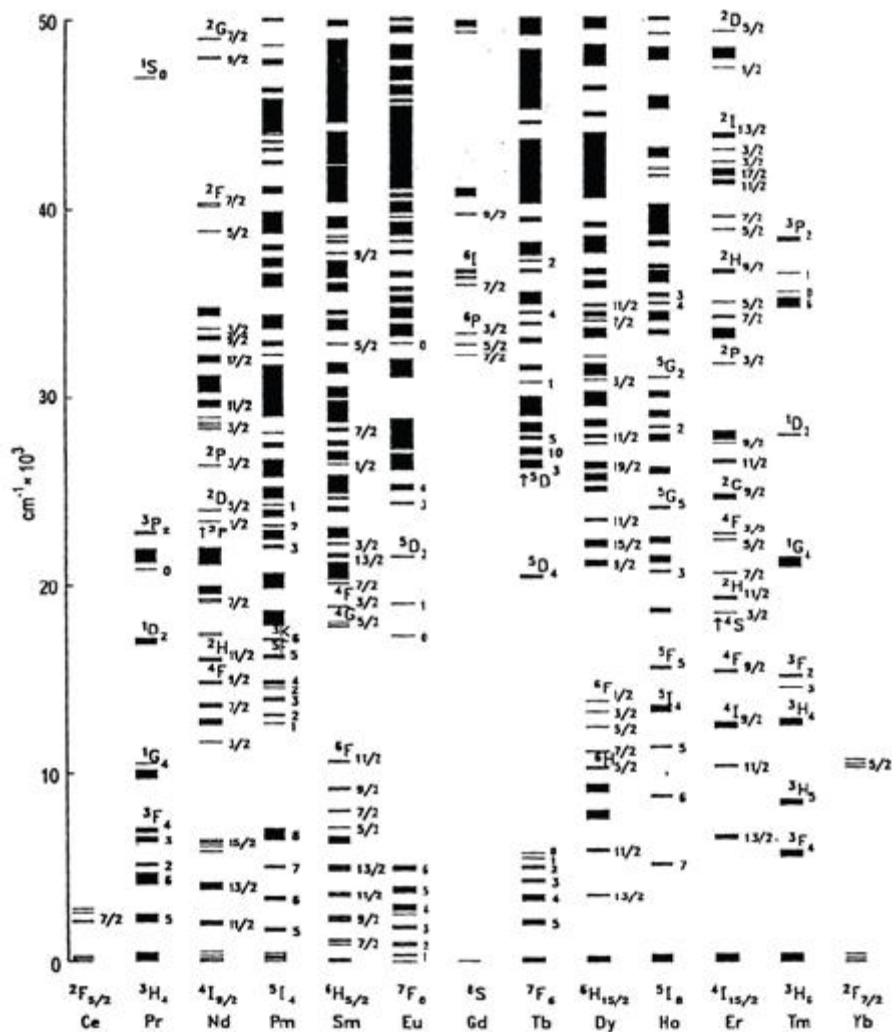


圖1-5 自由態三價鐳系離子的 $4f^n$ 能階示意圖^[5]

本研究著重在 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 兩離子摻雜各種主體中，發光特性之探討，所以將這兩種稀土離子的電子遷移與發光機制作詳細說明如下。

(1) Ce^{3+} ($4f^1$)

Ce^{3+} 的 $4f^1$ 電子基態能階因為自旋軌域耦合(spin-orbit coupling)的分裂而造成兩個能階： $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ ，故電子自激發態緩解到基態時，會產生兩組波數相差約 2000cm^{-1} 的放光(如圖1-6所示)，而放光波長隨著不同結晶場與配位數的影響，其分布範圍可自藍光到紅光波段。

但在鈮鋁石榴石(Yttrium Aluminum Garnet, 簡稱YAG)中, Ce^{3+} 則發射黃色光, 而在CaS中 Ce^{3+} 則因共價性而發射紅光, 通常 Ce^{3+} 會因各種不同主體之結晶場而有不同的放光波長。 $4f$ - $5d$ 間的能階躍遷是電偶極允許躍遷, 所以 Ce^{3+} 的 $5d$ 激發態的平均壽命很短, 在 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ s之間。

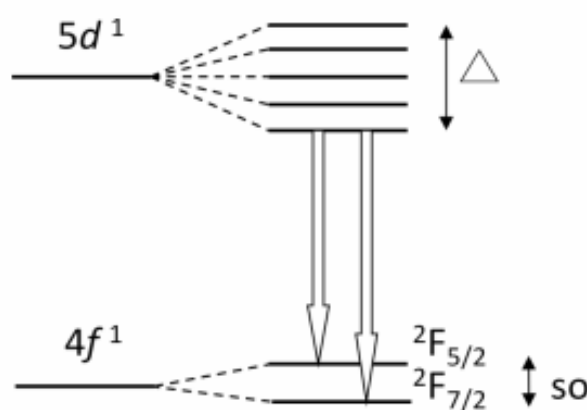


圖1-6 Ce^{3+} 能階分裂示意圖

(2) $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$

Eu^{2+} 的電子組態為 $4f^7$, 最低的 $4f$ 激發態為 $4f^65d^1$, 在大多數的主體中都比 $4f^65d^1$ 還高一些, 所以對應 $f-f$ 電子躍遷的放射比較少見, 大部分 Eu^{2+} 發光源自 $d \rightarrow f$ 電子躍遷的寬帶放光, 而 $5d$ 軌域則易受晶場作用而產生分裂(Crystal-field splitting), 所以 d 軌域受主體環境的影響很大, 發光的波長涵蓋近紫外光到紅光(圖1-7)^[6]。隨著晶場強度的增加, 其發光波長也會紅位移。 Eu^{2+} 放光的壽命是 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ s, 較 Ce^{3+} 長。

^[6] W. M. Yen, S. Shionoya and H. Yamamoto, Fundamentals of phosphors, CRC Press(2007)

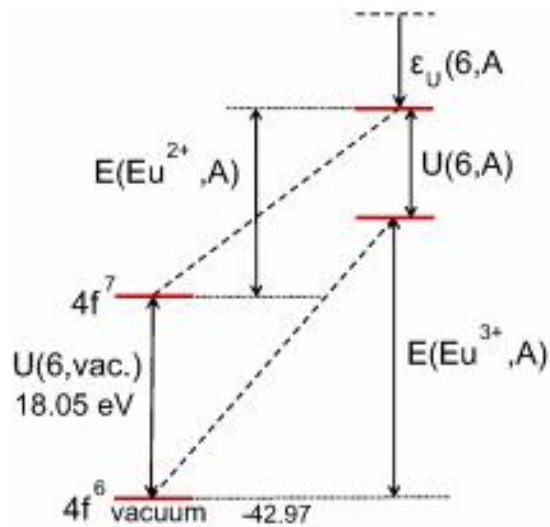


圖 1-7 Eu^{2+} 能階分裂示意圖^[6]

1-3-3 主體晶格效應

活化劑離子在不同的主體晶格中，因為配位環境的差異，其所表現的發光特性也有所不同。在不同的主體晶格中，主要有兩種影響光譜特性的原因：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)，主要是依附在陰離子配位基與中心金屬原子，兩者推拉電子的關係。當共價性增加時，即陰陽離子之間的陰電性差較小時，電子間排斥力減弱，不同能階間電子躍遷對應能量減小，故放光波長產生紅位移。

對於結晶場效應而言，不同的主體晶格具有不同結晶場的強度，因此不同晶格中會形成相異模式的能階分裂。當結晶場愈強時，能階分裂的愈大，導致發光波長紅位移。結晶場常見的例子為具有 d 價軌

域的過渡金屬離子，因為其具有五個 d 的簡併態能階(degenerated energy level)，若受到晶場影響會分裂為 t_{2g} 及 e_g 的兩個能態，而不同的結晶場強度會造成不同能階差的分裂，所以結晶場強弱會影響電子躍遷所對應的波長。具不同電子組態的過渡金屬離子，其受結晶場強度影響而造成能階的差異，可由Tanabe-Sugano 能階圖中加以了解或預測。

例如：在 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 和 Cr_2O_3 中，兩者結構相同，但在外觀顏色兩者有明顯的不同， $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 為紅色而 Cr_2O_3 則為綠色。因為 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 中， Cr^{3+} 離子佔據較小的 Al^{3+} 格位，結晶場強度增強，使得躍遷的能量較 Cr_2O_3 中 Cr^{3+} 之電子躍遷來得高。圖1-8為具有 d^3 和 d^5 電子組態離子受結晶場影響，產生能階分裂的情形，可以利用此一類發光中心，來觀察晶格格位的環境。在稀土離子中，因為外層 $5s$ 和 $5p$ 軌域電子的屏蔽效應(shielding effect)，內層 $4f$ 軌域電子受到結晶場的影響是較微弱的，相對 $5d$ 軌域而言，受到結晶場影響就比較大。

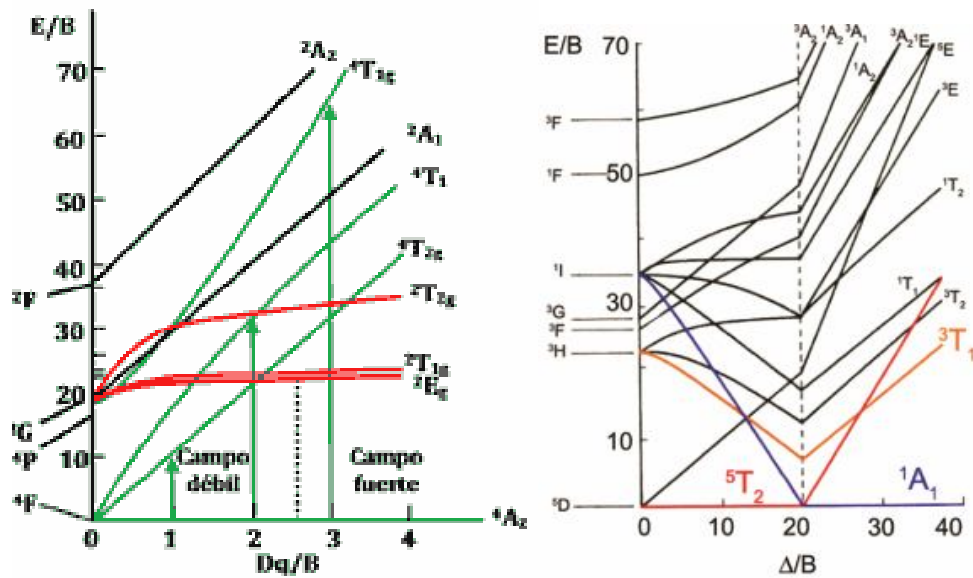


圖1-8 過渡金屬離子之Tanabe-Sugano diagram^[4]

1-3-4 固態合成法

固態合成法^[7]為本研究所用的合成技術，本研究的目標產物多為氧化物，通常以金屬氧化物(metal oxides)與金屬碳酸鹽(metal carbonates)作為前驅物，依其化學計量比例配製均勻混合研磨後，再進行熱處理與燒結，透過高溫熱擴散的原理反應長成晶相。固態合成法是種簡單且被廣泛採用的技術，優點為產物結晶性高，但有組成均勻度不佳與產物粉體粒徑大小不均的問題。一般需要高溫燒結與長時間反應，常用的改善方法如：利用球磨法(ball milling)研磨使反應物混合均勻，搭配助熔劑一起燒結，可改善粒徑均勻度。本研究採用固態合成法，主要是因為其合成步驟簡單，儘管顆粒大小不均，造成螢光粉在封裝上有困難，但本研究著重在尋找新穎的螢光材料，而不是

^[7] A. Ikesue and I. Furusato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 225 (1995)

將螢光粉的發光效率最佳化，所以固態法是最好的選擇。

1-3-5 濃度淬滅(concentration quenching)^[3]

當活化劑(activator)濃度超過一定數值後，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)。這是因為活化劑濃度提高時，活化中心之間的平均距離縮短，使得能量在晶格中持續傳遞至其他活化劑離子的機率提高，以非輻射緩解形式散失所致。

1-3-6 色度座標

就人類的視覺觀點，感覺上同樣的色彩實際上卻有可能是由不同波長的色光所混合產生的效果，而紅、藍、綠三原色光按照不同比例的搭配，可讓我們的視覺上感受不同色彩的光，此乃三原色光原理^[8]。國際照明委員會(CIE, Commission Internationale de l'Éclairage)規定出一套標準色度系統，以700nm(紅)、546.1nm(綠)、435.8nm(藍)作為三原色光，且用數學線性操作變換之，並考慮光源發射強度與人眼對三原色之敏感變化，定義光譜三刺激值為 $r(\lambda)$ 、 $g(\lambda)$ 、 $b(\lambda)$ ，或稱之為三配色函數(color-matching functions)，

故對任一彩色光F而言，其配色方程式可以下式表示之：

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

^[8] 水野博之著，”光電工學的基礎”，第五章，復漢出版社，民國82年。

但因實驗結果得知在RGB表色系統中，部分光譜色之色度座標會出現負值，應用時不方便，故於1931年CIE提出CIE-XYZ國際色度學系統，又稱為XYZ國際座標制。其將原本之三刺激值r、g、b與色度座標R、G、B利用數學方程式轉為正值後，其關係如下：

$$X = 0.4990R + 0.310G + 0.200B$$

$$Y = 0.177R + 0.821G + 0.011B$$

$$Z = 0.01G + 0.990B$$

若將三刺激值直接表示色彩時，會因光強度使其產生變化，故依下式所標準化(normalized)色度之數值即為色度座標值。

$$x = X/X+Y+Z$$

$$y = Y/X+Y+Z$$

$$z = Z/X+Y+Z$$



且 $x + y + z = 1$ ，若求出 x 與 y 數值，則 z 值隨之而定，故僅以 x 與 y 即可表示色度座標。圖1-9^[9]中的黑色舌形曲線代表譜色軌跡，也就是說所有譜色光都在線上面，自然界中的色彩皆能使用整個閉合曲線及其內部所對應點的座標來表達。當量測光譜後，計算各個波長光線對光譜的貢獻，找出 x 、 y 值後，在色度座標圖上標定出正確的座標位置，我們就可以定義出螢光體所發出光之顏色。

由色度座標圖，不僅可以得知螢光體發光色彩，亦可得知其色彩飽和度，而後者對於螢光粉於顯示器之應用相當重要。為擴大由三原

^[9] <http://ecse.rpi.edu/~schubert/Light-Emitting-Diodes-dot-org/chap17>

色所能合成之可見光光色範圍，螢光體顏色必須盡可能達到飽和以獲得較高之色純度(即需盡量靠近馬蹄形邊界)。此外，各色光進入眼睛時，其明亮度並不相同，即等能量之光因波長之不同，對其明暗感覺並非一定。人眼錐體細胞(cones)能充分發揮其功能之明亮度約為 2 cd/m^2 以上稱之為白晝視覺(daytime vision)，在此情形下，人眼對於波長 555 nm 之黃綠光感到最為明亮。若波長逐漸偏離時，對人眼的刺激將逐漸降低，大約在 380 nm 以下， 780 nm 以上時人眼即毫無感覺。

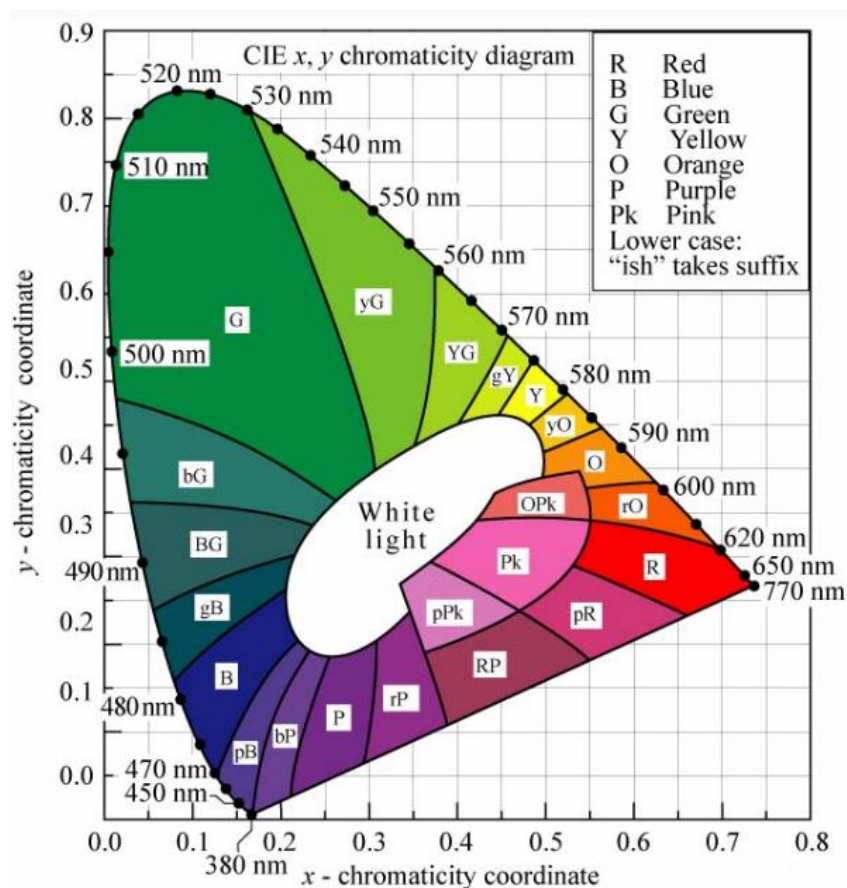


圖1-9 C.I.E.色度座標^[9]

1-3-7 量子效率

量子效率 (Quantum efficiency, QE) 可定義為：

QE = 放射光子的數目 / 吸收光子的數目

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：

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

其中I為強度、 λ 為波長、R為反射率，可由比對吸收光譜中得出反射能量大小得知。

所謂優良的螢光體，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：

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

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



1-3-8 能量傳遞

螢光粉中活化中心之間的能量傳遞(energy transfer)機制，主要可分為輻射(radiative)與非輻射(nonradiative)兩大類。螢光體的組成中，常利用敏化劑(Sensitizer，簡稱S)的摻雜將吸收光子的能量傳遞至活化劑(Activator，簡稱A)，以提高發光效率。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)，如圖1-10^[10]所示。

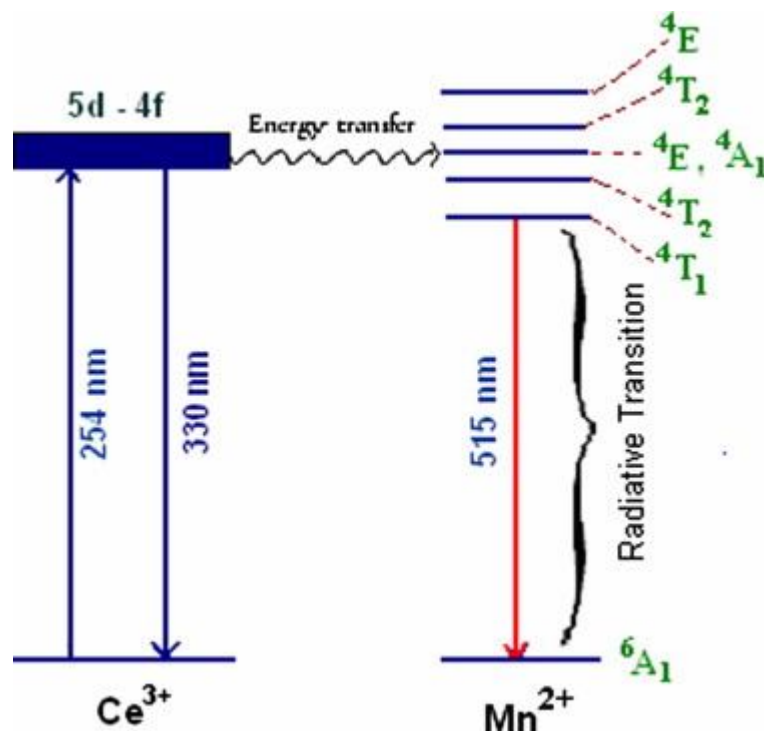


圖1-10 活化中心之間實質的光子交換示意圖

非輻射能量傳遞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)能量傳遞，共振能量傳遞僅可發生於敏化劑與活化劑兩者之激發態與基態能量差相同[即共振狀態(resonance condition)]，且兩中心之間存在適當的相互作用，例如交換作用(exchange interaction)或多極作用(multipolar interaction)。實際上，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^[3]：

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle S, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle \right|^2 \int g_S(E) g_A(E) dE \quad (1-1)$$

積分部分表示光譜重疊面積； $g_S(E)$ 和 $g_A(E)$ 分別表示標準化的敏化劑

^[10] S.C. Gedama, S.J. Dhobleb, K. Parkc, Journal of Luminescence Volume 139, July 2013

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} 則為能量傳遞機率，因此當光譜無重疊時，共振能量傳遞的現象也不復存在，如圖1-11^[3]所示

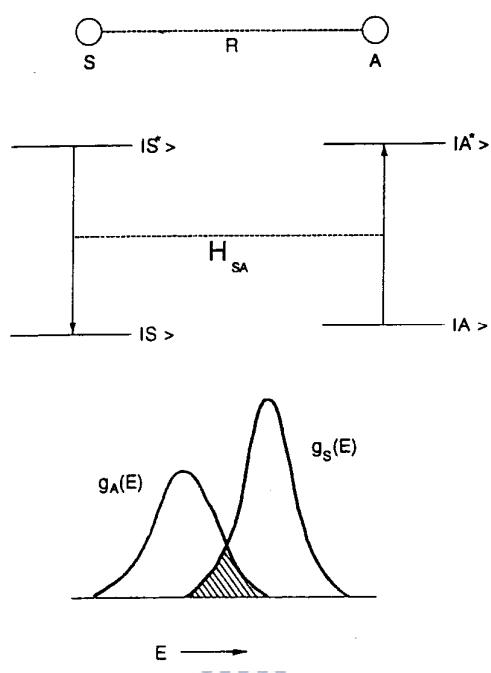


圖1-11 敏化劑S與活化劑 A之間能量轉移示意圖^[3]

1-4 文獻回顧

目前在文獻中已被發現很多有關摻雜稀土離子之螢光粉，而本研究著重於 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} ，由於此兩離子電子躍遷與發光具多樣與可調變性，故最常應用於目前螢光粉之開發，可藉由選擇主體中陽離子對稱性與配位環境，調整發光波長，進而達到實際應用的價值。1968年

Hoffman^[11]等人提出了具六配位的 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 摻雜 Eu^{2+} 得到最佳放光波長為405nm的藍光，而七配位的 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 其波長則紅位移了10nm，來到415nm；2003年Jiang^[12]等人於六配位的 CaMgSiO_6 摻雜 Eu^{2+} ，發現其發光波長為447nm之藍光，然而八配位的 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 之發光波長為516nm的綠光。1996年Poort^[13]等人於八配位的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 摻雜 Eu^{2+} 發綠光，2005年Lakshminarasimhan^[14]於十配位之 Sr_2SiO_4 摻雜 Eu^{2+} 發波長為520的nm綠光。由此可知當配位數越大，波長呈紅位移的現象，但不同的主體結構，也會影響主體發光的位置。1998年Kodama^[15]於九配位的 CaYAlO_4 摻雜 Ce^{3+} 呈綠光放射，但在扭曲八配位的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 時，則放黃光，而摻雜進入配位的 YPO_4 則為藍光發射^[16]，這顯示了 Ce^{3+} 進入高對稱性的格位中會放藍光，反之則為綠光或黃光放射。

螢光體中能量轉移的文獻早期以 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 最為著名，1973年由Soules^[17]等人所提出，而後期的文獻大多討論 $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ 的機制居多，近年來也不乏 $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 的研究發表，如1990年Zhang等人^[18]所發表的 $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 中 $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 能量傳遞研究；2003年Paulose

[11] M. V. Hoffman, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci.* **115**, 560, 1968.

[12] L. Jiang, C. Chang, and D. Mao, *J. Alloys Compounds* **360**, 193, 2003.

[13] S. H. M. Poort, H. M. Reijnhoudt, H. O. T. van der Kuip, and G. Blasse, *J. Alloys Compound* **241**, 75, 1996

[14] N. Lakshminarasimhan, and U. V. Varadaraju, *J. Electrochem. Soc.* **152**, H152, 2005

[15] N. Kodama, M. Yamaga, and B. Henderson, *J. Appl. Phys.* **84**, 5820, 1998.

[16] Hua Lai, Amurisana Bao, Yuming Yang, Yanchun Tao, Hua Yang, Ying Zhang, and Lili Han, *J. Phys. Chem. C* **112**, 282, 2008

[17] T. F. Soules et al, *Physical Review. B, Solid State*, 7, 1657(1973)

[18] X. Zhang, X-R. Liu, *Chinese Journal of Luminescence*, 13, No.1, 1(1992)

等人^[19]提出在磷酸氫鈉中 Ce^{3+} - Mn^{2+} 能量傳遞機制為偶極-偶極的交互作用；2007年Suriyamurthy與Panigrahi^[20]研究了 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 的發光性質；在2008年Guo等人^[21]利用 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 合成出白光的螢光粉。本論文除了進行 Ce^{3+} 與 Eu^{2+} 摻雜主體發光之外，並針對特定主體進一步探討 Ce^{3+} - Mn^{2+} 能量轉移的部分，最後合成能應用於白光LED之螢光粉為主。



^[19] P. I. Paulose et al, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64, 841-846(2003)

^[20] N. Suriyamurthy, B. S. Panigrahi, Journal of Luminescence, 127, 483-488(2007)

^[21] C. Guo et al., J. Electrochem. Soc., 155(11), J310-J314(2008)

第二章 實驗方法

2-1 實驗藥品

(1) 氧化釷 Y_2O_3 (Yttrium(III) oxide)

純度 99.99%, Sigma-Aldrich Chemicals Company Inc., USA)

(2) 碳酸鈣 CaCO_3 (Calcium carbonate)

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

(3) 硼酸 H_3BO_3 (Boric acid)

純度 99.9995%, Strem Chemicals Company Inc., U.S.A.

(4) 氧化鈰 CeO_2 (Cerium(IV) oxide)

純度 99.998%, Strem Chemicals Company Inc., U.S.A.

(5) 碳酸鋇 SrCO_3 (Strontium carbonate)

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

(6) 碳酸鋇 BaCO_3 (Barium carbonate)

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

(7) 氧化鎔 Eu_2O_3 (Europium(III) oxide)

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

(8) 氧化釷 Gd_2O_3 (Gadolinium oxide)

純度 99.99%, Sigma-Aldrich Chemicals Company Inc., USA)

(9) 二氧化錳 MnO_2 (Manganese(IV) oxide)

純度 99.999%, Strem Chemicals Company Inc., U.S.A.

(10) 氧化鋁 Al_2O_3 (Aluminum oxide)

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

(11) 氧化鎳 Lu_2O_3 (Lutetium oxide)

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

(12) 10 % 氫氣/90% 氮氣

新竹洽隆氣體公司. Taiwan, R.O.C.

2-2 儀器設備

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

使用新店市陵勝企業公司生產的之箱型爐，加熱空間為 $7,056 \text{ cm}^3$ ，配備 Eurotherm 818P 型溫控器及二矽化鉬加熱元件，最高溫度可達 $1,700^\circ\text{C}$ 及美國 Lindberg 公司生產的程式控溫箱型爐，加熱空間約為 $9,880 \text{ cm}^3$ ，溫度上限為 $1,100^\circ\text{C}$ 。桃園縣奇豪電熱有限公司生產的程式控溫升降爐，溫度上限為 $1,620^\circ\text{C}$ ，加熱空間為 $5,915 \text{ cm}^3$ 和 $11,340 \text{ cm}^3$ 。

(2) 高溫管狀通氣爐

使用新店市陵勝企業公司製作的管狀爐，其所使用的氧化鋁管 (內徑 5 cm 且長度 130 cm) 為穎成公司所代理，支撐套件為鋒澤企業

社以沃斯田鐵系 347 號不銹鋼加工而成，其溫度上限為 1600°C。

(3) X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer)

X 光繞射儀為 Bruker D2 PHASER 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 1.5405Å 的 K α X 射線，量測時之操作電流為 40 mA。掃瞄範圍 2θ 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，量測完畢處理數據及圖譜。

(4) 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 450W 氬氣與 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。

(5) 色度座標分析儀 (Color analyzer)

使用日本 LAIKO 所製 DT-100 Color Analyzer，搭配螢光光譜儀即可測得輝度、對比度、閃爍以及色度。

(6) 變溫加熱器

螢光粉溫度依存發光光譜(25-300°C)或熱消光特性係以英國

Linkam 公司所生產的具加熱控制功能之光學量測平台(Model No. T95-PE)進行測量。

(7) 掃描式電子顯微鏡(SEM)

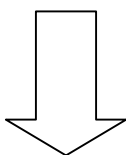
使用日本 JEOL 公司生產的 JSM-6390LV 型掃描式電子顯微鏡，其加速電壓為 0.5-30kV，解析度可達 30 Å，本儀器系利用電磁場偏折聚焦電子，利用加速電子撞擊樣品產生背向散射電子及二次電子而成像，在本研究中利用 SEM 觀察螢光體粒徑大小及表面形態。



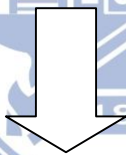
2-3 實驗步驟

2-3-1 $\text{CaY}(\text{BO}_3)\text{O}:\text{xCe}^{3+}$ 螢光材料之合成

依化學計量($x = 0.25\sim 7\%$)秤取 Y_2O_3 、 CaCO_3 、 H_3BO_3 與 CeO_2 ，均勻混合後並研磨 60 分鐘。



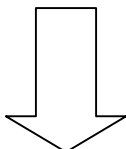
將混合均勻的粉末反應物放入氧化鋁坩堝中，使用氣體爐通 10% 氫氣分別於 1400°C 、 1350°C 、 1300°C 燒結 8 小時。



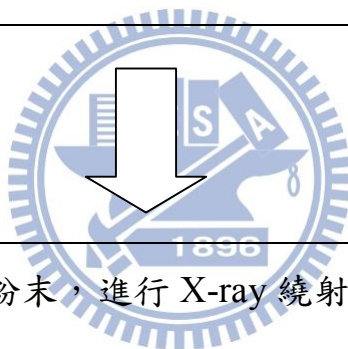
對燒結後所得的粉末，進行 X-ray 繞射晶相與結構分析、螢光光譜、CIE 色度座標、SEM 影像與量子效率測量

2-3-2 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2\text{O}:\text{xCe}^{3+}$ 螢光材料之合成

依化學計量($x=0.5\sim 7\%$)秤取 Y_2O_3 、 SrCO_3 、 H_3BO_3 與 CeO_2 ，均勻混合後並研磨 60 分鐘。



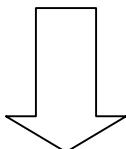
將混合均勻的粉末反應物放入氧化鋁坩堝中，使用氣體爐通 10% 氫氣分別於 1400°C 、 1350°C 與 1300°C 燒結 8 小時。



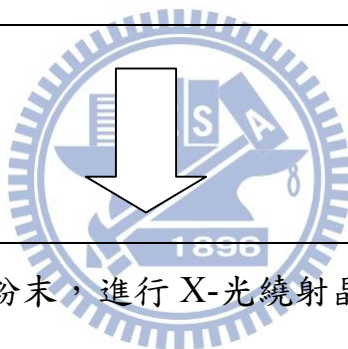
對燒結後所得的粉末，進行 X-ray 繞射晶相與結構分析、螢光光譜、CIE 色度座標、SEM 測量與量子效率測量。

2-3-3 $\text{Ca}_4\text{M}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{xCe}^{3+},\text{yMn}^{2+}$ (M= Y, Gd, Lu) 螢光材料之合成

依化學計量($x=0.5\sim 10\%$)秤取 CaCO_3 、 M_2O_3 (M= Y, Gd, Lu)、 H_3BO_3 、 CeO_2 與 MnO_2 ，均勻混合後並研磨 60 分鐘。



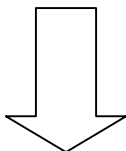
將混合均勻的粉末反應物放入氧化鋁坩堝中，使用氣體爐通 10% 氫氣分別於 1400°C 、 1350°C 與 1300°C 燒結 8 小時。



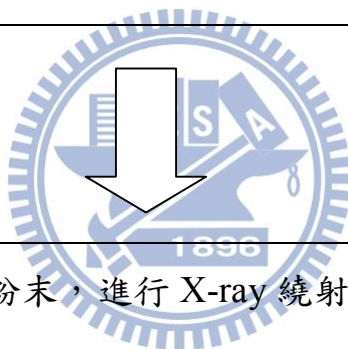
對燒結後所得的粉末，進行 X-光繞射晶相與結構分析、螢光光譜、CIE 色度座標、SEM 影像與量子效率測量。

2-3-4 $\text{MLuAlZn}_3\text{O}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ (M= Ba,Sr) 螢光材料之合成

依化學計量($x=0.05\sim 1\%$)秤取 MCO_3 (M= Ba,Sr)、 Al_2O_3 、 Lu_2O_3 、 ZnO_2 與 Eu_2O_3 ，均勻混合後並研磨 60 分鐘。



將混合均勻的粉末反應物放入氧化鋁坩堝中，使用氣體爐通 10% 氫氣分別於 1400°C 、 1350°C 與 1300°C 燒結 8 小時。



對燒結後所得的粉末，進行 X-ray 繞射晶相與結構分析、螢光光譜、CIE 色度座標測定、SEM 測量與量子效率測量。

第三章 實驗結果與討論

3-1 CaY(BO₃)O:Ce³⁺ 螢光體之研究

3-1-1 CaY(BO₃)O:Ce³⁺ X 光繞射圖譜與微結構之分析

CaY(BO₃)O主體以高溫固態反應所合成，此法具有產物結晶性高與製備簡單等優點，將反應物在還原氣氛中於1400°C燒結8小時，經由X光粉末繞射鑑定確認產物為純CaY(BO₃)O，參閱圖3-1。此化合物在2001年由Zhang, Y.等人首次發表^[22]，而本研究則將Ce³⁺稀土離子摻入此主體中，但需在10%氫氣氣氛下燒結，以確保反應物中的Ce⁴⁺能被還原成Ce³⁺，完成燒結後，經由X光粉末繞射進行晶相分析鑑定，如圖3-1所示。圖3-2為CaY(BO₃)O:Ce³⁺之SEM影像，圖3-2(a)為低倍率之影像，顯示產物形貌團聚不規則，且粒徑大小不均，其分佈範圍約為10~50 μm；圖3-2(b)為高倍率之影像，顯示其塊狀晶粒表面平整且無小顆粒附著。

^[22] Zhang, Y.;Chen, X.-L.;Liang, J.-K.;Xu, T.;Xu, Y.-P.. *Journal of Alloys Compd.* (2001) 327, 132-135

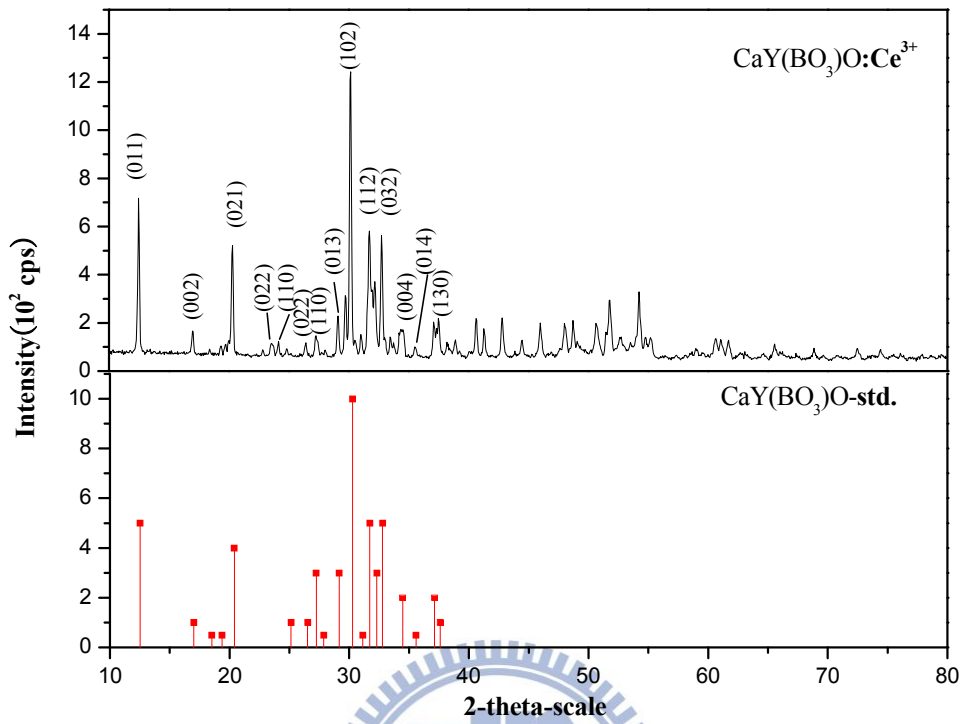


圖 3-1 CaY(BO₃)O:Ce³⁺ XRD 圖譜

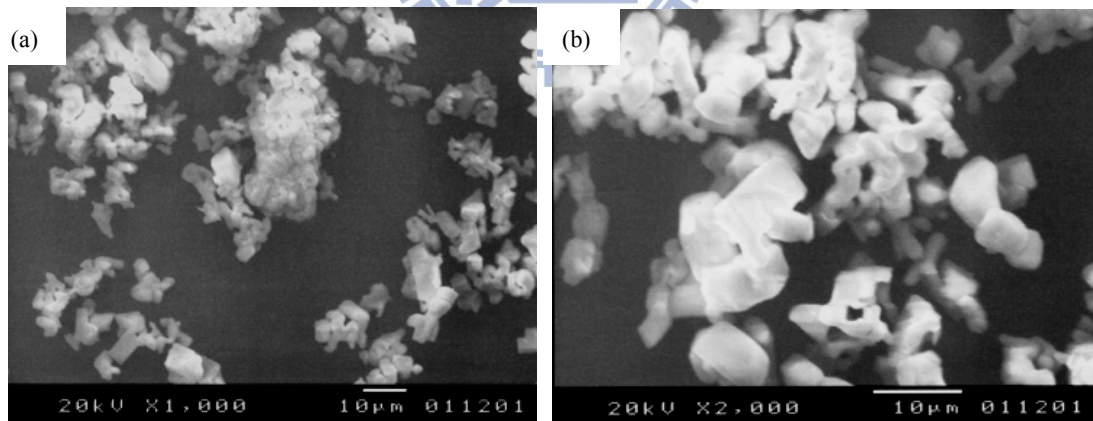


圖 3-2 CaY(BO₃)O:Ce³⁺之 SEM 影像

3-1-2 CaY(BO₃)O 晶體結構與發光光譜之解析

2001 年 Zhang 等人曾報導 CaY(BO₃)O 屬於 Orthorhombic 晶系，空間群為 *Pnam*，晶格常數為 $a = 10.4354(3)\text{\AA}$ 、 $b = 9.6126(2)\text{\AA}$ 與 $c = 3.5880(1)\text{\AA}$ ，其晶體結構如圖 3-3 所示^[22]

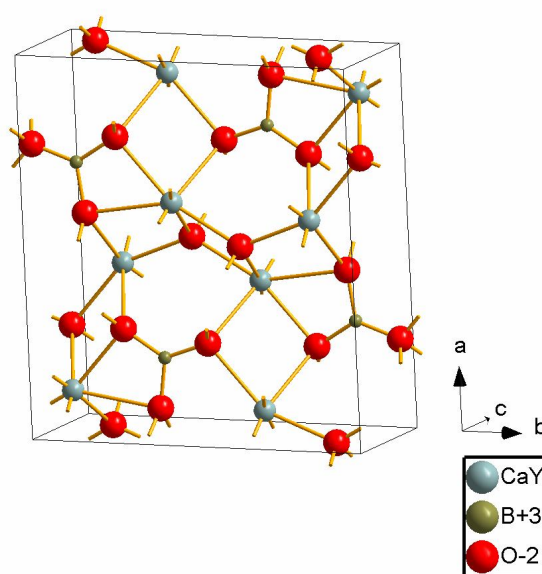


圖 3-3 CaY(BO₃)O 單位晶格示意圖

此晶體結構中 Ca²⁺ 與 Y³⁺ 離子同時佔據一種六配位格位，B³⁺ 則佔據三配位的格位。經由表 1 離子半徑的比對，可發現 B³⁺ 的半徑遠小於 Ca²⁺ 與 Y³⁺ 的半徑，雖然 Ce³⁺ 和 Ca²⁺ 的離子半徑最接近，但考量到電荷平衡，因此推測 Ce³⁺ 較可能進入 Y³⁺ 格位。

表 1 CaY(BO₃)O 中陽離子半徑之比較^[23]

| 配位數 金屬離子 | VI |
|------------------|--------|
| Y ³⁺ | 0.90 Å |
| Ce ³⁺ | 1.01 Å |
| Ca ²⁺ | 1.00 Å |

圖 3-4 為不同濃度 Ce³⁺ 摻雜對 CaY_{1-x}Ce_x(BO₃)O 精算晶格常數關係圖。隨著半徑比 Y³⁺ 大的 Ce³⁺ 離子取代濃度增加，晶格常數呈逐漸增大的趨勢，此證明 Ce³⁺ 與 Y³⁺ 離子尺寸匹配度佳，可以形成一系列完全固溶液。

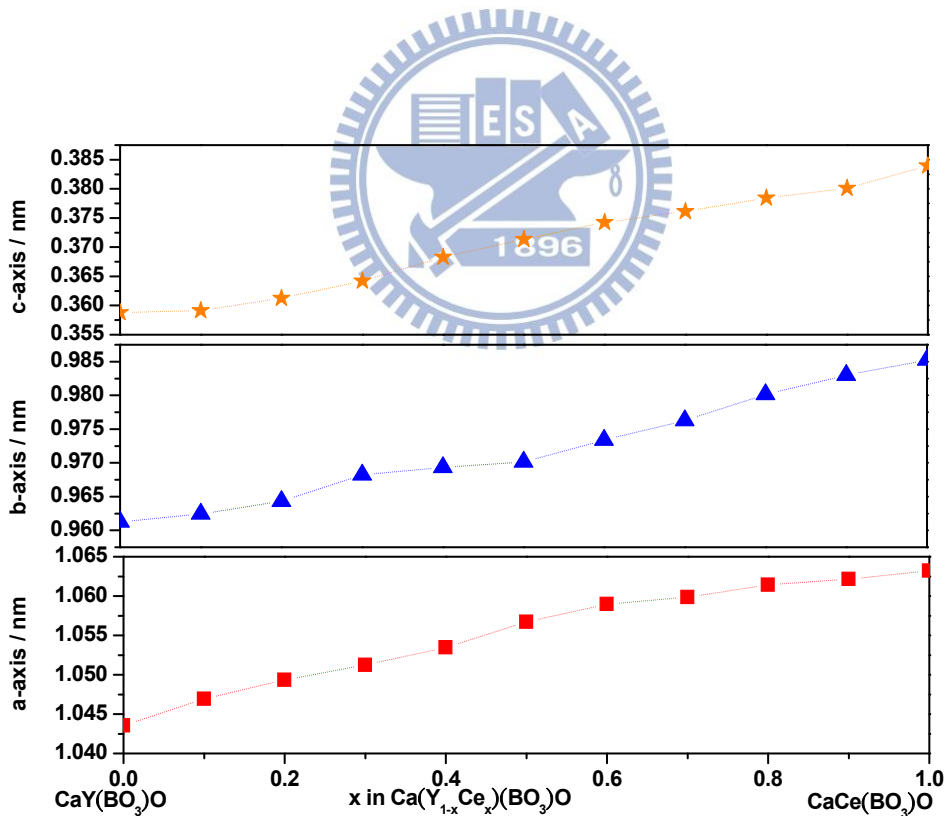


圖 3-4 CaY_{1-x}Ce_x(BO₃)O 螢光體晶格常數與 Ce³⁺ 摻雜濃度關係

^[23] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976)

圖 3-5 為 $\text{CaY}(\text{BO}_3)\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 的激發光譜，圖中顯示其激發光譜為由數個吸收寬帶所組成(300~400nm)，可以明顯發現波長 350 nm 為 Ce^{3+} 的 $f \rightarrow d$ 的吸收峰，此吸收峰為源自於 Ce^{3+} 的基態能階 $4f^1$ 和受結晶場影響而分裂的數個 $5d^1$ 能階之間的躍遷所致。

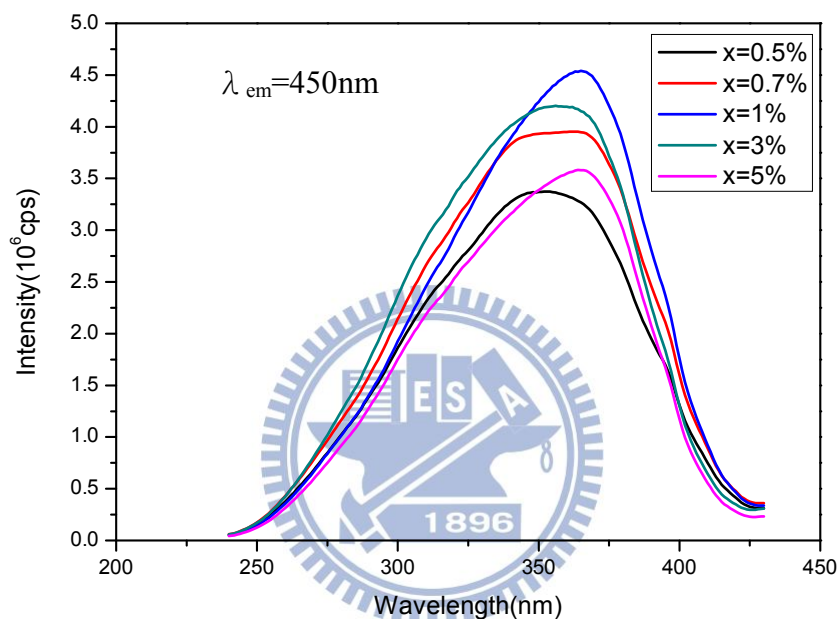


圖 3-5 不同濃度 Ce^{3+} 摻雜 $\text{CaY}(\text{BO}_3)\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 激發光譜之比較

而以 350 nm 波長激發，產生放射光譜範圍在 350nm 到 650nm 的對稱寬帶放光，其 $d \rightarrow f$ 的放射帶位於波長 450nm 之處，為一發射藍光之材料，且在 Ce^{3+} 摻雜濃度為 1% 時有最佳放光強度，若再提高 Ce^{3+} 濃度，則會受到活化劑之間能量互相傳遞的影響，而導致放光強度減弱，稱之為濃度淬滅(concentration quenching)的現象，如圖 3-6 所示。

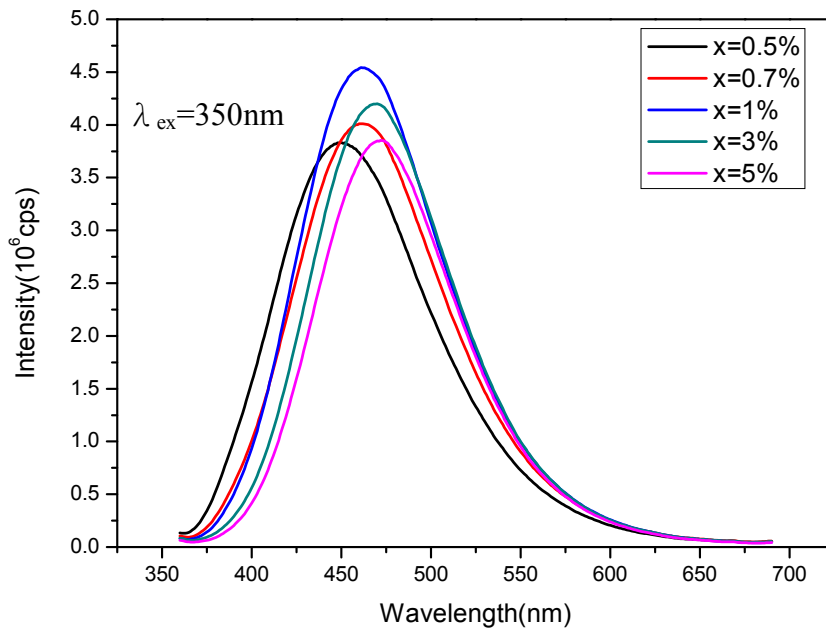


圖 3-6 不同濃度 Ce^{3+} 摻雜 $\text{CaY}(\text{BO}_3)_2\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之比較

圖 3-6 顯示 $\text{CaY}(\text{BO}_3)_2\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 在摻雜不同 Ce^{3+} 濃度後，其發光波長產生些微紅位移現象，此現象在文獻中亦曾被描述^[24]，此乃肇因於 Ce^{3+} 濃度增高時， Ce^{3+} 離子間平均距離縮短，因此提昇了能量在各活化中心之間轉移機率所導致。而在各離子間以非輻射放光形式的能量轉移，可能經由交換作用(exchange interaction)、輻射再吸收(radiation reabsorbtion)或是電多極交互作用(multipolar-multipolar interaction)等三種方式進行。本研究中，由於 Ce^{3+} 離子發光屬 $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d$ 選擇律允許之躍遷，但在交換作用中其條件須為選擇率禁止之躍遷，且活化中心間的距離需小於 4\AA ，故可先排除交換作用之可能性。然而

^[24] B. Dierre, R.-J. Xie, N. Hirotsaki, and T. Sekiguchi, J. Mater. Res., 22, 1933, 2007.

因 Ce^{3+} 離子為 $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d$ 之選擇律允許躍遷，能量轉移機制應該是由多偶極交互作用所主導。當 Ce^{3+} 的濃度提高時，能量由 Ce^{3+} 離子較高之 $5d$ 能階轉移至較低之 $5d$ 能階的機率也隨之提高，使得電子更有機率從較低之 $5d$ 激發態放光回至 $4f$ 基態，進而產生放光紅位移現象；另外在 Ce^{3+} 濃度提高時，也會發生輻射再吸收的情形，使得光譜邊緣較高能量部分放射帶強度被減弱，而產生放光光譜紅位移的現象。

在熱穩定性探討中，觀察 $CaY(BO_3)O:1\% Ce^{3+}$ 於室溫到 $300^\circ C$ 的放光情形，如圖 3-7，顯示放光強度隨溫度上升而降低，最終在 $300^\circ C$ 時，強度剩下原本室溫的 55%。圖 3-8 為 Ce^{3+} 濃度遞增之 CIE 色度座標偏移方向 $(0.16,0.16) \rightarrow (0.16,0.22)$ ，顏色接近飽和藍光。

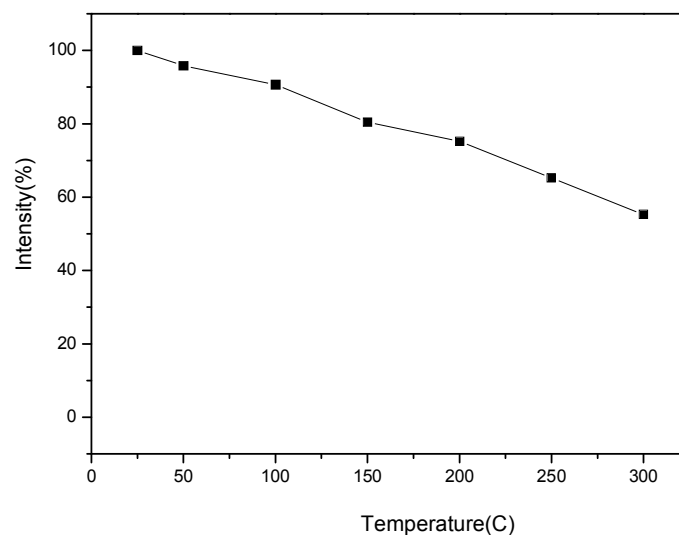


圖 3-7 $CaY(BO_3)O:Ce^{3+}$ 發光強度與溫度關係

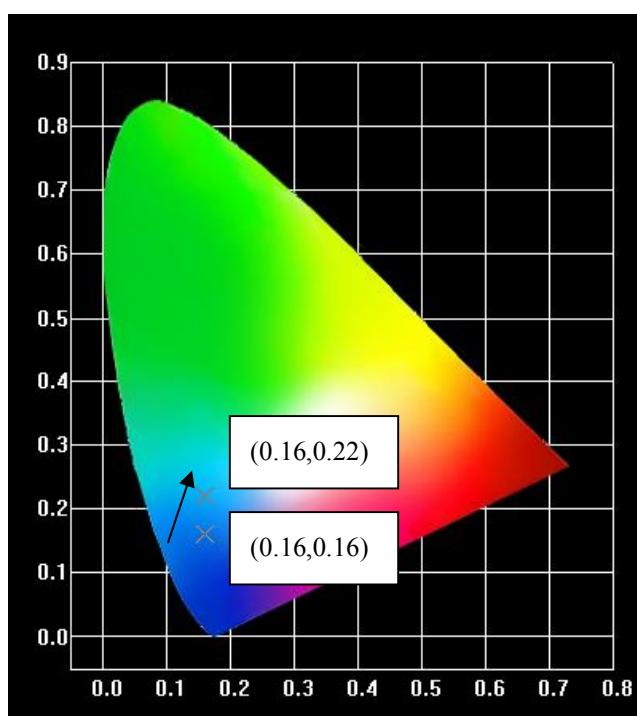


圖 3-8 $\text{CaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Ce}^{3+}$ 色度座標示意圖

3-2 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之研究

3-2-1 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ X 光繞射圖譜與微結構之分析

本主體以高溫固態法合成，用研鉢將反應物研磨均勻後，在還原氣氛下，以 1400°C 煅燒八個小時，之後再以X光粉末繞射分析，如圖3-8，其主體結構未受 Ce^{3+} 摻雜的影響而改變，確認可合成出目標產物 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ ，此化合物在Maczka等人研究中率先合成，並以單晶X光繞射解出晶體結構^[25]，本研究將此化合物摻入 Ce^{3+} ，於10%氫氣氣氛下燒結，並研究其發光特性。圖3-9為摻入 Ce^{3+} 離子的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ XRD圖譜比較。

^[25] Maczka, M.; Waskowska, A.; Majchrowski, A.; Kisielowski, J.; Szyrski, W.; Hanuza, J. *Journal of Solid State Chemistry* (2009) **181**, 3211-3216

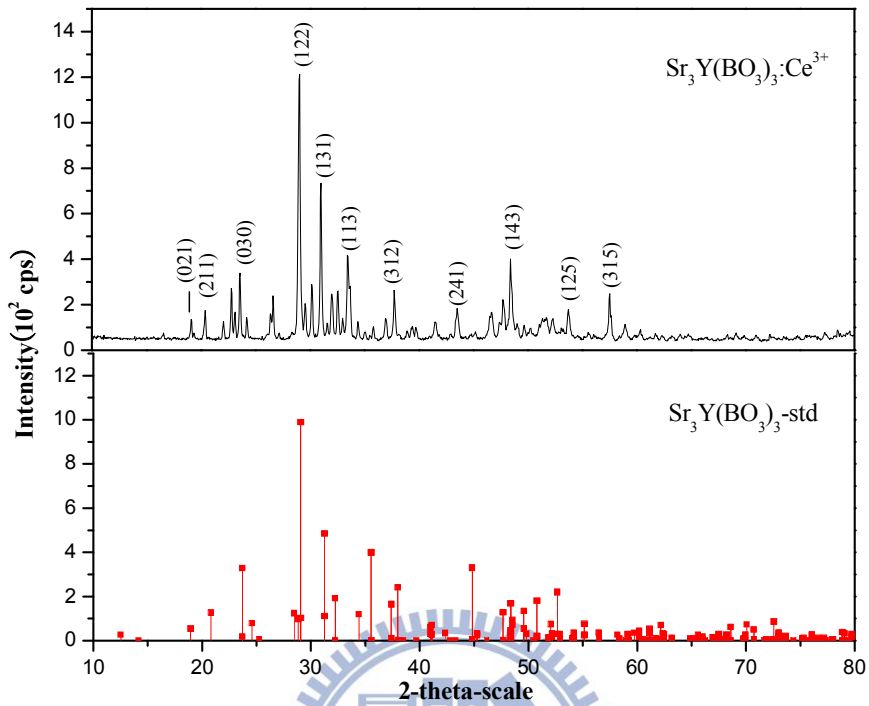


圖 3-9 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ XRD 圖譜

圖3-10為 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 之SEM影像，低倍率如圖3-10(a)所示，顯示晶粒大小不規則且團聚嚴重，其分佈範圍約為10~50 μm ；圖3-10(b)為高倍率之影像，顯示其塊狀晶粒表面平整且無小顆粒附著。

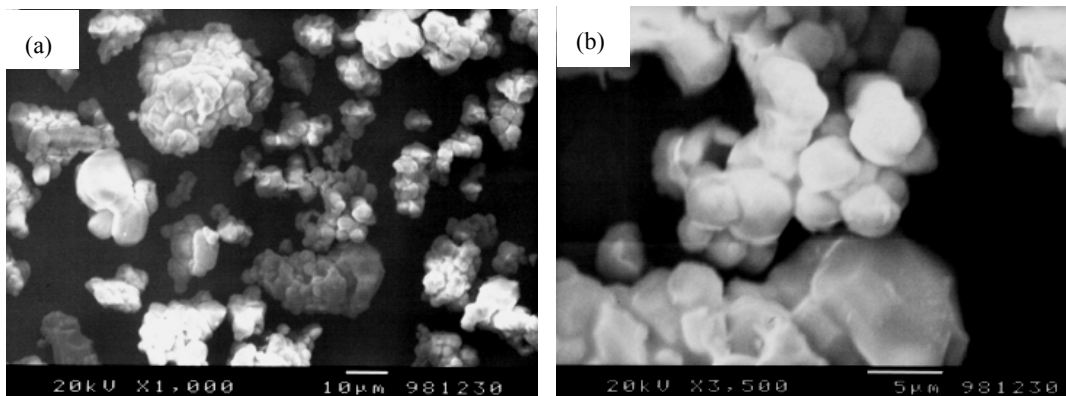


圖 3-10 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 之SEM 影像

3-2-2 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ 晶體結構與發光光譜之解析

$\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ 在 2009 年由 Maczka 等人首先發表，屬於 Trigonal 晶系，空間群為 $R\bar{3}$ ，晶格常數 $a=12.5270(1)\text{\AA}$ 、 $b=12.5270(1)\text{\AA}$ 與 $c=9.2800(1)\text{\AA}$ ，其晶體結構如圖 3-11 所示^[25]。

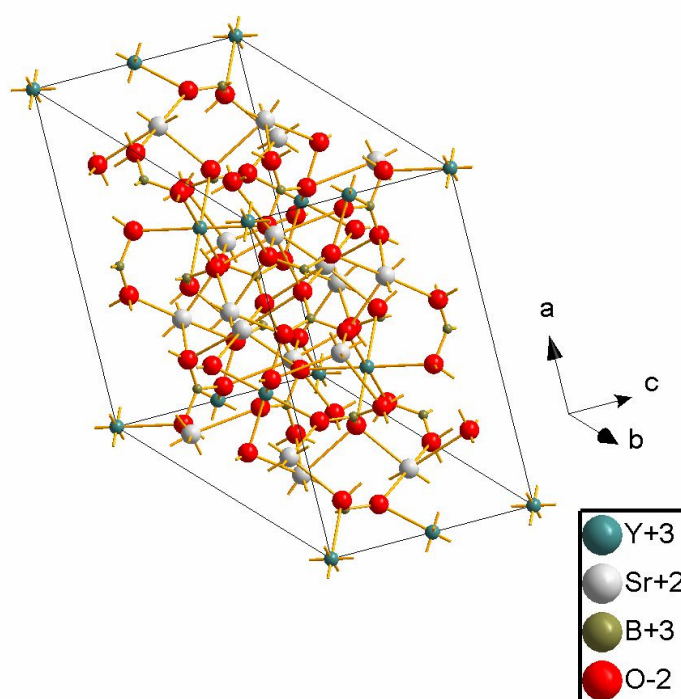


圖 3-11 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ 單位晶格示意圖

此晶體結構中， Sr^{2+} 佔據一種六配位格位， Y^{3+} 佔據一種六配位格位、而 B^{3+} 則佔據三配位格位，本研究欲將 Ce^{3+} 摻入此主體中，若比對表 2 離子半徑，可發現 Ce^{3+} 與 Y^{3+} 的半徑最為接近， Sr^{2+} 半徑太大而 B^{3+} 的半徑與格位空間都太小，因此能合理取代的只有六配位 Y^{3+} 格位而已。

表 2 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ 楊離子半徑之比較^[23]

| 配位數 金屬離子 | VI |
|------------------|--------|
| Y^{3+} | 0.90 Å |
| Ce^{3+} | 1.01 Å |
| Sr^{2+} | 1.18 Å |

圖 3-12 為 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 的激發光譜，圖中顯示其激發光譜為由數個吸收峰組成的寬帶吸收(300nm~400nm)，可以明顯發現波長為 350 nm Ce^{3+} 的 $f \rightarrow d$ 的吸收峰，此吸收峰為源自於 Ce^{3+} 的基態能階 $4f^1$ 和受結晶場影響而分裂的數個 $5d^1$ 能階之間的躍遷所致。

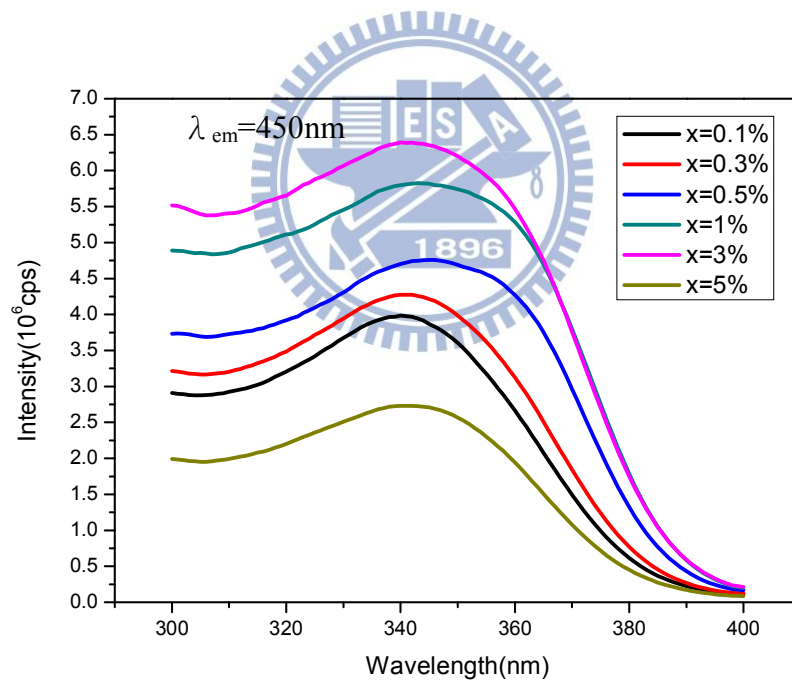


圖 3-12 不同濃度 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 激發光譜之比較

而在 350 nm 波長激發下，產生放射光譜範圍在 350nm 到 650nm 的不對稱寬帶放光，其 $d \rightarrow f$ 的放射帶位於波長 450nm 之處，為一發射藍光之材料，且在 Ce^{3+} 摻雜濃度為 3 % 時有最佳放光強度，若再提高

Ce^{3+} 濃度，則會受到活化劑之間能量互相傳遞的影響，而導致放光強度減弱，稱之為濃度淬滅(concentration quenching)的現象，如圖 3-13 所示。

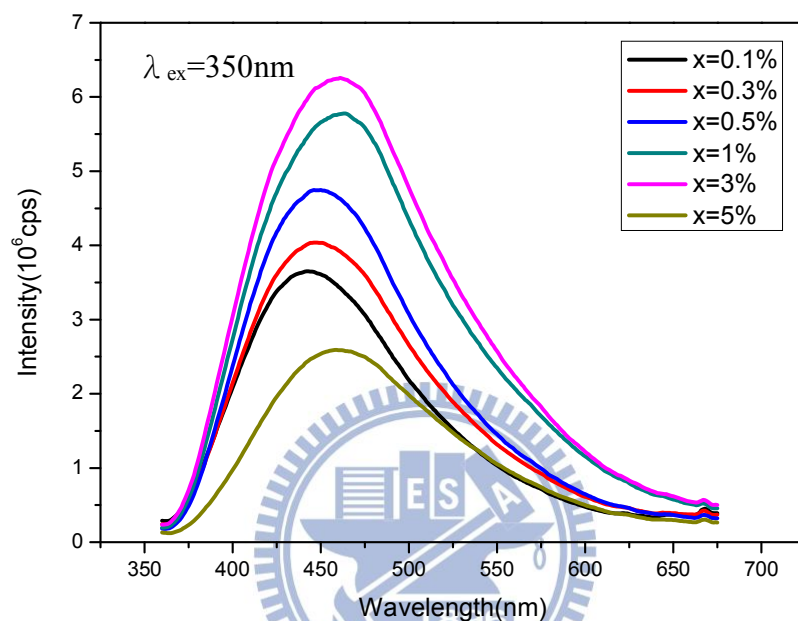


圖 3-13 不同濃度 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: Ce^{3+} 放射光譜之比較

如前面所發生之現象，圖 3-13 顯示 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: Ce^{3+} 在摻雜不同 Ce^{3+} 濃度後，其放光波長也產生了些微紅位移現象，如同 3-1-2 所提，這是由於 Ce^{3+} 濃度提高時， Ce^{3+} 離子之間的距離越來越近，因此提高了能量在各活化中心之間轉移的機率所導致。而在各離子間以非輻射放光形式的能量轉移，可能經由交換作用(exchange interaction)、輻射再吸收(radiation reabsorbtion)或是多偶極交互作用(multipolar-multipolar interaction)三種方式。在本論文研究中，由於 Ce^{3+} 離子為 $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d$ 之選擇律允許躍遷，但在交換作用中其條件

須為選擇率禁止之躍遷，且活化中心間的距離需小於 4\AA ，故可先排除交換作用之可能性。然而因 Ce^{3+} 離子為 $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d$ 之選擇律允許躍遷，能量轉移機制應該是由多偶極交互作用所主導。當 Ce^{3+} 的濃度提高時，能量由 Ce^{3+} 離子較高之 $5d$ 能階轉移至較低之 $5d$ 能階的機率也隨之提高，使得電子更有機率從較低之 $5d$ 激發態放光回至 $4f$ 基態，進而產生放光紅位移現象；另外在 Ce^{3+} 濃度提高時，也會發生輻射再吸收的情形，使得光譜邊緣較高能量部分放射帶強度被減弱，而產生放光光譜紅位移的現象。

在熱穩定性探討中，觀察 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3: 3\% \text{Ce}^{3+}$ 於室溫到 300°C 的放光情形，如圖3-14，顯示放光強度隨溫度增加而降低，最終在 300°C 時，強度只剩下原本室溫的60%。圖3-15為 Ce^{3+} 濃度遞增之CIE色度座標偏移方向 $(0.19, 0.19) \rightarrow (0.21, 0.24)$ ，顏色接近飽和藍光。

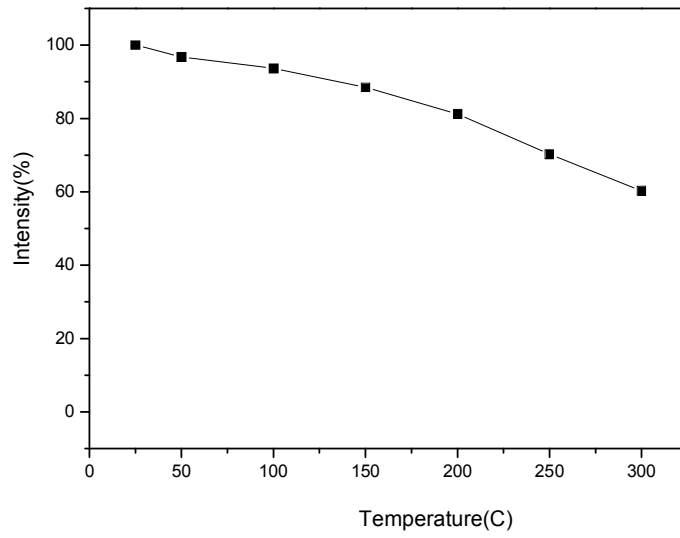


圖 3-14 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 發光強度與溫度關係

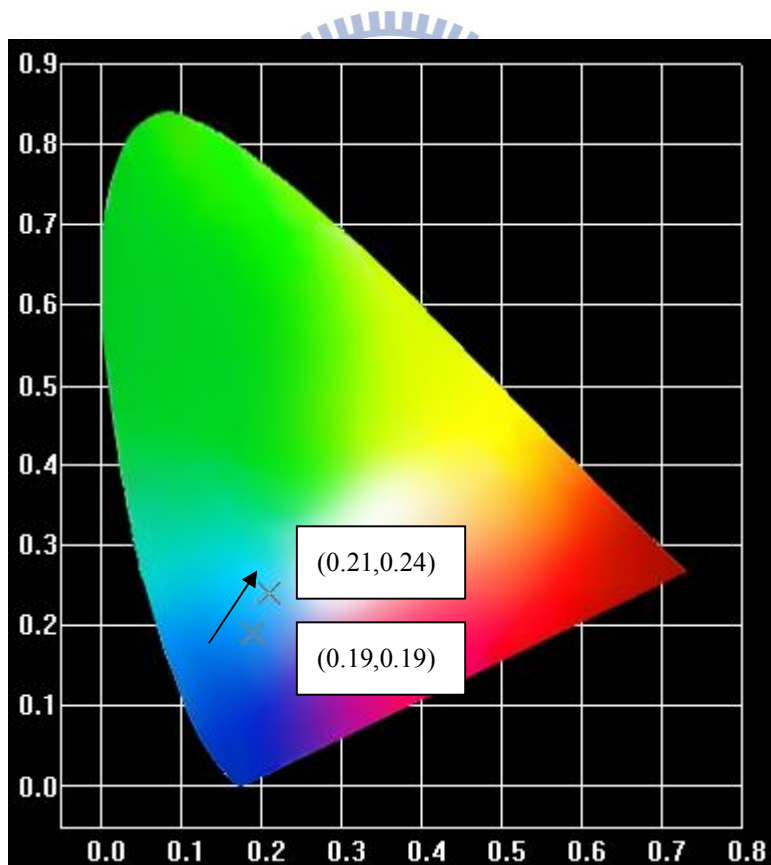


圖 3-15 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 色度座標示意圖

3-3 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之研究

3-3-1 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ X 光繞射圖譜與微結構之分析

本主體以高溫固態法合成，用研鉢將反應物原料研磨均勻後，在還原氣氛下，以 1300°C 鍛燒八個小時，之後再以X光粉末繞射分析，如圖3-16，其主體結構並未受 Ce^{3+} 摻雜的影響而改變，確認目標產物為 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ ，此化合物在Kuz'micheva, G.M. 等人研究下率先合成，並以單晶X光繞射解出結構^[26]，本研究將此化合物摻入 Ce^{3+} ，於10%氫氣氛下燒結，並研究其發光特性。圖3-15為摻入 Ce^{3+} 離子的 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ XRD圖譜比較。



^[26] Kuz'micheva, G.M.; Ageev, A. Yu.; Rybakov, V.B.; Panyutin, V.L.; Yu, Y.M.; Chizhikov, V.I. *Inorganic Materials* (2001) **37**, 1051-1060

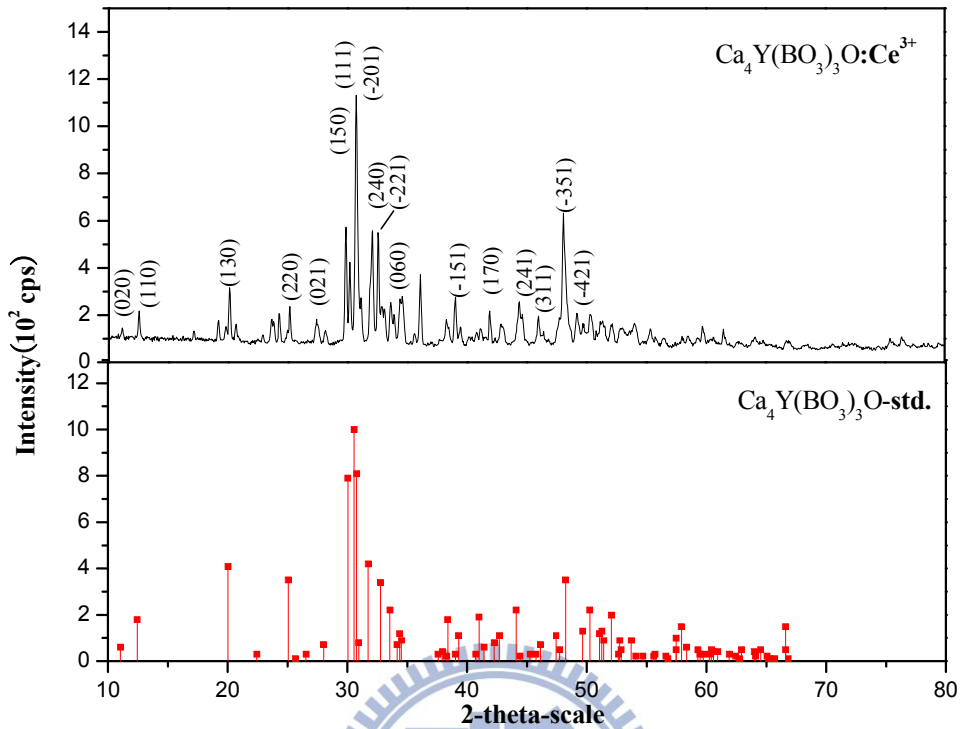


圖 3-16 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O} : \text{Ce}^{3+}$ XRD 圖譜

圖3-17為 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 之SEM影像，低倍率如圖3-17(a)所示，顯示晶粒形貌大小不規則，其分佈範圍約為 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ ；圖3-17(b)為高倍率之影像，顯示大晶粒是由許多小顆粒團聚而成。

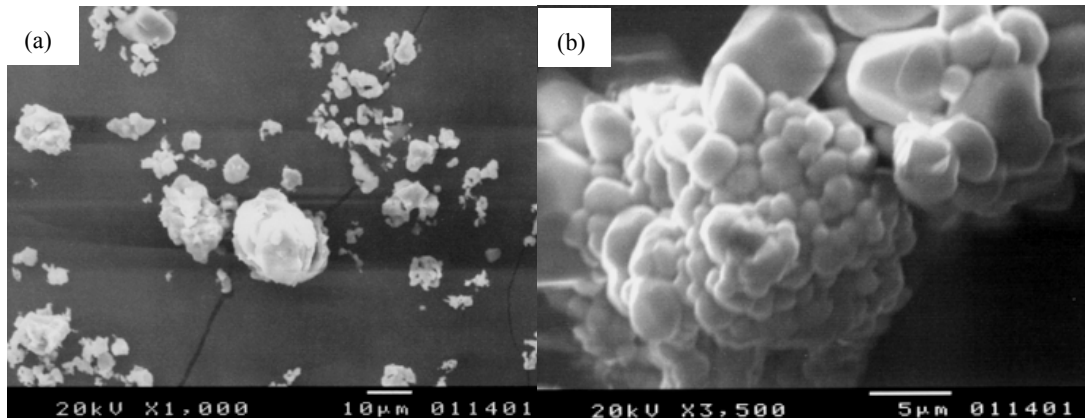


圖 3-17 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O} : \text{Ce}^{3+}$ 之 SEM 影像

3-3-2 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 晶體結構與發光光譜之解析

2001 年 Kuz'micheva, G.M. 等人指出, $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 屬於 Monoclinic 晶系, 空間群為 Cm , 晶格常數 $a = 8.069(2)\text{\AA}$ 、 $b = 16.005(2)\text{\AA}$ 與 $c = 3.5275(6)\text{\AA}$, 其晶體結構如圖 3-18 所示^[26]

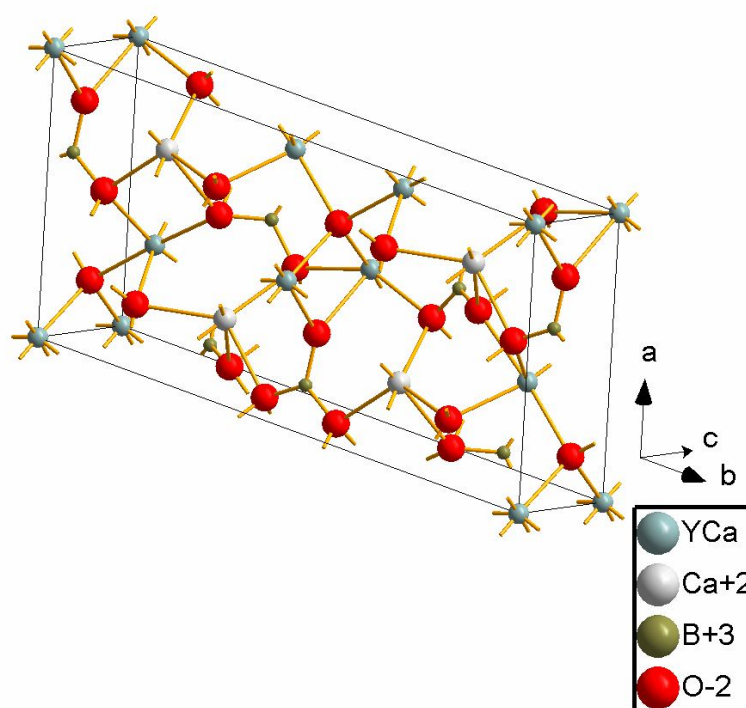


圖3-18 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 單位晶格示意圖

此晶體結構中, Y^{3+} 佔據一種六配位格位, Ca^{2+} 佔據一種八配位格位, 而 B^{3+} 則佔據三配位格位, 本研究欲將 Ce^{3+} 摻入此主體中, 若比對表3離子半徑, 可發現 Ce^{3+} 與 Y^{3+} 的半徑最為接近, Ca^{2+} 半徑太大而 B^{3+} 的半徑與格位空間都太小, 因此能合理取代的只有六配位 Y^{3+} 格位而已。

表 3 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 陽離子半徑之比較^[23]

| 配位數 金屬離子 | VI |
|-------------------------------|--------|
| Y^{3+} | 0.90 Å |
| Ce^{3+} | 1.01 Å |
| $\text{Ca}^{2+}(\text{VIII})$ | 1.12 Å |

圖 3-19 為 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 的激發光譜，圖中顯示其激發光譜為由數個吸收峰組成的寬帶吸收(300nm~400nm)，可以明顯發現波長為 350 nm Ce^{3+} 的 $f \rightarrow d$ 的吸收峰，此吸收峰為源自於 Ce^{3+} 的基態能階 $4f^1$ 和受結晶場影響而分裂的數個 $5d^1$ 能階之間的躍遷所致。

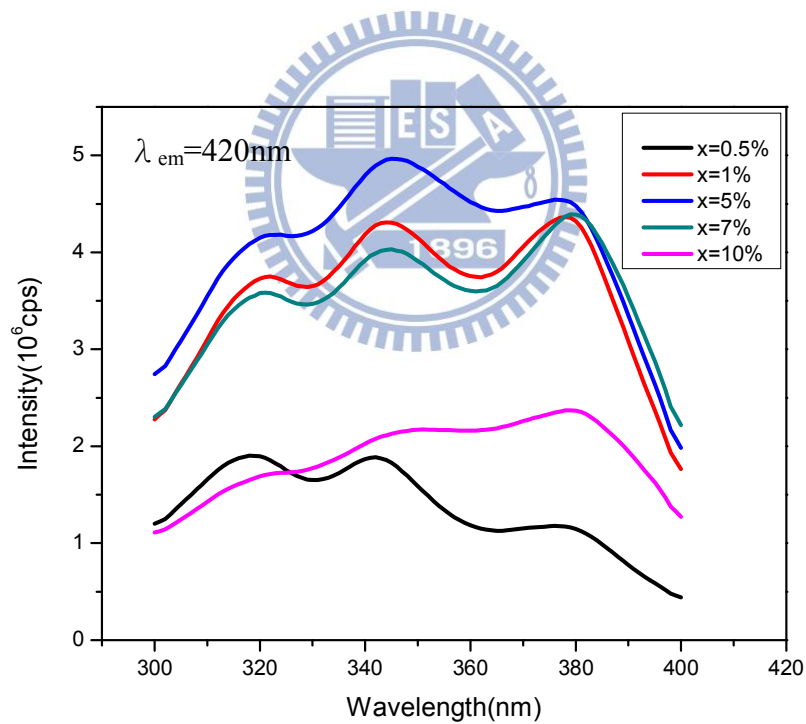


圖 3-19 不同濃度 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 激發光譜之比較

在 350 nm 波長激發下，產生放射光譜範圍在 350nm 到 650nm 的不對稱寬帶放光，其 $d \rightarrow f$ 的放射帶位於波長 450nm 之處，為一發射藍

光之材料，且在 Ce^{3+} 摻雜濃度為 5 % 時有最佳放光強度，若再提高 Ce^{3+} 濃度，則會受到活化劑之間能量互相傳遞的影響，而導致放光強度減弱，稱之為濃度淬滅(concentration quenching)的現象，如圖 3-20 所示。

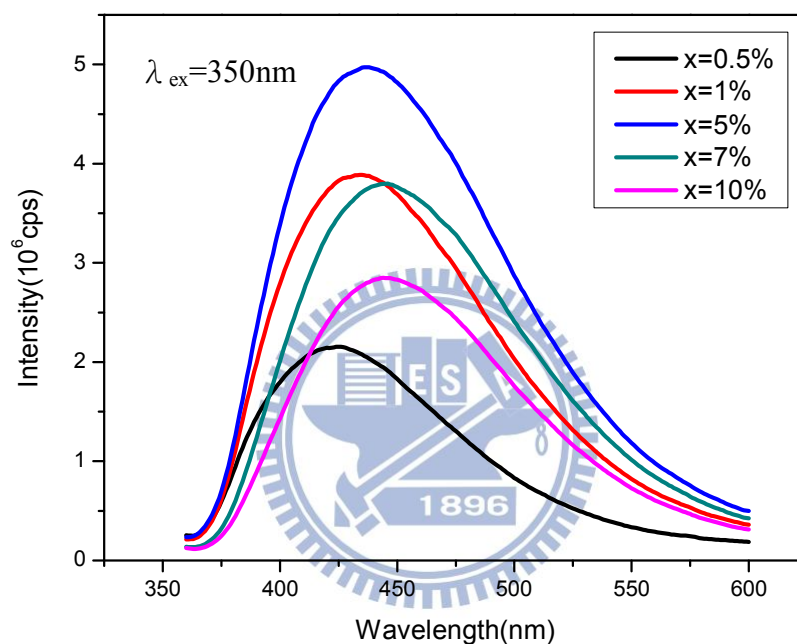


圖 3-20 不同濃度 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之比較

如先前所提發生之現象，圖 3-20 顯示 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 在摻雜不同 Ce^{3+} 濃度後，其放光波長也產生了些微紅位移現象，如同 3-1-2 所提，這是由於 Ce^{3+} 濃度提高時， Ce^{3+} 離子之間的距離越來越近，因此提高了能量在各活化中心之間轉移的機率所導致。而在各離子間以非輻射放光形式的能量轉移，可能經由交換作用(exchange interaction)、輻射再吸收(radiation reabsorbtion)或是多偶極交互作用

(multipolar-multipolar interaction)三種方式。在本論文研究中，由於 Ce^{3+} 離子為 $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d$ 之選擇律允許躍遷，但在交換作用中其條件須為選擇率禁止之躍遷，且活化中心間的距離需小於 4\AA ，故可先排除交換作用之可能性。然而因 Ce^{3+} 離子為 $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d$ 之選擇律允許躍遷，能量轉移機制應該是由多偶極交互作用所主導。當 Ce^{3+} 的濃度提高時，能量由 Ce^{3+} 離子較高之 $5d$ 能階轉移至較低之 $5d$ 能階的機率也隨之提高，使得電子更有機率從較低之 $5d$ 激發態放光回至 $4f$ 基態，進而產生放光紅位移現象；另外在 Ce^{3+} 濃度提高時，也會發生輻射再吸收的情形，使得光譜邊緣較高能量部分放射帶強度被減弱，而產生放光光譜紅位移的現象。

在熱穩定性探討中，觀察 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O} : 5\% \text{Ce}^{3+}$ 於室溫到 300°C 的放光情形，如圖3-21，可看出發光強度隨溫度上升而減少，在 250°C 到 300°C 之間，發光強度驟降，最終強度降為室溫之50%。圖3-22為 Ce^{3+} 濃度遞增之CIE色度座標偏移方向 $(0.17, 0.14) \rightarrow (0.17, 0.18)$ ，顏色接近飽和藍光。

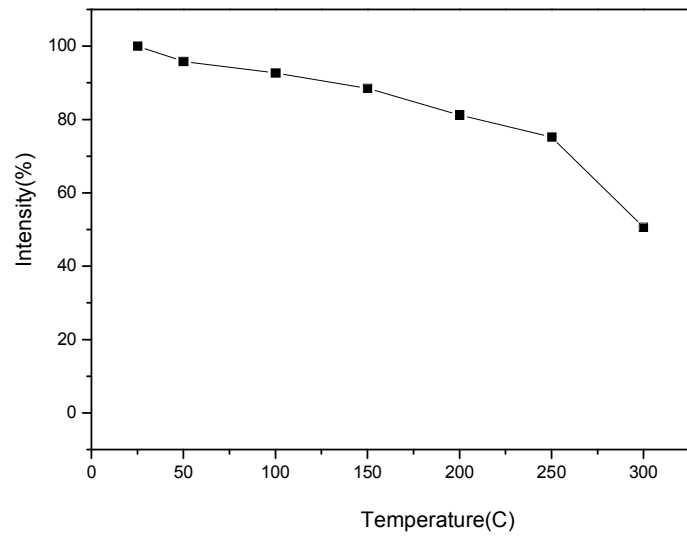


圖3-21 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 發光強度與溫度關係

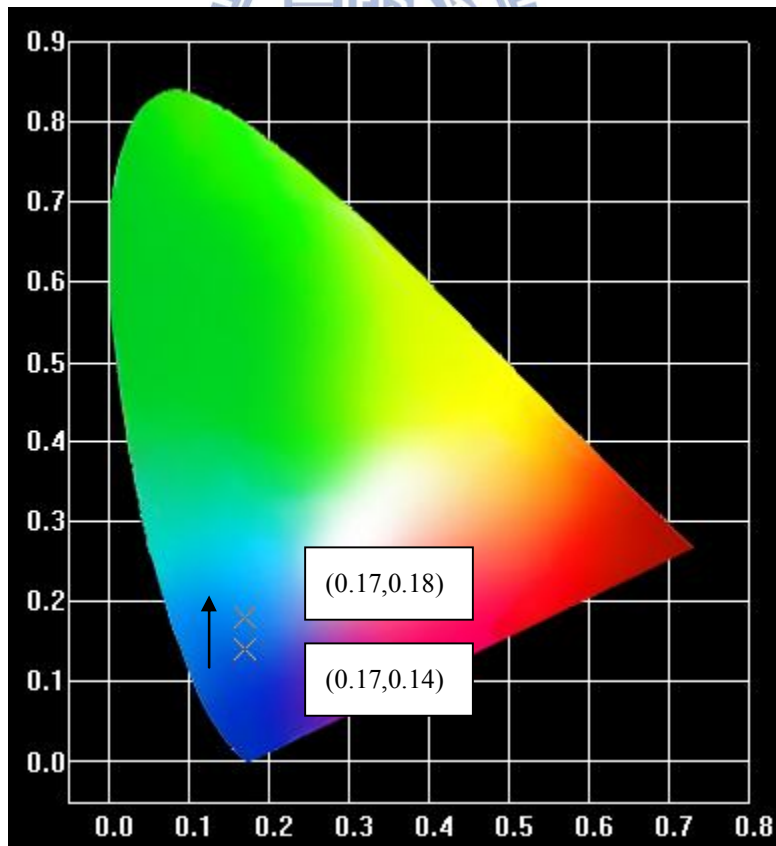


圖 3-22 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 色度座標示意圖

3-4 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之研究

3-4-1 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ X光繞射圖譜與微結構之分析

本主體用高溫固態法合成，以瑪瑙研鉢將反應物原料研磨均勻後，在還原氣氛下，以 1300°C 鍛燒八個小時，之後再以X光粉末繞射分析，如圖3-23，其主體結構並未受 Ce^{3+} 摻雜的影響而改變，確認目標產物為 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ ，此化合物在Ilyukhin, A.B.等人研究下率先合成，並以單晶X光繞射解出結構^[27]，本研究將此化合物摻入 Ce^{3+} ，於10%氫氣氣氛下燒結，並研究其發光特性。圖3-23為摻入 Ce^{3+} 離子的 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ XRD圖譜比較。

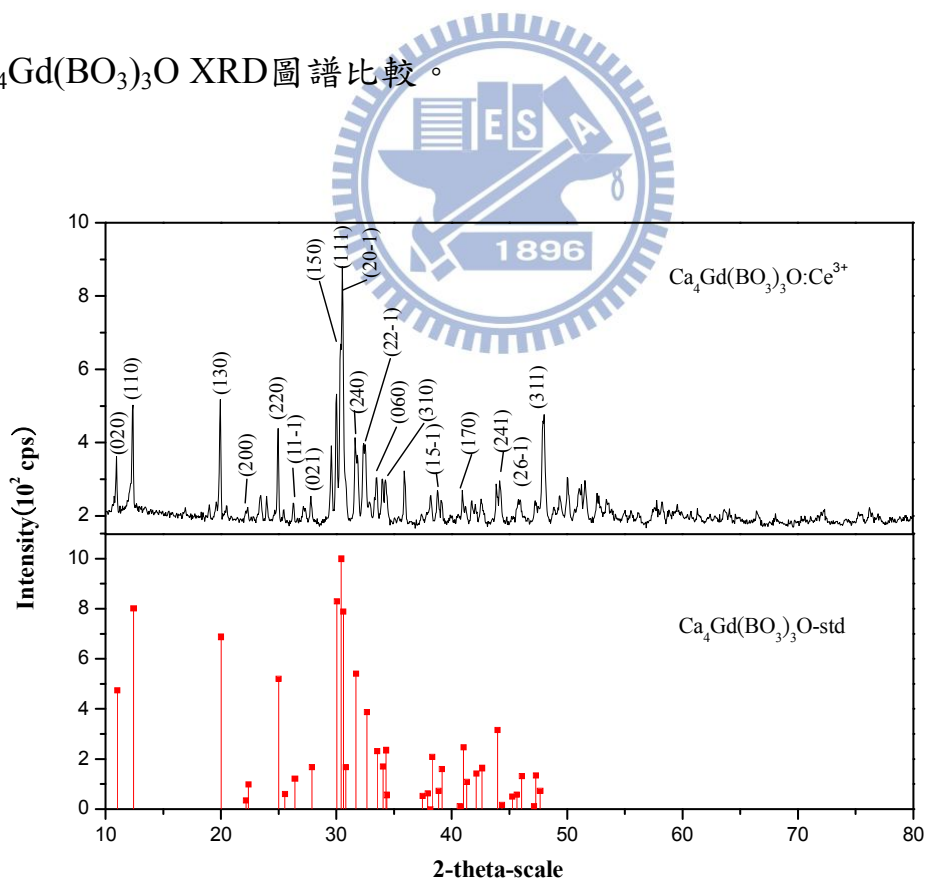


圖3-23 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ XRD 圖譜

^[27] Ilyukhin, A.B.;Dzhurinskii, B.F. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* (1993) **38**, 847-850

圖3-24為 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 之SEM影像，低倍率如圖3-24(a)所示，顯示晶粒形貌大小不規則且團聚，其分佈範圍約為 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ ；圖3-24(b)為高倍率之影像，顯示大晶粒是由許多小顆粒聚集而成。

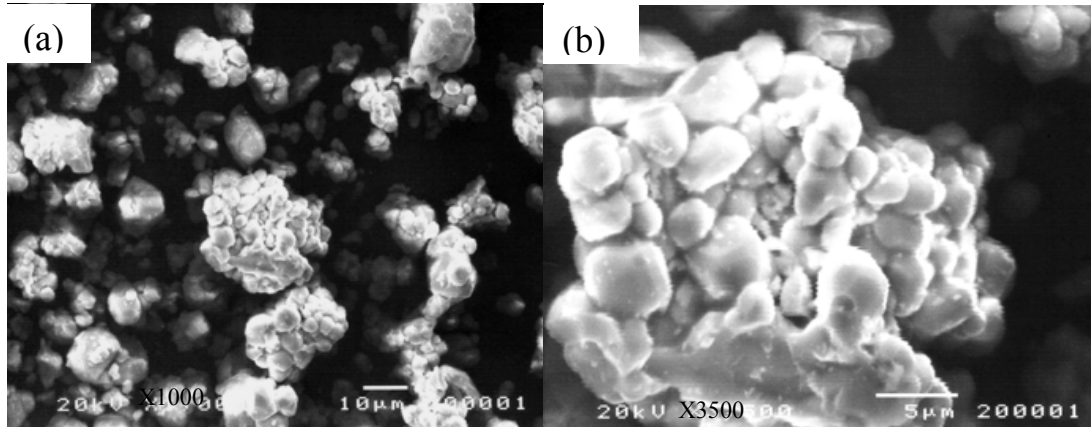


圖 3-24 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 之 SEM 影像

3-4-2 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 晶體結構與發光光譜之解析

1993 年 Ilyukhin, A.B. 等人發表 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ ，屬於 Monoclinic 晶系，空間群為 Cm ，晶格常數 $a = 8.078(1)\text{\AA}$ 、 $b = 15.98(3)\text{\AA}$ 與 $c = 3.55(3)\text{\AA}$ ，其晶體結構如圖 3-25 所示。

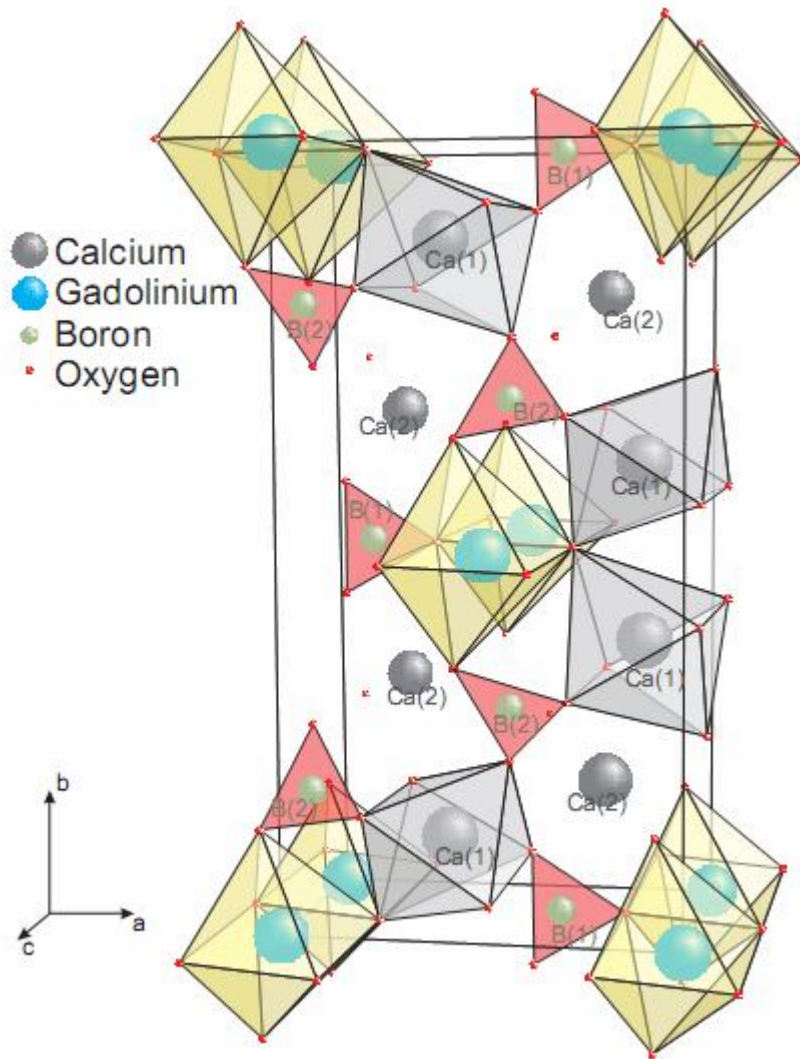


圖 3-25 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 單位晶格示意圖^[28]

此晶體結構中， Ca^{2+} 有兩種不同配位，分別為六配位與八配位， B^{3+} 則佔據三配位格位，本研究想要將 Ce^{3+} 摻入此主體中，若比對表4離子半徑，可發現 Ce^{3+} 與 Ca^{2+} 的半徑最為接近，而 B^{3+} 的半徑與格位空間太小，但考慮到電荷平衡，因此能合理取代的只有六配位 Gd^{3+} 格位而已。

^[28] Jens Götze, Matthias Göbbels, *Growth and properties of $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ single crystals*

表 4 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 陽離子半徑之比較^[23]

| 配位數 金屬離子 | VI |
|-------------------------------|--------|
| Gd^{3+} | 1.05 Å |
| Ce^{3+} | 1.01 Å |
| Ca^{2+} | 1.00 Å |
| $\text{Ca}^{2+}(\text{VIII})$ | 1.12 Å |

圖 3-26 為 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 的激發光譜，圖中顯示其激發光譜為由數個吸收峰組成的寬帶吸收(300nm~400nm)，可以明顯發現波長為 350 nm Ce^{3+} 的 $f \rightarrow d$ 的吸收峰，此吸收峰為源自於 Ce^{3+} 的基態能階 $4f^1$ 和受結晶場影響而分裂的數個 $5d^1$ 能階之間的躍遷所致。

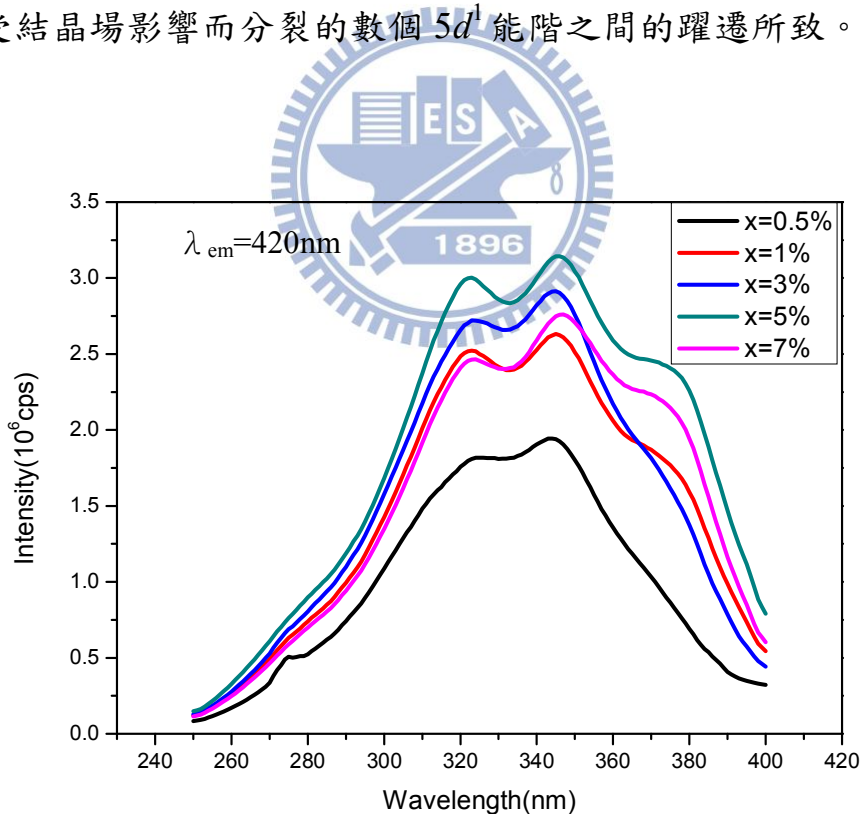


圖 3-26 不同濃度 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 激發光譜之比較

圖3-27為其 $d \rightarrow f$ 的放射帶位於波長為420 nm之處，為一發射藍光之材料，且在 Ce^{3+} 摻雜濃度為5 %時有最佳放光強度。

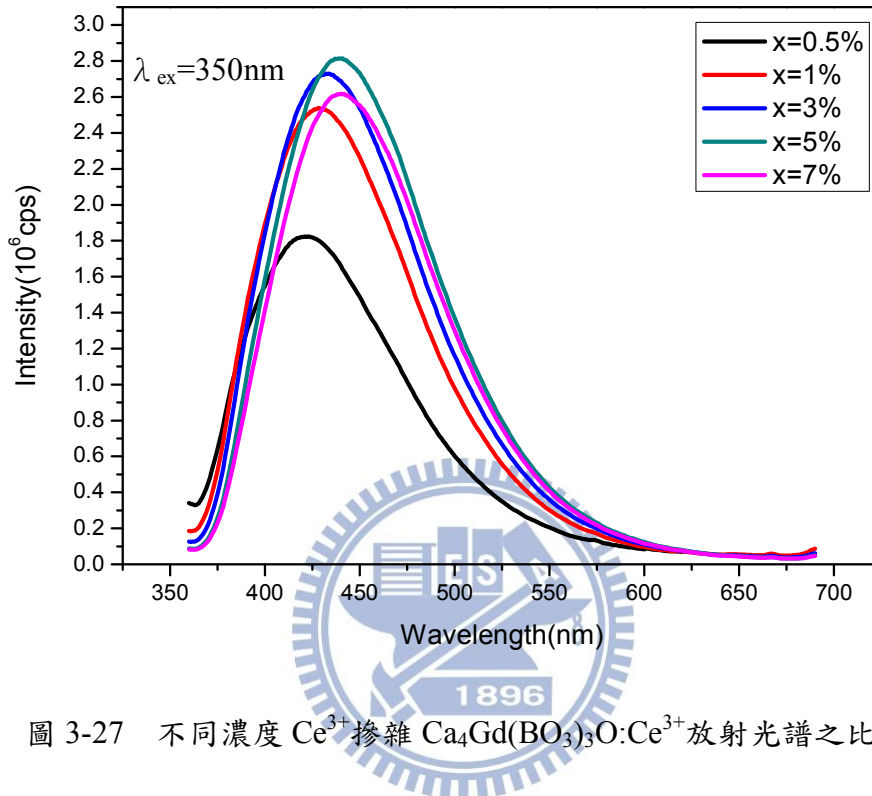


圖 3-27 不同濃度 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之比較

在熱衰特性探討中，本研究量測 25~300°C 間 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O} : 5\%$ Ce^{3+} 發光強度之變化，圖 3-28 顯示發光強度隨溫度增加而降低，在 250°C 至 300°C 範圍時，強度隨溫度升高驟降明顯，最終降至原來的 35%，圖 3-29 為 CIE 色度座標偏移方向(0.16,0.12)→(0.16,0.14)，接近飽和藍光放射。

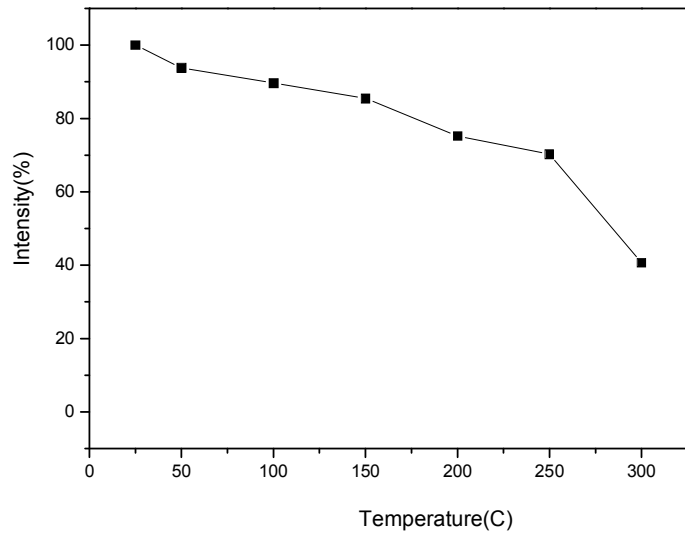


圖 3-28 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 發光強度與溫度關係

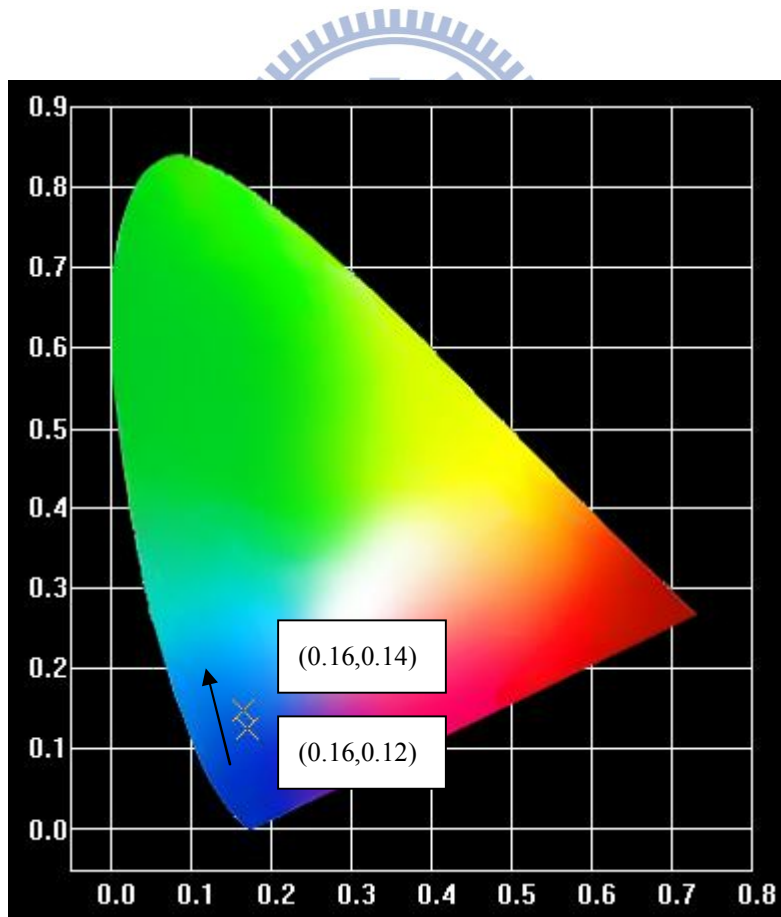


圖 3-29 $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 色度座標示意圖

3-5 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體之研究

3-5-1 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ X光繞射圖譜與微結構之分析

本主體以固態法合成，將反應物研磨均勻後，在還原氣氛中以 1250°C 燒結八個小時，其後再以X光粉末繞射分析，確認可合成出目標產物 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ ，如圖3-30。此化合物在年由Ilyukhin, A.B.等學者率先合成，並以單晶X光繞射解出結構^[27]，本研究將此化合物摻入 Ce^{3+} ，於10%氫氣氛下燒結，並研究其發光特性。圖3-30為摻入 Ce^{3+} 離子的 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 之XRD圖譜比較。

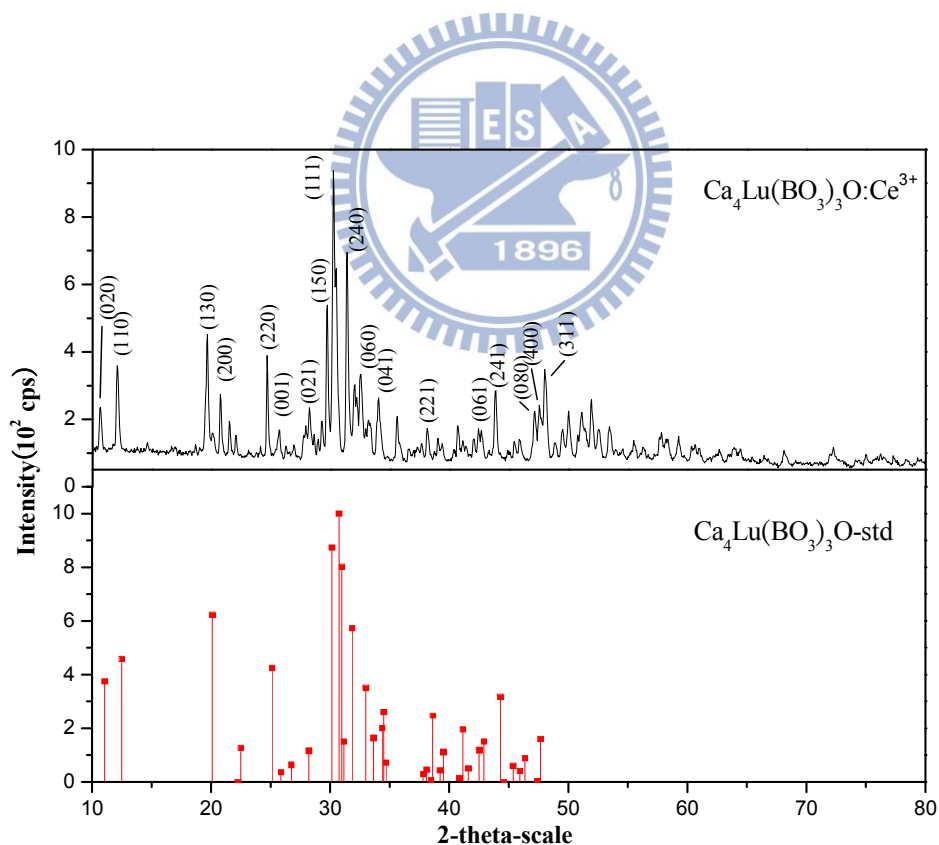


圖 3-30 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ XRD 圖譜

圖3-31為 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 之SEM影像，在低倍率下可以看出其晶粒大小分佈不均，約介於 $1\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ 之間，如圖3-31(a)所示，且形狀大多為塊狀，高倍率影像可以看出晶粒表面呈現小顆粒附著，如圖3-31(b)所示。

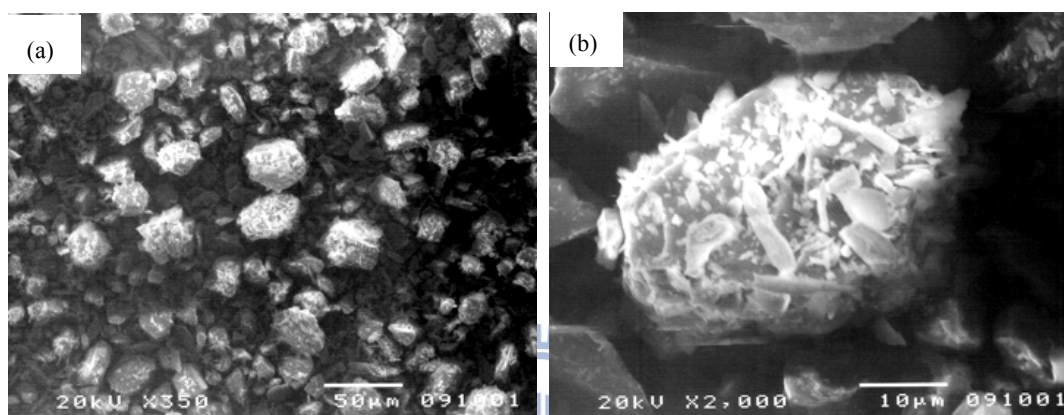


圖 3-31 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 之 SEM 影像

3-5-2 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 晶體結構與發光光譜之解析

本研究利用固態法所合成的 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ ，其晶系屬於Triclinic，空間群為 Cm ，晶格常數 $a = 8.055(2)\ \text{\AA}$ 、 $b = 15.986(2)\ \text{\AA}$ 、 $c = 3.511(7)\ \text{\AA}$ ，其單位晶格如圖3-32所示。

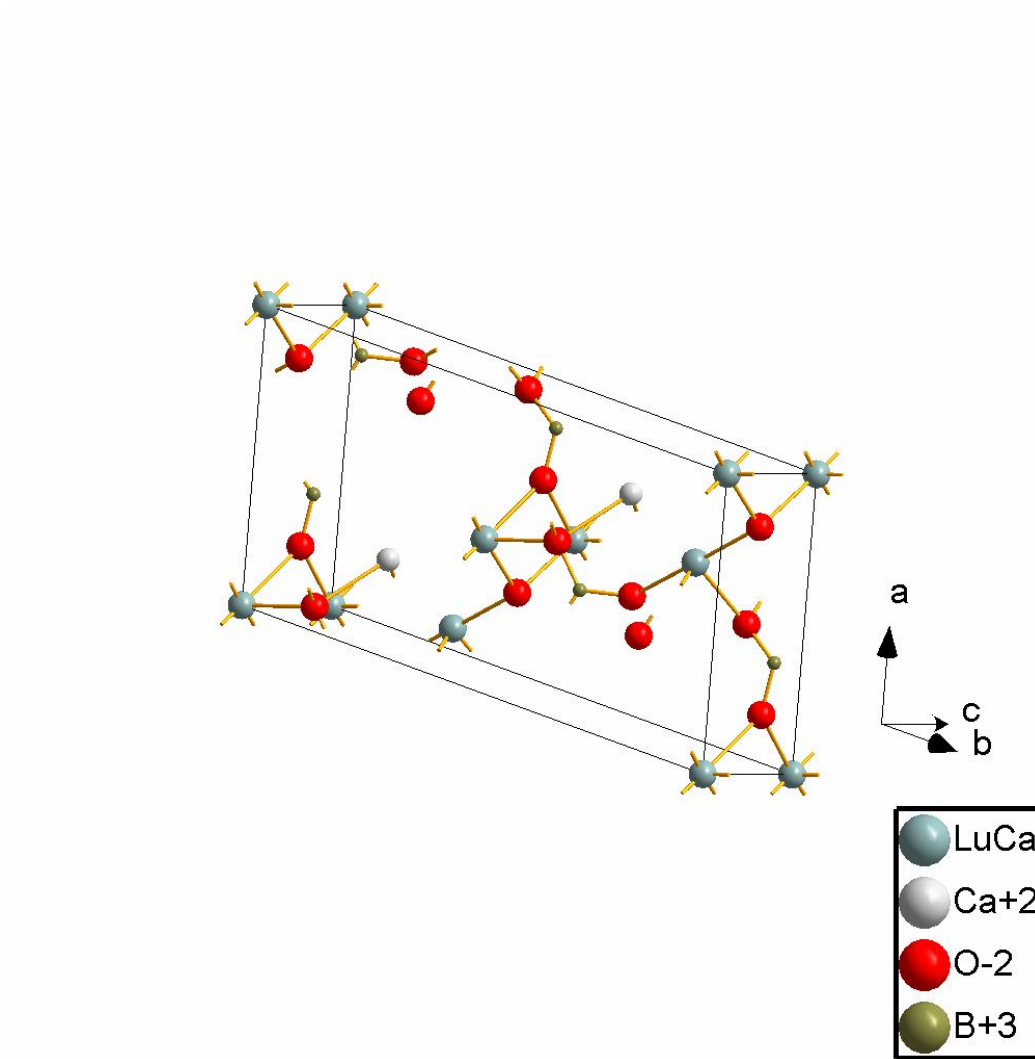


圖 3-32 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 單位晶格示意圖

此結構中， Ca^{2+} 有兩種不同配位，分別為六配位與八配位， B^{3+} 則佔據三配位格位，本研究欲將 Ce^{3+} 摻入此主體中，若對照表5離子半徑，可發現 Ce^{3+} 與 Ca^{2+} 的半徑最為接近，而 B^{3+} 的半徑與格位空間太小，但考慮到電荷平衡，因此能合理取代的只有六配位 Lu^{3+} 格位而已。

表 5 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 陽離子半徑之比較^[23]

| 配位數 金屬離子 | VI |
|-------------------------------|--------|
| Lu^{3+} | 0.86 Å |
| Ce^{3+} | 1.01 Å |
| Ca^{2+} | 1.00 Å |
| $\text{Ca}^{2+}(\text{VIII})$ | 1.12 Å |

圖 3-33 為 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 的激發光譜，組成為由數個吸收峰的寬帶吸收(300nm~400nm)，可以明顯發現波長為 350 nm Ce^{3+} 的 $f \rightarrow d$ 的吸收峰，此吸收峰為源自於 Ce^{3+} 的基態能階 $4f^1$ 和受結晶場影響而分裂的數個 $5d^1$ 能階之間的躍遷所造成。

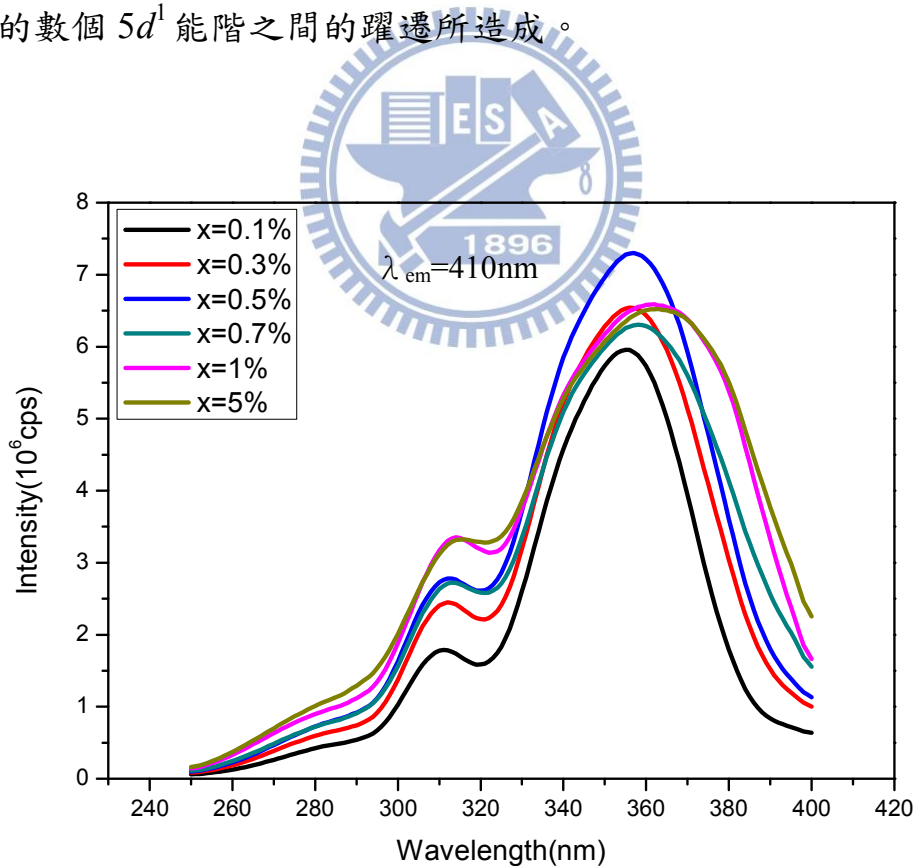


圖 3-33 不同濃度 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 激發光譜之比較

圖 3-34 為其 $d \rightarrow f$ 的放射帶位於波長為 410 nm 之處，為一發射水藍光之材料，且在 Ce^{3+} 摻雜濃度為 0.5 % 時有最佳放光強度。

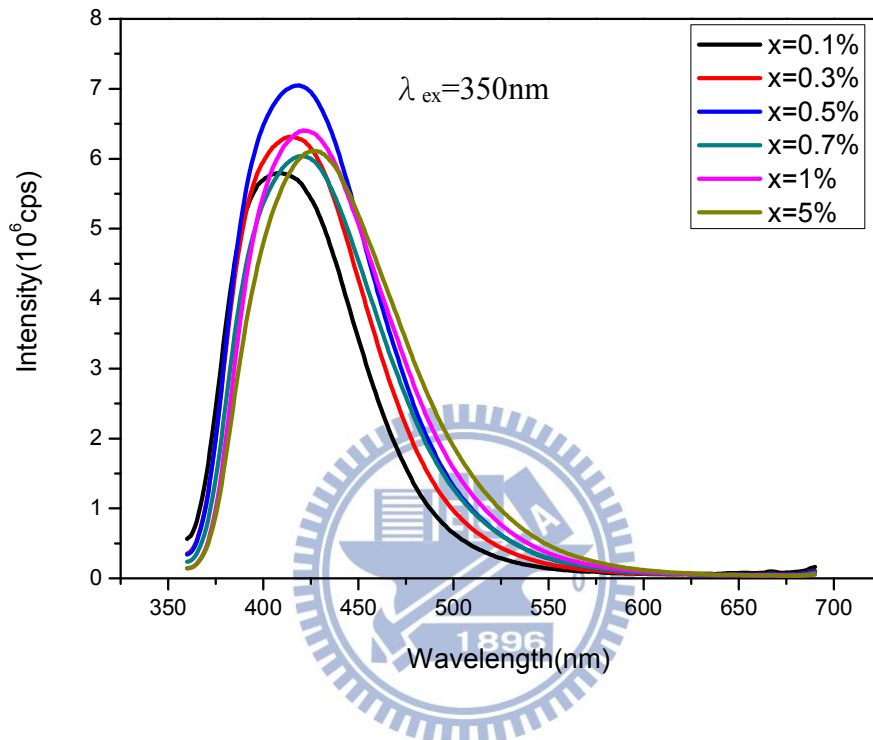


圖 3-34 不同濃度 Ce^{3+} 摻雜 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之比較

在熱消光特性探討中，本研究量測 25~300°C 間 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O} : 0.5\%$ Ce^{3+} 發光強度之變化，圖 3-35 顯示發光強度隨溫度上升而降低，在 250°C 至 300°C 時，強度驟降明顯，最終強度約降至原來的 40%，圖 3-36 為 CIE 色度座標偏移方向 $(0.16, 0.06) \rightarrow (0.16, 0.10)$ ，接近水藍色光放射。

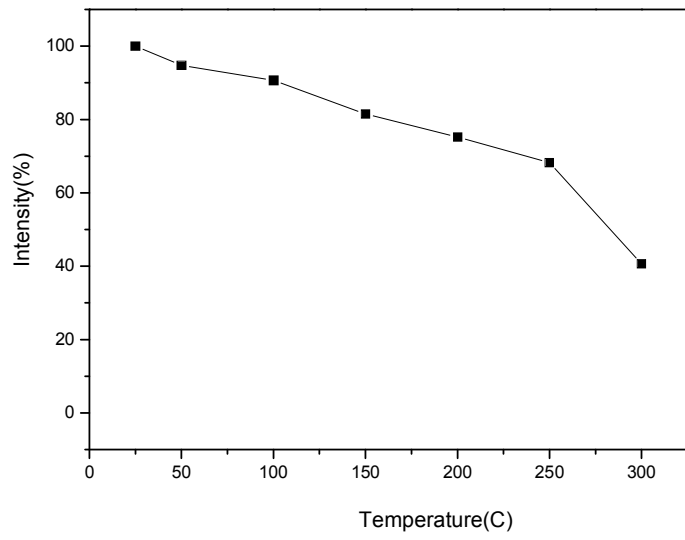


圖 3-35 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 發光強度與溫度關係

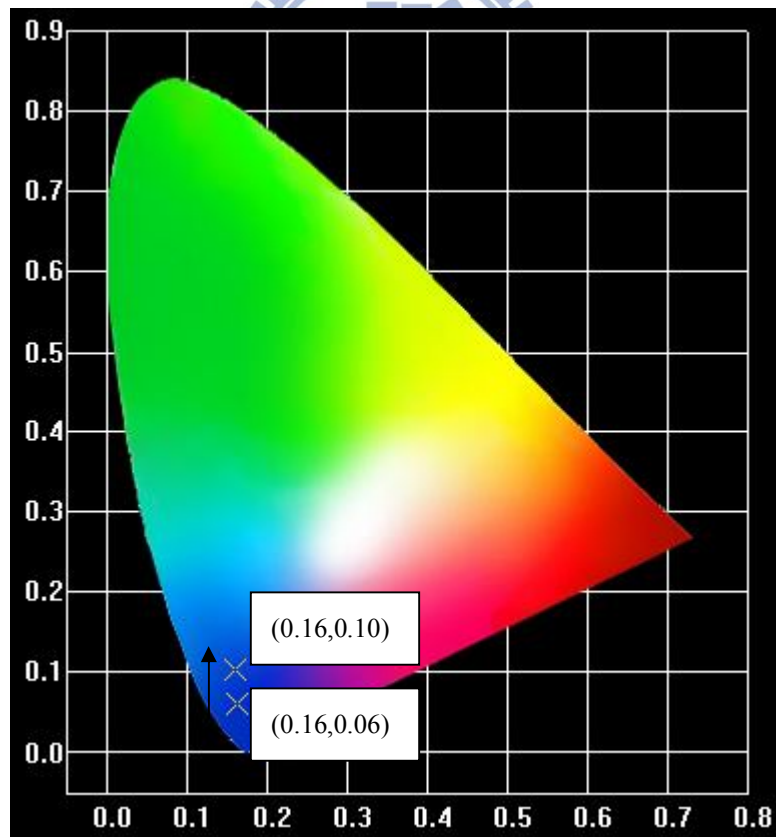


圖 3-36 $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 色度座標示意圖

3-6 BaLuAlZn₃O₇:Eu²⁺ 螢光體之研究

3-6-1 BaLuAlZn₃O₇:Eu²⁺ X 光繞射圖譜與微結構之分析

本主體用高溫固態法合成，以研鉢將反應物原料研磨均勻後，在還原氣氛下，以1400°C鍛燒八個小時，之後再以X光粉末繞射分析，如圖3-37，其主體結構並未受Eu²⁺摻雜的影響而改變，確認目標產物為BaLuAlZn₃O₇:Eu²⁺，此化合物由Mueller Buschbaum等人提出，並以單晶X光繞射解出結構^[29]，本研究將此化合物摻入Eu²⁺，於10%氫氣氛下燒結，並研究其發光特性。圖3-37為摻入Eu²⁺離子的

BaLuAlZn₃O₇ XRD圖譜比較。

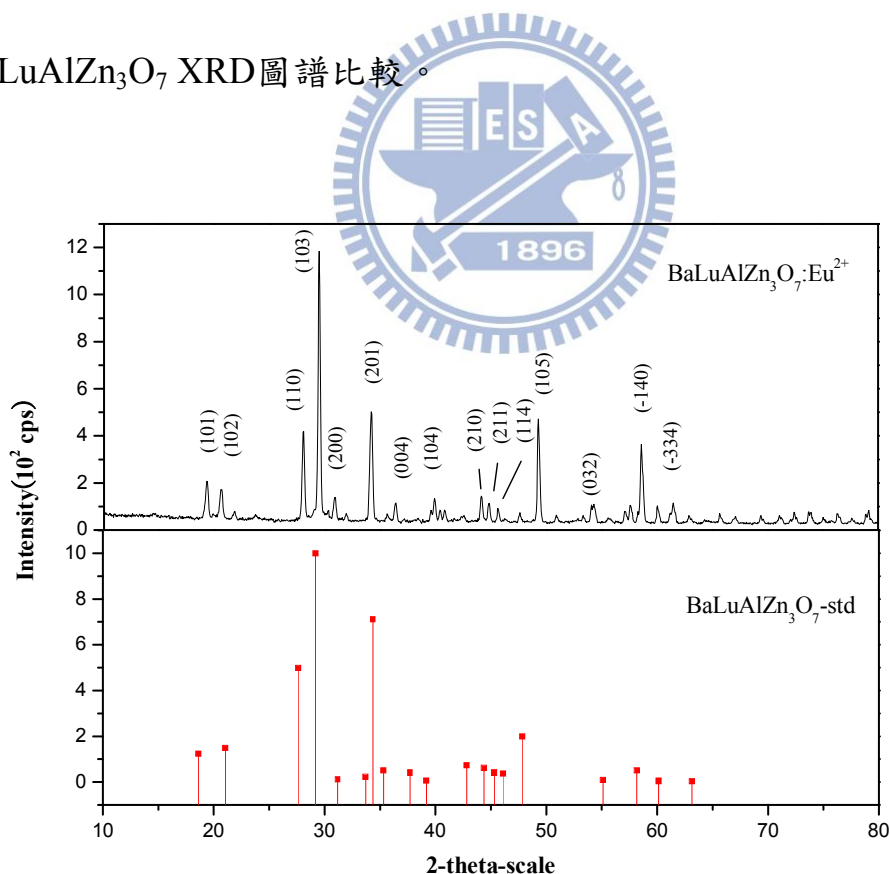


圖 3-37 BaLuAlZn₃O₇:Eu²⁺ XRD 圖譜

^[29] Mueller Buschbaum, H.;Rabbow, C. *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische* (1996) **51**, 343-347

圖3-38為BaLuAlZn₃O₇:Eu²⁺之SEM影像，在低倍率下可以看出其晶粒大小分佈不均，約介於1 μm 至100 μm之間，如圖3-38(a)所示，且形狀大多為小顆粒聚集，高倍率影像可以看出晶粒表面呈現棒狀堆疊，如圖3-38(b)所示。

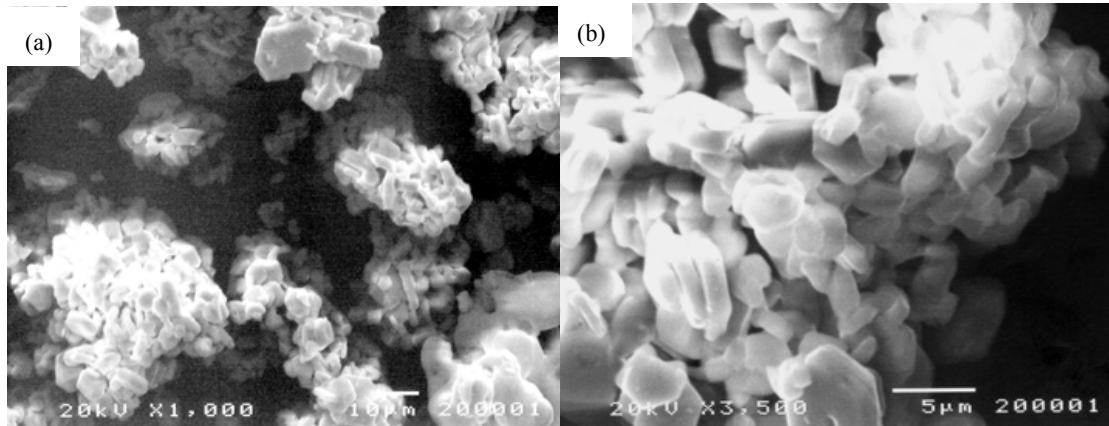


圖 3-38 BaLuAlZn₃O₇:Eu²⁺之SEM 影像



3-6-2 BaLuAlZn₃O₇ 晶體結構與發光光譜之解析

本研究利用固態法所合成的BaLuAlZn₃O₇，其晶系屬於Hexagonal，空間群為 $P6_3mc$ ，晶格常數 $a = 6.237(2) \text{ \AA}$ 、 $b = 6.237(2) \text{ \AA}$ 、 $c = 10.161(3) \text{ \AA}$ ，其單位晶格如圖3-39所示。

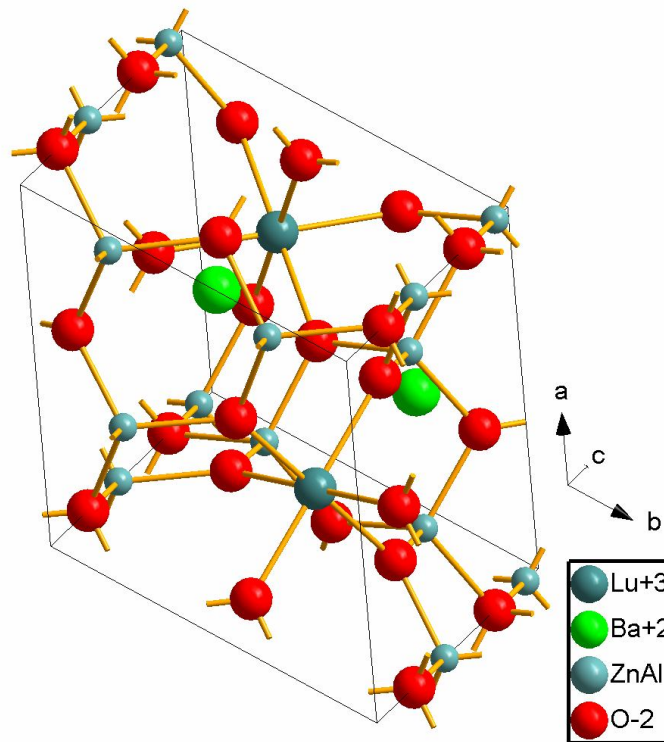


圖 3-39 BaLuAlZn₃O₇ 單位晶格結構示意圖

此結構中 Ba²⁺ 佔據一種十二面體的配位格位，Lu³⁺ 為一種八配位格位，Zn²⁺ 與 Al³⁺ 則共同佔據一種四配位格位。Lu³⁺、Zn²⁺ 及 Al³⁺ 的半徑均小於 Ba²⁺ 的半徑，而 Eu²⁺ 和 Ba²⁺ 的離子半徑相近且考量到電荷平衡，因此推測 Eu²⁺ 較可能進入 Ba²⁺ 格位。

圖3-40為BaLuAlZn₃O₇ : Eu²⁺的激發光譜，其最佳激發波長為350 nm，吸收能量後由4f⁷的基態躍遷到4f⁶5d¹的激發態，圖3-41放射光譜部分，最佳放光波長為500 nm，其源自Eu²⁺之4f⁶5d¹→4f⁷躍遷，此外波長 610 nm的附近之小波峰，可能源自未還原Eu³⁺放光，Eu³⁺的放光為線光譜，其對Eu²⁺的寬帶光譜影響不大，且本研究著重在Eu²⁺的研究所以不予討論，此螢光粉在Eu²⁺摻雜濃度為7%時有最佳放光強度。

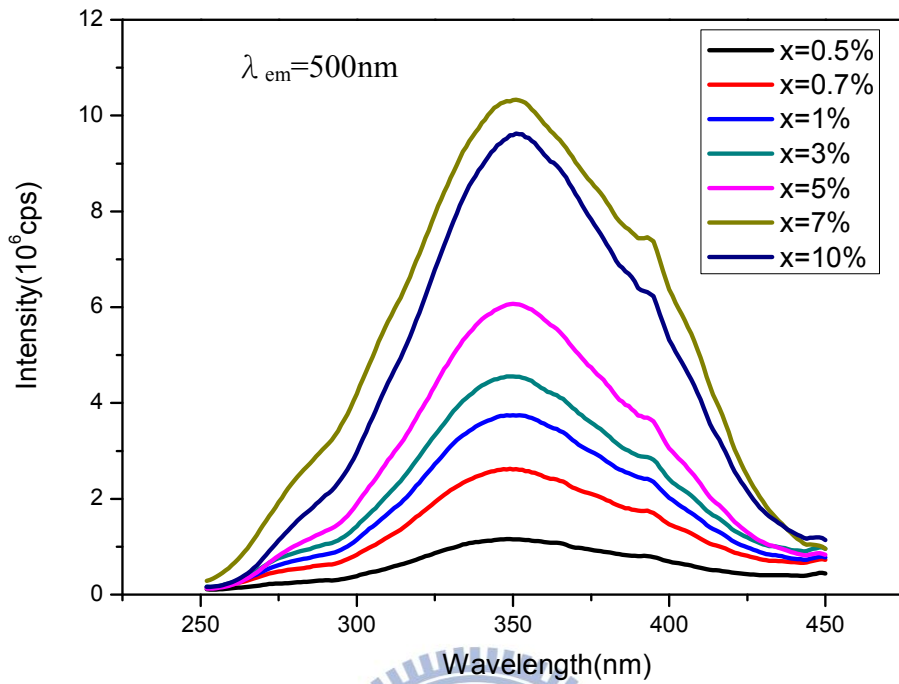


圖 3-40 不同濃度 Eu^{2+} 摻雜 $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 激發光譜之比較

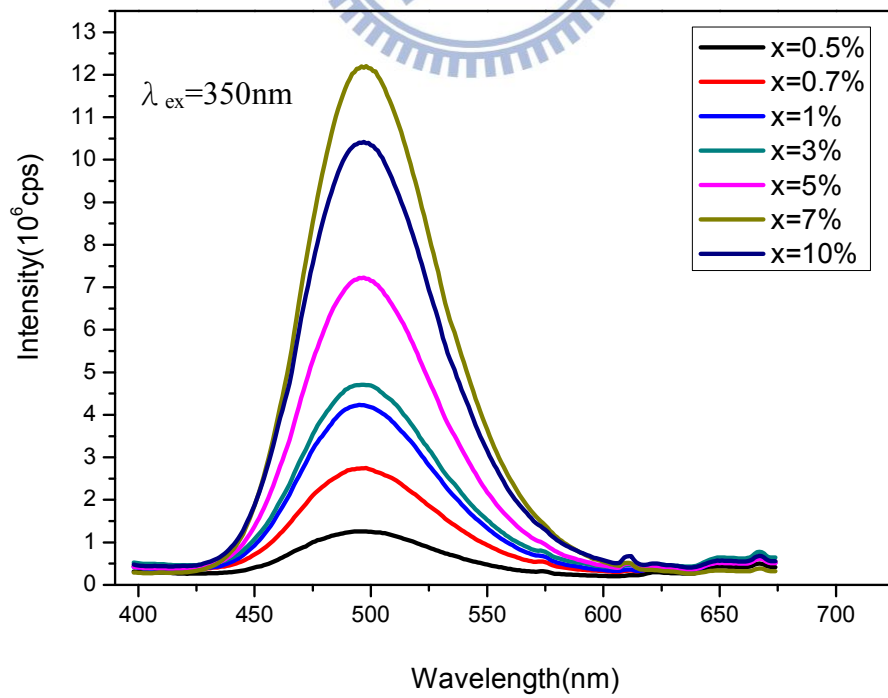


圖 3-41 不同濃度 Eu^{2+} 摻雜 $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 放射光譜之比較

在熱衰特性探討中，本研究量測 25~300°C 間 $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7:7\%\text{Eu}^{2+}$ 發光強度之變化，圖 3-42 顯示發光強度隨溫度增加而降低，因 Eu^{2+} 在空氣中氧化嚴重，在 300°C 時，強度約降至原來的 5%，圖 3-43 為 CIE 色度座標(0.17,0.41)，屬藍綠光放射。

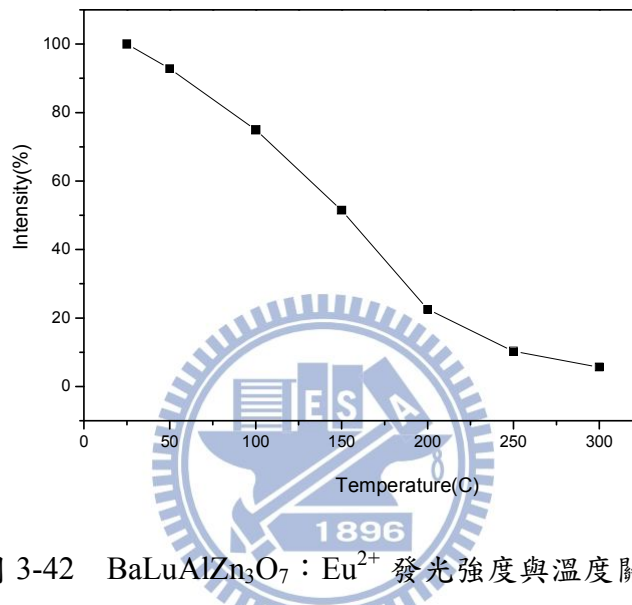


圖 3-42 $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 發光強度與溫度關係

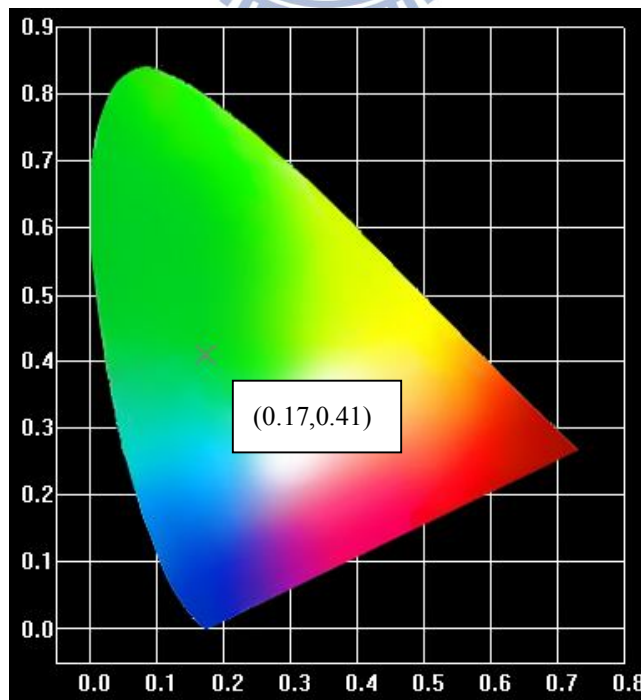


圖 3-43 $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 色度座標示意圖

3-7 SrLuAlZn₃O₇:Eu²⁺ 發光體之研究

3-7-1 SrLuAlZn₃O₇:Eu²⁺ X 光繞射圖譜與微結構之分析

本主體以高溫固態法合成，用研鉢將反應物原料研磨均勻後，在還原氣氛下，以1450°C鍛燒八個小時，之後再以X光粉末繞射分析，如圖3-44，其主體結構並未受Eu²⁺摻雜的影響而改變，確認目標產物為SrLuAlZn₃O₇:Eu²⁺，此化合物由Mueller Buschbaum等學者率先提出，並以單晶X光繞射解出結構^[29]，本研究將此化合物摻入Eu²⁺，於10%氫氣氛下燒結，並研究其發光特性。圖3-44為摻入Eu²⁺離子的SrLuAlZn₃O₇ XRD圖譜比較。

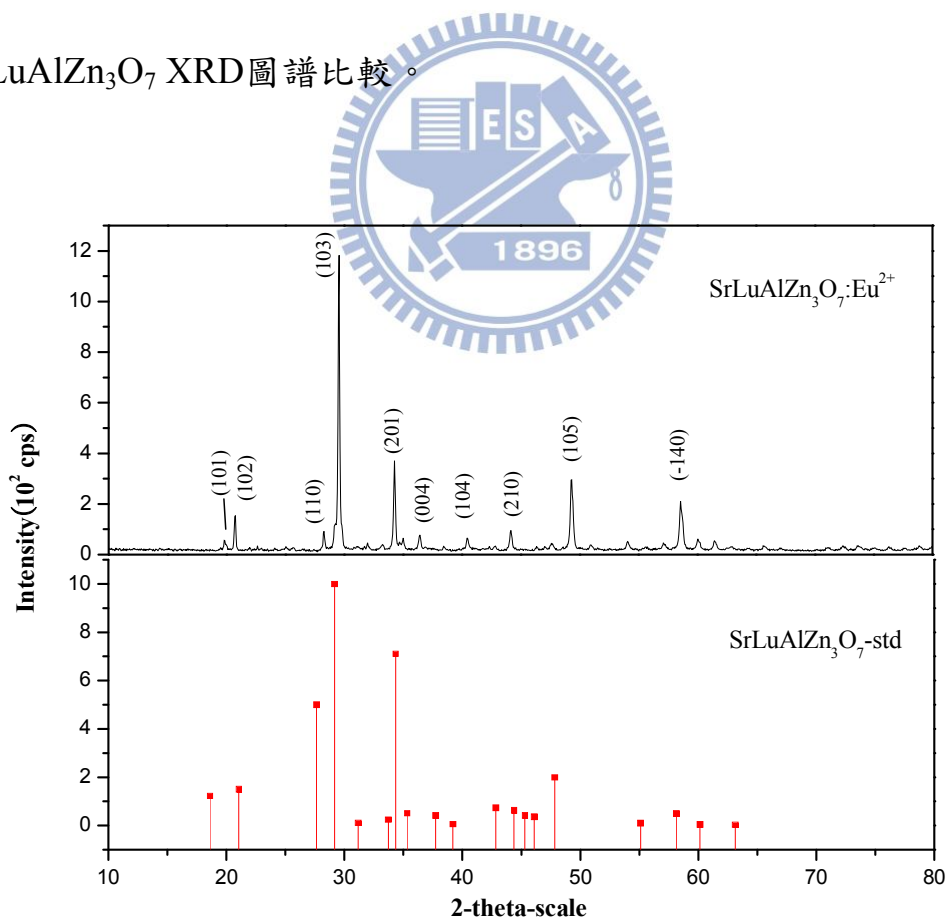


圖 3-44 SrLuAlZn₃O₇:Eu²⁺ XRD 圖譜

圖3-45為 $\text{SrLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 之SEM影像，在低倍率下可以看出其晶粒大小分佈不均，約介於 $1\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 之間，如圖3-45(a)所示，且形狀大多為小顆粒聚集，高倍率影像可以看出晶粒表面呈現許多小顆粒緊密堆疊，如圖3-45(b)所示。

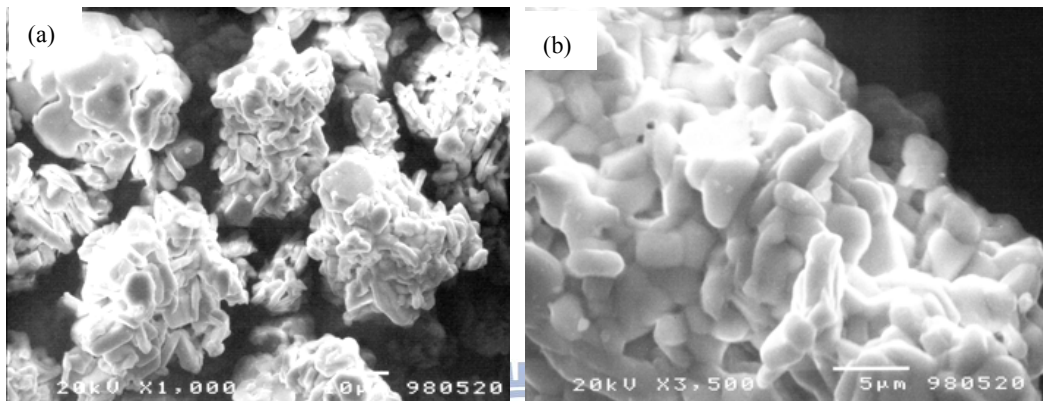


圖 3-45 $\text{SrLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 之 SEM 影像

3-7-2 $\text{SrLuAlZn}_3\text{O}_7$ 晶體結構與發光光譜之解析

本研究利用固態法所合成的 $\text{SrLuAlZn}_3\text{O}_7$ ，其晶系屬於Hexagonal，空間群為 $P6_3mc$ ，晶格常數 $a = 6.225(2)\ \text{\AA}$ 、 $b = 6.225(2)\ \text{\AA}$ 、 $c = 10.164(3)\ \text{\AA}$ ，其單位晶格如圖3-46所示。

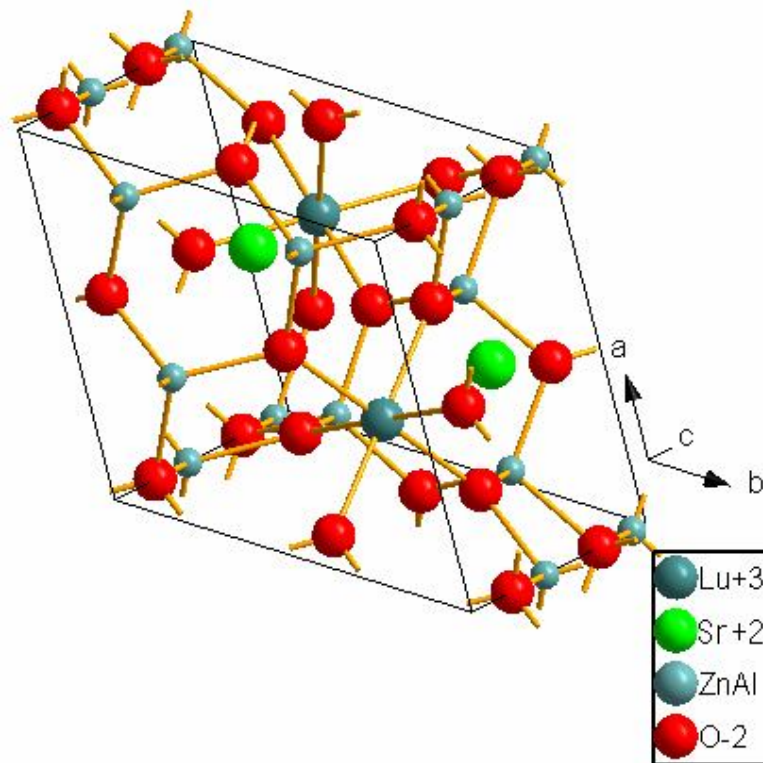


圖 3-46 SrLuAlZn₃O₇ 單位晶格結構示意圖

此結構中 Sr²⁺ 佔據一種十二面體的配位格位，Lu³⁺ 為一種八配位格位，Zn²⁺ 與 Al³⁺ 則共同佔據一種四配位格位。Lu³⁺、Zn²⁺ 及 Al³⁺ 的半徑均小於 Ba²⁺ 的半徑，而 Eu²⁺ 和 Sr²⁺ 的離子半徑相近且考量到電荷平衡，因此推測 Eu²⁺ 較可能進入 Sr²⁺ 格位。

圖3-47為SrLuAlZn₃O₇ : Eu²⁺ 的激發光譜，其最佳激發波長為396 nm，能量吸收後由4f⁷ 的基態躍遷到4f⁶5d¹ 的激發態，圖3-48放射光譜部分，最佳放光波長為522 nm，其源自Eu²⁺ 之4f⁶5d¹ → 4f⁷ 躍遷，此外波長 610 nm 的附近之小放射峰，可能源自未還原Eu³⁺ 放光，Eu³⁺ 的放光為線光譜，其對Eu²⁺ 的寬帶光譜影響不大，且本研究著重在Eu²⁺ 的研究所以不予討論，此主體在Eu²⁺ 摻雜濃度為3 % 時有最佳放光強度。

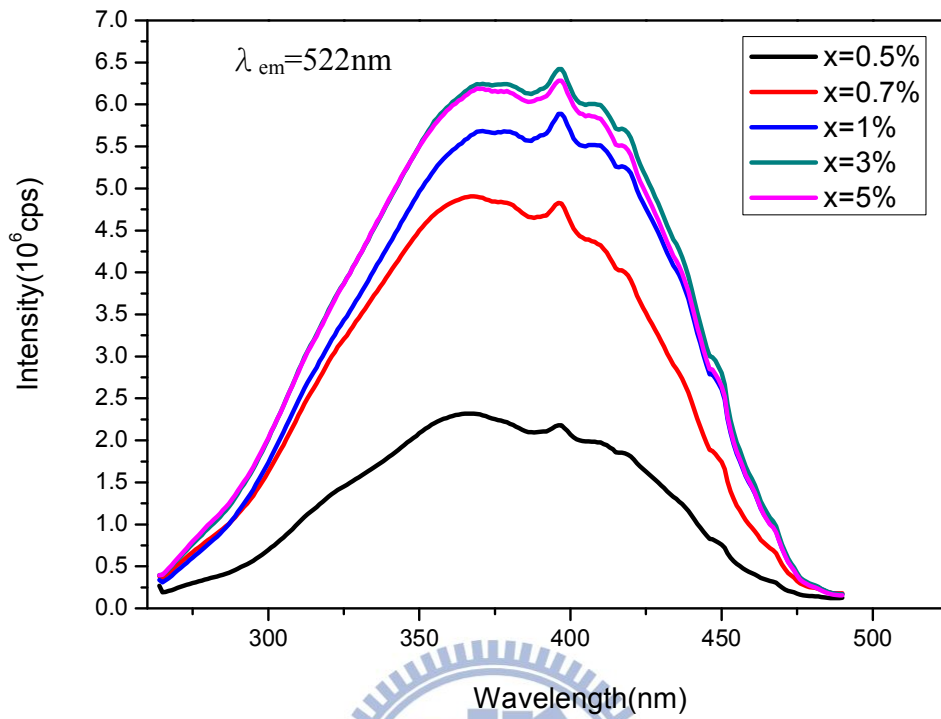


圖 3-47 不同濃度 Eu^{2+} 摻雜 $\text{SrLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 激發光譜之比較

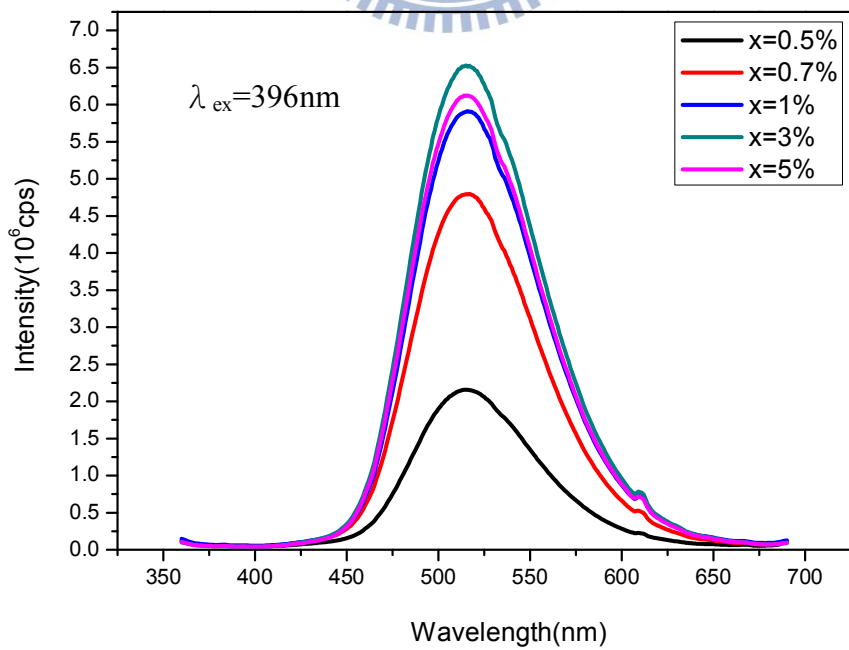


圖 3-48 不同濃度 Eu^{2+} 摻雜 $\text{SrLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 放射光譜之比較

在熱衰減特性探討中，本研究量測 25~300°C 範圍 SrLuAlZn₃O₇ : 3%Eu²⁺ 發光強度之變化，圖 3-49 顯示發光強度隨溫度增加而減少，因 Eu²⁺ 在空氣中容易氧化，在 300°C 時，強度約降至原來的 4%，圖 3-50 為其 CIE 色度座標(0.24,0.41)，屬綠光放射。

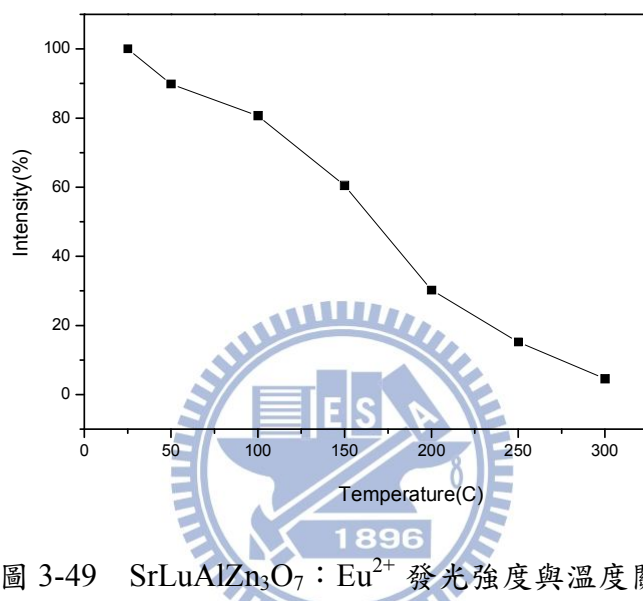


圖 3-49 SrLuAlZn₃O₇ : Eu²⁺ 發光強度與溫度關係

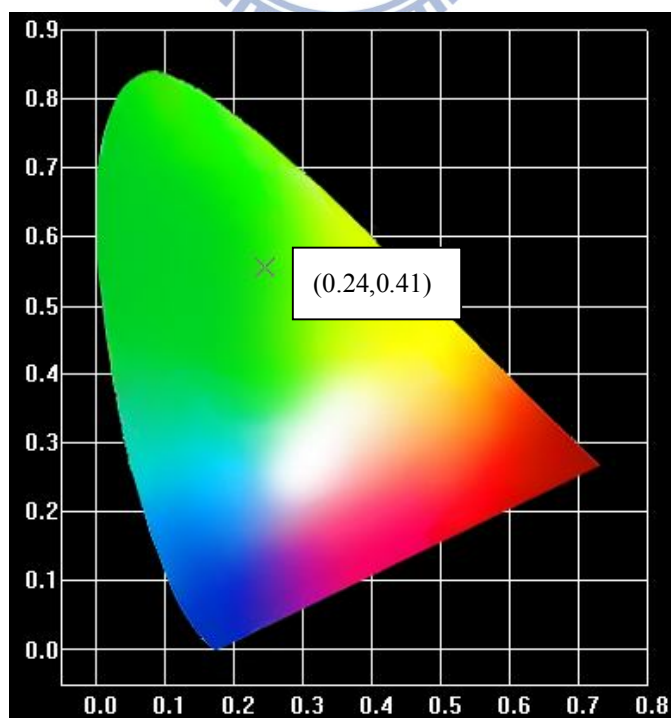


圖 3-50 SrLuAlZn₃O₇ : Eu²⁺ 色度座標示意圖

3-8 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 螢光體能量傳遞之研究

Mn^{2+} 在可見光區為 $d \rightarrow d$ 間的能階躍遷，發光學選擇律中屬於宇稱及自旋禁制 (Parity-forbidden & Spin-forbidden)，所測得光譜上的訊號微弱，因此可藉由敏化劑 (Ce^{3+}) 的共摻以提升 Mn^{2+} 的放光強度。如 3-3 節所述， $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體分別在波長 350 nm 處有寬帶激發，且放射波長 430 nm 的藍光，本研究所進行 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的共摻，旨在探討能量傳遞的機制。

本實驗以高溫固態法合成 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體，圖 3-51 顯示 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 的發光光譜與 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Mn}^{2+}$ 的激發光譜之間呈明顯的重疊，因此根據 1-3-8 節所述 Dexter 推論公式可初步判斷 Ce^{3+} 與 Mn^{2+} 存在有效共振型能量轉移。而圖 3-52 為 $(\text{Ca}_{1-y}\text{Mn}_y)_4\text{Y}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 在 350nm 激發下的發光光譜， y 則為 Mn^{2+} 摻雜濃度，隨著 Mn^{2+} 的濃度愈來愈高， Mn^{2+} 放光強度逐漸提升，反之 Ce^{3+} 的放光強度則持續地衰減，當 Mn^{2+} 摻雜的量至 10% 時， Mn^{2+} 本身已達到飽和濃度，因此 Ce^{3+} 傳遞至 Mn^{2+} 的能量也達到臨界值，導致 Mn^{2+} 的放光強度也隨著 Ce^{3+} 同時降低，由此可見，在此系統中 Ce^{3+} 扮演敏化劑的角色，而 Mn^{2+} 則是接受能量的活化劑。

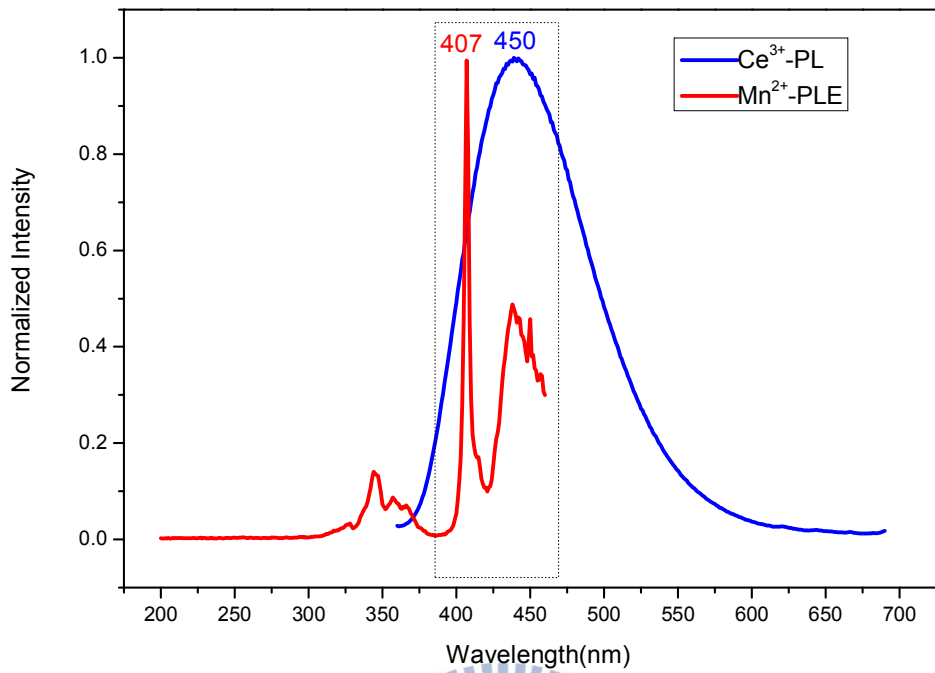


圖 3-51 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Mn}^{2+}$ 激發光譜與 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 發光光譜重疊示意圖

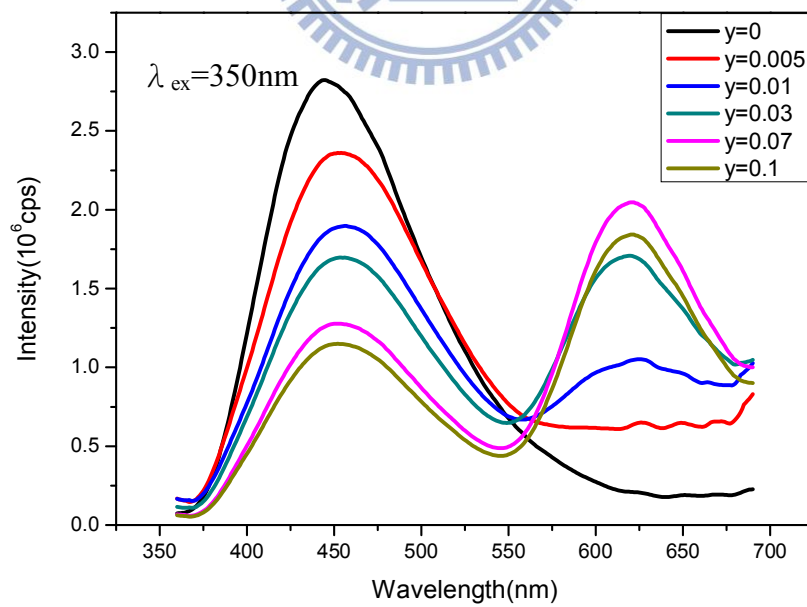


圖 3-52 不同濃度 Mn^{2+} 摻雜 $(\text{Ca}_{1-y}\text{Mn}_y)_4\text{Y}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 之發光光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm)

根據 Inokutty 和 Hirayama^[30]於 1965 年所提出的能量傳遞機率

(Energy transfer probability) 方程式如下：

$$P_{SA} = \frac{1}{\tau_s} \left(\frac{I_{so}}{I_s} - 1 \right) \quad (3-1)$$

其中 I_{so} 與 I_s 分別為敏化劑(Ce^{3+})分別在無與有共摻活化劑 (Mn^{2+}) 的情況下之螢光強度， τ_s 則為敏化劑在有共摻活化劑時之衰減期。此外，能量傳遞效率 (Energy transfer efficiency, η_T) 的推論，可藉由下列方程式所示：

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_s}{\tau_{so}} \quad (3-2)$$

其中 τ_{so} 與 τ_s 分別為敏化劑 (Ce^{3+}) 在無與有共摻活化劑 (Mn^{2+}) 的情況下之衰減期，而 (τ_s / τ_{so}) 衰減期的比值，可用相對應的螢光強度 (I_s / I_{so}) 來代換，如下列方程式所示：

$$\eta_T = 1 - \frac{I_s}{I_{so}} \quad (3-3)$$

由圖 3-53 之計算結果顯示 $(\text{Ca}_{1-y}\text{Mn}_y)_4\text{Y}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 隨著 Mn^{2+} 濃度遞增，其能量傳遞效率也隨之增加，兩者呈現正相關。

^[30] M. Inokutty, F. Hirayama, *J. Chem. Phys.* 43, 1978(1965)

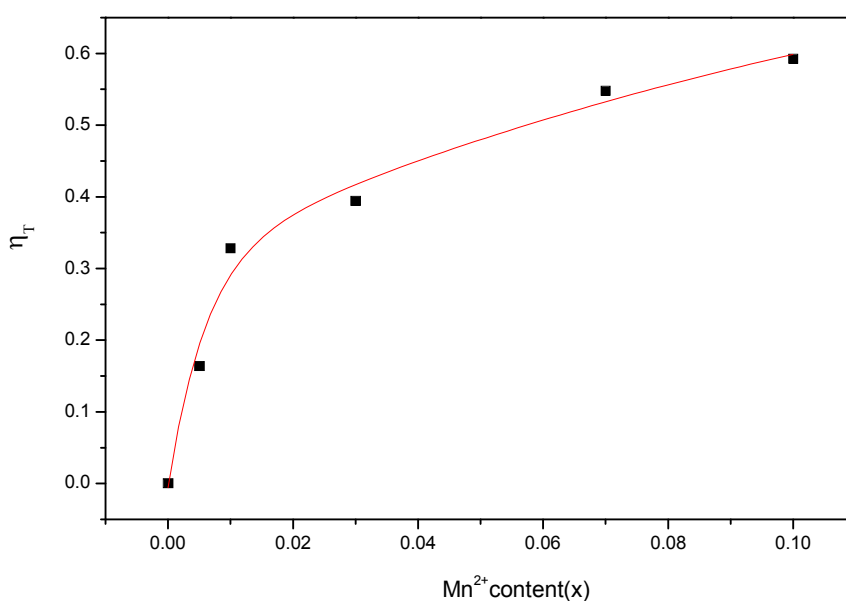


圖 3-53 $(\text{Ca}_{1-y}\text{Mn}_y)_4\text{Y}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 能量傳遞效率 η_T 與 Mn^{2+} 濃度之關係

接下來深入探討 Ce^{3+} 與 Mn^{2+} 之間的能量傳遞過程，首先藉由敏化劑與活化劑的有效作用距離來判斷能量轉移的機制。根據 Blasse^[31] 的推論，能量傳遞臨界距離 (Critical radii, R_c) 可以下列方程式表示：

$$R_c \cong 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3} \quad (3-4)$$

其中 V 為單位晶格的體積； N 為單位晶格中的陽離子數目； x_c 為 Mn^{2+} 的臨界濃度，而臨界濃度定義為 Ce^{3+} 的放光強度衰減至單獨摻雜 Ce^{3+} 之強度的一半時，此時的濃度即為臨界濃度。就 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 而言， $V=446.93\text{\AA}$ ， $N=2$ ^[26]，臨界濃度則為 0.0521，依上式計算結果得到 R_c 值為 20.16\AA 。因交換作用 (Exchange interaction) 需要敏化劑與活

^[31] Blasse, G., *Philips Res. Repts* 24, 131, (1969)

化劑之間存在有效的波函數重疊，故理論上兩者的作用距離不能大於 5\AA ^[32]。在本研究中，可由 Ce^{3+} 與 Mn^{2+} 的臨界距離為 20.16\AA 的結果，來判斷此能量轉移機制通過電多偶極交互作用的機率會比交換作用高很多，因此先排除了交換作用機制的可能性，其後再利用活化劑濃度與螢光強度比值的關係，決定本研究之主導機制符合何種類型的電多偶極交互作用，詳細結果如以下所述。

在敏化劑與活化劑的離子對中，兩者的距離（ R ）與活化劑的濃度（ C ）如下列關係式：

$$C \propto \frac{3}{4\pi R^3} \quad (3-5)$$

一般來說，多電極交互作用的能量轉移機率可由下列方程式表示：

$$P_{SA} \propto \frac{1}{\tau_s} \left(\frac{R_c}{R} \right)^\alpha \quad (3-6)$$

由(3-5)式可得知敏化劑與活化劑的距離（ R ）之倒數正比於活化劑濃度（ C ）的三分之一方，將其代入(3-1)與(3-6)式，並結合 Dexter 學者對於電多極交互作用（Electric multipole interaction）的探討，可推導出下列關係式^[33]：

$$\frac{I_{so}}{I_s} \propto C^{\alpha/3} \quad (3-7)$$

^[32] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21, 838(1953)

^[33] D. L. Dexter, J. A. Schulman, *J. Chem. Phys.* 22, 1063(1954)

C 為 Mn^{2+} 的濃度，當 $\alpha=6、8$ 時，分別代表偶極-偶極、偶極-四極的交互作用。由圖 3-54 之 (I_{so}/I_s) 與 $C^{\alpha/3}$ 的關係圖顯示當 $\alpha=8$ 時，呈現的圖形最接近線性關係，而 $\alpha=6$ 時則否，因此可推論在 $(\text{Ca}_{1-y}\text{Mn}_y)_4\text{Y}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 系統中， Ce^{3+} 傳遞 Mn^{2+} 的能量轉移機制主要為偶極-四極的交互作用 (Dipole-quadrupole interaction) 所主導。

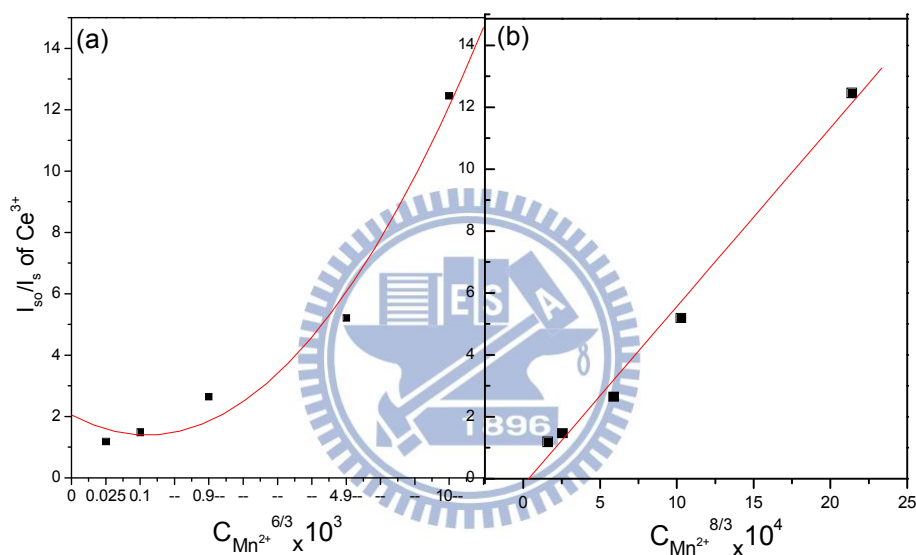


圖 3-54 $(\text{Ca}_{1-y}\text{Mn}_y)_4\text{Y}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 的 I_{so}/I_s 與 (a) $C^{6/3}$ (b) $C^{8/3}$ 之關係

此 $(\text{Ca}_{1-y}\text{Mn}_y)_4\text{Y}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 系列螢光體在 CIE 色度座標圖中偏移路徑為 $(0.18,0.18) \rightarrow (0.23,0.22) \rightarrow (0.28,0.25) \rightarrow (0.33,0.27) \rightarrow (0.52,0.36) \rightarrow (0.55,0.37)$ ，由藍光逐漸偏移至橘紅光，如圖 3-55 所示。

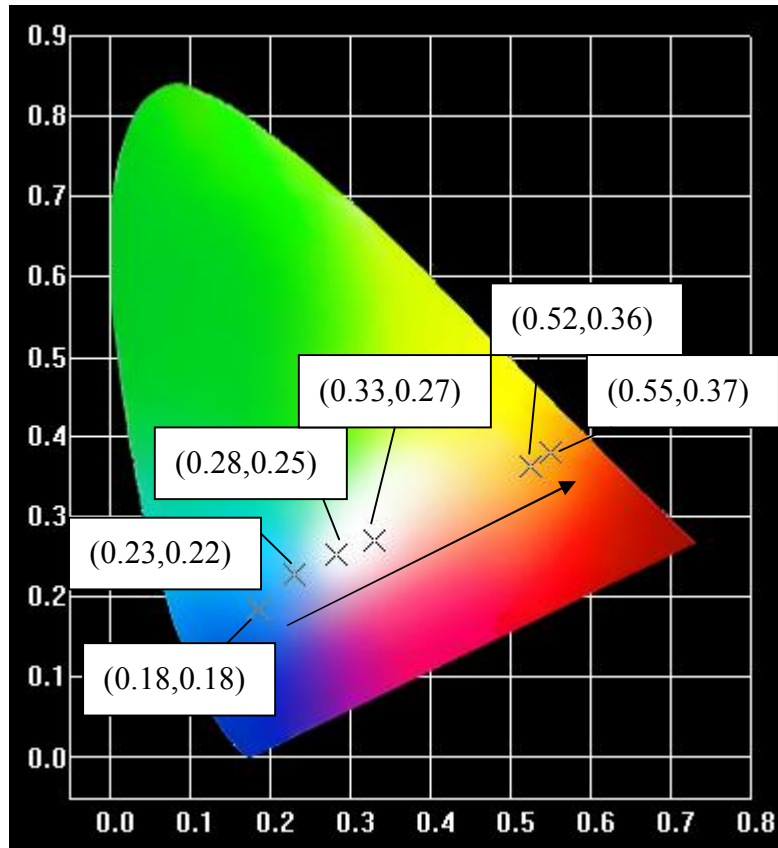


圖 3-55 不同 Mn^{2+} 濃度摻雜 $(Ca_{1-y}Mn_y)_4Y_{0.95}Ce_{0.05}(BO_3)_3O$ 色座標值之比較 ($\lambda_{ex}=350\text{ nm}$)

3-9 螢光體衰減期之研究

3-9-1 $\text{Ca}_4\text{M}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) 之衰減期與瞬態光譜之解析

圖 3-56 為在 350 nm 波長激發下， $\text{Ca}_4\text{M}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) 的衰減期之比較。其中 I 為發光強度， A_1 為常數， t 為時間，而 τ 為衰減期。其中主體 $\text{Ca}_4\text{M}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$)，所對應的衰減期分別為 65.848 ns，49.285 ns，53.808 ns。結論顯示 Ce^{3+} 可取代 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 與 Lu^{3+} 的格位，與先前推測 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Lu^{3+} 離子半徑與 Ce^{3+} 離子半徑相近彼此符合。

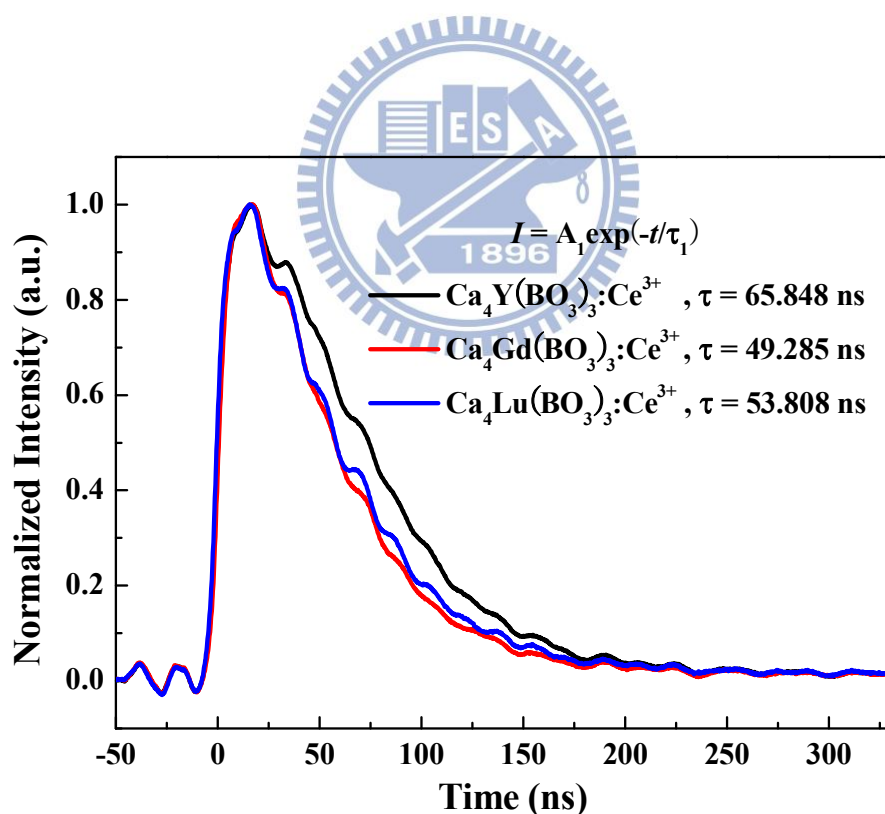


圖 3-56 $\text{Ca}_4\text{M}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) 衰減期之比較 ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)

3-9-2 MLuAlZn₃O₇:Eu²⁺ (M=Ba,Sr)之衰減期與瞬態光譜之解析

圖 3-57 為在 350 nm 波長激發下，BaLuAlZn₃O₇:Eu²⁺的衰減期。其中 I 為發光強度， A_1 為常數， t 為時間，而 τ 為衰減期，衰減曲線可以一階指數函數加以擬合，圖中顯示有兩個衰減期 τ_1 與 τ_2 ，分別為 45.108 ns 與 364.83 ns。根據前述之晶體結構顯示，Ba²⁺ 與 Lu³⁺ 分別為十二配位與八配位，因此可推測 Eu²⁺ 除可能取代 Ba²⁺ 的格位之外，有少部分進到 Lu³⁺ 之格位，導致量測結果會有兩個衰減期。

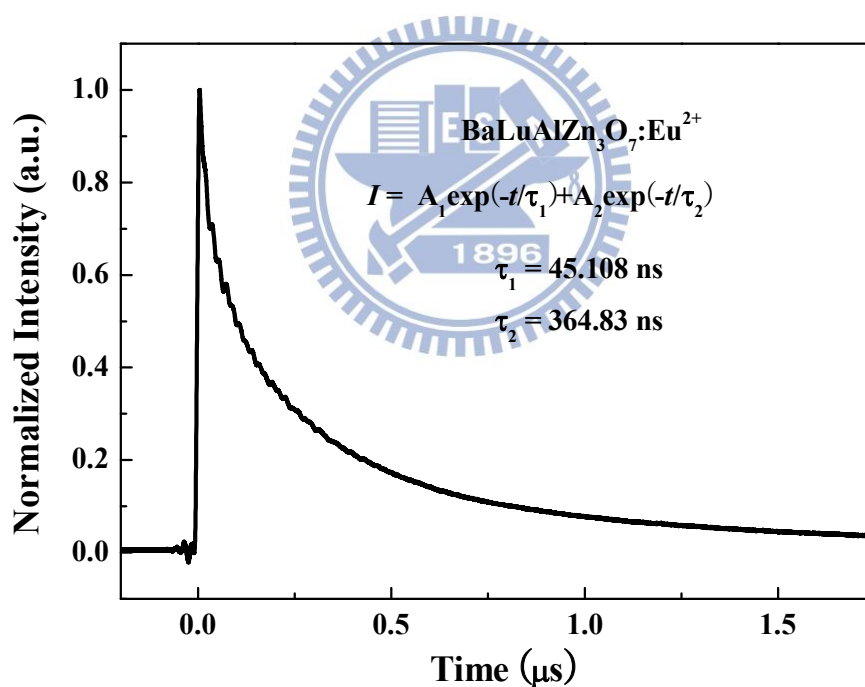


圖 3-57 BaLuAlZn₃O₇:Eu²⁺之衰減期($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)

圖 3-58 為在 350 nm 波長激發下， $\text{SrLuAlZn}_3\text{O}_7:x\%\text{Eu}^{2+}$ ($x = 1, 3, 5, 7$) 的衰減期。其中 I 為發光強度， A_1 為常數， t 為時間，而 τ 為衰減時間，可以一階指數函數加以擬合，當 Eu^{2+} 摻雜濃度分別為 1%、3%、5%、7% 時，所對應之衰減期分別為 687.9 ns、660.83 ns、604.93 ns 與 529.62 ns。結論指出 Eu^{2+} 可取代 Sr^{2+} 的格位，與先前推測 Sr^{2+} 離子半徑與 Eu^{2+} 離子半徑相近所符合。

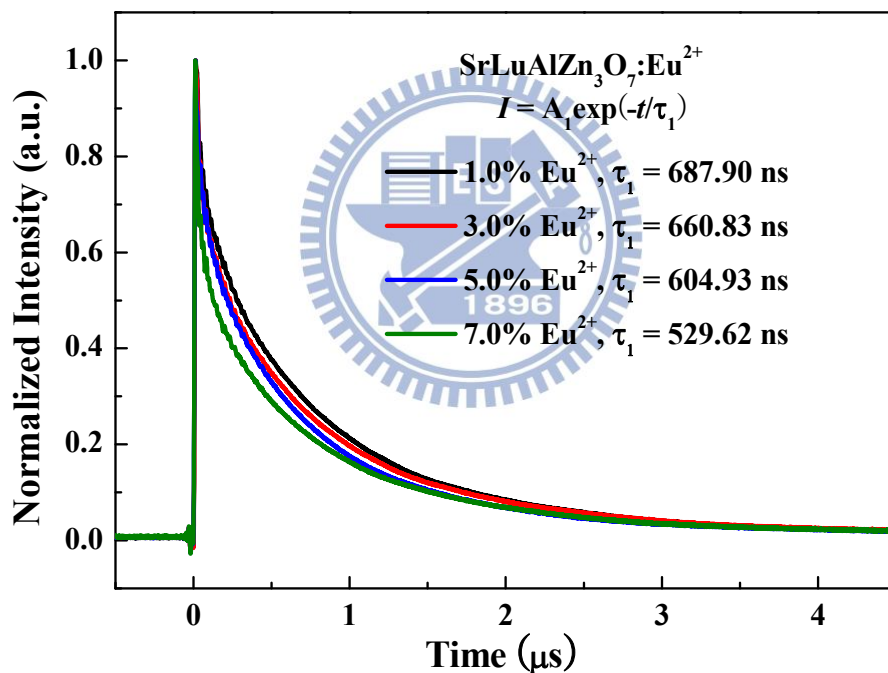


圖 3-58 $\text{SrLuAlZn}_3\text{O}_7:x\%\text{Eu}^{2+}$ ($x = 1, 3, 5, 7$) 衰減期之比較 ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)

第四章 結論

本研究利用固態法分別成功製備多系列 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 單摻或 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共摻雜螢光體，上述螢光體之發光特性整理歸納於表 6 中。

表 6 本研究所製備螢光體發光特性之比較

| 螢光體 | 色光 | 最佳激發波長 (nm) | 最佳放射波長 (nm) | 最適摻雜濃度 (%) | 量子效率 (%) |
|---|-------|----------------|----------------|---------------|-------------|
| $\text{CaY}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ | 藍光 | 360 | 452 | 1.0 | 41.6 |
| $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ | 藍光 | 345 | 453 | 3.0 | 52.3 |
| $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ | 藍光 | 345 | 430 | 5.0 | 46.8 |
| $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ | 藍光 | 350 | 440 | 5.0 | 32.7 |
| $\text{Ca}_4\text{Lu}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ | 藍光 | 350 | 425 | 0.5 | 60.2 |
| $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ | 藍綠光 | 350 | 500 | 7.0 | 78.1 |
| $\text{SrLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ | 綠光 | 397 | 522 | 3.0 | 74.2 |
| $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ | 藍~橘紅光 | 345 | 625 | 7.0 | 25.1 |

$\text{CaY}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{Ca}_4\text{M}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ (M=Y, Gd, Lu) 三系列硼酸鹽螢光體中，其共同激發光譜主要由電荷遷移帶 (C.T.B.) 及 Ce^{3+} 離子 $4f^1 \rightarrow 5d^1$ 電子躍遷的吸收峰所構成，三者之間並無太大變化，放射光譜主要為 Ce^{3+} 離子 $5d^1 \rightarrow 4f^1$ 寬帶藍光放射 (425~453 nm)，在 25~300°C 範圍所量測的熱消光數據顯示放射光譜強度隨溫度升高而降低，300°C 時硼酸鹽螢光體發光強度約為室溫之一半。

$\text{MLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ (M = Sr, Ba) 鋅酸鹽螢光體中的寬帶吸收與放光源自於 Eu^{2+} 的 $4f-5d$ 躍遷，本系列螢光體之激發波長分布在 300~420

nm，綠光放射波長在 500~520 nm，若能在輝度加以改善，則頗有取代市場上 LED 綠光螢光粉，上述鋅酸鹽化學組成大多未被專利或文獻所揭露，故具新穎性。至於 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 能量傳遞之探討，原本擬使用發橘紅光的 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 搭配藍光 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 以及綠光 $\text{SrLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 進行白光 LED 封裝實驗，但由於 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 量子效率太低，無法順利搭配出白光。

因此在白光 LED 封裝工作中，本研究將採用紅光 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 氮化物商品，搭配藍光 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 與綠光 $\text{SrLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ，以適當比例混合，並封裝於 400 nm 近紫外 LED 晶片上，未封入螢光粉前，以電流 170 mA、電壓 9V 驅動 LED 發出藍紫光如圖 4-1 所示。接著封入本研究螢光粉之後再驅動可獲得一白光與一黃白光，白光色座標為(0.29,0.31)，色溫 6600K，為冷色系白光，如圖 4-2 所示；黃光色座標為(0.41,0.39)，色溫 3500K，為暖色系黃光，如圖 4-3 所示。雖然 $\text{Ca}_4\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{SrLuAlZn}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 發光強度與量子效率皆不高，但其激發波長具有應用於 UVLED 的優勢，若未來能將配方最佳化，則發光效率可望再提升。

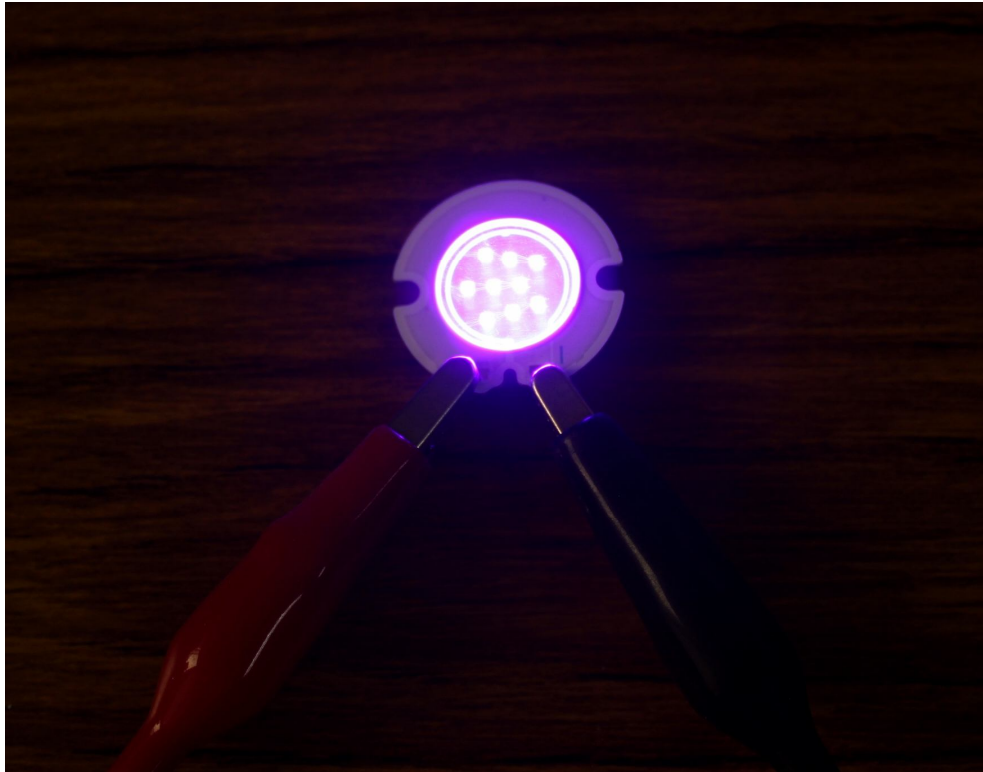


圖 4-1 未封入本研究螢光粉紫外光 LED 元件驅動時影像



圖 4-2 封入本研究螢光粉白光 LED 元件通電驅動所產生的冷白光

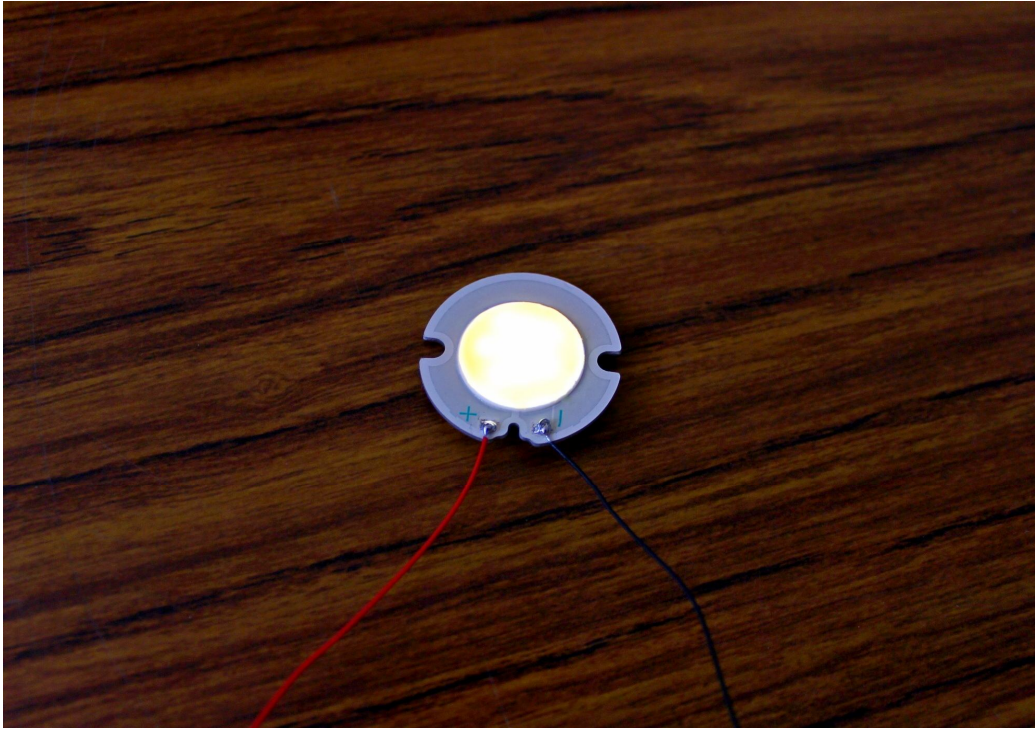


圖 4-3 封入本研究螢光粉之另一白光 LED 元件驅動時所產生的暖白光

