

# 稀土氟化物螢光體量子剪裁與發光特性之研究

學生：曾馨怡

指導教授：陳登銘博士

國立交通大學應用化學研究所

## 摘要

本研究利用量子剪裁效應的原理，設計  $\text{BaGdF}_5:\text{R}^{3+}$  及  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{R}^{3+}$  ( $\text{R}=\text{Eu}, \text{Er}, \text{Tb}$ ) 兩系列氟化物螢光體，並利用  $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  及  $\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$  稀土離子組合之下轉換機制，成功地開發可見光量子效率大於100%的真空紫外螢光材料。在含  $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$  組合的  $\text{BaGdF}_5:\text{Eu}$  與  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{Eu}$  中，藉由交叉鬆弛及直接能量轉移兩步驟的能量轉移，分別可得到最高可見光區整體量子效率值137%及144%；而在含  $\text{Gd}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  組合的螢光體中，僅在  $\text{BaGdF}_5:\text{Er}^{3+}$  中觀察到量子剪裁的現象，其最高可見光區整體量子效率為115%，在此氟化物中  $\text{Er}^{3+}$  為主要的量子剪裁離子，利用交叉鬆弛所產生額外的光子放射，達到量子效率提升的目的。

又在含  $\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$  組合的  $\text{BaGdF}_5:\text{Tb}$  與  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{Tb}$  中，其量子剪裁及光子放射均發生在  $\text{Tb}^{3+}$  離子上，當  $\text{Tb}^{3+}$  離子受激發而躍升至  $4f^75d$  態時，可藉交叉鬆弛能量轉移激發並提升另一鄰近  $\text{Tb}^{3+}$  離子，使其

放射出一可見光光子，而本身則緩解至 $4f^8$ 激發態，隨後放射出第二個光子，故其可見光區整體量子效率超過100%。在波長215 nm與187 nm激發下， $\text{BaGdF}_5:\text{Tb}^{3+}$ (15%)之最高可見光區整體量子效率可分別達168%及180%；而在波長212 nm與186 nm激發下， $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{Tb}^{3+}$ (9%)之最高可見光區整體量子效率則為154%及129%。



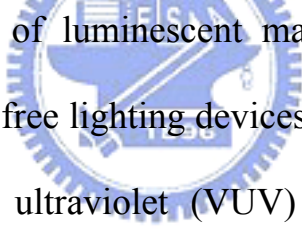
# A Study on the Quantum-Cutting and Photoluminescence of Alkaline-Earth Gadolinium Fluorides

Student : Hsin-Yi Tzeng

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

Institute of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

## Abstract



The advancement of luminescent materials for plasma display panel (PDP) and mercury-free lighting devices is highly dependent on the development of vacuum ultraviolet (VUV) excited phosphors. The research is attempted to investigate the VUV luminescence spectroscopy, visible quantum cutting and design of phosphors based on the energy levels for lanthanide ions in the VUV range.

The occurrence of visible quantum cutting (QC) via downconversion has been observed and investigated in two series of newly discovered  $R^{3+}$  ( $R = \text{Eu, Tb, Er}$ )-doped gadolinium fluorides of  $\text{Ca}_{22}(\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{F}_{53}$  and  $\text{Ba}(\text{Gd}_{1-y}\text{R}_y)\text{F}_5$  synthesized by sealed-tube solid-state reactions at  $1,000^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{C}$ , respectively. In the QC

process, one UV photon absorbed by quantum cutter  $Gd^{3+}$  was found to split into more than one visible photon emitted via a two-step energy transfer (cross-relaxation and direct energy transfer) from the  $Gd^{3+} {}^6G_J$  level to  $Eu^{3+}$  ions and results in increasing quantum efficiency. Our results indicate that a visible quantum efficiency of 144% ( $\lambda_{ex} = 195$  nm) and 137% ( $\lambda_{ex} = 195$  nm) has been achieved in  $Ca_{22}Gd_3F_{53}:Eu^{3+}$  (7%) and  $BaGdF_5:Eu^{3+}$  (7%), respectively.

On the other hand,  $Tb^{3+}$  acts as a quantum cutter in the green-emitting  $Ca_{22}(Gd_{1-x}Tb_x)_3F_{53}$  and  $Ba(Gd_{1-y}Tb_y)F_5$  with  $Gd^{3+}-Tb^{3+}$  QC couple. Upon VUV excitation in the  $Tb^{3+} 4f^75d$  levels, energy can be transferred to another  $Tb^{3+}$  by cross relaxation and only feeds the  ${}^5D_4$  level, which makes only the relative intensity of  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  emission increase. The calculated visible quantum efficiency has been found to be 168% ( $\lambda_{ex} = 215$  nm) and 180% ( $\lambda_{ex} = 187$  nm) for  $BaGdF_5:Eu^{3+}$  (15%) and 154% ( $\lambda_{ex} = 212$  nm) and 129% ( $\lambda_{ex} = 186$  nm) for  $Ca_{22}Gd_3F_{53}:Eu^{3+}$  (9%), respectively.

Finally, in the  $Er^{3+}$ -activated  $Ca_{22}Gd_3F_{53}$  and  $BaGdF_5$  phosphors, only  $BaGdF_5:Er^{3+}$ , but not  $Ca_{22}Gd_3F_{53}:Er^{3+}$ , was found to exhibit apparent QC giving a visible quantum efficiency of 115% observed in  $BaGdF_5:Eu^{3+}$  (9%). The occurrence of the cross relaxation causes the population of  $Er^{3+} {}^4S_{3/2}$  state and it subsequently emits an extra photon.

## 誌謝

時間飛快的流逝，研究所的生涯轉眼又將過去，即將邁向一個新的里程，回首過往，生活上的點點滴滴及實驗上的研究探索都感謝有大家的陪伴及指導。首先，最感謝的人就是我的指導教授 陳登銘老師，感謝他對我的細心指導及實驗上的建議，讓我可以順利完成這份論文。此外，感謝鄭炳銘老師在實驗裝置及條件上所提供的意見與指導，同時也感謝抽空給予論文指導的刁維光老師及李積琛老師。

另外，還要感謝許多的人，豪邁大方的弘偉學長、體貼細心的曉雯學姐、什麼都會的德茹姐、好姊妹霹靂貓哥、風流不花心的政玄學長、神出鬼沒的彥吉學長還有已經畢業的康權和盈志學長，無論是實驗上的問題或生活上的瑣事都常麻煩大家，感謝大家的不厭其煩真心相挺。

感謝我的好同學婉甄、靜萍還有怡今，在這兩年中一路相扶持，希望大家此後一切順心，繼續唸書或者踏入職場都能很順利，一展所長。而實驗室的學弟妹繪茹、佩君、佳蓁以及巨澤，感謝你們平日的陪伴，讓我的生活不無聊，也祝福你們實驗順利。

鈺婷、靜宜和芳卿也謝謝你們，無論是陪我解悶或教我封管等等，都承蒙大家照顧了！還有同輻的陳宏凱學長、盧曉琪學姊以及小獏，感謝你們的配合，讓我的實驗可以順利完成，感激萬分。

最後，感謝我的家人，謝謝你們的支持與陪伴，讓我無後顧之憂，  
可以專心我的學業。

總之，謝謝大家！



# 總目錄

	頁次
中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	iii
誌謝 .....	v
總目錄 .....	vii
表目錄 .....	x
圖目錄 .....	xi
第一章 緒論 .....	1
1-1 研究動機 .....	1
1-2 背景簡介 .....	2
1-2-1 稀土離子能譜 .....	2
1-2-2 量子剪裁效應 .....	5
1-2-2-1 文獻回顧 .....	5
1-2-2-2 量子剪裁系統 .....	8
1-2-2-3 量子剪裁螢光材料的設計 .....	13
1-2-2-4 量子剪裁效率的計算 .....	15
1-2-3 同步輻射光源 .....	17
第二章 實驗方法 .....	19

2-1 實驗藥品 .....	19
2-2 儀器設備 .....	20
2-3 實驗步驟與流程 .....	21
2-3-1 BaGdF <sub>5</sub> :R <sup>3+</sup> (R=Eu, Er, Tb) 螢光體之合成 .....	22
2-3-2 Ca <sub>22</sub> Gd <sub>3</sub> F <sub>53</sub> :R <sup>3+</sup> (R=Eu, Er, Tb) 螢光體之合成 .....	23
第三章 結果與討論 .....	24
3-1 BaGdF <sub>5</sub> :R <sup>3+</sup> (R=Eu, Er, Tb) 螢光體 .....	24
3-1-1 BaGdF <sub>5</sub> 之晶體結構與合成探討 .....	24
3-1-2 BaGdF <sub>5</sub> :Eu <sup>3+</sup> 發光特性之研究 .....	25
3-1-2-1 Gd <sup>3+</sup> -Eu <sup>3+</sup> 組合量子剪裁機制之研究 .....	25
3-1-2-2 BaGdF <sub>5</sub> :Eu <sup>3+</sup> 放射光譜之研究 .....	27
3-1-2-3 BaGdF <sub>5</sub> :Eu <sup>3+</sup> 激發光譜之研究 .....	29
3-1-2-4 Eu <sup>3+</sup> 摻雜濃度對量子剪裁效率之影響 .....	30
3-1-3 BaGdF <sub>5</sub> :Er <sup>3+</sup> 發光特性之研究 .....	32
3-1-3-1 Gd <sup>3+</sup> -Er <sup>3+</sup> 組合量子剪裁機制之研究 .....	32
3-1-3-2 BaGdF <sub>5</sub> :Er <sup>3+</sup> 放射光譜之研究 .....	35
3-1-3-3 BaGdF <sub>5</sub> :Er <sup>3+</sup> 激發光譜之研究 .....	37
3-1-3-4 Er <sup>3+</sup> 摻雜濃度對量子剪裁效率之影響 .....	38
3-1-4 BaGdF <sub>5</sub> :Tb <sup>3+</sup> 發光特性之研究 .....	39



3-1-4-1 $Gd^{3+}$ - $Tb^{3+}$ 組合量子剪裁機制之研究 .....	39
3-1-4-2 $BaGdF_5:Tb^{3+}$ 放射光譜之研究 .....	39
3-1-4-3 $BaGdF_5:Tb^{3+}$ 激發光譜之研究 .....	41
3-1-4-4 $Tb^{3+}$ 摻雜濃度對量子剪裁效率之影響 .....	42
3-2 $Ca_{22}Gd_3F_{53}:R^{3+}$ ( $R=Eu, Er, Tb$ )螢光體 .....	43
3-2-1 $Ca_{22}Gd_3F_{53}$ 之晶體結構與合成探討 .....	44
3-2-2 $Ca_{22}Gd_3F_{53}:Eu^{3+}$ 發光特性之研究 .....	45
3-2-2-1 $Ca_{22}Gd_3F_{53}:Eu^{3+}$ 放射光譜之研究 .....	45
3-2-2-2 $Ca_{22}Gd_3F_{53}:Eu^{3+}$ 激發光譜之研究 .....	46
3-2-2-3 $Eu^{3+}$ 摻雜濃度對量子剪裁效率之影響 .....	46
3-2-3 $Ca_{22}Gd_3F_{53}:Er^{3+}$ 發光特性之研究 .....	46
3-2-4 $Ca_{22}Gd_3F_{53}:Tb^{3+}$ 發光特性之研究 .....	47
3-2-4-1 $Ca_{22}Gd_3F_{53}:Tb^{3+}$ 放射光譜之研究 .....	47
3-2-4-2 $Ca_{22}Gd_3F_{53}:Tb^{3+}$ 激發光譜之研究 .....	48
3-2-4-3 $Tb^{3+}$ 摻雜濃度對量子剪裁效率之影響 .....	48
3-3 其他無量子剪裁效應之螢光體 .....	49
第四章 總結 .....	50
參考文獻 .....	51

# 表目錄

表一  $\text{BaGdF}_5:\text{R}^{3+}$  及  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{R}^{3+}$  ( $\text{R}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$ )最佳摻雜濃度與量  
子剪裁效率之比較 ..... 54



## 圖目錄

圖一	LaCl <sub>3</sub> 主體晶格中三價鑷系離子波數範圍 0-42,000(cm <sup>-1</sup> )的 4f <sup>n</sup> 能階圖譜(又稱為 Dieke diagram) .....	55
圖二	LaF <sub>3</sub> 主體晶格中三價鑷系離子的 4f <sup>n</sup> 能階圖譜，能量範圍擴展到 50,000 cm <sup>-1</sup> .....	56
圖三	Extended Dieke's diagram：LiYF <sub>4</sub> 主體晶格中三價鑷系離子的 4f <sup>n</sup> 能階圖(能量範圍 ≤ 70,000 cm <sup>-1</sup> ) .....	57
圖四	具量子剪裁效應的化合物可能有的四種發光機制示意圖 .....	58
圖五	Er <sup>3+</sup> -Gd <sup>3+</sup> -Tb <sup>3+</sup> 組合之量子剪裁機制示意圖 .....	59
圖六	YF <sub>3</sub> :Pr <sup>3+</sup> 化合物之 cascade process 示意圖 .....	60
圖七	藉 Auger processes 產生兩電子-電動對示意圖 .....	60
圖八	LiYF <sub>4</sub> :Gd <sup>3+</sup> 之放射光譜圖：(a)300 K 與(b)9 K (λ <sub>ex</sub> = 194.7 nm) .....	61
圖九	Gd <sup>3+</sup> -Eu <sup>3+</sup> 組合之量子剪裁機制示意圖 .....	62
圖十	LiGdF <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> (0.5mol%) 之放射光譜圖：(a)以波長202 nm激發 Gd <sup>3+</sup> <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> → <sup>6</sup> G <sub>J</sub> 躍遷；(b)以波長273 nm激發 Gd <sup>3+</sup> <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> → <sup>6</sup> I <sub>J</sub> 躍遷 (以 <sup>5</sup> D <sub>1</sub> → <sup>7</sup> F <sub>J</sub> 躍遷為歸一化基準) .....	63
圖十一	真空紫外光譜儀實驗裝置示意圖 .....	64

圖十二	不同溫度所合成 BaGdF <sub>5</sub> XRD 圖譜之比較：(a)700°C； (b)800°C；(c)900°C .....	65
圖十三	BaGdF <sub>5</sub> 之SEM影像圖 .....	66
圖十四	BaGdF <sub>5</sub> :5%Eu <sup>3+</sup> 之放射光譜圖：(a)以波長195 nm激發Gd <sup>3+</sup> <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> → <sup>6</sup> G <sub>J</sub> 躍遷；(b)以波長273 nm激發Gd <sup>3+</sup> <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> → <sup>6</sup> I <sub>J</sub> 躍遷 (以 <sup>5</sup> D <sub>2</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub> 躍遷為歸一化基準) .....	67
圖十五	BaGdF <sub>5</sub> :5%Eu <sup>3+</sup> 之激發光譜圖：(a)監控波長為592 nm之Eu <sup>3+</sup> <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub> 放射峰；(b)監控波長為510 nm之Eu <sup>3+</sup> <sup>5</sup> D <sub>2</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub> 放射 峰 .....	68
圖十六	摻雜不同濃度Eu <sup>3+</sup> 之BaGdF <sub>5</sub> 量子剪裁效率趨勢 .....	69
圖十七	Gd <sup>3+</sup> -Er <sup>3+</sup> 組合之量子剪裁機制示意圖 .....	70
圖十八	LiGdF <sub>4</sub> :0.1%Eu <sup>3+</sup> 激發光譜圖(垂直細線代表此能量範圍所有 Gd <sup>3+</sup> 激發的譜線位置；垂直粗桿則表示此能量範圍中從Er <sup>3+</sup> low spin 4f <sup>10</sup> 5d state放射的所有放射譜線位置) .....	71
圖十九	BaGdF <sub>5</sub> :5%Er <sup>3+</sup> 之放射光譜圖：(a)以波長156 nm激發Er <sup>3+</sup> <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> →4f <sup>10</sup> 5d躍遷；(b)以波長273 nm激發Gd <sup>3+</sup> <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> → <sup>6</sup> I <sub>J</sub> 躍遷 (以 <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> 躍遷為歸一化基準) .....	72
圖二十	BaGdF <sub>5</sub> :5%Er <sup>3+</sup> 之激發光譜圖：(a)監控波長為540 nm之Er <sup>3+</sup> <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> 放射峰；(b)監控波長為401 nm之Er <sup>3+</sup> <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	

放射峰 .....	73
圖二十一 摻雜不同濃度 $\text{Er}^{3+}$ 之 $\text{BaGdF}_5$ 量子剪裁效率趨勢 ....	74
圖二十二 $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$ 組合之量子剪裁機制示意圖 .....	75
圖二十三 以不同波長激發 $\text{BaGdF}_5:\text{Tb}^{3+}$ 所產生的發光機制推論：(a) $\lambda_{\text{ex}} = 273 \text{ nm}$ ; (b) $\lambda_{\text{ex}} = 215 \text{ nm}$ ; (c) $\lambda_{\text{ex}} = 187 \text{ nm}$ .....	76
圖二十四 $\text{BaGdF}_5:5\%\text{Tb}^{3+}$ 之放射光譜圖：(a)以波長 $187 \text{ nm}$ 激發 $\text{Tb}^{3+}$ ${}^7\text{F}_6 \rightarrow 4\text{f}^7 5\text{d}$ 躍遷；(b)以波長 $215 \text{ nm}$ 激發 $\text{Tb}^{3+}$ ${}^7\text{F}_6 \rightarrow 4\text{f}^7 5\text{d}$ 躍 遷；(c)以波長 $273 \text{ nm}$ 激發 $\text{Gd}^{3+}$ ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$ 躍遷 (以 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ 躍遷為歸一化基準) .....	77
圖二十五 $\text{BaGdF}_5:5\%\text{Tb}^{3+}$ 之激發光譜圖：(a)監控波長為 $543 \text{ nm}$ 之 $\text{Tb}^{3+}$ ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 放射峰；(b)監控波長為 $380 \text{ nm}$ 之 $\text{Tb}^{3+}$ ${}^5\text{D}_3 \rightarrow$ ${}^7\text{F}_6$ 放射峰 .....	78
圖二十六 摻雜不同濃度 $\text{Tb}^{3+}$ 之 $\text{BaGdF}_5$ 量子剪裁效率趨勢 ....	79
圖二十七 不同溫度所合成 $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$ XRD 圖譜之比較： (a) $1000^\circ\text{C}$ ; (b) $900^\circ\text{C}$ ; (c) $800^\circ\text{C}$ .....	80
圖二十八 $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$ 之 SEM 影像圖 .....	81
圖二十九 $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:5\%\text{Eu}^{3+}$ 之放射光譜圖：(a)以波長 $195 \text{ nm}$ 激發 $\text{Gd}^{3+}$ ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_J$ 躍遷；(b)以波長 $273 \text{ nm}$ 激發 $\text{Gd}^{3+}$ ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$ 躍遷 (以 ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 躍遷為歸一化基準) .....	82

- 圖三十  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:5\%\text{Eu}^{3+}$  之激發光譜圖：(a) 監控波長為 591 nm 之  $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  放射峰；(b) 監控波長為 508 nm 之  $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  放射峰 ..... 83
- 圖三十一 摻雜不同濃度  $\text{Eu}^{3+}$  之  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$  量子剪裁效率趨勢 ... 84
- 圖三十二  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:5\%\text{Er}^{3+}$  放射光譜圖：(a) 以波長 155 nm 激發  $\text{Er}^{3+} {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow 4\text{f}^{10}5\text{d}$  躍遷；(b) 以波長 273 nm 激發  $\text{Gd}^{3+} {}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$  躍遷 (以  ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  躍遷為歸一化基準) ..... 85
- 圖三十三  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:5\%\text{Tb}^{3+}$  放射光譜圖：(a) 以波長 186 nm 激發  $\text{Tb}^{3+} {}^7\text{F}_6 \rightarrow 4\text{f}^75\text{d}$  躍遷；(b) 以波長 212 nm 激發  $\text{Tb}^{3+} {}^7\text{F}_6 \rightarrow 4\text{f}^75\text{d}$  躍遷；(c) 以波長 273 nm 激發  $\text{Gd}^{3+} {}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$  躍遷 (以  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  躍遷為歸一化基準) ..... 86
- 圖三十四  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:5\%\text{Tb}^{3+}$  激發光譜圖：(a) 監控波長為 541 nm 之  $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  放射峰；(b) 監控波長為 380 nm 之  $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  放射峰 ..... 87
- 圖三十五 摻雜不同濃度  $\text{Tb}^{3+}$  之  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$  量子剪裁效率趨勢 ... 88