

# 第一章 緒論

## 1-1 研究動機

迄今，照明用螢光燈主要以汞燈為主，其經由汞蒸氣的放電激發螢光材料而發光。然而現今環保意識抬頭，由於汞(Hg)具有毒性，且汞蒸氣之形成造成發光延遲，因此開發以惰性氣體如氙氣(Xe,波長為147 nm以及172 nm)以取代汞(波長為254 nm)的螢光燈成為嶄新的研究主流。

由低壓惰性氣體所產生的真空紫外光(vacuum ultraviolet, VUV)，如同準分子雷射所釋放之能量(例如Xe<sub>2</sub>)，比一般低壓汞蒸氣所釋放的近紫外光(near UV)能量為高，故可衍生不同的競爭優勢<sup>[1]</sup>。然而，惰性氣體放電光源的能量效率較低(光子數/瓦, number of photon/Watt)卻成了待解決的問題。一個氣體放電照明光源的能量效率主要決定於氣體放電效率、螢光粉對UV/VUV波段的吸收強度、UV/VUV光子轉換成可見光光子時的能量損失以及螢光粉的量子效率<sup>[2]</sup>。但是文獻所發表最高的氙氣放電能量效率(~65%)<sup>[3]</sup>仍然小於汞的能量效率(~75%)，而其中多數能量損失是發生在UV/VUV光子轉換成可見光光子的過程中。而目前汞燈所使用的螢光粉量子效率幾乎接近100%，因此為提高氙氣放電光源能量效率以期可與汞燈競爭，則必須設法提升其螢光粉的量子效率，使其高於100%，此即經由每一

真空紫外波長光子激發後，能產生多於一個可見光光子。

而理論上如此的需求是可以達成的，因為一個 VUV 光子( $\lambda < 200$  nm 或  $E > 6.20$  eV)的能量是一個可見光光子能量的兩倍以上，因此吸收一個 VUV 光子就能有足夠的能量產生兩個可見光光子的放射，此現象稱之為量子剪裁效應(quantum cutting effect)<sup>[4]</sup>，亦即一個高能光子被剪裁成兩個較低能量的光子。

最近文獻所報導低壓不含汞照明元件相關螢光材料之研究以整合藍光 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、綠光 $\text{LaPO}_4:\text{Ce, Tb}$ 和紅光 $\text{RbGd}_2\text{F}_7:\text{Eu, Tl}$ 三種材料為首例<sup>[1]</sup>，然而其發光效率僅為37 lm/W，量子效率為70%。顯然真空紫外(VUV)激發螢光材料之開發與相關性質之研究尚無太大的進展與突破，因此本論文擬設計並開發可見光量子效率高於100%的量子剪裁螢光材料，並探討其發光機制及發光性質，以期能具有應用於無汞螢光燈源之潛力，除提升其能量效率，並進一步將其應用在由真空紫外波段激發的電漿平面顯示器(PDP)上。

## 1-2 背景簡介

### 1-2-1 稀土離子能譜

稀土材料對現代社會文明之演進，扮演著極為重要的角色，舉凡照明、顯示、磁性與超導、催化、儲能等材料之發展與應用，均可發

現許多實例<sup>[5,6,7]</sup>。其中在發光材料研發之領域，更難脫離稀土材料範疇。一般而言，稀土離子光譜與相關能態分布之資訊可提供發光學基礎研究所需的重要數值，因此建立在不同能量(或波長)範圍之稀土離子光譜，實為稀土發光基礎與應用研究最重要的課題。

稀土離子光譜為大家所熟知的特徵即為非常窄的放射峰，此乃因為其放射是由  $4f^n$  殼層組態內的  $4f^n \rightarrow 4f^n$  躍遷所造成。 $4f$  殼層的電子因為位於內層，受外圍  $5s$  及  $5p$  殼層電子的遮蔽，因此對稀土離子與配位基間的化學鍵結並無太多的參與，所以  $4f^n$  殼層組態內的躍遷受配位基的影響相當微弱，也因此產生像自由離子(free ion)一樣的窄放射峰光譜。



經許多研究團隊經過多年的努力，由三價稀土離子的光譜實驗量測及能階結構的計算，迄今已有些具體的成果。Dieke 首先於 1960 年以理論計算並建立摻雜於  $\text{LaCl}_3$  主體晶格稀土離子( $\text{Ln}^{3+}$ )的  $4f^n$  能階圖譜(簡稱 Dieke diagram, 如圖一所示)<sup>[8]</sup>, 其能量範圍在  $0\text{-}42,000\text{ cm}^{-1}$  之間, 約相當於紅外、可見與紫外光的波長。由於主體晶格晶場對稱與強度對稀土離子  $4f$  能階的影響相當小, 因此 Dieke diagram 幾乎可沿用至摻雜於任何主體晶格的三價稀土離子  $4f$  能級上。

隨後, 美國 Argonne 國家實驗室 Carnall 等人於 1988 年提出摻雜於  $\text{LaF}_3$  主體晶格稀土離子( $\text{Ln}^{3+}$ )的  $4f^n$  能階圖譜<sup>[9]</sup>(如圖二所示)。其內

容較為詳細，並成功將能譜範圍擴展到  $50,000 \text{ cm}^{-1}$ ，而其中  $40,000\sim 50,000 \text{ cm}^{-1}$  的能階結構主要是經由理論計算得之。之後，許多其他的主體亦被用以研究三價稀土離子的  $4f^n$  能階，使得此能量範圍的能階圖譜漸趨完整<sup>[10]</sup>。

然而文獻上幾乎所有對  $4f^n$  能階的研究都集中在  $40,000 \text{ cm}^{-1}$  以下，對於能級高於  $50,000 \text{ cm}^{-1}$  (即真空紫外波段，波長短於  $200 \text{ nm}$ ) 的三價稀土離子  $4f^n$  能階相關研究則相當的少。其主要原因在於：

1. 設備缺乏造成量測困難。真空紫外波段的量測需要特別的實驗設備，例如：同步輻射的 VUV 輻射源或氘燈以及處於真空或鈍氣下的操作環境。
2. 源自選擇律宇稱禁制(parity-forbidden)的  $4f^n \rightarrow 4f^n$  躍遷強度弱，受強度較強宇稱所允許的  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  或電荷轉移(charge transfer)躍遷干擾與遮蔽，以致實驗上  $4f^n \rightarrow 4f^n$  躍遷難以被觀察到。
3. 過去真空紫外範圍內稀土離子  $4f^n$  光譜能級相關知識需求不大。然而，近年來由於電漿平面顯示器(PDP)與無汞螢光燈綠色產品之強烈需求與蓬勃發展<sup>[11,12]</sup>，全球對於真空紫外激發螢光體之需求漸趨殷切，故其相關的基礎研究有必要深入進行。

荷蘭的 R. T. Wegh 等人<sup>[13]</sup>利用德國 DESY 同步輻射裝置對稀土離子 VUV 波段的激發光譜做了細緻的研究，並將其與理論計算對 VUV

能量範圍  $4f$  能階的預測相互應證，成功地將 Dieke diagram 擴展到了  $70,000 \text{ cm}^{-1}$  的能量範圍(參閱圖三)，Wegh 等人選擇高純度的  $\text{LiYF}_4$  作為稀土摻雜的主體，因為在此種氟化物晶格中，可能與稀土離子中處於高能量範圍的  $4f^n$  能階相互干擾的  $4f^{n-1}5d$  以及電荷轉移能階都處於相當高的能級範圍，故能清楚地與  $4f^n$  能階區分開來，更便於理論與實驗中能階的辨別研究。

## 1-2-2 量子剪裁效應

### 1-2-2-1 文獻回顧

1957 年 Dexter 首先提出量子剪裁的概念，指出一個具有真空紫外能量光子剪裁成兩個具有可見光能量光子之可行性。利用光子裂解 (photon splitting) 的原理可使其量子效率高於  $100\%$ <sup>[4]</sup>。

1974 年荷蘭 Philips Research 的 Sommerdijk 等人<sup>[14]</sup>和美國 GE (General Electric) 公司 R&D 部門的 Piper 等人<sup>[15]</sup>不約而同發現  $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$  中，單一離子摻雜具有量子剪裁的效應。但是  $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$  大部分發光是在 UV 或 IR 的範圍，而  $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$  中的主要發光在深紫色範圍( $\sim 407 \text{ nm}$ )，對於肉眼的靈敏度非常低，因此實用價值並不高。

到了 1996~1997 年間美國 GE 公司的 Srivastava 等人<sup>[16]</sup>重新開始研究量子剪裁效應並發現  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  和

LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>:Pr<sup>3+</sup>等氧化物皆具有量子剪裁的特性，但是其可見光量子效率小於 100%。

1997 年 Wegh 等人<sup>[17]</sup>曾探討 LiYF<sub>4</sub>:Gd<sup>3+</sup> 中 Gd<sup>3+</sup> 離子的量子剪裁效應，其放射躍遷包含 <sup>6</sup>G<sub>J</sub>→<sup>6</sup>P<sub>J</sub> 與 <sup>6</sup>P<sub>J</sub>→<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> 等前後兩緩解，經由真空紫外光譜量測發現 Gd<sup>3+</sup> 離子 4f<sup>7</sup> 能階高度可達 50,000 cm<sup>-1</sup> 以上，故可作為量子剪裁螢光體。

1999 年 Wegh 等人又將具有 4f<sup>10</sup>5d 激發態高能階，其電子組態為單純 4f<sup>11</sup> 的 Er<sup>3+</sup>，分別摻雜於具有低聲子能量的 LaF<sub>3</sub> 與 LiYF<sub>4</sub> 主體中。發現 Er<sup>3+</sup> 的放射源自於 <sup>4</sup>D<sub>1/2</sub>、<sup>2</sup>F(2)<sub>7/2</sub>、<sup>2</sup>F(2)<sub>5/2</sub> 以及位於 4f<sup>10</sup>5d 下方的 <sup>2</sup>F(2)<sub>5/2</sub> 的激發態能階，並由其放射光譜研究顯示 Er<sup>3+</sup> 為一具有潛力之量子剪裁發光中心<sup>[18]</sup>。此外，Wegh 等人也延伸了多個稀土離子的真空紫外光譜能階。

同年，Wegh 等人利用 Gd<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> 稀土離子組合，並藉由下轉換 (downconversion) 機制，發現了具有 195% 量子效率的量子剪裁氟化物 LiGdF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>，並推論具有量子剪裁效應的化合物可能具有的四種發光機制(參閱圖四)<sup>[19]</sup>。

此外，2000 年 Oskam 等人探討過具有 Er<sup>3+</sup>-Gd<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> 組合的氟化物<sup>[20]</sup>，並發現其中 Er<sup>3+</sup> 為主要的量子剪裁離子。Er<sup>3+</sup> 受真空紫外波長激發後，經由 Er<sup>3+</sup>-Gd<sup>3+</sup> 的交叉鬆弛(cross relaxation)步驟，Er<sup>3+</sup> 先以非

輻射緩解(nonradiation relaxation)至其  $^4S_{3/2}$  能階，進而再釋放出綠光光子；另一方面，傳遞至  $Gd^{3+}$  上的能量經多次傳遞後，先由  $Tb^{3+}$  吸收，再釋放出第二個可見光光子(參閱圖五)，研究結果發現其量子效率高達 130%。

2003 年中國大陸的 Liu 等人則在  $BaF_2:Gd, Eu$  化合物中發現量子剪裁的現象，其同樣是藉由  $Gd^{3+}-Eu^{3+}$  組合的下轉換機制而得到 194% 的可見光量子效率<sup>[21]</sup>。同時，Liu 等人亦發表了  $Gd_2SiO_5:Eu^{3+}$  之量子剪裁相關研究結果<sup>[22]</sup>。

2004 年荷蘭的 Babin 等人<sup>[23]</sup>研究在不同氟化物主體中  $Pb^{2+}$  離子的光譜特性，以期將  $Pb^{2+}$  作為一敏化劑(sensitizer)應用在  $Gd^{3+}-Eu^{3+}$  量子剪裁系統中。由於  $Gd^{3+}$  的吸收屬於宇稱選擇律所禁制的 f-f 躍遷，對 VUV 輻射的吸收效率很低，故需尋求一敏化劑以提升 VUV 能量吸收並將其轉移至  $Gd^{3+}$  離子。結果 Babin 等人發現在  $(BaF_2)_{0.6}(GdF_3)_{0.4}$  化合物中， $Pb^{2+}$  的放射可將  $Gd^{3+}$  激發至其  $^6G_J$  能階，並產生 20% 的量子剪裁效率。

2004 年 Kodama 等人<sup>[24]</sup>利用  $KGd_3F_{10}:Eu^{3+}$  及  $KGd_2F_7:Eu^{3+}$  兩氟化物以研究  $Eu^{3+}$  摻雜濃度及晶體結構對量子剪裁效率的影響。其研究係利用稀土離子間距離的函數探討 cross relaxation 能量轉移發生的機率，結果發現  $KGd_3F_{10}:Eu^{3+}$  (2 at.%) 可獲得最高的量子剪裁效率值

65%。

### 1-2-2-2 量子剪裁系統

在早期文獻上已經報導兩種量子剪裁的系統，第一種量子剪裁系統是藉由 cascade process 的方式，亦即當一個發光中心受高能激發後會相繼的放射出兩個可見光光子，稱之為 two-photon luminescence 或者 photon cascade emission。這種形式的量子剪裁效應可在摻雜單一稀土離子  $\text{Pr}^{3+}(4f^2)$  的氟化物(如  $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ <sup>[14,15]</sup>)中觀察到。

圖六即為  $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$  化合物的 cascade process 簡單示意圖：當  $\text{Pr}^{3+}$  離子受高能激發後會被提升至其  $4f^15d$  能階，再經由非輻射緩解而到達  $^1\text{S}_0$  能階，此即為輻射衰減的起始能階。然後就相繼產生  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$  以及  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_J, ^3\text{F}_J$  的放射，造成高達 140% 的可見光量子效率。而依據 Judd-Ofelt 理論計算顯示其量子效率更可達 199%。然而，若要使此 cascade process 有效率的發生則必須有一個前提，即  $4f^15d$  的能階必須在  $^1\text{S}_0$  能階之上。 $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$  即是這樣的例子，但是在許多例如  $\text{LiYF}_4$ <sup>[15]</sup> 的主體晶格，其  $\text{Pr}^{3+}$  最低的  $4f5d$  能階就位於  $^1\text{S}_0$  能階之下，以致於其產生 f-d 放射，而不是 cascade emission。

在氧化物中稀土離子的  $4f^{n-1}5d$  能階通常比在氟化物中低，故通常不能產生 cascade emission。然而根據 Srivastava 等人的研究，已經

發現  $\text{Pr}^{3+}$  離子在某些硼酸鹽及鋁酸鹽中會產生 cascade process，究其原因應該與主體能提供  $\text{Pr}^{3+}$  離子高配位數的環境(如 10 或 12 配位)有關，因其造成較小的晶場分裂，所以 4f5d 的能階高於  $^1\text{S}_0$  能階，進而產生 cascade emission<sup>[16]</sup>。

然而針對  $\text{Pr}^{3+}$  的量子剪裁行為進行分析，則會發現一個很嚴重的問題，亦即  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$  的放射(~407 nm)相當接近 UV 光的範圍，不利於顯色，因此限制了  $\text{Pr}^{3+}$  離子 cascade emission 在照明方面的應用。

整體而言，欲產生 photon cascade emission 形式的量子剪裁效應，則稀土離子必須同時具備以下全部或部分條件：

1. 具有高能的激發態；
2. 在放射一可見光光子後，可到達一個較低能的激發態；
3. 如果需要的話，發光中心離子可隨後藉由非輻射緩解到達另一個激發態；
4. 能由較低能激發態有效的放射第二個可見光光子。

根據上述原則，並經由 Judd-Ofelt 的理論計算，我們發現一些特定的稀土離子亦可產生 photon cascade emission 形式的量子剪裁效應，然而其在可見光範圍的量子效率並沒有高於 100%，因此應用上受到限制<sup>[25]</sup>。以  $\text{Tm}^{3+}$  為例，其可能之躍遷為  $^3\text{P}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4 \rightarrow$  基態，可同時產生兩個可見光光子，但是由於在紅外與紫外波長範圍的放射競爭，因此

其實際效率僅為 50%<sup>[12, 17]</sup>。

而第二種量子剪裁的系統則和相當高的激發能有關係。在許多摻雜單一發光離子的固態材料中，都曾發現此種形式的量子剪裁，如  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  等<sup>[12]</sup>。此效應的發生可歸因於帶間歐傑效應 (interband Auger effect<sup>[26]</sup>，如圖七所示)。當一個電子被從價帶激發到相當高能量的導帶時，過剩的能量可被用來激發另一個電子，使其亦由價帶提升到導帶，因此受一個高能光子的激發會產生兩個甚至更多的 electron-hole pairs。然後電子與電洞在發光中心再結合，則可產生兩個或者更多的光子放射。簡言之，即利用主體晶格能態之剪裁，以達到量子效率高於 100% 之效果。以  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  為例<sup>[26]</sup>，將其以 23 eV 的能量激發則會產生約 240% 的可見光量子效率。然而以如此高的能量進行激發，在轉換成可見光的過程中會有相當大的能量耗損，因此這種形式的量子剪裁在實用上的限制是相當大的。

綜合各種理論研究結果顯示：在單一稀土離子摻雜的真空紫外激發螢光體中，並無法找到有效的可見光量子剪裁實例<sup>[25]</sup>。因此尋找適當的  $\text{R}_1^{3+}-\text{R}_2^{3+}$  或  $\text{R}_1^{3+}-\text{R}_2^{3+}-\text{R}_3^{3+}$  ( $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  為稀土元素) 組合，便成為重要的研究途徑。在原本單一的稀土離子系統中加入另一個可接受轉移過來部份激發能的稀土離子，而後隨即再放射另一個可見光光子。利用適當的稀土離子組合，可避免紅外及紫外波段的放射競爭，使可

見光的量子效率較可能超過 100%。

近年來，在 Wegh 等人的努力下，利用下轉換(downconversion)原理[其概念是相對於”Addition de Photons par Transfert d’Energie” (即上轉換，upconversion)<sup>[27]</sup>]來探討不同稀土離子所形成的組合，發現了具有 195% 量子效率的量子剪裁氟化物  $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}(\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}\text{ couple})$ ，並且指出具有量子剪裁效應的化合物可能具有的四種發光機制<sup>[19]</sup>。

四種詮釋利用下轉換原理產生量子剪裁之螢光體發光機制如圖四所示。一般而言，主體化合物中包含兩種不同的稀土離子 I 與 II，其中 I 為具有高放射能階之稀土離子，II 為可接受能量轉移之活化劑離子；此外，步驟①稱之為交叉鬆弛(cross relaxation)，步驟②則為直接能量轉移(direct energy transfer)。圖四中列舉了四大類的下轉換量子剪裁機制，分別簡述如下：

類型 A：以一高能光子激發離子 I，使其到達高能激發態，繼而以兩段放光的方式回到基態，此所展現出單一稀土離子的量子剪裁行為，亦即之前所提及的 photon cascade emission<sup>[14,15]</sup>。然而由於在紅外及紫外波段的放射競爭，因此需考慮其適當的放射強度比例與波長範圍之分配，以期能達到有效的可見光量子剪裁行為。據文獻指出，利用此類型的量子剪裁機制似乎還沒有開發出較佳的可見光量子剪裁

螢光體<sup>[25]</sup>。

類型 B：藉由兩步驟的能量轉移而達到量子剪裁的目的。以一高能光子激發離子 I 使其到達高能激發態，然後經由交叉鬆弛的方式離子 I 會回到較低能的激發態，而其所釋出的能量則用以激發鄰近的離子 II，接著離子 II 回到基態，並放出第一個可見光光子。在低能激發態的離子 I 則經由直接能量轉移到另一個離子 II，之後再放出一個可見光光子。由於兩步驟的發光都在可見光範圍，因此對於可見光的量子效率有提升的效用，如果兩步驟的能量轉移過程都能有效的發生，則可見光量子效率理論上可達 200%。LiGdF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 與 BaF<sub>2</sub>:Gd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup><sup>[21]</sup> 都屬於此類型的量子剪裁機制。

類型 C：只包含單一能量轉移的過程。以一高能量光子激發離子 I 使其到達高能激發態，然後經由交叉鬆弛的方式，離子 I 會回到較低能激發態，而其所釋出的能量則用以激發鄰近的離子 II，接著離子 II 回到基態並放出第一個可見光光子。在低能激發態的 I 離子本身則回到基態，並以可見光的形式再釋放出一個光子。

類型 D：只包含單一能量轉移的過程。以一高能量光子激發離子 I 使其到達高能激發態，然後離子 I 會以輻射緩解的方式回到較低能的激發態，同時放射出第一個可見光光子。接著，在低能激發態的離子 I 再經由直接能量轉移到離子 II 上，之後再放出第二個可見光光

子。上述類型 C 和類型 D 的量子剪裁機制均可放射兩個可見光光子，一個來自離子 I 而另一個來自離子 II，理論上可見光量子效率亦可達 200%。

### 1-2-2-3 量子剪裁螢光材料的設計

經由文獻歸納，欲設計高效率可見光量子剪裁螢光材料，則必須依循以下四項原則：

1. 主體材料能隙(band-gap)必須大於 3.0 eV，才不致吸收可見光；
2. 激發光源的能量至少須高於 6 eV，即波長短於 200 nm 的真空紫外波段；
3. 主體晶格需具有低聲子振動能量(如：氟化物)；
4. 適當的稀土離子組合： $R_1^{3+}-R_2^{3+}$ (例如： $Gd^{3+}-Eu^{3+}$ 、 $Er^{3+}-Eu^{3+}$ 、 $Gd^{3+}-Tb^{3+}$ )及  $R_1^{3+}-R_2^{3+}-R_3^{3+}$ (例如： $Er^{3+}-Gd^{3+}-Tb^{3+}$ )等。其中稀土離子在真空紫外波段需具備許多能級分布，如此才有潛力分裂為兩個或多個可見光光子能級，例如： $Sm^{3+}(4f^5)$ 、 $Eu^{3+}(4f^6)$ 、 $Gd^{3+}(4f^7)$ 、 $Dy^{3+}(4f^9)$ 、 $Ho^{3+}(4f^{10})$ 及  $Er^{3+}(4f^{11})$ 等；此外，稀土離子在紅外、可見光與紫外範圍的能量放射，均應具有適當的 branching ratio。

研究曾指出在螢光體中，以氟化物為主體者具有較佳的量子剪裁效應，主因為氟化物具有較低的聲子能量(low phonon energy)<sup>[28]</sup>，而

在鑷系元素中以  $Gd^{3+}$ 、 $Er^{3+}$  等離子具有數量較多的高能 4f 能階，因此目前量子剪裁相關研究以含有  $Gd^{3+}$  的氟化物為主。但是氟化物的機械強度差、化學穩定性低，通常易損傷且易潮解，因此除了氟化物主體材料外，氧化物主體材料亦曾被深入探討。一般而言，氧化物的化學穩定性高，但聲子能量也大幅增加，造成化合物所吸收的能量損失，故氧化物雖然可能具有量子剪裁效應，但能量的損失可能造成其量子效率降低。又氧化物的能隙通常小於 6 eV，此性質可能造成稀土離子的高能激發態進入其導帶，且由於  $R^{3+}-O^{2-}$  (R 為稀土元素) 的電荷轉移態靠近稀土離子的高能激發態，這些因素都可能使激發能以其他方式耗損，進而降低螢光體量子剪裁的效率。而氟氧化物主體材料則因同時具有低聲子能量、較高的能量轉換效率以及較佳的化學穩定性，故與氟化物及氧化物主體相較具有很大的改進空間，因此亦具有研究開發的潛力。

此外，量子剪裁效應之設計還必須考慮合適的能階搭配，使其能發射可見光以及能具相匹配的能階，可以接受由鄰近離子所傳遞過來的能量等。具有  $Gd^{3+}-Eu^{3+}$  組合的  $LiGdF_4:Eu^{3+}$ <sup>[19]</sup> 即為一相當成功的例子，其藉由適當的能階設計，讓能量轉移過程可以有效的發生，同時放射可見光。而  $LiYF_4:Gd^{3+}$ <sup>[17]</sup> 的放射光譜(如圖八所示)顯示其發光分為可見光( ${}^6G_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ )與紫外光( ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ )兩部分，由於紫外光利用

困難，因此  $\text{LiYF}_4:\text{Gd}^{3+}$  雖具有量子剪裁效應，但是仍然無法有效加以利用，故須考慮共摻另一合適的稀土離子(如  $\text{Tb}^{3+}$ )，以促進能量有效轉移，使其放出另一可見光光子。

#### 1-2-2-4 量子剪裁效率的計算

在量子剪裁光譜的量測技術與數據分析建立上，本論文擬以 Wegh 的模型<sup>[19,20]</sup>作為理論基礎，並配合實驗所得的光譜數據，以估算量子剪裁效率與整體量子效率。以下以  $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$  (0.5mol%) 為例，簡單說明量子剪裁效率之計算原理：

1. 假設已知  $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$  之量子剪裁能階與轉換方式如圖九所示。
2. 將激發光源波長調至 273 nm，藉以將  $\text{Gd}^{3+}$  離子激發到  $^6\text{I}_J$  能階，然後進行放射光譜量測。此時光譜上  $^5\text{D}_{0,1,2,3} \rightarrow ^7\text{F}_J$  各放射峰之相對強度呈現 "normal" branching ratio 的行為<sup>[19]</sup>，由於放射係源自於直接能量轉移步驟(step②)，因此無量子剪裁效應(如圖十(b)所示)。
3. 將激發光源波長調至 202 nm，藉以激發  $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$  中的  $\text{Gd}^{3+}$  離子使其躍升至  $^6\text{G}_J$  能階，接著進行放射光譜量測。此時相對的放射峰強度因當初的量子剪裁設計，而造成  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  的放射峰明顯增強，實際上  $^5\text{D}_0$  放射是源自於交叉鬆弛(step①)與直接能量轉移(step②)兩步驟所加成而獲得(如圖十(a)所示)。處於高能激發態  $^6\text{G}_J$  的  $\text{Gd}^{3+}$

離子經交叉鬆弛步驟將能量轉移給Eu<sup>3+</sup>後，由於能量大小的考量僅能將Eu<sup>3+</sup>激發至<sup>5</sup>D<sub>0</sub>，然後放射出對應的紅光（此為量子剪裁效應的強烈證據），而無法同時對<sup>5</sup>D<sub>1,2,3</sub>放射造成影響，因此<sup>5</sup>D<sub>0</sub>/<sup>5</sup>D<sub>1,2,3</sub>放射峰強度比值在高能和低能激發所得的放射光譜中就有所不同。

4. 計算因量子剪裁效應而增加的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>比率即直接代表量子剪裁之效率值，此即為所增加的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>放射相對於不變的<sup>5</sup>D<sub>1,2,3</sub>放射之比例。量子剪裁效應比率再除上標準化(normalization)後的全部放射量(即<sup>5</sup>D<sub>0</sub>+<sup>5</sup>D<sub>1,2,3</sub>同除上相同基準量<sup>5</sup>D<sub>1,2,3</sub>)，便可得下列之方程式：

$$\frac{P_{CR}}{P_{CR} + P_{DT}} = \frac{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6G_J} - R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6I_J}}{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6I_J} + 1} \dots\dots(1)$$

其中

P<sub>CR</sub>：交叉鬆弛發生的機率（由量子剪裁所貢獻的可見光光子放射機率）

P<sub>DT</sub>：從 Gd<sup>3+</sup>向 Eu<sup>3+</sup>直接能量轉移的機率

P<sub>CR</sub>+P<sub>DT</sub>：全部的可見光光子放射機率

下標 <sup>6</sup>G<sub>J</sub> 或 <sup>6</sup>I<sub>J</sub> 指出比值 R 所對應的激發能級

上述方程式(1)是以低能量激發(<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>→<sup>6</sup>I<sub>J</sub>)作為比較值，然而真正發生量子剪裁效應的應為高能的激發(<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>→<sup>6</sup>G<sub>J</sub>)。另外從數學運算推導方式來說明<sup>[29]</sup>，根據方程式(1)等號成立關係，則可得：

$$P_{CR} = R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6G_J} - R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6I_J}$$

$$P_{DT} = R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6I_J} + R(^5D_{1,2,3}/^5D_{1,2,3})_{^6I_J} = R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6I_J} + 1$$

$$P_{CR} + P_{DT} = R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6G_J} - R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6I_J} + R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6I_J} + 1$$

$$= R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6G_J} + 1$$

所以根據以上兩論點，計算量子剪裁效率之方程式分母應為  $R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6G_J} + 1$ ，方程式(1)經修正後可寫成：

$$\frac{P_{CR}}{P_{CR} + P_{DT}} = \frac{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6G_J} - R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6I_J}}{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{6G_J} + 1} \dots\dots(2)$$

由方程式(2)計算所得結果即可表示量子剪裁的效率，而整體量子效率則須由量子剪裁效率與量子效應效率相加而成。然而利用此簡化的計算來探討量子剪裁效應，進而推算整體量子效率，實際上並沒有如此單純。因為必須考慮能量是否順利激發相對應元素至高能階狀態；激發後，能量是否會以分段方式釋放，並經非輻射緩解將剩餘能量轉移至鄰近元素或是直接釋放能量以產生可見光光子，亦可能會產生非輻射能量耗損，例如：killer的能量淬滅等。因此，本研究係基於在理想狀態的假設，螢光體量子效應效率為100%，再加上因量子剪裁效應所增加之效率，即為整體之量子效率，而實際上整體量子效率的絕對值是無法估算的<sup>[19]</sup>。

### 1-2-3 同步輻射光源

為研究量子剪裁效應，必須掌握適當的真空紫外光源才行，同時

該光源須具有穩定、高強度、光束線準直、節省時間以及輻射連續等特性。單就光源而言，雷射應屬實驗室的最佳光源，但是目前雷射光源在使用上有其侷限性，尤其當波長在真空紫外光區時，使用上不但不方便且輸出的光強度比在可見光區時弱了 4 到 7 個數量級。反觀同步輻射光源，其在真空紫外光區不但連續且具可調性，除了方便外，光源之強度更遠勝於傳統光源與雷射光源。因此同步輻射提供了一個真空紫外光區的連續性絕佳光源，極適合用來研究量子剪裁效應。故本研究即利用國家同步輻射研究中心的真空紫外光源，進行稀土螢光體真空紫外光譜與量子剪裁效應之研究。



## 第二章 實驗方法

### 2-1 實驗藥品

- (1) 氧化鋁 (Aluminum oxide,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 99.99%, Aldrich Chemicals, U.S.A.)
- (2) 氧化鎵 (Gallium oxide,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 99.99%, Aldrich Chemicals, U.S.A.)
- (3) 碳酸鋇 (Strontium carbonate,  $\text{SrCO}_3$ , 99.9+%, Aldrich Chemicals, U.S.A.)
- (4) 碳酸鈣 (Calcium carbonate,  $\text{CaCO}_3$ , 99+%, Aldrich Chemicals, U.S.A.)
- (5) 硝酸鐳 (Praseodymium nitrate hexahydrate,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9%, Aldrich Chemicals, U.S.A.)
- (6) 氟化釷 (Gadolinium fluoride,  $\text{GdF}_3$ , 99.99%, Aldrich Chemicals, U.S.A.)
- (7) 氟化鈣 (Calcium fluoride,  $\text{CaF}_2$ , 99.95%, Strem Chemicals, U.S.A.)
- (8) 氟化鎔 (Europium fluoride,  $\text{EuF}_3$ , 99.99%, Strem Chemicals, U.S.A.)
- (9) 氟化鋇 (Barium fluoride,  $\text{BaF}_2$ , 99.99%, Acros Organics, Belgium)
- (10) 氟化鋇 (Terbium fluoride,  $\text{TbF}_3$ , 99.99%, Aldrich Chemicals, U.S.A.)
- (11) 氟化鉕 (Erbium fluoride, 99%, Acros Organics, Belgium)

## 2-2 儀器設備

### (1) 高溫爐組 (High Temperature Furnaces)

使用新店市陵勝企業公司生產的箱型爐，加熱空間約為 7,056 cm<sup>3</sup>，配備 Eurotherm 818P 型溫控器及矽化鉬加熱元件，最高溫度可達 1700 °C。

### (2) X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer)

X 光繞射儀為 Bruker AXS D8 advance 機種，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 Å 的 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 3 度。量測前先將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。

### (3) 螢光光譜儀 (Spectrofluorimeter, PL 光譜儀)

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 氙燈與 Hamamatsu Photonics 所製造 R928 型光電倍增管為偵測器，掃瞄波長範圍為 200 nm 至 1000 nm。

#### (4) 真空紫外光譜儀 (Vacuum Ultraviolet Photospectrometer)

使用國家同步輻射中心(NSRRC) BL03A (HF-CGM High Flux Beamline)所架設之光致發光光譜量測系統(Photo-luminescence system)，結合同步輻射的光束線所提供的 VUV 光源，其實驗裝置如圖十一所示<sup>[30]</sup>。該裝置使用 LiF 為 beamsplitter 來校正 VUV 光源的強度。測量前首先將樣品固定在樣品槽上，再置入量測室中抽真空，當真空度到達  $10^{-7}$  Torr 以下即可開始測量。量測時掃瞄速度為 5 Å/sec，而當測定放射光譜時，掃瞄波長範圍設定為 300 nm ~ 800 nm，單光儀光柵調為 0.5 x 0.5 mm；在測定激發光譜時，其掃瞄範圍設定為 125 nm ~ 300 nm，單光儀光柵則調成 2.0 x 2.0 mm。

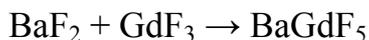
#### (5) 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope)

使用國家毫微米實驗室(NDL)之 Hitachi S-4000 型 FESEM，其加速電壓為 0.5~30 kV，放大倍率為 20~30 萬倍。

## 2-3 實驗步驟與流程

本實驗使用高溫固態反應製備所有螢光體，在確認樣品晶相之後，隨即利用同步輻射研究中心所提供的真空紫外波段光源( $\lambda < 200$  nm)進行螢光體發光特性之研究，並探討其量子剪裁相關的現象與原理。

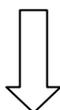
## 2-3-1 BaGdF<sub>5</sub>:R<sup>3+</sup> (R=Eu, Er, Tb) 螢光體之合成



依上述反應式之比例，秤取適當計量的起始物 BaF<sub>2</sub>、GdF<sub>3</sub>，將其均勻混合並以瑪瑙研鉢磨勻，接著將其放入石英管中，在動態真空以氫氧焰封合



將封好的石英管置入高溫爐中，分別在 700~900 °C 下，燒結 8 小時



測量不同條件下所得樣品之 X 光繞射圖，並藉以選取最適主體合成條件

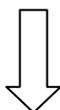


其中 R = Eu, Er, Tb ; x = 1~11%

依上述反應式之比例，秤取適當計量的起始物 BaF<sub>2</sub>、GdF<sub>3</sub>、EuF<sub>3</sub>、ErF<sub>3</sub> 或 TbF<sub>3</sub>，將其均勻混合並以瑪瑙研鉢磨勻，接著將其放入石英管中，在動態真空以氫氧焰封合



將封好的石英管置入高溫爐中，在 800 °C (最適溫度) 下燒結 8 小時



將燒結所得樣品作 XRD 測定，並進行 VUV 光譜量測分析

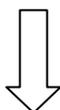
## 2-3-2 $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{R}^{3+}$ (R=Eu, Er, Tb) 螢光體之合成



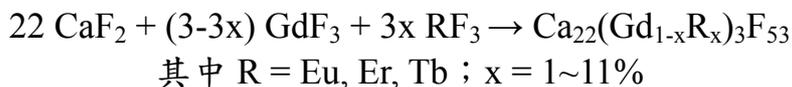
依上述反應式之比例，秤取適當計量的起始物  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{GdF}_3$ ，將其均勻混合並以瑪瑙研鉢磨勻，接著將其放入石英管中，在動態真空以氫氧焰封合



將封好的石英管置入高溫爐中，分別在  $800\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  下，燒結 8 小時



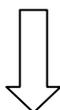
測量不同條件下所得樣品之 X 光繞射圖，並藉以選取最適主體合成條件



依上述反應式之比例，秤取適當計量的起始物  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{GdF}_3$ 、 $\text{EuF}_3$ 、 $\text{ErF}_3$  或  $\text{TbF}_3$ ，將其均勻混合並以瑪瑙研鉢磨勻，接著將其放入石英管中，在動態真空以氫氧焰封合



將封好的石英管置入高溫爐中，在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (最適合成溫度) 下燒結 8 小時



將燒結所得樣品作 XRD 鑑定，並進行 VUV 光譜量測分析

註:由於氟化物易潮解，本研究所有秤量及研磨皆在氮氣手套箱進行。

## 第三章 結果與討論

### 3-1 BaGdF<sub>5</sub>:R<sup>3+</sup> (R=Eu, Er, Tb) 螢光體

#### 3-1-1 BaGdF<sub>5</sub> 之晶體結構與合成探討

BaGdF<sub>5</sub> 屬正方晶系(cubic)，於 1970 年時由 Zhigarnovskii 等人首先報導<sup>[31]</sup>，其 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 卡號為 24-0098，晶格常數為  $a_0 = 6.023 \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。BaGdF<sub>5</sub> 為一陰離子過剩(anion-excessive)氟化鈣結構，其中 Ba<sup>2+</sup> 及 Gd<sup>3+</sup> 離子分別填在陽離子格位，而由 Gd<sup>3+</sup> 離子產生之多餘電荷則藉間隙 F<sup>-</sup> 離子的填入加以補償。F<sup>-</sup> 離子主要是填在氟化鈣結構中陰離子的格位，而當 Gd<sup>3+</sup> 取代 Ba<sup>2+</sup> 時，由於價荷補償，故也會有 F<sup>-</sup> 離子填入間隙格位，此時為穩定結構，部份位於氟化鈣結構中陰離子位置之 F<sup>-</sup> 離子會產生位移而鬆弛。

本實驗採傳統的高溫固態法合成 BaGdF<sub>5</sub> 螢光體，因此製程較簡單、產物結晶性佳，故為常被採用的合成技術之一，其製程如 2-3-1 節所述。由於是利用 BaF<sub>2</sub> 與 GdF<sub>3</sub> 等氟化物為起始物，其在空氣中易吸水潮解，故藥品的秤取研磨均是在氮氣環境底下完成。又若將所得混合物在空氣下進行熱處理，發現其會與氧反應生成氟氧化物 GdOF 的雜相，故將反應混合物置入石英管中，然後抽真空並以氫氧焰密封，隨後再進行熱處理。

圖十二為以三種不同合成溫度(700~900 °C)所製備之主體 X 光粉末繞射圖譜。從圖譜中可發現在 700 °C 時所得產物仍含起始物 BaF<sub>2</sub> 及 GdF<sub>3</sub>; 而溫度在 800 °C 時, BaGdF<sub>5</sub> 的相才形成, 但是在  $2\theta = 27.5^\circ$  之處有 GdF<sub>3</sub> 雜相繞射峰的出現, 故提高熱處理的溫度至 900 °C, 卻發現有更多其他的雜相出現, 因此 BaGdF<sub>5</sub> 的合成條件以 800 °C 下反應八個小時為最佳, 之後再進行 Eu<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup> 及 Tb<sup>3+</sup> 等稀土離子摻雜時, 反應條件亦如此。

圖十三為 800 °C 下反應八個小時所得 BaGdF<sub>5</sub> 樣品之 SEM 影像圖, 由圖中發現所得粉體粒徑大小不一, 且表面不平整, 此為固態法合成之缺點, 然而由於其製程簡便, 故仍是一般螢光粉體常使用的合成方法之一。



### 3-1-2 BaGdF<sub>5</sub>:Eu<sup>3+</sup>發光特性之研究

#### 3-1-2-1 Gd<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup>組合量子剪裁機制之研究

由前述量子剪裁相關的文獻<sup>[19,20]</sup>顯示: Gd<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup>的稀土離子組合可產生量子剪裁效應—即吸收一個高能的真空紫外光子, 可放射兩個可見光子。利用交叉鬆弛及直接能量轉移兩步驟的能量轉移過程, 可將能量從 Gd<sup>3+</sup>傳遞至 Eu<sup>3+</sup>上, 其機制如圖九所示。首先 Gd<sup>3+</sup>離子經高能 VUV 光子的激發而躍遷至高能的激發態(<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>→<sup>6</sup>G<sub>J</sub>), 接著經由

交叉鬆弛的步驟(step①)將部份能量由  $Gd^{3+}$  ( ${}^6G_J$  能態)轉移到鄰近的  $Eu^{3+}$  ( ${}^7F_J$  基態)上,使得  $Gd^{3+}$  緩解至  ${}^6P_J$  能態而  $Eu^{3+}$  躍遷至  ${}^5D_0$  激發態。然而這個能量轉移的步驟必須要在  $Gd^{3+}$   ${}^6G_J \rightarrow {}^6P_J$  躍遷的能量和  $Eu^{3+}$   ${}^7F_J \rightarrow {}^5D_0$  躍遷的能量相一致的條件下方可達成<sup>[32]</sup>。

然後再經由直接能量轉移的步驟(step②)將  $Gd^{3+}$  離子( ${}^6P_J$  激發能態)剩餘的能量轉移到另一個  $Eu^{3+}$  離子上,  $Eu^{3+}$  隨即快速鬆弛到  ${}^5D_J$  能態。兩步驟的結果都造成  $Eu^{3+}$  提升到其激發態,同時造成  ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$  在可見光範圍產生紅光放射。

另一方面,當  $Gd^{3+}$  以較低能量激發時( ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_J$ ),能量可轉移至鄰近的  $Eu^{3+}$  離子,並會產生由  ${}^5D_0$ 、 ${}^5D_1$ 、 ${}^5D_2$  以及  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$  所組成  $Eu^{3+}$  的紅光放射,而其相對的強度則決定於多光子鬆弛及輻射衰減之間的競爭,形成  ${}^5D_J$  放射的”normal” branching ratio。在圖九中所提及的直接能量轉移步驟(step②)所造成的放射結果,即與  $Gd^{3+}$  低能激發結果一致,亦呈現  ${}^5D_J$  能階的”normal” branching ratio 放射。而當以高能激發時,由於量子剪裁的效應,造成多餘交叉鬆弛步驟提升的  $Eu^{3+}$   ${}^5D_0$  能態,此將使  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  的放射強度相對增強,在光譜上確實可觀察到此結果,此印證了多一個光子放射的現象。所以當量子剪裁效應產生時,前後兩步驟的能量轉移過程若能有效率的進行,則可得到可見光範圍的量子效率約 200%。

### 3-1-2-2 BaGdF<sub>5</sub>:Eu<sup>3+</sup> 放射光譜之研究

為了研究在 BaGdF<sub>5</sub> 主體中 Gd<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> 組合是否能進行兩步驟的能量轉移而產生量子剪裁的效應，故本研究以不同能量激發，造成 Gd<sup>3+</sup> 躍遷至不同激發態的放射光譜即被量測並加以分析。圖十四為摻雜 5%Eu<sup>3+</sup> BaGdF<sub>5</sub> 之放射光譜：圖中(a)為以波長 195 nm 激發 Gd<sup>3+</sup> 至 <sup>6</sup>G<sub>J</sub> 能階；(b)則是以波長 273 nm 激發 Gd<sup>3+</sup> 至 <sup>6</sup>I<sub>J</sub> 能階所得之放射光譜。除了出現在 311 nm 的譜峰是 Gd<sup>3+</sup> 離子 <sup>6</sup>P<sub>7/2</sub>→<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> 躍遷所造成的之外，其餘的譜峰均由 Eu<sup>3+</sup> 離子放射產生，其波長和文獻所發表的理論計算值相當符合<sup>[33]</sup>。

激發 Gd<sup>3+</sup> 離子到不同的能階關係著量子剪裁行為是否能發生，繼而可在放射光譜上觀察到譜峰相對強度的變化。當 Gd<sup>3+</sup> 離子被激發至 <sup>6</sup>G<sub>J</sub> 能階時( $\lambda_{\text{ex}}=195 \text{ nm}$ )，依照圖九量子剪裁的設計概念，首先會發生交叉鬆弛能量轉移步驟，並且僅造成鄰近 Eu<sup>3+</sup> 離子被提升至 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 能階，此乃由於能量上的考量，因 Gd<sup>3+</sup> <sup>6</sup>G<sub>J</sub>→<sup>6</sup>P<sub>J</sub> 躍遷所釋出的能量僅足以激發 Eu<sup>3+</sup> 離子至其 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 能階，因此交叉鬆弛只產生 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 的放射，進而藉由直接能量轉移，Gd<sup>3+</sup> 離子將其剩餘的 <sup>6</sup>P<sub>J</sub>→<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> 能量轉移給 Eu<sup>3+</sup> 離子，使其被激發到 <sup>5</sup>H<sub>J</sub> 能階<sup>[33]</sup>，再經多聲子鬆弛(multiphonon relaxation)後，產生 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>、<sup>5</sup>D<sub>1</sub>、<sup>5</sup>D<sub>2</sub> 以及 <sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 的放射，而這些放射峰的強度是呈現”normal” branching ratio<sup>[19]</sup>。總之，高能量激發時

( $\lambda_{\text{ex}}=195\text{ nm}$ )所得到的放射光譜主要是由交叉鬆弛步驟產生的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 放射及直接能量轉移步驟產生的 $^5\text{D}_0$ 、 $^5\text{D}_1$ 、 $^5\text{D}_2$ 以及 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 放射所組成，如圖十四(a)所示。而當激發 $\text{Gd}^{3+}$ 離子至 $^6\text{I}_J$ 能階時( $\lambda_{\text{ex}}=273\text{ nm}$ )，交叉鬆弛則不會發生，此時僅進行直接能量轉移，因此在低能量激發所得光譜上只出現呈現”normal” branching ratio的 $^5\text{D}_0$ 、 $^5\text{D}_1$ 、 $^5\text{D}_2$ 以及 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 放射峰，如圖十四(b)所示。相較之下，高能激發時( $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{G}_J$ ,  $\lambda_{\text{ex}}=195\text{ nm}$ )由於量子剪裁效應的發生，多了交叉鬆弛所產生的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 放射，因此在光譜上應可觀察到 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 放射強度增強，而由圖十四顯示結果確實如此，更應證了利用真空紫外光( $\lambda < 200\text{ nm}$ )激發 $\text{BaGdF}_5:\text{Eu}^{3+}$ 確實可進行兩步驟的能量轉移，以產生量子剪裁。

在確定 $\text{BaGdF}_5:\text{Eu}^{3+}$ 經真空紫外光激發確實可產生量子剪裁效應後，即可利用 1-2-2-4 節所推導出的公式來計算其量子剪裁的效率(即交叉鬆弛步驟之效率)，繼而估算整體的可見光量子效率。然而整體可見光量子效率的計算必須建立在一個前提下，即所有被激發的 $\text{Gd}^{3+}$ 離子其激發能都必須經由 $\text{Eu}^{3+}$ 離子來鬆弛，進而產生 $\text{Eu}^{3+}$ 的 $^5\text{D}_{0,1,2,3} \rightarrow ^7\text{F}_J$ 放射。然而此為理想的假設，實際上在放射光譜波長 $311\text{ nm}$ 之處會觀察到 $\text{Gd}^{3+}$ 離子 $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ 之放射(紫外光)，同時也可能會有其他非輻射的能量緩解發生，進而影響可見光區的量子效率。但為了計算上的方便，仍須遵循此一假設，將螢光體的可見光量子效應效率設

為 100%，再加上歸一化(normalization)後所計算出的可見光量子剪裁效率即可得整體的可見光量子效率。對 BaGdF<sub>5</sub>:5%Eu<sup>3+</sup>來說，整體的可見光量子效率約為 132%。

### 3-1-2-3 BaGdF<sub>5</sub>:Eu<sup>3+</sup> 激發光譜之研究

圖十五為 BaGdF<sub>5</sub>:5%Eu<sup>3+</sup> 之激發光譜，此光譜的重要性在於證明兩步驟的能量轉移確實發生。其中(a)為監控波長為 592 nm Eu<sup>3+</sup> <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> 放射峰所測得的激發光譜；而(b)則為監控波長為 510 nm Eu<sup>3+</sup> <sup>5</sup>D<sub>2</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub> 放射峰所測得的激發光譜。由於 Eu<sup>3+</sup> <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 放射強度之增強是因為 Gd<sup>3+</sup> 離子受 VUV 光子激發而提升至 <sup>6</sup>G<sub>J</sub> 能階，進而產生量子剪裁效應所導致，呈現”normal” branching ratio 的 <sup>5</sup>D<sub>1,2,3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 放射則主要是由 Gd<sup>3+</sup> <sup>6</sup>I<sub>J</sub>(或者 <sup>6</sup>D<sub>J</sub>、<sup>6</sup>P<sub>J</sub>，所產生的效應相似)能階提升所產生，不受量子剪裁效應之影響。故當監控 Eu<sup>3+</sup> <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 放射峰時，其激發光譜與監控 <sup>5</sup>D<sub>1,2,3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 放射峰所得激發光譜相比較，顯示 <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> → <sup>6</sup>G<sub>J</sub> 躍遷強度應是較強的。而由圖十五確實可發現此項結果；而於(a)中 <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> → <sup>6</sup>G<sub>J</sub> 躍遷強度約莫是(b)的兩倍之多。

然而，此激發光譜的量測結果還有另一功用，若 Gd<sup>3+</sup> <sup>6</sup>G<sub>J</sub> 能階和 Eu<sup>3+</sup>-F<sup>-</sup> 電荷轉移態相重疊時，則 Gd<sup>3+</sup> 離子可能將其能量由 <sup>6</sup>G<sub>J</sub> 能階直接轉移到 Eu<sup>3+</sup>-F<sup>-</sup> 電荷轉移態上，而由於電荷轉移態及 Eu<sup>3+</sup> 4f<sup>6</sup> 能態間

的 Franck-Condon shift 作用，所以可能直接鬆弛到  $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0$  能階，造成  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  放射強度增強。這種行為常見於硫氧化物中<sup>[33]</sup>，當  $\text{Eu}^{3+}$  被激發至電荷轉移態時，將直接造成  $\text{Eu}^{3+}$  較低的  ${}^5\text{D}_J$  能態的提升，進而產生放射。故若  $\text{BaGdF}_5:\text{Eu}^{3+}$  的  $\text{Gd}^{3+} {}^6\text{G}_J$  能階確實與  $\text{Eu}^{3+}-\text{F}^-$  電荷轉移態能階重疊，則  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  放射相對強度的增強就不一定是由交叉鬆弛所造成，因此即無法以此證明量子剪裁效應的發生，故須由激發光譜的分析以排除  ${}^6\text{G}_J$  能階和電荷轉移態重疊的可能性。而由圖十五可發現  $\text{Eu}^{3+}-\text{F}^-$  電荷轉移態的位置約在 150~160 nm 左右，處於非常高能的區域，但與  $\text{Gd}^{3+} {}^6\text{G}_J$  能階(~200 nm)並沒有光譜上的重疊，故  $\text{Gd}^{3+} {}^6\text{G}_J$  能階及  $\text{Eu}^{3+}-\text{F}^-$  電荷轉移態間的能量轉移不會發生，此排除其可能性。因此  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  放射強度的增高確實是由交叉鬆弛所造成，亦證明量子剪裁的發生。

#### 3-1-2-4 $\text{Eu}^{3+}$ 摻雜濃度對量子剪裁效率之影響

由 3-1-2-2 及 3-1-2-3 節所述，我們可發現摻雜了 5% $\text{Eu}^{3+}$  離子的  $\text{BaGdF}_5$  可藉  $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$  間的能量轉移，達到量子剪裁的目的。而其量子剪裁的效率(即為交叉鬆弛步驟之效率)為 32%。然而在  $\text{Eu}^{3+}$  離子摻雜濃度不同時，量子剪裁行為是否會發生變化？效率會如何改變？本節將作深入討論。

在此  $Gd^{3+}$ - $Eu^{3+}$  組合中， $Gd^{3+}$  離子扮演了兩種角色：一為量子剪裁離子(quantum cutter)，因其將激發能以兩步驟轉移(energy transfer)給  $Eu^{3+}$  離子；另一為能量遷移(energy migration)之媒介，若  $Gd^{3+}$  離子鄰近並無  $Eu^{3+}$  離子，則在能量轉移發生時，激發能藉  $Gd^{3+}$  次晶格遷移而達到  $Eu^{3+}$  之上。如果能量遷移進行的效率高，則即使  $Eu^{3+}$  濃度低仍可將能量完全轉移，而不致產生不利可見光的放射(如  ${}^6G_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ ) 或能量淬滅等。另外，基於偶極-偶極作用力(dipole-dipole interaction)，交叉鬆弛能量轉移發生的機率是反比於  $L^6$ ，其中  $L$  代表施體離子( $Gd^{3+}$ )和受體離子( $Eu^{3+}$ )間的距離<sup>[35]</sup>，若  $Eu^{3+}$  摻雜濃度改變，則其和  $Gd^{3+}$  離子間的距離當然亦隨之改變，進而影響能量轉移的發生。



圖十六為摻雜不同濃度  $Eu^{3+}$   $BaGdF_5$  之量子剪裁效率趨勢圖，其橫軸為  $Eu^{3+}$  濃度(mol%)，而縱軸則為量子剪裁效率(即交叉鬆弛步驟之效率)。由圖十六中可發現量子剪裁效率的確受  $Eu^{3+}$  摻雜濃度的影響，而當  $Eu^{3+}$  摻雜濃度為 7% 時，可得到 37% 之最大量子剪裁效率值。然而當  $Eu^{3+}$  摻雜濃度小於 5% 時，由於  $Gd^{3+}$  及  $Eu^{3+}$  離子間的距離較大，因此交叉鬆弛能量轉移發生的機率就較低。因此  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  放射強度增加幅度就較小，量子剪裁效率值隨之較低。又當  $Eu^{3+}$  摻雜濃度大於 9% 時，雖然可以捕捉  $Gd^{3+}$  激發能的  $Eu^{3+}$  離子數量增加了，但是交

又鬆弛的效率卻反而降低，此可能因為  $Gd^{3+}$  傾向直接將所有激發能轉移給  $Eu^{3+}$  離子，使其躍遷至高激發能階 ( $\sim 50,000 \text{ cm}^{-1}$ )，又或者是光源直接激發  $Eu^{3+}$  離子所致<sup>[24]</sup>，此均會使交叉鬆弛發生的機率減小，進而影響其量子剪裁效率。

### 3-1-3 $BaGdF_5:Er^{3+}$ 發光特性之研究

#### 3-1-3-1 $Gd^{3+}-Er^{3+}$ 組合量子剪裁機制之研究

在量子剪裁效應相關文獻中<sup>[19-24]</sup>，不同稀土離子的組合曾被探討，而  $Gd^{3+}-Er^{3+}$  即是其一<sup>[36]</sup>，其原理亦藉由數個能量轉移過程以達到量子剪裁的目的。此系統中量子剪裁行為是發生在  $Er^{3+}$  離子上，圖十七顯示  $Gd^{3+}-Er^{3+}$  組合的量子剪裁機制為：首先  $Er^{3+}$  離子被高能量 VUV 光子激發，而躍遷至  $4f^{10}5d$  能階 ( $^4I_{15/2} \rightarrow 4f^{10}5d$ )。由於  $Er^{3+}$  離子  $4f$  殼層的電子超過半滿 ( $4f^{11}$ )，故當一個  $4f$  電子受激發而到達  $5d$  殼層時將會多出兩個未成對自旋，造成  $4f^{10}5d$  會產生自旋多樣性 (spin multiplicity,  $2S+1=6$ ) 高於  $4f^{11}$  ( $2S+1=4$ ) 的高自旋能態 (high-spin state)。根據罕德定則 (Hund's rule) 高自旋  $4f^{10}5d$  是能量較低的能態，而其在躍遷上是屬於自旋禁制，故在激發吸收強度是相當弱的；另外，在較高能量的地方會出現低自旋的  $4f^{10}5d$  ( $2S+1=4$ )，因其自旋多樣性和  $4f^{11}$  基態相同，故為自旋所允許的 f-d 激發躍遷，強度較強。總之， $Er^{3+}$

離子被高能量 VUV 光子激發主要是到達  $4f^{10}5d(\text{low spin})$  能階 ( $^4I_{15/2} \rightarrow 4f^{10}5d \text{ l.s.}$ )，隨即以非輻射緩解的方式回到最低的  $4f^{10}5d(\text{low spin})$  能階，進而藉由交叉鬆弛的方式 (step ①) 將部份激發能轉移到鄰近的  $Gd^{3+}$  ( $^8S_{7/2}$  基態) 上，促使  $Gd^{3+}$  被激發到  $^6D_J$  或  $^6I_J$  能態，同時  $Er^{3+}$  則回到  $^4F_{5/2,3/2}$  或  $^4G_{11/2,9/2}$  等激發態 (圖十七中以虛線……表示)。此交叉鬆弛能量轉移步驟通常須配合合適能階方可達成。圖十八所示為  $LiGdF_4:0.1\%Eu^{3+}$  的激發光譜 (監控  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  放射)，圖中垂直細線代表此能量範圍所有  $Gd^{3+}$  激發的譜線位置，而垂直粗桿則表示此能量範圍中從  $Er^{3+}$   $4f^{10}5d(\text{low spin})$  能階產生之所有放射譜線位置，由數據歸納發現：因能量的考量，故交叉鬆弛只發生在某些特定能階躍遷的組合，如： $Gd^{3+} ^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$  及  $Er^{3+} 4f^{10}5d(\text{LS}) \rightarrow ^4G_{11/2}$  等，其是否發生可由光譜的重疊窺出；另一方面，不同能量轉移發生的機率則視其在  $Er^{3+}$  f-d 放射光譜與  $Gd^{3+}$  f-f 吸收光譜上重疊的程度而定。而由於在  $^4S_{3/2} (\sim 18,500 \text{ cm}^{-1})$  及  $^4G_{7/2} (\sim 28,100 \text{ cm}^{-1})$  能量範圍間所有的能隙都小於  $2,000 \text{ cm}^{-1}$ ，故  $Er^{3+}$  離子會藉多聲子放射，以非輻射緩解到達  $^4S_{3/2}$  激發態，隨即放射出第一個綠光光子 ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ )。而另一部分被轉移激發能所提升的  $Gd^{3+}$  離子，則同樣先以非輻射緩解的方式回到  $^6P_J$  能態，再經由直接能量轉移步驟 (step ②)，將能量轉移給另一個  $Er^{3+}$  離子，使其躍升到  $^2P_{3/2}$  能階，然後直接放射第二個可見光光子 ( $^2P_{3/2} \rightarrow$

$^4I_{15/2,13/2,11/2}$ )或經由非輻射緩解先回到  $^4S_{3/2}$  能階，再放出第二個可見光光子( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ )。

在含  $Gd^{3+}-Er^{3+}$  組合量子剪裁系統中，因量子剪裁效應所導致的效率提升是源自於交叉鬆弛步驟，其造成  $^4S_{3/2}$  能階的到達，並產生  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  放射，故相對於低能量激發所得的光譜強度(其為 normal branching ratio)，以高能激發時， $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  放射強度的增加即為量子剪裁發生的證據。然而，交叉鬆弛能量轉移雖可能發生，但是由於  $Er^{3+}$  的 f-d 放射以回到基態( $^4I_{15/2}$ )為主要，而回到  $^4F_{3/2}$  或  $^4G_{11/2}$  等激發態的可能性則較低<sup>[36]</sup>，故交叉鬆弛發生的機率不高，因此對  $Er^{3+}$  離子來說量子剪裁的效率是非常低的。

此外，直接能量轉移步驟(step②)為  $Gd^{3+}$  再將其能量轉移給另一個  $Er^{3+}$  離子，然而  $Er^{3+}$  離子對  $Gd^{3+}$  能量的捕捉效率並不好，因此大部分能量是經由  $Gd^{3+}$  離子的直接放射( $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ )而釋放，此放射波長在紫外光範圍，不利可見光的量子效率，所以直接能量轉移發生的效率若不佳，則可在  $Gd^{3+}-Er^{3+}$  系統中應考慮加入另一活化劑離子，以達成  $Gd^{3+}$  上的能量轉移。此活化劑的選擇必須具備能有效捕捉  $Gd^{3+}$  所轉移的能量，繼而放射出一個可見光光子，方可增加可見光區的量子效率。而  $Tb^{3+}$  離子( $4f^8$ )是個不錯的選擇，因為  $Tb^{3+}$  的放射與  $Er^{3+}$  的  $^4S_{3/2}$  放射都同屬綠光，故當量子剪裁有效進行時，理論上可放射出兩個綠

光光子，進而成為有潛力的綠光放射螢光體，又  $Tb^{3+}$  對  $Gd^{3+}$  激發能的捕捉效率較  $Er^{3+}$  為佳<sup>[37,38]</sup>，所以  $Tb^{3+}$  可加入  $Gd^{3+}-Er^{3+}$  組合，成為  $Gd^{3+}-Er^{3+}-Tb^{3+}$  量子剪裁系統。其量子剪裁機制如圖五所示。除了  $Gd^{3+}$  離子將其能量轉移給  $Tb^{3+}$  離子是直接能量轉移步驟(step②)之外，其餘都和  $Gd^{3+}-Er^{3+}$  系統相同。尤其當  $Gd^{3+}$  離子將其能量轉移給  $Tb^{3+}$  離子後， $Tb^{3+}$  離子會被提升到高能態， $Tb^{3+}$  隨之快速地非輻射鬆弛到  $^5D_{3,4}$  能階，而後放射出第二個可見光光子( $^5D_{3,4} \rightarrow ^7F_J$ )。如此，藉由  $Tb^{3+}$  離子的共摻可增加螢光體可見光區之量子效率。

### 3-1-3-2 $BaGdF_5:Er^{3+}$ 放射光譜之研究

根據 3-1-3-1 節所述， $Gd^{3+}-Er^{3+}$  組合的量子剪裁設計是以  $Er^{3+}$  為量子剪裁離子，藉由  $Er^{3+}$  及  $Gd^{3+}$  間交叉鬆弛能量轉移的進行以達到量子剪裁的目的。然而，欲由  $Er^{3+}$   $4f^{10}5d$  能態將能量轉移至  $Gd^{3+}$  離子上可能會有許多不同方式，故為探討交叉鬆弛步驟是否能有效率的發生，通常必須進行放射光譜之量測及分析。此光譜量測及分析與之前所提  $Gd^{3+}-Eu^{3+}$  組合所用方法是相似的，為證明量子剪裁行為的發生，必須比較以不同波長激發所得放射光譜的強度。圖十九的  $BaGdF_5:5\%Er^{3+}$  放射光譜圖顯示：(a)為以波長 156 nm 激發  $Er^{3+}$  至其  $4f^{10}5d$  能階；(b)則為以波長 273 nm 激發  $Gd^{3+}$  至其  $^6I_1$  能階所得之放射

光譜。比較此兩放射光譜可知：當  $Gd^{3+}$  被激發至其  ${}^6I_J$  能階時，其放射光譜包含  $Gd^{3+}$  的放射以及  $Er^{3+}$  捕捉  $Gd^{3+}$  激發能後產生之放射；而當  $Er^{3+}$  被激發至其  $4f^{10}5d$  能階時，若  $Er^{3+}$  直接將所有的激發能轉移給  $Gd^{3+}$  離子，使其提升至相當高的激發能態，則得到的放射光譜應與激發  $Gd^{3+}$  至其  ${}^6I_J$  能階之放射光譜相似；相反地，若交叉鬆弛能有效的發生， $Er^{3+}$  可望將部份激發能轉移給  $Gd^{3+}$  離子而躍遷至  ${}^4S_{3/2}$  能階，進而產生額外的  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  放射，在放射光譜上即可觀察到強度的變化。故比較此兩波長激發所得放射光譜即可看出交叉鬆弛步驟是否有效的發生，並估算量子剪裁的效率。

首先檢視圖十九(b)，其為  $Gd^{3+}$  被激發至其  ${}^6I_J$  能階所得放射光譜。受激發後， $Gd^{3+}$  會先經非輻射緩解達  ${}^6P_{7/2}$  能階，然後直接放射緩解至基態；或者將能量轉移給  $Er^{3+}$  離子繼而產生放射；第三種可能為將能量轉移到雜質或 killer 上，導致能量的淬滅。故在光譜上會呈現  $Gd^{3+} {}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$  放射峰(311 nm)，另外還有  $Er^{3+} {}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2,13/2}$  放射峰(470 及 401 nm)以及  $Er^{3+} {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  放射峰(~540 nm)，而在光譜中波長 522 nm 的譜峰則是由  $Er^{3+} {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  放射所產生， $Er^{3+} {}^4S_{3/2}$  能階在室溫下，經熱能激發有可能躍升至  ${}^2H_{11/2}$  能階，進而產生放射。在圖十九(b)中  $Er^{3+}$  離子放射峰強度呈現”normal” branching ratio 的狀態，而當  $Gd^{3+}$  被激發至其  ${}^6G_J$ 、 ${}^6D_J$  或者  ${}^6P_J$  等能階時，其所產生的放

射光譜均與此相似。另外由圖十九(b)中， $Gd^{3+} {}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$  放射峰(311 nm)的高強度，顯示  $Er^{3+}$  對  $Gd^{3+}$  激發能的捕捉效率不佳，因此才會造成大部分的激發能都由  $Gd^{3+}$  直接放射。

圖十九(a)則為以波長 156 nm 激發  $Er^{3+}$  至其  $4f^{10}5d$  能階所得之放射光譜。此與圖十九(b)比較顯示  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  放射與  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  放射強度增加了，此歸因於交叉鬆弛的發生，促使  $Er^{3+}$  達到  ${}^4S_{3/2}$  能階，進而產生額外的  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  放射。而接受能量轉移的  $Gd^{3+}$  離子則被激發至  ${}^6I_J$  或  ${}^6D_J$  能階，並進而產生和圖十九(b)(直接激發  $Gd^{3+}$  至其  ${}^6I_J$  能階)相似的結果，此時  $Er^{3+}$  放射峰強度亦呈現”normal” branching ratio 現象。經兩步驟結果的加成，所得光譜與圖十九(b)相比較顯示  $Er^{3+} {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  放射峰強度增強，並證明量子剪裁的確發生，然而因增強幅度不大，顯現交叉鬆弛能量轉移效率不佳，與 3-1-3-1 節推論結果相符。而根據 1-2-2-4 節所推導出的公式，我們估算  $BaGdF_5:5\%Er^{3+}$  之可見光區量子剪裁效率僅為 13% 左右。

### 3-1-3-3 $BaGdF_5:Er^{3+}$ 激發光譜之研究

圖二十為  $BaGdF_5:5\%Er^{3+}$  之激發光譜，其中(a)為監控波長為 540 nm  $Er^{3+} {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  放射峰所測得的激發光譜；而(b)則為監控波長為 401 nm  $Er^{3+} {}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{3/2}$  放射峰所測得的激發光譜。由圖中可發現具較

高能的  $\text{Er}^{3+} 4f^{10}5d(\text{low spin})$  激發(156、146 及 140 nm 等)強度比低能的  $4f^{10}5d(\text{high spin})$  激發(~163 nm)強度為強,其成因可能為選擇律影響所致,因為  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow 4f^{10}5d(\text{low spin})$  躍遷為自旋所允許,相對於自旋禁制的  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow 4f^{10}5d(\text{high spin})$  躍遷,前者明顯較強。而圖中其他強度較弱的激發峰推測是由  $\text{Gd}^{3+}$  離子  $4f^7$  組態內的躍遷所造成。

進行上述激發光譜比較,主要為證明量子剪裁的發生。 $\text{Er}^{3+} {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  放射峰強度增強是因為  $\text{Er}^{3+}$  離子被激發至  $4f^{10}5d$  能階,繼而產生交叉鬆弛能量轉移所導致;而其他呈現"normal" branching ratio 的  $\text{Er}^{3+}$  放射則與量子剪裁效應無關。故當監控  $\text{Er}^{3+} {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  放射峰時,其激發光譜與監控  ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{3/2}$  放射峰所得激發光譜相比較,則  $\text{Er}^{3+}$  之  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow 4f^{10}5d$  躍遷強度應是較強的。而圖二十顯示:於(a)中  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow 4f^{10}5d$  躍遷的相對強度幾乎為(b)的兩倍,此結果證實量子剪裁確實發生。

### 3-1-3-4 $\text{Er}^{3+}$ 摻雜濃度對量子剪裁效率之影響

圖二十一為摻雜不同濃度  $\text{Er}^{3+} \text{BaGdF}_5$  之量子剪裁效率趨勢圖,其橫軸為  $\text{Er}^{3+}$  濃度(mol%),而縱軸則為量子剪裁效率(即交叉鬆弛步驟之效率)。由圖中可發現量子剪裁效率的確受  $\text{Er}^{3+}$  摻雜濃度的影響,但是影響的程度並不大,這是因為  $\text{Er}^{3+}$  離子受激發後是以直接方式將

所有能量做轉移<sup>[36]</sup>，而交叉鬆弛能量轉移發生的機率並不高，因此此系統的量子剪裁效率原本就低，故即使  $\text{Er}^{3+}$  摻雜濃度改變，對量子剪裁效率的影響還是有限。然而，當摻雜  $\text{Er}^{3+}$  濃度為 9% 時，可得到 15% 之最大量子剪裁效率值。(濃度效應的成因參考 3-1-2-4 節所述)

### 3-1-4 $\text{BaGdF}_5:\text{Tb}^{3+}$ 發光特性之研究

#### 3-1-4-1 $\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 組合量子剪裁機制之研究

在文獻中，並無  $\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$  組合產生量子剪裁現象之報導，直到 2004 年 Lee 等人<sup>[39]</sup>對  $\text{K}_2\text{GdF}_5:\text{Tb}^{3+}$  氟化物進行深入研究，發現其量子效率最高可達約 190% 左右，始首先提出  $\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$  組合量子剪裁機制(如圖二十二所示)。

圖二十二顯示： $\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$  組合中， $\text{Tb}^{3+}$  而非  $\text{Gd}^{3+}$  才真正是量子剪裁離子。當  $\text{Tb}^{3+}$  離子經高能激發躍遷至其  $4f^75d$  能階( ${}^7F_6 \rightarrow 4f^75d \text{ l.s.}$ ) 後，接著經由交叉鬆弛步驟(step①)，可將部份激發能轉移到另一個  $\text{Tb}^{3+}$  離子上，使其躍遷至  ${}^5D_4$  能階，進而放射一可見光光子。而該  $\text{Tb}^{3+}$  離子本身則緩解至一  $4f^8$  激發態，隨後經非輻射緩解快速鬆弛到  ${}^5D_{3,4}$  能階，隨即產生  ${}^5D_{3,4} \rightarrow {}^7F_J$  放射。若此機制能有效進行，則其可見光量子效率可達約 200%。

#### 3-1-4-2 $\text{BaGdF}_5:\text{Tb}^{3+}$ 放射光譜之研究

若欲研究 BaGdF<sub>5</sub>:Tb<sup>3+</sup> 化合物中 Gd<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> 組合的量子剪裁行為並估算其效率，則必須利用不同波長激發並測量其放射光譜加以比較分析。圖二十三為以不同波長激發所產生發光機制之推論示意圖<sup>[39]</sup>：

圖二十三(a)顯示當以波長 273 nm 激發時，Gd<sup>3+</sup> 離子可被激發至其 <sup>6</sup>I<sub>J</sub> 能階，再經非輻射能量緩解達 <sup>6</sup>P<sub>7/2</sub> 能階，然後 Gd<sup>3+</sup> 直接發光 (<sup>6</sup>P<sub>7/2</sub>→<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>)；或將能量直接轉移至 Tb<sup>3+</sup> 離子(step②)，進而產生 Tb<sup>3+</sup> 對應於 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 與 <sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 躍遷的可見光發光，然而因無量子剪裁發生，所以在放射光譜中 Tb<sup>3+</sup> 之 <sup>5</sup>D<sub>4,3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 放射強度應呈現”normal” branching ratio。

圖二十三(b)為以波長 215 nm 將 Tb<sup>3+</sup> 離子激發至其 4f<sup>7</sup>5d 能階，並經交叉鬆弛步驟(step①)躍遷至較低能激發態，隨後並將能量轉移給鄰近之 Tb<sup>3+</sup> 離子，造成其被激發至 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 能階(<sup>7</sup>F<sub>6</sub>→<sup>5</sup>D<sub>4</sub>)，繼而藉發光緩解至基態(<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub>)。而原本已經躍遷至較低能激發態之 Tb<sup>3+</sup> 再經非輻射緩解至 <sup>5</sup>D<sub>3</sub> 及 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 能階，隨後產生 Tb<sup>3+</sup> <sup>5</sup>D<sub>4,3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 綠光放射，並且呈現”normal” branching ratio。由此可知當 Tb<sup>3+</sup> 離子被激發至其 4f<sup>7</sup>5d 能階時，由於交叉鬆弛的發生，使 Tb<sup>3+</sup> <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 放射強度增加，相對於以較長波長激發時，光譜中應可觀察到源自於 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 能階的放射會呈現較強的訊號。同理，當激發波長為 187 nm 時應有相同的效應產生，其成因如圖二十三(c)所推論。

將上述所推論不同波長激發所產生的發光機制比對圖二十四可得到應證。圖二十四為以三種不同波長激發 BaGdF<sub>5</sub>:5%Tb<sup>3+</sup>所測得之放射光譜，光譜並以 <sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub> 放射峰(380 nm)為基準加以歸一化。經光譜分析比較後發現：各光譜中 <sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 之放射強度約莫相近，此乃因為 <sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 放射不受量子剪裁效應影響，而且其呈現”normal” branching ratio 所致。但當分別以 215 nm 與 187 nm 波長激發時，則 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 放射峰強度明顯地較 273 nm 激發時增強許多，此可歸因於高能激發時，交叉鬆弛的發生造成額外的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 放射，故產生較強的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 放射訊號，此證實量子剪裁的發生。而圖二十四(a)與(b)發現在波長 311 nm 處出現 Gd<sup>3+</sup> 離子 <sup>6</sup>P<sub>7/2</sub>→<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> 之放射峰，此可能因為少部分能量由 Tb<sup>3+</sup> 轉移至 Gd<sup>3+</sup> 所造成，其機制如圖二十三(b)與(c)所示。

### 3-1-4-3 BaGdF<sub>5</sub>:Tb<sup>3+</sup> 激發光譜之研究

圖二十五為 BaGdF<sub>5</sub>:5%Tb<sup>3+</sup> 氟化物之激發光譜，經由分析可知：在 150 nm (~67,000 cm<sup>-1</sup>)至 220 nm (~45,000 cm<sup>-1</sup>)波長範圍內寬激發峰皆是由 Tb<sup>3+</sup> <sup>7</sup>F<sub>6</sub>→4f<sup>7</sup>5d(low spin)躍遷所產生<sup>[36]</sup>；而在 273 nm (~36,000 cm<sup>-1</sup>)處的吸收峰則源自於 Gd<sup>3+</sup>的 <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>→<sup>6</sup>I<sub>1</sub>躍遷；此外，在 195 nm 及 202 nm 等處出現 Gd<sup>3+</sup> <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>→<sup>6</sup>G<sub>J</sub>躍遷產生的激發峰，但其

與部分的  $Tb^{3+} 7F_6 \rightarrow 4f^7 5d(\text{low spin})$  躍遷譜峰重疊，因此產生寬化的現象。

一般而言，激發光譜的量測同樣提供量子剪裁是否發生之證據。以下先對圖二十五(a)進行討論，當監控  $Tb^{3+}$  離子的  $5D_4 \rightarrow 7F_J$  放射時，本研究發現  $4f^7 5d$  躍遷的強度較強，此乃因為部分的  $5D_4 \rightarrow 7F_J$  放射是由量子剪裁效應交叉鬆弛步驟所造成，其必須將  $Tb^{3+}$  激發至其  $4f^7 5d$  能階方可進行。而當監控  $Tb^{3+}$  離子的  $5D_3 \rightarrow 7F_J$  放射時(如圖二十五(b)所示)，因此放射不受量子剪裁效應影響，故  $Tb^{3+}$  離子  $4f^7 5d$  能階的激發躍遷就無絕對必要性，故在激發光譜中  $Tb^{3+} 7F_6 \rightarrow 4f^7 5d$  的吸收強度就較弱。總而言之，比較圖二十五(a)與(b)可發現：監控  $Tb^{3+} 5D_4 \rightarrow 7F_J$  放射時， $Tb^{3+} 7F_6 \rightarrow 4f^7 5d(\text{low spin})$  躍遷強度較強，此即證明量子剪裁現象的確發生。

#### 3-1-4-4 $Tb^{3+}$ 摻雜濃度對量子剪裁效率之影響

根據 1-2-2-4 節推導所得的公式，可推算  $BaGdF_5:5\%Tb^{3+}$  化合物在不同波長激發下其量子效率分別為 149% ( $\lambda_{ex}=215 \text{ nm}$ )及 165% ( $\lambda_{ex}=187 \text{ nm}$ )。然而  $Tb^{3+}$  摻雜濃度亦可能影響量子剪裁效率，因此以下針對濃度對量子剪裁效應做探討。圖二十六顯示摻雜不同濃度  $Tb^{3+}$   $BaGdF_5$  之量子剪裁效率趨勢圖，其中橫軸為  $Tb^{3+}$  濃度(mol%)，而縱

軸則為量子剪裁效率(即交叉鬆弛步驟之效率)。圖中顯示：當激發波長為 215 nm 時，其最佳的摻雜濃度為 15%，所對應量子剪裁效率約 68%；而當激發波長為 187 nm 時， $Tb^{3+}$  最佳摻雜濃度亦為 15%，所對應量子剪裁效率約為 80%。 $Tb^{3+}$  濃度摻雜之所以影響螢光體量子剪裁效率，全因為：當  $Tb^{3+}$  濃度改變，導致交叉鬆弛步驟發生的機率也隨之改變，進而影響量子剪裁效率。

此外，圖二十六顯示以不同波長激發摻雜相同  $Tb^{3+}$  濃度之  $BaGdF_5$  所推算的量子剪裁效率值有所不同，此可由圖二十五加以解釋。圖二十五顯示：當以  $Tb^{3+} {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$  放射峰波長監控時，其激發光譜與以  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_1$  放射峰對應波長監控時所得激發光譜相比較，發現  $Tb^{3+} {}^7F_6 \rightarrow 4f^7 5d(\text{low spin})$  躍遷強度增強了，此證明量子剪裁效應確實發生，而此躍遷強度所增加的幅度，應可視為其量子剪裁效率之大小，故若其增強幅度較大則可說是量子剪裁效率較高，反之亦然。因此由圖二十五分析，在波長為 187 nm 時  $Tb^{3+} {}^7F_6 \rightarrow 4f^7 5d$  躍遷強度增強的幅度較大，而在波長為 215 nm 時其增強幅度則較小，故以 187 nm 進行  $Tb^{3+}$  離子激發時，可得到較高的量子剪裁效率，此推論與圖二十六實驗結果相符合。

### 3-2 $Ca_{22}Gd_3F_{53}:R^{3+}$ (R=Eu, Er, Tb) 螢光體

### 3-2-1 $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$ 之晶體結構與合成探討

$\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$  屬正方晶系(cubic)，於 2000 年時由 Grigor'eva 等人首先報導<sup>[40]</sup>，晶格常數為  $a_0 = 5.5000 \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，其空間群為  $\overline{\text{Fm}}3\text{m}$ 。 $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$  亦為一陰離子過剩氟化鈣晶相，當  $\text{Gd}^{3+}$  離子取代部分位於 4a (0, 0, 0) 的  $\text{Ca}^{2+}$  離子格位，會使陰離子次晶格產生變化，造成  $\text{F}^-$  離子無序分佈於三種格位。首先  $\text{F}^-$  離子主要是填在氟化鈣結構中位於 8c (0.25, 0.25, 0.25) 之陰離子格位，而當  $\text{Gd}^{3+}$  取代  $\text{Ca}^{2+}$  時，由於價荷補償，故  $\text{F}^-$  離子會填入位於 32f (0.417, 0.417, 0.417) 間隙的格位，此時為穩定結構，則部份位於 8c 位置之  $\text{F}^-$  離子會偏移至 32f (0.313, 0.313, 0.313) 的鬆弛位置(relaxed position)，同時造成 8c 格位之空缺。因此，在此陰離子過剩氟化鈣結構中， $\text{Ca}^{2+}$  及  $\text{Gd}^{3+}$  離子填在 4a (0, 0, 0) 格位； $\text{F}^-$  離子則分佈於 8c (0.25, 0.25, 0.25)、32f (0.417, 0.417, 0.417) 及 32f (0.313, 0.313, 0.313) 等格位，而各格位之佔有率分別為 1.841: 0.140 : 0.139。

$\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$  螢光體的合成亦採用高溫固態法，其製程如 2-3-2 節流程圖所述。其起始物同樣為易潮解的  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{GdF}_3$  等氟化物，故藥品的秤取研磨均在氮氣環境中完成。而若將所得反應混合物在空氣下進行熱處理，則發現其會與氧反應生成氟氧化物  $\text{GdOF}$ ，故  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$  合成時仍須於密封石英管中進行。

圖二十七為以三種不同合成溫度(800~1000 °C)所得  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$  主體 X 光繞射圖譜。圖譜顯示在 800 °C 及 900 °C 時，主要的相已漸漸形成，但是其繞射峰出現分裂的現象，直至溫度升高至 1000 °C 時， $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$  相才逐漸形成。由於反應使用石英管為容器，故其溫度極限為 1100~1150 °C，若再將反應溫度提高，則  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$  會與石英管管壁反應，故此氟化物的合成條件以 1000 °C 反應八小時為最佳，後續  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{R}^{3+}$  (R=Eu, Er, Tb) 之合成，反應條件亦相同。

圖二十八為於 1000 °C 反應八小時所得  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$  樣品之 SEM 影像圖。由於是以固態法所合成之樣品，因此粉體粒徑大小並不均勻，且表面粗糙不平整，其平均尺寸約為 2~3  $\mu\text{m}$ 。



### 3-2-2 $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{Eu}^{3+}$ 發光特性之研究

#### 3-2-2-1 $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{Eu}^{3+}$ 放射光譜之研究

$\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{Eu}^{3+}$  之放射光譜與  $\text{BaGdF}_5:\text{Eu}^{3+}$  相似，惟在放射強度稍有不同(參考 3-1-2-2 節)。圖二十九為  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{5\%Eu}^{3+}$  之放射光譜，其中圖(a)為以波長 195 nm 將  $\text{Gd}^{3+}$  激發至  ${}^6\text{G}_J$  能階；(b)則是以波長 273 nm 將  $\text{Gd}^{3+}$  激發至  ${}^6\text{I}_J$  能階所測得之放射光譜。由圖二十九顯示：當  $\text{Gd}^{3+}$  被激發至  ${}^6\text{G}_J$  能階時，光譜中  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  相對放射強度較激發至  ${}^6\text{I}_J$  能階增強許多，此證明量子剪裁過程中交叉鬆弛步驟產生了

額外的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 放射，故使 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 放射訊號增強，進一步利用 1-2-2-4 節中方程式(2)計算此氟化物量子剪裁效率約為 25%左右。

### 3-2-2-2 $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{Eu}^{3+}$ 激發光譜之研究

$\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{Eu}^{3+}$  激發光譜之特性與  $\text{BaGdF}_5:\text{Eu}^{3+}$  相似(參考 3-1-2-3 節)。圖三十為  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:5\%\text{Eu}^{3+}$  之激發光譜，其中(a)為監控波長為 591 nm  $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  放射峰所得的激發光譜；(b)則為監控波長為 508 nm  $\text{Eu}^{3+} {}^5D_2 \rightarrow {}^7F_3$  放射峰所測得的激發光譜。當分別監控  $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  與  ${}^5D_{1,2,3} \rightarrow {}^7F_J$  放射峰所得激發光譜，本研究發現  $\text{Gd}^{3+} {}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_J$  躍遷的強度相對較強，此乃是由量子剪裁現象所導致。



### 3-2-2-3 $\text{Eu}^{3+}$ 摻雜濃度對量子剪裁效率之影響

圖三十一為摻雜不同濃度  $\text{Eu}^{3+} \text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$  之量子剪裁效率趨勢圖，其橫軸為  $\text{Eu}^{3+}$  濃度(mol%)，而縱軸則為量子剪裁效率(即交叉鬆弛步驟之效率)。由圖三十一中可發現量子剪裁效率的確深受  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜濃度的影響，而當  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜濃度為 7%時，可得到 44%之最大量子剪裁效率值，而濃度效應的成因請參考 3-1-2-4 節所述。

### 3-2-3 $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{Er}^{3+}$ 發光特性之研究

圖三十二為  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:5\%\text{Er}^{3+}$  之放射光譜，其中(a)為以波長 156 nm 將  $\text{Er}^{3+}$  激發至其  $4f^{10}5d$  能階；(b)則為以波長 273 nm 將  $\text{Gd}^{3+}$  激發

至其  ${}^6I_J$  能階所得之放射光譜。經光譜分析比較發現：無論是長短波長之激發，兩者光譜相對放射強度幾乎一致，且  $Er^{3+} {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  放射強度並沒有增加，這表示交叉鬆弛步驟發生的機率極低或強烈顯示並無量子剪裁效應的發生。然而此結果並不令人意外，因為理論上  $Gd^{3+}-Er^{3+}$  系統的量子剪裁效率原本就不佳<sup>[36]</sup>，因為其交叉鬆弛的進行與其他能量轉移或耗損方式之間存在競爭，故造成其效率不佳。(參考 3-1-3-1 節)

### 3-2-4 $Ca_{22}Gd_3F_{53}:Tb^{3+}$ 發光特性之研究

#### 3-2-4-1 $Ca_{22}Gd_3F_{53}:Tb^{3+}$ 放射光譜之研究

$Ca_{22}Gd_3F_{53}:Tb^{3+}$  放射光譜之特性與  $BaGdF_5:Tb^{3+}$  相似(參考 3-1-4-2 節)。圖三十三為以三種不同波長激發所測得  $Ca_{22}Gd_3F_{53}:5\%Tb^{3+}$  之放射光譜，並以  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$  放射峰(380 nm)為基準加以歸一化。經光譜分析比較後發現：分別以波長 212 nm 與 186 nm 進行激發時， $Tb^{3+} {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  放射強度較利用 273 nm 進行激發為強，此乃由於量子剪裁效應所造成，交叉鬆弛步驟造成額外的  $Tb^{3+} {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  放射，因此才產生較強的  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  放射訊號。而當分別以 212 nm 及 186 nm 兩種不同的波長激發  $Ca_{22}Gd_3F_{53}:5\%Tb^{3+}$  時，所產生的量子剪裁效率值分別為 38% 與 19%。

### 3-2-4-2 $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{Tb}^{3+}$ 激發光譜之研究

$\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{Tb}^{3+}$  激發光譜之特性與  $\text{BaGdF}_5:\text{Tb}^{3+}$  相似(參考 3-1-4-3 節)。圖三十四為  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{Tb}^{3+}$  之激發光譜，其中(a)為監控波長為 541 nm  $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  放射峰所測得的激發光譜；(b)則為監控波長為 380 nm  $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  放射峰所測得的激發光譜。由光譜中發現當監控  $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  放射時， $\text{Tb}^{3+} {}^7\text{F}_6 \rightarrow 4f^7 5d(\text{low spin})$  躍遷強度明顯較強，此應為量子剪裁所造成。

### 3-2-4-3 $\text{Tb}^{3+}$ 摻雜濃度對量子剪裁效率之影響

圖三十五為摻雜不同濃度  $\text{Tb}^{3+} \text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$  之量子剪裁效率趨勢圖，其橫軸為  $\text{Tb}^{3+}$  濃度(mol%)，而縱軸則為量子剪裁效率(即交叉鬆弛步驟之效率)。由圖三十五中發現  $\text{Tb}^{3+}$  摻雜濃度不同時，量子剪裁的效率值亦隨之改變，因為  $\text{Tb}^{3+}$  濃度一旦改變則交叉鬆弛步驟發生的機率也會深受影響。而對  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{Tb}^{3+}$  化合物而言，其最佳的摻雜濃度為 9%，無論是以波長 212 nm 或 186 nm 進行激發均能獲得分別為 54% 及 29% 之最大量子剪裁效率。由此也可發現，若以不同波長激發摻雜相同  $\text{Tb}^{3+}$  濃度之  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$  化合物將可得到不同的量子剪裁效率值，而以波長 212 nm 進行激發時，可得到較大的量子剪裁效率值。(參考 3-1-4-4 節)

### 3-3 其他無量子剪裁效應之螢光體

除  $\text{BaGdF}_5:\text{R}^{3+}$  及  $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{R}^{3+}$  ( $\text{R}=\text{Eu}, \text{Er}, \text{Tb}$ ) 兩系列螢光體外，本研究亦曾對其他化合物如  $\text{CaGd}_4\text{F}_{14}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ba}_4\text{Er}_3\text{F}_{17}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_4\text{F}_6\text{O}_3:\text{R}^{3+}$  及  $\text{GdOF}:\text{R}^{3+}$  ( $\text{R}=\text{Eu}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ho}, \text{Ce}$ ) 等進行量子剪裁效應之探討，然而由光譜數據顯示其並無預期的量子剪裁的現象產生。

對於  $\text{CaGd}_4\text{F}_{14}:\text{Eu}^{3+}$  而言，無論以高能或低能激發，所得光譜各放射峰均呈現 normal branching ratio，並無預期的量子剪裁行為發生；當比較分別以長短波長激發  $\text{Ba}_4\text{Er}_3\text{F}_{17}:\text{Eu}^{3+}$  所得光譜，發現兩者相當一致，且光譜中僅出現  $\text{Er}^{3+}$  之放射峰而無  $\text{Eu}^{3+}$  之放射峰，此顯示當  $\text{Er}^{3+}$  離子受激發後傾向直接產生放射，故在  $\text{Ba}_4\text{Er}_3\text{F}_{17}:\text{Eu}^{3+}$  氟化物中  $\text{Er}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$  組合並無法藉能量轉移達到量子效率提升的目的。另外，對於氟氧化物  $\text{Gd}_4\text{F}_6\text{O}_3:\text{R}^{3+}$  及  $\text{GdOF}:\text{R}^{3+}$  是否具有量子剪裁的研究，基於能階的考量，期望其能進行兩步驟能量轉移，而嘗試了不同稀土離子  $\text{R}^{3+}$ ，如  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$  及  $\text{Ce}^{3+}$  等摻雜，然而結果顯示上述稀土離子組合都無量子剪裁現象發生，推測原因可能是交叉鬆弛或直接能量轉移步驟無法有效進行，故僅在放射光譜中觀察到  $\text{Gd}^{3+}$  之放射。

## 第四章 總結

本研究已成功地利用傳統固態法合成兩個具量子剪裁效應的稀土離子摻雜氟化物系列： $\text{BaGdF}_5:\text{R}^{3+}$ 及 $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}:\text{R}^{3+}$ ( $\text{R}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$ )。本論文研究發現摻雜 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 或 $\text{Tb}^{3+}$ 離子之 $\text{BaGdF}_5$ 均呈現明顯量子剪裁現象；而只有摻雜 $\text{Eu}^{3+}$ 或 $\text{Tb}^{3+}$ 離子的 $\text{Ca}_{22}\text{Gd}_3\text{F}_{53}$ 呈現量子剪裁效應。本研究發現 $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 及 $\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 等稀土離子組合之量子剪裁效應是否發生主要取決於交叉鬆弛步驟進行的機率，此因素也決定了量子剪裁效率之高低，本研究特別將論文中所述螢光體之化學組成、最佳摻雜濃度與最佳量子剪裁效率值歸納於表一，以供比較。

上述氟化物的整體量子效率理論上均超過100%，並可提供VUV激發的無汞螢光燈或電漿平面顯示器所使用，以提升其能量效率，早日實現應用。然而，氟化物因易潮解、化學穩定性差故實際應用深受限制，故量子剪裁螢光體之相關研究仍應朝向開發可見光量子效率高於100%的氧化物或其他非氟化物進行，並且應該發掘新穎的量子剪裁系統或稀土離子組合。

## 參考文獻

- [1] K. D. Oskam, R. T. Wegh, A. Meijerink, C. Feldmann, D. Wiechert, T. Jüstel, C. R. Ronda, “*Gas Discharge Lamp with Downconversion Phosphor*”, Patent (2004), US2004/0155569 A1.
- [2] T. Jüstel, H. Nikol and C. R. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3084.
- [3] F. Volkommer and L. Hitzschke (Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH), WO-A 94/23442 (1994).
- [4] D. L. Dexter, *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 630.
- [5] K. N. Kim, H. K. Jung, H. D. Park, D. Kim, *Journal of Materials research* **2002**, *17*, 907-910.
- [6] J. C. Souriau, R. Romero, C. Borel, Ch. Wyon, C. Li, R. Moncorge, *Optical Materials* **1994**, *4*, 133-137.
- [7] P. F. Smet, D. Poelman, R. L. van Meirhaeghe, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 184-190.
- [8] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.* **1963**, *2*, 675.
- [9] W. T. Carnall et al. *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF<sub>3</sub>* (Argonne National Laboratory, Argonne, IL 1988)
- [10] C. Görller-Walrand and K. Binnemans, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol.23*, edited by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Elsevier Science, Amsterdam, **1996**), Chapter 155.
- [11] C. Ronda, *J. Lumin.* **2002**, *100*, 301.
- [12] C. Ronda, *J. Alloys Comps.* **1995**, *225*, 534.
- [13] R. T. Wegh, A. Meijerink, R.-J. Lamminmäki, J. Hölsä, *J. Lumin.*

**2000**, 87-89, 1002.

[14] J. L. Sommerdijk, A. Bril and A. W. de Jager, *J.Lumin.* **1974**, 8, 341;

J. L. Sommerdijk, A. Bril and A. W. de Jager, *J.Lumin.* **1974**, 9, 288.

[15] W. W. Piper, J. A. DeLuca and F. S. Ham, *J. Lumin.* **1974**, 8, 344.

[16] A. M. Srivastava, D. A. Doughty and W. W. Beers, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 4113; A. M. Srivastava and W. W. Beers, *J. Lumin.* **1997**, 71, 285; A. M. Srivastava, D. A. Doughty and W. W. Beers, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1190.

[17] R. T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, R. J. Lamminmäki and J. Hölsä, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 13841.

[18] R. T. Wegh and A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 10820.

[19] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, A. Meijerink, *Science* **1999**, 283, 663.

[20] K. D. Oskam, R. T. Wegh, H. Donker, E. V. D. van Loef and A. Meijerink, *J. Alloys Comps.* **2000**, 300-301, 421.

[21] B. Liu, Y. H. Chen, C. S. Shi, H. G. Tang, Y. Tao, *J. Lumin.* **2003**, 101, 155-159.

[22] Y. H. Chen, B. Liu, C. S. Shi, Y. Tao, X. Ju, *Science In China Series G-Physics Astronomy* **2003**, 46, 17-22.

[23] V. Babin, K. D. Oskam, P. Vergeer, A. Meijerink, *Radiation Measurements* **2004**, 38, 767-770.

[24] N. Kodama, Y. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 4141.

[25] R. Pappalardo, *J. Lumin.* **1976**, 14, 159.

[26] J. A. Bokowitz, J. A. Olsen, *J. Lumin.* **1991**, 50, 111.

[27] F. Auzel, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **1996**, 262, 1016.

[28] R. Reisfeld "Radiationless Processes", (Plenum, New York, 1979), p.

489.

[29] 董建岳，工研院化工所。

[30] 陳宏凱，國家同步輻射研究中心分子科學小組 鄭炳銘老師實驗室。

[31] B. M. Zhigarnovskii and E. G. Ippolitov, *Inorg. Mater.* **1970**, 6, 1410.

[32] R. T. Wegh and A. Meijerink, Proceedings of the 2nd Winter Workshop on Spectroscopy and Structure of Rare Earth Systems, *Acta Phys. Pol. A* **1996**, 90, 333.

[33] C. Görller-Walrand, K. Binnemans and L. Fluyt, *J. Phys.: Condens. Matter* **1993**, 5, 8359.

[34] C. W. Struck and W. H. Fonger, *J. Lumin.* **1970**, 1-2, 456.

[35] B. Henderson and G. F. Imbuh, *Optical Spectroscopy in Inorganic Solids* (Clarendon, Oxford, 1989)

[36] R. T. Wegh, E. V. D. van Loef, A. Meijerink, *J. Lumin.* **2000**, 90, 111.

[37] M. J. J. Lammers and G. Blasse, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1985**, 127, 663.

[38] A. J. de Vries, W. J. J. Smeets and G. Blasse, *Mat. Chem. Phys.* **1987**, 18, 81.

[39] 李德茹，國立交通大學應用化學研究所，博士資格考研究計畫提案報告。

[40] N. B. Grigor'eva, B. A. Maksimov, B. P. Sobolev, *Kristallografiya* **2000**, 45, 788-790.