

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

高紅光色飽和度 $\text{Mn}^{4+}$ 摻雜螢  
光體之製備與發光特性鑑定



Highly Saturated Red-Emitting  $\text{Mn}^{4+}$ -Activated Phosphors:  
A Luminescence and Chromaticity Investigation

研究生：羅巨澤

指導教授：陳登銘 博士

中華民國九十五年六月

高紅光色飽和度 $\text{Mn}^{4+}$ 摻雜螢光體之製備與發光特性鑑定

Highly Saturated Red-Emitting  $\text{Mn}^{4+}$ -Activated Phosphors:

A Luminescence and Chromaticity Investigation

研究生：羅巨澤

student : Jiuh-Tzer Luo

指導教授：陳登銘

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文



A Thesis

Submitted to Institute of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

in

Applied Chemistry

June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年六月

# 高紅光色飽和度 $\text{Mn}^{4+}$ 摻雜螢光體之製備與發光特性鑑定

學生：羅巨澤

指導教授：陳登銘博士

國立交通大學應化學所

## 摘要

本研究成功地合成了 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$ ， $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$ ， $\text{BaGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$ ， $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ ， $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ ， $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Mn}^{4+}$ 與 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Mn}^{4+}$ 等七種高紅光色飽和度的 $\text{Mn}^{4+}$ 摻雜螢光體，並進行一系列的特性鑑定。其中 $\text{Mn}^{4+}$ 所取代並佔據的格位為六配位的 $\text{Ge}^{4+}$ ， $\text{Ti}^{4+}$ ， $\text{Ga}^{3+}$ 以及 $\text{Al}^{3+}$ ，故其化學式可分別以 $\text{Mg}_{14}(\text{Ge},\text{Mn})_5\text{O}_{24}$ ， $\text{Sr}(\text{Ge},\text{Mn})_4\text{O}_9$ ， $\text{Ba}(\text{Ge},\text{Mn})_4\text{O}_9$ ， $\text{Mg}_2(\text{Ti},\text{Mn})\text{O}_4$ ， $\text{Zn}_2(\text{Ti},\text{Mn})\text{O}_4$ ， $\text{Y}_3(\text{Ga},\text{Mn})_5\text{O}_{12}$ 與 $\text{SrMg}(\text{Al},\text{Mn})_{10}\text{O}_{17}$ 加以表示。上述化合物經由XRD晶相鑑定後確認皆不會因為 $\text{Mn}^{4+}$ 摻雜後而改變原本結構。此外，化學分析電子能譜被用以輔助確定 $2p_{1/2}$ 與 $2p_{3/2}$ 束縛能值以證明Mn的氧化態為+4。

激發光譜分析顯示、在近紫外波段存在兩個明顯的激發帶，其主

要源自於 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 與 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 能階躍遷。此外放射光譜分析表明 620 ~ 700 nm間的放射源自 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 的零聲子躍遷，並伴隨電子振動邊帶所構成。放射光譜並顯示， $Mg_{14}Ge_5O_{24}:Mn^{4+}$ ， $Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$ ， $Y_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$ 與 $SrMgAl_{10}O_{17}:Mn^{4+}$ 螢光體最適當的 $Mn^{4+}$ 摻雜濃度皆為 0.25 mol %，而 $SrGe_4O_9:Mn^{4+}$ 與 $BaGe_4O_9:Mn^{4+}$ 為 1.0 mol %，以及 $Zn_2TiO_4:Mn^{4+}$ 為 0.5 mol %。

$Mn^{4+}$ 摻雜螢光體在 C.I.E. 色度的量測顯示其 x 座標值在 0.72~0.73，y 座標值在 0.26~0.27 的範圍內，整體呈現極為飽和且接近純淨的紅光座標值(0.735,0.265)，上述螢光特性突顯 $Mn^{4+}$ 螢光體具備應用在藍光-近紫外發光二極體轉換光源和醫療光源的潛力。



# Highly Saturated Red-Emitting Mn<sup>4+</sup>-Activated Phosphors: A Luminescence and Chromaticity Investigation

Student : Jiuh-Tzer Luo

Adviser : Dr. Teng-Ming Chen

Institute of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University,

## ABSTRACT

The discovery and luminescent properties of seven highly saturated red-emitting Mn<sup>4+</sup>(*d*<sup>3</sup>)-activated phosphors Mg<sub>14</sub>Ge<sub>5</sub>O<sub>24</sub>:Mn<sup>4+</sup>, SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>:Mn<sup>4+</sup>, BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>:Mn<sup>4+</sup>, Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>:Mn<sup>4+</sup>, Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>:Mn<sup>4+</sup>, Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Mn<sup>4+</sup> and SrMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Mn<sup>4+</sup> are to be described in this thesis. As indicated by the X-ray (XRD) data, Mn<sup>4+</sup> was found to substitute for six-coordinated Ge<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Ga<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> cation sites and their chemical formula can be expressed as Mg<sub>14</sub>(Ge,Mn)<sub>5</sub>O<sub>24</sub> and Sr(Ge,Mn)<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, Ba(Ge,Mn)<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, Mg<sub>2</sub>(Ti,Mn)O<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>(Ti,Mn)O<sub>4</sub>, Y<sub>3</sub>(Ga,Mn)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and SrMg(Al,Mn)<sub>10</sub>O<sub>17</sub> respectively. The XRD profiles for both Mn<sup>4+</sup>-doped phosphors were found to be in good agreement with those reported in literature. Moreover, the oxidation state of Mn has been confirmed to be 4+ as indicated by core level Mn 2p<sub>1/2</sub> and 2p<sub>3/2</sub> X-ray photoelectron spectra(XPS) spectra for the Mn<sup>4+</sup>-activated phosphors.

Furthermore, the comparisons of PLE spectra for the seven Mn<sup>4+</sup>-activated phosphors reveal that the two excitation bands occurring in near-UV range can be attributed to the <sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1,2</sub>(F) transitions of Mn<sup>4+</sup> and the emission was found to be vibronic multiplets attributed to the <sup>2</sup>E→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> transitions with wavelength ranging from 620 to 700 nm. As indicated by the photoluminescence (PL) spectra, the optimal Mn<sup>4+</sup> dopant contents of Mg<sub>14</sub>Ge<sub>5</sub>O<sub>24</sub>:Mn<sup>4+</sup>, Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>:Mn<sup>4+</sup>, Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Mn<sup>4+</sup>

and  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$  were found to be 0.25%, and for  $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  as well as  $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  were found to be 1.0%. Additionally, the optimal  $\text{Mn}^{4+}$  dopant contents in  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  is 0.5%. The C.I.E. chromaticity coordinates of these  $\text{Mn}^{4+}$ -activated phosphors are exceptionally close to that (i.e., (0.735, 0.265)) of pure red. In summary, as a potential phosphor for white-light LEDs and medical light therapy the  $\text{Mn}^{4+}$ -activated phosphors showed characteristically purely red emission in the range of 620~700 nm when excited with violet blue radiation.



## 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陪伴及指導。很感謝我的指導教授 陳登銘教授。每當在課業上及實驗上有所疑問時，教授總是會給予令人滿意的解答或意見，使我在發光材料這方面獲得許多知識。此外，在實驗方面，更是給予相當大的自由發揮空間，但每當時驗遇到瓶頸時教授又適時幫助。在此僅能以無限敬意與謝意來表達我心中的感謝。也要感謝陳衛國老師、呂宗昕老師、李積琛老師在百忙之中撥空給予本論文指導。

要感謝的人很多，最想要感謝的人就是父母親，父母親在我的身上花最多的心思，從小培養、支持我，一直到現在我終於完成了碩士學業，心中真的很感謝他們的栽培。弘偉學長指導學弟妹的熱誠；曉雯學姊對學弟妹的關懷，總是能記得大家的生日；霹靂貓(創弘)學長那貨比三家不吃虧的精神；婉甄學姊在研究領域上的專業；政玄學長談吐之間的幽默；靜萍學姊做事嚴謹的態度，德茹學姊、彥吉學長、佳蓁以及畢業的馨怡與怡今學姊，都讓我印象深刻。特別感謝另兩位好朋友：佩君與繪茹，在這兩年中一路互相扶持，真是感謝你們在我的研究所日子中出現，使我在研究所的日子裡充滿了歡笑與快樂。

謝謝嘉興學長、培蓀學姊給予我在實驗上的協助。還要感謝明芳

學長、奎伯學長、明誠與大毛在 XRD 上給予我幫助與建議。除此之外，還要感謝峻魁、奕禎、伯儒與依蓉等學弟妹在生活上帶給我的協助與樂趣，也祝福你們實驗順利。

最後，我要再次謝謝實驗室的夥伴們給予我很多學習做人做事道理的機會，期望將來應用在職場上以發揮最大所長。





# 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.....	xi
圖目錄.....	xii
第一章 緒論.....	1
1-1 研究動機.....	1
1-2 論文架構簡介.....	3
1-3 背景簡介.....	4
1-3-1 光譜特性.....	4
1-3-2 過渡金屬發光中心.....	7
1-3-3 量子效率.....	11
1-3-4 色度座標.....	12
1-4 $\text{Mn}^{4+}$ 螢光體文獻回顧.....	14
1-5 主體設計.....	20
第二章 實驗方法.....	23
2-1 實驗藥品.....	23

2-2 儀器設備.....	24
2-3 實驗步驟.....	27
2-3-1 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : x\text{Mn}^{4+}$ 螢光材料之合成.....	27
2-3-2 $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : x\text{Mn}^{4+}$ 螢光材料之合成.....	28
2-3-3 $\text{BaGe}_4\text{O}_9 : x\text{Mn}^{4+}$ 螢光材料之合成.....	29
2-3-4 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : x\text{Mn}^{4+}$ 螢光材料之合成.....	30
2-3-5 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17} : x\text{Mn}^{4+}$ 螢光材料之合成.....	31
2-3-6 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : x\text{Mn}^{4+}$ 螢光材料之合成.....	32
2-3-7 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : x\text{Mn}^{4+}$ 螢光材料之合成.....	33
2-3-8 氧氣退火程序管狀爐示意圖.....	34
2-3-9 量子效率之計算方式.....	34
第三章 實驗結果與討論.....	36
3-1 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體之研究.....	36
3-1-1 合成條件與 XRD 圖譜分析.....	36
3-1-2 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$ 發光特性之研究.....	38
3-1-3 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$ CIE 色度座標之研究.....	43
3-1-4 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$ 全反射光譜之研究.....	44
3-1-5 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$ 化學分析電子能譜之研究.....	45
3-2 $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體之研究.....	46

3-2-1 合成條件與 XRD 圖譜分析.....	46
3-2-2 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 發光特性之研究.....	49
3-2-3 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ CIE 色度座標之研究.....	52
3-2-4 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 全反射光譜之研究.....	53
3-2-5 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 化學分析電子能譜之研究.....	54
3-3 $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之研究.....	55
3-3-1 合成條件與 XRD 圖譜分析.....	55
3-3-2 $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 發光特性之研究.....	57
3-3-3 $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ CIE 色度座標之研究.....	60
3-3-4 $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 全反射光譜之研究.....	61
3-3-5 $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 化學分析電子能譜之研究.....	62
3-4 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之研究.....	63
3-4-1 合成條件與 XRD 圖譜分析.....	63
3-4-2 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 發光特性之研究.....	66
3-4-3 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ CIE 色度座標之研究.....	69
3-4-4 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 全反射光譜之研究.....	70
3-4-5 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 化學分析電子能譜之研究.....	70
3-5 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之研究.....	71
3-5-1 合成條件與 XRD 圖譜分析.....	71
3-5-2 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 發光特性之研究.....	74

3-5-3 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ CIE 色度座標之研究.....	77
3-5-4 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 全反射光譜之研究.....	79
3-5-5 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 化學分析電子能譜之研究.....	79
3-6 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之研究.....	80
3-6-1 合成條件與 XRD 圖譜分析.....	80
3-6-2 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 發光特性之研究.....	83
3-6-3 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ CIE 色度座標之研究.....	85
3-6-4 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 全反射光譜之研究.....	86
3-6-5 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 化學分析電子能譜之研究.....	88
3-7 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之研究.....	88
3-7-1 合成條件與 XRD 圖譜分析.....	88
3-7-2 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 發光特性之研究.....	91
3-7-3 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ CIE 色度座標之研究.....	93
3-7-4 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 全反射光譜之研究.....	94
3-7-5 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 化學分析電子能譜之研究.....	95
第四章 結論.....	97

# 表目錄

	頁次
第一章 緒論.....	1
表 1 離子鍵結半徑之比對.....	20
第三章 實驗結果與討論.....	36
表 1 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體的發射峰與光譜分析.....	42
表 2 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之色度座標值.....	44
表 3 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體的發射峰與光譜分析.....	51
表 4 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之色度座標值.....	53
表 5 $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體的發射峰與光譜分析.....	59
表 6 $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之色度座標值.....	61
表 7 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體的發射峰與光譜分析.....	68
表 8 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之色度座標值.....	69
表 9 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體的發射峰與光譜分析.....	77
表 10 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之色度座標值.....	78
表 11 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體的發射峰與光譜分析.....	84
表 12 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之色度座標值.....	86
表 13 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體的發射峰與光譜分析.....	92
表 14 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之色度座標值.....	94

# 圖目錄

頁次

第一章 緒論.....	1
圖 1 活化劑離子基態與激發態組態示意圖.....	4
圖 2 螢光體中 $\Delta R$ 值對不同電子組態能量傳遞模式之比較.....	5
圖 3 Stokes Shift 示意圖.....	6
圖 4 電子組態為 $d^3$ 過渡金屬離子 Tanabe-Sugano diagram.....	7
圖 5 氧化物中 $Cr^{3+}(3d^3)$ 紫外光致發光吸收光譜圖示.....	8
圖 6 電子組態為 $d^5$ 過渡金屬離子 Tanabe-Sugano diagram.....	9
圖 7 自由態三價稀土離子能量分佈圖.....	10
圖 8 C.I.E 色度座標圖.....	14
第二章 實驗方法.....	23
圖 1 氧氣退火製程所使用管狀爐.....	34
圖 2 空白實驗取得 $L_b$ 與 $E_b$ 值.....	34
圖 3 激發樣品取得 $L_c$ 與 $E_c$ 值.....	35
第三章 實驗結果與討論.....	36
圖 1 不同燒結溫度所合成之 $Mg_{14}Ge_5O_{24} : Mn^{4+}$ 樣品 XRD 圖譜之比較.....	36
圖 2 摻雜不同 $Mn^{4+}$ 濃度 $Mg_{14}Ge_5O_{24} : Mn^{4+}$ 系列樣品 XRD 圖譜之比較.....	37
圖 3 $Mg_{14}Ge_5O_{24}$ 晶體結構圖.....	38
圖 4 $1200^\circ C$ 所合成 $Mg_{14}Ge_5O_{24} : Mn^{4+}$ 螢光體之螢光光譜.....	39
圖 5 電子組態為 $d^3$ 過渡金屬離子 Tanabe-Sugano diagram.....	40
圖 6 $Mg_{14}Ge_5O_{24} : Mn^{4+}$ 螢光體 298 K 與 77 K 光譜之比較.....	41
圖 7 $Mg_{14}Ge_5O_{24} : Mn^{4+}$ 螢光體之濃度效應.....	43
圖 8 $Mg_{14}Ge_5O_{24} : Mn^{4+}$ 螢光體之色度座標圖.....	44
圖 9 $Mg_{14}Ge_5O_{24} : Mn^{4+}$ 與主體之全反射光譜.....	45
圖 10 $MnO_2$ 與 $Mg_{14}Ge_5O_{24} : Mn^{4+}$ 電子能譜圖之比較.....	46
圖 11 不同燒結溫度所合成之 $SrGe_4O_9 : Mn^{4+}$ 樣品 XRD 圖譜之比較.....	47
圖 12-1 摻雜不同 $Mn^{4+}$ 濃度 $SrGe_4O_9 : Mn^{4+}$ 系列樣品 XRD 圖譜之比	

較.....	48
圖 12-2 摻雜不同 $Mn^{4+}$ 濃度 $SrGe_4O_9:Mn^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較.....	48
圖 13 $SrGe_4O_9$ 晶體結構圖.....	49
圖 14 $1100^{\circ}C$ 所合成 $SrGe_4O_9:Mn^{4+}$ 螢光體之螢光光譜.....	50
圖 15 $SrGe_4O_9:Mn^{4+}$ 螢光體 298 K與 77 K光譜之比較.....	50
圖 16 $SrGe_4O_9:Mn^{4+}$ 螢光體之濃度效應.....	52
圖 17 $SrGe_4O_9:Mn^{4+}$ 螢光體之色度座標圖.....	52
圖 18 $SrGe_4O_9:Mn^{4+}$ 與主體之全反射光譜.....	54
圖 19 $MnO_2$ 與 $SrGe_4O_9:Mn^{4+}$ 電子能譜圖之比較.....	54
圖 20 不同燒結溫度所合成之 $BaGe_4O_9:Mn^{4+}$ 樣品XRD圖譜之比較.....	55
圖 21-1 摻雜不同 $Mn^{4+}$ 濃度 $BaGe_4O_9:Mn^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較.....	56
圖 21-2 摻雜不同 $Mn^{4+}$ 濃度 $BaGe_4O_9:Mn^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較.....	56
圖 22 $BaGe_4O_9$ 晶體結構圖.....	57
圖 23 $1100^{\circ}C$ 所合成 $BaGe_4O_9:Mn^{4+}$ 螢光體之螢光光譜.....	58
圖 24 $BaGe_4O_9:Mn^{4+}$ 螢光體 298 K與 77 K光譜之比較.....	59
圖 25 $BaGe_4O_9:Mn^{4+}$ 螢光體之濃度效應.....	60
圖 26 $BaGe_4O_9:Mn^{4+}$ 螢光體之色度座標圖.....	60
圖 27 $BaGe_4O_9:Mn^{4+}$ 與主體之全反射光譜.....	62
圖 28 $MnO_2$ 與 $BaGe_4O_9:Mn^{4+}$ 電子能譜圖之比較.....	62
圖 29 不同燒結溫度所合成之 $Y_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$ 樣品XRD圖譜之比較.....	64
圖 30-1 摻雜不同 $Mn^{4+}$ 濃度 $Y_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較.....	64
圖 30-2 摻雜不同 $Mn^{4+}$ 濃度 $Y_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較.....	65
圖 31 $Y_3Ga_5O_{12}$ 晶體結構圖.....	65
圖 32 $1400^{\circ}C$ 所合成 $Y_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$ 螢光體之螢光光譜.....	67
圖 33 $Y_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$ 螢光體 298 K與 77 K光譜之比較.....	67
圖 34 $Y_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$ 螢光體之濃度效應.....	68
圖 35 $Y_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$ 螢光體之色度座標圖.....	69
圖 36 $Y_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$ 與主體之全反射光譜.....	70
圖 37 $MnO_2$ 與 $Y_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$ 電子能譜圖之比較.....	71
圖 38 不同燒結溫度所合成之 $SrMgAl_{10}O_{17}:Mn^{4+}$ 樣品XRD圖譜之比較.....	72



圖 39-1	摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Mn}^{4+}$ 系列樣品 XRD 圖譜之比較.....	72
圖 39-2	摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Mn}^{4+}$ 系列樣品 XRD 圖譜之比較.....	73
圖 40	$\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 晶體結構圖.....	73
圖 41	1600°C 所合成 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體之螢光光譜.....	75
圖 42	$\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體 298 K 與 77 K 光譜之比較.....	76
圖 43	$\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體之濃度效應.....	77
圖 44	$\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體之色度座標圖.....	78
圖 45	$\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Mn}^{4+}$ 與主體之全反射光譜.....	79
圖 46	$\text{MnO}_2$ 與 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Mn}^{4+}$ 電子能譜圖之比較.....	80
圖 47	不同燒結溫度所合成之 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 樣品 XRD 圖譜之比較.....	81
圖 48-1	摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 系列樣品 XRD 圖譜之比較.....	81
圖 48-2	摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 系列樣品 XRD 圖譜之比較.....	82
圖 49	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ 晶體結構圖.....	82
圖 50	1300°C 所合成 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體之螢光光譜.....	83
圖 51	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體 298 K 與 77 K 光譜之比較.....	83
圖 52	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體之濃度效應.....	85
圖 53	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體之色度座標圖.....	86
圖 54	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 與主體之全反射光譜.....	87
圖 55	$\text{MnO}_2$ 與 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 電子能譜圖之比較.....	87
圖 56	不同燒結溫度所合成之 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 樣品 XRD 圖譜之比較.....	89
圖 57-1	摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 系列樣品 XRD 圖譜之比較.....	89
圖 57-2	摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 系列樣品 XRD 圖譜之比較.....	90
圖 58	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ 晶體結構圖.....	90
圖 59	1300°C 所合成 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體之螢光光譜.....	91
圖 60	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體 298 K 與 77 K 光譜之比較.....	91
圖 61	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體之濃度效應.....	93
圖 62	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體之色度座標圖.....	94
圖 63	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 與主體之全反射光譜.....	95
圖 64	$\text{MnO}_2$ 與 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 電子能譜圖之比較.....	96



# 第一章 緒論

## 1-1 研究動機

隨著科技的進步、發光二極體(Light emitting diode；LED)現在在人們的耳中已不是陌生的名詞，從汽車用光源、手機、LCD背光源、醫療光源甚至是交通號誌，都可以發現發光二極體的存在，發光二極體所消耗的電力只有傳統燈泡的 10~15%，並具備 10 倍以上的壽命、體積小、高亮度<sup>[1]</sup>等等.....許多優點而被視為下一世代的光源，而白光發光二極體就是各路人馬積極搶奪的一塊大餅。

所幸以GaN為基本架構的近紫外發光二極體誕生可由(Sr, Ca, Ba, Mg)<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>：Eu<sup>2+</sup>，ZnS：Cu, Al和Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S：Eu<sup>3+</sup>等紅綠藍三基色螢光粉混合成白光<sup>[2]</sup>，其中因為白光發光二極體所使用的紅光螢光粉Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S：Eu<sup>3+</sup>其色飽和度有所不足，而影響了白光發光二極體的演色性，其最高演色係數Ra值為 83 左右，雖然白光LED發光效率是傳統燈泡的 2~3 倍，但若欲取代傳統燈泡，則要在暖色性和演色性上有所提升，因此開發能夠被近紫外光激發且同時擁有高色飽和度的紅光螢光粉是刻不容緩的研究主題。Mn<sup>4+</sup>摻雜的螢光體正好就具備了以

---

[1] 許榮宗著，”工業材料雜誌”，白光 LED 製作技術走勢，工業材料研究所，民國 94 年。

[2] T. Murata, T. Tanoue, M. Iwasaki, K. Morinaga and T. Hase, *J. Lumin.*, **114**, 207 (2005).

上的條件，例如：由窄化半高寬線狀放射光譜構成高飽和度的紅色光，因此未來極有有取代紅光螢光粉商品 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 之潛力。

以 $\text{Mn}^{4+}$ 作為活化劑的螢光體向來在螢光體的世界當中都屬於被忽略的一族，相較於摻 $\text{Mn}^{2+}$ 螢光體而言前者所投入研究的人力甚少，而大多被使用在高壓汞燈上，但是近年來由於近紫外發光二極體的發展漸趨成熟造成 $\text{Mn}^{4+}$ 螢光體原本具備的近紫外激發波段漸漸受到注目。再加上其具有 660 nm 左右的放光波長與現行市面上的光療器光源相近。所以本論文從主體的選擇出發，搭配過渡金屬 $\text{Mn}^{4+}$ 作為活化劑，成功合成了以下七種螢光體， $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 與 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ ，研究過程中運用傳統的固態法合成螢光體，並進行包括XRD結構鑑定、電子能譜儀、光致發光光譜、量子效率、濃度效應與色度座標測定等一系列特性鑑定，本研究發現 $\text{Mn}^{4+}$ 所處不同格位環境而造成不同晶場對於其發光特性與機制影響的差異，期待研究成果能運用在LED轉換光源與醫療光源，以取代現有的照明設備以及創造成本與效能雙贏的新產品。

## 1-2 論文架構簡介

本論文一共分為四個章節，將研究動機、光譜特性、過渡金屬發光中心、量子效率與色度座標的背景簡介在第一章中做了一系列的介紹。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七種螢光體的 X-ray 繞射晶相與結構分析、螢光光譜、CIE 色度座標測定、全反射光譜、電子能譜與量子效率的測量結果加以討論。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 光譜特性

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，一般研究可利用圖 1<sup>[1]</sup>組態座標圖的觀念來說明電子躍遷與能階的關係來解釋。橫座標為陽離子與陰離子團間的平衡距離( $R_0$ )，縱軸為能量 $E$ ，其間的關係可用振子(oscillator)中能量與位移的關係式 $E = 1/2kr^2$ 來描述，其中 $k$ 為力常數。

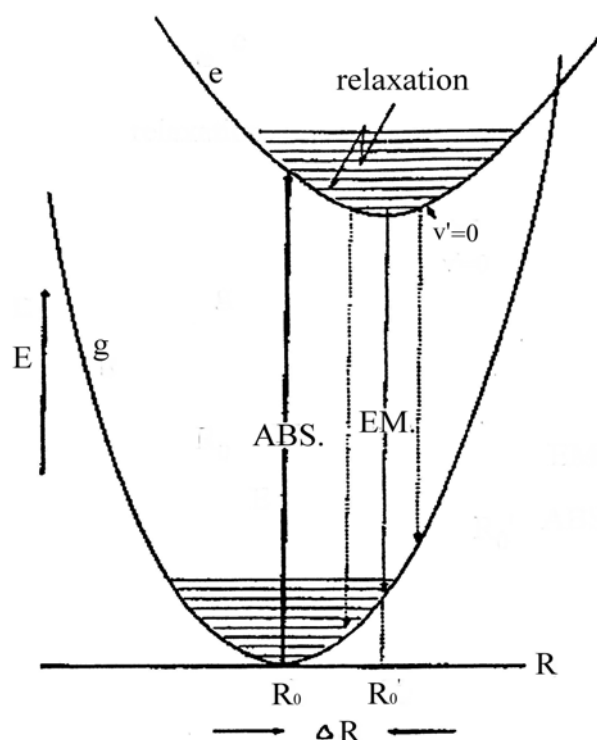


圖 1 活化劑離子基態與激發態組態示意圖

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

根據Franck-Condon原理，因為原子核的質量比外層電子質量還要大，因此其振動頻率相對也慢得多，因此在電子的迅速躍遷過程中，晶體中原子間的相對位置和振動頻率可以近似地看做不變。換句話說，就是當電子由基態(ground state)躍升至激發態(excited state)時，物質內部原子核的間距(R)可視為未曾改變；而躍遷產生時，以基態的電子發生機率最高，也就是 $R_0$ 位置處為主(圖 1)。而當該躍遷的 $\Delta R = 0$  ( $\Delta R = R_0 - R$ )時，稱之為零點躍遷(zero-transition)或稱為非聲子躍遷(non-phonon transition)，此一情況所展現的吸收或放射光譜的波峯皆為陡峭的波峯(sharp peak)。

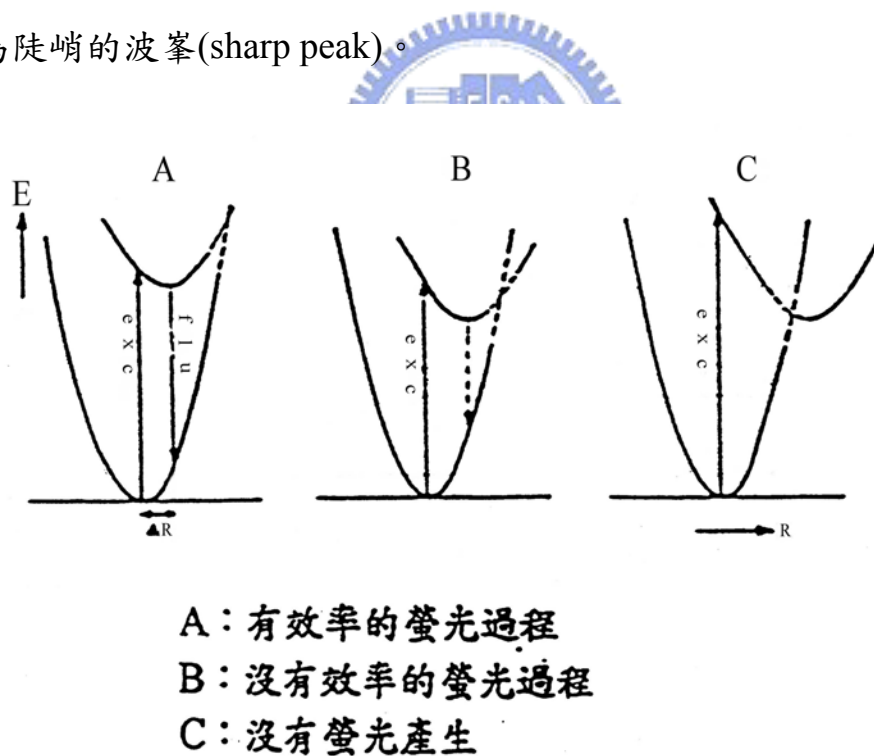


圖 2 螢光體中 $\Delta R$ 值對不同電子組態能量傳遞模式之比較<sup>[2]</sup>

[2] G. Blasse and A. Bril, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 1067 (1968).

但是有些躍遷並不是零點躍遷，當主體晶格與活化中心產生聲子波傳遞(phonon wave propagation)，而引起電子與晶格振動耦合(vibronic-coupling)時，使得 $\Delta R$ 不等於零，激發態的化學鍵與基態的化學鍵不同，通常前者較弱，此時基態能階不再與激發態能階平行，而有一明顯的距離改變( $\Delta R$ )，此時所展現的光譜為寬帶峯。當 $\Delta R \gg 0$ 時，電子遷移與聲子(phonon)或晶格振動耦合作用強，而當 $\Delta R = 0$ 時耦合作用最弱。而我們也可以由圖 2<sup>[2]</sup>中看出 $\Delta R$ 與應用能量效率的關係，發現當 $\Delta R$ 愈大，其應用效率就愈差。

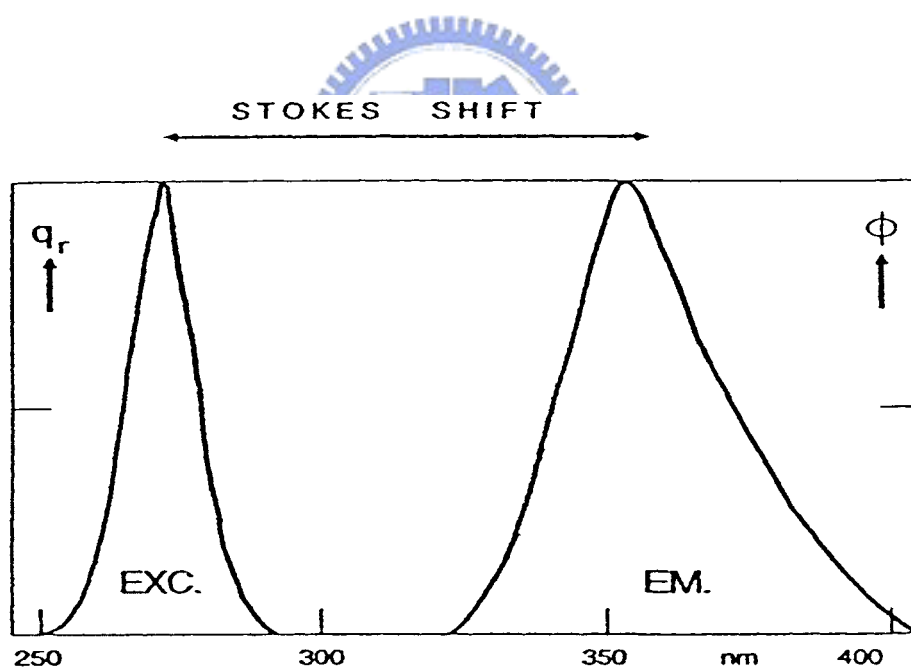


圖 3 Stokes Shift示意圖<sup>[3]</sup>

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

---

[3] G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany (1994).

在內，使得吸收與放射的能量有所差異，而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 3<sup>[3]</sup>)。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 $\Delta R$ 越大，Stokes shift就越大，光譜上所展現的放射峰也就越寬廣。

### 1-3-2 過渡金屬發光中心

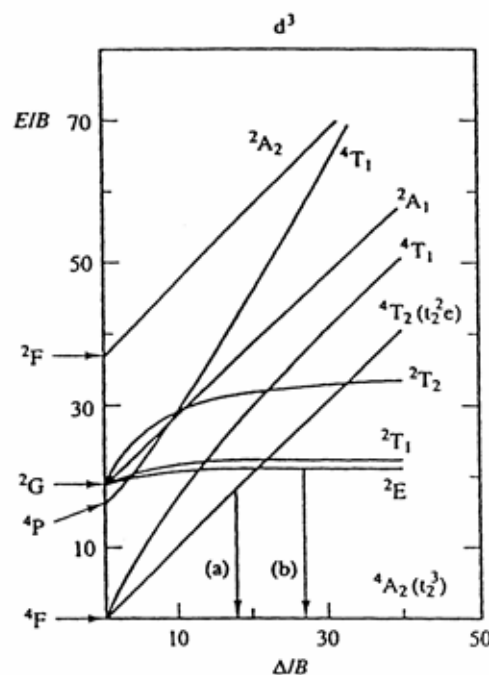


圖 4 電子組態為 $d^3$ 過渡金屬離子Tanabe-Sugano diagram<sup>[1]</sup>



過渡金屬離子通常有一個未填滿的 $d$ 軌域，其電子組態是 $d^n$  ( $0 < n < 10$ )。其能階由Tanabe與Sugano兩位學者，考慮 $d$ 電子在不同強度的結晶場中互相作用而計算出來所得，例如：圖 4<sup>[2]</sup>為具有 $d^3$ 電子組態離子的 Tanabe-Sugano 圖。圖中最左邊代表自由離子(free ion)的能階(結晶場  $\Delta = 0$ )，隨著結晶場增強這些能階會分裂。大致上來說，過渡金屬離子在紫外光區有一寬而且強的吸收帶，此為配位基到金屬離子的電荷轉移(Ligand to metal charge-transfer, LMCT)；此外，也有一些選擇律允許的結晶場躍遷的吸收。

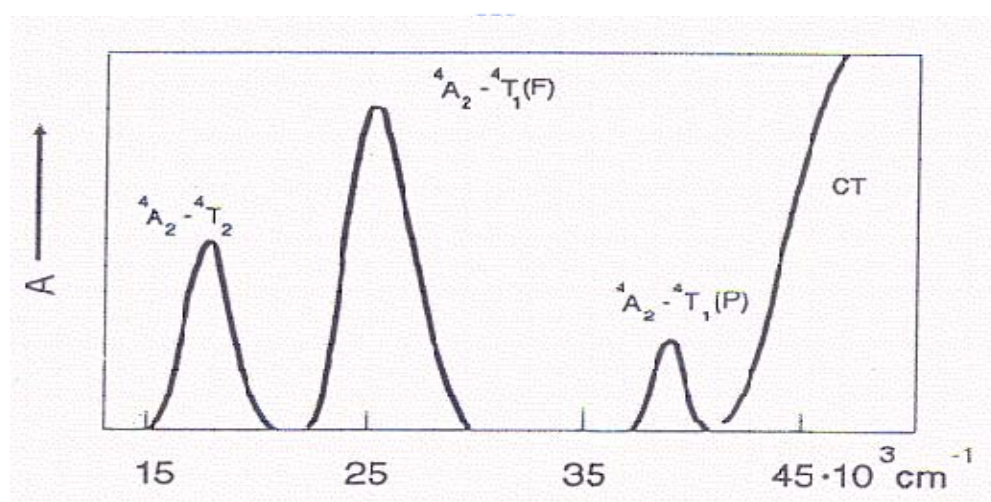


圖 5 氧化物中 $\text{Cr}^{3+}$  ( $3d^3$ )紫外光致發光吸收光譜圖示<sup>[3]</sup>

以 $\text{Cr}^{3+}$ 為例，由圖 5<sup>[2]</sup>中我們可以了解除了電荷轉移之外，在紫外光區或可見光區還有其他的吸收。就放光機制而言，結晶場對於過渡金屬離子發光行為的影響比較大，不同強度的晶場會改變放射光的波長。在不同的主體晶格中，活化劑離子所處的環境也有所不同，因此其所表現的發光特性也有所差異。若能夠了解主體晶格對發光特性



的影響，就能預測螢光材料發光的性質。在不同的主體晶格中，主要有兩個影響光譜特性的因子：一為主體共價性；另一則是主體結晶場的強度。對共價性的因素而言，當共價性增加時，則電子間的作用力會呈現減弱。在不同能階間，電子的躍遷之能量是取決於電子間的作用力，所以當共價性增加則會促使其對應的電子躍遷往低能量偏移。

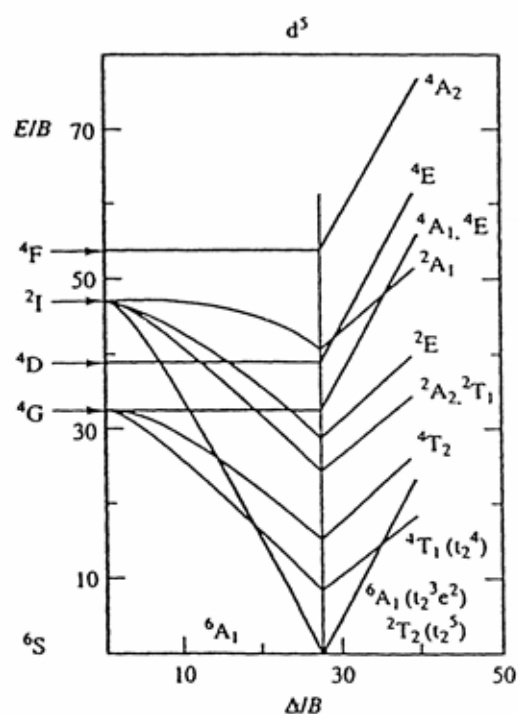


圖 6 電子組態為 $d^5$ 過渡金屬離子Tanabe-Sugano diagram<sup>[2]</sup>

而主體晶格具較高的共價性時，意味著其其陰陽離子間的陰電性差異變小，所以所對應的電荷轉移(charge-transfer)躍遷能量，亦往低能量偏移。對結晶場強度因素而言，不同的主體晶格具有不同結晶場的強度，所以會造成不同能階差的分裂，最常見的例子為具有 $d$ 價軌域的過渡金屬離子，其電子的躍遷對應波長取決於結晶場強弱，不同電子

組態的過渡金屬離子，其受結晶場強度影響而造成能階的差異，可由 Tanabe-Sugano 能階圖中得知。圖 4<sup>[2]</sup>與圖 6<sup>[2]</sup>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。

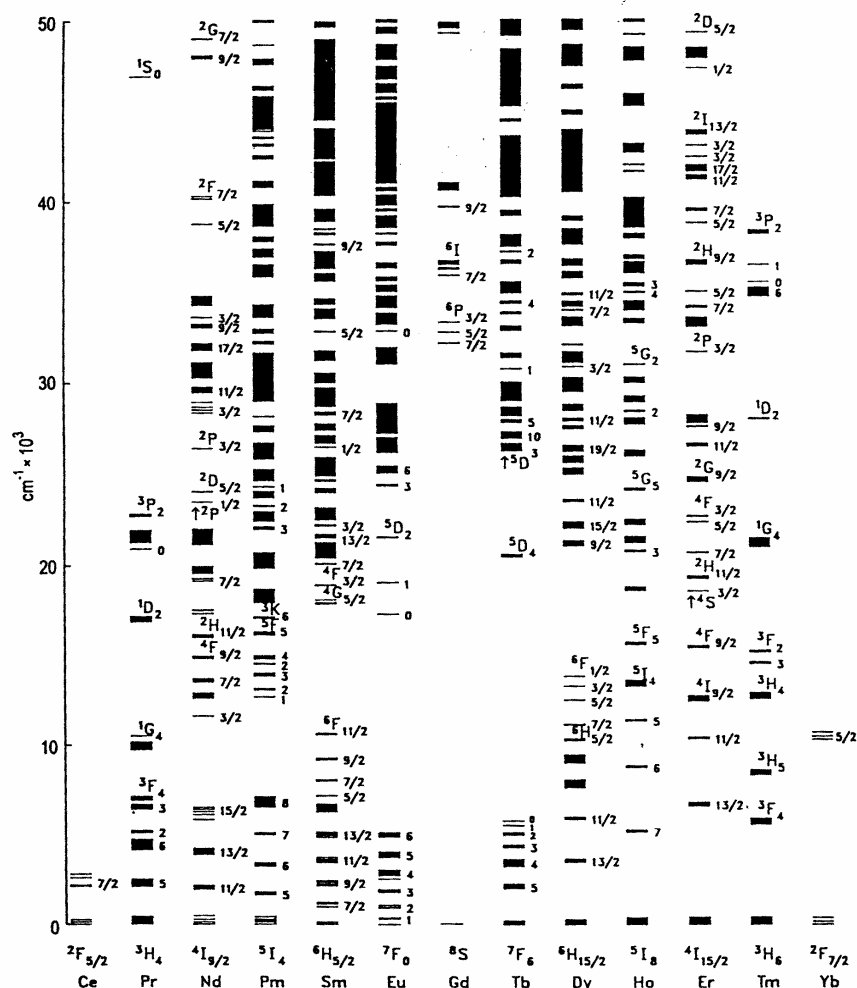


圖 7 自由態三價稀土離子能階分佈圖<sup>[2]</sup>

例如：在  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中，兩者結構相同但在外觀顏色兩有明顯的不同： $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  為紅色而  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  則為綠色。這是因為在  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  中， $\text{Cr}^{3+}$  離子佔據較小的  $\text{Al}^{3+}$  格位，因為結晶場強度增強，使得躍遷

的能量較 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 中 $\text{Cr}^{3+}$ 之電子躍遷來得高。因此，也可以利用此一類發光中心，來觀察晶格格位的環境。在稀土離子中，因為 $5s$ 和 $5p$ 軌域電子的蔽障效應(shielding effect)的關係，內層 $4f$ 軌域電子受到結晶場的影響是較微弱的，圖 7<sup>[2]</sup>為具有 $4f^n$ 電子組態的自由三價稀土離子之能階圖。

### 1-3-3 量子效率

一個螢光體的發光量子效率 QE (quantum efficiency)，我們可以由以下表示的方程式來定義：

$$\text{QE} = \text{放射光子數} / \text{吸收光子數}$$

若以能量的觀點而言，則為放射能量總合與吸收能量總合的比值。此時 QE 可以表示為：

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

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

所謂優良的螢光體，其 QE 值一般約為 80%或更高。若定義 S 為標準樣品，U 為未知樣品，則未知樣品之量子效率為：

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

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

值代表。

#### 1-3-4 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<sup>[4]</sup>。國際照明委員會(CIE, Commission Internationale de l'Eclairage)確定了原色當量單位，標準的白光光通量比為：

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

原色光單位確定後，白光  $F_w$  的配色關係為：

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

其中 R 表紅光，G 表綠光，B 表藍光。

對任意一彩色光 F 而言，其配色方程式為：

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

其中  $r$ 、 $g$ 、 $b$  為紅、藍、綠三色係數（可由配色實驗測得），其對應的光通量( $\Phi$ )為：

$\Phi = 680(R + 4.5907G + 0.0601B)$  流明(lumen，簡稱 lm，為照度單位)，

---

[4] 水野博之著，”光電工學的基礎”，第五章，復漢出版社，民國 82 年。

其中  $r$ 、 $g$ 、 $b$  的比例關係決定了所配色的光之色彩度(色彩飽和程度)，它們的數值則決定了所配成彩色光的亮度。 $r[R]$ 、 $g[G]$ 、 $b[B]$ 通稱為物理三原色，三色係數之間的關係，可以利用矩陣加以表示，標準化(normalization)之後可以寫成：

$$F = X[X] + Y[Y] + Z[Z] = m\{x[X] + y[Y] + z[Z]\}$$

其中  $m = X + Y + Z$  且

$$x = (X/m)、y = (Y/m)、z = (Z/m)$$

每一個發光波長都有特定的 $r$ 、 $g$ 、 $b$ 值，將可見光區範圍的 $r$ 值相加總合為 $X$ ， $g$ 值相加總合為 $Y$ ， $b$ 值相加總合為 $Z$ ，因此我們可以使用 $x$ 、 $y$ 直角座標來表示螢光體發光的色度，這就是我們所謂C.I.E.1931 標準色度學系統，簡稱C.I.E.色度座標。圖 8<sup>[5]</sup>中的黑色舌形曲線代表譜色軌跡，也就是說所有譜色光都在線上面，自然界中的色彩皆能使用整個閉合曲線及其內部所對應點的座標來表達。當座標點的位置越靠近譜色軌跡，其所對應的色彩越純。當量測光譜後，計算各個波長光線對光譜的貢獻，找出 $x$ 、 $y$ 值後，在色度座標圖上標定出正確的座標位置，我們就可以定義出螢光體所發出光之顏色。

---

[5] R. C. Ropp, "Luminescence and the Solid State", p.344, Elsevier Science Publisher, B. V., The Netherlands(1991)

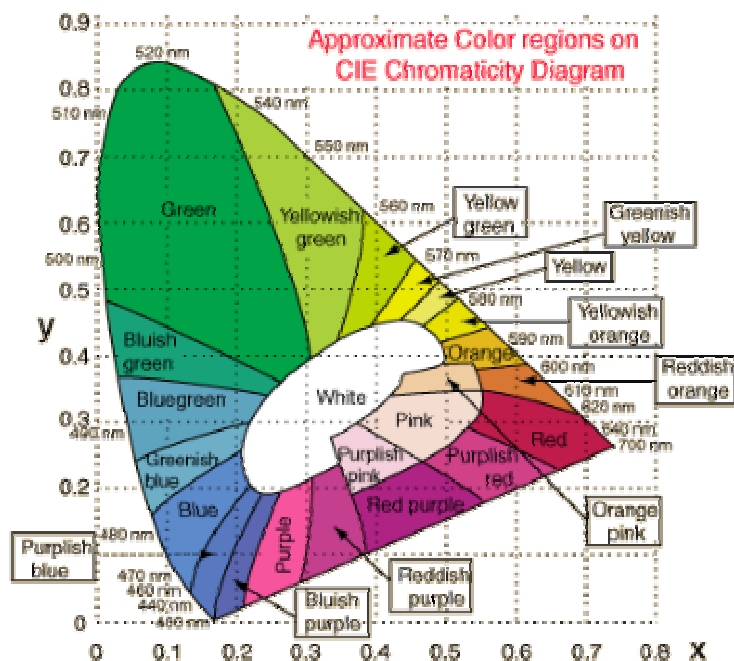


圖 8 C.I.E.色度座標<sup>[5]</sup>

#### 1-4 $\text{Mn}^{4+}$ 螢光體文獻回顧

1947 年 Williams<sup>[6]</sup> 首次發現鍺酸鎂螢光體，對原組成為  $2\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2 : 0.01\text{Mn}$  紅色螢光體中的  $\text{MgO}$  比例進行調整，而發現以  $4\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2 : 0.01\text{Mn}$  組成形成的螢光體發光效率為最佳，後者的發光效率較前者增加了五倍之多。

Patten 與 Williams<sup>[7]</sup> 等人又於 1949 年發表了不同溫度下鍺酸鎂螢光體的光譜分析，建立了放射峰寬化與不同溫度的二分之一次方正比之定量關係；也提及了活化劑在放射狀態的電子或然率與溫度相關。

[6] F. E. Williams, *J. Opt. Soc. Am.*, **37**, 302 (1947).

[7] S. H. Patten and F. E. Williams, *J. Opt. Soc. Am.*, **39**, 702 (1949).

隸屬於荷蘭飛利浦公司的科學家Kroeger和Boomgaard<sup>[8]</sup>在 1950 年曾對鍺酸鎂  $4\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2 : 0.01\text{Mn}$  螢光體的製程與進行螢光行研究，若使用固態合法、先用氮氣預燒後再於空氣中燒結而成螢光粉，其發光強度最強；而放射光譜則顯示放光由七個強度不同；形狀狹窄的波峰構成，並推測前三者是來自於同一能階、後四者來自另一能階，最後以輻射方式緩解到基態的不同振動能階。從光譜形狀狹窄而非寬廣來看、作者判斷此Mn活化劑應該為四價。

Travnicek<sup>[9]</sup>在 1952 年發表的論文中提及  $6\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體的螢光特性，Travnicek探討不同計量MgO在主體中對放光的影響，得到MgO比 $\text{As}_2\text{O}_5$ 為 6 比 1 時螢光體的量子效率最高。由X-ray數據上來發現  $6\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  與  $3\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  結構上的不同；並且發現  $6\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 : \text{Mn}^{4+}$  在近紫外光的激發下會得到由五個狹窄的附屬峰形成的紅光光譜。

1960 年Kemeny和Haake<sup>[10]</sup>曾對於  $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體的發光中心做了研究，指出 $\text{Mn}^{4+}$ 活化劑佔據氧原子建構的八面體中心，與Kroeger和Boomgaard<sup>[11]</sup>發現相同的是，該螢光體

---

[8] F. A. Kroeger and J. Van Den Boomgaard, *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 377 (1950).

[9] F. A. Kroger, TH. P. J. Botden and P. Zalm, *Physica.*, **18**, 33 (1952).

[10] G. Kemeny and C. H. Haake, *J. Chem. Phys.*, **33**, 783 (1960).

[11] F. A. Kroeger and J. Van Den Boomgaard, *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 377 (1950).



放射光譜由七個狹窄的波峰組成，並試圖以 $d^3$ 過渡金屬的 Tanabe-Sugano diagram來解釋其能量傳遞，在晶場強度參數 $Dq$ 為  $2,400\text{ cm}^{-1}$ 的情形下，吸收光譜中位於  $35,000\text{ cm}^{-1}$ 與  $24,000\text{ cm}^{-1}$ 的兩吸收波峰分別源自於 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 和 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 的能階躍遷，但此文獻在放射光譜中的解釋不盡合理，便不加以詳述。

1971 年 Riseberg 和 Weber<sup>[12]</sup>對  $Y_3Al_5O_{12} : Mn^{4+}$  的螢光光譜中  $^2E \rightarrow ^4A_2$  能階躍遷與溫度的關係建構了一個模式，並測量了  $^2E \rightarrow ^4A_2$  能階躍遷的非輻射衰減速率。

1971 年 Bergstein 與 White<sup>[13]</sup>兩人對於  $SrAl_{12}O_{19} : Mn$  和  $CaAl_{12}O_{19} : Mn$  的螢光體做了製程的研究，當在燒結過程中使用氧化氣氛時，所生成螢光體發光為紅色，當在燒結過程中使用還原氣份時所產生的螢光體發光為綠色  $Mn^{2+}$ ，並且推測  $Mn^{4+}$  佔據 octahedral 格位， $Mn^{2+}$  佔據了 tetrahedral 格位。

1972 年 Kostiner 和 Bless<sup>[14]</sup>對於  $6MgO \cdot As_2O_5 : Mn^{4+}$  螢光體的合成方法做了改良，並建議使用  $PbO$  為助熔劑，且將此螢光體與  $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2 : Mn^{4+}$  螢光體螢光特性做了比較。

---

[12] L. A. Riseberg, M. J. Weber, *Solid State Commun.*, **9**, 791 (1971).

[13] A. Bergstein and W. B. White, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1166 (1971).

[14] E. Kostiner and P. W. Bless, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 548 (1972).



英國學者Paulusz<sup>[15]</sup>曾在 1973 所發表的論文中指出，由F的配位和  $\text{MnF}_6^{2-}$  的化學鍵結特性來探討  $\text{Mn}^{4+}$  螢光體的效率，並用位形座標來解釋，強調當  $e_g$  軌域上的  $\sigma$ -antibonding 程度下降時，在  $t_{2g}$  軌域上的  $\pi$ -antibonding 程度則增加，因而造成優越的發光效率和較高的淬滅溫度；同時將  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ， $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ， $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  等氟化物與氧化物做比較。

Stade<sup>[16]</sup>等人在 1974 年曾對  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  螢光體的發光特性提出解釋；此螢光體的發光不單單牽涉  $\text{Mn}^{4+}$ ，還與由未知缺陷形成的 N-centres 有關，其中牽涉系統吸收紫外光後，能量從  $^2\text{E}$  能階傳送到 N-centres，然而當系統吸收  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{E}$  能階躍遷能量時，此能量適於用來激發 N-centres，且發現到製程中的光譜窄化程度會隨著退火條件增加。同時也推測放射光譜中位於 697.8 nm 與 699.4 nm 的放射峰源自於系統中少量的  $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ 。

1996 年 Srivastava 與 Beers<sup>[17]</sup> 曾研究  $\text{Mn}^{4+}$  在扭曲的鈣鈦礦結構  $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6$  中對放光的影響，在激發光譜中發現  $31,700\text{ cm}^{-1}$  吸收代表  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  的電荷轉移躍遷，而放射峰  $14,685\text{ cm}^{-1}$  位置對應於  $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$

---

[15] A. G. Paulusz, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 942 (1973).

[16] J. Stade, D. Hahn and R. Dittmann, *J. Lumin.*, **8**, 318, (1974).

[17] A. M. Srivastava and W. W. Beers, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 203 (1996).

的零聲子躍遷；且在長波長伴隨著附屬波峰，作者推測可能是由於  $\text{Mn}^{4+}$  處在不同的格位中而造成的，提及六配位  $\text{Mn}^{4+}$  佔據 octahedral 格位，推測其晶場強度  $Dq$  為  $2,066\text{ cm}^{-1}$ ，八面體的振動模式中  $\nu_3$  與  $\nu_4$  振動模式偶合使的對稱選擇律放鬆，而且當  $\text{Mn}^{4+}$  濃度較低時，可以發現在  $310\text{ nm}$  具有  $\text{Gd}^{3+}$  本身的  $^8\text{S} \rightarrow ^6\text{P}$  放射，此恰巧與  $\text{Mn}^{4+}$  的電荷轉移躍遷重疊。

Shamshurin<sup>[18]</sup> 等人在 2000 年發表的論文中描述， $\text{Mn}^{4+}$  在  $2\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2$  與  $2\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot \text{MgF}_2$  兩主體中所呈現的衰減生命期長短有別，後者會出現深層電子捕獲現象，而使得衰減生命期增加，離子半徑比較結果顯示  $\text{Ge}^{4+}$  的半徑  $0.44\text{ \AA}$  相對於  $\text{Mg}^{2+}$  半徑  $0.74\text{ \AA}$  來得接近  $\text{Mn}^{4+}$  的半徑  $0.52\text{ \AA}$ ，所以推測  $\text{Mn}^{4+}$  進入半徑接近且相同電荷的  $\text{Ge}^{4+}$  格位。作者將  $633$  與  $660\text{ nm}$  兩放射峰歸於  $^2\text{T}_1 \rightarrow ^4\text{A}_2$  與  $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$  的能階躍遷，兩者分裂的波峰可能是由於  $\text{Mn}^{4+}$  佔據非等價或是扭曲的格位所產生的。

2000 年俄國科學家 Bryknar<sup>[19]</sup> 等人對  $\text{SrTiO}_3 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體做了一系列的研究，並解釋  $13,826.8\text{ cm}^{-1}$  放射峰與其附屬峰為  $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$  零聲子躍遷所造成，其位置會隨著溫度改變而產生不尋常的位移，且與不

---

[18] A. V. Shamshurin, N. P. Efrushina and A.V. Repin, *Inorg. mater.*, **36**, 629 (2000).

[19] Z. Bryknar, V. Trepakov, Z. Potucek and L. Jastrabik, *J. Lumin.*, **87**, 605 (2000).

同溫度下的介電性值相關。激發光譜中兩個寬廣的  $18,182\text{ cm}^{-1}$ 、 $23,585\text{ cm}^{-1}$  吸收帶為  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  與  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$  能階躍遷。作者也將  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  做了比較後發現  $\text{Cr}^{3+}$  取代  $\text{Ti}^{4+}$  格位時會有負電荷產生，而前者所帶的正電荷較多使的  $\text{Mn}^{4+}$  與  $\text{O}^{2-}$  的距離較近，所以  $\text{Mn}^{4+}$  會和  $\text{O}^{2-}$  波函數產生較大重疊，造成  $\text{Mn}^{4+}$  和晶格的互相作用增強。先前提到的溫度效應也會影響螢光體發光強度，當光子能量大於  $1.9\text{ eV}$ ，溫度在  $100\text{ K}$  以下時，因為螢光體被激發時電子在淺層的能階被捕獲而形成  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{5+}$  的電荷轉移，此進一步區域  $\text{Mn}^{4+}$  濃度下降，導致發光強度下降；反之，當溫度大於  $100\text{ K}$  時，具有足夠的能量幫助電子從淺層能階逃出而使發光變強。

2003 年 Bulyarskii<sup>[20]</sup> 等人曾計算  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體中四重態  $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$  躍遷的機率，並與  $^2E \rightarrow ^4A_2$  的躍遷機率作一比較，指出  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體有應用在雷射材料上的潛力。

2005 年 Murata<sup>[21]</sup> 等人發表了可應用在白光 LED 的紅光螢光體  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ ，作者利用傳統固態法合成，並認為  $656\text{ nm}$  的放光波長與其附屬的三個小峰為  $^2E \rightarrow ^4A_2$  的能階躍遷，並且將  $\text{CaF}_2$  與  $\text{MgF}_2$  共摻入其中以解決價荷補償問題，由一對的  $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{Mg}^{2+}$  交換一個

---

[20] S. V. Bulyarskii, A. V. Zhukov and V. V. Prihod'ko, *Opt. spectrosc.*, **94**, 538 (2003).

[21] T. Murata, T. Tanoue, M. Iwasaki, K. Morinaga and T. Hase, *J. Lumin.*, **114**, 207 (2005).

$\text{Mn}^{4+}$  加上  $\text{Al}^{3+}$  來避免  $\text{Mn}^{2+}$  的生成，結果顯示發光強度增加兩倍，且色度座標呈現 (0.728, 0.269) 極飽和值。

## 1-5 主體設計

由現有的文獻中歸納出能夠形成  $\text{Mn}^{4+}$  螢光體的主體條件，首先必須注意離子半徑，文獻上見常到  $\text{Mn}^{4+}$  取代主體中的  $\text{Ge}^{4+}$ [6,7,8,10,11,18]、 $\text{Ti}^{4+}$ [16,17,19]、 $\text{Si}^{4+}$ [15]、 $\text{Ga}^{3+}$ [20]、 $\text{Al}^{3+}$ [12,13,21]、 $\text{As}^{5+}$ [9,14] 等離子格位，故不難推算上述離子半徑與  $\text{Mn}^{4+}$  相近，若用離子半徑吻合度加以驗證則會更加的清楚：

表 1 離子鍵結半徑之比對

Ion	Charge	Coordination	Ion Radius (Å)
Mn	4	IV	0.39
		VI	0.53
Ge	4	IV	0.39
		VI	0.53
Ti	4	IV	0.42
		V	0.51
		VI	0.605
		VIII	0.74
Si	4	IV	0.26
		VI	0.4
Al	3	IV	0.39
		V	0.48
		VI	0.535
Ga	3	IV	0.47
		V	0.55
		VI	0.62
As	5	IV	0.335
		VI	0.46

由以上離子半徑<sup>[22]</sup>的數據中發現： $\text{Mn}^{4+}$ 在晶格中選擇取代具有六配位和四配位的環境，考慮其他的離子後發現與 $\text{Mn}^{4+}$ 半徑的相似度高低順序為： $\text{Ge}^{4+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ti}^{4+} > \text{As}^{5+} > \text{Ga}^{3+} > \text{Si}^{4+}$ ，所以 $\text{Ge}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 與 $\text{Ti}^{4+}$ 應該是最適合 $\text{Mn}^{4+}$ 取代的格位。

根據上述的歸納，主體設計上必須要具有上述陽離子，所以就從文獻中已知的鍺酸鎂螢光體  $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$  出發開始研究 $\text{Mn}^{4+}$ 所處在的環境。

Castle<sup>[23]</sup>在 1960 年利用順磁共振(paramagnetic resonance)鑑定出  $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體中 $\text{Mn}^{4+}$ 的周圍 $\text{O}^{2-}$ 離子具有六配位octahedral對稱形式。Dreele<sup>[24]</sup>等人在 1970 年曾指出  $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2$  配方下所燒結出來的主體結構為 $\text{Mg}_{28}\text{Ge}_{7.5}\text{O}_{38}\text{F}_{10}$ 與 Bless<sup>[25]</sup>等人在 1972 年所提出的 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}$ 兩者為等結構(isostructure)的，其中 $\text{Ge}^{4+}$ 具有一種六配位格位以及兩種四配位格位。2005 年 Ipenburg<sup>[26]</sup>等人指出 $\text{Mn}^{4+}$ 會進入 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}$ 主體中的六配位 $\text{Ge}^{4+}$ 格位。Stade<sup>[16]</sup>等人也在 1974 的論文中提到 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ 主體中 $\text{Mn}^{4+}$ 的周圍

---

[22] L. H. Ahrens., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155 (1952).

[23] G. Kemeny and C. H. Haake, *J. Chem. Phys.*, **33**, 783 (1960).

[24] R. B. Von Dreele, P. W. Bless, E. Kostiner and R. E. Hughes, *J. solid state chem.*, **2**, 612 (1970).

[25] P. W. Bless, R. B. Von Dreele, E. Kostiner and R. E. Hughes, *J. solid state chem.*, **4**, 262 (1972).

[26] M. E. Van Ipenburg, G. J. Dirksen and G. Blasse, *Mater. Chem. Phys.*, **39**, 236 (1995).

環境是六配位的 $O^{2-}$ 離子。Riseberg與Weber<sup>[12]</sup>則認為 $Y_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}$ 中的 $Mn^{4+}$ 取代的是octahedral  $Al^{3+}$ 格位。於2005年Murata<sup>[21]</sup>等人也認為 $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 螢光體中 $Mn^{4+}$ 取代的是具有三種不同對稱的octahedral  $Al^{3+}$ 格位。Srivastava和Beers<sup>[17]</sup>在1996年探討 $Mn^{4+}$ 在 $Gd_2MgTiO_6$ 中所處的格位，發現 $Mg^{2+}$ 、 $Ti^{4+}$ 皆佔據octahedral格位，但是 $Ti^{4+}$ 剛好與 $Mn^{4+}$ 相同電荷，所以預測 $Mn^{4+}$ 應進入 $Ti^{4+}$ 格位。Brykner<sup>[19]</sup>等人在2000年同樣地認為 $Mn^{4+}$ 是進入 $SrTiO_3:Mn^{4+}$ 中的octahedral對稱 $Ti^{4+}$ 格位。綜合以上文獻歸納 $Mn^{4+}$ 在主體中最適合的環境應為六配位。

欲提升 $Mn^{4+}$ 螢光體的量子效率，則必須增加主體剛性來避免能量傳遞過程中能量以非輻射方式散失，選擇原子量較小的陽離子做為主體的架構，能夠在加強主體剛性上有明顯的效果<sup>[3]</sup>，但也可能造成電子振動邊帶在螢光光譜中趨於明顯。

就先前的討論，可以歸納出 $Mn^{4+}$ 摻雜螢光體設計的重要規則：

1.  $Mn^{4+}$ 會進入離子半徑接近的主體離子格位。
2.  $Mn^{4+}$ 在主體中適合的環境為六配位。
3. 可以使用 $d^3$ 自由離子的Tanabe-Sugano diagram來解釋 $Mn^{4+}$ 的激發與放射光譜並推算主體晶場強度(Dq)與Racah parameter(B)。
4. 使用原子量較小的陽離子做為 $Mn^{4+}$ 螢光體主體以提升量子效率。



## 第二章 實驗方法

### 2-1 實驗藥品

- (1) 氧化釔  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Yttrium oxide)

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

- (2) 氧化鎂  $\text{MgO}$  (Magnesium oxide)

純度 99%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.

- (3) 碳酸鋇  $\text{SrCO}_3$  (Strontium carbonate)

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

- (4) 二氧化鍺  $\text{GeO}_2$  (Germanium(IV) oxide)

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

- (5) 氧化鎵  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Gallium(III) oxide)

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

- (6) 氧化鋅  $\text{ZnO}$  (Zinc oxide)

純度 99%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.

- (7) 二氧化鈦  $\text{TiO}_2$  (Titanium dioxide)

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

- (8) 氧化鋁  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aluminum oxide)

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

- (9) 二氧化錳  $\text{MnO}_2$  (Manganese dioxide)

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

(10) 碳酸鋇  $\text{BaCO}_3$  (Barium carbonate)

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

(11) 100% 氧氣 100%  $\text{O}_2$

新竹洽隆氣體公司. Taiwan, R.O.C.

## 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  $7,056\text{cm}^3$ ，配備Eurotherm 818P型溫控器及矽化鉬加熱元件，最高溫度可達  $1,700^\circ\text{C}$  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

使用新竹市三浦電機製作的管狀爐，內徑 5cm 長度 130cm，其所使用的內襯鋼管及附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  $1,200^\circ\text{C}$ 。



### (3) X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer)

使用日本 Mac Science MXP3 型 X 光繞射儀，光源為銅靶，功率為 3KW。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，K $\alpha$  的 X 射線。量測時之操作電流為 20 mA，掃描範圍之  $2\theta$  值為 5 至 80 度，掃描模式為  $2\theta/\theta$ ，掃描速率為每分鐘 10 度。量測前先將樣品研磨成均勻細粉，利用凡士林固定在 holder 上進行量測；必要時以矽粉做內標，以校正繞射峰之  $2\theta$  值。另外，也使用應化所 92 年購買之 Bruker AXS D8 Advance 機型 X 光繞射儀，並利用 DIFFRAC plus 軟體處理數據及圖譜。



### (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 450 W 氙燈與 Hamamatsu Photornics 所製造 R928 型光電倍增管為偵測器，掃描波長範圍為 200 至 1000 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) 色彩分析儀 (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) 紫外-可見光光譜儀( UV-Visible Spectrophotometer )

本研究所合成固態樣品的全反射光譜量測使用日本Hitachi公司所製型號U-3010紫外--可見光光譜儀，掃描波長範圍為190至1000 nm。

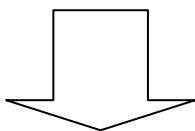
(7) 化學分析電子能譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

使用國立清華大學貴儀中心的電子能譜儀，由美國Physical Electronics公司所生產的ESCA PHI 1600產品。X-ray光源為Al/Mg dual anode，最大能量15 kV 400 Watt，Al anode游離能為1,486.6 eV，Mg 則為1,253.6 eV。能量分析儀採10-360型spherical capacitor analyzer加上多頻偵測器。 $\Delta E/E$ 為0.1~0.8%。附有5 KV ion gun，可作清潔樣品的表面和深度分佈分析。真空系統採用220 L/sec離子幫浦和鈦昇華幫浦，經一夜烘烤，可得 $5 \times 10^{-10}$  Torr以下的高真空度。用以測量表面或界面的電子結構，瞭解原子的鍵結狀態。

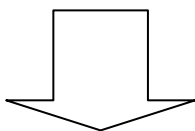
## 2-3 實驗步驟

### 2-3-1 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : x\text{Mn}^{4+}$ 螢光材料之合成

依化學計量( $x = 0.15 \sim 2.5\%$ )秤取 $\text{MgO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ ，均勻混合後並研磨 30 分鐘。



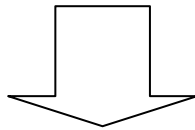
將均勻混合的反應物粉末放入氧化鋁坩堝中燒結  $1000^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ ，反應時間 8 小時。



對燒結後所得的淡黃色粉末，進行 X-ray 繞射晶相與結構分析，螢光光譜，CIE 色度座標測定，全反射光譜，電子能譜與量子效率的測量。

### 2-3-2 $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : x\text{Mn}^{4+}$ 螢光材料之合成

依化學計量( $x = 0.15 \sim 2.5\%$ )秤取 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ ，均勻混合後並研磨 30 分鐘。



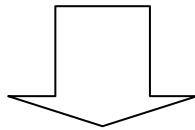
將均勻混合的反應物粉末放入氧化鋁坩堝中燒結  $1000^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ ，反應時間 8 小時。



對燒結後所得的粉紅色粉末，進行 X-ray 繞射晶相與結構分析，螢光光譜，CIE 色度座標測定，全反射光譜，電子能譜與量子效率的測量。

### 2-3-3 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : xMn<sup>4+</sup> 螢光材料之合成

依化學計量( $x = 0.15 \sim 2.5\%$ )秤取BaCO<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>，均勻混合後並研磨 30 分鐘。



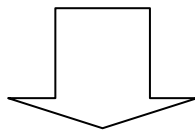
將均勻混合的反應物粉末放入氧化鋁坩堝中燒結 1000°C ~ 1200°C，反應時間 8 小時。



對燒結後所得的粉紅色粉末，進行 X-ray 繞射晶相與結構分析，螢光光譜，CIE 色度座標測定，全反射光譜，電子能譜與量子效率的測量。

#### 2-3-4 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : x\text{Mn}^{4+}$ 螢光材料之合成

依化學計量( $x = 0.05 \sim 1.5\%$ )秤取 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ ，均勻混合後並研磨 30 分鐘。



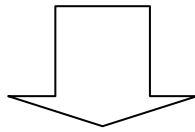
將均勻混合的反應物粉末放入氧化鋁坩堝中燒結  $1000^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ ，反應時間 8 小時。



對燒結後所得的粉紅色粉末，進行 X-ray 繞射晶相與結構分析，螢光光譜，CIE 色度座標測定，全反射光譜，電子能譜與量子效率的測量。

### 2-3-5 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17} : x\text{Mn}^{4+}$ 螢光材料之合成

依化學計量( $x = 0.05 \sim 1.5\%$ )秤取 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ ，  
均勻混合後並研磨 30 分鐘。



將均勻混合的反應物粉末放入氧化鋁坩堝中燒結  $1300^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ ，反應時間 8 小時。

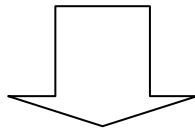


對燒結後所得的粉紅色粉末，進行 X-ray 繞射晶相與結構分析，螢光光譜，CIE 色度座標測定，全反射光譜，電子能譜與量子效率的測量。

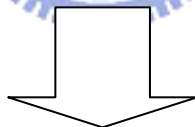


### 2-3-6 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : x\text{Mn}^{4+}$ 螢光材料之合成

依化學計量( $x = 0.05 \sim 2\%$ )秤取 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ ，均勻混合後並研磨 30 分鐘。



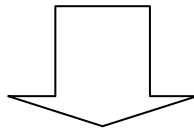
將均勻混合的反應物粉末放入氧化鋁坩堝中燒結  $1300^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ ，反應時間 8 小時，將粉末取出後進行退火程序，使用氣體爐通氧氣下  $570^\circ\text{C}$  燒結 16 小時。



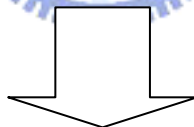
對燒結後所得的橙色粉末，進行 X-ray 繞射晶相與結構分析，螢光光譜，CIE 色度座標測定，全反射光譜，電子能譜與量子效率的測量。

### 2-3-7 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : x\text{Mn}^{4+}$ 螢光材料之合成

依化學計量( $x = 0.05 \sim 2\%$ )秤取  $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ ，均勻混合後並研磨 30 分鐘。



將均勻混合的反應物粉末放入氧化鋁坩堝中燒結  $1200^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ ，反應時間 8 小時，將粉末取出後進行退火程序，使用氣體爐通氧氣下  $570^\circ\text{C}$  燒結 16 小時。



對燒結後所得的橙色粉末，進行 X-ray 繞射晶相與結構分析，螢光光譜，CIE 色度座標測定，全反射光譜，電子能譜與量子效率的測量。

### 2-3-8 氧氣退火製程所使用管狀爐示意圖

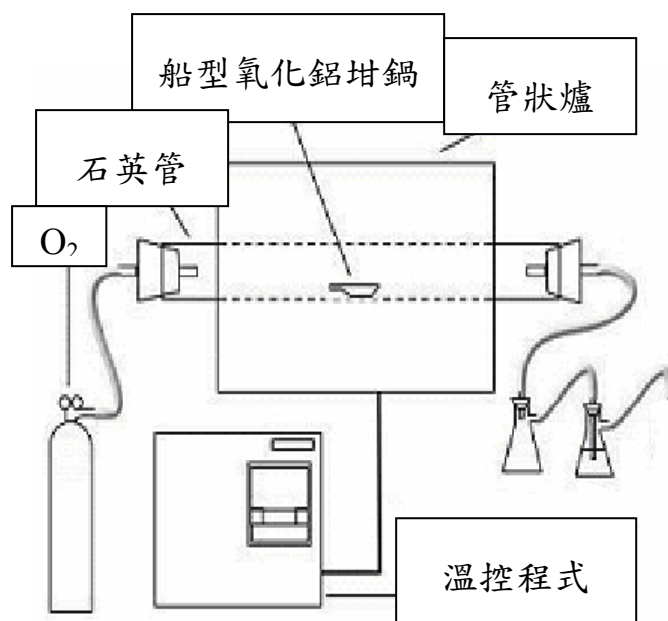


圖 1 氧氣退火製程所使用管狀爐

### 2-3-9 量子效率之計算方式

(1) 將未裝入待測樣品之石英片(holder)放入積分球中，使用樣品的最佳激發波長，在不使用濾光片的情況下，激發空白之石英片做空白實驗(圖 2)。並且把光譜上激發光源( $\pm 10$  nm)的面積積分而得到 $L_b$ 值，而此時在發光波段(600~750 nm)的積分面積為 $E_b$ 。

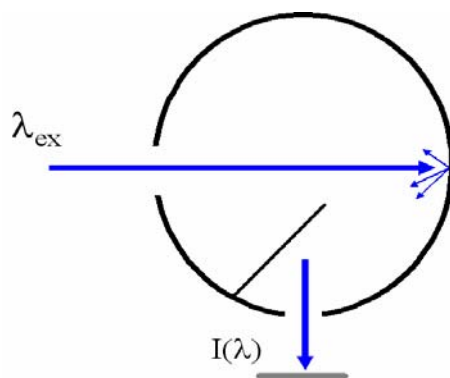


圖 2 空白實驗取得 $L_b$ 與 $E_b$ 值

(2) 將裝入待測樣品之石英片放入積分球中，使用樣品的最佳激發波長，在不使用濾光片的情況激發樣品(圖 3)。並且把光譜上激發光源( $\pm 10$  nm)的面積積分而得到 $L_c$ 值，將發光波段(600~750 nm)的面積積分得到 $E_c$ 值。

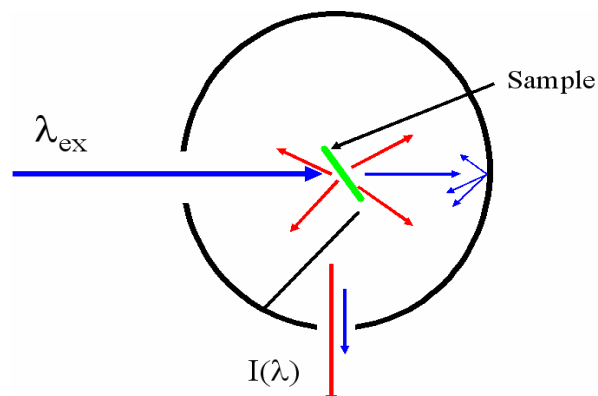


圖 3 激發樣品取得 $L_c$ 與 $E_c$ 值

(3) 運用 $L_b$ 與 $L_c$ 得到吸收係數 $A$ ：

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

(4) 運用 $A$ 、 $E_b$ 與 $E_c$ 得到量子效率 $\Phi$ ：

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

### 第三章 實驗結果與討論

#### 3-1 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之研究

##### 3-1-1 合成條件與 XRD 圖譜分析

本研究以固態法合成 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體，其製程簡單、產物結晶性佳。當合成溫度為  $1200^\circ\text{C}$ 時，可得單相且結晶性良好之 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ (JCPDS CARD No.71-0824)，此結構在 1970 年曾由 Von-Dreele與Bless<sup>[1]</sup>等人首次發表。當合成溫度  $1100^\circ\text{C}$ 時，產物中殘留 $\text{MgO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 起始物，且結晶性不佳。若合成溫度在  $1300^\circ\text{C}$ 時 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 會有輕微的熔融狀態、與反應物揮發的狀況。

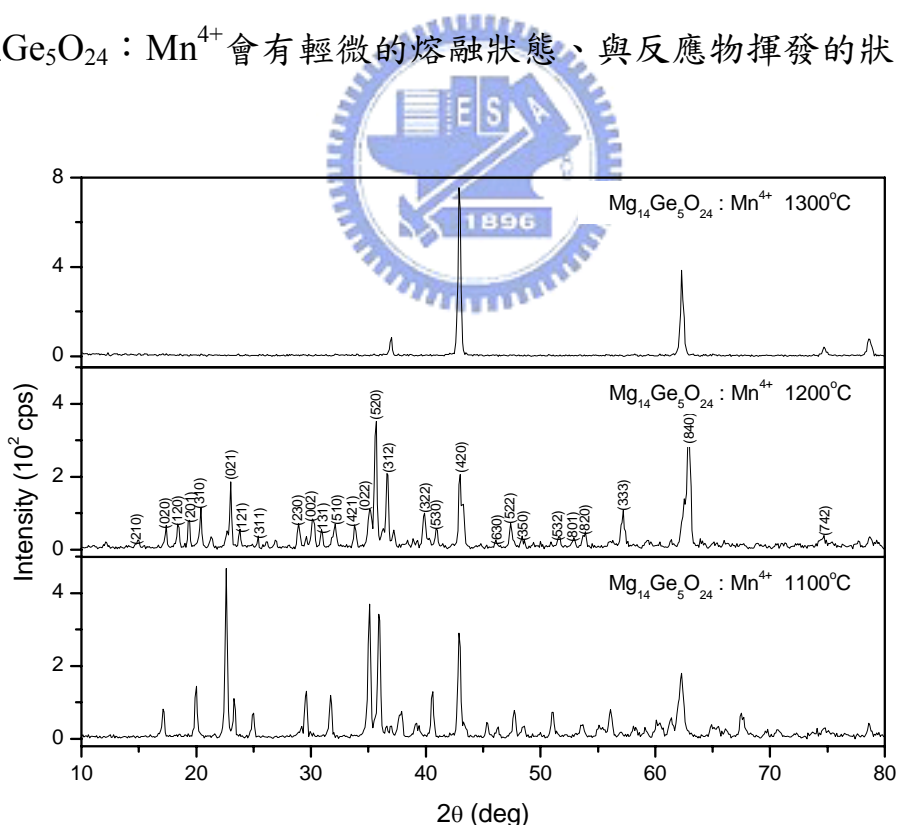


圖 1 不同燒結溫度所合成之 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 樣品XRD圖譜之比較

[1] P. W. Bless, R. B. Von Dreele, E. Kostiner and R. E. Hughes, *J. Solid. State. Chem.*, **4**, 262 (1972)

圖 1 為不同溫度下所燒結而成的 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ ，在  $1200^\circ\text{C}$  所合成的晶相經比對確認為精純且無雜相。 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}$  為 orthorhombic 晶系、空間群為 *Pbam*， $a = 14.512 \text{ \AA}$ ， $b = 10.219 \text{ \AA}$ ， $c = 5.944 \text{ \AA}$ 。其中鎂離子具有兩種 octahedral、兩種 tetrahedral 格位與兩種二配位格位，而鍺離子則是佔據兩種 tetrahedral 和一種 octahedral 格位<sup>[1]</sup>。雖然  $\text{Ge}^{4+}-\text{O}^{2-}$  之間具有強的共價鍵，但是  $\text{Ge}^{4+}$  的六配位離子鍵結半徑為  $0.53 \text{ \AA}$ <sup>[2]</sup>，與  $\text{Mn}^{4+}$  的六配位半徑相同，再加上所帶價電荷相同的特性，而  $\text{Mg}^{2+}$  的六配位半徑  $0.72 \text{ \AA}$ <sup>[2]</sup> 和  $0.53 \text{ \AA}$  具有相當的差異，因此可推測本研究所摻雜的  $\text{Mn}^{4+}$  活化劑是進入  $\text{Ge}^{4+}$  格位中。

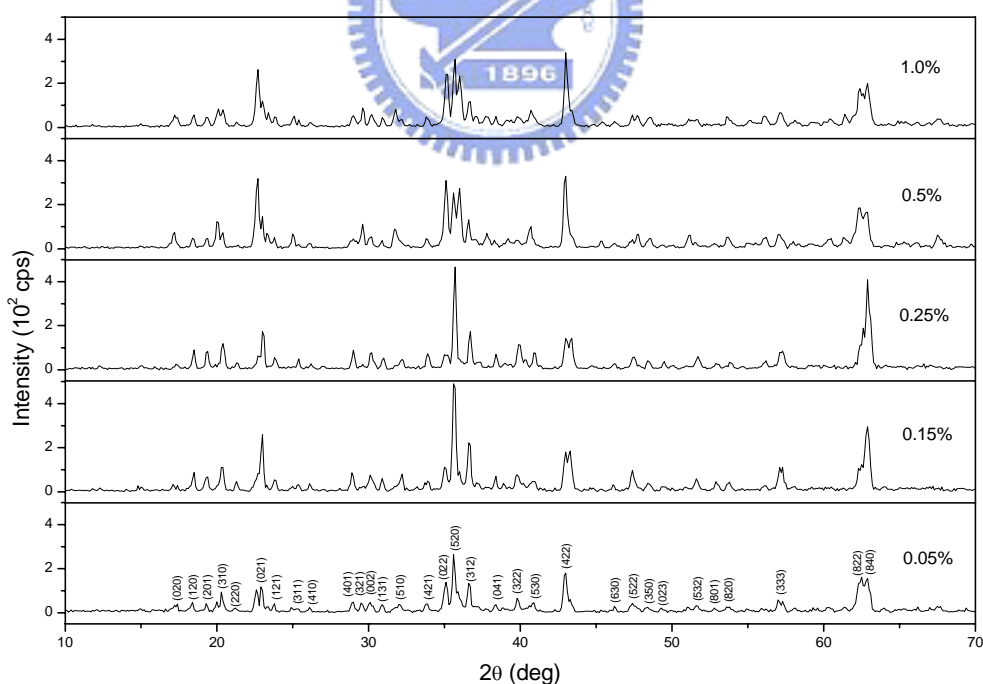


圖 2 摻雜不同  $\text{Mn}^{4+}$  濃度  $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$  系列樣品 XRD 圖譜之比較

[2] L. H. Ahrens., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **2**, 155 (1952).

圖 2 為摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 系列樣品的XRD圖譜，摻有 0.05 ~ 1.0 mol %不同濃度的XRD圖譜中發現：低濃度摻雜時，圖譜變化不大；摻雜濃度到達 0.5 mol %以上時，米勒指數(520)的晶面成長率下降，(422)的晶面成長成為優選取項。圖 3 中顯示了 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}$ 主體的單位晶格與離子的鍵結狀態，其中 $\text{Mn}^{4+}$ 所取代的六配位 $\text{Ge}^{4+}$ 格位特別以較粗的鍵結標示。

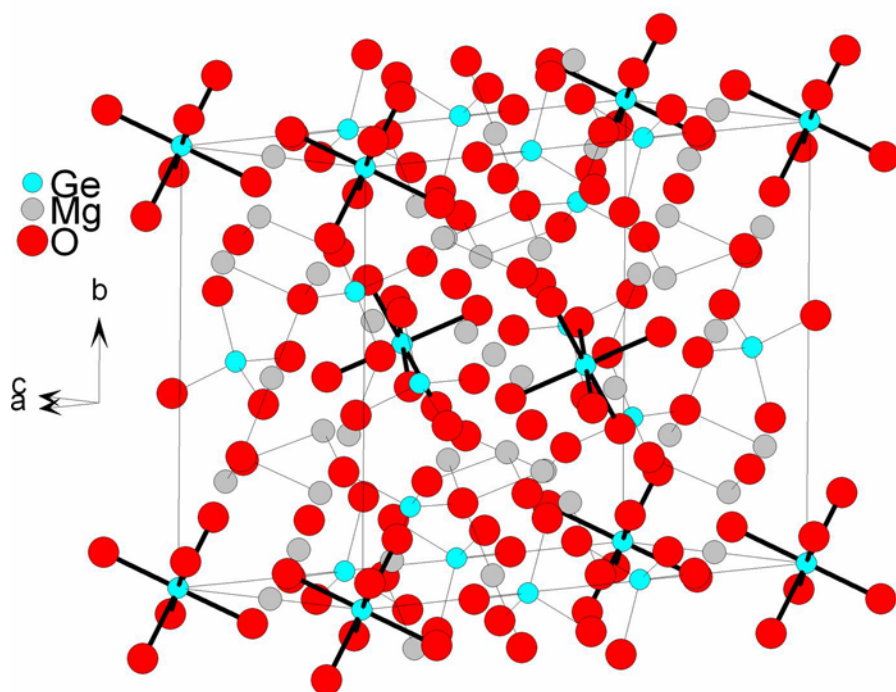


圖 3  $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}$ 晶體結構圖

### 3-1-2 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 發光特性之研究

圖 4 為 1200°C時所合成 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之光致發光圖譜，圖中虛線部份代表激發光譜顯示 327 nm與 419 nm為較佳激發波長，但又以 419 nm為最佳，由六個形狀窄化的波峰組實線表示的放射光譜，其中又以 659 nm的放射峰強度為最高，且激發與放射峰波



長不會因為活化劑 $\text{Mn}^{4+}$ 摻雜量而有所改變。

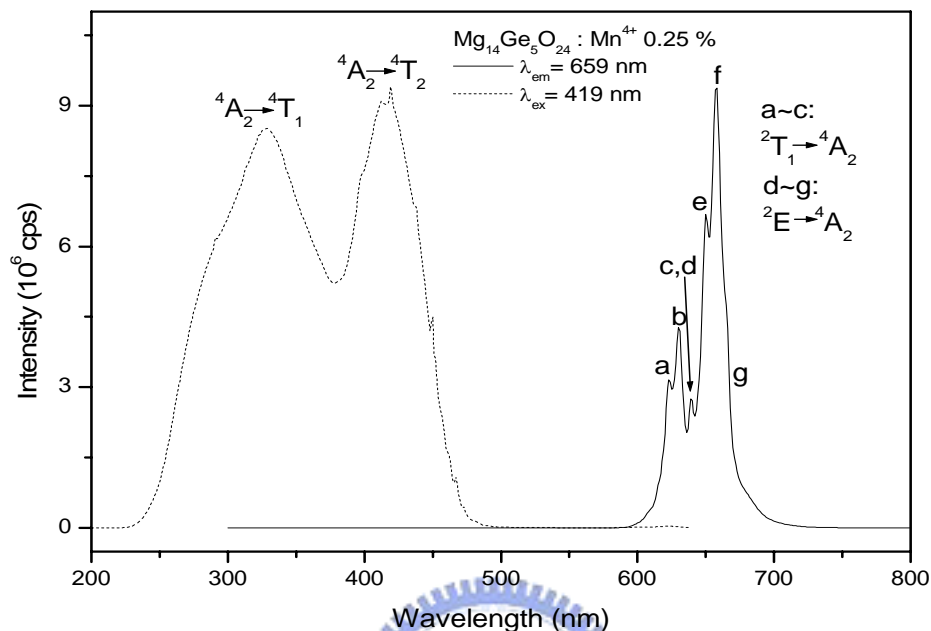


圖 4 1200°C所合成 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體之螢光光譜

以圖 5 具有八面體對稱 $d^3$ 自由離子的Tanabe-Sugano diagram中的晶場能級來解釋激發光譜，327 nm的寬帶為 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 躍遷，419 nm的寬帶為 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 躍遷，對於具有三個d電子的離子如 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ ，其基態能級為 $^4\text{A}_2$ ，按照自旋選擇律，光吸收只有在四重態的情況如 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 、 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$ 與 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{P})$ 是可能的<sup>[3]</sup>。放射光譜則處於深紅色區域(620 ~ 670 nm)，由多條線形放射峰所構成，這是由 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ <sup>[3]</sup>躍遷所產生的。而在 300 nm左右微微隆起是由 $\text{O}^{2-} 2\text{P} \rightarrow \text{Mn}^{4+} 3\text{d}$ 所產

[3] G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany (1994).

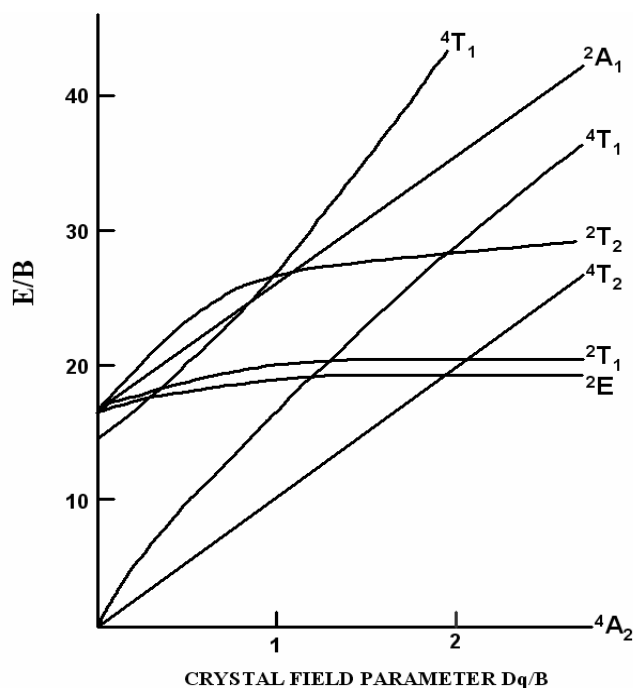


圖 5 電子組態為 $d^3$ 過渡金屬離子Tanabe-Sugano diagram<sup>[4]</sup>

生的電荷轉移帶(charge transfer band)<sup>[5-7]</sup>構成的。在 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 中晶場強度參數為 $Dq = 2375 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B = 709$ <sup>[3,5]</sup>，圖 5 Tanabe-Sugano diagram上發現到 $^2E$ 與 $^4A_2$ 的晶場能級在晶場強度大於  $1200 \text{ cm}^{-1}$ 後隨晶場的變化不大，並且兩者能階曲線斜率相近，激發態與基態的化學鍵結特性相近，故其中存在一零聲子(zero-phonon)躍遷。由於是線形的放射，推斷其熱淬滅溫度較高，超過  $300^\circ\text{C}$ 時才會發生<sup>[3]</sup>，而衰減

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

[5] Shigeo Shionoya and William M. Yen, "Phosphor Handbook", CRC Press LLC, Boca Raton, U.S.A. (1999)

[6] A. M. Srivastava and W. W. Beers, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 203 (1996)

[7] L. A. Riseberg and M. J. Weber, *Solid State Commun.*, **9**, 791 (1971)

時間也較長，約為  $3.5 \text{ ms}^{[3]}$ ，此乃因自旋和宇稱禁戒的必然結果。在室溫下，會產生來自於激發態振動能階的反Stokes電子振動邊帶，此可能是由於 $\text{Mn}^{4+}$ 取代不同的 $\text{Ge}^{4+}$ 格位，其晶場有些微的變化所造成的[6]。

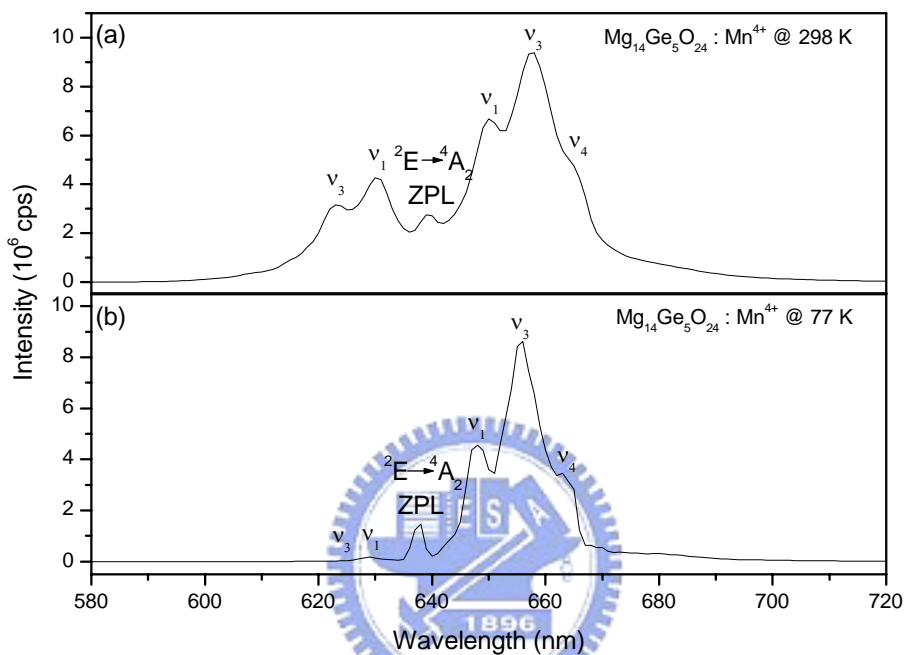


圖 6  $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體 298 K 與 77 K 光譜之比較

由圖 6(b) 77 K 低溫光譜顯示，存在一系列電子振動邊帶出現於零聲子線附近，其放射峰波長與波數值列於表 1，這些電子振動邊帶分別是與不對稱的 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 扭曲以及 $v_3$ 與 $v_4$ 不同振動模式耦合而產生的[3]。雖然 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 是宇稱禁戒的，但由於 $\text{Mn}^{4+}$ 處於非反轉對稱格位造成晶場勢能展開式出現非對稱項，藉由晶體場非對稱項(the uneven crystal field components)將少量相反宇稱的波函數混入 3d 波函數中，從而使的宇稱選擇律放寬而形成受迫電偶極躍遷(forced

electric-dipole transitions)<sup>[3,6]</sup>，並且發現反Stokes電子振動邊帶 $\nu_3$ 與 $\nu_1$

(622 與 630 nm)因熱平衡在 77 K下有減弱的趨勢。

表 1  $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體的發射峰與光譜分析

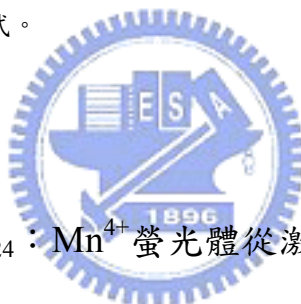
光譜位置		電子振動邊帶分布範圍/ $\text{cm}^{-1}$
nm	$\text{cm}^{-1}$	
624 <sup>(1)</sup>	16025	+ 400( $\nu_3$ )
631 <sup>(1)</sup>	15848	+ 223( $\nu_1$ )
640	15625	0-0(ZPL)
651	15361	- 264( $\nu_1$ )
658	15198	- 427( $\nu_3$ )
666	15015	- 574( $\nu_4$ )

(1) 此波峰在低溫時會減弱甚至消失。

(2)  $\nu_1$ 、 $\nu_3$ 與 $\nu_4$ 為八面體的振動模式。

(3) 標示以上振動模式<sup>[3,6,8]</sup>。

(4)  $\pm$ 代表與 ZPL 之間的差距。



總合來說 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體從激發到放射的過程：

激發： $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$  與  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$

放射： $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$

其中 $^2\text{E}$ 為晶場能級中最低激發態， $^4\text{A}_2$ 為基態，通常螢光體激發後躍遷 $^4\text{T}_1$ 或 $^4\text{T}_2$ 後再鬆弛到 $^2\text{E}$ 而產生 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 放射。圖 7 顯示不同 $\text{Mn}^{4+}$  摻雜  $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體之濃度效應，其螢光光譜強度隨 $\text{Mn}^{4+}$  摻雜量增加而增強，並於 0.25 mol % 到達最高點，摻雜量高於 0.5mol % 則因  $\text{Mn}^{4+}$  濃度過高而產生濃度淬滅效應，使發光強度下降。放射光

[8] M. E. Van Ipenburg, G. J. Dirksen and G. Bleasse, *Mater. Chem. Phys.*, **39**, 236 (1995)

譜積分面積隨 $\text{Mn}^{4+}$ 含量的變化趨勢與放射光譜強度相同。而 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}$ 量子效率量測值為 72.27 %，與  $6\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 : \text{Mn}^{4+}$  的 73 % 十分接近<sup>[9]</sup>。

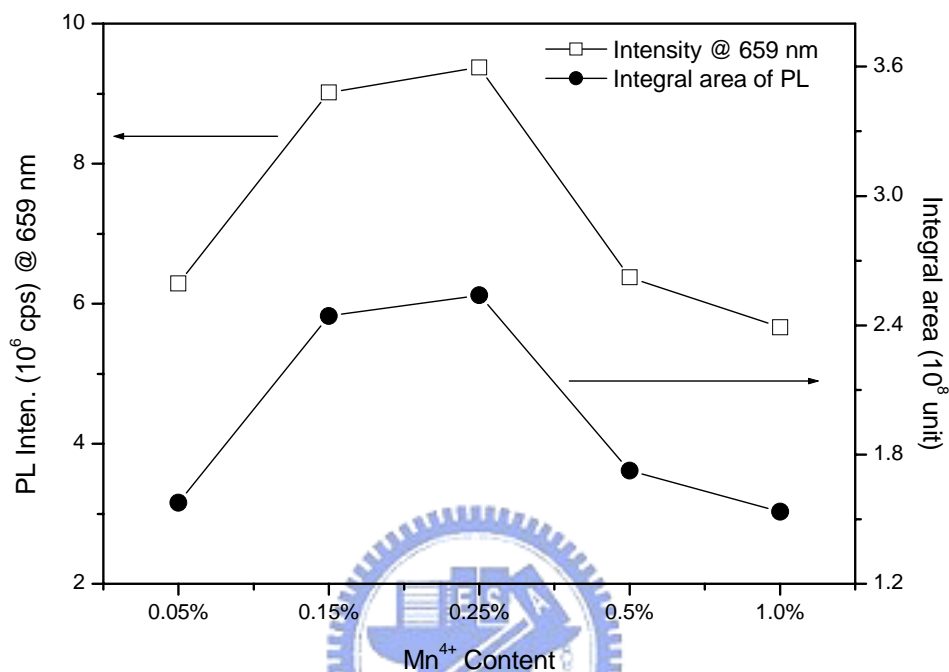


圖 7  $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$  螢光體之濃度效應

### 3-1-3 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$ CIE 色度座標之研究

圖 8 為以 419 nm 波長激發  $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$  系列樣品所得的 CIE 色度座標圖。星號表示摻雜量為 0.05 ~ 0.5 mol % 樣品的色度座標值為 (0.71, 0.27)，遠優於方塊標示的商品  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S} : \text{Eu}^{3+}$  色度座標值 (0.64, 0.35)，以三角形表示 1 mol %  $\text{Mn}^{4+}$  摻雜樣品的色度座標值為 (0.72, 0.27)，色度座標會隨著發光強度下降而右移，肉眼觀察到的是

[9] G. Blasse, *Chem. Mater.*, **1**, 294 (1989)

大紅色的發光，以光致發光波長 659 nm 來看，如此高色飽和度是合理的結果。表 2 為  $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$  螢光體色度座標值之比較。

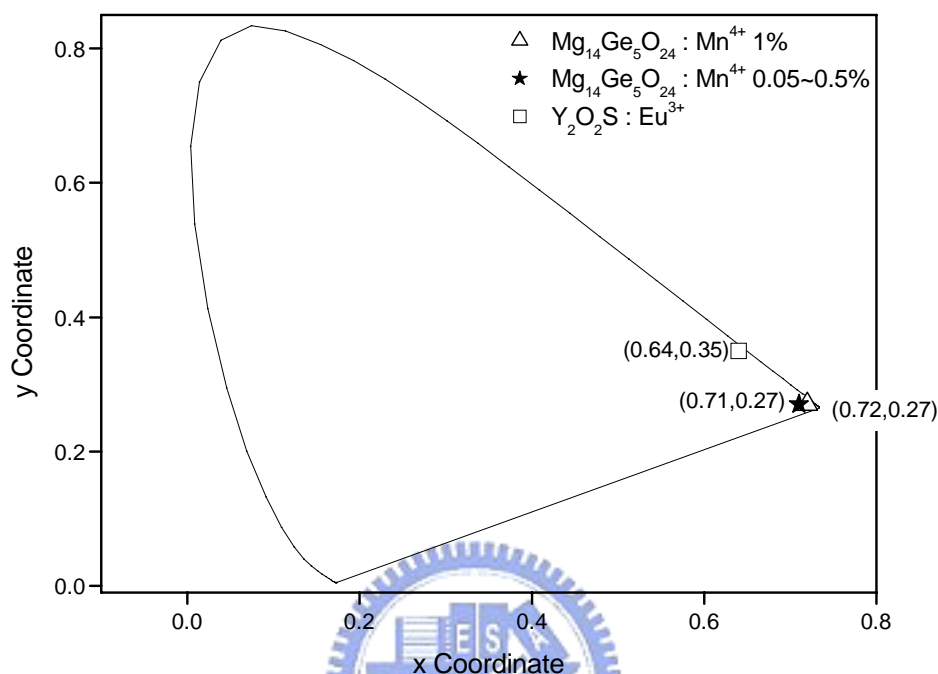


圖 8  $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$  螢光體之色度座標圖

表 2  $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$  螢光體之色度座標值

$\text{Mn}^{4+}$ mol %	x 座標值	y 座標值
0.05	0.72	0.27
0.15	0.72	0.27
0.25	0.72	0.27
0.5	0.72	0.27
1.0	0.71	0.27

### 3-1-4 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$ 全反射光譜之研究

圖 9(a)與(b)分別顯示  $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}$  與  $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$  的反射光譜，若以氧化鋁反射率 100 % 作為基準，圖 9(b)中在 350 nm 以上

$\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}$ 主體的反射率大約 80 %左右，3.82 eV大略代表為主體的能隙。而在圖 9(a)上方 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 的數據相較於 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}$ 主體在 320 nm與 419 nm位置的吸收率大增，此與圖 4 激發光譜數據大致吻合 ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_1$ 與 ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_2$ 的躍遷。然而、值得一提者為未摻雜的主體或 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 皆不吸收 $\text{Mn}^{4+}$ 所放射紅光以致影響發光強度。

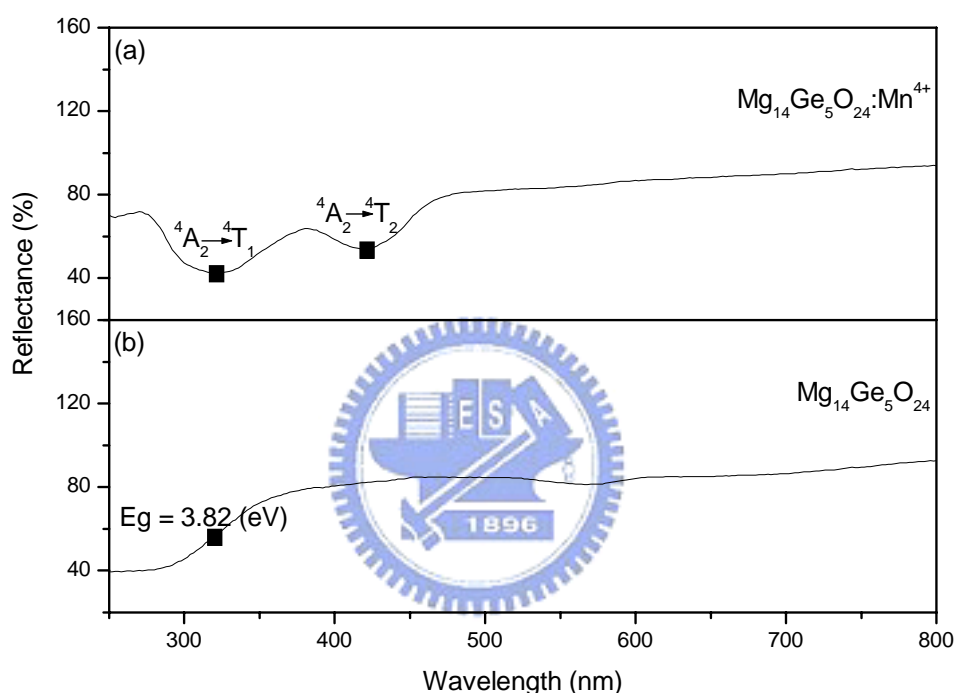


圖 9  $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 與主體之全反射光譜

### 3-1-5 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 化學分析電子能譜之研究

為了證明 $\text{Mn}^{4+}$ 存在於 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體中，除了由螢光光譜加以判斷之外，也可以由化學分析電子能譜儀(ESCA)量測以決定 $\text{Mn}^{4+}$ 之價態。以圖 10(a)所顯示的是 99.99%純度的 $\text{MnO}_2$ 所測量出來Mn價數的結果，圖 10(b)代表的是 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體中Mn的氧化態，同樣的發現到 $2\text{P}_{1/2}$ 與 $2\text{P}_{3/2}$ 對應之Eb及 $\Delta\text{Eb}$ 值與已知值和 $\text{MnO}_2$



的結果相近，根據文獻報導發現到上述兩者  $2P_{1/2}$  與  $2P_{3/2}$  之 Eb 值與已知值相符合<sup>[10]</sup>，可做為活化劑 Mn 價數為 +4 的證據。

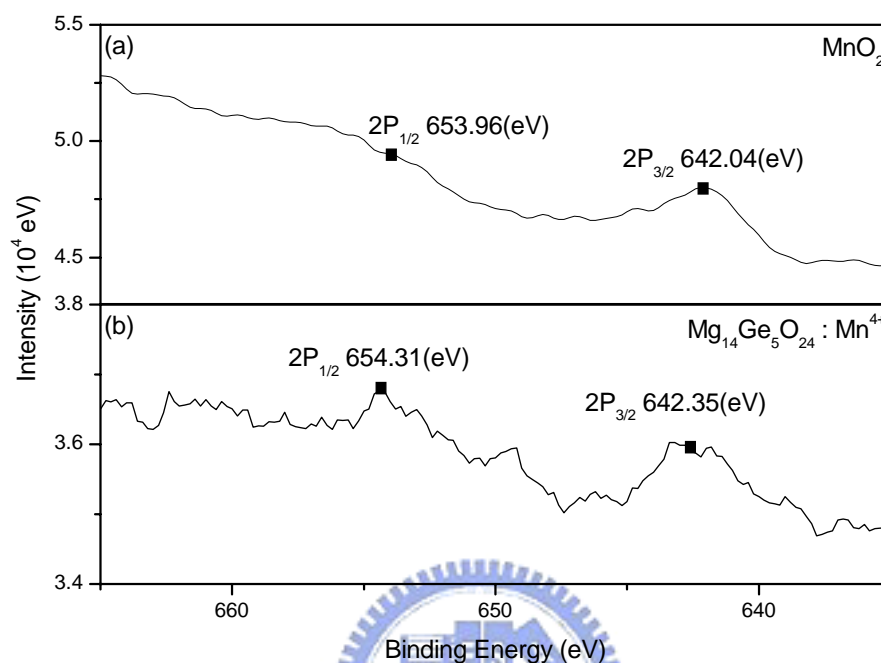


圖 10 MnO<sub>2</sub>與Mg<sub>14</sub>Ge<sub>5</sub>O<sub>24</sub>:Mn<sup>4+</sup>電子能譜之比較

## 3-2 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>:Mn<sup>4+</sup> 螢光體之研究

### 3-2-1 合成條件與 XRD 圖譜分析

使用固態法合成SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>:Mn<sup>4+</sup>螢光體，起初燒結溫度為 900°C 時並未得到單相；而 1000°C時即可發現到SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>的雛型出現，但是結晶度不佳；而 1200°C時則會得到熔融態產物。分析圖 11 可發現直到溫度升至 1100°C才能得到結晶度頗佳與單相的SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>:Mn<sup>4+</sup>

[10] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, Minnesota (1992).

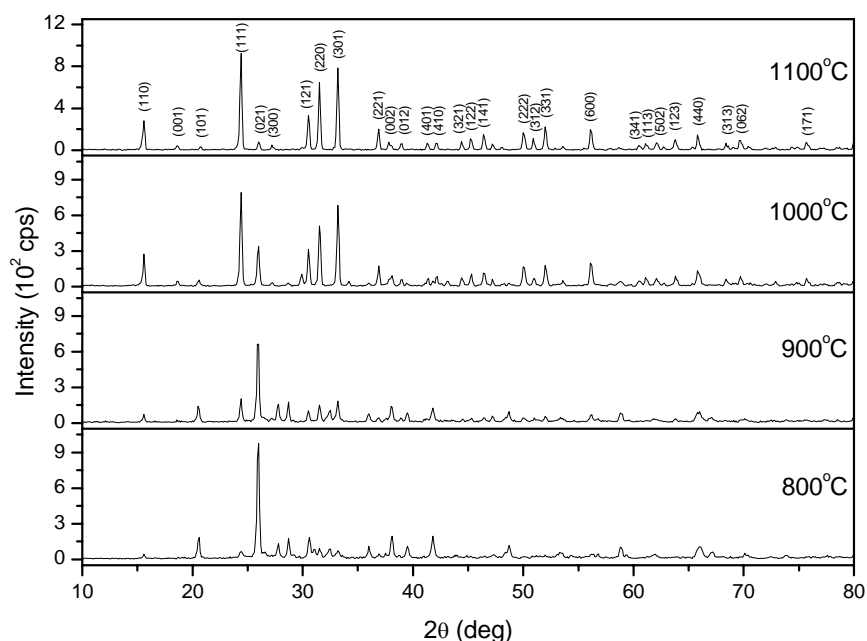


圖 11 不同燒結溫度所合成 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 樣品XRD圖譜之比較

(JCPDS CARD No.14-0029)。 $\text{SrGe}_4\text{O}_9$ 為trigonal的系統、其空間群為 $P321$ ， $a = 11.344 \text{ \AA}$ ， $c = 4.75 \text{ \AA}$ 。晶體中 $\text{Sr}^{2+}$ 佔有一種polyhedral格位， $\text{Ge}^{4+}$ 具有兩種六配位octahedral格位，以及兩種四配位tetrahedral格位。此結構在 1996 年已由Nishi<sup>[11]</sup>所發表確定。

本研究預期 $\text{Mn}^{4+}$ 會進入六配位的 $\text{Ge}^{4+}$ 格位。圖 12-1 與 12-2 為摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 系列樣品的XRD圖譜， $\text{Mn}^{4+}$ 在 0.15 ~ 2.5 mol %的摻雜濃度範圍內，我們發現 $\text{SrGe}_4\text{O}_9$ 結構不因摻雜 $\text{Mn}^{4+}$ 的量而有所改變。圖 13 為 $\text{SrGe}_4\text{O}_9$ 晶體結構示意圖，其中六配位 $\text{Mn}^{4+}$

[11] F. Nishi, *Acta Cryst.*, **C52**, 2393 (1996).

之鍵結情形特別以較粗的鍵結標示。

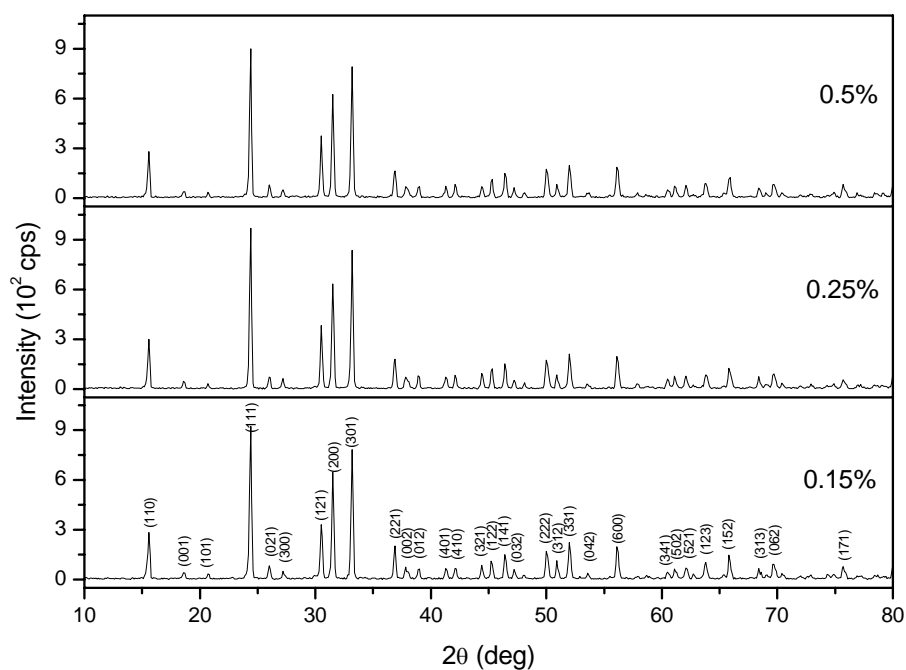


圖 12-1 摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較

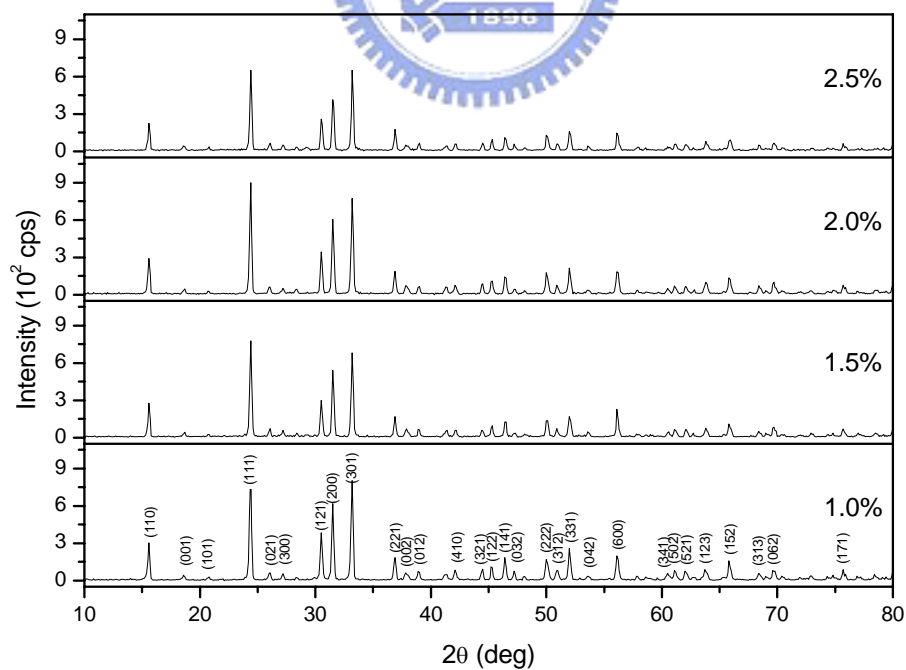


圖 12-2 摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較

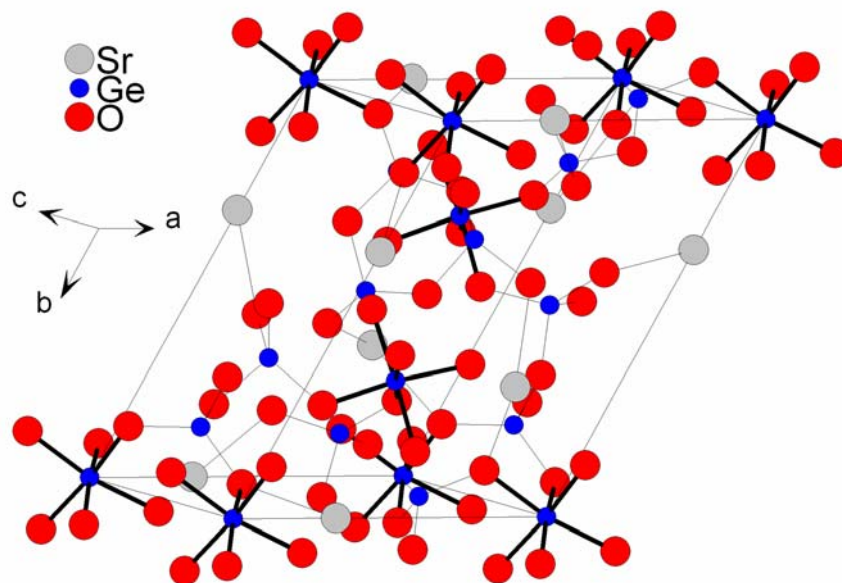


圖 13  $\text{SrGe}_4\text{O}_9$  晶體結構圖

### 3-2-2 $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$ 發光特性之研究

圖 14 顯示  $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體的螢光光譜，圖中左側虛線波長為 290 nm 之吸收源自於  $\text{O}^{2-} 2\text{P} \rightarrow \text{Mn}^{4+} 3\text{d}$  所產生的電荷轉移帶<sup>[5-7]</sup>。若考慮自旋選擇律的限制<sup>[3]</sup>我們認為位於電荷轉移帶旁邊的小突起 312 nm 應源自於  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$  躍遷，而 365 nm 與 419 nm 分別源自於  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{T}_1$  與  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$  的躍遷，由於  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{T}_1$  是自旋禁戒的；所以相對於  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$  和  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$  其強度較弱，圖中實線部分在 620 ~ 700 nm 測得與  $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24} : \text{Mn}^{4+}$  螢光體相似的線形放射，其量子效率為 75.68 %，655 nm 放射峰，源自於  $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$  的躍遷，由圖 15(b) 中也可發現  $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  於 77 K 放射光譜中同樣發現電子振動邊帶出現於零聲子線(zero-phonon line)附近，它們分別是由不對稱的  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}$  扭曲以及  $\nu_3$  與  $\nu_4$  不同振動模式耦合而產生的<sup>[3]</sup>， $\text{Mn}^{4+}$  處於非反轉對稱格位

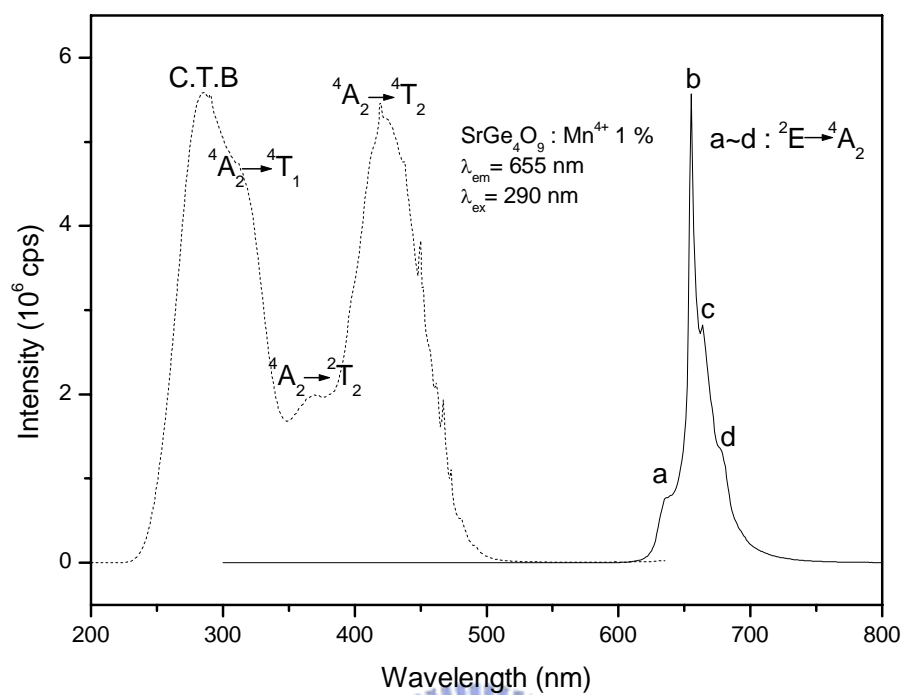


圖 14 1100°C所合成 $SrGe_4O_9 : Mn^{4+}$ 螢光體之螢光光譜

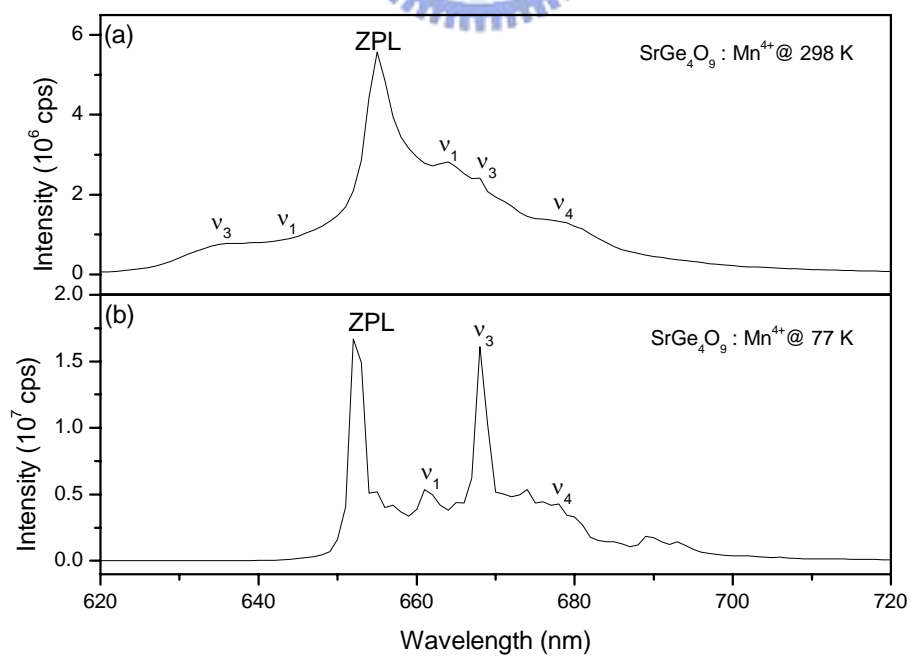


圖 15  $SrGe_4O_9 : Mn^{4+}$ 螢光體 298 K與 77 K光譜之比較

表 3  $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體的發射峰與光譜分析

光譜位置		電子振動邊帶分布範圍/ $\text{cm}^{-1}$
nm	$\text{cm}^{-1}$	
634 <sup>(1)</sup>	15773	+ 436( $\nu_3$ )
643 <sup>(1)</sup>	15552	+ 215( $\nu_1$ )
652	15337	0-0(ZPL)
661	15128	- 208( $\nu_1$ )
668	14970	- 367( $\nu_3$ )
678	14749	- 588( $\nu_4$ )

(1) 此波峰在低溫時會減弱甚至消失。

(2)  $\nu_1$ 、 $\nu_3$ 與 $\nu_4$ 為八面體的振動模式。

(3) 標示以上振動模式<sup>[3,6,8]</sup>。

(4)  $\pm$ 代表與 ZPL 之間的差距。

使的晶場勢能展開式出現非對稱項，藉由晶體場非對稱項將少量相反宇稱的波函數混入 3d 波函數中從而使的宇稱選擇律放寬來形成  $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$  電偶極躍遷<sup>[3,6]</sup>。並且發現反 Stokes 電子振動邊帶  $\nu_3$  與  $\nu_1$  (635 與 643 nm) 於 77 K 呈現減弱趨勢。

從  $d^3$  自由離子的 Tanabe-Sugano diagram 推算  $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  晶場強度參數得到晶場強度參數為  $Dq = 2363 \text{ cm}^{-1}$ ， $B = 832$ 。在  $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  中  $\text{Mn}^{4+}$  同樣取代  $\text{Ge}^{4+}$  格位，可預期兩者晶場強度相似。圖 16 顯示摻雜不同  $\text{Mn}^{4+}$  濃度的  $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體，其螢光強度最適摻雜量約為 1 mol %，活化劑之間過多能量傳遞常造成濃度淬滅。結果分析顯示、放射光譜積分面積或輝度也於 1 mol % 時達到最大值。

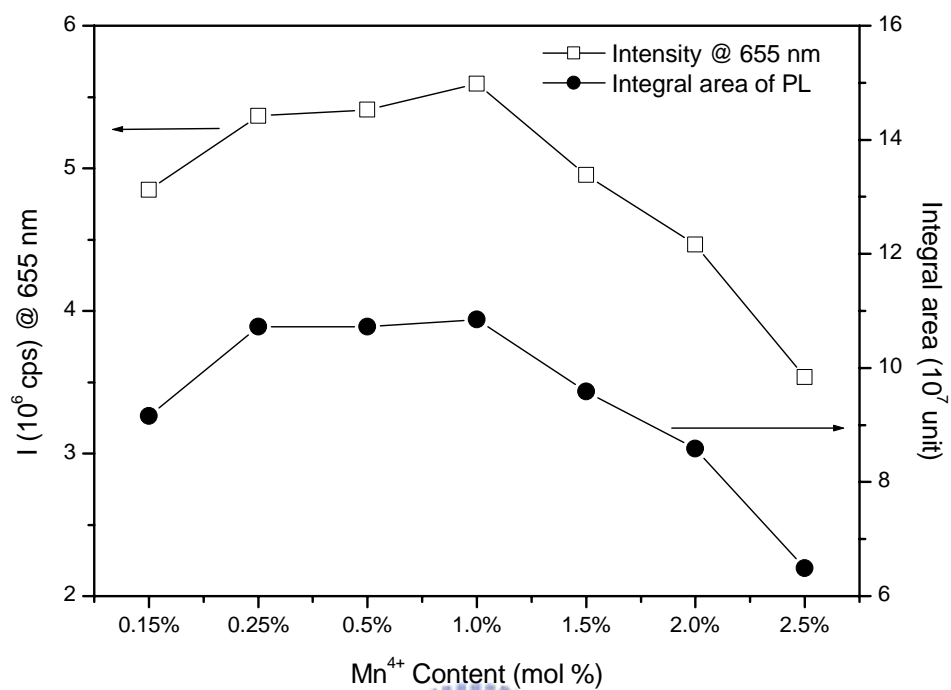


圖 16  $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體之濃度效應

### 3-2-3 $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$ CIE 色度座標之研究

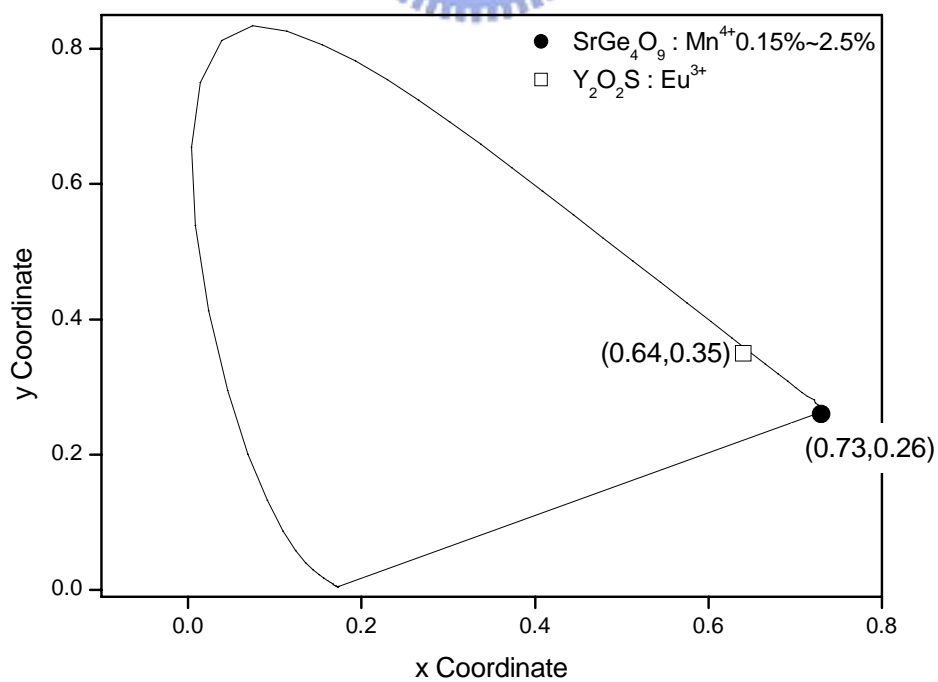


圖 17  $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體之色度座標圖



表 4  $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體之色度座標值

$\text{Mn}^{4+}$ mol %	x 座標值	y 座標值
0.15	0.73	0.26
0.25	0.73	0.26
0.5	0.73	0.26
1.0	0.73	0.26
1.5	0.73	0.26
2.0	0.73	0.26
2.5	0.73	0.26

圖 17 是以 419 nm 激發  $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  系列樣品所測得的 CIE 色度座標之比較。圖中黑色圓點部分為 (0.73, 0.26)，從 0.15 ~ 2.5 mol % 的  $\text{Mn}^{4+}$  摻雜皆不影響其色座標值，其放射峰波長在 655 nm 而言此結果是可以預測的。 $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  色飽和度明顯優於商品  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$  的 (0.64, 0.35)。



### 3-2-4 $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$ 全反射光譜之研究

同樣的以反射率 100 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  為校正標準，圖 18(b) 可以發現到主體  $\text{SrGe}_4\text{O}_9$  的能隙為 5.43 eV，而  $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體發光的 600 nm~750 nm 的範圍無法被主體所吸收，反射率大約為 75 %，但是圖 18(a)  $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體的反射光譜中除了 330 nm 與 490 nm 分別源自於  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$  與  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$  的躍遷之外，紅光波段 600 nm~750 nm 的反射率略有下降，這說明  $\text{SrGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體的螢光會有小部分被自身所吸收而使其發光強度下降。

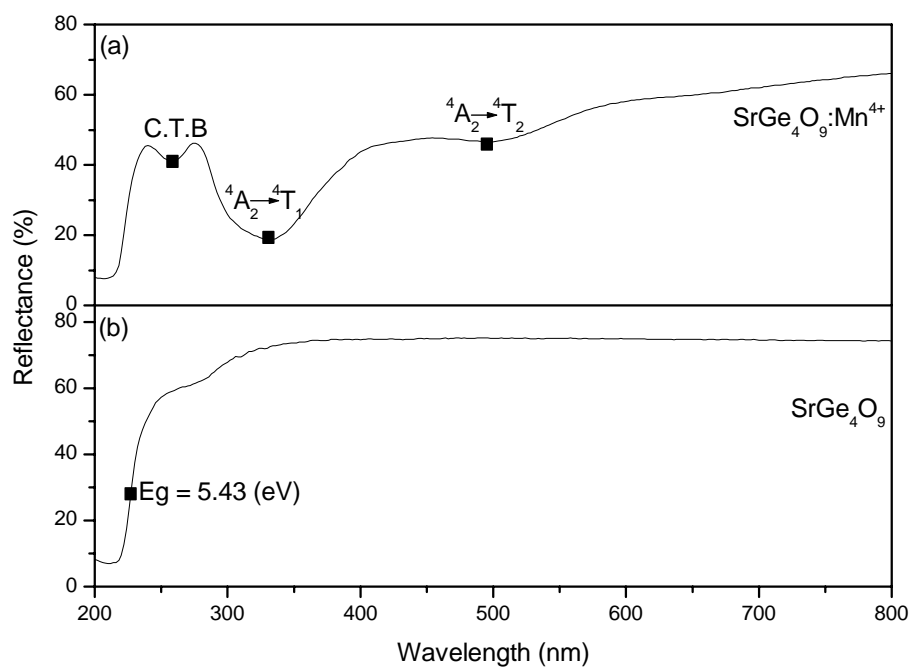


圖 18  $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  與主體之全反射光譜

### 3-2-5 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 化學分析電子能譜之研究

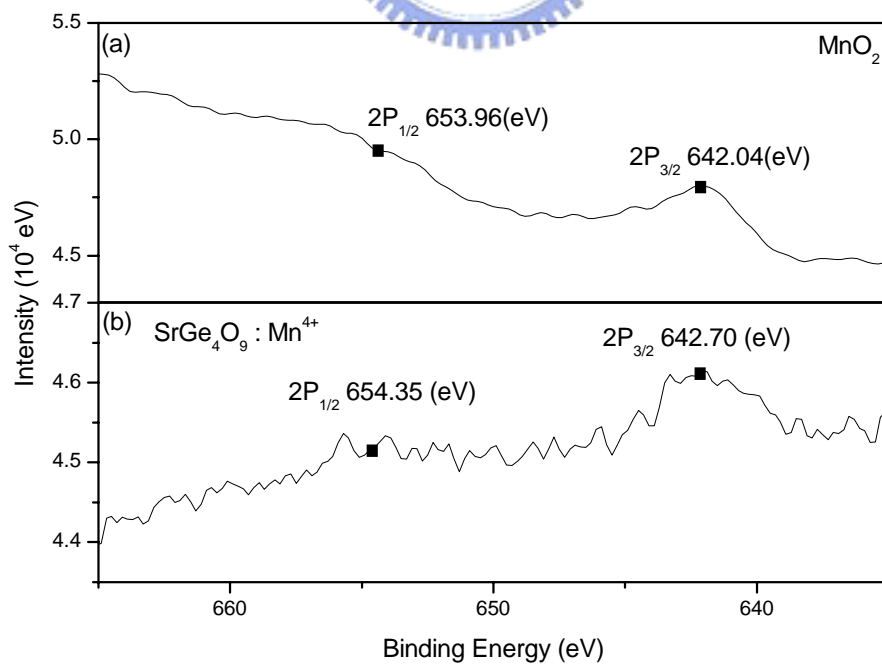


圖 19  $\text{MnO}_2$ 與 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 電子能譜之比較

圖 19 所顯示為 99.99%純度的 $\text{MnO}_2$ 所測量出的電子能譜，與 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體所測量出的結果比較。兩者 $2\text{P}_{1/2}$ 與 $2\text{P}_{3/2}$ 的位置皆與文獻值<sup>[10]</sup>相符合。此確認Mn是以+4 價態存在。

### 3-3 $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之研究

#### 3-3-1 合成條件與 XRD 圖譜分析

在Robbins和Levin<sup>[12]</sup>的研究中提到 $\text{SrGe}_4\text{O}_9$ 與 $\text{BaGe}_4\text{O}_9$ (JCPDS CARD No.13-0295)為等結構(isostructure)化合物。其中 $\text{BaGe}_4\text{O}_9$ 是trigonal晶系、而空間群為 $P321$ ， $a = 11.608 \text{ \AA}$ ， $c = 4.768 \text{ \AA}$ 。圖 20 顯示在 $1100^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ 範圍所合成產物具有最佳結晶性，反應溫度不

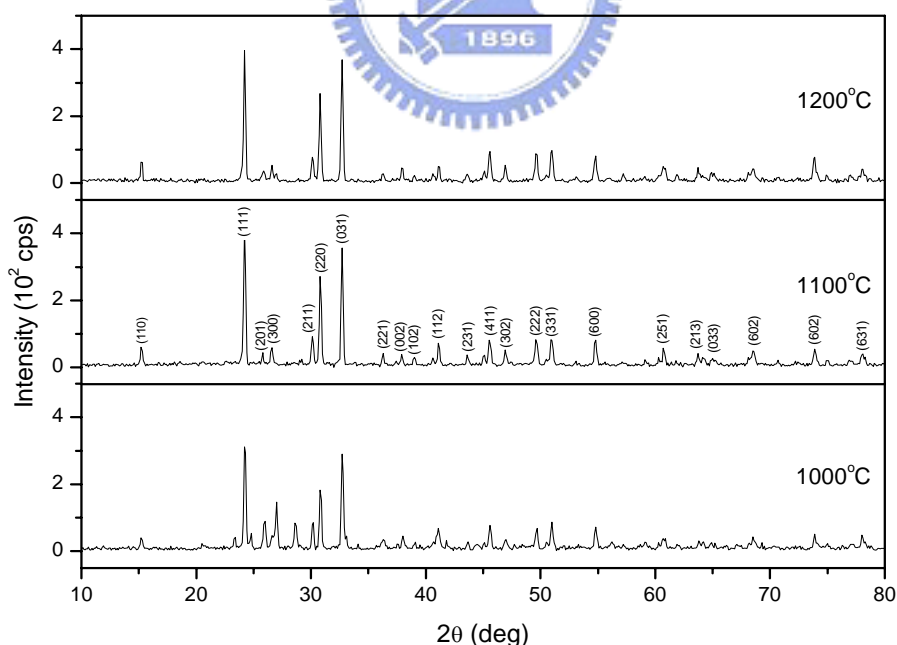


圖 20 不同燒結溫度所合成 $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 樣品XRD圖譜之比較

[12] C. R. Robbins and E. M. Levin, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A.*, **65**, 127 (1961).

可超過 1200°C，否則產物呈熔融態。我們也推測 $\text{Mn}^{4+}$ 會取代 $\text{Ge}^{4+}$ 的 octahedral 格位。圖 21-1 與 21-2 分別表示 $\text{Mn}^{4+}$ 在 0.15 ~ 2.5 mol % 範圍濃度摻雜時， $\text{BaGe}_4\text{O}_9$ 的結構不會改變。圖 22 為 $\text{BaGe}_4\text{O}_9$ 晶體結構示意圖。較粗鍵結表示 $\text{Mn}^{4+}$ 所取代六配位 $\text{Ge}^{4+}$ 格位鍵結環境。

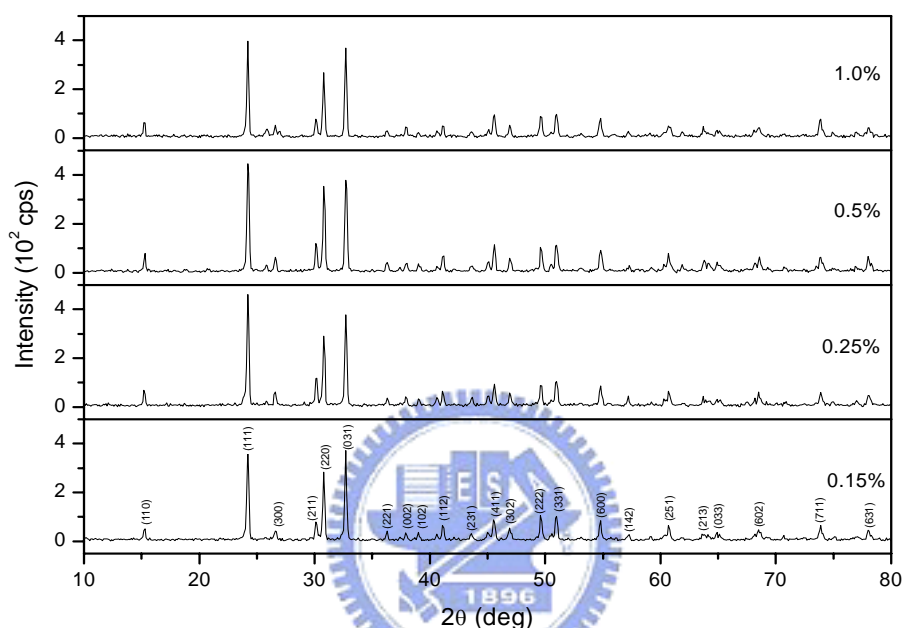


圖 21-1 摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{BaGe}_4\text{O}_9$ ： $\text{Mn}^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較

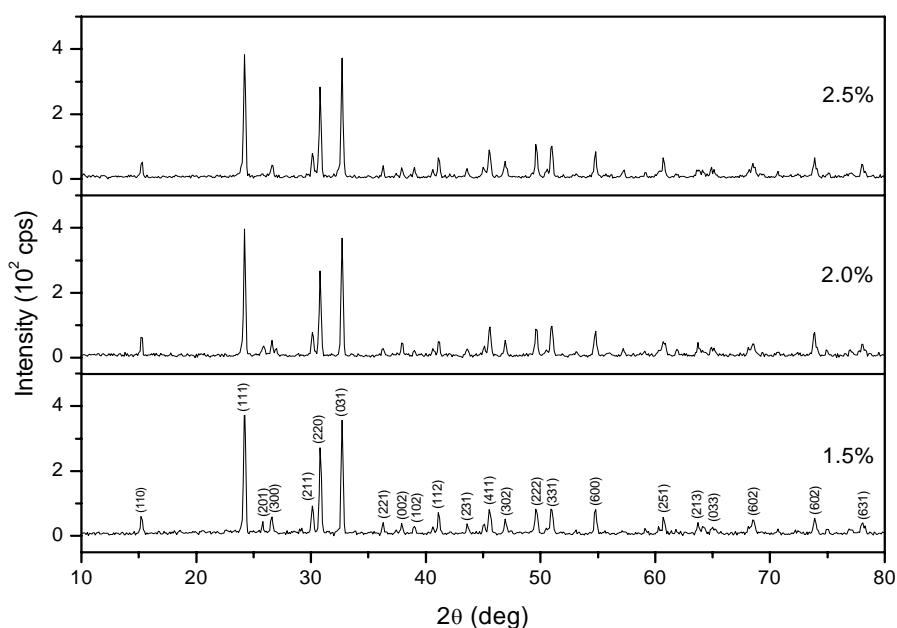


圖 21-2 摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{BaGe}_4\text{O}_9$ ： $\text{Mn}^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較

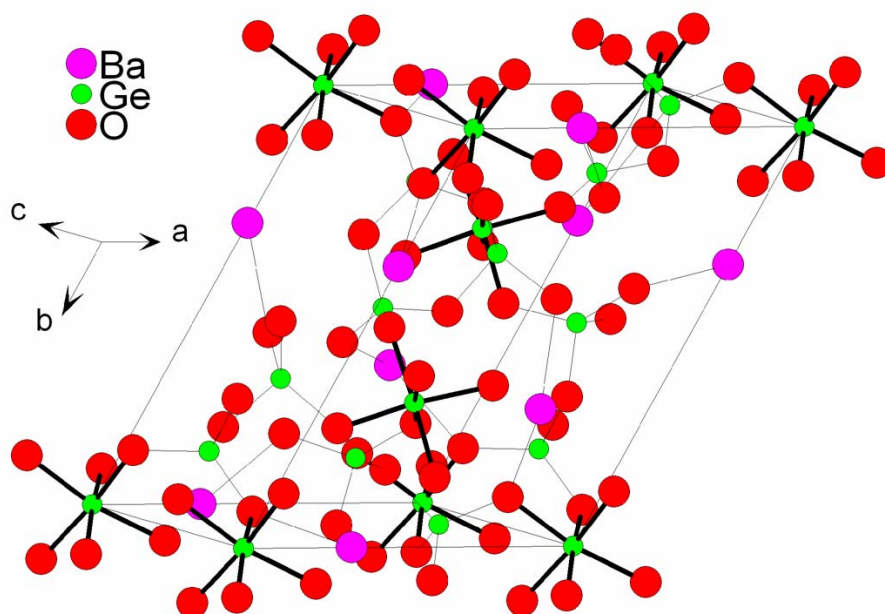


圖 22 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>晶體結構圖

### 3-3-2 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup>發光特性之研究

考慮到SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>與BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>兩者為等結構化合物，其光譜上的相似性是值得注意的。圖 23 為BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup>螢光體的螢光光譜，左側虛線激發光譜 298 nm之吸收源自於O<sup>2-</sup>2P→Mn<sup>4+</sup>3d所產生的電荷轉移帶<sup>[5-7]</sup>。而自旋選擇律和d<sup>3</sup> Tanabe-Sugano diagram的考量可推論 320 nm、368 nm與 430 nm源自於<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>、<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>2</sup>T<sub>2</sub>與<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>的躍遷。由上述能階躍遷特性觀察與SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup>螢光體十分接近，此種推論也呈現在兩者晶場強度上，SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup>螢光體晶場參數為Dq=2363 cm<sup>-1</sup>，而BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup>之 Dq = 2317 cm<sup>-1</sup>，B = 858，此結果反映了兩者等結構與Ge<sup>4+</sup>格位周圍環境相似的關係。若延伸到放射光譜是否會有相同結果？答案似乎與以上的推論存在一定的差

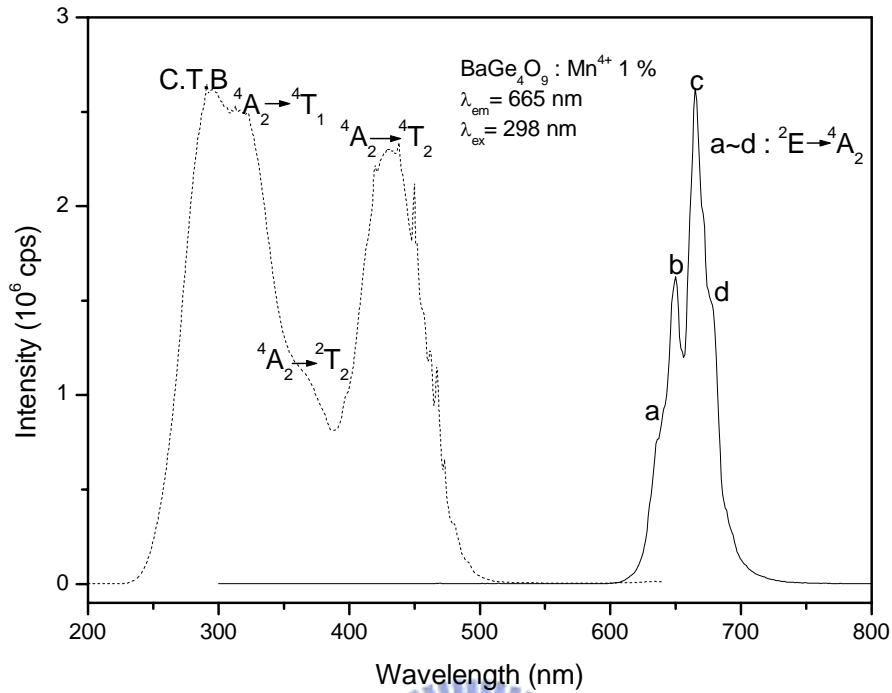


圖 23 1100°C所合成BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup> 螢光體之光致發光圖譜

距。圖 24(b)為BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup> 螢光體於 77 K時之放射圖譜，其中 665 nm源自<sup>2</sup>E→<sup>4</sup>A<sub>2</sub>零聲子躍遷為主軸伴隨著電子振動邊帶而構成；另一方面SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup> 螢光體於 77 K時所得到的零聲子躍遷為 652 nm與BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup>有些許差距，其原因不明。晶場較強的SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup> 螢光體呈現能量較高的零聲子發射峰。圖 25 顯示BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup> 螢光體放射強度與光譜積分面積對Mn<sup>4+</sup>摻雜量的變化，SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup> 螢光體最佳摻雜濃度為 1 mol %。其量子效率高達 76.23 %，與SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup>量子效率相去不遠。

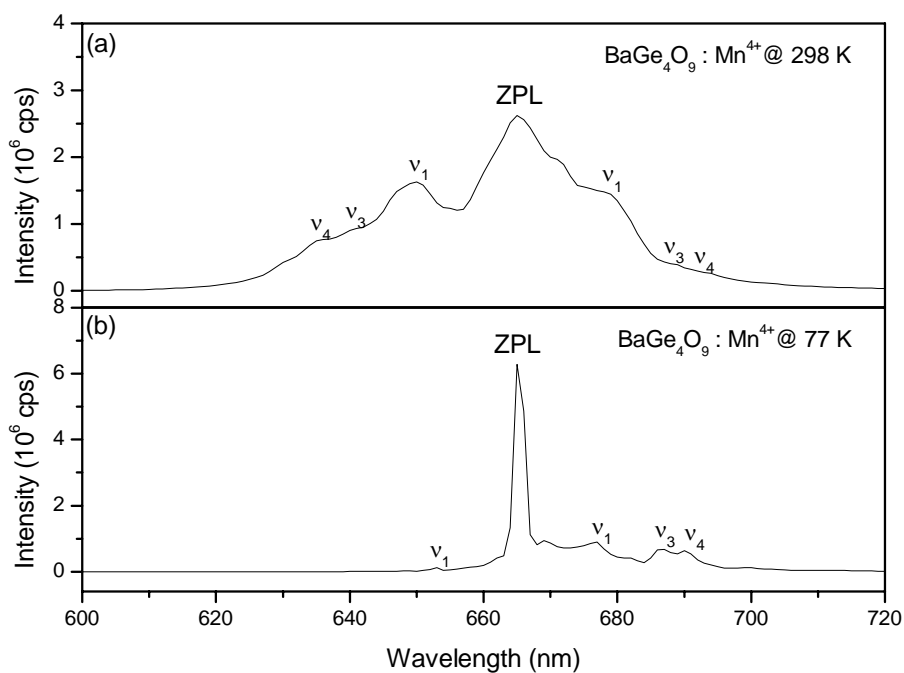


圖 24  $\text{BaGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體 298 K 與 77 K 光譜之比較

表 5  $\text{BaGe}_4\text{O}_9 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體的發射峰與光譜分析

光譜位置		電子振動邊帶分布範圍/ $\text{cm}^{-1}$
nm	$\text{cm}^{-1}$	
635 <sup>(1)</sup>	15748	+ 710( $v_4$ )
640 <sup>(1)</sup>	15625	+ 587( $v_3$ )
651 <sup>(1)</sup>	15360	+ 322( $v_1$ )
665	15038	0-0(ZPL)
677	14771	- 267( $v_1$ )
688	14534	- 504( $v_3$ )
694	14409	- 629( $v_4$ )

(1) 此波峰在低溫時會減弱甚至消失。

(2)  $v_1$ 、 $v_3$ 與 $v_4$ 為八面體的振動模式。

(3) 標示以上振動模式<sup>[3,6,8]</sup>。

(4)  $\pm$ 代表與 ZPL 之間的差距。

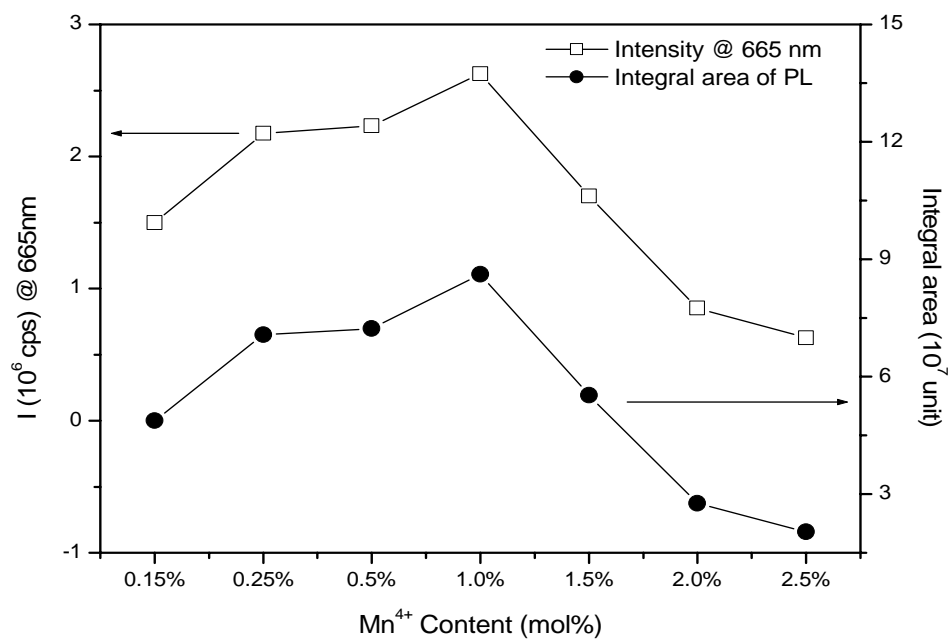


圖 25 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup> 螢光體之濃度效應

### 3-3-3 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup> CIE 色度座標之研究

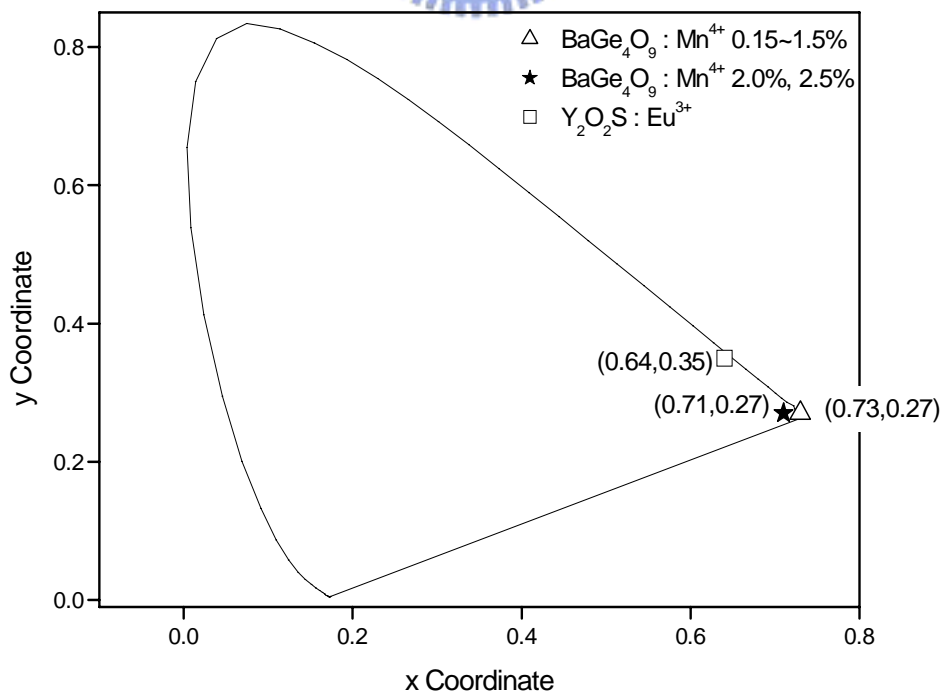


圖 26 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup> 螢光體之色度座標圖



表 6 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup> 螢光體之色度座標值

Mn <sup>4+</sup> mol %	x 座標值	y 座標值
0.15	0.73	0.27
0.25	0.73	0.27
0.5	0.73	0.27
1.0	0.73	0.27
1.5	0.73	0.27
2.0	0.71	0.27
2.5	0.71	0.27

圖 26 顯示摻雜不同 Mn<sup>4+</sup> 濃度 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup> 螢光體之色度座標值，由於螢光強度較弱，以 298 nm 波長激發時，其色座標會隨著光強度下降而左移，從 0.15 ~ 1.5 mol % 摻雜 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 的 (0.73,0.27) 而左移至 2 與 2.5 mol % 的 (0.71,0.27)。不過，大致上仍保持高色飽和度的特性。



### 3-3-4 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup> 全反射光譜之研究

圖 27(a)與(b)中 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup> 與 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 的反射光譜顯示其摻雜 Mn<sup>4+</sup> 後的特性與 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup> 十分接近，同理 340 nm 與 500 nm 之吸收源自於 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1</sub> 與 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 之躍遷。BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 不吸收紅光，但 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> : Mn<sup>4+</sup> 卻吸收紅光而造成其反射率下降到 70 % 以下。除此之外，BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 本身能隙為 5.46 eV。

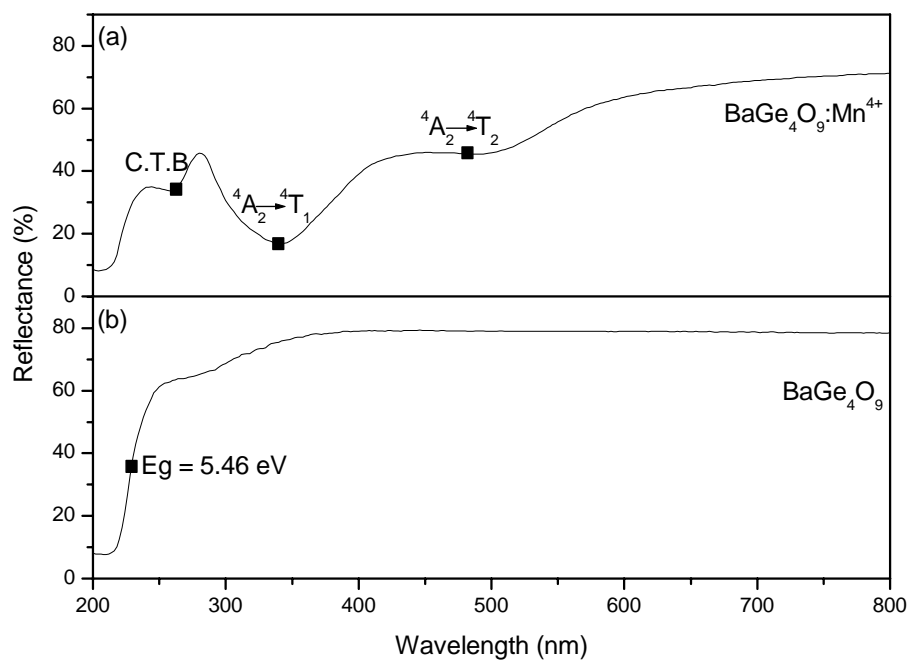


圖 27  $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  與主體之全反射光譜

### 3-3-5 $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 化學分析電子能譜之研究

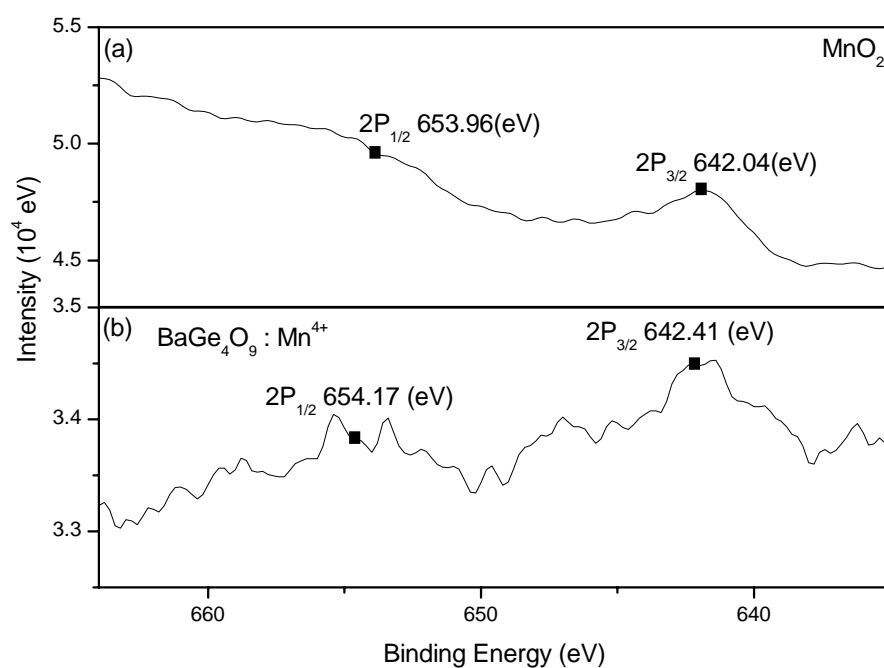


圖 28  $\text{MnO}_2$  與  $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  電子能譜之比較

同樣地，我們可以從圖 28(a)與(b)兩圖之比較發現無論是在 $\text{MnO}_2$ 中，還是在 $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 中，Mn之氧化態皆可被認為四價，兩者 $2\text{P}_{3/2}$ 與 $2\text{P}_{1/2}$ 出現的位置分別皆出現大約在 642 eV與 654 eV左右，與已知值<sup>[10]</sup>接近。

### 3-4 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之研究

#### 3-4-1 合成條件與 XRD 圖譜分析

當以固態法合成此螢光體時發現 1400°C為最佳合成溫度，圖 29 為不同溫度所合成 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體(JCPDS CARD No.83-1036)的XRD圖譜，當 1100°C時， $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 相就已經出現，但是隨溫度升到 1400°C，所得產物的結晶性最佳，而於 1500°C則會獲得熔融玻璃態產物，所以本實驗設定 1400°C為最佳合成溫度。ICSD的資料庫顯示 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 空間群為 $Ia\bar{3}-d$ ，立方晶系且 $a = b = c = 12.273 \text{ \AA}$ 。Fischer<sup>[13]</sup>等人曾指出 $\text{Ga}^{3+}$ 具有tetrahedral與octahedral兩種格位， $\text{Y}^{3+}$ 則佔據十面體dodecahedral格位中， $\text{Ga}^{3+}$ 的六配位半徑為  $0.62 \text{ \AA}$ <sup>[2]</sup>與 $\text{Mn}^{4+}$ 的六配位半徑接近，因此  $\text{Mn}^{4+}$ 應該是進入並取代六配位 $\text{Ga}^{3+}$ 格位。圖 30-1 與 30-2 是摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體的XRD圖譜， $\text{Mn}^{4+}$ 摻雜進入主體後並不會影響主體的結構。圖 31 為

---

[13] P. Fischer, W. Halg and E. Stoll, *Acta Cryst.*, **21**, 765 (1966).

$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  晶體結構示意圖。

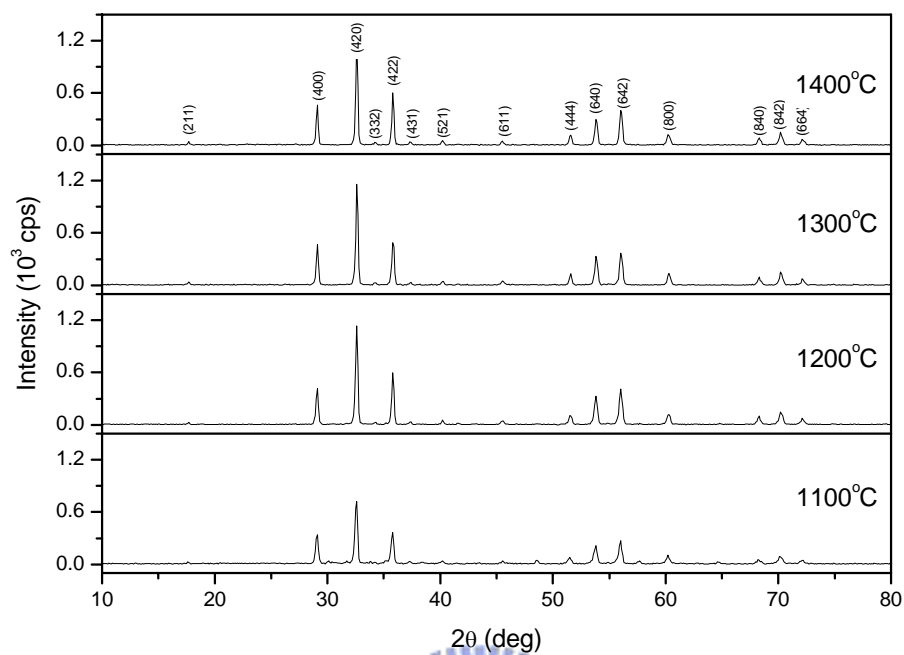


圖 29 不同燒結溫度所合成  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  樣品XRD圖譜之比較

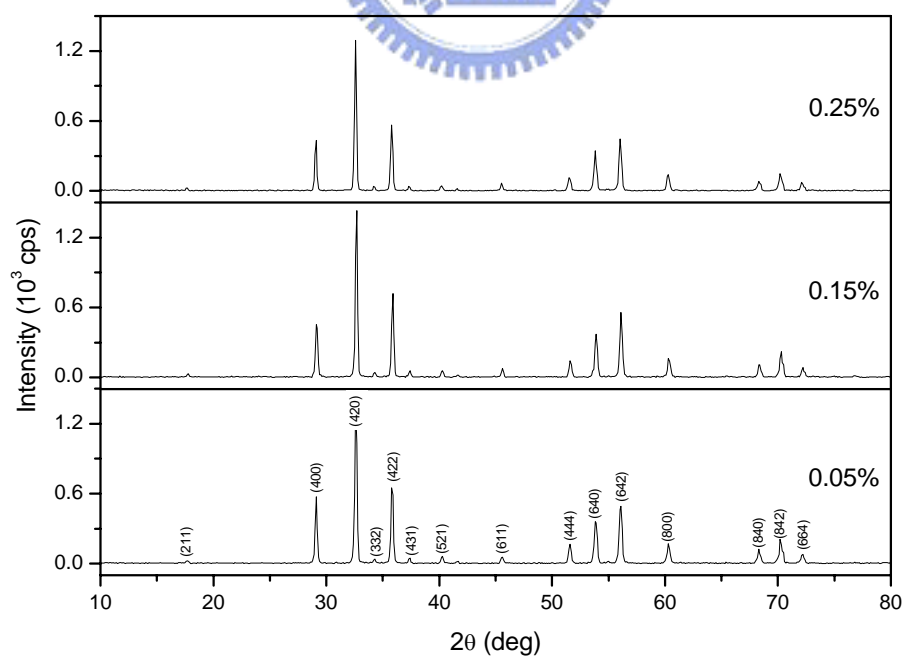


圖 30-1 摻雜不同  $\text{Mn}^{4+}$  濃度  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  系列樣品XRD圖譜之比較

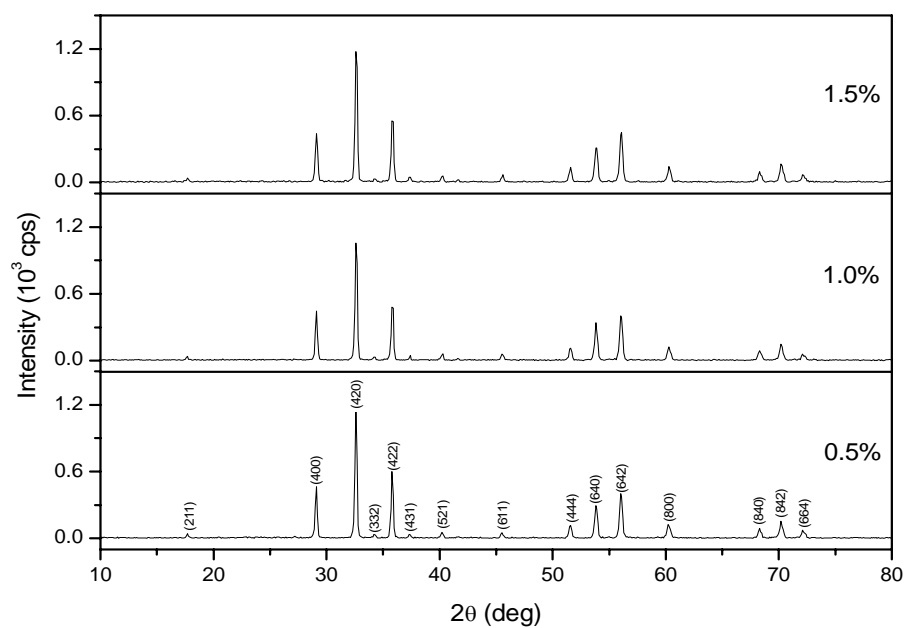


圖 30-2 摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較

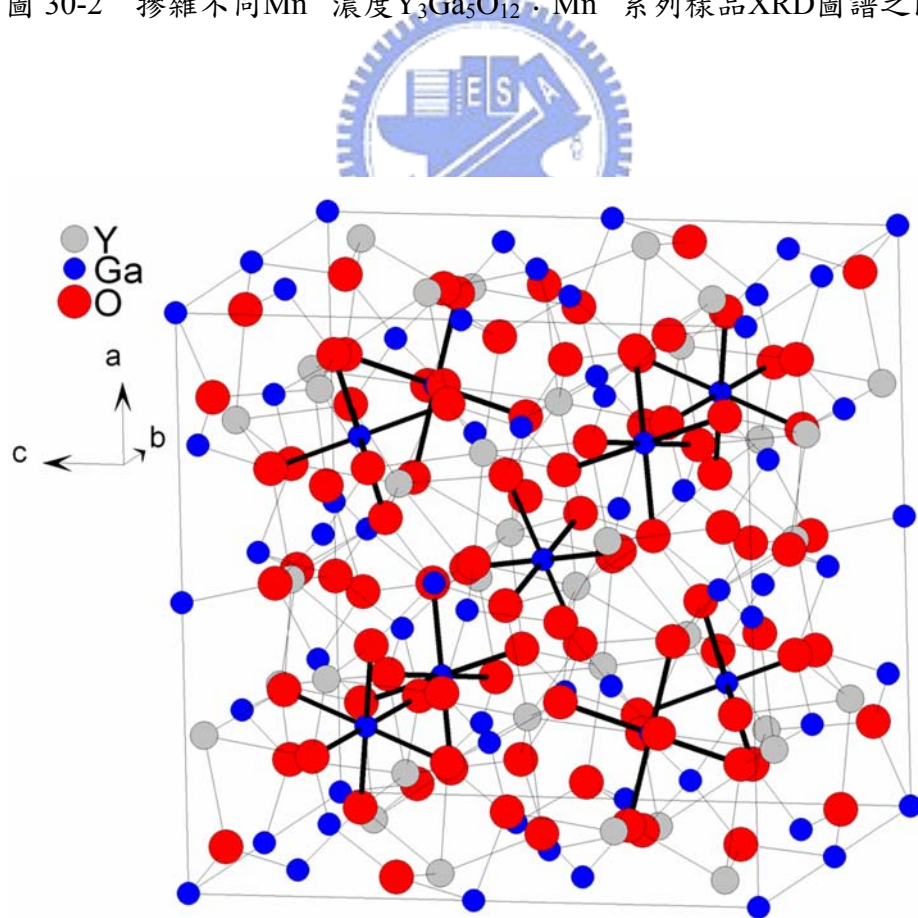


圖 31  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶體結構圖

### 3-4-2 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Mn}^{4+}$ 發光特性之研究

從圖 32  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Mn}^{4+}$  螢光體光致發光光譜中發現  $\text{O}^{2-}2\text{P} \rightarrow \text{Mn}^{4+}3\text{d}$  所產生的電荷轉移帶<sup>[5-7]</sup>位於左側虛線 293 nm 吸收。而 395 nm 與 492 nm 吸收峰所代表的是  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$  與  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$  之躍遷。而右側實線 600 ~ 750 nm 放射峰源自於  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 。由以上激發與放射的數據來推估晶場強度參數，得到  $Dq = 1922 \text{ cm}^{-1}$ ， $B = 699$ ，若是相較於  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Mn}^{4+}$  螢光體的  $Dq = 2100 \text{ cm}^{-1}$ ， $B = 750$ <sup>[7]</sup>， $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Mn}^{4+}$  中  $\text{Mn}^{4+}$  所佔據的格位  $\text{Ga}^{3+}$  較  $\text{Al}^{3+}$  的晶場為小，此乃由於  $\text{Ga}^{3+}$  (0.62 Å) 的離子半徑較  $\text{Al}^{3+}$  (0.535 Å) 來的大<sup>[2]</sup>而使得  $\text{Mn}^{4+}$  進入原本的  $\text{Ga}^{3+}$  格位後與  $\text{O}^{2-}$  的距離較大， $\text{Mn}^{4+}$  與  $\text{O}^{2-}$  兩者波函數重疊較少，造成的晶場強度下降<sup>[6,14]</sup>。 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Mn}^{4+}$  光譜中  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$  與  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$  的能量差距較小，也反映於較小 Racah parameter 上。圖 33 顯示  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Mn}^{4+}$  螢光體於室溫與 77 K 時發光光譜之比較，663 nm 的零聲子線由  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  電偶極躍遷所構成，而八面體中  $\nu_3$  與  $\nu_4$  不同振動模式偶合而成零聲子線附近的電子振動邊帶。表 7 為  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Mn}^{4+}$  螢光體的放射光譜分析。

[14] Z. Bryknar, V. Trepakov, Z. Potucek and L. Jastrabik, *J. Lumin.*, **87**, 605 (2000).

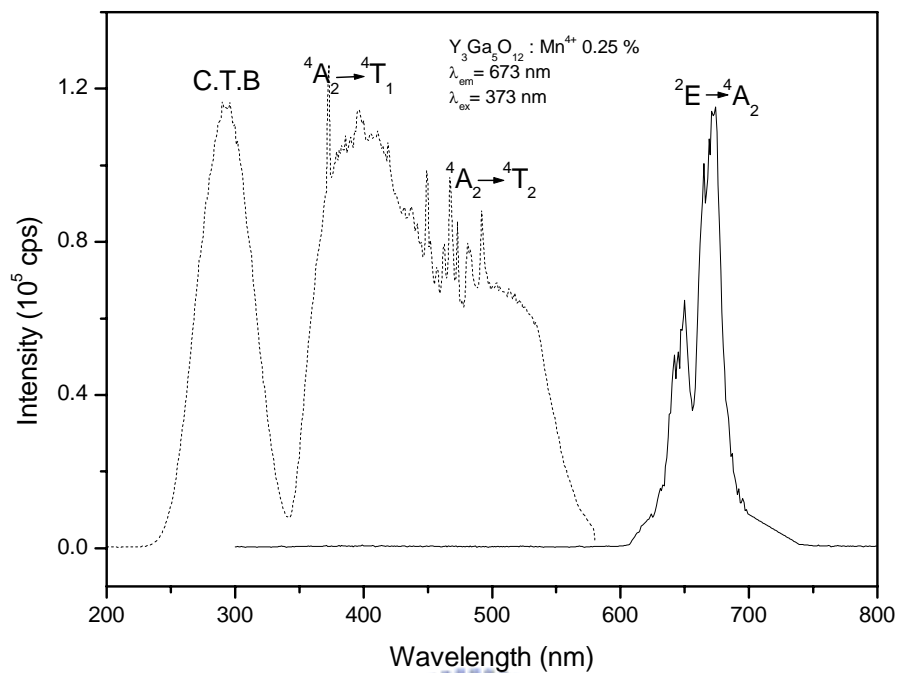


圖 32 1400°C所合成Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Mn<sup>4+</sup>螢光體之螢光光譜

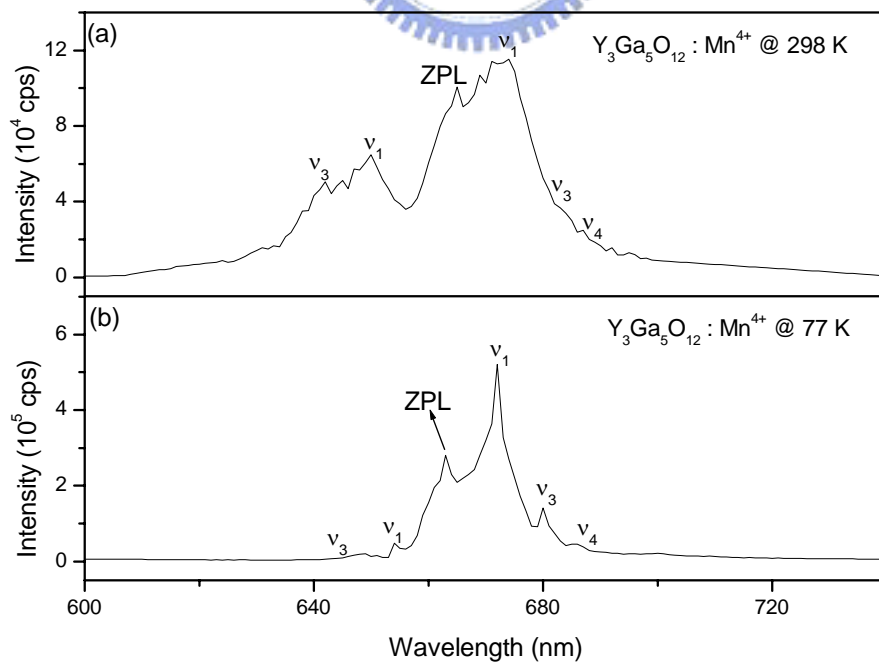


圖 33 Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Mn<sup>4+</sup>螢光體 298 K與 77 K光譜之比較

表 7  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體的發射峰與光譜分析

光譜位置		電子振動邊帶分布範圍/ $\text{cm}^{-1}$
nm	$\text{cm}^{-1}$	
644 <sup>(1)</sup>	15528	+ 445( $\nu_3$ )
654 <sup>(1)</sup>	15291	+ 207( $\nu_1$ )
663	15083	0-0(ZPL)
672	15881	- 202( $\nu_1$ )
679	14728	- 355( $\nu_3$ )
685	14577	- 506( $\nu_4$ )

(1) 此波峰在低溫時會減弱甚至消失。

(2)  $\nu_1$ 、 $\nu_3$ 與 $\nu_4$ 為八面體的振動模式。

(3) 標示以上振動模式<sup>[3,6,8]</sup>。

(4)  $\pm$ 代表與 ZPL 之間的差距。

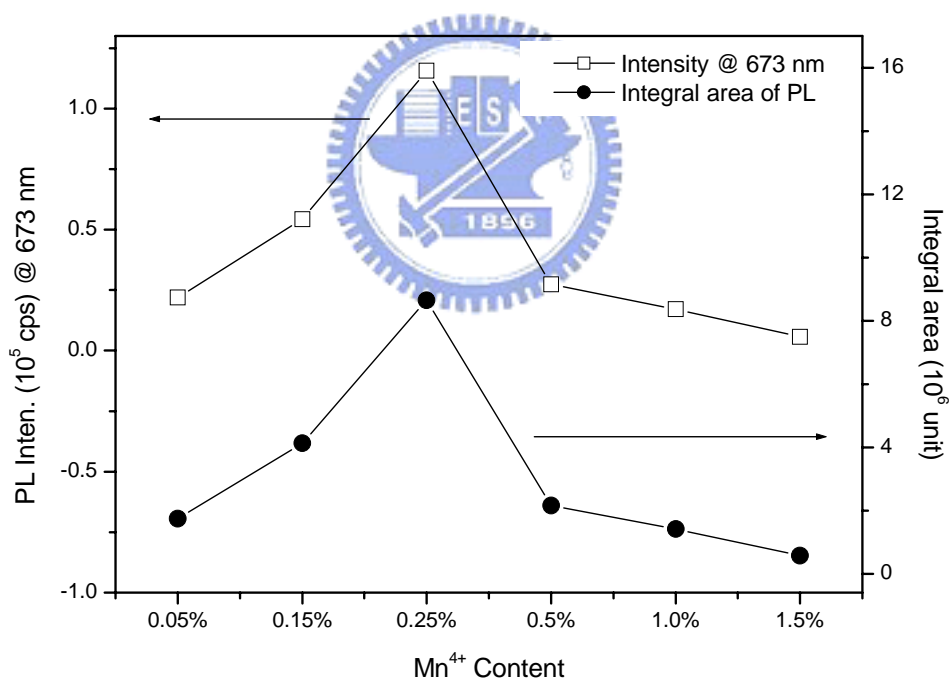


圖 34  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體之濃度效應

圖 34 為  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  系列螢光體在不同  $\text{Mn}^{4+}$  摻雜濃度的放光強度與積分面積之比較，兩者皆在摻雜量為 0.25 mol % 時達到最大值。最後， $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  系列的螢光體之量子效率為 31.8 %。



### 3-4-3 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ CIE 色度座標之研究

由圖 35 所示的 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體色度座標中發現 0.25 mol %  $\text{Mn}^{4+}$  摻雜的樣品最佳的色度座標值 (0.72,0.27)，維持 $\text{Mn}^{4+}$  螢光體的一貫特性，與 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  比較前者高色飽和度的特性明顯許多。

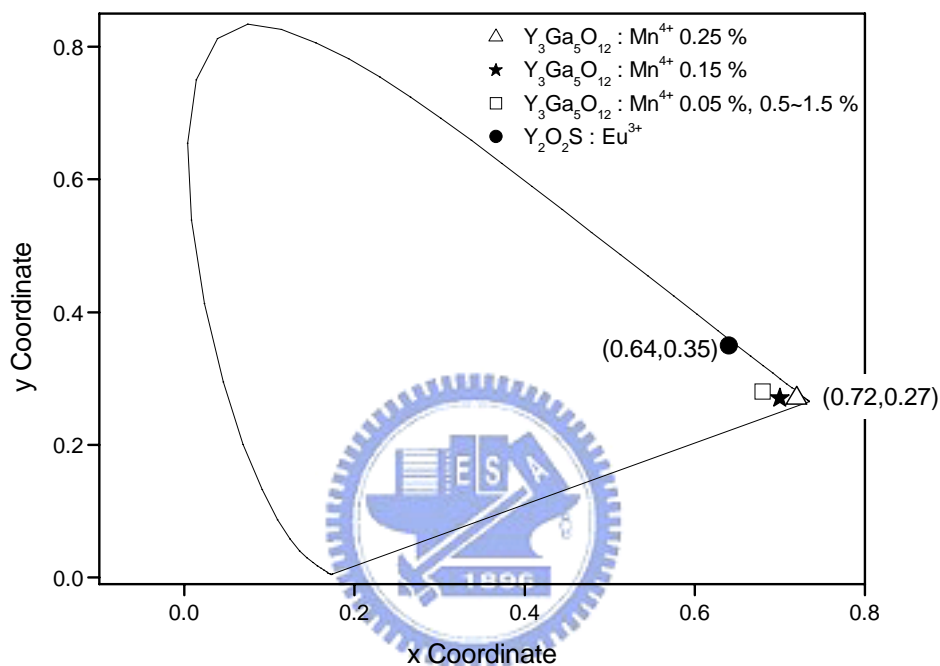


圖 35  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體之色度座標圖

表 8  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體之色度座標值

$\text{Mn}^{4+}$ mol %	x 座標值	y 座標值
0.05	0.68	0.28
0.15	0.7	0.27
0.25	0.72	0.27
0.5	0.68	0.28
1.0	0.68	0.28
1.5	0.68	0.28

### 3-4-4 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 全反射光譜之研究

由圖 36(b)可推估 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 主體的能隙約為 4.56 eV，在圖 36(a)中發現 276 nm的吸收為電荷轉移帶造成，而 375 nm與 500 nm吸收分別和 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 與 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 激發躍遷相關。 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體能些微吸收紅光波段。

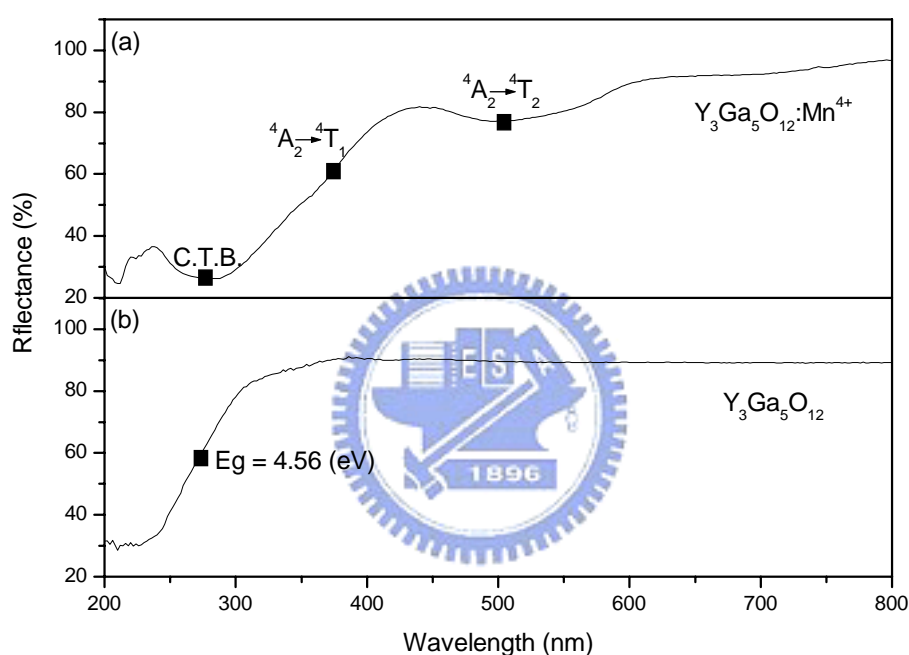


圖 36  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  與主體之全反射光譜

### 3-4-5 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 化學分析電子能譜之研究

由圖 37(b)發現， $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體中 $\text{Mn}^{4+}$ 所呈現的  $2\text{P}_{3/2}$ 與  $2\text{P}_{1/2}$ 之Eb值較 $\text{MnO}_2$ 來的小，分別為 641.41 eV與 653.37 eV，但是參考文獻後，發現其仍在合理的範圍<sup>[10]</sup>，而可被卻認為四價。

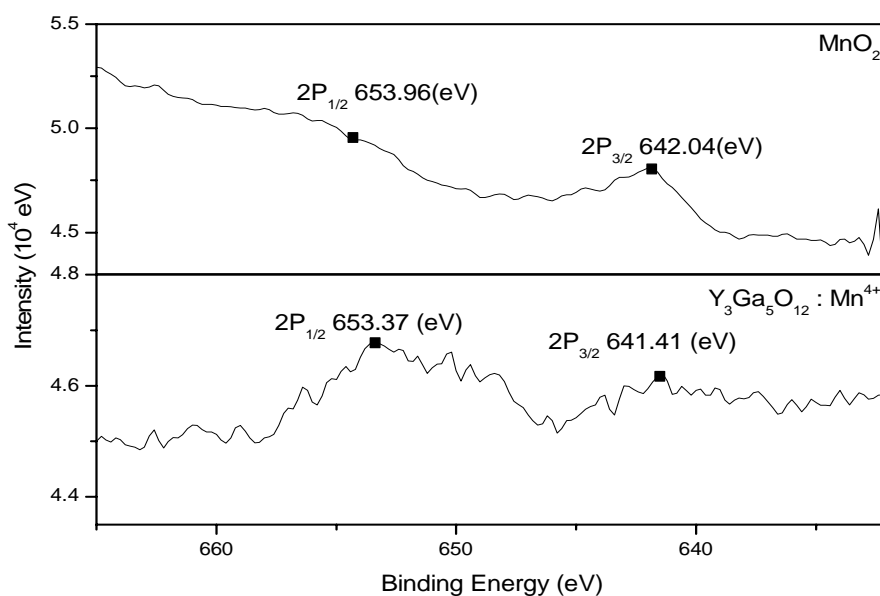


圖 37  $\text{MnO}_2$ 與 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 電子能譜之比較

### 3-5 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之研究

#### 3-5-1 合成條件與 XRD 圖譜分析

圖 38 顯示  $1600^\circ\text{C}$  為適化  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體(JCPDS CARD No.89-0572)合成溫度，雖然在  $1300^\circ\text{C}$  時即發現  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  晶相已經出現、然而根據結晶性與螢光體發光強度正比的理論，能夠得到較佳結晶性的  $1600^\circ\text{C}$  當然是我們所設定的本實驗最佳合成溫度。Iyi 與 Gobbels<sup>[15]</sup> 兩位德國科學家在文獻中表示  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  的結構最佳合成溫度為  $1700^\circ\text{C}$  以上，但礙於高溫爐功率上限我們無法實行。主體是 hexagonal 系統、空間群為  $P6_3/mmc$ ，晶格常數  $a = 5.620 \text{ \AA}$ ，

[15] N. Iyi and M. Gobbels, *J. Solid State Chem.*, **122**, 46 (1996).

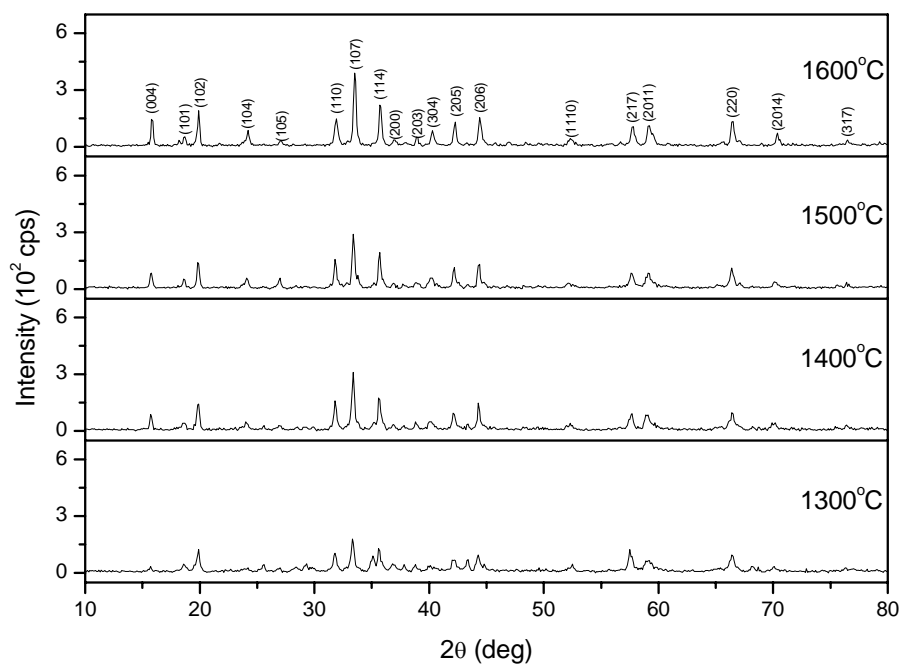


圖 38 不同燒結溫度所合成 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 樣品XRD圖譜之比較

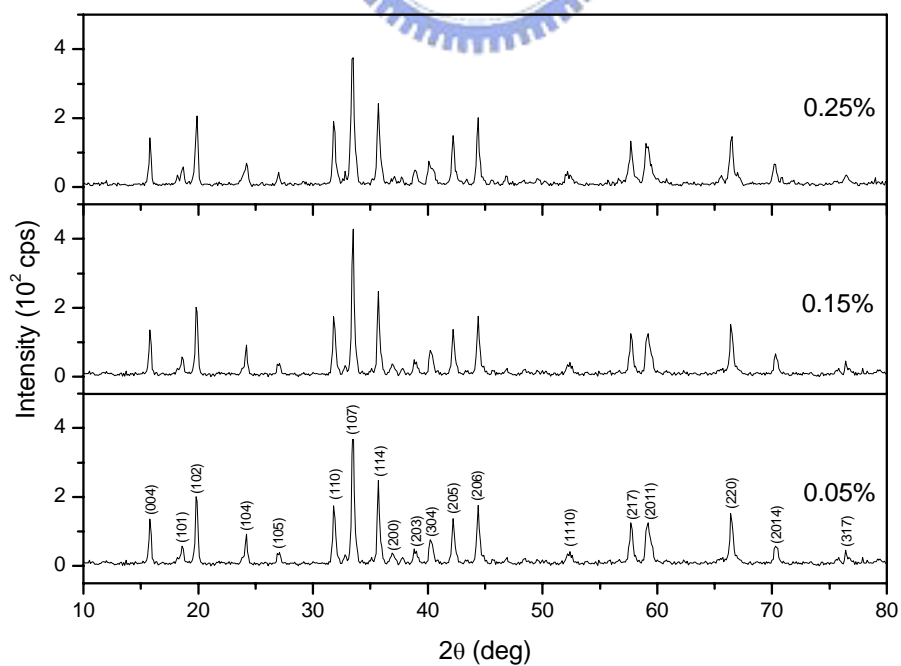


圖 39-1 摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較

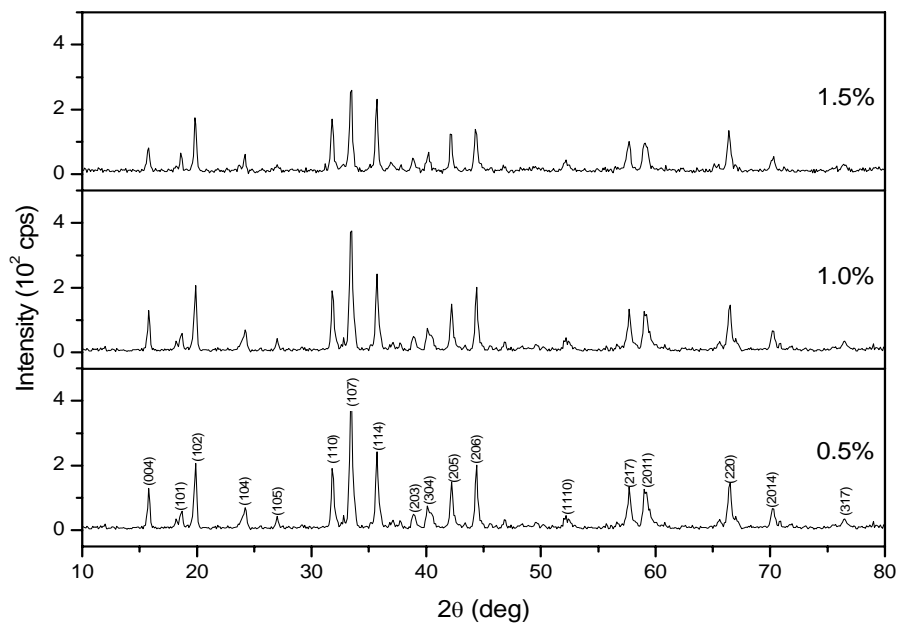


圖 39-2 摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較

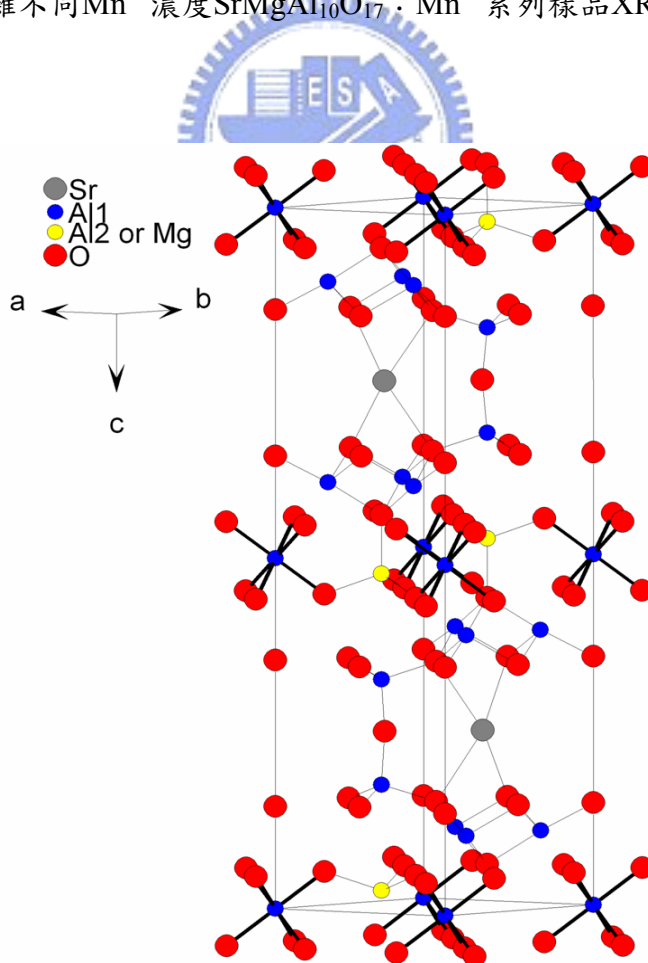


圖 40  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 晶體結構圖

$c = 22.400 \text{ \AA}$ ，而 $\text{Sr}_{0.92}\text{Mg}_{0.91}\text{Al}_{10.1}\text{O}_{17}$ 才是經由實驗所得的化學式，其中 $\text{Al}^{3+}$ 佔據兩種tetrahedral格位中，兩種octahedral格位，估計 $\text{Mn}^{4+}$ 進入六配位的 octahedral  $\text{Al}^{3+}$ 格位。圖 39-1 與 39-2 顯示不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 0.05 ~ 1.5 mol % 摻雜 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之XRD圖譜，當摻雜濃度高於 1.5 mol %時， $\text{Mn}^{4+}$ 的濃度上升而影響結晶性。基本上 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 屬於 $\beta$ -氧化鋁型結構、為六方晶型鋁酸鹽中的一種，在 $\beta$ -氧化鋁型結構又為 $\text{M}'\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$  ( $\text{M}' = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$ )的組成比例，主要以類似尖晶石的次晶格堆積而成，而且在相鄰的尖晶石次晶格之間則有包含較大陽離子的鏡面，亦可稱為傳導層(conduction layer)。每一個尖晶石的次晶格由最密堆積的四層氧原子層所構成，在氧原子層之間都存在有四配位與六配位的陽離子格位。圖 40 為 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 晶體結構示意圖，以較粗鍵結標示 $\text{Mn}^{4+}$ 取代六配位 $\text{Al}^{3+}$ 格位。

### 3-5-2 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 發光特性之研究

圖 41 為 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體的螢光光譜，虛線右側的激發光譜顯示波長 340 nm 吸收峰源自 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 躍遷，而 396 nm 與 468 nm 的兩個小吸收分別對應於 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{T}_2$ 與 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 之躍遷。右側實線的放射峰 658 nm 源自於 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 躍遷所造成的紅光放射，與 $\text{Mn}^{2+}$ 不同的

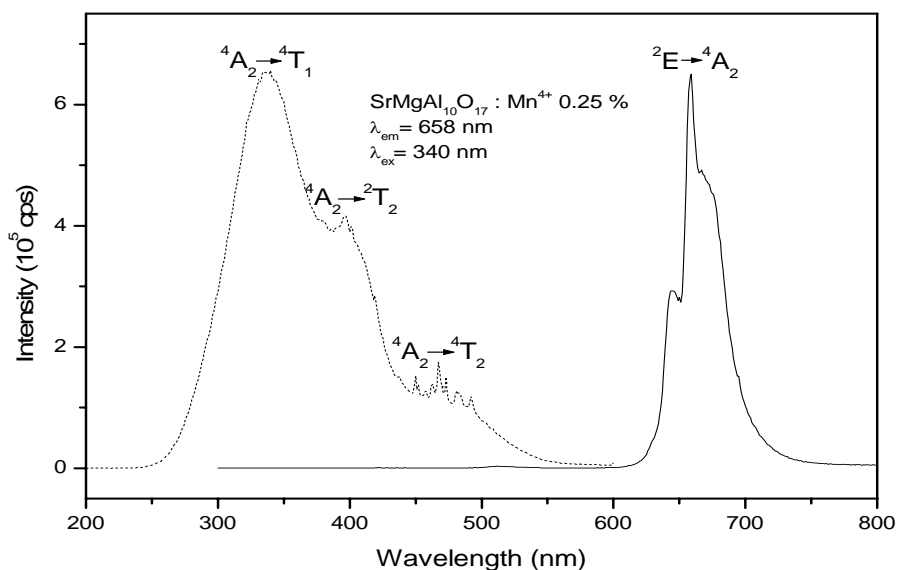


圖 41 1600°C所合成SrMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Mn<sup>4+</sup>螢光體之螢光光譜

是:Mn<sup>4+</sup>在晶場較強的六配位環境下所呈現的是波形較為狹窄的線形光譜。四配位Mn<sup>2+</sup>一般而言弱場下應呈現寬帶的綠光放射，而六配位Mn<sup>2+</sup>在強晶場中會產生橘黃色到紅色的寬帶放射。由上述特性光譜藉助d<sup>3</sup> Tanabe-Sugano diagram本研究推算其晶場強度參數為Dq = 2234 cm<sup>-1</sup>，B = 791。然而Mn<sup>4+</sup>所取代的Al<sup>3+</sup>格位帶電荷為三個價電子，為不等價取代，故使用MgF<sub>2</sub>中的Mg<sup>2+</sup>導入部分的Al<sup>3+</sup>格位作價荷補償，以一Mg<sup>2+</sup>與一Mn<sup>4+</sup>交換兩個Al<sup>3+</sup>以維持電中性或者強化SrMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Mn<sup>4+</sup>螢光體發光強度<sup>[16]</sup>。若若考慮Mg<sup>2+</sup>半徑而言，則四配位與六配位半徑分別是 0.57 Å 與 0.72 Å，

[16] T. Murata, T. Tanoue, M. Iwasaki, K. Morinaga and T. Hase, *J. Lumin.*, **114**, 207 (2005).

與 $\text{Al}^{3+}$ 的 0.39 Å 和 0.535 Å相去不遠<sup>[2]</sup>。但若將價荷補償前後的結果比較後，顯示兩者並無明顯差異，可能是 $\text{Mn}^{4+}$ 低濃度摻雜的結果造成價荷補償的效應有限。圖 42 顯示 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 於 77 K 時的螢光光譜，656 nm 放射代表由 ${}^2\text{E}\rightarrow{}^4\text{A}_2$ 所構成的零聲子線；周圍並伴隨電子振動邊帶，而反Stokes電子振動邊帶在 77 K 時則有所減弱。圖 43 所示為不同 $\text{Mn}^{4+}$ 摻雜 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 的光譜放射強度之比較，以位於 658 nm 的放射波峰來說，在 0.25 mol % 下所得到的放射強度與光譜積分面積為最佳，但是量子效率為 7.64 % 似乎降低了其應用價值。

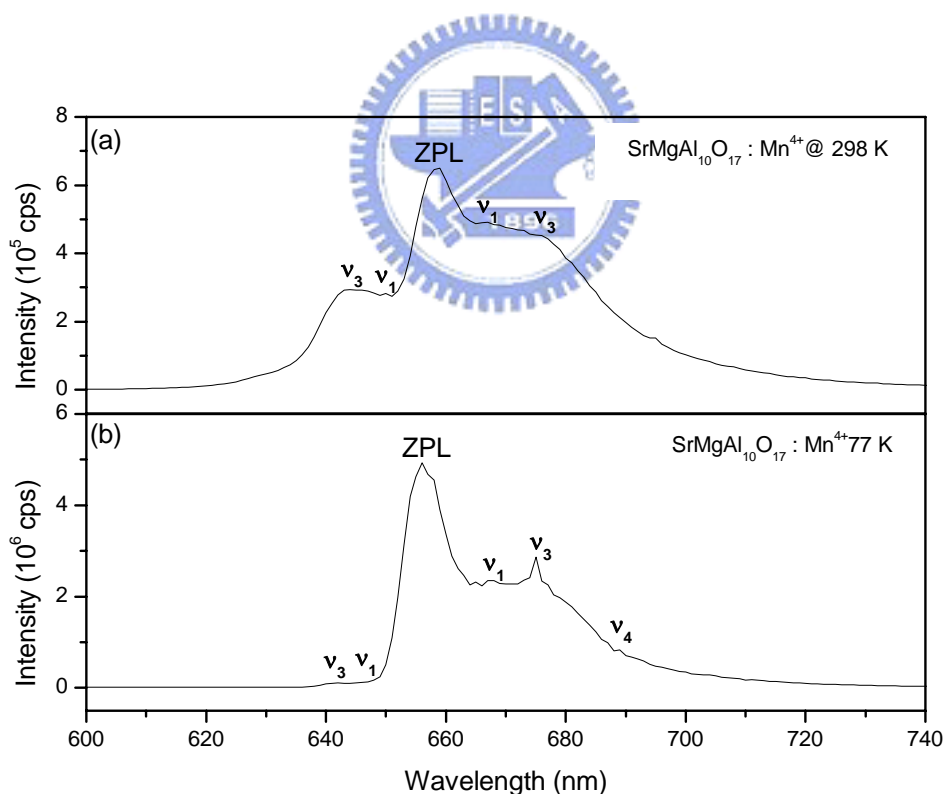


圖 42  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體 298 K 與 77 K 光譜之比較

表 9  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體的發射峰與光譜分析



光譜位置		電子振動邊帶分布範圍/cm <sup>-1</sup>
nm	cm <sup>-1</sup>	
644 <sup>(1)</sup>	15528	+ 330(v <sub>3</sub> )
650 <sup>(1)</sup>	15385	+ 187(v <sub>1</sub> )
658	15198	0-0(ZPL)
666	15015	- 183(v <sub>1</sub> )
675	14814	- 384(v <sub>3</sub> )
688	14534	- 663(v <sub>4</sub> )

- (1) 此波峰在低溫時會減弱甚至消失。  
 (2) v<sub>1</sub>、v<sub>3</sub>與v<sub>4</sub>為八面體的振動模式。  
 (3) 標示以上振動模式<sup>[3,6,8]</sup>。  
 (4) ±代表與 ZPL 之間的差距。

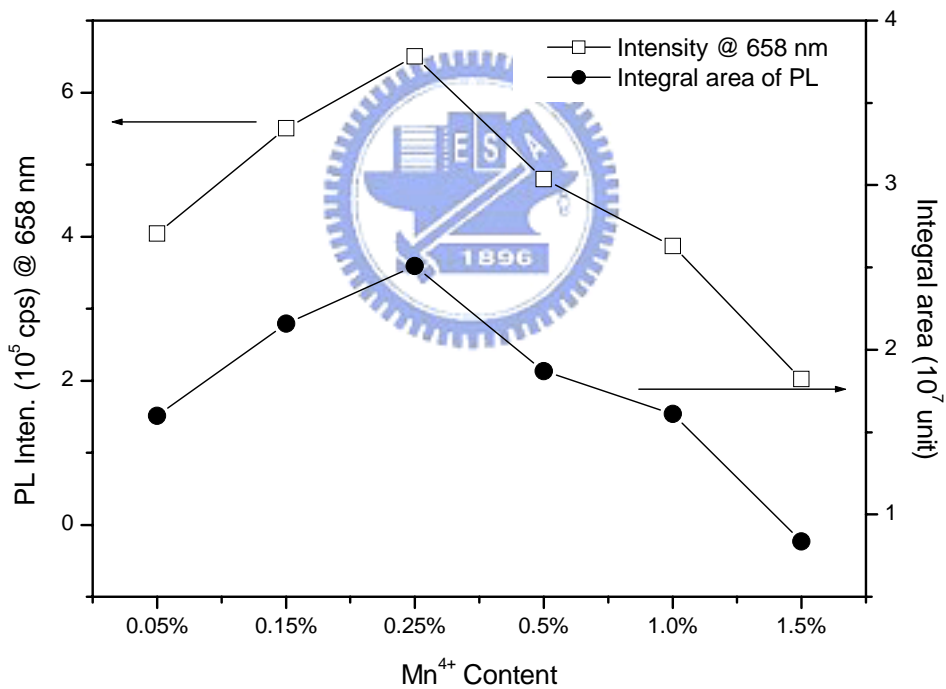


圖 43 SrMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> : Mn<sup>4+</sup>螢光體之濃度效應

### 3-5-3 SrMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> : Mn<sup>4+</sup>CIE色度座標之研究

圖 44 顯示SrMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> : Mn<sup>4+</sup>系列樣品的CIE色度座標，圖中三角形所代表的色度座標為(0.73,0.27)，SrMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Mn<sup>4+</sup>螢光體在 340

nm波長激發下產生 658 nm深紅色的發光波長，再加上狹小的半高寬；所以呈現的是極為飽和的色度，並且 0.05 ~ 1.5 mol %的 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度摻雜皆不影響其色度座標值。

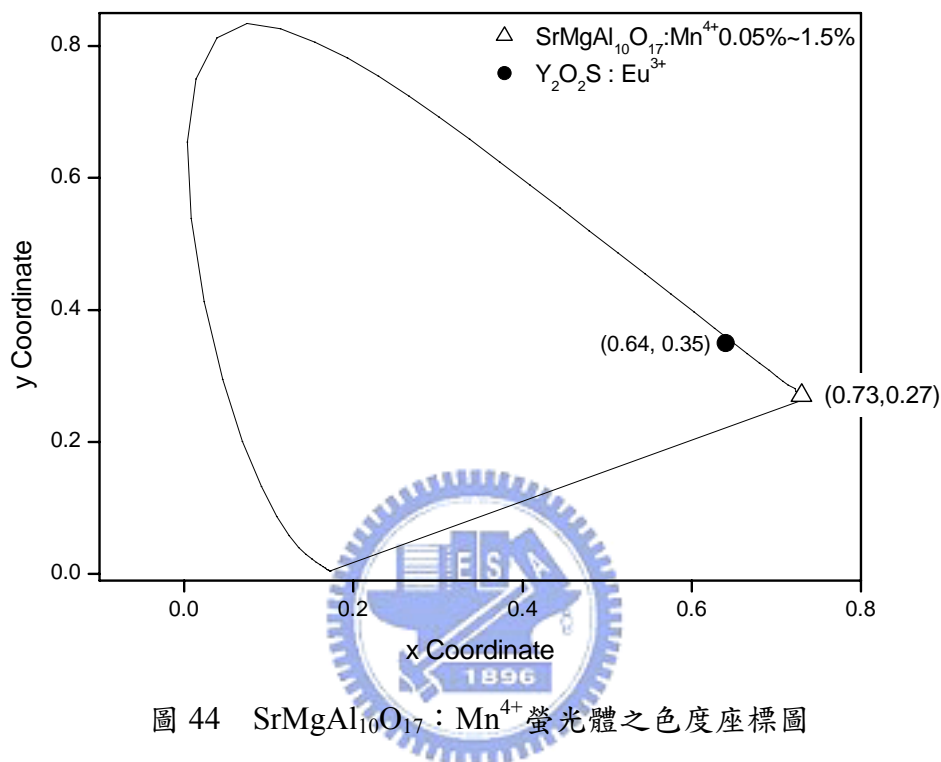


圖 44  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體之色度座標圖

表 10  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體之色度座標值

$\text{Mn}^{4+}$ mol %	x 座標值	y 座標值
0.05	0.73	0.27
0.15	0.73	0.27
0.25	0.73	0.27
0.5	0.73	0.27
1.0	0.73	0.27
1.5	0.73	0.27

### 3-5-4 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 全反射光譜之研究

圖 45 表示  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體的反射光譜，先觀察圖 45(b) 的  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  看到 350 ~ 800 nm 不具有明顯的吸收現象，直到 270 nm 的大凹陷可能源自於  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$  的電子傳遞所產生的，且可推斷主體能隙為 4.00 eV。下方圖譜 400 nm~500 nm 所代表的可能是  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$  與  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$  之躍遷，而  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$  對於紅光 600 nm 以上的吸收雖然存在、但並不明顯。

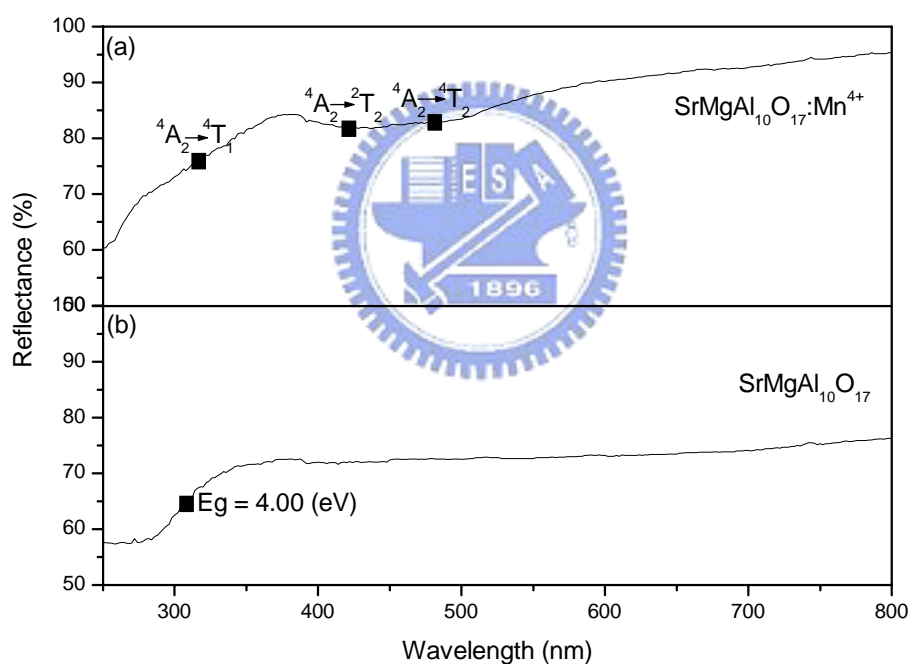


圖 45  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$  與主體之全反射光譜

### 3-5-5 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 化學分析電子能譜之研究

圖 46 顯示了  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$  螢光體與  $\text{MnO}_2$  中 Mn 的價態，兩者皆符合文獻中所標示的  $2\text{P}_{3/2}$  與  $2\text{P}_{1/2}$  之 Eb 值<sup>[10]</sup>，文獻資料顯示： $2\text{P}_{3/2}$  出現在 642.1 eV， $2\text{P}_{1/2}$  束縛能出現在 653.8 eV。而前兩者的結果與已

知之接近，故認定其中Mn的價態為四價。

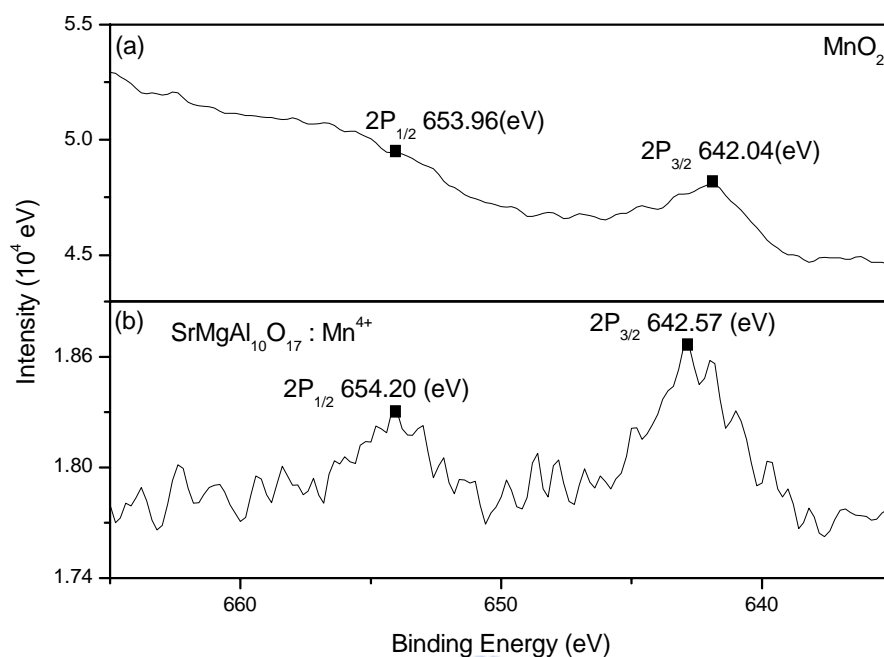


圖 46  $\text{MnO}_2$ 與 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 電子能譜之比較

### 3-6 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體之研究

#### 3-6-1 合成條件與 XRD 圖譜分析

圖 47 顯示 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體在不同合成溫度下的XRD圖譜之比較，以  $1300^\circ\text{C}$  的高溫才能成功合成 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (JCPDS CARD No.79-0830)，雖然  $1400^\circ\text{C}$  與  $1500^\circ\text{C}$ 下的溫度所得到的主體結晶性較高，經由ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)所提供的資料比對後發現XRD圖譜中不同繞射峰之間的強度比例較為接近  $1300^\circ\text{C}$ 的實驗樣品，故設定  $1300^\circ\text{C}$ 位最佳合成溫度。文獻報導 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ 為立方晶系、空間群 $Fd3-m$ ， $a = b = c = 8.44192 \text{ \AA}$ ，為典型的反尖晶石結構， $\text{Mg}^{2+}$ 佔有octahedral與tetrahedral格位， $\text{Ti}^{4+}$ 則佔據octahedral格位，並

且其六配位離子半徑與 $\text{Mn}^{4+}$ 接近<sup>[2]</sup>，又具相同電荷，所以估計 $\text{Mn}^{4+}$ 進入 $\text{Ti}^{4+}$ 格位。圖 48-1 與 48-2 為 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 以不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度摻雜所得產物的X-ray繞射圖譜，結果顯示 $\text{Mn}^{4+}$ 摻雜入主體後並不會影響主體結構。圖 49 為 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ 晶體結構示意圖。

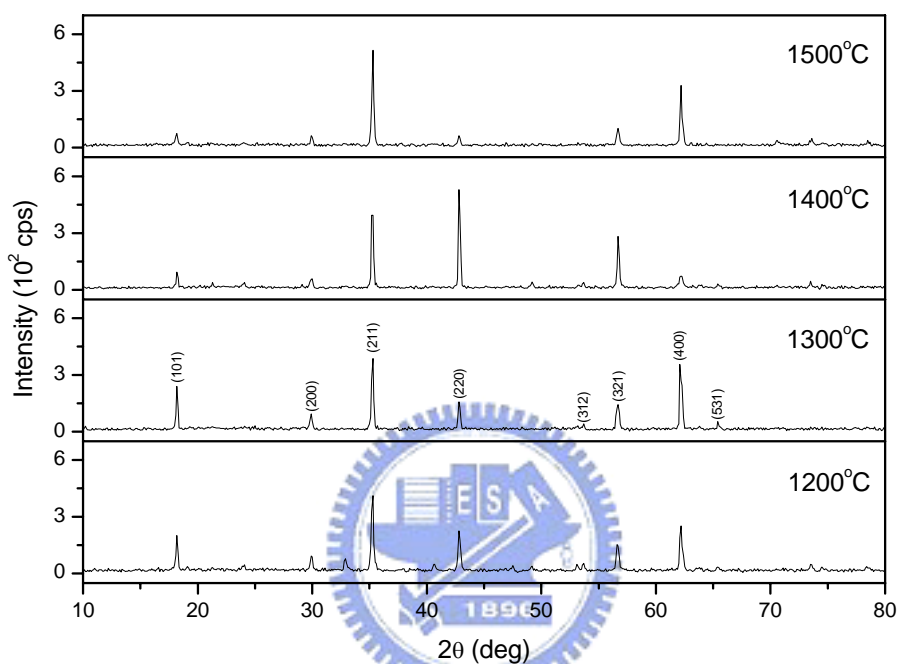


圖 47 不同燒結溫度所合成 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 樣品XRD圖譜之比較

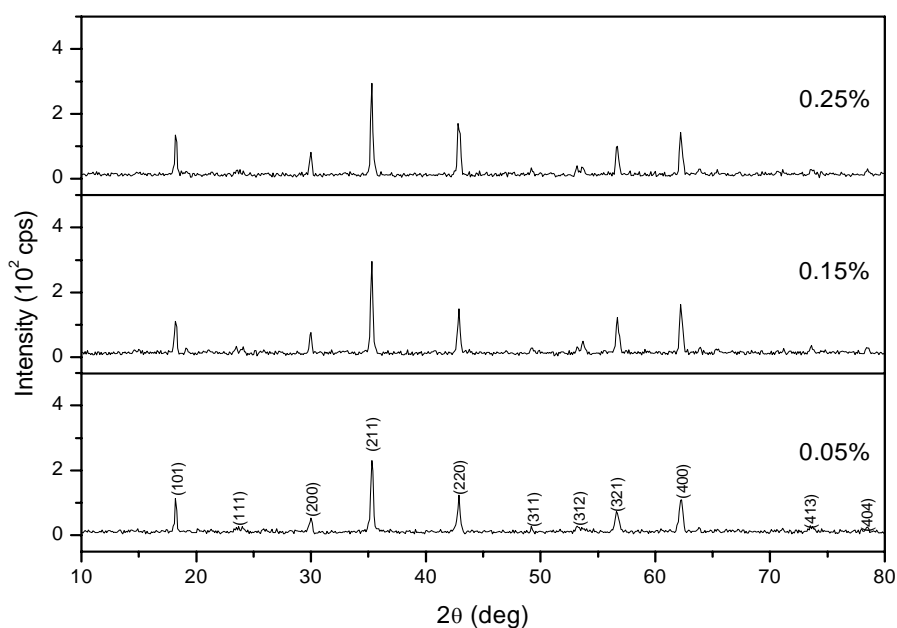


圖 48-1 摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較

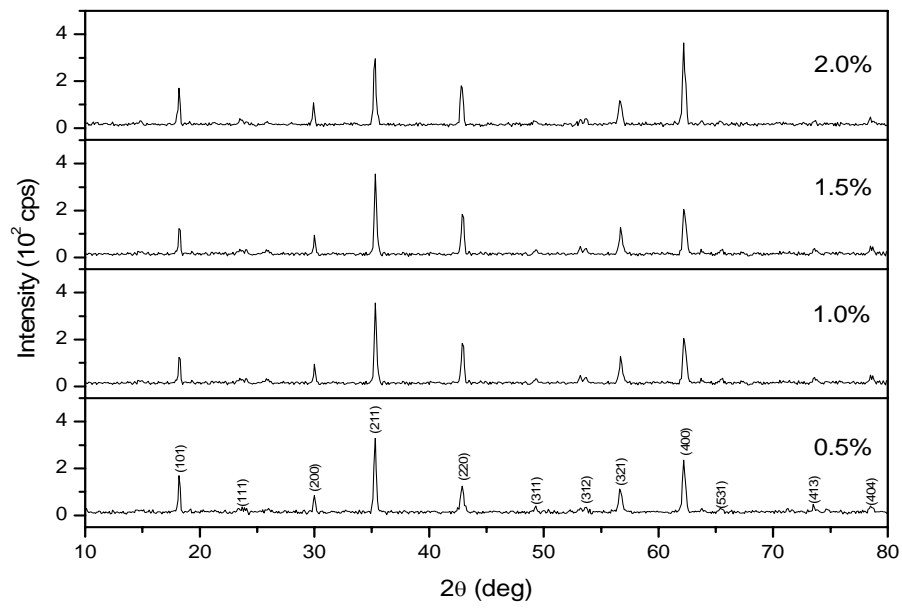


圖 48-2 摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較

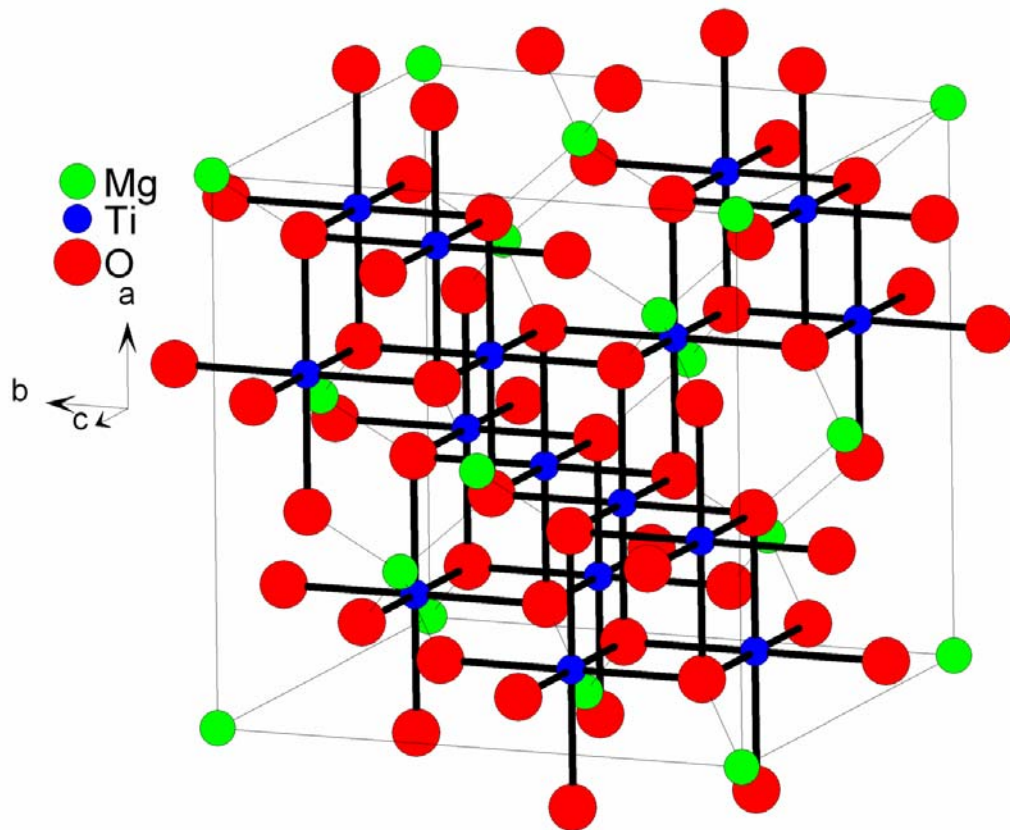


圖 49  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ 晶體結構圖

### 3-6-2 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 發光特性之研究

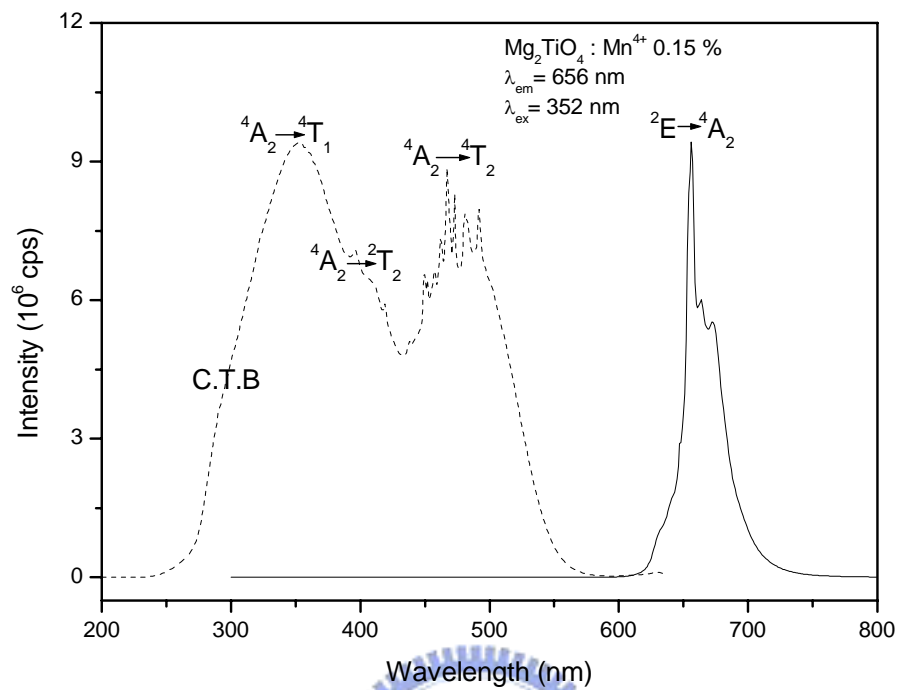


圖 50 1300°C所合成 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體之螢光光譜

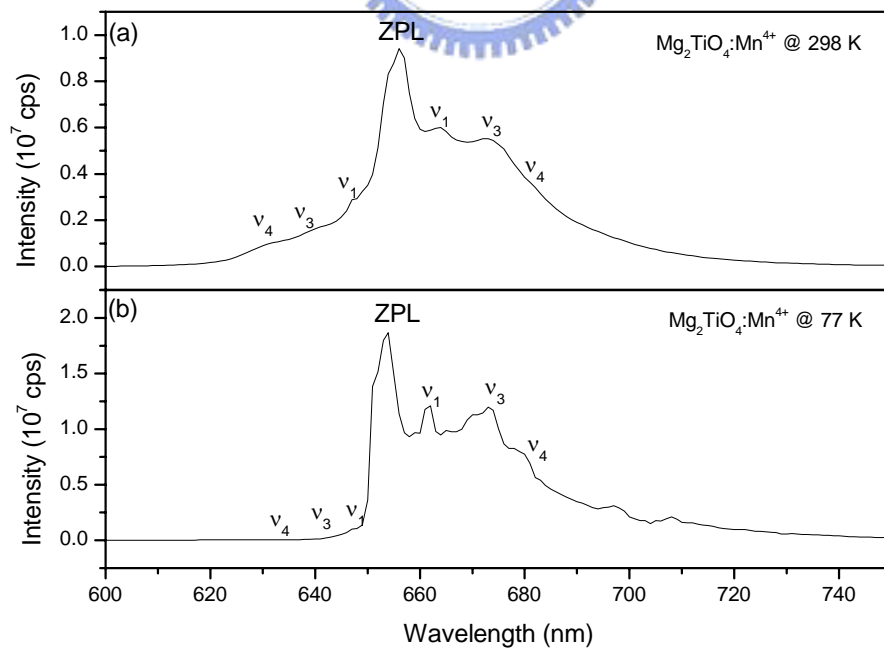


圖 51  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體 298 K與 77 K光譜之比較

由圖 50 中虛線部份發現 300 nm 位置的小突起為  $O^{2-}2P \rightarrow Mn^{4+}3d$  軌域所產生的電荷轉移帶<sup>[5-7]</sup>，由 Tanabe-Sugano diagram 與自旋選擇律來決定 352 nm、400 nm 與 478 nm 處的波峰分別對應於  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 、 ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$  與  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  的躍遷，其中  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$  受到自旋禁戒造成強度較弱。右側實線部份為放射光譜，主要由  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  零聲子線構成，並伴隨電子振動邊帶在其長波長範圍，其分別是由於  $Mn^{4+}$  所處在的格位扭曲以及  $\nu_3$  與  $\nu_4$  不同振動模式耦合而產生的<sup>[3]</sup>， $Mn^{4+}$  處於非反轉對

表 11  $Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$  螢光體的發射峰與光譜分析

光譜位置		電子振動邊帶分布範圍/ $cm^{-1}$
nm	$cm^{-1}$	
630 <sup>(1)</sup>	15873	+ 629( $\nu_4$ )
639 <sup>(1)</sup>	15649	+ 405( $\nu_3$ )
647 <sup>(1)</sup>	15456	+ 212( $\nu_1$ )
656	15244	0-0(ZPL)
663	15083	- 161( $\nu_1$ )
673	14859	- 385( $\nu_3$ )
680	14706	- 538( $\nu_4$ )

(1) 此波峰在低溫時會減弱甚至消失。

(2)  $\nu_1$ 、 $\nu_3$  與  $\nu_4$  為八面體的振動模式。

(3) 標示以上振動模式<sup>[3,6,8]</sup>。

(4)  $\pm$  代表與 ZPL 之間的差距。

稱格位，使的晶體場勢能展開式出現非對稱項，藉由晶體場非對稱項將少量相反宇稱的波函數混入 3d 波函數中從而使的宇稱選擇律放寬來形成  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  受迫電偶極躍遷<sup>[3,6]</sup>。同樣由圖 51(b) 發現反 Stokes 電子振動邊帶  $\nu_4$ 、 $\nu_3$  與  $\nu_1$  (631、639 與 647 nm) 因為熱平衡效應的緣故在 77



K下有減弱的趨勢。

圖 52 顯示放射光譜強度與積分面積在 0.25 mol %達到最大值，但在低濃度摻雜時其變化不大，高濃度時則發現濃度淬滅的現象明顯，而所測得量子效率為 33.71 %，相較於具鍍酸鹽化合物組成的螢光體則減少一半以上。

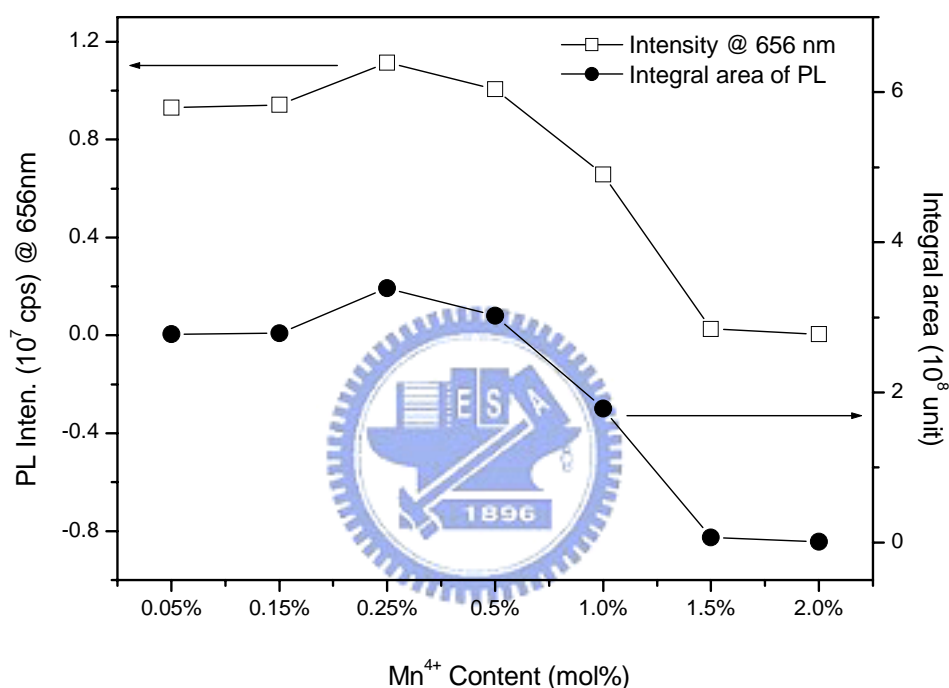


圖 52  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  螢光體之濃度效應

### 3-6-3 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ CIE 色度座標之研究

圖 53 顯示三角形標示的 0.05 ~ 1.0 mol % 摻雜濃度  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  螢光體的色度座標值為趨於飽和的 (0.73, 0.26)，然而放射強度較低的 1.5 ~ 2.0 mol % 以星形表示，其色度值隨放射強度減弱而左移。

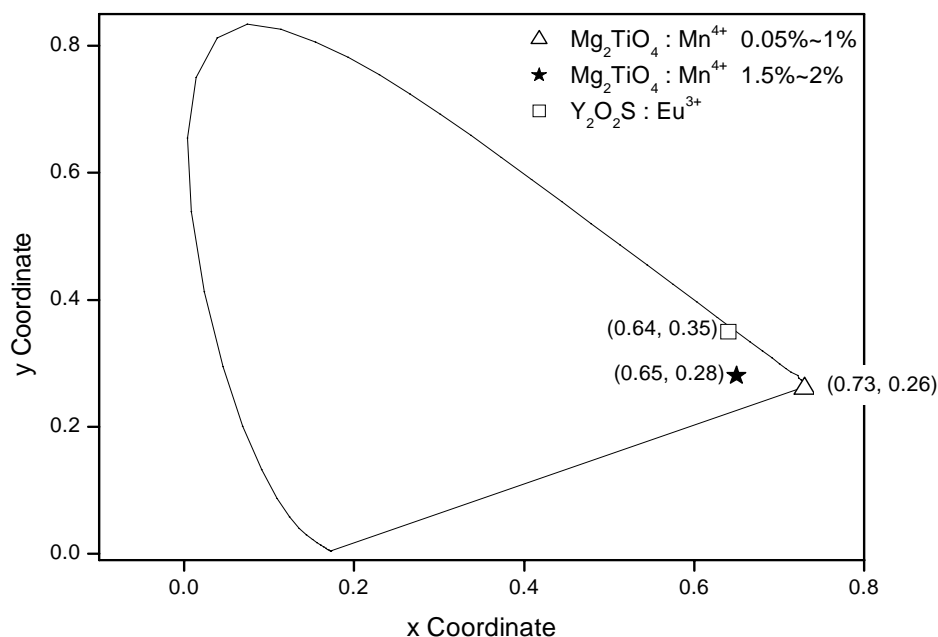


圖 53  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體之色度座標圖

表 12  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體之色度座標值

$\text{Mn}^{4+}$ mol %	x 座標值	y 座標值
0.05	0.73	0.26
0.15	0.73	0.26
0.25	0.73	0.26
0.5	0.73	0.26
1.0	0.73	0.26
1.5	0.65	0.28
2.0	0.65	0.28

### 3-6-4 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 全反射光譜之研究

由圖 54(b)發現 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ 主體的能隙為 3.86 eV，而 270 nm左右的吸收是由 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ 的電子傳遞所構成。358 nm與 478 nm位置的吸收也可對應到激發光譜中 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 與 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 的躍遷， $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光

體比主體本身在 600 nm 以上的吸收稍微明顯。

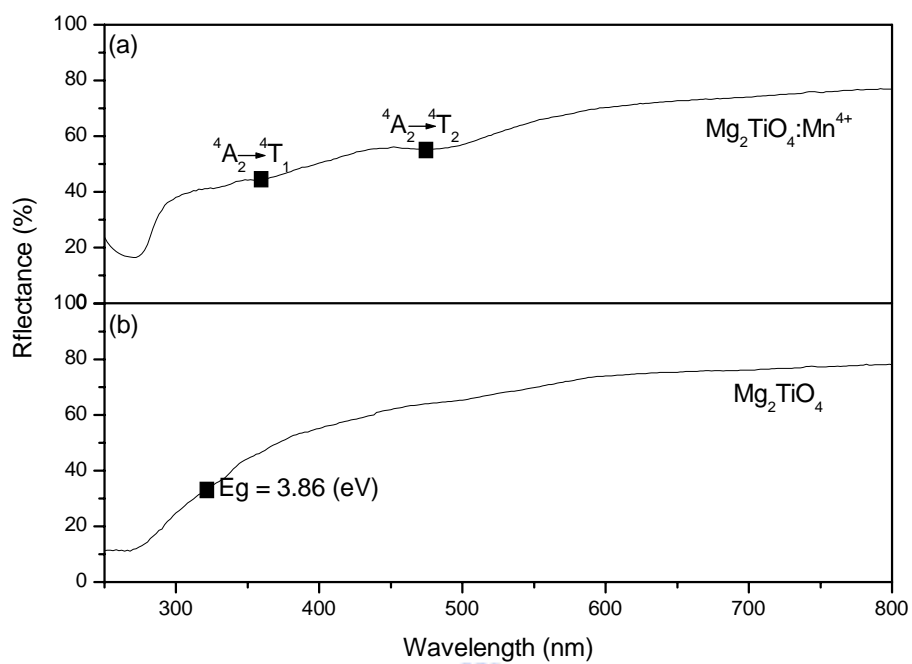


圖 54  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  與主體之全反射光譜

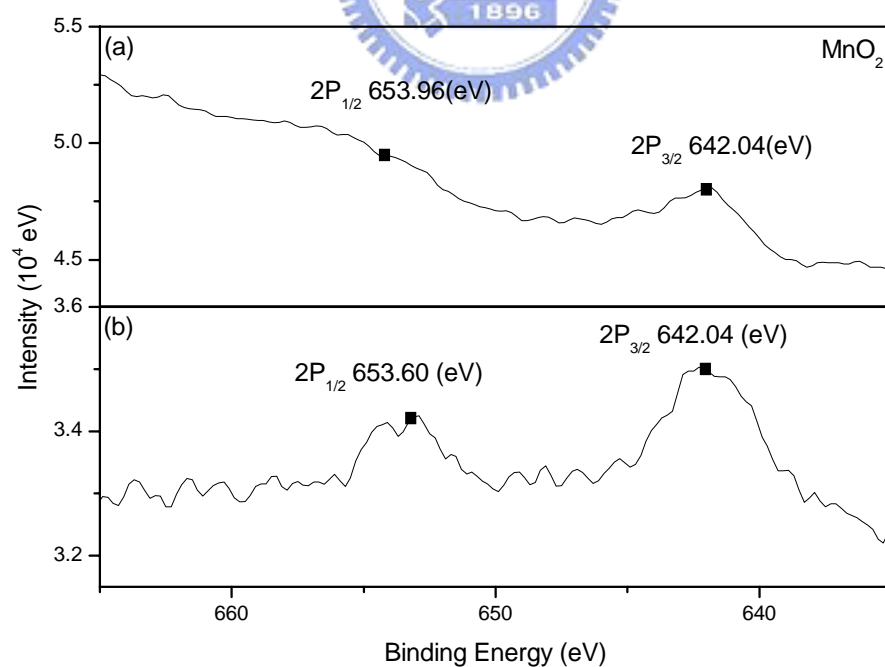


圖 55  $\text{MnO}_2$  與  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  電子能譜之比較

### 3-6-5 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 化學分析電子能譜之研究

圖 55 顯示了  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體與  $\text{MnO}_2$  中 Mn 的氧化態，數據分析顯示  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$  中  $2\text{P}_{3/2}$  位置與  $\text{MnO}_2$  完全相同，而兩者  $2\text{P}_{1/2}$  的位置也非常接近，且皆符合  $\text{Mn}^{4+}$  的數據，因此 Mn 是以 +4 價態存在於  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  中。

### 3-7 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光體之研究

#### 3-7-1 合成條件與 XRD 圖譜分析

$\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  結構與  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  為等結構化合物，且同為反尖晶石結構，也是在  $1300^\circ\text{C}$  下合成所得到的產物為最佳，ICSD 顯示其為 cubic 系統、空間群為  $Fd3-m$ ， $a = b = c = 8.47056 \text{ \AA}$ 。圖 56 是  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  (JCPDS CARD No.18-1487) 在不同溫度下的 XRD 圖譜，圖中顯示  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  相大致可在  $1200^\circ\text{C}$  形成，但以在  $1300^\circ\text{C}$  所合成的產物結晶性最佳且無雜相，而  $1400^\circ\text{C}$  下所得的產物結晶性呈下降趨勢。圖 57-1 與 57-2 為不同  $\text{Mn}^{4+}$  濃度下摻雜  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體的 XRD 圖譜，圖譜比較顯示：結果與  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$  相同，主體結構並不因  $\text{Mn}^{4+}$  摻雜而受影響。若考慮離子半徑<sup>[2]</sup>，本研究推測  $\text{Mn}^{4+}$  取代部分的  $\text{Ti}^{4+}$  六配位格位。圖 58 為  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  晶體結構示意圖，以較粗鍵結標示六配位的  $\text{Mn}^{4+}$  可能鍵結情形。

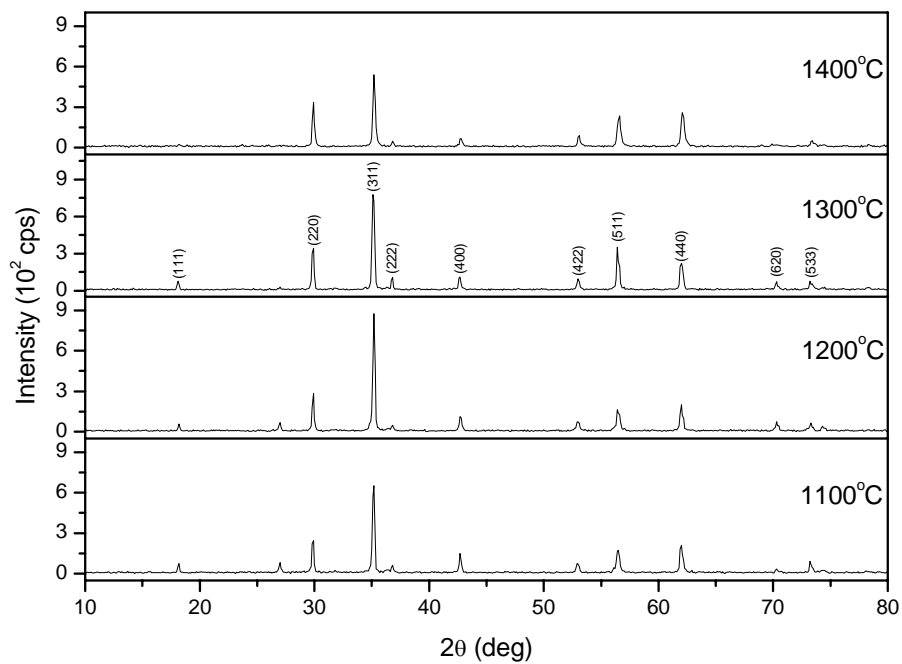


圖 56 不同燒結溫度所合成 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 樣品XRD圖譜之比較

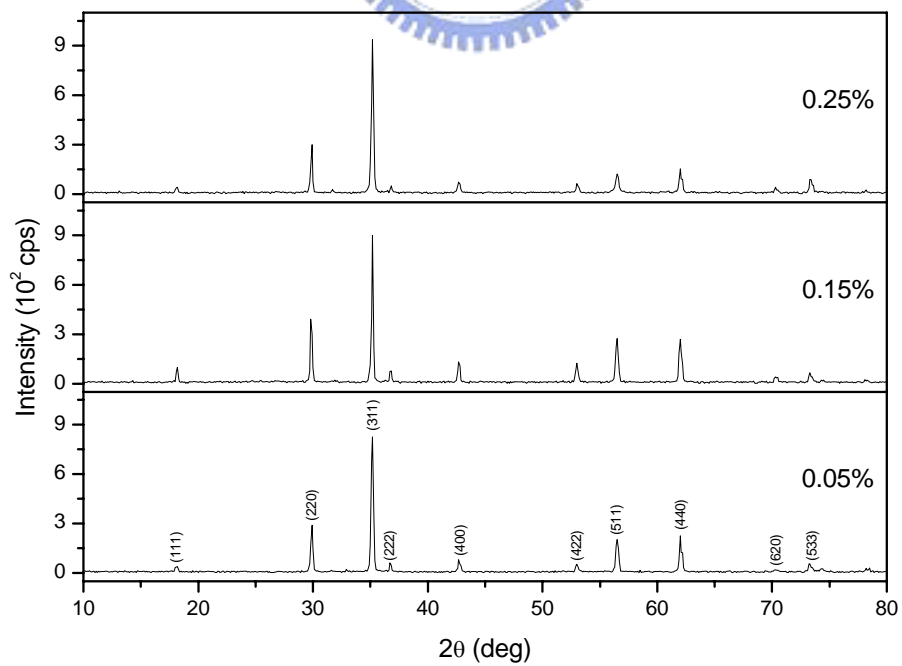


圖 57-1 摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較

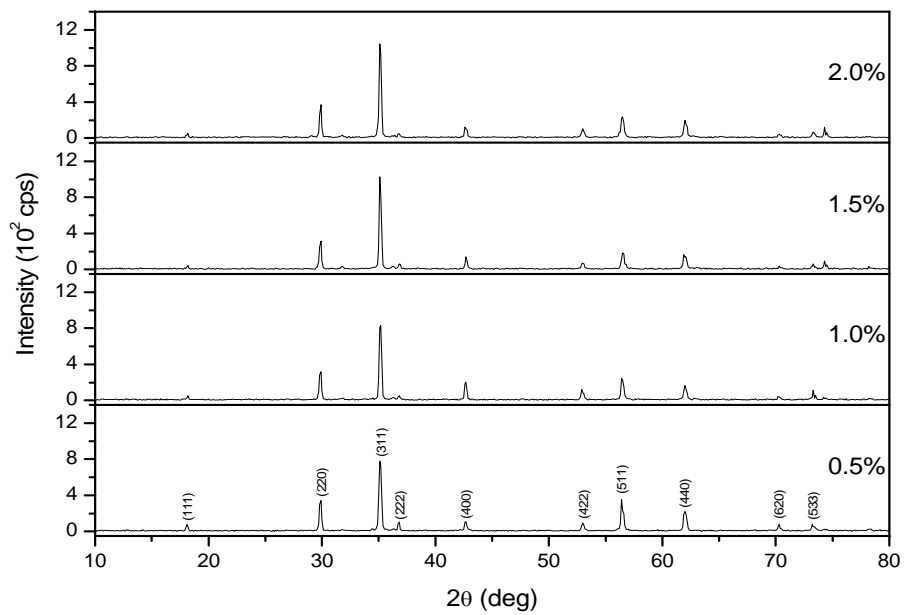


圖 57-2 摻雜不同 $\text{Mn}^{4+}$ 濃度 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 系列樣品XRD圖譜之比較

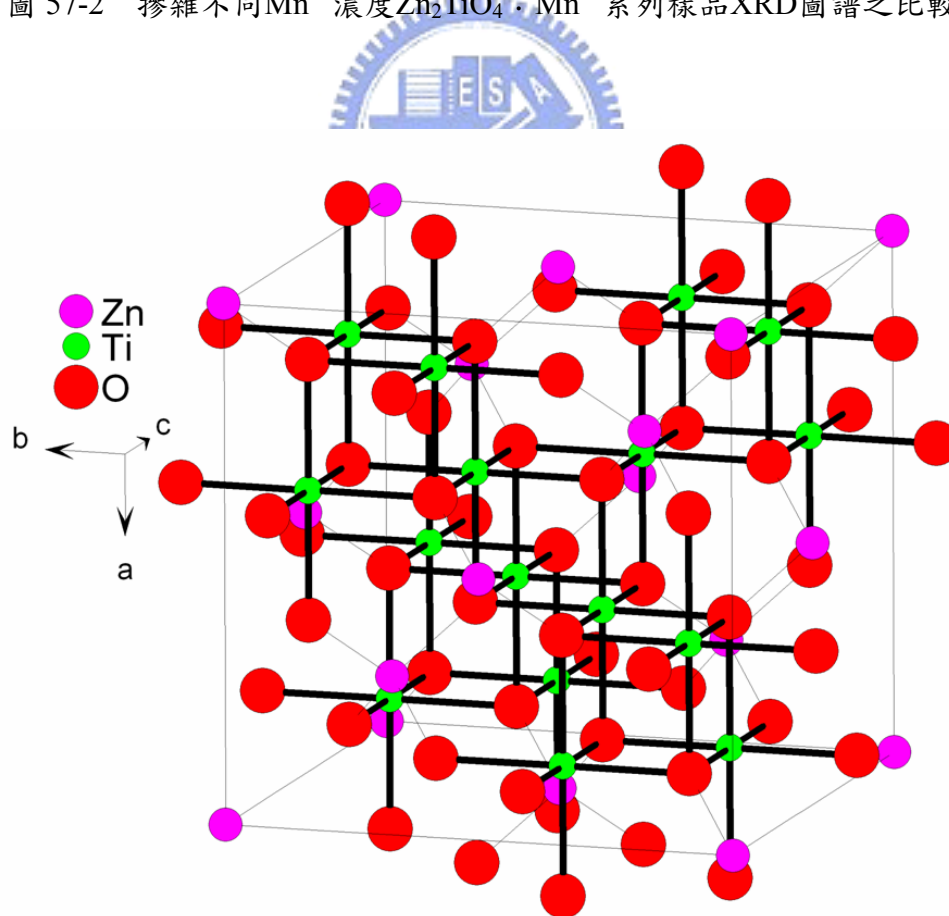


圖 58  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ 晶體結構圖

### 3-7-2 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 發光特性之研究

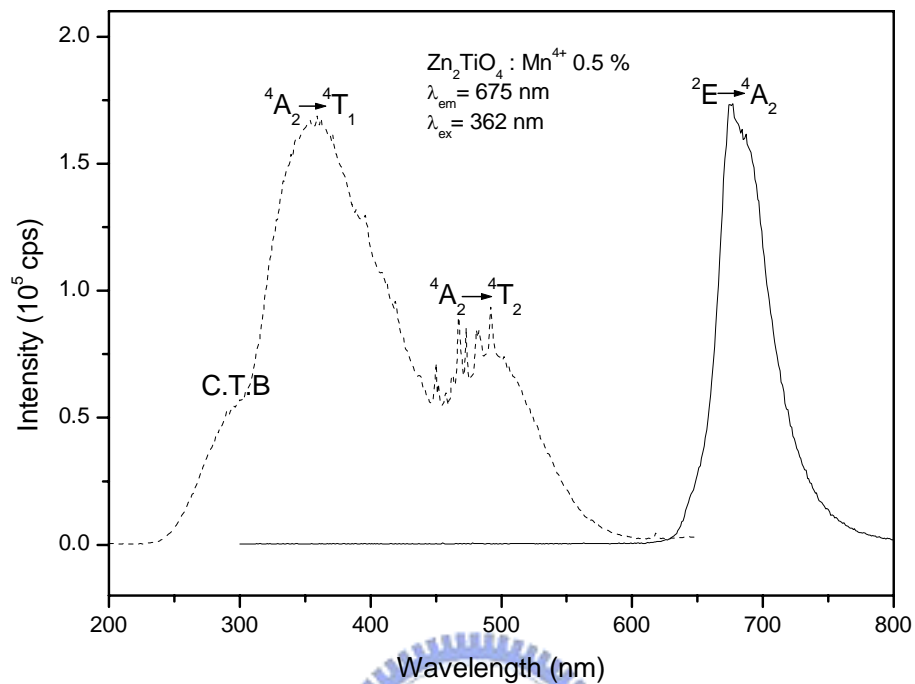


圖 59  $1300^\circ\text{C}$ 所合成 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體之螢光光譜

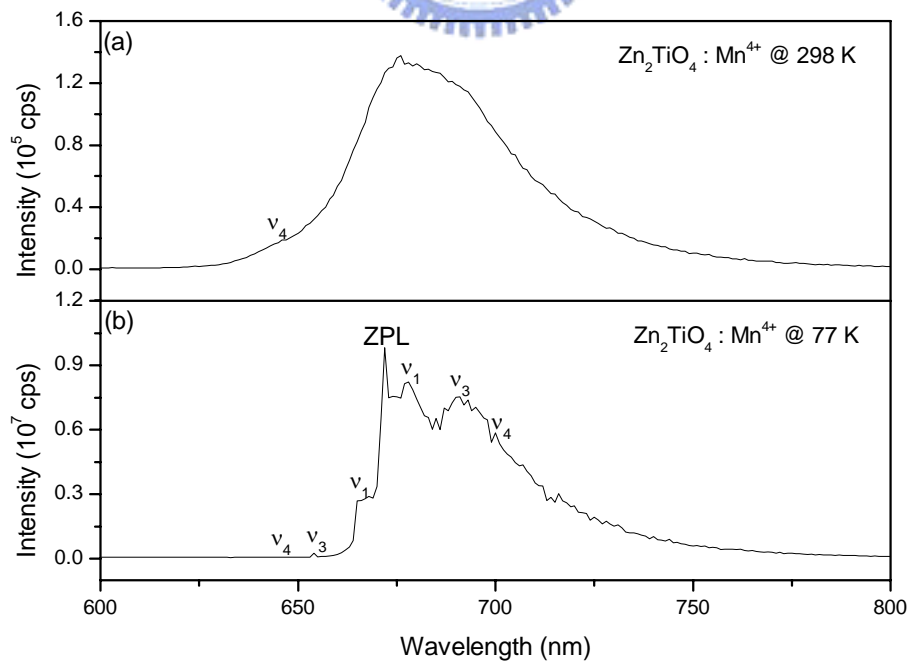


圖 60  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$  螢光體 298 K與 77 K光譜之比較

$\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  的光致發光圖譜為圖 59 所顯示，左邊虛線所表示的激發光譜顯示在 300 nm 位置為  $\text{O}^{2-}2\text{P} \rightarrow \text{Mn}^{4+}3\text{d}$  產生的電荷轉移帶 [5-7]，而 362 nm 與 486 nm 分別對應  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$  與  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$  之躍遷。運用  $\text{d}^3$  Tanabe-Sugano diagram 計算出晶場強度參數為  $\text{Dq} = 2156 \text{ cm}^{-1}$ ， $\text{B} = 691$ 。右邊實線部分所表示的為放射光譜，由圖 60(b)  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  在 77 K 下的光致發光圖譜中可明顯看出放射光譜由 672 nm 位置的零聲子線構成並且伴隨著電子振動邊帶，如表 7 所示：

表 13  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  螢光體的發射峰與光譜分析

光譜位置		電子振動邊帶分布範圍/ $\text{cm}^{-1}$
nm	$\text{cm}^{-1}$	
644 <sup>(1)</sup>	15528	+ 629( $\text{v}_4$ )
654 <sup>(1)</sup>	15291	+ 409( $\text{v}_3$ )
666 <sup>(1)</sup>	15015	+ 134( $\text{v}_1$ )
672	14881	0-0(ZPL)
678	14749	- 132( $\text{v}_1$ )
691	14472	- 385( $\text{v}_3$ )
700	14286	- 595( $\text{v}_4$ )

(1) 此波峰在低溫時會減弱甚至消失。

(2)  $\text{v}_1$ 、 $\text{v}_3$  與  $\text{v}_4$  為八面體的振動模式。

(3) 標示以上振動模式 [3,6,8]。

(4)  $\pm$  代表與 ZPL 之間的差距。

圖 61 說明  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  螢光體中的  $\text{Mn}^{4+}$  最適摻雜濃度，在同樣的 0.5 mol % 摻雜下所得到的放射強度與光譜積分面積為最佳。量子效率方面、與等結構的  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  螢光體 33.71 % 比起來， $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  螢光體只有 7.00 %。



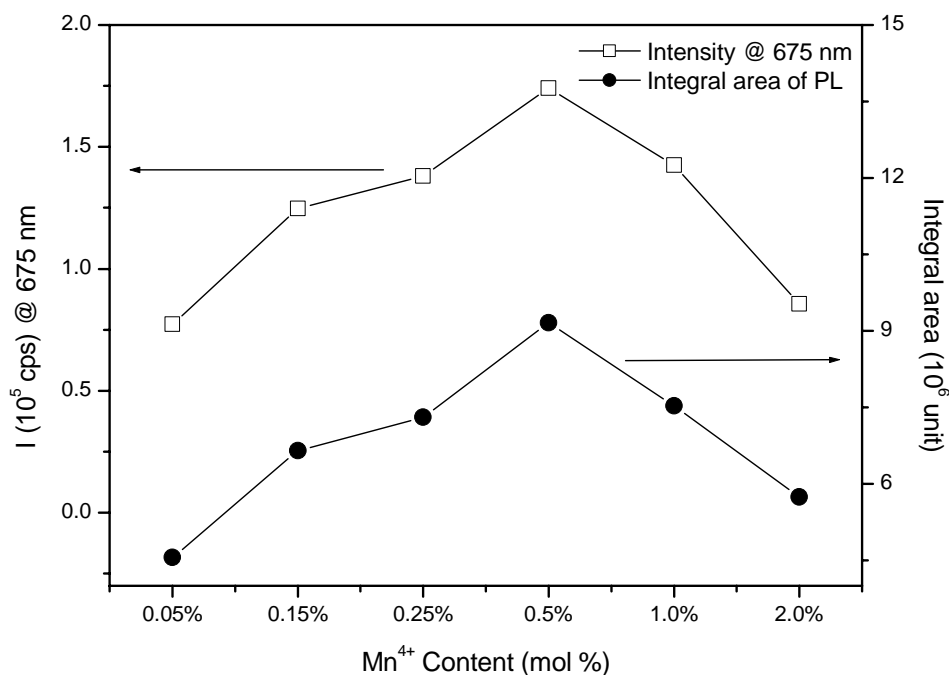


圖 61  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  螢光體之濃度效應

### 3-7-3 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體 CIE 色度座標之研究

圖 62 中為  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  一系列螢光體的色度座標之比較，隨  $\text{Mn}^{4+}$  的摻雜濃度增加其色度座標由右向左偏移，以放射光譜的強度解釋應該再好不過，三角形表示 0.25 ~ 1.0 mol % 的摻雜所形成的  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  螢光體座標值為最佳的 (0.72, 0.27)，事實上就光譜放射強度而言也是處在較佳的等級，接下來再以星形、方塊與圓形分別表示其餘的不同濃度，座標越偏左放射強度越弱、光色越不飽和。

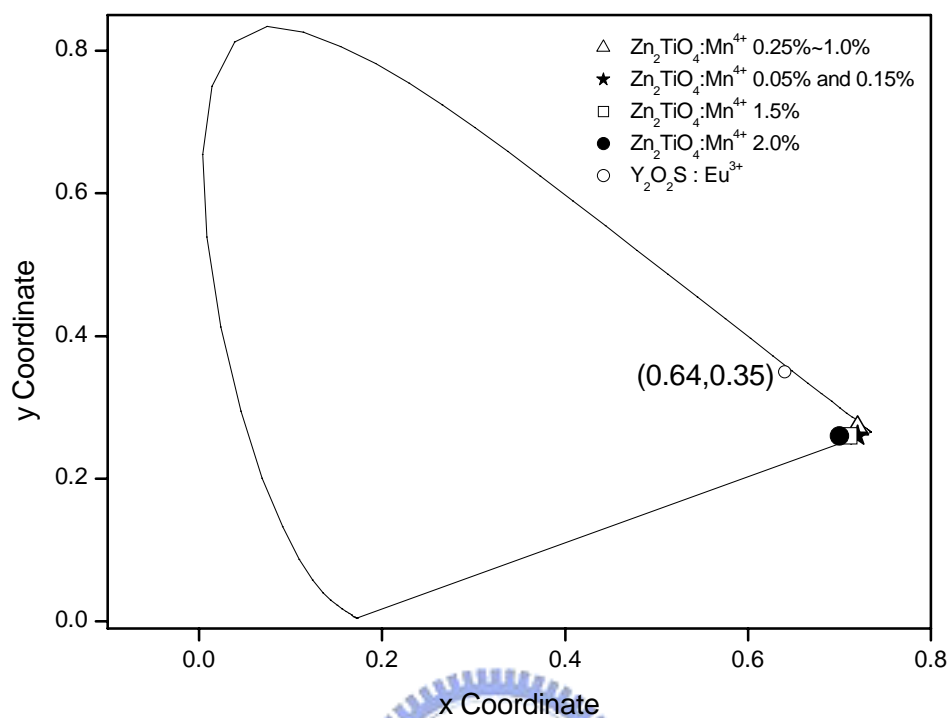


圖 62  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  螢光體之色度座標圖

表 14  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  螢光體之色度座標值

$\text{Mn}^{4+}$ mol %	x 座標值	y 座標值
0.05	0.72	0.26
0.15	0.72	0.26
0.25	0.72	0.27
0.5	0.72	0.27
1.0	0.72	0.27
1.5	0.71	0.26
2.0	0.7	0.26

### 3-7-4 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 全反射光譜之研究

圖 63 下方顯示  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  主體的能隙在 3.70 eV，並且在 300 nm 的反射率下降到最低值(10 %)，此可能是由  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  的價電子轉移所造

成的。圖 63(a)中 362 nm與 500 nm凹陷所對應到的為 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 與 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 之吸收躍遷，而 300 nm附近的吸收則是由電荷轉移帶構成的。幸運的是 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體與主體本身皆不會吸收 600 nm以上的紅光波段。

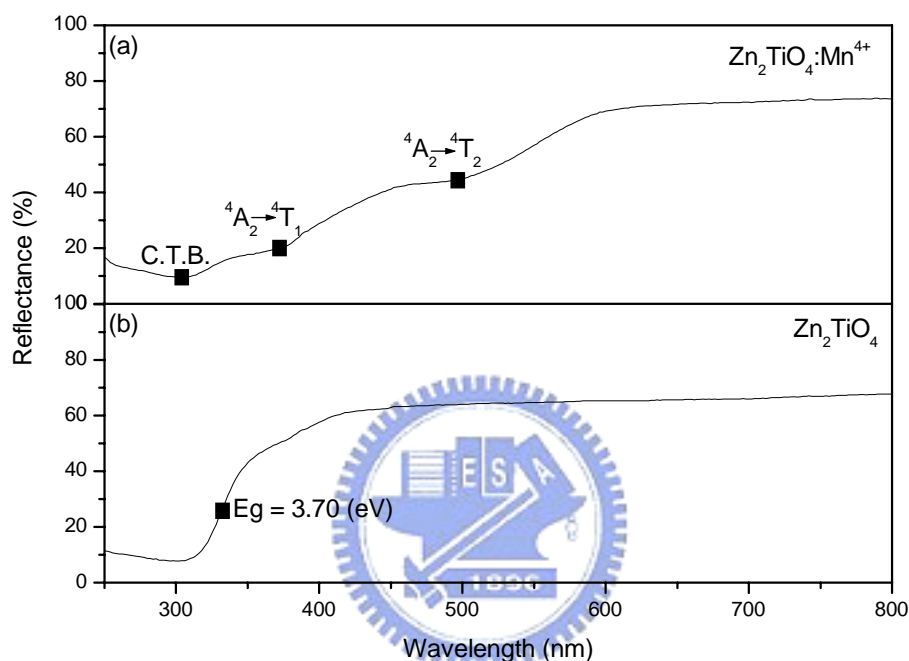


圖 63  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  與主體之全反射光譜

### 3-7-5 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 化學分析電子能譜之研究

圖 64 發現 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體與 $\text{MnO}_2$ 的Mn氧化態所顯現的 $2P_{3/2}$ 位置接近，其對應束縛能均為 642 eV左右。但是 $2P_{1/2}$ 的位置卻有些許的差距，但由訊號的波形來看；兩者的性質相差不遠， $\text{Mn}^{4+}$ 存在於 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體的可能性頗高。

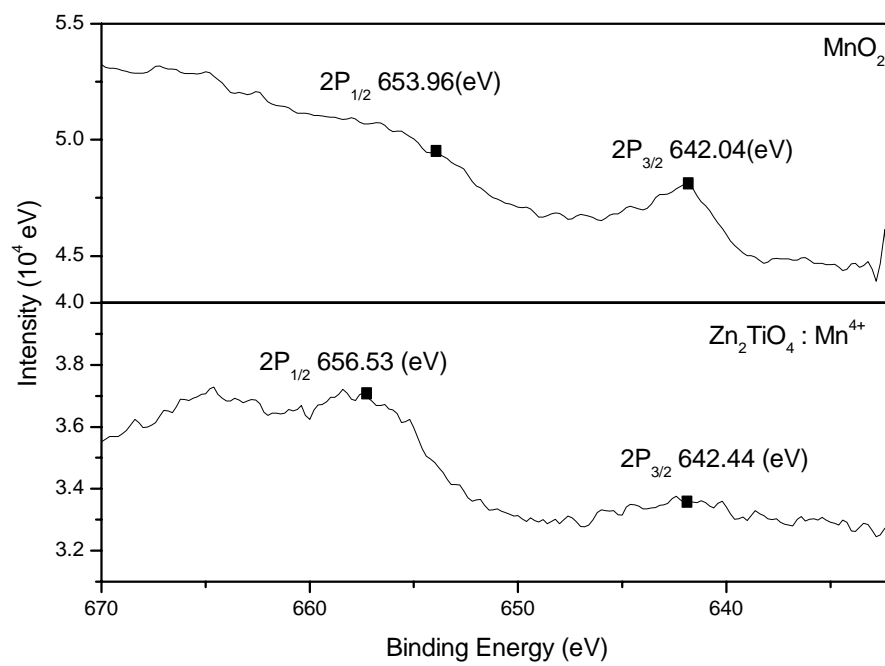
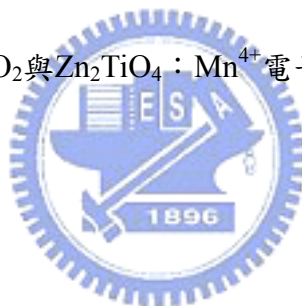


圖 64  $\text{MnO}_2$ 與 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$  電子能譜之比較



## 第四章 結論

本研究已成功地利用固態法合成 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ ， $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ ， $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ ， $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ ， $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ ， $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 與 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 等七種螢光體，並且建構了設計 $\text{Mn}^{4+}$ 螢光體的主體選擇規律，推測 $\text{Mn}^{4+}$ 將會取代且進入離子鍵結半徑相似的陽離子六配位格位。使用自旋與宇稱選擇律以及過渡金屬 $d^3$  Tanabe-Sugano diagram來解釋光致發光光譜，並將激發光譜近紫外波段兩具明顯波峰的能量由高至低分別標示為 ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_1$ 與 ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_2$ 躍遷。而放射光譜的部分則是由於 $\text{Mn}^{4+}$ 佔據非反轉對稱格位所產生 ${}^2\text{E}\rightarrow{}^4\text{A}_2$ 電偶極躍遷，以線形光譜呈現，同時其周圍夾帶著八面體不同振動模式偶合所產生的電子振動邊帶<sup>[1]</sup>。

本研究所探討的 $\text{Mn}^{4+}$ 摻雜螢光體重要發光特性歸納於後：

(1)  $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 最佳合成溫度為  $1200^\circ\text{C}$ ，其中 $\text{Mn}^{4+}$ 取代且佔據 $\text{Ge}^{4+}$ 的六配位格位，其晶場強度參數為 $Dq = 2375\text{ cm}^{-1}$ ， $B = 709$ ，放射峰值位於  $659\text{ nm}$ ，其量子效率高達  $72.27\%$ ，其最佳色度座標為  $(0.73, 0.27)$ 。

(2)  $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 最佳合成溫度為  $1100^\circ\text{C}$ ，其中 $\text{Mn}^{4+}$ 取代且佔據 $\text{Ge}^{4+}$

---

[1] G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany (1994).

的六配位格位，其晶場強度參數為 $Dq = 2362 \text{ cm}^{-1}$ ， $B = 832$ ，放射峰值位於  $655 \text{ nm}$ ，其量子效率高達  $75.68 \%$ ，其最佳色度座標為  $(0.73, 0.26)$ 。

(3)  $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  最佳合成溫度為  $1100^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ ，其中 $\text{Mn}^{4+}$ 取代且佔據 $\text{Ge}^{4+}$ 的六配位格位，其晶場強度參數為 $Dq = 2317 \text{ cm}^{-1}$ ， $B = 858$ ，放射峰值位於  $665 \text{ nm}$ ，其量子效率高達  $76.23 \%$ ，其最佳色度座標為  $(0.73, 0.27)$ 。

(4)  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  最佳合成溫度為  $1300^\circ\text{C}$ ，其中 $\text{Mn}^{4+}$ 取代且佔據 $\text{Ti}^{4+}$ 的六配位格位，其晶場強度參數為 $Dq = 2096 \text{ cm}^{-1}$ ， $B = 848$ ，放射峰值位於  $656 \text{ nm}$ ，其量子效率為  $33.71 \%$ ，其最佳色度座標為  $(0.73, 0.26)$ 。

(5)  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$  最佳合成溫度為  $1300^\circ\text{C}$ ，其中 $\text{Mn}^{4+}$ 取代且佔據 $\text{Ti}^{4+}$ 六配位格位，其晶場強度參數為 $Dq = 2156 \text{ cm}^{-1}$ ， $B = 691$ ，放射峰值位於  $675 \text{ nm}$ ，其量子效率僅為  $7.00 \%$ ，最佳色度座標為  $(0.72, 0.27)$ 。

(6)  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  最佳合成溫度為  $1400^\circ\text{C}$ ，其中 $\text{Mn}^{4+}$ 取代且佔據 $\text{Ga}^{3+}$ 六配位格位，晶場強度參數為 $Dq = 1922 \text{ cm}^{-1}$ ， $B = 699$ ，放射峰值位於  $673 \text{ nm}$ ，其量子效率為  $31.80 \%$ ，其最佳色度座標為  $(0.72, 0.27)$ 。

(7)  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$  最佳合成溫度為  $1600^\circ\text{C}$ ，其中 $\text{Mn}^{4+}$ 取代且佔據 $\text{Al}^{3+}$ 六配位格位，晶場強度參數為 $Dq = 2234 \text{ cm}^{-1}$ ， $B = 791$ ，放射峰值位於  $658 \text{ nm}$ ，其量子效率僅為  $7.64 \%$ ，其最佳色度座標為

(0.73,0.27)。

$\text{Mn}^{4+}$ 活化劑在不同主體中的主要發光特性差別為 $\text{Mn}^{4+}$ 所處格位越小；則 $\text{Mn}^{4+}$ 與周圍 $\text{O}^{2-}$ 離子之間距離越近，相互作用較強，因而造成較強晶場強度，促使 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 躍遷放射藍位移<sup>[2]</sup>，但上述現象由於 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 躍遷為線形放射，故影響有限。

所合成錯酸鹽化合物的量子效率以 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ ， $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 與 $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體由於 $\text{Ge}^{4+}$ 挾帶著與 $\text{Mn}^{4+}$ 相似半徑與帶電荷的優勢下，分別高達 72.27 %，75.68 %與 76.23 %。其他的化合物則以 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 的 33.71 %為最佳。而在 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 與 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光體研發過程中，我們試圖運用 $\text{Mg}^{2+}$ 離子加上 $\text{Mn}^{4+}$ 離子來交換二個 $\text{Ga}^{3+}$ 或 $\text{Al}^{3+}$ 離子以改善放射強度，但是效果不佳，推測可能是活化劑低濃度摻雜所致。

$\text{Mn}^{4+}$ 螢光體色度座標的表現，整體而言紅光色飽和度相當高，620 nm~700 nm的放射波段，加上窄化半高寬而得到理想色飽和度，各樣品最佳的x與y座標值分別在 0.72~0.73 與 0.26~0.27 之間。上述樣品若能在輝度上有所改善，則頗有取代現今LED轉換螢光粉商品的潛力，除此之外、窄化的半高寬所帶來的高色純度與 $\text{Mn}^{4+}$ 螢光體本身

---

[2] Z. Bryknar, V. Trepakov, Z. Potucek and L. Jastrabik, *J. Lumin.*, **87**, 605 (2000).

的放射波段接近 660 nm，也令其具備了應用在光療用品上的機會<sup>[3,4]</sup>。



---

[3] T. I. Karu, *IEEE J. Quantum Electron.*, **10**, 23 (1987)

[4] Young, S. et. al., *Lasers Surg. Med.*, **9**, 497 (1989)