

國立交通大學

應用化學研究所

博士論文

真空紫外線激發螢光粉之設計、製備與發光特性鑑定

Design, Synthesis and Luminescence Characterizations of  
Phosphors for Vacuum Ultraviolet Excitation

研究生：吳佳蓁 (Chia-Chin Wu)

指導教授：陳登銘 博士 (Dr. Teng-Ming Chen)

中華民國九十七年六月

# 國立交通大學

## 論文口試委員會審定書

本校 應用化學 學系博士班 吳佳蓁 君

所提論文 真空紫外線激發螢光粉之設計、製備與發光特性鑑定  
Design, Synthesis and Luminescence Characterizations of Phosphors for  
Vacuum Ultraviolet Excitation

合於博士資格標準、業經本委員會評審認可。

口試委員：張學明 \_\_\_\_\_  
鄭炳銘 \_\_\_\_\_  
李楷璋 \_\_\_\_\_  
陳登龍 \_\_\_\_\_  
呂宗明 \_\_\_\_\_

指導教授：陳登龍 \_\_\_\_\_

系主任：鍾文聖 教授

中華民國九十七年六月九日

# 新穎真空紫外線激發螢光粉之設計、製備與發光特性鑑定

研究生：吳佳蓁

指導教授：陳登銘博士

國立交通大學應用化學研究所 博士班

## 摘要

由於環保意識日益抬頭，近年來綠色光源與顯示逐漸受產學界的注目。所謂的「綠色」係泛指元件不含有毒物質，目前做法係以鈹氣(如氙)以取代傳統的汞作為激發光源材料。由於氙氣受激發後形成電漿態所放射真空紫外光波段波長為 147 nm 與 172 nm 之輻射，因此探討與研發新穎可供真空紫外光激發螢光體實有迫切必要。

本論文利用同步輻射真空紫外光源與自有的真空紫外螢光光學參數測量系統深入研究紅光  $(Y,Gd,Eu)(V,P)O_4$ 、綠光  $(Zn,Mn)_2(Ge,Si)O_4$ 、綠光  $(Zn,Mn)B_6O_{13}$  與綠光  $Ca(La,Gd,Tb)_4Si_3O_{13}$  等四種螢光體的製程、X 光繞射晶相鑑定、激發與發光光譜、狀態密度(DOS)函數理論計算及色度座標。此外市售螢光粉商品之各項發光特性經實測作為技術指標，本論文藉由光譜與理論計算相互呼應，螢光體激發光譜之吸收大多被清楚標示，此項成果將對真空紫外光譜的深入了解提供極大助益。

除上述四種螢光材料的特性已完整被探討之外，另  $\text{Li}_2(\text{Sr},\text{Eu})\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 、 $(\text{Sr},\text{Eu})_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ 、 $(\text{Ca},\text{Eu})_2\text{PO}_4\text{Cl}$ 、 $\text{KCa}(\text{Gd},\text{Tb})(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_4(\text{Gd},\text{Eu})\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 、 $\text{Na}(\text{Y},\text{Eu})\text{GeO}_4$ 、 $(\text{Ca},\text{Ln})_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ )與 $(\text{Mg},\text{Mn})_2\text{SnO}_4$ 等九種螢光體之製程、發光特性與色座標等性質，本研究僅初步探討。其中部分螢光體之主體雖然在真空紫外光波段呈現良好吸收，但主體→發光中心能量傳遞效率不高，影響該螢光體發光效率；另一部分則雖呈現高效率放光強度，但其發光波長偏向紫外光，因此應用潛力不高。

本論文除探討上述十三種可供真空紫外線激發螢光體發光與材料特性之外，並試圖提出未來開發新穎真空紫外光螢光體主體與發光中心篩選時可供參考的通則，以提供之指引。

# Design, Synthesis and Luminescence Characterizations of New Phosphors for Vacuum Ultraviolet Excitation

Student : Chia-Chin Wu

Advisor : Teng-Ming Chen

Department of Applied Chemistry  
National Chiao Ting University

## Abstract

Since eco-awareness has been an issue seriously concerned by the world in recent years, green materials and technology for lightings and display have attracted keen attentions from both academics and industries. The meaning of so-called green generally refers to materials or technologies without using toxic materials such as mercury. Nowadays, academics and industries have tried to use xenon gas to replace mercury as the excitation source. Xenon in the plasma state emits light at 147 nm and 172 nm in wavelength after being excited, which are classified in the vacuum ultraviolet (VUV) spectral range, and, therefore, it is urgently demanded to develop phosphors for VUV excitation.

In the first part, this dissertation discusses in detail the luminescence properties of the following four phosphors  $(Y,Gd,Eu)(V,P)O_4$ ,  $(Zn,Mn)_2(Ge,Si)O_4$ ,  $(Zn,Mn)B_6O_{13}$  and  $Ca(La,Gd,Tb)_4Si_3O_{13}$ . With the aid of vacuum ultraviolet (VUV) light source at National Synchrotron Radiation Center and plasma display panel (PDP) optical parameters

testing system in our group at NCTU, we have carried out the X-ray diffraction (XRD) analysis for phase identification, photoluminescence (PL) spectrum measurements, calculations of density of state (DOS), and the determination of chromaticities, with the performance of selected commodity phosphors used as technical benchmarks for comparison. Additionally, this dissertation studies and labels absorption peaks in each VUV excitation spectra by comparing and analyzing the PL spectra and the results of DOS. This can be used to understand the absorption peaks in the VUV region for future researchers.

Besides the four types of phosphor discussed above, this dissertation also investigates primarily the materials properties, including the synthesis, luminescence, and chromaticity of additional nine phosphors, namely,  $\text{Li}_2(\text{Sr},\text{Eu})\text{SiO}_4$ ,  $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ,  $(\text{Sr},\text{Eu})_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ ,  $(\text{Ca},\text{Eu})_2\text{PO}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCa}(\text{Gd},\text{Tb})(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_4(\text{Gd},\text{Eu})\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{Na}(\text{Y},\text{Eu})\text{GeO}_4$ ,  $(\text{Ca},\text{Ln})_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ ), and  $(\text{Mg},\text{Mn})_2\text{SnO}_4$ . Some of these phosphors exhibit low luminescence efficiency due to inefficient energy transfer from the hosts to the activators, even though the hosts have good absorption in the VUV spectral region; some of the rest emit efficiently but the emission wavelength is too short to be used in practical applications.

The conclusion of this dissertation not only sums up the properties of thirteen RGB phosphors with a variety of chemical compositions and luminescence performance, but also advances some guidelines and principles to be consulted when designing and synthesizing new vacuum ultraviolet phosphors.

## 誌謝

時間真的過的很快，當初碩班入學考試的情景還猶如昨日，怎麼現在已經動筆寫起謝誌來了。還記得剛進入實驗室的時候，有學長姐問我未來要不要繼續深造、攻讀博士學位。那時的我總是一再的搖頭，只差沒當場發誓絕對不唸博班。結果，如今的我寫的卻是博士畢業論文的謝誌，這該說是一切冥冥有所注定吧！

能夠走到這一刻，第一位必須感謝的是恩師 陳登銘教授。如果沒有老師的提攜，現在的佳蓁應該是照著初衷，不會有現在的成果。這四年中，謝謝老師的諸多成全與包容，不管是課業上或是生活中，您往往都在最需要的時候適時地提點。在課業上，不僅讓佳蓁學到許多寶貴的學識與經驗，並且有機會出席國際會議以拓展視野；在生活上，總是有耐心地開導並且包容，您的關心學生深刻地感受到了並且銘記在心。千言萬語訴不盡心中的感謝，只能化為簡單的三個字來表達：謝謝您！

還有一位在這四年中同樣提攜佳蓁許多的是工研院的張學明主任。從碩一下學期在工研院材化所製程室兼職開始，就一直承蒙主任的照顧。在實驗上，主任您不僅積極地提出許多將實驗成果實際化的構想，在接洽廠商時，總會替佳蓁留意相關的資訊，給予佳蓁許多的幫助；在生活上，您總是貼心地在佳蓁最需要的時候不著痕跡地送上溫暖，彷彿無心的關懷，心感受到了。謝謝！

再來要感謝的這一位是國家同步輻射研究中心的鄭炳銘老師。謝謝您提供了十分優良的設備讓佳蓁能夠進行數據的測量而能夠完成學業。此外，每當有機會與老師聊天的時候，往往都能帶給佳蓁不一樣的收穫，從您身上可以看到生命的積極。謝謝老師！

另外，謝謝李積琛老師實驗室提供的儀器設備，對於佳蓁實驗的進行有莫大的幫助，並且感謝李老師實驗室裡的每位夥伴們辛苦的維護儀器。還有要感謝口試委員呂宗昕老師不辭辛勞地在百忙中抽空前來為佳蓁口試，給予佳蓁許多寶貴的建議。

這四年的實驗室生活不可或缺的當然是各位夥伴們囉！第一位要謝謝的是小香菇德茹學姐，感謝妳願意常常讓我搬救兵，雖然好像因此欠下了不少麻辣鍋和鬆餅的債務！總愛自稱是”壞人”的妳，其實有顆善良的心。謝謝彥吉老大總是有耐心地聽我碎碎唸，順手愛照顧人的你讓我有哥哥的感覺，恭喜你快要當爸爸囉！已經畢業的靜萍學姊，謝謝妳在我混亂的時候會努力地幫我釐清思緒，新婚的妳，要幸福唷！那位在婚禮上把新娘當哥兒們”扁”的政玄學長，謝謝你在物化實驗上大力的幫忙，讓我順利地帶完課程，正在探索自我的你，要加油喔！已經擔任高中教師的馨怡，因為妳，我才能夠來到這個大家庭，進而豐富我的人

生，謝謝妳的陪伴。後來變成工研院同事的奕禎，謝謝你在實驗上的幫忙，一直到變成了室裡出遊，才發現你的可愛。快要退伍的峻魁，感謝你在軍中還努力地回想實驗的細節。同是台師大畢業的雅婷，雖然我已經發現妳毒舌的一面，但是妳真的”足感心”，謝謝妳。大方動人的紫萍，一直很喜歡妳的開朗與活潑，總是能替實驗室帶來許多歡樂。認真積極的怡君，要面臨相同競爭壓力的我們要一起加油唷！可愛的小慧茹，在我心裡一直覺得妳是個超認真的孩子，令人佩服呀！值夜班做實驗的德文、雲林同鄉的健豪、可以交換心得的美雯、有點迷糊的文珮、超級積極的文婉、貼心的涵青、活潑的子蘊，謝謝大家陪我走過這段歲月，因為你們，所以成全了我這段生命。另外，謝謝奎伯學長的大力幫忙，若不是你很辛苦地幫我處理理論計算的問題，並且不厭其煩地教我許多相關的東西，我的論文沒有辦法如此順利。同時很開心能夠與你一起為彼此加油，把我的幸福與你分享，所以一定要幸福唷！還有同輻實驗室的大家，謝謝你們給予的幫助，成就了 my 的成果。

感謝圓桌的每一位夥伴及家人們，謝謝大家給予我的陪伴和支持。因為有你們，所以才擁有了力量繼續努力，也才能有今天的成果。圓桌！YES！

特別要感謝我的家人們：感謝生我、養我的爸媽，如果沒有你們，我沒有辦法從嗷嗷待哺的嬰孩長大成人，我希望你們能夠知道：我真的很愛你們！期盼我拿到學位的外公、外婆，我終於達成你們的願望了，希望你們會喜歡這份禮物。正在當兵的重德，一直以來你不僅僅是手足更是摯友，謝謝你一直以來的陪伴。始終給予我支持的另一對爸媽：公公、婆婆，謝謝你們在這段時間的支持與鼓勵，給我很大的力量，我很幸運地擁有兩對愛我的父母。剪輯小天王文浩，謝謝你幫我們製作出超高水準的 MV，超讚的啦！還要謝謝你總會貼心地提醒我生活中要注意的地方，多了一位弟弟，真好。善解人意的欣怡，處於尷尬位置的妳始終努力地居中協調，很開心認識妳，也期待未來妳能正式成為家中的一份子。情同姊妹的靖怡，我做到了對妳的承諾囉！謝謝妳毫不保留的支持，我才能走出自己的路。一起成長的孟暉小妞，非常非常感謝妳這段日子的照顧，不管是實驗方面的大力支援，還是生活中的陪伴。如果沒有妳，這段日子想必失去了風采。我愛妳！妳知道的。謝謝所有提及與未提及的家人們給予我的一切。

最後要感謝的是我的另一半募凱。這幾年來我們歷經了無數個大大小小的難，幸好有你一路緊緊牽著我的手慢慢地往前走，在背後默默的支持著，我才能堅持住自己的腳步繼續追求理想，完成學業。在好不容易抵達里程碑的此刻，感謝仍然有你在身邊，期待一起邁向更長遠的人生。

除了感謝，還是感謝，感謝大家的成全！這份喜悅願與所有人共同分享！

# 目錄

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| 摘要 .....                  | I          |
| <b>Abstract .....</b>     | <b>III</b> |
| 誌謝 .....                  | V          |
| 目錄 .....                  | VII        |
| 表目錄 .....                 | X          |
| 圖目錄 .....                 | XII        |
| <b>第 1 章 緒論 .....</b>     | <b>1</b>   |
| 1.1 前言 .....              | 1          |
| 1.2 研究動機 .....            | 3          |
| <b>第 2 章 研究背景簡介 .....</b> | <b>4</b>   |
| 2.1 螢光體簡介 .....           | 4          |
| 2.2 無機螢光體之設計 .....        | 5          |
| 2.2.1 主體晶格之選擇 .....       | 5          |
| 2.2.2 活化劑之選擇 .....        | 7          |
| 2.3 真空紫外螢光體之設計 .....      | 8          |
| 2.4 稀土離子光譜 .....          | 11         |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.5 同步輻射光源 .....   | 14        |
| <b>第 3 章 綠色照明用螢光體研究方法與策略 .....</b>   | <b>16</b> |
| 3.1 真空紫外光激發紅光(Y,Gd,Eu)(V,P)O <sub>4</sub> 螢光體之製備 .....                               | 16        |
| 3.2 真空紫外光激發綠光(Zn,Mn) <sub>2</sub> (Ge,Si)O <sub>4</sub> 螢光體之製備 .....                 | 18        |
| 3.3 真空紫外光激發綠光(Zn,Mn) <sub>4</sub> B <sub>6</sub> O <sub>13</sub> 螢光體之製備 .....        | 20        |
| 3.4 真空紫外光激發綠光 Ca(La,Gd,Tb) <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>13</sub> 螢光體之製備 ..... | 21        |
| 3.5 儀器測量方法及相關參數設定 .....  | 22        |
| 3.5.1 X 光繞射儀(X-ray Diffractometer) .....   | 22        |
| 3.5.2 PDP 螢光粉光學參數測量系統 .....  | 22        |
| 3.5.3 國家同步輻射研究中心螢光光譜儀 .....  | 23        |
| 3.5.4 能階密度理論計算程式(Density of State calculation) .....                                 | 23        |
| 3.5.5 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope) .....                                   | 24        |
| <b>第 4 章 結果與討論 .....</b>   | <b>25</b> |
| 4.1 真空紫外光激發紅光螢光體 (Y,Gd,Eu)(V,P)O <sub>4</sub> 之研究 .....                              | 25        |
| 4.2 真空紫外光激發綠光(Zn,Mn) <sub>2</sub> (Ge,Si)O <sub>4</sub> 螢光體之研究 .....                 | 44        |
| 4.3 真空紫外光激發綠光(Zn,Mn) <sub>4</sub> B <sub>6</sub> O <sub>13</sub> 螢光體之研究 .....        | 57        |
| 4.4 真空紫外光激發綠光 Ca(La,Tb) <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>13</sub> 螢光體之研究 .....    | 67        |
| 4.5 其他數種可被真空紫外光激發之螢光體 .....  | 82        |

|  |            |
|--|------------|
| 4.5.1 $\text{Li}_2(\text{Sr},\text{Eu})\text{SiO}_4$ 之研究 .....   | 82         |
| 4.5.2 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 之研究 .....                                       | 85         |
| 4.5.3 $(\text{Sr},\text{Eu})_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ 之研究 .....                           | 88         |
| 4.5.4 $(\text{Ca},\text{Eu})_2\text{PO}_4\text{Cl}$ 之研究 .....  | 91         |
| 4.5.5 $\text{KCa}(\text{Gd},\text{Tb})(\text{PO}_4)_2$ 之研究 .....                                       | 93         |
| 4.5.6 $\text{Ca}_4(\text{Gd},\text{Eu})\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 之研究 .....                              | 97         |
| 4.5.7 $\text{Na}(\text{Y},\text{Eu})\text{GeO}_4$ 之研究 .....  | 100        |
| 4.5.8 $(\text{Ca},\text{Ln})_3(\text{PO}_4)_2$ ( $\text{Ln}=\text{Tm}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ ) 之研究 ..... | 102        |
| 4.5.9 $(\text{Mg},\text{Mn})_2\text{SnO}_4$ 之研究 .....  | 107        |
| 4.6 元件 .....   | 111        |
| 4.6.1 紅光平面無汞燈源 .....   | 111        |
| 4.6.2 燈管 .....   | 113        |
| <b>第 5 章 結論 .....</b>  | <b>114</b> |
| <b>附錄一 .....</b>   | <b>116</b> |
| <b>附錄二 .....</b>   | <b>124</b> |
| <b>附錄三 .....</b>   | <b>129</b> |
| <b>附錄四：中華民國專利 (I264460) .....</b>  | <b>133</b> |

## 表目錄

|  |    |
|--|----|
| 表 2-1 週期表中可作為螢光材料之主體晶格陽離子示意圖 .....   | 6  |
| 表 2-2 週期表中可作為螢光材料之主體晶格陰離子示意圖 .....   | 6  |
| 表 2-3 週期表中可作為螢光材料之活化中心示意圖 .....  | 7  |
| 表 4-1 $\text{YVO}_4$ 、 $\text{YPO}_4$ 、 $\text{GdPO}_4$ 與 $\text{GdVO}_4$ 能階密度理論計算相關參數值<br>一覽表 ..... | 40 |
| 表 4-2 (Y, Gd, Eu)(V, P) $\text{O}_4$ 系列螢光體 CIE 色度值之比較 .....  | 43 |
| 表 4-3 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ 與 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 能階密度理論計算相關參數值一覽表 .....                   | 54 |
| 表 4-4 (Zn, Mn) $_2$ (Ge, Si) $\text{O}_4$ 系列螢光體 CIE 色度座之比較 .....                                     | 56 |
| 表 4-5 $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ 能階密度理論計算相關參數值一覽表 .....                                    | 64 |
| 表 4-6 $(\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ 系列螢光體 CIE 色度座之比較 .....           | 66 |
| 表 4-7 $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 能階密度理論計算相關參數值一覽表 .....                                 | 78 |
| 表 4-8 $\text{Ca}(\text{La}, \text{Gd}, \text{Tb})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 系列螢光體 CIE 色度座之比較 .....  | 81 |
| 表 4-9 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ 之晶體結構數據一覽表 .....   | 82 |
| 表 4-10 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 之晶體結構數據一覽表 .....   | 85 |
| 表 4-11 $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ 之晶體結構數據一覽表 .....                             | 88 |
| 表 4-12 $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ 之晶體結構數據一覽表 .....  | 91 |
| 表 4-13 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ 之晶體結構數據一覽表 .....  | 94 |

|  |     |
|--|-----|
| 表 4-14 $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ 之晶體結構數據一覽表 .....   | 97  |
| 表 4-15 $\text{NaYGeO}_4$ 之晶體結構數據一覽表 .....                        | 100 |
| 表 4-16 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 之晶體結構數據一覽表 .....             | 103 |
| 表 4-17 $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$ 之晶體結構數據一覽表 .....                | 107 |
| 表 4-18 本節探討之九種螢光體化學組成及發光特性一覽表 .....                              | 110 |
| 表 4-19 商品(Y,Gd,Eu) $\text{BO}_3$ 所製成之紅光平面無汞燈源元件測試數據<br>一覽表 ..... | 112 |
| 表 4-20 商品(Y,Gd,Eu) $\text{BO}_3$ 所製成之紅光平面無汞燈源元件測試數<br>據一覽表 ..... | 112 |
| 表 5-1 四種完整探討之螢光體合成條件與發光性質比較表 .....                               | 114 |
| 表 5-2 九種探討初步性質之螢光體分別之合成條件及發光波長比較<br>表 .....                      | 115 |

## 圖目錄

|   |    |
|---|----|
| 圖 2-1 發光過程示意簡圖 .....  | 4  |
| 圖 2-2 濃度淬滅的示意圖 .....  | 5  |
| 圖 2-3 R、G、B 三色螢光體之激發光譜(R: (Y, Gd)BO <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> , G:<br>Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup> , B: BaMgAl <sub>14</sub> O <sub>23</sub> :Eu <sup>2+</sup> ) ..... | 9  |
| 圖 2-4 Extended Dieke's diagram .....  | 13 |
| 圖 2-5 國家同步輻射中心鄭炳銘博士實驗室之真空紫外光源螢光光<br>譜儀 .....  | 15 |
| 圖 3-1 石墨還原氣氛裝置圖 .....   | 20 |
| 圖 4-1 YVO <sub>4</sub> 晶體結構示意圖 .....  | 26 |
| 圖 4-2 不同濃度 Eu <sup>3+</sup> 摻雜(Y <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> )VO <sub>4</sub> XRD 圖譜之比較 .....  | 26 |
| 圖 4-3 (Y <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> )VO <sub>4</sub> 中 Eu <sup>3+</sup> 摻雜濃度與晶格常數之關係 .....  | 27 |
| 圖 4-4 (Y <sub>0.75</sub> Gd <sub>0.2</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.4</sub> P <sub>0.6</sub> )O <sub>4</sub> 樣品之 SEM 影像 .....  | 29 |
| 圖 4-5 (Y <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> )VO <sub>4</sub> 發光光譜之比較 .....  | 29 |
| 圖 4-6 不同濃度 P <sup>5+</sup> 取代(Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>1-z</sub> P <sub>z</sub> )O <sub>4</sub> 的 XRD 圖譜之比較 .....  | 32 |
| 圖 4-7 不同濃度 P <sup>5+</sup> 取代(Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>1-z</sub> P <sub>z</sub> )O <sub>4</sub> 晶格常數之變化 .....  | 32 |
| 圖 4-8 (Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>1-z</sub> P <sub>z</sub> )O <sub>4</sub> 發光光譜之比較 .....   | 33 |
| 圖 4-9 (a) (Y,Eu)VO <sub>4</sub> 與 (b) (Y,Eu)PO <sub>4</sub> 螢光體能量傳導途徑示意圖 .....  | 34 |

|   |    |
|---|----|
| 圖 4-10 不同 $Gd^{3+}$ 濃度取代 $(Y_{0.95-y}Gd_yEu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ XRD 圖譜之<br>比較 .....                           | 35 |
| 圖 4-11 不同 $Gd^{3+}$ 濃度取代 $(Y_{0.95-y}Gd_yEu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ 晶格常數之變<br>化 .....                             | 36 |
| 圖 4-12 $(Y_{0.95-y}Gd_yEu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ 發光光譜之比較 .....   | 37 |
| 圖 4-13 $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ 與 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ 主體之激<br>發光譜比較圖 ..... | 38 |
| 圖 4-14 理論計算所得之(a) $YPO_4$ 、(b) $YVO_4$ 、(c) $GdPO_4$ 與 (d) $GdVO_4$ DOS<br>示意圖之比較 .....                               | 40 |
| 圖 4-15 $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ (實線)和商品 KX-504A (虛線)之<br>發光光譜之比較 .....                        | 42 |
| 圖 4-16 商品 $(Y,Gd,Eu)BO_3$ 與樣品 $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ 之 CIE<br>座標值之比較 .....                  | 44 |
| 圖 4-17 $Zn_2GeO_4$ 晶體結構示意圖 .....  | 45 |
| 圖 4-18 摻雜不同 $Mn^{2+}$ 濃度 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2GeO_4$ XRD 圖譜之比較 .....  | 46 |
| 圖 4-19 摻雜不同 $Mn^{2+}$ 濃度 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2GeO_4$ 的晶格常數之變化 .....   | 47 |
| 圖 4-20 $(Zn_{0.994}Mn_{0.006})_2(Ge_{0.4}Si_{0.6})O_4$ 樣品之 SEM 影像 .....   | 48 |
| 圖 4-21 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2GeO_4$ 發光光譜之比較 .....  | 49 |
| 圖 4-22 不同 $Si^{4+}$ 取代比例 $(Zn_{0.994}Mn_{0.006})_2(Ge_{1-y}Si_y)O_4$ XRD 圖譜之比較  |    |

|   |    |
|---|----|
| .....   | 50 |
| 圖 4-23 不同 $\text{Si}^{4+}$ 取代比例 $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{1-y}\text{Si}_y)\text{O}_4$ 之晶格常數之變化.....                              | 51 |
| 圖 4-24 $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{1-y}\text{Si}_y)\text{O}_4$ 發光光譜之比較 .....   | 52 |
| 圖 4-25 $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_4$ 之激發光譜 .....   | 53 |
| 圖 4-26 理論計算所得之(a) $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ 與(b) $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ DOS 示意圖之比較 .....   | 55 |
| 圖 4-27 $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_4$ (實線)和商品 $(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{SiO}_4$ (虛線)之發光光譜之比較..... | 56 |
| 圖 4-28 商品 $(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{SiO}_4$ 與 $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_4$ CIE 座標之比較.....       | 57 |
| 圖 4-29 $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ 晶體結構示意圖.....  | 58 |
| 圖 4-30 摻雜不同 $\text{Mn}^{2+}$ 濃度 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ 的 XRD 圖譜之比較...59  |    |
| 圖 4-31 摻雜不同 $\text{Mn}^{2+}$ 濃度 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ 晶格常數之變化 .....   | 60 |
| 圖 4-32 $(\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})\text{B}_6\text{O}_{13}$ 樣品之 SEM 影像 .....   | 61 |
| 圖 4-33 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ 發光光譜之比較.....   | 62 |
| 圖 4-34 $(\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ 之激發光譜 .....  | 63 |
| 圖 4-35 理論計算所得之 $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ DOS 示意圖 .....   | 64 |
| 圖 4-36 $(\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})\text{B}_6\text{O}_{13}$ (實線)和商品 $(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{SiO}_4$ (虛線)之發光光譜之比較 .....                       | 65 |

|  |    |
|--|----|
| 圖 4-37 商品 $(\text{Zn,Mn})_2\text{SiO}_4$ 與 $(\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})\text{B}_6\text{O}_{13}$ CIE 座標之比較                     | 66 |
| 圖 4-38 $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 晶體結構示意圖   | 67 |
| 圖 4-39 摻雜不同 $\text{Tb}^{3+}$ 濃度 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ XRD 圖譜之比較                          | 68 |
| 圖 4-40 摻雜不同 $\text{Tb}^{3+}$ 濃度 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的晶格常數之變化                           | 69 |
| 圖 4-41 $\text{Ca}(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 樣品之 SEM 影像  | 70 |
| 圖 4-42 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 發光光譜之比較   | 71 |
| 圖 4-43 不同 $\text{Gd}^{3+}$ 比例取代 $\text{Ca}(\text{La}_{0.9-y}\text{Gd}_y\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ XRD 圖譜之比較         | 74 |
| 圖 4-44 不同 $\text{Gd}^{3+}$ 比例取代 $\text{Ca}(\text{La}_{0.9-y}\text{Gd}_y\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 晶格常數之變化           | 75 |
| 圖 4-45 $\text{Ca}(\text{La}_{0.9-y}\text{Gd}_y\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 發光光譜之比較                                    | 76 |
| 圖 4-46 $\text{Ca}(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 激發光譜  | 77 |
| 圖 4-47 理論計算所得之(a) $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 與(b) $\text{CaGd}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ DOS 示意圖<br>之比較                | 79 |
| 圖 4-48 $\text{Ca}(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ (實線)和商品 $(\text{Zn,Mn})_2\text{SiO}_4$ (虛線)之發光<br>光譜之比較 | 80 |
| 圖 4-49 商品 $(\text{Zn,Mn})_2\text{SiO}_4$ 與 $\text{Ca}(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ CIE 座標之比較           | 81 |
| 圖 4-50 標準與所合成 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ 的 XRD 圖譜之比較  | 83 |
| 圖 4-51 $\text{Li}_2(\text{Sr,Eu})\text{SiO}_4$ 發光光譜  | 84 |
| 圖 4-52 $\text{Li}_2(\text{Sr,Eu})\text{SiO}_4$ 激發光譜  | 84 |

|   |     |
|---|-----|
| 圖 4-53 標準與所合成 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 的 XRD 圖譜之比較.....           | 86  |
| 圖 4-54 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 發光光譜.....             | 87  |
| 圖 4-55 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 激發光譜.....             | 87  |
| 圖 4-56 標準與所合成 $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ XRD 圖譜之比較..... | 88  |
| 圖 4-57 $(\text{Sr},\text{Eu})_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ 發光光譜..... | 89  |
| 圖 4-58 $(\text{Sr},\text{Eu})_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ 激發光譜..... | 90  |
| 圖 4-59 標準與所合成 $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ XRD 圖譜之比較.....                | 91  |
| 圖 4-60 $(\text{Ca},\text{Eu})_2\text{PO}_4\text{Cl}$ 發光光譜.....                | 92  |
| 圖 4-61 $(\text{Ca},\text{Eu})_2\text{PO}_4\text{Cl}$ 激發光譜.....                | 93  |
| 圖 4-62 標準與所合成 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$ XRD 圖之比較.....                     | 95  |
| 圖 4-63 $\text{KCa}(\text{Gd},\text{Tb})(\text{PO}_4)_2$ 發光光譜.....             | 95  |
| 圖 4-64 $\text{KCa}(\text{Gd},\text{Tb})(\text{PO}_4)_2$ 激發光譜.....             | 96  |
| 圖 4-65 標準與所合成 $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ XRD 圖譜之比較.....           | 97  |
| 圖 4-66 $\text{Ca}_4(\text{Gd},\text{Eu})\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 發光光譜.....    | 98  |
| 圖 4-67 $\text{Ca}_4(\text{Gd},\text{Eu})\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 激發光譜.....    | 99  |
| 圖 4-68 標準與所合成 $\text{NaYGeO}_4$ XRD 圖譜之比較.....                                | 101 |
| 圖 4-69 $\text{Na}(\text{Y},\text{Eu})\text{GeO}_4$ 發光光譜.....                  | 101 |
| 圖 4-70 $\text{Na}(\text{Y},\text{Eu})\text{GeO}_4$ 激發光譜.....                  | 102 |
| 圖 4-71 標準與所合成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ XRD 圖譜之比較.....                     | 103 |

|  |     |
|--|-----|
| 圖 4-72 $(\text{Ca,Tm})_3(\text{PO}_4)_2$ 發光光譜 .....  | 104 |
| 圖 4-73 $(\text{Ca,Tm})_3(\text{PO}_4)_2$ 激發光譜 .....  | 105 |
| 圖 4-74 $(\text{Ca,Ce})_3(\text{PO}_4)_2$ 發光光譜.....   | 105 |
| 圖 4-75 $(\text{Ca,Ce})_3(\text{PO}_4)_2$ 激發光譜.....   | 106 |
| 圖 4-76 標準與所合成 $(\text{Mg,Mn})_2\text{SnO}_4$ XRD 圖譜之比較 .....   | 107 |
| 圖 4-77 $(\text{Mg,Mn})_2\text{SnO}_4$ 發光光譜 .....   | 108 |
| 圖 4-78 $(\text{Mg,Mn})_2\text{SnO}_4$ 激發光譜 .....   | 109 |
| 圖 4-79 九種螢光體 CIE 座標值分佈圖 .....  | 110 |
| 圖 4-80 $(\text{Y,Gd,Eu})\text{BO}_3$ (左)與 $(\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.2}\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4$ (右)之紅光平<br>面無汞燈源之比較 ..... | 111 |
| 圖 4-81 以 $(\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.2}\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4$ 所封裝之紅光燈管裝置示意圖<br>.....                                     | 113 |

# 第1章 緒論

## 1.1 前言

發光材料與人類的日常生活息息相關，處處都可以見到相關的應用，例如手電筒、顯示器、交通號誌、手機背光板及照明設備等。然而隨著科技的進步與人類對於物質水準要求的提升，發光材料需要持續地研究和發展，以因應市場需求。例如：由早期的鎢絲燈泡到後來的冷陰極燈管(日光燈)、由笨重的布朗管(CRT)顯示器到現在的薄型液晶或電漿顯示器及燈泡型手電筒到近年來的白光發光二極體(LED)型手電筒等。要使這些新穎元件或裝置能夠問世，除了硬體方面的積極研發之外，螢光體亦是極為重要的一環。近年來，白光 LED、電漿顯示器及無汞光源成為眾所注目的焦點，從研發到製造種種細項環節都是研究標的，因此進行可應用於種種新穎器具之發光材料的研究是相當有潛力與挑戰的工作，不僅在發光領域基礎研究具有學術價值，同時也可供實際應用，故實為值得投入的工作。

傳統的冷陰極燈管 (Cold cathode fluorescent lamp) 簡稱 CCFL，為低壓水銀放電燈，其原理是於玻璃管內壁塗有一層螢光體，並在燈內部封入少量鈍氣及微量的汞。當電源加入，此汞原子放電開始而產

生電子，此電子與氣體原子相互衝擊產生紫外線，所塗抹的螢光體吸收紫外線而轉換為可見光。由於 CCFL 不使用燈絲，故無燈絲燒斷或損毀的問題，因此具有可靠的使用壽命。目前已應用於液晶背光燈、自動化辦公室、照明等領域。

然而，燈管中所填充的汞為有毒物質，且歐盟已通過電機電子產品之危害物質限用指令(Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances)，於 2006 年 7 月 1 日起開始禁用。雖然現今仍無可替代之產品，而暫時可獲得豁免，但是朝向無汞(mercury-free)光源發展卻已經是指日可待。



發展無汞光源，除了需要硬體的改良，如以惰性氣體氬(波長為 147 nm 及 172 nm)取代汞(波長為 254 nm)；另外，螢光體更是另一可努力的重點，若螢光體能有效吸收真空紫外線，並轉換成可見光，如此便可實現"無汞"的需求，而不再受限於歐盟的相關規定。因此，開發真空紫外螢光體應為邁向新世代綠色光源的重要的一個環節。

此外，在平面顯示器方面，近幾年來電漿平面顯示器(PDP)由於具備大尺寸、寬廣的視角(>160)、高亮度、數位化、高解析度、不受磁氣影響、視角廣、平面畫面等特點，且其超薄體積與重量遠小於傳統 CRT 電視，因而被視為最具有發展潛力的大尺寸平面顯示器之

一。由於 PDP 是靠惰性氣體(He/Xe)放電產生真空紫外線(147nm、172nm)，照射螢光體放光，因此其使用之螢光體必須亦能被真空紫外波段所激發。

目前用於真空紫外螢光體商品主要有三種，分別為紅光  $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 、綠光  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  及藍光  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 。然而，三者均有尚待改良之缺失：紅光螢光體的色飽和度不佳，略嫌偏橘紅光；綠光螢光體殘光過長；藍光螢光體較易劣化。換言之，若要再進一步改善平面顯示或綠色光源的效能，最有效的途徑即是由改良所使用之螢光體著手，同時亦應即開發新穎高效率材料。



## 1.2 研究動機

現今環保意識抬頭，在照明或平面顯示器未來發展，為減少毒性物質的使用，研發可供真空紫外波段激發螢光體，不僅具有前瞻之先機與產業優勢，另一方面也對地球的環保盡一份心力。因此藉由主體設計原理設計並開發多系列可供真空紫外光激發之新穎組成螢光體，且藉由同步輻射光源量測真空紫外波段之光譜，並進而討論其特性。

## 第2章 研究背景簡介

### 2.1 螢光體簡介

固態螢光材料主要是由一個主體 (Host) 摻雜少量至微量的雜質離子作為活化劑 (Activator) 而組成。有時還會摻雜另一種雜質作為敏化劑 (sensitizer)，而活化劑及敏化劑則取代部分主體晶格格位中原有的離子，形成雜質缺陷，活化劑在發光材料中主要是扮演發光中心的角色，其吸收激發能量後，產生特徵性的可見光輻射，而敏化劑的摻雜，是為了更有效吸收激發源的能量，而後經由敏化劑將能量傳遞給活化劑，使其吸收的能量能更有效地以發光的形式回饋。圖 2-1 為發光過程示意圖，其中所摻雜活化劑與敏化劑的濃度決定了發光效率的高低，當活化劑與活化劑離子間距離太近，即可能造成能量的淬滅，導致螢光材料的發光強度降低。圖 2-2 為濃度淬滅的示意圖。另

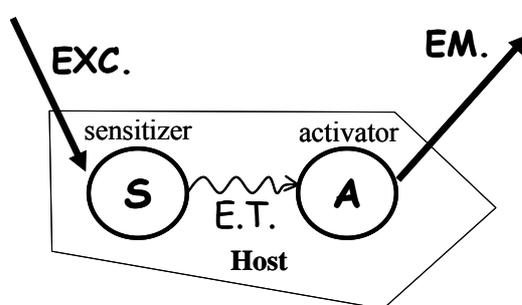


圖 2-1 發光過程示意簡圖

一種發光則是由主體結構所引起的，稱之為自身活化( self-activated )發光，產生這種發光不需添加活化劑。一般而言，大部分自身活化的發光強度較低，且發光機制至今仍不明確，故商業上大部分重要的發光材料是屬於激活發光。

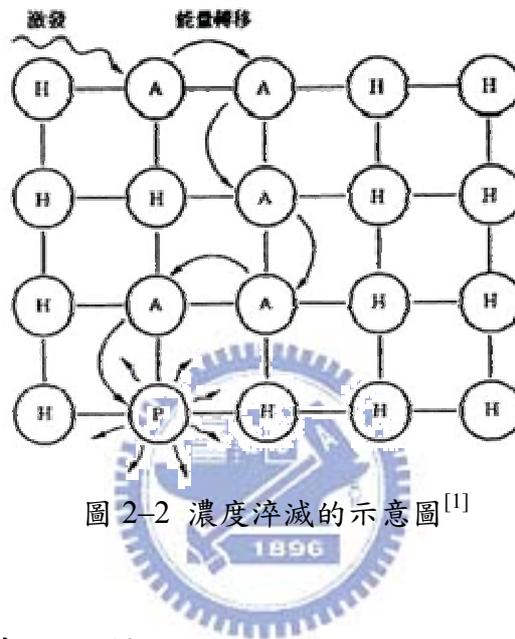


圖 2-2 濃度淬滅的示意圖<sup>[1]</sup>

## 2.2 無機螢光體之設計

### 2.2.1 主體晶格之選擇

在無機螢光體主體晶格中，通常為一個或數個的陽離子與另一個或數個陰離子團結而成，通常主體在激發過程中所扮演的角色為一能量傳遞者。這些陰離子可為一單離子或由多個原子所形成陰離子團，如：硼酸根、矽酸根或鋁酸根等。這些陽離子或陰離子必須是光

<sup>1</sup>劉如熹, 王健源編著, “白光發光二極體製作技術-21 世紀人類的新曙光”, 全華科技圖書股份有限公司, 台北市, (2001)

學不活性的，如此一來能量的吸收與放射皆由活化劑所進行。在陰離子的選擇，通常可分為兩大類：一為不具有光學活性的陰離子；另一類則是具有光學活性的陰離子。在具有光學活性的陰離子，通常需搭配一不具光學活性的陽離子，此類的螢光體稱為自身活化的螢光體 (self-activated phosphor)。表 2-1 週期表中為可作為螢光體主體晶格的陽離子。此外，陽離子通常是具有鈍氣的電子組態( $ns^2np^6$ 、 $d^{10}$ )或是

表 2-1 週期表中可作為螢光材料之主體晶格陽離子示意圖

|    |      |      |      |  |  |  |  |  |  |      |      |      |      |      |
|----|------|------|------|--|--|--|--|--|--|------|------|------|------|------|
| H  | (+2) |      |      |  |  |  |  |  |  |      | (+3) | (+4) | (+5) |      |
| Li | Be   |      |      |  |  |  |  |  |  |      | B    |      |      |      |
| Na | Mg   | (+3) | (+4) |  |  |  |  |  |  | (+2) | Al   | Si   | P    |      |
| K  | Ca   | Sc   | Ti   |  |  |  |  |  |  | Zn   |      |      | As   |      |
| Rb | Sr   | Y    | Zr   |  |  |  |  |  |  | Cd   |      |      |      |      |
| Cs | Ba   |      | Hf   |  |  |  |  |  |  | Hg   |      |      |      |      |
| Fr | Ra   |      |      |  |  |  |  |  |  |      |      |      |      |      |
|    |      | (+3) |      |  |  |  |  |  |  |      |      |      |      | (+3) |
|    |      | La   |      |  |  |  |  |  |  |      |      |      |      | Lu   |
|    |      | Ac   |      |  |  |  |  |  |  |      |      |      |      |      |

表 2-2 週期表中可作為螢光材料之主體晶格陰離子示意圖

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |      |      |      |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|------|------|------|--|
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | (-3) | (-2) | (-1) |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | N    | O    | F    |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |      | S    | Cl   |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |      | Se   | Br   |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |      | Te   | I    |  |



光效率，且造成主體晶格扭曲。此外，所加入的活化劑離子的價數需與取代的陽離子價數相同，如此活化劑離子較不會因為電荷補償的問題，而無法順利進入晶格，表 2-3 為週期表中一些可作為螢光體活化劑之陽離子。

## 2.3 真空紫外螢光體之設計

經由文獻歸納可知：欲設計高效率真空紫外激發螢光材料，可依照以下三項規則進行：

### 1. 主體必須於真空紫外光波段具有良好的吸收



真空紫外激發螢光體之放光機制是先由主體吸收能量，再傳遞至發光中心，因此主體對於真空紫外光的吸收是十分重要的。如圖2-3所示，市售真空紫外激發R、G、B等三原色螢光材料商品在真空紫外波段內都具有高強度的激發(或吸收)，而磷酸鹽、硼酸鹽、矽酸鹽、鎳酸鹽及鋁酸鹽等無機化合物，較其他化合物具有較高機率可於真空紫外波段具有良好的吸收度。

### 2. 稀土離子活化劑之選擇

在螢光體合成中，欲摻雜的活化劑選擇上，需考慮其與將取代之主體晶格之離子半徑是否相近以及兩者之離子價數是否符合。若離子

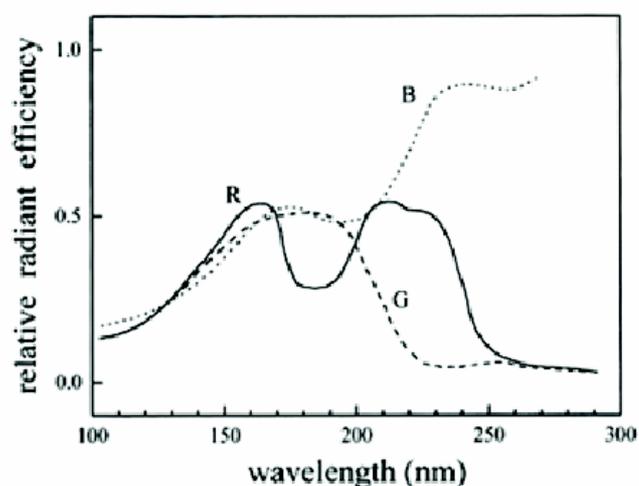


圖 2-3 R、G、B 三色螢光體之激發光譜(R:  $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ , G:  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ , B:  $BaMgAl_4O_{23}:Eu^{2+}$ )<sup>[2]</sup>

半徑差異太大時，易導致晶格扭曲而造成發光效率下降；若離子所帶電荷有所差異時，需考慮電荷補償，否則晶體中電荷不平衡，而易造成主體晶格中缺陷之產生。另外，不同稀土離子具有其特殊的發光特性，故需針對不同色光需求而有不同之活化劑選擇。如 $Eu^{3+}$ 的典型放射為以600nm 附近之數根細窄峰，放光範圍屬於橘紅光； $Eu^{2+}$ 其放光範圍由紫外光至黃光區之寬峰； $Mn^{2+}$ 亦為寬峰放射，放射光色可為黃綠光或橘黃光。

### 3. 主體與活化劑間具有高效率之能量傳遞

真空紫外激發之螢光體除能有效吸收激發光源，並且選擇適當活化劑外，尚需具備一特性：主體與活化劑間能量傳遞的效率良

<sup>2</sup> Kim, C.H.; Kwon, I.E.; Park, C.H.; Hwang, Y.J.; Bae, H.S.; Yu, B.Y.; Pyun, C.H.; Hong, G.Yan., *J. Alloys Comp.* **2000**, 311, 33.

好。因真空紫外激發之螢光體多依賴主體吸收激發光源後，能量隨之傳遞至活化劑，進而放光。若主體吸收之能量無法有效傳至活化劑上，則無法產生預期之放光現象。欲改善此現象，可嘗試加入敏化劑 (sensitizer)，作為主體與活化劑間的橋樑，幫助兩者傳遞能量。

依據上述各點規則及搜尋文獻資料後，發現進行設計與篩選新主體材料時，有下列幾項要點可供參考：

1. 含有  $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{GeO}_4^{4-}$ 、 $\text{VO}_4^{3-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  與  $\text{BO}_3^{3-}$  等陰離子團及鋁酸鹽之材料在真空紫外波段呈現良好之吸收，故可挑選具有這幾種陰離子團的化合物。



2. 主體材料中陽離子可選自下列數項：

(a)  $\text{Gd}^{3+}$  離子於真空紫外波段中具有吸收峰，有助於此波段的吸收，故在挑選陽離子時是一個不錯的選擇。

(b) Zn 可形成  $\text{ZnO}_4^{6-}$  cluster，於真空紫外波段產生吸收峰，有助於主體吸收能量。

(c)  $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$  及  $\text{Gd}^{3+}$  等離子半徑與三價之發光中心的稀土離子半徑相近，故可供摻雜三價之發光中心離子；而  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  以及  $\text{Zn}^{2+}$  等離子半徑多半與二價之發光中心離子(如： $\text{Eu}^{2+}$ )半徑相近，故可供摻雜二價之發光中心離子。

## 2.4 稀土離子光譜

稀土材料對現代社會文明之演進，扮演著極為重要的角色，舉凡照明、顯示、磁性與超導、催化、儲能等材料之發展與應用，均可發現許多實例<sup>[3,4,5]</sup>。其中在發光材料研發之領域，更難脫離稀土材料範疇。一般而言，稀土離子光譜與相關能態分布之資訊可提供發光學基礎研究所需的重要數值，因此建立在不同能量(或波長)範圍之稀土離子光譜，實為稀土發光基礎與應用研究最重要的課題。

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

經許多研究團隊經過多年的努力，由三價稀土離子的光譜實驗量測及能階結構的計算，迄今已有些具體的成果。Dieke 首先於 1960 年以理論計算並建立摻雜於  $\text{LaCl}_3$  主體晶格稀土離子( $\text{Ln}^{3+}$ )的  $4f^n$  能階

<sup>3</sup> Kim, K.N.; Jung, H.K.; Park, H.D.; Kim, D., *Journal of Materials research* **2002**, *17*, 907.

<sup>4</sup> Souriau, J.C.; Romero, R.; Borel, C.; Wyon, Ch.; Li, C.; Moncorge, R., *Optical Materials* **1994**, *4*, 133.

<sup>5</sup> Smet, P.F.; Poelman, D.; Van Meirhaeghe, R. L., *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 184.

圖譜(簡稱 Dieke diagram)<sup>[6]</sup>，其能量範圍在 0-42,000  $\text{cm}^{-1}$  之間，約相當於紅外、可見與紫外光的波長。由於主體晶格晶場對稱與強度對稀土離子 4f 能階的影響相當小，因此 Dieke diagram 幾乎可沿用至摻雜於任何主體晶格的三價稀土離子 4f 能級上。

隨後，美國 Argonne 國家實驗室 Carnall 等人於 1988 年提出摻雜於  $\text{LaF}_3$  主體晶格稀土離子( $\text{Ln}^{3+}$ )的 4f<sup>n</sup> 能階圖譜<sup>[7]</sup>。其內容較為詳細，並成功將能譜範圍擴展到 50,000  $\text{cm}^{-1}$ ，其中 40,000~50,000  $\text{cm}^{-1}$  的能階結構主要是經由理論計算得之。之後，許多其他的主體亦被用以研究三價稀土離子的 4f<sup>n</sup> 能階，使得此能量範圍的能階圖譜漸趨完整<sup>[8]</sup>。

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

1. 設備缺乏造成量測困難。真空紫外波段的量測需要特別的實驗設備，例如：同步輻射的 VUV 輻射源或氬燈以及處於真空或鈍氣下的操作環境。
2. 源自選擇律宇稱禁制(parity-forbidden)的 4f<sup>n</sup> → 4f<sup>n</sup> 躍遷強度弱，受

<sup>6</sup> Dieke, G.H.; Crosswhite, H.M., *Appl. Opt.* **1963**, 2, 675.

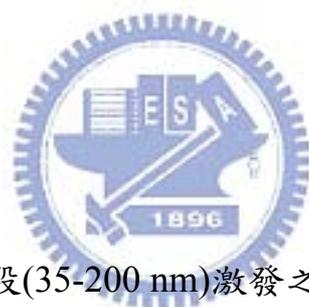
<sup>7</sup> Carnall et al. *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF<sub>3</sub>* (Argonne National Laboratory, Argonne, IL 1988)

<sup>8</sup> C. Görller-Walrand and K. Binnemans, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol.23*, edited by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Elsevier Science, Amsterdam, **1996**), Chapter 155.



荷蘭的 R. T. Wegh 等人<sup>[11]</sup>利用德國 DESY 同步輻射裝置對稀土離子 VUV 波段的激發光譜做了細緻的研究，並將其與理論計算對 VUV 能量範圍 4f 能階的預測相互應證，成功地將 Dieke diagram 擴展到了  $70,000\text{ cm}^{-1}$  的能量範圍(參閱第 13 頁圖 2 - 4)，Wegh 等人選擇高純度的  $\text{LiYF}_4$  作為稀土摻雜的主體，因為在此種氟化物晶格中，可能與稀土離子中處於高能量範圍的  $4f^n$  能階相互干擾的  $4f^{n-1}5d$  以及電荷轉移能階都處於相當高的能級範圍，故能清楚地與  $4f^n$  能階區分開來，更便於理論與實驗中能階的辨別研究。

## 2.5 同步輻射光源



為研究真空紫外波段(35-200 nm)激發之螢光體發光特性，首要條件即為具備可供應用之真空紫外光源，同時該光源需具備穩定以及輻射波長連續等特性。此外，因為該波段光源易被空氣所吸收，所以在測量光譜時，必須於高真空環境下方能進行。鑒於以上兩點，坊間大多數的螢光光譜儀皆無法提供符合需求，僅國家同步輻射中心所提供之光源，其在真空紫外光區不但連續並具可調性外，其光源之強度更遠勝於傳統光源。因此國家同步輻射中心提供了一個真空紫外光區的連續性絕佳光源，極適合用來研究真空紫外波段激發之螢光體發光性

<sup>11</sup> Wegh, R.T.; Meijerink, A.; Lamminmäki, R.-J., J. Hölsä, *J. Lumin.* **2000**, 87-89, 1002.

質研究。故本研究即利用國家同步輻射研究中心鄭炳銘博士實驗室的真空紫外光源，進行稀土螢光體真空紫外光譜之研究。圖 2-5 即為鄭博士實驗室真空紫外光源之螢光光譜儀示意圖。

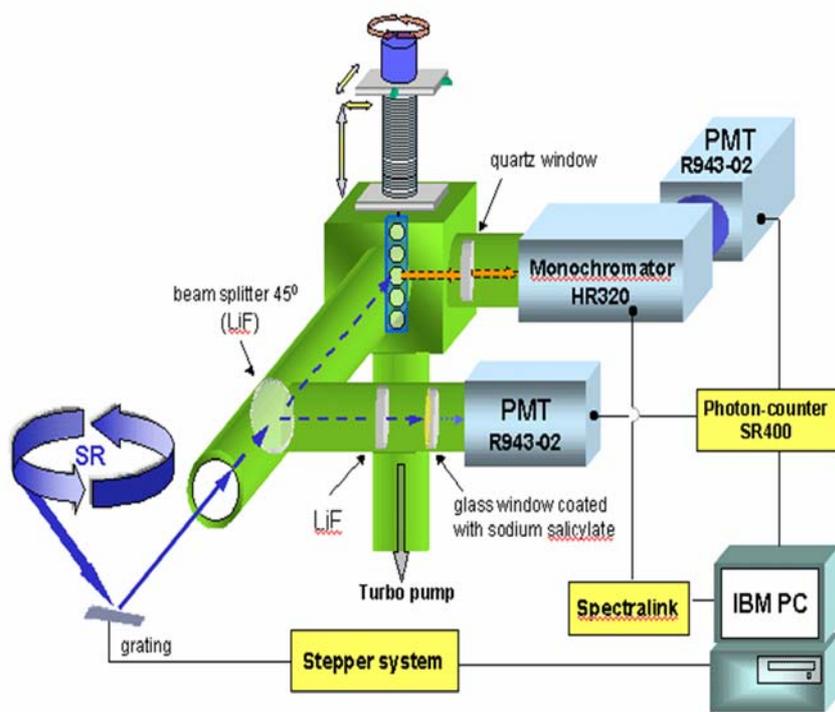


圖 2-5 國家同步輻射中心鄭炳銘博士實驗室之真空紫外光量測系統

### 第3章 綠色照明用螢光體研究方法與策略

本研究所選擇螢光體係利用固態法製備，反應物為金屬氧化物或碳酸化合物，秤取一定的莫耳比，將之研磨均勻後置入高溫爐燒結，如活化中心為還原態，則置入石墨形成還原氣氛。所得產物的純度則以粉末 X 光繞射 (X-Ray Diffraction, XRD) 進行測定，再以光譜儀量測其發光特性。

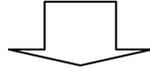
#### 3.1 真空紫外光激發紅光(Y,Gd,Eu)(V,P)O<sub>4</sub> 螢光體之製備



合成(Y,Gd,Eu)(P,V)O<sub>4</sub> 螢光體之步驟如下：依化學計量分別秤取氧化鈮、氧化釷、氧化鎔、磷酸氫二銨及五氧化二釩，加入適量助熔劑 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 後，研磨並均勻混合，再放入氧化鋁坩堝中，置入高溫爐，於 1200°C 燒結 8 小時後，自然降至室溫，取出加以研磨，即可得到所欲合成之產物。此部分研究分為三個階段：首先以 YVO<sub>4</sub> 為主體，找出 Eu<sup>3+</sup> 之最佳摻雜濃度；第二階段為依據第一階段所得結果，固定 Eu<sup>3+</sup> 摻雜濃度，以 P<sup>5+</sup> 逐漸取代 V<sup>5+</sup>，求得最佳取代比例；最後一階段分別固定 Eu<sup>3+</sup> 摻雜濃度以及 P<sup>5+</sup> 的取代比例，以具有敏化作用的 Gd<sup>3+</sup> 來取代部分 Y<sup>3+</sup>，進而獲得最佳 Gd 取代比例，決定最佳組成。其流程如第 16 頁所述：

### (Y,Eu)VO<sub>4</sub>-Eu<sup>3+</sup> 摻雜濃度效應樣品之製備

依化學計量秤取氧化釷、五氧化二釷、氧化鎢、硼酸(助熔劑)，均勻混合研磨後，放入氧化鋁坩堝中以 1200°C 燒結 8 小時



螢光光譜分析與色度座標測量，以得到最佳取代計量

### (Y,Eu)(V,P)O<sub>4</sub>-P<sup>5+</sup> 取代 V<sup>5+</sup> 樣品之製備

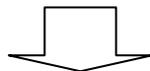
依化學計量秤取氧化釷、磷酸氫二銨、五氧化二釷、氧化鎢、硼酸(助熔劑)，均勻混合研磨後，放入氧化鋁坩堝中以 1200°C 燒結 8 小時



螢光光譜分析與色度座標測量，以得到最佳取代計量

### (Y,Gd,Eu)(V,P)O<sub>4</sub>: -Gd<sup>3+</sup> 取代 Y<sup>3+</sup> 樣品之製備

依化學計量秤取氧化釷、氧化釷、磷酸氫二銨、五氧化二釷、氧化鎢、硼酸(助熔劑)，均勻混合研磨後，放入氧化鋁坩堝中以 1200°C 燒結 8 小時



螢光光譜分析與色度座標測量，以得到最佳取代計量

在固態合成法之外，本研究並嘗試噴霧乾燥法合成螢光體，期望得到球狀微結構均勻之螢光體。實驗過程如下所述：

### (Y,Gd,Eu)(V,P)O<sub>4</sub> 之噴霧乾燥熱解製程



### 3.2 真空紫外光激發綠光(Zn,Mn)<sub>2</sub>(Ge,Si)O<sub>4</sub> 螢光體之製備

合成(Zn,Mn)<sub>2</sub>(Ge,Si)O<sub>4</sub> 螢光體之步驟如下：依化學計量分別秤取

氧化鋅、二氧化鋯、二氧化矽以及氧化錳(II)，加入適量助熔劑  $\text{NH}_4\text{Cl}$  後，研磨至混合均勻，再放入氧化鋁坩堝中，置入高溫爐，於  $1200^\circ\text{C}$  燒結 8 小時後，自然降至室溫，取出加以研磨，即可得到所欲合成之產物。此部分研究分為兩個階段：首先以  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  主體，找出  $\text{Mn}^{2+}$  之最佳摻雜濃度；第二階段為依據第一階段所得結果，固定  $\text{Mn}^{2+}$  摻雜濃度，以  $\text{Si}^{4+}$  逐漸取代  $\text{Ge}^{4+}$ ，以決定最佳化組成。其流程如下：

#### $(\text{Zn,Mn})_2\text{GeO}_4$ - $\text{Mn}^{2+}$ 摻雜濃度效應樣品之製備

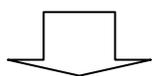
依化學計量秤取氧化鋅、氧化鋯、氧化錳、氯化銨(助熔劑)，均勻混合研磨後，放入氧化鋁坩堝中以  $1200^\circ\text{C}$  燒結 8 小時



螢光光譜分析與色度座標測量，以得到最佳摻雜計量

#### $(\text{Zn,Mn})_2(\text{Ge,Si})\text{O}_4$ - $\text{Si}^{4+}$ 取代 $\text{Ge}^{4+}$ 樣品之製備

依化學計量秤取氧化鋅、氧化鋯、氧化錳、二氧化矽、氯化銨(助熔劑)，均勻混合研磨後，放入氧化鋁坩堝中以  $1200^\circ\text{C}$  燒結 8 小時



螢光光譜分析與色度座標測量，以得到最佳取代計量

### 3.3 真空紫外光激發綠光 $(\text{Zn,Mn})_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ 螢光體之製備

合成 $(\text{Zn,Mn})_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  螢光體之步驟如下：依化學計量分別秤取氧化鋅、硼酸及氧化錳(II)，研磨至混合均勻，再放入氧化鋁坩堝中。由於 $\text{Mn}^{2+}$ 於此主體需於還原氣氛中反應，否則會被氧化為 $\text{Mn}^{4+}$ ，故將盛有起始物之氧化鋁坩堝置於裝有七分滿石墨粉的較大型坩堝中(如圖 3-1)，再將坩堝組放入高溫爐中，於 $900^\circ\text{C}$ 燒結 8 小時後，自然降至室溫，取出加以研磨，即可得到所欲合成之產物。

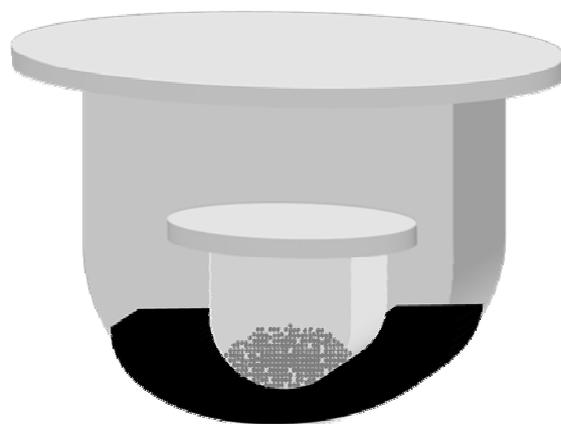
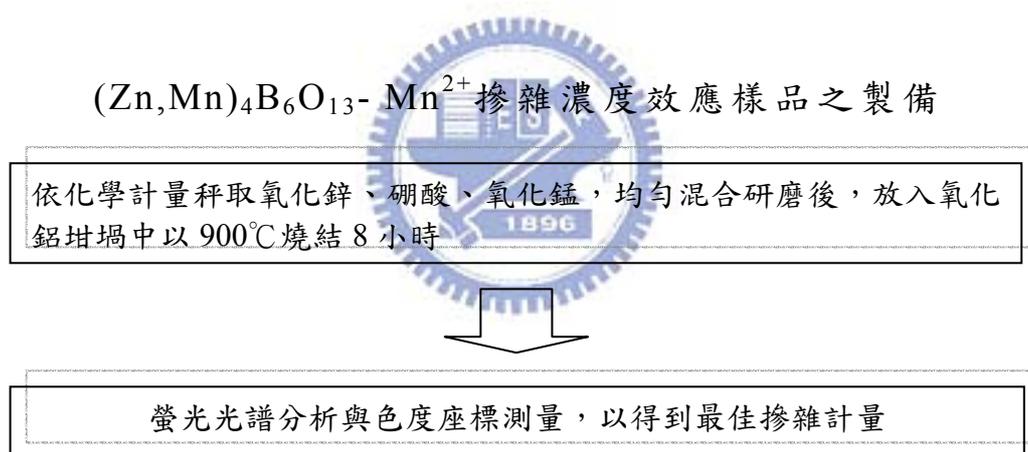


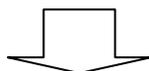
圖 3-1 石墨還原氣氛裝置圖

### 3.4 真空紫外光激發綠光 $\text{Ca}(\text{La},\text{Gd},\text{Tb})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 螢光體之製備

合成  $\text{Ca}(\text{La},\text{Gd},\text{Tb})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  螢光體之步驟如下：依化學計量分別秤取氧化鈣、氧化鏷、氧化釷、二氧化矽及氯化鈹(III)，加入適量助熔劑  $\text{NH}_4\text{Cl}$  後，研磨至混合均勻，再放入氧化鋁坩堝中。由於  $\text{Tb}^{3+}$  需於還原氣氛中反應，否則會被氧化為  $\text{Tb}^{4+}$ ，故將盛有起始物之氧化鋁坩堝置於裝有七分滿石墨粉的較大型坩堝中(如圖 3.3-1)，再將坩堝組放入高溫爐中，於  $1200^\circ\text{C}$  燒結 8 小時後，自然降至室溫，取出加以研磨，即可得到所欲合成之產物。此部分研究分為二個階段：首先以  $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  為主體，找出  $\text{Tb}^{3+}$  之最佳摻雜濃度；第二階段為依據第一階段所得結果，固定  $\text{Tb}^{3+}$  摻雜濃度，以可幫助能量傳遞之  $\text{Gd}^{3+}$  逐漸取代  $\text{La}^{3+}$ ，求得最佳組成。流程如下：

#### $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}:\text{Tb}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$ 摻雜濃度效應樣品之製備

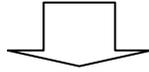
依化學計量秤取氧化鈣、氧化鏷、二氧化矽、氯化鈹、氯化銨(助熔劑)，均勻混合研磨後，放入氧化鋁坩堝，於石墨還原氣氛中，以  $1200^\circ\text{C}$  燒結 8 小時



螢光光譜分析與色度座標測量，以得到最佳摻雜計量

## Ca(La,Gd)<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub>:40mol%Tb<sup>3+</sup>-Gd<sup>3+</sup> 取代 La<sup>3+</sup> 樣品之製備

依化學計量秤取氧化鈣、氧化鏷、二氧化矽、氯化銻、氯化銨(助熔劑)，均勻混合研磨後，放入氧化鋁坩堝，於石墨還原氣氛中，以 1200℃ 燒結 8 小時



螢光光譜分析與色度座標測量，以得到最佳取代計量

### 3.5 儀器測量方法及相關參數設定

#### 3.5.1 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 40kV 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，掃瞄範圍之  $2\theta$  值為 10 至 80 度，掃瞄模式為  $2\theta/\theta$ ，掃瞄速率為每分鐘 35 度。量測前先將樣品研磨成均勻細粉，再固定在 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，數據及圖譜是利用 DIFFRAC plus 軟體處理。

#### 3.5.2 PDP 螢光粉光學參數測量系統

採用杭州大學三色儀器股份有限公司之 PDP 螢光粉光學參數

測量系統。此系統可用之激發波長為 147nm 與 172nm 兩種，測量波長範圍為 350~800 nm，波長之準確度至 0.2 nm。除光譜外，此儀器尚可量測樣品之色度座標值，其標準偏差約為 0.0005。儀器中之 SPR-920E 光譜輻射分析系統是通過採集被測光源與標準光源在每一波長處的光電信號，由該波長上的信號比值和標準光源已知的光譜輻射功率，計算出被測光源的光譜輻射功率。

### 3.5.3 國家同步輻射研究中心螢光光譜儀

臺灣同步輻射研究中心內之儲存環能量為 1.5-GeV，藉由結合圓柱狀光柵之單光儀而得到高強度且連續之真空紫外線，此射線共有四個光柵，其焦距是 6 m。本設備所使用之光柵為 450 grooves/mm，其範圍跨過波長範圍 100-350 nm。測量中所得之放射光以 0.32-m 單色儀進行分析，其偵檢器為光子技術模式的光電倍增管。測量過程中，由於激發光源已被標準化且所測量之樣品尺寸也有所統一，因此不同樣品間可相互比較其光譜性質。

### 3.5.4 能階密度理論計算程式(Density of State calculation)

能階密度理論計算部分是應用 full-potential linearized

augmented-plane-wave (LAPW)模式，藉由 WIEN2K 系統進行各化合物之能階密度理論計算<sup>[12,13,14]</sup>。計算過程中互換及相關能量是以 density-functional theory (DFT)來處理；互換與相關的位能則是採用 Perdew-Burke-Ernzerhof model<sup>[15]</sup>。

### 3.5.5 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope)

採用系上型號為 JEOL JSM-6390LV 的掃描式電子顯微鏡，其加速電壓為 0.5-30 kV，放大倍率為 20-30 萬倍。



---

<sup>12</sup> Hohenberg, H.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.

<sup>13</sup> Kohn, W.; Sham, L. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.

<sup>14</sup> Singh, D. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*; Kluwer Academic: Boston, U.S.A., 1994.

<sup>15</sup> Blaha, P.; Schwarz, K.; Luitz, J. WIEN97, *A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties*; Universität Wien: Vienna, Austria, **2000**.

## 第4章結果與討論

本研究目前完整探討四種真空紫外線激發螢光體，其中一種放射紅光、三種為綠光。此四種螢光體之主體於真空紫外波段皆有良好的吸收，且主體吸收光源後均能有效率地傳遞至發光中心而產生放光。下面數節將會分別探討四種螢光體之結構與發光特性。

此外，除上述四種完整探討之螢光體系列外，尚有九種初步探討其性質之螢光體系列。此九種螢光體的主體在真空紫外波段有吸收峰出現，但其中有的是吸收效率不佳、有的是主體傳送能量至發光中心的效果不彰，故無法得到良好的發光效能，因此僅有初步性質的探討。



### 4.1 真空紫外光激發紅光(Y,Gd,Eu)(V,P)O<sub>4</sub> 螢光體之研究

結晶態 YVO<sub>4</sub> 為四方晶系 (Tetragonal crystal system)，晶格常數分別為  $a=b=7.1183\text{\AA}$ 、 $c=6.2894\text{\AA}$ ，空間群為  $I4_1/amd$  (No. 141)。此晶格結構中具有兩種結晶學獨立的陽離子格位：一種 Y<sup>3+</sup> 格位與一種 V<sup>5+</sup> 格位。Y<sup>3+</sup> 格位為多面體格位 (Polyhedral site)，周圍有八個氧原子；V<sup>5+</sup> 格位為四面體格位 (Tetrahedral site)，周圍有四個氧原子<sup>[16]</sup>。其晶體結構圖如圖 4-1 所示。

<sup>16</sup> Chakoumakos, B.C., *J. Solid State Chem.* **1994**, 109, 197.

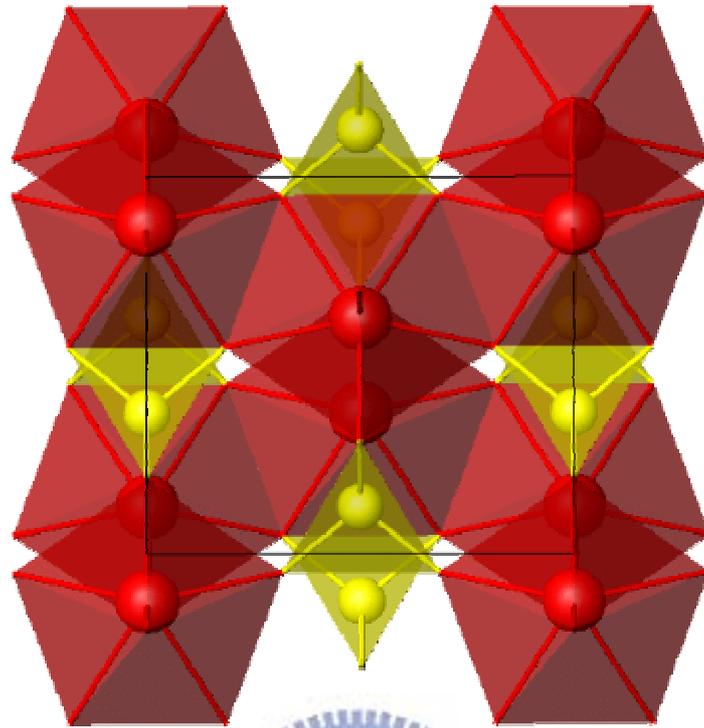


圖 4-1 YVO<sub>4</sub> 晶體結構示意圖

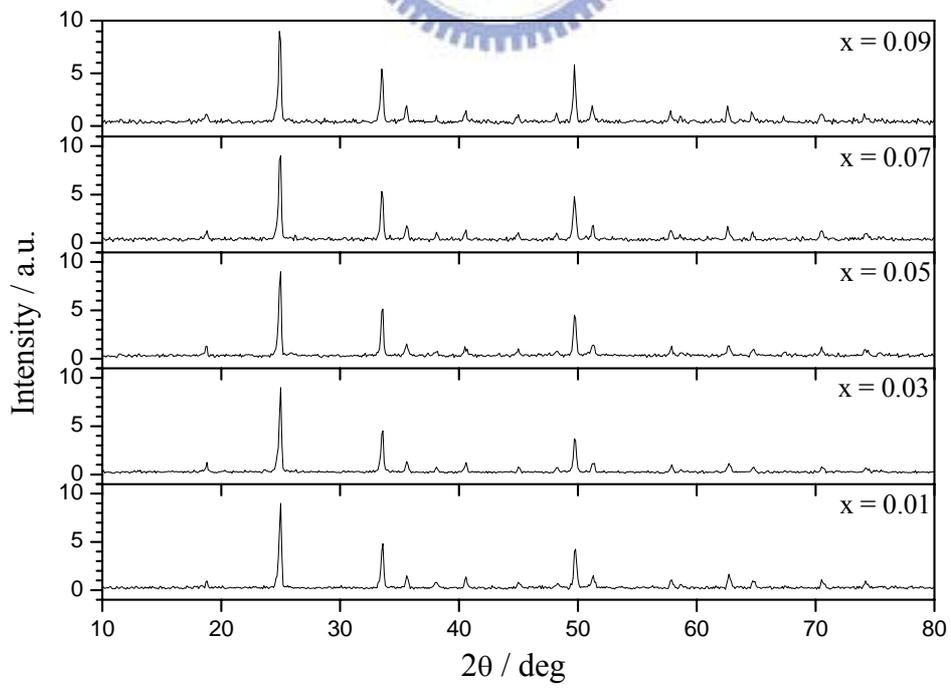


圖 4-2 不同濃度  $Eu^{3+}$  摻雜  $(Y_{1-x}Eu_x)VO_4$  XRD 圖譜之比較

(Y,Gd,Eu)(V,P)O<sub>4</sub> 螢光體則係利用固態法製備，其實驗步驟可分為三階段。第一階段為定出 YVO<sub>4</sub> 的 Eu<sup>3+</sup> 最佳摻雜濃度，將計量反應物 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 研磨均勻後，置入高溫爐，在空氣中以 1200 °C 燒結 8 小時，即可獲得微黃粉末產物。藉由 XRD 對摻雜不同 Eu<sup>3+</sup> 比例的 (Y,Eu)VO<sub>4</sub> 進行晶相分析鑑定，其 XRD 圖譜如圖 4-2 所示，所有繞射峰皆吻合 ICSD 資料庫第 78074 號標準 XRD 圖譜，唯略往低角度偏移，此表示在本實驗所摻雜的濃度範圍內，並不會產生其他雜相，也不影響 YVO<sub>4</sub> 原有的晶格結構<sup>[16]</sup>。

圖 4-3 為摻雜不同濃度的 Eu<sup>3+</sup> 離子後，根據 XRD 圖計算所得的 a 和 c 之晶格常數之關係圖。依圖所示，當摻雜濃度逐漸增加時，晶

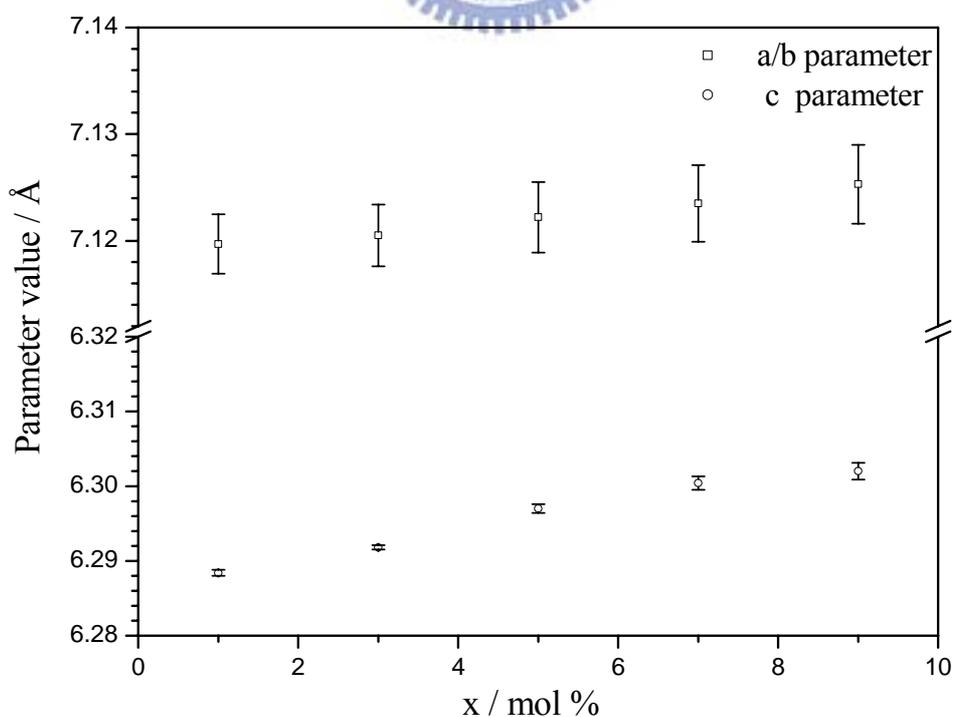


圖 4-3 (Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)VO<sub>4</sub> 中 Eu<sup>3+</sup> 摻雜濃度與晶格常數之關係

格常數數值也隨之產生規律的變化：當摻雜濃度增加時，晶格常數  $a$  和  $c$  之值皆隨之逐漸增加。造成此現象是因為摻雜進去的離子  $\text{Eu}^{3+}$  要較原本的  $\text{Y}^{3+}$  離子半徑來的大，兩者半徑有所差異，因此造成晶格的大小改變，晶格常數數值也隨之而變。在本論文所探討之  $\text{Eu}^{3+}$  摻雜範圍內，晶格常數隨摻雜濃度而有規律之變化，故可知此摻雜範圍內所摻雜之  $\text{Eu}^{3+}$  應皆有進入晶體格位中。

若考慮具有不同配位數 (Coordination Number, CN) 的有效陽離子半徑<sup>[17]</sup>，因為  $\text{Eu}^{3+}$  離子半徑 (1.066 Å @ CN = 8) 近似於  $\text{Y}^{3+}$  離子半徑 (1.019 Å @ CN = 8)，而  $\text{Eu}^{3+}$  與  $\text{V}^{5+}$  (0.355 Å) 的離子半徑大小差異較大、 $\text{Eu}^{3+}$  無法形成四配位環境，且價數相異，因此我們推論  $\text{Eu}^{3+}$  會優先取代  $\text{Y}^{3+}$  格位。



圖 4-4 為添加 5 wt%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  為助熔劑所合成之最佳化樣品  $(\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.2}\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4$  於的不同放大倍率之電子顯微圖。由圖 4-4 (a) 可以看到  $(\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.2}\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4$  樣品主要是如砂般分布，其中有零星較高的堆積。若以較高倍率(圖 4-4 (b):3000、圖 4-4 (c):6000) 觀察，可發現其主要的形狀有兩種：一為不規則球狀，另一為方柱狀，兩種形狀交互相疊。以圖 4-4 (d)：9000 倍率觀察時可發現晶粒表面皆十分光滑，晶粒之間似融熔態。

<sup>17</sup> Shannon, R. D., *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.

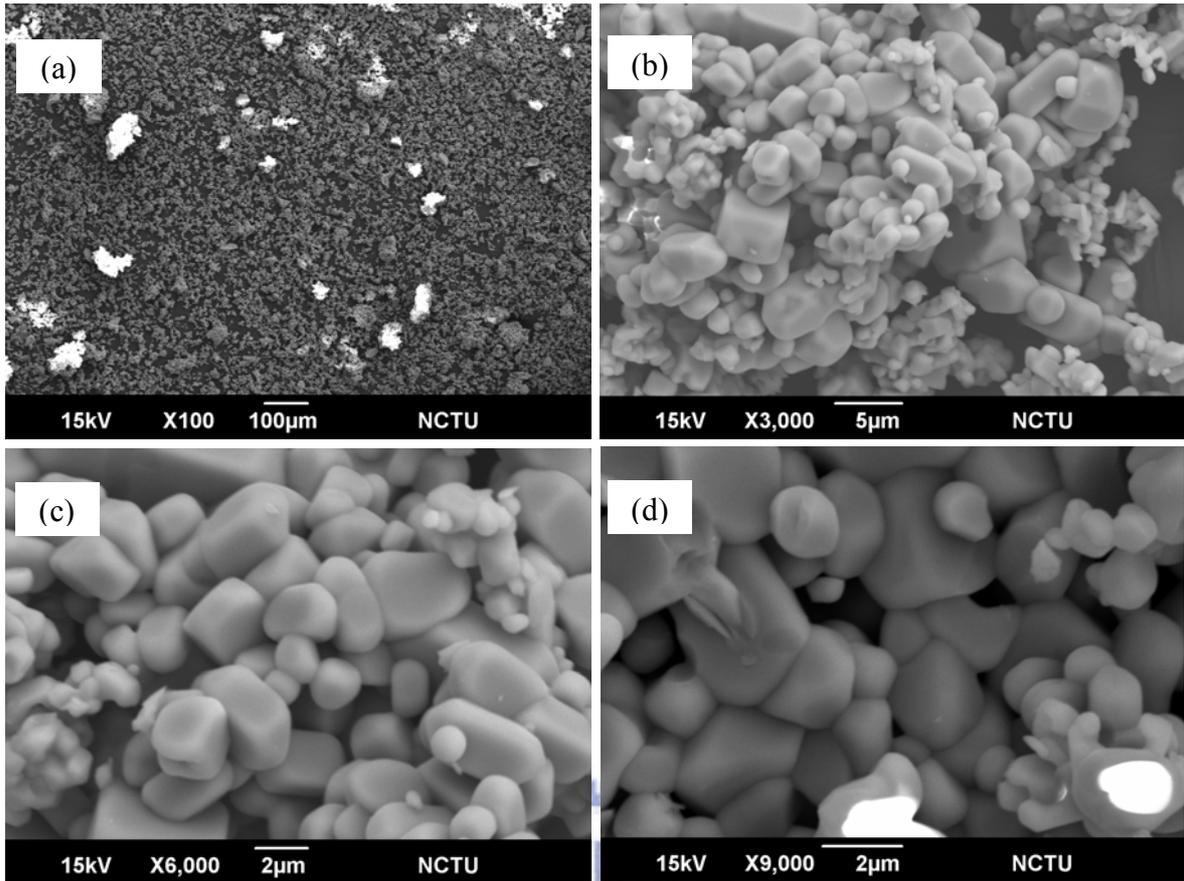


圖 4-4  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  樣品之 SEM 影像：(a)100X、(b)3000X、(c)6000X 與 (d)9000X

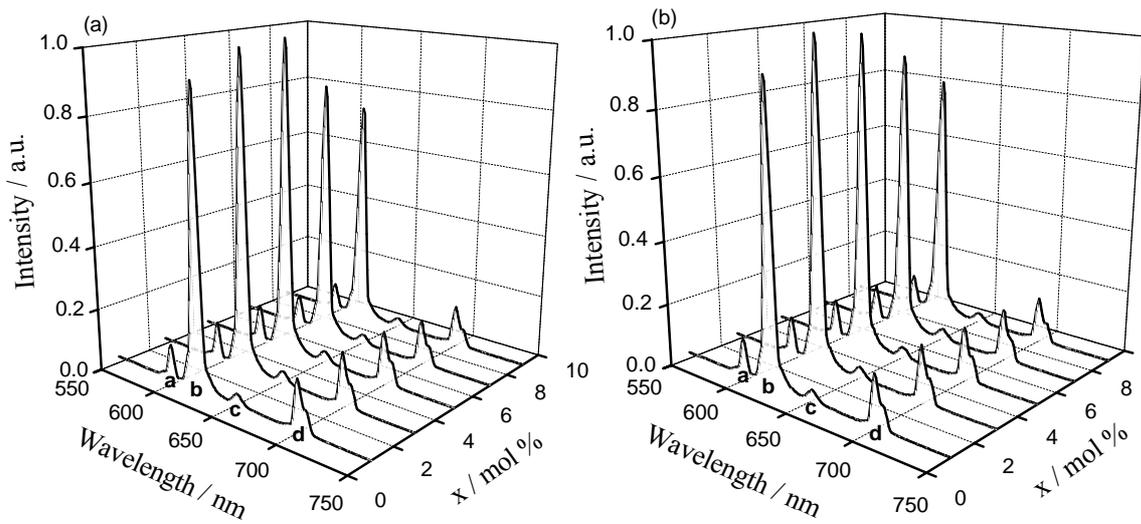


圖 4-5  $(Y_{1-x}Eu_x)VO_4$  ( $x = 1, 3, 5, 7, 9\%$ ) 發光光譜之比較： $\lambda_{ex} =$  (a) 147 與 (b) 172 nm  
(a:  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ; b:  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ; c:  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ; d:  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ )

圖 4-5 為(Y,Eu)VO<sub>4</sub> 的發光 (Photoluminescence, PL) 光譜，典型的 Eu<sup>3+</sup> 放射光譜為數個線狀放射峰(<sup>5</sup>D<sub>J</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub>)，主要可分為三部分：<sup>5</sup>D<sub>2</sub>、<sup>5</sup>D<sub>1</sub>、<sup>5</sup>D<sub>0</sub> 分別與 <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 間的躍遷。然而隨 Eu<sup>3+</sup> 濃度的增加，導致交錯振動緩解[ (<sup>5</sup>D<sub>J</sub> → <sup>5</sup>D<sub>0</sub>) → (<sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub>) ]更為劇烈，造成 <sup>5</sup>D<sub>2</sub> 與 <sup>5</sup>D<sub>1</sub> 放射峰強度逐漸降低，本研究中完全看不到 <sup>5</sup>D<sub>2</sub> 與 <sup>5</sup>D<sub>1</sub> 之放射<sup>[18]</sup>。

圖 4-5 的發光光譜中 <sup>5</sup>D<sub>J</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 屬於 f-f 的躍遷，根據 Laporte select rule，f→f 之間的躍遷原本是禁止的，但是在晶格中由於 4f 軌域與其他軌域產生耦合，所以此選擇律產生鬆動，使得 f→f 間的躍遷得以產生。同時，因為此 f→f 電子躍遷為禁止的，所以 Eu<sup>3+</sup> 的電子難從基態被激發，多為經由主體吸收或位於較低能位置的電荷轉移而吸收<sup>[19]</sup>。另外，Eu<sup>3+</sup> 所產生的放射峰中，其 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> 與 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 間的相對強度與主體晶格是否具有反轉對稱中心有關。若主體晶格本身為不具有反轉對稱中心，則所產生之放射主要由電偶極躍遷有關，亦即 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 為最強放射峰。相反的，若主體晶格具有反轉對稱中心，則其放射與磁偶極躍遷特性有關，此時是由 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> 為主要放射峰。由光譜可明顯看出位於 619 nm 處的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 放射峰較位於 594 nm 處的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> 放射峰為強，故可映證 YVO<sub>4</sub> 主體中之 Y 格位確為非反轉對稱格位。

<sup>18</sup> 邱創弘，“白光 LED 轉換螢光材料之製備與發光特性鑑定”，國立交通大學碩士論文，(2004)

<sup>19</sup> 徐敘瑢、蘇勉曾，“發光學與發光材料”，化學工業出版社，北京(2004)。

在此階段可由圖 4-5 發現， $\text{Eu}^{3+}$  的放射強度隨其濃度增加而增加，當摻雜濃度為 5mol% 時，放光強度達最高點。此時再增加  $\text{Eu}^{3+}$  的摻雜濃度時，會發現產生濃度淬滅現象，使得放光強度減弱。故可推得  $\text{Eu}^{3+}$  之最佳摻雜濃度為 5mol%。因此在接下來的研究中，便將  $\text{Eu}^{3+}$  的摻雜濃度固定為 5mol%，進而分別求得最佳之 P 與 Gd 取代比例。

第二階段主要找出  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{1-z}\text{P}_z)\text{O}_4$  的  $\text{P}^{5+}$  最佳取代濃度。將計量之反應物  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ，將之研磨均勻後，置入高溫爐，在空氣中以  $1200^\circ\text{C}$  燒結 8 小時，即可獲得微黃粉末產物。藉由 XRD 對取代不同  $\text{P}^{5+}$  比例的  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{1-z}\text{P}_z)\text{O}_4$  進行晶相分析與鑑定，其 XRD 圖譜如圖 4-6 所示。當  $\text{V}^{5+}$  尚未被  $\text{P}^{5+}$  取代時，其繞射峰吻合  $\text{YVO}_4$  之 ICSD file 78074 標準 XRD 圖譜<sup>[16]</sup>。但是隨著  $\text{P}^{5+}$  取代比例增加，所有繞射峰皆往高繞射角  $2\theta$  偏移。最後當  $\text{P}^{5+}$  完全取代  $\text{V}^{5+}$  時，其繞射峰變成完全符合  $\text{YPO}_4$  之 ICSD file 79754 標準 XRD 圖譜<sup>[20]</sup>。由於  $\text{YVO}_4$  與  $\text{YPO}_4$  互為等結構化合物，因此當  $\text{P}^{3+}$  逐步取代  $\text{V}^{3+}$  的過程中，不會影響  $\text{YVO}_4$  原有的晶格結構，而只造成繞射角往高  $2\theta$  角度偏移的現象。

圖 4-7 為不同取代濃度的  $\text{P}^{5+}$  離子後，根據 XRD 圖計算所得的 a

<sup>20</sup> Ni, Y.-X., *American Mineralogist*, **1995**, 80, 21.

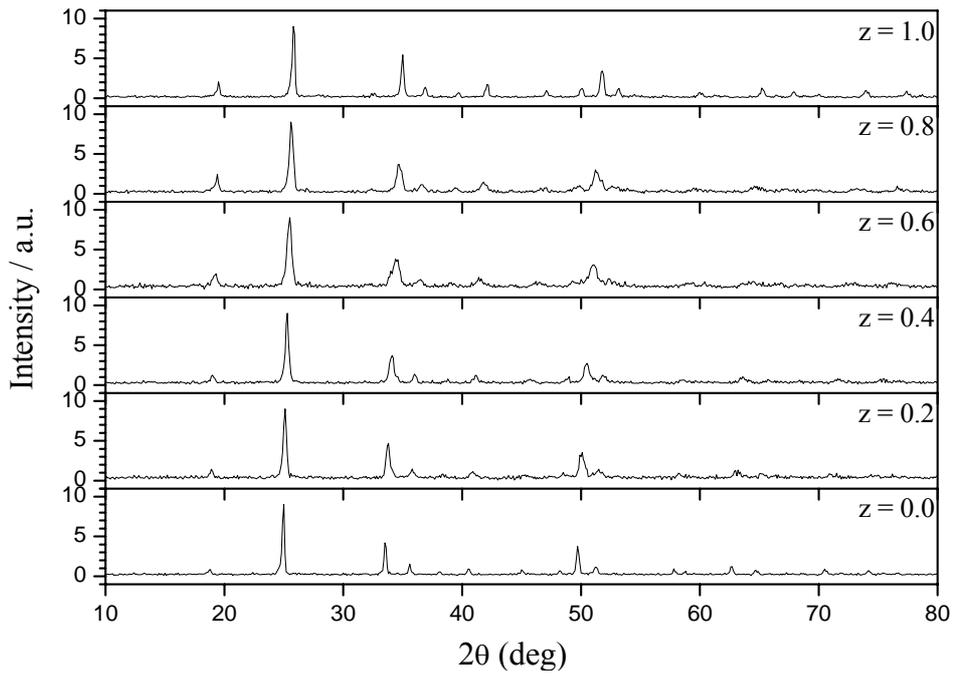


圖 4-6 不同濃度  $P^{5+}$  取代  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})(V_{1-z}P_z)O_4$  的 XRD 圖譜之比較

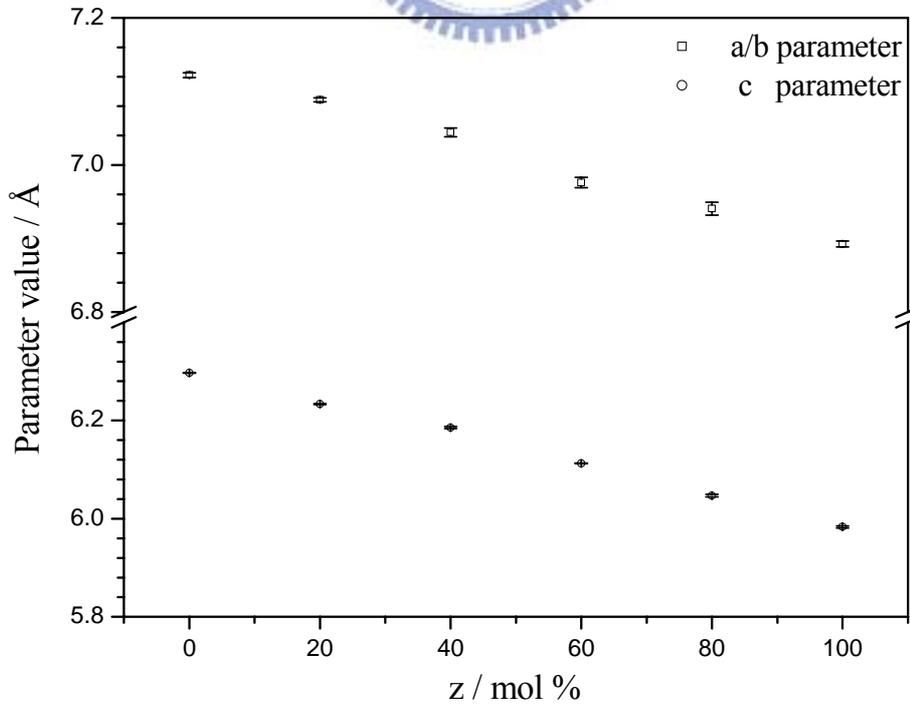


圖 4-7 不同濃度  $P^{5+}$  取代  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})(V_{1-z}P_z)O_4$  晶格常數之變化

和  $c$  之晶格常數之變化圖。當摻雜濃度逐漸增加時，晶格常數數值也隨之產生規律的變化：當摻雜濃度增加時，晶格常數  $a$  和  $c$  之值皆隨之逐漸減少。造成此現象乃因為取代的離子  $P^{5+}$  要較原本的  $V^{5+}$  離子半徑為小，兩者半徑有所差異，因此造成晶格的大小改變，晶格常數數值也隨之而變。由於以  $P^{5+}$  完全取代  $V^{5+}$  後所得之  $YPO_4$  與原本之  $YVO_4$  結構相同，故  $P^{5+}$  可完全取代  $V^{5+}$ ，因此由圖 4-7 可發現，在  $P^{5+}$  取代量逐漸增加時，晶格常數值亦隨之有變小趨勢。

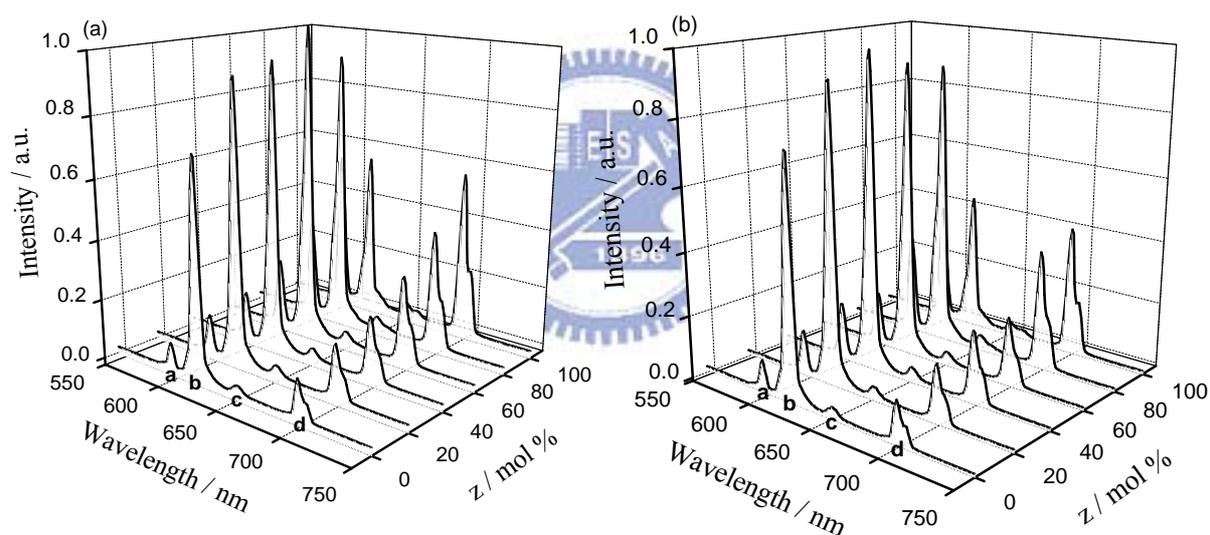


圖 4-8  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})(V_{1-z}P_z)O_4$  ( $z = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) 發光光譜之比較:  $\lambda_{ex} =$   
 (a)147 與(b)172 nm (a: $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ; b: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ; c: $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ; d: $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ )

$(Y_{0.95}Eu_{0.05})(V_{1-z}P_z)O_4$  ( $z = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) 系列螢光體的發光光譜如圖 4-8 所示，其放光現象與圖 4-5 相同，為典型的  $Eu^{3+}$  發光。當以  $P^{5+}$  取代部分  $V^{5+}$  時，圖 4-8 顯示其放光強度隨  $P^{5+}$  取代量增加而

增加，這是因為以  $P^{5+}$  部分取代  $V^{5+}$  時，所產生的  $PO_4^{3-}$  在 VUV 範圍吸收效率提升，故可幫助激發光源之吸收。所以  $Eu^{3+}$  所接收到的能量增加，放光強度亦隨之變大。但是若取代量高於 0.6(@147 nm) 或 0.4(@172 nm) 時，其放光強度反而下降。造成此現象的原因是在  $YVO_4$  系統中，激發光源能量由主體吸收後，先傳至  $VO_4^{3-}$ ，最後至  $Eu^{3+}$  而放光；但是在  $YPO_4$  系統中，激發光源由主體吸收後，是直接傳遞到  $Eu^{3+}$  而放光，而不經由  $PO_4^{3-}$ 。然而， $PO_4^{3-}$  傳遞能量至  $Eu^{3+}$  的效率不高，因此當  $V^{5+}$  的量減少到一個程度時， $Eu^{3+}$  所能接收能量反而下降，

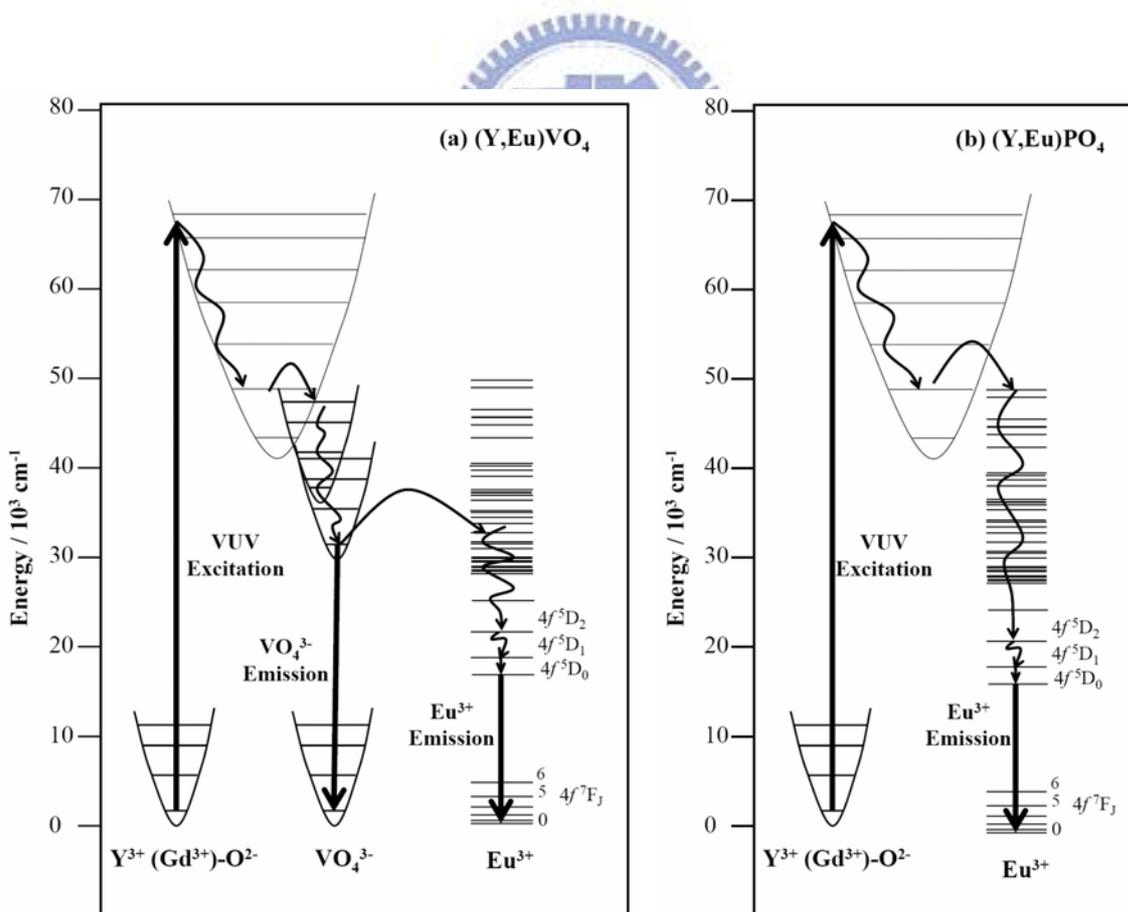


圖 4-9 (a)  $(Y,Eu)VO_4$  與 (b)  $(Y,Eu)PO_4$  螢光體中，能量傳導途徑示意圖

導致放光強度隨之減弱。 $\text{YVO}_4$  與  $\text{YPO}_4$  分別之晶格內能量傳遞途徑如圖 4-9 所示<sup>[21]</sup>。

最後階段為決定  $(\text{Y}_{0.95-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4\text{Gd}^{3+}$  最佳取代濃度。將計量之反應物  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ，將之研磨均勻後，置入高溫爐，在空氣中以  $1200^\circ\text{C}$  燒結 8 小時，即可獲得橘黃色粉末產物。取代不同  $\text{Gd}^{3+}$  比例的  $(\text{Y}_{0.95-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4$  之 XRD 圖譜如圖 4-10 所示。當僅有少量  $\text{Y}^{3+}$  被  $\text{Gd}^{3+}$  取代時，會發現繞射峰逐漸往低  $2\theta$  角偏移。但是隨著  $\text{Gd}^{3+}$  取代的比例增加，從可以明顯看到除了原本的繞射峰之外，開始有其有其他繞射峰出現，且主體

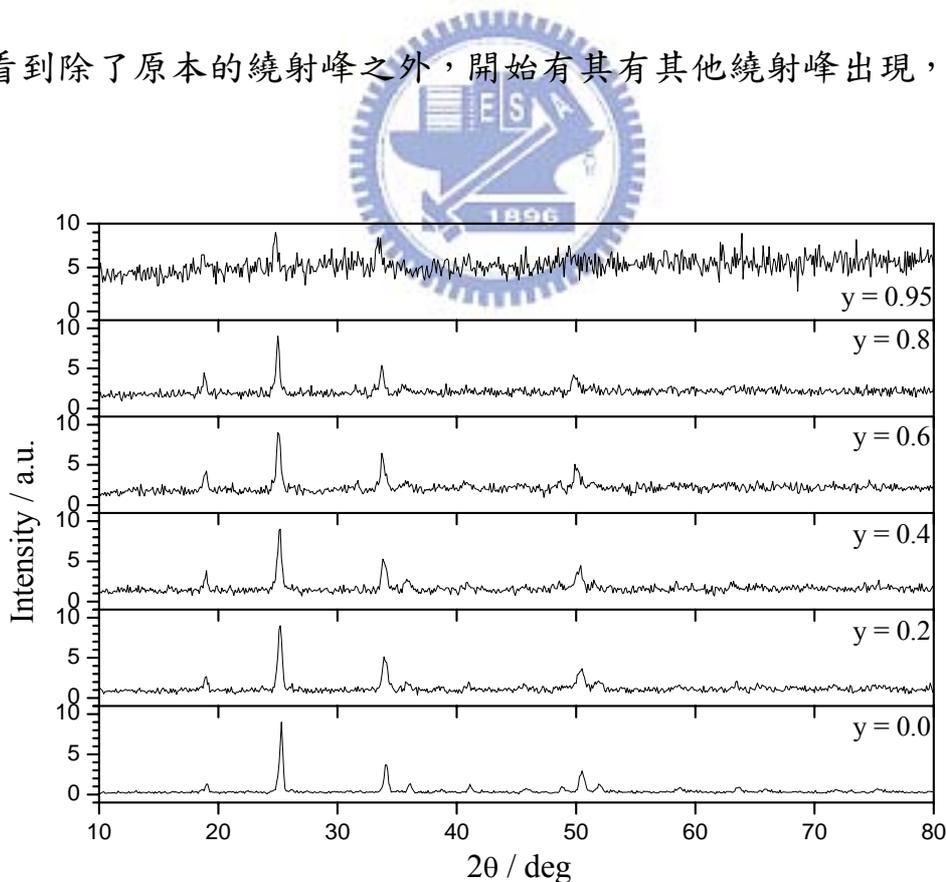


圖 4-10 不同  $\text{Gd}^{3+}$  濃度取代下  $(\text{Y}_{0.95-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4$  XRD 圖譜之比較

<sup>21</sup> Sohn, K.-S.; Zeon, I. W.; Chang, H.; Lee, S. K.; Park, H. D. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2140.

之結晶性變差。這是因為  $\text{GdVO}_4$  與  $\text{GdPO}_4$  兩者間的結構不同所引起： $\text{GdVO}_4$ 、 $\text{YPO}_4$  以及  $\text{YPO}_4$  三者結構皆屬於 tetragonal zircon，空間群亦同為  $I4_1/amd$ ；而  $\text{GdPO}_4$  則屬於 monoclinic，其空間群為  $P12_1/n1$  [22,23]。所以當  $\text{Gd}^{3+}$  進入主體後，會同時存在  $\text{GdVO}_4$  與  $\text{GdPO}_4$ ，使得原本的 tetragonal zircon 結構產生扭曲，甚至同時具有兩種結晶相。

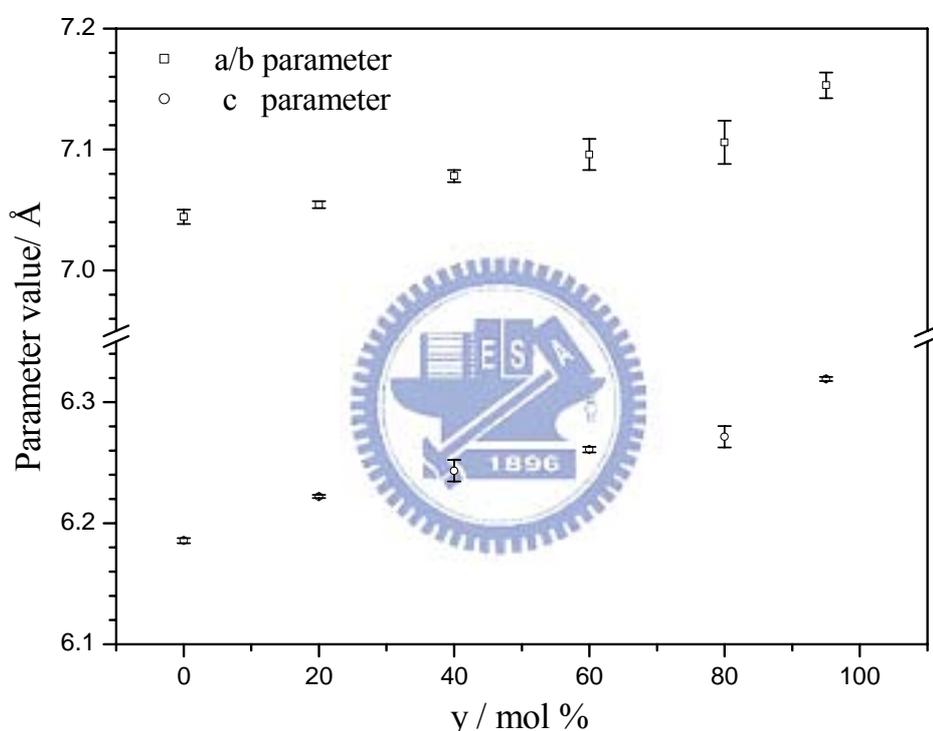


圖 4-11 不同  $\text{Gd}^{3+}$  濃度取代  $(\text{Y}_{0.95-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4$  晶格常數之變化

圖 4-11 為取代不同濃度的  $\text{Gd}^{3+}$  離子後，根據 XRD 圖計算所得的 a 和 c 之晶格常數之變化圖，結果顯示，當摻雜濃度逐漸增加時，晶格常數數值也隨之產生規律的變化：當摻雜濃度增加時，晶格常數

<sup>22</sup> Donald F. Mullica; Sappenfield, E. L.; Abraham, M. M.; Chakoumakos, B. C.; Boatner, L. A. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 248, 85.

<sup>23</sup> Mullica, D.F.; Grossie, David A.; Boatner, L.A., *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 109, 105.

a 和 c 之值皆隨之逐漸變大。造成此現象是因為取代的離子  $Gd^{3+}$  要較原本的  $Y^{3+}$  離子半徑來的大，兩者半徑有所差異，因此造成晶格的大小改變，晶格常數數值也隨之而變。由於  $GdVO_4$  與  $GdPO_4$  兩者結構相異，因此當  $Gd^{3+}$  在晶體中存在超過某一定量時，便會破壞  $GdVO_4$  原本的結構。由圖 4-11 可以發現當  $Gd^{3+}$  取代為 60-80 mol % 時，晶格常數數值的增加有停滯的情形，這代表  $Gd^{3+}$  取代量最大應該 60 mol % 左右；至於當  $Gd^{3+}$  完全取代  $Y^{3+}$  後，由於結構應已破壞，故晶格常數值有突然躍增之現象。此可與圖 4-10 之 XRD 圖譜相映照。

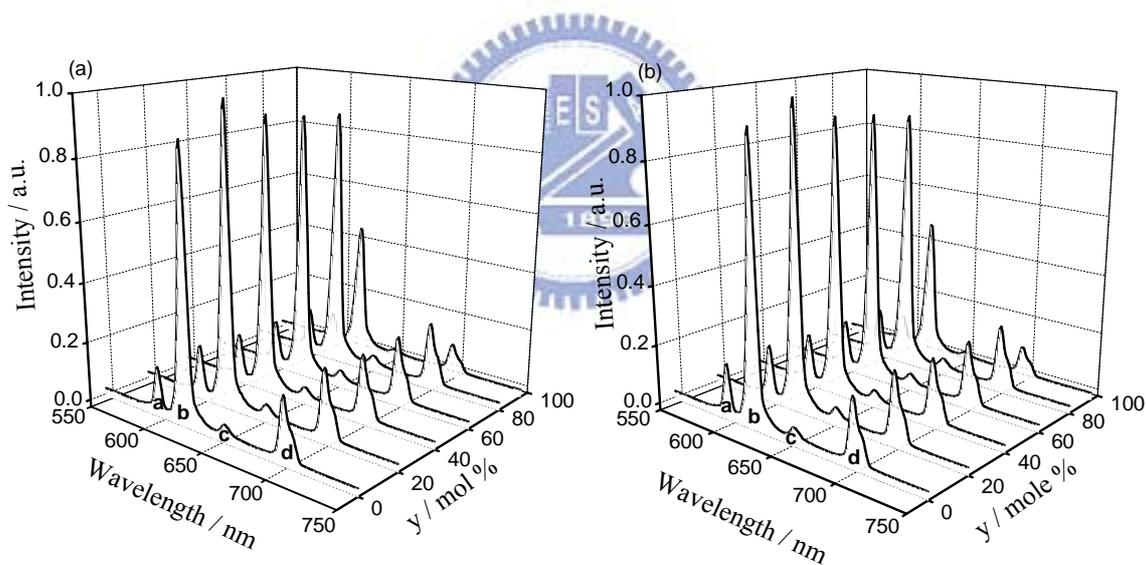


圖 4-12  $(Y_{0.95-y}Gd_yEu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  ( $y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.95$ ) 發光光譜之比較： $\lambda_{ex} =$  (a)147 與 (b)172 nm (a: $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ; b: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ; c: $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ; d: $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ )。

圖 4-12 為  $(Y_{0.95-y}Gd_yEu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  ( $z = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) 系列螢光體的發光光譜。其放光現象與圖 4-5 相同，亦為典型的  $Eu^{3+}$  放射。當以  $Gd^{3+}$  取代部分  $Y^{3+}$  時，放光強度隨取代量增加而增加，這

是因為  $\text{Gd}^{3+}\text{-O}^{2-}$  於真空紫外波段有良好的吸收，且其吸收位置與主體、 $\text{VO}_4^{3-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  以及  $\text{Eu-O}$  等吸收位置重疊，故添加  $\text{Gd}^{3+}$  可以幫助吸收激發光源及協助能量的傳遞。然而當  $\text{Gd}^{3+}$  取代量過高時(0.2@147 與 172 nm)，則會產生濃度淬滅效應，使放光強度減弱。

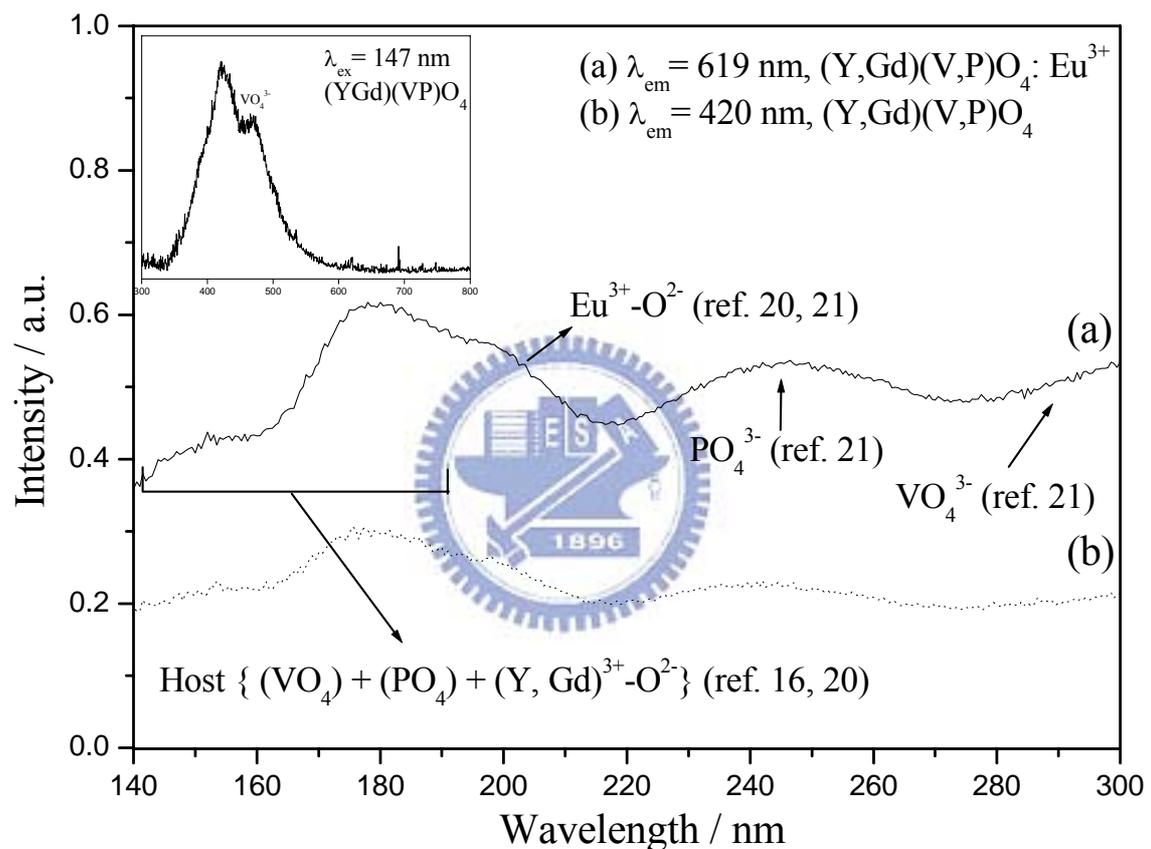


圖 4-13  $(\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.2}\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4$  與  $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4$  主體激發光譜之比較圖。插圖為  $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4$  之發光光譜( $\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$ )<sup>[20,24,25]</sup>

圖 4-13 中的插圖為  $\text{VO}_4^{3-}$  之發光光譜。當  $\text{Eu}^{3+}$  摻入主體後，傳遞至  $\text{VO}_4^{3-}$  的能量會再轉移到  $\text{Eu}^{3+}$  上，最後產生  $\text{Eu}^{3+}$  的放光，而不見

<sup>24</sup> Riwozki, K.; Hasse, M., *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105,12709.

<sup>25</sup> Yu, M.; Lin, J.; Wang, S.B., *Appl. Phys. A* **2005**, 80, 353.

$\text{VO}_4^{3-}$  的放光。此機制可由圖 4-9(a)推知。詳細內容前述已有討論，在此不再贅敘。

此激發光譜之量測是將偵測器固定於波長 619 nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) 進行測量，所得光譜如圖 4-13 所示。位於 164-190 nm 間的寬帶吸收峰是標示為  $\text{Y}^{3+}-\text{O}^{2-}$  間的 charge-transfer(CT)<sup>[20]</sup>，由此可推知能量最早是經由  $\text{Y}^{3+}$  的 3d 軌域與  $\text{O}^{2-}$  的 2p 軌域間的 transition 而吸收，再傳遞至  $\text{RO}_4^{3-}$  (R = V, P)<sup>[25]</sup>；在波長 218-300 nm 間亦有一寬帶吸收峰，是為  $\text{VO}_4^{3-}$  中的  $\text{O}^{2-}$  與  $\text{V}^{5+}$  間的 CT 所產生；波長為 178 nm 與 196 nm 處分別有  $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 、 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  的吸收峰，明顯看出兩者有重疊的現象。因此，可以驗證當  $\text{Gd}^{3+}$  進入主體晶格後，可以幫助能量傳遞至  $\text{Eu}^{3+}$ ，導致放光強度增加。另外，可以由圖 4-13 得知此螢光體於 172 nm 處之吸收較 147 nm 處為佳。

為了更深入了解  $\text{YVO}_4$ 、 $\text{YPO}_4$ 、 $\text{GdVO}_4$  以及  $\text{GPO}_4$  等各化合物之物理性質與分子內原子間的相互關係，故藉由 W2k 軟體計算得到各分子之 DOS(Density of state)與 PDOS(Partial density of state)圖，相關設定參數列於表 4-1；結果示於圖 4-14。由圖 4-14 (a)可知在  $\text{YPO}_4$  中，價帶(VB)與傳導帶(CB)附近的 electronic states 分別是由  $\text{O}(2p)$  與  $\text{Y}(4d)$  軌域所貢獻，這個結果顯示在  $\text{YPO}_4$  主體內，charge transfers 是由  $\text{O}(2p)$  到  $\text{Y}(4d)$  軌域。若將  $\text{YVO}_4$  與  $\text{YPO}_4$  之 DOS 圖(圖 4-14 (a)-(b))

表 4-1 YVO<sub>4</sub>、YPO<sub>4</sub>、GdPO<sub>4</sub> 與 GdVO<sub>4</sub> 能階密度理論計算相關參數值一覽表

|   |   |      |
|---|---|------|
| G <sub>max</sub>                                  |   | 14   |
| R <sub>mt</sub> × K <sub>max</sub>                |   | 7    |
| 原子半徑/bohr<br>(1 bohr = 0.529 10 <sup>-10</sup> m) | Y   | 1.48 |
|   | Gd  | 1.4  |
|   | V   | 1.7  |
|   | P   | 1.38 |
|   | O   | 1.44 |
| self-consistencies<br>(k-points mesh)             | YPO <sub>4</sub> 、YVO <sub>4</sub>                        | 18   |
|   | GdVO <sub>4</sub>   | 6    |
|   | GdPO <sub>4</sub>   | 10   |
| The gap between valence and core states (Ry)      |   | -6.0 |
| 附註  | R <sub>mt</sub> ：單位晶格原子最小半徑；K <sub>max</sub> ：最大 k 向量時之強度 |      |

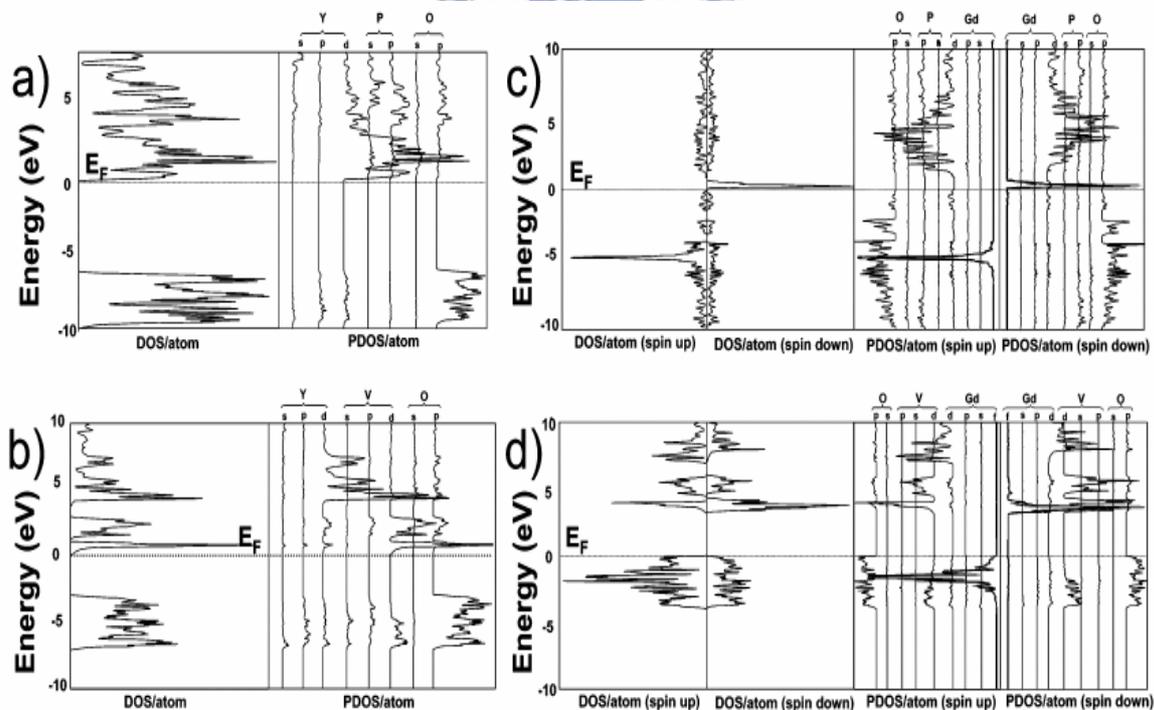


圖 4-14 理論計算所得之(a)YPO<sub>4</sub>、(b)YVO<sub>4</sub>、(c)GdPO<sub>4</sub> 與(d)GdVO<sub>4</sub>DOS 示意圖之比較

相互比較，可以發現在對 Fermi level ( $E_F$ ) 有貢獻的軌域來看，兩者是不同的： $YVO_4$  在  $O(2p)$  與  $Y(4d)$  軌域間多了  $V(3d)$  軌域。由此可知， $YVO_4$  的價帶主要是包含了  $O(2p)$ 、 $V(4s,5d)$  與  $Y(3d)$  能階而得到 V-O 與 Y-O 的鍵結； $YVO_4$  的傳導帶軌域是由  $V(4d,主要)$ 、 $Y(4d,次要)$  以及  $O(2p,次要)$  等軌域組成。由計算所得到的結果顯示：於  $YVO_4$  charge transfer 可能會發生於  $O(2p)-V(3d)$  或  $O(2p)-Y(3d)$  之間，因此在改善電子傳遞至稀土離子的效率時，過渡金屬 V 扮演了重要的角色。在  $GdPO_4$  部分，主要對  $E_F$  產生貢獻的是  $O(2p)$ 、 $Gd(5d)$  軌域以及位在  $E_F$  上的  $Gd(4f)$  軌域。 $Gd$  的  $4f$  軌域可分為填滿之  $4f$  峰 (spin down) 與未填滿之  $4f$  peaks (spin up) 峰，兩者分隔大約 5 eV 左右。在  $GdPO_4$  中， $Gd(5d)$  軌域對於 VB 貢獻極少，所以可推論  $Gd(5d)$  和  $O(2p)$  之間的交互作用基本上為離子性的。因此主要的 charge transfer 應是由  $O(2p)$  到  $Gd(5d)$  軌域，但是由  $Gd(4f)$  到  $Gd(5d)$  的內部 charge transfer 亦有機會發生。 $GdVO_4$  的 DOS 圖與  $YVO_4$  除了  $GdVO_4$  多了位於  $E_F$  上的  $Gd(4f)$  軌域之外，其餘都很相似，其  $E_F$  主要是由  $O(2p)$ 、 $V(3p,d)$  以及  $Gd(4d)$  軌域所貢獻，而得到 Gd-O 與 V-O 等鍵結的交互作用。由於  $GdVO_4$  與  $GdPO_4$  同樣具有 Gd，故 Gd 的  $4f$  能階一樣是有兩種情況：填滿之  $4f$  peak (spin down) 與未填滿之  $4f$  peaks (spin up)，兩者相距約 4 eV。由於  $Gd(4f)$  能階接近  $E_F$ ，因此有機會可以增強 charge transfer 在

O(2p)-V(3d)和 O(2p)-Gd(5d)的傳導途徑與 f-d 的激發。依據 GdPO<sub>4</sub> 以及 GdVO<sub>4</sub> 個別之 DOS 計算結果相互比較後，可得知摻雜 Gd 應有助於 VUV 之發光。探討結果與前述光譜解析結果可相互印證。

圖 4-15 為 (Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> 與 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 商品 (Kx-504A)的發光光譜之比較，圖中顯示以(Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> 放射峰強度相當於商品(@147 nm)或優於商品(@172nm)；若改以放射光譜積分面積值作比較，則商品皆有較佔優勢，亦即(Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> 為商品之 55% (@147 nm)與 70%(@172 nm)。

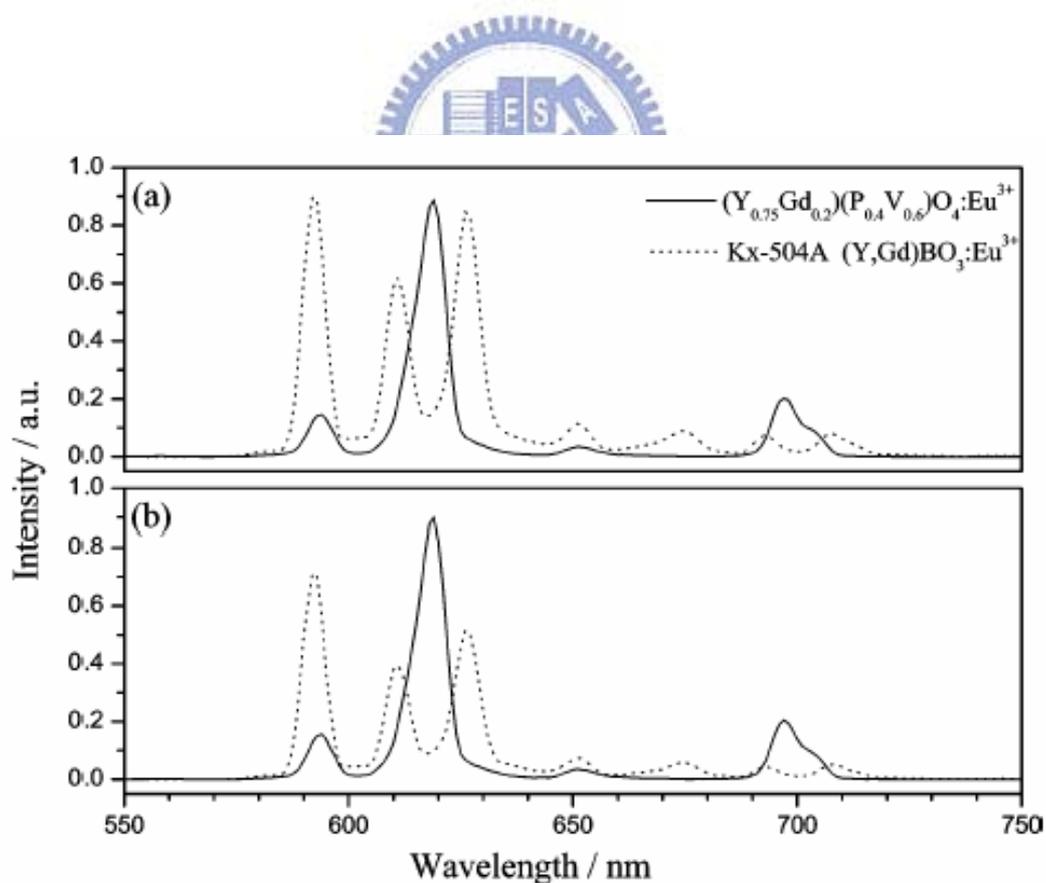


圖 4-15 (Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> (實線)和商品 KX-504A (虛線)之發光光譜之比較:  $\lambda_{\text{ex}} =$  (a)147 與(b)172nm。

(Y,Gd,Eu)BO<sub>3</sub> 商品之缺失為色純度不佳，此可由其激發光譜來看：Eu<sup>3+</sup>在(Y,Gd)BO<sub>3</sub>中佔據的是具反轉對稱中心格位，因此Eu<sup>3+</sup>放射源主要之貢獻是來自於<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>橘黃光(見圖4-15)。相反的，本論文樣品(Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub>主要的放射峰為位於紅光區的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>，。綜合推知，本研究所合成(Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub>較(Y,Gd,Eu)BO<sub>3</sub>商品具有色純度較佳的優點。

表4-2列出不同組成樣品之CIE色度座標值之比較。圖4-16為商品(Y,Gd,Eu)BO<sub>3</sub>與樣品(Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub>CIE座標值之比較。



表4-2 (Y, Gd, Eu)(V, P)O<sub>4</sub>系列螢光體CIE色度值之比較 (λ<sub>ex</sub> = 147 nm)

| phosphors   | x      | y      | phosphors   | x      | y      |
|---|--------|--------|---|--------|--------|
| (Y <sub>0.99</sub> Eu <sub>0.01</sub> )VO <sub>4</sub>                                    | 0.6675 | 0.3270 | (Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.6</sub> P <sub>0.4</sub> )O <sub>4</sub>                   | 0.6651 | 0.3295 |
| (Y <sub>0.97</sub> Eu <sub>0.03</sub> )VO <sub>4</sub>                                    | 0.6705 | 0.3275 | (Y <sub>0.75</sub> Gd <sub>0.2</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.6</sub> P <sub>0.4</sub> )O <sub>4</sub> | 0.6614 | 0.3286 |
| (Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )VO <sub>4</sub>                                    | 0.6718 | 0.3275 | (Y <sub>0.55</sub> Gd <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.6</sub> P <sub>0.4</sub> )O <sub>4</sub> | 0.6608 | 0.3286 |
| (Y <sub>0.93</sub> Eu <sub>0.07</sub> )VO <sub>4</sub>                                    | 0.6735 | 0.3269 | (Y <sub>0.35</sub> Gd <sub>0.6</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.6</sub> P <sub>0.4</sub> )O <sub>4</sub> | 0.6599 | 0.3282 |
| (Y <sub>0.91</sub> Eu <sub>0.09</sub> )VO <sub>4</sub>                                    | 0.6748 | 0.3262 | (Y <sub>0.15</sub> Gd <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.6</sub> P <sub>0.4</sub> )O <sub>4</sub> | 0.6524 | 0.3262 |
| (Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )VO <sub>4</sub>                                    | 0.6718 | 0.3275 | (Gd <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.6</sub> P <sub>0.4</sub> )O <sub>4</sub>                  | 0.6338 | 0.3229 |
| (Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.8</sub> P <sub>0.2</sub> )O <sub>4</sub> | 0.6691 | 0.3283 |   |        |        |
| (Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.6</sub> P <sub>0.4</sub> )O <sub>4</sub> | 0.6651 | 0.3295 |   |        |        |
| (Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.4</sub> P <sub>0.6</sub> )O <sub>4</sub> | 0.6572 | 0.3311 |   |        |        |
| (Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )PO <sub>4</sub>                                    | 0.5946 | 0.3393 |   |        |        |

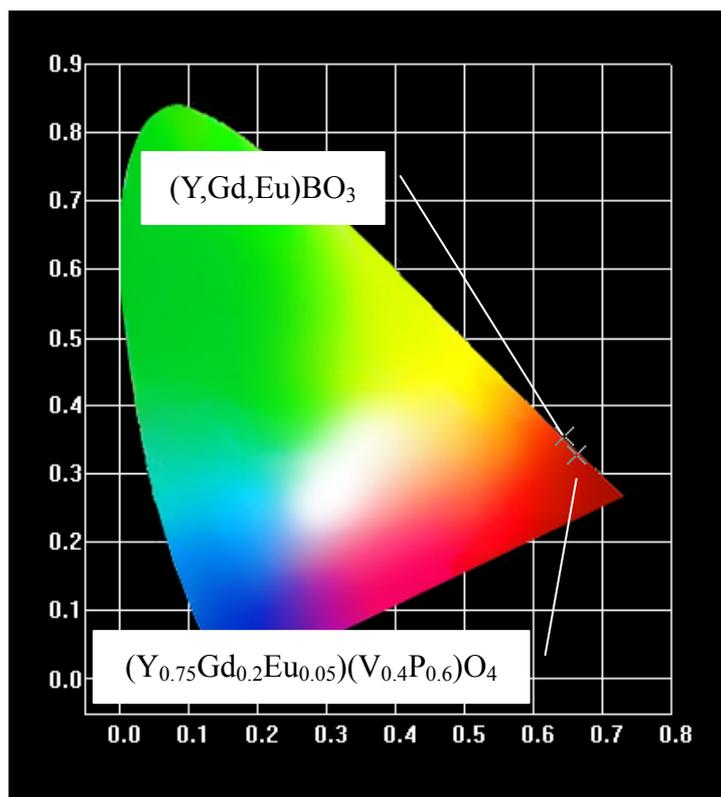


圖 4-16 商品 $(Y,Gd,Eu)BO_3$  與樣品 $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  之 CIE 座標值之比較( $\lambda_{ex} = 147 \text{ nm}$ )

## 4.2 真空紫外光激發綠光 $(Zn,Mn)_2(Ge,Si)O_4$ 螢光體之研究

現今市面上常用的真空紫外線激發之綠色螢光體商品為 $(Zn,Mn)_2SiO_4$ ，其晶態為六方晶系 (Hexagonal crystal system)，晶格常數分別為  $a = b = 13.948\text{\AA}$ 、 $c = 9.315\text{\AA}$ ，而空間群為  $R\bar{3}H$  (No. 148)<sup>[26]</sup>。由於此化合物於真空紫外波段具有相當好的吸收，且其放光強度十分優異，故本研究希望探討結構與其極為類似的  $Zn_2GeO_4$  (六方晶系、 $a = b = 14.284\text{\AA}$ 、 $c = 9.547\text{\AA}$ ， $R\bar{3}H$  (No. 148)。)，並探討以

<sup>26</sup> Hartmann, P., *Zeitschrift fuer Kristallographie*, **1989**, 187, 139.

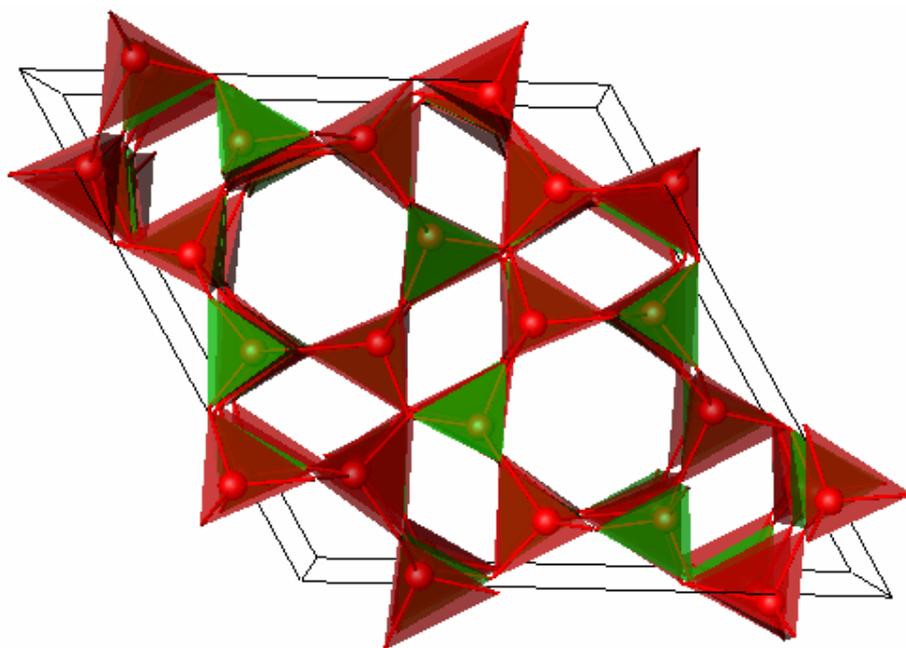


圖 4-17 Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 晶體結構示意圖

Si<sup>4+</sup> 部分取代 Ge<sup>4+</sup> 所產生的效應。Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 的晶格結構中存在有三種獨立的陽離子格位：其中兩種為 Zn<sup>2+</sup> 格位與另一種為 Ge<sup>4+</sup> 格位，三種皆為四面體配位 (Tetrahedral site)，周圍有四個氧原子<sup>[27]</sup>。其晶體結構如圖 4-17。而 (Zn,Mn)<sub>2</sub>(Ge,Si)O<sub>4</sub> 螢光體係利用固態法製備，其實驗步驟可分為兩個階段：首先為找出 (Zn,Mn)<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 的 Mn<sup>2+</sup> 最佳摻雜濃度。將計量的反應物 ZnO、GeO<sub>2</sub> 和 MnO 研磨均勻後，置入高溫爐，在空氣中以 1200°C 燒結 8 小時，即可獲得白色粉末產物。藉由 XRD 對不同 Mn<sup>2+</sup> 摻雜比例的 (Zn,Mn)<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 進行相鑑定，圖 4-18 之 XRD 圖譜顯示所有繞射峰與 ICSD 資料庫第 68382 號標準 XRD 圖譜完全吻合，此表示在實驗所摻雜的 Mn<sup>2+</sup> 濃度範圍中，並不產生雜相，也

<sup>27</sup> Navrotsky A., *J.Inrg. Nucl. Chem.* **1971**, 33,4035.

不會影響  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  原有的晶格結構。

圖 4-19 為摻雜不同濃度的  $\text{Mn}^{2+}$  離子後，根據 XRD 圖計算所得的 a 和 c 之晶格常數之變化圖。依圖所示，當摻雜濃度逐漸增加時，晶格常數數值也隨之產生規律的變化：當摻雜濃度增加時，晶格常數 a 之值隨之逐漸增加，而晶格常數 c 之值則隨之逐漸變小。造成此現象是因為摻雜進去的  $\text{Mn}^{2+}$  離子較原本的  $\text{Zn}^{2+}$  離子半徑大，兩者半徑有所差異，因此造成晶格的大小改變，晶格常數數值也隨之而變。由於在本論文中  $\text{Mn}^{2+}$  摻雜濃度範圍內之晶格常數皆有規律之變化，因此可知在此摻雜濃度範圍內之  $\text{Mn}^{2+}$  應有進入期望之晶體格位中。

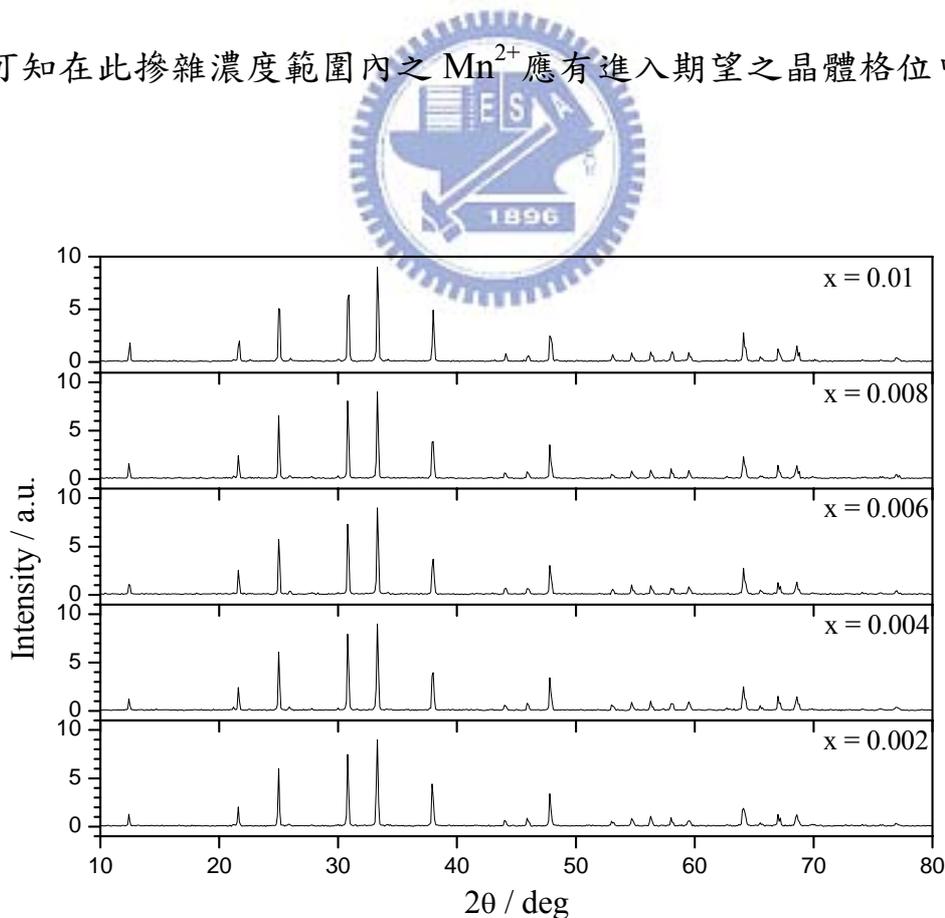


圖 4-18 摻雜不同  $\text{Mn}^{2+}$  濃度  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GeO}_4$  XRD 圖譜之比較

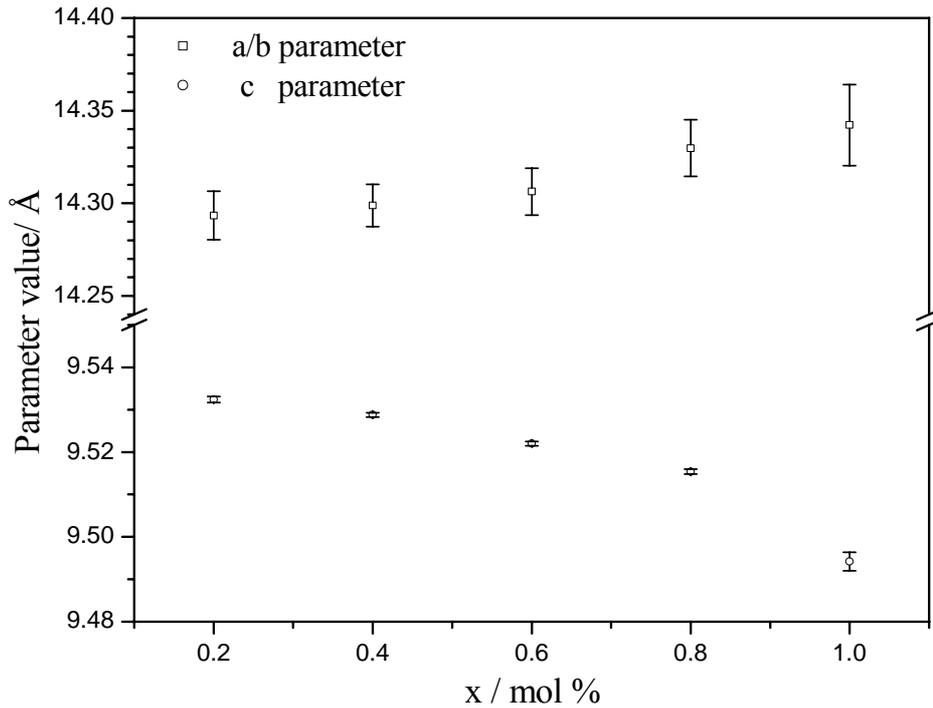


圖 4-19 摻雜不同  $Mn^{2+}$  濃度  $(Zn_{1-x}Mn_x)_2GeO_4$  的晶格常數之變化

依據不同配位數 (Coordination number, CN) 之有效陽離子半徑得知：四配位的  $Mn^{2+}$  ( $0.66 \text{ \AA} @ CN = 4$ ) 與  $Zn^{2+}$  ( $0.6 \text{ \AA} @ CN = 4$ ) 兩者的離子半徑相近，而四配位的  $Ge^{4+}$  ( $0.39 \text{ \AA} @ CN = 4$ ) 相對於  $Mn^{2+}$  的離子半徑 ( $0.66 \text{ \AA} @ CN = 4$ ) 太小，因此推論  $Mn^{2+}$  會優先進入  $Zn^{2+}$  格位<sup>[17]</sup>。另外，依據價荷相符原則， $Mn^{2+}$  二價離子亦偏好  $Zn^{2+}$  二價格位。

圖 4-20 為以 10 wt%  $NH_4Cl$  為助熔劑所製得之最佳化樣品  $(Zn_{0.994}Mn_{0.006})_2(Ge_{0.4}Si_{0.6})O_4$  在不同放大倍率之電子顯微影像。由圖 4-20 (a) 可以看到有多處堆疊的情形，若進一步以 3000x (圖 4-20 (b)) 放大倍率觀察，發現其微結構為成團不規則狀，大部分的晶粒，其直

徑大小約為  $2\mu\text{m}$ 。當改以 6000(圖 4-20 (c))倍率來看，可發現晶粒表面十分光滑。若局部再放大(圖 4-20 (d))，則更清楚地看到每個例子的形狀皆有所不同，十分不規則。

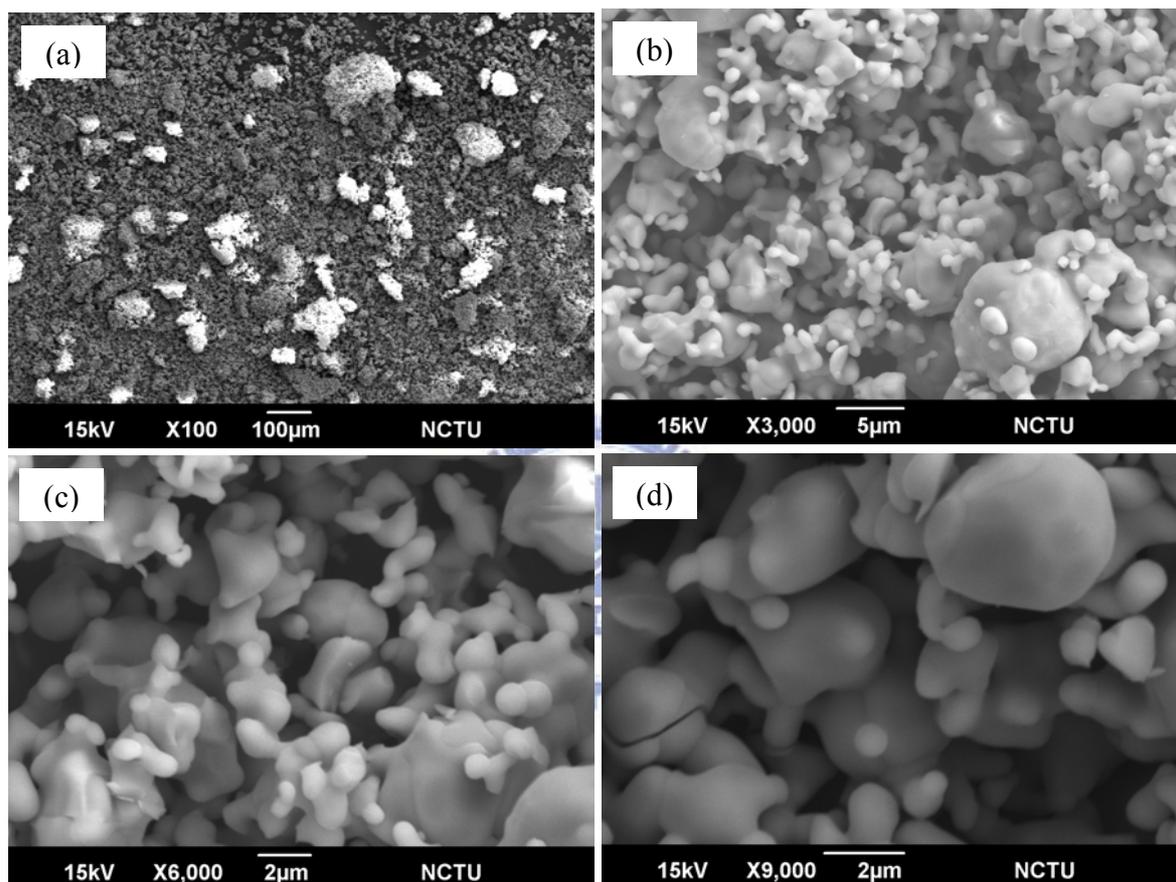


圖 4-20  $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_4$  樣品之 SEM 影像：(a) 100X、(b)3000X、(c)6000X 與(d)9000X

圖 4-21 為  $(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{GeO}_4$  的發光 (Photoluminescence, PL) 光譜，由於  $\text{Mn}^{2+}$  是 d-d 電子躍遷，為 Laporte 選擇律中禁制的，所以  $\text{Mn}^{2+}$  的電子較難從基態被激發，而需要藉由  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  主體先行吸收能量後再傳遞至  $\text{Mn}^{2+}$  而放光。此外，波長為 529 nm 的寬放射帶屬於  $\text{Mn}^{2+}$

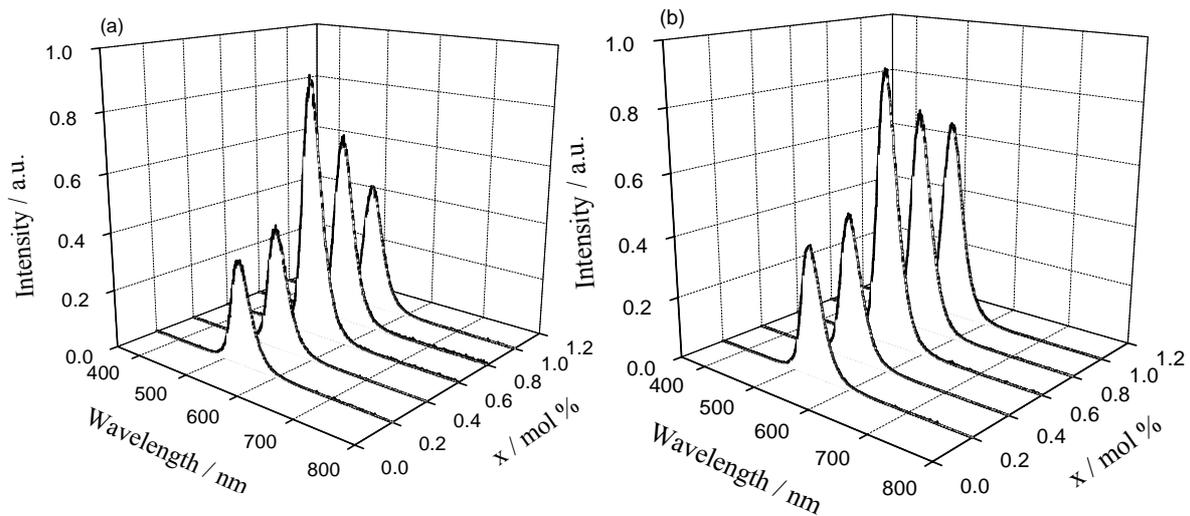


圖 4-21  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GeO}_4$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0\%$ )發光光譜之比較:  $\lambda_{\text{ex}} =$  (a) 147 與(b) 172 nm

自旋禁止的  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  躍遷<sup>[28]</sup>。

在此階段可由圖 4-21 中發現： $\text{Mn}^{2+}$  的放射強度隨其摻雜濃度增加而增加，當摻雜濃度為 1.2 mol% 時，其對應放光強度達最高點。此時若再增加摻雜  $\text{Mn}^{2+}$  濃度時，則會產生濃度淬滅現象，造成放光強度減弱。故可推得  $\text{Mn}^{2+}$  之最佳摻雜濃度為 1.2 mol%。因此在接下來的研究中，便將  $\text{Mn}^{2+}$  的摻雜濃度固定為 1.2 mol%，進而分別求得最佳之  $\text{Si}^{4+}$  取代比例。

第二階段為尋找  $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{1-y}\text{Si}_y)\text{O}_4$  的  $\text{Si}^{4+}$  最佳取代濃度。將計量的反應物  $\text{ZnO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{MnO}$  研磨均勻後，置入高溫爐，在空氣中以  $1200^\circ\text{C}$  燒結 8 小時，即可獲得白色粉末產物。

<sup>28</sup> Bendera, J.P.; Wagera, J.F.; Kissickb, J.; Clarkb, B.L.; Keszler, D.A., *J.Lumin.* **2002**, *99*, 311.

圖 4-22 為不同  $\text{Si}^{4+}$  取代比例的  $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{1-y}\text{Si}_y)\text{O}_4$  XRD 圖譜，當  $\text{Ge}^{4+}$  尚未被  $\text{Si}^{4+}$  取代時，其繞射峰與  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  之 ICSD 資料庫第 68382 號標準 XRD 圖譜吻合。但是隨著  $\text{Si}^{4+}$  取代量增加，可以發現所有的繞射峰皆往高繞射角度偏移。最後當  $\text{Si}^{4+}$  完全取代  $\text{Ge}^{4+}$  時，其繞射峰完全符合 ICSD 資料庫第 20093 號  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  之標準 XRD 圖譜。由於  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  與  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  互為等結構，因此當  $\text{Si}^{4+}$  逐步取代  $\text{Ge}^{4+}$  的過程中，不會影響  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  原有的晶格結構，但因晶格體積縮減而造成繞射角有往高  $2\theta$  角度偏移的現象。

圖 4-23 為取代不同濃度的  $\text{Si}^{4+}$  離子後，根據 XRD 圖計算所得的

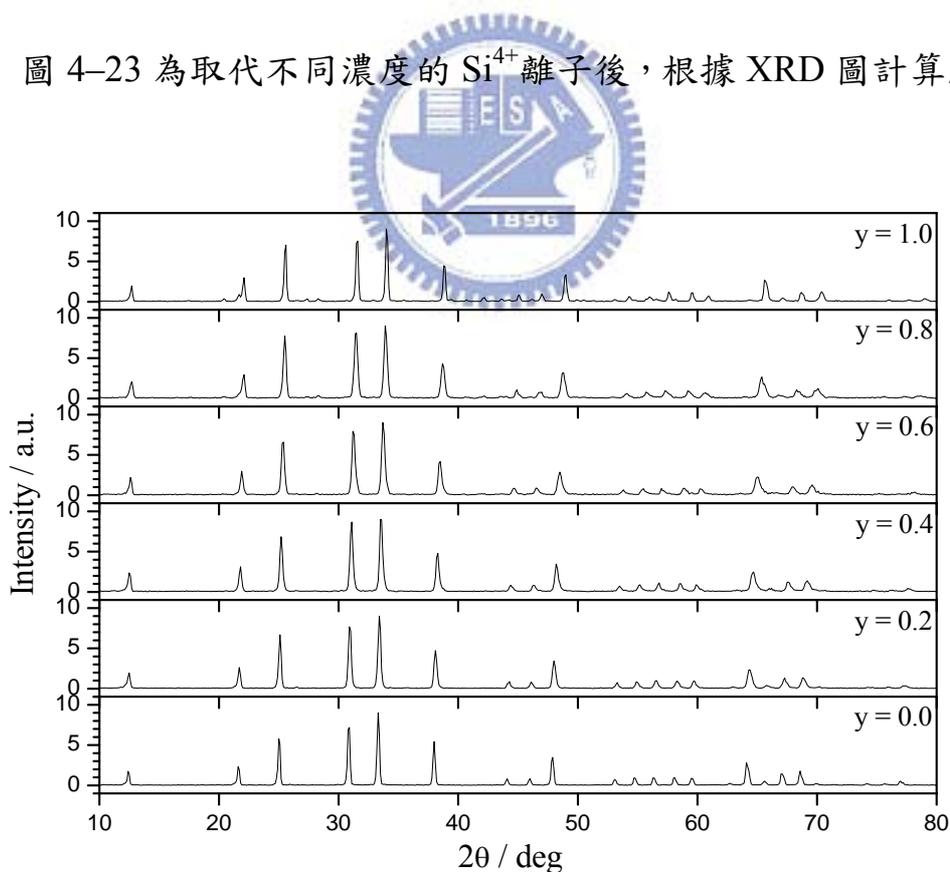


圖 4-22 不同  $\text{Si}^{4+}$  取代比例  $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{1-y}\text{Si}_y)\text{O}_4$  XRD 圖譜之比較

a 和 c 之晶格常數之變化圖。依圖所示，當摻雜濃度逐漸增加時，晶格常數數值也隨之產生規律的變化：當摻雜濃度增加時，晶格常數 a 和 c 之值皆隨之逐漸減少。造成此現象是因為取代的離子  $\text{Si}^{4+}$  要較原本的  $\text{Ge}^{4+}$  離子半徑來的小，兩者半徑有所差異，因此造成晶格的大小改變，晶格常數數值也隨之而變。由於  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  與  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  互為等結構，因此  $\text{Si}^{4+}$  應可完全取代  $\text{Ge}^{4+}$  而不會破壞晶體結構，圖 4-23 顯示在此  $\text{Si}^{4+}$  取代比例範圍內之晶格常數皆有規律之變化，因此可知  $\text{Si}^{4+}$  確有取代  $\text{Ge}^{4+}$  之格位。

$(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{1-y}\text{Si}_y)\text{O}_4$  ( $y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) 系列螢光

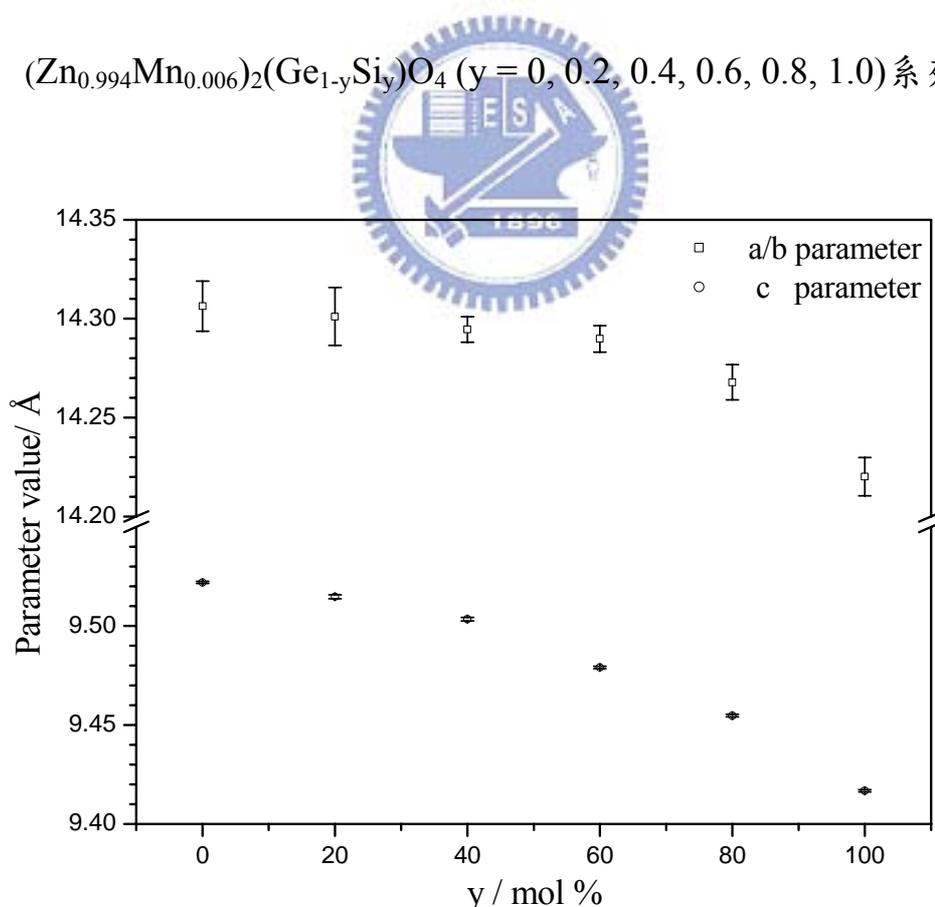


圖 4-23 不同  $\text{Si}^{4+}$  取代比例  $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{1-y}\text{Si}_y)\text{O}_4$  晶格常數之變化

體的發光光譜之比較如圖 4-24 所示，其放光現象與圖 4-21 同，為典型的  $\text{Mn}^{2+}$  放射。當  $\text{Ge}^{4+}$  以  $\text{Si}^{4+}$  部分取代時，圖 4-24 顯示其放光強度隨  $\text{Si}^{4+}$  取代量增加而增加，這是因為以  $\text{Si}^{4+}$  部分取代  $\text{Ge}^{4+}$  時，所產生的  $\text{SiO}_4^{4-}$  在 VUV 範圍吸收效率很高，故可幫助激發光源的吸收，導致能量傳遞至  $\text{Mn}^{2+}$  的途徑增加， $\text{Mn}^{2+}$  所接收到的能量隨之增加，其發光強度亦隨之增強。另一方面，若  $\text{Si}^{4+}$  取代的量繼續增加至  $y > 0.6$  時，則  $\text{Ge}^{4+}$  所形成  $\text{GeO}_4^{4-}$  數量過少，反而造成能量傳遞效率的下降與放光強度的降低。

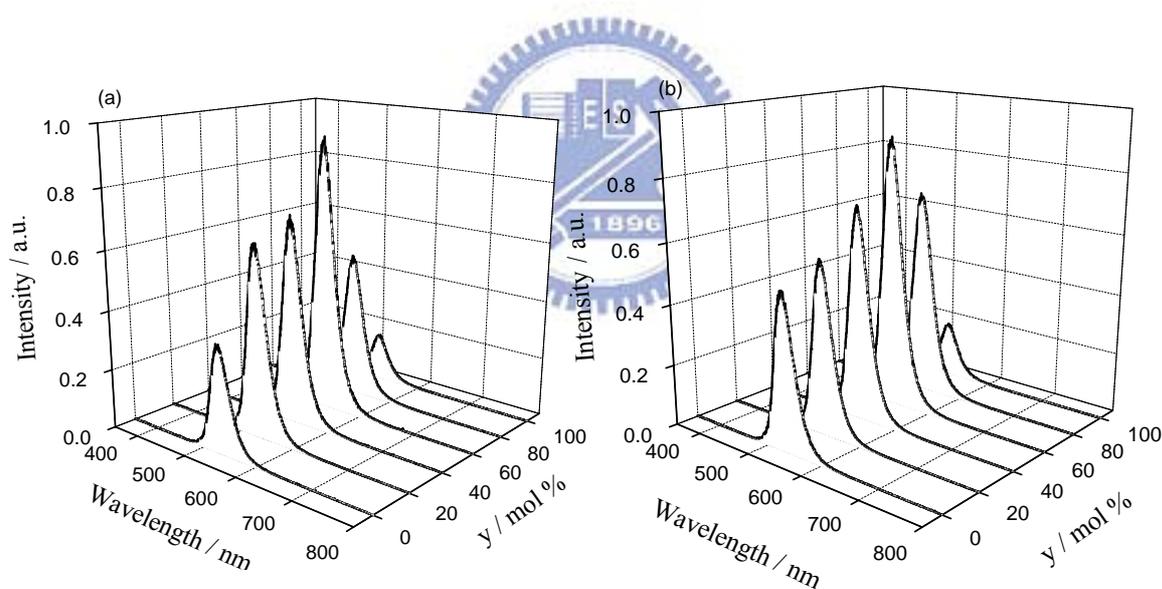


圖 4-24  $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{1-y}\text{Si}_y)\text{O}_4$  ( $y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) 發光光譜之比較：  
 $\lambda_{\text{ex}} =$  (a) 147 與 (b) 172 nm

圖 4-25 中的插圖(a)與(b)分別為  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  與  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  之發光光譜，其顯示在未摻雜  $\text{Mn}^{2+}$  發光中心時，主體本身皆呈放光現象，但是當  $\text{Mn}^{2+}$  摻雜進入主體後，主體吸收的能量轉移到  $\text{Mn}^{2+}$  的機率高於

主體自放光，因此最後只有產生  $Mn^{2+}$  的放光(如圖 4-21 與圖 4-24)，而主體自放光已不復見。

圖 4-25 所示之激發光譜之量測是將偵測器固定於波長 529 nm ( ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ ) 進行。文獻顯示  $ZnO_4^{6-}$  cluster 的 e-軌域與  $t_1$ -軌域間的差距為 9.529 eV ( $\sim 130$  nm)，因此波長為 129nm 的吸收峰可被標示為  $ZnO_4^{6-}$  cluster 的吸收<sup>[29,30]</sup>。另文獻報導  $GeO_4^{4-}$  cluster 與  $SiO_4^{4-}$  cluster 之最高填滿能階與最低未填滿能階間的差距約為 7.232 eV ( $\sim 171$  nm)，且經由本研究所測得  $Zn_2GeO_4$  與  $Zn_2SiO_4$  之激發光譜進行相互

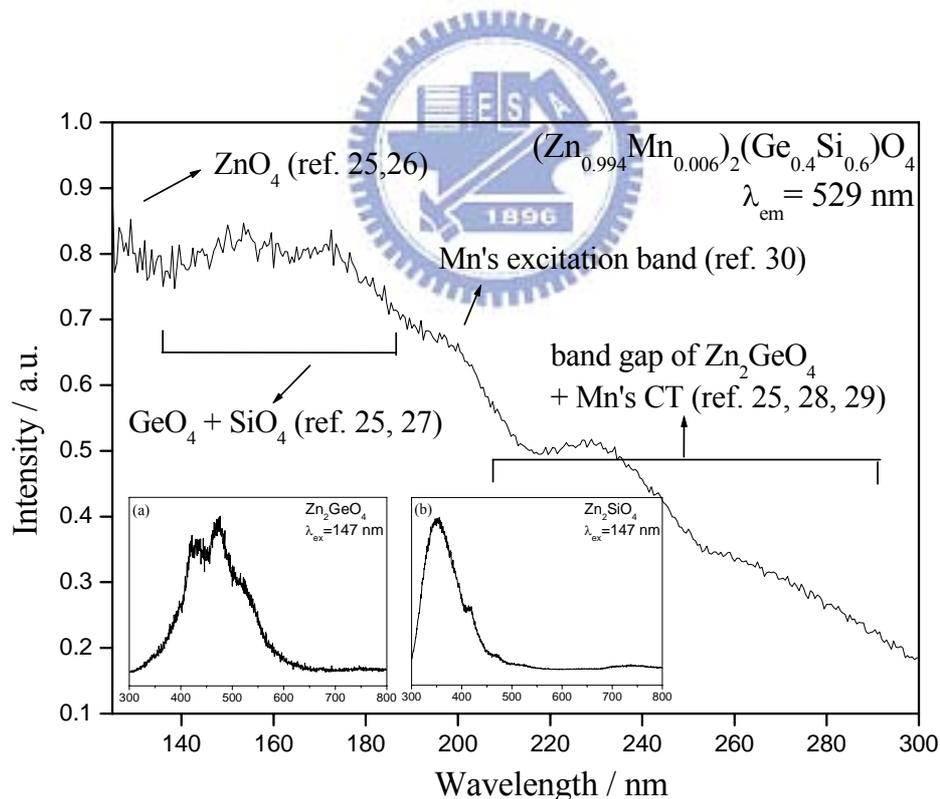


圖 4-25  $(Zn_{0.994}Mn_{0.006})_2(Ge_{0.4}Si_{0.6})O_4$  之激發光譜，插圖為(a) $Zn_2GeO_4$  與 (b) $Zn_2SiO_4$  之發光光譜( $\lambda_{em} = 529$  nm)<sup>[25-30]</sup>

<sup>29</sup> Hao, Y.; Wan, Y., *J. Lumin.* **2007**, 122 - 123, 1006.

<sup>30</sup> Mishra, K.C., *J. Lumin.* **1991**, 47, 197.

比較，可推論波長為 140 – 200 nm 範圍內應為屬於  $\text{GeO}_4^{4-}$ 、 $\text{SiO}_4^{4-}$  的吸收峰<sup>[29,31]</sup>；此外，由於  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  的 band gap 約相當於 265 nm 能量，所以圖中 265 nm 處可標示為  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  之 band gap 吸收峰<sup>[32,33]</sup>。至於波長 194 nm 及大於 200 nm 範圍的吸收峰，可分別標示為  $\text{Mn}^{2+}$  的吸收峰與  $\text{O}^{2-}$  的 2p 軌與 Mn 的 3d 軌域間的能量轉移(CT)<sup>[29,34]</sup>。

表 4-3  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  與  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  能階密度理論計算相關參數值一覽表

|   |  |      |
|---|--|------|
| $G_{\max}$  |  | 14   |
| $R_{\text{mt}} \times K_{\max}$                   |  | 7    |
| 原子半徑/bohr<br>(1 bohr = $0.529 \times 10^{-10}$ m) | Zn   | 1.93 |
|   | Ge   | 1.62 |
|   | Si   | 1.53 |
|   | O  | 1.53 |
| self-consistencies<br>(k-points mesh)             | $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ 、<br>$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ | 38   |
| The gap between valence and core states (Ry)      | $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$                                | 2.4  |
|   | $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$                                | 3.1  |
| 附註  | $R_{\text{mt}}$ ：單位晶格原子最小半徑； $K_{\max}$ ：最大 k 向量時之強度     |      |

圖 4-26 為  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  與  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  經由理論計算所得到之 DOS 圖及 PDOS 圖，理論計算之相關設定參數列於表 4-3。由圖 4-26 (a)可知在  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  中，介於 -5 和 0 eV 之間的價帶主要由  $\text{O}(2p)$  和  $\text{Zn}(3d)$  的軌域所貢獻，而介於 3 和 15 eV 間的傳導帶則是由  $\text{Zn}(4s, 4p)$ 、 $\text{Ge}(4s, 4p)$

<sup>31</sup> Kim, C.-H., 發光學報, **2000**, 21, 349.

<sup>32</sup> Lee, Y.-H., 發光學報, **2005**, 26, 183.

<sup>33</sup> Lewis J S, *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147, 3148.

<sup>34</sup> Sohn, K.S.; Cho, B.; Pzrk, H.D.; Choi, Y.G.; Kim, K.H., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2000**, 20, 1043.

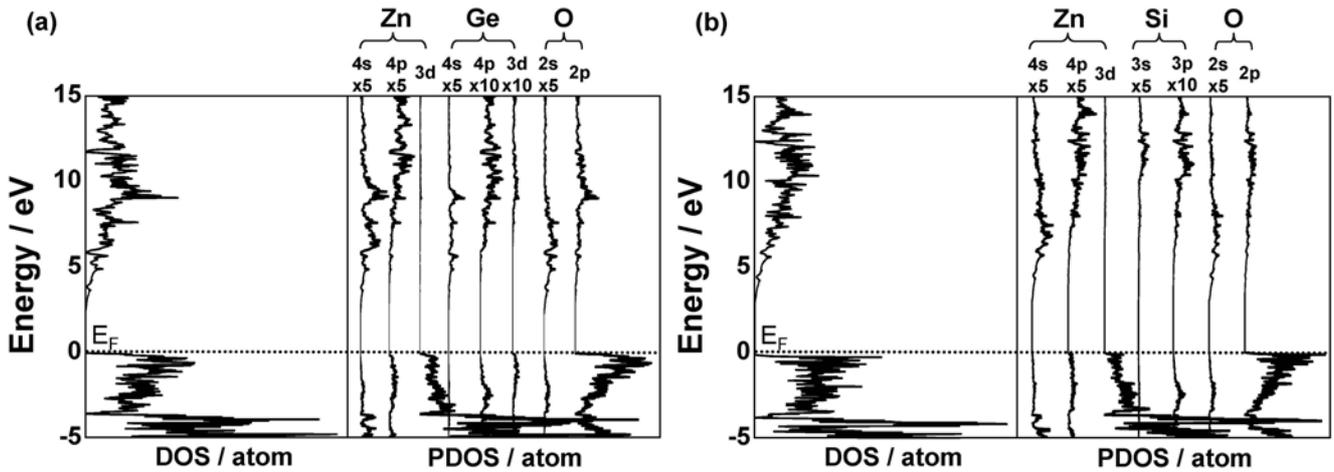


圖 4-26 理論計算所得之(a)  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  與(b)  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  DOS 示意圖之比較

以及 O(2s, 2p) 軌域所組成，因此可知有 Ge-O 與 Zn-O 鍵結產生。若以圖 4-26(a) 與 (b) 互作比較，可以發現  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  與  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  兩者計算所得的 DOS 圖是非常類似的：在  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  中，從 -5 eV 到 0 eV 的價帶是由 O(2p) 和 Zn(3d) 的軌域所貢獻；於 3 和 15 eV 間的傳導帶則是由 Zn(4s, 4p)、Si(4s, 4p) 以及 O(2s, 2p) 軌域所組成，因而形成 Si-O 與 Zn-O 鍵結。本研究測量光譜時，所使用之激發的光源波長為 147 nm (8.4 eV) 或 172 nm (7.2 eV)，可以推論當  $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_4$  吸收 147 nm (8.4 eV) 或 172 nm (7.2 eV) 之激發光後，可能有 Ge(4s, 4p)-O(2s, 2p)、Si(3s, 3p)-O(2s, 2p) 以及 Zn(4s, 4p)-O(2s, 2p) 的 charge transfer，與前述 PLE 光譜相互吻合。

圖 4-27 為  $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_4$  與  $(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$  (P1-G1) 商品發光光譜比較，由圖可以發現  $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_4$  以 147 nm

或 172 nm 波長激發所得之放射峰強度皆優商品；若改以放射峰積分面積值進行比較， $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_4$  亦皆較佔優勢： $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_4$  為商品之 145% (@147 nm)、164%(@172 nm)。

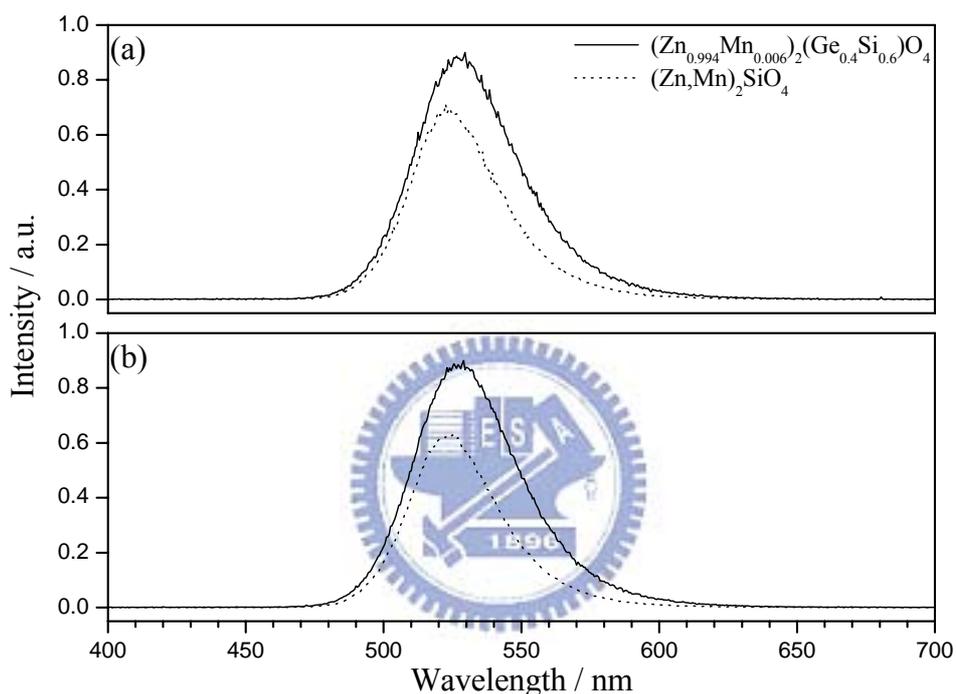


圖 4-27  $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_4$  (實線)和商品 $(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{SiO}_4$  (虛線)之發光光譜之比較:  $\lambda_{\text{ex}} =$  (a)147 and (b)172nm

表 4-4  $(\text{Zn}, \text{Mn})_2(\text{Ge}, \text{Si})\text{O}_4$  系列螢光體 CIE 色度座之比較( $\lambda_{\text{ex}} = 147 \text{ nm}$ )

| phosphors  | x      | y      | phosphors  | x      | y      |
|--|--------|--------|--|--------|--------|
| $(\text{Zn}_{0.998}\text{Mn}_{0.002})_2\text{GeO}_4$ | 0.251  | 0.686  | $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2\text{GeO}_4$                               | 0.2580 | 0.6913 |
| $(\text{Zn}_{0.996}\text{Mn}_{0.004})_2\text{GeO}_4$ | 0.2524 | 0.6927 | $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$ | 0.2447 | 0.6936 |
| $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2\text{GeO}_4$ | 0.2580 | 0.6913 | $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_4$ | 0.2401 | 0.6960 |
| $(\text{Zn}_{0.992}\text{Mn}_{0.008})_2\text{GeO}_4$ | 0.2566 | 0.6924 | $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_4$ | 0.2330 | 0.7008 |
| $(\text{Zn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01})_2\text{GeO}_4$   | 0.2542 | 0.6926 | $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8})\text{O}_4$ | 0.2141 | 0.7054 |
|  |        |        | $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2\text{SiO}_4$                               | 0.1822 | 0.7070 |

$(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_4$  主要的放射峰源自於  $\text{Mn}^{2+}$  的  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  之翠綠光。此樣品與商品相比，CIE 色度座標差異不大。表 4-4 列出不同組成樣品之 CIE 色度座標之比較。圖 4-28 為商品  $(\text{Zn,Mn})_2\text{SiO}_4$  與  $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_4$  之 CIE 座標值之比較。

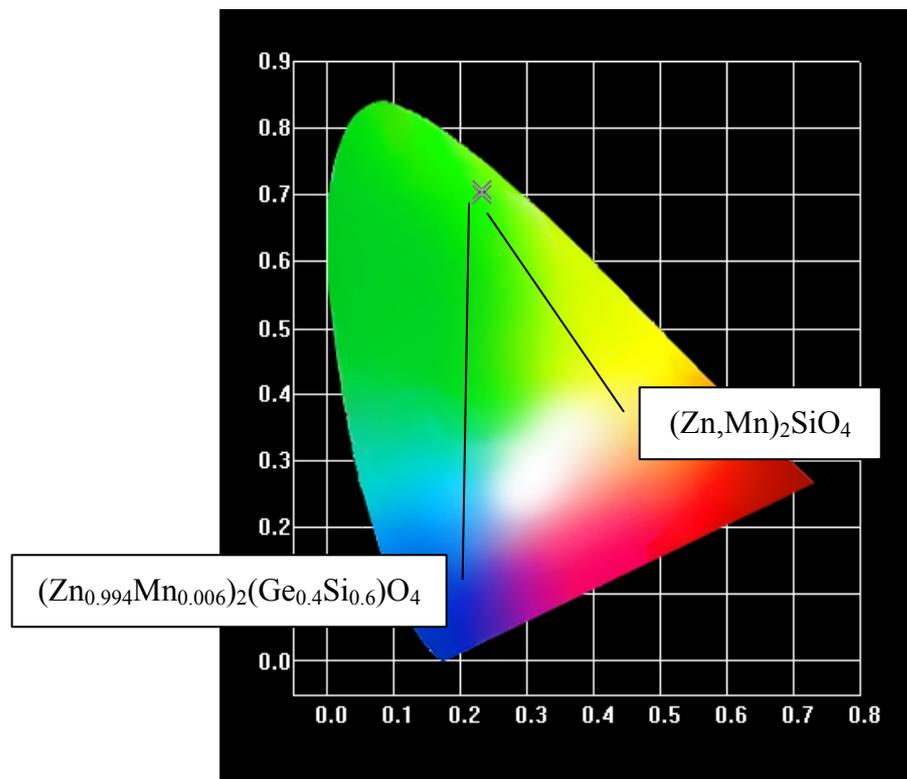


圖 4-28 商品  $(\text{Zn,Mn})_2\text{SiO}_4$  與  $(\text{Zn}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_2(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_4$  CIE 座標之比較 ( $\lambda_{\text{ex}} = 147 \text{ nm}$ )

### 4.3 真空紫外光激發綠光 $(\text{Zn,Mn})_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ 螢光體之研究

硼酸鹽由於具熱穩定性、化學穩定性佳以及在 VUV 波段有良好的吸收，故長久以來一直被視為 VUV 激發螢光體的熱門候選主體。

因此本研究從中諸多硼酸鹽類中挑選  $Zn_4B_6O_{13}$  為主體進行  $Mn^{2+}$  摻雜以探討相關性質。 $Zn_4B_6O_{13}$  的晶格結構為立方晶系 (Cubic crystal system)，晶格常數  $a=b=c=7.4659\text{\AA}$ ，空間群為  $I\bar{4}_3m$  (no. 217)。 $Zn_4B_6O_{13}$  結構具有一種  $Zn^{2+}$  格位、兩種  $B^{3+}$  格位，三種陽離子格位皆為四面體配位 (Tetrahedral site)，周圍有四個氧原子，其晶體結構如圖 4-29<sup>[35]</sup>。

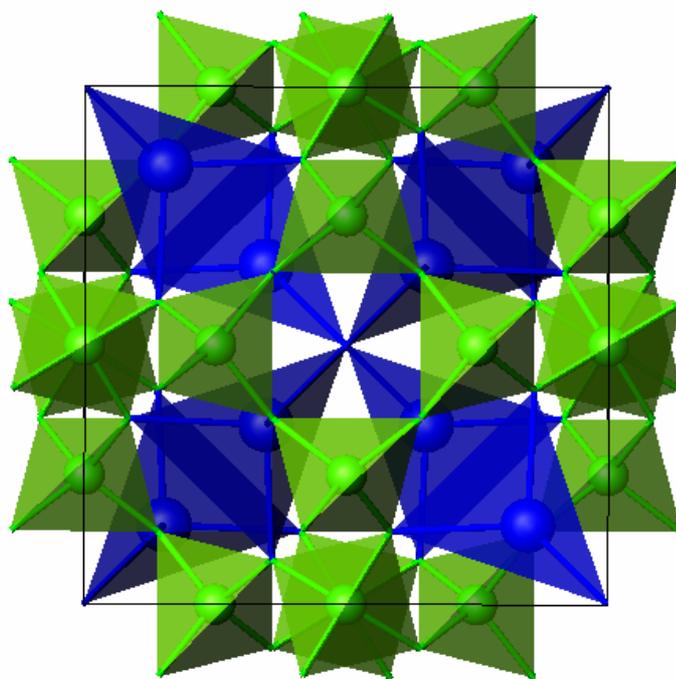


圖 4-29  $Zn_4B_6O_{13}$  晶體結構示意圖

$(Zn,Mn)_4B_6O_{13}$  螢光體係利用固態法製備，將計量的反應物  $ZnO$ 、 $H_3BO_3$  和  $MnO$  研磨均勻後，置入高溫爐，在空氣中以  $900^\circ\text{C}$  燒結 8

<sup>35</sup> Smith Verdier, P.; Garcia-Blanco, S., *Zeitschrift fuer Kristallographie* **1980**, *151*, 175.

小時，即可獲得白色粉末產物，並藉由 XRD 對不同  $Mn^{2+}$  摻雜比例的  $(Zn,Mn)_4B_6O_{13}$  進行相鑑定，圖 4-30 之 XRD 圖譜中，所有繞射峰  $2\theta$  值與 ICSD 資料庫第 100290 號標準 XRD 圖譜吻合，此表示在實驗所摻雜的  $Mn^{2+}$  濃度範圍中，並不產生雜相，也不會影響  $Zn_4B_6O_{13}$  原有晶體結構。

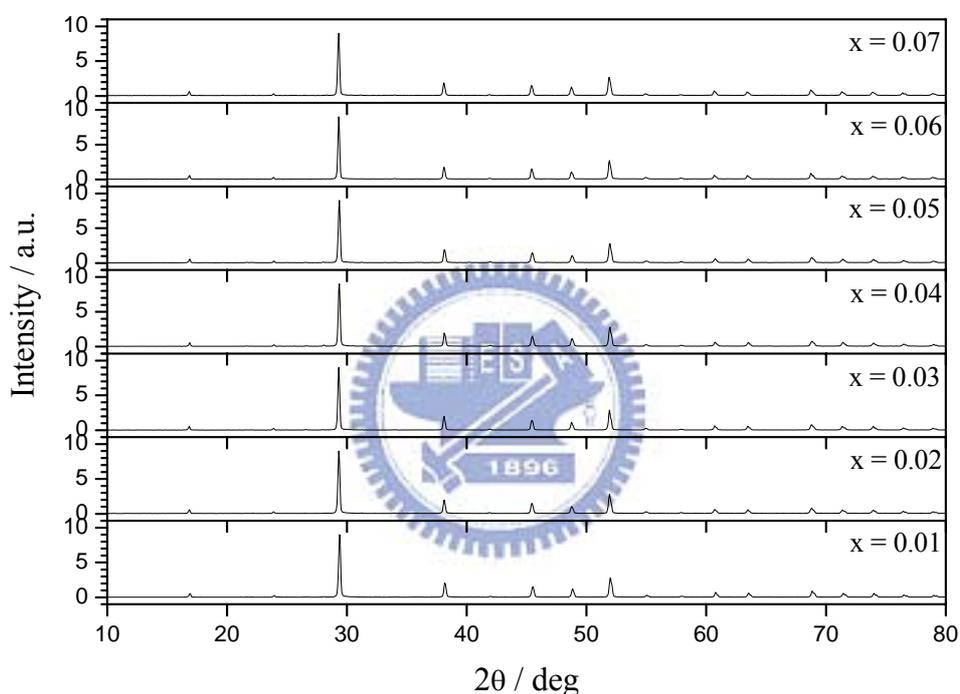


圖 4-30 摻雜不同  $Mn^{2+}$  濃度  $(Zn_{1-x}Mn_x)_4B_6O_{13}$  的 XRD 圖譜之比較

圖 4-31 為摻雜不同濃度的  $Mn^{2+}$  離子後，根據 XRD 圖計算所得的  $a$  之晶格常數之變化圖。依圖所示，當摻雜濃度逐漸增加時，晶格常數  $a$  之值亦隨之逐漸增加，造成此現象是因為摻雜進去的離子  $Mn^{2+}$  要較原本的  $Zn^{2+}$  離子半徑來的大，兩者半徑有所差異，因此造成晶格的大小改變，晶格常數數值也隨之而變。然而，當摻雜濃度大於 4 mol

%，由圖可觀察到晶格常數值的增加趨於停滯，此可能是因為所摻雜之  $Mn^{2+}$  量已達飽和，無法再繼續進入晶體格位所致。

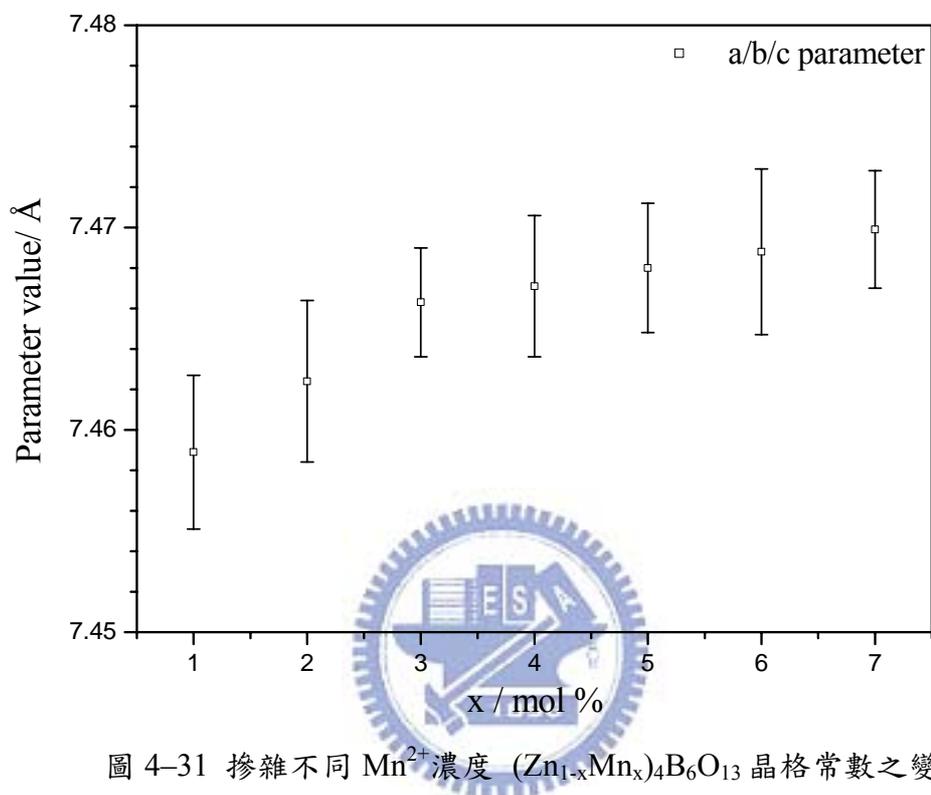


圖 4-31 摻雜不同  $Mn^{2+}$  濃度  $(Zn_{1-x}Mn_x)_4B_6O_{13}$  晶格常數之變化

如前一節所述，在皆是四配位的環境下， $Mn^{2+}$  與  $Zn^{2+}$  的離子半徑相近，但是  $B^{3+}$  (0.11 Å @ CN = 4) 在四配位環境時相對於  $Mn^{2+}$  (0.66 Å @ CN = 4) 的離子半徑太小，因此依據離子半徑的相互關係，我們推測  $Mn^{2+}$  應會優先進入  $Zn^{2+}$  格位。另外， $Mn^{2+}$  與  $Zn^{2+}$  均為二價離子，與  $Zn^{2+}$  離子價數相同，而  $B^{3+}$  離子為三價，故基於價數平衡， $Mn^{2+}$  應會偏好於進入  $Zn^{2+}$  格位。

圖 4-32 為最佳化樣品  $(Zn_{0.96}Mn_{0.04})B_6O_{13}$  在不同放大倍率之電子

顯微影像。由圖 4-32 (a)發現此樣品的晶粒粒徑較大，以低倍率來觀察的時候，看起來像是大大小小的岩石分布，若放大倍率如圖 4-32 (b)時，則發現大晶粒係由許多直徑約  $5\mu\text{m}$  不規則球狀晶粒與直徑約  $1\mu\text{m}$  小碎晶所組成。擇一局部再進行放大觀察，可看到不規則球狀晶粒的表面並非光滑球面，而是具有許多凹面，此影像在圖 4-32 (d)更明顯。

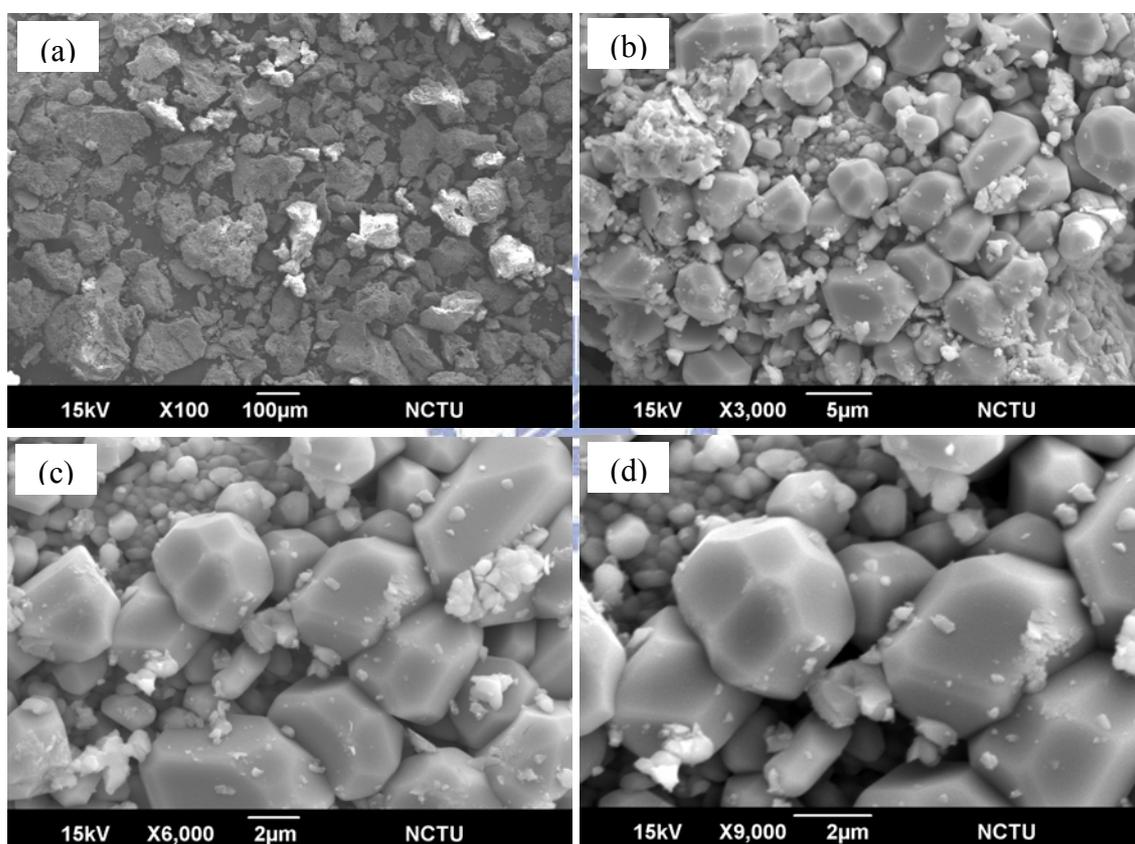


圖 4-32  $(\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})\text{B}_6\text{O}_{13}$  樣品之 SEM 影像：(a)100X、(b)3000X、(c)6000X 與 (d)9000X

$(\text{Zn},\text{Mn})_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  的發光 (Photoluminescence, PL) 光譜如圖 4-33 所示，由於  $\text{Mn}^{2+}$  屬於 d-d 電子躍遷，在 Laporte 選擇律中是被禁制的，因此需要藉由  $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  主體先行吸收能量後再傳遞至  $\text{Mn}^{2+}$  而放光，

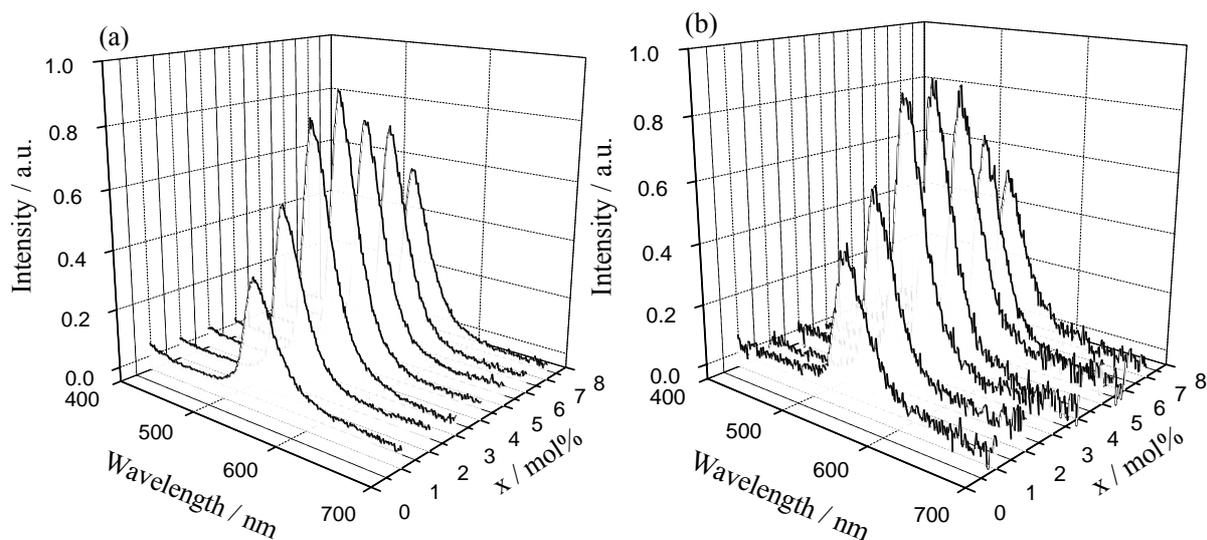


圖 4-33  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  ( $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7\%$ )發光光譜之比較圖:  $\lambda_{\text{ex}} =$  (a) 147 與(b) 172 nm

而非直接激發  $\text{Mn}^{2+}$  的基態電子。圖 4-33 中所顯示之位於 538 nm 左右寬帶放射峰是屬於  $\text{Mn}^{2+}$  中自旋禁止的  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  躍遷<sup>[28]</sup>。

另外，由圖 4-33 可以看到  $\text{Mn}^{2+}$  的放射強度隨其摻雜濃度增加而增加，放光強度達最高點時的摻雜濃度為 4 mol%，但是當  $\text{Mn}^{2+}$  摻雜濃度高於 4 mol% 時，則會產生濃度淬滅現象，造成放光強度逐漸減弱。因此可推得  $\text{Mn}^{2+}$  之最佳摻雜濃度應為 4 mol%。

圖 4-34 的插圖為  $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  之發光光譜，其顯示未摻雜  $\text{Mn}^{2+}$  發光中心時，主體於 350 nm 左右有紫外波段放光，但是當  $\text{Mn}^{2+}$  摻雜進入主體後，主體吸收的能量轉移到  $\text{Mn}^{2+}$  的機率高於主體自放光，因此最後只有產生  $\text{Mn}^{2+}$  的放光(如圖 4-33)，而主體自放光已不復見。

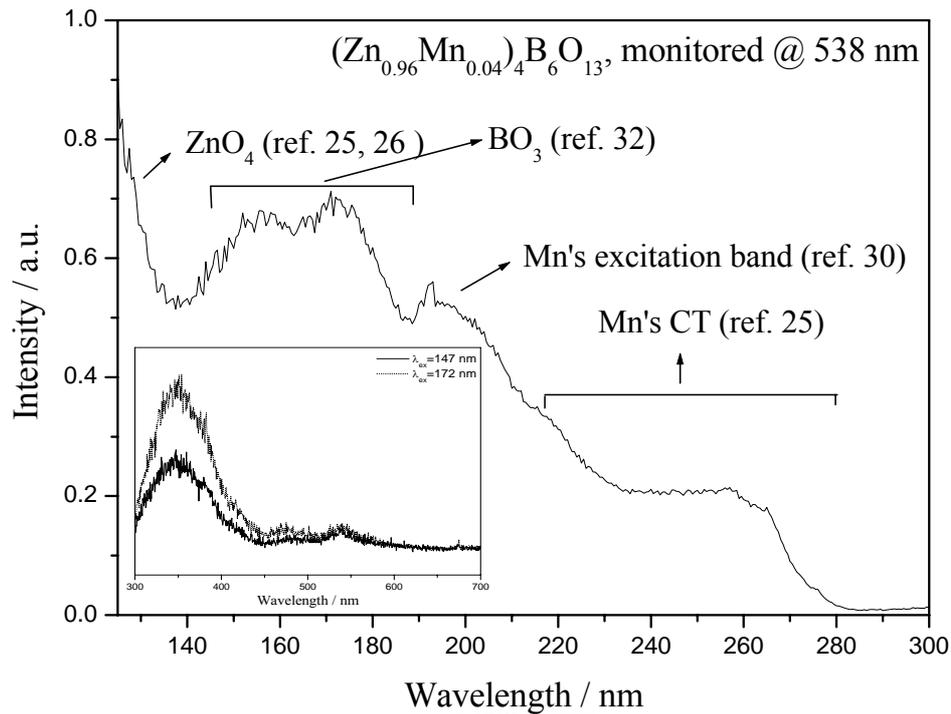


圖 4-34  $(\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  之激發光譜 ( $\lambda_{\text{em}} = 538 \text{ nm}$ )<sup>[36]</sup>

將偵測器固定於波長  $538 \text{ nm}$  ( ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ ) 進行激發光譜測量，所得結果如圖 4-34 所示。由於  $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  中的  $\text{ZnO}_4^{6-}$  cluster 之  $e$ -軌域與  $t_1$ -軌域間的差距為  $9.529 \text{ eV}$  ( $\sim 130 \text{ nm}$ )，恰與波長  $129 \text{ nm}$  附近的吸收峰相符，故此吸收峰可被標示為  $\text{ZnO}_4^{6-}$  cluster 的吸收<sup>[29,30]</sup>。至於位於波長  $140\text{-}190 \text{ nm}$  範圍內的寬帶吸收峰，則可依據文獻而標示為  $\text{BO}_3$  group<sup>[36]</sup>。此  $\text{BO}_3$  的寬峰形狀左右並不對稱，故推測是由兩個峰所組成的，造成這種情形的原因是因為  $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  的結構中具有兩種不同的硼原子，因而產生兩種不同的  $\text{BO}_3$  group，所以才會造成譜峰分裂。其餘位於波長  $194 \text{ nm}$  左右及大於波長  $200 \text{ nm}$  範圍的吸收

<sup>36</sup> Perdew, J.; Burke, P.K.; Ernzerhof, M., Phys. Rev. Lett., **1996**, 77, 3865.

峰，則分別標示為  $Mn^{2+}$  的吸收峰與  $O^{2-}(2p)$  與  $Mn(3d)$  間的能量轉移 (CT)<sup>[29,34]</sup>。

圖 4-35 為  $Zn_4B_6O_{13}$  理論計算所得之 DOS 圖及 PDOS 圖，理論計算設定相關列於表 4-5。由圖 4-35 可知在  $Zn_4B_6O_{13}$  中，介於 -8 和 0

表 4-5  $Zn_4B_6O_{13}$  能階密度理論計算相關參數值一覽表

|   |  |      |
|---|--|------|
| $G_{max}$   |  | 14   |
| $R_{mt} \times K_{max}$                           |  | 7    |
| 原子半徑/bohr<br>(1 bohr = $0.529 \times 10^{-10}$ m) | Zn   | 1.93 |
|   | B  | 1.38 |
|   | O  | 1.38 |
| self-consistencies (k-points mesh)                |  | 22   |
| The gap between valence and core states (Ry)      |  | -6.0 |
| 附註  | $R_{mt}$ ：單位晶格原子最小半徑； $K_{max}$ ：最大 k 向量時之強度 |      |

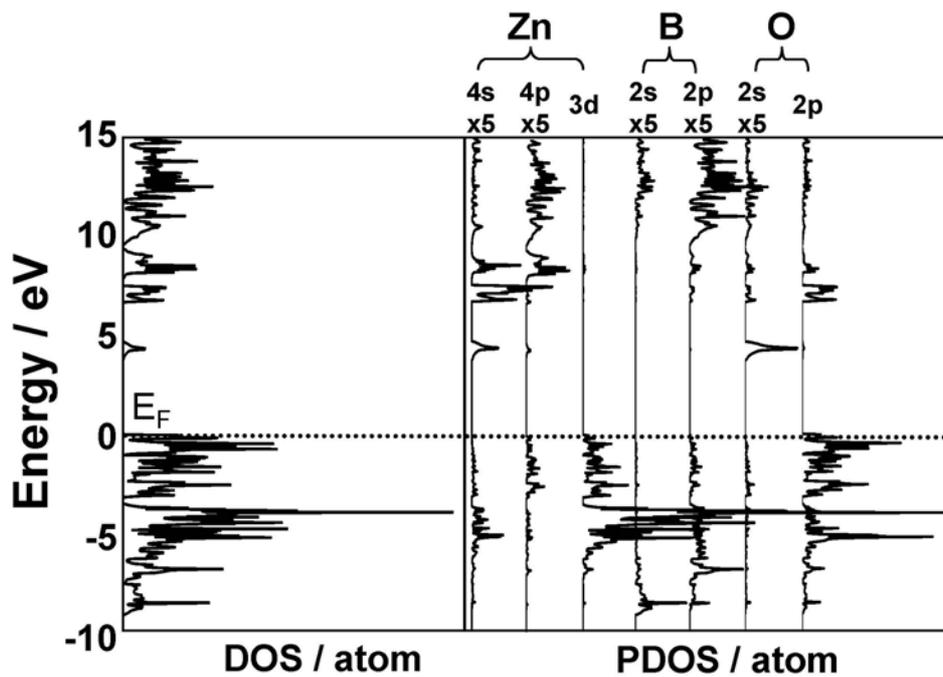


圖 4-35 理論計算所得之  $Zn_4B_6O_{13}$  DOS 示意圖

eV 之間價帶的主要貢獻軌域為 O(2p)和 Zn(3d)，而介於 4 和 15 eV 間的傳導帶之主要組成則是 Zn(4s, 4p)、B(2s, 2p)及 O(2s, 2p)軌域，所以可以推測有 Zn-O 與 B-O 鍵結產生。根據圖 4-35，可計算得到  $Zn_4B_6O_{13}$  的能階差，其值為 4.4eV，此數值與 PLE 光譜中之 absorption edge(280 nm = ~4.4 eV)相符。另外本研究測量光譜時，所使用之激發的光源波長為 147 nm (8.4 eV)或 172 nm (7.2 eV)，藉由圖 4-35 可以推論當  $(Zn_{0.96}Mn_{0.04}) B_6O_{13}$  吸收激發光後，可能有 O(2s, 2p)-B(2s, 2p)以及 O(2s, 2p)-Zn(4s, 4p)的 charge transfer，亦與前述 PLE 光譜相互吻合。

圖 4-36 為  $(Zn_{0.96}Mn_{0.04}) B_6O_{13}$  與  $(Zn, Mn)_2SiO_4$  (P1-G1) 商品發光光

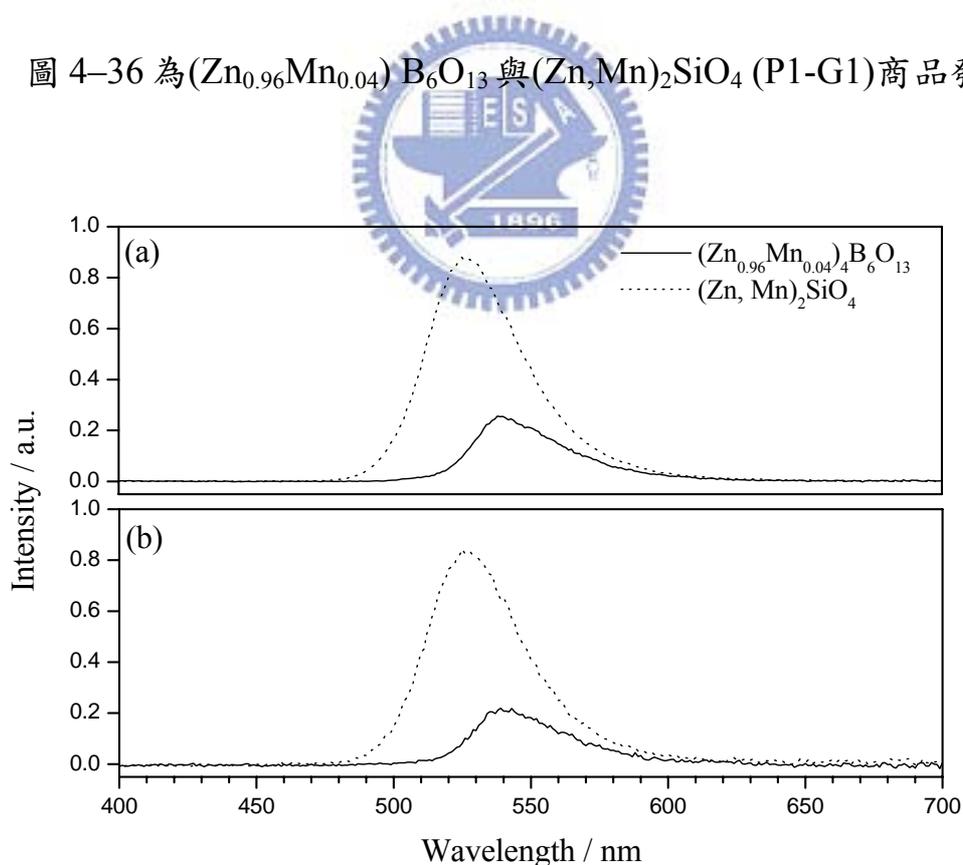


圖 4-36  $(Zn_{0.96}Mn_{0.04}) B_6O_{13}$  (實線)和商品  $(Zn, Mn)_2SiO_4$ (虛線)之發光光譜之比較:  $\lambda_{ex} =$  (a)147 and (b)172nm

譜之比較，由圖中可以發現商品以 147 nm 或 172 nm 波長激發所得之放光強度或放射峰積分面積值均優於 $(\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})\text{B}_6\text{O}_{13}$ ； $(\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})\text{B}_6\text{O}_{13}$  為商品之 27% (@147 nm)、26%(@172 nm)。

表 4-6  $(\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  系列螢光體 CIE 色度座之比較( $\lambda_{\text{ex}} = 147 \text{ nm}$ )

| phosphors   | x      | y      |
|---|--------|--------|
| $(\text{Zn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01})_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ | 0.3461 | 0.6025 |
| $(\text{Zn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ | 0.3384 | 0.6235 |
| $(\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ | 0.3338 | 0.6404 |
| $(\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ | 0.3332 | 0.6500 |
| $(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ | 0.3375 | 0.6441 |
| $(\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ | 0.3349 | 0.6557 |
| $(\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.07})_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ | 0.3387 | 0.6470 |

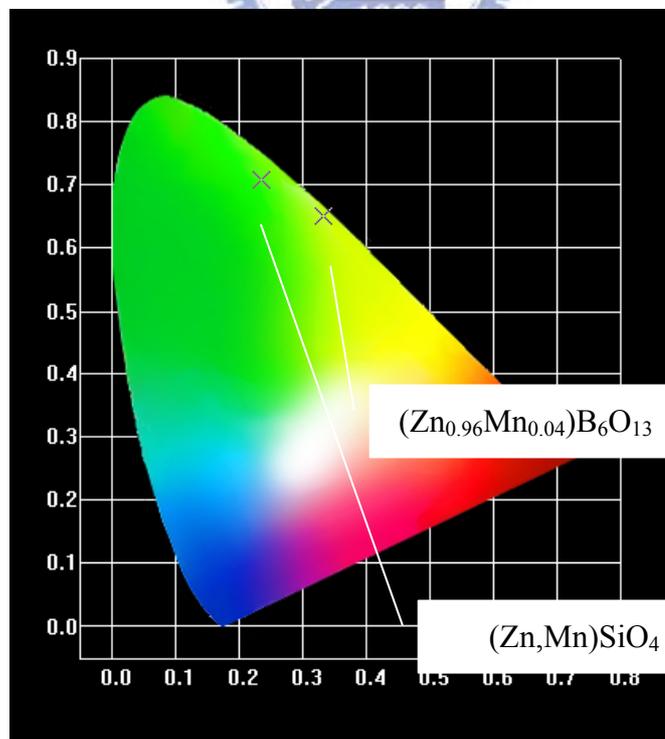


圖 4-37 商品 $(\text{Zn,Mn})_2\text{SiO}_4$  與 $(\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})\text{B}_6\text{O}_{13}$  CIE 座標之比較( $\lambda_{\text{ex}} = 147 \text{ nm}$ )

$(\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})\text{B}_6\text{O}_{13}$  主要的放射峰源自於  $\text{Mn}^{2+}$  的  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  之翠綠光。此樣品與商品相比，CIE 色度座標較商品偏向黃綠色。表 4-6 列出不同組成樣品之 CIE 色度座標之比較。圖 4-37 為商品  $(\text{Zn,Mn})_2\text{SiO}_4$  與  $(\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})\text{B}_6\text{O}_{13}$  之 CIE 座標值之比較。

#### 4.4 真空紫外光激發綠光 $\text{Ca}(\text{La,Tb})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 螢光體之研究

$\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  之晶體結構圖如圖 4-38 所示，其晶體屬於六方晶系 (Hexagonal crystal system)，其晶格常數分別為  $a=b=9.651\text{\AA}$ 、 $c=7.155\text{\AA}$ 、空間群為  $P6_3/m$  (no. 176)。  $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  晶格中有兩種  $\text{Ca}^{2+}$  格位、兩種  $\text{La}^{3+}$  格位與一種  $\text{Si}^{4+}$  格位等五種獨立的結晶學陽離子格位。

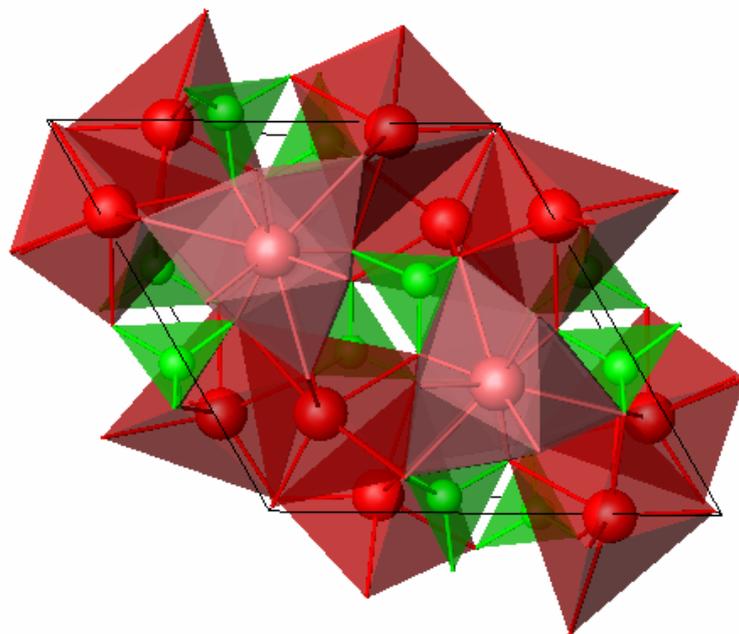


圖 4-38  $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  晶體結構示意圖

其中  $\text{Ca}_1^{2+}$  和  $\text{La}_1^{3+}$  的格位相同，兩者可互換； $\text{Ca}_2^{2+}$  和  $\text{La}_2^{3+}$  格位相同，兩者可互換。 $\text{Ca}_1^{2+}$  和  $\text{La}_1^{3+}$  的格位與  $\text{Ca}_2^{2+}$  和  $\text{La}_2^{3+}$  格位配位均為多面體 (Polyhedral)，周圍分別有七個及九個氧原子；而  $\text{Si}^{4+}$  格位為四面體格位 (Tetrahedral site)，其周圍有四個氧原子<sup>[37]</sup>。

$\text{Ca}(\text{La},\text{Gd},\text{Tb})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  螢光體則係利用固態法製備，其實驗步驟可分為兩個階段。第一階段為決定  $\text{Ca}(\text{La},\text{Tb})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  的  $\text{Tb}^{3+}$  最佳摻雜濃度。將計量之反應物  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{TbF}_3$  研磨均勻後，置入高溫爐，在石墨還原氣氛中以  $1200^\circ\text{C}$  燒結 8 小時，即可獲得白色粉末產物。圖 4-39 為不同  $\text{Tb}^{3+}$  摻雜濃度的  $\text{Ca}(\text{La},\text{Tb})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  XRD 圖譜，

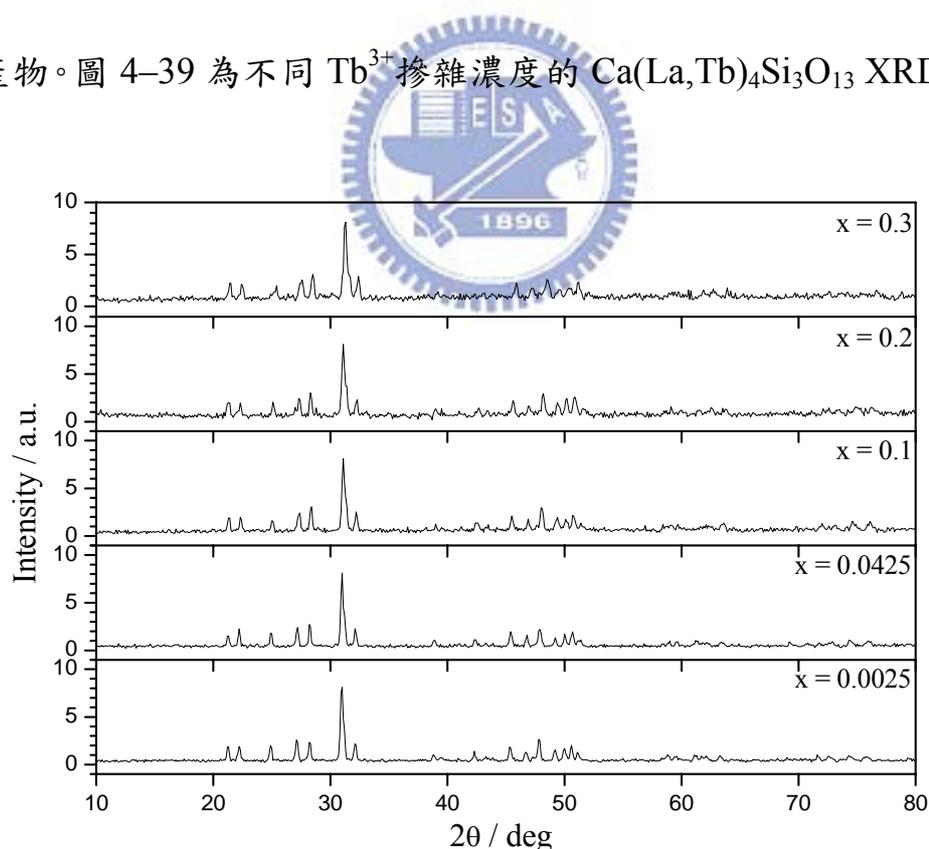


圖 4-39 摻雜不同  $\text{Tb}^{3+}$  濃度  $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  XRD 圖譜之比較

<sup>37</sup> Schroeder, L., *J.J. Solid State Chem.* **1978**, 26, 383.

圖中各繞射峰  $2\theta$  值均吻合 ICSD 資料庫第 10082 號標準 XRD 圖譜，唯微微往高角度偏移，表示在本實驗所摻雜  $Tb^{3+}$  的濃度範圍內，並不會產生其他雜相，也不會影響  $CaLa_4Si_3O_{13}$  原有的晶體結構。

圖 4-40 為根據摻雜不同濃度的  $Tb^{3+}$  離子之  $Ca(La_{1-x}Tb_x)_4Si_3O_{13}$  XRD 圖譜計算所得的  $a$  和  $c$  之晶格常數數值比較圖。依圖所示，當摻雜濃度逐漸增加時，晶格常數  $a$  和  $c$  之值皆隨之遞減，此現象之成因為摻雜的  $Tb^{3+}$  半徑較  $La^{3+}$  半徑為小，兩者半徑有所差異，因此造成晶格的大小改變，晶格常數數值也隨之改變。在本論文所探討之  $Tb^{3+}$  摻雜範圍內，晶格常數隨摻雜濃度而有規律之變化，故可知此摻雜範圍內所摻雜之  $Tb^{3+}$  應皆有進入晶體格位中。

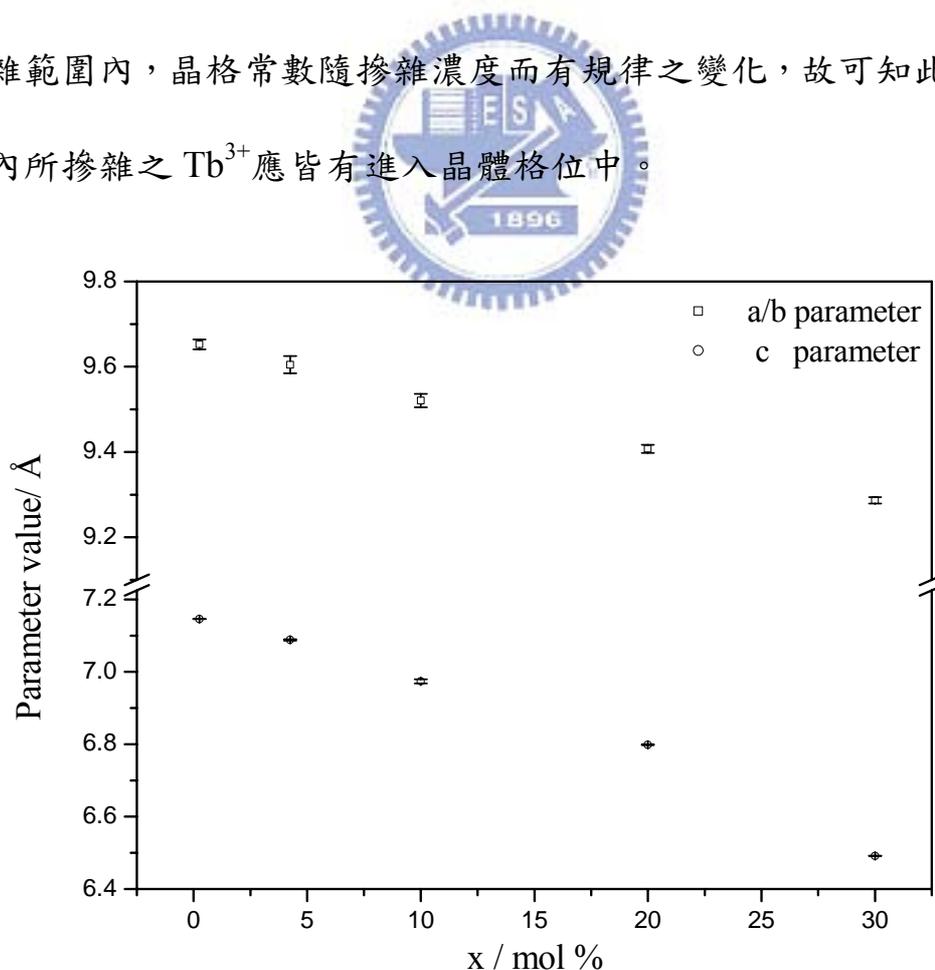


圖 4-40 摻雜不同  $Tb^{3+}$  濃度  $Ca(La_{1-x}Tb_x)_4Si_3O_{13}$  的晶格常數之變化

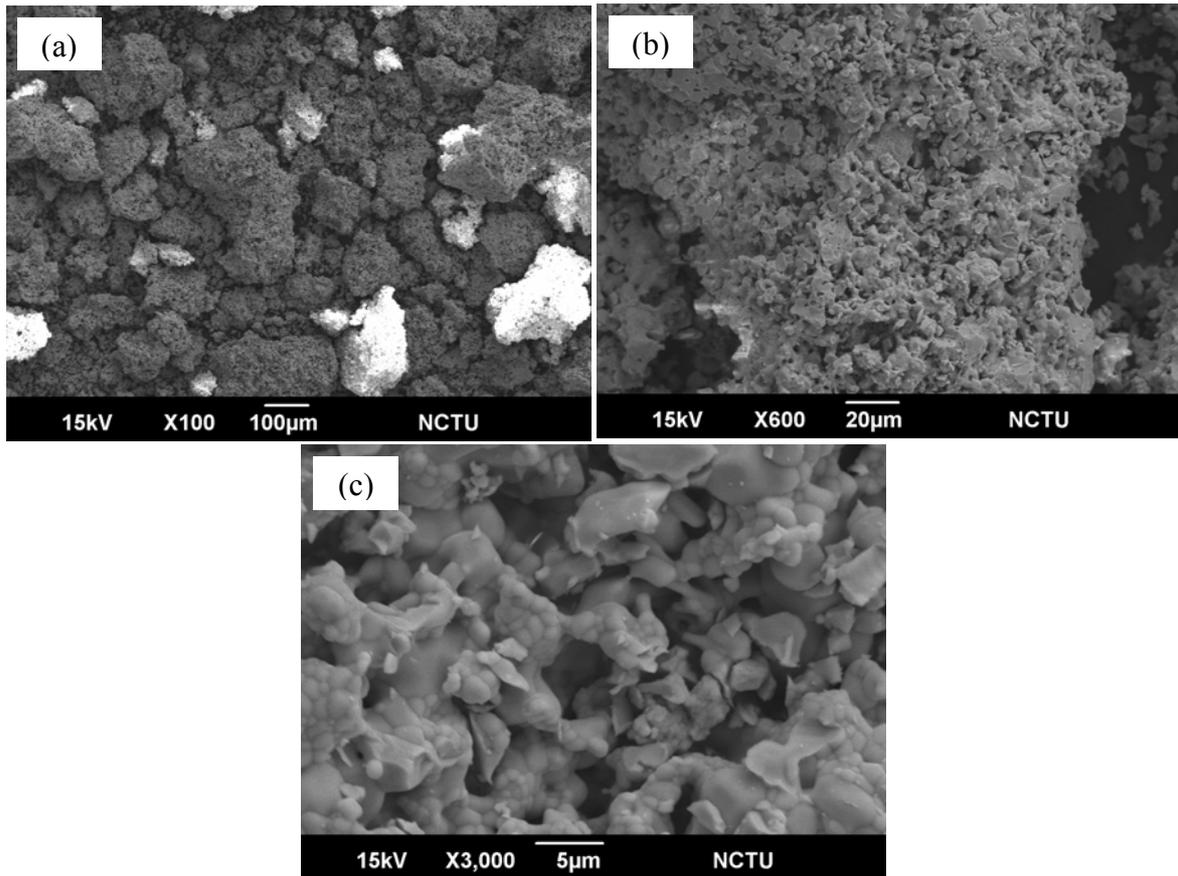


圖 4-41  $\text{Ca}(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  樣品之 SEM 影像：(a)100X、(b)600X 與(c)3000X

由於欲摻雜進入  $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  的是  $\text{Tb}^{3+}$  三價離子，根據價荷平衡，因此採取先預留  $\text{La}^{3+}$  的部分格位，期望  $\text{Tb}^{3+}$  離子是進入  $\text{La}^{3+}$  離子之格位。此外，由於  $\text{Tb}^{3+}$  的離子半徑 ( $0.98 \text{ \AA} @ \text{CN} = 7$ ， $1.095 \text{ \AA} @ \text{CN} = 9$ ) 與  $\text{La}^{3+}$  的離子半徑 ( $1.1 \text{ \AA} @ \text{CN} = 7$ ， $1.216 \text{ \AA} @ \text{CN} = 9$ ) 相近，使  $\text{Tb}^{3+}$  更容易進入  $\text{La}^{3+}$  格位之中。然而， $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  中  $\text{Ca}^{2+}$  離子半徑 ( $1.06 \text{ \AA} @ \text{CN} = 7$ ， $1.18 \text{ \AA} @ \text{CN} = 9$ ) 雖然亦與  $\text{Tb}^{3+}$  離子半徑相近，但基於電荷平衡的考量， $\text{Tb}^{3+}$  仍傾向進入  $\text{La}^{3+}$  的格位。此外，由於  $\text{Tb}^{3+}$  不易形成四配位，且電荷無法平衡，故無法進入四配位的  $\text{Si}^{4+}$  ( $0.26 \text{ \AA}$

@ CN = 4) 格位<sup>[37,38]</sup>。

圖 4-41 為以 10 wt% NH<sub>4</sub>Cl 為助熔劑所製得之最佳化樣品 Ca(Gd<sub>0.9</sub>Tb<sub>0.1</sub>)<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub> 不同放大倍率之電子顯微影像。以放大倍率為 100 倍觀察樣品時(如圖 4-41 (a))，可發現 Ca(Gd<sub>0.9</sub>Tb<sub>0.1</sub>)<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub> 的微結構為不規則塊狀晶粒，且大小分布不均，範圍約為 100-400 μm。若將放大倍率增加至 600 倍(如圖 4-41(b))後，則可看到每一塊狀結構的表面並非如同先前所得之樣品一樣，具有光滑表面，相反地，其表面坑坑洞洞如蜂窩狀。當放大倍率調整至 3000(如圖 4-41(c))後，可以發現不規則塊狀大晶粒是由許多不規則且大小約為 1-5 μm 的小晶粒

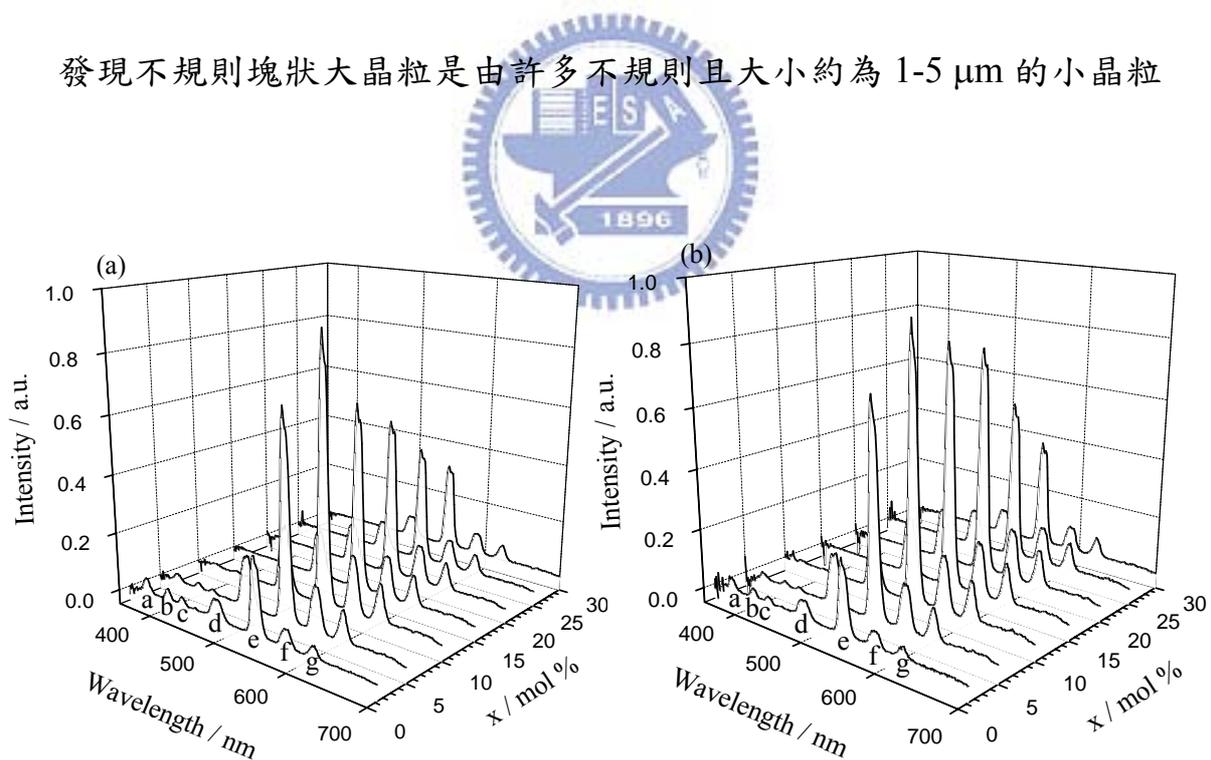


圖 4-42 Ca(La<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub> (x = 0.25, 4.25, 10, 20, 30%)發光光譜之比較: λ<sub>ex</sub> = (a) 147 與 (b) 172 nm (a:<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>; b:<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>; c:<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub>; d: <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>; e:<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>; f:<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>; g:<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub>)

<sup>38</sup> Kunimoto, T., Phosphors Research Society, The 311st Meeting Technical Digest, February 10, 2006

所組成，各小晶粒相接觸十分緊密，彷彿是融熔堆疊而成。

圖 4-42 為  $\text{Ca}(\text{La},\text{Tb})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  的發光光譜，圖中數個線狀放射峰可分為兩部分來做探討：位於藍光範圍的 380 nm、415 nm 及 437nm 皆源自於  $\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_3 \rightarrow \ ^7\text{F}_J$  ( $J = 4, 5, 6$ ) 的放光；位於綠光或更長波段範圍的 490 nm、544 nm、588 nm 和 623 nm 等是屬則源自於  $\text{Tb}^{3+}$  的  $\ ^5\text{D}_4 \rightarrow \ ^7\text{F}_J$  ( $J = 3, 4, 5, 6$ ) 躍遷<sup>[39,40]</sup>。但當  $\text{Tb}^{3+}$  摻雜濃度增加時，將導致  $\text{Tb}^{3+}(\ ^5\text{D}_3) + \text{Tb}^{3+}(\ ^7\text{F}_6) \rightarrow \text{Tb}^{3+}(\ ^5\text{D}_4) + \text{Tb}^{3+}(\ ^7\text{F}_1)$  的交互緩解機率增加，因而造成  $\ ^5\text{D}_3 \rightarrow \ ^7\text{F}_J$  藍光放射變弱或甚至消失<sup>[40]</sup>。因此在



圖 4-42 中，當 x 值增加時，在藍光範圍無法偵測到放射峰。

在

圖 4-42 中可以明顯地看到  $\text{Tb}^{3+}$  的摻雜濃度效應，不同的摻雜濃度與放射強度在摻雜濃度為 10mol% 以下存在正相關關係，且當摻雜濃度 10 mol% 時之放光強度達最高點。然而當摻雜濃度大高於 10 mol% 之後， $\text{Tb}^{3+}$  摻雜濃度與放光強度為負相關，這是因為產生濃度淬滅，使得放光強度減弱。故由

<sup>39</sup> Rap, R.P., *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150(8), H165.

<sup>40</sup> Jia, D., *J. Lumin.* **2001**, 93, 107.

圖 4-42 可推得  $Tb^{3+}$  之最佳摻雜濃度約為 10 mol%。

第二階段為找出  $Ca(La_{0.9-y}Gd_yTb_{0.1})_4Si_3O_{13}$  的  $Gd^{3+}$  最適化取代濃度。將計量各反應物  $CaCO_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $SiO_2$  和  $TbF_3$  等藥品研磨均勻後，置入高溫爐，在石墨還原氣氛中以  $1200^\circ C$  燒結 8 小時，即得白色粉末產物。含不同  $Gd^{3+}$  取代量的  $Ca(La_{0.9-y}Gd_yTb_{0.1})_4Si_3O_{13}$  之 XRD 圖譜如圖 4-43 所示。當  $La^{3+}$  尚未被  $Gd^{3+}$  取代時，其繞射峰符合  $CaLa_4Si_3O_{13}$  之 ICSD 資料庫第 10082 號標準 XRD 圖譜。但是隨著  $Gd^{3+}$  取代的比例增加，可明顯發現所有的繞射峰皆往高繞射角  $2\theta$  方向偏移。由於  $CaLa_4Si_3O_{13}$  與  $CaGd_4Si_3O_{13}$  互為等結構，唯一的差異是  $Gd^{3+}$  的離子半徑大於  $La^{3+}$  的離子半徑。因此當  $Gd^{3+}$  逐步取代  $La^{3+}$  時，並不會影響原有的晶體結構，而只造成繞射角  $2\theta$  往高角度偏移的現象。

圖 4-44 為摻雜不同濃度  $Gd^{3+}$  離子之  $Ca(La_{0.9-y}Gd_yTb_{0.1})_4Si_3O_{13}$  之

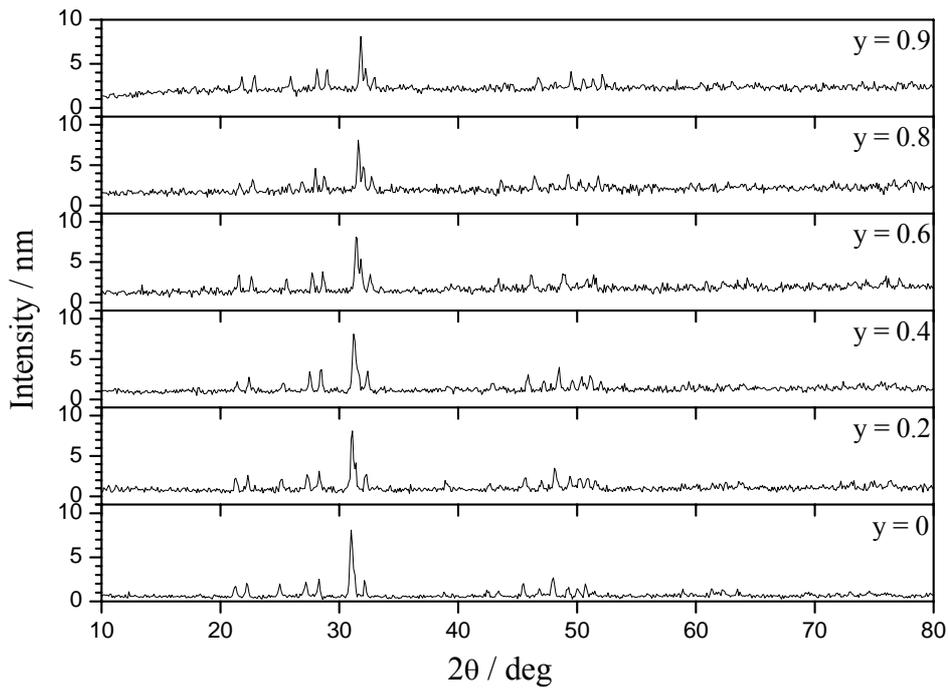


圖 4-43 不同  $Gd^{3+}$  比例取代  $Ca(La_{0.9-y}Gd_yTb_{0.1})_4Si_3O_{13}$  XRD 圖譜之比較

晶格常數  $a$  和  $c$  與  $Gd^{3+}$  摻雜濃度之關係比較圖。依圖所示，當  $Gd^{3+}$  摻雜濃度逐漸增加時，晶格常數  $a$  和  $c$  之值皆隨之遞減。此現象之成因為  $Gd^{3+}$  半徑較  $Y^{3+}$  半徑為小所導致。由於  $CaLa_4Si_3O_{13}$  與  $CaGd_4Si_3O_{13}$  互為等結構，因此  $Gd^{3+}$  應可完全取代  $La^{3+}$  而不會破壞晶體結構，圖 4-23 顯示在此  $Gd^{3+}$  取代比例範圍內之晶格常數皆有規律之變化，因此可知  $Gd^{3+}$  確有取代  $La^{3+}$  之格位。

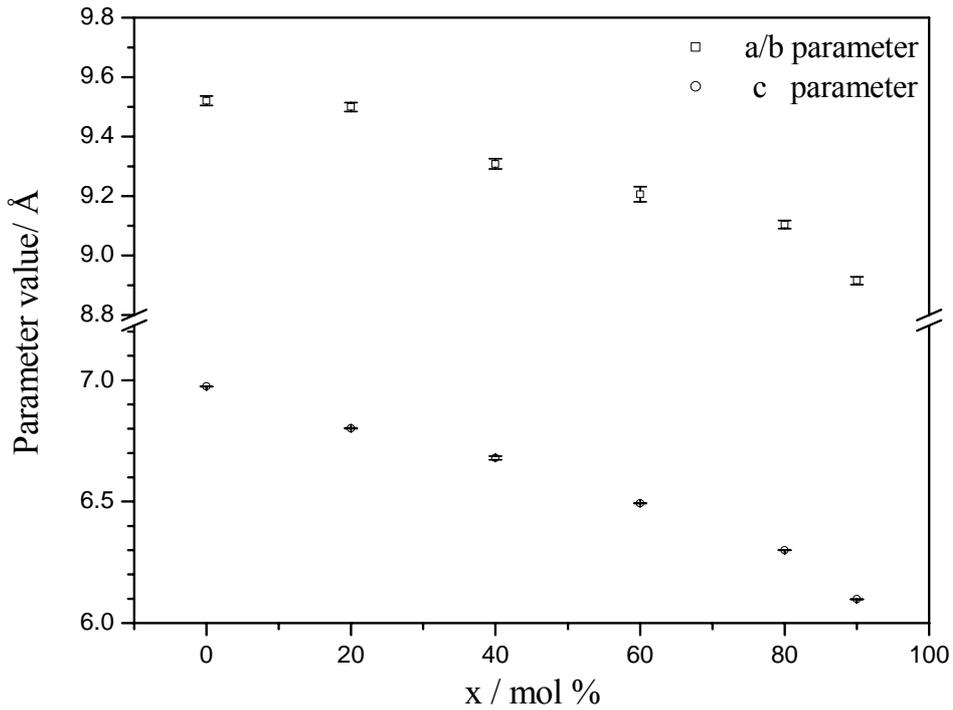


圖 4-44 不同  $Gd^{3+}$  比例取代  $Ca(La_{0.9-y}Gd_yTb_{0.1})_4Si_3O_{13}$  晶格常數之變化

$Ca(La_{0.9-y}Gd_yTb_{0.1})_4Si_3O_{13}$  ( $y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$ ) 系列螢光體

發光光譜如圖 4-44 所示。其發光行為與

圖 4-42 類似，為典型的  $Tb^{3+}$  放射。當  $Gd^{3+}$  取代部分  $La^{3+}$  時，由圖 4-44 可以發現其放光強度隨  $Gd^{3+}$

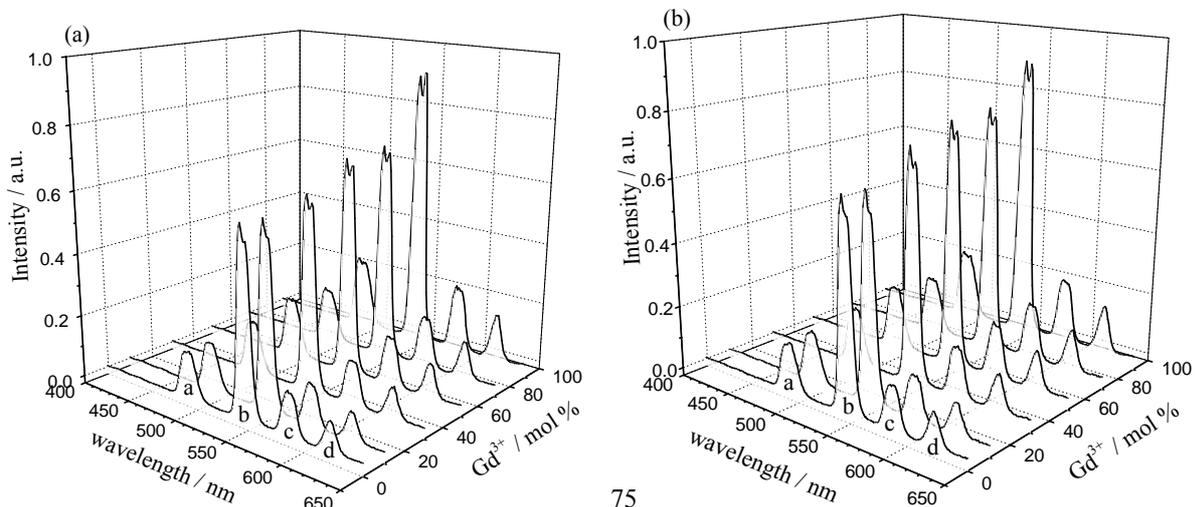


圖 4-45  $\text{Ca}(\text{La}_{0.9-y}\text{Gd}_y\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  ( $y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$ ) 發光光譜之比較:  $\lambda_{\text{ex}} =$  (a) 147 與 (b) 172 nm (a:  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ; b:  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ; c:  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ; d:  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ; e:  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ; f:  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ; g:  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ )

取代量增加而增加，這是因為  $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$  於真空紫外波段有良好電荷遷移帶的吸收，且其吸收波長置與主體吸收波長重疊(見圖 4-46)，故添加  $\text{Gd}^{3+}$  可以提升主體吸收 VUV 與能量的傳遞。由於  $\text{Gd}^{3+}$  於真空紫外波段吸收優於  $\text{La}^{3+}$  甚多，故當  $\text{Gd}^{3+}$  完全取代  $\text{La}^{3+}$  時，其放光強度最強。

當  $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  未摻雜發光中心時， $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  主體本身即有自放光現象( $\sim 390$  nm)，如圖 4-46 的插圖( $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  之發光光譜)所示。但是，當發光中心  $\text{Tb}^{3+}$  摻雜進入主體之後，主體吸收的能量不再直接產生自放光，而是轉移至發光中心  $\text{Tb}^{3+}$  離子，產生  $\text{Tb}^{3+}$  的放射(如

圖 4-42 與圖 4-44)，此顯示  $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  主體能將能量傳遞至發光中心的效率較自身放光的效率為高。

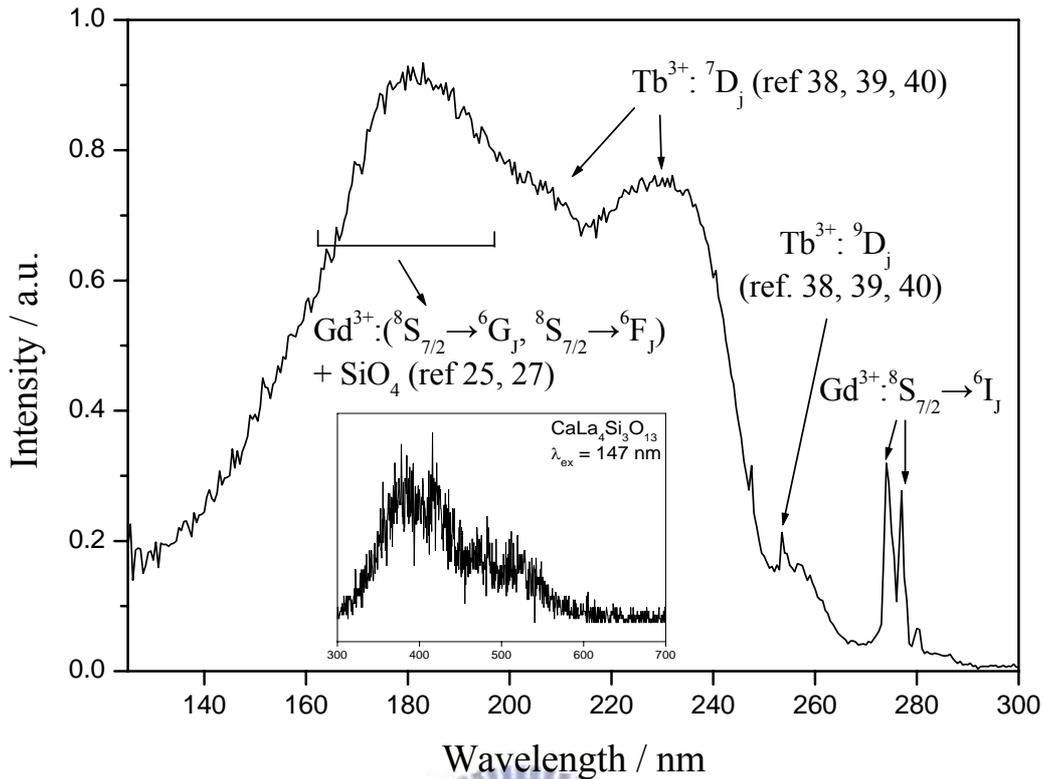


圖 4-46  $\text{Ca}(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  激發光譜，插圖為  $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  之自發光光譜( $\lambda_{\text{ex}} = 147 \text{ nm}$ )<sup>[41,42,43]</sup>

圖 4-46 所示之激發光譜之量測是將偵測器固定於波長 542nm ( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ) 進行測量，光譜中 160-200 nm 範圍內的寬吸收峰，可能源自於  $\text{SiO}_4^{4-}$  cluster 的吸收<sup>[29,31]</sup>；另外，此範圍還有  $\text{Gd}^{3+}$  離子中的  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_J$  與  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{F}_J$  兩躍遷存在。在波長為 273 nm 與 276 nm 處有數根狹長的吸收峰存在，此為  $\text{Gd}^{3+}$  離子的  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$  躍遷。主體在添加  $\text{Tb}^{3+}$  後，由於  $\text{Tb}^{3+}$  的電子組態為  $4f^8$ ，因此基態的能階為  ${}^7\text{F}_6$ ，且其  $4f^75d$  之激發態具有兩種的自旋狀態： ${}^9\text{D}_J$  和  ${}^7\text{D}_J$ 。因此  $\text{Tb}^{3+}$  的吸收會分為較

<sup>41</sup> Tian, Z., *J. solid state chem.* **2006**, 179, 1356.

<sup>42</sup> Liang, H., *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, 65, 1071.

<sup>43</sup> Sohn, K.-S., *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147(5), 1988.

高能量的 spin-allowed 和較低能量的 spin-forbidden 兩種<sup>[38,39,40]</sup>：在波長 210-250 nm 間的較強吸收寬峰屬於 spin-allowed 的躍遷；而波長 240-270 nm 間的較弱吸收寬峰屬於 spin-forbidden 的躍遷，各吸收峰之標示如圖 4-46 所示。

圖 4-47 為  $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  與  $\text{CaGd}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  經由理論計算所得到之 DOS 圖及 PDOS 圖，計算過程中相關之參數值列於表 4-7。由(a)可知在  $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  中，介於-10 和 0 eV 之間的價帶主要由 O(2p)的軌域所貢獻，而介於 0 和 10 eV 間的傳導帶則是由 La(5d,4f)軌域所組成，因此可知有 La-O 鍵結產生。若以 Gd 取代 La 後，發現  $\text{CaGd}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  之 DOS 圖及 PDOS 圖皆與  $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  差異不大，唯獨 Gd 的 f 軌域部

表 4-7  $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  能階密度理論計算相關參數值一覽表

|   |  |      |
|---|--|------|
| $G_{\max}$  |  | 14   |
| $R_{\text{mt}} \times K_{\max}$                   |  | 7    |
| 原子半徑/bohr<br>(1 bohr = $0.529 \times 10^{-10}$ m) | Ca   | 2.32 |
|   | La   | 2.29 |
|   | Gd   | 2.29 |
|   | Tb   | 2.29 |
|   | Si   | 1.38 |
|   | O  | 1.38 |
| self-consistencies<br>(k-points mesh)             | $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$<br>$\text{CaGd}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ | 16   |
| The gap between valence and core states (Ry)      | $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$<br>$\text{CaGd}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ | -6.0 |
| 附註  | $R_{\text{mt}}$ ：單位晶格原子最小半徑； $K_{\max}$ ：最大 k 向量時之強度                               |      |

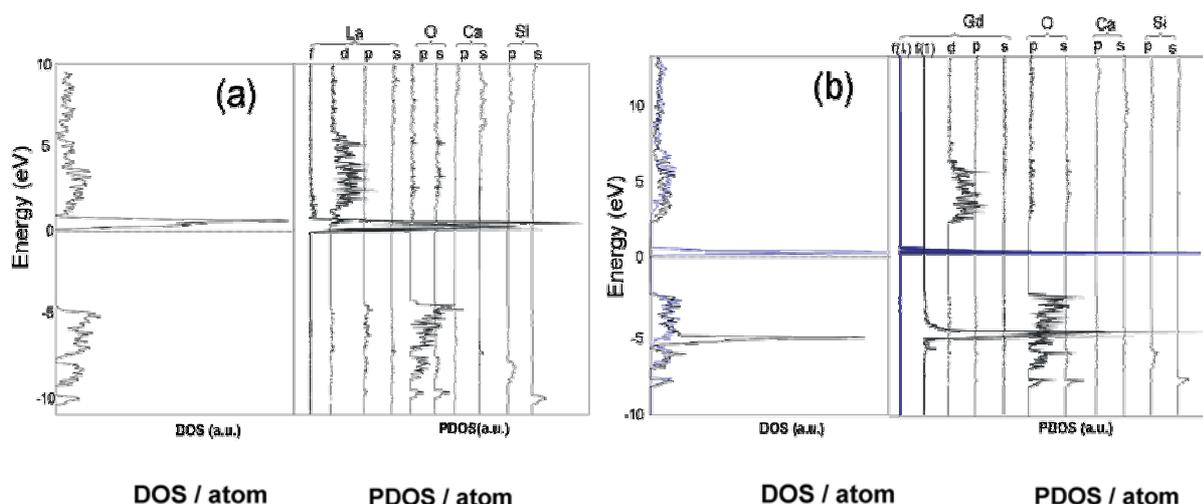


圖 4-47 理論計算所得之(a) CaLa<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub> 與(b) CaGd<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub>DOS 示意圖之比較

份有較大不同。因 Gd 之 f 軌域可分為 spin up 和 spin down 兩種情況，當 4f 軌域為 spin up 時，此軌域在價帶區域有貢獻，因此可幫助電子的躍遷。另外，介於-10 和 0 eV 之間的價帶尚有來自於 O(2p)的貢獻，而介於 0 和 10 eV 間的傳導帶則是由 Gd(5d,4f)軌域所組成，因此可知有 Gd-O 鍵結產生，因而以 Gd 取代 La 後，有助於能量的傳遞並進而增加放光強度。本論文測量光譜時，所使用之激發的光源波長為 147 nm (8.4 eV)或 172 nm (7.2 eV)，藉由

圖 4-47 可以推論當 Ca(La,Gd,Tb)<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub> 吸收激發光後，可能有 O(2p)-Gd(5d,4f)的 charge transfer，與前述 PLE 光譜相互吻合。

圖 4-48 為 Ca(Gd<sub>0.9</sub>Tb<sub>0.1</sub>)<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub> 與(Zn,Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (P1-G1)商品發光光譜之比較，圖中顯示 Ca(Gd<sub>0.9</sub>Tb<sub>0.1</sub>)<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub> 放射峰強度分別為商品之

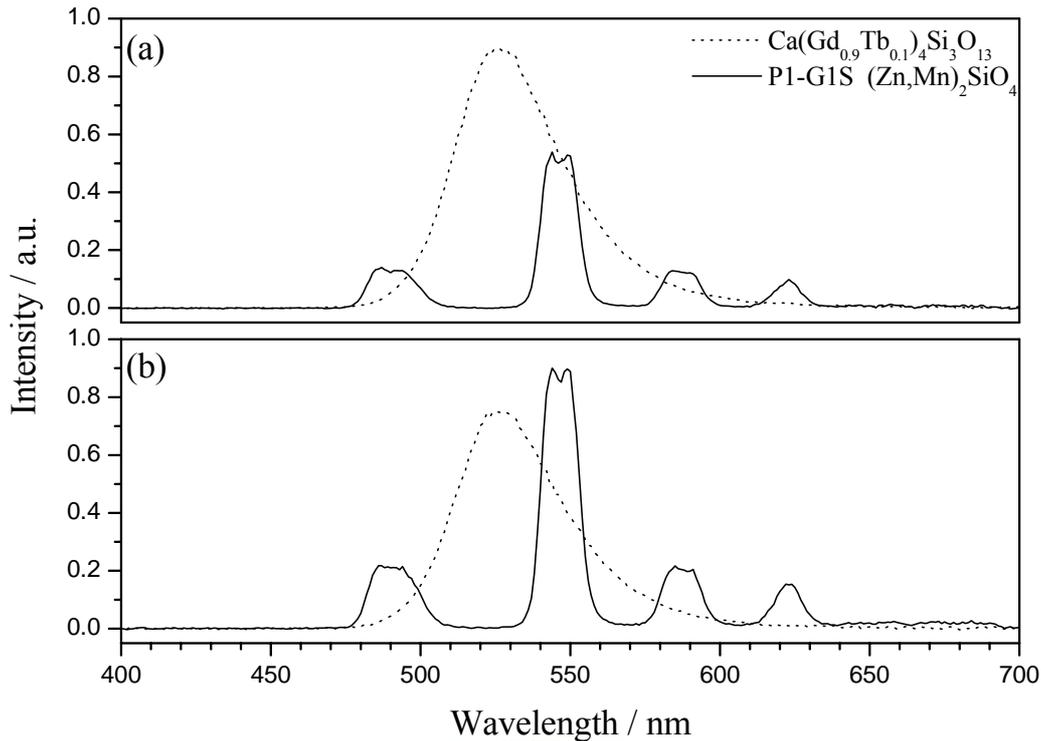


圖 4-48  $\text{Ca}(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  (實線)和商品 $(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{SiO}_4$ (虛線)之發光光譜之比較:  $\lambda_{\text{ex}} =$  (a)147 and (b)172nm

60%(@147 nm)與 120%(@172 nm)；若比較兩者之放射峰積分面積值，由於此主體之發光中心  $\text{Tb}^{3+}$  為狹窄之線性放射，而商品之發光中心  $\text{Mn}^{2+}$  之發光為一寬帶放射，因此  $\text{Ca}(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  之放射峰積分面積值別為商品之 47% (@147 nm)與 67%(@172 nm)，皆略微遜色。

$\text{Ca}(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  主要的放射峰源自  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  躍遷，放射波長落於黃綠色區。此樣品與商品相比，CIE 色度偏向黃綠。表 4-8 列出不同組成樣品之 CIE 色度座標之比較，而圖 4-49 為  $(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{SiO}_4$  商

品與  $\text{Ca}(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  CIE 座標值之比較。

表 4-8  $\text{Ca}(\text{La},\text{Gd},\text{Tb})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  系列螢光體 CIE 色度座之比較( $\lambda_{\text{ex}} = 147 \text{ nm}$ )

| phosphors   | x      | y      | phosphors  | x      | y      |
|---|--------|--------|--|--------|--------|
| $\text{Ca}(\text{La}_{0.9975}\text{Tb}_{0.0025})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ | 0.3297 | 0.5515 | $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$                | 0.3442 | 0.5826 |
| $\text{Ca}(\text{La}_{0.9975}\text{Tb}_{0.0425})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ | 0.3432 | 0.5785 | $\text{Ca}(\text{La}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ | 0.3422 | 0.5746 |
| $\text{Ca}(\text{La}_{0.9975}\text{Tb}_{0.01})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$   | 0.3442 | 0.5826 | $\text{Ca}(\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.4}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ | 0.3420 | 0.5757 |
| $\text{Ca}(\text{La}_{0.9975}\text{Tb}_{0.02})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$   | 0.3473 | 0.5831 | $\text{Ca}(\text{La}_{0.3}\text{Gd}_{0.6}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ | 0.3406 | 0.5776 |
| $\text{Ca}(\text{La}_{0.9975}\text{Tb}_{0.03})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$   | 0.3453 | 0.5814 | $\text{Ca}(\text{La}_{0.1}\text{Gd}_{0.8}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ | 0.3484 | 0.5771 |
|   |        |        | $\text{Ca}(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$                | 0.3454 | 0.5745 |

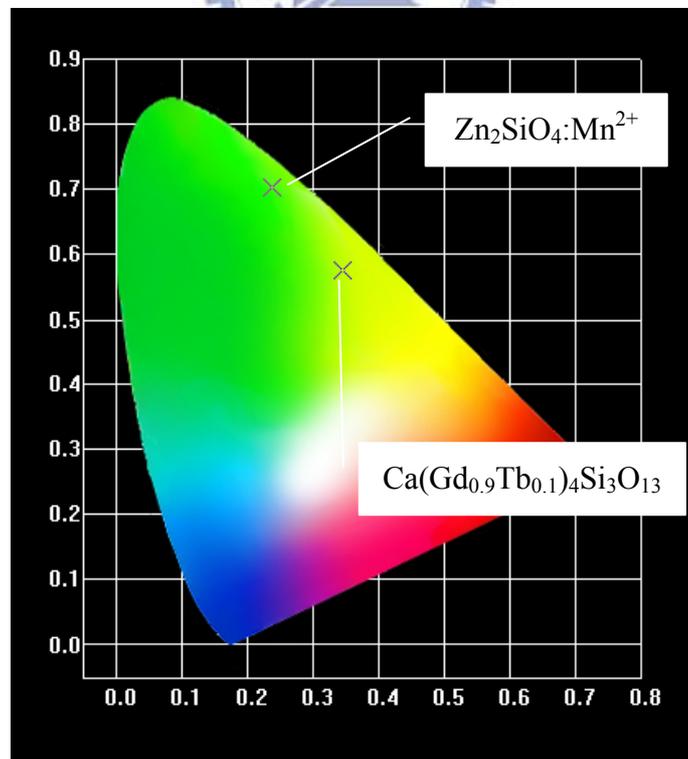


圖 4-49 商品  $(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{SiO}_4$  與  $\text{Ca}(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  CIE 座標之比較( $\lambda_{\text{ex}} = 147 \text{ nm}$ )

## 4.5 其他數種可被真空紫外光激發之螢光體

除了前述四種完整探討性質之螢光粉以外，本論文尚發現多種主體具有可被真空紫外光激發的性質。然而，由於這些主體雖可被真空紫外光所激發，但是因其發光效果不夠理想，抑或於研究過程中便出現相關報導，因此此部分螢光粉僅就 XRD 圖譜、初步放射光譜、激發光譜與 CIE 座標值等數據進行討論，未再深入探討其他相關性質。此節為此九種螢光粉性質之合併論述。

### 4.5.1 $\text{Li}_2(\text{Sr},\text{Eu})\text{SiO}_4$ 之研究

根據 Saradhi 報導之研究  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  的晶體結構與  $\text{Li}_2\text{EuSiO}_4$  相同<sup>[44]</sup>，其相關之結構數據列於表 4-9 中。

表 4-9  $\text{Li}_2\text{EuSiO}_4$  之晶體結構數據一覽表

| 晶格常數  | 空間群                    | 晶系                                | 格位  |
|---|------------------------|-----------------------------------|---|
| $a=5.027 \text{ \AA}$<br>$c=12.470 \text{ \AA}$ | $P3_12_1$<br>(No. 152) | 三方晶系<br>(trigonal crystal system) | 一種 $\text{Li}^+$ 格位<br>一種 $\text{Sr}^{2+}$ 格位<br>一種 $\text{Si}^{4+}$ 格位 <sup>[45]</sup> |

$\text{Li}_2(\text{Sr},\text{Eu})\text{SiO}_4$  螢光體係利用固態法製備，以計量之反應物  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  研磨均勻後，置入船型坩鍋中，於 10%

<sup>44</sup> Saradhi, P. M.; Varadaraju, V. U., *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5267.

<sup>45</sup> Haferkorn, B.; Meyer, G., *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* **1998**, *624*, 1079.

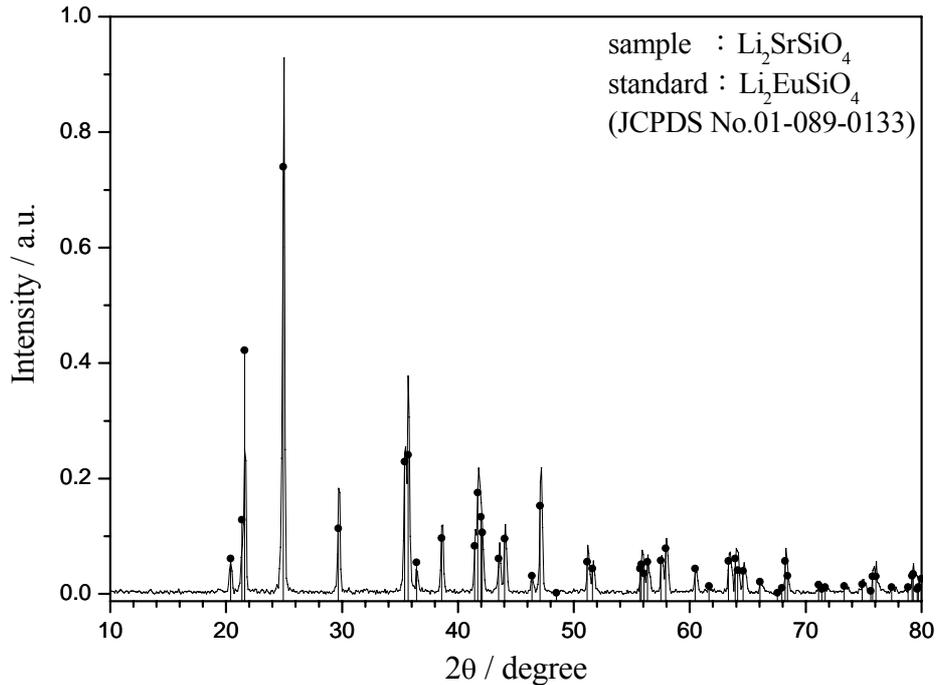


圖 4-50 標準與所合成  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  XRD 圖譜之比較

的氫氣還原氣氛中以  $700^\circ\text{C}$  燒結 8 小時，即可獲得白色粉末產物。經 XRD 對  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  進行晶相分析鑑定，所測得 XRD 圖譜如圖 4-50 所示，所有繞射峰完全吻合 JCPDS 資料庫第 01-089-0133 號標準 XRD 圖譜<sup>[45]</sup>。

圖 4-51 為  $\text{Li}_2(\text{Sr},\text{Eu})\text{SiO}_4$  之發光光譜。圖中位於 568 nm 左右的寬帶放射峰為  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  的放射。由於 5d 軌域的電子是屬於比較外層的，因此容易受周圍環境所影響，所以  $d \rightarrow f$  躍遷皆為寬帶放射，且最強的放射位置會隨主體組成、結構等特性而有明顯的變化，此現象可於後續數節  $\text{Eu}^{2+}$  摻雜在不同主體所得到之放光圖譜中觀察到。

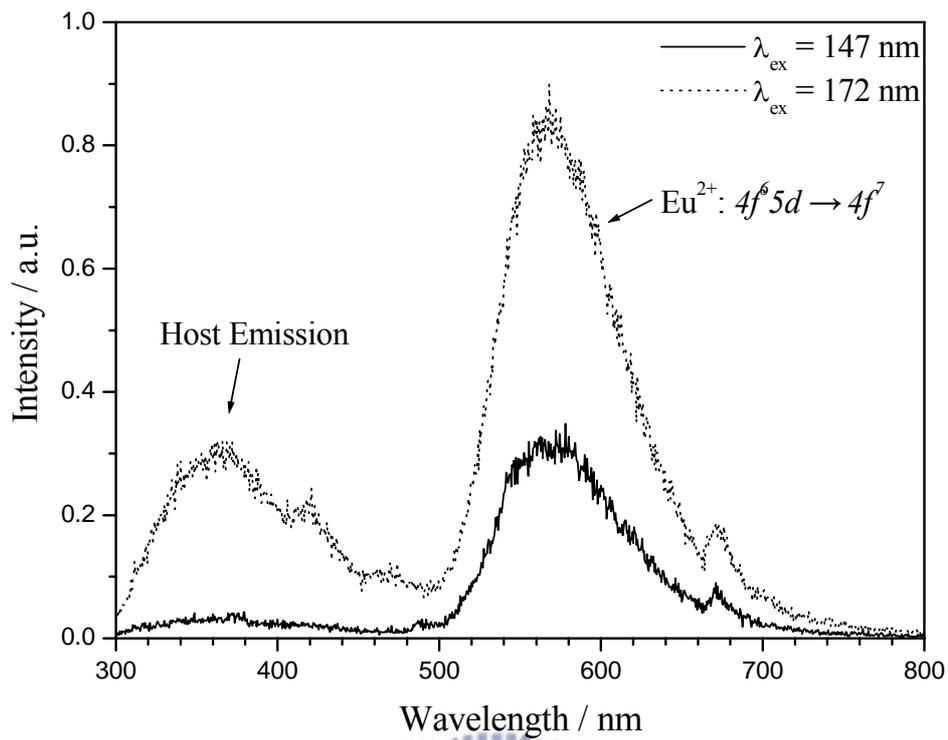


圖 4-51  $\text{Li}_2(\text{Sr},\text{Eu})\text{SiO}_4$  發光光譜

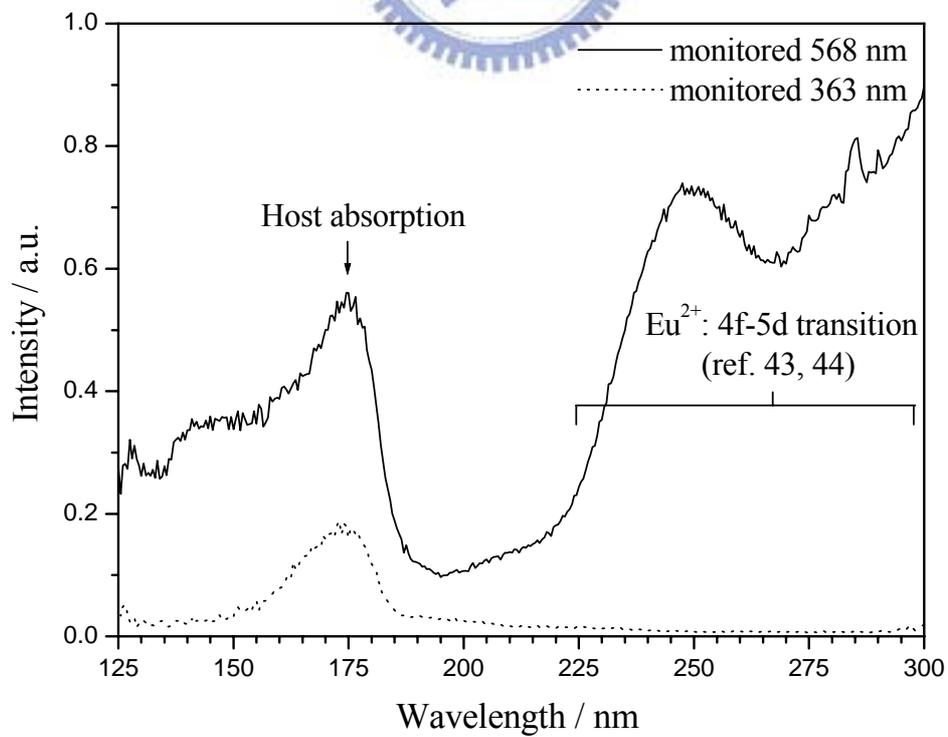


圖 4-52  $\text{Li}_2(\text{Sr},\text{Eu})\text{SiO}_4$  激發光譜

圖 4-52 為  $\text{Li}_2(\text{Sr},\text{Eu})\text{SiO}_4$  的激發光譜：虛線為將偵測器固定於  $\text{Eu}^{2+}$  的最適發光波長 568 nm；實線為將偵測器固定於主體最適發光波長 363 nm。依據虛線部份可以發現，在圖 4-52 的主體放射峰是因為主體本身吸收所激發的真空紫外光後產生放射。然而，當摻雜  $\text{Eu}^{2+}$  離子後，雖然主體放射峰仍然存在，但增加了  $\text{Eu}^{2+}$  的特徵峰。若將偵測器固定於此特徵峰時，發現所得之激發光譜(如圖 4-52 實線部份所示)包含了兩部分：位於 175 nm 左右的吸收以及大於 225 nm 之後的吸收。實線部分 175 nm 左右的吸收峰與虛線的主體吸收峰相符，故此部分的吸收應同為主體的吸收，至於大於 225 nm 部分的吸收峰，則依據文獻所述，應屬於  $\text{Eu}^{2+}$  的 4f-5d 的躍遷<sup>[46,47]</sup>。



#### 4.5.2 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 之研究

結晶態  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  之相關結構數據列於表 4-10 中。

表 4-10  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  之晶體結構數據一覽表

| 晶格常數  | 晶系                                 |
|---|------------------------------------|
| $a=5.4 \text{ \AA}$ 、 $b=9.6 \text{ \AA}$ 、 $c=8.635 \text{ \AA}$ <sup>[48]</sup> | 斜方晶系 (orthorhombic crystal system) |

$(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  螢光體則係利用固態法製備，以計量之反應物

<sup>46</sup> Daud, A.; Kunimoto, T.; Yoshimatsu, R.; Ohmi, K.; Tanaka, S.; Kobayashi, H., *ICSE2000 Proceedings* **2000**, 128.

<sup>47</sup> Liang, H.; Tao, Y.; Chen, W.; Ju, X.; Wang, S.; Su, Q., *J. phys. chem. solids.* **2004**, 65, 1071.

<sup>48</sup> Klasens, H. A.; Hoekstra, A. H.; Cox, A. P. M., *J. Electrochem. Soc.* **1957**, 104, 93.

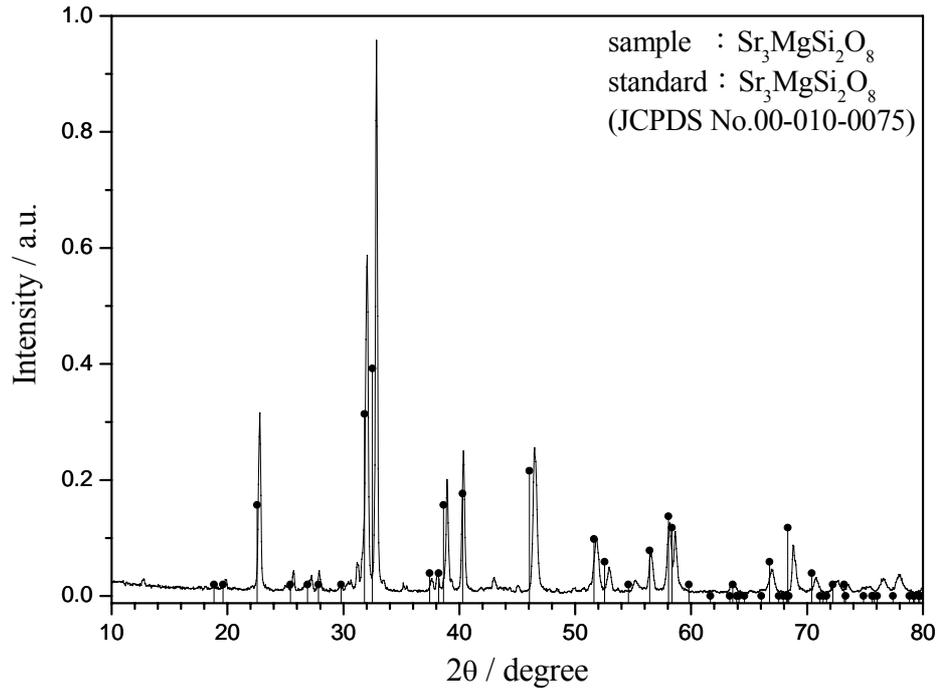


圖 4-53 標準與所合成  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  XRD 圖譜之比較

MgO、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  研磨均勻後，置入船型坩鍋中，在 15% 氫氣還原氣氛中以  $1100^\circ\text{C}$  燒結 4 小時，即可獲得白色粉末產物。藉由 XRD 對  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  進行晶相分析鑑定，其 XRD 圖譜如圖 4-53 所示，所有繞射峰完全吻合 JCPDS 資料庫第 00-010-0075 號標準 XRD 圖譜<sup>[48]</sup>。

圖 4-54 為  $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  之發光光譜。圖中位於 461 nm 左右的寬帶放射峰為  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  的放射。由於 5d 軌域的電子暴露在外層，因此周圍環境易對其放光情形造成影響，所以  $d \rightarrow f$  躍遷皆為寬帶放射，且最強的放射位置會隨主體組成、結構等特性而有明顯的變化。

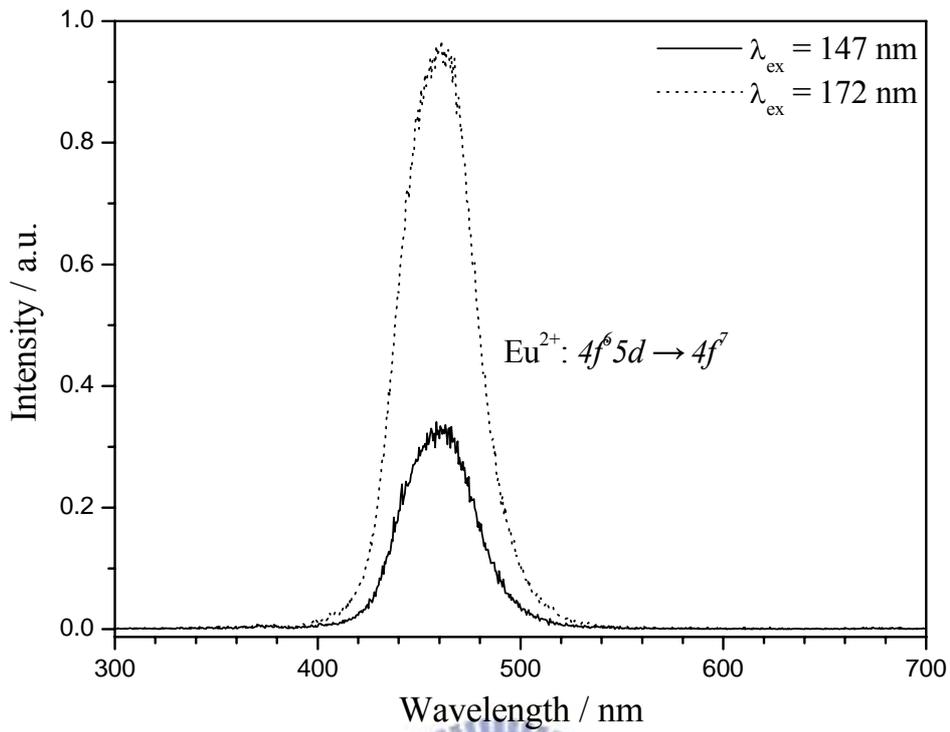


圖 4-54 (Sr,Eu)<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 發光光譜

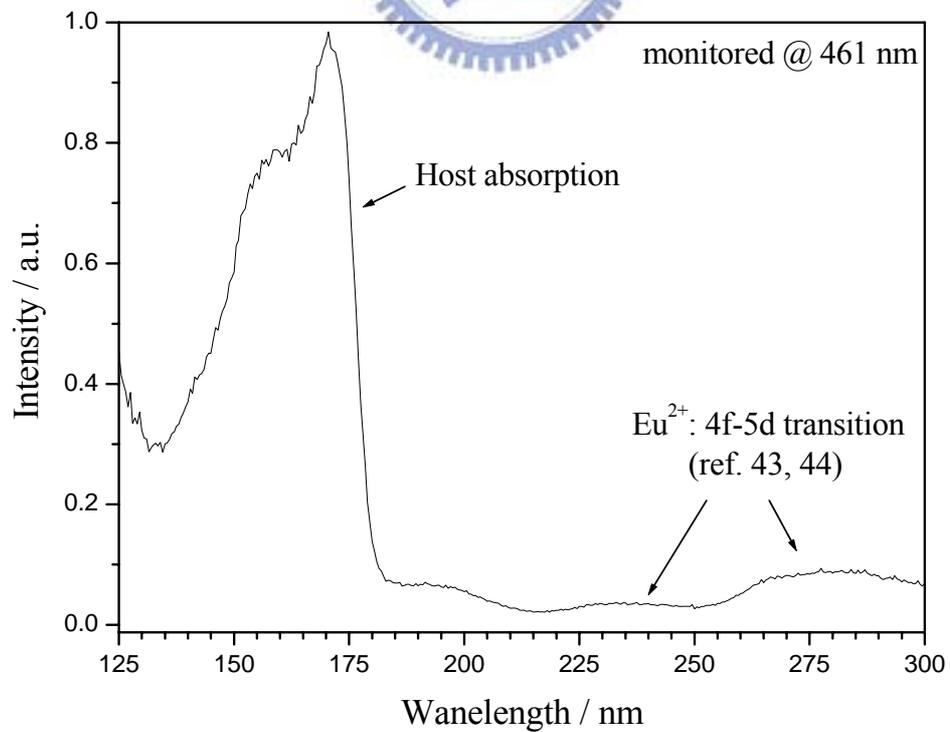


圖 4-55 (Sr,Eu)<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 激發光譜

圖 4-55 為將偵測器固定於  $\text{Eu}^{2+}$  的最大放光波長 461 nm 偵測而得  $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  激發光譜。圖中左側波長 170 nm 附近的寬帶吸收峰應屬於主體  $\text{SiO}_4^{4-}$  之吸收峰；而依據文獻所述，位於圖譜右側波長 220 nm-280 nm 範圍之多個寬帶吸收應屬於  $\text{Eu}^{2+}$  的 4f-5d 的躍遷<sup>[46,47]</sup>。

### 4.5.3 $(\text{Sr},\text{Eu})_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ 之研究

結晶態  $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  之相關結構數據列於表 4-11 表 4-10 中。

表 4-11  $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  之晶體結構數據一覽表

| 晶格常數                    | 空間群                | 晶系                               | 格位   |
|-------------------------|--------------------|----------------------------------|--|
| a=11.1814<br>c=9.5186 Å | $I4/m$<br>(No. 87) | 四方晶系 (tetragonal crystal system) | 一種 $\text{Sr}^{2+}$ 格位<br>一種 $\text{Si}^{4+}$ 格位 <sup>[49]</sup> |

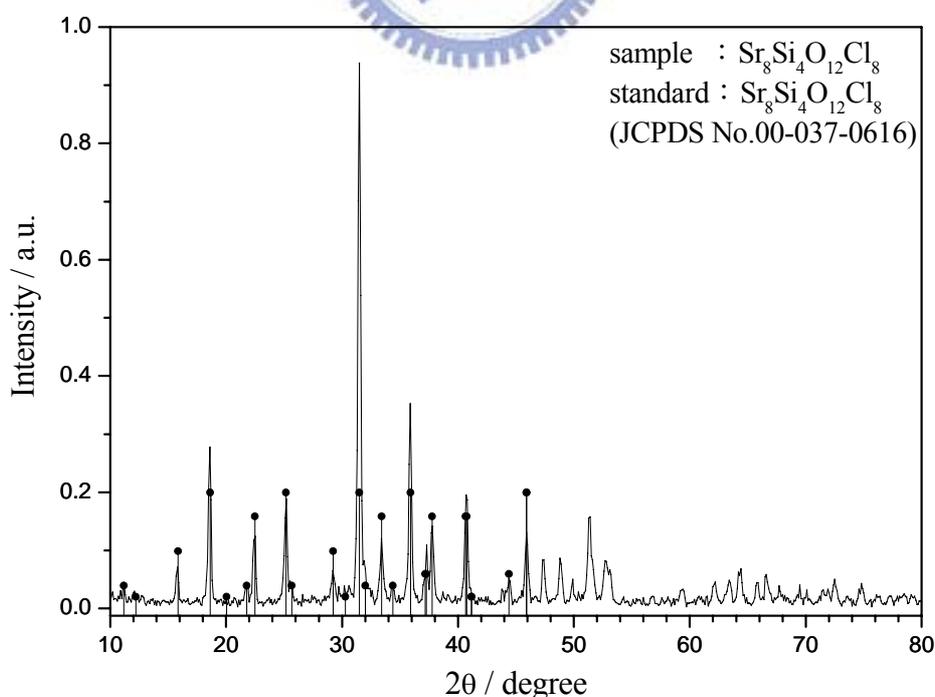


圖 4-56 標準與所合成  $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  XRD 圖譜之比較

<sup>49</sup> Wang, J.-G.; Li, G.-B.; Tian, S.-J.; Liao, F.-H.; Jing, X.-P., *Mater. res. bull.* **2001**, 36, 2051.

$(\text{Sr},\text{Eu})_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  螢光體則係利用固態法製備，以計量之反應物  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  研磨均勻後，置入船型坩鍋中，在 15% 氫氣還原氣氛中以  $850^\circ\text{C}$  燒結 3 小時，即可獲得白色粉末產物。經 XRD 圖譜比對進行  $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  晶相分析鑑定，其 XRD 圖譜如圖 4-56 所示，所有繞射峰完全吻合 JCPDS 資料庫第 00-037-0616 號標準 XRD 圖譜，惟高角度部分因資料庫中的標準訊號值僅到  $2\theta = 50^\circ$  左右，故忽略不計<sup>[49]</sup>。

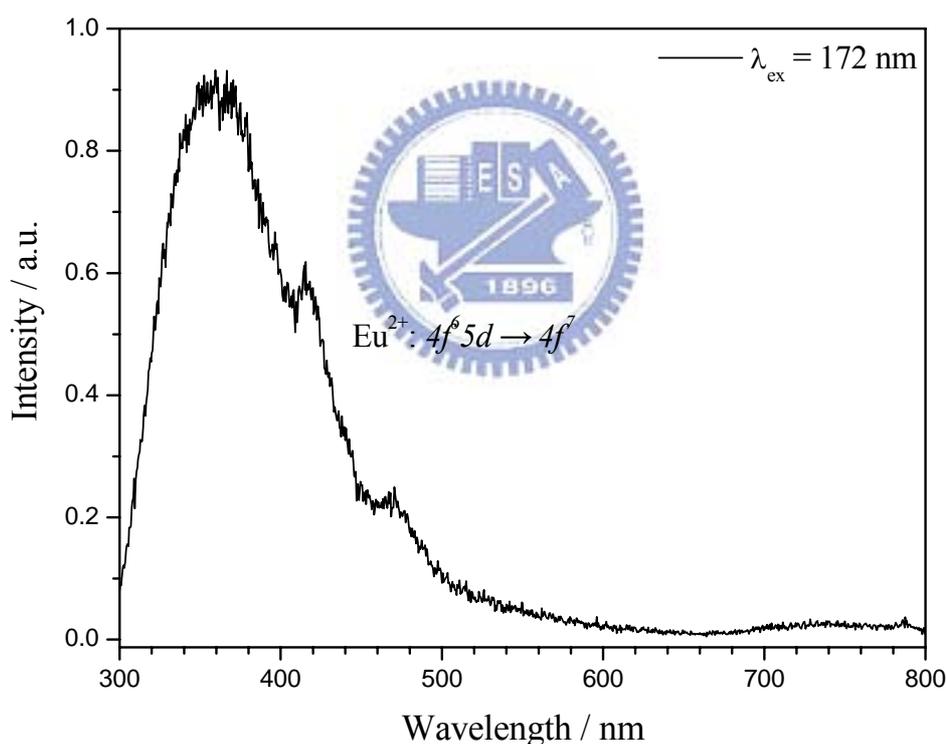


圖 4-57  $(\text{Sr},\text{Eu})_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  發光光譜

以 172 nm 激發  $(\text{Sr},\text{Eu})_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  所得到之發光光譜如圖 4-57 所示。由於此螢光體在 147 nm 激發下，未偵測到放射峰，故圖 4-57 僅顯示 172 nm 激發所得到的光譜。 $\text{Eu}^{2+}$  於  $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  中受到激發所放

射的寬帶放射峰波長位於 361 nm 左右。由於此為  $\text{Eu}^{2+}$  的  $d \rightarrow f$  躍遷，而 5d 軌域的電子暴露在外層，易受環境影響，因此  $d \rightarrow f$  躍遷為寬帶放射，且最強的放射位置會隨主體組成、結構等特性而有明顯的變化。

將偵測器固定於  $(\text{Sr},\text{Eu})_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  的最適發光波長 361 nm 所測得激發光譜(圖 4-58)。圖中波長 183 nm 附近的吸收峰為主體之吸收峰。在前述幾節摻雜  $\text{Eu}^{2+}$  的螢光體之激發光譜中，波長 200 nm-300 nm 範圍內，皆有屬於  $\text{Eu}^{2+}$  的 4f-5d 的寬帶吸收峰，但是在圖 4-58 中未發現，推測可能是在  $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  的主體中， $\text{Eu}^{2+}$  的 4f-5d 躍遷所產生的吸收峰與主體的吸收峰位置有所重疊，因此僅看到一個不對稱之寬帶吸收峰。

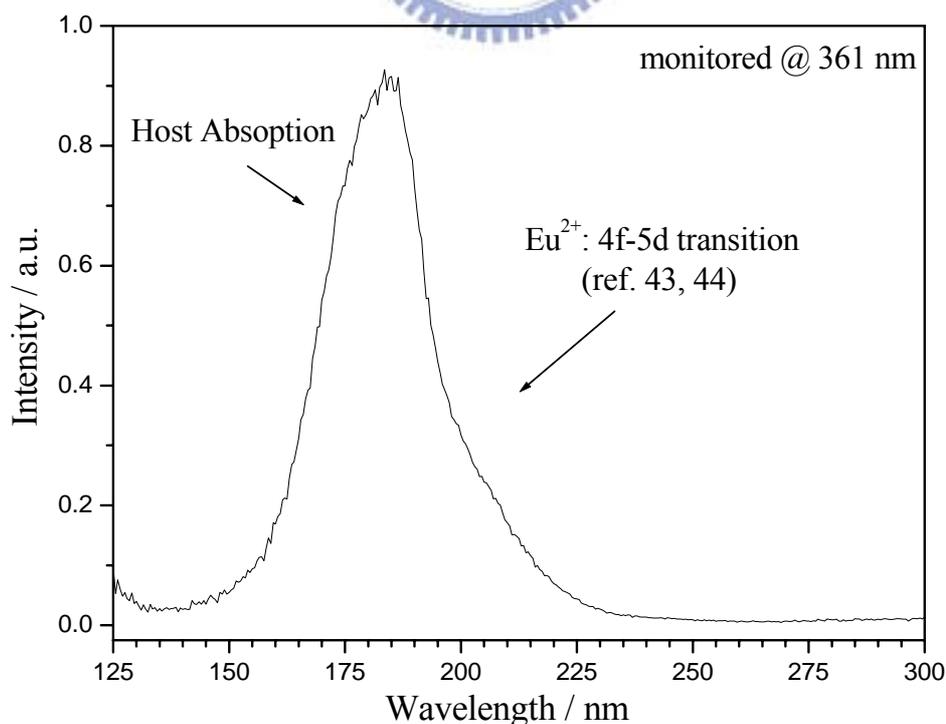


圖 4-58  $(\text{Sr},\text{Eu})_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  激發光譜

#### 4.5.4(Ca,Eu)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>Cl 之研究

結晶態 Ca<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>Cl 之相關結構數據列於表 4-12 表 4-10 中。

表 4-12 Ca<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>Cl 之晶體結構數據一覽表

| 晶格常數                                  | 空間群                     | 晶系                                    | 格位  |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|---|
| a=6.1850 Å<br>b=6.983 Å<br>c=10.816 Å | <i>Pbcm</i><br>(No. 57) | 斜方晶系<br>(orthorhombic crystal system) | 兩種 Ca <sup>2+</sup> 格位<br>一種 P <sup>5+</sup> 格位 <sup>[50]</sup> |

(Ca,Eu)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>Cl 螢光體則係利用固態法製備，以計量之反應物 CaCO<sub>3</sub>、CaHPO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>Cl 和 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 研磨均勻後，置入船型坩鍋中，在 15% 的氫氣還原氣氛中以 800°C 燒結 5 小時，即可獲得白色粉末產物。

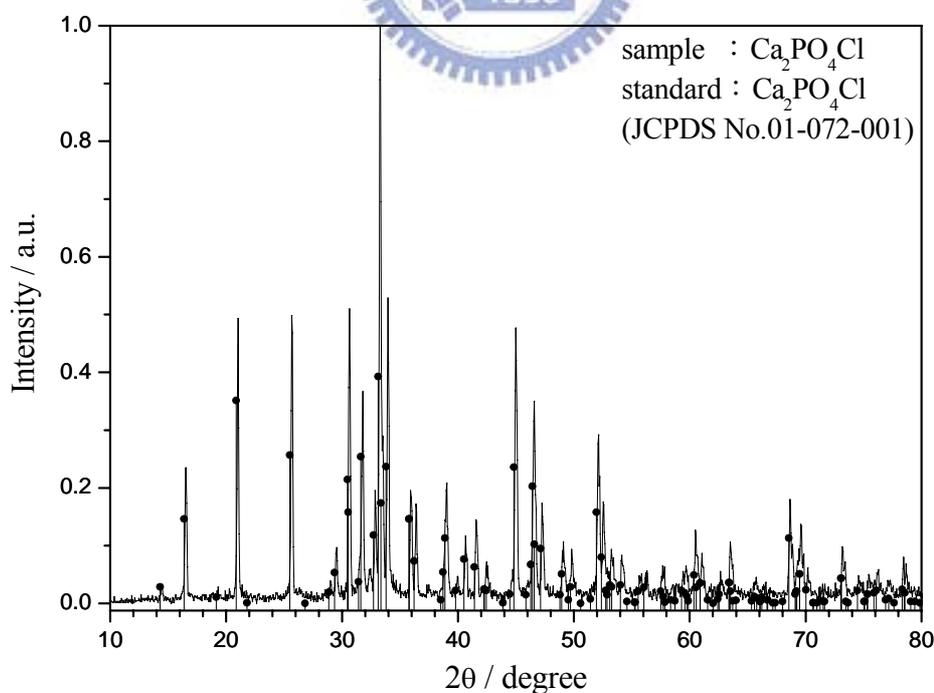


圖 4-59 標準與所合成 Ca<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>Cl XRD 圖譜之比較

<sup>50</sup> Greenblatt, M.;Banks, E.;Post, B., *Acta crystallogr.* **1967**, 23, 166.

經 XRD 繞射進行  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  晶相分析鑑定，其 XRD 圖譜如圖 4-59 所示，其中所有繞射峰  $2\theta$  值完全符合 ICSD 資料庫第 01-072-001 號標準 XRD 圖譜<sup>[50]</sup>。

研究發現圖 4-60 中波長 452 nm 的  $\text{Eu}^{2+} 4f^6 5d \rightarrow 4f^7$  放射峰，由於此放射屬於  $d \rightarrow f$  躍遷，又因 5d 軌域的電子暴露在外層，亦受到周圍環境影響，因此產生圖 4-60 中的寬帶放射。此外，由於  $\text{Eu}^{2+}$  的  $d \rightarrow f$  躍遷易受環境影響之故，所產生的  $\text{Eu}^{2+}$  最強的激發放射波長會隨主體組成、結構等特性而有明顯的變化。

將偵測器固定於  $(\text{Ca},\text{Eu})_2\text{PO}_4\text{Cl}$  的最適放光波長 452 nm，測量圖

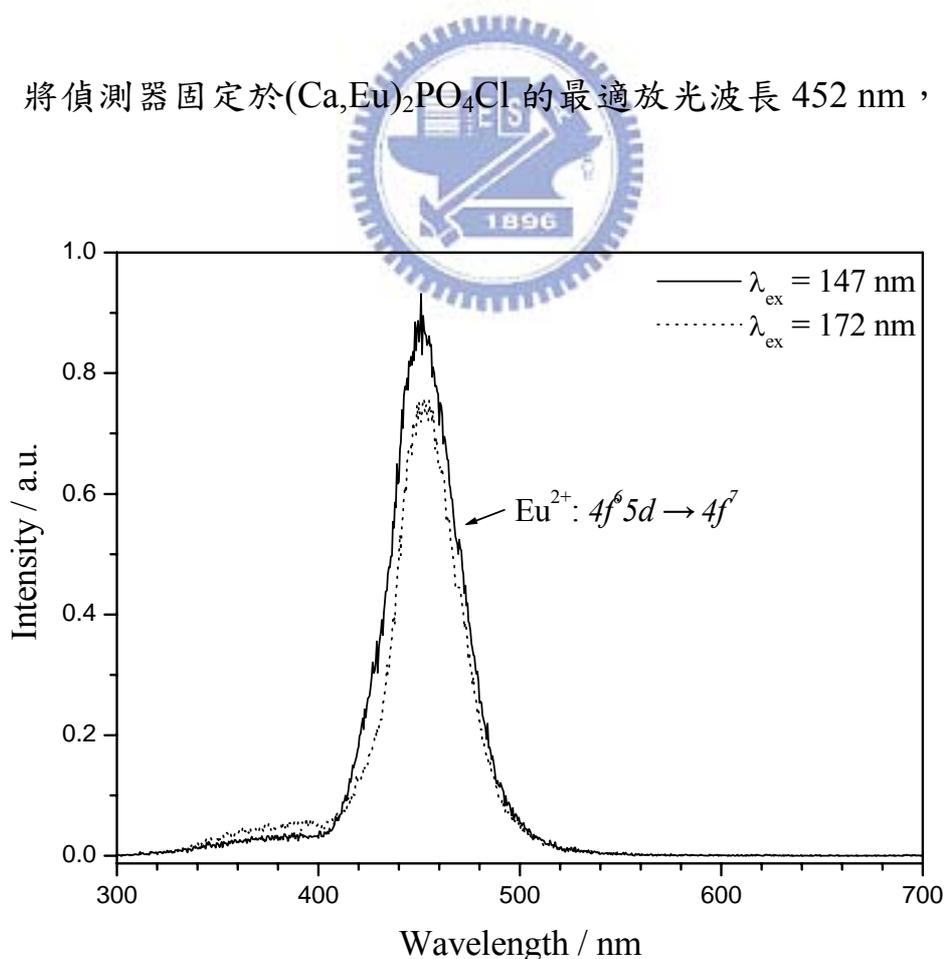


圖 4-60  $(\text{Ca},\text{Eu})_2\text{PO}_4\text{Cl}$  發光光譜

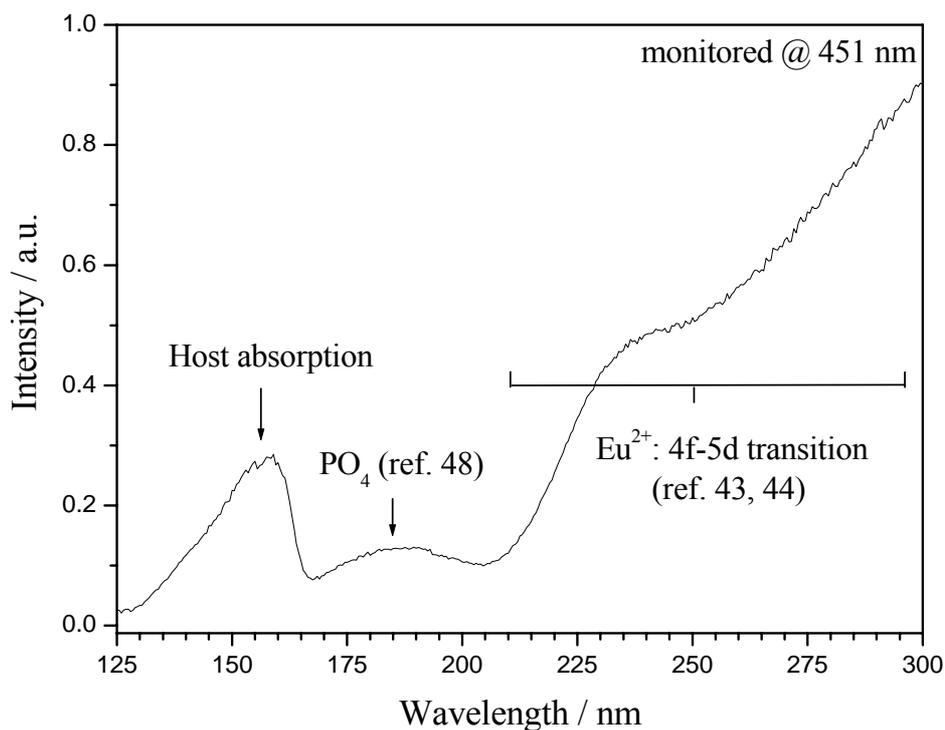


圖 4-61 (Ca,Eu)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>Cl 激發光譜

圖 4-61 之激發光譜。在圖 4-61 中波長 159 nm 附近的寬帶吸收峰可標示為主體放射；波長 175 nm-200 nm 範圍的寬帶吸收峰，若將其與 (Y,Gd,Eu)(V,P)O<sub>4</sub> 激發光譜做比較，可發現應為 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的吸收；波長大於 210 nm 的數個重疊之寬帶吸收峰，依據文獻所述，應屬於 Eu<sup>2+</sup> 的 4f-5d 躍遷<sup>[46,47,51]</sup>。

#### 4.5.5 KCa(Gd,Tb)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 之研究

KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的單位晶格內容為 GdPO<sub>4</sub> 的兩倍，其中一個 Gd<sup>3+</sup>

<sup>51</sup> Wu, C.-C.; Chen, K.-B.; Lee, C.-S.; Chen, T.-M.; Chen, B.M., *Chem. Mater* **2007**, *19* (13), 3278.

被  $K^+$  和  $Ca^{2+}$  取代所形成<sup>[52]</sup>。結晶態  $KCaGd(PO_4)_2$  之相關結構數據列於表 4-13 表 4-10 中。

表 4-13  $KCaGd(PO_4)_2$  之晶體結構數據一覽表

| 晶格常數                                   | 空間群                                  | 晶系                               |
|--|--------------------------------------|----------------------------------|
| a=6.6435 Å<br>b=6.8414 Å<br>c=6.3281 Å | $P2_1/n$<br>(No. 14) <sup>[53]</sup> | 單斜晶系 (monoclinic crystal system) |

$KCa(Gd,Tb)(PO_4)_2$  螢光體則係利用固態法製備，以計量之反應物  $K_2CO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$  和  $Tb_4O_7$  研磨均勻後，置入氧化鋁坩鍋中，在石墨還原氣氛中以  $1100^\circ C$  燒結 8 小時，即可獲得白色粉末產物。經 XRD 對  $KCaGd(PO_4)_2$  進行晶相分析鑑定，其 XRD 圖譜如圖 4-62 所示，所有繞射峰完全吻合 JCPDS 資料庫第 00-034-0125 號標準 XRD 圖譜<sup>[53]</sup>。

圖 4-63 為  $KCa(Gd,Tb)(PO_4)_2$  的發光光譜，位於圖譜右側藍光範圍的 312 nm、378 nm、416 nm 以及 436nm 皆分別源自於  $Tb^{3+} \ ^5D_3 \rightarrow \ ^7F_J$  ( $J = 6, 5, 4, 3$ ) 的發光；位於綠光及更長波段範圍的 481 nm、543 nm、587 nm 和 624 nm 等是屬則分別源自於  $Tb^{3+} \ ^5D_4 \rightarrow \ ^7F_J$  ( $J = 6, 5, 4, 3$ ) 躍遷<sup>[39,40]</sup>。

<sup>52</sup> Tie, S.; Su, Q.; Yu, Y., *J. solid state chem.* **1995**, *114*, 282.

<sup>53</sup> Mullica, D.F.;Grossie, D.A.;Boatner, L.A., *Inorganica Chimica Acta* **1985**, *109*, 105.

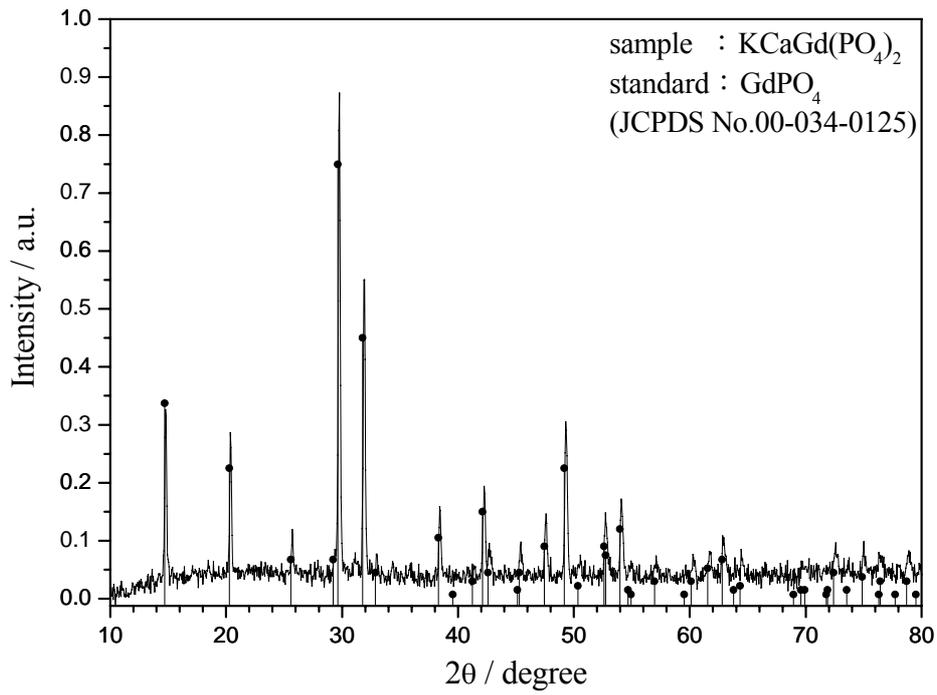


圖 4-62 標準與所合成  $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2$  XRD 圖之比較

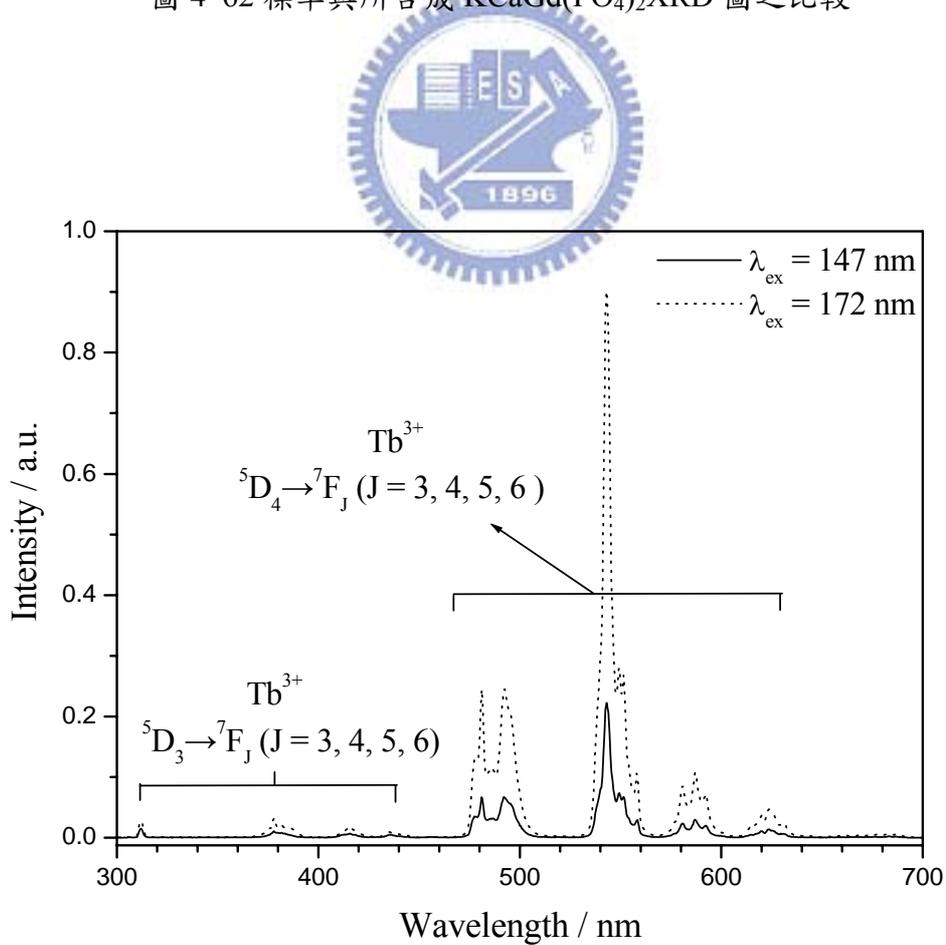


圖 4-63  $\text{KCa}(\text{Gd}, \text{Tb})(\text{PO}_4)_2$  發光光譜

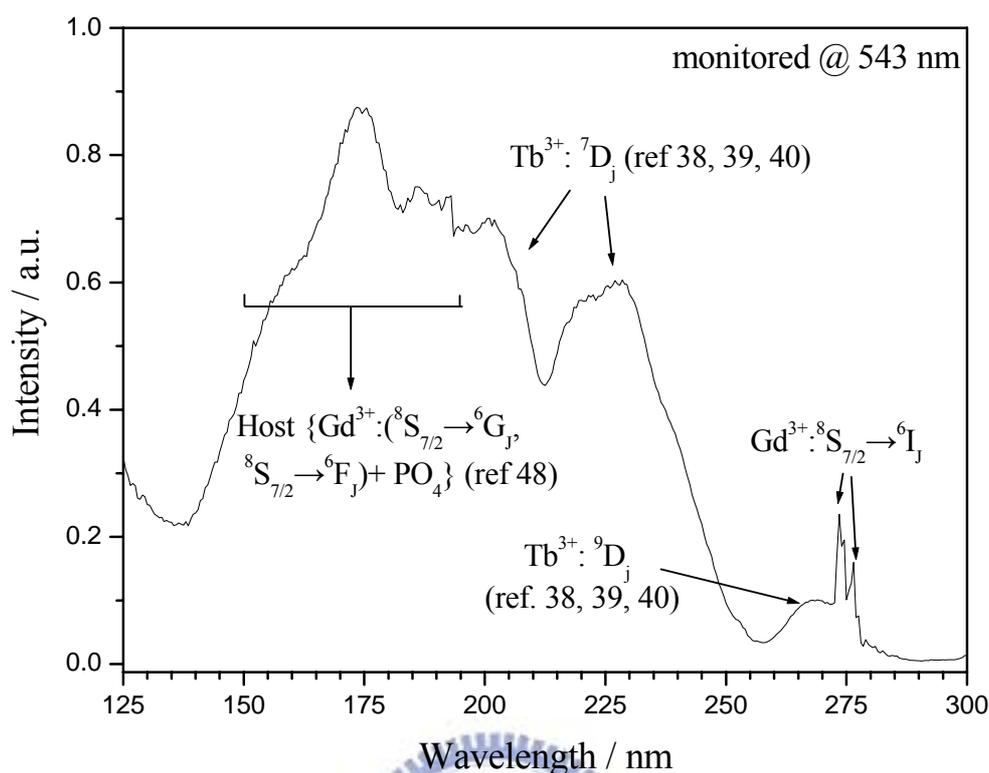


圖 4-64 KCa(Gd,Tb)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 激發光譜

圖 4-64 為將偵測器固定於 KCa(Gd,Tb)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的最適發光波長 543 nm 所偵測的激發光譜。圖中波長 140-190 nm 範圍內的寬吸收峰，推測包含來自 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的吸收以及 Gd<sup>3+</sup> 離子  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6G_J$ ,  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6F_J$  躍遷<sup>[54]</sup>。在波長 273 nm 與 276 nm 處有數根狹長的吸收峰，此為 Gd<sup>3+</sup> 離子的  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$  躍遷。另外尚有數個寬帶吸收峰是屬於 Tb<sup>3+</sup> 離子的躍遷：在波長 175-250 nm 間的較強吸收寬峰屬於較能量較高的 spin-allowed 躍遷；波長 260-280 nm 間的較弱吸收寬峰屬於能量較低的 spin-forbidden 躍遷<sup>[38, 39, 40]</sup>。

<sup>54</sup> Wang, D.; Wang, Y., Materials Science and Engineering B **2006**, 133, 218.

#### 4.5.6 $\text{Ca}_4(\text{Gd,Eu})\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 之研究

結晶態  $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$  之相關結構數據列於表 4-14 表 4-10 中。

表 4-14  $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$  之晶體結構數據一覽表

| 晶格常數                                  | 空間群                  | 晶系                                  | 格位   |
|---------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|--|
| a=8.078 Å<br>b=15.981 Å<br>c=3.5519 Å | <i>Cm</i><br>(No. 8) | 單斜晶系<br>(monoclinic crystal system) | 兩種 $\text{Ca}^{2+}$ 格位<br>一種 $\text{Gd}^{3+}$ 格位 |

$\text{Ca}_4(\text{Gd,Eu})\text{O}(\text{BO}_3)_3$  螢光體則係利用固態法製備，以計量之反應物  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  研磨均勻後，置入氧化鋁坩鍋中，在空氣中以  $1200^\circ\text{C}$  燒結 8 小時，即可獲得白色粉末產物。藉由 XRD

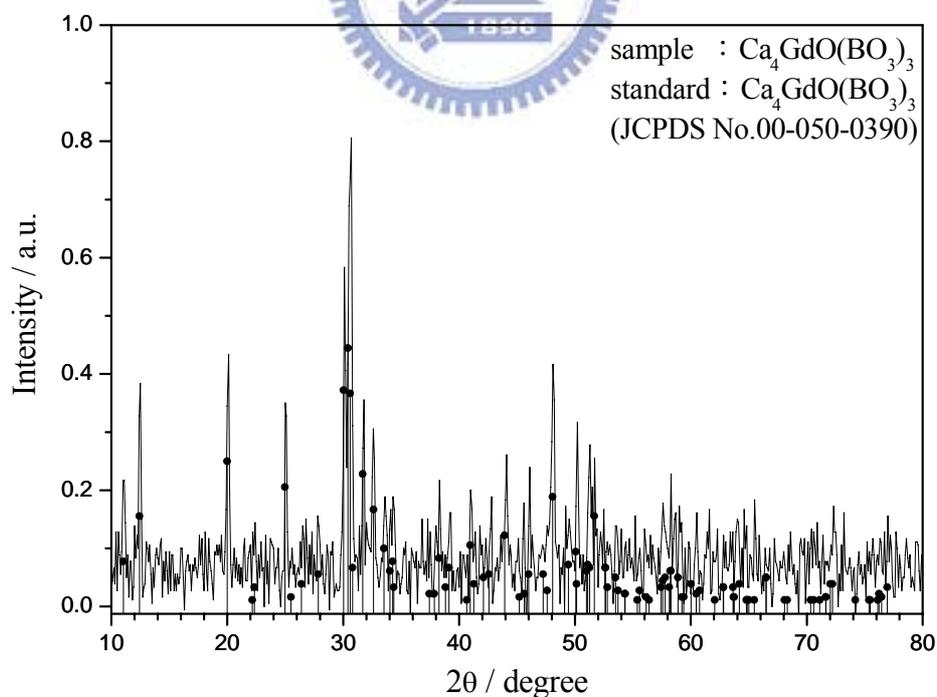


圖 4-65 標準與所合成  $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$  XRD 圖譜之比較<sup>[55]</sup>

<sup>55</sup> Mougel, F.; Kahn-Harari, A.; Aka, G.; Pelenc, D., *J. mater. chem.* **1998**, *8*, 1619.

對  $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$  進行晶相分析鑑定，其 XRD 圖譜如圖 4-65 所示，所有繞射峰完全吻合 JCPDS 資料庫第 00-050-0390 號標準 XRD 圖譜 [55]。

圖 4-66 為  $\text{Ca}_4(\text{Gd},\text{Eu})\text{O}(\text{BO}_3)_3$  在 147 nm 或 172 nm 波長激發所得到之發光光譜。典型的  $\text{Eu}^{3+}$  放射光譜主要可分為三部分： $^5\text{D}_2$ 、 $^5\text{D}_1$ 、 $^5\text{D}_0$  分別與  $^7\text{F}_j$  能階間的躍遷，然而當  $\text{Eu}^{3+}$  濃度增加時會導致交錯振動緩解 [ $(^5\text{D}_j \rightarrow ^5\text{D}_0) \rightarrow (^7\text{F}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j)$ ] 更為劇烈，因此通常僅能觀察到  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  的放射，如圖 4-66 所示 [18]。此外，從圖 4-66 所發現  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  放射峰並非只有一根，而為大於  $2J+1(=3)$  的分裂情形產生，所以可以

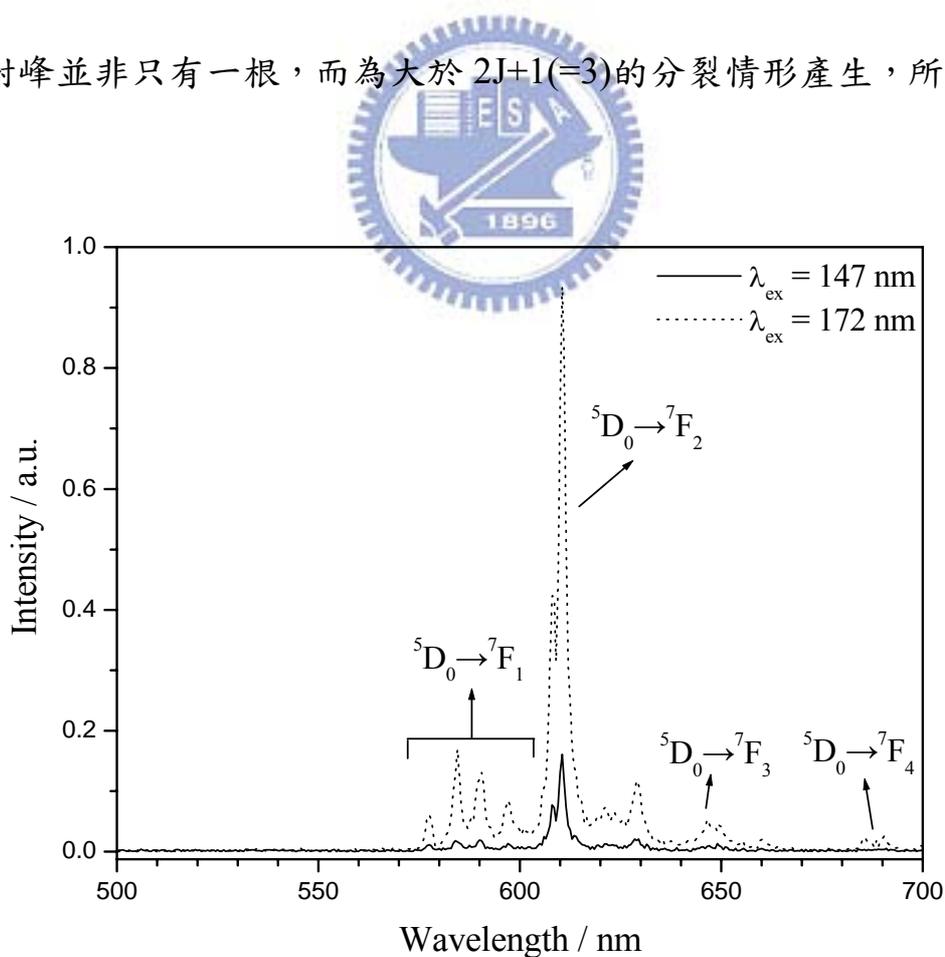


圖 4-66  $\text{Ca}_4(\text{Gd},\text{Eu})\text{O}(\text{BO}_3)_3$  發光光譜

推知  $\text{Eu}^{3+}$  在此主體  $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$  中可能佔據兩種或以上的格位，然而根據文獻指出  $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$  中的 Gd 僅有一種格位，故推測可能有部分的  $\text{Eu}^{3+}$  是進入了周圍大小相近的  $\text{Ca}^{2+}$  格位所導致而成<sup>[56]</sup>。 $\text{Eu}^{3+}$  在此主體中所佔據的格位應為非反轉格位，因放射強度為  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 > {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 。

圖 4-67 為將偵測器固定於  $\text{Ca}_4(\text{Gd},\text{Eu})\text{O}(\text{BO}_3)_3$  的最適發光波長 610 nm 所偵測的激發光譜。位於波長為 140-200 nm 間的寬帶吸收峰是標示為主體吸收峰，包含了  $\text{BO}_3^{3-}$  吸收與  $\text{Gd}^{3+}$  的  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_J$ 、 ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{F}_J$  吸收；而波長為 200-300 nm 間之寬帶吸收峰，為由  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  的吸

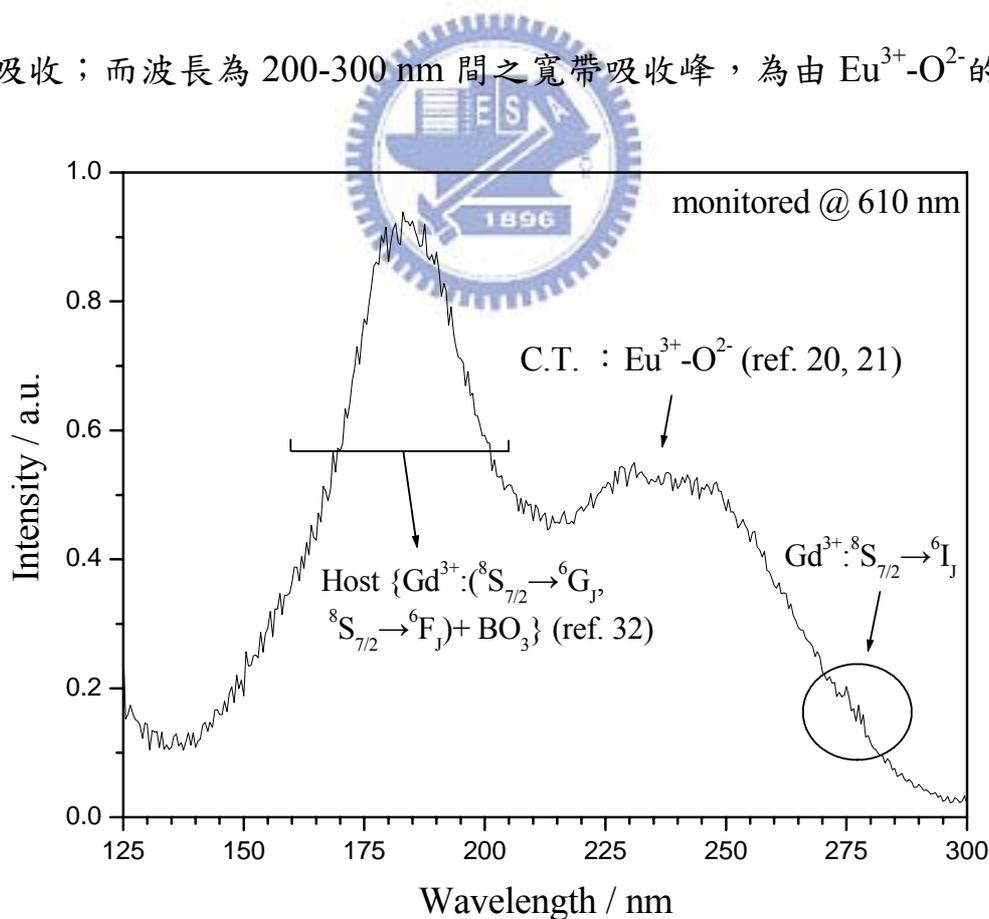


圖 4-67  $\text{Ca}_4(\text{Gd},\text{Eu})\text{O}(\text{BO}_3)_3$  激發光譜

<sup>56</sup> Yang, H. M.; Shi, J.X.; Gong, M. L., *J. solid state chem.* **2005**, 178, 917.

收峰所產生；圖右側波長為 275 nm 附近可以看到數根尖銳的吸收峰，此乃源自於  $Gd^{3+}$  的  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_1$  吸收。

#### 4.5.7 Na(Y,Eu)GeO<sub>4</sub> 之研究

結晶態 NaYGeO<sub>4</sub> 之相關結構數據列於表 4-15 表 4-10 中。

表 4-15 NaYGeO<sub>4</sub> 之晶體結構數據一覽表

| 晶格常數                                 | 空間群                     | 晶系                                    | 格位   |
|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|--|
| a=11.423 Å<br>b=6.451 Å<br>c=5.267 Å | <i>Pnma</i><br>(No. 62) | 斜方晶系<br>(orthorhombic crystal system) | 一種 K <sup>+</sup><br>一種 Y <sup>3+</sup> 格位<br>一種 Ge <sup>4+</sup> 格位 <sup>[57]</sup> |

Na(Y,Eu)GeO<sub>4</sub> 螢光體則係利用固態法製備，以計量之反應物 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub> 和 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 研磨均勻後，置入氧化鋁坩鍋中，在空氣中以 1100°C 燒結 8 小時，即可獲得白色粉末產物。經 XRD 對 NaYGeO<sub>4</sub> 進行晶相分析鑑定，其 XRD 圖譜如圖 4-68 所示，所有繞射峰完全吻合 JCPDS 資料庫第 01-088-1177 號標準 XRD 圖譜<sup>[57]</sup>。

圖 4-69 為以 147 nm 或 172 nm 波長激發 Na(Y,Eu)GeO<sub>4</sub> 所得之發光光譜，圖中顯示典型的 Eu<sup>3+</sup> 放射光譜： ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 。此外，由於圖中放射峰強度為  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 > {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ，故得知 Eu<sup>3+</sup> 在 NaYGeO<sub>4</sub> 中所佔據的格位為非反轉格位。

<sup>57</sup> Dudka, A.P.; Kaminskii, A.A.; Simonov, V.I., *Phys. status solidi. A, Appl. res.* **1986**, 93, 495.

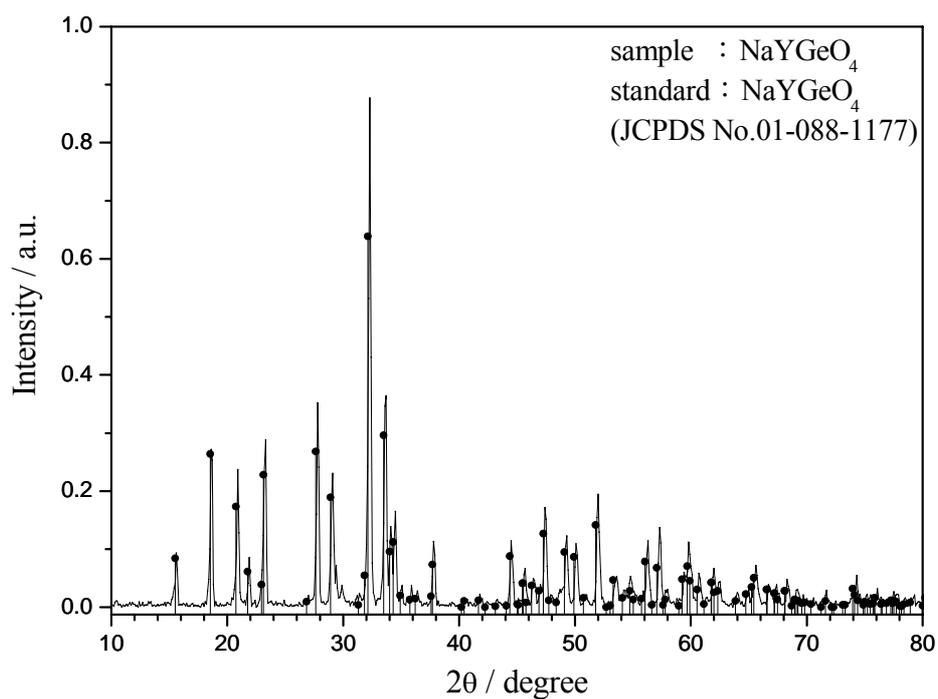


圖 4-68 標準與所合成 NaYGeO<sub>4</sub>XRD 圖譜之比較

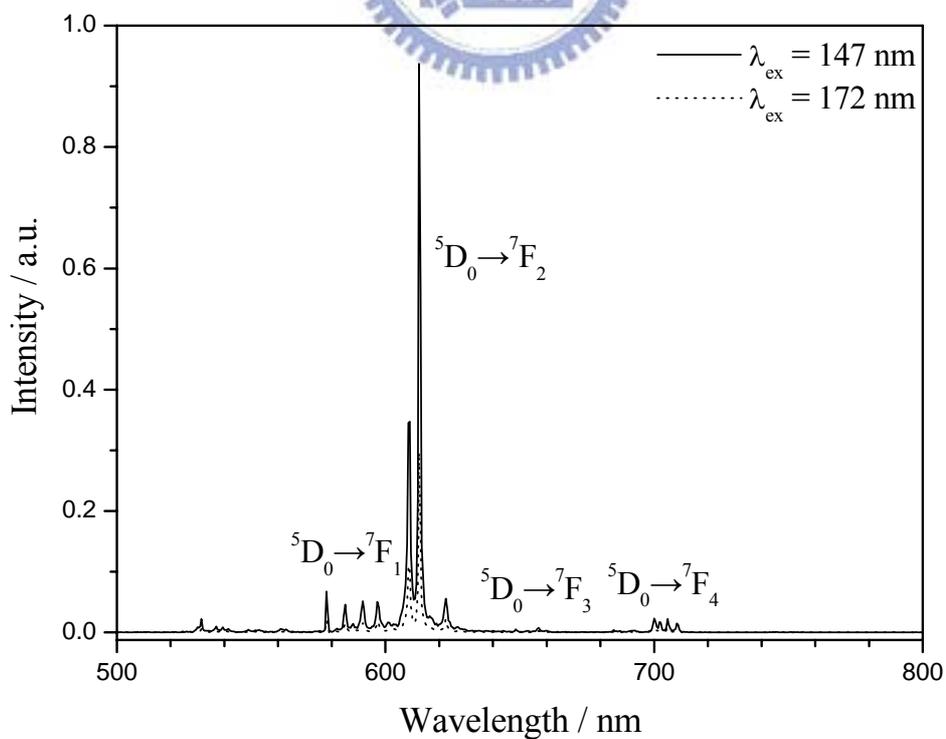


圖 4-69 Na(Y,Eu)GeO<sub>4</sub> 發光光譜

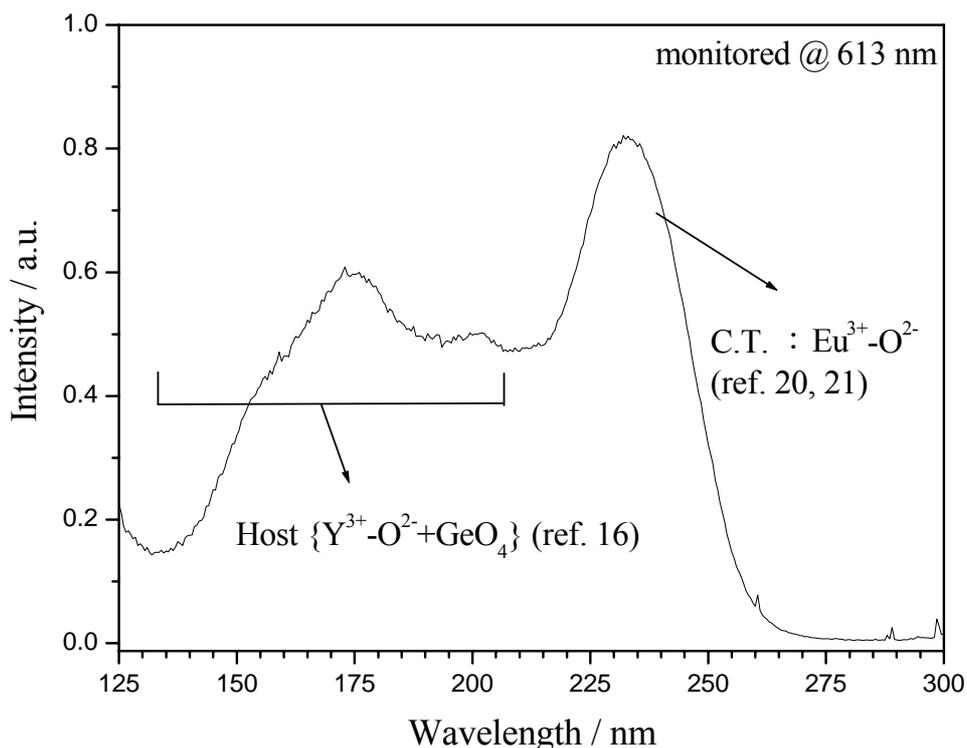


圖 4-70 Na(Y,Eu)GeO<sub>4</sub> 激發光譜

將偵測器固定於 Na(Y,Eu)GeO<sub>4</sub> 的最適發光波長 613 nm 所偵測到圖 4-70 的激發光譜。圖中波長為 130-200 nm 附近吸收峰為主體的之吸收峰，包含了 Y<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>與 GeO<sub>4</sub> 的吸收，而波長為 200-260 nm 間之寬帶吸收峰，是由 Eu<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> 的吸收峰所產生。

#### 4.5.8 (Ca,Ln)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln=Tm<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup>)之研究

結晶態 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 之相關結構數據列於表 4-16 表 4-10 中。

(Ca,Ln)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln=Tm<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup>) 螢光體則係利用固態法製備，以計量之反應物 CaCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 和 CeO<sub>4</sub>/Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 研磨均勻後，置入船

形鍋中，在 15% 氫氣還原氣氛中以 1100°C 燒結 8 小時，即可獲得白色粉末產物。再利用 XRD 對  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  進行晶相分析鑑定，其 XRD 圖譜如圖 4-71 所示，所有繞射峰完全吻合 JCPDS 資料庫第 01-070-2065 號標準 XRD 圖譜<sup>[58]</sup>。

表 4-16  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  之晶體結構數據一覽表

| 晶格常數                       | 空間群                     | 晶系                                | 格位  |
|----------------------------|-------------------------|-----------------------------------|---|
| a=10.4352 Å<br>c=37.4029 Å | <i>R3c</i><br>(No. 161) | 三方晶系<br>(trigonal crystal system) | 五種 $\text{Ca}^{2+}$ 格位<br>三種 $\text{P}^{5+}$ 格位 <sup>[58]</sup> |

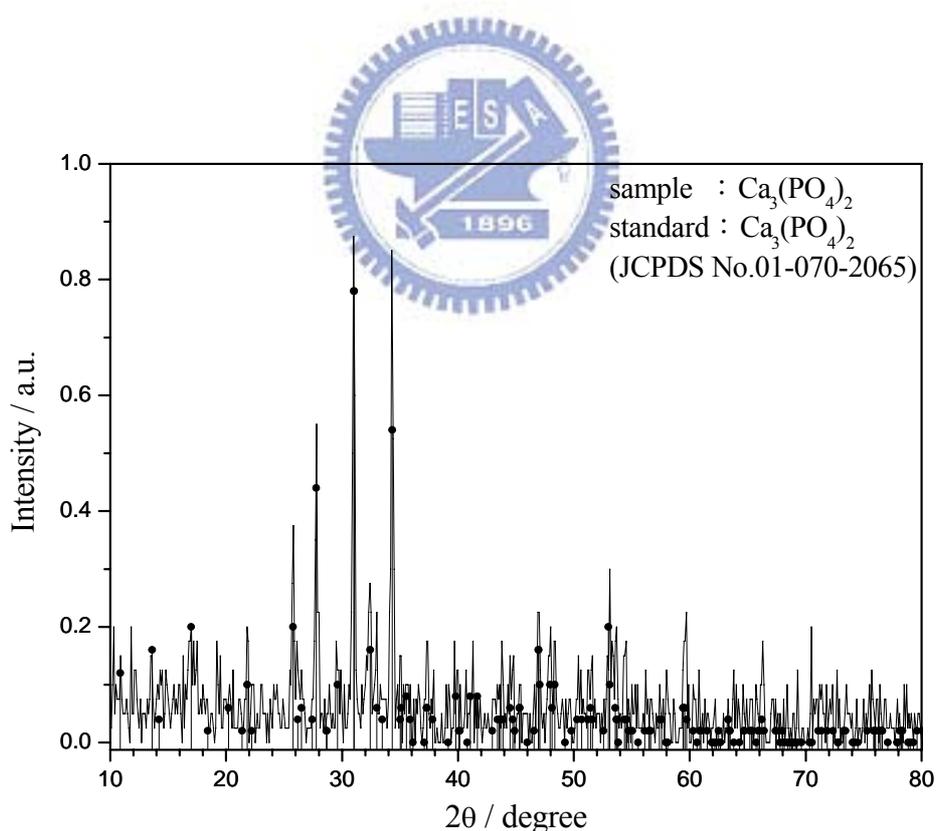


圖 4-71 標準與所合成  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  XRD 圖譜之比較

<sup>58</sup> Yashima, M.; Sakai, A.; Kamiyama, T.; Hoshikawa, A., *J. solid state chem.* 2003, 175, 272.

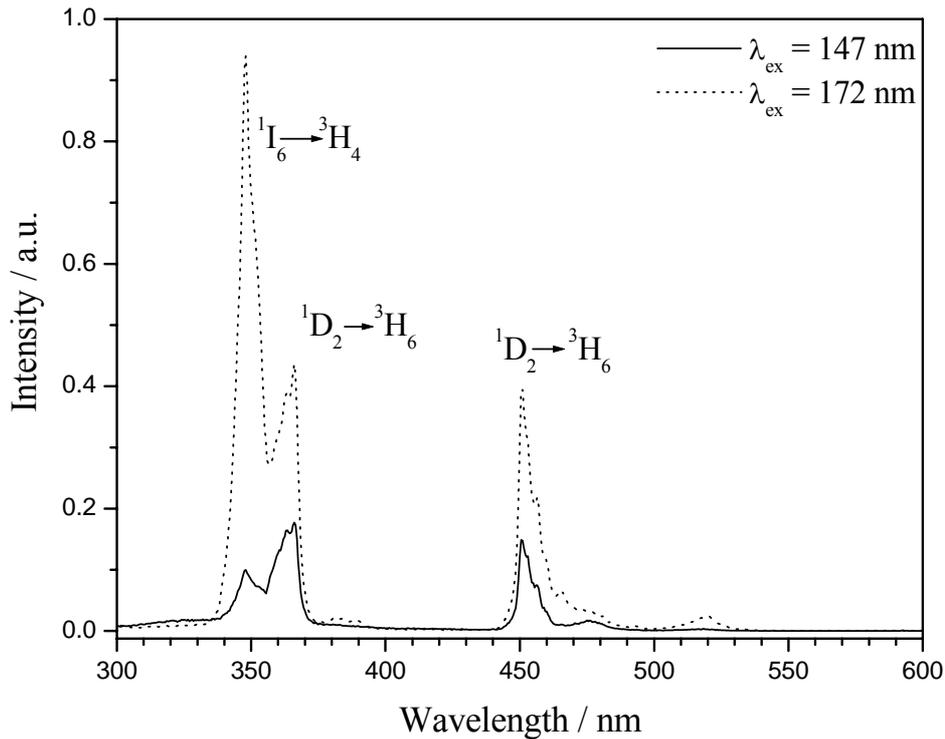


圖 4-72  $(\text{Ca,Tm})_3(\text{PO}_4)_2$  發光光譜

圖 4-72 為以波長 147 nm 及 172 nm 激發所得到之發光光譜，由圖可發現  $\text{Tm}^{3+}$  的放光，其放射峰可分為兩部分來看，位於紫外光區的放射： $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$  (348 nm) 與  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$  (366 nm)；位於藍光區的  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$  (451 nm)<sup>[59]</sup>。由於肉眼無法看到紫外光，因此  $(\text{Ca,Tm})_3(\text{PO}_4)_2$  放射藍光為  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$  所貢獻。

至於  $(\text{Ca,Tm})_3(\text{PO}_4)_2$  的激發光譜，則是將偵測器固定於  $\text{Tm}^{3+}$  之最適發光波長 451 nm 測量而得，如圖 4-73 所示。根據文獻，位於光譜右側 185 nm 寬帶吸收峰為  $\text{PO}_4^{3-}$  主體吸收；位於光圖譜左側 145 nm 的帶吸收峰則是源自於  $\text{Tm}^{3+}$  的 4f5d 吸收。

<sup>59</sup> Rao, R.P., *J. Lumin.* **2005**, 113, 271.

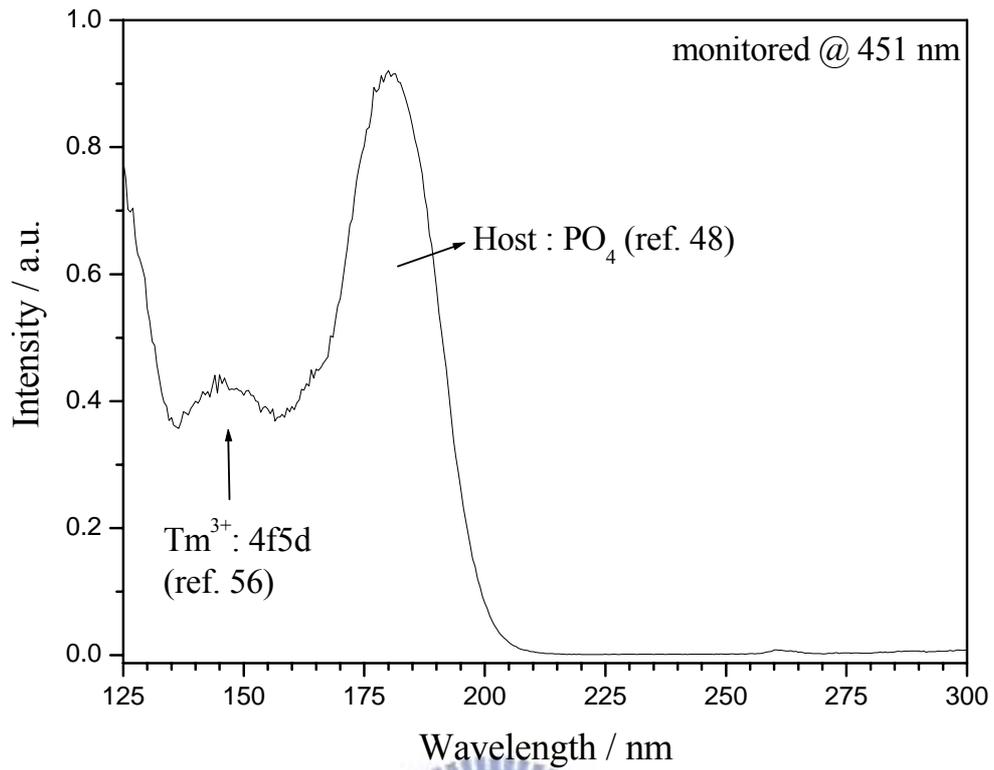


圖 4-73 (Ca,Tm)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 激發光譜

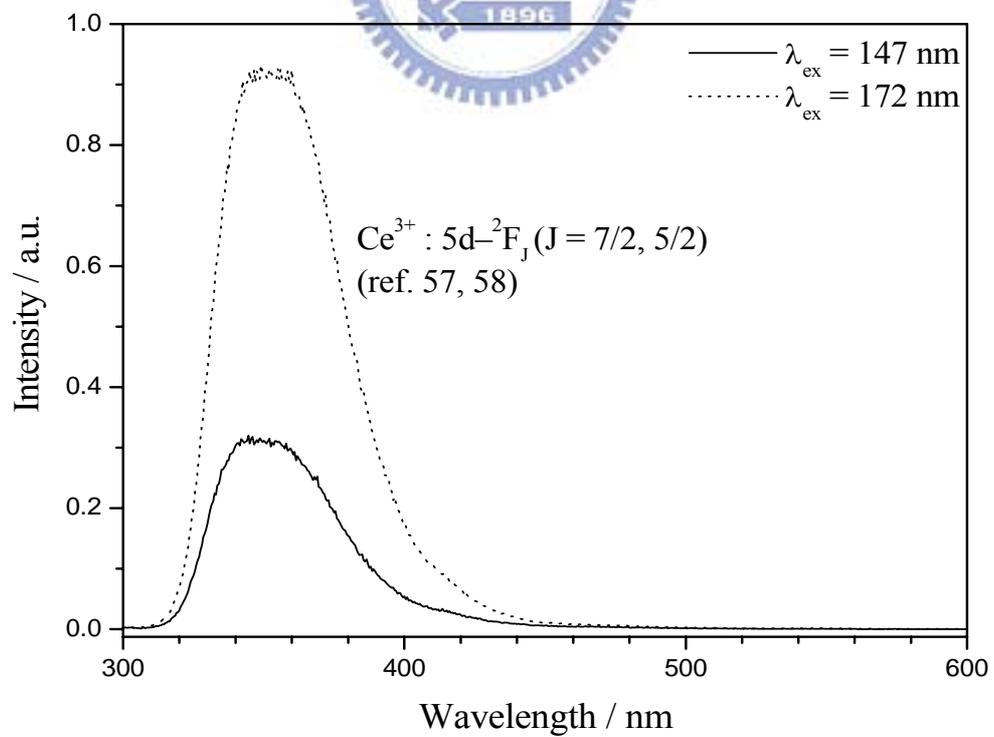


圖 4-74 (Ca,Ce)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 發光光譜

圖 4-74 為  $(\text{Ca,Ce})_3(\text{PO}_4)_2$  的發光光譜，激發波長為 147 nm 與 172 nm。由圖可以看到波長 351 nm 附近有一寬帶不對稱放射峰，造成左右不對稱的原因是因為此放射峰係由  $\text{Ce}^{3+}$  的  ${}^2\text{T}_{2g}(5d) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(4f)$  與  ${}^2\text{T}_{2g}(5d) \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  等兩個放射峰所組成<sup>[60,61]</sup>。由於此放射為 4f5d 的躍遷，因此十分容易受到周圍環境的影響而產生不同波長之放射。

圖 4-75 為  $(\text{Ca,Ce})_3(\text{PO}_4)_2$  的激發光譜，為偵測器固定於 351 nm 所測量。根據文獻報導，圖中波長 135 nm-165 nm 與 185 nm-260 nm 範圍的

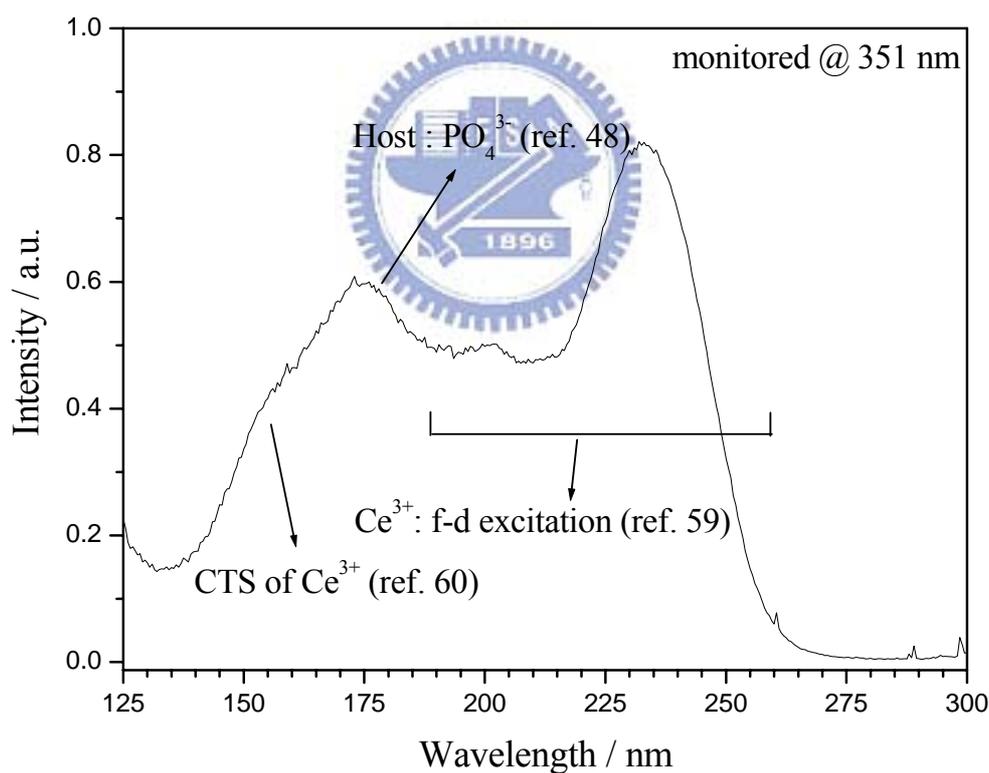


圖 4-75  $(\text{Ca,Ce})_3(\text{PO}_4)_2$  激發光譜

<sup>60</sup> Liang, H.; Shi, J.; Su, Q.; Zhang, S.; Tao, Y., *Mater. chem. phys.* **2005**, *92*, 180.

<sup>61</sup> García-Hipólito, M.; Guzmán-Mendoza, J.; Martínez, E.; Alvarez-Fregoso, O.; Falcony, C., *phys. stat. sol. (a)* **2004**, *201*, 1510.

吸收帶分別為Ce<sup>3+</sup>的charge transfer band(CTB)與4f5d的吸收；波長175 nm的吸收峰為PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的吸收<sup>[51,62,63]</sup>。

#### 4.5.9 (Mg,Mn)<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>之研究

結晶態 Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>之相關結構數據列於表 4-17 表 4-10 中。

表 4-17 Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>之晶體結構數據一覽表

| 晶格常數      | 空間群                       | 晶系                             | 格位   |
|-----------|---------------------------|--------------------------------|--|
| a=8.635 Å | $Fd\bar{3}m$<br>(No. 227) | 立方晶系<br>(cubic crystal system) | 二種 Mg <sup>2+</sup> 格位<br>一種 Sn <sup>4+</sup> 格位 <sup>[64]</sup> |

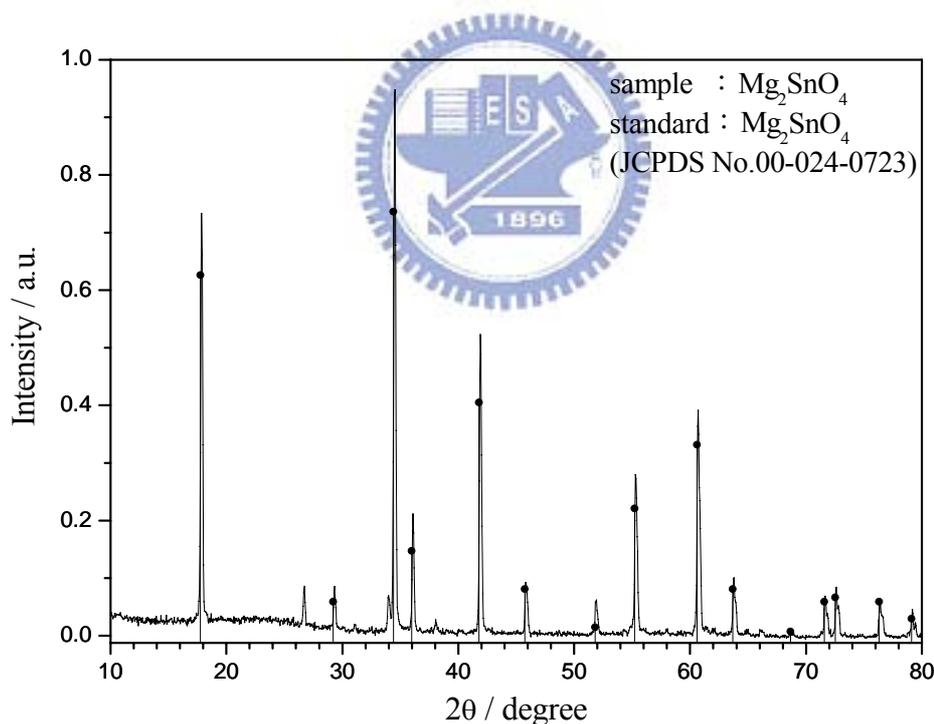


圖 4-76 標準與所合成(Mg,Mn)<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>XRD 圖譜之比較

<sup>62</sup> Zeng, Q.; Liang, H.; Zhang, G.; Birowosuto, M. D.; Tian, Z.; Lin, H.; Fu, Y.; Dorenbos, P.; Su, Q., *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 9549.

<sup>63</sup> Yang, H.; Li, C.; Hea, H.; Zhang, G.; Zic, Z.; Su, Q., *J. lumin.* **2007**, *124*, 235.

<sup>64</sup> Bokoy, V.A.;Novikov, G.V.;Proskuryakov, O.B.;Saksonov, Yu.G.;Trukhtanov, V.A.;Yushchuk, S.I., *Fizika Tverdogo Tela* **1968**, *10*, 1080.

(Mg,Mn)<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> 螢光體則係利用固態法製備，以計量之反應物 MgO、SnO<sub>2</sub> 和 MnO 研磨均勻後，置入氧化鋁坩鍋中，在石墨還原氣氛中以 1300°C 燒結 8 小時，即可獲得白色粉末產物。藉由 XRD 對 (Mg,Mn)<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> 進行晶相分析鑑定，其 XRD 圖譜如圖 4-76 所示，所有繞射峰完全吻合 JCPDS 資料庫第 00-024-0723 號標準 XRD 圖譜<sup>[64]</sup>。

圖 4-77 為 (Mg,Mn)<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> 之放射光譜。圖中波長 497 nm 左右的寬帶放射峰為 Mn<sup>2+</sup> 的 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G)→<sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S) 放射。由於 Mn<sup>2+</sup> 的 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G)→<sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S) 放射是屬於 d-d 電子躍遷，為 Laporte 選擇律所禁制，因此 Mn<sup>2+</sup> 需要藉由主體先行吸收能量後再傳遞至 Mn<sup>2+</sup> 而放光<sup>[28]</sup>。

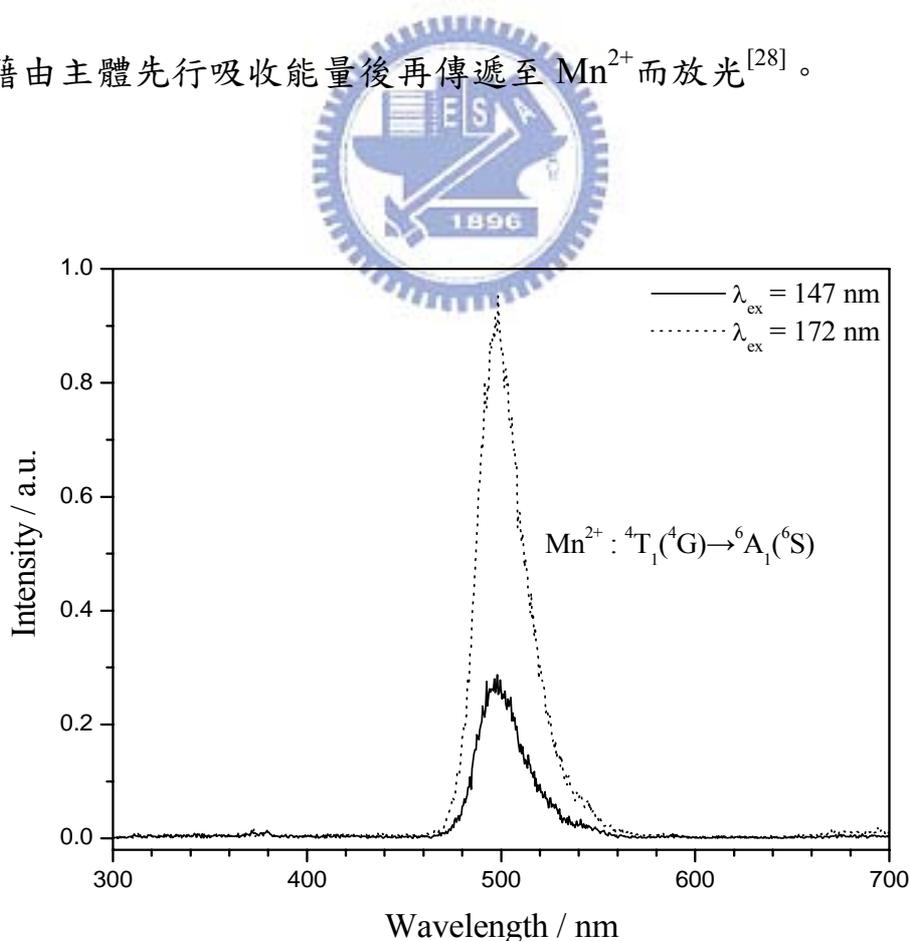


圖 4-77 (Mg,Mn)<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> 發光光譜

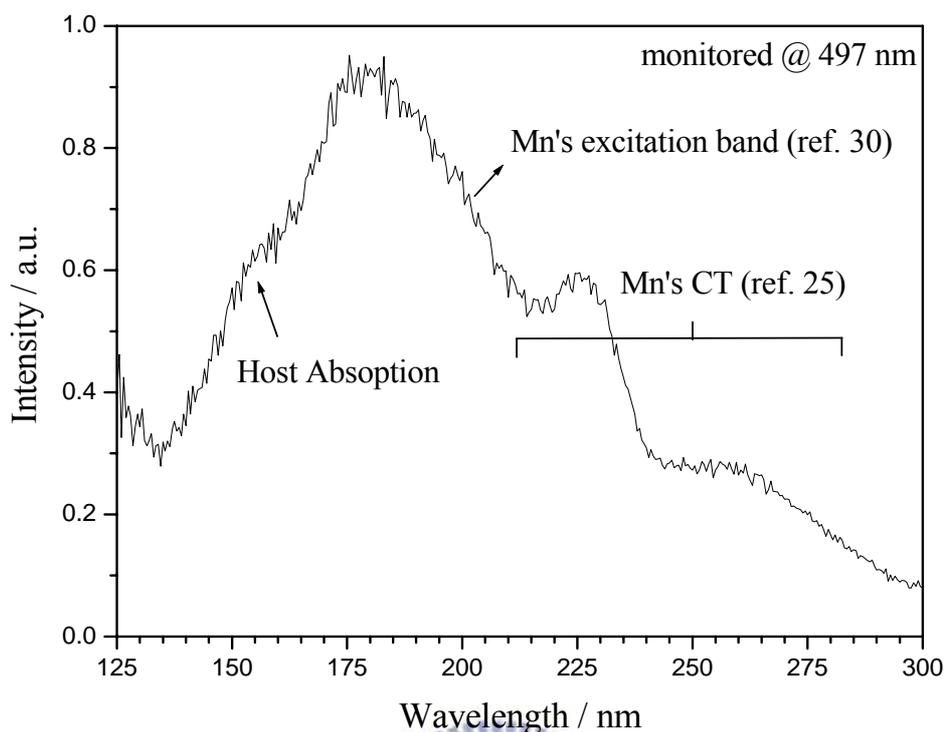


圖 4-78  $(\text{Mg,Mn})_2\text{SnO}_4$  激發光譜

圖 4-78 為  $(\text{Mg,Mn})_2\text{SnO}_4$  的激發光譜：當偵測器固定於  $\text{Mn}^{2+}$  的最適放光波長 497 nm 時。圖中波長 200 nm 左右以及大於 200 nm 範圍的吸收峰，可分別標示為  $\text{Mn}^{2+}$  的吸收峰與  $\text{O}^{2-}$  的 2p 軌與 Mn 的 3d 軌域間的能量轉移(CT)<sup>[29,34]</sup>。至於位於圖譜左側波長約為 160 nm 左右的寬帶吸收峰應為主體之吸收。

上述數節探討九種不同螢光體共十種色光，依據其最佳放光波長由短到長列出其最佳放光波長、最佳激發波長、放光光色與 CIE 座標值整理於表 4-18。圖圖 4-79 為十種色光於 CIE 座標圖上的分佈情形。

表 4-18 本節探討之九種螢光體化學組成及發光特性一覽表

| 螢光體組成   | 最佳放射波長<br>nm | CIE 座標值          | 色光 | 備註    |
|---|--------------|------------------|----|-------|
| $(\text{Ca,Ce})_3(\text{PO}_4)_2$                     | 351          | (0.1664, 0.0482) | 藍紫 | 亮度不佳  |
| $(\text{Sr,Eu})_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ | 361          | (0.1816, 0.1244) | 藍紫 | 亮度不佳  |
| $(\text{Ca,Eu})_2\text{PO}_4\text{Cl}$                | 451          | (0.1482, 0.0422) | 藍  | 亮度不佳  |
| $(\text{Ca,Tm})_3(\text{PO}_4)_2$                     | 451          | (0.1463, 0.0613) | 藍  | 亮度不佳  |
| $(\text{Sr,Eu})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$             | 461          | (0.1428, 0.0532) | 藍  | 已被發表  |
| $(\text{Mg,Mn})_2\text{SnO}_4$                        | 497          | (0.0780, 0.5327) | 綠  | 亮度不佳  |
| $\text{KCa}(\text{Gd,Tb})(\text{PO}_4)_2$             | 543          | (0.2878, 0.5595) | 黃綠 | 已被發表  |
| $\text{Li}_2(\text{Sr,Eu})\text{SiO}_4$               | 568          | (0.4271, 0.4633) | 黃  | 色純度不佳 |
| $\text{Ca}_4(\text{Gd,Eu})\text{O}(\text{BO}_3)_3$    | 610          | (0.6176, 0.3520) | 橘紅 | 亮度不佳  |
| $\text{Na}(\text{Y,Eu})\text{GeO}_4$                  | 613          | (0.6196, 0.3784) | 紅  | 已被發表  |

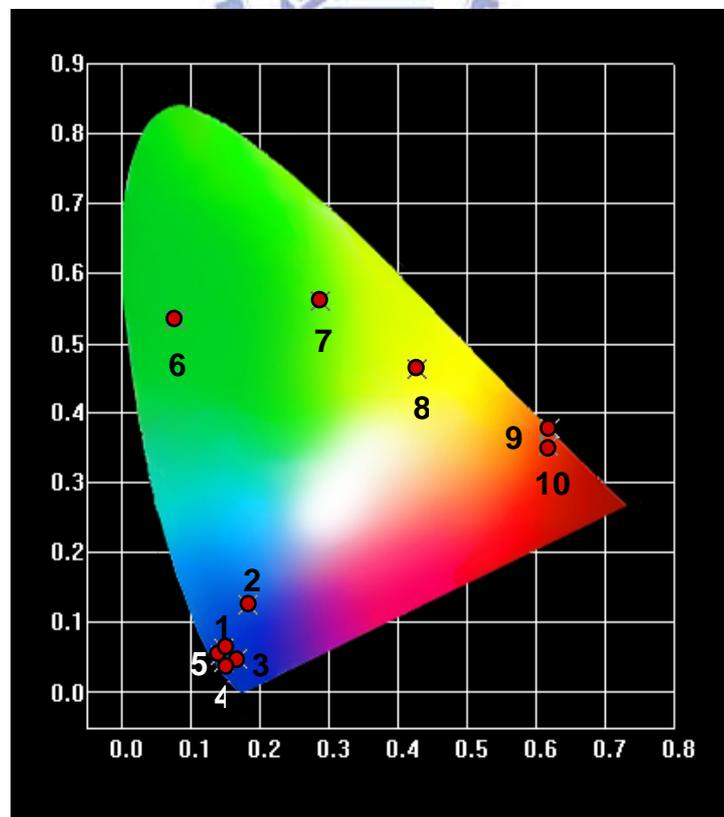


圖 4-79 九種螢光體 CIE 座標值分佈圖

## 4.6 元件

### 4.6.1 紅光平面無汞燈源

為探討本論文所研發之螢光體製作成以 Xe 激發光源元件之可行性，因此特與台達電子公司合作，製作紅光平面無汞燈源(如圖 4-80 所示)。圖中左方所用之螢光體為商品 $(Y,Gd,Eu)BO_3$ ；右方所用之螢光體為本論文研發之 $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ 。然而，截至目前因廠商相關設備停止生產，故僅有 $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ 順利製成元件。

表 4-19 與表 4-20 為紅光平面無汞燈元件之測試數據一覽表。由

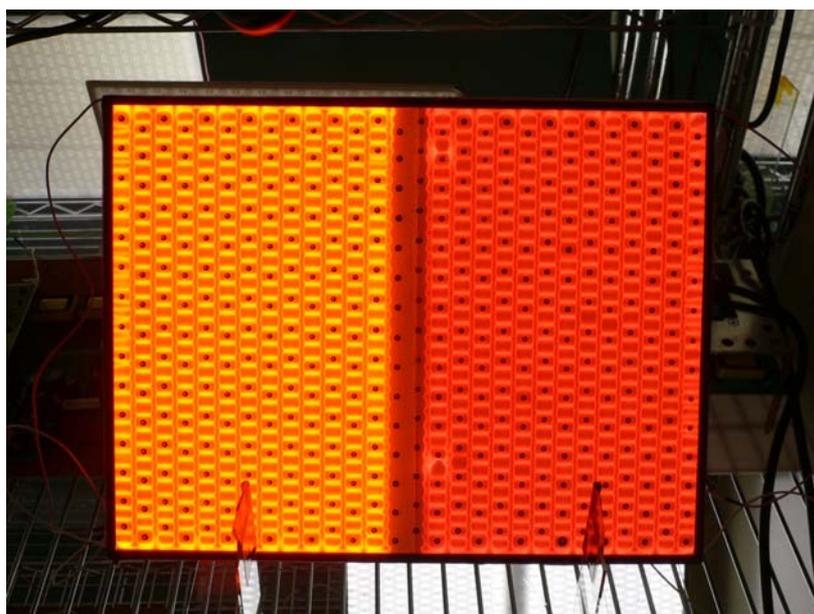


圖 4-80  $(Y,Gd,Eu)BO_3$ (左)與 $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ (右)之紅光平面無汞燈源之比較

測試結果發現商品所製得之元件發光效果與效率皆較本論文所研發之紅光螢光體效率為優，其原因可能為：

1. 本論文所研發之螢光體粒徑較商品螢光體為大，導致塗佈密度較低，因而發光效能較差。
2. 本論文所研發之螢光體之各項條件皆屬粗調，若再進一步細調應可達到最佳化，相信發光效能可再有效改善。

表 4-19 商品(Y,Gd,Eu)BO<sub>3</sub> 所製成之紅光平面無汞燈源元件測試數據一覽表

| 頻率    | 亮度(nits) | x      | y      | 效率(nits/w) |
|-------|----------|--------|--------|------------|
| 40kHz | 2425     | 0.6219 | 0.3621 | 65.399137  |
| 45kHz | 2832     | 0.6226 | 0.3614 | 69.005848  |
| 50kHz | 3237     | 0.6231 | 0.3608 | 71.9333333 |
| 55kHz | 3627     | 0.6234 | 0.3605 | 73.0072464 |
| 60kHz | 3987     | 0.6236 | 0.3603 | 73.3443709 |
| 65kHz | 4322     | 0.6238 | 0.36   | 72.7609428 |
| 70kHz | 4628     | 0.6239 | 0.36   | 72.6302574 |

表 4-20 商品(Y,Gd,Eu)BO<sub>3</sub> 所製成之紅光平面無汞燈源元件測試數據一覽表

| 頻率    | 亮度(nits) | x    | y      | 效率(nits/w) |
|-------|----------|------|--------|------------|
| 40kHz | 2425     | 723  | 0.6271 | 0.3397     |
| 45kHz | 2832     | 892  | 0.6275 | 0.3383     |
| 50kHz | 3237     | 1011 | 0.6277 | 0.3376     |
| 55kHz | 3627     | 1105 | 0.6278 | 0.3373     |
| 60kHz | 3987     | 1184 | 0.6281 | 0.3369     |
| 65kHz | 4322     | 1272 | 0.6282 | 0.3367     |
| 70kHz | 4628     | 1333 | 0.6283 | 0.3368     |

#### 4.6.2 燈管

除了嘗試製作紅光平面無汞燈元件外，工研院張學明主任團隊尚利用本研究所開發的 $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  螢光粉製作小型點燈器，且將研究所得之 $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  螢光粉樣品轉交日光燈廠製成小型燈管，其裝置如圖 4-81 所示。由於目前仍未正確掌握將燈管內的汞蒸氣以惰性氣體取代的方法，故燈管乃是以傳統日光燈的方式製作，管內充填汞蒸氣，因此藉由此元件可證實 $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  螢光粉樣品亦可被汞蒸氣所放出之波長(254 nm)所激發，而應用於日光燈等用途。



圖 4-81 以 $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  所封裝之紅光燈管裝置示意圖

## 第5章 結論

依據真空紫外光可激發螢光粉主體設計原則，本論文嘗試研發可供真空紫外光激發之螢光粉，並探討其晶相鑑定、放光光譜、激發光譜、色度座標、能階密度及微結構等性質。由於部分組成在探討過程中，有他人文獻發表或發現其發光效率未達理想，因此僅就初步之晶相鑑定、放光光譜、激發光譜與色度座標討論。根據探討性質多寡將本論文所提出之螢光體分為兩部分來說明：完整探討與初步探討。

在完整探討部分共有四種可供真空紫外線激發之螢光體： $(Y_{1-x-y}Eu_xGd_y)(V_{1-z}P_z)O_4$ 、 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2(Ge_{1-y}Si_y)O_4$ 、 $(Zn_{1-x}Mn_x)_4B_6O_{13}$  與  $Ca(Gd_{1-x}Tb_x)_4Si_3O_{13}$ 。各螢光粉皆藉由一系列之濃度效應得知其最佳組成。四種螢光粉之合成條件、最佳組成與相關發光特性整理歸納於表 5-1。

表 5-1 四種完整探討之螢光體合成條件與發光性質比較表

| 螢光粉  | 合成溫度<br>°C | 合成時間<br>hr | 放光波長<br>nm | 發光中心                                | 色度座標值            |
|--|------------|------------|------------|-------------------------------------|------------------|
| $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ | 1200       | 8          | 619        | $Eu^{3+} : ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ | (0.6614, 0.3286) |
| $(Zn_{0.994}Mn_{0.006})_2(Ge_{0.4}Si_{0.6})O_4$  | 1200       | 8          | 529        | $Mn^{2+} : ^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ | (0.2330, 0.7008) |
| $(Zn_{0.96}Mn_{0.04})_4B_6O_{13}$                | 900        | 8          | 538        | $Mn^{2+} : ^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ | (0.3332, 0.6500) |
| $Ca(Gd_{0.9}Tb_{0.1})_4Si_3O_{13}$               | 1200       | 8          | 542        | $Tb^{3+} : ^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ | (0.3454, 0.5475) |

第二部分初步探討部分共有九種可供真空紫外光激發螢光體：

$\text{Li}_2(\text{Sr},\text{Eu})\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 、 $(\text{Sr},\text{Eu})_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ 、 $(\text{Ca},\text{Eu})_2\text{PO}_4\text{Cl}$ 、  
 $\text{KCa}(\text{Gd},\text{Tb})(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_4(\text{Gd},\text{Eu})\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 、 $\text{Na}(\text{Y},\text{Eu})\text{GeO}_4$ 、  
 $(\text{Ca},\text{Tm})_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $(\text{Ca},\text{Ce})_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $(\text{Mg},\text{Mn})_2\text{SnO}_4$ 。各螢光粉皆進行晶  
 相鑑定、探討個別之放射與激發光譜，並比較其色度座標值。九種螢  
 光粉之合成條件、最佳組成與相關發光特性整理歸納於表 5-2。

表 5-2 九種探討初步性質之螢光體分別之合成條件及發光波長比較表

| 螢光體  | 合成<br>溫度<br>°C | 合<br>成<br>時<br>間<br>hr | 放<br>光<br>波<br>長<br>nm | 發光中心   | 色度座標值            |
|--|----------------|------------------------|------------------------|--|------------------|
| $\text{Li}_2(\text{Sr}, \text{Eu})\text{SiO}_4$              | 700            | 8                      | 568                    | $\text{Eu}^{2+} : 4f^65d \rightarrow 4f^7$   | (0.4271, 0.4633) |
| $(\text{Sr},\text{Eu})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$             | 1100           | 4                      | 461                    | $\text{Eu}^{2+} : 4f^65d \rightarrow 4f^7$   | (0.1428, 0.0532) |
| $(\text{Sr},\text{Eu})_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ | 850            | 3                      | 361                    | $\text{Eu}^{2+} : 4f^65d \rightarrow 4f^7$   | (0.1816, 0.1244) |
| $(\text{Ca},\text{Eu})_2\text{PO}_4\text{Cl}$                | 800            | 5                      | 451                    | $\text{Eu}^{2+} : 4f^65d \rightarrow 4f^7$   | (0.1482, 0.0422) |
| $\text{KCa}(\text{Gd},\text{Tb})(\text{PO}_4)_2$             | 1100           | 8                      | 543                    | $\text{Tb}^{3+} : ^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$   | (0.2878, 0.5595) |
| $\text{Ca}_4(\text{Gd},\text{Eu})\text{O}(\text{BO}_3)_3$    | 1200           | 8                      | 610                    | $\text{Eu}^{3+} : ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$   | (0.6176, 0.3520) |
| $\text{Na}(\text{Y},\text{Eu})\text{GeO}_4$                  | 1100           | 8                      | 613                    | $\text{Eu}^{3+} : ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$   | (0.6196, 0.3784) |
| $(\text{Ca},\text{Tm})_3(\text{PO}_4)_2$                     | 1100           | 8                      | 451                    | $\text{Tm}^{3+} : ^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$   | (0.1463, 0.0613) |
| $(\text{Ca},\text{Ce})_3(\text{PO}_4)_2$                     | 1100           | 8                      | 351                    | $\text{Ce}^{3+} : ^2\text{T}_{2g}(5d) \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}(4f)$<br>$\text{Ce}^{3+} : ^2\text{T}_{2g}(5d) \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ | (0.1664, 0.0482) |
| $(\text{Mg},\text{Mn})_2\text{SnO}_4$                        | 1300           | 8                      | 497                    | $\text{Mn}^{2+} : ^4\text{T}_1(^4\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(^6\text{S})$   | (0.0780, 0.5327) |

在進行一系列螢光粉性質探討後，進一步與廠商合作，嘗試將螢  
 光粉實地應用於元件上。目前本論文之 $(\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.2}\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4$  樣  
 品已製成平面無汞燈源與日光燈管等兩種元件進行測試。

## Synthesis and VUV Photoluminescence Characterization of (Y,Gd)(V,P)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> as a Potential Red-emitting PDP Phosphor

Chia-Chin Wu,<sup>†,‡</sup> Kuei-Bo Chen,<sup>§</sup> Chi-Sen Lee,<sup>§</sup> Teng-Ming Chen,<sup>\*,†</sup> and Bing-Ming Cheng<sup>#</sup>

Phosphor Research Laboratory and Applied Solid-State Laboratory, Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University, Hsinchu 30010, Taiwan, Materials and Chemical Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute, Hsinchu, 30040 Taiwan, and National Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu Science Park, Hsinchu 30076, Taiwan

Received May 5, 2006. Revised Manuscript Received March 6, 2007

YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>-based phosphors in three series with compositions (Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)(V<sub>1-z</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>4</sub>, (Y<sub>0.95-y</sub>Gd<sub>y</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> and (Y<sub>0.95-y</sub>Eu<sub>0.05</sub>Gd<sub>y</sub>)(V<sub>1-z</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>4</sub> were synthesized and investigated as potential red-emitting phosphors for a plasma display panel (PDP). The optimal substitution proportions of P for V and Gd for Y were determined to be 60 and 20 mol %, respectively, for (Y<sub>0.95-y</sub>Gd<sub>y</sub>)(V<sub>1-z</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>4</sub> doped with 5 mol % Eu<sup>3+</sup>. The vacuum ultraviolet PL and PLE spectra and chromaticity characteristics for the synthesized phosphors were measured and compared against those of a commercial red-emitting phosphor. Pumping the (Y,Gd)(P,V)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors at a wavelength of 172 nm is more efficient than that at 147 nm. For VUV excitation at 147 nm, the CIE chromaticity coordinates for our red-emitting (Y<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> are (0.6614, 0.3286), as compared to (0.6443, 0.3613) for (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> from Kasei Optonix Ltd. We suggest that the composition-optimized (Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.20</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> can serve as an alternative phosphor to replace a widely used red-emitting commercial phosphor such as (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> or Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>.

### 1. Introduction

A plasma display panel (PDP) has become regarded as a promising candidate for a display with a large area mainly because its emissive features include a wide viewing angle and high brightness. PDP phosphors are expected to meet the critical requirements to yield a high luminous efficiency on excitation with vacuum ultraviolet (VUV) radiation of wavelengths 147 and 172 nm generated from a plasma of a mixture of He and Xe noble gases. To improve the performance of PDP, we investigated the development of efficient VUV-excitabile phosphors. Oxide phosphors with aluminate, silicate, vanadate, phosphate, and borate groups generally exhibit strong absorption in the VUV spectral region.<sup>1-3</sup> The main weaknesses of commercial phosphors in current use are the lack of color purity of a red-emitting phosphor such as (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, a long decay lifetime of green-emitting phosphors such as Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> and BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>2+</sup>, and color degradation attributed to material instability of a blue-emitting phosphor such as BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>. For these reasons, the optical and luminescence properties such as luminous efficiency, purity of chromaticity

and saturation, and decay lifetime of PDP phosphors have been widely investigated.<sup>4-6</sup>

Being considered as a red-emitting phosphor, (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> is well-known as a PDP phosphor because of its high luminous efficiency under VUV excitation at 147 nm. However, its main emission appearing at 593 nm and attributed to Eu<sup>3+</sup> yields poor and unsaturated red color chromaticity. The red emission attributed to the transition <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> of Eu<sup>3+</sup> is hypersensitive to the lattice symmetry of the host matrix, and its luminescent intensity is expected to be strong if the symmetry of the crystal is lowered.<sup>7</sup> The Eu<sup>3+</sup> ion occupies a lattice site with inversion symmetry in (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>; the transition <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> (593 nm) thus predominates.<sup>8</sup> Furthermore, the well-known phosphor Eu<sup>3+</sup>-activated Y(P,V)O<sub>4</sub> used for high-pressure mercury lamps has been reinvestigated and evaluated as an alternative phosphor for PDP application as it exhibits a greater color saturation in the red with color coordinates (0.66, 0.33) than that with coordinates (0.65, 0.36) of conventional (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>.<sup>9</sup> A quest for red-emitting PDP phosphors with improved efficiency, brightness, and color saturation has

\* To whom correspondence should be addressed. Tel: 886 35731695. Fax: 886 35723764. E-mail: tmchen@mail.nctu.edu.tw.

<sup>†</sup> Phosphor Research Laboratory, National Chiao Tung University.

<sup>‡</sup> Materials and Chemical Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute.

<sup>§</sup> Applied Solid-State Laboratory, National Chiao Tung University.

<sup>#</sup> National Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu Science Park.

(1) Justel, T.; Krupa, J. C.; Wiechert, D. U. *J. Lumin.* 2001, 93, 179.

(2) Koike, J.; Kojima, T.; Toyonaga, R.; Kagami, A.; Hase, T.; Inaho, H. *J. Electrochem. Soc.* 1979, 126, 1008.

(3) de Jager-Veenis, A. W.; Bril, A. *J. Electrochem. Soc.* 1976, 123, 1253.

(4) Okazaki, C.; Shiiki, M.; Suzuki, T.; Suzuki, K. *J. Lumin.* 2000, 87, 1280.

(5) Yokota, K.; Zhang, S. X.; Kimura, K.; Sakamoto, A. *J. Lumin.* 2001, 92, 223.

(6) Lu, S. W.; Copealand, T.; Lee, B. I.; Tong, W.; Wagner, B. K.; Park, W.; Zhang, F. *J. Phys. Chem. Solids* 2001, 62, 777.

(7) Shionoya, S.; Yen, W. M. *Phosphor Handbook*, CRC Press: Boca Raton, FL, 1999; p 190.

(8) Wang, Y.; Endo, T.; He, L.; Wu, C. *J. Cryst. Growth* 2004, 268, 568.

(9) Chakoumakos, B. C.; Abraham, M.; Boatner, L. A. *J. Solid State Chem.* 1994, 109, 197.

Table 1. Crystallographic Data for YVO<sub>4</sub>, YPO<sub>4</sub>, GdVO<sub>4</sub>, and GdPO<sub>4</sub>

|                      | YVO <sub>4</sub>              | YPO <sub>4</sub>              | GdVO <sub>4</sub>             | GdPO <sub>4</sub>            |
|----------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| cryst syst           | zircon tetragonal             | zircon tetragonal             | zircon tetragonal             | monoclinic                   |
| space group          | I4 <sub>1</sub> /amd (no.141) | I4 <sub>1</sub> /amd (no.141) | I4 <sub>1</sub> /amd (no.141) | P12 <sub>1</sub> /n1 (no.14) |
| a (Å)                | 7.1183(1)                     | 6.8947(6)                     | 7.2122(7)                     | 6.6435(9)                    |
| b (Å)                | 7.1183(1)                     | 6.8947(6)                     | 7.2122(7)                     | 6.8414(10)                   |
| c (Å)                | 6.2893(1)                     | 6.0276(6)                     | 6.346(2)                      | 6.3281(6)                    |
| α (deg)              | 90                            | 90                            | 90                            |                              |
| β (deg)              | 90                            | 90                            | 90                            | 103.98(1)                    |
| γ (deg)              | 90                            | 90                            | 90                            |                              |
| point-group symmetry | D <sub>4h</sub>               | D <sub>4h</sub>               | D <sub>4h</sub>               | P <sub>2</sub>               |
| coordination no.     | Y(8); V(4); O(3)              | Y(8); P(4); O(3)              | Gd(8); V(4); O(3)             | Gd(8); P(4); O(3)            |
| refs                 | 9                             | 9, 22                         | 24                            | 23                           |

become an important task for which research is being actively pursued.

The crystal structure of MVO<sub>4</sub> (M = Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) of type zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) was refined with Rietveld analysis on the basis of neutron powder-diffraction data by Chakoumakos et al.<sup>9</sup> These authors discovered that MVO<sub>4</sub> crystallizes in the tetragonal system and can be described with space group I4<sub>1</sub>/amd and Z = 4, in which M is noncentrosymmetrically coordinated by eight oxygen atoms. Chakoumakos et al. reported also that the V–O distance exhibits a small systematic decrease with decreasing size of the M atom.<sup>9</sup> As YVO<sub>4</sub>:Eu is known as a typical red-emitting phosphor for which the host crystallizes in a tetragonal structure, Wang et al. described the growth and characterization of Y(V<sub>0.9</sub>P<sub>0.1</sub>)O<sub>4</sub> crystals and confirmed that Y(V<sub>0.9</sub>P<sub>0.1</sub>)O<sub>4</sub> belongs to a ZrSiO<sub>4</sub>-type structure with space group I4<sub>1</sub>/amd, its lattice parameters were determined to be a = b = 7.089(4) Å and c = 6.253(2) Å.<sup>10</sup> Rambabu et al. investigated the synthesis, spectral characterization, and influence of host matrix composition on the luminescence and ambient decay lifetime of LnPO<sub>4</sub>:Eu (Ln = Y, La, Gd) phosphors under ultraviolet excitation.<sup>11</sup> Sohn et al. reported a search on the mixed compositional system of Eu<sup>3+</sup>-doped Y(As,Nb,P,V)O<sub>4</sub> for improved red-emitting phosphors using a combinatorial method and discovered a phosphor with optimal composition Y<sub>0.9</sub>(P<sub>0.92</sub>V<sub>0.03</sub>Nb<sub>0.05</sub>)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> of which the luminescence efficiency and Commission International de l'Éclairage (CIE) color chromaticity at 147 nm excitation is comparable with that of the conventional (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor.<sup>12</sup> Their results also indicated that the incorporation of V or Nb in a small proportion into the YPO<sub>4</sub> host matrix acts as a bridge for energy transfer, thereby enhancing the luminescence efficiency. They thus hinted that the route of energy transfer under VUV excitation was from the Y–O charge transfer (CT) to R–O CT in the RO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (R = V, Nb) anion group and then to the Eu<sup>3+</sup> center.<sup>12</sup> These authors also reported that only YPO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, not YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, exhibits considerable emission upon VUV excitation. Minami et al. described the fabrication and investigated the luminescence properties of full-color thin films using (Y<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)VO<sub>4</sub>:R (R = Eu, Er, Tm) phosphors.<sup>13</sup> Zhang et al. reported a

polyacrylamide gel synthesis at low temperature of nanocrystalline YVO<sub>4</sub>:Eu, which exhibited greater luminescence intensity than bulk YVO<sub>4</sub>:Eu.<sup>14</sup> To investigate the mechanism of luminescence and the role of Gd<sup>3+</sup> in the energy transfer under VUV excitation, Wang et al. concluded that energy transfer occurs through the host lattice to Eu<sup>3+</sup> via the overlap between the charge transfer of Gd<sup>3+</sup>–O<sup>2-</sup> and the absorption of the BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> group in (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu under excitation at 100–300 nm.<sup>15</sup> Yu et al. described the preparation of nanocrystalline Y(V,P)O<sub>4</sub>:Eu and RVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> thin films and found that YVO<sub>4</sub> and YPO<sub>4</sub> form a complete solid solution and that the x value in the Y(P<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> film has a great influence on the luminescence intensity, color, and decay behavior.<sup>16</sup>

To seek and develop satisfactory red-emitting PDP phosphors, we have thoroughly investigated the preparation and photoluminescence (PL) under VUV excitation of several modifications of Gd<sup>3+</sup> and/or P<sup>5+</sup>-co-doped YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>-based phosphors and studied the spectral, optical, and chromaticity properties of the obtained phosphors. Here, we report the synthesis and VUV PL spectral investigations of red-emitting (Y<sub>1-y-z</sub>Gd<sub>y</sub>Eu<sub>z</sub>)(V<sub>1-z</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>4</sub> phosphors in several series and investigated the dependence of luminescence performance on phosphor composition. On analysis of the VUV spectral and chromaticity investigations of these phosphors, we achieved an optimized composition for a new red-emitting phosphor with great potential for PDP application. The luminescence and chromaticity characteristics of (Y<sub>1-x-y</sub>Gd<sub>x</sub>)(V<sub>1-z</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>4</sub>:xEu are compared against a commercial red-emitting phosphor (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> as a reference. On the basis of these results, we evaluated the potential application of (Y<sub>1-x-y</sub>Eu<sub>x</sub>Gd<sub>y</sub>)(V<sub>1-z</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>4</sub> as a red-emitting PDP phosphor.

## 2. Experimental Section

**2.1. Materials and Synthesis.** We prepared polycrystalline samples in two series with compositions (Y<sub>1-z</sub>Eu<sub>z</sub>)(V<sub>1-z</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>4</sub> (abbreviated Y(V<sub>1-z</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup>) and (Y<sub>1-x-y</sub>Eu<sub>x</sub>Gd<sub>y</sub>)(V<sub>1-z</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>4</sub> (abbreviated (Y<sub>1-y-z</sub>Gd<sub>y</sub>)(V<sub>1-z</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>4</sub>:xEu) through solid-state reactions. Briefly, the constituent oxides Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (99.99%), and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (99.99%) (all from Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI) were intimately mixed in the requisite proportions. The mixtures were

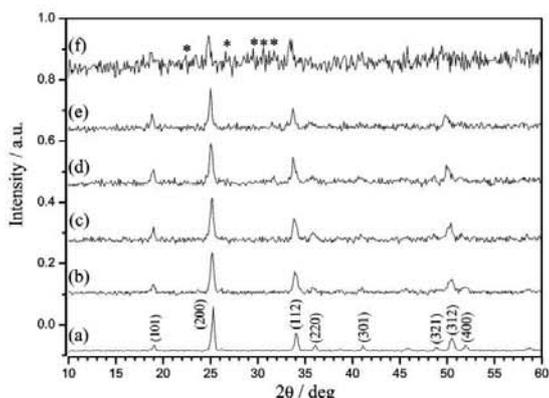
- (10) Wang, Y.; Lan, J.; Zhao, B.; Chen, J.; Lin, X.; Chen, J. *J. Cryst. Growth* **2004**, *263*, 296.  
 (11) (a) Rambabu, U.; Buddhudu, S. *Opt. Mater.* **2001**, *17*, 401. (b) Ropp, R. C. *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 841.  
 (12) Sohn, K.-S.; Zeon, I. W.; Chang, H.; Lee, S. K.; Park, H. D. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2140.  
 (13) Minami, T.; Miyata, T.; Suzuki, Y.; Mochizuki, Y. *Thin Solid Films* **2004**, *65*, 469.

- (14) Zhang, H.; Fu, X.; Niu, X.; Sun, G.; Xin, Q. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2649.  
 (15) Wang, Y.; Guo, X.; Endo, T.; Murakami, Y.; Ushirozawa, M. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2242.  
 (16) Yu, M.; Lin, J.; Wang, S. B. *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 353.

calcined at 600 °C with 5 mass % H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> added as a flux, reground, and sintered at four temperatures in a 1000–1300 °C range for 8 h to avoid possible incomplete reaction. The obtained product was then checked with X-ray diffraction (XRD) for impurity phases. A commercial PDP phosphor (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> (Kasei Optonix, Ltd., Kanagawa, Japan, catalog No. KX-504) served as a reference for comparison of VUV spectra and CIE chromaticity characteristics.

**2.2. Material Characterizations.** We verified the phase purity of the phosphor samples as prepared by powder X-ray diffraction (XRD) analysis with an advanced automatic diffractometer (Bruker AXS D8) with Cu K radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) operating at 40 kV and 20 mA. The XRD profiles were collected in a range  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ . Employing synchrotron radiation (SR) as a light source, we examined the excitation (PLE) and photoluminescence (PL) spectra excited with the vacuum ultraviolet (VUV) radiation. The VUV spectra were measured in part with a PDP phosphor-testing system (Zhejiang University Sensing Instruments Co., Ltd., China) equipped with VUV light sources (wavelengths 147 and 172 nm). For measurements with the synchrotron source, the intense and continuous VUV beam was dispersed from a cylindrical grating monochromator beam line coupled to the 1.5 GeV storage ring at the National Synchrotron Radiation Research Center in Taiwan; this beam line has four gratings, and its focal length is 6 m. We used the 450 grooves/mm grating that spans the wavelength range 100–350 nm. The emission from the phosphor was analyzed with a 0.32 m monochromator and detected with a photomultiplier in a photon-counting mode. We carefully normalized the incident excitation sources and measured the PL signals from phosphors of the same size; by this means, we quantitatively compared the normalized PL spectra for separate samples. The Commission International de l'Éclairage (CIE) chromaticity coordinates for all samples were measured with a color analyzer (Laiko model DT-100) equipped with a CCD detector (Laiko Co., Tokyo, Japan). Calculations of the electronic density of states were based on density-functional theory (DFT).

**2.3. Band Structure Calculations.** To understand the effect of charge transfer on the VUV luminescence intensity in (Y,Gd)(V,P)-O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> system, we used the full-potential linearized augmented-plane-wave (LAPW)<sup>17–19</sup> method to calculate the electronic structures of YPO<sub>4</sub>, YVO<sub>4</sub>, GdPO<sub>4</sub>, and GdVO<sub>4</sub> with the program WIEN2K.<sup>20</sup> For GdMO<sub>4</sub> (M = P, V), the spin polarization calculations were performed. The exchange and correlation energies were treated within the density-functional theory (DFT), with a generalized gradient approximation (GGA) for the exchange and correlation potential within the Perdew–Burke–Ermerzhof model.<sup>21</sup> The truncation parameters for the basis set were  $G_{\text{max}} = 14$  and  $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}} = 7$ ;  $R_{\text{mt}}$  is the smallest radius of an atomic sphere in the unit cell and  $K_{\text{max}}$  is the magnitude of the largest  $k$  vector. The atomic radii/bohr (1 bohr =  $0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$ ) values for Y, Gd, V, P, and O are 1.48, 1.4, 1.7, 1.38, and 1.44, respectively. The self-consistencies were carried out on 18, 6, and 10  $k$ -points mesh in the irreducible Brillouin zone for tetragonal (YPO<sub>4</sub>, YVO<sub>4</sub>), spin



**Figure 1.** Comparison of XRD profiles of  $(Y_{0.95-x}Gd_xEu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  with  $x =$  (a) 0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8, and (f) 0.95 (synthesized at 1200 °C; 8 h).

calculation of GdVO<sub>4</sub> and monoclinic GdPO<sub>4</sub>, respectively. The self-consistencies were performed on 18 and 45  $k$ -points mesh in the irreducible Brillouin zone for tetragonal (YPO<sub>4</sub>, YVO<sub>4</sub>, GdVO<sub>4</sub>) and monoclinic (GdPO<sub>4</sub>) structures. The gap between valence and core states is  $-6.0 \text{ Ry}$ ; convergence was assumed when the energy difference between cycles was less than  $0.0001 \text{ Ry}$ .

### 3. Results and Discussion

**3.1. Phase Characterizations and XRD Analysis.** As summarized in Table 1, the host matrices of YPO<sub>4</sub>, YVO<sub>4</sub>, and GdVO<sub>4</sub> crystallize in a tetragonal crystal system with space group  $I4_1/amd$ , whereas GdPO<sub>4</sub> crystallizes in a monoclinic system with space group  $P2_1/n$  (No. 14). To investigate the composition optimization of potential red-emitting phosphovanadate-based phosphors for PDP applications, we have synthesized phosphors in several series with compositions  $(Y_{1-x}Eu_x)(V_{1-z}P_z)O_4$ ,  $(Y_{1-x}Gd_x)(V_{0.6}P_{0.4})O_4$ :Eu<sup>3+</sup> and  $(Y_{1-x}Gd_x)(V_{1-z}P_z)O_4$ :Eu<sup>3+</sup>. Moreover, all chemical compositions discussed in this work are nominal compositions.

A comparison of indexed XRD profiles for  $(Y_{1-x}Eu_x)VO_4$  with  $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, \text{ and } 0.09$  (see the Supporting Information, Figure A) indicates that XRD patterns of Eu<sup>3+</sup>-doped YVO<sub>4</sub> are consistent with that reported for YVO<sub>4</sub> (JCPDS 76-1649) and no shifting of diffraction features was observed with increasing proportion of doped Eu<sup>3+</sup>; this observation is attributed to the similarity of ionic radii of Y<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup>. Furthermore, a series of indexed XRD profiles for  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})(V_{1-z}P_z)O_4$  with  $z = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, \text{ and } 1.0$  (see the Supporting Information, Figure B) were found to agree satisfactorily with those reported for both YPO<sub>4</sub> (JCPDS 84-0335) and YVO<sub>4</sub> (JCPDS 76-1649). With the formation of a complete solid solution of  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})(V_{1-z}P_z)O_4$ , we observed a systematic shifting of diffraction angle  $2\theta$  toward greater angle direction when  $z$  increases monotonically from 0 to 1.0. XRD profiles obtained from a series of  $(Y_{0.95-x}Gd_xEu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  with  $y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, \text{ and } 0.95$  (synthesized at 1200 °C, 8 h) are summarized in Figure 1. Formation of only a partial solid solution between  $Y(V_{0.6}P_{0.4})O_4$  and  $Gd(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  is expected, as YVO<sub>4</sub> (JCPDS 76-1649), GdVO<sub>4</sub> (JCPDS 17-

(17) Hohenberg, H.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.

(18) Kohn, W.; Sham, L. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.

(19) Singh, D. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*; Kluwer Academic: Boston, 1994.

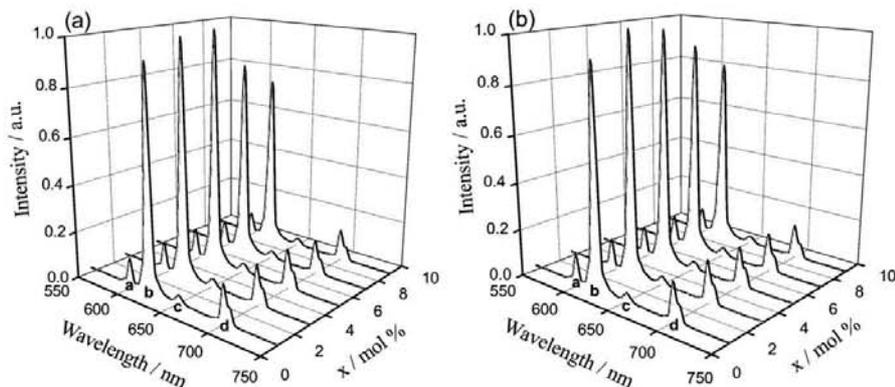
(20) Blaha, P.; Schwarz, K.; Luitz, J. *WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties*; Universität Wien: Vienna, Austria, 2000.

(21) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ermerzhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.

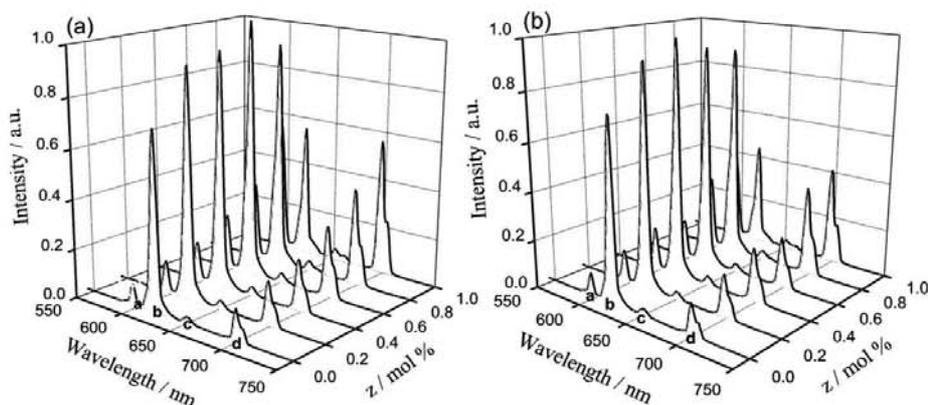
(22) Milligan, W. O.; Mullica, D. F.; Beall, G. W.; Boatner, L. A. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *60*, 39.

(23) Mullica, D. F.; David, A. G.; Boatner, L. A. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *109*, 105.

(24) Donald, F.; Mullica, Sappenfield, E. L.; Abraham, M. M.; Chakoumakos, B. C.; Boatner, L. A. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *248*, 85.



**Figure 2.** VUV PL spectra of  $(Y_{1-x}Eu_x)VO_4$  ( $x = 1, 3, 5, 7,$  and  $9\%$ ):  $\lambda_{ex} =$  (a) 147 and (b) 172 nm (a,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ; b,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ; c,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ; d,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ).



**Figure 3.** VUV PL spectra of  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})(V_{1-z}P_z)O_4$  ( $z = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ):  $\lambda_{ex} =$  (a) 147 and (b) 172 nm (a,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ; b,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ; c,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ; d,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ).

0260), and  $GdPO_4$  (JCPDS 32-0386) are known to crystallize in disparate structures, as indicated in Table 1. A careful analysis of Figure 1 revealed that the XRD patterns shown in Figures 1d–f cannot be completely indexed and become increasingly complicated with increasing content of doped  $Gd^{3+}$ . When all  $Y^{3+}$  ions are replaced by  $Gd^{3+}$  ions, the peaks that are indexed as  $GdPO_4$  (32-0386) appear (marked by asterisk). The maximum proportion of Y to be replaced by Gd was hence estimated to be ca. 0.8.

We calculated the lattice parameters on the basis of the XRD patterns. In the tetragonal  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})(V_{1-z}P_z)O_4$  series with  $z = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,$  and  $1.0$ , lattice parameters  $a$  ( $= b$ ) and  $c$  decreased with increasing content of P, which we rationalize according to the fact that the radius of P is smaller than that of V and that a solid solution is formed. On the other hand, when increasing the content of  $Gd^{3+}$  in  $(Y_{0.95-y}Gd_yEu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  with  $y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,$  and  $0.95$ . Both lattice parameters  $a$  ( $= b$ ) and  $c$  increase when  $Y^{3+}$  is increasingly replaced with  $Gd^{3+}$ , which we rationalize according to the fact that the radius of  $Gd^{3+}$  is larger than that of  $Y^{3+}$ .

**3.2. Analysis of VUV Spectra.** Shown in panels a and b of Figure 3 are the VUV PL spectra of  $(Y_{1-x}Eu_x)VO_4$  under excitation at 147 and 172 nm, respectively. As indicated in Figure 2, the emission maxima of PL spectra for  $(Y_{1-x}Eu_x)VO_4$

phosphors are attributed to the multiplet transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 1, 2, 3, 4$ ) of  $Eu^{3+}$ . In the absence of inversion symmetry at the  $Eu^{3+}$  (or  $Y^{3+}$ ) lattice site, the electric-dipole transition would dominate. As a result, the intensity of electric-dipole allowed transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$  was much stronger than that of magnetic-dipole allowed transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,3}$ . As indicated by the VUV PL spectra shown in Figure 2, the emission spectra of  $(Y_{1-x}Eu_x)VO_4$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$ ) are mainly dominated by  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  regardless of the excitation wavelength. To optimize the activator content doped in the host lattice, we measured the emission intensity as a function of  $Eu^{3+}$  concentration relative to  $Y^{3+}$ . The intensity of transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  was found to increase with increasing  $Eu^{3+}$  concentration. The content of doped  $Eu^{3+}$  was hence maintained at 5% for all phosphor samples discussed in the followings. The PL intensity was found to decrease for a concentration of doped  $Eu^{3+}$  greater than 5%, which is attributed to a concentration-quenching effect. When the wavelength of excitation was altered from 147 to 172 nm, as shown in Figure 2b, the VUV PL spectra resembled, in both shape and trend of the  $I-\lambda$  curve, those obtained under excitation at 147 nm.

As the  $YPO_4$  host is reported to show strong absorption in the VUV range,<sup>12</sup> we have attempted to design a PDP phosphor with great VUV efficiency by partly substituting

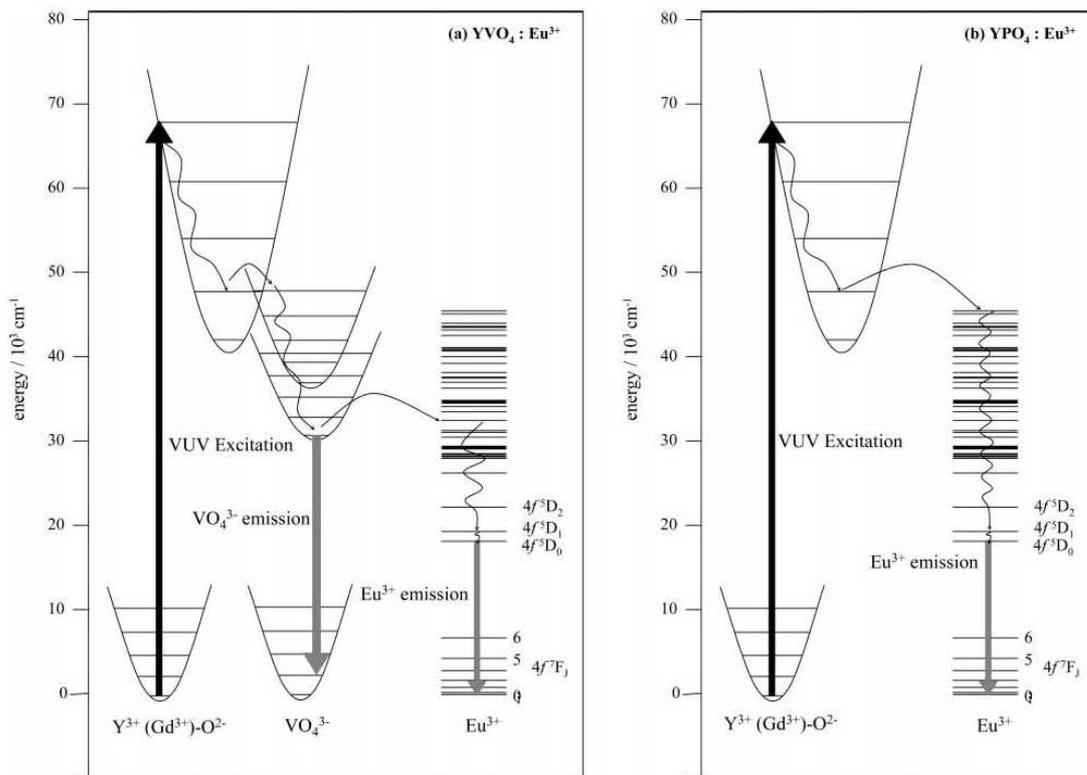


Figure 4. Part of the energy level scheme of (a)  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  and (b)  $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . Excitation, emission, and energy-transfer processes are indicated.

$\text{V}^{5+}$  by isovalent P to form phosphors in a series with normal composition  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{1-z}\text{P}_z)\text{O}_4$ . As indicated in Figure 3, the PL intensity of transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  attributed to  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{1-z}\text{P}_z)\text{O}_4$  first increased with increasing  $z$  value and then attained a maximum for samples with  $z = 0.6$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 147$  nm) and 0.4 ( $\lambda_{\text{exc}} = 172$  nm), respectively. As a result, the doping concentration of P was maintained at 40 mol % for phosphors discussed in the following. Furthermore, the PL intensity attributed to  $\text{Eu}^{3+}$  in  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{1-z}\text{P}_z)\text{O}_4$  was discovered to decrease when the value of  $z$  exceeded the maximum point (i.e.,  $z = 0.6$ ;  $\lambda_{\text{exc}} = 147$  nm).

As rationalized by Sohn et al.<sup>12</sup> for the red-emitting  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , upon VUV excitation, the energy is first absorbed by the host lattice  $\text{YVO}_4$  through a charge-transfer mechanism, which involves a transition between a 4d-like state of Y atom and a 2p-like state of oxygen atom. The absorbed energy was then transferred to  $\text{VO}_4^{3-}$  groups, and eventually, to a  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence center and then relaxed as  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  emission. Instead of transferring energy to  $\text{Eu}^{3+}$ , the energy may be relaxed to the ground state of the  $\text{VO}_4^{3-}$  group directly. But the relaxation process is less efficient than the transition process in this case; the emission peak of  $\text{VO}_4^{3-}$  is hard to find. The whole process is illustrated in Figure 4a.<sup>25</sup> The same as that in  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , the route of energy transfer in  $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  involves energy absorption by charge-

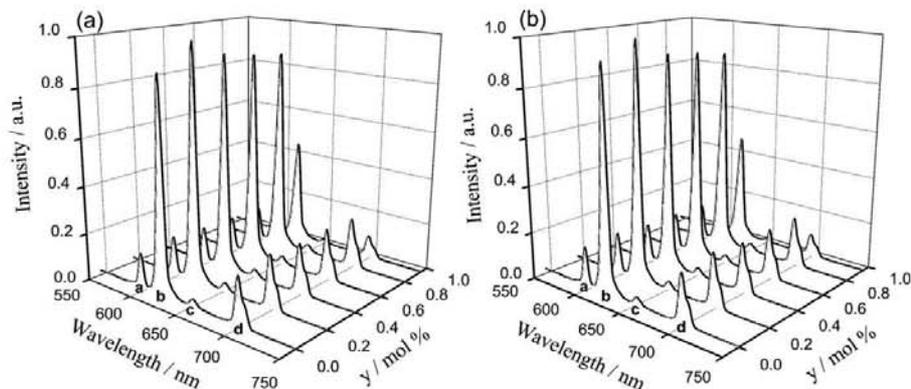
transfer mechanism involving  $\text{Y}^{3+}-\text{O}^{2-}$ . But the energy is directly transferred to the  $\text{Eu}^{3+}$  center without passing the  $\text{PO}_4^{3-}$  group, as indicated in Figure 4b.<sup>25</sup> As energy transfer in  $\text{YPO}_4$  is inefficient, a  $\text{VO}_4^{3-}$  group is required to act as a bridge between the host absorption and the  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence center by the  $\text{Y}^{3+}-\text{O}^{2-}$  charge-transfer (CT) transition. For this reason, the PL intensity of transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  was observed to decrease when P was doped at a sufficiently large proportion (i.e.,  $z > 0.4$ ) into the host lattice of  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{1-z}\text{P}_z)\text{O}_4$ .

The relative intensity of  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  multiplet emission is also an important factor that determines the chromaticity or saturation of red color; in general, the larger the magnitude of  $(({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1))$  ( $R/O$ ), the closer to the optimal value of the color chromaticity. We also observed that the  $R/O$  ratio decreased with increasing  $z$  value or increasing P/V ratio, respectively. This observation can be rationalized by the fact that the energy of the CT attributed to  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  in phosphate, is too great to make the parity-forbidden  $4f-4f$  transitions of  $\text{Eu}^{3+}$  acquire intensity from a charge-transfer mechanism.<sup>12</sup>

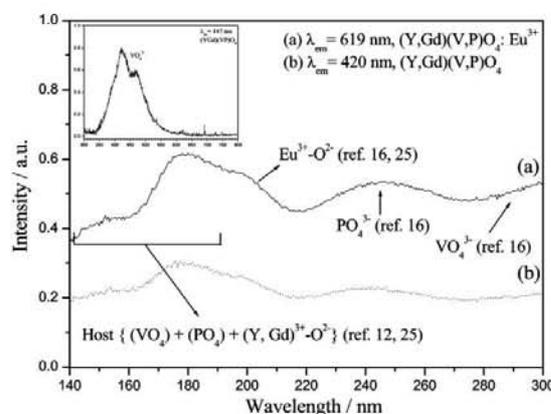
Beyond investigating the partial substitution of V with P to improve the PL efficiency, we also tried to co-dope  $\text{Gd}^{3+}$  into the  $\text{Y}^{3+}$ -site of  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4$ , of which the composition had been previously optimized, to form  $(\text{Y}_{0.95-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_{0.05})(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4$  phosphors in a series with varied  $y$  value. Through the structural similarity of  $\text{Y}(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4:\text{Eu}$  and  $(\text{Y}_{0.95-y}\text{Gd}_y)(\text{V}_{0.4}\text{P}_{0.6})\text{O}_4:\text{Eu}$ , the VUV PL spectra

(25) Riwotzki, K.; Hasse, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12709.

(26) Zeng, X.; Im, S.-J.; Jang, S.-H.; Kim, Y.-M.; Park, H.-B.; Son, S.-H.; Hatanaka, H.; Kim, G.-Y.; Kim, S.-G. *J. Lumin.*, **2006**, *121*, 1.



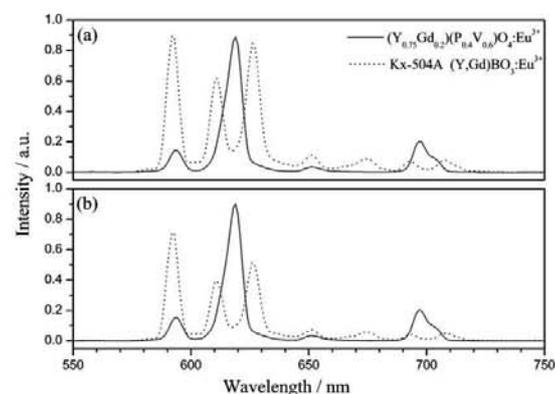
**Figure 5.** VUV PL spectra of  $(Y_{0.95-y}Gd_yEu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  ( $y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.95$ ):  $\lambda_{exc} =$  (a) 147 and (b) 172 nm (a,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ; b,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ; c,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ; d,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ).



**Figure 6.** VUV PLE spectra of  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  (solid line, monitored at  $\lambda_{em} = 619$  nm), KX-504A (dashed line, monitored at  $\lambda_{em} = 592$  nm), and  $(Y_{0.8}Gd_{0.2})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  host (dotted line, monitored at  $\lambda_{em} = 420$  nm). The inset indicates VUV PL spectra excited at 147 nm.

have similar features except for the emission intensity. Shown in Figure 5 is the dependence of doped Gd<sup>3+</sup> content on the PL intensity of  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  emission observed for  $(Y_{0.95-y}Gd_yEu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  phosphors with  $y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.95$ , for which the PL intensity was observed to increase abruptly when Gd at a small proportion (i.e.,  $y = 0.2$ ) was doped into the host. As part of the absorption band of Gd<sup>3+</sup> overlaps with the CT band from  $VO_4^{3-}$  to the Eu<sup>3+</sup> center, the Gd<sup>3+</sup>-doping produces more efficient excitation in the Eu<sup>3+</sup> center when Gd<sup>3+</sup> is co-doped,<sup>8,16</sup> but according to the results presented in Figure 5, concentration quenching is attributed to excessive doping of Gd<sup>3+</sup> (i.e.,  $y > 0.2$ ) that gradually imposes a detrimental effect on the VUV PL intensity. The optimal dopant proportion of Gd<sup>3+</sup> was thus selected as 0.2 to form a composition  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  that was adopted for the following spectral and optical investigations.

To investigate the optical properties of  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ :Eu<sup>3+</sup> with optimized composition, we measured the VUV PL and PLE spectra for both pristine and Eu<sup>3+</sup>-activated  $(Y_{0.8}Gd_{0.2})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  phosphors; the results appear in Figure 6. In the upper left inset of Figure 6, only a broad emission line spanning from 328 to 600 nm was observed, attributed to emission of the  $VO_4^{3-}$  group. When Eu<sup>3+</sup> was



**Figure 7.** VUV PL spectra of  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  (solid line), and commercial phosphors KX-504A (dash line):  $\lambda_{exc} =$  (a) 147 and (b) 172 nm.

doped into the host lattice to form  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ :Eu<sup>3+</sup>, only emission signals of Eu<sup>3+</sup> were observed as indicated in Figure 5, which was attributed to energy transfer from the  $VO_4^{3-}$  group to the Eu<sup>3+</sup> center, as already discussed above. The PLE spectra presented in Figure 6 were measured in the range 125–300 nm on monitoring the emissions attributed to transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (Figure 6a) and  $VO_4^{3-}$  (Figure 6b). Charge-transfer transitions occur when a valence electron transfers from the ligand to unoccupied orbitals of the metal cation and are generally manifest through broad absorption or emission in the VUV–UV spectral region. To evaluate the performance and potential application of our phosphors, we measured and compared the PL spectra (Figure 7) of composition-optimized  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ :Eu<sup>3+</sup> and a commercial red-emitting PDP phosphor KX-504A excited by vacuum ultraviolet radiation at 147 and 172 nm, respectively. As shown in plots a and b of Figure 6, a comparison of VUV PLE spectra for  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  (monitored at  $\lambda_{em} = 619$  nm) and  $(Y_{0.8}Gd_{0.2})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  (monitored at  $\lambda_{em} = 420$  nm) reveals that several CT absorption features attributed to  $PO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ , and  $R^{3+}-O^{2-}$  ( $R = Y, Gd, Eu$ ) have been identified. For instance, the band appearing in the region from 164 to 190 nm (plots a and b of Figure 6) is assigned to the CT transition between  $Y^{3+}$  and  $O^{2-}$ .<sup>16</sup> This observation hints that the excitation

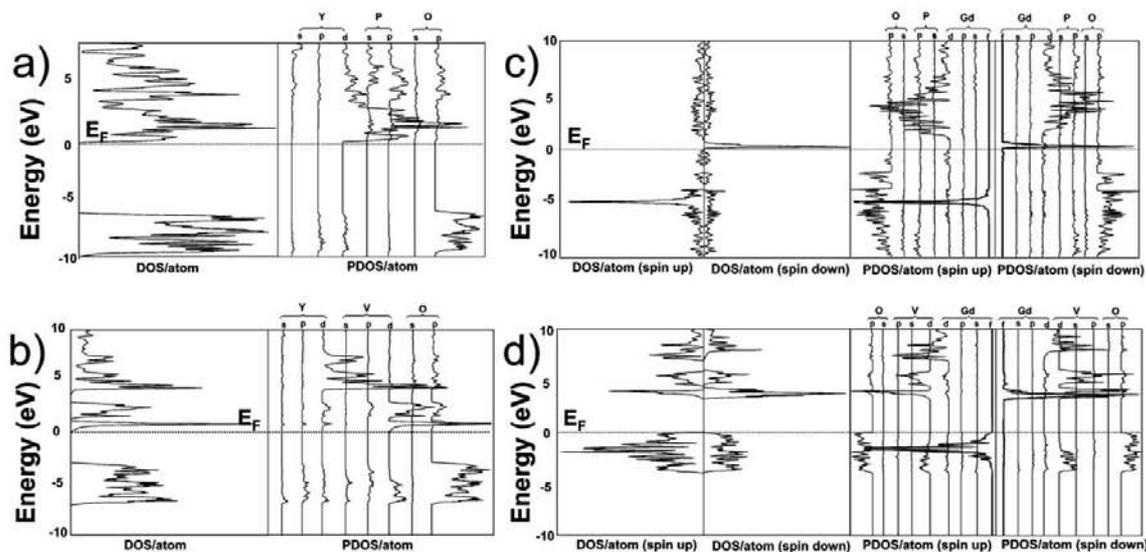


Figure 8. DOS curves of (a) YPO<sub>4</sub>, (b) YVO<sub>4</sub>, (c) GdPO<sub>4</sub>, and (d) GdVO<sub>4</sub>. The first column shows the total DOS; the Fermi energy is the zero of the energy scale.

energy is first absorbed by the host lattice involving the transition between 4d-like states of Y and 2p-like states of the oxygen atom. Then, the absorbed energy was transferred to the anionic RO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (R = V, P) group, as suggested by Wang et al.<sup>16</sup> We thus observed one band in the spectral region from 218 to 300 nm attributed to the CT transition from the oxygen atom to the central V<sup>5+</sup> ion of the VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anion.<sup>13</sup>

As indicated by PLE spectra shown in Figure 6, the absorption appearing at 178 nm is assigned to the Gd<sup>3+</sup>–O<sup>2-</sup> CT transition that overlaps that attributed to the CT transition of Eu<sup>3+</sup>–O<sup>2-</sup> at 196 nm, indicating that Eu<sup>3+</sup> acquires energy from the Gd<sup>3+</sup>–O<sup>2-</sup> energy transfer.<sup>27</sup> This observation explains why the observed PL intensity is significantly greater in (Y<sub>0.95</sub>–Gd<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> phases than those without Gd<sup>3+</sup>-co-doping. In Figure 6, we also observed the CT transition of Eu<sup>3+</sup>–O<sup>2-</sup> at 196 nm and an overlap between the CT transition bands of Gd<sup>3+</sup>–O<sup>2-</sup> and Eu<sup>3+</sup>–O<sup>2-</sup>. We also noted that the intensities of both the CT transition and the emission attributed to the transition <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> under VUV excitation at 172 nm are greater than that at 147 nm. The PL intensity of (Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.20</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> excited at 172 nm is much greater than that with excitation at 147 nm.

Furthermore, as indicated by a comparison of VUV PL spectra (Figure 7) measured at varied λ<sub>exc</sub>, we observed that VUV absorption of (Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.20</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> is much more intense than that of KX-504A. As indicated in Figure 7, under VUV excitation, the integrated peak area of our phosphor (Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.20</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> is 55% (i.e., excited at 147 nm) or 70% (i.e., excited at 172 nm) of that for KX-504A. These observations hint that (Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.20</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> might serve as a promising substitute for KX-504A as a red-emitting PDP phosphor as future optimization of sample

preparation is completed. Tests of luminous efficiency on phosphor powder and a PDP panel using our new phosphovanadate-based phosphors are currently in progress.

### 3.3. Results of Densities of States (DOS) Calculations.

The band calculations at the DFT level were employed to calculate the electronic structure of RMO<sub>4</sub> (R = Y, Gd; M = P, V) and understand its physical properties and interatomic interactions. Figure 8 shows the total density of states (DOS) and the projected DOS curves for (a) YPO<sub>4</sub>, (b) YVO<sub>4</sub>, (c) GdPO<sub>4</sub>, and (d) GdVO<sub>4</sub>, respectively. The DOS curve of YPO<sub>4</sub> shows that the contributions of electronic states near the valence (VB) and conduction bands (CB) are dominated by the O(2p) and Y(4d) orbitals. The two features between –15 and –10 eV consists mainly of the P–O bonding states from P(3s, 3p) and O(2p) orbitals. The results indicate that charge transfers from O(2p) to Y(4d) orbitals. The DOS curve of YVO<sub>4</sub> show varied orbital contributions near the Fermi level (E<sub>F</sub>) compared to YPO<sub>4</sub>. As the V(3d) orbital is located between Y(4d) and O(2p), orbital interactions in these orbitals yield significant contributions of the Y band in VB and CB. These results show that the valence band about –10 to 0 eV consists mainly of O(2p), V(4s and 3d), and Y(4d) states that correspond to V–O and Y–O bonding interactions. The orbital contribution of YVO<sub>4</sub> above E<sub>F</sub> is composed of V(3d, major), Y(4d, minor), and O(2p, minor) orbitals. The calculated electronic structure indicates that the charge transfer might occur not only in O(2p)–V(3d) but also in O(2p)–Y(4d). The transition metal hence plays a important role in improving the electron-transfer efficiently to a rare-earth atom, consistent with the enhancement of the optical transition in V-doped phases of the (Y,Gd)(V,P)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> system. For GdPO<sub>4</sub>, the density of states about E<sub>F</sub> are dominated by the O(2p), Gd(5d) orbitals, and a sharp feature at the Fermi level is contributed by localized Gd(4f) orbitals. The 4f states contain occupied 4f peaks (spin down) and unoccupied 4f peaks (spin up) separated by ca. 5 eV. There

(27) Sato, Y.; Kumagai, T.; Okamoto, S.; Yamamoto, H.; Kunitomo, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004, 43, 3456.

Table 2. Comparison of CIE Chromaticity Coordinates of Phosphors ( $\lambda_{\text{ex}} = 172 \text{ nm}$ )

| phosphors   | x      | y      | phosphors  | x      | y      |
|---|--------|--------|--|--------|--------|
| (Y <sub>0.99</sub> Eu <sub>0.01</sub> )VO <sub>4</sub>                                    | 0.6675 | 0.3270 | (Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.6</sub> P <sub>0.4</sub> )O <sub>4</sub>                    | 0.6651 | 0.3295 |
| (Y <sub>0.97</sub> Eu <sub>0.03</sub> )VO <sub>4</sub>                                    | 0.6705 | 0.3275 | (Y <sub>0.75</sub> Gd <sub>0.25</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.6</sub> P <sub>0.4</sub> )O <sub>4</sub> | 0.6614 | 0.3286 |
| (Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )VO <sub>4</sub>                                    | 0.6718 | 0.3275 | (Y <sub>0.55</sub> Gd <sub>0.45</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.6</sub> P <sub>0.4</sub> )O <sub>4</sub> | 0.6608 | 0.3286 |
| (Y <sub>0.93</sub> Eu <sub>0.07</sub> )VO <sub>4</sub>                                    | 0.6735 | 0.3269 | (Y <sub>0.35</sub> Gd <sub>0.65</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.6</sub> P <sub>0.4</sub> )O <sub>4</sub> | 0.6599 | 0.3282 |
| (Y <sub>0.91</sub> Eu <sub>0.09</sub> )VO <sub>4</sub>                                    | 0.6748 | 0.3262 | (Y <sub>0.15</sub> Gd <sub>0.85</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.6</sub> P <sub>0.4</sub> )O <sub>4</sub> | 0.6524 | 0.3262 |
|   |        |        | (Gd <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.6</sub> P <sub>0.4</sub> )O <sub>4</sub>                   | 0.6338 | 0.3229 |
| (Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )VO <sub>4</sub>                                    | 0.6718 | 0.3275 |  |        |        |
| (Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.2</sub> P <sub>0.2</sub> )O <sub>4</sub> | 0.6691 | 0.3283 |  |        |        |
| (Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.4</sub> P <sub>0.4</sub> )O <sub>4</sub> | 0.6651 | 0.3295 |  |        |        |
| (Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )(V <sub>0.4</sub> P <sub>0.6</sub> )O <sub>4</sub> | 0.6572 | 0.3311 |  |        |        |
| (Y <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> )PO <sub>4</sub>                                    | 0.5946 | 0.3393 |  |        |        |

is little, if any, contribution of Gd(5d) orbitals to the VB, indicating that the bonding interaction between Gd and O to be essentially ionic. These results indicate that charge transfer in this phase is mostly from O(2p) to Gd(5d) orbitals but internal charge transfer from Gd(4f) to Gd(5d) might occur. The DOS plot of GdVO<sub>4</sub> is essentially similar to that of YVO<sub>4</sub> except for an additional Gd(4f) orbital at the Fermi level. Most contributions about the Fermi level are from O(2p), V(3p, 3d), and Gd(5d) orbitals, indicating the bonding interactions of Gd–O and V–O bonds. The 4f states are made up of two peaks for spin down (occupied) and spin up (unoccupied) levels, which are separated by ca. 4 eV. The calculations suggest that the contribution of the filled Gd-(4f) states is close to the Fermi level, which may enhance the charge-transfer routes in O(2p)–V(3d) and O(2p)–Gd-(5d), and f–d excitation. Our results are in consistent with the observation that doping Gd<sup>3+</sup> into the (Y,Gd)(V,P)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> system enhances the VUV luminescence intensity.

**3.4 Investigations of Chromaticity Characteristics.** For practical applications, in addition to luminescence efficiency and brightness, the color chromaticity is considered to be a critical parameter for evaluation of the performance of PDP phosphors. The CIE color coordinates (x,y) of all phosphors investigated in this work are compared in Table 2. For (Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)VO<sub>4</sub> phosphors in a series with varied Eu<sup>3+</sup>-dopant content, the CIE (x,y) values were independent of the dopant concentration. Moreover, for (Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>1-z</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>4</sub> phosphors in a second series with varied content of P, our analysis of (x,y) values indicates that x decreases as the concentration of P dopant increases, whereas y increases, and the chromaticity shifts from pure red toward orange-red. As for co-doping of Gd<sup>3+</sup>, both x and y decreased with increasing concentration of doped Gd<sup>3+</sup>, but the range of shift upon Gd<sup>3+</sup>-doping is too small and can be ignored. To understand the dependence of chromaticity on the composition of dopant P, we investigated the evolution of CIE chromaticity coordinates for (Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>1-z</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>4</sub> (z = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0) as a function of z, the results are also summarized in Table 2. With increasing z (from right to left), the x-coordinate measured for (Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> decreased

from 0.6719 (z = 0) to 0.5946 (z = 1.0) with the y-coordinate remaining almost constant, indicating worse color saturation in the red. The systematic evolution of the chromaticity coordinate is considered to be related to the stronger VUV absorption of YPO<sub>4</sub> than that of YVO<sub>4</sub> as discussed previously.<sup>13</sup> These results show that our phosphors exhibit superior color saturation. The experimental chromaticity coordinates of red-emitting composition-optimized (Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.20</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> were studied against those for KX-504A as a reference, and the color purity of (Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.20</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> is greater in the red than that of commercial phosphor KX-504A.

#### 4. Conclusions

We have prepared several series of red-emitting (Y,Gd)-(V,P)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors via a high-temperature, solid-state route and investigated the synthesis, microstructure, and luminescence properties of the red-emitting phosphors under VUV excitation. We measured the VUV PL and PLE spectra and chromaticity characteristics for the synthesized phosphors, and compared them with those of a commercial red-emitting phosphor. Our research shows that using the 172 nm wavelength is more efficient than the 147 nm one in pumping (Y,Gd)(V,P)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors. The composition of the new phosphor is optimized as (Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.20</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> and (Y,Gd)(V,P)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> can hence serve as an alternative phosphor to replace the widely used red-emitting (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> or Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> commercial phosphors.

**Acknowledgment.** We appreciate generous financial support from the National Science Council of Taiwan, R.O.C., under Contracts NSC94-2113-M-009-001 and NSC95-2113-M-009-024-MY3 and thank the members of Dr. B.-M. Cheng's group at NSRRC, Taiwan, for providing facilities and assistance with VUV spectra measurements.

**Supporting Information Available:** Figures A and B (XRD profiles) in PDF format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

CM061042A

## 附錄二

JOURNAL OF RARE EARTHS

Vol. 25, Spec. Issue, Dec. 2007, p. 257

### Synthesis, Composition Optimization, and VUV Photoluminescence Characterization of $(Y, Gd)(V, P)O_4:Eu^{3+}$ as A Potential Red-Emitting Plasma-Display Panel Phosphor

Chia-Chin Wu (吴佳蓁)<sup>1,2</sup>, Bing-Ming Cheng (郑炳铭)<sup>3</sup>, Teng-Ming Chen (陈登铭)<sup>1\*</sup>

(1. Phosphors Research Laboratory, Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University, Hsinchu 30010, Taiwan; 2. Materials and Chemical Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute, Hsinchu 30040, Taiwan; 3. National Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu 30076, Taiwan)

**Abstract:** The synthesis, composition optimization, VUV Photoluminescence (PL) spectra, and optical properties, of  $(Y, Gd)(V, P)O_4:Eu^{3+}$  phosphors were investigated by synchrotron radiation. The VUV PLE spectra and the correlation among VUV PL intensity,  $\lambda_{em}$ , and  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ , and P-content were established. The PLE spectral studies showed that  $(Y, Gd)(V, P)O_4:Eu^{3+}$  exhibited significant absorption in the VUV range. The VUV PL intensity was found to enhance with  $PO_4^{3-}$  and  $Gd^{3+}$ -doping. Furthermore, the chromaticity characteristics of  $(Y, Gd)(V, P)O_4:Eu^{3+}$  were also found to be (0.6614, 0.3286) and compared against  $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$  as a reference. Based on the characterization results, we are currently improving and evaluating the potential application of  $(Y, Gd)(V, P)O_4:Eu^{3+}$  as a new red-emitting PDP phosphor.

**Key words:** phosphors; VUV spectra; CIE chromaticity coordinates; plasma-display panel; rare earths

**CLC number:** O614.3    **Document code:** A    **Article ID:** 1002-0721(2007)-0257-05

The role of the traditional Cathode-Ray Tube (CRT) screen is being replaced by flat display panel in television sets and computer display<sup>[1]</sup>. There are two common kinds of flat display panel in this age, one is Liquid-Crystal Displays (LCD) and the other one is Plasma-Display Panel (PDP). PDP, however, is most used in large-size screen while the LCD is generally used in smaller size screen. That is why the development of these two devices can grow up rapidly and compete with each other in parallel. For PDP, there are many advantages of it, for example, large screen (up to 80 inch or larger), large view angle, good uniformity, and unaffected by the magnetic field, etc.. Nevertheless, it is worthy improving the performance of PDP, both the development of efficient phosphors and the optimization of the panel structure and driving circuits. Several kinds of oxide phosphors with aluminate, silicate, vanadate, phosphate, and borate compositions generally exhibit strong absorption in the VUV spectral region<sup>[2]</sup>. The main disadvantages of commercial phosphors in current use are the lack of color purity of a red-emitting phosphor such as  $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ . For this reason, the optical and lumi-

nescent properties such as luminous efficiency, purity of chromaticity and saturation, and decay lifetime of PDP phosphors have been widely investigated<sup>[3, 4]</sup>.

To seek and develop satisfactory red-emitting PDP phosphors, we have thoroughly investigated the preparation and Photoluminescence (PL) under VUV excitation of several modifications of  $Gd^{3+}$  and/or  $P^{5+}$ -codoped  $YVO_4:Eu^{3+}$ -based phosphors and studied the spectral, optical and chromaticity properties of the obtained phosphors. Here we report the synthesis and VUV PL spectral investigations of red-emitting  $(Y_{1-y-x}Gd_yEu_x)(V_{1-z}P_z)O_4$  phosphors in several series, and investigated the dependence of luminescent performance on phosphor composition. On analysis of the VUV spectral and chromaticity investigations of these phosphors, we achieved an optimized composition for a new red-emitting phosphor with great potential for PDP application.

## 1 Experimental

### 1.1 Materials and synthesis

Polycrystalline samples with compositions of

Received date: 2007-08-23; revised date: 2007-12-23

Foundation item: Project supported by the National Science Council of Taiwan (NSC95-2113-M-009-024-MY3)

Biography: Chia-Chin Wu (1980-), Doctoral candidate

\* Corresponding author (E-mail: tmchen@mail.nctu.edu.tw)

$(Y_{1-y-x}Gd_y)(V_{1-z}P_z)O_4 \cdot xEu$  ( $0 < x < 0.09$ ;  $0 < y < 0.95$ ;  $0 < z < 1$ , abbreviated as  $(Y_{1-y-x}Gd_y)(V_{1-z}P_z)O_4 \cdot xEu$ ) samples described in this work were prepared by solid-state reactions. Briefly, the constituent oxides  $Y_2O_3$  (99.99%),  $Gd_2O_3$  (99.99%),  $Eu_2O_3$  (99.99%),  $V_2O_5$  (99.99%) and  $(NH_4)_2HPO_4$  (99.99%) (all from Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI, U.S.A.) with 5% (mass fraction) of  $H_3BO_3$  added as a flux were first well ground and intimately mixed in the requisite proportions, which were calcined and sintered in the air at 1200 °C for 8 ~ 12 h with one intermittent regrinding to avoid possible incomplete reaction. A commercial red-emitting PDP phosphor  $(Y, Gd)BO_3 \cdot Eu^{3+}$  (catalogue No. KX-504A) from Kasei Optonix, Ltd., Kanagawa, Japan was used as a reference for comparison of the VUV spectra and CIE chromaticity characteristics.

## 1.2 Materials characterizations

The phase purity of the as-prepared phosphor samples was checked by powder X-ray diffraction (XRD) analysis with a Bruker AXS D8 advanced automatic diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15418$  nm) operating at 40 kV and 20 mA. The XRD profiles were collected in the range of  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ . The excitation (PLE) and photoluminescence (PL) spectra excited with the vacuum ultraviolet (VUV) were examined by employing synchrotron radiation (SR) as a light source. Part of the VUV spectra were measured using a PDP phosphor testing system equipped with VUV light sources (wavelength of 147 and 172 nm) manufactured by Zhejiang University Sensing Instruments Co., Ltd., China. For the measurements using SR source, the intense and continuous VUV beam was dispersed from a cylindrical grating monochromator beam line coupled to the 1.5 GeV storage ring at the National Synchrotron Radiation Research Center in Taiwan. This beam line has four gratings and its focal length is 6 m. In this work, we used the 450 grooves/mm grating, which spans the photons in the wavelength range 100 ~ 350 nm. The emission from the phosphor was analyzed by a 0.32 m monochromator and detected with a photomultiplier (PMT) in a photon-counting mode. We carefully normalized the incident excitation sources and measured the PL signals from the same size of the phosphors; by this means, we could quantitatively compare the normalized PL spectra for different samples. The Commission International de l'Éclairage (CIE) chromaticity coordinates for all samples were measured by a Laiko model DT-100 color analyzer equipped with a CCD detector (Laiko Co., Tokyo, Japan).

## 2 Results and Discussion

The host matrices of  $YPO_4$ ,  $YVO_4$  and  $GdVO_4$  crystallize in a tetragonal crystal system with space group  $I4_1/amd$ , whereas  $GdPO_4$  crystallizes in a monoclinic system with space group  $P2_1/n$  (No. 14). To investigate the composition optimization of potential red-emitting phosphovanadate-based phosphors for PDP applications, we have synthesized phosphors in several series with compositions  $(Y_{1-x}Eu_x)VO_4$ ,  $(Y_{0.95-y}Gd_y)(V_{0.6}P_{0.4})O_4 \cdot 5\% Eu^{3+}$  and  $Y(V_{1-z}P_z)O_4 \cdot 5\% Eu^{3+}$ . Moreover, all chemical compositions discussed in this work are nominal compositions.

A comparison of indexed XRD profiles for  $(Y_{1-x}Eu_x)VO_4$  ( $0 < x \leq 0.09$ ) indicates that XRD patterns of  $Eu^{3+}$ -doped  $YVO_4$  are consistent with that reported for  $YVO_4$  (JCPDS 76-1649) and no shifting of diffraction features was observed with increasing proportion of doped  $Eu^{3+}$ ; this observation is attributed to the similarity of ionic radii of  $Y^{3+}$  and  $Eu^{3+}$ . Furthermore, a series of indexed XRD profiles for  $(Y_{0.95-y}Gd_y)(V_{1-z}P_z)O_4$  ( $0 \leq z \leq 1.0$ ) were found to agree satisfactorily with those reported for both  $YPO_4$  (JCPDS 84-0335) and  $YVO_4$ . With the formation of a complete solid solution of  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})(V_{1-z}P_z)O_4$ , we observed a systematic shifting of diffraction angle  $2\theta$  toward greater angle direction when  $z$  increases monotonically from 0 to 1.0. XRD profiles obtained from a series of  $(Y_{0.95-y}Gd_yEu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  ( $0 \leq y \leq 0.95$ ) only form a partial solid solution between  $Y(V_{0.6}P_{0.4})O_4$  and  $Gd(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  is expected as  $YVO_4$  (JCPDS 76-1649),  $GdVO_4$  (JCPDS 17-0260), and  $GdPO_4$  (JCPDS 32-0386) are known to crystallize in disparate structures. The XRD pattern of the optimal composition,  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ , is shown as Fig. 1.

As indicated by PLE spectra shown in Fig. 2, the absorption appearing at 178 nm is assigned to the

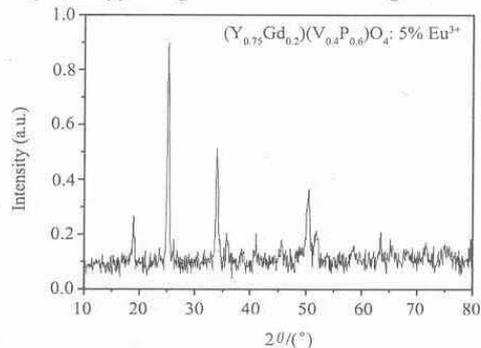


Fig. 1 XRD profiles for  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$

$Gd^{3+}-O^{2-}$  CT transition that overlaps that attributed to the CT transition of  $Eu^{3+}-O^{2-}$  at 196 nm, indicating that  $Eu^{3+}$  acquires energy from the  $Gd^{3+}-O^{2-}$  energy transfer<sup>[5]</sup>. This observation explains why the observed PL intensity is significantly greater in  $(Y_{0.95-x}Gd_xEu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  phases than those without  $Gd^{3+}$ -codoping. In Fig. 2, we also observed the CT transition of  $Eu^{3+}-O^{2-}$  at 196 nm and an overlap between the CT transition bands of  $Gd^{3+}-O^{2-}$  and  $Eu^{3+}-O^{2-}$ . We also noted that the intensities of both the CT transition and the emission attributed to the transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  under VUV excitation at 172 nm are greater than that at 147 nm. The PL intensity of  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  excited at 172 nm is much greater than that with excitation at 147 nm.

Shown in Figs. 3(a) and (b) are the VUV PL spectra of  $(Y_{1-x}Eu_x)VO_4$  under excitation at 147 and 172 nm, respectively. As indicated in Fig. 3, the emission maxima of PL spectra for  $(Y_{1-x}Eu_x)VO_4$  phosphors are attributed to multiplet transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 1, 2, 3, 4$ ) of  $Eu^{3+}$ . In the absence of inversion symmetry at the  $Eu^{3+}$  (or  $Y^{3+}$ ) lattice site, the electric-dipole transition would dominate. As a result,

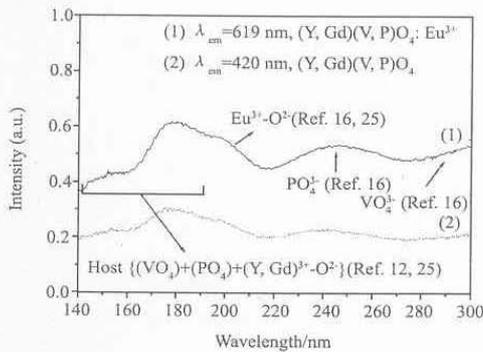


Fig. 2 VUV PLE spectra of  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$

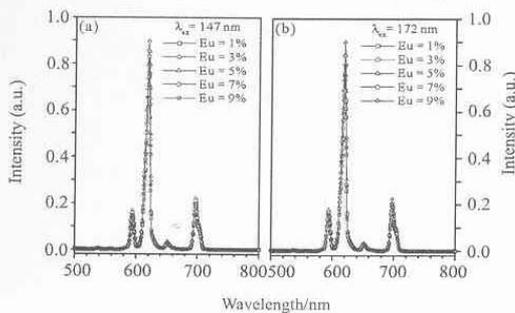


Fig. 3 VUV PL intensity of  $(Y_{1-x}Eu_x)VO_4$  ( $0 < x \leq 0.09$ )  
(a)  $\lambda_{ex} = 147$  nm, (b)  $\lambda_{ex} = 172$  nm

the intensity of electric-dipole allowed transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$  was much stronger than that of magnetic-dipole allowed transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,3}$ . As indicated by the VUV PL spectra shown in Fig. 3, the emission spectra of  $(Y_{1-x}Eu_x)VO_4$  ( $0.01 \leq x \leq 0.09$ ) are mainly dominated by  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  regardless of the excitation wavelength. The content of doped  $Eu^{3+}$  was hence maintained at 5% for all phosphor samples discussed in the followings. The PL intensity was found to decrease for a concentration of doped  $Eu^{3+}$  greater than 5%, which is attributed to a concentration-quenching effect. When the wavelength of excitation was altered from 147 to 172 nm, as shown in Fig. 3(b), the VUV PL spectra resembled, in both shape and trend of  $I-\lambda$  curve, those obtained under excitation at 147 nm.

As the  $YPO_4$  host is reported to show strong absorption in the VUV range<sup>[6]</sup>, we have attempted to design a PDP phosphor with great VUV efficiency by partly substituting  $V^{5+}$  by isoivalent P to form phosphors in a series with nominal composition  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})(V_{1-z}P_z)O_4$  ( $0 \leq z \leq 1.0$ ). As indicated in Fig. 4, the PL intensity of transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  attributed to  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})(V_{1-z}P_z)O_4$  first increased with increasing  $z$  value and then attained a maximum for samples with  $z = 0.6$  ( $\lambda_{ex} = 147$  nm) and 0.4 ( $\lambda_{ex} = 172$  nm), respectively. As a result, the doping concentration of P was maintained at 40% for phosphors discussed in the followings. Furthermore, the PL intensity attributed to  $Eu^{3+}$  in  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})(V_{1-z}P_z)O_4$  was discovered to decrease when the value of  $z$  exceeded the maximum point (i.e.,  $z = 0.6$ ;  $\lambda_{ex} = 147$  nm).

As rationalized by Sohn et al.<sup>[6]</sup> for the red-emitting  $YVO_4:Eu^{3+}$ , upon VUV excitation the energy is first absorbed by the host lattice  $YVO_4$  through a charge-transfer mechanism, which involves a transition between a 4d-like state of Y atom and a 2p-like state of oxygen atom. Then, the absorbed energy was transferred to  $VO_4^{3-}$  groups, and, eventually, to a  $Eu^{3+}$  lu-

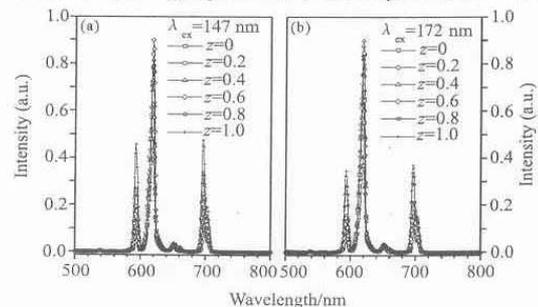


Fig. 4 VUV PL intensity of  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})(V_{1-z}P_z)O_4$  ( $0 < z \leq 1.0$ )  
(a)  $\lambda_{ex} = 147$  nm; (b)  $\lambda_{ex} = 172$  nm

minescent center and then relaxed as  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  emission. Same as that in  $YVO_4:Eu^{3+}$ , the route of energy transfer in  $YPO_4:Eu^{3+}$  involves energy absorption by charge-transfer mechanism involving  $Y^{3+}-O^{2-}$ . But the energy is directly transferred to the  $Eu^{3+}$  center without passing the  $PO_4^{3-}$  group. As energy transfer in  $YPO_4$  is inefficient, a  $VO_4^{3-}$  group is required to act as a bridge between the host absorption and the  $Eu^{3+}$  luminescence center by the  $Y^{3+}-O^{2-}$  charge-transfer (CT) transition. For this reason, the PL intensity of transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  was observed to decrease when P was doped at a sufficiently large proportion (i.e.,  $z > 0.4$ ) into the host lattice of  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})(V_{1-z}P_z)O_4$ .

Beyond investigating the partial substitution of V with P to improve the PL efficiency, we also tried to co-dope  $Gd^{3+}$  into the  $Y^{3+}$ -site of  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$ , of which the composition had been previously optimized, to form  $(Y_{0.95-y}Gd_yEu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  phosphors in a series with varied  $y$  values. Through the structural similarity of  $Y(V_{0.4}P_{0.6})O_4:Eu$  and  $(Y_{0.95-y}Gd_y)(V_{0.4}P_{0.6})O_4:Eu$ , the VUV PL spectra have similar features except for the emission intensity. Shown in Fig. 5 is the dependence of doped  $Gd^{3+}$  content on the PL intensity of  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  emission observed for  $(Y_{0.95-y}Gd_yEu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  ( $0 \leq y \leq 0.95$ ) phosphors which the PL intensity was observed to increase abruptly when Gd at a small proportion (i.e.,  $y = 0.2$ ) was doped into the host. As part of the absorption band of  $Gd^{3+}$  overlaps with the CT band from  $VO_4^{3-}$  to the  $Eu^{3+}$  center, the  $Gd^{3+}$ -doping produces more efficient excitation in the  $Eu^{3+}$  center when  $Gd^{3+}$  is co-doped<sup>[7]</sup>, but, according to the results presented in Fig. 5, concentration quenching is attributed to excessive doping of  $Gd^{3+}$  (i.e.,  $y > 0.2$ ) that imposes gradually a detrimental effect on the VUV PL intensity. The optimal dopant proportion of  $Gd^{3+}$  was thus selected as 0.2 to form a composition  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})$

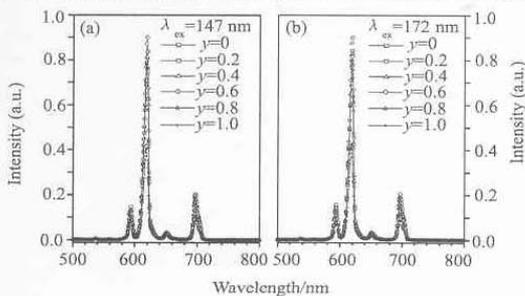


Fig. 5 VUV PL intensity of  $(Y_{0.95-y}Gd_yEu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  ( $0 \leq y \leq 0.95$ )  
(a)  $\lambda_{ex} = 147$  nm; (b)  $\lambda_{ex} = 172$  nm

$(Y_{0.4}P_{0.6})O_4$  that was adopted for the following spectral and optical investigations.

Furthermore, as indicated by a comparison of VUV PL spectra (Fig. 6) measured at varied  $\lambda_{ex}$ , we observed that VUV absorption of  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  is much more intense than that of KX-504A. As indicated in Fig. 6 under VUV excitation the integral area of emission peaks of our phosphor  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  is 55% (i.e., excited at 147 nm) or 70% (i.e., excited at 172 nm) of that for KX-504A. These observations hint that  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  might serve as a promising substitute for KX-504A as a red-emitting PDP phosphor as future optimization of sample preparation is completed.

The Comparison of CIE coordinates for  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  phosphors and commercial red-emitting PDP phosphors  $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$  (Kasei catalogue No. KX-504A) is represented in Fig. 7.

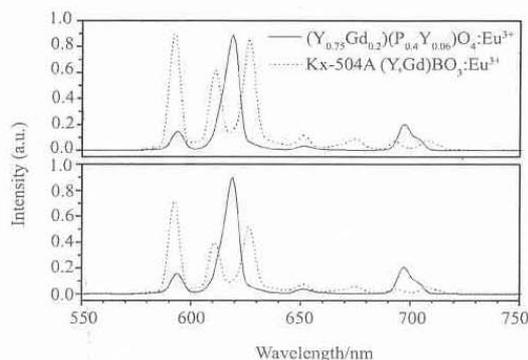


Fig. 6 VUV PL spectra of  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  (solid line), and commercial phosphors KX-504A (dash line):  $\lambda_{ex} =$  (a) 147 nm, (b) 172 nm

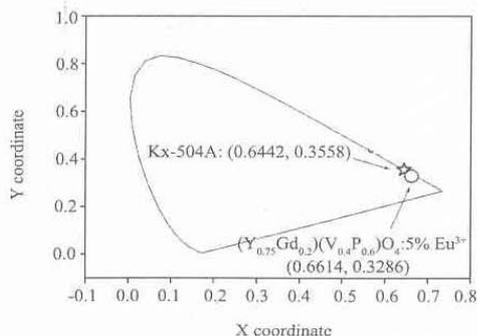


Fig. 7 Comparison of CIE ( $x, y$ ) values of  $(Y_{0.75}Gd_{0.2}Eu_{0.05})(V_{0.4}P_{0.6})O_4$  and KX-504A

### 3 Conclusion

We have prepared several series of red-emitting (Y, Gd)(V, P)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors via high temperature solid-state route, and investigated the synthesis, composition optimization, and luminescence properties of the phosphors under VUV excitation. We measured the VUV PL and PLE spectra and chromaticity characteristics for the synthesized phosphors, and compared them with those of a commercial red-emitting phosphor. Our research shows that using the wavelength 172 nm is more efficient than 147 nm in pumping (Y, Gd)(V, P)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors. The composition of the new phosphor is optimized as (Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.05</sub>)(V<sub>0.4</sub>P<sub>0.6</sub>)O<sub>4</sub> and (Y, Gd)(V, P)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> can hence serve as an alternative phosphor to replace the widely used red-emitting (Y, Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> or Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> commercial phosphors.

**Acknowledgment:** We appreciate generous financial support from National Science Council of Taiwan (NSC95-2113-M-009-024-MY3) and thank the members of NSRRC of Taiwan for providing facilities and assistance with VUV spectra measurements.

### References:

- [1] Justel T, Krupa J C, Wiechert D U. VUV spectroscopy of luminescent materials for plasma display panels and Xe discharge lamps [J]. *J. Lumin.*, 2001, **93**: 179.
- [2] Junro Koike, Takehiro Kojima, Ryuya Toyonaga, Akiyasu Kagami, Takashi Hase, Shuji Inaho. New tricolor phosphors for gas discharge display [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126**: 1008.
- [3] Okazaki C, Shiiki M, Suzuki T, Suzuki K. Luminance saturation properties of PDP phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2000, **87**: 1280.
- [4] Wu Chia-Chin, Chen Kuei-Bo, Lee Chi-Sen, Chen Teng-Ming, Cheng Bing-Ming. Synthesis and VUV characterizations of (Y, Gd)(P, V)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> as a potential red-emitting PDP Phosphor [J]. *Chem. Mater.*, 2007, **19**: 3278.
- [5] Sato Yuji, Kumagai Takashi, Okamoto Shinji, Yamamoto Hajime, Kunitomi Takashi. Energy transfer between Gd<sup>3+</sup> and other rare-earth ions in GdPO<sub>4</sub> under vacuum UV excitation [J]. *Japan. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**: 3456.
- [6] Kee-Sun Sohn, Il Woon Zeon, Hyunju Chang, Seung Kwon Lee, Hee Dong Park. Combinatorial search for new red phosphors of high efficiency at VUV excitation based on the YRO<sub>4</sub>(R) (R = As, Nb, P, V) system [J]. *Chem. Mater.*, 2002, **14**: 2140.
- [7] Yu M, Lin J, Wang S B. Effects of x and R<sup>3+</sup> on the luminescent properties of Eu<sup>3+</sup> in nanocrystalline YV<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> and RVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> thin-film phosphors [J]. *Appl. Phys. A.*, 2005, **80**: 353.

[1] Justel T, Krupa J C, Wiechert D U. VUV spectroscopy

## Vacuum Ultraviolet Spectral Investigations on Green-Emitting $\text{Ca}(\text{La}, \text{Gd})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}:\text{Tb}^{3+}$ Phosphors for PDP Applications

Wu Chia-Chin (吴佳蓁)<sup>1,2</sup>, Cheng Bing-Ming (陈炳铭)<sup>3</sup>, Chen Teng-Ming (陈登铭)<sup>1\*</sup>

(1. Phosphors Research Laboratory, Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University, Hsinchu 30010, Taiwan, China; 2. Union Chemical Laboratory, Industrial Technology Research Institute, Hsinchu 300, Taiwan, China; 3. National Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu 30076, Taiwan, China)

**Abstract:** In an effort to develop new green-emitting PDP phosphors with high efficiency, investigated were the synthesis, VUV photoluminescence (PL) spectra, optical properties, and chromaticity of  $\text{Ca}(\text{La}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Gd}_y)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  phosphors by using synchrotron radiation. Upon analysis of the VUV spectroscopic and chromaticity investigations on the new green-emitting VUV phosphors, were an optimized composition achieved. The PLE spectral studies show that  $\text{Ca}(\text{La}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Gd}_y)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  exhibit significant absorption in the VUV range. The VUV PL intensity was found to enhance with  $\text{Gd}^{3+}$ -doping. Furthermore, the 1931 CIE chromaticity coordinates of  $\text{Ca}(\text{La}, \text{Gd})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}:\text{Tb}$  were found to be (0.286, 0.548), as compared to (0.230, 0.712) for  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  as a reference. The potential application of  $\text{Ca}(\text{La}, \text{Gd})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}:\text{Tb}$  as a new green-emitting PDP phosphor are being currently improving and evaluating.

**Key words:** phosphors; VUV spectra; CIE chromaticity coordinates; PDP

**CLC number:** O614.3    **Document code:** A    **Article ID:** 1002-0721(2006)-0179-04

A plasma display panel (PDP) has become regarded as a promising candidate for a display with a large area mainly because its emissive features include a wide viewing angle and high brightness. PDP phosphors are expected to meet the critical requirements to yield a high luminous efficiency on excitation with vacuum ultraviolet (VUV) radiation of wavelengths 147 and 172 nm generated from plasma of a mixture of He and Xe noble gases. Oxide phosphors with aluminate, silicate, vanadate and borate groups generally exhibit strong absorption in the VUV spectral region<sup>[1-3]</sup>. The main weaknesses of commercial green-emitting phosphors such as  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$  in current use is the long decay lifetime and requires immediate improvements.

Schroeder and Mathew determined the X-ray single crystal structure of oxyapatite  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  and discovered the disordered distribution of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  in the cation sites since both cations are about the same size<sup>[4]</sup>. The oxyapatite  $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  or  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  was also reported by the same authors to crystallize in a hexagonal crystal system with space group  $P6_3/m$  (No. 176) and cell parameters  $a =$

0.9651(1) and  $c = 0.7155(1)$  nm<sup>[4]</sup>. Essentially, there are two types of crystallographically distinct seven- or nine-coordinated  $\text{La}^{3+}$  ( $r = 0.11$  nm when CN = 7 and  $r = 0.1216$  nm when CN = 9) sites.

We have prepared two series of  $\text{Tb}^{3+}$ -doped  $\text{Ca}(\text{La}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Gd}_y)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  phosphors and measured their VUV excitation and emission spectra and chromaticity. Upon analysis of the VUV spectroscopic and chromaticity datas on the two series of new green-emitting VUV phosphors, an optimized composition was achieved. Based on the characterization results, we are currently improving and evaluating the potential applications of  $\text{Ca}(\text{La}, \text{Gd})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}:\text{Tb}$  as a new green-emitting PDP phosphor.

### 1 Experimental

Polycrystalline samples with compositions of  $\text{Ca}(\text{La}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Gd}_y)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  ( $0 < x < 0.3$ ;  $0 < y < 0.9$ , abbreviated as  $\text{Ca}(\text{La}, \text{Gd})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}:\text{Tb}^{3+}$ ) samples described in this work were prepared by solid-state reactions. Briefly, the constituent oxides or fluoride  $\text{CaCO}_3$  (99.99%),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{SiO}_2$  (99.9%), and  $\text{TbF}_3$  (99.99%)

Received date: 2006-07-10; revised date: 2006-10-20

Foundation item: Project supported by National Science Council of Taiwan, R.O.C. (NSC94-2113-M-009-001)

Biography: Wu Chia-Chin (1980-), Female, Doctor candidate

\* Corresponding author (E-mail: Chin0321.ac93g@nctu.edu.tw)

(99.99%) (all from Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI, U. S. A.) with 10% (mass fraction) of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  added as a flux were first well ground and intimately mixed in the requisite proportions, which were calcined and sintered under a reduced atmosphere at 1200 °C for 8 ~ 12 h with one intermittent regrinding to avoid possible incomplete reaction. A commercial green-emitting PDP phosphor  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  (catalogue No. P1-G1S) from Kasei Optonix, Ltd., Kanagawa, Japan was used as a reference for comparison of the VUV spectra and CIE chromaticity characteristics.

The phase purity of the as-prepared phosphor samples was checked by powder X-ray diffraction (XRD) analysis with a Bruker AXS D8 advanced automatic diffractometer with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15418$  nm) operating at 40 kV and 20 mA. The XRD profiles were collected in the range of  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ . The excitation (PLE) and photoluminescence (PL) spectra excited with the vacuum ultraviolet (VUV) were examined by employing synchrotron radiation (SR) as a light source. Part of the VUV spectra were measured using a PDP phosphor testing system equipped with VUV light sources (wavelength of 147 and 172 nm) manufactured by Zhejiang University Sensing Instruments Co., Ltd, China. For the measurements using SR source, the intense and continuous VUV beam was dispersed from a cylindrical grating monochromator beam line coupled to the 1.5 GeV storage ring at the National Synchrotron Radiation Research Center in Taiwan. This beam line has four gratings and its focal length is 6 m. In this work, we used the 450 grooves/mm grating, which spans the photons in the wavelength range 100 ~ 350 nm. The emission from the phosphor was analyzed by a 0.32 m monochromator and detected with a photomultiplier (PMT) in a photon-counting mode. We carefully normalized the incident excitation sources and measured the PL signals from the same size of the phosphors; by this means, we could quantitatively compare the normalized PL spectra for different samples. The Commission International de l'Eclairage (CIE) chromaticity coordinates for all samples were measured by a Laiko model DT-100 color analyzer equipped with a CCD detector (Laiko Co., Tokyo, Japan).

## 2 Results and Discussion

The crystal structure of  $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  is hexagonal, and both the doped  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  cations are expected to enter the  $\text{La}^{3+}$ -sites. The XRD profiles for  $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  with  $x = 0.25\% \sim 30\%$  and  $\text{Ca}(\text{La}_{0.9-y}\text{Tb}_{0.1}\text{Gd}_y)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  with  $y = 0\% \sim 90\%$  are shown in Figs. 1 and 2.

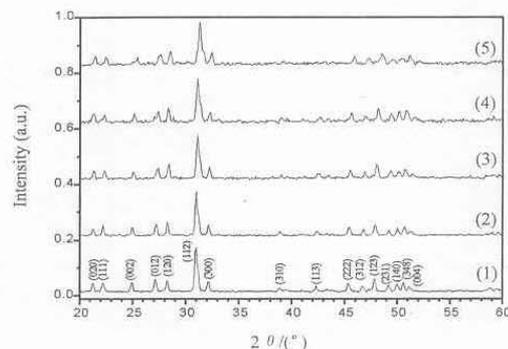


Fig. 1 XRD profiles for  $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  with  $x =$  (1) 0.25%, (2) 4.25% (3) 10% (4) 20%, (5) 30%

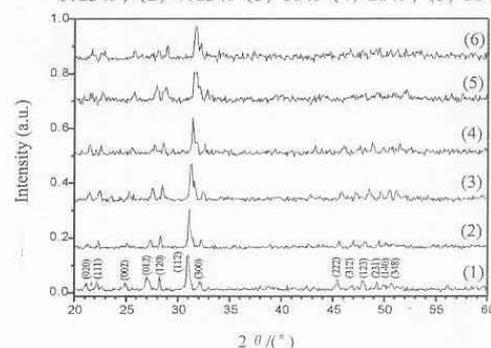


Fig. 2 XRD profiles for  $\text{Ca}(\text{La}_{0.9-y}\text{Tb}_{0.1}\text{Gd}_y)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  with  $y =$  (1) 0%, (2) 10% (3) 30% (4) 50%, (5) 70%, (6) 90%

The major diffraction of peaks for two series were both found to shift toward the higher angles ( $2\theta$ ) side as  $x$  or  $y$  increases, which can be attributed to the smaller ionic radius of  $\text{Tb}^{3+}$  ( $r = 0.098$  nm when  $\text{CN} = 7$  and  $r = 0.1095$  nm when  $\text{CN} = 9$ ) or  $\text{Gd}^{3+}$  ( $r = 0.1$  nm when  $\text{CN} = 7$  and  $r = 0.10107$  nm when  $\text{CN} = 9$ ) as compared to that of  $\text{La}^{3+}$  ( $r = 0.11$  nm when  $\text{CN} = 7$  and  $r = 0.1216$  nm when  $\text{CN} = 9$ )<sup>[5]</sup>. We also expect that  $\text{Gd}^{3+}$  or  $\text{Tb}^{3+}$  cations enter the  $\text{La}^{3+}$ -sites because of similar ionic radius.

To investigate the VUV luminescence performance, we have measured and compared the PL spectra of  $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  as a function of  $\text{Tb}^{3+}$  content under VUV excitation at 172 nm are represented in Fig. 3, respectively. Essentially, the PL intensity increases with increasing  $\text{Tb}^{3+}$  content, reaches an optimal value at  $x = 0.10$ , and then decreases down to  $x = 0.30$  under both excitation conditions. To improve the absorption efficiency of phosphors in the VUV spectral region, we have also investigated the VUV PL spectra of  $\text{Ca}(\text{La}_{0.9-y}\text{Gd}_y\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  as a function of

$Gd^{3+}$  content under VUV excitation at 172 nm and the results are represented in Fig. 4. The PL spectra for the  $Ca(La_{0.9-y}Gd_yTb_{0.1})_4Si_3O_{13}$  phosphors were found to increase with increasing  $Gd^{3+}$  content from  $y = 0$  to 0.90, reaching an optimal dopant value at 0.90 under both excitation conditions.

Furthermore, we measure the PLE spectra for  $CaM_4Si_3O_{13}$  ( $M = La, Gd$ ) doped with and without 5% of  $Tb^{3+}$ , respectively, and the data are summarized in Fig. 5. We have observed that excitation using 172 nm is much more efficient than using 147 nm. In curve *a* and *c*, the excitation bands extending from 160 to 210 nm is due to the absorption of the host crystals. Upon the doping of  $Gd^{3+}$  ion, the VUV absorption from 140 to 200 nm was enhanced appreciably, and there is a shoulder occurring at 170 nm which is attributed to the  $Gd^{3+}-O^{2-}$  charge transfer. Otherwise, the excitation band at around 250 and 275 nm are due to the f-f transitions ( $^8S_{7/2} \rightarrow ^4D_J$  and  $^4I_J$ )<sup>[6]</sup> of the  $Gd^{3+}$  ions. When the host is doped  $Tb^{3+}$  ions, those peaks from 180 to 260 nm are due to the f-d transitions of  $Tb^{3+}$  ions, as shown in curve *b* and *d*, respectively. Therefore, the efficient absorption of VUV radiation

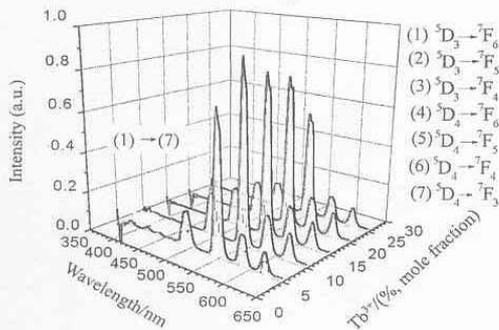


Fig. 3 VUV PL intensity of  $Ca(La_{1-x}Tb_x)_4Si_3O_{13}$  as a function of  $Tb^{3+}$  content ( $\lambda_{ex} = 172$  nm)

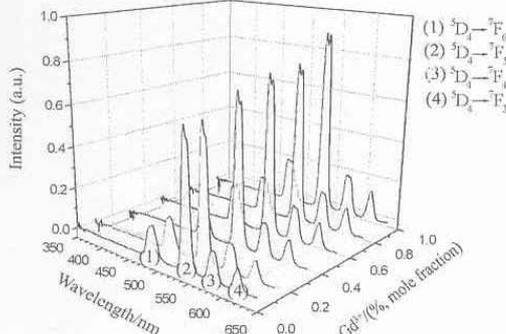


Fig. 4 VUV PL intensity of  $Ca(La_{0.9-y}Gd_yTb_{0.1})_4Si_3O_{13}$  as a function of  $Gd^{3+}$  content ( $\lambda_{ex} = 172$  nm)

can be attributed to the  $Gd^{3+}-O^{2-}$  charge transfer excitation that presumably overlaps the charge transfer band of  $Tb^{3+}-O^{2-}$  solely present in the  $Gd^{3+}$ -doped phosphors<sup>[7,8]</sup>.

The comparison of emission spectra of  $Ca(Gd_{0.9}Tb_{0.1})_4Si_3O_{13}$  and the reference phosphor ( $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ ) is displayed on Fig. 6. The  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$  emissions have been counted in the integration range and the integrated intensities have been compared with the broad band emission of the reference green phosphor. Our results indicate that up to 70% in efficiency is achieved.

Summarized in Table 1 is the comparison of CIE coordinates and the decay life time ( $\tau_{10}$ ) for our sam-

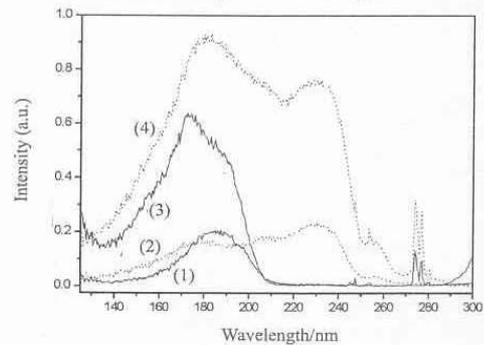


Fig. 5 Comparison of VUV PLE spectra of  $CaM_4Si_3O_{13}$  and  $Ca(M_{0.95}Tb_{0.05})_4Si_3O_{13}$  ( $M = La$  or  $Gd$ )

(1)  $M = La$ ; (2)  $M = La, Tb$ -codoped; (3)  $M = Gd$ ; (4)  $M = Gd, Tb$ -codoped

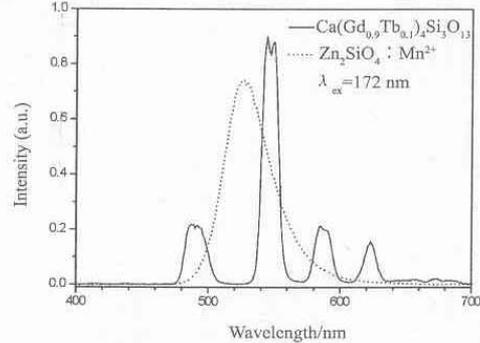


Fig. 6 Emission spectra of  $Ca(Gd_{0.9}Tb_{0.1})_4Si_3O_{13}$  and  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  (P1-GIS) :  $\lambda_{ex} = 172$  nm

Table 1 CIE coordinates and decay file time ( $\tau_{10}$ ) of  $Ca(Gd_{0.9}Tb_{0.4})_4Si_3O_{13}$  and  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$

| Samples                            | CIE coordinates ( $\lambda_{ex} = 172$ nm) |              | $\tau_{10}/ms$<br>( $\lambda_{ex} = 153$ nm) |
|------------------------------------|--|--------------|--|
|                                    | x coordinate                               | y coordinate |  |
| $Ca(Gd_{0.9}Tb_{0.1})_4Si_3O_{13}$ | 0.3451                                     | 0.5777       | 2.89   |
| $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$                | 0.2369                                     | 0.7053       | 17.5   |

ple,  $\text{Ca}(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ , and reference phosphor,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ , which clearly indicates  $\tau_{10}$  of our phosphors is much shorter than that of the latter.

### 3 Conclusion

The synthesis, VUV PL spectroscopy, optical properties, and chromaticity of  $\text{Ca}(\text{La}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Gd}_y)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  phosphors by using synchrotron radiation in the VUV spectral range were investigated. Upon analysis of the VUV spectroscopic and chromaticity investigations on the new green-emitting VUV phosphors, an optimized composition of  $\text{Ca}(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  are achieved. The PLE spectral studies show that  $\text{Ca}(\text{La}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Gd}_y)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  exhibit significant absorption in the VUV range. The VUV PL intensity was found to increase with  $\text{Gd}^{3+}$ -doping. Based on the characterization results, we are evaluating the potential application of  $\text{Ca}(\text{La}, \text{Gd})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}:\text{Tb}$  as a new green-emitting PDP phosphor.

**Acknowledgment:** The group members of Dr. Cheng Bing-Ming's Laboratory of NSRRC are gratefully acknowledged for their assistance with the VUV spectra measurements.

### References:

- [1] Justel T, Krupa J C, Wiechert D U. VUV spectroscopy of luminescent materials for plasma display panels and Xe discharge lamps [J]. *J. Lumin.*, 2001, 93: 179.
- [2] Koike J, Kojima T, Toyonaga R, et al. New tricolor phosphors for gas discharge display [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126: 1008.
- [3] De Jager-Veenis A W, Bril A. Quantum efficiency standard for ultraviolet and visible excitation [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1976, 123: 1253.
- [4] Schroeder L W, Mathew M. Cation Order in  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [J]. *J. Solid State Chem.*, 1978, 26: 383.
- [5] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Cryst.*, 1976, A32: 751.
- [6] N Y. Vacuum ultraviolet excitation processes of  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3):\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ ) [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, 42: 5656.
- [7] Sohn K S, Choi Y Y, Park H D. Photoluminescence behavior of  $\text{Tb}^{3+}$ -activated  $\text{YBO}_3$  phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(5): 1988.
- [8] Rap R P.  $\text{Tb}^{3+}$  activated green phosphors for plasma display panel application [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(8): H165.

## 附錄四：中華民國專利 (I264460)

【19】中華民國

【12】專利公報 (B)

【11】證書號數：I264460

【45】公告日：中華民國95(2006)年10月21日

【51】Int. Cl.<sup>7</sup>： C09K11/77, H01J17/49

發明 全 4 頁

【54】名稱：真空紫外線激發之紅光螢光材料與其製造方法

RED-EMITTING PHOSPHORS EXCITED BY VACUUM ULTRAVIOLET RADIATION AND  
MANUFACTURING METHOD THEREOF

【21】申請案號：095102916

【22】申請日：中華民國95(2006)年1月25日

【72】發明人：陳登銘 CHEN, TENGMING；吳佳藥 WU, CHIACHIN

【71】申請人：國立交通大學 NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY

新竹市大學路1001號

【74】代理人：許乃丹

1

[57]申請專利範圍：

1. 一種真空紫外線激發之紅光螢光材料，其組成化學式表示為 $(Y_{1-r-s}Gd_s)(V_{1-t}P_t)O_4:rEu$ ，其中 $0 \leq r \leq 0.5$ ， $0 < s < 1$ ， $0 < t < 1$ 。
2. 如申請專利範圍第1項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料，其中 $0 \leq r \leq 0.1$ 。
3. 如申請專利範圍第1項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料，其中Y係為Y、La或Gd。

2

4. 如申請專利範圍第1項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料，其中V係為V、P、Nb或As。
5. 如申請專利範圍第1項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料，其中該紅光螢光材料為具有正方晶系或類似正方晶系之結晶構造。
6. 如申請專利範圍第1項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料，其中該紅光螢光材料在真空紫外線照射
- 10.

- 時，可發出 CIE(Commission International de L' Eclairage)色度值(x,y)之 x 值範圍在 0.50~0.70 及 y 值範圍在 0.25~0.35 之紅色光。
- 7.如申請專利範圍第 6 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料，其中，x 值範圍為 0.53~0.68。
  - 8.如申請專利範圍第 6 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料，其中，y 值範圍為 0.30~0.34。
  - 9.如申請專利範圍第 1 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料，其中該紅光螢光材料為可供一發光裝置、一電漿電視、一背光源或一照明燈具使用之紅光螢光材料。
  - 10.一種真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造方法，包含：  
秤取含 Y、Gd、V、P、O、Eu 之至少一元素之多種材料；  
加入一助熔劑於該些材料中；  
使該些材料及該助熔劑均勻混合後加以研磨；以及  
將研磨後之該些材料及該助熔劑置入一高溫爐中燒結，以起始反應物組成化學式表示為  $(Y_{1-r}Gd_r)(V_{1-r}P_r)O_4$ ；rEu 之一紅光螢光材料；  
其中  $0 \leq r \leq 0.5$ ， $0 < s < 1$ ， $0 < t < 1$ 。
  - 11.如申請專利範圍第 10 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造方法，其中  $0 \leq r \leq 0.1$ 。
  - 12.如申請專利範圍第 10 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造方法，其中該些材料至少包含氧化鈮( $Y_2O_3$ )。
  - 13.如申請專利範圍第 10 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造方法，其中該些材料至少包含氧化釷( $Gd_2O_3$ )。
  - 14.如申請專利範圍第 10 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造

- 方法，其中該些材料至少包含氧化鎔( $Eu_2O_3$ )。
5. 15.如申請專利範圍第 10 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造方法，其中該些材料至少包含磷酸氫二銨( $(NH_4)_2HPO_4$ )。
  - 16.如申請專利範圍第 10 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造方法，其中該些材料至少包含五氧化二釩( $V_2O_5$ )。
  - 17.如申請專利範圍第 10 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造方法，其中該助熔劑係為硼酸( $H_3BO_3$ )。
  15. 18.如申請專利範圍第 10 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造方法，其中該螢光材料之燒結溫度範圍為  $1000^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 。
  - 19.如申請專利範圍第 10 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造方法，其中 Y 係為 Y、La 或 Gd。
  - 20.如申請專利範圍第 10 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造方法，其中 V 係為 V、P、Nb 或 As。
  25. 21.如申請專利範圍第 10 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造方法，其中該紅光螢光材料為具有正方晶系或類似正方晶系之結晶構造。
  30. 22.如申請專利範圍第 10 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造方法，其中該紅光螢光材料在真空紫外線照射時，可發出 C I E (Commission International de L' Eclairage)色度值(x,y)之 x 值範圍在 0.50~0.70 及 y 值範圍在 0.25~0.35 之紅色光。
  35. 23.如申請專利範圍第 22 項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造方法，其中，x 值範圍為 0.53~0.68。
  - 40.

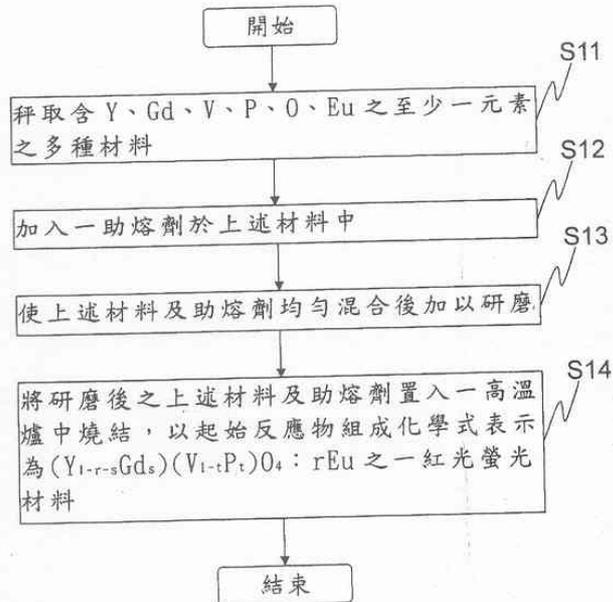
- 24.如申請專利範圍第22項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造方法，其中，y值範圍為0.30~0.34。
- 25.如申請專利範圍第10項所述之真空紫外線激發之紅光螢光材料之製造方法，其中該紅光螢光材料為可供一發光裝置、一電漿電視、一背光源或一照明燈具使用之紅光螢光材

料。

圖式簡單說明：

第一圖係顯示本發明之紅光螢光材料之製造方法之流程圖；以及

- 5. 第二圖係為固定r為0.05、t為0.4改變s的比例所製成的紅光螢光材料之CIE色度值。



第一圖

(4)

| 紅光螢光材料   | x      | Y      |
|--|--------|--------|
| $(Y_{0.75}Eu_{0.05}Gd_{0.2})(V_{0.6}P_{0.4})O_4$ | 0.6614 | 0.3286 |
| $(Y_{0.55}Eu_{0.05}Gd_{0.4})(V_{0.6}P_{0.4})O_4$ | 0.6608 | 0.3286 |
| $(Y_{0.35}Eu_{0.05}Gd_{0.6})(V_{0.6}P_{0.4})O_4$ | 0.6599 | 0.3282 |
| $(Y_{0.15}Eu_{0.05}Gd_{0.8})(V_{0.6}P_{0.4})O_4$ | 0.6524 | 0.3262 |

第二圖