

# 新穎與超細微無機螢光體合成,特性鑑定與應用之研究 (I)

計畫編號：88-2113-M-009-013

執行期限：87/8/1 – 89/1/31

主持人：陳登銘

國立交通大學應用化學系

## 一、中文摘要

本計畫之主旨，在於探討至少三種鋁酸鹽、硼鋁酸鹽與鎵酸鹽等無機螢光體之主體晶體結構與缺陷、螢光光譜、發光特性(如：輝度、色溫、發光效率)與螢光衰減期之相互關係，以期瞭解並進而能改善上述螢光體的發光效率與螢光特性，以其了解螢光體物性及化學性質。

本研究除在學術上探討平面顯示器所使用螢光材料的發光光譜學與衰減等基本特性之外，並可為將來所探討的螢光體之應用，預先建立所需的上述材料發光學的特性參數。

**關鍵詞：**  $(Zn_{1-x}Cd_x)(Ga_{1-y}Al_y)_2O_4 : R$ ,  $(Sr_{1-x}Ba_x)Al_{12}O_{19}:R$ ,  $Sr(Ga_{1-x}Al_x)O_{19}:R$ ,  $SrAl_2B_2O_7:R$ 、螢光體、光致發光光譜、輝度、色度座標、微結構、衰減期

## Abstract

The investigation is attempted to investigate the correlation among the host compositions, crystal defects and microstructure, luminescent spectra and decay properties for at least three categories of phosphors of alkaline-earth aluminates, gallates and aluminoborates. The main goals will be the understanding and improvement on the luminescence efficiency and decay properties. The establishment of materials parameters such as chemical stability and optical properties will be investigated.

In the end of the research, we hope to (a) understand the fundamentals and relevant mechanism of photoluminescent (PL) and decay properties of the investigated phosphors for flat panel displays and (b) to establish and provide relevant materials parameters for practical applications.

**Keywords:**  $(Zn_{1-x}Cd_x)(Ga_{1-y}Al_y)_2O_4 : R$ ,  $(Sr_{1-x}Ba_x)Al_{12}O_{19}:R$ ,  $Sr(Ga_{1-x}Al_x)O_{19}:R$ ,  $SrAl_2B_2O_7:R$ , phosphors, photoluminescence spectra, brightness, chromaticity coordinates, microstructure, decay lifetime.

## 二、計畫緣由與目的

本計劃研究內容主要分為四大子題，其相關的研究背景與動機分別簡述如下：

(甲)本研究之構想係以  $Cd^{2+}$  或  $Al^{3+}$  離子，系統化地分別取代  $ZnGa_2O_4$  主體晶格中的  $Zn^{2+}$  或  $Ga^{3+}$  離子，以深入瞭解了解主體組成與晶體結構的變化，對具有尖晶石結構的  $ZnGa_2O_4:R$  ( $R = Mn^{2+}, Cr^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$ ) 系列螢光體中發光特性所產生的效應。

(乙) 1971 年 Bergstein 等人曾嘗試合成摻雜錳離子的  $SrAl_{12}O_{19}$  及  $CaAl_{12}O_{19}$ ，其合成途徑包括氧化、還原、陽離子交換等方式。在氧化製程條件下，位於八面體格位(octahedral site)的  $Mn^{4+}$  會產生紅光；在還原製程條件下，位於四面體格位(tetrahedral site)的  $Mn^{2+}$  會產生綠光；由陽離子交換所合成的  $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ ，位於  $Sr^{2+}$  格位或五配位的  $Al^{3+}$  格位的  $Mn^{2+}$  會產生黃橘色。

Verstegen 等人於 1973 年觀察摻雜錳離子的  $SrGa_{12}O_{19}$ 、 $LaMgGa_{11}O_{19}$  或  $BaGa_{12}O_{19}$  等氧化物的發光現象，他們發現  $SrGa_{12}O_{19}:Mn^{2+}$  之發光與  $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$  或  $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$  所產生的綠光很近似。1974 年 Verstegen 等人更深入地探討了可應用在日光燈照明的六方晶相且分別為  $Mn^{2+}$ 、 $Eu^{2+}$ 、 $Tl^+$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$  等活化離子激活的鋁酸鹽及鎵酸鹽螢光體。在這些螢光體中，有些具有高量子效率如： $BaMg_2Al_{16}O_{27}$  及  $Sr_5Mg_6Al_{56}O_{94}$ ，且其放射強度會受溫度影

響。

Kobzareva 等人則於 1976 年針對 SrO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 雙組成系統的相圖分別以 X 光繞射和微熱分析(DTA)鑑定其相純度,並計算晶格常數,結果觀察到的三元鋁氧化物,包括: Sr<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Sr<sub>7</sub>Ga<sub>4</sub>O<sub>13</sub>、Sr<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Sr<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、-SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、-SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、SrGa<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、SrGa<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 等穩定相存在。1990 年 Kimura 等人則合成 SrM<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (M= Al, Fe, Ga)單晶並研究其晶格中雙三角錐格位(bipyramidal lattice site)與中心原子分裂與否和是否產生不和諧熱振動(anharmonic thermal vibration)的可能性,並提出四種假設模型。其研究發現低溫時中心原子 M 的對稱降低而分裂為二的可能性極高。

Graetsch 等人於 1993 年詳細探討了 SrGa<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 晶體結構,並認為其結構係由 RSR\*S\*次晶格所構成(\* 表示對六方 C 晶軸旋轉 180 度之對稱運算),同時亦對雙三角錐格位做了一番研究。Graetsch 等人進一步於 1996 年探討了 SrCr<sub>9</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>19</sub> 單晶結構,發現在 SrCr<sub>9</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>19</sub> 主體晶格中, Cr<sup>3+</sup> 離子之間的距離為 2.634(4)Å,而在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Cr<sup>3+</sup> 離子之間的距離=2.650(1)Å。然而在此磁鉛礦型結構中, Ga<sup>3+</sup> 離子位於四面體及雙三角錐格位中,而 Cr<sup>3+</sup> 離子全部都位於八面體格位中。此外, Kadyroya 等人於 1997 年探討了 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-Ca(Ba)Al<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 和 SrGa<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-BaGa<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 兩個連續固溶液系列,並以 X 光繞射、紅色光譜與晶體光譜等方法對此二固溶液系列進行特性鑑定。基於文獻上對 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 作為螢光體主體的熱烈探討,加上近年來 SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: Mn<sup>2+</sup> 被認為是極具潛力的電漿平面顯示器用所使用的綠色螢光材料,因此,本子研究試圖探討 Sr(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>19</sub>:R 螢光體主體組成之變化對其發光特性之效應。

(丙) 本子研究試圖藉由主體效應,以調控在摻雜不同活化劑的(Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)Al<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 螢光體中放射光的波長。藉此探討兩點關鍵問題:(一)在主體效應中,改變之主體組成陽離子是否為活化劑所取代?(二)關於發光過程所遷涉到的躍遷機制,須考慮活

化劑離子是否容易受主體效應造成之共價性或結晶場強度變化而產生重大影響。

(丁) 鋁酸鹽螢光體常具有高結晶性、熱穩定性及良好發光強度,但合成溫度相當高。硼酸鹽類螢光體雖有合成溫度低的特點,但結晶性及熱穩定性皆較差。SrAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 作為主晶格之硼鋁酸鹽螢光體,由於合成時可藉著高溫下 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有流動性,因此合成溫度較鋁酸鹽螢光體低;所以 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可作為助熔劑,又因其為硼鋁酸鹽螢光體組成物之一,所以不必考慮傳統固態合成法加入助熔劑,產生雜質不利於發光的顧慮,可用最簡單之傳統固態法製備。同時 SrAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 擁有非常低之熱膨脹係數,所以在材料受熱老化及容忍高能量激發光源具有先天優勢。由於硼酸鹽可能具有 Eu<sup>3+</sup> Eu<sup>2+</sup> 自我還原的機制,本研究希冀能不必在高溫還原氣氛中合成 SrAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>。

在加強發光強度方面,本研究亦致力於新型三波長日光燈綠色材料的開發,藉由 Ce<sup>3+</sup> Tb<sup>3+</sup> 能量轉移的機制,希冀獲得更好發光強度的螢光體。由於使用 Ce<sup>3+</sup> 離子作為增感劑, Ce<sup>3+</sup> 離子激發態能階必須具有較高能量,因此作為螢光體之主晶格必須具有低共價性及低結晶場強度,而硼酸鹽恰好具有此兩種特性。所以本論文探討 SrAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 螢光體中 Ce<sup>3+</sup> Tb<sup>3+</sup> 能量轉移的機制,希冀能獲得更好發光強度的綠色螢光體。此外本子研究亦試圖探討 Eu<sup>3+</sup> Eu<sup>2+</sup> 電荷轉移的機制,希冀能從另一個方向開發具有不必在高溫還原氣氛中合成 SrAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>。

近年來少有文獻對於 SrAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 及 BaAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 作為主晶格的螢光體加以探討,所以本子研究探討 SrAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: R (R = Eu<sup>2+</sup> 或 Eu<sup>3+</sup> 或 Tb<sup>3+</sup> 或 Ce<sup>3+</sup>) SrAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup>、SrAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 及 BaAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup> 螢光體的發光性質;更進一步研究 (Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>) Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 2.5% Eu<sup>2+</sup> 系列螢光體主體組成的變化,希冀隨著主晶格的改變,藉以調整螢光體發光特性。

### 三、研究方法

本計畫中所有螢光體樣品之製備係採用固態高溫燒結法進行。此外螢光光譜之量測儀係採用日本 Shimadzu 公司生產之 RF-5301PC 型螢光光譜儀，其光源為 150W 氙燈，可掃描波長範圍為 220-900 nm，量測波長之精確度為 1.5 nm。利用單光儀、光柵及靈敏度的調整，先求得最佳激發波長，並且使用適當激發波長，以測量各類螢光體放射光譜。

色度座標之分析 ( Analysis of C.I.E. chromaticity coordinates ) 係將樣品量測所獲得之光致發光光譜，分析波長與強度相對應之關係，利用工業技術研究院量測技術研究中心葉迎春博士所撰寫計算軟體，以決定螢光體樣品色度座標的(x,y)值，再繪製成色度座標圖。

#### 四、結論與討論

本計畫計探討了  $(Zn_{1-x}Cd_x)(Ga_{1-y}Al_y)_2O_4 : R$ 、 $(Sr_{1-x}Ba_x)Al_{12}O_{19} : R$ 、 $Sr(Ga_{1-x}Al_x)O_{19} : R$ 、 $SrAl_2B_2O_7 : R$  等四系列螢光體主體組成與結構對其發光特性影響之效應。研究結果歸納為四項並詳述如下：

##### 甲、 $(Zn_{1-x}Cd_x)(Ga_{1-y}Al_y)_2O_4 : R$ 螢光體主體組成對其發光特性之效應

本子研究發現： $Cd^{2+}$ 或  $Al^{3+}$ 離子對主體晶格中的  $Zn^{2+}$ 或  $Ga^{3+}$ 離子的取代，在  $0 < x < 1$  或  $0 < y < 1$  之範圍，均能形成  $(Zn_{1-x}Cd_x)Ga_2O_4$  或  $Zn(Ga_{1-y}Al_y)_2O_4$  連續性固溶液。但  $Tb^{3+}$ 與  $Eu^{3+}$ 等離子之摻雜，因為受離子半徑不相匹配之限制，故兩離子之取代上限遠小於 1 atom%，而且過量的摻雜通常會出現  $R_3Ga_5O_{12}$  ( $R = Tb, Eu$ )等雜相。

在光致發光光譜中， $(Zn_{1-x}Cd_x)Ga_2O_4$  自身活化的放射峰隨  $Cd^{2+}$ 離子取代量遞增其波長由 438 nm 偏移至 538.4 nm，並而呈現紅位移之現象。而在摻雜過渡金屬離子系列樣品中， $Zn(Ga_{1-y}Al_y)_2O_4 : Mn^{2+}$ 系列由於結晶場隨  $Al^{3+}$ 離子取代增加而變大，其應對於  ${}^4T_1 - {}^6A_1$  之躍遷放射峰，因結晶場中能階之變化，其波長由 503 nm 偏移至 513.4 nm。在  $(Zn_{1-x}Cd_x)(Ga_{1-y}Al_y)_2O_4 : Cr^{3+}$  系列樣品中，對應於波長為 689 nm 之  ${}^2E - {}^4A_2$

躍遷，幾乎不受結晶場強度變化而偏移，所不同的是其振動模式細微結構有所差異。反之，在激發光譜中，本研究明顯觀察到結晶場強度對  $Cr^{3+}$ 離子之  ${}^4A_2 - {}^4T_1(F)$  躍遷與  $A_2 - {}^4T_2$  躍遷能量的影響。在結晶場最強的  $ZnAl_2O_4 : Cr^{3+}$  與結晶場最弱之  $CdGa_2O_4 : Cr^{3+}$  兩螢光體之中，其對應於  ${}^4A_2 - {}^4T_2$  躍遷的能量相差約  $1,902 \text{ cm}^{-1}$ 。

此外，在摻雜稀土離子樣品中，其發光特性不易受結晶場影響，在  $(Zn_{1-x}Cd_x)Ga_2O_4 : Tb^{3+}$  或  $Eu^{3+}$  系列中， $Tb^{3+}$  或  $Eu^{3+}$  離子不易進入晶格內，所以  $ZnGa_2O_4$  主體無法將所吸收的能量有效地轉移至  $Tb^{3+}$  或  $Eu^{3+}$  離子之上，導致  $(Zn_{1-x}Cd_x)Ga_2O_4$  主體晶格之放射支配放射光譜。在  $Zn(Ga_{1-y}Al_y)_2O_4 : Eu^{3+}$  系列中，當  $Al^{3+}$  離子取代量增加時，對應於波長約為 615 nm 之  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  躍遷並無太大變化，此結果顯示  $Eu^{3+}$  離子應處於一不具中心對稱之格位。在  $Zn(Ga_{1-y}Al_y)_2O_4 : Tb^{3+}$  系列樣品中，當  $Al^{3+}$  離子取代量增加時，位於綠光範圍之  ${}^5D_4 - {}^7F_1$  躍遷所對應之放射峰強度逐漸減弱，位於藍光範圍之  ${}^5D_3 - {}^7F_1$  躍遷所對應放射峰強度測漸漸增強。

另一方面，本研究由陰極射線發光光譜得知  $(Zn_{1-x}Cd_x)Ga_2O_4$  與  $Zn(Ga_{1-y}Al_y)_2O_4$  兩系列中，主體自身活化之放射峰波長分別隨  $Cd^{2+}$  或  $Al^{3+}$  離子之取代而呈紅位移與藍位移，此可能是因不同主體結構因上述陽離子之摻雜造成能隙的變化所致。在掃描式電子顯微鏡影像微結構的分析顯示： $(Zn_{1-x}Cd_x)Ga_2O_4$  與  $Zn(Ga_{1-y}Al_y)_2O_4$  兩系列主體螢光體晶粒形貌呈不規則的分佈，其平均粒徑分別約在 0.1 到 0.5 微米之間與 0.5 到 1 微米之間。

##### 乙、 $Sr(Ga_{1-x}Al_x)O_{19} : R$ 螢光體主體組成對其發光特性之效應

$Sr(Ga_{1-x}Al_x)_{12}O_{19} : R$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ;  $R = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}$ ) 系列螢光體係利用固態燒結法於 1,400 °C 空氣中 ( $R$  為  $Mn^{2+}$  之樣品須再於 1,000 °C 以氫/氫氣還原) 方能製得。

X 光繞射圖譜分析顯示： $Sr(Ga_{1-x}Al_x)_{12}O_{19} : R$  主體晶格尺寸隨  $Al^{3+}$  取代量增加而

縮減，此亦導致主體能隙隨之遞增。陰極射線發光光譜顯示  $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$  呈現主體自身活化且放射波長為 429 nm 之發射峰；而  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  則否。

此外，紫外光致發光光譜研究顯示：隨主體晶格尺寸縮小， $\text{Sr}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{12}\text{O}_{19}:\text{Cr}^{3+}$  系列螢光體  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  放射峰波長產生藍位移，而  $\text{Sr}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$  系列螢光體  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  放射峰波長則產生紅位移。反之， $\text{Sr}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{3+}$  或  $\text{Tb}^{3+}$  系列螢光體發射峰波長則不受主體晶格尺寸的影響。

另一方面，我們也探討了活化劑離子濃度對  $\text{SrM}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{3+}$  或  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) 發光強度的效應。並發現最佳  $\text{Eu}^{3+}$  與  $\text{Tb}^{3+}$  離子濃度分別為 10 atom % 與 3 atom %。 $\text{SrM}_{12}\text{O}_{19}:\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) 與  $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$  三螢光體之溫度對發射光譜效應之研究顯示：前者中  $\text{Cr}^{3+}$  離子之 R lines 群所對應  $\lambda_{\text{em}}$  為 692.6, 694.2 nm，而後者  $\text{Mn}^{2+}$  離子  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  躍遷所對應  $\lambda_{\text{em}}$  為 503 nm；而放射峰強度，則隨溫度降低而呈現增強的現象。我們也對  $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ) 系列螢光體之光致發光與陰極射線發光光譜深入探討。

### 丙、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{R}$ 螢光體主體組成效應對其發光特性之效應

本子研究主要合成了  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  與  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$  兩系列的主體，並探討其摻加了不同的活化劑(如  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ )之後光致發光光譜對色度座標與其他發光特性之變化。主要成果歸納為下列八項：

1. 在  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$  系列螢光體中，X 光繞射圖譜與光致發光光譜顯示當  $x$  為 0、0.2、0.4、0.6 時， $\text{Eu}^{2+}$  所進入的晶格是屬於磁鉛礦型結構；反之，當  $x$  為 0.8、1.0 時， $\text{Eu}^{2+}$  所進入的晶格則是屬於  $\gamma$ -氧化鋁型結構。
2. 在  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  系列螢光體中，放射峰波長隨主體組成中  $\text{Ba}^{2+}$  含量的逐漸增加而呈現藍位移。
3. 在  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$  與  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$  兩系列的螢光體中，

電子從基態  $4f^8({}^7\text{F}_6)$  躍遷至激發態  $4f^75d$  的能量與結構型式有一定的關係。在  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$  系列中，當  $x$  為 0、0.2、0.4、0.6 時， $\text{Tb}^{3+}$  所進入的結構是屬於磁鉛礦型， $4f^8({}^7\text{F}_6)-4f^75d$  躍遷發生在 227 nm 左右；當  $x$  為 0.8、1.0 時， $\text{Tb}^{3+}$  所進入的結構則接近同樣屬於  $\gamma$ -氧化鋁型結構的  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$  系列的螢光體， $4f^8({}^7\text{F}_6)-4f^75d$  躍遷則發生在 232-233 nm 之間；能量相差約  $950\text{ cm}^{-1}$  至  $1134\text{ cm}^{-1}$ 。

4. 在  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Sm}^{3+}$  與  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Sm}^{3+}$  兩系列的螢光體中，無論是激發光譜或是放射光譜，當主體中  $\text{Ba}^{2+}$  的計量增加至 0.8、1.0 時，因光譜強度太弱以致無法測得吸收或放射的訊號。此可能是因為發光中心周圍的環境變得更軟性，使得螢光產生機制牽涉到比較大的 Stokes shift 所造成。可能須在低溫或使用更短波長紫外光源激發，方能發光。

5. 在  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Cr}^{3+}$  與  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  兩系列的螢光體中，放射波長變化不大，大約在 690 nm 至 700 nm 的範圍。從激發光譜來看， $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  系列的螢光體可能會有比較低能量的  $\text{O}^{2-}$  到  $\text{Cr}^{3+}$  的電荷轉移能量。

6. 在  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$  與  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$  兩系列的螢光體中，當  $\text{Ba}^{2+}$  的計量逐漸增加時，光譜強度會逐漸地減弱，此外  $(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$  與  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$  兩個組成樣品甚至沒有訊號。可能的原因應該和摻雜  $\text{Sm}^{3+}$  的螢光體類似，必須在低溫的環境或以更高能量的紫外光激發螢光體放光。

7. 綜合研究結果顯示，在  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  與  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$  兩系列主體組成中，分別加入五種活化劑( $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ )而成為螢光體之後，僅在  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  此系列螢光體之放射光譜中觀察到，放射峰波長隨著主體組成中  $\text{Ba}^{2+}$  取代量增加而有藍位移的現象。

8. 本研究試圖藉由主體效應，以調控在摻雜

不同活化劑螢光體中放射光的波長。仔細分析數據後歸納兩點關鍵因素：(一)在主體效應中，改變之主體組成陽離子是否為活化劑所取代；(二)在活化劑中，關於放光過程所遷涉到的躍遷機制，須考慮是否容易受主體效應造成之共價性或結晶場強度變化的影響。

#### 丁、 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{R}$ ( $\text{R} = \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ ) 硼鋁酸鹽螢光體電荷轉移與發光特性之研究

本子題研究主要探討分別摻雜  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  與  $\text{Ce}^{3+}$  等活化劑離子的  $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  螢光體之發光特性。另一方面， $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 、 $\text{Tb}$  電荷轉移機制、 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  能量轉移機制與  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  主體組成對其發光特性之效應，也在研究範圍之內。

本研究發現以  $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  為主晶格螢光體，具有自身還原的機制， $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ) 等螢光體之合成無需還原製程，其中  $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  (或  $\text{Tb}^{3+}$ ) 等更呈現強烈放射強度。

紫外光致發光光譜研究顯示  $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  螢光體呈現一  ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  陡峭放射峰與另一寬廣  $4f^7 \rightarrow 4f^65d$  放射峰；而  $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  螢光體則呈現無分裂之單一寬廣放射峰；另一方面  $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  螢光體則呈現  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  與  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $j = 3, 4, 5, 6$ ) 陡峭放射峰，其中對應於  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  遷移之發光行為，不受到螢光濃度猝滅效應的影響。

另一方面， $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ ) 螢光體中螢光濃度猝滅效應較  $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  (或  $\text{Eu}^{3+}$ ) 更為顯著，此可能與  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  自我還原或  $\text{Eu}^{2+}$  激發態與基態能階間具有過渡態所致。在未經還原  $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 、 $\text{Tb}$  螢光體電荷轉移研究中，本研究發現  $\text{Eu}^{2+}$  離子  ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  陡峭放射峰之強度，並未隨  $\text{Tb}^{3+}$  離子摻雜量遞增而呈現隨之增加的現象。此外， $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  能量轉移機制使得  $\text{Tb}^{3+}$  最佳光致發光強度 ( $\lambda_{\text{ex}} = 329 \text{ nm}$ ) 相對於  $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 220 \text{ nm}$ ) 最

佳發光強度二倍以上，因此以  $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  作為主晶格的螢光體中，經由  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  可望具有良好的能量轉移效率。另一方面，本子題研究亦藉著系統化調變  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  系列螢光體之組成，以探討主體組成對其發光特性之效應。

#### 五、參考文獻

1. B. Henderson and G.F. Imbusch, "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids", Clarendon Press · Oxford, (1989) 410.
2. J. M. P. J. Verstegen, J. Solid. State. Chem. 7, 468 (1973).
3. F. Haberey, R. Leckebusch, M. Rosenberg and K. Sahl, J. Cryst. Growth. 52, 734 (1981).
4. F. Haberey, R. Leckebusch, M. Rosenberg and K. Sahl, J. Cryst. Growth. 61, 284 (1983).
5. J. M. P. J. Verstegen, J. Electrochem. Soc. 121, 1623 (1974).
6. G. Blasse, Progr. Solid state Chem. 18, 79 (1988).
7. R. C. Ropp, "Luminescence and the Solid State", p. 344, Elsevier Science Publishers, B. V., The Netherlands (1991).
8. R. N. Bhargava, D. gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, Phys. Rev. Lett., 72, 416 (1994).
9. W. P. Zhang, P. B. Xie, C. K. Duan, K. Yan, M. Yin, L. R. Lou, S. D. Xia and J. C. Krupa, Chem. Phys. Lett. 292, 133 (1998).
10. 陳登銘, 施甫岳, "主體與溫度效應對磁鉛礦型鋁鋅酸鹽螢光體發光特性之研究" 中國稀土學報 17, 635 (1999).
11. 陳登銘, 陳亦偉, "主體效應對摻稀土離子  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{Ga}_2\text{O}_4$  螢光體發光特性之研究" 中國稀土學報 17, 629 (1999).
12. Teng-Ming Chen and Y. -W. Chen, J. Solid State Chem. 150, 204-208 (2000).

