

# 國立交通大學

應用化學系碩士班

碩 士 論 文

新穎  $\text{Ce}^{3+}$  與  $\text{Eu}^{2+}$  稀土離子激活釹矽酸鹽螢光體  
之製備發光特性鑑定與應用

Synthesis and Luminescence Study of Novel  $\text{Ce}^{3+}$  - and  
 $\text{Eu}^{2+}$  - Activated Scandium Silicate Phosphors for  
White-Light LEDs

研 究 生：李承翰 (Chen-Han Lee)

指導教授：陳登銘 博士 (Dr. Teng-Ming Chen)

中華民國一佰零二年七月

新穎  $\text{Ce}^{3+}$  與  $\text{Eu}^{2+}$  稀土離子激活釹矽酸鹽螢光體  
之製備發光特性鑑定與應用

**Synthesis and Luminescence Study of Novel  $\text{Ce}^{3+}$  - and  
 $\text{Eu}^{2+}$  - Activated Scandium Silicate Phosphors for  
White-Light LEDs**

研 究 生：李承翰

Student：Chen-Han Lee

指導教授：陳登銘 博士

Advisor：Dr. Teng-Ming Chen



A Dissertation Submitted to  
M. S. Program, Department of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University  
in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master of Science  
in  
Applied Chemistry

July 2013  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年七月

# 新穎 $\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{Eu}^{2+}$ 稀土離子激活鈮矽酸鹽螢光體之製備發光特性鑑定與應用

學生：李承翰

指導教授：陳登銘 博士

國立交通大學應用化學系碩士班

## 摘要

本論文利用溶膠-凝膠法製備  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  與  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  等鈮矽酸鹽作為螢光粉主體，分別摻入  $\text{Eu}^{2+}$  或  $\text{Ce}^{3+}$  作為活化劑離子，並且利用 X 光粉末繞射儀、螢光光譜儀、掃描式電子顯微鏡儀、紫外-可見光光譜儀以及熱消光、量子效率與色度座標等量測以進行螢光體之結構、發光特性及色度學特性分析鑑定，以開發新穎且可應用於白光 LED 的螢光體。

本論文第一部分探討不同鈮矽酸鹽主體之最佳製備條件、X 光粉末繞射晶相之分析鑑定與鈮矽酸鹽主體之 SEM 表面影像。第二部分則探討  $\text{Eu}^{2+}$  所摻雜鈮矽酸鹽主體之發光特性與漫反射光譜，並研究新穎螢光體之熱消光效應。第三部分則研究  $\text{Ce}^{3+}$  所摻雜鈮矽酸鹽主體之發光特性、漫反射光譜與熱消光效應，並針對溫度與發光強度與波長偏移之關聯進行探討。第四部分則探討以  $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  藍色螢光粉、綠光  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  商品與紅光  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  商品且搭配 365 nm 波長 UV 晶片所封裝成的白光 LED 之發光特性、演色性與色溫。

關鍵詞：螢光粉；白光發光二極體；摻鈮鈮矽酸鹽；摻鈮鈮矽酸鹽

# Synthesis and Luminescence Study of Novel $\text{Ce}^{3+}$ - and $\text{Eu}^{2+}$ -Activated Scandium Silicate Phosphors for White-Light LEDs

Student : Chen-Han Lee

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

M. S. Program, Department of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

## Abstract

In this study, we have successfully synthesized several novel phosphors with compositions of  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7\text{:R}$ ,  $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7\text{:R}$ ,  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7\text{:R}$  ( $\text{R} = \text{Ce}^{3+}$  or  $\text{Eu}^{2+}$ ) and  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7\text{:Ce}^{3+}$  by using sol-gel method. The crystal structure, luminescence and chromaticity properties of the above phosphors were characterized by X-ray diffraction (XRD), photoluminescence spectra, scanning electron microscope, diffuse reflectance spectroscopy (DR) and thermal luminescence quenching investigations.

The first part of this thesis reports the optimization of synthetic conditions for all novel silicate phosphors, analysis of XRD profiles, cell refinement and SEM images. Secondly, the spectroscopic property, diffuse reflectance spectra and thermal quenching behaviors of the  $\text{Eu}^{2+}$ -doped phosphors were investigated. Third, the luminescence property, diffuse reflectance spectroscopy and thermal quenching behaviors of the  $\text{Ce}^{3+}$ -activated silicate phosphors have also been investigated. Finally, we investigated the luminescence property, color rendering, chromaticity and EL spectra of a white LED by using  $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$  phosphors with green  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$  and red  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$  and pumped using a 365 nm UV-chip.

## 誌謝

碩士班這兩年的時光，回想起當初剛踏入這個陌生的環境一眨眼的時間現在就要離開這個地方，在這七百多裡面有很多事情發生，讓我體驗到人生的高低起伏，在我最艱困的時候，陳登銘老師卻給我了一個機會，讓我可以繼續在這一條路上。謝謝陳登銘老師這段時間的教導，在研究上面老師都會提供很多建議，而且老師對於我們研究的領域給予很大的空間讓我們自己去發掘和探討，因此可以學習獨立如何去完成一件事情。這一路上也要感謝實驗室的學長姊、同學跟學妹在儀器操作跟數據測量與處理的教導，且當實驗碰到困難的時候都會提供很多建議與協助，才讓我的研究順利完成。最後謝謝我的口試委員：李紫原教授、裘性天教授、朱超原教授與劉偉仁教授，給我很多實驗上面的建議與意見，讓我的碩士論文更加完整。

此外，要謝謝家人的支持與陪伴，這兩年說短不短說長不長，但是在這段時間家人的包容跟鼓勵，是我繼續努力堅持下去的動力，因此才能夠順利畢業。也要謝謝前女朋友瑞萱，在碩班這兩年碰到許多風風雨雨的事情，她一直在背後支持跟鼓勵我，讓我有衝勁跟動力繼續完成我的研究。最後也要謝謝我的朋友雖然有時候大家都會調侃我，但是還是一直鼓勵我完成學業，感謝大家的支持與協助，因此我才能順利完成學業。

## 總目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
誌謝.....	iii
總目錄.....	iv
表目錄.....	vii
圖目錄.....	viii
第一章 緒論.....	1
1.1 背景簡介.....	1
1.2 研究背景介紹.....	4
1.2.1 螢光體的發光原理.....	4
1.2.2 稀土離子能階.....	8
1.2.3 主體晶格效應.....	12
1.2.4 濃度淬滅.....	14
1.2.5 色度座標.....	15
1.2.6 量子效率.....	17
1.3 螢光體溶膠凝膠合成簡介.....	19
1.4 文獻回顧.....	20
1.5 設計原則.....	22

第二章 主體晶體結構簡介.....	23
2.1 NaBaScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 晶體結構簡介.....	23
2.2 KSrScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 晶體結構簡介.....	25
2.3 Na <sub>3</sub> ScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 晶體結構簡介.....	26
2.4 K <sub>3</sub> ScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 晶體結構簡介.....	28
第三章 實驗方法.....	30
3.1 實驗藥品.....	30
3.2 儀器設備.....	32
3.3 實驗步驟與流程.....	34
3.3.1 Na(Ba <sub>1-x</sub> R <sub>x</sub> )ScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (R=Ce <sup>3+</sup> 或 Eu <sup>2+</sup> ) 螢光材料之製備與特性鑑定.....	35
3.3.2 K(Sr <sub>1-y</sub> R <sub>y</sub> )ScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (R=Ce <sup>3+</sup> 或 Eu <sup>2+</sup> ) 螢光材料之製備與特性鑑定.....	36
3.3.3 Na <sub>3</sub> (Sc <sub>1-z</sub> Ce <sub>z</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 螢光材料之製備與特性鑑定.....	37
3.3.4 Na <sub>3</sub> (Sc <sub>1-m</sub> Eu <sub>m</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 螢光材料之製備與特性鑑定.....	38
3.3.5 K <sub>3</sub> (Sc <sub>1-n</sub> Ce <sub>n</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 螢光材料之製備與特性鑑定.....	39
第四章 結果與討論.....	40
4.1 螢光體合成與、X 光繞射圖譜分析與晶相鑑定.....	40
4.1.1 NaBaScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :R(R=Eu <sup>2+</sup> ,Ce <sup>3+</sup> )之合成與晶相分析鑑定.....	41
4.1.2 KSrScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :R(R=Eu <sup>2+</sup> ,Ce <sup>3+</sup> )之合成與晶相分析鑑定.....	48

4.1.3	$\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{R}(\text{R}=\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+})$ 之合成與晶相分析鑑定.....	54
4.1.4	$\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{R}(\text{R}=\text{Ce}^{3+})$ 之合成與晶相分析鑑定.....	60
4.2	$\text{Eu}^{2+}$ 活化釷矽酸鹽螢光體發光特性之研究.....	63
4.2.1	$\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體發光特性之研究.....	64
4.2.2	$\text{KSrScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體發光特性之研究.....	71
4.2.3	$\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體發光特性之研究.....	75
4.2.4	討論.....	80
4.3	$\text{Ce}^{3+}$ 活化釷矽酸鹽螢光體發光特性之研究.....	82
4.3.1	$\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體發光特性之研究.....	82
4.3.2	$\text{KSrScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體發光特性之研究.....	88
4.3.3	$\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體發光特性之研究.....	90
4.3.4	$\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體發光特性之研究.....	95
4.3.5	討論.....	101
4.4	螢光體應用於白光 LED 封裝.....	104
第五章 結論.....		105
參考文獻.....		108

## 表目錄

表 4-1	釓矽酸鹽螢光體結晶學參數之比較.....	40
表 4-2	(Na,Eu)BaScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 中 Na <sup>+</sup> 格位之原子座標 Isotropic displacement parameters 之比較.....	43
表 4-3	Na(Ba,Eu)ScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 中 Ba <sup>2+</sup> 格位之原子座標 Isotropic displacement parameters 之比較.....	45
表 4-4	本論文摻雜 Eu <sup>2+</sup> 螢光體激發與放光波長之比較.....	80
表 4-5	本論文摻雜 Eu <sup>2+</sup> 螢光體與 BAM:Eu 色度座標與量子效率之比較.	80
表 4-6	本論文摻雜 Ce <sup>3+</sup> 螢光體激發與放光波長之比較.....	101
表 4-7	本論文摻雜 Ce <sup>3+</sup> 螢光體與 YAG:Ce 色度座標與量子效率之比較	101
表 5-1	本研究螢光體發光特性之比較.....	105

## 圖目錄

圖 1-1	白光 LED 的製作方法.....	3
圖 1-2	敏化劑與活化劑能量轉移示意圖.....	4
圖 1-3	活化劑離子基態與激發態之組態示意圖.....	6
圖 1-4	Stokes shift 示意圖.....	7
圖 1-5	自由態三價鐳系離子的 $4f^n$ 能階之示意圖.....	10
圖 1-6	$\text{Eu}^{2+}$ 之能階分裂示意圖.....	11
圖 1-7	晶場與自旋軌域對 $\text{Ce}^{3+}$ 能階之分裂示意圖.....	12
圖 1-8	共價性與結晶場造成能階分裂示意圖.....	13
圖 1-9	CIE 色度座標.....	16
圖 1-10	空積分球取得 $L_a$ 值.....	18
圖 1-11	樣品置於積分球中非入射光源路徑上取得 $L_b$ 與 $E_b$ 值.....	18
圖 1-12	樣品置於積分球中入射光源路徑上取得 $L_c$ 與 $E_c$ 值.....	19
圖 1-13	反應 TEOS 和 PG 在酸性條件下產生 PGMS.....	20
圖 2-1	$\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ 之晶體結構示意圖.....	23
圖 2-2	(a) $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ 中 $\text{Ba}^{2+}$ 配位環境示意圖.....	24
	(b) $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ 中 $\text{Na}^+$ 配位環境示意圖.....	24
圖 2-3	$\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ 中 Sc 與 Si 配位環境示意圖.....	24
圖 2-4	$\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$ 之晶體結構示意圖.....	25

圖 2-5	(a)K <sub>2</sub> SrScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 中 Sr <sup>2+</sup> 配位環境示意圖.....	26
	(b)K <sub>2</sub> SrScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 中 K <sup>+</sup> 配位環境示意圖.....	26
圖 2-6	Na <sub>3</sub> ScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 之晶體結構示意圖.....	27
圖 2-7	(a)(b) Na <sub>3</sub> ScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 中 Na <sup>+</sup> 配位環境示意圖.....	27
	(c) Na <sub>3</sub> ScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 中 Sc <sup>3+</sup> 配位環境示意圖.....	27
圖 2-8	K <sub>3</sub> ScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 之晶體結構示意圖.....	28
圖 2-9	(a) K <sub>3</sub> ScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 中 K <sup>+</sup> 配位環境示意圖.....	29
	(b) K <sub>3</sub> ScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 中 Sc <sup>3+</sup> 配位環境示意圖.....	29
圖 4-1	(a)NaBaScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 與(b) NaBaScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 標準品 XRD 圖譜之比較.....	41
圖 4-2	不同 Eu <sup>2+</sup> 濃度摻雜的 NaBaScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> XRD 圖譜之比較.....	42
圖 4-3	不同 Ce <sup>3+</sup> 濃度摻雜的 NaBaScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> XRD 圖譜之比較.....	42
圖 4-4	Eu <sup>2+</sup> 摻雜於 NaBaScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 中 Na <sup>+</sup> 的格位之 XRD 圖譜.....	44
圖 4-5	Eu <sup>2+</sup> 摻雜於 NaBaScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 中 Ba <sup>2+</sup> 的格位之 XRD 圖譜.....	45
圖 4-6	(a) Na(Ba <sub>1-2x</sub> Ce <sub>x</sub> K <sub>x</sub> )ScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 之晶格常數與 Ce <sup>3+</sup> 濃度之關係.....	46
	(b) Na(Ba <sub>1-2x</sub> Ce <sub>x</sub> K <sub>x</sub> )ScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 之單位晶格體積與 Ce <sup>3+</sup> 濃度之關係...	46
圖 4-7	NaBaScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 之 SEM 影像：(a) ×1000 與(b) ×10k.....	47
圖 4-8	(a)K <sub>2</sub> SrScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 與(b)K <sub>2</sub> SrScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 標準品 XRD 圖譜比較.....	48
圖 4-9	不同 Eu <sup>2+</sup> 濃度取代 K(Sr <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> )ScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> XRD 圖譜之比較.....	49
圖 4-10	不同 Ce <sup>3+</sup> 濃度取代 K(Sr <sub>1-2y</sub> Ce <sub>y</sub> K <sub>y</sub> )ScSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> XRD 圖譜之比較.....	50

圖 4-11 (a) $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之晶格常數與 $\text{Eu}^{2+}$ 濃度之關係.....	51
(b) $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之單位晶格體積與 $\text{Eu}^{2+}$ 濃度之關係.....	51
圖 4-12 (a) $\text{K}(\text{Sr}_{1-2y}\text{Ce}_y\text{K}_y)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之晶格常數與 $\text{Ce}^{3+}$ 濃度之關係.....	52
(b) $\text{K}(\text{Sr}_{1-2y}\text{Ce}_y\text{K}_y)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之單位晶格體積與 $\text{Ce}^{3+}$ 濃度之關係.....	52
圖 4-13 $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$ 之 SEM 影像：(a) $\times 1000$ 與 (b) $\times 10k$ .....	53
圖 4-14 (a) 反應 8 小時 $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ (b) 反應 4 小時 $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 與 (c) $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 標準品 XRD 圖譜之比較.....	54
圖 4-15 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$ XRD 圖譜之比較.....	55
圖 4-16 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{Si}_2\text{O}_7$ XRD 圖譜之比較.....	56
圖 4-17 (a) $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$ 之晶格常數與 $\text{Eu}^{2+}$ 濃度之關係.....	57
(b) $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$ 之單位晶格體積與 $\text{Eu}^{2+}$ 濃度之關係.....	57
圖 4-18 (a) $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{Si}_2\text{O}_7$ 之晶格常數與 $\text{Ce}^{3+}$ 濃度之關係.....	58
(b) $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{Si}_2\text{O}_7$ 之單位晶格體積與 $\text{Ce}^{3+}$ 濃度之關係.....	58
圖 4-19 $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之 SEM 影像：(a) $\times 5000$ 與 (b) $\times 10k$ .....	59
圖 4-20 (a) $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 與 (b) $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 標準品 XRD 圖譜比較.....	60
圖 4-21 不同 $\text{Ce}^{3+}$ 濃度取代 $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ XRD 圖譜之比較.....	61
圖 4-22 (a) $\text{K}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$ 之晶格常數與 $\text{Ce}^{3+}$ 濃度之關係.....	62
(b) $\text{K}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$ 之單位晶格體積與 $\text{Ce}^{3+}$ 濃度之關係.....	62
圖 4-23 $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之 SEM 影像：(a) $\times 1000$ ；(b) $\times 5000$ 與 (c) $\times 10k$ .....	63

圖 4-24 $\text{Na}(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之放光強度與 $\text{Eu}^{2+}$ 摻雜濃度之關係.....	65
圖 4-25 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之激發與放射光譜.....	65
圖 4-26 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 放光光譜之解析.....	67
圖 4-27 (a) $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ 漫反射光譜與(b) $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 漫反射、激發與放光光譜.....	68
圖 4-28 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 放光強度與溫度之關係.....	69
圖 4-29 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 及 $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$ 發光強度、放光波長峰值與溫度之關係.....	70
圖 4-30 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之 $\ln[(I_0/I)-1]$ 與 $1/T$ 之關係.....	71
圖 4-31 $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 放光強度與 $\text{Eu}^{2+}$ 摻雜濃度之關係.....	72
圖 4-32 $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之激發與放射光譜.....	72
圖 4-33 $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 放光強度與溫度之關係.....	73
圖 4-34 $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 與 $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$ 發光強度、放光波長峰值與溫度之關係.....	74
圖 4-35 $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之 $\ln[(I_0/I)-1]$ 與 $1/T$ 之關係.....	74
圖 4-36 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$ 之放光強度與 $\text{Eu}^{2+}$ 摻雜濃度之關係.....	76
圖 4-37 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$ 激發與放射光譜.....	76
圖 4-38 (a) $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之漫反射光譜與(b) $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$ 漫反射、激發與放光光譜.....	77

圖 4-39 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$ 之放光強度與溫度之關係.....	78
圖 4-40 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$ 與 $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$ 發光強度、放光波長峰值與 溫度之關係.....	79
圖 4-41 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7 \ln[(I_0/I)-1]$ 與 $1/T$ 之關係.....	79
圖 4-42 $\text{BAM}:\text{Eu}(\text{A})$ 、 $\text{Na}(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7(\text{B})$ 、 $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7(\text{C})$ 與 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7(\text{D})$ 色度座標之比較.....	81
圖 4-43 $\text{Na}(\text{Ba}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 放光強度與 $\text{Ce}^{3+}$ 摻雜濃度之關係.....	83
圖 4-44 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 激發與放射光譜.....	83
圖 4-45 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 放光光譜之解析.....	84
圖 4-46 (a) $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ 之漫反射光譜與(b) $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 漫反 射、激發與放光光譜.....	85
圖 4-47 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 放光強度與溫度之關係.....	86
圖 4-48 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 與 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 發光強度、最佳放光波長與 溫度之關係.....	87
圖 4-49 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之 $\ln[(I_0/I)-1]$ 與 $1/T$ 之關係.....	87
圖 4-50 $\text{K}(\text{Sr}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 發光強度與 $\text{Ce}^{3+}$ 摻雜濃度之關係.....	89
圖 4-51 $\text{K}(\text{Sr}_{0.92}\text{Ce}_{0.04}\text{K}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之激發與放射光譜.....	89
圖 4-52 $\text{K}(\text{Sr}_{0.92}\text{Ce}_{0.04}\text{K}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 放光光譜之解析.....	89
圖 4-53 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$ 發光強度與 $\text{Ce}^{3+}$ 摻雜濃度之關係.....	91

圖 4-54 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$ 激發與放射光譜.....	91
圖 4-55 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$ 放光光譜之解析.....	92
圖 4-56 (a) $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之漫反射光譜與(b) $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$ 漫反射、激發與放光光譜.....	93
圖 4-57 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$ 放光強度與溫度之關係.....	94
圖 4-58 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$ 與 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 發光強度、最佳放光波長與溫度之關係.....	94
圖 4-59 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$ $\ln[(I_0/I)-1]$ 與 $1/T$ 之關係.....	95
圖 4-60 $\text{K}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$ 發光強度與 $\text{Ce}^{3+}$ 摻雜濃度之關係.....	96
圖 4-61 $\text{K}_3(\text{Sc}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{Si}_2\text{O}_7$ 激發與放射光譜.....	97
圖 4-62 $\text{K}_3(\text{Sc}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{Si}_2\text{O}_7$ 放光光譜之解析.....	97
圖 4-63 (a) $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 之漫反射光譜與(b) $\text{K}_3(\text{Sc}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{Si}_2\text{O}_7$ 漫反射、激發與放光光譜.....	98
圖 4-64 $\text{K}_3(\text{Sc}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{Si}_2\text{O}_7$ 之放光強度與溫度之關係.....	99
圖 4-65 $\text{K}_3(\text{Sc}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 發光強度、最佳放光波長與溫度之關係.....	100
圖 4-66 $\text{K}_3(\text{Sc}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{Si}_2\text{O}_7$ 之 $\ln[(I_0/I)-1]$ 與 $1/T$ 之關係.....	101
圖 4-67 $\text{YAG}:\text{Ce}(\text{A})$ 、 $\text{Na}(\text{Ba}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7(\text{B})$ 、 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_7(\text{C})$ 與 $\text{K}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_7(\text{D})$ 色度座標之比較.....	102

圖 4-68  $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  (B)、 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (G)與  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (R)搭配波長

365nm 晶片所封裝白光LED 電致發光光譜..... 104

圖 4-69 LED 封裝後之 CIE 色度座標..... 104



# 第一章 緒論

## 1.1 背景簡介

在現今科技的發展下，發光材料已經廣泛應用於科技、工業與日常生活中，如：顯示器、交通道路指示燈、照明燈具、圖像顯示器、白光發光二極體(White light-emitting diode；LED)。白光發光二極體屬於固態光源(Solid state lighting ；SSL)，為一種半導體光源，由 n-type 與 p-type 導體材料組合而形成的元件，並且施以順向偏壓使電子與電洞結合發光的光源系統，有別於傳統光源中的白熾燈(低能源效率與發熱問題)或者含有水銀等毒性物質的氣體放電照明(汞汙染問題)。在全球能源短缺以及環保意識的抬頭下，白光發光二極體是目前最被看好的新興產品，與白熾鎢絲燈及日光燈相比，LED 具有壽命長(最高可以達到十萬小時)、體積小(多種組合)、耗電量低(能源轉換效率高)、反應速度快(可在高頻下操作)、發熱量低(沒有熱輻射)、環保(耐摔、耐震、零件可以回收、無汞等其他有毒物質，沒有汙染)、安全(低消耗電壓、低操作溫度及低排放熱量)，被業界看好在未來幾年內會取代傳統照明成為照明光源的主流商品。

白光發光二極體(LED)的發展史主要可以分為三個階段，第一個階段約在 1970 年左右，發展出以磷化鎵(GaP)、磷化砷鎵(GaAsP)為材質的二元、三元 LED，發光波長約在 550nm 以上，主要發紅、黃、橘、綠等光，由於亮度較低，僅只能用於指示燈、數字顯示器等用途上。第二階段約在 1991

年左右，HP 與東芝公司共同開發出以磷化鋁鎵銦(InGaAlP)為材質製成的 LED，具備高亮度的特性，使得 LED 產業朝向高亮度發展，使得應用範圍更為廣泛，包含交通號誌、汽車儀表及煞車燈、廣告看板等應用。磷化鎵、磷化砷鎵、磷化鋁鎵銦皆為四元高亮度 LED，主要為紅、黃、橘、綠光，但是藍與紫光則遲遲未能商業化。但由於四元高效能光轉換材料，其亮度較傳統的 LED 高出許多。第三階段大約在 1993 年左右，日本日亞化學公司成功開發出以氮化鎵銦(InGaP)為材質的 LED，並且放出藍、紫光為全球第一個商業化的藍、紫光 LED 商品，緊接著在 1996 年開發出以氮化物(GaN)系列的藍光發光二極體(發光波長為 460nm 的藍光)，並且搭配鈮鋁石榴石(Yttrium aluminum garnet; YAG)黃色螢光粉(發光波長為 550nm 的黃光)而形成的白光發光二極體<sup>[1]</sup>，經由光轉換及混光作用而獲得的白色光光源，引起全球對於白光 LED 的矚目。

目前白光 LED 的製作方法主要可以分為以下四種：可參考圖 1-1

- (1)三原色(R/G/B)LED 晶片混成白光
- (2)藍光 LED 晶片搭配黃色螢光粉
- (3)藍光 LED 晶片搭配紅、綠色螢光粉
- (4)紫外光 LED 晶片搭配三原色(R/G/B)螢光粉

其中利用紫外光 LED 晶片搭配紅、綠、藍螢光粉所製作的白光 LED 具有演色性俱佳、色偏小與低成本等優點，未來最具有潛力的白光光源。

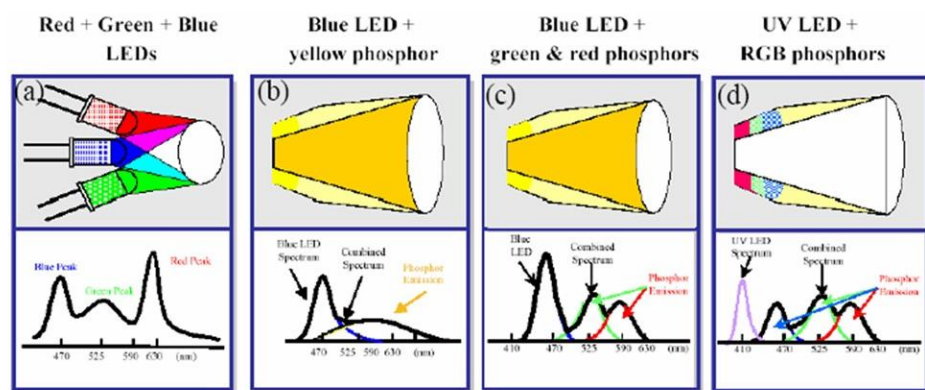


圖 1-1 白光 LED 的製作方法<sup>[2]</sup>

由於用於 LED 上的螢光材料專利權多被國外廠商所掌握，例如日本日亞化學公司於 1996 年發表  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG: Ce) 黃色螢光粉結合 InGaN 藍光晶片形成白光光源。因此開發新穎組成藍光激發螢光體及紫外光激發螢光體，而且擺脫目前專利的束縛且應用於 LED 進行光轉換的螢光材料為目前研究的方向。

本論文的研究動機在於發掘目前尚未被國外專利所涵蓋的 LED 螢光材料，並對不同的稀土離子發光特性進行研究，在挑選螢光粉的時候必須考慮主體與活化離子，因此在本論文挑選穩定性較高的矽酸鹽類為主體，並且搭配可激發寬帶的稀土離子作為活化劑。目前常用的活化離子有很多種，以稀土離子作為發光中心可分為  $f \rightarrow f$  及  $f \rightarrow d$  兩種躍遷，其中  $f \rightarrow f$  躍遷受到外層  $5s$  與  $5p$  軌域遮蔽，所以發光波長變化較小，而  $f \rightarrow d$  躍遷中的軌域受結晶場影響大，發光波長呈現明顯變化，故本論文研究著重於聚有顯著變化性之  $\text{Eu}^{2+}$  與  $\text{Ce}^{3+}$  的  $f \rightarrow d$  躍遷，期待得到寬帶激發得新穎螢光材料，因為寬帶激發具有多波段選擇之特性，利用價值極廣，故為本論文研究的方向。

## 1.2 研究背景介紹

### 1.2.1 螢光體的發光原理

螢光粉是一種能量轉換的材料，當受到各種不同型式能量激發後，材料內部發生能量的吸收與轉換過程，最後以光輻射的方式緩解並且輸出能量，能激發螢光體發光的激發源有很多種類，例如：光、電壓、熱、化學、X光，本研究著重光致發光原理的探討。

無機螢光材料主要由主體(Host)、活化劑(Activator)兩個部分所組成，有時會加入敏化劑(Sensitizer)於螢光體中，做為能量傳遞的媒介，其形式可用 H:A 或 H:S, A 表示。活化劑在螢光體中扮演發光中心的角色，吸收激發光後會產生可見光輻射；而敏化劑的摻雜是為了更有效吸收激發光能量，並將其能量傳遞給活化劑以提升放光效率或改變發光光色。通常活化劑與敏化劑摻雜的量很少，並不會改變主體的晶體結構，其機制如圖 1-2 所示。

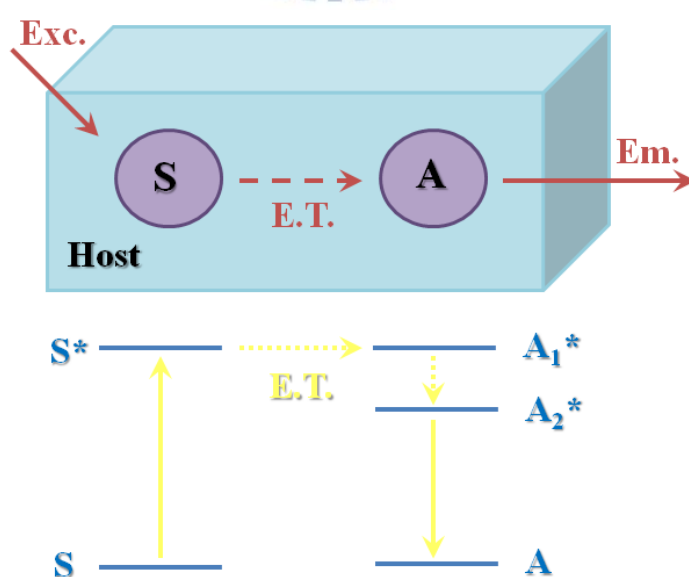


圖 1-2 敏化劑與活化劑能量轉移示意圖<sup>[3]</sup>

在光譜學研究中從電子躍遷的觀點來探討，必須遵守選擇律(Selection rule)的特性，若基態與激發態間的躍遷遵守選擇律下，則此躍遷稱為允許的(Allowed)；反之則稱為禁止(Forbidden)。

根據 LaPorte 選擇律或者稱為宇稱選擇律(Parity selection rule)，由於偶極矩運算符為奇函數(Odd function；u)之轉換，故躍遷僅可能發生於相反宇稱之狀態(即  $u \rightarrow g$  或  $g \rightarrow u$ )，即  $s \rightarrow p$ 、 $p \rightarrow d$ 、 $d \rightarrow f$  軌域之間的躍遷為允許的；而  $d \rightarrow d$ 、 $f \rightarrow f$  軌域之間的躍遷為禁止的。三價鑰系金屬離子的  $f \rightarrow f$  躍遷本來為禁止的，但是在晶格中由於  $4f$  軌域與其他軌域產生部分耦合，使得躍遷被部分允許。另外，根據自旋選擇律(Spin selection rule)，只有自旋多重態  $S$ (Spin multiplicity)相同的躍遷為允許的，即  $\Delta S = 0$  才是自旋允許的躍遷；反之則為自旋禁止的躍遷( $\Delta S \neq 0$ )。

若進一步從電子能階(Electron energy level)的觀點來解釋發光的過程，當活化劑離子吸收能量後，造成電子從基態躍遷到激發態，然而在激發態的電子很不穩定，因此電子會很快地從激發態緩解到基態，此時能量以放光的形式釋出，稱為發光(Luminescence)，而發光可區分為螢光和磷光兩種，兩者皆屬於自發性的發光。螢光遵守選擇律，電子能量的轉移不涉及電子自旋態(Electron spin state)的改變( $\Delta S = 0$ )，其衰減期較短(約  $10^{-9}$  至  $10^{-3}$  秒)；磷光不遵守選擇律，電子能量的轉移涉及電子自旋態的改變( $\Delta S = 1$ )，其衰減期較長(約  $10^{-3}$  至 10 秒)。

另外可由圖 1-3 之組態座標圖(Configurational coordinate diagram)的觀點來說明電子躍遷與能階的關係。橫座標為陽離子與陰離子團間的平衡距離( $R_0$ )，縱軸為能量  $E$ ，其間的關係可用振子(Oscillator)中能量與位移的關係式  $E=1/2 kr^2$  來描述，其中  $k$  為力常數，而  $r$  為位移。

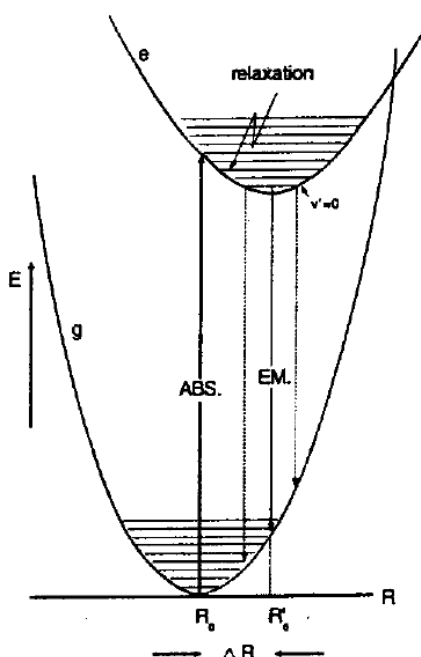


圖 1-3 活化劑離子基態與激發態之組態示意圖<sup>[4]</sup>

根據 Franck-Condon 原理，由於原子核的質量遠大於外層的電子質量，其振動頻率相對也較小，因此電子在躍遷的過程中，可以假設晶體中原子間的相對位置和振動頻率並沒有改變，故當電子由基態躍遷至激發態的過程中，物質內部原子核的位置可視為未曾改變；而且在躍遷產生時，以基態的電子發生機率最高，也就是位於  $R_0$  位置處。可藉由  $\Delta R = R_0 - r_0$  來表示電子與發光中心之振動之間交互作用的程度；當  $\Delta R = 0$  時，由於無振動過程牽涉其中，其電子與發光中心振動偶合作用非常弱，則稱為零點躍遷

(Zero-vibration)或稱為非聲子躍遷(Non-phonon transition)，此情況所展現的吸收或放射光譜的形狀為尖銳的波峰(Sharp peak)。

然而有些躍遷並不是零點躍遷，當主體晶格與活化中心產生聲子波傳遞(Phonon wave propagation)，而引起電子與晶格振動耦合(Vibronic-coupling)，使得  $\Delta R$  不等於零，由於基態的化學鍵與激發態的化學鍵不同，通常後者較弱，導致基態與激發態的電子躍遷能階不再平行，而產生些微距離的改變( $\Delta R$ )，此情況所展現的光譜為寬帶的波峰(Broad band)。當  $\Delta R \gg 0$  時，電子遷移與聲子(Phonon)或晶格振動的耦合作用最強，而螢光體放光的過程中通常會有部分能量藉由非輻射或熱緩解的形式釋放，造成吸收與放光的能量有所差異，兩者相對應的波長位置也會產生明顯的位移，而有差距的存在，這個差距稱為史托克位移(Stokes shift)，如圖 1-4 所示。

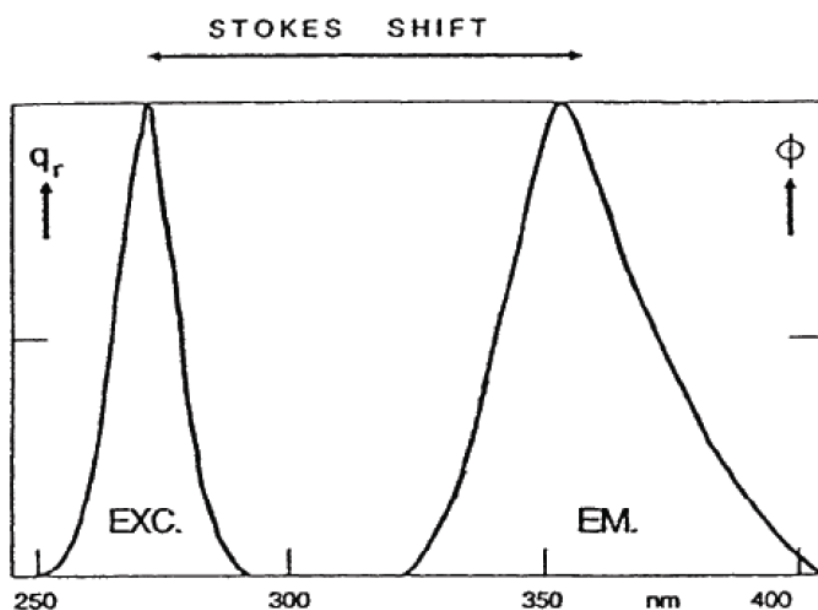


圖 1-4 Stokes shift 示意圖<sup>[3]</sup>

Stokes shift 以下列方程式表示：

$$\text{Stokes shift} = 2Sh\nu$$

其中  $S$  為 Huang-Rhys 偶合常數，代表電子與晶格振動偶合之積分因子； $h\nu$  為兩振動能階之間的能量差值。當  $S < 1$  時，稱為弱偶合； $1 < S < 5$  時，稱為中度偶合； $S > 5$  時，稱為強偶合。而 Stokes shift 與  $(\Delta R)^2$  成正比，因此當  $\Delta R$  值愈大，Stokes shift 也會隨之增加，光譜上呈現更加寬廣的放射峰。

### 1.2.2 稀土離子能階

稀土元素(Rare-earth elements)包含元素週期表中從鐳(La)到鐿(Lu)的 15 個鐳系元素及同族(III B)的釷(Sc)和釷(Y)，總共 17 個元素。稀土元素具有未填滿  $4f5d$  的電子組態<sup>[5][6]</sup>，可以用  $[\text{Xe}]4f^n 5d^m 6s^2$  ( $n=1\sim14, m=0$  或  $1$ ) 表示，其豐富的可躍遷的電子能階和長壽命的激發態能階( $10^{-2}\sim10^{-6}$  秒)，可能的躍遷能階多達 20 萬個，如圖 1-5，因此產生很寬廣的躍遷吸收及發射，其範圍涵蓋紫外-可見-紅外光波段，具有做為發光材料中的活化劑的潛力。三價稀土離子中， $4f$  殼層內的電子分別為全空、半填滿和全填滿的元素 Y、La、Gd、Lu 其激發能階均較高，在可見光區沒有躍遷吸收與發射，而具有很強的傳遞輻射能量能力，故適合做為發光材料的主體元素。

帶正三價自由態鐳系離子其電子組態以  $[\text{Xe}]4f^n 5s^2 5p^6$  ( $n=1\sim14$ ) 表示，除了  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Lu}^{3+}$  ( $4f$  殼層為全空和全滿)外，而其他的鐳系元素的  $4f$  電子可以在  $4f$  及  $5d6s6p$  各軌域之間分布，而產生各種能階，但由於能階的躍遷受到

光譜選擇律的限制，有些能階的能量很高已經超出紫外光的範圍，所以在近紫外到近紅外光學範圍內，能觀測到有限制的譜線所對應的能階數。此外，由於  $4f^n$  電子受到外層填滿電子的  $5s$ 、 $5p$  軌域之電子屏蔽作用(Shielding effect)，其能階不易受到結晶場的影響，因此發生能階分裂(Splitting)的機率甚低。因此晶體中鐳系元素離子的光譜和自由離子型態的光譜基本上沒有差異，都是  $4f \rightarrow 4f$  能階躍遷所產生的線狀光譜；而只有  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  離子的發光光譜由於  $5d \rightarrow 4f$  躍遷產生的帶狀發射。但是結晶場和晶體中格位的對稱性對於發光中心離子的能階會產生影響，而造成發光離子基態與激發態能階的分裂，另一方面電子躍遷的選擇律，也會影響到放光光譜的強度以及分裂，且最終會影響到發光波長與色度。



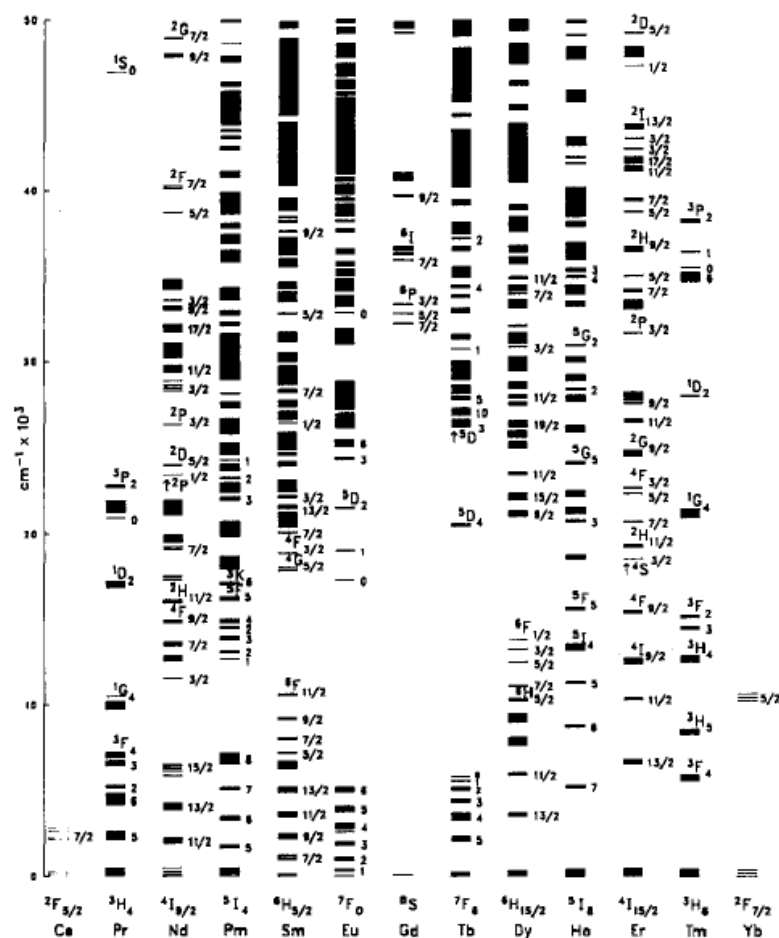


圖 1-5 自由態三價鐳系離子的  $4f^n$  能階之示意圖<sup>[3][7]</sup>

以下將具體介紹幾種本研究中探討的稀土離子：

#### (1) $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$

$\text{Eu}^{2+}$  的電子組態為  $4f^7$  而基態能階為  $^8S_{7/2}$ ，最低的激發態是  $4f^65d^1$  大約  $28,000\text{cm}^{-1}$ ，在大部份的主體當中， $4f5d$  能階易受到晶場作用產生分裂 (Crystal-field splitting) 而低於  $^6P_J$ ，導致  $f \rightarrow f$  間的能量躍遷並不常見，大部分  $\text{Eu}^{2+}$  發光源自於  $d \rightarrow f$  電子躍遷的寬帶放光，而  $5d$  軌域易受到結晶場作用而產生分裂，所以  $d$  軌域受主體環境的影響較大，其發光波長所涵蓋的範圍可從近紫外光至紅光。而且隨著晶場強度的增強，其發光波長會有紅位移的趨勢，如圖 1-6 所示。 $\text{Eu}^{2+}$  放光的壽命約為  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  秒，對於一個遵

守選擇律的電子躍遷來說有點長，此乃因為  $4f^7$  的基態是  $^8S_{7/2}$  而激發態  $4f^65d^1$  的自旋量子數(Multiplicity)為 6 或 8，而其中 6 就是造成不遵守自旋選擇律的原因。

## (2) $Ce^{3+}(4f^1)$

$Ce^{3+}$  的  $4f^1$  電子基態能階由於受到自旋軌域耦合(Spin-orbit coupling)的影響而分裂成兩個能階，分別為  $^2F_{7/2}$  和  $^2F_{5/2}$ ，兩者能量分裂差約為  $2000\text{cm}^{-1}$ 。其激發態為  $5d$  能階， $5d$  能階會受到結晶場的影響而分裂為 2~5 個能階。 $Ce^{3+}$  活化的螢光體的放光光譜主要源自於  $5d \rightarrow ^2F_{7/2}$ 、 $^2F_{5/2}$ ，因此包含兩個寬帶的放射，故  $Ce^{3+}$  放光具有典型雙峰特徵，放射的波長一般位於紫外或藍光的區域，如圖 1-7 所示。但是在鈮鋁石榴石結構  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  中因為結晶場效應而發射黃光，而在  $CaS:Ce^{3+}$  中則因為共價性效應而發射紅光。由於  $4f \rightarrow 5d$  間的能階躍遷是電偶極允許躍遷，所以  $Ce^{3+}$  的  $5d$  激發態的平均壽命很短，約為  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  秒，屬於超短餘輝發光材料。

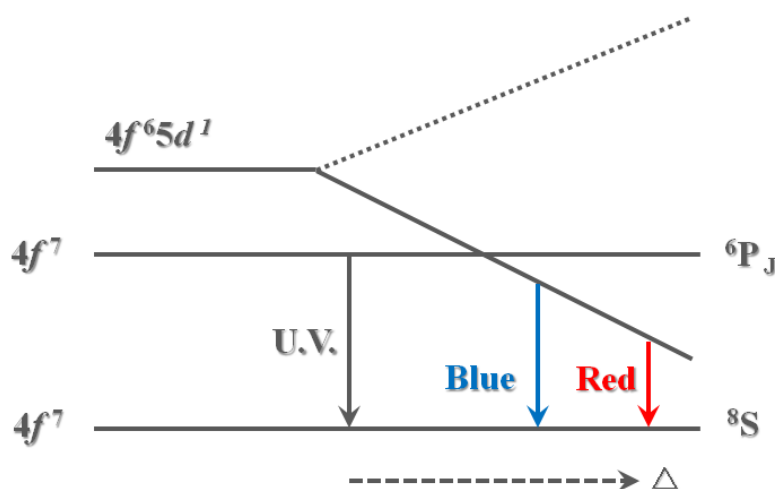


圖 1-6  $Eu^{2+}$  之能階分裂示意圖<sup>[8]</sup>

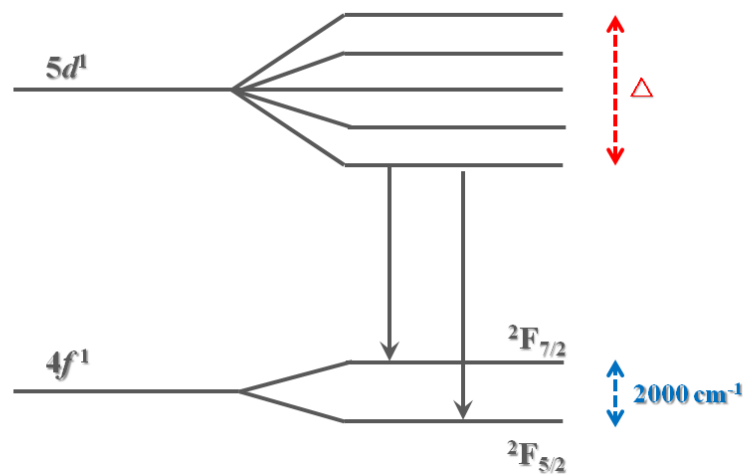


圖 1-7 晶場與自旋軌域對  $\text{Ce}^{3+}$  能階之分裂示意圖<sup>[3]</sup>

### 1.2.3 主體晶格效應

活化劑離子在不同的晶體結構中，會因為結晶場與配位數的不同，其所展現的發光特性也有所差異。若能夠掌握主體晶格對發光特性的影響因子，就能預測螢光材料的發光的特性。在不同的主體晶格中，主要有兩種因子會影響光譜的特性：一為主體共價效應(Covalency effect)，另一個為主體結晶場效應(Crystal field effect)。主體共價效應就是所謂的電子雲擴散效應(Nephelauxetic effect)，主要是當陰離子配位基軌域與中心金屬原子鍵結形成分子軌域時，中心金屬原子配位於不同種類的陰離子而影響其共價性，當配位陰離子與中心金屬原子電負度差距越小時，其共價性越大，導致電子雲擴張、電子密度會更分散於軌域中，電子間排斥力減弱，使得中心金屬之電子處於更穩定的狀態，最低電子能階降低。配位基對電子雲擴散效應的影響強弱趨勢如下<sup>[9]</sup>：



當共價性增加時，電子密度更分散於軌域中，電子間作用力降低，使得不同能階間電子躍遷對應能量減小，故產生紅位移。

主體結晶場效應則源自於不同的晶體結構中具有不同的結晶場強度，所以當活化劑離子在不同的主體晶格中，會呈現不同能階的分裂情況。當結晶場愈強時，能階分裂的愈大，導致發光的波長紅位移，圖 1-8 為共價性與結晶場造成能階分裂示意圖。

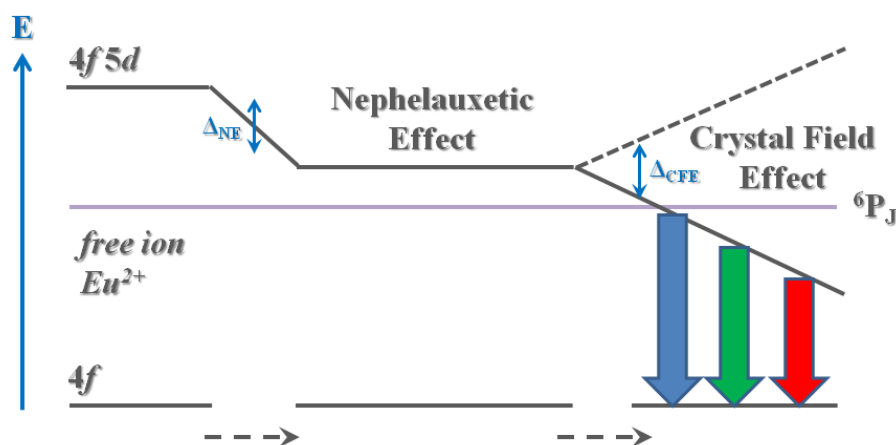


圖 1-8 共價性與結晶場造成能階分裂示意圖<sup>[10]</sup>

通常會利用  $d$  價軌域的過度金屬離子來說明結晶場效應：五個  $d$  價軌域在離子態情況下為相同能量的簡併態能階(Degenerated energy level)，當受到結晶場作用的影響會分裂成  $t_{2g}$  及  $e_g$  兩個能態，而且會因為不同結晶場強度造成不同能階差的分裂，而影響到電子的躍遷所對應的波長。然而在稀土離子中，由於  $5s$  和  $5p$  軌域電子的屏蔽效應，使得內層  $4f$  軌域電子受到結晶場的影響較微弱，反而  $5d$  軌域相對較無屏蔽效應，故受到結晶場的影響較大。

Setlur 等人<sup>[10]</sup>認為在螢光材料中，共價效應與結晶場效應對於發光中心的影響是互相競爭的。以  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG: Ce) 為例子，當 Al 由 Ga 部分取代時，造成主體的結晶場效應變弱，使得能階分裂程度變小，導致  $\text{Y}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  的放光呈現藍位移，在此受到結晶場效應所主宰；然而當 Gd 取代 Y 時，由於 Y 的陰電性為 1.22、Gd 為 1.2、O 為 3.44，然而陰陽離子的陰電性差值可以得知離子性的強弱程度為： $\{\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}\} > \{\text{Y}^{3+}-\text{O}^{2-}\}$ ，較高離子性的  $\{\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}\}$  之另一端所鍵結的  $\{\text{O}^{2-}-\text{Ce}^{3+}\}$  相對會較為共價性，因此 Gd 的取代會造成  $\text{Ce}^{3+}$  的能階往低能量分布而且往長波長位移，縱使同樣存在結晶場作用變弱的因素，但因為結晶場作用而造成的藍位移程度不及共價性效應所造成的紅位移程度來的明顯，因此兩種效應競爭的結果使得放光產生紅位移的現象，在此由共價性效應主導  $(\text{Y},\text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  的放光。

#### 1.2.4 濃度淬滅

在大多數情況下，當活化劑(Activator)摻雜濃度超過一定的數值後，發光效率將不在提升反而開始下降，此現象稱為濃度淬滅<sup>[3]</sup>(Concentration quenching)。這是由於活化劑濃度提升時，活化中心之間的距離變短，使得能量在晶格中持續轉移至其他活化劑離子的機率提高，導致以非輻射緩解形式散失能量。

### 1.2.5 色度座標

就人類的視覺觀點，感覺上同樣的色彩但是實際上可能是由不同波長的色光所混合而產生的效果，而紅、藍、綠三原色光按照不同比例的搭配，可以讓我們的視覺上感受到不同色彩的光，此乃光三原色原理<sup>[11]</sup>。國際照明委員會(Commission International de l'éclairage; CIE)確定了原色當量單位，標準的白光光通量比為：

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

原色光單位確定後，白光[W]的配色關係為：

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

其中 R 代表紅光，G 代表綠光，B 代表藍光。

對任意一彩色光 F 而言，其配方方程式為：

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

其中 r、g、b 為紅、綠、藍三色係數(可由配色實驗測量得知)，其對應的光通量( $\Phi$ )，其單位為流明(lumen 簡稱 lm，為照度單位)：

$$\Phi = 680(R + 4.5907G + 0.0601B)$$

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

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

其中  $m = X + Y + Z$  且  $x = (X/m)$ 、 $y = (Y/m)$ 、 $z = (Z/m)$

每一個發光波長都有特定的  $r$ 、 $g$ 、 $b$  值，將可見光區範圍的  $r$  值相加總合為  $X$ 、 $g$  值相加總合為  $Y$ 、 $b$  值相加總合為  $Z$ ，因此我們可以利用  $x$ 、 $y$  直角座標來表示螢光體發光的色度，此即所謂 CIE 1931 標準色度學系統，簡稱為 CIE 色度座標。如圖 1-9 所示，馬蹄鐵形狀的曲線代表光譜軌跡，也就是說所有光譜色光都在線上面，自然界中的色彩皆能使用整個光譜軌跡曲線及其內部所對應點的座標來表達。當座標點的位置越靠近光譜軌跡時，其所對應的色彩越純。當量測光譜後，計算各別波長光線對光譜的貢獻，找出  $x$ 、 $y$  值後，在色度座標圖上標定出正確的座標位置，就可以定義出螢光體所發光之色彩度。

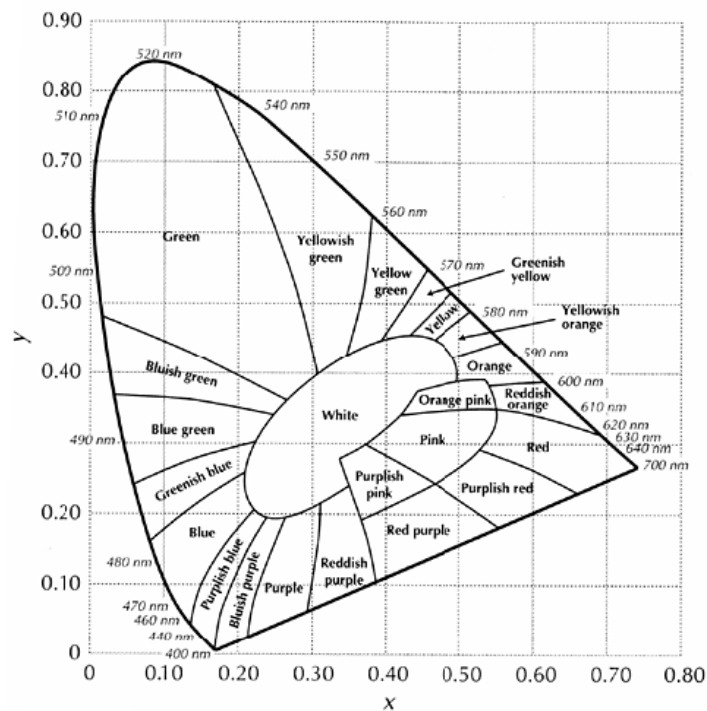


圖 1-9 CIE 色度座標<sup>[12]</sup>

演色性為分別在光源下與太陽光下所感受物體顏色的真實度指標，演色性高的光源對顏色的表現較為逼真，眼睛所呈現的物體愈接近原來的真實顏色，也就是說人類使用人工光原來表現色彩的自然程度，這種逼真的效果稱為演色性。一般的標準白光，其色溫介於 5000K~5500K 左右，低於 5000K 則為暖色調的白光，高於 5500K 則為冷色調的白光。

### 1.2.6 量子效率

一般螢光體的發光量子效率( Quantum efficiency ;  $\eta$  )，以下列的方程式來定義：

$$\eta = \text{放射光子的數目} / \text{吸收光子的數目}$$

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

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

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

而量子效率的量測方法可分為三個步驟如下所示<sup>[13]</sup>：

(a) 測量空積分球的背景值：

將未裝入待測樣品的石英容器(Holder)放入積分球內，使用樣品的最佳激發波長，在不使用濾光片的情況下，激發空白的石英容器做空白實驗，如圖 1-10 所示。並且將光譜上激發光源( $\pm 10\text{nm}$ )範圍的面積積分可得值  $L_a$ 。

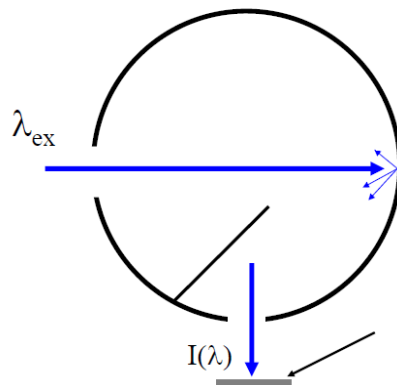


圖 1-10 空積分球取得  $L_a$  值

(b) 將樣品置於積分球中非入射光的路徑上：

將裝入待測樣品的石英容器放入積分球內，使用樣品的最佳激發波長，在不使用濾光片的情況下激發樣品，如圖 1-11 所示。並且將光譜上激發光源( $\pm 10\text{nm}$ )範圍的面積積分可得值  $L_b$ ，而此時再將放光波段的面積積分可得值  $E_b$ 。

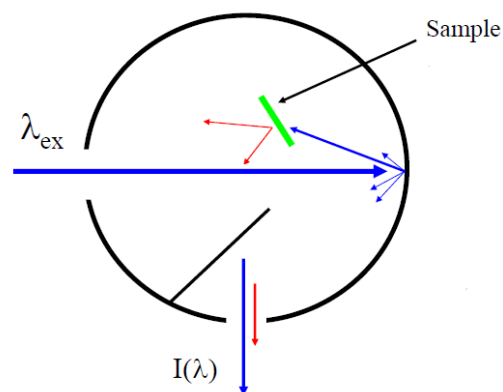


圖 1-11 樣品置於積分球中非入射光源路徑上取得  $L_b$  與  $E_b$  值

(c) 將樣品置於積分球中入射光的路徑上：

將裝入待測樣品的石英容器放入積分球內，使用樣品的最佳激發波長，在不使用濾光片的情況下激發樣品，如圖 1-12 所示。並且將光譜上激發光

譜( $\pm 10\text{nm}$ )範圍的面積積分可得值  $L_c$ ，而此時再將放光波段的面積積分可得值  $E_c$ 。

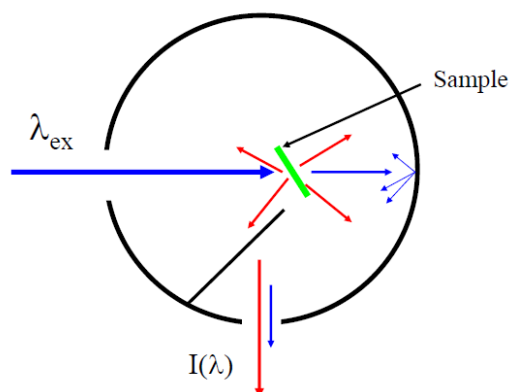


圖 1-12 樣品置於積分球中入射光源路徑上取得  $L_c$  與  $E_c$  值

可利用  $L_b$  和  $L_c$  計算吸收係數  $A$ ：

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

利用  $A$ 、 $E_b$  與  $E_c$  計算量子效率  $\eta$ ：

$$\eta = \frac{E_c - (1 - A)E_b}{L_a \cdot A}$$

### 1.3 螢光體溶膠凝膠合成法簡介

由於傳統固態合成法通常需要較高溫的合成溫度，有些起始物有揮發性或低熔點的問題，導致不易使得反應合成成功。相反的溶膠凝膠合成法有許多優點：尤其在複雜的矽酸鹽中可均勻的混合起始物、合成溫度較低與均勻分佈摻雜離子於螢光體，因此可以避免潛在濃度粹減導致螢光強度降低。但溶膠凝膠法中的矽酸鹽不易溶解，所以文獻大多使用 TEOS 當作矽

元素來源的原料<sup>[14]</sup>，但 TEOS 會在消除溶劑的過程中蒸發。本研究使用曾被報導合成矽酸鹽中提供矽元素的水溶性矽化合物：Propylene glycol modified silane (PGMS)<sup>[15][16][17]</sup>。如圖 1-13，PGMS 溶液是由 Propylene glycol (PG)和 Tetrahydroxy silane(TEOS)在酸性條件下催化進行烷氧基交換反應於 80°C 反應 1 小時而得。PGMS 不具揮發性，且任意比例混合於水中，因此本論文皆使用 PGMS 溶液來提供反應中矽元素來源的原料。

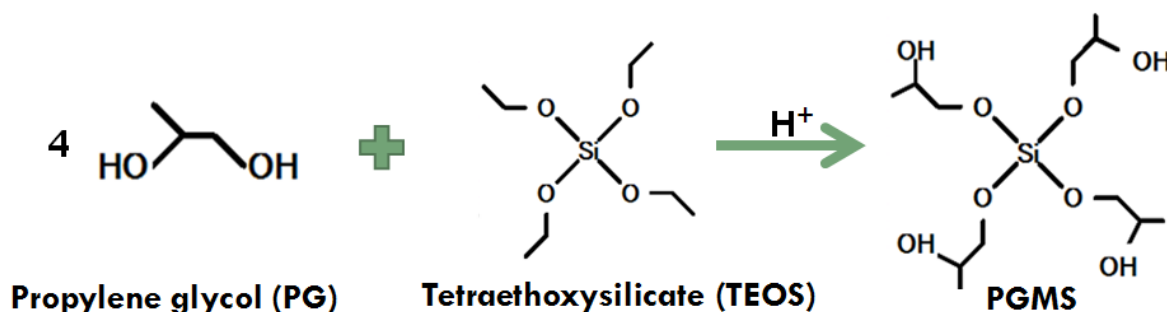


圖 1-13 反應 TEOS 和 PG 在酸性條件下產生 PGMS

#### 1.4 文獻回顧

最近幾年來無機螢光粉領域無論在學術研究或專利佈局都已經被大量的研究與開發，較常被用於 LED 螢光粉上的無機化合物主體包含：鋁酸鹽、矽酸鹽、磷酸鹽、氮化物及硫化物，並且已有眾多種類的稀土離子摻雜於螢光粉中，本研究著重於有寬波段激發與放光的活化中心，如  $\text{Eu}^{2+}$  及  $\text{Ce}^{3+}$  ( $4f \rightarrow 5d$  電子躍遷)。目前鋁酸鹽類中摻雜  $\text{Eu}^{2+}$  以  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (BAM: Eu)<sup>[18]</sup> 為最著名的代表，約在 240~450 nm 有寬帶的吸收峰，放射約 450 nm 左右的藍光，摻雜  $\text{Ce}^{3+}$  以  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG: Ce)<sup>[19]</sup> 極具代表性，約在 250~500 nm 可激發，放射約 550 nm 的黃光；矽酸鹽類中的  $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[20]</sup>，激

發波長約在 200~450 nm 左右，放射約為 510 nm 左右的綠光；磷酸鹽類中的  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[21]</sup>，激發波長約為 300~400 nm，放射在 450 nm 的藍光；氮化物中以  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[22]</sup> 為最著名的代表，約在 200~550 nm 有寬帶的吸收峰，以 450 nm 處為最佳激發位置，放射約在 620 nm 左右的紅光；硫化物則有  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[23]</sup>，激發波長約在 400~550 nm 左右，放射 650 nm 的紅光；以上所敘述的螢光粉可能皆已經與藍光 LED 或者紫外光 LED 晶片結合應用於白光 LED。

在含鈮(Sc)的矽酸鹽類螢光材料中，Kijima 團隊於 2007 年發表石榴石結構的  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ <sup>[24]</sup>，激發波長約為 400~500 nm，其放光的位置約在 505 nm 的藍綠光，由於利用藍光晶片激發  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG: Ce) 在藍綠光與紅光區域的貢獻不足夠，導致演色性不高 ( $R_a=85$ )，所以 Kijima 將其螢光粉搭配放射紅光的氮化物螢光粉  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ，可將演色性提升 ( $R_a=92$ )，並且 Kijima 團隊在同年發表另一個螢光粉  $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ <sup>[25]</sup>，約在 400~500 nm 有寬帶的吸收峰，放射約在 515 nm 左右的藍綠光；Tomoyuki Nakano 於 2009 年發表螢光粉  $\text{Ba}_9\text{Sc}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[26]</sup>，約在 350~450 nm 有寬帶的吸收峰，放射約在 450~580 nm 左右的綠光；Liu Quan-Lin 於 2013 年發表螢光粉  $\text{Ba}_9\text{Sc}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ <sup>[27]</sup>，約在 250~350 nm 有寬帶的吸收峰，放射分別為 360~450 nm 與 600~700 nm 左右的藍光與紅光，從文獻中可以看出含有鈮之矽酸鹽類螢光粉的激發與放光波段作為白光 LED 應用皆具優勢。雖然含有

鈣的主體不常見，但是 Kijima 團隊確認為其穩定性較高，而且伴隨的結晶場效應對於  $\text{Ce}^{3+}$  造成合適的能階分裂。因此本論文以尚未發表的含有鈣之矽酸鹽類為主體，並且進行  $\text{Ce}^{3+}$  與  $\text{Eu}^{2+}$  的摻雜做為研究的目標。

## 1.5 本研究之動機

在眾多螢光體研究文獻中，許多含有鈣矽酸鹽主體的激發與放光波段適用於近紫外光或藍光波段激發的 LED，且有良好效率。本論文以  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  為出發點，進而延伸至類似的含有鈣之矽酸鹽類，如： $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  及  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  等化合物作為本研究的目標。因考慮兩者電子躍遷的型態為  $d \rightarrow f$ ，在光學選擇律中屬於宇稱允許的機制，活化劑的選擇則著重於  $\text{Eu}^{2+}$  與  $\text{Ce}^{3+}$ ，因此在激發或放光光譜中呈現寬帶(Broad band)波形特性，其符合本研究的目標；加上  $\text{Eu}^{2+}$  與  $\text{Ce}^{3+}$  皆易受到主體晶格環境不同而改變發光特性，更可藉由主體對稱性與配位環境的選擇，以調控螢光粉發光波長，以應用於白光 LED 封裝上。

## 第二章 主體晶體結構簡介

### 2.1 NaBaScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶體結構簡介

Wierzbicka 及 Kolitsch 等學者在 2010 年報導 NaBaScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶體結構<sup>[28]</sup>，其 ICSD 資料庫檔案號碼為 166998，晶格常數分別為  $a = 6.845 \text{ \AA}$ ， $b = 5.626 \text{ \AA}$ ， $c = 8.819 \text{ \AA}$ ， $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ， $\beta = 109.33^\circ$ ， $V = 320.47 \text{ \AA}^3$ ， $Z = 2$ ，屬於單斜(Monoclinic)晶系，空間群為  $P2_1/m(\text{No.11})$ ，其晶體結構如圖 2-1 所示。

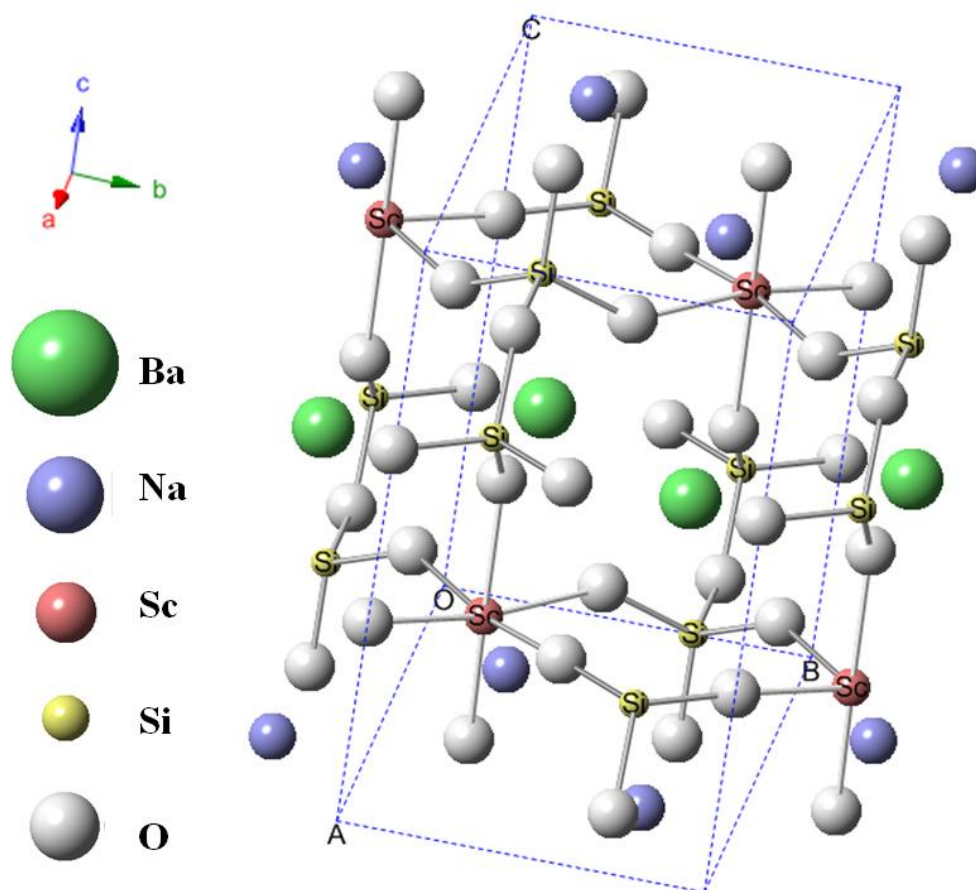


圖 2-1 NaBaScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 之晶體結構示意圖

在單位晶格中所有陽離子分別具有一種 Na<sup>+</sup>格位、一種 Ba<sup>2+</sup>格位及一種 Sc<sup>3+</sup>格位，Na<sup>+</sup>的配位數為八，Ba<sup>2+</sup>的配位數為九，且 Na<sup>+</sup>及 Ba<sup>2+</sup>所連接的氧原子為 Si 與 Sc 原子所共享，Ba<sup>2+</sup>與 Na<sup>+</sup>之局部配位環境如圖 2-2 所示。Sc<sup>3+</sup>

則皆被六個氧原子圍繞，形成八面體的結構，而 Si 在此晶格結構中是以  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$  形式存在並且作為連接兩個 Sc-O 八面體的橋樑，Sc 與 Si 原子之局部配位環境如圖 2-3 所示。在此晶格結構中，Na-O 的平均鍵長為 2.752 Å，Ba-O 的平均鍵長為 2.874 Å，而 Sc-O 的平均鍵長則為 2.084 Å。

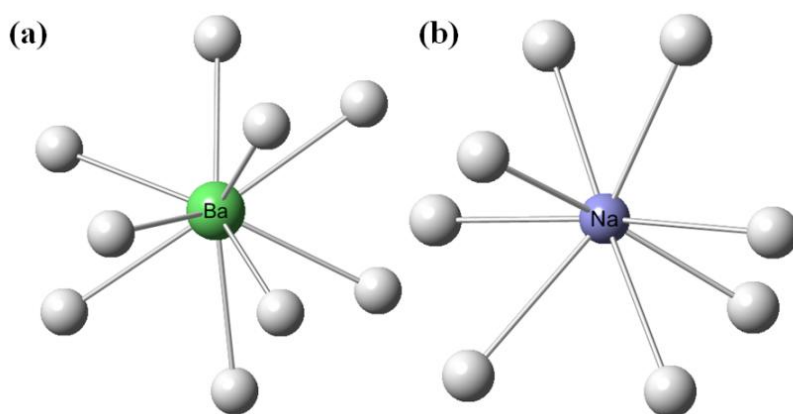


圖 2-2 (a)  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  中  $\text{Ba}^{2+}$  配位環境示意圖  
(b)  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  中  $\text{Na}^+$  配位環境示意圖

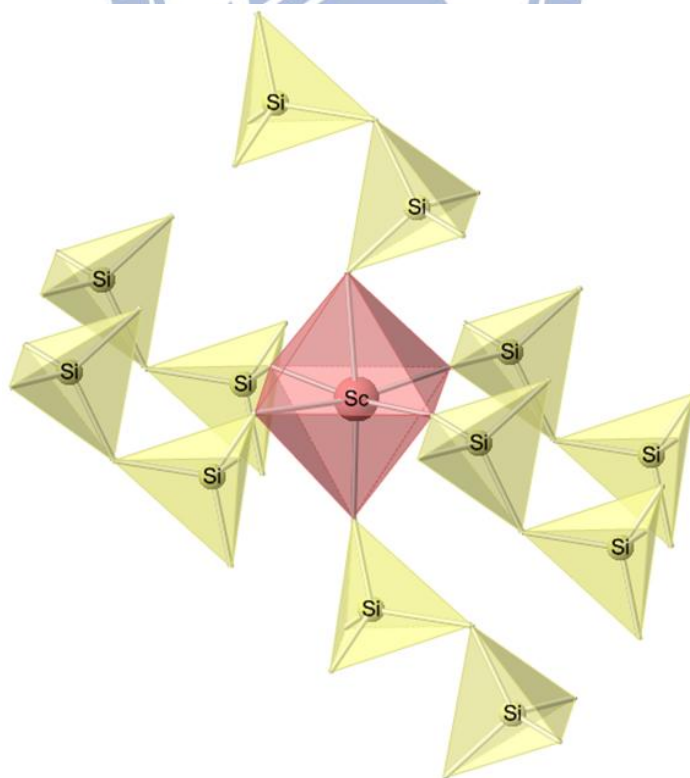


圖 2-3  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  中 Sc 與 Si 配位環境示意圖

## 2.2 KSrScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶體結構簡介

Wierzbicka 及 Kolitsch 等學者在 2010 年報導 KSrScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶體結構<sup>[28]</sup>，其 ICSD 資料庫檔案號碼為 166997，晶格常數分別為  $a = 9.446 \text{ \AA}$ ， $b = 5.478 \text{ \AA}$ ， $c = 12.537 \text{ \AA}$ ， $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ， $\beta = 104.39^\circ$ ， $V = 628.38 \text{ \AA}^3$ ， $Z = 4$ ，屬於單斜(Monoclinic)晶系，空間群為  $P2_1/n(\text{No.14})$ ，其晶體結構如圖 2-4 所示。

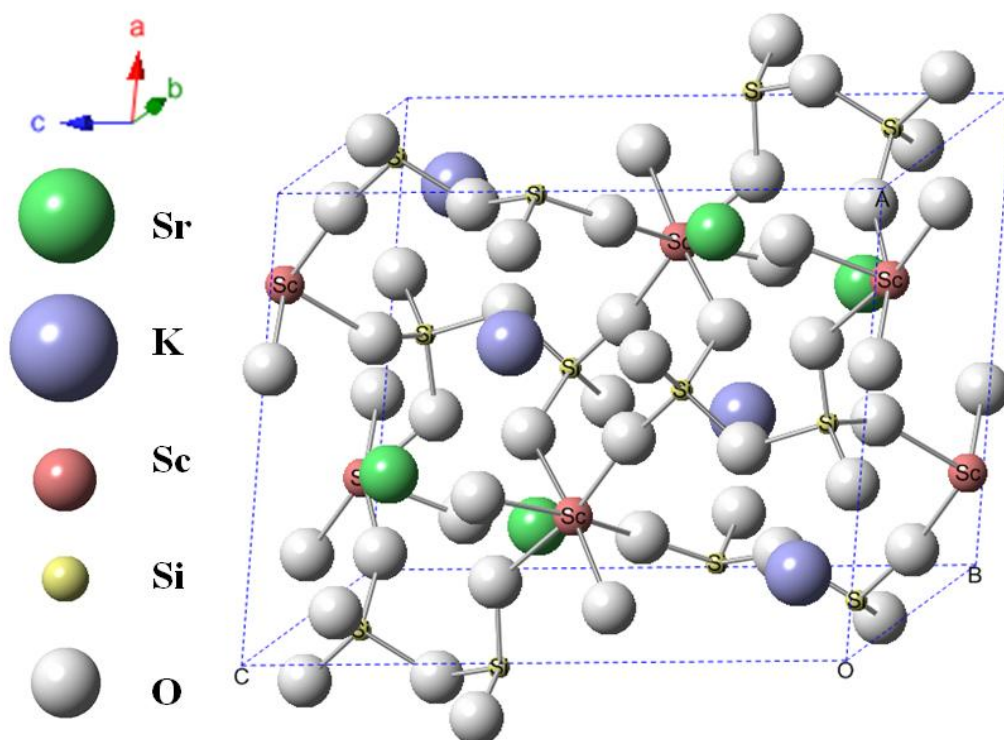


圖 2-4 KSrScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 之晶體結構示意圖

該矽酸鹽單位晶格中分別具有一種  $K^+$  格位、一種  $Sr^{2+}$  格位及一種  $Sc^{3+}$  格位， $K^+$  的配位數為八， $Sr^{2+}$  的配位數為九，且  $K^+$  及  $Ba^{2+}$  所連接的氧原子為 Si 原子與 Sc 原子共用， $Sr^{2+}$  與  $K^+$  離子局部配位環境如圖 2-5 所示。 $Sc^{3+}$  則皆被六個氧原子圍繞，形成八面體的結構，而 Si 在此晶格結構中是以  $(Si_2O_7)^{6-}$  形式存在並且作為連接兩個 Sc-O 八面體的橋樑，與上述的主體相

同。在此晶格結構中，K-O 的平均鍵長為 2.892 Å，Sr-O 的平均鍵長為 2.693 Å，而 Sc-O 的平均鍵長則為 2.118 Å。

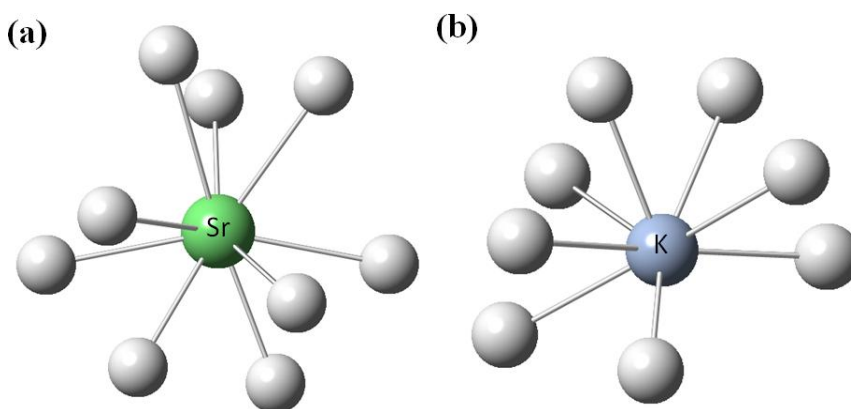


圖 2-5 (a)KSrScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中 Sr<sup>2+</sup> 配位環境示意圖

(b)KSrScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中 K<sup>+</sup> 配位環境示意圖

### 2.3 Na<sub>3</sub>ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶體結構簡介

Skshat 及 Simonov 等學者在 1969 年曾報導 Na<sub>3</sub>ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶體結構<sup>[29]</sup>，其 ICSD 資料庫檔案號碼為 20120，晶格常數分別為  $a = 5.354 \text{ Å}$ ， $b = 9.347 \text{ Å}$ ， $c = 13.089 \text{ Å}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ， $V = 655.02 \text{ Å}^3$ ， $Z = 4$ ，屬於正交(Orthorhombic)晶系，空間群為 *Pnma*(No.62)，其晶體結構如圖 2-6 所示。

該矽酸鹽單位晶格中分別具有二種 Na<sup>+</sup> 格位及一種 Sc<sup>3+</sup> 格位，Na<sup>+</sup> 與氧的配位數分別為五、六，且 Na<sup>+</sup> 所連接的氧原子為 Si 原子與 Sc 原子共享，Sc<sup>3+</sup> 則皆被六個氧原子圍繞，形成八面體的結構，Na<sup>+</sup> 與 Sc<sup>3+</sup> 個別局部配位環境如圖 2-7 所示。而 Si 在此晶格結構中是以 (Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>6-</sup> 形式存在並且作為連接兩個 Sc-O 八面體的橋樑，與上述的主體相同。在此晶格結構中，Na-O 的平均鍵長為 2.535 Å，而 Sc-O 的平均鍵長則為 2.103 Å。

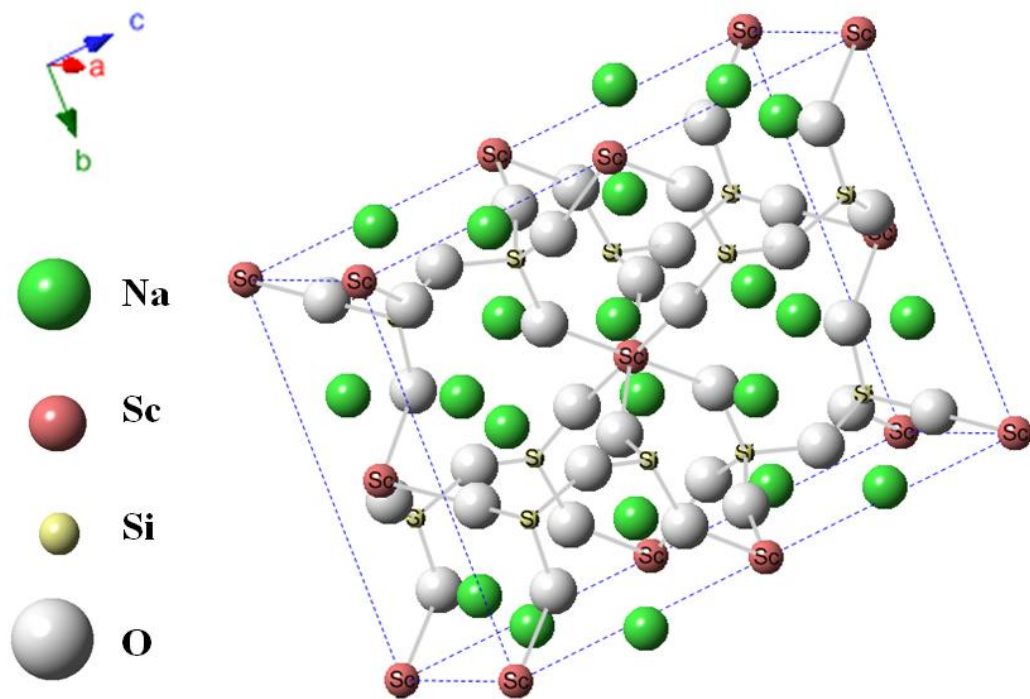


圖 2-6  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之晶體結構示意圖

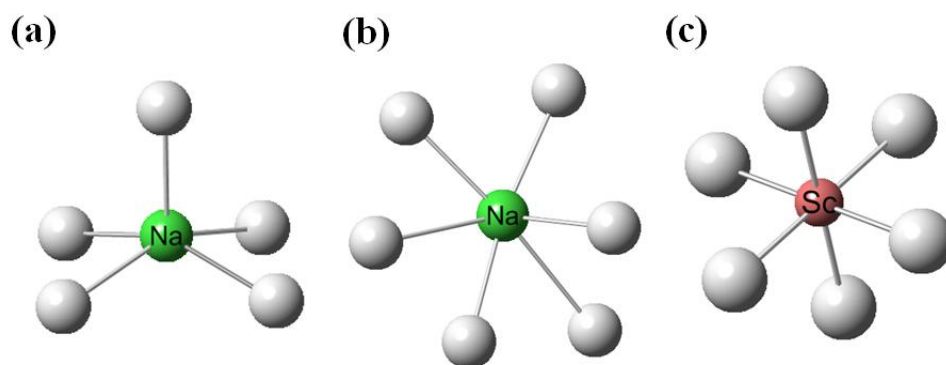


圖 2-7 (a)(b)  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  中  $\text{Na}^+$  配位環境示意圖  
(c)  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  中  $\text{Sc}^{3+}$  配位環境示意圖

## 2.4 $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 結構之簡介

Napper 及 Layland 等學者在 2004 年報導  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  晶體結構<sup>[30]</sup>，其 ICSD 資料庫檔案號碼為 413432，晶格常數分別為  $a = b = 5.6065 \text{ \AA}$ ， $c = 13.6420 \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 120^\circ$ ， $V = 371.35 \text{ \AA}^3$ ， $Z = 2$ ，屬於六方(Hexagonal)晶系，空間群為  $P6_3/mmc(\text{No.194})$ ，其晶體結構如圖 2-8 所示。

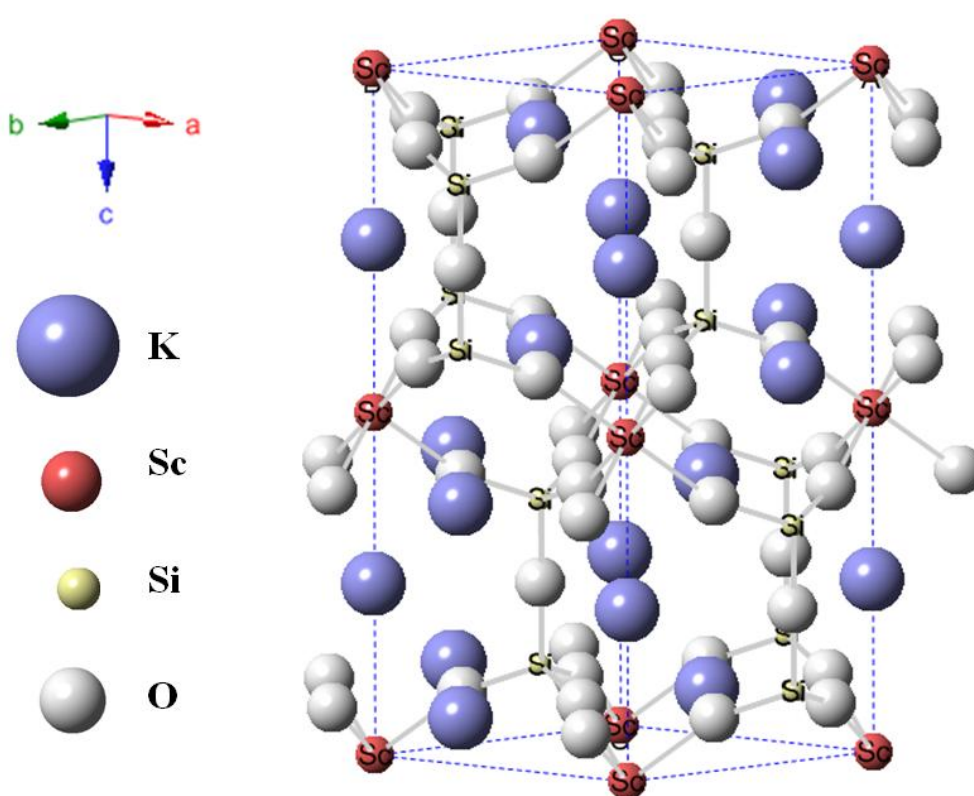


圖 2-8  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之晶體結構示意圖

該矽酸鹽單位晶格中分別具有一種  $\text{K}^+$  格位及一種  $\text{Sc}^{3+}$  格位， $\text{K}^+$  與氧的配位數為九，且  $\text{K}^+$  所連接的氧原子為 Si 原子與 Sc 原子共享， $\text{Sc}^{3+}$  則皆被六個氧原子圍繞，形成八面體的結構， $\text{K}^+$  與  $\text{Sc}^{3+}$  離子的局部配位環境如圖 2-9 所示。而 Si 在此晶格結構中是以  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$  形式存在並且作為連接兩個  $(\text{ScO}_6)$

八面體的橋梁，與上述的主體相同。在此晶格結構中，K-O 的平均鍵長為 2.8836 Å，而 Sc-O 的平均鍵長則為 2.1174 Å。

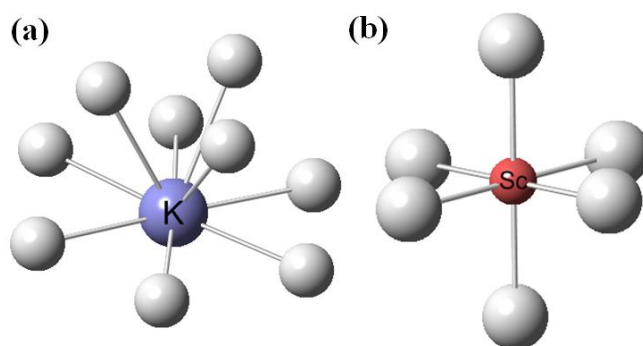


圖 2-9 (a)  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  中  $\text{K}^+$  配位環境示意圖

(b)  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  中  $\text{Sc}^{3+}$  配位環境示意圖



### 第三章 實驗方法

#### 3.1 實驗藥品

(1) 硝酸鈉 (Sodium nitrate, 99.9%)

化學式： $\text{NaNO}_3$

式 量：84.99

CAS Number：7631-99-4

製造商：Merck

(2) 硝酸鉀 (Potassium nitrate, 99%)

化學式： $\text{KNO}_3$

式 量：101.10

CAS Number：7757-79-1

製造商：Riedel

(3) 碳酸鋇 (Barium carbonate, 99%)

化學式： $\text{BaCO}_3$

式 量：197.34

CAS Number：513-77-9

製造商：Sigma-Aldrich

(4) 碳酸鋇 (Strontium carbonate, 99.9%)

化學式： $\text{SrCO}_3$

式 量：147.63

CAS Number：1633-05-2

製造商：Aldrich

(5) 氧化釷 (Scandium(III) oxide, 99.99%)

化學式： $\text{Sc}_2\text{O}_3$

式 量：137.91

CAS Number：12060-08-1

製造商：Alfa Aesar

(6) 矽酸乙酯 (Tetraethyl orthosilicate, TEOS, 98%)

分子式： $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$

分子量：208.33

CAS Number : 78-10-4

製造商 : Acros

(7) 1,2-丙二醇 (Propylene glycol , PG)

分子式 :  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$

分子量 : 76.09

CAS Number : 57-55-6

製造商 : J.T.Baker

(8) 硝酸 (Nitric acid , 65%)

分子式 :  $\text{HNO}_3$

分子量 : 63.01

CAS Number : 7697-37-2

製造商 : Merck

(9) 硝酸銻 (Europium(III) nitrate pentahydrate , 99.9%)

化學式 :  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

式 量 : 428.05

CAS Number : 63026-01-7

製造商 : Aldrich

(10) 硝酸鈾 (Cerium(III) nitrate hexahydrate , 99%)

化學式 :  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

式 量 : 434.23

CAS Number : 10294-41-4

製造商 : Aldrich

(11) 無水檸檬酸 (Citric acid anhydrous , 95%)

分子式 :  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$

分子量 : 192.13

CAS Number : 77-92-9

製造商 : Showa

(12) 氫/氮混合氣體 (5%  $\text{H}_2$ /95%  $\text{N}_2$ )

製造商 : 新竹市洽隆氣體公司. Taiwan , R.O.C.

### 3.2 儀器設備

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

使用新店市陵勝企業公司生產的箱型爐，加熱空間約為  $7,056\text{ cm}^3$ ，配備 Eurotherm 818P 型溫控器及矽化鉬加熱元件，最高溫度可達  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  及桃園縣平鎮市奇豪電熱有限公司生產的程式控溫升降爐，溫度上限為  $1620\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，加熱空間為  $5,915\text{ cm}^3$  和  $11,340\text{ cm}^3$ 。

#### (2) 高溫管狀通氣爐 (High temperature tubular furnaces)

使用新店市陵勝企業公司製作的管狀爐，內徑  $5\text{ cm}$  長度  $130\text{ cm}$ ，其所使用的內襯鋼管及附件為鋒澤企業社以沃斯田鐵系 347 號不銹鋼加工而成，其溫度上限為  $1,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

#### (3) X光繞射儀 (X-ray diffractometer)

X光繞射儀為 Bruker AXS D8 advance 機型，其光源為銅靶，功率為  $2.2\text{ KW}$ 。X光源產生之原理為利用  $40\text{ kV}$  的操作電壓，加速電子撞擊銅靶以激發銅原子，經單光晶體分光，使之產生波長為  $1.5405\text{ \AA}$  的  $\text{K}\alpha\text{X}$  射線，量測時之操作電流為  $40\text{ mA}$ 。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  $5$  度。量測前先將分析樣品研磨成均勻細粉，固定在樣品槽上以進行測量；必要時以矽粉做內標，以校正繞射峰之  $2\theta$  值。最後利用 DIFFRAC PLUS Evaluation 軟體處理數據及圖像。

#### (4) 螢光光譜儀 (Spectrofluorimeter)

使用美國 Jobin Yvon-Spex Instruments S. A. Inc. 公司所製 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀，搭備 450W 氙燈與 Hamamatsu Photonics 所製造 R928 型光電倍增管為偵測器，掃描波長範圍為 200 至 1000 nm，並附有低溫光譜系統的杜瓦瓶 (Dewar) 以及量測量子效率的積分球。

(5) 紫外－可見光光譜儀 (UV-Visible diffuse reflectance spectrophotometer)

使用日本 Hitachi 公司所製型號 U-3010 紫外-可見光譜儀配備積分球 (integrating sphere) 以測量固態樣品的全反射光譜，使用聚四氟乙烯 (PTFE) 當作標準品，掃描波長範圍為 190 至 800 nm，並以軟體收集光譜訊號。

(6) 色度座標分析儀 (Color analyzer)

使用雷光公司代理日本製的色彩分析儀 Laiko DT-100，利用螢光光譜儀的氙燈為激發光源，藉由儀器的 CCD 偵測器可以量測樣品色度座標(x,y)與輝度值(cd/m<sup>2</sup>)；另外以工業技術研究院量測技術研究中心葉迎春博士所撰寫之色度座標分析軟體，將樣品量測所得到的 PL 光譜圖中強度對波長關係，利用該軟體計算各螢光體的色度座標(x,y)值。

(7) 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM JSM – 6500F)

使用捷東股份有限公司代理日本 JEOL 公司所產製機型為 JSM-6500F 之熱場發射掃描式電子顯微鏡，電子槍為熱場效型 In-Lens Thermal，放大倍率為 25 至 500,000 倍，加速電壓為 1 至 20 KV，解析度分別為 1.5 nm (@15KV) 及 5.0 nm (@1.0KV)。

### 3.3 實驗步驟與流程

本研究所有螢光粉皆使用溶膠-凝膠法(Sol-gel)製備，又稱為 Amorphous Metal Complex (AMC)方法，使用無水檸檬酸( $C_3H_4(OH)(COOH)_3$ )、其餘反應物依照其化學計量比例秤量及添加並混合均勻後，經由一些前處理後再利用高溫爐中進行熱處理，最後活化劑之還原，則以 5% $H_2$ /95% $N_2$  或者 15% $H_2$ /85% $N_2$  混合氣氛下退火處理數小時。其中使用無水檸檬酸抓取陽離子而增加其穩定性，避免水解或者沉澱而造成局部的活化劑聚集而影響到發光強度。反應物大多溶解於水形成溶液的狀態，但是  $Sc_2O_3$  需要利用硝酸長時間熱處理溶解而生成  $Sc(NO_3)_3$  溶液。在溶膠凝膠法中當水蒸發而形成高黏度的凝膠狀，且減少金屬離子的流動性增加互相接觸的機率而提升反應性。在添加 PGMS 步驟，其中 PGMS 溶液是由 Propylene glycol (PG)和 Tetrahydroxy silane(TEOS)在酸性條件下催化進行烷氧基交換反應於 80°C 反應 1 小時而得，且 PGMS 會自身凝膠化，因此提升反應溫度(80°C→130°C)可以抑制 PGMS 自身凝膠化，而與銻合金屬的檸檬酸進行反應。

此方法與傳統的固態合成法有所不同，以下有幾項優點：產物的化學均勻性較好、產物純度較高、燒結溫度較傳統的固態合成低；但是此方法反應步驟眾多，反應時間會較傳統的固態合成長。溶膠-凝膠法的製程是很有淺力合成螢光材料的方法，因此本研究選擇此方法來開發新穎的螢光材料。

### 3.3.1 $\text{Na}(\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ ( $\text{R} = \text{Ce}^{3+}$ 或 $\text{Eu}^{2+}$ ) 螢光材料之製備與特性鑑定

依化學計量秤取及添加  $\text{NaNO}_3$ (1M)、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ (0.5M)、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (0.05M)、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (0.02M) 與  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$ ，將其均勻混合於燒杯內，以  $80^\circ\text{C}$  在空氣下反應 2 小時。(金屬：檸檬酸=1:5)



依化學計量添加 PGMS(1M)溶液，將其均勻混合於燒杯內，於  $130^\circ\text{C}$  在空氣下反應 4~6 小時。



將燒杯置於燒杯式電熱包中，於  $450^\circ\text{C}$  在空氣中加熱 8 小時。



將煅燒結完產物於瑪瑙研鉢研磨均勻後，放入氧化鋁坩鍋中。於高溫爐中空氣中先於  $500^\circ\text{C}$  在煅燒 4 小時， $800^\circ\text{C}$  煅燒 5 小時。



將燒結完的產物研磨均勻後，置於舟型坩鍋中，利用管狀高溫爐，於 5%  $\text{H}_2$ /95%  $\text{N}_2$  氣氛下以  $1150^\circ\text{C}$  退火處理 4 小時。



將產物均勻研磨成細粉，利用粉末 X 光繞射鑑定結構，並進行螢光光譜、漫反射光譜、量子效率、CIE 色度座標測量與 SEM 影像。

### 3.3.2 $\text{K}(\text{Sr}_{1-y}\text{R}_y)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ ( $\text{R}=\text{Ce}^{3+}$ 或 $\text{Eu}^{2+}$ ) 螢光材料之製備與特性鑑定

依化學計量秤取及添加  $\text{KNO}_3$ (1M)、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ (0.5M)、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (0.05M)、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (0.02M) 與  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$ ，將其均勻混合於燒杯內，以  $80^\circ\text{C}$  在空氣下反應 2 小時。(金屬：檸檬酸=1:5)



依化學計量添加 PGMS(1M)溶液，將其均勻混合於燒杯內，於  $130^\circ\text{C}$  在空氣下反應 4~6 小時。



將燒杯置於燒杯式電熱包中，於  $450^\circ\text{C}$  在空氣中燒結 8 小時。



將煅燒結完產物於瑪瑙研鉢研磨均勻後，放入氧化鋁坩鍋中。於高溫爐中空氣中先於  $500^\circ\text{C}$  在煅燒 4 小時， $800^\circ\text{C}$  煅燒 5 小時。



將燒結完的產物研磨均勻後，置於舟型坩鍋中，利用管狀高溫爐，於 5%  $\text{H}_2$ /95%  $\text{N}_2$  氣氛下以  $1150^\circ\text{C}$  退火處理 4 小時。



將產物均勻研磨成細粉，利用粉末 X 光繞射鑑定結構，並進行螢光光譜、量子效率、CIE 色度座標測量與 SEM 影像。

### 3.3.3 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-z}\text{Ce}_z)\text{Si}_2\text{O}_7$ 螢光材料之製備與特性鑑定

依化學計量秤取及添加  $\text{NaNO}_3$  (1M)、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$  (0.5M)、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (0.05M) 與  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$ ，將其均勻混合於燒杯內，以  $80^\circ\text{C}$  在空氣下反應 2 小時。(金屬：檸檬酸=1:5)



依化學計量添加 PGMS(1M)溶液，將其均勻混合於燒杯內，以  $130^\circ\text{C}$  在空氣下反應 4~6 小時。



將燒杯置於燒杯式電熱包中，於  $450^\circ\text{C}$  在空氣中加熱 8 小時。



將煅燒結完產物於瑪瑙研鉢研磨均勻後，放入氧化鋁坩鍋中。於高溫爐中空氣中先於  $500^\circ\text{C}$  在煅燒 4 小時， $800^\circ\text{C}$  煅燒 5 小時。



將燒結完的產物研磨均勻後，置於舟型坩鍋中，利用管狀高溫爐，於 5%  $\text{H}_2$ /95%  $\text{N}_2$  氣氛下以  $1100^\circ\text{C}$  退火處理 4 小時。



將產物均勻研磨成細粉，利用粉末 X 光繞射鑑定結構，並進行螢光光譜、漫反射光譜、量子效率、CIE 色度座標測量與 SEM 影像。

### 3.3.4 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-m}\text{Eu}_m)\text{Si}_2\text{O}_7$ 螢光材料之製備與特性鑑定

依化學計量秤取及添加  $\text{NaNO}_3(1\text{M})$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3(0.5\text{M})$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(0.02\text{M})$  與  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$ ，將其均勻混合於燒杯內，以  $80^\circ\text{C}$  在空氣下反應 2 小時。(金屬：檸檬酸=1:5)



依化學計量添加  $\text{PGMS}(1\text{M})$  溶液，將其均勻混合於燒杯內，以  $130^\circ\text{C}$  在空氣下反應 4~6 小時。



將燒杯置於燒杯式電熱包中，以  $450^\circ\text{C}$  在空氣中加熱 8 小時。



將煅燒結完產物於瑪瑙研鉢研磨均勻後，放入氧化鋁坩鍋中。於高溫爐中空氣中先於  $500^\circ\text{C}$  在煅燒 4 小時， $800^\circ\text{C}$  煅燒 5 小時。



將燒結完的產物研磨均勻後，置於舟型坩鍋中，利用管狀高溫爐，於 15%  $\text{H}_2$ /95%  $\text{N}_2$  氣氛下以  $1100^\circ\text{C}$  退火處理 8 小時。



將產物均勻研磨成細粉，利用粉末 X 光繞射鑑定結構，並進行螢光光譜、漫反射光譜、量子效率、CIE 色度座標測量與 SEM 影像。

### 3.3.5 $K_3(Sc_{1-n}Ce_n)Si_2O_7$ 螢光材料之製備與特性鑑定

依化學計量秤取及添加  $KNO_3(1M)$ 、 $Sc(NO_3)_3(0.5M)$ 、 $Ce(NO_3)_3(0.05M)$  與  $C_3H_4(OH)(COOH)_3$ ，將其均勻混合於燒杯內，以  $80^\circ C$  在空氣下反應 2 小時。(金屬：檸檬酸=1:5)



依化學計量添加 PGMS(1M)溶液，將其均勻混合於燒杯內，以  $130^\circ C$  在空氣下反應 4~6 小時。



將燒杯置於燒杯式電熱包中，於  $450^\circ C$  在空氣下加熱 8 小時。



將煅燒結完產物於瑪瑙研鉢研磨均勻後，放入氧化鋁坩鍋中。於高溫爐中空氣中先於  $500^\circ C$  在煅燒 4 小時， $800^\circ C$  煅燒 5 小時。



將燒結完的產物研磨均勻後，置於舟型坩鍋中，利用管狀高溫爐，於 5%  $H_2$ /95%  $N_2$  氣氛下以  $1100^\circ C$  退火處理 4 小時。



將產物均勻研磨成細粉，利用粉末 X 光繞射鑑定結構，並進行螢光光譜、漫反射光譜、量子效率、CIE 色度座標測量與 SEM 影像。

## 第四章 結果與討論

### 4.1 螢光體合成、X光繞射圖譜分析與晶相鑑定

表 4-1 為本論文所合成的鈮矽酸鹽螢光粉結晶學常數之比較，文獻中曾被報導過的螢光體主體計有  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  與  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  等四系列。在本節中將依序介紹其個別最佳合成條件、起始物計量、X光繞射圖譜、晶格常數與單位晶格體積變化與 SEM 影像。

表 4-1 鈮矽酸鹽主體結晶學參數與陽離子配位數之比較

Compound	$\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$	$\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$	$\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$
ICSD No.	166998	166997	20120	413432
Symmetry	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Hexagonal
Space group	$P2_1/m$	$P2_1/n$	$Pbnm$	$P6_3/mmc$
a(Å)	6.845(1)	9.446(2)	5.354(3)	5.60650
b(Å)	5.626(1)	5.478(1)	9.347(4)	5.60650
c(Å)	8.819(2)	13.537(3)	13.089(4)	13.6420
$\alpha$	90°	90°	90°	90°
$\beta$	109.33°	104.39°	90°	90°
$\gamma$	90°	90°	90°	120°
V(Å <sup>3</sup> )	320.47	628.42	655.02	371.35
Z	2	4	4	2
Site	CN(Na <sup>+</sup> ) = 8 CN(Ba <sup>2+</sup> ) = 9 CN(Sc <sup>3+</sup> ) = 6	CN(K <sup>+</sup> ) = 8 CN(Sr <sup>2+</sup> ) = 9 CN(Sc <sup>3+</sup> ) = 6	CN(Na <sup>+</sup> 1) = 5 CN(Na <sup>+</sup> 2) = 6 CN(Sc <sup>3+</sup> ) = 6	CN(K <sup>+</sup> ) = 9 CN(Sc <sup>3+</sup> ) = 6
Reference	[28]	[28]	[29]	[30]

#### 4.1.1 NaBaScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:R (R = Eu<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>)之合成與晶相分析鑑定

本實驗採用凝膠法合成此系列螢光粉，以無水檸檬酸(C<sub>6</sub>O<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)為起始物，依照化學計量分別添加硝酸鈉(NaNO<sub>3</sub>)、碳酸鋇(BaCO<sub>3</sub>)、氧化釷(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)及 PGMS 溶液，圖 4-1(a)為於合成溫度 1150°C 所製備 NaBaScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的 X 光粉末繞射圖譜，將所得圖譜與 ICSD 資料庫進行比對，發現其繞射峰 2θ 值與 ICSD 號碼 166998 所載內容完全吻合，因此後續進行 Eu<sup>2+</sup> 及 Ce<sup>3+</sup> 離子的摻雜時，皆以上述條件來進行反應。

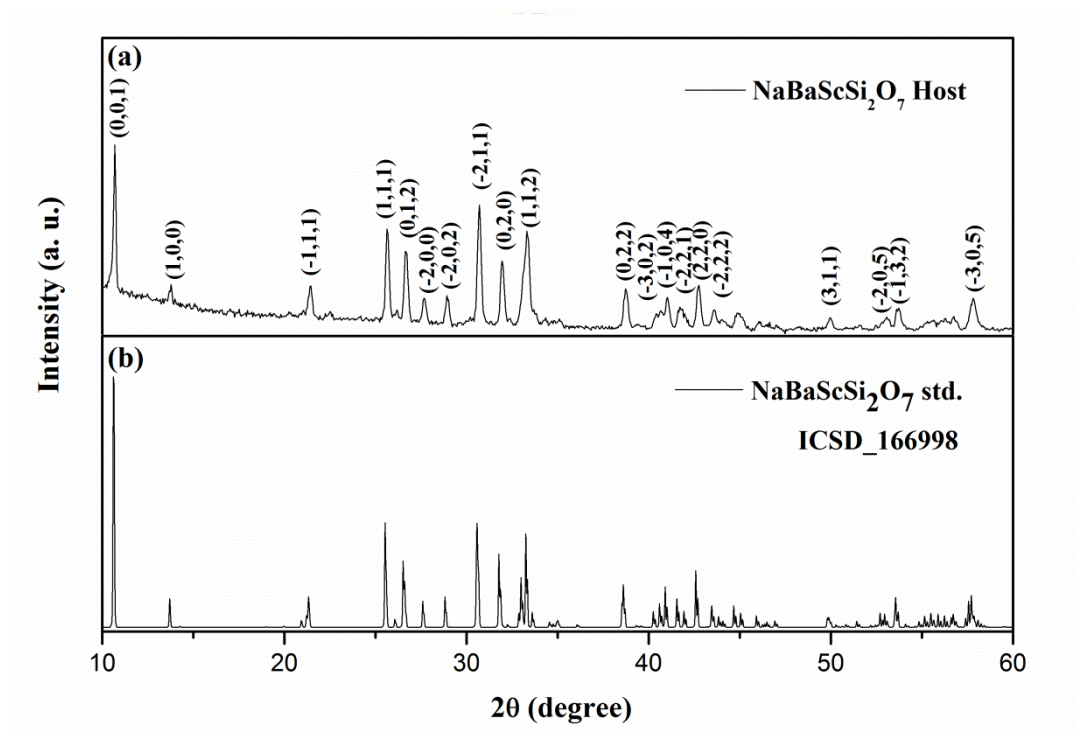


圖 4-1 (a) NaBaScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 與 (b) NaBaScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 標準品 XRD 圖譜之比較

圖 4-2 與圖 4-3 分別為摻雜不同濃度 Eu<sup>2+</sup> 及 Ce<sup>3+</sup> 離子 NaBaScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的 XRD 繞射圖譜，我們發現所有繞射峰 2θ 值皆與 ICSD 資料庫檔案第 166998 號標準 XRD 圖譜相吻合，表示在本實驗中所摻雜離子濃度範圍內，並不會產生雜相；利用 Ce<sup>3+</sup> 離子摻雜以取代 Ba<sup>2+</sup> 離子，並且利用等量的 K<sup>+</sup> 離子作

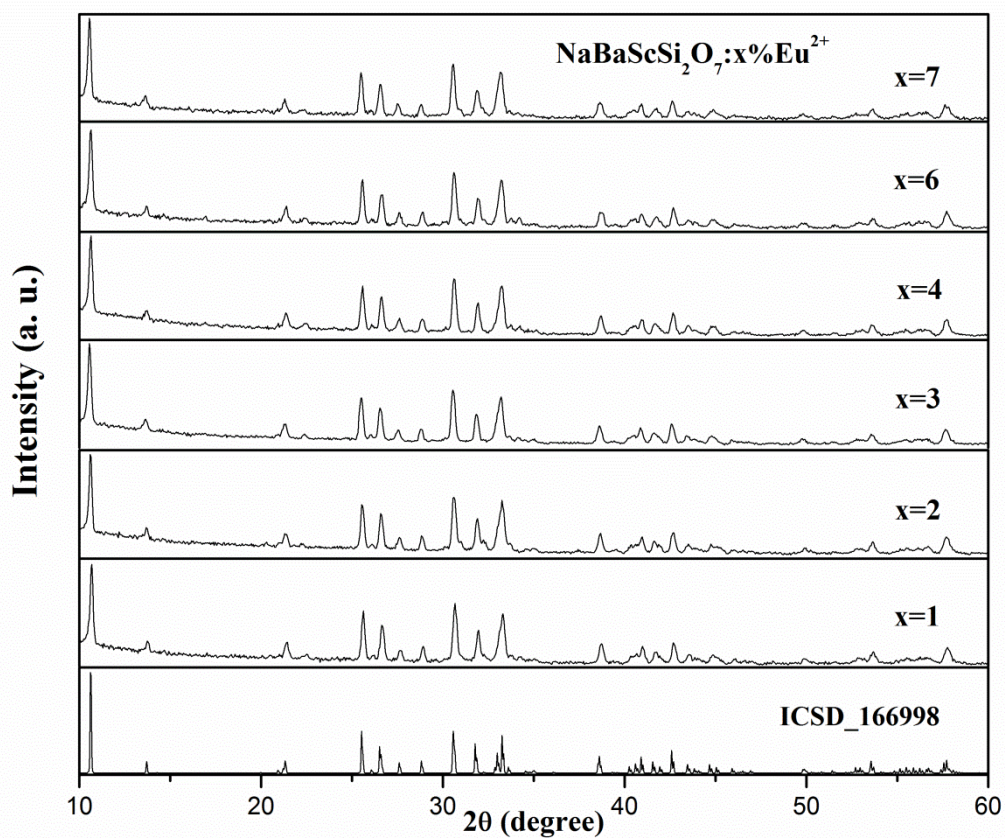


圖 4-2 不同  $\text{Eu}^{2+}$  濃度摻雜的  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  XRD 圖譜之比較

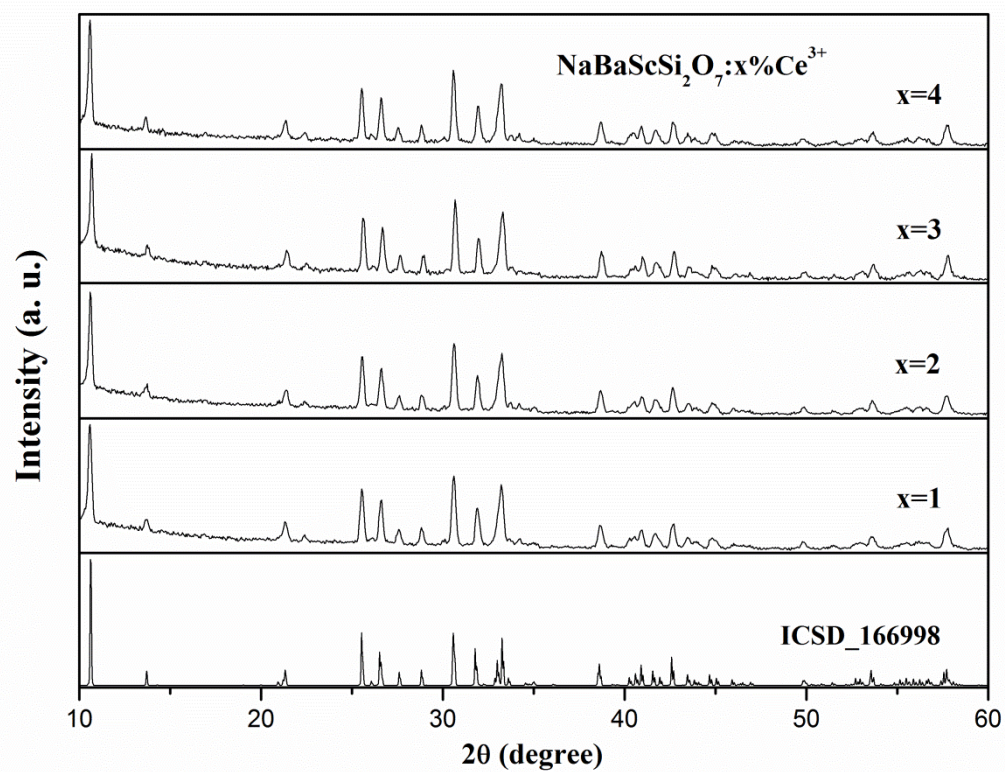


圖 4-3 不同  $\text{Ce}^{3+}$  濃度取摻雜的  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  XRD 圖譜之比較

為電荷補償；藉由一個  $\text{Ce}^{3+}$  和一個  $\text{K}^+$  取代二個  $\text{Ba}^{2+}$  以達到電荷平衡。

圖 4-4 為以  $\text{Eu}^{2+}$  離子取代  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  晶格中  $\text{Na}^+$  格位所進行 Rietveld 結構精算結果。儘管在電荷不平衡的情況下，從表 4-3 中，可發現  $\text{Eu}^{2+}$  有佔據部分  $\text{Na}^+$  的格位，其精算所得的原子座標、等向位移參數歸納於表 4-2 中。

而圖 4-5 為以  $\text{Eu}^{2+}$  摻入並取代  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  晶格中  $\text{Ba}^{2+}$  格位，所進行的 Rietveld 結構精算結果。儘管  $\text{Eu}^{2+}$  與  $\text{Ba}^{2+}$  離子半徑分別為  $1.30\text{\AA}$  與  $1.47\text{\AA}$  有明顯的差距，但是  $\text{Eu}^{2+}$  亦可能取代  $\text{Ba}^{2+}$  格位，並且從表 4-3 分析結果顯示中， $\text{Eu}^{2+}$  可能填佔部分  $\text{Ba}^{2+}$  的格位。因此從上述分析得知， $\text{Eu}^{2+}$  摻雜於  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  主體晶格可能取代  $\text{Na}^+$  或  $\text{Ba}^{2+}$  格位，因此後續發光特性的均基於這些資訊為出發點進行討論。

圖 4-6 為改變摻雜  $\text{Ce}^{3+}$  離子濃度時  $\text{Na}(\text{Ba}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$  的晶格常數與單位晶格體積的變化情況；由於九配位  $\text{Ce}^{3+}(1.196\text{\AA})$  離子半徑小於九配位  $\text{Ba}^{2+}(1.47\text{\AA})$  離子半徑，因此當摻雜  $\text{Ce}^{3+}$  離子的濃度逐漸增加時將造成  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  的單位晶格體積縮小，且晶格常數數值也隨之縮減，故可推測此濃度範圍內所摻雜之  $\text{Ce}^{3+}$  離子應已進入晶體格位，並形成良好的固溶液。

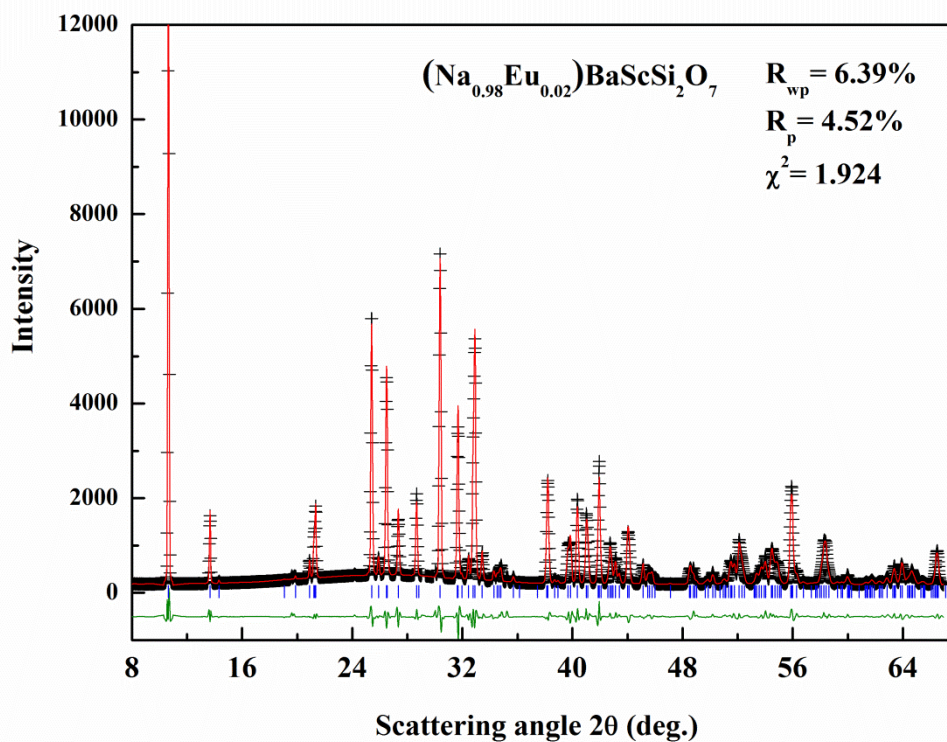


圖 4-4  $\text{Eu}^{2+}$  摻雜於  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  中  $\text{Na}^+$  的格位之 XRD 圖譜

表 4-2  $(\text{Na},\text{Eu})\text{BaScSi}_2\text{O}_7$  中組成原子之座標 Isotropic displacement parameters 之比較

Atom	x	y	z	Ui/Ue*100	Occupancy
Na	0.2634(16)	0.250000	0.9970(11)	2.55(30)	0.9873
Ba	0.70446(33)	0.750000	0.53652(24)	2.00(7)	1.0000
Sc	0.7013(8)	0.250000	0.2632(6)	1.36(16)	1.0000
Si1	0.9405(13)	0.250000	0.6726(9)	1.14(25)	1.0000
Si2	0.6349(12)	0.250000	0.8386(11)	2.34(29)	1.0000
O1	0.0789(11)	0.4948(15)	0.6820(9)	0.45(36)	1.0000
O2	0.7298(29)	0.250000	0.5241(21)	3.58(48)	1.0000
O3	0.8931(20)	0.250000	0.8401(17)	1.04(46)	1.0000
O4	0.6494(24)	0.250000	0.0242(21)	1.40(50)	1.0000
O5	0.5265(13)	0.0014(17)	0.7439(10)	0.75(32)	1.0000
Eu	0.2634(16)	0.250000	0.9970(11)	2.55(30)	0.0127

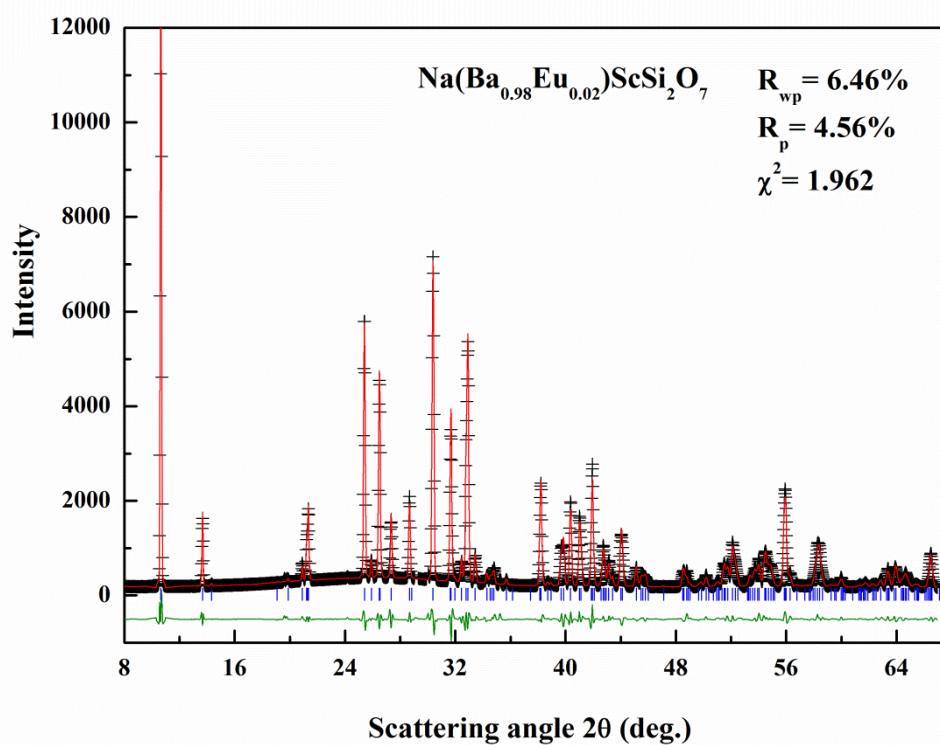


圖 4-5  $\text{Eu}^{2+}$  摻雜於  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  中  $\text{Ba}^{2+}$  的格位之 XRD 圖譜

表 4-3  $\text{Na}(\text{Ba},\text{Eu})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  中  $\text{Ba}^{2+}$  格位之原子座標 Isotropic displacement parameters 之比較

Atom	x	y	z	Ui/Ue*100	Occupancy
Na	0.2602(15)	0.250000	0.9970(11)	0.92(30)	1.0000
Ba	0.70471(33)	0.750000	0.53652(24)	1.88(7)	0.9853
Sc	0.7009(7)	0.250000	0.2632(6)	1.54(16)	1.0000
Si1	0.9416(13)	0.250000	0.6726(9)	1.72(26)	1.0000
Si2	0.6350(12)	0.250000	0.8386(11)	2.96(30)	1.0000
O1	0.0781(11)	0.4952(15)	0.6820(9)	0.49(36)	1.0000
O2	0.7301(29)	0.250000	0.5241(21)	3.86(49)	1.0000
O3	0.8941(20)	0.250000	0.8401(17)	1.56(47)	1.0000
O4	0.6394(22)	0.250000	0.0242(21)	5.19(60)	1.0000
O5	0.5258(13)	0.0023(17)	0.7439(10)	1.00(32)	1.0000
Eu	0.70471(33)	0.250000	0.9970(11)	1.88(7)	0.0147

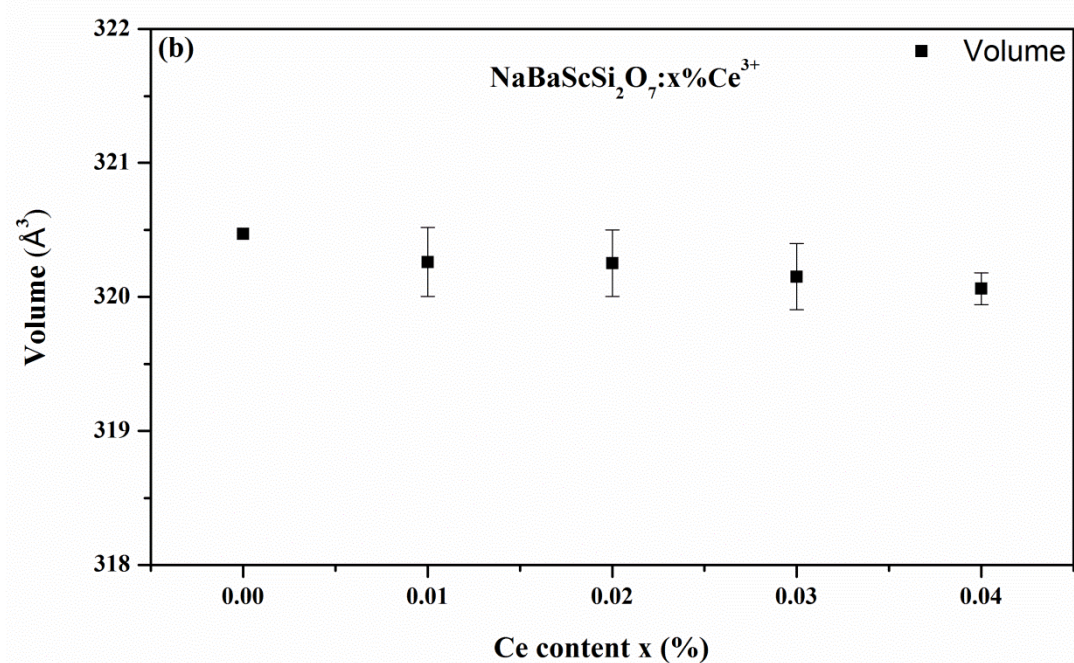
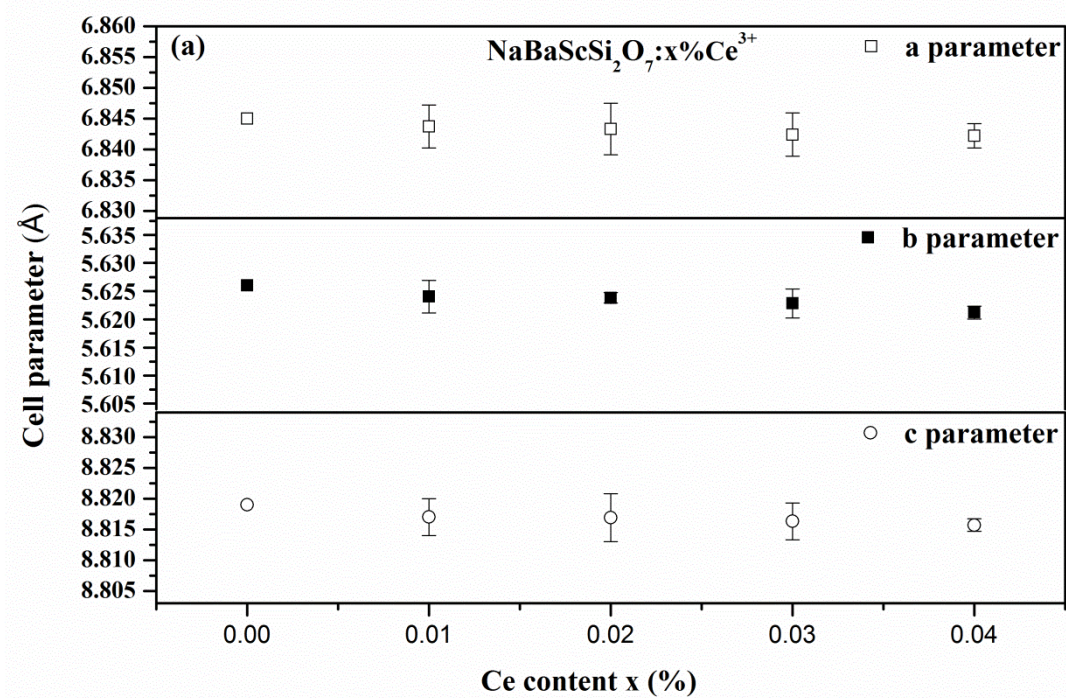


圖 4-6 (a)  $\text{Na}(\text{Ba}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$  晶格常數與  $\text{Ce}^{3+}$  濃度之關係.

(b)  $\text{Na}(\text{Ba}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$  單位晶格體積與  $\text{Ce}^{3+}$  濃度之關係

圖 4-7 為於 1150°C 燒結 4 小時所合成  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  主體之 SEM 表面影像，從圖 4-7(a)可發現晶粒呈現不規則的塊狀，且大小差異甚大，其晶粒尺寸分布範圍約為 10~50  $\mu\text{m}$  之間。由高倍率的圖 4-7(b)可發現晶粒呈明顯熔融的現象發生，導致晶界不明顯。

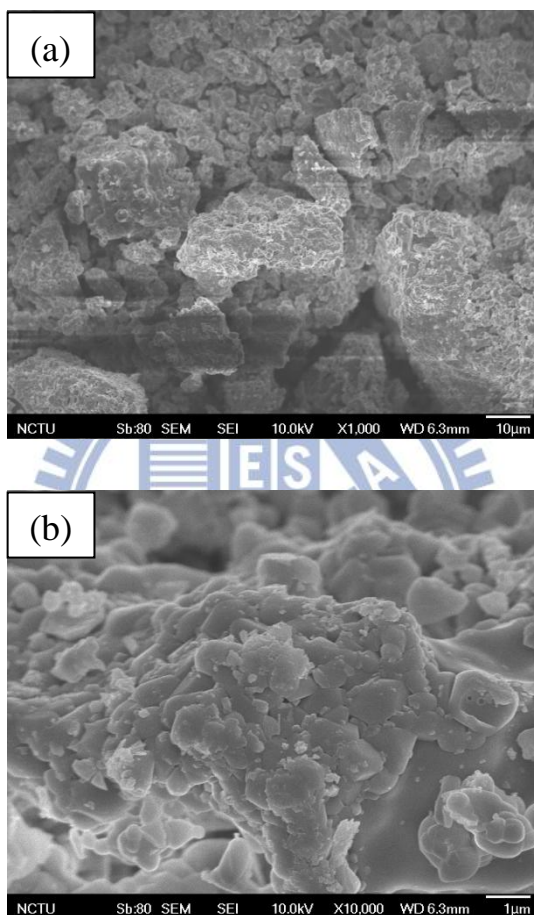


圖 4-7  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  之 SEM 影像：(a)  $\times 1000$  與 (b)  $\times 10k$

#### 4.1.2 K<sub>2</sub>ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:R (R = Eu<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>)之合成與晶相分析鑑定

本實驗採用凝膠法合成此系列螢光粉，以無水檸檬酸(C<sub>6</sub>O<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)為起始物，接著依照化學計量分別秤取硝酸鉀(KNO<sub>3</sub>)、碳酸鋇(SrCO<sub>3</sub>)、氧化釷(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)及 PGMS 溶液，圖 4-8(a)為於合成溫度 1150°C 所製備 K<sub>2</sub>ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的 X 光粉末繞射圖譜，將所得圖譜與 ICSD 資料庫進行比對，發現在 XRD 圖譜中大約在 28 度左右多出現一根繞射峰，此繞射峰是由於填充螢光粉末的容器所造成，其餘的繞射峰與 ICSD 資料庫檔案號碼 166997 所載內容完全吻合，因此後續進行 Eu<sup>2+</sup> 及 Ce<sup>3+</sup> 離子摻雜時，皆以上述條件來進行。

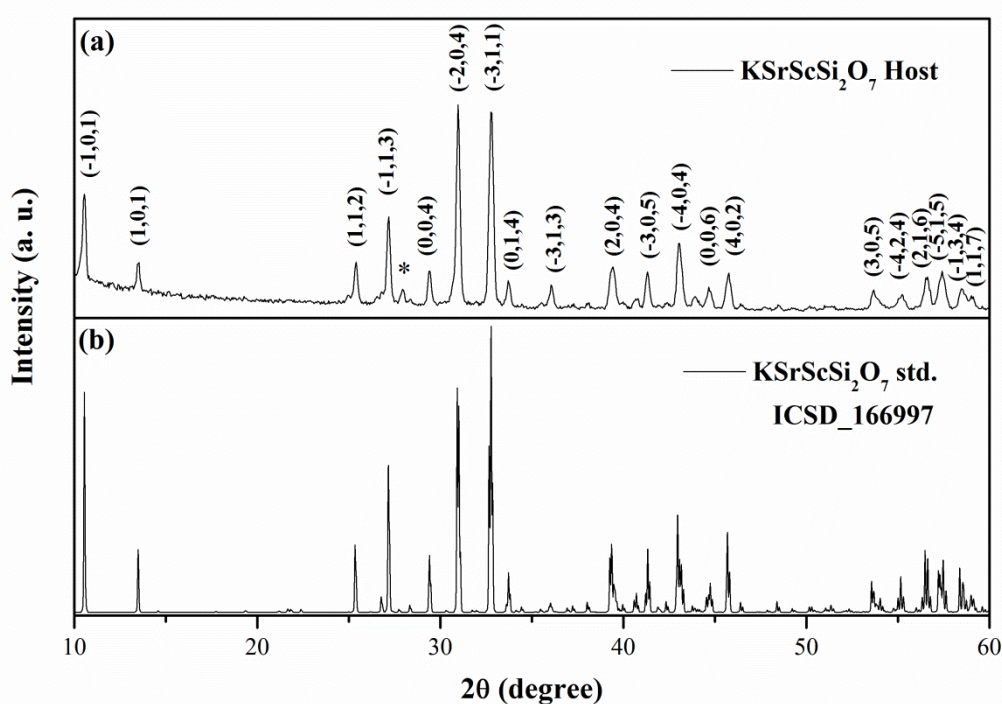


圖 4-8 (a) K<sub>2</sub>ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 與(b) K<sub>2</sub>ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 標準品 XRD 圖譜之比較

圖 4-9 與圖 4-10 分別為摻雜不同濃度的 Eu<sup>2+</sup> 及 Ce<sup>3+</sup> 離子於 K<sub>2</sub>ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 螢光體的 XRD 繞射圖譜，我們發現所有繞射峰皆與 ICSD 第 166997 號標準 XRD 圖譜相吻合，此表示在本實驗所摻雜的離子濃度範圍內，並不會產生

雜相；圖 4-8 的 XRD 繞射圖譜中大約  $2\theta$  為 28 度左右多出一根繞射峰，此繞射峰是由於填充螢光粉末的容器所造成；在此實驗是利用摻雜  $\text{Ce}^{3+}$  離子去取代主體  $\text{Sr}^{2+}$  離子，並且利用等量的  $\text{K}^{+}$  離子作為補償電荷；藉由一個  $\text{Ce}^{3+}$  和一個  $\text{K}^{+}$  取代二個  $\text{Sr}^{2+}$  以達到電荷平衡。

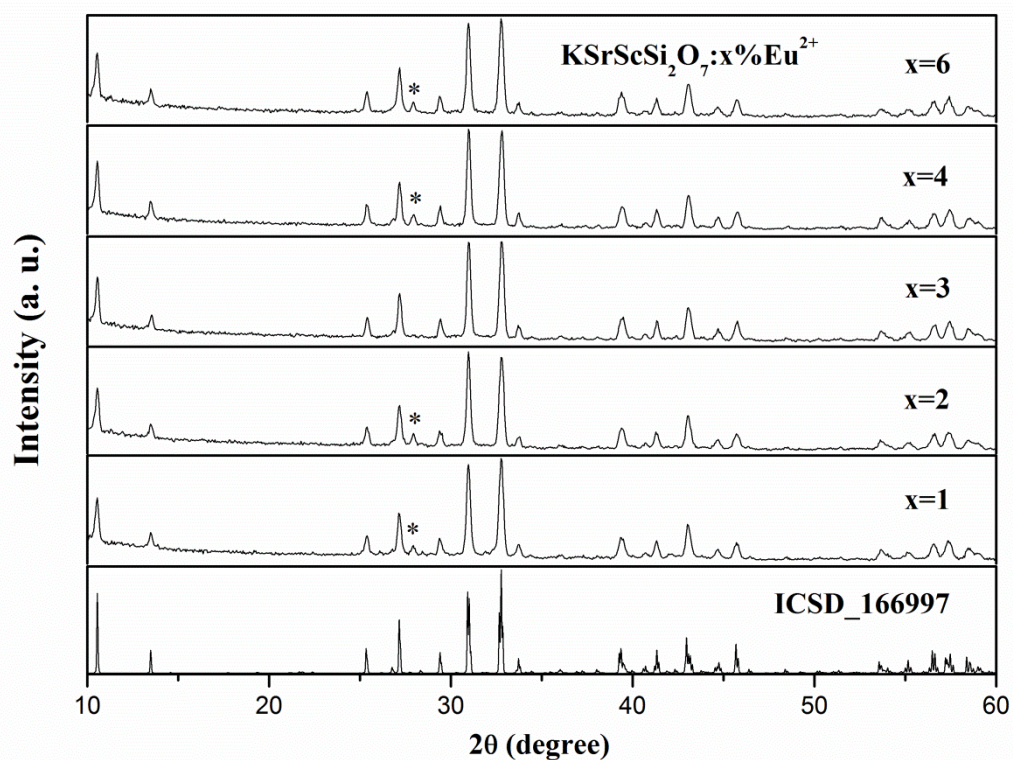


圖 4-9 不同  $\text{Eu}^{2+}$  濃度取代  $\text{K(Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{)ScSi}_2\text{O}_7$  XRD 圖譜之比較

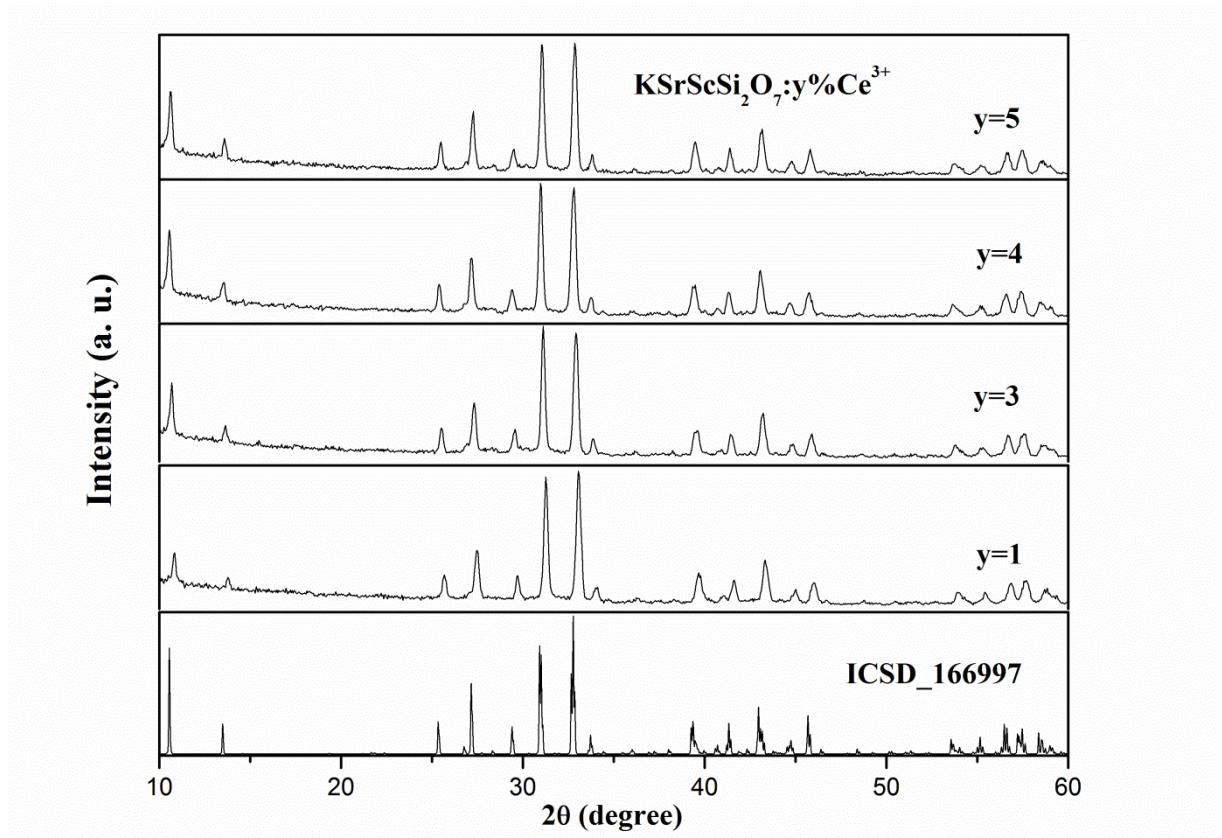


圖 4-10 不同  $\text{Ce}^{3+}$  濃度取代的  $\text{K}(\text{Sr}_{1-2y}\text{Ce}_y\text{K}_y)\text{ScSi}_2\text{O}_7$  XRD 圖譜之比較

圖 4-11 與圖 4-12 分別為  $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$  與  $\text{K}(\text{Sr}_{1-2y}\text{Ce}_y\text{K}_y)\text{ScSi}_2\text{O}_7$  的晶格常數與單位晶格體積與摻雜離子之關係；由於摻雜九配位  $\text{Eu}^{2+}$  ( $1.30\text{\AA}$ ) 及  $\text{Ce}^{3+}$  ( $1.196\text{\AA}$ ) 離子半徑皆小於九配位  $\text{Sr}^{2+}$  ( $1.31\text{\AA}$ ) 離子半徑，因此當逐漸增加摻雜  $\text{Eu}^{2+}$  及  $\text{Ce}^{3+}$  離子的濃度會使得  $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$  的單位晶格體積呈縮小的趨勢，且晶格常數數值也隨之縮減，故可推測此摻雜濃度範圍內所摻雜之  $\text{Eu}^{2+}$  及  $\text{Ce}^{3+}$  應皆進入晶體格位中，並形成良好的固溶液。

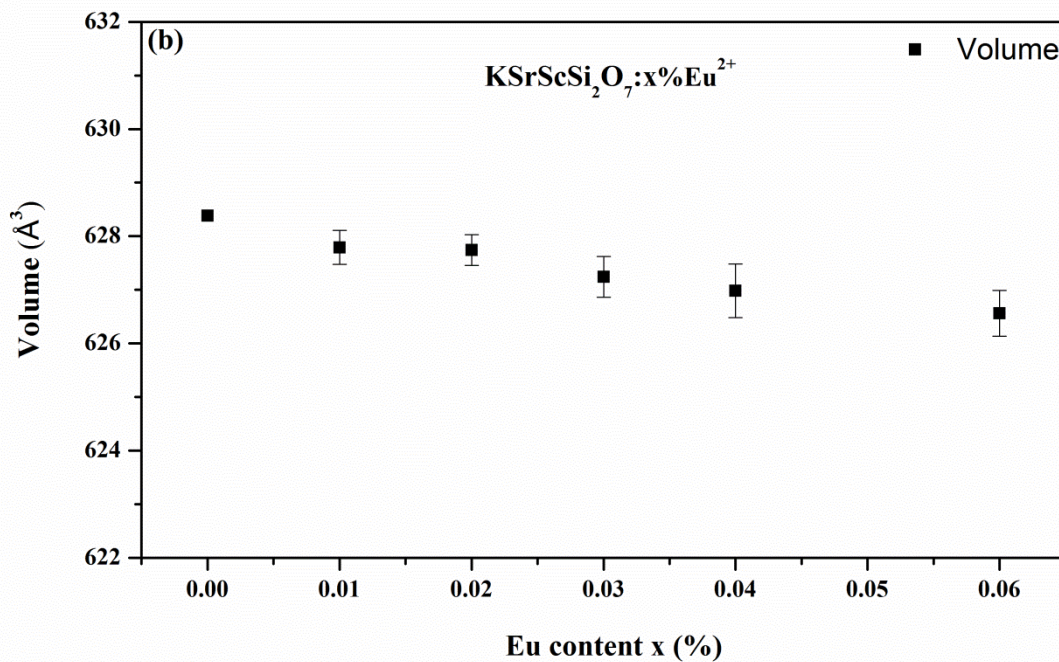
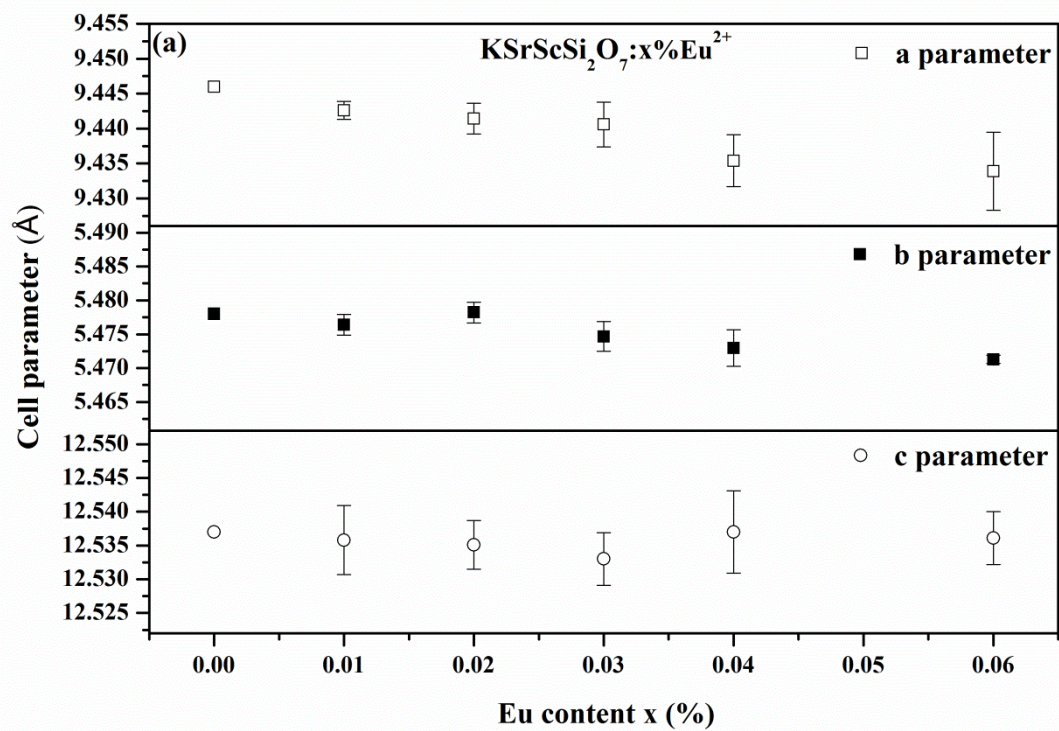


圖 4-11 (a)  $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之晶格常數與  $\text{Eu}^{2+}$  濃度之關係  
 (b)  $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之單位晶格體積與  $\text{Eu}^{2+}$  濃度之關係

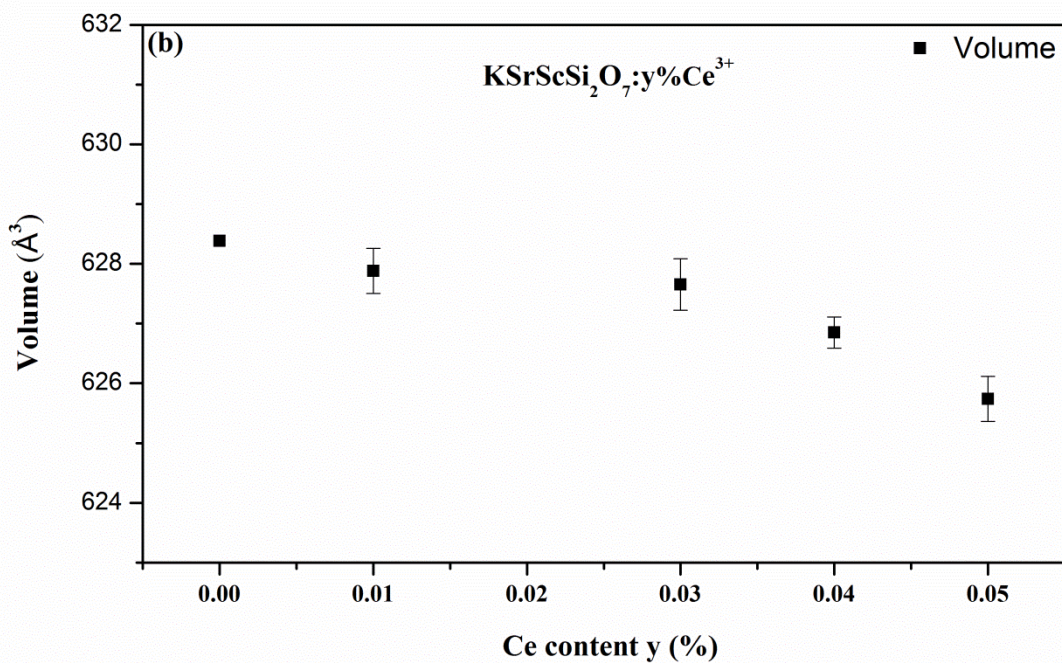
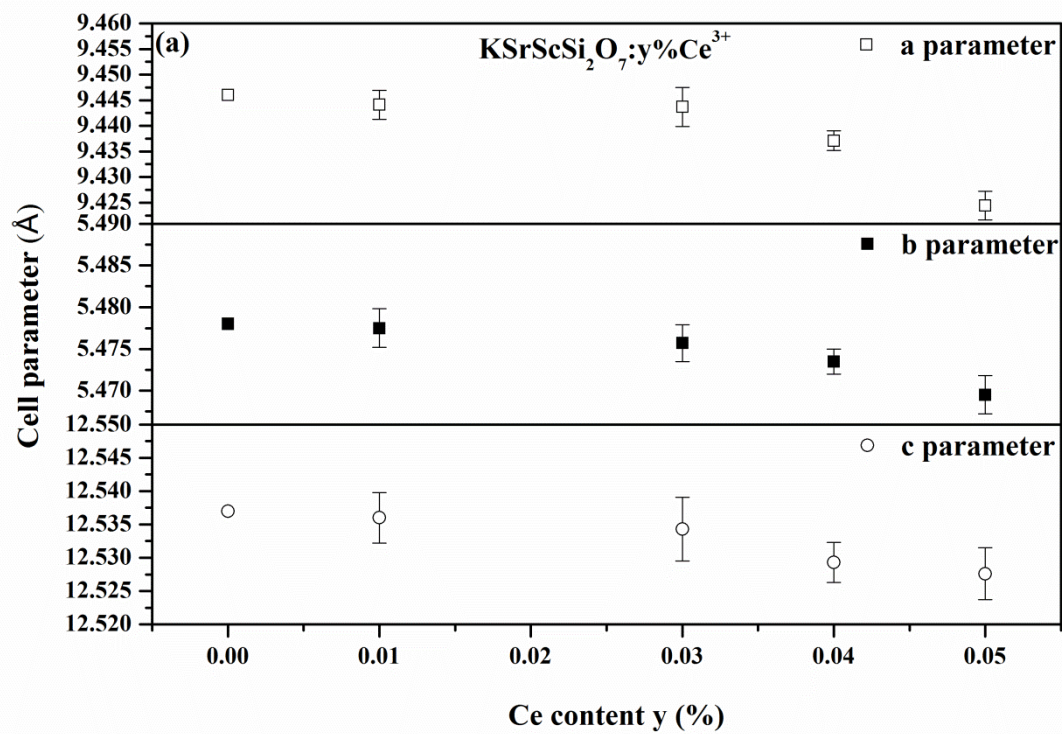


圖 4-12 (a)  $\text{K(Sr}_{1-2y}\text{Ce}_y\text{K}_y)\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之晶格常數與  $\text{Ce}^{3+}$  濃度之關係  
 (b)  $\text{K(Sr}_{1-2y}\text{Ce}_y\text{K}_y)\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之單位晶格體積與  $\text{Ce}^{3+}$  濃度之關係

圖 4-13 為於 1150°C 燒結 4 小時所合成的  $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$  主體之 SEM 表面影像，由圖 4-13(a) 中可發現晶粒呈現不規則的塊狀，且大小差異甚大，其晶粒尺寸分布範圍為 5~30  $\mu\text{m}$  之間。由高倍率的圖 4-13(b) 可發現晶粒呈有明顯熔融的現象，導致晶界面不明顯。

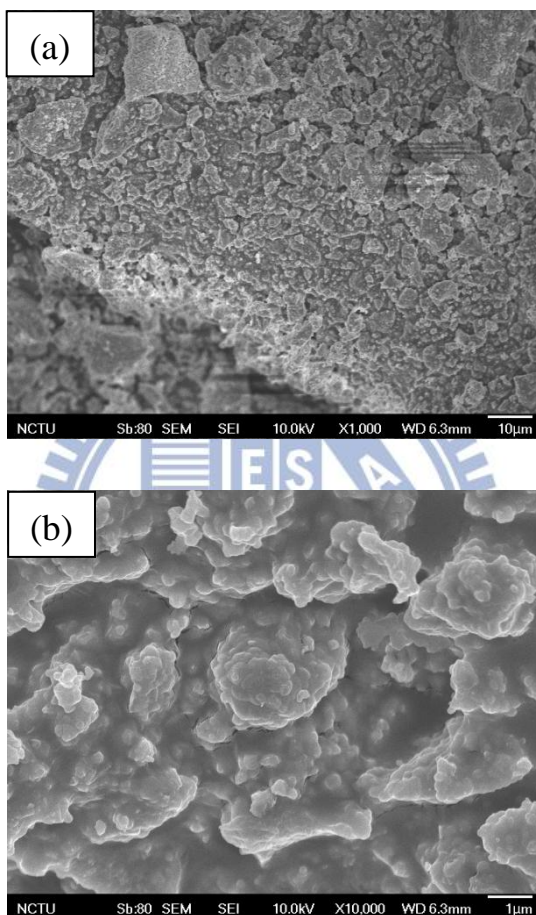


圖 4-13  $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$  之 SEM 影像：(a)  $\times 1000$  與 (b)  $\times 10k$

### 4.1.3 $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7\cdot\text{R}$ ( $\text{R} = \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ )之合成與晶相分析鑑定

本實驗採用凝膠法合成此系列螢光粉，以無水檸檬酸( $\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8$ )為起始物，接著依照化學計量分別秤取硝酸鈉( $\text{NaNO}_3$ )、氧化釷( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )與 PGMS 溶液，圖 4-14(a)與(b)為合成溫度  $1100^\circ\text{C}$  時以不同反應時間所製備  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7\text{X}$  光粉末繞射圖譜，將所得圖譜與 ICSD 資料庫進行比對，發現其繞射峰  $2\theta$  值與 ICSD 號碼 20120 所載內容完全吻合，因此後續進行  $\text{Eu}^{2+}$  及  $\text{Ce}^{3+}$  離子的摻雜時； $\text{Ce}^{3+}$  離子選擇四小時即可，然而  $\text{Eu}^{2+}$  離子則需要八小時才能將  $\text{Eu}^{3+}$  離子還原完全。

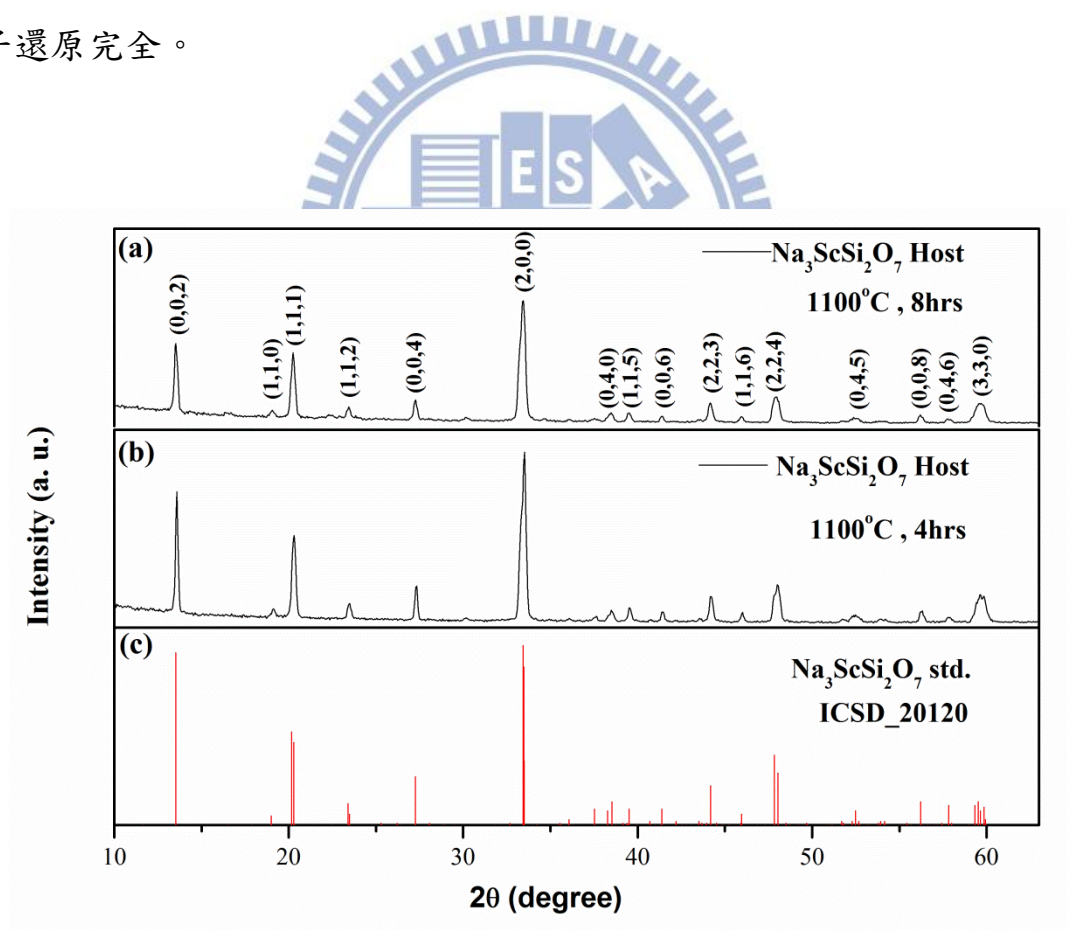


圖 4-14 (a)反應 8 小時  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  (b) 反應 4 小時  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  與(c)  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  標準品 XRD 圖譜之比較

圖 4-15 與圖 4-16 分別為摻雜不同濃度的  $\text{Eu}^{2+}$  及  $\text{Ce}^{3+}$  的  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  螢光體的 XRD 繞射圖譜，我們發現所有繞射峰  $2\theta$  值皆與 ICSD 資料庫第 20120 號標準 XRD 圖譜相吻合，表示在本實驗中所摻雜離子濃度範圍內，並無產生雜相；在此實驗乃利用  $\text{Eu}^{2+}/\text{Li}^+$  之摻雜以取代  $\text{Sc}^{3+}$  離子的格位，並利用等量  $\text{Li}^+$  離子作為電荷補償；藉由一個  $\text{Eu}^{2+}$  和一個  $\text{Li}^+$  取代一個  $\text{Sc}^{3+}$  以達到電荷平衡。

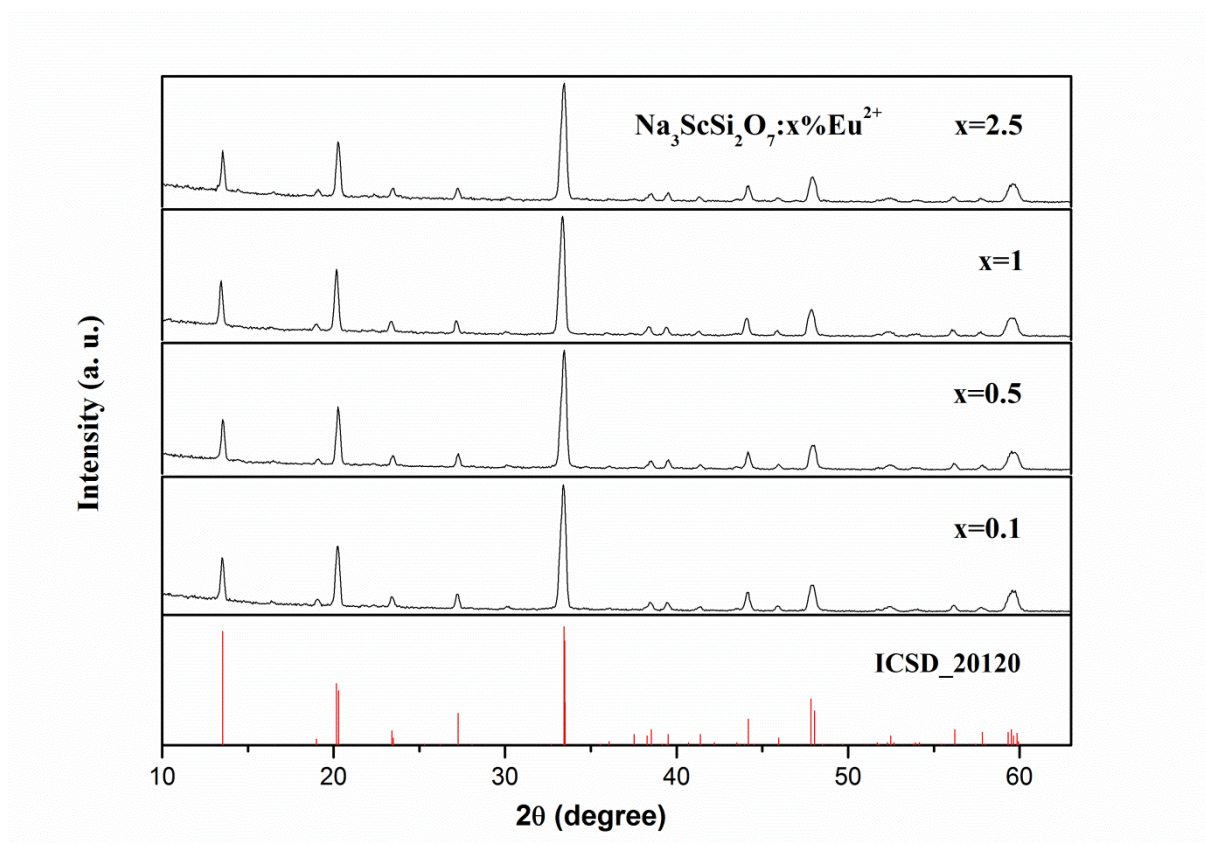


圖 4-15  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$  XRD 圖譜之比較

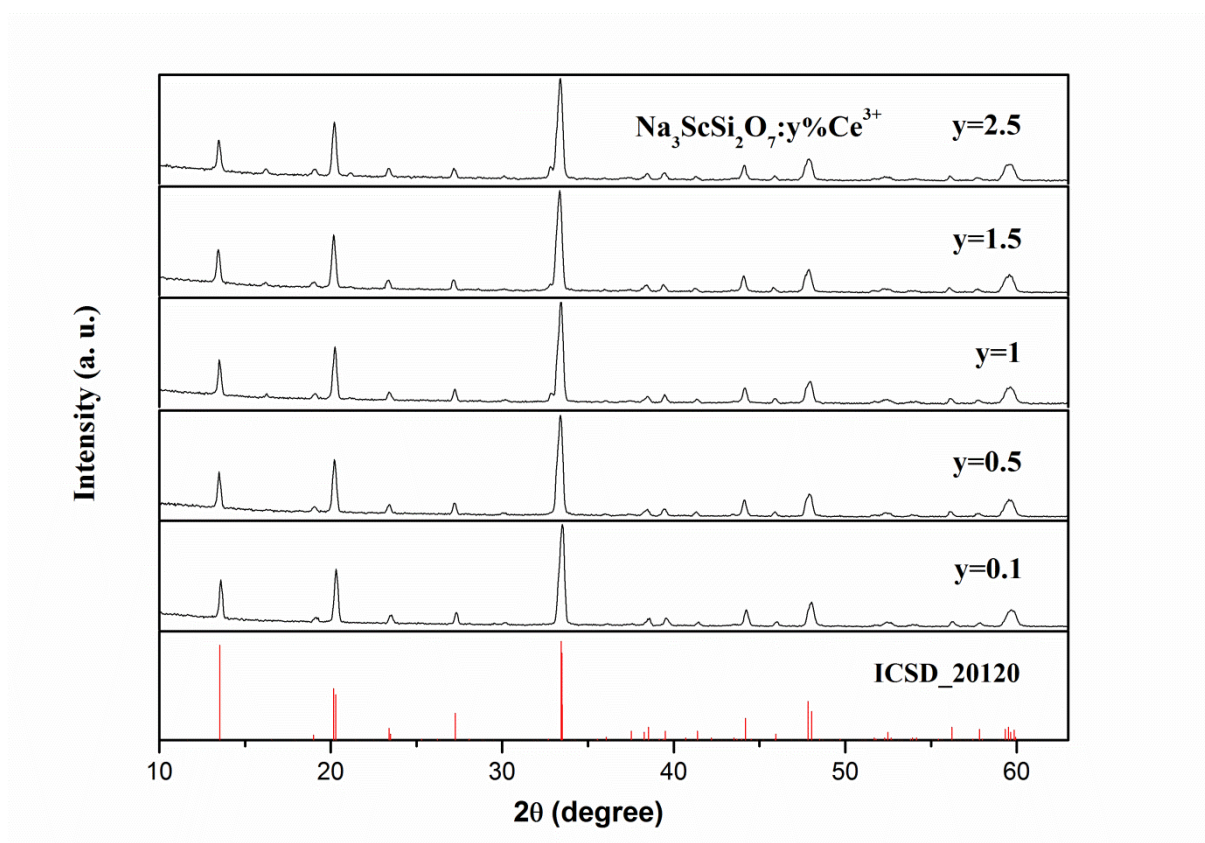


圖 4-16  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{Si}_2\text{O}_7$  XRD 圖譜之比較

圖 4-17 與圖 4-18 分別為  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$  與  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{Si}_2\text{O}_7$  晶格常數與單位晶格體積與所摻雜活化劑離子濃度之關聯；由於六配  $\text{Eu}^{2+}$  ( $1.17\text{\AA}$ ) 及  $\text{Ce}^{3+}$  ( $1.01\text{\AA}$ ) 離子半徑皆大於六配位  $\text{Sc}^{3+}$  ( $0.745\text{\AA}$ ) 離子半徑，因此當逐漸增加  $\text{Eu}^{2+}$  及  $\text{Ce}^{3+}$  離子的濃度將造成  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  的晶格體積呈現膨脹的趨勢，且晶格常數數值也隨之增加，故可推測此摻雜濃度範圍內所摻雜之  $\text{Eu}^{2+}$  及  $\text{Ce}^{3+}$  應皆進入晶體格位中，並形成良好的固溶液。

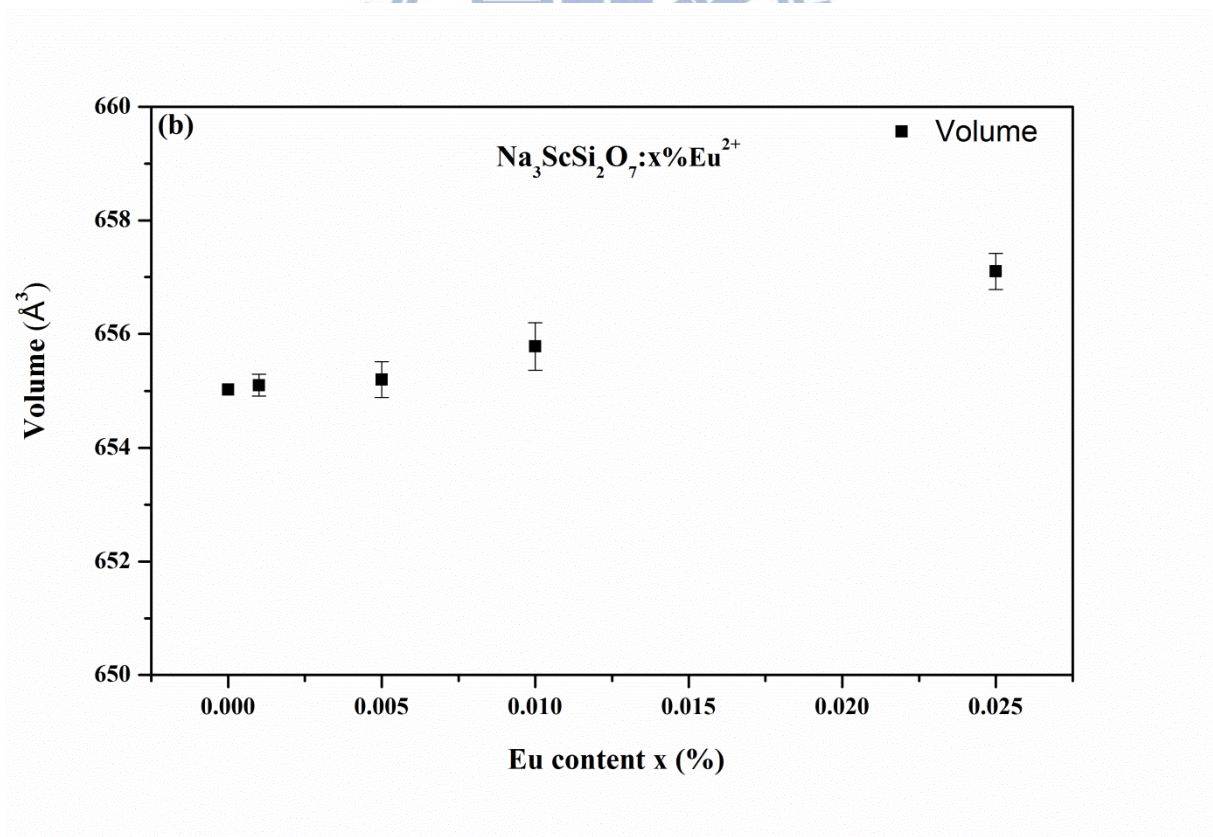
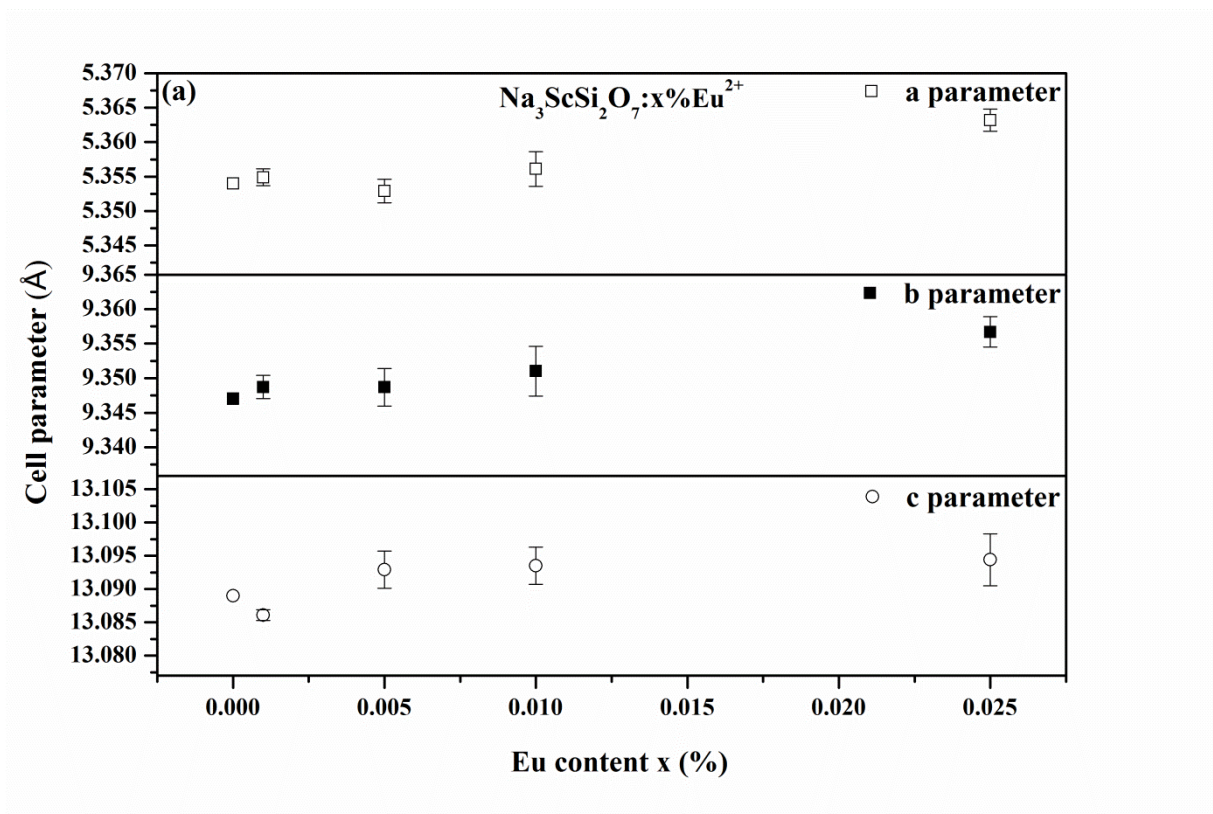


圖 4-17 (a)  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$  之晶格常數與  $\text{Eu}^{2+}$  濃度之關係  
 (b)  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$  之單位晶格體積與  $\text{Eu}^{2+}$  濃度之關係

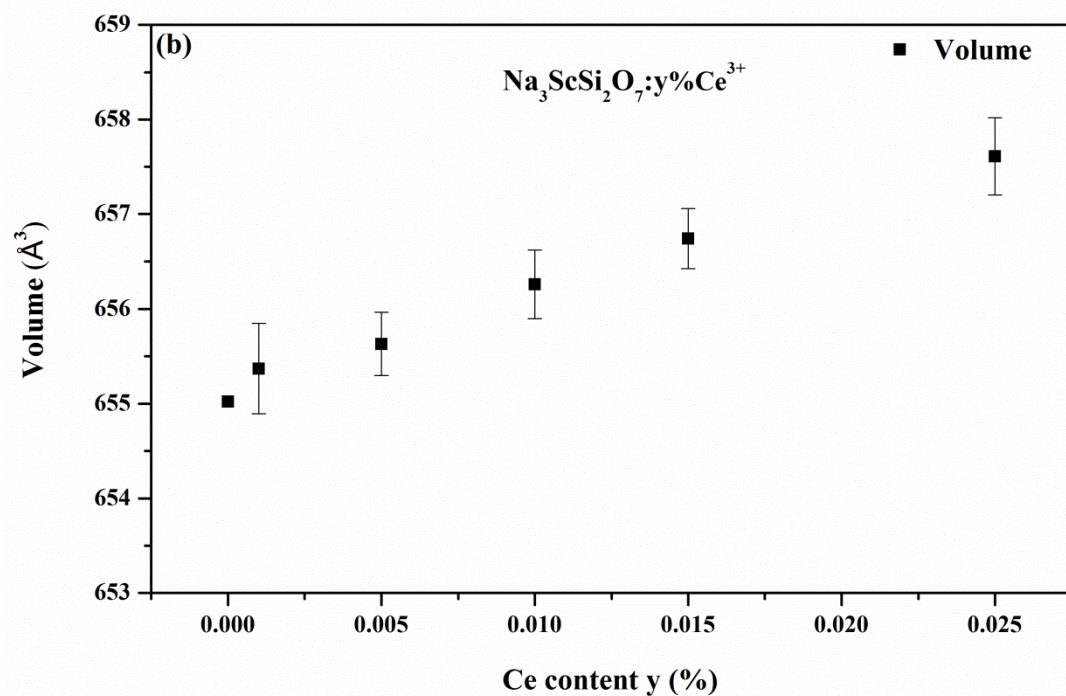
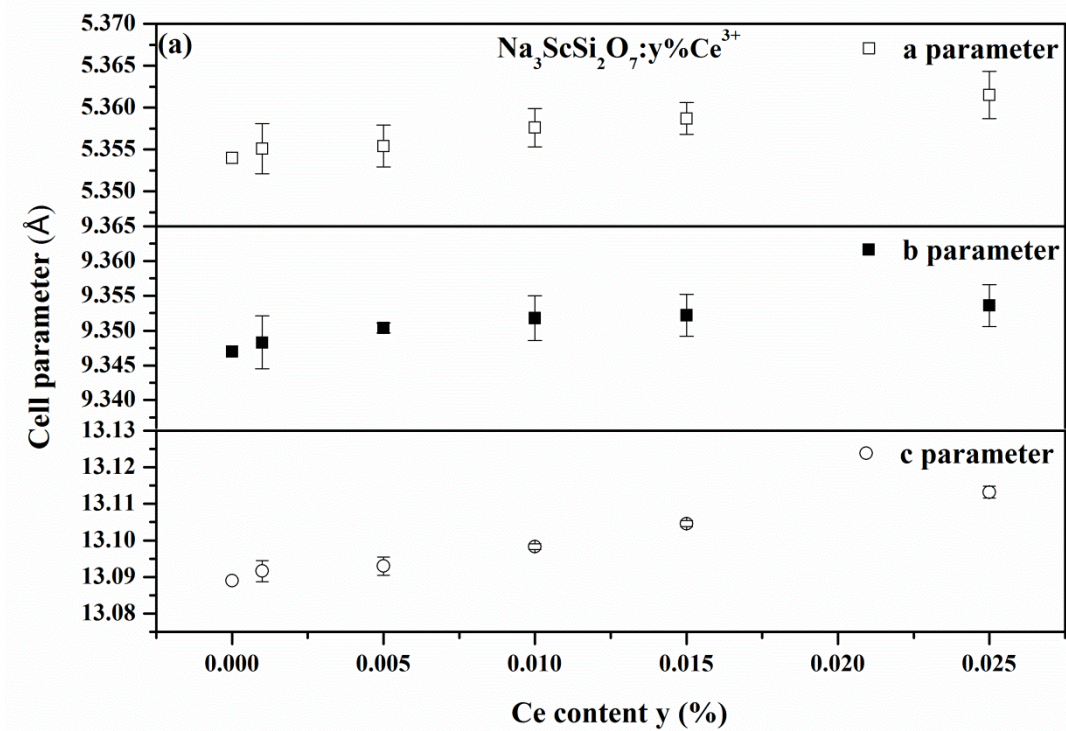


圖 4-18 (a)  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{Si}_2\text{O}_7$  之晶格常數與  $\text{Ce}^{3+}$  濃度之關係  
 (b)  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{Si}_2\text{O}_7$  之單位晶格體積與  $\text{Ce}^{3+}$  濃度之關係

圖 4-19 為於 1100°C 燒結 4 小時所合成的  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  主體之 SEM 表面影像，由圖 4-19(a) 中可發現其晶粒呈現不規則塊狀，且大小相近，其晶粒尺寸分布範圍約為 5~20  $\mu\text{m}$  之間，由高倍率的圖 4-19(b) 可發現在不規則塊狀物上都有附著許多碎裂的小塊狀形成不規則的表面，因表面的缺陷導致螢光強度減弱。

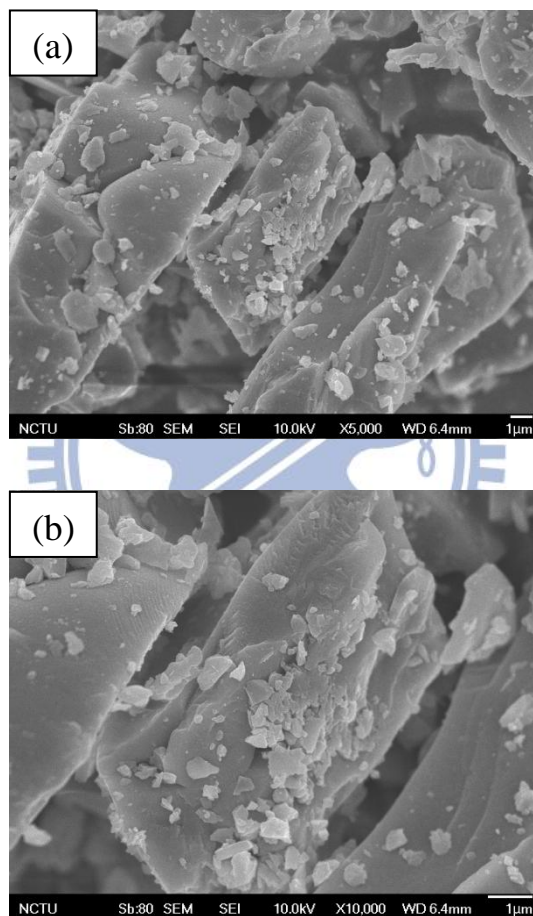


圖 4-19  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之 SEM 影像：(a)  $\times 5000$  與 (b)  $\times 10k$

#### 4.1.4 $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7\text{:R}$ ( $\text{R} = \text{Ce}^{3+}$ )之合成與晶相分析鑑定

本實驗採用凝膠法合成此系列螢光粉，以無水檸檬酸( $\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8$ )為起始物，接著依照化學計量分別秤取硝酸鉀( $\text{KNO}_3$ )、氧化釷( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )及 PGMS 溶液，圖 4-20(a)為合成溫度  $1050^\circ\text{C}$  所製備  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  的 X 光粉末繞射圖譜，將所得圖譜與 ICSD 資料庫進行比對，發現其繞射峰與 ICSD 資料庫檔案號碼 413432 所述完全吻合，因此後續進行  $\text{Ce}^{3+}$  離子摻雜時，以上述條件來進行合成。

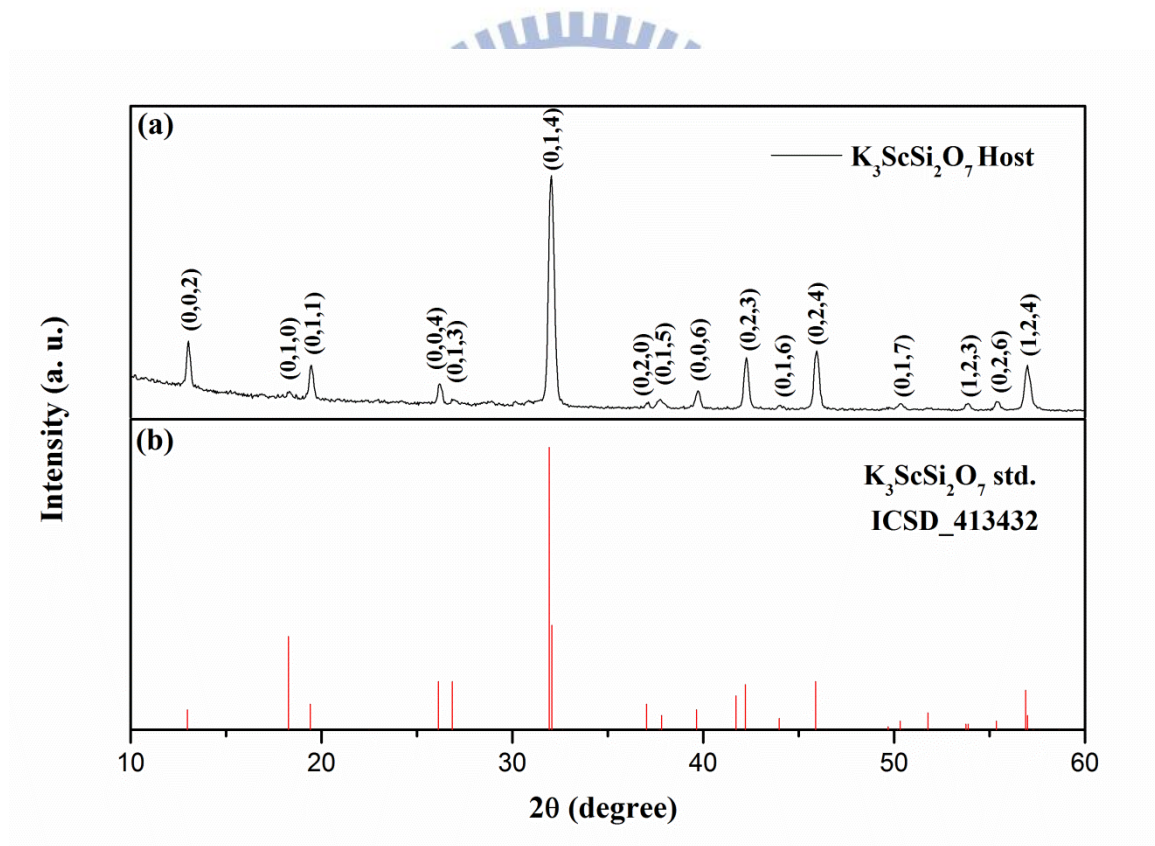


圖 4-20 (a)  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  與(b) $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  標準品 XRD 圖譜之比較

圖 4-21 為摻雜不同濃度  $\text{Ce}^{3+}$  的  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  螢光體中的 XRD 繞射圖譜，數據分析顯示所有繞射峰  $2\theta$  值皆與 ICSD 資料庫第 413432 號標準 XRD 圖譜相吻合，表示在本實驗中所摻雜的離子濃度範圍內，並無產生雜相。

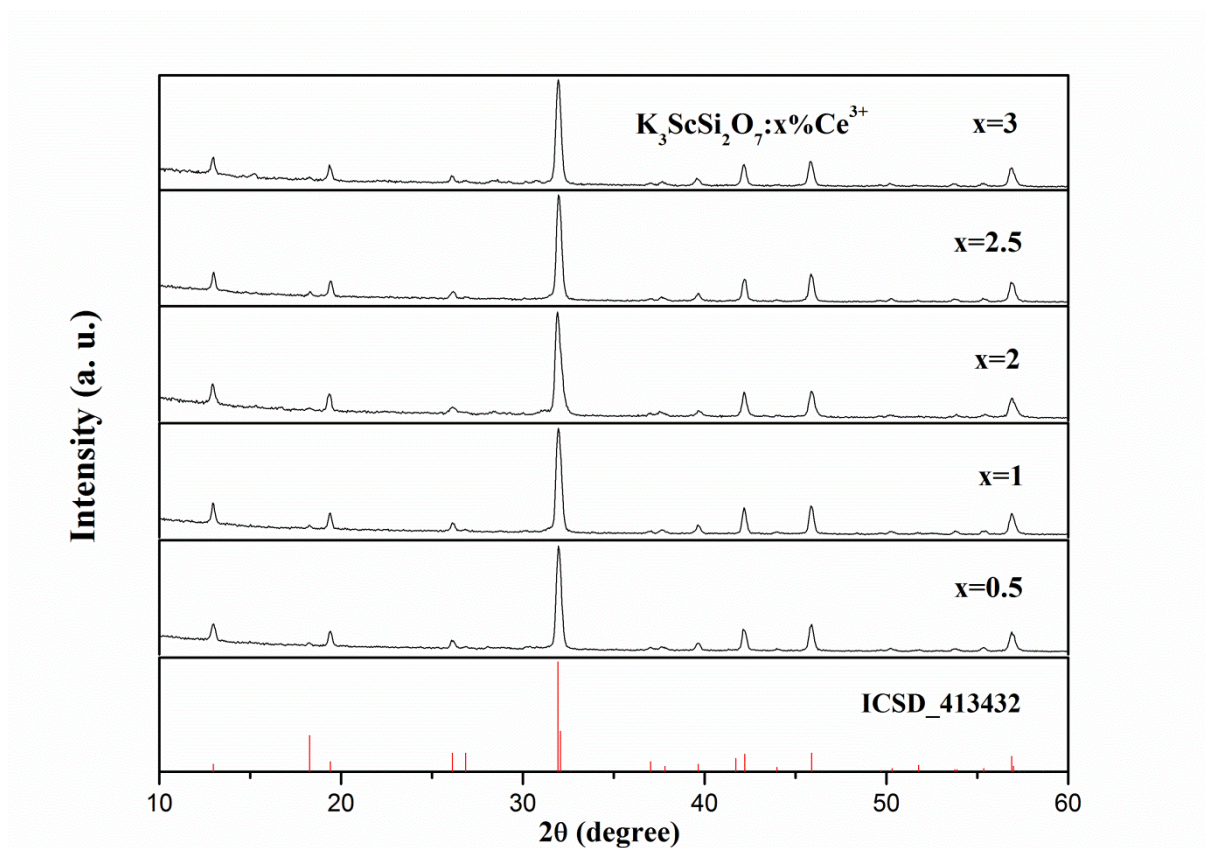


圖 4-21 不同  $\text{Ce}^{3+}$  濃度取代  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  XRD 圖譜之比較

圖 4-22 為改變摻雜  $\text{Ce}^{3+}$  離子濃度時  $\text{K}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$  的晶格常數與單位晶格體積變化；由於摻雜六配位的  $\text{Ce}^{3+}(1.01\text{\AA})$  離子半徑皆大於原本六配位  $\text{Sc}^{3+}(0.745\text{\AA})$  離子半徑，因此摻雜  $\text{Ce}^{3+}$  離子濃度增加會使得  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  的單位晶格體積呈微膨脹，且晶格常數數值也隨之增加，故可推論此摻雜濃度範圍內所摻雜之  $\text{Ce}^{3+}$  應進入晶體格位中，並形成良好的固溶液。

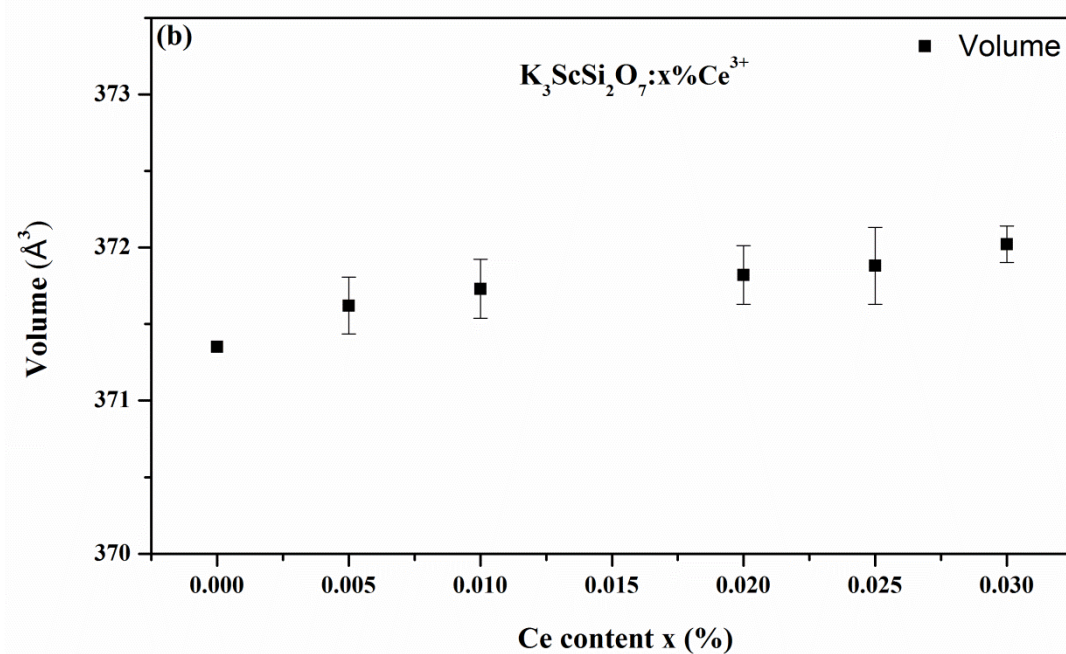
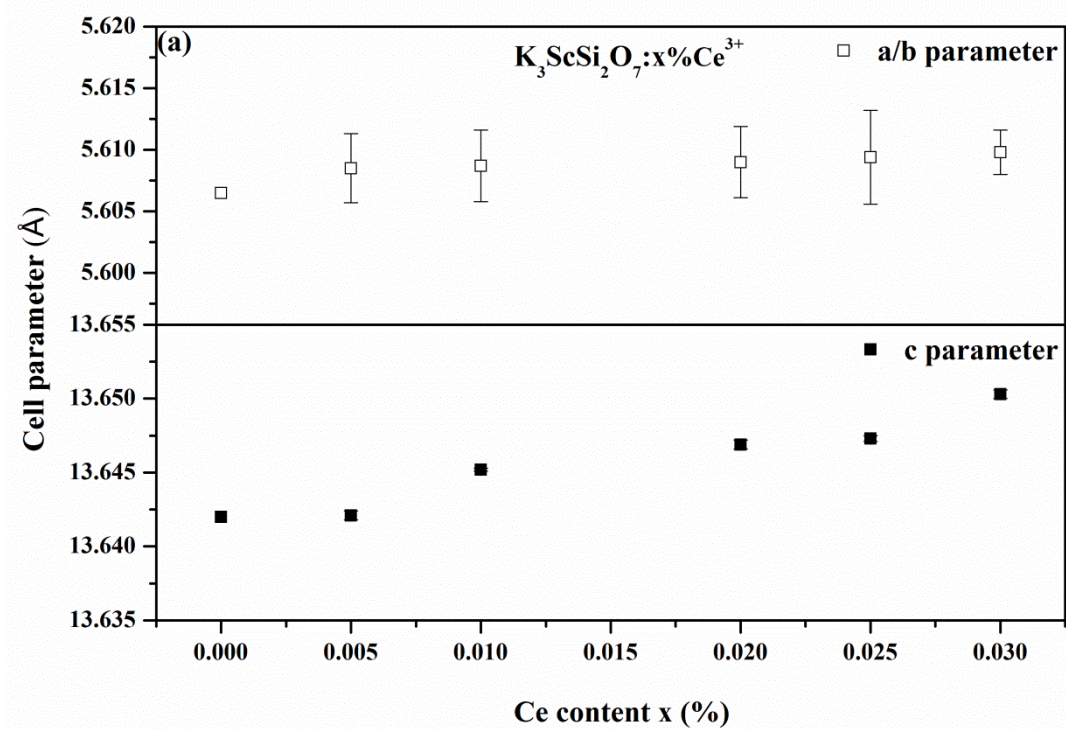


圖 4-22 (a)  $K_3(Sc_{1-x}Ce_x)Si_2O_7$  之晶格常數與  $Ce^{3+}$  濃度之關係

(b)  $K_3(Sc_{1-x}Ce_x)Si_2O_7$  之單位晶格體積與  $Ce^{3+}$  濃度之關係

圖 4-23 為於 1050°C 燒結 4 小時所合成的  $K_3ScSi_2O_7$  之 SEM 表面影像，從圖 4-23(a)中可發現其呈現不規則的塊狀，且大小差異甚大，其晶粒尺寸範圍為 5~30  $\mu m$  之間，由高倍率的圖 4-23(b)與(c)可發現不規則晶粒的表面粗糙不平，易導致螢光放射強度降低，且晶粒有熔融的現象發生，晶界不明顯。

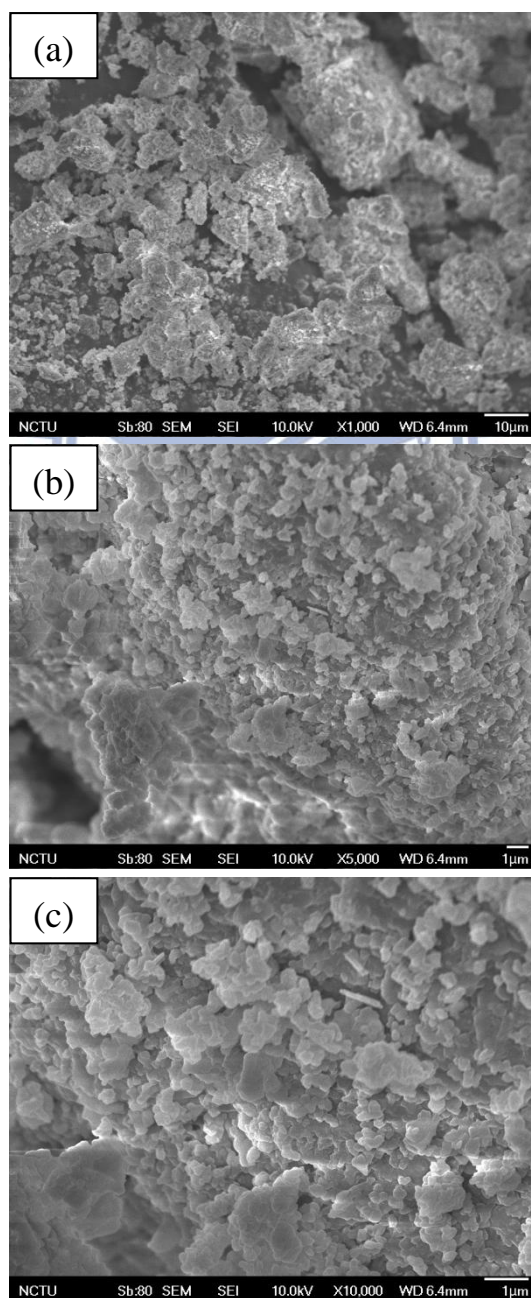


圖 4-23  $K_3ScSi_2O_7$  之 SEM 影像：(a)  $\times 1000$ ；(b)  $\times 5000$  與(c)  $\times 10k$

## 4.2 $\text{Eu}^{2+}$ 活化鈮矽酸鹽螢光體發光特性之研究

本論文探討  $\text{Eu}^{2+}$  放光形式為發生宇稱允許  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  的躍遷為主，因為大多數主體最低的  $4f$  激發態能階比  $4f^6 5d^1$  能階為高，因此大部分  $\text{Eu}^{2+}$  發光源自於  $d \rightarrow f$  電子躍遷為主，而且  $5d$  軌域為外層電子，容易受到因主體不同所產生不同的結晶場作用導致  $5d$  軌域會產生分裂(Crystal-field splitting)而形成多個能階，且隨著結晶場強度增加其發光波長呈現紅位移的趨勢。本節主要比較  $\text{Eu}^{2+}$  在不同主體  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$  及  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  螢光體中利用近紫外線(UVA)或可見光範圍內的波長激發下放射光譜之差異，並且評估其是否適合應用於白光 LED 的封裝。

### 4.2.1 $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體發光特性之研究

圖 4-24 為  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  的放光光譜，主要的放射峰波長落在 360~550nm 範圍，而且放光強度會隨著摻雜濃度的上升而增強，當摻雜濃度到達 4% 時有最佳放光強度，但摻雜濃度高於 4% 時，會因為受到活化劑間能量互相傳遞的影響而導致放光強度減弱，此稱之為濃度淬滅(concentration quenching)效應。

圖 4-25 為摻雜濃度最優化的  $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  激發和放射光譜，由圖可知激發波段大約在 250~400nm 範圍，主要源自於  $\text{Eu}^{2+} 4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  的躍遷吸收，最高放光強度的波長為 422nm，為放射紫藍光的螢光體。

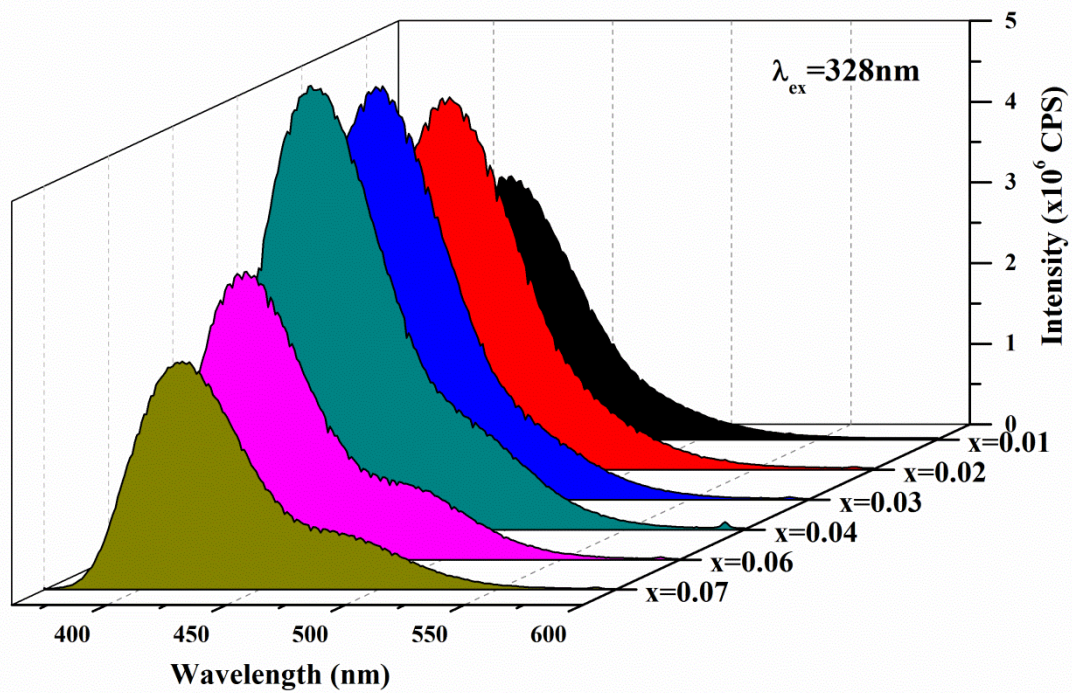


圖 4-24  $\text{Na}(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之放光強度與  $\text{Eu}^{2+}$  摻雜濃度之關係

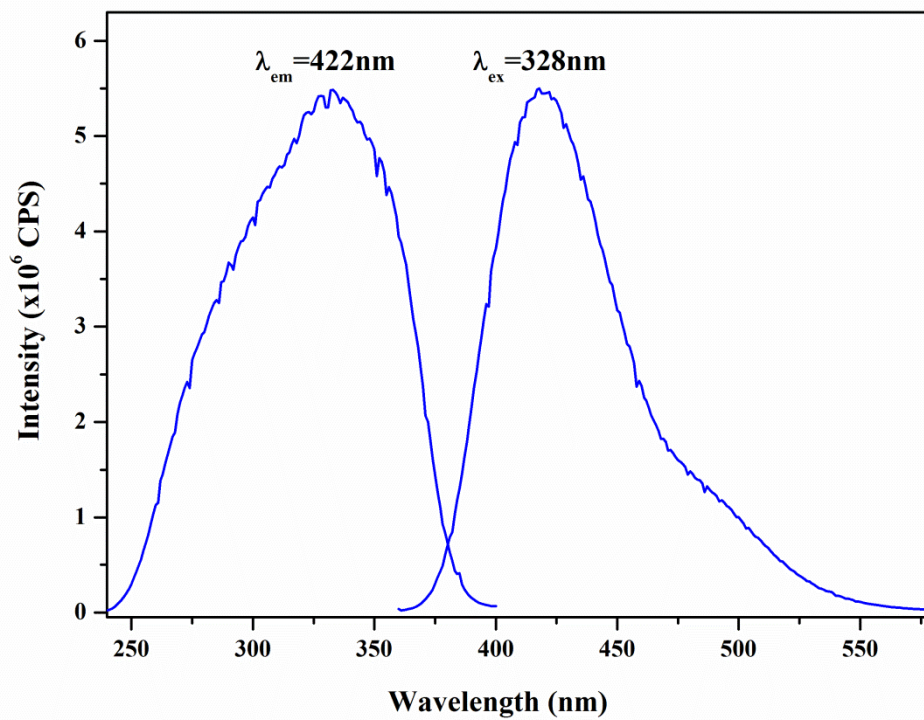


圖 4-25  $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之激發與放射光譜

圖 4-26 為，利用 Peak Fit 軟體將  $\text{Eu}^{2+}$  之放射峰解析兩分別為 420 nm 及 467 nm 放射組成波峰，由上述結果得知，當  $\text{Eu}^{2+}$  摻雜於  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  主體中時能取代  $\text{Na}^+$  或  $\text{Ba}^{2+}$  格位，其中  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  中的  $\text{Ba}^{2+}$  只有一種結晶學獨立的九配位格位，而且配位環境周圍相接九個氧原子，預期只會放出一個能量的光；而  $\text{Na}^+$  在晶格中只有一種結晶學獨立的八配位格位，預期只會放射一種波長的光。因此可以推測  $\text{Eu}^{2+}$  可能同時部分取代  $\text{Na}^+$  及  $\text{Ba}^{2+}$  格位，造成形成兩種不同波長的放射峰，藉由 Van Uitert 的公式計算得知<sup>[31]</sup>。

$$E = Q \left[ 1 - \left( \frac{V}{4} \right)^{\frac{1}{V}} 10^{\frac{near}{80}} \right]$$

其中  $E$  為活化離子的放光波數( $\text{cm}^{-1}$ )。  $Q$  為自由離子中最低 d 軌域的波數( $\text{cm}^{-1}$ )、  $V$  為活化離子的價數、  $r$  為被活化離子取代主體陽離子的離子半徑、  $n$  為活化離子周圍配位數與  $ea$  為形成陰離子的原子電子親和力。

當  $\text{Eu}^{2+}$  取代不同的格位會產生不同波長的放射峰，當  $\text{Eu}^{2+}$  取代於  $\text{Na}^+$  格位時放射峰落於 458~499nm 區間，而當  $\text{Eu}^{2+}$  取代於  $\text{Ba}^{2+}$  格位時放射峰會落於 405~439 nm 區間。因此我們可以得知此放射光譜中第一個放射峰是由於  $\text{Eu}^{2+}$  取代  $\text{Ba}^{2+}$  格位，而第二個放射峰是由於  $\text{Eu}^{2+}$  取代  $\text{Na}^+$  格位。

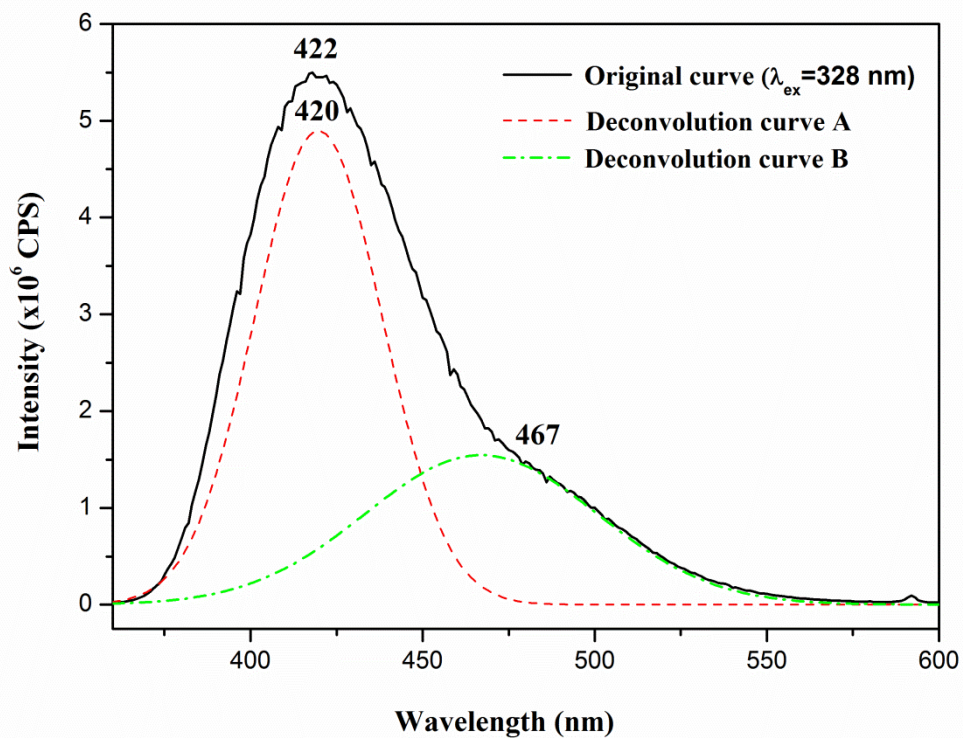


圖 4-26 Na(Ba<sub>0.96</sub>Eu<sub>0.04</sub>)ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 放光光譜之解析

本實驗以氧化鋁作為反射率 100% 的基準，圖 4-27(a) 為主體漫反射光譜，而圖 4-27(b) 中實線部分為摻雜 Eu<sup>2+</sup> 的漫反射光譜，虛線則為摻雜 Eu<sup>2+</sup> 的激發與放光光譜。從漫反射圖譜中發現主體與摻雜 Eu<sup>2+</sup> 離子後的吸收波長與波形明顯不同，但與 Eu<sup>2+</sup> 激發光譜特徵大致吻合，推測應為 Eu<sup>2+</sup> 離子  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  的吸收躍遷所致。

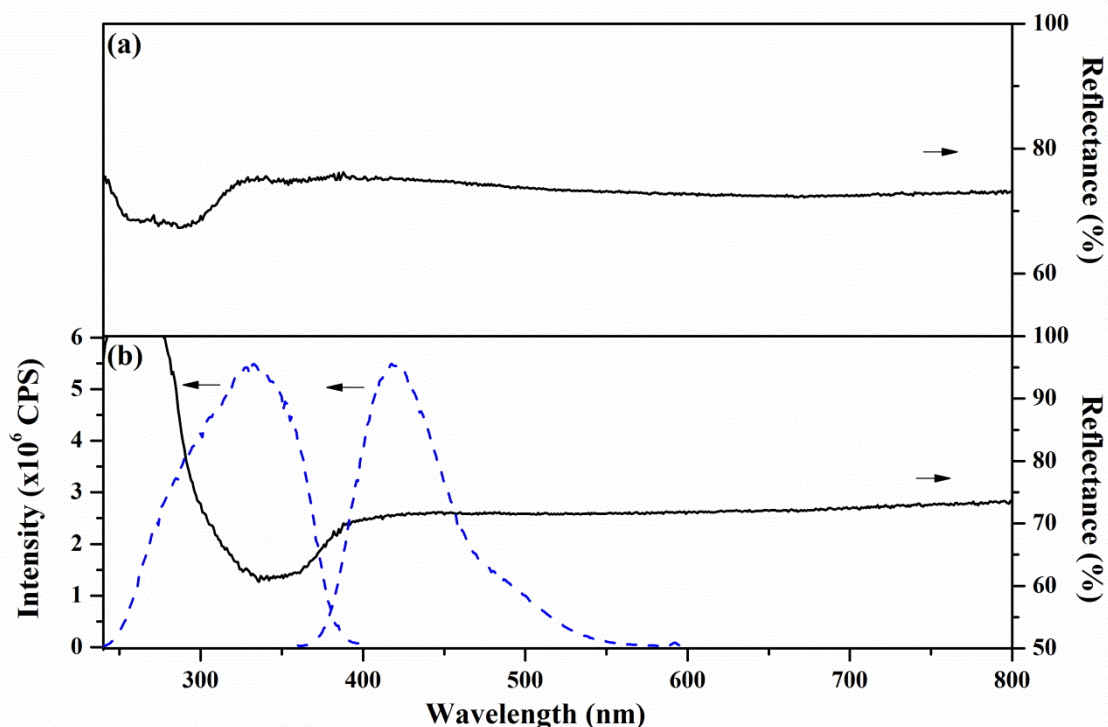


圖 4-27 (a)NaBaScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 漫反射光譜與(b) Na(Ba<sub>0.96</sub>Eu<sub>0.04</sub>)ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 漫反射、激發與放光光譜之比較

當 LED 元件施以電壓時(注入電流時)，電流通過 p、n 型半導體界面會因為熱而使周遭溫度升高，因此分散在元件內部的螢光粉的熱穩定度 (Thermal stability) 會受到考驗，故良好的熱穩定性對於螢光粉的應用為一重要的考量因素。

圖 4-28 為從室溫至 300°C Na(Ba<sub>0.96</sub>Eu<sub>0.04</sub>)ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的熱消光特徵，從圖得知隨著溫度逐漸的提升，其螢光強度呈現明顯下降，當溫度提升至 200°C 時達到 T50(強度為室溫的 50%)。圖 4-29 為 Na(Ba<sub>0.96</sub>Eu<sub>0.04</sub>)ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 螢光粉與 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> (BAM: Eu) 商品之相對強度之比較，當溫度提升至 300°C 時，BAM: Eu 螢光強度維持在 98% 左右然而 Na(Ba<sub>0.96</sub>Eu<sub>0.04</sub>)ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 卻只剩

下室溫時的 10% 左右，由光譜中發現隨著溫度的提高，放射峰的半高寬會增加而且發光波長峰值也會呈現些微的改變，主要是因為當溫度提升時，能到更高的振動能階，使得發光光譜變寬、半高寬增加。且溫度上升會使得陰離子與發光中心的鍵長增加，進而影響到摻雜格位的對稱性，使得結晶場產生改變，造成放光產生些微的紅位移或者藍位移的現象<sup>[32]</sup>。

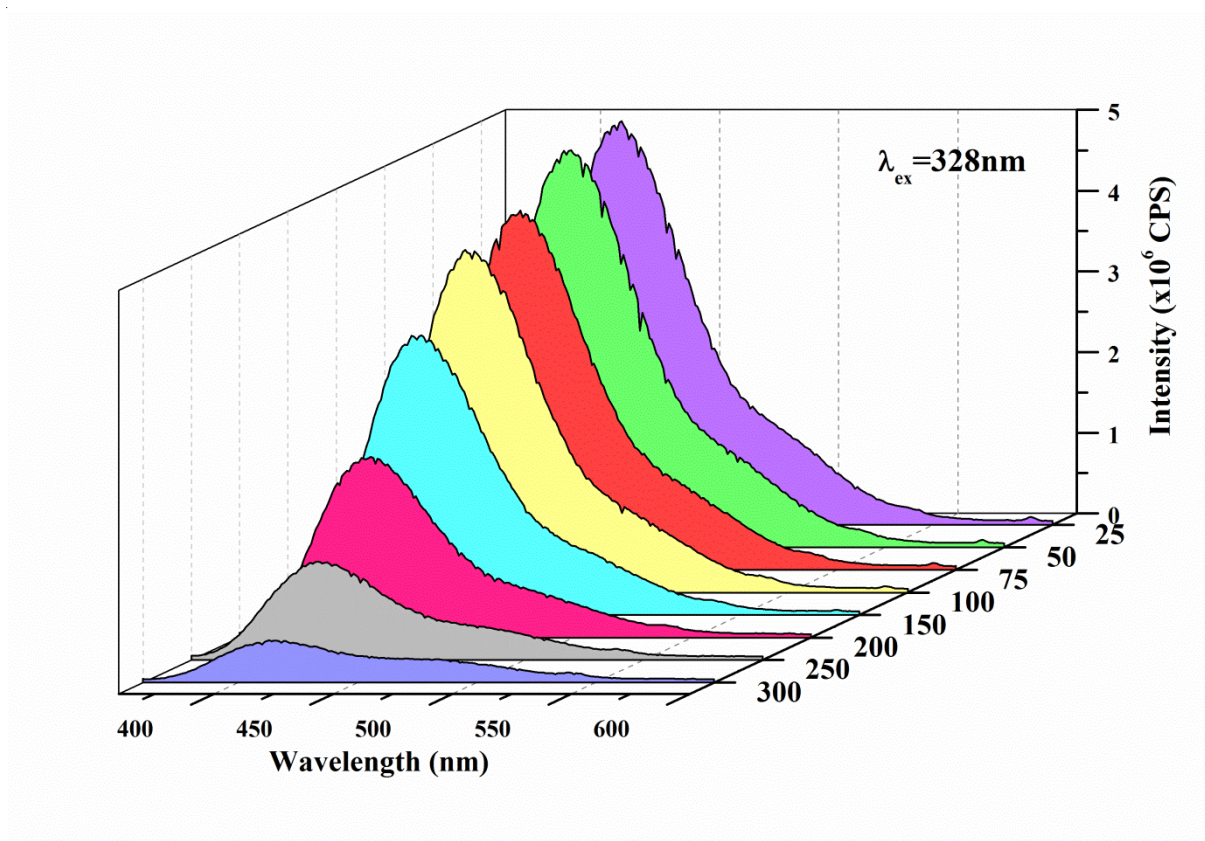


圖 4-28  $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  螢光光譜與溫度之關係

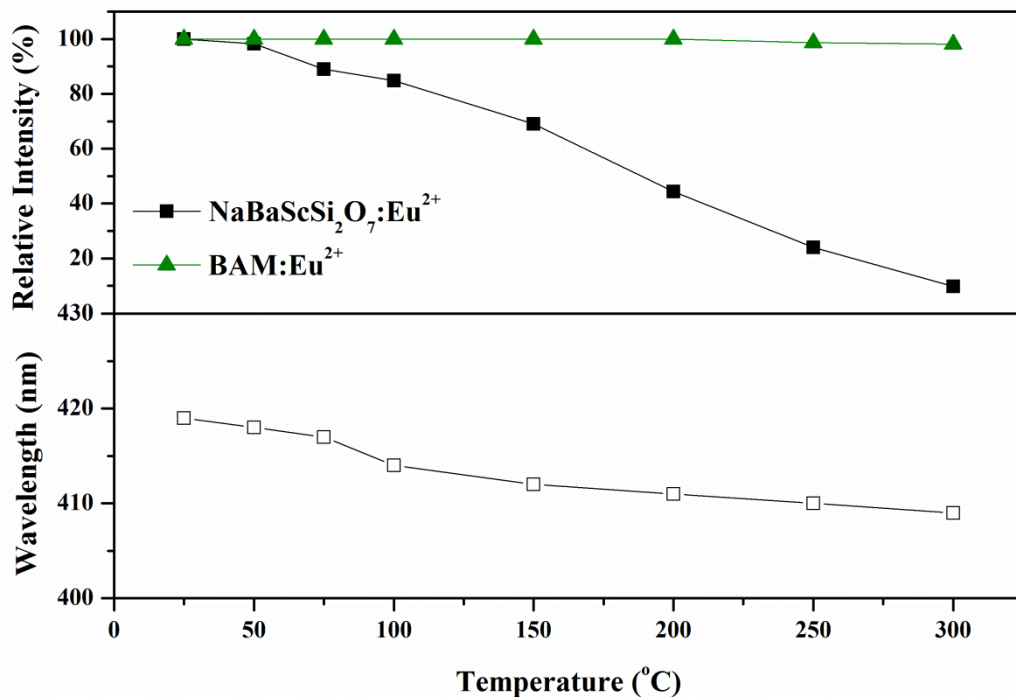


圖 4-29  $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  及  $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$  發光強度、放光波長峰值與溫度之關係  
熱消光活化能( $E_a$ )可藉由阿瑞尼士方程式(Arrhenius equation)計算得知

[33] :

$$\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right) = \ln A - \frac{E_a}{kT}$$

其中  $I_0$  和  $I$  分別為室溫和個別溫度下光譜強度的積分面積； $A$  為常數；

$k$  是波茲曼常數 (Boltzmann constant)： $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ 。圖 4-30 顯示

$\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  的活化能( $E_a$ )為  $0.37 \text{ eV}$ 。

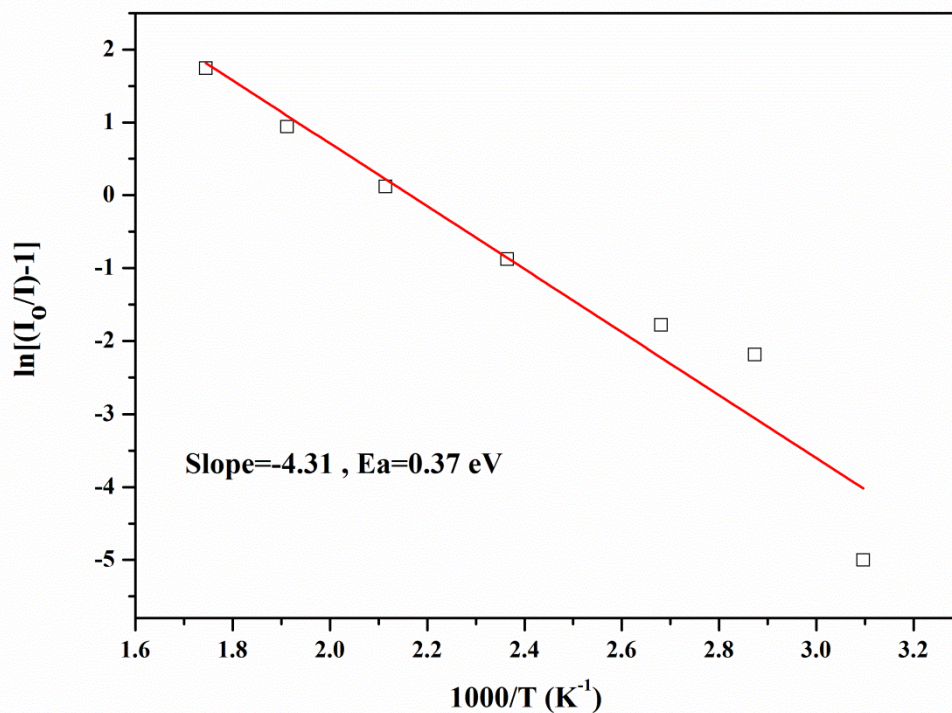


圖 4-30 Na(Ba<sub>0.96</sub>Eu<sub>0.04</sub>)ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>之  $\ln[(I_0/I)-1]$ 與  $1/T$  之關係

#### 4.2.2 KSrScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> 螢光體發光特性之研究

圖 4-31 為 KSrScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> 的放光光譜，主要的放射峰波段落在 400~550nm，且放光強度隨摻雜濃度的上升而增強，當摻雜濃度達 3% 時呈最佳放光強度，當摻雜濃度高於 3% 時，會因為受濃度淬滅的影響而導致放光強度減弱。

圖 4-32 為組成最佳化的 K(Sr<sub>0.97</sub>Eu<sub>0.03</sub>)ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 激發和放射光譜，由圖可知激發波段大約在 250~400nm 範圍，主要源自於 Eu<sup>2+</sup>4f<sup>7</sup> → 4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup> 吸收的躍遷，放光強度最佳的波長在 435nm 的位置，為放射藍光的螢光體。

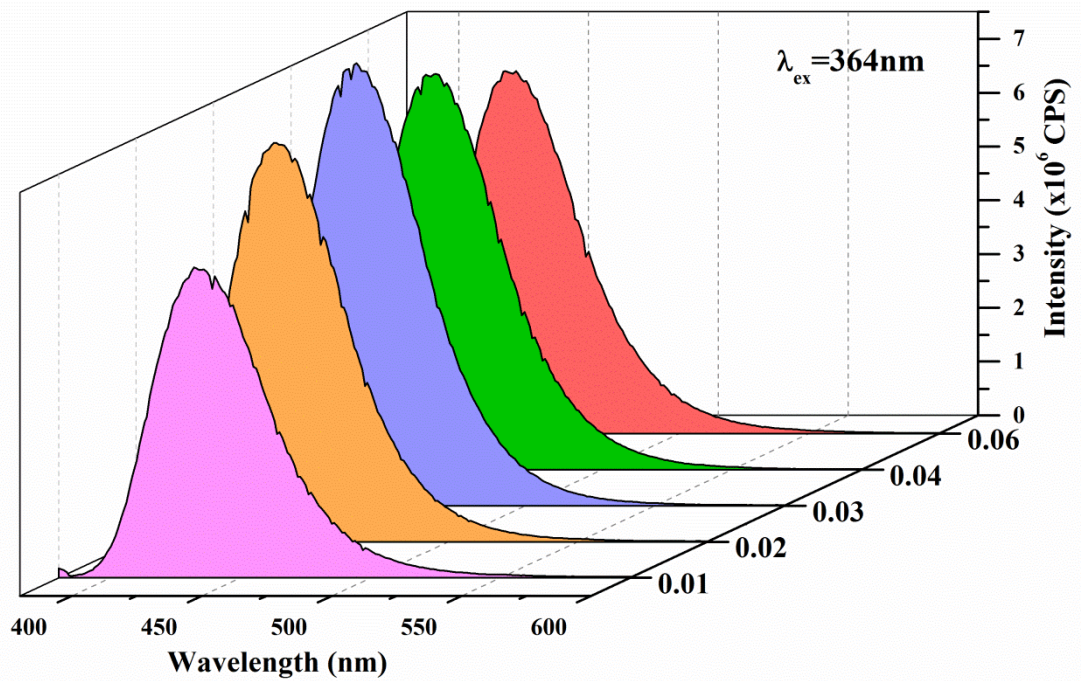


圖 4-31  $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之放光強度與  $\text{Eu}^{2+}$  摻雜濃度之關係

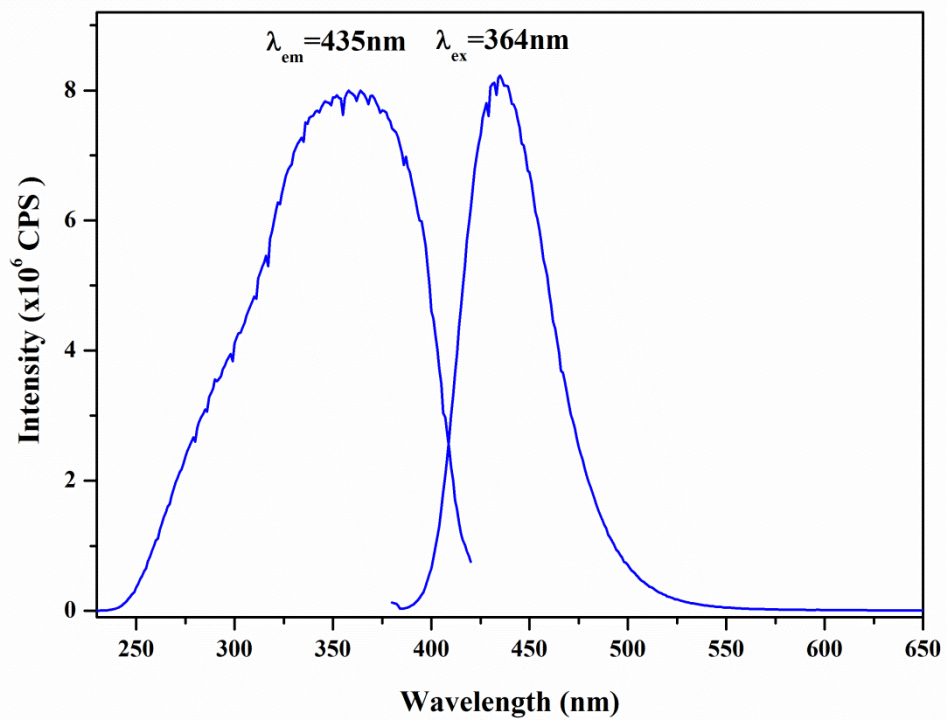


圖 4-32  $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之激發與放射光譜

圖 4-33 為  $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  從室溫至  $300^\circ\text{C}$  的熱消光光譜之比較，圖中顯示隨溫度逐漸升高，其螢光強度呈緩和降低，當溫度提升至  $200^\circ\text{C}$  時，發光強度仍有室溫的 88% 左右。圖 4-34 為  $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  螢光粉與  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (BAM: Eu) 商品相對強度之比較，當溫度升高至  $300^\circ\text{C}$  時，BAM: Eu 螢光強度維持在 98% ，然而  $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  只剩下 59% 左右，由光譜中發現隨溫度升高，放射峰的半高寬呈增加而且最佳的放光波長也會呈藍位移的現象。

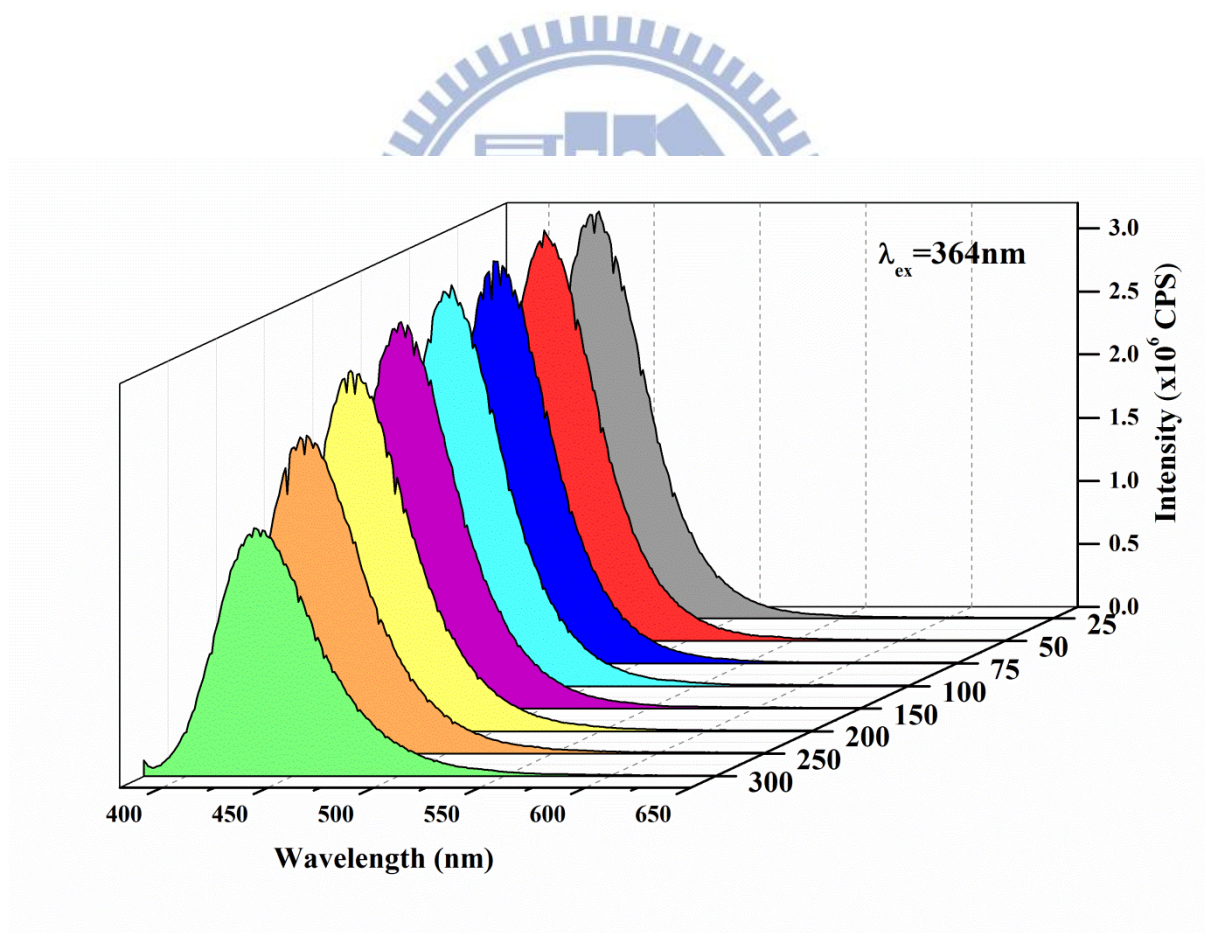


圖 4-33  $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之放光強度與溫度之關係

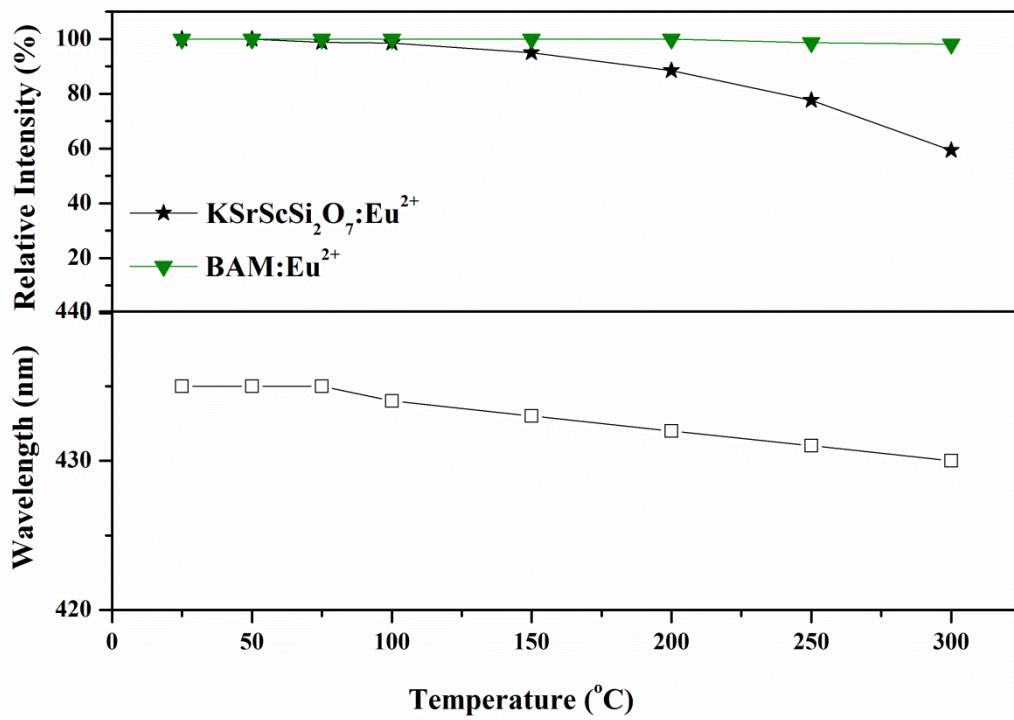


圖 4-34  $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  與  $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$  發光強度、放光波長峰值與溫度之關係

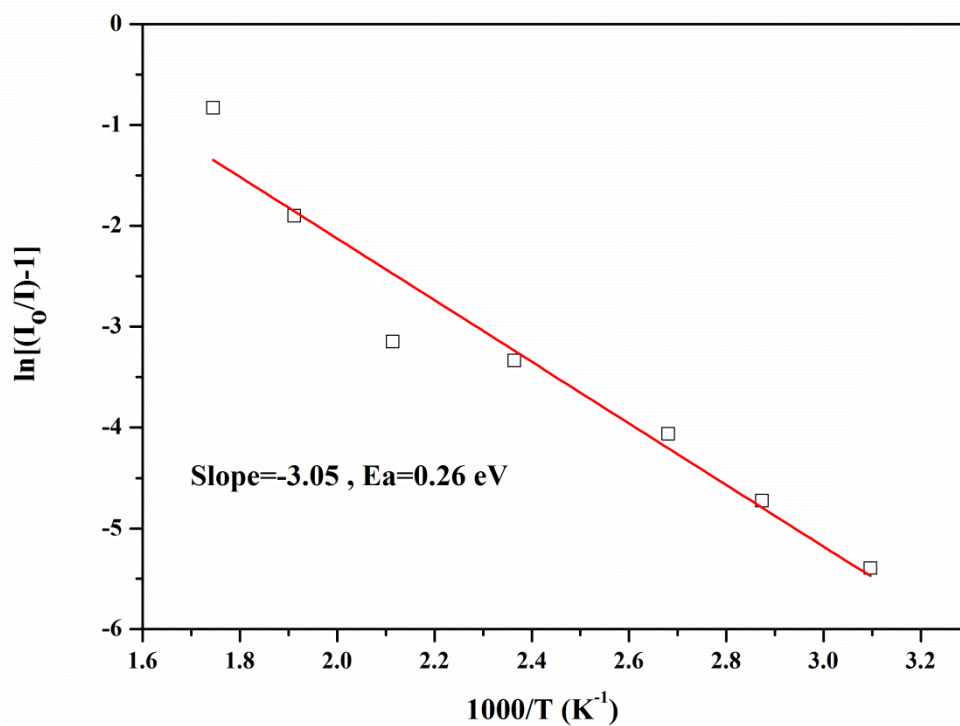


圖 4-35  $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之  $\ln[(I_0/I)-1]$  與  $1/T$  之關係

圖 4-35 顯示  $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之  $\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right)$  對  $1/T$  關係，可藉由阿瑞尼士方程式計算得知  $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  的活化能( $E_a$ )為 0.26 eV。

#### 4.2.3 $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 螢光體發光特性之研究

圖 4-36 為  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  的放光光譜，主要的放射峰波段為 450~700nm 之間，而且放光強度會隨著摻雜濃度的上升而增強，當摻雜濃度到達 0.5% 時有最佳放光強度，當摻雜濃度高於 0.5% 時，會因為濃度淬滅效應而導致發光強度銳減。然而在 580~630nm 波段內一些明顯尖銳的放射峰可能源自於  $\text{Eu}^{3+}$  所造成的。造成還原不完全的原因可能為反應時間不足，另一原因為主體對於  $\text{Eu}^{2+}$  摻雜過飽和，導致產物中後  $\text{Eu}^{3+}$  殘留因此造成 580~630nm 的放射峰。

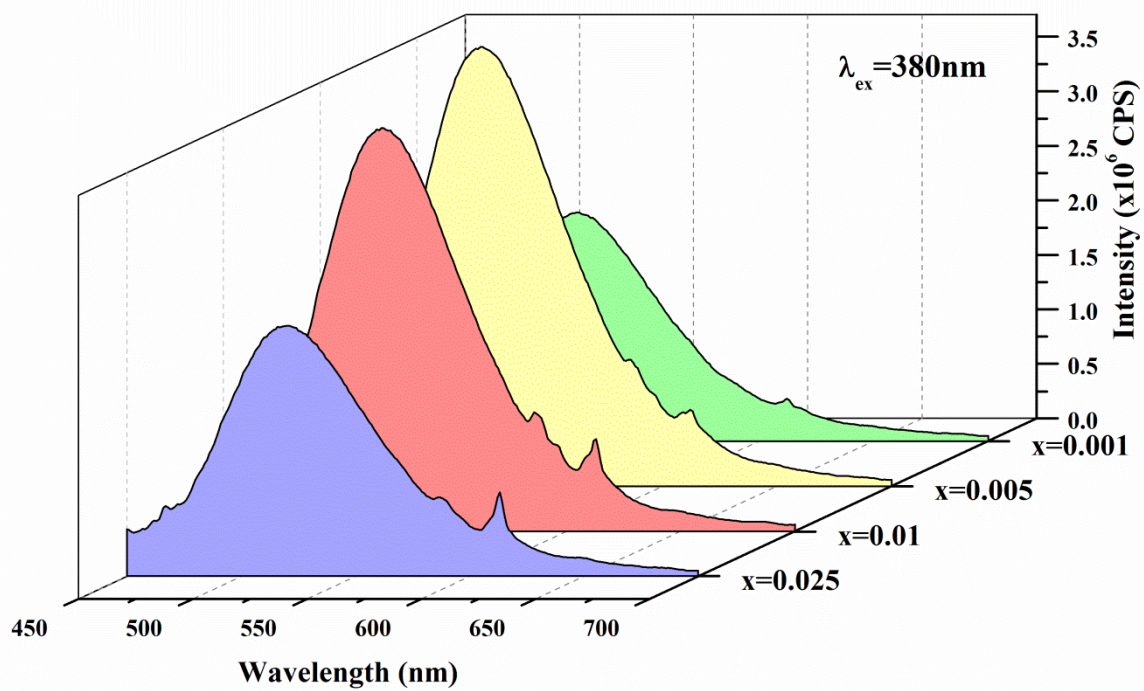


圖 4-36  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$  之放光強度與  $\text{Eu}^{2+}$  摻雜濃度之關係

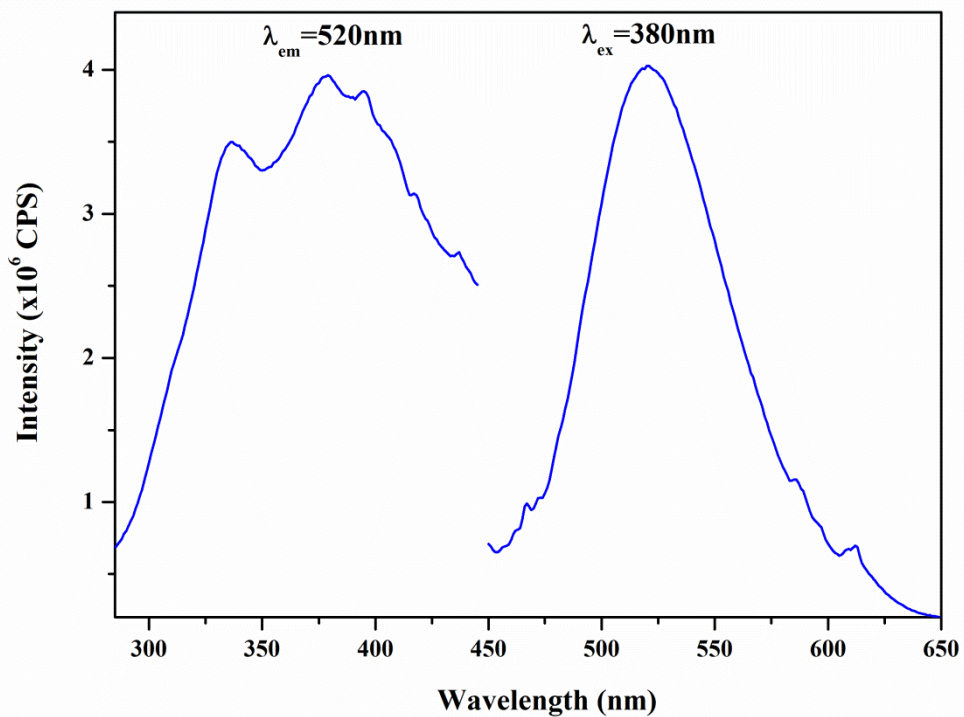


圖 4-37  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  之激發與放射光譜

圖 4-37 為組成最適化的  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  的激發和放射光譜，圖中顯示激發波段大約在 285~450nm 之間主要源自於  $\text{Eu}^{2+}4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$  吸收的躍遷，放光最強放射峰波長為 520nm，為放射黃綠光的螢光體。

以氧化鋁作為反射率 100% 的基準，圖 4-38(a) 為主體漫反射光譜，而圖 4-38(b) 中實線部分為摻雜  $\text{Eu}^{2+}$  的漫反射光譜，虛線則為  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  的激發與放光光譜。由漫反射光譜可發現主體與摻雜  $\text{Eu}^{2+}$  離子後布同波段的吸收率明顯不同，但與  $\text{Eu}^{2+}$  激發光譜中完全吻合，推測應為  $\text{Eu}^{2+}$  離子  $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$  的吸收躍遷所致。

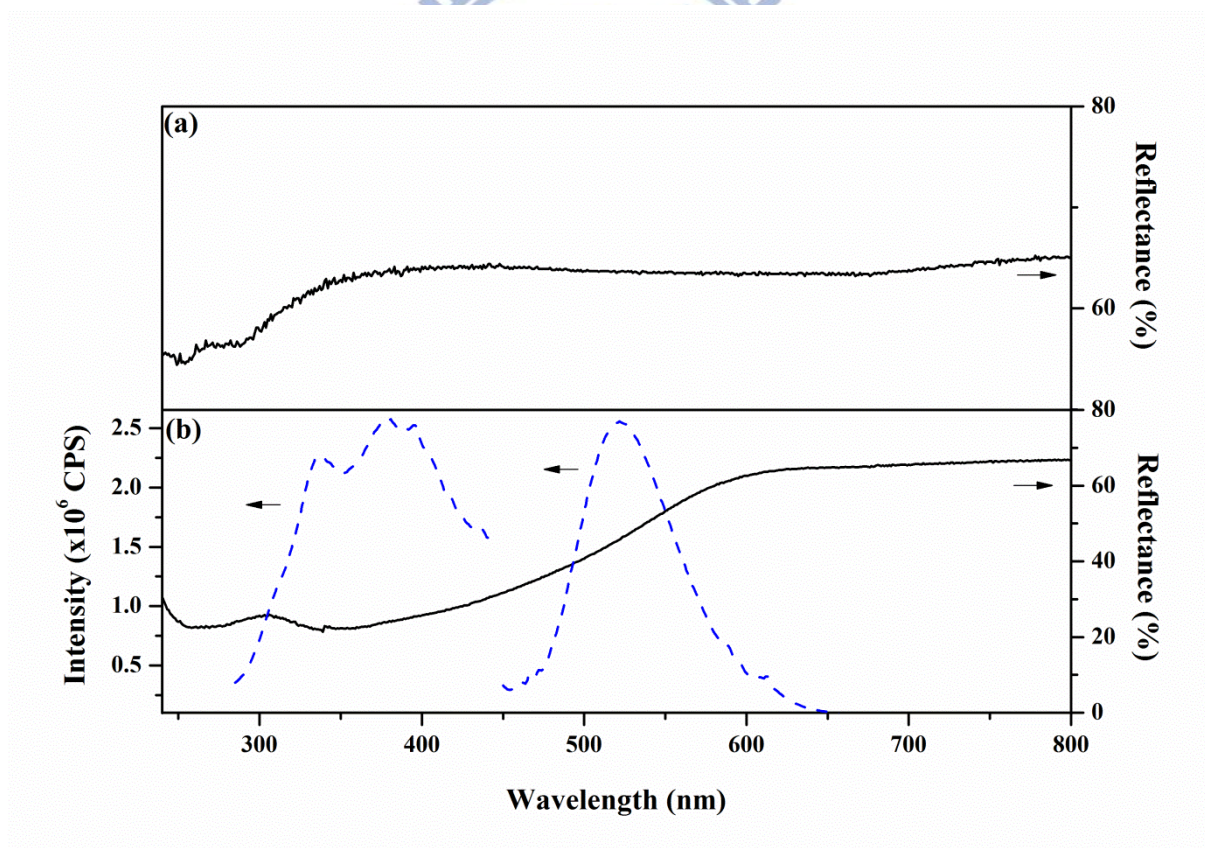


圖 4-38 (a)  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之漫反射光譜與 (b)  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  漫反射、激發與放光光譜

圖 4-39 為室溫至 300°C  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  的熱消光光譜之比較，圖中顯示隨溫度升高，其螢光強度呈明顯下降，當溫度升高至 200°C 時，其發光強度大約僅為室溫時的 65%。圖 4-40 為  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  螢光粉與  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (BAM: Eu) 商品之相對強度之比較，當溫度升高至 300°C 時，BAM: Eu 螢光強度維持在室溫時的 98%，然而  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  卻只剩下室溫時的 30% 左右，由光譜比較發現隨著溫度的提升，放射峰的半高寬呈增加而且最佳的放光波長也會呈現藍位移的現象。

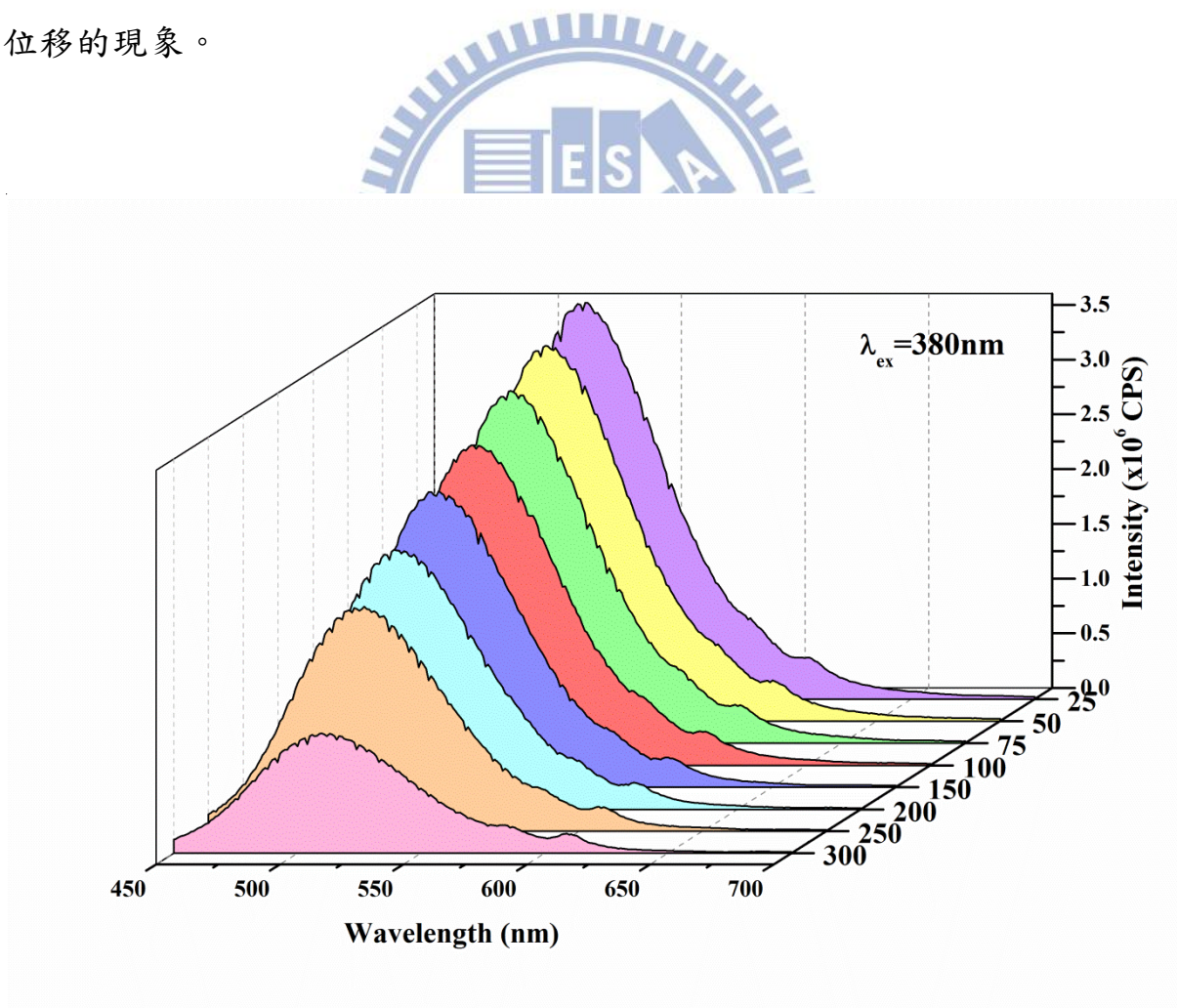


圖 4-39  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  之放光強度與溫度之關係

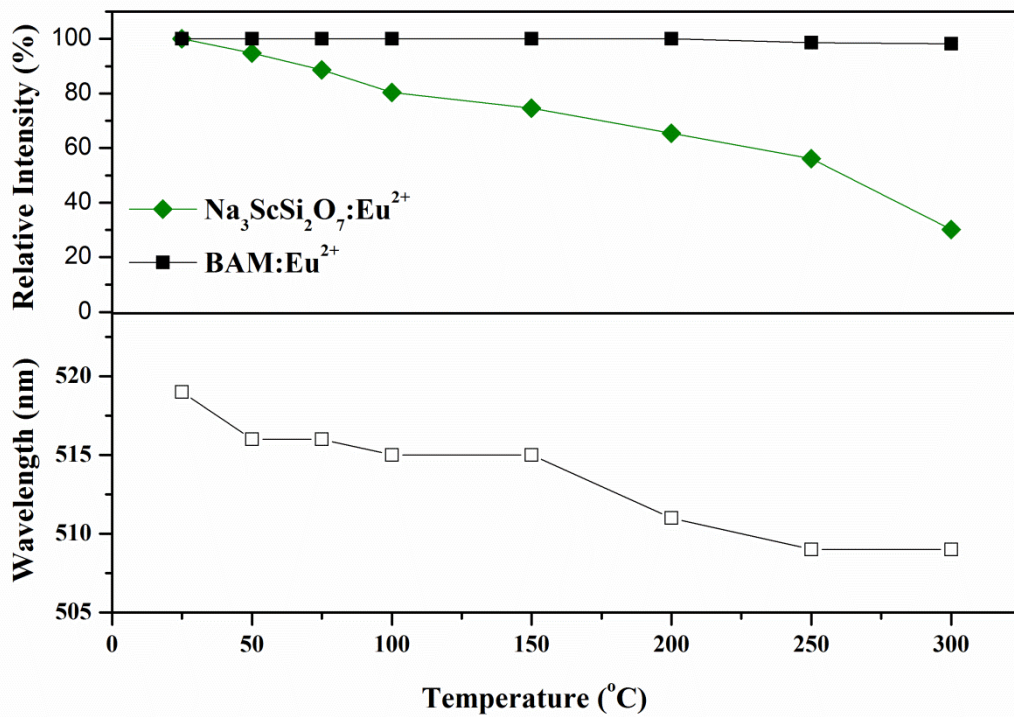


圖 4-40  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  與  $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$  發光強度、放光波長峰值與溫度之關係

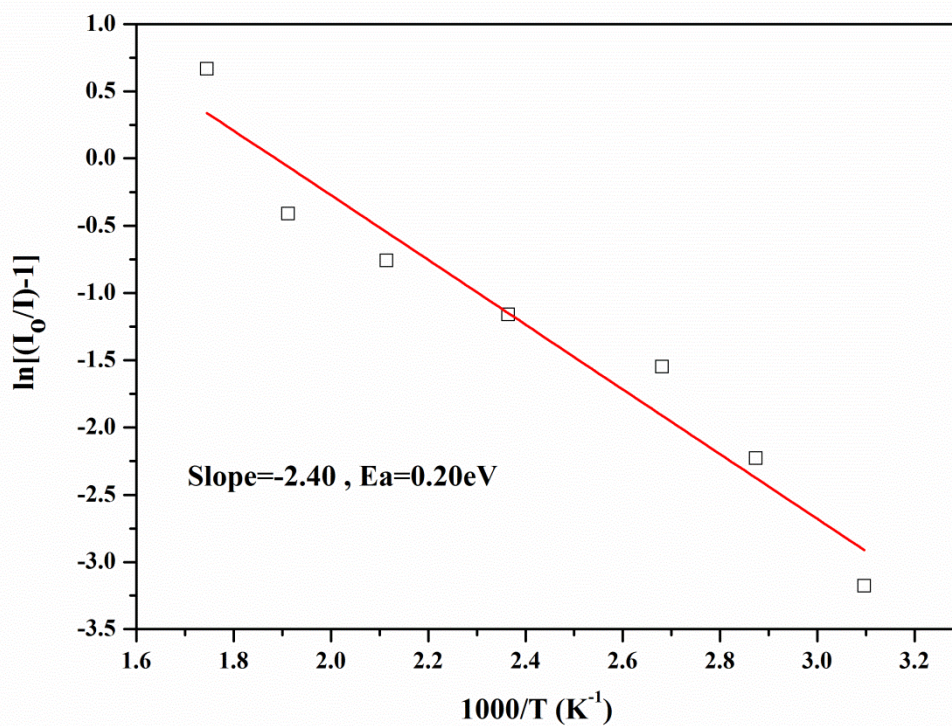


圖 4-41  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7 \ln[(I_0/I)-1]$  與  $1/T$  之關係

圖 4-41 為  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  的  $\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right)$  對  $1/T$  的關係，圖中的直線斜率為  $-\frac{E_a}{k}$ ，由圖中可計算出該螢光粉的  $E_a$  值為 0.20 eV。

#### 4.2.4 討論

本論文所合成  $\text{Na}(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$  三種螢光粉的光譜特性之比較歸納於表 4-4。

表 4-4 本論文摻雜  $\text{Eu}^{2+}$  螢光體激發與放光波長之比較

螢光體	色光	激發波長 (nm)	最佳放射峰波長 (nm)	最佳摻雜濃度
$\text{Na}(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$	紫藍	250~400	422	4%
$\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$	藍	250~400	435	3%
$\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$	黃綠	285~450	520	0.5%

$\text{Na}(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$  螢光粉和  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (BAM: Eu) 商品的色調與量子效率，分別以個別最佳激發波長激發螢光粉，並且測量其色度座標，其結果整理於表 4-5 與圖 4-42 色座標圖中。

表 4-5 本論文摻雜  $\text{Eu}^{2+}$  螢光體與 BAM: Eu 色座標與量子效率之比較

編號	樣品組成	吸收係數	量子效率(%)	CIE(x,y)
A	BAM: Eu	0.78	97.70	(0.15,0.06)
B	$\text{Na}(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$	0.75	20.03	(0.15,0.07)
C	$\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$	0.70	54.94	(0.15,0.04)
D	$\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$	0.64	32.30	(0.27,0.55)

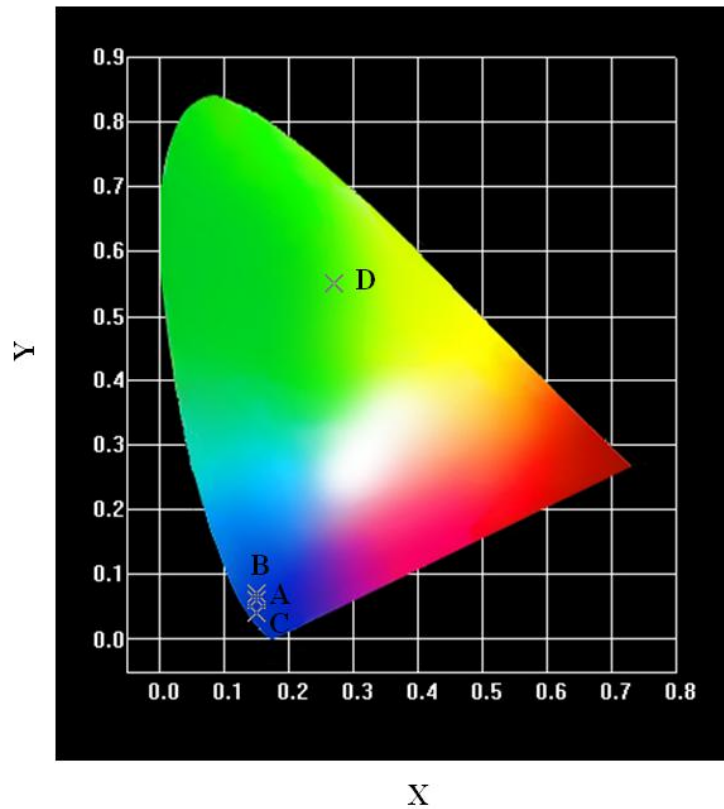


圖 4-42 BAM: Eu(A)、 $\text{Na}(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ (B)、 $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$ (C)與  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$ (D)色度座標之比較

### 4.3 $\text{Ce}^{3+}$ 活化鈮矽酸鹽螢光體發光特性之研究

摻雜  $\text{Ce}^{3+}$  的螢光體主要放光形式以  $5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 、 ${}^2F_{5/2}$  的躍遷為主，形成寬帶的放射峰，由於  $4f^1$  電子基態能階受到自旋軌域耦合 (Spin-orbit coupling) 的影響而分裂成兩個能階  ${}^2F_{7/2}$  和  ${}^2F_{5/2}$ ，兩者的能量差距約為  $2000\text{cm}^{-1}$ ，加上  $4f$  軌域則受  $5s$ 、 $5p$  軌域的遮蔽，因此較不受到結晶場的影響，本章節主要比較  $\text{Ce}^{3+}$  在不同主體  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  及  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  螢光體中以不同波長激發下放射光譜之差異，並且評估其是否為適合用於白光 LED 之封裝。

#### 4.3.1 $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體發光特性之研究

圖 4-43 為  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  的放光光譜，主要的放射峰波段在  $375\sim 650\text{nm}$  之間，且放光強度隨  $\text{Ce}^{3+}$  摻雜濃度升高而增強，當摻雜濃度達 2% 時呈現最高放光強度，但當摻雜濃度高於 2% 時，會因為濃度淬滅效應導致放光強度減弱。

圖 4-44 為最適化  $\text{Ce}^{3+}$  摻雜濃度  $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  的激發和放射光譜，由圖可知激發波長在  $250\sim 375\text{nm}$  範圍內是源自於  $\text{Ce}^{3+}4f^1 \rightarrow 5d^1$  吸收的躍遷，最高放光強度的波長為  $450\text{nm}$ ，為一放射藍光的螢光粉。

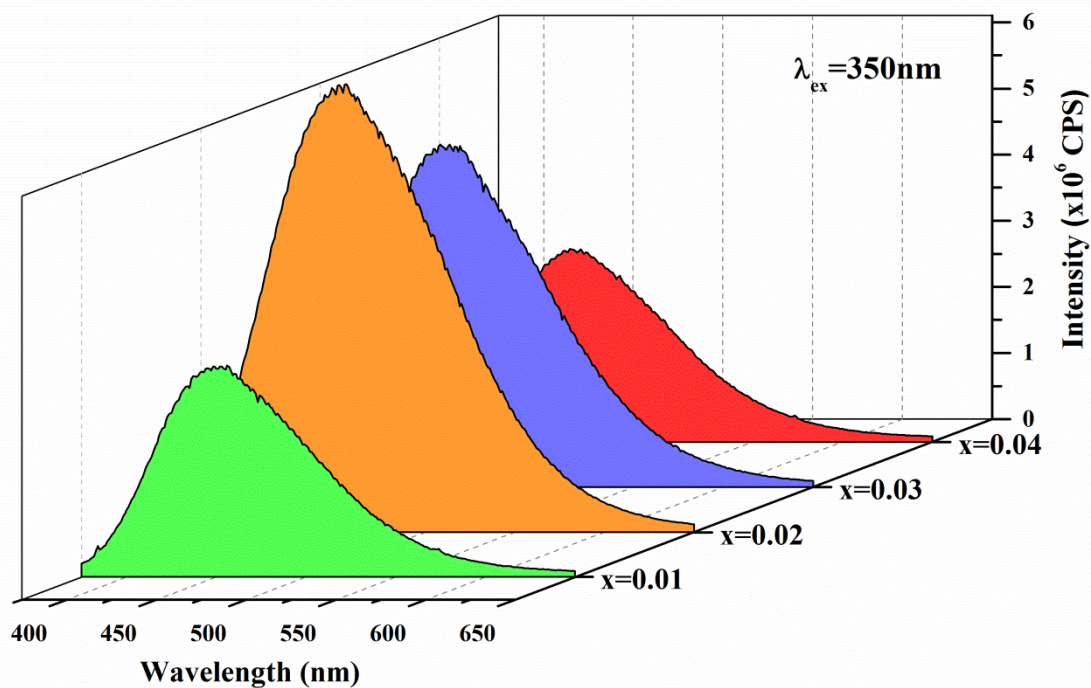


圖 4-43  $\text{Na}(\text{Ba}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之放光強度與  $\text{Ce}^{3+}$  摻雜濃度之關係

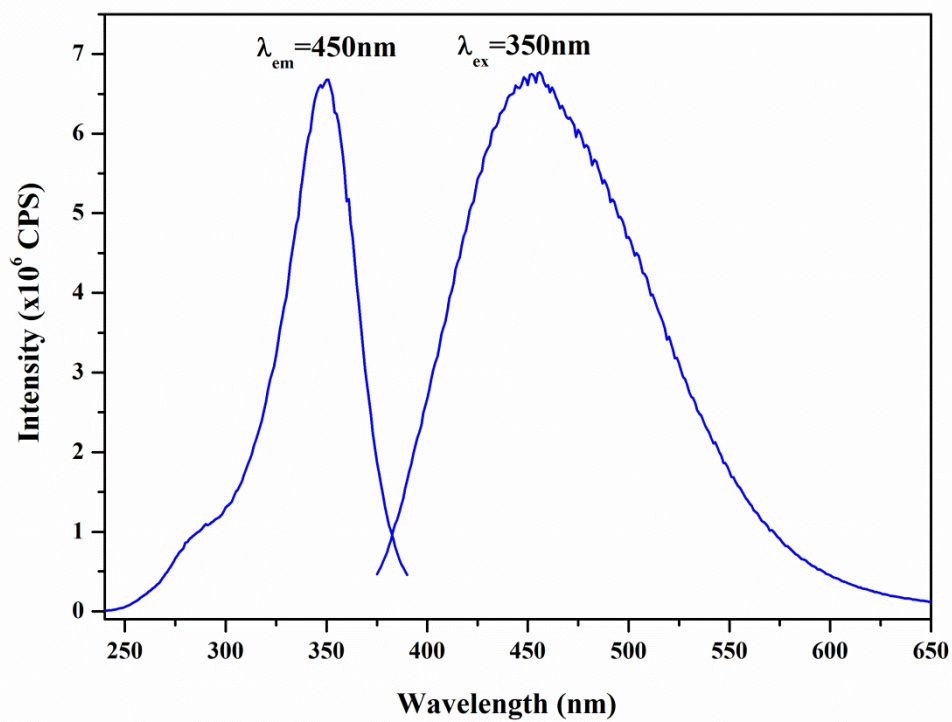


圖 4-44  $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之激發與放射光譜

圖 4-45 所示，其  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  中的  $\text{Ba}^{2+}$  僅存在一種結晶學獨立的格位，可以預期會放出兩組能量相近的光，故可以利用 Peak Fit 軟體將  $\text{Ce}^{3+}$  之放射峰解析成兩個波長，其分別為 441nm 與 483nm，此源自於  $5d^1$  激發態能階經由非輻射弛豫(Non-radiative relaxation)的過程緩解至  $5d$  的最低能階後再由輻射躍遷至  $\text{Ce}^{3+}$  的兩個  $4f^1$  能階：分別為  $^2F_{7/2}$  和  $^2F_{5/2}$ ，這兩個能階能量差理論值為  $2,000\text{cm}^{-1}$  並且兩個峰重疊的結果造成其呈現不對稱的寬帶放射；經由計算，在  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  螢光體中  $\text{Ce}^{3+}$  的  $^2F_{7/2}$  與  $^2F_{5/2}$  之能階分裂大小約為  $1971\text{cm}^{-1}$  左右，與理論值  $2000\text{cm}^{-1}$  相近。

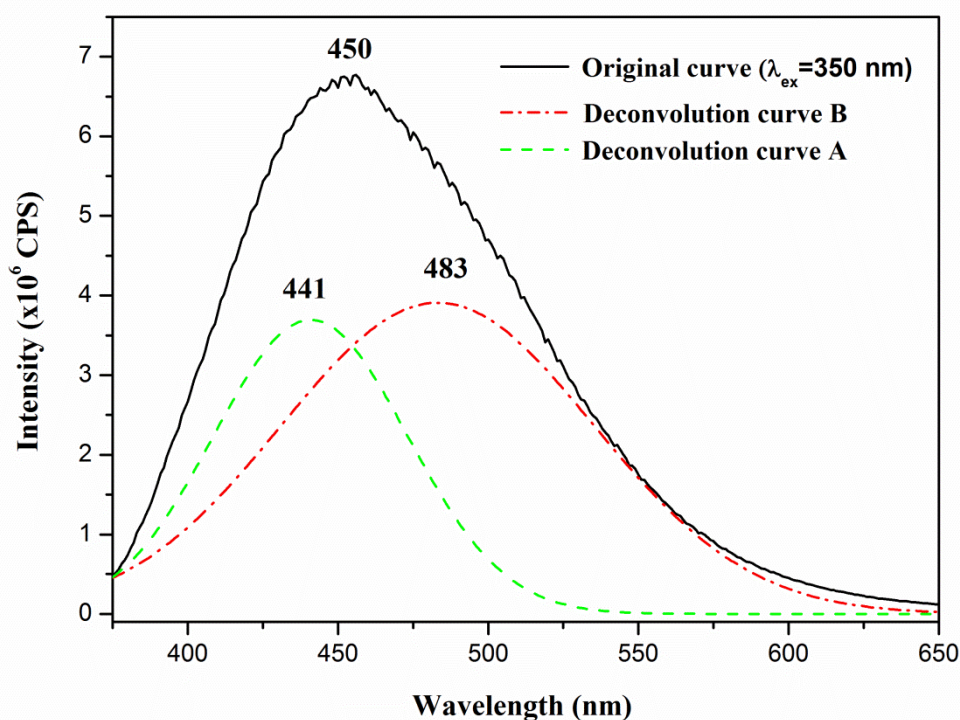


圖 4-45  $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  放光光譜之解析

以氧化鋁作為反射率 100% 的基準圖 4-46(a)為主體漫反射光譜，而圖 4-46(b)中實線部分為摻雜  $\text{Ce}^{3+}$  的漫反射光譜，虛線則分別為摻雜  $\text{Ce}^{3+}$  的激

發與放光光譜。從漫反射圖譜中發現主體與摻雜  $\text{Ce}^{3+}$  離子後在不同波段的吸收率明顯不同，但與  $\text{Ce}^{3+}$  激發光譜部分吻合，推測應為  $\text{Ce}^{3+}$  離子  $4f^1 \rightarrow 5d^1$  的吸收躍遷所致。

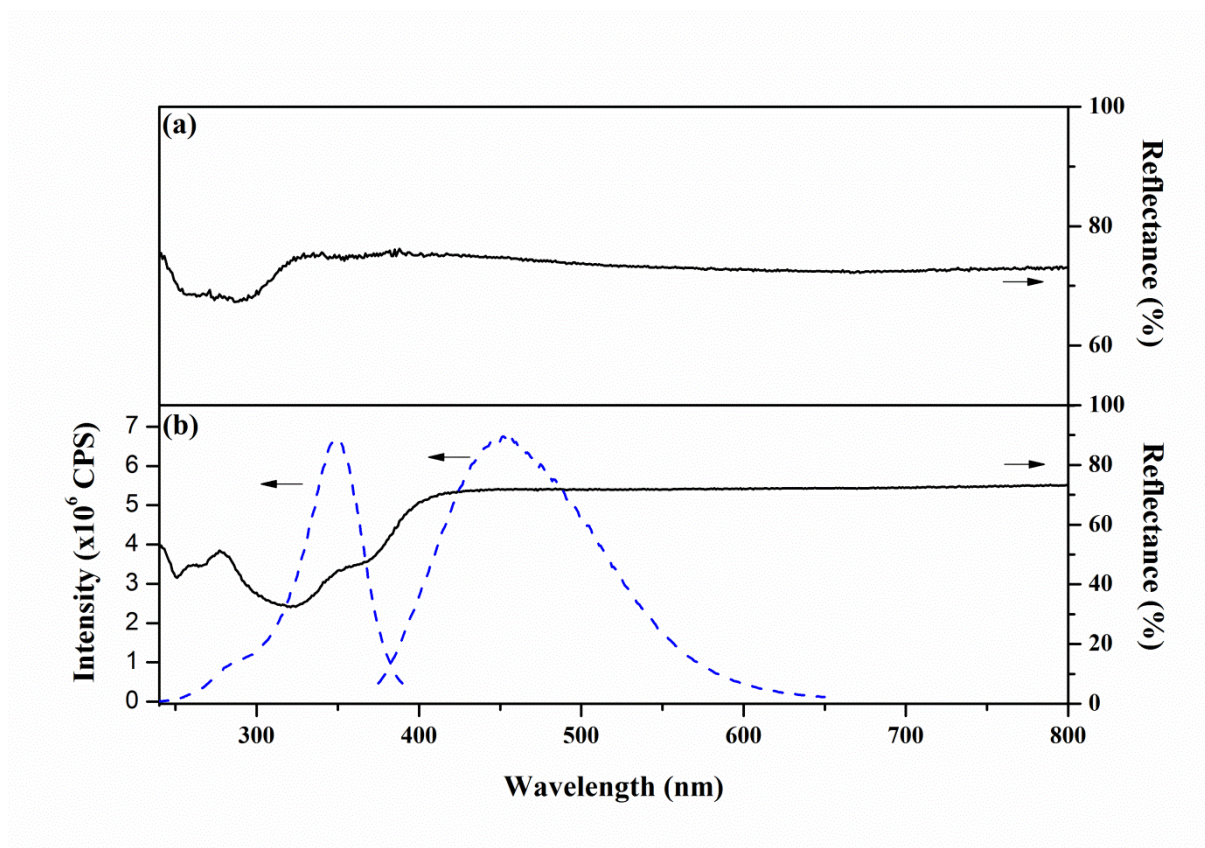


圖 4-46 (a)  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$  之漫反射光譜與 (b)  $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  漫反射、激發與放光光譜

圖 4-47 為室溫至  $300^\circ\text{C}$   $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  熱消光光譜之比較，圖中顯示隨著溫度的提高，其螢光強度呈明顯下降，在溫度升高至  $100^\circ\text{C}$  時，期發光強度僅為室溫時的 58 % 左右。

圖 4-48 為  $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  螢光粉與  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  商品相對強度之比較，但當溫度升高至  $300^\circ\text{C}$  時， $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  螢光強度則維持在 54% 然而  $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  發光強度卻僅為室溫時 4% 左右，由實驗光譜中

發現隨著溫度的提升，放射峰的半高寬呈增加而且最佳的放光波長也會呈現藍位移的現象。

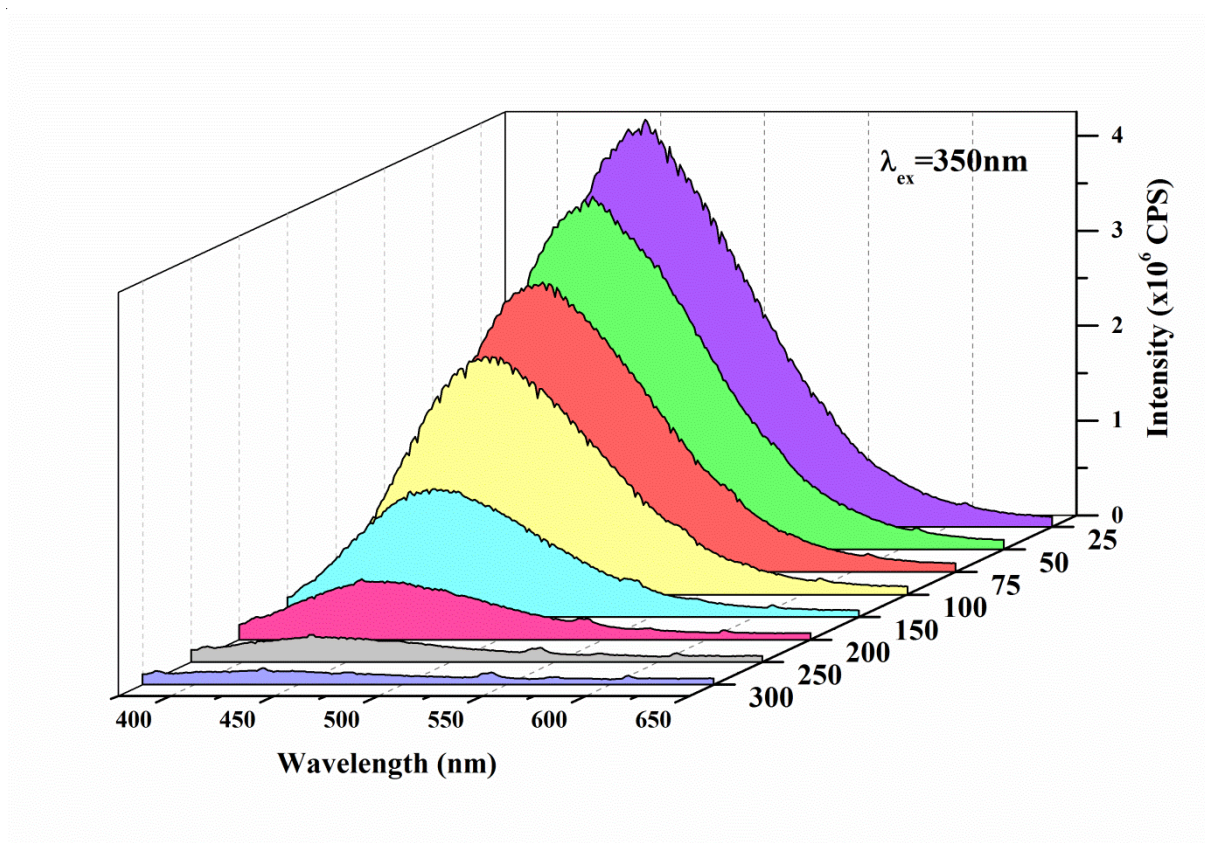


圖 4-47  $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  放光強度與溫度之關係

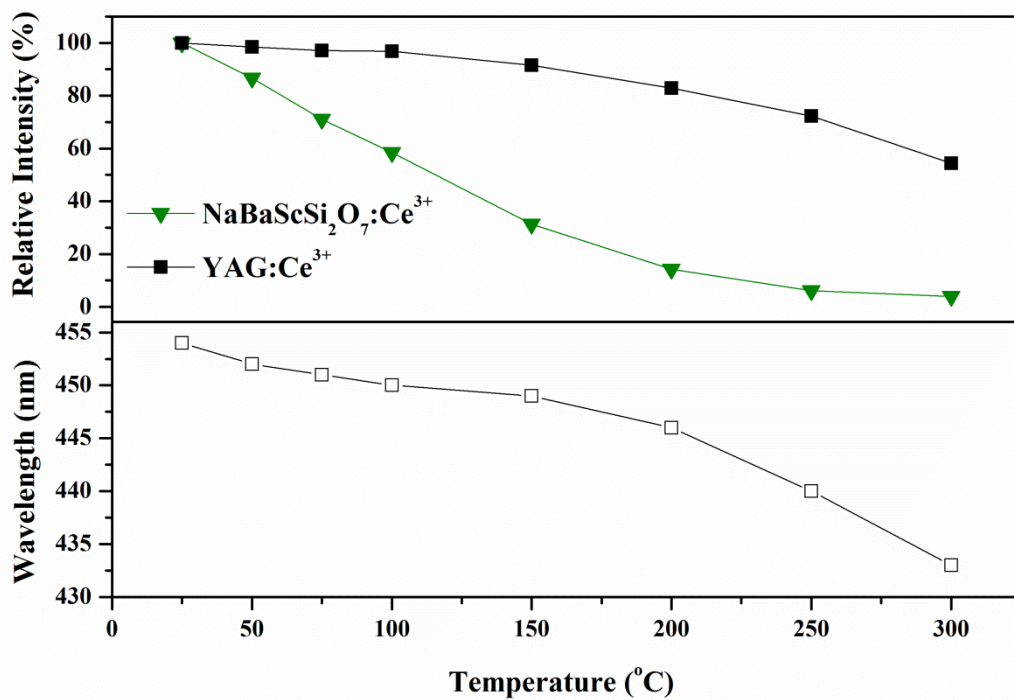


圖 4-48 Na(Ba<sub>0.96</sub>Ce<sub>0.02</sub>K<sub>0.02</sub>)ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、YAG:Ce<sup>3+</sup>發光強度、最佳放光波長與溫度之關係

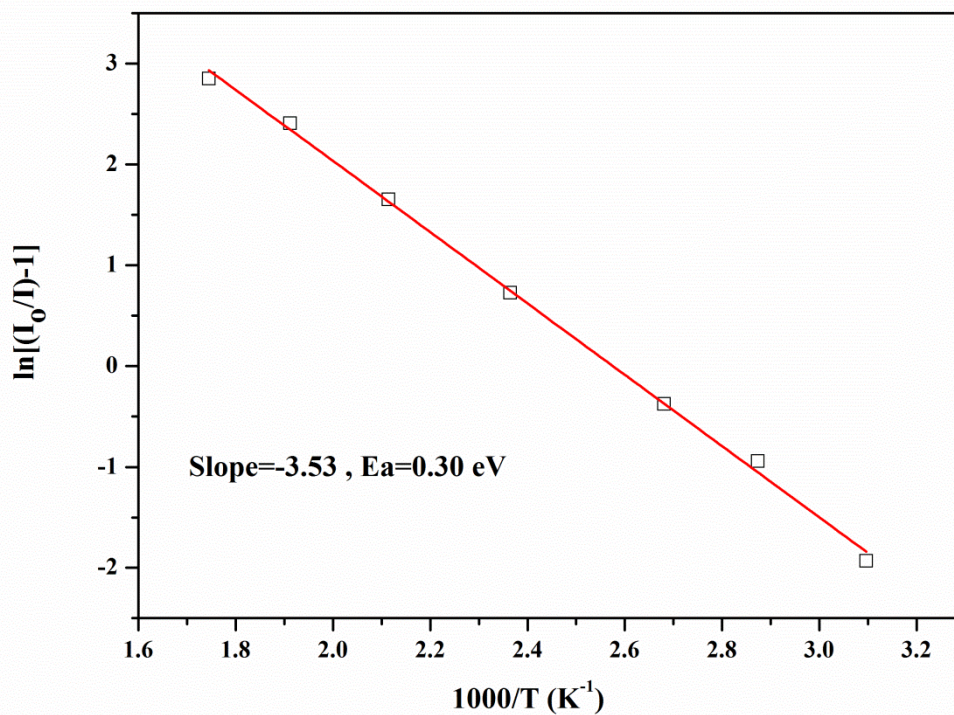


圖 4-49 Na(Ba<sub>0.96</sub>Ce<sub>0.02</sub>K<sub>0.02</sub>)ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 之  $\ln[(I_0/I)-1]$ 與  $1/T$  之關係

圖 4-49 顯示  $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  的  $\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right)$  對  $1/T$  之關係，由圖中的直線斜率  $-\frac{E_a}{k}$  值，可以計算該螢光體熱消光活化能值為 0.30 eV。

#### 4.3.2 $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體發光特性之研究

圖 4-50 為  $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  放光光譜，其主要的放射峰波段落在 300~500nm 之間，且放光強度會隨著摻雜濃度升高而增強，當摻雜濃度達 4% 時呈最強放光，但當摻雜濃度高於 4% 時，會因為濃度淬滅效應導致放光強度減弱。

圖 4-51 為濃度最佳化  $\text{K}(\text{Sr}_{0.92}\text{Ce}_{0.04}\text{K}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  的激發和放射光譜，圖中顯示激發波長約為 230~335nm 之間，主要源自於  $\text{Ce}^{3+}4f^1 \rightarrow 5d^1$  吸收的躍遷，放光最強放射峰波長為 355nm，為一放射近紫外線(UVA)的材料，此螢光粉激發與放射波長偏短，因此不適合應用於白光 LED 封裝。

圖 4-52 所示，其  $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$  中的  $\text{Sr}^{2+}$  僅有一種結晶學獨立的格位，故可以利用 Peak Fit 軟體將  $\text{Ce}^{3+}$  之放射峰解析成兩個波長，分別為 341nm 與 365nm 的放射峰，經由計算，在  $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  螢光體中  $\text{Ce}^{3+}$  的  $^2\text{F}_{7/2}$  與  $^2\text{F}_{5/2}$  之能階分裂大小約為  $1928\text{cm}^{-1}$  左右，與理論值  $2000\text{cm}^{-1}$  相近。

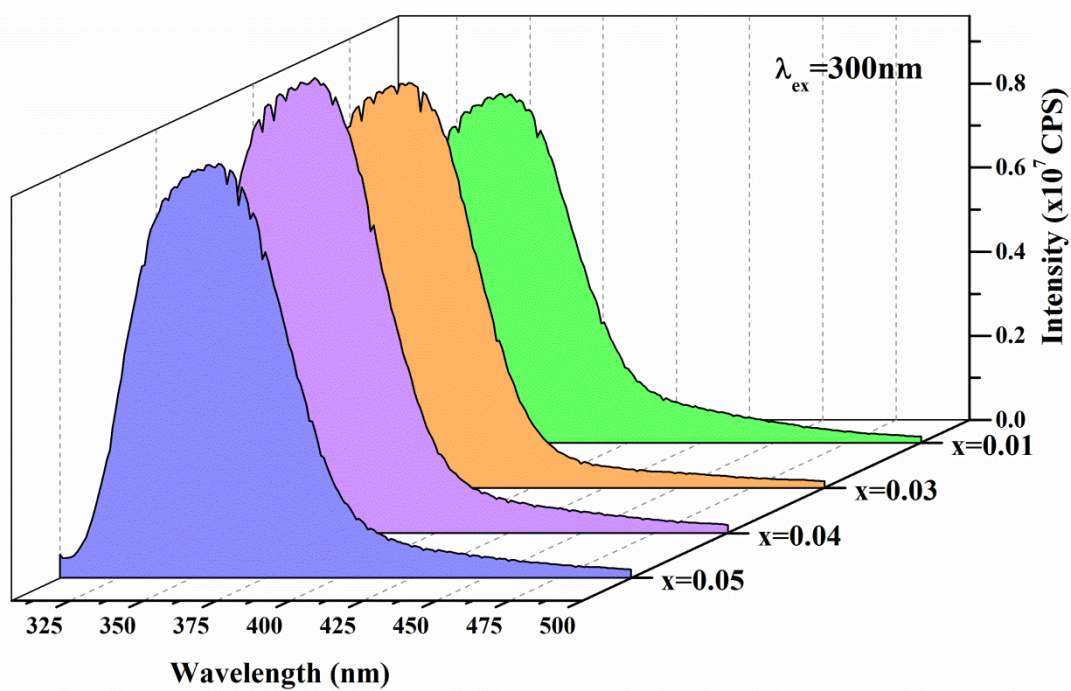


圖 4-50  $\text{K}(\text{Sr}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之發光強度與  $\text{Ce}^{3+}$  摻雜濃度之關係

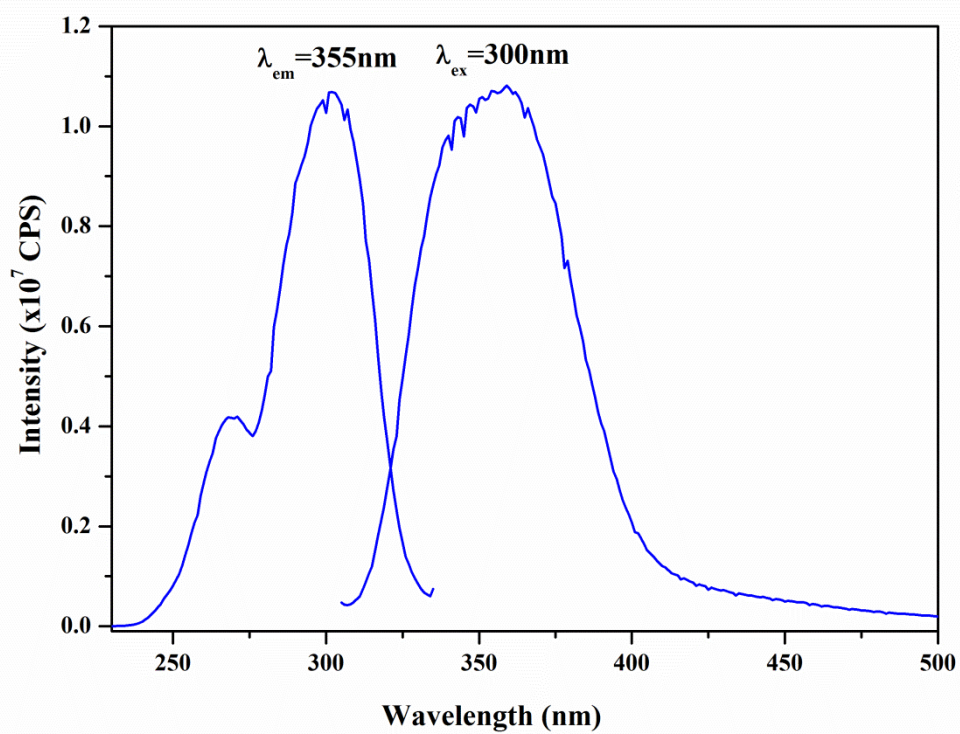


圖 4-51  $\text{K}(\text{Sr}_{0.92}\text{Ce}_{0.04}\text{K}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  激發與放射光譜

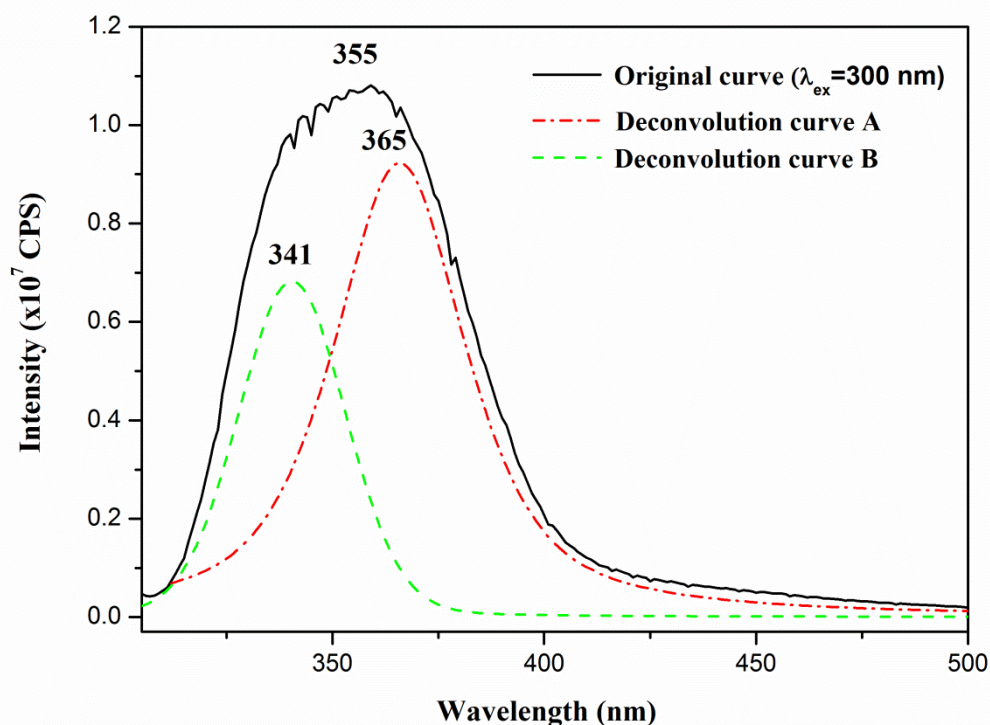


圖 4-52  $\text{K}(\text{Sr}_{0.92}\text{Ce}_{0.04}\text{K}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  放光光譜之解析

### 4.3.3 $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體發光特性之研究

圖 4-53 為  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  的發光光譜，其主要放射峰波段落在 400~650nm 之間，且放光強度隨摻雜濃度升高而增強，當摻雜濃度達 0.5% 時呈最強放光強度，而當摻雜濃度高於 0.5% 時，因為受到濃度淬滅效應導致放光強度減弱。

圖 4-54 為組成最適化  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  的激發和放射光譜，由圖可知激發波長約為 260~400nm 之間，其主要是源自於  $\text{Ce}^{3+}4f^1 \rightarrow 5d^1$  吸收的躍遷，而放光最強放射峰的波長為 456nm，為一放射藍光的材料。

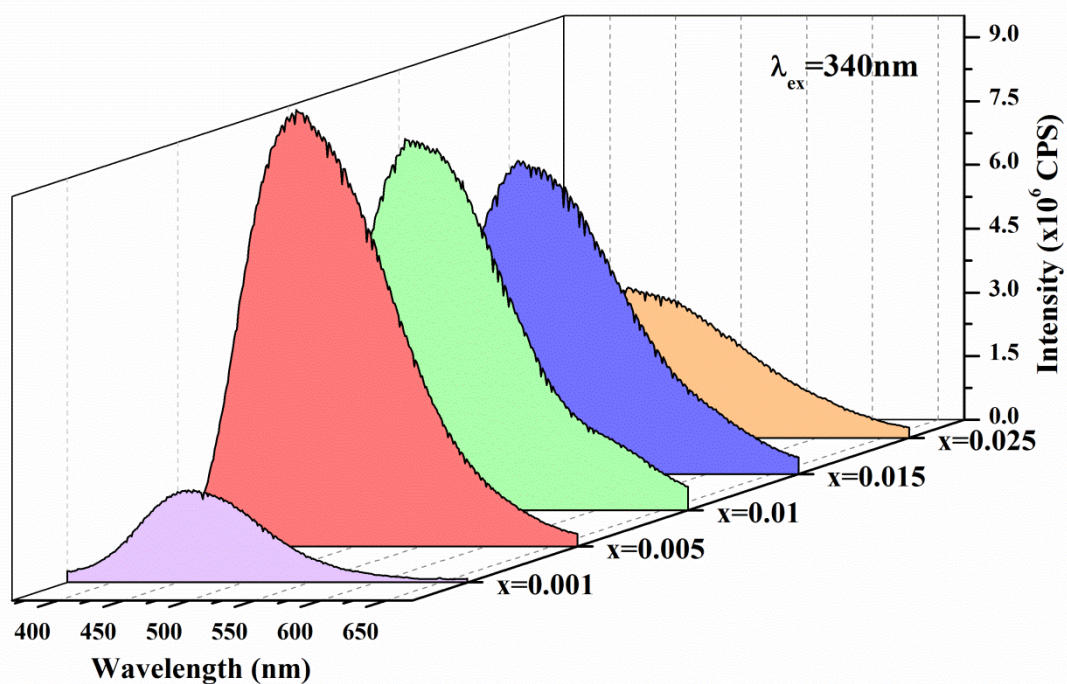


圖 4-53  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$  之發光強度與  $\text{Ce}^{3+}$  摻雜濃度之關係

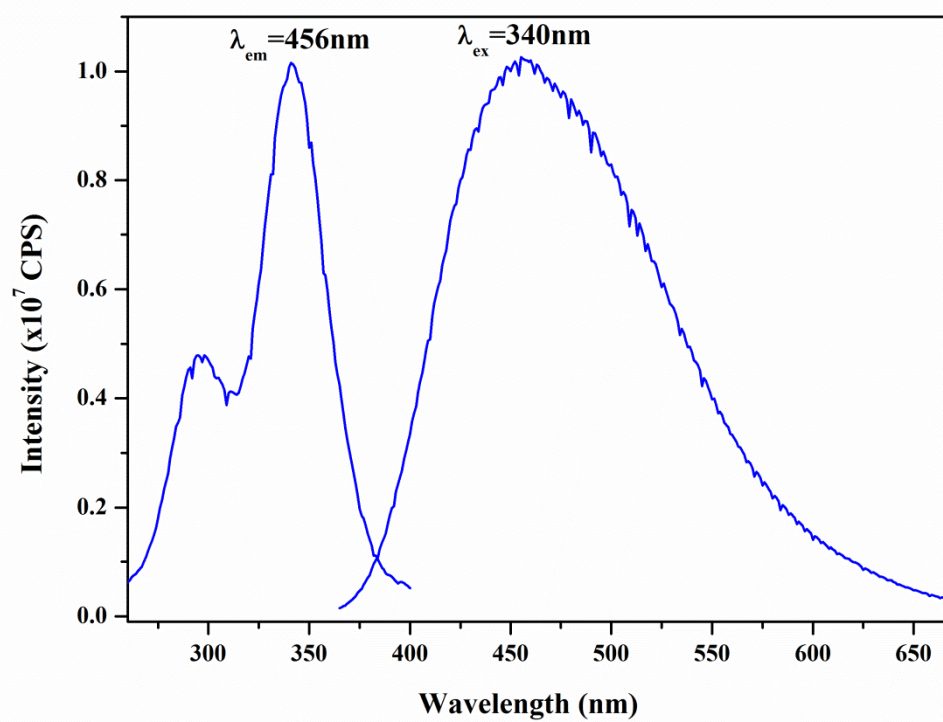


圖 4-54  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  之激發與放射光譜

圖 4-55 為  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  之發光光譜， $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  中的  $\text{Sc}^{3+}$  只有一種結晶學獨立的格位，故可以利用 Peak Fit 軟體將  $\text{Ce}^{3+}$  之放射峰解析成兩個波長分別為 450nm 與 494nm 的放射峰，經由計算，在  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  螢光體中  $\text{Ce}^{3+}$  的  $^2\text{F}_{7/2}$  與  $^2\text{F}_{5/2}$  之能階分裂大小約為  $1979\text{cm}^{-1}$  左右，與理論值  $2000\text{cm}^{-1}$  相近。

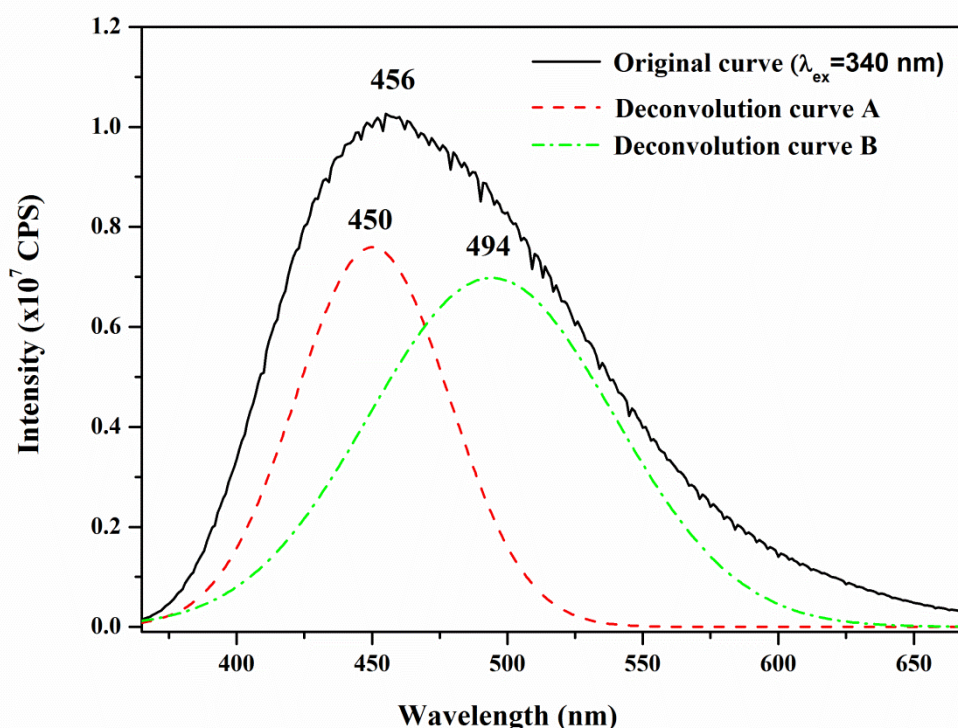


圖 4-55  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  放光光譜之解析

以氧化鋁作為反射率 100% 的基準，圖 4-56(a) 為  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  主體漫反射光譜，而圖 4-56(b) 中實線為  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  的漫反射光譜，虛線則為其激發與放光光譜。從漫反射光譜中發現主體與摻雜  $\text{Ce}^{3+}$  離子螢光體的

吸收率明顯不同，但與  $\text{Ce}^{3+}$  激發光譜大致吻合，推測應為  $\text{Ce}^{3+}$  離子  $4f^1 \rightarrow 5d^1$  的吸收躍遷所致。

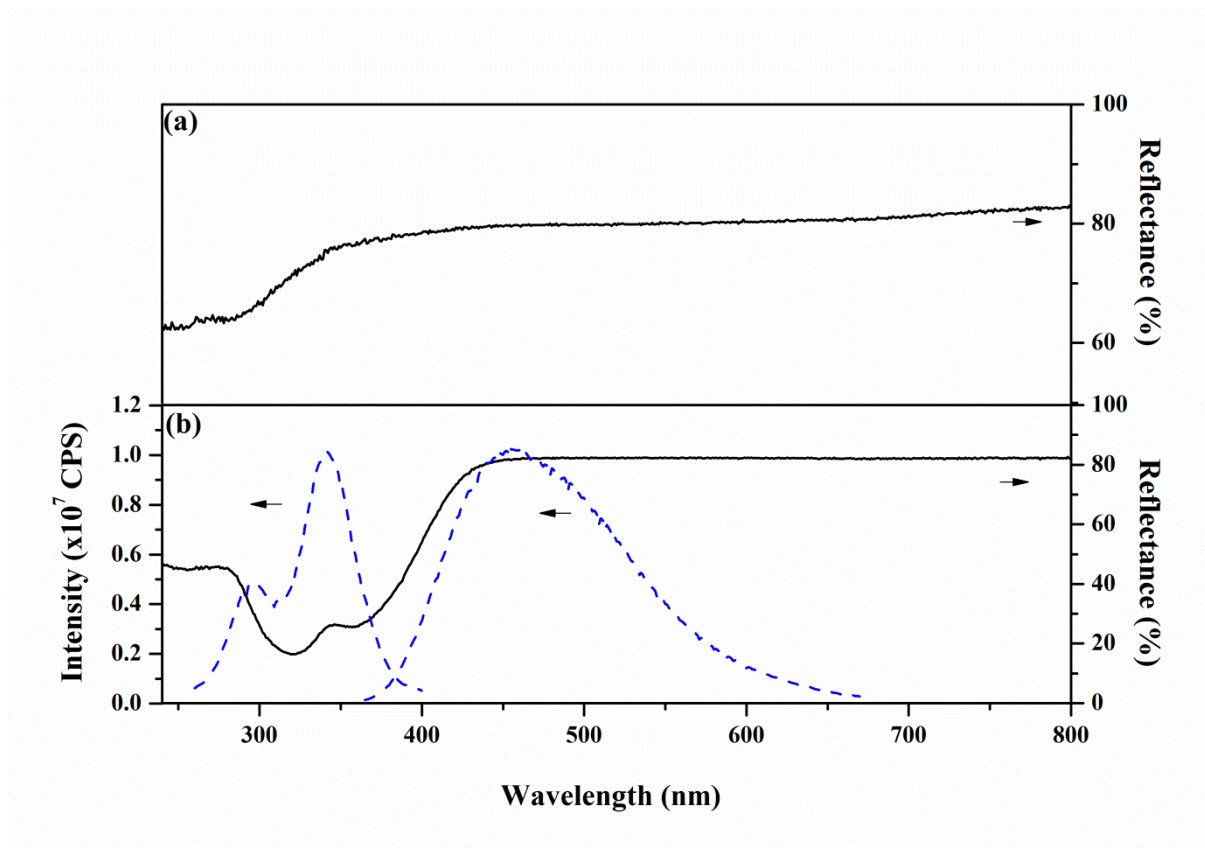


圖 4-56 (a)  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  之漫反射光譜與 (b)  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  漫反射、激發與放光光譜

圖 4-57 為室溫至  $300^\circ\text{C}$   $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  的熱消光光譜之比較，圖中顯示隨溫度逐漸的升高，其螢光強度呈明顯下降，當溫度升高至  $150^\circ\text{C}$  時，期發光強度大約僅為室溫時的 57 % 左右。

圖 4-58 為  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  螢光粉與商用粉  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  隨著溫度之相對強度比較，當溫度提升至  $300^\circ\text{C}$  時， $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  螢光強度維持在 54% 左右而  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  只剩下 21 % 左右，由實驗圖譜中發現隨著溫度的提升，放射峰的半高寬呈增加而且最佳的放光波長呈現藍位移現象。

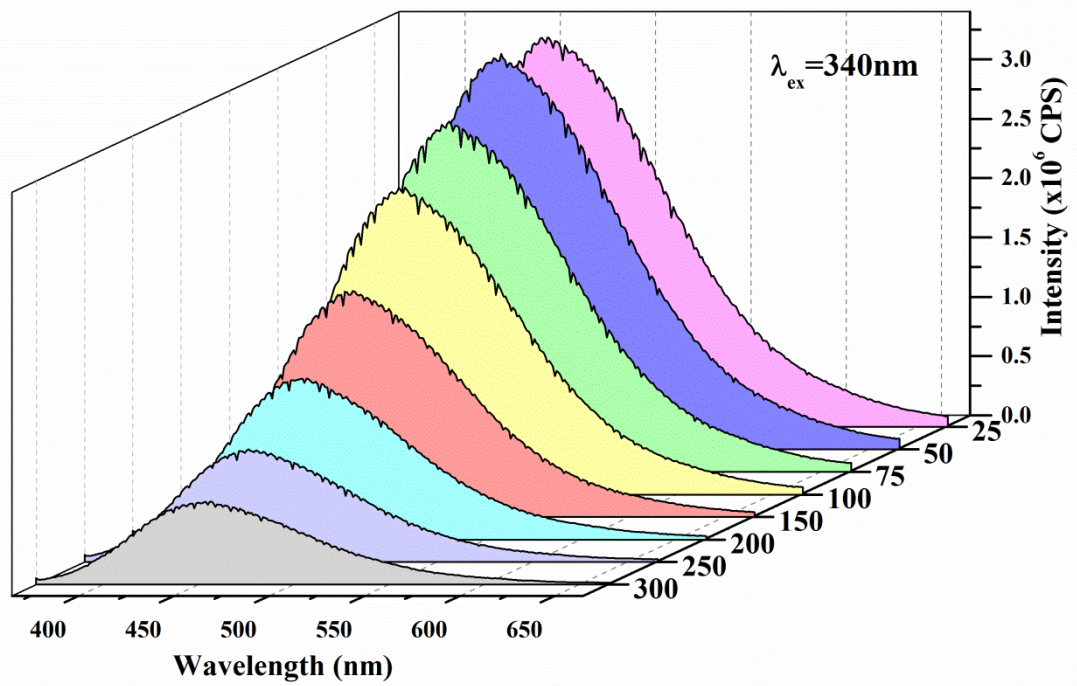


圖 4-57  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  之放光強度與溫度之關係

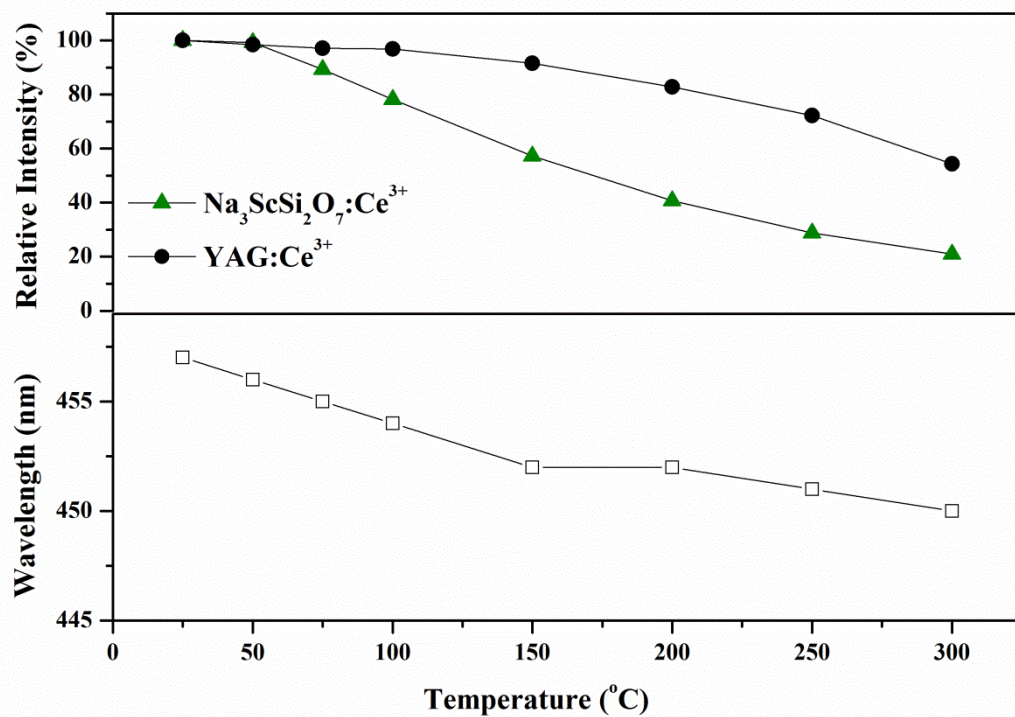


圖 4-58  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  及  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  發光強度、最佳放光峰波長與溫度之關係

圖 4-59 顯示  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  的  $\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right)$  對  $1/T$  之關係，由圖中的直線斜率  $-\frac{E_a}{k}$  值，可以計算該螢光體熱消光活化能值為 0.44 eV。

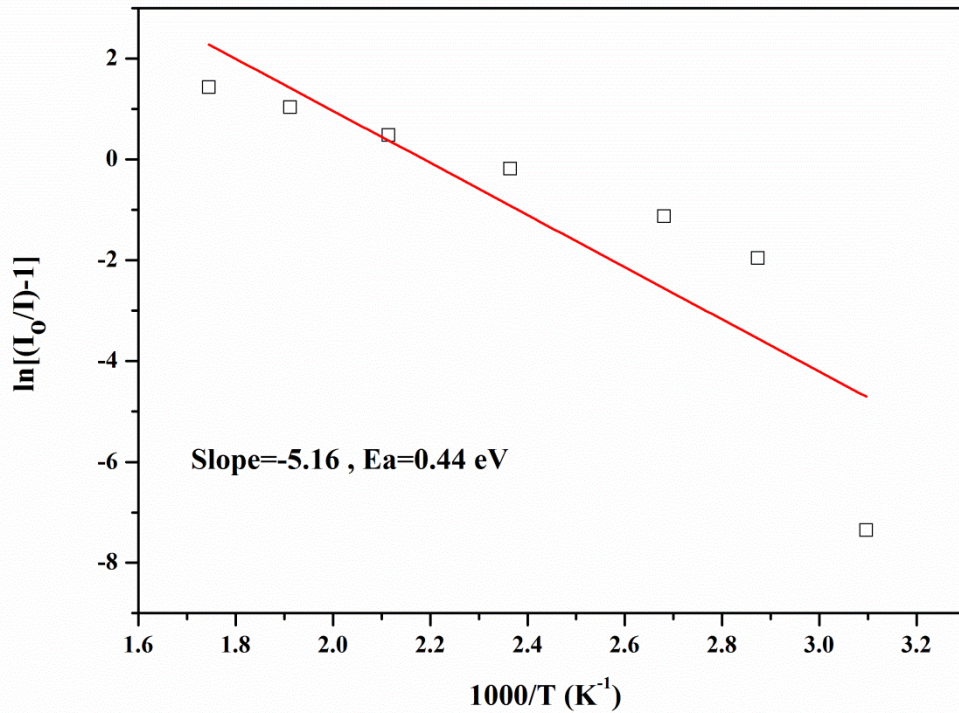


圖 4-59  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  之  $\ln[(I_0/I)-1]$  與  $1/T$  之關係

#### 4.3.4 $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 螢光體發光特性之研究

圖 4-60 為  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  的放光光譜，其主要放射峰波段落在 400~650nm 之間，且放光強度會隨著摻雜濃度的上升而增強，當摻雜濃度到達 1% 時有最佳放光強度，當摻雜濃度高於 1% 時，會因為濃度淬滅效應導致放光強度減弱。

圖 4-61 為最佳摻雜濃度  $K_3(Sc_{0.99}Ce_{0.01})Si_2O_7$  激發和放射光譜，由圖可知激發波長大約在 265~440nm 之間，其主要源自於  $Ce^{3+}4f^1 \rightarrow 5d^1$  吸收躍遷，最強放射峰光的波長值為 490nm，為一放射綠光的材料。

圖 4-62 為  $K_3(Sc_{0.99}Ce_{0.01})Si_2O_7$  之發光光譜， $K_3ScSi_2O_7$  中的  $Sc^{3+}$  僅有一種結晶學獨立的格位，故可以利用 Peak Fit 軟體將  $Ce^{3+}$  之放射峰解析成兩個波長分別為 475nm 與 524nm，經由計算，在  $K_3ScSi_2O_7:Ce^{3+}$  螢光體中  $Ce^{3+}$  的  $^2F_{7/2}$  與  $^2F_{5/2}$  之能階分裂大小約為  $1968cm^{-1}$  左右，與理論值  $2000cm^{-1}$  相近。

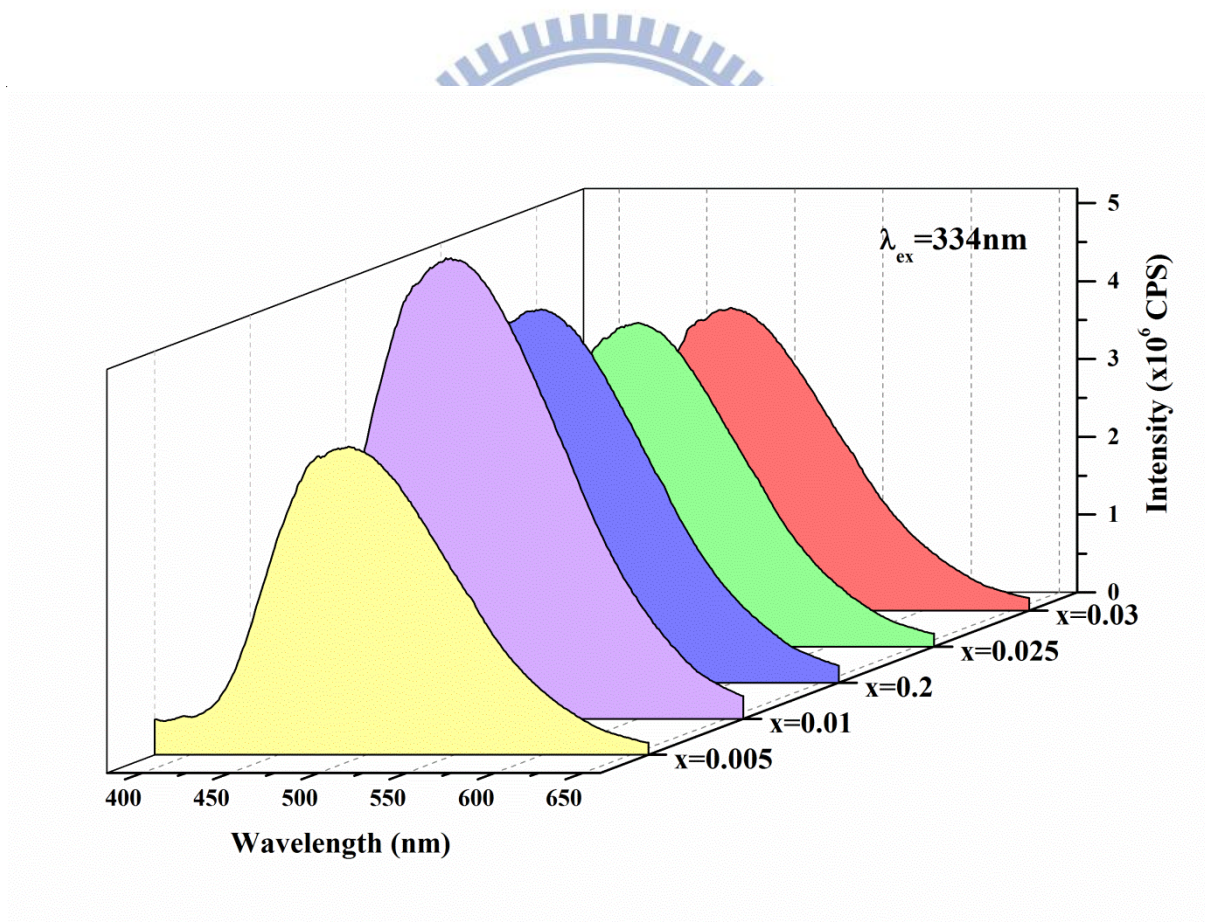


圖 4-60  $K_3(Sc_{1-x}Ce_x)Si_2O_7$  之發光強度與  $Ce^{3+}$  摻雜濃度之關係

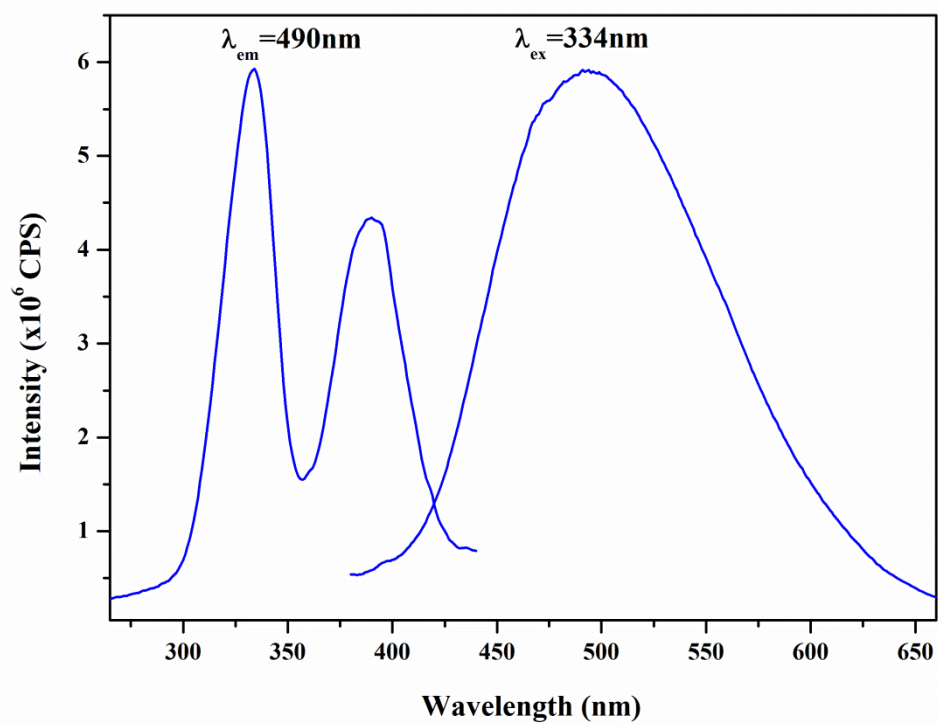


圖 4-61  $\text{K}_3(\text{Sc}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{Si}_2\text{O}_7$  之激發與放射光譜

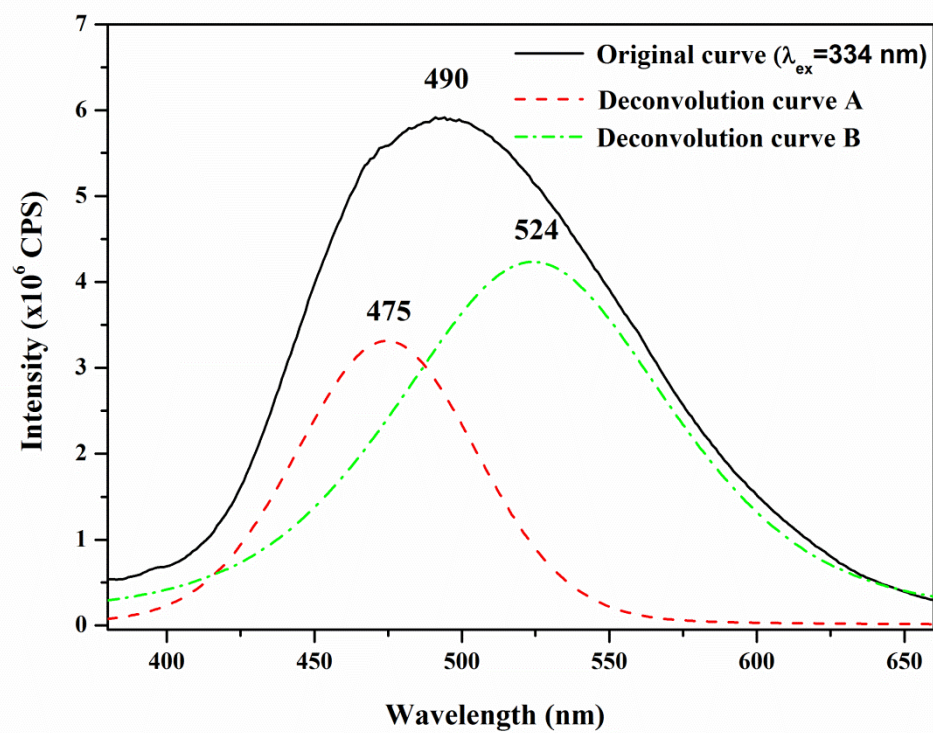


圖 4-62  $\text{K}_3(\text{Sc}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{Si}_2\text{O}_7$  放光光譜之解析

量測時以氧化鋁為反射率 100% 基準，圖 4-63(a)為主體漫反射光譜，而圖 4-63(b)中實線部分為摻雜  $\text{Ce}^{3+}$  之後螢光粉的漫反射光譜，虛線則為摻雜  $\text{Ce}^{3+}$  激發與放光光譜。由漫反射光譜中可發現主體與摻雜  $\text{Ce}^{3+}$  離子後在不同波段的吸收率明顯不同，但與  $\text{Ce}^{3+}$  激發光譜大致吻合，故推測應為  $\text{Ce}^{3+}$  離子  $4f^1 \rightarrow 5d^1$  的吸收躍遷所致。

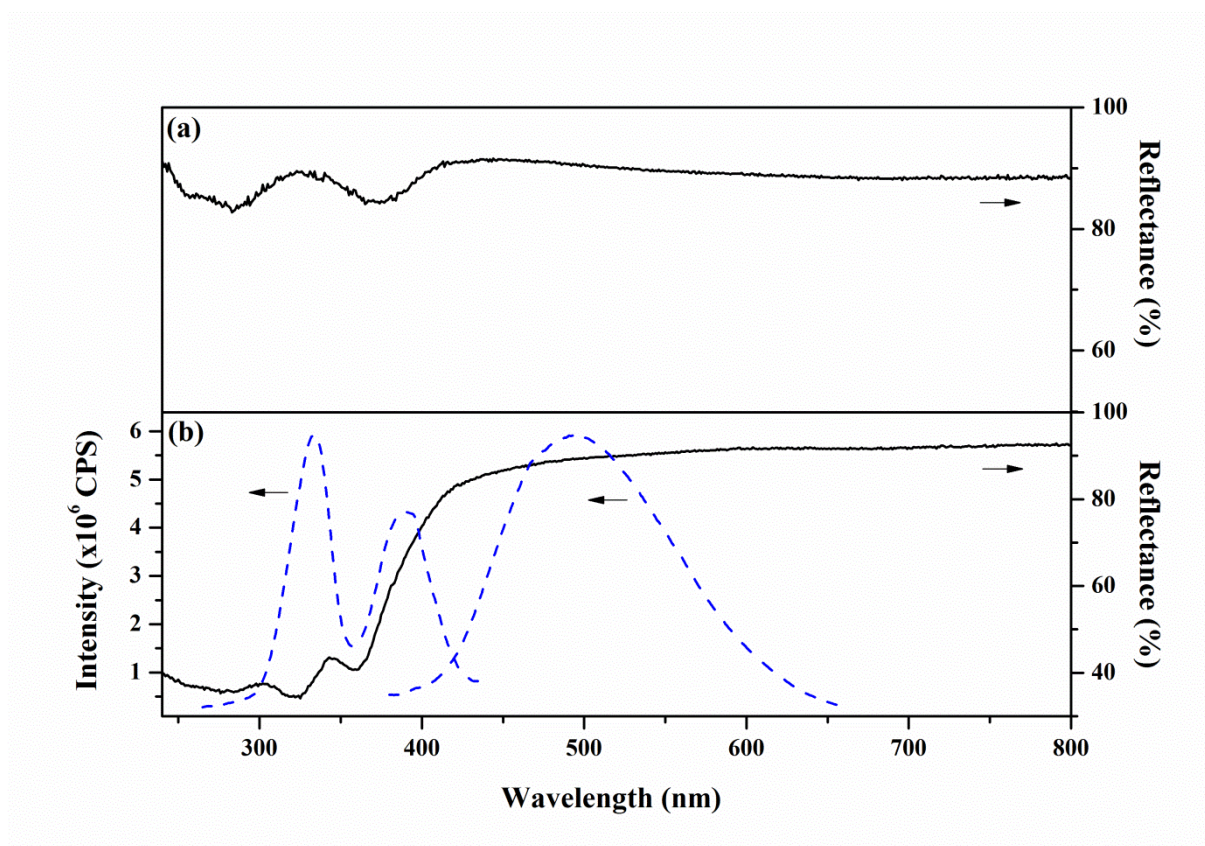


圖 4-63 (a) $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  漫反射光譜與(b)  $\text{K}_3(\text{Sc}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{Si}_2\text{O}_7$  漫反射、激發與放光光譜

圖 4-64 為從室溫至  $300^\circ\text{C}$   $\text{K}_3(\text{Sc}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{Si}_2\text{O}_7$  的熱消光光譜之比較，從圖得知隨溫度逐漸提高，其螢光強度呈明顯下降，當溫度提高至  $100^\circ\text{C}$  時，期發光強度約僅為室溫時的 48 % 左右。

圖 4-65 為  $K_3(Sc_{0.99}Ce_{0.01})Si_2O_7$  螢光粉與  $YAG:Ce^{3+}$  商品溫度依存發光強度比較，當溫度提升至  $300^{\circ}C$  時， $YAG:Ce^{3+}$  螢光強度維持在 54% 左右而  $K_3(Sc_{0.99}Ce_{0.01})Si_2O_7$  卻只剩下 4 % 左右，由光譜中發現隨著溫度的提高，放射峰的半高寬會增加而且發光波長峰值也會呈現藍位移的現象。

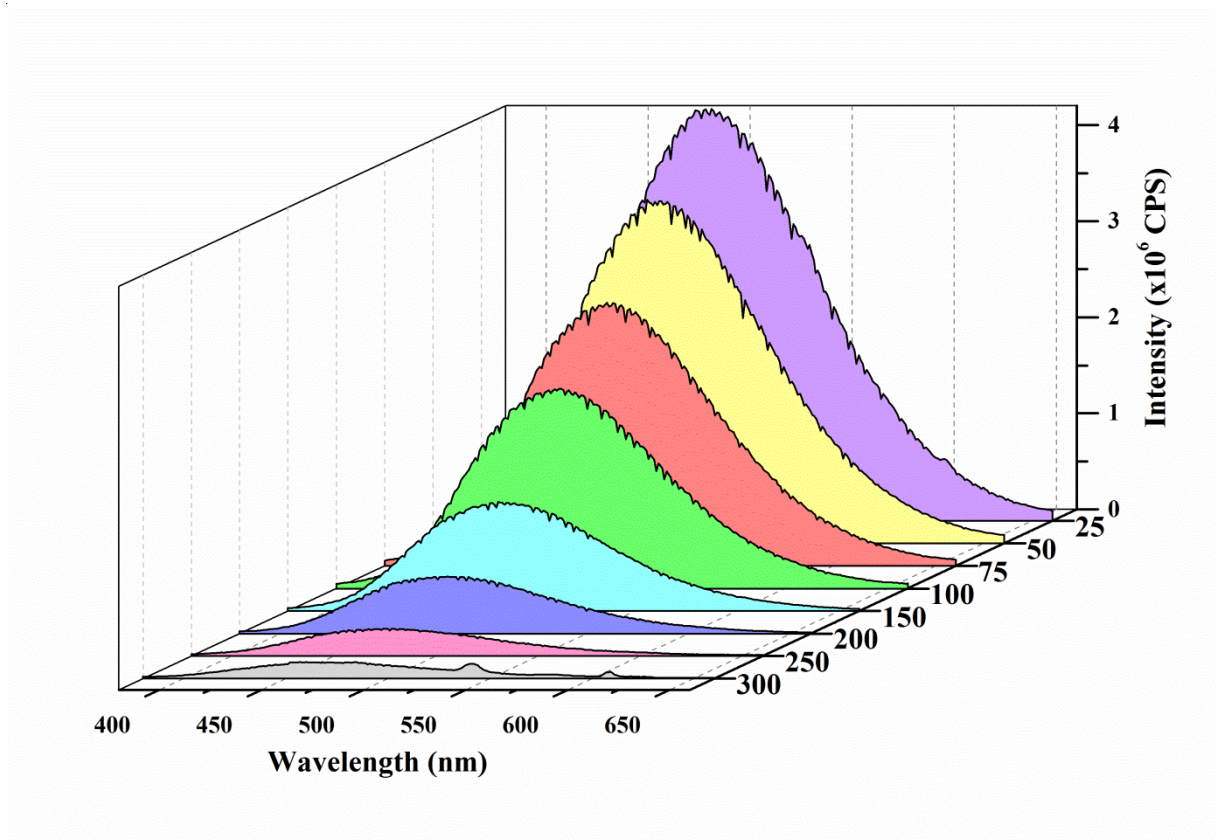


圖 4-64  $K_3(Sc_{0.99}Ce_{0.01})Si_2O_7$  之放光強度與溫度之關係

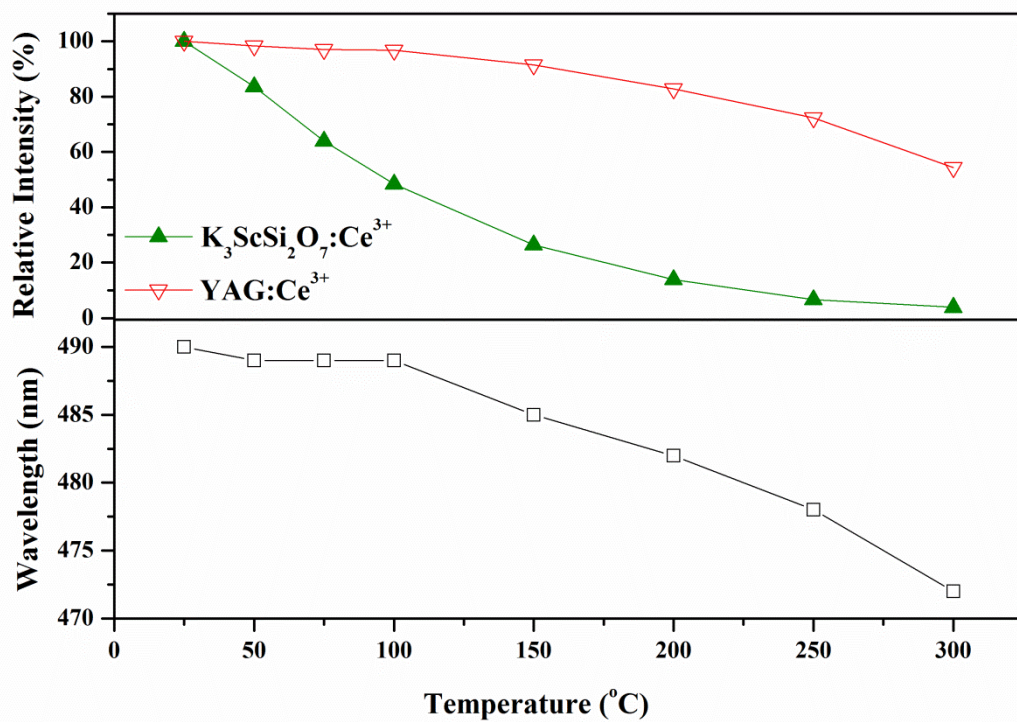


圖 4-65  $\text{K}_3(\text{Sc}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{Si}_2\text{O}_7$  與  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  溫度依存發光強度、放光波長峰值之比較

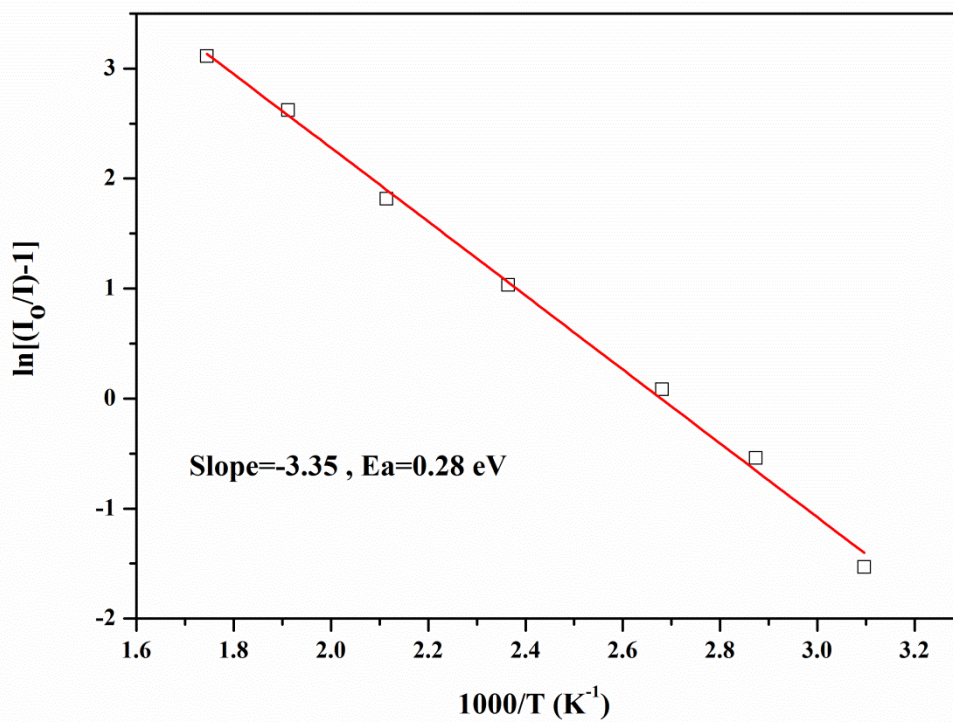


圖 4-66  $\text{K}_3(\text{Sc}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{Si}_2\text{O}_7$  之  $\ln[(I_0/I)-1]$  與  $1/T$  之關係

圖 4-66 顯示  $K_3(Sc_{0.99}Ce_{0.01})Si_2O_7$  螢光體的  $\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right)$  對  $1/T$  之間的關係，由圖中的直線斜率  $-\frac{E_a}{k}$  值可以計算該螢光粉的熱消光活化能  $E_a$  值為 0.28 eV。

#### 4.3.5 討論

表 4-6 為本論文所合成  $Na(Ba_{1-2x}Ce_xK_x)ScSi_2O_7$ 、 $K(Sr_{1-2x}Ce_xK_x)ScSi_2O_7$ 、 $Na_3(Sc_{1-x}Ce_x)Si_2O_7$  與  $K_3(Sc_{1-x}Ce_x)Si_2O_7$  螢光粉的發光光譜特性之比較。其中  $K(Sr_{1-2x}Ce_xK_x)ScSi_2O_7$  螢光粉激發與發光波段較不適合白光 LED 應用。

表 4-6 本論文摻雜  $Ce^{3+}$  螢光體激發與放光波長之比較

螢光體	色光	激發波長 (nm)	最佳放射波長 (nm)	最佳摻雜濃度
$Na(Ba_{1-2x}Ce_xK_x)ScSi_2O_7$	藍	250~375	450	2%
$K(Sr_{1-2x}Ce_xK_x)ScSi_2O_7$	UVA	230~335	355	4%
$Na_3(Sc_{1-x}Ce_x)Si_2O_7$	藍	260~400	456	0.5%
$K_3(Sc_{1-x}Ce_x)Si_2O_7$	綠	265~440	490	1%

表 4-7 探討本研究中  $Na(Ba_{1-2x}Ce_xK_x)ScSi_2O_7$ 、 $Na_3(Sc_{1-x}Ce_x)Si_2O_7$ 、 $K_3(Sc_{1-x}Ce_x)Si_2O_7$  螢光粉和商品  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG: Ce) 的吸收係數與量子效率與色度座標，歸納於表 4-7 與圖 4-67 色度座標圖中。

表 4-7 本論文摻雜  $Ce^{3+}$  螢光體與 YAG:Ce 色度座標與量子效率之比較

編號	樣品組成	吸收係數	量子效率(%)	CIE(x,y)
A	YAG: Ce	0.86	69.21	(0.39,0.57)
B	$Na(Ba_{1-2x}Ce_xK_x)ScSi_2O_7$	0.36	8.45	(0.17,0.20)
C	$Na_3(Sc_{1-x}Ce_x)Si_2O_7$	0.71	4.17	(0.19,0.24)
D	$K_3(Sc_{1-x}Ce_x)Si_2O_7$	0.69	10.69	(0.23,0.35)

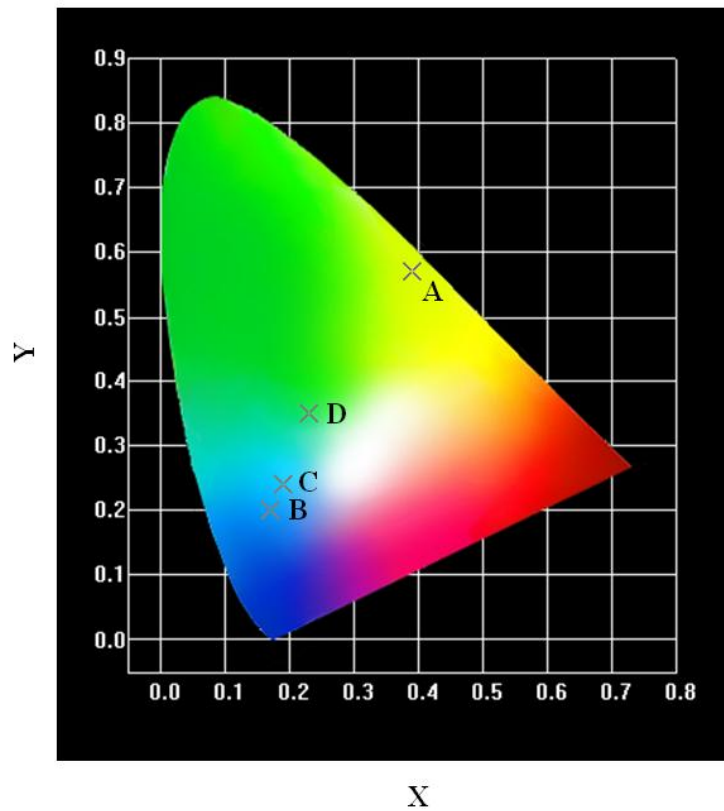


圖 4-67 YAG: Ce (A)、 $\text{Na}(\text{Ba}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$  (B)、 $\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$  (C)與  $\text{K}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$  (D)色度座標之比較

#### 4.4 螢光體在白光 LED 封裝之應用

本論文所合成之  $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  具有適當近紫外激發波段，且放射波長為 435 nm 藍光，因此本研究選擇  $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  螢光粉，搭配波長 365 nm 的 UVLED 晶片、綠光  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  與紅光  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  商品，以期產生高演色性白光。

圖 4-68 為本研究所製作螢光粉轉換白光 LED 之 EL 光譜，其測量條件為驅動電流 100 mA，電壓為 3.74 V，圖中在 365 nm 強放射波峰為晶片發光，右上插圖為封裝後 LED 點亮前後的照片之比較。其色座標值為(0.34, 0.33)，如圖 4-69 所示。該白光 LED 之演色性  $R_a$  和色溫分別為 85.2 和 5,148K，顯示該發光元件具有高演色性且其色溫與標準白光的相近。



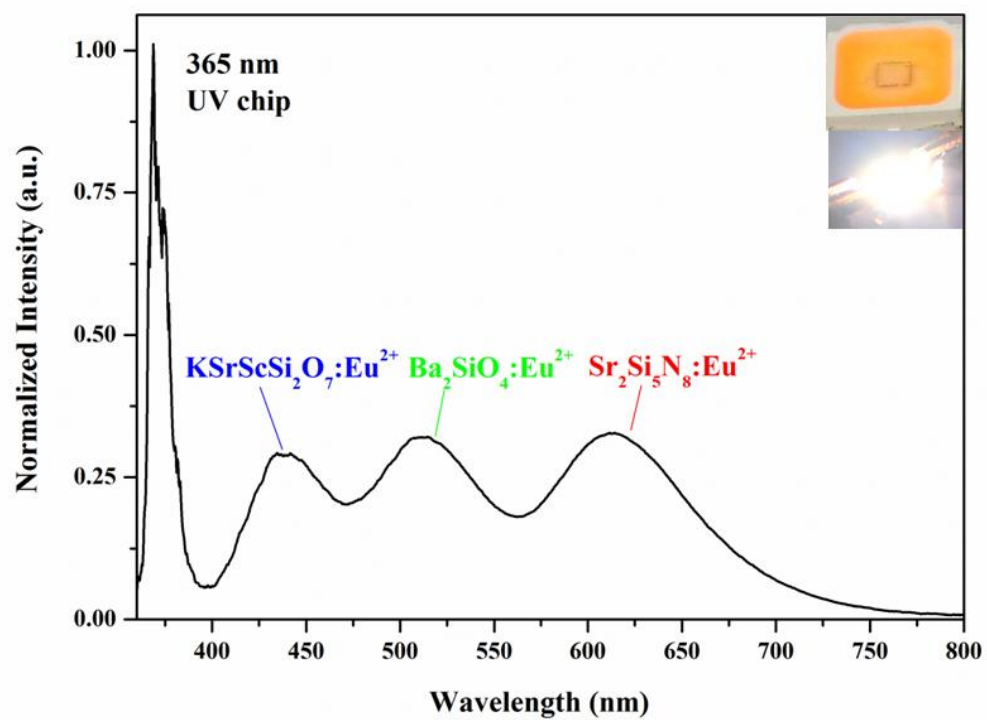


圖 4-68  $\text{KScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  (B)、 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  (G)與  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  (R)搭配 365nm 晶片所封裝白光 LED 電致發光光譜

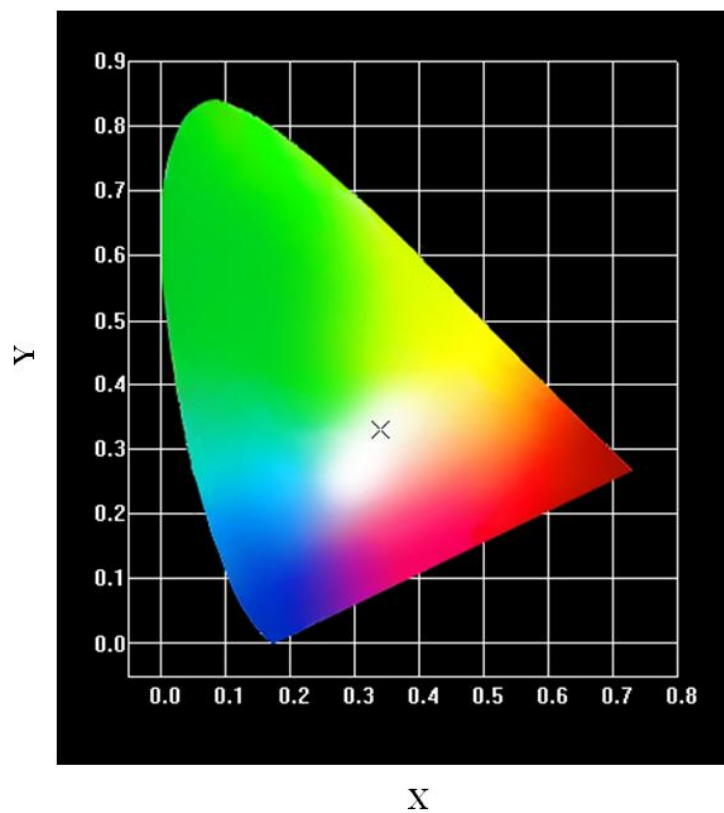


圖 4-69 LED 封裝後之 CIE 色度座標

## 第五章 結論

本研究利用凝膠合成法成功製備分別摻雜  $\text{Eu}^{2+}$  或  $\text{Ce}^{3+}$  的  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  與  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  等螢光體，表 5-1 歸納並比較本研究所製備的新穎螢光體之激發波長、最佳放射波長、最佳摻雜濃度與量子效率。

表 5-1 本研究螢光體發光特性之比較

螢光體	色光	激發波長 (nm)	最佳放射波長 (nm)	最佳摻 雜濃度	量子效 率(%)
$\text{Na}(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$	紫藍	250~400	422	4%	20.03
$\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$	藍	250~400	435	3%	54.94
$\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Li}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$	黃綠	285~450	520	0.5%	32.30
$\text{Na}(\text{Ba}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$	藍	250~375	450	2%	8.45
$\text{K}(\text{Sr}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x)\text{ScSi}_2\text{O}_7$	UVA	230~335	355	4%	---
$\text{Na}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$	藍	260~400	456	0.5%	4.17
$\text{K}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Si}_2\text{O}_7$	綠	265~440	490	1%	10.69

第一部分探討  $\text{Eu}^{2+}$  摻雜於  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$  與  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  螢光體中， $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  與  $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  激發波段分佈在 250~400 nm 之間，而最適放射波長為 422~435 nm 紫藍光；而  $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  激發波段分佈在 285~450 nm 之間，最適放射波長為 520 nm 黃綠光。由室溫(25℃)~300℃熱消光實驗顯示：300℃時  $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  放光強度尚有室溫的 59 % 左右；而  $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  和  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  分別於 200℃與 250℃到達 T50(放光強度為室溫的 50%)，由此可見  $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$

的熱消光特性較  $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  及  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Li}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  佳，其活化能( $E_a$ )分別為 0.26 eV、0.37 eV 和 0.20 eV。

第二部分則探討  $\text{Ce}^{3+}$  摻雜的  $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  與  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$  四種螢光體， $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  與  $\text{K}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  激發波段分佈在 250~440 nm 左右，而最適化放射波長分別為 450~456 及 490nm 的藍光及綠光區； $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  激發波段分佈在 230~335 nm，最適化放射波長為 355nm，較不適合白光 LED 應用。由熱消光實驗顯示：100℃ 時  $\text{Na}_3(\text{Sc}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{Si}_2\text{O}_7$  放光強度僅為室溫時的 78 % 左右；但  $\text{Na}(\text{Ba}_{0.96}\text{Ce}_{0.02}\text{K}_{0.02})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  與  $\text{K}_3(\text{Sc}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{Si}_2\text{O}_7$  放光強度分別僅為室溫的時 58 % 與 48%，後者熱消光特性十分明顯較差，其活化能( $E_a$ )分別為 0.44 eV、0.30 eV 和 0.28 eV。

第三部分探討利用藍光  $\text{K}(\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{ScSi}_2\text{O}_7$  螢光粉，搭配綠光  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  商品與紅光  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  商品再與 365 nm UV 晶片封裝而成白光 LED，當驅動電流為 100 mA，順向電壓為 3.74 V，可得色度座標值為(0.34, 0.33)、演色性  $R_a$  為 85.2 及色溫 5,148K 的白光，此顯示白光 LED 具有高演色性及色溫與標準白光相近。

本論文以鈮矽酸鹽類為主體，分別摻雜  $\text{Eu}^{2+}$  或  $\text{Ce}^{3+}$  等活化中心為合成與探討的主軸，期望能夠開發出新穎、寬帶激發的螢光粉為目標，即使本研究的螢光體難以與商品粉媲美，但後續可以針對實驗方法、實驗條件、粒

徑大小及形狀進行調整進而改善其的發光特性與效率，期許本研究對於螢光材料的了解與應用潛力評估能提供更進一步的幫助。



## 參考文獻

1. A. Birkel, K. A. Denault, N. C. George, C. E. Doll, B. Hery, A. A. Mikhailovsky, C. S. Birkel, B.-C. Hong, R. Seshadri, *Chemistry of Materials*, 24, 1198–1204, 2012.
2. 劉如熹，劉宇恒著，發光二極體用氮氧螢光粉介紹，全華科技圖書出版，p.1-21~3-6，2006 年。
3. G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescence Materials*, Springer, Berlin, 1994.
4. R. B king, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 4th Ed., John Wiley&Sons, 1994.
5. 蘇勉曾，吳世康著，化工百科全書—發光材料，化學工業出版社，vol.4，pp.25-28。
6. 徐敘琮，蘇勉曾著，發光學與發光材料，化學工業出版社，pp.564~584，2004 年。
7. W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF<sub>3</sub>; Argonne National Laboratory, Argonne, IL, 1988.
8. W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Fundamentals of Phosphors*, CRC Press, 2007.
9. F. T. Zhao, L. Y. Chao, X. R. Xu, *Journal of Electrochemical Society*, 134, 3187, 1987.
10. A. A. Setlur, A. M. Srivastava, H. A. Comanzo, G. Chandran, H. Aiyer, M. V. Shankar, S. E. Weaver, *Proceedings of SPIE*, 5187, 142-149, 2004.
11. 水野博之著，光電工學的基礎，復漢出版社，第五章，1993 年。
12. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/vision/cie.html>
13. J. C. de Mello, H. F. Wittmann, *Advanced Materials*, 9.3, 230-232, 1997.
14. P. J. Marsh, J. Silver, A. Vecht, A. Newport, *Journal of Luminescence*, 97, 229-236, 2002.
15. Y. Suzuki, M. Kakihana, *Journal of Ceramic Society Japan*, 117, 857-862, 2009.
16. Y. Y. Luo, D. S. Jo, K. Senthil, S. Tezuka, M. Kakihana, K. Toda, T. Masaki, D. H. Yoon, *Journal of Solid State Chemistry*, 189, 68-74, 2012.
17. C. Yasushita, H. Kato, M. Kakihana, *Journal of Information Display*, 13, 107-111, 2012.
18. K. B. Kim, Y. I. Kim, H. G. Chun, T. Y. Cho, J. S. Jung, J. G. Kang, *Chem. Mater.*, 14.12, 5045-5052, 2002.
19. F. M. Ryan, F. M. Vodoklys, *Journal of Electrochemical Society*, 118, 1814-1819, 1971.
20. H. S. Kang, S. K. Hong, Y. C. Kang, K. Y. Jung, Y. G. Shul, S. B. Park, *Journal of Alloys and Compounds*, 402.1, 246-250, 2005.
21. E. Radkov, R. Bompiedi, A. M. Srivastava, A. A. Setlur, C. Becker, *Proceedings of SPIE*, 5187, 171-177, 2004.
22. R. J. Xie, N. Hirosaki, T. Suehiro, F. F. Xu, M. Mitomo, *Chemistry of Materials*, 18 (23), 5578-5583, 2006.
23. Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye, S. Zhang, Y. Fang, X. Hung, *J. Lumin.*, 111.3, 139-145, 2005.
24. Y. Shimomura, T. Honma, M. Shigeiwa, T. Akai, K. Okamoto, N. Kijima, *J.*

- Electrochem. Soc.*, 154 (1), 35-38, 2007.
25. Y. Shimomura, T. Honma, M. Shigeiwa, T. Akai, K. Okamoto, N. Kijima, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (8), 234-238, 2007.
26. T. Nakano, Y. Kawakami, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato, *J. Lumin.*, 129, 1654-1657, 2009.
27. L. Bian, T. Wang, Z. Song, Z.-H. Liu, J.-X. Li, Q.-L. Liu, *Chinese Physics B*, 22 (7), 077801, 2013.
28. M. Wierzbicka-Wieczorek, U. Kolitsch, E. Tillmanns, *The Canadian Mineralogist*, 48 (1), 51-68, 2010.
29. S. M. Skshat, V. I. Simonov, N. V. Belov, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 184, 337-340, 1969.
30. D. N. Jennifer, C. L. Ralph, D. S. Mark, *J. Chem. Crystallogr.*, 34.6, 347-351, 2004.
31. L. G. Van Uitert, *J. Lumin.*, 29, 1, 1984.
32. J. S. Kim, Y. H. Park, S. M. Kim, J. C. Choi, H. L. Park, *Solid State Community*, 133, 445-448, 2005.
33. R. J. Xie, N. Hirosaki, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 191101, 2007.

