

目錄

目錄	I
摘要	II
圖表目錄	III
第一章 緒論	10
1-1 前言	10
第二章 理論基礎	12
2-1 螢光體之特性與分類	12
2-2 矽酸鎂、矽酸鈣之特性與應用	17
2-2-1 矽酸鎂	17
2-2-2 矽酸鈣	18
2-3 螢光體之發光原理	19
2-3-1 輻射緩解	20
2-3-2 非輻射緩解	21
2-3-5 上轉換	22
2-4 影響發光的因素	23
2-4-1 主體材料之總類	23
2-4-2 摻質濃度	24
2-4-3 合成溫度	24

2-5 應用	25
2-5-1 CRT(陰極射線管)	26
2-5-2 FED(場發射顯示器)	26
2-5-3 白光LED	27
2-5-4 電激發光顯示器	28
2-5-5 電漿顯示器	28
2-6 合成實驗相關變因	29
2-6-1 藥品方面	29
2-6-2 燒成條件方面	30
2-6-3 操作方面	29
2-6-4 其他變因	29
第三章 實驗方法	31
3-1 藥品	31
3-2 儀器	31
3-3 合成方法	32
3-3-1 矽酸鎂添加氧化鎔.....	32
3-3-2 矽酸鈣添加氧化鎔.....	32
3-4 螢光發光特性分析	32
3-5 X光繞射分析	32

3-6 結果與討論	33
3-6-1 矽酸鎂摻鎔螢光體(500-900°C, 1.0-2.5%)之螢光譜 ..	46
3-6-2 矽酸鈣摻鎔螢光體(500-900°C, 1.0-2.5%)之螢光光譜..	58
3-6-3 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 不同溫度、濃度之波峰比較	68
3-6-4 $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 不同溫度、濃度之波峰比較	69
3-6-5 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ X-Ray 繞射圖(500-900°C, 1.0-2.5%) ...	70
3-6-6 $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ X-Ray 繞射圖(500-900°C, 1.0-2.5%)	74
第四章 結論	78
第五章 參考文獻	80

摘要

本研究是以 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ 和 CaSiO_3 為主體材料，並摻雜 Eu^{3+} 作為發光中心，以固態燒結法(solid state method)合成 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 : \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{CaSiO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 兩種螢光粉體，藉由改變鍛燒溫度、 Eu^{3+} 離子之添加量等實驗參數，利用螢光光譜儀(PL)分析其發光特性來探討各參數對合成螢光粉發光性質的影響。將 $\text{MSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ X mole% (M=Mg, Ca, X=0~2.5) 在 500°C 、 700°C 、 900°C 溫度下燒結並經由螢光光譜儀分析其特性，從螢光發射光譜中得知 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 : \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{CaSiO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 的吸收放射位置非常接近，以 ex: 395nm 作為激發光源時其吸收發射波長出現在 464~465 及 502~505 附近，並由 $\text{CaSiO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 螢光光譜得知 $\text{CaSiO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 螢光粉較適合摻雜少量氧化鎔，因為 $\text{CaSiO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 隨氧化鎔的增加而產生中毒現象導致螢光特性變得較不明顯，實驗最後以發射強度較佳的 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 : \text{Eu}^{3+}$ 1.5、2.5% 和 $\text{CaSiO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 1.0、2.0%，進行 X 光繞射分析 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ 和 $\text{CaSiO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 摻雜 Eu_2O_3 後所改變的結晶特性。

圖表目錄

表 2-1 Cations that can be used to form phosphor	16
表 2-2 Cations that can be used as activator center	16
表 2-3 矽酸鎂物理性質	17
表 2-4 矽酸鈣物理性質	19
表 3-1 $Mg_2Si_3O_8:Eu^{3+}$ 之放射光譜中主要波峰之波長與強度關係 ($\lambda_{ex}:395nm$)	38
表 3-2 $CaSiO_3:Eu^{3+}$ 之放射光譜中主要波峰之波長與強度關係 ($\lambda_{ex}:395nm$)	42
圖 2-1 螢光粉之電子吸收放射	19
圖 2-2 紫外光激發螢光粉示意圖	19
圖 2-3 上轉換示意圖	23
圖 2-4 毒劑現象示意圖	24
圖 2-5 激發源特性	25
圖 2-6 CRT 結構圖	26
圖 2-7 FED 結構圖	26
圖 2-8 藍、黃、紅發光區域圖	27
圖 2-9 電激發光顯示器結構圖	28
圖 2-10 電漿顯示器結構圖	29

圖 3-1	螢光譜儀	31
圖 3-1-1	X光分析儀.....	31
圖 3-2	樣品 α_1 (500°C, 0.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)	46
圖 3-3	樣品 α_2 (500°C, 1.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)	46
圖 3-4	樣品 α_3 (500°C, 1.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)	47
圖 3-5	樣品 α_4 (500°C, 2.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)	47
圖 3-6	樣品 α_5 (500°C, 2.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)	48
圖 3-7	500 °C $\text{Mg}^2\text{Si}^3\text{O}^8:\text{Eu}^{3+}$ 不同濃度比較圖	49
圖 3-8	樣品 β_1 (700°C, 0.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)	50
圖 3-9	樣品 β_2 (700°C, 1.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)	50
圖 3-10	樣品 β_3 (700°C, 1.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)	51
圖 3-11	樣品 β_4 (700°C, 2.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)	51
圖 3-12	樣品 β_5 (700°C, 2.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)	52
圖 3-13	700 °C $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 不同濃度比較圖	53
圖 3-14	樣品 γ_1 (900°C, 0.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)	54
圖 3-15	樣品 γ_2 (900°C, 1.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)	54
圖 3-16	樣品 γ_3 (900°C, 1.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)	55
圖 3-17	樣品 γ_4 (900°C, 2.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)	55
圖 3-18	樣品 γ_5 (900°C, 2.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)	56

圖 3-19	900 °C $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 不同濃度比較圖57
圖 3-20	樣品 a ₁ (500°C, 1.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)58
圖 3-21	樣品 a ₂ (500°C, 1.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)58
圖 3-22	樣品 a ₃ (500°C, 2.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)59
圖 3-23	500°C $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 不同濃度比較圖60
圖 3-24	樣品 b ₁ (700°C, 1.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)61
圖 3-25	樣品 b ₂ (700°C, 1.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)61
圖 3-26	樣品 b ₃ (700°C, 2.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)62
圖 3-27	700°C $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 不同濃度比較圖63
圖 3-28	樣品 c ₁ (900°C, 1.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)64
圖 3-29	樣品 c ₂ (900°C, 1.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)64
圖 3-30	樣品 c ₃ (900°C, 2.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)65
圖 3-31	900°C $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 不同濃度比較圖66
圖 3-32	$\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8: X \text{ mole\% Eu}^{3+}$ 不同鍛燒溫度最佳波峰比較	...67
圖 3-33	$\text{CaSiO}_3: X \text{ mole\% Eu}^{3+}$ 不同鍛燒溫度最佳波峰比較圖	... 68
圖 3-34	氧化鎔、矽酸鎂及矽酸鎂鎔之 X 光繞射比較圖(500°C , 1.5%)69
圖 3-35	氧化鎔、矽酸鎂及矽酸鎂鎔之 X 光繞射比較圖(700°C , 1.5%)69

圖 3-36 氧化鎔、矽酸鎂及矽酸鎂鎔之 X 光繞射比較圖(900°C , 1.5%)	70
圖 3-37 氧化鎔、矽酸鎂及矽酸鎂鎔之 X 光繞射比較圖(500°C , 2.5%)	70
圖 3-38 氧化鎔、矽酸鎂及矽酸鎂鎔之 X 光繞射比較圖(700°C , 2.5%)	71
圖 3-39 氧化鎔、矽酸鎂及矽酸鎂鎔之 X 光繞射比較圖(900°C , 2.5%)	71
圖 3-40 $Mg_2Si_3O_8:Eu^{3+}$ 500-700-900°C 放射強度最高之試樣的 XRD 圖譜比較	72
圖 3-41 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖(500°C , 1.0%)	73
圖 3-42 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖(700°C , 1.0%)	73
圖 3-43 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖(900°C , 1.0%)	74
圖 3-44 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖(500°C , 2.0%)	74
圖 3-45 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖(700°C ,	

2.0%)75

圖 3-46 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖(900°C ,

2.0%)75

圖 3-47 $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 500-700-900°C 放射強度最高之試樣的 XRD

圖譜比較 76

第一章 緒論

1-1 前言

螢光材料是指在接受紫外光、X 光或電子等高能粒子照射後，可將其吸收並轉而放出高效能光子的材料，特別是發光波長在可見光區者，稱之為螢光體。20 世紀初，德國科學家 Philip E. A. Lenard [1] 以及他的同事配置多種不同的螢光材料並研究其發光性質，他們建立起螢光材料的原理是由摻雜在裡面的不純物又稱為活化中心所產生的。而自二次大戰結束之後，由於固態物理學的發展，從能帶理論、缺陷理論至雷射發展，使螢光材料成為不可或缺的材料。在現今生活中，已可見各式各樣與螢光材料相關的產品，例如照明設備、顯示器、雷射半導體、發光二極體…等；螢光材料的應用範圍與我們日常生活是息息相關的，已經成為不可或缺的一部份。

MSiO_3 ($M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 在礦物及地質學中是廣被討論的材料之一，但應用於螢光粉的領域及光學性質的研究，是近年來才有報導 [2-4]。而應用於紅色螢光粉的領域中，更是屈指可數。大多數鈣鈦礦 (perovskite) 結構的 MgSiO_3 礦物存在於地殼表面中，但是要得到純相的 MgSiO_3 就必須要往更深的地層中才能挖掘到。2004 年 Motohiko Murakami 等人 [5] 發現，在大於 1400K、119~125GPa 壓力以上的環境， MgSiO_3 會從 perovskite 結構轉變成 postperovskite 的

結構，並在134GPa 壓力可觀察到純相的 MgSiO_3 。在 MSiO_3 ($\text{M}=\text{Mg}$, Ca , Sr , Ba) 的光學性質方面，1995 年X. Fan[2-3]等人利用溶膠-凝膠法在空氣中700~1100°C 鍛燒合成出 MgSiO_3 與 Mg_2SiO_4 的混合相；並檢討鍛燒溫度、活化劑種類(Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+}) 及摻雜量對 MgSiO_3 的光學性質之影響。而在2003年時，Dhoble SJ 等人[4]利用溶膠-凝膠法合成出 $(\text{CaA})\text{SiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ [A= Ba or Sr] 的螢光粉體；該螢光粉體在850°C 鍛燒後，以254nm 波長激發時614nm 波長處有相對較強的發射峰。Dhoble SJ等人[4]認為，該螢光粉體為一種可利用的高效率紅色螢光粉。2006年成功大學遊國彰[6]研究矽酸鹽螢光粉 $\text{MSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Mg}$, Ca) 螢光粉體於383nm 激發光源下，有兩發射峰於613nm 及590nm 處，發射光強度由高而低為 $\text{MgSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 。2005年鄧嶽峰等人[7]研究報導使用固態燒結法合成 $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的螢光粉使用 CaCO_3 及 SiO_3 為主體材料於1200°C 鍛燒3小時，以3%的 NH_4F 為助溶劑和2%的 Eu_2O_3 為增感劑可得最佳結果，該螢光粉在609nm處有很強的波峰。1994年Blasse等人[8]曾研究結果：螢光粉中活化劑濃度相對較低時，其活化劑間之距離相對較長、作用力相對較小，故螢光粉體之發射強度隨其活化劑濃度之增加而增加；當活化劑濃度過高，活化劑間之平均距離低於臨界長度，導致活化劑與活化劑(或與晶格)之間的能量傳遞頻繁，使激發能

量導入缺陷轉成熱能之機率增加，因此造成發射強度衰減。2002年Yu等人[9]曾研究結果：OH團、有機物、水及硝酸根離子等雜質之震動，會造成Eu³⁺發光性質之降低。

第二章 理論基礎

2-1 螢光材料特性與分類

螢光材料為在接受紫外光、X 光或電子等高能粒子放射後，可將其能量儲存並轉而放出高效能光子的材料，如果發光波長在可見光區域內，稱之為螢光體（ phosphors ）或者發光材料（ luminescence materials ），螢光材料可定義為一可將特定能量轉換成電磁輻射之材料[8]，螢光材料按材料特性可區分為：有機螢光材料及無機螢光材料，兩類的激發態、摻雜物能態以及電荷傳輸等原理各異[10]：

(1)有機螢光材料(Organic phosphors)

有機螢光材料為利用有機化合物製造，隨著置換基的數目、位置及活化劑的效果而影響其螢光強度之強弱[11]，有機螢光材料分為兩類：一為螢光漂白劑(fluorescencedye synthetic type)，摻雜少量淡黃色的不純物，可吸收藍光以增加本質光澤，另一種為螢光顏料（ pigment type ），pigment type 螢光特性及穩定性均不穩定，有機螢光材料物大部分都採用fluorescence dyesynthetic type。

(2) 無機螢光材料 (Inorganic phosphors)

無機螢光材料是利用電子躍遷來產生螢光；其某些材料持續發光的時間較長 (Afterglow)，可作為蓄光性夜光塗料。無機螢光材料分為兩類型：II—VI 鹼土族以及稀土元素。此類材料主要應用於螢光燈、彩色電視、工業汞燈、EL 顯示器、電漿顯示器、X-ray 螢光版以及感光紙，若依螢光材料的發光性質加以分類可分為：

(1) ns²離子發光中心：

鹼土鹵化物之單結晶母體，添加基態為ns²激發態為ns1np1電子組態之離子活化劑者；具代表性的實例如：KBr: Ag⁺、KCl: Ti⁺等。

(2) 遷移離子發光中心：

以3d之外層軌域中具有三或五個電子之金屬離子活化劑為發光中心，並利用軌域間相互作用之能階產生變化而發光者，具代表性的螢光體如：Zn₂SiO₄: Mn²⁺、ZnS: Mn²⁺。

(3) 稀土類離子發光中心：

以基態為nf，激發態為(n⁺¹)s(n⁺¹)d電子組態之稀土離子做為活化劑，發生 d→f 能階電荷移動形成發光中心者，具代表性的螢光體如：Eu³⁺、Tb³⁺ 等。

(4) 自身活化陰離子團發光中心：

氧之2p軌域與陽離子之3d軌域間有電荷轉移，形成錯離子發光中

心者；具有代表性的螢光體如： WO_4^{2-} 、 VO_4^{3-} 等。

(5) II A-VII B 族鹼土鹵化物半導體：

直接遷移型之能帶結構藉陰陽離子之能階差，使電子在傳導帶與價電子帶間移動。結晶體內受到外力之一次電子衝擊，產生自由電子與電洞後，發生再結合之發光現象。如： CaCl_2 、 SrCl_2 等。

(6) II A-VI B 六族化合物：

主體晶格可以添加一種或多種活化劑，其發光效率極高、可配出各種不同色光，且具有實用性之螢光體，具代表性者如： $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 等。

(7) ZnS 系列化合物半導體：

直接遷移型半導體，其傳導帶具有陽離子s軌域之特性而價電子帶具有陰離子p軌域之特性，電子藉由雜質活化劑於能階中遷移，並吸收能量而形成電子、電洞結合發出螢光者。具代表性之螢光體如： ZnO 、 ZnSe 等。

(8) III B-V B 族化合物：

應用於發光二極體、雷射二極體以及場效電晶體，本類螢光材料為間接遷移型之能階構造，利用價電子帶與傳導帶間之遷移產生光吸收與放射，且可摻雜對電子具親和力之雜質以形成電子陷阱，提高電子、電洞結合之發光效率。具代表性的如： GaP 、 GaAs 、 InP 等。無

機螢光材料之主體材料通常是一個或多個陽離子搭配一個或多個陰離子團所組成。主體材料之作用為吸收或傳導入射之激發能量，因此選用不具光學活性者為佳，避免影響活化中心之能量吸收與發射，如表2-2、2-3 所示[10、12]，依照陰離子團分別為[13]：

- (1) Sulfide series : ZnS 、 CdS 、 SrS 、 CaS ...
- (2) Halogen Phosphate series : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaF_2 、 CaCl_2 、 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mg}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$...
- (3) Phosphate series : $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$...
- (4) Silicate series : Zn_2SiO_4 、 CaSiO_3 、 $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_7$...
- (5) Tungstate series : CaWO_4 ...
- (6) Aluminate series : $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$...
- (7) Others : Y_2O_3 、 YVO_4 、 SrB_4O_7 、 MgGa_2O_4 、 ZnGa_2O_4

表 2-1 Cations that can be used to form phosphors [14]

Table Periodic Table as Related to Phosphor Composition

H ⁺	(2+)	Cations that can be used to form phosphors										(3+) (4+)	He			
Li ⁺													Ne			
Na ⁺	Mg	(3+) (4+)											(2+)	Ar		
K ⁺	Ca	Sc	Ti									Zn	Ga	Ge		Kr
Rb ⁺	Sr	Y	Zr									Cd	In	Sn		Xe
Cs ⁺	Ba	La	Hr									Hg	Tl	Pb		Rn
Fr ⁺	Ra	Ac	104													

La ³⁺								Gd ³⁺							Lu ³⁺
Ac ³⁺								Cm ³⁺							Lw ³⁺

表 2-2 Cations that can be used as activator center [14]

H											(+1) (+2) (+3)	He	
												Ne	
		(+3)	(+) (+2) (+3)				(-1) (0)					Ar	
			Cr	Mn	Fe		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Kr	
				Tc			Ag	Cd	In	Sn	Sb	Xe	
		La		Re			Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Rn	
		Ac											

(La)	Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	
(Ac)	Th		U											

2-2 矽酸鎂、矽酸鈣之特性與應用

2-2-1 矽酸鎂

矽酸鎂主要組成由陰離子 SiO_4^{4-} 和正離子 Mg^{2+} 以 1 : 2 組成，矽為 SiO_4^{4-} 陰離子的中央原子，每個氧原子與矽被結合成一個共價鍵，由於聯結矽的氧原子各有一個負電，所以，氧原子需要在其他氧原子間保持一個適當的距離以減少互相的排斥，因而各氧原子與矽之間形成四面體來減少彼此的排斥 [15]。

表 2-3 矽酸鎂物理性質 [15]

矽酸鎂物理性質	
顏色	無色、綠色、黃色、黃綠色、白色
光澤	玻璃
透明度	透明到半透明
晶系	斜方體
形狀	貝殼狀
硬度	7
比重	3.21-3.33
條痕	白色

2-2-2 矽酸鈣

由英國的化學家，同時也是礦物學家的 W. H. Wollaston (1766 - 1828) 命名，是白色玻璃光澤的矽酸鹽礦物，通常呈塊體或板狀晶體，最常見的是三斜晶系，很少數有單斜晶系的出現，屬於輝石類礦物 (Si與O的比例 1:3 者皆為輝石類) 辨識的特徵除瞭解理珍珠光澤外，還可注意它的纖維狀晶癖，美國紐澤西州所產的矽灰石還會有螢光反應，矽酸鈣可見於接觸變質岩或矽卡岩 (Skarn) 中，算是滿常見的礦物，常被用在製陶工業上，如製作耐火磚，矽酸鈣是由於含碳酸鈣 (CaCO_3) 的石灰岩和含二氧化矽 (SiO_2) 的岩漿，兩者交互作用而形成的，可能是岩漿侵入石灰岩中，或是石灰岩塊掉入火山的岩漿中 [15]。

表 2-4 矽酸鈣物理性質[15]

矽酸鈣物理性質	
顏色	白色, 無色、灰色
光澤	玻璃光澤, 或無光澤
透明度	半透明, 少有全透明的
晶系	三斜體晶系
形狀	薄片狀、輻射狀、纖維狀
硬度	5~5.5
比重	2.8~2.9
條痕	白色

2-3 螢光體之發光原理

螢光粉發光是在螢光體上加上一些能量，讓螢光體內的電子從基態獲得足夠的能量，躍遷到較高能量的激發態，位於激發態的電子，通常不太穩定，會釋出能量回到較低能態，這種高能量電子放出能量的過程，稱為「緩解」，電子從激發態返回基態的緩解過程有兩種1. 輻射緩解：輻射緩解的過程，就是當電子從激發態返回基態時，放出的能量是以電磁輻射的方式呈現。2. 非輻射緩解的過程：電子從激發態回到基態，所放出的能量是以「熱」的方式消耗掉，此種緩解過程不會發光[16]。

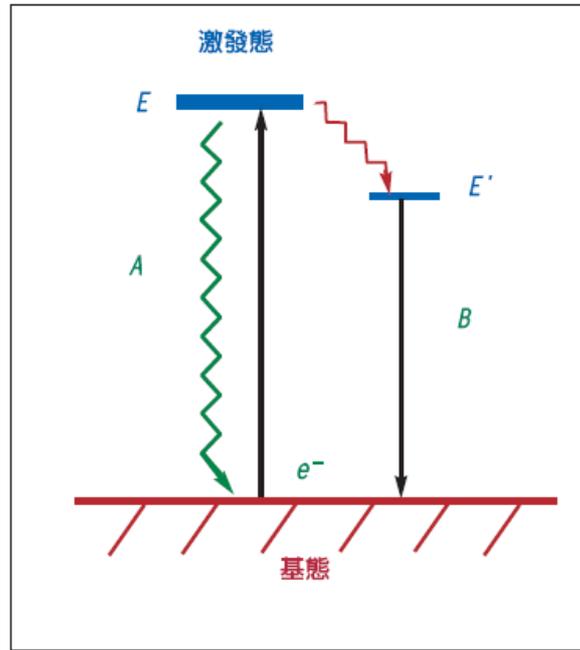


圖 2-1 螢光粉之電子吸收放射

A：當電子受激發後，多餘的能量以非輻射緩解的方式釋出。

B：激發態的電子先以非輻射緩解的方式，釋放部分能量到較低能量的能態E'，再放出可見光，返回基態[16]。

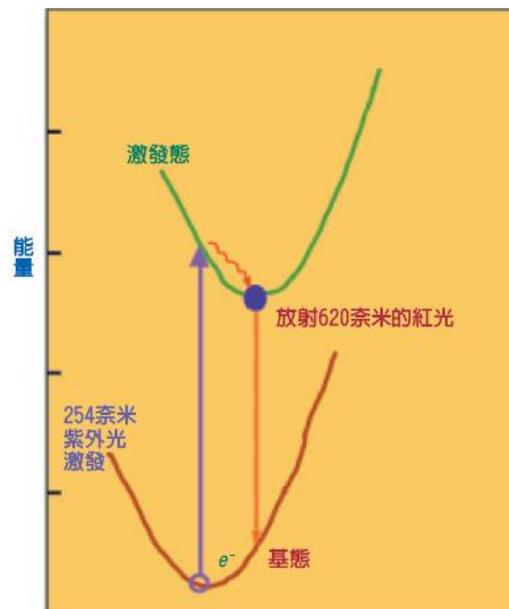


圖 2-2 紫外光激發螢光粉示意圖

以高能量的紫外光激發螢光體，電子經過非輻射緩解過程釋放部分能量，使得螢光放射的能量比紫外光低[16]。

2-3-1 輻射緩解[14、15、16、17、18]

1. 光致發光：是指物質吸收光子(或電磁波)後重新輻射出光子(或電磁波)的過程。
2. 電致發光：是指電流通過物質時或物質處於強電場下發光的現象。
3. 化學發光：化學反應中能量以光能形式釋放的過程，如果存在處於激發態的反應中間體 \diamond ，那麼： $[A] + [B] \rightarrow [\diamond] \rightarrow [\text{產物}] + [\text{光}]$ 。
4. 陰極射線發光：陰極放射出低能電子受陽極的加速撞擊螢光粉體而發光。
5. X光發光：指電子在高速運動下撞擊固體時，固體中原子的內層電子的能量受到激發而升高，使電子躍升到導帶，而電子在回到內層時，多餘的能量就以輻射的形式發光。
6. 熱發光：固體由高能射線照射之後，經加熱作用而放出之光。
7. 摩擦發光：因機械能的作用下而放射出光來。

2-3-2 非輻射緩解[14、16、17、18]

1. 震動鬆弛：此過程主要是由於激發物種與附近分子或溶劑碰撞的結果，能量經由碰撞傳遞至其他分子，造成溫度的上升。
2. 內轉換：分子內的電子能階太過密集，並且有不同電子能階的振動態相重疊，激發態的電子能在非發光的情況之下，由重疊的振

動態一路下滑，釋出能量而降至其他較低的電子能階或甚至降到基態。

3. 外轉換：當處在激發態的分子和附近分子作用，而將能量傳遞至其他分子上時，將其他分子激發至激發狀態，本身降至基態。
4. 系統間跨越：激發態電子的自旋狀態有所改變，由激發單態跨越至激發三重態。

2-3-3 上轉換

通常以高能量的光束激發螢光體，螢光體放射出來的螢光的能量會比激發光能量低、波長會較長，但有些特殊的螢光體並非如此，假設以能量一萬波數的紅外光來激發這類螢光體，基態電子會吸收激發光的能量躍遷到激發態 E_1 ，電子不會立刻釋放出所吸收的能量，也就是說位於 E_1 態的生命期夠久，當電子再吸收來自激發光的能量，會繼續往更高能量的 E_2 態躍遷。經過兩次吸收，此時電子具有二萬波數的能量，是激發光能量的兩倍，當位於 E_2 態的電子釋放能量返回基態，會放出波長是原本紅外光的一半的綠色螢光[16]。

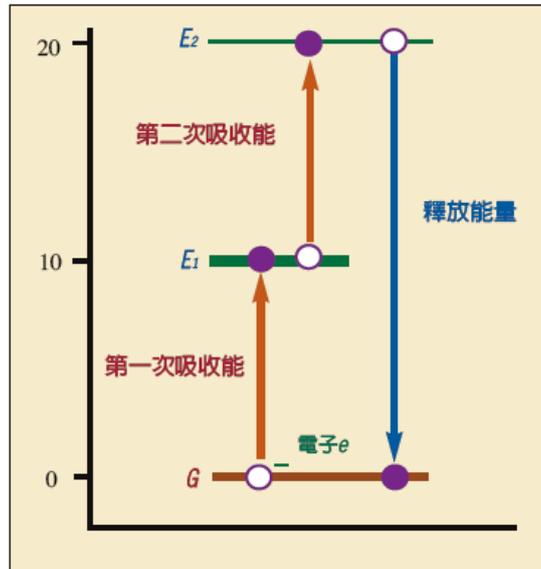


圖 2-3 上轉換示意圖

基態電子吸收能量躍遷至 E_1 後，再吸收能量躍遷至 E_2 。從 E_2 返回基態 G ，放出的能量為激發能量的二倍。放射光波長為激發光波長的二分之一，頻率為激發光的二倍[16]。

2-4 影響發光的因素

影響的發光因素

影響螢光粉體發光因素很多如：螢光粉體的組成、螢光粉的純度、操作時的溫度、人為操作的變因，在此將介紹一些常見的濃度影響因素。

2-4-1 主體材料種類[8、19、20]

螢光體對於活化劑或增感劑以外之異種離子相當敏感，這類異種離子則稱為毒劑(poisons)，螢光體被毒劑之污染，則只能呈現出潛在效率(potential efficiency)的一部份，當毒劑濃度增加時，其發光效率會

快速降低，因激發的能量從一預設的位置(desired site) 轉移至毒劑之位置(poisonsite)，使得能量以振動能之形式耗損於主體晶格中。

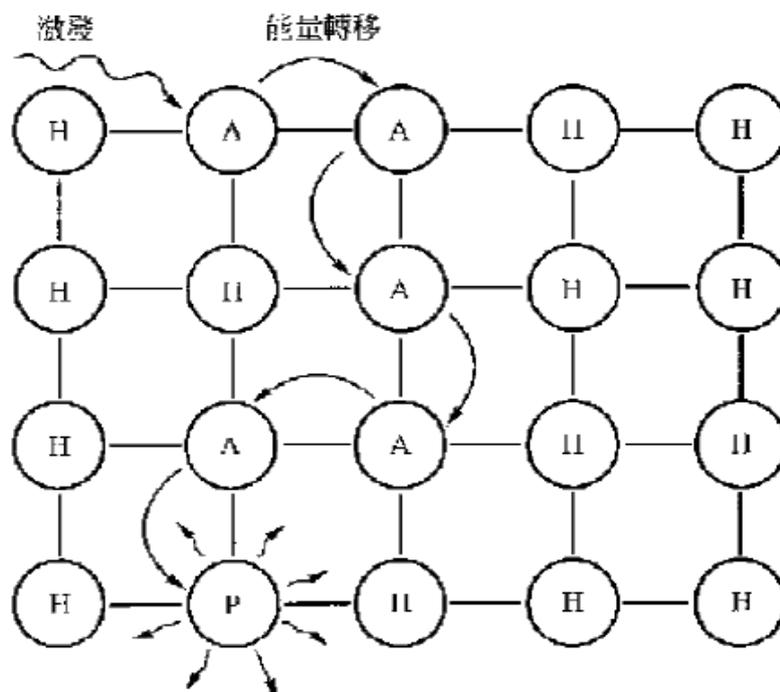


圖 2-4 毒劑現象示意圖

2-4-2 摻質濃度[8、19、20]

活化劑的濃度較低時，螢光體的發光效率會隨活化劑濃度的增加而提高，但當活化劑濃度超過臨界值後，發光度將不再增加反而減少，原因為螢光體中活化劑濃度增加時，螢光體內具有太多相同能階的活化劑，故能量轉移極易發生，因此活化劑濃度較高時，激發的能量可從一活化劑轉移至另一活化劑，使能量散佈於主體晶格中，最後則耗損於缺陷或主體晶格內，並造成主體晶格溫度的升高且不再放光。

2-4-3 合成溫度[8、19、20]

螢光體超過某過渡溫度(transition temperature, TB)時，激發態中的電子非常容易吸收熱能而躍遷至更高階基態軌域，使得能量以晶格緩解形式消失，這時發光效率會與溫度成反比，並急速降至極小值。

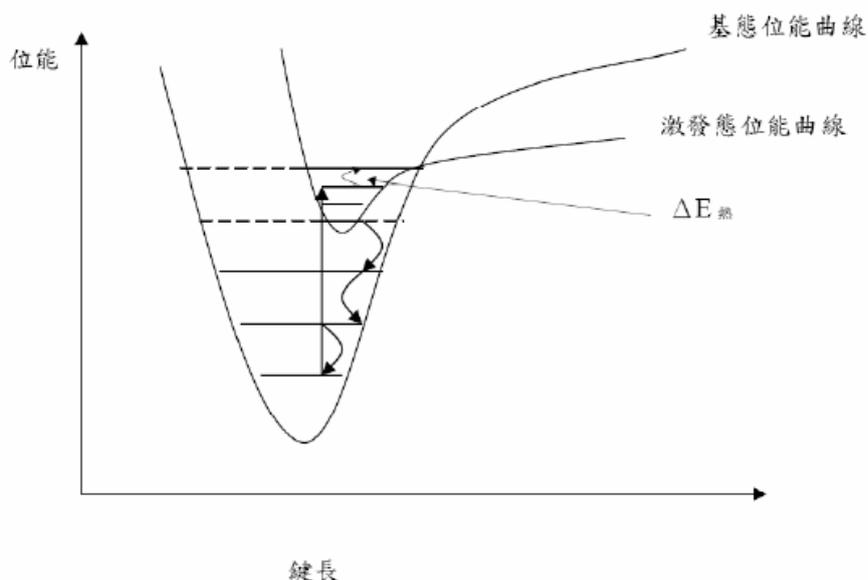


圖 2-5 激發源特性圖

2-5 應用

螢光粉一般應用於OLED的研發上且螢光材料的轉換效率比乙鋁石榴石螢光粉高，故提高白光發光效率的可能性極大，也應用於其他產業的技術如：

2-5-1 CRT(陰極射線管)

陰極在極低的閘極偏壓下在尖端處產生放電，放射出低能電子受陽極的加速撞擊螢光粉體而發光，常用於雷達、CRT、示波器上[21]。

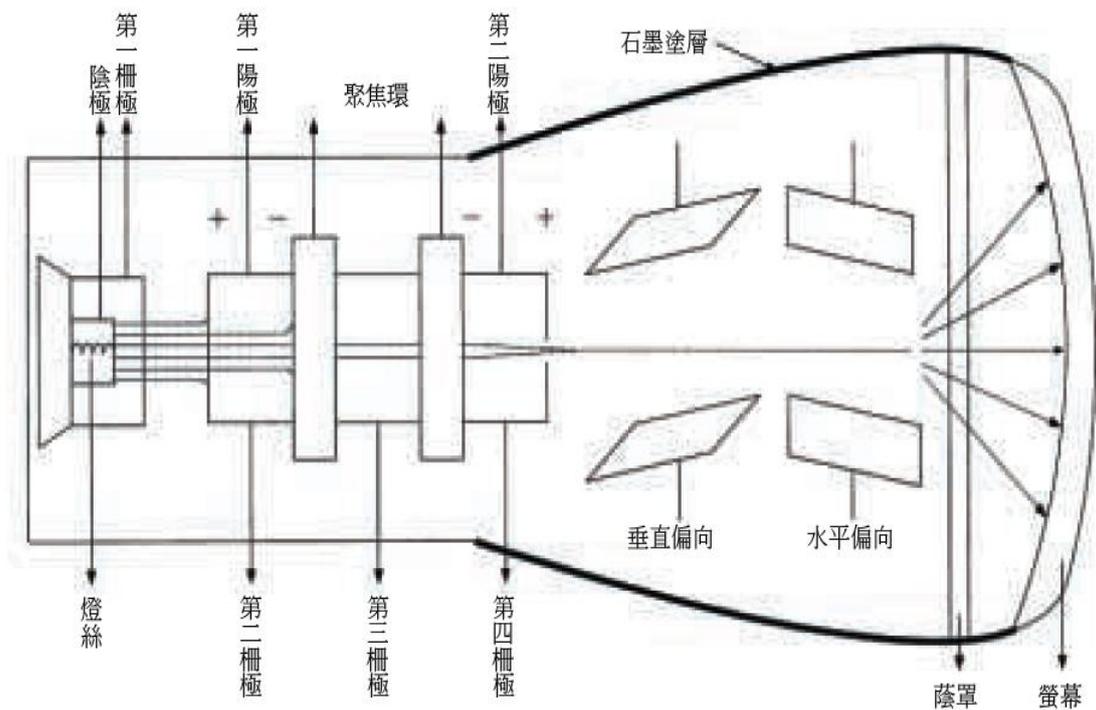


圖 2-6 CRT結構圖[21]

承受大氣壓力的玻璃殼(影像管)、產生電子束的電子槍、使電子束偏轉的偏向部分及受電子束撞擊後會發光的螢光幕。

2-5-2 FED(場發射顯示器)

陰極在極低的閘極偏壓下產生尖端放電,放射出的低能電子受陽極的加速撞擊螢光粉而光。

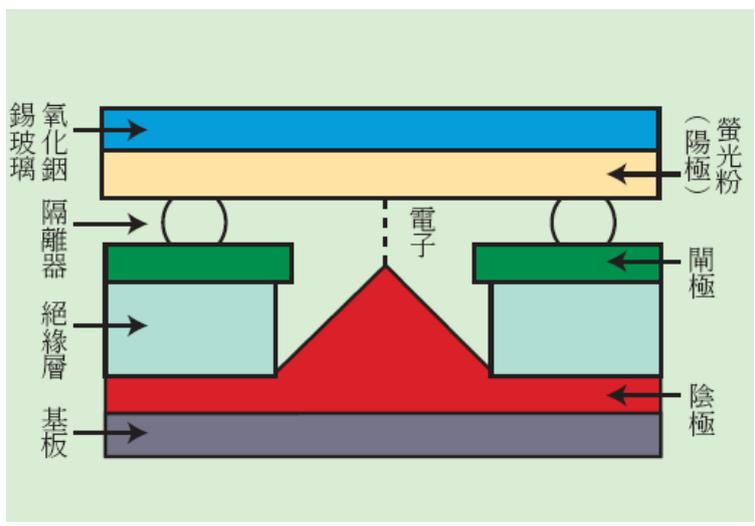


圖 2-7 FED結構圖[22]

2-5-3 白光LED

LED由半導體晶片組成，這些半導體材料會預先透過注入或摻雜等工藝以產生p、n架構，與其他二極體一樣，發光二極體中電流可以輕易地從p極(陽極)流向n極(負極)，而相反方向則不能，兩種不同的載流子：電洞和電子在不同的電極電壓作用下從電極流向p、n架構，當電洞和電子相遇而產生複合，電子會跌落到較低的能階，同時以光子的[23]

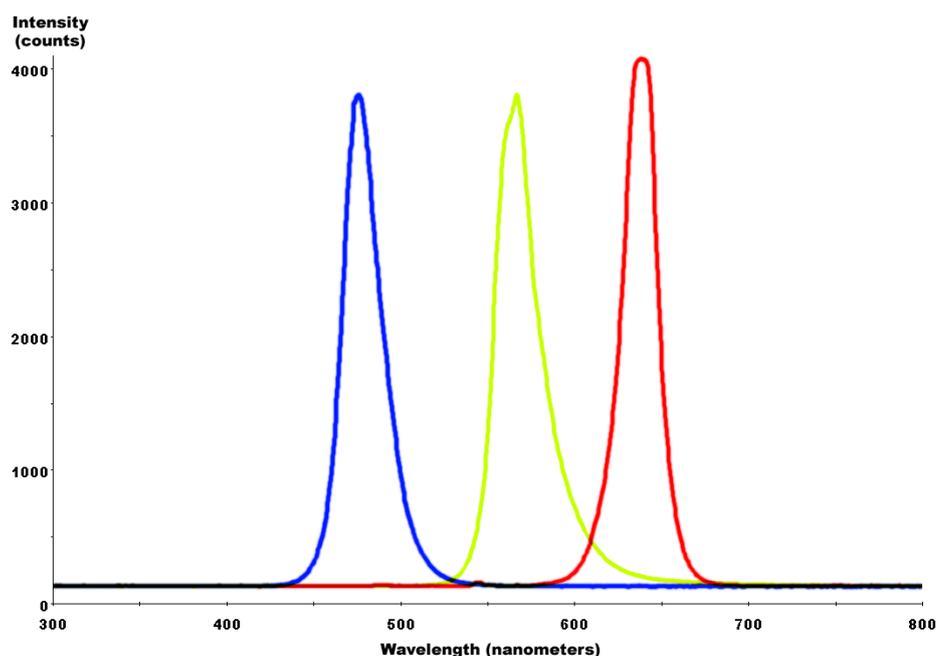
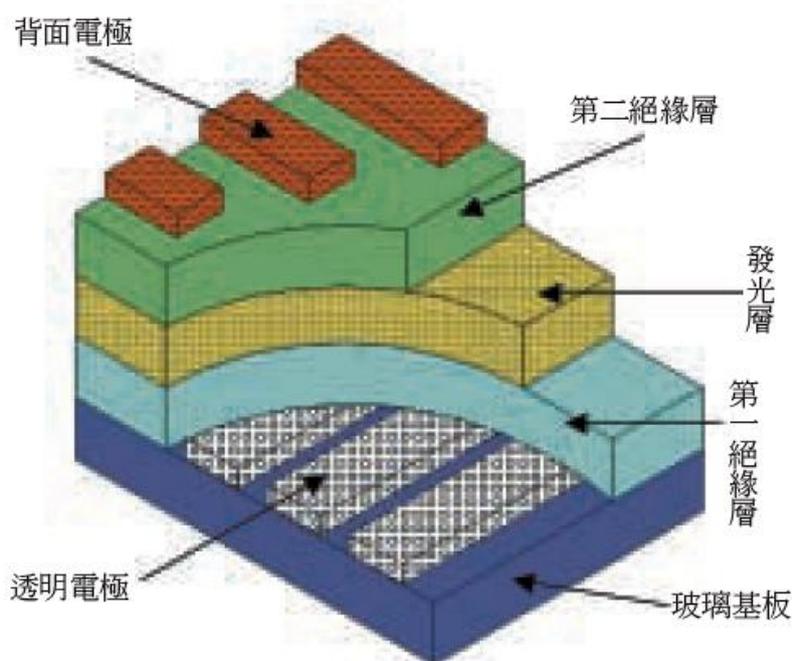


圖 2-8 藍、黃、紅發光區域圖[23]

結合藍色、黃綠(草綠)色, 以及高亮度的紅色LED等三者的頻譜特性曲線，三原色在FWHM頻譜中的頻寬約24奈米—27奈米模式釋放出能量。

2-5-4 電激發光顯示器

發光中心的外層電子受到加速的一次電子撞擊之後，產生電子遷移現象，並提升至母體傳導帶而形成自由電子，同時發光中心產生離子化，接著自由電子與離子化的發光中心再次結合，最後能階間的能量差以光放射的形式釋出。

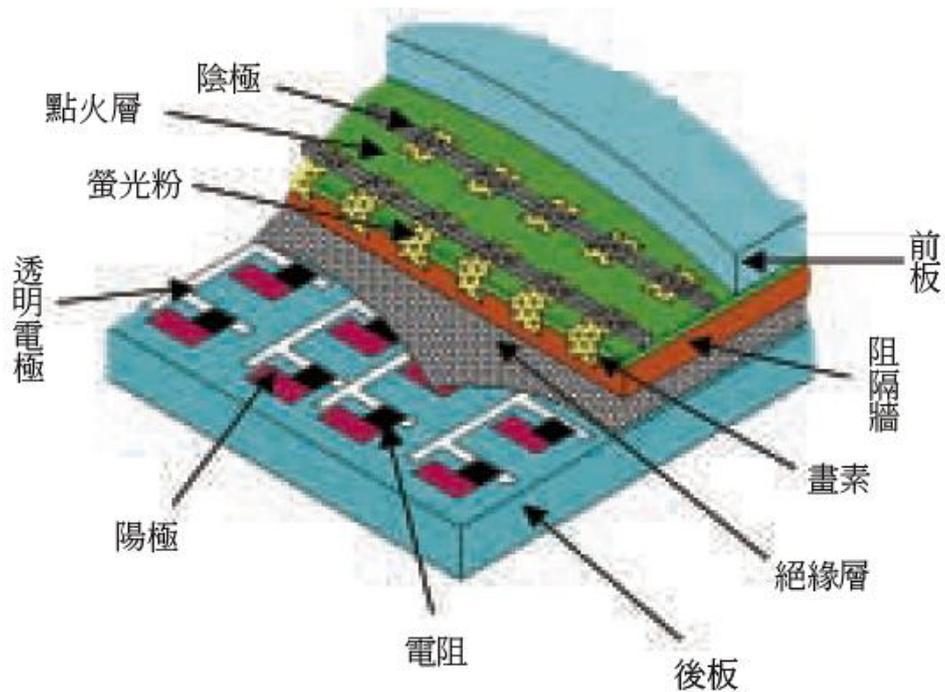


2-9 圖 電激發光顯示器結構圖[22]

電激發光顯示器包含絕緣層、電極層、玻璃基板及螢光層。

2-5-5 電漿顯示器

當畫素受到電壓後，在電極間產生電場，使得中央層的氬、氙惰性氣體離子化而產生電漿並釋出紫外線，接著螢光粉吸收紫外線並轉化成紅、綠、藍三色不同的可見光，而形成全彩色顯示。



2-10 圖 電漿顯示器結構圖[22]

電漿顯示器為利用氣體放電發光的顯示器，工作原理類似於日光燈，屬於自體發光的元件。

2-6 合成實驗相關變因

螢光體的 host 在鍛燒時會因藥品組成、溫度上升快慢、停留時間或環境的影響而產生不同的結果。

2-6-1 藥品方面

1. 純度
2. 燒成的結晶度
3. 主體材料
4. 粒徑大小

2-6-2 燒成條件方面

1. 鍛燒升溫速率
2. 鍛燒溫度
3. 鍛燒至指定溫度的停留時間
4. 鍛燒冷卻降溫速率
5. 添加氧化鎔所含比例

2-6-3 操作方面

1. 主體材料與添加物混合均勻程度
2. 人為操作失常、誤差

2-6-4 其他變因

1. 活化劑與主體陽離子大小之配合度
2. 主體晶格之選擇
3. 活化劑的選擇
4. 活化劑濃度
5. 主體結構的影響
6. 製備方法的影響

第三章 實驗方法

3-1 藥品

1. $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ (純度 99%) host A
2. CaSiO_3 (純度 99%) host B
3. Eu_2O_3 (純度 99%) 摻質

3-2 儀器



圖 3-1 螢光光譜儀



圖 3-1-1 X光繞射分析儀

3-3 合成方法

3-3-1 矽酸鎂添加氧化鎔

1. 精稱矽酸鎂 4g，氧化鎔依所含百分比添加(0.5%、1.0%、1.5%、2.0%)等，使其混合均勻，置於陶瓷坩堝。
2. 高溫爐燒結：以 25~45°C/min 的速率升溫至(500°C、700°C、900°C)等不同溫度，各停留半小時，再降溫至 200°C 時取出至室溫冷卻。
3. 將所得各白色結晶粉末分別使其混合均勻及標記裝罐。
4. 儀器測定：(螢光光譜儀測定)，激發最大螢光的放射波長；以(X光繞射儀測定)進行結晶性分析。

3-3-2 矽酸鈣添加氧化鎔

將矽酸鈣替代矽酸鎂步驟同上。

3-4 螢光發光特性分析

使用螢光分析儀量測在不同條件下所得樣品之螢光特性，比較熱處理溫度與不同成份的影響，先測試出螢光粉體吸收鐳射(Excitation)所在波長位置，得到吸收波峰後再以此波長之光源激發螢光體，便可獲得該螢光體之螢光光譜，由此光譜進行螢光體之發光特性分析。

3-5 X光繞射分析

以 X 光繞射儀(40Kv, 20mA)，銅靶產生的 X 光(λ_{ex} : 0.15406nm)進行螢光粉之結晶分析。

3-6 結果與討論

圖 3-2 矽酸鎂摻雜 0.5%鎔於室溫下以每分鐘 25°C 的速率上升至 500 °C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 其放射光譜中主波峰出現在 465 nm 屬於藍光(492-455nm), 強度為 5.38×10^5 CPS, 次波峰出現在 502 nm 屬於綠光(577nm—492nm), 強度為 3.67×10^5 CPS。

圖 3-3 矽酸鎂摻雜 1.0%鎔於室溫下以每分鐘 25°C 的速率上升至 500 °C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 其放射光譜中主波峰出現在 465 nm 屬於藍光(492-455nm), 強度為 1.00×10^6 CPS, 次波峰出現在 503 nm 屬於綠光(577nm—492nm), 強度為 6.61×10^5 CPS。

圖 3-4 矽酸鎂摻雜 1.5%鎔於室溫下以每分鐘 25°C 的速率上升至 500 °C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 其放射光譜中主波峰出現在 464 nm 屬於藍光(492-455nm), 強度為 9.22×10^5 CPS, 次波峰出現在 502 nm 屬於綠光(577nm—492nm), 強度為 6.22×10^5 CPS。

圖 3-5 矽酸鎂摻雜 2.0%鎔於室溫下以每分鐘 25°C 的速率上升至 500 °C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 其放射光譜中主波峰出現在 464 nm 屬於藍光

(492-455nm), 強度為 8.41×10^5 CPS, 次波峰出現在 503 nm 屬於綠光(577nm—492nm), 強度為 6.03×10^5 CPS。

圖 3-6 矽酸鎂摻雜 2.5%鎔於室溫下以每分鐘 25°C 的速率上升至 500°C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 其放射光譜中主波峰出現在 464 nm 屬於藍光(492-455nm), 強度為 1.10×10^6 CPS, 次波峰出現在 503 nm 屬於綠光(577nm—492nm), 強度為 7.49×10^5 CPS。

圖 3-7 以 500°C 鍛燒矽酸鎂鎔中以摻雜 2.5%Eu³⁺ 其發射強度最強, 依次分別為 1.0%、1.5%、2.0%、0.5%。

圖 3-8 矽酸鎂摻雜 0.5%鎔於室溫下以每分鐘 35°C 的速率上升至 700°C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 其放射光譜中主波峰出現在 464 nm 屬於藍光(492-455nm), 強度為 9.56×10^5 CPS, 次波峰出現在 502 nm 屬於綠光(577nm—492nm), 強度為 6.50×10^5 CPS。

圖 3-9 矽酸鎂摻雜 1.0%鎔於室溫下以每分鐘 35°C 的速率上升至 700°C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 其放射光譜中主波峰出現在 465 nm 屬於藍光(492-455nm), 強度為 7.02×10^5 CPS, 次波峰出現在 503 nm 屬於綠光(577nm—492nm), 強度為 4.76×10^5 CPS。

圖 3-10 矽酸鎂摻雜 1.5%鎔於室溫下以每分鐘 35°C 的速率上升至 700°C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 其放射光譜中主波峰出現在 464 nm 屬於藍光 (492-455nm), 強度為 1.11×10^6 CPS, 次波峰出現在 502 nm 屬於綠光 (577nm—492nm), 強度為 7.60×10^5 CPS。

圖 3-11 矽酸鎂摻雜 2.0%鎔於室溫下以每分鐘 35°C 的速率上升至 700°C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 其放射光譜中主波峰出現在 465 nm 屬於藍光 (492-455nm), 強度為 7.00×10^5 CPS, 次波峰出現在 502 nm 屬於綠光 (577nm—492nm), 強度為 4.78×10^5 CPS。

圖 3-12 矽酸鎂摻雜 2.5%鎔於室溫下以每分鐘 35°C 的速率上升至 700°C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 其放射光譜中主波峰出現在 465 nm 屬於藍光 (492-455nm), 強度為 8.77×10^5 CPS, 次波峰出現在 503 nm 屬於綠光 (577nm—492nm), 強度為 5.82×10^5 CPS。

圖 3-13 以 700°C 鍛燒矽酸鎂鎔中以摻雜 1.5% Eu^{3+} 其發射強度最強, 依次分別為 0.5%、2.5%、1.0%、2.0%。

圖 3-14 矽酸鎂摻雜 0.5%鎔於室溫下以每分鐘 45°C 的速率上升至 900°C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395

nm 光源激發，其放射光譜中主波峰出現在 465 nm 屬於藍光 (492-455nm)，強度為 1.04×10^6 CPS，次波峰出現在 503 nm 屬於綠光 (577nm—492nm)，強度為 6.97×10^5 CPS。

圖 3-15 矽酸鎂摻雜 1.0% 鎔於室溫下以每分鐘 45°C 的速率上升至 900°C 並停留於該溫度 60 分鐘，經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發，其放射光譜中主波峰出現在 465 nm 屬於藍光 (492-455nm)，強度為 6.89×10^5 CPS，次波峰出現在 502 nm 屬於綠光 (577nm—492nm)，強度為 4.37×10^5 CPS。

圖 3-16 矽酸鎂摻雜 1.5% 鎔於室溫下以每分鐘 45°C 的速率上升至 900°C 並停留於該溫度 60 分鐘，經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發，其放射光譜中主波峰出現在 465 nm 屬於藍光 (492-455nm)，強度為 1.08×10^6 CPS，次波峰出現在 503 nm 屬於綠光 (577nm—492nm)，強度為 7.37×10^5 CPS。

圖 3-17 矽酸鎂摻雜 2.0% 鎔於室溫下以每分鐘 45°C 的速率上升至 900°C 並停留於該溫度 60 分鐘，經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發，其放射光譜中主波峰出現在 465 nm 屬於藍光 (492-455nm)，強度為 8.39×10^5 CPS，次波峰出現在 503 nm 屬於綠光 (577nm—492nm)，強度為 5.66×10^5 CPS。

圖 3-18 矽酸鎂摻雜 2.5% 鎔於室溫下以每分鐘 45°C 的速率上升至

900°C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 其放射光譜中主波峰出現在 464 nm 屬於藍光 (492-455nm), 強度為 7.65×10^5 CPS, 次波峰出現在 503 nm 屬於綠光 (577nm—492nm), 強度為 4.87×10^5 CPS。

圖 3-19 以 900°C 鍛燒矽酸鎂銻中以摻雜 1.5%Eu³⁺ 其發射強度最強, 依次分別為 0.5%、2.0%、2.5%、1.0%。

表 3-1 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 之放射光譜中主要波峰之波長與強度關表

	$\lambda_1(\text{nm})$	$I_1(\text{CPS})$	$\lambda_2(\text{nm})$	$I_2(\text{CPS})$
$\alpha_1(500^\circ\text{C} , 0.5\%)$	465	5.38×10^5	502	3.67×10^5
$\alpha_2(500^\circ\text{C} , 1.0\%)$	465	1.00×10^6	503	6.61×10^5
$\alpha_3(500^\circ\text{C} , 1.5\%)$	464	9.22×10^5	502	6.22×10^5
$\alpha_4(500^\circ\text{C} , 2.0\%)$	464	8.41×10^5	503	6.03×10^5
$\alpha_5(500^\circ\text{C} , 2.5\%)$	464	1.10×10^6	503	7.49×10^5
$\beta_1(700^\circ\text{C} , 0.5\%)$	464	9.56×10^5	502	6.50×10^5
$\beta_2(700^\circ\text{C} , 1.0\%)$	465	7.02×10^5	503	4.76×10^5
$\beta_3(700^\circ\text{C} , 1.5\%)$	464	1.11×10^6	502	7.60×10^5
$\beta_4(700^\circ\text{C} , 2.0\%)$	465	7.00×10^5	502	4.78×10^5
$\beta_5(700^\circ\text{C} , 2.5\%)$	465	8.77×10^5	503	5.82×10^5
$\gamma_1(900^\circ\text{C} , 0.5\%)$	465	1.04×10^6	503	6.97×10^5
$\gamma_2(900^\circ\text{C} , 1.0\%)$	465	6.89×10^5	502	4.37×10^5
$\gamma_3(900^\circ\text{C} , 1.5\%)$	465	1.08×10^6	503	7.37×10^5
$\gamma_4(900^\circ\text{C} , 2.0\%)$	465	8.39×10^5	503	5.66×10^5
$\gamma_5(900^\circ\text{C} , 2.5\%)$	464	7.65×10^5	503	4.87×10^5

($\lambda_{\text{ex}}: 395\text{nm}$)

圖 3-20 矽酸鈣摻雜 1.0%鎔於室溫下以每分鐘 25°C 的速率上升至 500°C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 其放射光譜中主波峰出現在 464 nm 屬於藍光 (492-455nm), 強度為 8.36×10^5 CPS, 次波峰出現在 505 nm 屬於綠光 (577nm—492nm), 強度為 4.75×10^5 CPS。

圖 3-21 矽酸鈣摻雜 1.5%鎔於室溫下以每分鐘 25°C 的速率上升至 500°C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 其放射光譜中主波峰出現在 464 nm 屬於藍光 (492-455nm), 強度為 5.39×10^5 CPS, 次波峰出現在 502 nm 屬於綠光 (577nm—492nm), 強度為 4.04×10^5 CPS。

圖 3-22 矽酸鈣摻雜 2.0%鎔於室溫下以每分鐘 25°C 的速率上升至 500°C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 其放射光譜中主波峰出現在 464 nm 屬於藍光 (492-455nm), 強度為 3.17×10^5 CPS, 次波峰出現在 502 nm 屬於綠光 (577nm—492nm), 強度為 2.02×10^5 CPS。

圖 3-23 以 500°C 鍛燒矽酸鈣鎔中以摻雜 1.0%Eu³⁺ 其發射強度最強, 依次分別為 1.5%、2.0%。

圖 3-24 矽酸鈣摻雜 1.0%鎔於室溫下以每分鐘 35°C 的速率上升至 700°C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395

nm 光源激發，其放射光譜中主波峰出現在 464 nm 屬於藍光 (492-455nm)，強度為 1.01×10^6 CPS，次波峰出現在 502 nm 屬於綠光 (577nm—492nm)，強度為 6.56×10^5 CPS。

圖 3-25 矽酸鈣摻雜 1.5% 鎔於室溫下以每分鐘 35°C 的速率上升至 700°C 並停留於該溫度 60 分鐘，經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發，其放射光譜中主波峰出現在 465 nm 屬於藍光 (492-455nm)，強度為 9.60×10^5 CPS，次波峰出現在 504 nm 屬於綠光 (577nm—492nm)，強度為 5.82×10^5 CPS。

圖 3-26 矽酸鈣摻雜 2.0% 鎔於室溫下以每分鐘 35°C 的速率上升至 700°C 並停留於該溫度 60 分鐘，經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發，其放射光譜中主波峰出現在 464 nm 屬於藍光 (492-455nm)，強度為 5.90×10^5 CPS，次波峰出現在 504 nm 屬於綠光 (577nm—492nm)，強度為 4.02×10^5 CPS。

圖 3-27 以 700°C 鍛燒矽酸鈣鎔中以摻雜 1.0% Eu^{3+} 其發射強度最強，依次分別為 1.5%、2.0%。

圖 3-28 矽酸鈣摻雜 1.0% 鎔於室溫下以每分鐘 45°C 的速率上升至 900°C 並停留於該溫度 60 分鐘，經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發，其放射光譜中主波峰出現在 464 nm 屬於藍光 (492-455nm)，強度為 6.49×10^5 CPS，次波峰出現在 502 nm 屬於綠

光(577nm—492nm), 強度為 4.03×10^5 CPS。

圖 3-29 矽酸鈣摻雜 1.5%鎔於室溫下以每分鐘 45°C 的速率上升至 900°C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 其放射光譜中主波峰出現在 465 nm 屬於藍光 (492-455nm), 強度為 1.97×10^5 CPS, 次波峰出現在 502 nm 屬於綠光(577nm—492nm), 強度為 1.64×10^5 CPS。

圖 3-30 矽酸鈣摻雜 2.0%鎔於室溫下以每分鐘 45°C 的速率上升至 900°C 並停留於該溫度 60 分鐘, 經過約 4 個鐘頭冷卻至室溫並以 395 nm 光源激發, 放射光譜中主波峰出現在 464 nm 屬於藍光 (492-455nm), 強度為 5.68×10^5 CPS, 次波峰出現在 502 nm 屬於綠光(577nm—492nm), 強度為 3.84×10^5 CPS。

圖 3-31 以 900°C 鍛燒矽酸鈣鎔中以摻雜 1.0% Eu^{3+} 其發射強度最強, 依次分別為 2.0%、1.5%。

表 3-2 CaSiO₃: Eu³⁺ 之放射光譜中主要波峰之波長與強度關係表

	λ_1 (nm)	I_1 (CPS)	λ_2 (nm)	I_2 (CPS)
a ₁ (500°C, 1.0%)	464	8.36×10^5	505	4.75×10^5
a ₂ (500°C, 1.5%)	464	5.39×10^5	502	4.04×10^5
a ₃ (500°C, 2.0%)	464	3.17×10^5	502	2.02×10^5
b ₁ (700°C, 1.0%)	464	1.01×10^6	502	6.56×10^5
b ₂ (700°C, 1.5%)	465	9.60×10^5	504	5.82×10^5
b ₃ (700°C, 2.0%)	464	5.90×10^5	502	4.02×10^5
c ₁ (900°C, 1.0%)	464	6.49×10^5	502	4.03×10^5
c ₂ (900°C, 1.5%)	465	1.97×10^5	502	1.64×10^5
c ₃ (900°C, 2.0%)	464	5.68×10^5	502	3.84×10^5

(λ_{ex} : 395nm)

圖 3-32 Mg₂Si₃O₈: X mole% Eu³⁺ 在溫度 500、700、900°C 於 Eu³⁺ 0.5% ~ 2.5% 濃度範圍中鍛燒，其發射強度最好的是 700°C Mg₂Si₃O₈:1.5%Eu³⁺ 其次為 500°C Mg₂Si₃O₈:2.5%Eu³⁺ 第三則是 900°C Mg₂Si₃O₈:1.5%Eu³⁺。

圖 3-33 CaSiO₃: X mole% Eu³⁺ 在溫度 500、700、900°C 於 Eu³⁺ 1.0% ~ 2.0% 濃度範圍中鍛燒，其發射強度最好的是 700°C

$\text{CaSiO}_3:1.0\%\text{Eu}^{3+}$ 其次為 500°C $\text{CaSiO}_3:1.0\%\text{Eu}^{3+}$ 第三則是 900°C $\text{CaSiO}_3:1.0\%\text{Eu}^{3+}$ 。

圖 3-34 氧化銻、矽酸鎂及矽酸鎂銻之 X 光繞射比較圖(500°C ，1.5%)，在 X 軸 19.2° 和 41.3° 處有多出兩個繞射峰 a、c，於 21.5° 處有氧化銻、矽酸鎂 X 光繞射圖所沒有的獨立峰 b。

圖 3-35 氧化銻、矽酸鎂及矽酸鎂銻之 X 光繞射比較圖(700°C ，1.5%)，在 X 軸 32.3° 和 59.3° 處有氧化銻、矽酸鎂 X 光繞射圖所沒有的獨立峰 a、b。

圖 3-36 氧化銻、矽酸鎂及矽酸鎂銻之 X 光繞射比較圖(900°C ，1.5%)，在 X 軸 21.5° 處有氧化銻、矽酸鎂 X 光繞射圖所沒有的獨立峰 a。

圖 3-37 氧化銻、矽酸鎂及矽酸鎂銻之 X 光繞射比較圖(500°C ，2.5%)，在 X 軸 31.3° 處有多出一個繞射峰 a，於 41.3° 、 45.1° 、 50.4° 和 51.5° 處有氧化銻、矽酸鎂 X 光繞射圖所沒有的獨立峰 b、c、d、e。

圖 3-38 氧化銻、矽酸鎂及矽酸鎂銻之 X 光繞射比較圖(700°C ，2.5%)，在 X 軸 19.0° 、 29.6° 、 32.5° 、 48.8° 和 59.4° 處有多出五個繞射峰 a、b、c、d、e。

圖 3-39 氧化銻、矽酸鎂及矽酸鎂銻之 X 光繞射比較圖(900°C ，2.5%)，在 X 軸 47.5° 處有氧化銻、矽酸鎂 X 光繞射圖所沒有的獨立

峰 a。

圖 3-40 矽酸鎂摻鎔樣品 B(500°C, 2.5%)與樣品 D(700°C, 1.5%)的繞射峰非常類似，樣品 E(900°C, 1.5%)的繞射峰就顯得較平緩，結晶特性較不明顯。

圖 3-41 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖(500°C, 1.0%)，在 X 軸 32.2°、39.2°和 63.9°處有多出三個繞射峰 a、b、h，於 42.4°、43.6°、45.9°、54.4°及 55.7°處有氧化鎔、矽酸鈣 X 光繞射圖所沒有的獨立峰 c、d、e、f、g。

圖 3-42 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖(700°C, 1.0%)，在 X 軸 32.0°、39.2°和 41.4°處有多出三個繞射峰 a、b、c，於 43.5°、44.8°及 45.9°處有氧化鎔、矽酸鈣 X 光繞射圖所沒有的獨立峰 d、e、f。

圖 3-43 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖(900°C, 1.0%)，在 X 軸 39.4°和 52.0°處有多出兩個繞射峰 b、e，於 19.2°、45.0°及 46.3°處有氧化鎔、矽酸鈣 X 光繞射圖所沒有的獨立峰 a、c、d。

圖 3-44 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖(500°C, 2.0%)，在 X 軸 36.1°、39.2°和 41.2°處有多出三個繞射峰 a、b、c，於 44.6°、45.9°及 60.2°處有氧化鎔、矽酸鈣 X 光繞射圖所沒有的

獨立峰 d、e、f。

圖 3-45 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖(700°C，2.0%)，在 X 軸 36.5°、39.1°和 41.4°處有多出三個繞射峰 a、b、c，於 45.8°處有氧化鎔、矽酸鈣 X 光繞射圖所沒有的獨立峰 d。

圖 3-46 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖(900°C，2.0%)，在 X 軸 39.1°處有多出一個繞射峰 a，於 43.4°和 46.1°處有氧化鎔、矽酸鈣 X 光繞射圖所沒有的獨立峰 b、c。

圖 3-47 矽酸鈣摻鎔樣品 B(500°C，1.0%)、D(700°C，1.0%)、E(900°C，1.0%)的繞射峰都非常相似，但是在 52°及 53.6°處樣品 E 的繞射峰強弱，與樣品 B、D 在該處的繞射峰強弱相反。

3-6-1 矽酸鎂摻鎔螢光體(500-900°C, 1.0-2.5%)之螢光光譜

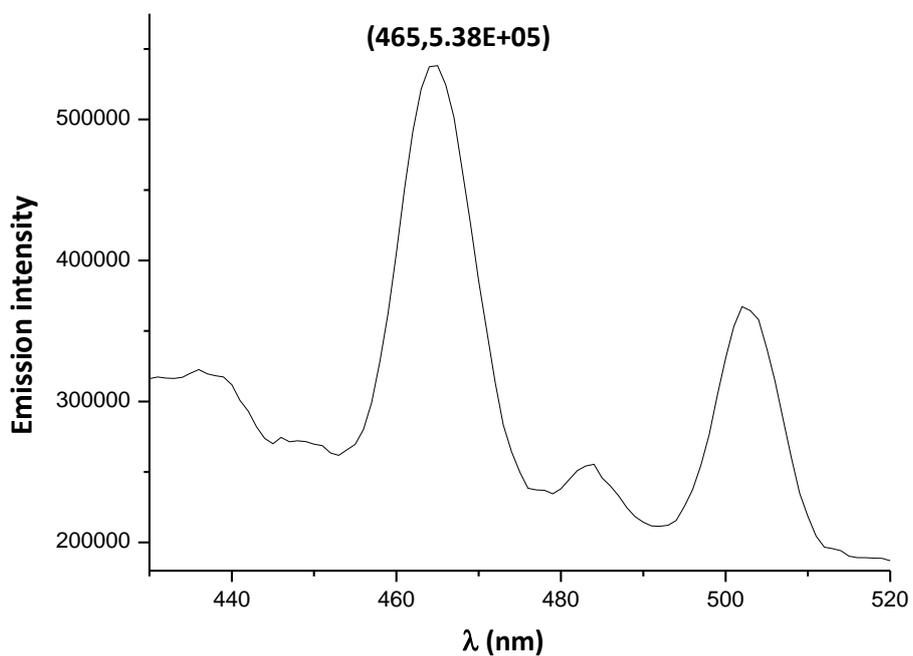


圖 3-2 樣品 α_1 (500°C, 0.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)

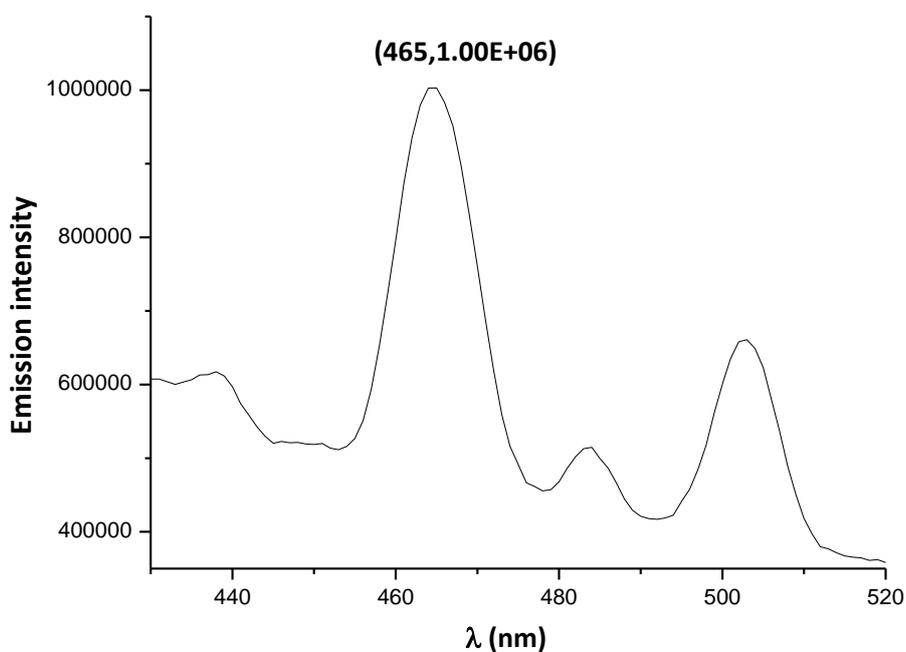


圖 3-3 樣品 α_2 (500°C, 1.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)

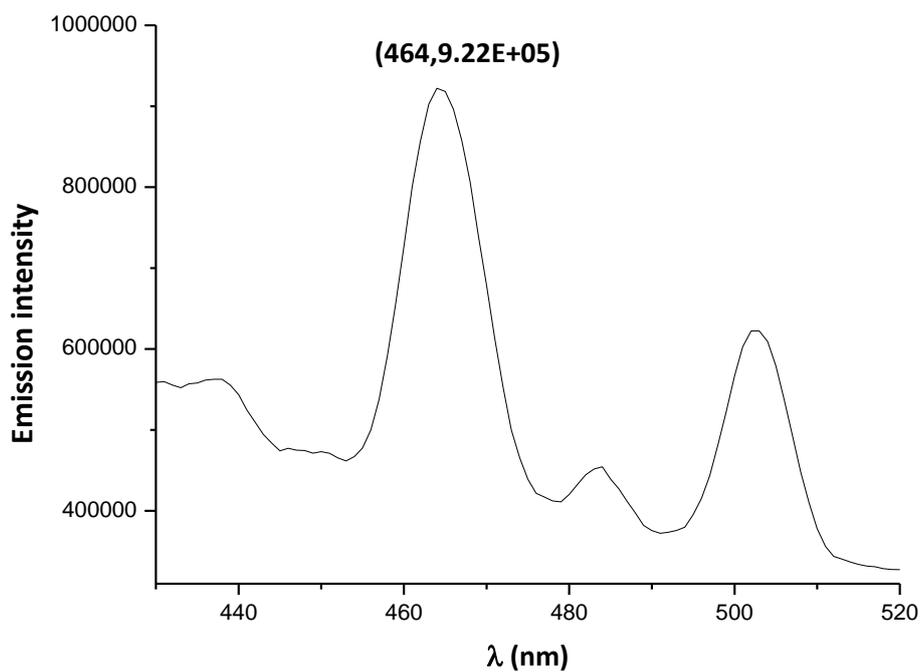


圖 3-4 樣品 α_3 (500°C, 1.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)

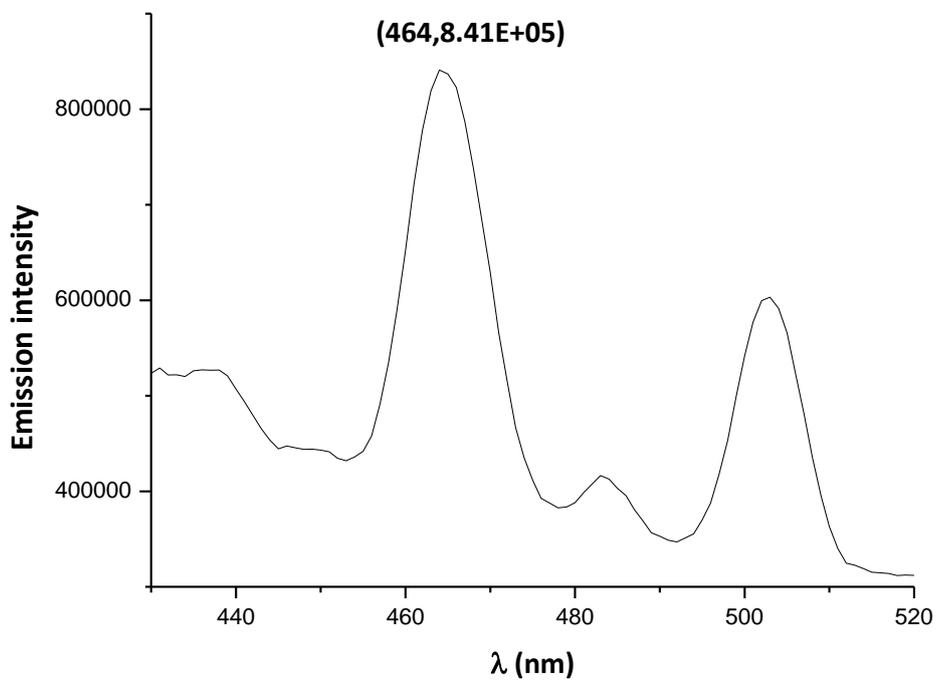


圖 3-5 樣品 α_4 (500°C, 2.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)

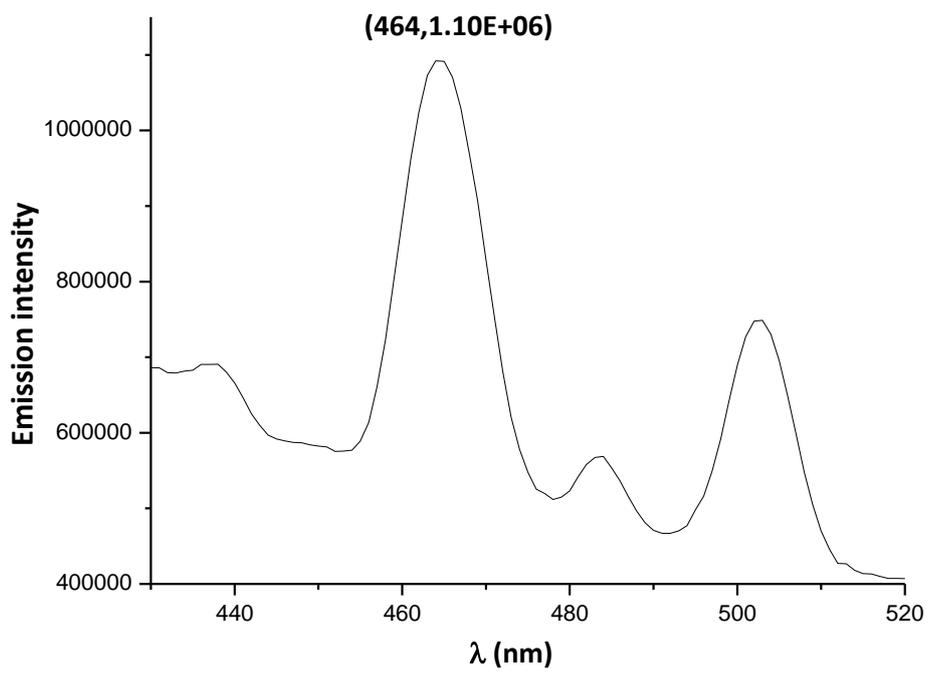


圖 3-6 樣品 α_5 (500°C , 2.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)

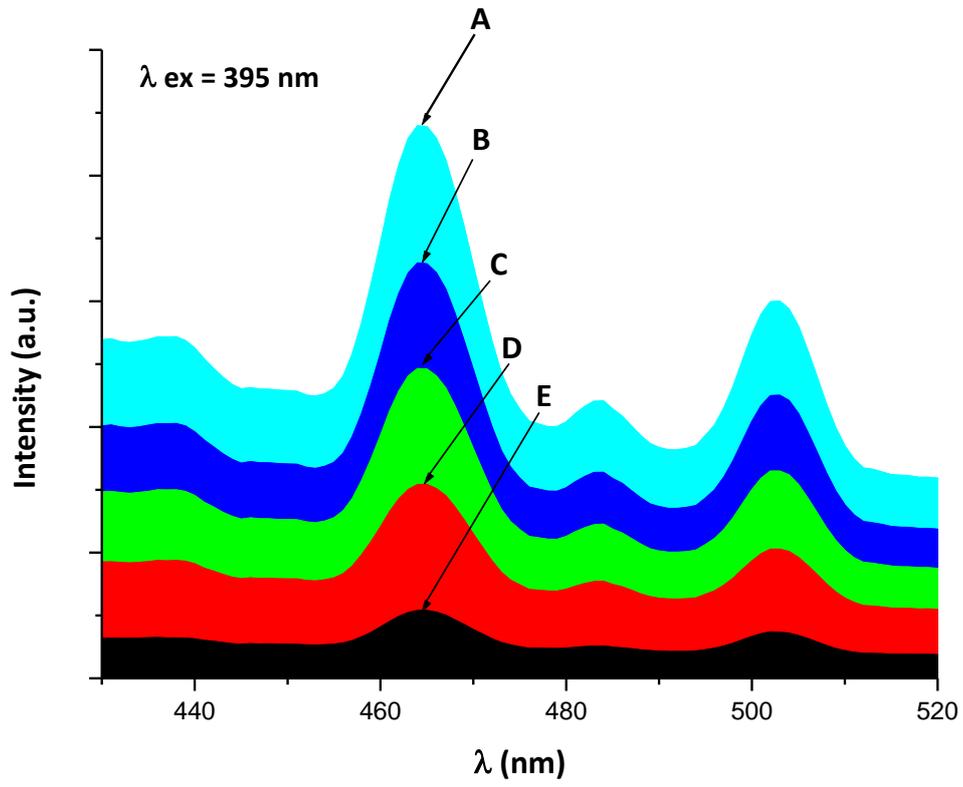


圖 3-7 500 °C $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 不同濃度比較圖

- A 樣品 α_5 之發射光譜
- B 樣品 α_2 之發射光譜
- C 樣品 α_3 之發射光譜
- D 樣品 α_4 之發射光譜
- E 樣品 α_1 之發射光譜

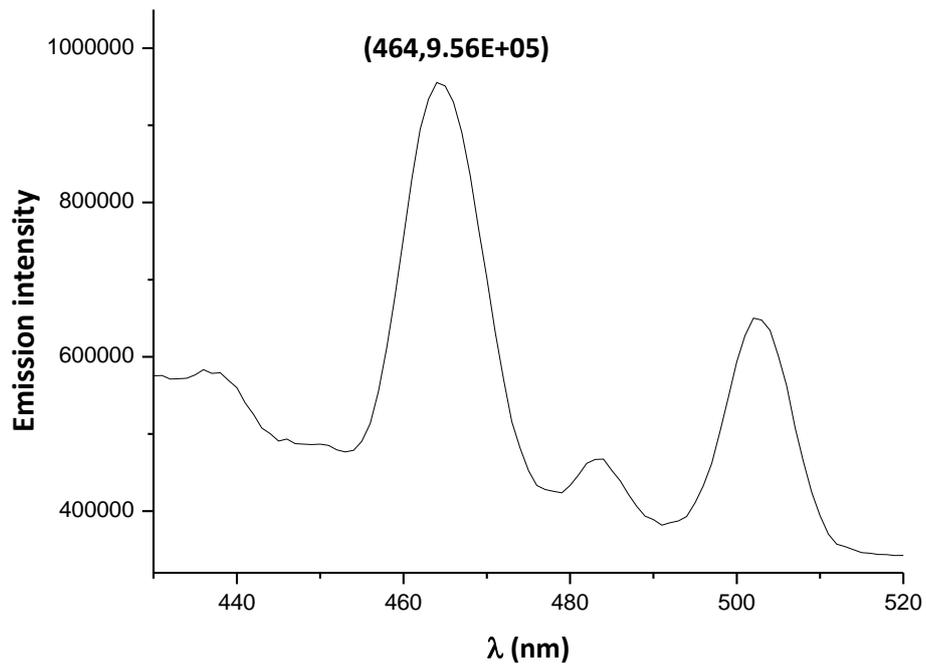


圖 3-8 樣品 β_1 (700°C , 0.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)

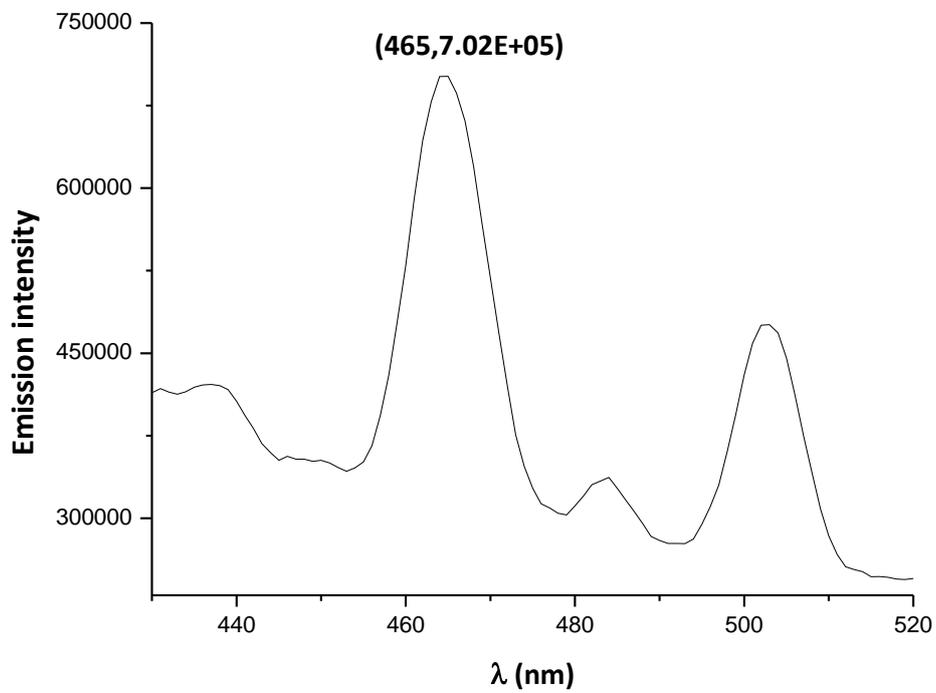


圖 3-9 樣品 β_2 (700°C , 1.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)

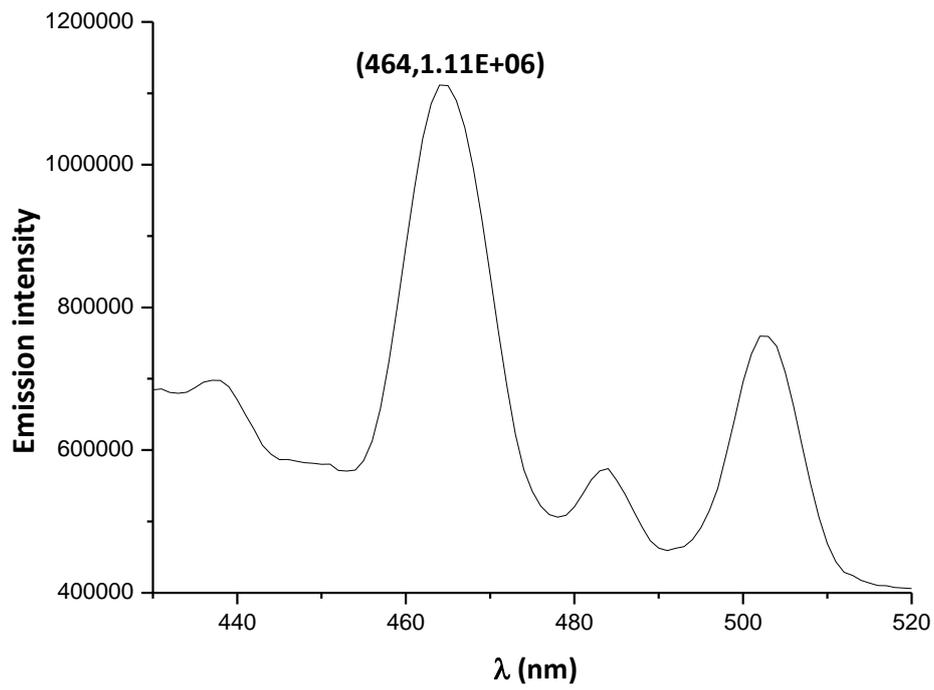


圖 3-10 樣品 β_3 (700°C, 1.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)

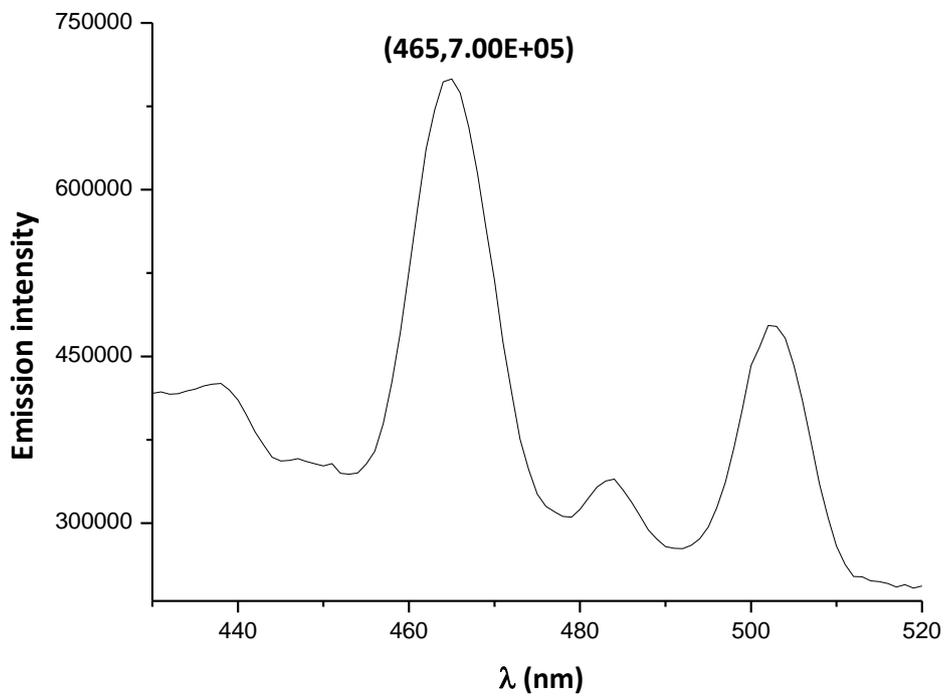


圖 3-11 樣品 β_4 (700°C, 2.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)

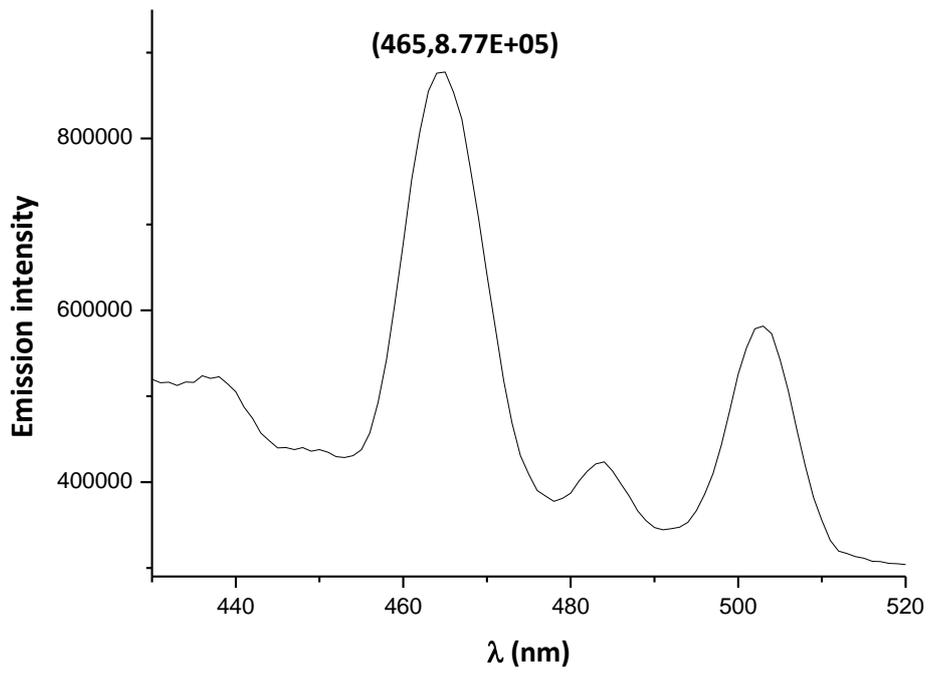


圖 3-12 樣品 β_5 (700°C, 2.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)

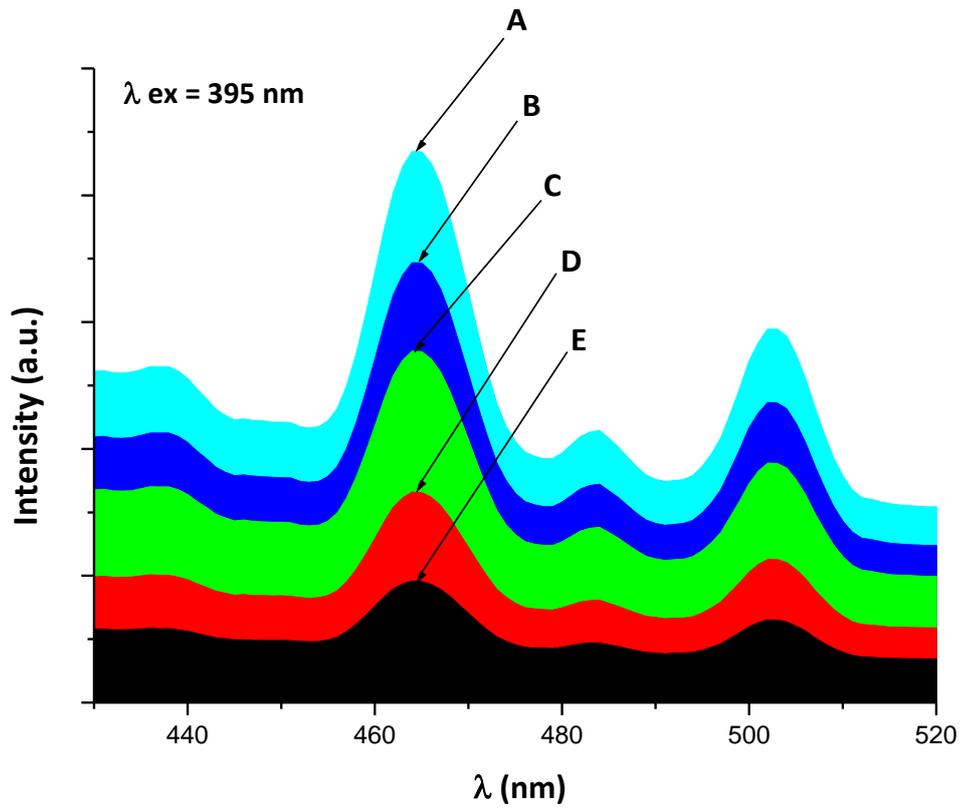


圖 3-13 700°C $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 不同濃度比較圖

- A 樣品 β_3 之發射光譜
- B 樣品 β_1 之發射光譜
- C 樣品 β_5 之發射光譜
- D 樣品 β_2 之發射光譜
- E 樣品 β_4 之發射光譜

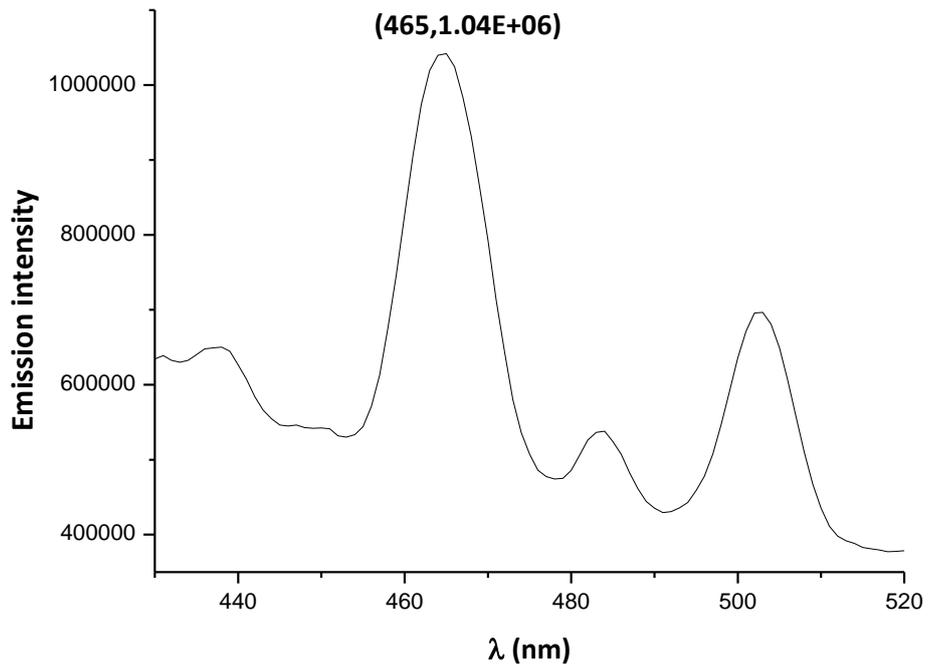


圖 3-14 樣品 γ_1 (900°C, 0.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)

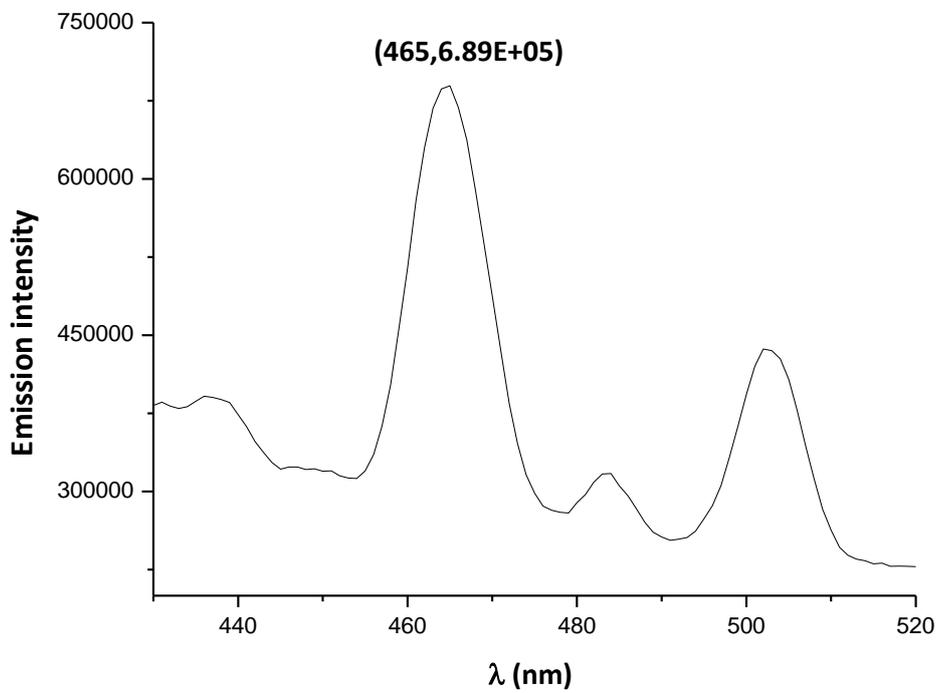


圖 3-15 樣品 γ_2 (900°C, 1.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)

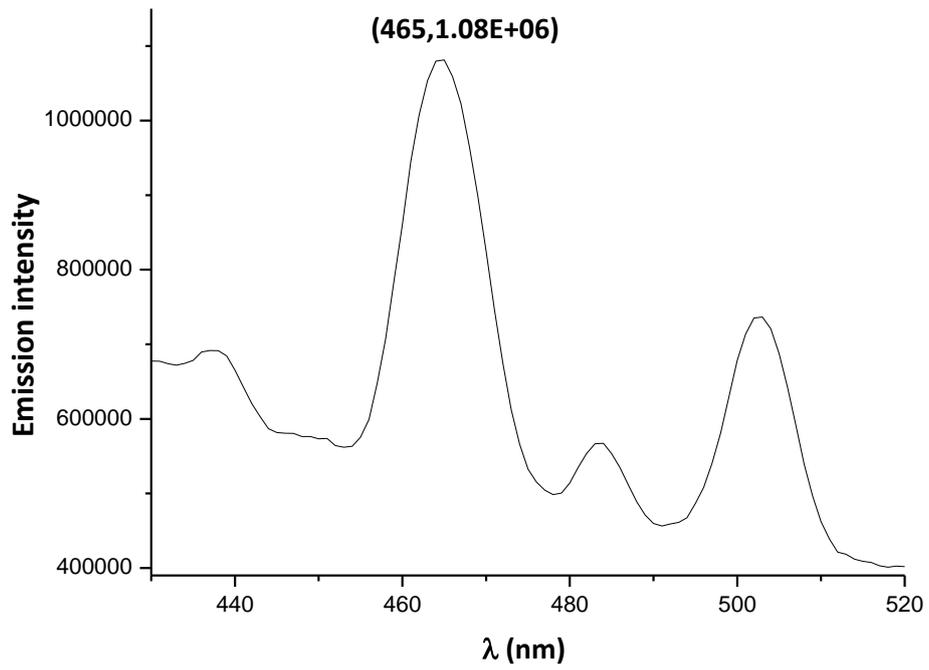


圖 3-16 樣品 γ_3 (900°C , 1.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)

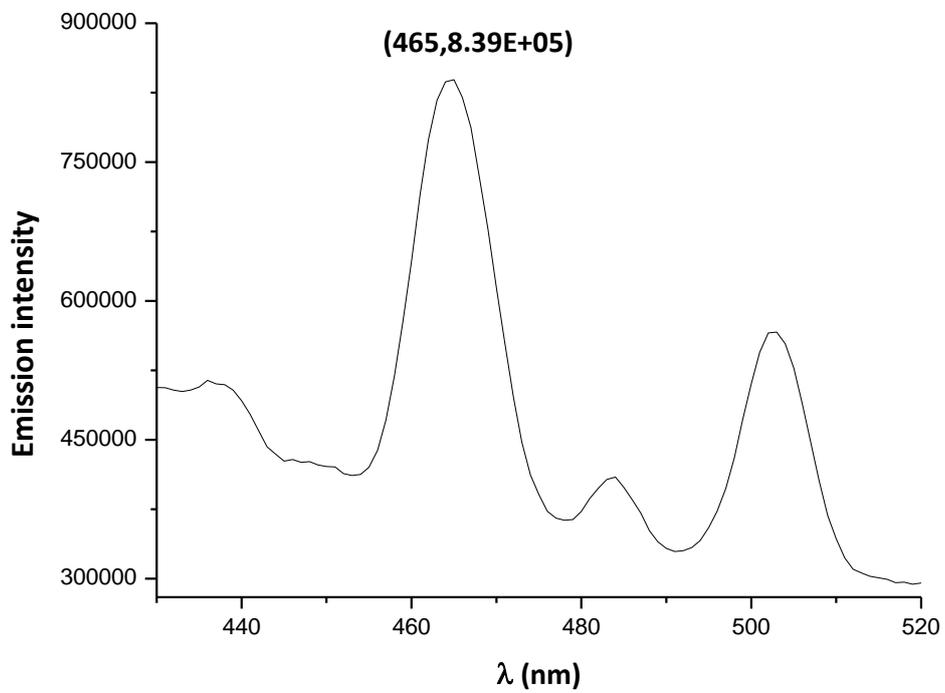


圖 3-17 樣品 γ_4 (900°C , 2.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)

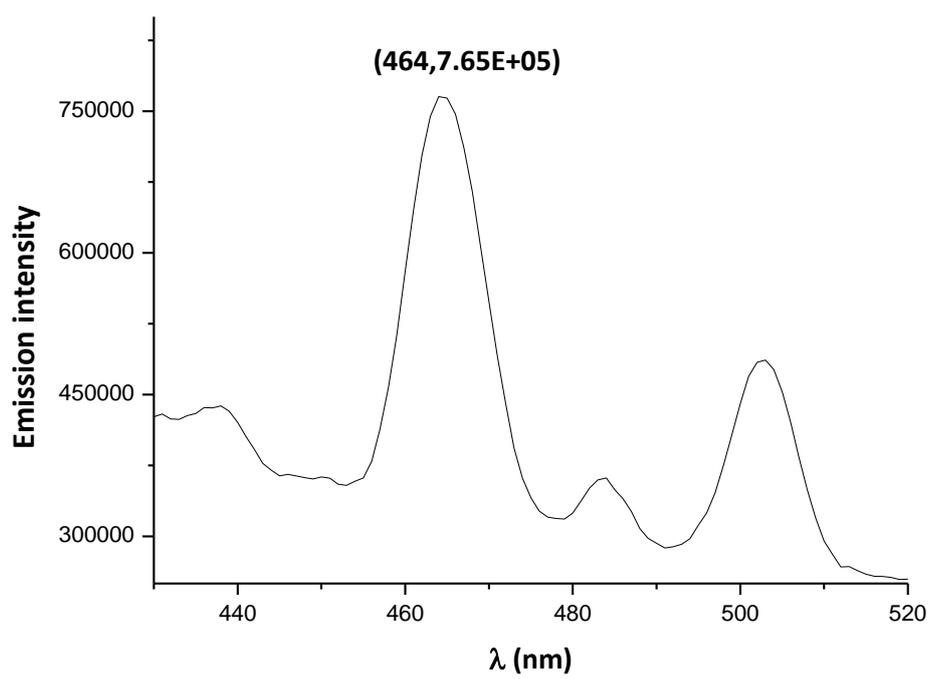


圖 3-18 樣品 γ_5 (900°C, 2.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)

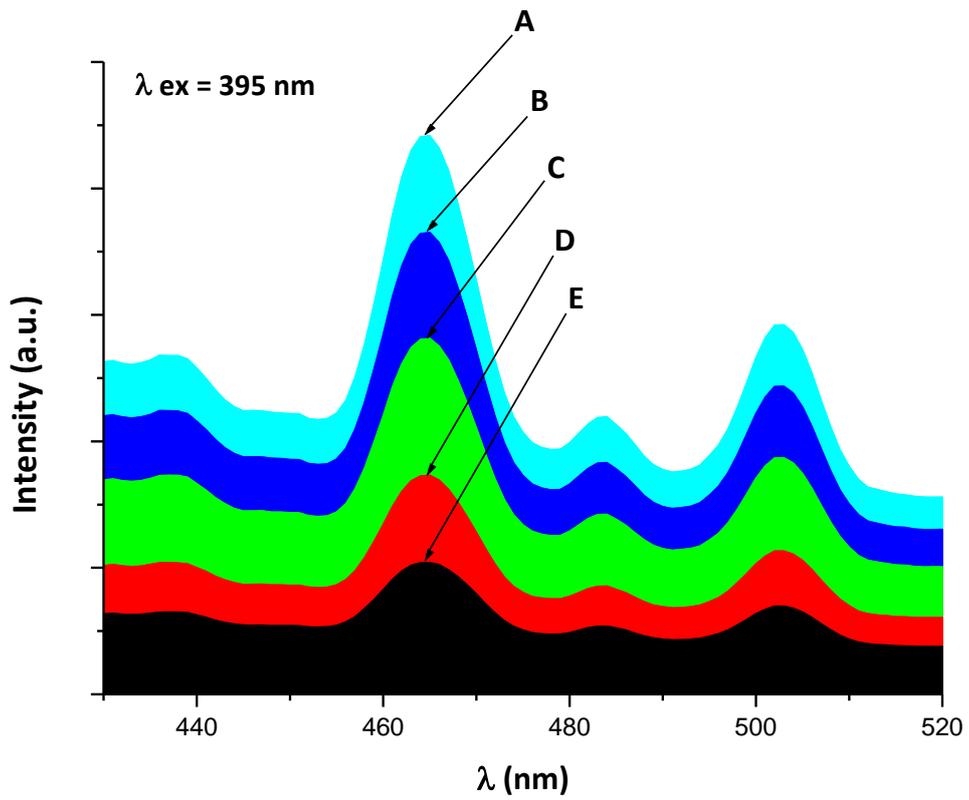


圖 3-19 900 °C $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 不同濃度比較圖

- A 樣品 γ_3 之發射光譜
- B 樣品 γ_1 之發射光譜
- C 樣品 γ_4 之發射光譜
- D 樣品 γ_5 之發射光譜
- E 樣品 γ_2 之發射光譜

3-6-2 矽酸鈣摻鎔螢光體(500-900°C, 1.0-2.0%)之螢光光譜

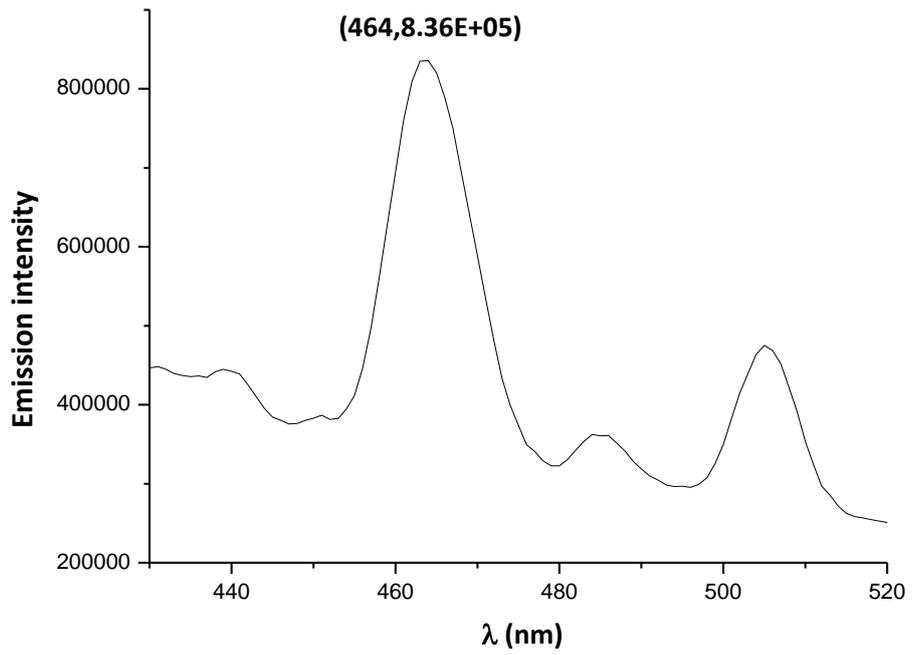


圖 3-20 樣品 a₁ (500°C, 1.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)

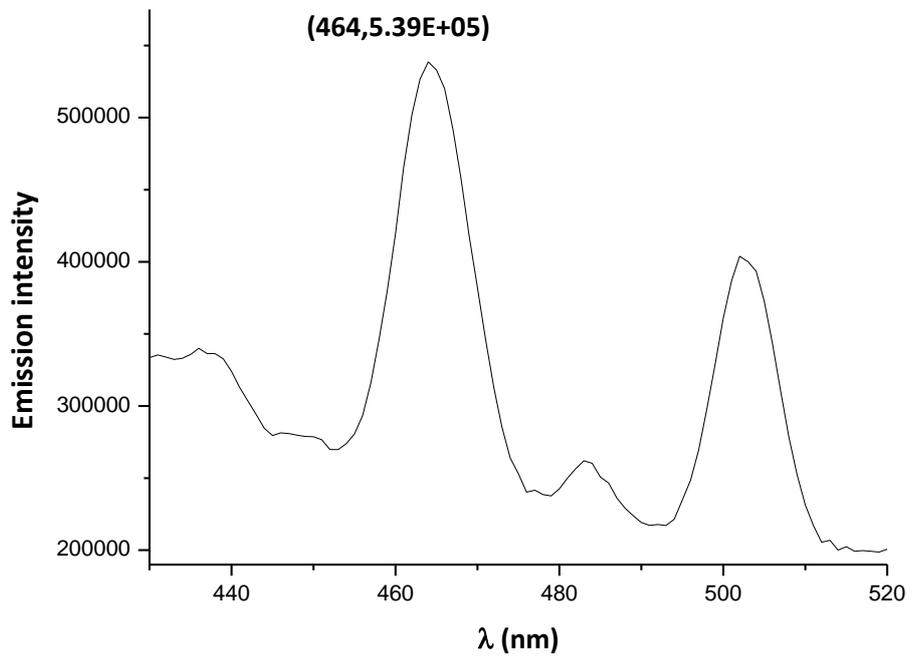


圖 3-21 樣品 a₂ (500°C, 1.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)

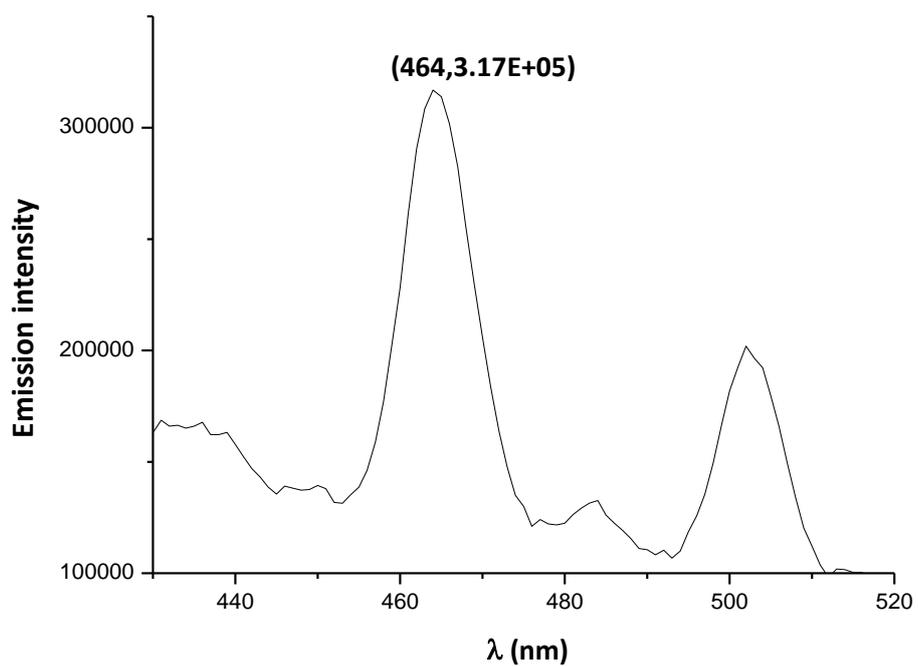


圖 3-22 樣品 a₃ (500°C, 2.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)

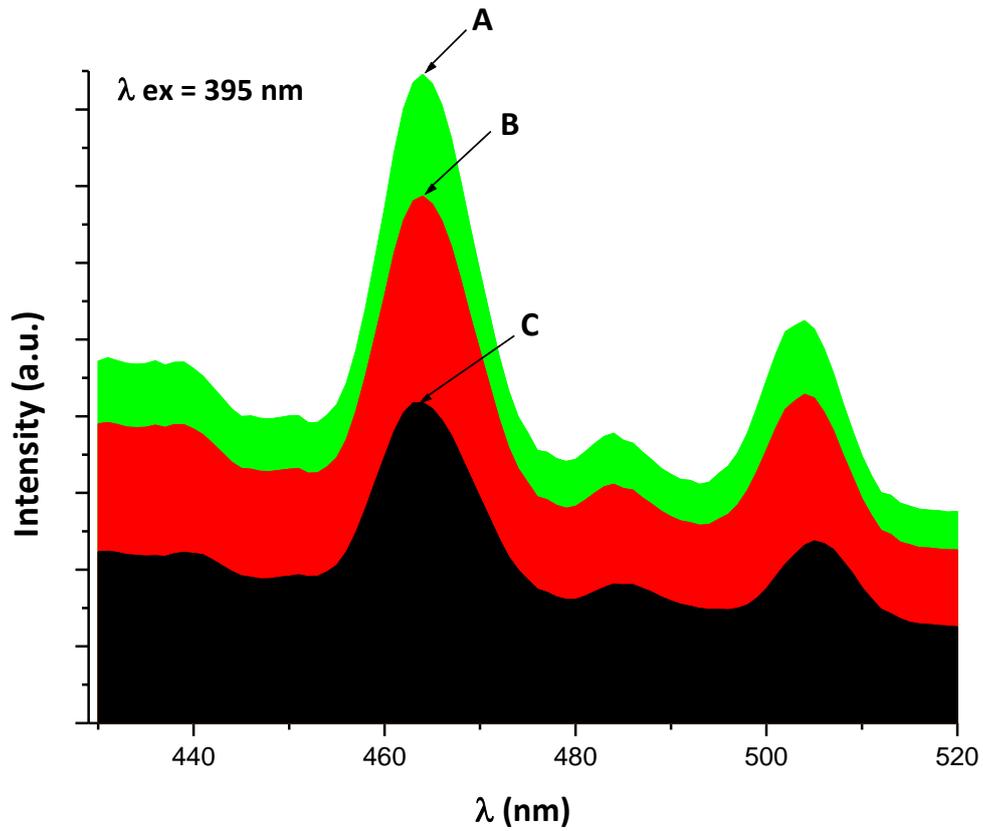


圖 3-23 500°C $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 不同濃度比較圖

A 樣品 a_1 之發射光譜

B 樣品 a_2 之發射光譜

C 樣品 a_3 之發射光譜

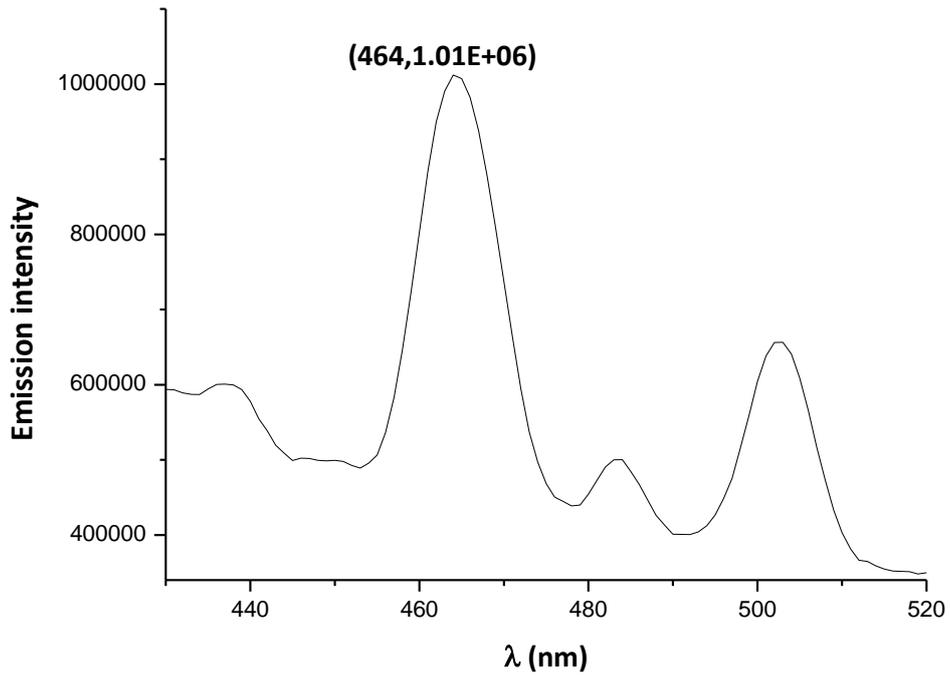


圖 3-24 樣品 b₁ (700°C, 1.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)

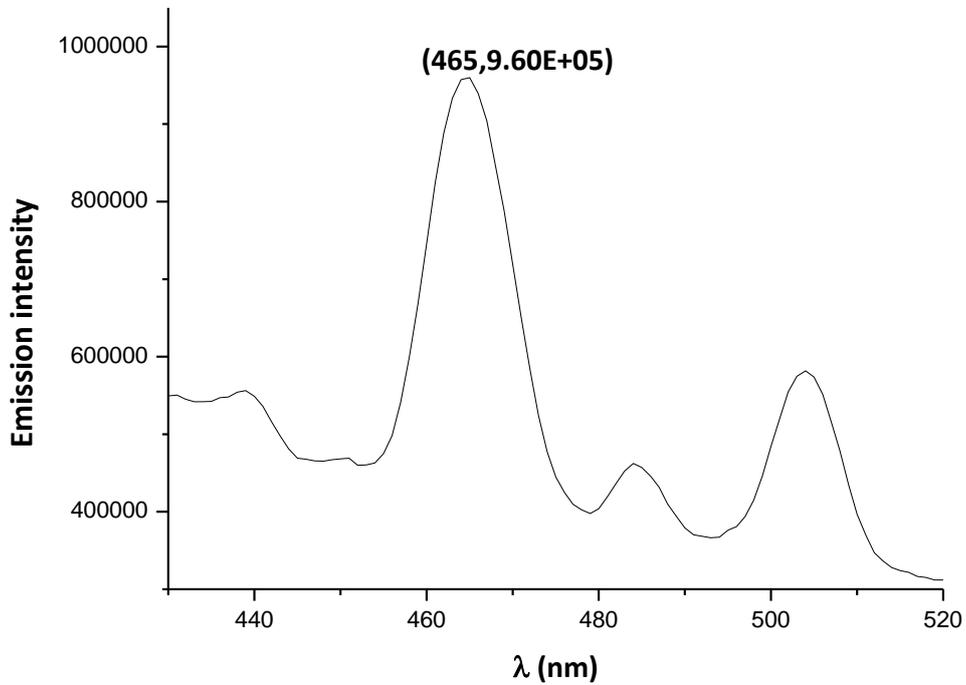


圖 3-25 樣品 b₂ (700°C, 1.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{ex} = 395\text{nm}$)

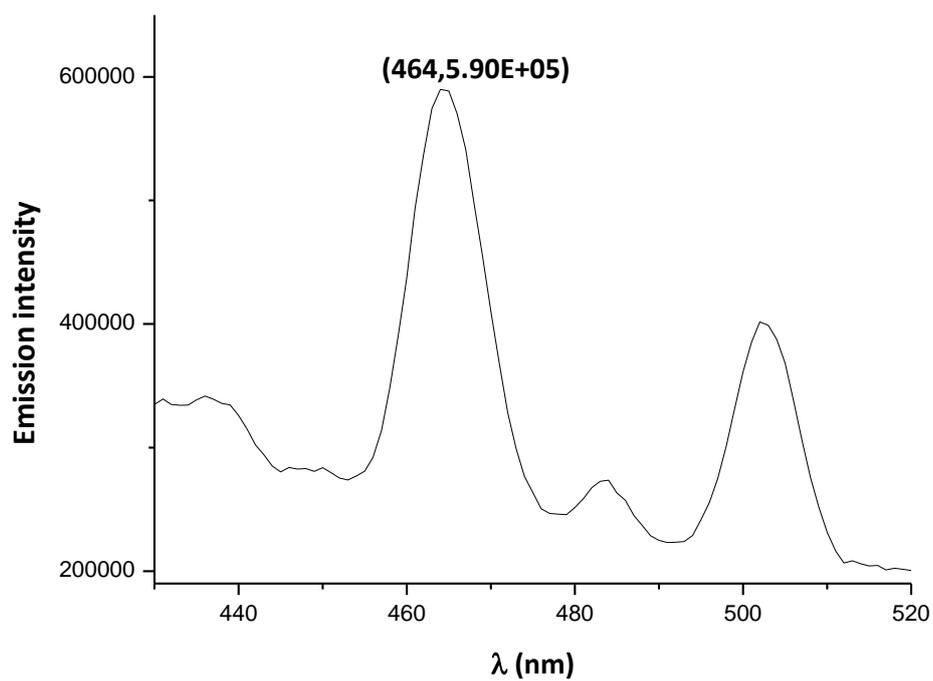


圖 3-26 樣品 b₃ (700°C, 2.0%) 之發射光譜 (λ_{ex} = 395nm)

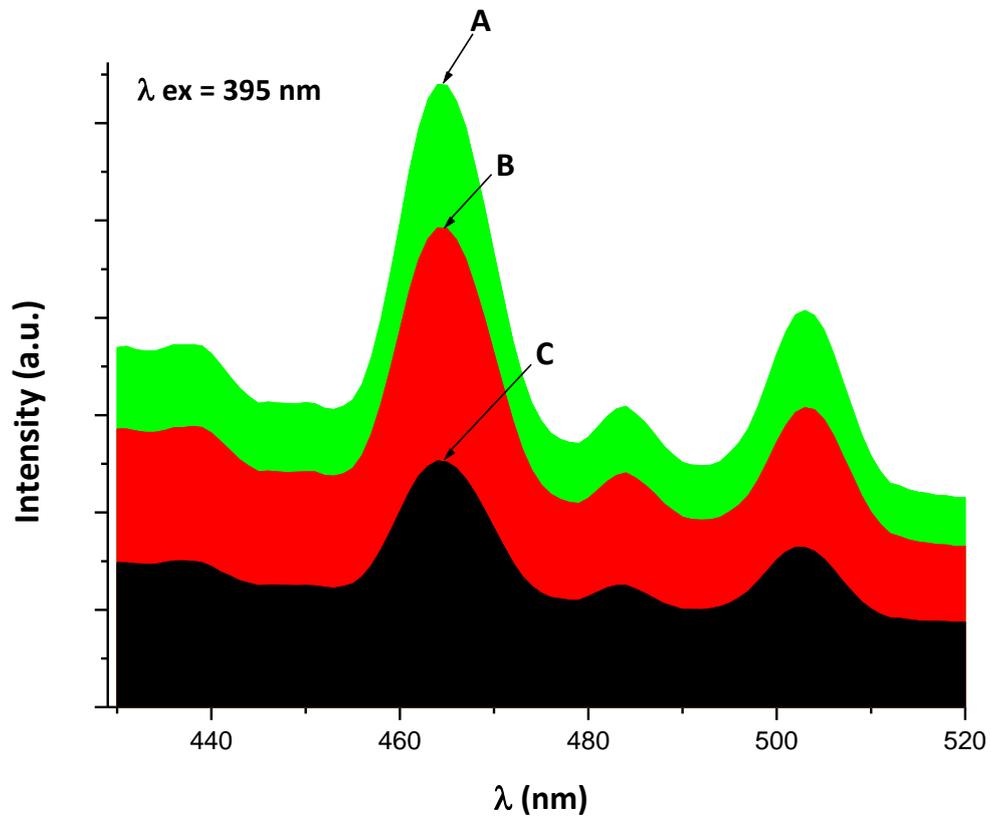


圖 3-27 700°C $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 不同濃度比較圖

- A 樣品 b_1 之發射光譜
- B 樣品 b_2 之發射光譜
- C 樣品 b_3 之發射光譜

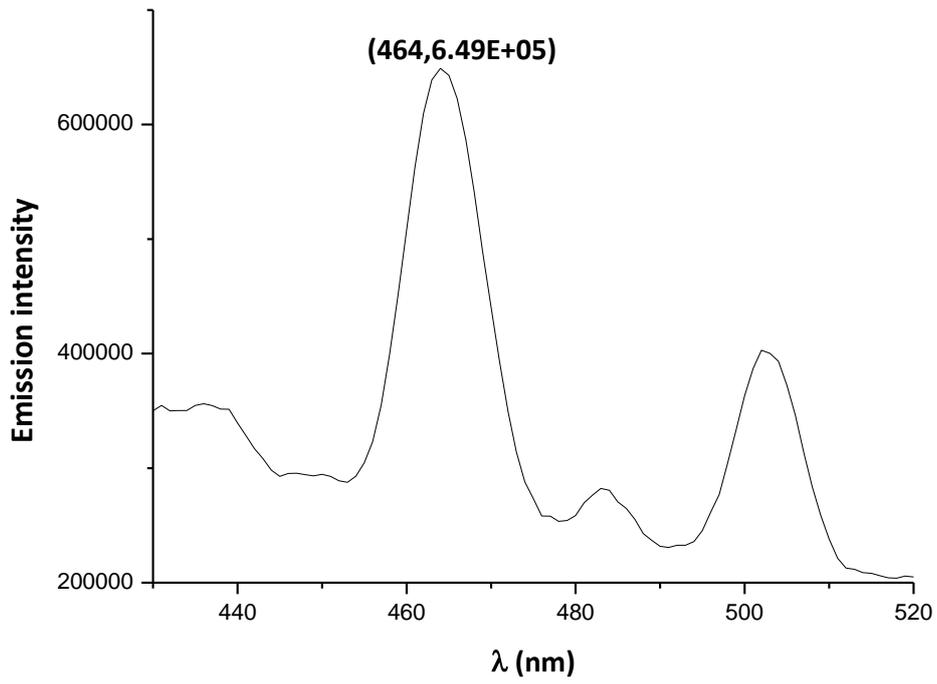


圖 3-28 樣品 c_1 (900°C , 1.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)

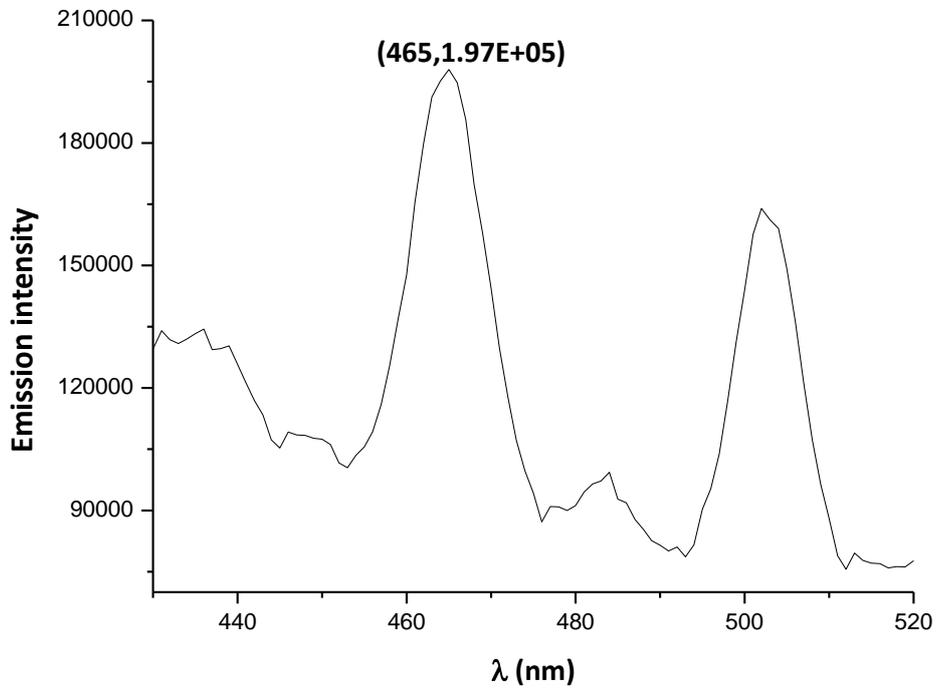


圖 3-29 樣品 c_2 (900°C , 1.5%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)

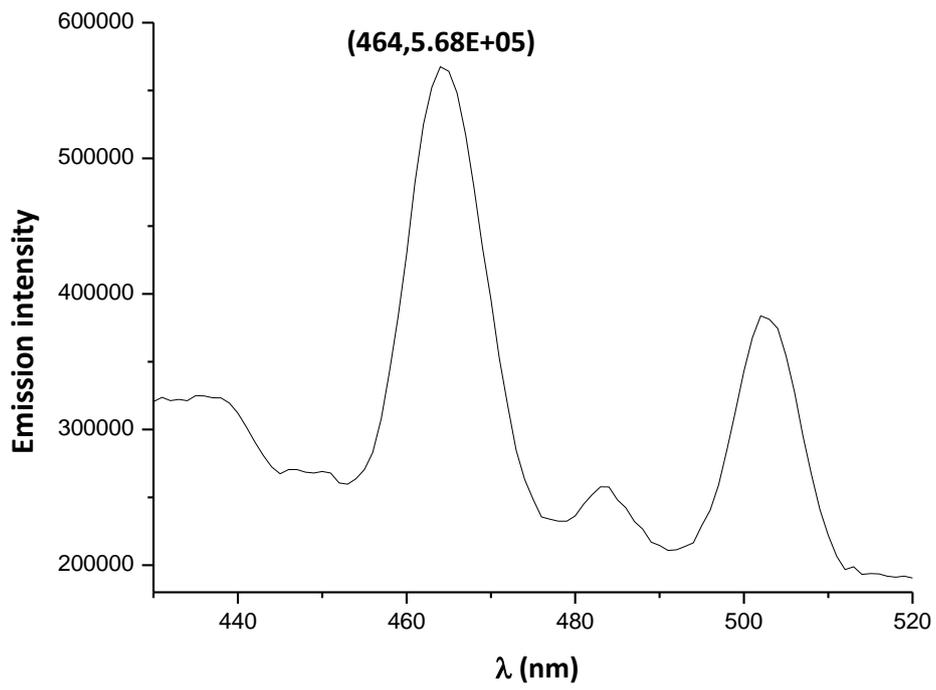


圖 3-30 樣品 c_3 (900°C , 2.0%) 之發射光譜 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{nm}$)

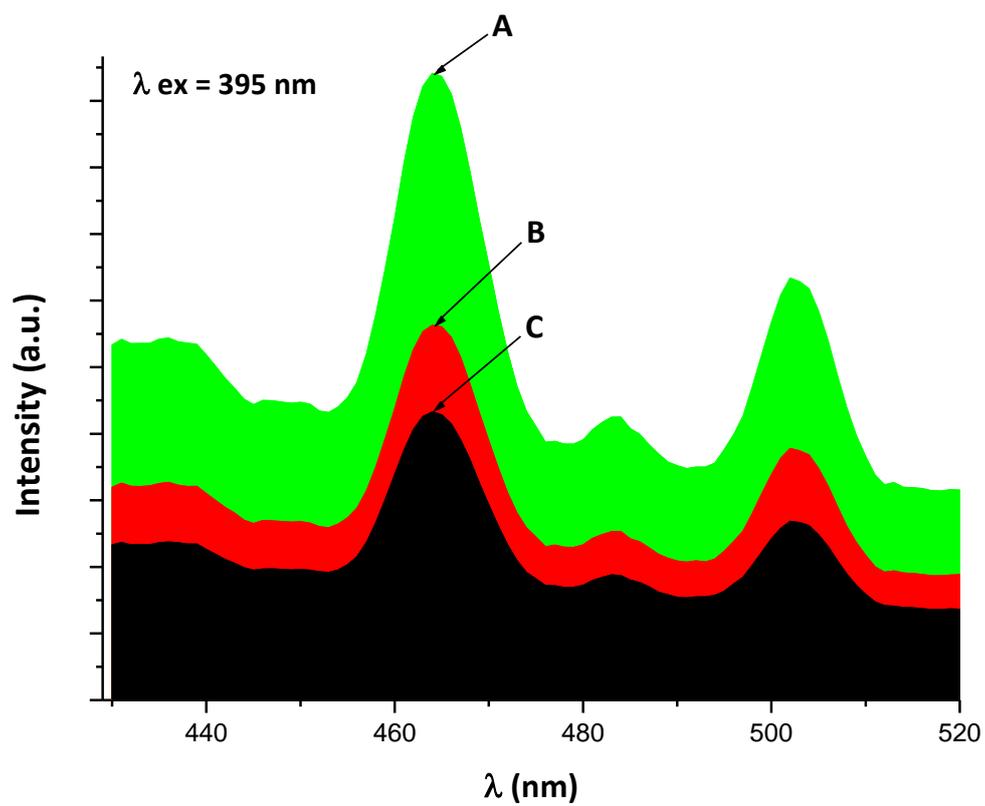


圖 3-31 900°C CaSiO₃:Eu³⁺ 不同濃度比較圖

- A 樣品 c₁ 之發射光譜
- B 樣品 c₃ 之發射光譜
- C 樣品 c₂ 之發射光譜

3-6-3 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 不同溫度、濃度之波峰比較

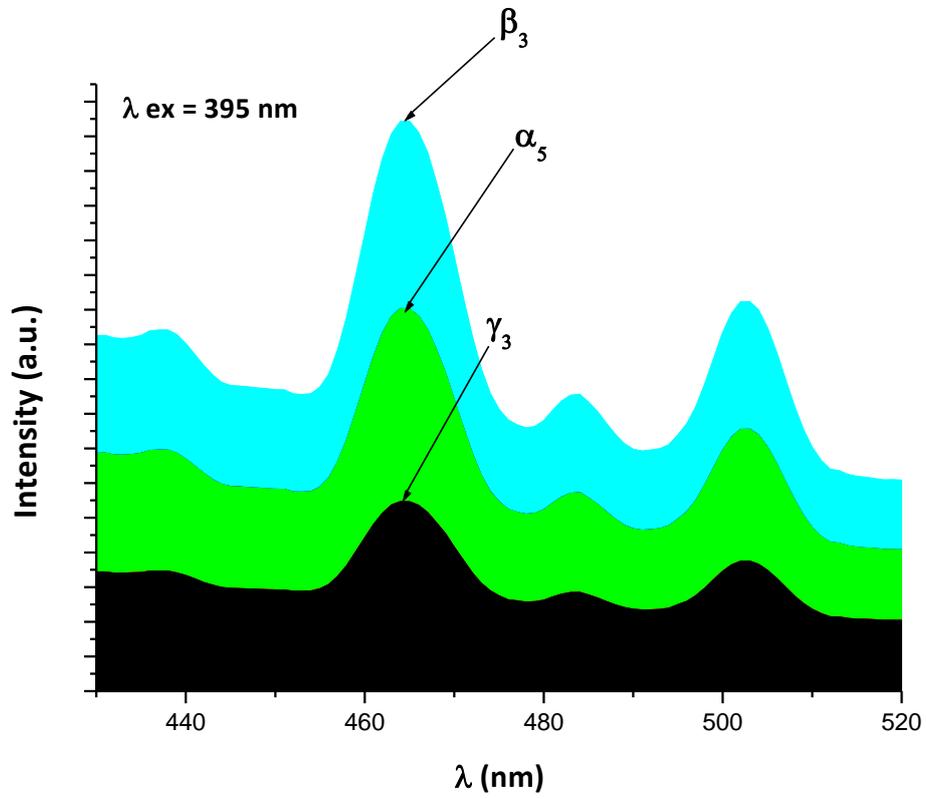


圖 3-32 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8: X \text{ mole\% Eu}^{3+}$ 不同鍛燒溫度最佳波峰比較圖

3-6-4 CaSiO₃:Eu³⁺ 不同溫度、濃度之波峰比較

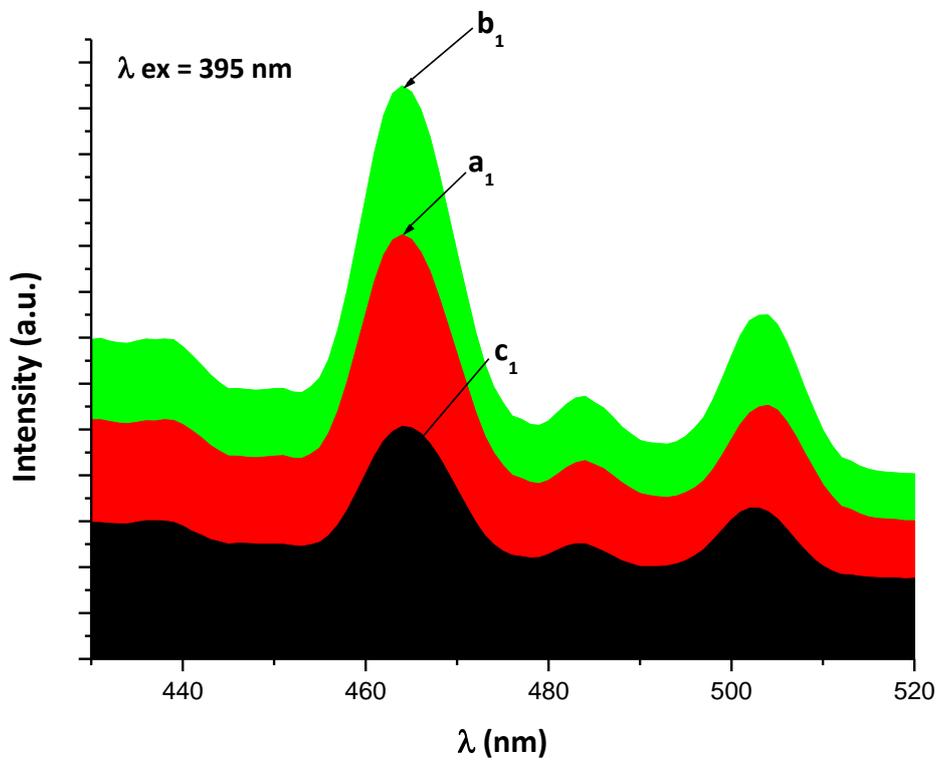


圖 3-33 CaSiO₃: X mole% Eu³⁺ 不同鍛燒溫度最佳波峰比較圖

3-6-5 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ X-Ray 繞射圖(500-900°C , 1.0-2.5%)

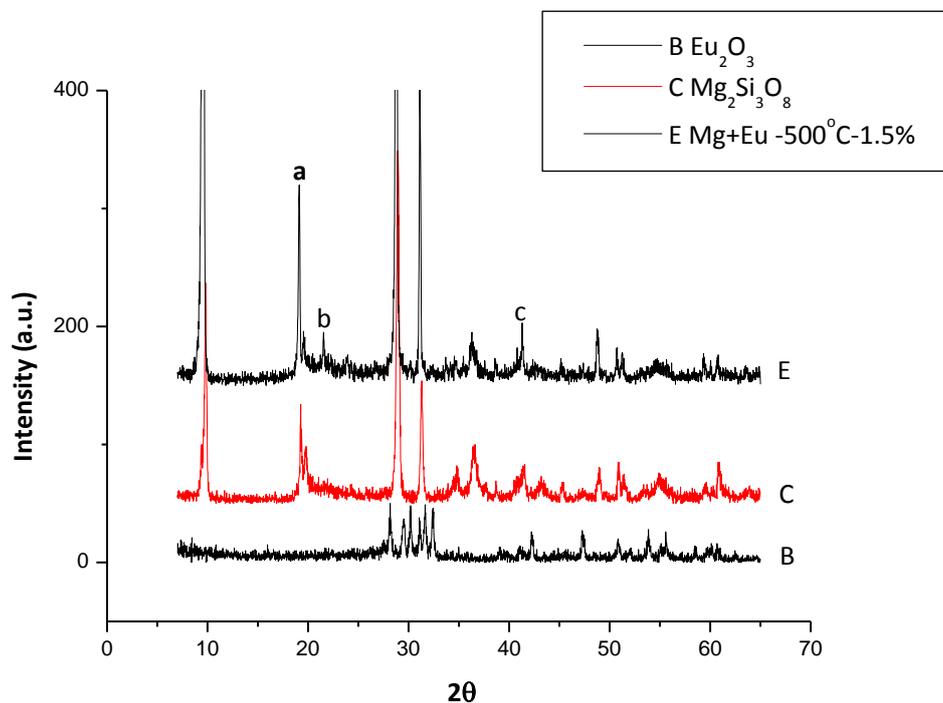


圖 3-34 氧化鎔、矽酸鎂及矽酸鎂鎔之 X 光繞射比較圖(500°C , 1.5%)

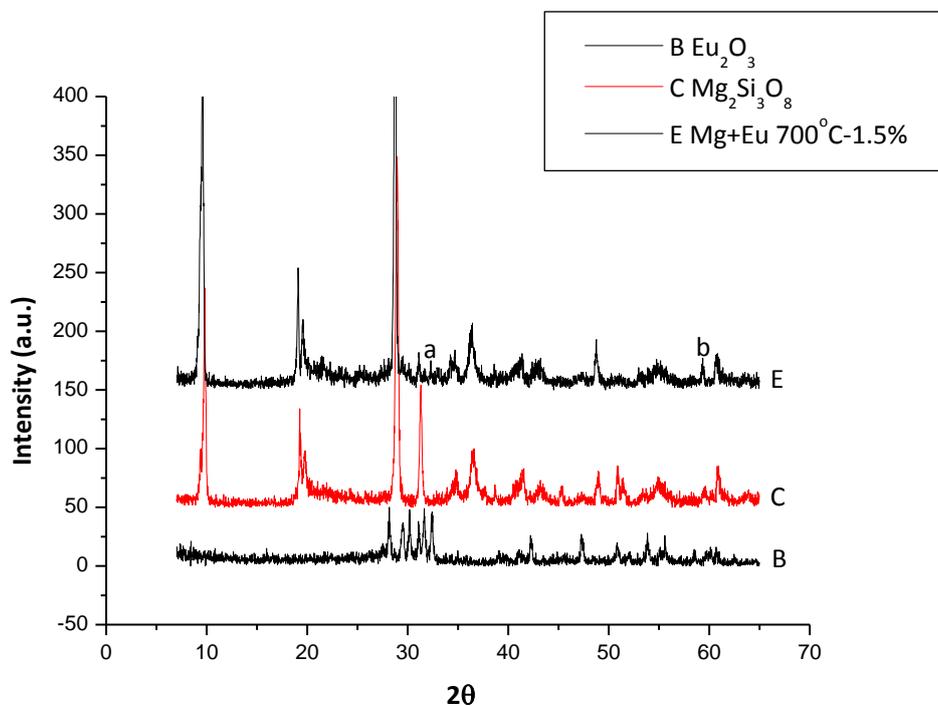


圖 3-35 氧化鎔、矽酸鎂及矽酸鎂鎔之 X 光繞射比較圖(700°C , 1.5%)

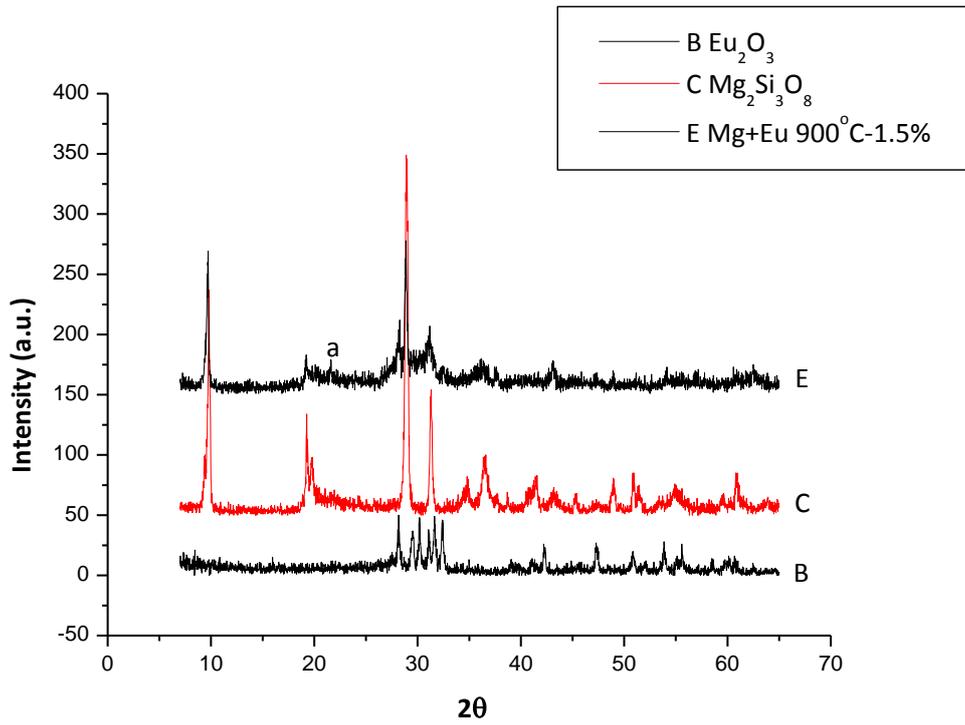


圖 3-36 氧化鎔、矽酸鎂及矽酸鎂鎔之 X 光繞射比較圖(900°C，1.5%)

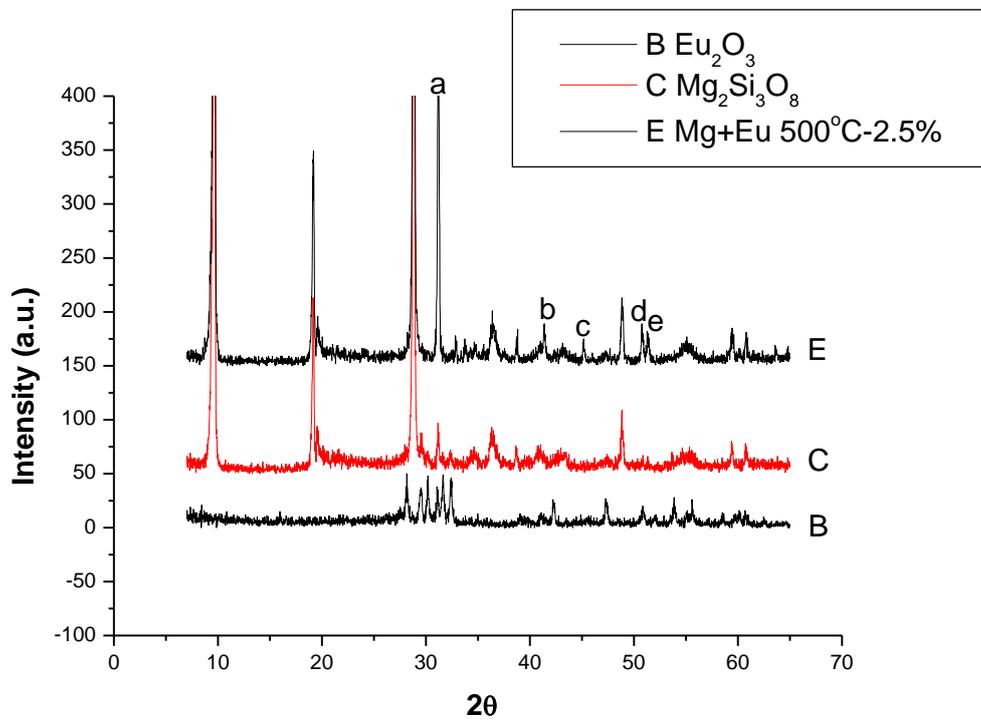


圖 3-37 氧化鎔、矽酸鎂及矽酸鎂鎔之 X 光繞射比較圖(500°C，2.5%)

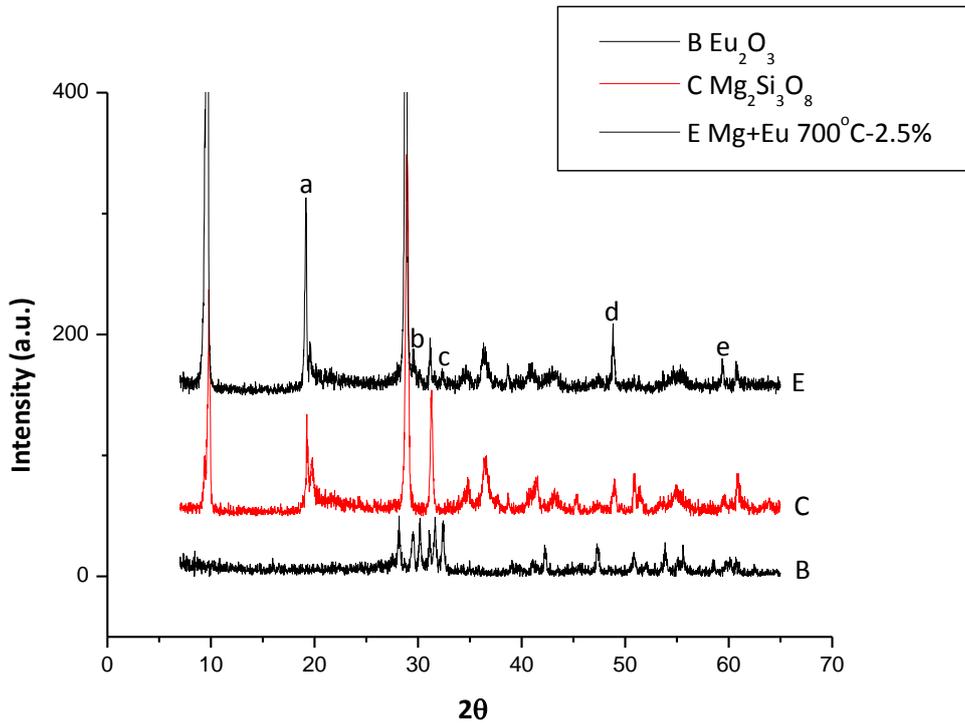


圖 3-38 氧化鎔、矽酸鎂及矽酸鎂鎔之 X 光繞射比較圖(700°C , 2.5%)

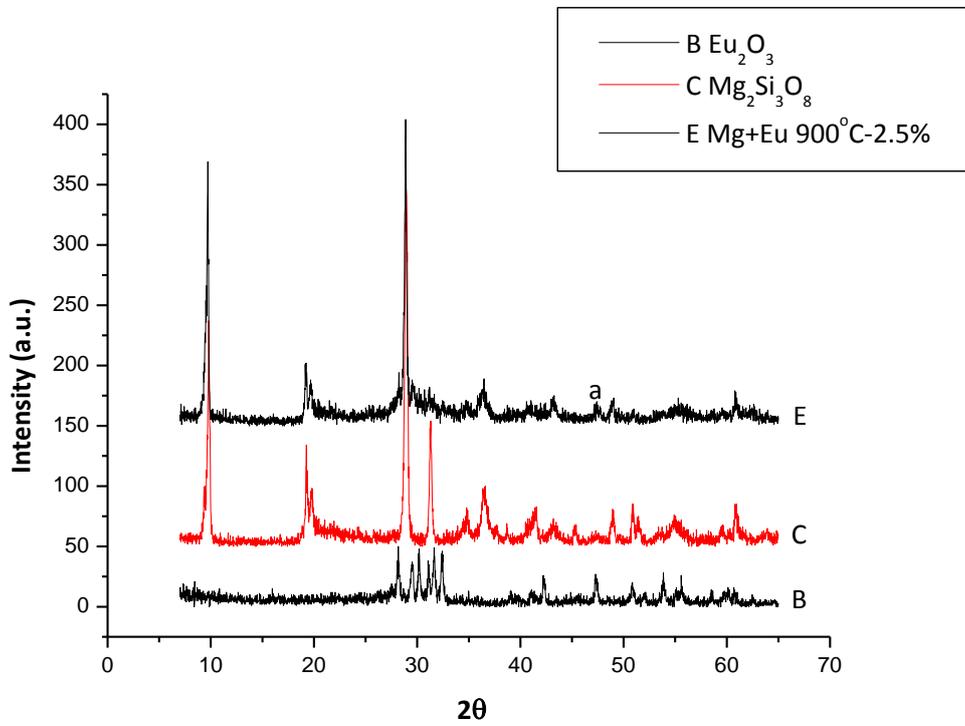


圖 3-39 氧化鎔、矽酸鎂及矽酸鎂鎔之 X 光繞射比較圖(900°C , 2.5%)

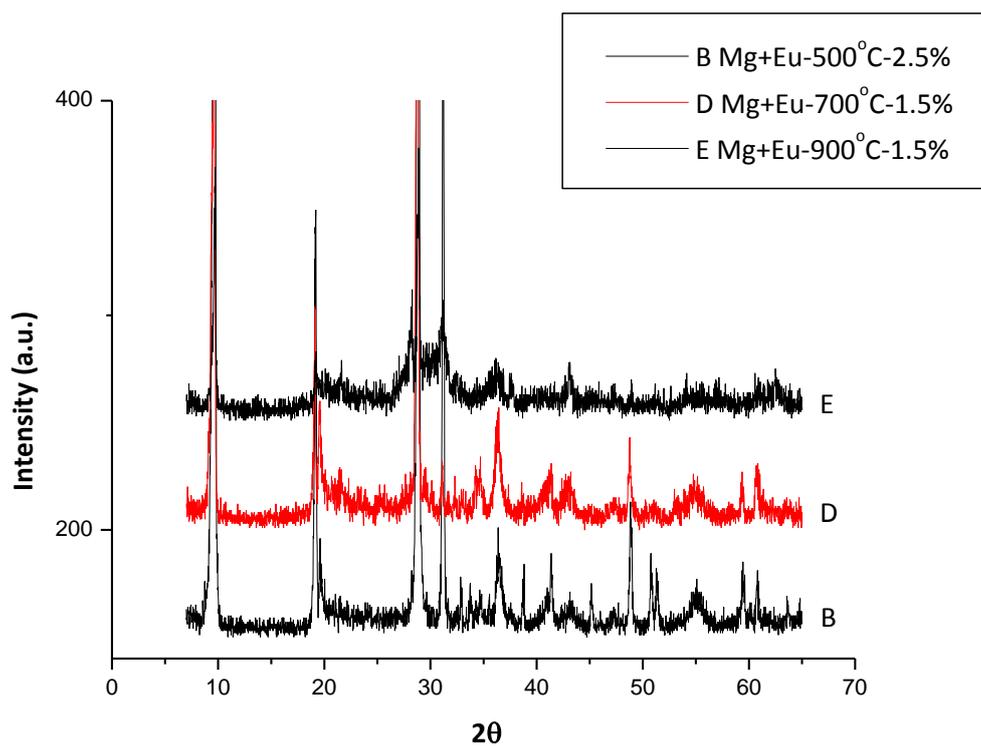


圖 3-40 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 500-700-900 $^\circ\text{C}$ 放射強度最高之試樣的 XRD 圖譜比較

3-6-6 $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ X-Ray 繞射圖 (500-900°C , 1.0-2.0%)

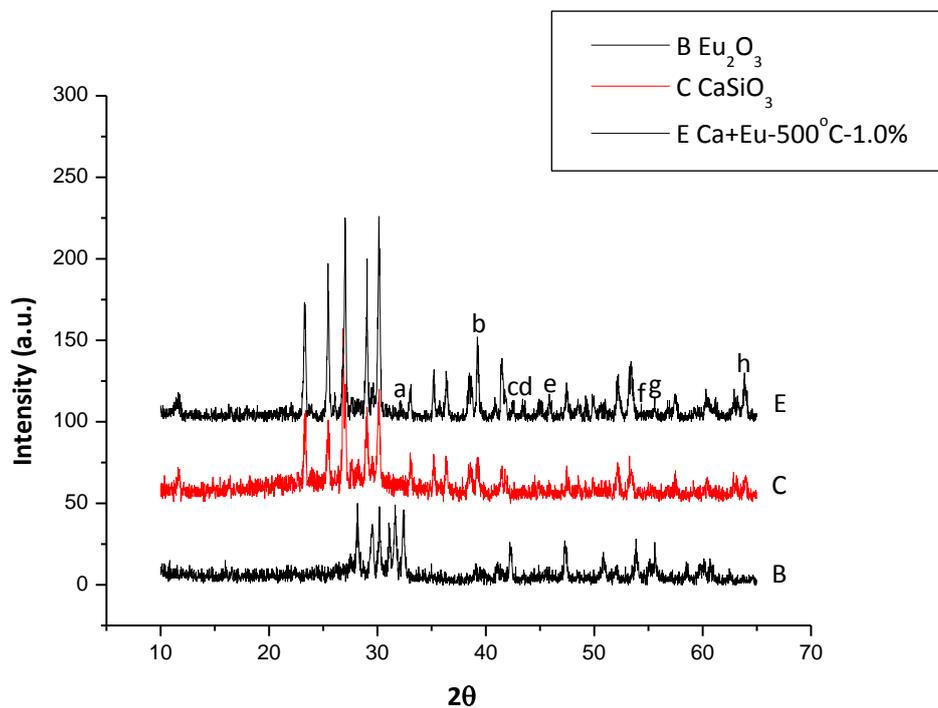


圖 3-41 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖 (500°C , 1.0%)

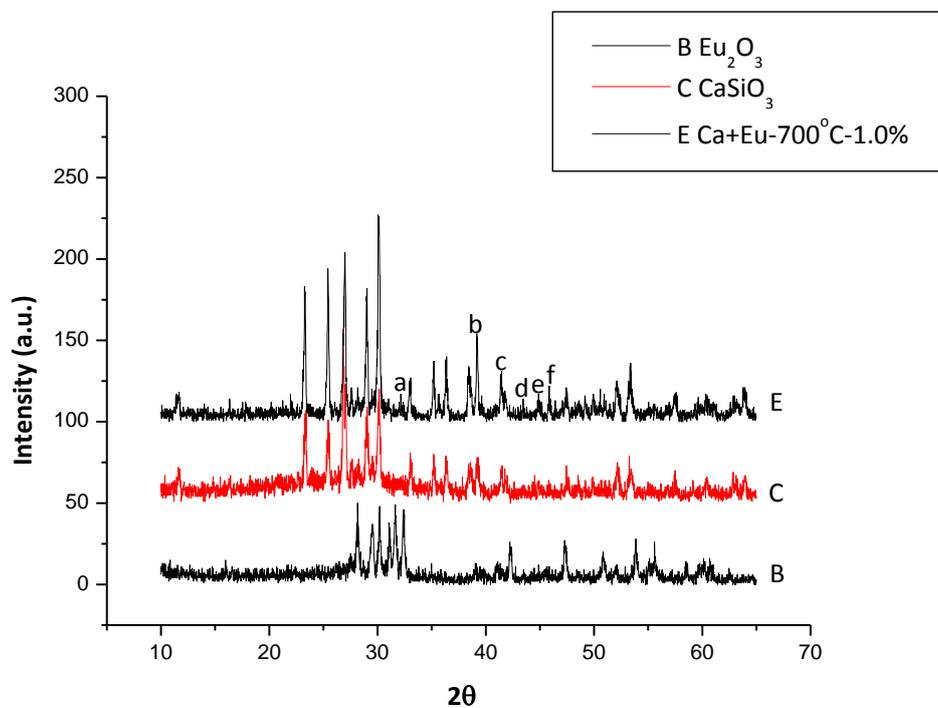


圖 3-42 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖 (700°C , 1.0%)

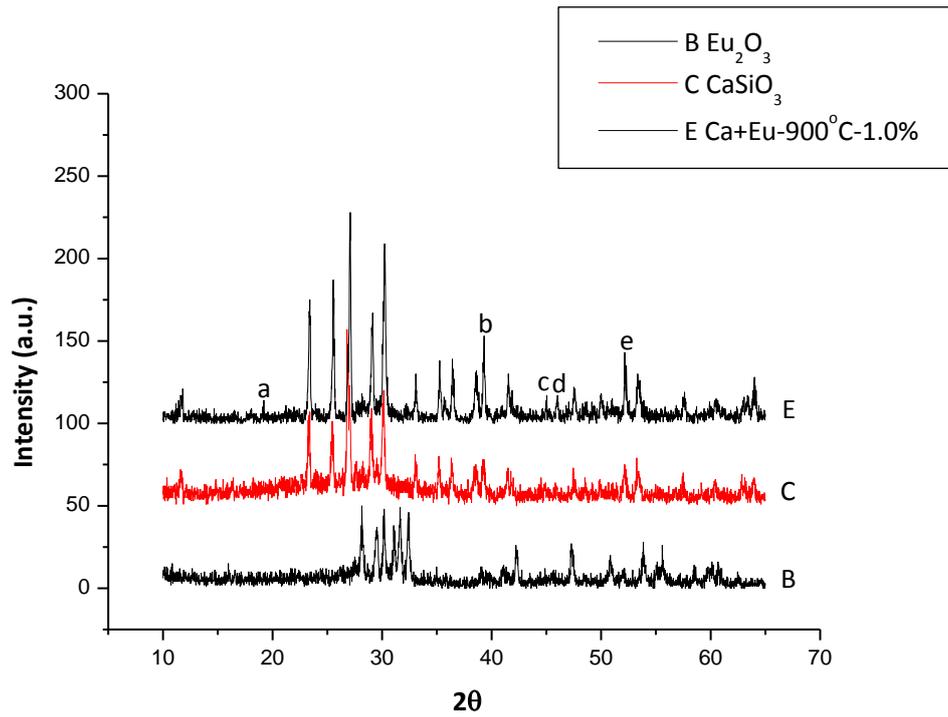


圖 3-43 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖(900°C，1.0%)

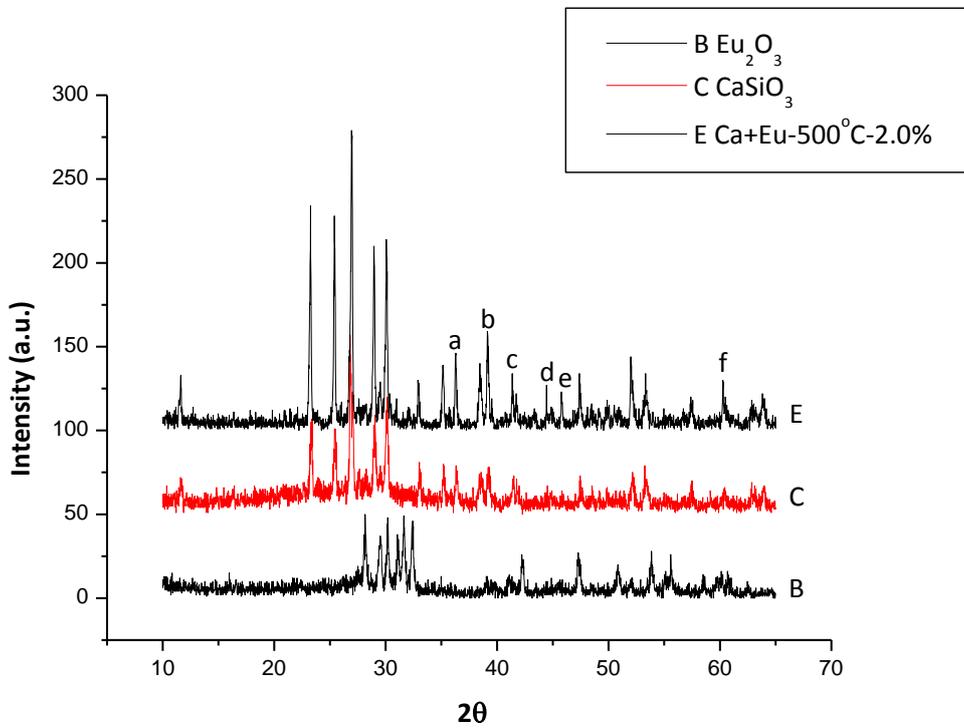


圖 3-44 氧化鎔、矽酸鈣及矽酸鈣鎔之 X 光繞射比較圖(500°C，2.0%)

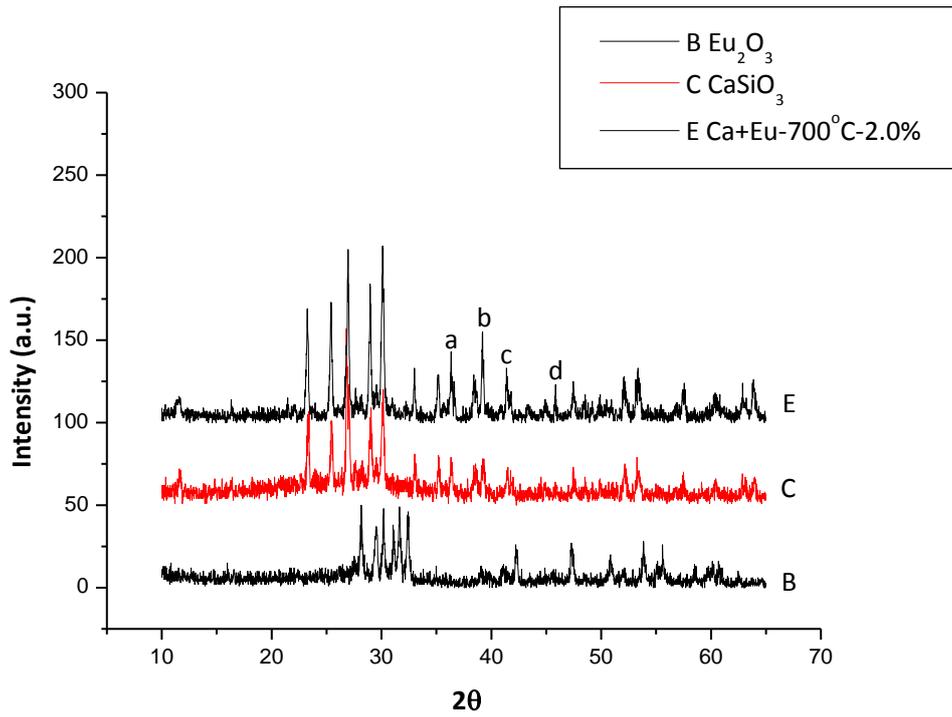


圖 3-45 氧化銦、矽酸鈣及矽酸鈣銦之 X 光繞射比較圖(700°C , 2.0%)

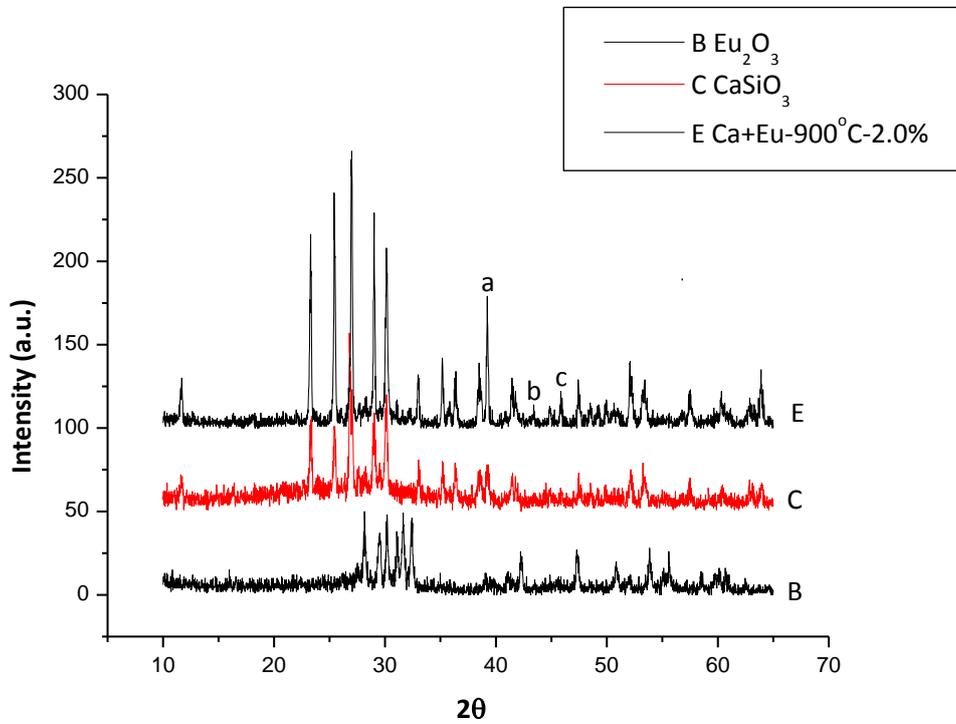


圖 3-46 氧化銦、矽酸鈣及矽酸鈣銦之 X 光繞射比較圖(900°C , 2.0%)

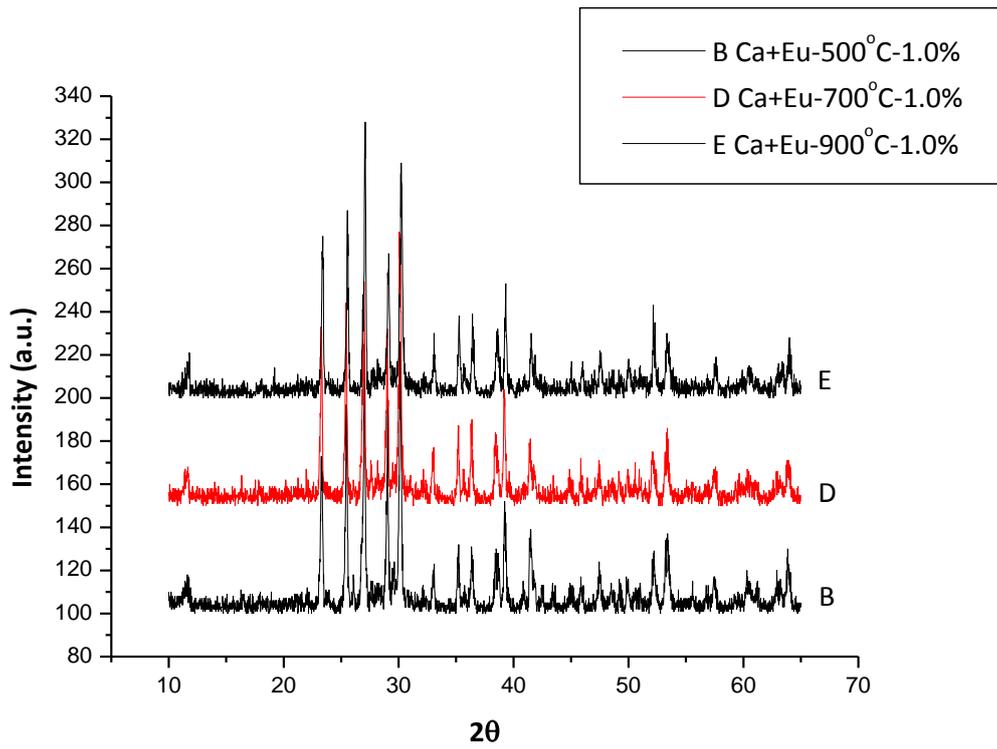


圖 3-47 $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 500-700-900°C放射強度最高之試樣的 XRD 圖譜比較

第四章 結論

本研究是以固態燒結法製備 $\text{MSiO}_3: X \text{ mole\% Eu}^{3+}$ 螢光粉體 ($M=\text{Mg, Ca}$; $X=0.5\sim 2.5$) , 在不同鍛燒溫度下與不同 Eu^{3+} 離子添加下, 對螢光粉體發光特性的影響, 並由前面的討論, 得到結論如下。

1. 實驗合成後的矽酸鹽螢光粉在 $320 \text{ nm}\sim 520\text{nm}$ 之間皆有螢光放射的現象, 螢光放射在藍光區最強。
2. $\text{MSiO}_3: X \text{ mole\% Eu}^{3+}$ ($M=\text{Mg, Ca}$; $X=0.5\sim 2.5$) 螢光粉, 其激發光源為 395 nm 時, 分別在 $464\sim 465 \text{ nm}$ 及 $502\sim 505 \text{ nm}$ 二區間產生一個主波峰與次波峰。
3. 在空氣中以不同溫度 (500 、 700 、 900°C) 不同濃度 ($0.5\sim 2.5\%$) 鍛燒合成的 $\text{CaSiO}_3: X \text{ mole\% Eu}^{3+}$ 螢光粉體, 因濃度不足所以在某些溫度下的螢光特性不明顯。
4. 在空氣中以不同溫度 (500 、 700 、 900°C) 不同濃度 ($0.5\sim 2.5\%$) 鍛燒合成的 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8: X \text{ mole\% Eu}^{3+}$ 螢光粉, 在 700°C 與 900°C $1.5 \text{ mole\% Eu}^{3+}$ 和 500°C $2.5 \text{ mole\% Eu}^{3+}$ 合成之螢光粉有最強的螢光發射。
5. 矽酸鎂摻鎔樣品 α_5 (500°C , 2.5%) 與樣品 β_3 (700°C , 1.5%) 的繞射峰非常類似, 由表 3-12 比較後得知樣品 α_5 、 β_3 之發射強度相差

$1.0 \times 10^{+4}$ CPS，樣品 γ_3 (900°C，1.5%) 的繞射峰就顯得較平緩，發射強度也相對較弱，和擁有最強發射波峰的樣品 β_3 相差 $3.0 \times 10^{+4}$ CPS。

6. 使用固態鍛燒合成 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 : \text{Eu}^{3+}$ (0.5-2.5%)、 $\text{CaSiO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ (1.0-2.0%) 螢光粉體，其最適合的合成溫度為 700°C，適合的 Eu^{3+} 添加濃度分別為 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$: 1.5mole%、 CaSiO_3 : 1.0mole%，可得到最佳的發射強度。

第五章 參考文獻

- [1] Phosphor Research Society, Phosphor Handbook, CRC Press, New York(1999)
- [2] X. Fan, M. Wang, Y. Yu, and Q. Wu, “Crystallization Process of MgSiO₃Gel and Influence of Crystallization on Luminescence of Eu³⁺ Ions,” Journal of Physics and Chemistry of Solids, 57, 1259-1262 (1996)
- [3] X. Fan, M. Wang, and Z. Wang, “Spectroscopic Studies of Rare Earth Ions in MgSiO₃ Gel-Derived Crystals,” Materials Science and Engineering: B, 47, 252-256 (1997)
- [4] S. J. Dhoble, N. S. Dhoble and R. B. Pode, “Preparation and characterization of Eu³⁺ activated CaSiO₃, (CaA)SiO₃ [A = Ba or Sr]phosphors”, Bulletin of Materials Science, 26 (4), 377-382 (2003)
- [5] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata and Y. Ohishi, 855-858 “Post-Perovskite Phase Transition in MgSiO₃”, Reports of Science, 304,004)
- [6] 遊國彰-國立成功大學碩士論文鹼土矽酸鹽類螢光粉體之製備及其光性質研究(2006)
- [7] 鄧嶽鋒-吉林大學學報(理學版) CaSiO₃:Eu³⁺ 的螢光粉的合成及

光譜性質(2004)

- [8] G. Blasse and B.C. Grabmaier, “Luminescence Materials,” Springer-Verlag, New York (1994)
- [9] M. Yu, J. Lin, and S. B. Wang, “Sol-gel Derived Silicate Oxyapatite Phosphor Films Doped with Rare Earth Ions,” Journal of Alloys and Compounds, 344, 212-216 (2002)
- [10] H. P. Kallmann and G. M. Spruch, Luminescence of Organic and Inorganic Materials, John Wiley and Sons, Inc., New York (1962)
- [11] 楊素華編著, “螢光粉在發光上的應用”, 科學發展, 2002年10月, 358期, pp. 57~66。
- [12] R. C. Ropp, Luminescence and the Solid State, Elsevier, Amsterdam, 291(1991)
- [13] J. E. Yang, “The Application and Investigation of Luminescence Materials in Electronic Industry”, Technical Report of ITRI, Hsinchu, Taiwan,(1992)
- [14] 台灣大學化學系-激發光光譜分析-研究生:黃明義、黃哲勳、李虹儀
- [15] [HTTP://ZH.WIKIPEDIA.ORG/W/INDEX.PHP?TITLEZH-TW](http://zh.wikipedia.org/w/index.php?title=zh-tw)

(維基百科)

- [16] 科學發展2003年7月, 367期(高逢時崇裕科技股份有限公司
柯以侃主編, 吳明珠校訂, “儀器分析”, 新文京開發出版有限
公司, 民92年6月, pp. 155~235、pp. 373~417。
- [17] 陳昱霖, “石榴石($Y_3Al_5O_{12}$)螢光體之合成與性質研究”, 國立
成功大學碩士論文, 民90年6月, pp. 1~109。
- [18] 石景仁, “白光發光二極體用之鈮鋁石榴石螢光粉合成及特性
分析”, 國立臺灣大學化學研究所, 民90年6月, pp. 1~126。
- [19] 劉如熹、紀曉勝, “紫外光發光二極體用螢光粉介紹”, (2003)。
- [20] P. Atkins, L. Jones, “Chemistry molecules, Matter, and Change” 3rd
edition,(1997).
- [21] 李建宇編, “稀土發光材料及其應用”, 化學工業出版社(材料
科學與工程出版中心)(北京), 2003年10月, pp. 1~299。
- [22] 楊素華編著, “螢光粉在發光上的應用”, 科學發展, 2002年10
月, 358期, pp. 66~71。
- [23] <http://zh.wikipedia.org/wiki/LED> 維基百科(LED)