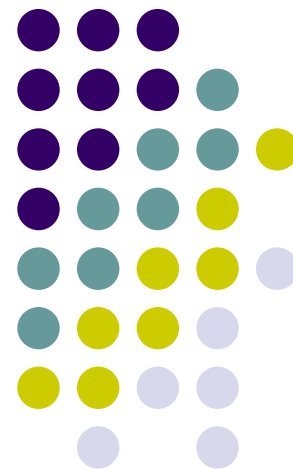


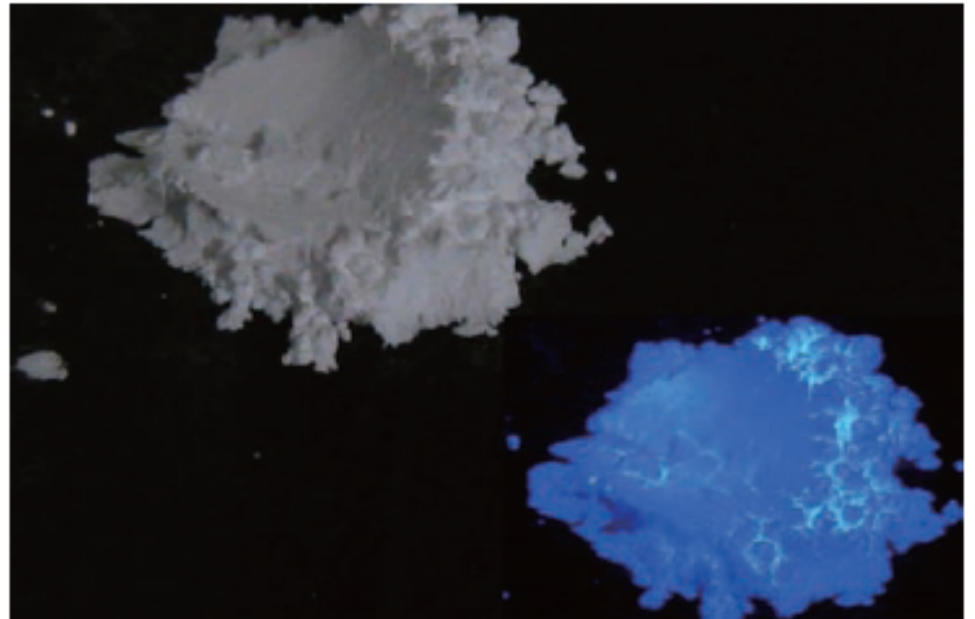
螢光粉的光學特性

教師：鄒文正

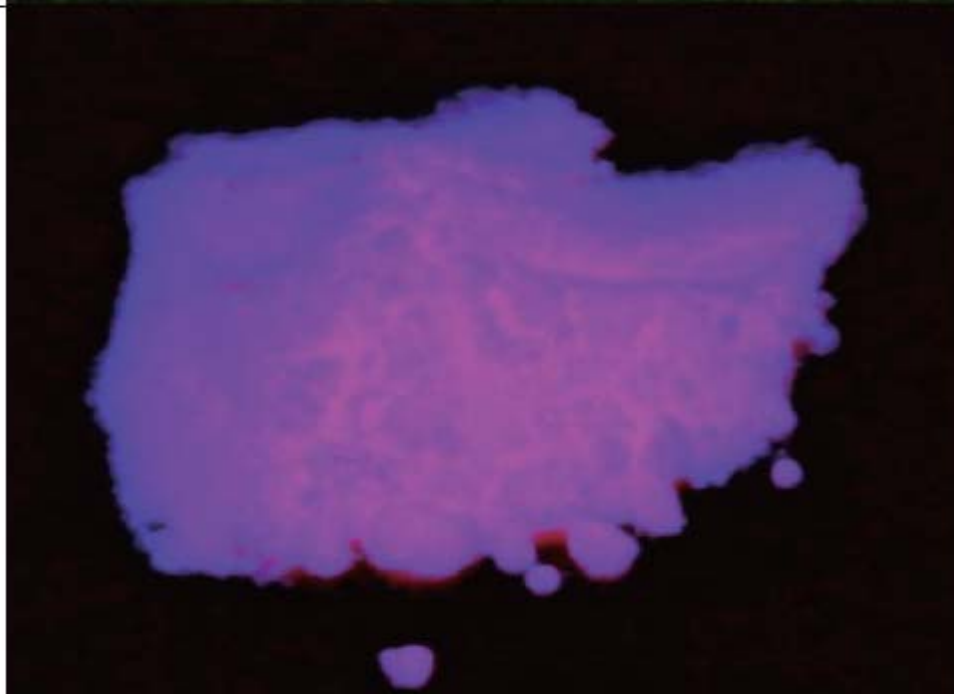




綠色螢光粉受紫外光激發後產生的綠光



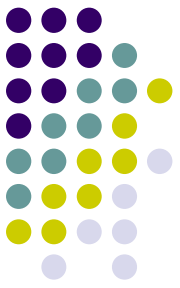
藍色螢光粉受紫外光激發後產生的藍光



紅色螢光粉受紫外光激發後產生的紅光



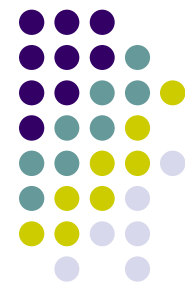
螢光粉的發展



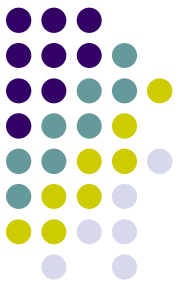
- 自1938年鎢酸鎂、鎢酸鈣、矽酸鋅等螢光粉用在發光和顯示產品以來，已有70年之久。
- 50年代之後，螢光性化合物逐漸發展為複雜的化合物，如鹵磷酸鈣。
- 70年代末期，則偏向含氧鹽與稀土化合物的研發，以氧氟化鐳系螢光粉為基體，添加鉛、鈹為活化劑，形成雙重活化的氧氟化鐳系螢光粉。



- 近來年，由於稀土螢光粉，如氧化鈮、氧化釧等稀土族氧化物的開發，至今螢光粉的種類已達30多種。
- 研發技術純熟的硫化鋅族，最常使用在陰極射線管顯示器上，
- 氧化鈮因具有量子效率高、化學穩定性佳等優點，已廣泛運用在日光燈、液晶顯示器（liquid crystal display, LCD）等產品中。

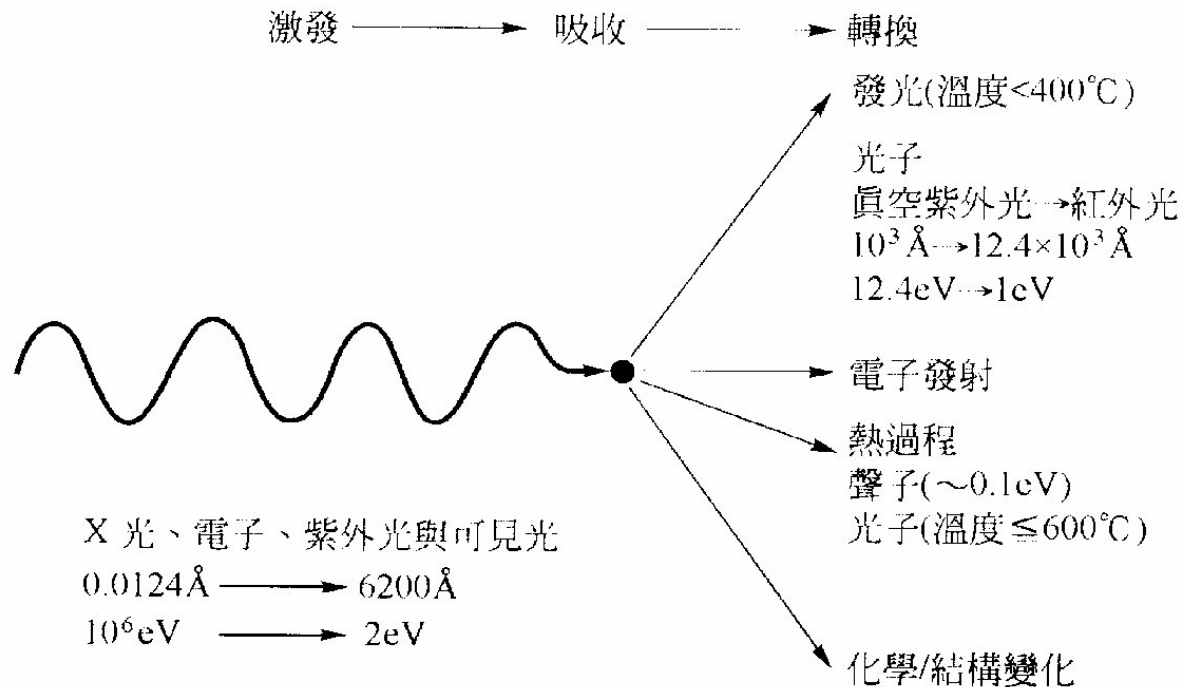


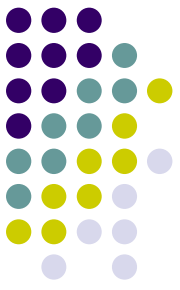
- 螢光材料的發展由早期較不安定的硫化物，到後來化學穩定性佳的矽酸鹽螢光材料，近期則以氮化物及氮氧化物最為熱門。
- 各類螢光材料的摻雜元素，也由傳統三價鎔Eu (III)、三價鈰Ce (III)、三價鉕Tb(III)，到近期因關注高演色性目標所衍生出紅光需求的四價錳Mn (IV)。



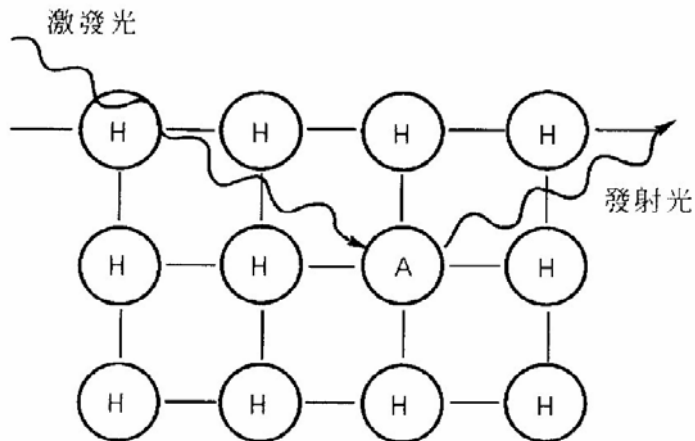
固態發光材料之發光原理與特性

- 當光子(photons)或帶電粒子(charged particles)被一物質吸收後，數個能量轉換過程即可能發生。



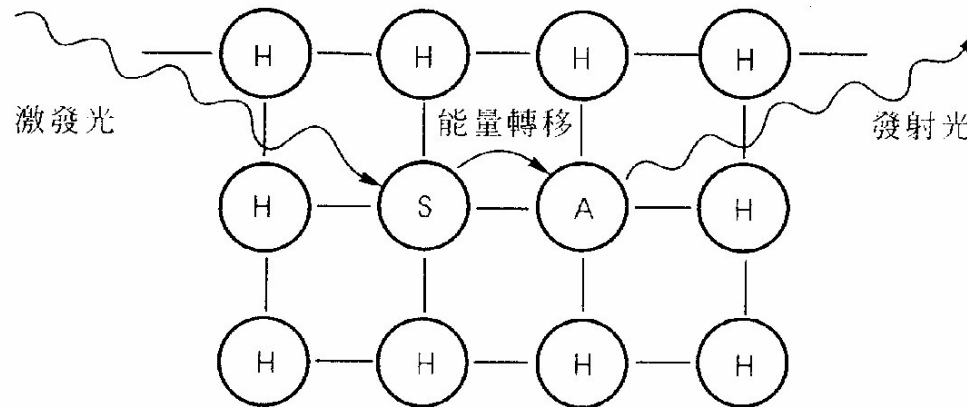


- 發光體其整體 (bulk) 系由一主體 (host) 材料所構成，例如： $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 中之 $Y_3Al_5O_{12}$ 。
- 發光體的發光性質系藉添加或摻雜 (doping) 相對少量的異離子 (foreign ions) 於主體材料中而獲得，例如： Ce^{3+} 。
- 活化者 (activator)：當一異離子被結合 (incorporated) 併入一主體晶格形成一個能被激發而放光的中心。



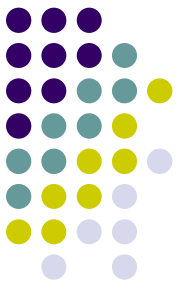
摻雜於主體晶格 (host, H) 中的活化者 (activator, A) 在發光過程中所扮演之角色
示意圖

- 敏感者(sensitizer)：當一異離子被結合併入一主體晶格，且能轉移其激發能量至附近的活化者，然後導致放光。亦稱為輔助活化劑 (co-activator)或增感劑。
- 圖表示可放光的活化者對激發能量並無顯著的吸收作用，而敏感者則可吸收激發能量，然後轉移這些能量與活化者，使其發射出本身的特性光。

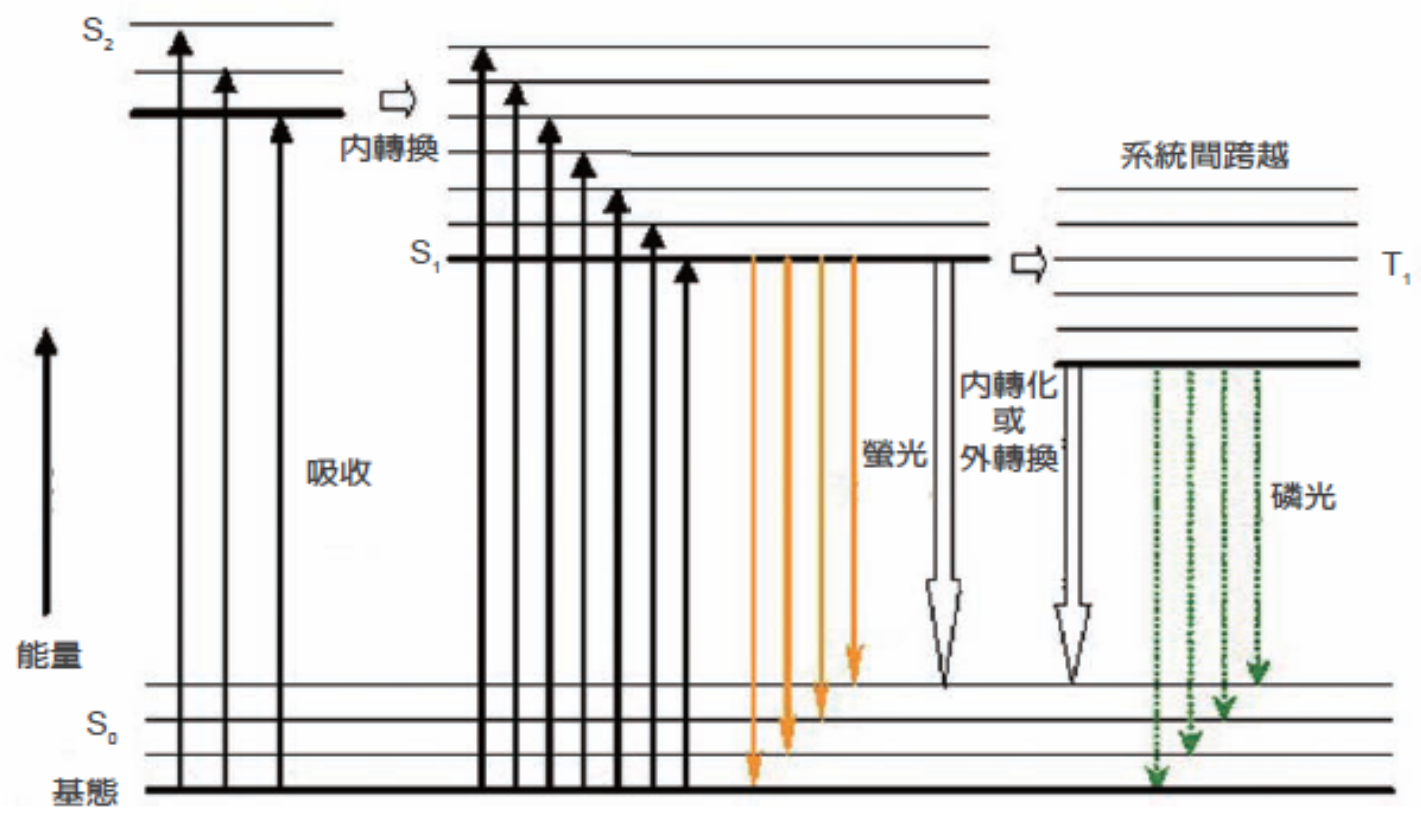
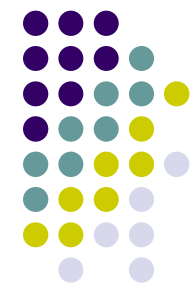


摻雜於主體晶格中的敏感者(sensitizer, S)在發光過程中所扮演之角色示意圖

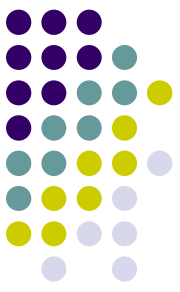
螢光 (fluorescence)



- 物質經吸收外部光源能量後，位於電子基態(S_0)的電子躍升至電子激發態 (S_1)。S表示電子自旋為單重態 (singlet)。
- 隨後躍遷至激發態的電子會迅速緩解 (relax) 至電子激發態中之最低振動能態。若直接從此能態以放光之形式回到電子基態，則稱之為螢光。
- 由於螢光不涉及電子自旋之改變，故其半生期與衰變期均較短，約 $10^{-9} \sim 10^{-3}$ 秒。

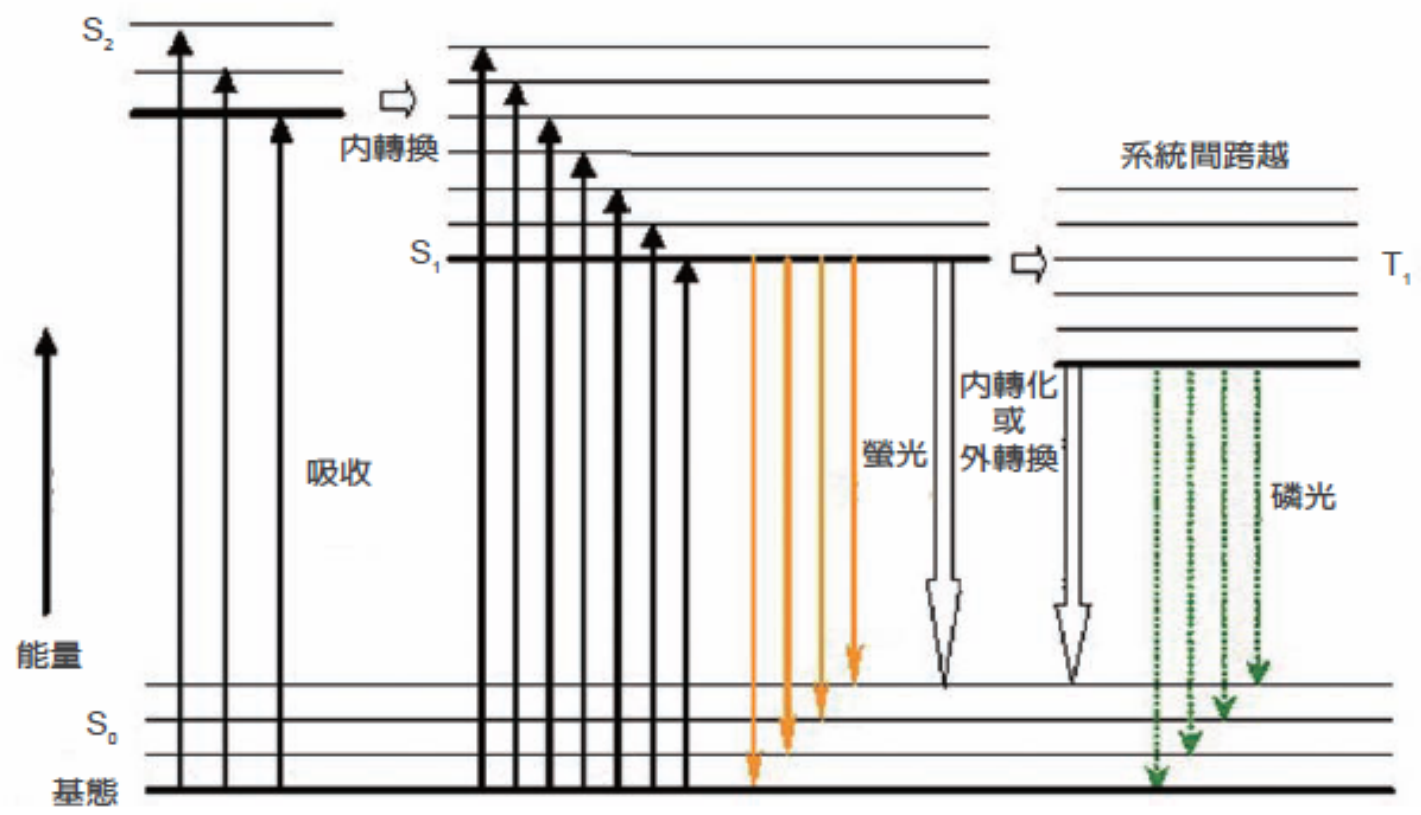
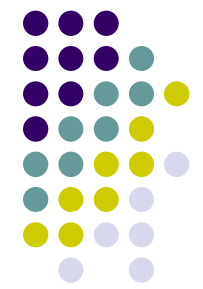


光致發光系統分子能階示意圖



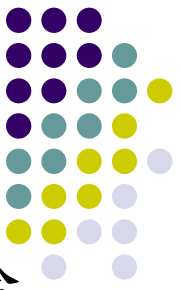
磷光(phosphorescence)

- 激發態電子若是經由系統間跨越 (intersystem crossing)轉移至電子自旋為三重態 (T_1 , T表示 triplet)的電子能態，再緩解至其最低振動能態，然後以放光之形式釋放能量至電子基態 (S_0)，則稱為磷光。
- 磷光在入射光停止照射後，仍可維持一段時間，約 10^{-3} ~10秒。

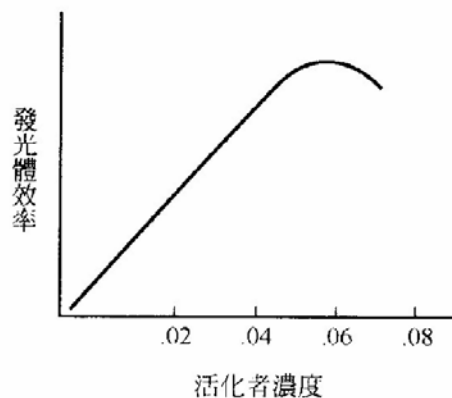


光致發光系統分子能階示意圖

濃度削減作用



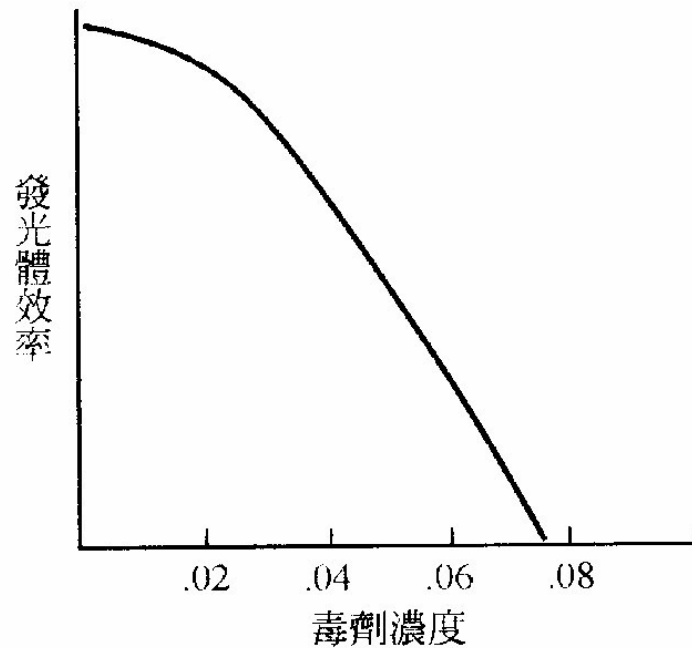
- 當一個由活化者併入主體所組成的發光體，在給走的激發強度下，發射光的強度將隨活化者的增加而增加。
- 一般而言，在活化者的濃度較低時($<10\%$)是真實的，然而活化者的濃度持續增加時，可找到一個最佳濃度，超過該值發光體的效率確實會降低。



發光體效率之活化者濃度效應圖

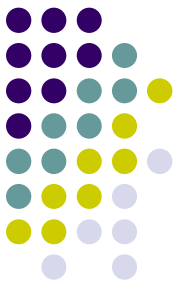
毒劑

- 發光體對有別於益於發光的敏感者與活化者的異離子之存在相當敏感。這些毒物 (Poisons) 對於發光體效率的效應如圖所示。
- 若發光體遭受到不純物所污染時，它可能只呈現出其潛在效率 (Potential efficiency) 的一部分。

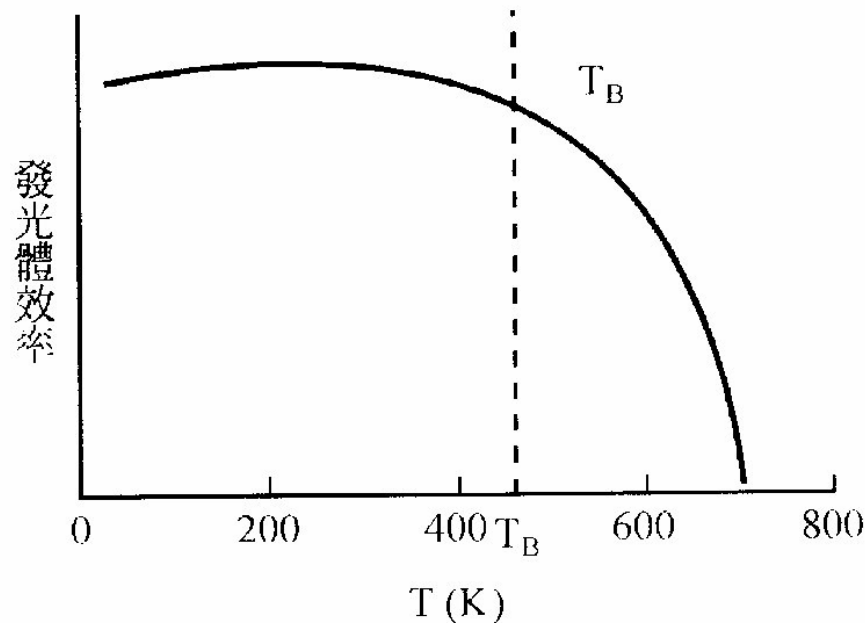


發光體效率之毒劑濃度效應圖

熱消滅



- 發光體通常被測定於一過渡溫度 (transition temperature, T_B)，超過該溫度發光效率將迅速地降低至極小的值。



位能曲線圖之說明

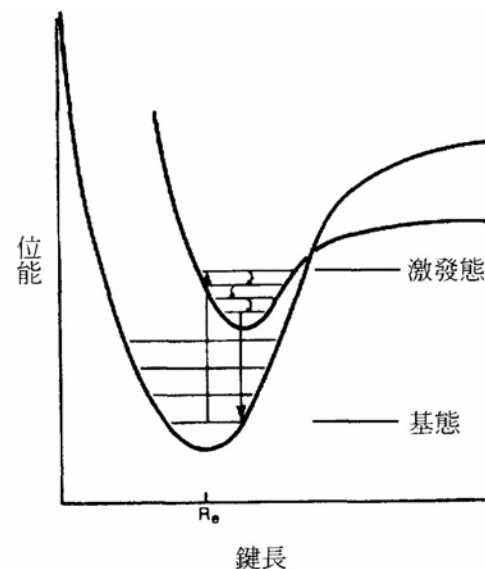


- 圖所示為一基態與較高的激發態之位能曲線圖。值得注意的是基態與激發態之位能曲線不論是曲線的形狀或是其最小值的位置 (對應於原子核間的平衡距離) 都不需一致。

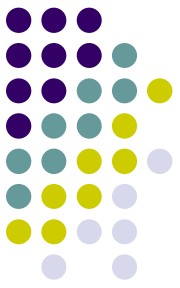
- 圖亦可表示激發與發射的過程。

- 該系統藉由釋放出數量等於其能階差的放射光而回到最低之基本電子能態。注意，激發此系統所需之能量 (向上箭號之長度) 較放射出的能量 (向下箭號之長度) 高。

- 此模型亦能解釋Stokes shift的緣由。

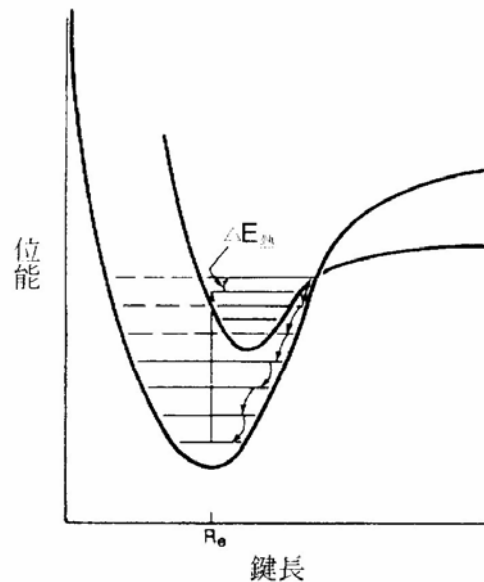


利用基態與激發態之位能曲線表示發光現象之激發與發射過程示意圖



利用位能曲線圖說明熱消滅

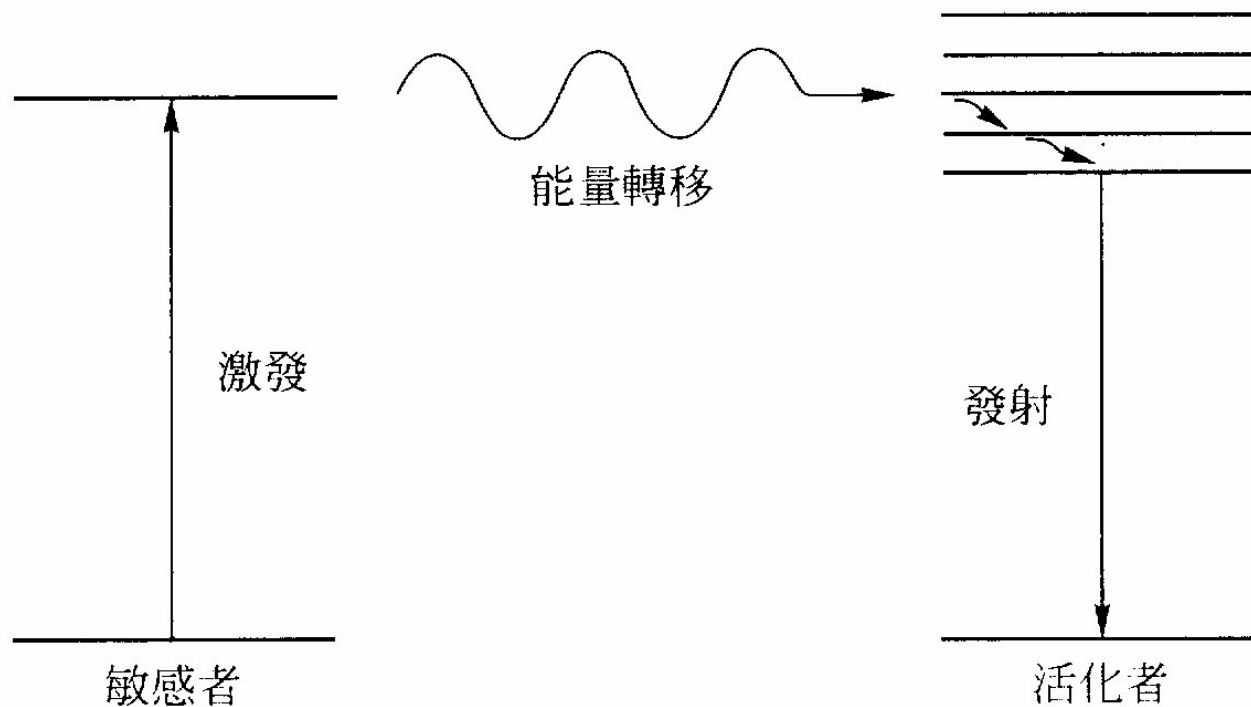
- 系統藉由振動的躍遷耗損能量至主體晶格而溯回允許其至最低態的路徑。
- 最後的結果即是激發能量被耗損於晶格中且不貢獻於發光。



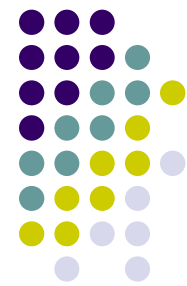
利用結構座標模型 (configurational coordinate model)

表示熱消滅現象 (thermal quenching) 之成因示意圖

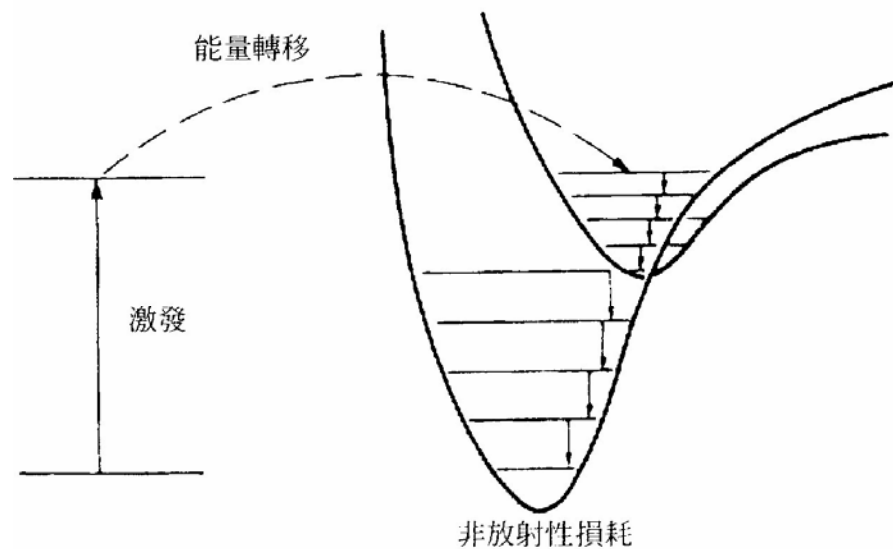
- 可用圖表示先前介紹敏感者的定義時，有關於能量轉移的概念。

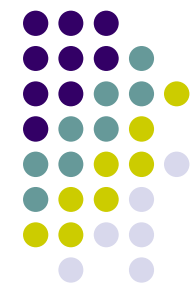


敏感者與活化者之間的能量轉移示意圖

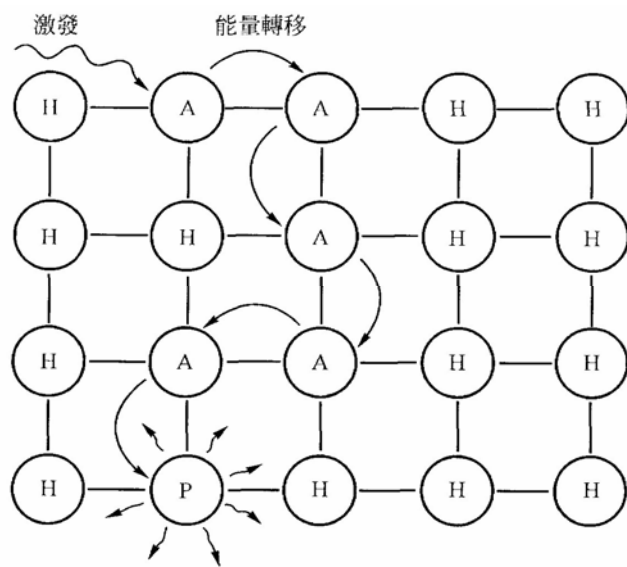


- 如圖所示，從某一位置至-毒劑的位置間的激發能量之轉移，最後導致能量以振動能的形式被耗損於主體晶格中。
- 故並非任何物質都能做為螢光體，因為激發態物質可藉輻射以及非輻射之方式回到基態。
- 若是以非輻射之方式回到基態，激發之能量會耗損於主體晶格之振動。



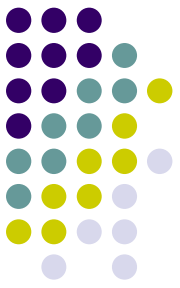


- 濃度削減現象亦能藉由結合能量轉移與毒化的觀念被瞭解。
- 欲使能量轉移發生所需的條件是所涉及的離子具有大致相等的激發態，且彼此足夠地靠近。
- 當發光體中所有相同的活化者離子，皆具有相同的激發態，且當發光體中活化者的濃度增加時，使它們足夠地靠近致使能量轉移極易發生。



在活化者的濃度較高時，激發能量可能從活化者至活化者被散佈遍及於主體晶格中，直到它找到一個毒劑的位置，將被耗損於主體晶格中。

White LED



- 所謂『白光』通常係指一種多顏色的混合光，以人眼所見的白色光至少包括二種以上波長之色光所形成，如藍光加黃色光可得二波長白光。
- 白光LED屬於冷性發光，是一種固態半導體元件。
- 製造材料系統大致可分為二系列：**AlGaInP**和**GaN**。

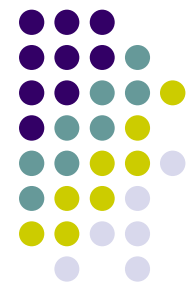


- 一束680nm的光線射入眼睛，只有紅色感光細胞感受到光的刺激，而藍色與綠色感光細胞則對此光線不敏感，我們腦海中使浮現紅色的影像。
- 若580nm的光線射入眼睛，則紅色與綠色感光細胞對此光線大約有相同感受，而藍色感光細胞則視若無睹，於是同時由紅色與綠色感光細胞傳遞至大腦的訊息，在視覺區進行資料轉換處理後，腦海中即浮現黃色的影像。
- 但若是同時有680nm與550nm的光束同時進入眼中，則感光細胞會有與在580nm光線射入時有類似的感受，於是腦海中也是出現黃色的影像。
- 人眼對進入視網膜的任何二種色光，具有加色混合的能力，進而產生光的二次色。例如：

紅色光+藍色光=洋紅色光

綠色光+藍色光=青色光

紅色光+綠色光=黃色光



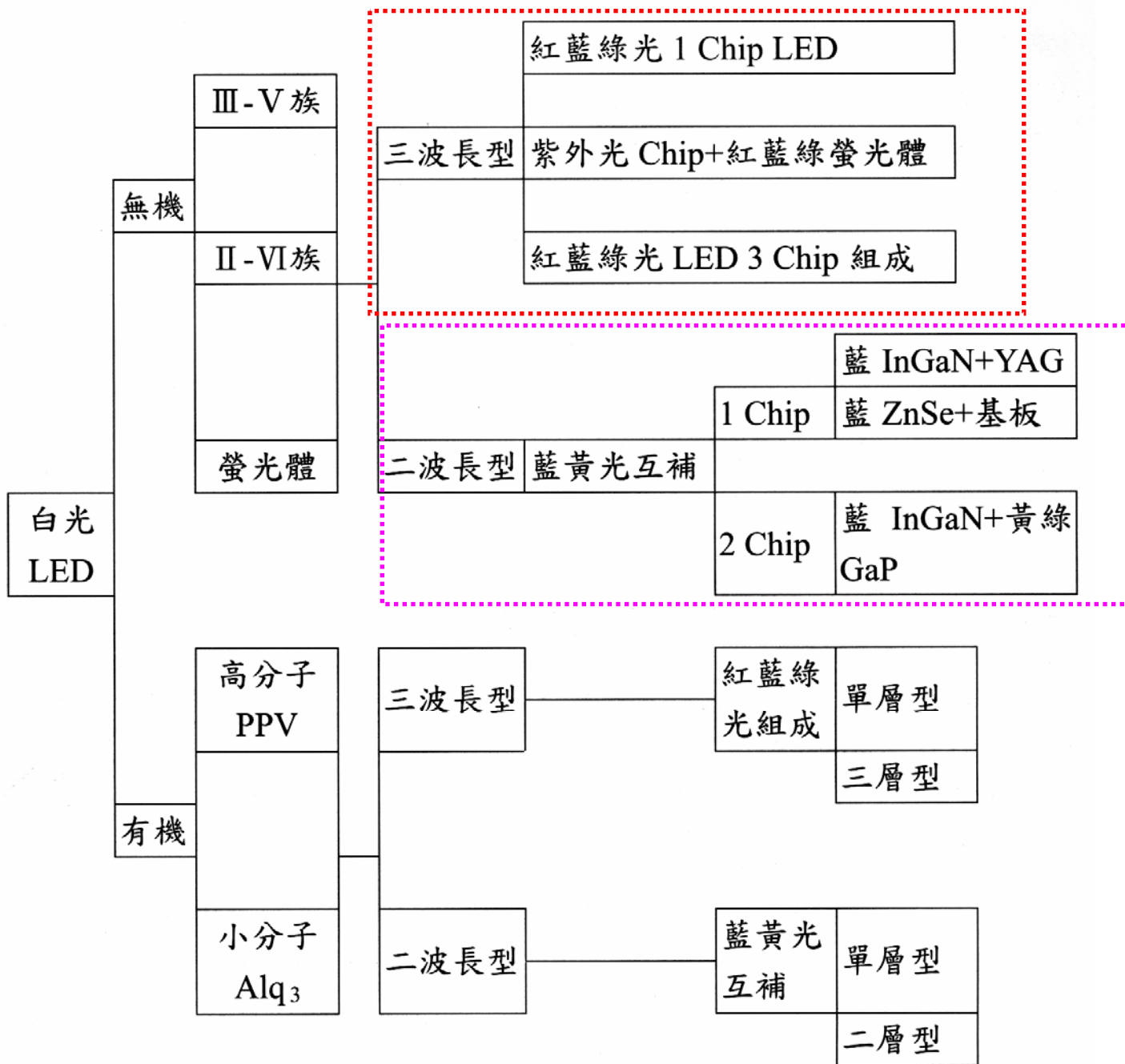
- 紅、綠與藍三色為光的「三原色」。
- 任何一種二次色光與所對應的原色光的加色混合，可產生白色光。
- 洋紅色光與綠色光加色混合，可產生白色光，此二顏色稱光的「互補色」，總共有三組。

洋紅色光 + 綠色光 = 白色光

青色光 + 紅色光 = 白色光

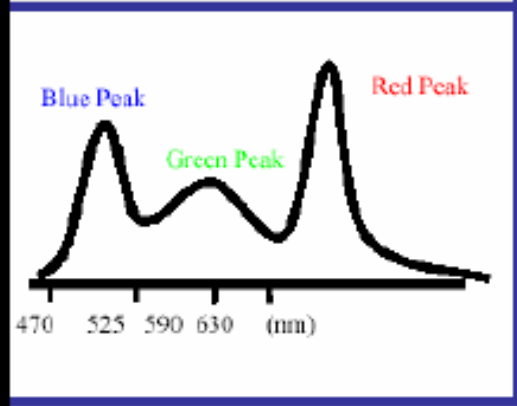
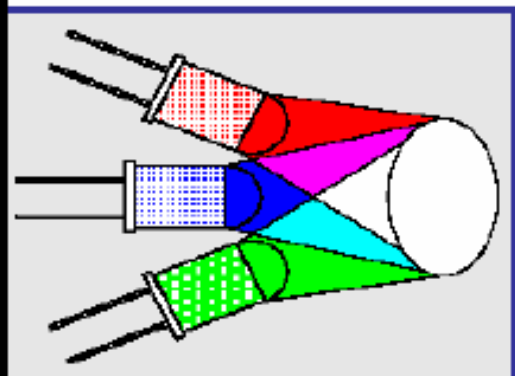
黃色光 + 藍色光 = 白色光

表 10-1 白光 LED 分類表



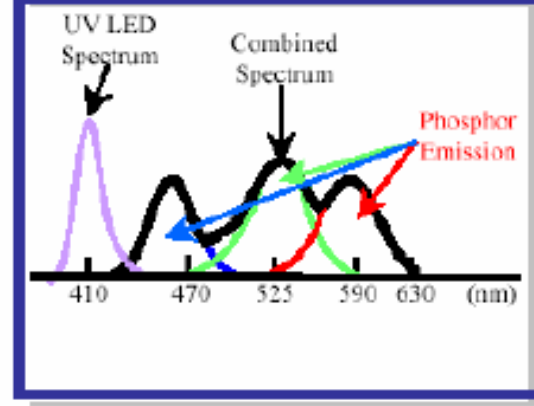
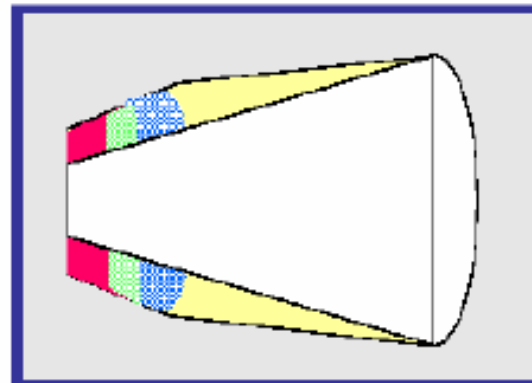
White LED

Red + Green + Blue LEDs



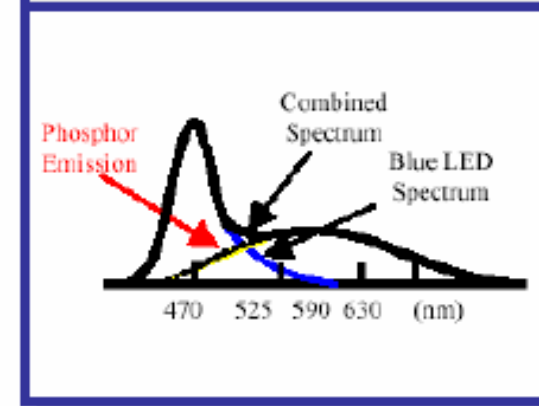
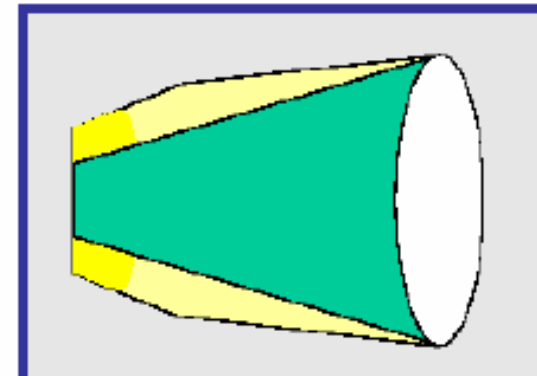
RGB LEDs

UV LED + RGB Phosphor



UV LED + RGB phosphor

Binary Complimentary



Blue LED
+
Yellow phosphor

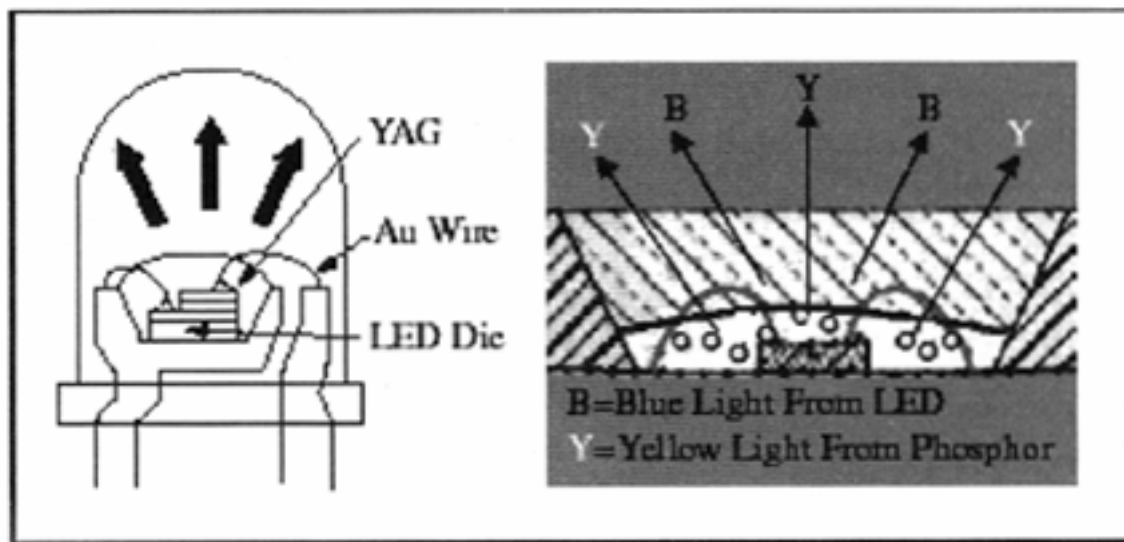
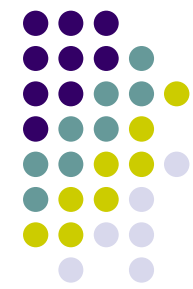


圖 10-4 日亞化學的(GaN+YAG)型之白光 LED 元件結構示意圖

3. **方法三**：則是1996年日本日亞化學公司(Nichia Chemical) 發展出以**氮化銦鎵(InGaN) 藍光LED**配合發**黃光之鈮鋁石榴石型螢光粉 $Y_3Al_5O_{12}$** (yttrium aluminum garnet ; **YAG**) 亦可成爲一白光光源。



4. **方法四**：係日本住友電工在1999年1月開發出利用ZnSe產生白光之技術。

5. -----

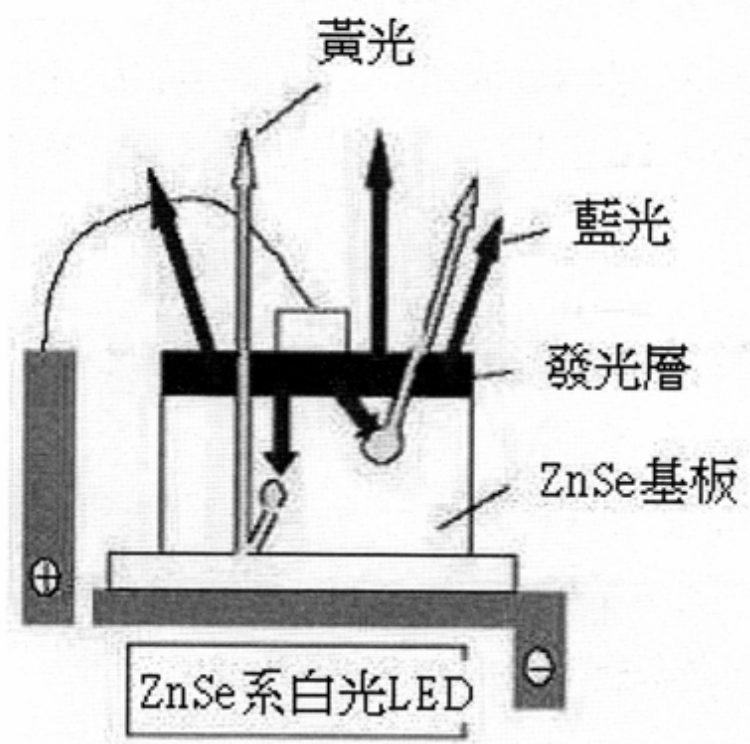
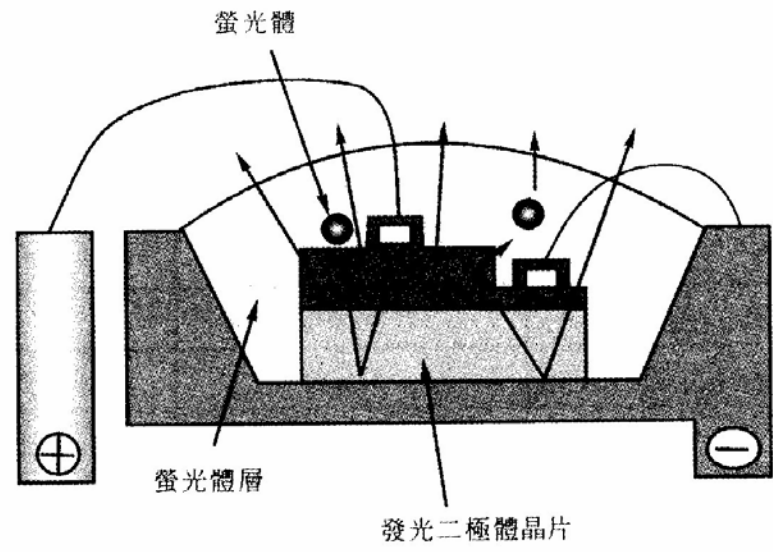
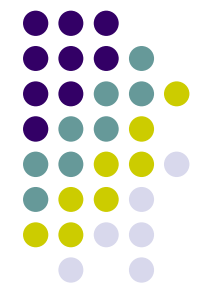
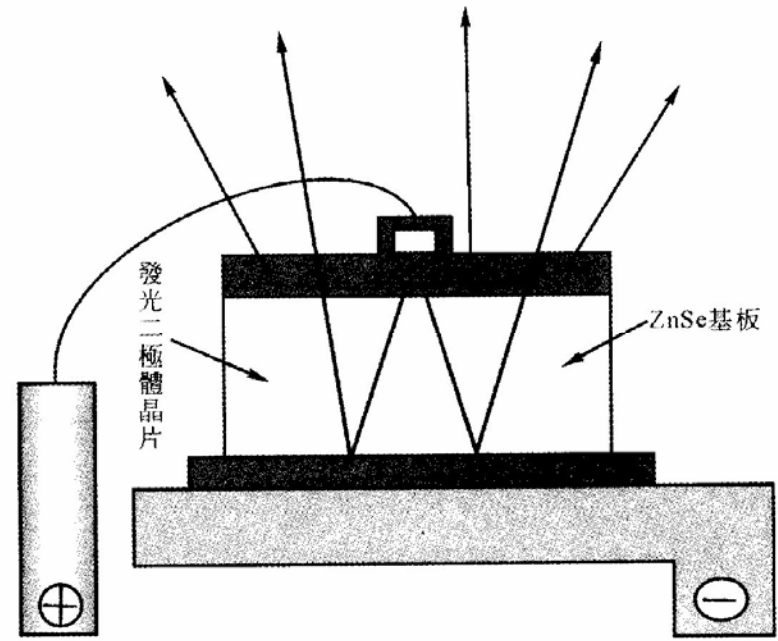


圖 10-6 住友電工的(CdZnSe+ZnSe)型之白光 LED 元件結構示意圖



(a)日亞化學之(GaN+YAG)



(b)住友電工之(CdZnSe+ZnSe)型

圖 1.3 白光 LED 元件結構與作用原理示意圖



表 1.3 日亞化學之 (GaN + YAG) 型與住友電工之(CdZnSe + ZnSe)型白光 LED 元件的特性數據表

特性 (20 mA, 25 °C)	日亞化學	住友電工
發光層	InGaN	CdZnSe
發光波長	藍 460 nm+ 黃555 nm	藍487 nm+ 黃585 nm
螢光體	YAG	無
製造過程	複雜	簡單
操作電壓	3.6 V	2.7 V
光強度	8 cd	—
輸出功率	4 mW	2 mW
發光效率	15 lm/W	8 lm/W
外部量子效率	9%	—
色溫	6,500K	3,500K
演色性 (CRI)	85	68
色度座標 (CIE)	(0.31, 0.32)	(0.42, 0.41)
發光壽命	40,000 小時	超過 800 小時
成本	較高	較低
商品化時間	Sep-96	預計 2000/9

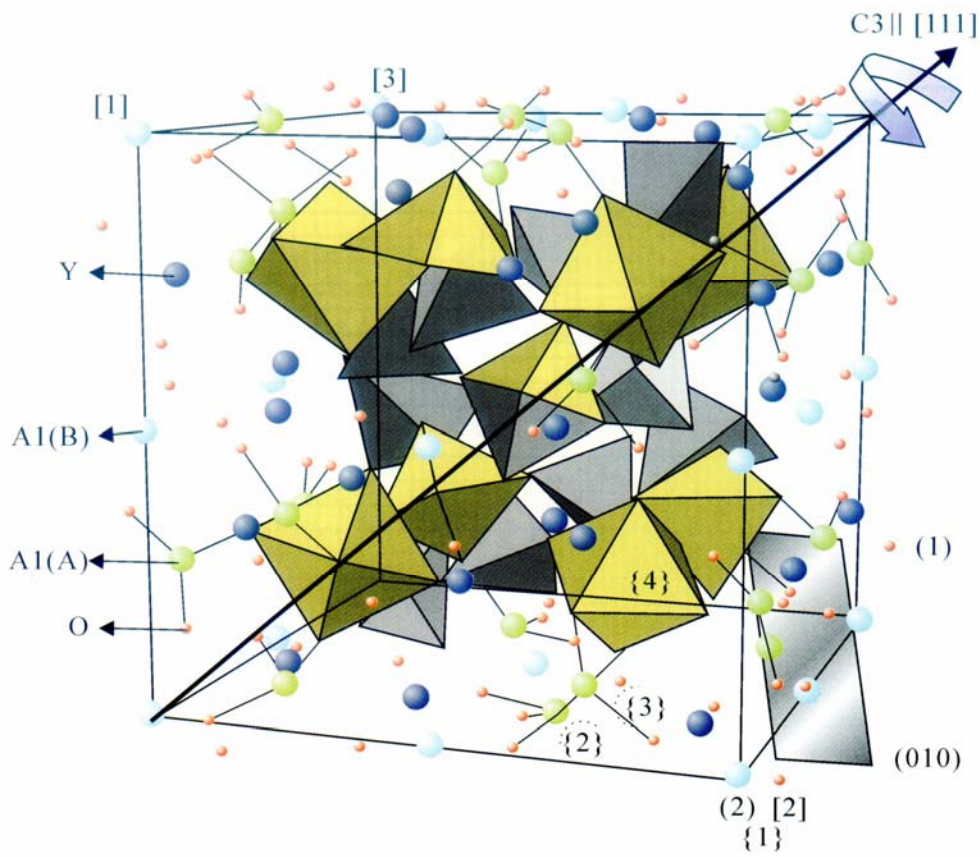
釔鋁石榴石型螢光粉



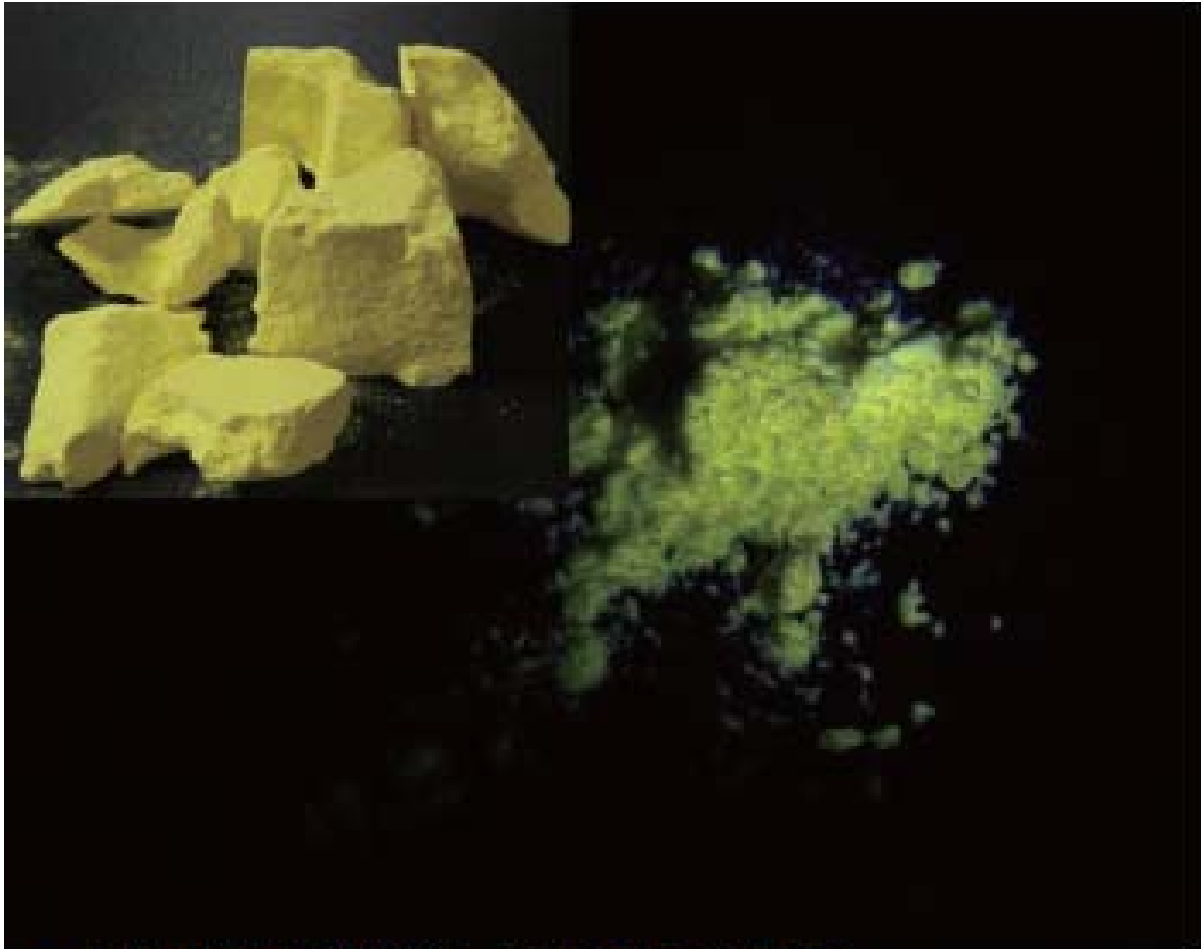
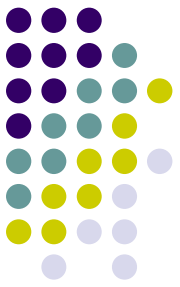
- 1957年由Geller與Gjilleo合成 $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG)，並發現其具鐵磁之特性。
- 1964年Geusic等人將鋁(Al)和稼(Ga)元素取代鐵(Fe)的晶格位置，發現 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)具特殊之雷射光學性質。自此揭開YAG研究序幕。
- 後來有許多科學家將一些少量的元素，如稀土元素的鋪(Ce)、鈹(Eu)等，取代釔(Y)的位置且仍維持石榴石結構時，發現其可展現出不同光色之螢光。
- Geller等人定出石榴石型之晶體結構屬於正方晶系(cubic)，空間群為Ia3d。



- 鈮鋁石榴石型晶體以化學式表示可寫成 $X_3(A_3B_2)O_{12}$ 。
- 以 YAG 為例即為 $Y_3(Al_3Al_2)O_{12}$ ，其中 A 表示 Al 填於由氧原子所構成之正四面體中心，B 表示 Al 填於由氧原子所構成之正八面體中心，而每一單位晶胞 (unitcell) 由八個化學式所構成。



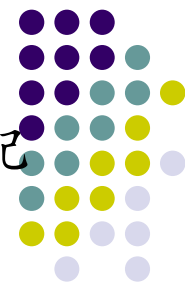
1. 藍色球代表鈮離子。
2. 淺藍與淺綠色球代表鋁離子。
3. 最小之紅色球為氧離子。
4. 圖中並顯示出鋁與氧原子所形成的四配位與六配位多面體。



YAG 螢光粉燒結成塊狀，經過研磨後的外貌。



- 純鈮鋁石榴石晶體的價帶與傳導帶間之能隙相當於紫外光之能量。
- 故其本身無法被可見光所激發，亦即不吸收可見光，故粉體顏色呈白色。
- 若於純相之鈮鋁石榴石中添加不同之稀土元素離子，可放射不同顏色之螢光，如摻雜三價鈰 (Ce^{3+})於晶格中取代鈮之位置時，化學式為 $(\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ，或 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ ，可被470nm之藍光激發而產生黃色之螢光。
- 另外摻雜三價鐿 (Tb^{3+})可發綠光、三價鎔 (Eu^{3+})可發紅光，而摻雜三價鉍 (Bi^{3+})則可發藍光。



- 歐斯朗（Osram）公司的TAG（ $Tb_3Al_5O_{12}:Ce$ ）螢光粉搭配藍光LED的白光技術。
- TAG跟YAG最主要差別在於YAG主體是Y（鈮），而TAG主體是Tb（鉍），目前在發光效率上TAG都無法超過YAG。
- YAG螢光粉會受到歡迎有兩個相當重要的理由。
 1. 首先是它在吸收450 與470 nm 波長（藍光光譜範圍）的光之後，可以產生550 與560nm 波長的光，在混色原理上，藍光加上黃光後會產生白光。
 2. YAG 螢光粉發光光譜相當廣，對於波長的誤差容忍度也相對地提高，讓封裝業者生產白光LED 時，可以提高生產的良率進而降低成本。
 3. 它是市面上最容易取得且效率最好的螢光粉。