簡介真空紫外光激放光儀與其應用

光激放光譜為研究物質的重要分析工具之一，以紫外光及可見光為激發源的螢光儀在市面上有完備及多樣性的儀器可供選用，但並無適切的真空紫外光激放光儀機種。為應產學界研究之需求，吾人以同步輻射之真空紫外光為激發光源，自組一套國內特有的真空紫外光激放光儀實驗站。此套實驗站業已組裝完成並成功運作，至目前為止國內已有近十組研究團隊利用其獨特的功能，開創發光材料、光電材料及奈米材料在真空紫外光區的研究新領域。本報導特簡介該實驗站，並舉兩例略述其在螢光材料及量子剪裁方面的應用研究。

郭琬琳、陳宏凱、盧曉琪、鄭炳銘（研究組）

前言

物質吸收光至激態後，具高能態的物質總會以最適切的方式釋出多餘的能量而回到基態；若以發光的形式釋出能量，則稱此過程為光激放光（photoluminescence）。依機制而言，放光可分為螢光（fluorescence）和磷光（phosphorescence）兩種。很多物質都有光激放光的效應，科學界及工業界已廣泛地將之應用在各個不同的領域，並極力發展其應用價值而倚重良深。例如在藥物的研究中，螢光的分析可助吾人了解藥物與蛋白質、DNA或病毒結構的相依關係，而增進藥物的開發工作；另外，在食品的保存技術、農產品的農藥殘存鑑定、環保問題的污染分析，以及工業製程中的監控等問題上，光激放光技術皆扮演著相當重要的角色。其中，螢光粉在顯示器上的應用是光激放光技術在工業應用上的代表。

光激放光譜依觀測方式而言，一般可分為激發及放射兩種光譜。若固定激發光波長，偵測放射光在不同波長下之訊號變化，稱為放射光譜；反之，固定偵測之放射光波長，改變激發光之波長，所得螢光強弱之圖譜則稱之為激發光譜。放射光譜可提供物質基態的能階資訊，而激發光譜則可提供其激態的能階資訊；這兩種光譜的觀測，都是研究光激放光現象不可或缺的測量工作。

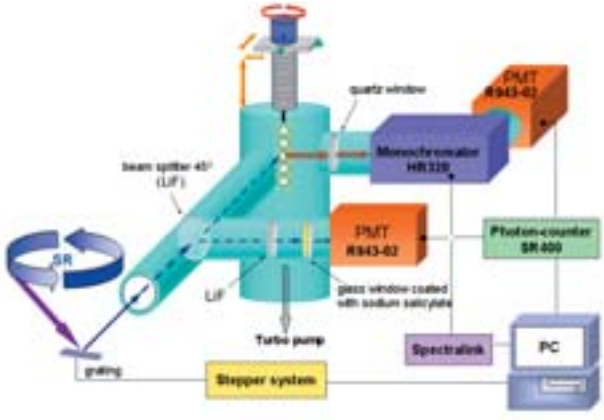
針對光激放光譜的測量，市面上有甚多名為螢光光譜儀的產品可供實驗者選擇使用。就激發光源而言，一般以搭配氙燈最為常見，所提供的激發光波長範圍約在220 nm～860 nm之間。由於螢光儀相當地普及化，因此以紫外光和可見光為激發源的放光研究蓬勃發展，致測量物質的光激放光譜已成為分析物質之必備光譜測量工作之一。波長範圍在35 nm～200 nm間之光區稱之為真空紫外光，這個光區由於光源的限制及真空環境的要求，市面上並無週全的真空紫外光激放光儀可供選購。若此，可說以往因為缺乏真空紫外光源與設備的普及化，導致以真空紫外光源激發的放光研究較少人青睞，因而在這方面的文獻與成果也較為缺乏。

然隨著時代的進步，產學界對光源的需求與應用已從可見光與紫外光區進入到真空紫外光區[1]。在此，最突出的例子就是電漿顯示器（Plasma Display Panel, PDP）的發展與市場化了。在電漿顯示器的運作中，電漿發出主峰147 nm和173 nm的真空紫外輻射來激發螢光粉，而使其再放出紅、綠、藍三原色光以呈現顯示器之色彩。這個案例適足以說明國內產學界亟需真空紫外光激放光儀系統，以利螢光材料研發工作的推動。為此，我們特別建立了一套連結於同步輻射光束線的光激放光儀實驗站，以同步輻射的真空紫外光為激發源，研究發光材料、奈米材料與各種光電材料的螢光現象、發光機制和其結構之關係。

光激放光儀實驗站之架構

真空紫外光激放光儀系統實驗站的架構如圖一所示；實驗站本身可接上各光束線，目前最常接到高光通量光束線，該光束線可發出35 nm～350 nm之光，最高解析力可達30,000。光源強度的監控藉由氟化鋰（LiF）分光片，將一小部分的光反射以通過另一片氟化鋰鹽片，之後照射在水楊酸鈉上，最後利用光電倍增管偵測其螢光訊號；另外，大部分的同步輻射光則穿透過氟化鋰分光片並照射在固態樣品上。樣品的

型式可為粉末、薄膜或形狀不規則的固體。樣品架在有XYZ三個維度的支架上，以利樣品在對光時能容易地作三維移動和旋轉。樣品的放光則導入立於和光束線垂直方向的單光儀以作色散分析，該單光儀的焦距為0.32 m，配上1200溝槽/mm的光柵，有效色散為2.5 nm/mm，具有的最高解析度為0.05 nm。色散後的放光最後亦由光電倍增管偵測，並以光子計數器紀錄其強度[2]。



圖一　真空紫外光激放光實驗站之架構圖示

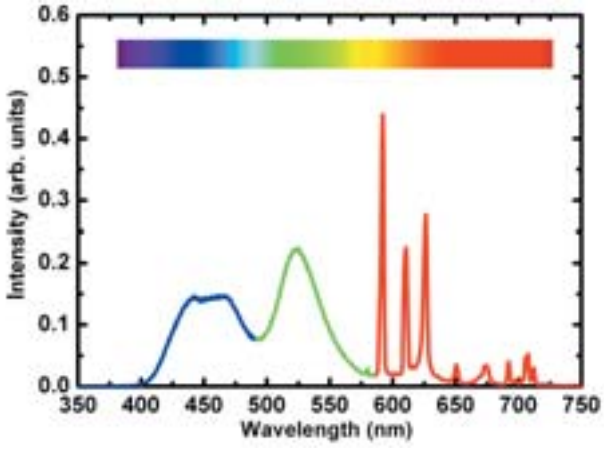
真空紫外光激放光譜之應用

光激放光儀實驗站已於2003年架設完成並成功地運作，截至目前為止，本套真空紫外光譜系統已應用在許多螢光材料與光電材料[3]之研究上。例如：電漿顯示器螢光粉、量子剪裁（quantum cutting）效應螢光粉、奈米粒子（nanoparticles），以及量子點（quantum dots）等之量測上。以下特舉前兩例來說明此真空紫外光激放光儀實驗站的特有功能，並略述其應用。

電漿顯示器螢光粉的研究

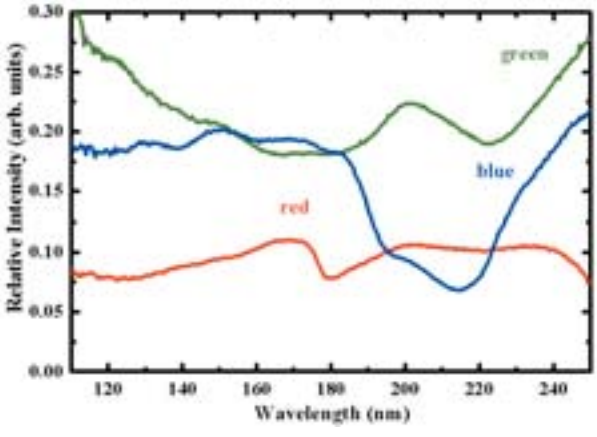
在眾多的顯示器中，電漿顯示器提供快速的反應時間與廣大視角，可望成為大型平面顯示器的主流。然而，雖然PDP電漿電視已可於市面上購得，卻仍存在部分缺點有待解決，主要問題在於電能藉由填充氣體與螢光粉轉換成可見光時，轉換之效率不佳。在PDP電漿顯示器中，如前所言，我們主要在兩個玻璃面板間充入氦氣與氙氣混合或氖氣與氙氣混合，以提供主波長為147 nm和173 nm的光源以激發紅、綠、藍三色螢光粉，再放出三原色光而顯示在螢幕上。

目前已有許多無機化合物用來當作PDP之螢光粉，例如：紅光的（Y,Gd,Eu）BO_3和（Y,Eu）$_2O_3$；綠光的（Zn,Mn）$_2SiO_4$和$BaAl_{12}O_{19}$:Mn；及藍光的（Ba,Eu）$MgAl_{10}O_{17}$[4]。圖二顯示商品化的PDP電漿電視中三色螢光粉在激發波長為147 nm時的放射光譜。譜帶的形狀隨螢光粉之不同而有所差異：藍光螢光粉（Ba,Eu）$MgAl_{10}O_{17}$的放射光譜為肩狀，放光中心約在456 nm左右，半高寬為66 nm；綠光螢光粉（Zn,Mn）$_2SiO_4$的放光則是對稱的寬譜帶，尖峰在523 nm，半高寬為41 nm；紅光螢光粉（Y,Gd,Eu）BO_3的發光主要包含了三個窄峰，分別為592 nm，610.5 nm，和626.5 nm，半高寬則為3 nm。

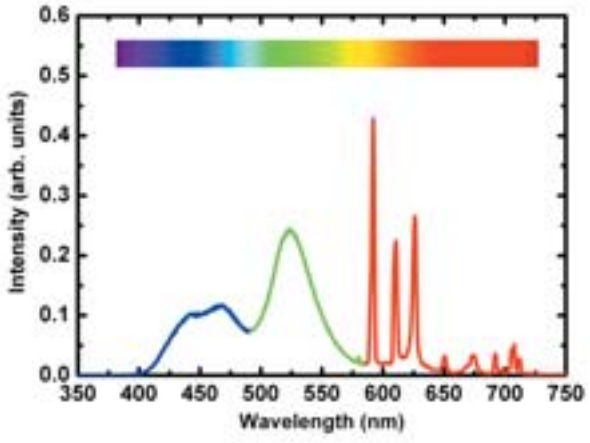


圖二　以147 nm激發PDP電漿電視三色螢光粉所得到的放光圖。

若將藍、綠、紅三原色螢光粉的接收波長分別設定為456 nm、523 nm和592 nm時，所測得的激發光譜如圖三所示。在110 nm~250 nm的波段中三原色之激發光譜幾乎是連續性的，因此在這波段中激發這些螢光粉均能發光。基本上，個別螢光粉在147 nm與173 nm的量子效率並無多大不同。



圖三　紅、綠、藍三色螢光粉分別以592 nm、523 nm和456 nm為觀測波長時所測得的激發光譜。



圖四 以147 nm激發使用過5700小時後之電漿電視三原色螢光粉的放射光譜。

螢光粉的老化對PDP電漿電視的應用上是一大問題，為此我們特別探討了螢光粉的衰化現象。圖四為以147 nm光源激發使用過5700小時後之三原色螢光粉的放射光譜圖。圖二為沒有老化的螢光粉之放射圖譜，將之與圖四相較：發現紅光和綠光螢光粉放光的量子效率與譜峰的形狀並無差異，但藍光螢光粉的譜峰形狀在衰化後有所改變，且相對量子效率亦降低了20%以上。此說明藍光螢光粉在使用狀態下並不穩定，因而老化問題嚴重。

螢光粉在PDP顯示器的顯色過程中，扮演著重要的角色。探討螢光粉的發光特性、改善螢光粉的性質或開發新的螢光材料，諸如此類的研究課題，不僅有學術上的研究興趣，更有產業上的應用價值，因而國內外有很多的研究群投入這方面的研究。我們建置的這套光激放光儀實驗站，極適合從事PDP螢光粉的相關研究。目前以本實驗站來研究PDP螢光粉相關課題的用戶群包括：台大化工系呂宗昕教授、台大化學系劉如熹教授[5]、交大材料系陳三元教授、交大應化系陳登銘教授，和中華映管公司的研究團隊等。

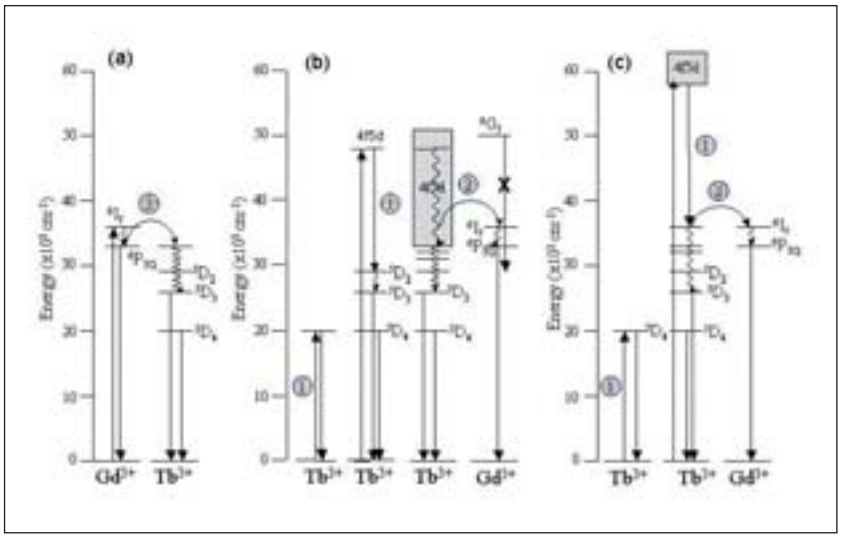
量子剪裁效應之研究

真空紫外光子的能量約為可見光子能量的兩倍以上，對稀土離子發光材料而言，吸收一個真空紫外光子，理論上可以產生兩個以上的可見光子。像這樣的發光過程，可將高能量的真空紫外光量子裁剪成兩個或兩個以上較低能量的可見光量子；我們稱這種發光機制為“量子剪裁”（quantum cutting）效應。

舉例來說，圖五為稀土離子發光材料系統$K_2GdF_5:Tb^{3+}$以不同波長光源激發之發光機制說明圖。以(c)之發光機制來說：當以172 nm的光源激發Tb^{3+}至4f5d能階後，電子會經由交叉弛緩（cross relaxation）遷移至較低能階，此過程所釋出的能量會被另一基態Tb^{3+}吸收而提昇至激態的$^5D_4$能階，隨後以放光方式回到基態；而原本已經遷移至較低能階之Tb^{3+}可由另一緩解途徑降至$^5D_3$及$^5D_4$能階，隨後再以放光方式回到基態。整體而言，這個發光系統吸收一個真空紫外光子，就有可能放出兩個可見光子；也就是說，其量子效率將可大於1。

研究量子剪裁效應，以設備而言，最重要的是必須要有真空紫外波段的光源作為激發。在光源方面，雖然我們可用雷射作為光源，但雷射在真空紫外光區不但使用不便且強度較可見光區弱了4到7個數量級。反觀同步輻射光源在真空紫外光區不但為連續性且兼具方便的可調性，光源的強度更遠勝於傳統光源與雷射光源。因此，就量子剪裁效應之研究而言，同步輻射的真空紫外光是一個絕佳光源。

利用已建置的真空紫外光激放光系統，交大應化系陳登銘教授的研究團隊已成功研發出許多具有量子剪裁效應之稀土螢光體，例如：綠光螢光粉$K_2GdF_5:Tb^{3+}$（量子效率170%）、紅光螢光粉$Ca_{22}Gd_3F_{53}:Eu^{3+}$（量子效率118%）與$BaGdF_5:Eu^{3+}$（量子效率130%）等[6]。目前這部分的研究仍在進行當中，期待可成為螢光材料開發上的一個新主流。



圖五 分別以：(a) 273 nm；(b) 212 nm；(c) 172 nm的光源激發$K_2GdF_5:Tb^{3+}$材料後之發光機制。

結語

光激放光實驗站組裝完成後，透過合作的方式，提供給全國的用戶使用。國內已有近十組的研究團隊利用此實驗站進行開創性的研究，除了上面介紹的研究課題外，還有東海大學物理系蕭錫鍊教授研究薄膜BN的真空紫外光激放光譜與結構之關係、國家奈米元件實驗室謝健博士研究奈米材料Ge/Silica的放光現象、成大化學系葉晨聖教授也對奈米光電材料Ga_2O_3和GaOOH的放光與奈米結構之關係作深入地探討。

未來本實驗站將增加低溫系統，擴充溫度效應對光激放光現象的研究。我們期望此實驗站能繼續吸引國內外用戶的興趣，共同提昇實驗站的功能，以繼續開創光激放光的研究領域。

參考文獻

[1] H.-C. Lu, H.-K. Chen, and B.-M. Cheng, AIP Conf. Proc. **705**, 1082 (2004).

[2] H.-C. Lu, H.-K. Chen, T.-Y. Tseng, W.-L. Kuo, M. S. Alam, and B.-M. Cheng, J. Electron Spectr. Relat. Phen. **144-147**, 983 (2005).

[3] L.-J. Lai, H.-C. Lu, H.-K. Chen, B.-M. Cheng, M.-I Lin, and T.-C. Chu, J. Electron Spectr. Relat. Phen. **144-147**, 865 (2005).

[4] C.-H. Lu, W.-T. Hsu, C.-H. Huang , S. V. Godbole, and B.-M. Cheng, Mater. Chem. Phys. **90**, 62 (2005).

[5] Y. S. Lin, R. S. Liu, and B.-M. Cheng, J. Electrochem. Soc. **152**, J41 (2005).

[6] T.-J. Lee, B.-M. Cheng, C.-Y. Tung, and T.-M. Chen, Chem. Mater., (2005), submitted.

特　稿

多體效應的觀察 （續第4頁）

如果電子與collective mode couple的話，則在$E-E_f$附近將形成一個彎曲的曲線，而此曲線在1993年時並無法量測（Dessau, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 71, 2781 (1993)），而在2000年時，因實驗技術的進步，就可以量測到此曲線（Bogdanov, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 12, 2581 (2000)）。如果把一個能帶結構更微觀的觀察，其Energy vs. *k* 應是一條直線，但如果與phonon相互作用的話，就會有一個轉折形成，現今儀器的角度解析度已提高到0.2°，可得到更精確的光譜，把這些曲線扣除背景後，再做二階微分與phonon　DOS比較的話可以得到絕佳的解釋。（A. Lanzara, *et al.*, Nature **412**, 510 (2001)）

布基球的能帶結構

十年前本人也想研究布基球（Buckyballs）C_{60} 的能帶結構，但因當時的能量解析度無法達到而放棄，隨著現今對複雜材料興趣的上升，且C_{60} 擁有internal degree of freedom的特性，引發我們的興趣，我們發現，C_{60}/Ag（100）與C_{60}/Ag（111）所出現的能帶結構相當有不同的特性，而這麼大的一個布基球的晶體結構在這兩個材料上是完全相同的，也不太可能與基材產生相互的作用，我們發現是因晶體的排列（close packing）不同造成，雖有點變形（distortion），但其基本排列方式還是相同的。我們由繞射的實驗中發現，這些布基球的相對方向（relative orientation）在改變，而C_{60}的角動量是非常大的，所以只要有一點點的方向改變，就會造成其物理性質有極大的不同（Brouet, *et al.*, Phys. Rev. Lett., **93**, 197601 (2004)）。

■ 本文整理 戴佑理、校稿 黃迪靖

編輯附註

[1] Max Planck於1913年，向Prussian Academy提出推薦Einstein成為其研究人員信中寫到 "Summing up, we may say that there is hardly one among the great problems in which modern physics is so rich, to which Einstein has not made an important contribution. That he may sometimes have missed the target in his speculations, as for example, in his hypothesis of light quanta, cannot really be held too much against him, for it is not possible to introduce fundamentally new ideas, even in the most exact sciences, without occasionally taking a risk"。