

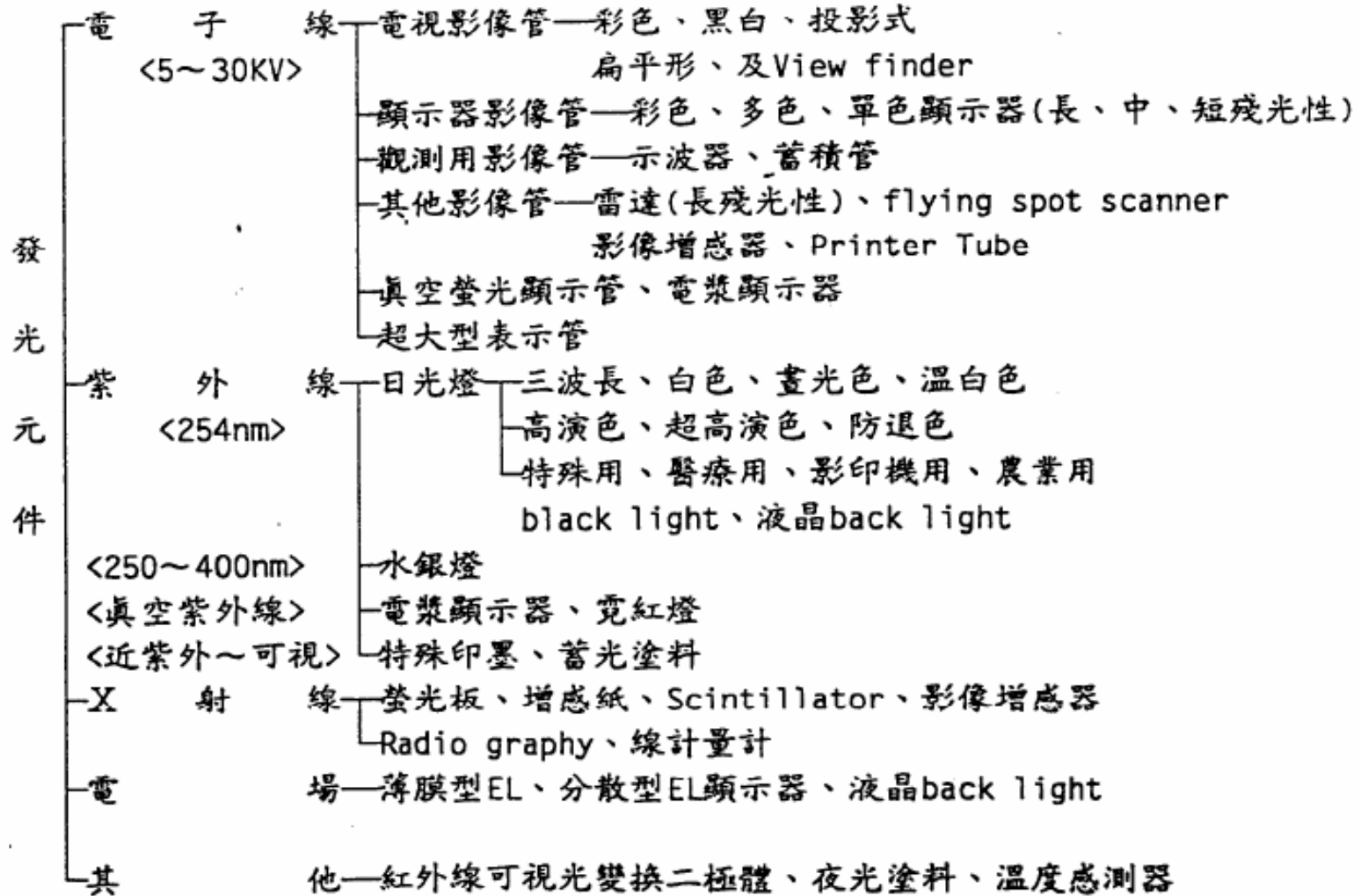


Chapter III

固體材料的光致發光

激發源

應用產品



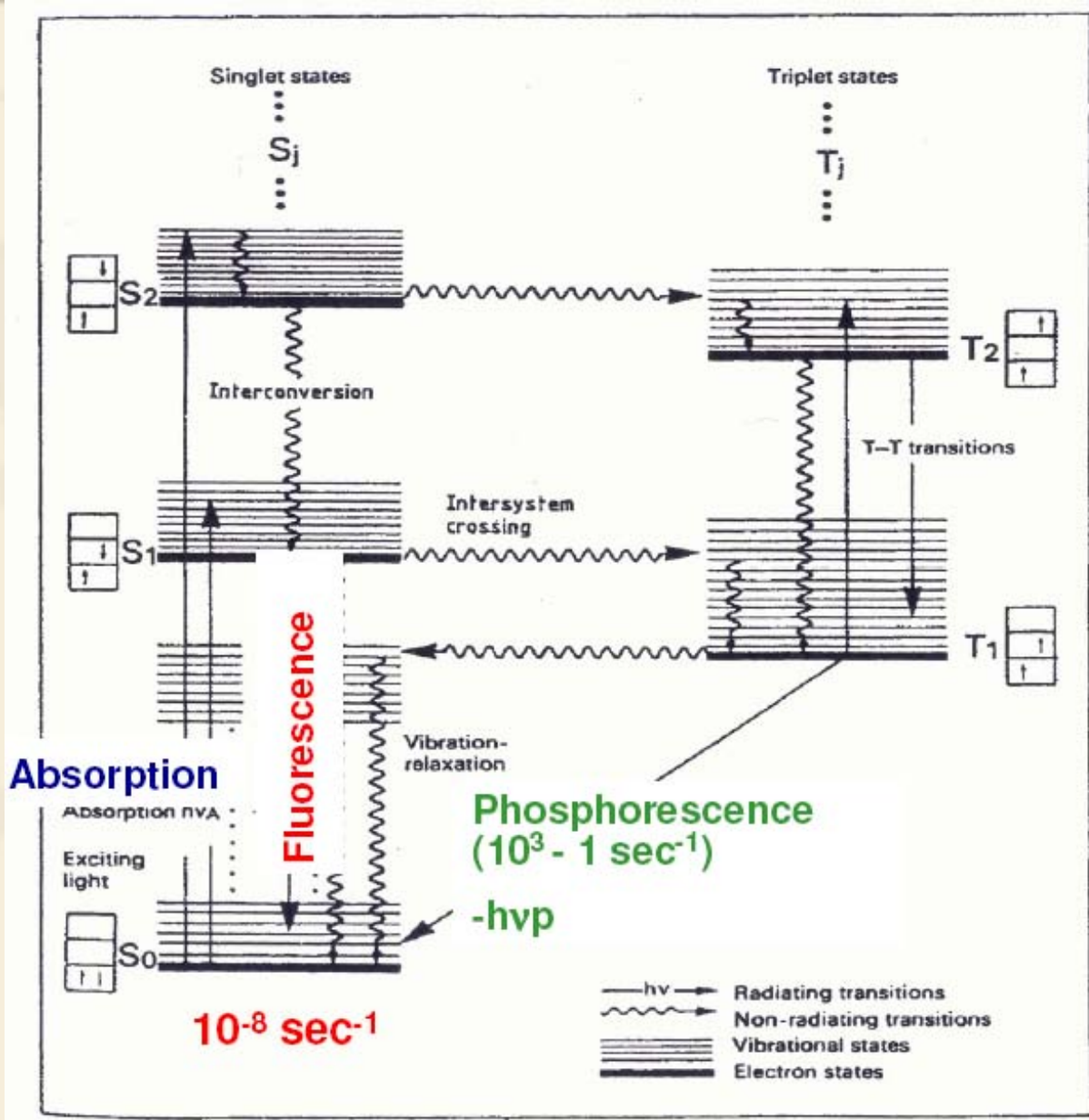
螢光體相關的基本概念

1. 螢光與磷光(**Fluorescence and phosphorescence**)
2. 電子躍遷選擇律(**Electronic transition rules**)
3. 螢光衰減特性(**Decay properties**)
4. 激發光譜與發射光譜
(**Excitation and emission spectra**)
5. 長餘輝與餘輝衰減
(**Long afterglow and afterglow decay**)

凝態物質中常見發光(冷光)之分類

| 種類 | 成因 | 應用 |
|------------------------------|---|-------------------|
| 螢光 (Fluorescence) | 由相同自旋態電子遷移所產生的自發性快速發光 | |
| 磷光 (Phosphorescence) | 由三→單重態電子遷移所產生的一種持續螢光 | |
| Spontaneous emissions | | |
| 光致發光 (Photoluminescence) | 由紫外或可見光所產生的螢光 | 日光燈、電漿顯示器 |
| 陰極發光 (Cathodoluminescence) | 由陰極射線(電子束)所產生的螢光 | CRT 電視、監視器 |
| 熱激發光 (Thermoluminescence) | 由溫度升高所產生的螢光 | 材料中缺陷之研究 |
| 電激發光 (Electroluminescence) | 由電場或電流激發所產生的發光 | LED、EL 顯示器 |
| 摩擦發光 (Triboluminescence) | 由機械摩擦所產生的發光 | 裂縫偵測 |
| 聲波發光 (Sonoluminescence) | 由超音波通過液體所產生的發光($\tau_R < 12$ psec) | 誘導熱核融合 |
| 溶解發光 (Solvoluminescence) | 由物質溶解所產生的發光 | |
| 化學發光 (Chemiluminescence) | 由化學反應能所產生的發光 | 分析化學 |
| 生物發光 (Bioluminescence) | 由生物機制所產生的化學發光 ($\text{Luciferin} + \text{O}_2 \rightarrow \text{hv}$) | |
| Stimulated emission | | |
| 雷射(激光) (Laser) | 利用 population inversion 所產生 單波長與相位一致的高強度發光 | too broad to list |

光的吸收與發射

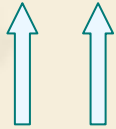


螢光與磷光產生之過程

單態(singlet)

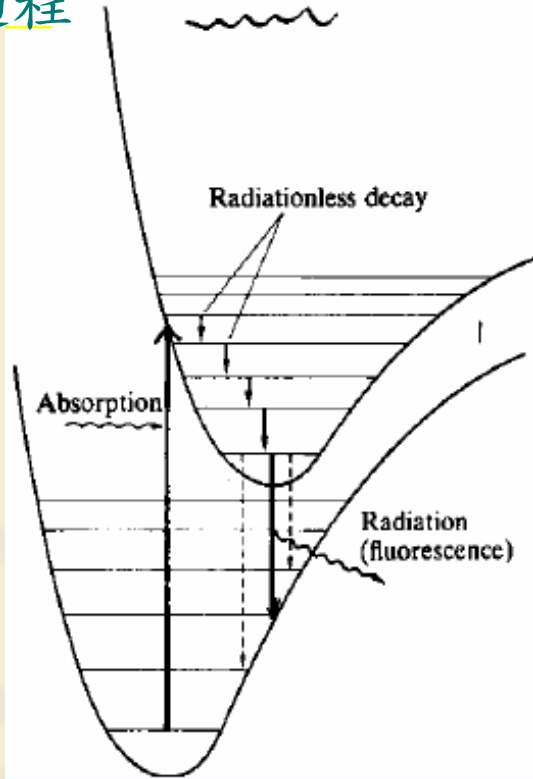


三態(triplet)

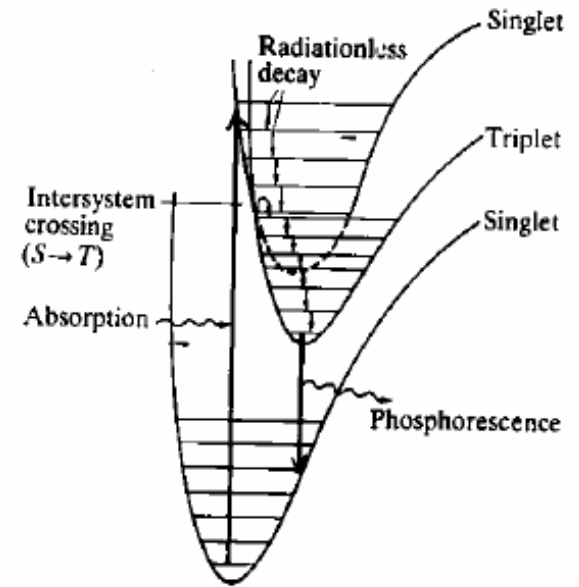


非輻射緩解
(radiationless decay)

螢光



磷光

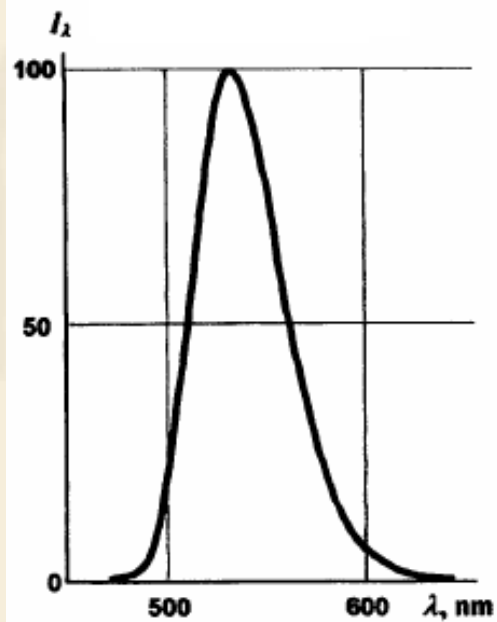


1. 衰減期
2. 電子自旋選擇律
3. 對選擇律之服從
4. 緩解特性具不同

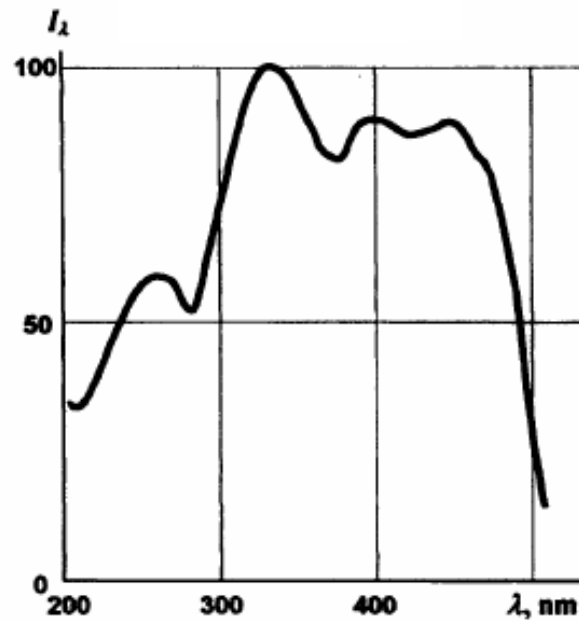
快(1 奈秒-1 毫秒)
允許($\Delta S = 0$)
嚴格
對稱態間之
躍遷為禁制

慢(1 毫秒-10 秒)
禁止($\Delta S = 1$)
受自旋/軌域偶合影響
激發能似先儲存後緩慢釋放

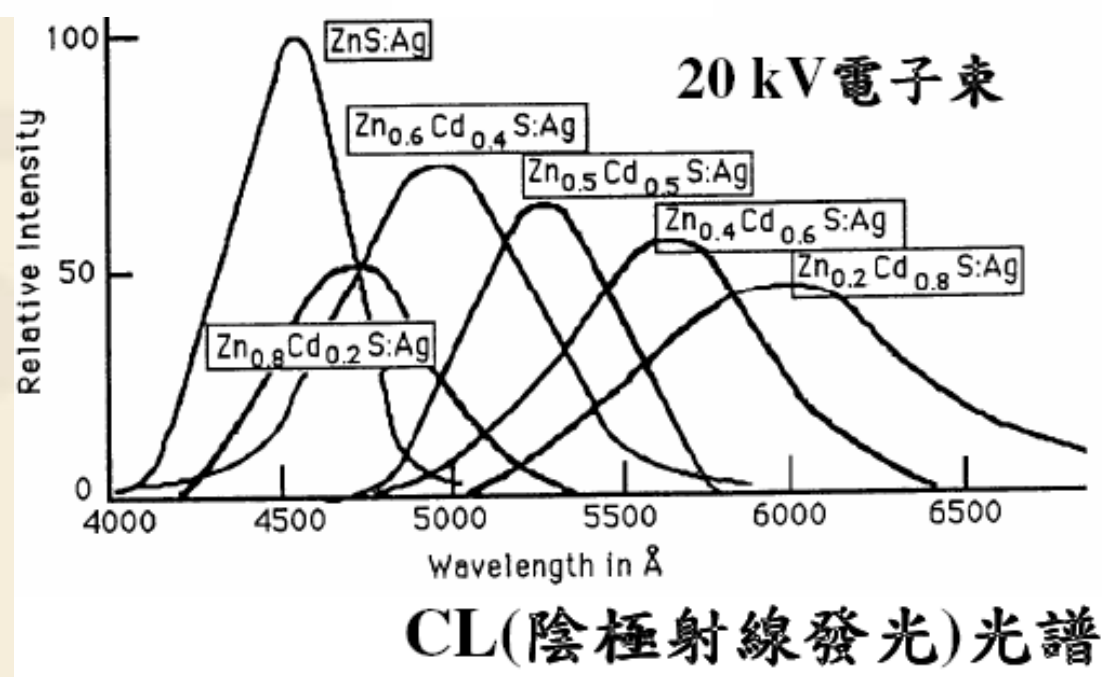
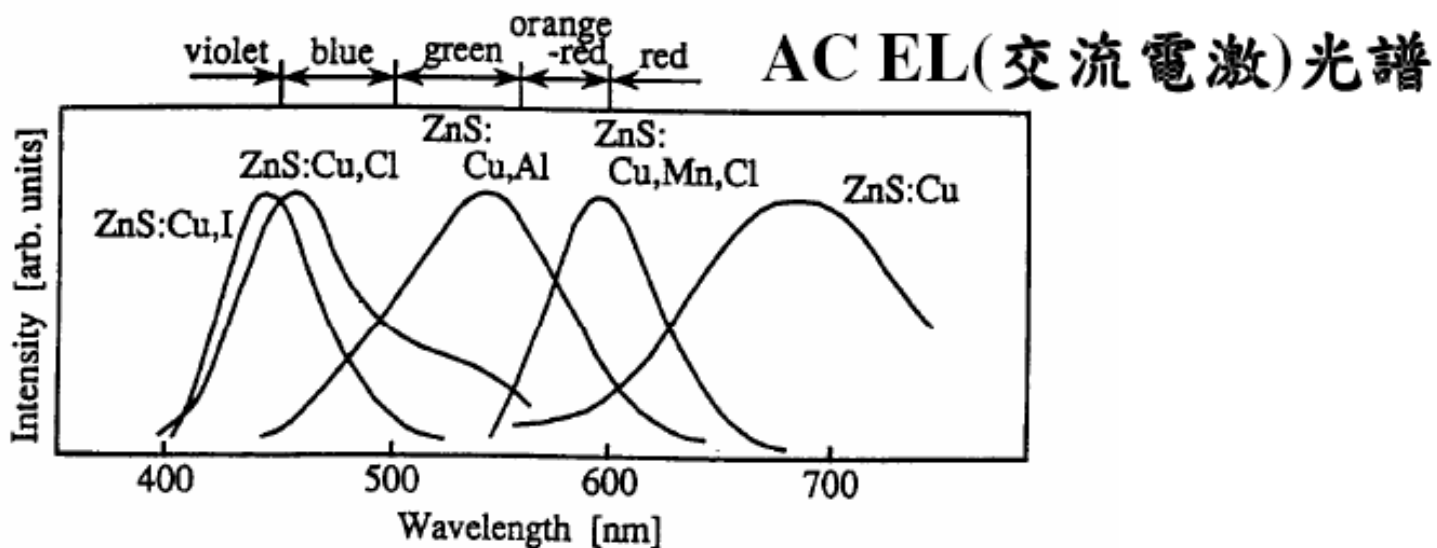
發射光譜



激發光譜



| Items | Data | Remarks |
|----------------------------|---------|---------------------------------|
| Emission peak, nm | 535±5 | |
| Excitation rate, nm | 200-500 | |
| Emission color | Green | |
| Average particle size, mkm | ≤6 | by Micron Photo Sizer SKC-2000S |



螢光衰減特性

| 發光中心離子 | 對應之躍遷 | 生命期(sec) at 300 K |
|--|---|---|
| Ti ³⁺ , V ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Mn ⁴⁺ , Fe ³⁺ Co ²⁺ , Ni ²⁺ | 3 <i>d</i> → 3 <i>d</i> | 2-5 x 10 ⁻³ (Cr ³⁺) |
| Cu ⁺ , Ag ⁺ | 4 <i>s</i> → 3 <i>d</i> | 1-5 x 10 ⁻⁴ (Cu ⁺) |
| In ⁺ , Sn ²⁺ , Sb ³⁺ | 5 <i>p</i> → 5 <i>s</i> | -- |
| Tl ⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺ | 6 <i>p</i> → 6 <i>s</i> | 10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁵ (Bi ³⁺) |
| Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Tb ³⁺ , Dy ³⁺ , Ho ³⁺ , Tm ³⁺ , Yb ³⁺ | 4 <i>f</i> → 4 <i>f</i> | 10 ⁻⁴ - 10 ⁻² |
| Ce ³⁺ | 5 <i>d</i> → 4 <i>f</i> | 2.5-6 x 10 ⁻⁸ |
| Eu ²⁺ | 5 <i>d</i> → 4 <i>f</i> | 7-8 x 10 ⁻⁷ |
| 鈦酸根, 鉬酸根, 釩酸根, 鎢酸根 鎢酸根, 鈾酸根, 鉬酸根, 鈳酸根 | 氧 2 <i>p</i> → 金屬 3 <i>d</i> charge transfer | 10 ⁻⁵ (WO ₄ ²⁻) |

主要的發光中心離子與其對應之躍遷

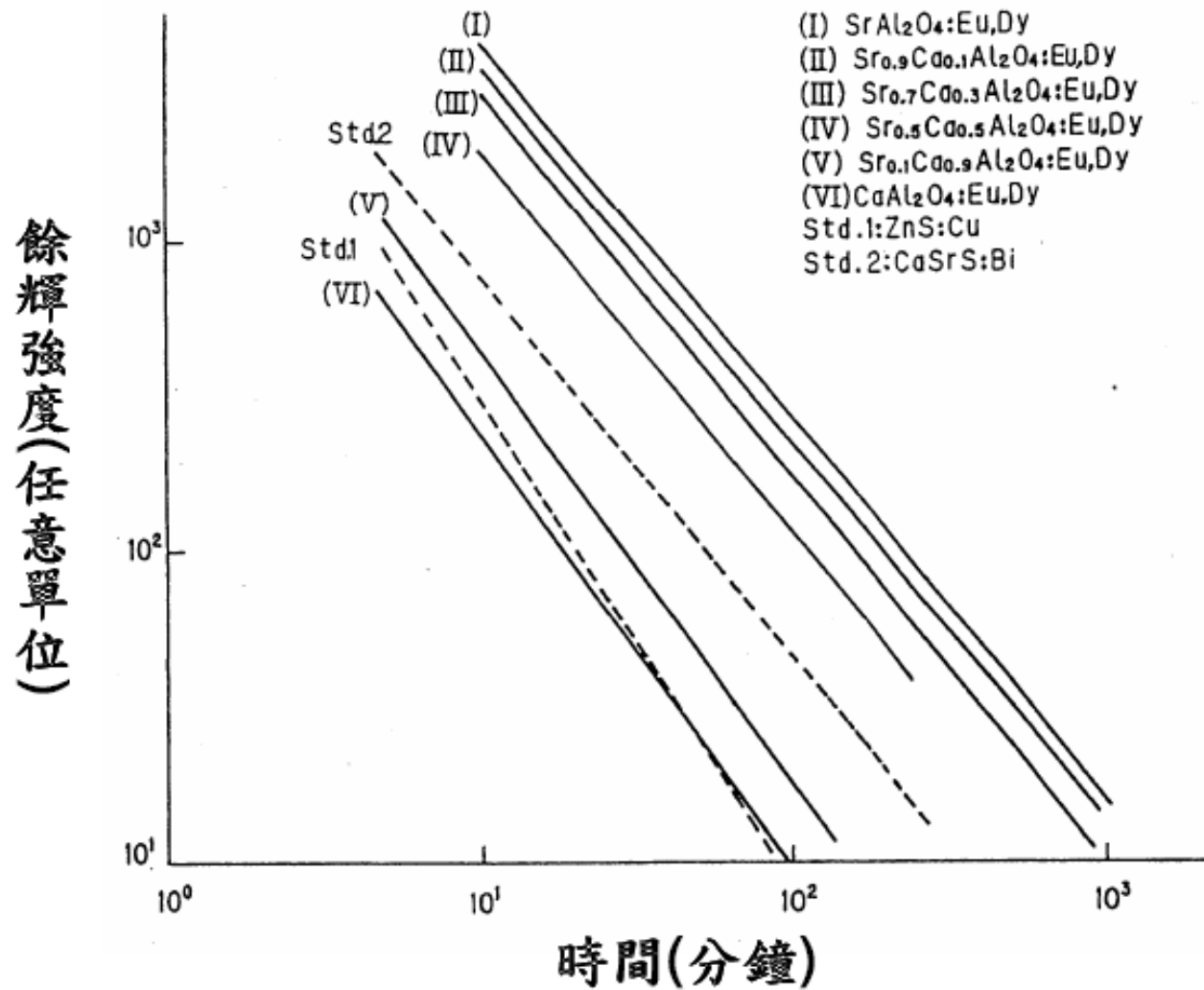
長餘輝(long afterglow)材料簡介

日本日亞化學公司長餘輝螢光材料(夜光粉)規格之比較

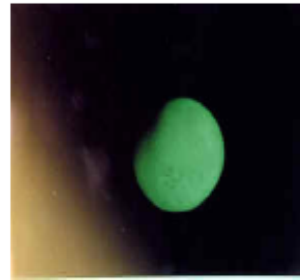
| | ULTRA GLOW SERIES | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|-----|
| | NP-2810 | NP-2820 | NP-2830 | NP-2840 | NP-2850 | |
| Chemical Composition | CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd | Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu,Dy | SrAl ₂ O ₄ :Eu,Dy | Y ₂ O ₂ S :Eu,Mg,Ti | Y ₂ O ₂ S :Eu,Mg,Ti | |
| Specific Gravity (g/cm ³) | 3.0 | 3.8 | 3.6 | 5.0 | 5.0 | |
| Average Diameter (μm) | 5 ~ 30 | 5 ~ 20 | 5 ~ 20 | 5 ~ 20 | 5 ~ 20 | |
| Body Color | White | Yellowish White | Yellowish White | Yellowish White | (Yellowish) White | |
| Afterglow Color | Purplish Blue | Blue Green | Green | Yellowish Orange | Reddish Orange | |
| Visible Afterglow Time ^a (hour) | ≥15 | ≥15 | ≥15 | ≥8 | ≥5 | |
| Emission Peak (nm) | 440 | 490 | 520 | 625 | 625 | |
| Exciting Time (min.) | Fluorescent Lamp (1000lx) | ≥10 | ≥10 | ≥3 | ≥10 | ≥10 |
| | Black Light (365nm) | ≥2 | ≥2 | ≥1 | ≥2 | ≥2 |

應用範圍：夜光標示、門牌、道路緊急標示、
戶外標示與裝飾

不同化學組成的夜光材料餘輝衰減之比較



全球最大夜明珠現世



Light OFF



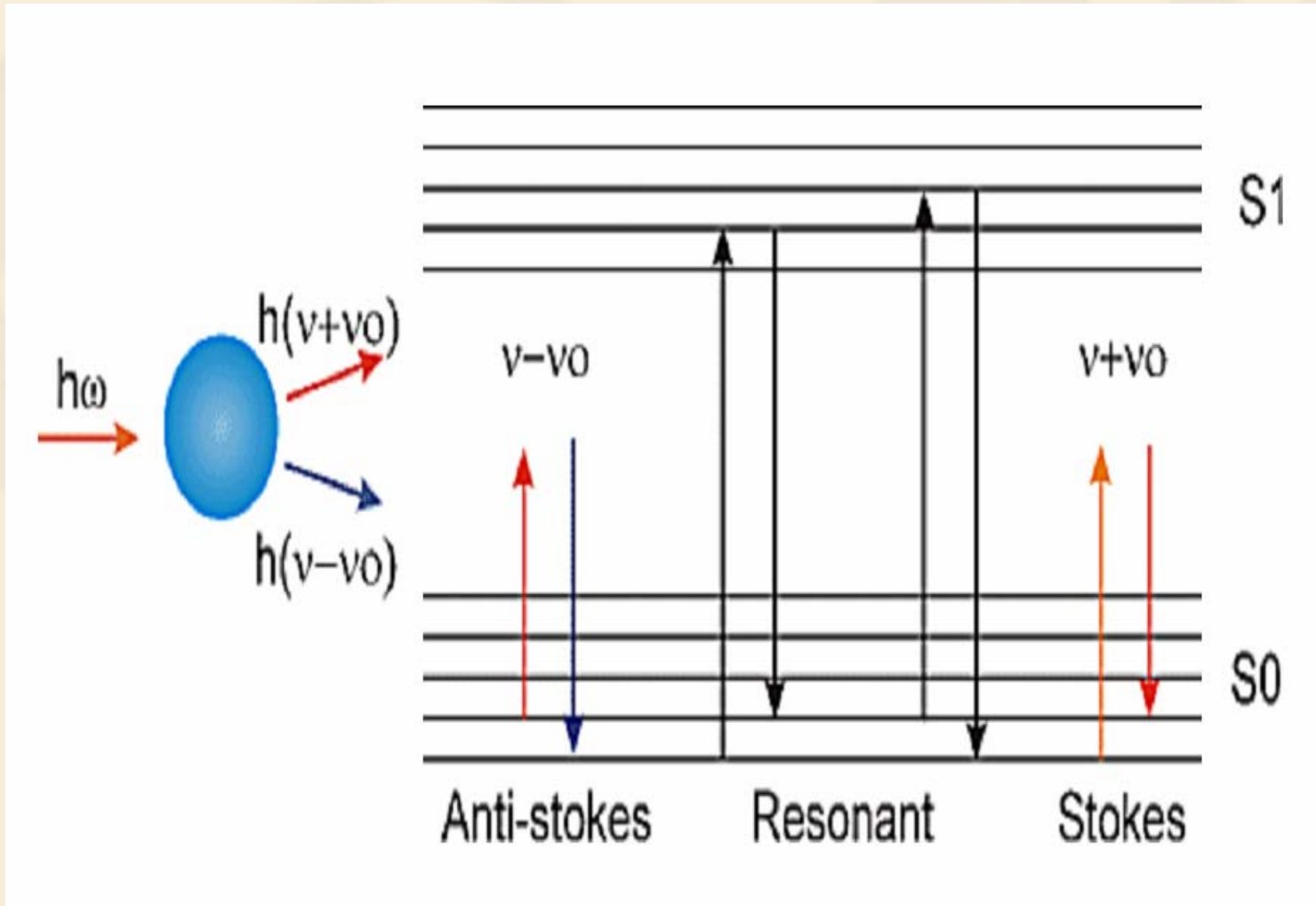
台灣在大寮鎮發現巨型夜明珠，經鑑定屬天然一類，直徑六十二公分，重四百六十八公斤。
（資料來源：台灣時報）

直徑六十二公分 四百六十八公斤

巨無霸夜明珠

何謂 Raman 光譜?

所謂的拉曼 (Raman) 光譜, 是藉由聲子和光子的交互作用, 測量散射後的光子, 經電腦運算光子在作用前後能量的差, 來得知聲子的 vibration mode (聲子即為晶格中的振動, 所以不同的振動模式就有不同能量的聲子)。而在光子和聲子碰撞時, 聲子可能吸收部份光子能量, 也有可能釋放部分能量予光子, 在分類上, 其對應的譜線我們分別稱它們為 Stoke line & Anti-stoke line 藉由量測所得不同 vibration mode 的強弱, 即可再進一步的做定性分析. 包括結構, uniformity...etc。



Stoke line & Anti-stoke line 示意圖

拉曼是一種光散射過程

Raman Effect = Light Scattering



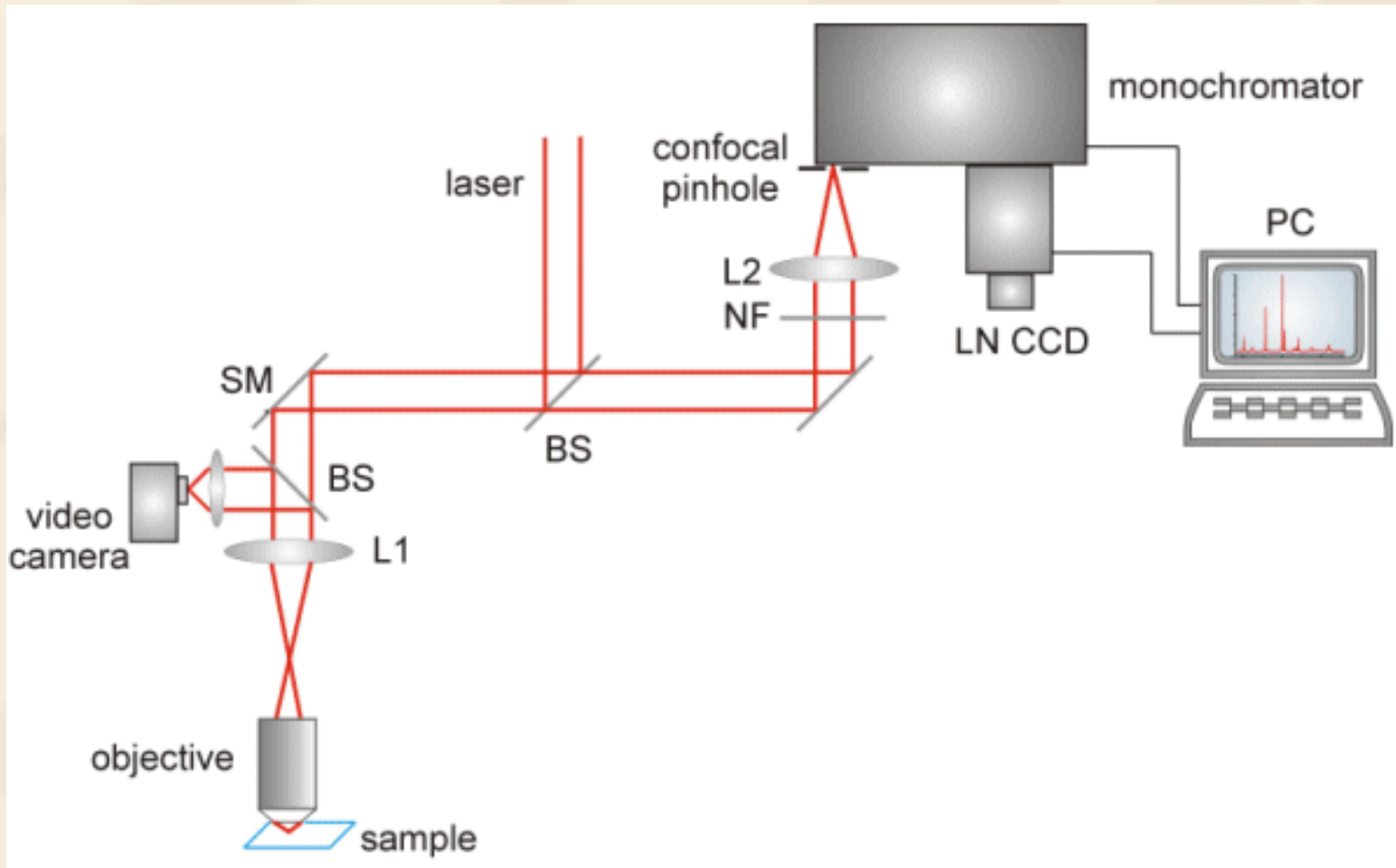
雷射能量 - 振動譜能量 = 拉曼散射光能量 (振動譜能量對應分子結構)

雷射能量 - 拉曼散射光能量 = 振動譜能量

$\Delta E = h \nu$, $\nu = 1 / \lambda$, $1 \text{ eV} = 8066 \text{ cm}^{-1}$

拉曼單位: cm^{-1}

$10000 \text{ \AA} = 1000 \text{ nm} \Rightarrow 10000 \text{ cm}^{-1} = 1.24 \text{ eV}$



Micro-Raman系統及光路架構圖；
(其中BS指Beam Split、而objective即指顯微鏡之接物鏡)

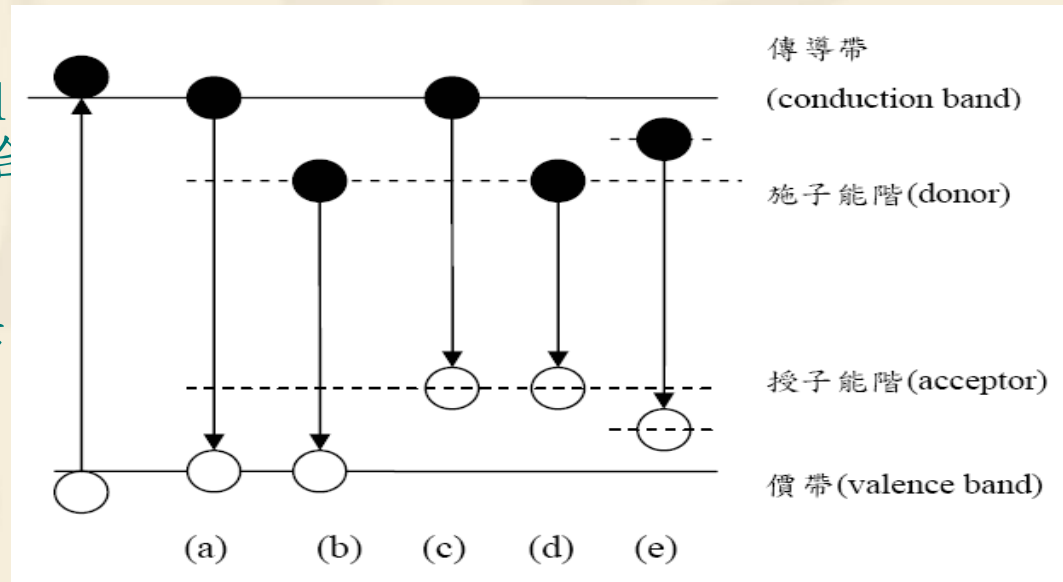
微光致螢光原理

(Micro-Photoluminescence, μ -PL)

- ❖ 光學性質和電性主要是取決於半導體的電子能帶結構(band structure)，所以激發光譜與材料內部的鍵結結構有關，當一物體因受到外在提供能量，而放出光子的過程稱為螢光(luminescence)，一般常用以提供能量的模式來分類螢光的種類，在半導體量測裡我們常用的有利用能量高於能隙的光源，稱為光致螢光(Photoluminescence, PL)，而 μ -PL則是利用顯微技術將激發光源的光點尺寸縮小到micro等級

輻射耦合的過程根據不同的躍遷機制可分為：

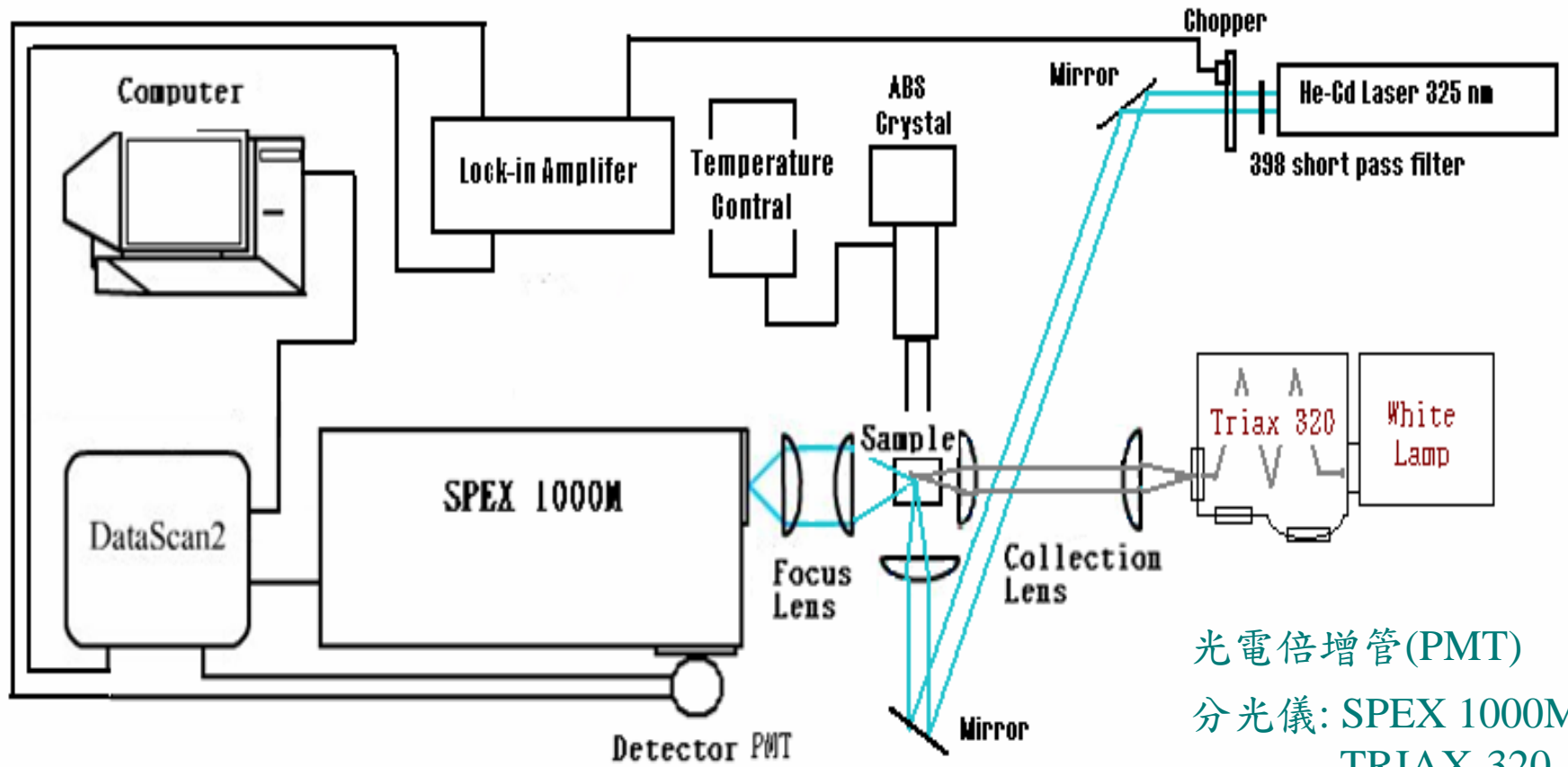
- (a) 導電帶電子與價帶電洞再結合而放出光子。
- (b) 施子能階(acceptor level)上電子與價帶上電洞再結合而放出光子。
- (c) 導電帶的電子與授子能階(donor level)的電洞再結合而放出光子。
- (d) 施子能階的電子與授子能階的電洞再結合而放出光子。
- (e) 自由激子(free exciton)的再結合。



Micro-PL光譜量測的原理

- ❖ 以波長325nm的氬鎘雷射作為激發光源，經透鏡聚焦入射於樣品上，而樣品所輻射出的螢光經由物鏡收光導入分光儀中解析，再將光訊號送進CCD增強訊號，並將輸出訊號同時提供到鎖相放大器(lock-in amplifier)使之與光路上的截波器(chopper)同步，以提高訊號對雜訊的比，最後以電腦繪出光譜訊號。

PL : Photoluminescence

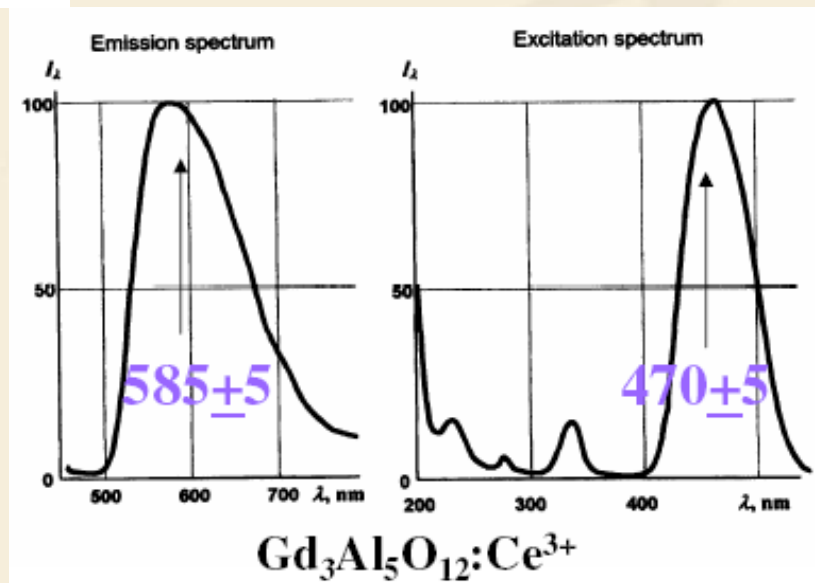
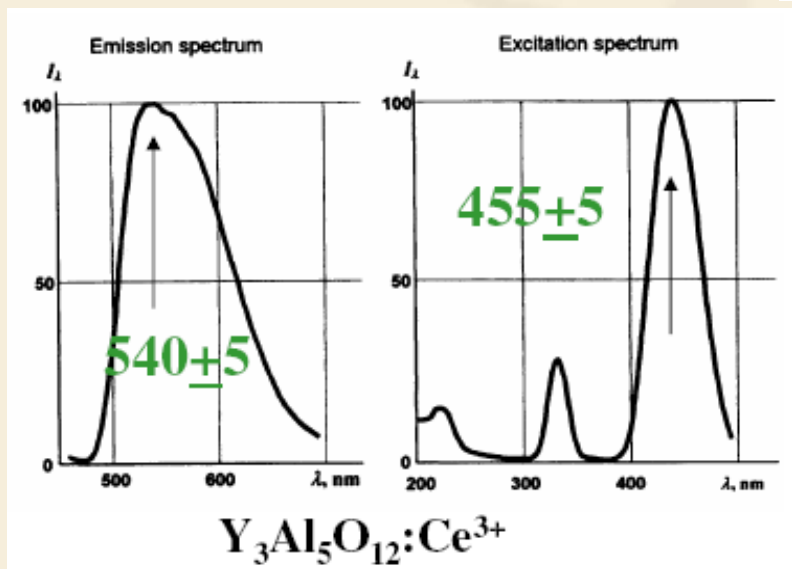
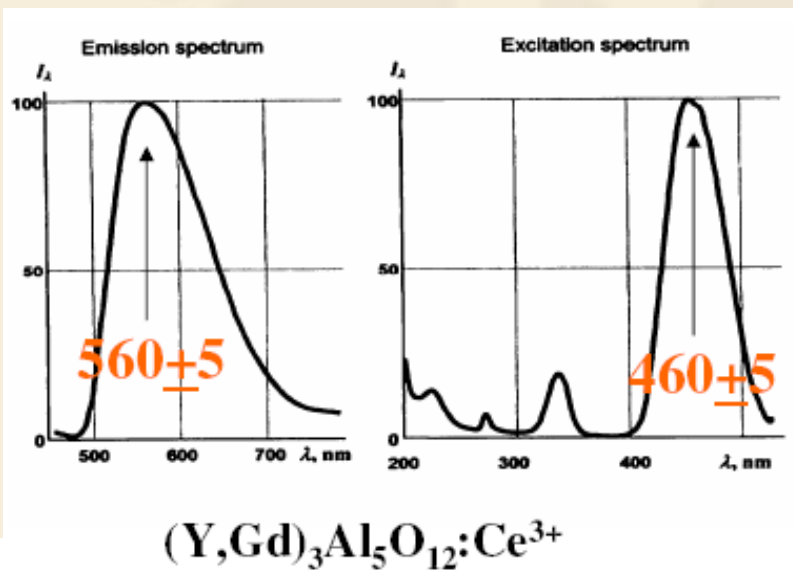


光電倍增管(PMT)

分光儀: SPEX 1000M
TRIAX-320

鎖相放大器(2nV-1V)

光致發光(PL) 光譜



資料收集模式：

JY拉曼光譜系統軟體中都具有兩種資料收集模式

1) 同時型：光譜儀按軟體的要求確定譜段,在資料獲取時不掃描 (即: 多道CCD探測器每一畫素對應一確定波長,同時進行資料收集)。

2) 混合型光譜儀連續掃描

(資料順序型收集: 多道CCD探測器每一畫素要從所設定的波段上一步一步掃過, 每一個波長的光譜強度資料是所有畫素對應該波長的強度值的平均)

(JY 採用的是著名的 W. Kiefer教授的設計的Kiefer-Scanning數據收集模式)

Micro-Raman的光譜應用

❖ 拉曼光譜是直接量測分子結構的振動光譜，可對物質進行定性認證。物質結構的任何微小變化會非常敏感反映在拉曼光譜中，因而可用來研究物質的物理化學等各方面性質隨結構的變化。

❖ 廣泛的應用領域：

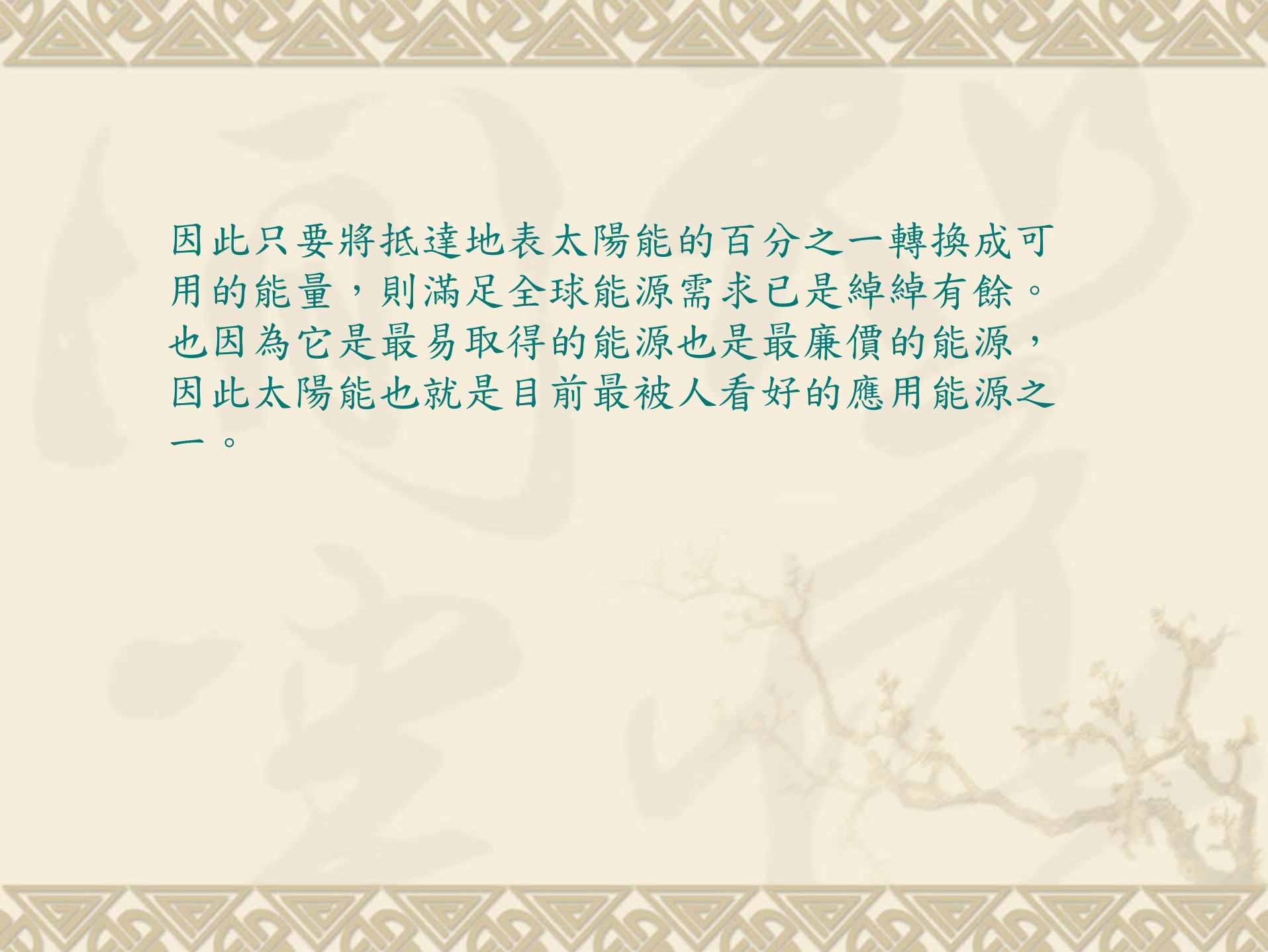

高分子聚合物、奈米材料、電化學、半導體、薄膜、礦物學、生物、醫學藥品、碳化物、線上過程監測、定量控制、刑事鑑定偵測：玻璃材料、氧化物、油漆和顏料、氫氧化物、高分子、硫化物、爆炸物、碳酸鹽、纖維、硫酸鹽、化學殘留物、磷酸鹽、顆粒性包裹體、麻醉劑和可控制物質,等等.....

Micro-PL的應用

- PL半高寬的大小亦顯示出該樣品的結晶品質；而為了減少因為熱效應造成非輻射耦合機率的增加，可以降至低溫下去量測光致螢光的光譜，以期得到更精準的峰值與分辨品質的半高寬。
- PL 的量測也可以偵測元素密度擴散情形，晶體缺陷的大小，和化學鍵結狀態。
- PL 波峰的位置和強度與參雜雜質的種類濃度有關，因為參雜濃度不同會造成不同能隙變化

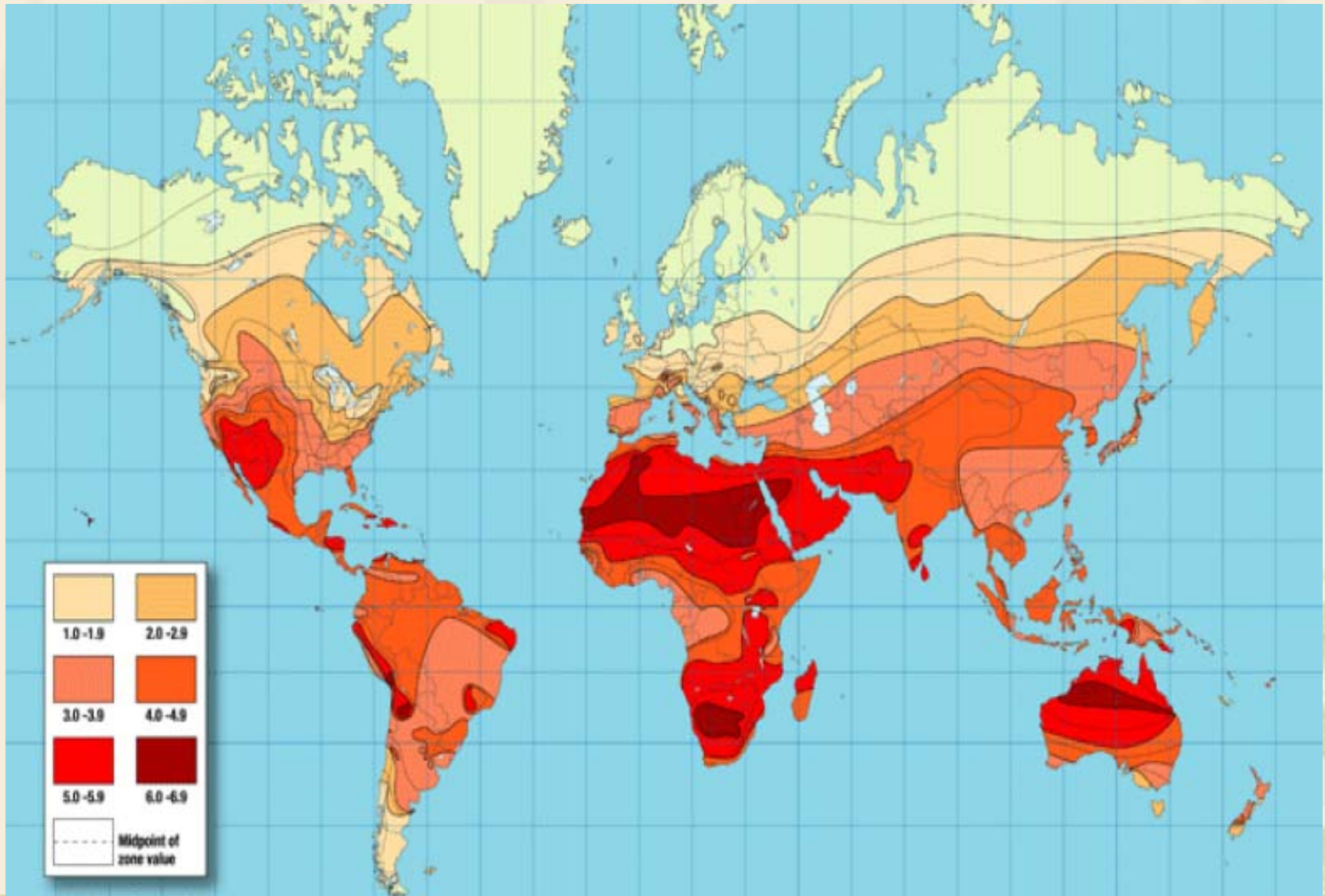
太陽能發電原理與應用

如果說世上還有取之不盡用之不絕而且不必花錢就可以有隨手取得的能源，那太陽能就是最名至實歸。太陽所傳到地球的總能量（到達上大氣層之總量）每年達 1.55×10^6 度（megawatt-hour）之多。其中大約35%被反射回太空去，18%被大氣層所吸收，47%到達地面。單就到達地面的那一部份來講，就等於目前全世界商業上年用量的一萬三千倍！太陽能即是地球接收自太陽之幅射能，其直接或間接的提供地球上絕大部份之能量。地球與大氣圈不斷地自太陽獲得 0.17×10^{18} W之輻射量，數量實在大得難以想像。假設每人平均需要103W，則一百億人才不過是需要 10^{13} W。

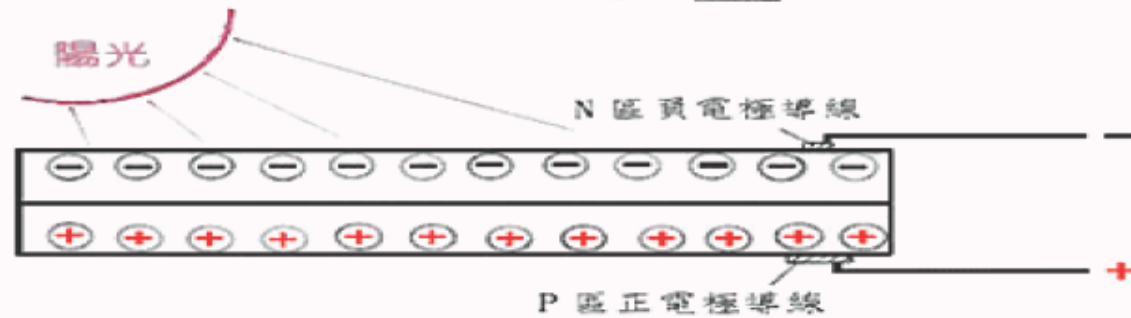
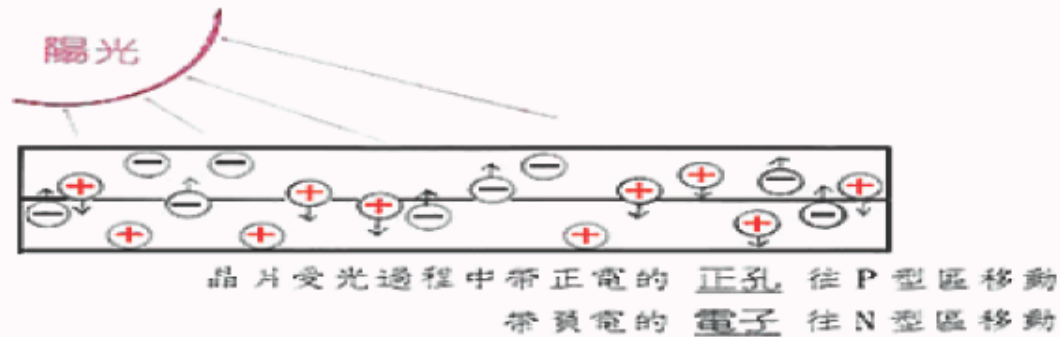
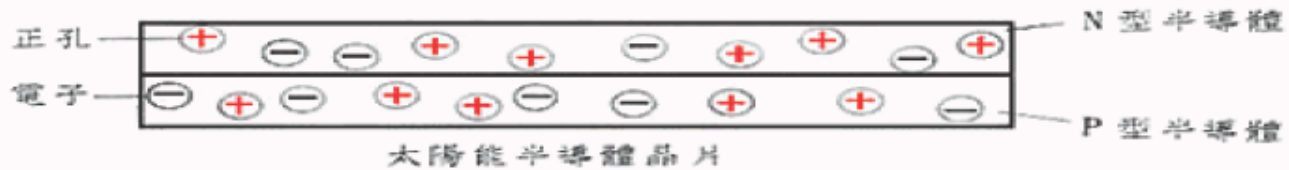


因此只要將抵達地表太陽能的百分之一轉換成可用的能量，則滿足全球能源需求已是綽綽有餘。也因為它是最易取得的能源也是最廉價的能源，因此太陽能也就是目前最被人看好的應用能源之一。

全球日射量分佈圖



太陽能發電原理



晶片受光後負電子從 N 區負電極流出負電
正電孔從 P 區正電極流出正電

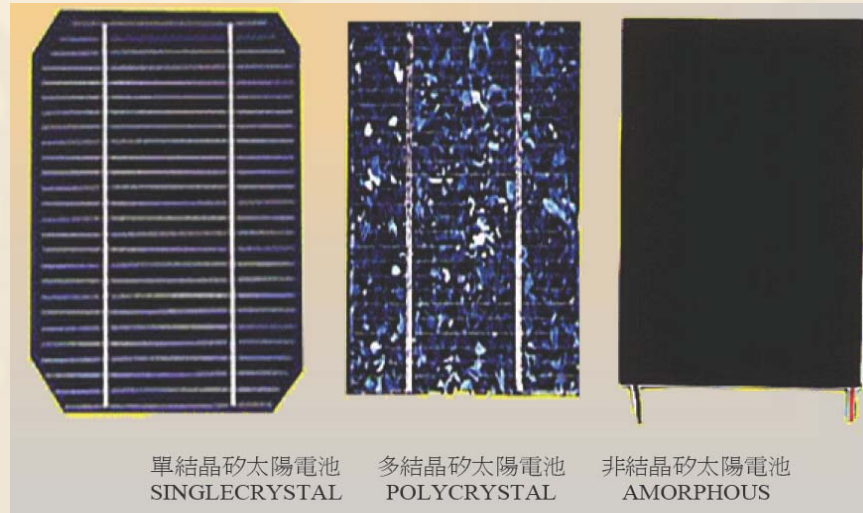
如何制作太阳能板電



光能應用方式

❖ 太陽能電池板

- ☞ 單晶矽太陽能電池板(太空，大多為藍色)
- ☞ 多晶矽太陽能電池板
(單晶太陽能板有瑕疵，顏色不一定)
- ☞ 非晶矽太陽能電池板(電子計算機，為黑色)



各種發電方式比較

| 項目 | 優點 | 缺點 |
|--------------|-----------|--------------------|
| 火力發電 | 不會對生物造成影響 | 空氣污染、燃料成本貴、運輸與儲存不易 |
| 水力發電 | 不會造成環境污染 | 對週遭生態造成影響 |
| 風力發電 | 不會造成環境污染 | 無法提供穩定能源、佔空間 |
| 核能發電 | 不會造成空氣污染 | 輻射污染、廢棄溫排水 |
| 太陽能發電 (光) | 發電較迅速、無污染 | 無光不能用 |
| 太陽能發電 (熱) | 無污染 | 無熱不能用 |
| 潮汐發電 | 發電來源穩定 | 內陸國家無法使用 |
| 地熱發電 | 不用額外的燃料 | 只能在有噴氣口，且地熱為中性 |

熱能應用方式

❖ 太陽能屋

- ❧ 在屋頂上排滿蛇管，當太陽照射水管就可以將水管中的水加熱。
- ❧ 在牆壁上裝儲熱器，當太陽照射儲熱器就可以將空氣加熱。

❖ 發電廠

- ❧ 利用太陽能集中於一點時所產生的熱來形成蒸氣，再利用此蒸氣推動渦輪機。

太陽能集熱板(金屬)

外框 Collector housing

外框：以不銹鋼或鋁合金做成外框，用來支持、固定、保護集熱板。

Collector housing: is made of stainless steel or aluminium alloy to support, fix and protect the absorber plate.

面蓋 Cover

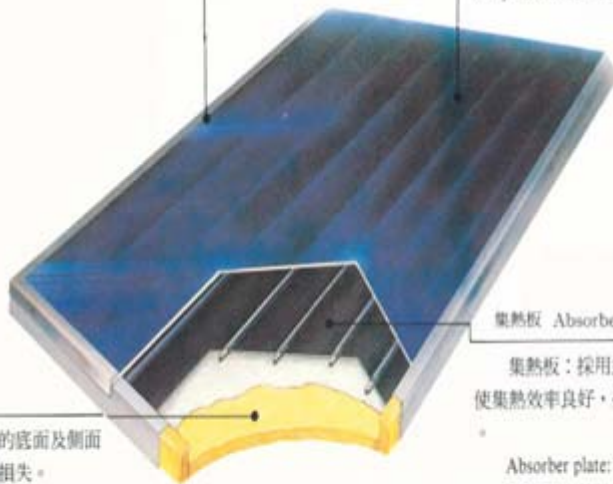
面蓋：一般使用低鐵強化玻璃，主要功能為保護集熱板及防止散熱。

Cover: is normally made of low ferrous reinforced glass, its main function is to protect heat collecting plate and prevent from loss of heat.

保溫材 Insulation

保溫材：集熱器的底面及側面，使用保溫材防止熱損失。

Insulation: used in the bottom and the side of collector to prevent loss of heat.

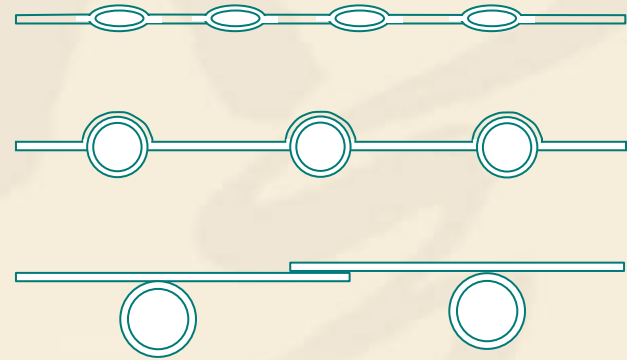


平板集熱器
The flat plate solar collector

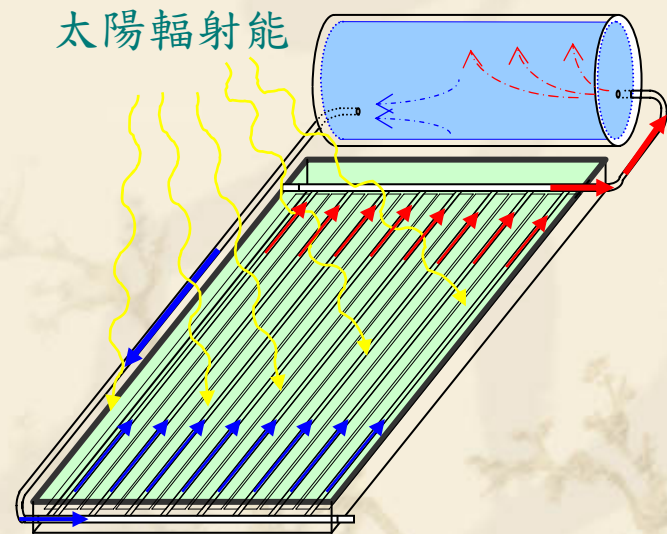
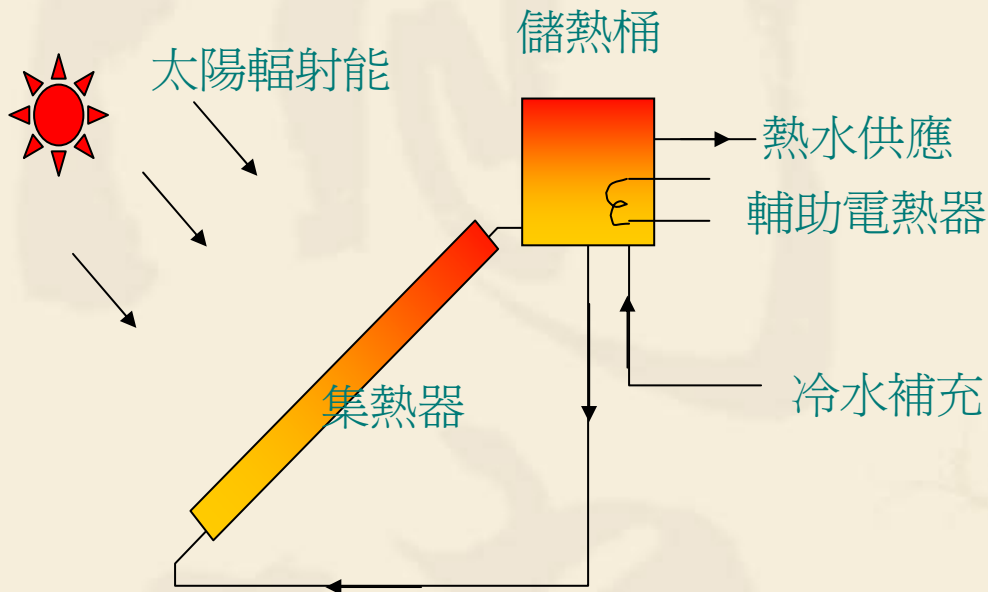
集熱板 Absorber plate

集熱板：採用選擇性吸收膜，使集熱效率良好，提高集熱水溫度。

Absorber plate: made of selective absorbing coating to obtain good heat collecting efficiency and raise up the temperature of hot water.



太陽能熱水系統



利用熱虹吸原理

太陽能手電筒(搞笑)



太陽能充電器



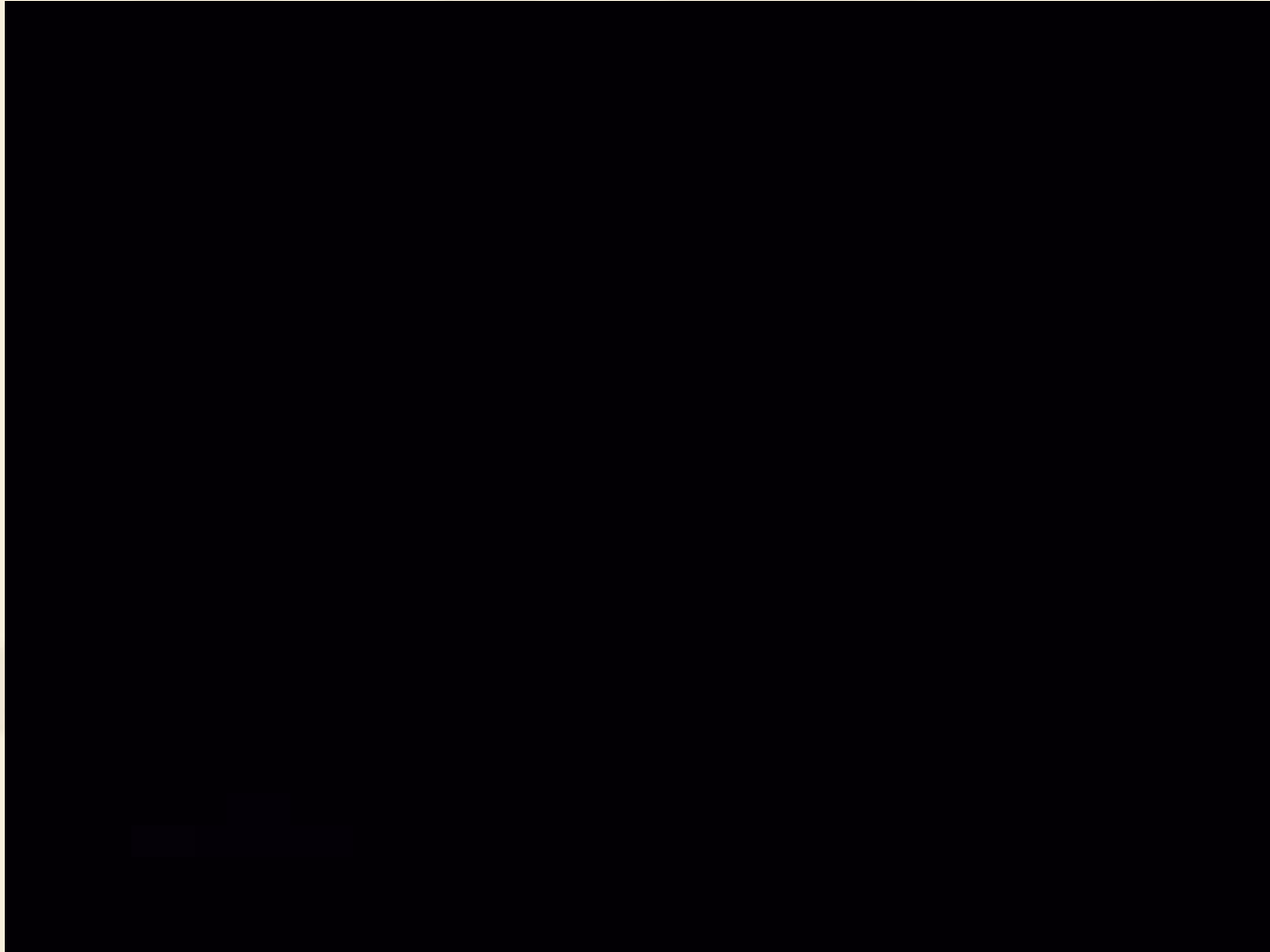
用太陽能煮荷包蛋

用太陽能煮荷包蛋
Use solar power
energy to cook
an egg

太陽能車發展源起



太陽能車作動原理



瑞士開發首架載人太陽能飛機



Question

1. 太陽能的機制?
2. 光致發光的應用產品有哪些?
3. 固態材料的發光機制?