

第三章 文獻回顧、研究動機與晶體結構介紹

3-1 文獻回顧

3-1-1 Zn_2GeO_4 文獻回顧

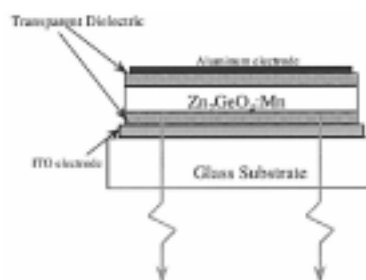
1971 年 Navrotsky⁽²³⁾ 等人首先在 ZnO-GeO_2 這個系統中，發表 Zn_2GeO_4 的氧化物，確定其為 phenacite 結構⁽⁵⁵⁾ 結晶。

1997 年 Duan⁽²⁴⁾ 等人、1998 年 Minami⁽²⁵⁾ 等人及 1999 年 Keir⁽²⁶⁾ 等人指出應用在製造交流薄膜電激發光元件(ACTFED)的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 中的 Si 被 Ge 取代後，其能隙(band gap)變小且製程溫度更低。

1997 年 Xiao⁽²⁷⁾ 等人指出 Zn_2GeO_4 在 650 時開始結晶，可利用在玻璃上的標準非轉換結構(standard non-inverted structure on glass)來製造 Zn_2GeO_4 交流薄膜電激發光元件(ACTFED)。

2000 年 Lewis 及 Holloway⁽²⁸⁾ 以濺鍍法製備以 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 為發光層之薄膜電致發光元件(TFED)，後續最佳化條件為 810 回火 2 分鐘。在頻率 60 Hz 及電壓 40 V 下測得 $L_{40}=74 \text{ Cd/m}^2$, $E_{40}=0.19 \text{ lm/W}$ 及 CIE 色度座標值(0.300, 0.664)。此元件由下至上結構為底層基材是矽酸硼，透光電極為氧化銻錫(ITO)，介電層下層為 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (ATO)，螢光層為 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ，介電層上層為 $\text{BaO}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ (BTO)，不透光電極為鋁。

其結構如下所示：



2001 年 Bondar⁽²⁹⁾等人以濺鍍法製備的 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 螢光體薄膜，而溫度達 250 K 時才發生熱消光現象(thermal quenching)，相較於 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 溫度達 100 K 即產生熱消光更有利用價值。作者認為溫度在 250~280 K 階段的緩慢熱消滅源自振動躍遷耗損能量至主體晶格中，而高於 280 K 之快速熱消光源自非輻射的能量轉移(non-radiative energy transfer)。

2002 年 Bender⁽³⁰⁾等人以濺鍍法製備以 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 為螢光層的薄膜電致發光元件(TFED)，於 680 °C 回火 2 小時，在頻率 60 Hz 及電壓 40 V 下測得 $L_{40}=105 \text{ Cd/m}^2$ ， $E_{40}=0.45 \text{ lm/W}$ ，並獲得不錯的光電性質及老化行為。作者認為 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 中的 Mn^{2+} 經由場發射衝擊激發後，會有正空間電荷的產生，此造成傳導電流的遲緩，並產生螢光淬滅，因而有較短螢光衰減期之優點。

2002 年 Shibata⁽³¹⁾等人將 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 螢光體混入 12 wt % 的 In_2O_3 ，作者研究發現以 30 V 的低電壓下測其輝度為 200 Cd/m^2 ，且經過一段時間後測其表面的 XPS 分析，發現其表面會有部分分解而產生銻金屬的現象。

2003 年 Keszler⁽³²⁾等人以濺鍍法合成的非結晶相 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 薄膜，後續經水熱法於 378 K 回火 30 分鐘至 2 小時後，由 AFM 明顯觀測到水熱法回火後加速了非結晶相的 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 薄膜顆粒的成長與排列，其薄膜的厚度可達 $1 \mu\text{m}$ 。

2004 年 Yu⁽³³⁾等人以固態法合成 $\text{ZnO}:\text{Ge}$ 發藍光材料，而適當 Ge 的加入有利於結構的穩定性及較高的發光效能，而 Ge 加入量達 0.7 mol%

時，即有 Zn_2GeO_4 的產生。當 Ge 加入量增至 0.7 mol% 時，PL 光譜呈現藍位移現象；當 Ge 加入量超過 0.7 mol% 時，PL 光譜呈現紅位移。其藍位移現象可由 Burstein-Moss (the band filling effect) 解釋，而紅位移可由 the band tail effects 解釋。

2004 年 Inoue⁽³⁴⁾ 等人指出 Zn_2GeO_4 摻入 RuO_2 後可作為光觸媒，可將水分解為氫氣與氧氣，其活性大小與 Zn_2GeO_4 的燒結溫度及 RuO_2 摻入量有關，而 Zn_2GeO_4 中的 GeO_4 四面體格位被高度扭曲而產生偶極矩，此偶極矩產生電場，造成電子與電洞分離，此有助於提升催化效果。其價帶是由 O 的 2p 軌域所組成，而傳導帶為 Ge 的 4p 軌域與少量 Zn 的 4s 及 4p 軌域組成，此傳導帶有較大的分佈，導致其光激發電子有較大的遷移率。



3-1-2 ZnGa_2O_4 文獻回顧

1972 年⁽³⁵⁾Hornstra 等人指出 ZnGa_2O_4 為一具尖晶石 (spinel) 結構之雙金屬氧化物；1991 年 Abritta⁽³⁶⁾ 等人以傳統固態法合成 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ ，由其 PL 光譜及螢光衰減期的研究顯示 Co^{2+} 佔據 Zn^{2+} 四配位的格位中，主要兩放射峰落於可見光及近紅外光範圍，此乃源自於 Co^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1$ ${}^4\text{A}_2$ 與 ${}^4\text{T}_1$ ${}^4\text{T}_2$ 躍遷。

1994 年 Omata⁽³⁷⁾ 等人指出 ZnGa_2O_4 可作為紫外光可穿透性電極，且其能隙比氧化銦錫 (ITO) 大，所以更不吸光。經過 H_2 於 700 °C 下回火後，其導電性可達 $3 \times 10^1 \text{ Scm}^{-1}$ ，因此 ZnGa_2O_4 可作為光電元件。

1994 年 Shea⁽³⁸⁾ 等人曾以傳統固態法合成 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ，指出需在

1100 °C 下才完全結晶，而 Mn^{2+} 摻雜後成為一綠光螢光體，放射峰波長約 506 nm， Mn^{2+} 摻雜度為 0.6 % 時可達最佳亮度。

1997 年 Uheda⁽³⁹⁾ 等人以傳統固態法合成 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ，發現製程溫度越高則螢光衰減期越長，推測可能是溫度提高，主體中 Zn^{2+} 缺陷的增加，而載子捕捉中心(carrier-trapping centers)數目增加所致。當溫度高達 1400 °C 時，其尖晶石結構崩解且有 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的生成，其螢光衰減期明顯較短。

1997 年 Minami⁽⁴⁰⁾ 等人曾以濺渡法來製備以 ZnGa_2O_4 為主體的多顏色發光之螢光層的薄膜電致發光元件(TFEL)，而 ZnGa_2O_4 可摻雜適當量的 Ce、Mn、Tb、Cr 或 Eu 以發不同顏色，其應用在電激發光強度皆比應用於陰極射線發光或光致發光為高。

1998 年 Pang⁽⁴¹⁾ 等人以壓模法(printing method)製備以 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 為發光層的交流粉末電致發光元件(ACPEL)，當超過門檻電壓(50 V)，發射波長為 490 nm 的藍綠光。

1998 年 Li 等人⁽⁴²⁾ 以水熱法的自我調節機制(self-regulation)合成奈米 ZnGa_2O_4 ，此過程係以自我調節機制來調節 pH 值，其反應溫度大約在 140~170 °C，粒徑大小為 10 nm。

1999 年 Jung⁽⁴³⁾ 等人指出以多階段沈澱法(化學溶膠法之一種)合成 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ，相較於傳統固態法而言，其晶粒形貌為一致性及分散性較好的棒狀結構，並具有較高的發光強度，作者歸因於 Mn^{2+} 較均勻地分散於主體中。

2000 年 Chen⁽⁴⁴⁾ 等人研究以半徑較大的 Cd 取代 ZnGa_2O_4 中半徑較

小的 Zn，其 PL 及 CL 自身活化的放射峰產生紅位移的現象，作者認為 Cd 的取代增強了其共價性，造成結晶場強度變強，而產生紅位移現象。

2001 年 Hirano⁽⁴⁵⁾等人以化學溶膠法，於溫度 90 °C 下合成奈米 ZnGa₂O₄，後續以熱處理方式，去除其他共沈澱物，得一純相 ZnGa₂O₄。此法以 NH₄OH、CO(NH₂)₂ 或(CH₂)₆N₄ 等為水解劑，作為 NH₃ 配位基的來源，有利於低溫下直接以化學溶膠法沈澱出奈米 ZnGa₂O₄。

2001 年 SEIO⁽⁴⁶⁾等人以 10% HCl、NH₄Cl 與 NH₄OH 溶液萃取(leaching) ZnGa₂O₄:Mn²⁺表面，以減少表面的缺陷數，提高其發光強度，而實驗結果並發現以 HCl 萃取後的 ZnGa₂O₄:Mn²⁺之 PL 強度的增加量遠低於以 NH₄Cl 及 NH₄OH 萃取，作者認為以 HCl 萃取後會造成 Mn 離子活化劑的分解，進而影響到 PL 放射強度的增強。

2002 年 Zheng⁽⁴⁷⁾等人以噴霧共沈澱法合成奈米 ZnGa₂O₄，其粒徑大小約為 10 nm，遠小於傳統共沈澱法所合成的粒徑(約 30 nm) 且由 XRD 未觀察到 ZnO 的相，。

2002 年 Lin⁽⁴⁸⁾等人以檸檬酸凝膠法合成 ZnGa₂O₄ 及 ZnGa₂O₄:Mn/Eu，並由 XRD 圖得知 ZnGa₂O₄ 於 500 °C 開始結晶，而純 ZnGa₂O₄ 於 700 °C 獲得。

2002 年 Park 等人⁽⁴⁹⁾曾以固態合成 ZnGa₂O_{4-x}M_x (M=S, Se, Te)，並以第六族元素取代半徑較小的 O，發現適量的 S、Se、Te 取代後可提高其 CL 發光強度，作者認為電負度的減弱提升了共價性，此電子非定域化的結果增強了 ZnGa₂O_{4-x}M_x 的 CL 發光強度，其中 ZnGa₂O_{3.95}M_{0.05} 所發藍光的強度為 ZnGa₂O₄ 的四倍。

2002 年 Jeong 等人⁽⁵⁰⁾以脈衝雷射沈積法(pulsed laser deposition)合成 ZnGa_2O_4 薄膜螢光體，其 PL 主要放射峰及激發峰波長分別為 460 nm 及 232 nm，而自身活化的現象源自於 Ga-O 間的電荷轉移。此 ZnGa_2O_4 薄膜，隨著回火溫度的改變會導致不同的放射，作者認為隨著回火溫度的提高，將有過量的 Ga^{3+} 產生，且會有部分 Ga^{3+} 佔據 Zn^{2+} 格位， Ga^{3+} 的 p 軌域會和其 6 個配位 O 的軌域在此扭曲的八面體格位中相互作用，導致 5 個 3d 軌域分裂，造成不同的放射。

2003 年 FUJIHARA 等人⁽⁵¹⁾以溶膠凝膠法製備 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{MgF}_2$ 及 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{LaF}_3$ 奈米薄膜，其在可見光區的透射率為 90%，隨著 ZnGa_2O_4 粒徑的變小，其 PL 呈現藍位移現象，且其 PL 放射強度增強，作者將這現象歸因於量子效應與表面效應。

3-2 研究動機

3-2-1 Zn_2GeO_4 研究動機

多年以來有許多致力於以氧為基礎之螢光體應用在電致發光 (electroluminescence) 或場發射顯示器(Field emission display, FED) 的研究，這些氧化物螢光體相對於硫化物具有較好的熱穩定性、高亮度以及較簡化的製程等之潛在優點。而 $(\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{SiO}_4$ 一直被應用在電漿顯示器(PDPs)及陰極射線管(CRT)等發綠光的螢光體，然而其螢光衰減期較長為重大缺點。另一方面， Zn_2GeO_4 本身即為自身活化藍光螢光體，而 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 為一發綠光的螢光體，後者更具備應用在交流薄膜電激發光元件(ACTFED) 的潛力。

本研究以傳統固態法合成 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ，探討不同 Mn^{2+} 濃度摻雜與以 Si 取代 Ge 的格位後對其發光性質、CIE 座標值及螢光衰減期。

3-2-2 ZnGa_2O_4 研究動機

文獻報導顯示 ZnGa_2O_4 螢光體可應用在許多方面，例如：真空螢光顯示器(Vacuum fluorescent display, VFD)⁽⁵²⁾、薄膜電致發光元件(Thin film electroluminescence devices, TFED)⁽⁵³⁾及場發射式顯示器(Field emission display, FED)⁽⁵⁴⁾。以往常用的硫化物螢光體，例如： $\text{ZnS}:\text{Cu,Al}$ 或 $(\text{Zn,Cd})\text{S}:\text{Ag,Cl}$ ，於電子束的激發下，會釋放出 SO_2 有毒氣體，附著於陰極而使其失去功能。相較於硫化物螢光體， ZnGa_2O_4 為一具高化學穩定性質的氧化物，故本研究擬對鎵酸鹽為進行研究之螢光體。

文獻回顧迄今大都為微米級 ZnGa_2O_4 螢光體之製程與特性研究，甚少有關奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{R}$ 螢光體的研究。由於奈米螢光體不同於一般塊材(bulk)之物理與化學性質，奈米螢光體具有好的塗佈性、單位面積塗佈量少等優點，致使單位面積發光粒子數增加，可提高螢幕的解析度。本研究合成奈米級 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{xMn}^{2+}$ 螢光體目的為：

1. 建立奈米 ZnGa_2O_4 熱溶劑製程
2. 是否能合成 ZnGa_2O_4 量子點，並探討發光量子點
3. 奈米螢光體應用在高解析顯示元件具有量子侷限效應

3-3 主體結構介紹

3-3-1 Zn_2GeO_4 主體結構介紹

Zn_2GeO_4 為一具 phenacite⁽⁵⁵⁾之結構的氧化物。其氧離子以六方方式堆積，每一個單位晶格(unit cell)有八個化學式單位(formula unit)，可簡寫成 A_2BO_4 通式。A,B,O 原子之配位數分別為 4,4,3，空間群為 R-3，晶格常數為 $a = 14.220\text{\AA}$ ， $b = 14.220\text{\AA}$ ， $c = 9.510\text{\AA}$ 。圖 22 為 Zn_2GeO_4 晶體結構示意圖。

3-3-2 $ZnGa_2O_4$ 主體結構介紹

$ZnGa_2O_4$ 為一具尖晶石(spinel)之結構的氧化物。尖晶石中的氧離子以立方最密方式堆積，而 Zn^{2+} 與 Ga^{3+} 分別佔據八分之一四配位之四面體格位(tetrahedral site)以及二分之一六配位之八面體格位(octahedral site)。每一個單位晶格內(unit cell)有八個化學式單位(formula unit)，可簡寫成 AB_2O_4 通式。若依陽離子排列的排列格位，尖晶石結構可分為正尖晶石(normal spinel)與反尖晶石(inverse spinel)，在正尖晶石結構中，A 處於四配位格位，B 皆處於八面體格位，其化學式可以 $(A)^{tet}(B_2)^{oct}O_4$ 表示。而在反尖晶石中，有一半的 B 在四面體格位，而另一半的 B 和所有的 A 皆處於八面體格位，可用 $(B)^{tet}(A, B)^{oct}O_4$ 表示。若是 A 和 B 離子的分佈並非上述之兩種情況，此時可用一個參數 x 以表示其 A 離子在八面體格位分佈的情況，其對應的化學式為 $(B_{1-x}A_x)^{tet}(A_{1-x}B_{2+x})^{oct}O_4$ 。

由文獻得知 $ZnGa_2O_4$ 為一正尖晶石結構⁽⁵⁶⁾，空間群為 $Fd3m (O_h^7)$ ， Zn^{2+} 位於四面體格位且具有 T_d 點對稱，而 Ga^{3+} 皆位在八面體格位且具有 D_{3d} 點對稱，其晶體結構及兩離子之配位環境如圖 23 所示，其能隙約為 4.4 eV⁽⁵⁷⁾。