

## 第四章 實驗方法

### 4-1 實驗藥品

- (1) 氧化鋅  $\text{ZnO}$  (Zinc oxide)  
純度 99.9 % , Aldrich Chemicals Company Inc.,U.S.A
- (2) 氧化鍺  $\text{GeO}_2$  (Germanium oxide)  
純度 99.99 % , 高純度化學研究所.,日本
- (3) 氧化錳  $\text{MnO}$  (Manganese oxide)  
純度 99.9 % , Aldrich Chemicals Company Inc.,U.S.A
- (4) 氧化矽  $\text{SiO}_2$  (Silicon dioxide)  
純度 99.6 % , Aldrich Chemicals Company Inc.,U.S.A
- (5) 氧化鎘  $\text{CdO}$  (Cadmium oxide)  
純度 99.5 % , Aldrich Chemicals Company Inc.,U.S.A
- (6) 氧化鎵  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Gallium oxide)  
純度 99.99 % , Aldrich Chemicals Company Inc.,U.S.A
- (7) 硝酸鋅  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Zinc nitrate tetrahydrate)  
純度 > 98.5 % , Merck, Germany
- (8) 醋酸鋅  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Zinc acetate dihydrate)  
純度 98% , Aldrich Chemicals Company Inc.,U.S.A
- (9) 硝酸鎵  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Gallium nitrate hydrate)  
純度 99.99 % , Strem Chemicals Inc., U.S.A.
- (10) 硝酸銩  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Terbium nitrate pentahydrate,

$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

純度 99.9 % , Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.

( 11 ) 醋酸錳  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Manganese acetate tetrahydrate)

純度 99 % , Showa Chemicals Inc., Japan

( 12 ) 氧化三辛基磷  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}$  (Trioctylphosphine oxide)

純度 90.0 % , Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A

( 13 ) 尿素  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$  (Urea)

純度 90.0 % , Mallinckrodt Baker Company Inc., U.S.A

( 14 ) 5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (5 %  $\text{H}_2$  in Ar)及 100 %  $\text{H}_2$

新竹市洽隆氣體

( 15 ) 乙二胺  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (Ethylenediamine anhydrous)

純度 99.9 % , Tedia Company Inc., U.S.A.

( 16 ) 甲醇  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Methanol)

純度 99.9 % , Merck, Germany.

( 17 ) 去離子水  $\text{H}_2\text{O}$  (Deionized water)

Milipore Milli-Q (Bedford, MA, U.S.A.)所製造

## 4-2 儀器設備

(1) 箱型高溫爐組 (High Temperature Furnaces)

採用美國Lindberg公司生產的程式控箱型爐，溫度上限為1100，及新店市陵勝企業公司所生產的箱型爐，配有Eurotherm 818P程式控溫器與 -型電熱偶，其操作溫度上限為1,700。

## (2) X光繞射儀 (X-ray Diffractometer)

粉末樣品之X光繞射分析係採用日本Mac Science 所生產的MXP3型繞射儀(圖24)，其以銅靶(Cu)為光源，功率3 kW，又銅靶光源 $K_{\alpha 1}$ 波長為1.5405 Å。操作時，使用的電壓和電流分別為40 kV及30 mA，繞射角掃描範圍為 $5^{\circ} \sim 85^{\circ}$ ，其掃描速率為 $2^{\circ} / \text{min}$ ，掃描模式為 $2\theta / \lambda$ 。量測前，先將樣品研磨均勻，並利用凡士林固定於sample holder上；必要時可加入矽粉為內標，以利繞射峰 $2\theta$ 值之校正與晶格常數之計算。

## (3) 螢光光譜儀 (Photoluminescence spectrometer, PL光譜儀)

美國Jobin Yvon-Spex Instruments S. A. Inc. 公司所產製Spex Fluorolog-3螢光光譜儀(圖25)，配備450 W氙燈與Hamamatsu Photonics所製造R928型光電倍增管為偵測器，掃描波長範圍為200 nm至1000 nm。

## (4) 色度座標 (CIE Chromaticity Diagram)

使用雷光公司代理日本製的色彩分析儀Laiko OT-100 (圖26)，利用光致發光光譜儀的氙燈為激發光源，藉由儀器的CCD偵測器可以達到量測樣品色度座標( $x, y$ )與輝度值( $\text{cd}/\text{m}^2$ )的功能；另外以工業技術研究院量測技術研究中心葉迎春博士所撰寫之色度座標分析軟體，將樣品量測所得的PL光譜圖中波長對其強度關係，利用該軟體計算各螢光體的色度座標( $x, y$ )值。

## (5) 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field emission scanning electron microscopy, FESEM)

本研究中所合成樣品均勻度與表面微結構之探討，係利用國科會設於交通大學國家毫微米實驗室(NDL)中的Hitachi S-4000型掃描式電子顯

微鏡進行量測，電子源為場發射金屬鎢尖絲，操作電壓為500 V—30 kV 之間，解析度可達15 Å (30 kV時)。本儀器係利用電磁場偏折聚焦電子，與電子和物質產生背向散射電子及二次電子原理成像。

(6) 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM)

使用國科會新竹貴重儀器中心設於國立清華大學材料中心二館120室JEOL JEM-4000EX 的TEM，其加速電壓為400 kV、放大倍率為80到 $2 \times 10^6$ 倍、影像分辨率可至1.8 Å。

(7) 霍氏紅外線光譜儀 (FT-IR Spectrophotometer)

採用國立交通大學應用化學系林木獅教授實驗室之 Nicolet FT-IR Spectrophotometer，解析度為 $1 \text{ cm}^{-1}$ 。

(8) 單光儀 (Monochromator)

採用國立交通大學應用化學系王念夏教授實驗室之 Acton Research Corporation 所生產之 SpectraPro-308i 型單光儀，包含 imaging optical system、32 位元微處理控制器、內建式 RS-232 和 IEEE-488 界面、micrometer 控制之狹縫。兩個出口，可同時安裝 ICCD (Intensified charge coupled device) 及 PMT (Photomultiplier tube)。

## 4-3 實驗步驟與流程

### 4-3-1 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 之固態法合成流程

依組成計量秤取氧化鋅、氧化鋻、氧化錳置入研鉢中均勻研磨 30 分鐘。  $x = 0 \sim 8 \%$



將混合均勻的粉，置入氧化鋁坩堝中，將坩堝置入高溫爐中，燒成溫度約 1000 ~ 1300 ，反應時間 10 小時。



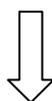
將燒成後白色細緻粉體進行 XRD 結構分析、PL 光致發光光譜、SEM 微結構及表面分析、CIE 色度座標測定、螢光衰減期(壽命)測定。

#### 4-3-2 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:1\% \text{Mn}^{2+}$ 之固態法合成流程

依組成計量秤取氧化鋅、氧化鋇、氧化矽、氧化錳置入研鉢中均勻研磨 30 分鐘。x = 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0



將混合均勻的粉，置入氧化鋁坩堝中，燒成溫度約 1000 ~ 1300 於高溫爐中，反應時間 10 小時。



將燒成後白色細緻粉體進行 XRD 結構分析、PL 光致發光光譜、SEM 微結構及表面分析、CIE 色度座標測定、螢光衰減期測定。

### 4-3-3 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{GeO}_4$ 之固態法合成流程

依組成計量秤取氧化鋅、氧化鋇、氧化鎘置入研鉢中均勻研磨 30 分鐘。  $x = 0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$



將混合均勻的粉，置入氧化鋁坩堝中，燒成溫度約 1000~1200 於高溫爐中，，反應時間 10 小時。



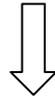
將燒成後白色細緻粉體進行 XRD 結構分析

### 4-3-4 奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{xMn}^{2+}$ 螢光體之熱溶劑合成流程

依組成計量秤醋酸鋅、硝酸鎂、尿素以及醋酸錳



再加入乙二胺(或乙二胺與甲醇之混合液)為溶劑，攪拌至溶解後，將此溶液放入鐵氟龍容器中，鐵氟龍容器放入不鏽鋼高壓反應槽中。並將其置入高溫爐中，以 5 /min 速率升溫，反應溫度 175 ~220，反應時間 12 小時。



將懸浮於溶液的 $(\text{Zn}_{1-x}\text{R}_x)\text{Ga}_2\text{O}_4$  奈米粒子,以甲醇及水清洗數次後離心,於 100 °C 下烘乾,得到白色細緻粉末。



進行 XRD 結構分析、光致發光光譜(PL)、SEM、與 TEM 微結構及表面分析、色度座標測定。

#### 4-3-5 奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ 螢光體表面修飾包覆流程

將懸浮於溶液的 $(\text{Zn}_{1-x}\text{R}_x)\text{Ga}_2\text{O}_4$  奈米粒子以甲醇及水清洗數次後,加入 2~3 當量的 TOPO 作為修飾劑,溶於 70ml 甲醇中。於 65 °C 氮氣氛下,激烈攪拌數小時。



以甲醇沖洗離心,於 100 °C 下烘乾。所得白色細緻粉末進行穿透或反射式 IR 光譜分析與光致發光光譜(PL)分析