

第五章 實驗結果與討論

5-1 微米級 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 螢光體固態法合成之研究

5-1-1 合成條件與 XRD 圖譜分析

本研究以固態法合成 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ ，當合成溫度升至 1000 時，可得到單相且結晶性良好之 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ (JCPDS CARD No.11-687)。若合成溫度提高至 1400 時， Zn_2GeO_4 會發生融化及揮發現象，因此控制合成溫度在 1000~1300 之間，為合成 Zn_2GeO_4 單相之最佳合成條件。圖 27 是經不同溫度合成所得 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品之 XRD 圖譜。觀察到隨著燒結溫度的提高，其結晶性越佳且無其他雜相出現。

將合成產物加入少許矽粉作為標準以校正 2θ 繞射角，經過 Cell Refinement 軟體精算得晶格常數 $a = 14.252(3) \text{ \AA}$ ， $b = 14.252(3) \text{ \AA}$ ， $c = 9.5417(2) \text{ \AA}$ 與文獻值(JCPDS CARD No.11-687) $a = 14.220 \text{ \AA}$ ， $b = 14.220 \text{ \AA}$ ， $c = 9.510 \text{ \AA}$ 十分接近。

當 Mn^{2+} 活化劑被摻雜至 Zn_2GeO_4 主體時，由於 Zn^{2+} 和 Ge^{4+} 半徑差異不小，而 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 半徑非常相近($\text{Zn}^{2+}=0.74 \text{ \AA}$ ， $\text{Mn}^{2+}=0.80 \text{ \AA}$)且 Ge-O 之間存在很強的共價鍵，因此可推測本研究所摻雜的 Mn^{2+} 活化劑應是進入 Zn^{2+} 的格位中。圖 28 為摻雜不同 Mn^{2+} 濃度的 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 系列樣品的 XRD 圖譜，當 Mn^{2+} 摻雜濃度達到 6 % 時，並未觀察到其他明顯雜相存在。此項結果部分佐證 Mn^{2+} 活化劑因與 Zn^{2+} 半徑大小相近，應可被摻入主體晶格 Zn^{2+} 格位中。此外，可再經由光致發光(PL)光譜特性協助判定 Mn^{2+} 活化劑是否已被摻雜入晶格中，此部分研究留待光譜部分再

進行討論。

5-1-2 微米 Zn_2GeO_4 發光特性之研究

Zn_2GeO_4 主體本身具有自身活化的現象，而其自身活化的原因至今尚不清楚，且 Zn_2GeO_4 隨著燒結溫度的改變，其光致發光激發與放射光譜不盡相同。

圖 29 為 1200 °C 時所合成 Zn_2GeO_4 主體樣品之光致發光圖譜 圖 29(a) 激發光譜顯示波長在 268 nm、304 nm 及 380 nm 處皆有吸收，而圖 29(b) 放射光譜顯示波長在 459 nm、526 nm 及 730 nm 處有一連串的放射帶，並放射藍綠光。經由圖 30 之全反射光譜得知其能隙為 4.59 eV (約 268 nm)，因此在 268 nm 處的吸收帶為主體價帶(valence band)到傳導帶(conducting band)的吸收，而在波長 304 nm 及 380 nm 處的吸收可能與 O^{2-} 缺陷有關⁽⁵⁸⁾，且其在 304 nm 及 380 nm 處吸收位置的能量較能隙還低，所以極有可能為 O^{2-} 的缺陷形成能隙間的發光中心，而 O^{2-} 缺陷形成的陷阱格位(trap site)受配位環境影響，在能隙中形成能量不一的能階，而由陷阱格位脫出的電子與電洞再結合，產生自身活化的現象，此外，因陷阱能階的能量高低不一，所以導致放射峰的寬化。

圖 31 為 1300 °C 所合成 Zn_2GeO_4 主體樣品之光致發光光譜。圖中(a) 顯示波長在 268 nm 及 380 nm 處有吸收，圖中(b)顯示在 453 nm 有一寬廣的藍色放射峰，和 1200 °C 所合成的主體放射波長明顯不同，推測可能是因為燒結溫度的不同，造成 O^{2-} 缺陷的數目及程度不同，導致不同的缺陷能階進而影響放射波長。

5-1-3 微米 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 發光特性之研究

Mn^{2+} 為電子組態為 d^5 的過渡金屬離子，其放射光譜為一寬廣波峰，放射波長易受主體晶格組成與結構的影響，而放射範圍可由綠色延伸到深紅色。

圖 32 為 1300 所合成 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 樣品之光致發光光譜圖。圖 32(a) 激發光譜顯示波長在 342 nm 處有一寬廣非高斯型(non-Gaussian type)的吸收峰，推測此可能是兩個吸收峰重疊所致，其一為波長 268 nm 處之主體吸收峰；另一則為波長 340 nm 至 460 nm 處一連串的吸收峰應源自於 Mn^{2+} 電荷轉移(charge-transfer transition)或是 $d^5 \rightarrow d^4s^1$ 躍遷所造成的^(59,60)。依據 Orgel 圖⁽⁶¹⁾，此躍遷應是 Mn^{2+} 取代 Zn^{2+} 進入 4 配位的環境，受到四面體結晶場影響，能階分裂為 4D 及 4G 。而圖中(b)放射光譜顯示波長在 532 nm 處有一寬綠光之放射峰，參考 Tanabe-Sugano 之能階圖(圖 21)，推導出此為典型的 $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ 躍遷所造成的。由於 Mn^{2+} 在四配位的格位中(弱結晶場)為一綠光之放射，如： $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ；而在六配位的格位中(較強結晶場)，則為一紅光之放射，如： $\text{LaMgB}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$ ⁽⁶²⁾，本研究可推論 Mn^{2+} 取代 Zn^{2+} 進入 4 配位格位中。

Mn^{2+} 在弱結晶場中，其 d^5 電子均勻分散在不同能階而形成高自旋，因此任何躍遷均被選擇律所禁止。但因 Mn^{2+} 吸收能量範圍在振動耦合能量範圍($100000 \sim 500000 \text{ cm}^{-1}$)，因此推測可能因振動耦合而鬆綁選擇律因而得以發生躍遷⁽⁶³⁾。圖 33 是以 268 nm 及 342 nm 激發波長所得的放射光譜，發現以 342 nm 為激發波長可得到較強的放射強度，可能以 268 nm 激發後，其部分能量反而被緩解了。

5-1-4 微米 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 摻雜濃度效應之研究

以不同波長激發 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 的研究顯示波長 340 nm 為最佳激發波長，故本研究選擇以 340 nm 為激發波長以比較不同濃度 Mn^{2+} 的摻雜對其發光強度的影響。

圖 34 為 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 樣品摻雜不同 Mn^{2+} 濃度的光致發光放射圖譜。顯示當 Mn^{2+} 的摻雜量由 $x=0.1\%$ 增至 6% 時，其放射峰值(λ_{max})由波長 527 nm 處偏移至 534 nm, 呈現紅位移現象; 而其光致發光激發圖譜(如圖 35 所示)顯示其吸收峰值(λ_{max})明顯由 325 nm 處偏移至 349 nm, 亦呈現紅位移現象。且隨著 Mn^{2+} 活化劑的摻雜量越多, Mn^{2+} 與 Mn^{2+} 離子間的交互作用越強, 會導致能階的分裂越大, 造成其放射峰的半高寬(FWHM)呈現寬化的情形, Morrell 等人⁽⁶⁰⁾亦在 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 中觀察到相似的現象。

Ronda 等人⁽⁶⁴⁾認為若 Mn^{2+} 取代 Zn^{2+} 後會造成結晶場變弱的话, 對照 Tanabe-Sugano 之能階圖(圖 21), $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$ 的 ${}^4\text{T}_1$ ${}^6\text{A}_1$ 躍遷預期應是呈現藍位移偏移的現象, Ronda 則認為以 Mn^{2+} 取代 Zn^{2+} 後並非結晶場變弱而是 Mn^{2+} 與 Mn^{2+} 離子對間自旋交換作用(spin exchange interaction)增強, 結果導致 Mn^{2+} 能階的下降, 因而呈現紅位移偏移。

圖 36 為摻雜不同 Mn^{2+} 濃度之 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 系列樣品的 PL 放射強度與 Mn^{2+} 摻雜濃度 x (%) 之關係圖。分析結果顯示: Mn^{2+} 摻雜濃度達 1% 時, 其 PL 放射強度達最大值。區域 $(0 < x < 1\%)$ 顯示隨著 Mn^{2+} 摻雜量的增加而 PL 放射強度急遽增加, 其成因為更多的發光中心被激發。區域 $(1\% < x < 4\%)$ 顯示並沒有因 Mn^{2+} 摻雜量增加, 造成 PL 放射強度增

強，反而呈現一個平滑飽和，因其被激發的發光中心雖增加，但其放射的發光中心反而減少。區域 ($x > 4\%$)顯示出所謂濃度淬滅效應的現象。

5-1-5 微米 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 輝度與 CIE 色度座標之研究

圖 37 是以 340 nm 為激發波長而光柵 1 nm 之 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 系列樣品的輝度值與 Mn^{2+} 摻雜濃度(x)之關係。分析結果顯示:當 Mn^{2+} 摻雜量達 1 %時，其輝度值最大，為 49.4 Cd/m^2 ，此與 PL 的結果相符。

圖 38 是 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 系列樣品之 CIE 色度座標圖 而 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:1\% \text{ Mn}^{2+}$ 的色度座標值約為(0.3114,0.657)，發綠偏黃光，肉眼觀察為亮綠色，圖 38 亦顯示隨著 Mn^{2+} 摻雜濃度的增加，色度呈現略微向黃光偏移的趨勢，而其飽和度也越低。

5-1-6 微米 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 螢光衰減期之研究

圖 39 為以 266 nm 的鈷:鈮鋁紅榴石(Nd:YAG)雷射激發 Zn_2GeO_4 主體樣品所得的瞬態放射光譜圖(time-resolved spectrum)。顯示在 350 nm 及 700 nm 處有兩個寬的放射峰，其衰減期非常短($< 50 \text{ nsec}$)，推測此可能為主體缺陷的緩解(relaxation)所導致的放射⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁶⁾。

圖 40 為 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 樣品的瞬態放射光譜圖。顯示在 530 nm 處有一源自於 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 躍遷之更強放射，且其衰減期較長($< 20 \text{ ms}$)，而圖 41 為 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:6\%\text{Mn}^{2+}$ 樣品的瞬態放射光譜圖，其衰減的速率明顯較 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 快。再經由圖 42 的 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{xMn}^{2+}$ 系列樣品在 530 nm 處的動力學圖譜可知所 Mn^{2+} 摻雜的濃度越高，其衰減期越

短,當 Mn^{2+} 摻雜的濃度由 1 % 增至 6% 時,其 10% 的衰減期($\tau_{10\%}$)由 14 ms 減短至 1.7 ms, 即所謂的濃度淬熄。此濃度淬熄效應可由圖 43 之 Mn^{2+} 的發光及非發光路徑示意圖之動力學機制來解釋, 圖中(1)為放光路徑 (radiative process), k_r : 放光路徑的速率常數; (2) 為非放光路徑 (non-radiative process), k_n : 非放光路徑, 而衰減期為 $\tau_t=1/(k_r+ k_n)$, 其中發光路徑速率 R_r 為一定值, 而對非發光路徑速率 R_n 而言:

$$R_n=k'[Mn^{2+}][*Mn^{2+}]$$

$$=k_n[*Mn^{2+}].....擬一級反應$$

因此其非放光路徑常數為 $k_n= k'[Mn^{2+}]$, 與 Mn^{2+} 摻雜的濃度有很大關係, 由此可知 Mn^{2+} 摻雜的濃度越大, 其 k_n 值越大, 而衰減期 τ_t 越短, 即此自我淬熄(self quenching)的現象主要是經由 Mn^{2+} 的非發光路徑所造成。

圖 44 為 $Zn_2GeO_4:xMn^{2+}$ 系列樣品在波長為 350 nm 處監測所得的動力學的光譜。顯示皆可看見在 350 nm 處之主體的放射, 且其放光強度及衰減期皆十分相近, 故根據圖 42 與圖 44 可知衰減期時間的縮短主要決定於 Mn^{2+} 摻雜的濃度。

5-1-7 微米級 $Zn_2GeO_4:xMn^{2+}$ 之表面微結構分析

圖 45、46、47 分別為於 1000、1100 與 1300 三溫度下所合成 $Zn_2GeO_4:6\%Mn^{2+}$ 樣品之 SEM 影像圖。分析結果顯示螢光體晶粒粒徑於 1000 合成時約在 1.0~3.0 微米; 於 1100 合成時約在 4.0~7.0 微米; 而

於 1300 °C 合成時約在 10~14 微米。晶粒形貌隨燒結溫度有明顯變化，於 1000 °C 合成時，晶粒形貌接近球狀且顆粒大小較不均勻；於 1100 °C 合成時，晶粒形貌開始由球狀變扁平且拉長，顆粒大小較均勻；於 1300 °C 合成時，晶粒接近扁平且晶粒大小均勻的六方體(圖 48 為放大倍率 2000 倍)。

推測可能燒結溫度由 1000 °C 上升至 1200 °C 時， Zn_2GeO_4 樣品發生部分融化(partial melting)的現象，導致晶粒間由於 necking 而發生聚集且呈扁平的現象，而當燒結溫度增至 1300 °C 時，原子間方有足夠擴散(diffusion)能量進行重新排列。 Zn_2GeO_4 為六方晶體，a 和 b 晶軸兩方向成長速率較快，而 c 晶軸方向成長較慢，因而晶粒形貌呈現高對稱的六方，規則的結晶之產生可能源自於高溫燒結。

5-2 微米 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4:1\%Mn^{2+}$ 螢光體固態法合成之研究

5-2-1 合成條件與 XRD 的研究

由於 Zn_2GeO_4 與 Zn_2SiO_4 其結構很相似，皆是屬於六方晶系(Rhombohedral structure)。若以 Si 取代 Ge 的格位，理論上應可得到 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4$ 的固溶液。

圖 49 為燒結溫度在 1300 °C 時所合成 $Zn_2(Ge_{1-x}Si_x)O_4:1\% Mn^{2+}$ 系列樣品之 XRD 圖譜。當 Si^{4+} 的取代量增加時，XRD 圖之 2θ 數值呈現往高角度偏移的傾向。依照布拉格繞射定律： $2d\sin\theta = n\lambda$ ($n=1, 2, 3, \dots$)，d-spacing 和 2θ 繞射峰值呈反比。因此，當用離子半徑較小之 Si^{4+} 取代離子半徑較大之 Ge^{4+} 的格位時，使得晶格 d-spacing 變小導致繞射峰之 2θ 值逐漸往

高角度偏移。

5-2-2 晶格常數

Zn_2GeO_4 屬於菱形晶系(Rhombohedral)，其空間群為 R-3，圖 50 與圖 51 分別為 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品之晶格常數(a 及 c)與 Si 取代量(x)之關係圖，其顯示當 Si 取代量增加時，晶格體積呈現縮小現象，此外其晶格常數 a 及 c 亦呈線性遞減。本研究所合成 Zn_2GeO_4 晶格常數 $a=14.252\text{\AA}$ 與文獻值 14.220\AA 很接近； Zn_2SiO_4 晶格常數 a 為 13.946\AA 與文獻值 13.938\AA 也很接近。因此，本研究中 Si 確實進入 Zn_2GeO_4 晶格內取代 Ge 之格位，形成具六方結構之固溶液。

5-2-3 微米 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 之發光特性之研究

圖 52 為 1300 燒結條件之 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品之光致發光激發圖譜。顯示 Si 取代量由 0 遞增至 1.0 時，主晶格體積變小，導致其能隙變小，造成主體晶格激發能量的吸收和 Mn^{2+} 電荷轉移吸收躍遷往高能量偏移，其吸收峰值(λ_{max})明顯由 344 nm 處偏移至 270 nm，而呈現藍位移現象。而其光致發光放射圖譜(如圖 53 所示)顯示 Si^{4+} 取代量由 0 遞增至 1.0 時，源自於 Mn^{2+} 之 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 躍遷的放射峰值(λ_{max})，由 535 nm 偏移至 522 nm 而呈現一個藍位移偏移的現象。

圖 52 與圖 53 顯示隨著 Si 取代量的增加， $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品之激發與放射光譜強度呈現明顯遞減現象。推測可能原因為 Si 逐漸取代 Ge 的格位，晶格便隨之縮小，造成晶格內扭力(Strain)增強，

亦可能造成晶格的非序化(disordered)，而使得晶體變得不穩定，如此可能能量吸收後，會透過非輻射緩解的方式釋放能量，放射光譜之強度亦隨之減弱⁽⁶⁷⁾。另外，亦可能隨著 Si 取代量的增加，則越接近 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:1\% \text{Mn}^{2+}$ 本身之發光特性。

5-2-4 微米級 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:1\% \text{Mn}^{2+}$ 輝度與 CIE 色度之研究

圖 54 是以 310 nm 為激發波長而光柵 1 nm 之 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:1\% \text{Mn}^{2+}$ 系列樣品的輝度值與 Si 的取代量(x)之關係圖譜 顯示隨著 Si^{4+} 取代量的增加，輝度值呈線性遞減，當 Si 的取代量達 $x=0.8$ 時，輝度值為 25.8 Cd/m^2 。

圖 55 為 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:1\% \text{Mn}^{2+}$ 系列樣品之 CIE 色度座標圖。顯示隨著 Si 取代量越多，色度座標值則由綠偏黃的顏色漸漸偏移至綠偏藍的色調，當 Si 的取代量達 $x=0.8$ 時，CIE 色度座標值為(0.287,0.568)。

5-2-5 微米 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:4\% \text{Mn}^{2+}$ 螢光衰減期之研究

圖 56 為 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:4\% \text{Mn}^{2+}$ 系列樣品在監測波長 530 nm 時之 Mn^{2+} 螢光衰減動力學光譜。顯示其衰減期並沒有因 Si 取代量的增加有明顯變化，而圖 57 為 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4:4\% \text{Mn}^{2+}$ 樣品在 530 nm 處之動力學的圖譜，此衰減期的曲線主要是由三條曲線(amp1、amp2 及 amp3)的模型(Model)所求得，其所對應的衰減期分別為 τ_1 、 τ_2 、 τ_3 。圖 58 的 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:4\% \text{Mn}^{2+}$ 系列樣品之衰減期與 Si 取代量(x)關係圖顯示： τ_1 、 τ_2 、 τ_3 亦不隨 Si 取代量的增加而呈明顯變化，由圖 56 及圖 58 可知

$\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品之衰減期主要決定於 Mn^{2+} 所摻雜的濃度，與 Si 的取代量無太大關係。

其中 τ_1 為最短，推測其可能為缺陷的非發光路徑所造成的衰減，而 τ_2 可能為 $^*\text{Mn}^{2+}$ 的非放光路徑所造成的衰減，而較長 τ_3 可能為 $^*\text{Mn}^{2+}$ 放光路徑所造成的衰減。

5-2-6 微米 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 之表面微結構分析

圖 59 61 分別為 1000 下所合成之 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}_2(\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8})\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 的 SEM 影像圖。分析結果顯示：螢光體晶粒形貌，並沒有隨著 Si 的取代量增加而發生明顯變化，但晶粒粒徑大小則隨著 Si 取代量的增加而變小。

5-2-7 微米 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{GeO}_4$ 螢光體固態法合成之研究

本研究擬以 Cd^{2+} 系統化取代 Zn^{2+} ，以形成 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{GeO}_4$ 固溶液，但由於 Zn_2GeO_4 與 Cd_2GeO_4 兩者晶體結構差異甚大，無法形成完全的固溶液，故 Cd^{2+} 的取代量受到極大限制。實驗發現：適當的反應溫度大約 1000~1200，而當反應溫度達 1300 時，有部分反應物揮發。

圖 62 為 1200 所合成 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{GeO}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 系列樣品的 XRD 圖譜。本研究發現摻雜少量的 Cd^{2+} 時 ($x=0.10$)，生成物中即出現 Cd_2GeO_4 的相，顯示 Cd^{2+} 並未如預期順利進入 Zn_2GeO_4 的晶格中取代 Zn^{2+} ，反而生成 Cd_2GeO_4 ，而當燒結溫度為 1000 時，則 Cd^{2+} 取代量達 $x=0.16$ 時，亦有 Cd_2GeO_4 的結晶相產生。且當 Cd^{2+} 的取代量增加時，XRD 圖譜 2 θ

數值呈現往低角度偏移的傾向。

5-3 奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{xMn}^{2+}$ 螢光體熱溶劑法合成之研究

5-3-1 合成條件與 XRD 圖譜分析之研究

本研究以高壓熱溶劑法合成 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{xMn}^{2+}$ 奈米螢光體，反應溫度須高於 180 °C，才可以得到結晶性較佳的純相(如圖 63 之 XRD 圖所示)，而受限於高壓反應器的耐壓極限，反應溫度通常須低於 220 °C。

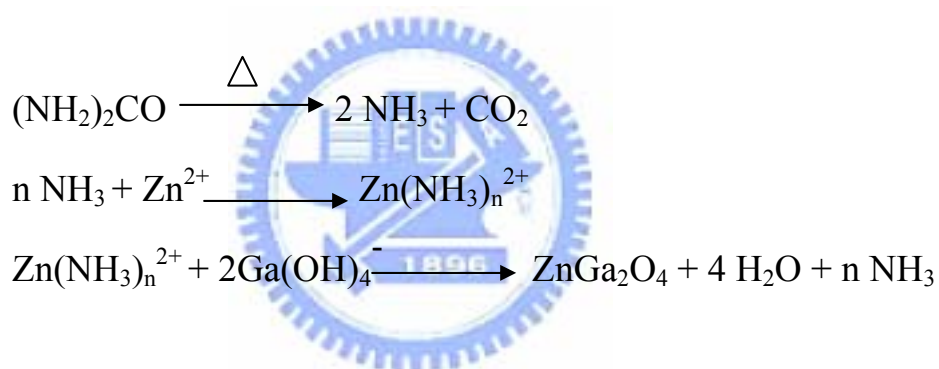
傳統固態合成法，溫度須高於 950 °C 才可獲得 ZnGa_2O_4 的純相⁽⁶⁸⁾，而利用濕化學法旨在降低合成溫度，且為製備奈米螢光體。反應溶劑選擇乙二醇溶液及甲醇和乙二醇溶液之混合液，此因熱溶劑法為高溫高壓下進行反應，若選擇以水或甲醇作為溶劑，則會形成一個極易氧化的環境，造成 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{4+} ，因而不易將 Mn^{2+} 摻雜至與其半徑相近 Zn^{2+} 的四配位格位中。而乙二醇是雙牙基，除了可當溶劑外，亦扮演鉗合角色以穩定 Zn^{2+} 與 Mn^{2+} 的存在，可順利地將 Mn^{2+} 摻雜至 Zn^{2+} 至的格位。截至目前為止，沒有文獻報導以熱溶劑法合成出奈米級 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{xMn}^{2+}$ 螢光體，故本研究之特點在於使用乙二醇為溶劑，成功地在較低溫合成出 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{xMn}^{2+}$ 奈米螢光體。

圖 63 為以乙二醇作為溶劑，在不同溫度下所合成的奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{xMn}^{2+}$ 系列樣品(JCPDS CARD No.38-1240)XRD 圖譜之比較，分析結果顯示:反應溫度越低，晶體顆粒越小，繞射峰呈現寬化現象越明顯，此乃粒徑變小至奈米尺寸之結果。

5-3-2 可能反應機制之探討與表面微結構之分析

根據文獻與實驗結果得知，加入尿素有助於 ZnGa_2O_4 的生成。根據 Majewski 與 Fritz Aldinger⁽⁶⁹⁾ 等人研究指出：尿素經加熱一段時間後會分解產生 NH_3 與 CO_2 ，而 NH_3 溶於水形成 $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ ，且與溶於水溶液中的 Zn^{2+} 錯合生成 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ ，而溶於水中的 Ga^{3+} 於鹼性環境下則有利形成 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ ，再經由勻相成核機制(homogeneous nucleation mechanism) 成長 ZnGa_2O_4 之晶體。

其可能反應機制如下所示：



由實驗結果發現，若不加入尿素，發現並無任何產物的產生。因為若不加入尿素，則只是單純的鹽類混合，且尿素的添加量必須過量以確保 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 的形成為原則，否則有可能形成 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 沈澱物。另外，若以氨水取代 Urea 的角色，則實驗結果發現並無任何產物的生成，可能是氨水於此高溫高壓環境下，氨水早已分解產生 NH_3 氣體，降低 NH_3 的溶解度，且溶液的 pH 值可能變小，不若尿素是經高溫加熱一段時間後，才分解產生 NH_3 而溶於水中，故此高溫高壓環境下無法以氨水取代尿素的功能。

圖 64 為熱溶劑法於 180 °C 下使用不同溶劑所合成 ZnGa_2O_4 系列樣品

之 XRD 圖譜。結果顯示:以水為溶劑所得產物之 XRD 繞射峰為尖銳，結晶性佳，代表產物粒徑較大，此粒徑已超出奈米範圍；而以甲醇、乙二胺或甲醇和乙二胺混合液為溶劑，其粒徑較小，結晶性較差，其 XRD 繞射峰有明顯寬化的現象。推測可能是尿素於水中溶解度佳有利於尿素分解產生 NH_3 與 CO_2 而形成 $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ ，相較於尿素溶於甲醇、乙二胺及甲醇和乙二胺之混合液中形成 $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ 容易，因而有利於 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ 與 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 之成核反應，因此有較長的時間長晶，有利於晶體的堆積排列，因而導致粒徑明顯變大，且以水為溶劑的產率明顯較高。

圖 65 為使用甲醇為溶劑，醋酸鋅、硝酸鎳與尿素反應所合成奈米 ZnGa_2O_4 產物之 TEM 微結構影像圖。顯示其晶粒形貌為平板狀，板狀晶粒粒徑大概是 $500*600$ nm 大小，而厚度非常薄(奈米尺寸)，並能觀察到粒子團聚(agglomeration)現象。若將溶劑換成乙二胺，由圖 66 之 ZnGa_2O_4 TEM 圖顯示其晶粒形貌為粒徑細小板狀結構，粒徑大約為 10 nm 左右，團聚的現象非常嚴重，此結果與溶劑為甲醇時所合成 ZnGa_2O_4 具有較大平板狀晶粒形貌不同；而若將溶劑換成甲醇和乙二胺的混合液，發現晶其粒形貌及大小與以純乙二胺為溶劑結果相似(如圖 67 之 SEM(a)與 67(b)圖所示)。推測乙二胺除了當溶劑外，亦扮演鉗合的角色⁽⁷⁰⁾，即 n 莫耳乙二胺會和 1 莫耳 Zn^{2+} 鉗合產生 $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_n^{2+}$ 配位錯合物(如圖 68 所示)，導致晶粒形貌發生改變，此後再經由圖 73 與 74 光致發光圖譜的分析，更可證明出乙二胺為鉗合劑。

5-3-3 ZnGa_2O_4 與 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{xMn}^{2+}$ 螢光體製程與發光特性之關

聯與比較

奈米螢光體具有許多獨特的物理特性，如非線性光學行為及不尋常的發光行為。不同的發光行為，包含能隙值變大，導致發光機制為帶間遷移主導之螢光體吸收光譜呈現藍位移現象，且多具有較高的發光效率及極短的衰減期。粒子奈米化後，電子軌域之定域化，造成能階非連續性，不似塊材帶狀分佈，故光譜會呈現位移現象⁽⁷¹⁾。

圖 69(a)與 69(b)分別為固態法與熱溶劑法所合成 ZnGa_2O_4 光致發光圖譜之比較，結果顯示熱溶劑法所合成 ZnGa_2O_4 光致激發光譜和固態法所合成者有很大不同。熱溶劑法合成 ZnGa_2O_4 相較於固態法合成而言，激發光譜(a)顯示在 267 nm 處之吸收峰往短波長偏移 9 nm 至 258 nm，但強度極弱，且以 367 nm 處為主要的吸收；而放射光譜(b)顯示放射峰由 440 nm 藍位移至 428 nm，此可能因結晶性的差異，導致熱溶劑法所合成 ZnGa_2O_4 的吸收模式不同所致⁽⁷²⁾。

圖 70(a)與 70(b)分別為固態法與熱溶劑所合成 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 光致發光光譜之比較，激發光譜(a)顯示熱溶劑法所合成 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 之 Mn^{2+} 吸收峰，相較於固態法，偏移 22 nm (由 302 nm 偏移至 280 nm)，放射光譜(b)顯示： Mn^{2+} 放射峰(${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$)由 502 nm 偏移至 496 nm。

上述分析結果顯示：熱溶劑法所合成樣品光致發光光譜與塊材比較呈現藍位移現象，此即奈米粒子因量子效應而產生藍位移現象。且熱溶劑法所合成之樣品發光強度皆較固態法之樣品為弱，此可能是因為熱溶劑法所合成之粒徑小，表面積增大，表面非輻射緩解機率變大或表面消光缺陷數目增大，較易損失能量，因而造成降發光效率低⁽⁷²⁾。

5-3-4 奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ 發光特性之研究

ZnGa_2O_4 為一自身活化發藍光的螢光體，放射光譜呈現波長為 440~470 nm 之寬廣放射帶。發光機制一般認為是 Ga-O 之間作用力有關(如 Ga-O 的電荷轉移所造成之躍遷)⁽⁷³⁾或為一種 self-trapped-excitation 電子電洞再結合之躍遷⁽⁷⁴⁾所造成的。

圖 71(1)及(2)分別為熱溶劑法所合成 ZnGa_2O_4 與 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 之光致發光圖譜 圖 71-(a)-(1)之激發光譜顯示未摻雜 Mn^{2+} 時,在 258 nm 和 350~400 nm 處之吸收為主體吸收；而圖 71-(b)-(1)之放射光譜顯示在 350~500 nm 處之放射為主體放射。圖 71-(a)-(2)激發光譜顯示有摻雜 Mn^{2+} 時，除在 258 nm 及 350~400 nm 之主體吸收外，而在 280nm 處之吸收可能為 Mn^{2+} 電荷轉移(charge transfer)或 $d^5 \rightarrow d^4 s$ 躍遷吸收所造成^(59, 60)，且為一 parity allowed 之寬譜帶吸收；而圖 71-(b)-(2)放射光譜顯示在 496 nm 處有一綠光放射峰，為 Mn^{2+} 之 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 躍遷所造成的， Mn^{2+} 在四配位(弱場)格位中發射綠光，即 Mn^{2+} 取代了離子半徑相近的 Zn^{2+} 至四配位格位中。另外，若以 258 及 280 nm 為激發波長，由圖 71-(b)-(2)及(2)*之放射光譜顯示放射峰位置並無改變，而是以 280 nm 激發所得到的 Mn^{2+} 放射強度較強，且皆在 400 nm 處有主體放射峰，顯示晶格中自身活化中心(self-activated center)並非作為 Mn^{2+} 能量傳遞者，而是扮演能量競爭者的角色，即主體與 Mn^{2+} 各自吸收激發能量後，因其具較低的能量的移轉效率或僅存在少量的自身活化中心激發態光子數，故傳遞至 Mn^{2+} 能量效率不高。而 Jia 等人指出⁽⁷⁵⁾此自身活化中心可能為 Zn^{2+} 缺陷所造成的，而此缺陷藉 Mn^{2+} 活化劑的摻雜而減少此格位的缺

陷，以致降低主體放光強度，增加 Mn^{2+} 的放射。

5-3-5 反應條件對奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 發光特性之研究

5-3-5-(1) 反應溫度對奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 發光性質之研究

圖 72(a) 與 (b) 分別為反應溫度 180 及 195 所合成之 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 的光致發光光譜。激發光譜(a)顯示當反應溫度為 180 時，主體的吸收強度較 Mn^{2+} 吸收強度強，而當反應溫度升高至 195 時， Mn^{2+} 的吸收強度大於主體本身的吸收強度，呈現一消一長的情況。此即為 Mn^{2+} 和主體產生相互競爭能量的結果。此現象的發生，可能是當反應溫度提高時，離子在溶劑中的溶解度及擴散速度會增加，同時會具有較大的動能，因而產生更多的有效碰撞，造成更多的 Mn^{2+} 取代 Zn^{2+} 至格位有關。因此， Zn^{2+} 缺陷所造成的自身活化主體的吸收將減弱，而 Mn^{2+} 的吸收會增加。而放射光譜(b)顯示反應溫度達 195 時，由於更多 Mn^{2+} 取代 Zn^{2+} 至格位中及粒徑結晶性的提高，明顯看出其 Mn^{2+} 之 ${}^4\text{T}_1$ ${}^6\text{A}_1$ 躍遷所造成的放射強度遠大過反應溫度在 180 時。

5-3-5-(2) 溶劑對奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 發光性質效應之研究

圖 73 為以不同比例的甲醇與乙二胺混合液為溶劑所合成的 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 之光致發光激發光譜之比較。結果顯示：隨著甲醇比例越高，而乙二胺比例越低，其 Mn^{2+} 電荷躍遷之吸收呈現往藍位移方向偏移，此乃晶粒粒徑小到奈米尺寸才會發生的現象，可見乙二胺比例越低其晶粒粒徑越小，此為一特別有趣的現象，推測可能原因為乙二胺除扮

演溶劑角色外，亦扮演更重要的鉗合角色。

Zn^{2+} 除了和尿素受熱分解生成的 NH_3 發生錯合，產生 $Zn(NH_3)_n^{2+}$ 外，亦更可能會與更具鹼性的乙二胺鉗合產生 $Zn(NH_2CH_2CH_2NH_2)_n^{2+}$ 以穩定 Zn^{2+} ，且因立體空間的因素， $Zn(NH_2CH_2CH_2NH_2)_n^{2+}$ 會降低其與 $Ga(OH)_4^-$ 之反應速率，有助於奈米 $ZnGa_2O_4$ 的合成。但因鹼性溶劑乙二胺的溶解度較不佳，過鹼環境易導致晶粒尺寸變大，所以將溶劑改為甲醇與乙二胺的混合液，為合成奈米 $ZnGa_2O_4:xMn^{2+}$ 更佳溶劑。而乙二胺比例低的甲醇與乙二胺混合液，有助於晶粒粒徑變小，推測可能因為乙二胺比例越低，則形成 $Zn(NH_2CH_2CH_2NH_2)_n^{2+}$ 的濃度越低，即反應物濃度較低，反應速率會較慢，因而造成晶粒粒徑變小。

圖 74 為以不同比例的甲醇與乙二胺混合液為溶劑所合成的 $ZnGa_2O_4:2\%Mn^{2+}$ 之光致發光放射圖譜。分析結果顯示：隨著甲醇比例越高而乙二胺比例越低的情況下，其 Mn^{2+} 之 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 躍遷所造成的發光越強，這亦是一個很有趣的現象。令人感到好奇的是為何不是甲醇比例越高，而乙二胺越低有可能會造成 Mn^{2+} 氧化為 Mn^{4+} ，因而降低發光強度呢？因為前述實驗結果顯示：單純用甲醇作為溶劑時，並無法將 Mn^{2+} 順利摻雜至 Zn^{2+} 格位中，然而只要加入少量的乙二胺就可以順利將 Mn^{2+} 摻雜至 Zn^{2+} 格位中，且乙二胺比例越低，發光強度越強(由圖 75 甲醇量與光致發光放射強度之關係圖明顯可知)。此現象乃因乙二胺與 Mn^{2+} 會發生鉗合，此鉗合效應有助於 Mn^{2+} 不易在此高溫高壓的環境下被氧化，而乙二胺的比例越高，則使得 Zn^{2+} 可能與較多的乙二胺錯合，造成較大的立體障礙，反而較不利於 Mn^{2+} 進入 Zn^{2+} 的格位中，因此發光強度不

若以乙二胺比例低的甲醇與乙二胺混合液為強，明顯看出乙二胺為一個鉗合的角色。

因此，綜合前述反應機制的探討可得知：若單純以水為溶劑，則所合成的 ZnGa_2O_4 粒徑甚大，且無法將 Mn^{2+} 順利摻雜至 Zn^{2+} 的格位中；若單純以甲醇為溶劑，其晶體粒徑大小確實較以水為溶劑小，而 Mn^{2+} 亦無法順利摻雜至 Zn^{2+} 的格位中；若單純以乙二胺為溶劑，此 $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_n^{2+}$ 的生成有助於穩定 Zn^{2+} 的存在，且其立體障礙因素有利於粒徑的變小，然而乙二胺亦可穩定 Mn^{2+} 的存在，可將 Mn^{2+} 順利摻雜至 Zn^{2+} 的格位中，但因乙二胺的溶解度較差以及過多的乙二胺和 Zn^{2+} 錯合會不利合成反應，因此將溶劑改為甲醇與乙二胺的混合液，為合成奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ 之最佳條件。另一方面，亦可選擇乙二胺比例低的甲醇與乙二胺的混合液作為溶劑，所形成 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\text{Mn}^{2+}$ 晶粒粒徑更小，其發光強度更佳，所以乙二胺扮演一個重要的鉗合角色。

5-3-5-(3) 尿素添加量與奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 發光性質關係之研究

圖 76 為添加不同計量尿素所合成的 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 之光致發光圖譜，結果顯示尿素之加入量越多，其激發光譜(a)與放射光譜(b)的強度越弱。尿素的添加，本有助於穩定 Zn^{2+} 的存在，稍過量的尿素更有利於 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 的形成，而過多的尿素則會產生過多的 NH_3 配位基，此可能使得 Zn^{2+} 與兩個以上 NH_3 進行錯合，會造成較大的立體障礙，不利於反應的進行，故所測的發光強度亦隨之下降，在前述乙二胺與甲醇為溶劑時亦觀察到相同的現象。

5-3-5-(4) Mn^{2+} 摻雜量與奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{xMn}^{2+}$ 發光性質關係之研究

圖 77 為摻雜不同濃度 Mn^{2+} 之 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{xMn}^{2+}$ 光致發光光譜。光譜分析結果顯示:吸收峰和放射峰的位置並沒有明顯改變,僅強度上發生變化。當摻雜濃度為 0.5 mole % (x 值) 時,主體吸收峰強度高於 Mn^{2+} 的吸收峰,此可能由於 Mn^{2+} 進入 Zn^{2+} 格位的數目不多。而 Mn^{2+} 之最佳摻雜量為 4.0 mole %, 而當 Mn^{2+} 的摻雜濃度繼續增加時,其發光強度並未增強,反而呈現下降趨勢,產生濃度淬滅的現象。

5-3-5-(5) 反應物濃度對奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 發光性質之研究

圖 78 為不同反應物濃度所合成 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 之光致發光光譜。分析結果顯示:其吸收與放射峰並沒有因為反應物濃度的改變,而產生明顯位移現象。此可能是反應物濃度的改變,並未造成粒徑尺寸變大所致。但其吸收及放射強度隨著反應物濃度增加而提升,因而發光強度提升。但本研究也發現當反應物濃度過高時,發光強度卻呈現下降現象,此可能因高溫壓系統下之溶解度已達極限,使得反應物無法完全溶解而有關。

5-3-5-(6) 表面修飾奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 發光性質之研究

奈米粒子表面活性大,會造成團聚現象,且奈米粒子具有高比表面積,易造成非輻射緩解的陷坑數目增多,導致發光效率變差。因此可藉著表面修飾,因表面修飾物凡得瓦排斥力,而將奈米粒子分散,同時可降低非輻射緩解的陷坑數目,提升發光效率⁽⁷⁶⁾⁽⁷⁷⁾。

(1)經氧化三辛基膦表面修飾之 ZnGa_2O_4 之 IR 圖

圖 79 為表面經氧化三辛基膦(TOPO)表面修飾 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 之 IR 圖譜。圖 79(a)顯示未修飾之 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 主要之 IR 吸收在 900 至 4000 cm^{-1} ，而圖 79(c) 顯示經由 TOPO 包覆修飾後之 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ ，兩者比對顯示，顯示在 2924、2847、 1465 cm^{-1} 等處多了氧化三辛基膦特徵吸收峰，證實氧化三辛基膦藉由形成化學鍵生成，成功地包覆 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ ，而不是單純的物理吸附現象。

(2)經表面修飾 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Zn}^{2+}$ 之光致發光光譜

圖 80 為奈米 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Mn}^{2+}$ 經氧化三辛基膦表面修飾後所得產物之光致發光光譜，圖中顯示經由氧化三辛基膦表面修飾後，非輻射緩解的陷坑數目的降低，其激發光譜與放射光譜強度皆呈現明顯的增加，同時 Mn^{2+} 的吸收峰亦呈現藍位移，可能於包覆 TOPO 的過程中發生難以預期的化學反應。