

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

次微米級螢光粉噴霧乾燥製程之研究

A Study on the Preparation of Submicron Phosphors  
Derived from Spray-Pyrolysis Route

研究生：劉康權

指導教授：陳登銘 博士

中華民國九十三年六月

次微米級螢光粉噴霧乾燥製程之研究

A Study on the Preparation of Submicron Phosphors  
Derived from Spray-Pyrolysis Route

研究生：劉康權  
指導教授：陳登銘 博士

Student : Kang-Chuan Liu  
Advisor : Dr. Teng-Ming Chen



Submitted to Institute of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master of Science  
in  
Applied Chemistry

June 2004  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China.

中華民國九十三年六月

# 次微米級螢光粉噴霧乾燥製程之研究


學生：劉康權

指導教授：陳登銘 博士

國立交通大學應用化學研究所

## 摘要

本研究藉由兩階段噴霧乾燥法成功地合成具有球狀、次微米級尺寸和非聚集性等優點之 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  螢光體，其主旨在探討次微米球狀螢光體的合成原理、微結構、發光特性與發光機制之相互關係。



本論文將噴霧乾燥法製備之 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  與固態法製備之螢光體樣品作結晶度、微結構與光致發光光譜等特性之比較。比較噴霧乾燥法與固態法製程在相同的燒結溫度下，可合成較固態法純度和結晶度均佳之螢光體。以  $1200^\circ\text{C}$  燒結之噴霧乾燥法製備 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  與  $1100^\circ\text{C}$  燒結之噴霧乾燥法製備 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  螢光體，依然維持其晶粒球狀、次微米級和非聚集的特性。光致發光光譜顯示： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  螢光體之吸收或放射峰的強度與燒結溫度並非成正比的關係，但與粉體之晶粒形狀和聚集程度有密切的關係。

本研究亦探討溶液濃度、前驅物種類等製程變因，對於所製備螢

光體微結構變化之效應，本論文已獲致以噴霧乾燥法製備 $Y_3Al_5O_{12}$ :

$Ce^{3+}$ 和  $LaPO_4:Ce^{3+}$  螢光體之最佳製程條件。



# A Study on the Preparation of Submicron Phosphors Derived from Spray-Pyrolysis Route

Student : Kang-Chuan Liu

Advisor : Dr. Teng-Ming Chen

Institute of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

To investigate the correlation among the conditions of chemical synthesis, microstructure, and luminescence properties, we have prepared both microcrystalline spherical  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  phosphors with submicron size and non-aggregating characteristics via a two-step spray pyrolysis route. The crystallinity, microstructure, and photoluminescence (PL) properties of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  phosphors have been compared and investigated as a function of processing conditions. In particular, the microstructures of the above phosphors were investigated as a function of precursor concentrations, types of precursors, temperature, and reaction durations.

Two series of spherical submicron-sized non-aggregating  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  phosphors with decent crystallinity have been prepared at  $1200^\circ\text{C}$  and  $1100^\circ\text{C}$  via a two-step spray pyrolysis route, respectively. As indicated by the PL spectra, the excitation and

emission bands for  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  phosphors are not positively correlated with the processing temperatures, but closely related with the grain morphology and degree of aggregation of the phosphors. With thorough investigations we have obtained the optimal processing conditions for preparing  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  phosphors, which can be further used as a reference for future scale-up production.



## 誌謝

念研究所這二年，非常感謝陳登銘 老師的指導與愛護，沒有老師的栽培，就不會有這本論文，對於這份師恩，銘記在心。

非常謝謝 Dr. Laskar、弘偉學長、曉雯學姊、德茹學姊對於我實驗上的指導，您們不厭其煩地為我結決實驗上的問題，才能令實驗進行順利。特別感謝弘偉學長教我有關量子點之合成與應用，使我受益良多、大開眼界。

已畢業的學長姐，信甫、伯昌、映萱。非常謝謝您們不吝嗇、毫無保留地將實驗經驗與專業知識傳授給我，讓我在實驗中受益無窮、如魚得水。

非常榮幸與高興能與創弘、盈志作為碩士班同學，我們一起上課、作實驗、打球，並且能相互討論與合作解決實驗、課業或生活上的問題，謝謝您們的相伴與扶持，使我的碩士班生涯，過得既充實又快樂。

婉真、靜萍、馨怡、怡今，雖然較晚進入這個實驗室，但是您們都是精英份子、箇中高手，謝謝您們對於我實驗上的指教與協助，更感謝您們大方地讓出實驗場地與設備給我做實驗，我的碩士論文才能如期完成。

非常感謝明芳、翊媚(李積琛 老師實驗室)協助晶體 XRD 的量測，亦感謝王隆昇學長、志豪、子厚、文昭(裘性天 老師實驗室)不厭其煩地花了許多時間教我使用 SEM 與幫我拍 TEM 影像。

非常感謝交通大學應化所、國科會、連勇科技股份有限公司在研究場地、設備、經費等方面的支援。

最後特別感謝父母的栽培、家人的鼓勵，以及女友-莊素鈴無怨無悔的支持與包容，讓我無後顧之憂，專心於碩士班的研究。

# 總 目 錄

中文摘要	I
英文摘要	III
誌謝	V
總目錄	VI
表目錄	VIII
圖目錄	IX
<b>第一章 緒論</b>	1
<b>第二章 螢光體基本原理與合成方法介紹</b>	3
2-1 發光方式與螢光體簡介	3
2-2 螢光材料的組成及設計	5
2-2-1 主體晶格	5
2-2-2 活化劑之選擇	6
2-2-3 發光中心(活化劑)物理	7
2-2-3-1 孤立發光中心	7
2-2-3-2 複合發光中心	8
2-2-4 抑制劑	10
2-2-5 敏化劑	10
2-3 螢光體物理原理	11
2-4 螢光材料合成方法之比較	13
2-4-1 固態合成法	13
2-4-2 共沈澱法	14
2-4-3 溶膠-凝膠法	15
2-4-4 膠體共沈法	15
2-4-5 微乳液法	16
2-4-6 噴霧熱裂解法	17
2-4-7 水熱法	19
2-4-8 其他製程	20
2-5 螢光體光學特性的量測	20
2-5-1 輝度的量測	20
2-5-2 激發與放射光譜的量測	20
2-5-3 餘輝光譜的量測	21
2-5-4 量子效率的量測	21
2-5-5 光色的判別	22
<b>第三章 文獻回顧、研究動機與晶體簡介</b>	25
3-1 $Y_3Al_5O_{12}$ 主體文獻回顧	25
3-2 $LaPO_4$ 主體文獻回顧	26



3-3	研究動機	27
3-4	晶體結構簡介	28
3-4-1	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> 晶體結構簡介	28
3-4-2	LaPO <sub>4</sub> 晶體結構簡介	29
<b>第四章</b>	<b>實驗方法</b>	<b>30</b>
4-1	實驗藥品	30
4-2	實驗設備	31
4-3	實驗步驟與流程	33
4-3-1	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> 螢光體之合成	33
4-3-1-1	固態法製程	33
4-3-1-2	溶膠-凝膠法製程	34
4-3-1-3	噴霧乾燥法製程	35
4-3-1-3-1	以硝酸鹽類為前驅物之噴霧乾燥法製程	35
4-3-1-3-2	以醋酸鹽類(或乙醯丙酮鹽類)為前驅物之噴霧 乾燥法製程	37
4-3-2	LaPO <sub>4</sub> 螢光體之合成	38
4-3-2-1	固態法製程	38
4-3-2-2	噴霧乾燥法製程	39
<b>第五章</b>	<b>結果與討論</b>	<b>41</b>
5-1	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> 合成、光譜特性與微結構之研究	41
5-1-1	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> 合成之探討	41
5-1-2	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ce <sup>3+</sup> 發光特性之研究	45
5-1-2-1	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ce <sup>3+</sup> 發光機制之研究	45
5-1-2-2	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ce <sup>3+</sup> 色度座標之研究	47
5-1-3	製程條件對Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ce <sup>3+</sup> 發光光譜與微結構效應之研 究	48
5-1-4	前驅物對螢光體微結構與光譜效應之研究	51
5-1-5	溶液濃度對螢光粉微結構與光譜效應之研究	53
5-2	LaPO <sub>4</sub> 合成、光譜特性與微結構之探討	56
5-2-1	LaPO <sub>4</sub> 螢光體合成之探討	56
5-2-2	LaPO <sub>4</sub> :Ce <sup>3+</sup> 發光機制之研究	57
5-2-3	製程條件對LaPO <sub>4</sub> :Ce <sup>3+</sup> 發光光譜與微結構效應之研究	58
5-2-4	含磷前驅物對螢光體微結構與光譜效應之研究	60
5-2-5	溶液濃度對螢光粉微結構與光譜效應之研究	61
<b>第六章</b>	<b>結論</b>	<b>64</b>
	參考文獻	67

## 表 目 錄

表 1 (a)	週期表中可作為螢光體主體之陰離子團	71
表 1 (b)	週期表中具自身活化活性螢光體主體之陰離子團	71
表 2	週期表中可作為螢光體主體之陽離子	72
表 3	週期表中可作為螢光體活化劑之陽離子	72
表 4	週期表中可作為螢光體發光抑制劑之陽離子	73
表 5	Y、Al、Ce 三種陽離子之配位數與離子半徑之關係	73
表 6	Ce <sup>3+</sup> 在YAG晶格中之能階	74
表 7	噴霧乾燥法製備YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> 之噴霧乾燥機操作參數設定	75
表 8	噴霧乾燥法製備LaPO <sub>4</sub> : 9% Ce <sup>3+</sup> 之噴霧乾燥機操作參數設定	76



## 圖 目 錄

圖 1	激發能在發光材料中的吸收與轉換	77
圖 2	不同波長與頻率之電磁波能譜	77
圖 3	螢光體發光過程中能量傳遞示意圖	78
圖 4	高活化劑濃度造成之濃度淬滅(concentration quenching)成因 示意圖	78
圖 5	電子組態為 $d^3$ 與 $d^5$ 之過渡金屬離子	79
圖 6	$\text{Eu}^{3+}$ 離子在不同晶體中所佔不同對稱位置關係圖	80
圖 7	不同晶體中所佔不同對稱格位 $\text{Eu}^{3+}$ 離子螢光光譜圖	80
圖 8	$\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Cl}^-$ 的能帶結構圖	81
圖 9	螢光體中主體、活化劑與增感(敏化)劑三者交互作用原理示 意圖	81
圖 10	螢光及磷光發光機制示意圖	82
圖 11	$\Delta R$ 值對不同電子組態發光中心能量傳遞之比較	83
圖 12	Stokes shift 示意圖	83
圖 13	不同強度電子與晶格耦合對放射峰寬度變化之影響	84
圖 14	微乳液法奈米反應器示意圖	85
圖 15	噴霧熱裂解儀器構造圖	86
圖 16	噴霧熱裂製程中乾燥造成溶質內聚而粒徑縮小示意圖	86
圖 17	噴霧熱裂製程中粒子成形的路徑示意圖	87
圖 18	噴霧熱裂製程中粒子成形的路徑	88
圖 19	不同前驅物噴霧熱裂製程中粒子成形的路徑	88
圖 20	熱溶劑製程所使用高壓反應容器	89
圖 21	高壓反應容器側面透視圖	89
圖 22	C. I. E. 色度座標圖	90
圖 23	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 晶體結構示意圖	91
圖 24	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 晶格中的部分單位晶體結構示意圖	91
圖 25	$\text{LaPO}_4$ 的單位晶體結構示意圖	92
圖 26	德國 Bruker axs D8 Ad 型 X 光繞射儀	92
圖 27	Jobin Yvon-Spex Instruments S. A. Inc.所產製 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀	93
圖 28	雷光公司代理日本製的色彩分析儀 Laiko OT-100	93
圖 29	Hitachi S-4000 型掃描式電子顯微鏡	94
圖 30	石墨還原氣氛示意圖	94
圖 31(a)	瑞士 BÜCHI Labortechnik AG 公司所製 Mini Spray Dryer B-290 型噴霧乾燥機	95

圖 31(b)	噴霧乾燥機之氣流路徑	95
圖 32	不同溫度固態法所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> SEM影像之比較	96
圖 33	不同溫度固態法所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> XRD圖譜之比較	98
圖 34	不同溫度溶膠-凝膠法所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> XRD圖譜之比較	99
圖 35	不同溫度溶膠-凝膠法所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> SEM影像之比較	100
圖 36	4%硝酸鹽水溶液噴霧乾燥製程所得YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> SEM之影像	102
圖 37	4%硝酸鹽水溶液噴霧乾燥製程於不同溫度合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> 之SEM影像	103
圖 38	4%硝酸鹽水溶液噴霧乾燥製程所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> XRD圖譜之比較	105
圖 39	4%醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)溶液噴霧乾燥製程所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> SEM影像之比較	106
圖 40	固態法 1500°C所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> 激發與放射光譜之比較	110
圖 41	不同激發波長對於固態法 1500°C所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> 放射光譜之比較	111
圖 42	不同Ce <sup>3+</sup> 摻雜量(Y <sub>3-x</sub> Ce <sup>3+</sup> <sub>x</sub> )Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> 放射光譜之比較	112
圖 43	不同Ce <sup>3+</sup> 摻雜量(Y <sub>3-x</sub> Ce <sup>3+</sup> <sub>x</sub> )Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> 激發光譜之比較	113
圖 44	固態法 1500°C所合成產物與市售YAG:Ce <sup>3+</sup> 色度座標之比較	114
圖 45	溫度對固態法所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> 放射光譜效應之比較	115
圖 46	溫度對固態法所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> 激發光譜效應之比較	116
圖 47	溫度對溶膠-凝膠法所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> 放射光譜效應之比較	117
圖 48	製程與溫度對所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> 放射光譜效應之比較	118
圖 49	醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)(4%溶液)噴霧乾燥製程於不同溫度所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> XRD圖譜之比較	119
圖 50	醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)(4%溶液)噴霧乾燥製程於不同溫度所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> 放射光譜之比較	120
圖 51	醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)(4%溶液)噴霧乾燥製程於不同溫度所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> 激發光譜之比較	121
圖 52	於 1200°C以不同製程所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> 激發與放射光譜之比較	122
圖 53	於 1500°C以不同製程所合成YAG: 1% Ce <sup>3+</sup> 激發與放射光譜之比較	123
圖 54	中空粒子與實體粒子形成路徑之示意圖	124

圖 55	硝酸鹽(8%溶液)噴霧乾燥製程於不同溫度所合成YAG: 1% $Ce^{3+}$ SEM影像之比較	125
圖 56	硝酸鹽(8%溶液)噴霧乾燥製程於不同溫度所合成YAG: 1% $Ce^{3+}$ 放射光譜之比較	127
圖 57	硝酸鹽(8%溶液)噴霧乾燥製程於不同溫度所合成YAG: 1% $Ce^{3+}$ 激發光譜之比較	128
圖 58	不同溶液濃度之硝酸鹽噴霧乾燥製程於 1200°C 所合成 YAG: 1% $Ce^{3+}$ 激發與放射光譜之比較	129
圖 59	噴霧乾燥製程前驅物效應於 1200°C 合成YAG: 1% $Ce^{3+}$ 激發與放射光譜之比較	130
圖 60	醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)(2.5%溶液)噴霧乾燥製程於不同溫度合成YAG: 1% $Ce^{3+}$ SEM影像之比較	131
圖 61	醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)(2.5%溶液)噴霧乾燥製程於不同溫度合成YAG: 1% $Ce^{3+}$ 放射光譜之比較	134
圖 62	醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)(8%溶液)噴霧乾燥製程於不同溫度合成YAG: 1% $Ce^{3+}$ SEM影像之比較	135
圖 63	醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)(8%溶液)噴霧乾燥製程於不同溫度合成YAG: 1% $Ce^{3+}$ 放射光譜之比較	137
圖 64	於 1200°C 不同濃度醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)所合成YAG: 1% $Ce^{3+}$ 激發與放射光譜之比較	138
圖 65	固態法於不同溫度所合成LaPO <sub>4</sub> : 9% $Ce^{3+}$ XRD圖譜之比較	139
圖 66	不同 $Ce^{3+}$ 摻雜量(La <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> )PO <sub>4</sub> 放射光譜之比較	140
圖 67	以(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成LaPO <sub>4</sub> : 9% $Ce^{3+}$ XRD圖譜之比較	141
圖 68	以(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成LaPO <sub>4</sub> : 9% $Ce^{3+}$ XRD圖譜之比較	142
圖 69	以H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成LaPO <sub>4</sub> : 9% $Ce^{3+}$ XRD圖譜之比較	143
圖 70	固態法於 1300°C 所合成LaPO <sub>4</sub> : 9% $Ce^{3+}$ 激發與放射光譜之比較	144
圖 71	固態法於不同溫度所合成LaPO <sub>4</sub> : 9% $Ce^{3+}$ 放射光譜之比較	145
圖 72	固態法於不同溫度所合成LaPO <sub>4</sub> : 9% $Ce^{3+}$ 激發光譜之比較	146
圖 73	固態法於不同溫度所合成LaPO <sub>4</sub> : 9% $Ce^{3+}$ SEM影像之比較	147
圖 74	以(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (18%溶液)為磷來源之噴霧乾燥製程所合成 LaPO <sub>4</sub> : 9% $Ce^{3+}$ 放射光譜之比較	149
圖 75	以(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (18%溶液)為磷來源之噴霧乾燥製程所合成 LaPO <sub>4</sub> : 9% $Ce^{3+}$ 激發光譜之比較	150



圖 76	以 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (18% 溶液) 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ SEM 影像之比較	151
圖 77	不同製程條件所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ 放射圖譜之比較	154
圖 78	以 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (18% 溶液) 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ SEM 影像之比較	155
圖 79	以 $\text{H}_3\text{PO}_4$ (18% 溶液) 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ SEM 影像之比較	158
圖 80	以 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (18% 溶液) 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之比較	161
圖 81	以 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (18% 溶液) 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ 激發光譜之比較	162
圖 82	以 $\text{H}_3\text{PO}_4$ (18% 溶液) 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之比較	163
圖 83	以 $\text{H}_3\text{PO}_4$ (18% 溶液) 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ 激發光譜之比較	164
圖 84	溶液濃度為 18% 之不同磷來源前驅物，於 $1100^\circ\text{C}$ 所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ 激發與放射光譜之比較	165
圖 85	以 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (5% 溶液) 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ SEM 影像之比較	166
圖 86	以 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (10% 溶液) 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ SEM 影像之比較	168
圖 87	以 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (5% 溶液) 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之比較	170
圖 88	以 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (10% 溶液) 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之比較	171
圖 89	以 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (26% 溶液) 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ SEM 影像之比較	172
圖 90	以 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (26% 溶液) 為磷來源之噴霧乾燥製程所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ 放射光譜之比較	174
圖 91	不同溶液濃度， $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 為磷來源之噴霧乾燥製於 $1100^\circ\text{C}$ 所合成 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ 激發與放射光譜之比較	175

# 第一章 緒論

螢光體的研究歷史已相當悠久，已商品化的螢光材料更是琳瑯滿目。隨著視訊產業科技進步，現在顯示器朝向大尺寸、高畫質、無視角、重量輕及低耗電來發展，故薄膜式電晶體液晶顯示器(TFT LCD)逐漸取代布朗管(CRT)顯示器。此外還有利用惰性氣體電子放電，產生真空紫外線激發所塗佈的紅、綠、藍三種螢光粉，呈現全彩的畫面的電漿顯示器(Plasma Display Panel, PDP)、場發射顯示器(FED)和有機發光二極體顯示器(OLED)等。因此在高解析的需求改善發光效率問題及開發新發光材料成為其關鍵課題。

在製造高解析度、高亮度產品的同時，對於螢光粉之粒徑 (particle size) 的大小與其分佈、晶粒形貌 (grain morphology)、激發與放射光譜、亮度 (luminosity)、輝度 (brightness) 及發光衰減期 (decay time) 皆有所要求。

次微米級 ( $\sim 0.5 \mu\text{m}$ ) 暨球形分散之螢光體，塗佈在發光元件表面時具有均勻、用量少、高量子效率等優點；此外，又因其具有高比表面積的特點，固有良好的熱傳導性 (thermal conductivity)，尤其是在受高能電子激發時，可以有效地維持螢光體壽命。

噴霧熱裂解法(Spray-Pyrolysis Methods)是以噴射氣溶膠粒子之形態在高溫反應的條件下製造各種粉體，包括：金屬粉體、金屬氧化物粉體、陶瓷粉體、奈米粉體、超導體粉體、螢光粉體...等，由於此種製程方法是由含前驅物之溶液經由霧化後，藉由承載氣體運送至高溫環境下反應，故可得到球狀、粒徑小、粒徑分佈小、組成均勻等優

點的產物。

基於上述原因，本研究以 $Y_3Al_5O_{12}$ 與 $LaPO_4$ 為主體，嘗試以化學溶膠凝膠法 (Sol-Gel methods)與固態法 (Solid methods)並且配合噴霧乾燥法 (Spray Drying Methods)，製備摻雜稀土元素 $Ce^{3+}$ 之 $Y_3Al_5O_{12}$ 與 $LaPO_4$ 次微米級暨球形分散之螢光體以研究其發光特性。





## 第二章 螢光體基本原理與合成方法介紹

### 2-1 發光方式與螢光體簡介

當物質受到光子或者其他帶有高能量的粒子照射激發後，材料內部發生了能量的吸收與轉換過程，如圖 1 所示。物質吸收能量後以透過輻射方式將能量釋放，並伴隨電磁波的放射；若電磁波波長落在人眼可感知的 380 nm~780 nm 之可見光範圍內(如圖 2)的物質，稱之為螢光體。

發光材料已廣泛的應用於科技、工業和人們的日常生活中，例如照明螢光燈和各種特殊光源，陰極射線管和電視螢光屏，電離輻射探測晶體，X 射線螢光屏和增感屏，以及各種電致發光平板、數字、符號、圖像顯示器和白光發光二極體(white LEDs)。發光材料受外界能量的激發而生可見光放射，而材料的光譜現象和發光效率等，都和物質內部缺陷結構，電荷運動，能量轉移等微觀性質和過程密切相關，這些都是固體物理和固體化學的研究範疇，在可能的理論基礎指導下，改進已有的發光材料性能和設計合成新的發光材料已成為主要的課題。

一般而言，按照激發能量以及方式的不同，可以把發光分類為下列幾種方式：

#### (1) 光致發光( photoluminescence )

經由電磁波(常為紫外線)所激發所產生的光子，應用在螢光燈和電漿顯示器上。

## (2) 陰極射線發光( cathodoluminescence )

由具有帶能量 100 KV 的電子束所激發，電視和陰極射線(CRT)顯示器都屬於它的應用範圍。

## (3) 電場發光( electroluminescence )

加電壓所形成的電場所激發，應用於熱門的發光二極體(LEDs)、電激發光顯示器(EL displays)等。

## (4) 熱發光( thermoluminescence )

以熱將陷於陷阱( trap site )中之電子( electron )或電洞( hole )逐出發生電子與電洞再結合( electron-hole recombination )而發光。

## (5) 摩擦發光 ( triboluminescence )

簡言之，為機械能所產生的光，例如因摩擦產生高熱的鐵塊。

## (6) 化學發光 ( chemiluminescence )

顧名思義即為化學反應而產生的光，可應用於分析化學中使用。

## (7) 生物發光 ( bioluminescence )

生化反應所產生的光，如螢火蟲等，也可作為分析之用。

## (8) X 射線發光 ( x-ray Luminescence )

應用在 X 光放大器(X-ray amplifier)上。

固態發光材料主要是由一個材料主體 (Host) 摻雜少量以至微量的雜質離子作為活化劑 (Activator) 而組成。有時還會摻雜另一種雜質作為敏化劑 (sensitizer)，而活化劑及敏化劑則取代部分主體晶格格位中原有的離子，形成雜質缺陷，活化劑在發光材料中主要是扮演

發光中心的角色，其吸收激發能量後，產生特徵性的可見光輻射。敏化劑的摻雜，是為了更有效吸收激發源的能量，而後經由敏化劑將能量傳遞給活化劑，使其吸收的能量能更有效地以發光的形式回饋。圖 3 為發光過程示意簡圖。所摻雜活化劑與敏化劑的濃度決定了發光效率的高低，當活化劑與活化劑離子之間的距離太近，即可能造成能量的淬滅，造成螢光材料的發光強度降低。圖 4 為濃度淬滅的示意圖。另一種發光則是由主體結構所引起的，稱之為自身活化 (self-activated) 發光，產生這種發光不需添加活化劑。一般而言，大部分自身活化的發光強度較低，且發光機制至今仍不明確，故商業上大部分重要的發光材料是屬於激活發光。

## 2-2 螢光材料的組成及設計<sup>(1,2)</sup>

一般而言，無機螢光體主要由主體晶格 ( host lattice ) 及活化劑 ( activator ) 兩部分所構成，另依情況須摻加適當敏化劑 ( sensitizer )。化學式以 H:A 或者 H:A,S 表示，如  $\text{ZnS:Mn}^{2+}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  等。以下分別就主體晶格、活化劑與敏化劑等特性分別加以介紹。

### 2-2-1 主體晶格

無機螢光體的主體晶格通常為一個或數個陽離子與一個或數個陰離子團結而成，通常主體在激發的過程中所扮演的角色為能量的傳遞者，而主體中的陽離子或陰離子必須是不具光學活性的，如此能量的吸收與放射皆由活化劑進行。陰離子團的選擇有二：一是不具光學活性的陰離子團，另一則是具有光學活性可充當活化劑之陰離子

團，後者通稱為自身活化( self-activated )的螢光體，如CaWO<sub>4</sub>、YVO<sub>4</sub>。

表 1 為週期表中可作為螢光體主體晶格的陰離子。

陽離子的選擇條件需具有如鈍氣的電子組態(如ns<sup>2</sup>np<sup>6</sup>、d<sup>10</sup>)或具封閉的外層電子組態(如f<sup>0</sup>、f<sup>7</sup>、f<sup>14</sup>)，如此才不具光學活性，表 2 為週期表中可作為螢光體主體的陽離子示意圖。主體的選擇對發光強度以及光譜特性影響極大，其中，活化劑離子所進入的格位的點對稱( point symmetry )、配位數( coordination number )，以及所取代主體離子的半徑大小均決定了發光的行為。例如：Mn<sup>2+</sup>離子在Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F進入了主體的 6 配位Sr<sup>2+</sup>的格位，故可觀察到Mn<sup>2+</sup>放射出紅光，但是當主體改為ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>時，Mn<sup>2+</sup>則進入 4 配位Zn<sup>2+</sup>的格位，造成Mn<sup>2+</sup>放射綠光，此乃因為Mn<sup>2+</sup>在不同的結晶場所造成的能階分裂不同，導致放光波長不同所致。Mn<sup>2+</sup>(d<sup>5</sup>)與d<sup>3</sup>在不同結晶場中的能階分裂圖( Tanabe-Sugano diagram )則參考圖 5。

## 2-2-2 活化劑之選擇

一個適當的活化劑通常具有nd<sup>10</sup>(n+1)s<sup>2</sup>的電子組態或是半滿的外層電子之價態，常見的活化劑如表 3 所示。其中最重要是在主體晶格中，能穩定且以特定價數存在的離子。至今，晶格中活化劑的氧化態和發光中心的結構仍是值得繼續深入探討的課題。摻雜至晶格中的活化劑的價態，活化劑在晶格中的位置、活化劑配位環境，增感劑是否存在，均決定發光中心的特性。有些規則可提供我們選擇適當活化劑的依據，如：活化劑離子與主體晶格離子離子半徑之搭配，若兩者差距過大，則容易造成晶格扭曲。活化劑離子在主體晶格中的溶解度

亦因此而受限，進而降低螢光體發光。另一方面當兩離子之價數不同，亦會造成電荷補償問題，並導致會使發光效率降低。在多數情況下發現當活化劑的濃度達到並超過一定數值之後，發光效率不再繼續提高，反而開始下降，這種現象叫做濃度淬滅( concentration quenching )。這是因為活化劑濃度過高時，能量在活化離子之間的傳遞機率超過了發射機率，激發能量重複地在活化離子之間傳遞。

### 2-2-3 發光中心( 活化劑 )物理<sup>(3)</sup>

螢光材料大都具有發光中心，發光中心是可摻雜於晶格中的雜質離子，即活化劑。而由發光機制的差異可以將發光中心區分為兩種：

(1) 孤立發光中心

(2) 複合發光中心

以下就兩種發光中心特性分別舉例介紹



#### 2-2-3-1 孤立發光中心

當發光中心處於極弱結晶場中，活化劑離子的能階結構尚以自由離子的狀態存在，而電子的躍遷( transition )是在發光中心離子內部的能階( energy level )之間進行，這類的發光中心就稱為孤立發光中心，例如以稀土離子( rare earth ions )為活化劑所形成的發光中心，因為稀土離子的  $6s5p$  外殼層的屏蔽作用，使得  $4f$  電子的躍遷不受結晶場的影響，因此三價稀土離子( 除  $Ce^{3+}$  外 )摻雜的螢光體其放射光譜( emission spectra )均為線光譜，其能階( Energy Level )結構基本上與自由態的稀土離子相同。但是結晶場以及晶體結構的對稱性對於發光中心離子的能階畢竟是有作用的，其可能造成發光中心離子基態



( ground state )與激發態( excited state )能階的分裂，也可以制約電子躍遷的選擇率，從而影響到放射光譜線譜的強度以及分裂，最終影響到發光波長與色度。例如：Eu<sup>3+</sup>離子作為發光中心並摻雜在Ba<sub>2</sub>GdNbO<sub>6</sub>，NaLuO<sub>2</sub>和NaGdO<sub>2</sub>三種晶體中，Eu<sup>3+</sup>離子分別處於不同對稱性的格位上，其放射光譜就顯現出不同的發光特性。例如在Ba<sub>2</sub>GdNbO<sub>6</sub>中，Eu<sup>3+</sup>佔據立方對稱格位是處於對稱中心(圖6a)，Eu<sup>3+</sup>的基態能階不會產生分裂，因此<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>的躍遷只有一根線譜(圖7a)，而在NaLuO<sub>2</sub>中Eu<sup>3+</sup>是處於三角低對稱中心(圖6b)因此<sup>7</sup>F<sub>1</sub>能階分裂為兩個次能階，所以<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>的躍遷放射有二根線譜(圖7b)；而在NaGdO<sub>2</sub>晶體中，Eu<sup>3+</sup>離子處於非對稱中心(圖6c)，在這種情況下不僅有磁偶極躍遷，而且還可能發生強迫電偶極躍遷(forced dipole transition)，根據宇稱選擇定律，除了<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1,3,5</sub>躍遷放射外，還可能產生<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2,4,6</sub>的躍遷放射。在圖7c之中的確可觀察到很強的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>的躍遷放射。由以上例子可知對稱與結晶場對於發光特性有決定性的影響。

### 2-2-3-2 複合發光中心

孤立發光中心一般發生於離子性較強的晶體中，而在共價性較強的半導體發光材料中存在著另一種發光中心，稱為複合發光中心。作為這種發光中心活化劑離子外殼層電子受周圍結晶場的作用較強，以致於發光中心在受激發時，電子發生游離，受激發而游離的電子進入晶體的導帶( conduction band )，參與晶體中的光電傳導( photoconductivity )作用，電子與電洞在發光中心上復合，釋放出的

能量以可見光的形式放射出來，即產生發光。因為激發與放射過程中都有主體晶格參與，其發光光譜並不完全反應活化劑離子的能階結構，而許多狀況決定於主體的性質，因此復合發光中心應包括活化劑離子及其周圍的晶體點陣在內。

復合發光中心的發光機制可由Schon-Klasens模型加以詮釋，以下以 $\text{Cu}^+$ ， $\text{Cl}^-$ 共摻雜的 $\text{ZnS}$ 藍綠色發光材料為例加以說明。若把 $\text{ZnS}$ 視為純離子性晶體，其能帶結構可以圖 8 來表示。能帶中的導帶 (conduction band) 由 $\text{Zn}^{2+}$ 離子  $3d$ 軌域形成，而價帶 (valence band) 的上部則相當於 $\text{S}^{2-}$ 離子價電子能階，當 $\text{Cu}^+$ 置換 $\text{Zn}^{2+}$ 時，形成負電中心 $\text{Cu}'_{\text{Zn}}$ ，相當於發光中心因為 $\text{Cu}^+$ 離子周圍的 $\text{S}^{2-}$ 受到微干擾，從而使其周圍價帶中電子受到的束縛減少，在能隙間形成一個高於正常 $\text{S}^{2-}$ 離子構成的價帶的定域化能階A (accepter level)。這個能階相當於發光中心的基態能階，而輔助活化劑 (co-activator)  $\text{Cl}^-$ 離子則佔據晶體中 $\text{S}^{2-}$ 離子格位而形成正電中心 $\text{Cl}_s^+$ ，在能隙間形成電子陷阱能階D (donor Level)，當以短於  $3.7\text{eV}$  能量的光照射 $\text{ZnS}$ 時 $\text{Cu}^+$ ， $\text{Cl}^-$ 就分別在價帶與導帶產生自由電洞與電子，這些電洞與電子能在能帶中自由活動而使晶體產生光電傳導作用。由於熱平衡，自由電洞可以上升至價帶頂並進入能隙間進而被活化劑 $\text{Cu}^+$ 形成的發光中心俘虜。另一方面，自由電子亦可以下降至導帶底部，被共活化劑 $\text{Cl}^-$ 所形成的陷阱能階D俘虜。而發光過程則是上述激發過程的逆過程，及電子由陷阱能階D逸出，經過能隙與發光中心A的電洞結合而放光。當所摻入 $\text{Cu}^+$ 離子濃度較低時，形成Cu I能階，當摻入 $\text{Cu}^+$ 離子濃度高於  $0.1\%$ 時，形成Cu II能階。當電子從導帶分別向Cu I或Cu II躍遷，與電洞結合時，可放

出綠光(波長 523 nm)或藍光(波長 445nm)。因此，這類發光中心的發光光譜固然與活化劑和共活化劑有關，但是與主體晶體性質關係更大，例如將CdS摻入ZnS所形成的連續固溶液做為主體，可以得到發光光譜波長連續紅位移的發光材料。

#### 2-2-4 抑制劑

陽離子具有孤立電子對時會抑制發光，許多陽離子都具有兩種以上的價態，如果價態錯誤且較穩定存在於主體內，就會由活化劑變成抑制劑，會成為能量陷阱並消耗掉部分的激發能量，表 4 列出了部分具有抑制發光作用的陽離子。

#### 2-2-5 敏化劑

根據敏化劑和活化劑發光強度，再配合理論分析，若能掌握其濃度的變化以及發光強度的衰減，則可以判斷晶體中這種傳遞能量的機制。兩個中心間的能量傳遞可以：(一)通過發光的再吸收或(二)激發能量的無輻射傳遞兩種，如果兩個中心之間具備以下條件，就可能發生高效的能量傳遞(其機制如圖 9)：

- (1) 當活化劑和敏化劑的基態和激發態之間的能量差相等時，則活化劑和敏化劑之間具備互相共振的條件，實際上可根據敏化劑的發射光譜和活化劑的吸收光譜是否重疊來判斷。
- (2) 當活化劑和敏化劑之間存在著適當的相互作用時，此相互作用可以是交換作用(如果活化劑和敏化劑相距很近，波函數重疊)，也可以是電多極或磁多極之間的相互作用(如果相距較



遠，彼此只能藉助庫侖力相互作用)。

能量轉移的程序曾被 Forster. Later Dexter 深入探討過並以下列方程式加以描述：

$$P_{SA} = 2\pi/h \left| \langle S, A^* | H_{AS} | S^*, A \rangle \right|^2 \int g_S(E) \cdot g_A(E) dE$$

其中，式中的積分表示光譜重疊， $P_{SA}$ 表示敏化劑到活化劑的能量傳遞速率， $H_{AS}$ 表示利用漢彌爾頓運算子， $S$ 和 $S^*$ 分別表示電子的基態和激發態的狀態函數。活化劑和敏化劑必須有共振的條件和存在交互作用，才可能有較高的能量傳遞機率，即得到大的 $P_{SA}$ 值。

本論文中所研究的 $ZnGa_2S_4:Mn^{2+}, Pb^{2+}$ ，即是以 $Mn^{2+}$ 為活化劑、 $Pb^{2+}$ 為敏化劑，經由 $Pb^{2+}$ 的主體放射後經過波函數重疊產生的交互作用，能量可被 $Mn^{2+}$ 所吸收造成能量傳遞，造成 $Mn^{2+}$ 的放射強度增加，進而達到高效率的能量利用。

### 2-3 螢光體物理原理<sup>(4)</sup>

當發光中心或活化劑離子受能量激發後，促使其電子的躍遷產生，而當電子由激發態緩解回到基態時伴隨光放射的現象即為發光。而螢光或磷光均屬於自發性發光的一種。螢光遵守選擇律 (selection rule)，其電子能量的轉移不改變電子的自旋態 ( $\Delta S=0$ )，其半生期短，約為  $10^{-9} \sim 10^{-3}$  秒；而磷光往往不遵守選擇律，電子能量的轉移可改變電子的自旋態 ( $\Delta S=1$ )，其半生期較長，約為  $10^{-3} \sim 10$  秒。圖 10 為簡單的發光示意圖

隨波長的分佈，氣態自由離子的吸收光譜和放射光譜的能量相同，都是尖銳的線光譜或窄帶譜(帶寬  $0.01\text{cm}^{-1}$ )，而固體晶格中離子的發射光譜能量均低於其吸收光譜的能量，並且多是寬帶光譜(帶寬  $1,000\text{cm}^{-1}$ )。這是由於晶格振動對發光中心的影響，與發光中心離子相關的電子躍遷可以和主體晶體中周圍離子交換能量。晶場強度也對發光中心的能階高低，分裂程度，與周圍離子間的相關位置發生影響，因此應該把發光中心和其周圍的晶格離子視為是一個整體來考慮。

由於原子核的質量比外層電子大的多，其振動頻率也慢的多，因此在電子的迅速躍遷中，晶體中原子間的相對位置和振動頻率可以近似地視為恆定不動( Frank-Condon 原理)。也就是說，當電子由基態 (ground state) 躍升至激發態 (excited state) 時，物質內部原子核間的距離 $R$ 可視為未曾改變；而躍遷產生時，以基態的電子機率最高，也就是 $R_0$ 位置處為主。而當該躍遷的 $\Delta R=0$  ( $\Delta R=R_0 - R$ ) 時，稱之為零點躍遷 (zero-transition) 或是無聲子躍遷 (non-phonon transition)，此一情況的吸收或放射光譜皆為窄譜峰 (sharp peak)。並非所有的躍遷都是零點躍遷，當主體晶格與活化中心產生聲子波傳遞 (phonon wave propagation)，而引起電子與晶格振動耦合 (vibronic-coupling) 時，使得 $\Delta R$ 不等於零，此時，基態能階不再與激發態能階平行，而有一明顯的距離改變 ( $\Delta R$ )，此一情況所呈現的是寬譜帶光譜。當 $\Delta R \gg 0$  時，電子遷移與聲子(phonon)或晶格振動偶合作用強，而當 $\Delta R=0$  時偶合作用最弱。我們可由圖 11 看出 $\Delta R$  與應用能量效率的關係，當 $\Delta R$ 越大，其應用效率便越差。

一般而言，激發能量大於放射能量，因此吸收光譜的波長短於放射光譜的波長，此差異稱為史托克斯位移(Stokes shift)，如圖 12 所示，可以下列方程式表示：

$$\text{Stokes shift} = 2Sh\nu$$

S 為 Huang-Rhys 偶合常數，h 為浦朗克常數， $\nu$ ：振動能階之差，  
R：金屬離子與配位基之距離， $\Delta R$ ：電子在基態與激發態時 R 的差

參數 S 表示了活化劑離子和振動晶格之間的相互作用(偶合作用)，如果 S 值越大，則 Stokes shift 也越大。S 與  $(\Delta r)^2$  成正比，它可能有三種情況：當  $S < 1$  時，偶合作用較弱的情況，光譜中主要是零聲子躍遷，當  $1 < S < 5$  時，在光譜中主要的窄帶放射上可以看到有弱的零聲子躍遷，若  $S > 5$  時，稱為強偶合，吸收和放射光譜均為寬帶，看不到零聲子躍遷，而且史托克斯位移很廣。如圖 13。

## 2-4 螢光材料製程之比較

依螢光體本身的特性及其用途之不同，螢光材料製備技術之種類繁多。最終目的不外乎能發展高純度、組成均勻、粒徑大小適中與操作時穩定性高的材料製程。本節主要介紹各合成方法對螢光體粒徑與發光亮度的影響。

### 2-4-1 固態合成法(Solid-state method)<sup>(5)</sup>

固態反應法通常以金屬氧化物( metal oxides )或金屬碳酸鹽( metal carbonates )為起始物，依其計量比例配製，經均勻混合、研磨後，再進行一連串的熱處理與燒結。此方法較為簡單，是被廣受採用的技術，優點為產物結晶性相對較高，但有產物組成均勻度( homogeneity )不佳與產物粉體粒徑無法有效控制等缺點。一般需要長時間與高溫燒結。常用的改善方法如：以球磨法( ball milling )促使組成均勻；但因各金屬鹽在空氣中吸收水的程度不同，可能造成金屬離子不同比例的流失；而溶劑的濕式混合研磨( wet mixing and milling )，則因各金屬鹽溶解度不同，混合效率不佳，故其效果有限，這是一種極為簡單的方法，可以迅速發現此化合物是否有潛力於實際的應用上。所以固態法通常適用於少量材料製備的基礎研究，或新系統之開發。

固態法的優點在於製程簡單、產物結晶性佳，但缺點為顆粒參差不齊大小不一，且顆粒表面凹凸不平，造成螢光體在塗佈上的困難，更影響發光亮度。但因為製程容易，目前仍是最受歡迎的製程方法。本研究中所採用的製備方法，即為固態燒結法。目前商用螢光粉大多以固態燒結法合成，卻也有許多學者積極投入其他製程的研發。

#### 2-4-2 共沈澱法 ( Co-precipitation method )<sup>(6)</sup>

共同沈澱法的基本原理為利用適當的沈澱劑，有效且同時將各種金屬離子從溶液中以相近的速率沈澱，再經過濾、乾燥後得到組成均勻的前驅物，經熱處理及高溫燒結後取得最終產物。目前最常見的沈澱劑有草酸根( oxalate )、檸檬酸根( citrate )與碳酸根( carbonate )等。

本法不需特殊的設備或昂貴之起始物即可進行，除此之外，尚有程序的控制及原料的取得容易，製程之再現性極高，製程溫度降低，以及粒徑分佈均勻，顆粒表面較平滑(與固態法比較)等優點。因此具有螢光粉材料商業化或大量生產的潛能。

### 2-4-3 溶膠-凝膠法(sol-gel method)<sup>(7)(8)</sup>

溶膠-凝膠法主要是利用二元有機酸(dicarboxylic acids)與金屬鹽類混合均勻，以多元醇(polyol，通常為乙二醇 ethylene glycol)為溶劑，加熱攪拌或直接將金屬鹽類與多元醇加熱混合以形成金屬醇鹽化合物(metal alkoxide)，或以金屬醇鹽化合物( metal alkoxide )溶於醇類，加熱攪拌使其完全溶解為澄清之溶液( sol )，再加入酸或鹼作為催化劑，經水解聚合後即可形成黏稠狀的凝膠( gel )，再經過熱解( pyrolysis )之處理，即可得到粉末狀前驅物( precursor )。由於能獲得組成均勻、粒徑大小一致的產物，製程簡易且重複性極佳，故具有量產的潛能與適合塗佈( spray coating )於大面積基材的特點。但其缺點為金屬醇鹽化合物取得成本較高，除非以低廉反應物加以合成，否則不利於商業化量產。

此外，溶膠-凝膠法可降低製程溫度，使顆粒圓滑，更可以經由控制 pH 值來調整粒徑大小，相對於固態法，可得到發光強度較高之螢光體，故此法不失為合成金屬氧化物( Metal Oxide )螢光體的好方法。

### 2-4-4 膠體共沈法<sup>(9)</sup>



主要使用三乙基胺作為金屬離子之沈澱劑，在金屬硝酸鹽水溶液中，加入適量的三乙基胺攪拌後，三乙基胺會與金屬離子反應形成錯化合物，由於三乙基胺上乙基親水性較差，所以被三乙基胺包覆的金屬離子便會與水分離，再行過濾、烘乾即可得到細緻的粉末狀前驅物。此法的優點為製程溫度可以有效降低，且步驟簡單。

#### 2-4-5 微乳液法 (Microemulsion Method) <sup>(10)(11)</sup>

利用油相(oil)、水相(water)兩個互不相溶的相態，加上界面活性劑，使得油相-水相界面的表面積擴張，表面張力下降；當表面張力下降到一定程度時，系統的表面活化能(或張力)之增加量相當小。因而產生乳化現象(emulsification)，而當表面張力幾乎趨近於零或暫時為負值時，便會形成我們所稱的微乳液(micro emulsion)。

微乳液是各等向性(isotropic)、熱力學安定(thermodynamically stable)、透明(transparent)的相態，依照溶質與溶劑的關係可以區分為：油/水相微乳液(oil in water microemulsion, O/W)及水/油相微乳液(water in oil microemulsion, W/O)。以 O/W 型微乳液為例，油相為膠體分散媒，水相為溶媒。

由於微乳液中的液滴直徑約在 0.01 $\mu\text{m}$  至 0.1 $\mu\text{m}$  之間，且粒徑分佈均勻，在 W/O 相微乳液中，水相被油相包覆在內，形成所謂反微胞 (reverse-micelle)，化學反應如氧化、還原、水解等均可在微胞內

進行，因此又可叫做“奈米反應器”(nanoreactor)，此即為微乳液法的最大優點(圖 14)。

## 2-4-6 噴霧熱裂解法( Spray pyrolysis method)<sup>(12)(13)(14)(43)</sup>

噴霧熱裂解儀器構造如圖 15 所示，製程之主要步驟如下：

### (1)前驅物之選擇：

澄清溶液(true solution)、膠狀分散體(colloidal dispersions)、乳狀液(emulsions)、溶膠(sols)等皆可作為噴霧熱裂解之前驅物溶液，其中澄清溶液可達到最好之效果，所得產物之粒徑較小、粒徑分佈均勻、組成均勻而且不會阻塞噴霧熱裂解設備之管路，所以必須選擇適當的前驅物與溶劑，使前驅物完全溶解或均勻分散於溶劑中。除此之外，前驅物之種類與前驅物溶液之濃度也是影響粒徑大小與粒子微結構之重要因素。

### (2)霧化：

通常霧化的方式有：噴射霧化、超音波震動霧化、靜電霧化等三種。霧化後液滴離開噴管之速度，影響往後液滴行經乾燥室或高溫爐時的滯留時間與受熱速率，所以必須控制液滴離開噴管之速度。霧化後之液滴特徵與溶液之濃度、黏度、表面張力等有很大的關係。在噴射霧化過程中，通常壓力愈大可得到較小粒徑之液滴。

### (3)液滴汽化:

當液滴離該物化器之後，藉由環境溫度的升高，使得液滴表面的溶劑開始蒸發，而溶質藉由擴散作用向內聚集，當達到平衡時，大部分液滴表面溶劑被蒸乾，溶質內聚，使得原本液滴粒徑縮小並成球狀。(圖 16)

### (4)乾燥:

指液滴表面溶劑被蒸乾而得到粉體，此粉體由於溶質內聚將內層溶液包著，阻礙內層溶劑之汽化，在溫度升高的情過下，若較外層之溶質有較佳之擴散係數，則溶質之內聚效果更好；反之，若外層溶質之擴散能力差，在溫度大於溶液沸點時，內層較大之蒸氣壓會衝爆外層溶質，而產生破碎的形狀。(圖 17、18)

### (5)粉體凝結:

以上之討論為單一液滴之情況，當有很多液滴處於一乾燥室時，則有聚集的情況發生，根據Messing<sup>(14)</sup>等人發現乾燥粉體之聚集與乾燥溫度沒有很大的關係，與乾燥室中液滴數量多寡有關，液滴數量愈多，乾燥時愈易發生粉體聚集的情況，所以控制霧化器產生液滴的數量，可有效降低粉體聚集的情況。

### (6)高溫燒結或熱裂解:

乾燥後之粉體藉由承載氣體運送至高溫燒結(或熱裂解)室，乾燥



之溶質在此進行反應成相，燒結溫度與滯留時間影響反應程度與晶體結晶度，燒結溫度不宜超過溶質熔解溫度，以避免粒子聚集。

在噴霧熱裂解製程中，有許多因素會影響粒子的成形(如球狀粒子、不規則形狀粒子、中空粒子、聚集粒子等)，這些因素包括:溶質種類、溶劑種類、溶液濃度、噴霧熱裂解機操作設定(乾燥溫度、反應溫度、霧化壓力、滯留時間...等)，圖 17、18、19，說明在噴霧熱裂解製程中改變以上變因，粒子成形的可能路徑。

#### 2-4-7 水熱法(Hydrothermal method) <sup>(15)(16)</sup>

此法適用於合成高溫不穩定相—即低溫相或介穩定相 (metastable phase)，以及含有特殊氧化態的化合物。

水熱合成法依反應溫度高低可區分為兩類：(1) 中溫高壓型：溫度範圍在 100°C ~ 275°C 間，所以適用於以鐵氟龍當內容器的 Parr acid digestion bomb(高壓反應器，如圖 20 與 21 所示)，其容量約為 23 ml，材質的溫度及壓力上限分別為 260°C 與 100 bar，一般使用 60% 的溶液填充率，將高壓反應容器置於高溫爐中加熱至反應溫度即可。此法雖然能承受的溫度與壓力有限，但是若能選擇適當的酸鹼 pH 值，亦能利用此反應器合成新穎化合物。

(2) 高溫高壓型 (>275°C)：此系統中，水熱反應是在密閉的

高溫反應器內進行，水的臨界溫度與壓力分別是  $374.1^{\circ}\text{C}$  與  $217.6$  atm，在高溫高壓水熱反應系統中，水的性質變化包括：密度變低、表面張力變低、黏度變低等。所以當處於超臨界狀態時，水中離子的滲透速率會大幅增加，使得其中晶體的生長速度增快。

## 2-4-8 其他製程

螢光體或光電材料之單晶或薄膜，可以分別以 Czochralski 法成長大型單晶或化學氣相沈積法(chemical vapor deposition, CVD)製備薄膜。



## 2-5 螢光體光學特性的量測

### 2-5-1 輝度的量測

若要決定螢光體內所摻雜活化劑的最佳濃度，那我們首先要合成一系列具有不同濃度活化劑的螢光體。塗一層樣品於載具上，另外準備一標準螢光體與之比較。所謂的“標準”是指具有相似的放射特性者，通常使用  $254\text{ nm}$  的紫外燈（汞燈），然後使用適當的偵檢器來量測螢光體之放射強度。

### 2-5-2 激發與放射光譜的量測

對螢光體而言，光致發光（photoluminescence）光譜為探討螢光

體發光特性最基本的量測。通常使用的激發光源為 Xe 燈，可以提供波長範圍為 200 nm 至 900 nm 的激發輻射。我們可以藉由單光晶體 (monochromator) 來調整所需要的激發波長，以觀察螢光體的放射光譜，並進而由放射光譜中放射峰強度之強弱，反推尋求其最佳激發波長。

### 2-5-3 餘輝光譜的量測

餘輝光譜的量測係使用螢光光譜儀，量測時將長餘輝粉體預置於黑箱中，以確保無光源干擾以期其殘留餘輝訊號接近背景值，然後利用儀器本身 Xe 燈及分光功能為激發源照射螢光體，其充分吸收能量，停止照射後移除激發源，藉由儀器本身的光電倍增管為偵測器，同時掃描餘輝光譜並同時紀錄餘輝強度隨時間衰減關係。

### 2-5-4 量子效率的量測

螢光體的發光量子效率 QE(quantum efficiency)，可以下列方程式來加以定義：

$$QE = \text{放射光子數} / \text{吸收光子數}$$

若以能量的觀點而言，則為放射能量總合與吸收能量總合的比值。此時 QE 可以表示為：

$$QE = \{ (Id\lambda)_{\text{emission}} / (Id\lambda)_{\text{absorption}} \} \{ (1-R)_{\text{absorption}} / (1-R)_{\text{emission}} \}$$

其中 I 為強度、 $\lambda$  為波長、R 為反射率，可由比對吸收光譜中得出反射能量大小得知。

所謂優良的螢光體，泛指其 QE 值約為 80% 或更高者。若定義 S 為標準樣品，U 為未知樣品，則未知樣品之量子效率為：

$$(QE)_U = (QE)_S \times \{ (\sum E d\lambda_{\text{ex}})_S \} / \{ (\sum E d\lambda_{\text{ex}})_U \} \times \{ (\sum E d\lambda_{\text{em}})_U \} / \{ (\sum E d\lambda_{\text{em}})_S \} \times \{ (1-R)_S \} / \{ (1-R)_U \}$$

其中 E 為能量， $\lambda_{\text{ex}}$ 、 $\lambda_{\text{em}}$  分別代表激發與發射波長， $E d\lambda_{\text{ex}}$  可以用吸收值代入。



## 2-5-5 光色的判別

就人類的視覺觀點，感覺上同樣的色彩實際上卻有可能是由不同波長的色光所混合產生的效果，而紅、藍、綠三原色光按照不同比例的搭配，可讓我們的視覺上感受不同的色光，此乃三原色光原理<sup>(6,7)</sup>。

國際照明委員會（CIE, Commission Internationale de l'Eclairage）確定了原色當量單位，標準的白光光通量比為：

$$\Phi_r : \Phi_g : \Phi_b = 1 : 4.5907 : 0.0601$$

原色光單位確定後，白光  $F_w$  的配色關係為：

$$F_w = 1[R] + 1[G] + [B]$$

其中 R 表紅光，G 表綠光，B 表藍光。

對任意一彩色光 F 而言，其配色方程式為：

$$F_w = r[R] + g[G] + b[B]$$

其中 r、g、b 為紅、藍、綠三色係數（可由配色實驗測得），其對應的光通量（ $\Phi$ ）為：

$\Phi = 680 (R + 4.5907G + 0.0601B)$  流明（lumen，簡稱 lm，為照度單位），其中 r、g、b 的比例關係決定了所配色的光之色彩度（色彩飽和程度），它們的數值則決定了所配成彩色光的亮度。r[R]、g[G]、b[B] 通稱為物理三原色，三色係數之間的關係，可以利用矩陣加以表示，標準化（normalization）之後可以寫成：

$$F = X[X] + Y[Y] + Z[Z] = m \{x[X] + y[Y] + z[Z]\}$$

其中  $m = X + Y + Z$  且

$$x = (X/m)、y = (Y/m)、z = (Z/m)$$

每一個發光波長都有特定的 r、g、b 值，將可見光區範圍的 r 值相加總合為 X，g 值相加總合為 Y，b 值相加總合為 Z，因此我們可以使用 x、y 直角座標來表示螢光體發光的色度，這就是我們所謂 C.I.E.1931 標準色度學系統，簡稱 C.I.E.色度座標。圖 22 中的黑色舌形曲線代表譜色軌跡，也就是說所有譜色光都在線上面，自然界中的色彩皆能使用整個閉合曲線及其內部所對應點的座標來表達。當座標點的位置越靠近譜色軌跡，其所對應的色彩越純。當量測光譜後，計

算各個波長光線對光譜的貢獻，找出  $x$ 、 $y$  值後，在色度座標圖上標定出正確的座標位置，我們就可以定義出螢光體所發之色光。



## 第三章 文獻回顧、研究動機與晶體簡介

### 3-1 $Y_3Al_5O_{12}$ 主體文獻回顧

1957年，Gller<sup>(17)</sup>等人首先合成 $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG)，同時發現其具有鐵磁之特性。從此，許多學者對此主體展開一系列的研究。1964年，Geusic<sup>(18)</sup>等人將鋁 (Al) 和鎵 (Ga) 元素取代鐵 (Fe) 的晶格位置，發現  $Y_3Al_5O_{12}$  (yttrium aluminum garnet, YAG) 具特殊的雷射光學性質。1972年，Messier<sup>(19)</sup>等人以  $Y_2O_3$  和  $Al_2O_3$  為前驅物進行固態燒結法，在燒結溫度大於  $1600^\circ C$  時可成功合成YAG晶相。1973年，Chaliy<sup>(20)</sup>等人以硝酸鈮和硝酸鋁為前驅物進行化學共沉澱法，亦可成功合成YAG，自此揭開YAG研究序幕。後來有許多科學家利用上述方法，將一些稀土元素，如鈰 (Ce)、鐠 (Pr)、鎔 (Eu)、釹 (Ho)...等，取代鈮的位置且仍維持石榴石 (garnet) 結構，發現其可展現出不同光色之螢光，而且可作為陰極射線管、場發射顯示器、電激發光體等顯示器之螢光材料<sup>(21-25)</sup>。

1986年，Gowda<sup>(26)</sup>以溶膠-凝膠法，在較低的溫度( $900^\circ C$ )成功合成YAG並可得到較細緻之粉末。2000年，Qiang<sup>(27)</sup>等人以聚合丙烯醯胺鹽 (polyacrylamide gel method) 為前驅物合成奈米級YAG: Ce。同年，Kang<sup>(28)</sup>等人以硝酸鹽為起始物，利用高溫噴霧裂解設備製備粒徑為  $0.46-1.2 \mu m$  之球狀粉體。



### 3-2 LaPO<sub>4</sub>主體文獻回顧

1939 年，Parrish<sup>(29)</sup>首先合成LaPO<sub>4</sub>並鑑定其結構與獨居石礦(monazite)相同(單斜晶系，monoclinic system)。1950 年，Mooney<sup>(30)</sup>發現LaPO<sub>4</sub>晶體結構除了已知的單斜晶體，亦存在另一種六方晶體結構(hexagonal crystal)，此結構易於熔融狀態時轉換成單斜晶體結構。1984 年，Mullica<sup>(31)</sup>使用三維單晶X-光繞射(3-dimensional single-crystal x-ray diffraction)更準確鑑定LaPO<sub>4</sub>晶格之鍵長、鍵角、配位數、空間群等參數。1991 年，Hashimoto<sup>(32)</sup>等人以硼酸鹽為助溶劑，進行固態燒結法製備LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>，發現其光致發光強度遠大於沒有添加助溶劑燒結的產物。

1995 年，Lin<sup>(33)</sup>等人證實LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>晶格中存在的Ce<sup>4+</sup>會嚴重影響其發光強度。1997 年，Fujishiro<sup>(34)</sup>等人利用水熱法，合成分散、球狀、粒徑約為 20 nm之LaPO<sub>4</sub>粉體。1999 年，Heike<sup>(35)</sup>等人利用水熱法並控制水溶液之pH值，成功合成LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>、LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>、LaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>粒子或棒狀微結構之螢光體，其粒子之粒徑分佈為 10-50 nm，棒狀結構之寬為 5-20 nm，長約數百奈米。2001 年，Lenggoro<sup>(36)</sup>等人以硝酸鹽為起始物，利用高溫噴霧裂解設備製備粒徑約為 0.7 μm之球狀粉體。



### 3-3 研究動機

文獻回顧顯示， $Y_3Al_5O_{12}$ 與 $LaPO_4$ 兩系列螢光體具有高量子效率與高熱穩定性的優點，所以其應用非常廣泛，舉凡各類顯示器或發光元件，如陰極射線管、場發射顯示器、電激發光體、不同光色之燈具、電漿顯示器...等，都可發現此兩系列螢光體。此兩系列螢光體之各種製程與發光特性之研究被高度重視，並有許多相關的論文或專利發表。此兩系列螢光體在固態法製程下，由於高溫燒結的結果導致粒徑大而且外觀極不均勻，不利於塗佈在發光元件上，若以研磨方式來改善粒徑大且不均勻的問題，則會發現研磨後之粉體粒徑分佈範圍變大，而且研磨之機械力會破壞表面結構或產生缺陷，以致於發光強度減弱；若以濕式化學法(如溶膠-凝膠法、微乳液法、水熱法等)製備粒徑小、外觀均勻的粉體以解決固態法製程的問題，由於製程中常添加有機溶劑，導致合成之螢光粉體常有碳殘留而降低發光效率，而且為了合成粒徑小之粉體，必須避免高溫燒結，以致於晶體之結晶度較固態燒結法差；另外一方面，若合成之粉體粒徑太小(奈米級)，而粒子外觀並非勻稱之球形，會造成塗佈後螢光粉體間的光致發光內反射，亦會降低發光效率。

若合成之螢光粉體粒徑小(次微米)、球狀且粒徑分佈範圍小，則粉體塗佈於發光元件後可作最有效之堆疊，可增加吸收或放射面積，

而且勻稱之球狀與粒徑分佈範圍小，可使發光元件表面的發光強度均勻。由文獻可知，已有學者利用噴霧高溫熱裂解設備製備上述優點之粉體，但是此設備造價需新台幣數百萬元，而且噴霧高溫熱裂解設備並非適合所有粉體製程，不利於實驗室做研究用。因此，本研究希望藉由噴霧高溫熱裂解法，取其噴霧乾燥製程，再以高溫燒結，以二段製程製備次微米、球狀且粒徑分佈範圍小之 $Y_3Al_5O_{12}$ 與 $LaPO_4$ 兩系列螢光體，然後研究其發光特性與粉體粒徑、粉體微結構之相互關係，並藉由此研究提供一更有效之合成途徑，使合成的成本可以降低，亮度可以增加，並且將繁雜的製程簡單化，以達到應用的目的。



### 3-4 晶體結構簡介

#### 3-4-1 $Y_3Al_5O_{12}$ 晶體結構簡介

1967年，Geller<sup>(37)</sup>等人鑑定 $Y_3Al_5O_{12}$  (鈮鋁石榴石型晶體) 為立方晶系(cubic)，其熔點約為 $1970^{\circ}C$ ，JCPDS卡號為33-0040，晶格常數分別為 $a = 12.376\text{\AA}$ ， $b = 12.376\text{\AA}$ ， $c = 12.376\text{\AA}$ ，空間群為 $Ia\bar{3}d$ ，直接能隙為 $6.2\text{eV}$ 。鈮鋁石榴石型晶體以化學式表示可寫成 $X_3(A_3B_2)O_{12}$ ，以YAG為例即為 $Y_3(Al_3Al_2)O_{12}$ ，其中A表示Al填於由氧原子所構成之正四面體中心，B表示Al填於由氧原子所構成之正八面

體中心，Y填於由氧原子所構成之正十二面體中心，而每一個單位晶胞 (unit cell) 由八個化學式所構成(圖 23、24 所示<sup>(38)</sup>)。陽離子欲填入多面體中的位置所必須考慮的是離子半徑，由表 5<sup>(39)</sup>可知Y、Al、Ce三種陽離子之配位數與離子半徑之關係，我們發現所摻雜的Ce<sup>3+</sup>離子應均進入Y<sup>3+</sup>的正十二面體中心格位。

### 3-4-2 LaPO<sub>4</sub>晶體結構簡介

LaPO<sub>4</sub>為單斜晶體 (monoclinic) 結構，JCPDS卡號是 32-0493，Mullica<sup>(31)</sup>使用三維單晶x-ray繞射(3-dimensional single-crystal x-ray diffraction) 準確鑑定LaPO<sub>4</sub>晶格之鍵長： $a = 6.825 \text{ \AA}$ ， $b = 7.057 \text{ \AA}$ ， $c = 6.482 \text{ \AA}$ ， $\beta = 103.21^\circ$ ，空間群(space group): P2<sub>1</sub>/n；La<sup>3+</sup>位於9個氧原子配位的多面體中，此多面體之形狀有如一四面體插入五面體中(圖 25)。La原子之間藉由P與O所形成之扭曲四面體交聯。

## 第四章 實驗方法

### 4-1 實驗藥品

- (1) 硝酸鑷 (Lanthanum nitrate hexahydrate,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  
純度 99.99%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (2) 硝酸鈾 (Cerium(III) nitrate hexahydrate,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  
純度 99.9%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (3) 硝酸鋁 (Aluminum nitrate nonahydrate,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )  
純度 98%, Strem Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (4) 硝酸鈺 (Yttrium nitrate hexahydrate,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  
純度 99.9%, Strem Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (5) 磷酸氫二銨 (*di*-Ammonium hydrogen phosphate,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )  
純度 >99.0%, Merck, Germany.
- (6) 磷酸二氫銨 (Ammonium dihydrogen phosphate,  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ )  
純度 >99.0%, Merck, Germany.
- (7) 磷酸 (*ortho*-Phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  
純度 85%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.
- (8) 硝酸 (nitric acid,  $\text{H}(\text{NO}_3)$ )  
純度 65%, Merck, Germany.
- (9) 氨水 (Ammonium hydroxide solution,  $\text{NH}_4\text{OH}$ )  
純度 25%, Fluka Chemie AG, Switzerland.
- (10) 乙二醇甲醚 (2-Methoxyethanol,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )  
純度 99.9%, Tedia Company Inc., U.S.A.
- (11) 乙醯丙酮鋁 (Aluminum acetylacetonate,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3$ )  
純度 99.9%, Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A.

(12) 醋酸鈾 (Cerium(III) acetate hydrate,  $\text{Ce}(\text{OOCH}_3)_3 \cdot X\text{H}_2\text{O}$ )

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

(13) 醋酸釔 (Yttrium acetate hydrate,  $\text{Y}(\text{OOCH}_3)_3 \cdot X\text{H}_2\text{O}$ )

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

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

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

(15) 氫氣 (Hydrogen gas,  $\text{H}_2$ )

純度>99%, 新竹縣竹北市三福化工股份有限公司

## 4-2 儀器設備

### (1) 高溫爐組 (High Temperature Furnaces)

使用新店市陵勝企業公司生產的箱型爐，加熱空間約為  $7,056 \text{ cm}^3$ ，配備Eurotherm 818P型溫控器及矽化鉬加熱元件，最高溫度可達  $1,700^\circ\text{C}$  及美國Lindberg公司生產的程式控溫箱型爐，加熱空間約為  $9,880 \text{ cm}^3$ ，溫度上限為  $1,100^\circ\text{C}$ 。

### (2) 高溫管狀通氣爐

新竹市三浦電機製作的管狀爐，內徑 5 cm 長度 130 cm，其所使用的內襯鋼管及附件為鋒澤企業社以沃斯田鐵系 347 號之不鏽鋼加工而成，最高操作溫度為  $1,200^\circ\text{C}$ 。

### (3) X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer)

使用德國Bruker axs D8 Ad型X光繞射儀(圖 26)，光源為銅靶，功率為 2.2 KW。X光源產生之原理為利用 40kV的操作電壓，加速電子撞擊銅靶以激發銅原子，經單光晶體分光，使之產生波長為  $1.5405 \text{ \AA}$ ， $\text{K}\alpha_1$ 的X射線，量測時之操作電流為 40 mA。掃瞄範圍之  $2\theta$  值為 10 至 80 度，掃瞄模式為  $2\theta/\theta$ ，掃瞄速率為每分鐘 20 度。量測前先將樣品研磨成均勻細粉，填滿holder

槽再進行量測；必要時以矽粉做內標，以校正繞射峰之  $2\theta$  值。

#### (4) 螢光光譜儀 (Spectrofluorometer)

使用美國 Jobin Yvon-Spex Instruments S. A. Inc. 公司所製 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀(圖 27)，搭備 450W 氙燈與 Hamamatsu Photornics 所製造 R928 型光電倍增管為偵測器，掃描波長範圍為 200 nm 至 1,000 nm。

#### (5) 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 28)，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。

#### (6) 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission SEM, FESEM)

本研究中所合成樣品之均勻度與表面結構之探討，係採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，電子源為場發射金屬鎢尖絲，其加速電壓為 0.5-30 kV，解析度可達  $15\text{\AA}$  (30kV)。本儀器系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。(圖 29)

#### (7) 噴霧乾燥機 (Spray Dryer)

使用瑞士 BÜCHI Labortechnik AG 公司所製 Mini Spray Dryer B-290 型噴霧乾燥機，其噴霧槍最高溫度可達  $220^\circ\text{C}$ ，承載氣流速度最大可達  $35\text{ m}^3/\text{h}$ ，液體流動速率最高可達  $28\text{ ml}/\text{min}$ ，霧化噴射氣流速度最高為  $1,053\text{ L}/\text{h}$ 。(圖 31)



## 4-3 實驗步驟與流程

### 4-3-1 $Y_3Al_5O_{12}$ 螢光體之合成

#### 4-3-1-1 $(Y_{3-x}Ce_x)Al_5O_{12}$ 固態法合成實驗流程

依組成比例秤取所需之硝酸鈮( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ )、硝酸鋁( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )、硝酸鈰( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ )

將上述藥品以研鉢研磨均勻，置於氧化鋁小坩堝中，以  $900^\circ\text{C}$  預燒 5 小時

所得粉末以研鉢研磨均勻，置於氧化鋁小坩堝中，再將小坩堝置入盛有石墨粉之大坩堝中並加蓋(即為在石墨還原氣氛中，如圖 30)，以  $1000 - 1500^\circ\text{C}$  燒結 5 小時

所得粉末以研鉢研磨均勻，置於通有純氫氣之高溫管狀爐，以  $1000^\circ\text{C}$  燒結 5 小時

對所得粉末進行 XRD 結構分析、光致發光光譜(PL)與 SEM 微結構及色度座標測定

#### 4-3-1-2 $(Y_{2.97}Ce_{0.3})Al_5O_{12}$ 溶膠-凝膠法合成實驗流程

依組成比例秤取所需之乙醯丙酮鋁( $Al(acac)_3$ )、醋酸釷( $Y(ac)_3$ )、醋酸鈰( $Ce(ac)_3$ )置入反應瓶中，加入適量之乙二醇甲醚(2-Methoxyethanol)，迴流過夜



待溶液冷卻後，加入 10 毫升之 37% 鹽酸溶液，攪拌 2 小時



加入 20 毫升之 25% 氨水溶液，攪拌 2 小時



將所得之凝膠溶液以  $150^{\circ}C$  烘乾，再以  $600^{\circ}C$  預燒 10 小時，以除去有機物質



所得粉末以研鉢研磨均勻，置於氧化鋁小坩堝中，再將小坩堝置入盛有石墨粉之大坩堝中並加蓋(如圖 30 所示)，以  $1000-1500^{\circ}C$  燒結 5 小時



所得粉末以研鉢研磨均勻，置於通有純氫氣之高溫管狀爐，以 1000°C 燒結 5 小時

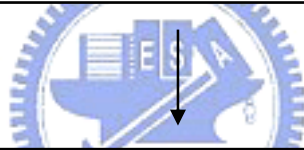


對所得粉末進行 XRD 結構分析、光致發光光譜(PL)與 SEM 微結構測定

#### 4-3-1-3 噴霧乾燥法製程

##### 4-3-1-3-1 以硝酸鹽類為起始物之噴霧乾燥法製程流程

依組成比例秤取所需之硝酸鈮( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸鋁( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸鈰( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )



將上述藥品以研鉢研磨均勻，置於氧化鋁小坩堝中，以 400°C 預燒 5 小時



將反應所得之粉體倒入裝有適量之 D.I. Water 的燒杯中(依照配製不同濃度之 YAG 水溶液，所需 D.I. Water 量不同)，攪拌並且加熱至約 50°C，到入適當比例之鹽酸溶液(粉體重: 37% 鹽酸溶液重 = 1:2)，持續攪拌約 1 小時，可得透明澄清之液體



將所得透明澄清之液體進行噴霧乾燥，噴霧乾燥機之參數設定如表 7 第三、四項

↓

所得粉末以 99% 丙酮溶液收集，再以超音波振盪機振 30 分鐘，  
然後於 120°C 烘乾

↓

所得粉末置於氧化鋁小坩堝中以 900°C 預燒 5 小時

↓

將預燒後粉末置於氧化鋁小坩堝中，再將小坩堝置入盛有石墨粉  
之大坩堝中並加蓋(如圖 30 所示)，以 1000-1300°C 燒結 5 小時

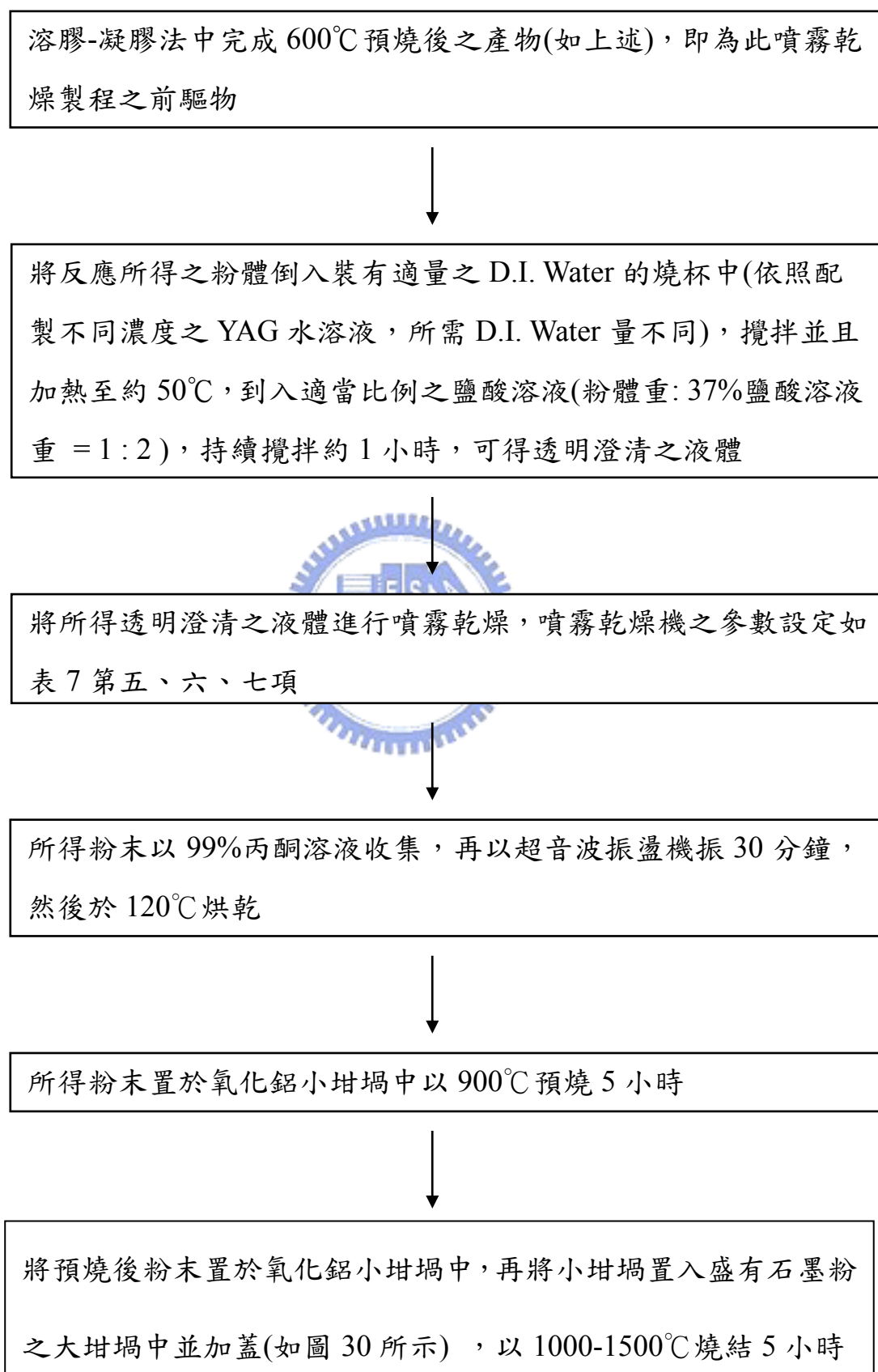
↓

所得粉末以研鉢研磨均勻，置於通有純氫氣之高溫管狀爐，以  
1000°C 燒結 5 小時

↓

對所得粉末進行 XRD 結構分析、光致發光光譜(PL)與 SEM 微結  
構測定

#### 4-3-1-3-2 醋酸鹽類(或乙醯丙酮鹽類)為起始物之噴霧乾燥法製程 流程



↓

所得粉末以研鉢研磨均勻，置於通有純氫氣之高溫管狀爐，以 1000°C 燒結 5 小時

↓

對所得黃色細緻粉末進行 XRD 結構分析、光致發光光譜(PL)與 SEM 微結構測定

## 4-3-2 LaPO<sub>4</sub> 螢光體之合成

### 4-3-2-1 以固態法製備(La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)PO<sub>4</sub>之流程

依組成比例秤取所需之硝酸鏷(La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O)、硝酸鈾  
(Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O)、磷酸二氫銨((NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)

↓

將上述藥品以研鉢研磨均勻，置於氧化鋁小坩堝中，再將小坩堝置入盛有石墨粉之大坩堝中並加蓋(如圖 30 所示)，以 1000-1400°C 燒結 5 小時



所得粉末以研鉢研磨均勻，置於通有純氫氣之高溫管狀爐，以 1000°C 燒結 5 小時



對所得粉末進行 XRD 結構分析、光致發光光譜(PL)與 SEM 微結構測定

#### 4-3-2-2 以噴霧乾燥法製備 $(\text{La}_{0.91}\text{Ce}_{0.09})\text{PO}_4$ 之流程圖

(1). 依組成比例秤取所需之硝酸鏷 $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 、硝酸鈾 $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ，溶於適量之 D.I. Water 中(依照配製不同濃度之 $(\text{La}_{0.91}\text{Ce}_{0.09})\text{PO}_4$ 水溶液，所需 D.I. Water 量不同)



(2). 由於磷酸根離子來源不同，依組成比例秤取所需之磷酸 $(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 、磷酸氫二銨 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或磷酸二氫銨 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ，溶於適量之 D.I. Water 中(依照配製不同濃度之 $(\text{La}_{0.91}\text{Ce}_{0.09})\text{PO}_4$ 水溶液，所需 D.I. Water 量不同)



將(1)倒入(2)中，攪拌 1 小時，可得到乳白色但是無沉澱之液體



將所得乳白色之液體進行噴霧乾燥，噴霧乾燥機參數設定如表 8 第二至七項



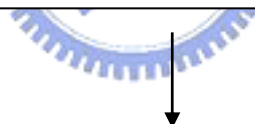
所得粉末以 99% 丙酮溶液收集，再以超音波振盪機振 30 分鐘，然後於 120°C 烘乾



所得粉末置於氧化鋁小坩堝中以 900°C 預燒 5 小時



將預燒後粉末置於氧化鋁小坩堝中，再將小坩堝置入盛有石墨粉之大坩堝中並加蓋(如圖 30 所示)，以 1000-1400°C 燒結 5 小時



所得粉末以研鉢研磨均勻，置於通有純氫氣之高溫管狀爐，以 1000°C 燒結 5 小時



對所得粉末進行 XRD 結構分析、光致發光光譜(PL)與 SEM 微結構測定

## 第五章 結果與討論

### 5-1 $Y_3Al_5O_{12}$ 合成、光譜特性與微結構之研究

#### 5-1-1 $Y_3Al_5O_{12}$ 三種製程之探討

$Y_3Al_5O_{12}$ (簡稱YAG)的合成方法甚多，本研究嘗試以固態法與溶膠-凝膠法與噴霧乾燥法製程，作合成溫度、結晶度、光致發光強度、微結構等相互比較，以研究噴霧乾燥製程取代昂貴之噴霧高溫熱裂解設備之製程。以下作各種製程方法之討論：

##### (1)固態法

製程如 4-3-1-1 所述。由於硝酸鹽價格較其他鹽或氧化物便宜，而且與固態法製備YAG相容，所以選擇硝酸鹽為反應物；硝酸鈮、硝酸鋁易在空氣中潮解，所以秤好劑量之反應物應迅速置入高溫爐中進行反應。第二道步驟 900°C 預燒 5 小時，其主要目的為去除N與H<sub>2</sub>O，再經過球磨，使得接下來的高溫燒結產物組成更純而且均勻。在石墨提供還原氣氛中或純氫下燒結是避免Ce<sup>3+</sup>氧化為Ce<sup>4+</sup>，Ce<sup>4+</sup>之基態電子組態為[Kr]5s<sup>2</sup>4d<sup>10</sup>5p<sup>6</sup>不發光，且Ce<sup>4+</sup>會淬滅(quenching) Ce<sup>3+</sup>所吸收的能量。固態法製程的優點在於步驟簡單、無有機殘留物。其缺點為其微結構粒徑太大、分佈不均勻且無法控制(圖 32)。文獻指出<sup>(19)</sup>，以固態法合成YAG之最佳溫度高於 1700°C，但受限於高溫爐溫度極限

(約 1600°C)與氧化鋁坩堝的耐熱程度(高於 1600°C 即變形)，所以本研究之最高燒結溫度訂為 1500°C；由不同溫度合成YAG之XRD圖譜(圖 33)可知:高於 1200°C，5 小時之燒結即可得YAG晶相。

## (2)溶膠-凝膠法

製程如 4-3-1-2 所述，其製程關鍵在於如何將有機鹽前驅物溶於溶劑中以形成溶膠(sol)，其次是如何將溶膠經由交聯(cross linking)形成凝膠(gel)。本研究曾嘗試將含Y、Al、Ce之異丙醇鹽、醋酸鹽或乙醯丙酮鹽溶於各種溶劑中，如異丙醇、乙醇、乙二醇等溶劑，發現醋酸鈮、醋酸鈾與乙醯丙酮鋁以乙二醇甲醚 (2-Methoxyethanol)為溶劑在充氮氣的迴流環境下，迴流 5 小時以上，可得金黃色澄清透明之溶液。先後加入稀酸與稀鹼水溶液，以酸與鹼催化水解的方式促使溶膠(sol)經由交聯形成凝膠(gel)。文獻指出<sup>(40)</sup>，乾燥後之凝膠必須於高於 600°C 預燒，以去除有機物質，本實驗顯示溫度低於 600°C 的預燒無法完全去除有機物，若於還原氣氛中燒結，有機物質會還原成碳殘留於螢光體中，而大幅地降低螢光體對於能量之吸收與放射。由圖 34 之XRD圖譜，以溶膠-凝膠法所製備YAG: Ce<sup>3+</sup>，當燒結溫度高於 1000°C 時即可合成YAG晶相，其繞射峰強度隨燒結溫度升高而遞增，表示較高溫度合成產物具較佳之結晶度。溶膠-凝膠法的優點在於可有效降低合成的溫度，而且產物粒徑較小、組成均勻以及表面平整(如圖

35 所示)。

### (3)噴霧乾燥法

#### (I)以硝酸鹽為前驅物之噴霧乾燥製程

製程如 4-3-1-3-1 所述，本研究曾嘗試直接將硝酸鹽溶於水中進行噴霧乾燥製程，由於硝酸鈮、硝酸鋁極易在空氣中潮解而形成稠狀物質，所以噴霧乾燥後所形成的粉體很快地藉由吸收空氣中水份而溶解，其再經過高溫燒結後之粉體微結構 (圖 36)與固態法製備之產物幾乎相同，失去噴霧乾燥製程的旨意；所以，先將秤好比例之硝酸鈮、硝酸鋁與硝酸鈾混合後於 400°C 預燒，造成各種硝酸鹽初步分解，預燒後產物就不易在空氣中潮解，再將此產物溶於約 80°C 之稀鹽酸中作為前驅物溶液，再經噴霧乾燥所得之粉體就不易潮解，有效改善高溫燒結後粉體之粒徑與微結構外觀。噴霧乾燥製程中，不同前驅物須有不同的操作條件，才能如期在收集瓶中收集到噴霧乾燥後粉體，本論文將實驗所得各種前驅物之噴霧乾燥製程條件，歸納於表 7、8 中；在可收集到粉體的前提下，藉由改變乾燥機操作條件可得到粒徑大小與粒徑分佈不同之粉體，由於欲乾燥之粉體屬於陶瓷粉體可承受較高之乾燥溫度而不變質，所以固定霧化噴射管之溫度為其之最高溫度 220°C，而且固定載送氣體(空氣)流速為最大值 33 m<sup>3</sup>/h，在此條件下，出

口氣流溫度可達到最高值，其範圍為 120-130°C，如此可有效乾燥霧化之液滴，而且可避免已完成乾燥之粉體潮解。

其次藉由改變噴射氣流量(其範圍為 600-1180 liter/h)或改變液體流速(其範圍為 0.3-1.4 ml/min) 可得到粒徑大小與粒徑分佈不同之粉體；欲得到最小粒徑之粒子，本研究固定噴射氣流量為最大值(1180 liter/h)，亦固定液體流速為最小值(0.3 ml/min)；另一方面，前驅物溶液濃度也可改變粒徑大小與微結構外觀，本噴霧乾燥法製程所調配之前驅物濃度為 4%與 8%；硝酸鹽噴霧乾燥法之噴霧乾燥機設定參數如表 7 所述。最後得到乾燥之粉體迅速加入丙酮以隔絕粉體與空氣之接觸，並以超音波振盪 30 分鐘，促使粒子間分散；烘乾的時間大約是 3 天，每天至少攪拌粉末一次，以確保能烘乾粉體間夾藏的溶劑，並且能使粒子中之溶劑向外擴散與溶質內聚擴散以達到平衡。烘乾後之 900°C 預燒 5 小時，可有效去除有機物質之殘留，可避免之後在還原氣氛下燒結造成碳殘留而影響發光性質。其各種溫度燒結之產物的 SEM 影像，如圖 37 所示。另一方面，其 XRD 圖譜(圖 38)與固態法之 XRD 圖譜相似，YAG 成相溫度必須高於 1200°C，隨著燒結溫度的升高，其繞射峰強度亦遞增。

## (II)以醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)為前驅物之噴霧乾燥製程



製程如 4-3-1-3-2 所述。主要先以溶膠-凝膠法製備YAG: 1% Ce<sup>3+</sup>之前驅物，此前驅物僅以 600°C 預燒除去有機物質，並無高溫燒結而產生YAG晶相(圖 34)，然後將此前驅物溶於約 50°C 的酸液中，即可得到金黃色澄清之溶液，作為噴霧乾燥製程之前驅物溶液，所調配之溶液濃度有 2.5%、4%與 8%；噴霧乾燥機操作條件之設定範圍如表 7 所述。最大之不同點，在於此前驅物經過噴霧乾燥後所得之粉體潮解速度更慢，將此粉體置於空氣中約 1 小時的時間，才會看到粉體有液滴凝結之潮解現象，此優點使得粉體在高溫合成之升溫期間，將不因潮解而使得粒子間互溶，有效防止粒子產生互溶而凝聚的現象，由SEM影像(圖 37 與 39)可明顯看出，隨著溫度的變化，以硝酸鹽或醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)為前驅物之製程，對於晶粒外觀變化與凝聚程度之影響，另一方面，由圖 39 中亦可發現此製程方法，在燒結溫度低於 1200°C 時，可得到表面較平整與分散性佳之球狀粉體。

## 5-1-2 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>發光特性之研究

### 5-1-2-1 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>發光機制研究<sup>(4,41,42)</sup>

Ce<sup>3+</sup>的基態電子組態為[Xe]4f<sup>1</sup>，其基態光譜項為<sup>2</sup>F，經由自旋—軌域交互作用( spin-orbit interaction )分裂為<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>與<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>，其分隔間距大約為 2300 cm<sup>-1</sup>。就自由離子而言，激發電子組態為 4f<sup>0</sup>5d<sup>1</sup>，其 5d電

子軌域所形成之 $^2D$ 光譜項亦會因自旋-軌域交互作用 (spin-orbit interaction) 分裂成 $^2D_{3/2}$ 與 $^2D_{5/2}$ 二種能態。由於激發態 $5d$ 電子軌域的半徑波函數(radial wave function)在空間中的延展度較 $5s^25p^6$ 殼層高，所以 $5d$ 電子軌域能態強烈地受到主體晶格中配位基場(ligand field)的干擾，因此影響 $5d$ 能帶的本質，使得 $Ce^{3+}$ 的發光範圍由近紫外光(如 $LaPO_4:Ce^{3+}$ )到紅光(因共價效應，如 $CaS:Ce^{3+}$ )。

$Y_3Al_5O_{12}$ 晶體中的 $Ce^{3+}$ 位於一扭曲的正方位置(distorted cubic site ( $D_2$ ))具有約 $25000\text{ cm}^{-1}$ 的晶場分裂(crystal field splitting)能， $4f$ 基態能階與 $5d$ 之5個分裂能階的理論計算能量如表6<sup>(42)</sup>。如圖40所示，由於YAG主體能隙為 $6.2\text{ eV}$ ( $200\text{ nm}$ )，而以 $340\text{ nm}$ 與 $467\text{ nm}$ 為中心之二個強吸收帶，可判斷與主體無關，而是 $Ce^{3+}$ 之電子從基態( $^2F_{5/2}$ )受激發躍遷至 $5d$ 能態中較低的二個能階所造成二吸收帶；在放射圖譜中，中心波長約為 $532\text{ nm}$ 且其帶寬約為 $150\text{ nm}$ 之發射帶，是由於激發態之 $5d$ 電子鬆弛(relax)至基態 $^2F_{5/2}$ 與 $^2F_{7/2}$ 而發射黃光。另一方面，值得注意的是 $4f$ - $5d$ 躍遷所得到的較寬光譜帶與其他稀土元素之 $f$ - $f$ 躍遷所致之窄線(narrow-line)光譜特性是明顯的不同，而且 $4f$ - $5d$ 躍遷常受到晶格振動或振動能階的重疊而造成聲子加寬效應(phonon broadened effect)，反映出相當大的Stokes shift，由圖40可估算出YAG:  $Ce^{3+}$ 之Stock shift約為 $100\text{ nm}$ 。根據Brecher<sup>(44)</sup>等人之研究，指出 $Ce^{3+}$ 在YAG

晶體中的緩解生命期(decay lifetime)非常短，大約為 70 nsec，這是由於 5d-4f躍遷符合軌域躍遷(parity allowed)，而且單一電子在 5d與 4f二個能階間躍遷，不會違反電子自旋選擇律(spin-selection rule)。

圖 40 顯示以波長 532 nm 監測所得的激發光譜中，其吸收範圍非常寬廣；不同波長( 341 nm，425 nm，449 nm，467 nm，480 nm )激發所得放射光譜，顯示其放射峰最適波長並無改變(圖 41)。由此現象推知無論電子吸收的能量多高，勢必由高激發態經過能量緩解到最低激發態，再由最低激發態躍遷到基態( $^2F_{7/2}$ 、 $^2F_{7/2}$ )，進而產生可見光放射。從上述發光行為推斷 $Ce^{3+}$ 的發光屬於孤立發光中心的機制(請參考 2-2-3-1)。



### 5-1-2-2 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 色度之研究

固定使用本研究之固態法製程作摻雜濃度效應之比較，然後以最佳摻雜之YAG:  $Ce^{3+}$ 與市售YAG:  $Ce^{3+}$ 作色度座標之比較。由不同波長激發YAG:  $Ce^{3+}$ 結果顯示，467 nm為最佳激發波長(圖 41 所示)，因此本研究選擇以 467 nm為激發波長以比較不同摻雜濃度對於放射強度的影響。圖 42 與 43 為不同摻雜濃度YAG:  $Ce^{3+}$ 激發與放射光譜。圖中顯示，1%  $Ce^{3+}$ 摻雜量為最佳值，呈現最強之激發與放射強度，當 $Ce^{3+}$ 摻雜濃度超過 1%時就發生濃度淬滅現象(concentration quenching)。圖 44 為 467 nm光源激發YAG:  $Ce^{3+}$ 之色度座標圖，若將

光源濾除，其色度座標值約為(0.53, 0.44)，發黃光；若保留光源，可得色度座標值約為(0.25, 0.21)，為淡藍色。市售YAG: Ce<sup>3+</sup>，在濾除光源下，其色度座標值約為(0.53, 0.46)，發黃光；保留光源條件下所測得色度座標值約為(0.33, 0.33)，為發白光。固態法所製備之YAG: Ce<sup>3+</sup>與市售產品，在濾除光源的情況下，其色度座標相近，在保留光源的情況下，其色度座標值差距較大，推測是由於市售產品之製程在高於1700°C之氫氣還原氣氛下所合成，而本實驗為1500°C還原氣氛下燒結之後，再經過1000°C純氫還原所製得；在較高溫度燒結的產物有較佳的結晶度，而且較佳之還原氣氛可充分避免Ce<sup>3+</sup>氧化成Ce<sup>4+</sup>，所以市售YAG: Ce<sup>3+</sup>可得到最強之吸收與放射光譜，在保留光源的情況下，以467 nm波長(藍光)激發，配合發射波長530 nm(黃光)，即可得到白光。本實驗固態法製備之YAG: Ce<sup>3+</sup>，由於上述製程上的缺陷，導致以467 nm波長激發後發射530 nm波長之黃光強度較弱，所以藍光混合黃光之後，會得到偏藍光之白光。

### 5-1-3 製程條件對Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>發光光譜與微結構效應之研究

#### (1) 固態法

在圖 33 XRD圖譜中，我們發現以固態法製備YAG: 1% Ce<sup>3+</sup>，在1200°C時就可合成YAG晶相，但由於合成溫度不夠高，其結晶度不

佳，以致於繞射峰強度較弱而且峰寬較寬。在燒結溫度高於 1200°C 時，可看到較強之繞射峰，在此可確定以固態法製備 YAG: Ce<sup>3+</sup> 之最低合成溫度為 1200°C；隨著燒結溫度升高，其繞射峰強度愈強，表示其結晶度愈佳；在 PL 光譜(圖 45、46)中，YAG: Ce<sup>3+</sup> 之激發與放射強度亦隨著合成溫度升高而遞增，1500°C 燒結之產物之放射強度約是 1200°C 燒結之產物的二倍。各種燒結溫度的產物 SEM 影像(圖 32)，其粒徑比其他製程方法產物大很多，而且粒子外觀非常不均勻且粒徑分佈範圍大(10-80 μm)。

## (2) 溶膠-凝膠法

在 XRD 圖譜(圖 34)中，我們發現以溶膠-凝膠法製備 YAG: 1% Ce<sup>3+</sup>，可在較固態法低溫(約 1000°C)即可合成 YAG 晶相，相同地，隨著燒結溫度升高，其繞射峰強度愈強，表示其結晶度愈佳，在 PL 光譜(圖 47)中，YAG: Ce<sup>3+</sup> 之放射峰強度亦隨著燒結溫度升高而遞增；若以 1300°C 燒結之固態法與溶膠-凝膠法產物之 PL 光譜(圖 48)作比較，可發現溶膠-凝膠法產物之激發與放射強度高於固態法產物，推測這是由於溶膠-凝膠法製程在低溫的環境下之結晶度優於固態法；但是當燒結溫度為 1500°C 時，固態法產物有很好之結晶度，而且由於溶膠-凝膠法產物之碳殘留問題，導致此溫度合成之產物之 PL 光譜，固態法強度高於溶膠-凝膠法(圖 48)。圖 35 為溶膠-凝膠法以不同溫度燒



節製備YAG: Ce<sup>3+</sup>之SEM影像，雖然此製成不經過球磨製程，但是所得到的粉體，其粒徑較小(1-5 μm)，而且分佈較均勻。

### (3)噴霧乾燥法

在此以醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)為前驅物之噴霧乾燥法製程與上述之固態法與溶膠-凝膠法作比較；其前驅物溶液濃度為4%，噴霧乾燥所製備YAG: 1% Ce<sup>3+</sup>，由於是以溶膠-凝膠法為起始步驟，所以其XRD圖譜(圖 49)相似，在1100°C可合成YAG晶相，相同地，隨著合成溫度升高，其繞射峰強度愈強，表示其結晶度愈佳，但是在PL光譜(圖 50與 51)中，YAG: Ce<sup>3+</sup>之激發與放射強度，不像溶膠-凝膠法或固態法產物隨著燒結溫度升高而遞增；以1100-1300°C燒結的產物，其吸收與放射峰強度相近，甚至於1200°C燒結產物之吸收與放射峰強度高於1300°C燒結的產物，此現象迥然不同於上述二製程方法，我們推測此現象與粒徑大小、外觀均勻度、粒子間聚集程度有很大的關係。由各種燒結溫度產物之SEM影像(圖 39)，在1000-1200°C範圍下燒結，可得到粒徑分佈約0.4-2.5 μm、球狀、非聚集之粉體，當燒結溫度高於1300°C時，粒子間開始熔融而聚集，所以縱然1300°C燒結的產物有較佳之結晶度，但是由於粒徑外觀較不均勻(有許多坑洞)、粒子間聚集等現象，造成1200°C燒結產物之吸收與放射峰強度高於1300°C燒結的產物；但是當燒結溫度高於1400°C時，更佳結晶度之



優勢克服微結構之劣勢，而有最強之吸收與放射峰強度。若以固態法、融膠-凝膠法、噴霧乾燥法在相同溫度(1200°C)下燒結產物之PL光譜(圖 52)比較，噴霧乾燥法之產物由於微結構之優勢(粒徑小、球狀、非聚集之粉體)，導致最佳之放射峰強度，所以噴霧乾燥法有利於較低溫的製程；但是當製程溫度為 1500°C時，仍以固態法產物有最佳之放射峰強度(圖 53)，這是由於燒結溫度高於 1300°C後，粒子開始熔融聚集，使得噴霧乾燥法不再有微結構之優勢，而且此噴霧乾燥法製程是先利用溶膠-凝膠法合成前驅物，所以如上述溶膠-凝膠法製程會有碳殘留問題，而降低放射峰強度。

#### 5-1-4 前驅物對螢光體微結構與光譜效應之研究

##### (1)硝酸鹽前驅物之噴霧乾燥製程

以硝酸鹽為前驅物之噴霧乾燥法製備YAG: 1% Ce，其前驅溶液濃度為 4%，噴霧乾燥基操作條件如表 7 第三項；此製程各種溫度燒結之SEM影像(圖 37)中可發現，以前驅物製備之產物，在燒結溫度範圍為 900-1200°C，可得到較分散且粒徑約 0.8-5.0  $\mu\text{m}$ 之粉體，但是燒結溫度高於 1200°C後，其形狀並不佳，為破碎且中空之球形，推測是由於此前驅物所製備之球形粉體在乾燥過程中，溶質向內的擴散能力不佳，而形成中空的球狀結構，此脆弱的中空殼層易於內部溶劑汽化時被衝破，而且中空殼層的結構，其熱穩定性不佳，易於高溫燒

結的過程中導致結構崩潰(圖 18 與 54)<sup>(12, 43)</sup>；若降低乾燥溫度，可降低破碎球形粉體的形成，但是相對地需要更久的乾燥時間以達平衡，而且低溫乾燥使得易潮解之粉體藉由吸收水汽而相互溶解聚集；若藉由提高前驅溶液之濃度，以減少溶質向內擴散之距離，則會發現粒子間由於缺乏低濃度溶液之隔閡，使得粒子間之外層溶質向外擴散距離小於向內擴散距離而與其他粒子凝聚，即使在低溫下燒結也不會得到分散的粒子<sup>(12-14, 43)</sup>，圖 55 之各種溫度燒結之 SEM 影像，其前驅溶液濃度為 8%，噴霧乾燥機操作條件如表 7 第四項，證明上述論點。由於濃度 4% 之前驅物溶液在 1200°C 以下燒結，可得到分散且球狀之粉體，以致於 1200°C 燒結產物之激發與放射峰強度高於 1300°C 燒結之產物；而 1100°C 燒結產物之結晶度雖然不如 1300°C 燒結之產物，但是仍仗著其分散且球狀之微結構優勢，其激發與發射峰強度緊鄰於 1300°C 燒結之產物(如圖 56 與 57 所示)。

圖 58 為改變前驅溶液濃度(分別為 4%，8%)，以 1200°C 燒結，固定其他製程條件之激發與放射光譜；同理，前驅溶液濃度為 4% 之製程可得分散且粒徑小之粉體，所以其放射峰強度高於濃度為 8% 之製程。

## (2) 醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)前驅物之噴霧乾燥製程

前驅溶液濃度為 4%，噴霧乾燥機操作條件如表 7 第六項。將此

方法與上述(1)方法(以硝酸鹽前驅物之噴霧乾燥製程)，取前驅溶液濃度為 4 %，1200°C 燒結之產物作激發與放射峰強度的比較(圖 59)，其吸收或放射峰強度皆高於以硝酸鹽為前驅物之噴霧乾燥製程，主要原因為以醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)為前驅物之噴霧乾燥法製程，可得到粒徑分佈約 0.4-2.5  $\mu\text{m}$ 、球狀、非聚集之粉體(圖 39)，而以硝酸鹽為前驅物之噴霧乾燥製備之粉體，其微結構形狀與外觀較差，所以激發與放射強度較弱。其他相關討論，請參閱 5-1-3 之(3)噴霧乾燥法製程。

### 5-1-5 溶液濃度對螢光粉微結構與光譜效應之研究

以醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)為前驅物之噴霧乾燥法製程，調配前驅物溶液濃度分別為 2.5 %、4 %、8 %，噴霧乾燥機操作條件相同，如表 7 第五至七項。前驅物溶液濃度為 2.5 %，各種溫度燒結所得到產物之 SEM 影像(如圖 60 所示)中，由於溶液濃度較低，霧化後之單位體積液滴之濃度亦低，在乾燥過程中，溶劑之擴散與汽化速度較溶質之擴散速度快許多，導致濃度較小之液滴，在溶劑汽化乾燥後，溶質內聚擴散仍未達到平衡，而造成乾燥後球形粒子之內部結構鬆散，甚至於未達到內聚擴散平衡之溶質無法形成球形而成不規則狀之碎片；當燒結溫度高於 1100°C 時，這些結構鬆散之球形粒子就發生結構崩潰的現象，而產生坑坑洞洞的粒子或碎片，而且小碎片凝聚成不規則狀之粒子，如圖 17、18 與 54 所示<sup>(12-14, 43)</sup>；當燒結溫度高於 1300

°C時，各粒子間產生熔融凝聚的現象；我們在PL光譜中(圖 61)發現，燒結溫度範圍為 1100-1300°C之產物，其發射峰強度相近，推測這是由於高溫(1300°C)燒結使得產物結晶度佳，但是造成粒子凝聚、粒徑過大、形狀不均勻；低溫(1100°C)燒結之產物結晶度較差，但是粒子分散、粒徑較小而且大部分為球形粒子；所以控制燒結溫度，可改變產物之結晶度或微結構之優勢，但是無法同時使產物之結晶度與微結構都變好。

本研究發現：濃度為 4 %之前驅物溶液經過噴霧乾燥製程後，可得最佳之晶粒分散、球狀且粒徑小(0.4-2.5  $\mu\text{m}$ )之粉體，如圖 39 所示，在經過 1300°C燒結後，雖然較小之粒子開始凝聚，但是仍保留大部分球體形狀，低於 1200°C燒結可得到微結構更佳之粉體，其他溶液濃度之噴霧乾燥製程，在高於 1200°C的燒結，就會得到凝聚較嚴重或是外觀形狀不佳的產物，所以推測此前驅物溶液濃度在乾燥過程中，其霧化液滴之溶劑擴散和汽化，與溶質擴散可達到最佳平衡，所以有最佳的效果。圖 50 與 51 所示 PL 光譜可發現，低溫(1200°C)燒結微結構之優勢超過高溫(1300°C)結晶度優勢，而有較強之發射峰強度；結晶度更差之 1100°C燒結產物，亦仗著優越之微結構優勢，使得其發射峰強度緊鄰於 1300°C燒結產物。

濃度較高(8 %)之前驅物溶液，觀察其 SEM 影像(圖 62)發現，即

使低於 1000°C 的燒結也會發生粒子凝聚的現象，其他溫度燒結的產物，其球狀粉體並不多，大部分是不規則之粒子凝聚體，而且粒徑較大(最大可達約 5  $\mu$ m)。此現象，乃由於較高濃度之前驅物溶液，雖然可以減少溶質向內擴散之距離，但是粒子間由於缺乏溶液之阻隔，使得粒子間之外層溶質向外擴散距離低於相內擴散距離，溶質擴散平衡後就發生粒子間的凝聚，所以造成即使在低溫下燒結也不會得到分散的粒子。由於此製程無法藉由降低燒結溫度而提供如上述之微結構優勢，以致於 PL 光譜(圖 63)中之發射峰強度主要受產物結晶度影響，所以如溶膠-凝膠法產物，較高溫度燒結之產物有較強之發射峰強度。



2.5 %、4 %、8 %三種溶液濃度經噴霧乾燥後，取其經 1200°C 燒結的產物，作激發與放射峰強度之比較(圖 64)，我們發現溶液濃度為 4 %的產物，其激發與放射峰強度約是溶液濃度為 2.5 %與 8 %之產物的二倍，由於前驅物或製程步驟皆相同，唯一不同是溶液濃度改變微結構外觀，所以我們認為，由於溶液濃度為 4 %所得產物具最佳之微結構(次微米、球狀、分散)，造成其激發與放射峰強度大增。

## 5-2 LaPO<sub>4</sub>合成、光譜特性與微結構之探討

### 5-2-1 LaPO<sub>4</sub>螢光體合成之探討



### (1)(La<sub>0.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>)PO<sub>4</sub>之固態法合成

製程如 4-3-2-1。圖 65 為 800-1400°C 範圍下燒結所得產物之 XRD 圖譜，分析顯示：高於 1100°C 燒結可以製得 LaPO<sub>4</sub> 相，隨著燒結溫度升高，繞射峰呈漸增趨勢。圖 66 為 LaPO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> 在還原氣氛下 1200°C 所合成具不同 Ce<sup>3+</sup> 摻雜濃度樣品之 PL 光譜，分析顯示：在 Ce<sup>3+</sup> 摻雜量為 9% 時，有最強之發射與吸收峰，所以我們固定此摻雜濃度，進行以下的噴霧乾燥製成。

### (2)噴霧乾法(La<sub>0.91</sub> Ce<sub>0.09</sub>)PO<sub>4</sub>之合成

製程如 4-3-2-2。硝酸鏷、硝酸銻與磷酸氫二銨(或磷酸、磷酸二氫銨)等在水中混合後並非是澄清液體，而呈乳白色，靜置一段時間後仍維持原狀，沒有沉澱的現象，應不致造成噴霧乾燥製程後粉體組成不均勻的現象。選用磷酸、磷酸氫二銨或磷酸二氫銨，主旨在於改變合成主體 LaPO<sub>4</sub> 之磷(P)的來源，以研究不同前驅物對於產物之微結構與 PL 光譜圖之影響。

此外，本論文並調配不同溶液濃度前驅物，以研究濃度對於產物微結構之影響；圖 67-69 為不同磷來源在不同溫度所合成 LaPO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> 之 XRD 圖譜，其繞射峰強度隨著燒結溫度的升高而遞增，在高於 1200°C 所得之產物的繞射峰強度變化較小。硝酸鏷與硝酸銻也會在空氣中潮解，但不如硝酸鋁與硝酸鈮嚴重，所以在此直接將硝酸鏷、硝酸銻



與含磷化合物溶於水中，進行噴霧乾燥。操作條件範圍如表八所述。

### 5-2-2 LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>發光機制研究<sup>(45-47)</sup>

稀土離子Ce<sup>3+</sup>之發光原理，請參閱 5-1-2-1 節所述。

如圖 70 所示，由於LaPO<sub>4</sub>主體能隙為約 7.75 eV(160 nm)，出現 220-290 nm之強吸收帶，可判斷與主體無關，此吸收寬帶主要由波長分別為 241 nm、259 nm、275 nm吸收峰所構成，此乃Ce<sup>3+</sup>基態(<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>)電子受激發，躍遷至 5d軌域中較低的三個能階所造成，根據 Nakazawa<sup>(44)</sup>等人的研究，在約 205 nm、217 nm處應有吸收峰，但是在吸收光譜中卻未出現，此乃由於PL光譜儀無法穩定提供此短波長之激發光源。在放射光譜中，其中由波長為 317 nm與 338 nm所組成之發射帶，帶寬約為 70 nm，此乃由激發態之 5d電子鬆弛至基態<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>與<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>所造成。

由於Ce<sup>3+</sup> 在LaPO<sub>4</sub>晶體中具有約 12,500 cm<sup>-1</sup>的晶場分裂(crystal field splitting)能，較YAG:Ce<sup>3+</sup>之晶場分裂能小，其吸收與發射波長皆較短，故無可見光波長之吸收與放射。另一方面，由於 4f-5d躍遷常受到晶格振動或振動能階的重疊，造成聲子加寬效應(phonon broadened effect)，反映出相當大的Stokes shift，由圖可估算出LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>之Stock shift約為 65 nm。根據Benderskaya<sup>(49)</sup>等人之研究，指出

$Ce^{3+}$  在  $LaPO_4$  晶體中的緩解生命期(decay lifetime)非常短，大約為 20 nsec，這是由於  $5d-4f$  躍遷符合軌域躍遷(parity allowed)所致，而且單一電子在  $5d$  與  $4f$  二個能階間躍遷，不違反電子自旋選擇律 (spin-selection rule)。

此外，根據 Lin<sup>(46)</sup> 等人研究， $Ce^{4+}$  在  $LaPO_4$  晶體中會嚴重破壞  $Ce^{3+}$  之吸收與放射強度，所以還原製程確有必要。

### 5-2-3 製程條件對 $LaPO_4:Ce^{3+}$ 發光光譜與微結構效應之研究

#### (1) 固態法

在圖 65 XRD 圖譜中，我們發現以固態法所製備  $LaPO_4: 9\% Ce^{3+}$ ，在  $900^\circ C$  時就可偵測  $LaPO_4$  晶相的存在，但是由於合成溫度不夠高，其結晶度不佳，以致於繞射峰強度弱而且峰寬較寬。在燒結溫度高於  $1100^\circ C$  時，產物呈現較強之繞射峰，在此可確定以固態法製備  $LaPO_4: Ce^{3+}$  之最低合成溫度為  $1100^\circ C$ ；隨著燒結溫度升高，其繞射峰強度漸強，但是仍沒有很大的變化；在 PL 光譜(圖 71 與 72)中， $LaPO_4: Ce^{3+}$  之激發與放射峰強度亦隨著合成溫度升高而遞增， $1400^\circ C$  燒結之產物之放射強度約是  $1000^\circ C$  燒結之產物的二倍。不同溫度合成的產物經過球磨之後的 SEM 影像(圖 73)，其粒徑比其他製程方法產物大很多，而且粒子外觀不均勻且粒徑分佈範圍大( $5-30 \mu m$ )。

#### (2) 噴霧乾燥法

在此以磷酸二氫銨為磷來源之噴霧乾燥法製程與上述之固態法比較。前驅物溶液濃度為 18 %，噴霧乾燥機操作條件如表 8 第四項。我們以噴霧乾燥法製備 $\text{LaPO}_4: 9\% \text{Ce}^{3+}$ ，由於前驅物與固態法相同，所以其XRD圖譜(圖 67)亦與固態法XRD圖譜(圖 65)相似，其 $\text{LaPO}_4: \text{Ce}^{3+}$ 之最低合成溫度為  $1100^\circ\text{C}$ ；隨著燒結溫度升高，其繞射峰漸增強，但是變化不大；在圖 74 與 75 PL光譜中，以噴霧乾燥法製備 $\text{LaPO}_4: \text{Ce}^{3+}$ 之激發與放射峰強度，不如固態法合成產物隨著燒結溫度升高而遞增； $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ 所合成產物，其激發與放射強度皆高於  $1300^\circ\text{C}$  燒結的產物，甚至於  $1100^\circ\text{C}$  燒結之產物的激發與放射強度約是  $1300^\circ\text{C}$  燒結之產物的二倍，此現象迥異於固態法製程，我們推測此現象與晶粒粒徑大小、外觀均勻度、粒子間聚集程度有密切的關係。

由各種燒結溫度產物之 SEM 影像(圖 76)，在  $900\text{-}1100^\circ\text{C}$  範圍下合成，可得到晶粒粒徑分佈約  $0.4\text{-}3\ \mu\text{m}$  的球狀、非聚集之粉體。當燒結溫度高於  $1200^\circ\text{C}$  時，粒子間開始熔融而聚集，故縱然  $1300^\circ\text{C}$  燒結的產物有較佳之結晶度，但是由於粒徑較大、外觀不均勻、粒子間聚集等現象，造成  $1100^\circ\text{C}$  燒結產物之吸收與放射峰強度高於  $1300^\circ\text{C}$  燒結的產物；但當燒結溫度高於  $1400^\circ\text{C}$  時，由於結晶度更佳故可克服微結構不佳之劣勢，而有最強之吸收與放射峰強度。

若以固態法、噴霧乾燥法在相同溫度( $1100^\circ\text{C}$ )下燒結產物之 PL

光譜(圖 77)比較，噴霧乾燥法之產物由於微結構之優勢(粒徑小、球狀、非聚集之粉體)，導致最佳之放射峰強度，所以噴霧乾燥法有利於較低溫的製程；但是當製程溫度為 1400°C 時，噴霧乾燥法與固態法產物之放射峰強度相近(圖 77)，這是由於燒結溫度高於 1300°C 後，粒子開始熔融聚集，使得噴霧乾燥法不再有微結構之優勢。

#### 5-2-4 含磷前驅物對微結構與光譜效應之研究

以磷酸、磷酸二氫銨、磷酸氫二銨作為不同磷來源之含磷前驅物，所調配之前驅物溶液濃度皆為 18 %，噴霧乾燥機操作條件皆相同(表 8 第四、六、七項)。不同含磷前驅物所合成 $\text{LaPO}_4: \text{Ce}^{3+}$ 之XRD圖譜(如圖 67-69 所示)，其繞射峰強度皆隨著燒結溫度的升高而遞增，高於 1200°C 所合成之產物的繞射峰強度變化不大。觀察各種溫度燒結之產物的SEM影像(圖 76、78 與 79)，900°C 燒結的產物中，以 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 為前驅物者，其晶粒分散，而且外觀呈均勻球形；以 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 為前驅物者，有許多的小碎片凝聚於較大粒子上，造成外觀較不平整，而且其形狀不規則；以 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 為前驅物者，其晶粒間易聚集，外觀呈不規則，晶粒係由奈米級棒狀結構所構成；上述結果，係由於不同磷來源的前驅物，溶解後生成pH值不同之溶液；在不同的pH值環境中合成 $\text{LaPO}_4$ ，將改變其組成結構。本研究中，在較酸(以 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 為前驅物)的環境下，易於合成棒狀結構之 $\text{LaPO}_4$ ，棒狀結構具

有方向性，因此所構成之粒子不易形成球狀，而且粒子間藉由外層不平整之棒狀結構相互糾纏，使得粒子間易聚集；較鹼(以 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 為前驅物)的環境下，易於合成不規則形狀且粒徑較小之粒子，在乾燥過程中小粒子易於脫離球形粉體，而造成粉體不具球形與小碎片凝聚其外層。以 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 為前驅物，其溶液酸鹼度適中，可避免過酸而形成棒狀結構所組成的殼層，亦可避免過鹼而形成小粒子的脫附情形，所以有最佳之粉體微結構。

無論含磷前驅物為何，經過  $1300^\circ\text{C}$  燒結後，粒子都產生嚴重的凝聚而且粒徑變大，以致於PL光譜中激發與放射峰強度減弱(如圖 74、75 與 80-83)。我們將上述三種不同磷來源之前驅物溶液經噴霧乾燥後，各取其  $1100^\circ\text{C}$  燒結之產物，作吸收與發射峰強度的比較(圖 84)，如預期地，以 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 為前驅物者經過噴霧乾燥製程後，可得最佳之分散、球狀、粒徑小( $0.4\text{-}3\ \mu\text{m}$ )之粉體，以致於有最強之激發與發射峰強度。

### 5-2-5 溶液濃度對螢光粉微結構與光譜效應之研究

本論文針對磷酸氫二銨為磷來源之噴霧乾燥法製程，所調配前驅物溶液濃度分別為 5 %、10 %、18 % 與 26 %，噴霧乾燥機操作條件如表 8 第二至五項所述。

前驅物溶液濃度為 5 %、10 %，在各種溫度燒結所得到產物之



SEM 影像(圖 85、86)，由於溶液濃度較低，霧化後之單位體積液滴之濃度亦低，在乾燥過程中，溶劑之擴散與汽化速度較溶質之擴散速度快許多，導致濃度較小之液滴，在溶劑汽化乾燥後，溶質內聚擴散未達到平衡，再加上此前驅物所形成之殼層較柔軟，而使得乾燥後粒子有如洩氣後的皮球，此特徵甚至經過 1200°C 燒結仍依舊，不會因為高溫燒結而導致結構崩潰，產生碎片；我們在 PL 光譜中(圖 87、88)發現，此二種不同前驅物溶液濃度之產物，其 1100-1200°C 燒結產物之激發或放射峰強度相近，而且其強度都高於 1300°C 燒結產物，推測這是由於此燒結溫度範圍所製備之粉體有較佳之分散效果與較小的粒徑，而高溫(1300°C)燒結使得產物結晶度佳，但是造成粒子凝聚、粒徑過大、形狀不均勻，而導致激發與放射強度減弱。

本研究發現：濃度為 18 % 之前驅物溶液經過噴霧乾燥製程後，可得具最佳分散、球狀、粒徑小(0.4-3  $\mu\text{m}$ )晶粒之粉體。如圖 76 所示，在經過 1200°C 燒結後，雖然較小之粒子開始凝聚，但是仍保留大部分球體形狀，低於 1100°C 燒結可得到微結構更佳之粉體，其他溶液濃度之噴霧乾燥製程，在高於 1200°C 的燒結，就會得到凝聚較嚴重或是晶粒外觀不佳的產物，所以推測前驅物溶液濃度在本製程中，其霧化液滴之溶劑擴散和汽化，與溶質擴散可達到最佳平衡，所以有最佳的效果。從圖 74 與 75 PL 光譜中可發現，低溫(1100°C)燒結所得到



產物，其微結構之優勢遠高於高溫(1300°C)燒結之結晶度優勢，而有較強之吸收與發射峰強度；結晶度更差之 1000°C 燒結產物，亦仗著優越之微結構優勢，使得其吸收與發射峰強度高於 1300°C 燒結產物。

濃度較高(26%)之前驅物溶液，分析其 SEM 影像(圖 89)發現：粉體晶粒較不規則，晶粒表面不平整，而 1100°C 製得之產物，呈凝聚現象，經 1300°C 燒結後，凝聚的現象更嚴重，導致粒徑增大；這種現象，是由於較高濃度之霧化液滴，在乾燥過程中溶劑迅速汽化使粒子乾燥，而缺乏溶劑當介質的情況下，溶質無法擴散修飾粒子外觀，導致粒子形狀不規則，而且粒徑愈小之粒子，粉體乾燥時間愈短，溶質迅速成形，無法修飾粒子外觀形狀，導致粒徑愈小之粒子，其形狀愈不規則。在 SEM 影像中，我們發現 1000-1200°C 的燒結溫度所合成產物，較不易發生粒子聚集的現象，且較具球形外觀，造成其 PL 光譜(圖 90)中之激發與放射峰強度高於 1300°C 燒結之產物。

我們將上述四種前驅物溶液濃度，各取其 1100°C 燒結之產物，作吸收與發射峰強度的比較(圖 91)，如預期地，濃度為 18 % 之前驅物溶液經過噴霧乾燥製程後，可得最佳之分散、球狀、粒徑小(0.4-3  $\mu\text{m}$ )之粉體，以致於有最強之激發與放射峰峰強度。

## 第六章 結 論

### 6-1 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 噴霧乾燥製程之研究

本論文成功地以噴霧乾燥法合成次微米級、球狀且分散特性之  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  螢光粉體。藉由前驅物種類、前驅物溶液濃度、噴霧乾燥機操作參數與燒結溫度之改變，而獲得最佳形貌之  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  螢光粉。重要研究成果如下：

(1) 以醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)為前驅物之噴霧乾燥製程可製得具

最佳之微結構特徵。以硝酸鹽類為起始物之噴霧乾燥法製程，以低於  $1100^{\circ}C$  燒結，雖然有很好的微結構特徵，但由於合成溫度較低，YAG 結晶度不佳，致使激發與放射強度過弱；當燒結溫度提高，則將破壞球狀結構，亦降低激發與放射強度。

(2) 以 4 % 醋酸鹽(或乙醯丙酮鹽)溶液為前驅物之噴霧乾燥製

程，可得到最佳微結構。溶液濃度過高，粒子間易聚集；溶液濃度太低，容易形成不穩定之中空結構，大於  $1100^{\circ}C$  的燒結，此結構即崩潰。

(3) 此二種前驅物之噴霧乾燥製程，當燒結溫度大於  $1300^{\circ}C$ ，即

發生粒子凝聚、粒徑變大、粒子表面產生孔洞或結構崩潰等

現象，造成激發與放射強度降低。

(4)本研究之噴霧乾燥製程，適合低溫(小於 1300°C)製備

$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  螢光粉體，其激發與放射強度皆大於相同溫度溶膠-凝膠法或固態法所製備的 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  螢光粉體。

## 6-2 $LaPO_4:Ce^{3+}$ 噴霧乾燥製程之研究

本論文成功地以噴霧乾燥法合成次微米級、球狀且分散性佳之 $LaPO_4:Ce^{3+}$  螢光粉體。藉由前驅物種類、前驅物溶液濃度、噴霧乾燥機操作參數與燒結溫度之調變可製得外觀最佳之 $LaPO_4:Ce^{3+}$  螢光粉體。主要研究成果歸納如下：

(1)以 $(NH_4)H_2PO_4$ 為磷來源之噴霧乾燥製程可得到最佳之微結

構。以 $(NH_4)_2HPO_4$ 或 $H_3PO_4$ 為磷來源之噴霧乾燥製程，其樣品形貌不規則，或易產生小碎片，此缺點使得其激發與放射強度減弱。

(2)以 $(NH_4)H_2PO_4$ 為磷來源，溶液濃度為 18%之噴霧乾燥製程可

得到最佳之微結構特徵。溶液濃度太高，粒子形狀不佳，而且易凝聚；溶液濃度太低，無法形成球狀粒子，而像放氣後的皮球。

(3)此三種磷來源前驅物之噴霧乾燥製程，其燒結溫度大於 1200

°C，就會發生粒子凝聚造成粒徑變大、粒子表面不平整或形狀

變形等現象，而降低激發與放射強度。

(4)本研究之噴霧乾燥製程，適合低溫(小於 1100°C)製備LaPO<sub>4</sub>:

Ce<sup>3+</sup>螢光粉體，其激發與放射強度皆大於以固態法相同溫度製

備之LaPO<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>螢光粉體，而且噴霧乾燥製程不需添加助熔

劑，所以可得到較純的產物。

### 6-3 噴霧乾燥機效能之研究

本實驗使用瑞士 BÜCHI Labortechnik AG 公司所製 Mini Spray Dryer B-290 噴霧乾燥機，在製備Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> 或LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>螢光粉體過程中，皆以本機台各項操作參數之極限值，進行噴霧乾燥製程；由於此機台操作功能之限制，造成噴霧乾燥製程效能降低。以下建議數點改裝項目，期望能製備粒徑更小、球狀且分散性佳之粉體。

- (1)提高霧化噴射之壓力。
- (2)提高載送氣流之溫度。
- (3)延長液滴乾燥路徑。
- (4)縮小霧化噴射管之噴射口。
- (5)控制乾燥路徑與收集瓶之溫度。
- (6)將收集之粉體直接導入高溫爐。

## 參 考 文 獻

- (1) G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescence Materials", Springer, Berlin (1994).
- (2) R. C. Ropp, "Luminescence and the solid state", Amsterdam Elsevier (1991)
- (3) 蘇勉曾、吳世康，發光材料，Vol.4， p.2.
- (4) Shigeo Shion and William M. Yen, "Phosphor Handbook", CRC Press LLC, Boca Raton, FL, U.S.A. (1999).
- (5) W. R. Blumenthal and D. S. Philips, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1047 (1996).
- (6) M. Gomi and Kanie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1798 (1996).
- (7) R. P. Rao, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 189 (1996).
- (8) R. V. Kamat, K. T. Pillai, V. N. Vaidya, D. D. Sood, *Mater. Chem. Phys.* **46**, 67 (1996).
- (9) 張有義、郭蘭生編著，"膠體與界面化學入門"，高立圖書公司，台北市，民國 86 年。
- (10) D. Myers, "Surfactant Science and Tecnology", VCH, New York (1998).
- (11) 林麗玉，國立交通大學應用化學所，碩士論文，民國 89 年 6 月。
- (12) G.L. Messing, S.C. Chang, G.V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2707 (1993).
- (13) A. Gurav, T.T. Kodas, T. Pluym, Y. Xiong, *Aerosol. Sci. Technol.* **19**, 411 (1993).
- (14) G. L. Messing, S. C. Zhang, *Euro-Ceramics-II*, 185 (1993).

- (15) 蔡文娟，國立清華大學化學所，博士論文，民國 87 年 3 月。
- (16) Hari Singh Nalwa, “Handbook of Nanostructured Materials and NaonoTechnology”, vol 4, Academic Press, New York, U.S.A. (2000)
- (17) S. Geller and M. A. Gilileo, *Acta Crystallogr.* **10**, 239 (1957).
- (18) J. E. Geusic and L. G. Van Uitert, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 182 (1964).
- (19) D. R. Messier and G. E. Gazza, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **51**, 692 (1972).
- (20) V. P. Chaliy and Danilchenko, *Izv. An. SSSR Neorg. Mater.* **9**, 1208 (1973)
- (21) W. Jia, H. Liu, Y. Wang, U. Hommerich, H. Eilers, K. R. Hoffman, W. M. Yen, *J. Lumin.* **60-61**, 158 (1994).
- (22) D. Ravichandran, R. Roy, A.G. Chakhovskoi, C.E. Hunt, W.B. White, S. Erdei, *J. Lumin.* **71**, 291 (1997).
- (23) G.W. Berkstresser, J. Shmulovich, T.C.D. Huo, G. Matulis, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 2624 (1987).
- (24) K. Ohno, T. Abe, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 1252 (1994).
- (25) K. Ohno, T. Abe, *J. Electrochem. Soc.* **134** 2072 (1987).
- (26) M. Gomda and Kanie, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 1798 (1996).
- (27) Qiang Li, Lian Gao, Dongsheng Yan, *Mater. Chem. Phys.* **64**, 41 (2000).
- (28) Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, S. B. Park, Kikuo Okuyama, *Mater. Rese. Bull.* **35**, 789 (2000).
- (29) W. Parrish, *Amer. Min.* **24**, 651 (1939).
- (30) R. C. L. Mooney, *Acta Cryst.* **3**, 337 (1950).



- (31) D. F. Mullica, W. O. Milligan, David A. Grossie, *Inorg. Chim. Acta.* **95**, 231 (1984).
- (32) N. Hashimoto, Y. Takada, K. Sato, S. Ibuki, *J. Lumin.* **48–49**, 893 (1991).
- (33) J. Lin, G. Yao, Y. Dong, B. Park, M. Su, *J. Alloys Compd.* **225**, 124 (1995).
- (34) Y. Fujishiro, H. Ito, T. Sato, A. Okuwaki, *J. Alloys Compd.* **252**, 103 (1997).
- (35) M. Heike, R. Karsten, K. Andrew, N. Sabine, H. Markus, *Adv. Mater.* **11**, 840 (1999).
- (36) I. W. Lenggoro, B. Xia, H. Mizushima, Kikuo Okuyama, N. Kijima, *Mate. Lett.* **50**, 92 (2001).
- (37) S. Geller, *Z. Kristallorg.* **125**, 1 (1967).
- (38) 陳世忠，國立交通大學應用化學所，碩士論文，民國 86 年 6 月。
- (39) R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **32**, 751 (1976).
- (40) M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch, *J. Mate. Chem.* **9**, 3069 (1999).
- (41) 劉如熹，王健源編著，“白光發光二極體製作技術-21 世紀人類的新屬光”，全華科技圖書股份有限公司出版，台北市，(2001)
- (42) H. Merenga, J. Andriessen, C. W. E. Van Eijk, *Radiation Measurements* **24**, 343 (1995)
- (43) I. W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, *J. Mate. Chem.* **15**, 733 (2000)
- (44) E. Zych, C. Brecher, A. J. Wojtowicz, H. Lingertat, *J. Lumin.* **75**, 193 (1997)
- (45) E. Nakazawa, F. Shiga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 1642 (2003).

- (46) M. Yu, J. Lin, J. Fu, H. J. Zhang, Y. C. Han, *J. Mater. Chem.* **13**, 1413 (2003).
- (47) J. Lin, G. Yao, Y. Dong, B. Park, M. Su, *J. Alloys and Comp.* **225**, 124 (1995).
- (48) J. C. Bourcet, F. K. Fong, *J. Chem. Phys.* **60**, 34 (1974).
- (49) L. P. Benderskaya, A. S. Voloshunovskii, G. N. Novikova, I. P. Pashuk, N. S. Pidzyrailo, P. A. Rodny, *Opti. Soc. Am.* **73**, 679 (1993).







## Cations with Unpaired Spins Which Function as Quenchers of Luminescence

H																	He
																	Ne
		(+3) (+3) (+3)				(+2) (+2)										Ar	
		Ti	V	Cr		Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Ni	Cu								Kr
		Zr	Nb	Mo		Ru <sup>3+</sup>	Rh <sup>3+</sup>	Pd								Xe	
		La	Hf	Ta	W	Re	Os <sup>4+</sup>	Ir <sup>4+</sup>	Pt								Rn
		Ac															

(La)																
(Ac)																

表 4 週期表中可作為螢光體發光抑制劑之陽離子



CN	Al	Y	Ce
4	0.530	-	-
6	0.675	1.040	1.150
8	-	1.159	1.283

表 5 Y、Al、Ce 三種陽離子之配位數與離子半徑之關係  
(CN: coordination numbers. Ionic radii units: Å)

R. D. Shannon, *Acta Cryst.* 32, 751 (1976).

	YAG
CB	6.2 eV
5d	8.6 eV
	8.0 eV
	7.0 eV
	6.0 eV
	5.1 eV
4f	2.4 eV
VB	0 eV

表 6  $\text{Ce}^{3+}$  在 YAG 晶格中之能階

H. Merenga, J. Andriessen, C. W. E. Van Eijk, *Radiation Measurements* **24**, 343 (1995)





項次	前驅物	霧化噴射管溫度 (°C)	噴射氣流量 (liter/h)	載送氣體流量 (m <sup>3</sup> /h)	溶液流量 (ml/min)	出口氣流溫度 (°C)
一	400°C 預燒後硝酸鹽 (溶液濃度 4%-12%)	180-220	600-1180	25-37	0.3-1.4	105-133
二	醋酸鹽或乙醯丙酮鹽 (溶液濃度 2.5%-12%)	180-220	800-1180	28-37	0.3-1.4	110-130
三	400°C 預燒後硝酸鹽 (溶液濃度 4%)	220	1180	33	0.3	127
四	400°C 預燒後硝酸鹽 (溶液濃度 8%)	220	1180	33	0.3	126
五	醋酸鹽或乙醯丙酮鹽 (溶液濃度 2.5%)	220	1180	35	0.3	124
六	醋酸鹽或乙醯丙酮鹽 (溶液濃度 4%)	220	1180	35	0.3	124
七	醋酸鹽或乙醯丙酮鹽 (溶液濃度 8%)	220	1180	35	0.3	124

表 7 噴霧乾燥法製備 YAG: 1% Ce<sup>3+</sup> 之噴霧乾燥機操作參數設定

項次	前驅物	霧化噴射管溫度 (°C)	噴射氣流量 (liter/h)	載送氣體流量 (m <sup>3</sup> /h)	溶液流量 (ml/min)	出口氣流溫度 (°C)
一	硝酸鹽與各種含磷化合物(溶液濃度 5%-26%)	200-220	900-1180	25-37	0.3-1.4	115-133
二	硝酸鹽與(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 為磷來源(溶液濃度 5%)	220	1180	35	0.3	122
三	硝酸鹽與(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 為磷來源(溶液濃度 10%)	220	1180	35	0.3	127
四	硝酸鹽與(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 為磷來源(溶液濃度 18%)	220	1180	35	0.3	126
五	硝酸鹽與(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 為磷來源(溶液濃度 26%)	220	1180	35	0.3	124
六	硝酸鹽與(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 為磷來源(溶液濃度 18%)	220	1180	35	0.3	129
七	硝酸鹽與H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 為磷來源(溶液濃度 18%)	220	1180	35	0.3	124

表 8 噴霧乾燥法製備LaPO<sub>4</sub>: 9% Ce<sup>3+</sup>之噴霧乾燥機操作參數設定