

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

新穎與奈米無機螢光體的合成特性鑑定與應用之研究

(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2113-M-009-022-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立交通大學應用化學系

計畫主持人：陳登銘

報告類型：完整報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，1年後可公開查詢

中 華 民 國 93 年 6 月 10 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

新穎與奈米無機螢光體的合成特性鑑定與應用之研究(3/3)

計畫編號：NSC91-2113-M-009-022

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：陳登銘

執行機構及單位名稱：國立交通大學應用化學系

一、中文摘要

本計畫延續上二年所進行研究的初步成果，主要進行新穎與奈米及長餘輝無機螢光體的合成與發光特性之研究，基於研究所累積成果，將探討各種微結構與不同發光特性之螢光體，應用於平面與高解析顯示裝置之潛力。

本研究利用熱溶劑法配合高溫(300 - 700°C)硫化氫退火製程，分別成功地合成兩系列稀土離子(如:Eu³⁺, Tb³⁺, Pr³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺)激活球狀與棒狀形貌的奈米 R₂O₂S (R = Y, Gd)螢光體。

為掌握關鍵的製程條件，以期能掌握奈米螢光體之微結構與相關材料發光特性，本研究探討了反應物來源及濃度、合成溫度、溶劑種類與溶劑填充率、活化劑摻雜濃度與表面修飾等製程參數，對奈米 R₂O₂S 微結構與發光特性所產生之效應。

穿透式電子顯微鏡影像分析顯示：當使用硝酸鈮/硫[?]為熱溶劑合成起始物且溶劑為甲醇與乙二胺時，可分別合成外徑為 60 nm 之球狀以及直徑為 10 nm、長度為 1.5 μm 的棒狀奈米 Y₂O₂S:Tb 螢光體；但當以甲醇/乙二胺(50:50, v/v)為溶劑時，則可合成直徑與長度分別為 30 nm 與 1.5 μm 之棒狀奈米 Y₂O₂S:Tb 螢光體。此外，直徑與長度分別為 20 nm 與 4 μm 棒狀奈米 Gd₂O₂S:Tb 螢光體，則可由使用乙二胺為溶劑的合成反應中獲得。

本研究分別藉由熱溶劑法與固態法成功地合成奈米與微米級 ZnGa₂S₄ 螢光體，其主旨在探討奈米與微米螢光體的合成原理、微結構、發光特性與發光機制之相互關係。

在熱溶劑法製程中，藉由溶劑之控制，我們已成功製備球狀(晶粒粒徑 80~100 nm)與棒狀(外徑 5-10 nm、長軸 50-100 nm)兩種不同微結構的奈米 ZnGa₂S₄: M (M = Mn²⁺, Eu²⁺, Tb³⁺)螢光體。針對奈米 ZnGa₂S₄: M，本研究除探討其激發與發射光譜及衰減期之外，舉凡反應溫度、活化劑濃度、敏化劑 Pb²⁺之摻雜、溶劑填充率與反應物種類與濃度等因素對其發光特性之效應亦進行深入研究。當 ZnGa₂S₄:M 晶粒縮減至奈米時，由於尺寸所導致的量子侷限效應已在激發光譜中發現；此外，本研究並利用已知模型與公式，估計具有不同晶粒尺寸奈米 ZnGa₂S₄:M 螢光體的能隙值。

另一方面，本研究也成功地發展固態新製程，配合硫化氫輔助退火以製備微米級高結晶性、高亮度 SrGa₂S₄:R (R = Eu²⁺, Ce³⁺)，並藉以探討 ZnGa₂S₄:M 螢光體製程參數、微結構與發光特性之相互關係，依據所提的發光機制，配合簡單理論計算，其結果可與對應螢光光譜相互印證，進而建構 SrGa₂S₄:R 與 ZnGa₂S₄:M 兩系列螢光體可能的發光模型，並試圖藉以詮釋其發光機制。

關鍵詞：摻鎔硫氧化鈮、M₂O₂S:Eu³⁺ (M = Y, Gd) nanoparticles, ZnGa₂S₄:Mn²⁺, 光致發光光譜, TEM, SEM 水熱法、化學溶膠法、反微胞微乳液法、超音波化學合成

Abstract

This research demonstrated the successful synthesis of two series of rare-earth (i.e., Eu³⁺, Tb³⁺, Pr³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺) -activated R₂O₂S (R = Y, Gd) via a solvothermal route

at 150 °C, followed by H₂S-annealing at elevated temperatures (i.e., 300-700 °C). To establish the appropriate processing conditions, we have investigated the microstructure and luminescent properties of R₂O₂S nanophosphors, as a function of source and concentration of starting materials, synthetic temperature, solvents and their filling rate, activator concentration and surface modification.

As indicated by TEM image analyses, spherical (60 nm in diameter) and rod-shaped (10 nm in diameter and 1.5 μm in length) nanophosphors of Y₂O₂S:Tb have been prepared by solvothermal reactions using methanol (MeOH) and ethylenediamine (en) as a solvent, respectively, followed by H₂S annealing. Furthermore, a rod-shaped nanophosphor of Y₂O₂S:Tb with 30 nm in diameter and 1.5 μm in length has been synthesized by using MeOH/en mixture (50:50, v/v) as a solvent. On the other hand, rod-shaped nanophosphors of Gd₂O₂S:Tb with 20 nm and 4 μm in diameter and length, respectively, have been obtained by using en as a solvent in a solvothermal reaction.

Keywords: M₂O₂S:Eu³⁺ (M = Y, Gd) nanoparticles, ZnGa₂S₄:Mn²⁺, photoluminescence (PL) spectra, TEM and SEM microstructures, solvothermal synthesis.

二、緣由與目的

傳統的硫氧化物系列螢光材料自 1960 年代經過不斷的改良與研究，目前已被廣泛利用，如：Y₂O₂S:Eu³⁺ 為彩色電視之紅色螢光材料；Y₂O₂S:Tb³⁺ 與 Gd₂O₂S:Tb³⁺ 則可應用於 X 射線之螢光屏和增感屏以及場發射型顯示器之綠色螢光材料。

上述文獻回顧，顯示 Y₂O₂S 硫氧化物的相關研究大都為微米級 Y₂O₂S 螢光體之製程與特性研究，由於奈米螢光體之發光特性迥異於微米級的螢光體，且奈米螢光粉具有塗敷性能好，單位面積塗佈量的用量少之優點，致使單位面積發光粒子數也增

加，故可提昇螢幕之解析度，而奈米螢光體的研究一直到 2000 年起才開始受重視。

由於奈米螢光體具有應用於高解析顯示元件之潛力，故就合成的方法與應用考量，應極具研究價值。因此本實驗參考 1999 年中國科技大學錢逸泰教授所報導使用熱溶劑法以製備奈米 La₂O₂S [1-3]，嘗試合成奈米 Y₂O₂S 與 Gd₂O₂S 稀土螢光體，並探討其發光特性與微結構間的相互關聯。

此外，文獻 [4-7] 回顧顯示：SrGa₂S₄ 與 ZnGa₂S₄ 兩系列螢光體的發光特性相關研究被高度重視，由於 SrGa₂S₄:Eu²⁺ (或 Ce³⁺) 螢光體呈現高亮度致使其在電激發光顯示 (electroluminescence) 應用潛力引起許多學者對於 SrGa₂S₄:Eu²⁺ (或 Ce³⁺) 的發光機制甚感興趣。然而美中不足之處在於 SrGa₂S₄ 甚難合成，使此系列的螢光體的亮度大受影響，同時量產上也發生困難，因此本研究希望能提供一有效合成途徑，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。

而文獻中從未有過奈米級 ZnGa₂S₄ 螢光體的合成與光譜現象研究，事實上在所有文獻資料庫中亦未有三元奈米硫化物的合成被發表，由此可知，合成三元奈米硫化物的難度頗高。基於此點理由，敝人對於三元硫化物的奈米合成產生了高度的興趣，並且選擇了以 Mn²⁺ 離子，以及其他稀土離子 (Eu²⁺, Tb³⁺) 作為活化劑，運用熱溶劑法 (Solvothermal method) 為合成方法，探討不同條件對奈米顆粒的形狀、發光性質以及粒徑大小的影響，以改善亮度以及控制奈米顆粒粒徑為研究目的，擬對 ZnGa₂S₄ 的發光機制與合成做完整的探討。

三、結果與討論

(一) 奈米稀土硫氧化物螢光體的製備、微結構與發光特性之研究

棒狀與羽球狀奈米 (Y_{2-x}Tb_x)O₂S 熱溶劑法合成實驗步驟如流程圖一、二所述。

圖 1 為使用不同溶劑，在 H₂S 氣氛下，500 °C 所合成奈米 Y₂O₂S。

圖 2 為以硫?與硝酸鈮為反應物先於甲醇溶劑中，而後在 H₂S 氣氛下，以 500 °C

退火 6 小時所得奈米 Y_2O_2S 產物的 SEM 微結構影像。圖 2 顯示奈米粒子間團聚現象十分嚴重，此乃因奈米化的尺寸，使粉體的粒子間距降低、表面積迅速增加，界面自由能增加，因此奈米粒子分散體趨向再聚集，以減少其表面積和界面自由能。此外，SEM 影像圖顯示外觀為球形，然而由於嚴重團聚，故合成之產物粒徑尺寸粗估約為 60nm。

圖 3(a)-(b) 為先使用乙二胺當溶劑，硫與硝酸鈮反應所合成奈米 Y_2O_2S 產物的 TEM 微結構影像圖。但由於團聚相當嚴重，若仔細觀察可發現其為許多直徑約 10 nm，而長度為 $1.5 \mu m$ 左右之柱狀物組成，此與溶劑為甲醇時所合成奈米 Y_2O_2S 為球狀有所不同；本研究推測此乃因乙二胺除可當作溶劑外，亦為鉗合劑，由於兩莫耳乙二胺可與一莫耳的 Y^{3+} 形成配位錯合物，兩分子乙二胺上的 4 個 N 之孤對電子分別由位於 xy 平面與一分子的 Y^{3+} 發生鉗合而產生類似平面四方形的結構如圖 18 所示，而導致 a 軸、b 軸生成速率慢而 c 軸方向生成速率較快，因而成為柱狀之結構。圖 3(c) 為 TEM 繞射環圖譜可觀察到 Y_2O_2S 之 (112)、(104)、(213)、(205)、(303)、(226)、(313) 等繞射晶面。

圖 4 為利用丙烯酸(AA)作為表面修飾劑，所得樣品之激發與放射光譜，光譜分析顯示：經丙烯酸(AA)修飾的樣品其發光強度約增強 1 倍，此乃因為奈米螢光體具有高比表面積，其會造成表面上的非輻射再結合陷坑數目增多，螢光淬滅造成了電子電洞結合發光減弱；然而，表面修飾具有減少其表面上非輻射再結合陷坑數目之功能，因此而提昇發光強度

圖 5 為以不同溶劑所合成 ($Y_{1.95}Pr_{0.05}$) O_2S 放射光譜之比較。其發射光譜顯示主要有五組波長分別為 513 nm、548 nm、640 nm、669 nm 與 769 nm 的發射[?]，其分別對應於 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 、 $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ 、 $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ 、 $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ 與 $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ 等躍遷，其中螢光強度以 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 躍遷最強，且位於綠光區的範圍。除此之外，亦可觀察到當使用乙二胺為溶劑時奈米($Y_{1.95}Pr_{0.05}$) O_2S 發光強度均較使用

甲醇時為高。

圖 6 為以不同溶劑所合成 ($Y_{1.95}Sm_{0.05}$) O_2S 放射光譜。在發射光譜中則可觀察到發射[?]主要出現在 570 nm、606 nm 與 658 nm 三處波長，其對應的能態遷移分別為 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ 、 $^4G_{2/5} \rightarrow ^6H_{7/2}$ 與 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ ，其中螢光強度以 $^4G_{2/5} \rightarrow ^6H_{7/2}$ 躍遷最強，發光呈現橘紅色。除此之外，亦可觀察到當使用乙二胺為溶劑時其發光強度均較甲醇為高。

圖 7 與圖 8 分別以不同溶劑所合成 ($Gd_{2-x}Tb_x$) O_2S 之激發與放射光譜，由圖中可發現其發光強度仍以由乙二胺與甲醇 1:1 混合液為溶劑所合成樣品為最佳，次佳為乙二胺，最差者則為甲醇。此可從晶粒尺寸、 Tb^{3+} 穩定性、溶解度三方面加以考慮。

(二) 奈米與塊材硫鎳酸鹽螢光體之製備、微結構與發光特性之研究

奈米硫鎳酸鹽螢光體之製備如流程圖三所示。

圖 9 為 $ZnGa_2S_4:Eu^{2+}$ 的發光光譜。圖中(a)吸收帶為主體缺陷造成，而(c)吸收帶為 Eu^{2+} 的特徵放射峰，在此處 Eu^{2+} 的發光特性與 $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ 不太相同，不同之處在於 Eu^{2+} 所獲得能量並非來自本身，而是與 Mn^{2+} 相同由主體經過能量傳遞而造成發光。因此，可以發現 $ZnGa_2S_4:Eu^{2+}$ 與 $ZnGa_2S_4:Mn^{2+}$ 的吸收峰波長幾乎相同，故觀察到主體的放射帶(b)。

圖 10 為不同溫度條件下所合成球狀奈米 $ZnGa_2S_4$ XRD 圖譜，圖普分析顯示由於結晶性變差，以及奈米顆粒粒徑過小的影響，所有的繞射峰都呈現明顯寬化現象，由 XRD 圖譜可以觀察到合成溫度的提升將造成使結晶性變好。

圖 11 顯示奈米 $ZnGa_2S_4:Mn^{2+}$ 經不同波長激發所測得的結果與微米 $ZnGa_2S_4:Mn^{2+}$ 量測結果幾乎相同。因此粒徑尺寸縮小到奈米尺度時，其發光機制依然一樣，除了 XRD 圖譜外，由發光光譜的特性與形狀不變，也可證明奈米 $ZnGa_2S_4:Mn^{2+}$ 確已被成功的合成。圖 12 為以不同波長激發球狀奈米 $ZnGa_2S_4:Mn^{2+}$ 的

發光光譜圖。與微米 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 發光光譜比較，可以發現明顯的吸收峰波長呈現藍位移，由 365 nm 偏移到 329 nm 而放射峰亦由 633 nm 偏移到 567 nm。

圖 13 為不同溫度所合成棒狀奈米 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 發光光譜，由光譜分析顯示：合成溫度越高電荷躍遷吸收帶呈現紅位移且吸收強度呈降低。分析此項結果似乎是違反常理。事實上，當溫度越高時結晶性越佳，壓力越高則有助於奈米 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的粒徑尺寸減小，可是當有額外因素介入時，則實驗結果就可能與預期不同。而攪拌則為額外的反應參數，當溫度上升時理論上反應系統中離子擴散速率增加，以棒狀奈米結構為例，其棒狀結構長度應該呈增加，可是在激烈攪拌下，長條形的棒狀結構容易斷裂，再加上乙二胺鉗合 Zn^{2+} 的效果使奈米晶體僅沿單一軸向長成，因此在攪拌的條件下，溫度越高棒狀奈米晶體反而不易增長，但由電荷躍遷帶的紅位移仍可以預估棒狀結構增長並不顯著，而溫度升高導致反應壓力增加的影響卻反而顯著。

壓力效應在於造成晶體結構直徑變小，造成樣品發光亮度嚴重降低，也造成雖然 C.T.B. 的紅位移意味著晶體結構變大，然而發光強度卻降低的詭異現象。

圖 14 為以製程合成具有不同粒徑與形貌的奈米 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:1\%\text{Mn}^{2+}$ 發光光譜圖，由於粒徑尺寸的變化造成的電荷躍遷帶位置改變可被清楚的觀察到。若將奈米經歷尺寸與能隙大小作一關聯，則可估計微米、奈米球狀與奈米棒狀 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 之能隙分別為 3.22, 3.55 與 3.81 eV；此外，若比較 Mn^{2+} 吸收峰波長亦隨能隙增大而呈現明顯藍位移之現象。

圖 15 至 16 為奈米棒狀 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的 TEM 影像與電子繞射圖譜，在此條件下所成長棒狀物長度約為 50~100 nm，直徑約為 5~10 nm 之 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 。另一方面電子繞射圖譜可證明樣品確是 ZnGa_2S_4 。圖 16 則清楚的呈現經 TOPO (Trioctylphosphine oxide) 包覆且分散良好的 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ ，而其形貌呈現彎曲的現象，此乃由攪拌所造

成。

四、結論

本計畫採取兩階對反應，為第一階段為利用熱溶劑法製備 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ (或 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$) 之前驅物，第二階段則將此前驅物於 150 與 500 (700) H_2S 氣氛下退火 6 小時，則可成功地合成出奈米級之 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$)。

對於 $(\text{Y}_{2-x}\text{Tb}_x)\text{O}_2\text{S}$ 之結構形狀之探討，可由 TEM 以及 SEM 得知溶劑對於其形狀之差異具有關鍵性的影響力，本研究中發現當反應物為硝酸鈮/硫脲，而溶劑為甲醇時則合成之產物其外觀為直徑約 60 nm 之球形；溶劑為乙二胺時其外觀為直徑約為 10 nm 而長度約為 1.5 μm 之柱狀結構；溶劑為乙二胺與甲醇以體積比為 1:1 之混合液時其外觀為直徑約為 30 nm 而長度約為 1.5 μm 之柱狀結構；當反應物為氯化鈮/硫脲/乙二胺，則合成之產物其外觀為直徑 45 nm 之柱狀結構。但溶劑對於其形狀差異之影響力並非是絕對的；除了溶劑以外，其反應物亦有改變其形狀的能力，如當反應物為硝酸鈮/乙二胺，但硫的來源為 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 時，其形狀卻並非為柱狀結構，然而，其原因仍有待探討。

奈米 $(\text{Y}_{2-x}\text{Tb}_x)\text{O}_2\text{S}$ 之光致發光光譜顯示其 CIE 色度座標值為(0.3275,0.5737)，故為綠光； Tb^{3+} 最佳摻雜濃度為 2 mole%。當改變反應物來源時，雖均可得奈米 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 螢光體，但其發光強度卻會因反應物不同有所影響：當硫的來源為 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 且鈮離子的來源為硝酸鈮時，其發光強度較佳。此外，提高熱溶劑合成溫度時，則其發光強度則明顯變佳，但是提高填充率其發光強度增強效果並不是很明顯。然而發光強度與奈米螢光體表面之非輻射再結合陷阱數目多寡亦有關聯，此外，後者之數目與產物之粒徑大小有關聯性，當粒徑越小時，其數目將會越多，此造成發光強度變差。故可藉由表面修飾(例如使用丙烯酸修飾表面)減少非輻射再結合陷阱數目以增強奈米螢光體發光強度。

奈米 $(\text{Y}_{2-x}\text{R}_x)\text{O}_2\text{S}$ 粉體(其中 $\text{R}^{3+} =$

Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+})光致發光之探討顯示其所呈現的色光分別為綠、橘紅、紅與黃偏綠色。並且觀察到當溶劑為乙二胺時，其產物發光強度均較使用甲醇為溶劑時為高。

奈米($\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x$) O_2S 之晶貌，主要由SEM圖譜加以探討，結果顯示當使用溶劑為乙二胺時，則其產物為直徑約20 nm而長度為4 μm 之柱狀結構。對於($\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x$) O_2S 之光致發光之特性與($\text{Y}_{2-x}\text{Tb}_x$) O_2S 相似，所得結論為其CIE色度座標值為(0.3082,0.6193)，故發射綠光。其 Tb^{3+} 最佳摻雜濃度為2 mole%，而其發光強度亦會受到表面之非輻射再結合缺陷數目多寡之影響，因此當使用不同溶劑進行反應所得奈米螢光體其發光強度亦呈現不同，例如溶劑為乙二胺/甲醇混合溶液體積比為1:1時發光強度最強，次佳為以乙二胺為溶劑、最差者則為甲醇。

另一方面，本研究成功地利用固態合成法以30% H_2S ，於1100 $^\circ\text{C}$ 經6小時製備高結晶性 SrGa_2S_4 與 ZnGa_2S_4 螢光體。 SrGa_2S_4 與 ZnGa_2S_4 的SEM影像分析顯示其粒徑大小約為1-3 μm 。本論文亦分別選擇硫醇與乙二胺為溶劑，成功地合成棒狀與球狀奈米 ZnGa_2S_4 螢光體；TEM影像分析顯示：球形奈米 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 螢光體晶粒粒徑約為80~100 nm，而棒狀奈米 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 晶粒外徑約為5~10 nm且長軸約為50~100 nm；此成果為目前文獻上所絕無僅有。

在紫外至可見光(波長範圍360~467 nm)的激發下， $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 為一放射綠光的高輝度螢光體，經由文獻以及理論計算推演，我們成功地建立 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ 可能的能階分布，並且藉以成功地解釋發光機制。本研究亦求得 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ 的 Dq 值，並由光譜分析顯示 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 與 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ 均是屬於孤立型發光中心，其發光行為受主體的影響較小。

本研究亦發現 ZnGa_2S_4 主體自身活化的現象，此硫化物之發光與 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的發光僅有一篇文獻探討過。本論文嘗試

建立發光機制的模型，並經由全反射光譜的證明 Mn^{2+} 確實進入 Ga^{3+} 的格位，由於係不等價取代，因此在能隙間形成受體能級(acceptor level)，此確立 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的發光是屬於複合發光中心的機制，其發光行為深受主體的影響。本論文所提出 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的發光機轉主要具有3條不同的路徑，其發光行為深受缺陷的影響且歸因於主體缺陷所造成。為了提升 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 發光強度，本研究嘗試兩種敏化劑改善其發光亮度，結果發現敏化劑 Pb^{2+} 可以將 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 發光強度提升約5倍。

由於 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 中係由主體吸收能量並傳遞給 Mn^{2+} ，因此本研究推想出利用電荷躍遷吸收帶的位移，藉以推導出計算其能隙大小的公式，進而由公式推得奈米螢光體的能隙大小。

本研究亦探討熱溶劑法中各種反應條件對晶粒大小的影響，並發現溶劑填充率(或壓力)與奈米螢光體粒徑成反比，反之反應溫度與粒徑成正比，而若溶質於溶劑中具有高溶解度，則其對粒徑的影響可以忽略不計。

五、及參考文獻

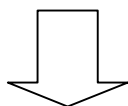
1. S. H. Yu, Y. T. Qian, et al, *Chem. Mater.*, **11**, 192 (1999).
2. J. A. Yang, Y. Wu, Y. Xie and Y. H. Qian, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2628 (2000).
3. D. Li, S. Z. Lu, H. Y. Wang, B. J. et al, *Chinese J. Lumin.*, **22**, 223 (2001).
4. H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, *Allg. Chem.*, **279**, 16 (1995)
5. J. A. Beun, R. Nitsche, *Physica* **27**, 448 (1961)
6. H. Haeuseler, *J. Solid State Chem.*, **26**, 367 (1978)
7. V. L. Panyutin, B. E. Ponedelnikov, *Soviet Phys. Semicond.* **15**, 179 (1981)

誌謝

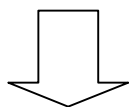
本計畫感謝國科會三年來的支助，附件為92年4月，赴法國巴黎參加出席電化學學會203屆年會心得報告一篇，敬請參閱。

流程圖一 奈米($Y_{2-x}Tb_x$) O_2S 熱溶劑法合成實驗流程圖

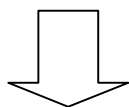
依組成比例秤取所需之硝酸鈮(或氯化鈮)、硫?(或硫代硫酸鈉)、硝酸鈹



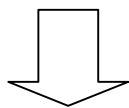
加入乙二胺(或甲醇，或乙二胺與甲醇之混合液)為溶劑，攪拌至完全溶解



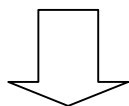
將上述溶液置入高壓反應容器中，容器填充量分別為 65% (或 35%、50%、80%)，並將其置入高溫爐中，以 5 $^{\circ}$ /min 速率升溫至於 150 (或 170 $^{\circ}$)，停留 12 小時後，緩慢冷卻至室溫



將反應所得之粉體以甲醇及水清洗數次後，離心，並於 80 $^{\circ}$ 烘乾



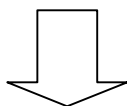
將烘乾後之粉體置入管狀爐中(圖 17 所示)，在 H_2S 氣氛中 500 $^{\circ}$ 、加熱 6 小時，再降至室溫



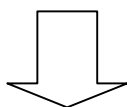
對所得白色細緻粉末進行 XRD 結構分析、光致發光光譜(PL)、SEM、與 TEM 微結構及表面分析、色度座標測定

流程圖二 球狀奈米 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4\text{:R}$ 螢光體之熱溶劑法合成

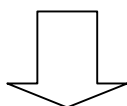
依化學計量秤取 $\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 與 6 倍的硫尿以及所需摻雜活化劑離子的鹽類，將秤好的反應物、硫醇(溶劑)及攪拌子放入鐵氟龍容器中



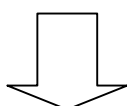
將鐵氟龍容器放入不鏽鋼高壓反應槽，鎖緊後將反應容器置於油鍋中，以 hot plate 加熱，並控制反應溫度(120~210°C)與時間



將所得產物以乙醇(Methanol)與丙酮(Acetone)混合溶液(50:50 V/V)離心清洗數次後，以超音波震盪均勻分散於 200ml 的甲醇中



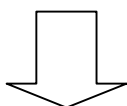
量測 solution PL 光譜後，取一部份烘乾量測 XRD，作為結構鑑定



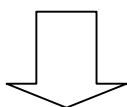
秤取 2 倍當量的表面修飾劑(例如 TOPO 或 AA)加入燒瓶中，將燒瓶連接真空系統通氮氣，激烈攪拌數小時，控制所需溫度，最後可以得到經過表面修飾以及分散的奈米 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4\text{:R}$ 螢光體

流程圖三 球狀奈米 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4\text{:R}$ 螢光體之熱溶劑法合成

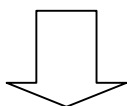
依化學計量秤取 $\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 與 6 倍的 Thiourea 以及所需摻雜活化劑離子的鹽類，將秤好的反應物、硫醇(溶劑)及攪拌子放入鐵氟龍容器中



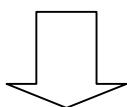
將鐵氟龍容器放入不鏽鋼高壓反應槽，鎖緊後將反應容器置於油鍋中，以 hot plate 加熱，並控制反應溫度(120~210°C)與時間



將所得產物以乙醇(Methanol)與丙酮(Acetone)混合溶液(50:50 V/V)離心清洗數次後，以超音波震盪均勻分散於 200ml 的甲醇中



量測 solution PL 光譜後，取一部份烘乾量測 XRD，作為結構鑑定



秤取 2 倍當量的表面修飾劑(例如 TOPO 或 AA)加入燒瓶中，將燒瓶連接真空系統通氮氣，激烈攪拌數小時，控制所需溫度，最後可以得到經過表面修飾以及分散的奈米 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4\text{:R}$ 螢光

10.11

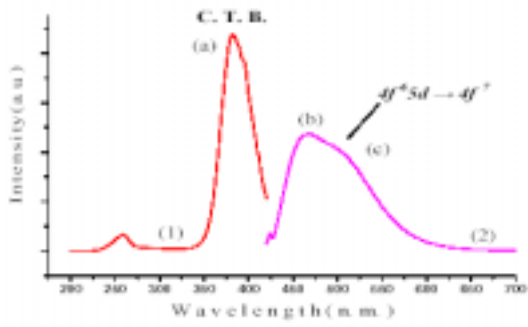


图9 ZnGa₂S₄:1%Mn²⁺ 的紫外光致发光谱：(1) λ_{exc} =407nm 和(2) λ_{exc} =382nm

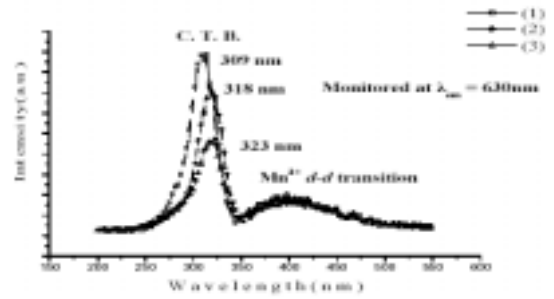


图10 不同激发波长下监测630nm处 ZnGa₂S₄:2%Mn²⁺ 紫外光致发光谱：
(1) λ_{exc} =309nm (2) λ_{exc} =318nm (3) λ_{exc} =323nm

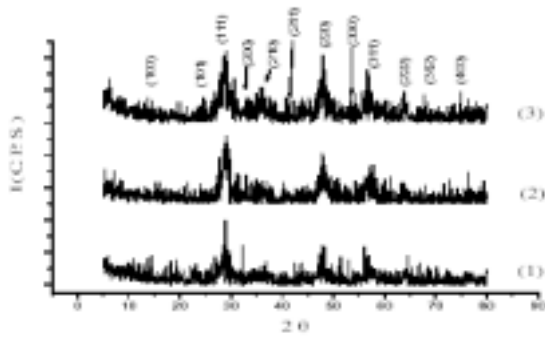


图11 不同温度下制备的 ZnGa₂S₄:3%Mn²⁺ 的XRD谱：

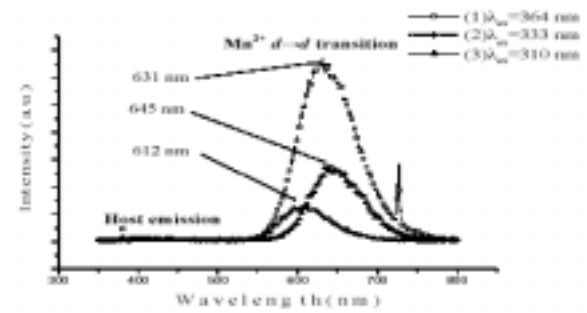


图14 不同激发波长 ZnGa₂S₄:5%Mn²⁺ 紫外光致发光的PL谱：
(1) λ_{exc} =364nm (2) λ_{exc} =333nm (3) λ_{exc} =310nm

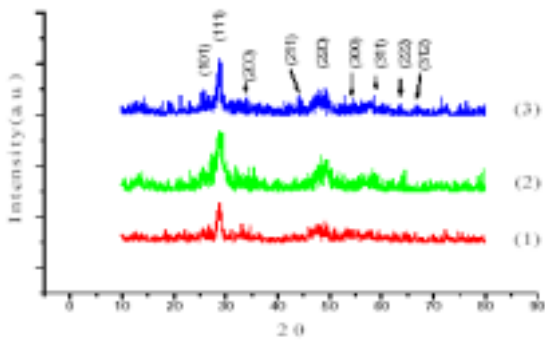


图11 不同温度下制备的 ZnGa₂S₄:7%Mn²⁺ 的XRD谱：

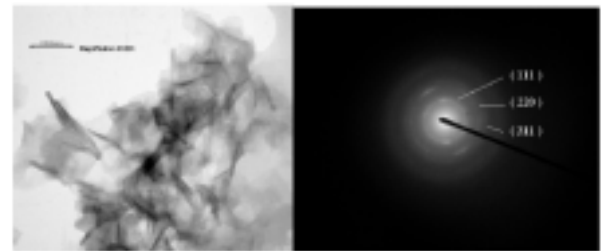


图15 150°C下制备的 ZnGa₂S₄:5%Mn²⁺ 的TEM和SAED图 (放大400倍)

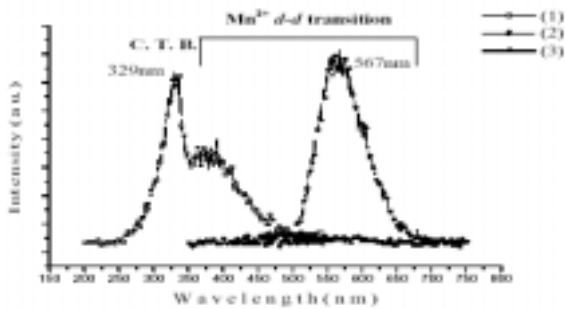


图12 不同温度下 ZnGa₂S₄:1%Mn²⁺ 紫外光致发光的PL谱：
(1) λ_{exc} =400nm (2) λ_{exc} =320nm 和(3) λ_{exc} =300nm(放大400倍) - 温度150°C

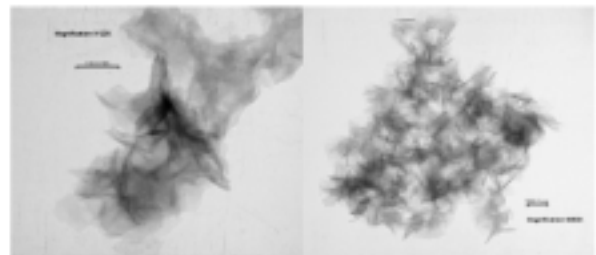


图15 150°C下制备的 ZnGa₂S₄:7%Mn²⁺ 的TEM和SAED图 (放大400倍)

附件 一

出席電化學學會 203 屆年會心得報告

國立交通大學 應用化學系

陳登銘

一、參加會議經過

電化學學會 203 屆年會於本年四月二十七日至五月日在法國巴黎擴大舉行總計五天中有 57 個研討會，在巴黎市中心凱旋門附近的 Le Palais des Congres de Paris 會議中心舉行。四月底、五月初的巴黎還存在些許寒意，生活在巴黎的人很難體會，在地球的另一邊的中國、香港、新加坡、越南與台灣，許多人正與號稱 21 世紀瘟疫的 SARS 傳染病，進行生死邊緣搏鬥。

民國九十二年四月二十七日深夜，在 SARS 傳染病壓境的緊張氣氛中，筆者搭乘長榮航空班機踏上赴法國巴黎的里程，同行的有清大材料系陳力俊教授、成大材料系陳貞夙教授與暨南大學蘇玉龍教務長，以及清、交、成大的時多位研究生。一路上乘客幾乎人人帶著口罩，不苟言笑，經過十三個半小時的不著陸飛行，拖著疲憊的身體抵達戴高樂機場，到達住宿位於巴黎市中心的旅館，已近中午了。由於會議於當天一早便開始，略事休息便趕往會場參加會議。

二、與會心得

筆者所參與研討的 sessions 有二，分別為：AA1 “Second International Symposium on Inorganic and Organic Luminescent Materials for Light Emitting Diode” 與 AA2 “Twelfth International Symposium on the Physics and Chemistry of Luminescent Materials” 等兩個研討會，計有口頭論文 49

篇，壁報論文 10 篇，並分為兩天宣讀或發表。

第一天 AA1 Session 議程共計分為上下午兩個研討會，上午主要討論的議題為上轉換、電激發光、非線性現象與反 Stokes 發光；下午討論的議題則為晶體結構、雷射晶體、螢光材料合成與發光。

筆者所提的 “Solvothormal synthesis of $Y_2O_2S:Tb$ nanophosphors” 論文被排在下午五時，利用二十分鐘以口頭發表。發表完畢之後，現場聽眾計有 6 個問題並引發熱烈討論，可以感受到與會者的認同。日本廣島大學 Lenggoro 副教與東京工科學山本教授告訴我他們做螢光體這麼久，第一次看到棒狀 (rod-shaped) 的奈米 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 螢光體。本篇論文已整理成 communication 並寄至 Chem. Mater. 發表。

此次會議在發光材料與機制的領域中，值得注意的研究重點為：

1. 稀土發光材料之真空紫外高能光譜與量子剪裁，例如： $LiGdF_4:Eu$ (量子效率接近 200%)， $NaGdF_4:Eu$ ， $SrAl_{12}O_{19}:Pr^{3+}$ ， $YAl_3(BO_3)_4:Gd$ 等螢光材料的真空紫外光譜之基礎研究，此顯示近年來學術界對於高能 (Photon energy > 6.2 eV) 光譜學有逐漸重視的趨勢，其他如：美國 GE、荷蘭 Philips 與德國 Siemens 等公司亦多參與相關的基礎研發工作。

尤其筆者即將於新年度所執行的 NSC 研究計畫，即是以「稀土發光材料之真空紫外高能光譜與量子剪裁」的探討為主，因此能親臨本次演討會，對於國際間此領域研究趨勢之了解與掌握，確實受益良多。

2. 稀土發光中心間能量轉移的機制之探討，如：發紅光的 $GdVO_4:Pb^{2+},Eu^{3+}$ ， $Y_2O_3:Ho, Eu$ ， $Y_2SiO_5:Ce, Tb$ ， $NaGdF_4:Pr, Eu$ (真空紫外激發)。能量轉移的機制為發光材料研究中非常重要的一

環，會議中有數篇論文重點在於討論不同的無機系統中發光中心之間的能量轉移。其中值得一提的是由大阪電信大學 Hirai 博士等人所提出 NaGdF₄:Pr, Eu 能量轉移的機制之研究，其中 Pr³⁺ 扮演敏化劑(sensitizer)之角色，於吸收由 Xenon dimer 所釋放之 172-180 nm 之真空紫外輻射後，經由 NaGdF₄ 晶格轉移至 Eu³⁺ 發光中心之上。

3. PDP 螢光材料之老化、發光特性與材料中缺陷之關聯，例如：PDP 顯示器中藍光材料 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺，在經過長時間高溫與高操作電壓使用之後，所產生的劣化現象最為嚴重，此與材料中缺陷之多寡息息相關，而熱激發發光(thermally stimulated luminescence)的探討，通常可以作為了解發光固體中缺陷數量、晶格中雜質與缺陷本質(如: trap depth 與 frequency factor)的基礎，此項研究有助於了解螢光材料之老化。
4. 上轉換發光材料：如：KPb₂Cl₅:Pr³⁺, Yb³⁺ 以及 Pr³⁺ 摻雜的玻璃態錯酸鹽等系統均屬之。
5. 新穎發光材料，重要者如：PDP 用藍光 Sr_{1-x}Al-Si-O: xEu 材料、白光 LED(波長 < 450 nm)轉換用綠光 (MgCa₈SiO₄)₄Cl₂:Eu²⁺ 材料與美國 GE 公司所發展的 UV-LED 轉換材料 BaZnP₂O₇:Eu²⁺ 或 Ce³⁺ 或 Pr³⁺ 等等。

四月二十九日，第二天上午 AA2 議程僅有一研討會主要議題為 photon cascade 螢光體發光特性的研究、真空紫外光譜、奈米螢光體、光游離材料、組合式合成以及有機發光材料等，可以說是涵蓋了無機、有機等

第二天下午議程僅有 AA1 一研討會，其中最令人印象深刻有由美國 Sandia National Laboratories 的研究團隊中

Wilcoxon 等人所提出 Optical Properties of II-VI and IV Semiconductor Nanoclusters for Use as Phosphors 與同一單位 Shea-Rohwer 等人所提出的 Semiconductor Quantum Dots for White Light Generation 等兩篇論文，該論文主要敘述由二六族 CdSe 發光量子點的製程與分離純化、紅外與遠紅外光譜、光致發光與激發光譜、以及其所製作的白光發光元件。

Shea-Rohwer 博士展示號稱全球第一個完全由 370-460 nm 波長 LED 所激發表面包覆(encapsulated)CdSe 半導體發光量子點所製成的白光 LED 之製程與發光，頗具有挑戰性，也令人印象深刻。

本研討會主要感謝國科會經費支助，雖然僅能支付部份行程與註冊生活費用，但筆者得以參加本次會議，除了能將研究成果發表之外，更能與國際上知名的學者如: Dr. C. R. Ronda、Dr. A. M. Srivastava、Dr. L. E. Shea-Rohwer、Prof. J. McKittrick、Prof. W. M. Yen、Dr. C. van Eijk、Prof. M. O. Yamamoto 等人相互討論，的確吸收不少研究的新知識與批評，有利於研究方向與趨勢之確立，可謂獲益良多。

三、建議事項

國內從事無機發光材料基礎研究學者極為少數，近年來由於應用於照明的白光 LED 商品化逐漸接近實現，有不少學術與科技研究單位陸續投入螢光材料的研發，相關的學術與產業研討會活動相當頻繁，因此筆者建議政府對白光 LED 相關領域出國開會發表論文或考察的學者能全力支持，相信藉由第一手資料的取得，將有助於了解國外相關學術科研新趨勢與產業的發展。

就全世界在無機發光材料的基礎研究與產業水準而言，領先的國家主要為日

本、美國、德國、荷蘭、英國與中國大陸(因具有豐富稀土礦產資源，從事發光方面的人才眾多)，近年來南韓已逐漸追趕國際科研與產業的水準，研發動能與質量不容忽視，並且已呈現遙遙領先台灣的態勢。無機發光材料研發屬於廣義的光電領域範疇，舉凡平面顯示器、照明、雷射、非線性光學材料或感測元件均屬其應用範圍，而我國從事從事無機發光材料的基礎與應用研究之學者甚為不足，質與量都不如大陸與韓、日等國更遑論歐美，建議政府應當重視並有計畫地培養相關人才，才能提昇基礎科研水準與產業界的殷切需求。

四、攜回資料

會議發表論文摘要論文集光碟一片。

附件 二

Solvothermal Synthesis and Photoluminescence of $Y_2O_2S:Tb$ Nanophosphors

Po-Chuang Yen and Teng-Ming Chen
Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University,
Hsinchu, Taiwan 30050
E-mail:tmchen@mail.nctu.edu.tw

$Y_2O_2S:Tb$ has been known to be an X-ray phosphor used in practical X-ray intensifying screens and a green phosphor for CRT displays. Synthesis of $Y_2O_2S:Er$ nanoparticles via flame spray pyrolysis and fluidized-bed sulfurization methods were reported by Bickmore et al.¹ and Niedbala et al.², respectively. However, there has not been any investigation on the synthesis and luminescence of $Y_2O_2S:R$ ($R = Eu, Tb$) nanophosphors reported in literature.

In an attempt to investigate the quantum confinement effect on the luminescence and potential applications of $Y_2O_2S:Tb$ nanophosphor, we have synthesized $Y_2O_2S:Tb$ nanophosphors using a solvothermal route at 150 °C or lower in ethylene diamine or methanol solution. Interestingly, we have observed that the morphology of nano- $Y_2O_2S:Tb$ synthesized from solvothermal reactions is strongly dependent of the solvents used.

The effect of synthetic temperature on the formation of $Y_2S_2O:Tb$ nanoparticles were first investigated and the results are shown in Fig. 1. As-prepared nano- $Y_2S_2O:Tb$ was found to be amorphous and decent crystallinity appears only when annealed at 500 °C under H_2S atmosphere, as indicated by the XRD profiles.

Shown in Fig. 2 is the TEM micrograph for nano- $Y_2S_2O:Tb$ synthesized

solvothermally from a solution of ethylene diamine at 150 °C and further annealed at 500 °C under H₂S for 6 hr. Nanorods of Y₂S₂O:Tb with high aspect ratio (diameter: 40 nm, length:1.6 μm) were observed. On the other hand, those prepared from methanolic solutions were found to be nearly spherical with size of *ca.* 20 nm.

The quantum confinement effect on the luminescence intensity was clearly observed in PLE spectra shown in Fig. 3. A blue shift of 5 nm in the absorption band attributed to Tb³⁺ 4f → 5d transition has been observed for nanocrystalline as compared to bulk Y₂S₂O:Tb. The observation has been rationalized by quantum size and surface effects.

The effect of surface capping on the luminescence intensity for Y₂O₂S:Tb has also been investigated by treating Y₂O₂S:Tb nanoparticles with allylamine (Ala) as a capping agent. We have discovered that well-crystalline bulk Y₂O₂S:Tb exhibits much stronger luminescence than Ala-capped nano-Y₂O₂S:Tb, whereas the pristine sample exhibits the weakest. We have demonstrated that the luminescence efficiency of nanophosphors can be effectively improved by surface capping.

References

1. C. R. Bickmore et al. *J. Europ. Ceram. Soc.* **18**, 287 (1988).
2. R. S. Niedbala et al. *Proc. SPIE* 3913, 1605 (2000).



2θ (deg)

Fig. 1 XRD profiles showing the effect of annealing temperature on the formation of $Y_2O_2S:Tb$ nanoparticles: (a) 150°, (b) 300°, (c) 400°, (d) 500°, (e) 600°, and (f) 700°.

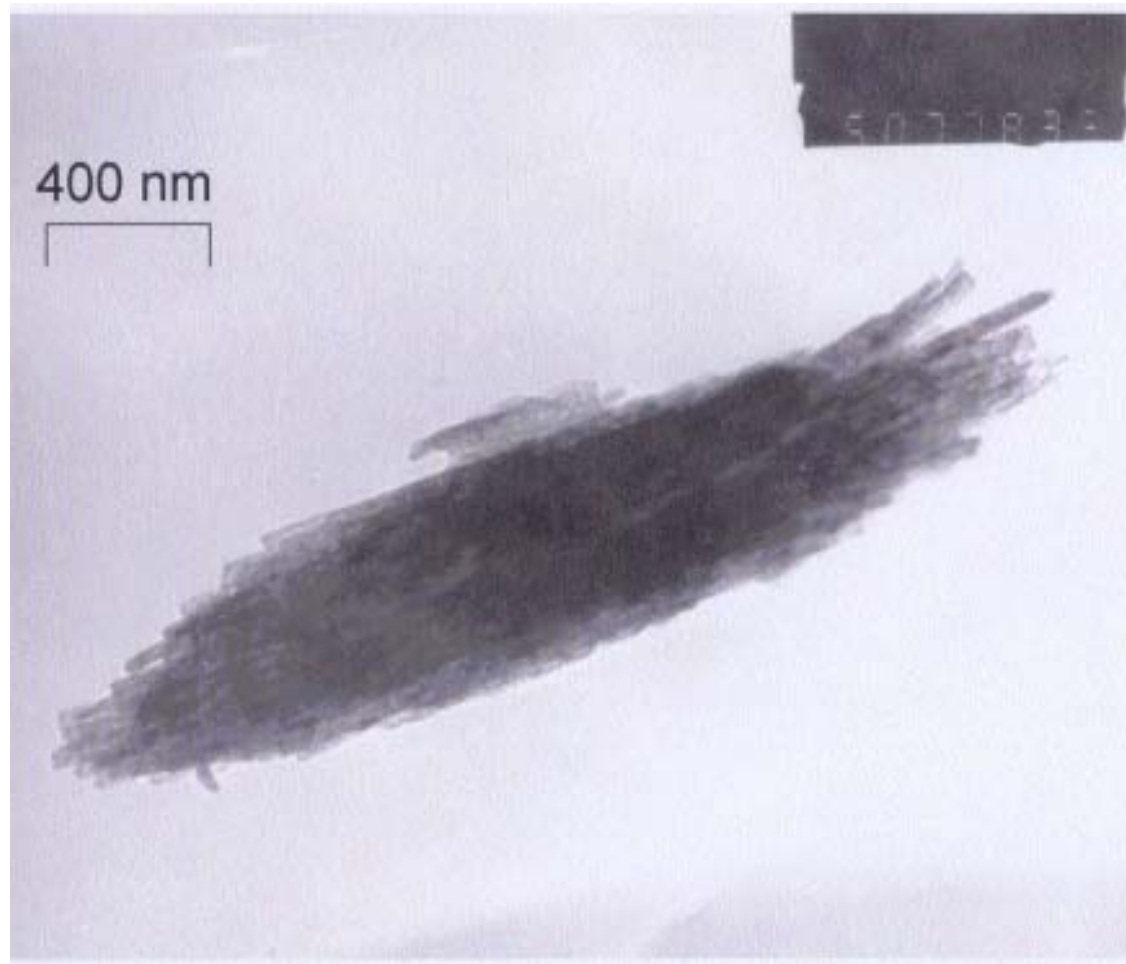


Fig. 2 The TEM micrograph for $Y_2O_2S:Tb$ nanophosphor.

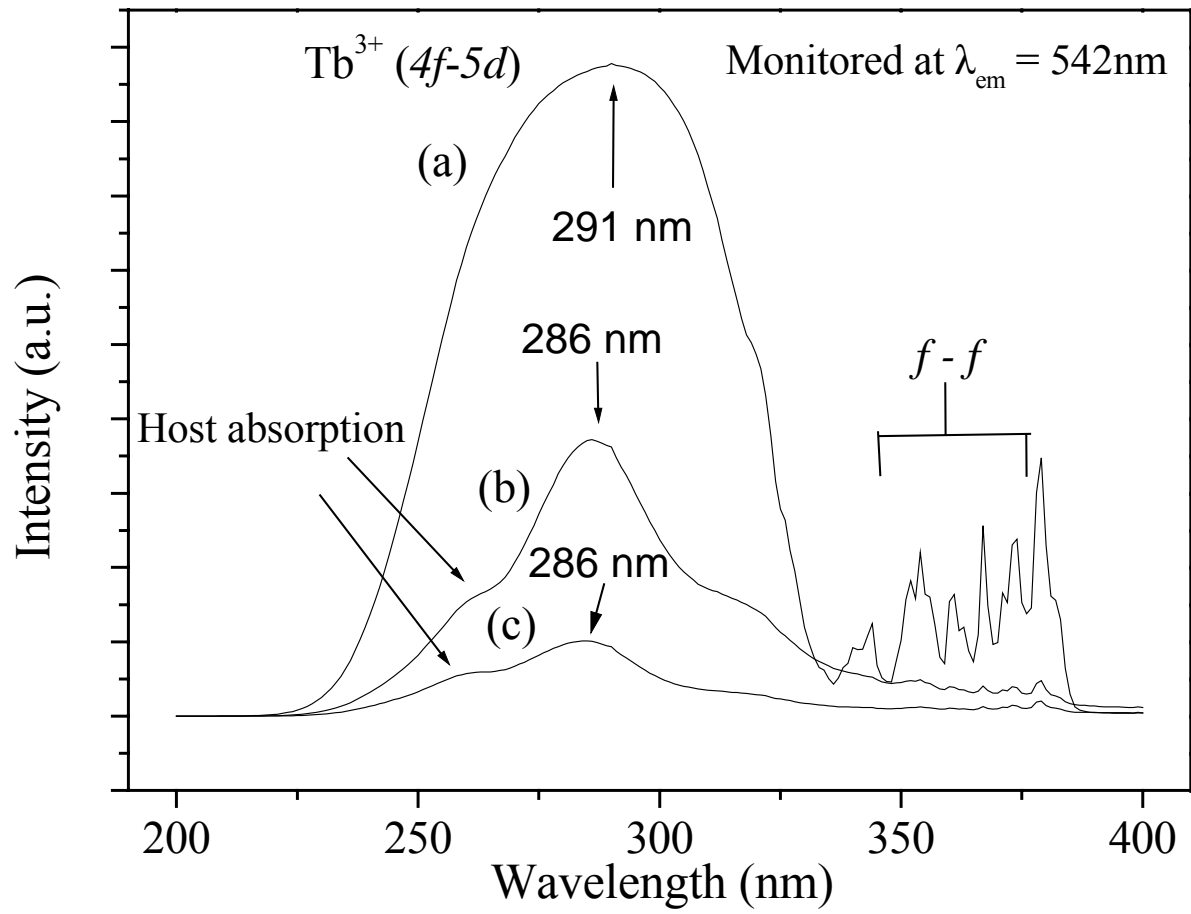


Fig. 3 Comparison of PLE spectra for (a) bulk, (b) Ala-capped- and (c) as-prepared $Y_2O_2S:Tb$.

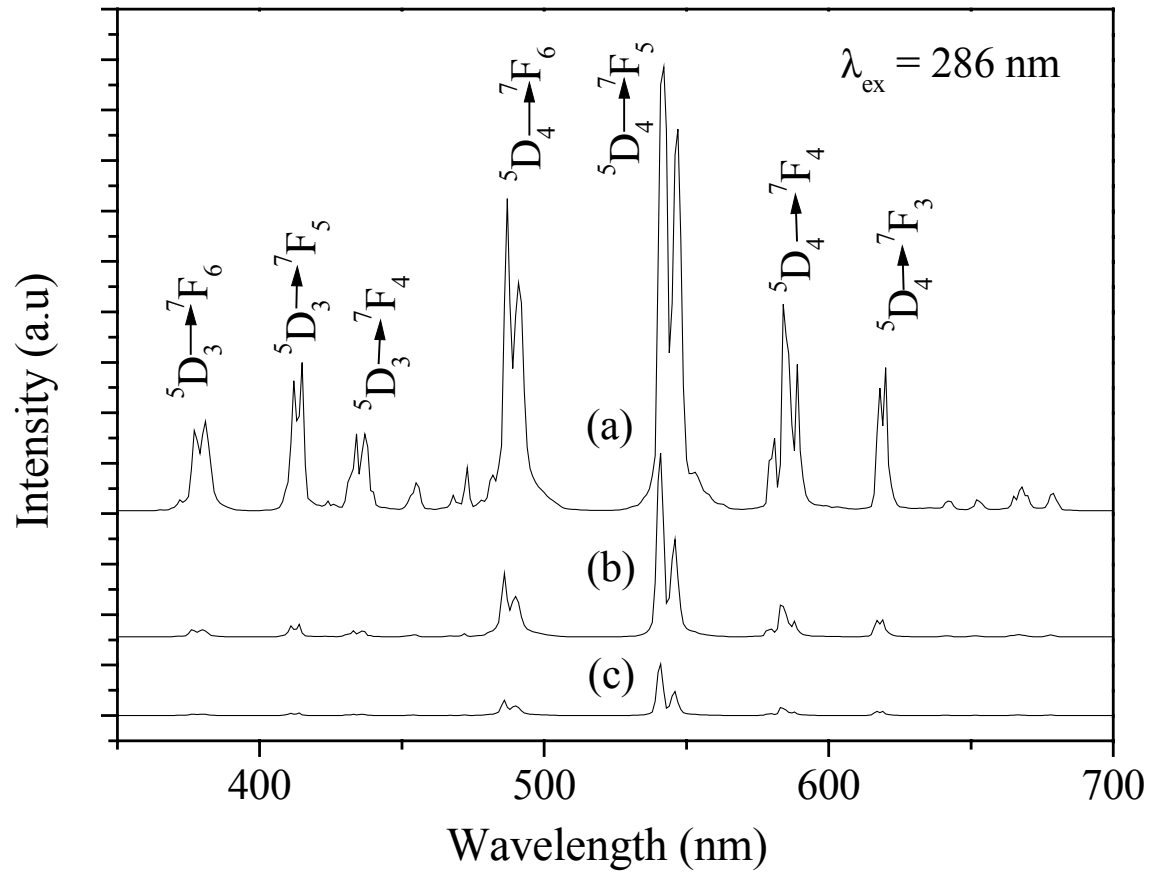


Fig. 4 Comparison of PL spectra for (a) bulk, (b) Al₃-capped- and (c) pristine Y₂O₂S:Tb nanophosphor.