

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

螢光鋇鋁石榴石型材料之溶液法製備及結構與特性分析

(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2214-E-002-036-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：呂宗昕

報告類型：精簡報告

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：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 6 月 1 日

螢光鈮鋁石榴石型材料之溶液法製備及結構與特性分析

Solution Synthesis, Structural Analysis, and Characterization of Yttrium Aluminum Garnet Phosphors

計畫編號：NSC92-2214-E002-036 執行期間：92/8-93/7

計畫主持人：呂宗昕 台大化工系教授

一. 中文摘要(關鍵字：微乳膠法，鈮鋁石榴石，奈米粉體，螢光材料)

本研究成功利用微乳膠製程合成高性能之奈米級鎔離子添加之鈮鋁石榴石 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) 螢光粉，藉由控微乳膠系統中適當之油相與水相比例，可獲得穩定且澄清之微乳膠系統，單相 YAG: Eu^{3+} 可於 $1100^\circ C$ 四小時之空氣氣氛下煨燒合成，單相溫度與固相法相比低了將近 $600^\circ C$ 。隨煨燒溫度之升高，合成之螢光粉均為奈米級且分散良好之圓球狀粉體。利用真空紫外光激發所得之放射光譜，進一步證實了微乳膠法合成之 YAG: Eu^{3+} 為一極具發展潛力之電漿顯示器用螢光材料。

The microemulsion process was successfully developed for synthesizing europium-ion doped yttrium aluminum garnet (YAG: Eu^{3+}) nanoparticles. A thermodynamically stable and transparent microemulsion system was obtained by dissolving suitable water-to-oil ratio. YAG: Eu^{3+} with a single phase was obtained after calcination at $1100^\circ C$ for 4 h in air. The formation of single-phase YAG via the microemulsion process is approximately 600 lower than that via the solid-state reaction. As increasing in the calcination temperature, the phosphors still maintained in the nano-sized range with spherical and dispersed morphology. The emission spectra under the excitation of VUV light confirm the application of YAG: Eu^{3+} phosphors for plasma display panels.

二. 計畫緣由與目的

隨著資訊時代的來臨，顯示器逐漸成為現代人日常生活中不可或缺的一部分。電漿顯示器的發展不單止於電腦顯示器用，同時更可用以取代現有的電視，直接的進入人類的日常生活中。電漿顯示器具備無可比擬的優點，如大型化容易、輕薄、高亮度、反應速度快、視角廣等[1-4]。 $Y_3Al_5O_{12}$ 螢光粉由於具有安定的化學結構，因此被廣泛的應用於螢光粉之主體晶格材料，在添加不同的金屬離子作為活化中心後，即可在不同的激發源下，產生各色的螢光[5-10]。研究如何製備 $Y_3Al_5O_{12}$ ，開發最佳製備條件、簡化合成難度與提升其螢光強度與量子效率為重要之研究課題。開發以添加鎔離子之鈮鋁石榴石之高效率紅光螢光粉不僅將可提升我國在發展新型平面顯示器的全球競爭力，未來更可配合網際網路，發展智慧型產品，提供使用者更高品質、更豐富的資訊生活

三. 研究方法

本研究以新式微乳膠法製備出高亮度且粒徑微細之鎔添加立方晶系鈮鋁石榴石粉體。先驅物粉體於空氣氣氛下以 TGA/DTA 分析其反應路徑；之後粉體於空氣氣氛下以不同溫度煨燒四小時，並以 XRD 分析，深入探討粉體晶相之變化。反應後產物之顯微結構則以穿透式電子顯微鏡(TEM)進行分析。

本計畫同時利用螢光光譜儀(PL)於常溫下分別測得粉體之放射光譜與激發光譜，並對其螢光特性及能量傳遞機制進行探討。為模擬電漿顯示器操作環境下之實際情形，藉由國家同

步輻射中心提供之真空紫外光光源，可測得真空紫外光激發下之螢光光譜，探討 YAG: Eu³⁺ 螢光粉體於此條件下之螢光特性。

四. 結果與討論

圖一為微乳膠法合成之先驅物於空氣氣氛下之 TGA/DTA 分析圖譜，由熱重損失分析可發現，先驅物加熱過程中有三個重量損失步驟，分別標記為 α , β 與 γ ；100-200 之重量損失(α)是因為先驅物中多餘水分之去除而造成，350-800 (β)則出現急遽的重量損失約 40%，主要是因為先驅物中有機物之燃燒去除所致，900-1000 (γ)之重量損失約為 5%，這則是因為殘留之有機物經高溫燃燒後去除所產生。熱差分析則顯示四個明顯的吸放熱峰，分別標示為 A、B、C 與 D；A 吸熱峰伴隨著 α 段重量損失出現在約 124 亦是由於蒸發吸附水氣與去除先驅物中水分子所致。明顯的放熱峰 B 則是由於有機物之大量分解所釋放熱量所產生，另外兩個微弱之放熱峰 C 與 D 則分別發生在 822 與 940 ，則是因為相轉變所造成，經由圖二 XRD 之結果可發現 C 之放熱峰為 YAM 或 YAP 晶相之形成所致，而 D 則為 YAG 之晶相產生所致；最後之總重量損失約為 55%。

圖二為先驅物經不同溫度煨燒後之 XRD 分析結果。由圖可知隨煨燒溫度之提升，先驅物之組成會逐漸由非晶相轉變成 YAM (Y₄Al₂O₉) 與 YAP (YAlO₃)，至煨燒溫度增加到 1100 後方可獲得單相之 YAG。而由三個晶相間 Y 與 Al 之比例，Al 離子所佔比例逐漸提升，可判斷反應路徑為 Al 離子擴散至晶格中與 Y 反應而生成晶相。

圖三為經 1100-1400 煨燒 YAG: Eu³⁺ 之 TEM 影像。由圖可知經 1100 煨燒後的 YAG: Eu³⁺ 粉體其平均粒徑約為 30 nm，而隨著煨燒溫度之提升，

其分子逐漸成長，粒徑亦逐漸增大，但 1400 煨燒後，YAG: Eu³⁺ 之粒徑仍維持在約 100nm 左右。其次，粉體之型態均呈現完整且分散性佳之圓球狀；而以微乳膠法所合成的粉體因其反應在奈米級的逆微胞中進行，故其粒徑可大幅縮小至奈米尺寸。

圖四為微乳膠法製備之 YAG: Eu³⁺ 粉體於室溫下，利用螢光光譜儀所得之放射光譜結果。由圖中可發現主要之放射峰位置為 590 nm 與 609 nm，分別為 ⁵D₀ - ⁷F₁ 與 ⁵D₀ - ⁷F₂ 之 Eu³⁺ 內層價電子軌域躍遷所造成之放射圖譜，而 590 nm 之放射峰主要為 magnetic dipole transition 所造成，不受 Eu³⁺ 所處晶場環境對稱性所影響。

為進一步了解 YAG: Eu³⁺ 於電漿顯示器下實際操作之螢光性質，圖五可見經 173 nm 激發後仍呈現與 238 nm 激發所得之放射光譜相同，僅解析度有顯著的提升，故此證實了 YAG: Eu³⁺ 於電漿顯示器仍可展現出相同的螢光特性，而尖銳且亮度高之橘紅色螢光光譜，相當符合應用在電漿顯示器中之紅色螢光粉。

圖六為微乳膠法製備之 YAG: Eu³⁺ 粉體於室溫下，利用螢光光譜儀所得之激發光譜結果。由光譜中可明顯發現一個寬廣的放射帶及許多細小且微弱的放射峰，此一寬廣的放射帶為 Eu³⁺ 與 O²⁻ 間電子轉移所致之能量傳遞過程。可知本研究成功利用微乳膠製程合成高亮度 YAG: Eu³⁺ 紅光螢光材料。

五. 結論

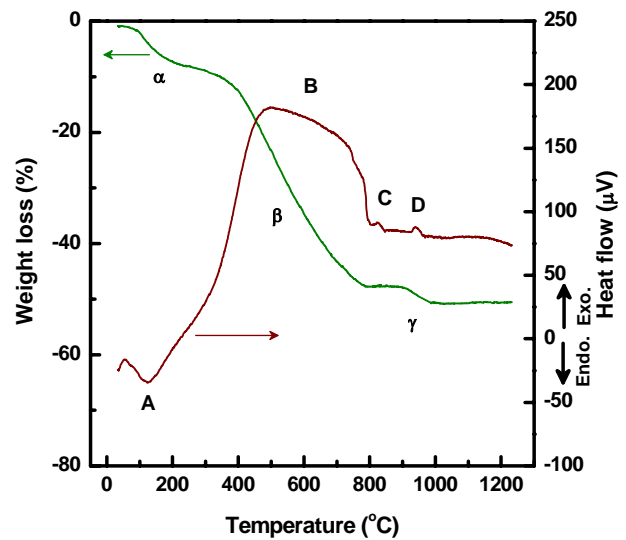
本研究成功利用微乳膠製程合成高亮度之立方晶相 YAG: Eu³⁺ 紅光螢光材料，藉由控制製備過程中的油相與水相比例可獲得穩定之微乳膠系統，單相 YAG: Eu³⁺ 可於 1100°C 四小時的條件下合成，相較於固相法所需之單相溫度低了近 600 。於 1400 四小時煨燒後之粉體可獲得較高之螢

光強度，且結晶性也較佳，然而其粒徑已接近 100 nm，故其螢光性質之提升主要是因為結晶性之影響甚於奈米尺寸效應之影響。真空紫外光源與紫外光源激發所得之光譜相同，可知 YAG: Eu³⁺ 為一極具發展潛力之電漿顯示器用紅光螢光系統。

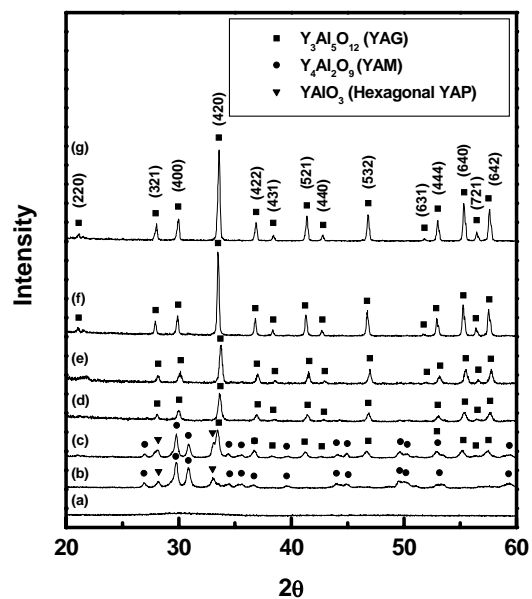
六. 參考文獻

- [1] B. S. Jeon, G. Y. Hong, K. Y. Yoo, and J. S. Yoo, *J. Elec. Chem. Soc.*, 148, (2001), H128.
- [2] D. E. Mentley, *P. IEEE*, 90, (2002), 453.
- [3] T. Justel, and H. Nikol, *Adv. Mater.*, 12, (2000), 527.
- [4] S. J. Yoon, Y. K. Jung, J. W. Seo, B. H. Lee, H. Y. Kim, and B. K. Kang, *Displays*, 24, (2002), 183.
- [5] J. R. Lo, and T.Y. Tseng, *Mater. Chem. Phys.*, 56, (1998), 56.
- [6] Y. Mizutani, H. Yasuda, I. Ohnaka, and Y. Waku, *Mater. Trans.*, 42, (2001), 238.
- [7] X. Guo, and K. Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, (2000), 1230.
- [8] M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, and T. Inui, *J Am. Ceram. Soc.*, 74, (1991), 1452.
- [9] J. G. Li, T. Ikegami, J. H. Lee, and T. Mori, *J. Mater. Res.*, 15, (200), 2375.
- [10] J. Y. Choe, D. Ravichandran, S. M. Blomquist, K. W. Kirchner, E. Forsythe, and D. C. Morton, *J. Lumin*, 93, (2001), 119.

七. 圖表說明

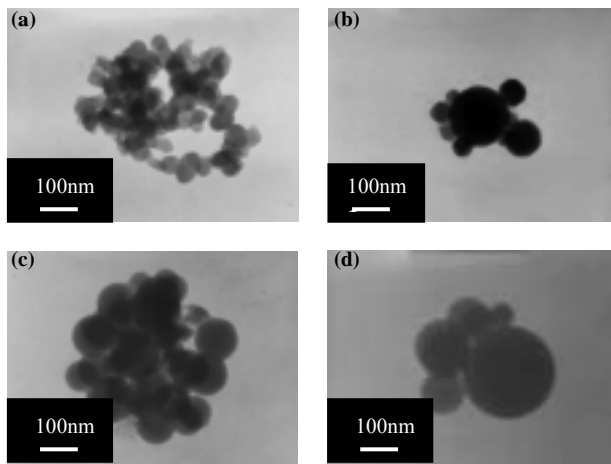


圖一 微乳膠法製備先驅物之 TGA 與 DTA 分析圖譜。

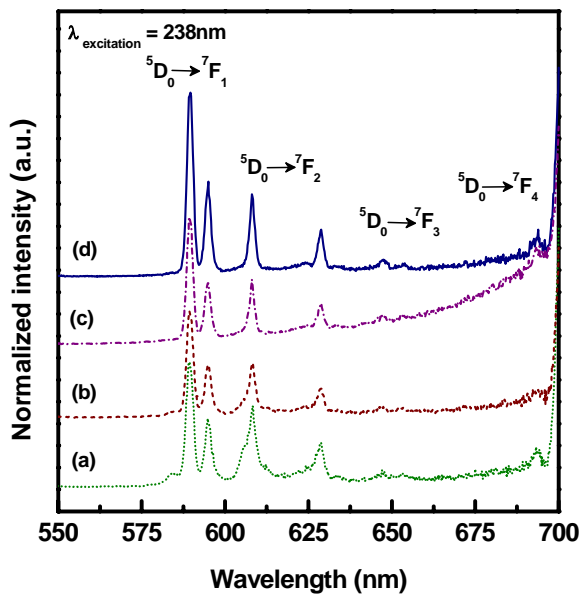


圖二 微乳膠法 Y_{2.85}Eu_{0.15}Al₅O₁₂ 於空氣氣氛煅燒之 XRD 圖譜。

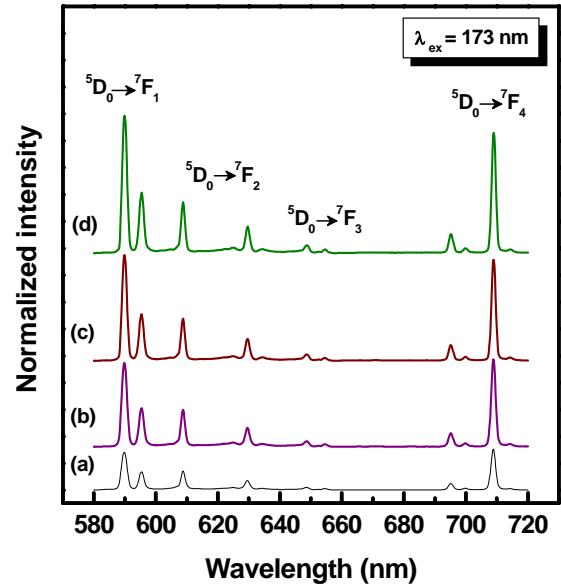
(a)500 , (b)900 , (c)1000 , (d)1100 , (e)1200 , (f)1300 與 (g)1400 。



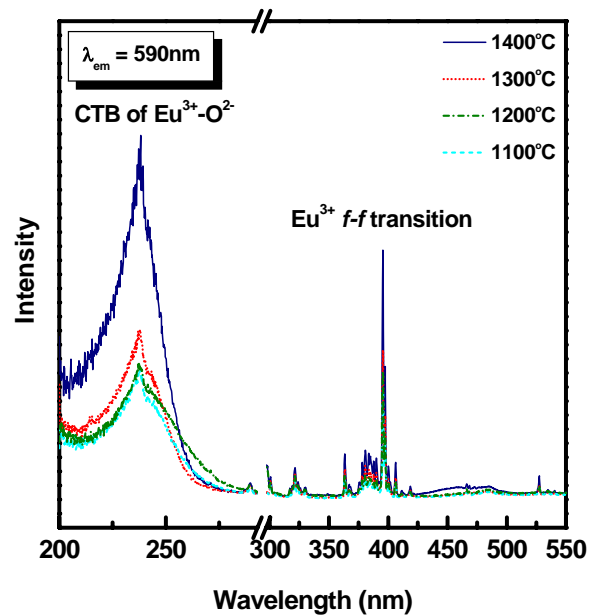
圖三 微乳膠法製備之試樣經不同煅燒溫度後所得之 TEM 圖譜。
(a)1100 , (b)1200 , (c)1300 與(d)1400 。



圖四 YAG: Eu³⁺ 試樣經不同煅燒溫度後所之放射光譜圖。
(a)1100 , (b)1200 , (c)1300 與(d)1400 。



圖五 YAG: Eu³⁺ 試樣經不同煅燒溫度後，真空紫外光激發下所得之放射光譜圖。
(a)1100 , (b)1200 , (c)1300 與(d)1400 。



圖六 YAG: Eu³⁺ 試樣經不同溫度煅燒後所測得之激發光譜。