

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

螢光鋁石榴石型材料之溶液法製備及結構與特性分析

(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2214-E-002-019-

執行期間：93年08月01日至94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 94 年 5 月 30 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：NSC93-2214-E002-019 執行期間：93/8-94/7

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。在微乳膠系統內，研究水油比對於 YAG: Eu^{3+} 結構與螢光特性的影響。不同的水油比下，對於 YAG: Eu^{3+} 的反應途徑為相同，但顯微結構卻有巨幅的變化。當水相在微乳膠系統減少時，粉體的型態會呈現圓形均勻分佈且粒徑會減少。螢光強度也會隨水相的含量減少有增加的趨勢。從 EXAFS 的結果顯示：當水油比下降時， Eu^{3+} 的周遭環境扭曲的現象與 Eu^{3+} 和 O^{2-} 的鍵長都會降低。此結果使得非輻射傳遞機率下降並且縮短能量由主體晶格到激活劑的距離。本研究在水相較低的微乳膠環境下，可以合成球狀且分散均勻的高螢光強度 YAG: Eu^{3+} 螢光粉。

The microemulsion process was successfully developed for synthesizing europium-ion doped yttrium aluminum garnet (YAG: Eu^{3+}) nanoparticles. The effect of water to oil ratio in the microemulsion system on structural and luminescent properties of YAG: Eu^{3+} was investigated. The reaction routes of YAG: Eu^{3+} in different W/O systems remained the same, while the morphologies of those changed significantly. The particle size became reduced and spherical particle presented at low content of water phase. The

emission intensity also enhanced with a decrease in the content of water phase. The EXAFS results indicated that the disordered level around Eu^{3+} ions and the bond distance of Eu-O reduced both decreased as decreasing W/O ratio. These resulted in the reduction of non-radiative probability and the shortening of the energy transfer route from host lattice to activators, Eu^{3+} . YAG: Eu^{3+} with notable luminescence and well-dispersed sphere-like nanoparticles was successfully prepared via low content of water phase.

二. 計畫緣由與目的

顯示器隨著資訊時代的來臨，逐漸成為現代人日常生活中不可或缺的一部分。自從全彩陰極射線管發展後到現今的 TFT-LCD (液晶顯示器) 與 PDP (電漿顯示器)，顯示器的演進不僅提供了使用者更高品質、更豐富的資訊生活，同時更帶動了一波全新的產業革命。電漿顯示器是藉由低壓惰性氣體在電場作用下放出屬於真空紫外光波段之輻射光，利用此輻射激發三元色螢光粉，達到全彩顯示的效果，相對於目前主流的 TFT-LCD, PDP 顯示器本身即可發光，製程較易，其他如大型化容易、反應速度快、其視角可達 160 度等優點與目前市面上之投影顯示器(投影機、內投\背投影電視)相

較，PDP 之亮度不受週遭環境的影響，可在強光環境下操作，而投影顯示器則須在較暗的環境下方能呈現出足夠的亮度；PDP 一般之使用壽命可達 30000 小時以上，但投影燈泡之平均僅約 2000 小時；此外，PDP 更可提供遠優於投影電視的高解析度[1-4]。 $Y_3Al_5O_{12}$ 是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，產生各色的螢光並且由於具有安定的化學結構，因此在使用時相當安定[5-10]。於去年度的報告中，論述 YAG: Eu^{3+} 的螢光粉可以使用微乳膠法 1100 四小時煅燒下合成單相粉體，大幅降低合成單相溫度；因此，在本年度的研究中，探討在熱力學穩定區域內，改變油水比，探討製程條件改變，對於螢光粉結構與螢光強度特性的影響。

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鉍鋁石榴石粉體。藉由改變溶液中的油水比，合成粉體的先驅物，並將粉體藉由高溫鍛燒合成單相，研究合成條件對粉體特性的影響。

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。同時為了要研究不同油水比下，對激活劑在高溫鍛燒後，於主體材料中的局部環境，本研究藉由國家同步輻射中心提供之高能 X 射線，可測得激活劑對 X 射線的吸收光譜，並藉由軟體分析，探討 YAG: Eu^{3+} 螢光粉體於不同油水比下之局部結構特性。

四. 結果與討論

圖一為水相(含鉍，鋁，鎔離子)，油相(環己烷)，與界面活性劑(正己醇，OP-10)構成的三相圖。圖中的黑色曲線為微乳膠與乳膠的邊界。在灰

色區域，為透明的逆微乳膠區域。在此區間，原來不互溶的水相與油相，藉由界面活性劑與共界面活性劑產生熱力學穩定區間。在微乳膠內，水相量少時會有較低的黏度。因此，根據此三相圖，在連續相將環己烷，正己醇，OP-10 的體積比設定為 5:3:2，而水相和連續相的體積比設定為 15/85，10/90，5/95，並將分別歸類為系統一，系統二與系統三。

圖二為系統一之先驅物經不同溫度煅燒後之 XRD 分析結果，圖三為系統二之先驅物經不同溫度煅燒後之 XRD 分析結果。由圖中可知於 1000 下在不同油水比下煅燒 4 小時，仍有 YAM ($Y_4Al_2O_9$) 雜相存在，但當煅燒溫度提升到 1100 時，YAM 在不同油水比下都轉換成 YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) 單相，使用微乳膠法大幅縮減反應溫度，並且，隨著鍛燒溫度的增加，粉體的結晶性有提高的趨勢。

圖四為不同油水比下於 1100 與 1400 煅燒 YAG: Eu^{3+} 之 TEM 影像。雖然由 XRD 分析觀察不出不同油水比對於粉體結晶性與反應性的影響，但從 TEM 可以清楚觀察到：粉體的粒徑從系統一的 80nm 下降到系統三的 30nm，此外，在較低的油水比下，粉體凝團會較為嚴重。這是由於在較低油水比的環境下，逆微胞在微乳膠內的數量降低且組成的離子的量較多造成較高的成核速率。在微包內增加粒子會使得粒子間越容易產生凝聚。在另一方面，當油水比增加時，界面活性劑的聚集數量降低，因此於較高油水比下，成核速率下降因此也造成粉體的粒徑較小。

圖五為不同油水比下使用微乳膠法製備之 YAG: Eu^{3+} 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，609 nm 與 710 nm 分別為 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ， $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 與 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 之 Eu^{3+} 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 Eu^{3+} 所處晶場環境對稱性所影響，故在 YAG: Eu^{3+} 之放射光譜中發現最強的放射峰位於 590 nm。圖中很清楚的顯示：螢光強度隨著油水比的增加而上升，系統三有最佳的螢光強度。然而，從粉體的結晶性並不能反映出其螢光強度的強弱。雖然系統二的結晶性最差，但螢光強度卻非最低。因此，在利用微乳膠合成 YAG: Eu^{3+} 螢光粉時，提高結晶性並非為可以提高螢光粉亮度的方法。若配合圖二可知：在較高油水比下螢光粉有較低的粒徑與更好的分散情形，推測此可以降低非輻射熱傳遞的機率，使得螢光強度提高。

圖六中，定義 Φ 為 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 與 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的強度比，從圖中可以觀察到：當溶液中油水比降低時， Φ 值上升，又 Φ 值越高暗示 Eu^{3+} 激活劑的周圍環境越扭曲，使得 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 能量轉換機率上升。因此，在較高水油比下合成的 YAG: Eu^{3+} ，主體晶格扭曲越嚴重。

圖七為對於不同油水比下合成的 $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 對 Eu 的 L_{III} 邊緣做 X 光延伸吸收光譜分析。在不同油水比下，吸收邊緣的能量並沒有改變。這顯示在所有的粉體內， Eu 的價數均為三價。在光譜內，震盪區域歸類於 A, B 與 C，此振動是由於光電子受到鄰近原子的多重散射共振所產生。此外，由傅立葉轉換的值，B 與 C 顯示了在 YAG: Eu^{2+} 奈米粉體內亂度並不大，這是由於微乳膠法可以合成高結晶性的螢光粉所致。

圖八顯示在不同油水比下，以四層球殼模型分析 Eu 與周遭的第一個、第二個氧原子的鍵長與 Eu 和氧的 Debye-Waller 參數。在不同環境下， YAG: Eu^{3+} 的第一層與第二層之鍵長和亂度有很大的差異。當增加油水比時， Eu 與第一個氧，第二個氧的鍵長

會縮短。此外， Eu 與第一個氧和第二個氧鍵長的差異及亂度都會隨著油水比增加而降低。本研究證實乳膠條件對螢光材料內部結構之影響。

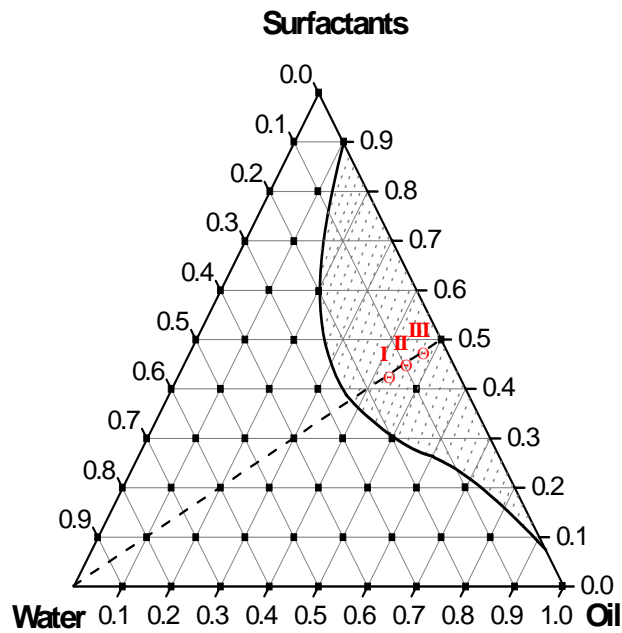
五. 結論

本研究成功利用微乳膠製程合成高亮度之之立方晶相 YAG: Eu^{3+} 紅光螢光材料，藉由控制製備過程中的油相與水相比例系統，單相 YAG: Eu^{3+} 可於 1100 四小時的條件下於不同油水比合成。當油水比提高時，粒徑會縮小且粉體間的分散性會增加，使得非揮發性能量傳遞機率下降，螢光特性也因此提高。從結構來探討時，油水比提高，晶格扭曲會較為不嚴重。此外，透過同步輻射 X 光延伸光譜分析，在較高油水比時，激活劑 Eu 與周遭氧的距離，跟鍵長差異及局部區域周遭的亂度都會隨著油水比增加而降低。因此，在水油比為 5:95 的合成條件下可以獲得高螢光強度 YAG: Eu^{3+} 螢光粉。

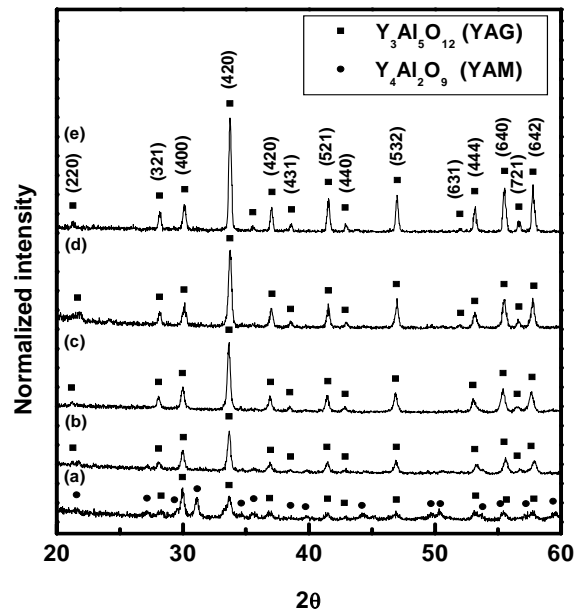
六. 參考文獻

- [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.

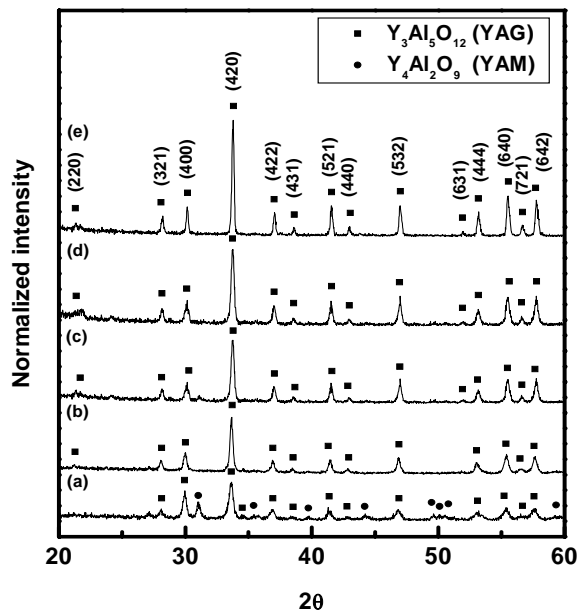
七. 圖表說明



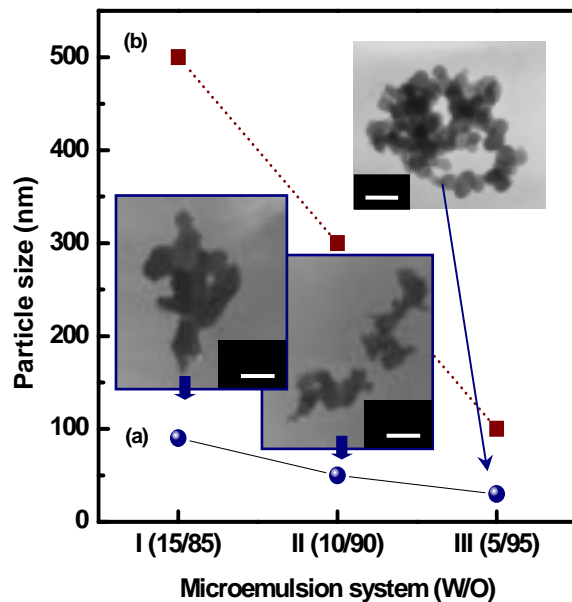
圖一 水相，油相與附和的界面活性劑相構成的三相圖。



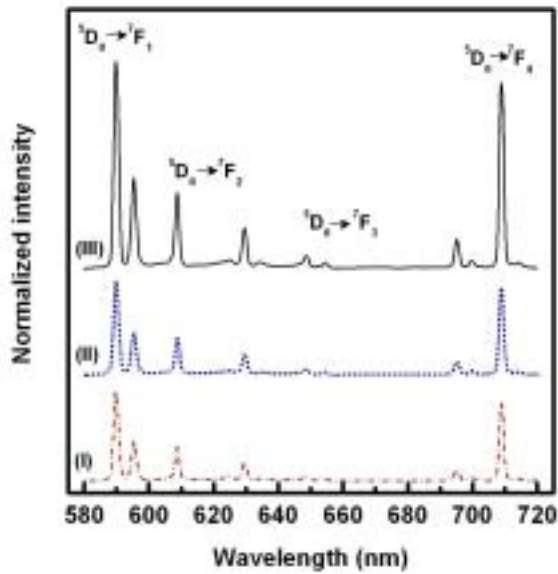
圖三微乳膠法於水油比 (10/90) 下合成 $Y_{2.85}Eu_{0.15}Al_5O_{12}$ 於空氣氣氛煅燒之 XRD 圖譜。(a)1000 (b)1100 (c)1200 (d)1300 (e) 1400 。



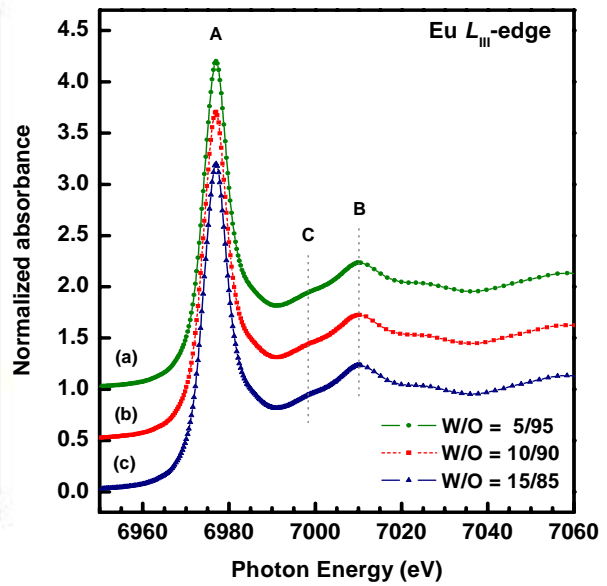
圖二 微乳膠法於水油比 (15/85) 下合成 $Y_{2.85}Eu_{0.15}Al_5O_{12}$ 於空氣氣氛煅燒之 XRD 圖譜。(a)1000 (b)1100 (c)1200 (d)1300 (e) 1400 。



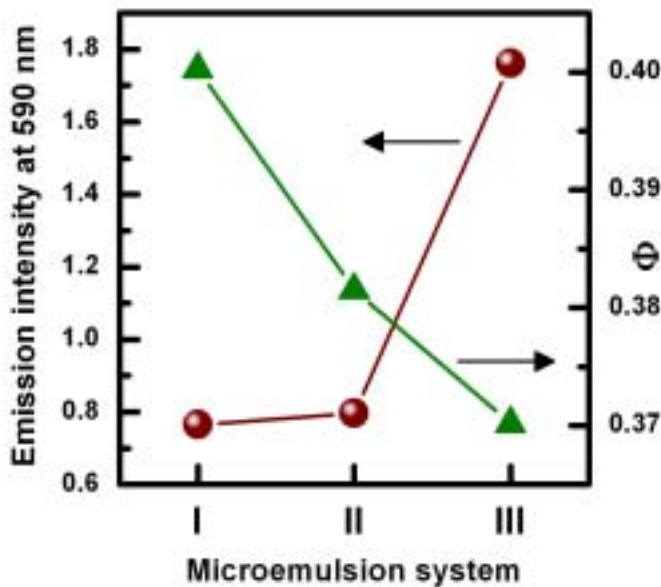
圖四微乳膠法於不同水油比下合成 $Y_{2.85}Eu_{0.15}Al_5O_{12}$ 於空氣氣氛煅燒下之 TEM 顯微結構與粒徑。



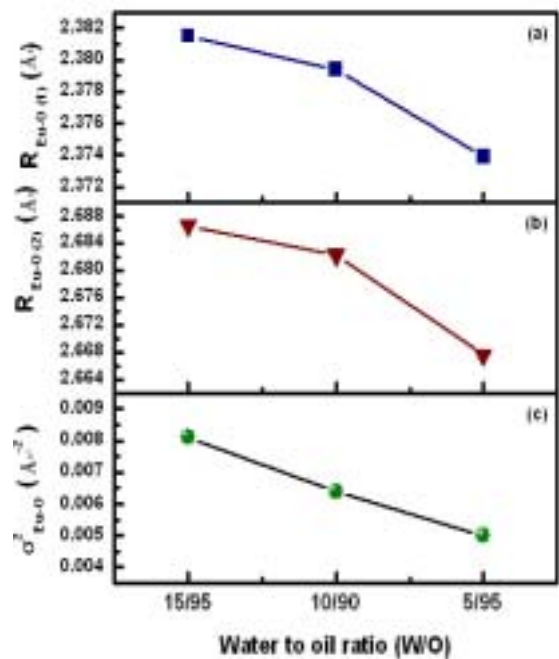
圖五 YAG: Eu 5% 試樣於不同油水下於 1400 煨燒四小時所得之放射光譜圖。(I)系統一(水油比 = 15:85), (II)系統二(水油比 = 10:90), (III)系統 III (水油比 = 5:95)。



圖七 YAG: Eu 5% 試樣於不同油水下於 1400 煨燒四小時後量測 Eu 之 L_{III} -邊緣之吸收光譜。



圖六 YAG: Eu^{3+} 試樣在不同油水比下合成後於 590nm 的放射峰強度與 Φ 值



圖八 YAG: Eu^{3+} 試樣利用四球殼模型計算不同油水比下之 (a)Eu-O(1)鍵長, (b) Eu-O(2)鍵長, (c)Debye-Waller 係數。