

臺灣二〇〇七年國際科學展覽會

科 別：化學

作 品 名 稱：在 Sapphire 基材上以電化學沉積 YAG 螢光
薄膜

學校 / 作者：南投縣立旭光高級中學 黃馨嫻
 南投縣立旭光高級中學 龔郁涵



簡介：作者一 ~ 黃馨嫻

從小至今就對於科學有著高度的好奇心，同時也喜歡探索科學的知識並樂在其中，除了學校一般學科的學習之外，也藉著音樂來調劑身心，彈彈鋼琴、吉他、甚至是搖滾的爵士鼓，繪畫亦是興趣之一。本身喜歡與人互動，覺得可以從別人的身上學習更多不包含在書本內的智慧。

即將要從高中畢業，對於未來希望能繼續往自然科學這方面繼續鑽研，並在自然科學領域的學習再加深加廣，期許自己未來能成爲一全方位的科學人才。



簡介：作者二 ~ 龔郁涵

自從上高中後，發現科學是一個要去理解、去思考的領域，我是一個有好奇心的人，對於心中的疑惑會有想要解開這個疑問的衝勁，對於剛發現的現象與新接觸的事物亦會有要了解其中的奧妙的熱情，並能將整個探索與學習的過程化爲快樂學習的歷程。

平時的休閒活動就是打籃球，藉由打球來調劑身心，也喜歡看勵志小說並從中得到蘊含其中的正面積極深意。我現在是高二生，接觸科學的東西逐漸變多也覺得越來越有趣。對於未來的期許，希望能繼續在科學領域有更深入的研究並成爲一位女科學家。

目 錄

Abstract	.1
中文摘要	.1
壹、研究動機	.2
貳、研究目的	.2
參、研究設備與器材	.3
肆、研究步驟與方法	.3
伍、結果與討論	.6
陸、結論	.14
柒、未來研究方向	.14
捌、參考資料	.15

Electrochemical synthesis of YAG phosphor thin-film on sapphire substrate

Abstract

A novel method of electrolytic $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG:X, X=Ce, Eu, Tb) phosphor thin-film coating on sapphire was investigated in yttrium, aluminum, cerium, europium and terbium nitrate solution. By means of X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM) observation, and cathodic polarization tests, the most efficient potential of deposition was found in the region between -1.2 V~-1.5 V. The YAG phosphor thin-film was successfully synthesized by the cathodic deposits were heat-treated at 1200 °C for 4 hours. The excitation photoluminescence (PL) spectra of Ce^{3+} in YAG consists of a strong maximum at about $\lambda = 520\sim 530$ nm that show yellow emission peak, and a red emission was observed at about $\lambda = 595\sim 700$ nm by additional Eu^{3+} . The excitation PL spectra monitored in $\lambda = 480\sim 500$ nm with the amount of Tb^{3+} and that show green emission peak. The fabrication of YAG phosphor thin-film will be useful to improve the emission intensity of the white LEDs in the future.

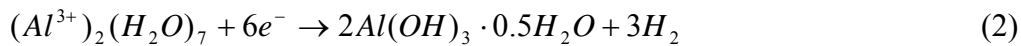
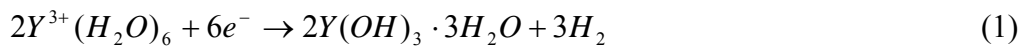
在 sapphire 基材上以電化學沈積 YAG 螢光薄膜

中文摘要

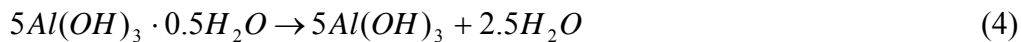
由電解沈積陰極的電位—電流關係圖、X光繞射分析、SEM 觀察及實驗反應的經驗式我們可以知道要在導電的 sapphire (氧化鋁單晶) 基材上電解沈積合成燒結 YAG 螢光薄膜所需之各類氫氧化金屬，其合適的電解沈積電位為-1.2 V~-1.5 V，我們利用電化學沈積法可以成功地合成欲燒結成 YAG 螢光薄膜所需之氫氧化金屬，將所合成之氫氧化金屬放入高溫爐以 1200 °C 高溫燒結 4 小時後，依據我們目前以光螢光激發(PL)這些 YAG 薄膜的光譜結果，可以成功地得到 YAG:Ce($\lambda=520\sim 530$ nm)黃光螢光薄膜、YAG:Eu($\lambda=595\sim 700$ nm)紅光螢光薄膜及 YAG:Tb($\lambda=480\sim 500$ nm) 綠光螢光薄膜，證明以新的電化學方法可以成功製備 YAG 螢光薄膜，相信這些研究成果未來應用在研發提昇白光 LED 發光效能上有極大之助益。

壹、研究動機

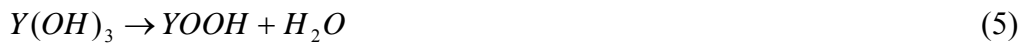
近幾年來，白光發光二極體（white light emitting diode；白光 LED）是最被看好且最受全球矚目的新興產品，預計在未來十年內，白光 LED 可以普遍替代傳統的照明器具。我們可以發現目前之技術多數為使用螢光粉來達到發白光之目的，而為了發展出更高功率之白光 LED，現在常以透明基板如 sapphire 來減少光之吸收或用反射鏡方式來改善發光 LED 光取出之方法；而目前已經知道可以電化學方法成功將 YAG 薄膜合成在鎳合金基材上，其方法為將硝酸鈮($Y(NO_3)_3$)和硝酸鋁($Al(NO_3)_3$) 水溶液以適當比例混合，在適當的電位條件下以最新之電化學合成方法在鎳合金上製備 YAG 薄膜，其形成機制為在 25-103°C 時，首先水合離子進行以下水的脫附反應：



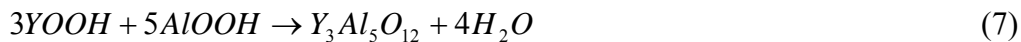
接著在 103-400°C 時，形成 $Y(OH)_3$ 與 $Al(OH)_3$ ，



緊接著在 400-850°C 時，形成 $YOOH$ 與 $AlOOH$ ，



最後在 850-1000°C 時，形成 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ (YAG)薄膜。



所以我們想嘗試將微量適當比例之 Ce、Tb 及 Eu 元素摻雜到電解溶液中，以電化學沈積法在 sapphire 上來合成氫氧化物再燒結成螢光薄膜，而未來如能直接將含有 YAG 螢光薄膜的 sapphire 基材直接取代製備 LED 所需的透明基材或高反射式鏡面基材，再以 UV-LED 為光源搭配不同色光之 YAG 螢光薄膜，應該可以相對提高白光 LED 之發光功效。

貳、研究目的

一、 已知 sapphire 本身無法導電，故必須設法（PVD 法）鍍上一層金屬薄膜來幫助導電，再以電化學方法找出在 sapphire 基材上沈積 YAG 螢光薄膜之合適電解沈積電位並探討

其形成機制。

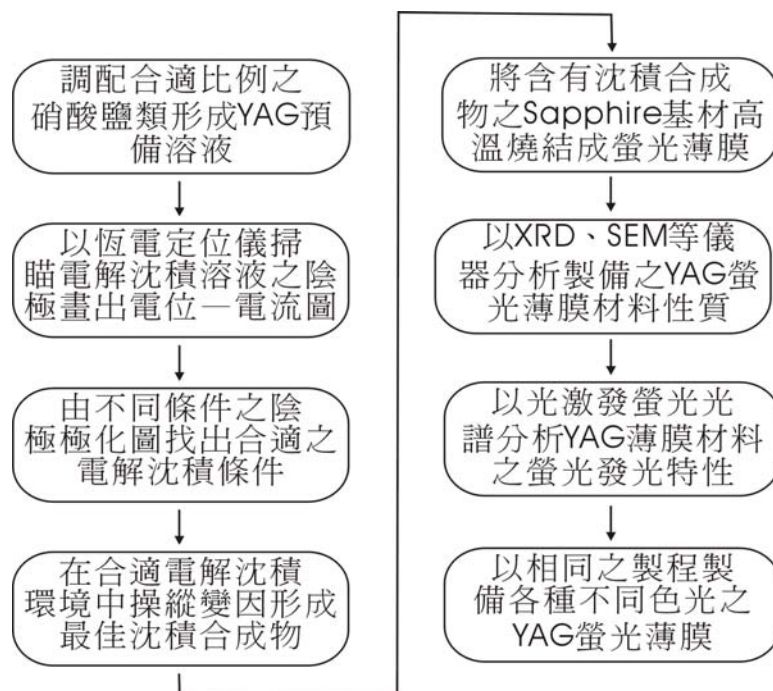
- 二、 尋找 Ce、Eu 及 Tb 等元素的合適比例摻雜入硝酸鈮($Y(NO_3)_3$)和硝酸鋁($Al(NO_3)_3$)溶液，電解沈積出氫氧化物後再燒結形成黃、紅及綠等不同色光之螢光薄膜。
- 三、 將燒結之 YAG 螢光薄膜以 XRD 進行結構分析及以 SEM 觀察表面形態嘗試找出合適之沈積環境及條件控制。
- 四、 以雷射光為光源來激發螢光薄膜進行其光譜特性測試，驗證我們可以成功地製備出 YAG 螢光薄膜來作為未來研發白光 LED 新製程之應用。

參、 研究設備與器材

- 一、 **實驗器材**: 25ml 量筒、500ml 量瓶、500ml 燒杯、特製五口玻璃瓶、白金片、鎳、sapphire、鱷魚夾、Ag/AgCl 玻璃電極。
- 二、 **實驗藥品**: 硝酸鋁 ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)、硝酸鈮 ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)、硝酸銻 ($Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)、硝酸鈰 ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)、6M 鹽酸。
- 三、 **儀器設備**: 恆定電位儀 (EG&G VersaStar II)、高溫燒結爐 (DENG YNG DF20)、掃瞄式電子顯微鏡、X 光繞射儀、光激發螢光 (PL) 光譜儀、 $N_2(g)$ 鋼瓶。
- 四、 **測量工具儀器**: pH 計、溶氧機、電子天平。

肆、 研究步驟與方法

根據研究目的與所欲探討之問題，我們設計實驗步驟與流程圖 (圖一) 如下：



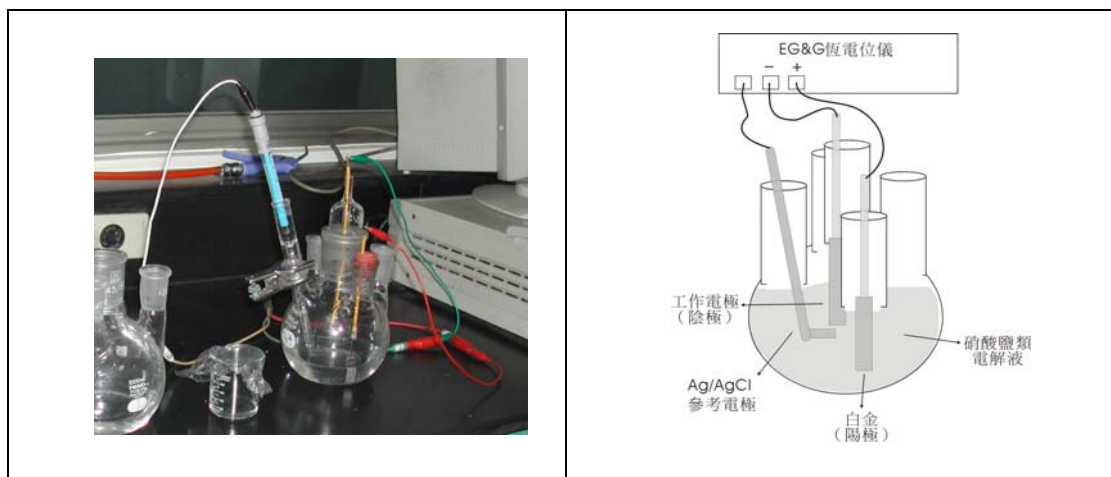
圖一、實驗流程圖。

一、 調配合比例的電解沈積硝酸鹽類水溶液。

1. 依據 YAG($Y_3Al_5O_{12}$)之氧化釷與氧化鋁的比例關係，調配硝酸釷比硝酸鋁之莫耳數為 3:5 之混合溶液作標準空白溶液 A。
2. 如上述步驟 1 之溶液，再將硝酸鈾以適當比例取代硝酸釷之濃度，調配成 YAG : Ce^{3+} 之混合溶液 B。
3. 分別將溶液 A 與溶液 B 500ml 置入五口瓶中備用。
4. 如上述步驟 2 以 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 取代 Ce^{3+} 配製新溶液備用。

二、 在不同條件下，利用恆電位儀以不同電位掃描陰極電極區，紀錄其電位與電流之關係。

1. 如上述五口瓶溶液中置入 Pt 電極作為陽極，另在陰極置入約 $1cm^2$ 之工作電極 (Pt、Ni、Sapphire 等)，並置入氯化銀參考電極，兩電極各接上充作電源供應器之恆定電位儀，裝置如圖二所示。
2. 將溶液 A 以不同之實驗條件如去氧與否及加酸與否之條件進行陰極極化掃描，嘗試找出水溶液之氧氣與氫氣會在哪一段電位範圍內主導傳遞電荷之擴散機制而影響陰極電流之大小，並嘗試找出何種在電位範圍內最有利於形成 $Y(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 等氫氧化物。
3. 以溶液 B 取代溶液 A，重覆上述步驟 1、2，分析比較其電解沈積電位之不同。
4. 以物理氣相蒸鍍法在 sapphire 基材鍍上一層 100~200nm 的鈦金屬導電層，接著以此導電 sapphire 基材取代陰極白金電極，再將溶液 B 倒入五口瓶中，重覆上述步驟 1、2，找出合適的電解沈積電位之範圍。



圖二、電解沈積之實驗裝置圖。

三、 在 sapphire 基材上，以不同之電解沈積條件，找出最佳之電解沈積合成物。

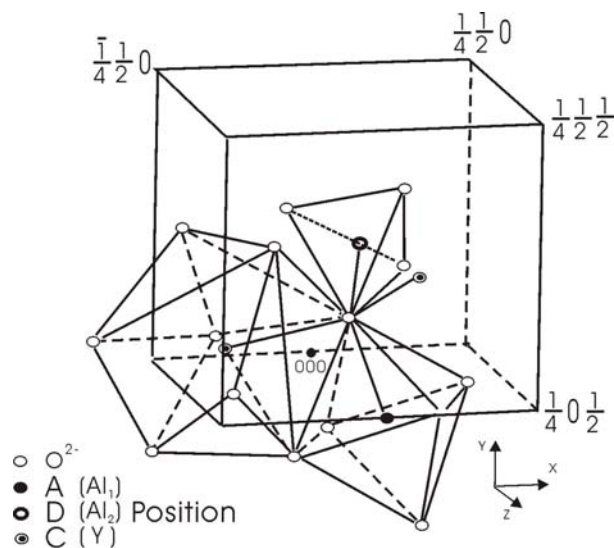
1. 在上述步驟二中找出合適之電解沈積電位範圍，更進一步以固定相同沈積時間之不同固定電位來進行電解沈積，找出確實之較佳沈積電位。
2. 在合適的電解沈積時間內，觀察與比較不同之固定電位電解沈積在陰極反應之情況。

四、 將基材與沈積合成物以高溫燒結爐進行高溫燒結形成螢光薄膜材料。

1. 將沈積有氫氧化物之 sapphire 材料放入高溫爐中進行高溫燒結。
2. 先升溫至 400°C 停留 1hr 進行鍛燒，讓一些雜質及部分水分子脫離形成 $Y(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 及其他氫氧化金屬。
3. 再升溫至 850°C 停留 1hr，讓 $Y(OH)_3$ 與 $Al(OH)_3$ 形成 $YOOH$ 、 $AlOOH$ 及其他含有—OOH 之金屬化合物。
4. 最後升溫至 1200°C 停留 4hr，讓 $YOOH$ 、 $AlOOH$ 及其他金屬(M)化合物形成 $Y_{3-x}M_xAl_5O_{12}$ 之螢光薄膜 YAG 結構。

五、 將螢光薄膜材料進行 X 光繞射分析其晶體結構。

1. 為證明實驗所得之螢光薄膜確實為 YAG($Y_3Al_5O_{12}$)結構，進行 X 光繞射分析得到材料之晶體結構並比較分析。
2. YAG($Y_3Al_5O_{12}$)結晶結構如圖三所示。



圖三、YAG($Y_3Al_5O_{12}$)結晶結構圖示。

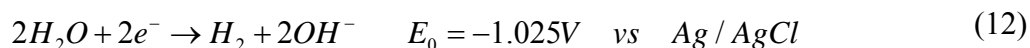
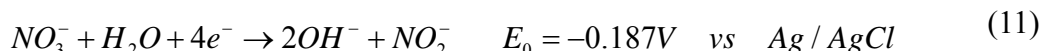
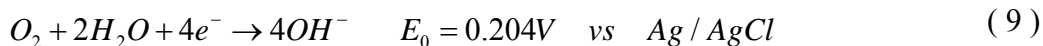
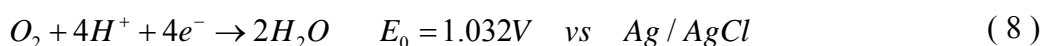
六、 將螢光薄膜材料進行掃描式電子顯微鏡 (SEM) 分析並比較在不同電位下所燒結製成之薄膜表面形態之不同。

七、 以光激發螢光(Photoluminescence:PL)光譜分析薄膜材料之螢光光譜特性，藉以瞭解薄膜吸收光譜之波長分佈範圍及強度。

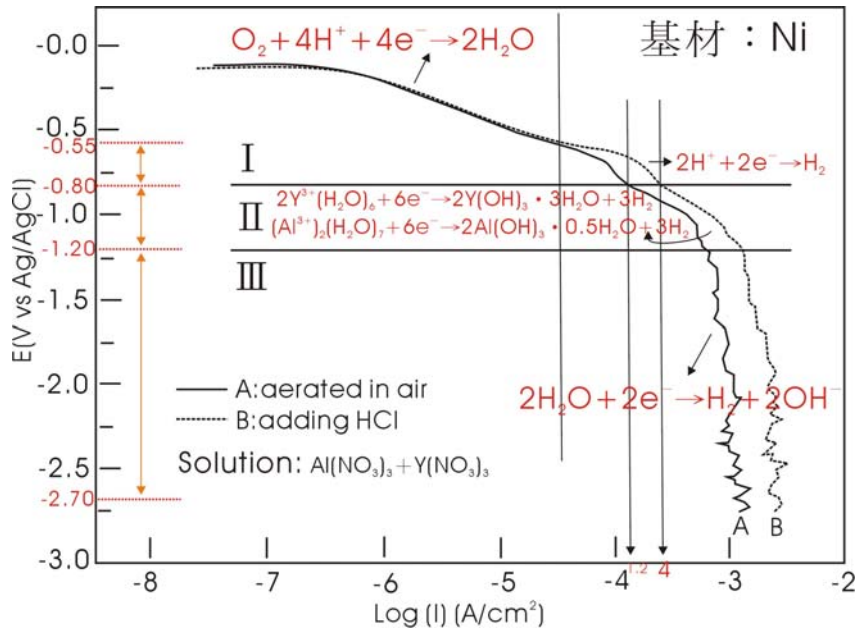
八、 利用相同製程與實驗條件，嘗試另外添加取代釔之其他鐳系離子如硝酸銻、硝酸銻及硝酸鉍等製備不同色光之螢光薄膜。

伍、結果與討論

一、一些在我們陰極反應除了欲求得化合物（氫氧化物）之電解電位之外，一些可能發生的反應及其還原電位如下：

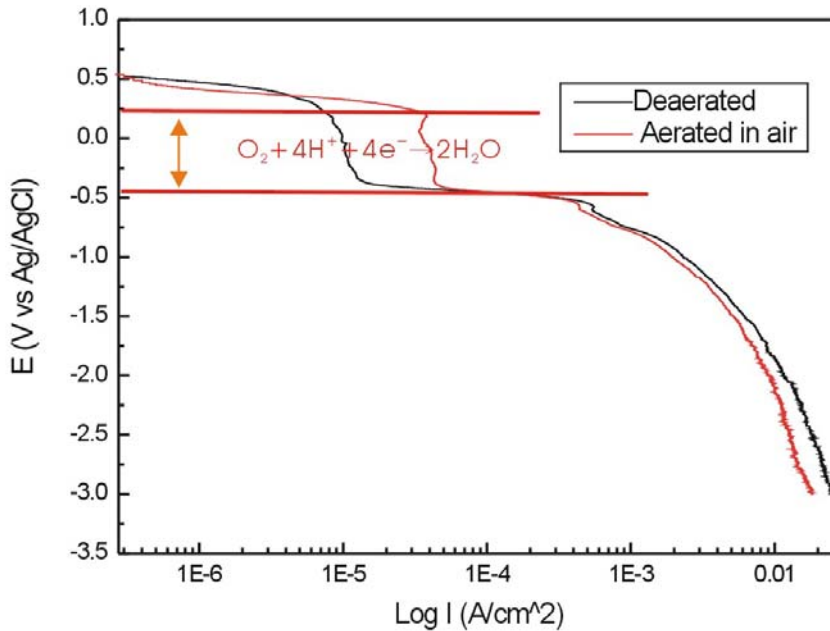


1. 以不同的金屬當陰極材料時會有不同的腐蝕電位，在陰極的電位—電流圖中除了造成起始的電位與電流大小會有不同外，還可以發現每一階段的陰極電位會有不同的粒子擴散來主導陰極電流大小的變化；如圖四當以導電材料鎳金屬為基材時，分別以加鹽酸的溶液（pH=2.07）及未加鹽酸（pH=3.71）之溶液作陰極電位與電流關係比較圖（陰極極化掃描圖），由式(8)~(12)及圖四可以發現陰極施加電位在-0.55 V以上時，以氧擴散為主；而在-0.55 V ~ -0.8 V 範圍內時圖中 B 溶液的電流比 A 溶液的電流增加約三倍，顯然H⁺是主要的擴散因素，所以在這個電位範圍內對電流大小之影響，H⁺扮演著重要的角色。
2. 由上式（12）我們亦可發現在以 Pt 為電極時，掃描電位太負（-1.025 V）時，會在陰極發生電解水的事情，而在 Ni 基材實驗中亦可發現在掃描電位太負(-1.2 V) 亦會有大量氣泡產生，亦即發生電解水之反應。



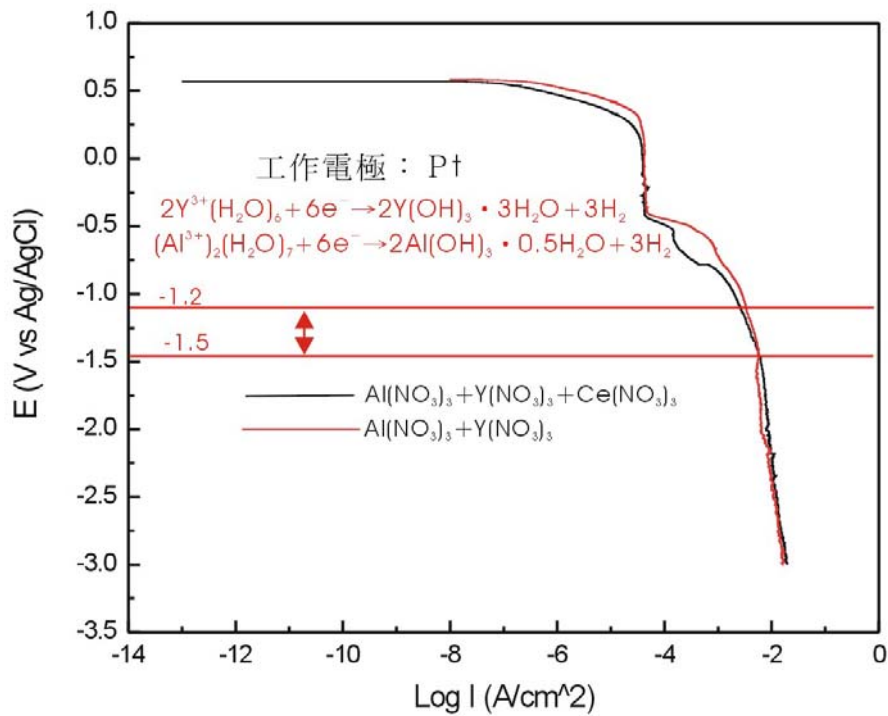
圖四、以鎳為基材時硝酸鈮與硝酸鋁水溶液加酸與否之陰極極化比較圖。

3. 由圖四我們可以判定以鎳為基材時，在-0.8 V ~ -1.2 V 的電位範圍內是此時最佳電解沈積電位之選擇。
4. 由式(8)、(9)可知在陰極氧氣的還原發生電位在氫離子還原為氫氣的電位之上，我們的實驗結果如圖五證實在電位為-0.5 V 以上應為氧氣之還原為主。



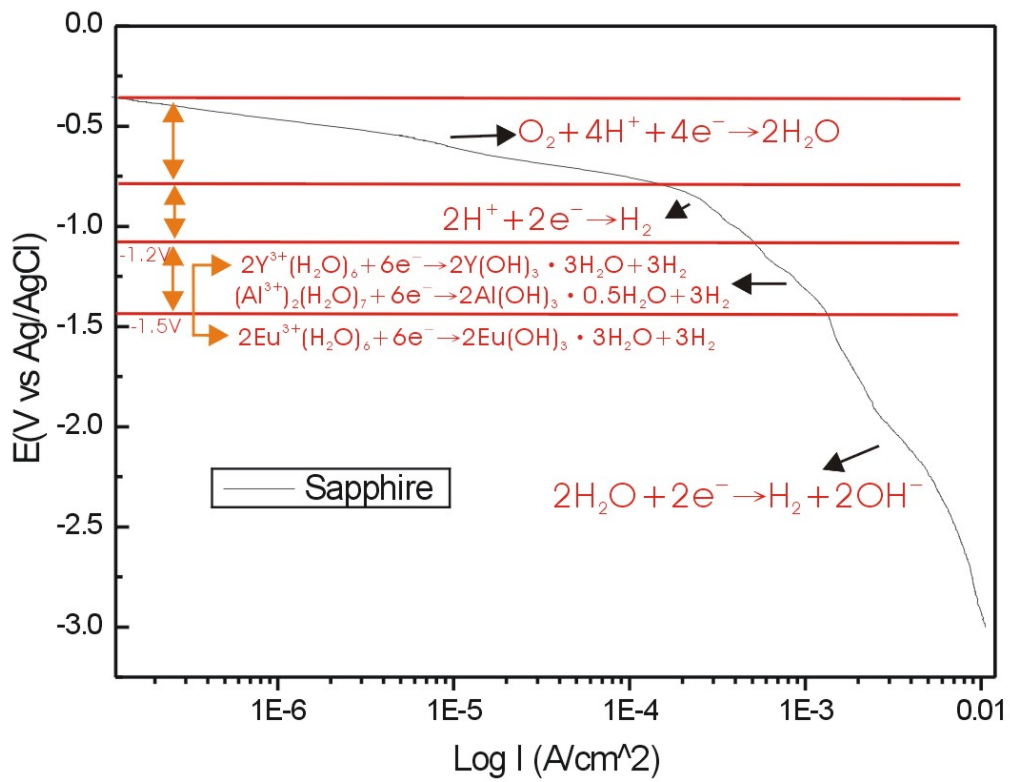
圖五、比較去氧與否之不同溶液之電位—電流圖，瞭解氧的擴散在哪一電位區域為主要因素(Pt 電極)。

5. 我們以不同溶液（硝酸鋁+硝酸鈮+硝酸銻）取代溶液 A（硝酸鋁+硝酸鈮）時（圖六），發現兩者的陰極極化曲線互相比較在最佳工作電位範圍內，兩者的曲線呈現一致吻合之結果，所以我們可以大膽假設以極少量之添加物如硝酸銻、硝酸銻及硝酸鈮取代硝酸鈮含量時，陰極極化曲線在工作電位區域內不會有太大之變動，而且最適當工作電位約在-1.2V ~ -1.5V 範圍內。



圖六、變動極少量之溶液組成發現在工作電位區域範圍內曲線變動不大。

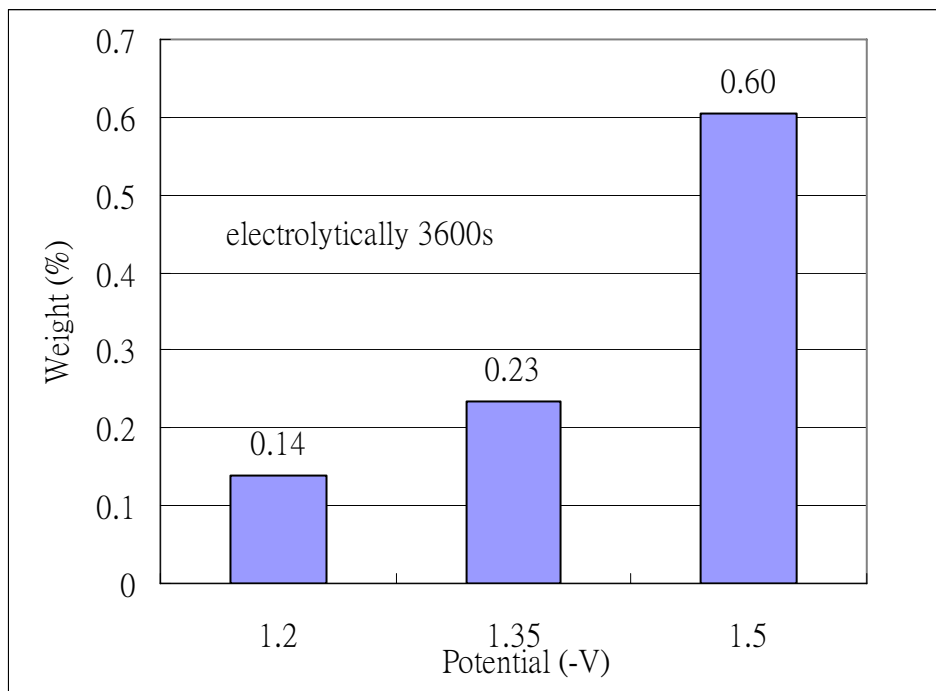
6. 改以導電 sapphire 為陰極電極時，且改以硝酸鋁+硝酸鈮+硝酸銻水溶液為電解質溶液作陰極極化掃描得結果如圖七，可以發現我們的最適當工作電位亦約在-1.2V ~ -1.5V 範圍內。



圖七、Sapphire 為基材以硝酸鋁 + 硝酸鈮 + 硝酸銻水溶液為電解質溶液之陰極極化掃瞄圖，可以發現工作電位範圍為-1.2V ~ -1.5V。

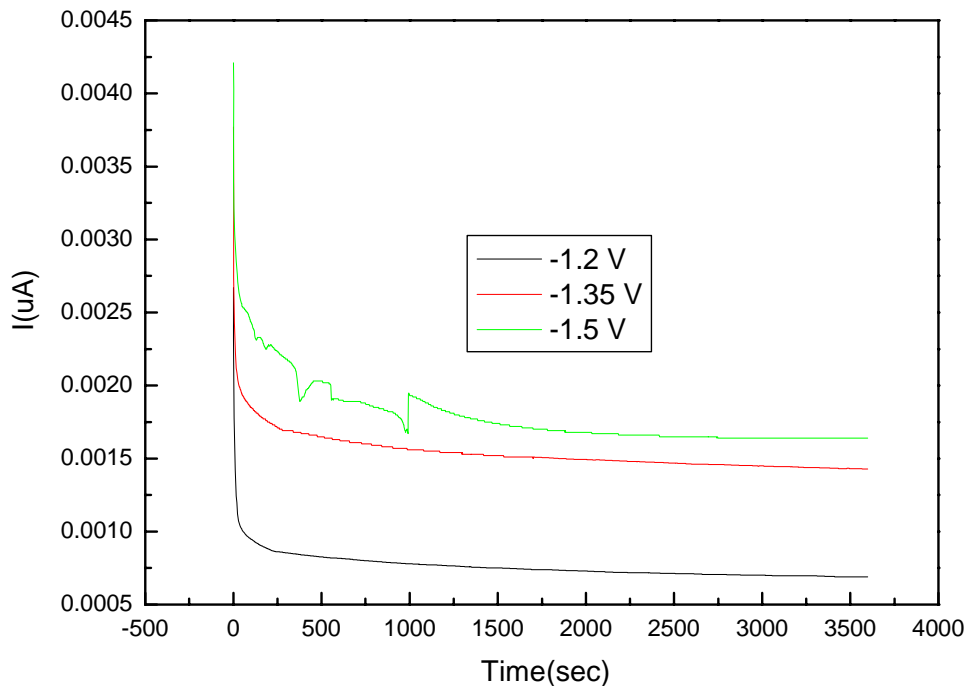
二、在合適的電位範圍內以鍍鈦的 sapphire 基材為陰極電極，在 (YAG:Eu) 系統溶液中，以不同的條件進行電解沈積合成結果：

1. 以不同的電解沈積電位 (-1.2V、-1.35V、-1.5V) 電解 3600 秒之重量變化結果如圖八，發現所給予之電壓愈負，沈積合成物量愈多。



圖八、不同電解沈積電位所得在陰極電極上沈積物重量增加量比較圖。

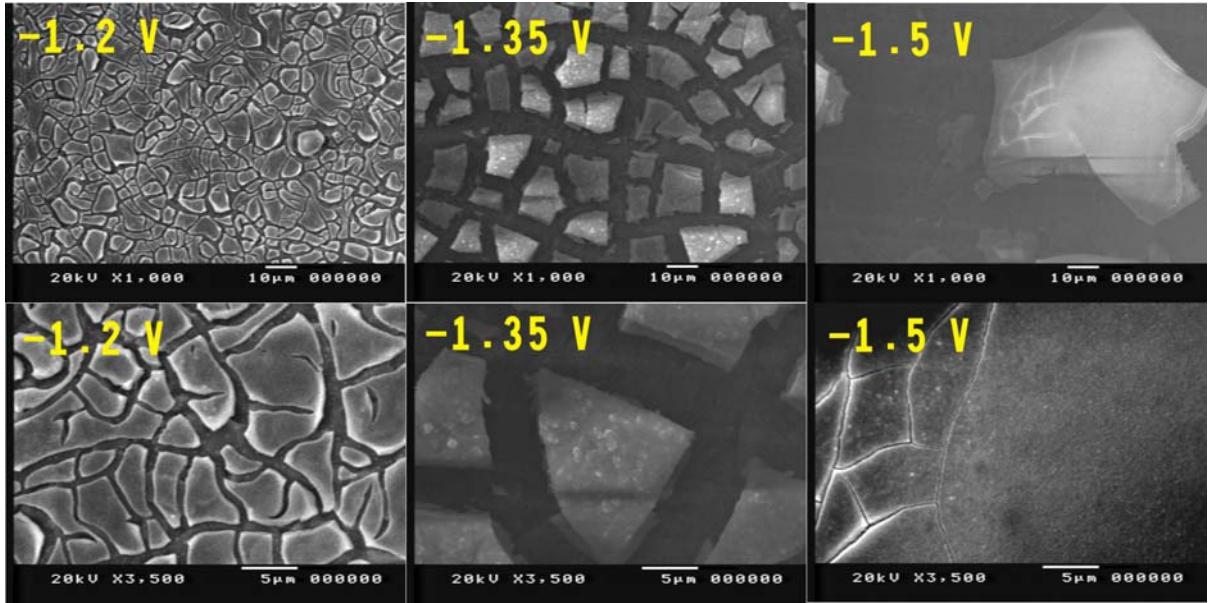
- 但在-1.5V 電位中亦可發現實驗過程中，陰極部分氣泡較多，而且產生之電流亦很不穩定，研判在此電位過程中陰極因為逐漸沈積不導電之氫氧化金屬而電流逐漸變小，但因為所給之負電壓較負因此容易發生電解水之反應而有氫氣之產生，造成陰極表面沈積物的脫落致使瞬時電流突然變大或不穩定（如圖九所示）。
- 依據 sapphire 的陰極極化曲線及實際電解沈積實驗觀察的結果研判最佳之電解沈積電位應在-1.35 V 左右。



圖九、以不同的固定電位電解沈積 3600 秒之陰極電流變化比較圖。

三、以 SEM 觀察電解沈積物燒結後其表面形態結果之比較。

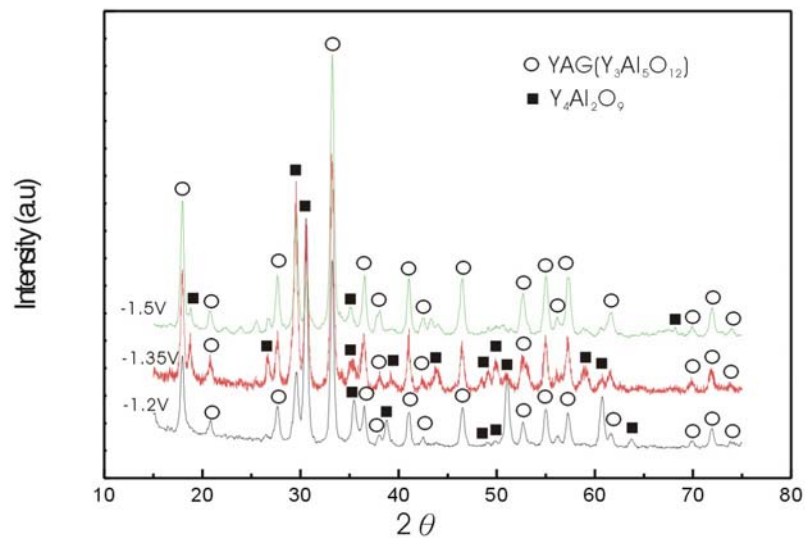
- 電解沈積物高溫燒結後結果如圖十所示，我們明顯發現，以較負之電位(-1.5 V) 沈積合成之燒結物粒徑較大，而較不負的電位(-1.2 V)之燒結物較具薄膜形態，研判跟沈積過程中陰極有無水之電解而生成氫氣泡造成沈積物之脫落與否以及在工作電極上氫氧化物沈積量的多寡有關。
- 螢光薄膜裂縫之產生應與高溫燒結過程中水分子之脫離與燒結收縮有關，但裂縫不會影響其螢光性質，甚至將來如應用在白光 LED，裂縫可能有助於藍光光源之透出。



圖十、以 SEM 觀察不同電位沈積物之高溫燒結 YAG : Eu 薄膜比較圖。

四、以 XRD 觀察電解沈積物燒結後 (YAG : Eu) 其晶體結構結果之比較：

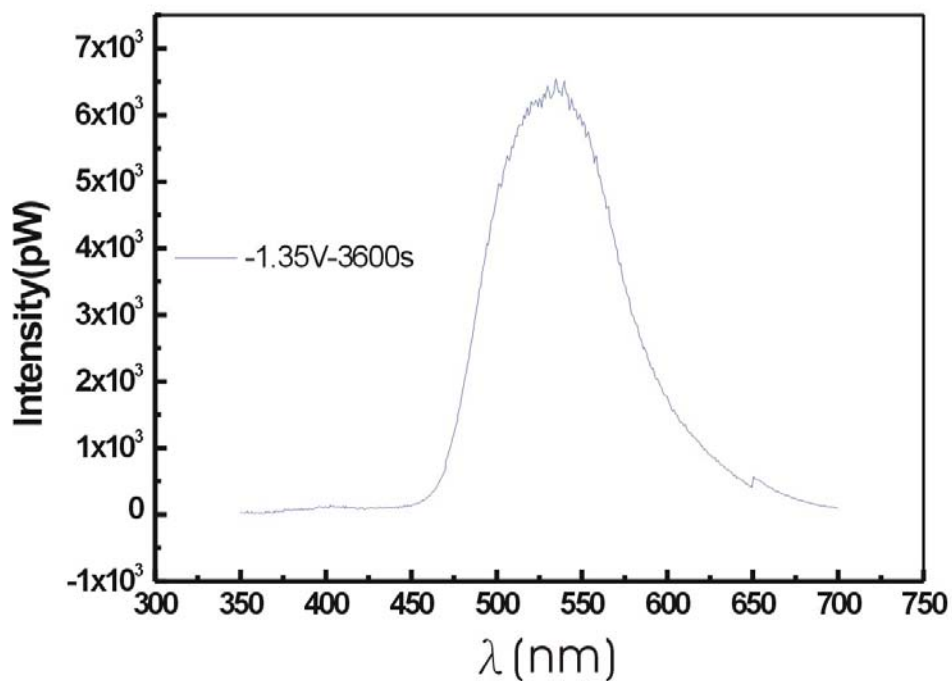
1. 其結果如圖十一所示，我們可以發現除了主要的 YAG 結構存在之外，還會有另一 $Y_4Al_2O_9$ 結構的存在，而較負的電位 (-1.5 V) 所得到之 YAG 結構愈明顯，而較不負的電位 (-1.2 V) 所得的 $Y_4Al_2O_9$ 的結構存在較多，研判可能為因為電位之不同則在工作電極上所得到之氫氧化金屬沈積物比例不同所致。
2. 所欲求之施加電位愈負愈好但又不能太負而產生電解水之反應，因此更證明 -1.35 V 左右為最佳電位之選擇。



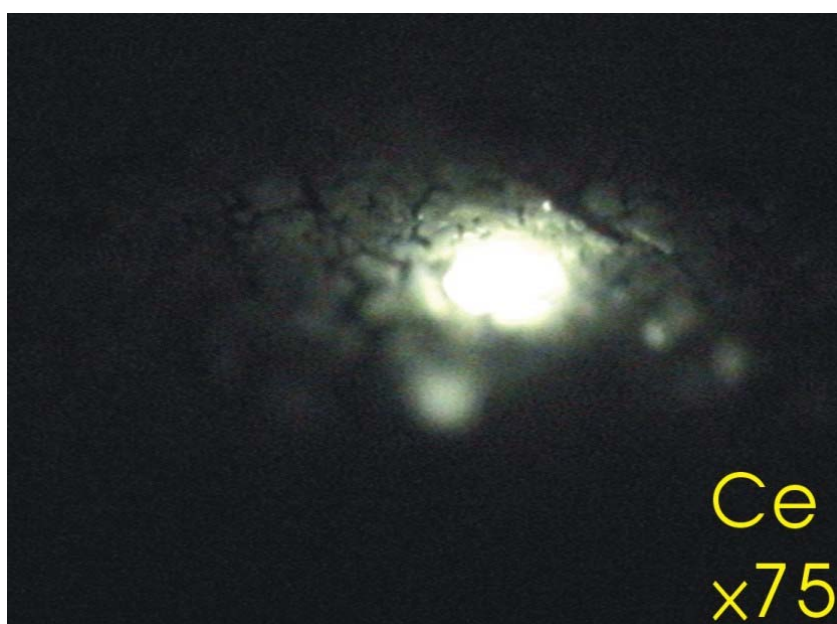
圖十一、以 XRD 觀察不同電解沈積電位所造成之沈積物燒結後其晶體結構變化結果比較圖。

五、以光激發螢光 (PL) 光譜儀觀察電解沈積物燒結後其光譜結果之比較：

1. 以 PL 分析 YAG : Ce 螢光薄膜的實驗結果如圖十二所示，我們明顯可以得到 $\lambda=500\sim 550$ nm 黃光帶之波長分佈，證明我們確實可以電化學沈積法來合成氫氧化金屬化合物再經燒結得到黃光 YAG 螢光薄膜。
2. 由圖十三可以明顯看出 YAG : Ce 的螢光效果。



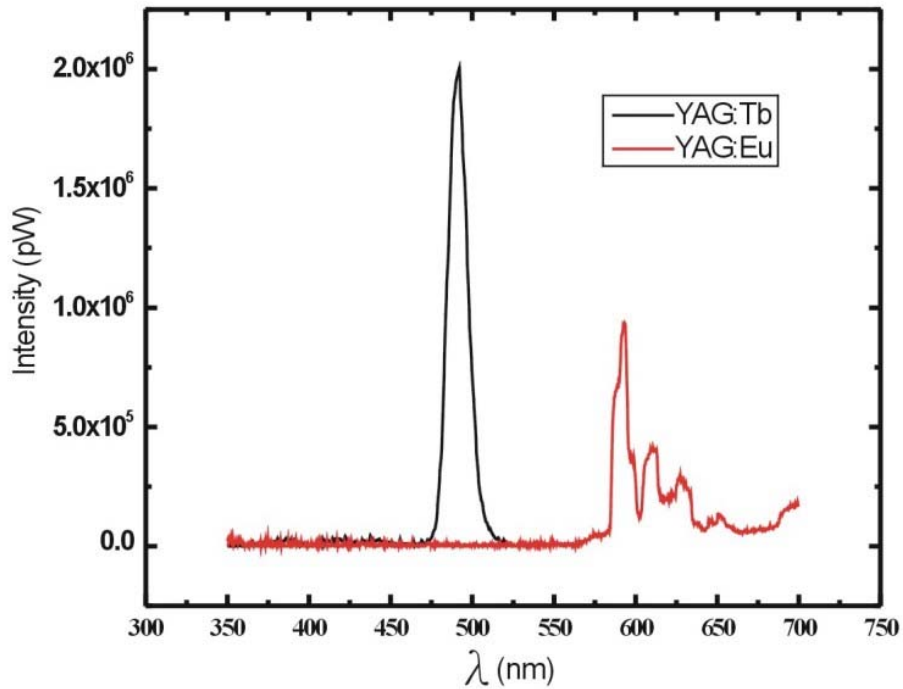
圖十二、以 PL 分析 YAG:Ce 之螢光薄膜之光譜圖。



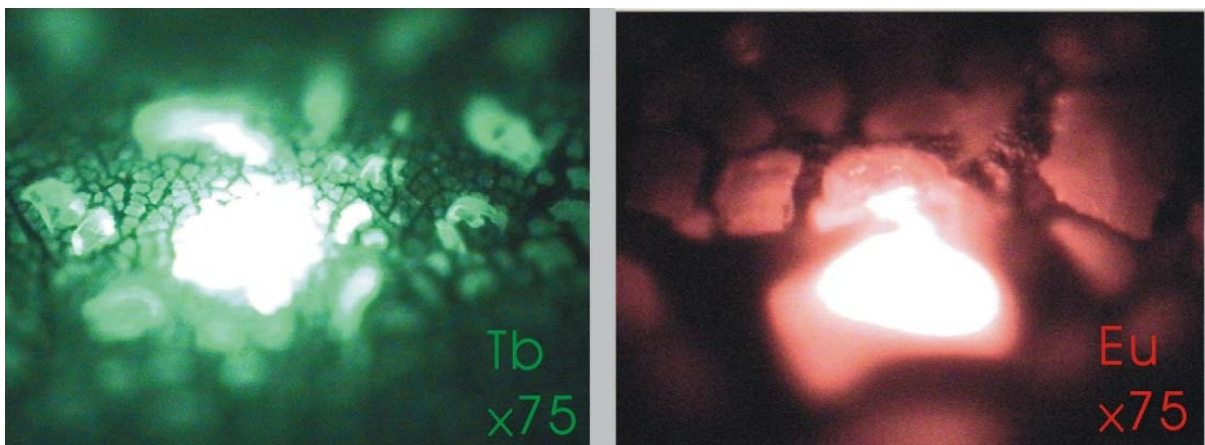
圖十三、以光激發 YAG:Ce 之螢光效果圖。

六、以相同的製程條件，改以不同之微量元素取代鈣，製備不同色光之 YAG 螢光薄膜：

1. 以 PL 分析 YAG:Eu 與 YAG:Tb 螢光薄膜的實驗結果如圖十四所示，我們明顯可以得到 YAG:Eu($\lambda=595\sim 700$ nm)紅光帶及 YAG:Tb($\lambda=480\sim 500$ nm)綠光帶之波長分佈，證明我們仍可以電化學沈積法來合成氫氧化金屬化合物再經燒結得到不同色光之 YAG 螢光薄膜。
2. 由圖十五可以明顯看出 YAG:Eu 與 YAG:Tb 的螢光效果。



圖十四、以 PL 分析 YAG:Eu 及 YAG:Tb 之螢光薄膜之光譜圖。



圖十五、以光激發 YAG:Eu 及 YAG:Tb 之螢光效果圖。

陸、結論

- 一、不同的金屬陰極材料會有不同的氧化電位，以我們的陰極材料（Pt、Ni 及鍍鈦的 sapphire）與電解液性質來說，從較正的電位往較負的電位作陰極極化掃描時，在陰極會先發生氧氣的擴散與還原，接著為氫離子的擴散與還原，且在我們的實驗中氫離子擴散電位後即為主要的工作電位選擇區域範圍，再負一點的電位就會發生電解水之反應而有氫氣泡的產生。
- 二、以導電的 Sapphire 陰極電極材料而言，在經選擇合適比例硝酸金屬鹽類的混和溶液中，可以選擇-1.35 V 左右的電位來進行電解沈積合成氫氧化金屬化合物，再經 1200°C 高溫燒結過程可製成 YAG 螢光薄膜。
- 三、經由 XRD 的分析及 SEM 的觀察發現在選擇的工作電位範圍內，電解沈積電位愈負所製得的 YAG 螢光薄膜粒徑愈大、YAG 結構愈明顯，其螢光強度亦愈大。
- 四、我們確實可以經由合適比例硝酸鹽類之選擇，以電解沈積法在製備 LED 的 sapphire 基材上沈積出製備 YAG 螢光薄膜所需之氫氧化物，再經由高溫燒結過程得到不同色光之 YAG 螢光薄膜，如 YAG:Ce($\lambda=520\sim 530\text{nm}$) 黃光、YAG:Eu($\lambda=595\sim 700\text{nm}$) 紅光及 YAG:Tb($\lambda=480\sim 500\text{nm}$) 綠光，這些製備 YAG 螢光薄膜新技術可作為未來繼續研究提高白光 LED 發光效率的新方法與新的發展方向。

柒、未來研究方向

- 一、製程雖大致相同但是可以發現添加硝酸銻與硝酸鉍之螢光強度大於添加硝酸鈾之黃光約 1000 倍，可能不同的添加物會有不同的成分比例及實驗條件；而目前所得到的螢光波長表現相對於各標準色光之波長範圍仍有少許之偏差，同時螢光強度仍不甚理想，該如何調整實驗參數來得到理想之實驗結果，亦是未來繼續努力之方向。
- 二、依照我們的實驗理論及結果，相信一定不久的未來可以成功製備不同色光之螢光薄膜進而實際應用在白光 LED 上，開啓白光 LED 為照明光源的新時代是我們最終的期盼。

捌、參考資料

1. S.K. Yen and C.C. Hsu, “Cathodic reactions of electrolytic Al_2O_3 deposition on MAR-M247 superalloy”, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 836-840 .
2. C.T. Hsu, S.K. Yen, 2005 “Electrolytic Y_2O_3 coating on IN617 superalloy”, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (12) (2005), C813-C816 .
3. C. T. Hsu, S. K. Yen, 2005 “Electrochemical Synthesis of thin film YAG on Inconel substrate”, *Electrochemical and solid-state letters*, accepted and in press.(2006).
4. S. K. Yen and S. W. Hsu, “Electrolytic Al_2O_3 coating on Co-Cr-Mo implant alloys of hip prosthesis”, *Journal of Biomedical Materials Research*, 54, 412-418(2001)
5. C. T. Hsu, C. C. Chang, T. N. Change and S. K. Yen, 2005 “Electrolytic $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ double -layer coating on IN617 superalloy”, *Surface & coating Technology*, In Press, Corrected Proof.(2005).

評語

- 一、 本作品在 Sapphire 透光基才上，以電化學法佈鍍 YAG:Eu 及 YAG:Tb 螢光薄膜。
- 二、 基礎先備常識如 Sapphire 及 YAG 的知識顯得薄弱。
- 三、 電化學沉積的工作結果尚佳，塗佈材料能顯示螢光效果。