

[研究新領域報導]

新穎的無機螢光材料——直接產生白光的微孔化合物

清華大學化學系 王素蘭

一、前言

利用發光二極體 (light-emitting diode, LED), 產生與太陽光色相似之白光, 以大幅取代傳統日光燈等白光照明, 是本世紀照明光源科技領域積極研發的目標。因為與傳統光源相比, LED 白光的產生具有零汞污染、耗電量低、發光效率高等多方面的優點。目前全球最主要的白光 LED 技術有兩種: 第一種是以紫外光 LED 激發紅、綠、藍 (RGB) 三種不同光色的螢光劑 (phosphor) 形成白光; 第二種是以藍光 LED 激發黃光螢光劑而產生白光。在第一種方法中, 需要尋找數種在品質、劣化程度搭配得宜的螢光劑, 以控制白光光源品質; 在第二種方法中, 尋找適當品質的黃光螢光劑十分重要, 除了已知的 YAG phosphor (組成爲 $(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$, 製作技術爲日本日亞公司的專利) 以外, 還未有其他有效的黃光物質出現。因此, 研發找尋各種優異的無機螢光材料, 尤其是黃光材料, 是十分迫切需要的。此外, 白光的產生一直是藉著兩種以上螢光物質發出不同波長的冷光 (luminescence) 混合達成, 不外加螢光活化中心 (activator) 就直接能夠發出白光的純物質, 還未被認知與探索。

二、無機微孔化合物的新性質

過去二十年來, 有關微孔結構的金屬矽酸鹽與磷酸鹽化合物研究 [1-4], 在材料化學領域中一直佔有重要的一席, 因為它們具有廣泛或潛在的應用性, 包括從傳統的觸媒、分子分離與離子交換等應用, 一直到最新發展的低介電常數薄膜與沸石染料雷射等 [5,6]。微孔結構的廣泛定義是三度空間結構骨架 (3D framework) 中含有 3–20 Å 的孔洞物質; 但近年來, 我們及美國另一組研究團隊分別發現數個孔徑超過一個奈米 (10 Å) 的鎵磷酸鹽及含過渡金屬的鎵矽酸鹽, 具有光致發光 (photoluminescence) 性質。例如具有 12 與 24 圓

環、孔徑皆超過爲 1 nm 的 UCSB 系列 [7] 與 NTHU-1 會在紫外光的激發下發出藍光 [8]。另外, 我們也發現一個純鎵的奈米孔洞磷酸鹽化合物 NTHU-2 [9], 可在紫外光激發下發出明亮的藍光。這些光致發光的現象, 是奈米孔洞金屬磷酸鹽的新性質, 其發光機制與已知的無機螢光劑顯然不同, 因為後者是在不發光的主體晶格中添加另外的金屬活化中心 (metal activator), 或再加入感光劑 (sensitizer) 而達到發光。目前, 奈米孔洞金屬磷酸鹽具有光致發光的性質已被確定, 除了藍光, 最近也開發出可以發黃光、甚至白光的鎵鎵磷酸鹽 [10]。以下就介紹這一個新穎的螢光材料: 具有十四圓環奈米孔洞骨架結構並可自體發出黃光、也可以直接發出白光的純化合物。

三、奈米孔洞鎵鎵磷酸鹽的合成與晶體結構

利用大的有機胺 (organic amine) 分子當作模版 (template) 或結構指引劑 (structure-directing reagent), 是合成奈米孔洞骨架 (framework) 有效的方法之一。最近我們利用 4,4'-三伸甲基二吡啶 [4,4'-trimethylenedipyridine (簡稱 tmdp)] 當作結構指引劑, 合成了一個具有新穎類沸石 (zeolite-like) 結構的鎵鎵磷酸鹽, 命名爲 NTHU-4。此奈米孔洞化合物可呈現兩個不同螢光類似物 (analogues): NTHU-4Y 與 NTHU-4W, 它們在 365 nm 波長的紫外光照射下, 分別放射黃光與白光。

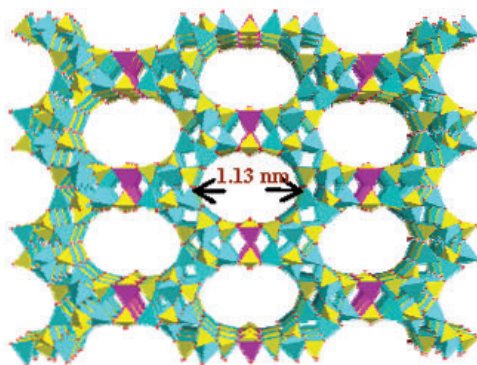
將含有有機胺 tmdp、氯化鎵 ($ZnCl_2$)、氧化鎵 (Ga_2O_3) 以及磷酸 (85% H_3PO_4) 的水溶液以溫和的水熱條件 (mild hydrothermal condition) 反應七天可以得到黃色的 NTHU-4Y 晶體。其化學式經過單晶繞射結構的分析、熱分析、元素分析等確定爲 $(H_2tmdp)_2[Zn_3Ga_6O(HPO_4)(PO_4)_8] \cdot 5H_2O$ 。將 NTHU-4Y 的晶體研磨成粉製成薄片以 365 nm 波長的紫外光照射, 呈現黃色螢光; 有趣的是,

此薄片在加熱(280 °C)四小時後顏色變深，並且轉而發白色螢光。經過若干嘗試後，我們將上述合成條件中的水溶液換成 1:1 的水與乙二醇(ethylene glycol, EG)，可以得到發白光的棕色 NTHU-4W 晶體，由單晶繞射結構分析確認其骨架結構與組成和黃色的 NTHU-4Y 晶體完全一樣(除了結構中無序程度的大小有一些差異外，見下文)。

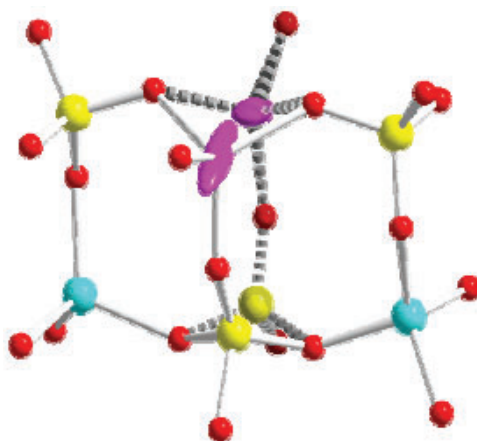
NTHU-4 的結構是由兩種 GaO_4 、三種 MO_4 四面體($M = \text{mixed Zn and Ga}$)與 PO_4 或 HPO_4 共角連結形成的一個新穎的三度空間結構，沿著 c 軸有超大的遂洞(extra-large channel)，遂洞的開口由十四個四面體圍繞而成 [圖一]，孔徑大小為 1.13 nm，與已知二十四圓環遂洞的大小不相上下[11]。沿著 b 軸還有十圓環的遂洞，於是在遂洞交會處形成了孔徑達 1.54 nm 由 44 個四面體圍繞而成的 $[14^2 \cdot 10^2 \cdot 6^6 \cdot 4^{10}]$ 籠子，因此 NTHU-4 的結構具高孔洞性，骨架中可容納外來分子的空隙比率達到 44%。在奈米孔洞中的有機模版 $\text{H}_2\text{tmdp}^{2+}$ 離子可以被鋰離子交換出來，且不影響其光致發光的性質。NTHU-4 的結構是第一個具有十四圓環遂洞的過渡金屬鎵磷酸鹽；此外，它複雜的結構特點還包括有九分之一的骨架四面體會呈現位置上的無序現象，這和以前所報導的奈米孔洞磷酸鹽都具有堅固的骨架是顯著不同。在圖二中可以看到遂洞邊緣的 MO_4 與 HPO_4 四面體，沿著遂洞的方向呈現無序的位置。NTHU-4 的兩個螢光類似物都有此無序的遂洞邊沿，但是仔細比較結構參數後後，我們發現 NTHU-4Y 較 NTHU-4W 呈現較大的無序現象。

四、奈米孔洞鎵磷酸鹽的發光性質

以同一組成、同一種結構、未添加外來的活化中心(extrinsic activator)，為何 NTHU-4 的晶格可以顯示兩種發光行為？為何會發黃光？因為已知具有光致發光性質的奈米孔洞的金屬磷酸鹽皆是發藍光，但它們都具有堅固的結構(rigid structure)。NTHU-4 的無序骨架結構顯然是不同且罕見的。目前這些奈米孔洞的金屬磷酸鹽晶格內在的(intrinsic)光致發光機制仍未被完全理解，可能與晶格缺陷有密切的關係。經過固態 EPR 光譜測量，我們發現 NTHU-4Y 與 NTHU-4W 產生單一電子的訊號，顯示可能有

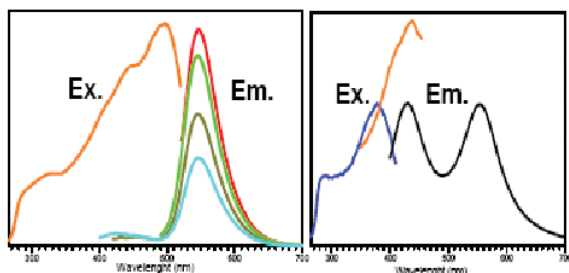


圖一 NTHU-4 的結構，此 c 軸投影圖顯示呈橢圓形的奈米遂洞。此圖中的四面體青綠色為 GaO_4 、紫紅為 MO_4 、黃色為 PO_4 或 HPO_4 。



圖二 遂洞邊緣的 MO_4 與 HPO_4 四面體沿著遂洞方向呈現上下交換的無序(虛線連結的部分)現象

Zn^+ (或 Ga^+) 的缺陷存在於晶格中，這是其他發光奈米孔洞的金屬磷酸鹽所沒有的現象。前面曾經提到，雖然 NTHU-4Y 與 NTHU-4W 的結構是一樣的，但是在遂洞邊緣上的 MO_4 四面體的無序程度 NTHU-4W 較 NTHU-4Y 小；此外，經過加熱處理後的 NTHU-4Y 從放射黃光改為放射白光。綜合以上的現象，我們認為加熱的過程能夠使 NTHU-4Y 轉變為 NTHU-4W。這個推論基於下列兩項事實：第一， Zn^+ (或 Ga^+) 的缺陷造成 NTHU-4 產生紅位移(red shift)而放出黃光，第二，加熱的過程相當於“annealing”，減少晶格的扭曲，增加堅固的結構，於是 NTHU-4W 吸收的光不會如 NTHU-4Y 全轉換成為黃光，而有一部份轉化為藍光，相加的結果就是最後顯示的白光。



圖三 NTHU-4 的激發與放射光譜：(左圖) NTHU-4Y 被不同的激發波長(365 (cyan), 400 (blue), 465 (green) and 500 nm (red))激發皆可發出波長在 550 nm 的黃光；(右圖) NTHU-4W 可藉由放光波長為 433 nm 的藍光波峰，而可調性的放出白光到黃光。當激發波長在 390 nm 時可以發出接近完美的白光

NTHU-4Y 是未添加 metal activator 的黃色螢光劑，使用波長在 280~500 nm 範圍的光源，可以激發 NTHU-4Y 放出固定不變的波長(550 nm) [圖三]。但是 NTHU-4W 的發光卻可從黃光調至白光：當激發光源波長大於 420 nm 時，NTHU-4W 僅發出黃光，可作為黃色螢光劑；當激發光源波長小於 420 nm 時，NTHU-4W 不僅發出 550 nm 黃光，也同時會發出 433 nm 藍光，而且這兩色光的強度比隨著入射波長變化。當激發光波長為 390 nm 時，黃光與藍光的強度相等而導致發出白光[圖三右]，NTHU-4W 可視為第一個無機白光材料。它們的特殊發光性質與部分無序的 NTHU-4 結構可能有極密切的關係，因為無序的結構而促進生成更多缺陷。但這項推論有

待更多的例子來證實。

NTHU-4 具有的兩個不同螢光特性的相似物，可用溶劑控制或加熱處理生成，它們與目前所開發的螢光劑組成與結構都不相同，是一個全新的系統，不僅替奈米孔洞的金屬磷酸鹽創造出新的應用，亦可帶領 LED 螢光劑的研發工作朝向一個全新的領域進行。

參考資料

- [1] M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
- [2] K. H. Lii, Y. F. Huang, V. Zima, C. Y. Huang, H. M. Lin, Y. C. Jiang, F. L. Liao, and S. L. Wang, *Chem. Mater.* **10**, 2599 (1998).
- [3] A. K. Cheetham, G. Ferey, and T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 3268 (1999).
- [4] M. Hartmann, and L. Kevan, *Chem. Rev.* 635 (1999).
- [5] R. D. Miller, *Science* **286**, 421 (1999).
- [6] U. Vietze, O. Krauss, and F. Laeri, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4628 (1998).
- [7] P. Feng, *Chem. Commun.* 1668 (2001).
- [8] C. H. Lin, Y. C. Yang, C. Y. Chen, and S. L. Wang, *Chem. Mater.* in press (2006).
- [9] Y. C. Liao, F. L. Liao, W. K. Chang, and S. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1320 (2004).
- [10] Y. C. Liao, C. H. Lin, and S. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9986 (2005).
- [11] C. H. Lin, S. L. Wang, and K. H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4649 (2001).