

液中パルスレーザーアブレーション法による

Eu 蛍光体の還元過程の調査

長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科

助教 蔦 将哉

(2021 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2021231-C2)

キーワード：液中レーザーアブレーション, Eu 蛍光体, 光還元

1. 研究の目的と背景

我々の生活を支えている白色 LED には蛍光体と呼ばれる発光材料が応用されており、デバイスの発光特性を決定づける根幹的な役割を担っている。応用される蛍光体の中でも、発光中心として希土類元素の 1 つである Eu (ユーロピウム) をリン酸塩系母体結晶に添加した Eu リン酸塩蛍光体が次世代の蛍光体として注目されている¹⁾。発光中心となる Eu イオンは母体材料中で 3 価 (Eu^{3+})、あるいは 2 価 (Eu^{2+}) の状態で安定することができ、その価数に応じた様々な発光色を示す。通常、大気雰囲気下で加熱合成をすることにより 3 価の状態が安定し、赤色領域にシャープなスペクトルを示す。さらに、それを還元ガス雰囲気下で再加熱することにより 2 価の状態へと還元させることができ、青色～橙色領域にブロードなスペクトルを示す。従って、目的の発光色を得るためには Eu イオンの価数制御が非常に重要となる。

白色 LED において、蛍光体は基盤となる半導体 LED から光を吸収し、白色を生成するために必要な別の波長の光へと変換する役割を担っている。そのため、多くの波長を含んだ光を放出するブロードな Eu^{2+} を利用し、得られる白色に色斑が生じないように粒子径を均一にすることが望ましい。しかしながら、従来の還元雰囲気下での焼成には 1000°C を超える温度が必要となり、このような環境で合成した蛍光体の粒子径は $10\sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲に分散してしまうため均一に合成することが困難である²⁾。さらに、白色 LED への応用に理想的な蛍光体の粒子径はデバイス内部における自重による沈降や散乱の観点からおよそ $1\ \mu\text{m}$ であることが報告されている³⁾。従って、 Eu^{2+} 蛍光体の粒子径をおよそ $1\ \mu\text{m}$ で均一に合成する技術が必要になる。

このような背景の中で、筆者は加熱合成をした Eu^{3+} リン酸塩蛍光体に対して液中パルスレーザーアブレーション (Pulsed Laser Ablation in Liquid: PLAL) 法を適用することで蛍光体の粒子径をおよそ $1\ \mu\text{m}$ で均一にすることに成功した⁴⁾。それだけでなく、使用するパルスレーザーの波長に依存して Eu イオンの価数が 2 価へと還元されることを見出し、レーザーによるイオンの還元であることからこの現象を光還元と名付けた⁴⁾。この結果より、筆者は PLAL 法が新たな Eu^{2+} 蛍光体の合成法として有用であるこ

とを期待しているが、PLAL 法による Eu イオンの光還元過程については未だ明らかにされていない。そこで本研究では、PLAL 法による Eu イオンの光還元過程をモデル化することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 蛍光体の合成方法

リン酸塩母体結晶 KSrPO_4 に 0.4% の濃度で Eu を添加した $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ を合成するために、初めに出発原料として SrCO_3 (高純度化学, 99.9%)、 KH_2PO_4 (ナカライテスク, 99.0%)、 Eu_2O_3 (高純度化学, 99.9%) を化学両論比に従って秤量した。秤量した原料を脱イオン水で約 10 倍に希釈した硝酸 (ナカライテスク, 60%) に溶解し、キレート化のためにクエン酸 (ナカライテスク, 99.5%) を加えた。次に、脱水および重合のためにプロピレングリコール (ナカライテスク, 99.0%) を加えた。最後に、重合ゲルを 365°C で 2 時間加熱して形成されたゲル中の有機元素を除去し、 800°C で 3 時間焼成することで目的の材料を得た。合成した $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ は Cu $K\alpha$ 線を X 線源とした粉末 X 線回折装置 (島津製作所, XRD-7000) により測定し、すべての回折パターンは ICDD カードデータとよく一致していることを確認した。

2.2 蛍光体の光還元方法

$\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ の光還元は図 1 に示すような PLAL 法により行った。PLAL 法には波長 $266\ \text{nm}$ 、パルス幅 $10\ \text{ns}$ 、周波数 $20\ \text{Hz}$ の $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザー (Thales, DIVA II) を使用した。レーザーフルエンスは $2.83\sim 8.06\ \text{J}/\text{cm}^2$ の範囲で変化させ、 $5\ \text{mL}$ の脱イオン水に分散させた $2.5\ \text{mg}$ の $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ に対して 15 分間レーザーを照射した。レーザー光は焦点距離 $200\ \text{mm}$ の石英レンズにより脱イオン水液面付近が焦点となるように調整し、脱イオン水をマグネティックスターラー (As One, RS-1AN) で攪拌しながらレーザーを照射した。レーザー照射後は、液体中に分散した蛍光体粒子を回転速度 $9000\ \text{rpm}$ に設定した遠心分離機 (Violamo, 444315-100) により回収し、 100°C に設定したホットスターラー (As One, RSH-4DN) で 24 時間乾燥させた。

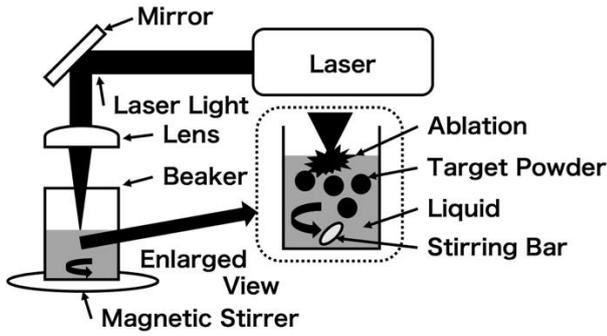


図1 PLAL 法の実験系

2・3 蛍光体の評価方法

PLAL 法を適用した $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ の発光特性は波長 325 nm の He-Cd レーザー (Kimmon Koha, IK3202R-D) を励起源とした室温でのフォトルミネッセンス (PL) 測定により評価した。蛍光体の発光は光ファイバを介して焦点距離 160 mm の分光計 (Shamrock, SR-163) を備えた電荷結合素子カメラ (Andor, iDus DV-420 A-OE) で検出し、測定されたすべての PL スペクトルに対して分光感度補正を行った。

3. 実験成果

3・1 光還元に対するレーザーフルエンスの依存性

図2は PLAL 法を適用する前と異なるレーザーフルエンスで PLAL 法を適用した後の $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+/2+}$ の PL スペクトルを示している。この結果は、PLAL 法により 418 nm 付近にピークを持つ発光バンドが増加していることを示している。この発光バンドはレーザー照射前の $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ の PL スペクトルでは観測されていない。従って、この発光バンドの増加は PLAL 法の適用により KSrPO_4 結晶中の Eu イオンが 3 価から 2 価へと還元されたことを示している。

図2で観測された Eu^{2+} 発光バンドはレーザーフルエンスの増加に伴い非線形に増加しているように見える。この詳細を明らかにするために、2.83~8.06 J/cm^2 の範囲でレ

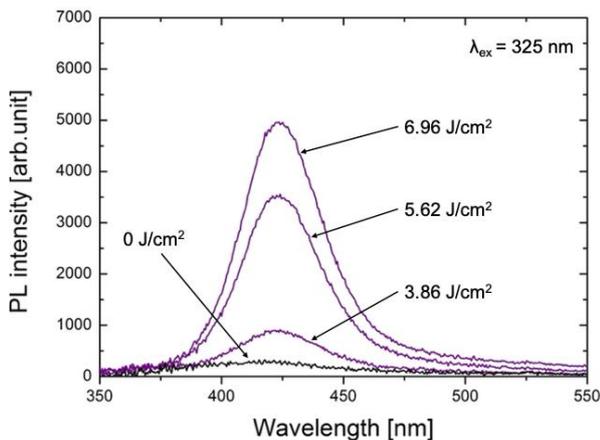


図2 光還元前後の $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ の PL スペクトル

ーザーフルエンスを変化させて PLAL 法を適用した。図3はレーザーフルエンスに対する Eu^{2+} 発光バンドの 350~550 nm の範囲における PL 積分強度を示している。この結果は、 Eu^{2+} 発光バンドがレーザーフルエンスとともに指数関数的に増加していることを示している。さらに、得られた結果の線形フィッティングの傾きはおよそ 2.1 の値であることが明らかになった。しかし、得られたデータはわずかに散らばっているように見えるため、その変動の影響を確認するために横軸にレーザー出力の変動を示した。最も低いフルエンス 2.83 J/cm^2 ではおよそ 2.37~3.29 J/cm^2 の範囲で変動し、レーザーフルエンスの増加に伴って徐々に大きくなり、最も高いフルエンス 8.06 J/cm^2 ではおよそ 7.41~8.71 J/cm^2 の範囲で変動していることが明らかになった。最も変動が大きい場合でさえ、線形フィッティング後の R^2 の値は 0.706 であるため、推定した線形フィッティングの傾きの値は大凡妥当であると考えられる。

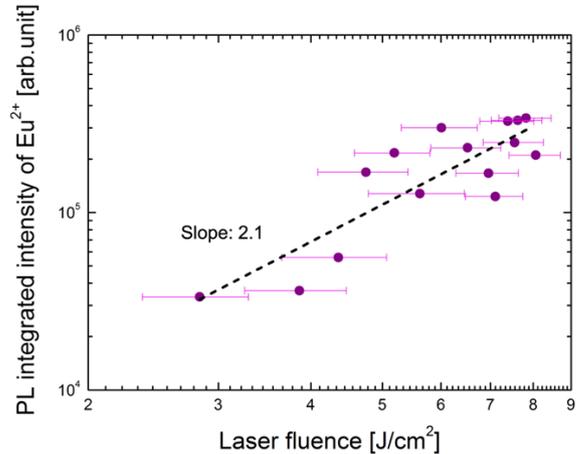


図3 レーザーフルエンスに対する $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ の PL 積分強度

一般に、蛍光体の PL 強度は励起強度の累乗に比例し、その累乗の数は励起に関与する光子の数を表していることが知られている⁵⁾。従って、この線形フィッティングの傾きの値は $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ の光還元が 2 つの光子によって引き起こされていることを示唆している。さらに、筆者による先行研究により $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ の第 2 高調波である 532 nm の波長のパルスレーザーによる PLAL 法の適用では光還元は観測されなかった³⁾。この結果は、光還元には多光子吸収プロセスが関与していないことを示唆しているため、2 つの光子は $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ に存在する異なる 2 つの系を励起していることが考えられる。

3・2 光還元と従来の還元法の比較

図4は Eu 濃度 0.4% の $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ の従来の還元ガス雰囲気下での再加熱による還元と 5.62 J/cm^2 のレーザーフ

ルエンスでの PLAL 法による光還元を適用した後の PL スペクトルを示している。従来の還元の場合、550~720 nm の波長範囲において Eu^{3+} に起因する PL スペクトルは観測されていない。この結果は、 KSrPO_4 結晶中で安定している全ての Eu イオンが還元されていることを示している。一方で、光還元の場合には一部の Eu イオンのみが還元され、その PL 積分強度は従来の還元手法に比べておよそ 1/1000 の強度であった。

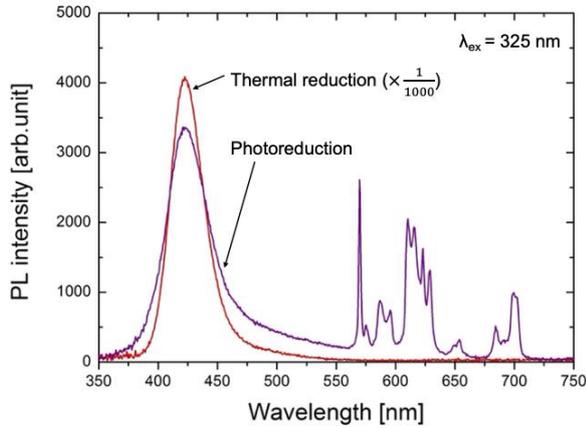
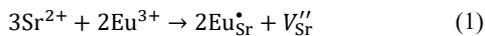


図4 従来の還元手法と光還元の PL スペクトルの比較

3・3 光還元過程のモデル化

筆者の先行研究と 3・1 章および 3・2 章で示した結果に基づき、図 5 に示すように PLAL 法による光還元過程をモデル化した。光還元は波長 266 nm のレーザーによって誘起されることから、光還元を誘起するために必要な光のエネルギーには閾値があると考えられる。この波長のエネルギーは $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ における $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ の間の電荷移動 (Charge Transfer: CT) を誘起するために必要なエネルギーに対応しているため、 KSrPO_4 結晶中の Eu イオンは一時的に Eu^{2+} となる⁴⁾。しかし、CT により励起された電子は再び基底状態に緩和し、その際にエネルギーの一部が光として放出されるため、CT の誘起だけでは光還元過程を説明することができない。結晶中で Eu^{2+} として安定するためには更なるプロセスが必要になる。そのための候補として、本研究では $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ に存在する電荷補償欠陥に着目した。分子動力学法によるシミュレーション結果によると、 Eu^{3+} が Sr^{2+} を置換する際の電荷補償としてクレージャー=ピンクの表記法に基づく (1) 式に示すように Sr 欠陥を生成することが報告されている⁵⁾。



この式は Eu サイトに正孔が 1 つ存在し、 Sr 空孔に 2 つの電子が存在することを示している。従って、この状態の $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ に波長 266 nm のパルスレーザーが照射されると、2 つの光子により (2) 式と (3) 式に示すように $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ の CT により正孔が生成され、電荷補償欠陥の励起により電子が生成されてこれらが再結合する。

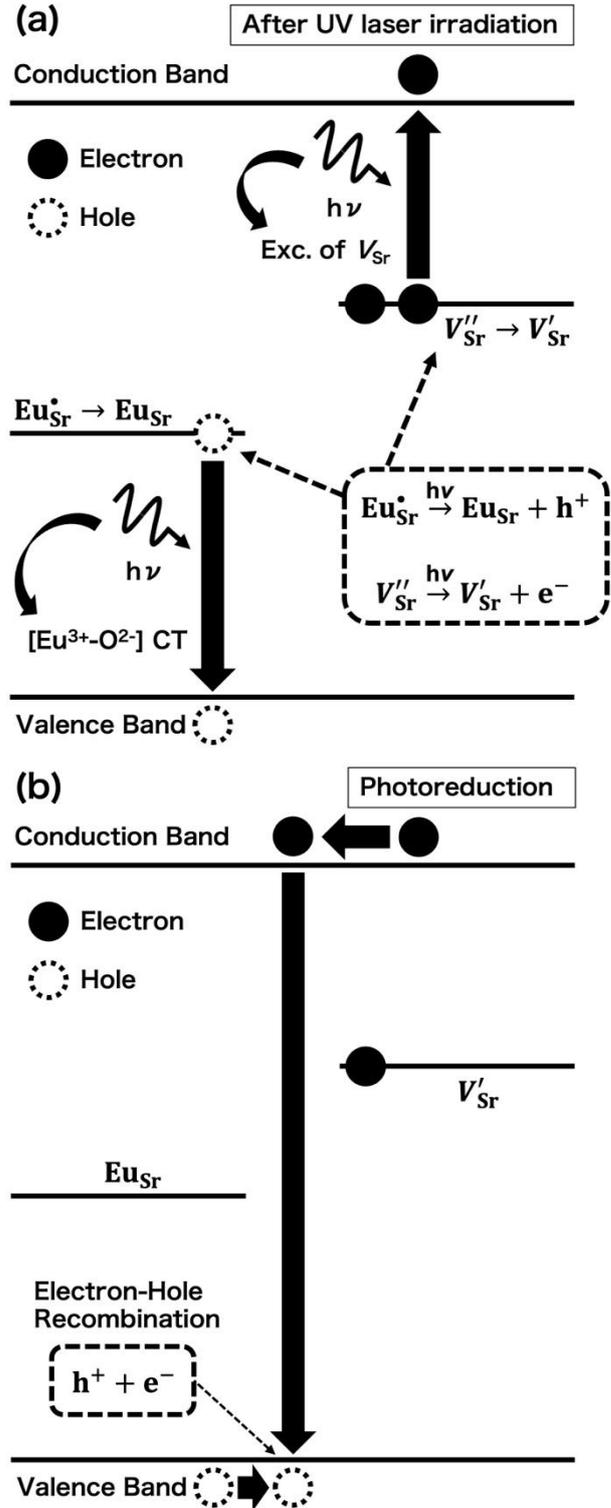
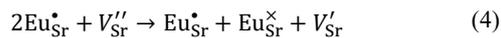


図5 光還元のモデル

: (a) 正孔と電子の生成過程 (b) 光還元の過程

再結合の過程を含めて (1)~(3) 式をまとめると、(4) 式のように記述することができる。さらにこの光還元過程のモデルでは、3・2 章で示した光還元後に Eu^{3+} の発光が存在

することも矛盾なく説明することができる.



4. 結び

本研究は, PLAL 法による Eu イオンの光還元過程をモデル化することを目的として研究を実施した. レーザーフルエンスに対する Eu^{2+} の PL 積分強度の結果から, 光還元には 2 つの光子が関与していることが示唆された. それぞれの光子の起源は $\text{Eu}^{3+}-0^{2-}$ の CT により正孔の生成と電荷補償欠陥の励起による電子の生成であると結論付け, それらの再結合による光還元過程のモデルを提唱した.

謝 辞

本研究は, 公益財団法人天田財団 奨励研究助成若手研究 (助成番号: AF-2021231-C2) の助成を受けて実施されました. ここに心より感謝の意を表します.

参考文献

1) C. C. Lin, R. S. Tang, S. F. Hu: Full-color and thermally stable $\text{KSrPO}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}$)

phosphors for white-light-emitting diodes, *J. The Electrochem. Soc.* 155 (2008) J248-J251.

- 2) H. K. Yang, J. H. Jeong: Synthesis, crystal growth, and photoluminescence properties of $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors by high-energy ball milling and solid-state reaction, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 226-230.
- 3) M. Tsuta, S. Nakamura, A. Kato: Micronization of $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ and $\text{KBaPO}_4:\text{Eu}$ phosphor particles for white light-emitting diodes by pulsed laser ablation in liquid, *Opt Laser. Technol.* 135 (2021) 106725.
- 4) R. Zhou, L. Lin, C. Liu, P. Dorenbos, Y. Tao, Y. Huang, H. Liang, Insight into Eu redox and Pr^{3+} 5d emission in KSrPO_4 by VRBE scheme construction, *Dalton Trans.* 47 (2018) 306.
- 5) G. J. Barbosa Junior, A. M. Sousa, S. M. de Freitas, R. D. S. Santos, M. V. dos S. Rezende, Investigation of europium dopant in the orthophosphate KMPO_4 ($\text{M} = \text{Ba}$ and Sr) compounds, *J. Phys. Chem. Solid.* 130 (2019) 282-289.