

レーザー誘起による

Eu 添加リン酸塩蛍光体の永続的還元の解明

長岡技術科学大学大学院 工学研究科

博士後期課程 情報・制御工学専攻

蔦 将哉

指導教員：加藤 有行

博士論文 2022 年 2 月

論文の要旨

我々の生活を支えている様々な発光デバイスには、蛍光体材料が応用されている。発光デバイスの効率や発光色は応用される蛍光体材料の機能により決定されるため、蛍光体材料は応用先のデバイス性能を決定する根幹的な役割を担っている。さらに、近年、生体バイオイメージングや X 線イメージングプレートといった医療分野における受光デバイスにもその価値を示している。このように、蛍光体材料の応用範囲が広がっている背景には、蛍光体材料の内部の電子的な過程が解明されていることにある。従って、蛍光体材料の内部の過程を物理的に解明しようとする研究の工学的な価値は非常に高い。

蛍光体材料の中で、希土類元素の一つであるユーロピウム (Eu) を発光中心として添加した Eu 蛍光体が注目されている。母体結晶中に添加された Eu イオンは三価、或いは二価の価数状態で安定し、それぞれの価数に応じた発光を示す。三価の状態では赤色領域にシャープな発光スペクトルを示し、二価の状態では橙色～青色領域にブロードな発光スペクトルを示す。通常は三価で安定するため、二価の発光を得るためには Eu イオンを還元させる必要があり、従来は還元ガス雰囲気でも長時間の間、高温で焼成することが一般的であった。しかしながら、長時間における高温焼成は蛍光体粒子の凝集をもたらす。還元処理後の蛍光体粒子は数十マイクロメートルの粒径を有することになる。デバイス応用を考慮した場合、蛍光体の粒子径はサブマイクロメートル～数マイクロメートルであることが望ましい。このため、蛍光体材料を合成する上ではその合成手法に様々な工夫が施されているが、還元処理が必要な二価の Eu 蛍光体ではその恩恵を受けることができない。また、還元処理後の Eu 蛍光体をデバイス応用に適切な粒径へと微細化することが試みられてきたが、微細化と同時に発光中心の汚染や欠損といった発光特性の劣化も伴ってしまうため、その試みは困難を極めている。

この問題を解決し、二価の Eu 蛍光体の性能を遺憾無く発揮するために、我々は新たな還元手法として、光照射による Eu 蛍光体の還元処理を提案する。我々の過去の研究において、誘電体バリア放電や誘導結合プラズマ、X 線を照射することにより Eu 蛍光体の還元が生じることが観測され、この現象を光還元と呼んだ。これまでに、Eu 蛍光体に X 線を照射することで輝尽発光を示すことが報告されているが、我々が観測した光還元では発光が退色することなく永続的に二価の発光を示していたため、輝尽発光の機構では光還元を説明することができない。本研究では、新たな還元手法として光還元を提案すべく、Eu 蛍光体の永続的な光還元機構を明らかにすることを目的として研究を行った。

ターゲット材料として、これまでに光還元が実証された $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体を利用した。デバイス応用を考慮し、蛍光体の粒子径の制御が容易な錯体重合法を用いて合成した。なお、添加する Eu 濃度は KSrPO_4 結晶中で最適濃度として報告されている 0.4% とし、Sr サイトを置換するように化学両論比を調整した。光還元では、波長の選択や強度の制御が容易なパルスレーザーを光源として利用した。また、蛍光体粒子にパルスレーザーを満遍なく照射するために、それらを液中で攪拌させながら実験を行った。比較のため、従来と同様に H_2/N_2 ガス (95%/5%) 雰囲気中で焼成した材料も作製した。合成した全ての蛍光体は X 線回折による結晶構造の同定を行った。

初めに、 $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の基礎的な発光特性を調査するために発光スペクトルを測定し、目的の発光特性が得られていることを確かめた。さらに、蛍光体粒子にレーザーが照射されていることを確認するために走査型電子顕微鏡を用いて光還元前後の蛍光体の粒子径を評価し、蛍光体粒子が微細化していることを確かめた。

光還元に対するレーザー波長の依存性を調査するために波長を変化させて光還元を行った。光還元は発光スペクトルを測定することにより評価した。その結果、光還元が

266 nm の波長のレーザーでのみ起きることが明らかになった。発光励起スペクトルを測定したところ、この波長が有するエネルギーが $\text{KSrPO}_4\text{:Eu}$ 蛍光体の O^{2-} から Eu^{3+} への電荷移動に相当することが明らかになった。

光還元に対するレーザーフルエンスの依存性を調べるため、光還元が起きる 266 nm のパルスレーザーを利用し、そのフルエンスを変化させて光還元を適用した。その結果、光還元には二光子過程が含まれていることが明らかになった。532 nm や 355 nm では光還元が起きなかったことから、ここで観測された二光子過程は Eu イオン自身の多光子吸収過程を示しているのではなく、 O^{2-} から Eu^{3+} への電荷移動の他に励起源があることを示唆していると考えた。266 nm の有するエネルギーから、その励起源が電荷補償により生成される Sr 欠陥であると考察し、それらのキャリアトラップの過程をモデル化した。

最後に、蛍光体中に生じる電荷補償過程を変化させるために、 $\text{KSrPO}_4\text{:Eu}$ 蛍光体に金属イオンを共添加した系を合成し、光還元を適用した。電荷補償 Sr 欠陥の量を増やすために合成した三価金属イオンを共添加した系において、金属イオンを共添加していない $\text{KSrPO}_4\text{:Eu}$ 蛍光体に比べて Eu イオンの還元量が増加したことから、光還元において電荷補償 Sr 欠陥が重要であることを示した。

目次

第1章 序論	1
1. 1 はじめに	2
1. 2 蛍光体について	3
1. 2. 1 蛍光体とは	3
1. 2. 2 局在型発光中心の元素	4
1. 2. 3 蛍光体からの蛍光とその応用例	4
1. 2. 4 蛍光体からの残光とその応用例	6
1. 2. 5 蛍光体からの輝尽発光とその応用例	7
1. 2. 6 蛍光体の研究価値	9
1. 3 Eu 蛍光体について	9
1. 3. 1 希土類イオンの電子遷移	9
1. 3. 2 添加された Eu イオンの価数状態	11
1. 4 Eu 蛍光体の還元手法について	12
1. 4. 1 大気雰囲気焼成による還元	12
1. 4. 2 光照射による還元	14
1. 4. 3 工学業界における光還元の意義	15
1. 5 光還元の機構解明に向けて	16
1. 5. 1 課題と方策	16
1. 5. 2 液中レーザーアブレーション法	16
1. 5. 3 PLAL 法を応用した光還元の実現可能性	17

1. 6	本研究の目的	18
1. 7	本論文の構成	19
第2章 K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の合成とその結晶構造		20
2. 1	本研究で扱う Eu 蛍光体について	21
2. 1. 1	K ₂ SrPO ₄ :Eu 蛍光体の結晶構造	21
2. 1. 2	K ₂ SrPO ₄ :Eu 蛍光体の発光特性	22
2. 2	K ₂ SrPO ₄ :Eu 蛍光体の合成手法	22
2. 2. 1	固相反応法	23
2. 2. 2	錯体重合法	23
2. 2. 3	本研究で採用する合成手法	24
2. 3	K ₂ SrPO ₄ :Eu 蛍光体の合成手順	25
2. 3. 1	錯体重合法による合成手順	25
2. 3. 2	熱還元の手順	27
2. 4	結晶構造の評価方法	27
2. 4. 1	粉末 X 線回折とは	28
2. 4. 2	測定原理	28
2. 5	粉末 X 線回折の評価及び結果	29
2. 5. 1	粉末 X 線回折の測定条件	29
2. 5. 2	K ₂ SrPO ₄ :Eu ³⁺ 蛍光体の X 線回折パターン	31
2. 5. 3	K ₂ SrPO ₄ :Eu ²⁺ 蛍光体の X 線回折パターン	31
2. 6	第2章の総括	31

第3章 K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の発光特性	32
3. 1 発光特性の評価方法	33
3. 1. 1 PL 測定とは	33
3. 1. 2 測定原理	33
3. 2 発光特性の評価及び結果	34
3. 2. 1 PL 測定の測定系	35
3. 2. 2 K ₂ SrPO ₄ :Eu ³⁺ 蛍光体の発光特性	35
3. 2. 3 K ₂ SrPO ₄ :Eu ²⁺ 蛍光体の発光特性	36
3. 3 第3章の総括	38
第4章 K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の微細化	39
4. 1 PLAL 法による微細化	40
4. 1. 1 微細化における PLAL 法の利点	40
4. 1. 2 微細化に至る過程	40
4. 2 PLAL 法の実施要領	41
4. 2. 1 パルスレーザーの性能	41
4. 2. 2 PLAL 法の実験条件	42
4. 3 粒子形態の評価方法	43
4. 3. 1 SEM 観察とは	43
4. 3. 2 測定原理	43
4. 4 粒子形態の評価及び結果	44
4. 4. 1 SEM 観察の測定方法	44

4. 4. 2	熱還元前後の粒子形態	44
4. 4. 3	PLAL 法適用後の粒子形態	46
4. 5	PLAL 法適用後の結晶構造及び発光特性	49
4. 5. 1	ボールミル法による蛍光体粒子の微細化	49
4. 5. 2	PLAL 法適用後の結晶構造	49
4. 5. 3	PLAL 法適用後の発光特性	50
4. 6	第4章の総括	51
第5章 K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の光還元		52
5. 1	光還元の実施要領	53
5. 1. 1	利用したレーザーについて	53
5. 1. 2	PLAL 法の実験条件	53
5. 2	光還元の評価方法	54
5. 2. 1	PLE 測定とは	54
5. 2. 2	測定原理	55
5. 3	光還元に対するレーザー波長依存性	55
5. 3. 1	光還元の実施方法	55
5. 3. 2	光還元の評価方法	56
5. 3. 3	光還元後の発光特性	56
5. 4	光還元に対するレーザーフルエンス依存性	60
5. 4. 1	光還元の実施方法	60
5. 4. 2	光還元の評価方法	60

5. 4. 3	光還元後の発光特性	6 1
5. 5	光還元の機構について	6 2
5. 5. 1	二光子の起源	6 3
5. 5. 2	[Eu ³⁺ -O ²⁻] CT の励起	6 3
5. 5. 3	電荷補償 Sr 欠陥の励起	6 4
5. 5. 4	光還元過程のモデル化	6 6
5. 6	第 5 章の総括	6 7
第 6 章 光還元に対する電荷補償欠陥の影響		6 8
6. 1	光還元 v.s. 熱還元	6 9
6. 1. 1	Eu イオンの還元量の比較	6 9
6. 1. 2	Eu 濃度に対する発光強度の比較	7 0
6. 1. 3	Eu 濃度に対する半値全幅の比較	7 2
6. 1. 4	電荷補償により生成される欠陥種	7 3
6. 2	光還元に対する電荷補償 Sr 欠陥の影響	7 4
6. 2. 1	三価金属イオンの共添加	7 4
6. 2. 2	一価金属イオンの共添加	7 5
6. 2. 3	金属イオン共添加による光還元への影響	7 8
6. 3	第 6 章の総括	7 8
第 7 章 結論		7 9
謝辞		8 1

付録 A FWHM の変化の指標	8 2
A. 1 熱還元後の FWHM について	8 2
A. 2 光還元後の FWHM について	8 2
A. 3 変化の指標の定義について	8 2
A. 4 FWHM への適用	8 4
参考文献	8 5
研究業績	9 5

目次

第 1 章 序論

1. 1	蛍光体からの発光	5
1. 2	蛍光体を応用した白色 LED	5
1. 3	蛍光体からの残光	6
1. 4	残光蛍光体を応用した生体バイオイメージング	7
1. 5	蛍光体からの輝尽発光	8
1. 6	輝尽蛍光体を応用したイメージングプレート	9
1. 7	d 軌道の結晶場分裂	10
1. 8	Eu イオンの電子遷移	12
1. 9	ICP 照射前後の $\text{K Sr PO}_4\text{:Eu}$ 蛍光体の PL スペクトル	14
1. 10	X 線照射前後の $\text{K Sr PO}_4\text{:Eu}$ 蛍光体の PL スペクトル	15
1. 11	PLAL 法の概要	17

第 2 章 $\text{K Sr PO}_4\text{:Eu}$ 蛍光体の合成と結晶構造

2. 1	K Sr PO_4 母体結晶の単位格子	21
2. 2	固相反応法の合成過程	23
2. 3	錯体重合法の合成過程	24
2. 4	$\text{K Sr PO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 蛍光体の合成手順	26
2. 5	還元焼成系の概要	27
2. 6	粉末 X 線回折の測定原理	29
2. 7	$\text{K Sr PO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 蛍光体の X 線回折パターン	30
2. 8	$\text{K Sr PO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 蛍光体の X 線回折パターン	31

第3章 K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の発光特性

3. 1	PL 測定系の概要	3 4
3. 2	K ₂ SrPO ₄ :Eu ³⁺ 蛍光体の PL スペクトル	3 5
3. 3	K ₂ SrPO ₄ :Eu ²⁺ 蛍光体の PL スペクトル	3 7

第4章 K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の微細化

4. 1	PLAL 法の実験系	4 2
4. 2	SEM の構造	4 3
4. 3	熱還元前後の K ₂ SrPO ₄ :Eu 蛍光体の粒子形態	4 5
4. 4	熱還元前後の K ₂ SrPO ₄ :Eu 蛍光体の粒径分布	4 5
4. 5	PLAL 法適用後の K ₂ SrPO ₄ :Eu ²⁺ 蛍光体の粒子形態	4 6
4. 6	PLAL 法適用前後の K ₂ SrPO ₄ :Eu ²⁺ 蛍光体の粒径分布	4 7
4. 7	PLAL 法適用後の K ₂ SrPO ₄ :Eu ³⁺ 蛍光体の粒子形態	4 7
4. 8	PLAL 法適用前後の K ₂ SrPO ₄ :Eu ³⁺ 蛍光体の粒径分布	4 8
4. 9	PLAL 法適用後の K ₂ SrPO ₄ :Eu ²⁺ 蛍光体の X 線回折パターン	4 9
4. 10	PLAL 法適用前後の K ₂ SrPO ₄ :Eu ²⁺ 蛍光体の PL スペクトル	5 0

第5章 K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の光還元

5. 1	PLE 測定系の概要	5 6
5. 2	光還元に対するパルスレーザー波長依存性	5 7
5. 3	K ₂ SrPO ₄ :Eu ³⁺ 蛍光体の PLE スペクトル	5 8
5. 4	光還元の永続性	5 9
5. 5	光還元適用後の K ₂ SrPO ₄ :Eu ²⁺ 蛍光体の PL スペクトル	6 1
5. 6	光還元に対するパルスレーザーフルエンス依存性	6 2

5. 7	[Eu ³⁺ -O ²⁻] CT 励起によるホール生成過程	6 4
5. 8	電荷補償 Sr 欠陥の励起による電子生成過程	6 5
5. 9	永続的な光還元機構のモデル	6 6

第6章 光還元に対する電荷補償欠陥の影響

6. 1	光還元と熱還元の還元量の違い	6 9
6. 2	光還元と熱還元の還元量に対する Eu 濃度依存性	7 1
6. 3	光還元と熱還元の半値全幅に対する Eu 濃度の依存性	7 2
6. 4	光還元の還元量に対する共添加金属イオンの効果	7 6
6. 5	光還元の還元量に対する金属イオン共添加濃度依存性	7 7

表目次

第 1 章 序論

1. 1 大気雰囲気における焼成で還元が報告された Eu 蛍光体 13

第 2 章 KSrPO_4 :Eu 蛍光体の合成と結晶構造

2. 1 KSrPO_4 結晶の構造パラメータ 22
2. 2 KSrPO_4 :Eu 蛍光体の出発原料 25
2. 3 粉末 X 線回折装置の測定条件 30

第 4 章 KSrPO_4 :Eu 蛍光体の微細化

4. 1 SHG 及び FHG レーザーの光学パラメータ 41

第 5 章 KSrPO_4 :Eu 蛍光体の光還元

5. 1 THG レーザーの光学パラメータ 53

第 1 章

序論

本章では, 本研究に関わる Eu 蛍光体の基礎事項, 及びその応用範囲について述べる. Eu 蛍光体応用の現状の課題とその解決方策を Eu 蛍光体の価数制御の観点から述べ, これらを踏まえた本研究の目的を述べる.

1. 1 はじめに

人類の起源から現在に至るまで、最も一般的な光は太陽光である。その発光色は「白色」として人々に認識され、その光の反射光を感知することで人々は色を識別してきた。時代を経て、1666年にI. Newtonが太陽からの白色光には可視領域の様々な波長を有する光が混ざっていることを明らかにし、人類が白色光を実現できる可能性を示した [1].

時代を経て科学が進歩していき、工学業界が発展していくに伴って、屋外のみならず屋内でも白色光が希求され始めた。この要求に応え、C. A. von Welsbachが炎を利用した白熱ガス灯を開発し、1891年に白色光の発光デバイスとして人々の生活に普及された [2]. その一方で、1879年に電気を利用した白熱電球がT. A. Edisonにより開発された [2]. どちらの開発も工学業界に大きな功績を残したが、安全面の観点から白熱電球が人々の生活に溶け込んでいき、電気を利用した発光デバイスの開発が加速していくことになった。

19世紀の初めに、H. J. Rounが2つの電極に接触したSiC結晶に電圧を印加することで黄色発光を観測した [3]. この材料は発光デバイスに実用されるまでには至らなかったが、この発見がきっかけとなり、発光ダイオード (Light-Emitting Diode: LED) の開発が加速していくことになる。1960年代から1970年代の間に可視領域のLEDとして赤色LEDと緑色LEDが実現した [4,5]. 1990年初頭には、InGaAlP結晶が開発され、その組成比を制御することでより高輝度な赤色、及び緑色が得られるようになった [6]. 赤色と緑色は光の三原色として数えられており、残る一種の青色を実現することができれば、それらの色の組み合わせにより、理論上、全ての光の色を実現することが可能である。そのため、長い間、青色LEDの実現が希求されてきたが、その実現には困難を極めた。時代が流れ、I. Akasaki, H. Amano, S. Nakamuraらの貢献により、1993年に遂に、InGaN結晶による青色LEDの実現に至り、LED光源のみで白色光を実現できるよ

うになった [7,8]. しかしながら, LED 光源のみを用いた白色光の実現は各発光色 LED の駆動電圧や温度特性が異なることが要因となり, 実現の希望は衰退していった.

1. 2 蛍光体について

LED 光源を利用した白色光の実現において, その解決手段として実用されたのが蛍光体である. 本項では, 蛍光体の発光の基礎事項とその応用について述べる. なお, 蛍光体の発光過程は様々であり, 本論文では, 本研究内容に関わりのあるものを抜粋して述べる.

1. 2. 1 蛍光体とは

外部からのエネルギーを吸収し, それを光として放出する物質材料を蛍光体と呼ぶ. 蛍光体は赤外線領域から X 線領域までの広い範囲の光を利用した波長変換用材料として, 照明分野や医療分野において広く普及されている. これらの応用デバイスが創り出す光は, 蛍光体が有する諸特性により決定されるため, 蛍光体は発光デバイスの性能を左右する根幹的な役割を担っていると言える.

近年の持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals: SDGs) にも掲げられているように, 今後のデバイス開発は持続的に人々が利用できる性能を有していることが望ましい [9]. この取り組みを鑑みると, 蛍光体が有する性能には主となる発光特性の他に, 周囲の環境による劣化が発現しないといった化学的な安定性が求められる. この要件のため, 蛍光体は無機物により構成されることが多く, このような蛍光体を無機蛍光体と呼ぶ [10]. これに対し, 有機物を含む蛍光体を有機蛍光体と呼ぶ. これらの材料では, 発光の起源となる電子遷移の種類が異なるため, 明確に区別する必要がある. 本研究で扱う蛍光体は前者の無機蛍光体であり, 以降に記述する蛍光体の基礎事項は全て無

機蛍光体に関する事項である。

一般に、蛍光体は化合物とその化合物に添加した微量の不純物により構成される。前者の化合物を母体結晶と呼び、後者の不純物を発光中心と呼ぶ。蛍光体の表記方法として、母体結晶と発光中心を“:(コロン)”で結ぶことが一般的である [10]。例えば、YAG:Ce と表記された蛍光体の場合、YAG 母体結晶に発光中心として Ce 元素が添加された蛍光体であることを示している。蛍光体からの発光は二つの起源に分類され、前述した YAG:Ce のように添加された発光中心が母体結晶中で安定し、その電子遷移に起因して発光を示すものを局在型と呼ぶ。これに対し、母体結晶中に生じた電子と正孔の再結合に起因して発光を示すものを非局在型と呼ぶ。本研究で扱う蛍光体は前者の局在型であり、以降に記述する蛍光体の発光過程は全て局在型に関する事項である。

1. 2. 2 局在型発光中心の元素

蛍光体の局在型発光中心として、希土類元素が多く利用されている。希土類元素とは、D. I. Mendeleev が提唱した元素周期表の中で、La (原子番号 57 番) から Lu (原子番号 71 番) までの元素に Sc (原子番号 39 番)、Y (原子番号 39 番) を加えた元素群のことを指す [11]。発光中心としては主に、Ce (原子番号 58 番) から Yb (原子番号 70 番) の元素が利用され、陽イオンとして母体結晶中で安定する。

1. 2. 3 蛍光体からの蛍光とその応用例

蛍光体の最も一般的な発光過程が蛍光である。図 1.1 に蛍光体からの蛍光の概要図を示す。局在型の蛍光体からの蛍光は局在した希土類イオンを外部から励起し、電子遷移を誘起することで生じる。しかしながら、電子が励起状態から基底状態へと緩和する際に、光だけでなく、熱 (格子振動) を放出する。これを無輻射遷移と呼ぶ。従って、一

一般に、蛍光体からの蛍光は励起したエネルギーよりも小さなエネルギーが取り出されるため、蛍光波長は励起波長よりも長波長側に現れる。この励起波長と蛍光波長の差をストークスシフトと呼ぶ。このため、蛍光体は発光デバイスにおいて、発光の波長変換、即ち、発光色を変化させる役割を果たしている。なお、通常はこの過程を一般に「発光」と呼ぶため、以降はこの過程のことを「発光」として記述する。

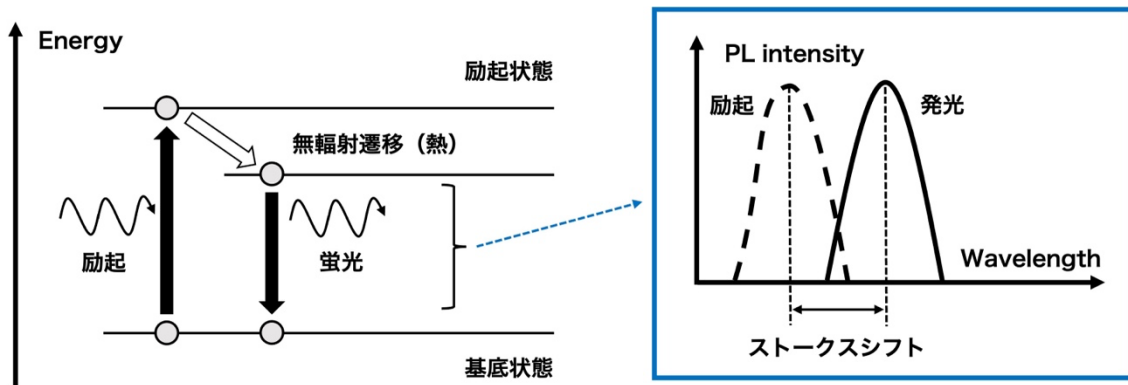


図 1.1 蛍光体からの発光

蛍光体を波長変換用材料として応用した代表的な発光デバイスとして、白色 LED が挙げられる。図 1.2 に蛍光体を応用した白色 LED の概要図を示す。一般に、民生の白色 LED では、青色 LED とその光の波長を励起光として黄色発光を示す蛍光体を組み合わせた方式が採用されている [12]。

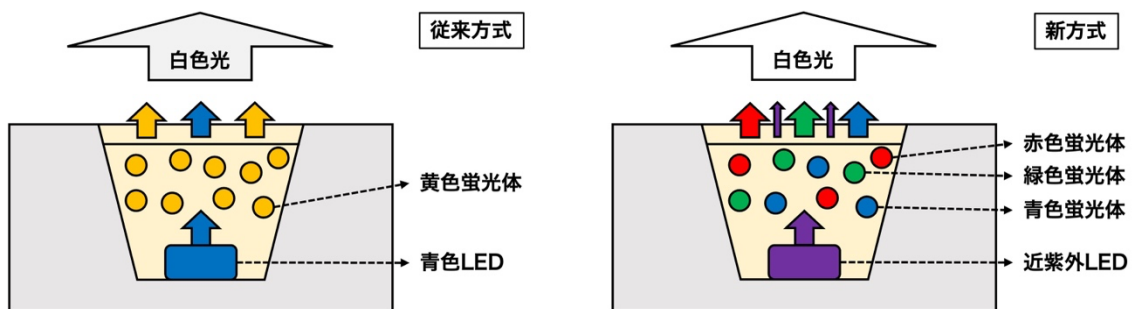


図 1.2 蛍光体を応用した白色 LED

現在、より高演色な白色光を得るために、近紫外 LED とその光の波長を励起光として赤色、緑色、及び青色発光を示す蛍光体を組み合わせた新たな方式が提案され、その根幹的な役割を担う新たな蛍光体の探索が盛んに行われている [12].

1. 2. 4 蛍光体からの残光とその応用例

通常、蛍光体からの発光は励起光を遮断するとそれとほぼ同時に遮断される。これに対し、励起光を遮断した後も持続する発光種のことを残光と呼ぶ。図 1.3 に蛍光体からの残光の概要図を示す。蛍光体が励起され、価電子帯と伝導帯にそれぞれホールと電子が生成されると、これらが遷移の過程で蛍光体のある準位に一時的にトラップされる。励起光が遮断されると、トラップされていたキャリアが熱活性により放出され、再結合が生じることで残光が観測される [13].

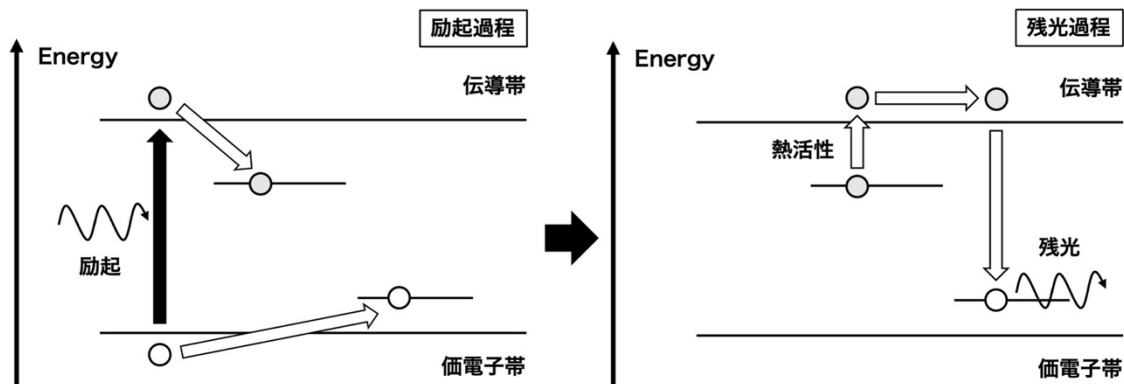


図 1.3 蛍光体からの残光

蛍光体からの残光を応用した発光デバイスとして、近赤外 (Near Infrared: NIR) 発光を利用した生体内のバイオイメーキングが挙げられる [14]. 図 1.4 に残光蛍光体を応用した生体バイオイメーキングの概要図を示す。蛍光体を応用した生体バイオイメーキングでは、生体を透過できる波長が限られていることから、励起光を生体内に注入した蛍光体へと導くことが非常に難しいという課題があった。そこで、NIR 領域で残光を示す

蛍光体を生体内に注入する前に予め励起しておき、残光を示した状態で生体内へと注入する手法が考案され、医療分野における残光蛍光体の価値が見出された。しかしながら、蛍光体を応用した生体バイオイメージングは生体親和性や残光発光の退色といった問題を抱えており、実用に至るまでには未だ課題がある [15]。

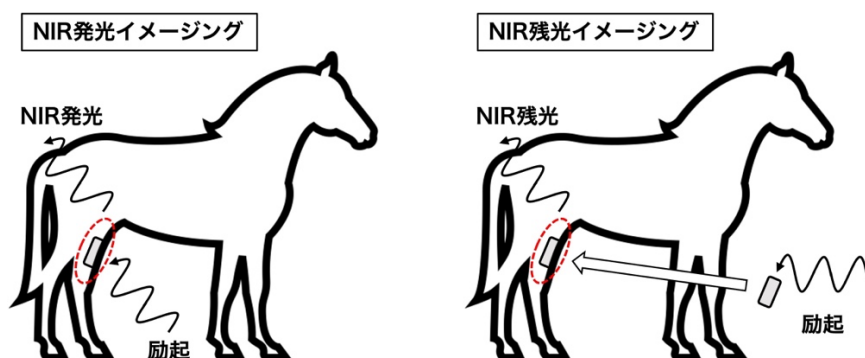


図 1.4 残光蛍光体を応用した生体バイオイメージング

1. 2. 5 蛍光体からの輝尽発光とその応用例

前述した発光過程、或いは残光過程において、蛍光体が発光している間、もしくは発光が遮断した後に初めの励起とは別の波長で励起することにより、新たな発光波長が観測されることがある。このような発光種を輝尽発光と呼ぶ。図 1.5 に蛍光体からの輝尽発光の概要図を示す。初めの励起過程を一次励起と呼び、X線といったエネルギーの高い光が利用される。その後の励起過程を二次励起と呼び、可視光といった一次励起と比べてかなり低いエネルギーの光が利用される。輝尽発光も残光と同様に、初めの一次励起過程で生成されたホールと電子が蛍光体のある準位に一時的にトラップされる。その後の二次励起に起因して、トラップされていたキャリアが放出され、再結合が生じることで輝尽発光が観測される [16]。残光や輝尽発光を得るためには、一次励起において発生するキャリアのトラップ源が必要であり、多くの場合、蛍光体に添加された発光中心や結晶中に生成される欠陥がその役割を担っている。

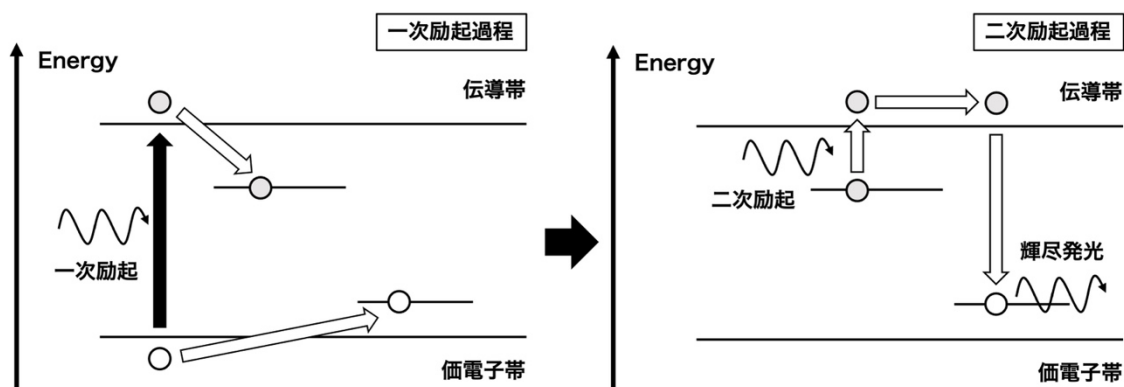


図 1.5 蛍光体からの輝尽発光

蛍光体からの輝尽発光を応用した発光デバイスとして、イメージングプレートが挙げられる [17]. 図 1.6 に輝尽蛍光体を応用したイメージングプレートの概要図を示す. 1895 年に W. C. Röntgen が X 線を発見してから、医療分野における非破壊検査として、X 線フィルムの利用が一般的になった [18]. しかしながら、フィルムの製造や処理に膨大な時間やコストを要し、その感光材となる銀の高騰も相まって、新たな X 線検出材の開発が希求された. この要求に対し、BaFBr:Eu²⁺輝尽蛍光体が塗布されたイメージングプレートが富士フィルム株式会社により開発され、医療分野における X 線検出材料として普及している [17]. イメージングプレートの過程は四つの過程に分類される. 初めに、X 線の照射による一次励起（書込過程）が行われ、励起された輝尽蛍光体にホールや電子が生成し、それらが発光中心や欠陥にトラップされる（蓄積過程）. そして、可視光領域の光による二次励起を行うことにより、トラップされていたホールや電子の遷移が誘起され、それらの再結合に起因した発光が生じる（読出過程）. 情報を読み出した後、放射線や可視光領域の光にさらされたイメージングプレートを熱処理することにより、感光材である輝尽蛍光体を再び元の電子状態へと戻すことができる（消去過程）. この消去過程により、繰り返し利用できることがイメージングプレートの最大の利点である [17].

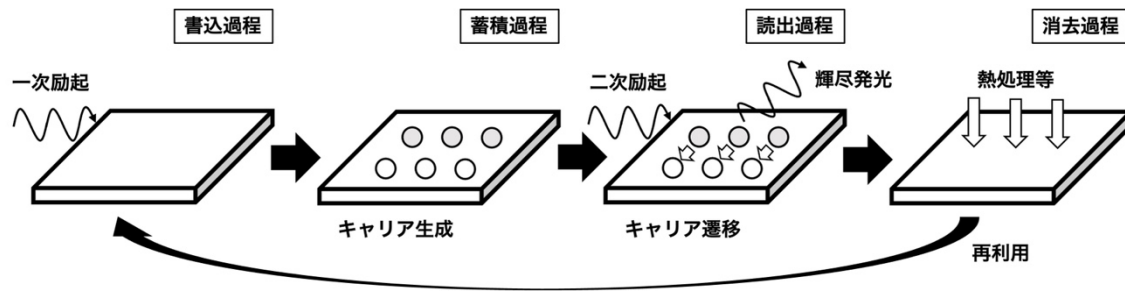


図 1.6 輝尽蛍光体を応用したイメージングプレート

1. 2. 6 蛍光体の研究価値

これまでの歴史を鑑みると、工学業界における蛍光体の応用先として、発光デバイスが主であったと言える。演色性の高い白色光、即ち、人々が直接的、及び間接的に美しいと感じる白色光への探究は現在もなお続いている。しかしながら、近年、蛍光体の応用範囲は更なる拡がりを見せており、発光デバイスのみならず受光デバイスにおいてもその需要は極めて高い。蛍光体の新たな可能性を見出し、その能力を遺憾無く発揮するためには、その内部に存在するキャリアの遷移過程を明らかにすることが必要不可欠である。従って、その現象を物理的に解明しようとする研究の価値は非常に高い。

1. 3 Eu 蛍光体について

これまでに述べた蛍光体の応用デバイスにおいて、希土類元素の一つである Eu (原子番号 63 番) を局在型発光中心とし、任意の母体結晶に添加した Eu 蛍光体が注目されている。本項では、Eu 蛍光体の発光の基礎事項を述べる。

1. 3. 1 希土類イオンの電子遷移

母体結晶に添加された希土類イオンは 4f 電子軌道の占有が不完全であるため、外部

からエネルギーが与えられた場合，4f 電子の遷移が生じ，基底状態にある 4f 電子がエネルギーを吸収して励起状態となり，再び基底状態へと緩和する際に発光を示す．希土類イオンにおける 4f 電子の遷移は同軌道内における遷移（4f-4f 遷移）と空の 5d 軌道への遷移（4f-5d 遷移）の 2 つに分類される [19].

前者の 4f-4f 遷移は同軌道内における電子遷移であるため，電気双極子遷移においては禁制遷移である [20]. しかしながら，実際には母体結晶を構成する周囲のイオンの電荷による引力と反発力，即ち，結晶場の影響を受け，それらの一部が許容遷移となる．さらに，4f 軌道の外側にある 5s，及び 5p 軌道は既に電子に占有されているため，4f 電子殻はその外殻の電子雲により遮蔽されている状態になる．これにより，母体結晶中で安定した希土類イオンは母体結晶中の他のイオンによる影響を受けにくくなる．従って，4f-4f 遷移に起因する発光や吸収は母体結晶の種類に依存せず，ほぼ一定の波長でスペクトルを示す [20].

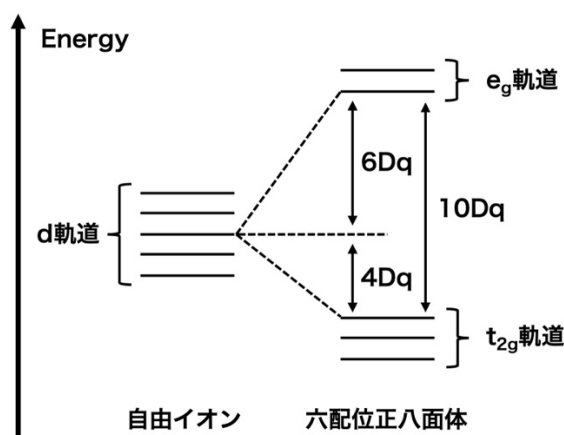


図 1.7 d 軌道の結晶場分裂

一方で，後者の 4f-5d 遷移の場合，5d 軌道は希土類イオンの最外殻である 5p 軌道の外側に位置し，五つに縮退した軌道により構成される [21]. これらの軌道は直交軸の方向に電子雲がある $d_{x^2-y^2}$ ， d_{z^2} と各 x ， y ， z 平面に電子雲がある d_{xy} ， d_{yz} ， d_{zx} の 2 つに分類

され、前者を e_g 軌道、後者を t_{2g} 軌道と呼ぶ。この場合、 e_g 軌道の電子雲と配位子が衝突し、電子間の反発に起因して、 e_g 軌道のエネルギーが増大する。一方で、 t_{2g} 軌道は配位子の中間の領域、即ち、各軸の間に電子雲が存在するため、電子間の反発は小さくなり、エネルギー的に安定する。この結果、同じエネルギーで縮退していた d 軌道は図 1.7 に示すように、エネルギーの高い e_g 軌道とエネルギーの低い t_{2g} 軌道に分裂する。このとき、 e_g 軌道と t_{2g} 軌道は、重心則を満たすように分裂する。これらのエネルギーはそれぞれ $6Dq$, $-4Dq$ であり、そのエネルギー差が $10Dq$ であることが報告されている [22]。ここで、 Dq は構成する陽イオン、及び陰イオンに応じて変化する値である。このエネルギー差 $10Dq$ を結晶場分裂エネルギーと呼び、結晶場が強い程、このエネルギーが大きくなる。従って、4f-5d 遷移に起因する吸収や発光は母体結晶中に存在する他のイオンからの結晶場の影響を強く受け、母体結晶の構成元素に依存したスペクトルを示す [22]。

1. 3. 2 添加された Eu イオンの価数状態

母体結晶中に局在した Eu イオンは、3 価 (Eu^{3+})、或いは 2 価 (Eu^{2+}) のイオン状態で安定することができる [19]。図 1.8 に示すように、 Eu^{3+} で安定した場合、4f 軌道に空の準位が存在するため、4f-4f 遷移に起因して、赤色領域においてシャープな発光スペクトルが観測される [20]。一方で、 Eu^{2+} で安定した場合、4f 軌道が満たされている状態であるため、4f-5d 遷移に起因するブロードな発光スペクトルが観測される [21,22]。このように、それぞれの価数に依存した特徴的なスペクトルを示すため、応用先のデバイスに応じて適切に価数制御を行う必要がある。通常、大気雰囲気中で蛍光体を合成した場合、母体結晶中の Eu イオンは Eu^{3+} の状態で安定する。 Eu^{2+} の状態を得るためには、Eu イオンの価数を還元する必要がある。Eu 蛍光体を還元ガス雰囲気 (H_2/N_2 ガスや CO ガス等) で焼成することが一般的である [23]。

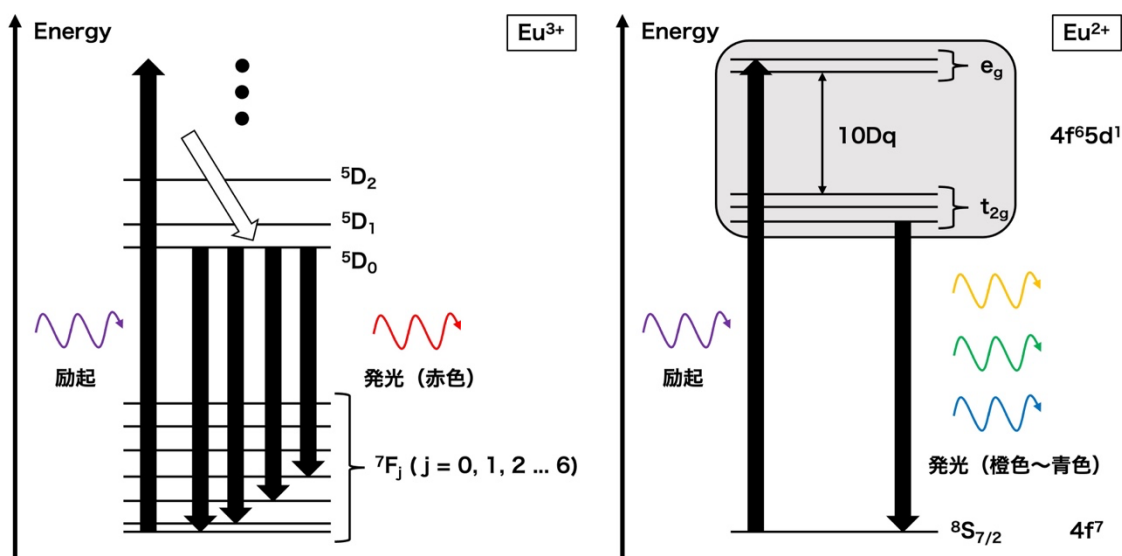


図 1.8 Eu イオンの電子遷移

1. 4 Eu 蛍光体の還元手法について

還元ガス雰囲気中で焼成する Eu 蛍光体の還元手法では、長時間の間、1000℃ 以上の高温で焼成する必要がある。そのため、焼成中に蛍光体粒子の凝集が生じ、還元後の粒子径が数十マイクロメートルの大きさになる。デバイス応用を考慮した場合には、蛍光体の粒子サイズは数マイクロ～サブマイクロメートルであることが望ましい [24]。そこで近年、特殊な手法による Eu 蛍光体の還元事例が幾つか報告されている。本項では、現在までに報告されている Eu 蛍光体の還元手法とその課題、及び課題解決の意義について述べる。

1. 4. 1 大気雰囲気焼成による還元

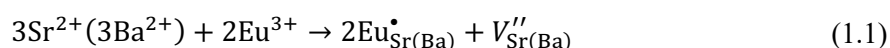
1990 年代から 2000 年代に渡り、Q. Su らの研究グループが還元ガスを使用することなく、大気雰囲気において 1000℃ 以上の高温で焼成するだけで母体結晶に添加された Eu イオンを還元したことを報告した [25-31]。表 1.1 に Q. Su らの研究グループが報告

した Eu 蛍光体を示す. Q. Su らの研究グループは大気雰囲気中で母体結晶中の Eu イオンを還元するには, 母体結晶中に生成される欠陥種の存在が重要であると述べた. 大気雰囲気における焼成により還元が報告された Eu 蛍光体では, Eu イオンが母体結晶中の二価の陽イオンを置換している. しかしながら, 通常, Eu イオンは三価で安定するため, 電気的な中性を保つべく, 結晶中に欠陥を生成する. この過程を電荷補償と呼び, これにより生成される欠陥を電荷補償欠陥と呼ぶ [25-31].

表 1.1 大気雰囲気における焼成で還元が報告された Eu 蛍光体

Eu 蛍光体	年代	参考文献
SrB ₄ O ₇ :Eu	1993	[25]
SrB ₆ O ₁₀ :Eu	1998	[26]
Sr ₂ B ₅ O ₉ Cl:Eu	1999	[27]
SrB ₄ O ₇ :Eu, Sr ₂ B ₅ O ₉ Cl:Eu	2000	[28]
BaB ₈ O ₁₃ :Eu, SrBPO ₅ :Eu	2002	[29]
BaMgSiO ₄ :Eu	2003	[30]
Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu	2003	[31]

表 1.1 に示した Eu 蛍光体では, Eu イオンが母体結晶中の Sr サイト, 或いは Ba サイトを置換する. これにより生じる電荷補償は Kröger-Vink の表記法により,



と表される [25-31]. ここで, $\text{Eu}_{\text{Sr}(\text{Ba})}^{\bullet}$ はプラス 1 の有効電荷を有する Sr サイト, 或いは Ba サイトを置換した三価の Eu イオンであることを表しており, $V_{\text{Sr}(\text{Ba})}^{\prime\prime}$ はマイナス 2 の有効電荷を有する電荷補償 Sr 欠陥, 或いは電荷補償 Ba 欠陥であることを表している. Q. Su らの研究グループはこれらが捕捉しているキャリアが高温焼成に起因して,



という放出過程を経て，Eu イオンが還元されるというモデルを提案した [25-31].

1. 4. 2 光照射による還元

我々の過去の研究において， $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体に誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge: DBD) を適用することにより，添加された Eu イオンが還元されることが明らかになった [32]. それだけでなく， $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体に誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma: ICP) を適用した場合にも，図 1.9 に示すように，添加された Eu イオンの還元が生じた．これらの還元現象は生成されたプラズマに Eu 蛍光体が晒されることが要因であると考えられているが，その詳細は明らかにされていない．

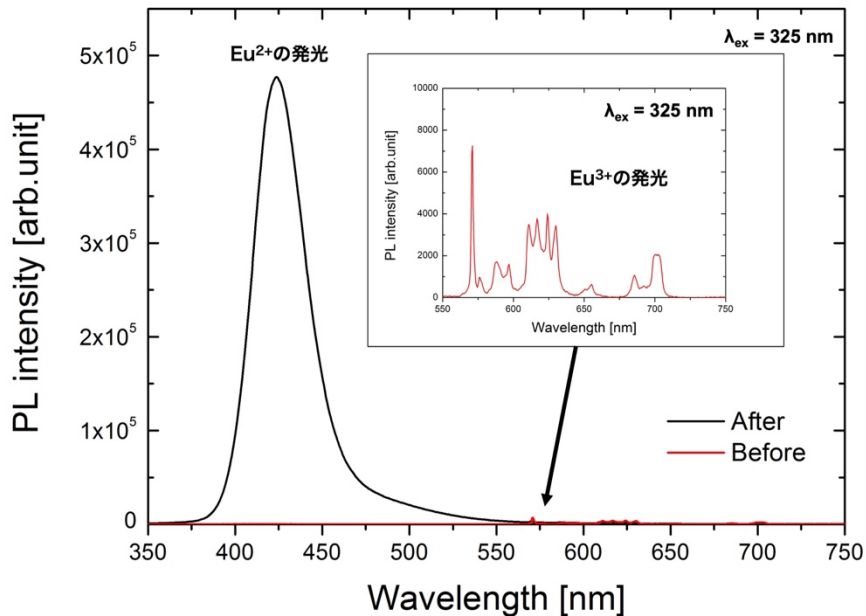


図 1.9 ICP 照射前後の $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の PL スペクトル

(挿入図: ICP 照射前の拡大図)

プラズマ照射のみならず, M-F. Volhard らの研究グループにより, $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体に X 線を照射することで添加された Eu イオンが還元されることが報告されている [33]. しかしながら, 報告された論文ではそのメカニズムは明らかにされておらず, 現象の報告のみに留まっている. また, 我々の過去の研究でも図 1.10 に示すように, $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体に X 線を照射することにより, 添加された Eu イオンが還元されることが明らかにされた. これらの結果は光照射により Eu 蛍光体の還元が行える可能性を示している. 本研究では, 従来の焼成過程を必要とする還元処理を熱還元と呼ぶのに対し, 光照射を利用した還元処理を光還元と呼ぶ.

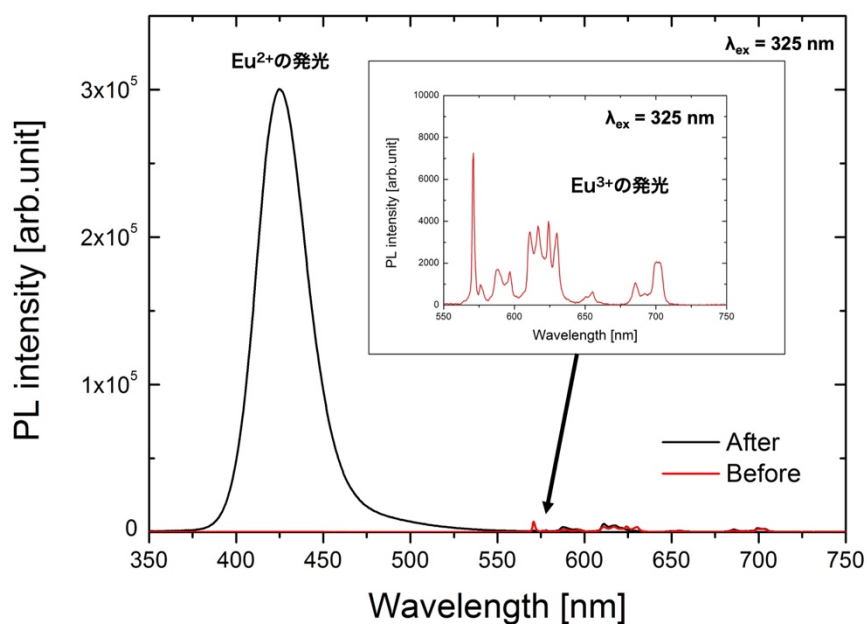


図 1.10 X 線照射前後の $\text{K}_2\text{SrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の PL スペクトル

(挿入図: X 線照射前の拡大図)

1. 4. 3 工学業界における光還元の意義

デバイス应用到適切な蛍光体の粒子径を得るために, これまでに様々な合成手法が報

告されてきた [23,24]. しかしながら, Eu 蛍光体の橙色～青色領域の発光を得るためには少なからず長時間の間, 高温で焼成する必要があるため, 合成手法における粒子制御の恩恵を十分に受けることができなかつた. それ故, 光照射により Eu 蛍光体の還元処理を行おうとすることは照明分野や医療分野に広く普及されている Eu 蛍光体の性能を遺憾なく発揮するために非常に重要であることから工学的に意義があるものと言える.

1. 5 光還元機構の解明に向けて

光還元を Eu 蛍光体に応用するにあたり, その機構を解明することが必要不可欠であり, それを物理的に解明しようとすることは学術的にも意義があるものと言える. しかしながら, 光還元機構の解明にあたり, Eu 蛍光体に対する光還元報告例は非常に少ないため, 未だ基礎的な研究が必要である. 本項では, 光還元機構の解明に向けた課題と方策, 及びその実現可能性について述べる.

1. 5. 1 課題と方策

これまでに光還元を実証した DBD や ICP といった実験系では, 生成されたプラズマに含まれている波長やその強度を定量的に扱うことが非常に難しい [32]. それ故, 実験系で利用する光源の光パラメータと Eu イオンの還元量の関係を定量的に評価することが困難であった. そこで, 本研究では, 光還元機構の解明のために波長選択と出力の制御が容易なパルスレーザーを光源とした光還元を行う.

1. 5. 2 液中レーザーアブレーション法

光還元の定量的な評価のために, 本研究では, 液中レーザーアブレーション (Pulse Laser Ablation in Liquid: PLAL) 法を応用した実験系を提案する. PLAL 法は液体中の固

体材料に対してレーザーを照射し、アブレーションを引き起こすことで固体材料を微細化する手法である [34]. PLAL 法の特長として、実験系が簡便であることや微細化した粒子が液体中に閉じ込められるため、回収が容易であることが挙げられる. 図 1.11 に PLAL 法の概要図を示す. 古くは、バルク材料を微粒子化することを目的とし適用されてきた手法であるが、近年では、バルク材料のみならず、溶液中で攪拌したパウダー材料に対しても有効であることが報告されている [35-41]. PLAL 法を Eu 蛍光体に対して適用した例は少ないが、H. Wada らの研究グループが PLAL 法による $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体や $\text{SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体のナノ粒子生成を報告している [42-45].

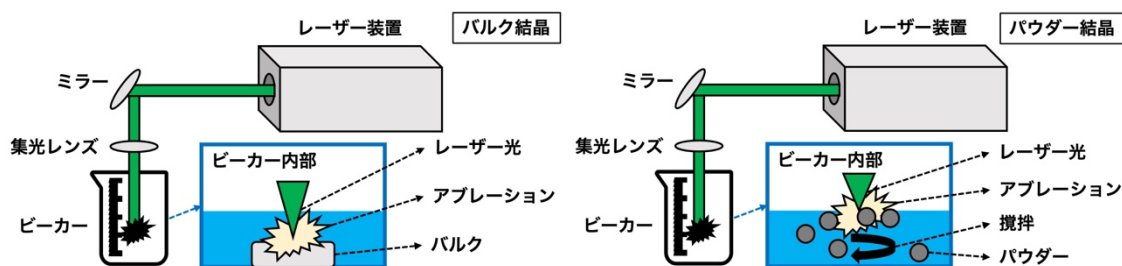


図 1.11 PLAL 法の概要

PLAL 法は利用するパルスレーザーの光パラメータのみならず、液体の選択といったターゲット材料を取り巻く環境の自由度も高い. さらに、マグネティックスターラで Eu 蛍光体が分散した液体を攪拌させながらレーザーを照射することで、Eu 蛍光体に満遍なく光を照射することが可能であり、これらの利点は Eu 蛍光体の光還元においても有利に働く.

1. 5. 3 PLAL 法を応用した光還元の実現可能性

これまでに、Eu 蛍光体の光還元に応用した報告は為されていない. しかしながら、1970 年代に、T. Donuhue が溶液中の Eu イオンに対してレーザーを照射することで Eu イオンが還元することを報告している [46,47]. この還元機構においては、

193 nm の波長を有する ArF エキシマレーザーを利用し、Eu イオンの電荷移動 (Charge Transfer: CT) を励起することが重要であることが述べられている [46,47]. その後、レーザーの性能が発展し、より短パルスのレーザーが利用可能になったという時代背景から、2000 年代に、N. Nakashima や T. Yatsushashi らの研究グループがフェムト秒レーザーを利用した多光子吸収を伴う溶液中の Eu イオンの還元を報告し、その還元効率を向上させた [48-52]. その一方で、レーザー照射のみならず、B. V. den Bogaert らの研究グループにより、CH₃OH や C₂H₅OH 中に溶解した Eu イオンに紫外線領域の波長を有する Hg ランプの光を照射することで Eu イオンが還元されることが報告されている [53,54]. この機構では、Eu イオンの CT 励起だけでなく、溶媒との化学反応も関与することで、Eu イオンの還元効率が高くなることが報告されている [53,54]. 光照射による Eu 蛍光体の唯一の報告として、T. R. N. Kutty らの研究グループが Hg ランプが有する 256 nm の波長を Sr₂SiO₄:Eu 蛍光体に照射することで、添加された Eu イオンの還元を観測したことを報告している [55]. この機構は未だ明らかにされていないが、これらの報告はレーザーでも光還元を実証することができる可能性を十分に示している.

1. 6 本研究の目的

以上の背景から、本研究では、光還元の機構を明らかにし、その過程をモデル化することを目的とする。PLAL 法を応用した光還元が Eu 蛍光体に対して有効な手法であることを示すと共に、利用するパルスレーザーの波長と出力を制御して光還元を行い、Eu 蛍光体の光還元量を定量的に評価することで、光源の光パラメータと光還元の関係を明らかにする。それだけでなく、Q. Su らの研究グループが報告したような Eu 蛍光体に生成される電荷補償欠陥の存在が光還元に関与している可能性がある。そこで、生成される電荷補償欠陥の数を制御した Eu 蛍光体の系を合成し、光還元においても電荷補償欠陥が重要であるかどうかを明らかにする。

1. 7 本論文の構成

本論文は7章編成で構成されている。第1章では、Eu 蛍光体の基礎とその応用例、及びその課題と解決方策を Eu 蛍光体の価数制御の観点から述べ、それらを踏まえた本研究の目的を述べた。第2章では、ターゲット材料として使用する Eu 蛍光体の作製手法やその結晶構造について述べる。第3章では、ターゲット材料として使用する Eu 蛍光体の基礎的な発光特性を述べる。第4章では、光還元が Eu 蛍光体に対して有効であることを蛍光体粒子の微細化の観点から述べる。第5章では、光還元が Eu 蛍光体に対して有効であることを蛍光体の発光特性の観点から述べ、光パラメータと光還元の関係性を述べる。さらに、得られた結果を基に、光還元を機構をモデル化する。第6章では、Eu 蛍光体に生成される電荷補償欠陥が光還元に関与していることを述べる。最後に、第7章において、本研究の結論を述べる。

第2章

K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の合成とその結晶構造

本章では、本研究で取り扱う Eu 蛍光体の合成手法とその結晶構造の詳細について述べる。蛍光体の結晶構造を評価するために、粉末 X 線回折を行う。得られた結果を基に、目的とする Eu 蛍光体が合成できていることを述べる。

2. 1 本研究で扱う Eu 蛍光体について

本研究では、我々の過去の研究において、DBD や ICP、或いは X 線を照射することにより光還元が実証された K₂SrPO₄:Eu 蛍光体をターゲット材料とする。本項では、これまでに報告されている K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の結晶構造や発光特性の詳細を述べる。

2. 1. 1 K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の結晶構造

母体結晶となる K₂SrPO₄ 結晶は図 2.1 に示すような単位格子を有するリン酸塩化合物の一種である [56]。リン酸塩化合物を母体結晶とした蛍光体は高い耐水性、及び耐熱性を有していることが報告されており、これまでに Eu イオンを添加した多くの報告が為されている [57-64]。発光中心として添加された Eu イオンは母体結晶中のアルカリ金属元素 (Li, Na, K), 或いはアルカリ土類金属元素 (Ca, Sr, Ba) を置換する [57-64]。K₂SrPO₄ 母体結晶においては、添加された Eu イオンは R. D. Shannon が報告したイオン半径の観点から、九配位した Sr サイトを置換することが知られている [65-68]。この場合、Eu³⁺, Eu²⁺, 及び Sr²⁺ のイオン半径は、それぞれ 1.12 Å, 1.30 Å, 1.31 Å である [68]。K₂SrPO₄ 結晶の構造パラメータも既に報告されており、それらの値を表 2.1 に纏める [56]。

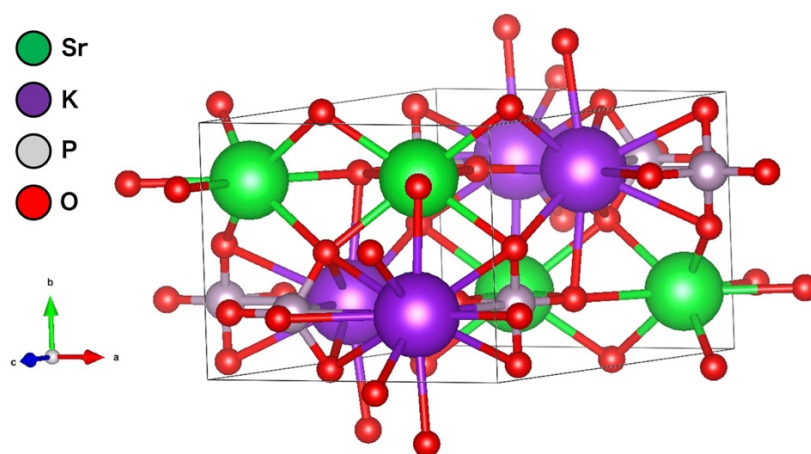


図 2.1 K₂SrPO₄ 母体結晶の単位格子

表 2.1 K₂SrPO₄ 結晶の構造パラメータ

結晶構造	斜方晶
空間群	<i>Pnma</i>
<i>a</i> 軸	7.352 Å
<i>b</i> 軸	5.561 Å
<i>c</i> 軸	9.642 Å
体積	393.89 Å ³

2. 1. 2 K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の発光特性

K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の発光特性は G. Blasse の研究グループや C. C. Lin らの研究グループにより調査され、主に Eu²⁺に起因する発光の詳細が報告されている [65-67]. K₂SrPO₄ 母体結晶中に局在した Eu²⁺は近紫外領域の波長において広い励起バンドを有している。その励起バンドを満たす波長の光で励起することにより、青色発光を示すことが報告されている [65-67]. 温度消光の観点では、白色 LED の内部の温度領域である 450 K 付近において、その発光強度がおおよそ 90%程度を保つことが報告されている [66,67]. この値は現在の一般照明における白色 LED に応用されている YAG:Ce 蛍光体と同等である。さらに、それよりも高温の領域である 500 K 付近において、YAG:Ce 蛍光体が 60%まで発光強度が減少するのに対し、K₂SrPO₄:Eu 蛍光体は 80%程度を保ち続けていることが報告されており、高温環境においても安定して発光を示すことができる [66,67].

2. 2 K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の合成手法

G. Blasse らの研究グループや C. C. Lin らの研究グループが報告した K₂SrPO₄:Eu 蛍光体は固相反応法により合成されている。これに対し、我々の過去の研究では、K₂SrPO₄:Eu

蛍光体が溶液法の一つである錯体重合法でも合成可能であることを実証している [69]. 本項では、それぞれの合成手法の特徴を示し、本研究で採用する合成手法について述べる.

2. 2. 1 固相反応法

固相反応法は簡便な手順で蛍光体を合成することが可能であり、最も広く取り扱われている合成手法である [23]. その手順は化学両論比に従って秤量した出発原料を乳鉢等により数時間粉碎、及び混合を行うだけであり、ワンステップで焼成過程に移ることができる. 焼成過程において、仮焼成、本焼成と2段階に分かれる場合もあるが、合成完了に至るまでの工程は非常に簡便である. しかしながら、属人的な手法である上に、焼成過程において、高い反応温度と長い反応時間を要するため、粒子同士の凝集が生じ、合成後の粒子径は大きくなる傾向にある.

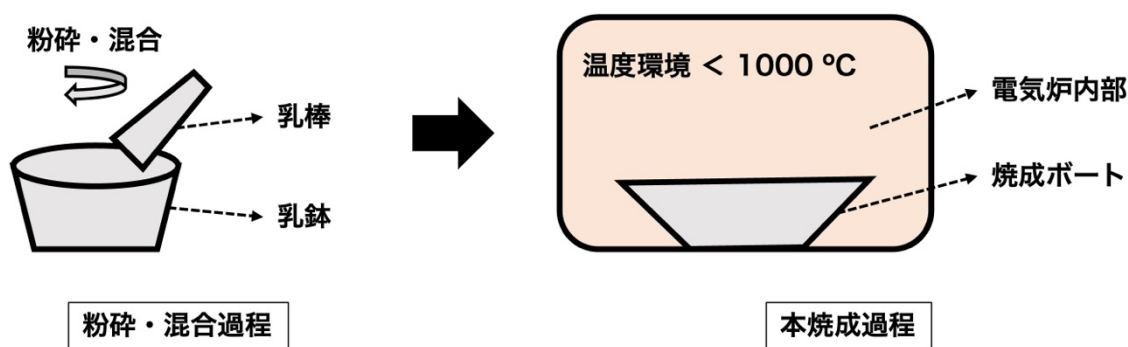


図 2.2 固相反応法の合成過程

2. 2. 2 錯体重合法

錯体重合法は国外では Pechini 法とも呼ばれている溶液合成手法の一つであり、原子レベルでの均一な合成が可能であるため、複雑な化学組成を有する材料の合成において

偉力を発揮する [70-72]. その手順は焼成過程に移るまでに、化学両論比に従って秤量した出発原料を金属錯体として安定させるキレート過程, 及びその金属錯体を有機高分子の網の中に固定するゲル過程という二段階の過程が必要になる. これらのプロセスは複雑であるが、イオンの凝集や偏析を防ぐこと要因となるため、原子分布の偏りなく目的の材料を合成することが可能となる. さらに、その焼成過程において、低温環境、且つ短い反応時間で合成を可能にしており、サブマイクロメートルオーダーの粒子径を有する材料が得られる.

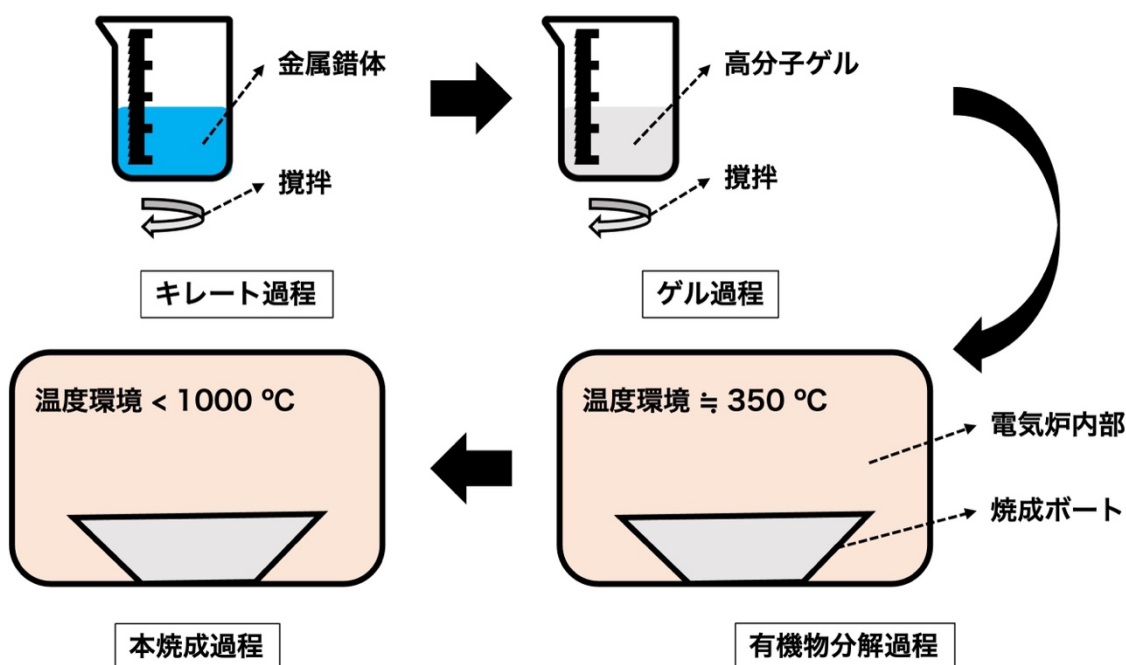


図 2.3 錯体重合法の合成過程

2. 2. 3 本研究で採用する合成手法

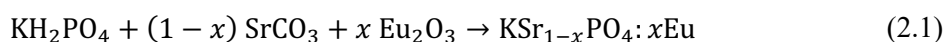
光還元機構を解明するにあたり、本研究で取り扱う K₂SrPO₄:Eu 蛍光体は添加する Eu 濃度や電荷補償欠陥の数を制御する必要があるため、蛍光体のイオン分布は比較的均一である方が好ましい. 従って、本研究では、K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の合成手法として錯体重合法を採用する.

2. 3 K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の合成手順

錯体重合法の合成過程は目的とする材料によって異なる。本項では、錯体重合法による K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の合成手順の詳細を述べる。

2. 3. 1 錯体重合法による合成手順

初めに、式 2.1 に従って、表 2.2 に纏めた各出発原料を化学両論比に従って秤量する。



ここで、 x は Eu 濃度を表している。本研究では、Eu 濃度を $x = 0.001 \sim x = 0.010$ として、K₂SrPO₄:Eu 蛍光体を合成する。

表 2.2 K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の出発原料

原料名	アッセイ	開発元
Eu ₂ O ₃	99.9%	高純度化学研究所
SrCO ₃	99.9%	高純度化学研究所
KH ₂ PO ₄	99.0%	ナカライテスク

次に、5 ml の硝酸を 40 ml の脱イオン水で希釈した硝酸水溶液を作製し、各出発原料を投入する。さらに、出発原料の各金属イオンを金属錯体として安定させるためのキレート材として、クエン酸 (C₆H₈O₇) を投入し、100 °C、4000 rpm で二時間攪拌する。なお、C₆H₈O₇ は化学両論比に対し、合成する出発原料に含まれる金属イオンの数の二倍の量を秤量した。溶液が完全に透明であることを確認した後、各金属イオンとクエン酸の架橋材として、化学両論比に従って秤量したプロピレングリコール (C₃H₈O₂) を投入し、100 °C、4000 rpm で十二時間攪拌する。以上の過程を経ることで、各金属イオンが均一

に分散した高分子ゲルを得ることができる。

最後に、K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の合成を完了するための焼成を行う。焼成工程は前工程で得られた高分子ゲル内に含まれている有機物を分解するための仮焼成過程と結晶化のための本焼成過程に分けられる。仮焼成過程では、電気炉内で 365 °C、二時間で有機物を分解する。その後、仮焼成した材料を乳鉢で数分間粉碎、混合し、本焼成過程へと移る。本焼成過程では、仮焼成過程と同様の電気炉を用いて、800 °C、三時間で焼成する。以上の過程を経て、目的とする K₂SrPO₄:Eu 蛍光体を得られる。図 2.4 にこれらの合成手順の流れを纏める。

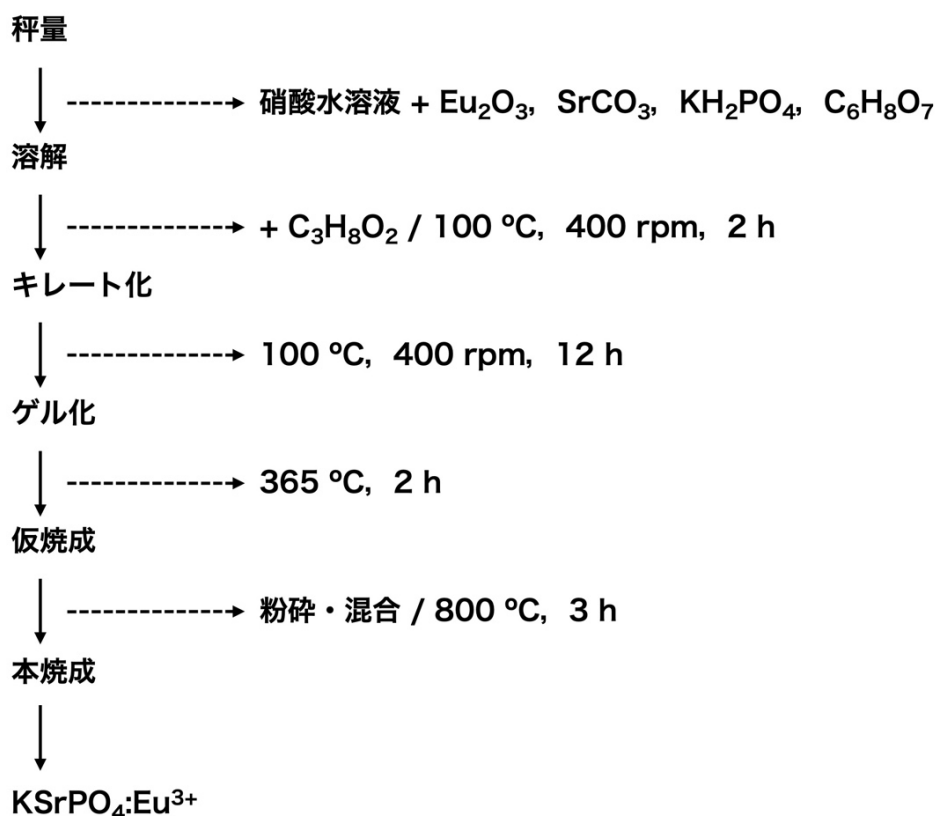


図 2.4 K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体の合成手順

なお、この段階では理論上、K₂SrPO₄ 結晶に添加された Eu イオンは三価の価数状態で

安定している。Eu イオンの価数状態の区別のため、これ以降、本論文中では、三価の Eu イオンとして局在している場合を K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体、二価の Eu イオンとして局在している場合を K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体と記述する。

2. 3. 2 熱還元の手順

図 2.5 に K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体を得るための還元焼成系を示す。本研究では、管状炉内を還元雰囲気とするため、還元ガスとして H₂/N₂ 混合ガス (H₂: 5%, N₂:95%) を使用した。還元焼成条件は、1000 °C、三時間とし、焼成中のガスの流量は流量計により 50 ccm になるように制御した。

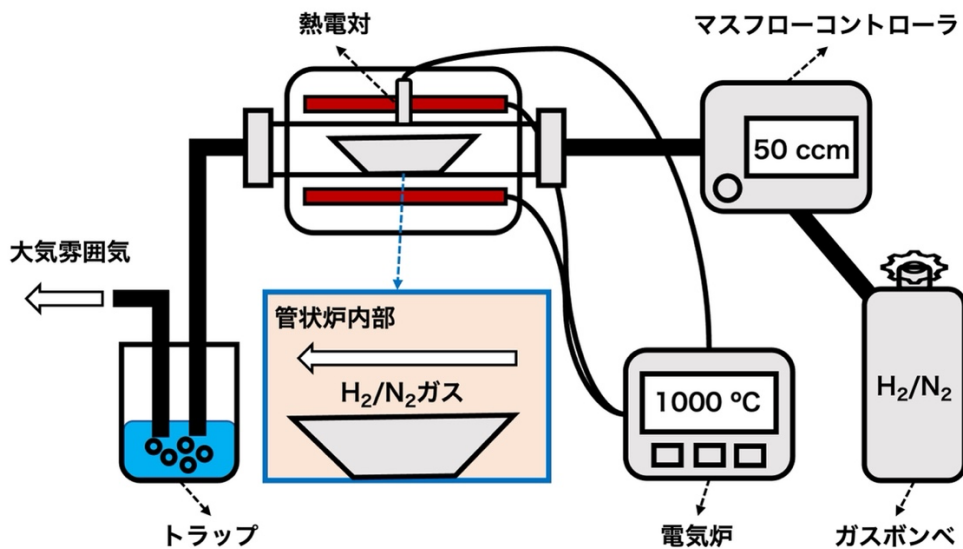


図 2.5 還元焼成系の概要

2. 4 結晶構造の評価方法

目的とする K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体、及び K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体が合成できていることを確認するために、粉末 X 線回折装置で結晶構造の評価を行った。本項では、粉末 X 線回折の測定原理を示す。

2. 4. 1 粉末 X 線回折とは

結晶性の材料に X 線を照射すると、材料中の電子が振動し、それに起因して、干渉性散乱 X 線と呼ばれる波長の変わらない散乱 X 線が生じる [73]. この散乱 X 線の回折角、及び回折強度を観測し、信頼できる国際回折データセンター (International Centre for Diffraction Data: ICDD) の回折データと比較することにより、目的の材料が合成できているかどうかの同定が行える。なお、本研究では、粉末材料を取り扱うため、本論文中では、粉末 X 線回折に関する事項のみを取り扱う。

2. 4. 2 測定原理

図 2.6 に示すように、パウダー状の結晶粒子に X 線が照射され、各格子面から干渉性散乱 X 線が生じた場合を考える。第一面と第二面との X 線の干渉には、その間隔により生じる行路差を考慮する必要がある。その行路差は $2d \sin \theta$ となり、波長の整数倍で強め合うため、

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

と表される。ここで、 d は格子面間隔、 θ はブラッグ角、 λ は使用した X 線の波長、 n は反射時数を表している。式 2.2 はブラッグの式と呼ばれ、これより、

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \leq 1 \quad (2.3)$$

が得られるため、 $\lambda < 2d$ が回折の生じる条件になる [73]. 結晶粒子の数が十分に多い、且つ格子面の方向がランダムになっているとすると、どの格子面においても回折条件を満たすような角度が必ず存在し、各格子面から生じる干渉性散乱 X 線は図 2.6 に示すように入射した X 線とのなす角度 2θ の範囲に中心角の異なる多数の円錐が形成される。

この円錐を平板フィルム、或いは円筒フィルムで受けると、入射 X 線の位置を中心とする同心円状の回折線模様を得られる。これらの X 線強度をディフракトメータにより記録し、結晶粒子を中心とした円周に沿って計数管を回転させることで、X 線強度が計数管の角度 2θ の関数として記録され、結晶粒子の格子面間隔を得ることができる。

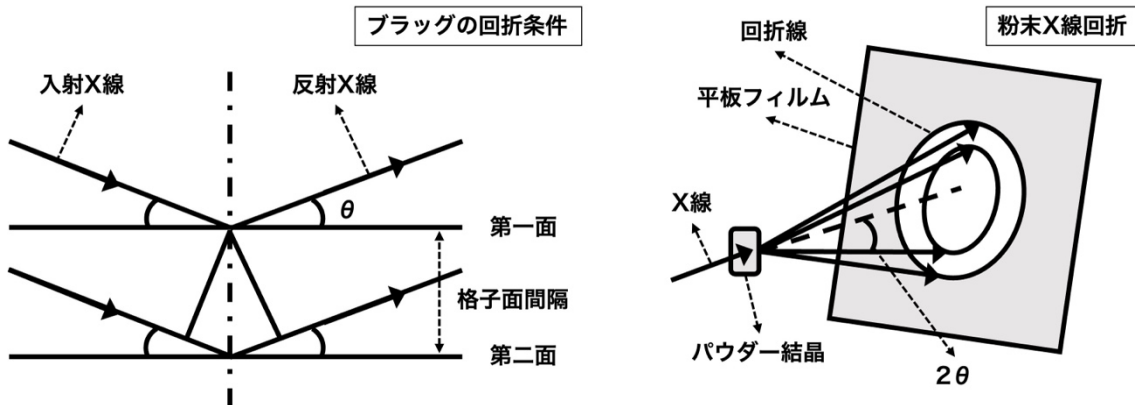


図 2.6 粉末 X 線回折の測定原理

2. 5 粉末 X 線回折の評価及び結果

錯体重合法により合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体、及び熱還元を行なった K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体が目的とする蛍光体であることを確認するために、X 線回折パターンを測定した。本項では、測定した X 線回折パターンの測定条件、及びその結果を述べる。

2. 5. 1 粉末 X 線回折の測定条件

粉末 X 線回折装置（島津製作所、XRD-7000）を利用し、合成した全ての K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体、及び K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の X 線回折パターンを測定した。X 線回折の測定条件を表 2.3 に纏める。なお、合成した蛍光体の同定のために、JCPDF card no. 33-1045 の ICDD カードデータを使用した。

表 2.3 粉末 X 線回折装置の測定条件

X 線源	Cu-K α ($\lambda = 0.15481$ nm)
電圧	40 kV
電流	30 mA
スキャンステップ幅	0.01 °
スキャン速度	2.00 °/min
測定範囲	10-80 °

2. 5. 2 K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体の X 線回折パターン

G. Blasse の研究グループや C. C. Lin らの研究グループにより、K₂SrPO₄ 結晶に添加された Eu イオンの最適濃度は 0.4~0.5% であることが報告されている [65-67]。それ故、代表的な XRD パターンとして、図 2.7 に錯体重合法により合成した $x = 0.004$ の K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体の X 線回折パターンを示す。測定した X 線回折パターンは K₂SrPO₄ 母体結晶の ICDD データの X 線回折パターンと良く一致していた。この結果は、K₂SrPO₄ 母体結晶の構造を変化させることなく、Eu イオンが添加されていることを示している。

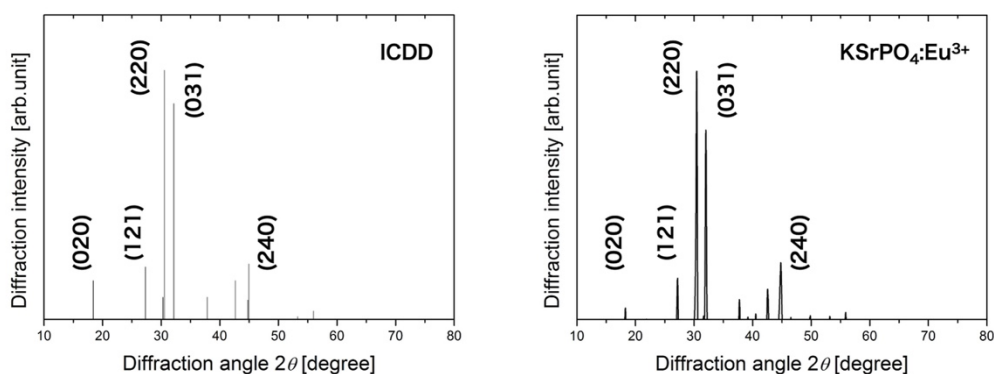
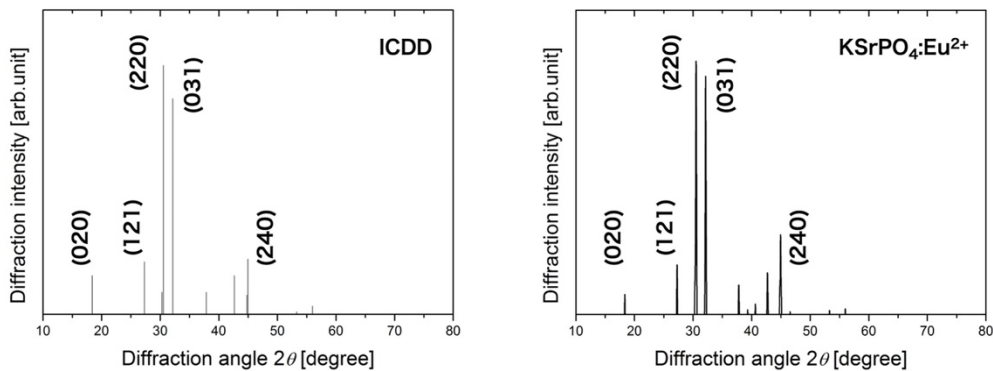


図 2.7 K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体の X 線回折パターン

2. 5. 3 K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の X 線回折パターン

図 2.8 に熱還元を行なった $x = 0.004$ の K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の X 線回折パターンを示す。測定した X 線回折パターンは K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体と同様に、K₂SrPO₄ 母体結晶の ICDD データの X 線回折パターンと良く一致していた。この結果は、Eu イオンがその価数に依存することなく、K₂SrPO₄ 母体結晶中に安定して局在できることを示している。

図 2.8 K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の X 線回折パターン

2. 6 第2章の総括

本章では、これまでに報告されている K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の結晶構造や発光特性の詳細を述べた。さらに、本研究で採用する合成手法を示し、0.1%~1.0%の Eu イオン濃度を有する K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体を合成した。その後、熱還元を行うことにより K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体へと還元した。合成した全ての蛍光体を粉末 X 線回折測定により評価し、得られた X 線回折パターンを ICDD データと比較することにより、目的の蛍光体が合成できていることを示した。

第3章

K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の発光特性

本章では、錯体重合法により合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体、及び熱還元を行なった後の K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の発光特性の詳細について述べる。蛍光体の発光特性を評価するために、発光スペクトル測定を行う。得られた結果を基に、それぞれの価数における Eu イオンの発光の詳細について述べる。

3. 1 発光特性の評価方法

錯体重合法により合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体, 及び熱還元を行なった K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の発光特性を評価するために, 発光 (Photoluminescence: PL) 測定を行う. 本項では, PL 測定の測定原理を述べる.

3. 1. 1 PL 測定とは

蛍光体からの発光を得るために, 外部からの励起源として光を利用し, 得られた光を光電子増倍管 (Photomultiplier Tube: PMT) や電荷結合素子 (Charge-Coupled Device: CCD) カメラといった光検出器により観測することで, その発光の情報を調べることができる. 励起源の波長を固定し, 発光波長を走査することで各波長における発光強度をプロットすることにより, 発光波長に対する発光強度のスペクトルを得ることができる [74].

3. 1. 2 測定原理

PL 測定では, 励起源, 分光器, ミラーやレンズ, カットフィルタといった光学系, 及び光検出器を組み合わせる必要がある. 励起源には, 測定対象となる材料のバンドギャップや発光中心の電子遷移を満たすエネルギーよりも大きなエネルギーの波長を有するものを使用する. ここで, 励起源が Xe ランプといった広範囲の波長を有している光源の場合には, 分光器を使用して波長制御をする必要がある. 励起源の光をミラーやレンズを使用して測定対象へと導き, その反射光を別の光路に設置したミラーやレンズを介して光検出器へと導く. 光検出器側にも合わせて分光器を設置し, 波長を制御することにより励起光源の波長に対する各発光波長の強度を測定することができる. なお, 励起光が観測するスペクトルに混在するのを防ぐために, 適宜, 励起光を遮断するカットフィルタを使用する.

3. 2 発光特性の評価及び結果

錯体重合法により合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体, 及び熱還元を行った K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の発光特性を調査するために, PL 測定を行なった. 本項では, PL 測定の測定方法の詳細, 及びその結果を述べる.

3. 2. 1 PL 測定の測定系

PL 測定に利用した PL 測定系を図 3.1 に示す.

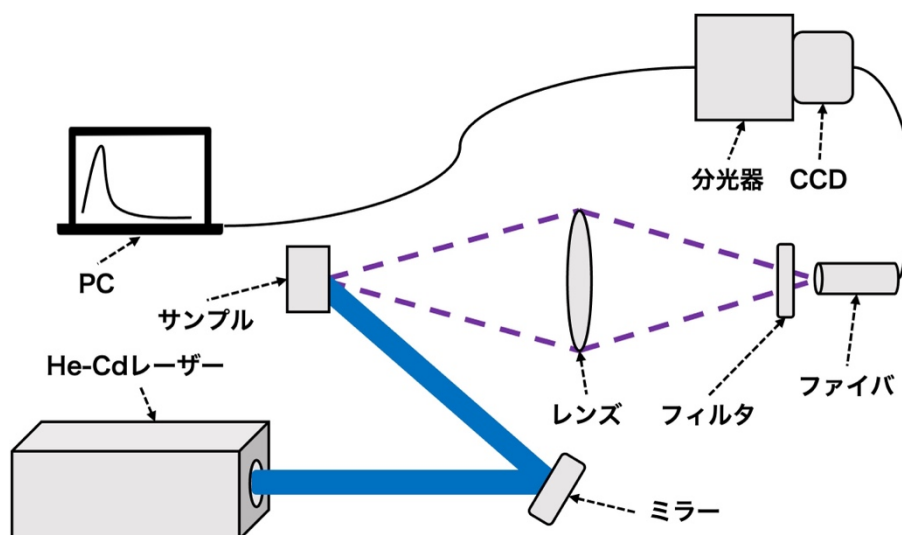


図 3.1 PL 測定系の概要

本研究では, 励起源に先行研究と同様である 325 nm の波長を有する連続波 He-Cd レーザー (金門光波, IK3202R-D) を使用した [69]. レーザーから発振した光を光学ミラーにより測定対象へと導き, これにより得られた発光を焦点距離 100 mm を有する集光レンズを介して光ファイバへと導いた. なお, 測定対象となる K₂SrPO₄:Eu 蛍光体はカーボンテープ上に厚く塗布しており, 励起源の光が PL スペクトルに混在するのを防ぐため, 色ガラスフィルタ (東芝, UV-35) を集光レンズと光ファイバの間に設置した. 光

ファイバを介して CCD カメラ (Andor, iDus DV-420A-OE) で取り込んだ光を分光器 (Andor, Shamrock SR-163) で制御することにより, 各発光波長の発強度を測定した。なお, 露光時間を 0.05 sec, 積算回数を 30 回に設定し, 得られた全ての PL スペクトルに分光感度補正を適用した。

3. 2. 2 K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体の発光特性

図 3.2 に錯体重合法により合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体の PL スペクトルを示す。長波長側にある 550 nm から 720 nm の間の赤色領域に Eu³⁺ の 4f-4f 遷移 (⁵D₀→⁷F_{0,1,2,3,4}) に起因するシャープなスペクトルを観測した。従って, 大気雰囲気での錯体重合法による合成では, K₂SrPO₄ 結晶に添加された Eu イオンは Eu³⁺ の状態で局在していることが明らかになった。

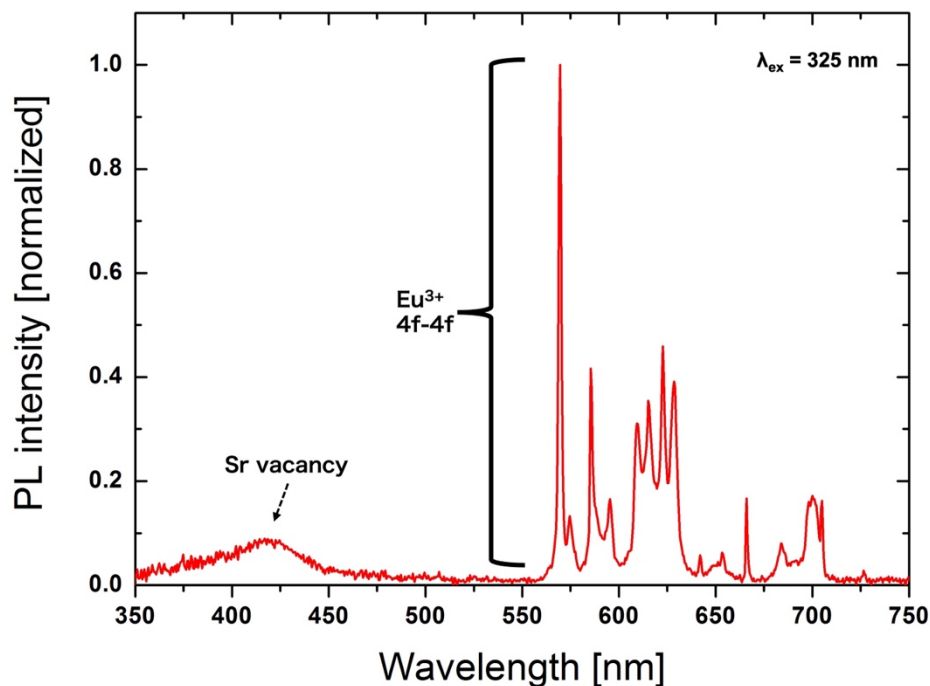


図 3.2 K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体の PL スペクトル

一方で、短波長側にある 417 nm をピークに持つ僅かな発光バンドが青色領域に観測された。しかしながら、この発光バンドは G. Blasse らの研究グループや C. C. Lin らの研究グループが報告した Eu²⁺に起因する発光バンドに比べて僅かに短波長側にピークを有しているため、Eu²⁺の電子遷移に起因する発光として帰属することができない [65-67]。本研究では、この発光バンドが電荷補償により生じる電荷補償 Sr 欠陥に起因していると考えている。

K₂SrPO₄:Eu³⁺蛍光体では、イオン半径の観点から Eu イオンが Sr サイトを置換することが知られている。この場合、Eu³⁺と Sr²⁺に価数の違いが生じるため、電荷補償が必要になる。K₂SrPO₄:Eu³⁺蛍光体で生成される電荷補償欠陥は Q. Su らの研究グループが用いた Kröger-Vink 的表記法に倣うと、



と表すことができる [25-31]。ここで、Eu_{Sr}[•] はプラス 1 の有効電荷を有する Sr サイトを置換した Eu イオンであることを表しており、V_{Sr}^{''} はマイナス 2 の有効電荷を有する Sr 欠陥であることを表している。従って、K₂SrPO₄:Eu³⁺蛍光体には結晶内に電荷補償 Sr 欠陥が存在しており、短波長側に観測される発光バンドはこの欠陥発光に起因している可能性がある。K₂SrPO₄:Eu³⁺蛍光体に生成され電荷補償 Sr 欠陥が形成するエネルギー準位の位置は明らかにされていないが、L. Weston らの研究グループが K₂SrPO₄ 母体結晶と同様の晶系、及び空間群を有する SrZrO₃ 結晶中に生成される Sr 欠陥の発光がおおよそ 3.3 eV の発光波長を示すことを報告している [75]。それ故、本研究で観測した 2.93 eV の発光は大凡妥当な値であると考えられる。

3. 2. 3 K₂SrPO₄:Eu²⁺蛍光体の発光特性

図 3.3 に熱還元を行なった K₂SrPO₄:Eu²⁺蛍光体の PL スペクトルを示す。錯体重合法で

合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体とは異なり、短波長側である青色領域におよそ 421 nm のピークを有するブロードなスペクトルが観測された。この発光バンドは G. Blasse らの研究グループや C. C. Lin らの研究グループが報告した Eu²⁺ の 4f-5d 遷移に起因する発光バンドのピーク位置と良く一致している [65-67]。

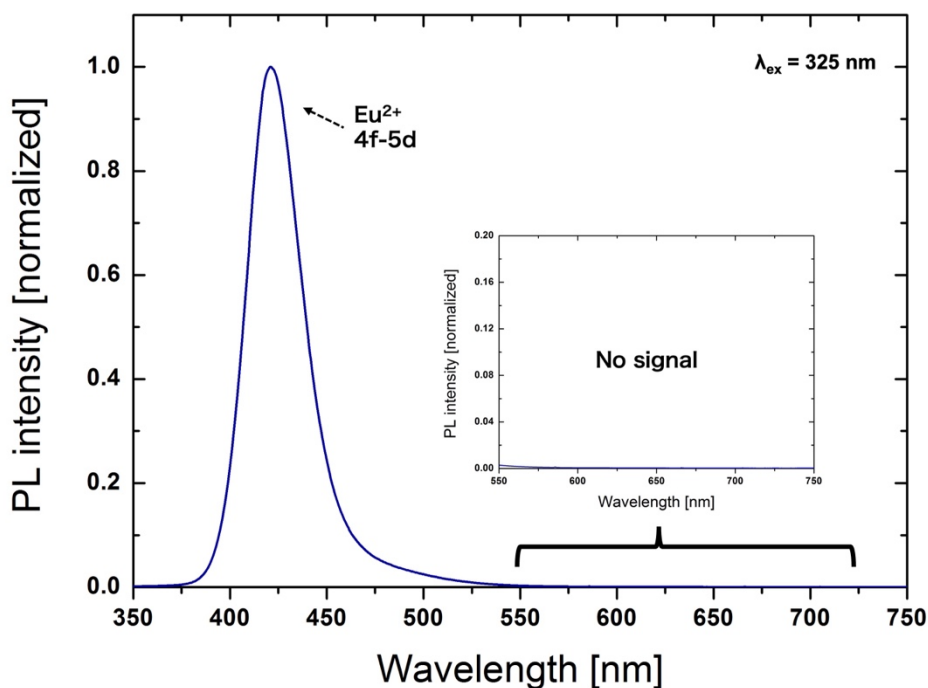


図 3.3 K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の PL スペクトル

(挿入図: 550-720 nm 波長範囲の拡大図)

図 3.3 の挿入図は図 3.2 に示した K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体における Eu³⁺ の 4f-4f 遷移に起因する発光が観測された波長領域の拡大図を示している。熱還元を行なった後では、この波長領域に Eu³⁺ の 4f-4f 遷移に起因する発光は一切観測されていない。この結果は、本研究の H₂/N₂ ガスを用いた還元処理が K₂SrPO₄ 結晶に添加された全ての Eu イオンを還元していることを示している。従って、熱還元を行なった後では、K₂SrPO₄ 結晶に添加された全ての Eu イオンが Eu²⁺ の状態で局在していることが明らかになった。また、G.

Blasse らの研究グループや C. C. Lin らの研究グループは K₂SrPO₄ 結晶中には一種類の Sr サイトしか存在しないことを報告している [65-67]. 図 3.3 で観測された発光バンドはそれ以上分解することのできない一つのバンドを示しており, この結果は, これまでに報告されている K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の発光特性の結果と良く一致している.

3. 3 第3章の総括

本章では, 錯体重合法により合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体, 及び熱還元を行なった K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の発光特性を明らかにするために, それぞれの蛍光体に対して PL 測定を行い, その結果について述べた. K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体の PL スペクトルから, 長波長側に Eu³⁺ の 4f-4f 遷移に起因する発光が観測された. それだけでなく, 短波長側にも僅かにブロードな発光バンドが観測された. この発光バンドの起源を議論し, 電荷補償により生成される電荷補償 Sr 欠陥に関連付けて説明した. 一方で, K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の PL スペクトルでは, 短波長側に Eu²⁺ の 4f-5d 遷移に起因する一つの発光バンドのみが観測された. 従って, 熱還元を行うことで添加された全ての Eu イオンが還元されていることが明らかになった.

第4章

K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の微細化

本章では、PLAL 法による K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の微細化の詳細について述べる。蛍光体の粒子形態を評価するために、走査型電子顕微鏡を用いた観察を行う。さらに、PLAL 法を適用した後の蛍光体の結晶構造や発光特性を評価するために、粉末 X 線回折、及び発光スペクトル測定を行う。得られた結果を基に、粒子形態の観点から、PLAL 法が Eu 蛍光体に対して有効な手段であることを述べる。

4. 1 PLAL 法による微細化

1. 5. 2項でも述べたように、これまで、PLAL 法は主に、機能性材料の微細化のために利用されてきた [34-45]。本研究では、この手法を光還元に応用していくが、同時に蛍光体粒子の微細化が生じることが予測される。粒子径の制御が行えることは、Eu 蛍光体のデバイス応用を考慮した場合に大きな利点になる。本項では、PLAL 法による機能性材料の微細化について述べる。

4. 1. 1 微細化における PLAL 法の利点

固体材料にレーザー光を照射した際に、その光強度に起因して、固体材料を構成する原子、分子、或いはイオンが爆発的に放出される現象をレーザーアブレーションと呼ぶ [76]。この現象は大気中、或いは真空中でも実証することが可能である。しかしながら、これらの雰囲気においては、爆発的に飛散した微細粒子の回収することや真空容器や真空ポンプといった高価な機器が必要であり、その維持を行なっていくために高いコストが必要であることが難点であった。これらの課題を解決する手法として、液体中で行うことが提案され、PLAL 法が確立した [77]。PLAL 法では、ワーキングスペースとしてビーカーやシャーレといった安価な器具を使用することができる。さらに、微細化した粒子は液体中に閉じ込められるため、遠心分離を利用することで容易に回収することが可能である [77]。

4. 1. 2 微細化に至る過程

PLAL 法において、照射されたレーザー光と固体材料の反応だけでなく、レーザー光と液体の反応により形成される特殊な反応場が重要であることが報告されている [77]。レーザーアブレーションが起きている固体材料の表面では高密度なプラズマが形成さ

れる [76,77]. これを液体中で形成すると、液体の閉じ込め効果によりプラズマの膨張が抑制され、大気中に比べて顕著に高密度なプラズマが得られる。この高密度なプラズマの圧力に起因して、液体中ではキャビテーションバブルが形成される [77]. このバブルの生成と崩壊も微細粒子の生成に寄与していると考えられているが、それらの定量的な関係は未だ明らかにされていない。

4. 2 PLAL 法の実施要領

蛍光体粒子の微細化において、PLAL 法が K₂SrPO₄:Eu 蛍光体に対して有効であるかどうかを調査する。本項では、PLAL 法で利用するレーザーやその実験条件の詳細を述べる。

4. 2. 1 パルスレーザーの性能

本研究では、PLAL 法を行うために波長の異なる二種類のレーザーを利用した。利用するレーザーの光学パラメータを表 4.1 に纏める。

表 4.1 SHG 及び FHG レーザーの光学パラメータ

Nd ³⁺ :YAG レーザー		Nd ³⁺ :YVO ₄ レーザー	
波長	532 nm	波長	266 nm
周波数	10 Hz	周波数	20 Hz
パルス幅	4-6 ns	パルス幅	10 ns

なお、本論文では、Nd³⁺:YAG 結晶の第二高調波 (Second Harmonic Generation: SHG)

である 532 nm の波長を有するレーザーを SHG レーザー (Continuum, Surelite SL II-10), Nd³⁺:YVO₄ 結晶の第四高調波 (Fourth Harmonic Generation: FHG) である 266 nm の波長を有するレーザーを FHG レーザー (Thales, DIVA II) と呼ぶ。

4. 2. 2 PLAL 法の実験条件

図 4.1 に PLAL 法の実験系を示す。

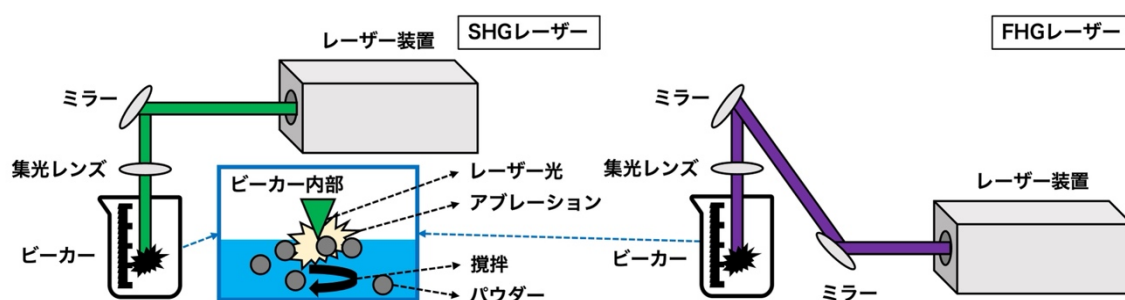


図 4.1 PLAL 法の実験系

ターゲット材料として、錯体重合法により合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体、及び熱還元を行なった K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体を取り扱う。それぞれの蛍光体を 2.5 mg の量で秤量し、5 ml の脱イオン水で満たされたビーカー中に分散させ、攪拌子とマグネティックスターラ (As One, RS1-AN) により 1000 rpm で攪拌した。各レーザー光はミラーを介して、集光レンズへと導かれ、攪拌されている脱イオン水の液面が焦点となるように光学系を調整した。なお、集光レンズは SHG レーザーの実験系では 200 mm, FHG レーザーの実験系では 150 mm の焦点距離を有するものを使用した。焦点におけるレーザー強度はおよそ 8.06 J/cm² となるように調整し、18000 shots のレーザー光を入射した。PLAL 法を適用した後は遠心分離機 (Violamo, 444315-100) により三十分間、9000 rpm の条件で回収した。回収した K₂SrPO₄:Eu 蛍光体は大気中において 100 °C のホットプレート (As One, RSH-4DN) 上でおよそ一日乾燥させた。

4. 3 粒子形態の評価方法

PLAL 法を適用した後の K₂SrPO₄:Eu 蛍光体粒子の微細化を確認するために、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) を利用して粒子形態の観察を行う。本項では、SEM 観察の測定原理を述べる。

4. 3. 1 SEM 観察とは

SEM は電子ビームを測定対象となる材料表面に照射し、それにより発生する信号電子を検出器が観測し、その量を明るさとして表示することで材料の表面形態を観察することができる測定装置である [78]。

4. 3. 2 測定原理

図 4.2 に SEM の構造を示す。

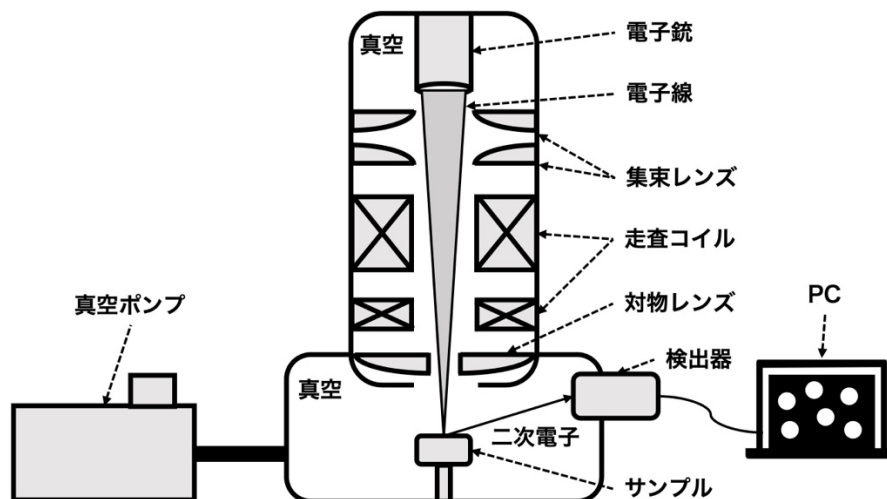


図 4.2 SEM の構造

一般に、SEM は電子銃、集束レンズや対物レンズといった光学レンズ、及び走査コイ

ルにより構成されている。電子銃から発生し、加速した電子ビームは光学レンズにより測定対象の材料表面に集束される。この時、走査コイルが集束されたスポットをプローブとし、材料表面を移動させる。これにより、サンプル表面から発生した二次電子を検出器に取り込み、その量を各点の明るさとして画像表示する。二次電子の量はサンプル表面の凹凸に依存して変化するため、SEM により得られる画像は材料の表面状態を映し出していることになる。ここで、加速した電子ビームを気体分子と衝突せずに材料表面へと導くために、SEM の内部は真空ポンプを使用して、ある程度の真空状態を保つ必要がある。

4. 4 粒子形態の評価及び結果

錯体重合法により合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺蛍光体、及び熱還元を行なった K₂SrPO₄:Eu²⁺蛍光体の PLAL 法適用前後の粒子形態の観察を行うために、SEM (日立ハイテク, S-4000) を利用して粒子形態の観察を行なった。本項では、観察した SEM 画像の測定方法の詳細、及びその結果を述べる。

4. 4. 1 SEM 観察の測定方法

測定対象となる蛍光体粒子をカーボンテープに固定し、SEM 内部の真空中の試料室に設置した。電子ビームの加速電圧を 15 kV に設定し、蛍光体の表面へと照射することで、粒子表面の観察を行なった。

4. 4. 2 熱還元前後の粒子形態

錯体重合法により合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺蛍光体、及び熱還元を行なった K₂SrPO₄:Eu²⁺蛍光体の粒子形態を観察し、それらを比較した。図 4.3 に観察した SEM 画像を示す。

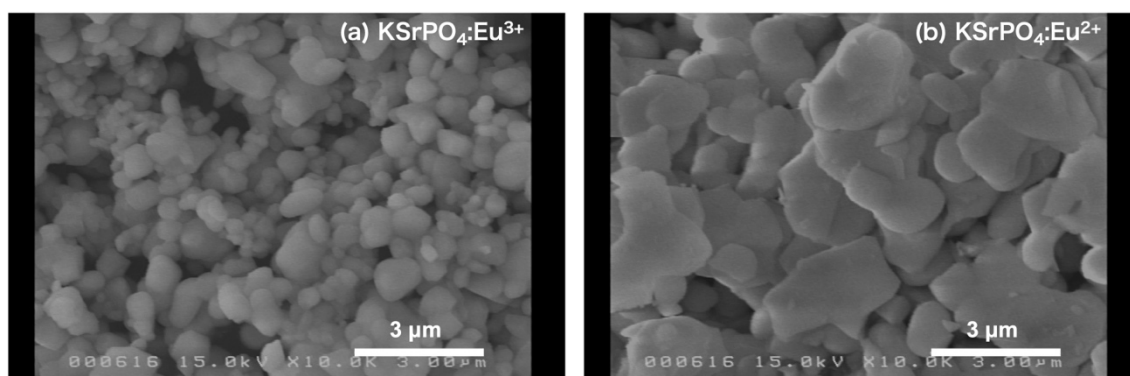
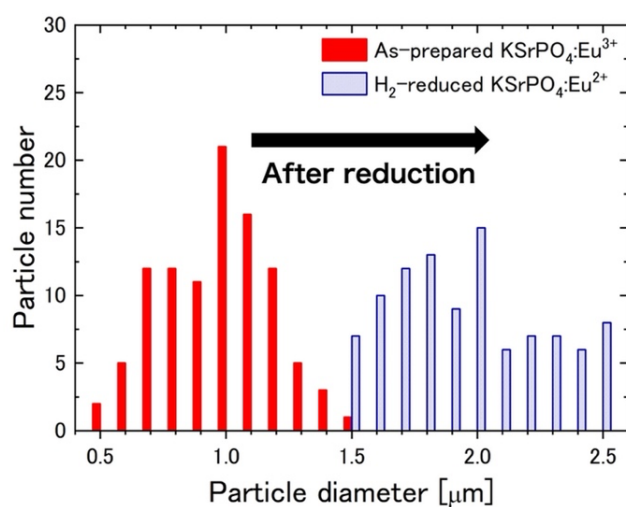
図 4.3 熱還元前後の K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の粒子形態

図 4.3(a)に錯体重合法で合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺蛍光体の粒子形態を示す。蛍光体粒子は錯体重合法の恩恵を受け、比較的均一でおよそ 1.0 μm に近い粒子径を有していることが確認された。図 4.3(b)に熱還元を行なった後の K₂SrPO₄:Eu²⁺蛍光体の粒子形態を示す。熱還元した後の粒子径は不均一であり、長時間の高温焼成に起因して粒子同士が凝集、及び成長していることが確認された。

これらの詳細を調べるために、図 4.4 に示すように、観察したそれぞれの SEM 画像の中から比較的大きな粒子を任意に 100 個抽出して粒径分布を作成した。

図 4.4 熱還元前後の K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の粒径分布

この結果は、熱還元が蛍光体の粒子径を大きくすることを示している。K₂SrPO₄:Eu²⁺蛍光体は主に、高演色白色 LED への応用が期待されている材料である [65-67]。デバイス応用を考慮すると、白色 LED の波長変換用蛍光体の場合、発光特性やデバイス内部での散乱光の観点から、その粒子径はおよそ 1.0 μm 程度であることが望ましい [24,79]。それ故、従来の熱還元で K₂SrPO₄:Eu²⁺蛍光体を合成した場合には、デバイス内での粒子の沈降をもたらし、得られる白色光に発光の斑が生じる可能性がある。

4. 4. 3 PLAL 法適用後の粒子形態

図 4.3(b)に示した熱還元を行なった後の K₂SrPO₄:Eu²⁺蛍光体に対して、4. 2. 2 項で述べた条件で PLAL 法を適用した。図 4.5 に観察した SEM 画像を示す。

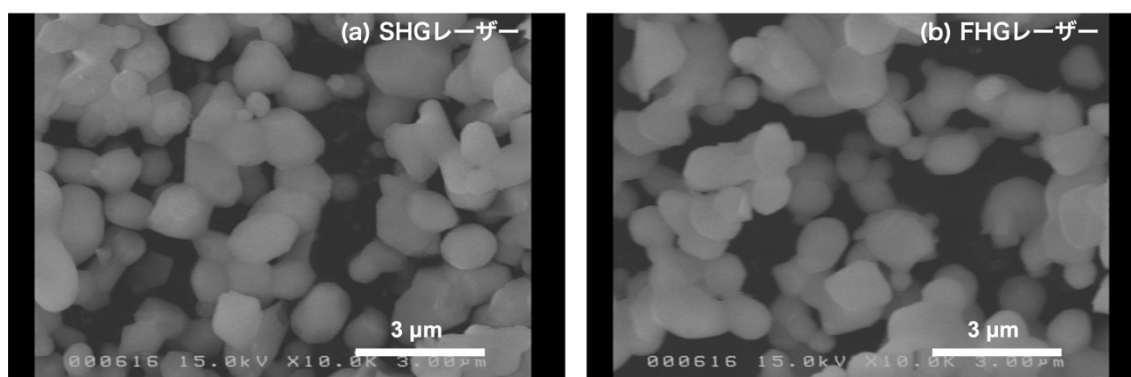


図 4.5 PLAL 法適用後の K₂SrPO₄:Eu²⁺蛍光体の粒子形態

図 4.5(a)は SHG レーザーを利用した PLAL 法適用後の粒子形態を示している。PLAL 法を適用することにより、図 4.3(b)に比べて、蛍光体粒子が微細化していることが確認された。さらに、図 4.5(b)に示す FHG レーザーを利用した PLAL 法においても同様に微細化していることが確認された。

これらの詳細を調べるために、図 4.4 と同様の方法で図 4.6 に示すような粒径分布を作成した。

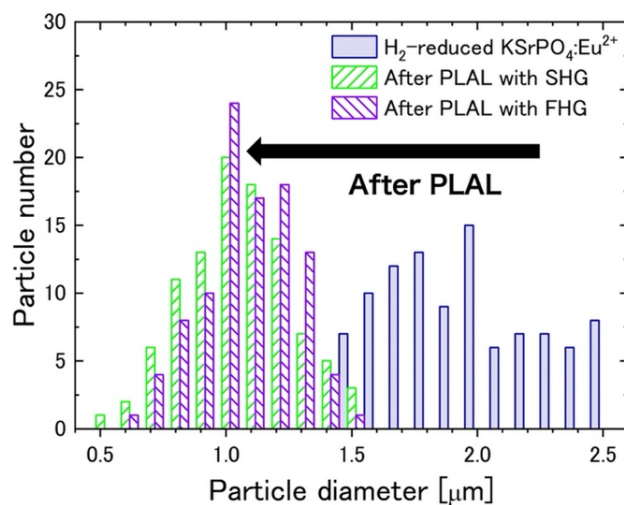


図 4.6 PLAL 法適用前後の K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の粒径分布

この結果は、熱還元により、2.0 μm 付近に分布していた蛍光体の粒子径が PLAL 法により、白色 LED へのデバイス応用に適切なおよそ 1.0 μm 程度まで粒子を微細化していることを示している。従って、本研究における PLAL 法は熱還元で生じた蛍光体粒子の凝集を解く役割を果たしていることが明らかになり、PLAL 法に利用したレーザー光は Eu 蛍光体に作用していると言える。

次に、図 4.3(a)に示した錯体重合法で合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体に対して、4. 2. 2 項で述べた条件で PLAL 法を適用した。図 4.7 に観察した SEM 画像を示す。

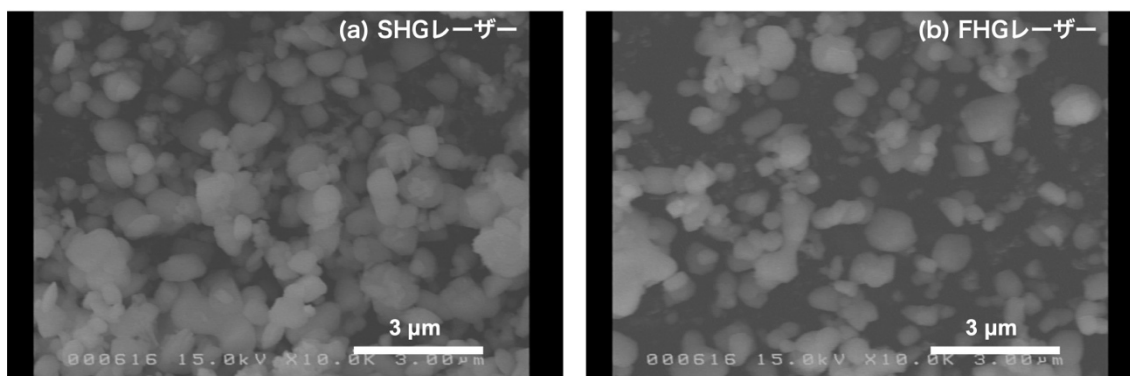


図 4.7 PLAL 法適用後の K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体の粒子形態

図 4.7(a), 及び図 4.8(b)に示した SEM 画像では, 熱還元を行なった後の K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体とは異なり, 明確な粒子形態の違いは確認できない. これらの詳細を調べるために, 図 4.4, 及び図 4.6 と同様の方法で図 4.8 に示すような粒径分布を作成した.

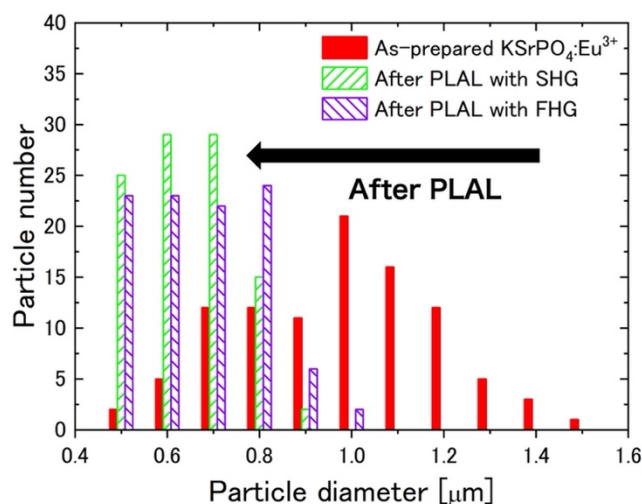


図 4.8 PLAL 法適用前後の K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体の粒径分布

この結果は, 僅かながらも蛍光体粒子の微細化が起きていることを示しているが, 図 4.6 の結果に比べて, 微細化効果は顕著ではない. 従って, 本研究で実施した PLAL 法のアブレーション過程では, 蛍光体を合成した際に凝集した粒子を解くまでその効果を発揮している, 即ち, 一次粒子の生成に寄与していることが考えられる. それ故, 錯体重合法で合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体に対しては僅かな微細化効果しか得られていない. また, 利用したパルスレーザーの波長に依存せずに微細化が起きたことから, 本研究における PLAL 法のアブレーションは光強度に依存した機械的な粉碎に近いことが予測される. 従って, PLAL 法による蛍光体の微細化はこれまでに報告されているボールミル法のような機械的な粉碎処理に分類されると考えられる. 熱還元の有無に関わらず, どちらの蛍光体においてもその粒子の微細化が生じたことから, 本研究における PLAL 法で利用したパルスレーザーは蛍光体に作用していることが明らかになった.

4. 5 PLAL 適用後の結晶構造及び発光特性

PLAL 法を適用した後の K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の結晶構造, 及び発光特性を評価するために, X 線回折, 及び PL 測定を行なった. 本項では, 測定した X 線回折パターン, 及び PL 測定方法の詳細, 及びそれらの結果を述べる.

4. 5. 1 ボールミル法による蛍光体粒子の微細化

これまでに, ボールミル法による粉砕処理でも蛍光体粒子の微細化が可能であることが報告されている [80]. しかしながら, ボールミル法による粉砕処理では, 微細化と同時に蛍光体の表面が使用器具により汚染されてしまい, 発光特性が著しく低下してしまうという大きな問題があった. そこで, PLAL 法を適用した後の結晶構造, 及び発光特性を評価し, それらに変化があるかどうかを確認する.

4. 5. 2 PLAL 法適用後の結晶構造

2. 5. 1 項で述べた測定方法により, PLAL 法を適用した後の X 線回折パターンを測定した. 図 4.9 に測定した X 線回折パターンを示す.

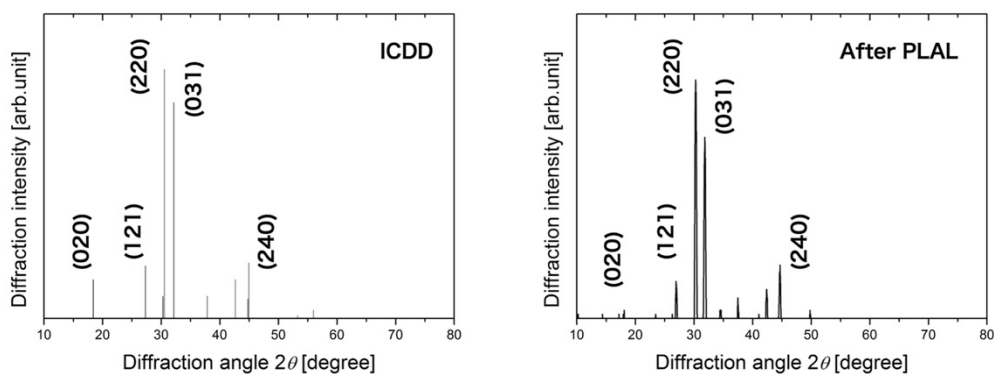


図 4.9 PLAL 法適用後の K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の X 線回折パターン

PLAL 法を適用した後、X 線回折パターンに目立った変化は確認されなかった。この結果は、PLAL 法が蛍光体の結晶構造を損なうことなく微細化できる手法であることを示している。

4. 5. 3 PLAL 法適用後の発光特性

3. 2. 1 項で述べた測定方法により、PLAL 法を適用した後の PL スペクトルを測定した。図 4.10 に測定した PL スペクトルを示す。

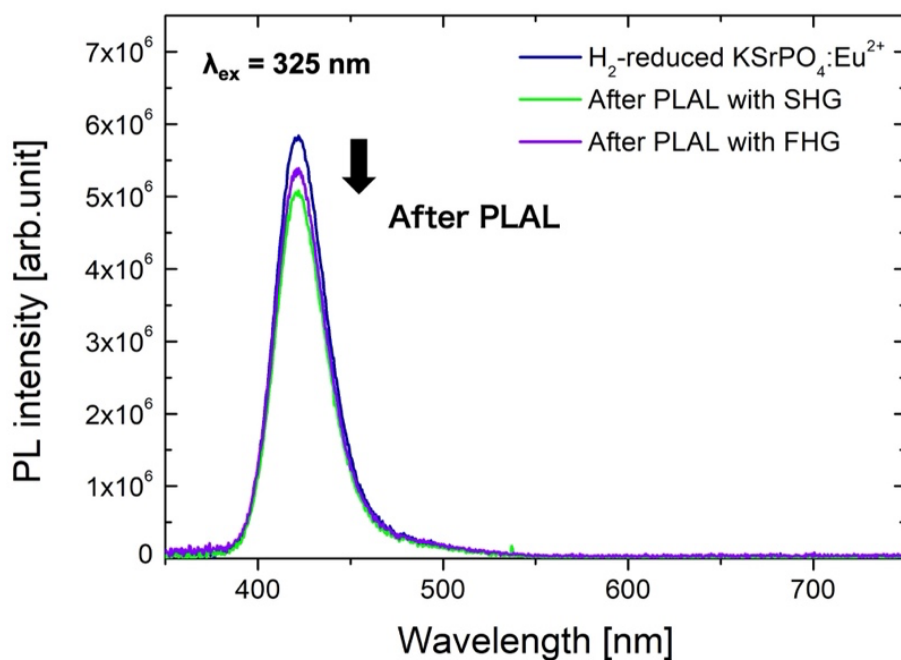


図 4.10 PLAL 法適用前後の K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の PL スペクトル

PLAL 法を適用した後、Eu²⁺に起因する発光強度が僅かに減少していた。一般に、蛍光体の発光強度はその比表面積の影響を受けることが知られている [24]。蛍光体の表面にはダングリングボンドと呼ばれる結合が切断された多くの未結合手が存在しているため、比表面積が増加することは発光過程にダングリングボンドが寄与する確率が高

くなることを意味している [81]. このダングリングボンドは発光キラーとして作用し、発光過程に無輻射遷移をもたらす。従って、比表面積の増加は発光強度の減少をもたらす。比表面積は蛍光体粒子径の一乗に反比例するため、図 4.10 で観測した発光強度の僅かな減少は図 4.5, 及び図 4.6 で観測された蛍光体粒子の微細化に起因している。それにも関わらず、PLAL 法を適用した後も高い発光強度を保ち続けていることから、PLAL 法は蛍光体の構成元素を破壊、及び汚染することなくその粒子を微細化できる手法であることが明らかになった。

4. 6 第4章の総括

本章では、PLAL 法が K₂SrPO₄:Eu 蛍光体に対して有効であることを明らかにするために、錯体重合法で合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺蛍光体、及び熱還元を行なった K₂SrPO₄:Eu²⁺蛍光体に対して SEM 観察を行い、その結果について述べた。初めに、それぞれの K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の SEM 画像、及び粒径分布を比較し、熱還元を行うことにより蛍光体粒子の凝集が生じ、粒子径が大きくなることを明らかにした。次に、それぞれの K₂SrPO₄:Eu 蛍光体に PLAL 法を適用し、適用前後の SEM 画像、及び粒径分布を比較することで、PLAL 法が凝集した蛍光体粒子を解く役割を果たしていることを明らかにした。それだけでなく、PLAL 法適用前後の K₂SrPO₄:Eu²⁺蛍光体に対して XRD 測定、及び PL 測定を行ない、適用後においても結晶構造を破壊することなく高い発光強度を保っていることが示された。従って、PLAL 法が K₂SrPO₄:Eu 蛍光体に対して有効な手法であることが明らかになった。

第5章

K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の光還元

本章では、PLAL 法による K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の光還元の詳細について述べる。PLAL 法は利用するレーザーの波長、及びフルエンスを任意に変化させて適用する。蛍光体の光還元を評価するために、発光スペクトル測定、及び発光励起スペクトル測定を行う。得られた結果を基に、光還元の有無を議論し、その過程をモデル化することで、光還元の機構について述べる。

5. 1 光還元の実施要領

1. 5. 3項で述べたように、PLAL 法は Eu 蛍光体の光還元を実現できる可能性を有している。そこで、PLAL 法を適用した後に K₂SrPO₄ 結晶中に局在した Eu イオンが還元されているかどうかを調査する。本項では、PLAL 法で利用するレーザーやその実験条件の詳細について述べる。

5. 1. 1 利用したレーザーについて

錯体重合法により合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体に PLAL 法を適用するために、表 4.1 に示したレーザーに加えて、Nd³⁺:YAG 結晶の第三高調波 (Third Harmonic Generation: THG) である 355 nm の波長を有する THG レーザー (B. M. Industries, 5011-D. NS10) を利用する。表 5.1 に THG レーザーの特徴を纏める。これにより、Nd³⁺:YAG 結晶、或いは Nd³⁺:YVO₄ 結晶の SHG, THG, FHG による PLAL 法が可能になる。

表 5.1 THG レーザーの光学パラメータ

Nd ³⁺ :YAG レーザー	
波長	355 nm
周波数	10 Hz
パルス幅	7 ns

5. 1. 2 PLAL 法の実験条件

SHG レーザー、及び FHG レーザーを用いた PLAL 法は、図 4.1 に示した実験系と同様の系を利用した。新たに導入する THG レーザーの実験系は、SHG レーザーの実験系と同様の系を利用した。ターゲット材料として、錯体重合法により合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺

蛍光体を取り扱う。この蛍光体を 2.5 mg の量で秤量し、5 ml の脱イオン水で満たされたビーカー中に分散させ、攪拌子とマグネティックスターラ (As One, RS1-AN) により 1000 rpm で攪拌した。各レーザー光はミラーを介して、集光レンズへと導かれ、攪拌されている脱イオン水の液面が焦点となるように光学系を調整した。なお、集光レンズは SHG レーザーの実験系では 200 mm, THG レーザー、及び FHG レーザーの実験系では 150 mm の焦点距離を有するものを使用した。焦点におけるレーザーフルエンスを任意に調整し、18000 shots のレーザー光を入射した。PLAL 法を適用した後は遠心分離機 (Violamo, 444315-100) により三十分間、9000 rpm の条件で回収した。回収した K₂SrPO₄:Eu 蛍光体は大気中において 100 °C のホットプレート (As One, RSH-4DN) 上でおよそ一日乾燥させた。

5. 2 光還元の評価方法

PLAL 法を適用した後の K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体の光還元の有無を確認するために、PL 測定、及び発光励起 (Photoluminescence Excitation: PLE) 測定を行う。なお、PL 測定については既に 3. 1. 1 項で述べているため、本項では、PLE 測定の測定原理について述べる。

5. 2. 1 PLE 測定とは

PL 測定では、励起源の波長を固定し、発光波長を走査することで各波長における発光強度を測定するのに対し、PLE 測定では、発光波長を固定し、励起源の波長を走査することで各波長における発光強度を測定する。従って、PLE スペクトルを測定することにより、蛍光体の任意の発光波長に対し、効率良く励起できる波長を調査することができる。

5. 2. 2 測定原理

PL 測定と同様に、PLE 測定においても励起源、分光器、ミラーやレンズ、カットフィルタといった光学系、及び光検出器を組み合わせる必要がある。励起源には広い範囲の波長を含む Xe ランプ等の光源を利用し、それと分光器を組み合わせで波長を走査させる。励起源の走査波長範囲を決定し、その光をミラーやレンズを使用して測定対象へと導き、その反射光を別の光路に設置したミラーやレンズを介して光検出器へと導く。光検出器側にも合わせて分光器を設置し、波長を制御することにより励起光源の波長に対する各発光波長の強度を測定することができる。なお、PL 測定と同様に、光検出器側には励起光を遮断するカットフィルタを使用し、観測波長に合わせて適切なものを選択する必要がある。

5. 3 光還元に対するレーザー波長依存性

光還元に対する PLAL 法で利用するパルスレーザー波長の依存性を調査するために、三種類の異なる波長を有するパルスレーザーを利用した光還元を行なった。本項では、パルスレーザー波長を変化させた光還元の実施方法、評価方法、及び光還元後の発光特性の詳細について述べる。

5. 3. 1 光還元の実施方法

本実験では、SHG レーザー、THG レーザー、及びFHG レーザーを利用し、図 4.1 に示した実験系に従って光還元を行なった。焦点におけるレーザーフルエンスは SHG レーザー、及び FHG レーザーではおよそ 8.06 J/cm^2 に調整した。なお、THG レーザーはレーザー装置の都合のため、そのフルエンスをおよそ 1.00 J/cm^2 に調整した。その他の実験条件は 5. 1. 2 項で述べた通りである。

5. 3. 2 光還元の評価方法

光還元を適用した後の光還元の有無を確認するために、本実験の評価では、PL 測定、及び PLE 測定を行なった。なお、PL 測定は 3. 2. 1 項で述べた実験系と同様のもので行なった。PLE 測定に利用した分光蛍光光度計 (Jasco, FP-6500) の構造を図 5.1 に示す。

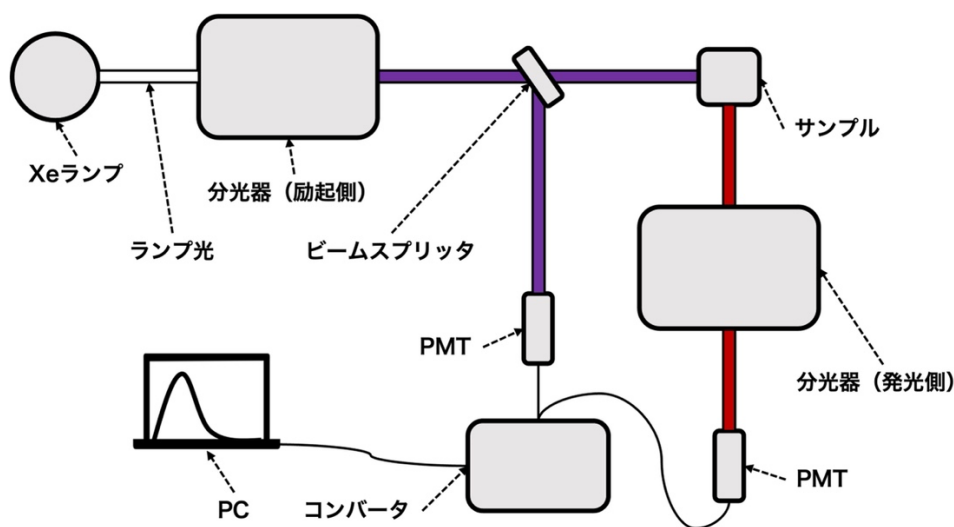


図 5.1 PLE 測定系の概要

Xe ランプから発生した光は励起側分光器に入射した後、ビームスプリッタにより励起強度を観測する PMT とサンプル表面へと向かう光路に分けられる。励起されたサンプルの発光は分光器を介して PMT へと入射し、各波長における発光強度を観測する。なお、測定時にはサンプルと発光側の分光器の間に任意のカットフィルタを設置した。

5. 3. 3 光還元後の発光特性

図 5.2 にターゲット材料である K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体に対し、SHG レーザー、THG レーザー、及び FHG レーザーを利用した光還元を適用した後の K₂SrPO₄:Eu 蛍光体の PL スペクトルを示す。

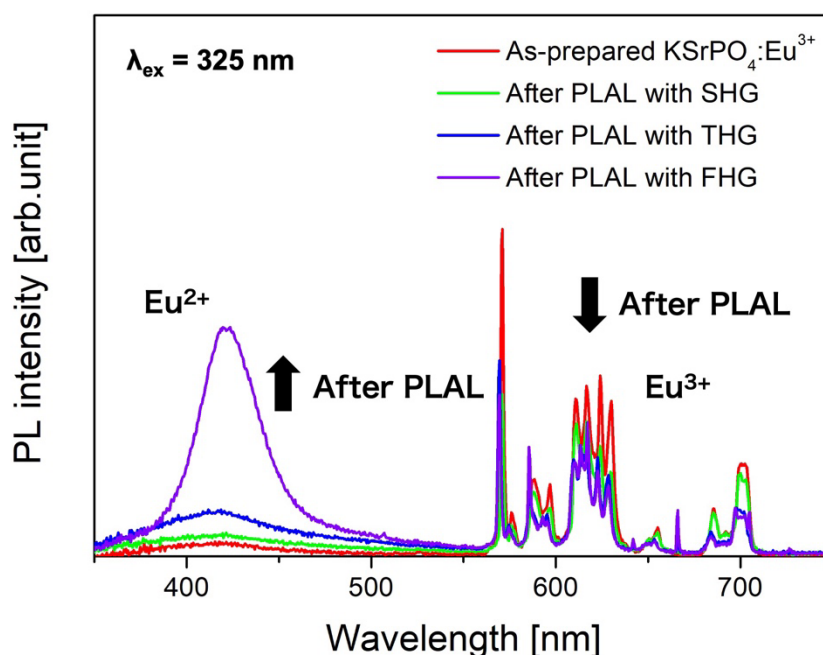


図 5.2 光還元に対するパルスレーザー波長依存性

SHG レーザー、及び THG レーザーによる PLAL 法を適用した後の PL スペクトルでは、光還元を適用する前、即ち、錯体重合法により合成された K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体と同様に、長波長側に Eu³⁺ に起因する発光が観測され、短波長側に電荷補償 Sr 欠陥に起因する発光が観測された。ここで観測される Eu³⁺ の発光強度の減少は第 4 章で述べた蛍光体粒子の微細化に起因していることが考えられる。これらの結果は、SHG レーザー、及び THG レーザーを利用した光還元では、Eu 蛍光体の光還元が起きないことを示している。

一方で、FHG レーザーを利用した光還元を適用した後では、短波長側の青色領域に 421 nm をピークとする発光バンドが観測された。この結果は、FHG レーザーを利用した光還元により K₂SrPO₄ 結晶中に局在した Eu イオンが還元されたことを示している。それだけでなく、光還元は PLAL 法で利用するパルスレーザーが有する波長に依存して

起きることが明らかになった。なお、これ以降、本論文では、FHG レーザーを利用した PLAL 法を適用した後の蛍光体についても K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体と記述する。

光還元で観測された波長依存性はターゲット材料である K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体が吸収できる波長を含むパルスレーザーを利用した光還元でのみ生じていることを示唆している。これを明らかにするために、錯体重合法で合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体の PLE スペクトルを測定した。図 5.3 に測定した PLE スペクトルを示す。

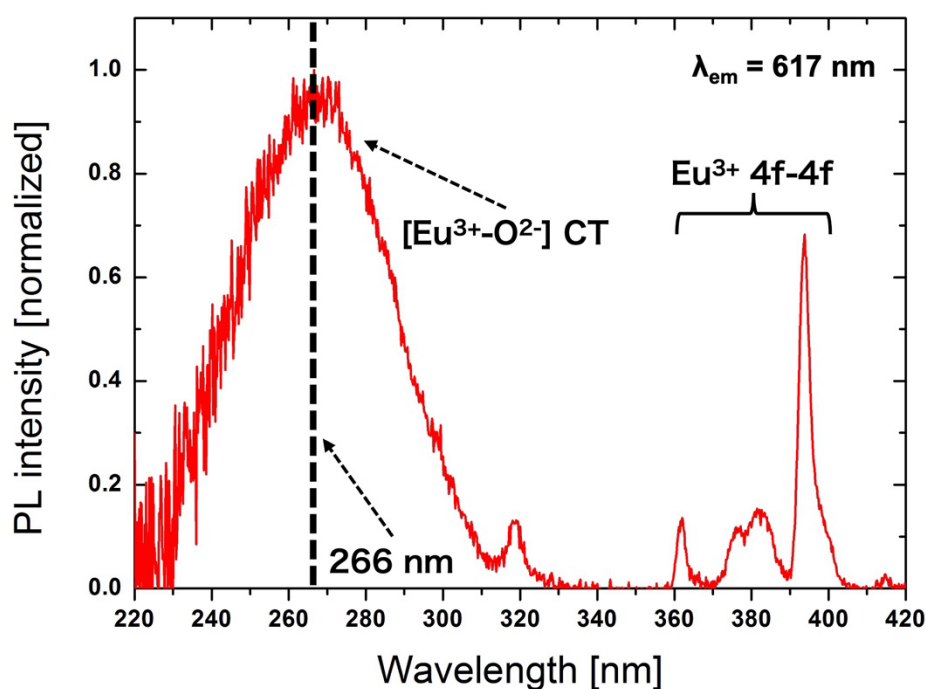


図 5.3 K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体の PLE スペクトル

350-400 nm 付近に観測されたシャープな吸収バンドは Eu イオンの 4f-4f 遷移に起因し、220-310 nm 付近に観測されたブロードな吸収バンドは価電子帯を形成している O²⁻ から Eu³⁺ の基底状態への電荷移動遷移 ([Eu³⁺-O²⁻] CT) に起因している。これらの吸収バンドは P. Dorenbos らの研究グループが報告しているものと良く一致している [82]。

光還元が生じた FHG レーザーの波長に着目すると、その波長は[Eu³⁺-O²⁻] CT を効率良く励起できる波長である。それに対し、光還元が生じなかった SHG レーザー、及び THG レーザーの波長の領域に吸収バンドは観測されなかった。これらの結果は、光還元を誘起するためにはターゲット材料である K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体の [Eu³⁺-O²⁻] CT を励起する必要があることを示唆している。しかしながら、[Eu³⁺-O²⁻] CT による Eu イオンの価数変化は一時的なものであるため、遷移した電子は再び発光を伴って基底状態へと緩和する。これに対し、図 5.4 に示すように、本研究で実証した光還元は数ヶ月もの間、安定して Eu²⁺ の発光を維持している。従って、残光発光や輝尽発光の過程とは異なる永続的な還元であると言える。この永続的な光還元は一時的な価数変化を誘起する [Eu³⁺-O²⁻] CT だけでは説明することができないため、光還元により Eu イオンが永続的に Eu²⁺ で安定するためには、更なるプロセスを調査する必要がある。

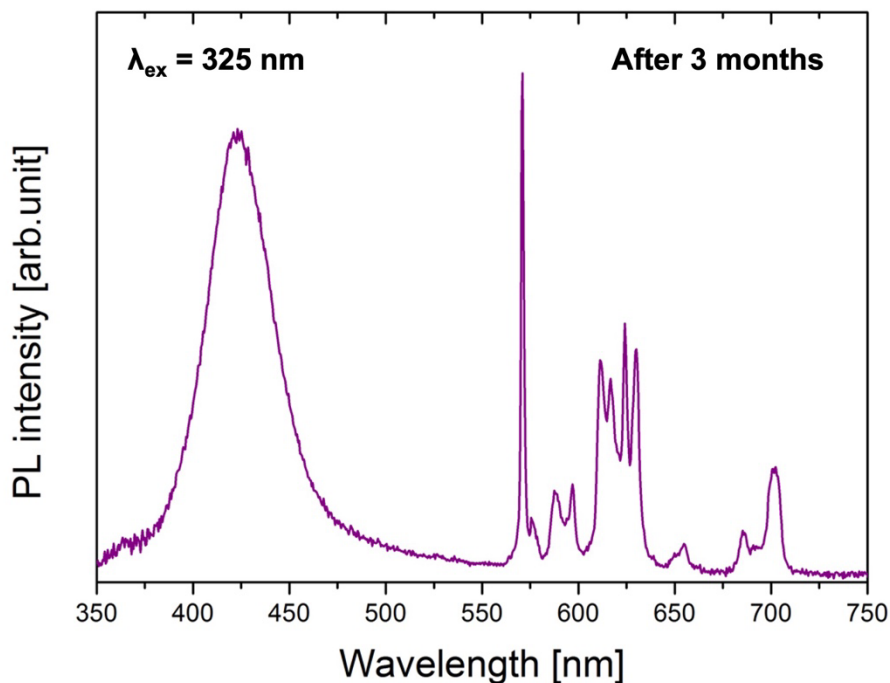


図 5.4 光還元の永続性

5. 4 光還元に対するレーザーフルエンス依存性

光還元に対する PLAL 法で利用するパルスレーザーフルエンスの依存性を調査するために、光還元が起きた FHG レーザーのフルエンスを変化させて光還元を行なった。一般に、蛍光体の発光強度は励起強度のべき乗に比例することが知られているため、

$$I_{em} \propto I_{ex}^n \quad (5.1)$$

I_{em} : 発光強度, I_{ex} : 励起強度, n : 光子数

と表すことができる。それ故、励起強度に対する発光強度の依存性を両対数グラフにプロットすることで、励起に関与している光子数を同定することができる。本実験では、励起強度をレーザーフルエンス、発光強度を光還元を適用した後の K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の Eu²⁺ の発光強度とする。本項では、パルスレーザーフルエンスを変化させた光還元の実施方法、評価方法、及び光還元後の発光特性の詳細について述べる。

5. 4. 1 光還元の実施方法

本実験では、図 4.1 に示した実験系に従って FHG レーザーのみを利用した光還元を行なった。焦点におけるパルスレーザーフルエンスは 2.83 J/cm²~8.06 J/cm² の範囲で調整した。その他の実験条件は 5. 1. 2 項で述べた通りである。

5. 4. 2 光還元の評価方法

光還元を適用した後の光還元の有無を確認するために、本実験の評価では、3. 2. 1 項で述べた実験系と同様のものでも PL 測定を行なった。なお、測定対象の蛍光体をカーボンテープ上に塗布する際には、厚みの差が生じないように細心の注意を払い、PL 測定を行なった。

5. 4. 3 光還元後の発光特性

図 5.5 に 3.86 J/cm², 5.62 J/cm², 6.96 J/cm² のパルスレーザーフルエンスで光還元を行なった後の K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の PL スペクトルを示す。

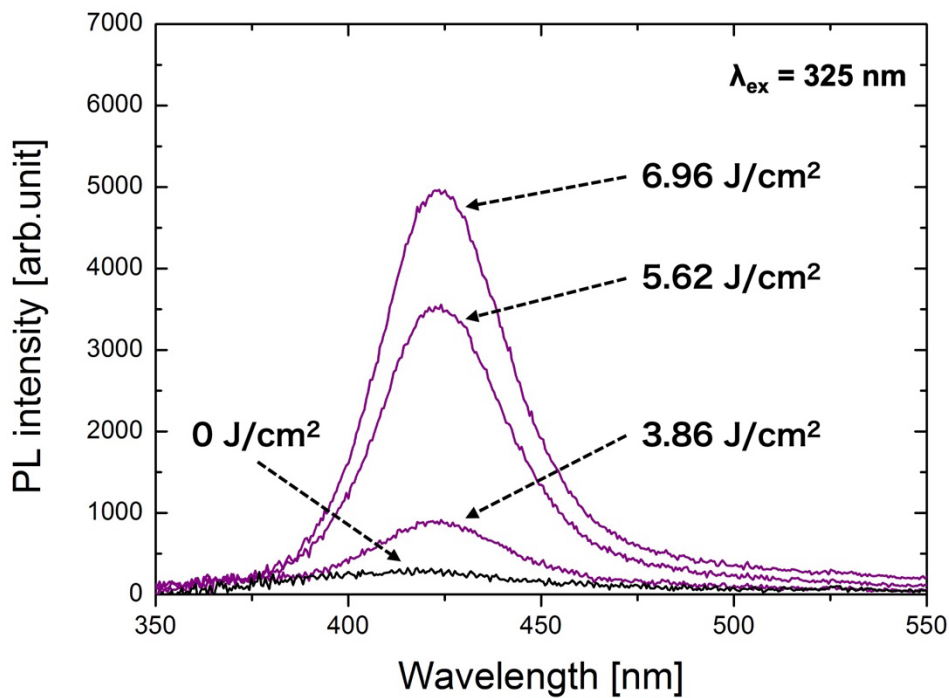


図 5.5 光還元後の K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の PL スペクトル

この結果は、パルスレーザーフルエンスの増加に伴い、Eu²⁺の発光強度、即ち、Eu イオンの還元量も増加していることを示しており、その量は非線形的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、パルスレーザーフルエンスに対する光還元を行なった後の K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の Eu²⁺ 発光強度を両対数グラフにプロットし、その結果を図 5.6 に示す。なお、Eu²⁺ 発光強度は各パルスレーザーフルエンスで光還元を行なった後の K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体から得られた PL スペクトルにおける 350 nm から 550 nm の波長範囲における積分値である。

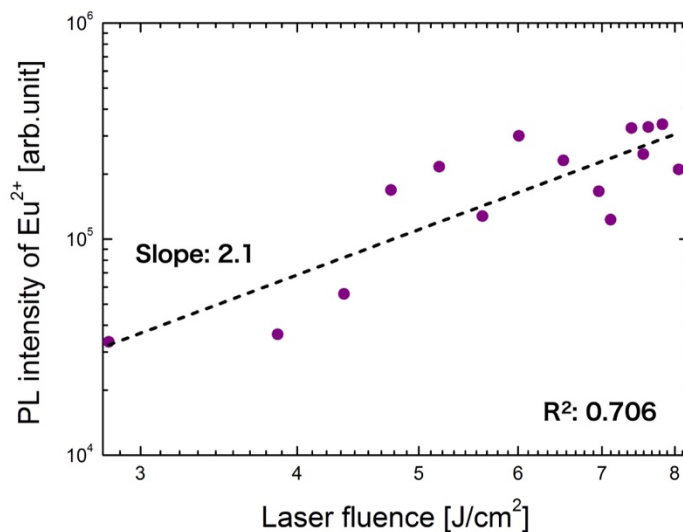


図 5.6 光還元に対するパルスレーザーフルエンス依存性

この結果は、光還元を行なった後の K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体の Eu²⁺ 発光強度がパルスレーザーフルエンスの増加、即ち、励起強度の増加に伴い非線形的に増加していることを示している。さらに、これらのプロットに線形フィッティングを適用したところ、その傾きはおおよそ 2.1 の値を示していた。この結果は、光還元が二つの光子に起因して生じていることを示している。従って、本研究で実証した光還元は二光子過程を伴っていることが示唆された。

5. 5 光還元の機構について

本研究の目的である光還元の機構を解明し、それをモデル化するためには、5. 4. 3 項で明らかにされた二つの光子の起源を同定する必要がある。5. 3. 3 項の結果から、その一つは [Eu³⁺-O²⁻] CT を誘起するための光子であることが明らかにされた。本項では、1. 4. 1 項で述べた電荷補償モデルに着目することによりもう一方の光子の起源を明らかにし、これまでの結果を纏め、光還元の機構をモデル化する。

5. 5. 1 二光子の起源

5. 4. 3項で述べた光還元の二光子過程の一つの可能性として、N. Nakashima や T. Yatsuhashi らの研究グループが報告したような Eu イオン自身の多光子吸収に起因していることが挙げられる。しかしながら、5. 3. 3項で述べたように、光還元は FHG レーザーを利用した PLAL 法でのみ生じ、SHG レーザーや THG レーザーでは実証されなかった。多光子吸収が関与している場合、FHG レーザーに対して二倍の波長を有している SHG レーザーでも光還元が起きる可能性があるため、本研究で実証した光還元では多光子吸収が関与している可能性は低い。

そこで、二つの光子がそれぞれ別の電子遷移を誘起していると考え、その候補として電荷補償 Sr 欠陥に着目した。3. 2. 2項で述べた式 3.1 に示したように、錯体重合法により合成した K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体では電荷補償のために電荷補償 Sr 欠陥が生成される。さらに、図 3.2 に示したように、325 nm の励起による PL スペクトルで電荷補償 Sr 欠陥に起因する発光が観測されていることから、FHG レーザーの波長でもそれを励起できる可能性は十分にある。さらに、L. Weston らの研究グループにより、同様の晶系、及び空間群を有する SrZrO₃ 結晶において、マイナス 2 の有効電荷を持つ Sr 欠陥がマイナス 1 の有効電荷へと励起されるために必要なエネルギーがおよそ 4.6 eV であることが報告されている [83]。これらの理由のため、本研究では光還元における二光子過程のもう一方の起源が電荷補償 Sr 欠陥であることに着目し、その機構をモデル化する。

5. 5. 2 [Eu³⁺-O²⁻] CT の励起

図 5.2、及び図 5.3 に示したように、光還元に対する PLAL 法で利用するパルスレーザー波長の依存性から、光還元を起こすには励起光のエネルギーに閾値が存在することが明らかになった。本研究で光還元を実証したレーザーの波長は 266 nm、即ち、4.66 eV

のエネルギーを有しており、このエネルギーは[Eu³⁺-O²⁻] CT を誘起するために充分である。従って、光還元では図 5.7 に示すように、FHG レーザー光の入射により[Eu³⁺-O²⁻] CT が誘起され、その過程は Kröger-Vink の表記法により、



と記述することができる。それ故、[Eu³⁺-O²⁻] CT の励起は K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体中にホールを生成する役割を果たしていると考えている。

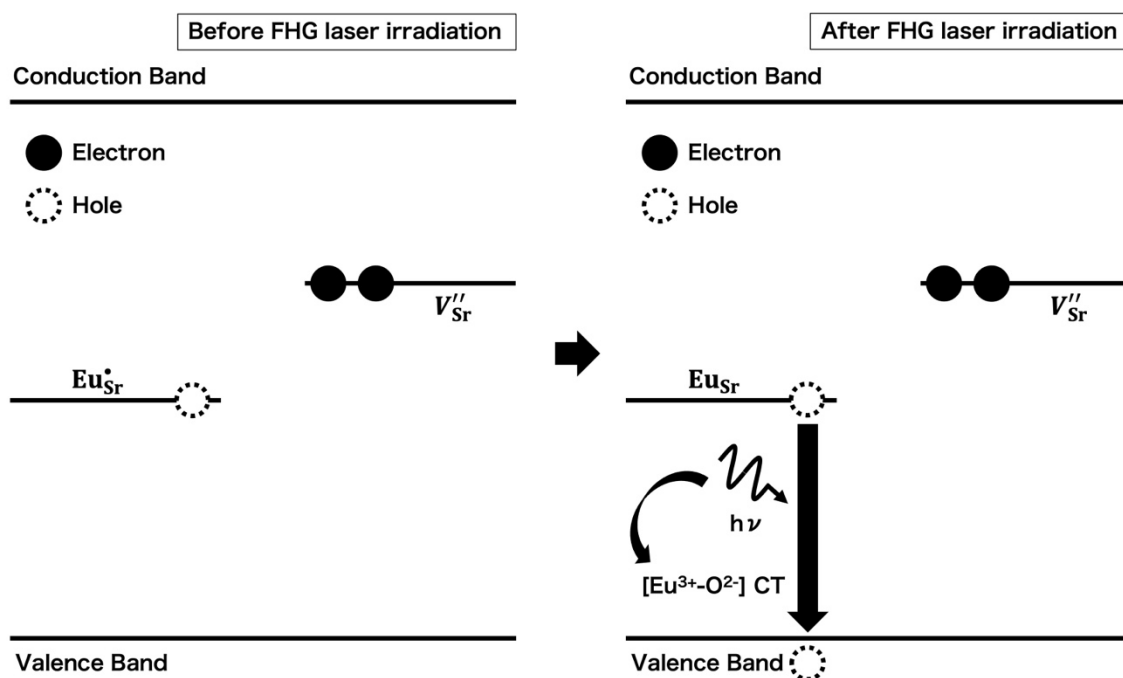


図 5.7 [Eu³⁺-O²⁻] CT 励起によるホール生成過程

5. 5. 3 電荷補償 Sr 欠陥の励起

図 5.7 に示した過程では、[Eu³⁺-O²⁻] CT により電子が励起されてホールが生成することにより母体結晶中に局在した Eu イオンが Eu²⁺の状態へと価数変化する。しかしながら、5. 3. 3 項でも述べたように、その価数変化は一時的であり、励起された電子は

直ちに発光や格子緩和を伴って基底状態へと緩和するため、生成されたホールは消滅する。従って、[Eu³⁺-O²⁻] CT の励起だけでは本研究の永続的な光還元を説明することができない。しかしながら、光還元に対する PLAL 法に利用するパルスレーザーフルエンスの依存性の結果より、光還元には二光子過程を伴っていることが明らかになった。この結果は、光還元が実証された FHG レーザーの光が[Eu³⁺-O²⁻] CT 以外の励起にも作用していることを示している。その候補として、本研究では、5.5.1項で述べたように電荷補償 Sr 欠陥に着目した。従って、光還元では図 5.8 に示すように、FHG レーザー光の入射により電荷補償 Sr 欠陥の励起も誘起され、その過程は Kröger-Vink の表記法により、



と記述することができる。それ故、電荷補償 Sr 欠陥の励起は K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体中に電子を生成する役割を果たしていると考えている。

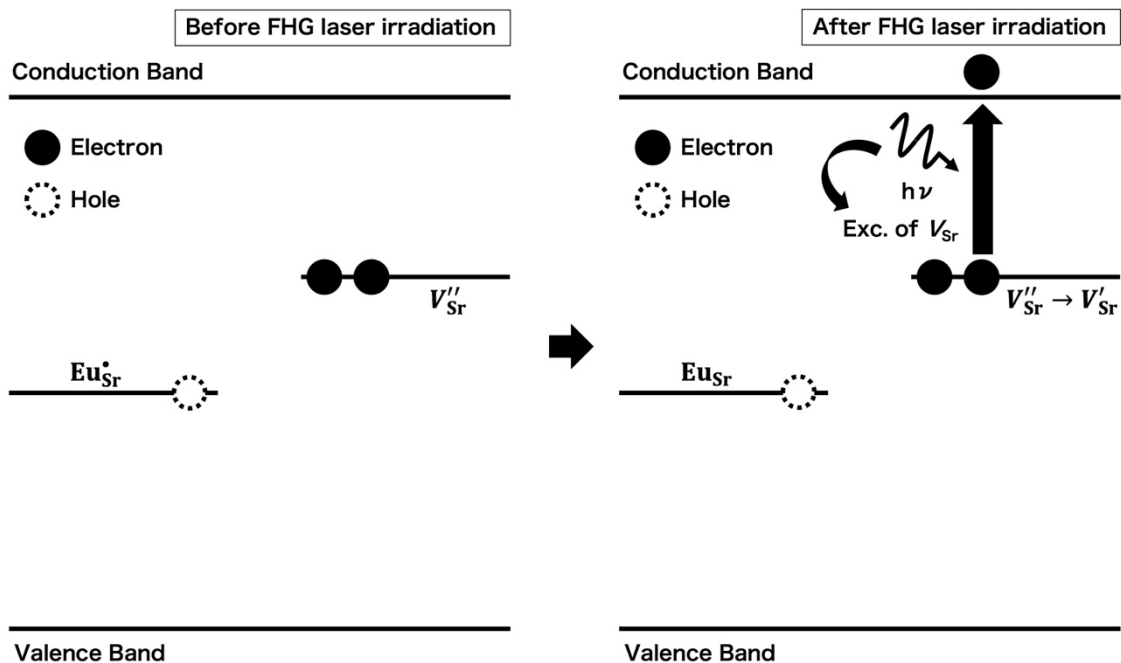


図 5.8 電荷補償 Sr 欠陥の励起による電子生成過程

5. 5. 4 光還元過程のモデル化

5. 5. 2項, 及び5. 5. 3項でそれぞれ述べたように, 本研究の永続的な光還元の機構では, [Eu³⁺-O²⁻] CT の励起によるホールの生成と電荷補償 Sr 欠陥の励起による電子の生成が要因となっていることを述べた. それらを纏めたものを図 5.9 に示す.

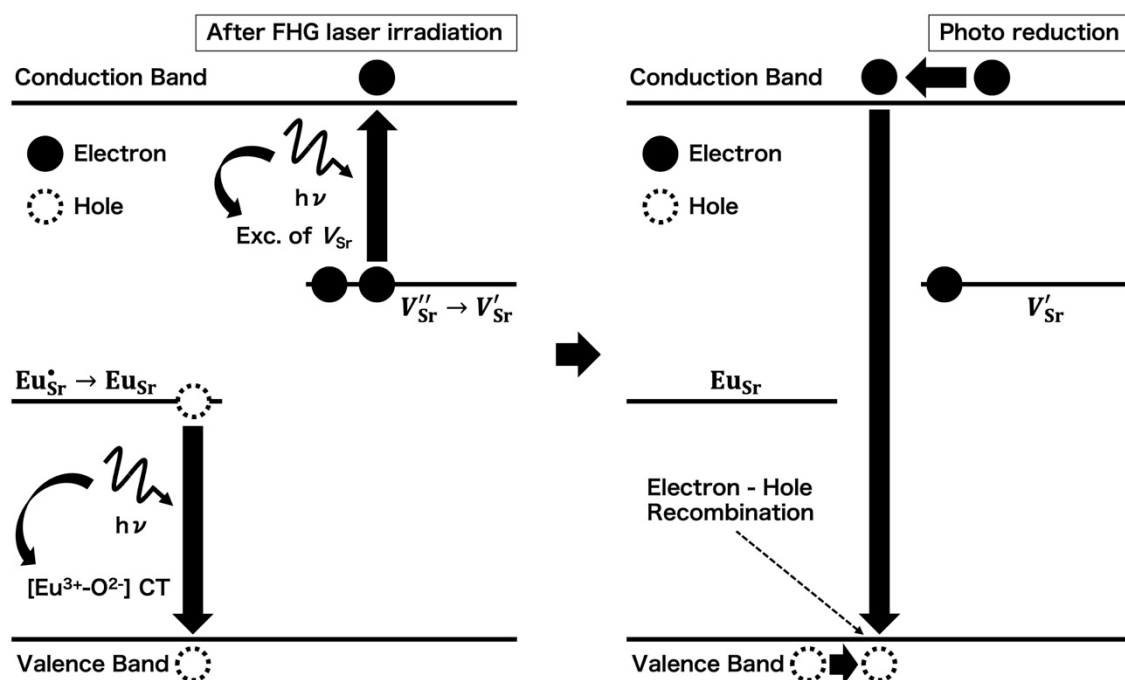
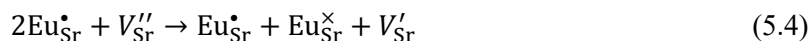


図 5.9 永続的な光還元機構のモデル

なお, このモデルでは, Kröger-Vink の表記法に倣い, プラスの有効電荷を有する Eu サイトではホールの移動を表しており, マイナスの有効電荷を有する電荷補償 Sr 欠陥では電子の移動を表している. この過程を Kröger-Vink の表記法に倣って纏めると,



と記述することができる. また, 式 5.4 は光還元だけではなく, 光還元を行なった後の K₂SrPO₄:Eu²⁺ 蛍光体には, 還元されていない三価の Eu サイトが残ることを意味している. この詳細については次章で述べる.

5. 6 第5章の総括

本章では、PLAL 法がターゲット材料である K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体の光還元に対して有効であることを明らかにし、それをモデル化するために、光還元に対するパルスレーザーの波長依存性、及びフルエンス依存性を PL 測定、及び PLE 測定により調査し、その結果について述べた。初めに、波長の異なる三種類のレーザーを利用した PLAL 法を行い、光還元が FHG レーザーでのみ誘起されることを明らかにした。さらに、PLE 測定の結果から、その波長が [Eu³⁺-O²⁻] CT に相当する光であることを明らかにした。次に、光還元が生じる FHG レーザーを利用し、異なるフルエンスで PLAL 法を行い、光還元が二光子過程を伴っていることを明らかにした。この二光子の起源として、[Eu³⁺-O²⁻] CT の他に電荷補償 Sr 欠陥が関与していることを議論し、本研究で実証した永続的な光還元機構をモデル化した。

第6章

光還元に対する電荷補償欠陥の影響

本章では、錯体重合法により合成した蛍光体に生成される電荷補償欠陥が光還元に及ぼす影響について述べる。光還元モデルにおける電荷補償欠陥の重要性を明らかにするために、錯体重合法により様々な金属イオンを共添加した $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体を合成した系に対して光還元を行い、発光スペクトル測定を行う。得られた結果を基に、光還元における電荷補償欠陥の重要性について述べる。なお、本項で実施する熱還元の手順、及び PL 測定の評価方法はそれぞれ、2. 3. 2項、及び3. 2. 1項と同様である。

6. 1 光還元 v.s. 熱還元

第5章で実証した光還元では従来の熱還元とは異なり、結晶中に局在した全ての Eu イオンが還元されていない。そこで、これらの還元効果の違いを調査するために、光還元、及び熱還元を行なった後の $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の発光特性を比較する。本項では、それらの違いの詳細について述べる。

6. 1. 1 Eu イオンの還元量の比較

錯体重合法で合成した 0.4% の Eu 濃度を有する $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体に対して光還元、及び熱還元を適用した。なお、光還元は FHG レーザーを利用した PLAL 法を行い、レーザーフルエンスを 8.06 J/cm^2 に調整し、5. 1. 2 項と同様の条件で行なった。図 6.1 に光還元後と熱還元後の $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の PL スペクトルを示す。

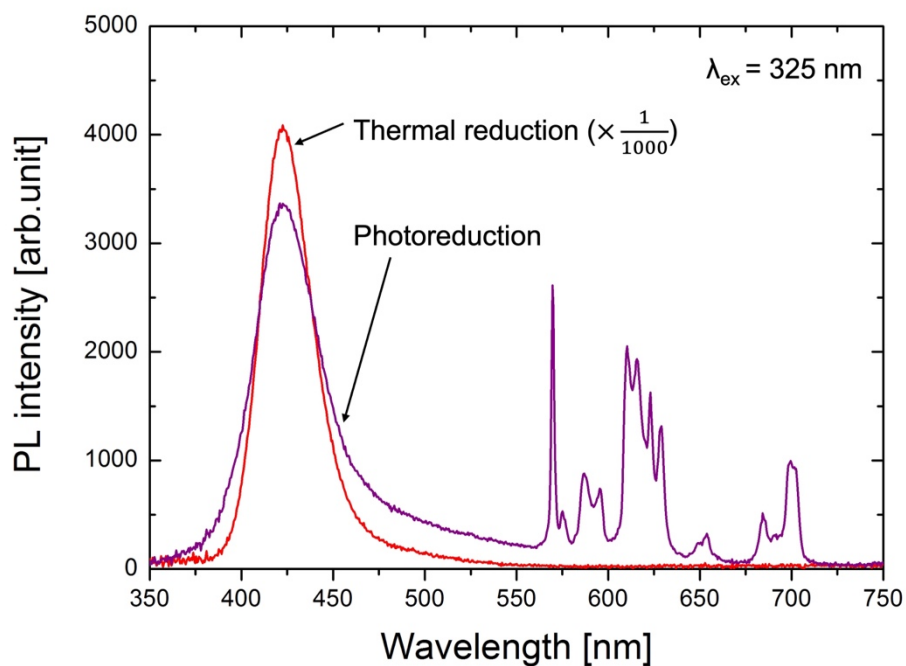


図 6.1 光還元と熱還元の還元量の違い

この結果は、光還元を行なった後の Eu イオンの還元量が熱還元のおよそ 1/1000 であることを示している。それ故、熱還元に比べて光還元の還元量がかなり少ないことが明らかになった。5. 5. 4 項で述べた光還元の機構では、理論上、 KSrPO_4 結晶中に局在した Eu イオンの 50% 程度を還元することが可能である。しかしながら、それに比べて、実際に還元できている Eu イオンの還元量はかなり低い。

6. 1. 2 Eu 濃度に対する発光強度の比較

これまで、発光特性の観点において、 KSrPO_4 結晶に添加する最適な Eu 濃度が 0.4% であることから、その濃度を有する $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体に対して光還元、及び熱還元を適用してきた。しかしながら、光還元と熱還元の機構が異なっていることから、光還元では、最適な Eu 濃度が異なっている可能性がある。そこで、Eu 濃度を 0.1%~1.0% までの範囲で 0.1% ステップ毎に濃度を変化させて錯体重合法により合成した $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体に対して光還元、及び熱還元を適用した。なお、光還元は FHG レーザーを利用し、レーザーフルエンスを 8.06 J/cm^2 となるように調整し、5. 1. 2 項と同様の条件で行なった。

図 6.2 に異なる Eu 濃度を有する $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体に光還元、及び熱還元を行なった後の Eu^{2+} の発光強度を示す。さらに、本研究における熱還元の最適な Eu 濃度を見積もるために、

$$I_{\text{Eu}^{2+}} = x \times K(1 + \beta x^{Q/3})^{-1} \quad (6.1)$$

$I_{\text{Eu}^{2+}}$: Eu^{2+} 発光積分強度, x : Eu 濃度, K, β : 定数, Q : 極率

と表される D. L. Dexter が報告した Dexter 理論により、フィッティングを行なった [84]。式 6.1 によるフィッティングの結果から、Eu イオンの最適濃度は熱還元ではおよそ 0.48% と見積もることができた。この結果は、G. Blasse らの研究グループや C. C. Lin ら

の研究グループが報告したものと良く一致している [65-67]. また, 得られた Q の値はおよそ $Q = 5.40$ であり, 電気双極子遷移を示す $Q = 6$ に比較的近い値を見積もることができた. 従って, 0.48%以降の発光強度の減少は Eu^{2+} の濃度の増加に起因する濃度消光として説明することができる [81].

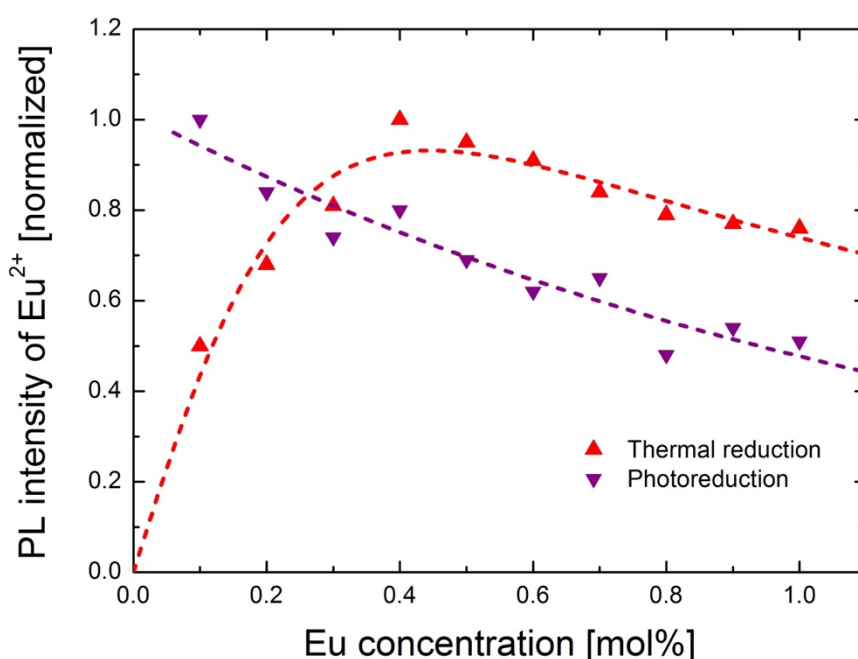


図 6.2 光還元と熱還元の還元量に対する Eu 濃度依存性

光還元では全ての Eu イオンが還元されていないため, 横軸の Eu 濃度は錯体重合法で合成した際の Eu 濃度を示している. それ故, Dexter 理論を適用するのは不適切である. そこで, その代わりに光還元では, 各プロットの傾向をガイドラインとして示した. この結果は, 光還元では 0.1%から既に発光の消光が始まっていることを示している. しかしながら, 図 6.1 に示したように, 光還元は熱還元のおよそ 1/1000 程度の発光強度であることから, 光還元における 0.1%の Eu 濃度では, 濃度消光に至るまでの Eu^{2+} は存在していない. 従って, 光還元において確認された Eu 濃度の増加に伴う Eu^{2+} の発光強

度の減少は濃度消光として説明することができない。

6. 1. 3 Eu 濃度に対する半値全幅の比較

図 6.2 で確認された Eu 濃度の増加に伴う光還元の発光強度の減少は光還元後に蛍光体中に存在する何らかの欠陥種の存在に起因している可能性がある。そこで、図 6.2 に示した各スペクトルの Eu^{2+} に起因する発光バンドの半値全幅を算出し、光還元、及び熱還元を行なった後のそれらのエネルギーを比較した。図 6.3 に 0.1% から 1.0% の間の Eu 濃度における光還元、及び熱還元を行なった後の Eu^{2+} 発光バンドの半値全幅のエネルギーを示す。

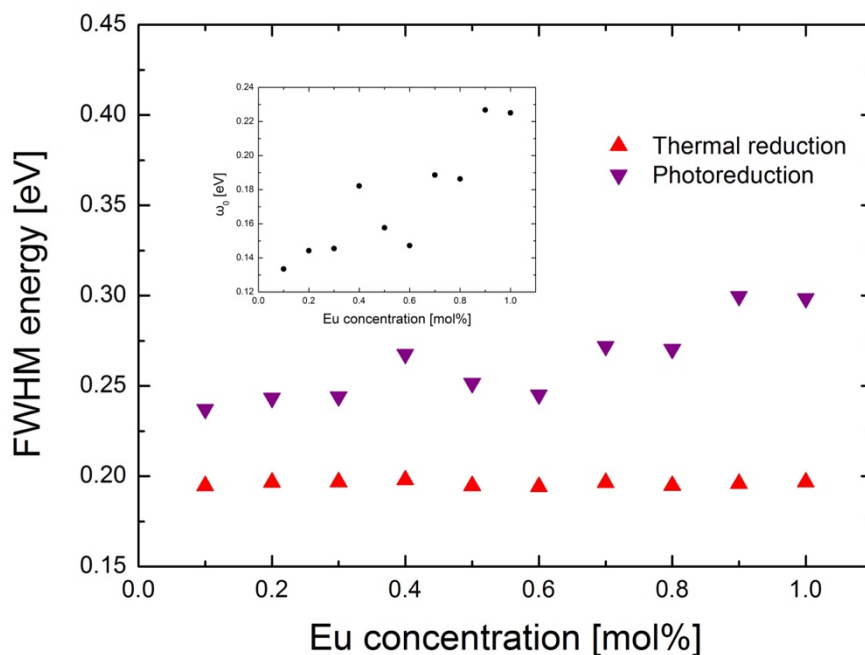


図 6.3 光還元と熱還元の半値全幅に対する Eu 濃度依存性
(挿入図: ω_0 に対する Eu 濃度の依存性)

なお、半値全幅の変化を表す指標として、

$$\omega_0 = \sqrt{\omega_p^2 - \omega_t^2} \quad (6.2)$$

ω_p : 光還元後の半値全幅, ω_t : 熱還元の半値全幅

を定義した。この結果は、熱還元を行なった後に比べて光還元を行なった後の半値全幅の値が大きいことを示している。さらに、そのエネルギーは Eu 濃度の増加に伴って大きくなっていくことが明らかになった。これは光還元を行なった後と熱還元を行なった後では発光中心である還元された Eu サイト周辺の環境が異なっていることを意味している。従って、光還元により還元された Eu サイトの周辺には何らかの欠陥種が存在している可能性が高い。それ故、光還元では結合の切れたダングリングボンドといった欠陥種が存在しやすい蛍光体粒子の表面付近から優先的に還元されている可能性がある。

6. 1. 4 電荷補償により生成される欠陥種

6. 1. 1項から6. 1. 3項までの結果は電荷補償により生成される欠陥が式 3.1 に示したような電荷補償 Sr 欠陥以外にも $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体には発光キラーとなる欠陥種が存在していることを示唆している。しかしながら、これらの欠陥種を実験的に同定することは非常に困難である。そこで、近年 G. J. Barbosar らが報告した分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 法を応用したシミュレーション結果を利用して、その存在を議論する。 KSrPO_4 結晶中に Eu イオンが添加されて電荷補償が発生した場合に、安定して存在し得る欠陥種として、式 3.1 の他に K のアンチサイト欠陥や O の格子間欠陥が生成されることが報告されている [85]。さらに、式 5.4 に示したように、光還元を行なった後にはマイナス 1 の有効電荷を有した電荷補償 Sr 欠陥も存在する。従って、熱還元に比べて Eu イオンの還元量がかなり低いことや 0.1% の Eu 濃度から既に発光の消光が起きていることは光還元には作用しない他の欠陥種、即ち、発光キラーとなる欠陥種の存在に起因している可能性がある。それ故、図 6.3 で確認された Eu 濃度の増加に伴

う半値全幅のエネルギーの増加は発光キラーとなる欠陥の割合が増加していることに影響されており、これらの存在が図 6.2 における発光の消光に影響を与えていることが考えられる。

6. 2 光還元に対する電荷補償 Sr 欠陥の影響

本研究で提案した光還元モデルでは電荷補償 Sr 欠陥が重要な存在になる。そこで、K₂SrPO₄ 結晶中に Eu イオンと共に金属イオンを添加することにより、K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体中の欠陥種を変化させた系を合成し、それらに対して光還元を行う。本項では、光還元における電荷補償 Sr 欠陥の重要性について述べる。

6. 2. 1 三価金属イオンの共添加

K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体中に三価の価数状態で安定する金属イオンを共添加することにより、Q. Su らの研究グループが用いた Kröger-Vink 的表記法に倣うと、式 3.1 に加えて、

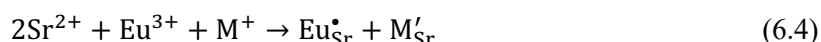


という電荷補償過程が起きることが考えられる [25-31]。従って、電荷補償により K₂SrPO₄:Eu³⁺ 蛍光体中に生成される電荷補償 Sr 欠陥を増やすことができる。ここで、三価の金属イオンは置換される Sr イオンに近いイオン半径を有しており、母体結晶中で発光中心とならないような金属イオンを選択する必要がある。これを満たす元素として、本研究では、La イオン (1.22 Å)、Gd イオン (1.11 Å)、Lu イオン (1.03 Å) を採用した。なお、合成は 2. 3. 1 項に示した錯体重合法の手順により行い、表 2.2 に示した原料に加えて、La₂O₃ (高純度化学, 99.9%)、Gd₂O₃ (高純度化学, 99.9%)、Lu₂O₃ (高純度化学, 99.9%) を使用した。これらの原料も Eu イオンと同様に Sr サイトを置換するように化学両論比に従って秤量し、金属イオン濃度を 0.1% から 0.4% の間で変化させ、

0.4%の Eu 濃度を有する K₂SrPO₄:Eu 蛍光体中へと添加した。

6. 2. 2 一価金属イオンの共添加

K₂SrPO₄ 結晶中に一価の価数状態で安定する金属イオンを Eu イオンと共添加することにより, Q. Su らの研究グループが用いた Kröger-Vink 的表記法に倣うと,



という電荷補償過程が起きることが考えられる [25-31]. 従って, 理論上, 一価の金属イオンの共添加では電荷補償 Sr 欠陥が生成されないため, 光還元は起きないことが予測される. 本研究では, Sr イオンにイオン半径が近く, 発光中心になり得ない Na イオン (1.24 Å) を採用する. なお, 6. 2. 1 項と同様に, 合成は錯体重合法により行い, 表 2.2 に示した原料に加えて, Na₂CO₃ (ナカライテスク, 99.8%) を使用した. これらの原料も Eu イオンと同様に Sr サイトを置換するように化学両論比に従って秤量し, 金属イオン濃度を 0.1%から 0.4%の間で 0.1%のステップで変化させ, 0.4%の Eu 濃度を有する K₂SrPO₄:Eu 蛍光体中へと添加した.

6. 2. 3 金属イオン共添加による光還元への影響

6. 2. 1 項, 及び 6. 2. 2 項で合成したそれぞれの金属イオン共添加蛍光体に対し, 光還元を適用した. なお, 光還元は FHG レーザーを利用し, レーザーフルエンスを 8.06 J/cm² となるように調整し, 5. 1. 2 項と同様の条件で行なった.

図 6.4 に 0.2%の金属イオン濃度を有する共添加 K₂SrPO₄:Eu³⁺蛍光体に対し, 光還元を適用した後の PL スペクトルを示す. これらの結果は, 金属イオンを共添加していない K₂SrPO₄:Eu²⁺蛍光体に比べて, 三価金属イオンを共添加した系では光還元の還元量が増

加していることを示している。これは式 6.3 に示したように、共添加した三価金属イオンにより $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体中の電荷補償 Sr 欠陥の生成が促進されたことに起因していることが考えられる。従って、これらの結果は、光還元において電荷補償 Sr 欠陥が重要であることを示唆している。

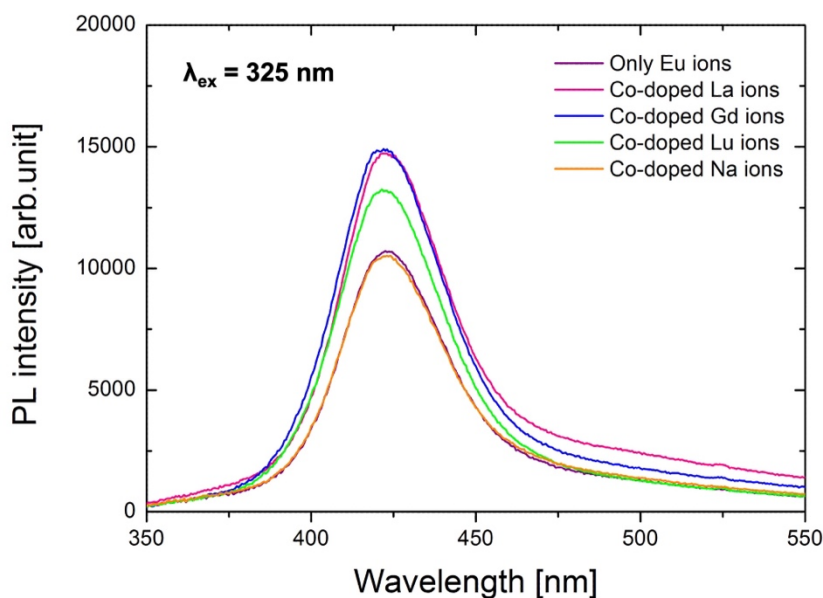


図 6.4 光還元の還元量に対する共添加金属イオンの効果

一方で、一価金属イオンを共添加した場合には式 6.4 に示したように、電荷補償 Sr 欠陥が生成されないため、理論上、光還元は起きないことが考えられる。しかしながら、実際には、Eu イオンの還元量は僅かに減少していることが確認できる。この結果は、式 6.4 の電荷補償過程以外にも何らかの過程が存在していることを示している。その一つの可能性として、Na イオンが Sr サイトよりも同じ価数を有する K サイトを占有しやすいことが考えられる。これにより、式 6.4 のみならず、式 3.1 に示した電荷補償過程も生じるため、電荷補償 Sr 欠陥が蛍光体中に生成されていることが考えられる。いずれにおいても、光還元を行なった後の還元量が僅かに減少していることから、Na イオ

ンの共添加が電荷補償 Sr 欠陥の抑制に寄与していることが明らかになった。

さらに、図 6.4 で確認された三価金属イオンの共添加による光還元の増加量はイオン半径の増加に伴い、即ち、Lu, Gd, La イオンの順に還元量が増加しているように見える。これらの詳細を明らかにするために、各金属イオン濃度における共添加 $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の光還元の還元量と共添加金属元素のイオン半径の関係を調査した。なお、光還元の条件は図 6.4 で実証した条件と同様である。図 6.5 に 0.1%から 0.4%までの各金属イオンを共添加した $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の光還元量とイオン半径の関係を示す。なお、図中の水平の破線は 0.4%の Eu イオン濃度を有した $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の光還元の還元量を示しており、垂直な破線はそれぞれ Eu^{3+} (1.12 Å), Eu^{2+} (1.30 Å), Sr^{2+} (1.31 Å) を表している。

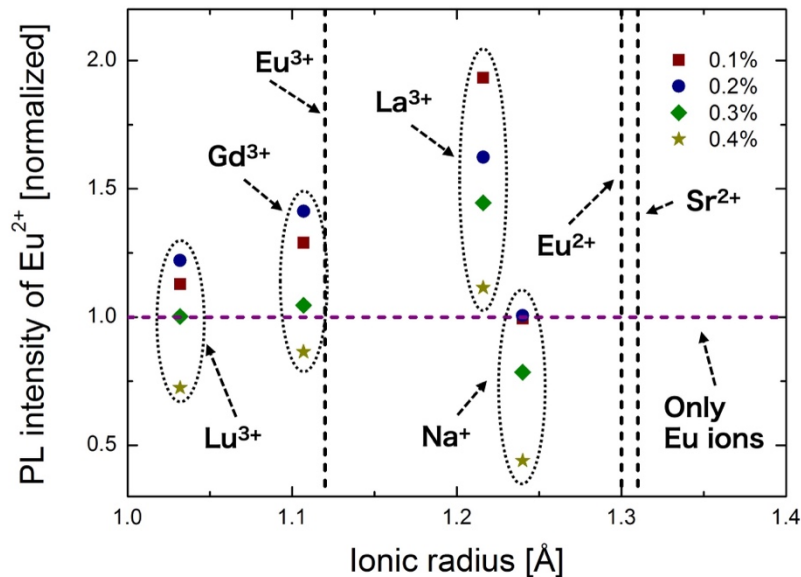


図 6.5 光還元に対する金属イオン共添加濃度依存性

この結果は、共添加する金属イオンのイオン半径が置換する Sr サイトのそれに近い程、光還元を行なった後の還元量が増加していることを示している。それ故、Sr サイト

とイオン半径が近い場合に Sr 欠陥を生成する電荷補償過程が起きやすいことが考えられる。それだけでなく、共添加する金属イオン濃度の増加に伴い、光還元を行なった後の還元量が減少する傾向が確認された。この結果は、図 6.2, 及び図 6.3 でも確認されたように、共添加濃度の増加に伴い発光キラーになり得る欠陥種の生成が促進されていることに起因していることが考えられる。

また、図 6.2 に示したように、0.4%の Eu 濃度を有する $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体に対して光還元を適用した後の Eu^{2+} に起因する発光強度は既に発光が消光している領域である。それにも関わらず、還元量が向上していることは三価金属イオンの共添加が電荷補償 Sr 欠陥の生成を促進している、即ち、電荷補償 Sr 欠陥が光還元において重要な働きをしていることを裏付けている。一方で、一価金属イオンである Na イオンを共添加した場合にはこの傾向から外れており、光還元の還元量の増加も確認できない。これは先に述べたように、共添加濃度の増加に伴う発光強度の減少が電荷補償 Sr 欠陥の抑制に起因していること、及び三価共添加系と同様に、共添加濃度の増加に伴い発光キラーになり得る欠陥種の生成が促進されていることに起因していることが考えられる。

6. 3 第6章の総括

本章では、電荷補償 Sr 欠陥が光還元において重要であることを明らかにするために、 $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体に金属イオンを共添加した系に対して光還元を適用した場合の還元量を PL 測定により調査し、その結果について述べた。初めに、光還元と熱還元の違いを比較し、光還元と熱還元では Eu^{2+} に起因する発光強度やその消光の振る舞い、及び還元された Eu サイトの周囲の環境が異なっていることが明らかになった。さらに、 $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体に三価金属イオンを共添加することにより光還元の還元効果が高くなること、及び一価金属イオンを共添加することにより光還元の還元効果が低くなることを明らかにし、光還元において電荷補償 Sr 欠陥が重要であることを裏付けた。

第7章

結論

第1章では、Eu 蛍光体の基礎特性やその応用範囲について、Eu イオンの価数に着目して説明し、その制御が重要であることを述べた。その中で、従来の還元手法では蛍光体の粒子径が増加してしまう課題があることを受け、レーザーを用いた光照射による還元手法を提案した。以上の背景を踏まえ、レーザー誘起による Eu 蛍光体の永続的な光還元機構を解明し、その機構をモデル化することを目的とした。

第2章では、本研究で扱う $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の合成手法について述べた。合成手法として、目的とする材料の原子分布を均一に制御できる錯体重合法を採用し、その合成過程を説明した。さらに、合成した $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体に対して X 線回折測定を行い、Eu イオンが KSrPO_4 結晶構造を破壊することなく添加できていることを示した。

第3章では、合成した $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の発光特性を述べた。PL 測定により得られたスペクトルを比較することで、異なる価数における発光特性の違いを示し、熱還元では KSrPO_4 結晶中に添加された全ての Eu イオンが還元されていることを示した。

第4章では、従来の還元手法、及び光還元を適用する前後の $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の粒子径について述べた。各還元手法を適用する前後の $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体粒子を SEM により観察し、得られた SEM 画像から粒径分布を作成することにより、従来の還元手法による粒子径の増加を示すと共に、光還元を適用した後ではレーザー照射によるアブレーション

オンに起因する粒子の微細化が起きていることを示し、微細化後の粒子径が白色 LED への応用に適切な範囲であることを示した。

第 5 章では、 $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の光還元について述べた。波長の異なるパルスレーザーを利用した光還元を適用し、得られた PL スペクトル、及び PLE スペクトルより、光還元には光エネルギーの閾値が存在することを示した。さらに、パルスレーザーフルエンスを制御して光還元を適用し、得られた PL スペクトルより光還元には二光子過程が含まれていることを示した。光エネルギーの閾値を踏まえ、それぞれの光子が価電子帯を形成している O イオンから Eu イオンへの CT と電荷補償 Sr 欠陥から伝導帯の励起に関与していると結論付け、光還元機構をモデル化した。

第 6 章では、 $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の光還元において、電荷補償 Sr 欠陥が重要であることを述べた。 $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体に金属イオンを共添加することで電荷補償 Sr 欠陥の量を制御し、その系に光還元を適用し、得られた PL スペクトルより、電荷補償 Sr 欠陥が光還元において重要な役割を果たしていることを裏付けた。

以上の結果より、本研究は蛍光体応用の分野において工学的、及び学術的に意義があるものであると言える。

謝辞

指導教員である，長岡技術科学大学大学院，電気電子情報工学専攻，加藤有行准教授には研究の機会を提供いただくと共に，本研究の遂行，及び本論文の執筆に必要な議論に関して，多くのご指導をいただきました。深く感謝致します。

また，お忙しい中にも関わらず，本研究の審査を快諾いただき，本研究に関わる貴重なご意見をいただきました，長岡技術科学大学大学院，電気電子情報工学専攻，木村宗弘教授，田中久仁彦教授，岡元智一郎准教授，鷗沼毅也准教授に深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり，長岡高専時代の恩師である，中村奨教授にはレーザー装置の借用のみならず，レーザー加工に関する議論を交えていただき，本研究の発展に必要な知見をもたらしてくれました。深く感謝致します。並びに，日々助力して下さった長岡高専の教職員の方々にも深く感謝致します。

加藤有行研究室の学生の皆様には，研究生活だけでなく，学生生活においても実りのある時間を共に過ごさせていただきました。深く感謝致します。

また，本研究は，2018年度に公益財団法人 内田エネルギー科学振興財団（H30-1-8），2020年度に一般財団法人 佐々木環境技術振興財団（52-1143）の助成を賜り，本研究の発展に貢献いただきました。関係各位に深く感謝致します。

最後に，これまで私を経済的，或いは精神的に支えてくれた両親，弟，愛犬，弟嫁，祖父母，叔父の家族一同，並びに親戚各位，友人達に深く感謝を述べさせていただきます。ありがとうございました。良い未来を歩んでいきます。

2022年2月 蔦 将哉

付録 FWHM の変化の指標

図 6.3 に示したように、 $\text{KSrPO}_4\text{:Eu}$ 蛍光体に対して熱還元を行なった後と光還元を行なった後では FWHM の値が異なっていた。本付録では、Eu 濃度の増加に伴うその変化の指標として示した式 6.2 の導出過程を示す。

付録-1 熱還元後の FWHM について

図 3.3 に示したように、熱還元を行なった後では、 KSrPO_4 結晶に添加された全ての Eu イオンが還元されていた。さらに、このことは Eu 濃度に依存することなく、0.1～1.0%の Eu 濃度を有する全ての $\text{KSrPO}_4\text{:Eu}$ 蛍光体で確認されている。従って、熱還元を行なった後の $\text{KSrPO}_4\text{:Eu}$ 蛍光体における Eu イオンの分布が理想的な分布を有しており、それらの FWHM の値が理想的な値であると言える。

付録-2 光還元後の FWHM について

図 5.2 に示したように、光還元を行なった後では、 KSrPO_4 結晶に添加された一部の Eu イオンのみが還元されていた。従って、光還元を行なった後の $\text{KSrPO}_4\text{:Eu}$ 蛍光体における Eu イオンの分布は理想的ではなく、その影響が FWHM の値が大きくなることに反映されている。

付録-3 変化の指標の定義について

付録-1 項で述べた熱還元を行なった後の FWHM の値に対して、付録-2 項で述べた光還元を行なった後の各濃度における FWHM の値の変化の指標として分散を利用する。分散はあるデータの母集団と標本のばらつきを表している。母集団と標本の間を関係

る上で、その期待値を考えることが重要になる [86]. 一般に、期待値は、

$$E_{(x)} = \int_{-\infty}^{\infty} xp_{(x)}dx \quad (\text{A.1})$$

x : 確率変数, $E_{(x)}$: x の期待値, $p_{(x)}$: x の確率密度関数

と表すことができる [86]. ここで、測定データの期待値が母集団の無限回の測定により得られる平均値、即ち、母平均であることを考えると、

$$\mu = \int_{-\infty}^{\infty} xp_{(x)}dx \quad (\text{A.2})$$

μ : 母平均

と表すことができる [87]. 標本の測定データはその母平均を中心にばらついていると考えられるため、そのばらつきの大きさを分散として定義すると、

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^2 p_{(x)}dx \quad (\text{A.3})$$

σ : 母分散

と表すことができ、これを計算すると、

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^2 p_{(x)}dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (x^2 - 2\mu x + \mu^2) p_{(x)}dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p_{(x)}dx - 2\mu \int_{-\infty}^{\infty} xp_{(x)}dx + \mu^2 \int_{-\infty}^{\infty} p_{(x)}dx \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

と表すことができる。ここで、確率密度関数の条件である、

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_{(x)}dx = 1 \quad (\text{A.5})$$

及び、式 A.2 を適用すると、

$$\begin{aligned}
\sigma^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x) dx - 2\mu \int_{-\infty}^{\infty} xp(x) dx + \mu^2 \int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx \\
&= x^2 - 2\mu^2 + \mu^2 \\
&= x^2 - \mu^2
\end{aligned} \tag{A.6}$$

が得られる。従って、測定データのばらつきは測定データの二乗と測定データの理想値の二乗の差で定義することができる [86,87].

付録-4 FWHM への適用

本研究では、式 A.6 を用いて、全ての Eu イオンを還元している熱還元を行なった後の FWHM の値を理想的な値とし、光還元を行なった後の各 Eu 濃度におけるその値が理想的な値に対してどれくらい変化しているかを算術した。ただし、測定データのばらつきという観点ではなく、あくまで、理想的な値に対する変化の指標を算術していることに留まっていることを留意したい。FWHM の値の変化の指標を ω_0 、光還元を行なった後の FWHM の値を ω_p 、熱還元を行なった後の FWHM の値の平均値を $\overline{\omega_t}$ として式 A.6 に適用すると、

$$\omega_0^2 = \omega_p^2 - \overline{\omega_t}^2 \tag{A.7}$$

となり、これを計算することにより、式 6.2 が導出できる。

参考文献

- [1] 島尾 永康 (原著: Isaac Newton) ; 光学, 岩波文庫, 1983 年.
- [2] 内藤 卓哉 ; 照明の化学 1 -白熱電球の技術-, 化学と教育, 65 卷 11 号, p.574-577, 2017 年.
- [3] 一ノ瀬 昇, 田中 裕, 島村 清史 ; 高輝度 LED 材料のはなし, SCIENCE & TECHNOLOGY, 2005 年.
- [4] A. H. Herzog, W. O. Groves, M. G. Craford; Electroluminescence of diffused GaAs_{1-x}P_x diodes with low donor concentrations, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 1830-1838.
- [5] W. O. Groves, A. H. Herzog, M. G. Craford; The effect of nitrogen doping on GaAs_{1-x}P_x electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* **19** (1971) 184-185.
- [6] M. G. Craford, R. W. Shaw, A. H. Herzog, W. O. Groves; Radiative recombination mechanisms in GaAsP diodes with and without nitrogen doping, *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 4075-4083.
- [7] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 353-355.
- [8] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, P-GaN/N-InGaN/N-GaN double-heterostructure blue-light-Emitting diodes, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L8-L11.
- [9] 外務省 国際協力局 地球規模課題総括課 ; 基礎資料, 2020 年.
- [10] 竹下 覚 ; 蛍光体の中で何が起きているか, 光と色彩講座 (第 7 講), 89 卷 5 号, p.159-162, 2016 年.

- [11] 足立 吟也, 新池 孜; 希土類元素 -その特徴と応用-, NEW GLASS, 3 巻 3 号, p.37-43, 1989 年.
- [12] 戸田 健司; 白色 LED 用蛍光体, 光学, 38 巻 3 号, p.132-137, 2009 年.
- [13] 許 健, 田部 勢津久; 近赤外長残光蛍光体の開発, 光技術コンタクト, 55 巻 11 号, p.1-6, 2017 年.
- [14] 応用物理編集委員会; バイオイメージング技術の現状と展望, 応用物理, 77 巻 12 号. p.1414, 2008 年.
- [15] 曾我 公平; 近赤外励起ナノ蛍光体のバイオメディカルイメージング応用, 薬学雑誌, 133 巻 3 号, p.355-367, 2013 年.
- [16] 南戸 秀仁; 電子トラップ光メモリーの基礎 -輝尽発光の物理-, 光学, 26 巻 7 号, p.348-353, 1997 年.
- [17] 森 千鶴夫; イメージングプレート, その栄光と変遷, RADIOISOTOPES, 70 巻 4 号, p.239-249, 2021 年.
- [18] 齋藤 一彦; レントゲンと X 線の発見, 日本放射線技術学会雑誌, 56 巻 10 号, p.1276, 2000 年.
- [19] P. Dorenbos; Valence stability of lanthanide ions in inorganic compounds, *Chem. Mater.* **17** (2005) 6452-6456.
- [20] P. Dorenbos; The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds, *J. Lumin.* **111** (2005) 89-104.
- [21] P. Dorenbos; Energy of the first $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds,

- J. Lumin.* **104** (2003) 239-260.
- [22] P. Dorenbos; Crystal field splitting of lanthanide $4f^{n-1}5d$ -levels in inorganic compounds, *J. Alloys. Comp.* **341** (2002) 156-159.
- [23] 長谷川 拓哉, 戸田 健司, 金 善旭, 佐藤 峰夫; 蛍光体の合成プロセス, スマートプロセス学会誌, 5 巻 6 号, p.350-357, 2016 年.
- [24] 竹下 寛; 無機ナノ蛍光体のサイズ制御合成, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 88 巻 4 号, p.106-110, 2015 年.
- [25] Z. Pei, Q. Su, J. Zhang; The valence change from RE^{3+} to RE^{2+} ($RE = Eu, Sm, Yb$) in $SrB_4O_7:RE$ prepared in air and the spectral properties of RE^{2+} , *J. Alloys Comp.* **198** (1993) 51-53.
- [26] Q. Zeng, Z. Pei, S. Wang, Q. Su; The reduction of Eu^{3+} in SrB_6O_{10} prepared in air and the luminescence of $SrB_6O_{10}:Eu$, *J. Alloy Comp.* **275-277** (1998) 238-241.
- [27] Z. Pei, Q. Zeng, Q. Su; A study on the mechanism of the abnormal reduction of $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ in $Sr_2B_5O_9Cl$ prepared in air at high temperature, *J. Solid State Chem.* **145** (1999) 212-215.
- [28] Z. Pei, Q. Zeng, Q. Su; The application and a substitution defect model for $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ reduction in non-reducing atmospheres in borates containing BO_4 anion groups, *J. Phys. Chem. Solid* **61** (2000) 9-12.
- [29] Q. Su, H. Liang, T. Hu, Y. Tao, T. Liu; Preparation of divalent rare earth ions in air by aliovalent substitution and spectroscopic properties of Ln^{2+} , *J. Alloy Comp.* **344** (2002) 132-136.

- [30] M. Peng, Z. Pei, G. Hong, Q. Su, The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}$ prepared in air and the luminescence of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 1202-1205.
- [31] M. Peng, Z. Pei, G. Hong, Q. Su, Study on the reduction of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ prepared in air atmosphere, *Chem. Phys. Lett.* **371** (2003) 1-6.
- [32] A. Kato, A. Ohta, T. Honda, S. Abe, T. Sasaki, T. Kikuchi, N. Harada; In-liquid process by atmospheric pressure plasma for reduction of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ phosphor, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **21** (2011) 012003.
- [33] M-F. Volhard, T. Jüstel; The effect of X-ray exposure on $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$, *Opt. Commun.* **410** (2018) 617-622.
- [34] K. Sasaki, N. Takada; Liquid-phase laser ablation, *Pure Appl. Chem.* **82** (2010) 1317-1327.
- [35] F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe; Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 9111-9117.
- [36] F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe; Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 5114-5120.
- [37] T. Sasaki, C. Liang, W. T. Nichols, Y. Shimizu, N. Koshizaki; Fabrication of oxide base nanostructures using pulsed laser ablation in aqueous solutions, *Appl. Phys. A* **79** (2004) 1489-1492.

- [38] K. S. Khashan, M. H. Mohsin; Characterization of carbon nitride nanoparticles prepared by laser ablation in liquid for optoelectronic application, *Surf. Rev. Lett.* **22** (2015) 1550055.
- [39] K. S. Khashan, M. S. Jabir, F. A. Abdulameer; Carbon nanoparticles prepared by laser ablation in liquid environmental, *Surf. Rev. Lett.* **26** (2019) 1950078.
- [40] K. S. Khashan, A. Hadi, M. Mahdi, M. K. Hamid; Nanosecond pulse laser preparation of InZnO (IZO) nanoparticles NPs for high-performance photodetector, *Appl. Phys. A* **125** (2019) 51.
- [41] A. A. Hadi, B. A. Badr, R. O. Mahdi, K. S. Khashan; Rapid laser fabrication of nickel oxide nanoparticles for UV detector, *Optik* **219** (2020) 165019.
- [42] H. Wang, O. Odawara, H. Wada; One-step preparation of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles by pulsed laser ablation, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 1231-1235.
- [43] H. Wang, T. Tomiya, T. Takeda, N. Hirotsaki, O. Odawara, H. Wada; Fabrication of nanoscale $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor by laser ablation in water, *Appl. Phys. Express* **8** (2015) 115001.
- [44] H. Wang, O. Odawara, H. Wada; Facile and chemically pure preparation of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ colloid with novel nanostructure via laser ablation in water, *Sci. Rep.* **6** (2016) 20507.
- [45] H. Wang, O. Odawara, H. Wada; Morphology and optical properties of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles fabricated by laser ablation in ethanol, *Appl. Surf. Sci.* **425** (2017) 689-695.
- [46] T. Donohue; Photochemical separation of europium from lanthanide mixtures in aqueous

- solution, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 5402.
- [47] T. Donohue, Laser purification of the rare earths, *Opt. Eng.* **18** (1979) 181.
- [48] N. Nakashima, S. Nakamura, S. Sakabe, H. Schillinger, Y. Hamanaka, C. Yamanaka, M. Kusaba, N. Ishihara, Y. Izawa; Multiphoton reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in methanol using intense, short pulses from a Ti:sapphire laser, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 3910-3916.
- [49] T. Yatsunami, S. Ichikawa, Y. Shigematsu, N. Nakashima; High-order multiphoton fluorescence of organic molecules in solution by intense femtosecond laser pulses; *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 15264-15265.
- [50] D. Nishida, M. Kusaba, T. Yatsunami, N. Nakashima; Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} by an intense femtosecond laser pulse in solution, *Chem. Phys. Lett.* **465** (2008) 238-240.
- [51] 岡本 拓也, 中島 信昭, 八ッ橋 知幸; フェムト秒レーザーによる液相化学反応およびナノ材料創成, レーザー研究, 45 巻 5 号, p.278-282, 2017 年.
- [52] 中島 信昭, 八ッ橋 知幸; レーザーと化学, 共立出版, 2012 年.
- [53] B. V. den Bogaert, L. Gheeraert, M. E. Leblebici, K. Binnemans, T. V. Gerven; Photochemical recovery of europium from non-aqueous solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 29961-29968.
- [54] B. V. den Bogaert, L. V. Meerbeeck, T. V. Gerven; Influence of irradiation on the photochemical reduction of europium(III), *Green. Chem.* **18** (2016) 4198-4204.
- [55] A. Nag, T. R. N. Kutty, The light induced valence change of europium in $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ involving transient crystal structure, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 1598-1604.

- [56] L. EL Ammari, L. EL Koumiri, W. Depmeier, K-F. Hesse, B. Elouadi; The crystal structure of the monophosphate KSrPO_4 , *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34** (1997) 563-569.
- [57] X. Zhang, F. Mo, L. Zhou, M. Gong; Properties–structure relationship research on $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ as blue phosphor for NUV LED application, *J. Alloys Compd.* **575** (2013) 314-318.
- [58] Z. C. Wu, J. X. Shi, J. Wang, M. L. Gong, Q. Su; A novel blue-emitting phosphor $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ for white LEDs, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 2356-2360.
- [59] W. Zhanchao, L. Jie, G. Qingjie, G. Menglian; A novel blue-green-emitting phosphor $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ for white light-emitting diodes, *Chem. Lett.* **37** (2008) 190-191.
- [60] Z. Yang, G. Yang, S. Wang, J. Tian, X. Li, Q. Guo, G. Fu; A novel green-emitting phosphor $\text{NaCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ for white LEDs, *Mater. Lett.* **62** (2008) 1884-1886.
- [61] D. K. Yim, H. J. Song, I. S. Cho, J. S. Kim, K. S. Hong; A novel blue-emitting $\text{NaSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for near UV based white light-emitting-diodes, *Mater. Lett.* **65** (2011) 1666-1668.
- [62] J. Y. Sun, X. Y. Zhang, H. Y. Du; Thermally stable blue $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor synthesized by combustion method, *Adv. Mater. Res.* **295** (2011) 539-542.
- [63] S. Zhang, Y. Huang, H. J. Seo; The spectroscopy and structural sites of Eu^{2+} ions doped KCaPO_4 phosphor, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) J261-J266.
- [64] C. C. Lin, Y. S. Tang, S. F. Hu, R. S. Liu; $\text{KBaPO}_4:\text{Ln}$ (Ln = Eu, Tb, Sm) phosphors for UV excitable white light-emitting diodes, *J. Lumin.* **129** (2009) 1682-1684.

- [65] S. H. M. Poort, W. Janssen, G. Blasse; Optical properties of Eu^{2+} -activated orthosilicates and orthophosphates, *J. Alloys Compd.* **260** (1997) 93-97.
- [66] Y. S. Tang, S. F. Hu, C. C. Lin, N. C. Bagkar, R. S. Liu; Thermally stable luminescence of phosphor for white light UV light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2008) 151108.
- [67] 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.
- [68] R. D. Shannon; Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751-767.
- [69] Y. Takagi, A. Kato, Synthesis of $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ by polymerized complex method and its reduction process by microwave irradiation, *J. Ceram. Process. Res.* **14** (2013) s35-s38.
- [70] C. J. Brinker, G. W. Scherer; Sol-Gel Science, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1990).
- [71] M. Kakihana; M. Yoshimura, Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method, *B. Chem. Soc. Jpn.* **72** (1999) 1427-1443.
- [72] 垣花真人；錯体重合法による酸化物粉体の精密化学合成と高機能化，粉体および粉末冶金，54 卷 1 号， p.32-38， 2006 年。
- [73] 株式会社リガク；X 線回折ハンドブック，株式会社リガク，2006 年。
- [74] 日本分光学会；分光測定の基礎，講談社，2009 年。
- [75] L. Weston, A. Janotti, X. Y. Cui, C. Stampfl, C. G. Van de Walle; Hybrid functional

- calculations of point defects and hydrogen in SrZrO₃, *Phys. Rev. B* **89** (2014) 1-8.
- [76] レーザーアブレーションとその産業応用調査専門委員会；レーザーアブレーションとその応用，コロナ社，1999年。
- [77] 佐々木 浩一；液相レーザーアブレーションにより生成される多相混在プラズマ，*J. Plasma Fusion Res.*，86巻6号，p.324-327，2010年。
- [78] 渡邊 俊哉；走査電子顕微鏡の原理と応用（観察，分析），*精密工学会誌*，77巻11号，p.1021-1026，2011年。
- [79] S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang; Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties, *Mat. Sci. Eng. R* **71** (2010) 1-34.
- [80] H. K. Yang, J. H. Jeong; Synthesis, crystal growth, and photoluminescence properties of YAG:Eu³⁺ phosphors by high-energy ball milling and solid-state reaction, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 226-230.
- [81] 蛍光体同学会；蛍光体ハンドブック，オーム社，1987年。
- [82] R. Zhou, L. Lin, C. Liu, P. Dorenbos, Y. Tao, Y. Huang, H. Liang; Insight into Eu redox and Pr³⁺ 5d emission in KSrPO₄ by VRBE scheme construction, *Dalton Trans.* **47** (2018) 306.
- [83] L. Weston, A. Janotti, X. Y. Cui, C. Stampfl, C. G. Van de Walle, Hybrid functional calculations of point defects and hydrogen in SrZrO₃, *Phys. Rev. B* **89** (2014) 1-8.
- [84] D. L. Dexter; A theory of sensitized luminescence in solids, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 836.

- [85] 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 (M = Ba and Sr) compounds, *J. Phys. Chem. Solid.* **130** (2019) 282-289.
- [86] 田中秀幸; データ評価のための統計的方法 -測定と統計の基礎知識-, ぶんせき, 2010年2号, p.60-65, 2010年.
- [87] 田中秀幸; 測定データの取り扱い, 計測と制御, 45巻4号, p.276-280, 2006年.

研究業績

【学術雑誌における論文投稿】

- 1 . Masaya Tsuta, Susumu Nakamura, Ariyuki Kato; Effect of laser fluence and charge compensation defects on photoreduction of Eu ions in K₂SrPO₄ crystal using a UV laser, Journal of Luminescence, **244** (2022) 118755.
- 2 . Masaya Tsuta, Susumu Nakamura, Ariyuki Kato; Micronization of K₂SrPO₄:Eu and K₂BaPO₄:Eu phosphor particles for white light-emitting diodes by pulsed laser ablation in liquid, Optics & Laser Technology, **135** (2021) 106725.
- 3 . Siti Sarina Binti Nasir, Kouta Yakura, Noriyuki Horiuchi, Masaya Tsuta, Ariyuki Kato; Effect of doping on room temperature phase and phase transition of Sr₂SiO₄:Eu²⁺ phosphor synthesized by polymerized complex method, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **133** (2019)135-141.

【学会報告誌における論文投稿】

1. 葛 将哉, 吉荒 就斗, 加藤 有行, 中村 奨; $\text{KSr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{PO}_4$ に添加した Eu の化学的及び光学的な還元特性, 平成 30 年度 応用物理学会 多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会論文集, pp.81-84, 2019 年 1 月.

2. 葛 将哉, 吉荒 就斗, 加藤 有行, 中村 奨; リン酸塩蛍光体材料に添加した Eu の化学的および光学的な還元特性, 信学技報, vol. 118, no. 276, CPM2018-49, pp.65-68, 2018 年 11 月.

【国際会議における研究発表】

1 . L. F. Granados Zambrano, Nguyen Duc Binh, Phan Duy Dat, Tran Thai San, Takuma Ikarashi, Masaya Tsuta, Ariyuki Kato; The effect of Bi concentration on temperature dependence of YVO₄:Bi phosphor emission for non-contact temperature sensor, 4th STI-Gigaku 2019, Nagaoka University of Technology, Japan, November 08, 2019.

2 . Masaya Tsuta, Susumu Nakamura, Ariyuki Kato; Photo and thermal reduction of Eu ions in K₂SrPO₄ and K₂BaPO₄ matrices, EM-NANO 2019, Shinshu University, Japan, June 21, 2019.

【国内会議における研究発表】

1. 蔦 将哉, 中村 奨, 加藤 有行; $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ における電荷補償欠陥を介した永続的光還元モデル, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学 相模原キャンパス + オンライン, 3 月 22 日, 2022 年.
2. 越水 正典, 小宮 基, 蔦 将哉, 加藤 有行, 柳田 健之, 藤本 裕, 浅井 圭介; $\text{KMPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($M=\text{Ba}$ or Sr) のラジ옌フォトルミネッセンス特性, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学 四谷キャンパス, 3 月 14 日, 2019 年.
3. 蔦 将哉, 中村 奨, 加藤 有行; $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ の光還元に対する共添加金属イオンの影響, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学 四谷キャンパス, 3 月 12 日, 2020 年.
4. 蔦 将哉, 中村 奨, 加藤 有行; KSrPO_4 及び KBaPO_4 における Eu イオンに対する熱還元と光還元の Eu 濃度特性, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学 札幌キャンパス, 9 月 21 日, 2019 年.
5. 廣澤 克儀, 蔦 将哉, 加藤 有行; $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ ナノ蛍光体のアップコンバージョン発光の粒径依存性, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 3 月 12 日, 2019 年.
6. 蔦 将哉, 中村 奨, 加藤 有行; $\text{KSr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{PO}_4$ 混晶系に添加した Eu の熱及び光還元メカニズム, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 3 月 10 日, 2019 年.

7. 蔦 将哉, 吉荒 就斗, 加藤 有行, 中村 奨; $\text{KSr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{PO}_4$ に添加した Eu の化学的及び光学的な還元特性, 多元系化合物・太陽電池研究会, 東京理科大学 神楽坂キャンパス, 11月30日, 2018年.

8. 蔦 将哉, 吉荒 就斗, 加藤 有行, 中村 奨; リン酸塩蛍光体材料に添加した Eu の化学的及び光学的な還元特性, 電子部品・材料研究会, まちなかキャンパス長岡, 11月2日, 2018年.

9. 蔦 将哉, 中村 奨, 加藤 有行; $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$, $\text{KBaPO}_4:\text{Eu}$ に対する液中レーザーアブレーションのフルエンス依存性, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 9月21日, 2018年.