

### 水溶液中のレーザーアブレーションによるEuドーブ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 蛍光体ナノ粒子の合成

SHIDA, Mamoru / 志田, 守

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

57

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2016-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013400>

# 水溶液中のレーザーアブレーションによる Eu ドープ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 蛍光体ナノ粒子の合成

EU-DOPED Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PHOSPHOR NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY  
LASER ABLATION IN AQUEOUS SOLUTIONS

志田守

Mamoru SHIDA

指導教員 石垣隆正

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Eu-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles were synthesized by laser ablation in aqueous solutions of various pH values. Nanoparticles synthesized in acid and basic solutions were well dispersed. According to zeta-potential of suspension containing synthesized nanoparticles measurement, isoelectric point was observed to be at pH ~9. Zeta-potential showed relatively large positive values in acid region, and negative values in basic region. Synthesized nanoparticles consisted of cubic phase with a trace of monoclinic phase. Monoclinic content tended to decrease in acid region. All samples showed red emission, whose maximum wavelength was at 611 nm, originated from cubic phase.

**Key Words** : nanoparticle, Eu-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, laser ablation in liquid

## 1. 緒言

酸化イットリウム (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は複数の多形を持つ。熱力学的に最も安定なものは立方晶相であり、その他に高温・高圧相である単斜晶相が知られている。ユウロピウム (Eu<sup>3+</sup>) を賦活した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、赤色蛍光体材料として広く使用されてきた。ナノサイズ粉末の合成において、熱プラズマ法などの気相法では高結晶性の粒子を得られるが、副生成物である単斜晶相が多量に生成し、発光特性が低下することが報告されている<sup>[1]</sup>。そのため、ディスプレイデバイスへの応用には、高結晶性の粒子であると同時に結晶相の制御が重要となる。

筆者はナノ粒子の合成方法として有利な液相レーザーアブレーション法に着目した<sup>[2]</sup>。本合成方法は溶液中のターゲット材料にレーザー光を集光照射することで、高温・高圧のプラズマブルームを形成させ、ナノ粒子を合成する手法である。高純度かつ高結晶性の球状ナノ粒子の合成や、合成粒子の粒径・結晶相の制御が可能であるといった利点を有する。

粒子合成が行われるプラズマブルーム内は高温・高圧状態であるため、単斜晶相の核が優先的に生成する。その後、プラズマブルームの崩壊に伴い、立方晶相に相転移を起こす。この時、Eu の添加効果により、単斜晶相の生成温度領域が低温側に広がるため、ノンドープ系よりもその生成量が増加することが考えられる。

本研究では pH を変化した水溶液中で合成を行い、粒子表面及び結晶内部をプロトン化することにより、合成粒子の粒径・分散性だけでなく、結晶相の制御を試みることを目的とする。

## 2. 実験方法

照射レーザーにはレーザー出力 130 mW (エネルギー密度 : 16 J/cm<sup>2</sup>) の Nd:YAG レーザー (波長 : 1064 nm、パルス幅 : 6 nsec、繰り返し周波数 : 10 Hz) を用いた。ターゲットは Eu を 5 mol% 添加した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結体とした。ターゲットをビーカーの底に固定し、ターゲット表面から水面までの距離が 10 mm になるように超純水または pH を調整した水溶液 (pH4 ~ 12) を注いだ。その後、レーザー光を 1 時間照射し、ナノ粒子を合成した。

合成した粒子は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、ゼータ電位測定、粉末 X 線回折 (XRD)、フォトルミネッセンス (PL) 測定により、形状、分散性、結晶相、発光特性の評価を行った。また、TEM 画像から一次粒径を読み取り、平均粒径を算出した。

## 3. 結果と考察

合成した粒子の TEM 画像を Fig.1 に示す。酸性 (pH4) および塩基性 (pH12) 領域での合成では平均粒径 5 ~ 10 nm の球状粒子が分散し、中性付近 (pH8, 9) の領域では

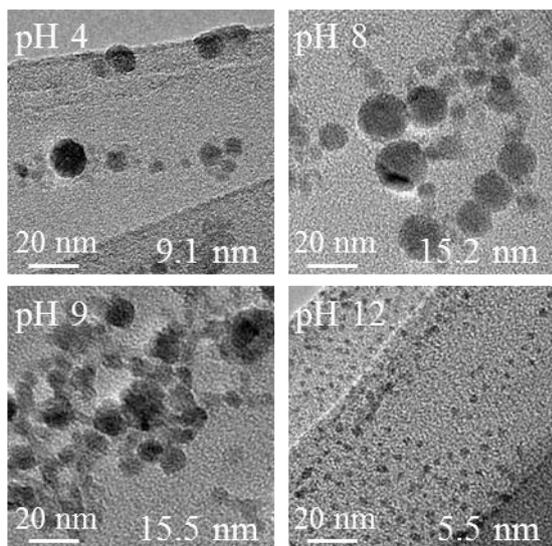


Fig.1 pH を変化させた水溶液中で合成した粒子の TEM 画像と平均粒径

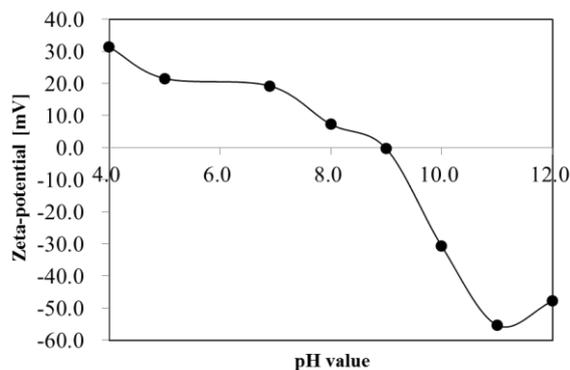


Fig.2 pH を変化させて合成した粒子を含むサスペンションのゼータ電位測定結果

平均粒径 12 ~ 16 nm の粒子同士が凝集していた。

合成粒子の平均粒径及び分散性の pH 依存性を考察するため、分散性の指標として用いられるゼータ電位を測定した。Fig.2 のゼータ電位測定結果より、ゼータ電位は酸性領域では正の値、塩基性領域では負の値を示し、等電点は pH9 付近であった。一般的にセラミックス粒子は水溶液中で OH 基と結合し、表面に水酸基を有することが知られている。酸性溶液中では H<sup>+</sup>の付加によって正に帯電し、塩基性溶液中では H<sup>+</sup>の引き抜きによって負に帯電する。従って、酸性・塩基性領域で合成した粒子は、ナノ粒子生成過程に静電的反発力が作用したことで、クラスター同士の凝集が制御された。それに伴い、粒成長が抑制され、平均粒径が減少し、分散性が向上したと考えられる。

Fig.3 の XRD パターンより、合成した粒子は全ての溶液条件において、立方晶相を主成分とし、微量の単斜晶相を含む単結晶粒子であった。XRD パターンの積分強度から単斜晶相の含有量を算出した結果、いずれの溶液条件でもノンドープ系よりも増加していた。含有量は pH4

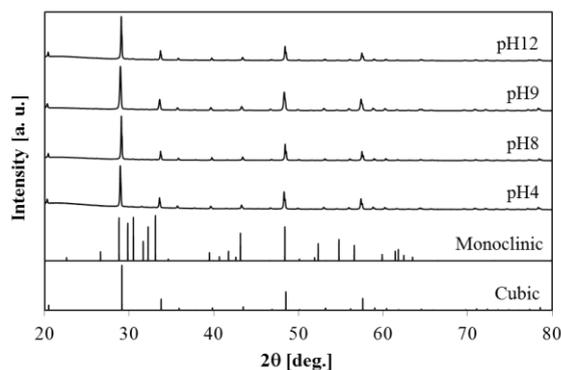


Fig.3 pH を変化させた水溶液中で合成した粒子の XRD パターン

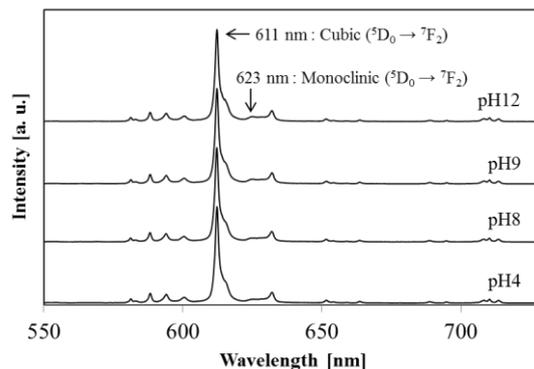


Fig.4 pH を変化させた水溶液中で合成した粒子の PL スペクトル

の合成条件が最も少なく、溶液 pH が塩基性になるにつれて増加する傾向にあった。このことから、粒子表面及び結晶内部のプロトン化の程度が、結晶相の制御に影響を及ぼすことが示唆された。

Fig.4 の PL スペクトルより、全ての試料において 611 nm 付近に立方晶相からの鋭く強い赤色 ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) の発光が見られた。また、623 nm 付近に単斜晶相からの発光 ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) も確認できたため、単斜晶相の割合を算出した。その結果、XRD パターンからの計算結果同様、pH4 の時が最も少なく、塩基性になるにつれて増加する傾向を示した。

#### 4. 結言

pH を変化させた水溶液中で合成した粒子は、酸性・塩基性領域で平均粒径 5 ~ 10 nm の高分散粒子が得られた。また、副生成物である単斜晶相の生成は、合成時の溶液 pH が酸性になるにつれて、減少する傾向にあった。以上より、pH4 の合成条件が単斜晶相の生成を最も抑制する溶液条件であることが明らかになった。

#### 参考文献

- [1] J.-G.Li and T.Ishigaki, *J. Solid State Chem.*, **196**, 58 - 62 (2012).
- [2] G. W. Yang, *Prog. Mater. Sci.*, **53**, 648 - 698 (2007).