

学位論文 博士（工学）

近紫外光を赤色および緑色に波長変換する  
ナノ蛍光体の作製と特性評価

2010年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

竹下 覚

# 目次

第1章 序論	
1.1 ナノ蛍光体	… 1
1.1.1 ナノ蛍光体に関する研究の変遷	… 1
1.1.2 ナノ蛍光体の特性	… 2
1.1.3 ナノ蛍光体の合成法	… 2
1.1.4 ナノ蛍光体の用途	… 3
1.2 近紫外→可視波長変換材料	… 4
1.2.1 太陽光発電分野	… 4
1.2.2 固体素子照明分野	… 5
1.2.3 ディスプレイ分野	… 6
1.2.4 セキュリティ・アート分野	… 6
1.2.5 透明性・長期耐久性を有する波長変換材料への期待	… 7
1.2.6 本論文で扱う近紫外励起用蛍光体の選定	… 7
1.3 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体の特性と合成法	… 9
1.3.1 結晶構造	… 9
1.3.2 蛍光特性	… 10
1.3.2.1 $\text{YVO}_4$	… 10
1.3.2.2 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$	… 10
1.3.2.3 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$	… 13
1.3.3 合成法	… 14
1.3.3.1 ミクロン～サブミクロン粒子の合成法	… 14
1.3.3.2 ナノ粒子の合成法	… 14
1.3.3.3 $\text{LnVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ の合成法	… 21
1.3.4 本研究における $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ナノ蛍光体の合成法の選定	… 21
1.4 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 緑色蛍光体の特性と合成法	… 22
1.4.1 結晶構造	… 22
1.4.2 蛍光特性	… 23
1.4.3 合成法	… 24
1.4.4 本研究における $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ナノ蛍光体の合成法の選定	… 25
1.5 研究目的と概要	… 26
第1章補遺：溶液からのナノ粒子生成の一般論	… 28
第1章の参考文献	… 31

第2章 特性評価法	
2.1 結晶特性評価	… 44
2.1.1 粉末 X 線回折(XRD)プロファイルの測定	… 44
2.1.2 Scherrer 法による結晶子径の評価	… 44
2.1.3 Vegard 則による置換固容量の評価	… 44
2.2 形態観察および分散状態評価	… 46
2.2.1 電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)による形態観察	… 46
2.2.2 電界放出型透過型電子顕微鏡(FE-TEM)による形態観察	… 47
2.2.3 動的光散乱法(DLS)による粒度分布測定	… 47
2.3 組成分析	… 47
2.3.1 蛍光 X 線分析(XRF)による組成分析	… 47
2.3.2 電子顕微鏡附属のエネルギー分散型 X 線分析(EDX) による組成分析	… 47
2.4 有機物の評価と熱挙動解析	… 47
2.4.1 フーリエ変換赤外(FT-IR)分光光度計による赤外吸収スペクトルの測定	… 47
2.4.2 FT-IR によるクエン酸イオン吸着量の評価	… 48
2.4.3 熱重量・示差熱分析法(TG-DTA)による熱挙動の評価	… 48
2.5 光学特性評価	… 49
2.5.1 紫外可視(UV-Vis)吸収スペクトルの測定	… 49
2.5.2 蛍光特性評価	… 49
2.5.2.1 蛍光(PL)・励起(PLE)スペクトルの測定	… 49
2.5.2.2 蛍光量子効率の測定	… 49
2.5.3 光耐久性の評価	… 50
2.5.3.1 光退色カーブの測定と光退色率の算出	… 50
2.5.3.2 市販 UV ランプによる光退色	… 50
2.5.3.3 フェードメーターによる長期耐光性試験	… 51
2.6 電子スピン共鳴(ESR)スペクトルの測定	… 52
第2章の引用文献	… 53
第3章 クエン酸中間体を介した $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ナノ蛍光体の作製	
3.1 緒言	… 54
3.1.1 合成法的设计	… 54
3.1.2 研究目的と概要	… 55
3.2 実験方法	… 56
3.2.1 試薬	… 56
3.2.2 試料の作製方法	… 56
3.2.2.1 $\text{Bi}^{3+}$ 粉末原料を用いた試料の作製	… 56

3.2.2.2 Bi <sup>3+</sup> 溶液原料を用いた試料の作製	…	57
3.3 実験結果及び考察	…	59
3.3.1 粒子生成プロセスの探究	…	59
3.3.1.1 結晶・粒子特性	…	59
3.3.1.2 流体力学的粒子径の熟成時間変化	…	59
3.3.1.3 FT-IR スペクトル	…	64
3.3.1.4 粒子生成プロセスについての考察	…	66
3.3.2 Bi <sup>3+</sup> ドーププロセスの探究	…	67
3.3.2.1 副生成物の有無	…	67
3.3.2.2 クエン酸中間体の分析	…	68
3.3.2.3 Bi・Eu 含有量の熟成時間変化	…	69
3.3.2.4 Bi・Eu 置換固容量の評価	…	71
3.3.3 蛍光特性の探究	…	74
3.3.3.1 励起・蛍光スペクトル	…	74
3.3.3.2 蛍光強度の熟成時間変化	…	77
3.4 結論	…	79
第3章の参考文献	…	80
第4章 YVO <sub>4</sub> :Bi <sup>3+</sup> ,Eu <sup>3+</sup> ナノ蛍光体の透明性・光安定性に対するクエン酸ナトリウム 添加量の影響		
4.1 緒言	…	81
4.1.1 ナノ蛍光体の光安定性	…	81
4.1.2 研究目的と概要	…	83
4.2 実験方法	…	84
4.2.1 試薬	…	84
4.2.2 ナノ粒子分散液・粉末試料の作製方法	…	84
4.2.3 ミクロン粒子粉末試料の作製	…	86
4.3 実験結果及び考察	…	86
4.3.1 水分散液の透明性についての探究	…	86
4.3.1.1 透過スペクトル	…	86
4.3.1.2 流体力学的粒子径	…	86
4.3.1.3 ナノ粒子の分散性	…	86
4.3.2 粉末試料の光安定性についての探究	…	90
4.3.2.1 結晶構造特性	…	90
4.3.2.2 表面有機物とクエン酸イオンの配位	…	91
4.3.2.3 光退色挙動	…	91

4.3.2.4 光照射前後の ESR スペクトル	… 97
4.3.2.5 光退色機構	… 99
4.4 結論	… 100
第 4 章の参考文献	… 102
第 5 章 YVO <sub>4</sub> :Bi <sup>3+</sup> ,Eu <sup>3+</sup> ナノ蛍光体の光安定性向上に関する検討	
5.1 緒言	… 104
5.1.1 光退色挙動を抑制する手法	… 104
5.1.2 研究目的と概要	… 104
5.2 実験方法	… 105
5.2.1 試薬	… 105
5.2.2 As-prepared 試料の作製方法	… 105
5.2.3 洗浄操作	… 105
5.2.4 水熱処理	… 105
5.3 結果及び考察	… 107
5.3.1 結晶・粒子特性	… 107
5.3.2 光退色挙動	… 107
5.3.3 クエン酸イオンの吸着量	… 111
5.3.4 クエン酸イオンの吸着量と光退色率の関係	… 113
5.3.5 水分散液の分散安定性・透明性の評価	… 113
5.3.6 クエン酸イオンの吸着量と分散安定性・光退色に関する考察	… 115
5.4 結論	… 118
第 5 章の参考文献	… 119
第 6 章 YVO <sub>4</sub> :Bi <sup>3+</sup> ,Eu <sup>3+</sup> ナノ蛍光体が分散した透明な波長変換膜	
6.1 緒言	… 120
6.1.1 既存の波長変換材料とその問題点	… 120
6.1.2 ナノ蛍光体による波長変換	… 122
6.1.3 研究目的と概要	… 123
6.2 実験方法	… 123
6.2.1 試薬	… 123
6.2.2 ナノ粒子ペースト試料の作製	… 124
6.2.3 ミクロン粒子ペースト試料の作製	… 124
6.2.4 波長変換膜の作製	… 124
6.3 実験結果および考察	… 125
6.3.1 ナノ粒子およびミクロン粒子の粒子特性	… 125

6.3.2 波長変換膜の透明性	… 127
6.3.3 波長変換特性	… 130
6.3.4 長期耐光性	… 132
6.4 結論	… 133
第6章の参考文献	… 134
第7章 Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup> ナノ蛍光体の作製と特性評価	
7.1 緒言	… 138
7.1.1 合成法の設計	… 138
7.1.2 研究目的と概要	… 139
7.2 実験方法	… 139
7.2.1 試薬	… 139
7.2.2 実験方法	… 139
7.3 実験結果	… 141
7.3.1 種々の溶媒比で作製した試料の結晶・粒子特性	… 141
7.3.2 表面吸着種の評価	… 145
7.3.3 Mn含有量	… 146
7.3.4 蛍光特性	… 146
7.3.5 Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> 生成過程の観察	… 149
7.4 考察	… 151
7.4.1 Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> の生成機構	… 151
7.4.2 粒子サイズの溶媒比依存性	… 152
7.4.3 粒子の異方成長	… 153
7.4.4 Mn含有量の溶媒比依存性	… 153
7.4.5 蛍光強度を決定する要因	… 153
7.5 結論	… 154
第7章の参考文献	… 155
第8章 総括と展望	
8.1 本研究から得られた結論	… 156
8.2 今後の課題と展望	… 158
8.2.1 本研究から抽出された問題点と解決策	… 158
8.2.2 今後の展望	… 160
学術論文および学会発表	… 163
謝辞	… 166

## 第1章 緒言

太陽光発電，固体素子照明などの分野で，近紫外光を可視光に変換する波長変換材料が強く求められている．従来，このような材料のうち，長期耐久性が要求される用途には，ミクロンサイズの無機蛍光体が利用されてきたが，可視光に対して不透明であり，蛍光体粒子による光散乱損失が問題とされている．一方，透明性が要求される用途には，有機色素や希土類錯体が利用されてきたが，長期耐光性が欠如しており，その用途は著しく制限されている．本研究では，透明性・長期耐光性の両者を有するナノ蛍光体の作製と特性評価を検討し，ナノ蛍光体を用いた新規な近紫外→可視波長変換材料を提案する．

### 1.1 ナノ蛍光体

#### 1.1.1 ナノ蛍光体に関する研究の変遷

一般に，無機蛍光体は，発光中心が非局在化した母体発光型と，局在化したドープ型に大別される．ナノ蛍光体に関する研究は，非局在発光中心を有する II-VI 族半導体ナノクリスタル（量子ドット）の基礎的な光学特性の探究に端を発する．1980 年代から 1990 年代初頭にかけて，II-VI 族半導体量子ドットの基礎的な光学特性が研究され，粒子サイズを小さくすることによってバンドギャップが増大し，吸収波長がブルーシフトすることなどが報告された[1-1-3]．当初，ガラス中に析出したナノ結晶や，水溶液中の反応で作製されたコロイド状ナノ結晶を用いた実験が進められていたが，1993 年に Bawendi らが開発したホットソープ法によって，単分散・高結晶性な量子ドットが得られるようになった[1-4]．その後，Bawendi ら，Alivisatos らのグループが中心となり，同法により CdSe/ZnS コア/シェル型量子ドットが作製され，発光効率が飛躍的に向上した[1-5-7]．これらの量子ドットは，量子サイズ効果や量子閉じ込め効果など，従来のミクロンサイズの蛍光体には見られなかった特性を示し，非常に高い関心を集めた．近年では，カドミウムを含まない低毒性な量子ドットとして，InP などの III-V 族半導体[1-8]，CuInS<sub>2</sub> などの I-III-VI<sub>2</sub> 族カルコパイライト型半導体[1-9]や，Si 量子ドット[1-10]などの研究が広く展開されている．

一方，ドープ型ナノ蛍光体については，1994 年に Bhargava らが ZnS:Mn<sup>2+</sup> ナノ蛍光体を有機物で表面修飾すると，粒子サイズが小さくなるほど発光効率が增大すると報告し，高い関心を集めた[1-11]．その後，Bhargava ら[1-12]，Meijerink ら[1-13-15]，Chen ら[1-16-20]，Isobe ら[1-21-27]のグループを筆頭に，ZnS:Mn<sup>2+</sup>，CdS:Mn<sup>2+</sup>などのドープ型硫化物ナノ蛍光体の合成法，表面修飾の効果，ミクロン粒子とナノ粒子の相違点などに関する研究が展開され，ドープ型ナノ蛍光体についての基礎的な光学特性の理解や，キャラクタリゼーションの手法が確立された．1990 年代末ごろからは，ナノ粒子・ナノ構造の化学合成法の進歩を背景とし，Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>[1-28]，YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>[1-29]，LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup>[1-30]，

Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>[1-31], Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>[1-32], YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>[1-33]などの酸化物・複合酸化物や, CaF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>[1-34], YF<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>[1-35], LiYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>[1-36]などのフッ化物ナノ蛍光体について, その合成法や特性評価に関する研究が数多く報告されている.

### 1.1.2 ナノ蛍光体の特性

無機蛍光体ナノ粒子とミクロン粒子の特徴的な相違点として, 表面修飾の効果, 量子効果, 低光散乱特性の3点が挙げられる[1-37-42].

#### A. 表面修飾の効果

蛍光体粒子表面のダングリングボンドは表面欠陥準位を形成し, 非輻射緩和をもたらすことで蛍光量子効率を低下させる. ナノ蛍光体は比表面積が非常に大きいため, 表面のダングリングボンドの寄与が大きく, 蛍光量子効率は従来のミクロンサイズの蛍光体ほど高いものは得られない. しかし, 粒子内部に欠陥を含まない単結晶ナノ粒子では, 粒子表面を有機配位子やコア/シェル構造で被覆し, 表面欠陥準位を消失させることで, しばしばミクロン粒子と同程度まで発光効率が向上できる.

#### B. 量子効果

半導体を母体とする蛍光体では, 粒子径を小さくするとバンド構造が離散的になり, バンドギャップが広がることで, 励起・発光波長がブルーシフトする(量子サイズ効果). また, エキシトンボーア半径の2倍程度よりも小さなコア粒子を, より広いバンドギャップを有する材料のシェルで被覆すると, 励起子の再結合確率が上昇し, 発光効率が上昇する(量子閉じ込め効果). たとえば, CdSe コアに ZnS シェルをエピタキシャル成長させると, 表面欠陥準位が消失するとともに, 量子閉じ込め効果もたらされ, 蛍光内部量子効率は最大50%程度まで上昇する[1-6]. このほかにも, ZnS:Mn<sup>2+</sup>ナノ蛍光体において, 励起子の熱的安定性が向上して熱消光が生じにくくなるなど[1-43], ナノサイズ特有の量子効果が報告されている.

#### C. 低光散乱特性

粒子径が可視光の波長の1/10程度まで小さくなると, 光散乱の影響が無視できるほど低減される. 粒子径が十分に小さく, 良分散したナノ粒子分散液では, あたかも溶媒に溶解するかのごとく見た目に透明な液体が得られる. このような透明なナノ蛍光体分散液は, 樹脂中に透明に分散させることや, インクジェット印刷が可能になるなど[1-44], 従来のミクロン粒子では困難な形態や加工プロセスに応用できる.

### 1.1.3 ナノ蛍光体の合成法

材料をナノ粒子化する手法として, より大きな固体を微細化するトップダウン的な手法



と、原子やイオンからナノ粒子を組み立てていくボトムアップ的な手法がある[1-45]。前者の代表的な手法として、ボールミルやジェットミルによる機械的な破砕が挙げられる。通常、蛍光体粒子を微粉砕すると、機械的応力によって結晶性の低下や不純物の混入が生じ、発光強度は著しく低下する[1-46,47]。そのためナノ蛍光体の作製には、一般にボトムアップ的な手法が用いられる。

ボトムアップ的なナノ蛍光体の作製方法は、物理的手法と化学的手法にさらに細分できる[1-45]。物理的手法として、分子線エピタキシー法、イオンクラスタービーム法、有機金属気相成長法、ガス凝集法などが挙げられる。これらはいずれも高温・高真空・高出力レーザーなどを必要とするため、合成装置が大型で、環境負荷が高い。一方、化学的手法として、共沈法、逆ミセル法、ポリオール法、ソルボサーマル法、ゾルゲル法、化学浴析出法などの液相プロセスや、噴霧熱分解法などの液相-気相プロセスが挙げられる。これらの手法は環境負荷が低く、工業生産に適した手法であり、本研究ではこちらの化学的手法に着目する。

見た目に透明なナノ粒子分散液を得る場合、平均粒子径が微小であることに加え、単分散であり（粗大粒子を含まず）、粒子どうしの凝集が抑制されている必要がある。このため、ナノ粒子の化学合成法の設計にあたり、過飽和度、成長速度、および凝集の制御が重要な因子となる（第1章補遺参照）。また、低温で結晶化しにくい材料系では、結晶化や結晶性向上のために焼成処理を必要とする場合がある。焼成処理を行う場合、ナノ粒子どうしの凝集・焼結が促進され、ナノ粒子の分散性を維持することは困難である。このため、見た目に透明なナノ粒子分散液の作製には、焼成を必要とせず、液相プロセスのみで結晶化する方法が望ましい。

#### 1.1.4 ナノ蛍光体の用途

現在までに最も成功したナノ蛍光体の応用例は、生体蛍光イメージング材料である[1-48]。1998年に Alivisatos らと Nie らのグループが、量子ドットが生体タグとして利用できることをそれぞれ報告し、ナノ蛍光体がバイオ分野の新しい蛍光プローブとして注目されるようになった[1-49,50]。その後、ナノ蛍光体をポリマービーズに複合化した生化学マーカー、ナノ蛍光体から別の色素への共鳴エネルギー移動を利用したイメージング法、ナノ蛍光体と磁気共鳴イメージング材料などを複合化させたマルチモーダルプローブなど、幅広い応用が提案されている[1-51-53]。これらの報告では、CdSe/ZnS コア/シェル量子ドットが多く用いられてきた。近年は、生体組織による吸収が少ない近赤外領域で使用できる蛍光プローブとして、近赤外発光を示す  $\text{Er}^{3+}$  や  $\text{Yb}^{3+}$ 、または近赤外→可視アップコンバージョン発光を示す  $\text{Yb}^{3+} \cdot \text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+} \cdot \text{Tm}^{3+}$  ペアなどを賦活したナノ蛍光体[1-54]や、近赤外発光を示す PbSe 量子ドット[1-55]が注目されている。

一方、ナノ粒子の低光散乱特性に着目し、インビジブル（見た目に透明）な発光デバイスへの応用が提案されている。セキュリティ、アートの分野では、近年のインクジェット印刷技術の進歩を背景として、高精細、かつ、見た目に透明に見える、「インビジブルな印刷製品」への期待が高まっている。現在、インビジブルな蛍光インクとして、蛍光性の希土類錯体が実用化されているが、長期耐久性を有さない。そこで、溶媒に透明に分散したナノ蛍光体を用い、長期耐久性を有するインビジブルな蛍光インクが提案されている[1-56,57]。また、後述する太陽光発電、固体素子照明、ディスプレイなどの分野では、可視光に対する光散乱損失の少ない波長変換材料として、ナノ蛍光体を樹脂などに分散させた透明なデバイスが提案されている[1-58-62]。しかし、これらの用途はいずれも実用に至っていない。その理由として、ナノ蛍光体の工業的な大量生産技術が確立されていないこと、工業生産が確立されている II-VI 族半導体量子ドットが高価・有毒であること、ナノ蛍光体の長期信頼性に関する知見が不足していることなどが挙げられる。

## 1.2 近紫外→可視波長変換材料

紫外光はその波長によって、真空紫外（10–200 nm）、UV-C（200–280 nm）、UV-B（280–315 nm）、UV-A1（315–340 nm）、および UV-A2（340–400 nm）の 5 領域に分けられる[1-63]。蛍光体分野では、最も低エネルギーの UV-A2 領域付近の光を近紫外光と呼ぶことが多い。近紫外光を可視光（400–800 nm）に変換する波長変換材料が、太陽光発電、固体素子照明、ディスプレイ、セキュリティ、アートなど、様々な分野で求められている。

### 1.2.1 太陽光発電分野

汎用されている太陽電池は、波長 400 nm 以下の光に対する光電変換効率が低く、近紫外光を有効に電気に変換できない。そこで、Fig. 1-1 のように近紫外光を可視光へ高効率で変換でき、かつ可視光に対して透明な波長変換材料（スペクトルシフター）と組み合わせることで、太陽電池の発電効率向上をはかる研究が行われている[1-64-66]。光電変換効率の波長依存性（分光感度特性）は、太陽電池の種類によって異なるため、各太陽電池の分光感度特性に合わせた波長変換材料が模索されている。一般に、単結晶・多結晶 Si 太陽電池では近紫外光を赤色～近赤外光に、アモルファス Si 太陽電池では近紫外光を緑色光に変換する波長変換材料が要求される。

このようなスペクトルシフターには、(i) 近紫外光を幅広く吸収し、(ii) 目的波長の可視光で高効率に発光し、(iii) 可視光に対して透明であり（吸収も散乱もなく）、かつ、(iv) 長期耐久性を有することが求められる。現在、有機色素や希土類錯体を用いたスペクトルシフターが多く提案されているが、長期耐久性が不十分であり、実用化に至っていない。

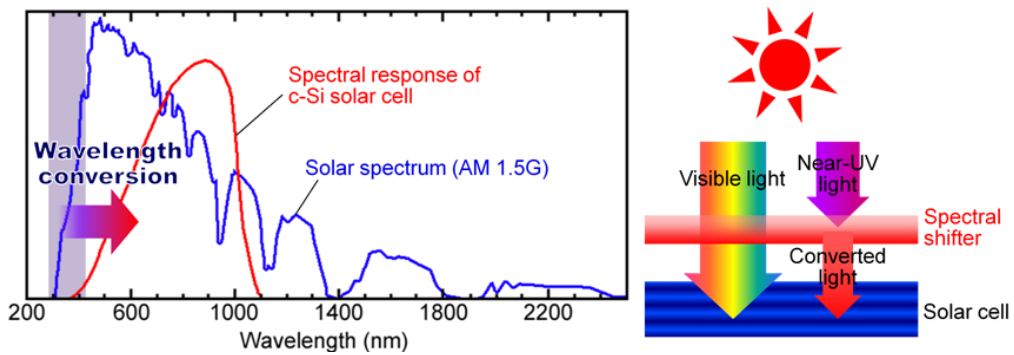


Fig. 1-1. Principle of the spectral shifter for solar cells.

### 1.2.2 固体素子照明分野

白熱電球や蛍光灯に代わる、高効率、長寿命、低環境負荷な照明光源として、白色 LED が提案され、2000 年代中ごろから国内外での本格的な普及が始まった[1-67]。現在、主流の白色 LED は、青色 LED と青色→黄色波長変換層から構成されているが (Fig. 1-2a)、演色性が低い点が問題とされている。そこで、近紫外 LED と近紫外光を赤・緑・青の 3 波長に変換する波長変換材料から成る構成が (Fig. 1-2b)、演色性に富み、色合いの設計幅の大きい照明用白色 LED として期待されている[1-68,69]。

波長変換層としては、通常、無機蛍光体ミクロン粒子を樹脂に分散させたものが用いられる。しかし、励起光や蛍光が蛍光体粒子によって強く散乱されるため、光散乱損失が発光効率を低下させると指摘されている。このため、散乱光を再利用するデバイス構造や [1-70]、蛍光体のナノ粒子化による光散乱損失の低減が提案されている[1-61,62,71]。

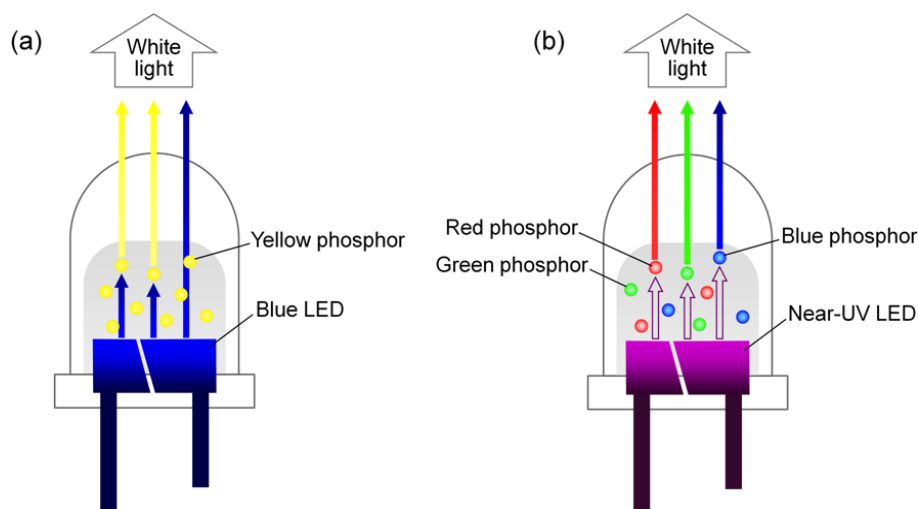


Fig. 1-2. Structures of white LEDs. (a) Blue LED + yellow phosphor. (b) Near-UV LED + RGB phosphors.

### 1.2.3 ディスプレイ分野

現在、市販されている液晶ディスプレイ（LCD）では、白色 LED バックライトからの白色光を液晶素子にて画素ごとに光変調し、各画素に対応して設けられたカラーフィルターを通してカラー表示を実現させている（Fig. 1-3a）。このような素子構成では、カラーフィルターによって目的色以外の光がカットされるため、光源の利用効率が低く、また、輝度・色域の視野角依存性が大きいなどの課題を抱えている。これらの課題に対して、近紫外光を光源に用い、液晶素子にて光変調したのち、ディスプレイパネル表面に配置した近紫外→可視波長変換層に照射して表示させる発光型 LCD が提案された（Fig. 1-3b）[1-72-74]。この発光型 LCD は理論上、光の利用効率と視野角特性に優れているが、光源の発光効率、近紫外光による部材の劣化などの問題から、現在まで実用化に至っていない。波長変換層として、無機蛍光体ミクロン粒子を使用した発光型 LCD が試作されているが、蛍光体粒子による光散乱損失が問題となり、バンドパスフィルタを用いた改善が試みられている[1-75]。

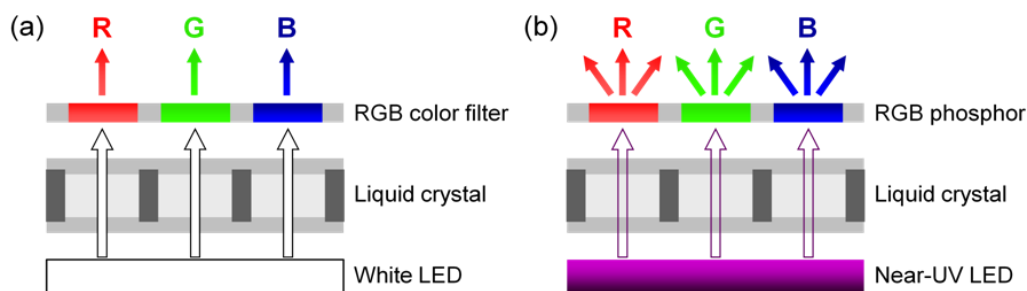


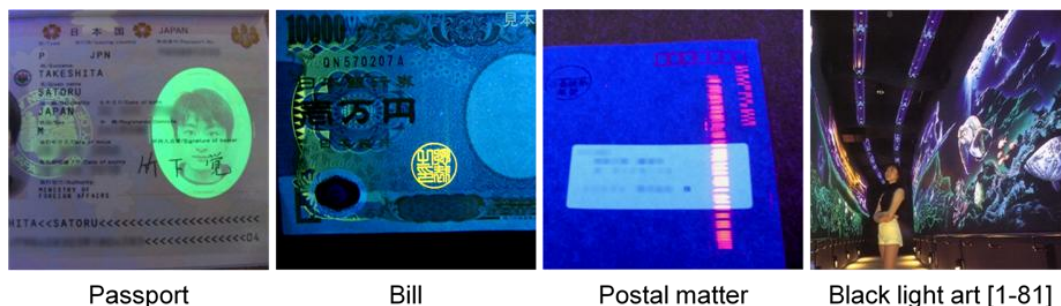
Fig. 1-3. Structures of LCDs. (a) Conventional LCD. (b) Photoluminescent LCD.

### 1.2.4 セキュリティ・アート分野

波長 365 nm 程度の近紫外光は、より短波長な紫外光と比較して低エネルギーであり、人体への害が少ない。このため、近紫外光源（ブラックライト）と近紫外励起用蛍光体が、偽造防止、工程管理、アート・装飾などの分野で広く利用されている（Fig. 1-4）[1-76-80]。紙幣、パスポート、有価証券、各種チケットなどには、近紫外光照射により発光する蛍光体が印刷されており、偽造防止や簡単な認証に利用されている。日本国内の郵便物には、近紫外光により発光する見えないバーコードが印刷されており、配達先の自動識別に利用されている。またテーマパーク、ホテル、飲食店、地下道などの壁や天井に、近紫外励起用蛍光顔料で装飾画が描かれ、ブラックライト光源の ON/OFF を切り替えることで鮮やかな蛍光発色画が浮かび上がる視覚効果を利用している。

このような蛍光体のうち、郵便物のバーコードのように見た目の透明性が要求される用途には、有機色素や希土類錯体が利用されているが、長期耐久性を有さない。一方、偽造

防止や装飾画のように長期耐久性が要求される用途には、無機蛍光体ミクロン粒子が利用されているが、見た目に透明に塗布することができず、その用途は制限されている。



**Fig. 1-4.** Application examples of near-UV to visible wavelength conversion phosphors in the fields of security, inspection, and art.

#### 1.2.5 透明性・長期耐久性を有する波長変換材料への期待

以上のように、近紫外光を可視光に変換する波長変換材料が様々な分野で使用されている。従来、このような材料のうち、長期耐久性を要求される用途にはミクロンサイズの無機蛍光体を利用されてきたが、可視光に対して不透明であることや、蛍光体粒子による光散乱損失が問題とされている。一方、見た目の透明性が要求される用途には有機色素や希土類錯体が利用されてきたが、長期耐久性が欠如しており、その用途は著しく制限されている。このため、透明性と長期耐久性を兼ね備えた新規な波長変換材料が期待されている。このような材料を実現するための手法として、

- (i) 有機色素や希土類錯体を無機樹脂などに封入し、耐久性を向上させる。
- (ii) 無機蛍光体の単結晶、透明な焼結体、または透明なガラス蛍光体などを用いる。
- (iii) 無機蛍光体ナノ粒子の透明な分散液を用いる。

などが挙げられる。インク化などの加工・成形プロセスの利便性を考慮すると、(iii)の手法が最も適している。透明性と長期耐久性を兼ね備えたナノ蛍光体を用いることで、近紫外→可視波長変換材料の用途の幅が飛躍的に広がると考えられる。

#### 1.2.6 本論文で扱う近紫外励起用蛍光体の選定

近紫外光によって励起でき、高効率で可視光を発する無機蛍光体は、古くから高圧水銀ランプなどの用途に用いられてきた。また近年では、白色LED用高輝度蛍光体の探索を背景とし、近紫外励起用の新規蛍光体が数多く報告されている。このうち代表的な蛍光体をTable 1-1に示す。これらの近紫外励起用蛍光体の中から適切な系を選択し、見た目に透明なナノ粒子分散液を作製することで、透明性および長期耐光性を有する波長変換材料が作製できると考えられる。

**Table 1-1.** Typical phosphors for near-UV to visible wavelength conversion.

Material	Ref.	Material	Ref.
near-UV → blue		near-UV → yellow, orange	
BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-82]	M <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> :Eu <sup>2+</sup> (M = Ca, Sr, Ba)	[1-113]
Sr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl:Eu <sup>2+</sup>	[1-83]	Li <sub>2</sub> SrSiO <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-114]
Ba <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-84]	Sr <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-115]
(Sr,Ba)Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-85]	Sr <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-97]
BaMg <sub>2</sub> Al <sub>16</sub> O <sub>27</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-86]	α-SiAlON:Eu <sup>2+</sup>	[1-116]
Sr <sub>4</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>25</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-87]	Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce <sup>3+</sup>	[1-117]
Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-88]	ZnS:Mn <sup>2+</sup>	[1-118]
Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-88]	near-UV → red	
LiSrPO <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-89]	Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu <sup>3+</sup> (Ln = Y, La, Gd)	[1-119]
Ba <sub>3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-90]	Ln <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> :Eu <sup>3+</sup> (Ln = Y, Gd)	[1-120]
BaAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-91]	M <sub>2</sub> CaMoO <sub>6</sub> :Eu <sup>3+</sup> (M = Sr, Ba)	[1-121]
CaF <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-92]	AEuW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (A = Li, Na, K)	[1-122]
AlN:Eu <sup>2+</sup>	[1-93]	A <sub>5</sub> EuW <sub>4</sub> O <sub>16</sub> (A = Li, Na, K)	[1-123]
BaSi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-94]	La <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>	[1-124]
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce <sup>3+</sup>	[1-95]	GaN:Eu <sup>3+</sup>	[1-125]
YBO <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup>	[1-96]	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Bi <sup>3+</sup> ,Eu <sup>3+</sup>	[1-99]
Sr <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :Ce <sup>3+</sup>	[1-97]	YVO <sub>4</sub> :Bi <sup>3+</sup> ,Eu <sup>3+</sup>	[1-126]
LaAl(Si,Al) <sub>6</sub> (N,O) <sub>10</sub> :Ce <sup>3+</sup>	[1-98]	YNbO <sub>4</sub> :Bi <sup>3+</sup> ,Eu <sup>3+</sup>	[1-127]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Bi <sup>3+</sup>	[1-99]	CaTiO <sub>3</sub> :Bi <sup>3+</sup> ,Pr <sup>3+</sup>	[1-128]
GaN:Zn <sup>2+</sup>	[1-100]	Ca <sub>2</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-129]
ZnS:Ag <sup>+</sup> ,X <sup>-</sup> (X = Cl, Br)	[1-101]	SrS:Eu <sup>2+</sup>	[1-130]
near-UV → green		CaAlSiN <sub>3</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-131]
M <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup> (M = Sr, Ba)	[1-102]	M <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub> :Eu <sup>2+</sup> (M = Sr, Ba)	[1-132]
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-103]	Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Eu <sup>2+</sup> ,Mn <sup>2+</sup>	[1-133]
MAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup> (M = Ca, Sr)	[1-91]	Ba <sub>3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> :Eu <sup>2+</sup> ,Mn <sup>2+</sup>	[1-90]
MGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup> (M = Ca, Sr)	[1-104]	CuAlS <sub>2</sub> :Mn <sup>2+</sup>	[1-134]
β-SiAlON:Eu <sup>2+</sup>	[1-105]	Ba <sub>2</sub> ZnS <sub>3</sub> :Mn <sup>2+</sup>	[1-135]
MSi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup> (M = Ca, Sr)	[1-94]	3.5MgO·0.5MgF <sub>2</sub> ·GeO <sub>2</sub> :Mn <sup>4+</sup>	[1-136]
Ba <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>12</sub> N <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup>	[1-106]	6MgO·As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Mn <sup>4+</sup>	[1-137]
α-SiAlON:Yb <sup>2+</sup>	[1-107]	CaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> :Mn <sup>4+</sup>	[1-138]
BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sup>2+</sup> ,Mn <sup>2+</sup>	[1-108]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup>	[1-139]
Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup>	[1-109]		
ZnS:Cu <sup>+</sup> ,Al <sup>3+</sup>	[1-110]		
ZnO:Zn <sup>2+</sup>	[1-111]		
ATbW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (A = Li, Na, K)	[1-112]		

蛍光体系の選択にあたり、まず  $\text{ZnS:Ag}^+, \text{X}^-$ ,  $\text{ZnS:Cu}^+, \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{ZnO:Zn}^{2+}$ などは、ナノサイズ化によって吸収端がブルーシフトし、近紫外光で励起できなくなると予想されるため除外される。次いで、(i) 低温・湿式での合成、(ii) 耐久性、(iii) 色純度の3点に着目した。

(i) 良分散したナノ粒子分散液を得るためには、焼成処理を必要とせず、低温・湿式合成法で合成できることが望ましい。このため、結晶化に高温処理が必要と考えられる酸窒化物、窒化物、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  などの一部のシリケート化合物は除外した。逆に、低温で結晶化するリン酸系、バナジン酸系、タングステン酸系複合酸化物はナノサイズ化に適している。

(ii) 一般に無機蛍光体は長期耐久性に優れているが、劣化挙動が実用上の問題になっている蛍光体も少なからず存在する。ナノサイズ化することで、このような劣化特性が強調されると考えられるため、無機蛍光体の中でもできるかぎり安定な系が望ましい。このため、酸化に対して不安定な  $\text{Eu}^{2+}$  賦活系や、水分や酸化による劣化が予想される硫化物系は除外した。

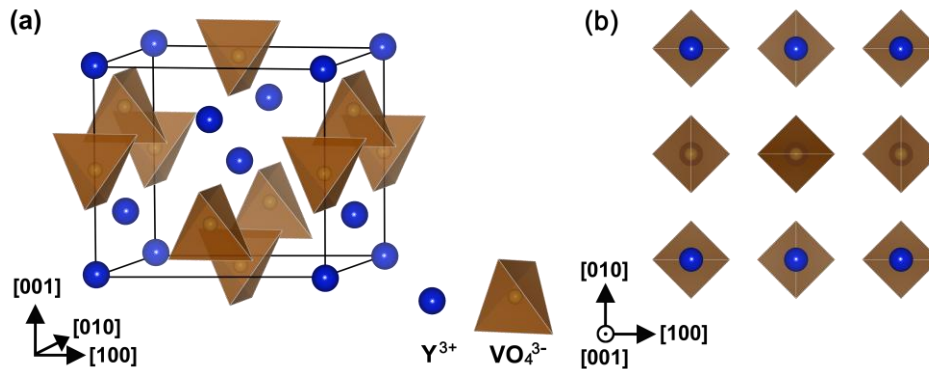
(iii) アート分野で期待されるインビジブルな蛍光インクでは、赤 (R)・緑 (G)・青 (B) の三原色に発光する蛍光体を用意し、これらの組み合わせによりフルカラーを表現できるようになることが求められる。したがって、色純度の高い RGB に発光する三種類の蛍光体を選択する必要がある。このため、青緑色、黄色、橙色発光を示す系は除外した。また、シャープな発光スペクトルをもつ  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  賦活系は、とくに色純度の高い蛍光体として望ましい。

以上のような背景から、近紫外励起・赤色発光蛍光体として  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  を、近紫外励起・緑色発光蛍光体として  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  を選択し、そのナノサイズ化を検討した。以下では、両蛍光体の結晶構造、蛍光特性、および既存の合成法について整理し、本研究におけるナノ粒子合成法の選定について述べる。

### 1.3 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体の特性と合成法

#### 1.3.1 結晶構造

$\text{YVO}_4$  には常温常圧で安定なジルコン型構造と、高圧で安定なシーライト型構造が存在する [1-140]。Fig. 1-5 にジルコン型  $\text{YVO}_4$  の結晶構造を示す [1-141]。この結晶は空間群  $I4_1/amd$ , a 軸 7.123 Å, c 軸 6.292 Å の正方晶で、 $\text{V}^{5+}$  および  $\text{Y}^{3+}$  の周囲に酸素がそれぞれ 4 配位および 8 配位している。 $\text{V}^{5+}$  サイトおよび  $\text{Y}^{3+}$  サイトは、共に  $D_{2d}$  対称を有する。



**Fig. 1-5.** Crystal structure of tetragonal zircon-type  $YVO_4$ . (a) Angled view and (b) projection along  $[001]$ .

$Eu^{3+}$ および  $Bi^{3+}$ は共に  $Y^{3+}$ サイトに置換固溶することが知られている。  $YVO_4-EuVO_4$ 系は結晶構造を変えずに全率固溶する[1-142]。一方、  $YVO_4-BiVO_4$ 系および  $EuVO_4-BiVO_4$ 系は通常、全率固溶しない。固溶体  $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ の固相合成において、  $0 \leq x \leq 0.65$ では正方晶ジルコン相のみが、  $0.65 < x \leq 0.85$ では正方晶ジルコン相と単斜晶シーライト相の両相が共に、  $x = 1$ では単斜晶シーライト相のみが得られている[1-126]。  $Eu_{1-x}Bi_xVO_4$ では、  $0 \leq x \leq 0.6$ で正方晶ジルコン相のみが、  $0.6 < x < 0.94$ では正方晶ジルコン相と単斜晶シーライト相の両相が共に、  $0.94 \leq x \leq 1$ では単斜晶シーライト相のみが得られている[1-143,144]。

### 1.3.2 蛍光特性

$YVO_4:Bi^{3+}, Eu^{3+}$ は3種類の発光中心、  $VO_4^{3-}$ 、  $Bi^{3+}$ 、  $Eu^{3+}$ を含有する。  $VO_4^{3-}$ と  $Eu^{3+}$ は通常、局在した発光中心として記述される。  $Bi^{3+}$ は局在-非局在の中間の性質を有し、賦活母体や濃度によってどちらにも記述されることがある。低濃度の  $YVO_4:Bi^{3+}$ は通常、局在した発光中心として記述されるが、  $BiVO_4$ はもっぱら半導体的に記述される。

#### 1.3.2.1 $YVO_4$

ノンドープの  $YVO_4$ における発光中心は、通常、分子状アニオン  $VO_4^{3-}$ として記述される。  $VO_4^{3-}$ は  $O^{2-}$ の  $2p$ 軌道を主とする基底準位と、  $V^{5+}$ の  $3d$ 軌道を主とする励起準位を形成し、  $O^{2-}-V^{5+}$ 間の電荷移動遷移により波長  $250-330\text{ nm}$ の紫外光を吸収し、約  $450\text{ nm}$ を中心としたブロードな青色発光を示す[1-145,146]。ただし、この発光は  $VO_4^{3-}$ 間のエネルギー回遊に起因する濃度消光によって、室温ではほとんど観測されない。Powellらは  $VO_4^{3-}$ 間エネルギー回遊を、  $O^{2-}-V^{5+}$ 電荷移動遷移によって生成した励起子の熱アシスト拡散によって説明しており、その平均回遊距離を室温で  $9-13\text{ nm}$ と見積もっている[1-145,146]。

#### 1.3.2.2 $YVO_4:Eu^{3+}$

$Eu^{3+}$ は基底状態で  $4f^6$ 電子配置をとる。希土類イオンの  $4f$ 電子は  $5s$ 、  $5p$ 電子によって遮



蔽され、周囲の環境の影響をほとんど受けない。このため f-f 遷移の吸収・発光スペクトルは、真空中のフリーイオンに近いシャープな線スペクトルとなって現れる。f-f 遷移による発光は、主に電気双極子遷移と磁気双極子遷移によって構成されている。電気双極子遷移は、フリーイオンの状態ではパリティ禁制遷移である。固体結晶中では、結晶場の摂動によって  $4f^n$  と逆のパリティをもつ電子配置 ( $4f^{n-1}5d^1$ , 電荷移動状態など) が励起状態に混成し、部分的に許容化される。電気双極子遷移の発光強度は、希土類イオンが置かれたサイトの対称性に強く依存し、対称中心を有するサイトではほとんど許容化されず、対称中心を有さないサイトでは対称性が低いほど強い発光が観測される。とくに  $\text{Eu}^{3+}$  は対称性に敏感なイオンとして知られており、対称中心を有するサイトでは  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$  磁気双極子遷移による橙色発光が、対称中心を有さないサイトでは  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  電気双極子遷移による赤色発光が支配的に現れる [1-147-149]。

Fig. 1-6 に  $\text{D}_{2d}$  対称場における  $\text{Eu}^{3+}$  の 4f 軌道のエネルギー準位と、およその発光波長を示す [1-146]。  $\text{D}_{2d}$  対称場は対称中心を有さず、 ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ ,  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_4$  などの電気双極子遷移による発光が強く現れる。 ${}^5\text{D}_J$ ,  ${}^7\text{F}_J$  などのスペクトル項で表される準位は、結晶場の摂動をうけてさらに細かい準位に分裂 (Stark 分裂) しており、これに応じて発光スペクトルは数本に分裂する。Stark 分裂の本数は結晶場の対称性から予測することができ、 $\text{D}_{2d}$  対称場では、 ${}^5\text{D}_0$  は 1 準位、 ${}^7\text{F}_1$  は 2 準位、 ${}^7\text{F}_2$  は 4 準位、 ${}^7\text{F}_3$  は 5 準位、 ${}^7\text{F}_4$  は 7 準位にそれぞれ分裂しており、また電子遷移の選択則から、 ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$  遷移が 2 本、 ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  遷移が 4 本、 ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_3$  遷移が 5 本、 ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_4$  遷移が 2 本にそれぞれ分裂する [1-146,150]。

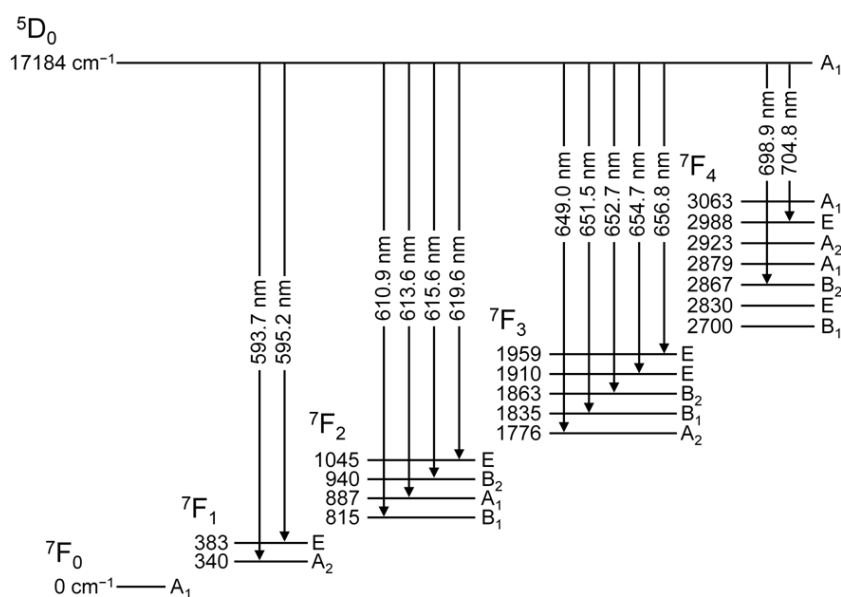
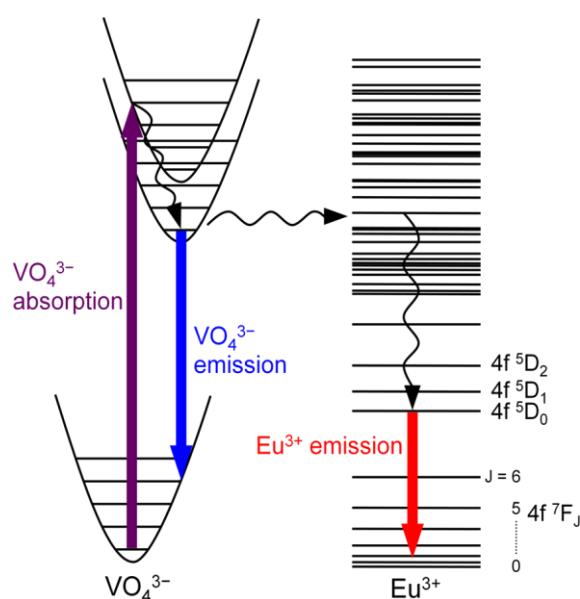


Fig. 1-6. Energy diagram of 4f levels of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{D}_{2d}$  crystal field [1-146].

YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>は紫外線および電子線で励起され、赤色発光を示す蛍光体であり、カラーテレビ用、高圧水銀ランプ用蛍光体として古くから用いられてきた[1-151]。Fig. 1-7に紫外光照射下の YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>の発光プロセスを示す[1-152]。YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>は O<sup>2-</sup>-V<sup>5+</sup>電荷移動遷移によって波長 250–330 nm の紫外線を吸収し、VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>から Eu<sup>3+</sup>へのエネルギー移動を経て、Eu<sup>3+</sup>の f-f 遷移によって発光する。室温での VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>→Eu<sup>3+</sup>エネルギー移動は、主に隣接した VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Eu<sup>3+</sup>間の交換相互作用により伝達される[1-146]。紫外線励起による YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>の蛍光内部量子効率は、ミクロン粒子で約 70%に達する[1-152]。一般に、ミクロン粒子の最適 Eu<sup>3+</sup>濃度は 5 at%であり[1-153]、Eu<sup>3+</sup>間に双極子-双極子相互作用による共鳴エネルギー伝達が生じる臨界距離は、室温で約 8 Å と計算されている[1-154]。



**Fig. 1-7.** Photoluminescence process of YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> under the excitation of UV light [1-152].

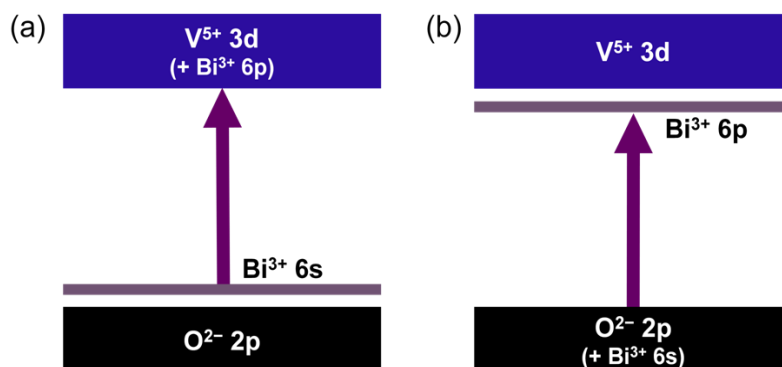
ナノサイズの YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>は、1998年に Haase らによって初めて報告されて以来[1-29]、広く研究されているナノ蛍光体材料の一つである。前述のように、VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>間エネルギー回遊の平均距離が 9–13 nm 程度であるため、粒子径 10 nm 程度のナノ粒子では、励起されたエネルギーが容易に粒子表面まで拡散する。その結果、表面欠陥準位や、表面吸着化学種へのエネルギー移動が生じやすく、ナノ粒子の蛍光内部量子効率は 20–40%程度まで低下する[1-155]。とくに水溶媒中で作製された YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体では、Eu<sup>3+</sup>の <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>6</sub>遷移が O-H 振動の 4 倍のエネルギーと一致していることから、Eu<sup>3+</sup>から表面吸着水の OH 基への共鳴エネルギー移動が容易に生じる[1-156]。蛍光量子効率を向上させるため、シリカ[1-155]、YPO<sub>4</sub>[1-157]、YBO<sub>3</sub>[1-158]、YF<sub>3</sub>[1-159]、ノンドープの YVO<sub>4</sub>[1-160]などのシェルを導入したコア/シェル構造の作製が試みられている。YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体は蛍光特性の基礎研

究に加え，見た目に透明な蛍光材料[1-161,162]や，生体蛍光イメージング，センサー[1-163–172]などへの応用が検討されている。

### 1.3.2.3 YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>

Bi<sup>3+</sup>は基底状態の最外殻が 6s<sup>2</sup>であり，励起状態では 6s<sup>1</sup>6p<sup>1</sup>となる．フリーイオンでは，基底状態のスペクトル項は <sup>1</sup>S<sub>0</sub>，励起状態はエネルギーが低い順に <sup>3</sup>P<sub>0</sub>，<sup>3</sup>P<sub>1</sub>，<sup>3</sup>P<sub>2</sub>，<sup>1</sup>P<sub>1</sub>である．6s<sup>2</sup>–6s<sup>1</sup>6p<sup>1</sup> 遷移はパリティ許容遷移であるが，このうち <sup>1</sup>S<sub>0</sub>–<sup>3</sup>P<sub>0</sub>，<sup>1</sup>S<sub>0</sub>–<sup>3</sup>P<sub>2</sub> はほぼ完全にスピン禁制遷移である．<sup>3</sup>P<sub>1</sub> と <sup>1</sup>P<sub>1</sub> はスピン–軌道相互作用によって混成している．したがって，<sup>1</sup>S<sub>0</sub>–<sup>3</sup>P<sub>1</sub> および <sup>1</sup>S<sub>0</sub>–<sup>1</sup>P<sub>1</sub> が励起・発光に関与する．6s，6p 軌道は結晶母体の影響を強く受け，6s<sup>2</sup>–6s<sup>1</sup>6p<sup>1</sup> 遷移の吸収波長は紫外～近紫外域で幅広く変化する[1-173]．

YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>に低濃度（数 at%）の Bi<sup>3+</sup>を共ドープすると，Bi<sup>3+</sup>→Eu<sup>3+</sup>エネルギー移動が生じ，Eu<sup>3+</sup>の発光が増感されることは，1960年代から知られていた[1-174]．近年，白色LED用新規蛍光体の探索を背景とし，CheethamらはYVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>への高濃度Bi<sup>3+</sup>ドープが近紫外励起に有効であることを見いだした[1-126]．Eu<sup>3+</sup>の赤色発光に対する紫外部の励起帯は，Bi<sup>3+</sup>濃度の増加とともに長波長側に広がり，Bi<sup>3+</sup>濃度10–20 at%で波長365 nm程度の近紫外部に達し，Bi<sup>3+</sup>濃度30 at%で波長400 nm励起での発光強度が最大になると報告されている．この近紫外部の吸収帯の帰属は，単純なBi<sup>3+</sup>の6s<sup>2</sup>–6s<sup>1</sup>6p<sup>1</sup>遷移でなく，Fig. 1-8aに示すBi<sup>3+</sup> 6s–V<sup>5+</sup> 3d電荷移動遷移[1-145,173,175]と，Fig. 1-8bに示すO<sup>2-</sup> 2p–Bi<sup>3+</sup> 6p電荷移動遷移[1-126,176–178]の2種類のモデルが提案されている．本研究では，文献[1-173]に基づきBi<sup>3+</sup> 6s–V<sup>5+</sup> 3d電荷移動遷移と帰属するが，より実際的にはO<sup>2-</sup> 2p–Bi<sup>3+</sup> 6p電荷移動遷移の寄与や，とくに高濃度ではBi<sup>3+</sup> 6s・6pバンドの形成による影響を考慮する必要がある[1-179]．



**Fig. 1-8.** Proposed assignments of the absorption at near-UV region for YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup> by a simple energy diagram. (a) Charge transfer from Bi<sup>3+</sup> 6s to V<sup>5+</sup> 3d. (b) Charge transfer from O<sup>2-</sup> 2p to Bi<sup>3+</sup> 6p.

### 1.3.3 合成法

#### 1.3.3.1 ミクロン～サブミクロン粒子の合成法

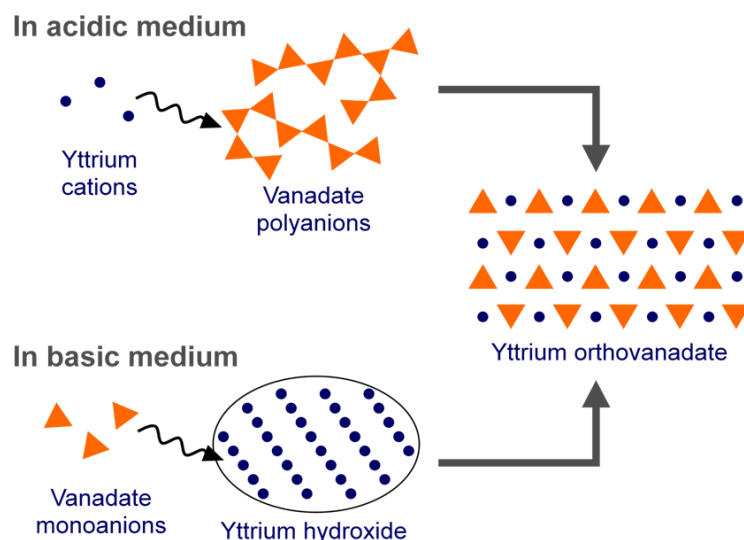
希土類バナジウム酸化物  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  およびランタノイド) は、蛍光体  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , 固体レーザー  $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$  をはじめとして、偏光材料, 顔料, 光触媒など多くの機能材料に用いられ, その合成法も多岐にわたる. ミクロン～サブミクロンサイズの  $\text{LnVO}_4$  の主要な合成法として, 熔融法[1-180], 固相法[1-181], 水熱合成法[1-182], 共沈法[1-183], 尿素沈殿法[1-175], 燃焼法[1-184], マイクロ波加熱法[1-185], 熱分解法[1-186], 加水分解コロイド反応 (HCR) 法[1-187], 噴霧熱分解法[1-188]などが報告されている. また, ゴルゲル法による多様なミクロン～サブミクロン構造の作製[1-189–192], パルスレーザー蒸着法[1-193], 化学溶液析出法[1-194], インクジェットプリント技術[1-195]による薄膜の作製, 水熱合成法[1-196]や電界紡糸法[1-197]によるマイクロファイバーの作製などが報告されている.

#### 1.3.3.2 ナノ粒子の合成法

$\text{LnVO}_4$  ナノ粒子・ナノ構造の合成法について, 多くのグループから多様な合成法が報告されている. これらの合成法のほとんどが低温, 湿式であり, 溶液中のバナジウム酸イオンの挙動に大きく影響される.

溶液中の  $\text{V}^{5+}$  イオンは,  $\text{O}^{2-}$  が四面体配位した  $\text{VO}_4^{3-}$  をユニットとし,  $\text{VO}_4^{3-}$  が稜や頂点を共有するように縮合したポリ酸構造をとることが知られている[1-198].  $\text{V}^{5+}$  を含む水溶液は, 塩基性条件では無色透明な  $\text{VO}_4^{3-}$  イオンを主成分とするが, pH の低下とともに  $\text{VO}_4^{3-}$  ユニットが縮合した  $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$ ,  $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$ ,  $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ ,  $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$  などのポリアニオンを生成し, 橙色～赤色を帯びる[1-198–201]. ポリ酸およびその配位多面体ユニットを基本骨格とする複合酸化物は, 比較的低温でも結晶性の高い生成物が得られやすく, 中でも  $\text{YVO}_4$  などの希土類バナジウム酸化物は室温で容易に結晶化する[1-202].

溶液中におけるバナジウム酸アニオンと  $\text{Y}^{3+}$  カチオンによる共沈反応は, pH の影響を強く受け, Fig. 1-9 のような挙動を示すことが知られている[1-203]. 溶液の pH が低いと  $\text{VO}_4^{3-}$  はポリアニオンを生成し, そこに  $\text{Y}^{3+}$  が拡散していく形で反応が進行する. このとき,  $\text{Y}^{3+}$  の拡散速度が大きいため粒子成長が速く, 比較的大きな粒子が得られやすい. また, とくに pH ~ 8 以下の沈殿反応では,  $\text{YV}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Y}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  などのバナジウム酸過剰な副生成物を生じやすい[1-204]. 逆に pH が十分に高い場合,  $\text{Y}(\text{OH})_3$  などの水酸化物が生成し, そこに  $\text{VO}_4^{3-}$  イオンが拡散していく形で進行する. ただし, 一旦  $\text{Y}(\text{OH})_3$  が生成すると, 室温では反応は進行しない[1-204]. したがって, 微小な  $\text{YVO}_4$  結晶を単相で得るためには, バナジウム酸ポリアニオンも  $\text{Y}(\text{OH})_3$  も生成しない弱塩基性条件下での反応が望ましいといえる.



**Fig. 1-9.** Schematic representation for the formation of YVO<sub>4</sub> in acidic and basic media [1-203].

以下では、LnVO<sub>4</sub> ナノ粒子・ナノ構造についての合成法を、沈殿法、ソルボサーマル法、高沸点溶媒中での熱分解法、ゾルゲル法に大別して整理する。

#### A. 沈殿法

沈殿法による LnVO<sub>4</sub> ナノ粒子合成についての主な報告を Table 1-2 に示す。Ln<sup>3+</sup>イオンを含む溶液とバナジン酸イオンを含む溶液を弱塩基性条件下で混合することで、LnVO<sub>4</sub> ナノ結晶が容易に生成する。多くの報告で、クエン酸イオンや界面活性剤などを共存させ、Ln<sup>3+</sup>イオンに配位させることで、粒子成長や凝集を抑制している。前述のように、反応溶液の pH は粒子サイズ・形態や副生成物の有無に大きく影響する。単純な共沈反応のほか、逆ミセル反応場を利用した方法[1-162]、マイクロ波による局所的な加熱を利用した方法[1-207-209,216]、超音波照射を利用した方法[1-214,228]、尿素を沈殿剤として用いる均一沈殿法[1-218-221]などの報告がなされている。

Boilot らは共沈法により透明な YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> ナノ粒子分散液を合成し、この分野に関して先導的な研究を行っている[1-161,155,204-206,232-234]。また Alexandrou らは、Boilot らが開発した YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> ナノ粒子を利用し、生体蛍光イメージングやセンサーに関する研究を展開している[1-163-169]。

**Table 1-2.** Precipitation methods to prepare LnVO<sub>4</sub> nanostructures.

Material	Morphology	Condition; solvent	Additives	Year	Ref.
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP 15–30 nm	RT; water		2000	[1-204]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP ~ 8 nm	60 °C, 0.5 h; water	Na citrate	2002	[1-205]
YVO <sub>4</sub> :Eu/SiO <sub>2</sub>	NP ~ 8 nm	60 °C, 0.5 h; water + calcination	Na citrate	2003	[1-155]
YVO <sub>4</sub> :Ln/SiO <sub>2</sub> (Ln = Nd, Yb, Er)	NP ~ 8 nm	60 °C, 0.5 h; water + calcination	Na citrate	2003	[1-206]
YVO <sub>4</sub> , CeVO <sub>4</sub>	NP 5–20 nm	microwave heating, 10 min; water		2004	[1-207 –209]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP 5–30 nm	60 °C, 1 h; water + calcination		2005	[1-210]
LaVO <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Tm, Er, Nd, Ho)	NP 6–10 nm	75 °C, 2 h; water/ethanol	ammonium di- thiophosphate	2005	[1-211]
YVO <sub>4</sub> :Er	NP ~ 7 nm	60 °C, 1 h; water	Na citrate	2006	[1-212]
YVO <sub>4</sub> :Eu(II)	NP ~ 30 nm	reflux (< 100 °C), 1 h; water/ethanol + calcination	NaBH <sub>4</sub>	2006	[1-213]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP ~ 10 nm, NR ~ 300 nm	ultrasonic heating (~ 70 °C), 2 h; water		2007	[1-214]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP 3–18 nm	60 °C, 0.5 h; water	Na citrate	2007	[1-162]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP 6–90 nm	50 °C, 10 min; water/MMA	CTAB, BDMA	2007	[1-162]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP ~ 5 nm	RT; water	Na hexameta- phosphate	2008	[1-215]
LnVO <sub>4</sub> (Ln = Ce, Nd, Pr)	NP 20–30 nm	microwave heating, 15 min; water	PEG	2008	[1-216]
YVO <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Tb)	NP 10–80 nm	60 °C, 1 h; water + calcination		2008	[1-217]
GdVO <sub>4</sub> :Eu/GdVO <sub>4</sub>	NP ~ 40 nm, NR ~ 1 μm	130 °C, 3 h; EG + calcination	urea	2008	[1-218]
YVO <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Dy)	NP 30–80 nm	140 °C, 3 h; glycerol + calcination	urea	2009	[1-219]
YVO <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Dy) YVO <sub>4</sub> :Eu/YVO <sub>4</sub>	NP 30–80 nm	165–170 °C, 2 h; EG + calcination	urea	2009	[1-160, 220, 221]
YVO <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Dy)	NP ~ 40 nm	RT; water + calcination	SDS	2009	[1-222]
YVO <sub>4</sub> :Bi,Eu Y(V,P)O <sub>4</sub> :Eu	NP 40 nm– several μm	RT; water + calcination		2009	[1-223]
YVO <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Dy, Tm)	NPl 10–50 nm	80 °C, 6 h; water/EG + calcination		2009	[1-224, 225]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP 100–300 nm	RT, 0.5 h; water + calcination	CTAB	2009	[1-226]

YVO <sub>4</sub>	NP 10–20 nm	RT; water + calcination		2009 [1-227]
LnVO <sub>4</sub> (Ln = La–Lu) LnVO <sub>4</sub> :Eu, LnVO <sub>4</sub> :Dy (Ln = La, Gd, Lu)	NR ~ 300 nm	ultrasonic heating (~ 70 °C), 1 h; water		2009 [1-228]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP ~ 10 nm	60 °C, 0.5 h; water	Na citrate	2010 [1-229]
YVO <sub>4</sub> :Eu /porous glass	NP 10–15 nm	RT, 1 h; water + calcination		2010 [1-230]
Y(V,P)O <sub>4</sub> :Eu	NP ~ 200 nm	RT; water + calcination	cellulose	2010 [1-231]

NP: nanoparticle, NR: nanorod, RT: room temperature, MMA: methyl methacrylate, CTAB: cetyltrimethylammonium bromide, BDMA: butanediol monoacrylate, PEG: polyethylene glycol, EG: ethylene glycol, SDS: sodium dodecylsulfate.

## B. ソルボサーマル法

ソルボサーマル法による LnVO<sub>4</sub> ナノ粒子合成についての主な報告を Table 1-3 に示す。ソルボサーマル処理には主に 2 通りの役割があり、原料溶液の混合時に既に LnVO<sub>4</sub> 微結晶が生成している場合は、その結晶性向上や粒子成長促進のために行われる。一方、Ln(OH)<sub>3</sub> などの前駆体が生成している場合は、加熱によりその前駆体を分解し、LnVO<sub>4</sub> 結晶を生成させるために行われる。沈殿法と同様、得られる粒子のサイズや形態は反応溶液の pH や添加剤によって制御される。エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、オレイン酸、クエン酸などが希土類カチオンの錯形成剤として添加され、原料供給速度や粒子形態の制御に利用されている。通常のソルボサーマル合成のほか、逆ミセル反応場における沈殿反応とソルボサーマル処理の組み合わせを利用した方法[1-236–238,265]、超臨界水熱合成法[1-253]、2 段階ソルボサーマル処理によるコア/シェル構造の作製[1-157]、V<sup>5+</sup>-peroxso-citrate 錯体の熱分解を利用した方法[1-275]などが報告されている。

**Table 1-3.** Solvothermal methods to prepare LnVO<sub>4</sub> nanostructures.

Material	Morphology	Condition; solvent	Additives	Year	Ref.
YVO <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Sm, Dy)	NP 10–30 nm	200 °C, 1 h; water		1998	[1-29, 235]
Y(V,P)O <sub>4</sub> :Eu	NP 10–30 nm	200 °C, 1 h; water		2001	[1-152]
YVO <sub>4</sub>	NP 9–50 nm	150 °C, 2 h; water/n-hexanol	CTAB	2002	[1-236]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP 12–16 nm	150 °C, 2 h; water/n-hexanol	CTAB	2003	[1-237, 238]
YVO <sub>4</sub>	NP 20 nm– several μm	140–220 °C 0.5 h–4 day; water	EDTA, acetic acid	2003	[1-203]
LaVO <sub>4</sub> :Eu	NR 100–300 nm	180 °C, 24 h; water	EDTA	2004	[1-239]
LnVO <sub>4</sub> (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Dy)	NR 50–200 nm	180 °C, 48 h; water		2004	[1-240]

LaVO <sub>4</sub> :Eu	NP 20–50 nm, NR 50–100 nm	120–240 °C, 0.5–24 h; water	Na acetate, Na citrate, EDTA, DTPA, CyDTA	2005 [1-241]
Y(V,P)O <sub>4</sub> :Bi,Eu /SiO <sub>2</sub>	NP ~ 7 nm	200 °C, 2 h; water/EG		2006 [1-242]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP ~ 50 nm, NR ~ 300 nm	170 °C, 26–58 h; water	porous silica, CTAB, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2006 [1-243]
LaVO <sub>4</sub> :Eu	NP 20–50 nm, NW ~ 3 μm	RT–180 °C, 6–48 h; water		2006 [1-244]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP ~ 100 nm, NR ~ 300 nm	120 °C, 24 h; water	PVP	2006 [1-245]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP 20–60 nm	200 °C, 10 h; water		2006 [1-246]
YVO <sub>4</sub> :Er	NP ~ 35 nm	200 °C, 24 h; water	Na citrate	2006 [1-212]
LnVO <sub>4</sub> (Ln = Y, La–Lu)	NPl 20–40 nm	140 °C, 8 h; water/ ethanol/oleic acid	Na oleate ( <i>in situ</i> )	2007 [1-247]
LnVO <sub>4</sub> :Eu (Ln = Y, La, Gd, Lu)				
LaVO <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Sm, Dy)	NPl ~ 40 nm	140 °C, 8 h; water/ ethanol/oleic acid	Na oleate ( <i>in situ</i> )	2007 [1-248, 249]
LaVO <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Sm, Dy)	NP ~ 20 nm, NR ~ 100 nm	180 °C, 48 h; water		2007 [1-250]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP 15–50 nm	180 °C, 72 h; water	P-containing polyacrylic acid	2007 [1-170, 172]
GdVO <sub>4</sub> :Eu	NP 10–40 nm	230 °C, 10 h; water	EDTA	2007 [1-251]
Y(V,P)O <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Sm, Dy)	NP 20–30 nm	180 °C, 2 h; water	PVP	2008 [1-252]
YVO <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Tb)	NP 50–200 nm	300–380 °C, 1–10 h; supercritical water		2008 [1-253]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NW several μm	180 °C, 24 h; water		2008 [1-254]
LnVO <sub>4</sub> (Ln = Y, La, Nd, Sm)	NR 100 nm– several μm	170 °C, 24 h; water	EDTA	2008 [1-255]
LaVO <sub>4</sub> :Eu, YVO <sub>4</sub> :Eu				
GdVO <sub>4</sub> :Ho	NR 30–50 nm	180 °C, 12 h; water	EDTA, CTAB	2008 [1-256]
LaVO <sub>4</sub> :Eu	NR 500 nm–1 μm	180 °C, several day; water	EDTA	2008 [1-257]
YVO <sub>4</sub> :Dy	NP ~ 30 nm, NR 30–300 nm	150 °C, 4–24 h; water/ n-propyl alcohol		2008 [1-258]
YVO <sub>4</sub> :Yb,Er	NP ~ 40 nm	200 °C, 48 h; water		2008 [1-259]
Y(V,P)O <sub>4</sub> :Eu	NP ~ 20 nm	200 °C, 16 h; water		2008 [1-260]
LaVO <sub>4</sub> :Dy	NP 20–200 nm	160 °C, 2–36 h; water + calcination		2008 [1-261]
YVO <sub>4</sub> :Ln, (Ln = Ce, Dy, Eu, Sm)	NP ~ 20 nm	170 °C, 2 h; water	PVP	2008 [1-262]



GdVO <sub>4</sub> :Eu	NR 500 nm– several μm	180 °C, 18 h; water		2008 [1-263]
CeVO <sub>4</sub> , NdVO <sub>4</sub>	NR 50–200 nm	180 °C, 24 h; water	EDTA	2008 [1-264]
CeVO <sub>4</sub> , NdVO <sub>4</sub>	NPI 30–40 nm	150 °C, 16–24 h; water/1-octadecene	oleic acid, oleyamine	2008 [1-265]
YVO <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Dy)	NP 50–100 nm	150 °C, 4 h; water + calcination	CTAB	2009 [1-222]
YVO <sub>4</sub> :Eu/SiO <sub>2</sub>	NP 10–50 nm	200 °C, 10 h; water	Na citrate	2009 [1-266]
LaVO <sub>4</sub> :Eu	NR (dendrite)	160 °C, 24 h; water		2009 [1-267]
YVO <sub>4</sub> :Bi, Eu Y(V,P)O <sub>4</sub> :Eu	NP 40 nm– several μm	120 °C, 24 h; water		2009 [1-223]
YVO <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Sm, Dy)	NP ~ 20 nm	180 °C, 12 h; water/alcohol	Na oleate, oleyamine	2009 [1-268]
LaVO <sub>4</sub> :Eu	NP 40–60 nm	220 °C, 2–4 day; water		2009 [1-269]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP 30–600 nm	180 °C, 24 h; water	EDTA	2009 [1-270]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP 10–40 nm	150–300 °C, 3 h; water/methanol + calcination		2009 [1-271]
(Y,La)VO <sub>4</sub> :Eu	NP ~ 40 nm	200 °C, 10 h; water		2009 [1-272]
YVO <sub>4</sub> :Eu/YPO <sub>4</sub>	NP ~ 20 nm	200 °C, 16 h; water		2009 [1-157]
YVO <sub>4</sub> :Eu/YBO <sub>3</sub>	NP ~ 20 nm	200 °C, 16 h; water		2009 [1-158]
GdVO <sub>4</sub> :Eu	NW several μm	140–220 °C, 24 h; water	EDTA	2009 [1-273]
YVO <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Sm, Dy, Er)	NP 30–200 nm	220 °C, 3 day; water		2009 [1-274]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP 60–400 nm	200 °C, 15 h; water	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , citric acid	2009 [1-275]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NR ~ 600 nm	180 °C, 24 h; water	PEG	2010 [1-276]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP 20–30 nm	200 °C, 12 h; water + calcination	PEG	2010 [1-277]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP ~ 20 nm	200 °C, 6 h; water	Na oleate	2010 [1-278]
YVO <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Sm, Dy, Tb)	NP ~ 30 nm	180 °C, 24 h; water	Na citrate	2010 [1-279]
YVO <sub>4</sub> :Eu	NP 100–200 nm	150 °C, 4 h; water	CTAB	2010 [1-280]
GdVO <sub>4</sub> :Ln (Ln = Eu, Sm, Dy)	NR 30–50 nm	180 °C, 12 h; water	EDTA, CTAB	2010 [1-281]

NP: nanoparticle, NR: nanorod, NPI: nanoplate, NW: nanowire, RT: room temperature, CTAB: cetyltrimethylammonium bromide, EDTA: ethylenediaminetetraacetic acid, DTPA: diethylenetriaminepentaacetic acid, CyDTA: trans-1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid, EG: ethylene glycol, PVP: polyvinylpyrrolidone, PEG: polyethylene glycol.

### C. 高沸点溶媒中での熱分解

高沸点溶媒中での熱分解による  $\text{LnVO}_4$  ナノ粒子合成についての主な報告を Table 1-4 に示す. 前駆体としてアルコキシドやオレイン酸錯体が, 溶媒としてジエチレングリコール, トルエン, オレイン酸・オレイルアミン, イオン液体などが用いられる.

**Table 1-4.** Thermal decomposition methods to prepare  $\text{LnVO}_4$  nanostructures.

Material	Morphology	Reagent	Condition; solvent	Year	Ref.
$\text{YVO}_4$	NP 30–40 nm	$\text{Y}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$ , $\text{VO}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$	180 °C, 8 h; DEG	2005	[1-282]
$\text{YVO}_4:\text{Eu}$	NP ~ 80 nm	$\text{Ln}(\text{OA})_3$ , $\text{NH}_4\text{VO}_3$	250 °C, 3 h; DEG/ oleic acid/oleylamine	2008	[1-283]
$\text{SmVO}_4$	NP 3–30 nm	$\text{Sm}(\text{OA})_3$ , $\text{VO}_4(\text{TOA})_3$	180 °C, 16 h; toluene/ oleic acid/oleylamine	2009	[1-284]
$\text{YVO}_4:\text{Eu}/\text{YF}_3$	NP ~ 15 nm	$\text{LnCl}_3$ , $\text{VO}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$	200 °C, 1.5 h; ethanol/ionic liquid	2009	[1-159]

NP: nanoparticle, OA: oleate, TOA: tetraoctylammonium, DEG: diethylene glycol.

### D. ゼルゲル法

ゼルゲル法による  $\text{LnVO}_4$  ナノ粒子合成についての主な報告を Table 1-5 に示す. ゼル化剤としてクエン酸を利用した Pechini 法とその類似の手法[1-287,288,290], アクリルアミドの重合反応を利用したポリアクリルアミド法[1-285], クエン酸とグリコールのエステル化反応を利用した錯体重合法[1-171,286,291]などが報告されている.

**Table 1-5.** Sol-gel methods to prepare  $\text{LnVO}_4$  nanostructures.

Material	Morphology	Gelation agent	Calcination	Year	Ref.
$\text{YVO}_4:\text{Eu}$	NP ~ 20 nm	citric acid, acrylamide, N,N-methylene-bisacrylamide	600–1200 °C, 4–10 h	2004	[1-285]
$\text{YVO}_4:\text{Tm}$	NP 20–50 nm	citric acid, glucose	500–1000 °C, 2 h	2004	[1-286]
$\text{YVO}_4:\text{Eu},\text{Li}$	NP 3–200 nm	citric acid	550–850 °C, 1 h	2006	[1-287]
$\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}$	NP ~ 100 nm	citric acid	900 °C, 2 h	2006	[1-288]
$\text{YVO}_4:\text{Eu}$ /mesoporous $\text{SiO}_2$	NP ~ 7 nm	citric acid, PEG	500 °C, 2 h	2007	[1-171]
$\text{YVO}_4:\text{Ln}$ (Ln = Sm,Dy)	NP 50–100 nm	starch	800 °C, 2 h	2008	[1-289]
$\text{Y}(\text{V},\text{P})\text{O}_4:\text{Dy}$	NP 50–80 nm	citric acid	800–1000 °C, 4 h	2008	[1-290]
$\text{YVO}_4:\text{Eu}$	NP 20 nm– several $\mu\text{m}$	citric acid, EG	800 °C, 3 h	2009	[1-291]

NP: nanoparticle, PEG: polyethylene glycol, EG: ethylene glycol.

### 1.3.3.3 LnVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>の合成法

Bi<sup>3+</sup>をドープした LnVO<sub>4</sub>の合成法として、以下のような報告がなされている。ミクロン～サブミクロン粒子の合成法として、固相法[1-126,177,178,292-296]、共沈法[1-176]、尿素沈殿法[1-175]、HCR 法[1-297]、燃焼法[1-298]、ゾルゲル法[1-299,300]などが報告されている。またナノ粒子の作製方法として、Nann らによる水熱合成法[1-242]、Mho らによる共沈法および水熱合成法[1-223]が報告されている。ただし、固相法以外で 10 at%以上の高濃度 Bi<sup>3+</sup>をドープした合成例は、筆者の知見の範囲内で報告されていない。ほとんどの Bi<sup>3+</sup>化合物が水に難溶であり、Ln<sup>3+</sup>と Bi<sup>3+</sup>を同時に扱うことを困難にしていると考えられる。Bi<sup>3+</sup>の硝酸塩、酢酸塩、ハロゲン化物などは酸に可溶であるが、中性～塩基性の水に溶解せず、水中で加熱すると水と反応し硝酸酸化ビスマスなどの塩基性塩を生成する[1-301,302]。また、これら難溶性塩が水中でわずかに溶解したときは、主に BiO<sup>+</sup>として存在している[1-303]。

### 1.3.4 本研究における YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体の合成法の選定

見た目に透明なナノ粒子分散液を得るためには、粒子径が十分に小さく、かつ、粒子どうしの凝集が抑制されている必要がある。希土類バナジウム酸化物 LnVO<sub>4</sub>は、前述のように低温で結晶化しやすく、水溶液中の沈殿反応で容易にナノ粒子が得られる。そこで、粒子どうしの凝集の抑制に重点を置き、合成法を選定した。

焼成処理を必要とするプロセスでは、ナノ粒子どうしの凝集・焼結が促進され、ナノ粒子の分散性を維持することは困難である。このため、焼成を経ず、液相のみのナノ粒子合成プロセスが望ましい。Table 1-2-5 に示した LnVO<sub>4</sub>ナノ粒子の合成方法のうち、Table 1-5 に示したゾルゲル法や、Table 1-2 に示した沈殿法のうち焼成処理を必要とするものは、ナノ粒子どうしの焼結・凝集が予想されるため、見た目に透明なナノ粒子分散液の作製法として適していない。また、Table 1-2,3 に示した合成法のうち、添加剤を用いない単純な沈殿法や水熱合成では、ナノサイズの一次粒子が得られているものの、粒子どうしの凝集が制御されていないため、見た目に透明な分散液は得られない。

粒子どうしの凝集が抑制され、とくに見た目の透明性が高いナノ粒子分散液が得られる方法として、クエン酸[1-155,205,206,212,229,241,266]、オレイン酸・オレイルアミン[1-247-249,268,278,279]、ジチオリン酸[1-211]、ポリアクリル酸[1-170,172]、ポリビニルピロリドン[1-252,262]を表面修飾剤として利用した沈殿法および水熱合成法、逆ミセル法[1-162,236-238,265]、トルエン中でのオレイン酸錯体の熱分解を利用した方法[1-284]、イオン液体中でのアルコキシドの熱分解を利用した方法[1-159]が挙げられる。これらの合成法では、生成したナノ粒子表面に表面修飾剤や溶媒が配位し、静電的・立体的反発によって粒子どうしの凝集が抑制される。これらのうち、イオン液体などの特殊な溶媒・添加剤

や、毒性・環境負荷の高い有機溶剤を使用する方法は、選定の対象から除外した。また、水に難溶な  $\text{Bi}^{3+}$  のドーブが困難と予想される逆ミセル法も除外した。残った中で、低温・簡便で、最も微小なナノ粒子が得られる方法として、Boilot らが報告したクエン酸中間体を介した水溶液反応による  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子の作製に着目した[1-205]。

Boilot らのクエン酸中間体を介した水溶液反応では、まずクエン酸ナトリウム水溶液と  $(\text{Y,Eu})(\text{NO}_3)_3$  水溶液を混合し、中間体としてクエン酸( $\text{Y,Eu}$ )を沈殿させる。この沈殿に対し、弱塩基性に調製した  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  水溶液を添加することで、クエン酸( $\text{Y,Eu}$ )が溶解しつつ、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  クラスタが晶析する。その後  $60^\circ\text{C}$  で  $30\text{ min}$  熟成すると、粒子径約  $8\text{ nm}$  の  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子の見た目に透明な分散液が得られる。クエン酸イオンは  $\text{COO}$ -基および  $\text{OH}$  基を介してナノ粒子表面の  $\text{Y}^{3+} \cdot \text{Eu}^{3+}$  イオンと錯形成し、静電反発と立体反発によって粒子成長を抑制し、かつ分散安定剤として働くことが、 $^1\text{H NMR}$  および  $\text{FT-IR}$  スペクトルによって確認されている。

一方、 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  を波長  $365\text{ nm}$  程度の近紫外光励起により赤色発光させるためには、少なくとも  $15\text{ at\%}$  程度の高濃度  $\text{Bi}^{3+}$  ドーブを必要とする[1-126]。市販されている  $\text{Bi}^{3+}$  試薬のほとんどは水に難溶であり、Boilot らのクエン酸中間体を介した水溶液反応に  $\text{Bi}^{3+}$  共ドーブを導入するにあたり、 $\text{Bi}^{3+}$  原料の投入方法に工夫が求められる。そこで、以下の 2 種類の  $\text{Bi}^{3+}$  原料に着目し、高濃度  $\text{Bi}^{3+}$  ドーブを検討した。

(i) クエン酸ビスマス(III) (以下、 $\text{Bi}^{3+}$  粉末) : Boilot らの方法では、中間体としてクエン酸( $\text{Y,Eu}$ )を沈殿させる。そこで、クエン酸( $\text{Y,Eu}$ )沈殿にクエン酸ビスマス粉末のまま混合し、予めクエン酸( $\text{Y,Bi,Eu}$ )中間体を形成させたのち、 $\text{Na}_3\text{VO}_4$  水溶液を添加した。

(ii) 硝酸ビスマス(III)五水和物のエチレングリコール溶液 (以下、 $\text{Bi}^{3+}$  溶液) : 市販の  $\text{Bi}^{3+}$  試薬は水に難溶であるが、その一部はアルコール・グリコールに可溶である。そこで、硝酸ビスマスをエチレングリコールに溶解させて使用した。クエン酸( $\text{Y,Eu}$ )沈殿に対して  $\text{Bi}^{3+}$  溶液を投入し、クエン酸( $\text{Y,Bi,Eu}$ )中間体を形成させたのち、 $\text{Na}_3\text{VO}_4$  水溶液を添加した。

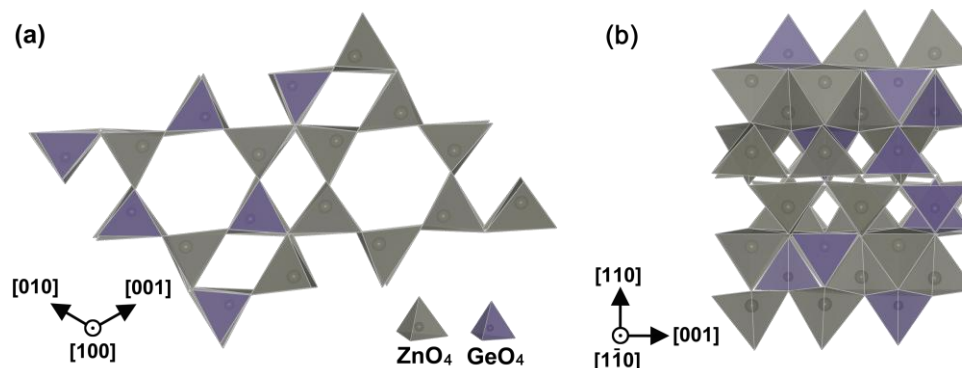
以上の 2 種類の  $\text{Bi}^{3+}$  原料を用い、Boilot らのクエン酸中間体を介した水溶液反応と組み合わせることで、 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の作製を検討した。詳細な合成法の設計については 3.1.1 で後述する。

## 1.4 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 緑色蛍光体の特性と合成法

### 1.4.1 結晶構造

$\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  には常温常圧で安定なフェナサイト型構造と、高压で安定なスピネル型構造および歪んだスピネル型構造が存在する。Fig. 1-10 にフェナサイト型  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  の結晶構造を示す[1-304]。この結晶は空間群  $R\bar{3}$ 、 $a$  軸  $14.284\text{ \AA}$ 、 $c$  軸  $9.547\text{ \AA}$  の菱面晶で、 $\text{ZnO}_4$  四面体と  $\text{GeO}_4$  四面体が頂点を共有して連なった構造をとり、 $[001]$  に沿って六角柱状の空隙を有

する. 結晶学的に異なる 2 種類の  $\text{Zn}^{2+}$  サイト (共に  $C_1$  対称) が 1 : 1 の割合で存在し,  $\text{Mn}^{2+}$  はどちらの  $\text{Zn}^{2+}$  サイトにもドーブされることが知られている [1-305].



**Fig. 1-10.** Crystal structure of rhombohedral phenacite-type  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  projected along (a)  $[001]$  and (b)  $[1\bar{1}0]$ .

#### 1.4.2 蛍光特性

$\text{Mn}^{2+}$  は基底状態で  $3d^5$  電子配置をとる.  $3d$  軌道のエネルギー準位は結晶場の影響を受けて分裂しており, 一般に, Fig. 1-11 に示す田辺-菅野ダイアグラムによって記述される. 通常, 四配位結晶場は  $Dq^2/B \sim 1$  程度の弱い結晶場に相当し,  $\text{Mn}^{2+}$  は  ${}^4T_1$ – ${}^6A_1$  準位間の  $d$ – $d$  遷移による発光を示す. フリーイオンでは  $d$ – $d$  遷移はパリティ禁制遷移であるが, 結晶中では結晶場の摂動を受けて許容化されている [1-306].

$\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  は紫外～近紫外光, 電子線, 交流電場などで励起され,  $\text{Mn}^{2+}$  の  $d$ – $d$  遷移による緑色発光を示す.  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  母体結晶の価電子帯は主に  $\text{O}^{2-}$  の  $2p$  軌道から, 伝導帯は主に  $\text{Ge}^{4+}$  の  $4s \cdot 4p$  軌道から構成されており [1-307],  $\text{Mn}^{2+}$  の  $3d$  軌道はバンドギャップ中に不純物準位を形成する. Fig. 1-12 に紫外～近紫外光励起における  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  の発光機構を示す. 波長 270 nm 程度の紫外光を照射すると,  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  母体の価電子帯から伝導帯への遷移により吸収し,  $\text{Mn}^{2+}$  へのエネルギー移動を経て,  $\text{Mn}^{2+}$  の  $d$ – $d$  遷移による緑色発光を示す (Fig. 1-12 経路①). 一方, 波長 340 nm 程度の近紫外光を照射しても同様の緑色発光を示すが, その帰属は明らかでない. 複数の研究グループにより, 近紫外部の励起帯は, 酸素欠陥を介した吸収から,  $\text{Mn}^{2+}$  へのエネルギー移動に帰属できると提案されている (Fig. 1-12 経路②) [1-308,309]. また,  $\text{O}^{2-}$  から  $\text{Mn}^{2+}$  への電荷移動遷移に帰属できるとする報告もなされている (Fig. 1-12 経路③) [1-310,311]. このような電荷移動遷移は, 同等の結晶構造を有する  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  において観測されている.

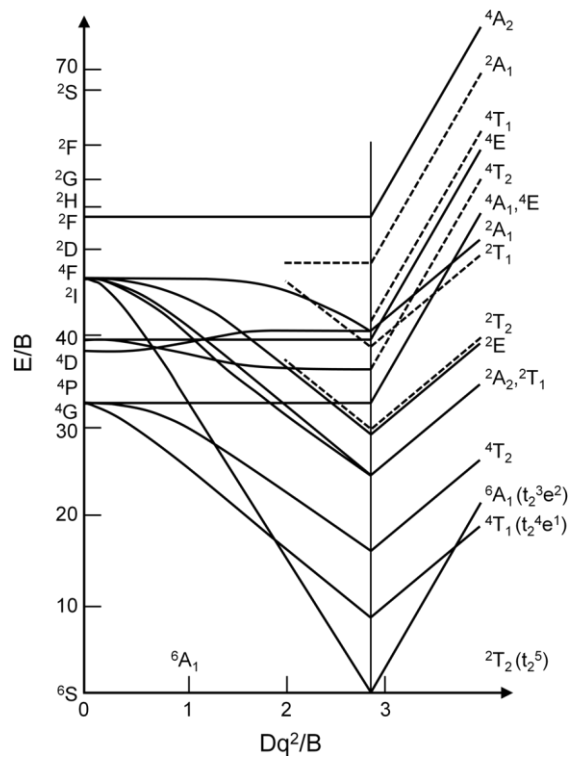


Fig. 1-11. Tanabe–Sugano diagram for  $d^5$  electron configuration [1-306].

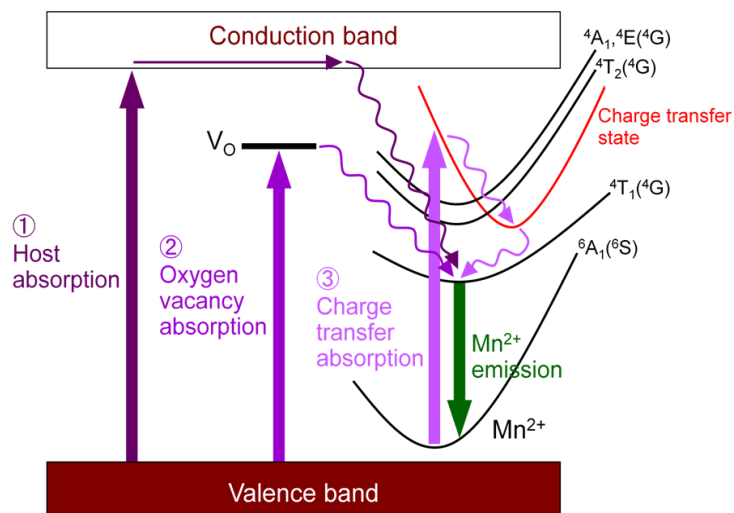


Fig. 1-12. Photoluminescence processes of  $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$  under the excitation of UV and near-UV light.

### 1.4.3 合成法

$Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ は 1930 年代から知られている蛍光体であり、古くは高圧水銀ランプ用蛍光体として実用されていた[1-109,312]。近年は電界放出ディスプレイ用[1-313,314]、交流薄膜エレクトロルミネセンス素子用[1-308,315,316]蛍光体としても注目されている。また、

母体の  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  結晶は、水分解用光触媒[1-317,318]、紫外光センサー[1-319]、負の熱膨張係数をもつ新規材料[1-320]などへの応用が研究され、用途とその形態に合わせた合成法が報告されている。

ノンドープおよび  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 等の遷移金属イオンをドープした  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  の作製方法として、以下のような報告がなされている。ミクロン～サブミクロン粒子の作製方法として、気相法[1-321,322]、固相法[1-304,305,309,310,317,323–325]、水熱合成法[1-318,326]、共沈法[1-327]、アルコキシド原料を用いた熱分解法[1-328]などが報告されている。薄膜およびこれを発光層に用いたエレクトロルミネセンス、カソードルミネセンス素子が、高周波スパッタ法[1-308,313,314,316,329–332]、パルスレーザー蒸着法[1-314]、ゾルゲル法[1-333]などにより作製されている。一次元構造を有するナノワイヤー、ナノファイバーなどが、気相法[1-319,334–338]や  $\text{Zn}$  を含む  $\text{Ge}$  ナノ粒子を用いた水溶液プロセス[1-339]により作製されている。粒子径数十 nm 以下のナノ粒子を作製した報告は知られていないが、最近、Huang らが長さ約 300 nm、幅約 20 nm の  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  サブミクロンロッドの水熱合成を報告している[1-307,340]。

#### 1.4.4 本研究における $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ナノ蛍光体の合成法の選定

$\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  および  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  ナノ粒子を作製した報告例は、筆者の知見の範囲内で知られていない。そこで、第 1 章補遺に示す溶液からのナノ粒子生成の一般論を参考にし、粒子サイズの制御およびナノサイズ化に重点を置いた合成法を選定した。

前述のように、焼成処理を必要とするプロセスでは、粒子どうしの凝集・焼結が促進されるため、焼成を経ず、液相のみの合成プロセスが望ましい。液相のみで  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  結晶が得られる方法として、水熱合成法[1-307,318,326,340]、アルコキシドの熱分解による方法[1-328]、 $\text{Zn}$  を含む  $\text{Ge}$  ナノ粒子を用いた水溶液プロセス[1-339]が報告されている。このうち、アルコキシドを用いた方法は、ゲルマニウムのアルコキシドが高価または入手困難である。また、 $\text{Zn}$  を含む  $\text{Ge}$  ナノ粒子を用いた方法は、気相法の装置内に偶然生成した特殊な原料を利用したものであり、再現が困難である。このため、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  の合成法として水熱合成法に着目した。

一方、単純な水熱合成法では、ミクロン～サブミクロン程度の粗大な粒子が得られやすく、ナノ粒子化は困難である。その理由として、溶媒である水の極性が大きく、原料および  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  の溶解度が高いため、過飽和度や粒子生成速度の制御・抑制が困難であることが考えられる。そこで、水と低極性溶媒の混合系によるソルボサーマル合成に着目した。低極性溶媒として、ジエチレングリコール (DEG) に着目した。DEG はポリオール法などに汎用される代表的な高沸点配位溶媒であり[1-341]、水と任意の割合で自由に混合できる。

また、水・DEG 混合比を変えることで、混合溶媒の比誘電率を室温で約 80（純水）から 30（純 DEG）まで制御することがきる[1-342]。これを利用し、混合比を変えることで混合溶媒の極性を変化させ、得られる  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  の粒子サイズの制御を検討した。とくに低極性な溶媒中では、原料および  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  の溶解度が低く抑えられ、高い過飽和度と低い粒子成長速度が実現できると予想されるため、単純な水熱合成では困難なナノサイズ化が期待できる。詳細な合成法の設計については 7.1.1 で後述する。

## 1.5 研究目的と概要

本論文では、近紫外光を赤色に波長変換する  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体、および近紫外光を緑色に波長変換する  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体の作製と特性評価を検討した。また、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体を用いて見た目に透明な波長変換膜を作製し、その光学特性および長期耐光性の評価を検討した。

本章で研究背景について、第 2 章で特性評価法についてまとめた。第 3 章から第 6 章までは、近紫外→赤色変換  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体について報告した。第 7 章では近紫外→緑色変換  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体について報告した。以上の内容を第 8 章で総括し、抽出された問題点と今後の展望を示した。

第 3 章では、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の低温液相合成を報告した。前述のように、 $\text{Bi}^{3+}$  粉末および  $\text{Bi}^{3+}$  溶液の 2 種類の  $\text{Bi}^{3+}$  原料を用い、クエン酸中間体を介した水溶液反応[1-205]と組み合わせることで、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の作製を検討した。両  $\text{Bi}^{3+}$  原料を用いた場合について、熟成時間の異なる試料を作製し、結晶特性、粒子形態および分散性、表面有機物について分析し、粒子生成プロセスを探究した。その上で、見た目に透明なナノ粒子分散液が得られるメカニズムについて考察した。また、両  $\text{Bi}^{3+}$  原料を用いた場合のクエン酸中間体の分析と、得られた試料の組成分析に基づき、 $\text{Bi}^{3+}$  ドーププロセスを探究した。以上の結果より、とくに  $\text{Bi}^{3+}$  溶液を用いた場合に、均一な  $\text{Bi}^{3+}$  ドープが実現できることを報告した。

第 4 章では、第 3 章で確立したクエン酸中間体を介した低温液相合成法において、クエン酸ナトリウム添加量が、生成する  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体に与える影響について検討した。この際、ナノ蛍光体分散液の見た目の（可視光に対する）透明性と、粉末試料の光安定性に焦点を当てた。分散液の透明性に関する検討では、種々のクエン酸ナトリウム添加量でナノ蛍光体試料を作製し、各試料の TEM 像から観察される粒子径、流体力学的粒子径、分散液の透過スペクトルをそれぞれ測定した。その上で、クエン酸ナトリウム添加量・ナノ粒子の分散性・分散液の透明性の三者の関係を明らかにし、最も高い透明性を示したクエン酸ナトリウム添加量について報告した。一方、粉末試料の光安定性に関する検討で



は、種々のクエン酸ナトリウム添加量で作製したナノ蛍光体試料粉末に、365 nm の励起光を連続的に照射し、蛍光強度の時間変化を測定した。その結果、ミクロン粒子には見られない光劣化現象（光退色）を発見した。そこで、光安定性の指標として光退色率（一定時間励起光を照射した場合の蛍光強度の最大低下率，2.5.3.1 参照）を導入し、各試料の光退色率とクエン酸ナトリウム添加量の関係を明らかにした。また、ナノ蛍光体の構成元素、とくにバナジウムの酸化数に着目し、光退色前後のバナジウムの酸化数の変化を電子スピン共鳴法により評価し、得られた結果をもとに光退色機構について考察した。以上より、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の光退色挙動は、近紫外光照射下における  $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$  還元反応に起因し、粒子表面に配位したクエン酸イオンが還元剤として働いていることが示唆された。

第5章では、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の光安定性を向上させるため、光退色の原因物質であるクエン酸イオンの後処理による削減・除去を検討した。後処理として、焼成を経ない表面有機物の除去方法を模索した結果、遠心分離・再分散による洗浄操作と、水熱処理に着目した。洗浄操作および水熱処理を行った試料をそれぞれ作製し、光退色率を測定して各試料の光安定性を評価した。また、粒子表面に配位したクエン酸イオン量を定量し、クエン酸イオン量と光退色率の定量的な関係を明らかにした。さらに、後処理後のナノ粒子の凝集状態と分散液の透明性について評価し、水熱処理によって透明性を維持したまま光退色挙動が抑制できることを報告した。

第6章では、水熱処理により光安定性を向上させた  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体について、近紫外→赤色波長変換材料としての実用的な性能を、可視光に対する透明性と、屋外での使用を前提とした長期耐光性に焦点を当てて評価した。透明性の評価にあたり、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子が分散したペーストを用いて透明な波長変換膜を作製し、その透明性および波長変換特性の膜厚依存性を評価した。このとき、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ミクロン粒子を用いた波長変換膜も同様に作製し、両者の波長変換特性を比較することで、透明なナノ粒子を用いた波長変換膜の優位性を検証した。長期耐光性の評価にあたり、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子が分散したペーストを試験紙に展色し、フェードメーターを用いた長期耐光性試験を実施した。このとき、市販  $\text{Eu}^{3+}$  錯体についても同様の試験を行い、無機ナノ蛍光体の長期用途における優位性を検証した。

第7章では、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体の低温液相合成と特性評価を報告した。合成法として、前述のように、水・DEG 混合溶媒を用いたソルボサーマル法に着目した。最初に熟成時間を固定し、水・DEG 混合溶媒比の異なる試料を作製することで、混合溶媒比が粒子特性や蛍光特性に与える影響を探究した。続いて混合溶媒比を固定し、熟成時間の異なる試料を作製することで、粒子生成プロセスを探究した。得られた知見より、反応機構、粒子形態を決定する因子、蛍光強度を決定する因子について考察した。

## 第 1 章補遺：溶液からのナノ粒子生成の一般論

溶液からの粒子生成機構について、1950 年に LaMer らによって提案された LaMer 図 (Fig. 1-13) を用いた理解が有用である。LaMer 図は単分散粒子の均一核生成を扱う概念図であり [1-343]、一般的な粒子生成を考える上でも利用できる。

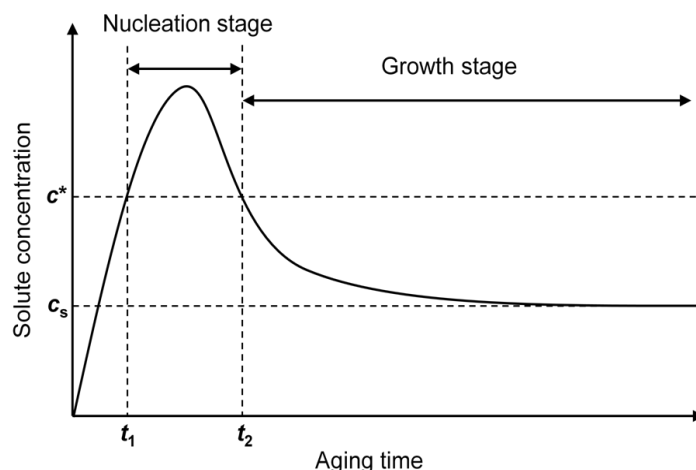


Fig. 1-13. LaMer diagram.

ある溶質を最小構成要素とする固相が、溶液から析出・生成する場合を考える。溶質の添加などにより溶質濃度が上昇し、熟成時間  $t = t_1$  で臨界過飽和度  $c^*$  に達すると、核生成が開始されて溶質の析出が始まる。しばらくの間、溶質濃度は上昇を続けるが、やがて核生成と既成核の成長による溶質の消費速度が供給速度を上回り、溶質濃度はピークを経たのち低下する。 $t = t_2$  で再び  $c^*$  を下回ると、 $c^*$  以下では新たに核生成することなく、既存の核に溶質が析出して成長する。その後、次第に溶質濃度は低下し、固相の溶解度  $c_s$  に達したところで反応を終える。

見た目に透明なナノ粒子分散液を得るためには、平均粒子径が十分に小さく、粒度分布のばらつきが小さく (単分散)、さらに粒子どうしの凝集が抑制されている必要がある。これらの条件は、一般に、(i) 核生成期と成長期の分離、(ii) 成長速度の抑制、(iii) 凝集の抑制、の 3 要素によって達成される [1-45, 344–348]。

### A. 核生成期と成長期の分離

核生成期と成長期を分離し、短時間に多量の核を生成させることで、単分散で微小な粒子を得ることができる。このためには、反応初期に過飽和度が高い状態を作り、短時間のうちに爆発的に核生成させたのち、速やかに過飽和度を  $c^*$  以下に抑え、それ以降の核生成を防ぐ必要がある。溶質の過飽和度を制御し、核生成期と成長期の分離する手法として、

以下のような手法が挙げられる。

一般に、溶解度の低い固相が共沈により晶析する場合、高い過飽和度が得られやすく、特に工夫を加えずとも比較的微小な粒子が得られることが知られている[1-345]。同様に、低極性溶媒中では固相の溶解度が低下するため、微小な粒子が得られやすい。これを利用し、貧溶媒の添加による過飽和度の制御が利用されている[1-346]。

金属錯体や有機金属化合物を前駆体とし、これを一気に熱分解することにより、瞬時に高い過飽和度が得られ、微小な粒子が生成する。Bawendi らによって提案されたホットソープ法はその代表的な手法である[1-4]。この方法では、300 °C 程度に加熱した高沸点配位溶媒に、有機金属前駆錯体の溶液を素早く注入し、瞬時に熱分解させることによって一気に多量の核を生成させ、また同時に有機配位子による表面修飾（後述）がなされることで、シングルナノオーダーの微粒子を得ることができる。前駆錯体の熱分解を利用した核生成の手法は、オレイン酸錯体の熱分解による酸化物ナノ粒子の合成や[1-349]、ジエチルジチオカルバミン（ $[(C_2H_5)_2NCS_2]^-$ ）錯体の熱分解による硫化物ナノ粒子の合成[1-350]など、ナノ粒子合成法として広く活用されている。このほかにも、瞬時に高い過飽和度を得る手法として、水の超臨界転移に伴う比誘電率の急降下を利用する手法[1-351]、マイクロ波照射による局所的な急加熱[1-352]、超音波照射による核生成の誘起[1-353]など、多様な手法が開発されている。

とくに成長期の過飽和度を抑制する手法としては、マイクロフローリアクター[1-354]や流通式超臨界反応装置[1-355]など、核生成場と粒子成長場を空間的に隔絶する流通式の反応装置が有効である。また、特殊な装置を用いずに成長期の過飽和度を抑制する手法として、ゲル-ゾル法が提案されている[1-348]。ゲル-ゾル法は 0.1–1.0 mol L<sup>-1</sup> 程度の高濃度原料溶液から出発し、溶媒に難溶なゲル状の中間生成物を經由して、単分散微粒子を得る液相プロセスである。難溶性の中間生成物が系内に存在すると、溶質イオンとの間で一時的な溶解-析出平衡が成り立ち、溶質イオンの濃度が一定以上に高まらず、目的生成物の過飽和度が低く抑えられる。その結果、目的生成物の核生成期が熟成のごく初期に限定され、核生成期と成長期が明確に分離される。

## B. 成長速度の抑制

微小な粒子を得るためには、核生成期と成長期を分離させたいので、成長期の粒子成長速度を抑制する必要がある。一般に、溶液相からの溶質の析出によって固相が成長する場合、成長速度は固相の溶解度  $\alpha_s$  の  $n$  乗に比例する[1-347]。このため、溶媒の極性、pH、温度などを制御することで、固相の溶解度を制御し、成長速度を制御することができる。

一方、粒子表面に有機分子などの表面修飾剤を吸着させることで、溶質の析出を阻害し、成長速度を抑制することができる。表面修飾剤として、クエン酸、EDTA などのキレート剤、リン酸トリオクチルオキシド (TOPO)、臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) などの界面活性剤、ポリエチレングリコール (PEG) などの高分子が多く用いられる。ホットソープ法、ポリオール法、グリコサーマル法など、溶媒分子が表面修飾剤を兼ねる合成系も多く報告されている。また、表面修飾剤を結晶の特定面に優先的に吸着させることで、結晶形態の制御が可能である。多くの表面修飾剤は、粒子成長の抑制に加え、後述するように粒子どうしの凝集を抑制する働きも兼ねる。

ナノサイズの反応場を利用し、粒子が成長できる空間を制限する手法が報告されている。代表的な手法として、逆ミセル法や、噴霧熱分解法が挙げられる。また、ゼオライト[1-356]やメソポーラスシリカ[1-357]など、多孔質テンプレートの細孔内で粒子を成長させ、成長できる空間を細孔径に制限する方法が報告されている。

### C. 凝集の抑制

通常、溶媒に分散した粒子の表面は電荷を帯びており、その電気的なポテンシャルに基づく電気二重層が形成されている。電気二重層は粒子間に反発力を生み出して凝集を抑制するが、溶液の電解質濃度が高いと、電気二重層の静電ポテンシャルが遮蔽され、粒子間に常に働いている van der Waals 力により凝集が生じる。このため、一般に単分散ナノ粒子の合成は、電解質濃度が  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  程度以下の希薄系で行われる[1-348]。

一方、ナノ粒子の凝集を積極的に抑制する手法として、粒子表面に表面修飾剤を吸着させる手法が広く用いられている。表面修飾剤による凝集抑制法は、静電反発を利用したものと、立体反発を利用したものに大別できる。前者では  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{RSO}_3^-$ ,  $\text{R}_4\text{N}^+$  など、電荷を有する官能基によって粒子表面を帯電させ、粒子どうしを静電的に反発させる。後者では TOPO, PEG, オレイルアミン, オレイン酸など、長鎖を有する有機分子を粒子表面に吸着させることで立体障害とし、粒子どうしの接近を阻害する。

また、核生成期・成長期の熟成中の生成核どうしの凝集を防止する手法として、生成核をテンプレート上に固定する手法が報告されている。前述のゲル-ゾル法や、多孔質テンプレートの細孔を利用した手法がこれに相当する。

## 第1章の参考文献

- [1-1] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, "Quantum Size Effect in Three-Dimensional Microscopic Semiconductor Crystals", *JETP Lett.*, **34** (6), 345-348 (1981).
- [1-2] R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, "Quantum Size Effects in the Redox Potentials, Resonance Raman Spectra, and Electronic Spectra of CdS Crystallites in Aqueous Solution", *J. Chem. Phys.*, **79** (2), 1086-1088 (1983).
- [1-3] L. E. Brus, "Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State", *J. Chem. Phys.*, **80** (9), 4403-4409 (1984).
- [1-4] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, "Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (19), 8706-8715 (1993).
- [1-5] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, "Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals", *J. Phys. Chem.*, **100** (2), 468-471 (1996).
- [1-6] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, "(CdSe)/ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites", *J. Phys. Chem. B*, **101** (46), 9463-9475 (1997).
- [1-7] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, "Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility", *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (30), 7019-7029 (1997).
- [1-8] 村瀬至生, "多様な蛍光を発する半導体ナノ粒子-量子サイズ効果を駆使した蛍光粒子の開発", *化学*, **64** (6), 48-52 (2009).
- [1-9] L. Li, T. J. Daou, I. Texier, T. T. K. Chi, N. Q. Liem, P. Reiss, "Highly Luminescent CuInS<sub>2</sub>/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Cadmium-Free Quantum Dots for *in Vivo* Imaging", *Chem. Mater.*, **21** (12), 2422-2429 (2009).
- [1-10] Y. Kanemitsu, S. Okamoto, "Visible Luminescence from Silicon Quantum Dots and Wells", *Mater. Sci. Eng. B*, **48** (1-2), 108-115 (1998).
- [1-11] R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, "Optical Properties of Manganese-Doped Nanocrystals of ZnS", *Phys. Rev. Lett.*, **72** (3), 416-419 (1994).
- [1-12] R. N. Bhargava, "Doped Nanocrystalline Materials – Physics and Applications", *J. Lumin.*, **70** (1-6), 85-94 (1996).
- [1-13] A. A. Bol, A. Meijerink, "Long-Lived Mn<sup>2+</sup> Emission in Nanocrystalline ZnS:Mn<sup>2+</sup>", *Phys. Rev. B*, **58** (24), R15997-R16000 (1998).
- [1-14] A. A. Bol, A. Meijerink, "Luminescence Quantum Efficiency of Nanocrystalline ZnS:Mn<sup>2+</sup>. 1. Surface Passivation and Mn<sup>2+</sup> Concentration", *J. Phys. Chem. B*, **105** (42), 10197-10202 (2001).
- [1-15] A. A. Bol, A. Meijerink, "Luminescence Quantum Efficiency of Nanocrystalline ZnS:Mn<sup>2+</sup>. 2. Enhancement by UV Irradiation", *J. Phys. Chem. B*, **105** (42), 10203-10209 (2001).
- [1-16] W. Chen, G. Li, J.-O. Malm, Y. Huang, R. Wallenberg, H. Han, Z. Wang, J.-O. Bovin, "Pressure Dependence of Mn<sup>2+</sup> Fluorescence in ZnS:Mn<sup>2+</sup> Nanoparticles", *J. Lumin.*, **91** (3-4), 139-145 (2000).
- [1-17] W. Chen, R. Sammynaiken, Y. Huang, "Luminescence Enhancement of ZnS:Mn Nanoclusters in Zeolite", *J. Appl. Phys.*, **88** (9), 5188-5193 (2000).
- [1-18] W. Chen, R. Sammynaiken, Y. Huang, J.-O. Malm, R. Wallenberg, J.-O. Bovin, V. Zwiller, N. A. Kotov, "Crystal Field, Phonon Coupling and Emission Shift of Mn<sup>2+</sup> in ZnS:Mn Nanoparticles", *J. Appl. Phys.*, **89** (2), 1120-1129 (2001).
- [1-19] W. Chen, A. G. Joly, J. Z. Zhang, "Up-Conversion Luminescence of Mn<sup>2+</sup> in ZnS:Mn<sup>2+</sup> Nanoparticles", *Phys. Rev. B*, **64** (4), 041202 (2001).
- [1-20] W. Chen, F. Su, G. Li, A. G. Joly, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, "Temperature and Pressure Dependences of the Mn<sup>2+</sup> and Donor-Acceptor Emissions in ZnS:Mn<sup>2+</sup> Nanoparticles", *J. Appl. Phys.*, **92** (4), 1950-1955 (2002).
- [1-21] I. Yu, T. Isobe, M. Senna, "Optical Properties and Characteristics of ZnS Nano-Particles with Homogeneous Mn Distribution", *J. Phys. Chem. Solids*, **57** (4), 373-379 (1996).
- [1-22] T. Igarashi, T. Isobe, M. Senna, "EPR Study of Mn<sup>2+</sup> Electronic States for the Nanosized ZnS:Mn Powder Modified by Acrylic Acid", *Phys. Rev. B*, **56** (11), 6444-6445 (1997).
- [1-23] M. Konishi, T. Isobe, M. Senna, "Enhancement of Photoluminescence of ZnS:Mn Nanocrystals by Hybridizing with Polymerized Acrylic Acid", *J. Lumin.*, **93** (1-2), 1-8 (2001).
- [1-24] T. Igarashi, M. Ihara, T. Kusunoki, K. Ohno, T. Isobe, M. Senna, "Characterization of Mn<sup>2+</sup> Coordination States in ZnS Nanocrystal by EPR Spectroscopy and Related Photoluminescence Properties", *J. Nanopart. Res.*, **3** (1), 51-56 (2001).
- [1-25] T. Kubo, T. Isobe, M. Senna, "Enhancement of Photoluminescence of ZnS:Mn Nanocrystals Modified by Surfactants with Phosphate or Carboxyl Groups via a Reverse Micelle Method", *J. Lumin.*, **99** (1), 39-45 (2002).
- [1-26] Y. Hattori, T. Isobe, H. Takahashi, S. Itoh, "Luminescent Properties of ZnS:Mn<sup>2+</sup> Nanocrystals/SiO<sub>2</sub> Hybrid Phosphor Synthesized by *in Situ* Surface Modification Co-Precipitation", *J. Lumin.*, **113** (1-2), 69-78 (2005).
- [1-27] H. Sfihi, H. Takahashi, W. Sato, T. Isobe, "Photoluminescence and Chemical Properties of ZnS:Mn<sup>2+</sup>

- Nanocrystal Powder Synthesized in the AOT Reverse Micelles Modified with Lauryl Phosphate”, *J. Alloys Compd.*, **424** (1-2), 187-192 (2006).
- [1-28] T. Igarashi, M. Ihara, T. Kusunoki, K. Ohno, T. Isobe, M. Senna, “Relationship between Optical Properties and Crystallinity of Nanometer  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  Phosphor”, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (12), 1549-1551 (2000).
- [1-29] K. Riwozki, M. Haase, “Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles:  $\text{YVO}_4\text{:Ln}$  (Ln = Eu, Sm, Dy)”, *J. Phys. Chem. B*, **102** (50), 10129-10135 (1998).
- [1-30] H. Meysamy, K. Riwozki, A. Kornowski, S. Nased, M. Haase, “Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanomaterials: Particles and Fibers of  $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ ,  $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$ , and  $\text{LaPO}_4\text{:Ce, Tb}$ ”, *Adv. Mater.*, **11** (10), 840-844 (1999).
- [1-31] T. S. Ahmadi, M. Haase, H. Weller, “Low-Temperature Synthesis of Pure and Mn-Doped Willemite Phosphor ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ ) in Aqueous Medium”, *Mater. Res. Bull.*, **35** (11), 1869-1879 (2000).
- [1-32] C.-H. Lu, H.-C. Hong, R. Jagannathan, “Luminescent  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$  Nanoparticles – Low Temperature Sol-Gel Synthesis and Critical Preparative Parameters”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **21** (19), 1489-1492 (2002).
- [1-33] Z. Wei, L. Sun, C. Liao, J. Yin, X. Jiang, C. Yan, S. Lü, “Size-Dependent Chromaticity in  $\text{YBO}_3\text{:Eu}$  Nanocrystals: Correlation with Microstructure and Site Symmetry”, *J. Phys. Chem. B*, **106** (41), 10610-10617 (2002).
- [1-34] F. Wang, X. Fan, D. Pi, M. Wang, “Synthesis and Luminescence Behavior of  $\text{Eu}^{3+}$ -Doped  $\text{CaF}_2$  Nanoparticles”, *Solid State Commun.*, **133** (12), 775-779 (2005).
- [1-35] J. W. Stouwdam, F. C. J. M. van Veggel, “Near-Infrared Emission of Redispersible  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$  Doped  $\text{LaF}_3$  Nanoparticles”, *Nano Lett.*, **2** (7), 733-737 (2002).
- [1-36] J.-H. Zeng, J. Su, Z.-H. Li, R.-X. Yan, Y.-D. Li, “Synthesis and Upconversion Luminescence of Hexagonal-Phase  $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}^{3+}$  Phosphors of Controlled Size and Morphology”, *Adv. Mater.*, **17** (17), 2119-2123 (2005).
- [1-37] 磯部徹彦, “有機／無機複合型  $\text{ZnS:Mn}$  ナノクリスタル蛍光体の発光機構と局所構造解析”, *表面科学* **22** (5), 315-322 (2001).
- [1-38] 磯部徹彦, “ドーブ型半導体ナノクリスタル蛍光体材料の開発と展望”, *機能材料*, **19** (2), 17-25 (1999).
- [1-39] 磯部徹彦, “蛍光体材料のナノサイズ化による発光の高量子効率化”, *応用物理*, **70** (9), 1087-1091 (2001).
- [1-40] 磯部徹彦, “ドーブ型ナノクリスタル蛍光体材料”, *未来材料*, **3** (7), 26-35 (2003).
- [1-41] 磯部徹彦, “透光性ナノ蛍光体の液相合成, 発光特性と近未来への期待”, *光学*, **33** (11), 639-644 (2004).
- [1-42] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, P. H. Holloway, “Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review”, *Materials*, **3** (4), 2260-2345 (2010).
- [1-43] M. Tanaka, Y. Masumoto, “Very Weak Temperature Quenching in Orange Luminescence of  $\text{ZnS:Mn}^{2+}$  Nanocrystals in Polymer”, *Chem. Phys. Lett.*, **324** (4), 249-254 (2000).
- [1-44] 横山久範, 尾畑成造, “ナノ粒子によるインクジェット印刷の展開”, *セラミックス*, **42** (2), 109-113 (2007).
- [1-45] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, “Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes”, *Chem. Rev.*, **105** (4), 1025-1102 (2005).
- [1-46] C. H. Lin, B.-S. Chiou, J. D. Lin, “Engineering Phosphors for Improved Brightness”, *J. Mater. Sci.*, **13** (12), 705-711 (2002).
- [1-47] Y. Kawahara, V. Petrykin, T. Ichihara, N. Kijima, M. Kakihana, “Synthesis of High-Brightness Sub-Micrometer  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:S}$  Red Phosphor Powders by Complex Homogeneous Precipitation Method”, *Chem. Mater.*, **18** (26), 6303-6307 (2006).
- [1-48] 磯部徹彦, “生体分子ラベル用ナノ蛍光体に関する研究”, *応用物理*, **77** (12), 1415-1424 (2008).
- [1-49] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, “Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels”, *Science*, **281** (5385), 2013-2016 (1998).
- [1-50] W. C. W. Chan, S. Nie, “Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection”, *Science*, **281** (5385), 2016-2018 (1998).
- [1-51] F. Wang, W. B. Tan, Y. Zhang, X. Fan, M. Wang, “Luminescent Nanomaterials for Biological Labelling”, *Nanotechnol.*, **17** (1), R1-R13 (2005).
- [1-52] S. T. Selvan, T. T. Y. Tan, D. K. Yi, N. R. Jana, “Functional and Multifunctional Nanoparticles for Bioimaging and Biosensing”, *Langmuir*, **26** (14), 11631-11641 (2009).
- [1-53] 磯部徹彦, “マルチモーダルイメージングを可能にする蛍光・磁気共鳴デュアル機能性ナノ粒子の開発動向”, *レーザー研究*, **38** (6), 440-446 (2010).
- [1-54] 曾我公平, “ボリスケールテクノロジーによる近赤外励起蛍光バイオイメージングシステムの開発”, *分析化学*, **58** (6), 461-471 (2009).
- [1-55] T. T. Tan, S. T. Selvan, L. Zhao, S. Gao, J. Y. Ying, “Size Control, Shape Evolution, and Silica Coating of Near-Infrared-Emitting  $\text{PbSe}$  Quantum Dots”, *Chem. Mater.*, **19** (13), 3112-3117 (2007).
- [1-56] D.-H. Lee, W. Wang, T. Gutu, C. Jeffryes, G. L. Rorrer, J. Jiao, C.-H. Chang, “Biogenic Silica Based  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$  and  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$  Phosphor Layers Patterned by Inkjet Printing Process”, *J. Mater. Chem.*, **18** (31), 3633-3635 (2008).

- [1-57] B. K. Gupta, D. Haranath, S. Saini, V. N. Singh, V. Shanker, "Synthesis and Characterization of Ultra-Fine  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Nanophosphors for Luminescent Security Ink Applications", *Nanotechnol.*, **21** (5), 055607 (2010).
- [1-58] 磯部徹彦, "透光性ナノ蛍光体の応用", *機械の研究*, **57** (1), 175-181 (2005).
- [1-59] 磯部徹彦, "固体素子照明における透明ナノ蛍光体への期待", *Material Stage*, **5** (6), 7-14 (2005).
- [1-60] 磯部徹彦, "YAG:Ce<sup>3+</sup>ナノ蛍光体の低温液相合成と特性", *月刊ディスプレイ*, **12** (6), 23-28 (2006).
- [1-61] R. Kasuya, A. Kawano, T. Isobe, "Characteristic Optical Properties of Transparent Color Conversion Film Prepared from YAG:Ce<sup>3+</sup> Nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.*, **91** (11), 111916 (2007).
- [1-62] S. Y. Park, Y. S. Jeong, N. W. Jang, J. S. Kim, "Enhanced Luminance of White Organic Light-Emitting Diode with Yellow Nanophosphors-Embedded Blue Polymer Emitting Layer", *J. Lumin.*, **130** (8), 1415-1418 (2010).
- [1-63] O. A. Minaeva, "State and Future Outlook for Measurements of the Characteristics of Vacuum and Near-Ultraviolet Radiation", *Meas. Tech.*, **48** (2), 155-160 (2005).
- [1-64] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, B. S. Richards, "Enhancing the Performance of Solar Cells via Luminescent Down-Shifting of the Incident Spectrum: A Review", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93** (8), 1182-1194 (2009).
- [1-65] B. M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, "Lanthanide Ions as Spectral Converters for Solar Cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (47), 11081-11095 (2009).
- [1-66] 磯部徹彦, "波長変換用 YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体の開発: 太陽電池の変換効率の向上を目指して", *Material Stage*, **10** (3), 79-82 (2010).
- [1-67] 坂東完治, "LED照明の発展(1) LED照明の概要", *照明学会誌*, **92** (6), 301-306 (2008).
- [1-68] D. A. Steigerwald, J. C. Bhat, D. Collins, R. M. Fletcher, M. O. Holcomb, M. J. Ludowise, P. S. Martin, S. L. Rudaz, "Illumination with Solid State Lighting Technology", *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **8** (2), 310-320 (2002).
- [1-69] T. Fukui, H. Sakuta, K. Mishiro, T. Miyachi, K. Kamon, H. Hayashi, N. Nakamura, Y. Uchida, S. Kurai, T. Taguchi, "Development of White Light Emitting Diodes by Multi-Layered Red Green, and Blue Phosphors Excited by Near-Ultraviolet Light Emitting Diodes", *J. Light Visual Environ.*, **32** (1), 43-45 (2008).
- [1-70] 山田健一, 今井康雄, 石井健一, "青色LEDにYAG蛍光体を組み合わせた光源デバイスの光学シミュレーションによる検討", *照明学会誌*, **86** (5), 308-312 (2002).
- [1-71] J. M. Phillips, M. E. Coltrin, M. H. Crawford, A. J. Fischer, M. R. Krames, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, Y. Ohno, L. E. S. Rohwer, J. A. Simmons, J. Y. Tsao, "Research Challenges to Ultra-Efficient Inorganic Solid-State Lighting", *Laser Photon. Rev.*, **1** (4), 307-333 (2007).
- [1-72] Y. Sato, N. Takahashi, S. Sato, "Full-Color Fluorescent Display Devices Using a Near-UV Light-Emitting Diode", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (7A), L838-L839 (1996).
- [1-73] Y. Sato, N. Takahashi, S. Sato, "Properties of Full-Color Fluorescent Display Devices Excited by a UV Light-Emitting Diode", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (2A), L129-L131 (1998).
- [1-74] N. Raman, S. H. Ahn, N. A. Lawrence, A. B. Davey, T. D. Wilkinson, W. A. Crossland, "Design of a Tiled PL-LCD Large-Area Display", *Proc. SPIE*, **4442**, 6-14 (2001).
- [1-75] 矢田竜也, 宮本快暢, 大観光徳, 小間徳夫, 松本和彦, 西浦順一, "近紫外LEDと蛍光体を組み合わせた発光型液晶ディスプレイ", *蛍光体同学会講演予稿*, **333**, 7-13 (2010).
- [1-76] J. T. Schmidt, "Black Light for Inspection Use", *Mater. Eval.*, **33** (11), 21A-38A (1975).
- [1-77] 吉田寛, "特殊蛍光塗料による幻想空間創造: ドリリーミートンネル", *O plus E*, **168**, 79-82 (1993).
- [1-78] A. N. Becidyán, "Luminescent Pigments in Security Applications", *Color Res. Appl.*, **20** (2), 124-130 (1995).
- [1-79] 江上一成, "新郵便処理システム=蛍光体透明バーコードを用いた区分処理システムの実現=", *光アライアンス*, **8** (8), 6-10 (1997).
- [1-80] J. Deardorff, "Fluorescent Coatings and Black Light Inspection", *Mater. Perform.*, **47** (11), 48-50 (2008).
- [1-81] シンロイヒ株式会社パンフレット(2008).
- [1-82] J. Koike, T. Kojima, R. Toyonaga, A. Kagami, T. Hase, S. Inaho, "New Triclor Phosphors for Gas Discharge Display", *J. Electrochem. Soc.*, **126** (6), 1008-1010 (1979).
- [1-83] S. J. Dhoble, "Preparation and Characterization of the Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup> Phosphor", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33** (2), 158-161 (2000).
- [1-84] Q. Zeng, H. Tanno, K. Egoshi, N. Tanamachi, S. Zhang, "Ba<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup>: An Intense Blue Emission Phosphor under Vacuum Ultraviolet and Near-Ultraviolet Excitation", *Appl. Phys. Lett.*, **88** (55), 051906 (2006).
- [1-85] T. J. Isaacs, "Fluorescence of Alkaline-Earth Silicates Activated with Divalent Europium", *J. Electrochem. Soc.*, **118** (6), 1009-1011 (1971).
- [1-86] A. L. N. Stevels, A. D. M. Schrama-de Pauw, "Eu<sup>2+</sup> Luminescence in Hexagonal Aluminates Containing Large Divalent or Trivalent Cations", *J. Electrochem. Soc.*, **123** (5), 691-697 (1976).
- [1-87] D. Jia, "Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup> Nanophosphor Synthesized with Salted Sol-Gel Method", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9** (10), H93-H95 (2006).
- [1-88] H. A. Höpfe, M. Daub, M. C. Bröhmer, "Coactivation of  $\alpha$ -Sr(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and SrM(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (M = Zn, Sr) with Eu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup>", *Chem. Mater.*, **19** (25), 6358-6362 (2007).

- [1-89] Z. C. Wu, J. X. Shi, M. L. Gong, J. Wang, Q. Su, "Nanosized LiSrPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> Phosphor with Blue-Emission Synthesized by Sol-Gel Method", *Mater. Chem. Phys.*, **103** (2-3), 415-418 (2007).
- [1-90] Y. Uematsu, S. Okamoto, H. Yamamoto, "Photoluminescence Properties of Ba<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> Blue Phosphor and Ba<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Mn<sup>2+</sup> Blue-Red Phosphor under Near-Ultraviolet-Light Excitation", *J. Electrochem. Soc.*, **155** (7), J193-J197 (2008).
- [1-91] R. Yu, J. Wang, X. Zhang, H. Yuan, J. Zhang, Q. Su, "Eu<sup>2+</sup>-Doped Thioaluminates: New Candidates for White LEDs", *Chem. Lett.*, **37** (4), 410-411 (2008).
- [1-92] B.-C. Hong, K. Kawano, "Reduction of Eu<sup>2+</sup>-Activated Nanoparticles by Unique TCRA Treatment", *J. Alloys Compd.*, **451** (1-2), 276-279 (2005).
- [1-93] N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Inoue, T. Sekiguchi, B. Dierre, K. Tamura, "Blue-Emitting AlN:Eu<sup>2+</sup> Nitride Phosphor for Field Emission Displays", *Appl. Phys. Lett.*, **91** (6), 061101 (2007).
- [1-94] Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. de With, H. T. Hintzen, "Luminescence Properties of Eu<sup>2+</sup>-Activated Alkaline-Earth Silicon-Oxynitride MSi<sub>2</sub>O<sub>2-δ</sub>N<sub>2+2/3δ</sub> (M = Ca, Sr, Ba): A Promising Class of Novel LED Conversion Phosphors", *Chem. Mater.*, **17** (12), 3242-3247 (2005).
- [1-95] E. J. Bosze, J. McKittrick, G. A. Hirata, "Investigation of the Physical Properties of a Blue-Emitting Phosphor Produced Using a Rapid Exothermic Reaction", *Mater. Sci. Eng. B*, **97** (3), 265-274 (2003).
- [1-96] X. Zhao, X. Wang, B. Chen, Q. Meng, W. Di, G. Ren, Y. Yang, "Luminescent Properties of YBO<sub>3</sub>:RE<sup>3+</sup> (RE = Ce, Tb) in the UV/VUV Region", *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6030**, 60300N (2006).
- [1-97] C.-K. Chang, T.-M. Chen, "Sr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Eu<sup>2+</sup>: A Potential Single-Phased White-Emitting Borate Phosphor for Ultraviolet Light-Emitting Diodes", *Appl. Phys. Lett.*, **91** (8), 081902 (2007).
- [1-98] K. Takahashi, N. Hirosaki, R.-J. Xie, M. Harada, K. Yoshimura, Y. Tomomura, "Luminescence Properties of Blue La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al(Si<sub>6-z</sub>Al)(N<sub>10-z</sub>O<sub>z</sub>) (z ~ 1) Oxynitride Phosphors and Their Application in White Light-Emitting Diode", *Appl. Phys. Lett.*, **91** (9), 091923 (2007).
- [1-99] L. S. Chi, R. S. Liu, B. J. Lee, "Synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu,Bi Red Phosphors by Homogeneous Coprecipitation and Their Photoluminescence Behaviors", *J. Electrochem. Soc.*, **152** (8), J93-J98 (2005).
- [1-100] H. Teisseyre, P. Perlin, T. Suski, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, "Photoluminescence in Doped GaN Bulk Crystal", *J. Phys. Chem. Solids*, **56** (3-4), 353-355 (1995).
- [1-101] Y. Uehara, "Electronic Structure of Luminescence Center of ZnS:Ag Phosphors", *J. Chem. Phys.*, **62** (8), 2982-2994 (1975).
- [1-102] S.-K. Jong, H. P. Yun, C. C. Jin, L. P. Hong, "Optical and Structural Properties of Eu<sup>2+</sup>-Doped (Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Phosphors", *J. Electrochem. Soc.*, **152** (9), H135-H137 (2005).
- [1-103] Z. C. Wu, J. X. Shi, J. Wang, H. Wu, Q. Su, M. L. Gong, "Synthesis and Luminescent Properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> Green-Emitting Phosphor for White LEDs", *Mater. Lett.*, **60** (29-30), 3499-3501 (2006).
- [1-104] F. S. Aidaev, "Synthesis and Luminescent Properties of Eu-Activated CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>", *Inorg. Mater.*, **39** (2), 96-98 (2003).
- [1-105] N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro, M. Mitomo, "Characterization and Properties of Green-Emitting β-SiAlON:Eu<sup>2+</sup> Powder Phosphors for White Light-Emitting Diodes", *Appl. Phys. Lett.*, **86** (21), 211905 (2005).
- [1-106] M. Mikami, K. Uheda, S. Shimooka, H. Imura, N. Kijima, "New Green Phosphor Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu for White LED: Crystal Structure and Optical Properties", *Key Eng. Mater.*, **403**, 11-14 (2009).
- [1-107] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, K. Uheda, T. Suehiro, X. Xu, Y. Yamamoto, T. Sekiguchi, "Strong Green Emission from α-SiAlON Activated by Divalent Ytterbium under Blue Light Irradiation", *J. Phys. Chem. B*, **109** (19), 9490-9494 (2005).
- [1-108] P. Yang, G.-Q. Yao, J.-H. Lin, "Energy Transfer and Photoluminescence of BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> Co-Doped with Eu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup>", *Opt. Mater.*, **26** (3), 327-331 (2004).
- [1-109] H. W. Leverenz, F. Seitz, "Luminescent Materials", *J. Appl. Phys.*, **10** (7) 479-493 (1939).
- [1-110] S. Shionoya, "Review of Luminescence in II-VI Compounds", *J. Lumin.*, **1-2**, 17-38 (1970).
- [1-111] S. Takata, T. Minami, H. Nanto, "Electro- and Photoluminescence from Sintered Ceramic-Plate of ZnO:Zn Phosphor", *J. Lumin.*, **40-41**, 794-795 (1988).
- [1-112] T. Odaki, K. Hashimoto, Y. Toda, "Synthesis of Alkaline Terbium Tungstates and Molybdates by Solid-State Reaction and Their Luminescence Properties", *J. Jpn. Soc. Color Mater.*, **79** (12), 519-525 (2006).
- [1-113] H. S. Jang, Y.-H. Won, S. Vaidyanathan, D. H. Kim, D. Y. Jeon, "Emission Band Change of (Sr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> (M = Ca, Ba) Phosphor for White Light Sources Using Blue/Near-Ultraviolet LEDs", *J. Electrochem. Soc.*, **156** (6), J138-J142 (2009).
- [1-114] M. P. Saradhi, U. V. Varadaraju, "Photoluminescence Studies on Eu<sup>2+</sup>-Activated Li<sub>2</sub>SrSiO<sub>4</sub>: A Potential Orange-Yellow Phosphor for Solid-State Lighting", *Chem. Mater.*, **18** (22), 5267-5272 (2006).
- [1-115] S. J. Lee, J. K. Park, K. N. Kim, C. H. Kim, "Photoluminescence Properties and Application of the Ba<sup>2+</sup> Co-Doped Sr<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu Phosphor to White Light-Emitting Diodes", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10** (3), J45-J48 (2007).



- [1-116] J. W. H. van Krevel, J. W. T. van Rutten, H. Mandal, H. T. Hintzen, R. Metselaar, "Luminescence Properties of Terbium-, Cerium-, or Europium-Doped  $\alpha$ -Sialon Materials", *J. Solid State Chem.*, **165** (1), 19-24 (2002).
- [1-117] W. B. Im, N. N. Fellows, S. P. DenBaars, R. Seshadri, " $\text{La}_{1-x-0.025}\text{Ce}_{0.025}\text{Sr}_{2+x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_5$  Solid Solutions as Tunable Yellow Phosphors for Solid State White Lighting", *J. Mater. Chem.*, **19** (9), 1325-1330 (2007).
- [1-118] F. A. Kröger, "Luminescence and Absorption of ZnS:MnS Mixed Crystals", *Physica*, **6** (4), 369-379 (1939).
- [1-119] T. Hoshina, S. Imanaga, S. Yokono, "Charge Transfer Effects on the Luminescent Properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in Oxysulfides", *J. Lumin.*, **15** (4), 455-471 (1977).
- [1-120] M. Pang, X. Liu, J. Lin, "Luminescence Properties of  $\text{R}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$  (R = Gd, Y, La) Phosphors Prepared by Pechini Sol-Gel Process", *J. Mater. Res.*, **20** (10), 2676-2681 (2005).
- [1-121] V. Sivakumar, U. V. Varadaraju, "A Promoting Orange-Red Phosphor under Near UV Excitation", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9** (6), H35-H38 (2006).
- [1-122] S. Neeraj, N. Nakamura, A. K. Cheetham, "Novel Red Phosphors for Solid State Lighting: The System  $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$  (Ln = Gd, Y, Bi)", *Chem. Phys. Lett.*, **387** (1-3), 2-6 (2004).
- [1-123] Y. R. Do, Y. D. Huh, "Optical Properties of Potassium Europium Tungstate Phosphors", *J. Electrochem. Soc.*, **147** (11), 4385-4388 (2000).
- [1-124] C. A. Kodaira, H. F. Brito, M. C. F. C. Felinto, "Luminescence Investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  Ion in the  $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$  Matrix (RE = La and Gd) Produced Using the Pechini Method", *J. Solid State Chem.*, **171** (1-2), 401-407 (2003).
- [1-125] M. Tanaka, S. Morishima, H. Bang, J. S. Ahn, T. Sekiguchi, K. Akimoto, "Low-Energy Charge-Transfer State and Optical Properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -Doped GaN", *phys. stat. sol. (c)*, **0** (7), 2639-2643 (2003).
- [1-126] S. Neeraj, N. Kijima, A. K. Cheetham, "Novel Red Phosphors for Solid State Lighting: the System  $\text{Bi}_x\text{Ln}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  (Ln = Y, Gd)", *Solid State Commun.*, **131** (1), 65-69 (2004).
- [1-127] T.-K. Park, H.-C. Ahn, S.-I. Mho, "High Concentration of  $\text{Bi}^{3+}$  Incorporated into  $\text{RNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (R = La, Y, Gd) as Red Phosphors for White LED Applications", *J. Korean Phys. Soc.*, **52** (2), 431-434 (2008).
- [1-128] W. Jia, A. P. Andujar, I. Rivera, "Energy Transfer between  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  in Doped  $\text{CaTiO}_3$ ", *J. Electrochem. Soc.*, **150** (7), H161-H164 (2003).
- [1-129] H. Kamioka, T. Yamaguchi, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, "Structural and Photo-Induced Properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -Doped  $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ : A Red Phosphor for White Light Generation by Blue Ray Excitation", *J. Lumin.*, **122-123**, 339-341 (2007).
- [1-130] T. Baby, V. P. N. Nampoori, "Flourescence Emission of  $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$  Phosphor—Energy Level Splitting of  $\text{Eu}^{2+}$ ", *Solid State Commun.*, **81** (4), 367-369 (1992).
- [1-131] K. Ueda, A. Naito, T. Nakajima, H. Yamamoto, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, "Luminescence Properties of a Red Phosphor,  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  for White Light-Emitting Diodes", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9** (4), H22-H25 (2006).
- [1-132] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, "Luminescence in  $\text{Eu}^{2+}$ -Doped  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ : Fluorescence, Thermoluminescence, and Upconversion", *J. Phys. Chem. Solids*, **61** (12), 2001-2006 (2000).
- [1-133] S. Ye, Z.-S. Liu, J.-G. Wang, X.-P. Jing, "Luminescent Properties of  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu},\text{Mn}$  Phosphor under Near UV Excitation", *Mater. Res. Bull.*, **43** (5), 1057-1065 (2008).
- [1-134] K. Sato, M. Morita, S. Okamoto, S. Morita, T. Kambara, K. I. Gondaira, H. Takenoshita, "Red Photoluminescence Spectrum of  $\text{CuAlS}_2:\text{Mn}$ ", *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **10**, 311-320 (1984).
- [1-135] P. Thiyagarajan, M. Kottaisamy, M. S. Ramachandra Rao, "Luminescent Properties of Near UV Excitable  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3:\text{Mn}$  Red Emitting Phosphor Blend for White LED and Display Applications", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39** (13), 2701-2706 (2006).
- [1-136] S. Okamoto, H. Yamamoto, "Luminescent-Efficiency Improvement by Alkaline-Earth Fluorides Partially Replacing MgO in  $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$  Deep-Red Phosphors for Light Emitting Diodes", *J. Electrochem. Soc.*, **157** (3), J59-J63 (2010).
- [1-137] M. Travniček, F. A. Kroger, T. P. J. Botden, P. Zalm, "The Luminescence of Basic Magnesium Arsenate Activated by Manganese", *Physica*, **18** (1), 33-42 (1952).
- [1-138] T. Murata, T. Tanoue, M. Iwasaki, K. Morinaga, T. Hase, "Fluorescence Properties of  $\text{Mn}^{4+}$  in  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  Compounds as Red-Emitting Phosphor for White LED", *J. Lumin.*, **114** (3-4), 207-212 (2005).
- [1-139] R. B. Barthem, T. Abritta, J. P. F. Eichler, F. de Souza Barros, "Some Properties of the Fluorescence Spectra of Heavily Doped Ruby", *J. Lumin.*, **27** (2), 231-235 (1982).
- [1-140] A. Jayaraman, G. A. Kourouklis, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, L. G. van Uitert, "A High-Pressure Raman Study of Yttrium Vanadate ( $\text{YVO}_4$ ) and the Pressure-Induced Transition from the Zircon-Type to the Scheelite-Type Structure", *J. Phys. Chem. Solids*, **48** (8), 755-759 (1987).
- [1-141] J. A. Baglio, G. Gashurov, "A Refinement of the Crystal Structure of Yttrium Vanadate", *Acta. Crystallogr. B*, **24** (2), 292-293 (1968).
- [1-142] V. D. Zhuravlev, T. A. Patrusheva, O. G. Reznitskikh, N. D. Koryakin, "Calculation of Miscibility for Compounds with Zircon Structure", *Russ. J. Inorg. Chem.*, **54** (9), 1419-1423 (2009).

- [1-143] J. Ghamri, H. Baussart, M. le Bras, J.-M. Leroy, "Spectroscopic Study of  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$  and  $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$  Mixed Oxides", *J. Phys. Chem. Solids*, **50** (12), 1237-1244 (1989).
- [1-144] J. Ghamri, H. Baussart, M. le Bras, J.-M. Leroy, "Structural Characterization of  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$  and  $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$  Mixed Oxides", *Ann. Chim.*, **15** (3), 111-118 (1990).
- [1-145] R. C. Powell, G. Blasse, "Energy Transfer in Concentrated Systems", in *Structure and Bonding 42: Luminescence and Energy Transfer*, Eds. J. D. Dunitz, J. B. Goodenough, P. Hemmerich, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, D. Reinen, R. J. P. Williams, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1980, pp. 43-96.
- [1-146] C. Hsu, R. C. Powell, "Energy Transfer in Europium Doped Yttrium Vanadate Crystals", *J. Lumin.*, **10** (5), 273-293 (1975).
- [1-147] 加納剛, "希土類イオン発光中心", *蛍光体ハンドブック*, 蛍光体同学会編, オーム社, 1987, pp. 110-125.
- [1-148] M. F. Reid, F. S. Richardson, "Electric Dipole Intensity Parameters for Lanthanide  $4f \rightarrow 4f$  Transitions", *J. Chem. Phys.*, **79** (12), 5735-5742 (1983).
- [1-149] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994, pp. 33-70.
- [1-150] C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters, "Polarized Spectra and Crystal-Field Parameters of  $\text{Eu}^{+3}$  in  $\text{YVO}_4$ ", *Phys. Rev.*, **155** (2), 178-187 (1967).
- [1-151] 中島茂春, 玉谷正昭, "蛍光体の発展史と現況", *蛍光体ハンドブック*, 蛍光体同学会編, オーム社, 1987, pp. 8-33.
- [1-152] K. Riwozki, M. Haase, "Colloidal  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  and  $\text{YPO}_4:\text{Eu}$  Nanoparticles: Luminescence and Energy Transfer Process", *J. Phys. Chem. B*, **105** (51), 12709-12713 (2001).
- [1-153] R. C. Ropp, "Spectra of Some Rare Earth Vanadates", *J. Electrochem. Solid State Sci.*, **115** (9), 940-945 (1968).
- [1-154] G. E. Venikouas, R. C. Powell, "Laser Site-Selection Spectroscopy Investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in  $\text{YVO}_4$  Crystals", *Phys. Rev. B*, **17** (9), 3456-3461 (1978).
- [1-155] A. Huignard, V. Buissette, A. C. Franville, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "Emission Processes in  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  Nanoparticles", *J. Phys. Chem. B*, **107** (28), 6754-6759 (2003).
- [1-156] G. Stein, E. Würzberg, "Energy Gap Law in the Solvent Isotope Effect on Radiationless Transitions of Rare Earth Ions", *J. Chem. Phys.*, **62** (1), 208-213 (1975).
- [1-157] H. Zhu, D. Zuo, "Highly Enhanced Photoluminescence from  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{YPO}_4$  Core/Shell Heteronanostructures", *J. Phys. Chem. C*, **113** (24), 10402-10406 (2009).
- [1-158] H. Zhu, H. Hu, Z. Wang, D. Zuo, "Synthesis of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{YBO}_3$  Heteronanostructures with Enhanced Photoluminescence Properties", *Nanosc. Res. Lett.*, **4** (9), 1009-1014 (2009).
- [1-159] A. Zharkouskay, H. Lünsdorf, C. Feldmann, "Ionic Liquid-Based Synthesis of Luminescent  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  and  $\text{YVO}_4:\text{Eu}@\text{YF}_3$  Nanocrystals", *J. Mater. Sci.*, **44** (15), 3936-3942 (2009).
- [1-160] R. S. Ningthoujam, L. R. Singh, V. Sudarsan, S. D. Singh, "Energy Transfer Process and Optimum Emission Studies in Luminescence of Core-Shell Nanoparticles:  $\text{YVO}_4:\text{Eu}-\text{YVO}_4$  and Surface State Analysis", *J. Alloys Compd.*, **484** (1-2), 782-789 (2009).
- [1-161] A.-L. Pénard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "Functionalized Sol-Gel Coatings for Optical Applications", *Acc. Chem. Res.*, **40** (9), 895-902 (2007).
- [1-162] H. Althues, P. Simon, S. Kaskel, "Transparent and Luminescent  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ /Polymer Nanocomposites Prepared by *in Situ* Polymerization", *J. Mater. Chem.*, **17** (8), 758-765 (2007).
- [1-163] E. Beaurepaire, V. Buissette, M.-P. Sauviat, D. Giaume, K. Lahlil, A. Mercuri, D. Casanova, A. Huignard, J.-L. Martin, T. Gacoin, J.-P. Boilot, A. Alexandrou, "Functionized Fluorescent Oxide Nanoparticles: Artificial Toxins for Sodium Channel Targeting and Imaging at the Single-Molecule Level", *Nano Lett.*, **4** (11), 2079-2083 (2004).
- [1-164] D. Casanova, D. Giaume, E. Beaurepaire, T. Gacoin, J.-P. Boilot, A. Alexandrou, "Optical *in Situ* Size Determination of Single Lanthanide-Ion Doped Oxide Nanoparticle", *Appl. Phys. Lett.*, **89** (25), 253103 (2006).
- [1-165] D. Casanova, D. Giaume, T. Gacoin, J.-P. Boilot, A. Alexandrou, "Single Lanthanide-Doped Oxide Nanoparticles as Donors in Fluorescence Resonance Energy Transfer Experiments", *J. Phys. Chem. B*, **110** (39), 19264-19270 (2006).
- [1-166] D. Casanova, D. Giaume, M. Moreau, J.-L. Martin, T. Gacoin, J.-P. Boilot, A. Alexandrou, "Counting the Number of Proteins Coupled to Single Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (39), 12592-12593 (2007).
- [1-167] D. Giaume, M. Poggi, D. Casanova, G. Mialon, K. Lahlil, A. Alexandrou, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "Organic Functionalization of Luminescent Oxide Nanoparticles toward Their Application as Biological Probes", *Langmuir*, **24** (19), 11018-11026 (2008).
- [1-168] G. Mialon, M. Poggi, D. Casanova, T.-L. Nguyen, S. Türkcan, A. Alexandrou, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "Luminescent Oxide Nanoparticles with Enhanced Optical Properties", *J. Lumin.*, **129** (12), 1706-1710 (2009).
- [1-169] D. Casanova, C. Bouzigues, T.-L. Nguyễn, R. O. Ramodiharilafy, L. Bouzahir-Sima, T. Gacoin, J.-P. Boilot, P.-L. Tharoux, A. Alexandrou, "Single Europium-Doped Nanoparticles Measure Temporal Pattern of Reactive Oxygen Species", *Nat. Nanotechnol.*, **4** (9), 581-585 (2009).

- [1-170] J. Kang, X.-Y. Zhang, L.-D. Sun, X.-X. Zhang, "Bioconjugation of Functionalized Fluorescent YVO<sub>4</sub>:Eu Nanocrystals with BSA for Immunoassay", *Talanta*, **71** (3), 1186-1191 (2007).
- [1-171] P. Yang, S. Huang, D. Kong, J. Lin, H. Fu, "Luminescence Functionalization of SBA-15 by YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> as a Novel Drug Delivery System", *Inorg. Chem.*, **46** (8), 3201-3211 (2007).
- [1-172] J.-Q. Gu, L.-D. Sun, Z.-G. Yan, C.-H. Yan, "Luminescence Resonance Energy Transfer Sensors Based on the Assemblies of Oppositely Charged Lanthanide/Gold Nanoparticles in Aqueous Solution", *Chem. Asian J.*, **2008** (3), 1857-1864 (2008).
- [1-173] G. Blasse, A. Bril, "Investigations on Bi<sup>3+</sup>-Activated Phosphors", *J. Chem. Phys.*, **48** (1), 217-222 (1968).
- [1-174] S. Z. Toma, F. F. Mikus, J. E. Mathers, "Energy Transfer and Fluorescence Processes in Bi<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> Activated YVO<sub>4</sub>", *J. Electrochem. Soc.*, **114** (9), 953-955 (1967).
- [1-175] A. Newport, J. Silver, A. Vecht, "The Synthesis of Fine Particle Yttrium Vanadate Phosphors from Spherical Powder Precursors Using Urea Precipitation", *J. Electrochem. Soc.*, **147** (10), 3944-3947 (2000).
- [1-176] B. Yan, X.-Q. Su, "Chemical Co-Precipitation Synthesis of Luminescent Bi<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>VO<sub>4</sub>:RE (RE = Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) Phosphors from Hybrid Precursors", *J. Non-Cryst. Solids*, **352** (30-31), 3275-3279 (2006).
- [1-177] W. J. Park, M. K. Jung, D. H. Yoon, "Influence of Eu<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> Co-Doping Content on Photoluminescence of YVO<sub>4</sub> Red Phosphors Induced by Ultraviolet Excitation", *Sens. Actuators B*, **126** (1), 324-327 (2007).
- [1-178] Y. Wang, Y. Sun, J. Zhang, Z. Ci, Z. Zhang, L. Wang, "New Red Y<sub>0.85</sub>Bi<sub>0.1</sub>Eu<sub>0.05</sub>V<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>4</sub> (M = Nb, P) Phosphors for Light-Emitting Diodes", *Physica B*, **403** (12), 2071-2075 (2008).
- [1-179] M. W. Stoltzfus, P. M. Woodward, R. Seshadri, J.-H. Klepeis, B. Bursten, "Structure and Bonding in SnWO<sub>4</sub>, PbWO<sub>4</sub>, and BiVO<sub>4</sub>: Lone Pairs vs Inert Pairs", *Inorg. Chem.*, **46** (10), 3839-3850 (2007).
- [1-180] A. Y. Zdobnikov, L. D. Kislovskii, A. M. Korovkin, "Optical Properties of the YVO<sub>4</sub> Crystal", *Opt. Spectrosc.*, **62** (5), 620-621 (1987).
- [1-181] A. K. Levine, F. C. Palilla, "A New, Highly Efficient Red-Emitting Cathodoluminescent Phosphor (YVO<sub>4</sub>:Eu) for Color Television", *Appl. Phys. Lett.*, **5** (6), 118-120 (1964).
- [1-182] R. C. Ropp, B. Carroll, "Precipitation of Rare Earth Vanadates from Aqueous Solution", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39** (8), 1303-1307 (1977).
- [1-183] X. Su, B. Yan, H. Huang, "*In Situ* Chemical Co-Precipitation Synthesis and Luminescence of GdVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> and Y<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>VO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Microcrystalline Phosphors Derived from Assembly of Hybrid Precursors", *J. Alloys Compd.*, **399** (1-2), 251-255 (2005).
- [1-184] S. D. Han, S. P. Khatkar, V. B. Taxak, G. Sharma, D. Kumar, "Synthesis, Luminescence and Effect of Heat Treatment on the Properties of Dy<sup>3+</sup>-Doped YVO<sub>4</sub> Phosphor", *Mater. Sci. Eng. B*, **129** (1-3), 126-130 (2006).
- [1-185] K. Uematsu, K. Toda, M. Sato, "Preparation of YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Phosphor Using Microwave Heating Method", *J. Alloys Compd.*, **389** (1-2), 209-214 (2005).
- [1-186] O. Yamaguchi, Y. Mukaida, H. Shigeta, H. Takemura, M. Yamashita, "Preparation of Alkoxy-Derived Yttrium Vanadate", *J. Electrochem. Soc.*, **136** (5), 1557-1560 (1989).
- [1-187] S. Erdei, F. W. Ainger, L. E. Cross, W. B. White, "Hydrolyzed Colloid Reaction (HCR) Technique for Preparation of YVO<sub>4</sub>, YPO<sub>4</sub>, and YV<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>", *Mater. Lett.*, **21** (2), 143-147 (1994).
- [1-188] Y. H. Zhou, J. Lin, "Morphology Control and Luminescence Properties of YVO<sub>4</sub>:Eu Phosphors Prepared by Spray Pyrolysis", *Opt. Mater.*, **27** (8), 1426-1432 (2005).
- [1-189] S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, W. Sakamoto, H. Koganei, "Synthesis of Nd:YVO<sub>4</sub> Thin Films by a Sol-Gel Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (12), 3041-3044 (1996).
- [1-190] M. Yu, J. Lin, Y. H. Zhou, M. L. Pang, X. M. Han, S. B. Wang, "Luminescence Properties of RP<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>4</sub>: A (R = Y, Gd, La; A = Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> x = 0, 0.5, 1) Thin Films Prepared by Pechini Sol-Gel Process", *Thin Solid Films*, **444** (1-2), 245-253 (2003).
- [1-191] H. Wang, M. Yu, C. K. Lin, J. Lin, "Core-Shell Structured SiO<sub>2</sub>@YVO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup> Phosphor Particles: Sol-Gel Preparation and Characterization", *J. Colloid Interface Sci.*, **300** (1), 176-182 (2006).
- [1-192] P. Yang, Z. Quan, L. Lu, S. Huang, J. Lin, P. Yang, "Luminescence Functionalization of Mesoporous Silica with Different Morphologies and Applications as Drug Delivery Systems", *Biomater.*, **29** (6), 692-702 (2008).
- [1-193] H. Li, J. Wang, H. Zhang, G. Yu, X. Wang, L. Fang, M. Shen, Z. Ning, Q. Tang, S. Li, X. Wang, K. Wang, "Structural and Optical Properties of Nd:LuVO<sub>4</sub> Waveguides Grown on Sapphire Substrates by Pulsed Laser Deposition", *J. Cryst. Growth*, **277** (1-4), 269-273 (2005).
- [1-194] H. Xu, H. Wang, T. Jin, H. Yan, "Rapid Fabrication of Luminescent Eu:YVO<sub>4</sub> Films by Microwave-Assisted Chemical Solution Deposition", *Nanotechnol.*, **16** (1), 65-69 (2005).
- [1-195] Z. Cheng, R. Xing, Z. Hou, S. Huang, J. Lin, "Patterning of Light-Emitting YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Thin Films via Inkjet Printing", *J. Phys. Chem. C*, **114** (21), 9883-9888 (2010).
- [1-196] X. Wu, Y. Tao, C. Mao, D. Liu, Y. Mao, "*In Situ* Hydrothermal Synthesis of YVO<sub>4</sub> Nanorods and Microtubes Using (NH<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanowires Templates", *J. Cryst. Growth*, **290** (1), 207-212 (2006).
- [1-197] H. Yu, H. Song, G. Pan, R. Qin, L. Fan, H. Zhang, X. Bai, S. Li, H. Zhao, S. Lu, "Preparation and Luminescent Properties of YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Nanofibers by Electrospinning", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8** (3), 1432-1436

(2008).

- [1-198] D. F. Shriver, P. W. Atkins, シュライバー無機化学 (上), 第3版, 玉虫伶太, 佐藤弦, 垣花真人訳, 東京化学同人, 2001, pp. 221-271.
- [1-199] S. Erdei, "Preparation of YVO<sub>4</sub> Powder from the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O System by a Hydrolyzed Colloid Reaction (HCR) Technique", *J. Mater. Sci.*, **30** (19), 4950-4959 (1995).
- [1-200] A. S. Tracey, J. S. Jaswal, S. J. Angus-Dunne, "Influence of pH and Ionic Strength on Aqueous Vanadate Equilibria", *Inorg. Chem.*, **34** (22), 5680-5685 (1995).
- [1-201] J. Livage, L. Bouhedja, C. Bonhomme, "Chemically Controlled Condensation of Polyoxovanadates", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13** (1-3), 65-70 (1998).
- [1-202] C. R. Ronda, T. Jüstel, "Luminescence of Nano Particles of Rare-Earth Phosphors", in *Luminescence: From Theory to Applications*, Ed. C. R. Ronda, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, pp. 55-56.
- [1-203] H. Wu, H. Xu, Q. Su, T. Chen, M. Wu, "Size- and Shape-Tailored Hydrothermal Synthesis of YVO<sub>4</sub> Crystals in Ultra-Wide pH Range Conditions", *J. Mater. Chem.*, **13** (5), 1223-1228 (2003).
- [1-204] A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "Synthesis and Luminescence Properties of Colloidal YVO<sub>4</sub>:Eu Phosphors", *Chem. Mater.*, **12** (4), 1090-1094 (2000).
- [1-205] A. Huignard, V. Buissette, G. Laurent, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "Synthesis and Characterizations of YVO<sub>4</sub>:Eu Colloids", *Chem. Mater.*, **14** (5), 2264-2269 (2002).
- [1-206] V. Buissette, A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, P. Ascehoug, B. Viana, "Luminescence Properties of YVO<sub>4</sub>:Ln (Ln = Nd, Yb, and Yb-Er) Nanoparticles", *Surf. Sci.*, **532-535**, 444-449 (2003).
- [1-207] H. Xu, H. Wang, H. Yan, Y. Meng, "Rapid Synthesis of Size-Controllable YVO<sub>4</sub> Nanoparticles by Microwave Irradiation", *Solid State Commun.*, **130** (7), 465-468 (2004).
- [1-208] H. Wang, Y. Meng, H. Yan, "Rapid Synthesis of Nanocrystalline CeVO<sub>4</sub> by Microwave Irradiation", *Inorg. Chem. Commun.*, **7** (4), 553-555 (2004).
- [1-209] H. Xu, H. Wang, H. Yan, "Preparation and Photocatalytic Properties of YVO<sub>4</sub> Nanopowders", *J. Hazard. Mater.*, **144** (1-2), 82-85 (2007).
- [1-210] Y. Li, G. Hong, "Synthesis and Luminescence Properties of Nanocrystalline YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>", *J. Solid State Chem.*, **178** (3), 645-649 (2005).
- [1-211] J. W. Stouwdam, M. Raudsepp, F. C. J. M. van Veggel, "Colloidal Nanoparticles of Ln<sup>3+</sup>-Doped LaVO<sub>4</sub>: Energy Transfer to Visible- and Near-Infrared-Emitting Lanthanide Ions", *Langmuir*, **21** (5), 7003-7008 (2005).
- [1-212] Y. Sun, H. Liu, X. Wang, X. Kong, H. Zhang, "Optical Spectroscopy and Visible Upconversion Studies of YVO<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> Nanocrystals Synthesized by a Hydrothermal Process", *Chem. Mater.*, **18** (11), 2726-2732 (2006).
- [1-213] M. Iwasaki, N. Yamashita, M. Taguchi, S. Karuppucharmy, S. Ito, W. Park, "Blue Emission of YMO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> (M = V, P) Nanocrystals Prepared through Facile Wet Process", *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6321**, 632104 (2006).
- [1-214] L. Zhu, J. Li, Q. Li, X. Liu, J. Meng, X. Cao, "Sonochemical Synthesis and Photoluminescent Property of YVO<sub>4</sub>:Eu Nanocrystals", *Nanotechnol.*, **18** (5), 055604 (2007).
- [1-215] A. F. Khan, D. Haranath, R. Yadav, S. Singh, S. Chawla, V. Dutta, "Controlled Surface Distribution and Luminescence of YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Nanophosphor Layers", *Appl. Phys. Lett.*, **93** (7), 073103 (2008).
- [1-216] S. Mahapatra, S. K. Nayak, G. Madras, T. N. Guru Row, "Microwave Synthesis and Photocatalytic Activity of Nano Lanthanide (Ce, Pr, and Nd) Orthovanadates", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47** (17), 6509-6516 (2008).
- [1-217] E. Borca, M. Bercu, S. Georgescu, S. Hodoroagea, E. Cotoi, "XRD and FTIR Characterization of Nanocrystalline YVO<sub>4</sub>:Eu Derived by Coprecipitation Process", *Z. Kristallogr. Suppl.*, **27**, 121-126 (2008).
- [1-218] N. S. Singh, R. S. Ningthoujam, L. R. Devi, N. Yaiphaba, V. Sudarsan, S. D. Singh, R. K. Vatsa, R. Tewari, "Luminescence Study of Eu<sup>3+</sup> Doped GdVO<sub>4</sub> Nanoparticles: Concentration, Particle Size, and Core/Shell Effects", *J. Appl. Phys.*, **104** (10), 10437 (2008).
- [1-219] N. S. Singh, R. S. Ningthoujam, M. N. Luwang, S. D. Singh, R. K. Vatsa, "Luminescence, Lifetime and Quantum Yield Studies of YVO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup> = Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>) Nanoparticles: Concentration and Annealing Effects", *Chem. Phys. Lett.*, **480** (4-6), 237-242 (2009).
- [1-220] L. Robindro Singh, R. S. Ningthoujam, N. Shanta Singh, S. Dorendrajit Singh, "Probing Dy<sup>3+</sup> Ions on the Surface of Nanocrystalline YVO<sub>4</sub>: Luminescence Study", *Opt. Mater.*, **32** (2), 286-292 (2009).
- [1-221] L. R. Singh, R. S. Ningthoujam, "Critical View on Energy Transfer, Site Symmetry, Improvement in Luminescence of Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> Doped YVO<sub>4</sub> by Core-Shell Formation", *J. Appl. Phys.*, **107** (10), 104304 (2010).
- [1-222] S. Ray, A. Banerjee, P. Pramanik, "Shape Controlled Synthesis, Characterization and Photoluminescence Properties of YVO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> Phosphors", *Mater. Sci. Eng. B*, **156** (1-3), 10-17 (2009).
- [1-223] H.-D. Nguyen, S.-I. Mho, I.-H. Yeo, "Preparation and Characterization of Nanosized (Y,Bi)VO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> and Y(V,P)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Red Phosphors", *J. Lumin.*, **129** (12), 1754-1758 (2009).
- [1-224] J. Wang, Y. Xu, M. Hojamberdiev, J. Peng, G. Zhu, "A Facile Route to Synthesize Luminescent YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Porous Nanoplates", *J. Non-Cryst. Solids*, **355** (14-15), 903-907 (2009).
- [1-225] J. Wang, Y. Xu, M. Hojamberdiev, Y. Cui, H. Liu, G. Zhu, "Optical Properties of Porous YVO<sub>4</sub>:Ln (Ln = Dy<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup>) Nanoplates Obtained by the Chemical Co-Precipitation Method", *J. Alloys Compd.*, **479** (1-2), 772-776

(2009).

- [1-226] R. Han, R. Hu, K. Chen, "CTAB-Assisted Precipitation Synthesis and Photoluminescence Properties of Olive-Like  $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  Nanocrystallites", *Opt. Mater.*, **32** (2), 329-333 (2009).
- [1-227] Y. Liu, J. Ma, C. Dai, Z. Song, Y. Sun, J. Fang, C. Gao, J. Zhao, "Low-Temperature Synthesis of  $\text{YVO}_4$  Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity", *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** (11), 2791-2794 (2009).
- [1-228] C. Yu, M. Yu, C. Li, C. Zhang, P. Yang, J. Lin, "Spindle-Like Lanthanide Orthovanadate Nanoparticles: Facile Synthesis by Ultrasonic Irradiation, Characterization, and Luminescent Properties", *Cryst. Growth Des.*, **9** (2), 783-791 (2009).
- [1-229] L. Xie, H. Song, Y. Wang, W. Xu, X. Bai, B. Dong, "Influence of Concentration Effect and Au Coating on Photoluminescence Properties of  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  Nanoparticle Colloids", *J. Phys. Chem. C*, **114** (21), 9975-9980 (2010).
- [1-230] Y. Qiao, X. Liu, Q. Zhang, D. Chen, Y. Wang, W. Ma, "Synthesis and Luminescence Properties of  $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  Nanocrystals Grown in Nanoporous Glass", *Mater. Lett.*, **64** (11), 1306-1308 (2010).
- [1-231] A. Dulda, D. S. Jo, L. S. Pu, T. Masaki, D. H. Yoon, "New Synthesis Technology for High Efficiency  $\text{Eu:YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$  Nanophosphor", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118** (7), 568-570 (2010).
- [1-232] V. Buissette, D. Giaume, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "Aqueous Routes to Lanthanide-Doped Oxide Nanophosphors", *J. Mater. Chem.*, **16** (6), 529-539 (2006).
- [1-233] G. Mialon, M. Gohin, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "High Temperature Strategy for Oxide Nanoparticle Synthesis", *ACS Nano*, **2** (12), 2505-2512 (2008).
- [1-234] G. Mialon, S. Türkcan, A. Alexandrou, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "New Insights into Size Effects in Luminescent Oxide Nanocrystals", *J. Phys. Chem. C*, **113** (43), 18699-18796 (2009).
- [1-235] M. Haase, K. Riwozki, H. Meyssamy, A. Kornowski, "Synthesis and Properties of Colloidal Lanthanide-Doped Nanocrystals", *J. Alloys Compd.*, **303-304**, 191-197 (2000).
- [1-236] L. Sun, Y. Zhang, J. Zhang, C. Yan, C. Laio, Y. Lu, "Fabrication of Size Controllable  $\text{YVO}_4$  Nanoparticles via Microemulsion-Mediated Synthetic Process", *Solid State Commun.*, **124** (1-2), 35-38 (2002).
- [1-237] C.-H. Yan, L.-D. Sun, C.-S. Liao, Y.-X. Zhang, Y.-Q. Lu, S.-H. Huang, S.-Z. Lu, " $\text{Eu}^{3+}$  Ion as Fluorescent Probe for Detecting the Surface Effect in Nanocrystals", *Appl. Phys. Lett.*, **82** (20), 3511-3513 (2003).
- [1-238] H. Peng, S. Huang, L. Sun, C. Yan, "Analysis of Surface Effect on Luminescent Properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{YVO}_4$  Nanocrystals", *Phys. Lett. A*, **367** (3), 211-214 (2007).
- [1-239] C.-J. Jia, L.-D. Sun, F. Luo, X.-C. Jiang, L.-H. Wei, C.-H. Yan, "Structural Transformation Induced Improved Luminescent Properties for  $\text{LaVO}_4\text{:Eu}$  Nanocrystals", *Appl. Phys. Lett.*, **84** (26), 5305-5307 (2004).
- [1-240] W. Fan, W. Zhao, L. You, X. Song, W. Zhang, H. Yu, S. Sun, "A Simple Method to Synthesize Single-Crystalline Lanthanide Orthovanadate Nanorods", *J. Solid State Chem.*, **177** (12), 4399-4403 (2004).
- [1-241] C.-J. Jia, L.-D. Sun, L.-P. You, X.-C. Jiang, F. Luo, Y.-C. Pang, C.-H. Yan, "Selective Synthesis of Monazite- and Zircon-Type  $\text{LaVO}_4$  Nanocrystals", *J. Phys. Chem. B*, **109** (8), 3284-3290 (2005).
- [1-242] M. Darbandi, W. Hoheisel, N. Nann, "Silica Coated, Water Dispersible and Photoluminescent  $\text{Y(V, P)O}_4\text{:Eu}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  Nanophosphors", *Nanotechnol.*, **17** (16), 4168-4173 (2006).
- [1-243] X. Wu, Y. Tao, C. Song, C. Mao, L. Dong, J. Zhu, "Morphological Control and Luminescent Properties of  $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  Nanocrystals", *J. Phys. Chem. B*, **110** (32), 15791-15796 (2006).
- [1-244] W. Fan, X. Song, Y. Bu, S. Sun, X. Zhao, "Selected-Control Hydrothermal Synthesis and Formation Mechanism of Monazite- and Zircon-Type  $\text{LaVO}_4$  Nanocrystals", *J. Phys. Chem. B*, **110** (46), 23247-23254 (2006).
- [1-245] L. Chen, Y. Liu, K. Huang, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of  $\text{YVO}_4$ -Based Phosphors Doped with  $\text{Eu}^{3+}$  Ion", *Mater. Res. Bull.*, **41** (1), 158-166 (2006).
- [1-246] Y. Wang, Y. Zuo, H. Gao, "Luminescence Properties of Nanocrystalline  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  Under UV and VUV Excitation", *Mater. Res. Bull.*, **41** (11), 2147-2153 (2006).
- [1-247] J. Liu, Y. Li, "General Synthesis of Colloidal Rare Earth Orthovanadate Nanocrystals", *J. Mater. Chem.*, **17** (18), 1797-1803 (2007).
- [1-248] J. Liu, Y. Li, "Synthesis and Self-Assembly of Luminescent  $\text{Ln}^{3+}$ -Doped  $\text{LaVO}_4$  Uniform Nanocrystals", *Adv. Mater.*, **19** (8), 1118-1122 (2007).
- [1-249] X. Xu, X. Wang, A. Nisar, X. Liang, J. Zhuang, S. Hu, Y. Zhuang, "Combinatorial Hierarchically Ordered 2D Architectures Self-Assembled from Nanocrystal Building Blocks", *Adv. Mater.*, **20** (19), 3702-3708 (2008).
- [1-250] W. Fan, Y. Bu, X. Song, S. Sun, X. Zhao, "Selective Synthesis and Luminescent Properties of Monazite- and Zircon-Type  $\text{LaVO}_4\text{:Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{and Dy}$ ) Nanocrystals", *Cryst. Growth Des.*, **7** (11), 2361-2366 (2007).
- [1-251] M. Kim, S. Kang, "Processing Effect on the Luminescence and Raman Spectra of  $\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4\text{:Eu}_x^{3+}$  Phosphors", *J. Mater. Res.*, **22** (8), 2288-2296 (2007).
- [1-252] F. Wang, X. Xue, X. Liu, "Multicolor Tuning of  $(\text{Ln,P})$ -Doped  $\text{YVO}_4$  Nanoparticles by Single-Wavelength Excitation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (5), 906-909 (2008).
- [1-253] Q. X. Zheng, B. Li, M. Xue, H. D. Zhang, Y. J. Zhan, W. S. Pang, X. T. Tao, M. H. Jiang, "Synthesis of  $\text{YVO}_4$  and Rare Earth-Doped  $\text{YVO}_4$  Ultra-Fine Particles in Supercritical Water", *J. Supercrit. Fluids*, **46** (2), 123-128 (2008).

- [1-254] G. Li, K. Chao, H. Peng, K. Chen, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of  $\text{YVO}_4$  and  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  Nanobelts and Polyhedral Micron Crystals", *J. Phys. Chem. C*, **112** (16), 6228-6231 (2008).
- [1-255] J. Ma, Q. Wu, Y. Ding, "Selective Synthesis of Monoclinic and Tetragonal Phase  $\text{LaVO}_4$  Nanorods via Oxides-Hydrothermal Route", *J. Nanopart. Res.*, **10** (5), 775-786 (2008).
- [1-256] Y. Su, G. Li, X. Chen, J. Liu, L. Li, "Hydrothermal Synthesis of  $\text{GdVO}_4\text{:Ho}^{3+}$  Nanorods with a Novel White-Light Emission", *Chem. Lett.*, **37** (7), 762-763 (2008).
- [1-257] N. Wang, W. Chen, Q. Zhang, Y. Dai, "Synthesis, Luminescent, and Magnetic Properties of  $\text{LaVO}_4\text{:Eu}$  Nanorods", *Mater. Lett.*, **62** (1), 109-112 (2008).
- [1-258] L. Chen, Y. Liu, K. Huang, G. Liu, "Synthesis and Luminescence Properties of  $\text{YVO}_4\text{:Dy}^{3+}$  Nanorods", *J. Mater. Process Technol.*, **198** (1-3), 129-133 (2008).
- [1-259] Y. Sun, Y. Chen, X. Kong, K. Chao, Y. Yu, Q. Zeng, Y. Zhang, H. Zhang, "Microstructure and Environment Dependence of  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  Upconversion Emission in  $\text{YVO}_4\text{:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  Nanocrystals", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8** (3), 1437-1442 (2008).
- [1-260] H. Zhu, H. Yang, D. Jin, Z. Wang, X. Gu, X. Yao, K. Yao, "Hydrothermal Synthesis and Photoluminescent Properties of  $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$  ( $x = 0-1.0$ ) Nanophosphors", *J. Nanopart. Res.*, **10** (7), 1149-1154 (2008).
- [1-261] G. Liu, X. Duan, H. Li, H. Dong, L. Zhu, "Novel Polyhedron-Like  $\text{t-LaVO}_4\text{:Dy}^{3+}$  Nanocrystals: Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence Properties", *J. Cryst. Growth*, **310** (22), 4689-4696 (2008).
- [1-262] G. Wang, W. Qin, D. Zhang, L. Wang, G. Wei, P. Zhu, R. Kim, "Enhanced Photoluminescence of Water Soluble  $\text{YVO}_4\text{:Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{and Ce}$ ) Nanocrystals by  $\text{Ba}^{2+}$  Doping", *J. Phys. Chem. C*, **112** (44), 17042-17045 (2008).
- [1-263] M. Gu, Q. Liu, S. Mao, D. Mao, C. Chang, "Preparation and Photoluminescence of Single-Crystalline  $\text{GdVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  Nanorods by Hydrothermal Conversion of  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  Nanorods", *Cryst. Growth Des.*, **8** (4), 1422-1425 (2008).
- [1-264] H. Deng, C. Liu, S. Yang, S. Xiao, Z.-K. Zhou, Q.-Q. Wang, "Additive-Mediated Splitting of Lanthanide Orthovanadate Nanocrystals in Water: Morphological Evolution from Rods to Sheaves and to Spherulites", *Cryst. Growth Des.*, **8** (12), 4432-4439 (2008).
- [1-265] H. Deng, S. Yang, S. Xiao, H.-M. Gong, Q.-Q. Wang, "Controlled Synthesis and Upconverted Avalanche Luminescence of Cerium(III) and Neodymium(III) Orthovanadate Nanocrystals with High Uniformity of Size and Shape", *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (6), 2032-3040 (2008).
- [1-266] Y. Wang, W. Qin, J. Zhang, C. Cao, S. Lü, X. Ren, "Photoluminescence of Colloidal  $\text{YVO}_4\text{:Eu/SiO}_2$  Core/Shell Nanocrystals", *Opt. Commun.*, **282** (6), 1148-1153 (2009).
- [1-267] G. Liu, X. Duan, H. Li, H. Dong, "Hydrothermal Synthesis, Characterization and Optical Properties of Novel Fishbone-Like  $\text{LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  Nanocrystals", *Mater. Chem. Phys.*, **115** (1), 165-171 (2009).
- [1-268] G. Jia, Y. Song, M. Yang, Y. Huang, L. Zhang, H. You, "Uniform  $\text{YVO}_4\text{:Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{and Sm}$ ) Nanocrystals: Solvothermal Synthesis and Luminescence Properties", *Opt. Mater.*, **31** (6), 1032-1037 (2009).
- [1-269] B. Yan, J.-H. Wu, "Solid State-Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence of  $\text{LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  Nanophosphors", *Mater. Lett.*, **63** (11), 946-948 (2009).
- [1-270] J. Wang, Y. Xu, M. Hojamberdiev, J. Peng, G. Zhu, " $\text{Na}_2\text{EDTA}$ -Assisted Hydrothermal Synthesis and Luminescent Properties of  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  with Different Morphologies in a Wide pH Range", *Mater. Sci. Eng. B*, **156** (1-3), 42-47 (2009).
- [1-271] S. Kaowphong, K. Nakashima, V. Petrykin, S. Thongtem, M. Kakihana, "Methanol-Water System for Solvothermal Synthesis of  $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  with High Photoluminescent Intensity", *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** (Suppl.1), S16-S20 (2009).
- [1-272] F. Zhang, Y. Wang, "Photoluminescence Properties of  $\text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  Co-Doped  $\text{YVO}_4$  Nanocrystalline Powders under VUV/UV Excitation", *J. Electrochem. Soc.*, **156** (9), J258-J262 (2009).
- [1-273] Y. Zheng, H. You, G. Jia, K. Liu, Y. Song, M. Yang, "Facile Hydrothermal Synthesis and Luminescent Properties of Large-Scale  $\text{GdVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  Nanowires", *Cryst. Growth Des.*, **9** (12), 5101-5107 (2009).
- [1-274] B. Yan, J. H. Wu, " $\text{YVO}_4\text{:RE}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) Nanophosphors: Facile Hydrothermal Synthesis, Microstructure, and Photoluminescence", *J. Mater. Res.*, **24** (10), 3050-3056 (2009).
- [1-275] S. Kaowphong, V. Petrykin, S. Thongtem M. Kakihana, "Synthesis of Nanocrystalline  $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  Red Emission Phosphor with High Fluorescence Intensity by Hydrothermal Method Using Original Vanadium-Peroxo-Citrate Complex", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117** (3), 273-276 (2009).
- [1-276] Q. Zhou, L. Zhang, H. Fan, L. Wu, Y. Lü, "An Ethanol Gas Sensor Using Energy Transfer Cataluminescence on Nanosized  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  Surface", *Sens. Actuators B*, **144** (1), 192-197 (2010).
- [1-277] S. Choi, Y.-M. Moon, H.-K. Jung, "Luminescent Properties of PEG-Added Nanocrystalline  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  Phosphor Prepared by a Hydrothermal Method", *J. Lumin.*, **130** (4), 549-553 (2010).
- [1-278] T. Taniguchi, T. Watanabe, K. Katsumata, K. Okada, N. Matsushita, "Synthesis of Amphipathic  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  Nanophosphors by Oleate-Modified Nucleation/Hydrothermal-Growth Process", *J. Phys. Chem. C*, **114** (9), 3763-3769 (2010).

- [1-279] L. Li, M. Zhao, W. Tong, X. Guan, G. Li, L. Yang, "Preparation of Cereal-Like  $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy) for High Quantum Efficiency Photoluminescence", *Nanotechnol.*, **21** (19), 195601 (2010).
- [1-280] S. Ray, A. Banerjee, P. Pramanik, "A Novel Rock-Like Nanoarchitecture of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  Phosphor: Selective Synthesis, Characterization, and Luminescence Behavior", *J. Mater. Sci.*, **45** (1), 259-267 (2010).
- [1-281] Y. Su, L. Li, G. Li, J. Liu, X. Chen, W. Hu, G. Liu, "Multicolor Light Emission of  $\text{GdVO}_4:\text{Ln}^{3+}$  Nanorods by a Single-Wavelength Excitation", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10** (3), 1877-1883 (2010).
- [1-282] C. Feldmann, "Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials", *Solid State Sci.*, **7** (7), 868-873 (2005).
- [1-283] D. Kong, Z. Wang, C. Lin, P. Yang, Z. Quan, J. Lin, "One-Step Synthesis and Luminescent Properties of Nanocrystalline  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  Powders", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8** (3), 1228-1233 (2008).
- [1-284] T.-D. Nguyen, C.-T. Dinh, D.-T. Nguyen, T.-O. Do, "A Novel Approach for Monodisperse Samarium Orthovanadate Nanocrystals: Controlled Synthesis and Characterization", *J. Phys. Chem. C*, **113** (43), 18584-18595 (2009).
- [1-285] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun, Q. Xin, "Low Temperature Synthesis of Nanocrystalline  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  via Polyacrylamide Gel Method", *J. Solid State Chem.*, **177** (8), 2649-2654 (2004).
- [1-286] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun, Q. Xin, "Photoluminescence of  $\text{YVO}_4:\text{Tm}$  Phosphor Prepared by a Polymerizable Complex Method", *Solid State Commun.*, **132** (8), 527-531 (2004).
- [1-287] H. Zhang, M. Lü, Z. Xiu, G. Zhou, S. Wang, Y. Zhou, S. Wang, "Influence of Processing Conditions on the Luminescence of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  Nanoparticles", *Mater. Sci. Eng. B*, **130** (1-3), 151-157 (2006).
- [1-288] K. Yang, F. Zheng, R. Wu, H. Li, X. Zhang, "Upconversion Luminescent Properties of  $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  Nano-Powder by Sol-Gel Method", *J. Rare Earths*, **24** (Suppl.1), 162-166 (2006).
- [1-289] H. Zhang, Q. Xin, X. Fu, S. Niu, "Synthesis and Luminescent Properties of Nanosized  $\text{YVO}_4:\text{Ln}$  (Ln = Sm, Dy)", *J. Alloys Compd.*, **457** (1-2), 61-65 (2008).
- [1-290] A. Bao, H. Yang, C. Tao, Y. Zhang, L. Han, "Luminescent Properties of Nanoparticles  $\text{YPr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4:\text{Dy}$  Phosphors", *J. Lumin.*, **128** (1), 60-66 (2008).
- [1-291] Y.-S. Chang, F.-M. Huang, Y.-Y. Tsai, L.-G. Teoh, "Synthesis and Photoluminescent Properties of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  Nano-Crystal Phosphor Prepared by Pechini Process", *J. Lumin.*, **129** (10), 1181-1185 (2009).
- [1-292] R. K. Datta, "Bismuth in Yttrium Vanadate and Yttrium Europium Vanadate Phosphors", *J. Electrochem. Soc.*, **114** (10), 1057-1063 (1967).
- [1-293] J. H. Kang, D. C. Lee, S. J. Yun, D. Y. Jeon, "Photoluminescence Characteristics of  $\text{Bi}^{3+}$ -Sensitized  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  Phosphor", *Proc. ASID*, **2006**, 252-255 (2006).
- [1-294] W. J. Park, M. K. Jung, S. J. Im, D. H. Yoon, "Photoluminescence Characteristics of Energy Transfer between  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{LnVO}_4:\text{Eu}, \text{Bi}$  (Ln = Y, La, Gd)", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **313-314**, 373-377 (2008).
- [1-295] L. Chen, K.-J. Chen, C.-C. Lin, C.-I. Chu, S.-F. Hu, M.-H. Lee, R.-S. Liu, "Combinatorial Approach to the Development of a Single Mass  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  Phosphor with Red and Green Dual Colors for High Color Rendering White Light-Emitting Diodes", *J. Comb. Chem.*, **12** (4), 587-594 (2010).
- [1-296] Z.-P. Ci, Y.-H. Wang, J.-C. Zhang, "A Novel Yellow Emitting Phosphor  $\text{Dy}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$  Co-Doped  $\text{YVO}_4$  Potentially for White Light Emitting Diodes", *Chin. Phys. B*, **19** (5), 057803 (2010).
- [1-297] B. N. Mahalley, S. J. Dhoble, R. B. Pode, G. Alexander, "Photoluminescence in  $\text{GdVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  Red Phosphor", *Appl. Phys. A*, **70** (1), 39-45 (2000).
- [1-298] B. N. Mahalley, R. B. Pode, P. K. Gupta, "Synthesis of  $\text{GdVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  Red Phosphor by Combustion Process", *phys. stat. sol. (a)*, **177** (1), 293-302 (2000).
- [1-299] V. Natarajan, A. R. Dhobale, C.-H. Lu, "Preparation and Characterization of Tunable  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  Phosphors", *J. Lumin.*, **129** (3), 290-293 (2009).
- [1-300] Z. Xia, D. Chen, M. Yang, T. Ying, "Synthesis and Luminescence Properties of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$  Phosphor with Enhanced Photoluminescence by  $\text{Bi}^{3+}$  Doping", *J. Phys. Chem. Solids*, **71** (3), 175-180 (2010).
- [1-301] 西尾友忠, 雨澤浩史, 堀部正吉, 山本直一, "ソフトプロセスによる新規ビスマス塩基性硝酸塩複合酸化物の合成 (I)", *粉体および粉末冶金*, **49** (7), 593-599 (2002).
- [1-302] 西尾友忠, 雨澤浩史, 堀部正吉, 山本直一, "ソフトプロセスによる新規ビスマス塩基性硝酸塩複合酸化物の合成 (II)", *粉体および粉末冶金*, **49** (12), 1082-1088 (2002).
- [1-303] 工藤昭彦, 大森慶子, 加藤英樹, "ソフト溶液合成で得られた高結晶性  $\text{BiVO}_4$  の可視光照射下での光触媒的酸素生成反応", *触媒*, **42** (2), 148-150 (2000).
- [1-304] A. Oribe, K. Tanaka, H. Morikawa, F. Marumo, "Refinement of Crystal Structure of  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ ", *Rep. Res. Lab. Eng. Mater. Tokyo Inst. Tech.*, **12**, 7-12 (1987).
- [1-305] D. W. Feldman, "EPR Spectra of  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$ ", *J. Chem. Phys.*, **58** (1), 363-366 (1973).
- [1-306] 小林洋志, *現代人の物理 7 発光の物理*, 朝倉書店, 2000, pp. 49-55.
- [1-307] J. Huang, K. Ding, Y. Hou, X. Wang, X. Fu, "Synthesis and Photocatalytic Activity of  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  Nanorods for the Degradation of Organic Pollutants in Water", *ChemSusChem*, **1** (12), 1011-1019 (2008).

- [1-308] J. S. Lewis, P. H. Holloway, "Sputter Deposition and Electroluminescence of  $Zn_2GeO_4:Mn$ ", *J. Electrochem. Soc.*, **147** (8), 3148-3150 (2000).
- [1-309] G. Anoop, K. Mini Krishna, M. K. Jayaraj, "The Effect of Mg Incorporation on Structural and Optical Properties of  $Zn_2GeO_4:Mn$  Phosphor", *J. Electrochem. Soc.*, **155** (1), J7-J10 (2008).
- [1-310] J. H. Schulman, R. J. Ginther, E. W. Claffy, "Manganese-Activated Zinc Beryllium Germanate Phosphors", *J. Electrochem. Soc.*, **96** (2), 57-74 (1949).
- [1-311] W. D. Partlow, D. W. Feldman, "Trapping Effects in the Luminescence of  $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ ", *J. Lumin.*, **6** (1), 11-20 (1973).
- [1-312] H. W. Leverenz, *An Introduction to Luminescence of Solids*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1950, p. 399.
- [1-313] V. Bondar, "Electrical Properties of Microstructural Thin Film Oxide Phosphors", *Mater. Sci. Eng. B*, **69-70**, 510-513 (2000).
- [1-314] L. C. Williams, D. Norton, J. Budai, P. H. Holloway, "Cathodoluminescence from Thin Film  $Zn_2GeO_4:Mn$  Phosphor Grown by Pulsed Laser Deposition", *J. Electrochem. Soc.*, **151** (8), H188-H191 (2004).
- [1-315] J. P. Bender, J. F. Wager, J. Kissick, B. L. Clark, D. A. Keszler, " $Zn_2GeO_4:Mn$  Alternating-Current Thin-Film Electroluminescent Devices", *J. Lumin.*, **99** (4), 311-324 (2002).
- [1-316] J. H. Kim, K. H. Yoon, "Fabrication and Performance of ACTFEL Display Devices Using Manganese-Doped Zinc Germanate as a Green-Emitting Electroluminescent Layer", *J. Korean Phys. Soc.*, **56** (6), 1861-1865 (2010).
- [1-317] J. Sato, H. Kobayashi, K. Ikarashi, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue, "Photocatalytic Activity for Water Decomposition of  $RuO_2$ -Dispersed  $Zn_2GeO_4$  with  $d^{10}$  Configuration", *J. Phys. Chem. B*, **108** (14), 4369-4375 (2004).
- [1-318] B. Ma, F. Wen, H. Jiang, J. Yang, P. Ying, C. Li, "The Synergistic Effects of Two Co-Catalysts on  $Zn_2GeO_4$  on Photocatalytic Water Splitting", *Catal. Lett.*, **134** (1-2), 78-86 (2009).
- [1-319] C. Yan, N. Singh, P. S. Lee, "Wide-Bandgap  $Zn_2GeO_4$  Nanowire Networks as Efficient Ultraviolet Photodetectors with Fast Response and Recovery Time", *Appl. Phys. Lett.*, **96** (5), 053108 (2010).
- [1-320] R. Stevens, B. F. Woodfield, J. Boerio-Goates, M. K. Crawford, "Heat Capacities, Third-Law Entropies and Thermodynamic Functions of the Negative Thermal Expansion Material  $Zn_2GeO_4$  from  $T = (0 \text{ to } 400) \text{ K}$ ", *J. Chem. Thermodyn.*, **36** (5), 349-357 (2004).
- [1-321] S. Ito, N. Yoneda, S. Shimada, A. Tsunashima, K. Kodaira, T. Matsushita, "Vapor Growth of  $Zn_2GeO_4$  Single Crystals", *J. Cryst. Growth*, **47** (2), 310-312 (1979).
- [1-322] 伊藤滋, 小平紘平, 松下徹, " $Zn_2GeO_4$ 針状結晶の気相成長", *日本化学会誌*, **1976** (9), 1372-1375 (1976).
- [1-323] T. Hashemi, A. W. Brinkman, M. J. Wilson, "Preparation, Sintering and Electrical Behaviour of Cobalt, Nickel and Zinc Germanate", *J. Mater. Sci.*, **28** (8), 2084-2088 (1993).
- [1-324] Y.-H. Lee, L.-Y. Luo, N.-S. Wang, T.-M. Chen, "Luminescence and Time-Resolved Fluorescence Decay of  $Mn^{2+}$ -Activated  $Zn_2GeO_4$  Phosphors under Ultraviolet Excitation", *Chin. J. Lumin.*, **26** (2), 183-188 (2005).
- [1-325] Z. Liu, X. Jing, L. Wang, "Luminescence of Native Defects in  $Zn_2GeO_4$ ", *J. Electrochem. Soc.*, **154** (6), H500-H506 (2007).
- [1-326] I. P. Kuz'mina, "К Образованию Na(K)-Германатов и Цинкогерманатов в Гидротермальных Условиях", *Kristallografiya*, **13** (5), 854-858 (1968).
- [1-327] O. D. Lyakh, I. A. Sheka, A. I. Perfil'ev, "О Германатах Цинка", *Ukr. Khim. Zh.*, **33**, 987-991 (1967).
- [1-328] O. Yamaguchi, J. Hidaka, K. Hirota, "Formation and Characterization of Alkoxy-Derived  $Zn_2GeO_4$ ", *J. Mater. Sci. Lett.*, **10** (24), 1471-1474 (1991).
- [1-329] C. C. Baker, J. Heikenfeld, A. J. Steckl, "Photoluminescent and Electroluminescent  $Zn_2Si_{0.5}Ge_{0.5}O_4:Mn$  Thin Films for Integrated Optic Devices", *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **8** (6), 1420-1426 (2002).
- [1-330] G. Anoop, K. Mini Krishna, K. Rajeev Kumar, M. K. Jayaraj, "Effect of ZnO Buffer Layer on the Structural and Optical Properties of  $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$  Thin Films", *J. Electrochem. Soc.*, **155** (10), J270-J273 (2008).
- [1-331] Z.-N. Wang, M.-F. Jiang, Z.-Y. Ning, L. Zhu, "Structure and Photoluminescence of  $Zn_2GeO_4$  Polycrystalline Films Prepared by Radio-Frequency Magnetron Sputtering", *Acta Physica Sinica*, **57** (10), 6507-6512 (2008).
- [1-332] M. Jiang, Z. Wang, Z. Ning, "Study of Structural and Optical Properties of Ge Doped ZnO Films", *Thin Solid Films*, **517** (24), 6717-6720 (2009).
- [1-333] T. Sanada, K. Yamamoto, N. Wada, K. Kojima, "Green Luminescence from Mn Ions in ZnO- $GeO_2$  Glasses Prepared by Sol-Gel Method and Their Glass Ceramics", *Thin Solid Films*, **496** (1), 169-173 (2006).
- [1-334] Y. Su, X. Meng, Y. Chen, S. Li, Q. Zhou, X. Liang, Y. Feng, "Synthesis and Photoluminescence Properties of Aligned  $Zn_2GeO_4$  Coated ZnO Nanorods and Ge Doped ZnO Nanocombs", *Mater. Res. Bull.*, **43** (6-7), 1865-1871 (2008).
- [1-335] C. Yan, P. S. Lee, "Synthesis and Structure Characterization of Ternary  $Zn_2GeO_4$  Nanowires by Chemical Vapor Transport", *J. Phys. Chem. C*, **113** (32), 14135-14139 (2009).
- [1-336] C. Yan, P. S. Lee, "Crystallographic Alignment of ZnO Nanorod Arrays on  $Zn_2GeO_4$  Nanocrystals: Promising Lattice-Matched Substrates", *J. Phys. Chem. C*, **114** (1), 265-268 (2010).
- [1-337] L. Li, Y. Su, Y. Q. Chen, M. Gao, Q. Chen, Y. Feng, "Synthesis and Photoluminescence Properties of



- Hierarchical Zinc Germanate Nanostructures”, *Adv. Sci. Lett.*, **3** (1), 1-5 (2010).
- [1-338] C.-C. Hung, M.-P. Chang, C.-Y. Ho, C.-K. Yu, W.-T. Lin, “Growth of Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> and Cu-Doped Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> Nanowires by Thermal Evaporation”, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (4), K80-K83 (2010).
- [1-339] M.-Y. Tsai, C.-Y. Yu, C.-C. Wang, T.-P. Perng, “Water-Driven Formation of Luminescent Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> Nanorods from Zn-Containing Ge Nanoparticles”, *Cryst. Growth Des.*, **8** (7), 2264-2269 (2008).
- [1-340] J. Huang, X. Wang, Y. Hou, X. Chen, L. Wu, X. Fu, “Degradation of Benzene over a Zinc Germanate Photocatalyst under Ambient Conditions”, *Environ. Sci. Technol.*, **42** (19), 7387-7391 (2008).
- [1-341] C. Feldmann, “Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials”, *Adv. Func. Mater.*, **13** (2), 101-107 (2003).
- [1-342] Y.-L. Kao, C.-J. Hsieh, M.-H. Li, “Static Dielectric Constants of Aqueous Glycol Solutions of Ethylene, Diethylene, Triethylene, Tetraethylene, Propylene, and Dipropylene”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **40** (5), 385-392 (2007).
- [1-343] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, Theory, “Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols”, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (11), 4847-4854 (1950).
- [1-344] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, “Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (25), 4630-4660 (2007).
- [1-345] H. Goesmann, C. Feldmann, “Nanoparticulate Functional Materials”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (8), 1362-1395 (2010).
- [1-346] 三上貴司, 平沢泉, “反応晶析プロセスを利用した単分散硫酸塩の製造 (その1)”, *硫酸と工業*, **63** (5), 69-75 (2010).
- [1-347] 平沢泉, 三上貴司, “ナノ結晶創製のための晶析技術”, *色材協会誌*, **81** (5), 161-164 (2008).
- [1-348] 杉山忠夫, 尾崎正孝, “微粒子の調製・構造”, *コロイド科学 I. 基礎及び分散・吸着*, 日本化学会編, 東京化学同人, 1995, pp.135-165.
- [1-349] R. Si, W.-W. Zhang, H.-P. Zhou, L.-D. Sun, C.-H. Yan, “Controlled-Synthesis, Self-Assembly Behavior, and Surface-Dependent Optical Properties of High-Quality Rare-Earth Oxide Nanocrystals”, *Chem. Mater.*, **19** (1), 18-27 (2007).
- [1-350] N. Pradhan, B. Katz, S. Efrima, “Synthesis of High-Quality Metal Sulfide Nanoparticles from Alkyl Xanthate Single Precursors in Alkylamine Solvents”, *J. Phys. Chem. B*, **107** (50), 13843-13854 (2003).
- [1-351] 阿尻雅文, 市川和義, “超臨界水熱プロセスによるナノ粒子の合成とハイブリッド化”, *化学と工業*, **63** (4), 330-332 (2010).
- [1-352] Y. Wada, H. Kuramoto, J. Anand, T. Kitamura, T. Sakata, H. Mori, S. Yanagida, “Microwave-Assisted Size Control of CdS Nanocrystallites”, *J. Mater. Chem.*, **11** (7), 1936-1940 (2001).
- [1-353] L. Yin, Y. Wang, G. Pang, Y. Kolytyn, A. Gedanken, “Sonochemical Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles – Effect of Additives and Quantum Size Effect”, *J. Colloid Interface Sci.*, **246** (1), 78-84 (2002).
- [1-354] H. Nakamura, Y. Yamaguchi, M. Miyazaki, M. Uehara, H. Maeda, P. Mulvaney, “Continuous Preparation of CdSe Nanocrystals by a Microreactor”, *Chem. Lett.*, **31** (10), 1072-1073 (2002).
- [1-355] 野中利之, 奥野純平, 相田卓, 畑田清隆, 鈴木明, 田嶋聖彦, 服部秀雄, 新井邦夫, “流通式超高压水反応装置の開発”, *化学工学論文集*, **32** (4), 356-362 (2006).
- [1-356] J. Chen, Z. Feng, P. Ying, C. Li, “ZnO Clusters Encapsulated inside Micropores of Zeolites Studied by UV Raman and Laser-Induced Luminescence Spectroscopies”, *J. Phys. Chem. B*, **108** (34), 12669-12676 (2004).
- [1-357] A. Fukuoka, H. Araki, J. Kimura, Y. Sakamoto, T. Higuchi, N. Sugimoto, S. Inagaki, M. Ichikawa, “Template Synthesis of Nanoparticle Arrays of Gold, Platinum and Palladium in Mesoporous Silica Films and Powders”, *J. Mater. Chem.*, **14** (4), 752-756 (2004).

## 第2章 特性評価法

### 2.1 結晶特性評価

#### 2.1.1 粉末 X 線回折(XRD)プロファイルの測定

X 線回折装置 (RINT-2200, 理学電機) を用い, 試料の結晶特性を測定した. 20 mm × 18 mm × 厚さ 0.2 mm の試料充填部をもつガラス試料板に粉末試料を充填したものを検体とした. X 線源に Cu の K $\alpha$ 線を使用し, 管電圧を 30 kV, 管電流を 40 mA とした. 通常の測定では, 発散スリットを 1°, 拡散スリットを 1°, 受光スリットを 0.30 mm とし, 2 $\theta$  = 10–60° の範囲を走査速度 2° min<sup>-1</sup>, ステップ 0.05° で測定した. 結晶子径および面間隔を算出する場合, 受光スリットを 0.15 mm, 走査速度を 0.1° min<sup>-1</sup> 以下, ステップを 0.006° に下げ, 所望の回折ピークのみを精密に測定した. 測定は全て室温で行った.

#### 2.1.2 Scherrer 法による結晶子径の評価

XRD 回折線の線幅は, 測定装置の光学系に起因する拡がり, と, 試料に起因する拡がりの足し合わせにより決定される. 試料結晶の(hkl)面に垂直な結晶子径を  $D_{hkl}$ , 不均一歪みを  $\eta_{hkl}$  とすると, 試料に起因する(hkl)回折線の拡がり  $\beta_{hkl}$  は, 以下の(2-1)式で与えられる.

$$\beta_{hkl} = \frac{\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} + 2\eta_{hkl} \tan \theta \quad (2-1)$$

不均一歪みが無視できる場合, 試料に起因する回折線の拡がり(2-1)式の第一項のみで表され, 以下の Scherrer の式が成り立つ.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (2-2)$$

ここで  $K$  は定数であり,  $\beta_{hkl}$  に積分幅を用いる場合  $K = 1$  となる[2-1].

上記の Scherrer の式を用いて試料の結晶子径を評価した. 実際にはピークを精密測定後, スムージング処理, バックグラウンド補正, ローレンツ偏光因子および吸収因子の補正,  $K\alpha_1 \cdot K\alpha_2$  分離を行い, Si 単結晶標準試料の測定から外部標準法により光学系による回折線の拡がりを除去したのち, 積分幅を用いて結晶子径を算出した. 積分幅の算出法として Cauchy 関数を用いた.

#### 2.1.3 Vegard 則による置換固溶量の評価

置換型固溶体では, 異種原子の置換率に対応して格子定数(面間隔)が変化する. このとき, 置換率に比例して面間隔が直線的に変化するケースを Vegard 則に従うという. YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 試料における Bi<sup>3+</sup> および Eu<sup>3+</sup> の置換固溶量を, Vegard 則を用いて評価した.

Y<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>の8配位におけるイオン径はそれぞれ 1.159 Å, 1.31 Å, 1.206 Å であり [2-2], Y<sup>3+</sup>よりも大きい Bi<sup>3+</sup>や Eu<sup>3+</sup>が Y<sup>3+</sup>サイトに置換固溶することで, 面間隔は増大し, XRD の回折ピークは低角度側にシフトする. そこで, 各試料の XRD の(200)ピークを精密測定し, そのピークシフト量から(200)面間隔の増大を見積もることで, Bi<sup>3+</sup>および Eu<sup>3+</sup>の Y<sup>3+</sup>サイトへの置換固溶を評価した.

置換固容量の評価にあたり, まず種々の Bi<sup>3+</sup>および Eu<sup>3+</sup>濃度の Y<sub>1-x-y</sub>Bi<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>VO<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 40, 0 ≤ y ≤ 20) ミクロン粒子試料を, 以下の固相合成法により作製した. 所定量の酸化イットリウム, 酸化ユウロピウム(III), 酸化ビスマス(III), およびメタバナジン酸(V)アンモニウムを混合し, エアフロー 300 mL min<sup>-1</sup> 中, 昇温速度 10 K min<sup>-1</sup> で室温から 800 °C まで昇温し, 800 °C で 6 h 焼成したのち, 室温まで冷却して解砕した. さらに同様の条件で 800 °C で 5 h 焼成し, 冷却, 解砕して Y<sub>1-x-y</sub>Bi<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>VO<sub>4</sub> ミクロン粒子粉末を得た. 使用した試薬を Table 2-1 に示す.

**Table 2-1.** List of reagents.

Reagent	Purity (%)	FW (g mol <sup>-1</sup> )	Maker
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 99.99	225.81	Kanto
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 98.0	465.96	Kanto
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 99.95	351.93	Kanto
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	> 99.0	116.98	Kanto

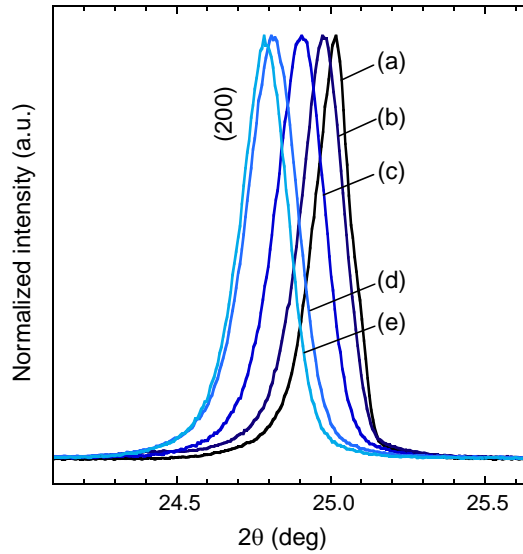
続いてこれらのミクロン粒子試料について, XRD (200)ピークを精密に測定した. 例として, Y<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>VO<sub>4</sub> ミクロン粒子試料の XRD (200)ピークを Fig. 2-1 に示す. これらのピークの重心位置 2θ および Cu Kα 波長 λ = 1.54174 Å を用い,

$$d_{200} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (2-3)$$

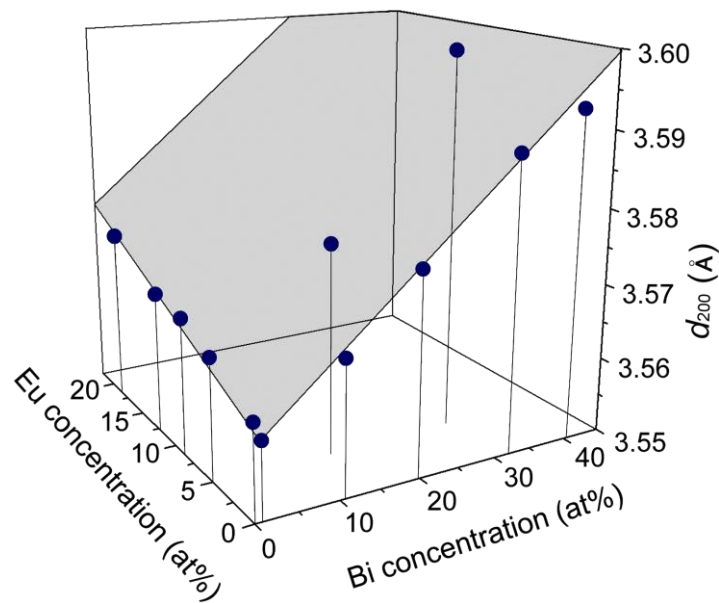
より各試料の  $d_{200}$  を算出した. Fig. 2-2 に種々の Bi<sup>3+</sup>および Eu<sup>3+</sup>濃度の Y<sub>1-x-y</sub>Bi<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>VO<sub>4</sub> ミクロン粒子試料の  $d_{200}$  を示す. Fig. 2-2 より, Y<sub>1-x-y</sub>Bi<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>VO<sub>4</sub> 系において  $d_{200}$  は Vegard 則に従い, ほぼ直線的に変化することがわかる.  $d_{200}$  (Å) を Bi, Eu 濃度 = x, y (at%) に対して平面近似した重回帰式は

$$d_{200} = (9.102 \pm 0.759) \times 10^{-4} \times x + (7.953 \pm 1.885) \times 10^{-4} \times y + 3.560 \pm 0.002 \quad (2-4)$$

と求めた. 第3章では, 作製したナノ蛍光体について, 後述する XRF により定量した組成比を(2-4)式に代入して面間隔の計算値  $d_{200,calc}$  を算出し, 実測値  $d_{200,obs}$  と比較することで, Bi<sup>3+</sup>および Eu<sup>3+</sup>の置換固容量を評価した.



**Fig. 2-1.** Precisely measured (200) XRD peaks of micron-sized  $Y_{1-x}Bi_xVO_4$  samples with different Bi concentration.  $x$ : (a) 0, (b) 10, (c) 20, (d) 32, and (e) 40.



**Fig. 2-2.** The  $d_{200}$  values of micron-sized  $Y_{1-x-y}Bi_xEu_yVO_4$  samples with different Eu and Bi concentrations.

## 2.2 形態観察および分散状態評価

### 2.2.1 電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)による形態観察

FE-SEM (Sirion, FEI) を用いて試料の形態を観察した。真鍮製の試料台に導電性カーボンテープを貼り、その上に少量の試料粉末を付着させ、オスミウムを蒸着して導電性を付与して検体とした。

### 2.2.2 電界放出型透過型電子顕微鏡(FE-TEM)による形態観察

FE-TEM (Tecnai F20, FEI, 加速電圧 200 kV, または Tecnai 12, FEI, 加速電圧 120 kV) を用いて試料の形態を観察した。試料分散液数滴または粉末試料少量をエタノール中に投入し, 超音波を照射し分散させたものをマイクログリッド (普及品, 応研商事) 上に数滴滴下し, 30 °C (3~6 章) または 50 °C (7 章) で 1 day 乾燥させ検体とした。

### 2.2.3 動的光散乱法(DLS)による粒度分布測定

DLS 測定装置 (HPPS, Malvern) を用い, 分散液中の粒子の流体力学的粒子径の分布を測定した。光路厚 10 mm の二面透過角型セルに溶媒を 8 分目まで入れ, 試料分散液を数滴, またはペースト状試料を少量加えた。これを超音波照射により分散させ検体とした。測定は 25 °C で行い, 同じ検体について連続して 3 回測定し, 3 回分のデータを統合して結果とした。YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>の屈折率としてバルク YVO<sub>4</sub>の値 1.993 を用いた[2-3]。

## 2.3 組成分析

### 2.3.1 蛍光 X 線分析(XRF)による組成分析

XRF 分析装置 (ZSX mini II, 理学電機) を用い, 試料の組成比を測定した。底面にポリプロピレンフィルムを張った専用ホルダーに粉末試料を充填し検体とした。測定にはファンダメンタル・パラメーター (FP) 法を用い, 含有可能性のある元素の重量比を測定後, 物質質量比に変換した。FP 法は共存元素の吸収および 2 次蛍光 X 線による励起を, FP と呼ばれる係数によって補正する方法である。X 線源に Pd の K および L 線を使用し, 管電圧を 40 kV, 管電流を 1.20 mA とした。組成比の決定には, Y の K $\alpha$ 線, Bi の L $\alpha$ 線, Eu の L $\alpha$ 線, V の K $\alpha$ 線, Zn の K $\alpha$ 線, Ge の K $\alpha$ 線, Mn の K $\alpha$ 線, および Na の K $\alpha$ 線を使用した。

### 2.3.2 電子顕微鏡付属のエネルギー分散型 X 線分析(EDX) による組成分析

FE-TEM (Tecnai 12, FEI) に付属の EDX により組成分析を行った。試料は FE-TEM 観察と同じものを用いた。組成比の決定には, Y の K $\alpha$ および L $\alpha$ 線, Bi の L $\alpha$ 線, Eu の L $\alpha$ 線, V の K $\alpha$ 線, Zn の K $\alpha$ 線, および Ge の K $\alpha$ 線を使用した。

## 2.4 有機物の評価と熱挙動解析

### 2.4.1 フーリエ変換赤外(FT-IR)分光光度計による赤外吸収スペクトルの測定

赤外分光光度計 (FTS-60A, Bio-Rad, または FT/IR-4200, 日本分光) を用い, 試料の FT-IR スペクトルを測定した。測定には KBr 錠剤法 (透過法) または拡散反射法を用いた。KBr 錠剤法では, KBr 粉末と試料粉末を混合し加圧成型したペレットを検体とした。拡散反射法では, KBr 粉末と試料粉末を混合し専用の試料皿に充填したものを検体とした。バ

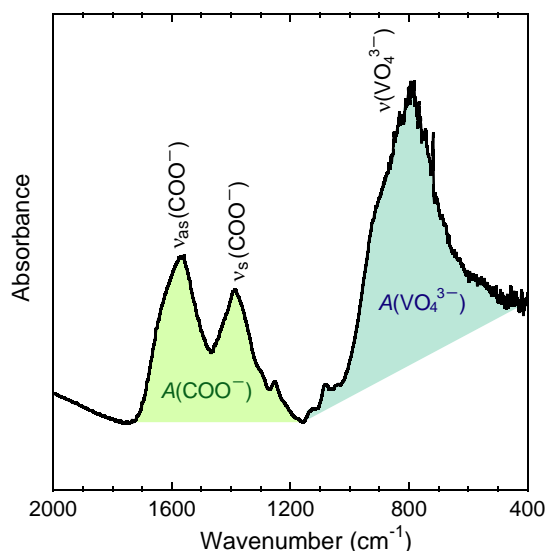
ックグラウンド測定には, KBr のみのペレットまたは粉末を用いた. 第 3, 4 章では FTS-60A を使用し, 空气中, 走査速度 5 kHz, 分解能 2 cm<sup>-1</sup>, 積算 128 回, アパーチャ径 2 cm<sup>-1</sup> で測定した. 第 5, 7 章では FT/IR-4200 を使用し, 空气中または N<sub>2</sub> フロー中で, 走査速度 2 mm s<sup>-1</sup>, 分解能 2 cm<sup>-1</sup>, 積算回数自動, アパーチャ径 5 mm で測定した. 測定は全て室温で行った.

#### 2.4.2 FT-IR によるクエン酸イオン吸着量の評価

第 4, 5 章では, FT-IR 吸収ピークの面積比を用い, VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> に対するクエン酸イオンの相対量の指標  $F_{\text{cit}}$  を導入した. 本研究で扱う YVO<sub>4</sub>·Bi<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> ナノ粒子の典型的な FT-IR スペクトルを Fig. 2-3 に示す. 790 cm<sup>-1</sup> の吸収ピークは VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 四面体の振動  $\nu(\text{VO}_4^{3-})$  に, 1395 cm<sup>-1</sup> および 1575 cm<sup>-1</sup> の吸収ピークはそれぞれ COO<sup>-</sup> 基の対称伸縮振動  $\nu_s(\text{COO}^-)$  および非対称伸縮振動  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  に帰属され, クエン酸イオンが COO<sup>-</sup> 基を介して粒子表面に配位していることを示す. そこで,  $\nu(\text{VO}_4^{3-})$  のピーク面積  $A(\text{VO}_4^{3-})$ ,  $\nu_s(\text{COO}^-)$  および  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  の総ピーク面積  $A(\text{COO}^-)$  を, 吸収のない 1160 cm<sup>-1</sup> を基点としたベースラインに基づいて Fig. 2-3 に示すように算出し,

$$F_{\text{cit}} = A(\text{COO}^-) / A(\text{VO}_4^{3-}) \quad (2-5)$$

より  $F_{\text{cit}}$  を算出し, クエン酸イオン吸着量の指標として用いた.



**Fig. 2-3.** Typical FT-IR spectra of YVO<sub>4</sub>·Bi<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> nanophosphor and the measurement methods for  $A(\text{VO}_4^{3-})$  and  $A(\text{COO}^-)$ .

#### 2.4.3 熱重量・示差熱分析法(TG-DTA)による熱挙動の評価

TG-DTA 装置 (Thermo plus TG8120, 理学電機) を用いて試料の熱挙動を測定した. 粉末試料約 10 mg を専用の白金皿に充填したものを検体とした. 測定はエアフロー 300 mL

min<sup>-1</sup>中、昇温速度 10 K min<sup>-1</sup>で室温から 700 °C または 800 °C まで行った。リファレンス試料としてα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用した。

## 2.5 光学特性評価

### 2.5.1 紫外可視(UV-Vis)吸収スペクトルの測定

吸光光度計 (V-570, 日本分光) を用い、試料の UV-Vis 吸収スペクトルを測定した。測定は全て室温で、走査速度 200 nm min<sup>-1</sup>, データ取り込み間隔 0.5 nm, バンド幅 2 nm で行った。第 4, 5 章で扱った分散液試料は、光路長 10 mm の石英セルに充填し、透過法により測定した。このとき、純水のみを充填した石英セルでブランクデータを測定し、試料のスペクトルから差し引いた。第 6 章で扱った波長変換膜試料は、透過法または積分球を用いて測定した。積分球を使用する場合、積分球の入光窓に波長変換膜を設置し、膜を透過した光を全て積分球で回収し、検出器に導光した。

### 2.5.2 蛍光特性評価

#### 2.5.2.1 蛍光(PL)・励起(PLE)スペクトルの測定

蛍光分光光度計 (FP-6500, 日本分光, キセノンランプ 150 W) を用い、試料の PL・PLE スペクトルを測定した。粉末試料を専用セルに充填したものを検体とした。励起光の二次光を遮断するため、試料と検出器の間に励起光カットフィルター (UV-35, 東芝硝子) を必要に応じて挿入した。測定は全て室温で、走査速度 100 nm min<sup>-1</sup> (3~6 章) または 200 nm min<sup>-1</sup> (7 章), データ取り込み間隔 0.5 nm (3 章) または 0.1 nm (4~7 章), 励起バンド幅 3 nm, 蛍光バンド幅 3 nm, 応答時間 1 s で行った。得られたスペクトルは測定後、スペクトル補正を行い、測定装置の感度の波長依存性を除去した。スペクトル補正に必要な装置の感度特性データは、ローダミン B の 5.5 μg L<sup>-1</sup> エチレングリコール溶液 (220–600 nm の補正) および副標準光源 (ESC-333, 日本分光, 350–750 nm の補正), または積分球ユニットに附属の標準光源 (ISF-513, 日本分光, 350–750 nm の補正) を用いて予め作成した。

#### 2.5.2.2 蛍光量子効率の測定

励起光源から蛍光体試料に入射した光子数を  $n_{ex}$ , 試料に吸収された光子数を  $n_{abs}$ , 試料が発した蛍光の光子数を  $n_{em}$  とすると、蛍光の外部量子効率  $EQE$ , 内部量子効率  $IQE$ , および吸収率  $a$  はそれぞれ,

$$EQE = n_{em} / n_{ex} \quad (2-6)$$

$$IQE = n_{em} / n_{abs} \quad (2-7)$$

$$a = n_{abs} / n_{ex} \quad (2-8)$$

で与えられる[2-4].

蛍光分光光度計 (FP-6500, 日本分光) および積分球ユニット (ISF-513, 日本分光) を用い, 試料の蛍光量子効率を測定した. 粉末試料を専用セルに充填したものを検体とした. 最初に, 測定波長域の光を全反射する白色板 (スペクトラロン SRS-99, Labsphere) に励起光を入射し, その反射光から励起光の積分強度  $\Sigma I_{ex}$  を記録した. 続いて, 同様の励起光を試料に入射し, 反射光の積分強度  $\Sigma I_r$  および発光スペクトルの積分強度  $\Sigma I_{em}$  を記録した.  $EQE$ ,  $IQE$ ,  $a$  はそれぞれ,

$$EQE = \frac{\Sigma I_{em}}{\Sigma I_{ex}} \quad (2-9)$$

$$IQE = \frac{\Sigma I_{em}}{\Sigma I_{ex} - \Sigma I_r} \quad (2-10)$$

$$a = \frac{\Sigma I_{ex} - \Sigma I_r}{\Sigma I_{ex}} \quad (2-11)$$

により算出した.

### 2.5.3 光耐久性の評価

#### 2.5.3.1 光退色カーブの測定と光退色率の算出

蛍光分光光度計 (FP-6500, 日本分光) を用い, 試料の光退色カーブを測定した. 光退色カーブとは, 励起光の連続照射下における発光強度の時間変化を記録したものである. 粉末試料を専用セルに充填したものを検体とした. 測定は全て室温で, 励起波長 365 nm ( $0.28 \text{ mW cm}^{-2}$ ) または 466 nm ( $0.83 \text{ mW cm}^{-2}$ ), 蛍光波長 619 nm, データ取り込み間隔 10 s, 励起バンド幅 20 nm, 蛍光バンド幅 1 nm, 応答時間 1 s で行った.

光退色しやすさの指標として, 光退色率  $F_{pb}$  を導入した. Fig. 2-4 に典型的な光退色カーブを示す. 光退色カーブの初期蛍光強度を  $I_0$ , 7200 s 励起光照射間の蛍光強度の最低値を  $I_{min}$  とし,

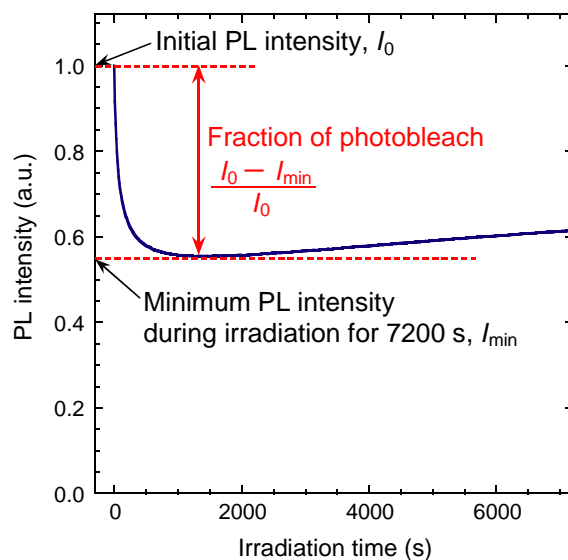
$$F_{pb} = \frac{I_0 - I_{min}}{I_0} \quad (2-12)$$

により  $F_{pb}$  を算出した.

#### 2.5.3.2 市販 UV ランプによる光退色

光退色カーブの測定とは別に, 光退色前後の ESR スペクトルを測定する際, 所定のセルに充填した粉末試料に, 市販の UV ランプ (波長 365 nm,  $1.53 \text{ mW cm}^{-2}$ ) を 10 min 照射したものを光退色後の試料として用いた.

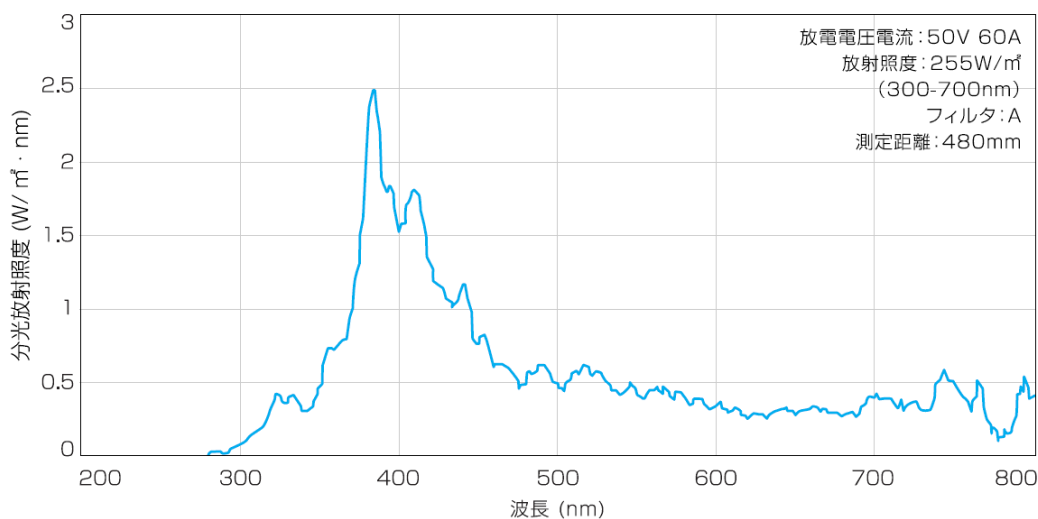




**Fig. 2-4.** Typical photobleaching curve and the definition of fraction of photobleach.

### 2.5.3.3 フェードメーターによる長期耐光性試験

フェードメーター（サンシャイン・カーボンウェザーメーター，スガ試験機， $220 \text{ mW cm}^{-2}$ ，ブラックパネル温度  $63 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ）を用いて試料の長期耐光性試験を行った．Fig. 2-5 に使用したフェードメーターの分光放射照度分布を示す[2-5]．ペースト状試料を所定の試験紙に展色して乾燥させたものを検体とし，フェードメーターの光照射時間に対する輝度の変化を記録した．輝度の測定には，市販のブラックライト（NIPPO，20 W，測定点照度  $2.92 \text{ lx}$ ）および輝度計（BM-5A，TOPCON）を使用した．



**Fig. 2-5.** Spectral irradiance of the fademeter [2-5].

## 2.6 電子スピン共鳴(ESR)スペクトルの測定

ESR 測定装置 (ELEXSYS E500, Bruker) を用い, 試料の ESR スペクトルを測定した. 石英試料管に試料粉末 40 mg を充填し検体とした. 磁場の校正は装置内部の NMR 回路により行った. マイクロ波光源として X-band (9.4 GHz), 出力 6.35 mW のものを使用した. 周波数変調 100 kHz, 振幅変調 0.100 mT, 時定数 1.28 ms, 変換時間 20.48 ms, 検出器感度 70 dB とし, 270–430 mT の磁場範囲をデータ取り込み数 4096, 積算回数 10 回として測定した. 測定は全て室温で行った.

## 第 2 章の引用文献

- [2-1] 理学電機株式会社 X 線研究所, “結晶子の大きさと格子歪”, *X 線回折ハンドブック*, 第 2 版, 国際文献印刷社, 1999, pp. 78-82.
- [2-2] R. D. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”, *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751-767 (1976).
- [2-3] Y. Wang, J. Lan, B. Zhao, J. Chen, X. Lin, J. Chen, “Growth and Characterization of  $Y\text{P}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4$  Crystal”, *J. Cryst. Growth*, **263** (1-4), 296-300 (2004).
- [2-4] 塩谷繁雄, “光と無機材料: C 蛍光材料”, *化学総説 No.39 無機光化学*, 日本化学会編, 学会出版センター, 1983, pp. 195-205.
- [2-5] スガ試験機株式会社, サンシャインウェザーメーター S300・S80 製品カタログ (2008).

## 第3章 クエン酸中間体を介した $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ナノ蛍光体の作製

### 3.1 緒言

#### 3.1.1 合成法の設計

本章では、近紫外光を赤色に波長変換する  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の作製と特性評価を検討した。

合成法の設計にあたり、1.3.4 で前述したように、多数ある希土類バナジウム酸化物  $\text{LnVO}_4$  ナノ粒子の合成法の中から、粒子どうしの凝集の抑制に重点を置き合成法を選定した。その結果、焼成処理を必要とせず、ナノ粒子どうしの凝集が抑制されて見た目に透明性のある分散液が得られ、特殊な溶媒・添加剤や、毒性・環境負荷の高い有機溶剤を使用せず、低温・簡便で、最も微小なナノ粒子が得られる方法として、Boilot らが報告したクエン酸中間体を介した水溶液反応による  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  ナノ粒子の作製に着目した[3-1]。

Boilot らのクエン酸中間体を介した水溶液反応では、まずクエン酸ナトリウム水溶液と  $(\text{Y,Eu})(\text{NO}_3)_3$  水溶液を混合し、中間体としてクエン酸( $\text{Y,Eu}$ )を沈殿させる。この沈殿に対し、弱塩基性に調製した  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  水溶液を添加することで、クエン酸( $\text{Y,Eu}$ )が溶解しつつ、 $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  クラスターが晶析する。その後  $60^\circ\text{C}$  で 30 min 熟成すると、粒子径約 8 nm の  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  ナノ粒子の見た目に透明な分散液が得られる。クエン酸イオンは  $\text{COO}^-$  基および  $\text{OH}$  基を介してナノ粒子表面の  $\text{Ln}^{3+}$  イオンと錯形成し、静電反発と立体反発によって粒子どうしの凝集を抑制する。

一方、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  を波長 365 nm 程度の近紫外光励起により赤色発光させるためには、少なくとも 15 at% 程度の高濃度  $\text{Bi}^{3+}$  ドープを必要とする。市販されている  $\text{Bi}^{3+}$  試薬のほとんどは水に難溶であり、Boilot らのクエン酸中間体を介した水溶液反応に  $\text{Bi}^{3+}$  共ドープを導入するにあたり、 $\text{Bi}^{3+}$  原料の投入方法に工夫が求められる。そこで、1.3.4 で前述したように、

- (i) クエン酸ビスマス(III) (以下、 $\text{Bi}^{3+}$ 粉末) を用い、中間体であるクエン酸( $\text{Y,Eu}$ )沈殿にクエン酸ビスマス粉末のまま混合し、クエン酸( $\text{Y,Bi-pow,Eu}$ )中間体を形成させたのち、 $\text{Na}_3\text{VO}_4$  水溶液を添加する方法、および、
  - (ii) 硝酸ビスマス(III)五水和物のエチレングリコール溶液 (以下、 $\text{Bi}^{3+}$ 溶液) を用い、クエン酸( $\text{Y,Eu}$ )沈殿に対して  $\text{Bi}^{3+}$  溶液を投入し、クエン酸( $\text{Y,Bi-sol,Eu}$ )中間体を形成させたのち、 $\text{Na}_3\text{VO}_4$  水溶液を添加する方法、
- の2種類の  $\text{Bi}^{3+}$  原料と投入方法を検討した。

$\text{Bi}^{3+}$ ドーピング量は 15 at% を目標値とした。  $\text{Bi}^{3+}$ 粉末を使用した場合、後述するように Bi リッチな副生成物を生じ、実際の  $\text{Bi}^{3+}$ ドーピング量が仕込組成よりも低下した。そこで予め 30 at% 相当の  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を投入し、実際の  $\text{Bi}^{3+}$ ドーピング量が約 15 at% となるように調製した。また  $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を使用した場合は、目標値どおり 15 at% の  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を投入した。

1.3.3.2 で述べたように、希土類バナジウム酸化物の沈殿反応における溶液の pH は、得られる生成物の組成や形態に大きな影響を与える[3-2]。溶液の pH が低いと、 $\text{VO}_4^{3-}$ はポリアニオンを生成し、そこに  $\text{Y}^{3+}$ イオンが拡散していく形で反応が進行し、比較的大きな粒子が得られやすい。また、とくに pH ~ 8 以下の沈殿反応では、 $\text{YV}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Y}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  などのバナジウム酸過剰な副生成物を生じやすい。逆に pH が十分に高い場合、 $\text{Y}(\text{OH})_3$  などの水酸化物が生成し、そこに  $\text{VO}_4^{3-}$ イオンが拡散していく形で進行するが、一旦  $\text{Y}(\text{OH})_3$  が生成すると、室温では反応は進行しない[3-3]。また、 $\text{Y}(\text{OH})_3$  が副生成物として残留することがある。そこで、 $\text{Na}_3\text{VO}_4$  水溶液に予め所定量の  $\text{NaOH}$  を加えることで、熟成開始時の反応溶液の pH が約 9 となるように調製し、バナジウム酸ポリアニオンや  $\text{Y}(\text{OH})_3$  が生成しない弱塩基性条件で反応を進行させた。

$\text{Bi}^{3+}$ 粉末を用いた場合は、熟成温度を Boilot らの報告と同じ 60 °C とし、種々の熟成時間における試料を作製した。一方、 $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いた場合は、温度を上げることで、副反応などを起こすことなく反応時間が短縮できることが予備実験によって確かめられたため、熟成温度を 85 °C とし、種々の熟成時間における試料を作製した。

### 3.1.2 研究目的と概要

クエン酸中間体を介した水溶液反応により、近紫外光を赤色に波長変換する  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の作製と特性評価を検討した。  $\text{Bi}^{3+}$ 原料として、  $\text{Bi}^{3+}$ 粉末と  $\text{Bi}^{3+}$ 溶液の 2 種類を用いた。両  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を用いた場合について、種々の熟成時間  $t_{\text{ag}}$  における試料をそれぞれ作製し、粒子生成プロセス、  $\text{Bi}^{3+}$ ドーピングプロセス、および蛍光特性の 3 点に着目した特性評価を行った。

粒子生成プロセスの探究にあたり、両  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を用いた場合について、種々の熟成時間における試料の結晶特性、粒子形態、分散性、および吸着有機物を、XRD、TEM、DLS、および FT-IR を用いてそれぞれ評価した。これらの結果より、両  $\text{Bi}^{3+}$ 原料に共通な粒子生成プロセスを明らかにした。その上で、見た目に透明なナノ粒子分散液が得られるメカニズムについて考察した。

$\text{Bi}^{3+}$ ドーピングプロセスの探究にあたり、最初に、  $\text{Bi}^{3+}$ 粉末を用いた場合においてのみ副生成物が生じる理由を探究した。まずこの副生成物について、XRD、TEM、および XRF を用

いて結晶特性，粒子形態，および組成を分析した．次に中間体であるクエン酸(Y,Eu)，クエン酸(Y,Bi-pow,Eu)，およびクエン酸(Y,Bi-sol,Eu)に着目し，これらのクエン酸中間体について，TEM および EDX を用いて粒子形態と組成を分析した．以上の結果より，Bi<sup>3+</sup>粉末を用いた場合に副生成物が生じる理由を考察した．続いて，主生成物であるナノ蛍光体試料について，種々の熟成時間における試料の Bi および Eu 含有量を XRF により定量した．また，各試料の XRD の(200)ピークから面間隔  $d_{200}$  を算出し，(2-4)式 (2.1.3 参照)を用いて，Y<sup>3+</sup>サイトへの Bi<sup>3+</sup>および Eu<sup>3+</sup>の置換固溶量を評価した．以上の結果より，副生成物の有無が主生成物であるナノ蛍光体の Bi<sup>3+</sup>ドーピングプロセスに与える影響について考察した．

蛍光特性の探究にあたり，種々の熟成時間における試料の PL・PLE スペクトルを測定し，その帰属を行った．また，蛍光強度の熟成時間変化を両 Bi<sup>3+</sup>原料について比較し，Bi<sup>3+</sup>ドーピングプロセスと蛍光特性の関係について考察した．最後に，Bi<sup>3+</sup>溶液を使用した試料について，近紫外光励起 ( $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ ) における蛍光量子効率を測定した．

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 試薬

第 3 章で使用した試薬を Table 3-1 に示す．

**Table 3-1.** List of reagents.

Reagent	Purity (%)	FW (g mol <sup>-1</sup> )	Maker
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	> 99.99	383.01	Kanto
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	> 99.95	446.07	Kanto
BiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	> 98	398.08	Soekawa
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	> 99.9	485.07	Wako
Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	> 91.8	183.9	Aldrich
Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	> 99.0	310.01	Mitsuwa
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	> 99.0	294.10	Wako
NaOH	> 97.0	40.00	Wako
Ethylene glycol	> 99.5	62.07	Wako

### 3.2.2 試料の作製方法

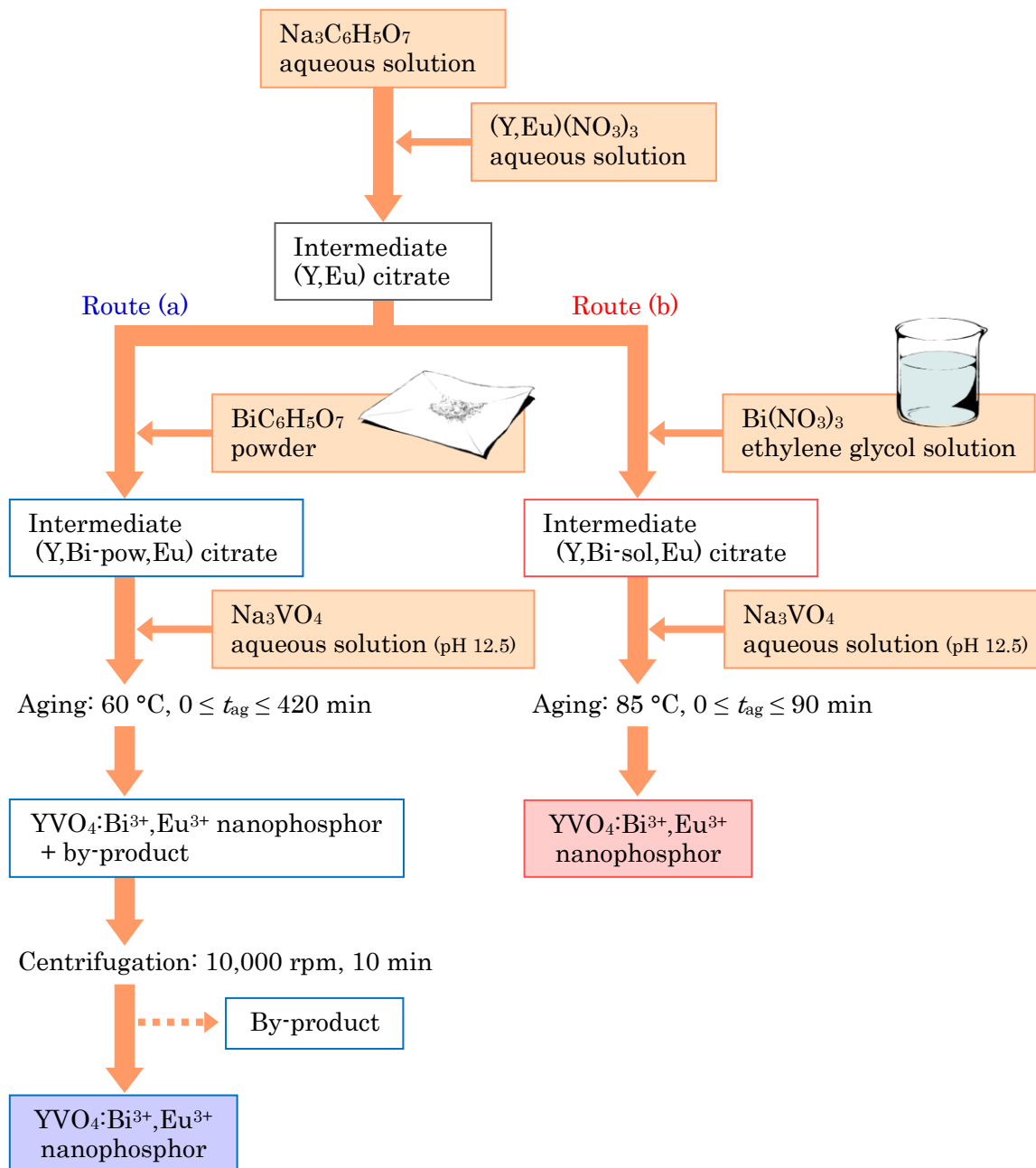
#### 3.2.2.1 Bi<sup>3+</sup>粉末原料を用いた試料の作製

硝酸イットリウム六水和物 2.60 mmol および硝酸ユウロピウム(III)六水和物 0.20 mmol を純水 40.0 mL に溶解させ，溶液 A とした．クエン酸三ナトリウム二水和物 2.10 mmol を純水 21.0 mL に溶解させ，溶液 B とした．オルトバナジン酸(V)ナトリウム 3.00 mmol を NaOH 水溶液 (pH 12.5) 40.0 mL に溶解させ，溶液 C とした．溶液 A に溶液 B を室温

で攪拌しつつ加え、クエン酸(Y,Eu)中間体を沈殿させた。次いで、得られた懸濁液にクエン酸ビスマス(III) 1.20 mmol を粉末のまま加え、1 min 超音波照射により混合し、クエン酸(Y,Bi-pow,Eu)中間体の懸濁液を得た。得られた懸濁液を 60 °C に加温し、溶液 C を加えたのち、所定の熟成時間  $t_{ag}$  ( $0 \leq t_{ag} \leq 420$  min) 攪拌しつつ熟成した。熟成後、室温まで冷却したのち、10,000 rpm, 10 min の遠心分離により沈降成分を副生成物として除去し、上澄みを試料分散液として回収した。得られた分散液について、孔径 2.4 nm の透析膜を用いて電導度が 40 mS  $m^{-1}$  以下となるまで透析し、溶存イオンを除去した。最後にエバポレーターを用いて、40 °C, 減圧下で溶媒を除去し、粉末試料を回収した。実験方法の概略を Fig. 3-1 の経路 a に示す。比較のため、ノンドープの  $YVO_4$  ナノ粒子も同様の作製条件 ( $t_{ag} = 30$  min) で作製した。

### 3.2.2.2 $Bi^{3+}$ 溶液原料を用いた試料の作製

クエン酸三ナトリウム二水和物 2.248 mmol を純水 19.71 mL に溶解させ、溶液 A とした。硝酸イットリウム六水和物 2.626 mmol および硝酸ユウロピウム(III)六水和物 0.564 mmol を純水 37.56 mL に溶解させ、溶液 B とした。硝酸ビスマス(III)五水和物 0.564 mmol をエチレングリコール 2.11 mL に溶解させ、溶液 C とした。オルトバナジウム(V)ナトリウム七水和物 2.820 mmol を NaOH 水溶液 (pH 12.5) 37.56 mL に溶解させ、溶液 D とした。室温で攪拌しつつ、溶液 A に溶液 B を加え、クエン酸(Y,Eu)中間体を沈殿させた。次いで、得られた懸濁液に溶液 C を同様に加え、クエン酸(Y,Bi-sol,Eu)中間体の懸濁液を得た。さらに溶液 D を同様に加え、得られた懸濁液を 85 °C に加温し、所定の熟成時間  $t_{ag}$  ( $0 \leq t_{ag} \leq 90$  min) 攪拌しつつ熟成した。熟成後、室温まで冷却したのち、粒子の沈降が見られた  $0 \leq t_{ag} \leq 15$  min の試料はエタノールを加え、12,000 rpm, 30 min の遠心分離を 2 度行い沈降粒子を回収した。得られた沈降粒子を 30 °C で 1 day 乾燥し、粉末試料を得た。透明な分散液が得られた  $25 \leq t_{ag} \leq 90$  min の試料は、孔径 2.4 nm の透析膜を用いて電導度が 40 mS  $m^{-1}$  以下となるまで透析し、溶存イオンを除去した。最後にエバポレーターを用いて、40 °C, 減圧下で溶媒を除去し、粉末試料を回収した。実験方法の概略を Fig. 3-1 の経路 b に示す。



**Fig. 3-1.** Experimental flow chart for the synthesis of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$  nanophosphor using (a)  $\text{Bi}^{3+}$  powder and (b)  $\text{Bi}^{3+}$  solution.



### 3.3 実験結果及び考察

#### 3.3.1 粒子生成プロセスの探究

##### 3.3.1.1 結晶・粒子特性

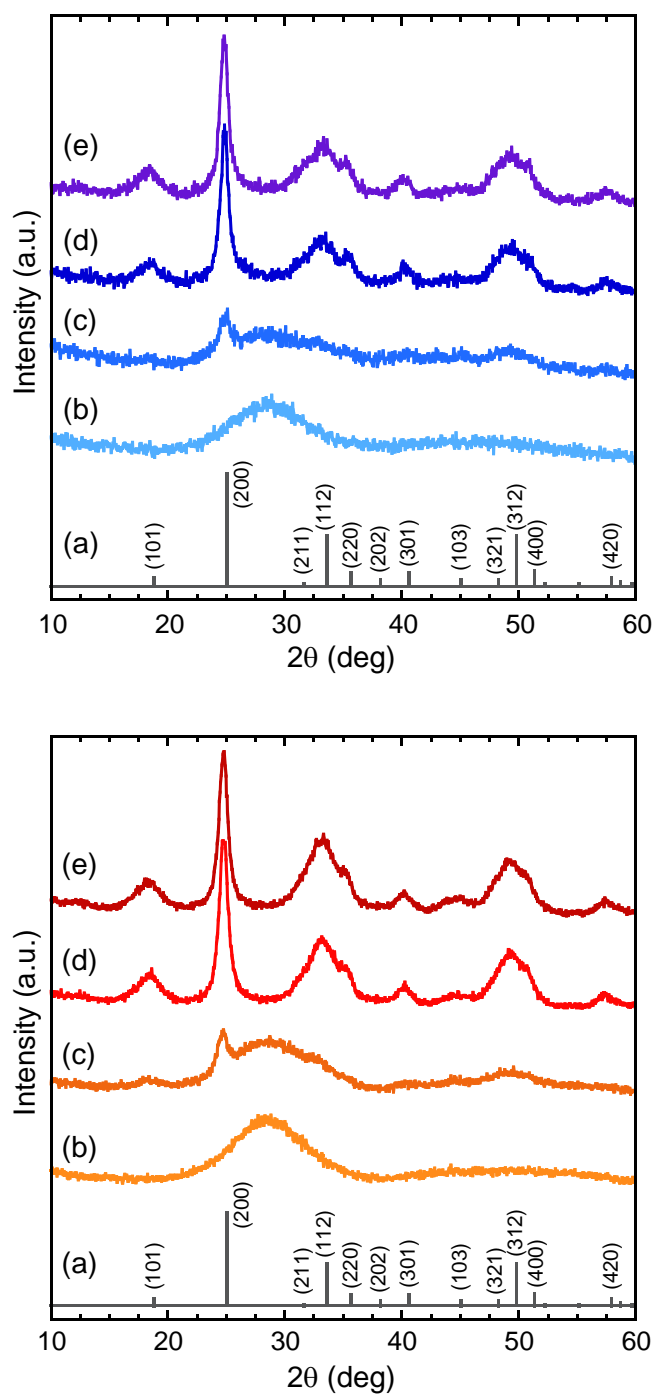
各熟成時間の試料の XRD プロファイル (Fig. 3-2) より, どちらの  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を用いた場合でも, 非晶質の前駆体を経由して  $\text{YVO}_4\cdot\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ が結晶化することが示された.  $\text{Bi}^{3+}$ 粉末を用いて  $60\text{ }^\circ\text{C}$  で熟成した場合は  $t_{\text{ag}} = 180\text{ min}$  で (Fig. 3-2 上図 d),  $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いて  $85\text{ }^\circ\text{C}$  で熟成した場合は  $t_{\text{ag}} = 25\text{ min}$  で完全に結晶化し (Fig. 3-2 下図 d), 単相の正方晶ジルコン型  $\text{YVO}_4$  が得られた. XRD の(200)ピークを精密測定し, Sherrer 法により a 軸方向の結晶子径を計算したところ,  $\text{Bi}^{3+}$ 粉末を用いた場合  $t_{\text{ag}} = 240\text{ min}$  で  $9\text{ nm}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いた場合  $t_{\text{ag}} = 25\text{ min}$  で  $8\text{ nm}$  と算出された.

Fig. 3-3a–d に  $\text{Bi}^{3+}$ 粉末を用いた場合について, Fig. 3-4a–d に  $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いた場合について, 各熟成時間の試料の TEM 像をそれぞれ示す.  $\text{Bi}^{3+}$ 粉末を用いた場合はゲル状の非晶質前駆体 (Fig. 3-3a) の内部から,  $\text{YVO}_4\cdot\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ が核生成し (Fig. 3-3b), 長径約  $40\text{ nm}$ , 短径約  $3\text{ nm}$  のナノロッドに成長する様子 (Fig. 3-3c,d) が観察された. 一方,  $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いた場合も同様に非晶質前駆体 (Fig. 3-4a,b) を経て, 粒子径約  $20\text{ nm}$  の  $\text{YVO}_4\cdot\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子 (Fig. 3-4c,d) が生成した.

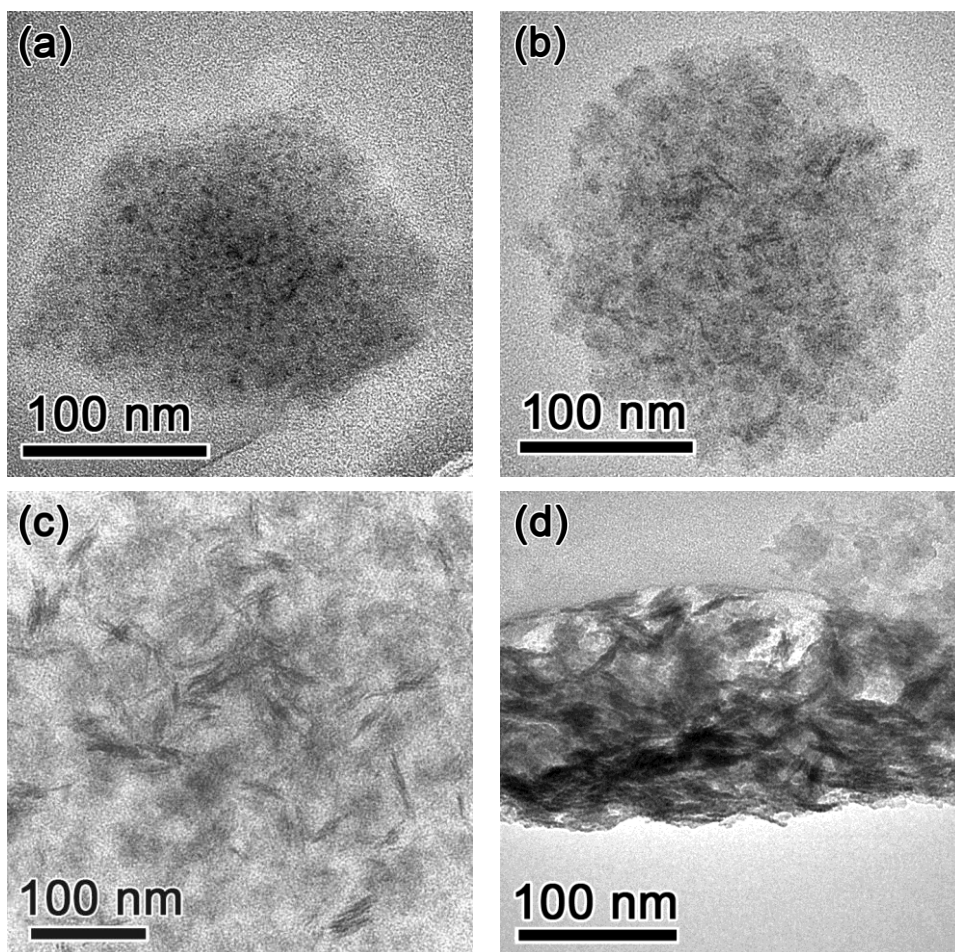
##### 3.3.1.2 流体力学的粒子径の熟成時間変化

Fig. 3-5 に試料分散液の流体力学的粒子径の熟成時間変化を示す. 図中の点線は, XRD から見積もった  $\text{YVO}_4$  母体の結晶化が完了した時間を示す. どちらの  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を用いた場合でも,  $100\text{--}300\text{ nm}$  の粗大粒子および  $10\text{--}40\text{ nm}$  の微小粒子の 2 種類の分布が観測された. XRD プロファイルおよび TEM 像との比較から, 前者の粗大粒子は非晶質前駆体に, 後者の微小粒子は結晶化し分散したナノロッド・ナノ粒子に対応していると考えられる.

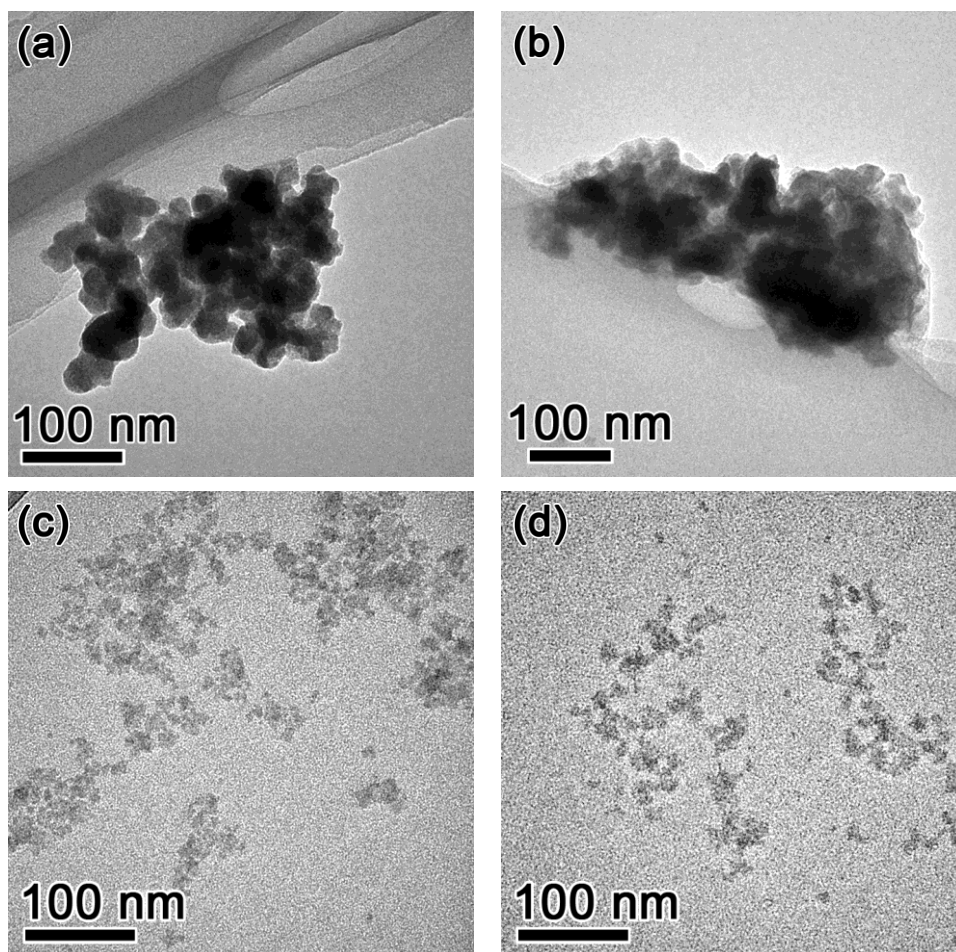
とくに  $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いた場合 (Fig. 3-5 下図) は, 結晶化完了前 ( $t_{\text{ag}} \leq 15\text{ min}$ ) は粗大粒子のみが, 完了後 ( $t_{\text{ag}} \geq 25\text{ min}$ ) は微小粒子のみが明瞭に区別されて検出された. これら両粒子の入れ替わりは急激で, Fig. 3-6a の写真のように白濁していた反応溶液が, 結晶化が完了する時間帯 ( $t_{\text{ag}} \sim 25\text{ min}$ ) の数分間のうちに, Fig. 3-6b の写真のように透明性を有する溶液へと速やかに変化した. これは, 反応系内の全ての前駆体がほぼ同時刻に結晶化を完了することを意味している. すなわち, 反応系内の全ての  $\text{YVO}_4\cdot\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 結晶が, 同じ時間帯に核生成し, 同様の速度で前駆体を消費して成長したことが示唆されており, 核生成期が熟成初期に限定され, 核生成期と成長期が明確に分離されていると指摘することができる. 一方,  $\text{Bi}^{3+}$ 粉末を使用した場合は, 粗大粒子と微小粒子が共存する時間帯が認められた. これは, 3.3.2 で後述するように  $\text{Bi}^{3+}$ ドーププロセスの不均一性と関係しており,  $\text{YVO}_4\cdot\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 結晶が核生成を開始する時間にばらつきが生じたためと考えられる.



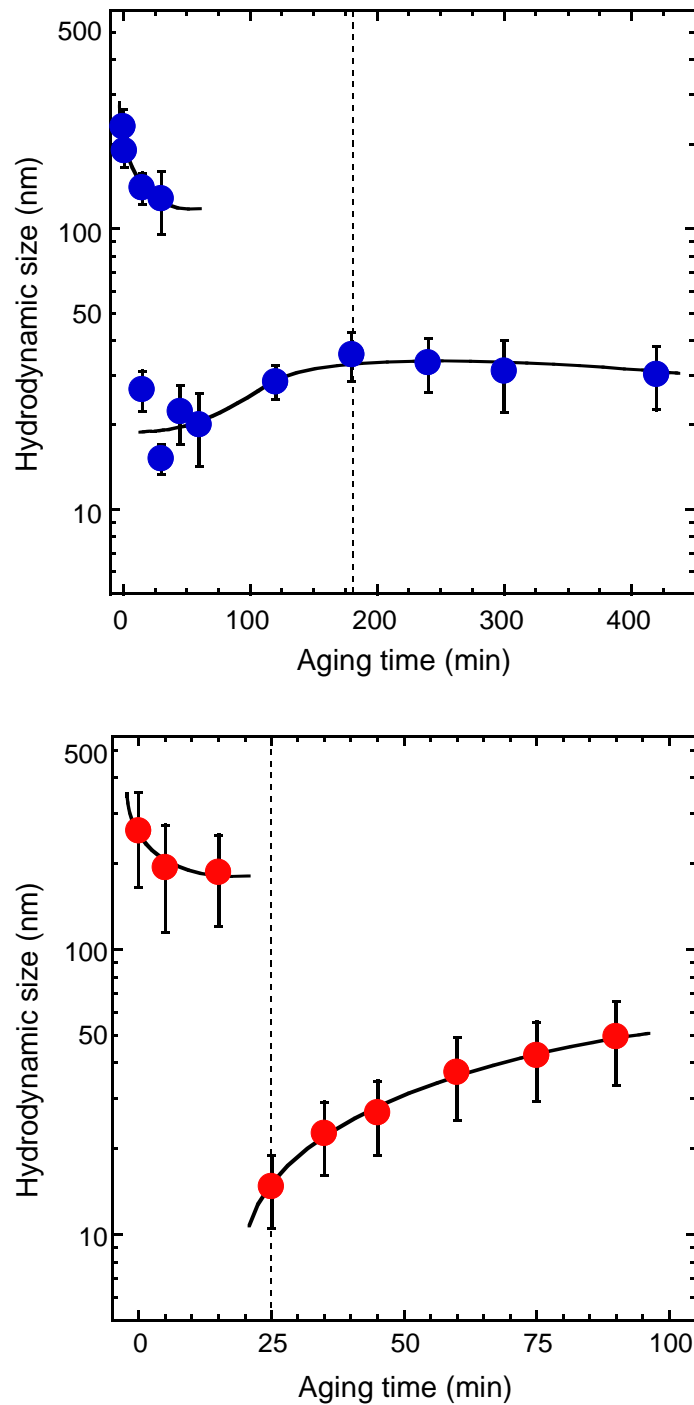
**Fig. 3-2.** The XRD profiles. (top) (a) ICDD card data for tetragonal zircon-type  $\text{YVO}_4$  (no. 17-341) and (b–e) the samples prepared using  $\text{Bi}^{3+}$  citrate and aged at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  for different time.  $t_{\text{ag}}$  (min): (b) 0, (c) 30, (d) 180, and (e) 420. (bottom) (a) ICDD card data for tetragonal zircon-type  $\text{YVO}_4$  and (b–e) the samples prepared using  $\text{Bi}^{3+}$  solution and aged at  $85\text{ }^\circ\text{C}$  for different time.  $t_{\text{ag}}$  (min): (b) 0, (c) 15, (d) 25, and (e) 90.



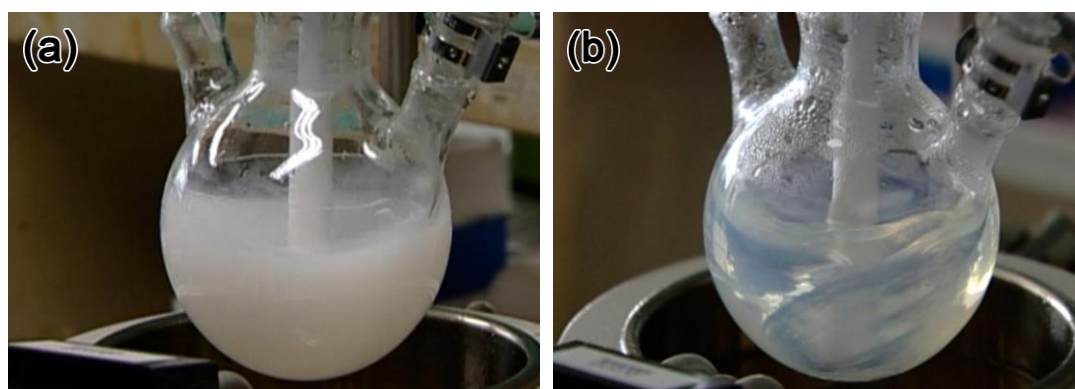
**Fig. 3-3.** TEM images of the samples prepared using Bi<sup>3+</sup> powder and aged at 60 °C for different time.  $t_{ag}$  (min): (a) 0, (b) 30, (c) 180, and (d) 420.



**Fig. 3-4.** TEM images of the samples prepared using Bi<sup>3+</sup> solution and aged at 85 °C for different time.  $t_{ag}$  (min): (a) 0, (b) 15, (c) 25, and (d) 90.



**Fig. 3-5.** Change in hydrodynamic size distributions of colloidal solutions of the samples with aging time. (top) Using  $\text{Bi}^{3+}$  powder and aged at  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (bottom) Using  $\text{Bi}^{3+}$  solution and aged at  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

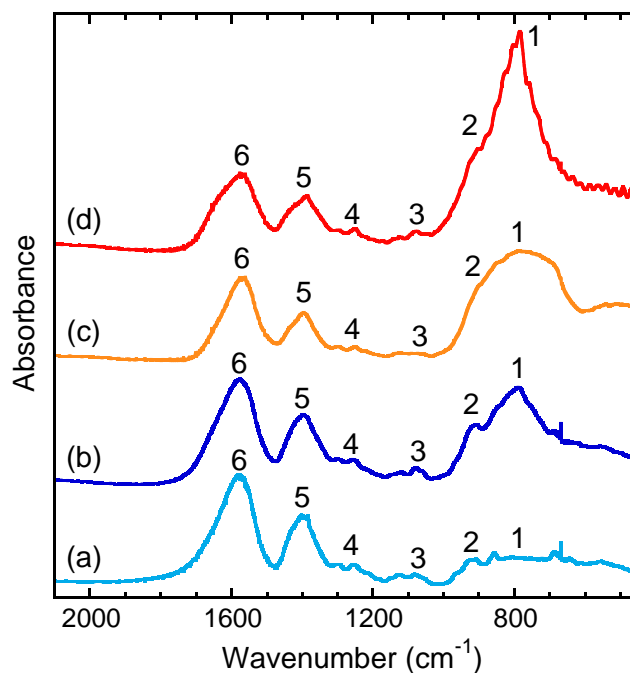


**Fig. 3-6.** Photographs of the aging suspension using  $\text{Bi}^{3+}$  solution and aged at  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  for (a) 0 and (b) 25 min.

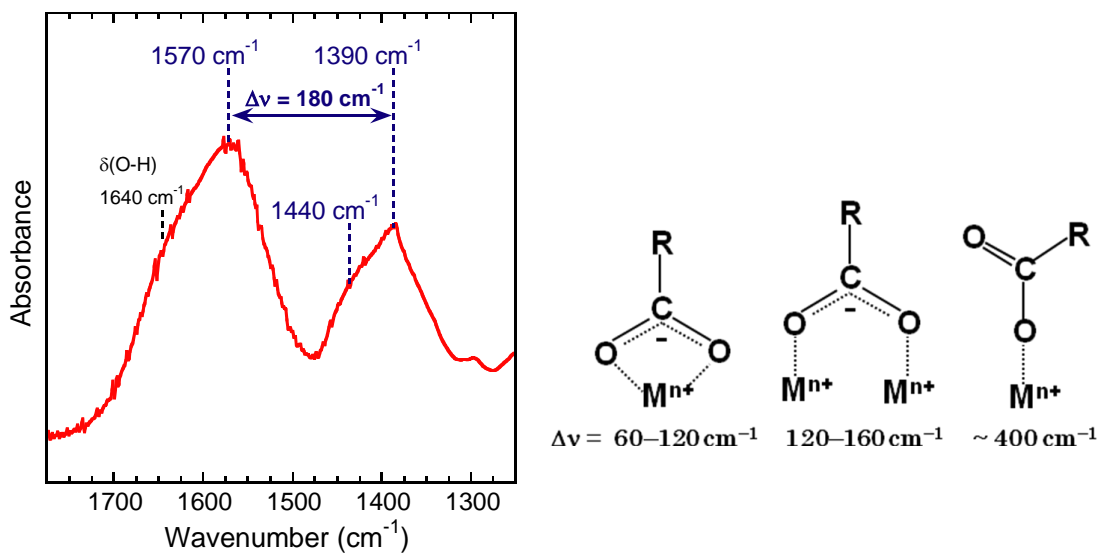
### 3.3.1.3 FT-IR スペクトル

Fig. 3-7a,b に  $\text{Bi}^{3+}$ 粉末を用いた場合の  $t_{\text{ag}} = 0\text{ min}$  (非晶質前駆体) および  $420\text{ min}$  (結晶化後) における FT-IR スペクトルを, Fig. 3-7c,d に  $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いた場合の  $t_{\text{ag}} = 0\text{ min}$  (非晶質前駆体) および  $90\text{ min}$  (結晶化後) における FT-IR スペクトルをそれぞれ示す.  $790\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収 (ピーク 1) は  $\text{VO}_4$  四面体の伸縮振動 $\nu(\text{VO}_4^{3-})$ に帰属される[3-1,4]. どちらの  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を用いた場合でも, このピークは非晶質前駆体 (Fig. 3-7a,c) ではブロードであったが, 結晶化後 (Fig. 3-7b,d) に強くシャープな吸収ピークとして現れた. 非晶質前駆体中では多様な状態で存在した  $\text{VO}_4^{3-}$ イオンが, 結晶化後に  $\text{YVO}_4$  結晶中の状態に均一化されたことを示唆している.

$910\text{ cm}^{-1}$ の吸収 (ピーク 2) は C-H 変角振動または C-C 伸縮振動に,  $1080\text{ cm}^{-1}$  (ピーク 3) および  $1255\text{ cm}^{-1}$  (ピーク 4) の吸収は共に C-O 伸縮振動に帰属でき, いずれもクエン酸イオンに含まれる官能基と考えられる[3-1,5,6].  $1390\text{ cm}^{-1}$  (ピーク 5) および  $1570\text{ cm}^{-1}$  (ピーク 6) の吸収はそれぞれ  $\text{COO}^-$ 基の対称伸縮振動 $\nu_s(\text{COO}^-)$ および非対称伸縮振動 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ に帰属でき, クエン酸イオンが  $\text{COO}^-$ 基を介して金属イオン ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ) に配位していることを示す[3-5,6]. Fig. 3-8 右図に示すように, これらのピークの波数差 $\Delta\nu$ は, キレート配位では $\Delta\nu = 60\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ , 架橋配位では $\Delta\nu = 120\text{--}160\text{ cm}^{-1}$ , 単座配位では $\Delta\nu \sim 400\text{ cm}^{-1}$ となることが知られている[3-7].  $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いた場合の  $t_{\text{ag}} = 90\text{ min}$  の試料について, Fig. 3-8 左図に  $\text{COO}^-$ 基の吸収ピークを拡大して示す.  $\text{COO}^-$ 基のピークトップの波数差は $\Delta\nu = 180\text{ cm}^{-1}$ であり, 架橋配位を主としていることがわかる. また,  $1440\text{ cm}^{-1}$  にショルダーピークを含むことから, 複数の配位形態が混在していることが示唆される. なお,  $1640\text{ cm}^{-1}$ のショルダーピークは O-H 変角振動に帰属されると考えられる[3-8]. また, どちらの  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を用いた場合でも, 非晶質前駆体 (Fig. 3-7a,c) でのピーク位置・形状が結晶化後 (Fig. 3-7b,d) もほぼ維持されていることから, 非晶質前駆体における  $\text{COO}^-$ 基の配位形態が, 結晶化後の粒子表面でも大きく変化していないと考えられる.



**Fig. 3-7.** FT-IR absorption spectra of the samples. (a,b) Using  $\text{Bi}^{3+}$  powder and aged at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  for (a) 0 and (b) 420 min. (c,d) Using  $\text{Bi}^{3+}$  solution and aged at  $85\text{ }^\circ\text{C}$  for (a) 0 and (b) 90 min.



**Fig. 3-8.** (left) Extended FT-IR absorption spectra of the sample prepared using  $\text{Bi}^{3+}$  solution and aged at  $85\text{ }^\circ\text{C}$  for 90 min. (right) Schematic representation for the coordinations of carboxyl group with various  $\Delta\nu$  values.  $\text{M} = \text{Y}, \text{Bi}, \text{Eu}, \text{and V}$ .

### 3.3.1.4 粒子生成プロセスについての考察

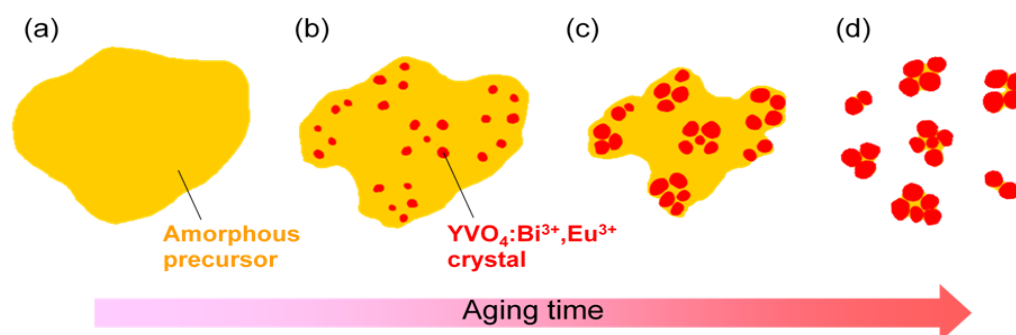
以上より、 $\text{YVO}_4\cdot\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子の生成プロセスは、どちらの  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を用いた場合でも共通して Fig. 3-9a-d のようにまとめられる。

(Fig. 3-9a) 熟成開始時に  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ およびクエン酸イオンを含む非晶質前駆体を生成する。

(Fig. 3-9b) 前駆体中で  $\text{YVO}_4\cdot\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 結晶が（不均一）核生成する。

(Fig. 3-9c) 生成核が成長する。

(Fig. 3-9d) 結晶化が完了し、生成したナノ粒子が液中に分散する。ただし、XRD より算出した結晶子径よりも TEM で観察された粒子径のほうが 2-4 倍程度大きいことから、ナノ粒子は結晶子数個程度の多結晶または強固な凝集体を形成している。



**Fig. 3-9.** Schematic representation for the formation process of  $\text{YVO}_4\cdot\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles.

Boilot らの報告した  $\text{Bi}^{3+}$ を含まない  $\text{YVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子の生成プロセスでは、上記のような前駆体は観察されず、溶解した  $\text{Y}^{3+} \cdot \text{Eu}^{3+}$ イオンと  $\text{VO}_4^{3-}$ イオンが直接組みあがって  $\text{YVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ が晶析する[3-1]。したがって、本研究で観察された前駆体は、水に難溶な  $\text{Bi}^{3+}$ イオンが高濃度で共存しているために生成したものと考えられる。

Fig. 3-9 に示したような粒子生成プロセスと、Sugimoto らの提唱するゲル-ゾル法との類似を指摘することができる[3-9]。ゲル-ゾル法は  $0.1-1.0 \text{ mol L}^{-1}$  程度の高濃度原料溶液から出発し、ゲル状の中間生成物を經由して単分散微粒子を得る液相合成法である。ゲル-ゾル法の観点を本研究の粒子生成プロセスに当てはめると、Fig. 3-9a-c に図示した非晶質前駆体は以下のような役割を有すると考えられる。

(i) 溶媒に難溶な前駆体が系内に存在すると、溶存原料イオン ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ) との間で一時的な溶解-析出平衡が成り立つ。このため、溶存原料イオンの濃度が一定以上に高まらず、熟成中の  $\text{YVO}_4\cdot\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ の過飽和度が低く抑えられ、 $\text{YVO}_4\cdot\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ の核生成期が熟成のごく初期に限定される。その結果、とくに  $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いた場合の DLS プロファイル (Fig. 3-5 下図) で示唆されたように、核生成期と成長期が明確に分離される。



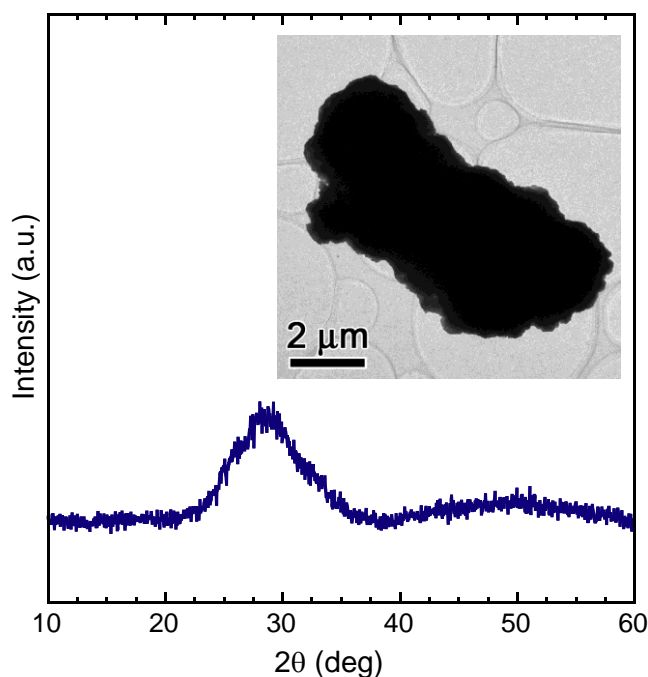
- (ii) 前駆体は徐々に溶解し、溶液相を介して原料イオンの連続的な供給源となる。
- (iii) 生成核が前駆体上に固定されることで、核どうしの凝集がある程度抑制される。

一方、FT-IR スペクトル (Fig. 3-7,8) で示されたように、非晶質前駆体中ではクエン酸イオンが金属イオンに主に架橋配位しており、前駆体をすべて消費し結晶化が完了したあともその配位形態が維持されている。その結果、生成したナノ粒子表面はクエン酸イオンの OH 基および COO<sup>-</sup>基によって負に帯電しており、その静電反発によってナノ粒子どうしの分散安定性が維持され、見た目に透明なナノ粒子分散液が得られたと考えられる。

### 3.3.2 Bi<sup>3+</sup>ドーププロセスの探究

#### 3.3.2.1 副生成物の有無

Bi<sup>3+</sup>溶液を用いた場合は、YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体が単相で得られた。一方、Bi<sup>3+</sup>粉末を用いた場合は YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体に加え、発光を示さない沈降成分が副生成物として生成した。Fig. 3-10 に  $t_{ag} = 180 \text{ min}$  で得られた副生成物の TEM 像および XRD プロファイルを示す。この副生成物は粒子径数 $\mu\text{m}$  程度の非晶質塊であった。XRF により組成比を測定したところ、Y : Bi : Eu = 20.8 : 74.6 : 4.6, V : (Y + Bi + Eu) = 38.9 : 61.1 (モル比) と検出され、Bi を主に含有していた。以上の結果より、この副生成物は主に非晶質のクエン酸ビスマスやバナジン酸ビスマスから成ると考えられる。

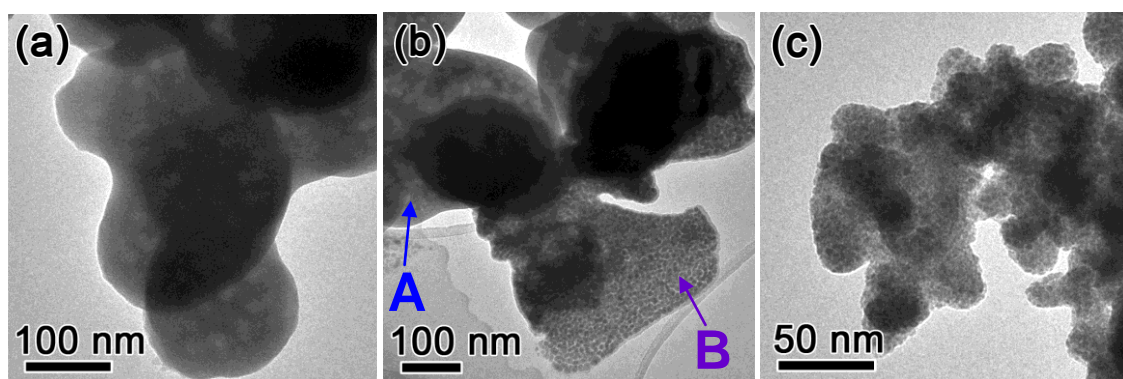


**Fig. 3-10.** XRD profile of the by-product prepared using Bi<sup>3+</sup> powder and aged at 60 °C for 180 min. Inset: TEM image of the by-product.

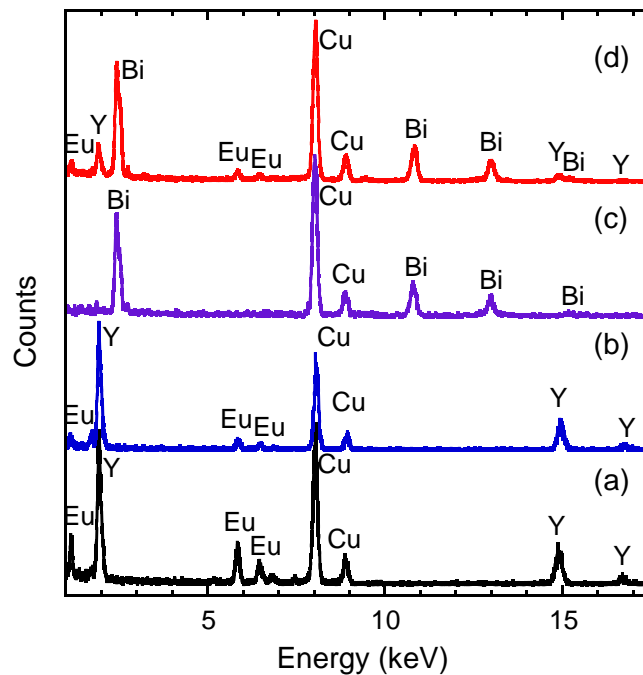
### 3.3.2.2 クエン酸中間体の分析

$\text{Bi}^{3+}$ 粉末を用いた場合に上記のような  $\text{Bi}$  リッチな副生成物が生じ、 $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いた場合に生じなかった理由を明らかにするため、両  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を用いた場合のクエン酸中間体、すなわちクエン酸(Y,Eu)、クエン酸(Y,Bi-pow,Eu)、およびクエン酸(Y,Bi-sol,Eu)について調査した。Fig. 3-11a-c に各クエン酸中間体の TEM 像を示す。クエン酸ナトリウム水溶液と硝酸(Y,Eu)水溶液を混合して作製したクエン酸(Y,Eu)では、Fig. 3-11a に示すように粒子径数百 nm で、表面のなめらかな粒子が観察された。クエン酸(Y,Eu)懸濁液にクエン酸ビスマス粉末を添加して作製したクエン酸(Y,Bi-pow,Eu)では、Fig. 3-11b に示すように表面のなめらかな粒子 (図中の A) と、濃淡の模様のある粒子 (図中の B) の 2 種類の粒子が観察された。Fig. 3-12 に示す EDX プロファイルより、前者 (Fig. 3-12b) は Y および Eu を主成分とし、後者 (Fig. 3-12c) は Bi を主成分とすることがわかり、それぞれクエン酸(Y,Eu) およびクエン酸ビスマスがほぼそのまま残留したものと考えられる。このように Y・Eu と Bi が不均一に分布している中間体に  $\text{VO}_4^{3-}$ 水溶液を加えることで、クエン酸(Y,Eu)を主に含む箇所では主生成物であるナノ蛍光体の非晶質前駆体が、クエン酸ビスマスを主に含む箇所では Bi リッチな副生成物が生成すると考えられる。

一方、クエン酸(Y,Eu)懸濁液に硝酸ビスマスのエチレングリコール溶液を添加して作製したクエン酸(Y,Bi-sol,Eu)では、Fig. 3-11c に示すように表面に濃淡の模様のある粒子 1 種類のみが観測された。Fig. 3-12d に示す EDX プロファイルより、この粒子は Y・Eu・Bi の三者を含有していた。以上より、 $\text{Bi}^{3+}$ 原料として溶液原料を使用することで、Y・Eu・Bi がより均一に分布したクエン酸中間体が得られ、ここに  $\text{VO}_4^{3-}$ 水溶液を加えた後も、 $\text{Bi}^{3+}$ 粉末を用いた場合に見られたような副生成物の生成が見られなかったと考えられる。



**Fig. 3-11.** TEM images of the citrate intermediates. (a) (Y,Eu) citrate, (b) (Y,Bi-pow,Eu) citrate, and (c) (Y,Bi-sol,Eu) citrate.

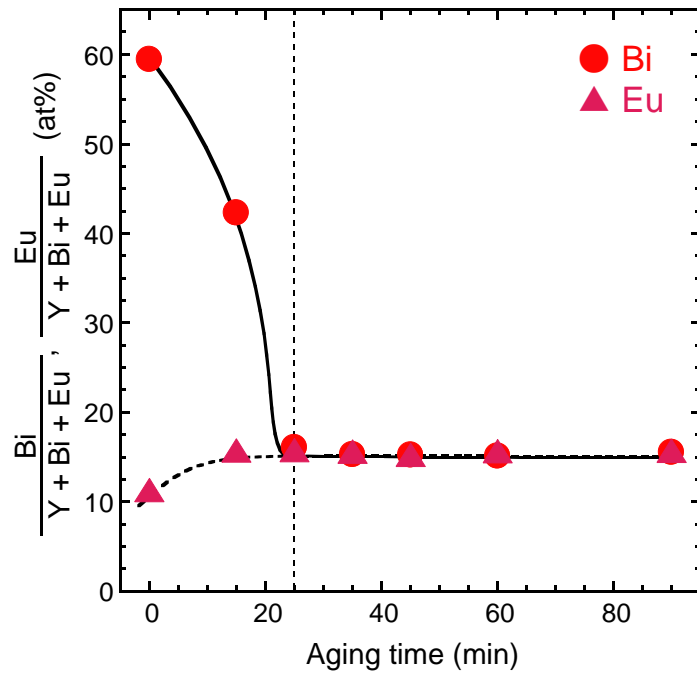
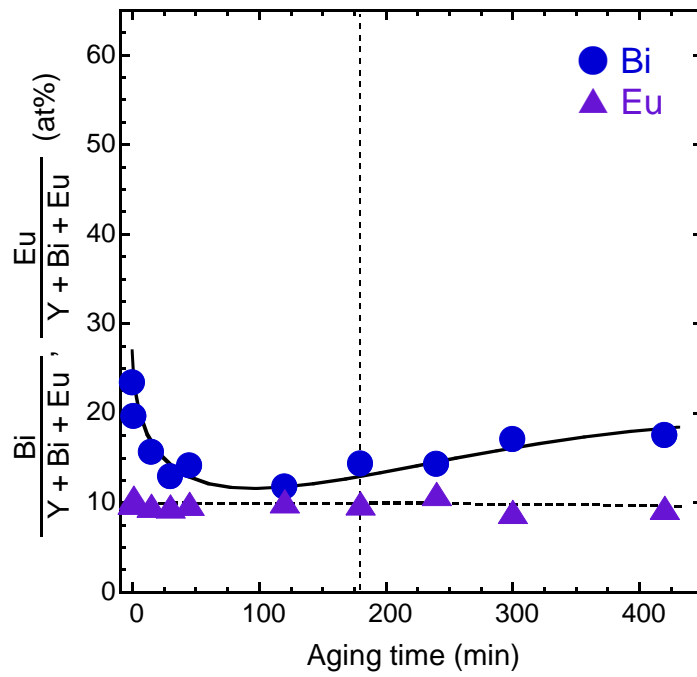


**Fig. 3-12.** EDX profiles of the citrate intermediates. (a) (Y,Eu) citrate, (b) particle A of (Y,Bi-pow,Eu) citrate, (c) particle B of (Y,Bi-pow,Eu) citrate, and (d) (Y,Bi-sol,Eu) citrate.

### 3.3.2.3 Bi・Eu 含有量の熟成時間変化

両  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を用いた場合について、各熟成時間の試料の Bi および Eu 含有量を、XRF を用いて定量した。Fig. 3-13 に Bi・Eu 含有量の熟成時間に対する変化を示す。図中の点線は、XRD から見積もった  $\text{YVO}_4$  母体の結晶化が完了した時間を示す。 $\text{Bi}^{3+}$ 粉末を使用した場合 (Fig. 3-13 上図)、原料  $\text{Bi}^{3+}$ 組成 30 at% に対し、結晶化完了時 ( $t_{\text{ag}} = 180 \text{ min}$ ) の Bi 含有量は約 14 at% と検出され、その後の熟成によって 18 at% ( $t_{\text{ag}} = 420 \text{ min}$ ) まで増加した。一方、Eu 含有量はほぼ変化せず、原料  $\text{Eu}^{3+}$ 組成 5 at% に対し、実際の含有量は一貫して約 10 at% であった。前述のように、 $\text{Bi}^{3+}$ 粉末を用いた場合は、主生成物のナノ蛍光体に加えて Bi リッチな副生成物が反応系内に共存している。結晶化完了後も熟成を続けることで、ナノ蛍光体と Bi リッチな副生成物との間で溶解・再析出プロセスを通じたイオン交換が生じ、ナノ蛍光体の Bi 含有量が漸増したと考えられる。

一方、 $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を使用した場合 (Fig. 3-13 下図)、結晶化完了時 ( $t_{\text{ag}} = 25 \text{ min}$ ) の Bi および Eu 含有量は仕込比どおりの約 15 at% であり、その後の熟成によっても変動しなかった。以上の結果は、原料として  $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を使用することで、より均一な  $\text{Bi}^{3+}$ ドープが実現できることを示唆している。

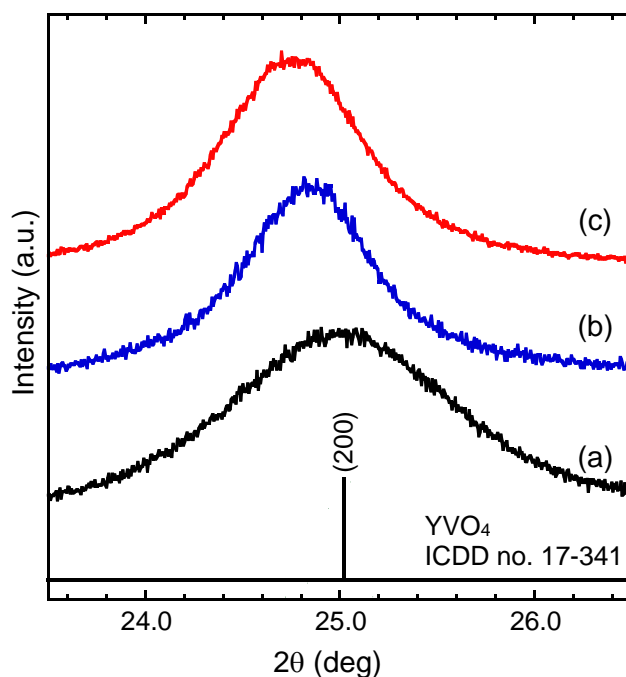


**Fig. 3-13.** Change in atomic percentages of  $X/(Y + Bi + Eu)$  ( $X = Bi$  and  $Eu$ ) with aging time. (top) Using  $Bi^{3+}$  powder and aged at 60 °C. (bottom) Using  $Bi^{3+}$  solution and aged at 85 °C.

### 3.3.2.4 Bi・Eu 置換固容量の評価

XRF では試料の Bi および Eu 含有量を定量したが、これらのイオンが実際に  $Y^{3+}$  サイトに置換固溶しているかどうかを確認する必要がある。 $Y^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  の 8 配位におけるイオン径はそれぞれ 1.159 Å, 1.31 Å, 1.206 Å であり [3-10],  $Y^{3+}$  よりも大きい  $Bi^{3+}$  や  $Eu^{3+}$  が  $Y^{3+}$  サイトに置換固溶することで、面間隔は増大し、XRD の回折ピークは低角度側にシフトする。そこで、各試料の XRD の (200) ピークを精密測定し、そのピークシフト量から (200) 面間隔の増大を見積もることで、 $Bi^{3+}$  および  $Eu^{3+}$  の  $Y^{3+}$  サイトへの置換固容量を評価した。

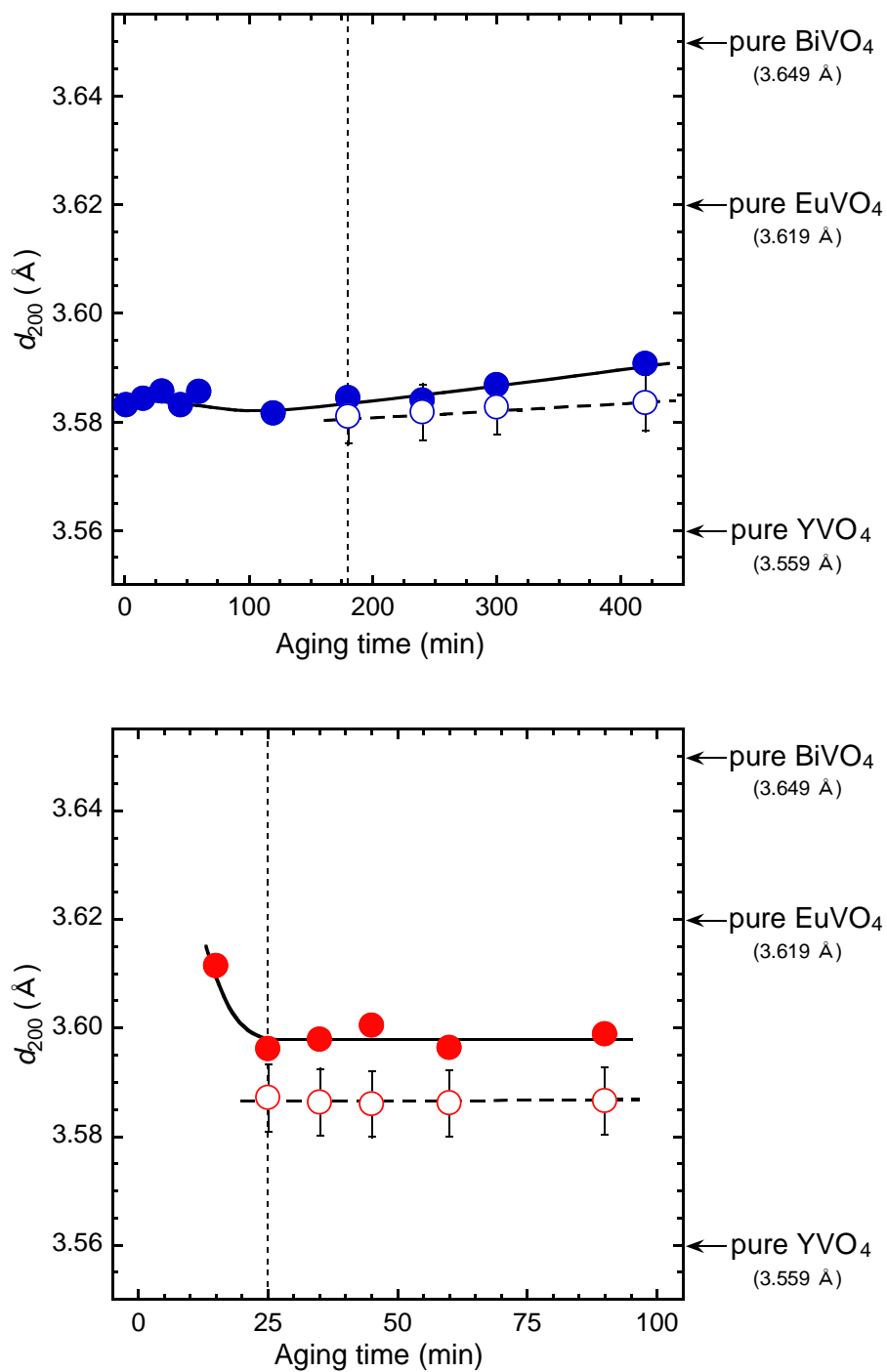
Fig. 3-14a-c にノンドープの  $YVO_4$  ナノ粒子,  $Bi^{3+}$  粉末を用いて作製した  $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$  ナノ粒子 ( $t_{ag} = 180$  min),  $Bi^{3+}$  溶液を用いて作製した  $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$  ナノ粒子 ( $t_{ag} = 25$  min) の 3 試料について、(200) ピークを拡大してそれぞれ示す。どちらの  $Bi^{3+}$  原料を用いた場合でも、 $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$  ナノ粒子 (Fig. 3-14b,c) はノンドープの  $YVO_4$  ナノ粒子 (Fig. 3-14a) と比較し低角度側にシフトしており、 $Bi^{3+}$  および  $Eu^{3+}$  の置換固溶によって面間隔が増大したことを示唆している。



**Fig. 3-14.** Precisely measured XRD (200) peaks. (a)  $YVO_4$  nanoparticle, (b)  $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$  nanoparticle prepared using  $Bi^{3+}$  powder and aged at 60 °C for 180 min, and (c)  $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$  nanoparticle prepared using  $Bi^{3+}$  solution and aged at 85 °C for 25 min.

各熟成時間の  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子試料について、(200)ピークの重心位置から(200)面間隔を算出し、これを面間隔の実測値  $d_{200,\text{obs}}$  とした。熟成時間に対する  $d_{200,\text{obs}}$  の変化を Fig. 3-15 に●で示す。図中の点線は、XRD から見積もった  $\text{YVO}_4$  母体の結晶化が完了した時間を示す。Bi<sup>3+</sup>粉末を用いた場合 (Fig. 3-15 上図)、結晶化完了後も熟成を続けることで  $d_{200,\text{obs}}$  が約 0.009 Å 増大しており、Bi リッチな副生成物とのイオン交換を通じて、Bi<sup>3+</sup>固溶量が漸増していることを反映していると考えられる。Bi<sup>3+</sup>溶液を用いた場合 (Fig. 3-15 下図)、実験誤差による± 0.002 Å 程度の変動は見られるものの、結晶化完了後の熟成によって  $d_{200,\text{obs}}$  は変化しておらず、Bi<sup>3+</sup>固溶量が一定であることを示唆している。

2.1.3 で前述したように、 $\text{Y}_{1-x-y}\text{Bi}_x\text{Eu}_y\text{VO}_4$  ミクロン粒子では、 $x$  および  $y$  値の増加に対して面間隔  $d_{200}$  が直線的に増加し、三者の関係は(2-4)式に従うことがわかっている。そこで、各熟成時間の  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子試料について、XRF より測定した Bi および Eu 含有量を(2-4)式の  $x$  および  $y$  にそれぞれ代入し、面間隔の計算値  $d_{200,\text{calc}}$  を算出した。熟成時間に対する  $d_{200,\text{calc}}$  の変化を、エラーバーを付加し、Fig. 3-15 に○で示す。どちらの Bi<sup>3+</sup>原料を用いた場合でも、 $d_{200,\text{obs}}$  (●) は  $d_{200,\text{calc}}$  (○) と同等かそれ以上の値を示した。このため、少なくとも XRF で検出された量の Bi<sup>3+</sup>および Eu<sup>3+</sup>が、Y<sup>3+</sup>サイトに置換固溶していると考えられる。一方で、とくに Bi<sup>3+</sup>溶液を用いた場合について、 $d_{200,\text{obs}}$  は  $d_{200,\text{calc}}$  を一貫して約 0.01 Å 上回る値を示した。この理由については現在のところ明らかでない。考えられる可能性として、欠陥生成に伴う a 軸方向への伸長や、ナノサイズ化に起因する格子定数の増大が挙げられる。前者に関しては、 $\text{YVO}_4$  は非化学量論化合物であり、Y:V = 1:1 からの組成ずれや、酸素欠陥の生成による a 軸方向への伸長が報告されている[3-11,12]。後者に関しては、固体表面に位置する原子・イオンはダングリングボンドを有するため、結晶内部の原子・イオンよりも不安定であり、この不安定さを低減するために、表面近傍の原子・イオンが結晶内部の配置と比較してわずかずつ変位 (表面緩和) することが知られている。比表面積が大きいナノ粒子では表面緩和の影響が無視できず、同一組成のミクロン粒子と比較して格子定数が増大する例が報告されている[3-13]。本研究の  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子についても、類似の表面緩和現象が生じている可能性がある。



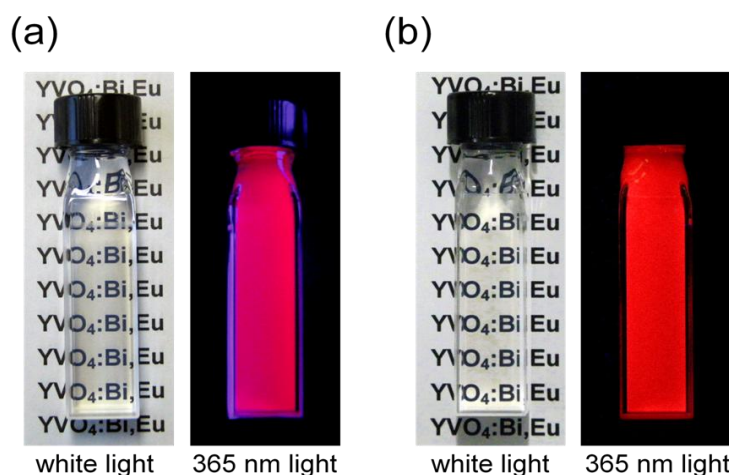
**Fig. 3-15.** Changes in  $d_{200,obs}$  (●) and  $d_{200,calc}$  (○) with aging time. (top) Using Bi<sup>3+</sup> powder and aged at 60 °C. (bottom) Using Bi<sup>3+</sup> solution and aged at 85 °C. The  $d_{200}$  values of pure YVO<sub>4</sub> (ICDD no. 17-341), BiVO<sub>4</sub> (ICDD no. 14-133), and EuVO<sub>4</sub> (ICDD no. 15-809) are also shown.

### 3.3.3 蛍光特性の探究

#### 3.3.3.1 励起・蛍光スペクトル

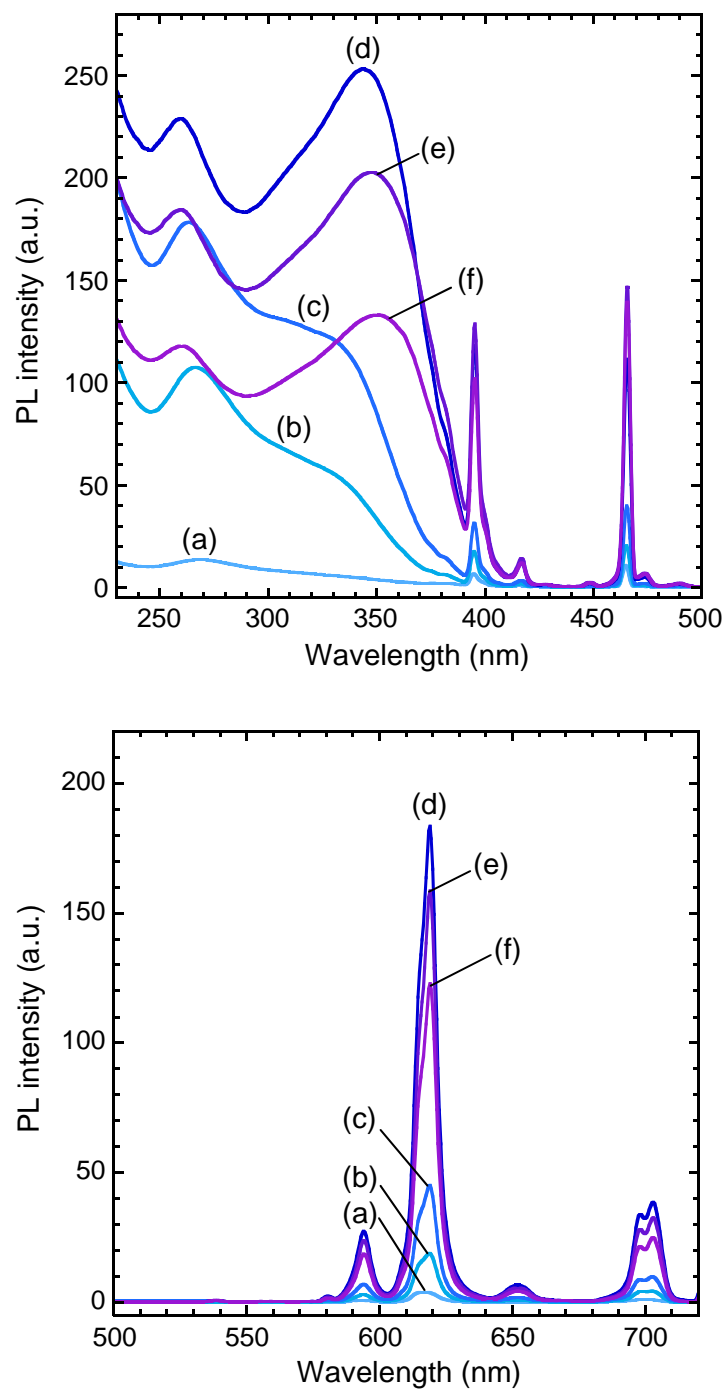
両  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を用いて作製した試料の水分散液について、白色光および近紫外光照射下の写真を Fig. 3-16a,b に示す。作製した  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体は、どちらの  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を用いた場合も、紫外～近紫外光を照射することで赤色発光を示した(図中の色合いの差は、主に撮影に使用したカメラの違いによる)。Fig. 3-17a-f に  $\text{Bi}^{3+}$ 粉末を用いた場合について、Fig. 3-18a-f に  $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いた場合について、各熟成時間における粉末試料の励起・蛍光スペクトルをそれぞれ示す。励起スペクトル (Fig. 3-17,18 上図) では、波長域 250–300 nm および 300–400 nm に 2 つのブロードな励起帯が観測され、395 nm, 417 nm, および 466 nm にシャープな励起ピークが観測された。波長域 250–300 nm のブロードな励起帯は、 $\text{O}^{2-}-\text{V}^{5+}$ 電荷移動遷移による吸収から  $\text{Eu}^{3+}$ へのエネルギー移動に帰属される[3-14]。また  $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 電荷移動遷移による励起帯も、波長 260 nm 付近に重なっていると考えられる[3-15]。波長域 300–400 nm のブロードな励起帯は、 $\text{Bi}^{3+}-\text{V}^{5+}$ 電荷移動遷移による吸収から  $\text{Eu}^{3+}$ へのエネルギー移動に帰属される[3-16]。シャープな励起ピークは  $\text{Eu}^{3+}$ の f-f 遷移による直接励起であり、短波長側から  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$ ,  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_3$ , および  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$  遷移に帰属される[3-14]。

蛍光スペクトル (Fig. 3-17,18 下図) では、594 nm, 619 nm, 652 nm, および 701 nm に 4 本の発光ピークが観測された。これらは全て  $\text{Eu}^{3+}$ の f-f 遷移による発光であり、短波長側から  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ ,  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ ,  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_3$ , および  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_4$  遷移に帰属される。とくに  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$  および  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_4$  遷移では、Stark 分裂によるピークの分裂が確認できる[3-17]。

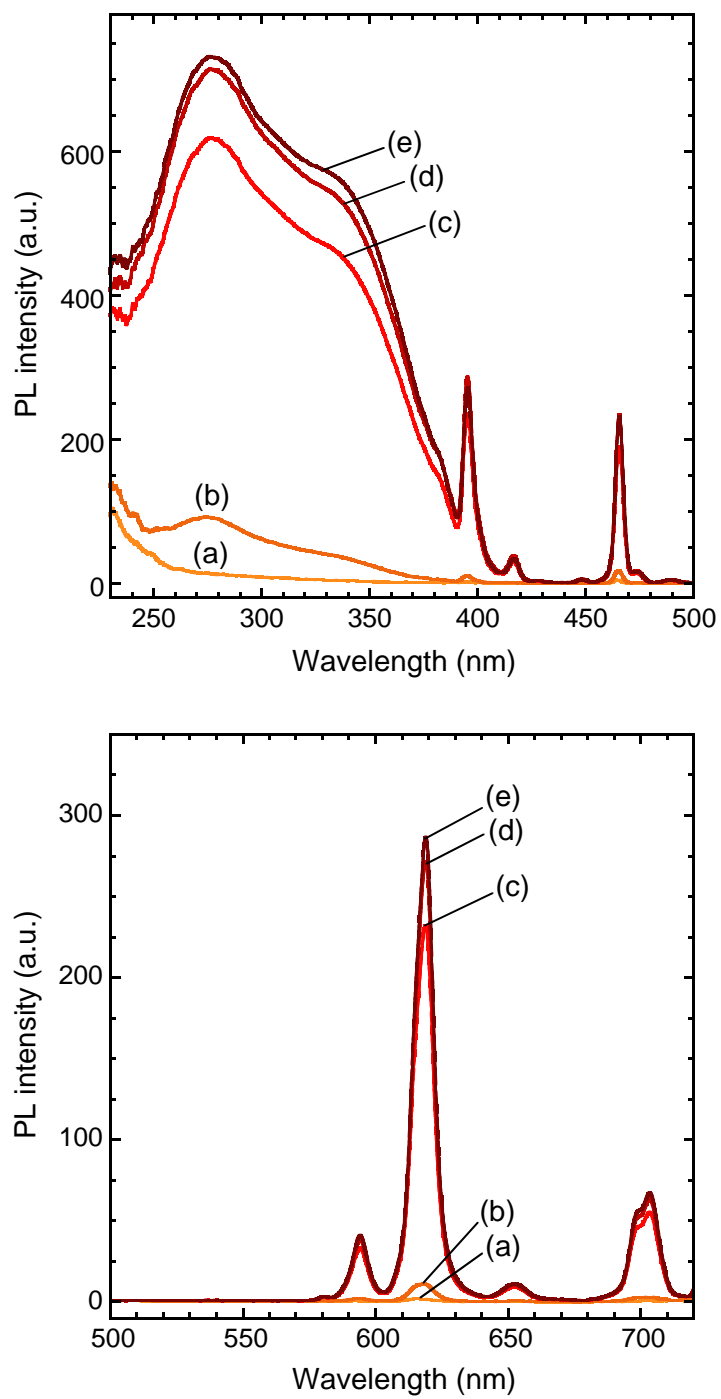


**Fig. 3-16.** Photographs of the aqueous colloidal solutions of  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  nanophosphor under the irradiation of white light and 365 nm light. (a) Using  $\text{Bi}^{3+}$  powder. (b) Using  $\text{Bi}^{3+}$  solution.





**Fig. 3-17.** (top) PLE and (bottom) PL spectra of the samples prepared using  $\text{Bi}^{3+}$  powder and aged at  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  for different aging time.  $t_{\text{ag}}$  (min): (a) 0, (b) 30, (c) 60, (d) 240, (e) 300, and (f) 420.  $\lambda_{\text{ex}} = 619\text{ nm}$  and  $\lambda_{\text{ex}} = 365\text{ nm}$ .



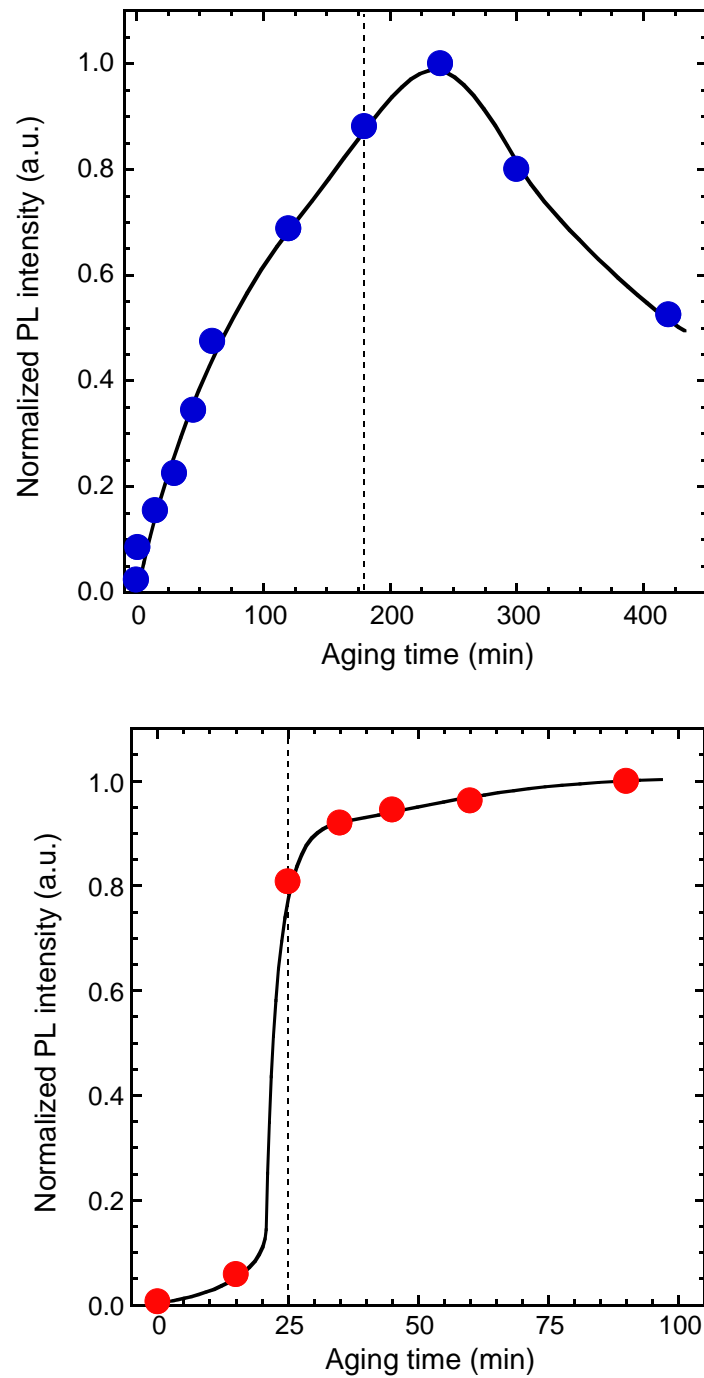
**Fig. 3-18.** (top) PLE and (bottom) PL spectra of the samples prepared using  $\text{Bi}^{3+}$  solution and aged at  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  for different aging time.  $t_{\text{ag}}$  (min): (a) 0, (b) 15, (c) 25, (d) 45, and (e) 90.  $\lambda_{\text{ex}} = 619\text{ nm}$  and  $\lambda_{\text{ex}} = 365\text{ nm}$ .

### 3.3.3.2 蛍光強度の熟成時間変化

両  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を用いて作製した粉末試料について、波長 344 nm 励起 ( $\text{Bi}^{3+}-\text{V}^{5+}$ 電荷移動遷移) における波長 619 nm ( ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ 遷移) の発光強度の熟成時間に対する変化を Fig. 3-19 に示す。図中の点線は、XRD から見積もった  $\text{YVO}_4$  母体の結晶化が完了した時間を示す。

$\text{Bi}^{3+}$ 粉末を使用した場合 (Fig. 3-19 上図), 結晶化の進行とともに蛍光強度は増大したが, 結晶化完了後も熟成を続けることで蛍光強度は低下した。また, 同時に,  $\text{Bi}^{3+}-\text{V}^{5+}$ 電荷移動遷移による励起帯のピークトップ位置は, 結晶化完了後も熟成を続けることで 344 nm ( $t_{\text{ag}} = 240$  min, Fig. 3-17 上図 d) から 351 nm ( $t_{\text{ag}} = 420$  min, Fig. 3-17 上図 f) へレッドシフトした。この蛍光強度の低下およびレッドシフトは,  $\text{Bi}^{3+}$ 固容量の増加に起因すると考えられる。 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ミクロン粒子において,  $\text{Bi}^{3+}$ 固容量を増加させると,  $\text{Bi}^{3+}-\text{V}^{5+}$ 電荷移動遷移による励起帯が長波長側に広がることや,  $\text{Bi}^{3+}$ 間の濃度消光および格子歪みの導入によって, 蛍光強度が低下することが確認されている[3-18,19]。ナノ蛍光体試料での  $\text{Bi}^{3+}$ 固容量の増加は, 前述のようにナノ蛍光体と  $\text{Bi}$  リッチな副生成物との間で溶解・再析出プロセスを通じたイオン交換により生じると考えられるが,  $60^\circ\text{C}$  という低温条件下では, 置換した  $\text{Bi}^{3+}$ がナノ粒子内部まで均一に拡散するとは考えにくい。したがって, 置換した  $\text{Bi}^{3+}$ がナノ粒子表面近傍に偏析し, 濃度消光や格子歪みをより顕著に発現している可能性がある。

$\text{Bi}^{3+}$ 溶液を使用した場合 (Fig. 3-19 下図) は, 結晶化によって蛍光強度が増大し, その後の熟成によって一定値に収束した。この結果は,  $\text{Bi}$  リッチな副生成物が存在せず, 結晶化完了後のナノ蛍光体の  $\text{Bi}^{3+}$ 固容量が変動しないことに対応している。 $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を使用した場合の  $t_{\text{ag}} = 90$  min の試料について, 励起波長 365 nm における蛍光内部量子効率および外部量子効率は, それぞれ 4.4%および 3.7%であった。



**Fig. 3-19.** Change in the PL intensity of the sample with aging time. (top) Using Bi<sup>3+</sup> powder and aged at 60 °C. (bottom) Using Bi<sup>3+</sup> solution and aged at 85 °C.  $\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$  and  $\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$ .

### 3.4 結論

クエン酸中間体を介した水溶液プロセスにより、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体を作製した。クエン酸ナトリウム水溶液、硝酸イットリウム・硝酸ユウロピウム(III)水溶液、 $\text{Bi}^{3+}$ 原料、オルトバナジン酸(V)ナトリウム水溶液を混合し、 $60\text{ }^\circ\text{C}$  または  $85\text{ }^\circ\text{C}$  で所定時間熟成することで、見た目の透明性を有する  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体分散液が得られた。 $\text{Bi}^{3+}$ 原料として、クエン酸ビスマス(III)の粉末 ( $\text{Bi}^{3+}$ 粉末) および硝酸ビスマス(III)五水和物のエチレングリコール溶液 ( $\text{Bi}^{3+}$ 溶液) の 2 種類を使用した。どちらの  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を用いた場合でも、非晶質前駆体を経由して  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ結晶が生成した。 $\text{Bi}^{3+}$ 粉末を用いて  $60\text{ }^\circ\text{C}$  で熟成した場合は  $t_{\text{ag}} = 180\text{ min}$  で完全に結晶化し、長径約  $40\text{ nm}$  の  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノロッドが得られた。 $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いて  $85\text{ }^\circ\text{C}$  で熟成した場合は  $t_{\text{ag}} = 25\text{ min}$  で完全に結晶化し、粒子径約  $20\text{ nm}$  の  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子が得られた。

$\text{Bi}^{3+}$ 粉末を用いた場合、クエン酸中間体の  $\text{Bi}^{3+}$ 分布が不均一であり、その結果、 $\text{Bi}^{3+}$ リッチな副生成物が生成し、主生成物である  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の  $\text{Bi}^{3+}$ ドーパ量が原料仕込組成よりも低下した。また、結晶化完了後に熟成を続けることで、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の  $\text{Bi}^{3+}$ ドーパ量が副生成物とのイオン交換を通じて徐々に増加し、その結果、蛍光強度が低下した。一方、 $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いることでクエン酸中間体の不均一な  $\text{Bi}^{3+}$ 分布は改善され、副生成物は生成せず、仕込組成通りの  $\text{Bi}^{3+}$ および  $\text{Eu}^{3+}$ がドーパされ、蛍光強度も一定値に収束した。これらの結果は、 $\text{Bi}^{3+}$ 原料として  $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いることで、より均一な  $\text{Bi}^{3+}$ ドーパが実現できることを示唆している。

### 第3章の参考文献

- [3-1] A. Huignard, V. Buissette, G. Laurent, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "Synthesis and Characterizations of YVO<sub>4</sub>:Eu Colloids", *Chem. Mater.*, **14** (5), 2264-2269 (2002).
- [3-2] H. Wu, H. Xu, Q. Su, T. Chen, M. Wu, "Size- and Shape-Tailored Hydrothermal Synthesis of YVO<sub>4</sub> Crystals in Ultra-Wide pH Range Conditions", *J. Mater. Chem.*, **13** (5), 1223-1228 (2003).
- [3-3] A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "Synthesis and Luminescence Properties of Colloidal YVO<sub>4</sub>:Eu Phosphors", *Chem. Mater.*, **12** (4), 1090-1094 (2000).
- [3-4] S. A. Miller, H. H. Caspers, H. E. Rast, "Lattice Vibrations of Yttrium Vanadate", *Phys. Rev.*, **168** (3), 964-969 (1968).
- [3-5] D. S. Todorovsky, M. M. Getsova, M. M. Milanova, M. Kakihana, N. L. Petrova, M. G. Arnaudov, V. G. Enchev, "The Chemistry of the Processes Involved in the Production of Lanthanide Titanates by the Polymerized-Complex Method", *Can. J. Chem.*, **85** (7-8), 547-559 (2007).
- [3-6] J. F. Q. Rey, T. S. Plivelic, R. A. Rocha, S. K. Tadokoro, I. Torriani, E. N. S. Muccillo, "Synthesis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles by Thermal Decomposition of a Citrate Gel Precursor", *J. Nanopart. Res.*, **7** (2-3), 302-308 (2005).
- [3-7] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, "Hydrolysis of Titanium Alkoxides: Modification of the Molecular Precursor by Acetic Acid", *J. Non-Cryst. Solids*, **89** (1-2), 206-216 (1987).
- [3-8] O. F. A. Larsen, S. Woutersen, "Vibrational Relaxation of the H<sub>2</sub>O Bending Mode in Liquid Water", *J. Chem. Phys.*, **121** (24), 12143-12145 (2004).
- [3-9] T. Sugimoto, "Formation of Monodispersed Nano- and Micro-Particles Controlled in Size, Shape, and Internal Structure", *Chem. Eng. Technol.*, **26** (3), 313-321 (2003).
- [3-10] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751-767 (1976).
- [3-11] T. Katsumata, H. Takashima, T. Michino, Y. Nobe, "Non-Stoichiometry in Yttrium Ortho-Vanadate", *Mater. Res. Bull.*, **29** (2), 1247-1254 (1994).
- [3-12] L. Robindro Singh, R. S. Ningthoujam, N. Shanta Singh, S. Dorendrajit Singh, "Probing Dy<sup>3+</sup> Ions on the Surface of Nanocrystalline YVO<sub>4</sub>: Luminescence Study", *Opt. Mater.*, **32** (2), 286-292 (2009).
- [3-13] R. Asakura, T. Isobe, K. Kurokawa, T. Takagi, H. Aizawa, M. Ohkubo, "Effects of Citric Acid Additive on Photoluminescence Properties of YAG:Ce<sup>3+</sup> Nanoparticles Synthesized by Glycothermal Reaction", *J. Lumin.*, **127** (2), 416-422 (2007).
- [3-14] K. Riwotzki, M. Haase, "Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles: YVO<sub>4</sub>:Ln (Ln = Eu, Sm, Dy)", *J. Phys. Chem. B*, **102** (50), 10129-10135 (1998).
- [3-15] Y. Wang, Y. Zuo, H. Gao, "Luminescence Properties of Nanocrystalline YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Under UV and VUV Excitation", *Mater. Res. Bull.*, **41** (11), 2147-2153 (2006).
- [3-16] G. Blasse, A. Bril, "Investigations on Bi<sup>3+</sup>-Activated Phosphors", *J. Chem. Phys.*, **48** (1), 217-222 (1968).
- [3-17] C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters, "Polarized Spectra and Crystal-Field Parameters of Eu<sup>3+</sup> in YVO<sub>4</sub>", *Phys. Rev.*, **155** (2), 178-187 (1967).
- [3-18] S. Neeraj, N. Kijima, A. K. Cheetham, "Novel Red Phosphors for Solid State Lighting: the System Bi<sub>x</sub>Ln<sub>1-x</sub>VO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup> (Ln = Y, Gd)", *Solid State Commun.*, **131** (1), 65-69 (2004).
- [3-19] Y. Wang, Y. Sun, J. Zhang, Z. Ci, Z. Zhang, L. Wang, "New Red Y<sub>0.85</sub>Bi<sub>0.1</sub>Eu<sub>0.05</sub>V<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>4</sub> (M = Nb, P) Phosphors for Light-Emitting Diodes", *Physica B*, **403** (12), 2071-2075 (2008).

## 第4章 YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体の透明性・光安定性に対する クエン酸ナトリウム添加量の影響

### 4.1 緒言

第3章では、クエン酸中間体を介した水溶液反応により YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体を作製し、とくに Bi<sup>3+</sup>溶液を用いた場合に、均一な Bi<sup>3+</sup>ドーピングが実現できることを報告した。本章では、この方法で作製した YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体について、分散液の見た目の（可視光に対する）透明性と、粉末試料の光安定性に焦点を当てた特性評価を検討した。

#### 4.1.1 ナノ蛍光体の光安定性

一般に、無機ナノ蛍光体は有機色素や金属錯体と比較して光安定性に優れている。しかし、近年、ナノサイズ化によってミクロン粒子には見られない特有の光劣化挙動を発現するケースが報告されている。とくに、励起光の連続照射下で発光強度が低下する現象（光退色）が、いくつかの材料系において報告されている。

II-VI 族硫化物・セレン化物量子ドットは、励起光照射下の光酸化反応に起因する発光強度の変動を示すことが知られている[4-1-9]。例えば Meijerink らは CdSe/ZnS コア/シェル量子ドットの光安定性を大気中と窒素雰囲気下で調査し、光酸化層の形成が CdSe コアの縮小および非輻射再結合中心の増大をもたらし、発光波長のブルーシフトと光退色が大気中で著しく生じることを報告している[4-1]。Tsukruk らは CdSe 量子ドットや CdSe/ZnSe, CdSe/ZnS コア/シェル量子ドットを種々の溶媒中で長期間保存したときの光安定性を調査し、これらの蛍光量子効率も光酸化によって著しく低下するが、一部の溶媒と抗酸化剤の組み合わせによって光酸化は効果的に抑制できると報告している[4-2]。CdS 量子ドット[4-7]や ZnS:Mn<sup>2+</sup>ナノ蛍光体[4-8]についても同様に、紫外光照射下の光酸化・光溶解に起因する光退色挙動が報告されている。また、ZnS:Mn<sup>2+</sup>ナノ粒子表面に生成した光酸化層（ZnSO<sub>4</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>）が表面欠陥をキャッピングし、蛍光量子効率が逆に増大するケースも報告されている[4-9]。

一方、酸化物ナノ蛍光体の光安定性に着目した研究例は少ない。これは、硫化物やセレン化物と比較して酸化物の光安定性や熱的・化学的安定性が高いためと考えられる。Meijerink らは種々の溶媒中の ZnO 量子ドットについて光退色挙動を見出し、光生成した電子・ホールと溶存酸素・溶媒分子との相互作用によって、光退色機構に説明を与えている[4-10]。Isobe らはグリコサーマル法により作製した Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(YAG):Ce<sup>3+</sup>ナノ蛍光体においてミクロン粒子には見られない光退色挙動を見出し、この挙動が Ce<sup>3+</sup>→Ce<sup>4+</sup>光酸化に起因し、大気接触の遮断やシリカマトリクス中での焼成によりある程度抑制することができ

ると報告している[4-11,12].

一般に酸化物ナノ蛍光体の光安定性について、以下の4点を考慮する必要があると考えられる.

(i) 大気中の  $O_2$  は紫外光を吸収して  $O_3$  や  $O_2^-$  などの強酸化剤を生成し、蛍光体母体を酸化することで光劣化をもたらすことが知られている[4-13]. 酸化反応に対する安定性は、蛍光体の構成元素の価数に強く依存する. 例えば、プラズマディスプレイパネル用青色蛍光体などに汎用されている  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  は、ミクロン粒子であっても  $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$  酸化反応が容易に生じて劣化することが問題とされている[4-14]. また、グリコサーマル法により作製された  $YAG:Ce^{3+}$  ナノ蛍光体は、 $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$  光酸化反応に起因する光退色挙動を示すが[4-11], 同様の方法で作製した  $YAG:Yb^{3+}$  ナノ蛍光体は、イッテルビウムが+3よりも大きい酸化数をとらないため、光退色挙動を示さない[4-15].

(ii) 酸化物の光自己分解反応として、紫外光照射下の酸素欠陥(カラーセンター)の生成が広く知られている. 生じた酸素欠陥は欠陥準位を形成し、非輻射緩和をもたらすことで蛍光量子効率を低下させる[4-16]. このような酸素欠陥の生成は、その酸化物の非化学量論性と強く結びついている[4-17].

(iii) 上記(i), (ii)のような光劣化反応は、主に蛍光体粒子表面で生じると考えられる. したがって、比表面積の大きいナノ粒子では、光劣化反応の活性サイトを多く有することになり、劣化挙動が著しく強調されると予想される.

(iv) ナノ蛍光体の表面には種々の有機分子がキャッピングしている. これらの有機分子が励起光照射下で示す光化学反応が、ナノ蛍光体の光安定性に影響すると考えられる. 例えば、表面欠陥をキャッピングしている溶媒分子が励起光照射によって脱離または分解することで蛍光量子効率の低下をもたらすケース[4-6]や、表面有機物が励起光照射下で酸化剤あるいは還元剤として働き、ナノ蛍光体の構成元素を酸化・還元することで劣化をもたらすケースなどが考えられる.

$YVO_4:Bi^{3+}, Eu^{3+}$  の構成元素のうち、 $Y^{3+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Eu^{3+}$  は最高酸化数であり、 $Bi^{3+}$  も比較的安定な酸化数である. このため(i)の観点から、 $YVO_4:Bi^{3+}, Eu^{3+}$  は大気中の酸化反応に対して安定と考えられる. 一方、 $YVO_4$  は非化学量論性化合物であり、 $Y_2O_3-V_2O_5$  系は比較的広い濃度域で固溶体を形成する[4-18]. また  $YVO_4$  におけるバナジウムは通常  $V^{5+}$  であるが、 $YVO_4$  中に酸素欠陥が生成するとき、電荷補償として低酸化数の  $V^{4+}$ ,  $V^{3+}$  などを伴って生成することが知られている[4-19,20]. したがって(ii)の観点から、酸素欠陥および  $V^{4+}$  などの



低酸化数のバナジウムに着目する必要がある。さらに本研究のクエン酸中間体を經由した合成法では、生成したナノ粒子表面にクエン酸イオンが配位している。クエン酸イオンは静電反発によって凝集を防ぐ分散安定剤として、ナノ粒子コロイド系で広く利用されている。一方で、Au, Ag などの金属ナノ粒子を作製する際の還元剤としても利用されており、このときの還元反応は加熱により、あるいは紫外光照射により開始されることが知られている[4-21-23]。したがって(iv)の観点から、クエン酸イオンによる光還元反応に留意する必要がある。

YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体の光安定性や光退色挙動について、Boilot らと Alexandrou ら [4-24-27], Qin ら [4-28], Kaskel ら [4-29], Haranath ら [4-30], Choi ら [4-31]のグループにより、いくつかの知見が報告されている。例えば Boilot らと Alexandrou らのグループは、共沈法により作製した YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>ナノ粒子に波長 466 nm の励起光 (Eu<sup>3+</sup>の f-f 遷移を直接励起) を連続照射すると、Eu<sup>3+</sup>→Eu<sup>2+</sup>光還元による光退色挙動を示すと報告している [4-24,25]。また光退色後に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加することで発光強度が回復するため、これを利用した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> センサーが提案されている [4-26,27]。Qin らは水熱合成法により作製した YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体が紫外光の連続照射により光退色挙動を示し、シリカシェルを導入することでその光安定性が向上すると報告している [4-28]。

#### 4.1.2 研究目的と概要

無機ナノ蛍光体の実用上の優位性は、ミクロン粒子にはない見た目の透明性と、有機色素・希土類錯体にはない耐久性を兼ね備えている点にあると考えられる。しかし、ナノ蛍光体に関する近年の研究は、無機物を主成分とするナノ蛍光体であっても、必ずしも光安定性に優れているとは限らないことを示している。したがって、YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体についても、その光安定性について系統的な評価が求められる。

可視光に対する光散乱を抑制し、見た目に透明なナノ粒子分散液を得るためには、ナノ粒子どうしの凝集を防ぎ、安定に分散させる必要がある。第 3 章の知見から、本研究で作製した YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体は、粒子表面に配位したクエン酸イオンの静電反発によって分散安定性を維持していると示唆される。一方、前述のように、クエン酸イオンは紫外光照射下で還元剤として働く可能性がある。したがって、透明性、光安定性の両者について要点になるのはクエン酸イオンである。そこで本章では、種々のクエン酸ナトリウム添加量において、YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体水分散液と粉末試料をそれぞれ作製し、前者の透明性および後者の光安定性に焦点を当てた特性評価を検討した。

水分散液の透明性の評価にあたり、まずクエン酸ナトリウム添加量が粒子特性・分散特性に与える影響について、TEM および DLS を用いて検討した。その上で、TEM で観察さ

れる粒子径・流体力学的粒子径・分散液の透明性の三者の関係を明らかにし、最も透明性の高いクエン酸ナトリウム添加量を模索した。

粉末試料の光安定性の評価にあたり、波長 365 nm または 466 nm の励起光を試料に連続照射し、蛍光強度の時間変化（光退色カーブ）を測定した。この際、後述するように、365 nm 照射において、ミクロン粒子には見られない光退色現象を見いだした。そこで、この光退色現象の探究にあたり、まずクエン酸ナトリウム添加量と光退色率（2.5.3.1 参照）の関係を明らかにした。次に  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  の構成元素、とくにバナジウムの酸化状態に着目し、光退色前後の酸化状態の変化を評価した。得られた結果をもとに、光退色機構を考察した。

構成元素の酸化数や結合状態を評価する分析方法として、X 線光電子分光法、オージェ電子分光法、電子線エネルギー損失分光法などが有効である。しかし、これらの分光法は X 線や電子線を励起源に用いるため、測定中の試料の劣化が避けられない。そこで電子スピン共鳴法（ESR）に着目した。ESR では、 $\text{V}^{5+}$  は不対電子を有さないため検出されないが、 $\text{V}^{4+}$  は  $3d^1$  電子配置であり、不対電子を有するため検出することができる。ESR は定量性が低いという難点があるものの、励起源が磁場とマイクロ波であり、測定中の劣化を最小限に留めることができると考えられる。実際に  $\text{V}^{4+}$  の ESR 測定は生命科学分野でとくに活用されており、核スピン  $I = 7/2$  に起因する特徴的な 8 本のシグナルからなる超微細構造が観測される[4-32-35]。

なお、光安定性の評価において、実験装置の制約上、以下の 2 種類の励起光源を使用した。(i) 蛍光分光光度計のキセノンランプ（波長 365 nm;  $0.28 \text{ mW cm}^{-2}$  および波長 466 nm;  $0.83 \text{ mW cm}^{-2}$ ）を励起光源とし、光退色カーブを測定した。(ii) 市販 UV ランプ（波長 365 nm;  $1.53 \text{ mW cm}^{-2}$ ）を試料に 600 s 照射し、光照射前後の ESR スペクトルを測定した。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 試薬

第 2 章の Table 2-1 および第 3 章の Table 3-1 と同じ試薬を使用した。

### 4.2.2 ナノ粒子分散液・粉末試料の作製方法

所定量のクエン酸三ナトリウム二水和物 ( $0.30\text{--}1.80 \text{ mmol}$ ) を純水  $10.5 \text{ mL}$  に溶解させ、溶液 A とした。硝酸イットリウム六水和物  $1.40 \text{ mmol}$  および硝酸ユウロピウム(III)六水和物  $0.30 \text{ mmol}$  を純水  $20.0 \text{ mL}$  に溶解させ、溶液 B とした。硝酸ビスマス(III)五水和物  $0.30 \text{ mmol}$  をエチレングリコール  $1.13 \text{ mL}$  に溶解させ、溶液 C とした。オルトバナジン酸(V)ナトリウム七水和物  $1.50 \text{ mmol}$  を NaOH 水溶液 (pH 12.5)  $20.0 \text{ mL}$  に溶解させ、溶液 D

とした。室温で攪拌しつつ、溶液 A に 3 種の溶液を B, C, D の順に加えたのち、さらに少量の 0.1M NaOH 水溶液を加えて pH を 9.5 に調製した。得られた懸濁液を 85 °C に加温し、60 min 攪拌しつつ熟成した。熟成後、室温まで冷却したのち、孔径 2.4 nm の透析膜を用いて電導度が 40 mS m<sup>-1</sup> 以下となるまで透析し、溶存イオンを除去した。最後にエバポレーターを用いて、40 °C、減圧下で溶媒を除去し、粉末試料を回収した。

金属カチオン (Y<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>) に対するクエン酸三ナトリウム二水和物のモル分率を  $x_{cit}$  とし、 $15 \leq x_{cit} \leq 90$  mol% の試料を作製した。実験方法の概略を Fig. 4-1 に示す。

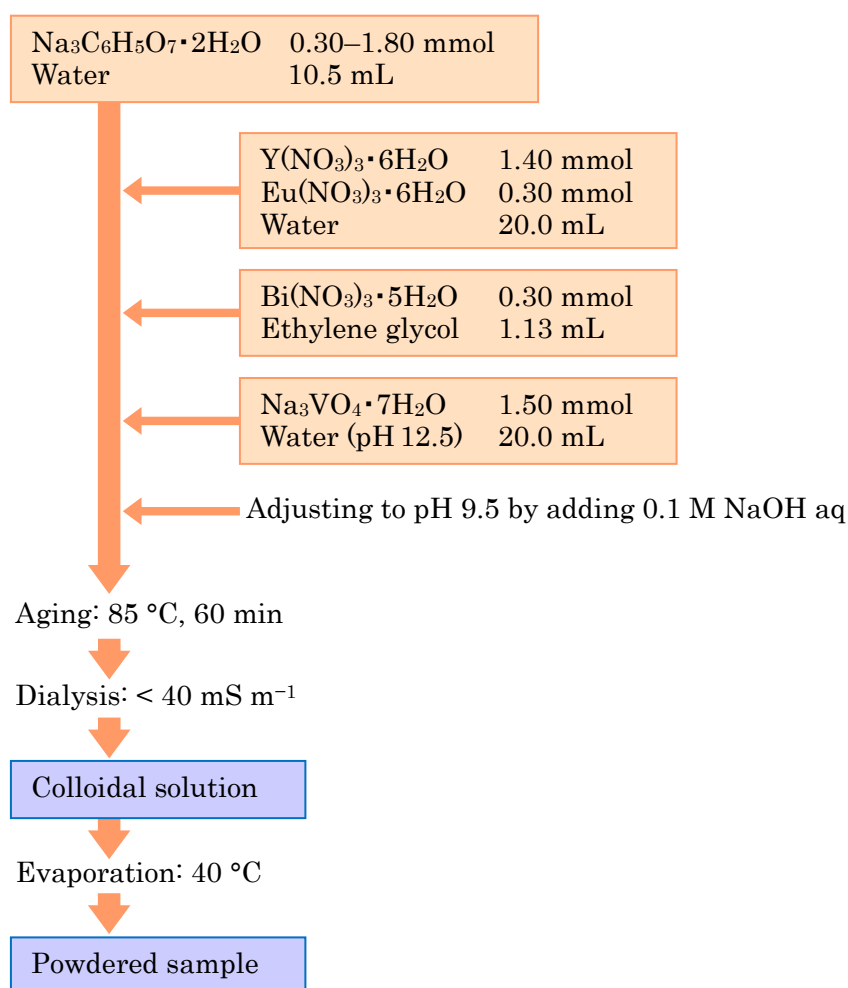


Fig. 4-1. Experimental flow chart.

### 4.2.3 ミクロン粒子粉末試料の作製

比較のため、固相法により  $\text{YVO}_4\cdot\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ミクロン粒子試料を作製した。酸化イットリウム 2.60 mmol, 酸化ユウロピウム(III) 0.20 mmol, 酸化ビスマス(III) 1.20 mmol, およびメタバナジン酸(V)アンモニウム 8.00 mmol を混合し, エアフロー  $300 \text{ mL min}^{-1}$  中, 昇温速度  $10 \text{ K min}^{-1}$  で室温から  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  まで昇温し,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  で 6 h 焼成したのち, 室温まで冷却して解砕した。さらに同様の条件で  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  で 5 h 焼成し, 冷却, 解砕してミクロン粒子粉末を得た。

## 4.3 実験結果及び考察

### 4.3.1 水分散液の透明性についての探究

#### 4.3.1.1 透過スペクトル

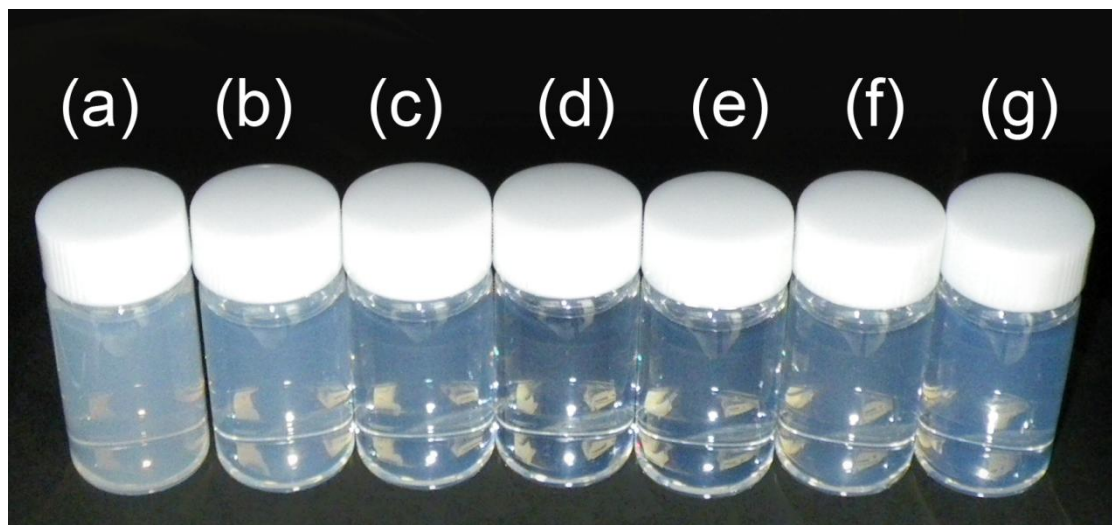
Fig. 4-2 a-g に  $15 \leq x_{\text{cit}} \leq 90 \text{ mol}\%$  で作製したナノ粒子試料の  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  水分散液の写真を示す。全ての試料において透明性を有する分散液が得られた。とくに  $x_{\text{cit}} = 50 \text{ mol}\%$  で作製した試料 (Fig. 4-2d) が, 見た目に最も高い透明性を示した。Fig. 4-3 a-c に  $x_{\text{cit}} = 15, 50, 90 \text{ mol}\%$  で作製した試料の  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  水分散液の透過スペクトル (光路長  $10 \text{ mm}$ ) を示す。200–350 nm の紫外域に蛍光体の吸収, すなわち  $\text{O}^{2-}-\text{V}^{5+}$  および  $\text{Bi}^{3+}-\text{V}^{5+}$  電荷移動 (CT) 遷移に帰属される強い吸収が観測された。一方, 可視域の透過率は短波長側になるにつれて徐々に減少しており, ナノ粒子による光散乱を示唆している。波長  $400 \text{ nm}$  における透過率を  $x_{\text{cit}}$  に対してプロットしたところ (Fig. 4-4a), 見た目の写真と同様の傾向を示し,  $x_{\text{cit}} = 50 \text{ mol}\%$  で作製した試料において最大値 85% を示した。

#### 4.3.1.2 流体力学的粒子径

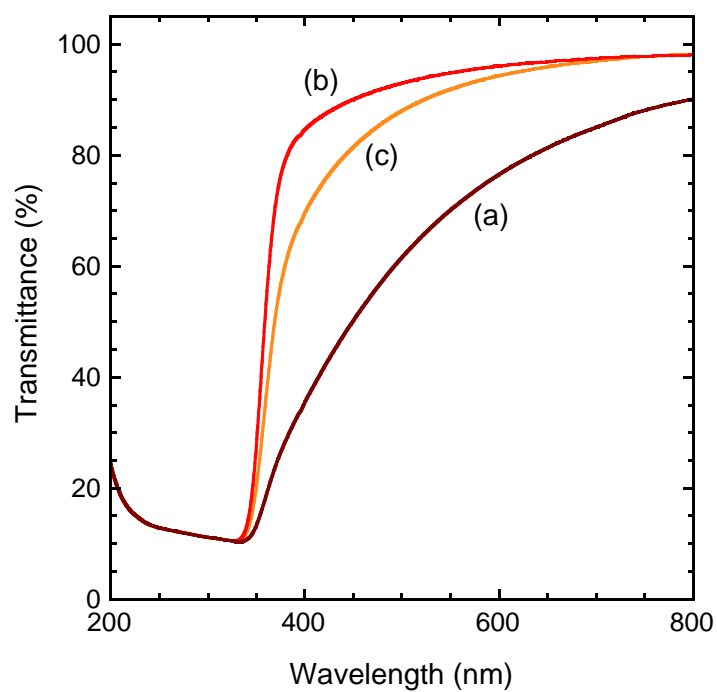
Fig. 4-5a-c に  $x_{\text{cit}} = 15, 50, 90 \text{ mol}\%$  で作製したナノ粒子試料水分散液の DLS プロファイルをそれぞれ示す。各試料の DLS プロファイルより流体力学的平均粒子径  $d_{\text{DLS}}$  を算出し,  $x_{\text{cit}}$  に対する  $d_{\text{DLS}}$  の変化を Fig. 4-4b に示す。 $d_{\text{DLS}}$  は  $x_{\text{cit}} = 50 \text{ mol}\%$  において最小値  $36 \text{ nm}$  を示した。また, 分散液の透過率 (Fig. 4-4a) との比較から, 流体力学的粒子径が小さい試料ほど高い透過率を示しており, 可視光に対する光散乱が低減されていることがわかる。

#### 4.3.1.3 ナノ粒子の分散性

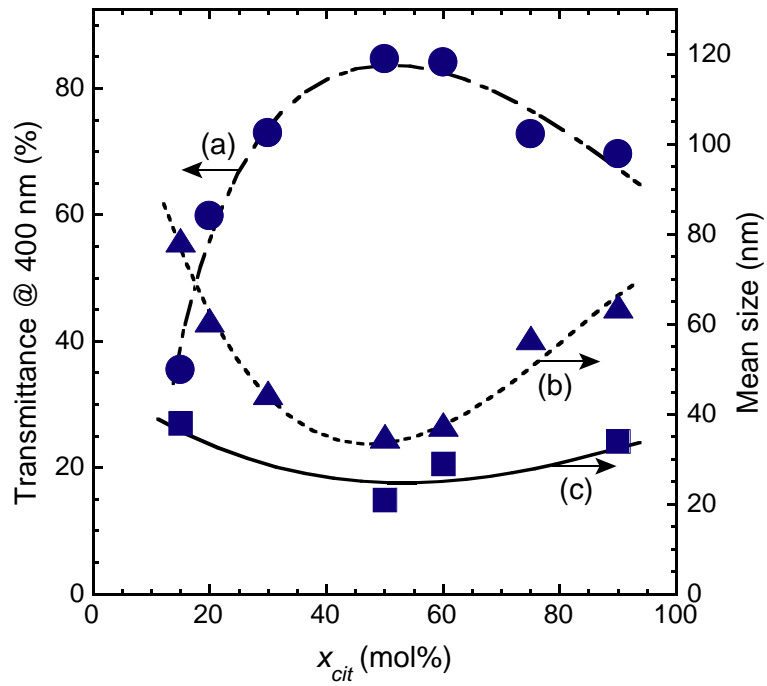
Fig. 4-6a-c に  $x_{\text{cit}} = 15, 50, 90 \text{ mol}\%$  で作製したナノ粒子試料の TEM 像を示す。TEM 像より平均粒子径  $d_{\text{TEM}}$  を算出し,  $x_{\text{cit}}$  に対する  $d_{\text{TEM}}$  の変化を Fig. 4-4c に示す。 $d_{\text{TEM}}$  は  $x_{\text{cit}} = 50 \text{ mol}\%$  において最小値  $21 \pm 4 \text{ nm}$  を示した。 $d_{\text{DLS}}$  (Fig. 4-4b) と  $d_{\text{TEM}}$  (Fig. 4-4c) の比較より,  $x_{\text{cit}} \sim 50 \text{ mol}\%$  付近では  $d_{\text{DLS}}$  と  $d_{\text{TEM}}$  は比較的近い値を示したが,  $x_{\text{cit}} < 50 \text{ mol}\%$  および  $x_{\text{cit}} > 50 \text{ mol}\%$  では,  $d_{\text{DLS}}$  は  $d_{\text{TEM}}$  より顕著に大きな値を示した。これは  $x_{\text{cit}} \sim 50 \text{ mol}\%$  付近でナノ粒子どうしの分散性が比較的良好なのに対し,  $x_{\text{cit}} < 50 \text{ mol}\%$  および  $x_{\text{cit}} > 50 \text{ mol}\%$  では凝集体を形成しやすいことを示唆している。



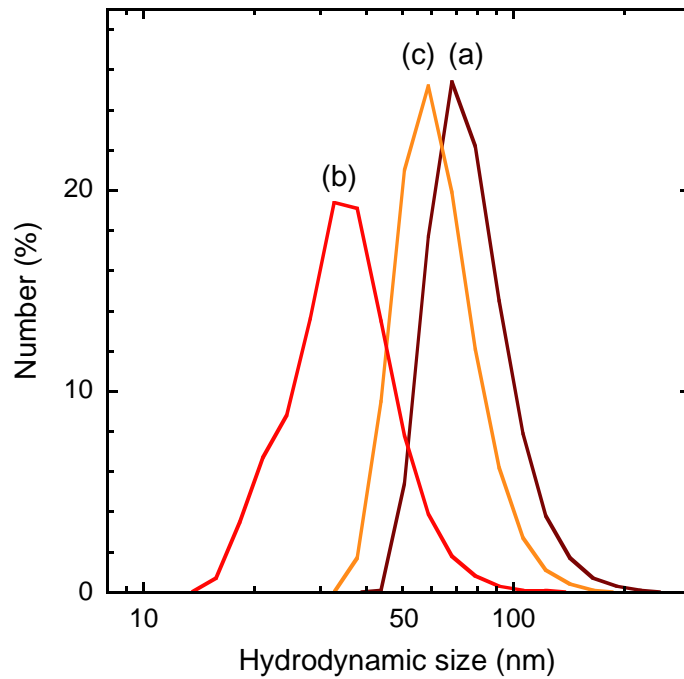
**Fig. 4-2.** Photograph of the colloidal solutions ( $1.0 \text{ g L}^{-1}$ ) of the samples.  $x_{Cit}$  (mol%): (a) 15, (b) 20, (c) 30, (d) 50, (e) 60, (f) 75, and (g) 90.



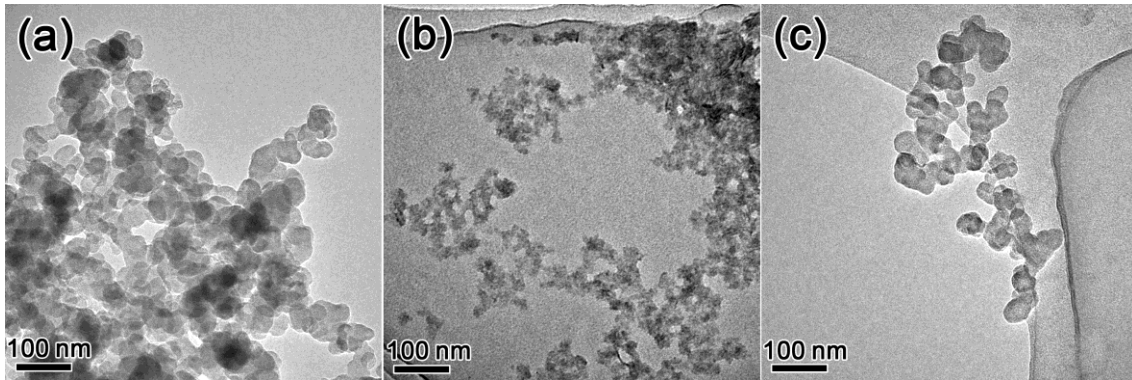
**Fig. 4-3.** Transmission spectra of the colloidal solutions ( $1.0 \text{ g L}^{-1}$ , 10 mm light pass) of the samples.  $x_{Cit}$  (mol%): (a) 15, (b) 50, and (c) 90.



**Fig. 4-4.** Changes in (a) transmittance at 400 nm of the colloidal solutions, (b) mean hydrodynamic size,  $d_{DLS}$ , and (c) mean particle diameter,  $d_{TEM}$ , with  $x_{cit}$ .



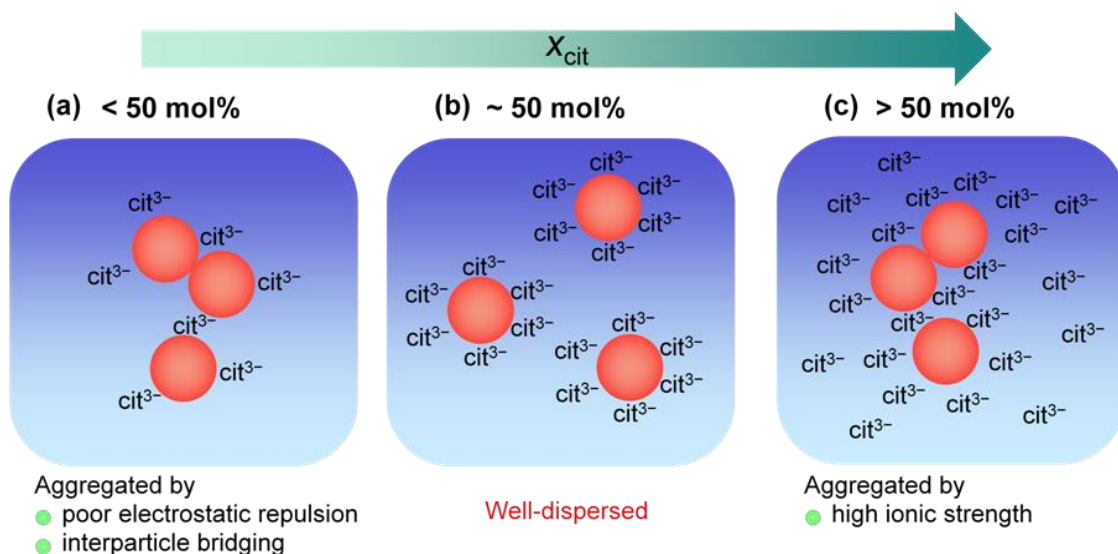
**Fig. 4-5.** Hydrodynamic size distributions of the colloidal solutions.  $x_{cit}$  (mol%): (a) 15, (b) 50, and (c) 90.



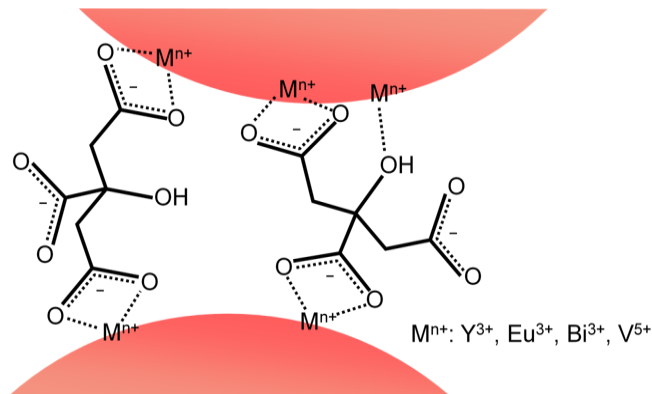
**Fig. 4-6.** TEM images of the samples.  $x_{cit}$  (mol%): (a) 15, (b) 50, and (c) 90.

$x_{cit} < 50$  の場合, Fig. 4-7a に示すようにクエン酸イオンの吸着量が粒子全体を被覆する量に対し不足しており, 静電的反発力の不足により粒子どうしが容易に接近できる. このとき粒子全体がクエン酸イオンに覆われておらず, 地肌 ( $Y^{3+}$ などの金属イオン) の一部が露出しているため, Fig. 4-8 に示すようにクエン酸イオンの3つの  $COO^-$ 基と1つの  $OH$ 基を介した粒子間架橋が生じ, 凝集すると考えられる.

一方,  $x_{cit} > 50$  の場合, Fig. 4-7c に示すように, 過剰なクエン酸ナトリウムの添加により, 熟成中および透析中の溶液のイオン強度が高まると考えられる. その結果, 一般にDLVO理論から予想されるように, 粒子を取り囲む電気二重層の厚さが減少し, 凝集を防ぐためのエネルギー障壁が低減すると考えられる[4-38].



**Fig. 4-7.** Schematic representation of dispersion stability of colloidal solution with various  $x_{cit}$ .  $cit^{3-}$ : citrate ion.

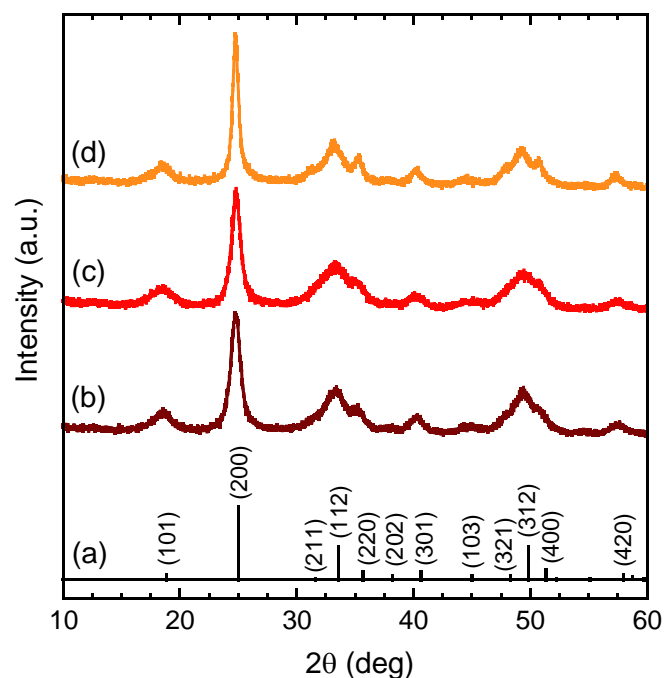


**Fig. 4-8.** Schematic representation of interparticle bridging by citrate ions.

### 4.3.2 粉末試料の光安定性についての探究

#### 4.3.2.1 結晶構造特性

Fig. 4-9b–d に  $x_{\text{cit}} = 15, 50, 90$  mol% で作製したナノ粒子試料の XRD プロファイルを示す. XRD より,  $15 \leq x_{\text{cit}} \leq 90$  mol% で作製した試料はすべて単相の正方晶ジルコン型  $\text{YVO}_4$  に帰属された. (200) ピークを精密測定し, Scherrer 法を用いて解析したところ,  $x_{\text{cit}} = 15, 50, 90$  mol% で作製した試料の  $a$  軸方向の結晶子径はそれぞれ 7.2, 7.5, 12.3 nm と算出された.



**Fig. 4-9.** XRD profiles of (a) the ICDD card data for tetragonal zircon-type  $\text{YVO}_4$  (no. 17-341) and the powdered samples.  $x_{\text{cit}}$  (mol%): (b) 15, (c) 50, and (d) 90.



#### 4.3.2.2 表面有機物とクエン酸イオンの配位

Fig. 4-10a-c に  $x_{\text{cit}} = 15, 50, 90$  mol% で作製したナノ粒子試料の TG-DTA プロファイルを示す. 20–170 °C の吸熱反応は吸着水の蒸発に, 170–600 °C の発熱反応はクエン酸イオンをはじめとした吸着有機物の燃焼反応にそれぞれ帰属できる. Fig. 4-11 右図に示すように, DTG カーブの極大を利用して TG カーブの変曲点を読み取り, 吸着水と吸着有機物の重量百分率をそれぞれ算出した. 吸着有機物の重量百分率を  $x_{\text{cit}}$  に対してプロットしたところ (Fig. 4-11 左図), 吸着有機物量は  $x_{\text{cit}}$  の増加とともに増加した.

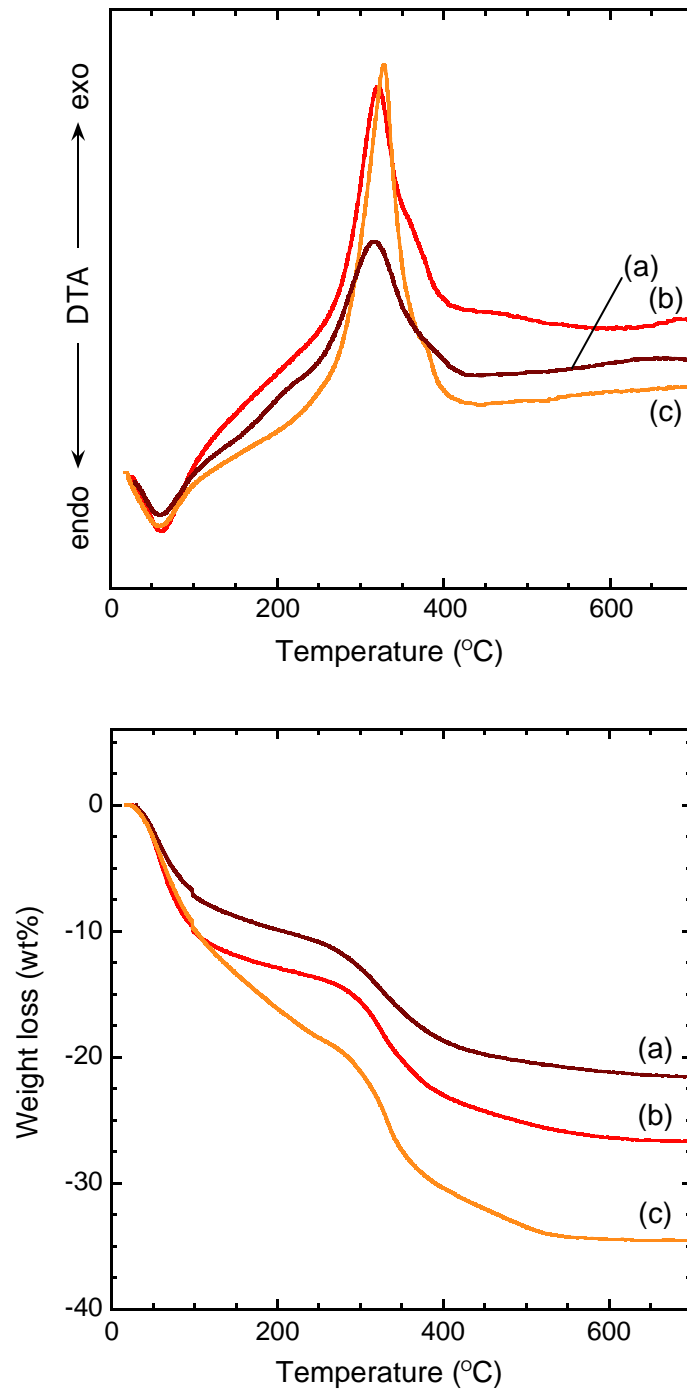
Fig. 4-12a-c に  $x_{\text{cit}} = 15, 50, 90$  mol% で作製したナノ粒子試料の FT-IR スペクトルを示す. 790  $\text{cm}^{-1}$  の吸収ピーク (ピーク 1) は  $\text{VO}_4^{3-}$  四面体の振動  $\nu(\text{VO}_4^{3-})$  に帰属される [4-36]. 1390  $\text{cm}^{-1}$  (ピーク 4) および 1570  $\text{cm}^{-1}$  (ピーク 5) の吸収ピークはそれぞれ  $\text{COO}^-$  基の対称伸縮振動  $\nu_s(\text{COO}^-)$  および非対称伸縮振動  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  に帰属され, クエン酸イオンが  $\text{COO}^-$  基を介して粒子表面に配位していることを示す [4-36,37]. 1255  $\text{cm}^{-1}$  の弱い吸収ピーク (ピーク 3) はクエン酸イオンの C–O 伸縮振動に帰属される [4-36,37].  $x_{\text{cit}} = 90$  mol% の試料 (Fig. 4-12c) のみに観測された 1025  $\text{cm}^{-1}$  の吸収ピーク (ピーク 2) は, エチレンジリコールの C–OH 基に帰属されると考えられる [4-37].

$\nu(\text{VO}_4^{3-})$  のピーク面積に対する  $\nu_s(\text{COO}^-)$  および  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  のピーク面積より,  $\text{VO}_4^{3-}$  に対するクエン酸イオンの相対量  $F_{\text{cit}}$  (2.4.2 参照) を算出した. Fig. 4-13 に  $x_{\text{cit}}$  に対する  $F_{\text{cit}}$  の変化を示す.  $F_{\text{cit}}$  は  $x_{\text{cit}}$  の増加とともに増加し, クエン酸ナトリウム仕込量の増加とともに実際のクエン酸イオン吸着量も増加していることが確認できる.

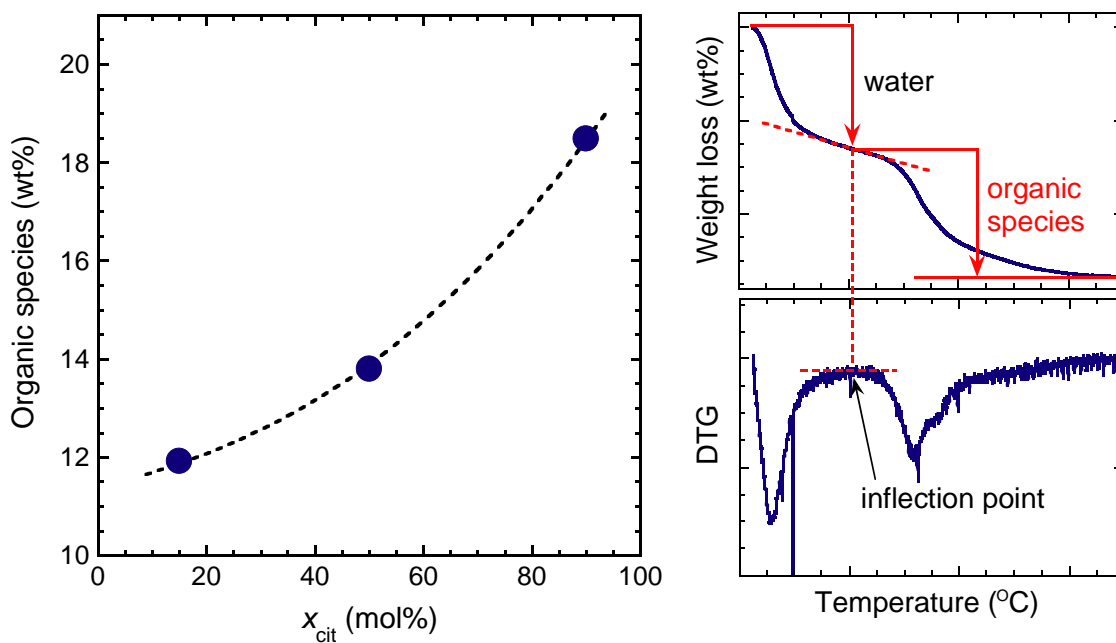
#### 4.3.2.3 光退色挙動

波長 365 nm (0.28  $\text{mW cm}^{-2}$ ) または 466 nm (0.83  $\text{mW cm}^{-2}$ ) の励起光を粉末試料に連続照射し,  $\text{Eu}^{3+}$  の  ${}^5\text{D}_0$ – ${}^7\text{F}_2$  遷移に相当する波長 619 nm の蛍光強度の時間変化 (光退色カーブ) を測定した. Fig. 4-14a-d に  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  ミクロン粒子試料および  $x_{\text{cit}} = 15, 50, 90$  mol% で作製したナノ粒子試料について, 波長 365 nm 照射下における光退色カーブを示す. ミクロン粒子の蛍光強度 (Fig. 4-14a) は, 7200 s の光照射によってわずかな変動しか見られなかった. 一方, ナノ粒子の蛍光強度 (Fig. 4-14b-d) は, 各試料とも照射開始から約 1000 s にかけて著しく低下した.

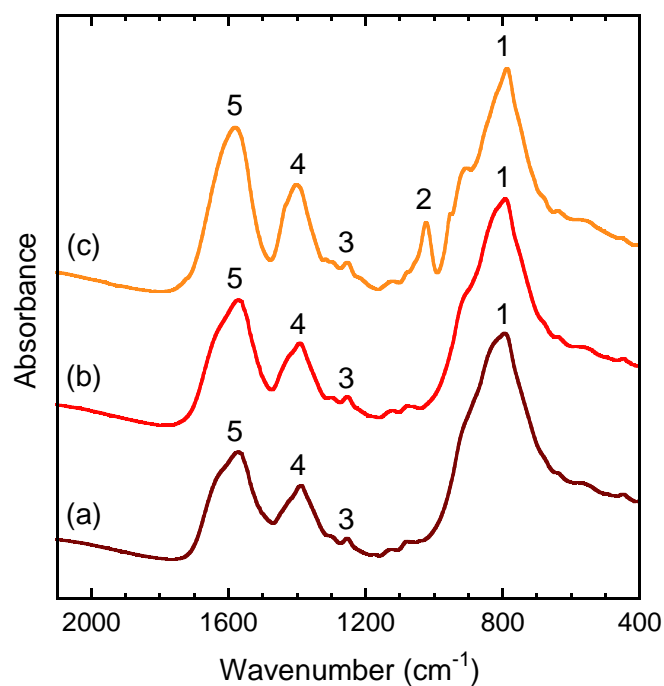
光退色の程度を表す指標として, 光退色カーブにおける蛍光強度の初期値を  $I_0$ , 7200 s 照射中の最低値を  $I_{\text{min}}$  とし, 光退色率  $(I_0 - I_{\text{min}})/I_0$  を算出した (2.5.3.1 参照). 励起波長 365 nm 照射における光退色率を  $x_{\text{cit}}$  に対してプロットしたところ (Fig. 4-15a),  $x_{\text{cit}}$  の増加とともに光退色率は増加した.



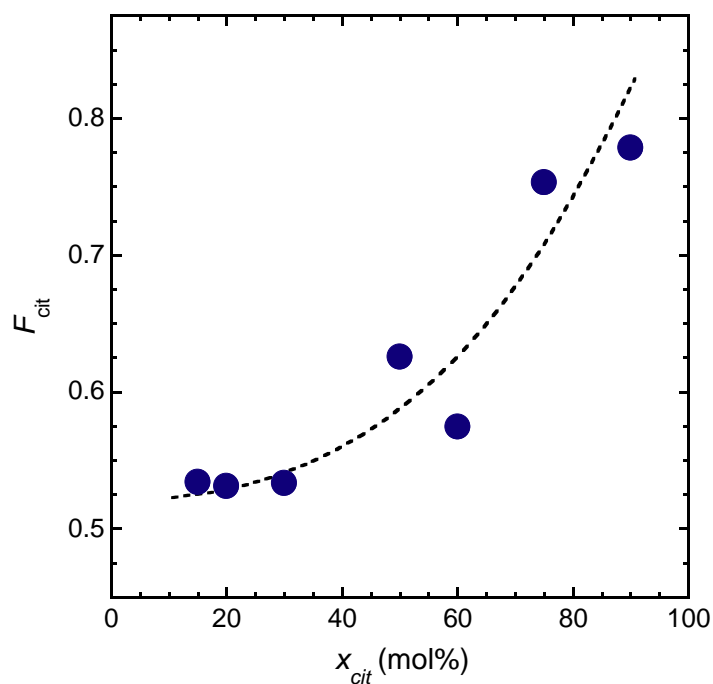
**Fig. 4-10.** DTA (top) and TG (bottom) profiles of the powdered samples.  $x_{Cit}$  (mol%): (a) 15, (b) 50, and (c) 90.



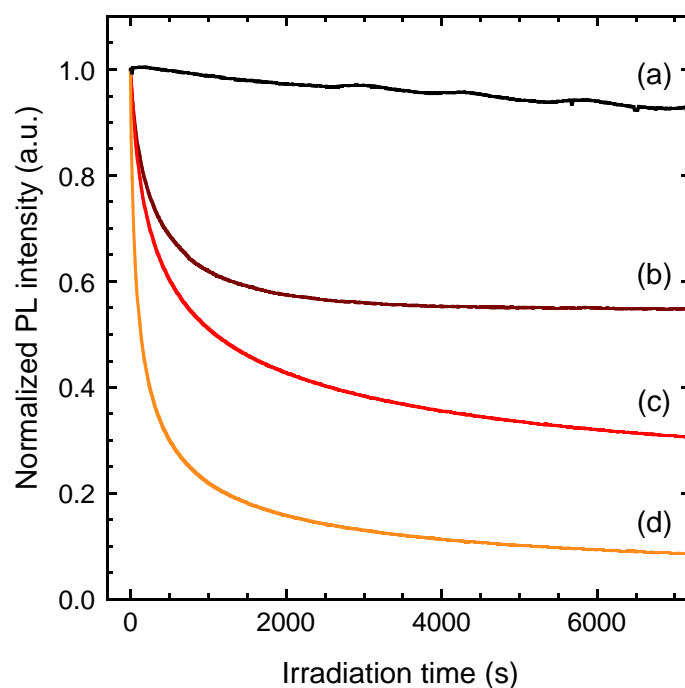
**Fig. 4-11.** (left) Change in the weight percentage of organic species of the powdered samples with  $x_{cit}$ . (right) Measurement method of the weight loss by organic species.



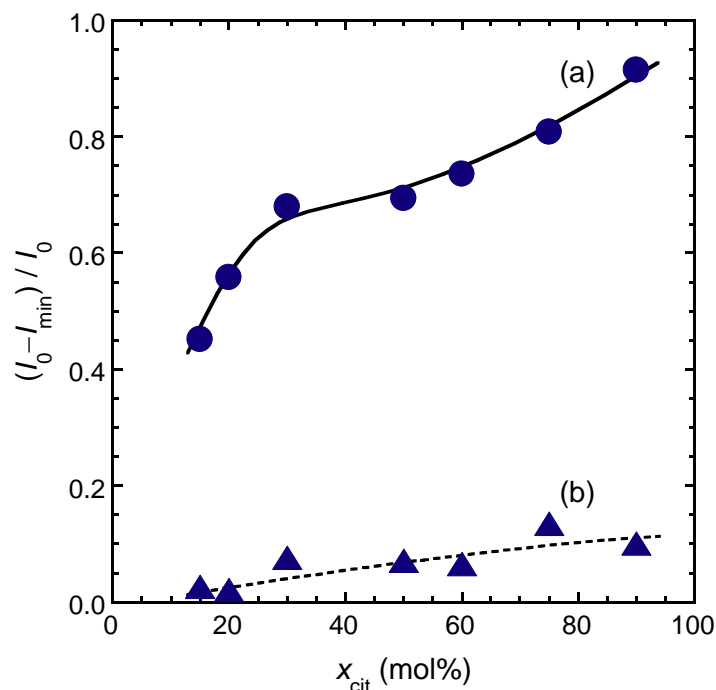
**Fig. 4-12.** FT-IR absorption spectra of the powdered samples.  $x_{cit}$  (mol%): (a) 15, (b) 50, and (c) 90.



**Fig. 4-13.** Change in  $F_{cit}$  with with  $x_{cit}$ .



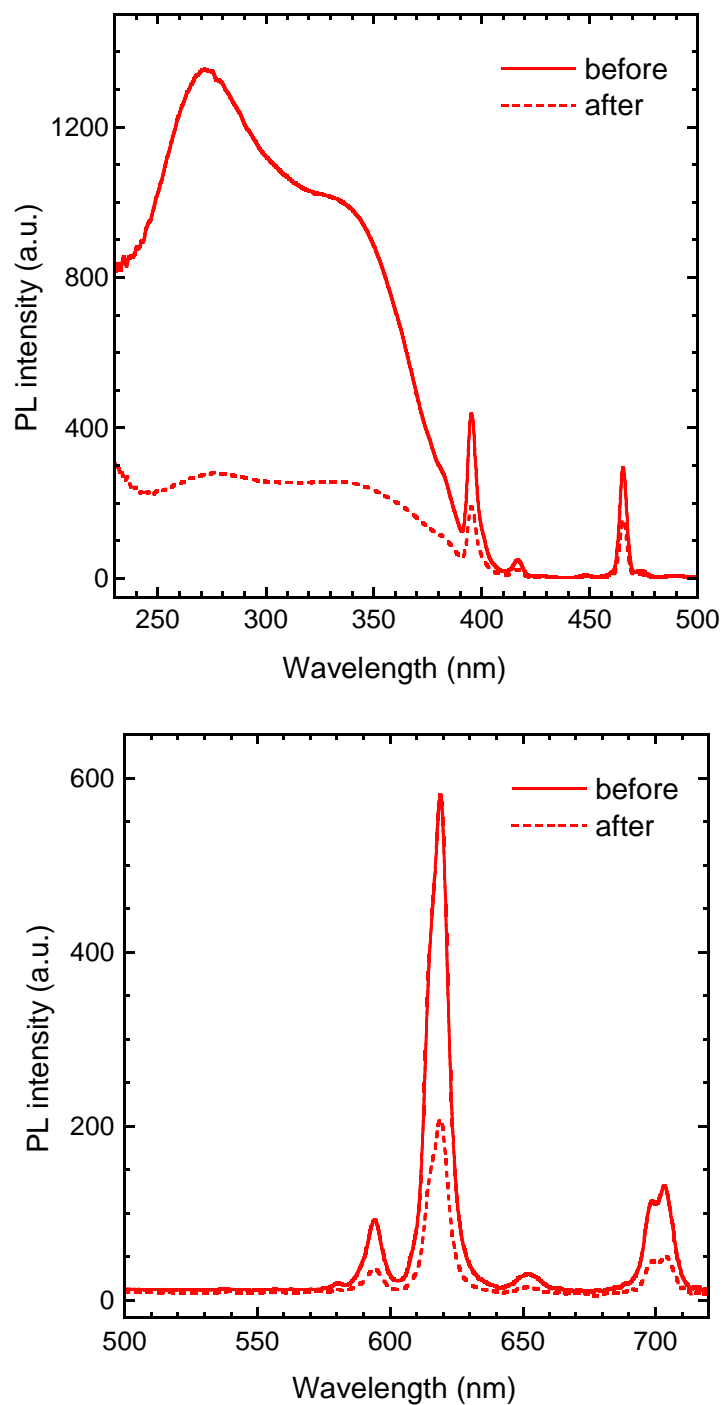
**Fig. 4-14.** Photobleaching curves of (a) the micron-sized  $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$  particle and (b–d) the powdered nanophosphor samples.  $x_{cit}$  (mol%): (b) 15, (c) 50, and (d) 90.  $\lambda_{ex} = 365$  nm and  $\lambda_{em} = 619$  nm.



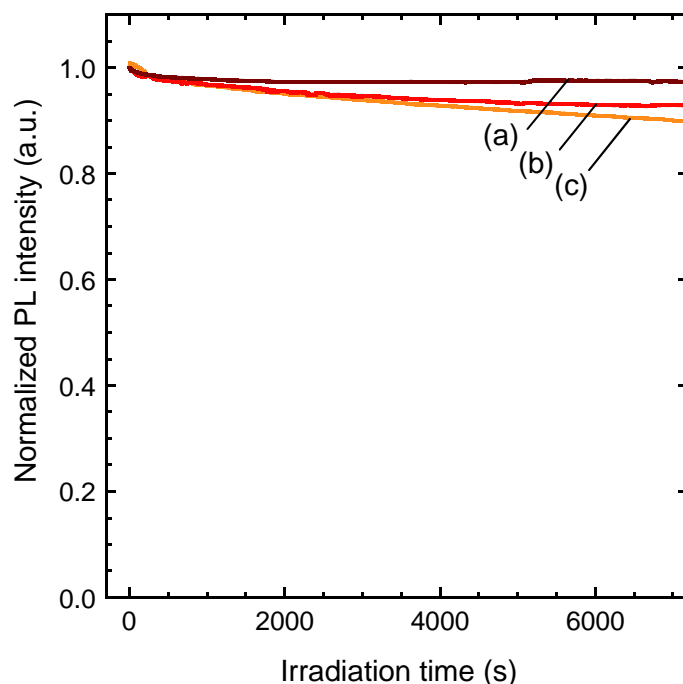
**Fig. 4-15.** Change in the fractions of photobleach for (a) 365 and (b) 466 nm light irradiation with  $x_{cit}$ .

$x_{cit} = 50$  mol%で作製した試料について、波長 365 nm の励起光を 7200 s 照射した前後の PL・PLE スペクトルを Fig. 4-16 に示す。紫外～近紫外域の  $O^{2-}-V^{5+}$  および  $Bi^{3+}-V^{5+}$  CT 遷移に帰属される励起帯の強度は、光照射後に初期強度の約 20%まで低下した。一方、 $Eu^{3+}$  の f-f 遷移に帰属されるシャープな励起ピークの強度は、光照射後も初期強度の約 55%の強度を維持した。励起波長 365 nm における蛍光内部量子効率、光照射前後で 3.2%から 1.7%まで低下した。

Fig. 4-17a-c に  $x_{cit} = 15, 50, 90$  mol%で作製したナノ粒子試料について、波長 466 nm 照射下における光退色カーブを示す。波長 466 nm の励起光の場合、各試料の蛍光強度は照射時間とともにわずかに低下した。各試料の 466 nm 照射における光退色率を  $x_{cit}$  に対してプロットしたところ (Fig. 4-15b),  $x_{cit}$  の増加とともに光退色率は増加したものの、365 nm 照射の場合と比較して 1/10 程度に抑えられている。



**Fig. 4-16.** PLE (top) and PL (bottom) spectra of the powdered samples prepared at  $x_{\text{cit}} = 50$  mol% before and after the irradiation of 365 nm light for 7200 s.  $\lambda_{\text{ex}} = 365$  nm and  $\lambda_{\text{em}} = 619$  nm.

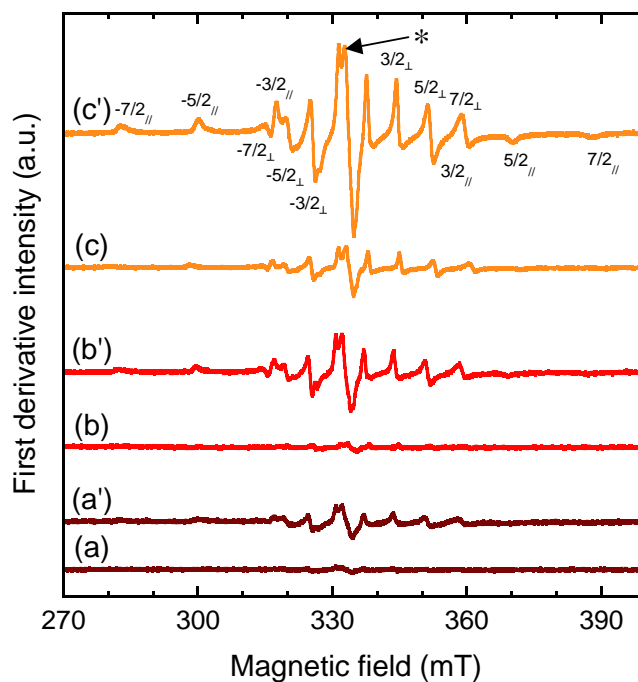


**Fig. 4-17.** Photobleaching curves of the powdered samples.  $x_{\text{cit}}$  (mol%): (a) 15, (b) 50, and (c) 90.  $\lambda_{\text{ex}} = 466$  nm and  $\lambda_{\text{em}} = 619$  nm.

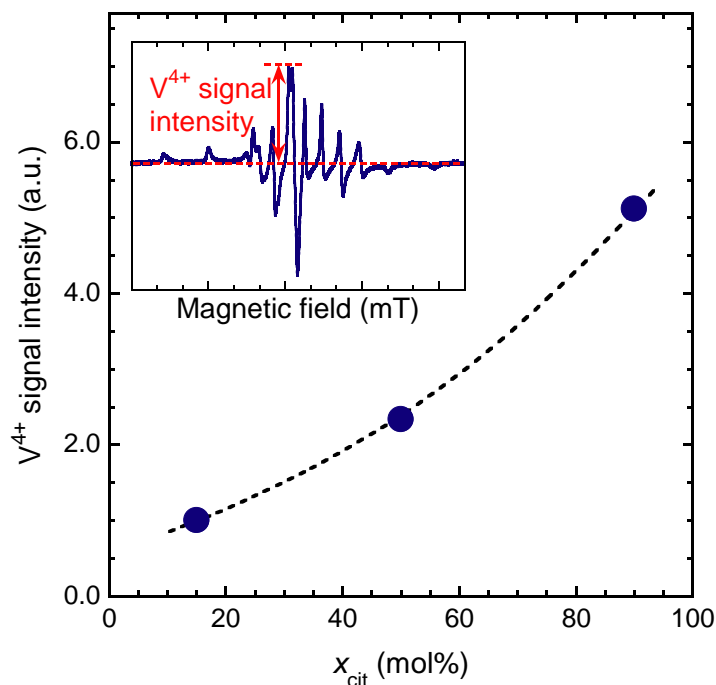
#### 4.3.2.4 光照射前後の ESR スペクトル

$x_{\text{cit}} = 15, 50, 90$  mol% で作製したナノ粒子試料に波長 365 nm の UV ランプ ( $1.53 \text{ mW cm}^{-2}$ ) を 10 min 照射し、光照射前後の ESR スペクトルを測定した。Fig. 4-18 に示すように、オクテットシグナル ( $g_{\parallel} = 1.948, g_{\perp} = 1.990, A_{\parallel} = 512 \text{ MHz}, A_{\perp} = 174 \text{ MHz}$ ) およびシングレットシグナル (Fig. 4-18 中の\*) が重なって検出され、UV ランプの照射によって両者のシグナル強度は増大した。前者のオクテットシグナルは  $\text{V}^{4+}$  に帰属される [4-35,39,40]。後者のシングレットシグナルの帰属は明らかでないが、 $\text{V}^{4+}$  の近傍に電荷補償のため生じた  $\text{F}^{+}$  センター、すなわち 1 電子をトラップした酸素欠陥の可能性はある [4-41]。

微分形 ESR スペクトルのベースラインから、 $\text{V}^{4+}$  シグナルのピークトップまでの高さを  $\text{V}^{4+}$  シグナル強度と定義し (Fig. 4-19 挿図)、光照射後の  $\text{V}^{4+}$  シグナル強度を算出した。 $\text{V}^{4+}$  シグナル強度を  $x_{\text{cit}}$  に対してプロットしたところ (Fig. 4-19)、 $x_{\text{cit}}$  の増加とともに増大し、 $x_{\text{cit}} = 50$  および 90 mol% で作製した試料の光照射後の  $\text{V}^{4+}$  シグナル強度は、 $x_{\text{cit}} = 15$  mol% で作製した試料のそれぞれ 2.3 倍および 5.1 倍を示した。



**Fig. 4-18.** ESR spectra of the powdered samples before (a–c) and after (a'–c') the irradiation of near-UV lamp for 600 s.  $x_{\text{cit}}$  (mol%): (a,a') 15, (b,b') 50, and (c,c') 90.



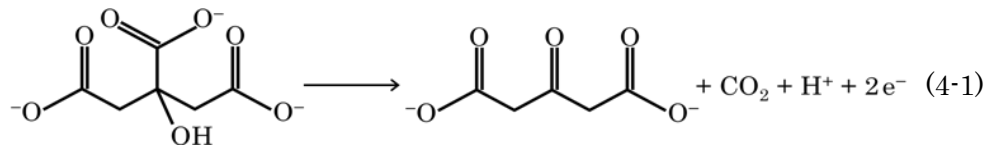
**Fig. 4-19.** Change in  $V^{4+}$  signal intensity of the powdered samples after the irradiation of near-UV lamp for 600 s with  $x_{\text{cit}}$ . Inset: definition of  $V^{4+}$  signal intensity.



#### 4.3.2.5 光退色機構

光照射前後の PLE スペクトル (Fig. 4-16) および ESR スペクトル (Fig. 4-18) より、励起波長 365 nm におけるナノ粒子試料の光退色挙動は、 $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ 還元反応による励起中心 ( $O^{2-}-V^{5+}$ および  $Bi^{3+}-V^{5+}$  CT 遷移) の減少、および  $V^{4+}$ の生成に伴う酸素欠陥の生成による非輻射緩和プロセスの増加に起因すると考えられる。また、光退色率 (Fig. 4-15) および光照射後の  $V^{4+}$ シグナル強度 (Fig. 4-19) は、 $x_{cit}$ の増加とともに増加しており、粒子表面に吸着したクエン酸イオンが光退色現象を促進することが示唆される。前述のように、クエン酸イオンは金属ナノ粒子を作製する際の還元剤として広く利用されており、このときの還元反応は加熱により、あるいは紫外光照射により開始される[4-21-23]。したがって、 $YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+}$ ナノ粒子の光退色挙動は、粒子表面に配位したクエン酸イオンが近紫外光照射下において還元剂的に働き、ナノ粒子表面の  $V^{5+}$ を  $V^{4+}$ へ還元することでもたらされていると考えられる。以上のような光退色機構は、筆者らのグループによる  $Y(V,P)O_4:Eu^{3+}$ ナノ蛍光体の光退色挙動に関する研究とも整合する[4-42]。

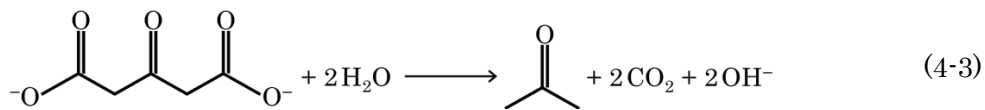
クエン酸イオンが直接還元剤として働く場合、(4-1)式に示すように  $CO_2$ が脱離し、ジカルボキシアセトンが生成すると予想される[4-43]。



(4-1)式の右辺で生成した 2 電子が還元反応



に提供されると考えられる。また、生成したジカルボキシアセトンの一部は水により分解し、(4-3)式に示すようにアセトンを生成する。



一方で、(4-1)–(4-3)式では、 $V^{4+}$ と共に生成する酸素欠陥が説明できない。そこで、クエン酸イオンはあくまでも触媒的にのみ働き、現実の酸化還元反応は(4-4)式に示すように  $YVO_4$ 中のバナジウムと酸素の間で起こる可能性がある。



$[V_0]$ : 酸素欠陥

現在のところ、ジカルボキシアセトンやアセトンの生成を示すような直接的な証拠は得られておらず、クエン酸イオンが直接還元剤として働いているのか、触媒的に働いているのかを判断しうる結果は得られていない。

本実験では、光退色によって生成する  $V^{4+}$  の定量は行っていない。また、粉末試料を用いて光退色挙動を評価しているため、励起光が十分に届いている部位とそうでない部位があると考えられ、ESR シグナル強度から  $V^{4+}$  生成量を定量したとしても、その解釈は困難である。

一次粒子径を結晶子径に基づいて約 10 nm とし、一次粒子表面に等量の金属カチオン ( $Y^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) および  $VO_4^{3-}$  イオンが露出していると仮定すると、全バナジウムのうち約 6% が表面に露出している。したがって、ナノ粒子表面のみでクエン酸イオンと  $V^{5+}$  の酸化還元反応が生じると仮定すると、 $V^{4+}$  の最大生成率は約 6% である。また、4.1.1 で前述したように、 $YVO_4$  は非化学量論性化合物であり、低酸化数のバナジウムと共に酸素欠陥が生成しやすい。 $YVO_{4-x}$  系において、相分離などを起こさず酸素欠陥が安定して存在できる組成範囲は、最大  $x = 0.1$  程度とされている[4-44]。本実験では、光退色後も  $YVO_4$  のジルコン型構造が維持されている。以上より、光退色反応で生成する  $V^{4+}$  は、最大でも全バナジウムの数～十数%程度に留まると考えられる。一方、光退色率は最大 0.9 (= 90%) 程度であり、 $V^{4+}$  生成率と光退色率のオーダーは一致していない。したがって、 $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$  還元反応による励起中心の減少よりも、 $V^{4+}$  とともに生成する酸素欠陥による非輻射緩和過程の増大のほうが、蛍光強度の低下に対する寄与が大きいことが示唆される。

一方、励起波長 466 nm における光退色機構は現在のところ明らかでない。最近 Boilot らは、共沈法により作製した  $YVO_4:Eu^{3+}$  ナノ粒子に、波長 466 nm の青色レーザー (14 kW  $cm^{-2}$ ) を照射することで光退色挙動を示すことを報告し、光退色の機構として  $Eu^{3+}$  から  $Eu^{2+}$  への光還元を提案している[4-24-27]。本研究では 466 nm 照射によりわずかな光退色のみしか観測されなかったが、これは励起光強度が Boilot らの報告の約  $1/10^7$  と著しく低いことに起因すると考えられる。また本研究では、波長 466 nm の励起光強度のほうが波長 365 nm よりも約 3 倍高いにもかかわらず、365 nm 照射における光退色率は 466 nm 照射の場合よりも約 10 倍高い値を示した。この理由として、以下の 2 点が考えられる。

- (i) 禁制遷移である  $Eu^{3+}$  の f-f 遷移の吸収係数が、許容遷移である  $Bi^{3+}-V^{5+}$  CT 遷移と比較して著しく小さい。
- (ii)  $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$  および  $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$  反応における水溶液中の標準電極電位は、それぞれ +1.02 V および -0.35 V であり[4-45]、少なくとも水溶液中では  $V^{5+}$  のほうが  $Eu^{3+}$  よりも還元されやすい。

#### 4.4 結論

種々のクエン酸ナトリウム添加量  $15 \leq x_{cit} \leq 90$  mol% において、 $YVO_4:Bi^{3+}, Eu^{3+}$  ナノ蛍光体を作製した。ナノ蛍光体水分散液は、流体力学的粒子径が小さいものほど可視光に対して高い透明性を示した。粒子表面に配位したクエン酸イオンは効果的な分散安定剤として

働き,  $x_{\text{cit}} = 50 \text{ vol}\%$  で作製した試料において, TEM で観察される平均粒子径および流体力学的平均粒子径はそれぞれの最小値 21 nm および 36 nm を示し, 水分散液は最も高い透明性を示した.

一方, 作製した  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体粉末試料に, 波長 365 nm の励起光を連続照射したところ, ミクロン粒子には見られない光退色現象を発見した. この光退色現象は,  $\text{V}^{5+}$  から  $\text{V}^{4+}$  への光還元反応およびそれに伴う酸素欠陥の生成に起因した. また,  $x_{\text{cit}}$  の増加とともに光退色率が増大したことから, クエン酸イオンが  $\text{V}^{5+}$  に対して還元剂的に働いている可能性が示唆された.

#### 第4章の参考文献

- [4-1] W. G. J. H. M. van Sark, P. L. T. M. Frederix, D. J. van den Heuvel, H. C. Gerritsen, A. A. Bol, J. N. J. van Lingen, C. de Mello Donegá, A. Meijerink, "Photooxidation and Photobleaching of Single CdSe/ZnS Quantum Dots Probed by Room-Temperature Time-Resolved Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, **105** (35), 8281-8284 (2001).
- [4-2] D. Zimmitsky, C. Jiang, J. Xu, Z. Lin, V. V. Tsukruk, "Substrate- and Time-Dependent Photoluminescence of Quantum Dots Inside the Ultrathin Polymer LbL Film", *Langmuir*, **23** (8), 4509-4515 (2007).
- [4-3] S. R. Cordero, P. J. Carson, R. A. Estabrook, G. F. Strouse, S. K. Buratto, "Photo-Activated Luminescence of CdSe Quantum Dot Monolayers", *J. Phys. Chem. B*, **104** (51), 12137-12142 (2000).
- [4-4] M. Jones, J. Nedeljkovic, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, G. Rumbles, "Photoenhancement of Luminescence in Colloidal CdSe Quantum Dot Solutions", *J. Phys. Chem. B*, **107** (41), 11346-11352 (2003).
- [4-5] W. Guo, J. J. Li, Y. A. Wang, X. Peng, "Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals in Dendron Boxes: Superior Chemical, Photochemical and Thermal Stability", *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (13), 3901-3909 (2003).
- [4-6] K. Ozasa, S. Nemoto, M. Maeda, M. Hara, "Excitation-Wavelength-Dependent Photoluminescence Evolution of CdSe/ZnS Nanoparticles", *J. Appl. Phys.*, **101** (10), 103503 (2007).
- [4-7] M. A. Correa-Duarte, M. Giersig, L. M. Liz-Marzán, "Stabilization of CdS Semiconductor Nanoparticles against Photodegradation by a Silica Coating Procedure", *Chem. Phys. Lett.*, **286** (5-6), 497-501 (1998).
- [4-8] Y. Hattori, T. Isobe, H. Takahashi, S. Itoh, "Luminescent Properties of ZnS:Mn<sup>2+</sup> Nanocrystals/SiO<sub>2</sub> Hybrid Phosphor Synthesized by *in Situ* Surface Modification Co-Precipitation", *J. Lumin.*, **113** (1-2), 69-78 (2005).
- [4-9] A. A. Bol, A. Meijerink, "Luminescence Quantum Efficiency of Nanocrystalline ZnS:Mn<sup>2+</sup>. 2. Enhancement by UV Irradiation", *J. Phys. Chem. B*, **105** (42), 10203-10209 (2001).
- [4-10] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, "Influence of Adsorbed Oxygen on the Emission Properties of Nanocrystalline ZnO Particles", *J. Phys. Chem. B*, **104** (18), 4355-4360 (2000).
- [4-11] Y. Kamiyama, T. Hiroshima, T. Isobe, T. Koizuka, S. Takashima, "Photostability of YAG:Ce<sup>3+</sup> Nanophosphors Synthesized by Glycothermal Method", *J. Electrochem. Soc.*, **157** (5), J149-J154 (2010).
- [4-12] 神山祐輔, 朝倉亮, 磯部徹彦, "グリコサーマル法により合成した YAG:Ce<sup>3+</sup> ナノ蛍光体の光退色防止に関する検討", *希土類*, **52**, 34-35 (2008).
- [4-13] J. Rowland, J. S. Yoo, K.-H. Kim, R. E. Hummel, P. Holloway, "The Stability of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce, ZnS:CuAl, Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu, and (Sr<sub>0.98</sub>Ba<sub>0.02</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu under UV Irradiation", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8** (4), H36-H38 (2005).
- [4-14] G. Bizarri, B. Moine, "On BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> Phosphor Degradation Mechanism: Thermal Treatment Effects", *J. Lumin.*, **113** (3-4), 199-213 (2005).
- [4-15] R. Asakura, H. Sakane, K. Noda, T. Isobe, M. Morita, T. Inubushi, "Fluorescent and Magnetic Resonance Imaging by Rare Earth Doped Nanoparticles with Garnet Structure", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1604**, PP03-06, (2007).
- [4-16] 成田一夫, "蛍光体に要求される特性", *蛍光体ハンドブック*, 蛍光体同学会編, オーム社, 1987, pp. 204-207.
- [4-17] C. Sol, R. J. D. Tilley, "Ultraviolet Laser Irradiation Induced Chemical Reactions of Some Oxides", *J. Mater. Chem.*, **11** (3), 815-820 (2001).
- [4-18] T. Katsumata, H. Takashima, T. Michino, Y. Nobe, "Non-Stoichiometry in Yttrium Ortho-Vanadate", *Mater. Res. Bull.*, **29** (2), 1247-1254 (1994).
- [4-19] Q.-H. Wu, A. Thissen, W. Jaegermann, M. Liu, "Photoelectron Spectroscopy Study of Oxygen Vacancy on Vanadium Oxides Surface", *Appl. Surf. Sci.*, **236** (1-4), 473-478 (2004).
- [4-20] S. Erdei, "Growth of Oxygen Deficiency-Free YVO<sub>4</sub> Single Crystal by Top-Seeded Solution Growth Technique", *J. Cryst. Growth*, **134** (1-2), 1-13 (1993).
- [4-21] T. Zhu, K. Vasilev, M. Kreiter, S. Mittler, W. Knoll, "Surface Modification of Citrate-Reduced Colloidal Gold Nanoparticle with 2-Mercaptosuccinic Acid", *Langmuir*, **19** (22), 9518-9525 (2003).
- [4-22] Z. S. Pillai, P. V. Kamat, "What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method?", *J. Phys. Chem. B*, **108** (3), 945-951 (2004).
- [4-23] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, "Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited", *J. Phys. Chem. B*, **110** (32), 15700-15707 (2006).
- [4-24] Mialon, M. Moreau, D. Casanova, T.-L. Nguyen, S. Türkcan, A. Alexandrou, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "Luminescent Oxide Nanoparticles with Enhanced Optical Properties", *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6988**, 69881B (2008).
- [4-25] G. Mialon, M. Poggi, D. Casanova, T.-L. Nguyen, S. Türkcan, A. Alexandrou, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "Luminescent Oxide Nanoparticles with Enhanced Optical Properties", *J. Lumin.*, **129** (12), 1706-1710 (2009).
- [4-26] D. Casanova, D. Giaume, M. Moreau, T. Gacoin, J. P. Boilot, A. Alexandrou, "Luminescent Lanthanide-Ion Doped Nanoparticles as Single-Biomolecule Labels and Oxidant Sensors", *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6448**, 64480F (2007).
- [4-27] D. Casanova, C. Bouzigues, T.-L. Nguyễn, R. O. Ramodiharilafy, L. Bouzahir-Sima, T. Gacoin, J.-P. Boilot, P.-L. Tharaux, A. Alexandrou, "Single Europium-Doped Nanoparticles Measure Temporal Pattern of Reactive

- Oxygen Species”, *Nat. Nanotechnol.*, **4** (9), 581-585 (2009).
- [4-28] Y. Wang, W. Qin, J. Zhang, C. Cao, S. Lü, X. Ren, “Photoluminescence of Colloidal YVO<sub>4</sub>:Eu/SiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanocrystals”, *Opt. Commun.*, **282** (6), 1148-1153 (2009).
- [4-29] H. Althues, P. Simon, S. Kaskel, “Transparent and Luminescent YVO<sub>4</sub>:Eu/Polymer Nanocomposites Prepared by *in Situ* Polymerization”, *J. Mater. Chem.*, **17** (8), 758-765 (2007).
- [4-30] A. F. Khan, D. Haranath, R. Yadav, S. Singh, S. Chawla, V. Dutta, “Controlled Surface Distribution and Luminescence of YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Nanophosphor Layers”, *Appl. Phys. Lett.*, **93** (7), 073103 (2008).
- [4-31] S. Choi, Y.-M. Moon, H.-K. Jung, “Luminescent Properties of PEG-Added Nanocrystalline YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Phosphor Prepared by a Hydrothermal Method”, *J. Lumin.*, **130** (4), 549-553 (2010).
- [4-32] N. D. Chasteen, “The Biochemistry of Vanadium”, in *Structure and Bonding 53: Copper, Molybdenum, and Vanadium in Biological Systems*, Eds. M. J. Clarke, J. B. Goodenough, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, D. Reinen, R. Weiss, R. J. P. Williams, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1983, pp. 105-138.
- [4-33] 山内淳, 新・物質科学ライブラリ = 15 磁気共鳴-ESR-電子スピンの分光学-, サイエンス社, 2006, pp. 185-204.
- [4-34] 桜井弘, 廣川化学シリーズ 51 ESR スペクトルの実際, 廣川書店, 1989, pp. 45-197.
- [4-35] A. Nakajima, “Electron Spin Resonance Study on the Vanadium Adsorption by Persimmon Tannin”, *Talanta*, **57** (3), 537-544 (2002).
- [4-36] A. Huignard, V. Buissette, G. Laurent, T. Gacoin, J.-P. Boilot, “Synthesis and Characterizations of YVO<sub>4</sub>:Eu Colloids”, *Chem. Mater.*, **14** (5), 2264-2269 (2002).
- [4-37] D. S. Todorovsky, M. M. Getsova, M. M. Milanova, M. Kakihana, N. L. Petrova, M. G. Arnaudov, V. G. Enchev, “The Chemistry of the Processes Involved in the Production of Lanthanide Titanates by the Polymerized-Complex Method”, *Can. J. Chem.*, **85** (7-8), 547-559 (2007).
- [4-38] J. N. Israelachvili, 分子間力と表面力, 第2版, 近藤保, 大島広行訳, 朝倉書店, 1996, p. 236.
- [4-39] N. Y. Garces, K. T. Stevens, G. K. Foundos, L. E. Halliburton, “Electron Paramagnetic Resonance and Optical Absorption Study of V<sup>4+</sup> Centers in YVO<sub>4</sub> Crystals”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16** (39), 7095-7106 (2004).
- [4-40] R. Jablonski, S. M. Kaczmarek, M. Swirkowicz, T. Lukasiewicz, “Electron Spin Resonance and Optical Measurements of Yttrium Ortho-Vanadate, Doped with Nd<sup>3+</sup> Ions”, *J. Alloys Compd.*, **300-301**, 310-315 (2000).
- [4-41] F. M. Nirwan, T. K. Gundu Rao, P. K. Gupta, R. B. Pode, “Studies of Defects in YVO<sub>4</sub>:Pb<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup> Red Phosphor Material”, *phys. stat. sol. (a)*, **198** (2), 447-456 (2003).
- [4-42] T. Muto, S. Takeshita, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “Photobleaching Properties of YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Nanophosphors Synthesized by Hydrothermal Treatment”, *ECS Trans.*, **16** (31), 135-140 (2009).
- [4-43] S. Kumar, K. S. Gandhi, R. Kumar, “Modeling of Formation of Gold Nanoparticles by Citrate Method”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46** (10), 3128-3136 (2007).
- [4-44] S. Erdei, G. G. Johnson Jr., F. W. Ainger, “Growth Studies of YVO<sub>4</sub> Crystals (II). Changes in Y-V-O-Stoichiometry”, *Cryst. Res. Technol.*, **29** (6), 815-828 (1994).
- [4-45] G. Inzelt, “Standard, Formal and Other Characteristic Potentials of Selected Electrode Reactions”, in *Encyclopedia of Electrochemistry Volume 7a: Inorganic Chemistry*, Eds. A. J. Bard, M. Stratmann, F. Scholz, C. J. Pickett, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006, pp. 17-75.

## 第 5 章 YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体の光安定性向上に関する検討

### 5.1 緒言

第 4 章では、クエン酸中間体を介して作製した YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体の光安定性を調査し、ミクロン粒子には見られない光退色挙動を発見した。また、この光退色挙動は、近紫外光照射下での V<sup>5+</sup>→V<sup>4+</sup>光還元反応に起因し、ナノ粒子表面に配位したクエン酸イオンが還元剂的に働いていることが示唆された。そこで本章では、この光退色挙動を抑制し、YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体の光安定性の向上を検討した。

#### 5.1.1 光退色挙動を抑制する手法

YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体の光退色挙動を抑制する手法として、(i) 光退色の原因物質であるクエン酸イオンを、後処理により除去する、(ii) 光安定なシェルを導入し、YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>コアを保護する、(iii) 還元能力を有さず、クエン酸イオンに代替しうる別の分散安定剤を使用する、などが挙げられる。このうち最も簡便な手法として、本章では(i)の後処理によるクエン酸イオンの除去に着目した。

汎用されている表面吸着有機物の除去方法として、高温での焼成処理が挙げられる。しかし、一般に、高温・ドライプロセスでの後処理はナノ粒子の凝集や焼結が避けられず、高分散性が維持できない。近年、焼結阻害剤を用いた焼成・再分散法がいくつかのグループにより提案されているが、粒子の凝集や焼結を完全に防ぐことは難しく、分散性はある程度低下してしまう[5-1-6]。したがって、後処理方法としては高温やドライプロセスを経ない湿式の手法が望ましい。中でも簡便な手法として、(i) 遠心分離・再分散による洗浄操作と、(ii) 水熱処理の 2 種類の後処理に着目した。

#### 5.1.2 研究目的と概要

YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体の光安定性を向上するため、洗浄操作および水熱処理によって、粒子表面のクエン酸イオンの削減・除去を検討した。洗浄操作として、ナノ蛍光体水分散液を遠心分離によりペースト状に濃縮し、上澄みを除去したのち、水に再分散させる手法を用いた。遠心分離→上澄み除去→再分散を 1 回の洗浄操作とし、これを  $n$  回 ( $1 \leq n \leq 5$ ) 繰り返した試料を作製した。また水熱処理として、1 回の洗浄操作を行ったナノ蛍光体分散液をオートクレーブ中に封入し、200 °C、120 min の加熱を行った試料を作製した。

洗浄操作、水熱処理を行った各試料について、波長 365 nm 励起における光退色カーブから光退色率を算出し、これらの後処理がナノ蛍光体の光安定性に与える影響を評価した。次いで各試料の FT-IR スペクトルを測定し、粒子表面に配位したクエン酸イオンを定量し

た。以上の結果より、光退色率とクエン酸イオン量の定量的な関係を明らかにした。

一方で、粒子表面のクエン酸イオンは、静電反発によってナノ粒子の水中での分散安定性を維持している。このため、クエン酸イオンの除去はナノ粒子どうしの凝集と、それに伴う分散液の見た目の透明性の低下をもたらすと予想される。そこで、洗浄操作や水熱処理を行った各試料について、DLS および透過スペクトルを用いて、凝集状態および分散液の透明性をそれぞれ評価した。その上で、見た目の透明性を維持したままナノ蛍光体の光安定性を向上できる後処理条件を検討し、後処理がナノ粒子の粒子特性とクエン酸イオンの吸着量や状態に与える影響について考察した。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 試薬

第3章の Table 3-1 と同じ試薬を使用した。

### 5.2.2 As-prepared 試料の作製方法

クエン酸三ナトリウム二水和物 2.50 mmol を純水 26.0 mL に溶解させ、溶液 A とした。硝酸イットリウム六水和物 3.50 mmol および硝酸ユウロピウム(III)六水和物 0.75 mmol を純水 50.0 mL に溶解させ、溶液 B とした。硝酸ビスマス(III)五水和物 0.75 mmol をエチレングリコール 2.52 mL に溶解させ、溶液 C とした。オルトバナジン酸(V)ナトリウム七水和物 3.75 mmol を NaOH 水溶液 (pH 12.5) 50.0 mL に溶解させ、溶液 D とした。室温で攪拌しつつ、溶液 A に3種の溶液を B, C, D の順に加えたのち、さらに少量の 0.1M NaOH 水溶液を加えて pH を 9.5 に調製した。得られた懸濁液を 85 °C に加温し、60 min 攪拌しつつ熟成した。熟成後、室温まで冷却したのち、14,000 rpm, 60 min の遠心分離を行い、上澄みを除去してペースト状の as-prepared 試料を回収した。Fig. 5-1 に作製方法の概略を示す。

### 5.2.3 洗浄操作

As-prepared ペースト試料に純水を加え、10 min の超音波照射により再分散させることで、1-washed 試料の水分散液を得た。得られた分散液に 14,000 rpm, 60 min の遠心分離を行い、上澄みを除去して 1-washed ペースト試料を得た。上記の再分散・遠心分離を  $n$  回繰り返すことで、 $n$ -washed ペースト試料 ( $1 \leq n \leq 5$ ) を得た。

### 5.2.4 水熱処理

1-washed 試料水分散液 30.0 mL をテフロン製内筒 (容量 50 mL) に投入し、ステンレスオートクレーブ (DAB-2, Berghof) 中に封入したのち、200 °C で 120 min 熟成した。熟成後、室温まで冷却したのち、14,000 rpm, 60 min の遠心分離を行い、上澄みを除去し

て ht-treated ペースト試料を得た.

得られた各ペースト試料を 30 °C で 1 day 乾燥し, 粉末試料を回収した. Fig. 5-2 に洗浄操作・水熱処理の概略を示す.

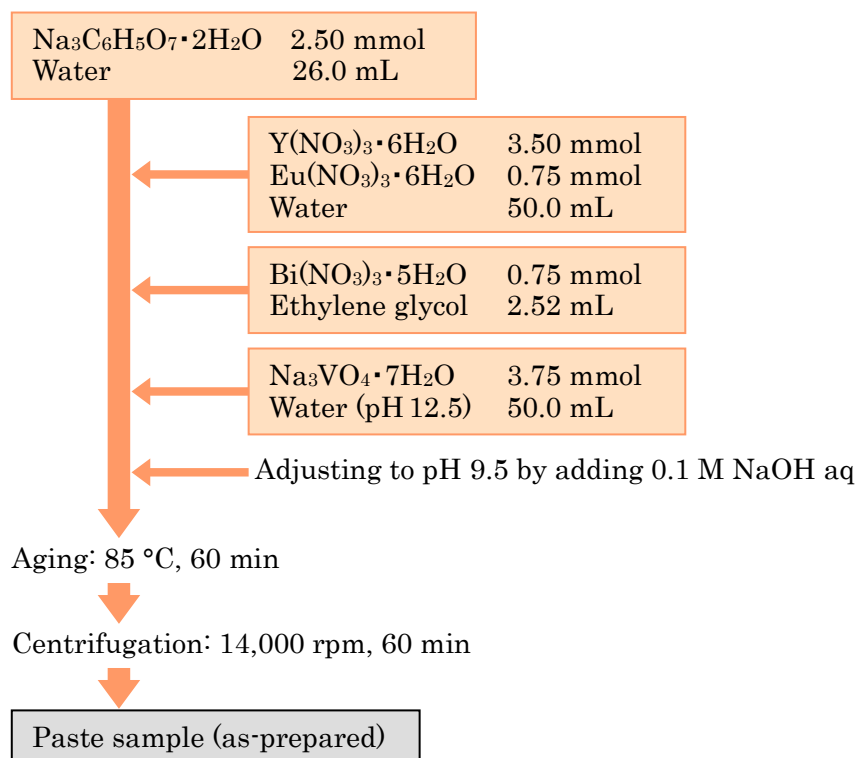


Fig. 5-1. Experimental flow chart for synthesis of as-prepared sample.

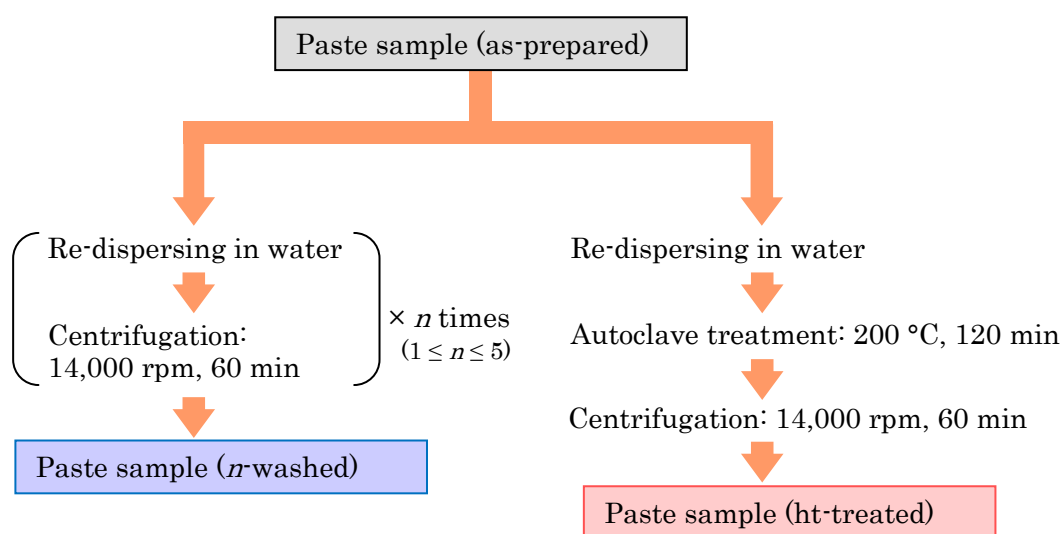


Fig. 5-2. Experimental flow chart for washing and hydrothermal post-treatments.



## 5.3 結果及び考察

### 5.3.1 結晶・粒子特性

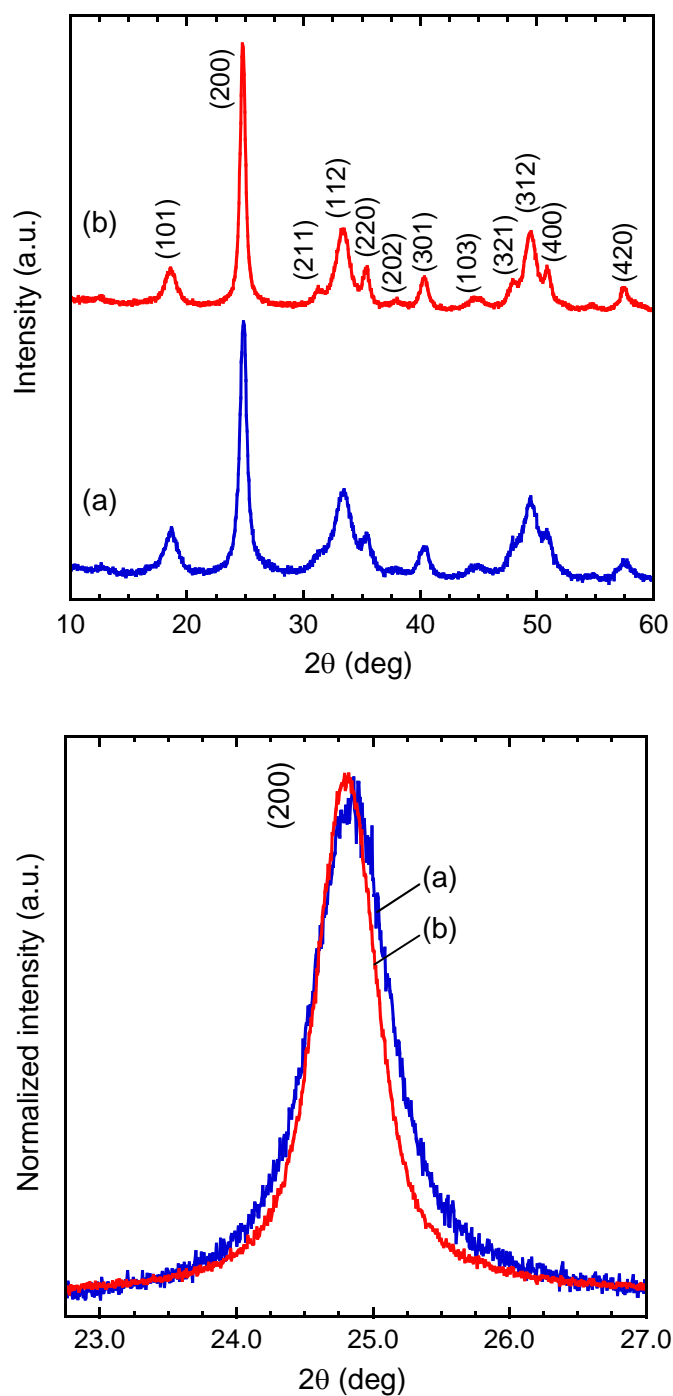
Fig. 5-3 上図 a,b に 1-washed および ht-treated 粉末試料の XRD プロファイルを示す。両試料とも、単相の正方晶ジルコン型  $YVO_4$  に帰属された。Fig. 5-3 下図 a,b に精密測定した両試料の(200)ピークを示す。水熱処理によりピークの半値幅が 0.8 倍に減少しており、水熱処理による結晶性の向上が示唆される。

Fig. 5-4a-d に 1-washed および ht-treated 試料の TEM 像を示す。両試料とも粒子径 20 nm 程度の粒子が観察され、水熱処理による顕著な変化は見られなかった。TEM では明瞭な一次粒子が観察できなかつたため、比表面積を測定して一次粒子径を概算した。BET 吸着法より、1-washed および ht-treated 試料の比表面積はそれぞれ  $166 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  および  $169 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  と算出された。これらの比表面積より、一次粒子を球形と仮定した場合の平均粒子径はそれぞれ 8.6 nm および 8.4 nm と算出された。以上より、水熱処理により一次粒子径は変化せず、結晶性のみが向上したことがわかる。

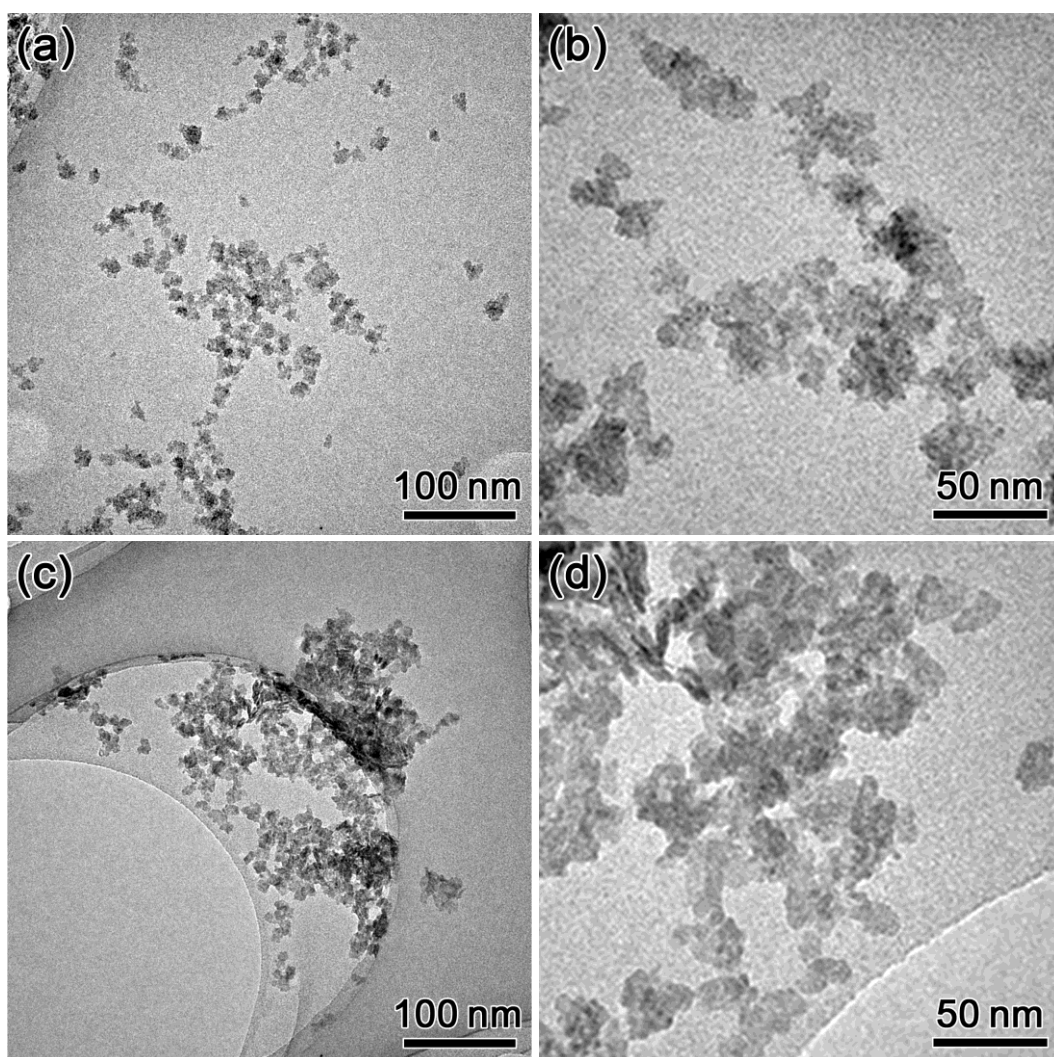
### 5.3.2 光退色挙動

As-prepared, 1, 2, 5-washed および ht-treated 粉末試料の励起波長 365 nm における光退色カーブを、初期蛍光強度を 1.0 に規格化して Fig. 5-5 上図 a-e に、相対強度のまま Fig. 5-5 下図 a-e に示す。また、光退色カーブの初期強度  $I_0$  に対する 7200 s 照射間の最低強度  $I_{\min}$  の割合から、各試料の光退色率  $(I_0 - I_{\min})/I_0$  を算出し (2.5.3.1 参照)、光退色率の洗浄回数に対する変化を Fig. 5-6 に示す。As-prepared 試料の光退色率は 0.58 であったが、5 回の洗浄操作によって 0.24 (5-washed 試料) まで、また 1 回の洗浄操作と水熱処理によって 0.12 (ht-treated 試料) まで低下した。これらの結果より、洗浄操作および水熱処理によって  $YVO_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の光退色挙動が効果的に抑制できることが示された。

一方、初期蛍光強度は洗浄操作によってほぼ変化せず (Fig. 5-5 下図 a-d)、水熱処理により約 1.8 倍に増大した (Fig. 5-5 下図 e)。これは前述したように、水熱処理により結晶性が向上し、欠陥準位による非輻射緩和過程が抑制されたためと考えられる。また ht-treated 試料と as-prepared 試料について、7200 s 照射後の蛍光強度を比較すると、水熱処理によって約 3.9 倍に増大したことがわかる。Ht-treated 試料の蛍光内部量子効率および外部量子効率は、照射前でそれぞれ 5.5% および 4.6% であり、7200 s 照射後も 4.8% および 4.1% を維持した。

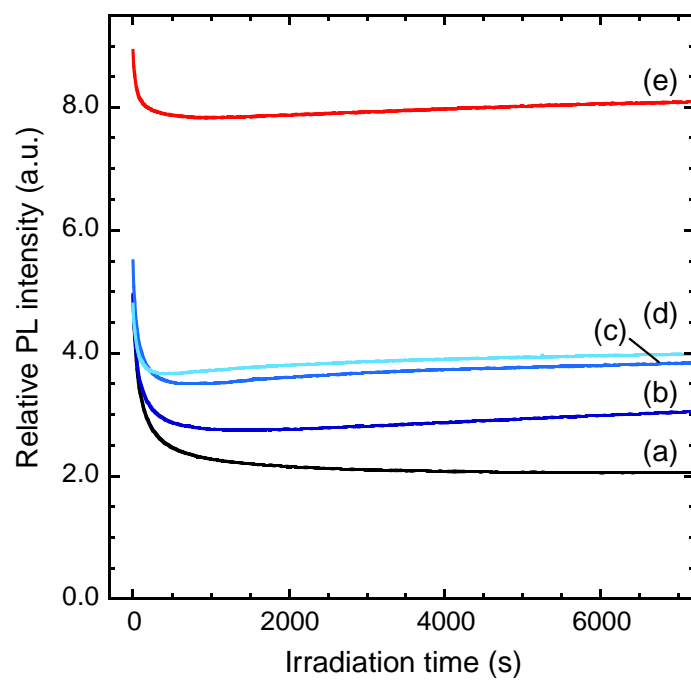
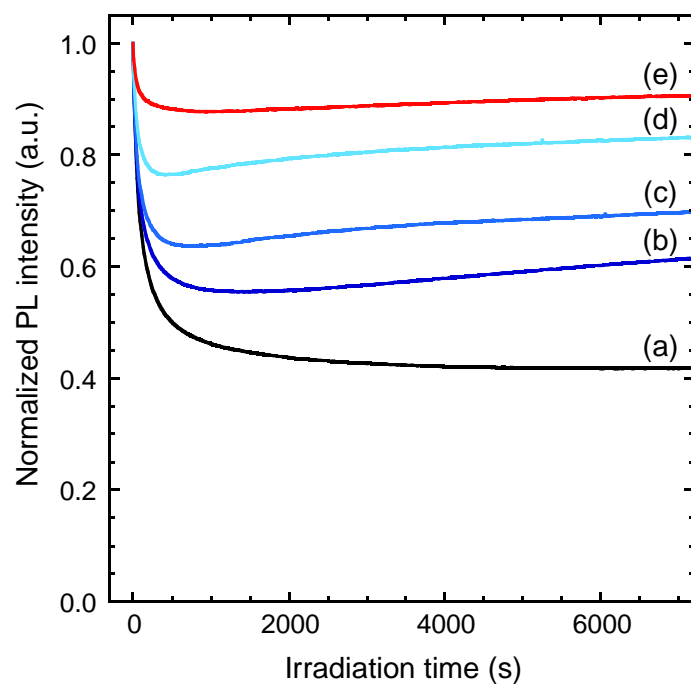


**Fig. 5-3.** XRD profiles of the samples (a) 1-washed and (b) ht-treated. (top)  $2\theta = 10\text{--}60^\circ$ . (bottom) Precisely measured (200) peaks. The Miller indices of tetragonal  $\text{YVO}_4$  (ICDD no. 17-341) are shown.

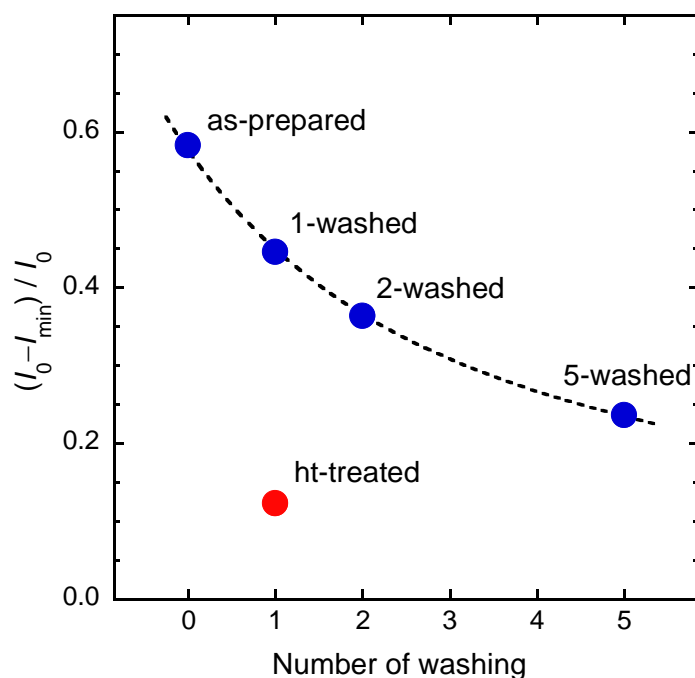


**Fig. 5-4.** TEM images of the samples (a,b) 1-washed and (c,d) ht-treated.

As-prepared 試料を除く各試料の光退色カーブ (Fig. 5-5b-e) において、光照射時間約 500–1000 s を境に蛍光強度が回復する挙動がみられた。この回復現象は、光退色機構の逆反応、すなわち大気中の酸素による  $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$  酸化反応に起因すると考えられるが、詳細は明らかでない。類似した現象が、Kaskel ら[5-7]および Haranath ら[5-8]のグループによりそれぞれ報告されている。Kaskel らはクエン酸中間体を介した沈殿法により作製した  $YVO_4:Eu^{3+}$  ナノ粒子を樹脂に複合化し、これに紫外光を 20 min 照射し続けることで、発光強度が初期強度の約 24 % まで低下するが、その後空气中で 24 h 静置すると 41 % まで回復すると報告している。またこのとき、Ar 雰囲気中で静置してもこのような回復は見られず、発光強度の回復現象に酸素が関与している可能性があるとして指摘している。また Haranath らも共沈法により作製した  $YVO_4:Eu^{3+}$  ナノ粒子について、類似した光退色・回復現象を報告している。



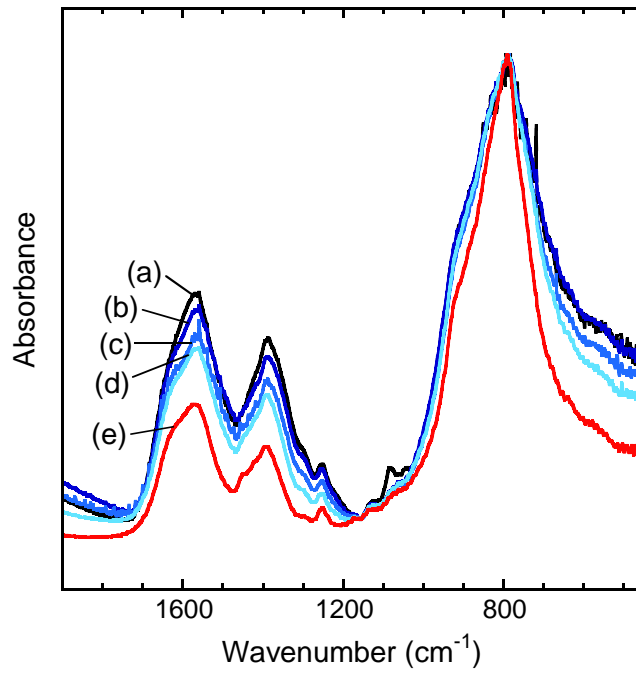
**Fig. 5-5.** Photobleaching curves of powdered samples (a) as-prepared, (b) 1-washed, (c) 2-washed, (d) 5-washed, and (e) ht-treated. (top) Normalized intensity. (bottom) Relative intensity.



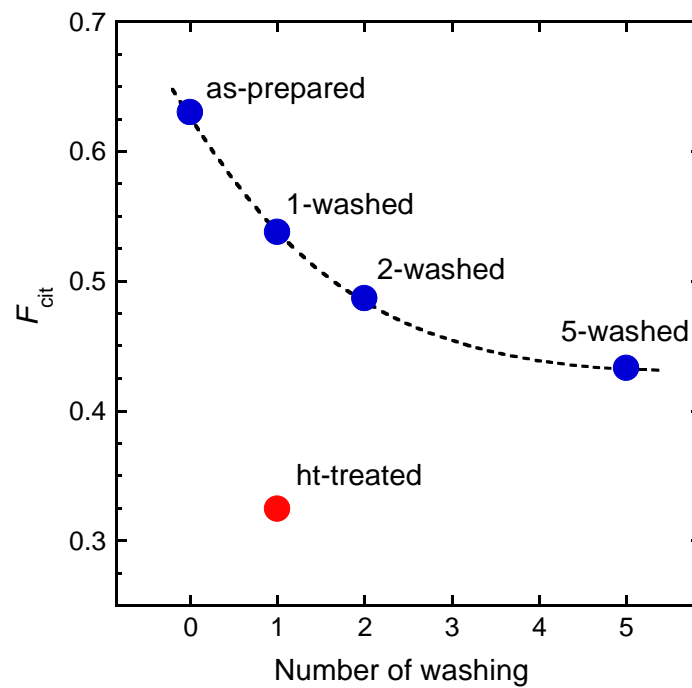
**Fig. 5-6.** Change in fraction of photobleach with number of washing treatment.

### 5.3.3 クエン酸イオンの吸着量

Fig. 5-7a-e に as-prepared, 1, 2, 5-washed および ht-treated 試料の FT-IR スペクトルを示す.  $790\text{ cm}^{-1}$  付近に  $\text{VO}_4^{3-}$ 四面体の振動 $\nu(\text{VO}_4^{3-})$ が,  $1390\text{ cm}^{-1}$ および  $1570\text{ cm}^{-1}$ にクエン酸イオンの  $\text{COO}^-$ 基の対称伸縮振動 $\nu_s(\text{COO}^-)$ および非対称伸縮振動 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ が確認できる.  $\nu(\text{VO}_4^{3-})$ ,  $\nu_s(\text{COO}^-)$ および $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ の各ピーク面積より,  $\text{VO}_4^{3-}$ に対するクエン酸イオンの相対量  $F_{\text{cit}}$  (2.4.2 参照) を算出し, 洗浄回数に対してプロットして Fig. 5-8 に示す. As-prepared 試料の  $F_{\text{cit}}$  は 0.63 であったが,  $F_{\text{cit}}$  は洗浄回数とともに低下し, 5回の洗浄操作によって 0.43 (5-washed 試料) まで低下した. ナノ粒子を水に再分散させるたびに, クエン酸イオンの吸脱着平衡に基づいて, 一部のクエン酸イオンが脱離する. 脱離し水に溶解したクエン酸イオンは, 遠心分離後の上澄みの除去によってその都度除去されるため, 洗浄を繰り返すことで, ナノ粒子表面のクエン酸イオン吸着量が減少すると考えられる. 一方, 1回の洗浄操作と水熱処理によって,  $F_{\text{cit}}$  は 0.32 (ht-treated 試料) まで低下した. 水熱処理条件下では吸脱着反応の速度が増加するとともに, 水に対するクエン酸イオンの溶解度が増加することで, 脱離反応が室温の場合よりも優勢になったためと考えられる.



**Fig. 5-7.** FT-IR spectra of powdered samples (a) as-prepared, (b) 1-washed, (c) 2-washed, (d) 5-washed, and (e) ht-treated.



**Fig. 5-8.** Change in  $F_{cit}$  with number of washing treatment.

### 5.3.4 クエン酸イオンの吸着量と光退色率の関係

各試料の光退色率を  $F_{\text{cit}}$  に対してプロットし、Fig. 5-9 に示す。光退色率は  $F_{\text{cit}}$  の増加とともに増大した。また、水熱処理の有無にかかわらず、全てのプロットが同一の相関曲線上にまとめられたことより、粒子表面に配位したクエン酸イオンの吸着量が、光退色率を決定する支配的な因子であるといえる。以上の結果は、第 4 章において示唆されたように、光退色現象がクエン酸イオンによる  $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$  光還元反応に起因していることを傍証している。

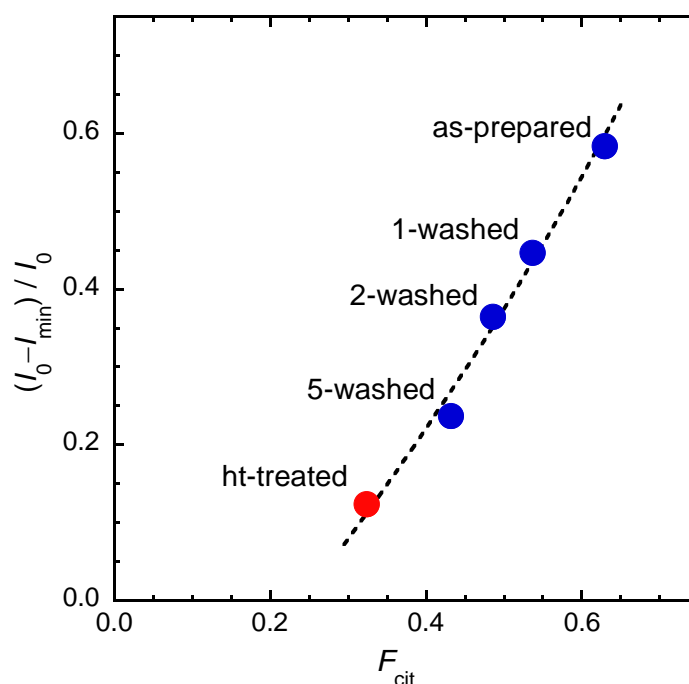
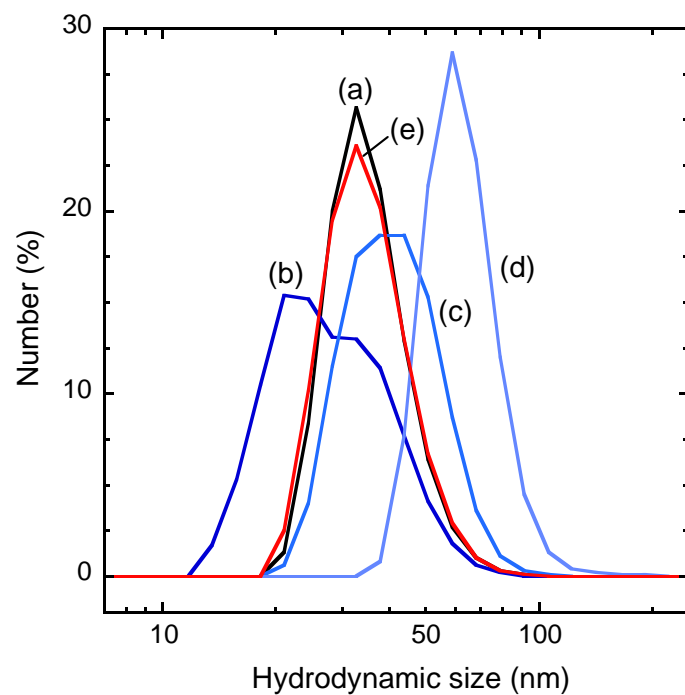


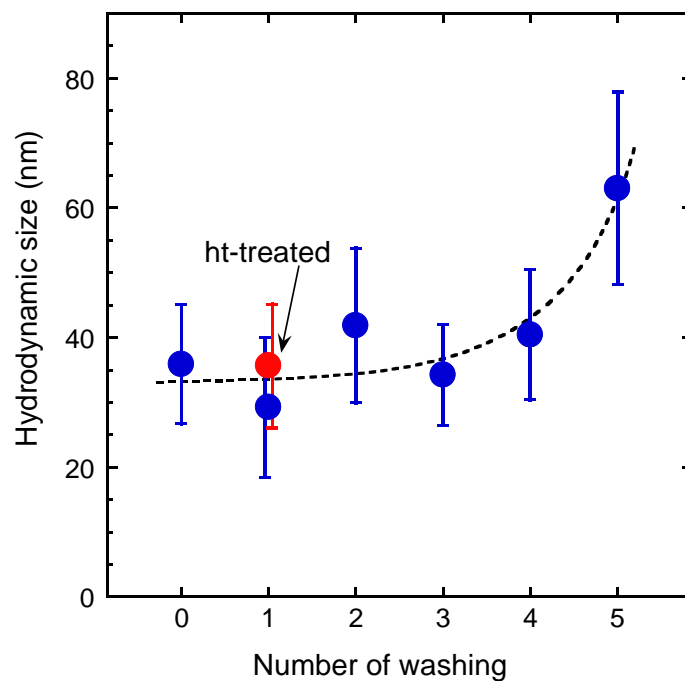
Fig. 5-9. Change in fraction of photobleach with  $F_{\text{cit}}$ .

### 5.3.5 水分散液の分散安定性・透明性の評価

Fig. 5-10a-e に as-prepared, 1, 2, 5-washed および ht-treated 試料水分散液の DLS プロファイルを示す。DLS プロファイルより算出した流体力学的平均粒子径を洗浄回数に対してプロットしたところ (Fig. 5-11), as-prepared および 1~4-washed 試料は約 30–40 nm の範囲に収まったが、5-washed 試料において 63 nm まで増大した。これは、洗浄を繰り返すことでクエン酸イオン吸着量が減少し、静電反発力の減少によりナノ粒子どうしの凝集が生じたためと考えられる。一方、ht-treated 試料の流体力学的平均粒子径は 36 nm であり、分散安定性が維持されている。



**Fig. 5-10.** DLS profiles of the colloidal solutions of the samples (a) as-prepared, (b) 1-washed, (c) 2-washed, (d) 5-washed, and (e) ht-treated.

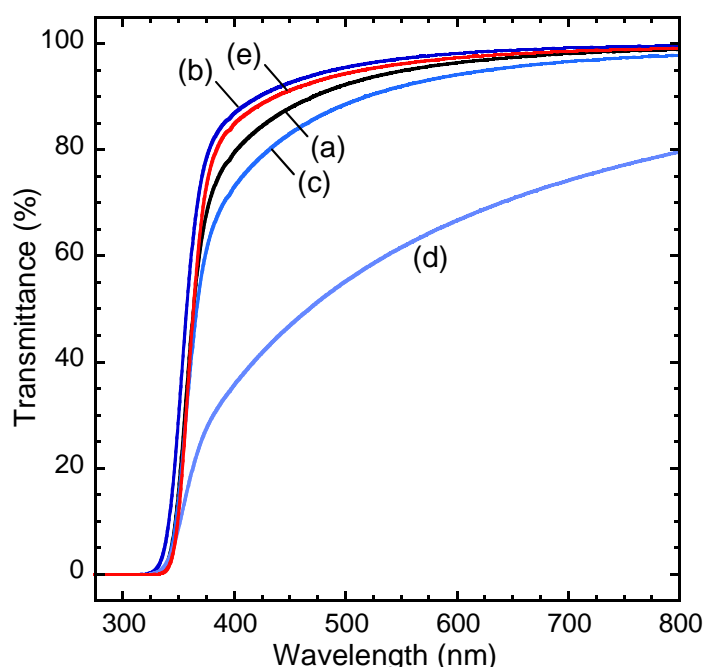


**Fig. 5-11.** Change in mean hydrodynamic size with number of washing treatment.



Fig. 5-12a–e に as-prepared, 1, 2, 5-washed および ht-treated 試料について,  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  水分散液の透過スペクトル (光路長 10 mm) を示す. As-prepared, 1, 2-washed および ht-treated 試料では透明性の高い水分散液が得られたが (Fig. 5-12a–c,e), 5-washed 試料水分散液は不透明であった (Fig. 5-12d). 波長 400 nm における透過率は, as-prepared, 1, 2-washed および ht-treated 試料は 73%以上を示した. 一方, 5-washed 試料では, 流体力学的粒子径の増大を反映して 36%まで低下した.

以上より, 洗浄操作を繰り返すことで光退色挙動は抑制されるが, ナノ粒子どうしの凝集が促進され分散液の透明性は低下した. 一方, 1回の洗浄操作と水熱処理によって, 透明性を損なわずに光退色挙動が抑制された.



**Fig. 5-12.** Transmission spectra of the colloidal solutions ( $1.0 \text{ g L}^{-1}$ , 10 mm light pass) of the samples (a) as-prepared, (b) 1-washed, (c) 2-washed, (d) 5-washed, and (e) ht-treated.

### 5.3.6 クエン酸イオンの吸着量と分散安定性・光退色に関する考察

5-washed 試料では, 洗浄によるクエン酸イオンの除去に起因して粒子どうしの凝集が生じた. 一方, ht-treated 試料は 5-washed 試料よりも低い  $F_{\text{cit}}$  を示したにもかかわらず (Fig. 5-8), 分散安定性が維持されている. このことから, ナノ粒子どうしの分散安定性はクエン酸イオンの吸着量のみならず, 分布状態などの他の因子が関係していると考えられる. 以下では, 水熱処理がクエン酸イオンの量・状態に与える影響と, 分散安定性および光退

色率との関連について考察するため、1-washed および ht-treated 試料の比較を行った。

Fig. 5-13a,b に 1-washed および ht-treated 試料の TG カーブを示す。これらの TG カーブから、図中に示すように変曲点を用いて吸着水と吸着有機物の重量をそれぞれ算出した。固体表面に吸着したクエン酸イオンの占有面積は配位形態によって異なり、最小  $35 \text{ \AA}^2$ /分子から最大  $55 \text{ \AA}^2$ /分子程度と報告されている[5-9,10]。TG より算出した吸着有機物量を全てクエン酸と仮定し、BET 比表面積に基づいたクエン酸イオンの被覆率は、1-washed 試料で 95–150%，ht-treated 試料で 63–99%と算出された。これらの値を Table 5-1 に整理して示す。

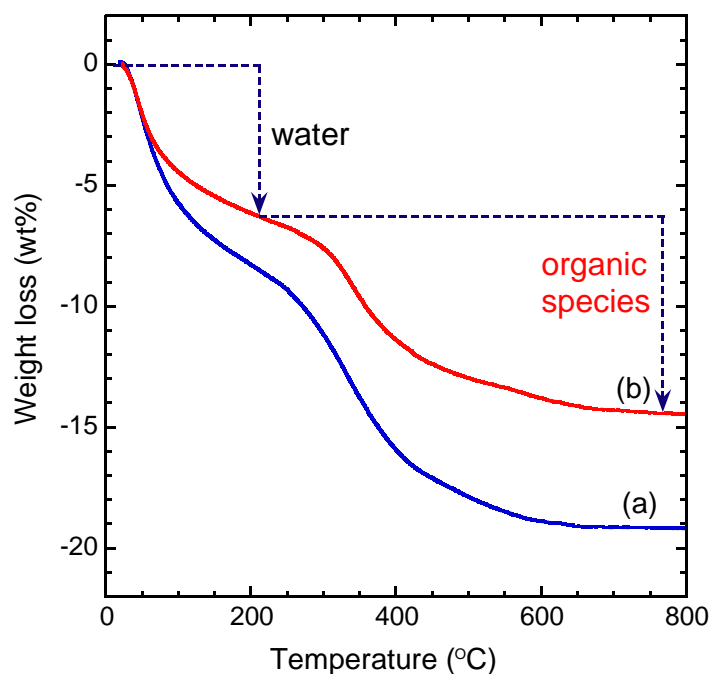


Fig. 5-13. TG curves of the powdered samples (a) 1-washed and (b) ht-treated.

Table 5-1. Comparison of 1-washed and ht-treated samples.

	1-washed	ht-treated
BET specific surface area	166 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	169 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
(primary particle size estimated from specific surface area)	(8.6 nm)	(8.4 nm)
Hydrodynamic size	29.3 ± 10.7 nm	35.7 ± 9.5 nm
Adsorbed organic species	11.5 wt%	8.3 wt%
Surface coverage by citrate ions	95–150%	63–99%
$F_{\text{cit}}$	0.54	0.32
Fraction of photobleach	0.45	0.12

Table 5-1 より, 1-washed 試料では 1 次粒子表面を 1-1.5 層程度被覆できる量のクエン酸イオンを含有していたが, 水熱処理によって 0.6-1 層程度被覆できる量まで減少したことがわかる. またこのとき, 一次粒子径・流体力学的粒子径および分散安定性に顕著な変化は見られない. したがって, 1-washed 試料には, 分散安定性に寄与しないクエン酸イオンが一定量 (40-60%程度) 含まれており, それらが水熱処理によって除去されたと示唆される. このようなクエン酸イオンになりうる成分として, Fig. 5-14a のように凝集粒子の内部に含まれている成分が挙げられる. 遠心分離による洗浄では凝集粒子内部に位置するクエン酸イオンまでは除去されないが, 水熱処理では粒子の溶解・析出を伴うため, 内部に位置するクエン酸イオンも除去されると仮定すると, 洗浄処理では凝集し, 水熱処理では分散安定性を維持したことと整合する. また, 別の可能性として, Fig. 5-14b のように凝集粒子表面を 2 層以上被覆している成分が挙げられる.

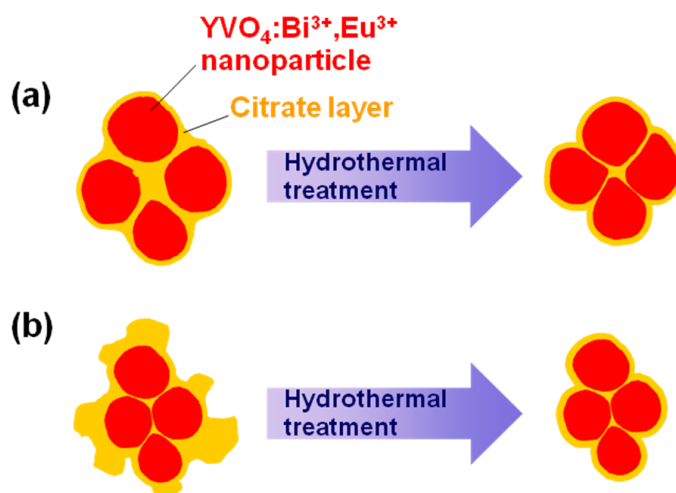


Fig. 5-14. Proposal models for the effect of hydrothermal treatment.

一方, Fig. 5-10 において, FT-IR から算出したクエン酸イオンの相対量  $F_{cit}$  は光退色率に比例せず, x 切片を有するように読み取れる. このため, 分散安定性には寄与するが, 光退色には寄与しないクエン酸イオンが一定量存在すると読み取れることもできる. また, Table 5-1 においても, 光退色率と有機物吸着量は比例していない. これらについては, 上記のモデル図のみでは説明できず, 詳細は明らかでない. クエン酸イオンの吸着量と光退色率の関係については, 以下の 2 点を明らかにした上で改めて考察する必要がある.

(i) クエン酸イオン吸着量の目安として用いた  $F_{cit}$  や, TG から算出した吸着有機物量は, 実際のクエン酸イオン吸着量と正確に対応していないと考えられる. 3.3.1.3 で前述したように, クエン酸イオンは COO-基を介して粒子表面に架橋配位しており, さらに複数の配位形態が混在している. 赤外光に対する COO-基の吸光係数は, それぞれの配位形態によって

異なることが予想される。また、FT-IR スペクトルにおいて COO<sup>-</sup>基の吸収のピーク面積として算出した波数域には、1640 cm<sup>-1</sup>の O-H 変角振動など、COO<sup>-</sup>基以外のピークも重複しており、これらを分離することは困難である。このため、 $F_{\text{cit}}$  は吸着しているクエン酸イオンの多寡の目安にはなるが、絶対量とは比例しないと予想される。また、TG より算出した吸着有機物量には、クエン酸イオン以外の有機物（エチレングリコールなど）を一定量含有していると考えられるが、これらを区分した定量は困難である。光退色率とクエン酸イオンの吸着状態・吸着量の対応関係を考察するためには、クエン酸イオンの複数の配位形態を特定し、それぞれの配位形態での吸着量を定量する必要がある。

(ii) 4.3.2.5 で前述したように、V<sup>4+</sup>生成率と光退色率は一致せず、V<sup>4+</sup>の生成量が蛍光強度に比例するかどうか明らかでない。クエン酸イオンが直接還元剤として作用しているかどうかも含めた光退色機構の詳細な解明とともに、V<sup>4+</sup>の生成量と蛍光強度・光退色率との関係を明らかにする必要がある。

## 5.4 結論

洗浄操作および水熱処理によって、YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体の光安定性が向上した。5回の洗浄操作により、光退色率は0.58から0.24まで抑制された。しかし同時に、ナノ粒子どうしの凝集によって、流体力学的平均粒子径が36 nmから63 nmへ増大し、分散液の見た目の透明性が低下した。一方、1回の洗浄操作と水熱処理により、光退色率は0.58から0.12まで抑制され、分散液の透明性も維持された。

光退色率は粒子表面に配位したクエン酸イオンの量に強く依存し、その定量的関係はFig. 5-9のように導かれた。この結果より、ナノ粒子表面に吸着したクエン酸イオンによるV<sup>5+</sup>→V<sup>4+</sup>光還元反応が、YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体の光退色挙動の主要原因であることが改めて示唆された。したがって、光退色挙動を根本的に解消するためには、緒言 5.1.1 で述べたように、光安定なシェルの導入によってクエン酸イオンとV<sup>5+</sup>を空間的に隔離するか、クエン酸イオンに代替しうる別の分散安定剤を見つける必要があるといえる。

## 第 5 章の参考文献

- [5-1] G. Mialon, M. Gohin, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "High Temperature Strategy for Oxide Nanoparticle Synthesis", *ACS Nano*, **2** (12), 2505-2512 (2008).
- [5-2] G. Mialon, M. Poggi, D. Casanova, T.-L. Nguyen, S. Türkcan, A. Alexandrou, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "Luminescent Oxide Nanoparticles with Enhanced Optical Properties", *J. Lumin.*, **129** (12), 1706-1710 (2009).
- [5-3] Y. Ding, S. A. Majetich, J. Kim, K. Barmak, H. Rollins, P. Sides, "Sintering Prevention and Phase Transformation of FePt Nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.*, **284**, 336-341 (2004).
- [5-4] Z. Liu, X. Sun, S. Xu, J. Lian, X. Li, Z. Xiu, Q. Li, D. Huo, J.-G. Li, "Tb<sup>3+</sup>- and Eu<sup>3+</sup>-Doped Lanthanum Oxysulfide Nanocrystals. Gelatin-Templated Synthesis and Luminescence Properties", *J. Phys. Chem. C*, **112** (7), 2353-2358 (2008).
- [5-5] K. Soga, Y. Okumura, K. Tsuji, N. Venkatachalam, "Effect of K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Addition as Sintering Inhibitor during Calcination of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles", *J. Phys: Conf. Ser.*, **191** (1), 012003 (2009).
- [5-6] A. Delattre, S. Pouget, J.-F. Jacquot, Y. Samson, P. Reiss, "Stable Colloidal Solutions of High-Temperature-Annealed L<sub>10</sub> FePt Nanoparticles", *Small*, **6** (8), 932-936 (2010).
- [5-7] H. Althues, P. Simon, S. Kaskel, "Transparent and Luminescent YVO<sub>4</sub>:Eu/Polymer Nanocomposites Prepared by *in Situ* Polymerization", *J. Mater. Chem.*, **17** (8), 758-765 (2007).
- [5-8] A. F. Khan, D. Haranath, R. Yadav, S. Singh, S. Chawla, V. Dutta, "Controlled Surface Distribution and Luminescence of YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Nanophosphor Layers", *Appl. Phys. Lett.*, **93** (7), 073103 (2008).
- [5-9] D. N. Misra, "Interaction of Some Alkali Metal Citrates with Hydroxyapatite: Ion-Exchange Adsorption and Role of Charge Balance", *Colloids Surf. A*, **141** (2), 173-179 (1998).
- [5-10] R. J. Nichols, I. Burgess, K. L. Young, V. Zamlynny, J. Lipkowski, "A Quantitative Evaluation of the Adsorption of Citrate on Au(111) Using SNIFTIRS", *J. Electroanal. Chem.*, **563** (1), 33-39 (2004).

## 第 6 章 YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体が分散した透明な波長変換膜

### 6.1 緒言

第 5 章では、後処理として水熱処理を加えることで、分散液の見た目の透明性を維持したまま YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体の光安定性が向上できることを報告した。そこで本章では、水熱処理を施した YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体を用いて、近紫外→赤色波長変換膜を実際に作製し、その光学特性と長期耐光性を評価し、既存の波長変換材料に対するナノ蛍光体の優位性と、問題点を検証した。

#### 6.1.1 既存の波長変換材料とその問題点

##### A. 有機色素

有機色素は高い吸収係数および高い蛍光量子効率を有し、ポリマーなどの媒体中に透明に分散させることが容易にできる。そのため、太陽電池用スペクトルシフターなど、可視光に対する高い透明性が要求される材料への応用が検討されている。有機色素を用いたスペクトルシフターに関する研究が、Hovel ら[6-1], Sarti ら[6-2], Galluzzi ら[6-3], Mansour ら[6-4], Maruyama ら[6-5–10], Richards ら[6-11], Slooff ら[6-12], Kawano ら[6-13], Rau ら[6-14,15], Wittmershaus ら[6-16], 油谷ら[6-17]ほか、多数のグループによって報告されている。例えば Maruyama らは、緑色発光を示す色素を含むポリメタクリル酸メチルプレートを多結晶 Si 太陽電池上に設置したところ、疑似太陽光照射下の発電効率が 2.7% 増加したと報告している[6-8]。また Kawano らは、ローダミン 6G を含むポリビニルブチラール樹脂をシリカガラスにコートし、これを CdS/CdTe 太陽電池セルの上に設置したところ、疑似太陽光照射下の変換効率が 11%増加したと報告している[6-13]。

一方、これらの有機色素には、以下のような問題点が挙げられる[6-18]。(i) 吸収バンド幅が狭く、紫外～近紫外を幅広く吸収できない。(ii) ストークスシフトが小さく、吸収と蛍光のスペクトルに重なりがある。このため蛍光の一部が再吸収される。また、単一の有機色素では波長差の大きい変換（近紫外→近赤外など）が困難である。(iii) 長期耐久性を有さない。

##### B. 希土類錯体

蛍光性希土類錯体も有機色素同様、高い吸収係数および高い蛍光量子効率を有し、ポリマーなどの媒体中に透明に分散させることが容易にできる。また、多くの希土類錯体は配位子から希土類イオンへのエネルギー移動を利用するため、配位子と希土類イオンの組み合わせによって、前述の問題点(i)および(ii)は解決できる。希土類錯体を用いたスペクトルシフターに関する研究が、Adachi ら[6-19–21], Binetti ら[6-22,23], Meijerink ら[6-24],

Richards ら[6-25], 温井ら[6-26]ほかのグループによって報告されている. 例えば Adachi らは,  $\text{Eu}^{3+}$ フェナントロリン錯体を含む ORMOSIL (有機基修飾ケイ酸塩) で単結晶 Si 太陽電池セルをコートすると, 変換効率が 18%増加し, また  $\text{Tb}^{3+}$ ビピリジン錯体を含む ORMOSIL でアモルファス Si 太陽電池セルをコートすると, 変換効率が 8%増加することを報告している[6-19]. 産業技術総合研究所(独)とサンビック(株)のグループは,  $\text{Eu}^{3+}$ 錯体をエチレン・酢酸ビニル共重合樹脂に練り込んだ近紫外→赤色波長変換シートを作製し, これを封止材として用いた太陽電池パネルで屋外発電試験を実施したところ, 発電量が約 1%増加したと報告している[6-27]. しかし, 希土類錯体も一般に耐久性に乏しく, 水分, 加熱, 太陽光照射などにより容易に劣化する. この問題を解決するために, ゴルゲル法によって  $\text{Eu}^{3+}$ 錯体をシリカガラス中に封入し, 耐久性を向上させる検討がなされている[6-28-34].

### C. 無機蛍光体ミクロン粒子

無機蛍光体のミクロン粒子は光安定性, 耐熱性, 耐水性, 化学的安定性などに優れており, 長期耐久性が要求される用途に適している. 一方で, 粒子サイズが可視光線の波長程度以上に大きいことから, Mie 散乱の影響を強く受ける.

Holloway ら[6-35]は, 紫外および近紫外光を吸収して赤色光を発する  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ および  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ミクロン粒子をポリビニルアルコールに分散させ, 多結晶 Si 太陽電池セル上にスピコートにより成膜したところ, 波長 300–400 nm のブロードな紫外光照射下での発電効率が, 最大 14 倍まで増大したと報告している. しかし, ここで作製された膜は見た目には不透明であり, 可視光をほとんど透過しないため, スペクトルシフターとして使用することはできない. このほかにも,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ [6-36],  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ [6-37],  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ [6-38],  $\text{YBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ [6-39],  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Yb}^{2+}, \text{Yb}^{3+}$ [6-40],  $\text{SrF}_2:\text{Pr}^{3+}$ [6-41]などが近紫外～青色光を近赤外光に変換するスペクトルシフターまたはダウンコンバーターに有望な材料として提案されているが, いずれもミクロン粒子を用いた不透明な材料の作製にとどまっている.

一方, 固体素子照明分野では, 無機蛍光体ミクロン粒子が波長変換材料として広く利用されている. 現在, 市販または開発中の白色 LED の多くは, 無機蛍光体ミクロン粒子を樹脂などに分散させた波長変換層と, 近紫外～青色 LED との組み合わせで構成されている. このような構成において, 波長変換層から生じた蛍光が蛍光体粒子自身によって散乱され, 光取り出し効率が低下する問題が指摘されている[6-42,43]. 青色 LED に  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体を組み合わせた白色 LED では, 光散乱による損失の割合はデバイスの形状などに依存し, 最大で 70%にも及ぶことが示唆されている[6-44,45].

以上のように、無機蛍光体マイクロ粒子を用いた波長変換材料は、可視光に対する透明性が要求される用途には適さない。またそうでない用途でも、蛍光体粒子による光散乱によって光取り出し効率が低下するという問題点がある。このような光散乱を低減する方法として、単結晶[6-46–49]、ガラス[6-50–53]、粒界が十分緻密な焼結体[6-54,55]などの利用、分散媒と蛍光体粒子の屈折率差を最小にした材料選択[6-56]、および蛍光体粒子のナノサイズ化が有効である。

### 6.1.2 ナノ蛍光体による波長変換

粒子サイズが光の波長の約 1/10 以下に相当する場合、光散乱の挙動は(6-1)式に示す Rayleigh 散乱によって記述できる[6-57]。

$$I_s = \frac{8\pi^4 N_m a^6}{\lambda^4 r^2} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 (1 + \cos^2 \theta) I_i \quad (6-1)$$

ここで、 $I_s$  は散乱光強度、 $I_i$  は入射光強度、 $a$  は粒子直径、 $m$  は  $N_p/N_m$  ( $N_p$ ,  $N_m$  はそれぞれ粒子および分散媒の屈折率)、 $\lambda$  は入射光の波長、 $r$  は観測点と粒子の間の距離、 $\theta$  は散乱角を表す。Rayleigh 散乱光強度は粒子径の 6 乗に比例し、一般に、分散媒中の粒子径が 50 nm 以下であれば、粒子を可視光に対して透明に分散できるとされている[6-58]。

近紫外→可視波長変換が可能なナノ蛍光体材料として、II–VI 族半導体量子ドットがよく知られている。量子ドットは高い蛍光量子効率を有し、有機色素よりも優れた光安定性を示す。また吸収係数は短波長側ほど増大し、発光波長は粒子サイズを調整することで制御できる[6-59]。II–VI 族半導体量子ドットを用いたスペクトルシフターに関する研究が、Meijerink らと Sark ら[6-60–63]、Muffler ら[6-64]、Volkan Demir ら[6-65]、Cheng ら[6-66]ほかのグループによって報告されている。また II–VI 族半導体量子ドットを波長変換層として用い、光散乱損失を低減した白色 LED に関する研究が、Phillips ら[6-67,68]、Lee ら[6-69]、Volkan Demir ら[6-70]、Jeon ら[6-71]、Rosenthal ら[6-72]、Kim ら[6-73,74]ほかのグループによって報告されている。これらの研究報告は、II–VI 族半導体量子ドットを用いることで、可視光に対する透明性と長期耐久性を兼ね備えた波長変換材料が実現できることを示唆している。一方で、高い製造コスト[6-75]、構成元素の毒性[6-59]、粒子サイズ・粒度分布に非常に敏感な発光波長・発光バンド幅などの問題点が、実用化への障壁となっている。また、II–VI 族半導体量子ドットは吸収と蛍光のスペクトルの重なりがあり、蛍光の一部が再吸収される問題も指摘されている[6-18,68]。

II–VI 族半導体量子ドット以外のナノ蛍光体を用いた近紫外→可視波長変換材料として、Si 量子ドットを用いたスペクトルシフターに関する研究が、Švrček ら[6-76]、De la Torre ら[6-77]によって報告されている。また Kawano らは  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  や  $\text{MgF}_2:\text{Eu}^{2+}$  ナノ蛍光体を用いた近紫外→青色波長変換を検討しているが、還元焼成を含む作製プロセスによりナ



ノ粒子が凝集体を形成しており，可視光に対する透明性が欠如している[6-78-81]．

酸化物蛍光体は量子ドットと比較して安価であり，かつ化学的安定性に優れている．また，ドープ型酸化物蛍光体の多くはストークスシフトが大きく，吸収と蛍光のスペクトルの重なりは見られない．しかし，近紫外光で励起できる酸化物蛍光体をナノサイズ化した報告は限られており，近紫外→可視波長変換材料として酸化物ナノ蛍光体が注目された例は少ない．Isobe らは，YAG:Ce<sup>3+</sup>ナノ蛍光体を用いた青色→黄色波長変換について報告しており[6-82]，現在も実用化を目指した耐久性の改善が続けられている．

### 6.1.3 研究目的と概要

これまで筆者は，無機ナノ蛍光体の優位性は，ミクロン粒子にはない見た目の透明性と，有機色素・希土類錯体にはない耐久性を兼ね備えている点にあると主張してきた．本章では上記の主張を実験的に例証するため，YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体を用いた近紫外→赤色波長変換膜を作製し，その光学特性と長期耐光性を評価した．

YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ粒子が分散したペーストを用いて，膜厚 16–400 μm の透明な波長変換膜を作製し，その透明性および波長変換特性の膜厚依存性を評価した．このとき，固相法により作製した YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ミクロン粒子を用いた波長変換膜も同様に作製し，両者の波長変換特性を比較することで，透明なナノ粒子を用いた波長変換膜の優位性を検証し，また問題点を抽出した．

YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ粒子が分散したペーストを試験紙に展色し，フェードメーターを用いた長期耐光性試験を実施した．このとき，従来のインビジブル蛍光塗料として市販されており，比較的耐光性に優れた Eu<sup>3+</sup>錯体（シンロイヒ社製）についても同様の試験を行い，無機ナノ粒子の長期用途における優位性を検証した．また，スペクトルシフターなど，実際に屋外で長期の使用が想定される材料への応用可能性について検討した．

## 6.2 実験方法

### 6.2.1 試薬

第 6 章で使用した試薬を Table 6-1 に示す．なお，ミクロン粒子の作製にあたっては第 2 章の Table 2-1 と同じ試薬を使用した．

**Table 6-1.** List of reagents.

Reagent	Purity (%)	FW (g mol <sup>-1</sup> )	Maker
Y(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	> 99.9	338.10	Wako
Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	> 99.9	383.18	Mitsuwa
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	> 99.9	485.07	Wako
Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	> 99.0	310.01	Mitsuwa
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	> 99.0	294.10	Wako
NaOH	> 93	40.00	Wako
Ethylene glycol	> 99.5	62.07	Wako
1,4-Butanediol	> 97.0	90.12	Kanto

### 6.2.2 ナノ粒子ペースト試料の作製

酢酸イットリウム四水和物 708.5 mmol および酢酸ユウロピウム(III)三水和物 150.3 mmol を純水 1684.1 mL に溶解させ、溶液 A とした。クエン酸三ナトリウム二水和物 302.5 mmol を純水 884.1 mL に溶解させ、溶液 B とした。硝酸ビスマス(III)五水和物 37.9 mmol をエチレングリコール 142.3 mL に溶解させ、溶液 C とした。オルトバナジン酸(V)ナトリウム七水和物 757.2 mmol を NaOH 水溶液 (pH 12.5) 1684.1 mL に溶解させ、溶液 D とした。室温で攪拌しつつ、溶液 A に 3 種の溶液を B, C, D の順に加えたのち、さらに少量の NaOH を加えて pH を 9.5 に調製した。得られた懸濁液を 85 °C に加温し、60 min 攪拌しつつ熟成した。熟成後、室温まで冷却したのち、12,000 rpm, 60 min の遠心分離を行い、沈降したペースト状試料を回収した。得られたペーストをオートクレーブ中に封入し、130 °C, 6 h の水熱処理を行った。室温まで冷却し、純水を加えて 12,000 rpm, 60 min の遠心分離を 3 度行うことで、ナノ粒子を 38.8 wt% (約 13 vol%) 含む透明なナノ粒子ペーストを得た。このペーストを 1 day 凍結乾燥させることで、ナノ粒子粉末試料を得た。

### 6.2.3 ミクロン粒子ペースト試料の作製

酸化イットリウム 3.156 mmol, 酸化ユウロピウム(III) 0.676 mmol, 酸化ビスマス(III) 0.169 mmol, およびメタバナジン酸(V)アンモニウム 8.000 mmol を混合し、エアフロー 300 mL min<sup>-1</sup> 中、昇温速度 10 K min<sup>-1</sup> で室温から 800 °C まで昇温し、800 °C で 6 h 焼成したのち、室温まで冷却して解砕した。さらに同様の条件で 800 °C で 5 h 焼成し、冷却、解砕してミクロン粒子粉末を得た。得られた粉末を 1,4-ブタンジオールに分散させ、ミクロン粒子を 30.0 wt% (約 9 vol%) 含むミクロン粒子ペーストを得た。

### 6.2.4 波長変換膜の作製

ナノ粒子またはミクロン粒子ペーストをガラス基板 (25 × 25 mm<sup>2</sup>, 1.1 mm 厚, ポロシリケート製) とカバーガラス (18 × 18 mm<sup>2</sup>, 0.12–0.17 mm 厚) で挟み込み、接着剤 (エ

ポキシ樹脂)で封止した。厚さ 16–400  $\mu\text{m}$  のスペーサー (ポリエチレンテレフタレートまたはポリプロピレン製) を用い、ペースト部位の膜厚を調整した。Fig. 6-1 に作製した波長変換膜の模式図を、Fig. 6-2 に厚さ 100  $\mu\text{m}$  のナノ粒子膜の写真を示す。

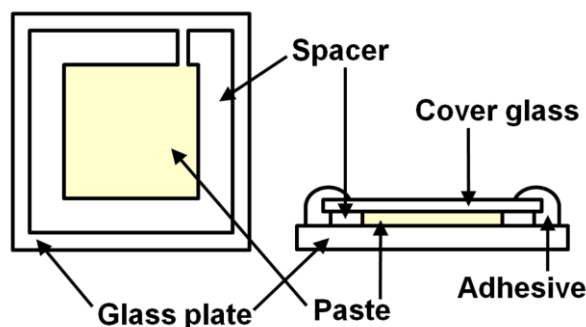


Fig. 6-1. Schematic representation of the wavelength conversion film.

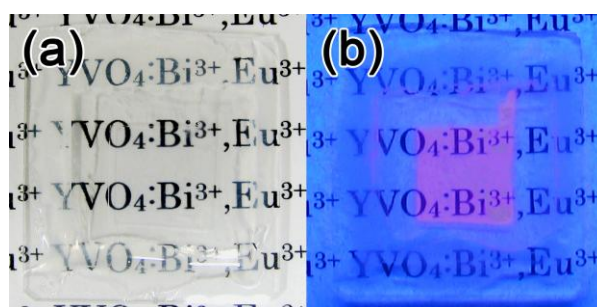
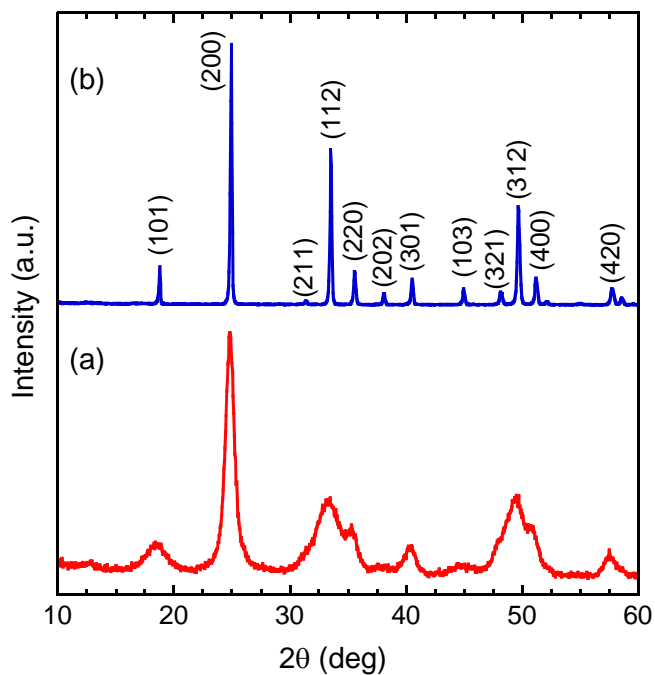


Fig. 6-2. The photographs of the 100  $\mu\text{m}$  thick nanoparticle film under the irradiation of (a) white light and (b) 365 nm near-UV light.

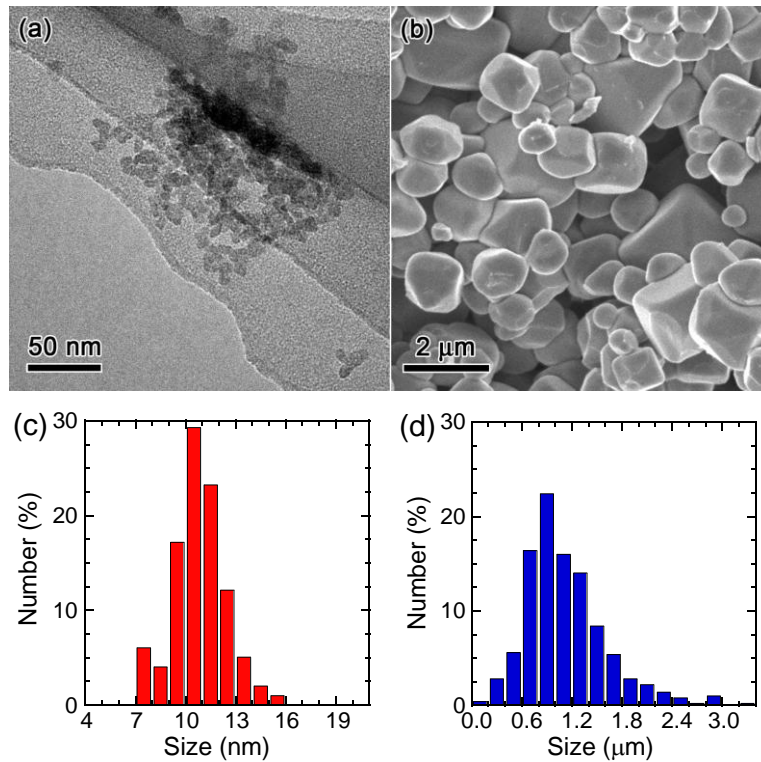
### 6.3 実験結果および考察

#### 6.3.1 ナノ粒子およびミクロン粒子の粒子特性

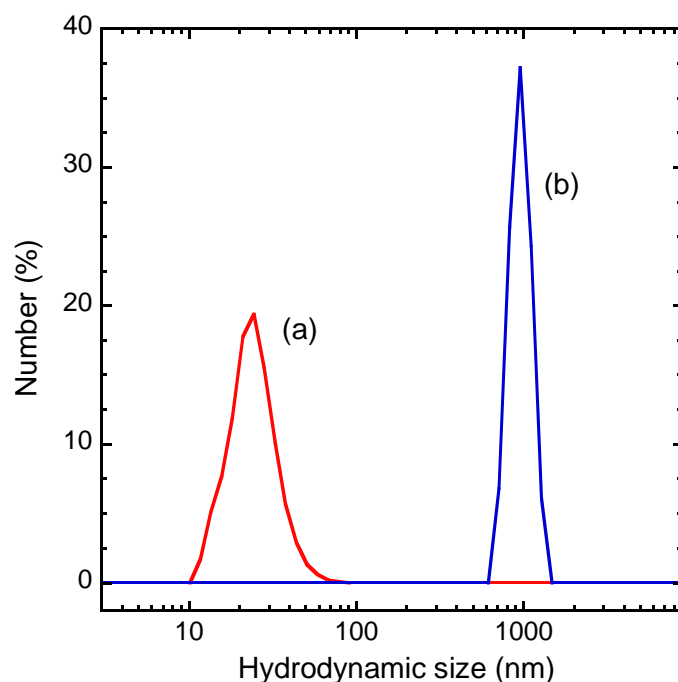
Fig. 6-3a,b にナノ粒子およびミクロン粒子の XRD プロファイルをそれぞれ示す。両試料とも、全ての回折ピークが正方晶ジルコン型  $\text{YVO}_4$  に帰属された。Scherrer 法により算出した a 軸方向の結晶子径は、ナノ粒子で 8 nm, ミクロン粒子で 82 nm であった。Fig. 6-4 にナノ粒子およびミクロン粒子の TEM 像・SEM 像と、それぞれの粒度分布を示す。ナノ粒子は平均粒子径  $10.8 \pm 1.6$  nm の球～楕球状粒子であり、ミクロン粒子は平均粒子径  $1.12 \pm 0.48$   $\mu\text{m}$  の多面体状粒子であった。両試料の DLS プロファイル (Fig. 6-5) より算出した流体力学的粒子径は、ナノ粒子で  $23.3 \pm 8.0$  nm, ミクロン粒子で  $897 \pm 134$  nm であった。TEM 像より求めた一次粒子径との比較から、水分散液中のナノ粒子は一次粒子数個程度の凝集体を形成していると考えられる。



**Fig. 6-3.** XRD profiles of (a) nanoparticles and (b) micron-sized particles. The Miller indices of tetragonal  $\text{YVO}_4$  (ICDD no. 17-341) are shown.



**Fig. 6-4.** TEM (a) and SEM (b) images together with each particle size distribution (c,d). (a,c) Nanoparticles. (b,d) Micron-sized particles.



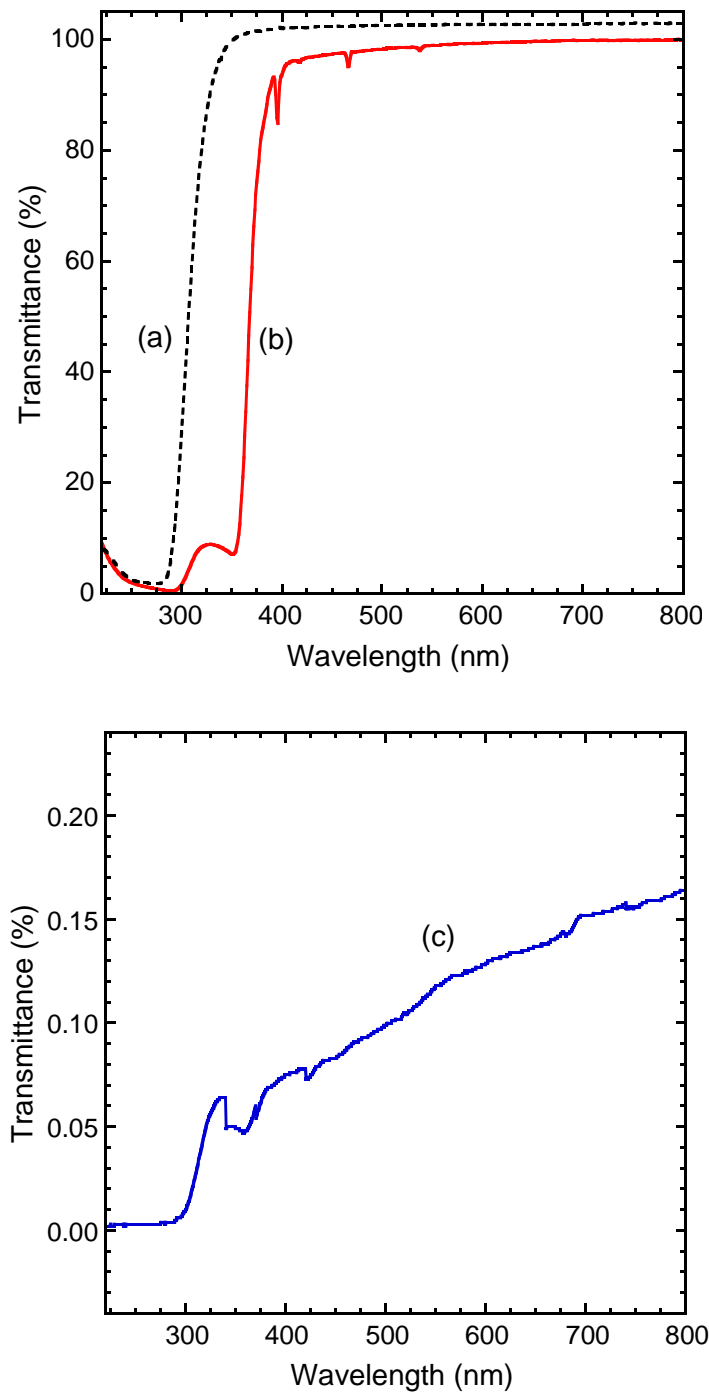
**Fig. 6-5.** Hydrodynamic size distributions of colloidal solutions of (a) nanoparticles and (b) micron-sized particles.

### 6.3.2 波長変換膜の透明性

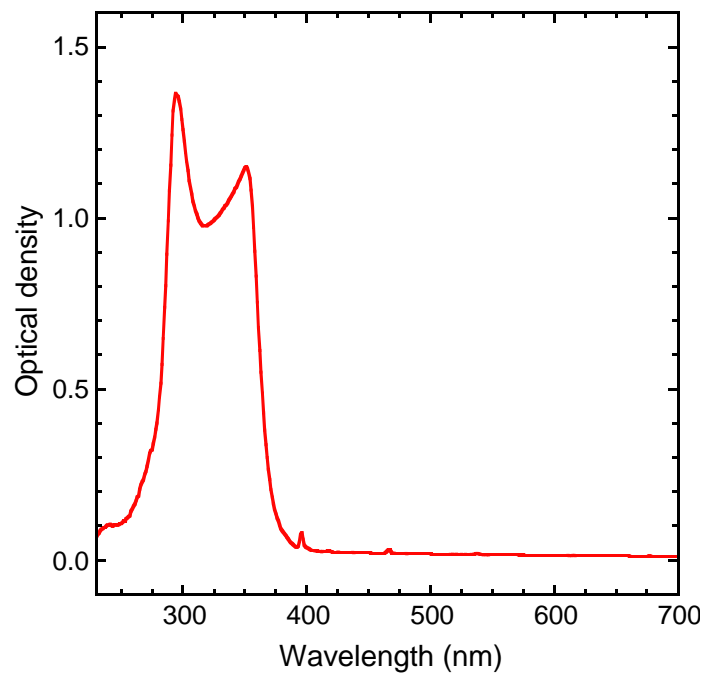
Fig. 6-6a,b にブランク試料（ガラスフレームのみ）と厚さ 100  $\mu\text{m}$  のナノ粒子膜の透過スペクトルを、Fig. 6-6c に厚さ 100  $\mu\text{m}$  のミクロン粒子膜の透過スペクトルをそれぞれ示す。ナノ粒子膜 (Fig. 6-6b) は 400–800 nm の可視域で 90%以上の透明性を示した。一方、ミクロン粒子膜 (Fig. 6-6c) は見た目に不透明であり、可視域の透過率は 0.17%を下回った。

ガラスフレームとナノ粒子膜について、縦軸を光学密度に変換したのち、ナノ粒子膜の光学密度からガラスフレーム分を減算した正味の光学密度を Fig. 6-7 に示す。O<sup>2-</sup>-V<sup>5+</sup>および Bi<sup>3+</sup>-V<sup>5+</sup>電荷移動遷移に帰属されるブロードな吸収が、それぞれ 294 nm および 351 nm をピークトップとして観測された。また 396 nm, 417 nm, 466 nm, および 538 nm に、Eu<sup>3+</sup>の 4f-4f 遷移に帰属されるシャープな吸収が観測された。

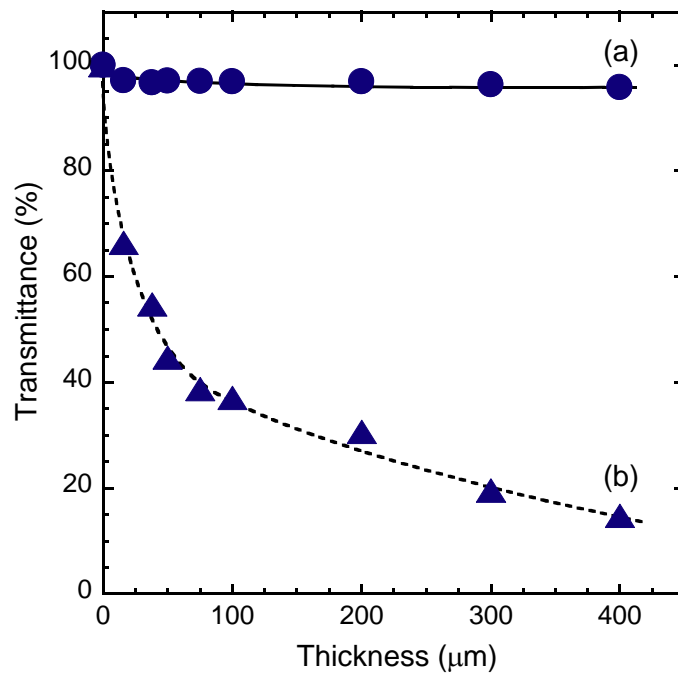
種々の膜厚のナノ粒子膜について、波長 619 nm および 365 nm の正味の透過率を膜厚に対してプロットし、Fig. 6-8a,b に示す。これらの波長はそれぞれ蛍光体の発光波長および励起波長に相当する。波長 619 nm における透過率 (Fig. 6-8a) は、膜厚に依存せず 97%以上であり、蛍光体粒子による後方散乱の影響がほぼ無視できることがわかる。一方、波長 365 nm における透過率 (Fig. 6-8b) は膜厚とともに減少した。



**Fig. 6-6.** Transmission spectra of (a) the glass frame, (b) the 100  $\mu\text{m}$  thick nanoparticle film, and (c) the 100  $\mu\text{m}$  thick micron-sized particle film.

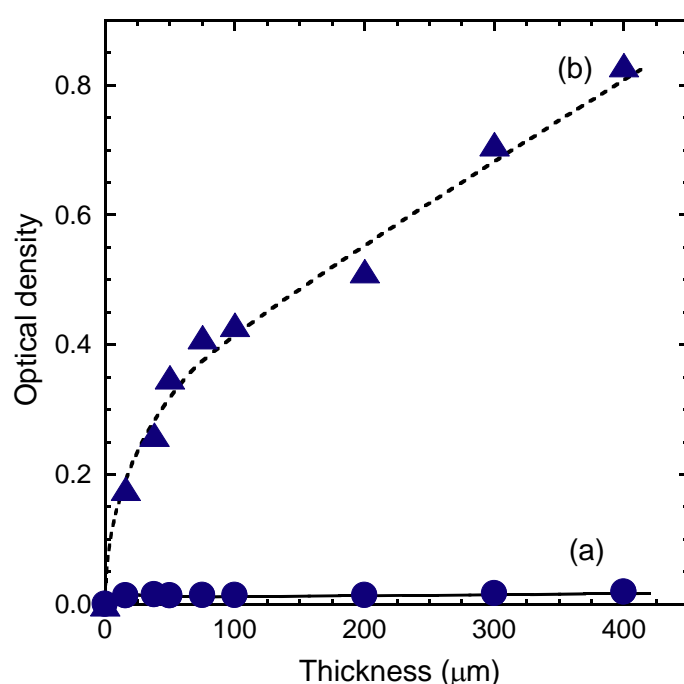


**Fig. 6-7.** Net optical density spectrum of the 100  $\mu\text{m}$  thick nanoparticle film.



**Fig. 6-8.** Change in the net transmittance at (a) 619 and (b) 365 nm with the film thickness for the nanoparticle film.

種々の膜厚のナノ粒子膜について、波長 619 nm および 365 nm の正味の光学密度を膜厚に対してプロットし、Fig. 6-9a,b に示す。波長 619 nm における正味の光学密度 (Fig. 6-9a) は、全ての試料で 0.019 を下回った。一方、波長 365 nm における正味の光学密度 (Fig. 6-9b) は膜厚とともに増加した。蛍光体の吸収に起因する光学密度は、Lambert-Beer 則に従い膜厚に比例して増加すると考えられる [6-83]。しかし、波長 365 nm における正味の光学密度は、とくに膜厚 100  $\mu\text{m}$  以上において膜厚に比例していない。この理由については明らかでないが、とくに膜厚の厚い試料において、部材のたわみなどが生じ、実際のペースト部の膜厚がポリマースペーサーの厚さよりも薄く作製された可能性がある。

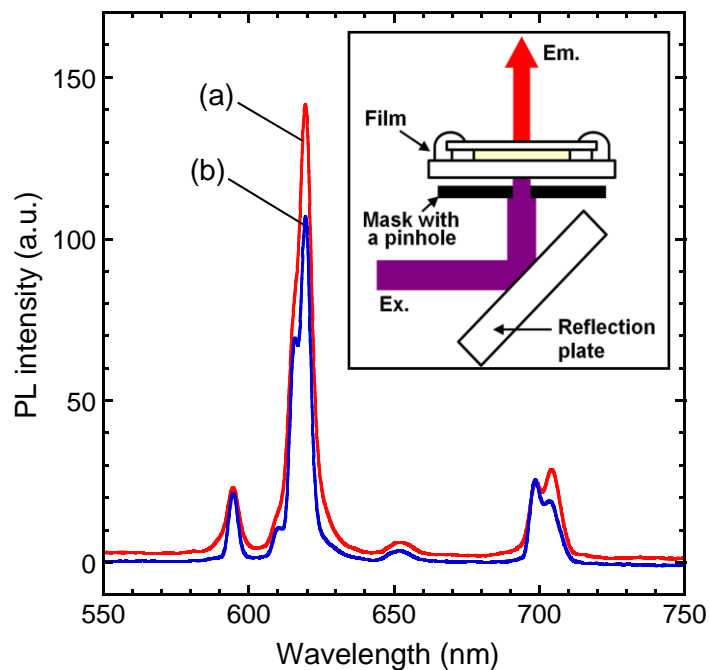


**Fig. 6-9.** Changes in the net optical density at (a) 619 and (b) 365 nm with the film thickness for the nanoparticle film.

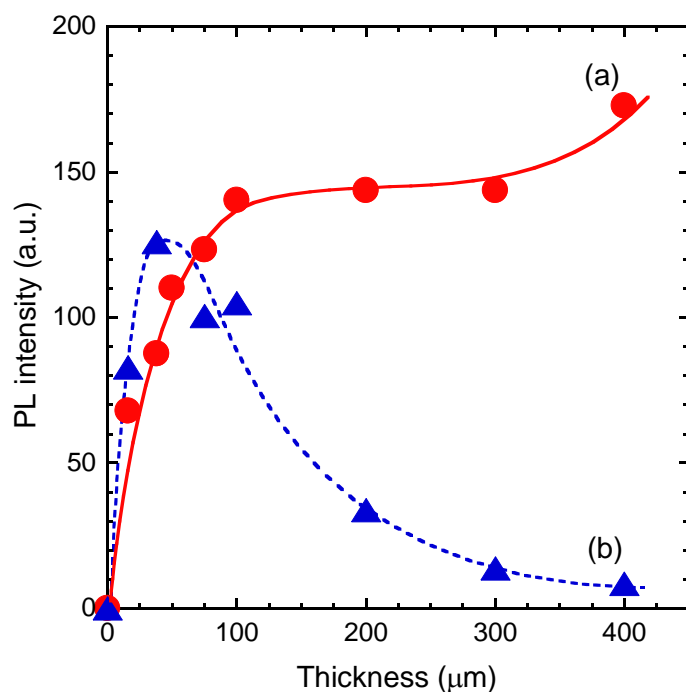
### 6.3.3 波長変換特性

波長変換特性の評価にあたり、Fig. 6-10 挿入図に示すように波長変換膜の背面から波長 365 nm の励起光を照射し、前面に位置した検出器で蛍光スペクトルを測定した。Fig. 6-10a,b に厚さ 100  $\mu\text{m}$  のナノ粒子膜およびミクロン粒子膜の PL スペクトルを示す。両試料とも、 $\text{Eu}^{3+}$  の 4f-4f 遷移に帰属されるシャープな発光が観測された。ナノ粒子膜およびミクロン粒子膜の蛍光強度を膜厚に対しプロットし、Fig. 6-11 に示す。ナノ粒子膜の蛍光強度 (Fig. 6-11a) は膜厚とともに増大したが、ミクロン粒子膜の蛍光強度 (Fig. 6-11b) は膜厚約 40  $\mu\text{m}$  で極大を示したのち、膜厚とともに著しく減少した。これらの結果は、蛍光体粒子をナノサイズ化することで光散乱損失が低減でき、蛍光取り出し効率が向上できる





**Fig. 6-10.** PL spectra of the 100  $\mu\text{m}$  thick (a) nanoparticle and (b) micron-sized particle films.  $\lambda_{\text{ex}} = 365$  nm. Inset: measurement method of PL spectra.

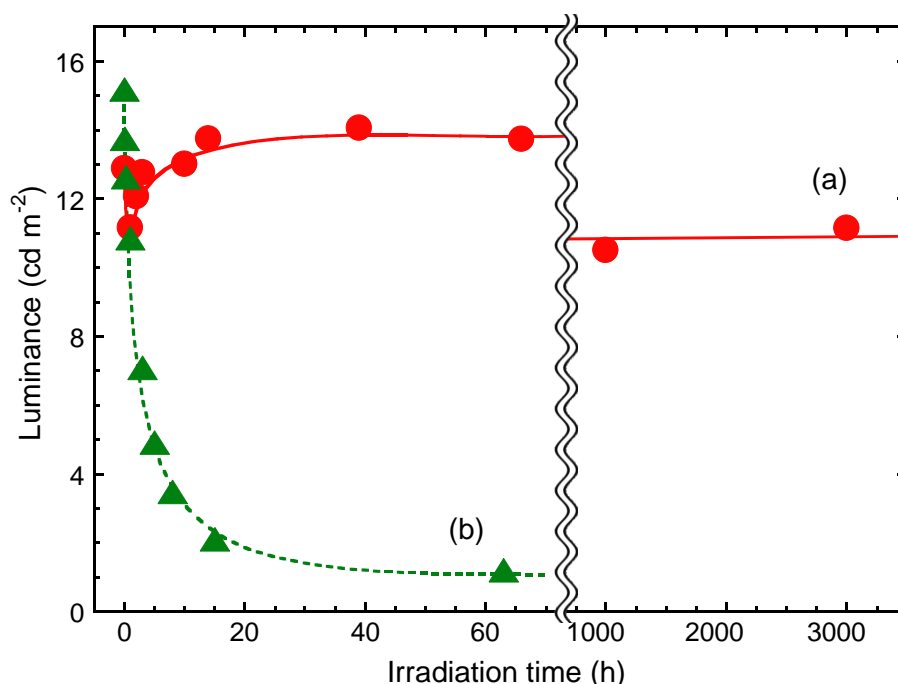


**Fig. 6-11.** Change in the PL intensity of (a) the nanoparticle film and (b) the micron-sized particle film with the film thickness.  $\lambda_{\text{ex}} = 365$  nm and  $\lambda_{\text{em}} = 619$  nm.

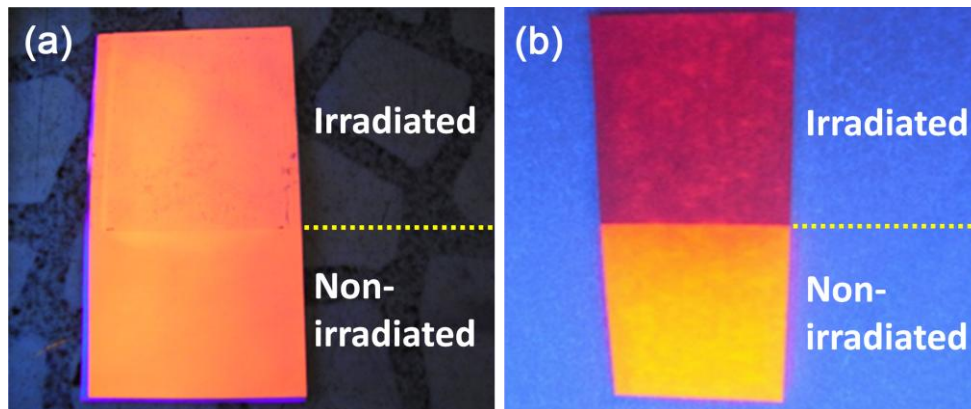
ことを示唆している。一方、ナノ粒子膜の蛍光強度は膜厚に比例して増加していない。これは前述のように、実際のペースト部の厚さがポリマースペーサーの厚さよりも薄く作製され、波長 365 nm における正味の光学密度が、とくに膜厚 100  $\mu\text{m}$  以上において見かけ上減少していることに起因していると考えられる。

### 6.3.4 長期耐光性

Fig. 6-12a,b にナノ粒子ペーストおよび市販  $\text{Eu}^{3+}$  錯体アクリルエマルジョンを展色した試験紙について、フェードメーター照射時間に対する輝度の変化をそれぞれ示す。市販  $\text{Eu}^{3+}$  錯体の輝度 (Fig. 6-12b) は、屋外 9 日相当の照射時間 5 h で初期輝度の 30%程度まで低下した。Fig. 6-13b に示す照射前後の写真からも、大幅な輝度の低下が確認できる。一方、ナノ粒子ペーストの輝度 (Fig. 6-12a) は、屋外 15 年相当の 3,000 h 照射後も初期輝度の 87%を維持しており、Fig. 6-13a の写真からも輝度の変化は認められない。したがって、 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子は市販  $\text{Eu}^{3+}$  錯体よりも光安定性に優れ、屋外 15 年相当以上の長期耐光性を有している。一般に、住宅の屋根等に設置される結晶 Si 系太陽電池の実用寿命は約 20 年とされており [6-18,84,85]、 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子はスペクトルシフターへの応用が期待できる長期耐光性を有している。



**Fig. 6-12.** Change in the luminances of the test papers coated with (a) the  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  nanoparticle paste and (b) the commercial  $\text{Eu}^{3+}$  complex with irradiation time of the fademeter.



**Fig. 6-13.** Photographs of the light fastness test. The test papers coated with (a) the  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  nanoparticle paste before and after the irradiation for 1,000 h and (b) the commercial  $\text{Eu}^{3+}$  complex before and after the irradiation for 5 h.

#### 6.4 結論

$\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子またはミクロン粒子が分散した波長変換膜を作製し、その光学特性を調査した。ナノ粒子膜は可視域に高い透明性を示し、波長 619 nm における正味の透過率は膜厚によらず約 97%を示した。一方、ミクロン粒子膜は不透明であり、可視域全域の透過率は 0.17%を下回った。波長変換特性の評価にあたり、膜の背面から励起光を照射し、膜の前面に設置した検出器で蛍光強度を測定したところ、ナノ粒子膜の蛍光強度は膜厚とともに増加したが、ミクロン粒子膜では膜厚約 40  $\mu\text{m}$  で極大を示したのち、膜厚とともに著しく減少した。以上の結果は、蛍光体粒子をナノサイズ化することで光散乱損失を低減でき、蛍光取り出し効率を向上できることを示唆している。

$\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子ペーストを試験紙に展色し、フェードメーターを用いて長期耐光性を評価した。ナノ粒子ペースト展色紙の長期耐光性は市販  $\text{Eu}^{3+}$  錯体展色紙よりも大幅に優れており、屋外 15 年相当の光照射後も初期輝度の 87%を維持した。以上の結果は、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子がスペクトルシフターなどの屋外長期用途に必要な長期耐光性を有していることを示唆している。

## 第6章の参考文献

- [6-1] H. J. Hovel, R. T. Hodgson, J. M. Woodall, "The Effect of Fluorescent Wavelength Shifting on Solar Cell Spectral Response", *Sol. Energy Mater.*, **2** (1), 19-29 (1979).
- [6-2] D. Sarti, F. Le Poull, Ph. Gravisse, "Transformation du Rayonnement Solaire par Fluorescence: Application a l'Encapsulation des Cellules", *Sol. Cells*, **4** (1), 25-35 (1981).
- [6-3] F. Galluzzi, E. Scaf , "Spectrum Shifting of Sunlight by Luminescent Sheets: Performance Evaluation of Photovoltaic Applications", *Sol. Energy*, **33** (6), 501-507 (1984).
- [6-4] A. F. Mansour, "On Enhancing the Efficiency of Solar Cells and Extending Their Performance Life", *Polym. Test.*, **22** (5), 491-495 (2003).
- [6-5] T. Maruyama, Y. Shinyashiki, "Solar Cells Coated with Fluorescent Coloring Agent", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (8), 2955-2957 (1998).
- [6-6] T. Maruyama, J. Bandai, "Solar Cell Module Coated with Fluorescent Coloring Agent", *J. Electrochem. Soc.*, **146** (12), 4406-4409 (1999).
- [6-7] T. Maruyama, Y. Shinyashiki, S. Osako, "Energy Conversion Efficiency of Solar Cells Coated with Fluorescent Coloring Agent", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **56** (1), 1-6 (1998).
- [6-8] T. Maruyama, A. Enomoto, K. Shirasawa, "Solar Cell Module Colored with Fluorescent Plate", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **64** (3), 269-278 (2000).
- [6-9] T. Maruyama, R. Kitamura, "Transformations of the Wavelength of the Light Incident upon CdS/CdTe Solar Cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **69** (1), 61-68 (2001).
- [6-10] T. Maruyama, R. Kitamura, "Transformations of the Wavelength of the Light Incident upon Solar Cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **69** (3), 207-216 (2001).
- [6-11] B. S. Richards, K. R. McIntosh, "Overcoming the Poor Short Wavelength Spectral Response of CdS/CdTe Photovoltaic Modules via Luminescence Down-Shifting: Ray-Tracing Simulations", *Prog. Photovolt.*, **15** (1), 27-34 (2007).
- [6-12] L. H. Slooff, R. Kinderman, A. R. Burgers, N. J. Bakker, J. A. M. van Roosmalen, A. Buchtemann, R. Danz, M. Schleusener, "Efficiency Enhancement of Solar Cells by Application of a Polymer Coating Containing a Luminescent Dye", *J. Sol. Energy-Trans. ASME*, **129** (3), 272-276 (2007).
- [6-13] B.-C. Hong, K. Kawano, "Organic Dye-Doped Thin Films for Wavelength Conversion and Their Effects on the Photovoltaic Characteristics of CdS/CdTe Solar Cell", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (4A), 1421-1426 (2004).
- [6-14] G. C. Glaeser, U. Rau, "Improvement of Photon Collection in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells and Modules by Fluorescent Frequency Conversion", *Thin Solid Films*, **515** (15), 5964-5967 (2007).
- [6-15] J. C. Goldschmidt, M. Peters, L. Pr nneke, L. Steidl, R. Zentel, B. Bl si, A. Gombert, S. Glunz, G. Willeke, U. Rau, "Theoretical and Experimental Analysis of Photonic Structures for Fluorescent Concentrators with Increased Efficiencies", *phys. stat. sol. (a)*, **205** (12), 2811-2821 (2008).
- [6-16] S. T. Bailey, G. E. Lokey, M. S. Hanes, J. D. M. Shearer, J. B. McLafferty, G. T. Beaumont, T. T. Baseler, J. M. Layhue, D. R. Broussard, Y.-Z. Zhang, B. P. Wittmershaus, "Optimized Excitation Energy Transfer in a Three-Dye Luminescent Solar Concentrator", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91** (1), 67-75 (2007).
- [6-17] 油谷健吾, 安倍由晴, 平田陽一, 谷内利明, 谷辰夫, "蛍光染料による太陽電池の特性向上に関する研究", 電子情報通信学会技術研究報告, **EE2003-31**, 37-42 (2003).
- [6-18] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, B. S. Richards, "Enhancing the Performance of Solar Cells via Luminescent Down-Shifting of the Incident Spectrum: A Review", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93** (8), 1182-1194 (2009).
- [6-19] T. Jin, S. Inoue, K. Machida, G. Adachi, "Photovoltaic Cell Characteristics of Hybrid Silicon Devices with Lanthanide Complex Phosphor-Coating Film", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (11), 4054-4058 (1997).
- [6-20] T. Jin, S. Inoue, S. Tsutsumi, K. Machida, G. Adachi, "High Conversion Efficiency Photovoltaic Cell Enhanced by Lanthanide Complex Phosphor Film Coating", *Chem. Lett.*, **26** (2), 171-172 (1997).
- [6-21] K. Machida, H. Li, D. Ueda, S. Inoue, G. Adachi, "Preparation and Application of Lanthanide Complex Incorporated Ormosil Composite Phosphor Films", *J. Lumin.*, **87-89**, 1257-1259 (2000).
- [6-22] S. Marchionna, F. Meinardi, M. Acciari, S. Binetti, A. Papagni, S. Pizzini, V. Malatesta, R. Tubino, "Photovoltaic Quantum Efficiency Enhancement by Light Harvesting of Organo-Lanthanide Complexes", *J. Lumin.*, **118** (2), 325-329 (2006).
- [6-23] A. Le Donne, M. Acciarri, D. Narducci, S. Marchionna, S. Binetti, "Encapsulating Eu<sup>3+</sup> Complex Doped Layers to Improve Si-Based Solar Cell Efficiency", *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **17** (8), 519-525 (2009).
- [6-24] B. M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, "Lanthanide Ions as Spectral Converters for Solar Cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (47), 11081-11095 (2009).
- [6-25] K. R. McIntosh, G. Lau, J. N. Cotsell, K. Hanton, D. L. B tznner, F. Bettiol, B. S. Richards, "Increase in External Quantum Efficiency of Encapsulated Silicon Solar Cells from a Luminescent Down-Shifting Layer", *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **17** (3), 191-197 (2009).

- [6-26] 温井秀樹, 木下暢, “太陽電池用光波長変換材の開発”, 住友大阪セメントテクニカルレポート, **2002**, 31-35 (2002).
- [6-27] 瀬川正志, “太陽電池封止材の改質による太陽電池パネルの発電効率向上の取組”, *Material Stage*, **8** (3), 81-83 (2008).
- [6-28] E. Kin, T. Fukuda, S. Kato, Z. Honda, N. Kamata, “pH and Concentration Dependence of Luminescent Characteristics in Glass-Encapsulated Eu-Complex”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **50** (3), 409-414 (2009).
- [6-29] E. Kin, T. Fukuda, S. Yamauchi, Z. Honda, H. Ohara, T. Yokoo, N. Kijima, N. Kamata, “Thermal Stability of Europium(III) Chelate Encapsulated by Sol-Gel Glass”, *J. Alloys Compd.*, **480** (2), 908-911 (2009).
- [6-30] T. Fukuda, S. Kato, E. Kin, K. Okaniwa, H. Morikawa, Z. Honda, N. Kamata, “Wavelength Conversion Film with Glass Coated Eu Chelate for Enhanced Silicon-Photovoltaic Cell Performance”, *Opt. Mater.*, **32** (1), 22-25 (2009).
- [6-31] T. Fukuda, S. Yamauchi, Z. Honda, N. Kijima, N. Kamata, “Improved Stability of Organic-Inorganic Composite Emitting Film with Sol-Gel Glass Encapsulated Eu-Complex”, *Opt. Mater.*, **32** (1), 207-211 (2009).
- [6-32] 金永模, 福田武司, 鎌田憲彦, 小原秀彦, 横尾敏明, 木島直人, “ゾルゲルガラスで封止した白色 LED 用赤色蛍光体の信頼性向上”, *照明学会誌*, **92** (8A), 472-477 (2008).
- [6-33] 山内修平, 福田武司, 本多善太郎, 木島直人, 鎌田憲彦, “ゾルゲルガラスで封止した Eu 錯体含有蛍光体薄膜の信頼性向上”, *照明学会誌*, **93** (11), 790-793 (2009).
- [6-34] 鎌田憲彦, 福田武司, 金永模, “太陽電池における光の有効利用技術 Eu 錯体による波長変換膜の基盤技術”, *機能材料*, **30** (3), 31-38 (2010).
- [6-35] P. Chung, H. Chung, P. H. Holloway, “Phosphor Coatings to Enhance Si Photovoltaic Cell Performance”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **25** (1), 61-66 (2007).
- [6-36] X. Y. Huang, Q. Y. Zhang, “Near-Infrared Quantum Cutting via Cooperative Energy Transfer in  $Gd_2O_3:Bi^{3+},Yb^{3+}$  Phosphors”, *J. Appl. Phys.*, **107** (6), 063505 (2010).
- [6-37] J.-L. Yuan, X.-Y. Zeng, J. T. Zhao, Z. J. Zhang, H.-H. Chen, X. X. Yang, “Energy Transfer Mechanisms in  $Tb^{3+}, Yb^{3+}$  Codoped  $Y_2O_3$  Downconversion Phosphor”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41** (10), 105406 (2008).
- [6-38] J. Ueda, S. Tanabe, “Visible to Near Infrared Conversion in  $Ce^{3+}-Yb^{3+}$  Co-Doped YAG Ceramics”, *J. Appl. Phys.*, **106** (4), 043101 (2009).
- [6-39] J. Chen, H. Guo, Z. Li, H. Zhang, Y. Zhuang, “Near-Infrared Quantum Cutting in  $Ce^{3+}, Yb^{3+}$  Co-Doped  $YBO_3$  Phosphors by Cooperative Energy Transfer”, *Opt. Mater.*, **32** (9), 998-1001 (2010).
- [6-40] Y. Teng, J. Zhou, X. Liu, S. Ye, J. Qiu, “Efficient Broadband Near-Infrared Quantum Cutting for Solar Cells”, *Opt. Exp.*, **18** (9), 9671-9676 (2010).
- [6-41] B. M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, “Near-Infrared Quantum Cutting for Photovoltaics”, *Adv. Mater.*, **21** (30), 3073-3077 (2009).
- [6-42] N. Taskar, R. Bhargava, J. Barone, V. Chhabra, V. Chabra, D. Dorman, A. Ekimov, S. Herko, B. Kulkarni, “Quantum Confined Atom based Nanophosphors for Solid State Lighting”, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5187**, 133-141 (2004).
- [6-43] Y. Sato, N. Takahashi, S. Sato, “Properties of Full-Color Fluorescent Display Devices Excited by a UV Light-Emitting Diode”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (2A), L129-L131 (1998).
- [6-44] 藤本明, 浅川鋼児, “自己組織化膜によるナノ凹凸構造を利用した LED 高輝度化技術”, *東芝レビュー*, **60** (10), 32-35 (2005).
- [6-45] 山田健一, 今井康雄, 石井健一, “青色 LED に YAG 蛍光体を組み合わせた光源デバイスの光学シミュレーションによる検討”, *照明学会誌*, **86** (5), 308-312 (2002).
- [6-46] R. Nakata, N. Hashimoto, K. Kawano, “High-Conversion-Efficiency Solar Cell Using Fluorescence of Rare-Earth Ions”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1B), L90-L93 (1996).
- [6-47] K. Kawano, K. Arai, H. Yamada, N. Hashimoto, R. Nakata, “Application of Rare-Earth Complexes for Photovoltaic Precursors”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **48** (1-4), 35-41 (1997).
- [6-48] B.-C. Hong, K. Kawano, “PL and PLE Studies of  $KMgF_3:Sm$  Crystal and the Effect of Its Wavelength Conversion on CdS/CdTe Solar Cell”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **80** (4), 417-432 (2003).
- [6-49] 河野勝泰, “希土類を利用した高効率太陽電池の開発”, *月刊エコインダストリー*, **5** (11), 12-19 (2000).
- [6-50] D. Diaw, “Effect of Ion-Implanted  $Eu^{+3}$  on the Conversion Efficiency of Amorphous Silicon Solar Cell”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **53** (3-4), 379-383 (1998).
- [6-51] F. Lahoz, “ $Ho^{3+}$ -Doped Nanophase Glass Ceramics for Efficiency Enhancement in Silicon Solar Cells”, *Opt. Lett.*, **33** (24), 2982-2984 (2008).
- [6-52] S. Ye, B. Zhu, Y. X. Zhuang, X. F. Liu, J. Luo, L. Wang, J. R. Qiu, “Spectral Modification and Quantum Cutting in  $RE^{3+}-Yb^{3+}$  (R = Pr, Tm, and Tb) Codoped Transparent Glass-Ceramics Containing  $CaF_2$  Nanocrystals”, *J. Phys.: Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **1**, 012008 (2009).
- [6-53] 田部勢津久, “白色 LED 用結晶化ガラス蛍光体の開発”, *応用物理*, **79** (1), 54-58 (2010).
- [6-54] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, “Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (4), 1033-1040 (1995).
- [6-55] J. Wang, S. Zheng, R. Zeng, S. Dou, X. Sun, “Microwave Synthesis of Homogeneous YAG Nanopowder

- Leading to a Transparent Ceramic”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** (6), 1217-1223 (2009).
- [6-56] H. Matakai, S. Yamaki, T. Fukui, “Nanostructured Organic/Inorganic Composites as Transparent Materials for Optical Components”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (8B), 5819-5823 (2004).
- [6-57] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley Interscience, New York (1983), p. 132.
- [6-58] 齊藤光正, “プラスチックの表面改質 4. 表面コートによる光学機能の付与”, *日本印刷学会誌*, **36** (1), 50-55 (1999).
- [6-59] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, P. H. Holloway, “Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review”, *Materials*, **3** (4), 2260-2345 (2010).
- [6-60] W. G. J. H. M. van Sark, A. Meijerink, R. E. I. Schropp, J. A. M. van Roosmalen, E. H. Lysen, “Modeling Improvement of Spectral Response of Solar Cells by Deployment of Spectral Converters Containing Semiconductor Nanocrystals”, *Semiconductors*, **38** (8), 962-969 (2004).
- [6-61] W. G. J. H. M. van Sark, “Enhancement of Solar Cell Performance by Employing Planar Spectral Converters”, *Appl. Phys. Lett.*, **87** (15), 151117 (2005).
- [6-62] W. G. J. H. M. van Sark, A. Meijerink, R. E. I. Schropp, J. A. M. van Roosmalen, E. H. Lysen, “Enhancing Solar Cell Efficiency by Using Spectral Converters”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **87** (1-4), 395-409 (2005).
- [6-63] W. G. J. H. M. van Sark, “Simulating Performance of Solar Cells with Spectral Downshifting Layers”, *Thin Solid Films*, **516** (20), 6808-6812 (2010).
- [6-64] H. J. Muffler, M. Bär, I. Laueremann, K. Rahne, M. Schröder, M. C. Lux-Steiner, C. H. Fischer, T. P. Niesen, F. Karg, “Colloid Attachment by ILGAR-Layers: Creating Fluorescing Layers to Increase Quantum Efficiency of Solar Cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90** (18-19), 3143-3150 (2006).
- [6-65] E. Mutlugun, I. Murat Soganci, H. Volkan Demir, “Photovoltaic Nanocrystal Scintillations Hybridized on Si Solar Cells for Enhanced Conversion Efficiency in UV”, *Opt. Exp.*, **16** (6), 3537-3545 (2008).
- [6-66] Z. Cheng, F. Su, L. Pan, M. Cao, Z. Sun, “CdS Quantum Dot-Embedded Silica Film as Luminescent Down-Shifting Layer for Crystalline Si Solar Cells”, *J. Alloys Compd.*, **494** (1-2), L7-L10 (2010).
- [6-67] C. Burroughs, “Sandia Researchers Use Quantum Dots as a New Approach to White, Blue Solid-State Lighting”, *Sandia Lab News*, **51** (14), 1 (July 11, 2003).
- [6-68] J. M. Phillips, M. E. Coltrin, M. H. Crawford, A. J. Fischer, M. R. Krames, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, Y. Ohno, L. E. S. Rohwer, J. A. Simmons, J. Y. Tsao, “Research Challenges to Ultra-Efficient Inorganic Solid-State Lighting”, *Laser Photon. Rev.*, **1** (4), 307-333 (2007).
- [6-69] H. Song, S. Lee, “Red Light Emitting Solid State Hybrid Quantum Dot-Near-UV GaN LED Devices”, *Nanotechnol.*, **18** (25), 255202 (2007).
- [6-70] H. Volkan Demir, S. Nizamoglu, T. Ozel, E. Mutlugun, I. Ozge Hoyal, E. Sari, E. Holder, N. Tian, “White Light Generation Tuned by Dual Hybridization of Nanocrystals and Conjugated Polymers”, *New J. Phys.*, **9** (10), 362-369 (2007).
- [6-71] H. S. Jang, H. Yang, S. W. Kim, J. Y. Han, S.-G. Lee, D. Y. Jeon, “White Light-Emitting Diodes with Excellent Color Rendering Based on Organically Capped CdSe Quantum Dots and  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$  Phosphors”, *Adv. Mater.*, **20** (14), 2696-2702 (2008).
- [6-72] M. A. Schreuder, J. D. Gosnell, N. J. Smith, M. R. Warnement, S. M. Weiss, S. J. Rosenthal, “Encapsulated White-Light CdSe Nanocrystals as Nanophosphors for Solid-State Lighting”, *J. Mater. Chem.*, **18** (9), 970-975 (2008).
- [6-73] H. J. Yu, K. Park, W. Chung, J. Kim, S. H. Kim, “White Light Emission from Blue InGaN LED Precoated with Conjugated Copolymer/Quantum Dots as Hybrid Phosphor”, *Syn. Met.*, **159** (23-24), 2474-2477 (2009).
- [6-74] W. Chung, K. Park, H. J. Yu, J. Kim, B.-H. Chun, S. H. Kim, “White Emission Using Mixtures of CdSe Quantum Dots and PMMA as a Phosphor”, *Opt. Mater.*, **32** (4), 515-521 (2010).
- [6-75] S. Asokan, K. M. Krueger, A. Alkhaldeh, A. R. Carreon, Z. Mu, V. L. Colvin, N. V. Mantzaris, M. S. Wong, “The Use of Heat Transfer Fluids in the Synthesis of High-Quality CdSe Quantum Dots, Core/Shell Quantum Dots, and Quantum Rods”, *Nanotechnol.*, **16** (10), 2000-2011 (2005).
- [6-76] V. Švrček, A. Slaoui, J. C. Muller, “Silicon Nanocrystals as Light Converter for Solar Cells”, *Thin Solid Films*, **451-452**, 384-388 (2004).
- [6-77] J. De la Torre, G. Bremond, M. Lemiti, G. Guillot, P. Mur, N. Buffet, “Using Silicon Nanostructures for the Improvement of Silicon Solar Cells’ Efficiency”, *Thin Solid Films*, **511-512**, 163-166 (2006).
- [6-78] B.-C. Hong, K. Kawano, “Reduction of  $\text{Eu}^{2+}$ -Activated Nanoparticles by Unique TCRA Treatment”, *J. Alloys Compd.*, **451** (1-2), 276-279 (2005).
- [6-79] B.-C. Hong, K. Kawano, “Luminescence Studies of the Rare Earth Ions-Doped  $\text{CaF}_2$  and  $\text{MgF}_2$  Films for Wavelength Conversion”, *J. Alloys Compd.*, **408-412**, 838-841 (2006).
- [6-80] B.-C. Hong, K. Kawano, “Syntheses of Eu-Activated Alkaline Earth Fluoride  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) Nanoparticles”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (9B), 6319-6323 (2007).
- [6-81] B.-C. Hong, K. Kawano, “Syntheses of  $\text{CaF}_2:\text{Eu}$  Nanoparticles and the Modified Reducing TCRA Treatment to

Divalent Eu Ion”, *Opt. Mater.*, **30** (6), 952-956 (2008).

[6-82] R. Kasuya, A. Kawano, T. Isobe, “Characteristic Optical Properties of Transparent Color Conversion Film Prepared from YAG:Ce<sup>3+</sup> Nanoparticles”, *Appl. Phys. Lett.*, **91** (11), 111916 (2007).

[6-83] J. W. Verhoeven, “Glossary of Terms Used in Photochemistry”, *Pure Appl. Chem.*, **68** (12), 2223-2286 (1996).

[6-84] A. Skoczek, T. Sample, E. D. Dunlop, “The Results of Performance Measurements of Field-Aged Crystalline Silicon Photovoltaic Modules”, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **17** (4), 227-240 (2009).

[6-85] 近藤道雄, “シリコン系太陽電池の現状と展望”, *応用物理*, **76** (6), 619-625 (2007).

## 第7章 Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>ナノ蛍光体の作製と特性評価

### 7.1 緒言

前章まで、近紫外光を赤色に波長変換する YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>ナノ蛍光体について報告し、可視光に対して透明、かつ、長期耐光性を有する近紫外→赤色波長変換材料が作製できることを示した。一方で、1.2 で前述したように、近紫外光を緑色や青色に変換する波長変換材料についても、同様に求められている。そこで本章では、近紫外光を緑色に波長変換する Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>ナノ蛍光体の作製と特性評価を検討した。

#### 7.1.1 合成法の設計

Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> または Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>ナノ粒子を作製した報告例は、筆者の知見の範囲内で知られていない。合成法の設計にあたり、1.4.4 で前述したように、焼成を経ず、液相のみで Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 結晶が得られる方法の中から、特殊な原料を必要とせず、比較的簡便な方法として、水熱合成法[7-1,2]に着目した。しかし、単純な水熱合成法では、ミクロン～サブミクロン程度の粗大な粒子が得られやすく、ナノ粒子化は困難である。そこで、水と低極性溶媒の混合系によるソルボサーマル合成に着目した。低極性溶媒として、ジエチレングリコール (DEG) に着目した。DEG はポリオール法などに汎用される代表的な高沸点配位溶媒であり[7-3]、水と任意の割合で自由に混合できる。このとき溶媒混合比を変えることで、混合溶媒の比誘電率を室温で約 80 (純水) から 30 (純 DEG) まで制御することがきる[7-4]。これを利用し、混合比を変えることで混合溶媒の極性を変化させ、得られる Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> の粒子サイズの制御を検討した。とくに低極性な溶媒中では、原料および Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> の溶解度を低く抑えられ、高い過飽和度と低い粒子成長速度が実現できると予想されるため、単純な水熱合成では困難なナノサイズ化が期待できる。

亜鉛、マンガン原料として、それぞれ水熱合成法に汎用される酢酸亜鉛、酢酸マンガンを使用した。このとき、Mn<sup>2+</sup>仕込組成 (Mn/(Zn + Mn)) をミクロン粒子において最大蛍光強度を示す 2.0 at% に固定した。ゲルマニウム原料として、多くの湿式合成法で汎用されるアルコキシド、酢酸塩、ハロゲン化物などが高価または入手困難であるため、市販 Ge<sup>4+</sup>試薬のうち最も安価な酸化ゲルマニウムを使用した。このとき、反応性促進と反応の均一性向上のため、酸化ゲルマニウムの粉末を濃水酸化ナトリウム溶液に溶解させ、HGeO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンとして系に投入した。

ソルボサーマル処理温度を 200 °C に固定し、合成時に変化させるパラメータとして、混合溶媒の DEG 体積比  $x_{\text{DEG}}$  ( $0 \leq x_{\text{DEG}} \leq 100 \text{ vol}\%$ ) と、熟成時間  $t_{\text{ag}}$  ( $0 \leq t_{\text{ag}} \leq 120 \text{ min}$ ) の 2 つを導入した。



### 7.1.2 研究目的と概要

水・DEG 混合溶媒を用いたソルボサーマル法により，近紫外光を緑色に波長変換する  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体の作製と特性評価を検討した。

最初に，熟成時間を  $t_{\text{ag}} = 120 \text{ min}$  に固定し，種々の混合溶媒比  $x_{\text{DEG}}$  において試料を作製することで，目的物質の  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  が得られる条件を検討した。続いて， $x_{\text{DEG}}$  が粒子サイズ・蛍光特性に与える影響を探究するため，種々の  $x_{\text{DEG}}$  において作製した試料の粒子形態，結晶子径，表面有機物，Mn 含有量，蛍光特性を，それぞれ TEM, XRD, FT-IR, XRF, PL・PLE により評価した。また， $x_{\text{DEG}} = 87.5 \text{ vol\%}$  で作製した試料について，蛍光量子効率を算出した。

次に，混合溶媒比を  $x_{\text{DEG}} = 87.5 \text{ vol\%}$  に固定し，種々の熟成時間  $t_{\text{ag}}$  において試料を作製した。これらの試料の結晶特性や形態を XRD および TEM によって評価し，粒子生成プロセスを明らかにした。

以上により得られた知見に基づいて，反応機構と粒子生成プロセス，粒子サイズとアスペクト比を決定する因子，蛍光強度を決定する因子について考察した。

## 7.2 実験方法

### 7.2.1 試薬

第 7 章で使用した試薬を Table 7-1 に示す。

Table 7-1. List of reagents.

Reagent	Purity (%)	FW ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Maker
$\text{GeO}_2$	> 99.99	104.16	Kanto
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	> 99.9	219.51	Wako
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	> 99	245.09	Soekawa
NaOH	> 97.0	40.00	Wako
Diethylene glycol (DEG)	> 99.5	106.12	Kanto

### 7.2.2 実験方法

酸化ゲルマニウム(IV) 2.50 mmol および水酸化ナトリウム 5.00 mmol を溶媒 2.5 mL 中に投入し，溶液 A とした。酢酸亜鉛二水和物 4.90 mmol および酢酸マンガン(II)四水和物 0.10 mmol を溶媒 5.0 mL 中に投入し，溶液 B とした。溶液 A, 溶液 B, および溶媒 22.5 mL を順にテフロン製内筒（容量 50 mL）に攪拌しつつ投入し，流量  $300 \text{ mL min}^{-1}$  の Ar ガス

で 10 min パージしたのち密閉した. 続いて, この容器をステンレス製オートクレーブ (DAB-2, Berghof) 中に封入し, 200 °C で所定の熟成時間  $t_{ag}$  ( $0 \leq t_{ag} \leq 120$  min) 熟成した. 熟成後, 室温まで冷却したのち, 得られた懸濁液に少量のエタノールを加え, 遠心分離を計 3 回 (12,000 rpm · 30 min × 1, 10,000 rpm · 10 min × 2) 行った. 沈降粒子を 50 °C で 1 day 乾燥させることで粉末試料を得た. 溶媒として水 · DEG 混合溶媒 (全量 30.0 mL) を用い, DEG の体積割合を  $x_{DEG}$  ( $0 \leq x_{DEG} \leq 100$  vol%) とした.

混合溶媒比が粒子サイズ · 蛍光特性に与える影響を探究するため, 熟成時間を  $t_{ag} = 120$  min に固定し, 種々の  $x_{DEG}$  により試料を作製した. また, 粒子生成プロセスを探究するため, 溶媒比を  $x_{DEG} = 87.5$  vol% に固定し, 種々の  $t_{ag}$  による試料を作製した. 実験方法の概略を Fig. 7-1 に示す.

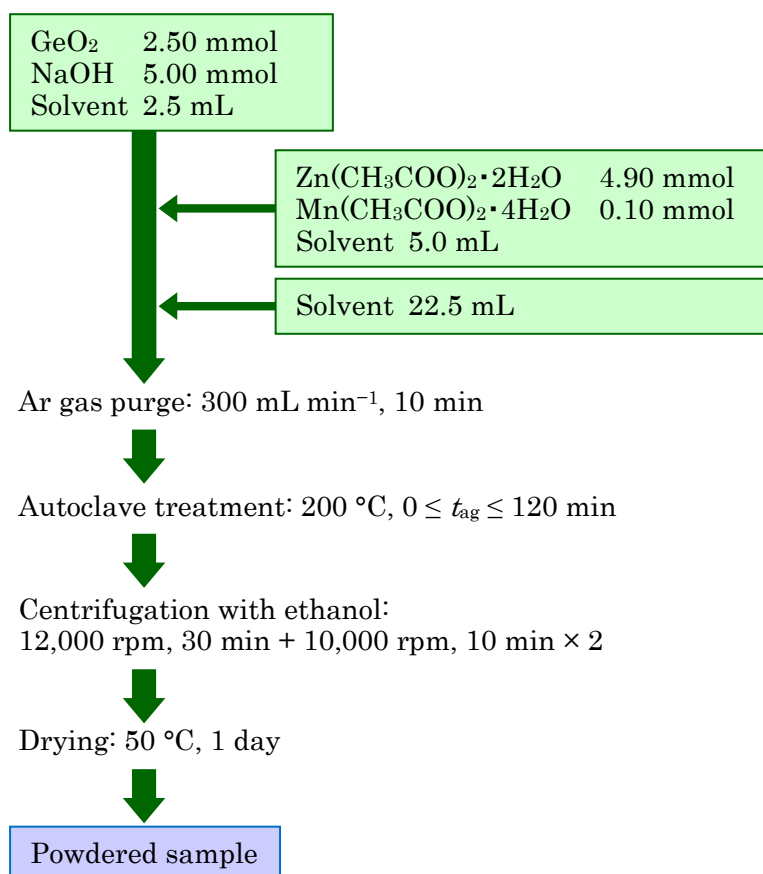


Fig. 7-1. Experimental flow chart.

## 7.3 実験結果

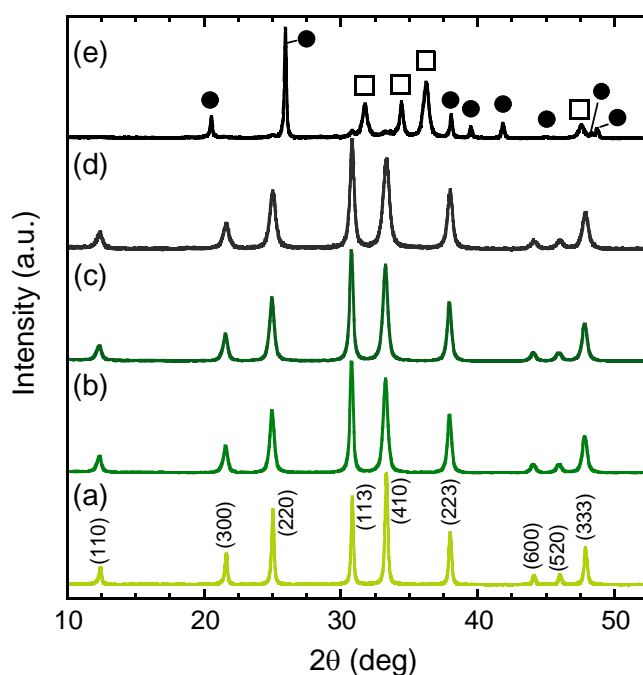
### 7.3.1 種々の溶媒比で作製した試料の結晶・粒子特性

Fig. 7-2a-e に  $t_{ag} = 120$  min, 種々の溶媒比で作製した試料の XRD プロファイルを示す。溶媒比  $0 \leq x_{DEG} \leq 91.7$  vol% で作製した試料 (Fig. 7-2a-d) の回折ピークは, すべて菱面晶フェナサイト型の  $Zn_2GeO_4$  に帰属された。一方,  $x_{DEG} = 100$  vol% で作製した試料 (Fig. 7-2e) は, 主に  $ZnO$  と  $GeO_2$  からなる混合物に帰属された。したがって本実験のソルボサーマル合成条件では,  $Zn_2GeO_4$  を単相生成させるために一定量の水が必要である。

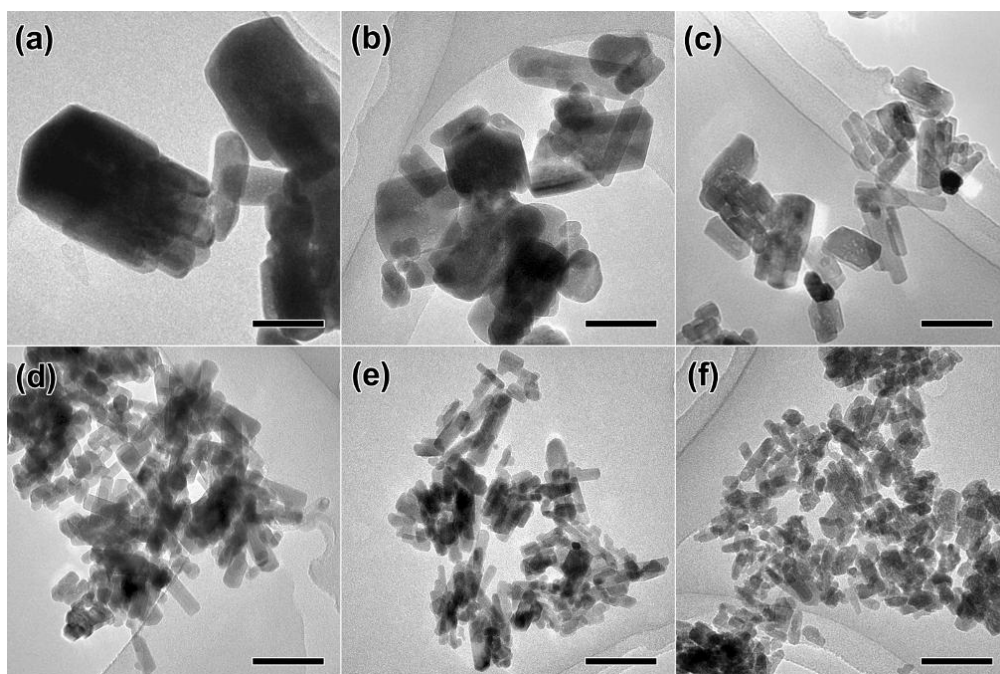
Fig. 7-3a-f に溶媒比  $0 \leq x_{DEG} \leq 91.7$  vol% で作製した試料の TEM 像を示す。また, 各試料ごとに 150 粒子を無作為に選び, その長径および短径から算出した平均長径・平均短径を Fig. 7-4 に示す。 $x_{DEG} = 0$  vol% で作製した試料 (Fig. 7-3a) は, 平均長径 124 nm, 平均短径 73 nm の多面体状粒子であった。 $x_{DEG}$  の増加とともに粒子径は減少し,  $x_{DEG} = 91.7$  vol% で作製した試料 (Fig. 7-3f) は, 平均長径 30.2 nm, 平均短径 12.2 nm のナノロッドであった。各粒子の長径/短径比の平均値から算出した平均アスペクト比を Fig. 7-5 に示す。平均アスペクト比は  $x_{DEG} = 50$  vol% で最大値 3.7 を示した。

Fig. 7-6 に  $x_{DEG} = 87.5$  vol% で作製した試料の高解像度の TEM 像を示す。一様な格子像および電子線回折像のスポットパターンから, 各粒子が単結晶から成ることがわかる。(110) 面間隔に対応する  $7.1 \text{ \AA}$  の格子縞 (Fig. 7-6 左図) がナノロッドの伸長方向に平行に, (113) 面間隔に対応する  $2.9 \text{ \AA}$  の格子縞 (Fig. 7-6 右図) が伸長方向に対し約  $66^\circ$  の角度で観測された。したがって, ナノロッドはフェナサイト型結晶の [001] 方向に異方成長している。

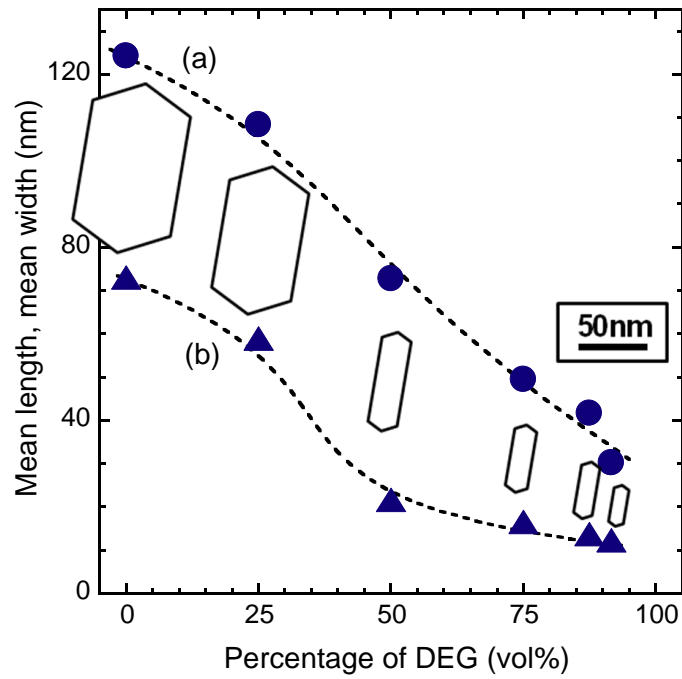
溶媒比  $0 \leq x_{DEG} \leq 91.7$  vol% で作製した試料について, Scherrer 法により算出した (113) および (410) 面に垂直な結晶子径を Fig. 7-7a,b に示す。 $x_{DEG}$  の増加とともに, 両結晶子径は約 40 nm ( $x_{DEG} = 0$  vol%) から 20 nm ( $x_{DEG} = 91.7$  vol%) まで減少した。Fig. 7-4 に示した粒子サイズとの比較から,  $x_{DEG} \geq 75$  vol% において各粒子が単結晶から成ることが確認できる。また, 溶媒比に関係なく, (113) に垂直な結晶子径 (Fig. 7-7a) のほうが (410) に垂直な結晶子径 (Fig. 7-7b) よりも 5–10 nm 長く, 粒子が [001] 方向に異方成長していることに整合している。



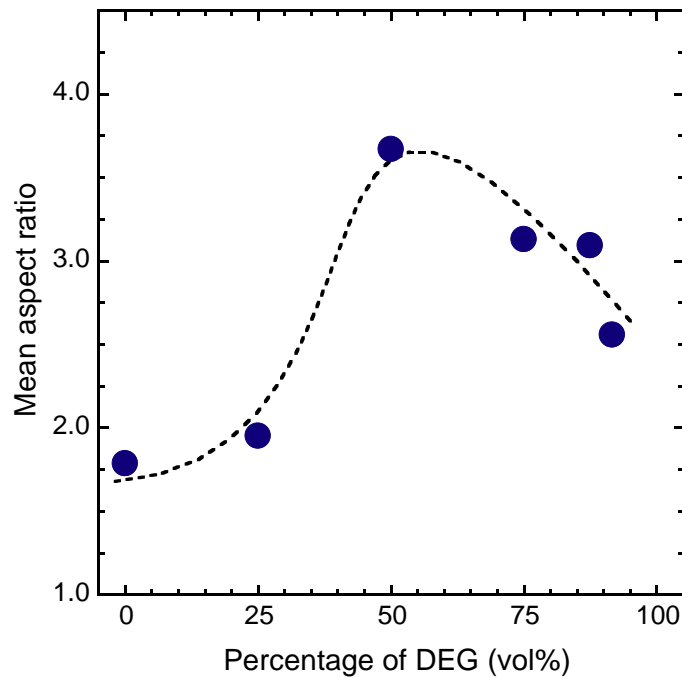
**Fig. 7-2.** XRD profiles of the samples prepared at  $t_{ag} = 120$  min and different volume percentages of DEG.  $x_{DEG}$  (vol%): (a) 0, (b) 50, (c) 75, (d) 91.7, and (e) 100. The Miller indices of rhombohedral  $Zn_2GeO_4$  (ICDD no. 11-687) are shown. ●: hexagonal  $GeO_2$  (ICDD no. 36-1463). □: hexagonal  $ZnO$  (ICDD no. 36-1451).



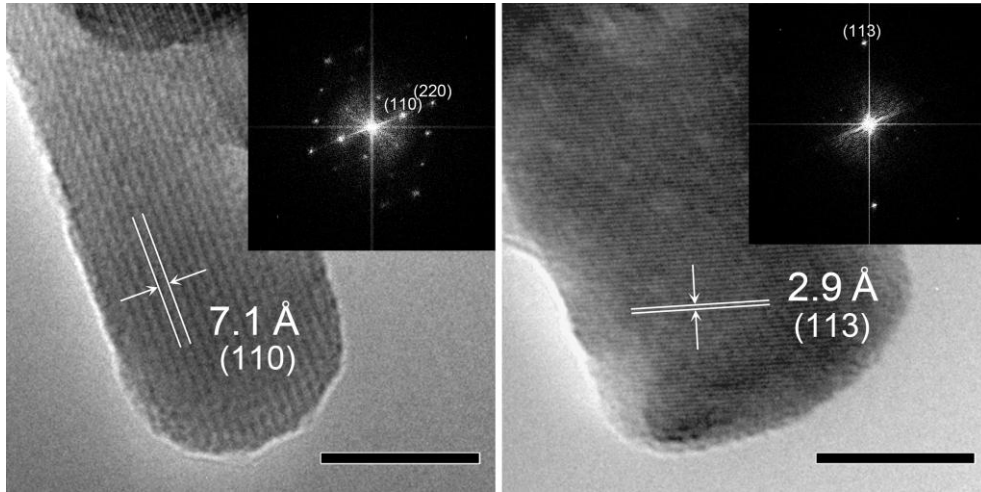
**Fig. 7-3.** TEM images of the samples prepared at  $t_{ag} = 120$  min and different volume percentages of DEG.  $x_{DEG}$  (vol%): (a) 0, (b) 25, (c) 50, (d) 75, (e) 87.5, and (f) 91.7. Scale bars: 100 nm.



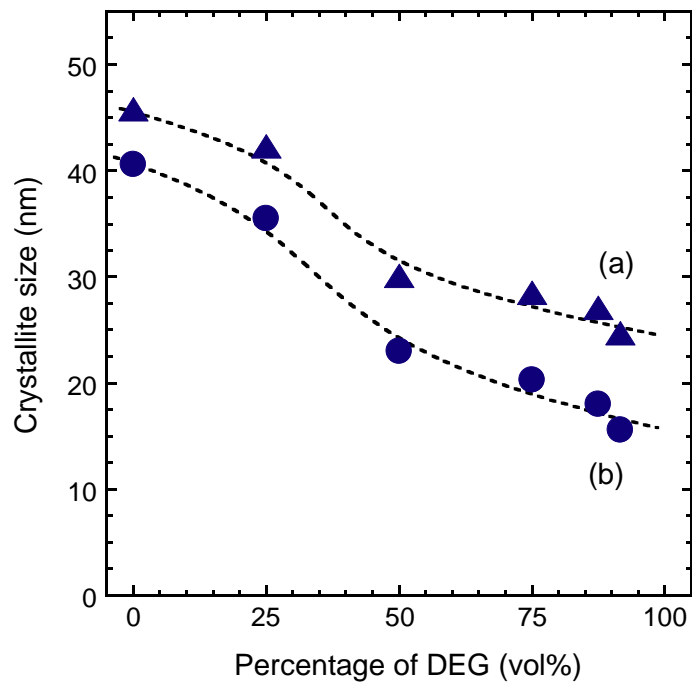
**Fig. 7-4.** Change in mean (a) length and (b) width of the particles with volume percentage of DEG ( $t_{ag} = 120$  min). The sketches of average particles are also shown together with the scale bar.



**Fig. 7-5.** Change in mean aspect ratio of the particles with volume percentage of DEG ( $t_{ag} = 120$  min).



**Fig. 7-6.** High resolution TEM images of the sample prepared at  $t_{ag} = 120$  min and  $x_{DEG} = 87.5$  vol%. Scale bars: 10 nm. The insets show the corresponding FFT patterns.

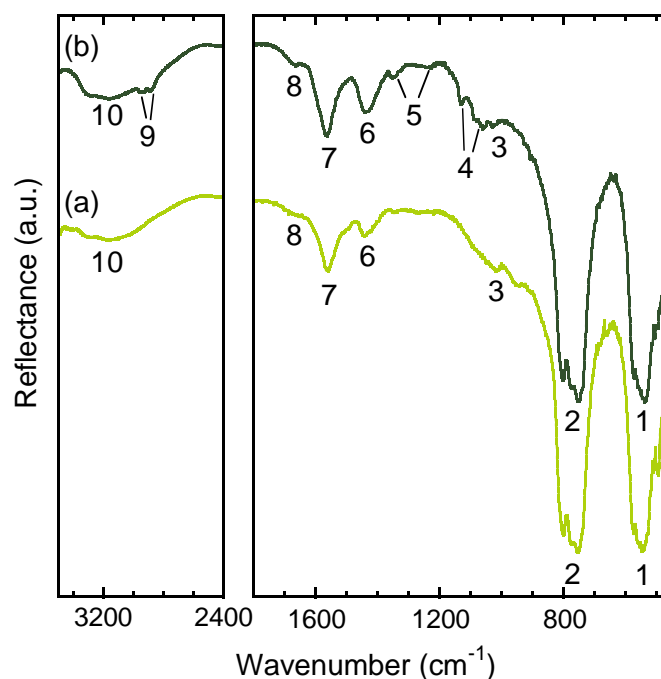


**Fig. 7-7.** Change in crystallite sizes estimated from (a) (113) and (b) (410) with volume percentage of DEG ( $t_{ag} = 120$  min).

### 7.3.2 表面吸着種の評価

Fig. 7-8a,b に  $t_{ag} = 120$  min,  $x_{DEG} = 0$  および 87.5 vol% で作製した試料の FT-IR 拡散反射スペクトルをそれぞれ示す.  $450\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  (ピーク 1) および  $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  (ピーク 2) の強い吸収ピークは, それぞれ  $\text{ZnO}_4$  および  $\text{GeO}_4$  四面体の振動に帰属される [7-5,6].  $1438\text{ cm}^{-1}$  (ピーク 6) および  $1561\text{ cm}^{-1}$  (ピーク 7) の吸収ピークは, 原料の酢酸イオン由来の  $\text{COO}$ -基の対称および非対称伸縮振動に帰属される [7-7,8].  $1022\text{ cm}^{-1}$  (ピーク 3) の弱い吸収ピークは, 同じく酢酸イオン由来の  $\text{C-O}$  または  $\text{C-C}$  伸縮振動に帰属される [7-8].  $3250\text{ cm}^{-1}$  (ピーク 10) 付近のブロードな吸収および  $1661\text{ cm}^{-1}$  (ピーク 8) の弱い吸収は, それぞれ  $\text{OH}$  基による伸縮振動および変角振動に帰属され, 水または  $\text{DEG}$  に由来すると考えられる [7-5,9].

$x_{DEG} = 87.5$  vol% で作製した試料 (Fig. 7-8b) において, 波数域  $1050\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$  (ピーク 4),  $1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  (ピーク 5), および  $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  (ピーク 9) に小さな吸収ピークが観測された. これらは順に  $\text{C-O}$  伸縮振動,  $\text{C-H}$  変角振動,  $\text{C-H}$  伸縮振動に帰属され [7-9],  $x_{DEG} = 0$  vol% で作製した試料 (Fig. 7-8a) には観測されなかったことから, 粒子表面に吸着した  $\text{DEG}$  分子に起因するものと考えられる.



**Fig. 7-8.** FT-IR diffuse reflectance spectra of the samples prepared at  $t_{ag} = 120$  min and (a)  $x_{DEG} = 0$  vol% and (b)  $x_{DEG} = 87.5$  vol%.

### 7.3.3 Mn 含有量

Fig. 7-9 に  $t_{ag} = 120$  min,  $0 \leq x_{DEG} \leq 91.7$  vol% で作製した試料について, XRF により定量した Mn 含有量 ( $Mn/(Zn + Mn)$ ) を示す. 仕込 Mn 組成 2.0 at% に対し,  $x_{DEG} = 0$  vol% で作製した試料では 0.1 at% 検出した.  $x_{DEG}$  の増加とともに Mn 含有量は仕込組成に近づき,  $x_{DEG} = 87.5$  vol% および 91.7 vol% で作製した試料の Mn 含有量は, それぞれ 2.2 at% および 2.1 at% であった.

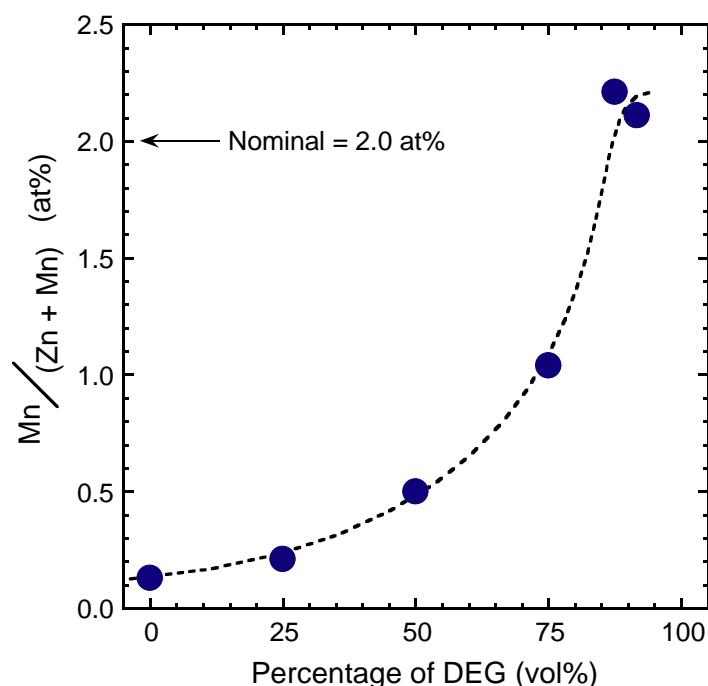
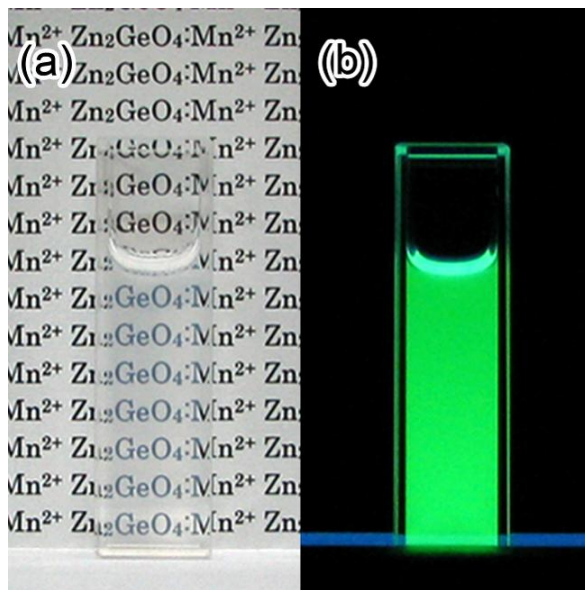


Fig. 7-9. Change in Mn concentration with volume percentage of DEG ( $t_{ag} = 120$  min).

### 7.3.4 蛍光特性

$t_{ag} = 120$  min,  $x_{DEG} = 87.5$  vol% で作製した試料の DEG 分散液について, 室内灯および 302 nm ランプ照射下の写真を Fig. 7-10a,b にそれぞれ示す. 作製した各試料は紫外～近紫外光照射下で緑色発光を示した. Fig. 7-11a-f に  $t_{ag} = 120$  min,  $0 \leq x_{DEG} \leq 91.7$  vol% で作製した粉末試料の PL・PLE スペクトルを示す. Fig. 7-11 下図に示す PL スペクトルでは, 535 nm 付近に  $Mn^{2+}$  の d-d 遷移 ( ${}^4T_1-{}^6A_1$ ) に帰属される発光ピークが観測された[7-10]. この発光ピークのピークトップ波長は,  $x_{DEG}$  の増加とともに 533 nm ( $x_{DEG} = 0$  vol%) から 538 nm ( $x_{DEG} = 91.7$  vol%) までレッドシフトしている. これは,  $x_{DEG}$  の増加とともに  $Mn^{2+}$  含有量が増加し (Fig. 7-9),  $Mn^{2+}-Mn^{2+}$  間の交換相互作用が増加することに起因すると考えられる[7-11,12].

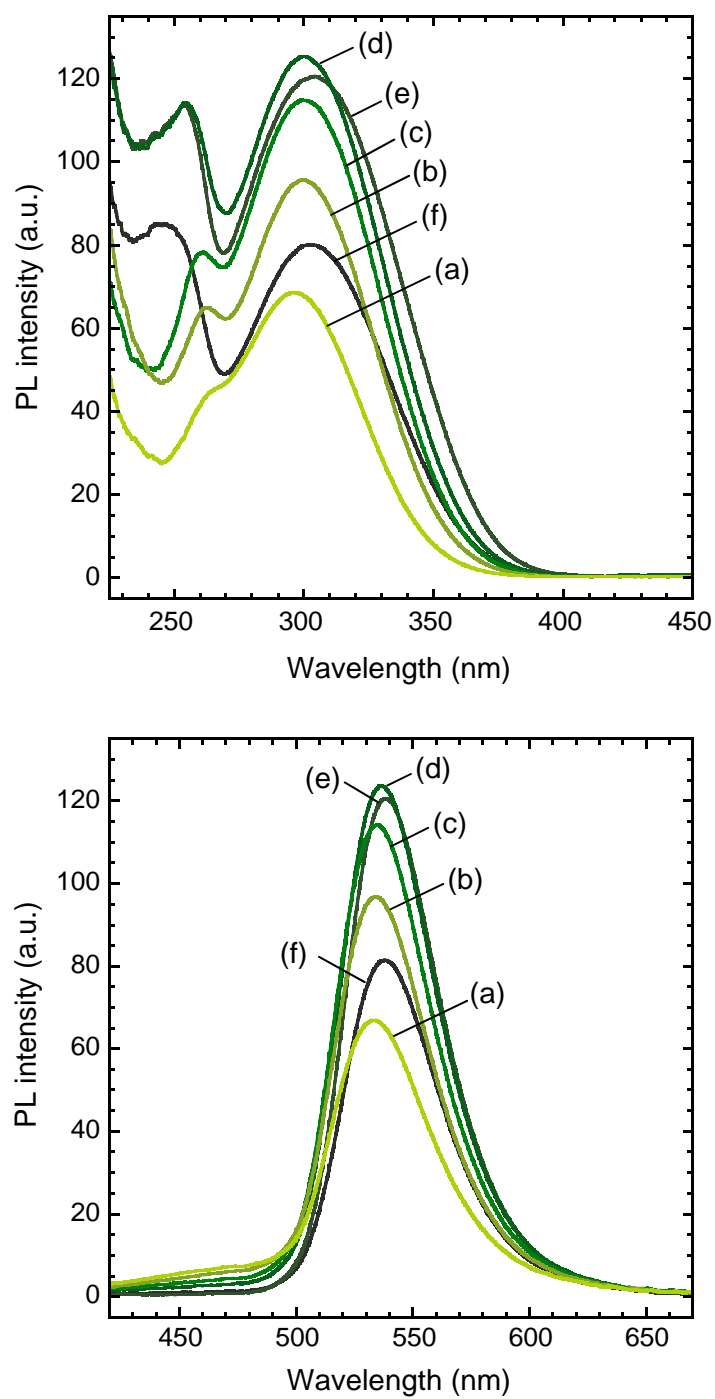




**Fig. 7-10.** Photographs of DEG colloidal solution of the sample prepared at  $t_{ag} = 120$  min and  $x_{DEG} = 87.5$  vol% under the irradiation of (a) white light and (b) 302 nm light.

Fig. 7-11 上図に示す PLE スペクトルでは、230–270 nm および 270–370 nm に 2 つのブロードな励起帯が観測された。Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 母体結晶の価電子帯は主に O<sup>2-</sup> の 2p 軌道から、伝導帯は主に Ge<sup>4+</sup> の 4s・4p 軌道から構成される [7-2]。短波長側の 230–270 nm の励起帯は、価電子帯から伝導帯への遷移による吸収から、Mn<sup>2+</sup> へのエネルギー移動に帰属される (第 1 章, Fig. 1-12 経路①)。一方、長波長側の 270–370 nm の励起帯の帰属は明らかでない。複数の研究グループにより、この励起帯は酸素欠陥を介した吸収から Mn<sup>2+</sup> へのエネルギー移動に帰属できると提案されている (Fig. 1-12 経路②) [7-10,13]。また、O<sup>2-</sup> から Mn<sup>2+</sup> への電荷移動遷移に帰属できるとする報告もなされている (Fig. 1-12 経路③) [7-14,15]。このような電荷移動遷移は、同等の結晶構造を有する Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> において観測されている。

各試料の蛍光強度を  $x_{DEG}$  に対しプロットしたところ (Fig. 7-12),  $x_{DEG} \sim 80$  vol% において最大値を示した。 $x_{DEG} = 87.5$  vol% で作製した試料の 304 nm 励起下における蛍光内部量子効率および外部量子効率は、それぞれ 9.9% および 5.6% であった。



**Fig. 7-11.** PLE (top) and PL (bottom) spectra of the samples prepared at  $t_{ag} = 120$  min and different volume percentages of DEG.  $x_{DEG}$  (vol%): (a) 0, (b) 25, (c) 50, (d) 75, (e) 87.5, and (f) 91.7. Each spectrum is measured using its optimum wavelength of emission or excitation.

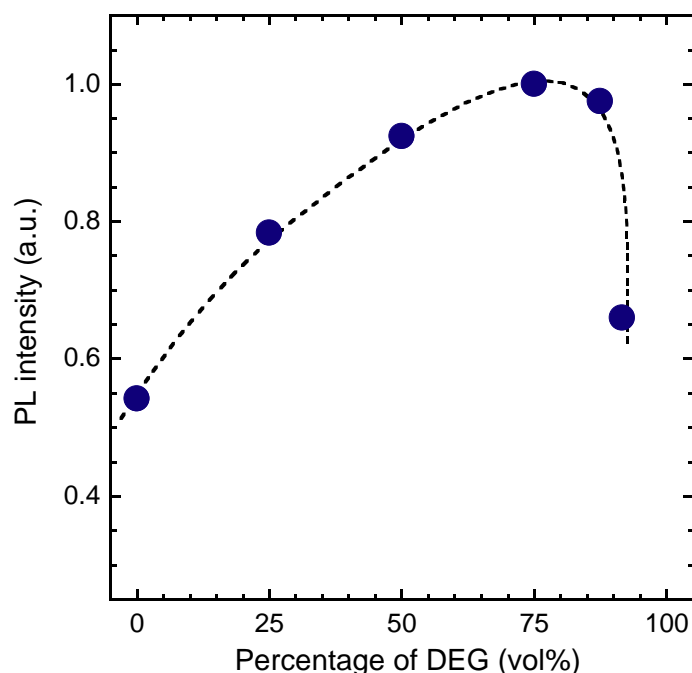
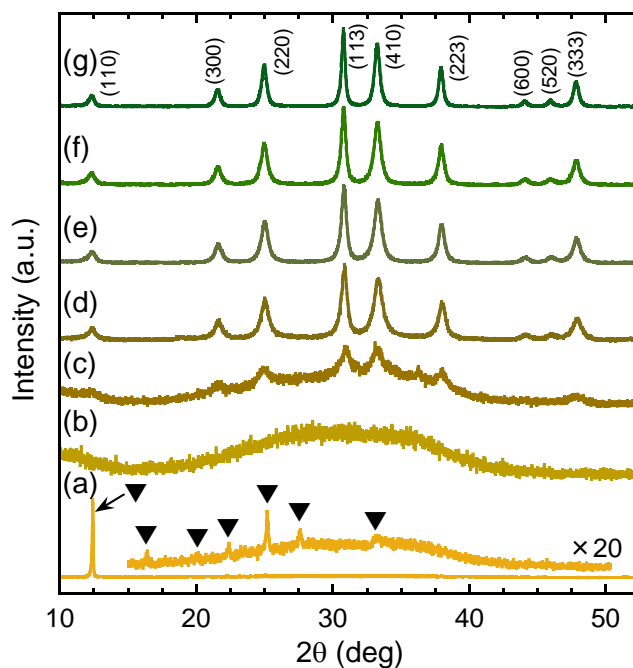


Fig. 7-12. Change in PL intensity with volume percentage of DEG ( $t_{\text{ag}} = 120$  min).

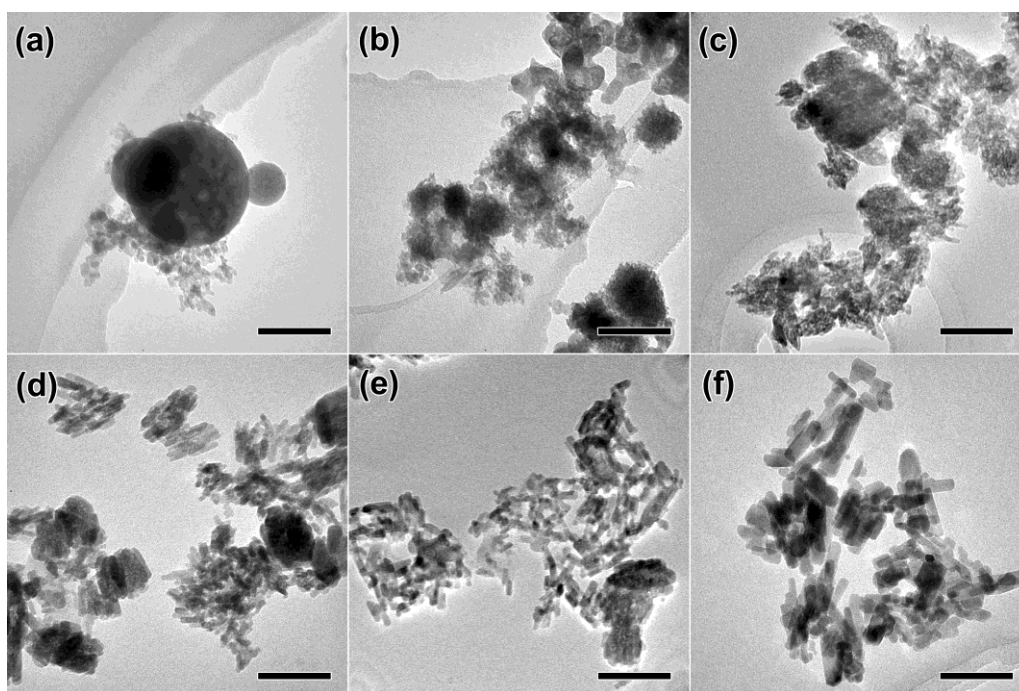
### 7.3.5 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ 生成過程の観察

Fig. 7-13a–g に  $x_{\text{DEG}} = 87.5$  vol%, 種々の熟成時間で作製した試料の XRD プロファイルを示す. 加熱を行っていない  $t_{\text{ag}} = 0$  min (Fig. 7-13a) では, 原料の酢酸亜鉛二水和物のピークが残留しているが, 5 min (Fig. 7-13b) の加熱により消失し, 非晶質ハローのみからなるプロファイルが得られた.  $t_{\text{ag}}$  の増加とともに非晶質ハローは減少し, 結晶  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  に帰属される回折ピークが徐々に出現した.  $t_{\text{ag}} = 20$  min (Fig. 7-13d) で非晶質ハローはほぼ消失し, 単相の  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  が得られた.

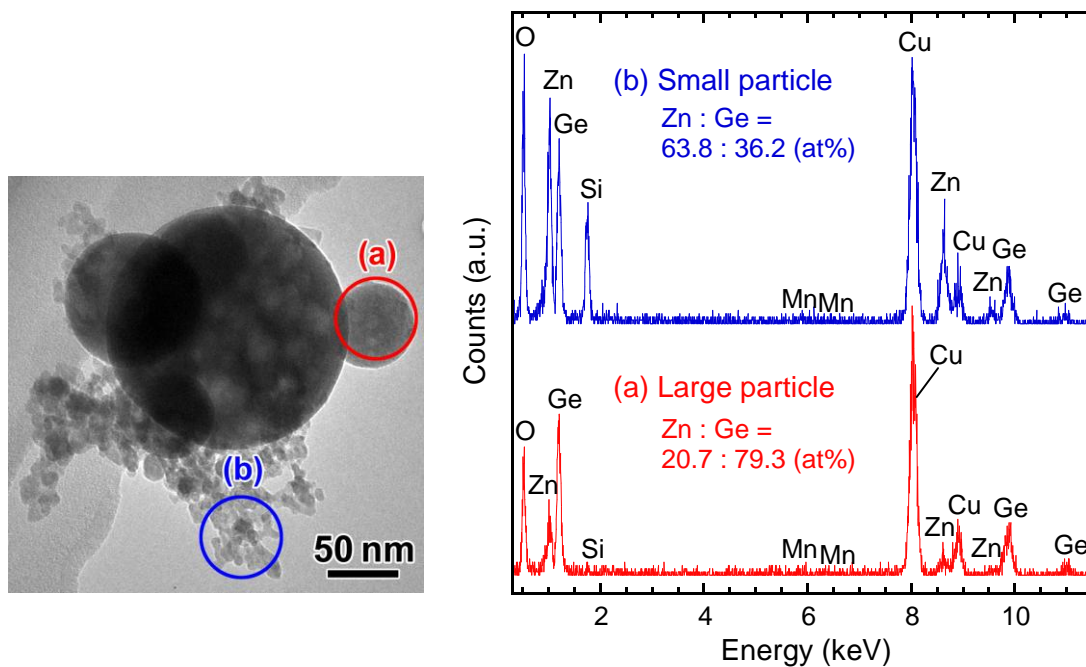
Fig. 7-14a–f に  $x_{\text{DEG}} = 87.5$  vol%,  $5 \leq t_{\text{ag}} \leq 120$  min で作製した試料の TEM 像を示す.  $t_{\text{ag}} = 5$  min (Fig. 7-14a) では, 球形で粗大な粒子と, 不定形で微小な粒子の 2 種類の粒子が観察された. それぞれの粒子についての EDX プロファイル (Fig. 7-15 右図) より, 粗大粒子 (Fig. 7-15a) は  $\text{Zn} : \text{Ge} = 20.7 : 79.3$  (at%) であり, Ge を主に含有していた. 一方, 微小粒子 (Fig. 7-15b) は  $\text{Zn} : \text{Ge} = 63.8 : 36.2$  (at%) であり, Zn を主に含有していた.  $t_{\text{ag}} = 10$  min (Fig. 7-14b) 以降では, 微小粒子と粗大粒子の区別が徐々に不明瞭になり,  $t_{\text{ag}} \geq 40$  min (Fig. 7-14d–f) ではナノロッド状の粒子のみが観察された.



**Fig. 7-13.** XRD profiles of the samples prepared at  $x_{\text{DEG}} = 87.5$  vol% and different aging time.  $t_{\text{ag}}$  (min): (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 20, (e) 40, (f) 60, and (g) 120. The Miller indices are assigned to rhombohedral  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  (ICDD no. 11-687). ▼:  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



**Fig. 7-14.** TEM images of the samples prepared at  $x_{\text{DEG}} = 87.5$  vol% and different aging time.  $t_{\text{ag}}$  (min): (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 20, (e) 40, (f) 60, and (g) 120. Scale bars: 100 nm.



**Fig. 7-15.** TEM image (left) and corresponding selected area EDX profiles (right) of the samples prepared at  $x_{\text{DEG}} = 87.5$  vol% and  $t_{\text{ag}} = 5$  min.

## 7.4 考察

### 7.4.1 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ の生成機構

本実験における  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  結晶の生成機構は以下のように予想される。まず溶媒に  $\text{GeO}_2$  と  $\text{NaOH}$  を投入することで、 $\text{GeO}_2$  は(7-1)式に示すように  $\text{HGeO}_3^-$  を生成して溶解する [7-16]。次いで酢酸亜鉛溶液と混合することで、反応溶液は pH 6.4 程度 ( $x_{\text{DEG}} = 0$  vol% の場合) の中性となり、大部分の  $\text{Ge}^{4+}$  は(7-2)式に示すように  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  として沈殿する [7-17]。



$x_{\text{DEG}} = 87.5$  vol%,  $t_{\text{ag}} = 5$  min の TEM 像に観察された非晶質の粗大粒子 (Fig. 7-15a) は、主に  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  から成ると考えられる。

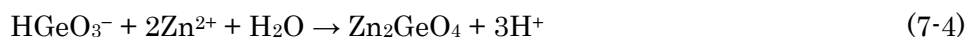
一方、酢酸亜鉛二水和物は  $0 \leq x_{\text{DEG}} \leq 75$  vol% では室温で、 $x_{\text{DEG}} \geq 87.5$  vol% では加熱により溶媒に溶解する。 $\text{Zn}^{2+}$  イオンの一部は溶媒和して溶液中に存在し、それ以外は(7-3)式に示すように  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  などの沈殿を生じる [7-18]。



このとき生じる沈殿には、酢酸イオンや溶媒分子が置換・含浸した準安定な  $\text{Zn}^{2+}$  化合物 ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7-19,20],  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [7-21] など) や、グリコール錯体 ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{DEG})$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{DEG})$  など [7-22]) を含んでいる可能性がある。

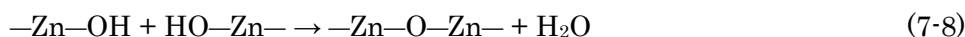
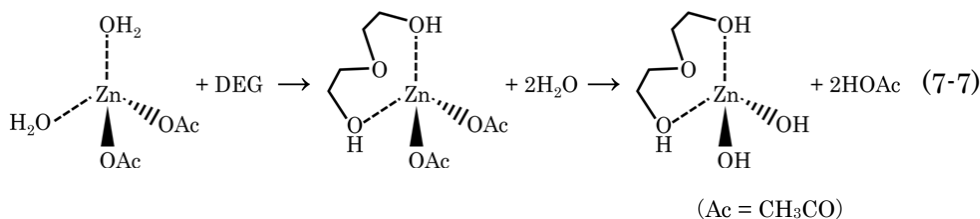
$x_{\text{DEG}} = 87.5 \text{ vol}\%$ ,  $t_{\text{ag}} = 5 \text{ min}$  の TEM 像に観察された非晶質の微小粒子 (Fig. 7-15b) は、主にこれらの  $\text{Zn}^{2+}$  化合物から成り、溶媒和した  $\text{Zn}^{2+}$  イオンと平衡関係にあることで、連続的な  $\text{Zn}^{2+}$  供給源として働くと考えられる。

最終的に反応系が加熱されると、 $\text{GeO}_4$  四面体と  $\text{ZnO}_4$  四面体が  $\text{O}^{2-}$  イオンを介して縮合することで  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  が核生成し、次いで結晶化・成長する。この反応は Fig. 7-14 で観察されたように、粗大粒子・微小粒子間での溶液相を介した物質移動により生じると考えられ、以下の(7-4)–(7-6)式のいずれかにより記述される。



反応終了時に溶液は pH 4.9 程度 ( $x_{\text{DEG}} = 0 \text{ vol}\%$  の場合) の弱酸性となり、(7-4)・(7-5)式による  $\text{H}^+$  の生成が示唆される。

溶媒に水を含まない  $x_{\text{DEG}} = 100 \text{ vol}\%$  の場合、酢酸亜鉛二水和物および  $\text{GeO}_2$  は、室温ではほとんど溶解しない。系が加熱されると、(7-7)式に示すように酢酸亜鉛の水和水と DEG 分子が置換されたグリコール錯体を形成し、次いで酢酸基の加水分解により  $\text{Zn-OH}$  基が生成する。さらに(7-8)式に示すように、 $\text{Zn-OH}$  基どうしの脱水縮合により  $\text{ZnO}$  が生成すると考えられる[7-22]。



一方、 $\text{GeO}_2$  は反応に関与せずそのまま残留する。最終的に XRD プロファイル (Fig. 7-2e) に示されたような  $\text{ZnO}$  と  $\text{GeO}_2$  の混合物が得られたと考えられる。

#### 7.4.2 粒子サイズの溶媒比依存性

Fig. 7-4,7 に示したように、生成粒子の粒子サイズおよび結晶子径は  $x_{\text{DEG}}$  の増加とともに減少した。このような溶媒比依存性は、以下の3点により説明されると考えられる。

- (i) 混合溶媒の極性は  $x_{\text{DEG}}$  の増加とともに減少するため、 $\text{HGeO}_3^-$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  などの溶質・中間体の溶解度は、 $x_{\text{DEG}}$  の増加とともに低下する。その結果、(7-4)–(7-6)式の反応初期の過飽和度が上昇し、初期に多数の核を生成することで粒子サイズが減少する。
- (ii) 上記のような溶解度の低下は、生成した  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  の溶解・再析出 (Ostwald 熟成) を抑制するため、 $x_{\text{DEG}}$  の増加とともに粒子成長速度が低下する。

(iii)  $x_{\text{DEG}}$  の増加とともに粒子表面に吸着する DEG 分子が増加し、粒子成長が抑制される。

### 7.4.3 粒子の異方成長

粒子の[001]方向への異方成長は、以下の2点により説明されると考えられる。

(i) Fig. 1-10 に示したように、フェナサイト型結晶は、 $\text{ZnO}_4$ 四面体と  $\text{GeO}_4$ 四面体が[001]方向に沿って縮重合した構造をとる。この結晶構造は[001]方向に特に強固な結合を有し、[001]に平行な面がエネルギー的により安定になるという指摘が、フェナサイト型  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  と結晶学的に等価なウィレマイト型  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  において報告されている[7-23–25]。したがって、平衡に近い条件下では、この結晶形は(001)面が最小となるように[001]方向に異方成長すると予測される。このような傾向はウィレマイト型  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  において実験的に確かめられている[7-24]。

(ii) DEG 分子の結晶面優先的配位を仮定することで、平均アスペクト比の溶媒比依存性 (Fig. 7-5) が説明できる。ウィレマイト型  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  において、(100)および(110)面のカチオン密度は、それぞれ(001)面の1.18倍および1.37倍と計算されている[7-26]。したがって、(100)および(110)面は、DEG分子のOH基に対する吸着サイトを(001)面よりも多く有することになる。 $x_{\text{DEG}} < 50 \text{ vol}\%$ では、DEG分子が(110)や(100)など、[001]に平行な面に多く配位することで、[110]や[100]方向への成長速度が低下し、アスペクト比が  $x_{\text{DEG}}$  の増加とともに増加すると考えられる。一方、 $x_{\text{DEG}} > 50 \text{ vol}\%$ では、粒子の総表面積に対して DEG 分子が十分過剰に存在するようになるとともに、粒子サイズが数十 nm オーダーまで減少するため、曲率の高い粒子形状に起因する表面エネルギーの増大が異方成長を抑制し、アスペクト比が  $x_{\text{DEG}}$  の増加とともにやや低下すると考えられる。

### 7.4.4 Mn 含有量の溶媒比依存性

Fig. 7-9 に示したように、試料の Mn 含有量は  $x_{\text{DEG}}$  の増加とともに増加し、 $x_{\text{DEG}} \geq 87.5 \text{ vol}\%$  で仕込組成とほぼ一致した。Mn 含有量の溶媒比依存性も、粒子サイズと同様、混合溶媒の極性によって説明される。 $x_{\text{DEG}}$  の増加とともに溶媒の極性が低下し、溶媒への  $\text{Mn}^{2+}$  の溶解度が減少することで、粒子中の  $\text{Mn}^{2+}$  含有量が増加し、仕込組成に近づいたと考えられる。類似の現象が、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体の水・1,4-ブタンジオール混合溶媒を用いたソルボサーマル合成において報告されている[7-27]。

### 7.4.5 蛍光強度を決定する要因

Fig. 7-12 に示したように、試料の蛍光強度は  $x_{\text{DEG}} \sim 80 \text{ vol}\%$  において最大値を示した。本実験では、(i)  $\text{Mn}^{2+}$  濃度、および、(ii) 粒子サイズ・結晶子径の2点が、蛍光強度を決める支配的な因子であると考えられる。

作製した試料の Mn 含有量 (Fig. 7-9) は  $x_{\text{DEG}}$  の増加とともに増加し,  $x_{\text{DEG}} \geq 87.5 \text{ vol}\%$  で仕込組成 2.0 at% とほぼ一致した.  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  における  $\text{Mn}^{2+}$  最適濃度は 2 at% 付近と報告されている [7-11,14]. したがって,  $\text{Mn}^{2+}$  濃度の観点からは,  $x_{\text{DEG}}$  の増加とともに蛍光強度は増加すると予想される.

一方, 作製した試料の結晶子径および粒子サイズ (Fig. 7-4,7) は,  $x_{\text{DEG}}$  の増加とともに減少した. 一般に, 蛍光体の粒子径を小さくすると比表面積が増加し, 非輻射緩和をもたらす表面欠陥の割合が増加するため, 蛍光強度は低下する. したがって, 粒子サイズ・結晶子径の観点からは  $x_{\text{DEG}}$  の増加とともに蛍光強度は減少すると予想される. 以上の相反する 2 つの因子, (i)  $\text{Mn}^{2+}$  濃度と, (ii) 粒子サイズ・結晶子径の競合により, 蛍光強度は  $x_{\text{DEG}} \sim 80 \text{ vol}\%$  で最大値を示したと考えられる.

## 7.5 結論

水・DEG 混合溶媒を用いたソルボサーマル法により,  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体を作製した. 酢酸亜鉛二水和物, 酢酸マンガン(II)四水和物, 酸化ゲルマニウム(IV), 水酸化ナトリウムを, 水・DEG 混合溶媒に投入し, 200 °C で 120 min オートクレーブ処理を行った. 原料の  $\text{GeO}_2$  を溶解させるために一定量の水が必要であり,  $x_{\text{DEG}} \leq 91.7 \text{ vol}\%$  において単相のフェナサイト型  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  が得られた. 生成した粒子は [001] 方向に異方成長しており,  $x_{\text{DEG}}$  の増加とともに粒子サイズは減少し,  $x_{\text{DEG}} = 91.7 \text{ vol}\%$  では平均長径 30.2 nm, 平均短径 12.2 nm のナノロッドが得られた. 粒子サイズは混合溶媒の極性や DEG 分子の配位に強く影響されることが考えられ, 混合溶媒比を変えることで粒子サイズの制御が可能であった.

得られた試料の Mn 含有量は  $x_{\text{DEG}}$  の増加とともに増加し,  $x_{\text{DEG}} \geq 87.5 \text{ vol}\%$  で仕込組成 2.0 at% とほぼ一致した. また, 試料は紫外～近紫外光の照射により  $\text{Mn}^{2+}$  の d-d 遷移による緑色発光を示した. 蛍光強度は  $\text{Mn}^{2+}$  濃度と粒子サイズ・結晶子径の相反する 2 要素の競合により決まると考えられ,  $x_{\text{DEG}} \sim 80 \text{ vol}\%$  で最大値を示した.



## 第7章の参考文献

- [7-1] J. Huang, X. Wang, Y. Hou, X. Chen, L. Wu, X. Fu, "Degradation of Benzene over a Zinc Germanate Photocatalyst under Ambient Conditions", *Environ. Sci. Technol.*, **42** (19), 7387-7391 (2008).
- [7-2] J. Huang, K. Ding, Y. Hou, X. Wang, X. Fu, "Synthesis and Photocatalytic Activity of  $Zn_2GeO_4$  Nanorods for the Degradation of Organic Pollutants in Water", *ChemSusChem*, **1** (12), 1011-1019 (2008).
- [7-3] C. Feldmann, "Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials", *Adv. Func. Mater.*, **13** (2), 101-107 (2003).
- [7-4] Y.-L. Kao, C.-J. Hsieh, M.-H. Li, "Static Dielectric Constants of Aqueous Glycol Solutions of Ethylene, Diethylene, Triethylene, Tetraethylene, Propylene, and Dipropylene", *J. Chem. Eng. Jpn.*, **40** (5), 385-392 (2007).
- [7-5] O. Yamaguchi, J. Hidaka, K. Hirota, "Formation and Characterization of Alkoxy-Derived  $Zn_2GeO_4$ ", *J. Mater. Sci. Lett.*, **10** (24), 1471-1474 (1991).
- [7-6] P. Tarte, "Etude Infra-Rouge des Orthosilicates et des Orthogermanates Une Nouvelle Methode d'Interpretation des Spectres", *Spectrochim. Acta*, **18** (4), 467-483 (1962).
- [7-7] M. Takesada, T. Isobe, H. Takahashi, S. Itoh, "Glycothermal Synthesis of  $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$  Nanophosphor and Change in Its Photoluminescence Intensity by Heat-Treatment", *J. Electrochem. Soc.*, **154** (4), J136-J140 (2007).
- [7-8] J.-J. Max, C. Chapados, "Infrared Spectroscopy of Aqueous Carboxylic Acids: Comparison between Different Acids and Their Salts", *J. Phys. Chem. A*, **108** (16), 3324-3337 (2004).
- [7-9] C. Feldmann, S. Matschulo, S. Ahlert, "Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale  $Mg(OH)_2$  and  $MgO$ ", *J. Mater. Sci.*, **42** (17), 7076-7080 (2007).
- [7-10] G. Anoop, K. Mini Krishna, M. K. Jayaraj, "The Effect of Mg Incorporation on Structural and Optical Properties of  $Zn_2GeO_4:Mn$  Phosphor", *J. Electrochem. Soc.*, **155** (1), J7-J10 (2008).
- [7-11] Y.-H. Lee, L.-Y. Luo, N.-S. Wang, T.-M. Chen, "Luminescence and Time-Resolved Fluorescence Decay of  $Mn^{2+}$ -Activated  $Zn_2GeO_4$  Phosphors under Ultraviolet Excitation", *Chin. J. Lumin.*, **26** (2), 183-188 (2005).
- [7-12] C. R. Ronda, T. Amrein, "Evidence for Exchange-Induced Luminescence in  $Zn_2SiO_4:Mn$ ", *J. Lumin.*, **69** (5-6), 245-248 (1996).
- [7-13] J. S. Lewis, P. H. Holloway, "Sputter Deposition and Electroluminescence of  $Zn_2GeO_4:Mn$ ", *J. Electrochem. Soc.*, **147** (8), 3148-3150 (2000).
- [7-14] J. H. Schulman, R. J. Ginther, E. W. Claffy, "Manganese-Activated Zinc Beryllium Germanate Phosphors", *J. Electrochem. Soc.*, **96** (2), 57-74 (1949).
- [7-15] W. D. Partlow, D. W. Feldman, "Trapping Effects in the Luminescence of  $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ ", *J. Lumin.*, **6** (1), 11-20 (1973).
- [7-16] K. H. Gayer, O. T. Zajicek, "The Solubility of Germanium (IV) Oxide in Aqueous NaOH Solutions at 25 °C", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26** (6), 951-954 (1964).
- [7-17] T. B. Kosova, L. N. Dem'yanets, "Поведение Дюксидв Германия В ВодеИ Водных Растворах При Температурах 25-300 °C", *Zh. Neorg. Khim.*, **33** (10), 2654-2661 (1988).
- [7-18] S. Yamabi, H. Imai, "Growth Conditions for Wurtzite Zinc Oxide Films in Aqueous Solutions", *J. Mater. Chem.*, **12** (12), 3773-3778 (2002).
- [7-19] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, "Non-Basic Solution Routes to Prepare ZnO Nanoparticles", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **29** (2), 71-79 (2004).
- [7-20] L. Spanhel, "Colloidal ZnO Nanostructures and Functional Coatings: A Survey", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **39** (1), 7-24 (2006).
- [7-21] T. Biswick, W. Jones, A. Pacula, E. Serwicka, J. Podobinski, "Evidence for the Formation of Anhydrous Zinc Acetate and Acetic Anhydride during the Thermal Degradation of Zinc Hydroxy Acetate,  $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$  to ZnO", *Solid State Sci.*, **11** (2), 330-335 (2009).
- [7-22] X. Hu, J. Gong, L. Zhang, J. C. Yu, "Continuous Size Tuning of Monodisperse ZnO Colloidal Nanocrystal Clusters by a Microwave-Polyol Process and Their Application for Humidity Sensing", *Adv. Mater.*, **20** (24), 4845-4850 (2008).
- [7-23] H. Chin, M. A. Simonov, N. V. Belov, "Crystal Structures of Willemite  $Zn_2[SiO_4]$  and Its Germanium Analog,  $Zn_2[GeO_4]$ ", *Kristallografiya*, **15**, 387-390 (1970).
- [7-24] C. Sun, C. Kuan, F. J. Kao, Y. M. Wang, J. C. Chen, C. C. Chang, P. Shen, "On the Nucleation, Growth and Impingement of Plate-Like  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$  Spherulites in Glaze Layer: A Confocal and Electron Microscopic Study", *Mater. Sci. Eng. A*, **379** (1-2), 327-333 (2004).
- [7-25] P. Hartman, W. G. Perdok, "On the Relations between Structure and Morphology of Crystals. I", *Acta Crystallogr.*, **8** (1), 49-52 (1955).
- [7-26] C.-C. Lin, P. Shen, "Directional Dissolution Kinetics of Willemite", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57** (1), 27-35 (1993).
- [7-27] M. Takesada, M. Osada, T. Isobe, "Characterization of  $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$  Nanophosphor Synthesized by the Solvothermal Method in 1,4-Butanediol-Water System", *J. Phys. Chem. Solids*, **70** (2), 281-285 (2009).

## 第 8 章 総括と展望

### 8.1 本研究から得られた結論

本研究では、近紫外光を赤色に波長変換する  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体、および近紫外光を緑色に波長変換する  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体を作製し、それらの特性を評価した。また、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体を用いて、見た目に透明、かつ長期耐光性を有する、近紫外→赤色波長変換材料を提案した。

第 3 章では、クエン酸中間体を介した水溶液反応による  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の低温液相合成と特性評価を報告した。クエン酸ナトリウム水溶液、硝酸イットリウム・硝酸ユウロピウム(III)水溶液、 $\text{Bi}^{3+}$ 原料、オルトバナジウム(V)ナトリウム水溶液を混合し、 $60\text{ }^\circ\text{C}$  または  $85\text{ }^\circ\text{C}$  で所定時間熟成することで、見た目に透明性を有する  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体分散液が得られた。 $\text{Bi}^{3+}$ 原料として、クエン酸ビスマス(III)の粉末 ( $\text{Bi}^{3+}$ 粉末) および硝酸ビスマス(III)五水和物のエチレングリコール溶液 ( $\text{Bi}^{3+}$ 溶液) の 2 種類を使用した。どちらの  $\text{Bi}^{3+}$ 原料を用いた場合でも、非晶質前駆体を経由して  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ結晶が生成し、 $\text{Bi}^{3+}$ 粉末を用いた場合は長径約  $40\text{ nm}$  のナノロッドが、 $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いた場合は直径約  $20\text{ nm}$  のナノ粒子が得られた。 $\text{Bi}^{3+}$ 粉末を用いた場合、クエン酸中間体の  $\text{Bi}^{3+}$ 分布が不均一であり、その結果、 $\text{Bi}^{3+}$ リッチな副生成物が生成した。また、結晶化が完了した後も熟成を続けたとき、熟成時間とともにナノ蛍光体の  $\text{Bi}^{3+}$ ドーブ量が増加し、蛍光強度が低下した。 $\text{Bi}^{3+}$ 溶液を用いることでクエン酸中間体の不均一な  $\text{Bi}^{3+}$ 分布は改善され、副生成物は生成せず、仕込組成通りの  $\text{Bi}^{3+}$ および  $\text{Eu}^{3+}$ がドーブされ、蛍光強度も一定値に収束した。

第 4 章では、第 3 章で確立した、均一な  $\text{Bi}^{3+}$ ドーブができるクエン酸中間体を介した低温液相合成法において、クエン酸ナトリウム添加量が、生成する  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体分散液の見た目の (可視光に対する) 透明性と、粉末試料の光安定性に与える影響を検討した。種々のクエン酸ナトリウム添加量で作製したナノ蛍光体分散液は、流体力学的粒子径が小さいものほど、可視光に対して高い透明性を示した。粒子表面に配位したクエン酸イオンは効果的な分散安定剤として働き、 $x_{\text{cit}} = 50\text{ vol}\%$ で作製した試料において、TEM で観察される平均粒子径および流体力学的平均粒子径はそれぞれの最小値  $21\text{ nm}$  および  $36\text{ nm}$  を示し、分散液は最も高い透明性を示した。

一方、作製した  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体粉末試料に波長  $365\text{ nm}$  の励起光を連続照射したところ、ミクロン粒子には見られない光退色現象を見いだした。この光退色現象は、 $\text{V}^{5+}$ から  $\text{V}^{4+}$ への光還元反応、およびそれに伴う酸素欠陥の生成に起因した。また、 $x_{\text{cit}}$ の増加とともに光退色率が増大したことから、クエン酸イオンが  $\text{V}^{5+}$ に対して還元剂的に働いて

いる可能性が示唆された。

第5章では、第4章で明らかになった  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の光退色挙動を抑制し、光安定性を向上させるため、光退色の原因物質であるクエン酸イオンを後処理によって削減・除去した。後処理として、遠心分離・再分散による洗浄操作と、水熱処理を実施した。洗浄操作を繰り返すことでクエン酸イオン吸着量は減少し、光退色率は低下した。5回の洗浄操作により光退色率は0.58から0.24まで低下したが、同時にナノ粒子どうしの凝集によって、流体力学的平均粒子径が36 nmから63 nmへ増大し、分散液の見目の透明性が損なわれた。一方、1回の洗浄操作と水熱処理により、光退色率は0.58から0.12まで低下し、初期蛍光強度は約1.8倍に増大し、分散液の透明性も維持された。また、光退色率とクエン酸イオン吸着量の関係を定量的に調査したところ、後処理の有無や種類にかかわらず、光退色率がクエン酸イオン吸着量に強く依存することが明らかになった。このため、ナノ粒子表面に吸着したクエン酸イオンによる  $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$  光還元反応が、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の光退色現象の主原因であることが改めて示唆された。

第6章では、水熱処理を施して光安定性を向上させた  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体について、波長変換材料としての実用的な特性評価を行った。 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子またはミクロン粒子が分散した波長変換膜を作製し、その光学特性を調査した。ナノ粒子膜は可視域に高い透明性を示し、波長619 nmにおける正味の透過率は膜厚によらず約97%を示した。波長変換特性の評価にあたり、膜の背面から励起光を照射し、膜の前面に設置した検出器で蛍光強度を測定したところ、ナノ粒子膜の蛍光強度は膜厚とともに増加したが、ミクロン粒子膜では膜厚約40  $\mu\text{m}$  で極大を示したのち、膜厚とともに著しく減少した。以上より、蛍光体粒子をナノサイズ化することで光散乱損失を低減でき、蛍光取り出し効率を向上できることが示唆された。また、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体を試験紙に展色し、フェードメーターを用いて長期耐光性を評価した。ナノ蛍光体の長期耐光性は、従来のインビジブル蛍光塗料として使用されている  $\text{Eu}^{3+}$  錯体よりも大幅に優れており、屋外15年相当の光照射後も初期輝度の87%を維持した。以上の結果より、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ粒子がスペクトルシフターなどの屋外長期用途に必要な長期耐光性を有していることが検証された。

第7章では、水・ジエチレングリコール (DEG) 混合溶媒を用いた  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体のソルボサーマル合成と特性評価を報告した。酢酸亜鉛二水和物、酢酸マンガン(II)四水和物、酸化ゲルマニウム(IV)、水酸化ナトリウムを、水・DEG混合溶媒 ( $0 \leq x_{\text{DEG}} \leq 91.7$  vol%) に投入し、200 °C で120 min オートクレーブ処理することで  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  が生成した。混合溶媒比を変えることで粒子サイズの制御が可能であり、 $x_{\text{DEG}}$  の増加とともに粒子サイズは減少し、 $x_{\text{DEG}} = 91.7$  vol%において、平均長径30.2 nm、平均短径12.2 nmのナノロッドが得られた。種々の  $x_{\text{DEG}}$  において作製された  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  は、紫外～近紫外光

の照射により  $\text{Mn}^{2+}$  の d-d 遷移による緑色発光を示した。蛍光強度は  $\text{Mn}^{2+}$  濃度と粒子サイズ・結晶子径の 2 要素の競合により決まると考えられ、 $x_{\text{DEG}} \sim 80 \text{ vol}\%$  で最大値を示した。

## 8.2 今後の課題と展望

本研究の成果から、無機ナノ蛍光体を用いることで、見た目に透明、かつ長期耐光性を有する、近紫外光→可視波長変換材料を作製できることが例証された。一方で、いくつかの問題点も抽出された。以下では、個々の問題点と今後検討すべき課題を整理し、本研究の位置づけと展望を述べる。

### 8.2.1 本研究から抽出された問題点と解決策

$\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体に関して明らかになった問題点および今後の課題として、光退色挙動の詳細な解明とその根本的解消、および粒子サイズの制御が挙げられる。

第 4 章では、 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の光退色挙動について報告し、この光退色現象が  $\text{V}^{5+}$  から  $\text{V}^{4+}$  への光還元反応、およびそれに伴う酸素欠陥の生成に起因し、さらに、粒子表面に配位したクエン酸イオンが  $\text{V}^{5+}$  に対して還元剂的に働いていることを明らかにした。これを受けて第 5 章では、水熱処理によって光退色挙動をある程度抑制できることを明らかにしたが、クエン酸ナトリウムを使用している以上、根本的な解消には至らないことも示唆された。光退色挙動の根本的解消のため、5.1.1 で述べたように、以下のようなアプローチが有効であると考えられる。

- (i) 光安定なシェル層を導入し、クエン酸イオンと  $\text{V}^{5+}$  を空間的に隔離する。シェル材料として、簡便にコア/シェル構造が作製できるシリカや、 $\text{YVO}_4$  との界面でエピタキシャル成長が期待できる  $\text{YPO}_4$ 、 $\text{YF}_3$  などが挙げられる。
- (ii) 光化学反応に関与しない新たな分散安定剤を検討する。とくに合成段階でクエン酸イオンと同様の錯形成および分散安定の効果が得られるものが望ましいが、一旦、クエン酸イオンを用いてナノ粒子分散液を作製したのち、クエン酸イオンを別の分散剤に配位子置換する方法も有効である。

一方、光退色挙動の具体的な反応機構、すなわち、クエン酸イオンと  $\text{YVO}_4$  母体に生成する欠陥 ( $\text{V}^{4+}$ 、酸素欠陥) との相互作用は、まだ全て解明されていない。また、第 5 章や第 6 章で観察された発光強度の回復挙動についても、 $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$  酸化反応に起因すると考えられるものの、直接的な証拠が得られておらず、推論の域を出ない。今後、詳細な機構の追究を行い、光退色・回復現象を記述する正確な化学反応式を決定することで、光退色挙動を抑制するためのより具体的な指針が議論できるようになると考えられる。とくにクエン酸イオンの挙動については、赤外顕微鏡など、励起光照射部位の局所的な化学的挙動をモニターできる手法が必要と考えられる。

クエン酸中間体を介した現行の  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体合成法では、一次粒子径 10 nm 程度、流体力学的粒子径 20–40 nm 程度のナノ粒子が得られた。これらの粒子サイズは、現行の合成条件で結果的に得られたサイズであり、制御されたものではない。同じ流体力学的粒子径 30 nm でも、粒子径 10 nm の一次粒子数個の凝集体と、30 nm の一次粒子の分散体とでは、粒子・粒界表面積の小さい後者の方が発光強度の観点から望ましい。一方で、透明な波長変換材料としての応用に際し、光散乱のさらなる抑制のため、30 nm よりも小さい流体力学的粒子径が求められる可能性もある。したがって、一次粒子径および凝集粒子径の制御が課題として残されている。

第 3 章の知見より、クエン酸中間体を介した現行の合成プロセスはゲル-ゾル法と類似しており、非晶質前駆体を介してナノ結晶が生成する。ゲル-ゾル法のコンセプトに基づくと、反応開始時に非晶質前駆体が生成し、ほぼ同時に非晶質前駆体上に  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  結晶核が不均一核生成する。結晶核生成は速やかに終息し、それ以後は核生成することなく、生成核の成長のみが生じると考えられる。すなわち、反応のごく初期に生成した結晶核数が、そのまま最終的な一次粒子数（結晶子数）となる。原料の総物質量が同じならば、粒子数が多いほど粒子サイズは減少し、粒子数が少ないほど粒子サイズは増大する。したがって、反応のごく初期の核生成数を制御することで、粒子サイズが制御できると考えられる。

より大きい一次粒子を得るためには、反応初期の過飽和度を低下させ、生成核数を抑制する必要がある。このためには、(i) 原料濃度を下げる、(ii) クエン酸イオンよりも安定度定数が高い錯形成剤を添加し、金属カチオン ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) の溶解度を上昇させる、(iii) 原料を長時間かけて徐々に添加する、などのアプローチが有効と考えられる。逆に、より小さい一次粒子を得るには、反応初期の過飽和度を上昇させ、生成核数を増加させる必要がある。このためには、(i) 原料濃度を上げる、(ii) 水よりも低極性な溶媒を添加し、原料の溶解度を下げる、(iii) 高温で短時間のうちに原料を注入する（ホットインジェクション）、などのアプローチが有効であると考えられる。

一方、一次粒子どうしの凝集状態については、クエン酸イオンの添加量によってある程度制御できることが第 4 章の知見より示されたが、最適添加量 50 mol% においても一次粒子そのものを分散させることはできていない。したがって、現行法で一次粒子を分散させることは困難であると考えられ、別のコンセプトに基づく新規合成法が要求される。とくに、固体の前駆体を介さない液相プロセスが有効と考えられるが、中性～塩基性水溶液プロセスでの合成では、 $\text{Bi}^{3+}$  塩が水に難溶なために、何らかの固体前駆体の生成が避けられない。そこで、酸性水溶液プロセスや、グリコール溶媒を用いたポリオール法などの液相合成法が有効であると考えられる。また、これらの新規合成法の検討は、光退色挙動の抑制

のためにクエン酸イオンを含まない合成法の検討と併せた設計が望ましい。

$\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体に関して明らかになった問題点および今後の課題として、凝集の抑制、近紫外励起下の蛍光強度の向上、および光安定性の評価が挙げられる。

第7章で報告したソルボサーマル法では、 $x_{\text{DEG}} = 91.7 \text{ vol}\%$ において、一次粒子として長径約 30 nm 程度のナノロッドが得られた。一方、分散液の透明性についての系統的な評価は行っていない。実際には、見た目の透明性に乏しい分散液が得られているため、粒子どうしの凝集が生じていると予想される。したがって、今後、見た目に透明な分散液として扱っていくために、粒子どうしの凝集の抑制が不可欠である。凝集の抑制に際し、表面修飾剤の添加による静電反発または立体反発の導入が有効であると考えられる。ただし、一旦凝集した粒子を機械的応力によって分散させることは、発光強度の低下をもたらすと予想されるため、合成時の前駆体の構成成分として表面修飾剤を含有させ、粒子生成時にすでに表面修飾剤がなされているような添加経路の設計が望ましい。

作製した  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体は、波長 304 nm の紫外光照射下では、蛍光外部量子効率 5.6% の強い緑色発光を示した。一方、近紫外域の励起帯は 350 nm 程度までに留まり、波長 365 nm 程度の長波長な近紫外光に対する発光強度は不十分である。励起帯を長波長側に広げる方法として、より小さいバンドギャップを有する材料と  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  母体による固溶体を形成させ、バンドギャップを調整・縮小する方法が有効と考えられる。固溶させる材料の候補として  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  などが挙げられるが、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{--Zn}_2\text{SnO}_4$  系は通常の固相法では固溶せず、現在のところ、バンド構造に与える影響などは確かめられていない。今後は、 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  以外の材料の探索も視野に入れた、幅広い検討が求められる。

作製した  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体は、 $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体に見られたような顕著な光退色挙動を示さないことが予備実験によって確認されており、長期耐光性を有する波長変換材料としての応用が期待される。今後は、光安定性についての系統的な評価が求められる。

### 8.2.2 今後の展望

本研究では、見た目に透明、かつ長期耐光性を有する波長変換材料の作製に主眼を置いたため、ナノ蛍光体の合成法、粒子サイズや分散性安定性の制御、長期耐光性などを中心とした検討を行った。一方で、本研究はナノ蛍光体についての基盤的研究の一端としても位置付けることができる。

一般に、ナノ蛍光体は比表面積が非常に大きいため、表面欠陥準位による非輻射緩和過

程が支配的になり、蛍光量子効率ミクロン粒子と比較して低下する。このような表面欠陥準位を無効化する方法として、表面有機物によるキャッピングが有効である。本研究で作製した  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の表面には、主にクエン酸イオンが吸着しており、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体の表面には、原料由来の有機物や溶媒分子が吸着していることが確かめられている。一方、これらの表面有機物が蛍光特性に与える影響については、調べられていない。今後は、表面有機物のキャッピング効果に関する評価や、最適な表面修飾剤の検討が、蛍光量子効率を上昇させる上で重要となる。

本研究ではナノ粒子の蛍光特性を中心に評価を行ったが、ナノ粒子とミクロン粒子の蛍光特性の比較についても、興味深いトピックとして残されている。とくにドーブ型のナノ蛍光体では、ドーブされた発光中心の多くが粒子表面近傍に存在するため、発光中心周囲の環境がミクロン粒子と大きく異なる場合がある。これらの探究にあたっては、蛍光寿命の測定や、高エネルギーX線を利用した発光中心の局所構造解析が重要と考えられる。また  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  などの不対電子を有する発光中心に対しては、ESRによる状態分析も有効である。一方、量子サイズ効果など、半導体をナノサイズ化した際に現れる量子効果についても、興味深いトピックとして残されている。このような量子効果は、粒子半径がエキシトンボーア半径以下であり、かつ、粒度分布が狭い系において顕著に現れる。また、1.1.2で前述したように、このような量子効果はII-VI族半導体などで広く研究されているが、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  などの複合酸化物についてはほとんど報告されていない。本研究で作製した  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  の粒子サイズは、最小で約 30 nm である。一方、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  の正確なエキシトンボーア半径は明らかでないが、数~10 nm 程度と予想される。したがって、今後、量子効果を探究するためには、約 10 nm 以下の精密なサイズ制御が求められる。

これまで、ナノ蛍光体に関する先行研究では、その安定性や耐久性についての定量的な議論はほとんどなされてこなかった。それに対し、本研究において、 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の光安定性について定量的に議論した点は特筆に値する。本研究は、ナノ蛍光体の光安定性というこれまで注目されてこなかった側面の、先駆的な研究例のひとつであるといえる。筆者の所属する研究グループでは、最近、グリコサーマル法により作製された  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  ナノ蛍光体についても、ナノサイズ特有の光退色挙動が発見され、その機構の解明と抑制が検討されている。また、ナノサイズ化によって顕著な光安定性の低下を示す系と、そうでない系があることや、蛍光体を構成する元素の酸化数、表面有機物の光化学挙動など、ナノ蛍光体の光安定性について考える上で要点となるキーワードも明らかになりつつある。一方で、粒子サイズと光安定性の関係の探究など、今後明らかにすべき課題もいくつか存在する。これらの研究成果より、近い将来、ナノ蛍光体に関する基盤的研究の一分野として、ナノ蛍光体の光安定性についての一般論の構築が期待される。機能材料の安定性や信頼性に関する研究は、基礎研究と実際の応用を結び付けるために不可欠なテー

マであるため、今後の研究発展にかかる期待は大きい。

本研究で作製した  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体は、シンロイヒ株式会社によって製品化され、「ルミライト・ナノ」という商品名で試供品が販売されている。今後、セキュリティ・アート分野で既存の希土類錯体に代わるインビジブルな蛍光塗料や、太陽電池用スペクトルシフターなどの実際の波長変換デバイスへの展開が期待される。

ナノ粒子を用いたインビジブルな塗料に関して、「粒子サイズがこれ以下なら透明」といえる明確な基準は確立していない。粒子サイズと透過率の関係を明らかにした本研究の第4章の成果は、このような透明性の基準の一例を示した。流体力学的平均粒子径約 35 nm、濃度  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  のナノ粒子分散液の波長 400 nm における透過率は、光路長 1 cm で約 85% を示した。これは、一般的な装飾用塗膜の膜厚数～数百  $\mu\text{m}$  に換算すると、透過率 99% 以上に相当する。したがって、ナノ粒子を適当な樹脂に分散させ、乾燥過程での凝集などを防止すれば、見た目には認識できないほど透明な塗膜を作ることができると考えられる。

一方、インビジブルな蛍光塗料への応用に際し、以下のような課題も残されている。一般に、塗料の溶媒にはトルエンなどの疎水性溶媒が使用される。そこで、疎水性溶媒中での分散性を向上させるため、親水性のナノ蛍光体表面を疎水性に改質する必要がある。また、アート分野で期待されるインビジブルな蛍光塗料では、近紫外光を赤 (R)・緑 (G)・青 (B) の三原色にそれぞれ波長変換する蛍光体を用意し、これらの組み合わせによりフルカラーを表現できるようになることが求められる。 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体は近紫外光を赤色に、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体は緑色に変換する。今後は、近紫外光を青色に変換するナノ蛍光体の作製が求められる。

波長変換デバイスへの応用に際し、最適な実装方法の検討と、実用環境下での特性評価が求められる。たとえば、太陽電池用スペクトルシフターでは、太陽電池の上部に波長変換膜を直接塗布する方法、太陽電池内部の適切な位置に波長変換シートを挿入する方法、太陽電池の封止用樹脂にナノ蛍光体を分散させる方法など、いくつかの実装方法が考えられる。これらの実装方法の中から最適な実装方法を決定し、疑似太陽光照射下での発電特性や、実用環境下での長期耐光性を評価する必要がある。スペクトルシフターに求められる透明性や蛍光特性は、太陽電池の種類によって異なり、本研究で作製した  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体や  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体が、どの太陽電池に適していて、実際に発電効率を向上させることができるかどうかは、現時点ではわからない。ナノ蛍光体の流体力学的粒子径・蛍光量子効率・吸収スペクトル・蛍光スペクトルと太陽電池の分光感度特性に基づき、発電効率を算出するシミュレーションを構築することで、スペクトルシフターの膜厚の最適化や、新たなナノ蛍光体の設計を効率良く進めることができると考えられる。



## 学術論文および学会発表

本研究に係る成果は以下のように公表されている。

### 【原著論文】

- (1) S. Takeshita, T. Isobe, S. Niikura, “Low-Temperature Wet Chemical Synthesis and Photoluminescence Properties of  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  Nanophosphors”, *J. Lumin.*, **128** (9), 1515-1522 (2008).
- (2) S. Takeshita, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “Effects of the Homogeneous  $\text{Bi}^{3+}$  Doping Process on Photoluminescence Properties of  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  Nanophosphor”, *J. Lumin.*, **129** (9), 1067-1072 (2009).
- (3) S. Takeshita, K. Nakayama, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “Optical Properties of Transparent Wavelength-Conversion Film Prepared from  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  Nanophosphors”, *J. Electrochem. Soc.*, **156** (9), J273-J277 (2009).
- (4) S. Takeshita, H. Ogata, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “Effects of Citrate Additive on Transparency and Photostability Properties of  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  Nanophosphor”, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (3), J74-J80 (2010).
- (5) S. Takeshita, J. Honda, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “Size-Tunable Solvothermal Synthesis of  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  Nanophosphor in Water/Diethylene Glycol System”, *Cryst. Growth Des.*, **10** (10), 4494-4500 (2010).
- (6) S. Takeshita, T. Watanabe, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “Improvement of the Photostability for  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  Nanoparticles Synthesized by the Citrate Route”, *Opt. Mater.*, **33** (3), 323-326 (2011).

### 【国際会議論文】

- (1) T. Muto, S. Takeshita, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “Photobleaching Properties of  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  Nanophosphors Synthesized by Hydrothermal Treatment”, *ECS Trans. (Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science: PRiME 2008, Honolulu, USA)*, **16** (31), 135-140 (2009).
- (2) S. Takeshita, K. Nakayama, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “Effective Wavelength Conversion from Near-UV to Red for Photovoltaics: Potential of Transparent  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  Nanophosphor Film”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (MRS Spring Meeting 2010, San Francisco, USA)*, **1260**, T10-35 (2010).

### 【その他の国際会議発表】

- (1) S. Takeshita, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “Synthesis, Photoluminescence

and Photostability Properties of  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  Nanophosphors”, The 15<sup>th</sup> International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter: ICL 2008, (Lyon, France).

- (2) S. Takeshita, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “Low-Temperature Wet Chemical Precipitation of  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  Nanophosphors via Citrate Precursors”, International Conference on Materials for Advanced Technologies: ICMAT 2009, (Suntec City, Singapore).
- (3) S. Takeshita, H. Ogata, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “Wet Chemical Synthesis of Transparent Colloidal Solution of  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  Nanophosphor”, MRS Spring Meeting 2010, (San Francisco, USA).
- (4) H. Ogata, T. Watanabe, S. Takeshita, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura, “Wet Chemical Synthesis and Photoluminescence Properties of  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  Nanophosphors”, The 3<sup>rd</sup> International Conference on Ceramics: ICC 2010, (Osaka, Japan).

#### 【国内学会発表】

- (1) 竹下覚, 磯部徹彦, 新倉誠司, “ブラックライト励起用  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体透明分散液の作製”, 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 2007 年 3 月 (神奈川).
- (2) 竹下覚, 磯部徹彦, 新倉誠司, “ $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の低温液相合成におけるドーブプロセスの解析”, 第 24 回希土類討論会, 2007 年 5 月 (福岡).
- (3) 竹下覚, 磯部徹彦, 澤山友博, 新倉誠司, “インビジブルなナノ蛍光体の光耐久性 I :  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の光退色挙動の解析とその抑制”, 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008 年 3 月 (千葉).
- (4) 竹下覚, 磯部徹彦, 澤山友博, 新倉誠司, “インビジブルなナノ蛍光体の光耐久性 II : ブラックライト励起用  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の光耐久性評価”, 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008 年 3 月 (千葉).
- (5) 武藤哲人, 竹下覚, 磯部徹彦, 澤山友博, 新倉誠司, “クエン酸前駆体を介した液相析出および水熱処理による  $\text{Y(V,P)O}_4\text{:Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の光退色の抑制”, 第 47 回セラミックス基礎科学討論会, 2009 年 1 月 (大阪).
- (6) 竹下覚, 磯部徹彦, 澤山友博, 新倉誠司, “ $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の液相合成(I) :  $\text{Bi}^{3+}$  ドープ条件の検討”, 第 26 回希土類討論会, 2009 年 5 月 (北海道).
- (7) 小形浩子, 竹下覚, 磯部徹彦, 澤山友博, 新倉誠司, “ $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の液相合成(II) : クエン酸ナトリウム添加条件の検討”, 第 26 回希土類討論会, 2009 年 5 月 (北海道).
- (8) 新倉誠司, 澤山友博, 竹下覚, 磯部徹彦, “インビジブルな近紫外線励起ナノ蛍光体の開発”, 第 328 回蛍光体同学会講演会, 2009 年 6 月 (東京).

- (9) 竹下覚, 中山健司, 磯部徹彦, 澤山友博, 新倉誠司, “ $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体が分散した透明な波長変換膜の光学特性評価”, 第 70 回応用物理学学会学術講演会, 2009 年 9 月 (富山).
- (10) 竹下覚, 小形浩子, 渡部達也, 磯部徹彦, 澤山友博, 新倉誠司, “インビジブルな  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体に関する研究”, 2009 年電気化学秋季大会, 2009 年 9 月 (東京).
- (11) 竹下覚, 本多渉司, 磯部徹彦, 澤山友博, 新倉誠司, “ $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体の低温液相合成と特性評価”, 第 48 回セラミックス基礎科学討論会, 2010 年 1 月 (沖縄).
- (12) 渡部達也, 竹下覚, 磯部徹彦, 澤山友博, 新倉誠司, “ $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体の光耐久性向上に関する研究”, 第 48 回セラミックス基礎科学討論会, 2010 年 1 月 (沖縄).
- (13) 竹下覚, 中山健司, 磯部徹彦, 澤山友博, 新倉誠司, “長期耐光性および高透明性を有する波長変換材料の創製:  $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  ナノ蛍光体による近紫外→赤色変換” (講演奨励賞受賞記念講演), 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 (神奈川).
- (14) 竹下覚, 本多渉司, 磯部徹彦, 澤山友博, 新倉誠司, “ $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}^{2+}$  ナノ蛍光体のソルボサーマル合成と特性評価”, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 (神奈川).
- (15) 本多渉司, 竹下覚, 磯部徹彦, 澤山友博, 新倉誠司, “ $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  ミクロンおよびナノ粒子の光学特性の比較”, 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 2010 年 9 月 (長崎).

#### 【解説論文】

- (1) 磯部徹彦, 竹下覚, 新倉誠司, “インビジブルなナノ蛍光体の開発と展望”, 化学工学, **72** (7), 356-358 (2008).

#### 【特許】

- (1) 磯部徹彦, 竹下覚, 河野充, 新倉誠司, “微粒蛍光体の製造方法”, 特開 2008-189761, 2007 年 2 月 2 日.
- (2) (1)につき, 特許協力条約に基づく国際出願, PCT/JP2008/051671, 2008 年 2 月 1 日.
- (3) 磯部徹彦, 竹下覚, 河野充, 新倉誠司, “インク組成物”, 特願 2008-171410, 2008 年 6 月 30 日.
- (4) (3)につき, 特許協力条約に基づく国際出願, PCT/JP2009/061945, 2009 年 6 月 30 日.
- (5) 磯部徹彦, 竹下覚, 武藤哲人, 河野充, 新倉誠司, 澤山友博, “微粒蛍光体の製造方法”, 特開 2010-90346, 2008 年 10 月 10 日.
- (6) 磯部徹彦, 竹下覚, 本多渉司, 新倉誠司, 澤山友博, “微粒蛍光体の製造方法”, 特願 2010-002755, 2010 年 1 月 8 日.

## 謝辞

本研究は、著者が慶應義塾大学理工学部 4 年次、ならびに同大学大学院理工学研究科修士・後期博士課程在学中に、同大学理工学部磯部徹彦教授の指導のもと行われました。本研究を遂行するにあたり、磯部徹彦教授にきめ細かな御指導、御鞭撻を賜りましたことを、ここに深く感謝申し上げます。論文の審査を行って下さいました副査の今井宏明教授、近藤寛教授、中嶋敦教授に深く感謝申し上げます。

筆者と共に本研究に携わった小形浩子さん、中山健司君、本多渉司君、渡部達也君に心より御礼申し上げます。また、論文中で直接の言及はないものの、関連する研究に携わった秋貞研二君、磯由樹君、野口雄介君、原裕貴君、武藤哲人君らの研究成果も本研究に多様な視点とアイデアを与えました。

シンロイヒ株式会社の澤山友博、新倉誠司両氏に、第 6 章の試料の作製、長期耐光性試験をはじめ、多くの御支援、御助力を賜りましたことを、ここに深く感謝いたします。またシンロイヒ株式会社の江見眞氏、尾本博明氏、亀田英希氏、河野充氏、大日本塗料株式会社の石原眞興氏、塩谷俊彦氏、末次晴美氏、室内聖人氏、山崎雄治氏の多方面にわたる御支援に、この場を借りて深く御礼を申し上げます。

粕谷亮さん、朝倉亮さん、武貞正浩さんをはじめ、磯部研究室の皆様からさまざまな御支援、御助力を賜りました。また、仙名保名誉教授と旧仙名研究室の皆様には、学部 4 年・修士 1 年次に大変お世話になり、貴重な御意見、御教唆をいただきました。ここに謹んで感謝の意を表させていただきます。

本研究の一部は、独立行政法人日本学術振興会特別研究員制度 (DC1)、平成 21 年度科学研究費補助金 (特別研究員奨励費、課題番号 1609) による助成を受けて遂行されました。