

フローリアクタで合成した太陽電池波長変換膜用  $\text{YVO}_4\text{:Eu,Bi}$   
ナノ粒子蛍光体の局所構造解析  
**Local Structure Analyses of  $\text{YVO}_4\text{:Eu,Bi}$  Nano-sized Phosphors  
for Wavelength-conversion Sheet on Solar Cells  
Synthesized by Continuous Flow Reactor**

國本 崇<sup>a</sup>, 藤田 佳子<sup>a</sup>, 大倉 央<sup>b</sup>, 本間 徹生<sup>c</sup>  
Takashi Kunimoto<sup>a</sup>, Yoshiko Fujita<sup>a</sup>, Hiroshi Okura<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>c</sup>

<sup>a</sup>徳島文理大学, <sup>b</sup>メルク (株), <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター,  
<sup>a</sup>Tokushima Bunri University, <sup>b</sup>Merck. Ltd., <sup>c</sup>JASRI

太陽電池波長変換膜用  $\text{YVO}_4\text{:Eu,Bi}$  ナノ粒子蛍光体において全カチオンに対して透過 XAFS 測定を行った。ナノ粒子蛍光体では Y,V,Eu において第一シェルでは僅かに、第二シェル以遠では顕著な動径構造関数のピーク強度の低下が観測された。Bi では第一シェル以遠で顕著な動径構造関数の強度の低下が観測され表面近傍での構造乱れが強く反映されていることが明らかになった。

キーワード： Nanoparticle、Phosphor、EXAFS

**背景と研究目的：**

量子ドットに代表されるナノ粒子蛍光体は、その粒子サイズによる、スペクトル調整／透明性／表面機能化／輸送性などにより、ディスプレイ／太陽電池および太陽電池用波長変換膜／セキュリティ／バイオマーカーなど多くの応用が期待され盛んに研究開発が進められている。近年 CdSe 系量子ドットで、90%を超える内部量子効率 (IQE) の狭スペクトル蛍光体が開発され、超広色域ディスプレイの実機が市場に現れた[1]。しかしながら毒性のある Cd を使っているため市場からの懸念は払拭されていない。一方毒性のない元素を用いた量子ドットやドーブ型の酸化物ナノ粒子蛍光体は量子効率などの発光特性が十分とは言えず開発途上にある。特に一次粒子径が 10 nm 未満のドーブ型の酸化物ナノ粒子蛍光体では、構造情報の知見が得られておらず、量子効率を指針として合成条件を試行錯誤しており、構造と発光特性の相関を探る本質的な材料開発が行われていない。ナノ粒子蛍光体の合成は一般に溶液成長により行われ、量子効率の向上においてはオートクレーブによる長時間の温度処理が必要とされている[2-4]。必然的にバッチ合成となり、収量の制限、バッチ間の特性バラツキ、など工業的に問題が多い。量子効率の高いナノ粒子蛍光体を精密反応制御しながら高い収量で得る連続合成法の確立が望まれている。我々はマイクロ波 (MW) 加熱と微小流路中での溶液反応を組み合わせ連続フロー方式のソルボサーマル合成法を開発した。この反応装置によるナノ蛍光体合成を実証するために、太陽電池波長変換膜用  $\text{YVO}_4\text{:Eu,Bi}$  ナノ粒子蛍光体をターゲット物質として、連続フローソルボサーマル合成法の最適合成条件の探索を行っている。すでにマイクロ波加熱により照射前に対して全波長領域での IQE の向上を確認しており、母体の V-O 電荷移動遷移の吸収領域 (<330 nm)、Bi 添加による Bi-V 電荷移動遷移の吸収領域 (~350 nm) で 10%程度の IQE 上昇が見られ、PL 励起スペクトルから外部量子効率も向上していることを報告した[5]。一方 X 線回折パターンはナノ結晶特有のブロードピークを示し、加熱前後の回折パターンの変化を見出すことは困難で、発光特性の変化を構造面でサポートできるデータが無い状態である。Eu の周辺環境の変化 (粒子中での Eu の空間配置、Bi とのシェル化の有無など) やホスト結晶の均質化 (Y-O/V-O 距離のバルク試料との比較、欠損の有無など) など、構造情報は本ナノ蛍光体の発光特性の理解に際し必須である。今回は、異なるマイクロ波照射強度の試料に対して EXAFS 測定を行い、バルク試料との比較、またナノ粒子同士の比較から、発光中心 Eu の周辺環境の変化、ホスト結晶、特に母体の光吸収に関わる V 周辺の構造の変化を探ることを目標に実験を行った。

**実験：**

蛍光体の仕込み組成は全て  $(Y_{0.77}Eu_{0.19}Bi_{0.04})VO_4$  で得られた試料もほぼこの組成を保っていることを確認している。参照用ミクロンサイズ蛍光体は固相反応により  $1200^\circ\text{C}$  で合成し、その粒径は中心粒径でおよそ  $5\ \mu\text{m}$  である。ナノ粒子蛍光体は溶液法により合成し、クエン酸ゲル法により  $70^\circ\text{C}$  で調整した前駆体スラリーおよびそれらを MW 波加熱処理/水熱処理 (処理温度  $\sim 130^\circ\text{C}$ ) して得られたナノサイズ蛍光体の粒径は、結晶子径でおよそ  $7\ \text{nm}$ 、これらが凝集した二次粒子径はおよそ  $30\ \text{nm}$  である。参照用蛍光体と前駆体および合成条件の異なるナノ粒子蛍光体、計 14 種類の蛍光体粉末を、それぞれ BN と混合しペレット化して測定用試料とした。全構成カチオン (Y-K, V-K, Eu-L<sub>III</sub>, Bi-L<sub>III</sub> 吸収端) に対して透過 XAFS 測定を行った。結晶分光器の面方位は、V-K/Eu-L<sub>III</sub> については Si(111)、Y-K/Bi-L<sub>III</sub> については Si(311) を用いた。ビームライン設置のサンプルキャッチャーと Auto-XAFS を用い [6]、吸収端毎に半自動測定した。

### 結果および考察：

Fig.1 および Fig.2 に Y-K 端の EXAFS 振動スペクトルとこれをフーリエ変換して得た動径構造関数を示す。ミクロンサイズ蛍光体と比較して、ナノ蛍光体の振動は高波数域に向かうにつれ振幅が低下していく傾向があり、振動構造が全体に鈍っている。一方 Fig.2 の動径構造関数を見るとナノサイズ化しても観測されるピーク位置には有意な変化は見られないが、ピーク強度は第一シェルではごくわずかに、また第二シェル以降では明らかに低下している。ナノサイズ化により粒子サイズに対して表面近傍領域の割合が大きくなったため、表面近傍の乱れによる構造乱れがミクロンサイズと比べて顕著に観測されたものと考えられる。

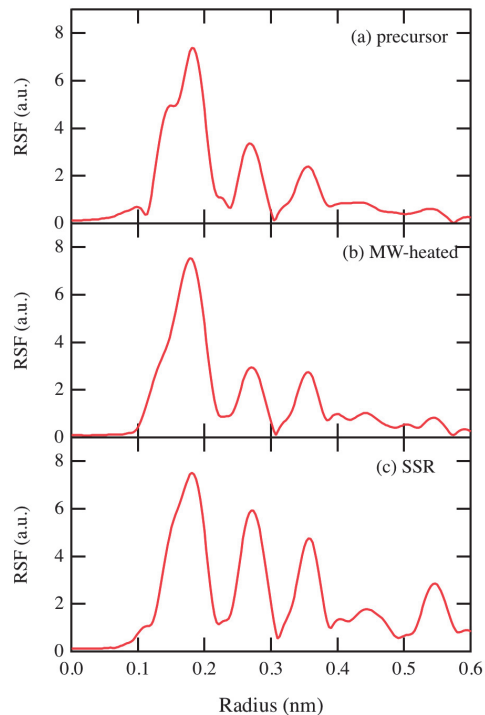
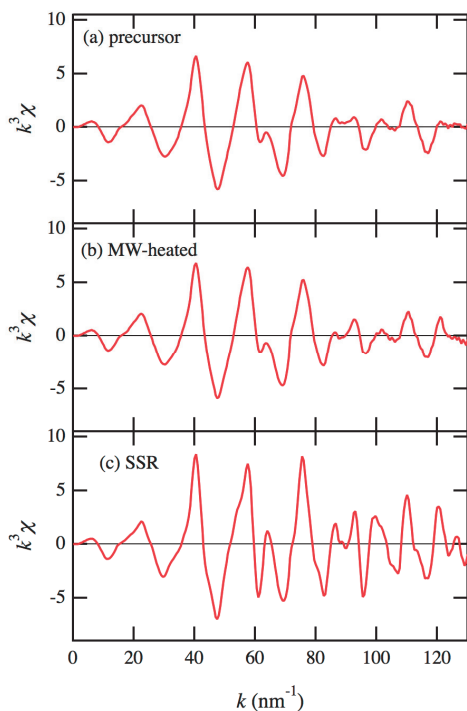


Fig. 1 Y-K 端 EXAFS スペクトル ( $k^3$  ウェイト). Fig. 2 Y-K 端動径構造関数 (FT 範囲  $5\text{-}120\ \text{nm}^{-1}$ ).  
(a) 前駆体, (b) MW 加熱試料, (c) 固相反応試料. (a) 前駆体, (b) MW 加熱試料, (c) 固相反応試料.

このような振動構造の鈍りと動径構造関数のピーク強度が低下する傾向は V-K 吸収端 (Fig.3 および Fig.4) においても同様に観測されている。酸素に由来すると考えられる第一シェルピークの強度低下は Y-K より大きく、また第二シェル以降ではピークが不明瞭になる。母体の光吸収を担う V-O 電荷移動遷移による励起子は熱ホッピングにより  $1\ \text{nm}$  以上拡散する。IQE を比べた際にナノ粒子蛍光体 (IQE:  $\sim 0.3$ ) はミクロンサイズ蛍光体 (IQE:  $\sim 0.85$ ) の 35% に留まっており、励起エネルギーが Eu へエネルギー伝達する割合が減り、ナノ粒子表面近傍の格子欠陥/水酸基による振動失活により散逸していることが示唆される。

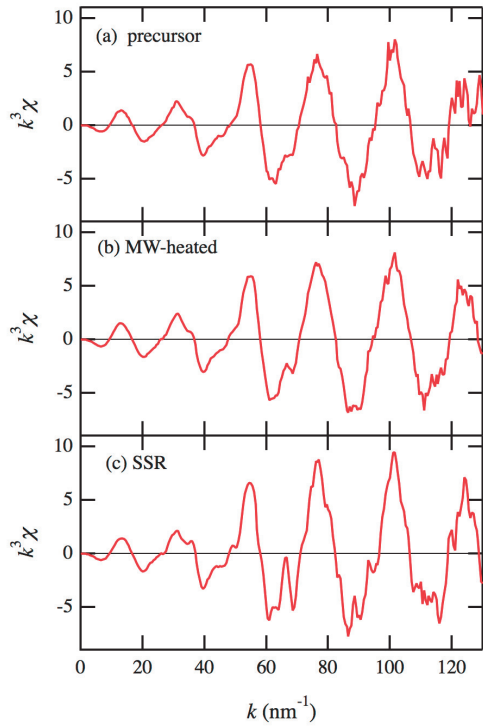


Fig. 3 V-K 端 EXAFS ( $k^3$  ウェイト) スペクトル. (a) 前駆体, (b) MW 加熱試料, (c) 固相反応試料.

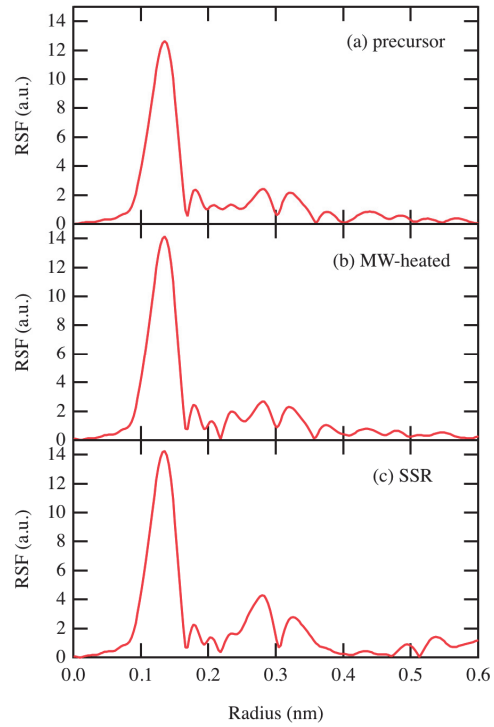


Fig. 4 V-K 端動径構造関数 (FT 範囲 5-120  $\text{nm}^{-1}$ ). (a) 前駆体, (b) MW 加熱試料, (c) 固相反応試料.

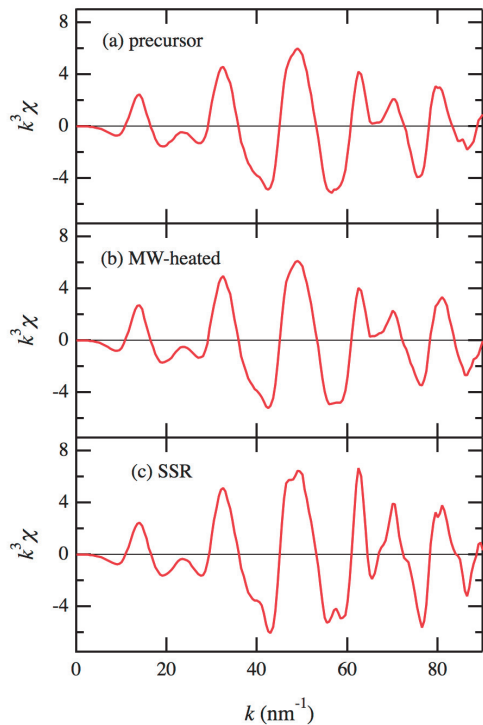


Fig. 5 Eu- $L_{III}$  端 EXAFS スペクトル ( $k^3$  ウェイト). (a) 前駆体, (b) MW 加熱試料, (c) 固相反応試料.

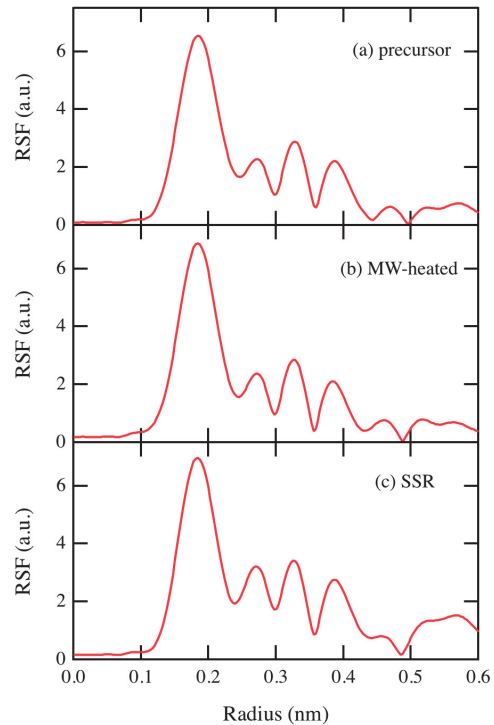


Fig. 6 Eu- $L_{III}$  端動径構造関数 (FT 範囲 5-85  $\text{nm}^{-1}$ ). (a) 前駆体, (b) MW 加熱試料, (c) 固相反応試料.

Fig.5 および Fig.6 に示すように、前出の母体構成カチオンに比べ、Eu ではピーク強度の低下および振動構造の鈍りはミクロンサイズ粒子と比べ僅かである。これは表面近傍の構造乱れの影響が少ないことを意味し、Eu はナノ粒子の内部に多く分布していることが示唆される。またナノサ

イズ化しても観測されるピーク位置には有意な変化は見られない。結合距離を乱すような変化は起こっておらず発光スペクトル形状や励起スペクトルのピークエネルギーに変化が起こっていないこととよく対応する。一方 Fig.7 および Fig.8 に示すように、Bi-L<sub>III</sub> 端ではナノ粒子蛍光体で EXAFS 振動の振幅減少と振動構造の鈍りが顕著に見られる。動径構造関数では、第一シェルのピークについても強度が半減し、ピークもシフトしている。表面近傍の影響を大きく受けていることが示唆されることから、ナノ粒子においては Bi の多くは表面近傍に存在していると考えられる。実際 Bi が関係する光吸収領域の量子効率、ナノ粒子蛍光体 (IQE:~0.14) ではミクロンサイズ蛍光体 (IQE:~0.63) の 23%に留まっており、V-O 電荷移動遷移 (35%) に比べて低くなっている。以上のようにナノ粒子蛍光体では表面の割合が増えることで構造乱れや偏析による影響が顕著に観測され、発光特性が向上しない原因になっていることが明らかになった。

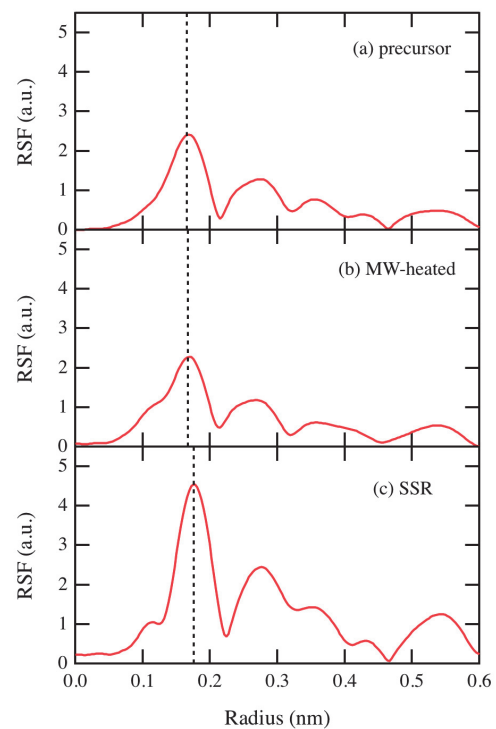
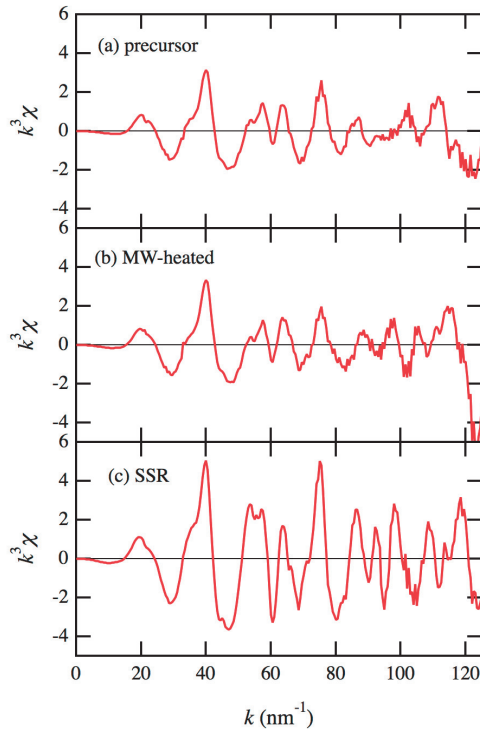


Fig. 7 Bi-L<sub>III</sub>端 EXAFS スペクトル ( $k^3$  ウェイト). Fig. 8 Bi-L<sub>III</sub>端動径構造関数 (FT 範囲 5-110 nm<sup>-1</sup>). (a) 前駆体, (b) MW 加熱試料, (c) 固相反応試料. (a) 前駆体, (b) MW 加熱試料, (c) 固相反応試料.

#### 今後の課題：

ナノサイズ蛍光体間では、前駆体からの加熱処理によって振動構造および動径構造関数の強度に変化は見られるが、差はごく小さく現状では議論できていない。ミクロンサイズ蛍光体の FEFF シミュレーションを行った後、その結果を基にナノサイズ蛍光体の EXAFS を解析し、プロセスと量子効率の関係について議論を進め、キャッピングなど粒子構造を変えることも含めて、ナノ粒子蛍光体の発光効率の改善につなげていきたい。

#### 参考文献：

- [1] S. Coe-Sullivan et al., *ECS J. Solid State Sci. Tech.* **2**, R30226 (2013).
- [2] M. Rajamathi and R. Seshadri, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **6**, 337 (2002).
- [3] S. Takeshita et al., *J. Lumin.* **129**, 1067 (2009).
- [4] K. Yamashina et al., *Proc. IDW'13*, 797 (2013).
- [5] T. Kunimoto et al., *IEICE Trans.* **E99-C**, in press.
- [6] T. Honma et al., *AIP Conf. Proc.*, **1234**, 13 (2010).