



# 白色 LED 応用を目的とした 新規酸化物および酸窒化物蛍光体の結晶構造解析

佐藤 泰史

岡山理科大学 理学部 化学科

キーワード：Eu<sup>2+</sup>賦活蛍光体，シリケート，結晶サイト工学，リートベルト解析

## 1. 背景と研究目的

当グループでは、特定の結晶サイトに発光イオンを注入し、新しい発光の創出や励起・発光特性を制御する「結晶サイト工学」の概念に基づき、白色 LED 応用を目的とした蛍光体の新物質探索を進めてきた。その中で結晶学的に異なる3つのCaサイトを有するCa<sub>3</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (CZSO)<sup>[1]</sup>について検討を行った。この物質は、Eu<sup>2+</sup>やTb<sup>3+</sup>といったf-f発光を示すランタノイドイオンを賦活させた場合、紫外線照射下で赤色または緑色発光と示すが<sup>[2]</sup>、一般に白色LED用蛍光体の発光イオンであるEu<sup>2+</sup>を賦活した例は見られない。今回、当グループでは、様々なEu<sup>2+</sup>濃度のEu<sup>2+</sup>賦活CZSO蛍光体を作製し、その発光特性を評価した。その結果、高濃度のEu<sup>2+</sup>を賦活した試料において、酸化物のホスト物質では珍しいEu<sup>2+</sup>励起による赤色発光の発現を確認した。そこで本実験では、この赤色発光の起源を調べるため、これらの試料の放射光X線回折測定を行うとともに、リートベルト解析を用いてCaサイト内でのEu<sup>2+</sup>の占有率を見積もり、赤色発光を発現する結晶サイトの特定を行った。

## 2. 実験内容

Eu<sup>2+</sup>賦活CZSO蛍光体試料は、アモルファス金属錯体(AMC)法を用いて前駆体合成を行い、仮焼成(大気雰囲気下、1000°C、12時間)ならびに、本焼成(Ar-H<sub>2</sub>雰囲気下、1400°C、4時間)を行うことで作製した。得られた試料のX線回折測定は、あいちSRのBL5S2ビームラインにおいて行った。試料粉末はキャピラリー(ソーダライムガラス、φ0.2mm)に封入し、測定時の入射光の波長は0.85Å、室温下で測定した。結晶構造ならびにCaサイトでのEu<sup>2+</sup>占有率は、リートベルト解析より評価した。

## 3. 結果および考察

Fig. 1 に作製したEu<sup>2+</sup>賦活CZSO試料(Eu<sup>2+</sup>濃度: 1, 5, 10at.%)のXRDパターンならびに既報のCZSOの構造モデル<sup>[1]</sup>を用いてリートベルト解析を行った結果を示す。微量のCa<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Zr<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>O<sub>2-δ</sub>が確認されたが、CZSO相が主相であることを確認した。次にCa(1)~(3)サイトでのEu<sup>2+</sup>占有率を評価したところ、赤色発光を示すEu<sup>2+</sup>濃度10at.%の試料では、Ca(1)およびCa(3)サイトに比べて、Ca(2)サイトでのEu<sup>2+</sup>の占有率が小さくなった。Eu<sup>2+</sup>賦活CZSO試料の発光特性は、Eu<sup>2+</sup>濃度の増加に伴い、緑色から赤色へと変化することを確認している<sup>[2]</sup>。これに対して、Eu<sup>2+</sup>濃度1および5at.%の試料に対するリートベルト解析の結果、Eu<sup>2+</sup>はCa(1)およびCa(3)サイトに優先的に占有することを確認した。以上のことから、高濃度試料における赤色発光の起源は、Ca(2)サイトに占有したEu<sup>2+</sup>であると解釈できる<sup>[2]</sup>。

## 4. 参考文献

1. Plaisier *et al.*, *J. Solid State Chem.* **115** (1995) 464.
2. Sato *et al.*, *J. Lumin.* (2020) in press.

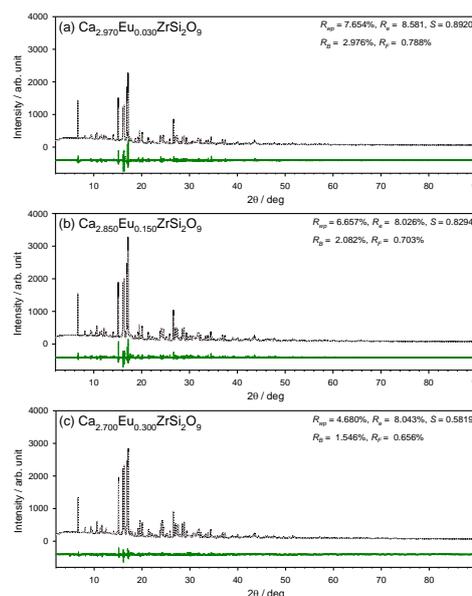


Fig. 1 Eu<sup>2+</sup>賦活Ca<sub>3</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>9</sub>試料(Eu<sup>2+</sup>濃度: (a) 1 at.%, (b) 5 at.%, (c) 10 at.%)のXRDパターンならびに既報のCa<sub>3</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の構造モデル<sup>[1]</sup>を用いて行ったリートベルト解析結果