



## 高圧下で合成された Eu 賦活蛍光体発光中心の局所構造解析

佐々木 拓也, 近藤 信介, 丹羽 健, 長谷川 正  
名古屋大学 大学院工学研究科

キーワード：高圧合成法, 窒化物, 蛍光体, アモルファス

### 1. 背景と研究目的

蛍光体は光を異なる波長に変換することが可能な機能性材料であり、蛍光灯や白色 LED などの照明器具などの幅広い分野で利用されている。一般的な蛍光体は母体材料（酸化物や窒化物、硫化物などの無機物質）に発光中心となる賦活剤（希土類金属イオンや遷移金属イオン）をドープすることで発光する。蛍光体の発光特性は母体材料中の賦活剤の配位環境や価数が大きく影響し、これらの賦活剤に関する評価には XAFS 測定が非常に有用である<sup>[例えば 1,2]</sup>。例えば、微量な賦活剤の配位環境は X 線回折による結晶構造の精密化では明らかにすることが困難であり、EXAFS スペクトルからの局所構造解析が不可欠である。同様に、母体材料がアモルファスである場合には、EXAFS スペクトルの解析でのみ構造に関する情報を得ることが可能である。また、賦活剤の価数も XAFS 測定による XANES スペクトルの形状から明らかにすることが可能である。我々は高圧力下での窒化物蛍光体合成を行う過程で、Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 擬二元系のアモルファス相の合成に成功し、Eu の賦活によって発光することを見出した。そこで本研究課題では、空气中で不安定かつ高圧下で合成された微小な Eu 賦活アモルファス窒化物蛍光体の XAFS 測定を行い、Eu の局所構造を明らかにすることを目的に実験を行った。

### 2. 実験内容

試料の高温高圧処理には DIA 型マルチアンビルプレス高圧発生装置を使用した。原料粉末 Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> および Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 9.9:4:0.15 のモル比となるようにアルゴン雰囲気グローブボックス内で混合した。この混合粉末をグローブボックス内で高圧試料セルに充填した後に、高圧発生装置により 4 GPa まで加圧した。1400 °C で 60 分間、加熱した後に、急冷・減圧して高圧試料セルを回収した。回収した高圧試料セルはグローブボックス内で開封し、Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 擬二元系アモルファス試料を得た。得られた試料は粉碎し、ポリイミドテープで挟み込むような形で密閉し、透過法および蛍光法によって Eu の L<sub>3</sub> 吸収端近傍の XAFS 測定を行った。また、標準試料として、EuS および Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の測定を行った。

### 3. 結果および考察

合成した試料をグローブボックス内でガラスキャピラリーに封入し、X 線回折測定を行ったところ、回折線が観測されず、アモルファスに特有なハローが確認された。異なる組成で高温高圧実験を行ったところ、アモルファス相ではなく、結晶相が生成したことから、このアモルファス相はこの組成でのみ生成することが明らかとなった。このアモルファス試料における L<sub>3</sub> 吸収端付近の XAFS 測定を行い、標準試料の EuS (Eu<sup>2+</sup>) と Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Eu<sup>3+</sup>) との比較を行ったところ、このアモルファス試料の Eu は 2 価と 3 価が混在していた。現在、EXAFS スペクトルの解析を行っているが、試料厚みの不均一性による高エネルギー領域でのノイズの問題がある。今後、グローブボックス内での試料準備の方法を改善し、再測定を実施するべく検討中である。

### 4. 参考文献

- [1] K. Shioi, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Takeda, and Y.Q. Li, *J. Alloys Compd.*, **504**, 579 (2010).
- [2] T. Takeda, N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Kimoto, and M. Saito, *J. Mater. Chem.*, **20**, 9948 (2010).