



## サイト分布を制御した希土類添加高効率蛍光体の開発

早川知克, 大塚喬仁, Jonathan de Clermont-Gallerande  
名古屋工業大学大学院 生命・応用化学専攻 (環境セラミックス分野)

キーワード：赤色蛍光体, ダブルペロブスカイト型結晶, サイト分布, 3価ユーロピウムイオン

### 1. 背景と研究目的

本研究では高演色性高効率赤色蛍光体の創製を目指して、 $\text{Eu}^{3+}$  蛍光中心の結晶内サイト分布を精密に評価することを目的としている。注目している材料は  $\text{AA}'\text{BMO}_6$  組成のダブルペロブスカイト型結晶等で  $\text{Eu}^{3+}$  イオンを添加することにより色純度の高い赤色蛍光体を合成・評価する。 $\text{Eu}^{3+}$  イオンはペロブスカイト結晶の 12 配位 A サイトと 6 配位 B サイトに分布することが可能であるが、マーデルングポテンシャルからは B サイト分布が優勢であるとされている。しかしながら、赤色/橙色蛍光強度比から得られる非対称性比の解析や、近年我々が取り組んでいる狭帯化蛍光線分光法 (FLN) による解析では A サイトへの優先分布も可能であることが分かってきた。本研究ではレーザー励起分光法による蛍光分析と放射光実験を用いた精密構造解析から、母体結晶の構造情報と希土類イオン周りの局所構造及び発光特性との関係を明らかにすることを目的としている。

### 2. 実験内容

試料は固相反応法により作製したダブルペロブスカイト型  $\text{Ca}_{3-2x}\text{Eu}_x\text{K}_x\text{WO}_6$  赤色蛍光体である (単位組成中 Ca イオンは 2 つの A サイト、1 つの B サイトの合計 3 つのサイトを占有する)。 $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$  添加量は  $x=0.025\sim 0.125$  とし、得られた粉末試料を 0.3mm  $\phi$  (マークチューブリンデマンガラス) のキャピラリーに充填し、あいちシンクロトロン光センター BL5S2 ビームラインで 15.5keV (波長 0.8Å) にて粉末 X 線回折データを測定した。そして、 $\text{Ca}_3\text{WO}_6$  結晶 (単斜晶:  $\text{P2}_1/\text{c}$ ) の構造データ<sup>[1]</sup>をもとにリートベルト解析<sup>[2]</sup>を行い、結晶学的パラメータを決定した。

### 3. 結果および考察

Fig.1 に  $x=0.025$  試料での解析結果 (信頼度因子、格子定数、セル体積) を示す。同様に  $x$  値の増加に伴う各パラメータの変化を分析したところ、 $x=0.1, 0.125$  と  $\text{Eu}, \text{K}$  濃度を増やすと、格子定数  $a, c$  は増加傾向を、格子定数  $b$  は減少傾向を示すことが分かった。そして、セル体積は格子定数  $a, c$  の挙動により決定され、それぞれ  $256.86\text{\AA}^3, 256.99\text{\AA}^3$  と増加することが分かった。これは  $\text{Ca}^{2+}$  のイオン半径 114pm に比べて  $\text{K}^+$  のそれが 152 pm と大きいことに起因し、A サイトを  $\text{K}^+$  イオンが占有していることの間接的な証拠である。また、 $\text{Eu}^{3+}$  イオンの A, B サイト分布は分光学的測定により 6:4 ( $x=0.025$ ), 7:3 ( $x=0.1, 0.125$ ) であることが分かっている。B サイト割合は少ないながら、濃度の増加とともに B サイトをイオン半径の小さな  $\text{Eu}^{3+}$  イオン (109Å) が占めることで格子定数  $b$  は減少したものと考えられる。

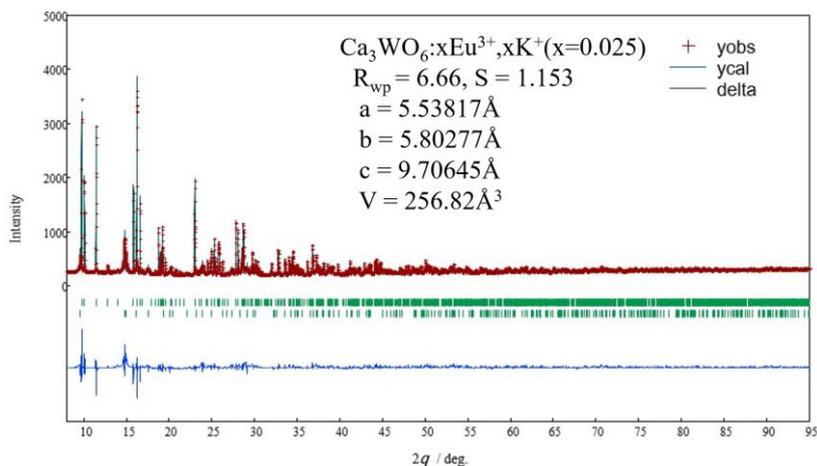


Fig.1 Room temperature Rietveld refined XRD pattern for  $\text{Ca}_{2.95}\text{Eu}_{0.025}\text{K}_{0.025}\text{WO}_6$  red phosphor.

### 4. 参考文献

- [1]. X.Zhao, J.Wang, L.Fan, Y.Ding, A.Li, T.Yu, Z.Zou, *Dalton Trans.* **42** (2013) 13502-13508.
- [2]. F.Izumi, K.Monmma, *Soid State Phenom.* **130** (2007) 15-20.