



白色 LED 応用を目的とした新しい酸化物 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：ペロブスカイト酸窒化物, f-f 発光型蛍光体, バンドギャップ制御, リートベルト解析

1. 背景と研究目的

これまで当グループでは、ホスト物質のバンド間での電子遷移を励起源として、賦活した希土類イオンからの狭帯域 f-f 発光を示す蛍光体の開発と白色 LED 用蛍光体への応用を検討してきた。この中で、 LaMO_2N (M: Zr, Hf) は E_g が 2.8eV および 3.4eV であり^[1,2]、ホスト物質に用いた場合、青色～近紫外励起光による発光イオンからの f-f 発光が期待できる。本研究では、f-f 発光型蛍光体のホスト物質としての利用を目的に、 LaMO_2N (M: Zr, Hf) の単相試料作製を検討した。Mg や Al といった活性金属を用いたテルミット還元窒化法により酸化物前駆体の窒化処理を行うことで試料を作製し、放射光 X 線回折測定により得られた回折パターンを用いて、リートベルト法による結晶構造解析を行った。

2. 実験内容

LaMO_2N (M: Zr, Hf) では、酸窒化物合成に広く用いられている酸化物前駆体のアンモニア窒化法の単相合成は困難である。そこで本研究では、活性金属を用いたテルミット還元窒化法を用いて単相試料作製を検討した。 LaMO_2N (M: Zr, Hf) の前駆体合成は、アモルファス金属錯体 (AMC) 法を用いて行った。ZrCl₄ および HfCl₄ を出発原料として合成した Zr および Hf 乳酸錯体水溶液と La₂O₃ を、それぞれ加熱したクエン酸水溶液に溶解し、ゲル化するまで攪拌を行った。ゲル化後、灰化および大気雰囲気中 700°C、12h で仮焼成を行い、パイロクロア相 (La₂B₂O₇, B: Zr, Hf) を主相とする酸化物前駆体を得た。そして、前駆体粉末に Mg を混合し、1000°C、5 時間、NH₃: 150ml/min の条件で本焼成を行った。得られた試料の X 線回折測定は、あいち SR の BL8S1 ビームラインにおいて行った。試料粉末はガラスホルダーに詰め、測定時の入射光の波長: 0.863Å, 室温下での測定を行った。結晶構造は、リートベルト解析 (Rietan-FP) より評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に作製した LaMO_2N (M: Zr, Hf) 試料の XRD パターンならびに既報の研究で報告された構造モデル^[1-2] を用いてリートベルト解析を行った結果を示す。まず、 LaZrO_2N では、質量比率で 10% 程度のパイロクロア相 (La₂Zr₂O₇, 前駆体相) の存在が確認されたが、主相は直方晶ペロブスカイト (空間群: *Pnma*) であることを確認した。一方、 LaHfO_2N では、不純物は確認できず、単相の直方晶ペロブスカイトであった。両試料の解析結果から格子定数は、 LaZrO_2N では $a=5.88090\text{\AA}$, $b=8.26032\text{\AA}$, $c=5.81594\text{\AA}$, LaHfO_2N では $a=5.84441\text{\AA}$, $b=8.21359\text{\AA}$, $c=5.79896\text{\AA}$ であった。両試料の格子定数の値は、既往の研究で報告された値に比べて、やや大きい値を示した。また、還元剤として加えて Mg^{2+} のイオン半径 (6 配位) が 0.72 Å であり、Zr⁴⁺ (0.72 Å) および Hf⁴⁺ (0.71 Å) とほぼ同じ値であることから、Zr または Hf サイトへの置換が予想される。このことを確認するため、Zr および Hf サイトでの Mg^{2+} の占有率を見積もったところ、それぞれ 5% および 8% であり、一定量の Mg^{2+} の置換を確認した。

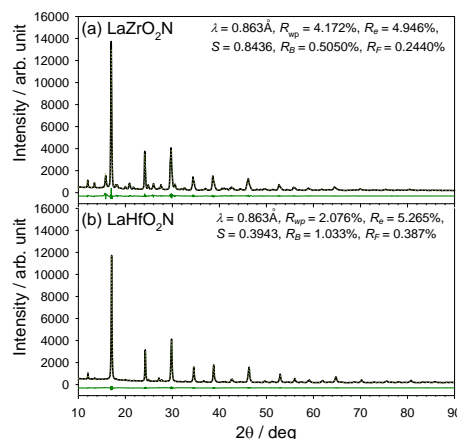


Fig. 1 (a) LaZrO_2N および (b) LaHfO_2N 試料の XRD パターンならびにリートベルト解析結果

4. 参考文献

1. Clarke *et al.*, *Chem. Mater.* **14** (2002) 288.
2. Black *et al.*, *Chem. Commun.* **54** (2018) 1525.