



# 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：蛍光体，酸化物，赤色発光，結晶サイト工学

## 1. 背景と研究目的

$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  結晶中の  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Y}^{3+}$  は、配位環境が異なる 3 つの Ca/Y サイトにそれぞれ一定の占有率で共存する。<sup>[1]</sup> 当グループでは、各 Ca/Y サイトでの  $\text{Eu}^{2+}$  置換量を制御することで、新規発光の発現を検討してきた。<sup>[2]</sup> その中で、 $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  ( $x=0.0\sim 0.45$ ) からの発光が励起波長 365 nm において、低  $\text{Eu}^{2+}$  賦活量の試料 ( $x=0.03$ ) では波長 500 nm を中心とした青緑発光を示し、また  $\text{Eu}^{2+}$  賦活量 ( $x$ ) の増加に従い発光ピークは長波長側へシフトし、高  $\text{Eu}^{2+}$  賦活量の試料 ( $x=0.45$ ) では波長 650 nm を中心とした赤色発光を示すことを見出した。<sup>[2]</sup> この赤色発光は、3 つの Ca/Y サイト中で最も結晶場の強い Ca/Y サイトに置換した微量の  $\text{Eu}^{2+}$  に起因することが予想される。そこでこの点を検証するため、 $\text{Sr}^{2+}$  賦活  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  を用いて、リートベルト解析により各 Ca/Y サイトにおける  $\text{Sr}^{2+}$  占有率を算出することで、 $\text{Eu}^{2+}$  賦活  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  における各 Ca/Y サイトでの  $\text{Eu}^{2+}$  の占有率を評価した。

## 2. 実験および解析内容

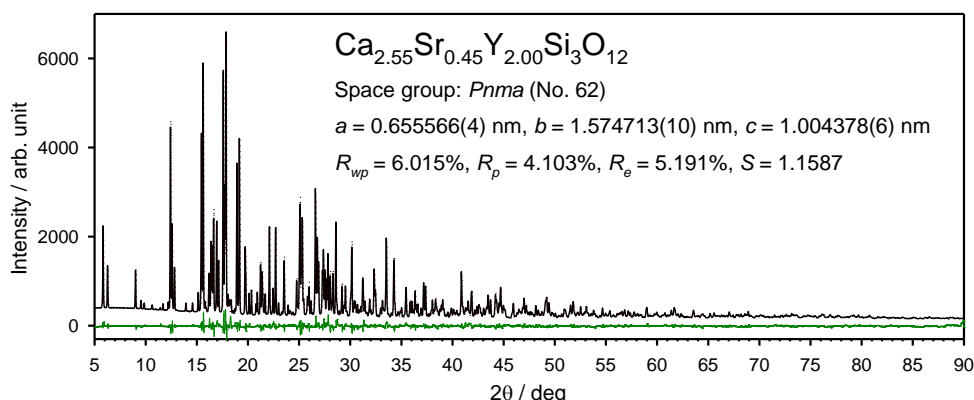


図 1  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  試料 ( $x=0.45$ ) の XRD パターン

$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  結晶中の 3 つの Ca/Y サイトにおける  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  の占有率を同時に算出することは、通常のリートベルト解析では困難である。そこで、 $\text{Eu}^{2+}$  の代わりに  $\text{Sr}^{2+}$  で置換した  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  試料を用いて、リートベルト解析から  $\text{Sr}^{2+}$  の占有率を見積もることで、 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  試料における  $\text{Eu}^{2+}$  の占有率を評価した。作製した  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  試料 ( $x=0.0\sim 0.45$ ) の X 線回折測定は、あいち SR・BL8S1 ビームラインにおいて実施した。試料粉末をガラスホルダーに詰め、測定時の入射光の波長を 0.8631Å として、室温下で測定を行った。例として、図 1 に  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  試料 ( $x=0.45$ ) の放射光 XRD パターン、既報の研究で報告された構造モデル<sup>[1]</sup> を用いてリートベルト解析を行った結果を示す。ここで  $\text{Y}^{3+}$  と  $\text{Sr}^{2+}$  の電子配置はいずれも  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$  であり、X 線に対する原子散乱因子はほぼ同じである。そこで賦活した  $\text{Sr}^{2+}$  を  $\text{Y}^{3+}$  と見なし各 Ca/Y サイトにおける  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Y}^{3+}$  の占有率をリートベルト解析により算出し、各  $\text{Sr}^{2+}$  賦活  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  試料の 3 つの Ca/Y サイトの  $\text{Y}^{3+}$  の占有率を、 $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  試料 ( $x=0.0$ ) における  $\text{Y}^{3+}$  の占有率から差し引くことで、置換した  $\text{Sr}^{2+}$  の占有率を見積った。

### 3. 結果および考察

上記の手法で算出した各 Ca/Y サイトにおける Sr<sup>2+</sup>の占有率を表 1 に示す。Sr 濃度(x)の増加に伴う Ca/Y(1) および (2)サイトでの Sr<sup>2+</sup>の占有率の変化は非常に小さい。一方、Ca/Y(3)サイトでの Sr<sup>2+</sup>の占有率は Sr<sup>2+</sup>濃度の増加に伴い系統的に増加している。このことから、置換した

表 1 Ca<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (x=0.00~0.45) における Ca/Y(1)~(3)サイトでの Sr の占有率

Sr(%)	Ca/Y(1)	Ca/Y(2)	Ca/Y(3)
0	0.00	0.00	0.00
1	-0.02	0.00	0.03
5	-0.01	0.01	0.07
10	0.04	0.03	0.20
15	0.02	0.05	0.26

Sr<sup>2+</sup>は Ca/Y(3)サイトに優先的に占有し、Ca/Y(1)および(2)サイトには微量の Sr<sup>2+</sup>の置換が予想される。Eu<sup>2+</sup>と Sr<sup>2+</sup>とのイオン半径はほぼ同じであり、化学的性質も近いことから、上記の解析で得られた Sr<sup>2+</sup>の占有率を Eu<sup>2+</sup>の占有率と見なすことができる。以上の結果により、Eu<sup>2+</sup>賦活 Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 試料において、低 Eu<sup>2+</sup>賦活試料における緑色発光は Ca/Y(3)サイトに置換した Eu<sup>2+</sup>に、また高 Eu<sup>2+</sup>賦活試料における赤色発光は Ca/Y(1)または(2)サイトに微量に置換した Eu<sup>2+</sup>に、それぞれ起因するものと考えられる。

### 4. 参考文献

1. H. Yamane, T. Nagasawa, M. Shimada, T. Endo, *Acta Cryst.* **C53** (1997) 1367.
2. 大野, 佐藤, 富田, 垣花, *日本セラミックス協会・第34回秋季シンポジウム講演予稿集*, (2021) IPT07.