



AichiSR

高圧下で合成された微量試料の放射光粉末 X 線回折測定 ：Eu 賦活ゲルマン酸ストロンチウムの高圧合成

丹羽 健, 北原拓海, 佐々木 拓也, 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, 蛍光体, ゲルマン酸塩

1. 背景と研究目的

青色 LED と蛍光体を組み合わせ、それらの混色により白色光を実現する白色 LED はディスプレイのバックライトや照明などに利用されている。そのため、用途に応じた発光特性を有する新規蛍光体の開発は重要である。一般的な蛍光体は母体材料となる無機物質と発光中心となる賦活剤から構成されている。蛍光体合成を高圧力環境下で行うことで、常圧下では合成することができない蛍光体を合成することが可能である。我々は先行研究において、SrO-SiO₂系高圧相である SrSi₂O₅ を母体材料とした新規 Eu²⁺蛍光体の合成に成功し、その発光特性を明らかにした。本研究では、蛍光体の母体材料として、Si と同族元素である Ge が構成元素であり、ケイ酸塩よりも低圧力で合成が可能なゲルマン酸ストロンチウムに着目した。この系では、常圧回収が可能な 2 つの高圧相 β-SrGe₂O₅ (合成圧力：5 GPa) および α-SrGe₂O₅ (同：6 GPa) が報告されている^[1,2]。しかしながら、これらを母体材料に Eu を賦活した蛍光体の研究は報告されていない。α-SrGe₂O₅ の結晶構造は SrSi₂O₅ と同型構造であるため、Eu²⁺イオンが受ける結晶場の影響も同様のものとなる。したがって、α-SrGe₂O₅:Eu²⁺によって SrSi₂O₅:Eu²⁺の発光特性を低合成圧力で再現することが期待される。そこで、本研究では SrGe₂O₅ を母体材料とした新規 Eu²⁺賦活蛍光体を高圧合成とその発光特性の評価を目的とし、高圧合成した試料の放射光 X 線回折測定を実施した。

2. 実験内容

目的物質 (Sr_{0.99}Eu_{0.01}Ge₂O₅) の組成比となるように SrCO₃, GeO₂ および Eu₂O₃ を混合し、空气中で 1100 °C・16 h 仮焼した試料を出発試料とした。DIA 型および川井型マルチアンビルプレスを使用して、出発試料を 7.0, 7.5, 8.0 GPa・1000 °C・1 h の圧力温度条件で加熱した。得られた試料は粉碎し、励起蛍光スペクトル測定とあいち SR BL5S2 ビームラインにおいて放射光粉末 X 線回折測定を行った。

3. 結果および考察

出発試料は SrGeO₃ と SrGe₄O₉ の混相試料であった。この出発試料を 7.0 GPa・1000 °C で加熱したところ、微量のルチル型 GeO₂ を含むものの、ほぼ単相の β-SrGe₂O₅ が生成した。しかしながら、7.5 GPa・1000 °C で加熱したところ、β-SrGe₂O₅ の回折強度が減少し、α-SrGe₂O₅ とペロブスカイト型 SrGeO₃ 高圧相のピークが出現した。8.0 GPa・1000 °C で加熱したところ、β-SrGe₂O₅ の回折強度は大きく減少し、ペロブスカイト型 SrGeO₃ 高圧相の回折強度が増加した。先行研究の DFT 計算^[2]によって、α-SrGe₂O₅ よりも β-SrGe₂O₅ が安定であることが報告されている。しかしながら、α-SrGe₂O₅ が生成している条件もあることから、合成温度の影響を詳細に調査する必要があると推察される。また、7.0 GPa で合成したほぼ単相の β-SrGe₂O₅ 試料は Eu²⁺ の 4f-5d 遷移に由来する約 370 nm 付近に発光を示した。以上の結果より、本研究では高圧合成によってほぼ単相の Eu 賦活 β-SrGe₂O₅:Eu²⁺ 蛍光体の合成に成功した。今後は、α-SrGe₂O₅ 相の単相合成を目指すとともに、合成した試料の詳細な発光特性を測定する予定である。

4. 参考文献

- [1] A. Nakatsuka, K. Sugiyama, M. Ohkawa, O. Ohkawa, K. Fujiwara, A. Yoshiasa, *Acta Cryst. C*, **72**, 716 (2016).
- [2] C. Niedermeier, J. Yamaura, J. Wu, X. He, T. Katase, H. Hosono, T. Kamiya, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **1**, 1989 (2019).