



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 SrGaB₃O₇ の高圧合成と結晶構造決定

古田 凌平，佐々木 拓也，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，高圧相，酸化物，蛍光体

1. 背景と研究目的

蛍光体は白色 LED を構成する重要な機能性材料であり，用途に応じた発光特性を有する蛍光体の開発や高性能化が進められている．一般的な無機蛍光体は母体材料となる無機化合物に発光中心となる少量の金属元素を賦活することで構成され，Eu²⁺を賦活した蛍光体は母体材料の結晶構造によって発光波長が変化する．最近の我々の研究において[1]，高圧下で新規高圧相アルミノホウ酸塩(Sr,Ca)AlB₃O₇を合成することに成功し，Eu²⁺イオンを賦活することで近紫外線~青色光の励起により波長 549~581 nm の緑色~橙色発光を示すことを明らかにした．そこで本研究では，発光波長をより短波長側にシフトさせるために，SrAlB₃O₇ の Al サイトに Ga を全置換した SrGaB₃O₇ および Ga を部分置換した Sr(Al_{1-x}Ga_x)B₃O₇ を合成すること目的とした．本課題では，高圧合成した試料の放射光粉末 X 線回折測定を行い，生成した試料の結晶構造決定を行った．

2. 実験内容

SrCO₃，Eu₂O₃，Ga₂O₃，H₃BO₃ を Sr_{0.99}Eu_{0.01}(Al_{1-x}Ga_x)B₃O₇（Ga 置換量 $x=0.5, 1.0$ ）の組成となるように秤量・混合し，保持温度 800 °C，保持時間 12 h の条件で 1~2 回焼成した試料を出発試料として使用した．試料の高圧高圧処理には DIA 型マルチアンビルプレス高圧発生装置を使用した．六方晶 BN 製の試料カプセルに出発試料を充填し，試料カプセルを組み込んだ高圧試料セルを 5 GPa まで加圧した．高圧試料セル内のグラファイトヒーターに電圧を印加することで 900 °C まで昇温し，加熱を行った．加熱終了後，常圧まで減圧し，試料を回収した．得られた試料は粉碎し，放射光粉末 X 線回折測定（あいち SR BL5S2）により評価を行った．

3. 結果および考察

Ga 置換量 $x=1.0$ 組成の出発試料で高圧合成した試料の XRD パターンには，少量の SrB₄O₇，SrGa₁₂O₁₉，SrB₂O₄ 以外に複数の同定できない回折ピークが存在した．いずれのピークも，SrAlB₃O₇ の回折線を低角度側にシフトさせた位置に出現していた．6 配位の Al³⁺ と Ga³⁺ のイオン半径はそれぞれ 0.535 Å，0.62 Å であることから，Al を Ga に置換した SrGaB₃O₇ の生成が示唆された．そこで，SrAlB₃O₇ の結晶構造をモデル構造として，RIETAN-FP によるリートベルト解析を行った．残差は少なく，信頼度も十分に低下したことから，結晶構造の精密化に成功し，SrGaB₃O₇ の合成に成功したと結論する．また，Ga 置換量 $x=0.5$ 組成の出発試料で高圧合成した試料の XRD パターンは SrB₄O₇ 以外に加えて，SrAlB₃O₇ と SrGaB₃O₇ の回折線の間位置に同定できないピークが存在した．強度が弱かったため，リートベルト解析は困難であったが，格子定数や強度比を考慮すると，これらのピークは Sr(Al_{0.5}Ga_{0.5})B₃O₇ に由来すると推察される．以上の結果より，高圧合成を利用することで新規高圧相 Sr(Al,Ga)B₃O₇ を合成することに初めて成功した．今後は，より詳細な発光特性評価を行う予定である．

4. 参考文献

[1] 佐々木拓也，杉浦環太，丹羽健，長谷川正，日本金属学会 2024 年秋期講演大会 S8.25 (2024)