

単粒子からの蛍光体開発 (II) 結晶構造解析



Discovery of New Phosphor from One Single Particle (II) Crystal Structure Analysis

物材機構¹ ○(PC) 舟橋 司朗¹, 道上 勇一¹, 武田 隆史¹, 解 栄軍¹, 広崎 尚登¹

NIMS¹ ○(PC) Shiro Funahashi¹, Yuichi Michiue¹, Takashi Takeda¹, Rong-Jun Xie¹,

Naoto Hirosaki¹

E-mail: FUNAHASHI.Shiro@nims.go.jp

諸言： 本研究グループでは、単結晶 X 線構造解析法を主軸にした微小結晶一粒からの新規酸窒化物蛍光体探索を実行してきた。一般に、任意の原料比で焼成された粉末試料は複数の相の混合試料として得られることがほとんどである。一方、本手法においては、粉末 XRD で検出できない微量な相であっても、単結晶一粒を得るだけで物質の構造・組成情報まで得られるという利点がある。これらの構造・組成情報はそれぞれ、粉末相同定作業・単相合成化における指標となり、従来の粉末 XRD のみに依存した手法と比較して、単相合成過程の短縮と確実性の向上に寄与する。本発表では、この手法による成果として得られた新規酸窒化物の、探索・結晶構造解析を具体例として報告する。

実験： ① [原料に SrO, Si₃N₄, AlN, Al₂O₃ を用いた Sr-Si-Al 酸窒化物三元系 (O:N 比固定)] と、② [Ba₃N₂, Si₃N₄, AlN を用いた Ba-Si-Al 窒化物三元系] を探索の対象とし、幾つかの組成比で試料を合成した。焼成条件はそれぞれ、① [1MPa の窒素ガス雰囲気において 1700℃ で 2 時間焼成]、② [1MPa 窒素ガス雰囲気 1900℃、2 時間焼成] とした。合成した試料粉末を取り出して実体顕微鏡で観察し、単結晶と思われる粒子を採取した。採取した試料毎に単結晶 X 線回折法を用いて格子定数を求め、ICSD を参照しながら新規・既知の構造判別を行った。新規性のある試料については SEM-EDS による組成分析を実施し、得られた組成比に基づいて単結晶構造解析を行った。

結果： Sr-Si-Al 酸窒化物三元系から SrSi₃Al₂O₂N₆ (以下、物質①と称する) と、Ba-Si-Al 窒化物三元系から Ba₅Si₁₁Al₇N₂₅ (以下、物質②と称する) を得た。物質①は格子定数 $a=7.2516(5)$, $b=9.3431(5)$, $c=10.8761(5)$ [Å], $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=104.489(1)^\circ$ で単斜晶系・空間群 $P2_1$ に属し、Eu 賦活により 365nm 励起で青色発光を示す。物質②は格子定数 $a=9.5928(2)$, $b=21.3991(5)$, $c=5.8889(2)$ [Å], $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ で斜方晶系・空間群 $Pnnm$ に属し、Eu 賦活により 365nm 励起で黄色発光を示す。それぞれの結晶構造を Fig.1, Fig.2 に示した。さらに、物質①については単結晶構造解析により得られた情報を基に粉末単相合成にも成功し、Sr 席に Ba を固溶させることで結晶系が変わり、斜方晶 $Cmc2_1$ へと対称性が上がることも明らかとなった。

