

Sr₃BAl₅Si₉N₂₀:Eu の合成, 結晶構造と発光特性

Synthesis, crystal structure and photoluminescence of Sr₃BAl₅Si₉N₂₀:Eu

三菱化学科技セ¹, 東北大多元研² °吉村 文孝¹, 山根 久典²

Mitsubishi Chemical Gr. Sci. Tech. Res. Center, Inc.¹, IMRM, Tohoku Univ.²,

°Fumitaka Yoshimura¹, Hisanori Yamane²

E-mail: yoshimura.fumitaka@me.m-kagaku.co.jp

【はじめに】近紫外光や青色光で励起できる窒化物蛍光体は白色 LED に用いられ、蛍光体に適した新規窒化物の探索が現在も盛んに進められている。Funahashi らは窒素原子により平面 3 配位されたホウ素(B)原子を含む新規窒化物 Sr_{2-y}Eu_yB_{2-2x}Si_{2+3x}Al_{2-x}N_{8+x}(x≈0.12, y≈0.10)を見出した。この結晶構造では、平面 3 配位の BN₃ と MN₄(M=Al, Si)四面体がディスオーダー配置している[1]。この蛍光体は紫外・青色光励起でオレンジ色発光する[2]。本研究では、B 原子を含む新規窒化物 Sr₃BAl₅Si₉N₂₀:Eu の合成と結晶構造、およびその発光特性を評価した結果を報告する。

【実験】原料の二元系窒化物粉末を Ar ガス中で秤量・混合し BN ルツボに詰めた後、N₂ ガス圧力 0.85 MPa、2030 °C で 4 h 加熱した。光学顕微鏡下で得られた試料を観察し、黄色の単結晶を拾い出した。波長分散型 X 線マイクロプローブアナライザー(EPMA)と飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)で単結晶の組成を分析するとともに、X 線回折強度を測定した。初期構造モデルを直接法(SIR2004)で導出した。結晶構造パラメータの精密化は SHELXL-97 を用いて行われた。また、分光光度計で黄色単結晶の励起・発光スペクトルを測定した。

【結果と考察】得られた黄色単結晶はサイズが 0.5~2.0 mm の柱状晶で、EPMA 組成分析で示された Sr : Eu : Al : Si の原子比は 2.8 : 0.2 : 5.0 : 8.9 であった。また、TOF-SIMS 分析で結晶構造内に B が含まれていることが確認された。単結晶からの X 線回折反射は三方晶系、格子定数 $a=22.7390(4)$ Å、 $c=5.70862(10)$ Å で指数づけできた。消滅則で示された空間群の候補は $P3c1$ と $P\bar{3}c1$ で、結晶構造モデルは $P3c1$ で得られた。結晶構造パラメータは、 $R1(\text{全データ})=2.58\%$ で精密化された。この解析で、Sr²⁺と Eu²⁺は 0.95 と 0.05 の割合で同一サイトを占有すると仮定した。構造解析で求めた単結晶の組成式は(Sr_{0.95}Eu_{0.05})₃BAl₅Si₉N₂₀で、EPMA 分析で得られた金属原子比とほぼ一致した。図 1 に(Sr_{0.95}Eu_{0.05})₃BAl₅Si₉N₂₀の結晶構造を示す。MN₄(M=Al, Si)四面体と BN 平面三角形は頂点窒素原子を共有して 3 次元網目構造を成し、この中に N 原子により 11~12 配位された Sr/Eu のサイトが存在する。

(Sr_{0.95}Eu_{0.05})₃BAl₅Si₉N₂₀の単結晶粒子を 400 nm の光で励起したところ、ピーク波長 565 nm、半価幅 106 nm の発光スペクトルが観測された。

[1] S. Funahashi *et al.*, *Acta Cryst. C* **70** (2014) 452–454.

[2] O.M.t. Kate *et al.*, *Inorg. Chem.* **55** (2016) 11331–11336.

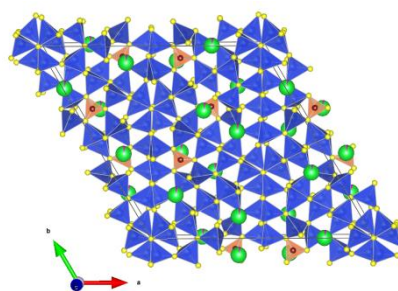


図 1 (Sr_{0.95}Eu_{0.05})₃BAl₅Si₉N₂₀の結晶構造