

CaAlSi₄N₇:Eu 蛍光体の合成, 結晶構造と発光特性

Synthesis, crystal structure and photoluminescence of CaAlSi₄N₇:Eu

三菱ケミカル(株)^{1,2}, 東北大多元研² °吉村 文孝¹, 山根 久典²

Mitsubishi Chemical Corp.¹, IMRM, Tohoku Univ.²,

°Fumitaka Yoshimura¹, Hisanori Yamane²

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

【はじめに】窒化物蛍光体には近紫外光や青色光の発光ダイオード(LED)で励起可能なものが多く、LED チップと組み合わせた白色 LED デバイスに用いられている。現在も、様々な用途の LED デバイスに適した新規窒化物蛍光体の探索が盛んに進められている。Hecht らは SrAlSi₄N₇ に Eu²⁺ を賦活した窒化物蛍光体を合成し、その結晶構造を明らかにするとともに、この蛍光体が紫外・青色光励起で赤色発光することを報告した[1]。本研究では、この既に報告された SrAlSi₄N₇:Eu²⁺ と同形構造を有する CaAlSi₄N₇:Eu²⁺ の単結晶を合成した。この新規窒化物について、単結晶 X 線構造解析と蛍光発光特性評価を行った結果を報告する。

【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、透明の板状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)で単結晶の組成を分析するとともに、単結晶 X 線回折強度を測定した。結晶構造パラメータの精密化には SHELXL-2014[2]を使用した。また、分光光度計で透明単結晶の励起・発光スペクトルを測定した。

【結果と考察】合成された新規窒化物の単結晶はサイズが 10 ~ 70 μm の棒状晶で、波長 400 nm の光照射により図 1 の光学顕微鏡写真のような白色発光を示した。EPMA で分析された Ca : Eu : Al : Si の原子比は 0.99 : 0.01 : 0.95 : 4.15 であった。単結晶からの X 線回折反射は直方晶系、格子定数 $a = 11.651(2)$ Å、 $b = 21.013(4)$ Å、 $c = 4.916(2)$ Å で指数され、結晶構造は空間群 $Pna2_1(\text{No.}33)$ の SrAlSi₄N₇:Eu²⁺ と同じ構造モデルで解析された。

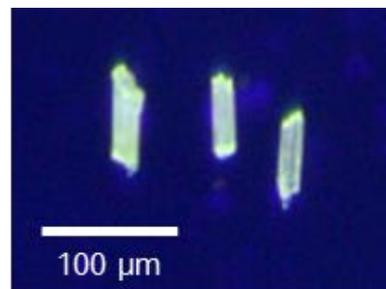


図 1 単結晶写真 ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm)

Ca_{0.99}Eu_{0.01}AlSi₄N₇ の組成で結晶構造パラメータを精密化した結果、 $R1$ (全データ)は 2.6 % となった。

CaAlSi₄N₇:Eu の単結晶粒子を 400 nm の光で励起したところ、図 2 に示すように波長 500 nm と 610 nm に発光ピークを有するスペクトルが得られ、白色の発光(色度 $x = 0.367$, $y = 0.417$, 平均演色評価数 $R_a = 81$)が観測された。

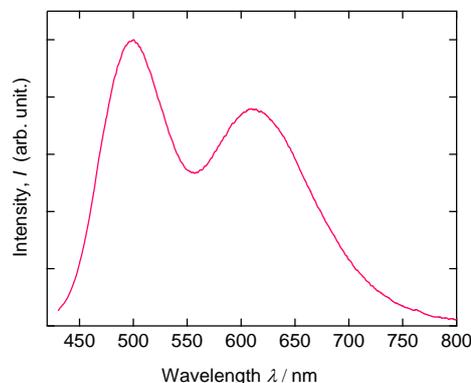


図 2 発光スペクトル ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm)

[1] C. Hecht *et al.*, Chem. Mater. 21(8) (2009) 1595-1601.

[2] G. Sheldrick, Acta Crystallogr. C71 (2015) 3-8.