

Sr(Al_{0.05}Si_{0.95})₆N₈:Eu²⁺の合成, 結晶構造と発光特性

Synthesis, crystal structure, and luminescence properties of Sr(Al_{0.05}Si_{0.95})₆N₈:Eu²⁺

三菱ケミカル(株)¹, 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】近紫外や青色の光で励起可能な窒化物蛍光体は白色発光 LED デバイスに用いられており、様々な発光スペクトルを示す新規な窒化物蛍光体の探索が盛んに進められている。Stadlerらは SrSi₆N₈ の単結晶 X 線構造解析を実施し、その構造が直方晶系(空間群 *Imm2*, $a = 7.855(2)$ Å, $b = 9.260(2)$ Å, $c = 4.801(1)$ Å)で、構造中に Si-Si 結合が存在することを明らかにした[1]。この SrSi₆N₈ に Eu²⁺を賦活した窒化物蛍光体は、紫外光励起で青色発光を示す[2]。本研究では、SrSi₆N₈:Eu²⁺と結晶構造が類似した新たな窒化物蛍光体 Sr(Al_{0.05}Si_{0.95})₆N₈:Eu²⁺を見出した。この窒化物について、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】2 元系金属窒化物原料を Ar 雰囲気下で所定量秤量・混合し、BN ルツボに入れた後、N₂ 圧力 0.85 MPa、2080 °C で加熱した。得られた試料を光学顕微鏡で観察し、単結晶を拾い出した。波長分散型 X 線プローブマイクロアナライザー(EPMA)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で導出し、SHELXL-2014 を用いて結晶構造パラメータの精密化を行った。また、蛍光分光光度計で単結晶の励起・発光スペクトルを測定した。

【結果と考察】合成された試料の表面付近に長粒状で大きさが最大 0.5 mm、可視光下で無色透明の単結晶が生成した。Fig. 1 の光学顕微鏡写真に示すように、これらの単結晶からは、波長 400 nm の光照射で青色発光が見られた。EPMA 分析の結果、Sr : Eu : Al : Si の原子比が 1.0(2) : 0.01(2) : 0.3(1) : 5.7(2) であることが示された。単結晶 XRD の基本回折反射

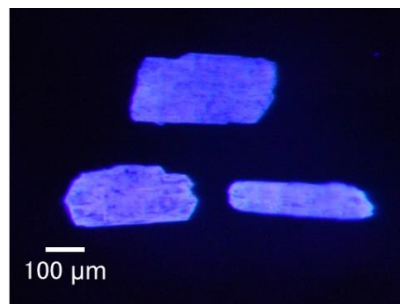


Fig. 1 Optical micrograph of Sr(Al,Si)₆N₈:Eu²⁺ single crystals under 400 nm light irradiation.

は直方晶系、 $a = 9.3238(12)$ Å, $b = 4.8459(7)$ Å, $c = 7.8966(12)$ Å で指数づけでき、結晶構造モデルは空間群

Pnnm (No.58)で得られた。Sr/Eu、Si/Al、N 原子のサイトがそれぞれ 1、2、3 個見出され、結晶構造パラメータを精密化したところ $R1$ (全データ)値は 2.6 % となった。結晶構造解析で精密化された占有率より求めた組成式は(Sr_{0.98}Eu_{0.02})(Al_{0.05}Si_{0.95})₆N₈ で、EPMA の分析結果とほぼ一致した。

Sr(Al,Si)₆N₈:Eu²⁺ 単結晶粒子を波長 400 nm の光で励起したときの発光スペクトルでは 448 nm にピークが見られ、その半値幅は 33 nm であった。発光の最強ピーク強度は 25 °C の値に対し、150 °C で 68%、200 °C で 54% であった。

[1] F. Stadler, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 567–570.

[2] K. Shioi, *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 5659–5661.