



# 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 ：(Sr, Ca)AlB<sub>3</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の高圧合成と結晶構造

佐々木 拓也, 杉浦 環太, 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, 蛍光体, アルミノホウ酸塩

## 1. 背景と研究目的

蛍光体は波長変換が可能な機能性材料であり、白色 LED などに利用される重要な材料の一つである。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微量の賦活剤を添加することで発光する。中でも、2 価の Eu イオンを賦活した蛍光体は 4f-5d 遷移に由来する発光を示し、母体材料の結晶構造によって発光波長が変化する。本研究では母体材料の結晶構造を変化させる手法として高圧合成に着目した。高圧合成により常圧下とは異なる結晶構造を持つ母体材料を合成することが可能であり、新規蛍光体の合成が期待される。最近の我々の先行研究において、従来 β-SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> と報告されていた高圧相が SrAlB<sub>3</sub>O<sub>7</sub> であり、Eu を賦活することで黄緑色の発光を示すことを明らかにした。一方、Sr サイトを Ca に置換した同型構造 CaAlB<sub>3</sub>O<sub>7</sub> に Eu を賦活した蛍光体の報告はない。そこで、本研究では Eu を賦活した (Sr,Ca)AlB<sub>3</sub>O<sub>7</sub> を高圧下で合成し、本課題では高圧合成した試料の放射光 X 線回折測定を実施した。

## 2. 実験内容

試料の高温高圧下での試料合成には DIA 型マルチアンビルプレス高圧力発生装置を使用した。原料粉末 SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> を任意のモル比となるように秤量、混合し、成形したペレットを 450~1200 °C の温度条件で複数回焼成することで高圧合成の出発試料とした。出発試料を 5 GPa・900 °C・1 h の条件で加熱し、試料を高圧合成した。得られた試料は粉砕し、放射光粉末 X 線回折測定（あいち SR BL5S2）による相同定と結晶構造解析を実施した。

## 3. 結果および考察

SrAlB<sub>3</sub>O<sub>7</sub>:1%Eu の出発組成で高圧合成した試料は SrAlB<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成した。一方、Sr を Ca に全置換した CaAlB<sub>3</sub>O<sub>7</sub>:1%Eu の出発組成で高圧合成した試料は CaAlB<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, β-CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> が生成した。SrAlB<sub>3</sub>O<sub>7</sub> と CaAlB<sub>3</sub>O<sub>7</sub> は同型構造であり、その Sr と Ca の固溶が可能であると予想された。そこで、Sr サイトに Ca を 25 %, 50 %, 75 % 置換した試料を高圧合成した。生成した物質は (Sr,Ca)AlB<sub>3</sub>O<sub>7</sub> と (Sr,Ca)B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> が主相であった。(Sr,Ca)AlB<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の格子定数は Vegard 則にしたがっておおよそ線形に変化した。仕込み組成に対してわずかに Ca が過剰となった。測定した XRD パターンをリートベルト解析により精密化したところ、仕込み組成に対して Ca が過剰に置換される結果が示された。これは Vegard 則に基づき算出した置換量と整合する。合成した試料は紫外線照射によって緑色から橙色で発光した。これは元素置換によって Eu<sup>2+</sup> の配位環境が変化し、発光波長が変化したと推察される。以上の結果から、本研究では (Sr,Ca)AlB<sub>3</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> を高圧合成することに成功した。今後は、詳細な発光特性評価を行い、結晶構造と発光特性の関係を明らかにする。

## 4. 参考文献

[1] K. Machida, G. Adachi, J. Shiokawa, M. Shimada, M. Koizumi, *Acta Cryst. B*, **38**, 889-891 (1982)