

## Eu 添加型新規酸化物蛍光体の粉末回折による結晶構造解析

X-ray Structure analysis of novel Eu doped Oxide Phosphors using powder X-ray diffraction data

実施課題番号	2006B0190
使用ビームライン	BL02B2
実施期間	2006年10月18日から19日(3シフト)
実験責任者所属機関及び氏名	松下電工(株) 奥本佐登志
共同実験者	松下電工(株) 野間真二郎 東京工業大学 植草秀裕 藤井孝太郎 芦田康成

はじめに

蛍光体材料は、ディスプレイパネルや照明装置等に広く利用されているが、応用商品の多様化、高度化にともないさらに高性能な特性が要求されている。<sup>1)2)</sup> 弊社ではそのための新規蛍光体開発を行っており、Eu を添加したカルシウムシリケートクロライド系の化合物について検討した結果、未知構造の蛍光体を合成することに成功した。本蛍光体は従来品よりも低コストで製造できるメリットがあり、製品化されれば波及効果は大きい。試料は粉末結晶でしか得られず、実験室系の粉末 X 線回折データでは分解能や強度が不十分であり、構造解析は成功していない。

今回、SPring-8 の高分解能高精度な X 線回折データを得て、粉末データからの未知構造解析を行うことが第 1 目標である。さらに Eu 添加量や合成条件が異なる結晶について測定・解析を行い、結晶構造の違いと発光波長の相関解明、合成条件の違いによる構造の変化、発光効率の違いなどを明らかにすることを目標としている。

○実験方法

Eu をドーピングした  $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$  の新規相、および同組成で既知構造の  $\beta$  相について、BL02B2 の IP カメラを用いた高精度・高分解能放射光粉末回折データの測定を行った。測定は波長  $0.8 \text{ \AA}$ 、室温条件で測定を行い、露光時間は 30 分とした。また、新規相についてはドーパント添加量を 0.5%、1%、5%、7.5%、10% と変化させた試料を測定した。

○結果

ドーパント添加量の影響の検討や既知結晶との構造比較や発光効率の異なる試料の結晶性の比較などを行い、S/N 比が高い高品質なデータを得た (Fig.1)。添加量が 0.1% の試料では、目的とした新規相よりも既知の  $\alpha$  相の方が多かったが、1% 以上の試料では新規相が主生成物であった。今回合成した試料において、 $\alpha$  相といった目的物質以外の副生成物起因のピークが最も少ないのは 7.5% の試料であり、10% 以上になると、別の副生成物が多量に生成した。また、新規相はドーパントの添加量の増加に伴い、低角度側へとピークがシフトしており、 $\text{Ca}^{2+}$  サイトへ Eu が 2 価として置換していることを示唆する結果となった。 $\text{Ca}^{2+}$  のイオン半径が約  $0.99 \text{ \AA}$  であるのに対して、 $\text{Eu}^{3+}$  のイオン半径が約  $0.95 \text{ \AA}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  のイオン半

径が約 1.09 Å であるので、Eu のドーパ量の増加に伴って格子定数が大きくなる（低角度側へとシフトする）には、Ca<sup>2+</sup>サイトに Ca<sup>2+</sup>のイオン半径よりも大きい Eu<sup>2+</sup>が置換しなければならないからである。ピーク位置については 7.5%品と 10%品がほとんど同じであることから、7.5%~10%に置換量の限界値があると考えられる。

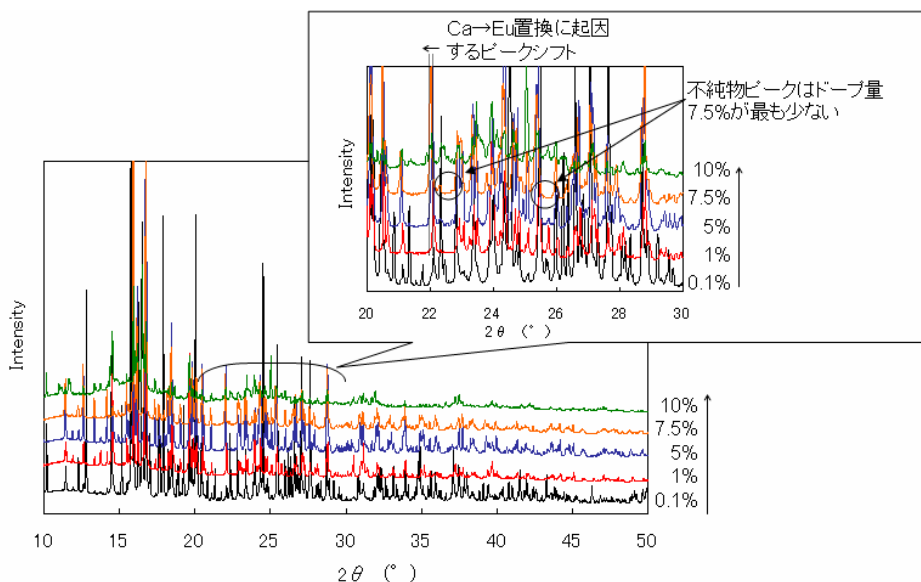


Fig.1 Diffraction profiles of Ca<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>:Eu.

Eu をドーパした Ca<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 新規相の Eu L<sub>III</sub> 吸収端の XANES スペクトルを Fig.2 に示す。6970eV 付近に Eu による吸収の増加が認められ、この吸収端エネルギーは EuCl<sub>2</sub> と等しかった。これより Eu は新規相の Ca<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 中で 2 価として存在していることが確認され、XRD 測定での Eu<sup>2+</sup>による Ca<sup>2+</sup>サイト置換を支持する結果となった。

詳細な構造解析については、結晶性が高く、また副生成物ピークが少ない試料を用い、DICVOL04 で指数付けと空間群の決定を行った。

解析から得られた結果を Table 1 に示す。

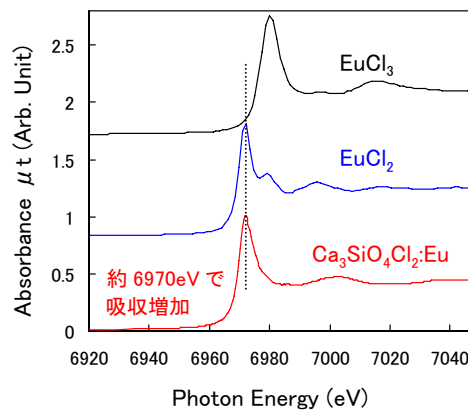


Fig.2 Eu-L<sub>III</sub> XANES spectra for Ca<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>:Eu and standard samples.

Table 1 Structure parameters of Ca<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>

**a=10.9609, b=10.1910, c=5.9135, α=90, β=90.237, γ=90**

**Monoclinic P2<sub>1</sub>/a, Z=4 V=660.55, M(19)=45.1, F(19)=108.5 Zero=0.0044**

新規相は既知の  $\beta$  相と同じ *Monoclinic*  $P2_1/a$  の空間群であるが、 $\beta$  の角度はほぼ  $90^\circ$  であり、結晶系としては斜方晶に近い構造ことがわかった。次に、EXPO2004 による直接法での構造決定を行い、原子のアサインを行ったのちにリートベルト法による構造の精密化を行った。その際のフィッティング結果、および得られた結晶構造を Fig.3 に示す。

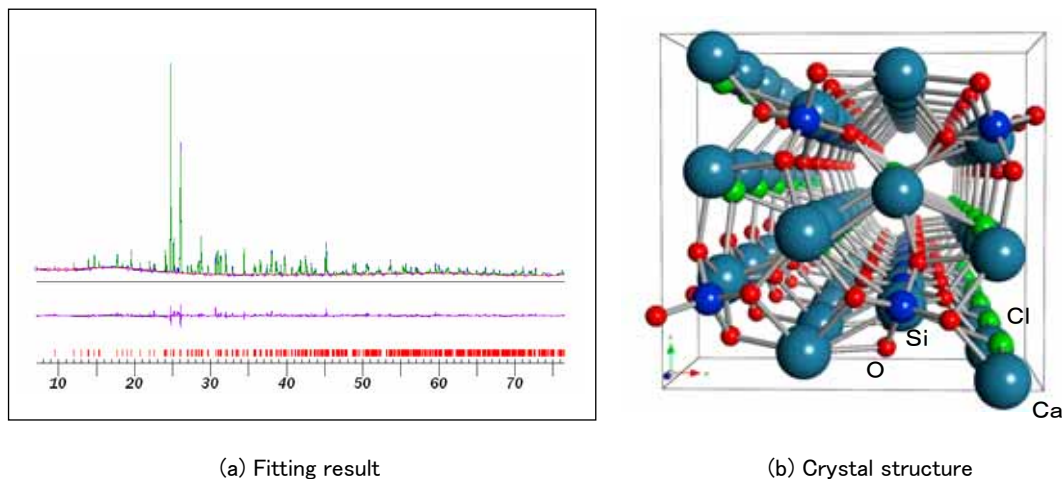


Fig.3 (a) Fitting result and (b) crystal structure of  $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$  analyzed by EXPO2004.

$$R_p = 4.846\%, R_{wp} = 6.481\%, R_e = 0.767\%, \text{GoF} = 8.454, R_F = 11.505\%, R_b = 12.849\%$$

リートベルト解析において、温度因子は共通のものを用いた。今のところ、温度因子は各 Ca サイトについて個別に精密化できておらず、Eu のドーピングにむらがある場合に現れるであろう温度因子の違いについては、明らかにできていない。現在、フィッティングを向上させるべく、詳細に解析を進めている。新規相の正確な原子位置、Eu が置換するサイトの配位環境を把握するとともに、 $\alpha$  相、 $\beta$  相などの既知構造の配位環境との違いを比較することによって、既知構造の  $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$  ( $\alpha$  相、 $\beta$  相) が緑に発光し、新規相は赤に発光するという発光機構の違いを明らかにしたい。

#### 参考文献

- 1) 田中克, 鬼丸俊昭, 梶原和夫, Manuel Peter, Xingwei Wu, 玉置寛人, 広崎尚登, 小笠原一禎, 玉谷正昭, 第 122 回結晶工学分科会研究会 (2005)
- 2) 発光材料・デバイスの動向, 2 章, 29(2006)
- 3) A. Winkler, W. Wicker, Z. Chem., 22, 52 (1982).
- 4) K. Miskiewicz, M. Pyzalski, Cem. Concr. Res., 18, 819 (1988).
- 5) J. Liu, H. Lian, C. Shi, J. Sun, J. Elec. Chem. Soc., 152(11), G880 (2005).