

# 窒化物蛍光体の精密構造解析

利用者 池田宏隆、伊村宏之

所属 (株)三菱化学

## 【結論】

赤色窒化物蛍光体のCASNの中性子回折測定を実施し、得られた回折パターンのRietveld解析を実施した結果、X線回折では困難であった同一サイトを占有するSiとAlおよびNとOの占有率の定量化および各元素の原子座標から正確な原子間距離を算出することに成功した。

これより、発光波長の変化は、発光中心であるEuが占有するサイトの結晶場が大きく変化（発光中心と配位子の平均距離や配位子の一部がNからOに変化）していることによると説明された。また、輝度の変化については、発光中心であるEuが占有するサイトと配位子の平均距離に相関傾向が確認された。

## 1. 目的

物質材料研究機構、東京工科大学、三菱化学は、現在知られている青色励起赤色蛍光体の中でもっとも輝度が高く、深い赤色発光を示す窒化物蛍光体CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu(以後「CASN」と呼ぶ)を共同開発した。蛍光体の特性(発光波長や輝度)は母体の結晶構造や発光中心であるEuを取り囲む配位環境(結晶場)に大きく影響を受けることが知られている。しかし、当該CASNは比較的新しい材料であるため不明な点が多く、特性向上のためにこれら結晶構造に関する詳細な知見を得ることは重要である。

CASNはAlとSiが結晶学的に同一サイトを占有する。また窒素サイトへ部分的に酸素が混入することがこれまでに確認されている。しかし一般的なX線回折法ではSiとAl、NとOは原子番号が近く(周期表で隣り合っており)、その区別が困難である。そこで、それぞれの元素について散乱能が大きく異なる中性子回折法によるRietveld解析によりSiとAl、NとOの区別またEu周りの原子間距離を正確に見積もることを試みた。

## 2. 試料

中性子回折測定は合成条件の異なるCASN蛍光体の以下4種類について実施した。

表1 試料リスト

| 試料番号 | 組成  | 発光波長  | 輝度   | 目的           |
|------|---|-------|------|--------------|
|      | Ca <sub>0.992</sub> Eu <sub>0.008</sub> AlSiN <sub>3</sub>  | 648nm | 87%  | 輝度低下の原因を探る   |
|      |   | 647nm | 103% |              |
|      |   | 647nm | 70%  |              |
|      | Ca <sub>0.7936</sub> Eu <sub>0.0064</sub> Al <sub>0.8</sub> Si <sub>1.2</sub> N <sub>2.8</sub> O <sub>0.2</sub> | 601nm | 84%  | 発光波長変化の原因を探る |

## 3. 実験結果

Rietveld解析は泉富士夫らによって開発されたRIETAN-2000\*1を用いた。

本報告では、CaとEuが占有するサイトを「CEサイト」、SiとAlが占有するサイトを「SAサイト」、NとOが占有するサイト(結晶学的に独立2サイト存在する)を「NO1サイト」、「NO2サイト」とした。CEサイトを占有するCaとEu(以後の考察ではEuの価数は原則2価とした)は組成に基づき仮想原子種の「M」:Ca/Eu=0.992/0.008)を当てはめた。主な精密化パラメーターは、格子定数、各元素占有率、原子座標、原子変位とした。

各試料のRietveld解析結果最終的な信頼性因子は以下(表2)の通りとなった。

表2 Rietveld解析の信頼性因子

| 試料 | s    | Rwp  | Rp   | Re   | RB   | RF   |
|----|------|------|------|------|------|------|
|    | 2.00 | 6.5% | 4.9% | 3.3% | 2.3% | 1.1% |
|    | 1.29 | 4.5% | 3.4% | 3.5% | 1.7% | 0.9% |
|    | 1.80 | 5.7% | 3.8% | 3.1% | 2.2% | 1.2% |
|    | 2.37 | 8.3% | 6.3% | 3.5% | 4.3% | 2.5% |

\*1 F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198-203.

格子定数を以下(表3)に示した。発光波長の短い試料の格子定数(但し*b*軸を除く)が特徴的に変化していることが確認された。試料 ~ の格子定数には特徴的な変化は見られなかった。

表3 格子定数

| 試料 | <i>a</i>  | <i>b</i>  | <i>c</i>  | <i>V</i>  |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|
|    | 9.7962(3) | 5.6499(2) | 5.0615(1) | 280.14(1) |
|    | 9.7969(1) | 5.6523(1) | 5.0637(1) | 280.40(1) |
|    | 9.8001(2) | 5.6495(1) | 5.0637(1) | 280.35(1) |
|    | 9.4279(3) | 5.6639(2) | 4.9792(2) | 265.88(2) |

各サイトの占有率を以下(表4)に示した。試料に代表されるように混入する酸素はNO2サイトへ選択的に置換される(酸素はNO1サイトに置換されない)ことが明らかとなった。また、試料によって、SAサイトのSiとAlの比に差があることも確認された。

表4 各サイトの占有率

| 試料 | CEサイト   | SiAlサイト |      | NO1サイト |      | NO2サイト  |      |
|----|---------|---------|------|--------|------|---------|------|
|    | M       | Si      | Al   | N1     | O1   | N1      | O2   |
|    | 0.96(1) | 0.55    | 0.45 | 1.00   | 0.00 | 1.00(1) | 0.00 |
|    | 0.97(1) | 0.51    | 0.49 | 1.00   | 0.00 | 0.97(1) | 0.03 |
|    | 1.00(1) | 0.50    | 0.50 | 1.00   | 0.00 | 0.98(1) | 0.02 |
|    | 0.63(1) | 0.77    | 0.23 | 1.00   | 0.00 | 0.76(1) | 0.24 |

CEサイト周りの配位距離を以下(表5)に示した。試料の平均距離は格子定数と逆の傾向を示し、発光波長が短い試料は平均距離がかなり長くなっていることが明らかとなった。また、試料 ~ についても輝度の低下に伴い平均距離が短くなる傾向が確認された。

表5 CEサイト周りの配位距離

| 試料 | CE-NO1a  | CE-NO1b  | CE-NO2a  | CE-NO2b  | CE-NO2c  | 平均    |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
|    | 2.416(3) | 2.416(3) | 2.574(5) | 2.554(5) | 2.506(4) | 2.493 |
|    | 2.431(2) | 2.431(2) | 2.604(3) | 2.523(3) | 2.494(3) | 2.497 |
|    | 2.420(2) | 2.420(2) | 2.601(4) | 2.524(4) | 2.481(3) | 2.489 |
|    | 2.524(4) | 2.524(4) | 2.641(7) | 2.555(7) | 2.407(6) | 2.530 |

#### 4. 考察

各種CASNの中性子回折測定を実施し、得られた回折パターンのRietveld解析を実施した結果、X線回折では困難であったSiとAl、NとOの占有率を定量化と各元素の原子座標から正確な原子間距離を算出することに成功した。

これより、発光波長の変化は、発光中心であるEuが占有するサイトの結晶場が大きく変化(発光中心と配位子の平均距離や配位子の一部がNからOに変化)していることによると説明された。また、輝度の変化についても、発光中心であるEuが占有するサイトと配位子の平均距離に相関傾向が確認された。