

シリコン含有酸窒化物の創製とその蛍光体応用

名古屋大学 未来材料・システム研究所 小林亮

Development of Silicon Containing Oxynitrides and their Application for Phosphor

Makoto Kobayashi

Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University

本研究では、これまでの研究者らの知見をもとに、蛍光体母体として機能する新規酸窒化物の探索とその発光特性調査を行った。探索により新規相が得られた組成において単結晶を作製し、単結晶 X 線回折測定をもとに構造解析を行った。その結果、見出された相が、空間群 $P6_3/m$ に属する $\text{Ca}_{4+x}\text{Y}_{3-x}\text{Si}_7\text{O}_{15+x}\text{N}_{5-x}$ で表される新規シリコン含有酸窒化物であり、これまでに報告のない $\text{Si}_7(\text{O},\text{N})_{19}$ であらわされるユニットを持ったまったく新しい化合物であることを明らかにした。このシリコンユニットは、この酸窒化物では、Ca と Y は 2 つのサイトをディスオーダーして占有しており、その配位多面体が稜共有することで、“層状”構造となっている。加えて本化合物は、 Eu^{2+} の賦活により 250—450 nm の励起で 550 nm に、 Ce^{3+} 賦活により 250—400 nm の励起で 413 nm と 550 nm に発光極大を示す蛍光体として機能した。

In this study, we explored new oxynitrides for phosphor application. As a result, single crystals of $\text{Ca}_{4+x}\text{Y}_{3-x}\text{Si}_7\text{O}_{15+x}\text{N}_{5-x}$ were obtained by solid state reaction method using a flux. Single-crystal X-ray analysis revealed that the compounds are isotypic and belong to the space-group type $P6_3/m$. Ca and Y atoms occupy the same site disorderly. Ca and Y-centered polyhedra are connected by edge-sharing, resulting in formation of a layer structure. $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ tetrahedra form an isolated $\text{Si}_7(\text{O},\text{N})_{19}$ unit, in which a $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ tetrahedron is located at the center of a 12-membered oxynitride ring $\text{Si}_6\text{O}_{15}\text{N}_3$. The present compounds are the first one having the $\text{Si}_7(\text{O},\text{N})_{19}$ unit. Eu^{2+} - and Ce^{3+} -doped samples exhibit broad blue emission with peaks around 550 and 413 nm under excitation at 250—450 and 250—400 nm, respectively.

1. はじめに

白色 LED (Light Emitting Diodes) および白色 LD (Laser Diodes) は、従来用いられてきた白熱球や蛍光灯に比べて低消費電力、長寿命、水銀不使用、小型化が可能および高耐衝撃性などの長所を有しているため、第 4 世代照明として既存照明に置き換わる形で実用化されている。照明用の白色 LED および LD の多くは、青色発光 LED または LD とそれらの青色光により励起される蛍光体の組み合わせによって白色光を発している。すなわち、要求に見合う蛍光体を創製することで、高輝度かつ多様な色味を有する高機能な照明デバイスが開発される。白色 LED・LD は実用化されているものの、LED・LD の高出力化に応じた高演色化や耐熱消光性の改善といった更なる機能向上や作製コストの低減を目指し

た新規の蛍光体開発が精力的に実施されている。しかし蛍光体は古くから知られている機能性材料であるため、特に、合成が比較的容易な酸化物をホストとする高機能な新規蛍光体を見出すことは現在においては困難を極めている。そういった背景から、窒化物蛍光体の開発が行われ、それらが優れた特性を示すことが報告されている¹⁾。しかしながら窒化物蛍光体の多くが合成に高温高压を必要とするため、合成環境が限られる、コストがかかるといった問題が存在していた。以上のことから、(1)比較的温和な条件(常圧)で合成が可能、(2)耐熱消光性が高い、(3)青色光での励起により適切な波長で発光する蛍光体の開発が求められていた。

酸窒化物は、窒化物よりは温和な条件で合成可能であることが多く、酸窒化物を対象とすることで上述の(1)を解決することができる。また、シリコンを含む窒化物が、 SiN_4 四面体が構築する剛直な骨格により耐熱消光特性が高いことが報告されている¹⁻³⁾。このことから、シリコン含有酸窒化物は、 Si(O,N)_4 が作る骨格により、耐熱消光特性が高い蛍光体となることが期待できる。したがって、シリコン含有酸窒化物蛍光体の開発を行うことで、(2)を解決することができる。一方、白色LEDおよびLD照明のための蛍光体には、より自然な光に近い白色を少数の蛍光体で実現するために、適度にブロードな発光帯を有することが求められている。 Ce^{3+} や Eu^{2+} からは、5d-4f遷移に由来するブロードな発光が得られ、また、5d軌道準位のポテンシャルは、ホスト化合物における結晶場や共有結合性に強く影響を受けるため、これらイオンの発光特性はホスト化合物の種類により大きく変化する⁴⁾。このことから、発光中心として Ce^{3+} や Eu^{2+} を選択することで、(3)の解決を狙うことができる。

以上のことから本研究では、未開拓な領域である酸窒化物を対象とした蛍光体母体として機能する化合物の探索を実施し、見出した蛍光体の構造解析および発光特性調査を試みた。

2. 実験方法

2.1 探索スキーム

$\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 系において、Fig. 1に示すような組成図を考え、それらを合成することで新規物質探索を行った。より具体的には、Fig. 1に示す各点の組成比で CaCO_3 、 Eu_2O_3 、 Y_2O_3 、 SiO_2 、 Si_3N_4 を混合し(EuはCaサイトに置換するとして、Caに対し2%)、0.85 MPaGの N_2 雰囲気下、1523-2173 Kで4時間焼成した試料の結晶相を粉末X線回折(XRD)測定により評価した。既知パターンに帰属できない回折パターンを新規相とし、その中で、蛍光分光分析により発光が確認できるものの組成の周辺でさらに詳細に組成を変化させて、高相純度で新規相が得られる組成を探索した。

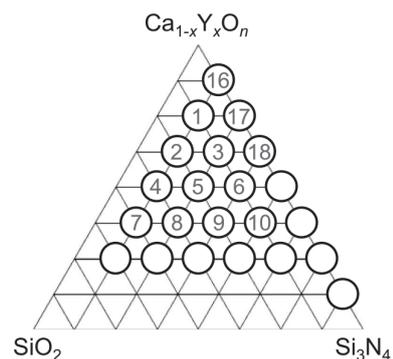


Fig. 1 Artificial compositions to survey for new compounds in $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ system.

2.2 単結晶・粉末合成および解析

2.1において高相純度で得られた組成において、フラックス剤を添加し、ペレット成型後、焼成をすることで単結晶合成を試みた。焼成後のペレットを粉砕し、塩酸で洗浄後、乾燥

させた。これら試料から板状の無色結晶を採取し、単結晶 XRD およびエネルギー分散型 X 線分光器を備えた走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) を用いて測定を行った。また同様に粉末の合成も行い、粉末 XRD 測定や蛍光分光測定などにより評価を行った。

3. 結果と考察

3.1 探索結果

66 組成に対して複数の条件で焼成を行い、200 サンプル以上を合成した結果、図 1 の 1, 2, 3 で既知の化合物では同定できない XRD パターンを示す発光する試料が得られた。そこで、その周辺でより細かい比でライブラリを作成し、合成を行い、未知相が相純度よく得られる組成を決定し、その組成で単結晶合成を試みた。その結果、 $\text{CaCO}_3:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{CeO}_2:\text{SiO}_2:\text{Si}_3\text{N}_4 = 5.77:0.62:0.03:2.8:1.4$ とした混合粉にフラックスとして CaF_2 を 20 wt% 添加し、 N_2 雰囲気下で 1733 K で 4 時間焼成後、1373 K まで 60 K h^{-1} 、1173 K まで 100 K h^{-1} で徐冷することで、新規相の単結晶 1 を得た。また、焼成プロファイルを変えることで、単結晶 2 および 3 を得た。

3.2 新規相の構造解析

単結晶 XRD 測定の結果を Table 1 にまとめた。1-3 は $P6_3/m$ に属する $\text{Ca}_{4+x}\text{Y}_{3-x}\text{Si}_7\text{O}_{15+x}\text{N}_{5-x}$ の組成で表される同型構造の化合物であり、Fig. 2 に示す構造を有することが明らかとなった。

Ca:Y:Si 比は SEM-EDS 測定に基づき決定し、O/N 比は、カチオン比に合うように決定した。また、本化合物には 5 つのアニオンサイトが見出され、結合距離、bond valence sum (BVS) およびポーリングの第 2 法則に基づき酸素と窒素の占有サイトを決定した⁵⁻⁸⁾。具体的には、酸素は Si を 3 つ以上同時に架橋できないと考えられる (ポーリングの第 2 法

Table 1 Details of crystal structure analysis

	1	2	3
Formula	$\text{Ca}_4\text{Y}_3\text{Si}_7\text{O}_{15}\text{N}_5$	$\text{Ca}_{4.5}\text{Y}_{2.5}\text{Si}_7\text{O}_{15.5}\text{N}_{4.5}$	$\text{Ca}_5\text{Y}_2\text{Si}_7\text{O}_{16}\text{N}_4$
M_r	933.71	910.31	886.89
T / K	293	296	293
Radiation type	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$
Crystal system	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Space group	$P6_3/m$ (176)	$P6_3/m$ (176)	$P6_3/m$ (176)
$a, b, c / \text{\AA}$	10.0884(5), 10.0884(5), 9.9740(5)	10.0792(5), 10.0792(5), 9.9900(5)	10.0541(2), 10.0541(2), 10.0168(4)
$\alpha, \beta, \gamma / ^\circ$	90, 90, 120	90, 90, 120	90, 90, 120
Unit-cell Volume / \AA^3	879.11(10)	878.92(10)	876.89(4)
Z	2	2	2
Abs. coeff. / mm^{-1}	11.56	10.08	8.63
Crystal size / mm^3	$0.07 \times 0.04 \times 0.01$	$0.07 \times 0.06 \times 0.01$	$0.05 \times 0.03 \times 0.02$
Total no. of reflections	8201	8568	8532
Independent	778	709	702
Observed [$I > 2\sigma(I)$]	699	688	681
Restrain	1	1	1
Parameter	62	63	63
GoF	1.10	1.19	1.09
$R, wR [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.025, 0.058	0.033, 0.091	0.024, 0.062
Largest diffraction peak and hole $\Delta\rho$	1.25, -0.56	1.83, -0.64	0.50, -0.86

則)ことから, Si を 3 つ架橋するアニオンサイトを窒素とするとともに, Si—(O, N) 距離が著しく長い(1 において, 1.634 (2) – 1.686 (4) Å vs. 1.803 (7) Å) アニオンサイトを窒素とした。Ca/Y 比により O/N 比が変化するが, このとき, N4 サイトが酸素と窒素でディスオーダーするものとした。

Ca と Y は 2 つのサイト ($M1$, $M2$) をディスオーダーして占有しており, 配位数はそれぞれ 6 と 8 である。 $M1$ サイトは 1–3 のいずれにおいても 6 つの酸素で配位されている。一方で, $M2$ サイトは x により配位環境が異なっており, 1 では 6 つの酸素と 2 つの窒素が配位しており, 2 と 3 では, N4 サイトのディスオーダーにより, $M2O_6N_2$ または $M2O_7N$ となることが示された。これらの配位多面体は ab 面に広がっており, “層状” 構造となっている。Ca の占有率は, $M1$ で 0.1379 (14) (1), 0.1338 (14) (2), 0.2572 (14) (3), $M2$ で 0.6437 (2) (1), 0.7277 (2) (2), 0.7905 (2) (3) と精密化され, Ca が大きな $M2$ に優先的に占有されていることが明らかとなった。これは, Ca^{2+} が Y^{3+} より大きなイオン半径を有することと矛盾しない。

シリコンのサイトは 3 つ ($6h$, $6h$, $4f$) 確認された。 $6h$ サイトは SiO_3N 四面体構造を有しており, これらが頂点共有することで 12 員環 $Si_6O_{15}N_3$ を形成している。 $4f$ サイトはスプリットサイトとして解析され, このサイトが $Si_6O_{15}N_3$ の上または下に配置されることでこれまでに報告のない $Si_7(O,N)_{19}$ で表されるユニットを形成していることが明らかとなった。このシリコンユニットは, $(Ca, Y)(O, N)_n$ 層と $Si(O, N)_4$ 層という金属多面体の“層状”構造に挟まれて存在している。

新規酸窒化物を母体として Ca に Eu^{2+} を, Y に Ce^{3+} をそれぞれ賦活すると蛍光体として機能した。Fig. 3 に, $Ca_5Y_2Si_7O_{16}N_4$ (3) において, Eu^{2+} または Ce^{3+} を, Ca または Y に対して 2 mol% 加えて作製した粉末の励起発光スペクトルを示す。これらにより本化合物が, Eu^{2+} の賦活により 250–450 nm の励起で 550 nm に, Ce^{3+} 賦活により 250–400 nm の励起で 413 nm と 550 nm に発光極大を示す蛍光体として機能することが明らかとなった。 Eu^{2+} 賦活体の発光における 630 nm 付近に観測される複数の鋭い発光ピークは, Eu^{3+} の $f-f$ 遷移による発光である推測した。これは, 2 価と 3 価の Ca と Y が同じサイトに占有さ

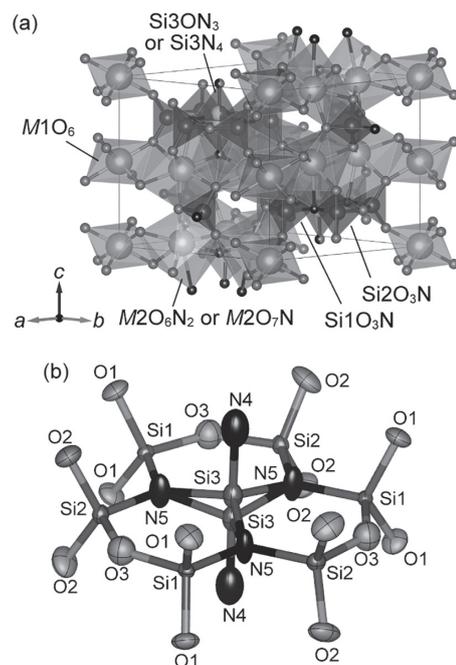


Fig. 2 (a) Crystal structure of 3. Pink: Ca, green: Y, blue: Si, red: O, black: N. White color in Si-sites indicates the fraction of vacancy. (b) Atomic arrangement around Si atoms in the structure of 1. Displacement ellipsoids are drawn at the 90% probability.

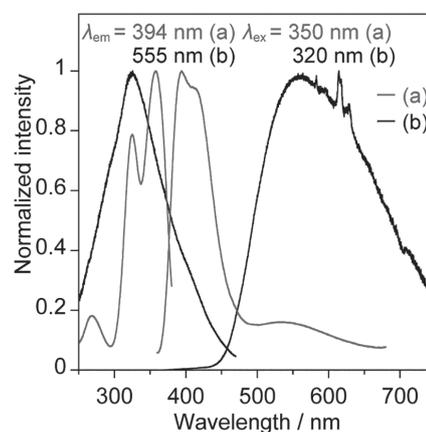


Fig. 3 Excitation and emission spectra of (a) Ce^{3+} or (b) Eu^{2+} -activated $Ca_5Y_2Si_7O_{16}N_4$ powder.

れること、および、BVSがM1で2.87、M2で2.19であることから、Euの一部がM1サイトに占有し、2価に還元されにくくなっていることに由来すると考えた。一方でCeの2つの発光帯は、M1およびM2サイトにそれぞれ占有したCe³⁺によるもの推測した。6配位のM1サイトは、8配位のM2サイトよりも平均結合距離が短く、結晶場分裂が大きいといえる。そのため、Ce³⁺の5dエネルギー準位は、M1サイトの方がM2サイトよりも低くなる。従って、400 nm付近の発光はM2サイトに置換されたCe³⁺に由来し、450—690 nmの発光はM1サイトに置換されたCe³⁺に由来すると結論付けた。吸収率、外部量子効率、内部量子効率は、320 nmで励起したEu²⁺賦活試料において、77.5%、6.80%、8.77%、350 nmで励起したCe³⁺賦活試料において、62.9%、9.93%、15.8%であった。また、423 Kにおける発光の積分強度は、室温時の強度に対して、Eu²⁺賦活時で40%、Ce³⁺賦活時で30%程度あり、大きな熱消光を示した。その要因は、Fig. 2 (b)で示したように、Siがクラスターを形成することで構造が剛直ではないことに由来すると考えている。

4. 結論

CaO-Y₂O₃-SiO₂-Si₃N₄系の新規酸窒化物探索の結果、P6₃/mに属するCa_{4+x}Y_{3-x}Si₇O_{15+x}N_{5-x} (x = 0, 0.5, 1)で表される新規化合物を発見した。この化合物は、これまでに報告のないSi₇(O, N)₁₉クラスターを有しており、(Ca, Y)(O, N)_n層とSi₇(O, N)₁₉層からなる構造を有していた。見出した新規化合物は、Eu²⁺およびCe³⁺賦活により蛍光体として機能することを明らかにした。熱により大きく消光する蛍光体であり、それは、構造解析の結果より、Si(O, N)₄が狙ったように構造中でネットワークを作っていないためであると推察した。今後、元素置換による機能の拡張、同アプローチによる更なる新規化合物の発見が期待される。

5. 謝辞

本研究は、平成30年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。研究協力者である東北大学多元物質科学研究所・垣花真人教授(現 大阪大学産業科学研究所・特任教授)、同・加藤英樹准教授(現 同教授)、東北大学大学院・安永拓矢君、東北大学多元物質科学研究所・長濱千賀子技術補佐員に厚く御礼申し上げます。

6. 参考文献

- 1) L. Wang, R.-J. Xie, T. Suehiro, T. Takeda, N. Hirosaki, *Chem. Rev.*, 118, 1951 (2018).
- 2) K. Ueda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, H. Yamamoto, *Electrochem. Solid. State Lett.*, 9, H22 (2006).
- 3) T. Takeda, R.-J. Xie, T. Suehiro, N. Hirosaki, *Prog. Solid State Chem.*, 51, 41 (2018)
- 4) P. Dorenbos, *J. Lumin.*, 104, 239 (2003).
- 5) P. E. D. Morgan, *J. Mater. Sci.*, 21, 4305 (1986).
- 6) A. Fuertes, *Inorg. Chem.*, 45, 9640 (2006).
- 7) C. Braun, M. Seibald, S. L. Bröger, O. Oeckler, T. D. Boyko, A. Moewes, G. Miede, A. Tücks, W. Schnick, *Chem. Eur. J.*, 16, 9646 (2010).
- 8) C. Maak, R. Niklaus, F. Friedrich, A. Mähringer, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Chem. Mater.*, 29, 8377 (2017).