

平成 21 年 5 月 14 日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2008～2008

課題番号：20900101

研究課題名（和文）アルミニウム系酸窒化物における希土類発光中心の構造制御

研究課題名（英文）Structural control around rare earth ion for phosphor in oxynitrides formed with aluminum

研究代表者

吉川 信一（KIKKAWA SHINICHI）

北海道大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10127219

研究成果の概要：

AlN 擬似多形 15R 相 $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ に Eu^{2+} をドーブした蛍光体を合成して、蛍光特性を調べた。

1) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlN}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3=1/8/4$ の原料組成比を $1/12.8/6.4$ とし 0.5at% ユーロピウムを添加したゲル化窒化生成物を 1750 で 3 時間ホットプレス処理すると、15R ポリタイポイドが主相で $-\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む混合物が得られ、450nm 付近で青色発光した。

2) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN および Eu_2O_3 を原料とし 1800～1850 でホットプレスする固相反応法によって、15R 相 $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ にユーロピウムドーブした蛍光体の単一相が生成した。440nm 付近に最大強度をもち 450nm 付近に肩のある Eu^{2+} の $4f^65d\ 4f^7$ に帰属される発光ピークをもつ青色発光を示した。

これらの実験結果より、ポリタイポイド 15R 相 $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ は、紫外光および電子線励起で 450nm 付近に最大強度をもち青色発光を示し、 Eu^{2+} は複数波長で発光することが明らかになった。酸窒化物ホスト中では Eu^{2+} の周りの配位様式には、少なくとも二種類はあることが判明した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	0	1,900,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	1,900,000	0	1,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、無機工業化学

キーワード：構造機能材料、光物性、無機工業化学、蛍光体、サイアロン

1. 研究開始当初の背景

LED やディスプレイなどの様々な用途に向けて耐久性のある高輝度蛍光体が求められている。アルミニウムなどの軽元素からなる化合物には、可視光域において透明で耐熱性

にも優れるものが多い。また窒化物では酸化物よりも共有結合性が強く、酸窒化物では窒化物よりもバンドギャップが大きく無色であるために高い量子効率が期待される。さらに希土類発光中心に対する酸素と窒素によ

る多様な配位様式が出現するところから、様々な波長の発光が期待される。ユーロピウムを共存させて窒素化アルミニウムをゲル化窒化合成すると、マグネトプラムバイト型の結晶構造を持つと思われる化合物が微量生成し、とりわけ0.5at%ユーロピウムを添加した生成物は強い青色発光を示すことを既に報告した[S. Kikkawa et al., Preparation of aluminum oxynitride by nitridation of a precursor derived from aluminum-glycine gel and the effects of the presence of europium, J. Amer. Ceramic Soc., 91(3), 924-928 (2008).]。

2. 研究の目的

本研究ではアルミニウム系酸窒化物をホストとした Eu^{2+} ドープ蛍光体は複数波長で発光する事を示すべく、AIN 擬似多形 15R 相 $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ に Eu^{2+} をドープした蛍光体を、1)ゲル化窒化法および2)固相反応法で合成し、新たな蛍光体となる可能性を示すことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) $-\text{Si}_3\text{N}_4$ を分散した AIN および $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の混合水溶液に、グリシンをゲル化剤として添加してゲル化窒化合成した。そののち5気圧の窒素雰囲気の中で、1400~1900、1~3時間ポストアニールした最終生成物の結晶相を検討した。

(2) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、AIN および Eu_2O_3 を原料とし、既報の1750における相図に従った所定モル比のエタノール湿式混合粉を、ボールミル、乾燥したのち、上記と同様にホットプレス処理して固相反応合成した。

4. 研究成果

(1) ゲル化窒化法による AIN 擬似多形 15R 相 $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ とユーロピウムドープ蛍光体の生成 [Y. Masubuchi et al., Photo luminescence of Eu-doped β - and 15R SiAlONs prepared through citrate route, J. Am. Cer. Soc., submitted.]

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を原料としてゲル化窒化しても、窒素含有量は少なく生成物は高々 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ である[1]。そこで AIN をアルミニウム源の一部分とした Si/Al=1/4 原料組成のゲル

化窒化生成物を1750、1時間ホットプレス処理することによって、15R相を多く含む生成物を得ることができた。ユーロピウムを5at%添加した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlN}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3=1/8/4$ 原料組成からのホットプレス処理生成物(a)では、15Rポリタイポイド相とともに図1に示すように $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、1at%添加した場合(b)には

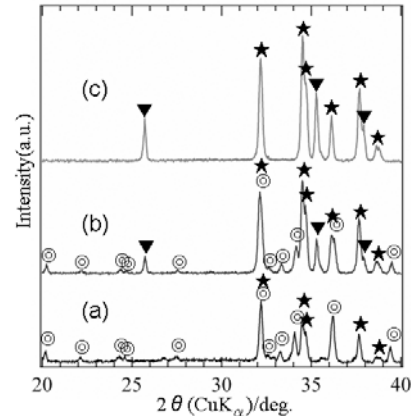


図1 15Rを主相とする生成物のXRD
 : 15R, : $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$, : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ も共存した。さらに原料組成比を1/12.8/6.4とし0.5at%ユーロピウムを添加して1750で3時間ホットプレス処理すると、(c)15Rポリタイポイドが主相で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を含む混合物が得られた。いずれも図2のように青色の発光を示し、 $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$ が共存した生成物(a)の発光スペクトルは、 $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.25}:\text{Eu}$ のスペクトルと類似していた。しかし結晶構造中にユーロピウムを含有する可能性のない $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみが共存した(c)の場合には、15Rポリタイポイド相が青色発光の原因と考えられた。

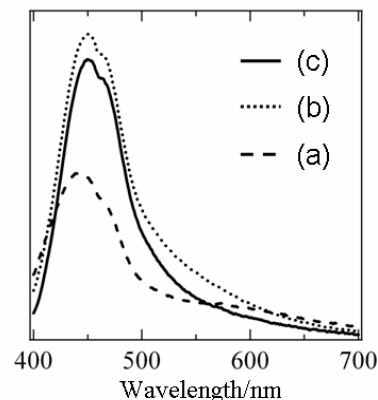


図2 15Rを主相とする生成物の発光スペクトル

(2) 固相反応法による 15R 相 $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ユーロピウムドープ蛍光体単一相の生成 [X. W. Zhu et al., Synthesis and photoluminescence of Eu^{2+} -doped 15R-sialon phosphors, in preparation.]

AlN 擬似多形 15R 相の生成条件が Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3 - SiO_2 四成分の相図として既に報告されている。そこでこれらを原料とする固相反応法での合成を試みた。ホットプレス温度が 1700 °C では図 3 に示すようにまだ反

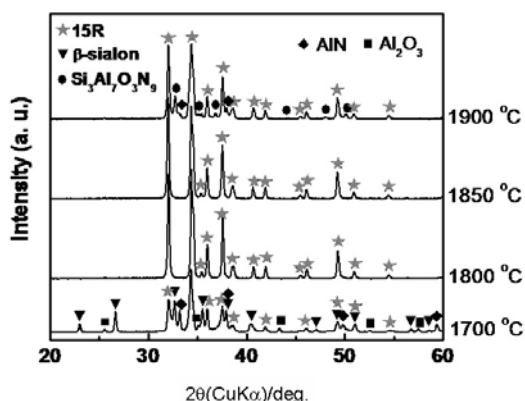


図 3 ポリタイポイド 15R 相(z=4)生成の温度変化

応が十分には進行せず、未反応な原料が多く見られた。しかし 1800 ~ 1850 °C では単一相であった。1900 °C では更に窒化反応が進行して一部 AlN が生成したため、 $\text{Si}_3\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}_9$ も不純物として生成した。これらの生成物は図 4 に示

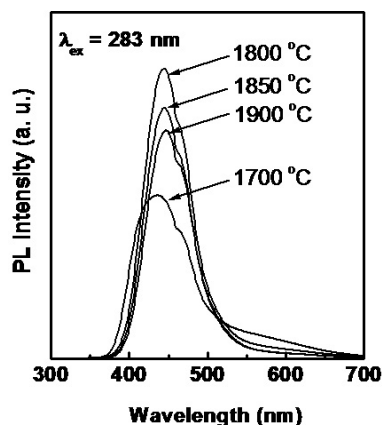


図 4 ポリタイポイド 15R 相(z=4)の PL

すように 450nm 付近に最大強度をもつ Eu^{2+} の $4f^65d$ $4f^7$ に帰属される青色発光を示した。その相対強度は XRD での 15R 相の生成率と相関性があった。またこれらの発光スペクトル

はいずれもわずかに長波長側に肩があり、複数波長での発光が観測された。100 μA までの励起電流では直線的に 450nm 付近の発光強度が増加する CL 挙動が見られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

X. Cailleaux, María del Carmen Marco de Lucas, O. Merdrignac-Conanec, F. Tessier, K. Nagasaka and S. Kikkawa, Structural study of gallium oxynitrides prepared by ammonolysis of different oxide precursors, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 045408 (2009). 査読有

F. Tessier, P. Maillard, F. Cheviré, K. Domen, S. Kikkawa, Optical properties of oxynitride powders, *J. Cer. Soc. Jpn.*, 117(1), 1-5 (2009). 査読有

S. Kikkawa, N. Hatta and T. Takeda, Preparation of aluminum oxynitride by nitridation of a precursor derived from aluminum-glycine gel and the effects of the presence of europium, *J. Amer. Ceramic Soc.*, 91(3), 924-928 (2008). 査読有

S. Kikkawa, T. Takeda, A. Yoshiasa, P. Maillard and F. Tessier, Crystal structure and optical properties of oxynitride rare-earth tantalates $\text{RTa}(\text{O},\text{N})$ ($\text{R}=\text{Nd},\text{Gd},\text{Y}$), *Mater. Res. Bull.*, 43, 811-818(2008). 査読有

S. Yamamoto, S. Kikkawa, Y. Masubuchi, T. Takeda, H. Wolff, R. Dronowski and A. Yoshiasa, Chemical synthesis, structure elucidation, and quantum-chemical modeling of a Cr^{3+} doped gallium oxynitride made by precursor nitridation, *Solid State Commun.*, 147, 41-45 (2008). 査読有

[学会発表] (計 6 件)

吉川信二、日本化学会第 89 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス(船橋市)、3/27 (2009)、ゲル化窒化合成した酸窒化物系光機能材料

Y. Masubuchi, T. Motohashi, S. Kikkawa, 第 47 回セラミックス基礎科学討論会、گرانキューブ大阪(大阪市)、1/9 (2009)、Photoluminescence and Structure of Eu^{2+} doped Apatite-type Lanthanum Silicon Oxynitride

Y. Masubuchi, M. Yoshikawa, N. Hatta, T. Takeda, S. Kikkawa, The IUMRS International Conference in Asia 2008 (ICMRS-ICA 2008), Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan, 12/11 (2008), Eu

doped Aluminum and Aluminosilicate Oxynitride Phosphor Prepared through Citrate Route

X. Zhu, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, The IUMRS International Conference in Asia 2008 (ICMRS-ICA 2008), Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan, 12/11 (2008), Synthesis and Photoluminescence Properties of Eu²⁺-Doped 15R Sialon

朱新文、鱒淵友治、吉川信一、日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム、北九州国際会議場（北九州市）、9/19 (2008)、Eu 添加した 15R AlN-polytypoid 蛍光体の合成と発光特性

Y. Masubuchi, M. Yoshikawa, T. Takeda and S. Kikkawa, Joint STAC-2-STSI Conference, OVTA, Chiba, Japan, 5/31 (2008), Luminescence of Eu-doped β - and 15R-SiAlON Prepared through Citrate Route

〔その他〕

ホームページ等

<http://rose.hucc.hokudai.ac.jp/~q16641/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

吉川 信一 (KIKKAWA SHINICHI)

北海道大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：1 0 1 2 7 2 1 9

(2)研究分担者

鱒淵 友治 (MASUBUCHI YUJI)

北海道大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：8 0 4 6 6 4 4 0

(3)連携研究者

なし