

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15022

研究課題名（和文）ギガパスカル超高压領域における新規窒化物系蛍光体の創成

研究課題名（英文）High-pressure synthesis of a novel nitride phosphor in the gigapascal range

研究代表者

佐々木 拓也（Sasaki, Takuya）

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：70815787

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではギガパスカル（数万気圧）領域の超高压力下において新規窒化物系蛍光体の合成を行い、 Ca_3N_2 - Si_3N_4 系の $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ 組成において窒化物ガラス相を母体材料とする新規Eu賦活蛍光体を高温高压合成することに成功した。ガラス蛍光体 $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$ は近紫外線励起によってブロードな黄色発光を示し、結晶相 $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$ とは異なる発光特性であった。酸化物ガラス相を母体材料とした蛍光体は多数報告されているが、窒化物ガラス相を母体材料とした蛍光体は本研究によって初めて見いだされた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を通して、窒化物系蛍光体を高压合成するための合成指針を構築するに至り、今後の高压下での物質合成に大いに寄与するといえる。また、報告例の僅少な窒化物アモルファス相の合成に成功し、 Ca_3N_2 - Si_3N_4 系においては初めて報告例である。また、窒化物アモルファス相（ガラス）が酸化物ガラス蛍光体と同様に蛍光体の母体材料となりうることを見出し、蛍光体母体材料の候補領域として今後より一層発展すると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on the high-pressure synthesis of nitride phosphors in the gigapascal (GPa) range and successfully synthesized a novel Eu^{2+} -activated nitride glass phosphor with a composition of $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ in the Ca_3N_2 - Si_3N_4 system. The glass phase $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$ phosphor exhibited broad yellow photoluminescence by excitation of near-ultraviolet irradiation and had different photoluminescence properties from the crystal phase $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$ phosphor. In addition, the nitride glass phosphor was found for the first time in this study compared to the many reported oxide glass phosphors.

研究分野：無機材料科学

キーワード：高压合成 窒化物 蛍光体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

蛍光体は波長変換材料として青色 LED を励起源とする照明用白色 LED などの様々な用途に利用されている。蛍光灯や白色 LED などの照明用途に利用される蛍光体は一般的に母体材料と賦活剤で構成され、励起・発光波長や発光効率などはこの組み合わせに強く影響される。中でも、母体材料を窒化物とした窒化物系蛍光体は高輝度かつ温度消光の少ない優れた蛍光体として白色 LED 用蛍光体として利用され、結晶学的観点においても特徴的な材料である。窒化物系蛍光体の合成には様々な方法が報告されている。最も一般的な手法は原料に窒化物を使用した窒素雰囲気下での固相反応法であるが、この手法では合成時に原料窒化物の分解による仕込み組成からのズレが起こる場合があり、発光強度低下の一因となり得る。原料窒化物の分解を防ぐために、ガス加压による高窒素分圧環境を発生可能な加压焼成炉 (~ 0.99 MPa) や熱間等方圧加压装置 (HIP, ~ 200 MPa) を用いた合成手法も利用されているが、高压ガス保安法などの法規制による制約がある。また、合金の直接窒化法、ガスもしくは炭素を用いた還元窒化法及びアモニウム塩合成法などでも合成されているが、反応性を高めるために使用するアンモニアガスやシアンガスの危険性の問題もある。そこで上記のような課題を解決した革新的なアプローチが窒化物系蛍光体のさらなる物質開拓には必要不可欠であり、本研究ではより高圧力な GPa オーダーでの高窒素圧環境を実現可能な超高压力合成法に着目した。

超高压力合成法は数万気圧 (ギガパスカル, GPa) オーダーの超高压力を試料に印加しながら反応を行う合成法である。ギガパスカルの圧力領域では結晶格子が大きく縮み、自由エネルギーが変化することで様々な特異な現象が起こりうる。その特徴の中でも、高压安定相 (高配位数・高密度な結晶構造の物質や大気圧下に存在しない変則組成化合物) の合成が可能である点を利用し、大気圧下では合成困難な構造の物質を蛍光体の母体材料とすることが可能である。また、密閉環境下での高蒸気圧物質の昇華・分解の抑制などの効果は高窒素圧環境を発生させるとともに、原料仕込み比を維持することで窒素欠損の少ない良質な蛍光体を合成できる。以上のように、超高压力合成法は新規窒化物系蛍光体の創製に有用であるが、これまでの合成報告例は僅少である。したがって、超高压力合成法を窒化物系蛍光体合成に利用するための広範な合成指針の構築が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、通常の合成方法では実現できない超高窒素圧密閉環境を超高压力合成法により発生させることで原料組成を維持した状態で反応を行うとともに、常圧下で合成困難な結晶構造の物質を蛍光体の母体材料とした新規窒化物系蛍光体の創製と高压合成指針の構築を行うことを目指した。

3. 研究の方法

出発原料として Mg_3N_2 、 Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、 AlN 、 Si_3N_4 および Eu_2O_3 粉末を Ar 雰囲気グローブボックス内で所定のモル比となるよう秤量および混合を行った。高压高温発生用試料セル内の h-BN 試料カプセルに Ar 雰囲気グローブボックス内で原料混合粉末を充填し、DIA 型キュービックマルチアンビルプレスを使用して加压した。所定の圧力まで加压後、試料セル内のグラファイトヒーターに通電することで抵抗熱により加熱し、蛍光体試料の合成を行った。合成条件はそれぞれ合成圧力を 2~7 GPa、合成温度を 700~1400 °C、保持時間を 30~60 分とした。その後、試料セルを常圧まで減圧し、試料を回収した。回収した試料は実験室系および放射光粉末 X 線回折 (XRD) 測定にて相同定を行った。発光特性を評価するための励起蛍光スペクトル測定は日本分光製 FP-8500 型蛍光分光光度計を使用して測定した。また、Eu の価数および局所構造の推定は放射光硬 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により行った。

4. 研究成果

既存の窒化物蛍光体や窒化物相が多数報告されている Ca_3N_2 - AlN - Si_3N_4 系や Ca_3N_2 - Si_3N_4 系、 Sr_3N_2 - AlN - Si_3N_4 系に着目し、様々な窒化物蛍光体および酸窒化物蛍光体 (例えば、Eu 賦活 $CaAlSiN_3$ 、Eu 賦活 $Ca-\alpha$ - $SiAlON$ 、Eu 賦活 $Sr-\alpha$ - $SiAlON$ 、Eu 賦活高压相直方晶 $Ca_2Si_5N_8$ および Eu 賦活 $Ca_{16}Si_{17}N_{34}$) を高压合成した。その結果、高压環境であっても大気圧での窒化物系蛍光体の合成と同等以上な 1200 °C 以上の高温環境が必要であることが示された。

その中でも、 $Ca_3N_2 : Si_3N_4 = 5 : 2$ 、4 GPa、1400 °C、60 分の条件で高压合成した試料の XRD パターンを図 1 に示す。XRD パターンには試料カプセル由来の h-BN 以外の回折線は存在せず、アモルファス相の存在を示すブロードで広範囲にわたるハローが確認された。また、2 GPa、1400 °C で合成した試料でも 4 GPa の試料と同様のハローが観測された。この組成においては α 相 $Ca_5Si_2N_6$ [1] と β 相 $Ca_5Si_2N_6$ [2] が報告されているが、どちらの多形の結晶相も生成しなかった。このアモルファス相生成の要因を評価するために、4 GPa、1400 °C で 30 分間、反応させた後に 800 °C まで徐冷して、さらに 30 分間熱処理を行うことで、アモルファス相の結晶化を試みた。熱処理した試料の XRD パターンを図 2 に示す。熱処理を行った試料には $Ca_{16}Si_{17}N_{34}$ と CaO に由来する回折ピークが観測された。CaO は回収した試料に残存した Ca_3N_2 が空气中で酸化し、生成し

たと推察される。低温で熱処理したことにより、アモルファス相は生成せずに、 $\text{Ca}_{16}\text{Si}_{17}\text{N}_{34}$ として結晶化した。この際、常圧結晶相である $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ (α 相および β 相)は生成しなかった。 $\text{Ca}_{16}\text{Si}_{17}\text{N}_{34}$ のCaサイトの配位数(6~8配位)は $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ (5~6配位)よりも大きいことから、高圧下でより高配位数なCaサイトを有する $\text{Ca}_{16}\text{Si}_{17}\text{N}_{34}$ が安定であると推察される。以上の結果から、 $\text{Ca}_3\text{N}_2:\text{Si}_3\text{N}_4=5:2$ の組成では、1400℃で熔融した試料が試料セル中のヒーターへの通電を停止したことで急冷され、アモルファス相 $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ として回収された。これは、熔融状態から急冷して作製する一般的な酸化物ガラス蛍光体と同様である。また、窒化物におけるアモルファス(ガラス)相の生成報告は少なく、 $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 系においては初めて成功した。

蛍光特性評価のためにEuを微量賦活した試料でも結晶相は生成せず、アモルファス相であった。試料は橙色を呈しており、近紫外線(365 nm)照射によって黄色の発光を示した。しかしながら、大気中に24時間、試料を放置すると、表面が白色に変化した。変化後の試料のXRDパターンはアモルファス由来のハローに加えて、 CaCO_3 の回折線が出現した。このことから、アモルファス相 $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ は大気中の水もしくは酸素と容易に反応し、分解することが示された。 $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ は α 相および β 相の結晶相でも大気下で同様に不安定であると報告されており、結晶相もしくはアモルファス相に関わらず、この組成では大気中で不安定であると推察される。

合成後、Ar雰囲気グローブボックス内で試料セルから取り出し、測定ホルダーに充填したEu賦活アモルファス試料の励起蛍光スペクトルを図3に示す。励起蛍光スペクトルはどちらも Eu^{2+} の4f-5d遷移に由来するブロードなバンドであり、近紫外領域の励起スペクトルのピークは357 nmに位置していた。蛍光スペクトルは450~700 nmの可視光領域全体の広帯域なバンドであり、蛍光ピークは560 nmに位置していた。Eu賦活アモルファス試料のX線吸収微細構造(XAFS)測定を行い、Eu吸収端のX線吸収端近傍構造(XANES)を標準試料と比較したところ、Euの価数は3価が混在しているものの2価であることが示され、励起蛍光スペクトルと整合していた。また、XAFS測定による広域X線吸収微細構造(EXAFS)からEu-N距離がおよそ2.5 Åであり、一般的なCa(Eu)-N距離と一致することが示された。Eu賦活アモルファス相 $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ はEu賦活 α 相 $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ (結晶相)と比較して、励起スペクトルおよび蛍光スペクトル共に低波長側に位置していた。これはアモルファス相と結晶相でEuの配位環境が異なることに起因すると推察される。

以上の結果より、本研究ではギガパスカル(数万気圧)領域の超高圧力下において新規窒化物蛍光体の合成を行い、 $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 系の $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ 組成において窒化物アモルファス相を母体材料とする新規Eu賦活蛍光体を高温高圧合成することに成功した。Eu賦活 $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6\text{:Eu}^{2+}$ アモルファス蛍光体は近紫外線励起によってブロードな黄色発光を示し、Eu賦活結晶相 $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ 蛍光体とは異なる発光特性であった。酸化物ガラス相を母体材料とした蛍光体は多数報告されているが、窒化物ガラス相を母体材料とした蛍光体は本研究によって初めて見いだされ、今後の蛍光体母体材料探索の領域として発展すると期待される。

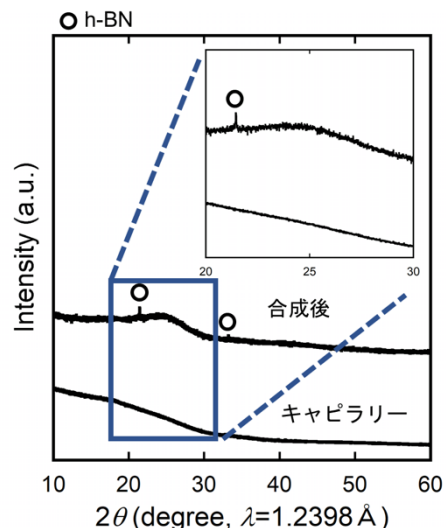


図3 4 GPa, 1400℃, 60分での合成試料のXRDパターン
(上)キャピラリーに充填した試料 (下)空キャピラリー

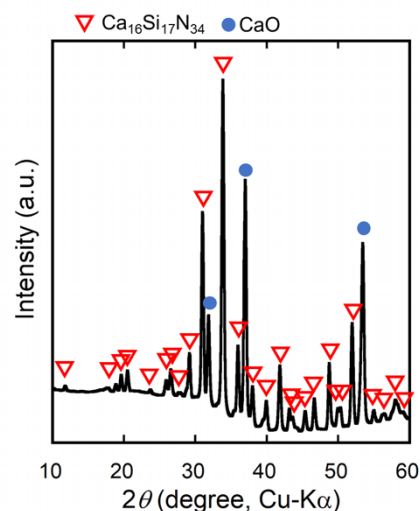


図3 4 GPa, 1400℃, 30分での反応後、徐冷し、800℃, 30分熱処理した試料のXRDパターン

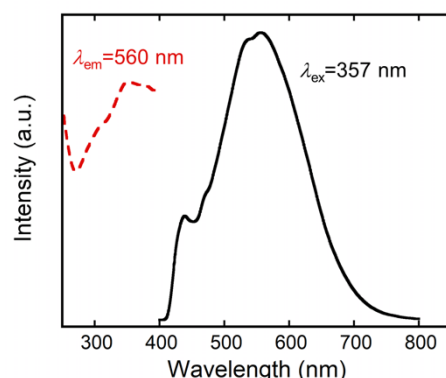


図3 4 GPa, 1400℃, 60分で合成したEu賦活 $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 系ガラス相の励起蛍光スペクトル

[1] F. Ottinger and R. Nesper, Z. Anorg. Allg. Chem. 2005, 631, 1597.

[2] H. Yamane and H. Morito, Inorg. Chem. 2013, 52, 555.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 立岩 一晃, 佐々木 拓也, GAIDA Nico Alexander, 丹羽 健, 長谷川 正
2. 発表標題 マルチアンビルプレスを用いた新規Eu賦活CaAl ₁₂ O ₄ 蛍光体の高圧合成および発光特性
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐々木 拓也, 丹羽 健, 長谷川 正
2. 発表標題 超高压下における新物質合成と放射光X線構造解析
3. 学会等名 第10回名古屋大学シンクロトロン光研究センターシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------