

# シンクロトロン放射光 X 線回折を利用した $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 蛍光体の構造解析 Structural analysis of $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ phosphor using synchrotron X-ray diffraction

Hyun-Joo Woo<sup>1</sup>, Kiwan Jang<sup>2</sup>, Hiroki Ishibashi<sup>3</sup> and, Yoichi Horibe<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Department of Materials Science & Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550, Japan

<sup>2</sup>Department of Physics, Changwon National University, Changwon 51140, Republic of Korea

<sup>3</sup>Department of Physics, Department of Physics, Osaka Prefecture University, Osaka 599-8531, Japan

## 1 はじめに

蛍光体における励起スペクトルや発光スペクトルをはじめとする様々な光学的特性は、その結晶構造に大きく依存する。したがって新奇蛍光体を作製し、その光発光特性を明らかにするためには、試料作製方法および還元方法を変化させた際の結晶構造変化の解明は本質的に重要である [1,2]。酸化物蛍光体の一種であるシリコン化合物  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  蛍光体は、添加される希土類イオンの濃度・合成方法・温度により、 $\beta$ ・ $\gamma$ ・ $\alpha$ ・ $\alpha'_L$  などの様々な結晶構造を持つことが見い出されており、それらの結晶構造の変化に応じて、異なる発光スペクトルの特性を持つことが報告されている [3-10]。このため本物質における発光特性を安定的に再現し、またその特性を調節・向上させるためには、各結晶構造の詳細な情報の取得および、各条件において安定な結晶相の同定が必要不可欠である。

このようにシリコン化合物  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  蛍光体における結晶構造学的研究および、様々な環境変化に伴う結晶構造変化と光学特性変化との相関解明は、本質的に重要である。しかしながら、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  における結晶構造学的研究については、これまで実験室レベルの粉末 X 線回折法による測定が行われてきた程度であった。その理由の一つとして、本系における各結晶相の対称性が低いため、測定曲線において回折ピークが数多く現れ各々が重なり合う結果、相同定が困難であったことが挙げられる。そこで本研究では、角度分解能の良い高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーに設置されたビームライン BL-4B2 において、シンクロトロン放射光粉末 X 線回折曲線を測定することにより、シリコン化合物  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  蛍光体における結晶構造の詳細について体系的に調べ、その結晶構造変化について明らかにすることを目的とした。

## 2 実験

観察に用いたシリコン化合物  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  蛍光体は、通常の固相反応法および、プロピレングリコール修飾シランを原材料として用いたゾルゲル法により作製した（前者を Solid State Reaction (SSR) 試料、後者を Propylene Glycol Modified Silane (PGMS) 試料と呼ぶ）。作製した試料について、FP - 8500 分光

器を用いて発光特性の分析を行った。また得られたペレットおよび粉末試料をほぼ均一な粒径に粉碎することにより、回折測定用試料とした。シンクロトロン放射光粉末 X 線回折測定は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーに設置されたビームライン BL-4B2 において多連装粉末 X 線回折装置を用いて室温において行った。

## 3 結果および考察

異なる原材料および合成方法により作製されたシリコン化合物  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  蛍光体は、それぞれ異なる光学的特性を示し、また PGMS 試料においてはランタノイド元素の添加無しでの発光が見出された。この自己発光特性は、従来報告されたことのない新奇な特性である。これらの特性の起源について調べるため、実験室系粉末 X 線回折装置を用いて測定を行ったところ、複雑な回折プロファイルが得られ  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  における詳細な結晶相の同定は不可能であった。そこで本系における結晶構造の特徴について、シンクロトロン放射光粉末 X 線回折法を用いた測定を行った。図 1 は、ビームライン BL-4B2 において多連装粉末 X 線回折装置を用いて得られたシンクロトロン放射光粉末 X 線回折プロファイルである。(a) が  $2\theta = 15\sim 45^\circ$  の角度範囲で測定されたもの、(b) が比較的強度が強い回折ピークが複数存在する、 $23\sim 28^\circ$  の角度範囲を拡大したものである。測定結果を見ると、PGMS 試料および SSR 試料は、ほぼ同じ  $2\theta$  位置に回折ピークを有するものの、その相対強度は大きく異なることが分かる。従来の研究により報告されている、様々な異なる結晶構造を持つ  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  に対するシミュレーション結果（図 1 中に表示）と比較した結果、SSR 試料がほぼ  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$   $\beta$  相単相であるのに対し、PGMS 試料においては  $\beta$  相・ $\gamma$  相・ $\alpha'_L$  相の 3 相が共存状態にあることが明らかとなった。すなわち、本研究において異なる原材料および合成方法を用いて作製したシリコン化合物  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  蛍光体は、同じ組成であるにもかかわらず、室温において異なる結晶構造および各相の割合を有することが明らかとなった。

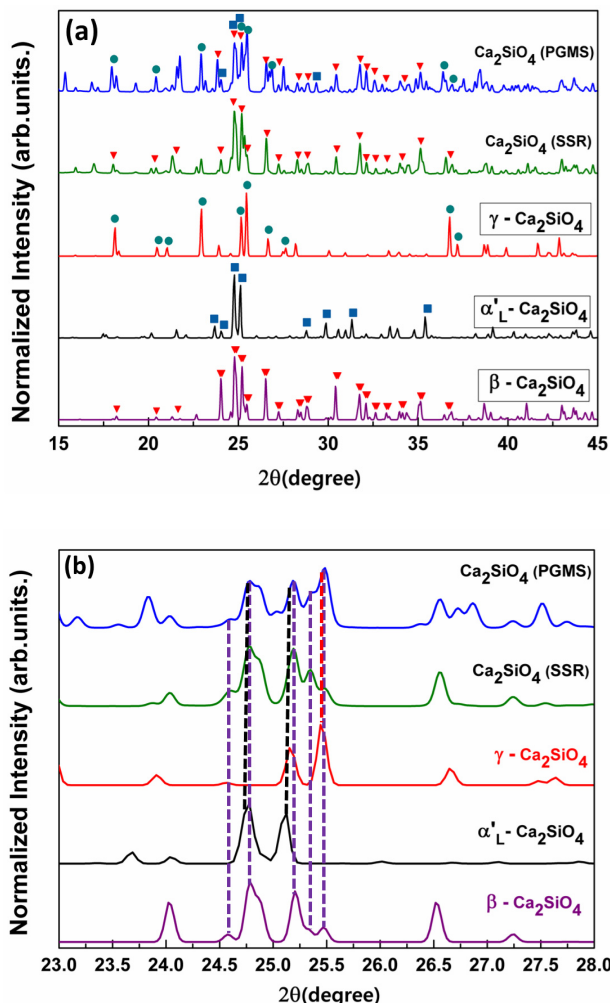


図1 : (a) シリコン化合物  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  蛍光体 SSR 試料および PGMS 試料から得られたシンクロトロン放射光粉末 X 線回折曲線、(b) (a)の  $23^\circ \sim 28^\circ$  までの拡大図。参考のため、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  の  $\beta$  相、 $\alpha'_L$  相、および  $\gamma$  相の回折パターンシミュレーション結果も同時に示す。

#### 4 まとめ

シリコン化合物  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  蛍光体において、異なる原材料および合成方法を用いて試料作製を行った結果、異なる蛍光特性が得られた。本研究において、高い角度分解能を有するシンクロトロン放射光を用いた粉末 X 線回折法を用いて各相の同定を行った結果、本物質中においては同じ組成・測定温度であるにもかかわらず、異なる結晶構造を持つ各相が共存し、その割合が変化するためであることが明らかとなった。

#### 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金：基盤研究 (B) (課題番号 17H03393) による支援のもと行われました。また本研究の一部は、九州工業大学機器分析センター (CIA) 所有の各装置を用いて実施しました。

#### 参考文献

- [1] C. Zhang, J. Lin, Chem. Soc. Rev. 41, 7938 (2012).
- [2] P. Burner, AD. Sontakke, M. Salagn, M. Bardet, J.-M. Mouesca, S. Gambarelli, A.-L Barra, A. Ferrier, B. Viana, A. Ibanez, V. Maurel, and I. G- Luneau, Angew. Chem. Int. Ed. 56, 13995 (2017).
- [3] W. G. Mumme, R. J. Hill, G. Bushnellwye, E. R. Segnit, Neues Jb. Miner. Abh. 169, 35 (1995).
- [4] K.H. Jost, B. Xiemer, and R. Seydel, Acta Cryst. B33, 1696 (1977).
- [5] R. Czaya, Acta Cryst. B27, 848 (1971).
- [6] E. F. Schubert and J. K. Kim, Science. 308, 1274 (2005).
- [7] K. C. Mishra, M. E. Hannah, A. Piquette, V. Eyert, P. C. Schmidt and K. H. Johnson, ECS J. Solid State Sci. Technol. 1, R87 (2012).
- [8] S. Gandhi, K. Thandavan, B. J. Kwon, H. J. Woo, D. S. Shin, and K. Jang, Cearn Int. 40, 5245 (2014).
- [9] H. Itoh, F. Nishi, T. Kuribayashi, and Y. Kudoh, J. Mineral. Petrol. Sci. 104, 234 (2009).
- [10] H. S. Jang, H. Y. Kim, Y. Kim, H. M. Lee, and D. Y. Jeon, Opt Express 20, 2761 (2012).

#### 成果

これらの結果をもとに、現在原著論文を投稿中である。