

放射光粉末 X 線回折による次世代蛍光体材料の結晶構造解析

科学技術振興機構さきがけ 21 山田 浩志

1. はじめに

蛍光体は、ディスプレイパネル、ランプ・蛍光灯、誘導標識、蛍光ペン、時計の文字盤、お札の識別マークと数え上げたらきりがなくらい一般生活の中に浸透し、現代社会において欠くに欠かせない機能性材料の一つに数えられる。蛍光材料の多くは、母体である透明な結晶中に付活剤と呼ばれる微量の不純物イオンを分散させ、このイオン自体の光の吸収・放射現象によって発光を起している。このような発光の主役である不純物イオンのことを一般に発光中心と呼び、おもに遷移金属イオン・希土類およびアクチノイドイオンが使われているが、とりわけ希土類中の Ce^{3+} から Yb^{3+} にいたるイオンは、近紫外から近赤外の可視光領域において各イオン特有の波長を持った発光を示すことから、蛍光体の付活剤としてよく使われている。なかでも Eu^{2+} イオンの発光波長(色)は母体の結晶構造に強く依存しており、例えば $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ (390nm)、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ (420nm)、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (450nm)、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (520nm)、 $\text{SrO}:\text{Eu}^{2+}$ (625nm)、 $\text{CaO}:\text{Eu}^{2+}$ (733nm)と多彩である。これは Eu^{2+} イオンの励起状態が $4f^5d^1$ であり d 電子の電子雲が比較的広がった分布をもつため、その励起エネルギー準位がまわりの結晶場の影響を受けやすいのが理由である。この励起エネルギー準位の可変性は、結晶場制御による蛍光材料設計という可能性を示唆しており、 Eu^{2+} イオンを付活した蛍光体の結晶構造や不純物イオンのサイトと蛍光特性の相関について、多くの関心が寄せられている。

ところで一般に、発光中心の添加量は非常に微量で通常粉末 X 線回折データを用いたリートベルト解析ではそのサイトを同定することは難しい。また添加量が比較的多い蛍光体においても、不純物イオンのサイトは置換されたイオンのサイトに入ると仮定されることが多く、実際に不純物イオンの位置を決定するような精密構造解析の例は稀である。その理由の一つとして高角度回折ピークの重なりによる強度データの劣化が挙げられる。これにより温度因子や占有率、そして原子位置の精密化の精度は必然的に悪化し、最悪の場合はこれらの値が発散してしまう。この傾向は対称性が低く格子定数の大きな物質でより顕著である。

放射光を用いた粉末 X 線回折は、その高輝度・高指向性・波長選択可能性といった特徴を最大限有効利用することで、ピーク半値幅が非常に狭く(高角度分解能性)、また高い S/N 比(高統計性)をもつ回折パターンデータを短時間で測定することができる。また粉末 X 線回折では消衰効果による補正を必要としない

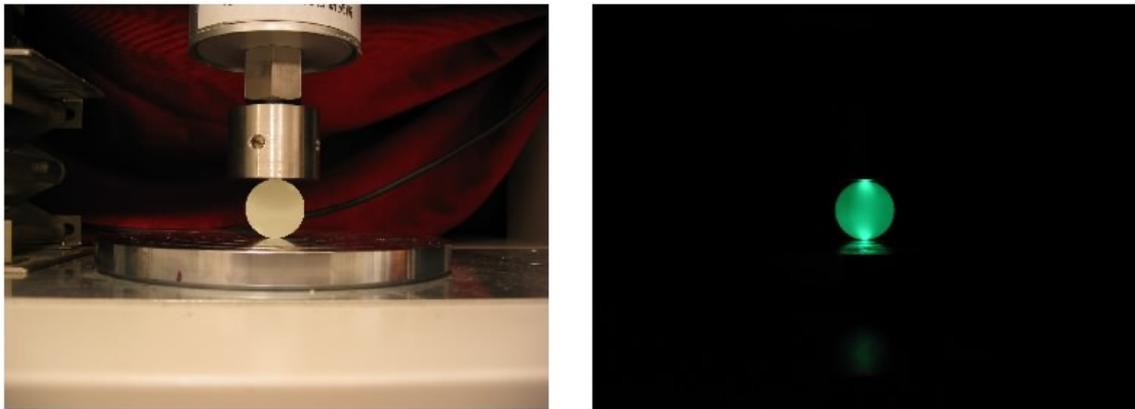


図 1 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ ペレットの圧縮応力による発光の様子。

め、場合によっては単結晶 X 線回折データを凌駕する信頼性の高い回折強度データを得ることも可能である。後述するとおり、マキシмум・エントロピー法 (MEM) による電子密度分布の計算をおこなう際にもこのような信頼性の高い回折データを用いることは必須である。

ここでは Eu^{2+} イオンを発光中心として添加した物質群のなかでも、私たちのグループが精力的に研究開発をおこなっている新機能性応力発光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ のリートベルトおよびMEMの解析結果を紹介する。

2. 応力発光体とは？

「応力発光」とは、外部からの機械的な外力(圧縮、引っ張り、ねじれ、摩擦、衝撃、破壊など)を加えることにより、材料から光を発する現象のことを指す。我々の提唱する応力発光現象の分類では、破壊発光と変形発光とに分けられ、さらに変形発光は弾性変形と塑性変形による発光とに分けられる。一般に地震でみられる発光現象は破壊発光によるものだと考えられている。破壊発光を示す物質は意外にも多く無機物質の 36%、有機物の 16%がこのような発光を示すという報告もあるが、弾性変形によって繰り返し発光を起こすような材料例は非常に少ない。

最近、私たちは欠陥を制御した $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ が非常に強い弾性変形発光を起こすことを発見し、この材料を使った応力センシングデバイスや光-力-電気 3 元系変換素子への応用展開を進めている[1]。一例として、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ 粉末体を樹脂中に分散させてつくった円板状ペレットに、上下方向から圧縮応力を印加した際の発光の様子を図 1 に示す。ペレット上の 2 次元面内で応力強度分布に比例した発光強度の強弱が観測されており、2 次元応力分布検出器としての使用が期待されている。

3. SrAl_2O_4 の結晶構造

母相である SrAl_2O_4 はスタッフドトリジマイト構造と呼ばれるシリカ類似の

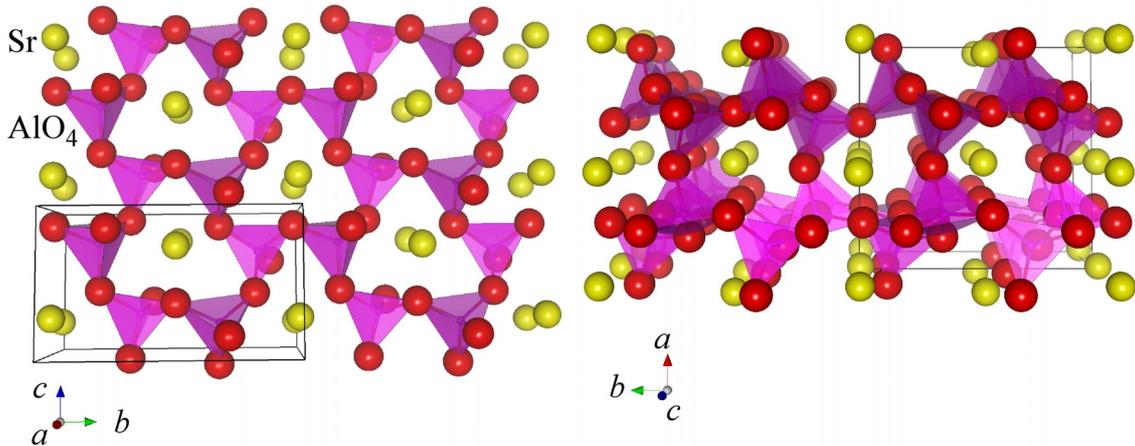


図 2 SrAl_2O_4 の結晶構造。紫色の四面体は AlO_4 、黄球は Sr^{2+} イオン。

構造をとる。図 2 に示すように、その結晶構造は、 bc 面内で 6 つの AlO_4 四面体が互いに酸素イオンを共有し六員環状の大きな空隙をもつシート構造をとる。それが a 軸方向に積み重なることで 3 次元的なフレームワーク構造を形成している。 Sr^{2+} イオンはその空隙中に挿入される。普通、添加した Eu^{2+} イオンは Sr^{2+} イオンと置換されると考えられている。また、 SrAl_2O_4 は常温常圧下では単斜相 ($P2_1$) であるが、高温 650°C 以上で六方相 ($P6_322$) に構造相転移することが知られている。

4. 放射光 XRD 実験

ところで放射光による粉末X線回折データがいくら優れていると言っても一般に微量な不純物イオンの位置を決定するのは困難である。したがって不純物イオンの位置決定のためにはなるべく多くの添加量が必要となるのだが、 SrAl_2O_4 の場合、構造変態を起こさないぎりぎりの固溶限界が数%/molと言われており原子位置決定のためにはかなり少ない。我々は最近、マイクロ噴霧熱分解法を用いることによってこの限界を 12%まで引き上げることに成功した。次にこのサンプルの放射光粉末X線回折実験について紹介する。

測定サンプルは、上で述べたようにマイクロ噴霧熱分解法で合成した化学組成比 $\text{Sr}_{0.88}\text{Eu}_{0.12}\text{Al}_2\text{O}_4$ の球状微粒子体を用意した。粉末X線回折測定はSPring-8 BL02B2 でおこない、大型デバイーシェラー型回折装置とイメージング・プレートの組み合わせにより露光時間約 1 時間ほどで非常にS/N比のよいデータを得ることができた。

今回の SPring-8 でのデータと実験室系 (ブラック・ブレンターノ型回折装置) のデータとの質的差を理解してもらうため、回折パターンの比較を図 3 に示す。横軸は、それぞれの測定で使った波長が異なるので $\sin \theta / \lambda$ で表示している。装置の分解能の違いは 0.11 近傍のピークから明らかなように、実験室系のデータ

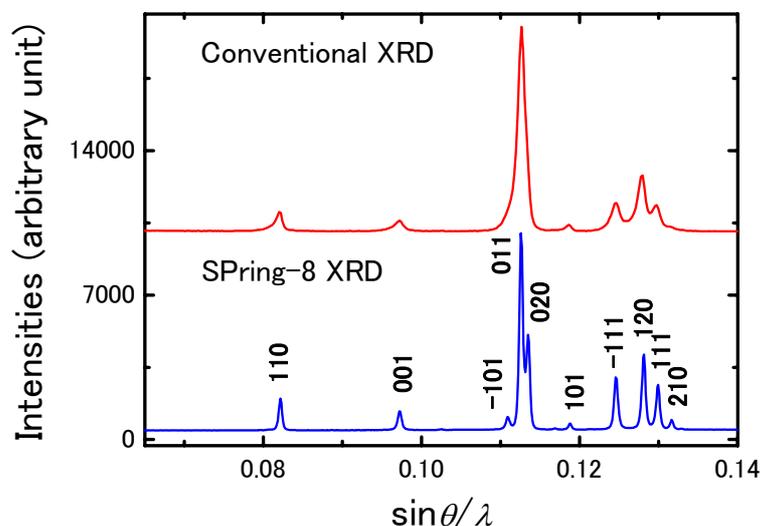


図 3 実験室系と SPring-8 の XRD パターンの比較。

では単一にしか見えない回折ピークも SPring-8 データでは 3 つのピークにはっきりと分かれています。また実験室系では、入射 X 線の垂直発散の影響で低角側にピークの裾がなびいた非対称ピークとなっているが、SPring-8 のデータではビームの指向性のよさを反映して非常に対称性の良いピークとなっている。このような特徴は今回のリートベルト解析において占有率、温度因子の精密化にとくに威力を発揮した。ここで一つ断っておかなければならないことがある。それは、装置の実力からするとこれでもブロードなピークであるということである。というのも、このサンプルは直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の球状微粒子で一次粒子はサブミクロン程度なので、結晶粒子サイズによるブロードニングがおきている。ちなみに放射光粉末 X 線回折測定における理想的な結晶子サイズとして $1 - 4 \mu\text{m}$ が妥当とされている。

5. 解析

粉末 X 線回折データの解析手法としてリートベルト解析は広く材料科学分野に浸透しているが、多くの場合、既知の結晶構造の格子定数値や原子位置の精密化に使われる程度で、不規則構造や軽原子の位置同定といった精密構造解析の観点からの研究は限られていた。しかしこの状況もここ数年変わってきており、名大・坂田グループによるマキシマム・エントロピー法 (MEM) の粉末 X 線回折データへの積極的な活用とその成功、その後の物質材料研究機構・泉によるリートベルト (RIETAN-2000)・MEM (PRIMA) 解析ソフトウェア、結晶構造・電子密度分布可視化ソフト (VENUS) の無料配布[2]のおかげで MEM

表 1 リートベルト解析による構造精密化の結果の一部。

Atom	Site	g	x	y	z	$U(10^{-2}\text{\AA}^2)$
Sr1	2a	0.867(2)	0.4956(3)	0	0.2462(5)	079(6)
Sr2	2a	0.889(2)	0.0306(2)	0.9911(3)	0.1962(3)	0.26(4)
Eu1	2a	0.133	0.4797(9)	0.0003(25)	0.2623(14)	0.61(17)
Eu2	2a	0.111	0.0216(9)	1.0045(10)	0.2305(14)	0.8(2)

を使った精密構造解析も比較的簡単に出来るようになってきている。ちなみに今回の解析例は、すべて泉によるプログラムを使って出した結果である。精密結晶構造解析における MEM 使用の詳細については、この手法を結晶中の精密電子密度分布の決定に導入した高田・坂田グループによるすぐれた解説[3]があるのでそちらを参考にさせていただきたい。今回私は、MEM によってもとめた電子密度分布を構造モデルの予測と妥当性の確認のために用いた。

次にリートベルト解析およびMEM解析の具体的な結果について紹介する。周知のようにリートベルト解析では観測値に合うように構造パラメータを精密化し、フィッティングの結果を検討しながら構造モデルを改善していく。そこで $\text{Sr}_{0.88}\text{Eu}_{0.12}\text{Al}_2\text{O}_4$ の最終構造モデルについてだが、2. で述べたように母相である SrAl_2O_4 は空間群 $P2_1$ (No. 4) に属しており Eu イオンを 12% mol 添加した今回のサンプルでもこれは変わらない。非対称単位中の分子数は $Z=2$ ですべてのイオンは一般等価位置にあるので精密化すべき原子位置パラメータはかなり多く、最終的に Eu の原子位置も含め 47 個の原子位置パラメータを精密化した。その Eu のサイトだが、イオン半径が Sr のイオン半径とほぼ同じ値をとることから最初 Sr サイトに入ると仮定したが、その後の解析においてその原子位置パラメータは Sr イオンと独立に精密化した。また同時に Sr と Eu の占有率も精密化しており、その値は各サイトで合計して 1 になるよう束縛条件を課している。フィッティングの一致具合を示す指標である各 R 因子はそれぞれ最終的に、 $R_{\text{wp}}=2.59\%$ ($S=1.86$)、 $R_{\text{B}}=1.08\%$ となり満足のいく結果が得られた。表 1 に精密化した原子位置のうち Sr と Eu サイトのみを示した。各原子位置、熱振動、占有率パラメータは発散することなく妥当な値に収束しており、とくに Eu イオンが Sr イオンとわずかに異なった位置を占有し、また Eu1 サイトの占有率が Eu2 サイトと比べわずかに大きいことがわかったのは大きな成果であった。また、占有率から計算した Eu の添加量が 0.122 とほぼ仕込み量と同じ結果が得られたことも精密化の妥当性を裏付けている。このような Eu に関する情報を引き出すことが可能だったのも Eu と Sr それぞれの電子数と原子散乱因子の $\sin \theta / \lambda$ 依存性が有意義に異なっていたからであろう。というのも、同様な解析を $\text{Ba}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ でやろうとしたが、Ba と Eu の電子数が比較的近かった

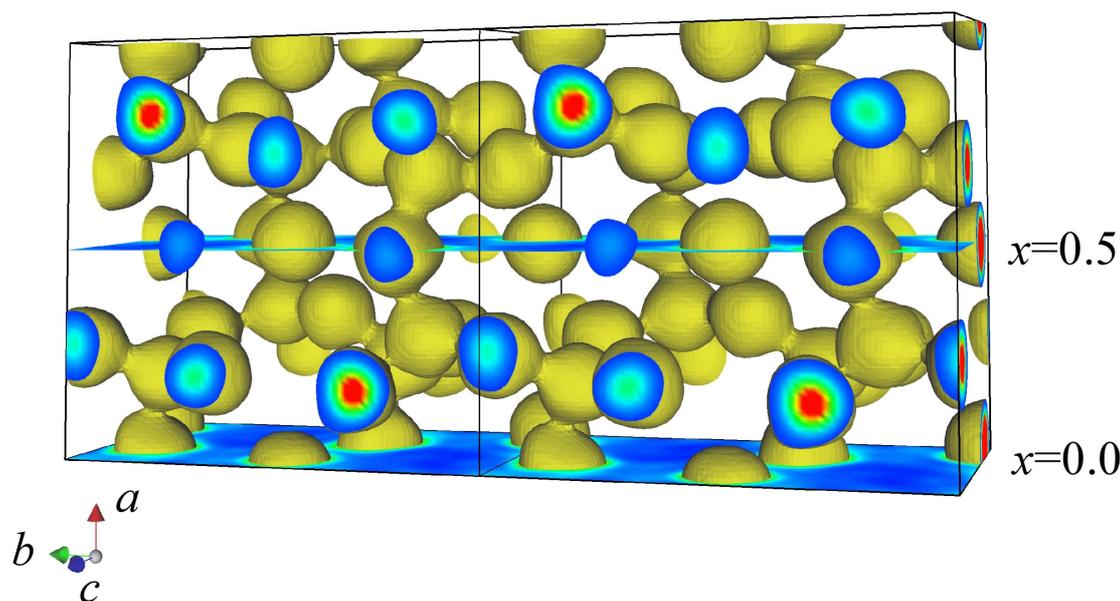


図 4 $\text{Sr}_{0.88}\text{Eu}_{0.12}\text{Al}_2\text{O}_4$ のMEM電子密度分布図。等電子密度面を $0.5/\text{\AA}^3$ として描いている。

せいか、うまく精密化できなかつたからである。電子数が比較的近い原子については異常分散効果などをうまく使えば精密化が可能かもしれない。

リートベルト解析による精密化により各回折指数の結晶構造因子 $F_{\text{obs}}(\mathbf{k})$ が得られるが、これをMEMで解析することで結晶中の電子密度分布を求めることができる。そして得られた電子密度分布から構造の妥当性を検討し、最終的な構造モデルを予測する手法をMEM/リートベルト法と呼んでいる。この方法によって計算した電子密度分布の結果を図4に示す。AlとOとの間には共有結合による電子密度分布があり、この系が酸素共有による AlO_4 四面体のフレームワーク構造をとっていることを裏付けている。またSrおよびEuイオンはほぼ同じサイトに孤立イオンとして位置しており、他のサイトに存在する可能性はほとんどない。この様にMEMを使い結晶中の電子密度分布を可視化することで、構造モデルの妥当性を検討することが可能である。

6. まとめ

実用材料として用いられている蛍光体中の不純物イオンの添加量は一般に少なく、放射光による高分解能粉末 X 線回折データを使ってもその位置決定は困難である。しかし MEM による電子密度分布の可視化技術を使えば、添加していない母体結晶との比較によりその位置を見つけることは可能である。また添加量の異なるいくつかのサンプルについて電子密度分布を比較すれば同様なことが言えるであろう。MEM による解析はリートベルト解析に比べまだ広く普及しているとは言えないが、高い角度分解能と統計性をもつ放射光粉末 X 線回折データを用いて結晶中の電子密度分布を調べてみることは、微量不純物の位置

決定に有効であるように考える。せっかくリートベルト法で構造を精密化されるなら、MEM を使って電子密度分布まで求めてみることをお勧めする。

本稿で紹介した成果は科技機構と産総研との共同研究によるものであり、研究代表者は徐超男（産総研・科技団）、共同研究者は、師文生（産総研）、草場一（科技団）、王旭升（科技団）である。SPring-8BL02B2 での実験にあたり加藤健一（JASRI）と青柳忍（名大工）の各氏には大変お世話になった。ここに謝意を表す。

参考文献

1. 徐 超男：化学工業 51（2000）54、セラミックス 39（2004）130.
2. <http://ccp14.minerals.csiro.au/ccp/web-mirrors/rietan/fujioizumi/>
3. 高田 昌樹、坂田 誠：応用物理 第 72 卷 第 9 号（2003）1171.