

(様式第 5 号)

EXAFS 測定による複合酸化物蛍光体中のカチオンの価数評価 Study on valence of cations in oxide phosphors by EXFAS measurements

岡山理科大学理学部化学科 佐藤泰史

Yasushi Sato, Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University of Science

東海大学大学院理学研究科化学専攻 中里暢宏

Nobuhiro Nakazato, Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokai University

佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター 岡島敏浩
Toshihiro Okajima, Kyushu Synchrotron Light Research Center

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開 {論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表} が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本研究では、 Eu^{2+} を賦活したオルソシリケート蛍光体 ($\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)) について、水溶液法を用いて作製した試料の発光特性低下とその原因について詳しく検討した。 $\text{Ca}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ について、Si 濃度 (y) を、化学量論組成 ($y=1.00$) を基準に $y=0.96 \sim 1.02$ で変化させた試料を Si 原料にプロピレングリコール修飾シラン (PGMS) ならびに用いた水溶液法より合成した。これらの試料の PL スペクトルを測定した結果、発光強度は仕込み時の Si 濃度 (y) が低い $y=0.98$ の試料において最も高く、また Si 濃度 (y) が高い $y=1.02$ の試料では発光強度は大きく低下した。この点を確認するため、XANES 測定を行った結果、 $y=1.02$ の試料の Eu^{3+} 濃度は、 $y=0.98$ の試料に比べて高くなることがわかった。以上のことから、僅かな Si 濃度の増加は、高 Eu 試料の場合と同様に、結晶サイト内の Eu^{3+} 濃度を増加させ、 Eu^{2+} からの発光を阻害することが予想される。

(English)

Eu^{2+} -activated orthosilicates [M_2SiO_4 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)] were prepared by an aqueous solution process using propylene glycol modified silane (PGMS) as Si source. The relationship between PL properties and Si concentration in these phosphors was investigated in detail. PL properties of $\text{Ca}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ phosphors were sensitively changed by nominal Si concentration (y) from 0.96 to 1.02. PL intensity of the phosphors at $y = 1.02$ with nominal Si concentration at higher than chemical stoichiometric composition (1.00) were lower, compared with PL intensity of the phosphors with the low Si concentrations. XANES measurements revealed that Eu^{3+} concentration at small Ca sites increased with increasing nominal Si concentration. The result indicates that emission from Eu^{2+} -activated Ca_2SiO_4 phosphors is strongly affected by the existence of Eu^{3+} at small Ca sites

2. 背景と目的

高濃度 Eu^{2+} を賦活したオルソシリケート蛍光体 $\text{M}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{SiO}_4$ ($\text{M} : \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) は、青色光励起下において強い緑色または赤色発光することから、白色 LED 用蛍光体としての応用が期待されている。¹⁻⁵⁾ これまで我々のグループでは、シリケート系蛍光体の高輝度化を図るため、プロピレングリコール修飾シラン (PGMS) を Si 源に用いた水溶液法による試料合成を検討してきた。⁶⁾ しかしながら、水溶液法で合成したオルソシリケート蛍光体の発光強度は、仕込み時の Si 濃度 (y) の僅かな変化に

対して大きく変化する。特に、発光イオンである Eu を高濃度に賦活した $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$ について、化学量論組成 (Si 濃度 (y) = 1.00、 $\Delta\text{Si}=0.0\%$) よりも僅かに Si 濃度を減少させた試料 ($\Delta\text{Si}=-2.0\%$) が強い発光を示すのに対し、Si 濃度を化学量論組成、または僅かに Si 濃度を増加させた試料 ($\Delta\text{Si}=0.0\sim 2.0\%$) についてはほとんど発光を示さない。この Si 濃度に対する発光強度の変化を明らかにするため、我々は X 線吸収端近傍構造 (XAFS) 測定により試料内の Eu の価数評価を行った。⁸⁾ その結果、 $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$ においては、高 Si 濃度 ($\Delta\text{Si}=0.0\sim 2.0\%$) の試料では、通常の +2 価の Eu (Eu^{2+}) に加えて、一定量の +3 価の Eu (Eu^{3+}) を含むことが確認され、⁸⁾ 結晶内の Eu^{2+} と Eu^{3+} 間での電荷移動による発光低下が示唆された。

同じ水溶液法で合成したオルソシリケート蛍光体の発光強度と Si 濃度との関係は、Eu 濃度や主成分であるアルカリ土類元素の種類に応じて、それぞれ異なる傾向を示す。そこで今回は、低濃度の Eu を賦活したオルソシリケート蛍光体について、発光強度と Si 濃度との関係を明らかにするため、Si 濃度 (y) を 0.96~1.02 まで変化させた $\text{M}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($\text{M} : \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) を水溶液法により合成し、発光特性を評価するとともに、X 線吸収端近傍構造 (XAFS) 測定を用いて試料内の Eu の価数状態を評価した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

全ての $\text{M}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($\text{M} : \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 試料の合成は、アモルファス金属錯体 (AMC) 法と呼ばれる水溶液合成法を用いて行った。まず、ホットスターラー上で 80°C に加熱したリンゴ酸水溶液に、原料粉末 (CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 Eu_2O_3) を加え攪拌した。続いて、Si 源として PGMS (1mol/L-Si) を加え、 150°C で加熱しゲル化させた。なお、仕込み時の Eu 濃度 (x) は 0.20 で固定し、Si 濃度 (y) は化学量論組成 ($y=1.00$) を中心に 0.96~1.02 の間で系統的に変化させた。マントルヒーターで灰化した後、大気雰囲気中 1000°C 、12 時間で仮焼成を行い、前駆体粉末を得た。そして、前駆体とフラックス剤 ($\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を 5:1 の割合で湿式混合をした後、 Ar-H_2 中で 1200°C 、4 時間の還元焼成を行い、目的物を得た。合成した各試料は X 線回折 (XRD) 測定により結晶相の同定と不純物の有無を確認した後、フォトルミネセンス (PL) 測定を行い、 Eu^{2+} の f-d 遷移に伴う励起・発光スペクトルを得た。さらに試料中の Eu の価数を確認するため、九州シンクロトロン光研究センターのビームライン 15 (BL15) を用いて、粉末試料中の Eu の L_3 -edge の XAFS 測定を行った。なお測定試料は、粉末試料と BN 粉末と所定の比率で混合しペレット化したものを用いた。また、Ca 系ならびに Sr 系試料の XAFS 測定は透過法を用いて、また Ba 系試料の XAFS 測定は蛍光法を用いてそれぞれ行った。いずれの試料の測定とも測定エネルギー範囲は $6950\sim 7020\text{eV}$ とし、室温下において XAFS スペクトル測定の標準的な精度で行った。 Eu_2O_3 の粉末試料についても標準試料として測定を行った。

4. 実験結果と考察

3.1 $\text{Ca}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$)

Fig. 1 に $\text{Ca}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) の XRD パターンを示す。いずれの試料とも $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 相 (斜方晶、空間群 : $\text{Pna}2_1$) のみが出現していることを確認した。 Ca_2SiO_4 では、多面体体積が大きい Ca サイトに占有する Eu 濃度の増加に伴い、 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 相 (単斜晶、空間群 : $\text{P}2_1/c$) から α'_L 相への転移する。^{2,9)} 既往の研究によると、 β 相 \rightarrow α'_L 相間の転移は Eu 濃度が 0.16 前後で生じる。²⁾ α'_L 相では、結晶内に 2 種類の Ca サイト ($\text{Ca}(1n)$ および $\text{Ca}(2n)$ サイト、 $n=1-3$) が存在する。よって、今回の $\text{Ca}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ において Eu^{2+} は、多面体体積が大きい $\text{Ca}(1n)$ サイトを主に占有すると考えられる。 α'_L 相の各 XRD ピークは、Si 濃度の増加に対して高角度側へシフトし、またブロードになることが確認できる。

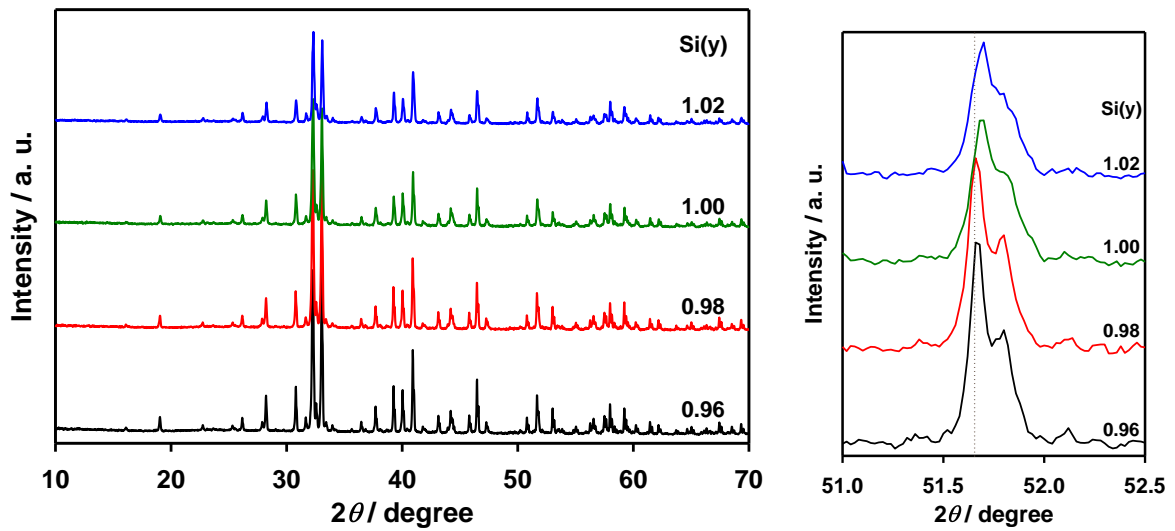


Fig. 1 $\text{Ca}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) の (左) XRD パターンおよび (右) 拡大したパターン

次にこれらの試料の PL スペクトルを Fig. 2 に示す。発光強度は、仕込み時の Si 濃度が化学量論組成よりも僅か少ない $y=0.98$ の試料において最も高く、Si 濃度の増加とともに減少した。加えて、発光ピークは主に 2 つのピークから構成されていることがわかる。Si 濃度が化学量論比未満の $y=0.96$ および $y=0.98$ の試料では長波長側のピーク (最大ピーク波長: 653nm 付近) が強く、Si 濃度が化学量論比以上の $y=1.00$ および $y=1.02$ の試料では、短波長側のピーク (最大ピーク波長: 563nm 付近) が強くなる。この 2 本の発光ピークは、前述した $\alpha'_1\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 相において Eu^{2+} が占有できる 2 種類の Ca サイトに起因し、Eu 周りの結晶場の影響から $\text{Ca}(1n)$ サイト内に置換した Eu^{2+} からの発光は短波長側に、 $\text{Ca}(2n)$ サイト内に置換した Eu^{2+} からの発光は長波長側にそれぞれ帰属できる。以上のことから、 $y=1.00$ および $y=1.02$ の試料については、 $\text{Ca}(2n)$ サイト内での Eu^{3+} の濃度の増加により長波長側の発光強度の低下が予想される。この点については、XRD 測定の結果で示したように、これらの試料の回折ピークが高角度側へシフト (Eu^{3+} のイオン半径が Eu^{2+} に比べて小さいことに起因)、また回折ピークのブロード化 (イオン半径の小さい Eu^{3+} の置換による結晶性の低下に起因) からも確認できる。

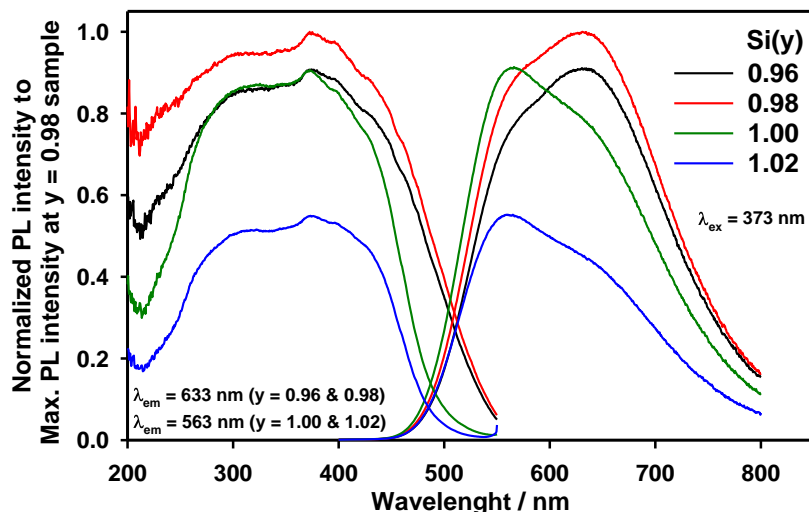


Fig. 2 $\text{Ca}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) の PL スペクトル

さらにこの点を確認するため、これらの試料の Eu の L_3 吸収端近傍の XANES スペクトルを測定した。Fig. 3 のように、いずれの試料も Eu^{2+} に帰属される強いピークが 6971eV 付近に確認できる。また Eu^{3+} に帰属されるピークも 6980eV 付近に観測された。いずれの試料も試料内に一定量の Eu^{3+} を含むことがわかった。XRD 測定の結果より、いずれの試料とも目立った不純物 (CaCO_3 や Eu_2O_3) は確

認められなかったが、 Eu_2O_3 の回折ピーク（第 1 ピーク： $2\theta=28.2^\circ$ 付近）は、 α' - Ca_2SiO_4 相の回折ピークと重なることから微量の Eu_2O_3 を含む可能性がある。このことから、 $y=0.96$ および $y=0.98$ については、化学量論比に対していずれも Ca および Eu リッチ組成であることから XRD パターンでは確認できない Eu_2O_3 の存在が予想される。よって、これらの試料の XANES 測定で確認された Eu^{3+} ピークは主に不純物の Eu_2O_3 に由来すると考えられる。一方、 $y=1.00\sim 1.02$ の試料では、前述の XRD 測定で示された回折ピークのシフトとピーク形状のブロード化を踏まえて考えると、多面体体積の小さい $\text{Ca}(2n)$ サイトに置換した Eu^{3+} に由来する XANES ピークと解釈できる。以上のことから、 $y=1.00$ および $y=1.02$ の試料では、 $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{SiO}_4$ の場合と同様に、結晶内に置換した微量の Eu^{3+} の存在が Eu^{2+} の発光を阻害することが予想される。

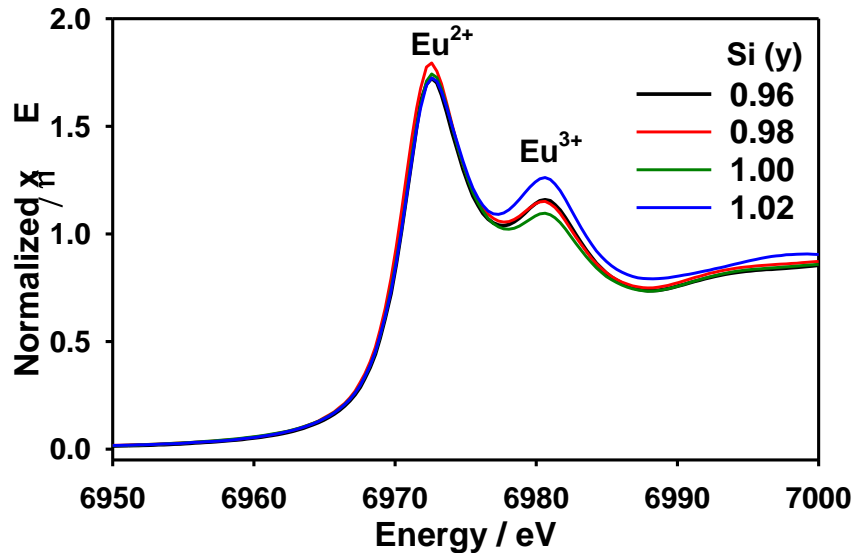


Fig. 3 $\text{Ca}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) の XANES スペクトル

3.2 $\text{Sr}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$)

Fig. 4 に $\text{Sr}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) の XRD パターンを示す。いずれの試料とも主相は α' - Sr_2SiO_4 相（斜方晶、空間群： $Pnma$ ）であることが確認できる。一方、 $y=0.96$ および $y=0.98$ の試料では SrCO_3 と Eu_2O_3 （単斜相および立方晶）の回折ピークが確認できる。これは、両試料が化学量論比に対して Sr および Eu リッチ組成であることに起因する。

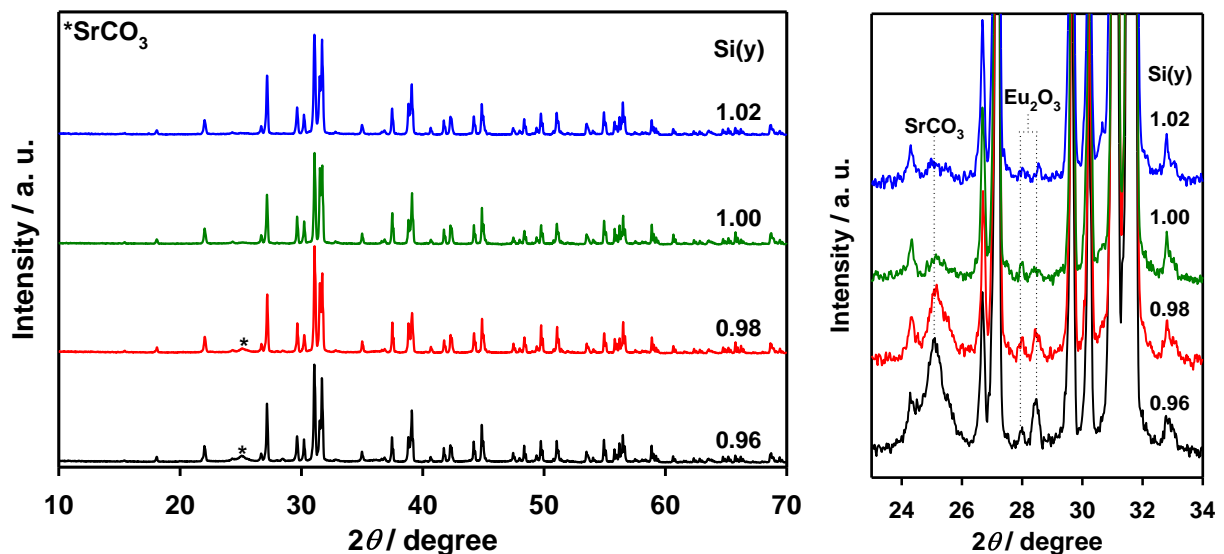


Fig. 4 $\text{Sr}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) の XRD パターン

次に Fig. 5 にこれらの試料の PL スペクトルを示す。発光強度は、Ca 系と同様に Si 濃度の増加に

に伴い $y=0.98$ の試料で最も高くなり、Si 濃度の増加に対しては低下した。Sr 系での発光強度変化は上述の Ca 系と同様であり、Si 濃度に対する Eu^{3+} の生成の影響が予想される。この点を確認するため、次にこれらの試料の XANES 測定を行った。

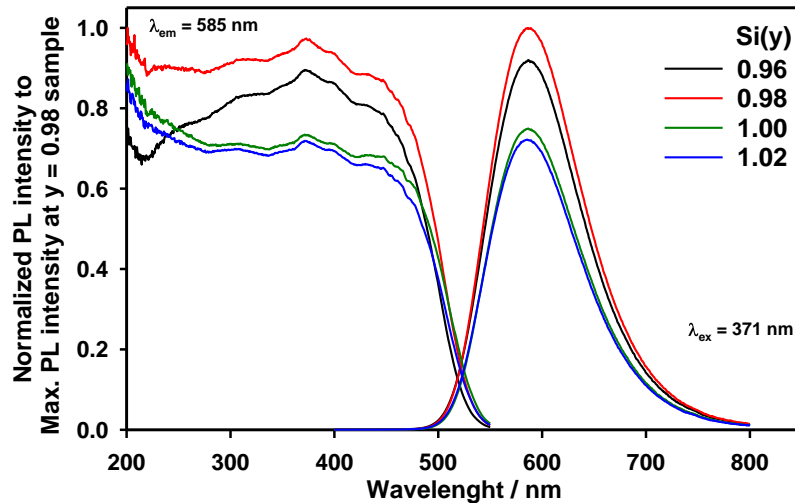


Fig. 5 $\text{Sr}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) の PL スペクトル

次に Fig. 6 に $\text{Sr}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) の Eu の L_3 吸収端近傍の XANES スペクトルを示す。XRD の結果より微量の SrCO_3 と Eu_2O_3 が確認された $y=0.96$ および $y=0.98$ の試料では、 Eu^{2+} の XANES ピークに対して Eu^{3+} のピークが比較的強く観察され、その傾向は両不純物である SrCO_3 および Eu_2O_3 の XRD 回折ピーク強度に対応している。このことから、両試料内の Eu^{3+} は、主に不純物である Eu_2O_3 に由来するものと解釈できる。一方、単相試料である $y=1.00$ および $y=1.02$ の試料のスペクトルでは、 Eu^{2+} に対する Eu^{3+} の XANES ピーク強度は非常に小さく、Eu はいずれも α' - Sr_2SiO_4 結晶内に Eu^{2+} として置換していると解釈できる。以上の結果から、 $\text{Sr}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ での Si 濃度に対する発光強度変化は、 Eu^{3+} による Eu^{2+} の発光機構への影響ではなく、前述の Ca 系とは異なることがわかった。 $\text{Ca}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ に比べて、 $\text{Sr}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ における結晶内での Eu^{3+} 濃度が低い理由としては、 Eu^{2+} のイオン半径が Ca^{2+} に比べて大きく、 Sr^{2+} イオンのイオン半径とほぼ同じであることが挙げられる。⁷⁾ すなわち、Sr サイトに置換した Eu 周りの結晶場は、イオン半径の小さい Ca 系の場合に比べて弱く、 α' - Sr_2SiO_4 結晶内の Sr サイトに Eu^{2+} として安定に占有できるためだと解釈できる。

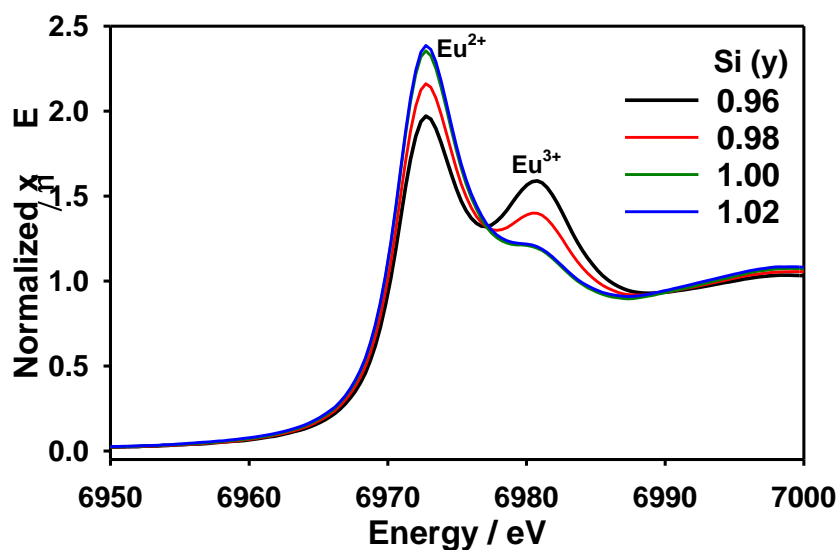


Fig. 6 $\text{Sr}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) の XANES スペクトル

3.3 $\text{Ba}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$)

Fig. 7 に $\text{Ba}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) の XRD パターンを示す。いずれの試料とも主相は α' - Ba_2SiO_4 相 (斜方晶、空間群: $Pnma$) であるが、 $y=0.96$ や $y=0.98$ の試料では、 $2\theta=23\text{--}30^\circ$ の間に BaCO_3 および Eu_2O_3 (立方晶) の回折ピークが確認できる。これは、前述の Sr 系と同様に、両試料が化学量論比に対して Ba および Eu リッチ組成であることが理由として挙げられる。

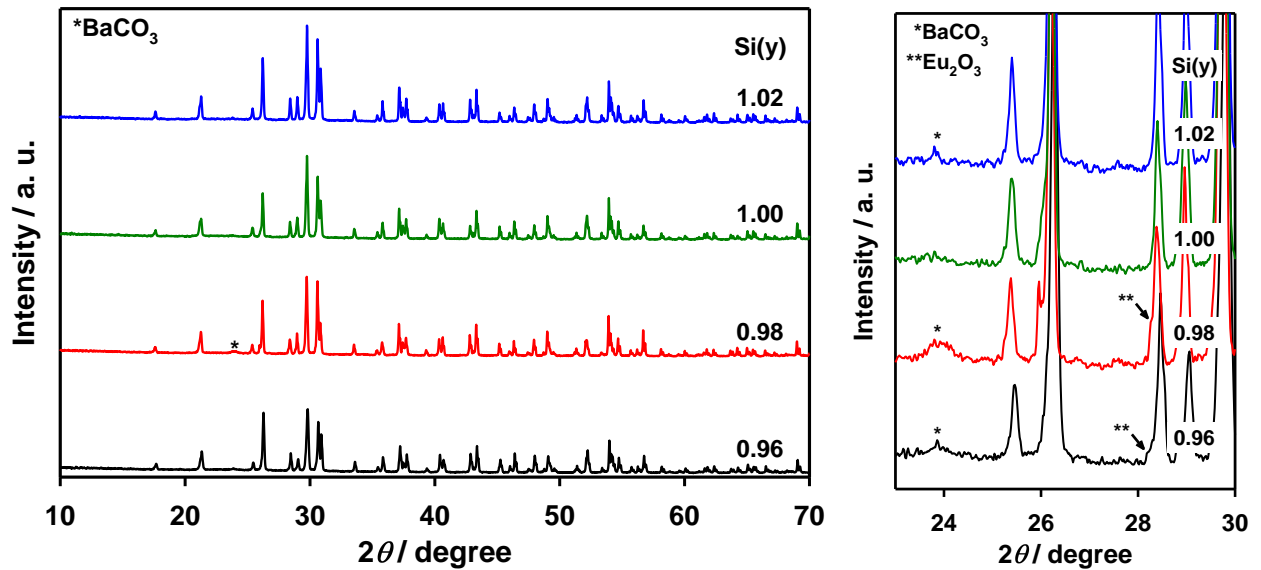


Fig. 7 $\text{Sr}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) の XRD パターン

Fig. 8 にこれらの試料の PL スペクトルを示す。発光強度は、 $y=0.96$ においてやや低いものの、 $y=0.98\sim 1.02$ の試料はいずれも高く、Si 濃度に対する依存性は確認されなかった。この点は Ca 系や Sr 系とは異なる傾向を示した。

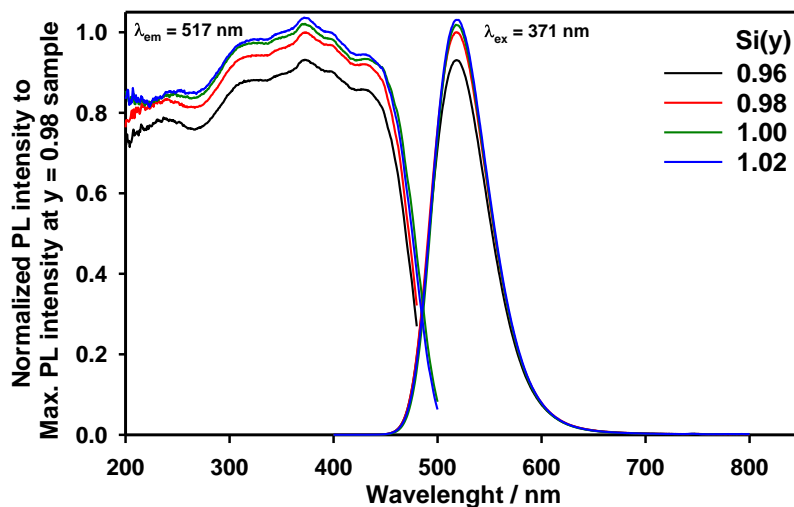


Fig. 8 $\text{Ba}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) の PL スペクトル

次に Fig. 9 に $\text{Ba}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) の Eu の L_3 吸収端近傍の XANES スペクトルを示す。 $y=0.98$ の試料において、 Eu^{3+} の XANES ピークが他の試料に比べて強く観察された。これは、XRD 測定で示された微量の BaCO_3 と Eu_2O_3 の存在に関係する。すなわち、 Eu^{3+} は Sr 系と同様に、不純物である Eu_2O_3 に由来するものと解釈できる。以上のことを踏まえて、Ba 系について考察すると、いずれの試料も結晶内に占有する Eu^{3+} は非常に少なく、主に Eu^{2+} が α' - Ba_2SiO_4 結晶内に占有すると考えられる。この点については、まず Eu^{3+} のイオン半径が Ba^{2+} に比べて極めて小さく、⁷⁾ 結晶内の Ba サイトへの置換が困難であることが挙げられる。加えて、Sr 系と同様に、Ba サイトに置換した Eu 周りの結晶場は非常に弱く、今回用いた焼成時の還元条件下では α' - Ba_2SiO_4 結晶内の Ba サイトに Eu^{2+} として安定

に占有できる点も挙げられる。

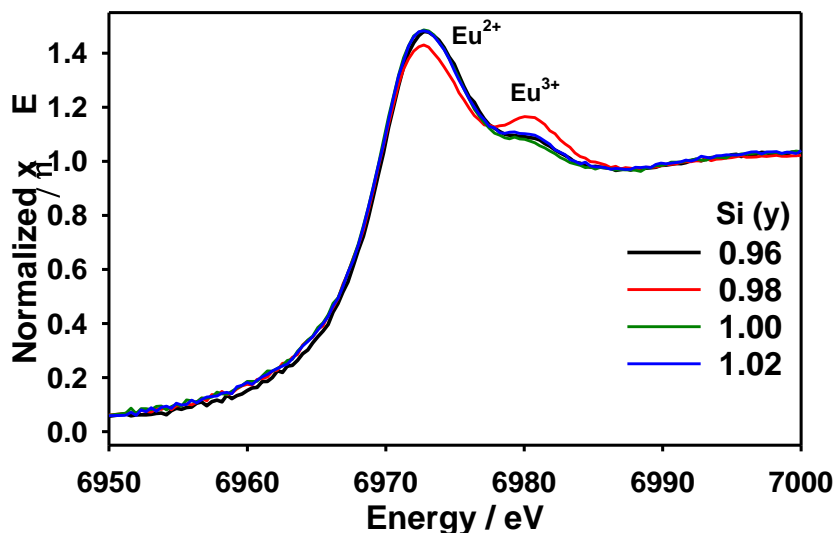


Fig. 9 $\text{Ba}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) の XANES スペクトル

5. 今後の課題

今回の XAS スペクトル測定より、Si 濃度に対する低濃度の Eu^{2+} を賦活したオルソシリケート蛍光体での発光特性は、Eu 濃度に加えて主成分であるアルカリ土類イオン (Ca, Sr, Ba) の種類によっても大きく異なることがわかった。 Eu^{2+} に対してイオン半径の小さい Ca^{2+} が主成分である $\text{Ca}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) 試料では、化学量論組成に対して Si 濃度の高い組成では、発光サイト内での Eu^{3+} 濃度の増加により発光強度が低下した。一方、 Eu^{2+} に対してイオン半径がほぼ同じである Sr^{2+} が主成分である $\text{Sr}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) 試料では、 Eu^{3+} 濃度の高い試料は主に不純物である Eu_2O_3 によるものであり、結晶内の Eu はほぼ Eu^{2+} であることが予想される。よって、Si 濃度に対する発光強度の低下は別の要因であると考えられる。さらに Eu^{2+} に対してイオン半径が大きい Ba^{2+} が主成分である $\text{Ba}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) 試料において、Si 濃度の増加による発光強度の低下は観測されず、結晶内での Eu はほぼ Eu^{2+} であることを確認した。以上のことから、今回評価した低 Eu を賦活したオルソシリケート蛍光体での Si 濃度の増加に対する発光強度低下の要因は、 Eu^{2+} に対してイオン半径の小さい Ca^{2+} において顕著であり、結晶内に置換した Eu^{3+} に起因することが明らかになった。この点は、前回測定した $\text{Ca}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Si}_y\text{O}_4$ ($y=0.96\sim 1.02$) 試料で観測された傾向と同じであった。今後の課題としては、Si 濃度の増加に伴う Eu^{3+} の生成機構の解明と Sr 系における発光特性の低下を明らかにすることが挙げられる。

6. 参考文献

1. S. Tezuka, Y. Sato, T. Komukai, Y. Takatsuka, H. Kato, and M. Kakihana, *Appl. Phys. Express* 6 (2013) 072101_1-4.
2. Y. Sato, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, D. H. Yoon, and M. Kakihana, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 7756-7759.
3. Y. Sato, H. Kuwahara, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, and M. Kakihana, *Opt. Photonics J.* 5 (2015) 326-333.
4. D. Wen, H. Kuwahara, H. Kato, M. Kobayashi, Y. Sato, T. Masaki, and M. Kakihana, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 11615-11620.
5. H. Kuwahara, Y. Sato, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, and M. Kakihana, *Chem. Lett.* 45 (2016) 321-323.
6. Y. Suzuki, M. Kakihana, *J. Ceram. Soc. Japan.* 117 (2009) 330-334.
7. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751-767.
8. 佐藤泰史, 二宮翔, 岡島敏浩, 九州シンクロトロン光研究センター県有ビームライン利用報告書,

1806045F_1-6 (2018).

9. K. Fukuda, I. Maki, S. Ito, S. Ikeda, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2577-2581.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1. S. Tezuka, Y. Sato, T. Komukai, Y. Takatsuka, H. Kato, and M. Kakihana, *Appl. Phys. Express* 6 (2013) 072101_1-4.
2. Y. Sato, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, D. H. Yoon, and M. Kakihana, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 7756-7759.
3. Y. Sato, H. Kuwahara, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, and M. Kakihana, *Opt. Photonics J.* 5 (2015) 326-333.
4. D. Wen, H. Kuwahara, H. Kato, M. Kobayashi, Y. Sato, T. Masaki, and M. Kakihana, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 11615-11620.
5. H. Kuwahara, Y. Sato, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, and M. Kakihana, *Chem. Lett.* 45 (2016) 321-323.

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

白色LED用蛍光体、赤色蛍光体、酸化物、XANES測定

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2020年 3月)