



# Mn<sup>4+</sup>蛍光体の焼成雰囲気による 価数制御と発光強度向上の取り組み

白川典輝, 中山陽理, 中野裕美  
豊橋技術科学大学

キーワード : 蛍光体, XAFS, Mn 価数

## 1. 背景と研究目的

新規蛍光体材料の母体材料として、筆者らは独自の材料をデザインし、研究を進めてきた。その中でも、Li-Ta-Ti-O (LTT) 系固溶体を母体材料とし、賦活剤として Eu<sup>3+</sup>を添加した赤色蛍光体は、内部量子効率 98%を達成した<sup>[1]</sup>。また、希土類を使用しない新規赤色蛍光体として、Mn<sup>4+</sup>を賦活剤とした LTT 蛍光体 (LTT:Mn) の合成に成功した<sup>[2]</sup>。本研究では、焼成時の雰囲気圧力を変化させて合成した LTT:Mn 蛍光体の発光強度、結晶構造、Mn 価数、Mn 周囲の配位環境について評価し、関係性を議論した。

## 2. 実験内容

Li<sub>1.33</sub>Ta<sub>0.67</sub>Ti<sub>0.33</sub>O<sub>3</sub> の組成式に基づき秤量し、十分に粉碎・混合した後、MnO<sub>2</sub>を添加した。その後、プレス成型し、汎用電気炉 (EF) と加圧ガス雰囲気炉 (APF) を用いて焼成を行った。EF については、1123 K で 6 時間の焼成を行い、APF については、雰囲気圧力を 0.1-0.6 MPa に変化させ、1123 K で 6 時間の焼成を行った。得られた蛍光体は、X 線回折 (RINT-2500, Rigaku)、分光蛍光光度計 (F-7000, HITACHI)、シンクロトロン放射光 (BL11S2, あいちシンクロトロン光センター) を用いて結晶構造、発光特性、Mn 価数、Mn 周囲の配位環境について評価・解析を行った。蛍光体試料については蛍光法で測定し、標準試料は Mn<sup>3+</sup>として Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、Mn<sup>4+</sup>として Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>を使用し、透過法で測定した。また、線形結合フィッティングには Athena を用いた。

## 3. 結果および考察

LTT:Mn 蛍光体は、495 nm の励起において 685 nm の深い赤色発光を示す。今回、発光強度を向上させるために、焼成時の雰囲気圧力を変化させ、LTT:Mn 蛍光体の合成を行った。その結果、LTT:Mn 蛍光体では、圧力が増加するほど発光強度が向上し、0.6 MPa 下の焼成により、常圧に比べ、約 1.8 倍に向上した。また Mn<sup>4+</sup>率についても、約 8%の増加が確認された。一般に、蛍光体では、欠陥が生じることで、欠陥準位を形成し、発光強度が低下することが知られている<sup>[3]</sup>。そこで EXAFS 解析により、Mn 周囲の配位環境の調査を行った。Fig. 1 に、EF (常圧)、APF (0.6 MPa) で焼成した LTT:Mn 蛍光体の動径構造関数を示す。APF を用いて焼成することで、EF 焼成に比べ、蛍光体中の Mn 周囲の酸素量が増加した。この結果から、高い雰囲気圧力下の焼成により、酸素欠損量が減少することで、発光強度、Mn<sup>4+</sup>率が向上したことが分かった。

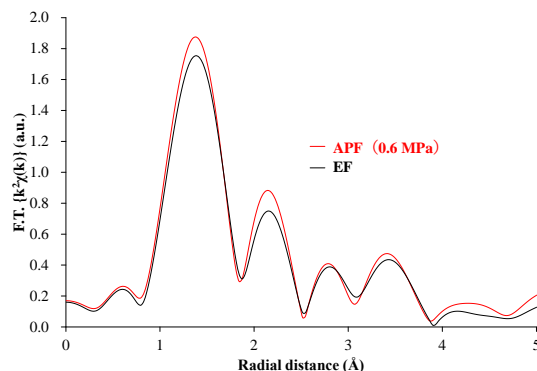


Fig. 1 Radial structure function of Mn K-edge EXAFS for LTT:Mn phosphors.

## 4. 参考文献

- [1] H. Nakano, S. Furuya, K. Fukuda, S. Yamada, *Mater. Res. Bull.*, 60 (2014) 766-770.
- [2] M. Maeda and H. Nakano, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 128(6) (2020) 317.
- [3] S. Takeshita, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* 89 (2016) 159-162.