



P 添加 C2S:Mn²⁺新規蛍光体の XAFS による構造解析

東出淳志, 白川典輝, 中野裕美
豊橋技術科学大学

キーワード : Mn 蛍光体, XAFS

1. 背景と研究目的

我々はこれまでに、独自の蛍光体母体材料である P 添加 Ca₂SiO₄ (以下 : C2S) を用いた新規蛍光体の研究を進めてきた。C2S は 5 つの多形 (γ , β , α'_L , α'_H , α) を有しており、温度により結晶構造相転移が起こる。先行研究では、P を添加することで、高温相である α'_L 相の室温下での保持に成功し、希土類系蛍光体の発光特性と結晶構造について議論してきた^[1]。Mn を賦活剤とした蛍光体では、Mn は二価と四価で発光し、異なる発光特性を示す。また、希土類を用いない蛍光体としても、実用化に向けて研究が進められている。今回は、独自の P 添加 C2S を母体材料に使用し、P 添加 C2S: Mn²⁺新規蛍光体の合成に成功した。この新規蛍光体について XAFS を用いて配位環境や Mn 価数を解析し、発光強度や結晶構造との関係性を議論することを目的とした。

2. 実験内容

(Ca_{1.885}Mn_{0.10}□_{0.015})(Si_{0.97}P_{0.03})O₄ (□ = vacancy) の組成に基づき秤量し、十分に粉砕・混合した後、プレス成型し、汎用電気炉および加圧ガス雰囲気炉を用いて焼成した。その後、1473 K で熱処理を行い、還元炉を用いて 97%Ar-3%H₂ 還元雰囲気下にて 1473 K で 3 時間の還元処理を行った。X 線回折 (SmartLab, Rigaku)、分光蛍光光度計 (F-7000, HITACHI)、シンクロトロン放射光 (BL5S1, 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 の配位環境について評価・解析を行った。

3. 結果および考察

今回作製した C2S: Mn²⁺蛍光体について、XAFS 解析を用いて Mn の占有サイトを推定し、さらに還元前後の試料の比較を行った。得られた EXAFS 振動をフーリエ変換し、動径分布関数にしたものを Fig. 1 に示す。シミュレーションから Ca サイトと Si サイトの動径分布関数と還元後の試料を比較し、Mn は C2S の Ca サイトに占有すると推察した。実際に、還元後の試料は Mn 価数が 2 価であり、チャージバランスの観点からも、Ca サイトに占有する可能性が高い。また、還元前後の試料を比較すると配位環境が異なることが明らかである。そのため、還元前の試料は C2S の Si サイトに占有している可能性も示唆される。C2S 系の Mn²⁺蛍光体は γ 相でのみ報告されているが、リートベルト解析の結果、この蛍光体は P 添加により α'_L 相と β 相の混相であることが明らかになった。

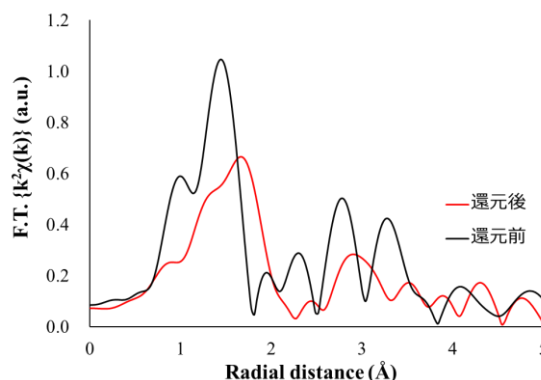


Fig. 1 Radial Structure function of Mn K-edge EXAFS for C2S: Mn²⁺ phosphor.

4. 参考文献

1. A. Higashide, *et al*, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 59 (2022) 628-632.
2. X. Fan, *et al.*, *Sensors*, 21 (2021) 2788.