



新規蛍光体酸化物の低温・短時間合成のための電気炉の改良と 発光特性向上に向けた取り組み

前田真志¹, 紙本小夏¹, 安藤将太¹, 古田吉雄², 中野裕美¹

¹ 豊橋技術科学大学, ² フルテック (株)

キーワード：蛍光体, 加圧ガス雰囲気炉, XAFS, TEM

1. 測定実施日

2019年9月3日 BL11S2 (1シフト)
 2019年9月10日 BL11S2 (1シフト)
 2019年9月25日 BL11S2 (2シフト)
 2019年11月13日 BL11S2 (2シフト)

2. 概要

Li-Ta-Ti-O (LTT) 系材料に Mn⁴⁺を賦活剤として用いた新規蛍光体材料を研究した。Mn は組成や合成雰囲気等により、Mn⁴⁺イオンが Mn³⁺イオンに変化しやすく、そのため発光強度は Mn⁴⁺率との関係性が大きい。著者らは、フルテック (株) との共同研究により、加圧ガス雰囲気炉を改良し、蛍光体合成に及ぼす酸素分圧の影響、圧力場による短時間合成を検討した。発光特性と Mn 価数、配位環境について、XAFS 測定等を行って解析し、新知見を得ることができた。紙面の関係上、今回行った測定の中から酸化物蛍光体について、何度もトレースし信頼性の高い結果についてここに報告する。

3. 背景と研究目的

新規蛍光体材料の母体材料として、著者らは独自の材料を用いて研究を進めてきた。その中でも、LTT 系固溶体を使い Eu³⁺を賦活剤とした赤色蛍光体は、内部量子効率 98%を達成した^[1]。これらの材料を固相法により合成する際、均質材料合成には何度も粉碎・混合・焼成を繰り返す必要があり、より簡便で低温・短時間で材料を合成する手法が必要となる。近年、様々な低温・短時間合成のために、多様な焼成炉の開発が進んでいる。マイクロ波、ミリ波焼結、熱プラズマ焼結、パルス通電焼結、超高压焼結など常圧～加圧焼結まで多種・多様な焼結法がある。その中で、小型・軽量で、①比較的低い加圧により反応場を変化させることのできる電気炉と、②プラズマ照射により反応場を制御するための電気炉について、フルテックとの共同研究により性能をチェックし、共同で開発を進めてきた^[2]。前者の加圧ガス雰囲気炉は 2017 年 12 月に国内特許を出願し、2019 年 2 月に登録した。

今回の研究目的は、報告例のある Li₂TiO₃:Mn 蛍光体と比較しながら、LTT:Mn 新規蛍光体を加圧ガス雰囲気炉 (Fig.1)、汎用型電気炉を使って合成し、発光特性、結晶構造、組織、Mn 価数、配位環境について比較する。各条件での発光特性・メカニズムの解析を行い、材料設計にフィードバックする。

4. 実験内容

Li₂TiO₃:Mn 蛍光体については、Li₂(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃の組成式に基づき秤量し、十分に粉碎・混合後、プレス成型し 1073 K で 5 時間仮焼した。仮焼後、汎用型電気炉で 1273 ~1473 K で 15 時間焼成した。

LTT: Mn 蛍光体は、Li_{1+x-y}Ta_{1-x-3y}Ti_{x+4y}O₃ (0.11 ≤ x ≤ 0.33, 0 ≤ y ≤ 0.1) に対して、MnO₂ を 0.05 wt% ~ 1 wt% 添加し、十分に粉



Fig.1 加圧ガス雰囲気炉 (改良版)

砕・混合後、プレス成型し、1073 K で 5 時間仮焼した。その後、汎用型電気炉で 1273~1423 K で 15~24 時間焼成した。また、加圧ガス雰囲気炉については、ガス圧を常圧~0.6 MPa の範囲で変え、1273 K で 0.5~3 時間焼成を行った。

得られた焼結体については、X 線回折 (XRD) RINT-2500, Rigaku)、走査型電子顕微鏡 (JST-IT100, JEOL)、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)、分光蛍光光度計 (F-7000, HITACHI) を用いて組織、結晶構造、発光特性の評価・解析を行った。XANES 測定による Mn の XAFS については、濃度により透過法または蛍光法で測定した。線形結合フィッティングには、Athena を用いた。

5. 結果および考察

$\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{:Mn}$ 蛍光体について $\text{Li}_2(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ の組成で焼成温度を変えて 15 h 合成をし、発光強度を比較した結果を Fig. 2 に示す。500 nm 付近の励起光により 680 nm 付近に最大ピークを有する赤色発光を示した。焼成条件では、1273 K が最も高い発光強度を示し、温度を上げると発光強度は低下した。この理由を調べるため、XRD 測定と Mn-K edge の XAFS 測定を行った。その結果を Fig. 3, 4 にそれぞれ示す。XRD (Fig. 3) の結果から、焼成温度を上げたほうが結晶性が上がっている。これは、Fig. 3 に□枠で示した角度で、1473 K では ICSD データと同様のすべてのピークが出ているのに対し、1273 K では (020) に由来するピーク以外は観察しにくいことから分かる。しかし、結晶性は良くなっても発光強度は低下したことから、結晶性と発光特性の関係性は見いだせない。Fig. 4 の XAFS の結果から、焼成温度の違いにより、Mn 周りの酸素量に違いがあり、Athena により Mn^{4+} 率を計算したところ、1273 K では 100% を示したのに対し、1473 K では 72% と低い値を示した。これは、高温では酸素分圧が低くなったことに由来する。したがって、Mn 系蛍光体では発光強度は Mn^{4+} 率を上げるための合成条件が必要になることが明らかになった。

そこで、新規蛍光体である LTT:Mn 蛍光体について焼成温度、焼成時間、Ti 濃度を変え合成実験を行った。また、最適組成で、電気炉と加圧ガス雰囲気炉を用いて比較実験を行った。その結果を Fig. 5 に示す。焼成時間は各炉での最適時間で合成を行った。その結果、加圧ガス雰囲気炉で酸素分圧を 0.4 MPa とすることにより、電気炉に比べて短時間にも関わらず、1.6 倍高い発光強度を得ることに成功した。Mn 添加量が少ないため、定量性は

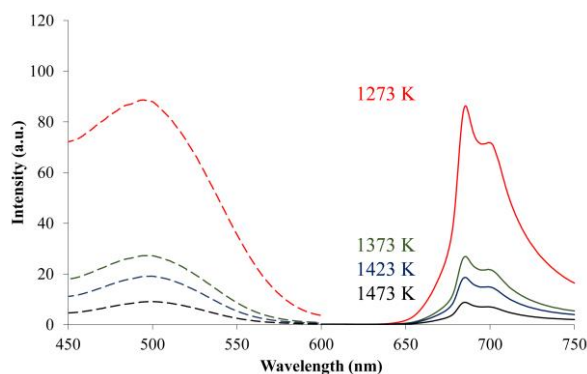


Fig. 2 1243~1473 K で 15 h 合成した $\text{Li}_2(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ の励起・発光スペクトル

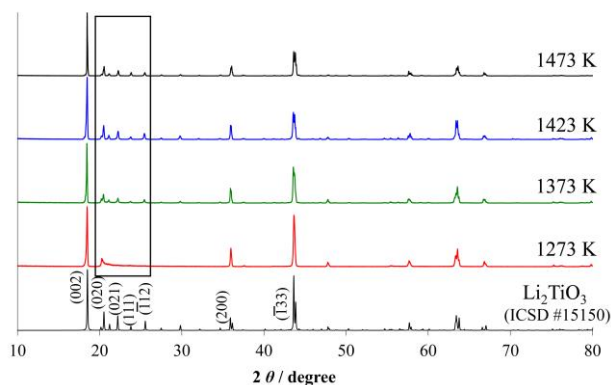


Fig. 3 1243~1473 K で 15 h 合成した $\text{Li}_2(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ の XRD パターン

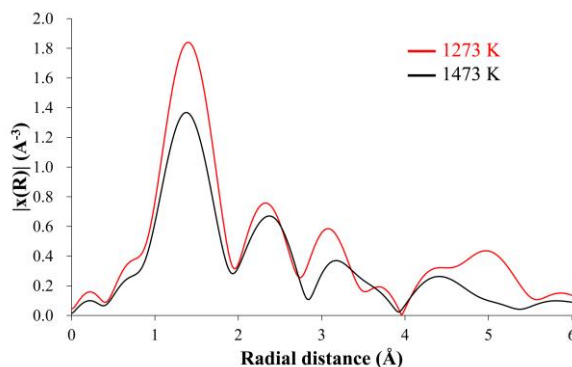


Fig. 4 1243K と 1473 K で 15 h 合成した $\text{Li}_2(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ の Mn-K の XAFS スペクトル

再現実験をする必要があるが、加圧ガス雰囲気炉では 66%、電気炉では 58%と、明らかに Mn^{4+} 率と発光強度の関係性が見られた。

LTT 蛍光体の発光強度は、 Mn^{4+} 率のみで議論することはできない。LTT 母体は、チャージバランスを考慮して $\text{Li}_{1+x-y}\text{Ta}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ 組成により合成をしている。この母体は、ある組成域では超構造というユニークな周期構造を形成する^[3]。そこで、超構造の有無による発光特性の比較を行った。Ti 量はいずれも 25%であるが Li、Ta 量に差がある $\text{Li}_{1.33}\text{Ta}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Li}_{1.06}\text{Ta}_{0.75}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$ を母材とし、後者の組成で超構造が形成する。その結果を Fig. 6 に示す。

超構造を形成した母材のほうが明らかに発光強度は低くなった。[100]方位から撮影した TEM 像

(Fig.7) から分かるように、超構造は c -軸方向にインターグロス層が周期的に挿入される。このインターグロス層はコランダムタイプの $[\text{Ti}_2\text{O}_3]^{2+}$ 相であり、同じ Ti 添加量でも母材中の Ti 濃度に差が生じ、Mn の配位環境は異なる。また、超構造形成をすると粒子は球状から板状に変化し、 c -軸方向に格子定数が小さくなり、結晶異方性が強くなる^[4]。LTT: Eu^{3+} の場合、高い発光強度の時ほど、結晶サイトでの偏心率が大きくなることが著者らの研究により明らかになっている^[5]。さらに、インターグロス層での Ti イオンが Ti^{3+} になることが XAFS や TEM/EELS^[2]よりわかっており、それらの

ことが Mn^{4+} 率の低下や、結晶内での配位環境/偏心率を変化させていることが推察される。この点については、さらに TEM/EDS や、詳細な XAFS 測定により、今後明らかにしたいと考えている。

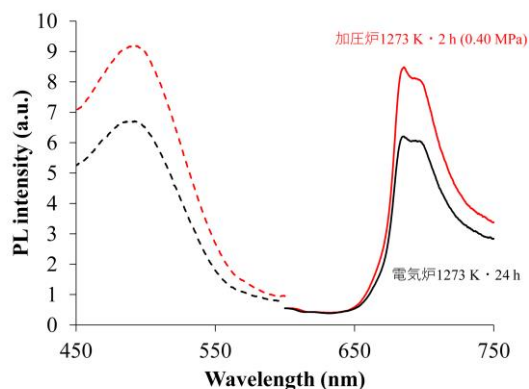


Fig. 5 加圧ガス雰囲気炉と電気炉焼成による $\text{Li}_{1.33}\text{Ta}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$ 蛍光体の励起・発光スペクトル

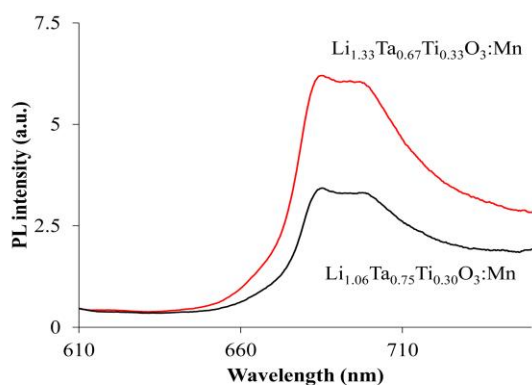


Fig. 6 $\text{Li}_{1.33}\text{Ta}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$ と $\text{Li}_{1.06}\text{Ta}_{0.75}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$ の発光スペクトル

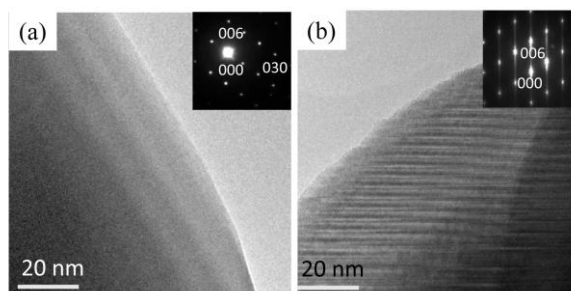


Fig. 7 [100]方位から撮影した TEM 像と電子回折図 (a) $\text{Li}_{1.33}\text{Ta}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$, (b) $\text{Li}_{1.06}\text{Ta}_{0.75}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$

6. 今後の課題

今回、 Mn^{4+} を賦活剤とした新規蛍光体合成を行い、 Mn^{4+} 率が発光強度と密接な関係にあることが XAFS 測定により明確になった。しかし、Mn 濃度の低い場合、透過法や蛍光法などいろいろ試したが、定量化については再現性を要する。また、超構造形成の際、大きく発光強度が低下する理由についても、Ti 価数変化と Mn 価数変化の関係性が分からず、課題が残った。今後さらに高精度で XAFS 測定をしてメカニズムを明らかにしたい。

参考文献

1. H. Nakano, S. Furuya, K. Fukuda, S. Yamada, *Mate. Res. Bull.* 60, (2014) 766-770.
2. H. Nakano, K. Konatsu, T. Yamamoto, Y. Furuta, *Materials*. 11, (2018) 987.
3. H. Nakano, *Advanced Powder Technology*. 30, (2019) 2003-2013.
4. H. Nakano, K. Konatsu, T. Yamamoto, Y. Furuta, *Materials*. 11, (2018) 987.
5. T. Uchida, S. Suehiro, T. Asaka, H. Nakano, K. Fukuda, *Powder Diffraction Journal*. 28(3), (2013) 178-183.

謝辞：田渕雅夫先生、BL スタッフの皆様、コーディネータ各位に有用なアドバイス、支援をいただき紙面を借りて深く感謝する。