



# Li-Ta-Ti-O:Mn 蛍光体の共添加剤による 価数制御と発光強度向上の取り組み

白川典輝，東出淳志，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  $\text{Eu}^{3+}$  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、 $\text{Mn}^{4+}$  を賦活剤とした LTT 蛍光体の合成に成功した<sup>[2]</sup>。

今回の研究では、 $\text{Mn}^{4+}$  を賦活剤とした LTT 蛍光体に共添加剤として  $\text{GeO}_2$  を添加し、発光強度、結晶構造、Mn 価数について評価し、関係性を議論した。

## 2. 実験内容

$\text{Li}_{1.33}\text{Ta}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$  の組成式に基づき秤量し、十分に粉砕・混合した後、 $\text{MnO}_2$  と  $\text{GeO}_2$  を添加した。その後、プレス成型し、汎用電気炉を用いて焼成した。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  $\text{Mn}^{3+}$  として  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  を、 $\text{Mn}^{4+}$  として  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  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 の励起光で深い赤色 (685 nm) を発光する。今回、発光強度を向上させるために、 $\text{GeO}_2$  を共添加して 1123 K で 24 時間焼成した。その結果、 $\text{GeO}_2$  添加量が 0.05 wt% の時に、発光強度は最大値を示した。

筆者らは先行研究より、LTT:Mn 蛍光体に  $\text{MgO}$  を添加することで  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  率の向上により発光強度が向上することを明らかにし報告した<sup>[3]</sup>。そこで合成した蛍光体の  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  率と発光強度の関係を調べるため、Mn の XANES を測定した。

Fig. 1 に、 $\text{Mn}^{3+}$  および  $\text{Mn}^{4+}$  の標準試料と、 $\text{GeO}_2$  添加 LTT:Mn 蛍光体の XANES スペクトルを示す。 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  率は  $\text{GeO}_2$  無添加の試料では 80%、 $\text{GeO}_2$  を 0.05 wt% 添加した試料では 90%、0.15 wt% 添加した試料では 85% であった。この結果から、 $\text{GeO}_2$  を添加した場合でも発光強度と  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  率が密接に関係していることがわかった。

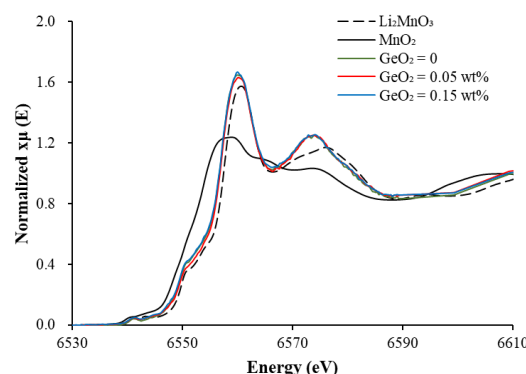


Fig. 1  $\text{Mn}^{3+}$  および  $\text{Mn}^{4+}$  の標準試料と  $\text{GeO}_2$  添加 LTT:Mn 蛍光体の Mn K-edge XANES スペクトル

## 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] H. Nakano, S. Ando, *Mater. Res. Bull.*, 143 (2021) 111445.