



# P 添加シリケートを母材とする $Mn^{2+}$ および $Mn^{4+}$ を賦活剤とした新規蛍光体の合成と評価

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：蛍光体、XAFS、Mn 価数

## 1. 背景と研究目的

我々はこれまでに、独自の母体材料である P 添加  $Ca_2SiO_4$  (以下：C2S) を用いた新規蛍光体の研究を進めてきた。過去にはこの母体材料を用いた  $C2S:Eu^{2+}$  蛍光体および  $C2S:Ce^{3+}$  蛍光体において、結晶構造の制御による発光特性を報告<sup>1)</sup>している。本研究では、P 添加  $Ca_2SiO_4$  を母体材料とし、Mn を賦活剤とした新規蛍光体の合成に取り組んだ。Mn 系蛍光体は、希土類イオンを用いない蛍光体として、実用化に向けて多くの研究が進められている。母体材料中の配位環境等にもよるが、Mn イオンは、二価および四価で発光を示す。そのため今回は、還元処理の有無による Mn 価数を比較し、発光強度、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

$(Ca_{1.885}Mn_{0.10}□_{0.015})(Si_{10.97}P_{0.03})O_4$  ( $□ = \text{vacancy}$ ) 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% $H_2$  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 (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。得られた試料を粉砕、BN と混合し、Mn-K edge EXAFS の透過法によって測定を行った。標準試料は、 $Mn^{2+}$  として  $MnO$ 、 $Mn^{3+}$  として  $Mn_2O_3$ 、 $Mn^{4+}$  として  $Li_2MnO_3$  を使用した。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

Fig. 1 に  $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{3+}$  および  $Mn^{4+}$  の標準試料と、 $C2S:Mn$  蛍光体における還元有無の XANES スペクトルを示す。還元試料では、 $Mn^{2+}$  率が 89.7% であったのに対し、未還元試料では、19.1% と低く、発光を示さない要因が明確になった。また、試料作製には 4 価の Mn 原料として  $MnO_2$  を用いたにも関わらず、未還元試料においても試料内に  $Mn^{4+}$  はほとんど存在しないことが明らかになった。今後は、Mn イオンの占有するサイトについても議論していく。

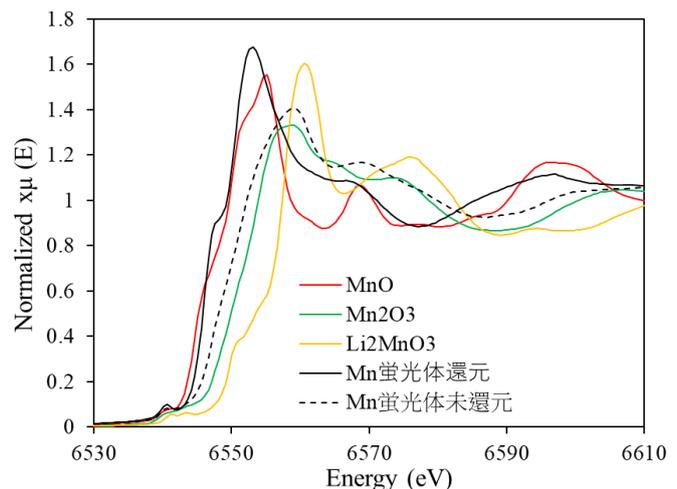


Fig. 1  $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{3+}$  および  $Mn^{4+}$  の標準試料と  $C2S:Mn$  蛍光体における Mn K-edge XANES スペクトル

## 参考文献

1. A. Higashide, S. Ando, H. Nakano, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 59 (2022) 628-632.