国立大学法人豊橋技術科学大学 *Press Release*

２０２１年７月３０日

スマートマテリアルを母材にした新規赤色蛍光体の合成
～様々な条件により Mn 価数が 4 価から 3 価に変化する～

＜概要＞

豊橋技術科学大学 教育研究基盤センター 中野裕美教授は、Mn^{4+}を賦活剤とした新規蛍光体の母材として、ユニークな周期構造を有する材料(スマートマテリアル：Li-M-Ti-O (M = Nb or Ta))を活用し、493 nm 励起により685 nmの赤色発光を示す蛍光体を合成しました。材料中のMnイオンの価数は、焼成温度、組成、結晶構造により Mn^{4+}からMn^{3+}に変化するため、発光強度に差が出ます。今回、XRD、TEM、XANESを用いて、発光強度と焼成温度、組成、結晶構造、MgO共添加との関係を明確にしました。

＜詳細＞

白色 LED は､青色光により黄色蛍光体を発光させることで白色を得る方法が代表的です。しかしながらこの方法では、太陽光に比べると赤色光が足らない分、演色性は低いと評価されるため、赤色発光を示す蛍光体は、高演色化材料として重要な役割があります。

中野教授らは、これまでスマートマテリアル（Li-M-Ti-O (M = Nb or Ta)）を母材にし、Eu^{3+}を賦活剤にした赤色蛍光体の合成を行ってきました。今回は、希土類を用いない材料として、Mn^{4+}を賦活剤とした新規赤色蛍光体の合成に取り組みました。

Li-Nb-Ti-O（LNT）系と Li-Ta-Ti-O（LTT）系は、いずれも自己組織的に周期構造を形成し、TiO_2 添加量によりインターグロース層の周期間隔が変化するスマートマテリアル（一例を図示）です。LTT のほうが周期構造形成の領域が LNT よりも狭く、周期形成のための焼成条件にも差があります。そこで、LNT と LTT を比較しながら、焼成温度、組成、結晶構造、MgO 共添加による発光強度と Mn イオンの価数変化を詳細に調べました。

研究の結果、焼成温度や、組成による結晶構造変化により、LTT の方が LNT より発光強度は顕著に高くなることが分かりました。一般に焼成温度が高いと Mn^{4+}から Mn^{3+}に還元されやすく、そのため発光強度は低下します。結晶構造変化では、TiO_2 添加量が増えると、周期を形成しているインターグロース層$[Ti_2O_3]^{2+}$の数が増えます。このインターグロース層は Ti^{3+}イオンで形成されているため、周囲の酸素欠損により Mn^{4+}から Mn^{3+}を促進することが分かりました。さらに発光強度を向上させるため、MgO を添加したところ、周期構造を持たない LTT 蛍光体が、Mn^{4+}率 100％を示し、最も明るい発光強度を示しました。

＜開発秘話＞

最初に実験を手掛けた学生は、「この母材では Mn^{4+}蛍光体は光りません」というので、半年くらいあきらめていました。次の年になって、別の学生が合成をしたところ「弱いですが光っています。いろいろな工夫でもっと光ると思います」と言ってくれました。そこで、試

行錯誤を繰り返し、大きな要因の一つは、Mn^{4+}率を制御することで、焼成温度はもちろんですが、結晶構造変化にも顕著に差が出るのだと気が付きました。あいちシンクロトロン光センターに何度も通って Mn^{4+}率を測定し、研究成果をまとめることができました。

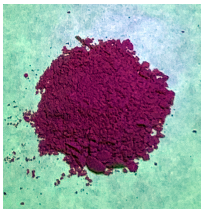
＜今後の展望＞

今回合成した Mn^{4+}を賦活剤とした蛍光体は、Mn^{4+}率を上げるため、850℃と比較的低い焼成温度で合成を行う必要があるため、今の条件では結晶性がやや低いという課題があります。今後合成プロセスを工夫し、様々な共添加剤により、さらに明るい赤色蛍光体の合成に取り組みたいと考えています。近年、希土類を賦活剤としない蛍光体として、植物育成用 LED など深赤色 Mn 系蛍光体への関心も高くなっており、今後用途の広がりが期待できます。

＜論文情報＞

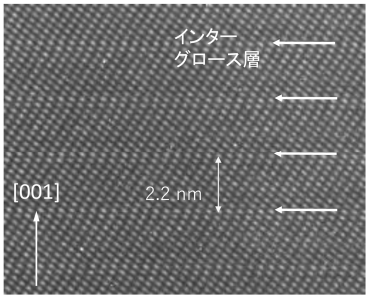
Hiromi Nakano, Shota Ando (2021) “Relationship between photoluminescence intensity, Mn ion oxidation, and crystal structure of new phosphors Li-M-Ti-O:Mn4+ (*M* = Nb or Ta)” Materials Research Bulletin vol. 143, pp. 111445 (1-7).
https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111445

LTT 系蛍光体



LNT 系蛍光体

タイトル：赤色蛍光体の発光強度比較
キャプション： LTT 系蛍光体(左)、LNT 系蛍光体(右)



タイトル：スマートマテリアル
キャプション：スマートマテリアルの TEM 写真

本件に関する連絡先
広報担当：総務課広報係　岡崎・高柳
TEL:0532-44-6506 FAX：0532-44-1270
Email: kouho@office.tut.ac.jp