

$M^I_2M^{IV}F_6:Mn^{4+}$ 蛍光体の合成と発光特性

Preparation and Luminescence Properties of $M^I_2M^{IV}F_6:Mn^{4+}$ Phosphors

大阪大院工¹, 大阪大院基工² ○町田 憲一¹, (M1)高濱 裕子¹, 半沢 弘昌²

Osaka Univ., [○]Ken-ichi Machida, Yuko Takahama, Hiromasa Hanzawa

E-mail: machida@chem.eng.osaka-u.ac.jp

1. 緒言 白熱灯や蛍光ランプの生産と販売の停止を受けて、LED 素子を一次光源とするバックライトや LED ランプの需要は更に増加するものと期待されている。これに対応して、用いる蛍光体も多様化させる必要があり、特に希土類フリーの $M^I_2M^{IV}F_6:Mn^{4+}$ 蛍光体は青色光励起で精彩な赤色を示すことから、従来の窒化物系蛍光体に代替可能な材料として注目されている[1-3]。本研究では、一連のアルカリ金属と Ti または Zr を錯イオン部の中心金属とした $M^I_2M^{IV}F_6$ ($M^I=Na, K, Rb, Cs$) 型フッ化物を母結晶に、 Mn^{4+} を賦活した $M^I_2TiF_6:Mn^{4+}$ または $M^I_2ZrF_6:Mn^{4+}$ 蛍光体を合成し、これらの発光特性を調べたので報告する。

2. 実験 試料の合成は、まず HF 水溶液に所定量の TiO_2 をまたは ZeO_2 を溶解したのち、文献[4]に従い別途合成した K_2MnF_6 を所定量添加した溶液に、量論量の M^IF を含む HF 溶液を滴下させることで合成した。得られた $M^I_2TiF_6:Mn^{4+}$ または $M^I_2ZrF_6:Mn^{4+}$ の結晶を汙別し、エタノールで洗浄後、70℃で乾燥し室温でデシケータ中に保管した。これらの性状および構造を SEM や XRD 等を用いて調べると共に、発光特性は蛍光分光光度計などを用いて室温から 300℃の温度条件下で評価した。

3. 結果と考察 一連の $M^I_2TiF_6:Mn^{4+}$ または $M^I_2ZrF_6:Mn^{4+}$ の蛍光体は三方晶系に属し、 $M^{IV}=Si$ や Ge からなる $M^I_2SiF_6:Mn^{4+}$ または $M^I_2GeF_6:Mn^{4+}$ にのそれ（主に立方晶系）とは異なることがわかった。図 1 は、 $M^I_2TiF_6:Mn^{4+}$ の蛍光スペクトルを示したもので、アルカリ金属 M^I の原子番号、すなわちイオン半径が大きくなるに従い発光ピークは長波長側へシフトした。これは $M^I_2ZrF_6:Mn^{4+}$ の場合でも同様であり、賦活剤である Mn は Ti や Zr のサイトを占めることから、 $Mn-F$ 間距離が長くなることで結晶場分裂の割合が低下したためと推察される。この傾向は $M^I_2SiF_6:Mn^{4+}$ または $M^I_2GeF_6:Mn^{4+}$ に蛍光体でも同様に観測されている。他方、温度消光と大気中での安定性については現在検討中である。

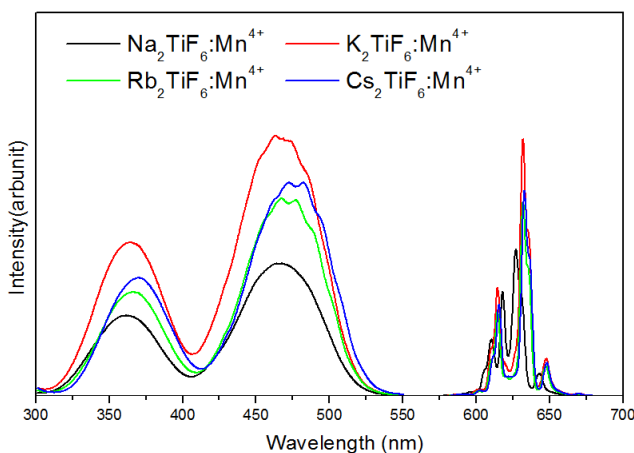


図 1. $M^I_2TiF_6:Mn^{4+}$ の蛍光スペクトル

参考文献 1) Y. Arai, S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) J179; 2) 金吉, 石井, WO2014103932 A1 (2014); 3) M.-H. Fang *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **3** (2015) 7277; 4) E.-H. Song *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **4** (2016) 2480.