アニールによる相転移で作製した正方晶 $Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$深赤色蛍光体

Tetragonal $Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$deep red phosphor prepared by annealing phase transition

鳥取大学 1)、メルク株式会社 2)
○(M1)洲濱基志 1)、(M2)葛川和樹 1)、(B4)上野雄祐 1)、(B4)井上広夢 1)、
石垣雅 1)、西原英治 1)、大倉央 2)、大観光徳 1)
Tottori univ.1), Merck Ltd.2)
M. Suhama1), K. Kuzukawa1), Y. Ueno1), H. Inoue1), T. Ishigaki1),
E. Nishihara1), H. Okura2), K. Ohmi1)
E-mail: ohmi@tottori-u.ac.jp

[背景・目的]

近年、近赤外光について身近な応用が注目されている。例として、サーモカメラや果実の糖度検査や細胞観察のためのバイオイメージングなどがある。蛍光体の分野では、Eu^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+}などを発光中心に用いた化合物が報告されている。しかし、原料が希少、高価である。一方、遷移金属の Cr^{3+}, Mn^{4+}や Mn^{5+}などの近赤外発光する蛍光体が研究されている。Mn^{4+}を発光中心とする蛍光体は、母体として Ge 系、Al 系、Ti 系、Si 系の 660 ~730 nm 付近に発光のピークを持つ蛍光体が 50 例以上報告されている[1]。我々は Ti 系の $Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$に着目した。この化合物は組成違いである $MgTiO_3:Mn^{4+}$の 1.2 倍、$MgTi_2O_5:Mn^{4+}$の 15.6 倍の発光強度が報告されている[2]。また、Barry ら[3]は Mg_2TiO_4 を 600℃で 162 時間アニールをすると立方晶から正方晶への相転移があることを報告している。加えて、アニールによっての相転移が起こり発光強度の増加が報告されている[4]。本研究では相転移前後の発光中心の付活状態について詳細な調査を行った。

[実験方法]

$Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$は固相反応法により作製した。出発材料は、$Mg(OH)_2$, TiO_2, MnO_2 を選択した。原料粉末に水を加え、ZrO_2 ボールミルで 24 時間撹拌混合した。混合後の粉末は 100℃、24 時間で乾燥させ、再び粉砕した後 50mesh でふるい掛けを行った。この粉末を大気中 1200℃、3 時間で焼成を行った後、遊星型ボールミルで粉砕した。粉砕後の粉末は 600℃、24 時間の大気アニール処理を行った。

[実験結果]

Figure 1 に作製した試料のアニール前後の X 線回折（XRD）パターンを示す。アニール後の試料の X 線回折パターンは正方晶の回折パターンと一致していた。従って 600℃、24 時間の大気アニールにより立方晶から正方晶へ相転移したと考えられる。既報によれば 162 時間必要とのことであったが、遊星型ボールミルで粉砕することで粒子が小さくなり、短時間での大気アニールでも相転移が起こることが示唆された。

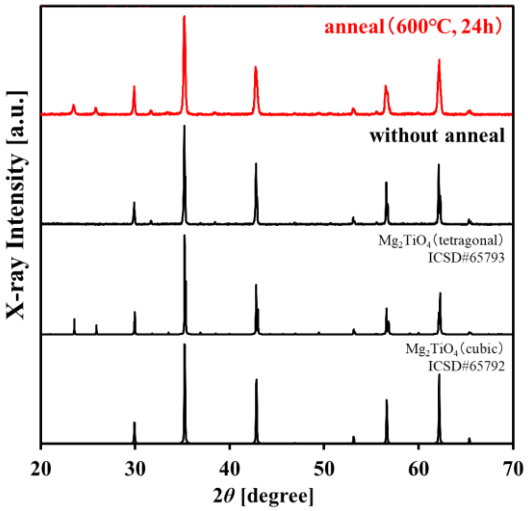

Fig.1 XRD patterns of synthesized. samples.

Figure 2 に $Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$のアニール前後の PL, PL 励起スペクトルを示す。Figure 2 より、アニール後の Mg_2TiO_4 の発光強度は 5 倍程度となっている。また、アニール前の内部量子効率（500 nm）は 17%であるのに対し、アニール後は 65%に増加している。その他の詳細は当日発表する。

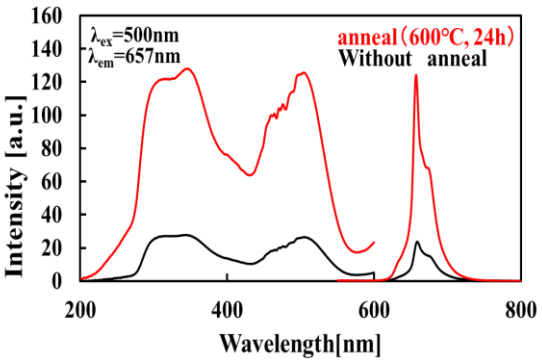

Fig.2 PL, PL excitation spectra of synthesized samples.

[1] Zhi Zhou, Nan Zhou, Mao Xia, J.Mater.Chem.C, 4, 9143-9161 (2016).
[2] Li Lu, Shuo Wang, Xiaojing Wang, Limin Han, J.Alloys Compd, 750, 543-553 (2018).
[3] Barry A. Wechsler, Alexandra Navrotsky, J.Solid State Chem, 55, 165-180 (1984).
[4] 岩下, 酒井, 藤永, 治田, 赤色蛍光体およびその製造方法, 特開 2014-34635.