

希土類フリーを目指した $\text{Na}_3\text{AlF}_6\cdot\text{Mn}^{4+}$ 蛍光体の合成

日大生産工 ○亀井 真之介 古川 茂樹

1 まえがき

従来の白熱灯や蛍光灯に比べ、白色LED照明は長寿命、低消費電力などの優れた特性を持つため、近年急速に普及が進んでいる。しかし、赤色成分が少なく演色性が悪いという問題がある。このため、高発光強度を示す赤色蛍光体の早急な開発が求められている。白色LED照明は近紫外～青色発光を示すGaNまたはInGaNの発光とその表面に塗布された $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体が黄色発光することにより、これらが混光され白色を得ることができる。のLED照明用として使用されている蛍光体は、希土類イオンを付活させた希土類蛍光体がほとんどを担っている。希土類蛍光体としての希土類資源は世界中に点在しているが、現在中国が世界の95%以上の生産を行っている。このため、中国の工業伸張に伴い、希土類の価格が高騰していくと予測されている。世界第2位の希土類消費国である日本としては、希土類材料開発の低コスト化を考える必要がある。すなわち、現状の合成プロセスのコストをいかに低減させながら機能性ある発光材料を生産することができるかが鍵となってくる。遷移金属元素は母体結晶中のどの配位環境下に賦活させるかにより発光色が変わる。たとえば、 Mn^{4+} イオンは最外殻の3d軌道に3つの電子を有する。d⁵電子の田辺・菅野ダイアグラムにおいて、 Mn^{4+} イオンは、 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ の遷移による赤色発光を示す。結晶場の影響が大きくなると、エネルギー差は小さくなり発光は長波長にシフトする。一般的な酸化物母体において、 Mn^{4+} は配位場が六配位（八面体サイト）であれば赤色発光を示す。このときの励起エネルギーは、近紫外（325～380 nm）～青色領域（450～480 nm）であり、これは現行使用されている白色LEDの励起エネルギーに相当している。そこで、六配位の配位環境を有する母体結晶中に Mn^{4+} イオンを上手く賦活させることができれば、赤色発光する希土類フリー蛍光体の合成が可能となる。

そこで本研究では、希土類フリー蛍光体の合成を目的とし、 Na_3AlF_6 （氷晶石）を蛍光体の母体結晶として、発光中心を Mn^{4+} イオンとした新規蛍光体の合成とその蛍光特性を検討した。 Na_3AlF_6 の結晶構造は、 Al^{3+} イオンによる六配位の八面体サイトが存在する。この八面体サイトに Mn^{4+} イオンの賦活を行った蛍光体の合成方法を確立し、白色LED用赤色蛍光体としての蛍光特性を評価する。

2 実験方法および測定方法

Na_3AlF_6 は融剤（フラックス）として有名であり自身の融点は低い。したがって、 Mn^{4+} イオンをドーピングさせることは容易に行えると考えた。このため合成方法は一般的な固相法により行った。クリオライト（ Na_3AlF_6 ）（純正化学（株）、純度97%）、二酸化マンガ（株）高純度化学研究所、純度99.99%）、各種フラックス剤として、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、ホウ酸、フッ化マグネシウムを用いて合成を行った。Alに対してのMn固溶濃度が1mol%となるように、クリオライトと二酸化マンガンを秤量混合した。その後、各種フラックスを1～100 mol%添加し、電気炉を用いて800℃、3時間焼成した。得られた試料のキャラクタリゼーションは、結晶相同定にX線回折を用い、蛍光特性は分光蛍光光度計を用いて検討した。

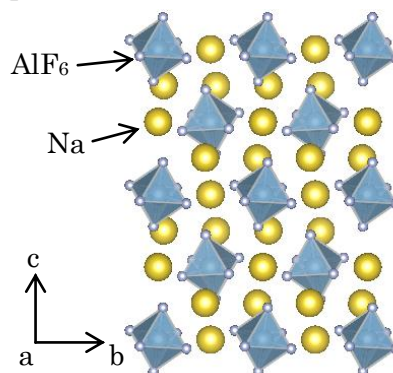


Fig.1 Crystal structure of Na_3AlF_6

Synthesis of $\text{Na}_3\text{AlF}_6\cdot\text{Mn}^{4+}$ Phosphor for Rare-earth-free

Shinnosuke KAMEI and Shigeki FURUKAWA

3 結果および検討

図2に各フラックスを添加して合成した生成物のX線回折図形を示す. いずれのフラックスを用いても, 目的相である Na_3AlF_6 の回折パターンを主相で確認した. また, 結晶性が一番高くなるフラックス添加量は, それぞれ異なった. さらに, $2\theta = 19.3^\circ$, 22.4° , 31.8° , 45.7° の回折ピークは高角度側にわずかながらシフトしていた. これは, Mn^{4+} イオン (配位数6; 0.0530 nm) のイオン半径は, Al^{3+} イオン (配位数6; 0.0535 nm) のイオン半径と比較して小さいために, 高角度側へシフトしたと考えられる. このため, Na_3AlF_6 の構造中に Mn^{4+} イオンの固溶が行えたと考えた.

図3に合成したサンプルの発光写真を示す. 302 nm のブラックライトで照射したところ, 合成物は赤色発光を示した. これはどのフラックスを用いて合成したサンプルについても同様の結果であった.

発光中心を検討するために, 蛍光分光光度計を用いて各サンプルを測定した. 図4に励起波長 440 nm (青色領域) で設定した各サンプルの発光スペクトルを示す. いずれのサンプルにおいても, 660 nm (赤色領域) 付近にシャープな発光ピークが観察された. これは Mn^{4+} イオンの ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ の遷移移動に帰属できた. これより, Na_3AlF_6 を母体結晶とし, この結晶構造中に Mn^{4+} イオンを固溶させた新規希土類フリー蛍光体の合成に成功した.

4 まとめ

希土類資源に依存しない新規希土類フリー蛍光体の合成のために, 母体結晶に Na_3AlF_6 を用いて Mn^{4+} イオンを固溶させた $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 蛍光体の合成について検討をした.

種々のフラックスを用いることにより, 目的相である Na_3AlF_6 を合成に成功し, Mn^{4+} イオン固溶の原因と考えられるX線回折ピークのシフトを確認した.

ブラックライト照射により合成したサンプルは赤色発光を示した.

この蛍光体の発光中心は, Mn^{4+} イオンの ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ の遷移移動であった.

この新規希土類フリー蛍光体は, 青色LEDと組み合わせることが可能な蛍光体であることが確かめられた.

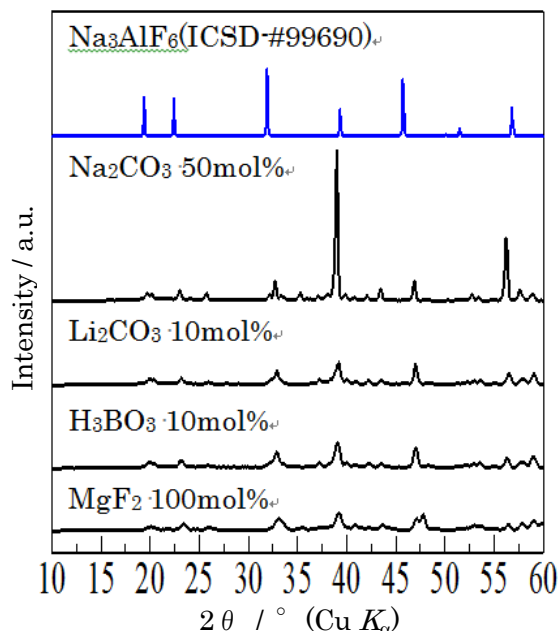


Fig.2 X-ray diffraction patterns of prepared samples with flux.



Fig.3 Photographs of red-emitting $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor. (Excitation lamp: 302 nm)

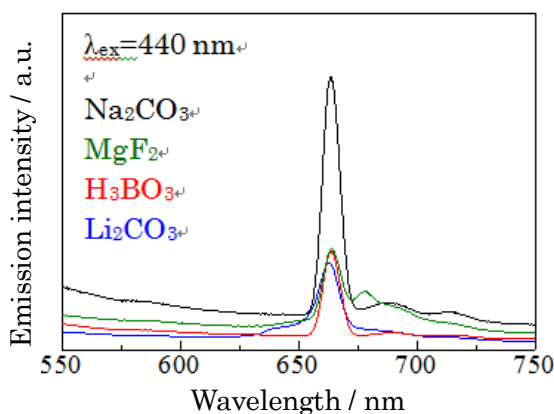


Fig.4 Emission spectra of $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors with flux.