

白色 LED 用の新規赤色蛍光体  $\text{KNaMF}_7: \text{Mn}^{4+}$  (M ; Nb, Ta) の  
 $\text{Mn}^{4+}$  イオンの局所構造解析  
Local Structure Analysis of  $\text{Mn}^{4+}$  Ion in New Red Phosphors,  
 $\text{KNaMF}_7: \text{Mn}^{4+}$  (M ; Nb, Ta) for the Application of White LED Light

熊田 伸弘<sup>a</sup>, 武井 貴弘<sup>a</sup>, 洪 炳哲<sup>b</sup>  
Nobuhiro Kumada<sup>a</sup>, Takahiro Takei<sup>a</sup>, Byung-Chul Hong<sup>b</sup>

<sup>a</sup>山梨大学大学院, <sup>b</sup>(株)三菱ケミカル  
<sup>a</sup>University of Yamanashi, <sup>b</sup>Mitsubishi Chemical. Co. Ltd.

近紫外あるいは短波長可視域で発光する励起光源と蛍光体を組み合わせた白色 LED が普及しており、そのための赤色蛍光体として  $\text{Mn}^{4+}$  を賦活したフッ化物である  $\text{K}_2\text{SiF}_6: \text{Mn}^{4+}$  あるいは  $\text{K}_2\text{TiF}_6: \text{Mn}^{4+}$  が注目されている。新たに赤色発光を示すフッ化物である  $\text{KNaMF}_7: \text{Mn}^{4+}$  (M : Nb, Ta) を見出し、単結晶 X 線構造解析によってその結晶構造を明らかにした。その結果、 $\text{Mn}^{4+}$  の賦活サイトと考えられる  $\text{Nb}^{5+}$  および  $\text{Ta}^{5+}$  が 7 配位であることがわかり、これまでに報告されているフッ化物における  $\text{Mn}^{4+}$  の 6 配位と異なっていた。そこで XAFS を用いて  $\text{KNaMF}_7: \text{Mn}^{4+}$  (M : Nb, Ta) における  $\text{Mn}^{4+}$  の局所構造の解析を行った。

キーワード： 白色 LED、フッ化物、蛍光体、 $\text{Mn}^{4+}$ 、XAFS

#### 背景と研究目的：

白色 LED は省エネルギーの観点から広く普及しているが、さらなる高効率化と高演色性を図るためには人間の目の視感度が高い波長近傍での狭帯域発光を示す赤色蛍光体の実装が必要である。従来用いられている赤色蛍光体である  $\text{CaAlSiN}_3: \text{Eu}^{3+}$  では発光スペクトルの半値幅が 90 nm 程度と幅広いことから緑色スペクトルとの分離が不十分であり発光効率も低かった。この問題点を解決するために狭帯域発光を示す  $\text{Mn}^{4+}$  を賦活した  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{K}_2\text{GeF}_6$  および  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  等の 4 価金属フッ化物が注目されている[1-5]。これらの 4 価金属フッ化物では六配位の 4 価金属のサイトに  $\text{Mn}^{4+}$  を賦活することによって赤色の狭帯域発光スペクトルを示し、緑色スペクトルと分離され、白色 LED の高演色性および発光効率の向上が実現できる。最近、申請者は新規化合物である  $\text{KNaNbF}_7: \text{Mn}^{4+}$  においても狭帯域赤色発光を示すことを見出した。 $\text{KNaNbF}_7$  の単結晶 X 線構造解析によってこの化合物では  $\text{Nb}^{5+}$  は 7 配位であることを明らかにした(図 1 参照)。 $\text{Mn}^{4+}$  は通常は 6 配位であり、 $\text{KNaNbF}_7: \text{Mn}^{4+}$  においても 7 配位の  $\text{Nb}^{5+}$  のサイトに  $\text{Mn}^{4+}$  が 6 配位していると推察されるが、単結晶 X 線構造解析では明らかにできない。また、発光スペクトル等の分光学的な知見では、 $\text{KNaNbF}_7: \text{Mn}^{4+}$  は青色励起可能で緑色の吸収が少なく、発光ピーク波長 627 nm、半値幅 10 nm の狭帯域発光スペクトルを示し、 $\text{K}_2\text{SiF}_6: \text{Mn}^{4+}$  のそれと類似しており、 $\text{Mn}^{4+}$  の固溶および配位環境は  $\text{K}_2\text{SiF}_6: \text{Mn}^{4+}$  と同様に 6 配位の環境にあると推察される。今回 SPring-8 における高輝度高分解 X 線による XAFS 測定ではこの新規蛍光体における  $\text{Mn}^{4+}$  の配位状態を明らかにすることを目的としている。

#### 実験：

$\text{KNaMF}_7: \text{Mn}^{4+}$  (M : Nb, Ta) は  $\text{KMO}_3$  (1g) を出発物質に用いた水熱反応によって合成した。 $\text{KMO}_3$  (1g) に対して 4 倍モルの NaF、 $\text{KMnO}_4$  (0.05g) および HF (46%, 10 mL) をテフロンライニングしたオートクレーブ(内容積 70 mL) に入れ、120°C で 2 日間加熱することによって単結晶構造解析に適した試料が得られた。生成物はエタノールを用いて洗浄した。結晶構造解析にはリガク製デスクトップ単結晶 X 線構造解析装置 XtaLABmini を用いた。

XAFS スペクトル測定には  $\text{KNaMF}_7: \text{Mn}^{4+}$  (M : Nb, Ta) の他に参照試料として  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  および  $\text{K}_2\text{SiF}_6: \text{Mn}^{4+}$  を用い、産業利用ビームライン BL14B2 を用いた。 $\text{Mn-K}$  吸収端 XAFS スペクトルを Si(111)二結晶分光器を用い、蛍光法にて室温で測定した。

## 結果および考察：

単結晶 X 線結晶構造解析の結果、 $\text{KNaNbF}_7$  の空間群は  $P2_12_12_1$  (#19)、格子定数は  $a = 5.509(2)$ ,  $b = 9.100(4)$ ,  $c = 11.234(5)$  Å であり、1287 個の反射による R 因子は 0.0335 であった。 $\text{KNaTaF}_7$  は  $\text{KNaNbF}_7$  と同形構造であり、格子定数は  $a = 5.517(2)$ ,  $b = 9.093(3)$ ,  $c = 11.273(3)$  Å であり、1282 個の反射による R 因子は 0.0675 であった。図 1 に  $\text{KNaNbF}_7$  の結晶構造を示す。 $\text{NbF}_7$  の配位多面体が孤立して存在し、その周囲を  $\text{K}^+$  および  $\text{Na}^+$  イオンが F イオンによってそれぞれ 12 配位および 8 配位されている。 $\text{Nb-F}$  の原子間距離は 1.893(5)-1.974(4) Å であり、その平均原子間距離は 1.937 Å であった

図 2 に室温にける  $\text{K}_2\text{MnF}_6$ 、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  および  $\text{KNaMF}_7:\text{Mn}^{4+}$  (M : Nb, Ta) の Mn-K 吸収端 XAFS スペクトルを示す。全ての試料において Mn は  $\text{Mn}^{4+}$  として観察され、 $\text{Mn}^{2+}$  はほとんど存在しないことが明らかになった。

図 3 に室温にける  $\text{K}_2\text{MnF}_6$ 、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  および  $\text{KNaMF}_7:\text{Mn}^{4+}$  (M : Nb, Ta) の  $\text{Mn}^{4+}$  周りの動径構造関数を示す。なお、 $k^3\chi(k)$  におけるフーリエ変換の範囲を  $2 - 12 \text{ \AA}^{-1}$  とした。図 3 より  $\text{Mn}^{4+}$  との第一配位子との距離は、 $\text{K}_2\text{MnF}_6$ 、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  および  $\text{KNaMF}_7:\text{Mn}^{4+}$  (M : Nb, Ta) においてほとんど同じであった。 $\text{K}_2\text{MnF}_6$  における Mn-F 距離は 1.785-1.792 Å、 $\text{K}_2\text{SiF}_6$  における Si-F 距離は 1.861 Å、 $\text{KNaMF}_7$  における Nb-F は 1.893(5)-1.974(4) Å、Ta-F は 1.896(10)-2.025(14) Å であるのに対し、賦活されている  $\text{Mn}^{4+}$  はほぼ同じ局所環境にあることが明らかになった。したがって、 $\text{KNaMF}_7:\text{Mn}^{4+}$  (M : Nb, Ta) においては  $\text{Nb}^{5+}$  および  $\text{Ta}^{5+}$  は 7 配位であるのに対し、賦活された  $\text{Mn}^{4+}$  は 6 配位であり、局所的に F が欠損することによって電気的中性が保たれていると考えられる。また、455 nm の紫外線による  $\text{KNaMF}_7:\text{Mn}^{4+}$  (M : Nb, Ta) の発光スペクトルでは、 $\text{KNaNbF}_7$  は発光ピーク波長 627 nm、半値幅 10 nm、 $\text{KNaTaF}_7$  においても発光ピーク波長 627 nm、半値幅 9 nm の発光スペクトルを示す狭帯域であり、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  の発光スペクトルと類似していた。このような発光特性は XAFS スペクトルから求められた  $\text{Mn}^{4+}$  の局所構造の結果と矛盾していない。

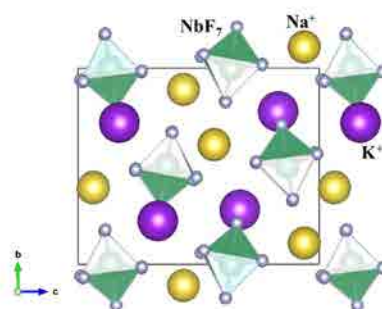


図 1.  $\text{KNaNbF}_7$  の結晶構造

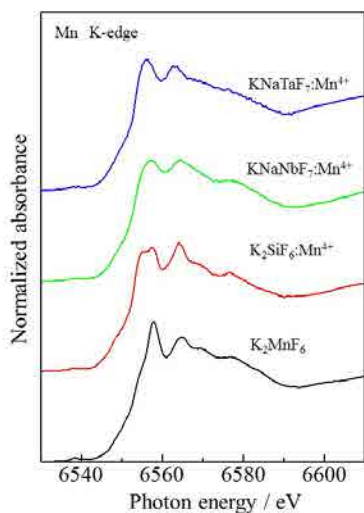


図 2. 室温にける  $\text{K}_2\text{MnF}_6$ 、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  および  $\text{KNaMF}_7:\text{Mn}^{4+}$  (M : Nb, Ta) の Mn-K 吸収端 XAFS スペクトル

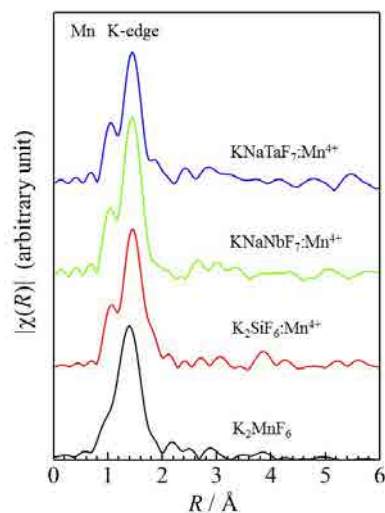


図 3. 室温にける  $\text{K}_2\text{MnF}_6$ 、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  および  $\text{KNaMF}_7:\text{Mn}^{4+}$  (M : Nb, Ta) の  $\text{Mn}^{4+}$  周りの動径構造関数

**結言：**

赤色発光を示す新しいフッ化物である  $\text{KNaMF}_7:\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{M} : \text{Nb, Ta}$ ) の  $\text{Mn}^{4+}$  の配位状態を SPring-8 における高輝度高分解 X 線による XAFS 測定によって調べた結果、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  の場合と同様に 6 配位であることが明らかになった。このような  $\text{Mn}^{4+}$  の局所構造はその発光特性の結果と矛盾していなかった。

**今後の課題：**

$\text{KNaMF}_7:\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{M} : \text{Nb, Ta}$ ) における赤色発光が、5 価の金属イオンサイトへの  $\text{Mn}^{4+}$  の賦活によることが明らかになり、 $\text{Mn}^{4+}$  の賦活への応用範囲が広がった。この結果を基にさらに新たな赤色発光材料が開拓されることが期待される。

**参考文献：**

- [1] S. Adachi and T. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **106**, 013516 (2009).
- [2] D. Sekiguchi, J. Nara and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **113**, 183516 (2013).
- [3] X. Jiang, Y. Pan, S. Huang, X. Chen, J. Wang and G. Liu, *J. Mater. Chem. C* **2**, 2301 (2014).
- [4] H-D. Nauyen, C. C. Lin, M-H. Fang, R-S. Liu, *J. Mater. Chem. C* **2**, 10268 (2014).
- [5] Z. Zhou, N. Zhou, M. Xia, M. Yokoyama, H. T. Hintzen, *J. Mater. Chem. C* **4**, 9143 (2016).