

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 人間・環境学 )	氏名	片山 裕美子
論文題目	Optical and photo-electric studies on quantum cutting and persistent luminescent phosphors doped with rare-earth and transition-metal ions (希土類または遷移金属イオンを添加した量子切断および残光蛍光体における光物性および光電流特性に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本学位論文は、希土類あるいは遷移金属を発光中心とする太陽電池高効率化のための波長変換材料および夜光塗料やバイオイメージングのための長残光蛍光体を作製し、その光物性、光電物性評価から波長変換および残光、光電変換機構を明らかにしたものである。</p> <p>第一章では、量子切断蛍光体と残光蛍光体の背景について述べている。半導体単接合型結晶Si太陽電池の理論上の最大変換効率は30%であり、効率が制限される要因として、バンドギャップ近傍にピークを有する分光感度曲線と本来ブロードで500 nm近傍にピークを有する太陽光スペクトルとの間の mismatch が挙げられる。効率を向上させる方法として、量子切断(QC)現象を示す希土類添加波長変換材料をセルと組み合わせることが提案されている。QC現象は、1つの光子を吸収してよりエネルギーの低い2つ以上の光子を放出する現象で、この材料が実現すれば理想的には量子収率が200%となり、セルの高効率化が期待できることが述べられている。</p> <p>第二章では、太陽電池のカバーガラスに波長変換機能を与え高効率化を実現するため、Pr<sup>3+</sup>およびYb<sup>3+</sup>を共添加したオキシフロライドガラスを作製した。このガラス材料において、青色光子を2つの1 μm光子へ変換する青色-近赤外量子切断現象を実験的に観測した。</p> <p>第三章では、同試料の温度依存性測定により、量子切断現象は、Pr<sup>3+</sup>: <sup>3</sup>P<sub>0</sub> および<sup>1</sup>G<sub>4</sub>準位からの多フォノン緩和により妨げられることを明らかにした。さらに、フッ化物結晶析出Pr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>共添加透明結晶化ガラスを作製し、透明性を維持したまま希土類イオンをフッ化物結晶の低フォノン環境に置くことに成功した。</p> <p>第四章では、Pr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>共添加SrF<sub>2</sub>結晶およびフッ化物結晶析出透明結晶化ガラスの光学特性を詳細に評価した。フッ化物結晶析出結晶化ガラス中では、希土類イオンがフッ化物結晶の低フォノン環境に置かれることにより、量子切断過程は、Pr<sup>3+</sup>からYb<sup>3+</sup>への2段階のエネルギー移動により青色光子から2つの1 μm光子(Yb<sup>3+</sup>: <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>)が得られる過程だけではなく、1段階のエネルギー移動の後、1 μm (Yb<sup>3+</sup>: <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>)、1.3 μm (Pr<sup>3+</sup>: <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub>)遷移が起こることを明らかにした。</p> <p>第五～七章においては、赤色残光蛍光体の創製および発光メカニズムの解明を行って</p>			

いる。長残光蛍光体は、夜光塗料として時計の文字盤や、非常標識など幅広く利用されている光機能性材料である。青、緑長残光蛍光体は、 $\text{Eu}^{2+}$ を発光中心としたアルミン酸塩やケイ酸塩で商用化されている。しかしながら、Eu系青・緑長残光蛍光体に匹敵する残光輝度をもつ赤色長残光蛍光体は未だなく、その開発が望まれている。また、近年、赤色-近赤外長残光蛍光体の生体イメージング応用に注目が集まっている。この応用に長残光蛍光体を用いると、励起光を生体照射する必要がないため、既存の蛍光イメージング材料で問題となっていた励起光による散乱や生体組織の自家蛍光によるノイズをなくすることが可能となる。

第五章では、 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 蛍光体を通常の電気炉ではなく、屋外にてフレネルレンズと組み合わせた太陽炉で作製することにより、多くの格子欠陥を導入し、赤色残光性を向上させることに成功した。

第六章では、 $(\text{Ca,Sr})\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 赤色蛍光体の $\text{Pr}^{3+}:\text{}^3\text{P}_0$ 発光の消光原因であるといわれる電荷移動遷移過程を光電流により直接的に観測した。また、同材料の4fエネルギー準位と母体バンドギャップとのエネルギー的位置関係を明らかにした。さらに、熱ルミネッセンス測定および残光励起スペクトル測定により、励起波長によって残光機構が異なり、バンドギャップ励起においては、直接再結合中心である $\text{Pr}^{4+}$ が形成されないため、残光励起効率が低いことを示した。

第七章では、 $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$ 赤色蛍光体にBiを共添加することにより、Mn単独添加試料に比べ、赤色残光の放射輝度が30倍まで高められることを見出した。熱ルミネッセンスの測定と蛍光強度の時間依存性測定により、 $\text{Bi}^{3+}$ が電子トラップとして働く強い証拠を得た。これにより、Mn-Bi共添加 $\text{MgGeO}_3$ 蛍光体における残光メカニズムを明らかにした。

第八章では、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ 蛍光体にZrを添加することにより、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 中で消光している $\text{}^3\text{P}_0$ を始準位とする発光を観測した。観測された $\text{}^3\text{P}_0$ 発光は、Zrを添加することにより生成した格子間酸素欠陥により新たに形成された酸素7配位サイト中の $\text{Pr}^{3+}$ 発光であると結論付けた。

(論文審査の結果の要旨)

近年、太陽電池高効率化のための量子切断波長変換材料や夜光塗料、バイオイメージングのための長残光蛍光体材料の開発への期待が高まっている。本学位論文は、希土類あるいは遷移金属を発光中心とする量子切断波長変換材料および長残光蛍光体を作製し、その光物性、光電物性を評価することにより、波長変換および残光、光電変換機構を明らかにした学術的価値の高いものである。

第一章では、量子切断蛍光体と残光蛍光体の研究背景について述べている。半導体単接合型結晶Si太陽電池の効率が制限される要因として、バンドギャップ近傍にピークを有する分光感度曲線と、本来ブロードで500 nm近傍にピークを有する太陽光スペクトルとの間のミスマッチを指摘している。効率を向上させる方法として、一般に量子切断(QC)現象を示す希土類添加波長変換材料をセルと組み合わせることが提案されている。QC現象は、1つの光子を吸収してよりエネルギーの低い2つ以上の光子を放出する現象で、この材料が実現すれば理想的には量子収率が200%となり、セルの高効率化が期待できることを指摘している。

第二章では、太陽電池のカバーガラスに波長変換機能を与え高効率化を実現することを目標に置き、 $\text{Pr}^{3+}$ および $\text{Yb}^{3+}$ を共添加した酸フッ化物ガラスを作製している。この材料において、青色光子を2つの1 $\mu\text{m}$ 光子へ変換する青色-近赤外量子切断現象を実験的に観測した。これはガラスでは世界初であり価値ある成果と認められる。

第三章では、スペクトルの温度依存性測定により、量子切断現象は、 $\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0$  および $^1\text{G}_4$ 準位からの多フォノン緩和により妨げられることを明らかにした。さらに、フッ化物析出透明結晶化ガラスを作製し、透明性を維持したまま希土類イオンを巧みにフッ化物結晶の低フォノンエネルギー環境に置くことに成功している。

第四章では、 $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ 共添加 $\text{SrF}_2$ 結晶およびフッ化物結晶析出透明結晶化ガラスの光学特性の詳細な評価を行っている。フッ化物析出結晶化ガラス中では、希土類イオンが低フォノン環境に置かれることにより、量子切断過程が、 $\text{Pr}^{3+}$ から $\text{Yb}^{3+}$ への2段階のエネルギー移動により青色光子から2つの1 $\mu\text{m}$ 光子( $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ )が得られる過程だけではなく、1段階のエネルギー移動の後、1 $\mu\text{m}$  ( $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ )、1.3 $\mu\text{m}$  ( $\text{Pr}^{3+}: ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ )遷移が起こることを明らかにした。これはこれまでに報告されたことのない新しく重要な知見である。

第五章では、赤色残光蛍光体の創製および発光メカニズムの解明を行っている。

申請者はまず $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 蛍光体を通常の電気炉ではなく、屋外にてフレネルレンズと組み合わせた太陽炉で作製することにより、多くの格子欠陥を導入し、赤色残光性を向上させることに成功した。

第六章では、 $(\text{Ca,Sr})\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 固溶体を作製し、この赤色蛍光体における $\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0$ 発光の消光原因であるといわれる電荷移動遷移過程を光電流測定により直接的に観測し

た。また、同材料の4fエネルギー準位と母体バンドギャップとのエネルギー的位置関係を明らかにした。さらに、熱ルミネッセンス測定および残光励起スペクトル測定により、励起波長によって残光機構が異なること、バンドギャップ励起においては、直接再結合中心である $\text{Pr}^{4+}$ が形成されないため、残光励起効率が低いことを指摘しているが、これらは、合理的かつ優れた知見であるといえる。

第七章では、 $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$ 赤色蛍光体にBiを共添加することにより、Mn単独添加試料に比べ、赤色残光の放射輝度が30倍まで高められることを発見した。熱ルミネッセンス測定、蛍光強度の時間依存性測定を行うことにより、 $\text{Bi}^{3+}$ が電子トラップとして働くことを立証した。また、本蛍光体における残光機構を明らかにした。

第八章では、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ 蛍光体にZrを添加することにより、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 中で消光している $^3\text{P}_0$ を始準位とする発光を観測した。観測された $^3\text{P}_0$ 発光は、Zrを添加することにより生成した格子間酸素欠陥により、新たに形成された酸素7配位サイト中の $\text{Pr}^{3+}$ 発光であると結論しているが、これは結晶構造化学の知見に基づいた合理的類推といえる。

本論文は、次世代の光機能性材料である青色-近赤外QC蛍光体、赤色長残光蛍光体を創製し、その光物性評価から発光機構を明らかにした価値あるものであるといえる。

なお、学位申請者は博士課程在学中、出産育児のため半年間休学した結果、本年3月をもって課程在学期間は3年に6ヶ月満たない。しかし、研究内容、発表論文業績と本学位論文の質、量共に博士学位取得に十分な水準を示しており、期間短縮での学位授与に値するものとみなせる。

以上、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成26年1月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、投稿中論文の国際学術誌受理印刷までの間、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日：平成26年 3月 24日以降