

京都大学	博士 (工学)	氏名	高 源
論文題目	Design of rare-earth-doped inorganic phosphors and luminescence enhancement by plasmonic effects (希土類添加無機蛍光体の設計とプラズモンの効果によるルミネッセンスの増強)		

(論文内容の要旨)

本論文は、白色 LED の暖色化に効果的な新しい蛍光体を作製し、その実用的な光機能を明らかにすること、また、金属ならびに窒化物のナノ構造を構築し、それらの局在型表面プラズモンを利用して、希土類を添加した酸化ガラスならびにフッ化物結晶の発光特性の増強を図るとともに、増幅が生じる機構を解明することを試みたもので、序章を含む 6 章と終章で構成されている。

第 1 章は序章であり、ここでは、研究の背景として固体中で発光中心や増感剤として作用する希土類イオンの電子配置と電子遷移の特徴と、光吸収過程やエネルギー移動を介した輻射遷移過程について概観し、実用的な観点から希土類イオンを含む新たな無機蛍光体を合成することの意義を述べている。また、金属のナノ構造に特徴的な表面プラズモン共鳴の基礎と応用について説明し、特に金属や導電性窒化物のナノ粒子が周期的に配列したアレイでは、個々の粒子に特徴的な局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) と光回折がカップリングすることによって、ナノ粒子の表面近傍のみならず空間の広い範囲で著しい電場増強が現れるため、蛍光体と組合せることによって波長選択的な発光の増幅が期待できることを強調し、高機能発光材料を実現する上でのプラズモニック材料の有効性について述べるとともに、発光が増幅される機構を明らかにすることの学術的な意義を説明している。

第 2 章では、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{GdF}_3$ 、 $\text{EuF}_3$ 、 $\text{Al}$  の混合物を溶融して得られるガラスに熱処理を施し、 $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Eu}^{3+}$  がそれぞれ  $\text{NaAlSiO}_4$  相と  $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}$  相に選択的に取り込まれた新規の結晶化ガラスを作製している。熱処理温度の異なる結晶化ガラスの蛍光スペクトルを測定し、励起光の波長が 393 nm の場合、 $\text{Eu}^{3+}$  が 600 nm 付近に f-f 遷移に基づく発光を示すのに対し、 $\text{Eu}^{2+}$  では 5d 軌道のエネルギー準位が結晶場の影響を受けるため、熱処理温度に伴い発光波長が大きく変化することを見だし、熱処理温度を変えることで結晶化ガラスの色度を連続的に調整できることを示している。また、作製した結晶化ガラスを (In,Ga)N 系発光ダイオード (波長は 395 nm) と組合せることにより白色 LED を試作し、実用化されている  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Ce}^{3+}$  蛍光体と青色発光ダイオードの組合せによる白色 LED と比べ、暖色性に富む白色を実現している。

第 3 章では、出発原料として  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  と  $\text{AgNO}_3$  を含むナトリウムアルミノホウ酸塩ガラスを調製し、ガラスを種々の温度で熱処理することにより、平均粒径が 4~5 nm の Ag ナノ粒子を含み  $\text{Sm}^{3+}$  を発光中心として有するホウ酸塩ガラスを作製している。光吸収スペクトルから、370~550 nm の波長領域に Ag ナノ粒子による LSPR が現れ、500°C 以下の熱処理では温度の上昇に伴い共鳴ピークの強度が単調に増加することを見だし、Ag ナノ粒子の数密度の増加に基づいてこの現象を説明している。また、500°C で熱処理したガラスについて、 $\text{Sm}^{3+}$  の  ${}^6\text{H}_{5/2}$  から  ${}^6\text{P}_{3/2}$  および  ${}^4\text{M}_{15/2}$  への励起によって生じる可視から近赤外域での蛍光スペクトルの強度が、熱処理前のガラスと比べて 20~50% 程度増加することを見だし、 $\text{Sm}^{3+}$  のこれらの遷移と LSPR の波長が一致することから、LSPR が  $\text{Sm}^{3+}$  の励起過程に寄与することで発光の増強をもたらすと説明している。

第 4 章では、Al および TiN のナノシリンダーが周期的に配列したアレイをナノイン

京都大学	博士 (工学)	氏名	高 源
<p>プリントと反応性イオンエッチングを用いて作製し、LSPR と光回折がカップリングした協同モードを励起するとともに、アレイ上に <math>\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}</math> ナノ粒子を分散することにより、LSPR ならびに共同モードに基づいて <math>\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}</math> 系のアップコンバージョン蛍光を増幅することを試みている。Al 系ではナノシリンダーアレイが異なる周期で正方形状に並んだ格子を作製し、透過率の波長および入射角依存性の測定から協同モードの励起を実証するとともに、アップコンバージョン蛍光を生じる励起光 (波長が 980 nm) による電場増強の空間的な分布を、有限要素法を用いた数値シミュレーションによって明らかにし、電場増強が生じる入射角と透過率の低下が見られる入射角が一致することを見いだしている。また、アレイの周期を変えることにより透過率の低下が見られる波長を調整できることを示すとともに、750 nm の周期を持つアレイにおいて <math>\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}</math> ナノ粒子層の電場増強が最大となり、同時に <math>\text{Yb}^{3+}</math> を増感剤とする <math>\text{Er}^{3+}</math> のアップコンバージョン蛍光が最も効率よく増幅されることを明らかにしている。TiN 系でも同様の周期と配列を持つナノシリンダーアレイを作製し、そのプラズモニック特性を明らかにするとともに、<math>\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}</math> ナノ粒子との組合せによりアップコンバージョン蛍光の増幅を試みている。ナノシリンダーの高さが異なる 2 種類のアレイ (150 nm と 300 nm) を作製し、300 nm のナノシリンダーアレイにおいてアップコンバージョン蛍光の増幅が大きくなることを見いだしている。</p> <p>第 5 章では、Al ナノシリンダーが周期の異なる正方形状の格子を組んだアレイを作製し、コア - シェル型構造を持つ希土類添加フッ化物ナノ粒子と組合せることによりアップコンバージョン蛍光の増幅を試みている。コアとして <math>\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}</math>、シェルとして <math>\beta\text{-NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}</math> を用いた場合、励起光波長が 808 nm のときはシェルの <math>\text{Nd}^{3+}</math> が増感剤として働き、980 nm のときは <math>\text{Yb}^{3+}</math> が増感剤として作用することにより、コアに含まれる <math>\text{Er}^{3+}</math> からの 525 nm、540 nm、658 nm のアップコンバージョン蛍光がいずれも大きく増幅されることを明らかにしている。特に太陽電池の効率向上のための波長変換材料としての用途を考えた場合、空気中の水分子が 980 nm 付近に強い吸収を示すことから、<math>\text{Nd}^{3+}</math> を増感剤とするコア - シェル型ナノ粒子とナノシリンダーアレイの組合せが効果的であることを示している。</p> <p>第 6 章では、Al ナノシリンダーアレイと希土類添加コア - シェル型フッ化物ナノ粒子の組合せによるアップコンバージョン蛍光の増幅において、シェルの役割について考察している。シェルを持たない <math>\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}</math> ナノ粒子、また、シェルとして <math>\beta\text{-NaYF}_4</math> を用い、増感剤として <math>\text{Yb}^{3+}</math> を含むナノ粒子と増感剤を含まないナノ粒子をそれぞれ合成して、コアに含まれる <math>\text{Er}^{3+}</math> のアップコンバージョン蛍光を測定している。その結果、シェルに増感剤を含まないコア - シェル型ナノ粒子においてアップコンバージョン蛍光の強度が最大となることを見だし、励起された <math>\text{Yb}^{3+}</math> と <math>\text{Er}^{3+}</math> から Al ナノシリンダーへのエネルギー移動が、増感剤を含まないシェルを有するナノ粒子では抑制されるため、このような現象が現れると説明している。また、Al ナノ周期アレイによる電場増強の波長がアップコンバージョン蛍光の励起波長と一致するために、効率的な発光の増幅が起こると結論している。</p> <p>終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、希土類元素を添加した酸化物あるいはフッ化物結晶およびガラスを対象として、暖色性に富んだ白色 LED に適した新たな蛍光材料を見いだすこと、また、金属ならびに窒化物のナノ構造に起因する LSPR が種々の波長変換材料の発光特性に及ぼす影響を調べ、特にナノ粒子の周期的配列における LSPR と光回折のカップリングが発光の増幅をもたらす機構を明らかにすることを目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ユウロピウムイオンが価数に応じてフッ化物結晶相と酸化物結晶相に選択的に取り込まれた結晶化ガラスを新たに見いだし、ガラスの熱処理温度に応じて結晶化ガラスの色度を制御できることを示すとともに、(In,Ga)N 系発光ダイオードとの組合せで暖色性に富む白色 LED を構築できることを明らかにした。

2.  $\text{Sm}^{3+}$  と Ag ナノ粒子を含む酸化物ガラスを作製し、可視域ならびに近赤外域における  $\text{Sm}^{3+}$  の発光が Ag の LSPR により増幅されることを見いだし、LSPR の波長と励起波長が一致することにより、LSPR は励起過程の遷移確率を高め、増強された発光を導くことを明らかにしている。

3. Al ならびに TiN のナノシリンダーが周期的に配列したアレイをナノインプリントと反応性イオンエッチングを利用して作製し、 $\text{Er}^{3+}$  と  $\text{Yb}^{3+}$  を共添加した  $\text{CaF}_2$  ナノ粒子と組合せることにより、ナノ周期構造に基づく LSPR と光回折がカップリングした協同モードが  $\text{Er}^{3+}$  のアップコンバージョン蛍光を増幅することを、透過率測定、蛍光測定、および有限要素法に基づく数値シミュレーションによって明らかにした。

4. コア-シェル型構造を持つフッ化物ナノ粒子を合成し、Al のナノ周期アレイとの組合せにより、シェル層が発光中心から Al へのエネルギー移動を抑える結果、コアであるフッ化物相のアップコンバージョン蛍光が増幅されることを見いだした。増感剤として  $\text{Nd}^{3+}$  あるいは  $\text{Yb}^{3+}$  を用いて、それぞれ、可視域の赤色領域ならびに近赤外域を励起波長とする光学過程で高効率の発光が実現することを明らかにした。

以上、本論文は、暖色性に富んだ白色 LED 用の新たな蛍光材料の作製に成功し、また、金属あるいは窒化物のナノ周期アレイ構造が希土類含有蛍光体の発光の増幅に効果的であることを見いだすとともに、その機構を明らかにしたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年2月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、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、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。