

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	北川 裕貴
論文題目	Unique Luminescence Properties Based on Electronic Structure and Local Environment in Mixed-Anion Compounds (複合アニオン化合物における電子構造と局所配位環境がもたらす特異な光物性)		
(論文内容の要旨)			
<p>本学位論文は、種々の複合アニオン化合物を合成し、その光物性に関して、無機固体材料の電子構造と発光中心まわりの局所配位環境が与える影響を論じたもので、全10章で構成されている。</p> <p>第1章では序論として、光機能性材料における発光中心と無機母体の選択について解説している。特に複合アニオン化合物を母体とする蛍光体に関する研究について紹介している。</p> <p>第2章では、本学位論文を理解する上で必要な理論的背景について、発光中心における電子遷移、および無機母体の局所構造・電子構造に関する観点からそれぞれ概説している。</p> <p>第3章では、Eu³⁺添加YSiO₂N蛍光体を作製し、その光物性をJudd-Ofelt理論に基づいて評価した。窒素2p軌道による価電子帯の上昇によって近紫外光照射下でEu³⁺の赤色発光を可能とし、また酸窒化物配位子場が自然放出確率の増大に寄与していることを明らかにした。</p> <p>第4章では、酸窒化物YSiO₂N内でEu³⁺が置換可能なY³⁺サイトの局所構造と発光特性の相関について、サイト選択分光法および時間分解分光法を用いて評価した。回折法を用いた結晶構造解析により、作製した酸窒化物YSiO₂Nが単斜晶系の新構造を有することを明らかにした。また反転中心の有無がEu³⁺発光特性およびその温度依存性に大きく影響することを報告した。反転対称なサイトを占有するEu³⁺では、熱誘起による局所対称性の歪みのために、温度上昇に伴って輻射遷移確率の増大による蛍光寿命の減衰が見られた。</p> <p>第5章では、Eu²⁺/Eu³⁺添加YSiO₂Nが室温以下の低温で、化学組成および結晶場強度からは予測されない深赤色-近赤外にわたる異常発光を示すことを見出し、その発光メカニズムを議論した。ガウス関数フィットによるスペクトル解析と4-300 Kにわたる温度範囲での蛍光寿命の評価によって、発光がEu²⁺束縛励起子状態に起因することが示唆された。</p>			

第6章では、 Ce^{3+} 添加 YSiO_2N に関して、極低温~高温 ($T=4\text{--}600\text{ K}$) での光物性評価により Ce^{3+} のエネルギー準位について考察した。励起スペクトル測定結果は、 Ce^{3+} の5d励起準位の結晶場分裂およびセントロイドシフトを明らかにした。

第7章では、 Ce^{3+} 添加 YSiO_2N に関して真空基準束縛エネルギーダイアグラムを構築し、ランタノイドイオンの共添加による長残光特性の付与について検討した。作製した $\text{Ce}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tm}$) 共添加 YSiO_2N の残光特性を評価し、さらに熱ルミネッセンスグロー曲線の解析から電子トラップ深さ分布を明らかにした。

第8章では、 Eu^{3+} 添加酸ハロゲン化物 YOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) の光物性に関して、酸ハロゲン化物配位の Eu^{3+} 発光に対する影響を、Judd-Ofelt強度パラメータ Ω_t ($t = 2, 4, 6$) の評価によって議論した。 Cl^- イオンに比べて共有結合性が高くイオン半径の大きな Br^- イオンは、配位数の低下により小さな Ω_2 をもたらし、酸化物よりも大きな Ω_4 を与え、700 nm付近の強い深赤色発光を実現した。

第9章では、酸塩化物 $\text{Ca}_3\text{WO}_5\text{Cl}_2$ 中の四方錐 $[\text{WO}_5]^{4-}$ 、および酸化物 Ca_3WO_6 中の八面体 $[\text{WO}_6]^{6-}$ の電荷移動遷移発光に関して、第一原理分子軌道計算によるエネルギーダイアグラムを用いてメカニズムを議論した。 Cl^- 配位によってマーデルングポテンシャルが変化し、電荷移動状態のエネルギーが高くなり吸収端の短波長シフトが見られた。一方、基底状態・励起状態における配位座標モデルを考慮することによって、5配位構造の異方的な構造緩和が発光の長波長シフトをもたらすことが示唆された。

第10章では、輝尽蛍光型個人線量計応用を目指した Ce^{3+} 添加マグネシウムホウ酸塩 MgB_4O_7 の新たな合成方法として、ホウ酸塩ガラス母体内への結晶化プロセスを利用した結晶化ガラスを提案した。合成した結晶化ガラス試料は、市販の個人線量計材料である $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ よりも高いドシメータ特性を示した。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

蛍光体材料は、ディスプレイ、照明、温度センサー、線量計等、人類の生活に欠かせない材料となっている。光機能を設計するためには、材料の選択や発光中心イオンの局在電子軌道準位および母体結晶の電子構造のエネルギー位置の理解と制御が重要である。本学位論文は、無機蛍光体材料を研究対象として、2種類のアニオンからなる種々の無機複合アニオン材料の合成を行うと共に、分光測定で得られた配位子場パラメータやエネルギー準位図を利用して、ユニークな特性を示す多くの新材料の合成と光物性発現を行っている。

本学位論文の各章は以下のようにまとめられる。

第1章では、本研究を遂行するにあたり必要な基礎知識事項である、発光に対する局所構造の影響、複合アニオン化合物の特徴について解説しており、申請者の学習レベルの高さを窺うことができる内容となっている。

第2章では、材料中の発光中心イオンにおける電子遷移の特徴、局所構造、電子構造との関係を説明、学位論文に相応しい理論解説となっており、申請者の基礎学力の確かさが裏付けられている。

第3章では、酸窒化物 YSiO_2N ホスト中に Eu^{3+} イオンを添加した蛍光体の作製とその光物性を報告している。酸窒化物ホスト中では高温固相反応の結果、2価状態になりやすい Eu を低温窒素中でポストアニールすることにより、3価状態とすることに成功した。また窒化物による価電子帯のエネルギー高さから、酸化物蛍光体よりはるかに長波長である近紫外光励起によって高効率の赤色発光を実現できることを実証した。発光スペクトルの Judd-Ofelt 理論に基づく解析により、配位子場パラメータを算出し、類似構造酸化物や同カチオン組成酸化物結晶と比較し、 Eu^{3+} が置換する Y サイトの混合アニオン配位による低い非対称性に基づく、高い発光遷移確率を示すことを実証している。

第4章では、第3章で合成した物質の詳細な構造解析を単結晶 X 線と中性子回折により行い、既報とは異なる単斜晶系の新構造を有することを明らかにした。 Eu^{3+} の発光特性につき、サイト選択・時間分解分光法を用いて、温度、励起波長依存性を含め精密に解析することにより、Y サイトのうち対称性が高いために置換 Eu^{3+} の輻射寿命が異常に長いサイトが存在すること、その寿命が温度上昇とともに減少するという異常現象を見出した。いずれも申請者の緻密な研究能力の高さを示しているものといえる。

第5章では、 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ を両方含む同材料の発光特性を調査することにより、低温で Eu^{2+} の $5d \rightarrow 4f$ 遷移には帰属できないブロードな近赤外発光を示すことを発見している。蛍光寿命とその温度依存性の評価から、その異常発光が Eu^{2+} 束縛励起子状態に起因すると考察している。

第6章では、発光中心として Ce^{3+} を添加した YSiO_2N 蛍光体を合成し、広い温度範囲での光

物性を調査することにより、5d 結晶場分裂とセントロイドシフトを明らかにした。地味な研究であるが、同ホスト中における初の調査研究である。

第 7 章では、同材料に他のランタノイドイオンを共添加することにより、 Ce^{3+} 青色長残光蛍光体二種の開発に成功した。絨毯爆撃的なアプローチではなく、分光学的な調査によりホストバンド構造の真空基準束縛エネルギーVRBE 図をまず構築し、そこから 15 種類のランタノイド元素の形成する局在 VRBE と伝導帯下端とのエネルギー差から電子トラップ深さを予測し、 Sm^{3+} と Tm^{3+} イオンを選択することにより到達した成果である。共添加試料二種の熱ルミネッセンスグロー曲線を実測することにより、各試料中における電子トラップ深さがそれぞれ予測値と一致すること、またその分布も明らかにした。

第 8 章では、二種類の酸ハロゲン化物 YOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) を合成、添加した Eu^{3+} イオンの Judd-Ofelt 解析をすることにより、その局所構造、配位子場の比較を行った。両者とも局所 9 配位構造であるが、Br 系では Y 周りの 9 配位アニオンのうち一つの Y-Br 結合距離が極端に長く、実質 8 配位であること、その結果、局所対称性が高くて赤色発光遷移確率は低いものの、波長 700 nm 帯の遷移確率が異常に高い、ユニークなスペクトルを示すことを見出した。

第 9 章では、酸塩化物 $\text{Ca}_3\text{WO}_5\text{Cl}_2$ 中で実質 5 配位の四方錐 $[\text{WO}_5]^{4-}$ と類似組成酸化物 Ca_3WO_6 中の八面体 $[\text{WO}_6]^{6-}$ の電荷移動遷移発光に関して、第一原理分子軌道計算によるエネルギーダイアグラムを計算することで発光機構を議論している。発光材料開発に留まらず、分子軌道計算による電子構造予測にも挑戦し、光物性の理論的裏付けを追求する申請者の研究姿勢は高く評価できる。

第 10 章は、本学位論文中唯一、酸化物材料を研究対象とした章であり、隣接分野研究者との議論の中で生まれた共同研究成果である。同研究者の開発した輝尽蛍光体結晶と類似組成ホウ酸塩ガラスの熔融とその結晶化によりガラスセラミックスを作製したところ、既存粉末材料より高いドシメータ性能を示す線量計材料を開発したことになる。

以上、本学位論文は、複合アニオン物質の材料開発、その光物性評価と機構解明を行っており、物質機能相関論分野の趣旨に相応しい内容を有している。

よって、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、令和 4 年 1 月 5 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、合格と認められた。

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、投稿中論文の国際誌受理掲載日までの間、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： 令和 4 年 3 月 24 日以降