

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	杜 啓萍
論文題目	Praseodymium-doped Garnet Ceramic Phosphors for Long Persistent Luminescence (長残光発光に向けてのプラセオジウムドーピングガーネットセラミック蛍光体)		
(論文内容の要旨)			
<p>本学位論文は、発光中心としてPr³⁺イオンを添加した種々のガーネットセラミック蛍光体を合成し、その光物性と残光特性の変化を調査した研究成果をまとめたもので、全6章で構成されている。</p> <p>第1章では序論として、長残光に関する特性と応用の概要を解説している。また光照射により着色が生じるフォトクロミック材料に関する研究についても紹介している。</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、ランタノイド発光中心イオンにおける、電子遷移 (f-f遷移およびf-d遷移) を紹介している。Pr³⁺イオンの発光の特徴について述べ、およびガーネット結晶構造と真空基準結合エネルギー (VRBE) ダイアグラムを概説している。</p> <p>第3章では、Y₃Al₂Ga₃O₁₂:Pr³⁺透光性セラミック蛍光体を真空中での固相反応法により作製したことについて調査した。作製した蛍光体試料は、紫外光あるいは青色レーザー光照射によるアップコンバージョン蓄光の後、赤色長残光を示し、また茶色に着色するフォトクロミック現象が観測された。紫外蓄光の後、残光輝度が0.32 mcd/m²に低下するまでに7.63時間持続することを確認した。電子スピン共鳴の結果から、電子トラップ中心が酸素空孔であると考察した。長残光機構をVRBE図を用いることにより示した。</p> <p>第4章では、長残光蛍光体のカラーバリエーション拡張のため、ガーネットホスト組成中の希土類サイトを置換した3種の組成: Ln₃Al₂Ga₃O₁₂ (以下LnAGG, ここで Ln = Lu, Y, Gd) : Pr³⁺ 透光性セラミック試料を真空中で作製した研究について述べた。希土類カチオンが占有する十二面体サイトをLu³⁺, Y³⁺, Gd³⁺で置換することにより、発光および残光特性が変化することを見出した。各試料において長残光色が、オレンジピンク (LuAGG), 赤 (YAGG), 緑黄色 (GAGG) と変化した。この原因は、</p>			

Pr^{3+} イオンの5d軌道結晶場の変化と5dから4f準位への無輻射緩和過程の違いにより、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ と $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 遷移による発光強度比が変化することによるものであると考察された。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を求め、それらが、構築した真空基準束縛エネルギーVRBE図による予測値と一致すること、また長残光の機構も考察した。

第5章では、残光発光に対する電子トラップ中心の影響を議論するため、 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+},\text{Cr}^{3+}$ と $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ の2種のセラミック試料を真空焼成により作製し、さらに大気中でアニール処理した後に、残光発光特性を調査比較した。実験結果より、 Cr^{3+} と Yb^{3+} が電子トラップ中心としてだけではなく、残光発光中心としても働くことを明らかにした。熱ルミネッセンス測定で2つのグローピークが観測されたが、 Yb^{3+} によると考えられる低温側の電子トラップ深さは、 Cr^{3+} 添加試料のものよりわずかに深いことを明らかにした。空気中でアニール処理後、 Yb^{3+} の残光発光強度が強くなること、および深い方のトラップ濃度が著しく減少することがわかった。

第6章では、大気中焼成で作製された $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ セラミック蛍光体において、異なる焼成温度が発光と残光スペクトルに与える影響を調べた。焼成温度の低下に伴って Pr^{3+} イオンの5d-4f発光強度および残光強度が向上することが示された。

(論文審査の結果の要旨)

光を蓄える残光蛍光体材料は、励起源のない暗闇でも光続ける特性を有し、視認性夜光塗料として避難誘導標識や時計の文字盤などに使用されている。残光セラミック蛍光体を開発するためには、適切なホストにおける発光中心及びトラップ中心を選択することが重要である。本学位論文は、無機蛍光体材料を研究対象として、 Pr^{3+} イオンを添加したガーネット組成で種々の透光性セラミック蛍光体の合成を行うと共に、 Pr^{3+} イオンの蛍光および長残光発光特性のバリエーションを実現し、真空基準束縛エネルギー (VRBE) 図を利用して、残光発光メカニズムを明らかにした。

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残光現象の基礎科学である、残光発光の機構、特徴の解説と電子欠陥に基づくフォトクロミック材料に関する先行研究について紹介しており、申請者の基礎学力の確かさが裏付けられている。

第2章では、固体材料における Pr^{3+} イオンの電子遷移 (f-f遷移およびf-d遷移)、ガーネット結晶構造、VRBE図を説明しており、学位論文に相応しい理論解説となっている。申請者の発光材料に関する学習知識を窺うことができる内容となっている。

第3章では、ガーネット $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ホストに Pr^{3+} イオンを添加した透光性セラミック蛍光体の作製とその光物性に関する研究成果を報告している。高温固相反応により $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ 透光性セラミック蛍光体を作製することに成功した。紫外線または青色レーザ光によるアップコンバージョン蓄光の後、赤色長残光とフォトクロミズム現象が同時に観測された。5分間の紫外照射による蓄光の後、残光輝度が 0.32 mcd/m^2 に低下するまでに、7.63時間続くことを示した。電子スピン共鳴の結果から、トラップセンターが酸素空孔であることを実証した。VRBE図を用いて、長残光の機構を明らかにした。長残光とフォトクロミズムの両機能を有する透光性セラミック蛍光体の開発に成功した申請者の研究成果は高く評価できる。

第4章では、高温固相反応で Pr^{3+} イオン添加 $\text{Ln}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (以下 LnAGG , ただし, $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}$) 透光性セラミックス3種を作製し、ガーネット型構造内の十二面体カチオンサイトを Lu^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} で置換することにより、長残光のカラーバリエーションの発見を報告している。長残光色がオレンジピンク (LuAGG), 赤 (YAGG),

緑黄色 (GAGG) とホストの違いにより変化することは、結晶場の変化と Pr^{3+} イオンの 5d から 4f レベルへの無輻射緩和過程の違いによって、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 遷移 (600 nm) と $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 遷移 (490 nm) による発光強度比の違いが原因であることを見出した。電子トラップ深さを予測するために VRBE 図を構築し、熱ルミネッセンスグロー曲線を実測することにより見積もった。各試料中における電子トラップ深さ (実測値) が予測値と一致することを明らかにしており、高く評価できる。

第 5 章では、 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+},\text{Cr}^{3+}$ と $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ セラミック試料 2 種を真空焼成により合成し、大気中でアニール処理することにより、2 種の異なるトラップ中心が残光発光特性へ与える影響の調査を行った。 Cr^{3+} または Yb^{3+} イオンを共添加することにより、 Cr^{3+} と Yb^{3+} がトラップ中心としてだけでなく、残光発光中心としても働くことを見出した。熱ルミネッセンス測定により 2 つのグローピークが観測されたが、 Yb^{3+} の電子トラップ深さは Cr^{3+} のそれよりわずかに深いことがわかった。真空焼成試料を大気中でアニール処理した後に、 Yb^{3+} の残光発光強度が強くなること、および高温側に現れるピーク強度の減少から、恐らく酸素欠陥によると思われる、深い方のトラップ中心濃度が著しく減少することを新たに見出しており、新規性の高い研究成果といえる。

第 6 章では、大気下焼成で作製した $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ セラミック蛍光体において、異なる焼成温度が発光と残光スペクトルに与える影響を調査、原因を議論している。焼成温度の低下に伴って Pr^{3+} イオンの 5d-4f 発光強度および残光強度が向上する現象が見られた。

以上、本学位論文は、セラミック蛍光体の材料開発、その光物性評価と機構解明を行っており、物質機能関連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 6 年 2 月 2 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 年 月 日以降