

京都大学	博士（ 人間・環境学 ）	氏名	上田 純平
論文題目	Spectral conversion materials using rare earth and transition metal ions for green photonics (グリーンフォトンクスのための希土類・遷移金属イオンを用いた波長変換材料)		
(論文内容の要旨)			
本論文では、高効率太陽光発電のための波長変換材料、白色LED用蛍光体や長残光蛍光体等への応用に向けた光機能性セラミックスの材料設計と作製を行い、希土類イオンや遷移金属イオンの波長変換特性をはじめとする基礎的な光物性について評価・議論している。なお、本論文は、緒言(第1章)、学術的背景(第2章)と本論計8章から構成されている。 第1章では、太陽光スペクトルを太陽電池の光・電気変換効率の高い波長に変換する波長変換材料や次世代照明デバイスである白色LED (=青色LED+黄色蛍光体) に使用される蛍光体、白色LED照明下での残光蛍光体材料等の現状と抱えている問題点を解説するとともに、本研究の意義と目的、および本論文の結果の概要を述べている。 第2章では、本論文を理解する上で必要な希土類イオンの電気双極子遷移過程、選択則、結晶場理論によるd軌道分裂、配位座標モデル、エネルギー移動過程、1光子から2光子を生成可能な量子切断現象等の理論的背景を記述している。 第3章では、紫外・青色光子から近赤外光子への量子切断現象が報告されているTb³⁺-Yb³⁺ペアの酸化物ガラス中でのエネルギー移動を評価している。この系において、紫外光によるTb³⁺の4fエネルギー準位励起においては、Tb³⁺-Yb³⁺間の原子価間電荷移動(Inter-Valence Charge Transfer, IVCT) により、青色励起においては、フォノンアシスティッドエネルギー移動と量子切断現象により、Yb³⁺へエネルギー移動することを示した。 第4章では、太陽光を吸収するドナーの吸収遷移確率を向上させるために、ホスト結晶のバンド間遷移をドナーとして利用するYb³⁺添加CeO₂波長変換材料を提案し、その光学特性評価を行っている。申請者は、本材料が紫外光励起により、強いYb³⁺の近赤外発光を示すことを発見し、紫外領域に広がるYb³⁺近赤外発光の励起バンドは、光学特性評価の焼成雰囲気依存性やEu³⁺添加CeO₂結晶との比較実験により、酸素欠陥やYb-O 間の電荷移動による吸収ではなく、CeO₂の2p (O) 軌道から4f (Ce) 軌道へのバンド間吸収であることを明らかにした。 第5章では、広帯域吸収ドナー実現のための別のアプローチとして、Ce³⁺の4f-5d許容電子遷移により紫外～青色光を効率良く吸収するCe³⁺-Yb³⁺共添加Y₃Al₅O₁₂ (YAG) 結晶を提案し、その光学特性評価を行っている。申請者は、実際に、この系においてCe³⁺の4f-5d吸収からYb³⁺近赤外発光へエネルギー移動することを観測している。また、Ce³⁺5d準位の蛍光寿命のYb³⁺濃度依存性からは、Ce³⁺からYb³⁺へのエネルギー移動効率が50%を超えたが、直接量子収率測定によるYb³⁺発光量子収率は、12%程度と低く、消光プロセスが存在することを明らかにした。 第6章では、Ce³⁺-Yb³⁺共添加YAG結晶における発光・励起スペクトルの温度依存性の結			

果が述べられている。その温度依存性から、 Ce^{3+} と Yb^{3+} 間のIVCT状態が消光プロセスに関わっていることを明らかにし、配位座標モデルによるエネルギー移動機構を説明した。

第7章では、 Ce^{3+} 添加 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) - $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (YGG) 固溶体結晶を作製し、一連の光物性と光伝導度の励起波長依存性を評価している。光伝導度の温度依存性により、局在した Ce^{3+} の5d励起状態と非局在のガーネットホスト伝導帯との相対的なエネルギー位置関係を明らかにした。このエネルギー位置関係より、 Ce^{3+} :YGGの5d-4f発光の完全な消光は、5d励起準位から電子が伝導帯へ移動する光イオン化過程によるものと結論付けた。

第8章では、 Ce^{3+} : $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (YSGG) 結晶の青色励起緑色残光の発見を報告している。真空焼成試料だけが、励起光遮断後、視認可能な2時間程度の長い残光を示したことから、電子トラップ種は、酸素欠陥($\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$) であると考察した。また、熱ルミネッセンス測定により、2つの電子トラップからの活性化エネルギーを0.17eVと0.34eVと導き、光伝導度測定により Ce^{3+} の5d準位と伝導帯の相対エネルギー位置を明らかにした。以上より、エネルギー準位図を作製し、残光機構を詳細に議論している。

第9章では、液相と結晶相の2相混合相を高温から凍結する方法により、ルビー(Cr^{3+} : Al_2O_3) 結晶化ガラスを作製している。同じ組成のガラスでは、 Cr^{3+} のd-d遷移による緑色着色を示したが、結晶化させることにより、鮮やかな赤色に着色し、特徴的な694nmの赤色発光を示したことから、 Cr^{3+} が強結晶場である Al_2O_3 結晶に選択的に固溶したことを明らかにした。

第10章では、 Er^{3+} 添加 CaF_2 析出オキシフロライド結晶化ガラスを作製し、表面プラズモン励起アップコンバージョン発光の観測とその光学特性評価を行っている。結晶化ガラス中で強いアップコンバージョン発光を観測し、 Er^{3+} が低フォノンエネルギー環境である CaF_2 結晶に固溶し、多フォノン緩和が抑制されたため発光強度が増加したことを明らかにした。また、全反射減衰法による表面プラズモン励起の実験において、共鳴角においてアップコンバージョン発光強度が最大となることから、表面プラズモンの増強電場によるアップコンバージョン発光の励起であることを実証した。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、「高効率太陽光発電のための波長変換材料」、「白色LED用蛍光体と青色励起可能残光蛍光体」、「新規光機能性結晶化ガラス」の創製を目指し、希土類イオンや遷移金属を添加した光機能性セラミックスの作製と光学的性質を調査し、その研究成果をまとめたものである。

第1章では、太陽光発電のための波長変換材料の現状およびその問題点を概説した後、広帯域光吸収ドナーを用いる優位性について記述している。この分野の総説執筆を行っていることからわかるとおり、研究背景をしっかりと捉えている。また、同様に白色LED用蛍光体および残光蛍光体の現状についても概説し、蛍光体の温度消光原因の解明や紫外光を含まない白色LED、つまり青色光で誘起可能な残光蛍光体の重要性について記述している。以上より博士論文研究の背景にふさわしい序章であると評価できる。

第2章では、本論文を理解する上で必要な理論的背景について、光学遷移の基礎から量子切断現象までまとめられている。

第3章以降の計8つの章は、以下の三つのテーマに大別できる。

I. 「高効率太陽光発電のための波長変換材料」

第3章では、太陽電池の防塵・防護と波長変換の両方の役割を果たすカバーガラスを目指し、 Tb^{3+} - Yb^{3+} 共添加した酸化物ガラスを作製し、エネルギー移動機構について詳細に調べている。カバーガラスへの実用化が期待できる本材料において、エネルギー移動効率の算出、エネルギー移動機構の解明を行っており、今後の波長変換材料の設計指針を与えている。

第4章では、現在報告されている量子切断のドナーにおける、吸収線幅が狭く、吸収断面積も小さいという問題を解決するため、ドナーとして不純物イオンではなく、ホストの広帯域バンド間吸収を利用した Yb^{3+} 添加 CeO_2 結晶の作製とその光学特性評価を行っている。バンド間遷移をドナーとし、 Yb^{3+} の発光特性を評価した研究例は多くなく、この CeO_2 ホストに関しては初めての報告となる。よって、 Yb^{3+} 添加 CeO_2 結晶において、得られた新しい光学物性は、学術的に非常に価値がある。

第5章では、広帯域吸収ドナー実現のための別のアプローチとして、 Ce^{3+} の4f-5d許容電子遷移により紫外～青色光を効率良く吸収する Ce^{3+} - Yb^{3+} 共添加 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)結晶を提案し、実際に Ce^{3+} から Yb^{3+} へのエネルギー移動を観測している。波長変換材料のドナーとして、結晶中の希土類イオンの4f-5d遷移を利用することを提案したのは、本研究が世界初であり、 Ce^{3+} の4f-5d遷移をドナーに用いた Ce^{3+} - Yb^{3+} 共添加YAG結晶は、組み合わせこそ単純ではあるが、報告例は皆無であったため、以後の広帯域吸収ドナーを添加した量子切断の分野を牽引する研究となっている。この研究成果は、米国物理学協会出版の*Journal of Applied Physics*誌に掲載され、同誌の2009年9月のTop 20 Most Downloaded Articlesにランキン

グされたことからわかるように、世界的に高い評価を受けている。

第6章では、 Ce^{3+} - Yb^{3+} 共添加YAG結晶の Yb^{3+} 発光量子収率を低下させている原因を、光学特性の温度依存性から、 Ce^{3+} と Yb^{3+} 間の原子価間電荷移動(Inter-Valence Charge Transfer, IVCT)状態を介する消光であると明らかにした。この結果は、現在議論が分かれているYAG結晶中でのCe-Yb間のエネルギー移動過程に関しても、一つの解釈を与えるものとなっており、高く評価できる。

II. 「白色LED用蛍光体と青色励起可能残光蛍光体」

第7章では、白色LED用蛍光体として使用されているガーネット結晶蛍光体である Ce^{3+} 添加 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 固溶体結晶の Ce^{3+} の5d励起状態とホスト伝導帯との相対的なエネルギー位置関係と消光機構の相関を明らかにしている。この得られた知見は、高効率蛍光体の開発や長残光蛍光体の材料設計に対して重要な指針を与えるものである。

第8章では、 $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 結晶において、白色LED室内照明下でも蓄光励起が可能な緑色残光の発現に成功している。残光時間と残光強度は、まだ改善の余地があるが、蛍光灯の紫外線ではなく、青色励起による残光蛍光体の基本となる材料として、今後の残光特性の向上と実用化を期待ができる。

III. 「光機能性結晶化ガラス」

第9章では、赤色の呈色を示すルビー結晶化ガラスの創製に世界で初めて成功している。古来ヴェネツィアムラーノ島の職人秘伝であったゴールドルビーガラスとは異なり、金を含まない赤色ガラスであること、また論文発表した2010年は奇しくも光エレクトロニクス隆盛の端緒となったルビーレーザ発明の50周年に当たることもあり、本成果は米国セラミックス協会のガラス光学材料部会において多くの賞賛を浴びた。このことからわかるとおり、世界を驚かせる業績である。

第10章では、ガラス中の Er^{3+} の近赤外-可視変換発光(アップコンバージョン発光)の高効率化を、低フォノンエネルギーホストの選択と励起光源の高電場密度化の二つからアプローチしている。その高効率化へのアプローチ方法もさることながら、表面プラズモン増強電場励起アップコンバージョン発光を世界に先駆けて観測した例であり、非常に高く評価できる。

以上、本論文は、希土類イオンの4f-4f遷移・4f-5d遷移や遷移金属イオンの3d-3d遷移を利用した、太陽電池用波長変換材料や蛍光体材料の創製とその光学的性質の知見をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。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、平成24年1月11日、論文内容とそれに関連した口頭試問を行った結果、合格と認めた。

Webでの即日公開を希望しない場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降