

(続紙 1)

京都大学	博士（ 人間・環境学 ）	氏名	浅見 一喜
論文題目	Lanthanoid Activated Phosphors with 5d - 4f Visible Luminescence for Lighting Applications: Development and Characterization Based on Control of Electronic Structure and Ligand Field (照明応用5d-4f 可視発光を有するランタノイド賦活蛍光体 ー電子構造および配位子場制御に基づく開発と特性評価ー)		
(論文内容の要旨)			
本学位論文は、発光ダイオード（LED）照明応用に向けたランタノイドイオン賦活蛍光体材料を研究対象として全8章で構成されている。材料合成を行うと共に種々の物性を測定評価することにより得られた分光学的データから、母体（ホスト）物質の電子構造および発光中心である賦活 Ce^{3+}, Eu^{2+} イオンの5d 電子軌道の配位子場のエネルギー関係および長残光現象や蛍光強度の温度消光特性を理解するために重要な電子の移動過程について論じたものである。 第1章では、序論として、背景となる蛍光体および LED 照明光源の現状について概説し、本論文で取り扱う発光に関する基本的事項であるフォトルミネッセンス、発光中心であるランタノイドイオンにおける光学電子遷移、ホスト材料の電子構造についてまとめている。 第2章では、Ce^{3+}とCr^{3+} イオンを共添加した$\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ ガーネット蛍光体組成のGa含有量を変えて、Ce^{3+} 結晶場，5d準位，および蛍光体ホストの伝導帯エネルギー下端を制御することによって，黄緑色から黄橙色の残光色を実現したことを報告した。特に，特定の Ga 量組成において6.5時間以上持続する黄色長残光を実現した。 第3章では，$\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ 黄色長残光蛍光体を用いると，交流電源で駆動したLEDにおける光点滅（フリッカー）現象を抑制できる可能性に着目し，矩形波変調した青色レーザーを照射した時の蛍光強度のフリッカー挙動について調査した。その結果，Ce^{3+} 単独添加試料のフリッカー率が96.6%であったのに対して，$\text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ 共添加黄色長残光蛍光体では59.8%となり，大幅な抑制に成功した。 第4章では，$(\text{Gd,Y})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ 固溶体ホスト材料を対象に，その電子構造を理解するために，分光学的測定手法を用いてエネルギー準位図を構築し，Y/Gd 比およびAl/Ga 比を変化させたときのホストの価電子帯，伝導帯，Ce^{3+} の 5d と 4f 電子準位，およびCr^{3+} の電子トラップ準位のエネルギー位置関係を明らかにした。構築したエネルギー準位図を用いて，Ce^{3+} 添加試料におけるGd, Ga 量増加に伴う量子収率の変化の原因，$\text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ 共添加試料における残光特性の違いとその原因について考察した。			

第5章では、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (YAG:Ce) 酸化物蛍光体組成の一部をSi-Nで置換させた $\text{Y}_3(\text{Al},\text{Si})_5(\text{O},\text{N})_{12}$ 酸窒化物蛍光体をまず試料作製した。中性子回折とRietveld解析により、ガーネット構造の維持、および窒素の酸素サイトへの置換固溶が確認された。また、構造最適化計算を行い、部分窒化による格子定数、結合長の変化について議論した。発光・励起スペクトルを測定することにより、YAG:Ce 試料における $\text{Ce}^{3+}: 4f-5d_1$ 準位間遷移による発光・励起バンドより、長波長側に付加的な発光・励起バンドが観測された。この付加的なバンドは、Yサイトを置換して酸素が配位した、 $[\text{CeO}_8]$ 多面体において、8つの酸素のうち1つが窒素置換された $[\text{CeO}_7\text{N}]$ における $\text{Ce}^{3+}: 4f-5d_1$ 遷移による発光・励起バンドであると結論付けられた。

第6章では、発光波長をより長波長側にシフトするために、 $\text{Y}_3(\text{Al},\text{Si})_5(\text{O},\text{N})_{12}$ 酸窒化物蛍光体におけるY原子をGdで置換させた、 $(\text{Gd},\text{Y})_3(\text{Al},\text{Si})_5(\text{O},\text{N})_{12}$ 蛍光体を作製し、酸化物蛍光体との発光特性の比較を行った。発光スペクトル測定の結果、発光ピーク波長がYAG:Ceと比べ、約40 nm 長波長側にシフトした。また同蛍光体の発光強度および蛍光寿命の温度依存性を調査し、強度と量子効率の温度消光過程について議論した。

第7章では、緑色発光を示す Eu^{2+} 添加 Ba_2SiO_4 蛍光体を合成し、種々の分光光学測定から得られたエネルギーパラメータを利用して、エネルギー準位図を構築した。構築した準位図から、ランタノイドである Er^{3+} イオンを長残光発現に適した共添加剤として選択した。 Er^{3+} を共添加して作製した $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}-\text{Er}^{3+}$ 蛍光体は、 Eu^{2+} 単独添加試料と比べ、10分後の残光輝度が約16倍上昇し、残光性能の向上に成功した。

第8章では、 Eu^{2+} 添加結晶化ガラス長残光蛍光体の開発に成功した。アルカリ土類金属ケイ酸塩化合物の中でも、 $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系は幅広いガラス形成組成範囲を有し、熔融温度が低い。この特徴を利用して、 $\text{Eu}^{2+}-\text{Dy}^{3+}$ 共添加 $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスを作製した。高温熱処理で作製した結晶化ガラス試料について、紫外光照射による青色への着色、赤色光照射による脱色を観測、いわゆる「フォトクロミズム現象」を同物質で発見した。残光持続時間については、JIS規格により人間の目で容易に視認できるとされる、残光輝度 $2 \text{ mcd}/\text{m}^2$ までの到達時間が、報告されている同組成の粉末結晶試料の値が約2時間であるのに比べ、16時間であった。熱ルミネッセンス測定から得られたグロー曲線から、試料中に生成される複数種の電子トラップを基に、フォトクロミズムおよび長残光現象の機構を考察した。

(論文審査の結果の要旨)

近年、蛍光灯に置き換わる省電力照明デバイスとして、青色 LED と黄色蛍光体を組み合わせた白色 LED が広く普及しつつある。LED 応用に必要な蛍光体の性能として、適切な発光波長スペクトル分布や紫／青色 LED からの光を効率よく吸収できる励起帯波長特性、可視域における高い発光量子効率、高温でも効率劣下しない温度特性が挙げられる。これらの性能を満たした蛍光体を設計するためには、発光中心イオンの局在電子軌道および母体結晶の電子構造（伝導帯下端および価電子帯上端）のエネルギー位置関係の理解と制御が重要である。本学位論文は、LED 用蛍光体として期待される、 Ce^{3+} 添加ガーネット蛍光体および Eu^{2+} 添加バリウムシリケート蛍光体を研究対象として、材料の合成を行うと共に、分光測定で得られたエネルギーパラメータから、エネルギー準位図の構築や、発光中心イオンの局所配位環境について調べ、イオンの基底・励起電子準位と母体結晶の電子構造のエネルギー関係について明らかにしている。さらに、構築した準位図を利用して、量子効率とその温度消光、長残光現象を理解するための電子の移動過程について考察を行ったものである。

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、序論として蛍光体および照明光源について、歴史的背景も交えて概説している。蛍光体の基本的事項であるフォトルミネッセンス、発光中心であるランタノイドイオンにおける電子遷移、母体結晶の電子構造までまとめており、申請者の幅広い基礎知識、重要事項が適切にまとめられている。

第2章では、 $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ 固溶体組成の Ga 含有量を変えることにより、 Ce^{3+} イオンの結晶場およびホストの伝導帯下端を制御し、黄緑色から黄橙色の種々の発光色で長残光を実現している。本材料は旧来の材料とは異なり、高エネルギー紫外光ではなく、LED 照明の構成成分である青色光による蓄光で6.5 時間以上も黄色長残光が持続し、停電時の緊急警告灯への応用も期待される。

第3章では、交流駆動 LED において問題となるフリッカー現象抑制の可能性に着眼し、上記組成の黄色長残光蛍光体を用いて、矩形波変調した青色光を照射時の蛍光強度変調挙動について調査した結果、 Ce^{3+} 単独添加試料と比べて、 Cr^{3+} 共添加した蛍光体ではフリッカー率の大幅な抑制に成功した。これは交流一直流変換器を内蔵せざるを得ない現存の LED 照明デバイスの低コスト化や長寿命化に資する成果といえる。

第4章では、酸化物ガーネット固溶体組成を対象に、希土類サイトにおける Y/Gd カチオン比および八面体・四面体サイトにおける Al/Ga カチオン比を変化させたときのホストの価電子帯、伝導帯、 Ce^{3+} の 5d, 4f 準位および Cr^{3+} のトラップ準位のエネルギーの位置関係を明らかにした。各試料の分光データを基にエネルギー準位図を構築し、構築した準位図を用いて、 Ce^{3+} 添加試料の Gd, Ga 量増加に伴う量子収率の変化、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ 共添加試料における残光特性について考察を行っている。系統的な電

子構造制御と物性発現に結びつけた成果は高く評価できる。

第5章では、YAG: Ce 酸化物組成の部分窒化による Ce^{3+} の配位子場変調を目指し、電荷補償を考慮した上で、一部を Si-N で置換させた $\text{Y}_3(\text{Al},\text{Si})_5(\text{O},\text{N})_{12}$ 酸窒化物を作製した。中性子回折と Rietveld 解析により、酸窒化ガーネット試料における窒素の酸素サイトへの置換固溶を確認し、発光・励起スペクトル測定から、酸化物中の $[\text{CeO}_8]$ 多面体中における8つの酸素のうち1つが窒素で置換された $[\text{CeO}_7\text{N}]$ における $\text{Ce}^{3+}: 4f-5d_1$ 遷移によるバンドを見出した。

第6章では、発光の更なる長波長化を目指し、上記酸窒化物組成にさらに Y カチオンを Gd 置換させた、複合固溶体を作製して、発光特性の変調を実現した。発光ピークの長波長シフトの確認を行うと共に、発光強度および蛍光寿命の温度依存性測定結果から、消光温度の低温下を見出すと共にその機構について新たな考察を示した。

第7章では、 Eu^{2+} 添加 Ba_2SiO_4 蛍光体について、分光光学測定より構築したエネルギー準位図から、 Er^{3+} を長残光発現に適した電子トラップとなり得る共添加剤として予測、選択した。実際に Er^{3+} を共添加した蛍光体は、 Eu^{2+} 単独添加試料と比べ、残光輝度が大幅に向上し、理論的予測による機能発現の成功例と評価することができる。

第8章では、 $\text{Eu}^{2+}\text{-Dy}^{3+}$ 共添加バリウムシリケート長残光結晶化ガラス蛍光体の作製に成功している。研究の過程で、紫外光照射すると試料が青色に着色し、赤色光照射すると脱色するという、「フォトクロミズム現象」も発見した。残光持続時間については、16時間の残光を実現した。フォトクロミズムおよび長残光の機構について熱ルミネッセンス測定から電子トラップと関連させて考察した。

以上、本学位論文は、LED 照明への応用に期待される、各種蛍光体物質の材料設計と開発を行い、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、平成31年1月7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： 平成31年 4 月 1 日以降