

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 長谷川 拓哉
 学位 博士 (工学)
 学位記番号 新大院博(工)第456号
 学位授与の日付 平成28年9月20日
 学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
 博士論文名 Study on Luminescent Properties of Eu^{2+} and Ce^{3+} in High Symmetry Crystal Field
 (高対称性結晶場における Eu^{2+} および Ce^{3+} の蛍光特性に関する研究)

論文審査委員 主査 准教授・戸田 健司
 副査 教授・佐藤 峰夫
 副査 准教授・狩野 直樹

博士論文の要旨

蛍光体とは、紫外線や電子線、エックス線などの外部からのエネルギーにより励起され、そのエネルギーを緩和する際に光エネルギーとして放出する物質全般を指し、ブラウン管や蛍光灯などに使用されてきた。近年では、省エネルギーの観点から次世代の照明デバイスとされる白色LEDにも応用され、ますます研究が盛んになっている。 Eu^{2+} や Ce^{3+} を賦活した蛍光体はそれらの5d-4f遷移に由来したブロードな励起および発光スペクトルを示し、母体結晶中に固溶される Eu^{2+} や Ce^{3+} イオン周囲の環境を適切に制御することで発光スペクトルを調節できることから、白色LED用蛍光体として広く用いられている。

しかしながら、 Eu^{2+} や Ce^{3+} を賦活した蛍光体の赤色領域での発光報告は青色や緑色といったその他の発光色に比べ極めて少ない。これは、赤色発光に適した配位環境が未だに明らかになっておらず、その探索・設計指針が明確ではないためである。そのために、 Eu^{2+} や Ce^{3+} を発光イオンとする赤色蛍光体を開発するためには母体結晶の選択ならびに結晶格子中におけるそれらのイオンの配位環境と発光波長の関連性を明らかにする必要がある。

Eu^{2+} や Ce^{3+} の発光に直接関与する5d軌道は最外殻に位置しているために周囲の結晶場に敏感であり、結晶場分裂の増大により5d-4f準位間のエネルギーが小さくなり、その発光は長波長側で観測されやすいことが知られている。結晶場は一般に、結合距離の5乗に反比例するために結合距離が短いほど結晶場は強くなる。しかしながら、それらのイオンが形成する配位多面体の幾何学的形状、特に、その対称性と発光波長との関連に関する研究報告はない。そこで本研究では、 Eu^{2+} や Ce^{3+} が低配位数かつ高対称性の配位多面体、特に八面体結晶場におかれた種々の新規な蛍光体を合成し、その発光波長と配位環境との関係性を考察した。

本論文は、以下の 8 章から成り立つ。

第 1 章では蛍光体の基礎的な序論について述べる。蛍光体の発光波長を決める要因・理論に関するこれまでの既報研究について説明するとともに、課題点を提起する。

第 2 章からは第 1 章で述べた課題点を鑑みて、合成した新規蛍光体の物性および特性評価について述べた。合成・開発した新規な蛍光体は化学的、物理的安定性および陰イオン種が異なることによる因子の複雑化を避けるために、酸化物結晶を母体結晶として選択して行った。下記に各章で取りあげる新規蛍光体の化学組成を示す。

第 2 章から第 5 章までは Ce^{3+} を発光イオンとした新規蛍光体の合成と物性評価について調査した。特に、対称性の高い結晶サイトを有する Sc^{3+} や Y^{3+} といった希土類イオンサイトに Ce^{3+} が固溶した際の蛍光特性を調査した。第 6 章ならびに第 7 章においては Eu^{2+} を発光イオンとして用いた新規蛍光体を合成した。第 6 章では高い対称性の Na^+ サイトを有する $\text{NaMgPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ を開発し、格子中の Na^+ サイトに Eu^{2+} が固溶した場合の蛍光特性を調査し、低対称性 Na^+ サイトを持つ蛍光体と比較を行いながら、対称性と発光波長の関係性を調査した。一方で、第 7 章では低対称性結晶場を有するアルカリ金属イオンサイトに Eu^{2+} を固溶し、その蛍光特性を調査・比較検討し、高対称性結晶場との相違性について考察した。最後に第 8 章で、得られた高対称性結晶場に置かれた Eu^{2+} や Ce^{3+} が蛍光特性に与える影響についてまとめ、総括した。

審査結果の要旨

審査は、提出された論文草稿に対する書面審査、および平成 28 年 8 月 5 日（金）午後 1 時 30 分から約 1 時間 30 分（質疑・討論含む）にわたって行われた公開論文発表会での口頭審査の両面から行われた。審査委員会は上記の学位申請論文（以下、論文）について以下の項目を中心にして審査を実施した。

- ・学位申請希望者による論文説明として、研究の意義、背景、目的、実験方法、研究の新規性、結果の解析法、結論と今後への展望
- ・論文内容に対する質疑・応答
- ・専門知識や関連分野の知識

本博士論文は、高い対称性のサイト中に Eu^{2+} や Ce^{3+} を固溶した新規酸化物蛍光体の合成とその蛍光特性を評価することにより、 Eu^{2+} や Ce^{3+} の発光波長とその対称性の関連性について議論した。ここで得られた知見は、今後の蛍光体開発における極めて有用な蛍光体の設計指針を与え、今後の本分野における材料開発の方向付けを行う上で価値があり、学術的かつ工学的にも高く評価できるため、工学的に充分意義のある論文となっている。

特に、新規に合成した蛍光体の多くで 600 nm 付近の長波長域での発光が観測されたことから、「長波長域での発光を得るために、 Eu^{2+} や Ce^{3+} を高い対称性の八面体結晶場におく」という設計指針の妥当性が明確に示されている。

審査の結果、論旨、実験方法、実験結果の解析法、学術上の知識ともに学位論文として充分であり、また学位申請希望者の学力や語学力も博士の学位にふさわしいと評価した。なおこの研究成果は各関係学会において発表されている。またレフリーシステムの確立された学術雑誌に 6 件（筆頭著者 3 件、共著 3 件）掲載されており、学術価値が高いとの認識が得られた。このように本研究は実用発光材料である蛍光体の学問領域において重要な知見をもたらしたと判断される。

よって、本論文は博士（工学）の博士論文として十分であると認定した。