

審査結果の要旨

論文題目 「Er³⁺, Yb³⁺共ドープアップコンバージョン蛍光体の発光特性に対する
結晶構造の影響」

学位申請者 田村 紗也佳

本論文は、Er³⁺と Yb³⁺を様々な無機酸化物に共ドープし、結晶内におけるこれらの希土類イオンの相対配置及び配位環境がアップコンバージョン発光特性にどのような影響を与えるかを検証したものである。アップコンバージョン発光とは、多光子励起によって赤外光などの低エネルギー光が可視光などの高エネルギー光へと変換する物理現象であり、これには Er³⁺や Tm³⁺などの希土類イオンを発光中心としてドープしたイオン結晶が有用であることが知られている。しかし、これまでに報告されたアップコンバージョン発光材料は発光強度が弱く、アップコンバージョン発光現象の実用化はほとんどされていない。学位申請者は、発光強度を増大させるための新しいアイデアを本論文の中で提案・検証しており、本論文は高いオリジナリティを有しているといえる。本論文は全五章から構成されている。

第一章では発光現象と発光材料の分類、蛍光体の発光原理、希土類元素におけるアップコンバージョン蛍光発光のメカニズム、蛍光体の合成手法など、本論文を理解するために必要な基本的な事項が端的にまとめられ、その上で本論文の目的が提示されている。アップコンバージョン発光材料(蛍光体)の高輝度化においては、先行研究の多くはフォノンエネルギー(結晶格子振動エネルギー)が小さな母体結晶に着目したものであった。これに対して、学位申請者は結晶構造中の希土類イオン間の距離と相対配置、および希土類イオンの配位環境の対称性を制御することで明るく発光するアップコンバージョン発光材料を見出すという新しいアプローチを提案している。このようなアプローチが実際に有用であるならば、アップコンバージョン発光材料の母体結晶の選択幅を大きく広げることになる。よって、本研究の目的は学術的に有意義なものであると判断できる。

第二章では、様々な酸化物を母体結晶として Er³⁺と Yb³⁺を共ドープしたアップコンバージョン発光材料が合成され、そのアップコンバージョン発光特性と母体結晶の結晶構造との関係性が詳細に検討されている。希土類イオン間距離がアップコンバージョン発光特性に与える影響の解析では、希土類イオン間距離が短くなるほど Yb³⁺から Er³⁺へのエネルギー移動効率が高くなる一方で、Er³⁺同士が近くなりすぎると交差緩和によって発光強度の低下(濃度消光)が観測され、濃度消光が起こるドープ量は母体結晶の結晶構造によって異なるという結果が示されている。希土類イオンの置換サイトの配位構造がアップコンバージョン発光特性に与える影響の解析では、反転対称性のない配位構造の場合や欠陥によって配位構造の反転対称性が崩れている場合に高いアップコンバージョン発光が観測されている。従来のフォノンエネルギーによる議論とは異なり、本章では希土類イオン間の距離と相対配置、および希土類イオンの配位環境の効果がアップコンバージョン発光材料の新しい設計指針として展開されている。この中で、YTa₂O₁₉が量子収率2%を超える高効率アップコンバージョン蛍光体として見出されたことは、特有の層状構造と配位構造をもつ母体結晶を選択することによって高い発光効率が実現可能なことを示している点で、インパクトの

大きな研究成果といえる。

第三章では、 Er^{3+} と Yb^{3+} を共ドーブした Ca-Ta 系複合酸化物が、Ca/Ta 比を 1 : 9~9 : 1 に変えることで系統的に合成され、母体結晶の結晶相と発光特性との相関が調査されている。得られた 4 種類の結晶相の発光強度の序列が、第二章で議論された配位構造の対称性によって説明できることが述べられている。すなわち、反転対称性のない希土類イオン置換サイトのみを持つ結晶相の母体結晶では発光強度が高く、逆に反転対称性を有するサイトのみをもつ結晶相の母体結晶では発光強度が非常に低いことが示され、第二章において提案された配位構造の対称性がアップコンバージョン発光強度に及ぼす効果に関する仮説が、Ca-Ta 系複合酸化物を用いて実験的に裏付けられている。

第四章では、第三章において高効率なアップコンバージョン発光を示した $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ と同じ構造をもつ hexagonal $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ と、同じ化学組成だが結晶構造が異なる tungsten-bronze $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ が合成され、その物性と発光特性の比較が行われている。赤外吸収およびラマン散乱スペクトルの解析から、両相のフォノンエネルギーにほとんど差がないことが確認されている。これに対し、両相の発光強度の違いは著しく、hexagonal 相は tungsten-bronze 相の 100 倍以上の発光特性を示した。その理由として、学位申請者は希土類イオンをドーブする Sr サイトの配位構造が hexagonal 相では反転対称性がなく、tungsten-bronze 相では反転対称性があることを指摘している。さらに、アップコンバージョン発光に重要な f-f 遷移確率に注目し、発光強度の差を説明するために、アップコンバージョン発光プロセスにおける希土類イオン間のエネルギー移動回数が新たに導入され、 Yb^{3+} 同士のエネルギー移動が 2~3 回程度の頻度で起こっていると推察している。アップコンバージョン発光において希土類イオン間のエネルギー移動回数を見積った前例はなく、アップコンバージョン現象における新規かつ重要な提案といえる。

第五章では以上の成果の総括が述べられている。本研究で提案・検証された希土類アップコンバージョン発光材料の新規な設計指針は、基礎学理の構築につながる重要な知見であり、高輝度アップコンバージョン発光材料の開発に大きな波及効果をもたらすものである。よって、本研究の学術的意義は極めて大きいといえる。

以上の結果、本論文は学位論文として十分な内容を有するものと審査委員全員の一致で判定された。

したがって、申請者 田村 紗也佳 は東海大学博士(理学)の学位を授与されるに値すると判断した。

論文審査委員

主査	工学博士	松村 義人	工学部教授	(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員	理学博士	大場 武	理学部教授	(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員	博士(工学)	伊藤 建	理学部准教授	(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員	博士(理学)	岩岡 道夫	理学部教授	(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員	博士(工学)	樋口 昌史	工学部教授	(総合理工学研究科総合理工学専攻)