

別紙 1 (博士論文の審査結果の要旨)

専攻名 システム創成科学専攻

氏名 Krisana Kobwittaya

一般のセラミック蛍光体は照射エネルギーより低いエネルギーの可視光を発生するが、アップコンバージョン(UC)蛍光体は赤外線などの電磁波を高いエネルギーの可視光に変換し、発光する。UC 蛍光体はマトリックスとなる母材結晶、感光成分、活性化成分からなる。母材結晶には従来フッ化物が用いられてきたが、耐候性に劣るため高耐候性の酸化物が注目されている。また、Yb が赤外線を効率的に吸収することより感光成分として利用されているが、活性化成分には Er, Ho, Tm などがあり、最適添加量は母材結晶により変化する。ZnO-TiO₂ 系複合酸化物は本研究で見出された UC 用母材であり、容易に入手でき安価である。この母材について活性化成分を系統的に変化させ、発光メカニズムを検討した報告は無く、今後も更なる研究展開が求められている。

本論文は 6 章で構成されている。

第 1 章は、序論として研究の背景、専門用語の解説、蛍光の基礎、各種蛍光体とそのエネルギー変換、UC に関する説明と蛍光体の製法、UC 蛍光体の応用、本研究の目的を述べている。

第 2 章では Ho と Yb を添加した ZnO-TiO₂ 複合体を固相反応法で製造し、製造条件と UC 特性の関係を述べている。生成物には 4 種の結晶、Zn₂TiO₄, Re₂TiO₅, Re₂TiO₇, TiO₂ が含まれており、これらの含有率は ZnO/TiO₂ 仕込比(X)により変化し、それと共に緑色(542nm)発光強度が変化し、X=1 で最大となることを見出した。この発光は Zn₂TiO₄ の Zn サイトに固溶した Ho, Yb により生じると考え、最適添加量を調べたところ、前者が 0.05mol%, 後者が 9mol%であった。共に同じ Zn サイトに固溶するため、競合固溶により最適量が決まると考えられる。発光は Yb から Ho へのエネルギー移動と無放射緩和

和に続く基底状態への緩和により起こっていると推察された。本系における励起段数は 1.16 と理論値 2 より小さくなり、エネルギーロスが起きていることが分かった。

第 3 章では Er と Yb を添加した ZnO-TiO₂ 複合体をゾル溶液法で製造し、製造条件と UC 特性の関係を述べている。まずゾル溶液からの沈殿物の加熱分解挙動を解析し、最適加熱温度は 1300°C であることが分かった。さらに高温では原料とムライトボートが反応し、Al₂TiO₅ が生成することを状態図から説明した。第 2 章と同様な手法により、生成物には 4 種の結晶が含まれており、赤色(657nm)の発光強度も X=1 で最大となることを見出した。Er と Yb の最適添加量はそれぞれ 3mol%, 9mol%であった。Yb 添加量は Ho 系と同じ値であったが、Er 添加量は 60 倍となることが分かった。本系における励起段数は 1.33 と理論値 2 より小さくなったが、Ho 系より大きくなることが分かった。これは Yb と Er の励起エネルギー準位が近いと認められる。

第 4 章は第 2 章及び第 3 章の結果を基に、Ho と Yb を添加した ZnO-TiO₂ 複合体をゾル溶液法で製造し、製造条件と UC 特性の関係を述べている。製造法に寄らず生成物には 4 種類の結晶が含まれており X=1、Yb 添加量 : 9mol% で最大発光強度を示した。Ho 添加量は 0.03mol% と少量で最大発光強度を示したが、これは溶液法のため混合時の均一性が増し、Ho が固溶し易くなったためと考えられる。励起段数は固相法と同じであった。

第 5 章では Tm と Yb を添加した ZnO-TiO₂ 複合体をゾル溶液法で製造し、製造条件と UC 特性の関係を述べている。Tm 系では近赤外(795nm)の発光を示すことが分かった。この系では発光強度は X=0.5~1 でほとんど変わらず、Tm と Yb の最適添加量はそれぞれ 0.125mol%, 15mol%であった。Tm 系では Yb 添加量はこれまでの値より 6mol% も多くなった。本系における励起段数は 1.13 と小さく、近赤外発光、多量の Yb が必要、の点から実用性に劣

ると考えられる。

第6章ではこれまでの結果をまとめ、今後の研究方針を提案した。

補足では、 Zn_2TiO_4 結晶のリートベルト解析により希土類金属(Ho,Er,Tm)イオンの Zn サイト占有優先率を計算し、六配位サイトの Zn 空孔が八配位サイトへ移動し、この空孔に希土類金属イオンが固溶すると考えられること、空孔は TiO_2 の共存により発生すること、が $X=1$ で最大発光を示すメカニズムであると提案した。

以上、本論文は希土類金属を含む $ZnO \cdot TiO_2$ 複合体において、 Zn_2TiO_4 結晶の Zn 空孔への希土類金属イオンの固溶により UC 発光が生じ、Ho で緑色、Er で赤色、Tm で近赤外の発光を示すことを見出した。また、 Zn_2TiO_4 と TiO_2 の共存が重要であること、結晶構造解析より Zn_2TiO_4 結晶への固溶メカニズムを提案し、今後の UC 蛍光体の展開に重要な知見を示している。

平成30年8月7日に実施した博士論文公聴会において種々の質問がなされ、いずれも著者の説明により質問者の理解が得られた。

また、本研究は、審査付学術論文4編、国際会議発表2件等で報告されており、本研究は博士の学位に値すると言える。

以上の審査結果に基づき、本論文は博士（工学）の学位を授与するに値すると判断され、審査員全員一致で合格と判定した。