

氏 名	なかむら ひとみ 中村 仁美
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1 0 4 4 号
学位授与の日付	令和 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	溶液プロセスによる固溶限界を超えた無機材料合成の展開
審 査 委 員	(主査)教授 角野広平 教授 若杉 隆 教授 湯村尚史 准教授 竹内信行 准教授 塩見治久

論文内容の要旨

本申請論文は 5 章からなる。第 1 章では、本論文の主要なテーマである希土類イオンドープ酸化物蛍光体、および溶液プロセスによる無機材料の合成方法の一つである錯体重合法について概説されている。

第 2 章では、錯体重合法を用いた Ce ドープイットリウムアルミニウムガーネット $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (YAG:Ce) 蛍光体の作製について述べられている。YAG:Ce は、白色 LED に用いられる蛍光体として有名である。白色 LED は、LED 本体からの青色光と YAG:Ce の蛍光である黄色光を混合して白色を得ているが、2 色からなる疑似白色光は演色性が低いといった欠点がある。そこで温和な条件下で合成可能な酸化物赤色蛍光体の開発が望まれており、YAG:Ce 蛍光体の発光波長の長波長化に関する研究も数多くなされている。

本論文では、錯体重合法により、溶液から得られたゲル状中間体を、高温 (1080°C) で焼成する前に、低温熱処理 (650°C - 750°C) を行うことによって、従来不可能とされていた高濃度で Ce を YAG にドープした $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.21$) 結晶の作製に成功した。すなわち、従来、Ce 量が $x = 0.12$ を超えると不純物相である CeO_2 が析出し、単相の YAG 結晶を得ることができなくなっていたが、本研究では、 $x \leq 0.21$ でも単相の YAG 結晶を得られることを見出した。さらに、450 nm の励起で発光のピーク波長が、 $x = 0.006$ の時、538 nm であったものが、 $x = 0.21$ で 606 nm までシフトし、 $x \geq 0.07$ でこれまでの YAG:Ce 蛍光体では報告されたことのない橙赤色発光が観察された。この Ce の高濃度化と発光波長の著しい長波長化のためには、低温熱処理が必須の工程であること、また、この低温熱処理後のアモルファス前駆体中に、 CeO_2 様のナノ結晶が存在することを報告している。これらのことから YAG:Ce 結晶の生成機構として、低温熱処理によって前駆体中に CeO_2 ナノ結晶が形成され、これが 1080°C の高温かつ還元雰囲気下で焼成されることによって酸素欠陥が生じ、そこに Y^{3+} が取り込まれて最終的に YAG:Ce が形成されるという新規のモデルを提唱した。また、格子定数と結晶場分裂の値から、発光波長の著しい長波長化は結晶場分裂によるものではなく、ストークスシフトによって説明されると結論付けた。

第 3 章では、前章の YAG:Ce 蛍光体が橙赤色発光を示すメカニズムについて、ドープ濃度の

や空間分布の観点から明らかにした。X線吸収スペクトルによるCe周りの局所構造解析からCeはYサイトに置換されていること、また、走査透過電子顕微鏡観察等により、前章で見出された前駆体中のCeO₂様のナノ結晶は、CeO₂であることを確認し、さらに結晶中のCeはナノメートル単位で局在していることを見出した。このようなナノメートル単位での局所的な元素濃度分布を直接観察により明らかにしたのは本研究が初めてである。結晶中で局所的に不均一にCeが分布していることから、Ce³⁺ 12面体の変形が大きくなりCe³⁺周りに異方性が生じて巨大ストークスシフトが発現したと結論付けた。

第4章では、錯体重合法において、第2,3章で得られた、低温熱処理によるアモルファス前駆体を介しての高濃度希土類イオンドープという手法を、希土類イオンの固溶限界が性能限界となっている長残光発光材料SrAl₂O₄:Eu, Dyの合成に応用した。ゲル状中間体を1080°Cで焼成する前に種々の温度で低温熱処理を行ってSr_{0.96}Al₂O₄:Eu_{0.04}, Dy_{0.04}を合成し、結晶中でのEu, Dyの状態とその発光残光特性を調べた。その結果、650°C・750°Cで低温熱処理した試料でのみEu, Dyが均一にドープされ、発光強度、残光時間の向上が認められた。結晶中に高濃度かつ均一にイオンをドープするためには、アモルファス前駆体を経ることが重要であるが、最適な性能を実現するためには、焼成温度などの作製条件や、生成物の粒子サイズなども適切に調整する必要があると考えられる。

第5章では、本論文の総括が述べられている。錯体重合法において、本論文で報告したゲル状中間体を低温で熱処理してアモルファス前駆体を作製し、それをさらに高温で焼成して結晶を合成するという方法は、YAG:Ceだけではなく、他の希土類ドープ無機材料への展開も可能である。さらに、結晶中でのドーパントの分布について得られた知見は、学術的にも興味深く、材料合成の分野において有用であり、ドーパントの空間分布は発光特性に大きな影響を与えることから、発光波長の制御や既存の材料への新たな特性付与といった今後の研究への展望も述べられている。

論文審査の結果の要旨

溶液プロセスである錯体重合法は、溶液中に金属錯体を均質に分散させた後、重合反応により生成した有機高分子中に金属イオンを分散させたまま、加熱濃縮（ゲル化）、熱分解を経て、焼成し、金属酸化物を合成する方法であり、比較的低温で均質性に優れた無機セラミックス材料を合成する方法として知られている。本論文では、錯体重合法を用いて、まず、白色LEDなどにおいて黄色蛍光体として利用されているYAG:Ceの合成を行った。その際、ゲル状中間体をいったん低温で熱処理してアモルファス状前駆体を得たのち、それをさらに高温で焼成するという独自の方法を開発し、これまでの研究では達成できなかった高濃度でCeがドープされたYAG:Ceを得ることに成功した。YAG:Ceの発光波長はCeの濃度上昇に伴って長波長にシフトすることが知られており、今回得られた高濃度ドープYAG:Ceで、はじめて450 nm励起で橙赤色の発光を得ることができた。この材料は、白色LEDの演色性の向上に有用であると期待される。さらに、本論文では、合成されたYAG:Ce結晶中のCeイオンの分布や存在状態を種々の分析機器を駆使して調査し、Ceが高濃度でドープされるメカニズムや発光波長の長波長化について有用な知見を得ている。特に、Ceがナノオーダーで不均質に存在することを直接観察によってはじめて明らかにし

た。本論文では、錯体重合法を長残光発光材料として知られている $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ の合成にも応用し、高濃度で **Eu, Dy** が均一に分散された材料の合成に成功し、発光強度、長残光特性が向上することを報告した。以上の研究成果は、錯体重合法において、低温熱処理によるアモルファス状態を経て目的の無機材料を合成する手法が、他の材料合成に有用であることを実証しており、今後の展開が期待される点でも高く評価される。

本論文の成果は、審査を経て掲載された申請者を筆頭著者とする 2 報、および参考論文 1 報で発表されている。

[1] Hitomi Nakamura, Kenji Shinozaki, Toyoki Okumura, Katsuhiko Nomura, and Tomoko Akai, “Massive red shift of Ce^{3+} in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ incorporating super-high content of Ce,” *RSC Advances*, 10, 12535-12546 (2020).

[2] Hitomi Nakamura, Tomoko Akai, Kohei Kadono, “The state of Dy incorporated in SrAl_2O_4 crystals by low-temperature annealing and its photoluminescence and afterglow properties,” *Chemistry Letters*, accepted.

(参考論文)

[3] Yoshiyuki Miyamoto, Hitomi Nakamura, Tomoko Akai, “Frank-Condon relaxation in photo-excited YAG:Ce studied using real-time time-dependent density functional theory,” *Journal of Luminescence*, 29, 117647 (2021).