

論文内容の要旨 Abstract of Dissertation

氏名Name 蔦 将哉

我々の生活を支えている様々な発光デバイスには、蛍光体材料が応用されている。発光デバイスの効率や発光色は応用される蛍光体材料の機能により決定されるため、蛍光体材料は応用先のデバイス性能を決定する根幹的な役割を担っている。さらに、近年、生体バイオイメージングやX線イメージングプレートといった医療分野における受光デバイスにもその価値を示している。このように、蛍光体材料の応用範囲が広がっている背景には、蛍光体材料の内部の電子的な過程が解明されていることにある。従って、蛍光体材料の内部の過程を物理的に解明しようとする研究の工学的な価値は非常に高い。

蛍光体材料の中で、希土類元素の一つであるユーロピウム (Eu) を発光中心として添加したEu蛍光体が注目されている。母体結晶中に添加されたEuイオンは三価、或いは二価の価数状態で安定し、それぞれの価数に応じた発光を示す。三価の状態では赤色領域にシャープな発光スペクトルを示し、二価の状態では橙色～青色領域にブロードな発光スペクトルを示す。通常は三価で安定するため、二価の発光を得るためにはEuイオンを還元させる必要がある。従来は還元ガス雰囲気です長時間の間、高温で焼成することが一般的であった。しかしながら、長時間における高温焼成は蛍光体粒子の凝集をもたらす。還元処理後の蛍光体粒子は数十マイクロメートルの粒径を有することになる。デバイス応用を考慮した場合、蛍光体の粒子径はサブマイクロメートル～数マイクロメートルであることが望ましい。このため、蛍光体材料を合成する上ではその合成手法に様々な工夫が施されているが、還元処理が必要な二価のEu蛍光体ではその恩恵を受けることができない。また、還元処理後のEu蛍光体をデバイス応用に適切な粒径へと微細化することが試みられてきたが、微細化と同時に発光中心の汚染や欠損といった発光特性の劣化も伴ってしまうため、その試みは困難を極めていた。

この問題を解決し、二価のEu蛍光体の性能を遺憾無く発揮するために、我々は新たな還元手法として、光照射によるEu蛍光体の還元処理を提案する。我々の過去の研究において、誘電体バリア放電や誘導結合プラズマ、X線を照射することによりEu蛍光体の還元が生じることが観測され、この現象を光還元と呼んだ。これまでに、Eu蛍光体にX線を照射することで輝尽発光を示すことが報告されているが、我々が観測した光還元では発光が退色することなく永続的に二価の発光を示していたため、輝尽発光の機構では光還元を説明することができない。本研究では、新たな還元手法として光還元を提案すべく、Eu蛍光体の永続的な光還元機構を明らかにすることを目的として研究を行った。

ターゲット材料として、これまでに光還元が実証された KSrPO_4 :Eu蛍光体を利用した。デバイス応用を考慮し、蛍光体の粒子径の制御が容易な錯体重合法を用いて合成した。なお、添加するEu濃度は KSrPO_4 結晶中で最適濃度として報告されている0.4%とし、Sr

サイトを置換するように化学両論比を調整した。光還元では、波長の選択や強度の制御が容易なパルスレーザーを光源として利用した。また、蛍光体粒子にパルスレーザーを満遍なく照射するために、それらを液中で攪拌させながら実験を行った。比較のため、従来と同様に H_2/N_2 ガス（95%/5%）雰囲気中で焼成した材料も作製した。合成した全ての蛍光体はX線回折による結晶構造の同定を行った。

初めに、 $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の基礎的な発光特性を調査するために発光スペクトルを測定し、目的の発光特性が得られていることを確かめた。さらに、蛍光体粒子にレーザーが照射されていることを確認するために走査型電子顕微鏡を用いて光還元前後の蛍光体の粒子径を評価し、蛍光体粒子が微細化していることを確かめた。

光還元に対するレーザー波長の依存性を調査するために波長を変化させて光還元を行った。光還元は発光スペクトルを測定することにより評価した。その結果、光還元が266 nmの波長のレーザーでのみ起きることが明らかになった。発光励起スペクトルを測定したところ、この波長が有するエネルギーが $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の O^{2-} から Eu^{3+} への電荷移動に相当することが明らかになった。この結果は光還元を誘起するには、Euイオンへの電子遷移が必要であることを示している。

光還元に対するレーザーフルエンスの依存性を調べるため、光還元が起きる266 nmのパルスレーザーを利用し、そのフルエンスを変化させて光還元を行った。その結果、光還元には二光子過程が含まれていることが明らかになった。532 nmや355 nmでは光還元が起きなかったことから、ここで観測された二光子過程はEuイオン自身の多光子吸収過程を示しているのではなく、 O^{2-} から Eu^{3+} への電荷移動の他に励起源があることを示唆していると考えた。266 nmの有するエネルギーから、その励起源が電荷補償により生成されるSr欠陥であると考察し、それらのキャリアトラップの過程をモデル化した。

さらに、光還元で電荷補償Sr欠陥が寄与していることを確かめるために、 $\text{KSrPO}_4:\text{Eu}$ 蛍光体のEu濃度を変化させた系、及びLu, Gd, La, Naイオンをそれぞれ共添加した系を合成し、同様に光還元を行った。これらの結果は、光還元で電荷補償Sr欠陥が寄与していることを示していた。