

(様式7)

## 学位論文審査結果の要旨

氏名	吉松 良
審査委員	委員長 _____ 大観 光徳 _____ 印 委員 _____ 市野 邦男 _____ 印 委員 _____ 坂口 裕樹 _____ 印 委員 _____ _____ 印 委員 _____ _____ 印
論文題目	白色 LED 用酸窒化物および複合アニオン(S, O, F)化合物蛍光体に関する基礎的研究
審査結果の要旨	<p>白色 LED 用蛍光体の励起光源として青色 LED や近紫外 LED が用いられており、励起準位として広帯域かつ強い光吸収を有する <math>\text{Eu}^{2+}</math> イオンや <math>\text{Ce}^{3+}</math> イオンの 4f-5d 内殻遷移や、<math>\text{Eu}^{2+}</math> イオンの電荷移動状態 (Charge Transfer State: CTS) が主に利用されている。本研究では <math>\text{Eu}^{2+}</math> 付活酸窒化物青色蛍光体および <math>\text{Eu}^{2+}</math> 付活複合アニオン(S, O, F)蛍光体に着目し、その励起・発光特性に関する基礎的研究を行った。</p> <p>単粒子診断法により発見された新規な結晶構造を有する酸窒化物蛍光体 <math>(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}</math> の粉末試料を合成し、励起・発光特性の評価を行った。Ba 組成比 <math>x</math> の増加とともに内部量子効率が大幅に増加し、<math>x=0.75</math> おいて外部量子効率 68% を達成した。一方、Sr 組成の多い試料では母体結晶のバンド内準位から <math>\text{Eu}^{2+}</math> イオンへのエネルギー伝達過程が存在し、それが発光効率の増加に寄与していることを見出した。さらに単結晶構造解析により、単斜晶の Sr 型結晶内に存在する双晶同士の接合界面がバンド内準位の起源であると結論付けた。</p> <p>CTS 励起帯のエネルギー値は母体結晶のイオン結合性と共有結合性の度合いに依存するが、理論計算による予測は報告されていない。そこでイオン結合性から共有結合性まで広く網羅する La 系複合アニオン化合物に着目し、La を中心元素とする第一近接モデルクラスターを設定し、相対論 DV-X<math>\alpha</math> 法により La の有効電荷を求めた。その結果、La 有効電荷 (計算値) と <math>\text{Eu}^{2+}</math> の CTS エネルギー <math>E_{\text{CT}}</math> (実測値) との間に良い相関性があることを見出した。この相関性に基づき、未知の CTS エネルギー予測を試みた。予測対象として <math>\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2</math> を選び、その結晶構造から La 有効電荷を算出し、上記の相関性を利用することでイオン結合性の強いサイトの <math>E_{\text{CT}}</math> 値として 5.8 eV、共有結合性の強いサイトで 2.1eV と予測した。予測の正しさを実証するため、<math>\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2:\text{Eu}</math> 試料を固相反応法により合成した。その励起スペクトルから算出したエネルギーは約 4.7 eV であり、これはイオン結合性の強い La サイトに置換した <math>\text{Eu}^{2+}</math> の <math>E_{\text{CT}}</math> に対応していると考えられる。また波長 400~550 nm に Eu 濃度に依存する吸収帯も観測され、そのスペクトルから算出したエネルギー値は 2.4 eV であり、共有結合性 La サイトの予測値と良い一致を得た。本手法は定量的に <math>E_{\text{CT}}</math> 値を予測可能な有用なツールとして他の化合物系に対する応用も期待される。</p> <p>以上のように、本研究で得られた成果は、蛍光体材料や白色 LED 照明の研究・開発に対し有益な指針を与えるものであり、その学術的および技術的な貢献は大きい。従って、本論文は学位論文(博士(工学))として十分な価値を有するものと判定した。</p>