

	カンイブ
氏名	KANG YIPU
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第1035号
学位授与の日付	平成28年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	Development of trivalent europium-doped oxide phosphors (3価のユーロピウムをドーブした酸化物系蛍光体の開発研究)
論文審査委員	主査 教授 岩本 雄二 准教授 早川 知克 准教授 橋本 忍

## 論文内容の要旨

本研究は、3価のユーロピウムを賦活イオンとして添加した酸化物セラミックス系蛍光体の合成と、その発光特性についての研究成果まとめたものである。各章は次のように要約される。

第1章は序論であり、蛍光体の発光原理や合成方法、ディスプレイや白色LEDの高機能化を目指した近年の蛍光体材料の開発動向について概説した。ここでは、硫黄などの有害元素を含まない新たな材料の開発ニーズが高まっている赤色蛍光体に着目して、賦活イオンとしての3価のユーロピウムの有用性を述べた。また、化学的に安定な酸化物セラミックス系蛍光体のホストとして近年注目されている立方晶希土類酸化物よりガドリニア( $Gd_2O_3$ )、およびスピネル構造を有するインデート系化合物よりスロンチウムインデート( $SrIn_2O_4$ )を取り上げ、赤色蛍光体ホストとしての特徴や研究事例を挙げて、本研究の位置づけと目的を示した。

第2章、および第3章では、3価のユーロピウム( $Eu^{3+}$ )をドーブした $Gd_2O_3$  ( $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ )を対象に、セカンドドーパントとして添加したリチウムイオン( $Li^+$ )が赤色発光特性に及ぼす影響を詳細に検討した結果について述べている。従来、 $Gd_2O_3$ 多結晶の結晶成長の促進や導電性の向上などを目的して $Li^+$ の添加効果が検討されていたが、系統的な理解が得られていなかった。本論文では、フォトルミネッセンス(Photoluminescence, PL)発光およびカ

ソードルミネッセンス (Cathodoluminescence, CL) 発光特性に及ぼす Li<sup>+</sup>添加の影響を明らかとした結果を述べている。

第 2 章では、Li<sup>+</sup>添加量を最大 16mol% として 1200°C の固相反応で Li<sup>+</sup>添加 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.08Eu<sup>3+</sup> (Li-doped Gd<sub>1.88</sub>Eu<sub>0.12</sub>O<sub>3</sub>) を合成し、Li<sup>+</sup>添加量と PL 発光特性の関係を詳細に解析した。その結果、合成した蛍光体では 245nm の紫外線励起により、Eu<sup>3+</sup>の <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 遷移に帰属される 611nm の赤色発光を示し、この赤色発光強度は Li<sup>+</sup>添加量の増加とともに向上して添加量 12-16mol% で最大値となること明らかとするとともに、Li<sup>+</sup>添加は、1) 従来議論されている約 1000°C までの液相生成、すなわちフラックス効果によるホスト多結晶の結晶成長の促進による表面欠陥の生成抑制とは別に、Li<sup>+</sup>含有化合物の昇華にともなう酸素欠陥の生成が、Eu<sup>3+</sup>周囲の局所構造の非対称性の向上に寄与して赤色 PL 発光強度が向上すること、さらに 2) 立方晶層の高温安定化にも寄与するという新たな Li<sup>+</sup>添加効果を提案した。

第 3 章では、共沈法を利用した原料調製 (CP) 法と、従来の固相反応 (SS) 法のみで合成した Li-doped Gd<sub>1.88</sub>Eu<sub>0.12</sub>O<sub>3</sub> を対象に、合成手法が PL および CL 発光特性に及ぼす影響を詳細に検討した結果を述べている。いずれの発光特性においても、CP 法による Eu<sup>3+</sup>の高分散性が赤色発光強度の向上に有効であることを示した。一方、アノード電圧が 50V と極めて低い加速電圧で動作する蛍光表示管 (Vacuum Fluorescent Display, VFD) に実装して得られた CL 発光特性は、Eu<sup>3+</sup>の分散状態に加えて、蛍光体の比表面積に強く依存することを明らかとし、具体的な材料開発指針として、CL 発光強度の向上には 0.8m<sup>2</sup>/g 以上の比表面積を確保する必要があることを示した。

第 4 章では、Eu<sup>3+</sup>をドープした SrIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (SrIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>) を対象に、Eu<sup>3+</sup>の置換固溶挙動を詳細に調べるとともに、Sr サイト、および In サイトへの Eu<sup>3+</sup>ドープ量の最適化を図り、PL 赤色発光強度の向上を達成した研究成果を述べている。Eu<sup>3+</sup>の <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>L<sub>6</sub> 遷移に由来する 393nm の励起波長を用いると、SrIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>は <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 遷移に帰属される 611, 616 および 623 nm をメインピークとする赤色発光を示した。蛍光体の化学組成を系統的に変化させて Eu<sup>3+</sup>の主な置換サイトを詳細に検討した結果、Eu<sup>3+</sup>は In サイトを優先的に置換し、次いで Sr サイトを置換すること、また、この選択性はイオン半径の差では無く、In が Eu<sup>3+</sup>と等価 (3 価) であることが主な因子であることを明らかとした。さらに、Sr サイトへの Eu<sup>3+</sup>の固溶限界は約 10 mol% であること、そして Sr サイトを置換した Eu<sup>3+</sup>は、616nm の発光ピーク強度の向上に選択的に寄与することを見出した。最終的に In サイトおよび Sr サイトにおける Eu<sup>3+</sup>固溶量の最適化を図った結果、Sr<sub>1-y</sub>In<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>:(x+y) Eu<sup>3+</sup> (x=0.25, y=0.08) 組成で 611, 616 および 623 nm をメインピークとする赤色発光強度は最大となり、In サイトのみを Eu<sup>3+</sup>置換サイトとした蛍光体 (x=0.25, y=0) と比較して、約 2.2 倍向上することを見出した。

第 5 章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

## 論文審査結果の要旨

本研究は、3 価のユーロピウムを賦活イオンとして添加した酸化物セラミックス系蛍光体の合成と、その発光特性についての研究成果まとめたものである。各章は次のように要約される。

第1章は序論であり、蛍光体の発光原理や合成方法、ディスプレイや白色LEDの高機能化を目指した近年の蛍光体材料の開発動向について概説した。ここでは、硫黄などの有害元素を含まない新たな材料の開発ニーズが高まっている赤色蛍光体に着目して、賦活イオンとしての3 価のユーロピウムの有用性を述べた。また、化学的に安定な酸化物セラミックス系蛍光体のホストとして近年注目されている立方晶希土類酸化物よりガドリニア( $Gd_2O_3$ )、およびスピネル構造を有するインデート系化合物よりスロンチウムインデート( $SrIn_2O_4$ )を取り上げ、赤色蛍光体ホストとしての特徴や研究事例を挙げて、本研究の位置づけと目的を示した。

第2章、および第3章では、3 価のユーロピウム( $Eu^{3+}$ )をドープした $Gd_2O_3$ ( $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ )を対象に、セカンドドープメントとして添加したりチウムイオン( $Li^+$ )が赤色発光特性に及ぼす影響を詳細に検討した結果について述べている。従来、 $Gd_2O_3$ 多結晶の結晶成長の促進や導電性の向上などを目的して $Li^+$ の添加効果が検討されていたが、系統的な理解が得られていなかった。本論文では、フォトルミネッセンス(Photoluminescence, PL)発光およびカソードルミネッセンス(Cathodoluminescence, CL)発光特性に及ぼす $Li^+$ 添加の影響を明らかとした結果を述べている。

第2章では、 $Li^+$ 添加量を最大16mol%として1200°Cの固相反応で $Li^+$ 添加 $Gd_2O_3:0.08Eu^{3+}$ (Li-doped  $Gd_{1.88}Eu_{0.12}O_3$ )を合成し、 $Li^+$ 添加量とPL発光特性の関係を詳細に解析した。その結果、合成した蛍光体では245nmの紫外線励起により、 $Eu^{3+}$ の ${}^5D_0-{}^7F_2$ 遷移に帰属される611nmの赤色発光を示し、この赤色発光強度は $Li^+$ 添加量の増加とともに向上して添加量12-16mol%で最大値となること明らかとするとともに、 $Li^+$ 添加は、1) 従来議論されている約1000°Cまでの液相生成、すなわちフラックス効果によるホスト多結晶の結晶成長の促進による表面欠陥の生成抑制とは別に、 $Li^+$ 含有化合物の昇華にともなう酸素欠陥の生成が、 $Eu^{3+}$ 周囲の局所構造の非対称性の向上に寄与して赤色PL発光強度が向上すること、さらに2) 立方晶層の高温安定化にも寄与するという新たな $Li^+$ 添加効果を提案した。

第3章では、共沈法を利用した原料調製(CP)法と、従来の固相反応(SS)法のみで合成したLi-doped  $Gd_{1.88}Eu_{0.12}O_3$ を対象に、合成手法がPLおよびCL発光特性に及ぼす影響を詳細に検討した結果を述べている。いずれの発光特性においても、CP法による $Eu^{3+}$ の高分散性が赤色発光強度の向上に有効であることを示した。一方、アノード電圧が50Vと極めて低い加速電圧で動作する蛍光表示管(Vacuum Fluorescent Display, VFD)に実装して得られたCL発光特性は、 $Eu^{3+}$ の分散状態に加えて、蛍光体の比表面積に強く依存することを明らかとし、具体的な材料開発指針として、CL発光強度の向上には $0.8m^2/g$ 以上の比表面積を確保する必要があることを示した。

第4章では、 $Eu^{3+}$ をドープした $SrIn_2O_4$ ( $SrIn_2O_4:Eu^{3+}$ )を対象に、 $Eu^{3+}$ の置換固溶挙動を詳細に調べるとともに、Srサイト、およびInサイトへの $Eu^{3+}$ ドープ量の最適化を図り、PL赤色発光強度の向上を達成した研究成果を述べている。 $Eu^{3+}$ の ${}^7F_0-{}^5L_6$ 遷移に由来する393nmの励起波長を用いると、 $SrIn_2O_4:Eu^{3+}$ は ${}^5D_0-{}^7F_2$ 遷移に帰属される611, 616 および623 nmをメインピークとする赤色発光を示した。蛍光体の化学組成を系統的に変化させて $Eu^{3+}$ の主な置換サイトを詳細に検討した結果、 $Eu^{3+}$ はInサイトを優先的に置換し、次いでSrサイトを置換すること、また、この選択性はイオン半径の差ではなく、Inが $Eu^{3+}$ と等価(3 価)であることが主な因子であることを明らかとした。さらに、Srサイトへの $Eu^{3+}$ の固溶限界は約10 mol%であること、そしてSrサイトを置換した $Eu^{3+}$ は、616nmの発光ピーク強度の向上に選択的に寄与することを見出した。最終的にInサイトおよびSrサイトにおける $Eu^{3+}$ 固溶量の最適化を図った結果、 $Sr_{1-y}In_{2-x}O_4:(x+y)Eu^{3+}$ ( $x=0.25, y=0.08$ )組成で611, 616 および623 nmをメインピークとする赤色発光強度は最大となり、Inサイトのみを $Eu^{3+}$ 置換サイトとした蛍光体( $x=0.25, y=0$ )と比較して、約2.2倍向上することを見出した。

第5章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

以上のように、本論文は $Gd_2O_3$ 、および $SrIn_2O_4$ をホストとする $Eu^{3+}$ をドープした酸化物系蛍光体において、結晶子径や結晶相などの材料因子、賦活剤の分散性や置換サイトと発光特性の関係を明らかにしたものであり、これらの得られた知見は、今後の酸化物セラミックス系蛍光体の開発に大きく貢献するものである。

これらは、3編の有審査論文(うち、第1著者3編)としてまとめられている。よって、本論文は、学位論文として十分価値あるものと認められる。