

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Synthesis and theoretical luminescence properties calculation of rare-earth-doped oxyhydride compounds
著者(和文)	WuTong
Author(English)	Tong Wu
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12201号, 授与年月日:2022年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:松石 聡,神谷 利夫,平松 秀典,山本 隆文,片瀬 貴義
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12201号, Conferred date:2022/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	WU Tong		
論文審査 審査員	主査 審査員	氏 名	職 名	審査員	氏 名	職 名
		松石 聡	准教授		片瀬 貴義	准教授
		神谷 利夫	教授			
		平松 秀典	教授			
		山本 隆文	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、“Synthesis and theoretical luminescence properties calculation of rare-earth-doped oxyhydride compounds”と題して全 5 章から構成され、英文で執筆されている。

Chapter 1 “General Introduction” では、まず、蛍光体変換型白色 LED の現状と、それに用いられている希土類賦活蛍光体の発光原理について概説した後、従来の酸化物系および酸窒化物系の蛍光体ホストに対し、水素化物および酸水素化物系希土類賦活蛍光体に期待される水素配位による発光特性の変化について説明している。その上で、化学的に安定で蛍光体のホストになりうる新たな酸水素化物蛍光体の合成と、その発光特性の理論計算による予測・設計が本研究の目的であることを述べている。

Chapter 2 “Material design of oxyhydride compounds by theoretical prediction and experimental verification” では、既存の酸水素化物について紹介したのち、H⁻イオンと F⁻イオンの類似性に着目し、既存のケイ酸塩・アルミン酸塩中の F⁻を H⁻に置換した一連の仮想構造について第一原理計算を行うことで、新規酸水素化物を探索する手法を提案している。理論予測に基づき、合成手法を検討した結果、Sr₂LiSiO₄H および Sr_{3-x}A_xAlO₄H (A = Ca, Ba; x = 0, 1) の二種類の新化合物の合成に成功した。

Chapter 3 “Hydride effects on luminescence properties of rare-earth-activated oxyhydride phosphors” では、Ce³⁺で賦活した Sr₂LiSiO₄H および Sr_{3-x}A_xAlO₄H の発光特性を実験により評価することで、水素置換により、元となったフッ化物をホストに用いた場合に比べ、励起・発光波長を長波長化できることを実証した。また、Sr²⁺が Ce³⁺に置換される際、H⁻が O²⁻によって部分置換されることで電気的中性条件の保たれていること密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算によって明らかにしている。さらに、制限 DFT に基づく第一原理計算によって求めた理論励起・発光波長を実測値と比較することで、フッ素を水素に置換したことによる変化の機構について考察している。

Chapter 4 “Pressure-dependent photoluminescence of Eu-doped oxyhydride Sr_{3-x}A_xAlO₄H (A = Ca, Ba; x = 0, 1)” では、Sr₃AlO₄H、Sr₂CaAlO₄H、Sr₂BaAlO₄H の 3 つの Eu²⁺賦活試料について、高圧下蛍光測定を行い、高い圧縮率を示す H⁻に配位されることで Eu²⁺の発光波長の圧力依存性にどのような変化が表れるかについて調査している。測定の結果、いずれの試料においても、圧力指示に一般的に用いられる Al₂O₃ 中の Cr³⁺の発光と比べ、Eu²⁺の発光が 10 倍以上の比較的高いシフト率(cm⁻¹/GPa)を観測した。発光波長は制限密度汎関数理論(cDFT)および+U 法に基づき計算された基底・励起電子状態間の全エネルギー差によって簡易的に求めることが可能だが、オンサイトクーロン相互作用パラメーターU を経験的な値として指定する必要がある。そこで、PBE 汎関数と+U を用いた計算によって求められる Eu4f と O2p レベルのエネルギー差が、HSE06 ハイブリッド汎関数を用いた計算のものと一致するように U を調整したうえで、発光波長とシフトの理論値を求めた。その結果、Sr₃AlO₄H 中の 2 種類の Sr サイトを置換した Eu²⁺について、シフトの符号と大きさを経験的パラメーターに依らず予測できることを示した。また、Sr₂CaAlO₄H、Sr₂BaAlO₄H における波長シフトの違いも 2 つサイトの内のいずれかが Eu に選択的に占有していることを考慮することで説明できることもわかった。さらに、基底および励起状態における Eu²⁺周りの原子位置・電子分布が酸水素化物とその原型の酸フッ化物でどのように異なるかを調べ、水素配位子が発光波長を変化させる機構について議論している。

Chapter 5 “General Conclusion” では本研究の結果を総括している。以上を要するに、本論文では、既存の酸フッ化物を基に新規酸水素化物を探索する手法について提案、実証しており、また、それらを蛍光体ホストとして用いる際に、励起・発光波長を予測・設計するための有効な方法を提供している。以上のことから、本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。