



# Efficient visible and near-infrared emitting materials based on bismuth and/or lanthanide doped zeolites

Bai, Zhenhua

---

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

2012-03-25

(Date of Publication)

2012-04-16

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲5463

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1005463>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名	白 振華		
論文 題目	Efficient visible and near-infrared emitting materials based on bismuth and/or lanthanide doped zeolites (ビスマスと希土類元素をドープした高効率可視近赤外発光ゼオライトの開発)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	藤井 稔 印
	副査	教授	林 真至 印
	副査	教授	喜多 隆 印
	副査	教授	水畑 稔 印
要 旨			
<p>ゼオライトはSiO<sub>4</sub>とAlO<sub>4</sub>の四面体から構成されるアルミノケイ酸塩であり、結晶中にオングストロームオーダーの微細孔を持つ。ゼオライトは従来、イオン交換材料、触媒、吸着材料等として利用されてきた。最近、色素、希土類イオン等をドープし発光体としての機能を付加したゼオライトが、光電子デバイスやバイオイメージング等への応用に向けた新しいタイプの発光材料として注目を集めている。可視発光センターをドープしたゼオライトについては、これまでに多くの研究がなされており、高い発光効率が報告されている。一方、近赤外発光に関しては、O-H等の高エネルギー振動モードへのエネルギー移動による非発光緩和過程を除去することが非常に困難であり、高い発光効率を実現した例は非常に少なかった。ごく最近(2009年)になって、ビスマス(Bi)をゼオライトにドープすることにより、ゼオライトが高効率の近赤外発光を示すことが報告された。また、Biと希土類イオンのエルビウム(Er)を同時ドープしたゼオライトにおいて、Er<sup>3+</sup>が高効率に発光することが示され、BiもしくはBi/希土類同時ドープゼオライトは新しいタイプの発光材料として注目されている。一方、Biドープゼオライトの近赤外発光起源については、まだ完全には解明されていない。また、同時ドープによる希土類イオンの発光増強のメカニズムについても明らかになっていない。本論文では、高効率発光メカニズムの解明とゼオライトを母体とする新しい発光材料の開発を目的に、BiもしくはBi/希土類同時ドープゼオライトについて系統的な研究を行っている。</p> <p>本論文は9章からなる。第1章では、研究の背景、当該分野の研究動向や研究課題を詳細に検討し、本研究の意義と研究の目的を明確にしている。</p> <p>第2章と第3章をまとめてPart Iとし、Biをドープしたゼオライトの構造と発光特性について詳細な研究を行っている。第2章では、Biドープゼオライトが近赤外領域で広帯域の発光を示すことを述べた後、発光強度がBi濃度に強く依存し、濃度の増加に伴い強度が急激に増加することを明らかにした。また、Bi濃度の増加に伴い発光時間応答に見られる非発光緩和過程が減少し、ある濃度以上では非発光緩和過程が消滅することを見出した。以上の結果より、ドープしたBiは近赤外発光センターとして機能するのみならず、ゼオライト細孔中の発光センターをO-H等の高エネルギー振動モードから空間的に隔離する機能を果たしていることを明らかにした。第3章では、Biドープゼオライトの発光特性が熱処理雰囲気によって強く依存することを示した。熱処理雰囲気を制御する事により、可視～近赤外領域をカバーする非常にブロードな発光を得ることに成功した。これは、ゼオライト中に異なる価数のBiイオンが存在できることを示している。また、未だ解明されていないBi近赤外発光センターの起源について議論し、低価数の価電子状態が近赤外発光に寄与していることを示した。</p>			

氏名	白 振華
<p>第4章～第7章をまとめてPart IIとしBiと希土類イオンを同時ドープしたゼオライトの開発と発光特性について述べている。まず第4章では、BiとErを同時ドープしたゼオライトの開発について記している。Bi濃度とEr濃度を最適化した結果、Er<sup>3+</sup>からの長寿命(&gt;5msec)且つ高効率の1.5μm発光を得ることに成功した。これは、同時ドープしたBiがゼオライト細孔中のEr<sup>3+</sup>を非発光過程から隔離していることが原因であると考えられる。さらに、発光寿命測定と発光励起スペクトル測定より、Biが励起エネルギーをEr<sup>3+</sup>に移動するエネルギードナー(光増感剤)として機能することを明らかにした。</p> <p>第5章と第6章では、ネオジウム(Nd)もしくはイッテルビウム(Yb)をBiと同時にドープしたゼオライトの開発と発光特性の評価を行っている。最初に、X線回折と走査型電子顕微鏡観察によりドープ及び熱処理がゼオライト粒子の構造に及ぼす影響を調べ、最適な作製条件範囲を明らかにした。いずれの場合もEr<sup>3+</sup>の場合と同様に、Nd<sup>3+</sup>及びYb<sup>3+</sup>からの長寿命且つ高効率の発光を得ることに成功した。また、Biがこれらのイオンに対しても光増感剤として機能することを示した。</p> <p>第7章では、Biとユロピウム(Eu)を同時ドープしたゼオライトについて研究を行っている。他の希土類イオンの場合と同様にBiを同時ドープすることによりEu<sup>3+</sup>からの赤色発光の大幅な増強が得られた。また、同時ドープにより、Eu<sup>3+</sup>の紫外領域の励起断面積が増大することを明らかにした。そのメカニズムとして、Euのみをドープしたゼオライトでは紫外領域には電荷移動吸収帯(O<sub>2</sub><sup>-</sup>→Eu<sup>3+</sup>)のみが存在するが、Biを同時ドープすることによりBiイオンの光吸収及びEu<sup>3+</sup>へのエネルギー移動による励起が可能になり、励起断面積が向上したと考えている。また、Biイオンの発光寿命の変化から、エネルギー移動効率を78%と見積もった。この結果は、今回開発したBi, Eu同時ドープゼオライトが、白色LED用の蛍光体として有望であることを示唆している。</p> <p>第8章(Part III)では、ゼオライト中にBiと2種類の希土類イオンを同時ドープし、希土類イオン間のエネルギー移動を積極的に利用することにより、発光センタードープゼオライトのさらなる可能性について検討を行っている。具体的には、ジスプロシウム(Dy)とYbを同時ドープしたゼオライトを作製し、Dy<sup>3+</sup>とYb<sup>3+</sup>間でのエネルギー移動について詳細な検討を行った。発光スペクトル、発光励起スペクトル及び発光寿命測定の結果より、ゼオライト中でDy<sup>3+</sup>からYb<sup>3+</sup>への2ステップのエネルギー移動が起きていることを示した。この結果は、この系において1個の高エネルギーフォトンがYb<sup>3+</sup>の励起エネルギーに対応する2個の低エネルギーフォトンに変換する量子カッピング現象が起きていることを示唆している。本章の結論において、この材料がシリコン系太陽電池のエネルギー変換効率向上に利用できる可能性があることを指摘している。</p> <p>第9章では、本論文の内容を総括し、結論を述べている。</p> <p>以上のように、本論文では、オングストロームオーダーの細孔を持つゼオライト粒子をベースとし、そこに様々な発光センターをドープすることにより、可視～近赤外領域をカバーする多様な発光材料を実現した。また、構造評価や発光メカニズムについても詳細に研究し、学術面からも応用面からも多くの重要な知見を得ており、価値ある集積と認める。よって学位申請者の白振華は、博士(学術)の学位を得る資格があると認める。</p>	

(別紙様式 3)

## 論文内容の要旨

氏 名 \_\_\_\_\_ 白 振華 \_\_\_\_\_

専 攻 \_\_\_\_\_ 電気電子工学専攻 \_\_\_\_\_

論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記すること。)

### Efficient visible and near-infrared emitting materials based on bismuth and/or lanthanide doped zeolites

(ビスマスと希土類元素をドーピングした高効率可視、近赤  
外発光ゼオライトの開発)

指導教員 \_\_\_\_\_ 藤井 稔 \_\_\_\_\_

The thesis consists of nine chapters. The contents of the chapters are summarized as below.

In chapter 1, first of all, the background and the motivation of this work are described. Following the introduction of zeolites as optical host materials, recent development of the research on the near-infrared (NIR) luminescence from optically-functionalized zeolites, especially bismuth (Bi) doped zeolites, is summarized. Then, the remaining problems and the direction of the research are discussed. Finally, brief summaries of the following chapters are shown.

In chapter 2, a series of Bi doped zeolites are prepared by an ion-exchange process by changing doping concentration in a wide range, and the optical properties are investigated. The NIR photoluminescence (PL) intensity, full width at half maximum and decay time depend strongly on Bi doping concentration. The PL intensity increases 178 times when the concentration is changed from 0.3 to 1.5 at.%. At the same time, the lifetime increases from 83 to 527  $\mu$ s. The results prove the model that doped Bi acts not only as optically active centers, but also as pore-sealing substances to isolate the centers. The comparison of PL and Raman data suggests that in addition to previously proposed  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , other Bi-related materials, probably Bi metal, play an important role to isolate the active centers.

In chapter 3, we investigate the effect of annealing atmosphere on the optical properties of Bi doped zeolites by diffuse reflectance, steady state and time-resolved PL, and PL excitation measurements. The results reveal that zeolites can be used as an excellent host material to stabilize multiple Bi centers ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{2+}$ , and Bi-related NIR active centers) in the framework, which shows ultra-broadband emission from visible to NIR range. Annealing in  $\text{N}_2$  leads to the partial conversion of  $\text{Bi}^{3+}$  ions into  $\text{Bi}^{2+}$  and Bi-related NIR active centers. Our results demonstrate that the broadband NIR emission may be attributed to the electronic transition of Bi low valence state, rather than a higher valence state.

In chapter 4, we show that tunable and highly efficient broadband NIR luminescence can be realized in Er-Bi co-doped zeolites. The emission covers the ranges of 930~1450 nm and 1450~1630 nm. The intensity ratio of the two bands can be tuned by adjusting the concentration of Er and excitation wavelength. Steady state and time-resolved PL, and PL excitation measurements indicate that two kinds of emitters coexist in the pores of zeolites, and that NIR active bismuth simultaneously acts as a sensitizer of erbium. The present results demonstrate an important rational strategy for the design of a tunable NIR emitting zeolite-based nanosystem.

In chapter 5, the optical properties of Nd-Bi co-doped zeolites are investigated by PL and PL

excitation spectra, and decay time measurements. The results show that the NIR emission of  $\text{Nd}^{3+}$  ions is significantly enhanced by the introduction of bismuth in co-doped samples, and the lifetime reaches 246  $\mu\text{s}$ . Furthermore, it is revealed that NIR active Bi acts as a sensitizer of  $\text{Nd}^{3+}$  ions. The energy transfer efficiency is also estimated.

In chapter 6, in Yb-Bi co-doped zeolites, we observe two strong NIR emission bands overlapping in the range of 930–1480 nm, corresponding to the electronic transitions of bismuth-related NIR active centres and  $\text{Yb}^{3+}$  ions, respectively. In the obtained products, the excitation wavelength of  $\text{Yb}^{3+}$  is extended to the range of 420–850 nm, and the lifetime reaches 665  $\mu\text{s}$ . In the zeolite matrix, Bi ions exist as bismuth-related NIR active centres and Bi compounds agglomerates. The former one act as a sensitizer of  $\text{Yb}^{3+}$  ions, and the latter one act as a blockage to seal the pores of zeolites, which enable  $\text{Yb}^{3+}$  ions to show efficient NIR emission even the zeolites contain large amount of coordinated water.

In chapter 7, we investigate the optical properties of Eu doped zeolites by co-doping Bi. The addition of  $\text{Bi}^{3+}$  strongly enhances the red luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) in zeolites about 50 times, and the lifetime is significantly increased from 25.8  $\mu\text{s}$  to 2.46 ms. The results reveal that the  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  charge transfer band and sensitization of  $\text{Bi}^{3+}$  ions distinctly enhances the excitation band of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the ultraviolet region. The energy transfer efficiency is estimated to be 78 %. It is expected that the present Eu-Bi co-doped zeolites have potential application in white-LEDs.

In chapter 8, ultraviolet-blue to NIR downconversion is investigated for the  $\text{Dy}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$  couple in zeolites by steady-state and time-resolved PL spectra, and PL excitation spectra. Upon excitation of the  ${}^4\text{F}_{9/2}$  level of  $\text{Dy}^{3+}$ , NIR quantum cutting could occur through a two-step energy transfer from one  $\text{Dy}^{3+}$  ion to two neighboring  $\text{Yb}^{3+}$  ions via an intermediate level. The energy transfer efficiency from the  ${}^4\text{F}_{9/2}$  level is estimated to be 42 %, and the intrinsic quantum efficiency of  $\text{Yb}^{3+}$  emission reaches 54 %. In this system, doped Bi acts as an excellent blockage material to seal the pores of zeolites, which enables  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions to show strong and efficient emissions in zeolites. The findings may have potential application in enhancing the energy efficiency of the silicon-based solar cell.

In chapter 9, the conclusion of this thesis is given with expected direction of future research.