



Research on optical properties of porous materials activated by luminescence centers

Sa chu rong gui

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2014-03-25

(Date of Publication)

2015-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6086号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006086>

※ 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。



論文内容の要旨

氏 名 薩初栄貴 (サチロングイ)

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。)

Research on optical properties of porous materials activated by luminescence centers

発光センタをドーピングした多孔質材料の光学特性に関する研究

指導教員 藤井 稔 教授

(注) 2, 000 字~4, 000 字でまとめること。

With the rapid development of the optical fiber communication networks in recent years, the wavelength division multiplexing system demands fiber amplifiers with broader gain bandwidth in the telecommunication window. Great efforts have been devoted to explore and synthesize new gain media which possess much broader luminescence bands than conventional rare earth ions doped gain media. One successful example is Bi doped silica-based glasses. Recently, porous Si can be integrated with other optical devices by conventional microelectronic technology. Therefore, oxidized porous Si provides the possibility of fabricating a small size optical amplifier which can be integrated in thin film optical devices. In the first part of my thesis (chapter 2), the broadband luminescence from Bi doped oxidized porous Si thin film is studied.

At the same time, an ultraviolet light-emitting diode (LED) chip combined with red, green and blue phosphors have attracted much attention due to their wide range of color temperature tunability. Among rare earth (RE) ions, europium (Eu^{3+}) and samarium ion (Sm^{3+}) are preferable choices for red emitting phosphors. However, the optical absorption of rare earth ions is very weak due to the forbidden nature of intra 4f shell transition. Photosensitization is an effective way to obtain bright luminescence from RE ions. Previous reports indicate that RE ions coupled with silver (Ag) species such as Ag particles, Ag clusters, and Ag ions are very promising for photosensitization of RE ions excited in the ultraviolet region. Zeolite is one of the most suitable host materials for the formation of metal clusters. In the second part of my thesis (chapter 3 and 4), photoluminescence properties of Ag clusters/ions and rare-earth ions codoped zeolite are studied.

In chapter 2, optical properties of bismuth (Bi) doped oxidized porous Si thin films are studied for the first time. The samples are prepared by a solution-based method, consisting of anodic etching of Si wafer and dip coating. Photoluminescence (PL) spectra of Bi doped oxidized porous Si indicate that this material shows two broad near infrared (NIR) luminescence bands centered at 845 nm and 1410 nm under 488 nm excitation. In order to clarify the condition for the activation of Bi ions in oxidized porous Si thin films, the oxidation temperature dependence of the PL spectra is studied. The oxidation temperature dependence property revealed that oxidation of Si into silica is indispensable for the activation of Bi NIR centers in oxidized porous Si.

PL properties of Bi doped porous silica thin films annealed at different atmospheres are also studied. The NIR luminescence strongly depends on the annealing atmosphere and temperature. 3D emission-excitation graphs from visible to NIR are obtained for samples annealed in air and N_2 . The sample annealed in air does not show luminescence in NIR region. It shows a broad PL around 530 nm with an excitation band at wavelength shorter than 300 nm. The PL and the PL excitation features are very similar to those of Bi doped germinate glass and the PL is in general assigned to Bi^{3+} . When the excitation wavelength is 320 nm, a PL peak appears around 606 nm for the sample

(氏名：薩初栄貴 NO2.)

annealed in N₂ gas. This orange emission has been reported for various materials, e.g., SrB₄O₇, and is usually assigned to Bi²⁺. To elucidate the mechanism of NIR luminescence, the excitation wavelength dependence of the NIR PL intensity is studied. The PL excitation spectra indicate that Bi⁺ and Bi dimer are responsible for the NIR PL. Robustness of NIR PL intensity and decay time against temperature is shown by measuring the steady state and time-resolved PL from 8 to 300 K. The above results indicate that multiple Bi luminescence centers, such as Bi³⁺, Bi²⁺, Bi⁺, and Bi dimer, are stabilized in porous silica. The ultra-broadband of the NIR luminescence with the lifetime of few hundreds microseconds suggests that the porous silica thin film is a promising material for a Si based waveguide type optical amplifier at optical telecommunication wavelengths.

In chapter 3, photosensitization of trivalent Eu³⁺ ions by Ag clusters is achieved by simultaneously doping Eu and Ag in zeolite Y cages. The Eu and Ag doped zeolite Y is prepared by an ion exchange process. The PL due to the ⁵D₀→⁷F₂ transition of Eu³⁺ ions at 613 nm is significantly increased by the presence of Ag clusters. In Eu and Ag codoped samples, PL from Eu increases with increasing Ag concentration. The PL is at most 27 times increased by co-doping Ag. To elucidate the mechanism of the PL intensity increase, the excitation wavelength dependence of the PL spectra is studied. The excitation spectrum of codoped sample (zeolite:Eu,Ag) is different from that of zeolite:Eu. It has a very broad PL excitation band and the intensity is much stronger than that of zeolite:Eu in the whole excitation wavelength range. Comparison between the excitation wavelength dependence of the PL from Eu and the absorption spectra reveals that the PL increases at wavelengths where Ag cluster has absorption. This is a clear evidence that the PL increase is due to energy transfer from Ag clusters to Eu ions. To study the energy transfer process in detail, time-resolved PL measurements are performed. By doping Eu, the PL lifetime of Ag cluster first increases and then decreases with increasing Eu concentration. The increase of the lifetime may be due to quenching of nonradiative processes of Ag clusters by isolating them from water molecules by Eu codoping. The shortening of the lifetime is probably due to the energy transfer from Ag clusters to Eu³⁺ ions. The results suggest that zeolite is a promising host material for the sensitization of RE ions and metal clusters.

In chapter 4, photosensitization of Sm³⁺ ions by Ag ions is achieved by simultaneously doping Sm and Ag in zeolite A cages. PL from the ⁴G_{2/5}→⁶H_{2/7} transition of Sm³⁺ ions at 600 nm is found to be more than 30 times enhanced by the presence of Ag ions. The excitation wavelength dependence of the PL intensity coincides well with the absorption spectra of Ag ions in the ultraviolet region, indicating that Sm³⁺ ions are excited by the energy transfer from Ag ions. The results suggest that the metal ions doped zeolite A is very promising as phosphor materials for ultraviolet LEDs.

Chapter 5 is the conclusions of my thesis.

(別紙1)

論文審査の結果の要旨

氏名	薩初栄貴		
論文 題目	Research on optical properties of porous materials activated by luminescence centers		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	藤井 稔
	副 査	教授	喜多 隆
	副 査	教授	水畑 穰
	副 査		
	副 査		
要 旨			
金(Au)、銀(Ag)等の金属原子や数個の金属原子からなるクラスターは、紫外領域から近赤外領域にかけて高効率の発光を示すため、白色 LED の蛍光体や光増幅器に応用可能な新しいタイプの発光材料として注目されている。しかしながら、固体中に金属クラスターを安定して固定し、高効率且つ安定な発光を得る事は非常に困難であり、様々なアプローチが検討されている。 本論文では、数オングストロームから数ナノメートル程度の細孔を有する多孔質材料が金属原子や金属クラスターのホストとして非常に有望であると考え、それらを発光センターとしてドーピングした多孔質材料の開発を行った。ホストとなる多孔質材料として、直径数ナノメートル程度の細孔を有するポーラスシリカと、オングストロームオーダーの配列した細孔構造を有する結晶であるゼオライトに注目して研究を行った。ゼオライトはSiO₄とAlO₄の四面体から構成されるアルミノケイ酸塩であり、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、ゼオライトに色素や希土類イオンをドーピングし発光体としての機能を付加したものが、光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。発光センターとなる金属クラスターとしては、新しい広帯域近赤外発光材料として注目されているビスマス(Bi)とAgについて研究を行った。特にAgについては、Ag原子やAgイオンを発光センターとして利用するのみならず、Agイオン(原子)からのエネルギー移動により同時にドーピングした希土類イオンを間接的に励起する光増感剤としての機能について検証を行った。 本論文は、5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。 第2章では、光ファイバー通信波長帯における広帯域光増幅器への応用を最終的な目的とし、そのための材料開発としてBiドーブポーラスシリカ薄膜の開発を行った。Biドーブポーラスシリカ薄膜は、以下の方法で作製した。シリコン(Si)ウエハの陽極化成により、直径数ナノメートルから10数ナノメートル程度の細孔を有するポーラスSi薄膜を作製した。ポーラスSi薄膜を硝酸Bi水溶液に長時間浸して細孔内にBiを取りこんだ後、高温で酸化しBiドーブシリカ薄膜を作製した。作製したBiドーブシリカ薄膜は、845nm付近と1410nm付近に非常にブロードな発光を示した。特に、1410nm付近の発光は半値幅が300nm程度あり、光ファイバー通信			

氏名	薩初栄貴
波長帯を広くカバーしている。従来、Bi からの近赤外発光を得るためには、Bi を多成分ガラスにドーピングする必要がありと考えられてきた。本研究の結果は、純粋なシリカ薄膜であっても多孔質化することにより Bi の近赤外発光センターを活性化することが可能であることを示している。この成果は、Bi ドープ近赤外発光材料の Si 電子デバイスプロセスへの融合を容易にすると考えている。845nm 付近及び 1410nm 付近の発光の起源を明らかにするために、励起波長と発光波長を広範囲に変化させた測定を行った。また、Bi ドープポーラスシリカ薄膜を異なる雰囲気中で熱処理した場合の発光スペクトルの変化について研究を行った。その結果、ポーラスシリカ中には、Bi³⁺、Bi²⁺、Bi⁺、Bi ダイマー等、多様な Bi 発光センターを安定して形成できることが明らかになった。 第3章では、Y 型ゼオライトに Ag とユーロピウム(Eu)を同時ドーピングすることにより、高効率な赤色発光を示すゼオライトを開発することを目的に研究を行った。特に、光吸収断面積の大きい Ag クラスターからのエネルギー移動により Eu イオンを間接的に励起することにより、紫外及び青色領域における Eu イオンの励起断面積の向上を目的とした。Y 型ゼオライトへの Ag と Eu のドーピングは、イオン交換法により行った。発光測定の結果、Ag を同時ドーピングすることにより、600nm 付近の Eu イオンの発光が大きく増大することを見出した。励起波長と発光波長を広範囲に変化させた発光測定と、Ag イオンからの発光の寿命の Eu 濃度依存性から、ゼオライト Y 中で Eu イオンが Ag イオンからのエネルギー移動により励起されることを明らかにした。この結果は、ゼオライトにはエネルギードナーとエネルギーアクセプターとして機能する2種類のイオンを安定して保持することができ、この技術を活用して様々な新しいタイプの蛍光体を開発することが可能な事を示唆している。 第4章では、第3章で開発した技術を活用して、A 型ゼオライトをホストとして Ag とサマリウム(Sm)を同時ドーピングした蛍光体の開発を行った。その結果、Sm のみをドーピングした場合に比べて、Sm イオンからの発光が 30 倍程度増大することを見出した。ドーピングした Ag からの発光を詳細に調べた結果、A 型ゼオライト中では Ag クラスターでは無く Ag イオンが安定に存在していることが明らかになった。Ag と Sm を同時ドーピングしたゼオライトでは、Sm イオンからの発光の励起スペクトルが Ag イオンの光吸収スペクトルとよく一致した。このことから、Ag, Sm 同時ドープゼオライト A においては、光吸収断面積が大きい Ag イオンが励起光を吸収し、励起状態のエネルギーを Sm イオンに移動することにより、Sm イオンが高効率に励起されることが明らかになった。本研究により、ゼオライトの種類によって固定する金属クラスター(原子、イオンを含む)のサイズを精密に制御することが可能な事が明らかになった。この結果は、ゼオライトと金属の種類を適切に選択により、異なる種類の希土類イオンに対する光増感作用を有する構造の実現が可能な事を示唆している。 第5章では、本論文の内容を総括し、結論を述べている。 以上のように、本論文では、新しい発光材料として金属クラスターに注目し、それを多孔質構造材料に安定して固定することにより、可視～近赤外領域をカバーする多様な新しい発光材料を開発することを目的に研究を行った。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重要な多くの新しい知見を得ている。提出された論文は工学研究科学学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の薩初栄貴は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。	