



Title	Studies on Luminescence Properties of the Lanthanide Complexes Incorporated into Silica-based Glass Matrices
Author(s)	神, 哲郎
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3128999
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	神 哲 郎		
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)		
学位記番号	第 13099 号		
学位授与年月日	平成9年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻		
学位論文名	Studies on Luminescence Properties of the Lanthanide Complexes Incorporated into Silica - based Glass Matrices (シリカ基ガラスマトリックスに導入した希土類錯体の蛍光に関する研究)		
論文審査委員	(主査)		
	教授 足立 吟也	教授 野村 正勝	教授 福住 俊一
	教授 池田 功	教授 松林 玄悦	教授 野島 正朋
	教授 米山 宏		
	教授 大島 巧		

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新たな希土類発光材料として、希土類錯体をシリカ基固体マトリックス内へ導入した希土類錯体複合体の蛍光特性に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論3章、および結論からなっている。

緒論では、希土類錯体の発光機構およびゾルーゲル法によるシリカ基固体マトリックスの合成法を紹介するとともに、本研究の目的と意義、およびその背景について述べている。特に、希土類錯体を固体マトリックス内へ効果的に分散、安定化させることにより、希土類錯体に基づく強い発光とマトリックスに基づく良好な成型加工性とを兼ね備えた発光材料が有用であることを述べている。

第1章では、希土類錯体、 $[\text{Ln}(\text{bpy})_2] \text{Cl}_3$ および $[\text{Ln}(\text{phen})_2] \text{Cl}_3$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$) およびこれらをゾルーゲル法によりシリカマトリックス内に導入して希土類錯体から水分子の影響を排除した希土類錯体シリカ複合体の発光特性について調べ、上記希土類錯体が安定的にシリカマトリックス内への導入が可能であり、耐熱性が向上することを見出している。

第2章では、第1章で最も高い発光強度が得られた希土類錯体、 $[\text{Tb}(\text{bpy})_2] \text{Cl}_3$ および $[\text{Eu}(\text{phen})_2] \text{Cl}_3$ を用い、シリカの三次元網目構造内に有機シラン部を導入した。有機-無機複合型マトリックス (Organically modified silicate; ORMOSIL) 内にゾルーゲル法により導入した希土類錯体 ORMOSIL 複合体の発光特性について述べている。さらに、これまで得られた希土類錯体およびその複合体の蛍光寿命および量子効率の測定結果から希土類錯体とシリカ基マトリックスの複合化および水分子の発光特性に及ぼす影響について考察している。

第3章では、第2章において高い発光強度が得られた希土類錯体 ORMOSIL 複合体の応用として、可視光域に分光感度の最大値をもち紫外域の光はほとんど使われていない市販のシリコン太陽電池モジュール受光面上に、希土類錯体 ORMOSIL 複合体膜を被覆して得られる太陽電池の光変調出力増感について述べている。

結論では、以上の研究成果を体系的に述べている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、ゾルーゲル法により合成される、成型加工性に優れるシリカ基固体マトリックス内へ希土類錯体を導入

した新規な発光材料の開発とその応用を目的としたもので、主な結果を要約すると以下のとおりである。

1) 希土類錯体, $[\text{Ln}(\text{bpy})_2] \text{Cl}_3$ および $[\text{Ln}(\text{phen})_2] \text{Cl}_3$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$) について加熱処理にともなう重量および発光強度の変化を調べ、錯体に配位している水分子の脱離にともない発光強度が増大すること、すなわち OH 基によるマルチフォノン緩和の除去により発光特性が向上することを明らかにしている。

2) 赤外吸収スペクトル分析法により、ゾルーゲル法によるシリカゲルマトリックス内へ希土類錯体を分解することなく安定的に導入できることを見出し、さらに加熱処理後の発光強度を調べることで、錯体単独よりも耐熱性が向上することを明らかにしている。

3) ORMOSIL マトリックス内へ希土類錯体を導入して効果的に分散、安定化させることで、希土類錯体シリカ複合体よりも大量に希土類錯体をマトリックス内に導入することが可能であり、さらに透明度の高い複合体を得ることができることを明らかにしている。

4) 150°Cにおいて加熱処理した希土類錯体 ORMOSIL 複合体の発光強度が、標準として用いている実用無機蛍光体のそれとほぼ同等の発光強度を有することを見出している。さらに ORMOSIL マトリックス内の希土類錯体一式量当たりの発光強度は希土類錯体単独の一式量当たりのその10倍であることを見出している。

5) 150°Cにおいて加熱処理した ORMOSIL 複合体および希土類錯体の発光強度の経時変化を調べ、希土類錯体に対して ORMOSIL 複合体では長期間発光強度を保持できることを見出し、ORMOSIL マトリックスとの複合化により希土類錯体に基づく強い発光を安定的に得ることが可能であることを明らかにしている。

6) 得られた希土類錯体およびその複合体の蛍光寿命および量子効率の測定結果から放射遷移確率および無放射遷移確率を明らかにするとともに、これをもとに希土類錯体とシリカ基マトリックスの複合化および水分子の発光特性に及ぼす影響について考察している。

7) 実用化されているシリコン太陽電池の透明かつ成型加工性に優れる希土類錯体 ORMOSIL 複合体を光変調フィルムとして、市販のシリコン太陽電池受光面上に成膜し、紫外光を可視光に変換することで出力を増幅することが可能であることを見出している。

8) 希土類錯体 ORMOSIL 複合体を被覆した後の太陽電池の出力が ORMOSIL マトリックス内の希土類錯体濃度依存を調べ、太陽電池の出力は ORMOSIL 膜内の希土類錯体の濃度が 2 mol% のときアモルファスシリコン太陽電池出力最大値が約108%、単結晶シリコン太陽電池が約114%であることを明らかにしている。

9) ORMOSIL 複合体膜表面にゾルーゲル法によりシリカを被覆して反射率を減少させることにより単結晶シリコン太陽電池の出力を118%に向上させることが可能であることを見出している。

以上のように、本論文はシリカ基固体マトリックス内へ導入した希土類錯体複合体を対象として、発光特性およびその応用を系統的に取りまとめたもので、新規発光材料の開発と発展に寄与するところが大きい。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。