

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360268

研究課題名(和文) 太陽光の光回収とタイムシフトのための希土類フリー発光体

研究課題名(英文) Rare-earth free phosphor for solar-light collection and time-shifter

研究代表者

高橋 儀宏 (Takahashi, Yoshihiro)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50442728

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：酸化ガラスに内在する不均一性を利用した欠陥導入プロセスなどを駆使し、太陽光発電におけるスペクトル・コンバーターおよび暗時における発電アシスト「タイムシフター」機能を併せ持つ発光体/残光体の創製に挑戦した。大量生産性に優れるガラスをベースとし、非晶質および多結晶シリコンの分光感度に適合した希土類フリー発光材料の創製に成功した。また本研究課題で創製した材料の発光および蓄光特性の解明を試みた。

研究成果の概要(英文)：This study has made efforts to fabricate new photoluminescent material without rare-earth doping, i.e., rare-earth free phosphor, toward the application to spectral converter of Si solar-cell and "time-shifter", which enables the assist to electric generation in dark/night on the basis of long-lasting photoluminescence. It was found that introduction of manganese ions and defect into an oxide crystal and glass-ceramics effectively provides green- and red-emissive materials, which conform to spectral response of the solar-cell.

研究分野：工学

キーワード：セラミックス ガラス 光物性 蛍光体 結晶化ガラス 希土類フリー 太陽光発電

1. 研究開始当初の背景

天然資源の乏しい日本において太陽光発電および関連技術開発はエネルギー政策における重要課題として位置付けられる。太陽電池のほとんどはシリコン (Si) で作製されており、特に非晶質 Si (*a*-Si) は結晶性 Si (*c*-Si) と比較し安価であり、薄膜化による大幅な Si 使用量・コストダウンが可能である。このことから *a*-Si セルは大面積量産・フレキシブル化に適しており、我が国のエネルギー・宇宙開発の両面を担う可能性を有する。一方で *a*-Si のモジュール変換効率は *c*-Si と比較して低いのが欠点である。*a*-Si の効率改善には、その材料特性の向上以外のアプローチが必要であると考えられる。

2. 研究の目的

太陽電池において発電にほとんど寄与しない紫外 (UV) 光を発電可能な波長域に変換可能する材料“スペクトル・コンバーター (SC)”を用いることにより、太陽光発電の発電効率を向上する試みがなされている。SC は蛍光体ナノ結晶を透明基板にコートしたものであり、発電効率化のコア技術として現在期待されている方策の一つである。しかし、太陽光発電の規模拡大およびモジュールの信頼性の面において SC 技術は、発電可能な時間帯の拡大や SC の耐久性向上/長寿命など、克服すべき点が多い。

本研究提案では上記を鑑み、*a*-Si 太陽電池の発電効率化に向けた新概念「タイムシフト」技術の確立を目指し、これを具有する SC 材料をガラスのナノ不均一場の秩序化により創製し、さらに省希土類に立脚した新規蛍光ナノ結晶化材料の開発を推進するものとした。

3. 研究の方法

本課題ではガラスに機能性結晶が分散した材料である結晶化ガラスが主な調査対象となる。その前駆体となる各種多成分系酸化物ガラスは熔融急冷法により合成した。特級試薬を秤量混合した後、坩堝にて熔融急冷し、融液を急冷することで非晶質試料を得た。またガラス転移温度付近で熱処理を施すことにより除歪試料を得た。これらガラス試料を適切な温度で結晶化を促進させることで結晶化ガラス試料を作製した。前駆体ガラスおよび結晶化ガラスの物性評価には、示差熱分析、X 線回折分析、SEM/TEM などを用いた。また UV の可視光変換および蓄光機能は、蛍光分光光度計や量子収率測定装置などにより評価を実施した。

4. 研究成果

(1) 適切に熱処理を施した単斜晶系ジルコニア (ZrO_2) において、現行の蓄光材料 $Eu^{2+}, Dy^{3+}: SrAl_2O_4$ に匹敵する 10 時間以上の残光時間を 320 K の環境下において達成した (図 1)。これは夜間から翌朝までの時間には

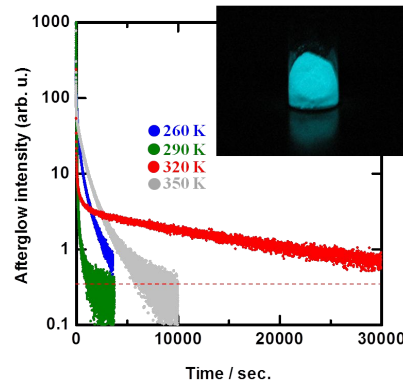


図 1 本研究課題で合成された ZrO_2 における残光減衰曲線の温度依存性。また点線は視認可能な残光強度に相当する。

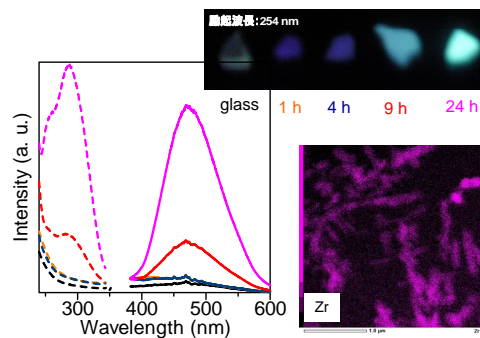


図 2 $Na_2O-ZrO_2-B_2O_3-SiO_2$ 系結晶化ガラスの発光特性と EDX による内部組織構造：前駆体ガラスを熱処理時間することで緑色発光を示し、試料内部の針状 ZrO_2 の成長に伴い発光強度が増加した。

ば匹敵する。長残光現象は準安定状態にトラップされた電子が熱エネルギーにより再励起・解放されるプロセスを経る。トラップ準位は紫外線照射による電子スピン共鳴などにより酸素空孔位置での電子捕獲よることを突き止めた。このように、資源として豊富に存在する工業用セラミック材料である ZrO_2 において、希土類ドーブなしで長残光現象の発現に成功した。さらに、耐久性や作製性に優れたポロシリケート系ガラスからの ZrO_2 結晶化ガラスの創製に成功し、酸素欠陥に基づく発光および残光現象の発現に成功した (図 2)。

(2) 4 価のマンガンイオン (Mn^{4+}) を発光中心とするテトラジャーマネート相 $Li_2Ge_4O_9$ は *c*-Si の分光感度に適合する赤色発光を示すが、 $100^\circ C$ 付近で温度消光が顕著となる。本研究において、上記結晶の Li の一部を Na 置換した $LiNaGe_4O_9$ のナノ結晶を結晶化ガラス法により合成し、色純度の高い赤色発光を示すこと、さらに Na 置換が著しい発光の温度特性向上に効果的であることを見出した (図 3)。さらに、結晶化学的見地からペニトアイ

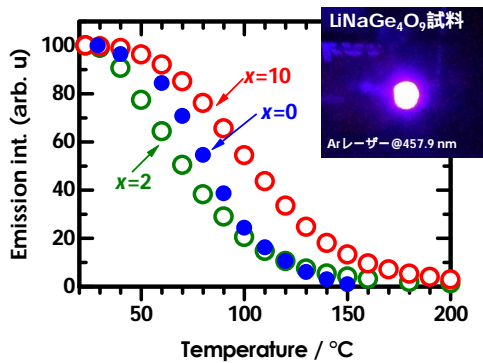


図3. $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}-80\text{GeO}_2$ ガラスから得られた結晶化ガラスにおける赤色発光強度の温度依存性. $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ 試料 ($x=0$ に相当) への Na 置換により得られた $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ 試料 ($x=10$) 発光強度の高温安定性が向上することを見出した.

ト構造を有する SrGe_4O_9 相が優れた発光特性を有することを予見し、この結晶相に Mn^{4+} ドープすることで、高い内部量子収率と色純度の高い赤色発光を発現することを実証した. さらに Ge の一部を Si に置換することで発光の量子収率と消光温度の向上を確認した. 特に後者は、現行の Mn 賦活赤色蛍光体に匹敵する温度特性を有する.

(3) ガラス中の発光性イオンの配位環境を変化させることで自在な発光色制御を試みた. 例えば、 Mn^{2+} は 4 配位サイトでは緑色、6 配位サイトやガラス中では橙色を示すことから、 Mn^{2+} ドープ $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{GeO}_2$ 系ガラスを作製し、ガラス - 結晶相転移の進行を制御することによる発光色調調整を実証した. さらに酸化スズ (SnO) 含有ガラスにおいて、作製時の熔融温度を制御することで、青 ~ 白 ~ 橙への連続的な発光色調可変を確認した

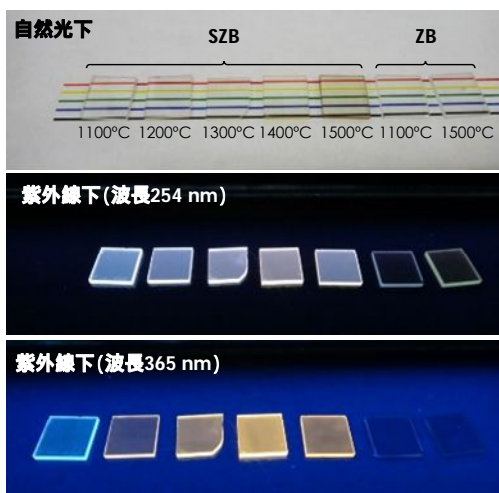


図4. SnO 含有 $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス (SZB) の発光. ガラス合成時における熔融温度 (試料下部の数字) により、紫外線励起による発光色が可変である.

(図4).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

木下幹夫・高橋儀宏・寺門信明・正井博和・藤原巧, Controllable photoluminescence by melting-process temperature in Sn-containing glass, Journal of the Ceramic Society of Japan (in press), 2015, 査読有.

国友潤・鈴木理恵・高橋儀宏・宮崎孝道・寺門信明・藤原巧, Red-emissive Mn-doped $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ phase synthesized via glass-ceramic route, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 122, pp. 725–727, 2014, 査読有, DOI: 10.2109/jcersj2.122.725.

高橋儀宏・目黒浩介・永沼博・寺門信明・藤原巧, Multiferroic BiFeO_3 glass-ceramics: Phase formation and physical property, Applied Physics Letters, Vol. 104, pp. 221901-1–221901-3, 2014, 査読有, DOI: 10.1063/1.4881138

高橋儀宏・安岡知道・藤原巧, Impact of Nd-doping on crystallization and phase separation in glassy ferroelectric $\text{LaBSi}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_5$ ($x=0, 0.4$), Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 121, pp. 984–987, 2013, 査読有, DOI: 10.2109/jcersj2.121.984.

高橋儀宏・山岡一樹・山崎芳樹・宮崎孝道・藤原巧, Crystal domain growth driven by nanometric phase separation in perfect surface crystallization, Applied Physics Letters, Vol. 103, pp. 071909-1–071909-3, 2013, 査読有, DOI: 10.1063/1.4818674

高橋儀宏・国友潤・宮崎孝道・長田実・藤原巧, Successive phase transformation in stoichiometric glassy $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$: Isothermal and nonisothermal study, Journal of Applied Physics, Vol. 114 pp. 033512-1–033512-5, 2013, 査読有, DOI: 10.1063/1.4813783

高橋儀宏・山崎芳樹・井原梨恵・藤原巧, Perfect surface crystallization and parasitic structures in nonstoichiometric glass-ceramics: Micro-/nanoscopic aspects, Applied Physics Letters, Vol. 102, pp. 191903-1–191903-4, 2013, 査読有, DOI: 10.1063/1.4805028

高橋儀宏・山崎芳樹・井原梨恵・藤原巧, Parasitic amorphous on single-domain crystal: Structural observations of silicate glass-ceramics, Scientific Reports, Vol. 3, pp. 1147-1–1147-5, 2013, 査読有, DOI: 10.1038/srep00147 (2013)

高橋儀宏・中村健作・長田実・藤原巧, Structural relaxation and quasi-elastic light scattering in glass: Approach by ferroelectric and ion-conducting phases, Scientific Reports, Vol. 2, pp. 714-1–714-6, 2012, 査読有, DOI: 10.1038/srep00714 (2012).

高橋儀宏・岩崎謙一郎・藤原巧, Photoluminescence in mineral-derived

titanosilicates with various Ti-polyhedral types for rare-earth free phosphor, *Physica Status Solidi C*, Vol. 9, pp. 2336–2339, 2012, 査読有, DOI: 10.1002/pssc.201299270

〔学会発表〕(計 34 件)

星野愛信・寺門信明・高橋儀宏・藤原巧, Mn 添加 $\text{Li}_2\text{O-ZnO-GeO}_2$ 系結晶化ガラスにおける発光挙動の結晶化温度依存性, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015/3/12, 東海大学湘南キャンパス(神奈川県・平塚市).

鈴木理恵・寺門信明・高橋儀宏・藤原巧, Mn^{4+} ドープ SrGe_4O_9 相の赤色発光における Si 置換効果, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015/3/12, 東海大学湘南キャンパス(神奈川県・平塚市).

信田康広・高橋儀宏・寺門信明・藤原巧, ジルコニア結晶化ガラスの作製および結晶化条件が与える発光特性への影響, 日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム, 2014/9/10, 鹿児島大学郡元キャンパス(鹿児島県・鹿児島市).

高橋儀宏・山崎芳樹・山岡一樹・寺門信明・藤原巧, Perfect Surface Crystallization in Silicate Glass: Structure and Optical Application (invited), Sixth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, 2014/7/31, University of Leeds, Leeds (UK).

高橋儀宏・井原梨恵・藤原巧, ガラスの結晶化: 相形成と光物性(招待講演), 第 4 回新機能無機物質探索センターシンポジウム, 2014/2/10, 東北大学多元物質科学研究所(宮城県・仙台市).

高橋儀宏・山岡一樹・山崎芳樹・井原梨恵・藤原巧, Perfect Surface Crystallized Glass-Ceramics: Domain Structure and Electro-Optic Effect (invited), International Union of Materials Research Societies-International Conference in Asia-2013, 2013/12/19, Indian Institute of Science, Bangalore (India).

高橋儀宏・国友潤・中村健作・長田実・井原梨恵・藤原巧, テトラジーマネート相のナノ結晶化と光物性, 第 54 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会, 2013/11/22, 産業技術総合研究所関西センター(大阪府・池田市).

〔図書〕(計 3 件)

高橋儀宏・山崎芳樹・藤原巧, 公益社団法人応用物理学会, 応用物理「完全表面結晶化による透明結晶化ガラスの創製」, 2014 年 7 月, Vol. 83, pp. 560-564.

高橋儀宏・山崎芳樹・井原梨恵・藤原巧, 一般社団法人ニューガラスフォーラム, NEW GLASS「シリケート結晶化ガラスにおける単結晶ドメインへの非晶質粒子の寄生」, 2013 年 3 月, Vol.28, pp. 29-33

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apph.tohoku.ac.jp/fujiwara-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 儀宏 (TAKAHASHI, YOSHIHIRO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 50442728

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし