

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00666

研究課題名(和文) 太陽電池の効率向上のための新しい双方向波長変換材料の開発

研究課題名(英文) Development of new bidirectional wavelength conversion material for improving efficiency of solar cells

研究代表者

佐俣 博章 (Samata, Hiroaki)

神戸大学・海事科学研究科・教授

研究者番号：90265554

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、独自に開発した液相中合成手法を駆使して、多元系酸化物を母体とした置換型結晶を合成した。合成した様々な組成の良質な結晶を用いた物性評価を通して、新しい多元系酸化物双方向波長変換材料を開発した。開発した新材料は、紫外光を可視光に変換するダウンシフトと赤外光を可視光に変換するアップコンバージョンを同時に発現することが分かった。さらに、同物質を分散させたコンポジット膜をアモルファスシリコン太陽電池に適用すると、発電効率の向上に効果があることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、良質な結晶を合成することが困難な多元系酸化物において、通常の固相反応法よりも低い温度で、最大七つの元素を含む結晶の合成に成功した。本手法を用いれば、他の多元系酸化物においても良質な結晶の合成が可能になることが予想される。また、新しい双方向波長変換材料を開発し、波長変換型太陽電池の有用性を示した。長波長光を短波長光に変換するアップコンバージョンは、太陽電池の高効率化以外にも、光医療やレーザー技術、水素製造などその応用範囲が広く、本研究で得られた成果は物質科学の学術的基盤形成の上で意義のあるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have synthesized substituted crystals based on multi-component oxides using the liquid phase synthesis method we have developed. We have developed new multi-component oxides with bidirectional wavelength conversion by evaluating the physical properties of high-quality crystals. It was found that the developed material simultaneously exhibits a downshift that converts ultraviolet light into visible light and an up-conversion that converts infrared light into visible light. Furthermore, it was clarified that applying a composite film including this material to an amorphous silicon solar cell is effective in improving power generation efficiency.

研究分野：固体物性工学

キーワード：多元系酸化物 結晶合成 液相中合成 光物性 波長変換 アップコンバージョン 太陽電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

太陽光は、再生可能エネルギー利用の最有力候補である。そのため、シリコンなどの半導体に光が当たることによって電気が生じる現象を利用して発電を行う太陽電池は、近年急速に普及しつつある。しかし、民生用太陽電池の変換効率は 20%以下と低いままであった。太陽電池の変換効率が低い理由の一つに、太陽電池が直接電気エネルギーに変換できない波長域の光が太陽光の中に含まれていることが挙げられる。そこで、太陽光に含まれる利用できない波長域の光を、光の波長を変える性質を持つ波長変換材料によって、各種太陽電池で利用できる波長域の光に変えてから利用すれば、太陽電池の発電効率が大きく向上すると期待されていた。このような波長変換型太陽電池は、光の波長を変える性質を持つ材料を含むシートで太陽電池を覆うことで、既存の太陽電池の構成を大きく変えずに各種太陽電池の変換効率の向上が可能になるという利点を持つ。

材料の持つ波長変換特性は、大きく 2 つに分類され、短波長光を長波長光に変えるダウンシフトと、長波長光を短波長光に変えるアップコンバージョンがある。前者は、白色 LED 照明など、身の回りの様々な光学機器で既に利用されており、一部太陽電池への応用も進みつつあった。しかし、後者のアップコンバージョンは、複数の光子から一つの光子を作り出す現象であるため、発現させること自体が難しく、変換効率が低いために太陽電池への応用はなされていなかった。つまり、実用化のためには、より優れた波長変換特性を持つ新材料の開発が重要であるとされていた。

2. 研究の目的

本研究では、多元系酸化物である $RAZn_3AlO_7$ ($R =$ 希土類元素、 $A =$ アルカリ土類金属元素)などを母体とした化合物において、単一材料が持つ双方向波長変換特性の評価・解析を通して、新しい材料の開発を行うことを目的に実施した。ここで、双方向波長変換特性とは、前述のダウンシフトとアップコンバージョンという光の波長の変換方向が異なる 2 つの性質を合わせ持つことを意味している (例えば、紫外光を可視光に変換する特性と赤外光を可視光に変換する特性を合わせ持つことなど)。さらに、合成した新材料を分散させたシートを作製して既存の太陽電池に適用することで、太陽電池の高効率化に対する双方向波長変換材料の有効性を評価することを目的として実施した。

3. 研究の方法

多元系酸化物を母体とした試料は、アルカリ土類金属元素の塩化物の融液 (溶融塩) を利用したフラックス法、または水熱合成法を利用して液相中で合成した。物質を液相中で合成すると、自然成長面に囲まれた良質な結晶が成長することがある上、不純物相を含まないことによって、物質が本質的に持つ性質を評価する上で有利となることが期待できる。このような特徴を持つ液相中合成によって、合成温度、合成時間、原料の組成比率などを様々に変化させた合成を行い、各系における適切な合成条件を決定した上で、不純物相を含まない良質な試料の合成を試みた。また、母体に機能性を付与するために、各種希土類イオンや遷移金属イオンを付活剤として用い、その組み合わせと比率、母体に対する総量などを様々に変化させた試料を合成した。

得られた試料の組成は、電子プローブマイクロアナライザーなどによって評価するとともに、結晶構造は、粉末 X 線回折を用いた Rietveld 法によって評価・解析した。また、光学的性質は、蛍光分光光度計や分光器等を用いて評価した。

特に優れた双方向波長変換特性を示した試料については、その粒子を分散させたコンポジット膜を作製し、既存の太陽電池に応用した際の基本特性への影響を評価した。

4. 研究成果

図 1 は、希土類元素としてイットリウム (Y)、アルカリ土類金属元素としてバリウム (Ba) を用いた酸化物 $YBaZn_3AlO_7$ を母体として、母体の Y の 10% をエルビウム (Er) で置き換えた試料の粉末 X 線回折結果と、そのデータを用いて行った Rietveld 解析の結果である。図の横軸は回折角 2θ 、縦軸は回折強度を表しており、図中の黒い丸が実験結果である。赤い実線は組成分析の結果を参考にして、 $Y_{0.9}Er_{0.1}BaZn_3AlO_7$ の原子配列を仮定して計算した結果であり、青い実線は、実験結果と計算結果の差を表している。この図において、実験結果と計算結果の差である青い実線がほぼ平らであることから (実験結果と計算結果に差がないことから)、計算に用いた原子配列の仮定が正しいことになり、目的の結晶構造を持つ物質が得られていることが判断できる。また、図中の緑の短い縦線は回折ピークが存在する回折角を表しており、目的の物質の回折角以外に回折ピークが観測されていないことから、不純物相を含まない単相試料が得られていることがわかる。また、図中の挿入図は、同物質において、さらに Y の一部をイッテルビウム (Yb) で置き換えた試料を合成して、同様の解析を行った結果を基に各試料の単位格子体積を算出して、Yb 含有量依存性として示したものである。ここで、Y に対し Er と Yb を共添加している理由は、後述するとおりこれらの元素を組み合わせることによって、長波長光を短波長光に変換するアップコンバージョンの発現を期待してのことである。同図において、単位格子体積が減少しているが、これは Y イオンよりも Yb イオンの方が、イオン半径が小さいことによって生じており、この変化が原料仕込み比に対し直線的に変化していることから、目的とする元素置

換が適切に行われていると判断できる。これらの試料は、いずれも液相中合成の特徴を反映して、自然成長面に囲まれた結晶となっており、合成条件を最適化すれば、原料仕込み比を変えるだけで目的の組成を持つ良質な結晶の合成が可能になることが明らかとなった。これは、合成した試料の結晶学的性質の評価結果の一例であるが、全ての系の試料について、同様の解析を行い、良質な単相試料が入れた場合のみ、後述する光学的性質の評価を行った。

図2は、 $\text{YBaZn}_3\text{AlO}_7$ を母体として、Yの一部をErで置換し、その置換量を変化させて合成した試料($\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x\text{BaZn}_3\text{AlO}_7$)に対し、紫外光(波長365 nm)を照射した際の可視光領域における発光スペクトルである。可視光よりも波長が短く、太陽光に含まれる成分でもある波長365 nmの光を

照射した際、波長400~800 nmの範囲で発光しており、短波長光を長波長光に変換するダウンシフトが発現していることがわかる。挿入図は、同波長域における積分強度の組成依存性である。ここで、 $x=0$ の試料は母体($\text{YBaZn}_3\text{AlO}_7$)であり、母体自体がダウンシフトを発現していることがわかる。また、母体のYの一部をわずかに数パーセントのErで置換するだけで、その発光強度が大きく変化することがわかった。つまり、同物質を母体としてアップコンバージョンを発現させるために、異なるイオンを添加すると、ダウンシフト特性が著しく悪化してしまう可能性があることになる。しかし、この特性変化は、添加するイオンの種類によって異なり、同物質では、Erの10%添加によって生じた特性の悪化が、Ybイオンの共添加によって劇的に改善することがわかった。

図3は、同母体に、ErとYbを共添加し、Ybの添加比率を変化させた試料($\text{Y}_{0.9-y}\text{Er}_{0.1}\text{Yb}_y\text{BaZn}_3\text{AlO}_7$)に対し、波長980 nmの赤外光を照射した際の可視光領域における発光スペクトルである。この発光について、光源の出力依存性を測定・解析することによって、同系において、長波長光を短波長光に変換するアップコンバージョンが発現していることを明らかにした。また、その発光特性は、図3に示すとおり添加比率に依存して大きく変化することがわかった。これらのデータの解析結果を基に、各種イオンにおけるエネルギー伝達モデルを構築した。

図4は、Yに対しErを10%、Ybを20%添加した試料($\text{Y}_{0.7}\text{Er}_{0.1}\text{Yb}_{0.2}\text{BaZn}_3\text{AlO}_7$)に対し、紫外光と赤外光を同時に照射した際の発光スペクトルである。物質内部におけるエネルギー伝達の機構は大変複雑で、同時照射によってダウンシフトとアップコンバージョンが干渉し、いずれかまたは両者の特性が悪化することも考えられたが、同物質では、アップコンバージョンを発現させるために異なる2種類の希土類イオンを共添加しても、ダウンシフト特性が悪化しない組成が存在し、同時にアップコンバージョンの発現が可能であることがわかった。つまり、単一材料において、両者の波長変換機構が独立に機能し、良好な双方向波長変換を発現させることが可能であることがわかった。

そこで、同物質の粒子をポリスチレン内に分散させたコンポジット膜をスピニング法によって作製し、太陽電池の基本特性への影響について調べた。使用する太陽電池としては、同物質の発光波長領域と同じ波長400~800 nmに分光感度を持つアモルファスシリコン太陽電池を使用した。光源は図4と同じとし、双方向波長変換材料を含まないポリスチレン膜と、材料を分散させた膜を適用した際の比較を行った。その結果、分散量を適

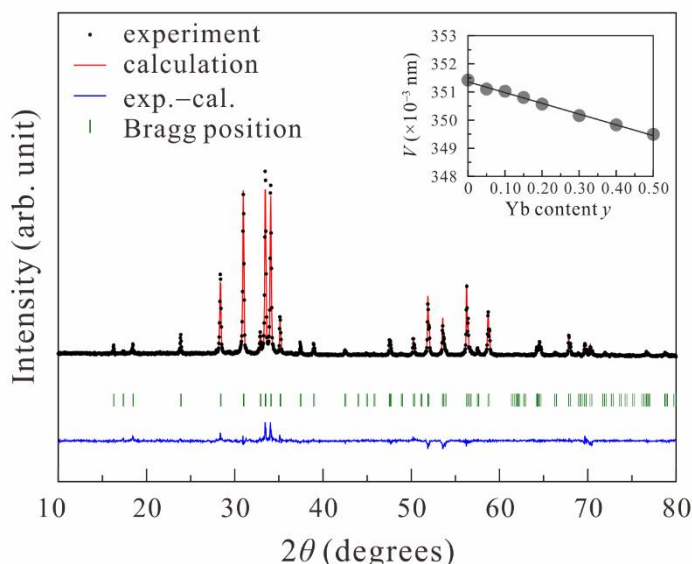


図1 合成した試料の結晶構造の解析結果の例

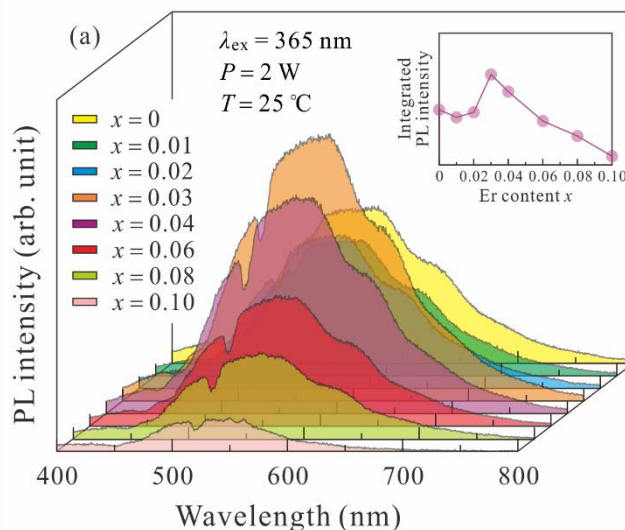


図2 ダウンシフト発光の組成依存性の例

切に制御することで、短絡電流密度が最大で2%程度上昇することがわかった。ただし、特性改善の度合いは、材料の分散量に大きく依存し、分散量の増大に伴い、かえって特性が悪化することも明らかとなった。

以上、本研究で明らかとなった重要な点をまとめると以下のとおりとなる。

- ・本研究で用いたアルカリ土類金属元素の塩化物溶融塩中での結晶合成は、本来実現が難しい多元系酸化物の良質な結晶の合成を可能とする。
- ・本研究で合成した多元系酸化物 $Y_{0.7}Er_{0.1}Yb_{0.2}BaZn_3AlO_7$ では、母体によるダウンシフトとイオンの共添加によるアップコンバージョンが同時に発現し、単一材料による双方向波長変換が可能となる。
- ・同物質の粒子を分散させたコンポジット膜の発光スペクトルは、アモルファスシリコン太陽電池の分光感度とよく一致し、同太陽電池の発電効率の向上に効果がある。

以上のとおり、単一材料を使ってダウンシフトとアップコンバージョンの両者を発現させる場合には、母体自身がダウンシフト特性を有する材料にアップコンバージョンを発現させるために適切なイオンを共添加することが一つの有効な手法になることを示した。そのための母体候補として、本研究で対象とした亜鉛とアルミニウムを主成分として含む多元系酸化物が挙げられる。

同様の材料系において、各種太陽電池の特性に合わせた材料設計を行えば、太陽電池の発電効率の向上にとって、波長変換材料の利用は大変有益な手法になると考える。

また、アップコンバージョンは、太陽電池の高効率化のみならず触媒を利用した水素製造の高効率化、透過度の高い長波長光を励起光とする光反応剤を用いた光医療、位相整合なく短波長レーザーを得ることができる技術など、応用面での価値が非常に高い。資源の乏しい我が国においては、世界的な希少元素の枯渇に対処することが死活問題であり、物質科学の学術的基盤を強固にする上でも、本研究には重要な意味があったと考える。

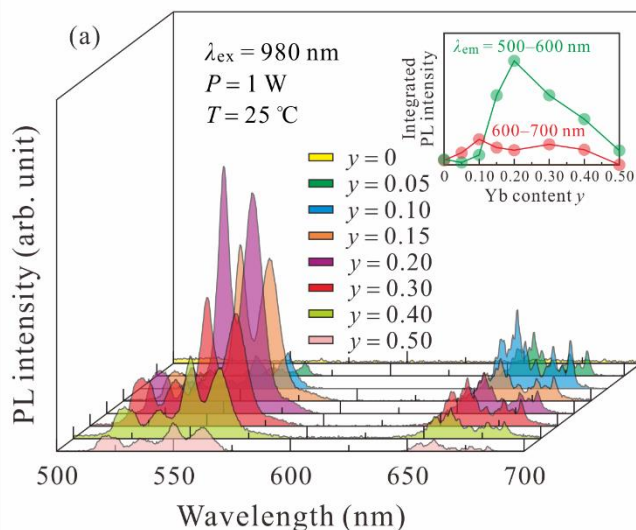


図3 アップコンバージョン発光の組成依存性の例

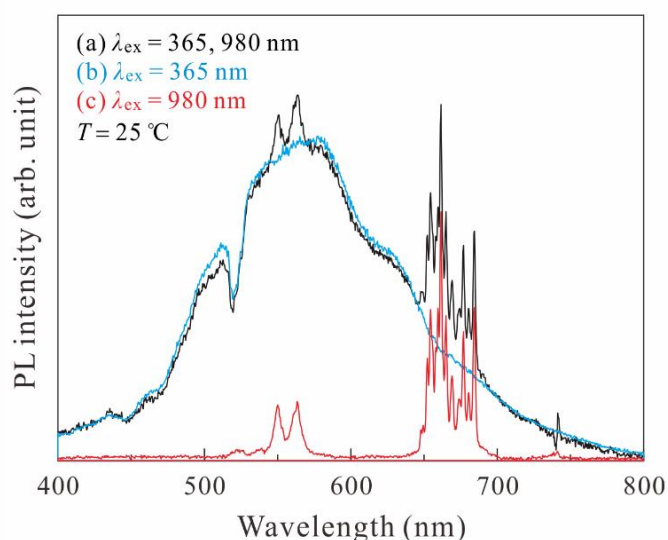


図4 同時照射時の発光スペクトルの例

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masashi Hanioka, Yusuke Furukawa, Hiroaki Samata	4. 巻 180
2. 論文標題 Wavelength conversion characteristics of Y1-x-yEr _x Yb _y BaZn3Al107	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Optik	6. 最初と最後の頁 1043-1048
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.11.058	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masashi Hanioka, Seigo Arimoto, Hiroaki Samata	4. 巻 154
2. 論文標題 Up- and down-conversion characteristics of Gd1.98-xYbxEr0.0203	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Optik	6. 最初と最後の頁 226-233
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijleo.2017.10.029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 浮田治基, 佐俣博章
2. 発表標題 水熱合成した賦活剤添加 Na3Al2(P04)2F3 の蛍光特性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊井大介, 佐俣博章
2. 発表標題 ZnMoO4: Eu3+ と ZnWO4 の蛍光特性に対するインターカレーションの影響
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 埴岡正史, 佐俣博章
2. 発表標題 Y0.90-xYbxEr0.10BaZn3AlO7の波長変換コンポジット膜の作製と評価
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 埴岡正史, 佐俣博章
2. 発表標題 2 波長光照射時のY0.70Yb0.20Er0.10BaZn3AlO7 の波長変換特性
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西村優輝, 広岡誠, 佐俣博章
2. 発表標題 RE3+添加型Gd-AE-Al系酸化物のUC発光の温度消光特性
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 草薙一斗, 佐俣博章
2. 発表標題 Bi添加型Na-Al系リン酸塩化合物の青色発光特性
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安田拓巳, 伊井大介, 佐俣博章
2. 発表標題 インターカレシヨによるNa ₂ Ti ₃ O ₇ : Eu ³⁺ とK ₂ Ti ₂ O ₅ の蛍光特性制御
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 埴岡正史, 佐俣博章
2. 発表標題 Y _{0.90-x} Y _x Er _{0.10} BaZn ₃ Al ₁₀ O ₇ の双方向波長変換特性
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	埴岡 正史 (HANIOKA Masashi)		