

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20760445

研究課題名(和文) 高耐久性および波長変換機能を有する太陽電池用窒化物セラミックスパッケージの開発

研究課題名(英文) Development of nitride ceramics packaging material for solar cells with high durability and wavelength-conversion capability

研究代表者

末廣 隆之 (SUEHIRO TAKAYUKI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：20421406

研究成果の概要(和文)：

従来にない高耐久性と入射光波長変換機能を具備した太陽電池用セラミックスパッケージの実現に向けた基盤技術の創出を目標に、独自のアルミナ還元窒化法(GRN)を駆使した易焼結性窒化アルミニウム超微粒子原料の合成プロセス確立と新規焼結プロセスの検討、および2価マンガンイオンの付活によるフォトルミネッセンス特性の発現と発光特性向上に関する基礎的研究を推進した。

研究成果の概要(英文)：

The reduction—nitridation synthesis route and the novel sintering method for nanocrystalline Mn-doped aluminum nitride (AlN) particles were successfully established, and their photoluminescence and optical absorption properties were extensively investigated. The bright red-emitting Mn-doped AlN nanoparticles possessing high sinterability will lead to the potential application as luminescent converters for solar cells with high durability and wavelength-conversion capability.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：窒化物、セラミックス、太陽電池、ルミネッセンス、元素戦略

1. 研究開始当初の背景

機械的強度・化学的安定性に優れた物性を示す窒化アルミニウム(AlN)に紫外線—可視光波長変換機能を付与した透光性セラミックスを実現する基盤技術を開発することにより、集光型発電、宇宙ステーション用電源、衛星発電用など過酷環境下で用いられる太陽電池パッケージ材としての将来応用を目指す。

2. 研究の目的

独自開発のアルミナ還元窒化法を駆使した易焼結性 AlN 超微粒子原料の合成プロセスを確立し、新規な低温焼結プロセスを開発することにより、従来にない高耐久性を有する太陽電池用 AlN セラミックスパッケージへの応用を目指す。第二のステップとして AlN への Mn ドーピングによる紫外—可視光波長変換機能の付与を試み、太陽電池システ

ム変換効率向上の指針となるフォトルミネッセンス特性に関わる基礎的知見を得ることを達成目標とする。

3. 研究の方法

(1) 前駆体調製

市販の γ - δ - Al_2O_3 粉末(比表面積径 45 nm)を用い、下記のフロー図に従い前駆体調製を行った。

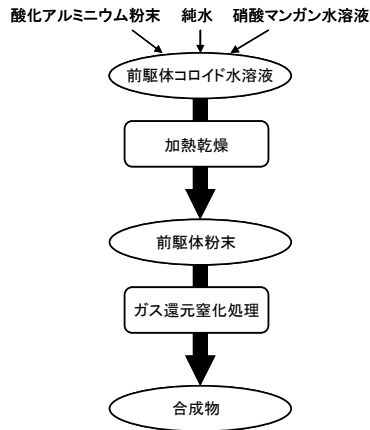


図 1. 前駆体調製および還元窒化処理による合成手順.

(2) ガス還元窒化(GRN)処理

高純度アルミナボート、アルミナ管状炉を用い、上記前駆体を NH_3 —1.5 vol% CH_4 気流中、1200—1400°C、1 h の条件下で GRN 処理することにより $\text{AlN}:\text{Mn}$ 蛍光体試料の合成を行った。

(3) 特性評価

合成された $\text{AlN}:\text{Mn}$ 試料に対して下記項目による物理化学特性、光学特性の系統的評価を行った。

①X 線回折(XRD): 構成相同定、格子定数測定

②FETEM-EDS: 粒子形態観察、電子回折、元素分布分析

③組成分析: 陽イオン組成分析(ICP-AES)、酸素窒素含有量、炭素含有量分析

④光学特性評価: 紫外—可視拡散反射スペクトル測定(UV-vis DRS)、フォトルミネッセンス(PL)測定、カソードルミネッセンス(CL)測定(5 kV, 900 pA)

(4) 焼結試験

NH_3 気流中常圧焼結(1700°C—2 h)による焼結試験を実施した。

4. 研究成果

(1) 粉体特性・XRD 結果

表 1 に示す通り Mn 賦活の有無によらず本合成条件により AlN 単相試料が得られ、比表面積・格子体積等の物理特性に顕著な変化がないことが確認された。XRD により評価した

1 次粒子径は Mn ドープ試料においても 29 nm、比表面積径で 59 nm と極めて微細高活性なナノサイズ粒子が得られた。

表 1. 粒子特性および XRD 測定結果.

Mn濃度 (cm^{-3})	SSA (m^2/g)	D_{AET} (nm)	D_{XRD} (nm)	Phase assemblage	Lattice constants (Å)	
					a	c
Undoped	41.0	45	28	AlN (single phase)	3.1110(1)	4.9796(2)
1×10^{20}	31.4	59	29	AlN (single phase)	3.1112(1)	4.9793(2)

*Processing temp: 1300°C

(2) 化学分析結果

表 2 に示す通り Mn 賦活による母体化学組成の顕著な差は認められず、不純物炭素含有量が 0.1%以下の低いレベルに抑制されていること、および理論組成に一致した Mn ドープが達成されていることが ICP-AES 分析により確認された。

表 2. 元素分析結果.

Mn濃度 (cm^{-3})	N	O	C	Mn (wt%)
Undoped	31.3(1)	6.96(1)	0.15(1)	
5×10^{19}	31.6(1)	6.00(1)	0.09(2)	0.151(1)
1×10^{20}	31.6(1)	5.54(8)	0.10(1)	0.279(1)

(3) PL 特性(Mn 濃度依存性)

図 2 の PL 励起・蛍光スペクトルに示す様に合成された $\text{AlN}:\text{Mn}$ はいずれの Mn 賦活濃度においても 5.0 eV (~250 nm) を中心とする励起帯により 2.1 eV (~600 nm) をピークとする赤色発光を示し、大気圏外における太陽光スペクトル紫外成分の有効利用とシリコン太陽電池素子の波長感度特性に適合した波長変換特性が発現可能となることが確認された。また濃度消光現象の発生から Mn 賦活濃度は $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ において最適化されることが明らかとなった。

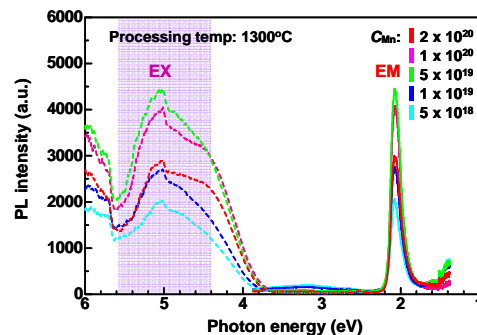


図 2. フォトルミネッセンスの Mn 濃度依存性.

(4) PL 特性(合成温度依存性)

図 3 に示す PL 強度の合成温度依存性の検討により、GRN 温度 1250—1300°C が最も高い発光強度を与えるプロセス条件として最適化された。

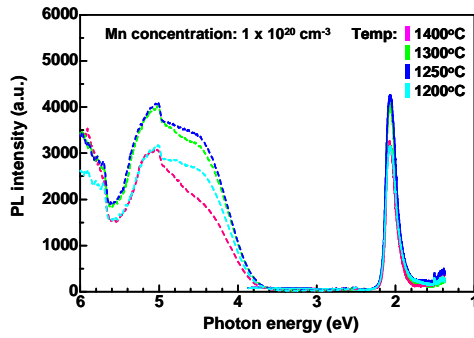


図 3. フォトルミネッセンスの合成温度依存性.

(5) UV-vis DRS (Mn 濃度依存性)

図 4 の UV-vis DRS スペクトルに示す様に、合成された AlN:Mn 試料は PL スペクトルにおける励起帯に対応する ~5 eV を中心とするエネルギー領域に強い光吸収を示すことが確認された。本吸収帯は Mn 賦活濃度に依存せず Mn 非ドープ試料においても共通して見られることから、AlN 格子中の酸素不純物欠陥準位に由来する吸収帯であることが明らかとなった。

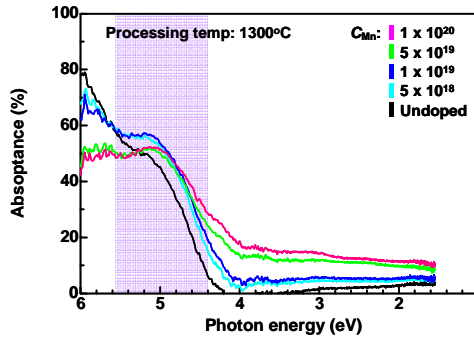


図 4. 紫外—可視吸収スペクトルの Mn 濃度依存性.

(6) CL 特性(Mn 濃度依存性)

図 5 に示す様に PL 測定と相補的なスペクトル測定手法となる CL 測定では AlN のバンドギャップ(~6.2 eV)に比較し格段に高いエネルギーによる励起が可能となり、Mn による赤色発光に加えて 3.2 eV (~320 nm)付近の固溶酸素由来の欠陥準位による紫発光帯が明瞭に観察された。AlN によるバンド端発光が観察されないことから本試料における高い固溶酸素濃度が示唆された。一方紫発光帯の強度は Mn ドープ量の増大に従い低下することが確認され、欠陥準位から Mn 発光中心への励起エネルギーの移動が生じることを直接的に示す実験結果が得られた。

(7) 微構造観察結果

図 6 の TEM による粒子形態の直接観察結果に示される様に粒子径は XRD、BET 測定結果と良い一致を示し、粗大粒の混入や顕著な配向等が見受けられないことが確認され

た。電子回折パターンからは XRD 測定結果と同様に単相であることを示す Wurtzite 型 AlN による回折環のみが確認された。

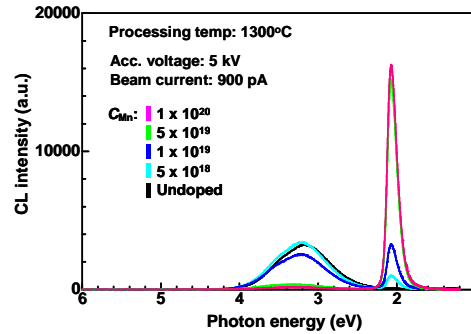


図 5. カソードルミネッセンスの Mn 濃度依存性.

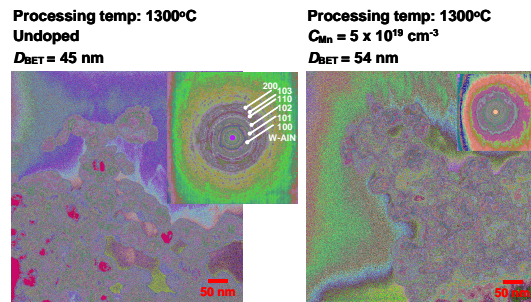


図 6. FETEM による粒子形態観察結果.

(8) TEM-EDS 分析結果

TEM-EDS を用いた高分解能 2 次元元素分布分析結果を図 7 に示す。ドープされた Mn 濃度は検出限界(~0.2 wt%)レベルで均一分散が達成されており、高濃度に偏析した粒子は認められないことが確認された。

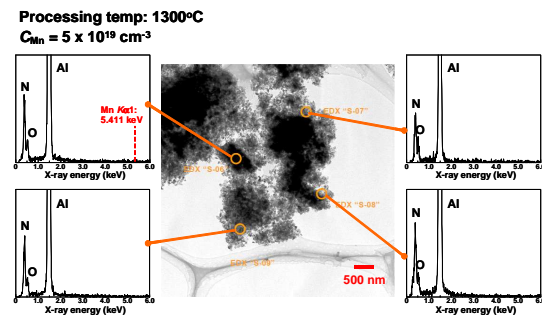


図 7. FETEM-EDS による元素分布分析結果.

(9) 焼結試験

NH₃ 流通下の強還元雰囲気中において常圧焼結を行う新規焼結手法により、合成した AlN:Mn ナノサイズ粒子の焼結特性評価を行った。開発した焼結法により Mn 非ドープ試料では 1700°C—2 h の条件により完全緻密化を達成し、従来プロセスに比較して 150°C 以上の低温焼結が実現されたが、Mn ドープ系試料では焼結性の低下が見られた。対策として YF₃ 焼結助剤添加を試行することにより、

Mn ドープ試料(濃度 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)の当プロセス温度における完全緻密化の達成と Mn 賦活による発光特性の発現を両立させることに成功した。

(10) 考察

上記研究結果の総括的考察により下記に要約される結論を得た。

①遷移アルミナのナノサイズ粒子に Mn 硝酸塩を含浸し 1200—1400°C の低温でガス還元窒化を行う簡便なプロセスにより、低濃度賦活剤の均一分散が達成された平均粒径 50 nm 前後の AlN:Mn ナノ粒子を合成することが可能となった。

②合成された AlN:Mn ナノ粒子は~250 nm の紫外光励起により~600 nm をピークとする赤色発光を示し、大気圏外における太陽光紫外成分の有効利用とシリコン太陽電池素子の波長感度特性に適合した波長変換特性が発現可能となることが確認された。また発光強度の Mn 賦活濃度依存性および合成温度依存性に関する系統的検討を行うことにより、Mn 濃度 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、GRN 温度 1250—1300°C において条件最適化が達成された。

③PL および CL による相補的スペクトル測定により、図 8 のバンドモデルに示す不純物酸素欠陥準位による励起エネルギー吸収・移動を利用した発光機構を明らかにし、変換効率向上の指針となる基礎データを構築することに成功した。

本研究成果による格段に効率的な AlN 合成条件(従来法: $>1500^\circ\text{C}$)および焼結温度(従来法: $>1850^\circ\text{C}$)の達成、発光中心として希土類に代わり 3d 遷移金属を用いる元素戦略的観点からも今後の応用展開に対する期待が高いものと考えられる。

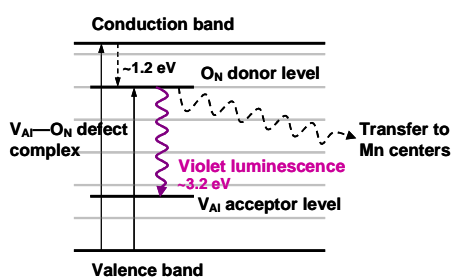


図 8. PL および CL による発光過程におけるエネルギー移動の模式図。

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 7 件)

1) T. SUEHIRO, N. Hirosaki, and R.-J. Xie, "Synthesis and photoluminescent properties of $(\text{La,Ca})_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ fine

powder phosphors for solid-state lighting," *ACS Applied Materials & Interfaces* 3, 811—816 (2011). (査読有)

2) A. Yaguchi, T. SUEHIRO, T. Sato, and N. Hirosaki, "One-step preparation of blue-emitting $(\text{La,Ca})\text{Si}_3(\text{O,N})_5:\text{Ce}^{3+}$ phosphors for high-color rendering white light-emitting diodes," *Applied Physics Express* 4, 022101-1—3 (2011). (査読有)

3) T. SUEHIRO, H. Onuma, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Sato, and A. Miyamoto, "Powder synthesis of Y- α -SiAlON and its potential as a phosphor host," *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 1337—1342 (2010). (査読有)

4) T. Kawano, T. SUEHIRO, T. Sato, and H. Yamane, "Preparation, crystal structure and photoluminescence of Mn^{2+} -doped magnesium pyroborates solid solutions, $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{B}_2\text{O}_5$," *Journal of Luminescence* 130, 2161—2165 (2010). (査読有)

5) T. SUEHIRO, N. Hirosaki, R.-J. Xie, and T. Sato, "Blue-emitting $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}^{3+}$ fine powder phosphors for UV-converting white light-emitting diodes," *Applied Physics Letters* 95, 051903-1—3 (2009). (査読有)

6) 末廣隆之, 「還元窒化法による窒化物蛍光体の合成」, 第 326 回蛍光体同学会講演予稿, 9—16 (2009). (査読無)

7) T. SUEHIRO, N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Sakuma, M. Mitomo, M. Ibukiyama, and S. Yamada, "One-step preparation of Ca- α -SiAlON:Eu $^{2+}$ fine powder phosphors for white light-emitting diodes," *Applied Physics Letters* 92, 191904-1—3 (2008). (査読有)

<http://ir.library.tohoku.ac.jp/re/handle/1009/7/47559>

[学会発表] (計 8 件)

1) T. SUEHIRO, "Synthesis of SiAlON phosphors by reduction—nitridation method," 35th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Florida, U.S.A., Jan. 26, 2011.

2) A. Yaguchi, T. SUEHIRO, N. Hirosaki, and T. Sato, "Synthesis of blue-emitting Ce^{3+} -activated La—Si—Al—O—N phosphors for white light-emitting diodes," The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, PRICM7, Cairns, Australia, Aug. 3, 2010.

3) T. SUEHIRO, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Sato, and T. Sekiguchi, "Luminescent properties of AlN:Mn nanoparticles

synthesized by the
gas-reduction—nitridation method,”
Second French Research
Organizations—Tohoku University Joint
Workshop on Frontier Materials,
FRONTIER 2009, Sendai, Dec. 1, 2009.

4) 末廣隆之, 「還元窒化法による窒化物蛍光
体の合成」, 第 326 回蛍光体同学会, 東京,
2009 年 2 月 6 日

5) T. SUEHIRO, N. Hirosaki, and T. Sato,
“Synthesis and luminescent properties of
nanocrystalline AlN:Mn particles,”
European Materials Research Society 2009
Spring Meeting, Strasbourg, France, June
10, 2009..

6) 矢口大, 西村聡之, 広崎尚登, 山本吉信,
末廣隆之, B. Dierre, 関口隆史, 浜中廣見,
守吉佑介, 「AlN:Mn ナノ粒子の合成と蛍光
特性」, 日本セラミックス協会第 47 回セラミ
ックス基礎科学討論会, 大阪, 2009 年 1 月 9
日.

7) 末廣隆之, 広崎尚登, 解栄軍, 関口隆史,
西村聡之, 佐藤次雄, 「還元窒化プロセスに
よる Mn ドープ AlN ナノ粒子の合成と発光特
性」, 2008 年度第 8 回多元物質科学研究所研
究発表会, 仙台, 2008 年 12 月 11 日.

8) T. SUEHIRO, N. Hirosaki, and T. Sato,
“New synthesis route for
Ca- α -SiAlON:Eu²⁺ fine powder phosphors
for white light-emitting diodes,” The 1st
International Symposium on Advanced
Synthesis and Processing Technology for
Materials, Wuhan, China, Nov. 16, 2008.

[その他]

ホームページ等

<http://db.tohoku.ac.jp/whois/detail/42db0761799f268e493382b4ce56dd4a.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

末廣 隆之 (SUEHIRO TAKAYUKI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 20421406