

令和 5 年 6 月 18 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05065

研究課題名（和文）高効率アップコンバージョン型酸化物蛍光体の創製とその発光機構の解明

研究課題名（英文）Development of high-efficiency up-conversion oxide phosphor material and the analysis of its light-emitting mechanism

研究代表者

山本 知之（Yamamoto, Tomoyuki）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：40298196

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、近赤外波長領域の光をアップコンバージョン型蛍光体とハイブリッド化することによって発電に寄与させるエネルギーハーベスティング太陽電池システムの構築を目指したものであり、それを実現するために、高効率・高耐久アップコンバージョン蛍光体の創製とアップコンバージョン発光機構の解明を目指したものである。この期間を通じて、希土類を添加したペロブスカイト構造酸化物の作製と評価を行い、高効率・高耐久のアップコンバージョン蛍光体の開発を推進した。その中で特に、更なるアルカリ金属の共添加により最大約10倍の飛躍的なアップコンバージョン発光の高効率化に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、現象としては観測されているものの、その発光メカニズムが十分には理解されていないアップコンバージョン現象のメカニズムを明らかにするために、様々な物質を合成しそれらのアップコンバージョン測定を行っており、今後の材料開発の基礎データを供給する重要な役割を担っている。また、本研究は太陽電池とのハイブリッド化により再生可能な太陽エネルギーの更なる効率的なエネルギー変換を目指しているものであり、今後の地球全体での環境保護の観点から大きな貢献が期待できるものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aim to construct the solar battery system by using the “energy harvesting” scheme combining with the up-conversion phosphors to use the photons in the near infrared regions. To achieve this, it’s mandatory to develop highly efficient and long-life up-conversion phosphors. During this research period, various kinds of perovskite structured oxides doped with the rare-earth ions were synthesized and analyzed. Among such experiments, it was surprisingly found that the additional co-dopings of alkaline metal ions in the Er-doped CaSnO₃ can enhance up-conversion luminescence by a factor of ten at maximum.

研究分野：量子物性

キーワード：アップコンバージョン蛍光体 ペロブスカイト型酸化物 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

近年、再生可能エネルギーとしての太陽電池に対する期待は大きく、従来の Si 系や化合物半導体系の太陽電池の開発のみならず、色素増感型や有機-無機ハイブリッド型のような次世代太陽電池の開発も活発に進められている。一方で、十分に活用しきれないエネルギーを、少量ずつでも回収することを目指すエネルギーハーベスティングにも注目が集まっており、少量の排熱からの発電を可能とする熱電システムの開発などが注目を集めている。そのような背景の下、従来の太陽電池では活用できていなかった、太陽光に含まれる近赤外波長領域の光を、アップコンバージョン型蛍光体を用いることによって、可視光領域の光に変換して発電に寄与させることを目指した研究も、まだ数は少ないが近年報告されてきている。この目的を達成するためには、まず、高変換効率かつ太陽電池使用条件下で高耐久性を備えるアップコンバージョン型蛍光体の開発が必須となる。

本研究では、そのような高効率・高耐久という条件を満たす候補として、希土類添加アップコンバージョン型酸化物蛍光体に着目し、高効率・高耐久なアップコンバージョン型酸化物蛍光体の創製とともに、未だ明らかにされていないアップコンバージョン発光現象のメカニズム解明を目指す。将来的には、図1に示すように、当研究グループでも開発を進めている有機-無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池の電子輸送層に、アップコンバージョン型蛍光体を添加するハイブリッド化を行い、近赤外波長領域光を活用するエネルギーハーベスティングにより発電効率の向上も目指していく。

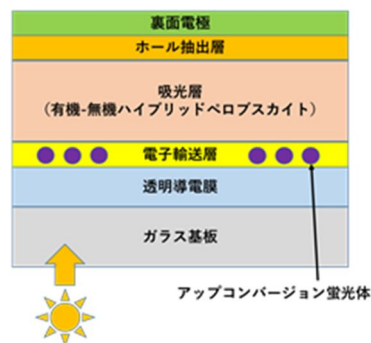


図1 有機-無機ハイブリッド太陽電池とアップコンバージョン型蛍光体のハイブリッド化

2. 研究の目的

本研究では、従来の太陽電池では活用していなかった、近赤外波長領域の光をアップコンバージョン型蛍光体とハイブリッド化して発電に寄与させるエネルギーハーベスティング太陽電池システムの構築を目指して、太陽光に含まれる近赤外波長領域の光を可視領域の光に高効率に変換可能なアップコンバージョン型蛍光体の開発が必要不可欠であり、そのためには、未だ明らかにされていない希土類添加酸化物におけるアップコンバージョン発光現象のメカニズム解明が必須である。マトリックスや添加希土類元素を変えたアップコンバージョン型蛍光体の網羅的な合成を進めるとともに、それらの精緻な分析、特に原子レベルでの希土類元素の局所環境解析を、シンクロトロン放射光を用いた X 線吸収端近傍微細構造スペクトルの測定と第一原理計算を用いた解析を進める。

3. 研究の方法

本研究は、アップコンバージョン型酸化物蛍光体の発光機構の解明と高効率・高耐久アップコンバージョン型酸化物蛍光体の創製を目指したものである。まず、既に申請者の研究グループにて合成に成功しているアップコンバージョン型酸化物蛍光体(例えば、Er, Yb 共添加 CaZrO₃)を出発点として、1) 合成方法、2) 合成条件、3) 添加元素、4) マトリックスを網羅的に変化させて、それらとアップコンバージョン特性との関係について整理する。1) の合成方法としては、固相反応法、ゾル=ゲル法、クエン酸共沈法などの方法を用い、2) の合成条件も併せて網羅的な合成を進める。3) の添加元素については、希土類元素を1種類だけ含む系の合成から始め、それに次いで、複数の希土類元素を同時に添加した共添加系の合成を行う。また、希土類元素以外の元素(例えば、アルカリ金属など)の共添加による発光効率向上も試みる。4) のマトリックスについては、既にアップコンバージョン特性を示すことが分かっているペロブスカイト酸化物(例えば、CaZrO₃など)を出発点に2元系、3元系の酸化物を中心に合成を進める。アップコンバージョン特性の評価は、市販の装置で直接測定を行うことは困難であるため、小型の出力可変近赤外線レーザーと小型分光器を用いた評価システムを独自に構築し、それを用いた特性評価を行う。

合成した物質の結晶構造評価を粉末 X 線回折法により行い、添加元素の局所環境解析には、シンクロトロン放射光を用いた X 線吸収端近傍微細構造スペクトル(XANES: X-ray absorption near-edge structure)の測定を行う。硬 X 線領域の XANES スペクトルについては、標準試料や添加元素の濃度が高い場合は、標準的な透過法による測定を行い、希薄な添加元素の測定には、多素子半導体検出器を用いた部分蛍光法による測定[1]を行う。また、軟 X 線領域の XANES スペクトルの測定に関しては、申請者が独自に開発した全電子収量法と部分蛍光法の両者の測定が同時に可能な検出装置[2]を用いて行う。アップコンバージョン型酸化物蛍光体における元素添加による発光特性の変化について、XANES 測定による添加元素の局所環境解析を通して検討を進める。それらの XANES スペクトルの解析には、第一原理計算を用いた解析法[3]を適用する。具体的には、希土類元素の L 端 XANES 測定結果に対して第一原理全電子 APW+lo 法に基づく WIEN2k コー

ド[4]を用いた理論スペクトルを作成し、実験スペクトルと照らし合わせてアップコンバージョン型酸化物蛍光体における添加元素の局所環境を評価する。更に、第一原理 PAW 法に基づく VASP コード[5]を用いた構造最適化、固溶エネルギーの評価等を行い、アップコンバージョン型酸化物蛍光体中での添加元素の局所環境の評価を進める。

電子状態に及ぼす希土類元素添加の影響については、X 線光電子分光、紫外可視吸収分光による実験を進めるとともに、第一原理計算による評価を加えた検討を進め、原子レベルにおける添加元素の局所環境と電子状態との相関を整理する。

参考文献

- [1] I. Tanaka et al., Nature Mater. 2 (2003) 541
- [2] 山本知之, 挑戦的萌芽研究, H26-28 (科研費研究課題番号 26630325)
- [3] T. Yamamoto et al., J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 104211
- [4] <http://www.wien2k.at/>
- [5] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54, 11169 (1996)

4. 研究成果

1) Er 添加 CaMO_3 (M =Zr, Ti, Sn, Hf) のアップコンバージョン特性評価

ペロブスカイト構造 CaMO_3 (M =Zr, Ti, Sn, Hf) をマトリックスとして, Er を添加した試料を, 固相反応法を用いて, 雰囲気や焼成温度, 焼成時間, Er 添加量などの条件を変えて合成し, X 線回折法を用いたそれらの結晶構造解析ならびにアップコンバージョン発光特性の評価を行った。その一例として Er 添加 CaZrO_3 のアップコンバージョン発光スペクトルの Er 添加量依存性を図 2 に示す。このような評価を, 合成条件, Er 添加量により整理し, 合成条件および変換効率の高いマトリックスと Er 添加量の組み合わせの最適化を行った。

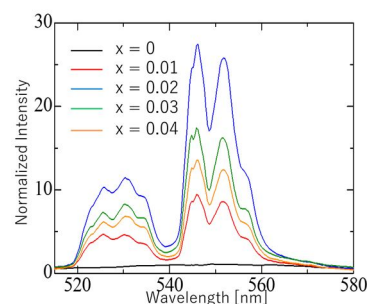


図2 Er添加 CaZrO_3 のアップコンバージョン発光スペクトル (980 nm励起)

2) Er 添加 AZrO_3 (A = Ca, Sr, Ba) のアップコンバージョン特性評価

1) と同様の方針で, Er 添加 AZrO_3 (A = Ca, Sr, Ba) の評価を進め, 合成条件, Er 添加量により整理し, 合成条件および変換効率の高いマトリックスと Er 添加量の組み合わせの最適化を行った。

3) 他の希土類添加 ABO_3 のアップコンバージョン特性評価

1) および 2) で行った Er 添加ペロブスカイト酸化物のアップコンバージョン発光最適化に加えて, 添加する希土類元素を Er 以外の元素および, 複数の希土類元素を添加した物質に拡張した評価を行った。

4) 他元素共添加 Er 添加 CaSnO_3 のアップコンバージョン特性評価

上記のスクリーニングを通して, アップコンバージョン発光効率が高かった物質の一つである Er 添加 CaSnO_3 に, 更に他の元素を共添加することによる発光強度の増大を目指し, 種々の共添加に取り組んだ。その中で, アルカリ金属元素を共添加することにより, 最大約 10 倍の発光強度増大を示すことを見出した。この発光強度増大メカニズムを明らかにするために, 平面波基底の第一原理計算を用いたアルカリ金属添加による構造変化や添加した希土類元素の局所環境評価を行った。更には, 紫外可視吸収スペクトルの測定からアルカリ金属共添加によるバンドギャップの変化やバンドギャップ中の新たな準位形成の評価を行い, 第一原理計算を用いた電子状態計算の結果との比較検討も行った。

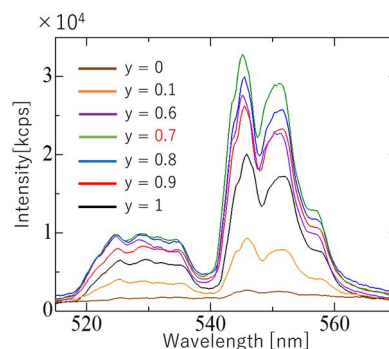


図3 Er 添加 CaSnO_3 : K のアップコンバージョン発光スペクトル (980 nm励起)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Subhoni Mekhrdod, Zafari Umar, Ma Chong-Geng, Srivastava Alok M., Beers William W., Cohen William E., Brik Mikhail G., Piasecki Michal, Yamamoto Tomoyuki	4. 巻 15
2. 論文標題 Influence of Isostatic Pressure on the Elastic and Electronic Properties of K ₂ SiF ₆ :Mn ⁴⁺	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 613 ~ 613
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15020613	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Sagayama Musashi, Zafari Umar, Subhoni Mekhrdod, Srivastava Alok M., Beers William W., Cohen William E., Brik Mikhail G., Yamamoto Tomoyuki	4. 巻 10
2. 論文標題 Theoretical and Experimental Investigations of Mn ⁴⁺ Site Occupation in CaAl ₁₂ O ₁₉	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 076004 ~ 076004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2162-8777/ac13df	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 該当する
1. 著者名 Subhoni Mekhrdod, Zafari Umar, Srivastava Alok M., Beers William W., Cohen William, Brik Mikhail G., Yamamoto Tomoyuki	4. 巻 115
2. 論文標題 First-principles investigations of geometrical and electronic structures of Mn ⁴⁺ doped A ₂ SiF ₆ (A= K, Rb, Cs) red phosphors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 110986 ~ 110986
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.optmat.2021.110986	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 該当する
1. 著者名 Zafari Umar, Sagayama Musashi, Subhoni Mekhrdod, Srivastava Alok M., Beers William W., Cohen William E., Ma Chong-Geng, Piasecki Michal, Brik Mikhail G., Yamamoto Tomoyuki	4. 巻 16
2. 論文標題 Influence of co-doping of divalent ions on the photoluminescence intensity of Mn ⁴⁺ doped CaAl ₁₂ O ₁₉	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optical Materials: X	6. 最初と最後の頁 100197 ~ 100197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.omx.2022.100197	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Karboniyon Mekhrdod S., Zafari Umar, Ma Chong-Geng, Piasecki Michal, Brik Mikhail G., Yamamoto Tomoyuki	4. 巻 260
2. 論文標題 Geometrical and Electronic Structure Analysis of Mn Doped CaMO ₃ (M=?Ti, Zr, and Sn)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2200575
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202200575	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 該当する

[学会発表] 計6件(うち招待講演 2件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 T. Yamamoto, M. G. Brik, M. Sagayama, Y. Togashi, M. Subhoni, U. Zafari
2. 発表標題 Experimental and Theoretical Analysis of Photoluminescence from Mn-doped Oxide Phosphors
3. 学会等名 PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Sagayama, U. Zafari, M. Subhoni, M.G. Brik, and T. Yamamoto
2. 発表標題 Influence of Additional Doping of Divalent Ions on Emission Intensity of Mn-doped CaAl ₁₂ O ₁₉
3. 学会等名 PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Sagayama, U. Zafari, M. Subhoni, M.G. Brik, and T. Yamamoto
2. 発表標題 Influence of additional doping of divalent ions on luminescence of Mn-doped CaAl ₁₂ O ₁₉
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Togashi, M. Subhoni, U. Zafari, M.G. Brik, and T. Yamamoto
2. 発表標題 Local Environment analysis of Mn ions in Mg ₂ TiO ₄
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Yamamoto
2. 発表標題 Local environment of emission center ions in phosphor materials
3. 学会等名 6th International Symposium on Frontiers in Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Yamamoto, M. Subhoni, U. Zafari, M. Sagayama, M. G. Brik
2. 発表標題 Experimental and theoretical investigations of local environment of Mn ions in red phosphors
3. 学会等名 E-MRS Fall Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022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	ブリック ミハイル (Brik Mikhail)	タルトゥ大学	

6. 研究組織（つづき）

	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	メヘルドッド スブホニ (Mekhrdod Subhoni)	タジキスタン科学アカデミー	
研究協力者	ザファリ ウマル (Zafari Umar)	タジキスタン科学アカデミー	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関