

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20491

研究課題名（和文）配位子場エンジニアリングによる広帯域高効率アップコンバージョン蛍光体の創製

研究課題名（英文）Development of broadband high-efficiency upconversion phosphors through ligand field engineering

研究代表者

北川 裕貴（Kitagawa, Yuuki）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号：00964892

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：太陽光発電高効率化に向け、広帯域近赤外吸収を示すNi<sup>2+</sup>によるEr<sup>3+</sup>のフォトンアップコンバージョンの増感が検討されている。しかしNi<sup>2+</sup>の光物性は非経験的に予測することは難しい。本研究では、配位子場エンジニアリングによるNi<sup>2+</sup>吸収波長の制御と第一原理計算による吸収エネルギー予測に取り組んだ。構造相転移を利用することにより、近赤外吸収波長を最大50nm短波長シフトさせることに成功し、太陽光スペクトルに合致する吸収特性を示すデバイス設計が可能であることを示した。第一原理計算により、母体の結晶構造から種々のNi<sup>2+</sup>添加蛍光体の吸収波長シフトの傾向をある程度予測可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属添加蛍光体の光物性は、局所構造に大きく依存する。田辺菅野ダイアグラムと既知材料の物性から経験的にある程度予測可能であるが、局所的に大きく歪んだ材料の場合予測困難であり、また吸収エネルギーを正確に予測することは難しい。本研究成果は、幅広いNIR域で所望の光吸収特性を有する遷移金属蛍光体を非経験的に探索することができる上に、構造相転移を利用することで細かな波長制御も可能であることを示しており、テララメイド蛍光体として様々な社会のニーズに応えることができる蛍光体の設計手法を提案するものである。本手法は学術的意義に加え、大きな社会的意義を持つものであると考える。

研究成果の概要（英文）：Photon upconversion using Er<sup>3+</sup> ions is promising for photovoltaics, as it can convert light of 1.5  $\mu\text{m}$  to light around 980 nm with high power generation efficiency. Sensitization with Ni<sup>2+</sup>, which exhibits broadband near-infrared (NIR) absorption, has been proposed to enhance this process. However, the optical properties of Ni<sup>2+</sup> ions are difficult to predict empirically. In this study, we aimed to control the Ni<sup>2+</sup> absorption energy through ligand field engineering and predict the absorption energy of various Ni<sup>2+</sup>-doped phosphors using ab initio calculations. By leveraging the phase transition of Ni<sup>2+</sup>-doped phosphors, we successfully shifted the NIR absorption bands by 50 nm. This demonstrates the feasibility of designing devices with absorption characteristics tailored to the solar spectrum. Our ab initio calculations predicted the absorption energies of various Ni<sup>2+</sup>-doped phosphors, showing that the trend of absorption energy shifts can be anticipated based on the crystal structure.

研究分野：材料化学

キーワード：蛍光体 近赤外光 構造相転移 遷移金属イオン 波長制御 第一原理計算

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

太陽光はクリーンで枯渇しない再生可能エネルギーとして注目されているが、広く普及している結晶シリコン(c-Si)を利用した太陽光発電の電気変換効率は理論上最大 32%程度に過ぎない。この低い変換効率の原因の一つは、c-Si のバンドギャップよりも低いエネルギーの近赤外(NIR)太陽光が吸収されずに透過してしまうことである。何らかの方法で 1150 nm 以上の NIR 光を吸収して活用することで、発電効率の改善が検討されてきた。例えば広い吸収波長域をカバーする 3 接合 InGaP/GaAs/InGaAs 太陽電池の発電効率は 37.9%を記録している[M.A. Green *et al.*, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **29** (2021) 657–667.]が、製造コストの問題から一般家庭向けへの応用はまだ遠い。

より簡便かつ安価な高効率化手法として、吸収できない 2 つの低エネルギーフォトンを受光して変換効率の高いバンドギャップ付近の高エネルギーフォトンへと変換する、近赤外フォトンアップコンバージョン(NIR-UC)波長変換材料との複合化が検討されている。発光中心 Er<sup>3+</sup>は 1.4–1.6 μm の NIR 光を受光することによって c-Si の分光感度の高い ~980 nm に UC 発光を示すので、太陽光発電の高効率化に有望であるとして、これまでに多くの Er<sup>3+</sup>賦活 UC 蛍光体が研究・開発されてきた。しかし、Er<sup>3+</sup>の 4f-4f 吸収バンド幅は狭く、実用化に向けてより広帯域な吸収バンドを持ち、Er<sup>3+</sup>の UC 発光を増感するエネルギードナーと組み合わせることが必要である。NIR 吸収の広帯域化のために、Er<sup>3+</sup>に対するエネルギードナーの候補として Ni<sup>2+</sup>が注目されている。Ni<sup>2+</sup>イオンは八面体配位子場中で 1.0–1.5 μm の NIR 域に吸収を示し、Ni<sup>2+</sup>-Er<sup>3+</sup>間エネルギー移動アップコンバージョン(ETU)過程による 980 nm 付近の UC 発光増強がこれまでに報告されている[Y. Takeda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **108** (2016) 043901.など]。この Ni<sup>2+</sup>-Er<sup>3+</sup>間 ETU はエネルギー移動効率が 100%に近く高効率であるものの、無輻射失活確率の低減や Ni<sup>2+</sup>吸収係数の向上など課題は多い。特に Ni<sup>2+</sup>の光物性に関しては報告例が少なく、どのような母体中で高吸収係数および太陽光スペクトルに合致した吸収エネルギーを示すかどうかは明らかでない。

### 2. 研究の目的

本研究では、高効率な Ni<sup>2+</sup>-Er<sup>3+</sup>共添加 NIR-UC 発光材料の設計指針を確立することを最終目標とする。特に、Ni<sup>2+</sup>-Er<sup>3+</sup>間のエネルギー移動アップコンバージョン過程の中でも Ni<sup>2+</sup>の吸収過程の高効率化および吸収帯域最適化を目指した。Ni<sup>2+</sup>まわりの局所配位環境における配位多面体形状、Ni<sup>2+</sup>-配位子間結合長、および局所対称性が Ni<sup>2+</sup>: 3d 電子軌道に及ぼす影響を、光物性評価、構造解析、第一原理計算の観点から考察し、より高い吸収断面積を実現しつつ量子効率の高い蛍光体母体の探索を試みた。

### 3. 研究の方法

Ni<sup>2+</sup>をはじめとする 3d<sup>n</sup> 電子系の光物性は配位子場に大きく依存する。しかし実際に合成して評価をするまで光物性については未知であり、材料探索のボトルネックである。Ni<sup>2+</sup>-Er<sup>3+</sup>間のエネルギー移動過程において、Ni<sup>2+</sup>の吸収帯のエネルギーおよび広がりには Er<sup>3+</sup>へのエネルギー移動効率に大きく影響する。また太陽光の有効活用のためには、太陽光スペクトルとマッチするスペクトル形状であることが必要である。そこで本研究では、経験的・非経験的に Ni<sup>2+</sup>の吸収波長帯を制御・予測するために、(1) 構造相転移に伴う配位子場エンジニアリングによる Ni<sup>2+</sup> NIR 吸収波長の制御、および(2) 第一原理計算による種々の Ni<sup>2+</sup>添加蛍光体の吸収エネルギーの評価を以下の方法で実施した。

- (1) アルカリ土類置換に伴う構造相転移によって Ni<sup>2+</sup>まわりの局所対称性および Ni-O 平均結合長を変化させることを期待して、秩序型ダブルペロブスカイト AELaMgTaO<sub>6</sub> (AE = Ba, Sr, Ca) を蛍光体母体として選定した。イオン半径が類似しておりかつ同価数の Mg<sup>2+</sup>サイトを Ni<sup>2+</sup>で部分置換した組成の多結晶セラミックスを固相反応法により合成した。また、アルカリ土類イオン AE<sup>2+</sup>組成については、Ba-Sr 系組成および Ba-Ca 系組成において変化させ、固溶体を作製した。各試料について粉末 X 線回折により結晶相の同定を行い、光物性評価として拡散反射スペクトルおよび蛍光 (PL) スペクトル測定を行った。
- (2) Ni<sup>2+</sup>周りの局所構造変化が Ni<sup>2+</sup>エネルギー準位に与える影響を考察し、材料探索指針を得るために、第一原理量子化学計算によって得たエネルギー準位と実験の吸収スペクトルを比較した。Ni<sup>2+</sup>添加蛍光体として、MgO:Ni<sup>2+</sup>, MgTiO<sub>3</sub>:Ni<sup>2+</sup>, Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup>を固相反応法により合成し、拡散反射スペクトルを測定した。これらの Ni<sup>2+</sup>添加蛍光体について、密度汎関数理論(DFT)計算により PBEsol 汎関数[J.P. Perdew *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 136406.]を用いて構造最適化した結晶構造を利用した。[NiO<sub>6</sub>]<sup>10-</sup>八面体のエネルギー準位をポストハートリーフック法の一つである完全活性空間自己無撞着場法(CASSCF)法、および CAS 軌道を参照した多参照配置間相互作用法により、ORCA 5.0.2 [F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **12** (2022) e1606.]を利用して計算した。結晶中の環境は、Embedded Cluster 法 [A. Gellé *et al.*, *J. Chem. Phys.* **128** (2004) 244716.]により近似して計算を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 合成した  $\text{Ni}^{2+}$  添加ダブルペロブスカイト蛍光体試料はすべて単一相であり、全アルカリ土類イオン組成において全率固溶であった。図 1 に合成した  $\text{AELaMgTaO}_6:\text{Ni}^{2+}$  試料の吸収スペクトル (実線) および PL スペクトル (破線) を示す。また下段には太陽光スペクトルを示す。すべての試料で  $\text{Ni}^{2+}$  の 3d-3d 遷移に帰属される広帯域 NIR 吸収バンドおよび発光バンドが観測された。NIR 吸収に関して、母体のアルカリ土類イオンがイオン半径の大きな  $\text{Ba}^{2+}$  から小さな  $\text{Sr}^{2+}$  や  $\text{Ca}^{2+}$  に置き換わるにつれて、結晶構造が立方晶系から単斜晶系へと変化し、吸収波長が最大 50 nm 短波長シフトした。これらの NIR 吸収バンドは c-Si が吸収できない NIR 域において太陽光スペクトルと合致する波長域に位置しており、配位子場エンジニアリングによって数十 nm オーダーの波長シフトが可能であり、太陽光スペクトルに合わせたデバイス設計が可能であることを示唆している。

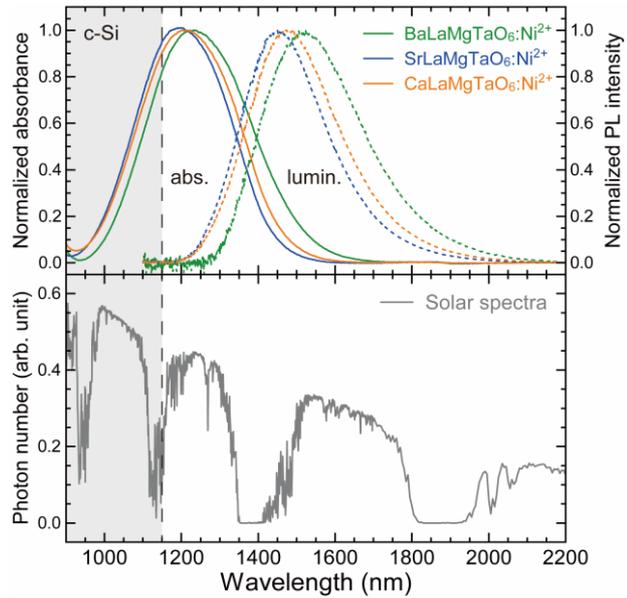


図 1. (上段)  $\text{AELaMgTaO}_6:\text{Ni}^{2+}$  ( $AE = \text{Ba, Sr, Ca}$ ) 試料の吸収スペクトルおよび PL スペクトル ( $\lambda_{\text{exc}} = 455 \text{ nm}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ )。 (下段) 太陽光スペクトル。

一方、すべての試料で 1450–1550 nm をピークとする広帯域な NIR 発光も観測された。しかし温度消光の影響が大きく、極低温 (4 K) での PL スペクトルと比較すると発光強度は立方晶  $\text{BaLaMgTaO}_6:\text{Ni}^{2+}$  では 10% 程度に、単斜晶  $\text{SrLaMgTaO}_6:\text{Ni}^{2+}$  および  $\text{CaLaMgTaO}_6:\text{Ni}^{2+}$  では 50% 程度にまで減衰していることがわかった。吸収 (または発光) 波長と消光温度の間には相関関係があり、吸収波長が長波長であるほどに消光温度が低下する傾向があることが知られており [J. Ueda et al., *ACS Appl. Opt. Mater.* **1** (2023) 1128–1137.], 先行研究ともおおよそ一致する傾向を示していた。  $\text{Ni}^{2+}$  励起状態の無輻射失活過程は  $\text{Er}^{3+}$  へのエネルギー移動効率にも影響することが示唆されるので、Ni-O 間結合長が比較的短く結晶場が強い  $\text{SrLaMgTaO}_6:\text{Ni}^{2+}$  に類似した  $\text{Ni}^{2+}$  周りの配位環境が未利用太陽光の有効活用には効果的である可能性があることが明らかとなった。エネルギー移動効率等の評価が今後の検討課題である。

(2) 固相反応法により合成した  $\text{MgO}:\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{MgTiO}_3:\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4:\text{Ni}^{2+}$  試料はすべて単一相であった。立方晶  $\text{MgO}$  および三方晶  $\text{MgTiO}_3$  結晶母体中において、 $\text{Ni}^{2+}$  はそれぞれ  $O_h$  対称、 $C_3$  対称な  $\text{MgO}_6$  八面体を占有する。一方、直方晶  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  結晶母体中では、 $\text{Ni}^{2+}$  は  $C_i$  対称と  $C_s$  対称な  $\text{MgO}_6$  八面体を占有する。図 2 に実験で得られた吸収スペクトルと、第一原理計算により得られた各  $\text{Ni}^{2+}$  添加蛍光体中の  $O_h$ ,  $C_3$ ,  $C_i$  および  $C_s$  対称な  $\text{NiO}_6$  八面体の励起エネルギー準位の比較を示す。すべてのサンプルで 6000–10000  $\text{cm}^{-1}$  と 11000–16000  $\text{cm}^{-1}$  に 2 つの吸収バンドが観測された。低エネルギー側の吸収は  ${}^3\text{T}_2 \leftarrow {}^3\text{A}_2$  遷移に帰属される。一方、高エネルギー側の吸収は基底状態  ${}^3\text{A}_2$  から、 ${}^1\text{E}$  と  ${}^3\text{T}_1$  の 2 つの励起準位への吸収がオーバーラップした吸収であると考えられる。それぞれ吸収エネルギーは  $\text{MgO}:\text{Ni}^{2+} > \text{Mg}_2\text{GeO}_4:\text{Ni}^{2+} > \text{MgTiO}_3:\text{Ni}^{2+}$  の順に小さくなった。また  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4:\text{Ni}^{2+}$  の吸収バンドは他の  $\text{Ni}^{2+}$  添加蛍光体よりもブロード化していた。一方、理論計算により得られたエネルギー準位は実験値に対してやや過大評価しており、 $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  程度のエラーであった。吸収エネルギーの大小に関しては、実験値の序列を再現する結果であり、比較的成本の軽い計算手法であっても材料探索のスクリーニングには十分活用可能な結果であった。また  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4:\text{Ni}^{2+}$  吸収バンドのブロード化については、 $C_i$  対

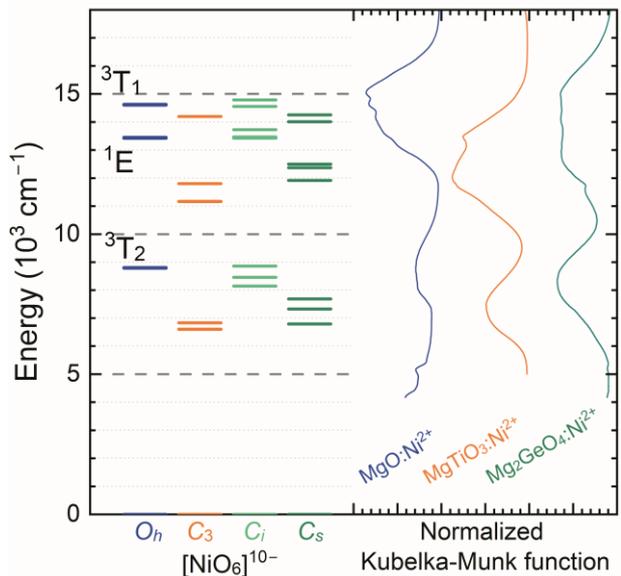


図 2.  $\text{MgO}:\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{MgTiO}_3:\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4:\text{Ni}^{2+}$  の吸収スペクトルと、第一原理計算により得られた  $[\text{NiO}_6]^{10-}$  八面体 ( $O_h$ ,  $C_3$ ,  $C_i$ ,  $C_s$  対称) の励起準位エネルギーとの比較。

称な  $\text{NiO}_6$  八面体の励起エネルギー準位の比較。

称および  $C_s$  対称な  $\text{NiO}_6$  八面体のエネルギー準位構造が大きく異なることに起因し、2つのサイト中の  $\text{Ni}^{2+}$  の吸収がオーバーラップすることによってブロード化していることが示唆された。以上の結果から、新規遷移金属添加蛍光体の探索において、第一原理計算を利用した非経験的な探索が有用であることが示され、今後の研究加速に繋げていきたいと考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Tanaka Ryo, Kitagawa Yuuki, Shinozaki Kenji	4. 巻 20
2. 論文標題 Effect of adding Er <sup>3+</sup> on the precipitated crystalline phase of SrF <sub>2</sub> -ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> glass and upconversion luminescence	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Optical Materials: X	6. 最初と最後の頁 100268 ~ 100268
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.omx.2023.100268	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7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 北川裕貴, 篠崎健二
2. 発表標題 Ni <sup>2+</sup> 添加ペロブスカイト型近赤外蛍光体の光物性評価
3. 学会等名 第17回日本セラミックス協会関西支部学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuuki Kitagawa, Kenji Sjinozaki
2. 発表標題 Structural and Optical Properties of Ni <sup>2+</sup> -Doped Double Perovskite-Type Phosphors
3. 学会等名 20th International Conference on Luminescence [ICL2023] (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 北川裕貴, 篠崎健二
2. 発表標題 Ni <sup>2+</sup> 添加ペロブスカイト型近赤外蛍光体の光物性評価と理論計算による考察
3. 学会等名 第36回日本セラミックス協会秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 北川裕貴
2. 発表標題 遷移金属添加蛍光体エネルギー準位の非経験的予測と吸収スペクトルとの比較
3. 学会等名 第64回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 北川裕貴
2. 発表標題 実験系研究者が考える蛍光体研究に向けた第一原理計算の利用
3. 学会等名 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ 第14回研究会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 北川裕貴
2. 発表標題 Ni <sup>2+</sup> 添加酸化物蛍光体エネルギー準位の第一原理計算
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 北川裕貴，篠崎健二
2. 発表標題 Ni <sup>2+</sup> 添加ダブルペロブスカイト蛍光体の局所構造-光物性間の相関の評価
3. 学会等名 第63回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------