

高効率太陽光発電に資する1 μ m帯近赤外ナノ蛍光体の開発

Development of 1 μ m-band NIR Nanophosphors for High-efficiency Photovoltaics

M21助自92

代表研究者 長谷川 拓哉 東北大学 多元物質科学研究所 講師

Takuya Hasegawa

Lecturer, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials,
Tohoku University

Crystalline silicon solar cells are used in a wide range of applications. However, the maximum theoretical conversion efficiency of crystalline silicon solar cells is as low as 29% because the absorption bands of silicon do not sufficiently match the solar spectrum. To address this issue, a spectral converted film can be combined with the solar cell to efficiently convert wavelengths in the region that silicon cannot absorb into wavelengths to which it can respond, thereby improving the maximum conversion efficiency. However, there are few known near-infrared emitting phosphors with high efficiency, and materials with high efficiency have not been discovered. Furthermore, since the phosphors are coated on the solar cell surface as particles, their optical scattering is an issue. In this study, we attempted to search for nano-sized phosphors with an emission peak in the 1 μ m band.

In this study, we discovered the new materials by adding Yb^{3+} as a luminescent ion and Bi^{3+} as a sensitizer to Gd_2MoO_6 . In the synthesis of the $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Yb}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$ nanophosphor, we succeeded in producing nano-sized particles of 50~100 nm by a solution process via a solvothermal reaction to suppress optical visible light scattering. From the optical absorption spectrum, strong absorption in the UV region and optical absorption derived from Yb^{3+} in the 1 μ m band were observed, and no noticeable absorption was observed in the visible region, suggesting that the particles exhibited good optical absorption properties. Photoluminescence measurements revealed a broad excitation absorption band in the UV region derived from Mo-O charge-transfer transitions and a Yb^{3+} -specific luminescence band at around 980 nm. The photoluminescence intensity was doubled by co-doping with Bi^{3+} , indicating that Bi^{3+} sensitizes the NIR PL of Yb^{3+} . Furthermore, composite films of $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Yb}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$ nanophosphors dispersed in polydimethylsiloxane (PDMS) were fabricated and mounted in solar cells, and a slight enhancement was observed.

研究目的

結晶性シリコン太陽電池はコストの面や大規模化が比較的容易であるなどの利点から、大型発電施設や小型機器まで応用されているデバイスである。しかし、シリコン太陽電池の理

論エネルギー変換効率は29%と低く、現在の最大変換効率が23%程度まで実現されてきている。言い換えれば、現行のシリコン太陽電池では、最大でも6%の改善しか見込めない。さらなる結晶性シリコン太陽電池の効率向上に向けて、蛍光体材料を用いることで、シリコ

ンの吸収波長と太陽光スペクトルとの間のミスマッチを解消することが提案されている。特に本研究では、シリコンの最大吸収ピークとなる1 μm 近傍の近赤外光発光蛍光体を結晶性シリコン太陽電池の波長変換材として用いることに注目した。ただし、近赤外光蛍光体はこれまで十分に研究されてきていないため、シリコン太陽電池用の蛍光体材料自身の開発が必要不可欠である。そこで本研究では、シリコン太陽電池用の蛍光体には、1) シリコンの光電変換が全く利用できない紫外光領域を効率的に吸収すること、2) 可視光に吸収がないこと、3) 可視光散乱抑制に有利なナノ粒子性を持つことが求められる。そうした材料設計指針をもとに、本研究の目的は、上述の3つの特性を満足した1 μm で発光する蛍光体の開発である。

概 要

結晶性シリコン太陽電池は、1954年に開発されて以来、小型機器から大型発電施設まで多岐にわたって利用されている。しかし、結晶性シリコン太陽電池の最大理論変換効率は29%と低く、これはシリコンの吸収バンドと太陽光スペクトルが十分に一致していないことに由来している。したがって、太陽電池の効率向上に向けて、シリコンセルそのものの改良もさることながら、それ以上に太陽電池モジュールとしての潜在的な変換効率の向上が重要であるといえる。そうした課題に対して、波長変換膜を太陽電池と複合化させることで、シリコンが吸収できない領域の波長を効率的に応答可能な波長に変換させることが可能となり、最大変換効率の向上が見込める。波長変換材料には蛍光材料が用いられるが、 π 電子系有機材料は発光効率や光学設計の面から優れているものの、屋外での使用・大規模化を考慮すると、耐久性の低さやコストの観点から適切ではな

い。一方で、セラミックスをはじめとした無機材料系は、化学的・物理的耐久性が高く、元素を適切に選択し、合成プロセスを単純化すれば、コストの抑制がしやすい特長がある。しかし、高い効率の近赤外発光蛍光体がほとんど知られていないことと、効率の高い材料が発見されていないこと、さらに、粒子として太陽電池表面にコーティングするため、その光学散乱が課題になる。つまり、無機材料系波長変換材における課題は、1) 近赤外光蛍光体の研究が未開拓であるため、適した蛍光体材料が未発見であること、2) 結晶性粒子であるために、粗大粒子による大きな散乱によって、太陽電池への到達光子が減少することの2つである。

本研究では、これらの課題を解決するべく1 μm 帯のナノ蛍光体の創成を目指し、 Gd_2MoO_6 に発光イオンとして Yb^{3+} 、増感剤として Bi^{3+} を添加した新しい蛍光体材料を創成した。この $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Yb}^{3+}\text{-Bi}^{3+}$ ナノ蛍光体では、添加イオンはどちらもGdサイトを占有していることがXRD解析から明らかになり、XAFS法による化学状態解析によりGd、Yb、Biは+3価、Moは+6価を取っており、いずれも目的とする酸化状態であることが分かった。さらに、光学的な可視光散乱を抑えるために、ソルボサーマル反応を経由した溶液プロセスを用いることで50~100 nm程度のナノサイズ粒子を作製することに成功した。UV-vis-NIR拡散反射スペクトルから、Mo-O間の電荷移動遷移に由来する紫外光に強い光吸収を持つことがわかり、 Yb^{3+} を添加することで980 nm付近に Yb^{3+} 特有の吸収が見られ、さらには Bi^{3+} 添加によりMo-Oの紫外光吸収端近傍にショルダーピークが観測された。また、可視光域には目立った吸収は見られなかったことから、太陽光をほぼ阻害することなく、シリコン太陽電池への影響が小さいため、良好な光吸収特性を示したことが示唆された。蛍

光特性評価から、紫外光域にMo-O電荷移動遷移由来のブロードな励起吸収帯を持ち、980 nm付近にYb³⁺特有の蛍光バンドが確認された。さらに、Bi³⁺を共添加することでその蛍光強度は2倍ほどに向上したことから、Bi³⁺がYb³⁺の近赤外蛍光を増感していることが分かった。また、GdをYあるいはLuで置換した蛍光体も同様に作製し、その蛍光特性を評価したところ、Gdが最も良好な蛍光強度を示した。良好な蛍光特性を示したGd₂MoO₆:Yb³⁺-Bi³⁺ナノ蛍光体をポリジメチルシロキサン (PDMS) に分散させたコンポジットフィルムを作製し、スペクトルコンバータ膜の光吸収・透過スペクトルは、紫外光に強い吸収がある一方、可視光には吸収がない優れた光透過特性を有することが分かった。しかし、太陽電池へと実装したところ、ごくわずかな効率向上にとどまった。これは近赤外光の量子効率が3%程度と十分に高くなくことが原因であると示唆された。ただし、低い量子効率であるにもかかわらずエネルギー変換効率の向上が見られたことは、蛍光体を用いたシリコン太陽電池の効率向上効果が期待できることを示唆するものとなった。つまり、本研究により太陽電池の潜在的な効率向上に対してスペクトルコンバータが有用であることを示す重要な知見を得たといえる。

本文

本研究では、結晶性シリコン太陽電池の潜在的な変換効率の向上に資するスペクトルコンバータ蛍光体の創成に向けて、1 μm (1000 nm) 近傍に発光ピークを持つ近赤外発光蛍光体のナノサイズ化を目指した。その材料創成に向けて、1000 nm近傍に発光ピークを持つ発光イオンとして、イッテルビウム (Yb³⁺) イオンに着目した。Yb³⁺イオンは、希土類イオンの一つで、4f-4f軌道内での電子遷移を示す。その遷移エ

ネルギーは約1.2 eV (980 nm) で、シリコンの吸収ピークに近い。結晶性シリコン太陽電池のスペクトルコンバータ蛍光体として良好な蛍光特性が期待される。Yb³⁺を導入するホスト結晶としては、モリブデン酸塩、とりわけGd₂MoO₆に注目した。この結晶は、MoO₅配位多面体層とGd層とが積層した層状構造を持ち (図1、VESTAプログラム^[1]により描画)、MoO₅は、その電荷遷移エネルギーが比較的小さいため、近紫外光域での効率的な吸収が可能であると期待される。さらに、Yb³⁺の蛍光強度を増感させることが期待されるBi³⁺を共添加した、新規なGd₂MoO₆:Yb³⁺-Bi³⁺蛍光体の創成を試みた。先の通り、ナノサイズ化は可視光散乱を抑制するため、スペクトルコンバータ蛍光体には重要である。そこで、Gd₂MoO₆:Yb³⁺-Bi³⁺蛍光体はソルボサーマル反応法により作成することで、ナノサイズ化を目指した。さらに、同結晶構造をとるRE₂MoO₆ (RE=Y, Lu) についても合成し、希土類イオンサイトの化学種が蛍光特性に与える影響を調べた。

実験方法

ナノ蛍光体の合成：Gd₂MoO₆:Yb³⁺-Bi³⁺ (GMO:Yb-Bi) ならびにRE₂MoO₆:Yb³⁺-Bi³⁺ (REMO:Yb-Bi) 蛍光体の合成：RE (NO₃)₃ · nH₂O (RE=Y, n=6; Gd, n=6; Lu)、Yb (NO₃)₃ ·

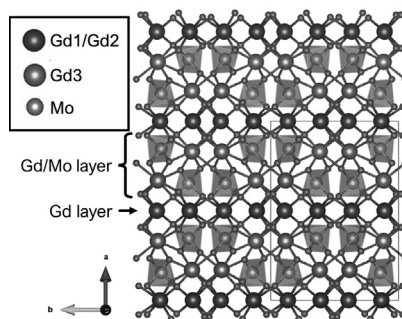


図1 Gd₂MoO₆の結晶構造

$n\text{H}_2\text{O}$ ならびに $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をイソプロパノールに溶解させたのち、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を添加し、攪拌した。ついで、その溶液を100 mLの密閉したテフロンオートクレーブ容器に移し、 220°C で5時間ソルボサーマル反応した。反応後、生成した沈殿物をろ過により分離し、得られた沈殿物を 60°C で真空乾燥することで、結晶前駆体を得た。得られた結晶前駆体を、アルミナ反応容器に移し、 850°C 5時間大気下で熱処理することで最終生成物を得た。

GMO:Yb-Biナノ蛍光体コンポジット波長変換フィルムの作製：波長変換フィルムは、作製した代表的なGMO:Yb-Biナノ蛍光体をポリジメチルシロキサン (PDMS) に分散することでGMO:Yb-Bi/PDMSコンポジットフィルムを作製した。DOW製SYLGARD184シリコンエラストマーキットを用い、主剤3 gと硬化剤0.3 gをシャーレで混合することでPDMS溶剤として用いた。そのポリマー液に、あらかじめクロロホルムに分散させておいたGMO:Yb-Biナノ蛍光体懸濁液 (1 mg/mL) を3 mL添加し、十分に混合させ、脱泡させた。ポリマー溶液は、ドクターブレード法で成膜した(図2B)。乾燥後の平均膜厚は、マイクロメータにて測定され、およそ0.3 mmであった。

キャラクターゼーション：得られた

$\text{RE}_2\text{MoO}_6:\text{Yb}^{3+}\text{-Bi}^{3+}$ ナノ蛍光体は、 $\text{CuK}\alpha$ 線による粉末X線回折 (XRD) 法で結晶相の同定を行い、そのプロファイルをもとに、Rietan-FPプログラムを用いたRietveld解析により構造の精密化を行った。得られた粒子は走査電子顕微鏡 (FE-SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) により形態観察を行った。各金属元素の化学状態はKEK-PFのBL12CビームラインにてX線吸収分光 (XAFS) 法により行い、そのスペクトルデータはAthenaプログラム^[2]を用いて解析した。試料の光吸収特性は、紫外可視近赤外分光 (UV-vis-NIR) 法を用い、積分球を搭載した拡散反射法によって測定した。得られた蛍光体粉末の蛍光特性は、150 Wキセノンランプを光源とした蛍光分光光度計を用いて評価した。

太陽電池の特性評価：太陽電池の光電変換特性は、ソーラーシミュレータを光源として、電流-電圧 (I-V) 特性にて評価した。光源には300 Wキセノンランプを用いて、ソーラーシミュレータミラーによって疑似太陽光を照射した。照射強度は、AM1.5Gとなるよう、シリコンフォトディテクタにて光出力を調節した。市販の太陽電池セルに作製したGMO:Yb-Bi/PDMSコンポジットフィルムおよび参照試料としてPDMSフィルムを貼付して、I-V特性を評価した。

結果と考察

Gd_2MoO_6 ナノ蛍光体に対して、ホスト結晶 (GMO)、 Yb^{3+} 8 mol%単独ドーパ (GMO:Yb)、 Yb^{3+} 8 mol%と Bi^{3+} 1 mol%を共ドーパした試料 (GMO:Yb-Bi) のXRDパターンを図3に示す。いずれの試料においても、参照XRDパターンとよく一致し、単斜晶系の空間群 $C2/c$ であらわされる Gd_2MoO_6 が単一相で得られたことがわかった。Rietveld解析によりGMO、GMO:Yb、GMO:Yb-Biナノ蛍光体の格子体積を見積もると、それぞれ $949.4(4) \text{ \AA}^3$ 、 $946(1) \text{ \AA}^3$ 、 $946.3(7)$

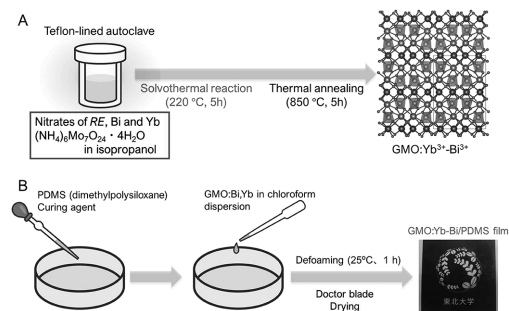


図2 (A) GMO:Yb³⁺-Bi³⁺ナノ蛍光体の合成スキームと (B) 波長変換膜作製スキーム

$\text{\AA}^3$ となり、 Gd^{3+} ($R_{\text{Gd}}=1.053\text{\AA}^3$) より小さな Yb^{3+} ($R_{\text{Yb}}=0.985\text{\AA}^3$) が置換固溶されることで格子が収縮し、さらにGdより大きな Bi^{3+} ($R_{\text{Bi}}=1.17\text{\AA}^3$) が共置換されたことで、格子が拡大するといった挙動が観測された。なお、 Yb^{3+} ならびに Bi^{3+} はいずれも Mo^{6+} ($R_{\text{Mo}}=0.5\text{\AA}^3$) よりもイオン半径が大きい。この格子体積変化の挙動から、 Yb^{3+} ならびに Bi^{3+} はGdサイトに置換固溶されていることが分かった。

GMO:Yb-Biナノ蛍光体に対して、X線吸収微細近傍構造 (XANES) 解析を用いた化学状態解析を行った (図3)。Gdは+3価の状態のみが安定酸化数であるため、GMOホストにおいて、参照試料である Gd_2O_3 と同様の吸収ピークを持つことから+3価の状態を取っていることが分かる。Ybにおいても、参照試料 Yb_2O_3 と同様の吸収ピークを示した。+2価も準安定的にとりうるものの、反応雰囲気が大気下であることから、+2価の状態を取ることは稀有であるため、GMOナノ蛍光体のYbは+3価の状態を取っていることは妥当である。Biは、+3価と+5価の酸化状態を取ることが知られているが、図3CからGMO蛍光体の吸収端位置は、参照試料となる Bi_2O_3 とほぼ同じ位置にあることから、Biもまた+3価の状態を取っていることが分かった。Moは+2~+6価の様々な酸化状態をとるが、

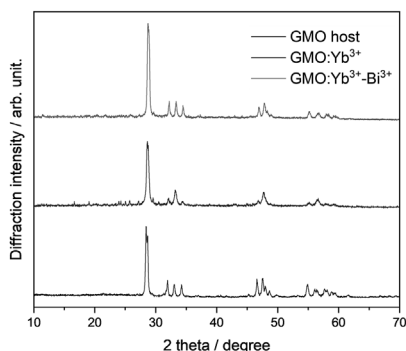


図3 GMO:Yb-Biナノ蛍光体のXRDパターン

MoO_3 参照試料と同一位置に吸収端があることから、+6価であるといえる。これらXANESスペクトルから、合成したGMO蛍光体は目的組成である Gd_2MoO_6 の酸化状態と同様の状態であることが分かった。

ソルボサーマル反応により作製したGMO:Yb-Biナノ蛍光体のSEM像ならびにTEM像を図5に示す。SEM像から粒子サイズは100 nm程度であることが見て取れる。古典的な固相反応法で作製したGMOの粒子サイズは1 μm を超えることが知られ^[4]、またゾル-ゲル法にて作成した場合においても、~500 nm程度であることを踏まえると^[5]、ソルボサーマル法は粒子成長を抑えることができる適切な手法であることが分かった。さらに、TEM像から、粒子は50~100

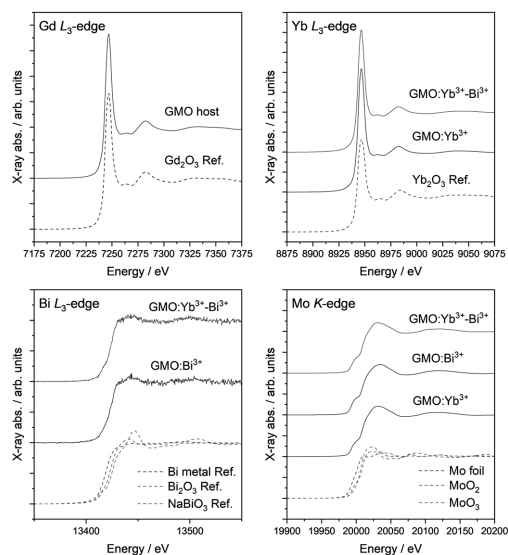


図4 GMO:8mol%Yb-1mol%Biナノ蛍光体のXANESスペクトル: Gd L_3 端, Yb L_3 端, Bi L_3 端, Mo K端

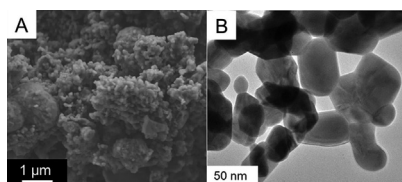


図5 GMO:Yb-Biナノ蛍光体の (A) SEM像ならびに (B) TEM像

nm程度の球状を持つ。一般的には、50 nm以下であれば可視光領域の散乱を抑制できるため、GMO:Yb-Biナノ蛍光体は、可視光散乱に対しても良好なサイズであることが示唆された。

図6に、GMOホスト、GMO:YbならびにGMO:Yb-Biナノ蛍光体のUV-vis-NIR拡散反射スペクトルを示す。いずれの試料においても、 ~ 400 nm領域の紫外～近紫外光領域に強い光学吸収を持つことが分かる。これは、 O^{2-} - Mo^{6+} 間の電荷移動遷移に由来する光学吸収である。さらに、GMOホストにおいては、400 nmよりも長波長側の可視光領域から近赤外光領域までに吸収を持たないことが見て取れる。したがって、GMOは本材料にとって適切な結晶ホストであるといえる。Yb³⁺をドーピングしたGMO:YbならびにGMO:Yb-Biはいずれも、1000 nm付近にYb³⁺の $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 遷移に由来する4f-4f禁制遷移の光学吸収が観測され、それらの吸収強度は同程度であった。このことから、どちら結晶も同程度のYb³⁺が導入されたといえる。GMO:Yb-Biにおいては、近紫外光吸収端の裾に新たな吸収バンドが観測された。これは、Bi³⁺の $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 電子遷移であると推測され、Bi³⁺が光学特性に影響を及ぼすことが示唆された。

図7AにGMO:YbならびにGMO:Yb-Biナノ蛍光体の蛍光(PL)・蛍光励起(PLE)スペクト

ルを示す。GMO:YbのPLEスペクトルから、UV-vis-NIR拡散反射スペクトルと同様、 ~ 400 nmを吸収端とするブロードな励起吸収を持つことが分かった。これは、先の通り O^{2-} - Mo^{6+} 間の電荷移動遷移に由来するもので、その励起吸収端は吸収スペクトルとほぼ一致することから、バンド間遷移に基づくといえる。さらにPLスペクトルでは、980 nmにYb³⁺の $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 遷移に基づくPLピークが観測された。このPLピーク位置は、結晶性シリコンの吸収極大位置とよく一致しており、GMO:Yb蛍光体が波長変換材として機能することを示唆するものである。GMO:Yb-Biナノ蛍光体のPL-PLEスペクトルを見ると、どちらのピークもGMO:Ybに対して2倍以上の強度を持つことが分かった。この結果から、Bi³⁺を添加することでYb³⁺のPL強度が大幅に向上したといえ、Bi³⁺が増感剤として働いていることが分かった。図7Bに、種々の濃度でYb³⁺を添加したGMO:Yb-Biナノ蛍光体のPLスペクトルを示す。PL強度はYb³⁺ 5 mol%から8 mol%にかけて増加傾向にあって、8 mol%の時にピーク強度が最大となり、それより高濃度では濃度消光によって徐々に減少していく挙動が見られた。したがって、最適なYb³⁺ドーピング濃度は8 mol%であることが分かった。

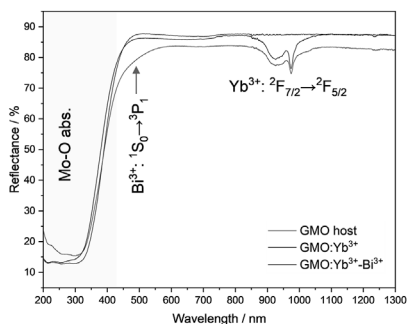


図6 GMOホスト、GMO:YbならびにGMO:Yb-Biナノ蛍光体のUV-vis-NIR拡散反射スペクトル

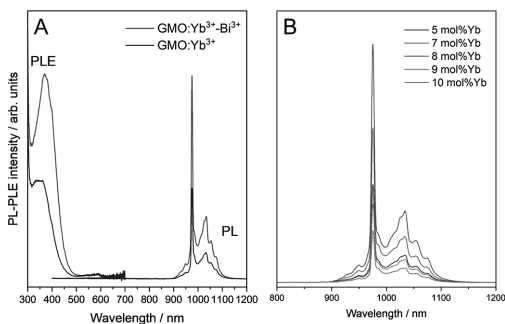


図7 (A) GMO:YbならびにGMO:Yb-Biナノ蛍光体のPL-PLEスペクトル。(B) GMO:x mol%Yb-1 mol%Bi (x=5-10) ナノ蛍光体のPLスペクトル。

得られた Yb^{3+} 8 mol%、 Bi^{3+} 1 mol% ドープした RE_2MoO_6 ナノ蛍光体のXRDパターンを図8に示す。いずれの試料においても、参照XRDパターンとよく一致し、単斜晶系の空間群 $C2/c$ であらわされる RE_2MoO_6 が単一相で得られたことがわかった。また、REがGd、Y、Luと置換されるにしたがって、回折位置が全体的に低角シフトしていることが分かった。これは、8配位でのイオン半径がそれぞれ $R_{\text{Gd}}=1.053\text{\AA}$ 、 $R_{\text{Y}}=1.019\text{\AA}$ 、 $R_{\text{Lu}}=0.977\text{\AA}$ であり^[3]、その宿主結晶を構成する希土類イオンのイオン半径の縮小に対応している。

図9Aに、得られた REMO:Yb-Bi ($\text{RE}=\text{Gd}$ 、Y、Lu) ナノ蛍光体のUV-vis-NIR拡散反射スペクトルを示す。いずれの試料においても、1000 nm付近に Yb^{3+} の $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 遷移の吸収ピークが観測され、ほぼ同様の形状を示していた。一方、近紫外光域にあるMo-O電荷移動遷移の

光吸収端は、わずかにシフトしていた。 $\text{RE}=\text{Gd}$ とYはほぼ同等の吸収端であったが、 $\text{RE}=\text{Lu}$ においては、長波長側へのシフトが観測された。これは、格子の収縮に伴い、バンドギャップが狭窄したと考えられる。図9Bに REMO:Yb-Bi ($\text{RE}=\text{Gd}$ 、Y、Lu) ナノ蛍光体のPL-PLEスペクトルを示す。PL強度を比較すると、 $\text{RE}=\text{Gd}$ が最も高く、次いでY、Luの順であった。つまり、PL強度の序列は格子サイズに相関している。格子の縮小は発光イオン (Yb^{3+}) 間距離が短縮化していることを意味し、それゆえ、同一発光イオン濃度においては、Yb-Yb間のエネルギー移動が生じやすい環境にあるといえる。したがって、この挙動は、発光イオン間のエネルギー回遊による消光が生じたためであると考えられる。PLEスペクトルから、Mo-O電荷移動遷移の励起吸収端がGd、Y、Luの順で長波長シフトした。この吸収帯は、バンド間遷移であるため、UV-vis-NIR拡散反射スペクトルの吸収挙動とよく一致している。 $\text{RE}=\text{Gd}$ ならびにYの励起吸収は、おおむね450 nmで落ちきるのに対して、 $\text{RE}=\text{Lu}$ は、500 nm程度までシフトしている。この結果から、 $\text{RE}=\text{Gd}$ は可視光域をほとんど吸収せず、かつそのPL強度も良好であったことから、 GMO:Yb-Bi が結晶性シリコン太陽電池用スペクトルコンバーターに最も適した蛍光体であるといえる。

得られた GMO:Yb-Bi ナノ蛍光体をPDMSに分散させることで GMO:Yb-Bi/PDMS コンポジットフィルムを作製した。得られたコンポジットフィルムは平均膜厚0.2 mmであった。このコンポジットフィルムのUV-vis-NIR透過スペクトルを図10Aに示す。参照となるPDMS単独のフィルムは紫外光から近赤外光まで吸収がない透明膜である。一方、作製したコンポジットフィルムは、紫外光域 (300 nm) に10%程度の高い吸光度を持つ。これは、 GMO:Yb-Bi ナ

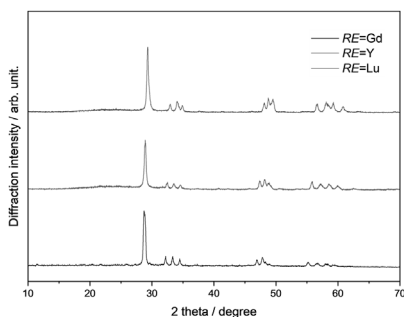


図8 REMO:Yb-Bi ($\text{RE}=\text{Gd}$, Y, Lu) ナノ蛍光体のXRDパターン

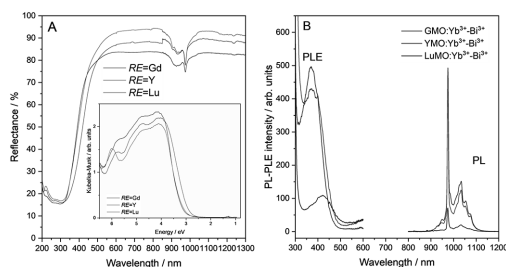


図9 REMO:Yb-Bi ($\text{RE}=\text{Gd}$, Y, Lu) ナノ蛍光体の (A) UV-vis-NIR拡散反射スペクトルならびに (B) PL-PLEスペクトル

ノ蛍光体粉末の拡散反射スペクトルのMo-O電荷移動遷移吸収と一致しているため、GMO:Yb-Bi由来の吸収である。一方、GMO:Yb-Biナノ蛍光体粉末の拡散反射スペクトルで観測されたYb³⁺由来の近赤外吸収はほとんど観測されなかった。さらに、可視光域(550 nm)の透過率もわずか3%しか減少していなかったことから、可視光域の光散乱を抑制できていると考えられる。これは、ソルボサーマル反応により達成したナノ粒子化の恩恵である。さらに、GMO:Yb-Bi/PDMSコンポジットフィルムを貼り付けて修飾したシリコン太陽電池における電流-電圧(I-V)特性を評価した(図10B)。なお、PDMS単独フィルムを張り付けた太陽電池を参照試料として用いた。これは、市販の太陽電池は屈折率の調節といった最適化がすでになされているため、ナノ蛍光体の影響を見るためにPDMS単独フィルムを用いた。測定したI-V曲線から、コンポジットフィルム修飾太陽電池は、PDMS修飾フィルムに対して、約0.3%の効率の増加が見積もられた。残念ながら、大幅な向上とまではいかなかったが、この原因

を調べるために、GMO:Yb-Biの蛍光量子収率を測定したところ、365 nmの励起光照射でわずか3.2%であった。これが、大幅な効率向上が達成できなかった原因であろう。ただし、わずか3%程度の量子効率でさえも0.3%の効率向上ができたことは、材料をさらに探索し、高効率な近赤外発光を実現することで数%の効率の向上が見込めると言い換えられる。すなわち、本研究により、蛍光体を用いたシリコン太陽電池の効率向上効果が期待できることを見出すことができる有用な研究となったと言える。

謝辞

本研究における蛍光特性は、NIMS 蛍光体グループの評価装置により行いました。蛍光体グループリーダー 武田隆史 博士ならびに主任研究員 中西貴之博士、ICYSリサーチフェロー Jian Xu博士には大変お世話になりました。また、XAFS測定には高エネルギー加速器研究機構(KEK) フォトンファクトリー(PF) BL12C ビームラインにて、課題番号2020P001ならびに2021G608のもと実験を行いました。ここで関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 653.
- [2] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, 12, 537.
- [3] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751.
- [4] F. Sun, R. Xie, L. Guan, C. Zhang, *J. Mater. Res.* **2017**, 32, 539.
- [5] M. Pang, X. Liu, J. Lin, *J. Mater. Res.* **2005**, 20, 2676.

今後の研究の見通し

本研究では、Gd₂MoO₆:Yb³⁺-Bi³⁺ ナノ蛍光体の開発に成功し、その蛍光特性や粒子形態特

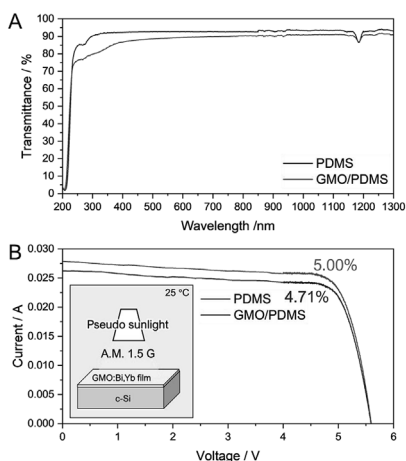


図10 (A) GMO:Yb-Bi/PDMSコンポジットフィルムのUV-vis-NIR透過スペクトルならびに (B) GMO:Yb-Bi/PDMSコンポジットフィルム修飾シリコン太陽電池のI-V曲線

性は結晶性シリコン太陽電池に適したものであったが、その蛍光効率の低さが足枷となり、十分な変換効率向上は達成できなかった。ただし、現在までに、合成法の異なる手法もトライしており、やや粒子は大きいものの蛍光特性の大幅な改善には成功している。したがって今後の展開としては、ナノ粒子化を達成するための合成方法を確立することで、課題であった蛍光効率を改善しつつもナノサイズを実現する蛍光体の開発を目指す。

本助成金による主な発表論文、著書名

[学会発表実績]

- 1) 半谷泰生, 長谷川拓哉, 武田隆史, 殷澍, 太陽電池応用に向けた波長変換型ナノ蛍光体 $\text{Gd}_2\text{MoO}_6\text{:Bi,Yb}$ の合成, 第21回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 2021年12月9-10日, オンライン.
- 2) 半谷泰生, 長谷川拓哉, 中西貴之, 武田隆史, 殷澍, ダウンコンバージョン型ナノ蛍光体 $\text{Gd}_2\text{MoO}_6\text{:Bi,Yb}$ の合成と近赤外蛍光特性, 第38回希土類討論会, 2022年5月11-12日, 熊本.
- 3) T. Hangai, T. Hasegawa, T. Nakanishi, T. Takeda, S. Yin, Solvothermal synthesis and NIR luminescence of $\text{RE}_2\text{MoO}_6\text{:Bi,Yb}$ (RE=Gd,Y,Lu) nanophosphor, 令和4年度化学系学協会東北大会, 2022年9月17-18日, 盛岡.
- 4) 【Invited】Takuya Hasegawa, Development of NIR-luminescent nano-phosphor materials for enhancement of photovoltaic efficiency of c-Si solar cell, 2022 Annual Joint Symposium Tohoku Univ. & Taipei Tech, 2022年11月28日, オンライン.
- 5) 【発表予定】半谷泰生, 長谷川拓哉, 許健, 中西貴之, 武田隆史, 殷シュウ, Revealing the sensitization mechanism of NIR luminescence in Bi^{3+} -doped $\text{Gd}_2\text{MoO}_6\text{:Yb}$ nanophosphor, 第61回セラミックス基礎科学討論会, 2023年1月7-8日, 岡山.