

整理番号	H - J - 058	報告者氏名	篠崎 健二
------	-------------	-------	-------

研究課題名

フッ素ドーピングを利用したガラス構造制御による高効率波長変換ガラス部材の開発

<代表研究者> 機関名：国立研究開発法人 産業技術総合研究所 職名：研究員
氏名：篠崎 健二

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

近年申請者らは、希土類イオン賦活 BaF_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 系の酸フッ化物ガラスにおいて、極めて高い蛍光量子効率 (97%) を報告した [K. Shinozaki et al. *Optical Materials* 2014]。すなわち、吸収した近紫外光の 97% を赤色光へ波長変換変換できる。また、近紫外域での励起において、典型的な市販赤色蛍光体 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (通称 YOX) の約 3 倍の蛍光強度を実現している。ガラスにおいて、典型的結晶蛍光体を超える高い発光効率および発光強度を初めて実現した。

本研究課題では、これをさらに発展させ、(1) 構造の紹介な解析及びモデリングと、(2) 発光特性の向上、そして(3) 結晶化への効果の検討を行った。ガラス構造解析のため、X 線全散乱および EXAFS、NMR から、 MgF_2 - BaO - B_2O_3 ガラスの構造を調査した。NMR や EXAFS など各種の分光手段により構造解析した。更に MD および RMC にて構造をシミュレーションした。その結果、希土類イオンサイトと考えられる Ba サイトはフッ化物に囲まれた局所構造を取りやすく、一方で酸素イオンは B の周囲に集まり、アニオンが分離しやすいことが示唆された。Zn は両方のアニオンと結合しやすいので、それぞれの領域を架橋していることが示唆された。

このような構造を取ることを利用して発光サイトがフッ化物に囲まれており、また、適度に歪んだサイトを取ることが示唆された。希土類イオンの非輻射失活速度はフォノンエネルギーに依存するためフッ化物が配位するとフォノンエネルギーは下がる。一方で、フッ化物はイオン結合性なので球面配位を好むため、希土類イオンサイトの非対称性が下がる傾向がある。希土類イオンサイトの非対称性が低くなるほど遷移確率は低くなるので、単純なフッ化物の配位だけでは遷移確率が下がってしまい、発光強度が低下する。一方で、マトリックスが酸化物であり、局所構造がフッ化物に配位された本ガラスでは、好適な配位環境を作ることができ、非常に高い発光強度と発光効率を示すことが明らかになった。

太陽光利用において SQ 限界の効率を超えるためのキーである未利用波長の効率を高める方法としてアップコンバージョン発光材料が期待されている。近赤外光を可視光などより短波長に変換する材料であるが、この過程には長い非輻射緩和時間が求められる。フォノンエネルギーの寄与が支配的であるため、上記材料ではアップコンバージョンを観測できなかった。そこで、局所構造の制御を利用して核形成を誘起し、透明ナノ結晶化させることでアップコンバージョン発光に成功した。

< 研究発表（口頭、ポスター、誌上別） >

・ 査読付き論文

[1] Kenji Shinozaki, Sohei Sukenaga, Hiroyuki Shibata, Tomoko Akai

“Effect of Mg²⁺ and fluorine on the network and highly efficient photoluminescence of Eu³⁺ ion in MgF₂-BaO-B₂O₃ glasses”

Journal of the American Ceramic Society (in press).

[2] Kenji Shinozaki, Ryota Konaka, Tomoko Akai

“Synthesis of new transparent borate-based BaF₂ nanocrystallized glass by formation of nucleation sites induced by rare earth ions”

Journal of the European Ceramic Society (in press)

[3] Kenji Shinozaki

Design of Crystallization of Oxyfluoride Glasses Based on Local Structure of Fluorine

Journal of the Ceramic Society of Japan vol. 126, pp 684-692 (2018).

・ 口頭発表

[4] Kenji Shinozaki

“Impact of ZnO on Glass Structure and Crystallization of BaF₂ Nanocrystals in Fluoroborate Glass”

35th International Korea-Japan Seminar on Ceramics (KJ-Ceramics35)、江陵市（韓国）、2018/11/23（国際、招待講演）

[5] Kenji Shinozaki

Synthesis of New Oxyfluoride Glasses Showing Highly Efficient Photoluminescence by Fabricating Fluoride Migration

6th assembly of Advanced Energy Materials World Congress (AEMWC 2018)、ストックホルム、2018/11/07（国際、招待講演）

[6] Kenji Shinozaki, Tomoko Akai

“Upconversion luminescence of Er³⁺ ions in new transparent glass-ceramics with BaF₂ nanocrystals in BaF₂-ZnO-B₂O₃ system and formation of BaF₂-like migration in the glass”

59th Meeting on the Glass and Photonic Materials (ICG2018)、Yokohama (Japan)、2018/09/26（国際、一般口頭）

[7] 篠崎 健二、赤井 智子

希土類イオン添加が及ぼす BaF₂-ZnO-B₂O₃ ガラスの結晶化挙動への効果

日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム、名古屋、2018/09/06

[8] 篠崎 健二

ガラス構造制御に基づく新規フッ化物ナノ結晶化ガラスの創製

日本セラミックス協会関西支部 第 13 回 学術講演会、姫路、2018/07/27

・ ポスター発表

[7] Kenji Shinozaki, Sohei Sukenaga, Hiroyuki Shibata, Tomoko Akai

Fluoride Layer-Like Structure in New Fluoroborate Glasses with Highly Efficient Photoluminescence

59th Meeting on the Glass and Photonic Materials (ICG2018)、Yokohama (Japan)、2018/09/26（国際）

篠崎 健二、岡田 豪、河口 範明、柳田 健之

新規ホウ酸ベースの Eu 添加 BaF₂ ナノ結晶化ガラスの創製と蛍光及びシンチレーション特性

第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、2018/09/20

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

・目的と経過

エネルギー問題への対応として、自然エネルギーへのシフトが急務である。特に太陽光を利用した発電システムへの期待度は大きい。さらなる普及のためには発電量あたりのコストを下げることでペイバックタイムを短縮することが求められる。現在主流の単結晶シリコン太陽電池のモジュール価格に占める Si 材料と単結晶のウェハー化の割合が大きく、コストの縮減は容易ではないことから、単位面積あたりの発電量を高めることでペイバックタイムを短縮する試みがなされている。波長変換効率の低い光を高度に利用するアプローチとしてタンデム型なども研究されているが、システムとして複雑になり、発電量あたりの導入コストなどの課題があり、普及には時間を要するであろう。より簡便に現行のシリコン系太陽電池の効率を向上させる取り組みとして、太陽電池表面に貼付あるいは封止シートとして利用することで変換効率の低い波長を変換効率の高い波長に変換する波長コンバーターが研究されている。波長変換を行うことで発電効率を向上させる研究として、高い波長変換効率を得られる無機結晶あるいは有機系蛍光体を対象とされる場合が多いが、蛍光体を基板に塗布、あるいは樹脂に分散させ貼付して利用する必要がある。一方で、申請研究ではカバーガラスに用いられるようなガラス材料そのものを対象とする。しかし、一般にガラス発光効率および発光強度は結晶蛍光体に比べると小さく、実用的な発光特性が得られていない。その原因は、ガラスはランダム構造なので中・長距離構造の設計やサイトの設計は不可能であり、好適な発光サイトだけを作り出すことはできず、同時に発生する失活サイトのために発光特性を失うためであると考えられている。申請研究はガラスへの繊細に設計された短距離構造によって中・長距離構造を創発することで、これまでのガラスの機能性を制限してきたランダム性という障害を突破する。これにより、ガラスにおいても結晶に匹敵する蛍光特性を実現し、太陽光の波長変換に好適な新規ガラス材料を実現することを目的として研究を行ってきた。

本研究では特に、従来行ってきた紫外光をシリコン太陽電池が効率的に動作する赤外光に変換するダウンコンバージョンだけでなく、アップコンバージョンに注目した。アップコンバージョンを用いることで、シリコン半導体が吸収できない赤外光（1200nm 以上）の光子 2 光子を発電可能な波長の光 1 光子に変換する事ができるので、未利用の赤外光が利用できるようになることから、太陽電池の理論限界を規定する Shockley-Queisser (S-Q) 限界 (32%) を超える高効率の太陽電池の実現の鍵となると期待される。無機系では、希土類イオンの多段階励起の過程を利用して、エネルギーの低い 2 個以上の光子を 1 光子に変換するアップコンバージョン (以下 UC) 材料が注目されている。高い効率を実現するには、充分大きなエネルギー密度を実現することと、励起状態の寿命が長い材料の選択が鍵である。ガラスファイバーでは極小空間に光を閉じ込めることができるので、大きなエネルギー密度が得られると期待される。

近年申請者らは、希土類イオン賦活 $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系の酸フッ化物ガラスにおいて、極めて高い蛍光量子効率 (97%) を報告した [K. Shinozaki et al. Optical Materials 2014]。すなわち、吸収した近紫外光の 97% を赤色光へ波長変換変換できる。また、近紫外域での励起において、典型的な市販赤色蛍光体 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ (通称 YOX) の約 3 倍の蛍光強度を実現している。ガラスにおいて、典型的結晶蛍光体を超える高い発光効率および発光強度を初めて実現した。このような背景から、ガラス構造を制御することでアップコンバージョン発光についても高い特性が期待できると考え、本研究課題では、これをさらに発展させ、(1) 構造の紹介な解析及びモデリングと、(2) 発光特性の向上、そして(3) 結晶化への効果の検討を行った。

・結果と考察

ガラス構造解析のため、X 線全散乱および EXAFS、NMR から、 $\text{MgF}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ ガラスの構造を調査した。NMR や EXAFS など各種の分光手段により構造解析した。更に MD および RMC にて構造をシミュレーションした。その結果、希土類イオンサイトと考えられる Ba サイトはフッ化物に囲まれた局所構造を取りやすく、一方で酸素イオンは B の周囲に集まり、アニオンが分離しや

すいことが示唆された。**Zn** は両方のアニオンと結合しやすいので、それぞれの領域を架橋していることが示唆された。このような構造を取ることを利用して発光サイトがフッ化物に囲まれており、また、適度に歪んだサイトを取ることが示唆された。希土類イオンの非輻射失活速度はフォノンエネルギーに依存するためフッ化物が配位するとフォノンエネルギーは下がる。一方で、フッ化物はイオン結合性なので球面配位を好むため、希土類イオンサイトの非対称性が下がる傾向がある。希土類イオンサイトの非対称性が低くなるほど遷移確率は低くなるので、単純なフッ化物の配位だけでは遷移確率が下がってしまい、発光強度が低下する。一方で、マトリックスが酸化物であり、局所構造がフッ化物に配位された本ガラスでは、好適な配位環境を作ることができ、非常に高い発光強度と発光効率を示すことが明らかになった。

太陽光利用において **SQ** 限界の効率を超えるためのキーである未利用波長の効率を高める方法としてアップコンバージョン発光材料が期待されている。近赤外光を可視光などより短波長に変換する材料であるが、この過程には長い非輻射緩和時間が求められる。フォノンエネルギーの寄与が支配的であるため、上記材料ではアップコンバージョンを観測できなかった。そこで、局所構造の制御を利用して核形成を誘起し、透明ナノ結晶化させることでアップコンバージョン発光に成功した。フッ素は全元素中で最も大きな電気陰性度を持ち、**BaF₂** はアニオンとカチオンの電気陰性度差が非常に大きいことから典型的なイオン結合性の結晶である。一方、典型的なガラス網目形成酸化物の一つである **B₂O₃** は **B** と **O** の電気陰性度差が比較的小さいため共有結合性を持つ。その結合性の違いに由来してか、**BaF₂-B₂O₃** ガラスは分相しやすい。この **BaF₂-B₂O₃** ガラスに中間くらいの電気陰性度のカチオン (**Mg, Al, Zn** など) を添加すると、フッ素の環境は大きく変化する。筆者らはこれに注目し、**BaF₂-Al₂O₃-B₂O₃** ガラスや **MgF₂-BaO-B₂O₃** ガラスでは希土類イオンの添加によって **90%** を超える内部量子収率を示すなど、優れた蛍光ガラスの開発に成功した[12, 13]。蛍光特性だけではなく、結晶化に注目すると興味深い挙動を示す。ここでは、**ZnO** 添加の効果に注目したい。**ZnO** 含有量を変えながら **Er³⁺添加(33.3-x/3)BaF₂-xZnO-(66.7-x)B₂O₃** ガラスを熔融急冷法により作製した。¹⁹F-NMR 測定の結果、**BaF₂-B₂O₃** ガラスでは **F-Ba** として存在しているが、**Zn** が入ると全て **F-Ba** に由来するピークは消失し、**Ba-F-Zn** に変化した。熱処理すると、**ZnO** を添加していないガラスでは顕著に分相するが、**ZnO** を添加するとマクロな分相は観察されなくなった。このように、中間くらいの電気陰性度のカチオンを加えると、ガラス中のフッ素の環境や分相傾向が制御できることがわかった。さらに、**x=0-30** では熱処理しても結晶化しなかったが、**x=40** のガラスを熱処理するとナノ結晶が析出した。**ZnF₂-BaO-B₂O₃** 熱処理結晶化ガラスは **~5 nm** のナノ結晶が析出し粒径、粒度分布いずれもアルミノケイ酸塩系における既報の値よりかなり小さい。ホウ酸塩ガラスであり、アルミノケイ酸塩ベースの酸フッ化物ガラスのような拡散バリアの発生や、結晶化に伴う粘性の急上昇は期待できないため、結晶化のメカニズムは従来の酸フッ化物ガラスのナノ結晶化とは異なることが示唆される。融液を急冷しガラス化したときにはすでに膨大な数の核形成サイトが発生、あるいは結晶に類似した組成、密度のクラスターが構造として先天的に存在するならば、このようなナノ結晶化が説明できると考え、以下のように検証を行った。

Er³⁺添加(33.3-x/3)BaF₂-xZnO-(66.7-x)B₂O₃ ガラスを熔融急冷にて作製し、熱処理等一切行わず急冷試料のアップコンバージョン測定を行った。XRD 測定から全てのガラスで典型的なハローパターンを示し、結晶化していないことを確認した。興味深いことに、**ZnO** 含有量が増えるとアップコンバージョン発光を示すことがわかった。アップコンバージョン発光を示すには、非輻射緩和速度が十分遅い系である必要がある。非輻射緩和速度はフォノンエネルギーに大きく依存する。アップコンバージョン発光は通常、フォノンエネルギーの小さいフッ化物ガラス (**ZrF₄** 系で **~500 cm⁻¹**) やテルライト系 (**~700 cm⁻¹**) などで観測される現象である。一方、ホウ酸塩は最大フォノンエネルギーが **~1400 cm⁻¹** と非常に大きく、アップコンバージョン発光は本来示さない。結晶が析出していないにもかかわらず、このホウ酸ベースのガラスがアップコンバージョン発光を示す理由は、フッ化物リッチな局所構造が希土類イオン周囲に存在するからではないかと考えている。ガラス構造をモデリングするため、分子動力学シミュレーションを行った。酸化物マトリックス中でフッ化物が凝集したオングストロームオーダーの微構造を作っていることがわかる。この様なフッ素リッチな環境中に **Er³⁺** が固溶した場合、ホウ酸塩ガラスであっても希土類周辺は局所的に低フォノンエネルギーとなり、アップコンバージョン発光を示すのではないかと考えている。ガラスはランダムな構造、と一言で言っても、実際はマイクロ偏析など原子レベルで見ると組成の偏りを先天的に持っていることが知られている。特にアニオンを混合すると結合性に顕著な差ができ、フッ化物の偏析が現れやすいのではないかと考えている。フッ化物リッチな偏析や分相を形成するならば、結晶に類似した組成領域をガラス中に誘起しやすいということが示

唆される。このような組成の偏りやすさは、核形成過程の最初のステップである、結晶に類似した組成ゆらぎを発生させやすいガラス系であると考えられる。ガラス構造をさらに詳細に調査するため、X線全散乱測定を行い、2体相関関数(PDF)の解析を行った。ZnOを添加すると、短距離構造であるBa-(O,F)やB-(O,F)に帰属されるピーク位置はほぼ変化しないが、Ba-Ba距離に帰属されるピークが短距離側にシフトした。このとき、40ZnO添加のガラスではBa-Ba間隔がBaF₂結晶中のBa-Ba距離に一致する。すなわち、結晶と類似した距離(密度)の相関が現れやすい構造をとっていると考えられる。この距離が結晶に近いとBaF₂が析出し、結晶の距離より遠いZnO量が少ない組成では結晶化しないのは、結晶に類似した密度(結合距離)状態を作るために必要な活性化エネルギーが非常に大きいためでは無いかと推測している。また、先天的に結晶と類似した距離の相関を持っていれば、結晶化のための活性化エネルギーは小さくなるであろう。熱処理結晶化前後のガラス及び結晶化ガラスのアップコンバージョンスペクトルを計測した。結晶化によりアップコンバージョン発光の強度は30倍程度に上昇するが、強度が小さいだけでガラスの発光スペクトルの形状は結晶の発光スペクトルと非常に類似していることがわかる。発光スペクトルの形状は、希土類周囲の環境に強く影響される。ガラスと結晶が類似した発光スペクトル形状を持つということは、急冷されたガラスの中にすでに結晶のような配位構造が希土類周囲に形成していることを示唆している。すなわち、希土類が固溶しているサイトは結晶と構造的にも類似性があると考えられる。また、プローブとして入れた希土類イオンが核形成サイト形成に重要な役割を果たしているようであり、析出した結晶粒径は希土類イオンの量に大きく影響する。希土類イオンはBa²⁺に比べ大きなカチオン場強度($F=Z/r^2$)を持つことから、フッ素イオンを強く引きつけ、結晶のような構造のサイトを作る役割を担っているのではないかと考えている。以上のことから、本ガラスのナノ結晶化機構は、結晶と類似した組成、密度、配位(構造)を持つクラスターがガラス中に発生し、核形成サイトとして働くことで核形成速度を著しく促進し、わずかに結晶成長ただけで結晶化が終了するためであると結論した。