

# 波長変換素子の光量解析法

Method of Quantitative Analysis of Fluorescent Light

鈴木 啓介\*<sup>1</sup>  
Keisuke Suzuki

稲田 聡\*<sup>1</sup>  
Satoshi Inada

谷 辰夫\*<sup>2</sup>  
Tatsuo Tani

## Abstract

A fluorescent dye is a wavelength shifting material that absorbs light of a broadband spectrum of light such as sunlight and artificial illumination, and fluoresces by converting it into light of specific wavelengths.

In this study, the authors have developed, instead of using the ray-tracing method, the computer program named "method of quantitative analysis of fluorescent light" which calculates output energy of fluorescent material in a flat plate shape.

We tested the program whether it was proper to analyze the flat plate type fluorescent material by photodiode(S1087). It is confirmed that the calculated values by this program agree with the measured ones for the flat plate sample from 1 to 5mm in thickness and red in color.

And then we also research on improving the efficiency of CdS/CdTe solar cell whose spectrum - response had high sensitivity in long wavelength(500-900nm) by using this program.

**Key Words**: fluorescent dye, wavelength shifting, calculation of fluorescent light, optical characteristics,

蛍光染料, 波長変換, 蛍光量計算, 工学的特性

### 1.序論

現在, 新エネルギーとして期待されている太陽電池や地球にとって酸素の重要な供給源である植物には, 光を吸収するときに特有の波長選択性がある。例えば CdS/CdTe の太陽電池であれば 500nm 以上の赤色光をよく吸収し, 光合成を行う植物は基本的に青, 赤色光をよく吸収する。そこで筆者らは波長変換材料によって, 太陽光を被照射物の分光感度に適した波長分布の光に変換し, 変換効率を向上させる研究を行っている。

波長変換材料の一種である蛍光染料をアクリルにドープした波長変換素子は, その加工の困難さから平板状や円柱状のものが多く用いられている。しかし, 現在光路解析のソフトウェアは数々あるが, 分光スペクトルや色素の発光, 吸収を考慮したソフトは見あたらないため, 波長変換素子の出力特性を解析することは出来ない。そこで筆者らは平板波長変換素子をさらに薄い平板の積み重ねとして考えることにより, 分光スペクトル及び蛍光色素の発光, 吸収, 再吸収を考慮した光量解析法を構築した。これにより入射光のスペクトル, 被蛍光照射物の分光感度が取得できれば, 波長変換素子による光利用効率向上を計算することが可能となった。また本稿ではその光量解析シミュレーション法を用いて波長変換素子の太陽電池への応用についても検討を行った。

### 2.蛍光染料による波長変換

まず波長変換材料の一種である蛍光染料の特性, また蛍光染料をアクリルに添加して利用した際に生じる基礎的な光学的特性を本章で述べる。

#### 2.1.蛍光染料の吸収帯と発光帯

ある種の蛍光染料は幅広いスペクトルの光を吸収した後, 材料特有の波長で鋭く蛍光する波長変換材料として知られている。蛍光染料は基本的に短い波長の光を吸収し長い波長の光を発光する<sup>[1]</sup>が, そのスペクトル帯は染料の種類により様々である。

本稿で使用した染料(BASF 社 Lumogen F Red 300)は, 表 1 に示す仕様となっているが, 具体的な吸収, 発光スペクトル特性を取得する必要がある。そこで, その蛍光染料を酢酸エチルに溶かし, 分光光度計用セルに入れ, その波長別透過特性を分光光度計(日立製作所製 U-3210)により測定し, 波長別吸収率を計算した。また波長範囲は, 380nm から 780nm までで, 4nm 毎に得られるようにした。

表 1: Lumogen F Red 300(BASF 社)

| 製品名    | Lumogen F Red 300                  |       |
|--------|------------------------------------|-------|
| 質量密度   | 1.4g/cm <sup>3</sup>               |       |
| 最大吸収波長 | In CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 578nm |
|        | In PMMA                            | 578nm |
| 最大蛍光波長 | In CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 613nm |

\*1 東京理科大学工学部大学院生

\*2 東京理科大学教授・工博 (東京都新宿区神楽坂 1-3)

Postgraduate Student of Science Univ. of Tokyo.

Prof. Dept of Electrotechnology, Science Univ. of Tokyo.

また測定対象の蛍光染料を酢酸エチルに濃度 0.02%で溶解し,分光光度計用セル(ジーエルサイエンス製)に入れ,分光蛍光光度計(日立製作所製 F-2000)によってその波長別蛍光特性を求めた.酢酸エチルのみを石英ガラスのセルに入れて測定した値を差し引いて図 1 に吸収特性と発光特性を示す.

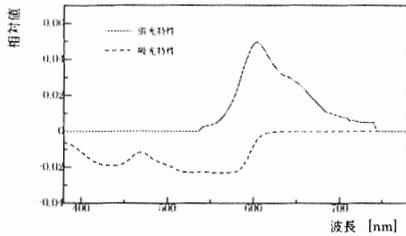


図 1:吸収特性と発光特性

2.2.アクリルに添加した波長変換素子の光学的特性

蛍光染料は酢酸エチルなどの有機溶媒に溶かすことにより波長変換材料として利用することができるが加工しにくいいため,アクリルやガラスに添加することにより,平板形など加工しやすい波長変換素子として扱う必要がある.

そこで本稿では前述の染料をポリメチルメタアクリレート(Polymethyl Methacrylate:PMMA,屈折率=1.49)に溶かし波長変換素子として利用した.

この PMMA は屈折率が 1.49 であり,平板の PMMA を用いた場合,蛍光分子は素子内で全方位に光を発するが,屈折率の関係からすべての蛍光が素子外に出力するわけではない.素子内で損失がなければ各面から出力する蛍光の量はその形状にかかわらず均一であるが,蛍光色素による蛍光の再吸収などの損失を考慮すると出力する蛍光の量は各面によって異なる.図 2 に反射の様子を立体的に見たところを示す.臨界角  $\theta_w$  はスネルの法則より式(1)で示され,素子内で反射や再吸収などによる損失がない場合,その臨界角に対する球扇体の体積  $V'$  の式(2)と球の体積  $V$  との比の式(3)を用いて,出射面から出力される蛍光の割合  $R$  は

$$\theta_w = \sin^{-1} \frac{1.0}{1.49} = 42.16 [\text{度}] \dots\dots\dots (1)$$

$$V' = \frac{2\pi^2 h}{3} \dots\dots\dots (2)$$

$$R = \frac{V'}{V} = \frac{1 - \cos \theta_w}{2} = 0.1293 \dots\dots\dots (3)$$

となり,蛍光物質からでた蛍光は平板 PMMA の各面からそれぞれ 12.93%放出される.

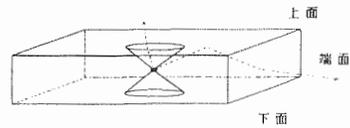


図 2: 界面における反射の様子

また PMMA 自体の透過率を分光光度計 U-3210 で測定したところ 93%となった.厚さによる違いがほとんど測定されず,7%は界面(入射面と出射面)で反射したことを示している.表面の細かい凹凸,よごれによる誤差を考慮すればほぼ理論値である 8%が得られた.この値はフレネルの式<sup>[2]</sup>より求めた PMMA 表面の反射率が 4%と同じ値である.

また,この PMMA を用いた平板波長変換素子は光閉じ込め効果を利用した集光器としても注目されており,その研究も多く行われている.<sup>[5]</sup>

2.3.屈折率より導かれる蛍光出力の割合

通常平板の波長変換素子を用いる時,端面だと面積が小さいため,上面か下面からの出射光を利用したい.しかし前述したように平板の波長変換素子においてその界面が鏡面である場合,素子の上,下面からはそれぞれ 12.93%ずつしか蛍光が射出しないため,その蛍光を利用するのは大変困難である.そこで平板素子に接する媒質の屈折率を調整することにより,特定の面から蛍光出射光を効率よく取り出すことに注目し計算を行った.

PMMA に接する物質の屈折率は蛍光の臨界角に大きな影響を及ぼし<sup>[3]</sup>,臨界角が変わることで,PMMA から出ることのできる蛍光量が変化する.例えば出射面側の媒質を水(屈折率 1.33)とした時,その臨界角  $\theta_w$  は,

$$\theta_w = \sin^{-1} \frac{1.33}{1.49} = 63.23 [\text{度}] \dots\dots\dots (4)$$

となり式(3)をもちいて出射面から出力される蛍光の割合は  $R=0.2748$  と計算された.しかしこれに加え上面(入射面:接する媒質の屈折率 1.0)で反射される蛍光のうち出射面で出力される蛍光が,上面で出力する割合を  $R_u$  とすると  $R' - R_u = 27.48 - 12.93\% = 14.55\%$ (全体の蛍光のうち)だけ存在する.よって出射面から出力される蛍光の割合  $R_o$  は

$$R_o = R' + R' - R_u = 0.4203 \dots\dots\dots (5)$$

と計算され 42.03%となった.出射面が接する媒質が異なる屈折率の場合についても式(6)により計算を行うことができ,図 3 に平板波長変換素子の片面(出射面側)の屈折率を変化させた時の,全蛍光量

に対する出射面から出る蛍光の割合の理論値を示す.

$$\eta_o = 1 - \cos\{\sin^{-1}(n_o / 1.49)\} - 0.1293 \dots \dots (6)$$

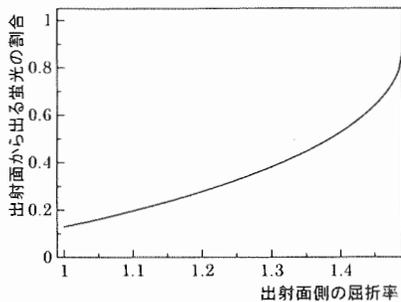


図 3: 出射側の屈折率に対する蛍光出力

これより屈折率の大きい物質を PMMA の出射面側に入れると、蛍光がより出て来やすくなるのがわかる。例として、空気(屈折率 1.0)の場合 12.93%, 水(屈折率 1.33)<sup>[4]</sup>の場合は入射面で反射し出射面から出力する蛍光を考慮に入れると 42.03%が 出射面から放出される。つまり PMMA と蛍光の光を当てようとする対象物の間に空気の代わりに水を入れると理論的には 3.25 倍の出力増が見込まれる。ただしこれは素子内において各損失を無視した場合であり、実際には素子内における再吸収が影響すると考えられる。

### 3. 光量解析シミュレーション法

#### 3.1. シミュレーション手法の概要と前提条件

波長変換材料の一種である蛍光染料や、それを PMMA に添加した波長変換素子は前章において述べたような光学的特性を有しているが、厳密には蛍光色素による蛍光の再吸収などをさらに考慮に入れ、その出射特性を解析する必要がある。

そこで筆者らは平板波長変換素子をさらに薄い平板状の波長変換素子の積み重ねとして考えることにより蛍光染料の吸収、発光、再吸収を考慮に入れ、あるエネルギーと波長分布を持つ光が平板波長変換素子に入射した時の出射光のエネルギーと波長分布つまり「量」と「質」を近似的に求める手法を構築した。これにより入射光の波長分布、被蛍光照射物の分光感度が取得できれば、波長変換素子を利用した場合の光利用効率向上を計算することが可能となる。

図 4 にこの手法(光量解析法)の概念図を示す。

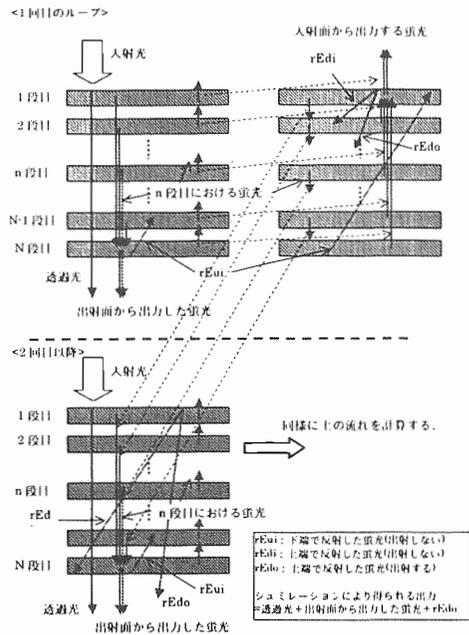


図 4: 光量解析法の概要

この手法では以下のことを前提条件として計算を行っている。

- i. 蛍光分子からは全方向に発光する。
- ii. 蛍光分子からの発光は吸収光の波長にかかわらず一定の分光特性を示す。
- iii. PMMA の屈折率は 1.49 であり、フレネルの式より PMMA 表面の反射率は 4% である。
- iv. ストークスの定理<sup>[1]</sup>に従う。

シミュレーションにより得る結果は入射光に対する透過光、出射面(図の下側)から出力される蛍光のエネルギーである。

ここで発光した蛍光を以下の 4 種類に分類して計算を行う。

- ・ 図の下方(出射面側)に発光してそのまま出力するもの。【Ed とする】
- ・ 上方に発光して上端で全反射し、上下面の屈折率の違いにより下面(出射面)からは出力するもの。【図中の rEdo】
- ・ 周囲の媒質と PMMA の相対屈折率から上下面からは出力せずに反射を繰り返しながら側面へ向かうもの。【図中の rEui, rEdi】

このうち出射面から出力する蛍光は Ed, rEdo であるが、rEui, rEdi の蛍光もまた蛍光染料により再吸収され、上記の 4 種類の蛍光へと再変換される。この再吸収の計算を正確に行うために本光量解析法では蛍光を上記 4 種類を独立して各自計算を行って

いる。また図4に示すように繰り返し計算を行うことによって、定常状態の蛍光射出特性を近似している。最終的に射出面から出力される蛍光は定常状態における  $E_d$ ,  $rEdo$  であるが、再吸収により発光した蛍光は  $E_d$  の値に反映されている。

3.2.フローチャート

図5に本方式をコンピュータでプログラミングするために用いたフローチャートを示す。

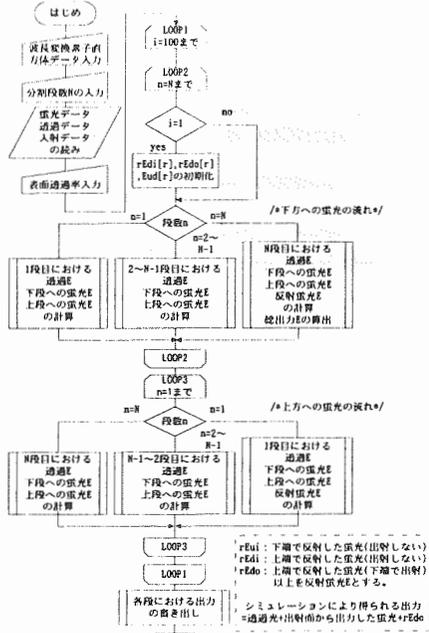


図5:光量解析法フローチャート

図5に示すように、入射光の波長分布[入射データ]、波長変換素子の透過率[透過データ]、蛍光の波長分布[蛍光データ]を与えることにより、平板波長変換素子の射出特性を解析が可能である。

下方への蛍光の流れ(射出面側)と上方への蛍光の流れを別々に計算を行い、上方への蛍光の再吸収による下方への蛍光の変化分は次のループに組み込まれる。この計算を繰り返すことにより、変化分が微小な値となり射出する蛍光の値が収束する。

また、入射面、射出面が接する媒質の屈折率により反射する蛍光と素子から出力する蛍光の比率が最上段(n=1),最下段(n=N)で変化するが、その間(n=2~N-1)では屈折率が同じ媒質と接しているため、常に蛍光は上下50%ずつ出力するとしている。

以上の手順、条件により、入射光の分光分布、波長変換素子の透過率、蛍光の分光分布から平板波長変換素子の射出光特性を得ることできる。

4.光量解析法の妥当性の検証

4.1.実験方法

前章で示した光量解析法の妥当性を検証するために、分光感度が既知のセンサー(S1087:浜松フォトニクス株式会社製)と図6で示される実験装置を用いて検証実験を行った。表2にS1087の仕様を示す。

表2:S1087の仕様

| 型名                     | S1087              |
|------------------------|--------------------|
| 有効受光面積                 | 1.6mm <sup>2</sup> |
| 最大感度波長                 | 560nm              |
| 短絡電流 100lx             | 0.16μA             |
| 短絡電流の温度係数              | -0.01%/°C          |
| 暗電流 V <sub>R</sub> =1V | 10pA               |
| 暗電流の温度係数               | 1.12%/°C           |

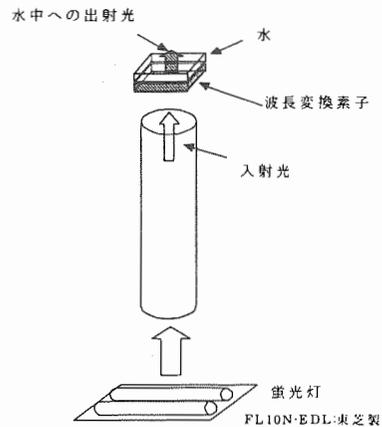


図6:光量解析法検証実験装置

入射光として用いた蛍光灯(FL10N-EDL:東芝製)は赤外成分の少ない昼白色の光源であり、入射光を極力直線光とするために筒を用いている。その入射光のスペクトル分布を分光放射輝度計(PR-650:PHOTO RESERCH社製)によって測定し、波長変換素子に入射する入射エネルギーをS1087により数点測定した。入射光のスペクトル分布及びS1087の分光感度特性を図7に示す。

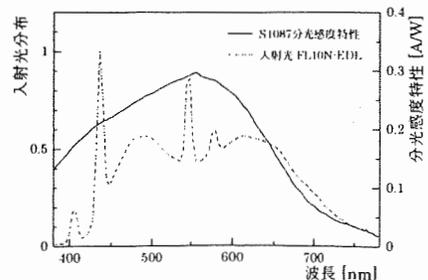


図7:入射光のスペクトル分布

蛍光染料(BASF社 Lumogen F Red 300)をPMMAに0.02%の濃度で溶かした波長変換素子は、出射面103×103mm<sup>2</sup>、厚さは1,2,3,5mmの4種類を用意し、蛍光を多く出力させるために出射面を水で覆った。各厚さにつき、入射光の測定と同様に射出光のエネルギーをS1087によって測定し、入射光との出力比を測定した。

4.2.測定結果及び実測とシミュレーションの比較

図7に示す波長分布を持つ入射光を厚さ1,2,3,5mmの4枚の平板状波長変換素子に照射したとき、各厚さの波長変換素子から出力する射出光をS1087により短絡電流値を数点測定し、波長変換素子を使用しない場合(入射光)と比較を行った。その結果を表3に示す。

表3:S1087による実測値

| 波長変換素子 | 平均短絡電流値 [nA] | 出力比   |
|--------|--------------|-------|
| なし     | 153.82       | 1.000 |
| 1mm    | 100.42       | 0.653 |
| 2mm    | 83.50        | 0.543 |
| 3mm    | 71.42        | 0.464 |
| 5mm    | 61.67        | 0.401 |

次に図7に示される波長分布を持つ光を入射光としたとき、光量解析法により各厚さにおける波長変換素子の射出側からの出力を計算した。その結果を図8に示す。

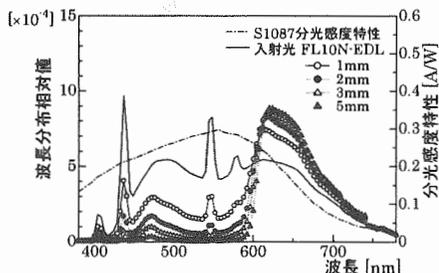


図8:シミュレーション結果

さらに光量解析法で求めた各出力値にS1087の分光感度を掛け合わせた値と、波長変換素子なしの出力値との比を表4、実測との比較を図9に示す。

表4:光量解析法による出力比と実測との誤差

| 波長変換素子 | 出力比   | 実測との誤差 |
|--------|-------|--------|
| なし     | 1.000 | 0.00%  |
| 1mm    | 0.674 | 3.27%  |
| 2mm    | 0.528 | 2.80%  |
| 3mm    | 0.458 | 1.46%  |
| 5mm    | 0.400 | 0.28%  |
|        | 平均誤差  | 1.95%  |

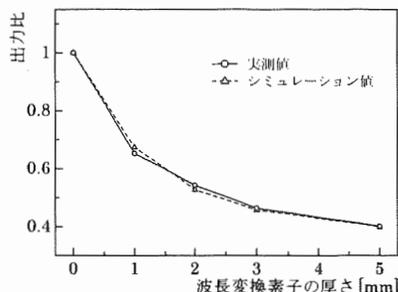


図9:実測値とシミュレーションの比較

表4、図9から光量解析法による波長変換素子の射出特性のシミュレーションは実測した値に対し誤差が平均2%未満となり、妥当であると考えられる。

波長変換素子の分割段数は10段程度でもその出力値は収束するが、分割段数を多くすればするほど精度の高い結果が得られるため、各厚さにおいて100段とした。素子の厚さが1mmにおいて誤差が大きいのは、本光量解析法が厚さの薄い素子において繰り返し計算による再吸収の計算が過剰であるためだと考えられる。

5.光量解析法のCdS/CdTe太陽電池への応用

波長変換素子及びその光量解析法の応用例としては、分光感度が赤に偏っているCdS/CdTe太陽電池への適用や、光合成<sup>[6]</sup>(二酸化炭素固定用のバイオリアクタなど)への適用などが考えられる。本論文ではCdS/CdTe太陽電池への応用について光量解析法を用いて検討を行う。

5.1. 光量解析法のCdS/CdTe太陽電池への適用

まず、入射光を蛍光灯(FL10N-EDL)とし波長変換素子とCdS/CdTe太陽電池の間に水を介した状態における出力シミュレーションを前章の検証実験と同じ条件で行い、実測値と比較することによりその精度を検証した。

使用した太陽電池はCdS/CdTe太陽電池(松下電池工業株式会社製BP-111108C)で、大きさは110mm×110mmである。表5に仕様を示す。

表5:CdS/CdTe太陽電池の仕様

| 型式   | BP-111108C<br>松下電池工業株式会社製 |
|------|---------------------------|
| 開放電圧 | 12.0V                     |
| 短絡電流 | 84.0mA                    |
| 動作電圧 | 8.0V                      |
| 動作電流 | 76.0mA                    |

まず、入射光(FL10N-EDL)を厚さ 1,2,3,5mm の 4 枚の平板状波長変換素子に照射し、水を介した状態で各厚さの波長変換素子からの出射光を CdS/CdTe 太陽電池によって測定した。短絡電流値を測定し、波長変換素子を使用しない場合(入射光)と比較を行った。その結果を表 6 に示す。

表 6: CdS/CdTe 太陽電池による測定値

| 波長変換素子 | 平均短絡電流値<br>[ $\mu$ A] | 出力比   |
|--------|-----------------------|-------|
| なし     | 56.45                 | 1.000 |
| 1mm    | 55.82                 | 0.989 |
| 2mm    | 55.47                 | 0.983 |
| 3mm    | 54.00                 | 0.957 |
| 5mm    | 53.60                 | 0.950 |

光量解析法におけるシミュレーション条件は前章の検証実験と同様であるため、シミュレーション結果も図 8 と同様となるが、その結果を CdS/CdTe 太陽電池の分光感度と共に図 10 に示す。

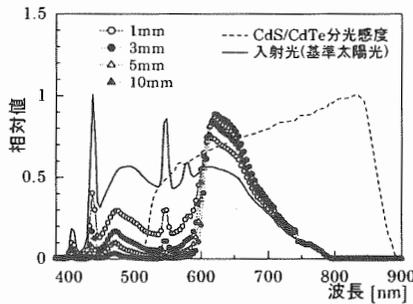


図 10: CdS/CdTe 太陽電池の分光感度

シミュレーションにより得た各厚さの蛍光出力に CdS/CdTe 太陽電池の分光感度を掛け合わせ、波長変換素子無しの場合(入射光)に対する出力比及び実測との誤差を表 7 に示す。

表 7: 光量解析法による出力比と実測との誤差

| 波長変換素子 | 出力比   | 実測との誤差 |
|--------|-------|--------|
| なし     | 1.000 | 0.00%  |
| 1mm    | 0.982 | 0.68%  |
| 2mm    | 0.975 | 0.80%  |
| 3mm    | 0.968 | 1.22%  |
| 5mm    | 0.954 | 0.49%  |
|        | 平均誤差  | 0.80%  |

シミュレーションによる出力比は実測のそれに比べ平均誤差が 1%未滿となり、光量解析法が波長変換素子を介した CdS/CdTe 太陽電池の出力を精度よく計算することが明らかになった。

### 5.2. CdS/CdTe 太陽電池のガラス基盤に直接蛍光材料をドープした場合のシミュレーション

前節のように水を介して太陽電池に波長変換素子を取り付けても、PMMA から水への光学的抵抗が大きく、大きな出力向上は望めない。そこで筆者らは最終的には太陽電池のガラス基盤そのものに蛍光染料を添加することを提案しており、それにより発光した蛍光が媒質の屈折率の抵抗無しに太陽電池へと出射させることが可能である。

本論文で構築した光量解析法を用いて、太陽電池のガラス基盤に直接蛍光染料をドープした場合における、出力向上のシミュレーションを行った。

入射光には標準太陽光(全天日射: AM1.5, 100mW $\cdot$ cm $^{-2}$ , 水平面 37 度傾斜)を用いた。標準太陽光分布, CdS/CdTe 太陽電池の分光感度と共にシミュレーション結果を蛍光ガラス基盤の厚さが 1,3,5,10mm の場合について図 11 に示す。また各厚さの蛍光出力に CdS/CdTe 太陽電池の分光感度を掛け合わせ、波長変換素子無しの場合(入射光)に対する出力比を求めた結果を図 12 に示す。

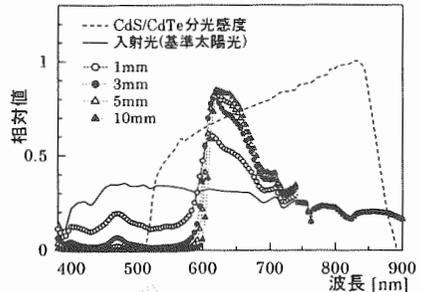


図 11: 蛍光ガラス基盤における出射蛍光エネルギー

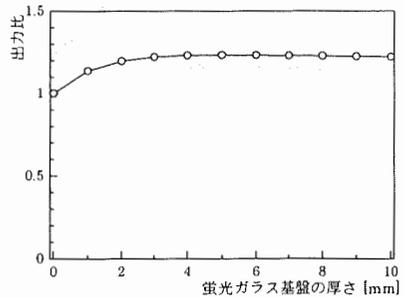


図 12: 蛍光ガラス基盤の厚さに対する出力比

図 12 において出力比のピークは蛍光ガラス基盤の厚さが 4mm の時において 1.23 であった。本論文で提案する蛍光ガラス基盤により CdS/CdTe 太陽電池は理想的には最大で約 23%の出力向上が望めることが明らかになった。

## 6. 結論

本論文の結論を以下にまとめる。

- (1) 本実験で用いた蛍光染料の波長別吸収率を分光光度計により、波長別蛍光特性を分光蛍光光度計により測定し、吸収特性と発光特性を明らかにした。
- (2) 波長変換素子から出射する蛍光量は出射面側の屈折率に強く依存し、屈折率の高い媒質とすることで蛍光出射量を増加させることが可能である。
- (3) 平板波長変換素子の再吸収などの計算を厳密に行う、精度の高い光量解析シミュレーションを構築した。その精度は S1087 で検証実験を行ったところ、誤差が 2% 未満であった。
- (4) Cds/CdTe 太陽電池に水を介して各厚さの波長変換素子を取り付けた場合の出力比較をシミュレーションと実測で行い、誤差が 0.8% とほぼ同様の結果が得られたことからシミュレーションの Cds/CdTe 太陽電池に対する精度の高さを確認した。

- (5) 構築した光量解析法をもちいて蛍光ガラス基盤による Cds/CdTe 太陽電池の出力向上シミュレーションを行ったところ、理論的にはガラス基盤の厚さ 4mm で最大約 23% の出力向上が見込まれた。

## - 参考文献 -

- [1] 蛍光体同学会: 蛍光体ハンドブック, オーム社(1987)
- [2] 工藤, 上原: 基礎光学, 現代工学社(1990)
- [3] 社団法人照明学会編: ライティングハンドブック, オーム社(1987)
- [4] 作花, 高橋: ガラスハンドブック, 朝倉書店(1975)
- [5] 作田, 他: 平成 7 年度日本太陽エネルギー学会・太陽/風カエネルギー講演論文集, 22(1995)
- [6] 谷, 他: 太陽エネルギー Vol.15, No.6(1989)