

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2016

課題番号：15H05426

研究課題名(和文)新しい太陽電池材料の開拓を目指した分極超構造の作製

研究課題名(英文)Fabrication of polar superstructures to develop new photovoltaic materials

研究代表者

中村 優男(Nakamura, Masao)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・上級研究員

研究者番号：50525780

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,200,000円

研究成果の概要(和文)：極性を持つ物質で発現するバルク光起電力効果は、高効率太陽電池を実現する新しい光電変換の原理となる可能性を有する。本研究では、本来極性を持たないモット絶縁体であるLaFeO<sub>3</sub>を他の絶縁体と接合させることで、接合界面の極性不整合に誘起された自発分極を発現させることに成功した。自発分極の存在によって、光電流の符号が膜厚や界面の終端面によって変化するという異常な光起電力効果が発現することを明らかにした。また、分極が誘起されたLaFeO<sub>3</sub>接合では、極性のないモット絶縁体接合に比べて光電流発生に寄与する活性層が厚くなり、光電変換性能が向上することを示した。

研究成果の概要(英文)：The bulk photovoltaic effect observed in polar materials has a potential to be a photon-to-electron conversion mechanism to realize novel high efficiency solar cells. In this study, I investigated photovoltaic properties of heterojunctions composed of LaFeO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>. Due to the polar discontinuity at the interface, the originally nonpolar insulator LaFeO<sub>3</sub> becomes polar. The junctions exhibit anomalous photovoltaic properties driven by the induced polarization, such as the reversal of the sign of photocurrent depending on the thickness and interfacial termination layer. The photovoltaic efficiency of the LaFeO<sub>3</sub> junctions exhibits large improvement compared to other Mott insulator junctions due to the bulk photovoltaic effect associated with the induced polarization.

研究分野：薄膜界面の光機能性

キーワード：酸化物ヘテロ界面 自発分極 バルク光起電力効果 太陽電池

### 1. 研究開始当初の背景

既存の半導体ベースの太陽電池では、*p-n* 接合界面に自発的に生じる内部電界を利用して光励起された電子正孔対を空間分離して電流に変換している。このような太陽電池では、光電変換に寄与できる活性層の厚さは界面近傍の活性層に限られる。活性層を厚くして変換効率を上げるためには、半導体中のキャリア量を減らして空乏層を拡げ、かつキャリアの移動度を上げて拡散長を伸ばすことが必要である。このような条件を満たす物質は数種類の半導体に限られており、さらに不純物の少ない高品質な結晶でなければならない。

一方、結晶構造の空間反転対称性が破れた物質では、上記のような接合を形成しなくても単一物質で光起電力が生じることが知られており、「バルク光起電力効果」と呼ばれている。バルク光起電力効果では、試料のうち光が照射された全ての場所から光電流が生じるため、半導体中の残留キャリアや移動度によって光電流の発生効率が制限されにくい。また、*p-n* 接合型では起電圧はバンドギャップに制限されるが、バルク光起電力を利用するとバンドギャップをはるかに超える電圧の発生が可能であるという利点も持つ。

以上のように、バルク光起電力効果を利用することで、*p-n* 接合を超える革新的な太陽電池の創出が期待できる。しかし、強誘電体などの極性物質は一般的にバンドギャップが大きく、可視・赤外光への応答性がないものが多い。近年、太陽電池への応用を目指してバンドギャップの小さな極性物質を探す試みが活発になっているが、主に用いられている手法は、広バンドギャップの極性物質に狭バンドギャップの非極性物質を混ぜる、あるいは広バンドギャップの極性物質に不純物準位を作ることによって誘電特性を保ったまま可視光を吸収させるというものである。しかし、このような折衷的な手法では、誘電特性も可視光吸収特性も元の物質に比べて劣化してしまう。そこで、可視光に対して高いバルク光起電力効果を示す、新しい狭バンドギャップの極性材料の開拓が求められていた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、バルク光起電力効果を利用する新しい太陽電池の創出に向けた、新しい狭ギャップ極性物質を開拓することである。特に、薄膜超構造におけるエピタキシャル応力や界面を利用し、本来極性を持たない狭バンドギャップの物質に極性を誘起する点に新奇性を有する。

### 3. 研究の方法

非極性物質に極性を誘起する方法として、エピタキシャル応力による格子歪みと界面の極性不整合を利用する。エピタキシャル歪みを与えられた薄膜は、しばしば結晶構造の

対称性が変化し、分極が発現する。また、価数の異なる物質を接合すると、界面に生じる電荷を遮蔽しようとして薄膜に分極が発現する。上記の方法を用いて、本来極性を持たない物質を極性化し、バルク光起電力効果を発現させる。

作製した薄膜における自発分極は、圧電力応答顕微鏡(PFM)によって確認する。また、電子線ホログラフィー法により、界面近傍のポテンシャル勾配を調べ、分極発現の機構解明に役立てる。また光照射下での界面垂直方向の伝導特性を測定し、誘起された分極による光起電力特性の存在を明らかにする。

### 4. 研究成果

#### (1) LaFeO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>ヘテロ接合における界面誘起の分極とバルク光起電力効果

LaFeO<sub>3</sub>(以下 LFO と略す)はバンドギャップ 2.1 eV のモット絶縁体であり、結晶構造は極性を持たない。パルスレーザー堆積法により、LFO の薄膜を Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub>(STO)基板上に layer-by-layer 成長させ、ヘテロ接合を形成した。その際に、STO の終端面が TiO<sub>2</sub> 面と SrO 面の 2 つの接合を制御して作り分けた。以降はそれぞれを TiO<sub>2</sub> 接合、FeO<sub>2</sub> 接合と呼ぶ。図 1(a)に走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いて観察した、2 種類のヘテロ接合の断面の走査型透過電子顕微鏡(STEM)像を示す。設計通りの異なる終端面を持つヘテロ接合ができていることが確認できた。また、界面は非常に急峻であり、界面での元素の拡散は 2~3 層以内であった。

上記の 2 種類の接合に、LFO だけが吸収できる波長 473 nm の光を照射して接合の光起電力特性を調べた。図 1(b)に示すように、終端面を変えると光起電力の極性が反転するという異常な光起電力が観測された。この結果は、強誘電体における分極反転に伴う光起電力の極性反転とよく似ている。

そこで、PFM を用いて分極の観測を試みた。図 2(a)に示すように、終端面の異なる接合を

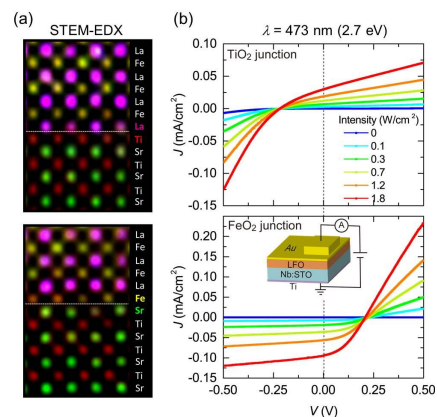


図 1 (a)走査型透過電子顕微鏡(STEM)により観察した LFO/Nb:STO 接合の断面の原子積層構造。接合界面が TiO<sub>2</sub> 終端と SrO 終端の 2 種類のヘテロ接合を作製した。(b)同じ接合の光照射下での電流電圧特性。波長 473 nm のレーザー光を照射した。

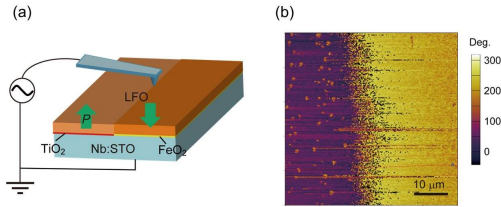


図 2 (a)PFM 測定に用いた試料の概念図。(b)PFM 像の位相成分の試料内での分布。

1 枚の基板の上に作り、その境界付近で PFM 観察を行った。図 2(b)に PFM の位相成分の分布を示す。異なる端面の境界で位相が 180 度変化しており、それぞれの領域で反対を向いた分極の存在を強く示唆している。

次に、異常な光起電力効果の起源を明らかにするため、電子線ホログラフィーによる接合界面近傍の静電ポテンシャル分布測定を行った。図 3 に示すように、LFO 薄膜中にポテンシャル勾配が存在し、TiO<sub>2</sub> 接合と FeO<sub>2</sub> 接合では勾配の符号が逆になっていることが明らかになった。このポテンシャル勾配の向きは、LFO と STO の極性不連続がある場合に予測されるポテンシャル勾配の向きと一致している。一方、光電流の方向はポテンシャル勾配から予想されるドリフト電流の向きと反対である。

以上の結果から、光起電力の起源は図 4(a)のように説明される。LFO と Nb:STO の界面の極性不整合は、LFO 中にポテンシャル勾配を生じさせる。ある膜厚以上になると LFO 薄膜はポテンシャル勾配に耐えられず極性崩壊を起こし、ポテンシャル勾配を打ち消すように自発分極が生じる。図 3 で観測されたポテンシャル勾配は自発分極が生じた後にわずかに残ったものだと考えられる。このポテンシャル勾配によって、ドリフト電流( $J_{\text{drift}}$ )が生じる。一方、極性崩壊の結果誘起された分極は、シフト電流( $J_{\text{shift}}$ )と呼ばれる光電流を生じさせる。 $J_{\text{drift}}$  と  $J_{\text{shift}}$  は互いに逆向きに流れている。この  $J_{\text{drift}}$  と  $J_{\text{shift}}$  の関係は、光電流スペクトルの膜厚依存性によって確認できる。図 4(b)に示すように、LFO の膜厚が 13 nm では光電流は負で、32 nm では正になり、中間の 20 nm では波長によって正負が反転する。膜厚が薄い時は分極が小さいため  $J_{\text{drift}} > J_{\text{shift}}$  で、膜厚が厚くなり分極が十分発達すると  $J_{\text{drift}} < J_{\text{shift}}$  となることを示唆してい

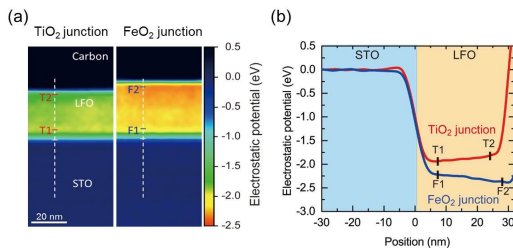


図 3 (a) 電子線ホログラフィーから得られた LFO/Nb:STO 接合の静電ポテンシャル分布。(b) 図 3(a)の点線部のラインプロファイル。

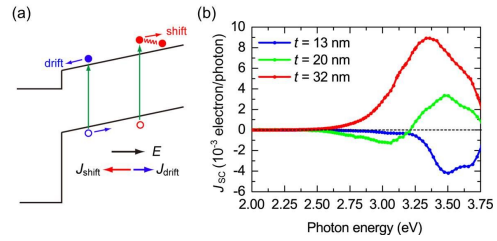


図 4 (a) LFO/Nb:STO 接合における光電流発生源の模式図。(b) 光電流スペクトルの膜厚依存性。

る。モット絶縁体を用いた一般的な接合では光電流発生に寄与する活性層は 10 nm 以下だが、LFO/Nb:STO では 50 nm 程度まで達しており、光電流密度も一桁程度大きい。このように高い光電変換特性が発現には、界面に誘起された分極の存在が関係している。

LFO 薄膜における分極発生は、界面での価数不連続とエピタキシャル歪みの相乗効果で発現したと考えられる。LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 接合でよく知られているように、極性不整合を持つ接合では、極性崩壊によって電荷が生じる。LaAlO<sub>3</sub>/STO 接合では、その電荷は自由電荷であり、界面に金属的伝導状態を誘起する。一方 LFO/STO 界面では金属的伝導が現れず、代わりに分極電荷が LFO 中に発現した、と考えられる。また、エピタキシャル歪みによる格子変形も LFO での分極発現に重要な寄与をしている。STO 基板の上の LFO 薄膜は約 1 % の圧縮歪みを受けている。理論計算によると、LFO は 10 % の圧縮歪みを受けると強誘電相が現れると予想されているため、格子歪みだけでは分極は発現しえないが、界面での極性不連続性にアシストされる形で分極が誘起されていると考えられる。

以上、ヘテロ界面を利用して本来分極を持たない狭ギャップ物質に分極を誘起し、光起電力特性を高める、という研究目的を達成することができた。また、バルク光起電力の起源であるシフト電流と一般的な光電流であるドリフト電流とを分離して観測することにも成功した。シフト電流は反転対称性の破れた物質において量子力学的な効果で発現する光電流であり、電子の移動度に依存しないという性質を持っている。LFO のような移動度の低いモット絶縁体で 50 nm にも活性層が広がったのは、このシフト電流の性質によると考えられる。シフト電流の基礎学理を理解し、これを大きくする工夫をすることで、新しい太陽電池の開発につながると考えられる。そこで、大きなシフト電流の発現が期待される候補として、次に示す強誘電性の有機電荷移動錯体の研究をスタートさせた。



## (2) 有機電荷移動錯体 TTF-CA における光起電力効果の観測

前述の LFO/Nb:STO ヘテロ接合の研究から、シフト電流がバルク光起電力効果の起源であり、 $p$ - $n$  接合で生じるドリフト電流やシフト電流とは大きく異なる特性を持っていることが明らかになった。バルク光起電力効果の効率を高めるためには、大きなシフト電流を発現する物質を見つけることが鍵となる。そこで、当初計画には無かったが、シフト電流の学理の解明を目的として、有機電荷移動錯体 tetrathiafulvalene- $p$ -chloranil (TTF-CA) における光起電力効果の研究を開始した。TTF-CA は図 5(a) に示すようにドナー分子の TTF とアクセプター分子の CA が  $a$  軸方向に交互に積層した擬一次元構造を持つ。温度を下げていくとドナー分子とアクセプター分子間での電荷移動に伴う中性イオン性(N-I)転移が  $T_c = 81$  K で起こる。さらに図 5(b) 示すように、N-I 転移による二量体化が強誘電状態の発現を引き起こす。TTF-CA のバンドギャップは約 0.5 eV であり、可視から近赤外の広いスペクトル領域で光電変換が可能である。

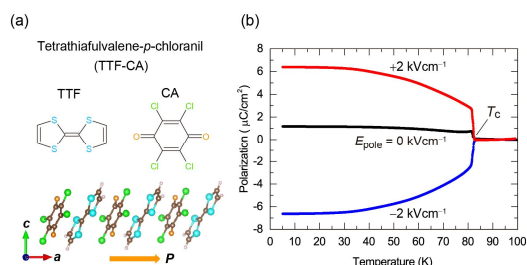


図 5 (a) TTF-CA の分子構造。(b) 焦電流測定から得られた TTF-CA の分極の温度依存性。

TTF-CA の単結晶試料に擬似太陽光を照射して、光起電力特性を調べた。ゼロバイアスでの光電流の温度依存性を測定すると、図 6(a) に示すように  $T_c$  で急激に現れた。光電流は分極方向に強く現れ、大きな異方性を示した。また、最大の光電流密度は、BiFeO<sub>3</sub> などの代表的な強誘電体の単結晶で報告されている値に比べて一桁以上大きかった。一方、図 6(b) に示すように、解放端電圧は 6 V 以上でバンドギャップの 10 倍以上の値が得られた。このようなバンドギャップ以上の光起電圧は、バルク光起電力効果の特徴である。

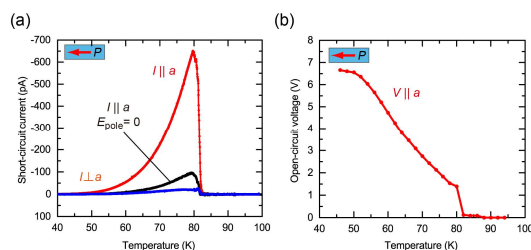


図 6 (a) TTF-CA のゼロバイアス光電流の温度依存性。測定は分極軸方向 ( $I // a$ ) と分極軸に直交方向 ( $I \perp a$ ) の両方で行った。(b) 開放端電圧の温度依存性。

以上の結果をまとめると、有機電荷移動錯体において初めてバルク光起電力効果の観測に成功した。観測された大きな光電流密度は、TTF-CA の電子型強誘電性に強く関係している可能性がある。今後は、電子構造とシフト電流の大きさの関係と、シフト電流における光キャリアの輸送メカニズムを明らかにし、大きな光起電力を得るための材料と素子の設計指針を明らかにすることを目指して、さらに研究を進める予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

V. Esposito, R. Mankowsky, M. Fechner, H. Lemke, M. Chollet, J.M. Glowia, M. Nakamura, M. Kawasaki, Y. Tokura, U. Staub, P. Beaud, M. Först, Nonlinear electron-phonon coupling in doped manganites, Physical Review Letters, 査読有、2017 印刷中

M. Nakamura, F. Kagawa, T. Tanigaki, H. S. Park, T. Matsuda, D. Shindo, Y. Tokura, M. Kawasaki, Spontaneous polarization and bulk photovoltaic effect driven by polar discontinuity in LaFeO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterojunctions, Physical Review Letters, 査読有、Vol.116、2016、pp.156801、DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.156801

Y. Yamasaki, J. Fujioka, H. Nakao, J. Okamoto, T. Sudayama, Y. Murakami, M. Nakamura, M. Kawasaki, T. Arima, Y. Tokura, Surface ordering of orbitals at a higher temperature in LaCoO<sub>3</sub> thin film, Journal of Physical Society of Japan, 査読有、Vol.85、2016、pp.023704、DOI: 10.7566/JPSJ.85.023704

E. Majima, Y. Kozuka, M. Uchida, M. Nakamura, M. Kawasaki, Band alignment and photovoltaic effect of epitaxial  $\alpha$ -PbO thin films, Applied Physics Express, 査読有、Vol.8、2015、pp.074001、DOI: 10.7567/APEX.8.074001

W. Kundhikanjana, Z. Sheng, Y. Yang, K. Lai, E. Y. Ma, Y.-T. Cui, M. A. Kelly, M. Nakamura, M. Kawasaki, Y. Tokura, Q. T., K. Zhang, X. Li, and Z.-X. Shen, Direct Imaging of dynamic glassy behavior in a strained manganite film, Physical Review Letters, 査読有、Vol.115、2015、pp.265701、DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.265701

S. Seki, T. Ideue, M. Kubota, Y. Kozuka, R. Takagi, M. Nakamura, Y. Kaneko, M. Kawasaki, Y. Tokura, Thermal generation of spin current in an antiferromagnet, Physical Review Letters, 査読有, Vol.115, 2015, pp.266601, DOI:10.1103/PhysRevLett.115.266601

J. Fujioka, Y. Yamasaki, A. Doi, H. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, M. Nakamura, M. Kawasaki, T. Arima, Y. Tokura, Strain-sensitive spin-state ordering in thin films of perovskite LaCoO<sub>3</sub>, Physical Review B, 査読有, Vol.92, 2015, pp.195115, DOI: 10.1103/PhysRevB.92.195115

[学会発表](計5件)

M. Nakamura, S. Horiuchi, S. Ishibashi, N. Ogawa, T. Kurumaji, F. Kagawa, Y. Tokura, M. Kawasaki, Shift current photovoltaic effect in a quasi-one-dimensional ferroelectric compounds, CEMS-QPEC Symposium on Emergent Quantum Materials, 2017年1月20日, 東京大学(東京都文京区)

Masao Nakamura, Spontaneous polarization and anomalous photovoltaic effect induced in oxide heterojunctions, 2016 MRS Spring meeting, 2016年3月30日, Phoenix, USA (招待講演)

Masao Nakamura, Spontaneous polarization and bulk photovoltaic effect induced in designed interface of oxide heterojunctions, CEMS Topical Meeting on Oxide Interface, 2015年11月6日, 理化学研究所(埼玉県和光市) (招待講演)

中村優男, 賀川史敬, 谷垣俊明, 松田強, 進藤大輔, 十倉好紀, 川崎雅司, 酸化物ヘテロ接合における界面誘起の自発分極, 応用物理学会 2015 秋季学術講演会, 2015年9月14日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

M. Nakamura, D. Morikawa, X. Z. Yu, F. Kagawa, T. Arima, M. Kawasaki, Y. Tokura, Skyrmion formation in an epitaxial film of perovskite manganite with controlled magnetic anisotropy, Workshop on "Topological Magnets", 2015年5月25日, 理化学研究所(埼玉県和光市)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 優男 (NAKAMURA, Masao)  
国立研究開発法人 理化学研究所・創発物  
性科学研究センター・上級研究員  
研究者番号: 50525780

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号:

(4) 研究協力者

( )