

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13940

研究課題名(和文) スピン秩序および極性制御による高効率太陽光エネルギー変換

研究課題名(英文) High efficient solar energy conversion by controlling of spin ordering and surface polarity

研究代表者

田畑 仁 (TABATA, Hitoshi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：00263319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：バンドエンジニアリングによる光電変換効率(光吸収帯域)の改善：カチオンサイト(Feサイト)をSiで置換することによる伝導帯レベル制御と、アニオンサイト(酸素サイト)を硫黄(S)で置換することによる価電子レベル制御によりバンド狭帯域化を達成した。  
また極性結晶層のヘテロ積層による水素発生(水の光分解)の高効率化：ZnO等の極性結晶を活用し、その自発分極および piezo 分極による自己バイアス電荷印加効果によるバンドベンディングを活用することで、光触媒機能(水素発生)高効率化を実施した。

研究成果の概要(英文)：Energy band narrowing have been demonstrated by cation-site (Fe-site) substitution by Si and anion-site (O-site) substitution by Sulfur (S).  
Moreover, induced photon energy conversion efficiency is increased by inserting self-polarized layers such as piezo electrics (ZnO etc.). And water clucking properties is improved by these polarized layers.

研究分野：機能性材料科学

キーワード：エネルギー変換 太陽光 スピン秩序 極性制御

### 1. 研究開始当初の背景

太陽光は温暖化ガスを排出しないクリーンで無尽蔵な究極の再生可能エネルギーである。僅か1時間に照射される太陽光のエネルギー量は全世界の年間消費エネルギーに相当するため、この太陽光エネルギーを有効活用は、エネルギー問題解決の至上命題のひとつとなっている。このような背景から、p-n接合による従来型太陽電池とは別の視点から、光合成にヒントを得た半導体光電極を用いた湿式太陽光エネルギー変換素子(光触媒太陽電池/Gratzel-Cell: Nature 1991、理論的変換効率33%)の研究開発が世界中で精力的に進められている。しかし太陽光の約半分を占める近赤外より長波長領域の光を十分に利用できていない問題点の解決が切望されていた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、地球上(地表付近)での資源的豊富指標であるクラーク数が1番の酸素と4番の鉄の化合物(鉄酸化物系)を活用して、人・環境に調和した新規太陽光エネルギー変換システムを実現することである。汎用型太陽電池であるp-n接合系に留まらず、光合成原理に倣った人工光合成系への拡張を実現するため、鉄酸化物の中でバンドギャップが太陽光の最大エネルギー波長に合致した $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の光電極高機能化を目指す。極性結晶の有する自発分極バンドギャップの狭帯化による近赤外光領域の利用拡張、さらに従来の太陽電池では着目されなかったスピン秩序制御による励起キャリアの長寿命化を実現し、新しい高機能太陽光エネルギー変換素子の創製を目指すこととした。

### 3. 研究の方法

具体的な研究内方法は以下の3項目である。

(1)バンドエンジニアリングによる光電変換効率(光吸収帯域)の改善:カチオンサイト(Feサイト)置換による伝導帯レベル制御とアニオンサイト(酸素サイト)置換による価電子レベル制御によりバンド狭帯域化。

(2)極性結晶層のヘテロ積層による水素発生(水の光分解)の高効率化:ZnO等の極性結晶を活用し、その自発分極およびピエゾ分極による自己バイアス電荷印加効果によるバンドベンディングを活用することで、光触媒機能(水素発生)高効率化。

(3)スピン秩序制御による励起長寿命化および光キャリア輸送能の向上:電子-正孔分離能向上と、励起三重項状態を利用した励起キャリア長寿命化による太陽光エネルギー変換の高効率化。

### 4. 研究成果

(1)電子構造最適化(バンドエンジニアリング)について

-  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は可視光のエネルギーに相当す

る  $E_g$  ( $\sim 2.2\text{eV}$ ) を有しているが、これを狭帯域化することで吸収波長域を近赤外波長まで拡張し、光電変換特性の向上を目指した。

先に得ていた電子論的設計に基づき  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の Fe の一部を Rh (ロジウム) で置換すると、バンドギャップが小さくなることを応用し (APEX, 2012) 希土類以外の元素による同様の効果を探索した。

Rh 置換と同等の効果を実現する資源豊富な元素探索として、主に Si, Al, Mg, Ti, Mn 等の高クラーク数元素を検討する。カチオン d-d 間クーロン反撥と酸素 2p 間の電荷移動エネルギーとの拮抗効果を利用した。

その結果、Si を用いることで Rh とで同様の効果:  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の価電子帯は酸素の 2p 軌道から成り、伝導帯は主に Fe の 3d バンドから構成される。Rh 置換で、Rh-4d 軌道が O-2p 軌道と混成し、狭帯化する。Fe の 10% を Rh に置換するだけで、バンドギャップは 2.2eV から 1.5eV (約 950nm の波長に相当) にまで減少し、可視域だけでなく近赤外域でも光吸収を得ることが鍵であるであった。

(2) 極性結晶層による水素発生(水の直接光分解)

先行実験により、Rh:  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  酸化鉄半導体電極を用いると、対向極(Pt)において水素が発生することを検証済みである。しかし  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  単独では伝導帯側の還元電位が水分解電位より低いため、水素発生には外部電圧印加(0.5V程度)が必要であった。この問題を解消するため、類縁鉄酸化物のウスタイト FeO とのヘテロ接合や、極性材料(例えば P63/mc) ZnO あるいは (Zn, Mg)O, (Zn, Co)O の自発分極、ピエゾ分極の内部バイアス電圧印加効果により、外部からの電圧印加無しで水素発生を試みた。これにより“電力貯蔵機能を備えた太陽電池”が可能となる。水素は燃焼後には、水のみが生成する究極のクリーンエネルギー源であり、本申請で開発された技術は、温暖化ガスを全く排出しないクリーンなエネルギー循環システム実用化に向けて大きく加速されることが期待できる。

ヘマタイト  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  単独では伝導帯側のバンドエネルギー位置から、水素発生には少し(0.5V程度)外部電圧印加が必要であるが、ZnO, (Zn, Cd)O や、類縁の鉄酸化物であるウスタイト FeO とのヘテロ接合により、バイアス印加無しで対局 Pt 電極から水素発生した(図参照)。極性層無しに比べると小さな印加電圧となったが、無バイアス電圧は未だ達成されていない。しかしこの機構による“電力貯蔵機能を備えた太陽電池”は、今後重要なエネルギー変換素子となると思われる。水素は燃焼後には、水のみが生成する究極のクリーンエネルギー源であり、本申請で開発された技術は、温暖化ガスを全く排出しないクリーンなエネルギー循環システム実用化に向けて大きく加速されることが期待できる。

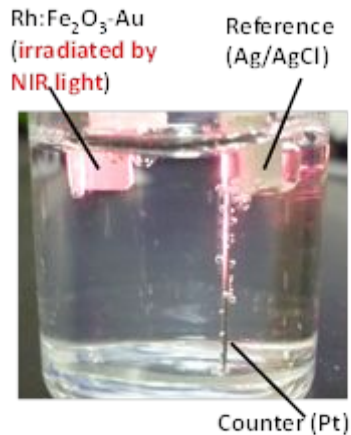


図 近赤外光による水の電気分解により対極からの水素発生

### (3) スピン太陽電池による有効電荷蓄積機能付与、およびスピン三重項利用による高効率化

先行実験により (APL, 103(2013)212404, APL, 99(2011) 242504) FeO および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜において、p, n 伝導に世界で先駆けて実証した。この成果を基に、p 型層が磁性半導体から成る pn 接合において光エネルギー変換を試みた。照射を行うと、スピントンネリングの整流効果によりスピン蓄積が期待され、非磁性 pn 接合より高効率の起電力が予測される。

p, n 伝導制御のポイントは Ge(4+) の置換量に応じて、Fe(2+) と Fe(3+) 量を制御することにある。p-n 接合の界面において電荷の相互拡散が発生し、良好な pn 接合を得ることができなかった。現在 1 層を挟んだ p-i-n 接合を作製し、データ蓄積中である。

さらに従来にない新しいアプローチとして Fe<sup>3+</sup> の持つ大きなスピン (S=5/2) の秩序制御により、磁気抵抗異方性制御 (光キャリア輸送能向上) 並びに格子歪誘起結晶場による三重項状態を活用した励起キャリア長寿命化を試み、電子正孔分離効率の向上による高効率化を試みている。

### 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6件)

(すべて査読あり)

“Highly sensitive SERS analysis of the cyclic Arg-Gly-Asp peptid ligands of cells using nanogap antennas”, A. Portela, T. Yano, C. Sntschi, O. J. F., Martubm H. Tabata, and M. Hara, J. Biophotonics, 10(2) (2017) 294-302, DOI: 10.1002/jbio.201500327

“A low-cost portable electrical sensor

for hydroxyl ions based on amorphous InGaZnO<sub>4</sub> thin film at room temperature”, D. Sun, H. Matsui, H. Yamahara, C. Liu and H. Tabata, Sensor and Actuators B: Chemical, 239, 679-687 (2017) DOI: <http://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.060>.

“Asymmetric plasmon structures on ZnO:Ga for high sensitivity in the infrared range”, H. Matsui, A. Ikehata, and H. Tabata, Appl. Phys. Lett. 109, 191601(1-5) (2016) DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4966598>.

“Plasmonic-Field Interactions at Nanoparticle Interfaces for Infrared Thermal-Shielding Applications Based on Transparent Oxide Semiconductors”, H. Matsui, S. Furuta, T. Hasebe and H. Tabata, ACS Appl. Mater. Inter. 8(18), 11749-11757 (2016). DOI: 10.1021/acsami.6b01202

“Evaluation of hydration in a water-soluble polymer by terahertz spectroscopy”, S. Kawabe, M. Seki, and H. Tabata, Applied Physics Letters. 108, 081103(1-4), (2016) DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4942411>

“Spin-glass behaviors in carrier polarity controlled Fe<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>4</sub> semiconductor thin films”, H. Yamahara, M. Seki, M. Adachi, M. Takahashi, H. Nasu, K. Horiba, H. Kumigashira and H. Tabata, J. Appl. Phys., 118, No. 6, 063905 (1-7) (2015) DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4928408>

[学会発表](計44件)

1. “Photo anode and photo cathode properties based on iron oxide semiconductors” H. Tabata, M. Seki, H. Yamahara, and B. Zhang, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017), Suzaku Campus, Ritsumeikan University, 2017.3.3, Kyoto, Japan
2. “Nano-Electronics (TFT) and Nano-Photonics (NIR & THz) for Biomedical Applications”, H. Tabata, Chile-Japan Academic Forum 2016, 2016.11.8, Universidad de Magallanes, Puerto Natales, Chile
3. “Terahertz and Near IR Plasmonics for Biomedical Applications” H. Tabata, Chile-Japan Academic Forum 2016, 2016.11.4, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile
4. “Energy harvesting form solar light by nano structural controlled iron oxide thin films”(基調講演) H.

- Tabata, 11th International Conference and Expo on Nanoscience and Molecular Nanotechnology, 2016.10.21, Holiday Inn Rome Aurelia, Rome, Italy
5. " Ferrite Engineering for Spintronics and Energy Harvesting " ( 基調講演 ) H. Tabata, 12th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII), 2016.10.16, Hunan Agriculture University, Changsha, China
  6. " Magnetic Aging and Memory Effect on Anisotropic Co and Nonmagnetic Si-substituted Lu<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Cluster Spin Glass Thin Films " H. Yamahara, T. Murata, M. Seki, and H. Tabata, 23rd International Workshop on Oxide Electronics (WOE23), 2016.10.13, Nanjing International Conference Hotel, Nanjing, China
  7. " Strong plasmon polariton coupling at ZnO/Organic interface " , H. Tabata and H. Matsui, 23rd International Workshop on Oxide Electronics (WOE23), 2016.10.13, Nanjing International Conference Hotel, Nanjing, China
  8. " Solar thermal shielding based on oxide plasmonics for transparent window applications " , H. Matsui, S. Furuta, T. Hasebe and H. Tabata, The 14th International Conference of Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques, 2016.9.8, Acty City Hamamatsu, Japan
  9. " Investigation of the Hydration States of Water Solved Bio-Medical Polymers Using Terahertz Time-Domain Spectroscopy " ( 招待講演 ), H. Tabata, S. Kawabe and M. Seki, EMN Meeting on Terahertz 2016, 2016.5.16, NH Collection Aranzazu, San Sebastian, Spain
  10. " Terahertz Magnonics based on Strain Gradient Thin Films of Garnet Iron Oxides " H. Tabata, Workshop on Oxide Electronics 22, 2015.10.8, Paris, France
  11. " Spin-glass-behaviors of magnetically diluted ferrimagnetic thin films " H. Yamahara, T. Murata, H. Nasu, M. Seki and H. Tabata, Workshop on Oxide Electronics 22, 2015.10.8, Paris, France
  12. " Fabrication of wüstite-based epitaxial thin films: P-type wide-gap oxide semiconductors composed of abundant elements " M. Seki, H. Yamahara, H. Nasu, A. S. Sathe, T. Ishida and H. Tabata, Workshop on Oxide Electronics 22, 2015.10.8, Paris, France
  13. " Fabrication of wüstite-based epitaxial thin films: P-type wide-gap oxide semiconductors composed of abundant elements " ( 招待講演 ), M. Seki and H. Tabata, BIT's 5th Annual World Congress of Nano Science and Technology-2015, Xian, China, 2015.9.25
  14. " Terahertz Magnonics on Strained Thin Films of Garnet Ferrite Oxides " , Hitoshi Tabata, 3rd International Symposium on Microwave/Terahertz Science and Applications (MTSA 2015), 2015.7.3, 沖縄科学技術大学院大学、沖縄県
  15. " Spintronics and Magnonics Based on Spinel And/or Garnet Iron Thin Films " Hitoshi Tabata, 8th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2015), Suntec, 2015.6.29, Singapore
  16. 「Fe<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 半導体薄膜におけるキャリア極性制御とスピングラス挙動」山原 弘靖、関 宗俊、足立 真輝、高橋 雅尚、那須 英和、堀場 弘司、組頭 広志、田畑 仁、第 64 回応用物理学会春季学術講演会 薄膜・表面物理分科会奨励賞受賞記念講演、2017.3.17、パシフィコ横浜
  17. 「Co,Si 置換 Lu<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> クラスタージェラス薄膜における熱履歴記憶」山原 弘靖、三橋 啓多、関 宗俊、田畑 仁、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017.3.17、パシフィコ横浜
  18. 「高感度スピン波検出を目指した Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 単結晶薄膜と Pt 界面の極限制御」三橋 啓多、山原 弘靖、田中 裕行、田畑 仁、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017.3.17、パシフィコ横浜
  19. 「ウェアラブル皮膚アセトン測定に向けた W<sub>03</sub> ナノ粒子半導体ガスセンサの研究」山田 祐樹、松井 裕章、山原 弘靖、檜山 聡、田畑 仁、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017.3.16、パシフィコ横浜
  20. 「アニオン置換 -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜形成と水光分解の光・磁気特性」関 宗俊、張 博棟、田畑 仁、新学術領域研究 「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用化に向けての異分野融合」第 5 回最終公開シンポジウム、2017.1.28、東京工業大学・くらまえホール
  21. 「S 置換 -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の作製と磁気・光電気化学特性」関 宗俊、張 博棟、田畑 仁、新学術領域研究 「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用化に向けての異分野融合」第 5 回最終公開シンポジウム、2017.1.28、東京工業大学・くらまえホール

22. 「二段階 PLD 法を用いた室温強磁性酸化鉄半導体薄膜の創製」、張 博棟、石田 文、山原 弘靖、関 宗俊、田畑 仁、強的秩序とその操作に関わる研究グループ 第 4 回 研究会、2017.1.4、東京大学本郷キャンパス
23. 「Co,Si 置換 Lu<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> クラスタージェラス薄膜における熱履歴記憶」、山原 弘靖、三橋 啓多、関 宗俊、田畑 仁、強的秩序とその操作に関わる研究グループ 第 4 回 研究会、2017.1.4、東京大学本郷キャンパス
24. 「テラヘルツ波時間領域分光法におけるメタマテリアルを用いたビタミン水溶液の測定」、遠藤 寿晃、田畑 仁、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016.9.16、朱鷺メッセ(新潟)
25. 「In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn ナノ粒子間界面からの赤外プラズモン励起と応力制御」、松井 裕章、田畑 仁、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016.9.16、朱鷺メッセ(新潟)
26. 「V 置換 -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の作製と可視・近赤外域における光電気化学特性」、Sathe Ameya、石田 文、関 宗俊、田畑 仁、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016.9.15、朱鷺メッセ(新潟)
27. 「鉄系酸化物半導体ヘテロ構造による光電極特性」、(招待講演)田畑 仁、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016.9.15、朱鷺メッセ(新潟)
28. 「Surface-enhanced Raman spectroscopic analysis of the cyclic Arg-Gly-Asp peptide ligands of cells using plasmonic nanogap antennas」、Takaaki Yano, Alejandro Portela, Christian Santschi, Olivier Martin, Hitoshi Tabata, Masahiko Hara、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016.9.15、朱鷺メッセ(新潟)
29. 「希土類ガーネット薄膜ヘテロ構造における磁気特性制御」、山原 弘靖、三橋 啓多、村田 哲也、関 宗俊、田畑 仁、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016.9.14、朱鷺メッセ(新潟)
30. 「Effect of physical stimulus for cell alignment and differentiation」、Xuesi Li, Hiroyasu Yamahara, Hitoshi Tabata、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016.9.13、朱鷺メッセ(新潟)
31. 「酸化物プラズモニクス - 3d 遷移金属酸化物(V 系、Zn 系)および ITO の光・電子物性 - 」田畑 仁、応用電子物性分科会 研究例会 酸化物材料の基礎物性とその応用、2016.7.29、首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス
32. 「ZnO における長距離伝搬赤外表面プラズモン波の生成」、松井 裕章、池羽田 晶文、田畑 仁、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016.3.20、東京工業大学大岡山キャンパス
33. 「PLD 法で作製した Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 薄膜における格子歪とスピン波相関」、山原 弘靖、村田 哲也、那須 英和、関 宗俊、田畑 仁、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016.3.20、東京工業大学 大岡山キャンパス
34. 「スピン波応用に向けた R サイト置換ガーネット薄膜の作製と磁性評価」、村田 哲也、那須 英和、山原 弘靖、関 宗俊、田畑 仁、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016.3.20、東京工業大学 大岡山キャンパス
35. 「テラヘルツ波による水分子と生体関連イオン・分子の相互作用研究」、(招待講演)田畑 仁、電子情報通信学会 テラヘルツ応用システム研究会、2016.2.5、理化学研究所 和光地区 仁科ホール
36. 「テラヘルツ波技術のバイオ・メディカル利用」(Invited)、田畑 仁、第 7 回テラテックビジネスセミナー(THz-biz2015)、2015.10.14、パシフィコ横浜
37. 「テラヘルツ波分光法によるバイオ利用高分子化合物の水和評価」、川辺 駿佑、田畑 仁、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015.9.16、名古屋国際会議場
38. 「ワイドギャップ酸化物半導体のプラズモニク技術：可視電波透過性を有するフレキシブル熱線反射シートの創出」、松井 裕章、古田 晋也、長谷部 貴之、蓮池 紀幸、田畑 仁、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015.9.16、名古屋国際会議場
39. 「テラヘルツ波時間領域分光法によるバイオセンシングに向けた H 型メタマテリアルの反射スペクトルに関する研究」、戸梶 敬規、川辺 駿佑、田畑 仁、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015.9.14、名古屋国際会議場
40. 「Nd<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ガーネット薄膜における格子歪み効果とその磁気特性」、那須 英和、足立 真輝、山原 弘靖、関 宗俊、田畑 仁、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015.9.14、名古屋国際会議場
41. 「LuFe<sub>5</sub>-2xCoxSixO<sub>12</sub> ガーネット薄膜におけるスピングラス磁性」、山原 弘靖、那須 英和、村田 哲也、足立 真輝、関 宗俊、田畑 仁、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015.9.14、名古屋国際会議場
42. 「二段階 PLD 法による Si 添加 -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の形成と電気・磁気特性の制御」、関 宗俊、石田 文、那須 英和、Sathe Ameya、村田 哲也、川辺 駿佑、山原 弘靖、田畑 仁、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015.9.14、名古屋国際会議場
43. 「多機能性酸化物薄膜におけるマイクロパターン構造及び電気刺激における細胞応答研究」、浅田 洋行、山原 弘靖、田畑 仁、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、

- 2015.9.13, 名古屋国際会議場  
44. 「Roles of oxide plasmonics for solar thermal-shielding applications」  
Hiroaki Matsui and Hitoshi Tabata, 第  
76 回応用物理学会秋季学術講演会  
JSAP-OSA Joint Symposia 2015,  
2015.9.13, Nagoya Congress Center,  
Nagoya

〔図書〕(計2件)

H. Matsui and H. Tabata(分担執筆),  
Luminescence: An outlook on the  
phenomena and its applications, InTech,  
(2016), 386 (65-89)

M. Seki and H. Tabata(分担執筆),  
Correlated Functional Oxides:  
Nanocomposites and Heterostructures,  
Springer International Publishing,  
(2016) 232 (1-28)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田畑 仁 (TABATA, Hitoshi)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号: 00263319